



## รายงานวิจัยฉบับสมบูรณ์

โครงการ วัสดุไฮบริดของซิงค์ออกไซด์กับโครงสร้างระดับนาโนคาร์บอนสำหรับ  
การตรวจวัด NO<sub>2</sub> และ CO ที่อุณหภูมิห้อง

Hybrid materials of zinc oxide with carbon nanostructures for sensing

NO<sub>2</sub> and CO gas at room temperature

โดย

นายชัยศักดิ์ อิศโร

นายฐานวีร์ โชติจารุสวัสดิ์

นายเอกพงษ์ สุวัฒน์มาลา

คณะวิทยาศาสตร์

โครงการวิจัยประเภทงบประมาณเงินรายได้  
จากเงินอุดหนุนรัฐบาล (งบประมาณแผ่นดิน)

ประจำปีงบประมาณ 2561

มหาวิทยาลัยบูรพา  
รหัสโครงการ 256101A1080038  
สัญญาเลขที่ 3/2561

รายงานวิจัยฉบับสมบูรณ์

โครงการ วัสดุไฮบริดของซิงค์ออกไซด์กับโครงสร้างระดับนาโนคาร์บอนสำหรับ  
การตรวจวัด NO<sub>2</sub> และ CO ที่อุณหภูมิห้อง

Hybrid materials of zinc oxide with carbon nanostructures for sensing

NO<sub>2</sub> and CO gas at room temperature

โดย

นายชัยศักดิ์ อิศโร

นายฐานวีร์ โชติจารุสวัสดิ์

นายเอกพงษ์ สุวัฒน์มณฑา

คณะวิทยาศาสตร์

โครงการวิจัยประเภทงบประมาณเงินรายได้  
จากเงินอุดหนุนรัฐบาล (งบประมาณแผ่นดิน)

ประจำปีงบประมาณ 2561

มหาวิทยาลัยบูรพา

### กิตติกรรมประกาศ

งานวิจัยนี้ได้รับทุนสนับสนุนการวิจัยจากงบประมาณเงินรายได้จากเงินอุดหนุนรัฐบาล (งบประมาณแผ่นดิน) ประจำปีงบประมาณ พ.ศ. 2561 มหาวิทยาลัยบูรพา ผ่านสำนักงานคณะกรรมการการวิจัยแห่งชาติ เลขที่สัญญา 3/2561

### **Acknowledgment**

This work was financially supported by the Research Grant of Burapha University through National Research Council of Thailand (Grant no. 3/2561)

## บทสรุปสำหรับผู้บริหาร

### (Executive Summary)

ข้าพเจ้า ผศ.ดร. ชัยศักดิ์ อิศโร ได้รับทุนสนับสนุนโครงการวิจัย จากมหาวิทยาลัยบูรพา ประเภทงบประมาณเงินรายได้ จากเงินอุดหนุนรัฐบาล (งบประมาณแผ่นดิน) มหาวิทยาลัยบูรพา โครงการวิจัย เรื่อง (ภาษาไทย) .วัสดุไฮบริดของซิงค์ออกไซด์กับโครงสร้างระดับนาโนคาร์บอนสำหรับการตรวจวัด NO<sub>2</sub> และ CO ที่อุณหภูมิห้อง

(ภาษาอังกฤษ). Hybrid materials of zinc oxide with carbon nanostructures for sensing NO<sub>2</sub> and CO gas at room temperature

รหัสโครงการ 256101A1080038 / สัญญาเลขที่ 3/2561 ได้รับงบประมาณรวมทั้งสิ้น 856,900 .บาท (แปดแสนห้าหมื่นหกพันเก้าร้อยบาทถ้วน ) ระยะเวลาการดำเนินงาน.....1..... ปี ( 1 ตุลาคม 2560 ถึง 30 กันยายน 2561 )

## บทคัดย่อ

ในงานวิจัยนี้ได้ทำการสังเคราะห์กราฟีนออกไซด์ (Graphene oxide, GO) และกราฟีนออกไซด์ที่เจือด้วยไนโตรเจน (Nitrogen-doped graphene oxide, NGO) ด้วยวิธีฮัมเมอร์ (Hummer method) GO และ NGO ที่สังเคราะห์ได้จะถูกนำไปไฮบริดกับซิงออกไซด์ (Zinc oxide, ZnO) ด้วยวิธีไฮโดรเทอร์มอล (Hydrothermal) (อ้างอิงเป็น ZnO-GO และ ZnO-NGO ตามลำดับ) โดยที่สัณฐานวิทยา, โครงสร้างนาโน, หมู่ฟังก์ชัน องค์ประกอบธาตุ และโครงสร้างผลึกของตัวอย่างที่สังเคราะห์ได้จะถูกตรวจสอบด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด (Scanning electron microscopy, SEM), กล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องผ่าน (Transmission electron microscopy, TEM), เครื่องอนุภาคอิเล็กตรอนที่ถูกปลดปล่อยด้วยรังสีเอกซ์ (X-ray photoelectron microscopy, XPS), เครื่องวิเคราะห์หาองค์ประกอบทางโครงสร้างเคมีของสารโดยใช้ความยาวคลื่นช่วงอินฟราเรด (Fourier transform infrared spectroscopy, FT-IR) และเครื่องวิเคราะห์การเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ (X-ray diffraction, XRD) ผลการวิเคราะห์ด้วย SEM และ TEM แสดงให้เห็นว่า GO ที่สังเคราะห์ได้มีโครงสร้างเป็นแผ่นย่น ในขณะที่ ZnO มีโครงสร้างเป็นชิ้นเล็กๆ ที่มีขนาด 465 ไมโครเมตร ที่กระจายตัวอย่างไร้ระเบียบบนแผ่น GO ผลการวิเคราะห์ด้วย XPS แสดงผลให้เห็นว่าปริมาณไนโตรเจนในตัวอย่าง NGO มีค่า 7.2 at% แก๊สเซนเซอร์จาก ZnO-GO และ ZnO-NGO ที่สังเคราะห์ได้จะถูกนำไปตรวจวัดแก๊สไนโตรเจนไดออกไซด์ (Nitrogen dioxide, NO<sub>2</sub>) และคาร์บอนมอนอกไซด์ (Carbon monoxide, CO) ที่ความเข้มข้น 50-200 ในล้านส่วน (parts per million, ppm) ที่อุณหภูมิห้องถึง 75 องศาเซลเซียส พบว่าค่าการตอบสนองของ ZnO-GO ต่อแก๊ส NO<sub>2</sub> ที่ความเข้มข้น 100 ppm ที่อุณหภูมิห้อง, 50 และ 175 องศาเซลเซียส เท่ากับ 0.00 %, 11.11 % และ 49.71 % ตามลำดับ ในขณะที่ ZnO-NGO เท่ากับ 19.22 %, 81.74 % และ 92.73 % ตามลำดับ ค่าความต้านทานไฟฟ้าของเซนเซอร์ ZnO-GO และ ZnO-NGO มีค่าลดลงเมื่อสัมผัสกับแก๊ส NO<sub>2</sub> ผลการลดลงของความต้านทานไฟฟ้า จากผลดังกล่าวคาดว่าวัสดุหลักที่เป็นตอบสนองแก๊สคือ GO และ N-GO ยิ่งไปกว่านั้น เซนเซอร์ ZnO-NGO มีค่าการตอบสนองที่สูงกว่าเซนเซอร์จาก ZnO เนื่องจากบริเวณความบกพร่องที่เกิดการเจือไนโตรเจนช่วยเพิ่มการดูดซับโมเลกุลแก๊สได้ดียิ่งขึ้นบน GO ส่งผลให้มีค่าการตอบสนองเพิ่มขึ้น ผลลัพธ์นี้แสดงให้เห็นว่าวัสดุไฮบริด ZnO-NGO ที่สังเคราะห์ได้มีคุณสมบัติที่เหมาะสมในการนำไปประยุกต์ใช้เป็นอุปกรณ์แก๊สเซนเซอร์

### Abstract

In this work, graphene oxide (GO) and nitrogen-doped graphene oxide (NGO) were synthesized by Hummer method. Synthesized GO and NGO were mixed with zinc oxide by hydrothermal method (referred as to ZnO-GO and ZnO-NGO, respectively). The morphology, nanostructure, functional group, element composition and crystallinity of synthesized samples were analyzed by scanning electron microscopy (SEM), transmission electron microscopy (TEM), X-ray photoelectron microscopy (XPS), Fourier transform infrared spectroscopy (FT-IR), and X-ray diffraction (XRD). The SEM and TEM results show the wrinkled-structure of GO. The flake-like structure of ZnO with average size of 465  $\mu\text{m}$  were randomly stacked on the surface of GO layer. The XPS result show that doping content of nitrogen in NGO was 7.2 at.%. The gas sensor-based on ZnO-GO and ZnO-NGO were detected to nitrogen dioxide gas ( $\text{NO}_2$ ) and carbon monoxide (CO) in the range of 50 to 200 parts per million (ppm) at room temperature to 75  $^\circ\text{C}$ . The sensitivity of ZnO-GO to 100 ppm  $\text{NO}_2$  gas at room temperature, 50  $^\circ\text{C}$  and 75  $^\circ\text{C}$  were 0.00 %, 11.11 % and 49.71 %, respectively, while the sensitivity of ZnO-NGO was 19.22 %, 81.74 % and 92.73 %, respectively. The resistance of ZnO-GO and ZnO-NGO sensors decreased after  $\text{NO}_2$  exposure. This results imply that the majority material for sensing is GO and NGO. Moreover, the sensitivity of ZnO-NGO sensor is higher than that of ZnO-GO because the defect site from nitrogen doping enhance the adsorption of gas molecule onto GO, resulting in an increase in the sensitivity. The results imply that synthesized ZnO-NGO hybrid materials could be used in gas sensor devices.

## สารบัญเรื่อง

	หน้า
สารบัญ	8
สารบัญตาราง	10
สารบัญภาพ	11
บทนำ	12
ความสำคัญและที่มาของปัญหา	12
วัตถุประสงค์	14
ขอบเขตการวิจัย	14
วิธีการดำเนินการวิจัย โดยสรุปทฤษฎี และ/หรือ แนวทางความคิดที่นำมาใช้ในการวิจัย	14
ประโยชน์ที่คาดว่าจะได้รับ	18
ขั้นตอนดำเนินการวิจัย	19
วัสดุ อุปกรณ์และสารเคมีที่ใช้ในงานวิจัย	20
วิธีในการดำเนินงานวิจัย	22
ผลการทดลอง	27
ผลการวิเคราะห์โครงสร้างและสัณฐานวิทยาด้วยเครื่อง SEM และ TEM	27
ผลการวิเคราะห์ด้วย FTIR	27
ผลการวิเคราะห์ N-rGO ด้วย XPS	28
ผลวิเคราะห์โครงสร้างของผลึก ZnO ใน GO และ NGO	32



ผลการวิเคราะห์การตรวจวัดแก๊ส	34
สรุปผลการวิจัย	39
ข้อเสนอแนะ	41
ผลผลิต	42
รายงานสรุปการเงิน	
เอกสารอ้างอิง	43
ภาคผนวก	44
ประวัตินักวิจัย	45

## สารบัญตาราง

ตารางที่		หน้า
1	ปริมาณสารแอมโมเนียมไฮดรอกไซด์ที่ใช้ในการสังเคราะห์ NGO	25
2	ปริมาณและองค์ประกอบของธาตุต่าง ๆ ใน NGO ของตัวอย่าง N1, N2 และ N3 จากเทคนิค XPS	29

## สารบัญภาพ

ภาพที่		หน้า
1	แสดงโครงสร้างหน่วยเซลล์ของ ZnO ที่มีโครงสร้างแบบ Wurtzite	15
2	แสดงโครงสร้างอะตอมของคาร์บอนในรูปแบบต่างๆ (a) ฟลูเลอลิน,	16
3	แสดงภาพถ่ายจาก (ก) SEM และ (ข) TEM ของ GO	27
4	แสดง FT-IR สเปกตรัมของ GO และ NGO	28
5	สเปกตรัม XPS ของ NGO ในตัวอย่าง N1 (ก) การวิเคราะห์ผิวตัวอย่าง โดยรวมซึ่งประกอบด้วยสเปกตรัมของ (ข) C1s (ค) N1s และ (ง) O1s	30
6	สเปกตรัม XPS ของ NGO ในตัวอย่าง N2 (ก) การวิเคราะห์ผิวตัวอย่าง โดยรวมซึ่งประกอบด้วยสเปกตรัมของ (ข) C1s (ค) N1s และ (ง) O1s	31
7	สเปกตรัม XPS ของ NGO ในตัวอย่าง N3 (ก) การวิเคราะห์ผิวตัวอย่าง โดยรวมซึ่งประกอบด้วยสเปกตรัมของ (ข) C1s (ค) N1s และ (ง) O1s	32
8	ภาพถ่ายจาก SEM ของ GO และ NGO คอมโพสิตกับ ZnO ของตัวอย่าง (ก) ZnO-30/rGO, (ข) ZnO-120/rGO, (ค) ZnO-180/rGO และ (ง) ZnO-120/N-rGO	33
9	สเปกตรัมการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ของ ZnO-30/rGO, ZnO-120/rGO, ZnO-180/rGO และ ZnO-120/N-rGO	34
10	เปอร์เซ็นต์การตอบสนองต่อแก๊ส NO <sub>2</sub> เซนเซอร์ ZnO-30/rGO, ZnO-120/rGO, ZnO-180/rGO และ ZnO-120/N-rGO เมื่อสัมผัสกับแก๊ส NO <sub>2</sub> ที่ความเข้มข้น 100 ppm ที่อุณหภูมิ (ก) อุณหภูมิห้อง (ข) 50 องศาเซลเซียส (ค) 75 องศาเซลเซียส และ (ง) เปอร์เซ็นต์การตอบสนองที่อุณหภูมิต่าง ๆ ของทุกเซนเซอร์ตัวอย่าง	36
11	เปอร์เซ็นต์การตอบสนองต่อแก๊ส NO <sub>2</sub> ในเซนเซอร์ ZnO-120/N-rGO ที่ความเข้มข้นในช่วงตั้งแต่ 10 – 100 ppm ที่อุณหภูมิ 50 องศาเซลเซียส	37
12	ค่าเปอร์เซ็นต์การตอบสนองต่อแก๊ส CO ความเข้มข้น 200 ที่อุณหภูมิห้อง ของแก๊สเซนเซอร์วัสดุ ZnO-GO	38

## บทนำ

### ความสำคัญและที่มาของปัญหา

ปัญหามลภาวะที่เพิ่มขึ้นในปัจจุบัน เนื่องจากการเจริญเติบโตของภาคอุตสาหกรรมและการขยายตัวของประชากร การปล่อยของเสียต่างๆ ออกสู่สิ่งแวดล้อมจึงมีปริมาณมากยิ่งขึ้น โดยเฉพาะอย่างยิ่งแก๊สพิษที่เป็นอันตรายต่อสิ่งแวดล้อมและสิ่งมีชีวิต ตัวอย่างเช่น ทั้งแก๊สไนโตรเจนไดออกไซด์ (Nitrogen dioxide,  $\text{NO}_2$ ) และคาร์บอนมอนอกไซด์ (Carbon monoxide,  $\text{CO}$ ) ซึ่งเป็นแก๊สที่มีอันตรายชนิดรุนแรงสูงต่อมนุษย์และสิ่งมีชีวิต โดยทั้งแก๊ส  $\text{NO}_2$  และ  $\text{CO}$  สามารถเกิดขึ้นได้จากการเผาไหม้ เช่น จากเครื่องยนต์ของยานพาหนะ และอุตสาหกรรมต่างๆ นอกจากนี้แก๊ส  $\text{CO}$  ยังไม่สามารถตอบสนองได้ชัดเจนต่อการรับรู้ที่เกิดขึ้นกับมนุษย์ ดังนั้นจึงมีความสำคัญที่ต้องมีการพัฒนาแก๊สเซ็นเซอร์ (Gas sensor) ในการตรวจวัดแก๊สพิษดังกล่าว ที่มีประสิทธิภาพในปริมาณที่ความเข้มข้นต่ำ เนื่องจากเป็นแก๊สพิษที่มีอันตรายต่อร่างกาย เมื่อสัมผัสจะทำให้เกิดการระคายเคือง เจ็บคอแน่นหน้าอก เมื่อได้รับในปริมาณที่สูงอาจทำให้เสียชีวิตได้ ดังนั้นเพื่อเป็นการระวังและป้องกันจึงจำเป็นต้องมีอุปกรณ์สำหรับการตรวจวัดปริมาณแก๊สไนโตรเจนไดออกไซด์ และคาร์บอนมอนอกไซด์ในบริเวณต่าง ๆ เพื่อเป็นการเฝ้าระวังและป้องกันอันตรายที่อาจเกิดขึ้นได้ ในปัจจุบันการใช้วัสดุนาโนเพื่อประโยชน์ในการตรวจวัดแก๊สได้รับความสนใจและเป็นที่ยอมรับว่ามีประสิทธิภาพในการใช้งานได้ดี เนื่องจากแก๊สเซนเซอร์ส่วนใหญ่นิยมใช้วัสดุประเภทโลหะออกไซด์ (Metal oxide) มีโครงสร้างที่ง่าย ไม่ซับซ้อนและราคาถูก อย่างไรก็ตามแก๊สเซนเซอร์จากโลหะออกไซด์จะมีประสิทธิภาพในการตรวจวัดที่ดีได้เฉพาะในช่วงอุณหภูมิสูงเท่านั้น ( $> 200$  องศาเซลเซียส) [1] ซึ่งถือเป็นข้อจำกัดของแก๊สเซนเซอร์จากโลหะออกไซด์ แต่จำเป็นต้องใช้อุณหภูมิในการตรวจวัดที่สูงกว่าอุณหภูมิห้อง จึงจะมีประสิทธิภาพที่ดีในการตรวจวัด กราฟีน (Graphene) [2-3] เป็นวัสดุโครงสร้างนาโนอีกชนิดหนึ่งที่มีความสนใจเป็นอย่างมาก เนื่องจากมีคุณสมบัติพิเศษต่างๆ ทั้งสมบัติเชิงกล ไฟฟ้า และเคมี [4-6] นอกจากนี้กราฟีนยังเป็นวัสดุที่มีพื้นที่ผิวที่สูงและมีความไวต่อการตอบสนอง โมเลกุลของแก๊สชนิดต่างๆ รวดเร็วกว่ากลุ่มเซ็นเซอร์จำพวกฟิล์มโลหะออกไซด์ ง่ายต่อการทำให้เกิดการเปลี่ยนแปลงของประจุพาหะ ขณะโมเลกุลของแก๊สเกิดการดูดซับบนบริเวณพื้นผิว จากคุณสมบัติดังกล่าวในเบื้องต้นแสดงให้เห็นว่ากราฟีนถือเป็นวัสดุโครงสร้างระดับนาโนตัวเลือกอีกชนิดหนึ่ง ที่ดีและสามารถนำไปใช้ประโยชน์เกี่ยวกับการเปลี่ยนแปลงสมบัติทางไฟฟ้า สำหรับการตรวจวัดเป็นแก๊สเซนเซอร์ในการตรวจวัดแก๊สพิษในระดับ

โมเลกุลของกลุ่มแก๊ส  $\text{NO}_2$  และ  $\text{CO}$  ที่ระดับความเข้มข้นต่ำในระดับพันล้านส่วน (Parts per million, ppm) และเพื่อใช้ประโยชน์เป็นตัวสร้างสัญญาณเตือนแจ้งระดับความปลอดภัยในการป้องกันอันตรายจากแก๊สดังกล่าว และต่อการเกิดมลพิษทางอากาศในสิ่งแวดล้อม การพัฒนาวัสดุดังกล่าวกราฟีนเพื่อใช้ประโยชน์เป็นเซ็นเซอร์สำหรับตรวจวัดแก๊ส นอกจากนี้ยังได้มีการศึกษาในส่วนของกระบวนการเจืออะตอมชนิดอื่น เช่น อะตอมของไนโตรเจน [7] เพื่อสร้างความบกพร่องในท่อนาโนคาร์บอน/กราฟีนในระดับแลตทิซ และช่วยเพิ่มพลังงานในการดูดซับโมเลกุลของแก๊ส ทำให้วัสดุประเภทนี้กราฟีนที่เจือด้วยอะตอมไนโตรเจน มีประสิทธิภาพการตรวจวัดที่สูงขึ้น ช่วยเพิ่มการตอบสนองและการเลือกจำเพาะชนิดของแก๊ส ในขณะที่ซิงค์ออกไซด์ (Zinc oxide, ZnO) [8-9] เป็นโลหะออกไซด์ที่มีสมบัติเป็นสารกึ่งตัวนำชนิดเอ็น (N-type semiconducting) มีแถบพลังงานต้องห้ามที่กว้างประมาณ 3.3-3.4 อิเล็กตรอนโวลต์ [9] มีโครงสร้างขนาดเล็กระดับนาโนได้ทั้งแบบที่เป็นอนุภาคนาโน (nanoparticles) หรือแบบท่อเฮกซะโกนอล (hexagonal nanorods) และได้ถูกนำไปใช้ประโยชน์เป็นอุปกรณ์การวัดต่างๆ มากมาย สำหรับการนำ ZnO ไปประยุกต์ใช้เป็นเซ็นเซอร์ตัวตรวจวัดแก๊ส  $\text{NO}_2$  และ  $\text{CO}$  พบว่ามีประสิทธิภาพค่อนข้างดีในช่วงอุณหภูมิการวัดประมาณ 200-300 องศาเซลเซียส จึงมีแนวคิดที่จะพัฒนานาโนวัสดุคอมโพสิตระหว่างกราฟีนและ ZnO เนื่องจากวัสดุทั้งสองล้วนมีประสิทธิภาพในการตรวจจับแก๊ส  $\text{NO}_2$  และ  $\text{CO}$  ได้ดี โดยผลของอิเล็กตรอนจากกราฟีน ทำให้เกิดการเปลี่ยนแปลงสมบัติทางไฟฟ้า อาจมีผลให้แถบพลังงานต้องห้ามของซิงค์ออกไซด์ ZnO เปลี่ยนแปลงในทิศทางที่ลดลง เพื่อลดอุณหภูมิในการตรวจวัดแก๊ส จากแนวคิดดังกล่าวเป็นการศึกษาเพื่อพัฒนาตัวตรวจวัดแก๊สให้มีประสิทธิภาพเพิ่มขึ้นจากตัววัสดุที่ใช้เพียงวัสดุใดวัสดุหนึ่ง และสามารถคัดแยกแก๊สแต่ละชนิดในการวัดได้ และสามารถทำงานได้ในสภาวะอุณหภูมิใกล้เคียงอุณหภูมิห้อง

ดังนั้นโครงการวิจัยนี้จะทำการศึกษาการเตรียมกราฟีนออกไซด์ (Graphene oxide, GO) และกราฟีนออกไซด์ที่เจือด้วยอะตอมไนโตรเจน (Nitrogen-doped graphene oxide, NGO) ด้วยเทคนิคฮัมเมอร์ (Hummer method) ในส่วนของการสังเคราะห์ ZnO ทำการเตรียมด้วยเทคนิคไฮโดรเทอร์มอล (Hydrothermal) จากนั้นจะนำ GO และ NGO ที่สังเคราะห์ได้มาพัฒนาเป็นวัสดุไฮบริดร่วมกับ ZnO ด้วยเทคนิคการปั่นกววน เพื่อนำไปประยุกต์ใช้เป็นวัสดุเซ็นเซอร์ในการตรวจวัดแก๊ส  $\text{NO}_2$  และ  $\text{CO}$  ที่ระดับความเข้มข้น ppm ที่ช่วงอุณหภูมิห้องถึงอุณหภูมิสูง

### วัตถุประสงค์

- ศึกษาการสังเคราะห์ GO และ NGO ด้วย วิธีฮัมเมอร์ และ ZnO ด้วยไฮโดรเทอร์มอล
- ศึกษาการไฮบริดกันระหว่าง ZnO กับโครงสร้างของ GO และ NGO
- สร้างตัวตรวจวัดแก๊ส NO<sub>2</sub> และ CO ของวัสดุไฮบริดสำหรับการตรวจวัดแก๊สที่อุณหภูมิห้อง และอุณหภูมิสูง
- ศึกษาพันธะการจับกันระหว่าง ZnO กับโครงสร้างของ GO
- ทดสอบประสิทธิภาพตัวตรวจวัดแก๊ส NO<sub>2</sub> และ CO ของวัสดุไฮบริด ZnO-GO และ ZnO-NGO

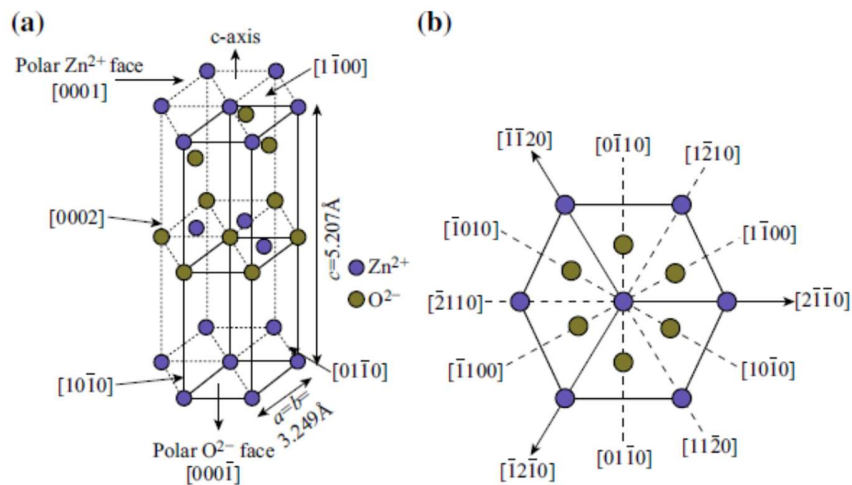
### ขอบเขตการวิจัย

- ศึกษาผลของการผสมระหว่าง GO และ NGO และ ZnO ต่อลักษณะทางโครงสร้าง สัณฐานวิทยา หมู่ฟังก์ชัน ความเป็นผลึก และองค์ประกอบธาตุ SEM, TEM, FTIR, XRD, และ XPS
- สร้างและศึกษาประสิทธิภาพการตรวจวัดแก๊ส NO<sub>2</sub> และ CO จากวัสดุไฮบริด ZnO-GO และ ZnO-NGO

### วิธีการดำเนินการวิจัยโดยสรุปทฤษฎี และ/หรือ แนวทางความคิดที่นำมาใช้ในการวิจัย

ผลของการเพิ่มขึ้นของมลพิษทางอากาศจากหลายๆ ปัจจัย อาทิเช่น ภาวะอุตสาหกรรม ภาคคมนาคม ฯลฯ ในปัจจุบัน ทำให้มีการศึกษาพัฒนาตัวตรวจวัดแก๊สชนิดต่างๆ ที่มีคุณภาพ ตอบสนองได้แม่นยำและรวดเร็ว รวมทั้งสามารถนำมาใช้ทดสอบซ้ำได้ในเวลาอันสั้น การพัฒนาเซ็นเซอร์ในการตรวจวัดแก๊ส เพื่อเตือนภัยและป้องกันให้กับมนุษย์และสิ่งมีชีวิตจึงมีความจำเป็นอย่างยิ่ง หลักการตอบสนองแก๊สเซ็นเซอร์ส่วนใหญ่อาศัยการเปลี่ยนแปลงสมบัติทางกายภาพและทางเคมีบนพื้นผิวของวัสดุเซ็นเซอร์ การดูดซับโมเลกุลของแก๊สบนวัสดุที่ใช้เป็นเซ็นเซอร์มีผลต่อการเปลี่ยนแปลง สมบัติทางไฟฟ้าของเซ็นเซอร์ การศึกษาวัสดุที่ใช้มาทำเซ็นเซอร์แก๊สและสามารถตรวจวัดแก๊สได้อย่างมีประสิทธิภาพจึงได้รับความสนใจ โดยในปัจจุบันวัสดุกลุ่มโลหะออกไซด์ที่มีสมบัติเป็นสารกึ่งตัวนำได้รับความสนใจที่จะนำมาใช้เป็นแก๊สเซ็นเซอร์ โดยเฉพาะอย่างยิ่ง ZnO เป็นโลหะออกไซด์ ที่มีสมบัติเป็นสารกึ่งตัวนำชนิดเอ็น มีแถบพลังงานต้องห้าม (energy gap, E<sub>g</sub>) ที่กว้างประมาณ 3.3-3.4 อิเล็กตรอนโวลต์ [8-9] สามารถมีโครงสร้างได้หลายแบบ โดยมีรูปร่าง

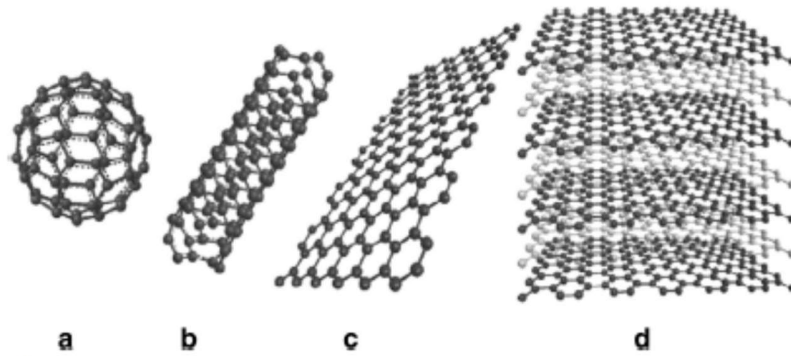
แตกต่างกันขึ้นกับเงื่อนไขของการสังเคราะห์ โครงสร้างแบบ Wurtzite เป็นโครงสร้างของ ZnO แบบ hexagonal close packing (hcp) ที่มีค่าคงที่ของแลตติส(lattice)  $a = 3.245 \text{ \AA}$  และ  $c = 5.207 \text{ \AA}$  โดย  $\text{Zn}^{2+}$  และ  $\text{O}^{2-}$  จับด้วยพันธะโควาเลนต์แบบ  $sp^3$  โครงสร้างแบบ hcp ของ ZnO ดังแสดงในภาพที่ 1 จากการที่ ZnO มี สมบัติเป็นสารกึ่งตัวนำชนิดเอ็นที่มีอิเล็กตรอนเป็นพาหะหลัก โดยส่วนใหญ่ อิเล็กตรอนจากชั้นนำไฟฟ้าจะถ่ายเทไปยังโมเลกุลของแก๊สที่มาจับ ทำให้มีความต้านทานสูงขึ้น ทำให้มีการนำ ZnO มาใช้ประโยชน์ในรูปแบบของแก๊สเซ็นเซอร์ อีกปัจจัยที่สำคัญคือ การลดขนาดเพื่อเพิ่มพื้นที่ผิวในการดูดซับโมเลกุลของแก๊ส ดังนั้น การศึกษาเพื่อสังเคราะห์วัสดุนาโน ZnO จึงได้รับความสนใจเพื่อนำมาประยุกต์ใช้ในการตรวจวัดแก๊สพิษ เช่น  $\text{NO}_2$  , CO และแก๊สอื่นๆ นอกจากนี้ ยังพบว่า การเลือกใช้วัสดุที่มีขนาดเล็ก และมีการตอบสนองสูงที่ปริมาณความเข้มข้นของแก๊สต่ำ สามารถใช้งานได้ยาวนาน วัสดุนาโนเทคโนโลยีอื่นๆ จึงได้รับความสนใจเช่นเดียวกัน โดยเฉพาะวัสดุกลุ่มอะตอมของคาร์บอน เพื่อเพิ่มประสิทธิภาพในการตรวจวัดแก๊สที่เป็นมลพิษที่อุณหภูมิห้อง มีสมบัติการตอบสนอง นำมากลับมาใช้ใหม่ได้รวดเร็ว และสามารถวัดได้ด้วยความเข้มข้นต่ำได้



ภาพที่ 1 แสดงโครงสร้างหน่วยเซลล์ของ ZnO ที่มีโครงสร้างแบบ Wurtzite [9]

สำหรับกลุ่มวัสดุนาโนคาร์บอน (Nanocarbon materials) ที่มีลักษณะทางโครงสร้างในระดับนาโนเมตร ที่ได้รับความสนใจ ประกอบด้วย ฟูลเลอรีน (Fullerene) ท่อนาโนคาร์บอน

(Carbon nanotubes, CNTs) กราฟีน (Graphene) กราฟีน และกราไฟต์ (Graphite) เป็นต้น ดังแสดงในภาพที่ 2



ภาพที่ 2 (a-d) แสดง โครงสร้างอะตอมของคาร์บอนในรูปแบบต่างๆ (a) ฟูลเลอรีน, (b) ท่อนาโนคาร์บอน (c) กราฟีน และ (d) กราไฟต์ [10]

จากภาพที่ 2 แสดงการจับกันของอะตอมคาร์บอนในรูปแบบต่างๆ เมื่อพิจารณากราฟีนเป็นวัสดุโครงสร้างนาโนที่มีสมบัติโดดเด่นทั้งเชิงกล เคมี ความร้อน แสง และไฟฟ้า [4-6] ในโครงสร้างสองมิติของคาร์บอน จึงได้รับความสนใจในการนำมาประยุกต์ใช้เป็นตัวตรวจวัดแก๊ส เพราะมีขนาดเล็ก มีพื้นที่ผิวต่อปริมาตรของการดูดซับโมเลกุลของแก๊สได้สูง เมื่อมีการจับกับโมเลกุลของแก๊สจะเกิดการถ่ายเทอิเล็กตรอนได้ดี สามารถสังเกตการเปลี่ยนแปลงสมบัติทางไฟฟ้า ทำให้กราฟีนมีการตอบสนองที่ไวต่อโมเลกุลของแก๊สหลายชนิดที่อุณหภูมิห้อง และสามารถตอบสนองได้ดีกับแก๊ส  $\text{NO}_2$  และ  $\text{CO}$  ที่เป็นมลพิษต่อสิ่งแวดล้อมได้ดี โดยงานวิจัยก่อนหน้านี้ Shiak และคณะ [7] ได้ทำการสังเคราะห์กราฟีนและกราฟีนที่เจือด้วยอะตอมของไนโตรเจนด้วยวิธีฮัมเมอร์ ผลการทดลองแสดงให้เห็นว่าการตอบสนองต่อแก๊ส  $\text{NO}_2$  ที่อุณหภูมิห้อง และการคืนตัวจะใช้เวลาน้อยกว่าได้แสงอุลตราไวโอเลต ขณะเดียวกันผลจากการวิจัยของงานวิจัยนี้ยัง พบว่าเซ็นเซอร์มีความสามารถการตอบสนองต่อแก๊สอื่นๆ ได้ดี เช่นกัน ได้แก่ แก๊ส  $\text{H}_2\text{S}$ ,  $\text{SO}_2$ ,  $\text{CO}$ ,  $\text{NH}_3$  เป็นต้น



ดังนั้นทางคณะผู้วิจัยจึงมีความสนใจในการที่จะสังเคราะห์ GO และ NGO ซึ่งมีจำนวนพาหะการนำไฟฟ้าและพื้นที่ผิวที่เพิ่มขึ้นกว่าเมื่อเปรียบเทียบกับวัสดุคาร์บอนชนิดอื่นๆ อีกทั้งการเชื่อมต่อในโครงข่ายและความบกพร่องภายในโครงสร้างที่เกิดขึ้น ส่งผลให้กราฟีนที่มีปริมาณพาหะในการนำไฟฟ้าที่สูง และเมื่อนำมาผสมร่วมกับโลหะออกไซด์จำพวก ZnO ในรูปวัสดุผสม (Hybrid materials) ซึ่งมีสมบัติเป็นสารกึ่งตัวนำชนิดเฮเทอโรที่มีโครงสร้างขนาดเล็กระดับนาโนเมตร มีเสถียรภาพทางกายภาพและทางเคมี แต่มีการตอบสนองต่อโมเลกุลของแก๊สพิษที่อุณหภูมิสูงกว่าอุณหภูมิห้อง

จากสมบัติที่มีความโดดเด่นดังกล่าวของวัสดุดังกล่าว ทำให้ผู้วิจัยให้ความสนใจต่อการศึกษาวัสดุผสมระหว่างกราฟีนและ ZnO เพื่อนำไปประยุกต์ใช้เป็นตัวตรวจจับแก๊สพิษ กลุ่ม  $\text{NO}_2$  และ CO และศึกษาประสิทธิภาพของความไวและการตอบสนอง ที่ปริมาณความเข้มข้นของแก๊สในระดับ ppm ที่อุณหภูมิห้องและช่วงอุณหภูมิสูง รวมทั้งประสิทธิภาพของการนำกลับมาใช้ใหม่ และศึกษาวิธีการในการคัดเลือกแก๊สในการตรวจวัด เพื่อเป็นตัวตรวจวัดและสัญญาณเตือนที่มีประสิทธิภาพในการป้องกันอันตรายจากมลพิษของแก๊สดังกล่าวในสิ่งแวดล้อม ภายใต้เงื่อนไขทางโครงสร้างและสมบัติต่างๆ ของกราฟีนที่มีสมบัติการเปลี่ยนแปลงทางไฟฟ้าที่ดี เมื่อมีการจับกับโมเลกุลของแก๊สในกลุ่มแก๊สพิษ  $\text{NO}_2$  และ CO มีพื้นที่ผิวที่สูงในการจับกับโมเลกุลของแก๊ส และพาหะในการนำไฟฟ้าที่สูง แต่อย่างไรก็ตาม ในปัจจุบันยังมีงานวิจัยส่วนน้อย ที่สามารถดำเนินการตรวจวัดแก๊สดังกล่าวได้ที่มีความเข้มข้นต่ำกว่า 10 ppm ที่อุณหภูมิห้อง

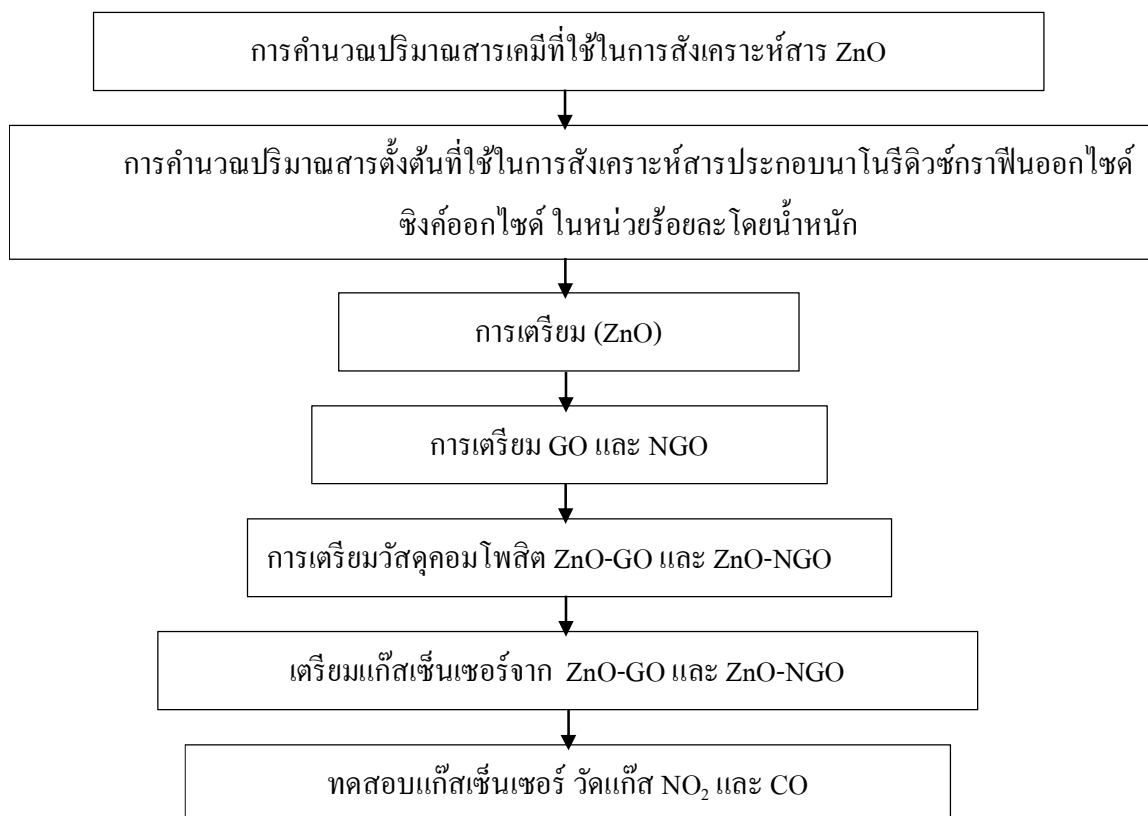
ดังนั้นทางคณะผู้วิจัยจึงมีความสนใจ ในการที่จะสังเคราะห์กราฟีนออกไซด์และกราฟีนออกไซด์เจือไนโตรเจน ซึ่งมีจำนวนพาหะการนำไฟฟ้าและพื้นที่ผิวที่เพิ่มขึ้นกว่าเมื่อเปรียบเทียบกับท่อนาโนคาร์บอน อันเกิดจากการเจือไนโตรเจนและความบกพร่องภายในโครงสร้างที่เกิดขึ้น มาผสมร่วมกับโลหะออกไซด์จำพวกซิงค์ออกไซด์ในรูปวัสดุผสม (Hybrid materials) ซึ่งมีสมบัติเป็นสารกึ่งตัวนำมีโครงสร้างขนาดเล็กระดับนาโนเมตร มีเสถียรภาพทางกายภาพและทางเคมี แต่มีการตอบสนองต่อโมเลกุลของแก๊สพิษที่อุณหภูมิสูงกว่าอุณหภูมิห้อง จากสมบัติที่มีความโดดเด่นดังกล่าวของวัสดุดังกล่าว ทำให้ ผู้วิจัยให้ความสนใจต่อการศึกษาวัสดุผสม เพื่อนำไปประยุกต์ใช้เป็นตัวตรวจจับแก๊สพิษ กลุ่ม  $\text{NO}_2$  และ CO และศึกษาประสิทธิภาพของความไว และการตอบสนอง ที่ปริมาณความเข้มข้นของแก๊สต่ำในระดับ ppm ที่อุณหภูมิห้องไปจนถึงช่วงอุณหภูมิสูง รวมทั้งประสิทธิภาพของการนำกลับมาใช้ใหม่ และศึกษาวิธีการในการคัดเลือกแก๊สในการตรวจวัด เพื่อเป็นตัวตรวจวัดและสัญญาณเตือนที่มีประสิทธิภาพในการป้องกันอันตรายจากมลพิษของแก๊สดังกล่าวในสิ่งแวดล้อม

### ประโยชน์ที่คาดว่าจะได้รับ

จากผลการวิจัย คาดว่าจะมีส่วนช่วยส่งเสริมให้มีการพัฒนาความรู้ของนักศึกษาและผลิตบัณฑิต ทั้งในระดับปริญญาตรีและปริญญาโท-เอก ที่สนใจงานทางด้านวัสดุนาโนเทคโนโลยี และพัฒนาองค์ความรู้ของผู้สนใจในการที่จะ GO และ NGO ในรูปวัสดุผสมกับวัสดุอื่น ๆ ได้แก่ อนุภาคนาโนโลหะออกไซด์ ไปใช้ประโยชน์ด้านต่าง ๆ ในเชิงอุตสาหกรรมมากยิ่งขึ้น ทั้งในด้านแก๊สเซ็นเซอร์ นอกจากนี้ผู้วิจัยคาดว่าจะสามารถเผยแพร่ผลงานวิจัยดังกล่าวในการประชุมวิชาการระดับประเทศ ตีพิมพ์ผลงานในวารสารระดับชาติหรือระดับนานาชาติ รวมทั้งสร้างความร่วมมือกับหน่วยงานอื่น ๆ ทั้งในภาครัฐและภาคอุตสาหกรรม เพื่อพัฒนานำวัสดุผสมดังกล่าวไปใช้ประโยชน์ทางด้านอื่น ๆ ต่อไป

## ขั้นตอนดำเนินการวิจัย

งานวิจัยนี้เป็นการสังเคราะห์กราฟีนออกไซด์ (Graphene oxide, GO) และกราฟีนออกไซด์เจือไนโตรเจน (Nitrogen-doped graphene oxide, NGO) โอบริร่วมกับอนุภาคระดับนาโนซิงค์ออกไซด์ (Zinc oxide nanoparticle, ZnO NPs) ด้วยเทคนิคไฮโดรเทอร์มอล (Hydrothermal) ซึ่งมีขั้นตอนในการดำเนินงานวิจัยดังนี้



## วัสดุ อุปกรณ์และสารเคมีที่ใช้ในงานวิจัย

### 1. สารเคมี

- (1) กรดซัลฟิวริก (Sulfuric acid:  $H_2SO_4$ )
- (2) กรดไฮโดรคลอริก (Hydrochloric acid: HCl)
- (3) ซิงค์อะซิเตต ไดไฮเดรต (Zinc acetate dihydrate:  $Zn(CH_3COO)_2 \cdot 2H_2O$ )
- (4) โซเดียมไฮดรอกไซด์ (Sodium hydroxide: NaOH)
- (5) โซเดียมไนเตรต (Sodium nitrate:  $NaNO_3$ )
- (6) น้ำปราศจากอิออน (Deionized water)
- (7) ผงกราไฟต์ (Graphite flaks)
- (8) โพแทสเซียมเปอร์แมงกาเนต (Potassium permanganate:  $KMnO_4$ )
- (9) เอทิลีนไดอะมีน เตตระอะซิติก แอซิด (Ethelenediamene Tetraacetic Acid: EDTA)
- (10) เอทานอล (Ethanol:  $C_2H_6O$ )
- (11) ไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์ (Hydrogen peroxide:  $H_2O_2$ )
- (12) อากาศแห้ง (Dry air)
- (13) แก๊สไนโตรเจนไดออกไซด์ (Nitrogen dioxide,  $NO_2$ )
- (14) แก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์ (Carbon monodioxide, CO)

### 2. อุปกรณ์

- (1) Teflon-line stainless steel autoclave
- (2) กระจกชั่งสาร
- (3) กระจกบอควง
- (4) ครกบดสาร
- (5) เครื่องอัดเม็ดสาร
- (6) ช้อนตักสาร
- (7) ชุดกรองพร้อมปั๊ม
- (8) เตาอบสาร

- (9) ถูงมือกันกรด
- (10) เทอร์โมมิเตอร์
- (11) บีกเกอร์
- (12) พีเอชมิเตอร์
- (13) เครื่องปั่นเหวี่ยง
- (14) เครื่องกวนสาร
- (15) เครื่องชั่งดิจิตอลความละเอียด 0.0001 (g)
- (16) เครื่องล้างอัลตราโซนิก
- (17) แท่งแม่เหล็กสำหรับกวนสาร
- (18) ไมโครปิเปต
- (19) ขั้วไฟฟ้า 4-point-probe
- (20) มัลติมิเตอร์
- (21) คอมพิวเตอร์
- (22) เครื่องควบคุมอัตราการไหลของแก๊ส

### วิธีการดำเนินงานวิจัย

1. การคำนวณปริมาณสารเคมีที่ใช้ในการสังเคราะห์สาร ZnO  
ปริมาณสารเคมีที่ใช้ในหน่วยกรัมคำนวณได้จากสมการ

$$g = \frac{MCV}{1000}$$

โดยที่ g	คือ ปริมาณของสารที่ใช้ในหน่วยกรัม (g)
M	คือ น้ำหนักโมเลกุลของสารที่ใช้ในหน่วยกรัมต่อโมล (g/mol)
C	คือ ความเข้มข้นของสารละลายในหน่วยโมลต่อลิตร (mol/l)
V	คือ ปริมาตรของตัวทำละลายในหน่วยมิลลิลิตร (ml)

ตัวอย่างการคำนวณปริมาณสารเคมีที่ใช้ในการสังเคราะห์ ZnO มีรายละเอียดดังนี้ เตรียมซิงค์อะซิเตตไดไฮเดรต ( $Zn(CH_3COO)_2 \cdot 2H_2O$ ) ซึ่งมีน้ำหนักโมเลกุล 219.51 กรัมต่อโมล ที่ความเข้มข้น 0.5 โมลต่อลิตร ในน้ำปราศจากไอออน (Deionized water) 50 มิลลิลิตร ปริมาณสาร  $Zn(CH_3COO)_2 \cdot 2H_2O$  ที่ต้องใช้ในหน่วยกรัมสามารถคำนวณได้ดังนี้

$$\frac{219.51 \times 0.5 \times 50}{1000} = 5.4878 \text{ g}$$

เตรียมสารโซเดียมไฮดรอกไซด์ (NaOH) ซึ่งมีน้ำหนักโมเลกุล 40 กรัมต่อโมล ที่ความเข้มข้น 10 โมลต่อลิตร ในน้ำปราศจากไอออน 20 มิลลิลิตร ปริมาณสาร NaOH ที่ต้องใช้ในหน่วยกรัมสามารถคำนวณได้ดังนี้

$$\frac{40 \times 10 \times 20}{1000} = 8 \text{ g}$$

เตรียมเอทิลีนไดอะมีนเตตระอะซิติกแอซิด (EDTA) ซึ่งมีน้ำหนักโมเลกุล 297.25 กรัมต่อโมล ที่ความเข้มข้น 0.01 โมลต่อลิตร ในน้ำปราศจากไอออน 10 มิลลิลิตร ปริมาณสาร EDTA ที่ต้องใช้ในหน่วยกรัมสามารถคำนวณได้ดังนี้

$$\frac{292.24 \times 0.01 \times 10}{1000} = 0.0292 \text{ g}$$

2. การคำนวณปริมาณสารตั้งต้นที่ใช้ในการสังเคราะห์สารประกอบนาโนรีดิวซ์กราฟีนออกไซด์ซิงค์ออกไซด์ ในหน่วยร้อยละโดยน้ำหนัก

เตรียมสารประกอบนาโนรีดิวซ์กราฟีนออกไซด์ซิงค์ออกไซด์ ที่เจือกราฟีนออกไซด์ในปริมาณร้อยละ 1 โดยน้ำหนัก (1 wt.% RGO/ZnO) โดยใช้สารซิงค์ออกไซด์ 0.4 กรัม สามารถคำนวณได้ดังนี้

ถ้าใช้สารซิงค์ออกไซด์	0.4	กรัม	คิดเป็น 99% โดยน้ำหนัก
ดังนั้นจึงใช้กราฟีนออกไซด์	0.0040	กรัม	คิดเป็น 1% โดยน้ำหนัก

3. การเตรียมซิงค์ออกไซด์

- (1) เติม Zinc acetate dehydrate 5.4878 กรัม ลงในน้ำปราศจากไอออน 50 มิลลิลิตร
- (2) กวนสารผสมด้วยเครื่อง Hotplate stirrer เป็นเวลา 15 นาที
- (3) เติม EDTA 0.0292 กรัม ลงไป กวนสารผสมต่อ เป็นเวลา 15 นาที
- (4) ปรับค่า pH ของสารผสมให้มีค่า pH 10.0 โดยใช้สารละลาย NaOH
- (5) กวนสารผสมด้วยเครื่อง Hotplate stirrer ที่อุณหภูมิห้องเป็นเวลา 30 นาที
- (6) เทสารผสมลงใน Teflon-line stainless steel autoclave ปิดฝาให้สนิท แล้วนำเข้าเตาอบ อบที่อุณหภูมิ 180 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 20 ชั่วโมง
- (7) ล้างตะกอนด้วย Deionized water แล้วอบแห้งที่อุณหภูมิ 110 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 3 ชั่วโมง จะได้ผงซิงค์ออกไซด์

4. การเตรียมกราฟีนออกไซด์

- (1) ผสม  $\text{H}_2\text{SO}_4$  400 มิลลิลิตร ลงในบีกเกอร์ แล้วนำไปวางใน ice water bath กวนสารผสมด้วยเครื่อง Hotplate stirrer
- (2) เติมผงกราฟไฟต์ ปริมาณ 3 กรัม และ  $\text{NaNO}_3$  ปริมาณ 1.25 กรัม ลงในสารผสม และกวนสารผสมด้วยเครื่อง Hotplate stirrer ต่อไปอีก
- (3) เติม  $\text{KMnO}_4$  ปริมาณ 18 กรัม ลงไปอย่างช้าๆ และกวนสารผสมต่อไปอีก 30 นาที

(4) ยกสารผสมออกจาก Ice water bath แล้วกวนสารผสมด้วยเครื่อง Hotplate stirrer ที่อุณหภูมิห้องเป็นเวลา 120 ชั่วโมง

(5) เติม Deionized water 400 มิลลิลิตร ลงในสารผสมอย่างช้าๆ

(6) กวนสารผสมด้วย Hotplate stirrer ที่อุณหภูมิ 98 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 1 ชั่วโมง

(7) ยกสารผสมไปวางใน water bath จากนั้นเติม  $H_2O_2$  30 ml พร้อมกวนสารผสมด้วยเครื่อง Hotplate stirrer เป็นเวลา 10 นาที

(8) เติม Deionized water 200 มิลลิลิตร, Ethanol 200 มิลลิลิตร และ HCl 200 มิลลิลิตร พร้อมกวนสารผสมด้วยเครื่อง Hotplate stirrer เป็นเวลา 10 นาที

(9) นำสารผสมที่ได้ไปล้างด้วย น้ำปราศจากไอออน และ Ethanol จนได้ค่า pH 7.0

(10) นำสารผสมที่ได้ไปปั่นเหวี่ยง 8000 rpm เป็นเวลา 30 นาที เทส่วนที่ใสทิ้ง แล้วนำตะกอนที่ได้ไปกรองด้วยชุดกรองพร้อมปั๊ม

(11) นำตะกอนที่ได้ไปอบที่อุณหภูมิ 40 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 12 ชั่วโมง จะได้แผ่น GO

#### 5. การเตรียมกราฟีนออกไซด์เจือด้วยไนโตรเจน

สังเคราะห์กราฟีนออกไซด์เจือด้วยไนโตรเจน (Nitrogen-doped graphene oxide, NGO) ด้วยวิธีไฮโดรเทอร์มอล ตามขั้นตอนดังนี้

(1) ชั่งผง GO 25 มิลลิกรัม ละลายในน้ำกลั่น 20 มิลลิลิตร

(2) นำสารละลายไปปั่นด้วยเครื่องอัลตราโซนิกเคตเป็นเวลา 30 นาที

(3) เติมแอมโมเนียมไฮดรอกไซด์ 0.5 มิลลิลิตร ลงไปในสารละลาย GO

(4) นำสารละลายผสมบรรจุลงใน stainless steel autoclave อบที่อุณหภูมิ 180 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 2 ชั่วโมง

(5) ทำการล้างสารละลายด้วยน้ำกลั่น โดยใช้วิธีการกรอง

(6) ทำการทดลองซ้ำตามขั้นตอนที่กล่าวในข้างต้น โดยทำการเปลี่ยนแปลงเงื่อนไขการทดลองในข้อ (3) ดังแสดงในตารางที่ 1



ตารางที่ 1 ปริมาณสารแอมโมเนียมไฮดรอกไซด์ที่ใช้ในการสังเคราะห์ NGO

Sample name	Volume of ammonium hydroxide (mL)
N1	0.5
N2	1.5
N3	3.0

#### 6. การสังเคราะห์ซิงค์ออกไซด์บนกราฟีนออกไซด์และกราฟีนออกไซด์เจือในโตนเจน

(1) ละลาย GO ที่ความเข้มข้นต่างกันตามสัดส่วนในตารางที่ 1 ใน Ethanol 60 มิลลิลิตร โดยเครื่องล้างอัลตราโซนิค จน GO ละลายจนหมด

(2) เติมสารซิงค์ออกไซด์ 0.4 กรัม ลงในสารละลาย GO กวนสารผสมด้วยเครื่อง Hotplate stirrer เป็นเวลา 1 ชั่วโมงที่อุณหภูมิห้อง

(3) เทสารผสมลงใน Teflon-lined stainless steel autoclave ปิดฝาให้สนิท นำเข้าเตาอบ อบที่อุณหภูมิ 180 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 8 ชั่วโมง

(4) นำสารที่ได้มาเทส่วนที่เป็นน้ำใส่ทิ้ง ล้างตะกอนด้วยน้ำปราศจากไอออนด้วยชุดกรอง

(5) นำตะกอนที่ได้ไปอบที่อุณหภูมิ 60 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 12 ชั่วโมง จะได้วัสดุคอมโพสิต ZnO-GO

(6) ในกรณีการสังเคราะห์วัสดุคอมโพสิต ZnO-NGO ดำเนินการตามขั้นตอน (1)-(5) แต่ใช้วัสดุคอมโพสิตเป็น NGO แทน

#### 7. การเตรียมแก๊สเซนเซอร์

(1) ชั่งผงของ ZnO-GO และ ZnO-NGO ตัวอย่างละ 0.015 กรัม จากนั้นเติม 2.5 มิลลิลิตร ของน้ำกลั่นและ 2.5 มิลลิลิตร ของเอทานอลลงไปในตัวอย่างแต่ละประเภท

(2) นำสารละลายของตัวอย่างแต่ละประเภทไปโซนิเคตชันเป็นเวลา 10 นาที

(3) จากนั้นนำสารละลายของตัวอย่างแต่ละประเภทที่ปริมาตร 50 ไมโครลิตร หยดลงบนแผ่น Printed circuit board (PCB) และตั้งชื่อแก๊สเซนเซอร์เป็น ZnO-GO และ ZnO-NGO

#### 8. การวัดเซนเซอร์แก๊สในโตนเจนไดออกไซด์และคาร์บอนมอนอกไซด์

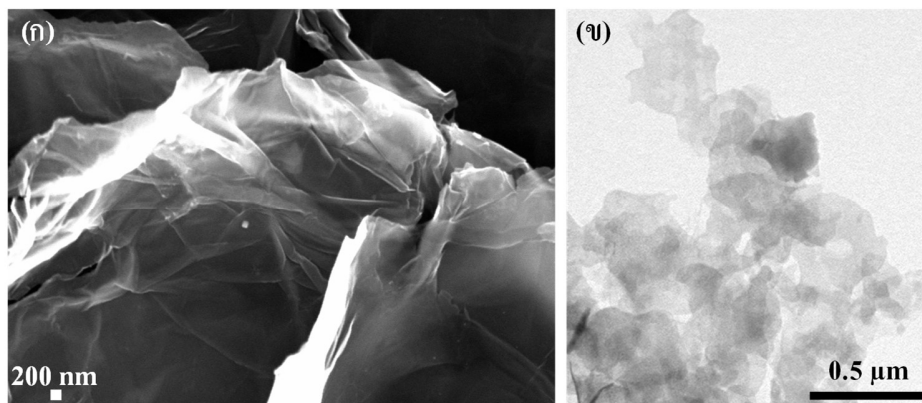
การวัดความต้านทานไฟฟ้าด้วยวิธี 4 โพรบ ที่อุณหภูมิห้องถึงตามขั้นตอนดังต่อไปนี้

- (1) นำเซนเซอร์แต่ละประเภทวางภายในระบบการวัดเซนเซอร์ ทำการวัดการเปลี่ยนแปลงความต้านทานด้วยวิธี 4 โพรบ
- (2) ปลดอากาศแห้ง (dry air) เข้าไปภายในระบบที่อัตราการไหล 800 sccm เป็นเวลา 5 นาที เพื่อวัดความต้านทานไฟฟ้าเริ่มต้น
- (3) ปลดแก๊ส NO<sub>2</sub> ภายใต้การเจือจางด้วยอากาศแห้งที่ความเข้มข้น 200 ppm เข้าไปภายในระบบ เพื่อวัดสัญญาณการเปลี่ยนแปลงความต้านทานไฟฟ้าจนถึงจุดอิ่มตัว
- (4) ปิดแก๊ส NO<sub>2</sub> แล้วปลดอากาศแห้งเข้าไปภายในระบบที่อัตราการไหล 800 sccm เพื่อให้เซนเซอร์มีการคืนสภาพหลังจากการจับกับแก๊ส NO<sub>2</sub> กลับสู่จุดเริ่มต้น
- (5) เมื่อเซนเซอร์กลับคืนสู่สภาพสมดุล จึงเริ่มทำการทดสอบปลดแก๊ส NO<sub>2</sub> ที่ความเข้มข้น 100 ppm และ 50 ppm ต่อตามลำดับ โดยที่ระหว่างเปลี่ยนแปลงความเข้มข้นของแก๊สต้องทำการปลดอากาศแห้ง 800 sccm เพื่อคืนสภาพเซนเซอร์ทุกครั้ง
- (6) ทำการวัดแก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์ โดยมีรายละเอียดดังขั้นตอนที่ (1)-(5)

## ผลการทดลอง

### 1. ผลการวิเคราะห์โครงสร้างและสัณฐานวิทยาด้วยเครื่อง SEM และ TEM

จากการสังเคราะห์ GO ด้วยวิธีฮัมเมอร์ ซึ่งเป็นวิธีการสังเคราะห์กราฟีนโดยการใช้กรดแก่ ( $H_2SO_4$  และ  $KMnO_2$ ) หรือตัวออกซิเดนต์มาออกซิไดซ์กราฟิต์ให้ได้เป็นกราฟต์ออกไซด์ ซึ่งหมู่ของออกไซด์ ไฮดรอกซิล ภายที่ 3 (ก-ข) แสดงผลการวิเคราะห์ GO ด้วยเครื่อง SEM และ TEM ตามลำดับ พบว่า GO มีลักษณะผิวที่แบนเรียบ โปร่งใส และมีรอยขุ่นในบางส่วน โดยมีขนาดแผ่น GO อยู่ในระดับไมโครเมตร เมื่อพิจารณาผลการวิเคราะห์ด้วย TEM พบว่า GO มีลักษณะ โครงสร้างเป็นแผ่นระดับนาโน (nanosheet) นอกจากนี้ ยังสังเกตพบได้ว่าบางส่วนของ GO เกิดการรวมตัวกัน สาเหตุเนื่องจากแรงแวนเดอร์วาลส์ (van der Waal force) ระหว่างแผ่นนาโน GO ทำให้เกิดการซ้อนทับกันระหว่างแผ่น GO

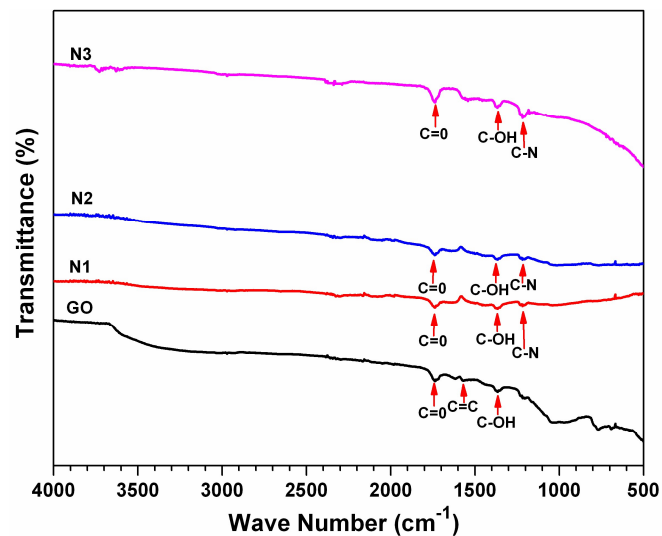


ภาพที่ 3 แสดงภาพถ่ายจาก (ก) SEM และ (ข) TEM ของ GO

### 2. ผลการวิเคราะห์ด้วย FT-IR

ภาพที่ 4 แสดงผลการวิเคราะห์หมู่ฟังก์ชันของ GO และกราฟีนออกไซด์เจือด้วยไนโตรเจน (NGO) ที่เงื่อนไขต่างๆ ดังแสดงรายละเอียดในตารางที่ 1 (เรียกเป็นตัวอย่าง N1, N2 และ N3) ด้วยเครื่อง FT-IR ผลการวิเคราะห์สเปกตรัมของ GO และ NGO พบว่าในกรณีของ GO เกิดหมู่ฟังก์ชัน

หลักๆ ได้แก่ C=O (carbonyl group), C=C (aromatic group) และ C-OH (hydroxyl group) ที่ตำแหน่งเลขคลื่นเท่ากับ 1734, 1569 และ 1368  $\text{cm}^{-1}$  ตามลำดับ ในกรณีของ NGO พบการเกิดหมู่ฟังก์ชันหลักต่างๆ ขึ้น ได้แก่ C=O, C-OH และ C-N ที่ตำแหน่งเลขคลื่นประมาณ 1734, 1368 และ 1219  $\text{cm}^{-1}$  ตามลำดับ ซึ่งหมู่ฟังก์ชันดังกล่าว ยืนยันได้ถึงการมีอยู่ของอะตอมไนโตรเจนในตัวอย่าง NGO



ภาพที่ 4 แสดง FT-IR สเปกตรัมของ GO และ NGO

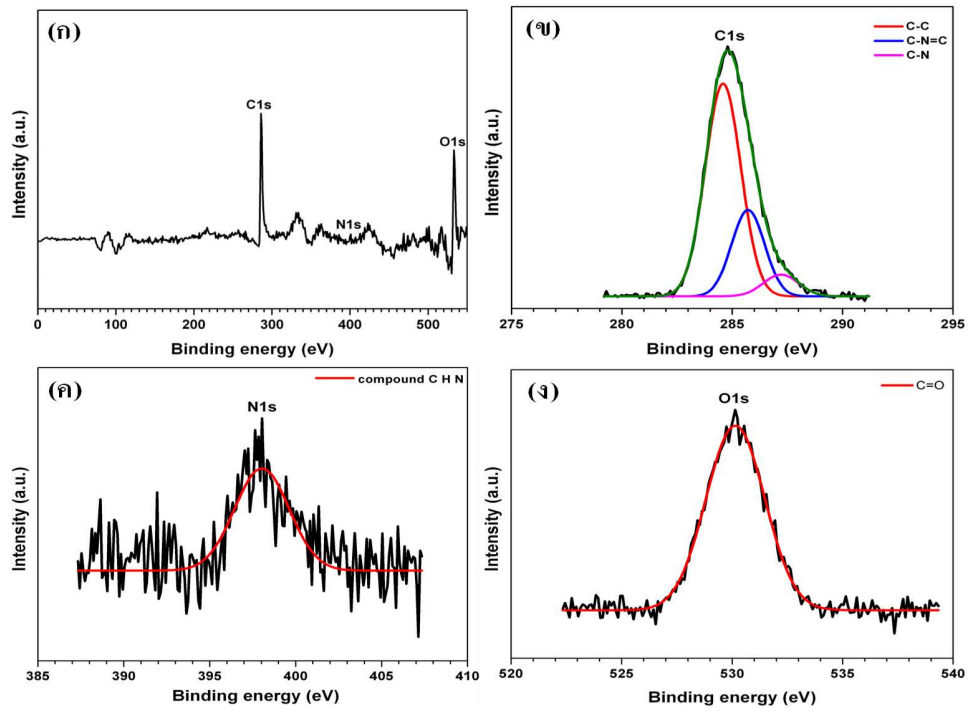
### 3. ผลการวิเคราะห์ N-rGO ด้วย XPS

นอกจากนี้เทคนิค XPS ได้ถูกนำมาใช้ในการวิเคราะห์ปริมาณและองค์ประกอบของธาตุต่าง ๆ ใน NGO ของตัวอย่าง N1, N2 และ N3 เพื่อยืนยันการมีอยู่ของอะตอมไนโตรเจน ดังแสดงในภาพที่ 5, 6 และ 7 ตามลำดับ พบว่า ตัวอย่างทั้ง 3 ชนิด มีพีกหลัก ๆ 3 พีก ปรากฏที่ตำแหน่งพลังงานยึดเหนี่ยว (Binding energy) ที่ตำแหน่ง 284.8, 530.1 และ 398.0 eV ซึ่งสอดคล้องกับสเปกตรัมของ C1s, O1s และ N1s ตามลำดับ จึงสามารถยืนยันได้ NGO ของตัวอย่างทั้ง 3 ชนิด มีธาตุ C, O และ N เป็นองค์ประกอบ โดยที่สเปกตรัมของ C1s ของตัวอย่างทั้ง 3 ชนิด สามารถแบ่งเป็นสปีชีส์ย่อย ๆ ได้ 3 ชนิด คือสเปกตรัมของ C-C, C-N=C และ C-N ที่ตำแหน่งพลังงานยึดเหนี่ยว 284.5, 285.6 และ 287.1 eV ตามลำดับ ในตัวอย่าง N1 ปรากฏสเปกตรัมของ O1s และ N1s ที่มี สปีชีส์ย่อยอย่างละ 1 ชนิด คือ

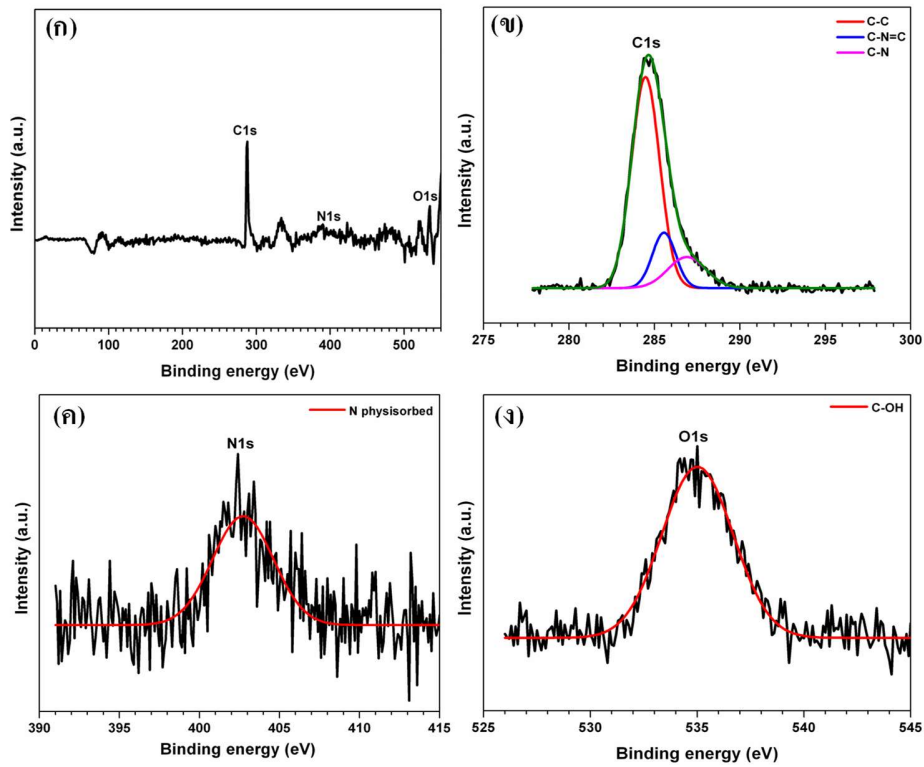
สเปกตรัมของ C=O และ compound C H N ที่ตำแหน่งพลังงานยึดเหนี่ยว 530.1 และ 399.8 eV ตามลำดับ ในส่วนของตัวอย่าง N2 และ N3 ปรากฏสเปกตรัมของ O1s และ N1s ที่มีสปีชีส์ย่อยอย่างละ 1 ชนิด คือ C-OH และ N และมี Physicisorped ที่ตำแหน่งพลังงานยึดเหนี่ยว 535.1 และ 402.1 eV ตามลำดับ โดยปริมาณองค์ประกอบของธาตุต่าง ๆ ที่พบในตัวอย่าง N1, N2 และ N3 สามารถสรุปได้ดังตารางที่ 2 พบว่าเมื่อใช้ปริมาณของแอมโมเนียมไฮดรอกไซด์ในกระบวนการสังเคราะห์เพิ่มขึ้น ปริมาณอะตอมของไนโตรเจนที่ถูกเจือในโครงสร้างของกราฟีนมีค่าเพิ่มขึ้น โดย NGO ตัวอย่างที่ 3 สามารถเจืออะตอมของไนโตรเจนเข้าไปในโครงสร้างของกราฟีนได้มากถึง 7.2 at.% ดังนั้นในงานวิจัยนี้จะนำ NGO ของตัวอย่าง N3 มาสร้างพันธะร่วมกับอนุภาคนาโน ZnO เพื่อนำมาศึกษาการดูดซับแก๊ส NO<sub>2</sub> เนื่องจากเงื่อนไขดังกล่าวมีปริมาณไนโตรเจนในตัวอย่างมากที่สุด

ตารางที่ 2 สรุปปริมาณและองค์ประกอบของธาตุต่าง ๆ ใน NGO ของตัวอย่าง N1, N2 และ N3 จากเทคนิค XPS

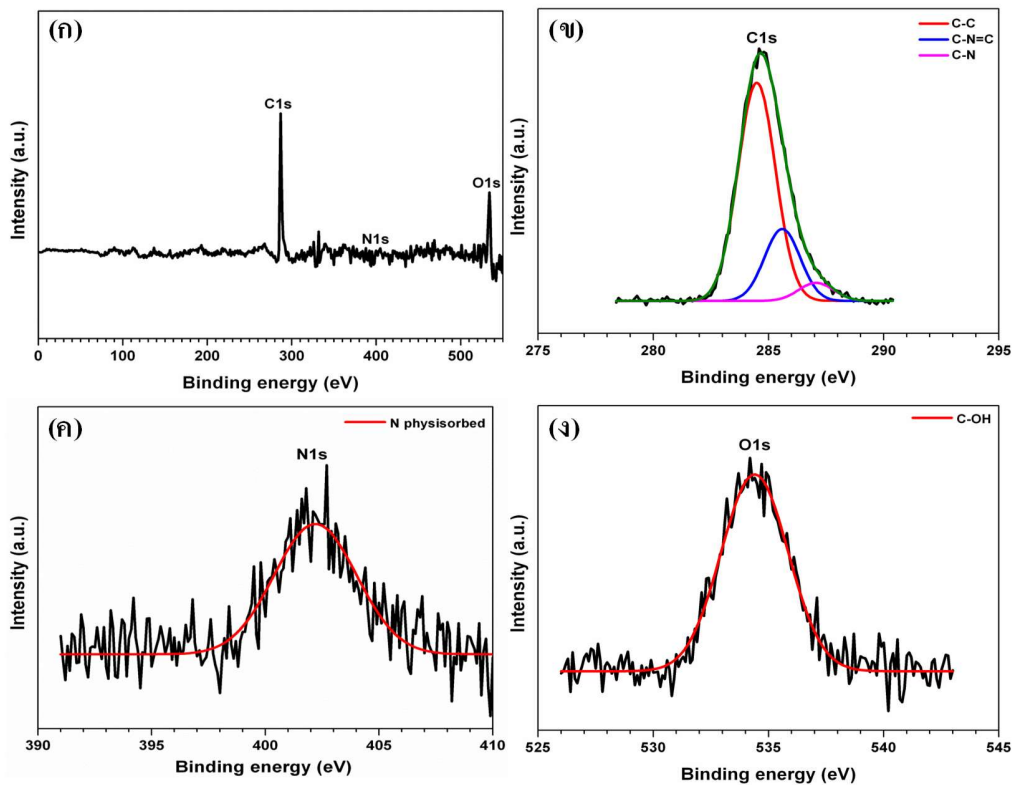
Samples	Element content (at%)			Carbon functional groups			Oxygen gen functional groups		Nitrogen functional groups	
	C	O	N	C-C	C-N=C	C-N	C=O	C-OH	Compound C H N	N physisorbed
<b>N1</b>	49.1	47.6	3.3	67.7	25.4	6.9	100	-	100	-
<b>N2</b>	51.7	43.0	5.3	70.7	15.3	14.0	-	100	-	100
<b>N3</b>	56.7	36.1	7.2	71.9	22.5	5.6	-	100	-	100



ภาพที่ 5 สเปกตรัม XPS ของ NGO ในตัวอย่าง N1 (ก) การวิเคราะห์ผิวตัวอย่างโดยรวมซึ่งประกอบด้วยสเปกตรัมของ (ข) C1s (ค) N1s และ (ง) O1s



ภาพที่ 6 สเปกตรัม XPS ของ NGO ในตัวอย่าง N2 (ก) การวิเคราะห์ผิวตัวอย่าง โดยรวมซึ่งประกอบด้วย สเปกตรัมของ (ข) C1s (ค) N1s และ (ง) O1s

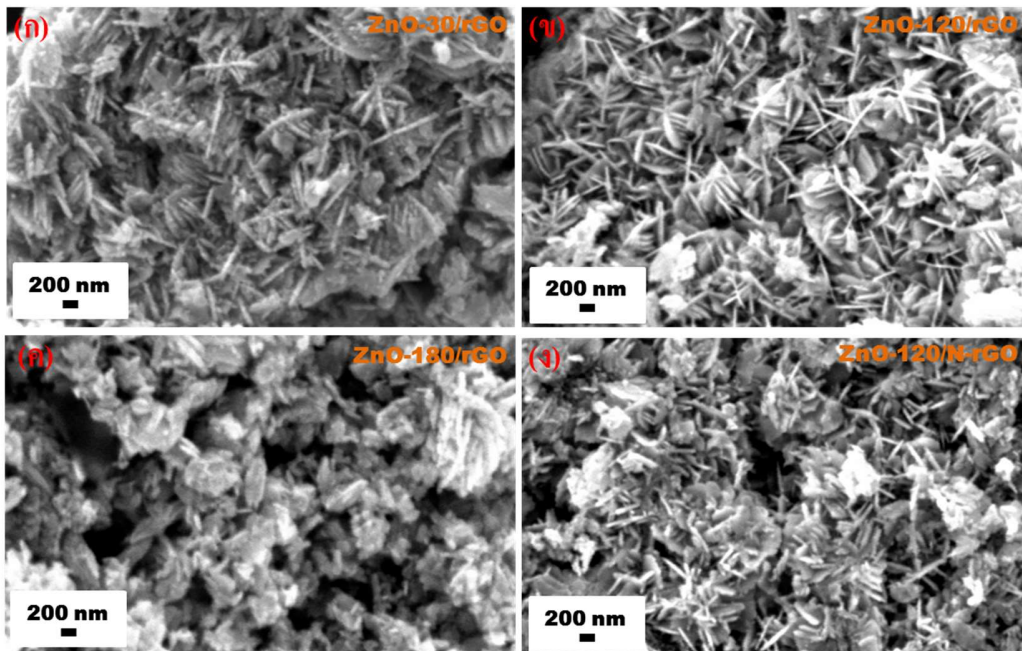


ภาพที่ 7 สเปกตรัม XPS ของ NGO ในตัวอย่าง N3 (ก) การวิเคราะห์ผิวตัวอย่าง โดยรวมซึ่งประกอบด้วย สเปกตรัมของ (ข) C1s (ค) N1s และ (ง) O1s

#### 4. ผลวิเคราะห์โครงสร้างของผลึก ZnO ใน GO และ NGO

ในขั้นตอนถัดมา เมื่อทำการเตรียมวัสดุคอมโพสิตระหว่าง ZnO กับ GO และ NGO (ตัวอย่าง N3) โดยจะตั้งชื่อของตัวอย่างตามเวลา (t) ที่ใช้ในการสังเคราะห์แท่งนาโน ZnO บนแผ่น GO และ NGO เป็น ZnO-30/rGO (t= 30 นาที), ZnO-120/rGO (t= 120 นาที), ZnO-180/rGO (t= 180 นาที) และ ZnO-120/N-rGO (t= 120 นาที) จากนั้นนำตัวอย่างทั้ง 4 ชนิด จะถูกนำไปวิเคราะห์ลักษณะพื้นผิวด้วย SEM ดังแสดงในรูปที่ ๘๑(ก-ง) พบว่า อนุภาค ZnO มีลักษณะเป็นแท่งกระจายตัวอย่างหนาแน่นปกคลุมบนแผ่น GO และ NGO อย่างสม่ำเสมอ โดยมีขนาดเส้นผ่านศูนย์กลางเฉลี่ยของอนุภาค ZnO มีค่าประมาณ 53.33 นาโนเมตร

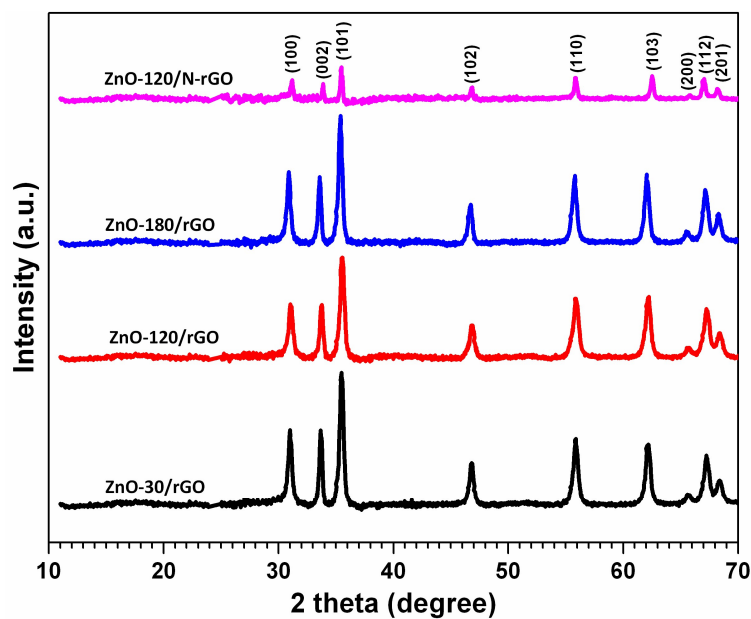




ภาพที่ 8 ภาพถ่ายจาก SEM ของ GO และ NGO คอมโพสิตกับ ZnO ของตัวอย่าง (ก) ZnO-30/rGO, (ข) ZnO-120/rGO, (ค) ZnO-180/rGO และ (ง) ZnO-120/N-rGO

จากการวิเคราะห์โครงสร้างของผลึกใน GO และ NGO คอมโพสิตกับอนุภาคนาโนซิงค์ออกไซด์ของตัวอย่าง ZnO-30/rGO, ZnO-120/rGO, ZnO-180/rGO และ ZnO-120/N-rGO ด้วยเทคนิค XRD ดังแสดงในภาพที่ 9 พบว่าทุกตัวอย่างเกิดพีคการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ที่ตำแหน่ง  $2\theta$  เท่ากับ  $31.1^\circ$ ,  $33.6^\circ$ ,  $35.5^\circ$ ,  $46.8^\circ$ ,  $55.8^\circ$ ,  $62.2^\circ$ ,  $65.7^\circ$ ,  $67.2^\circ$ , และ  $68.3^\circ$  ซึ่งตรงกับระนาบผลึกของ ZnO ที่ระนาบ (100), (002), (101), (102), (110), (103), (200), (112), และ (201) ตามลำดับ ผลการคำนวณการหาขนาดเกรนของผลึก ZnO ในวัสดุคอมโพสิตด้วยสมการ Scherrer จากสเปกตรัมการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ของพีคที่มีความเข้มสูงสุดที่ระนาบ (101) ในตัวอย่าง ZnO-30/rGO, ZnO-120/rGO, ZnO-180/rGO และ ZnO-120/N-rGO พบว่าขนาดของเกรน มีค่าเท่ากับ 4.18, 3.92, 4.37 และ 6.83 นาโนเมตร ตามลำดับ จากงานวิจัยก่อนหน้านี้ของ Singh และคณะ [Ref] ได้แสดงผลการวิเคราะห์การเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ใน GO และ NGO ที่ตำแหน่ง  $2\theta$  เท่ากับ  $24.2^\circ$  และ  $26.3^\circ$  ตามลำดับ ซึ่งตรงกับระนาบที่ (002) อย่างไรก็ตามในงานวิจัยนี้ เมื่อนำใน GO และ NGO คอมโพสิตกับอนุภาคนาโนซิงค์ออกไซด์ พบว่าไม่ปรากฏพีคการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ที่ตำแหน่งดังกล่าว มีความเป็นไปได้ว่าอนุภาคนาโนซิงค์ออกไซด์แสดง

ความเป็นผลึกที่สมบูรณ์ในระหว่างกระบวนการคอมโพสิต ทำให้สัญญาณการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ของอะตอมคาร์บอนในกราฟีนลดลง เนื่องจาก GO และ NGO ถูกปกคลุมด้วยอนุภาคนาโนซิงค์ออกไซด์ ส่งผลให้สัญญาณการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ของซิงค์ออกไซด์มีความชัดเจนสูง เป็นผลทำให้ไม่ปรากฏพีคการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ของคาร์บอนในวัสดุคอมโพสิต



ภาพที่ 9 สเปกตรัมการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ของ ZnO-30/rGO, ZnO-120/rGO, ZnO-180/rGO และ ZnO-120/N-rGO

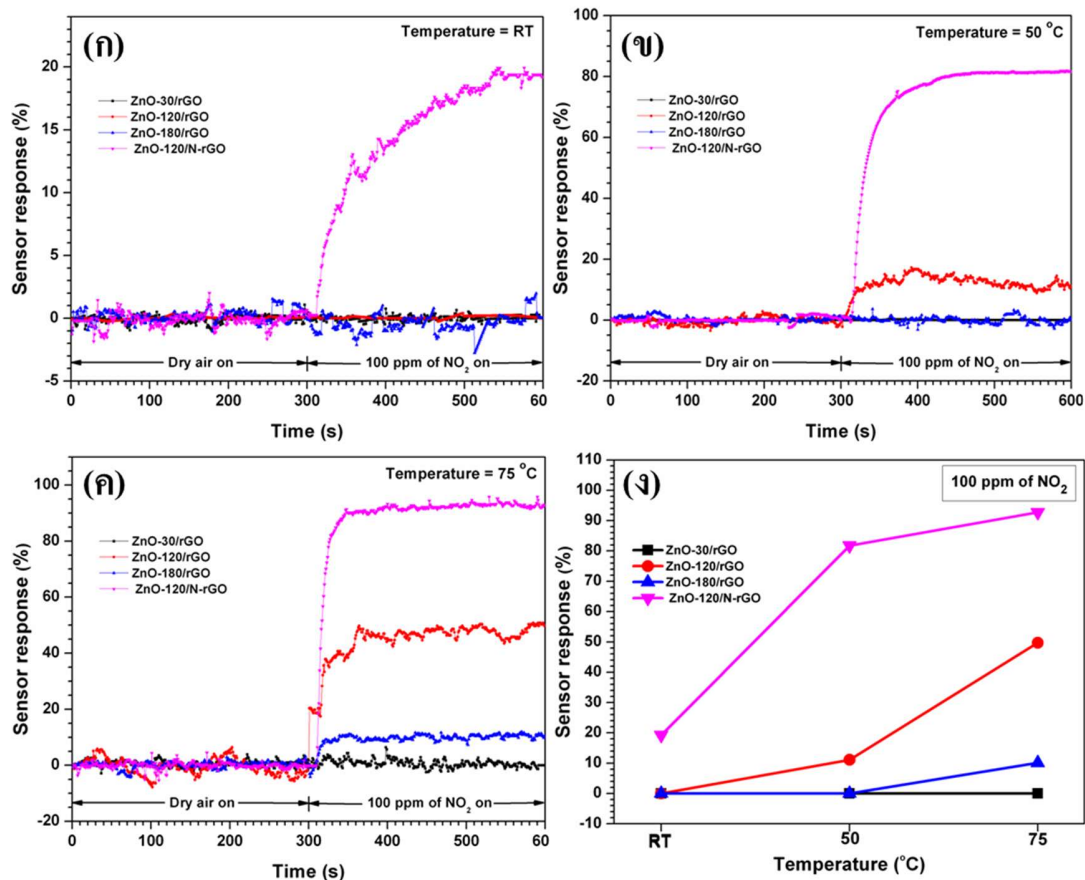
## 5. ผลการวิเคราะห์การตรวจวัดแก๊ส

ขั้นตอนต่อมา นำ GO และ NGO คอมโพสิตกับอนุภาคนาโนซิงค์ออกไซด์ของตัวอย่าง ZnO-30/rGO, ZnO-120/rGO, ZnO-180/rGO และ ZnO-120/N-rGO มาทำการตรวจวัดแก๊ส  $\text{NO}_2$  ความเข้มข้นในช่วงตั้งแต่ 10-100 พันในล้านส่วน (parts per million, ppm) ที่อุณหภูมิห้องถึง 75 องศาเซลเซียส โดยการตอบสนองต่อแก๊ส  $\text{NO}_2$  ของเซนเซอร์นิยามได้จากเปอร์เซ็นต์การเปลี่ยนแปลงความต้านทานไฟฟ้าของเซนเซอร์เมื่อสัมผัสกับแก๊ส ดังสมการที่ (1)

$$\text{Sensor response \%} = ((R_a - R_g)/R_g) \times 100 \quad (1)$$

เมื่อ  $R_a$  คือ ความต้านทานไฟฟ้าเริ่มต้นของแก๊สเซนเซอร์ขณะสัมผัสกับอากาศแห้ง และ  $R_g$  คือ ความต้านทานไฟฟ้าของแก๊สเซนเซอร์ขณะสัมผัสกับแก๊ส  $\text{NO}_2$  จากภาพที่ 10 (ก-ง) แสดงผลการตรวจวัดแก๊ส  $\text{NO}_2$  ที่ความเข้มข้น 100 ppm ที่อุณหภูมิห้องถึง 75 องศาเซลเซียส ของแก๊สเซนเซอร์ ZnO-30/rGO, ZnO-120/rGO, ZnO-180/rGO และ ZnO-120/N-rGO เมื่อพิจารณาเทียบกับสมการที่ (1) ผลการทดลองแสดงให้เห็นว่า ค่าความต้านทานไฟฟ้าของวัสดุแก๊สเซนเซอร์จาก ZnO-GO และ ZnO-NGO มีค่าลดลงขึ้นเมื่อสัมผัสกับแก๊ส  $\text{NO}_2$  สามารถอธิบายได้ด้วยการแลกเปลี่ยนอิเล็กตรอนระหว่างแก๊ส  $\text{NO}_2$  และวัสดุเซนเซอร์ [11-12] จากผลดังกล่าวแสดงให้เห็นว่าวัสดุหลักที่ตอบสนองต่อแก๊ส  $\text{NO}_2$  คือ GO และ NGO

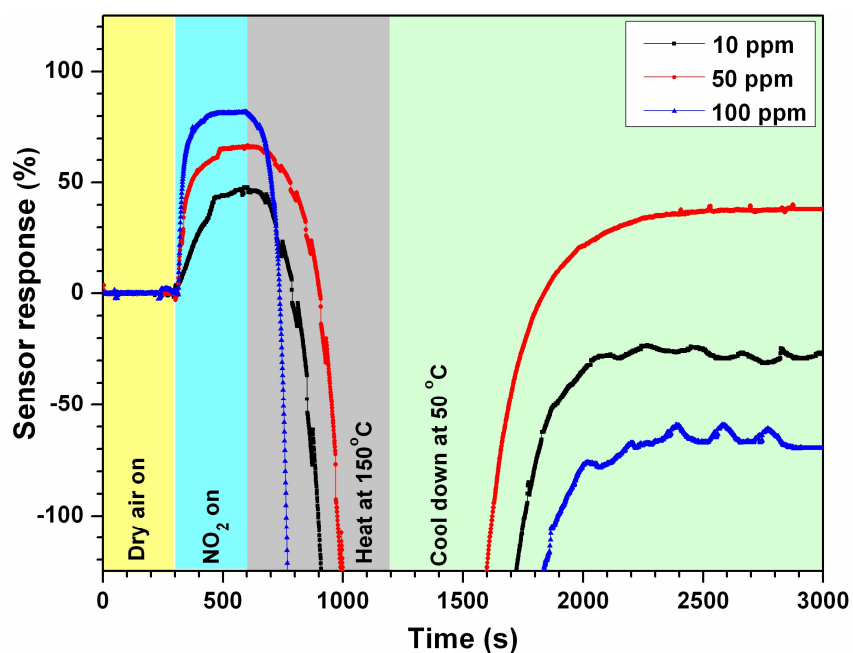
เมื่อพิจารณาประสิทธิภาพการตอบสนองพบว่า การทดสอบแก๊สเซนเซอร์ ZnO-30/rGO ไม่มีการตอบสนองต่อแก๊ส  $\text{NO}_2$  ที่ช่วงอุณหภูมิห้องถึง 75 องศาเซลเซียส ในขณะที่แก๊สเซนเซอร์ ZnO-120/rGO ไม่ตอบสนองต่อแก๊ส  $\text{NO}_2$  ที่อุณหภูมิห้อง แต่มีการตอบสนองต่อแก๊ส  $\text{NO}_2$  ที่อุณหภูมิ 50 และ 75 องศาเซลเซียส โดยเปอร์เซ็นต์การตอบสนองมีค่าเท่ากับ 11.11 และ 49.71 % ตามลำดับ ในส่วนของแก๊สเซนเซอร์ ZnO-180/rGO ไม่ตอบสนองต่อแก๊ส  $\text{NO}_2$  ที่อุณหภูมิห้องและ 50 องศาเซลเซียส แต่มีการตอบสนองที่อุณหภูมิ 75 องศาเซลเซียส โดยเปอร์เซ็นต์การตอบสนองมีค่าเท่ากับ 10.1 % และแก๊สเซนเซอร์ ZnO-120/N-rGO มีการตอบสนองต่อแก๊ส  $\text{NO}_2$  ที่อุณหภูมิห้อง 50 และ 75 องศาเซลเซียส โดยเปอร์เซ็นต์การตอบสนองต่อแก๊ส  $\text{NO}_2$  มีค่าเท่ากับ 19.22, 81.74 และ 92.73 % ตามลำดับ จากผลการทดลองแสดงให้เห็นว่าแก๊สเซนเซอร์จากตัวอย่าง ZnO-120/N-rGO ให้ค่าการตอบสนองต่อแก๊ส  $\text{NO}_2$  ได้ดีที่สุดในเมื่อเทียบกับแก๊สเซนเซอร์ที่เตรียมจากตัวอย่างอื่น สาเหตุมาจากบริเวณที่เกิดความบกพร่อง (defect site) จากการเจืออะตอมไนโตรเจนมีความสามารถในการดูดซับกับโมเลกุลแก๊ส  $\text{NO}_2$  ส่งผลให้มีค่าการตอบสนองที่สูงกว่าเมื่อเปรียบเทียบกับ GO ที่ปราศจากการเจืออะตอมไนโตรเจน [12]



ภาพที่ 10 เปร็เซนต์การตอบสนองต่อแก๊ส  $\text{NO}_2$  เซนเซอร์ ZnO-30/rGO, ZnO-120/rGO, ZnO-180/rGO และ ZnO-120/N-rGO เมื่อสัมผัสกับแก๊ส  $\text{NO}_2$  ที่ความเข้มข้น 100 ppm ที่อุณหภูมิ (ก) อุณหภูมิห้อง (ข) 50 องศาเซลเซียส (ค) 75 องศาเซลเซียส และ (ง) เปร็เซนต์การตอบสนองที่อุณหภูมิต่าง ๆ ของทุกเซนเซอร์ตัวอย่าง

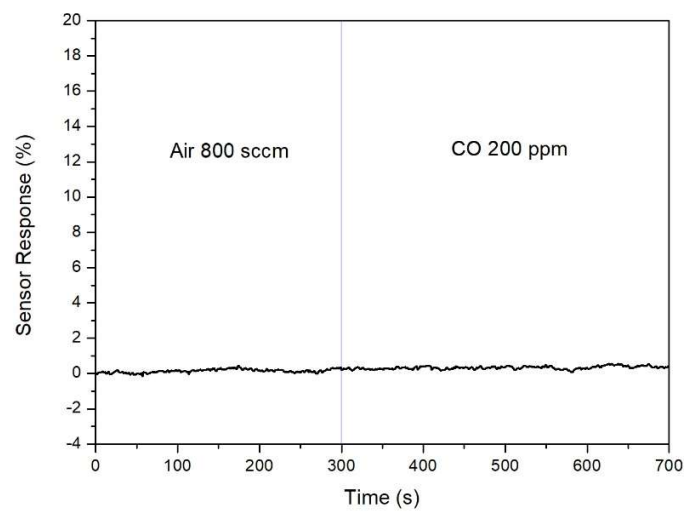
เพื่อศึกษาความสัมพันธ์ระหว่างค่าการตอบสนองและความเข้มข้นของแก๊ส  $\text{NO}_2$  ของเซนเซอร์ ZnO-120/N-rGO โดยตรวจวัดที่ความเข้มข้นในช่วงตั้งแต่ 10-100 ppm ที่อุณหภูมิ 50 องศาเซลเซียส ดังแสดงในภาพที่ 11 พบว่าค่าการตอบสนองต่อแก๊ส  $\text{NO}_2$  เพิ่มขึ้น เมื่อความเข้มข้นของแก๊สเพิ่มขึ้น โดย เปร็เซนต์การตอบสนองของเซนเซอร์มีค่าเท่ากับ 47.42, 66.01 และ 81.71% เมื่อเซนเซอร์สัมผัสกับแก๊ส  $\text{NO}_2$  ที่ความเข้มข้น 10, 50 และ 100 ppm ตามลำดับเมื่อพิจารณาเวลาที่ใช้ในการตอบสนอง (Response time) ต่อแก๊ส  $\text{NO}_2$  ของเซนเซอร์ ZnO-120/N-rGO โดยเวลาที่ใช้ในการตอบสนองสามารถคำนวณได้จากเวลาที่ใช้ในการตอบสนองที่ระดับ 90 % เทียบกับค่าการตอบสนองสูงสุดในขณะที่

เซนเซอร์สัมผัสกับแก๊ส  $\text{NO}_2$  ที่ความเข้มข้นในช่วงตั้งแต่ 10 ppm ถึง 100 ppm พบว่า เวลาที่ใช้ในการตอบสนองต่อแก๊ส  $\text{NO}_2$  ที่ความเข้มข้น 10, 50 และ 100 ppm มีค่าเท่ากับ 168, 141 และ 73 วินาที ซึ่งเห็นได้ว่าวัสดุเซนเซอร์ใช้เวลาในการตอบสนองน้อยลงเมื่อค่าความเข้มข้นของแก๊ส  $\text{NO}_2$  มีค่าเพิ่มขึ้น สาเหตุมาจากที่แก๊ส  $\text{NO}_2$  ความเข้มข้นสูง โมเลกุลแก๊สที่มีปริมาณที่มากกว่าสามารถเกาะที่ผิววัสดุเซนเซอร์ได้รวดเร็วกว่าในกรณีที่มีความเข้มข้นต่ำกว่า ส่งผลให้การตอบสนองของวัสดุเซนเซอร์อิมตัวได้เร็วกว่ากรณีที่มีความเข้มข้นต่ำ ส่งผลให้มีค่าเวลาการตอบสนองที่ต่ำกว่า จากผลการทดลองดังกล่าวยังได้แสดงให้เห็นว่า ZnO เมื่อนำมาคอมโพสิตกับ NGO มีความสามารถในการตรวจวัดแก๊ส  $\text{NO}_2$  ที่อุณหภูมิห้องได้ดีเยี่ยม ผลรายงานวิจัยก่อนหน้านั้นแสดงให้เห็นว่าวัสดุเซนเซอร์จาก ZnO สามารถทำงานได้ที่ช่วงอุณหภูมิสูงเท่านั้น กล่าวคือ 200-400 องศาเซลเซียส และแทบจะไม่ตอบสนองหรือไม่ตอบสนองกับแก๊ส  $\text{NO}_2$  ที่อุณหภูมิห้องเลย



ภาพที่ 11 เปรียบเทียบการตอบสนองต่อแก๊ส  $\text{NO}_2$  ในเซนเซอร์ ZnO-120/N-rGO ที่ความเข้มข้นในช่วงตั้งแต่ 10 – 100 ppm ที่อุณหภูมิ 50 องศาเซลเซียส

จากผลดังกล่าวในข้างต้นพบว่าแก๊สเซนเซอร์จาก ZnO-GO และ ZnO-NGO มีประสิทธิภาพที่ดีในการตรวจวัดแก๊ส NO<sub>2</sub> ที่ช่วงความเข้มข้นระดับ 100 ppm โดยเฉพาะอย่างยิ่งแก๊สเซนเซอร์จาก ZnO-NGO โดยสามารถทำงานได้ที่อุณหภูมิสูงและอุณหภูมิต่ำ เมื่อนำวัสดุแก้วเซนเซอร์ ZnO-GO ไปตรวจวัดแก๊ส CO ที่ความเข้มข้น 200 ppm ที่อุณหภูมิต่ำ ดังแสดงในภาพที่ 13 พบว่าแก๊สเซนเซอร์ไม่มีการตอบสนองต่อแก๊ส CO ที่เงื่อนไขดังกล่าว



ภาพที่ 12 ค่าเปอร์เซ็นต์การตอบสนองต่อแก๊ส CO ความเข้มข้น 200 ที่อุณหภูมิต่ำ ของแก๊สเซนเซอร์วัสดุ ZnO-GO

## สรุปผลการวิจัย

งานวิจัยนี้ได้ทำการเตรียม GO ด้วยวิธีฮัมเมอร์ ผลวิเคราะห์ด้วย SEM และ TEM พบว่าโครงสร้างของ GO ที่สังเคราะห์ได้มีลักษณะโครงสร้างเป็นแผ่นระดับนาโน (nanosheet) ที่แบนเรียบ โปร่งใส และมีรอยขุ่นในบางส่วน และมีโครงสร้างขนาดระดับไมโครเมตร นอกจากนี้ยังได้ทำการเตรียม GO ที่เจือด้วยอะตอมของไนโตรเจน โดยมีแอมโมเนียมไฮดรอกไซด์เป็นแหล่งกำเนิดไนโตรเจน เพื่อเจือในโครงสร้างของ GO ผลการวิเคราะห์ด้วย FT-IR และ XPS ยืนยันได้การมีอยู่ของอะตอมไนโตรเจนในตัวอย่าง NGO โดยมีประมาณสูงถึง 7.2 at.% ตัวอย่าง GO และ NGO ที่สังเคราะห์ได้จะถูกนำไปคอมโพสิตกับ ZnO ที่เงื่อนไขเวลาในการปลูก ZnO ที่แตกต่างกัน วัสดุคอมโพสิต ZnO-GO และ ZnO-NGO ที่เตรียมได้จะถูกนำไปประยุกต์ใช้เป็นแก๊สเซนเซอร์เพื่อในการตรวจวัดแก๊ส NO<sub>2</sub> ช่วงความเข้มข้นระดับ ppm ที่อุณหภูมิห้องถึง 75 องศาเซลเซียส ผลการทดลองแสดงให้เห็นว่าแก๊สเซนเซอร์ ZnO-120/NGO มีการตอบสนองต่อแก๊ส NO<sub>2</sub> ดีที่สุดเมื่อเปรียบเทียบกับแก๊สเซนเซอร์เงื่อนไขอื่นๆ โดยมีค่าเปอร์เซ็นต์การตอบสนองต่อแก๊ส NO<sub>2</sub> ที่อุณหภูมิห้อง 50 และ 75 องศาเซลเซียส เท่ากับ 19.22, 81.74 และ 92.73 % ตามลำดับ โดยผลการทดลองดังกล่าวแสดงให้เห็นว่า GO และ NGO เป็นวัสดุเซนเซอร์หลักที่มีผลต่อการตอบสนองต่อแก๊ส NO<sub>2</sub> นอกจากนี้ยังพบว่าวัสดุคอมโพสิต ZnO-NGO มีประสิทธิภาพการตรวจวัดที่สูงกว่าเมื่อเปรียบเทียบกับวัสดุคอมโพสิต ZnO-GO สาเหตุคาดว่ามาจากบริเวณจุดบกพร่องที่เกิดจากการเจือไนโตรเจนเข้าไปในโครงสร้างกราฟีนน่าที่จะเป็นส่วนสำคัญที่ช่วยเพิ่มประสิทธิภาพ การดูดซับโมเลกุลแก๊ส NO<sub>2</sub> โดยส่งผลต่อประสิทธิภาพการตรวจวัดแก๊ส NO<sub>2</sub> ได้ดียิ่งขึ้น และจากผลการทดลองดังกล่าวยังได้แสดงให้เห็นว่า ZnO เมื่อนำมาคอมโพสิตกับ NGO มีความสามารถในการตรวจวัดแก๊ส NO<sub>2</sub> ที่อุณหภูมิห้องได้ดีเยี่ยม รายงานวิจัยก่อนหน้านี้แสดงให้เห็นว่าวัสดุเซนเซอร์จาก ZnO สามารถทำงานได้ที่ช่วงอุณหภูมิสูงเท่านั้น กล่าวคือ 200-400 องศาเซลเซียส และแทบจะไม่ตอบสนองหรือไม่ตอบสนองกับแก๊ส NO<sub>2</sub> ที่อุณหภูมิห้องเลย ดังนั้นแก๊สเซนเซอร์จาก ZnO-NGO ถือเป็นวัสดุทางเลือกอีกชนิดหนึ่งที่มีความสามารถที่ดียิ่งขึ้นในการตรวจวัดแก๊ส NO<sub>2</sub> ได้ทั้งอุณหภูมิห้องและอุณหภูมิสูง

นอกจากนี้เมื่อนำแก๊สเซนเซอร์ ZnO-GO ไปทดสอบตรวจวัดแก๊ส CO ที่ความเข้มข้น 200 ppm ที่อุณหภูมิห้อง พบว่า ทั้งแก๊สเซนเซอร์ ZnO-GO ไม่ตอบสนองต่อโมเลกุลแก๊ส CO เนื่องจากค่าอันตรกิริยาระหว่างวัสดุเซนเซอร์กับโมเลกุลแก๊ส CO มีค่าต่ำ จากผลการตรวจวัดทั้งแก๊ส NO<sub>2</sub> และ CO แสดงให้เห็นว่า ZnO-GO มีประสิทธิภาพในการจำแนกแก๊สระหว่าง NO<sub>2</sub> และ CO โดยจะตอบสนองต่อ

แก่แก๊ส  $\text{NO}_2$  เท่านั้น จากคุณสมบัติดังกล่าวทางคณะผู้วิจัยคาดว่าแก๊สเซ็นเซอร์จาก ZnO-GO มีความสามารถนำไปประยุกต์ใช้ในการตรวจวัดในกรณีที่เป็นแก๊สผสม กล่าวคือ การตรวจวัดแก๊สในกรณีที่มีทั้งแก๊ส  $\text{NO}_2$  และ CO ผสมกันอยู่ ซึ่งสอดคล้องกับการนำแก๊สเซ็นเซอร์ลงไปใช้งานในสถานที่จริง เป็นการยากที่จะควบคุมชนิดและปริมาณแก๊สในสถานการณ์จริงตามท้องถนนที่เป็นลักษณะของมลพิษในรูปแบบแก๊สผสม อย่างไรก็ตามผลการทดลองข้างต้น แสดงให้เห็นว่ามีความเป็นไปได้สามารถตรวจวัดแก๊สผสมได้ด้วยแก๊สเซ็นเซอร์ ZnO-GO



### ข้อเสนอแนะ

1. ควรมีการหาอัตราส่วนที่เหมาะสมของความเข้มข้นแอมโมเนียมไฮดรอกไซด์ที่เจือในกราฟีน เพื่อหาเงื่อนไขที่ดีที่สุดในการสังเคราะห์ NGO ให้ได้ปริมาณไนโตรเจนที่สูงขึ้น
2. ควรมีการศึกษาการหาเงื่อนไขการเตรียมวัสดุคอมโพสิต ZnO ปลุกที่เวลาต่างๆ บนพื้นผิว ZnO เพื่อช่วยเพิ่มประสิทธิภาพการตรวจวัดแก๊ส NO<sub>2</sub> ให้มีค่าสูงขึ้น
3. ควรมีการพัฒนาสมบัติของวัสดุไอบริดให้สามารถวัดปริมาณแก๊ส NO<sub>2</sub> ที่ระดับความเข้มข้นระดับพันล้านส่วน (Parts per billion, ppb) ได้

## ผลผลิต

- ผลงานตีพิมพ์ The 36th International Conference of the Microscopy Society of Thailand (MST36)
- การยื่นจดสิทธิบัตร
- ผลงานเชิงพาณิชย์
- ผลงานเชิงสาธารณะ

## เอกสารอ้างอิง

1. S.M. Kanan, S. Chooapun, W. Wlodarski et al., Semiconducting metal oxide based sensors for selective gas pollutant detection, *Sensors*, 9 (2009) 8158-8196.
2. M.I. Katsnelson, Graphene: Carbon in two dimensions, *Materials Today*, 10 (2012) 20-27.
3. K.S. Novoselov et al., A roadmap for graphene, *Nature*, 490 (2012) 192-200.
4. D.G. Papageorgiou, I.A. Kinloch, R.J. Young et al., Mechanical properties of graphene and graphene-based nanocomposites, *Progress Materials Science*, 90 (2017) 75-127.
5. K.S. Novoselov et al., Two-dimensional gas of massless Dirac fermions in graphene, *Nature*, 438 (2005) 197-200.
6. A. A. Balandin et al., Superior thermal conductivity of single-layer graphene, *Nano Letter*, 8 (2008) 902-907.
7. M. Shaik, V.K. Rao, M. Gupta et al., Chemiresistive gas sensor for the sensitive detection of nitrogen dioxide based on nitrogen doped graphene nanosheets, *RSC advances*, 6 (2016) 1527-1534.
8. W.S. Wang, T.T. Wu, T.H. Chou et al., A ZnO nanorod-based SAW oscillator system for ultraviolet detection, *Nanotechnology*, 20 (2009), 135503.
9. R. Kumar, O. Al-Dossary, G. Kumar et al., Zinc oxide nanostructure for NO<sub>2</sub> gas sensor applications: A review, *Nano-Micro Letters*, 7 (2015) 97-120.
10. C. Zhou, S. Chen, J. Lou et al., Graphene cousin: the present and future of graphene, *Nanoscale Research Letters*, 9 (2014), 26(1-9).
11. W. Muangrat, E. Gallnom, C. Issro et al., Effect of structure and morphology of carbon nanotubes on NO<sub>2</sub> gas sensing, *Songklanakarin Journal of Science and Technology*, 34 (2012), 695-699.
12. W. Muangrat, W. Wongwiriyan, V. Yordsri et al., Unravel the active site in nitrogen-doped double-walled carbon nanotubes for nitrogen dioxide gas sensor, *Physica Status Solidi A*, 215 (2018), 1800004 (1-6).