

การสร้างเซนเซอร์แก๊สไฮโดรเจนด้วยการกระจายตัวของอนุภาคนาโนแพลเลเดียมบนแผ่นแกรไฟีน

เสาวลักษณ์ อินแพง

วิทยานิพนธ์นี้เป็นส่วนหนึ่งของการศึกษาตามหลักสูตรวิทยาศาสตรมหาบัณฑิต

สาขาวิชาฟิสิกส์

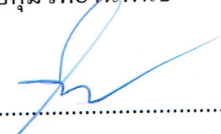
คณะวิทยาศาสตร์ มหาวิทยาลัยบูรพา

มีนาคม 2560

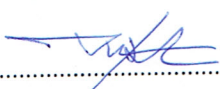
ลิขสิทธิ์เป็นของมหาวิทยาลัยบูรพา

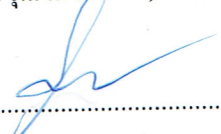
คณะกรรมการควบคุมวิทยานิพนธ์และคณะกรรมการสอบวิทยานิพนธ์ ได้พิจารณา  
วิทยานิพนธ์ของ นางสาวลักษณ์ อินแพง ฉบับนี้แล้ว เห็นสมควรรับเป็นส่วนหนึ่งของการศึกษาตาม  
หลักสูตรวิทยาศาสตรมหาบัณฑิต สาขาวิชาฟิสิกส์ ของมหาวิทยาลัยบูรพาได้

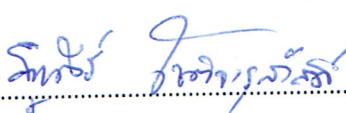
คณะกรรมการควบคุมวิทยานิพนธ์


  
..... อาจารย์ที่ปรึกษาหลัก  
(ผู้ช่วยศาสตราจารย์ ดร.ชัยศักดิ์ อีสโร)

คณะกรรมการสอบวิทยานิพนธ์


  
..... ประธาน  
(ดร.วรุฒิ เมืองรัตน์)

  
..... กรรมการ  
(ผู้ช่วยศาสตราจารย์ ดร.ชัยศักดิ์ อีสโร)

  
..... กรรมการ  
(ดร.ฐานวีร์ โชติจารุสวัสดิ์)

  
..... กรรมการ  
(ดร.ศรัณย์ ภิบาลชนม์)

คณะวิทยาศาสตร์อนุมัติให้รับวิทยานิพนธ์ฉบับนี้เป็นส่วนหนึ่งของการศึกษา  
ตามหลักสูตรวิทยาศาสตรมหาบัณฑิต สาขาวิชาฟิสิกส์ของมหาวิทยาลัยบูรพา

  
..... คณบดีคณะวิทยาศาสตร์  
(ผู้ช่วยศาสตราจารย์ ดร.เอกรัฐ ศรีสุข)

วันที่ ๗ เดือน สิงหาคม พ.ศ. 2560

## กิตติกรรมประกาศ

วิทยานิพนธ์ฉบับนี้สำเร็จลงได้ด้วยความกรุณาจาก ผู้ช่วยศาสตราจารย์ ดร. ชัยศักดิ์ อิศโร อาจารย์ที่ปรึกษาหลัก ที่กรุณาให้คำปรึกษาแนะนำแนวทางที่ถูกต้อง ตลอดจนแก้ไขข้อบกพร่องต่าง ๆ ด้วยความละเอียดถี่ถ้วนและเอาใจใส่ด้วยดีเสมอมา ผู้วิจัยรู้สึกซาบซึ้งเป็นอย่างยิ่งจึงขอกราบขอบพระคุณเป็นอย่างสูงไว้ ณ โอกาสนี้

ขอขอบคุณ ดร. การะเกด เทศศรี อาจารย์ประจำภาควิชาเคมี คณะวิทยาศาสตร์ มหาวิทยาลัยบูรพา ที่มีส่วนช่วยให้ความรู้และคำปรึกษาแก่ผู้วิจัยจนงานวิจัยนี้สำเร็จลุล่วงได้ด้วยดี รวมทั้งคณาจารย์ภาควิชาฟิสิกส์ทุกท่าน ที่ให้คำปรึกษาและประสิทธิ์ประสาทวิชาความรู้ตลอดระยะเวลาของการศึกษาในสถาบันแห่งนี้

เนื่องจากงานวิจัยครั้งนี้ส่วนหนึ่งได้รับการสนับสนุนจากงบประมาณเงินรายได้ คณะวิทยาศาสตร์ มหาวิทยาลัยบูรพา จึงขอขอบพระคุณ ณ ที่นี้ด้วย

ขอกราบขอบพระคุณบิดา มารดา และญาติพี่น้องของผู้วิจัยทุกท่าน ที่ให้กำลังใจ ส่งเสริมและสนับสนุนผู้วิจัยในทุก ๆ ด้าน รวมทั้งเพื่อน ๆ สาขาฟิสิกส์ทุกท่านที่ช่วยเหลือ เป็นกำลังใจและสร้างบรรยากาศทางวิชาการที่ดีตลอดมา

คุณค่าและประโยชน์ของวิทยานิพนธ์ฉบับนี้ ผู้วิจัยขอมอบเป็นกตัญญูเวทิตาแก่ บุพการี บुरพจารย์ และผู้มีพระคุณทุกท่านทั้งในอดีตและปัจจุบัน ที่ทำให้ข้าพเจ้าเป็นผู้ที่มีการศึกษาและประสบความสำเร็จมาจนตราบเท่าทุกวันนี้

เสาวลักษณ์ อินแพง

56910074: สาขาวิชา: ฟิสิกส์; วท.ม. (ฟิสิกส์)

คำสำคัญ: แกรฟีน/ อนุภาคนาโนแพลเลเดียม/ เซนเซอร์แก๊สไฮโดรเจน

เสาวลักษณ์ อินแพง: การสร้างเซนเซอร์แก๊สไฮโดรเจนด้วยการกระจายตัวของอนุภาคนาโนแพลเลเดียมบนแผ่นแกรฟีน (FABRICATION OF HYDROGEN GAS SENSOR BASED ON PALLADIUM NANOPARTICLES DISPERSED ON GRAPHENE SHEET) คณะกรรมการควบคุมวิทยานิพนธ์: ชัยศักดิ์ อิศโร, Dr. rer. nat. 66 หน้า. ปี พ.ศ. 2560.

การเตรียมเซนเซอร์แก๊สไฮโดรเจนด้วยการกระจายตัวของอนุภาคนาโนแพลเลเดียมบนแผ่นแกรฟีนได้ถูกศึกษาในงานวิจัยนี้ ภายใต้การสังเคราะห์แกรฟีนบนแผ่นฟอยด์ทองแดงด้วยวิธีตกเคลือบไอระเหยทางเคมี โดยใช้แก๊สอะเซทิลีนเป็นแหล่งกำเนิดคาร์บอน เงื่อนไขของเวลาและอุณหภูมิที่ใช้ในการสังเคราะห์แกรฟีนอยู่ในช่วง 5-10 นาที และ 850-880 องศาเซลเซียส ตามลำดับแกรฟีนบนแผ่นทองแดงถูกนำไปวิเคราะห์ด้วยเครื่องรามานสเปกโตรมิเตอร์ ผลที่ได้จากสเปกตรัมของรามานพบว่า แกรฟีนที่เตรียมได้เป็นแกรฟีนหลายชั้น ยืนยันได้จากอัตราส่วนของพีค  $I_{2D}/I_G$  มีค่าน้อยกว่าหนึ่ง สำหรับในส่วนของกรเตรียมอนุภาคนาโนแพลเลเดียมถูกสังเคราะห์ด้วยวิธีโพลีออล ภายใต้การควบคุมขนาดของอนุภาคนาโนแพลเลเดียมด้วยการเปลี่ยนแปลงปริมาณสารตั้งต้นแพลเลเดียมคลอไรด์ในช่วง 0.06-0.6 กรัม โดยอนุภาคนาโนแพลเลเดียมถูกนำไปอธิบายลักษณะด้วยเทคนิคอิเล็กตรอนแบบส่องผ่าน (Transmission electron microscopy, TEM) ผลการศึกษาพบว่า ขนาดเส้นผ่านศูนย์กลางของอนุภาคนาโนแพลเลเดียมเพิ่มขึ้น เมื่อปริมาณสารตั้งต้นแพลเลเดียมคลอไรด์เพิ่มขึ้นและขนาดเส้นผ่านศูนย์กลางของอนุภาคนาโนแพลเลเดียมอยู่ในช่วง 7.7-12.0 นาโนเมตร หลังจากนั้นทำการเคลือบสารละลายแพลเลเดียมลงบนแผ่นแกรฟีนด้วยเครื่องปั่นเคลือบ และควบคุมความหนาแน่นของอนุภาคนาโนแพลเลเดียมบนแผ่นแกรฟีนด้วยการเปลี่ยนแปลงปริมาตรสารละลายแพลเลเดียมในช่วง 50-250 ไมโครลิตร อนุภาคนาโนแพลเลเดียมที่เคลือบบนแผ่นแกรฟีนถูกนำไปวิเคราะห์เพื่อศึกษาลักษณะของอนุภาคนาโนแพลเลเดียมบนแผ่นแกรฟีนด้วยเทคนิคอิเล็กตรอนแบบส่องกราด (Scanning electron microscopy, SEM) ผลที่ได้พบว่า ความหนาแน่นของอนุภาคนาโนแพลเลเดียมบนแผ่นแกรฟีนเพิ่มขึ้นเมื่อปริมาตรของสารละลายแพลเลเดียมที่เคลือบบนแผ่นแกรฟีนเพิ่มขึ้น สำหรับการวัดแก๊สไฮโดรเจนบนพื้นฐานของการศึกษาการวัดความต้านทานไฟฟ้าของอนุภาคนาโนแพลเลเดียมบนแผ่นแกรฟีน แสดงการเปลี่ยนแปลงของความต้านทานไฟฟ้าเกิดจากการตอบสนองต่อแก๊สไฮโดรเจน ซึ่งจากผลการทดลองปรากฏเปอร์เซ็นต์การตอบสนองต่อแก๊สไฮโดรเจนมีค่าเพิ่มขึ้นและมีค่าสูงสุดอยู่ที่ 3.90% ของเซนเซอร์แก๊สไฮโดรเจนที่เคลือบสารละลายแพลเลเดียม 200 ไมโครลิตร บนแผ่นแกรฟีน นอกจากนี้สามารถ

ยืนยันได้ว่าการเตรียมอนุภาคนาโนเพลลเดียมบนแผ่นแกรฟีนหลายชั้นสามารถนำไปใช้ในการตรวจวัดแก๊สไฮโดรเจนและสามารถนำไปใช้เป็นเซนเซอร์แก๊สไฮโดรเจนในเบื้องต้นได้

56910074: MAJOR: PHYSICS; M.Sc. (PHYSICS)

KEYWORDS: GRAPHENE/ PALLADIUM NANOPARTICLES/ HYDROGEN GAS SENSOR  
SAOWALUK INPAENG: FABRICATION OF HYDROGEN GAS SENSOR BASED  
ON PALLADIUM NANOPARTICLES DISPERSED ON GRAPHENE SHEET. ADVISORY  
COMMITTEE: CHAISAK ISSRO, Dr. rer. nat. 66 P. 2017.

Hydrogen gas sensor based on palladium nanoparticles dispersed on graphene sheet was studied in this research. Graphene was synthesized on copper foils by CVD method using acetylene as a carbon source. Conditions of growth time and growth temperature of graphene were in the range of 5-10 min and 850-880 °C, respectively. The graphene structure on copper was analyzed by Raman spectrometer. The result of Raman spectrum show that the prepared graphene has multilayers, observation from the peak ratio of  $I_{2D}/I_G < 1$ . For palladium nanoparticles in this experiment was synthesized by polyol method which controlled palladium nanoparticle sizes from changing amount of palladium chloride precursors in the range of 0.06-0.60 g. The palladium nanoparticles were characterized by Transmission electron microscopy (TEM). The results show that the diameter size of palladium nanoparticles increased in the range of 7.7- 12.0 nm with increasing amount of palladium chloride precursors. Hydrogen gas sensor was obtained by using palladium solution coating on graphene sheets by spin-coater. The controlled density of palladium nanoparticles on graphene sheets by changing volume of palladium solution were in the range of 50-250  $\mu$ l. After palladium nanoparticles coating on graphene sheet was observed by Scanning electron microscopy (SEM). The results show that the density of palladium nanoparticles on graphene sheet increased, when volume of palladium solution were coated on graphene sheet increasing. For the measurement of hydrogen gas, based on electrical resistance measurement study of the palladium nanoparticles on the graphene sheets indicates that the change in electrical resistance respond to hydrogen gas. The results present that the percentage responds on hydrogen gas gradually increases and reaches the maximum value of 3.90% for the sensor with 200  $\mu$ l of palladium solution coating on graphene sheet. In addition, it confirmed that palladium nanoparticles on the multilayers graphene sheet can be applied in hydrogen gas detection and used to hydrogen gas sensor in a primary.

## สารบัญ

	หน้า
บทคัดย่อภาษาไทย.....	ง
บทคัดย่อภาษาอังกฤษ.....	ฉ
สารบัญ.....	ช
สารบัญตาราง.....	ฅ
สารบัญภาพ.....	ญ
บทที่	
1 บทนำ	1
1.1 ความเป็นมาและความสำคัญของปัญหา.....	1
1.2 วัตถุประสงค์ของการวิจัย.....	3
1.3 ประโยชน์ที่คาดว่าจะได้รับ.....	3
1.4 ขอบเขตของการวิจัย.....	4
2 เอกสารและงานวิจัยที่เกี่ยวข้อง.....	5
2.1 แกรฟีน.....	5
2.2 สมบัติของแกรฟีน.....	8
2.3 วิธีการสังเคราะห์แกรฟีน.....	9
2.4 ผลของพารามิเตอร์ต่าง ๆ ต่อการเกิดของแกรฟีนบนทองแดง.....	18
2.5 ผลของความขรุขระของวัสดุรองรับทองแดงต่อการเกิดแกรฟีน โดเมนที่ ความดันบรรยากาศ.....	21
2.6 การควบคุมการสังเคราะห์และลักษณะของอนุภาคนาโนของโลหะ.....	23
2.7 เซนเซอร์แก๊สไฮโดรเจนที่มีความยืดหยุ่นโดยใช้แกรฟีนที่เคลือบด้วย อนุภาคนาโนแพลเลเดียม.....	25
2.8 ผลของขนาดของอนุภาคนาโนแพลเลเดียมรูปทรงสี่เหลี่ยมไฮบริดกับ แกรฟีนต่อสมบัติการตรวจวัดแก๊สไฮโดรเจน.....	30

## สารบัญ (ต่อ)

บทที่	หน้า
3	33
3.1	33
3.2	34
3.3	36
3.4	37
3.5	39
3.6	40
3.7	41
4	42
4.1	42
4.2	44
4.3	46
4.4	48
4.5	49
5	60
ข้อเสนอแนะ	62
บรรณานุกรม	63
ประวัติย่อของผู้วิจัย	66



## สารบัญตาราง

ตารางที่		หน้า
1	เงื่อนไขที่ใช้ในการสังเคราะห์แกรไฟีนและอัตราส่วน $I_{2D}/I_G$ พิก จากรามานสเปกตรัมของแกรไฟีนตัวอย่างดังแสดงในภาพที่ 16.....	19
2	เงื่อนไขที่ใช้ในการสังเคราะห์แกรไฟีนและอัตราส่วน $I_{2D}/I_G$ พิก จากรามานสเปกตรัมของแกรไฟีนตัวอย่างดังแสดงในภาพที่ 17.....	21
3	พารามิเตอร์ที่ใช้ในการสังเคราะห์แกรไฟีน.....	36
4	พารามิเตอร์ที่ใช้ในการสังเคราะห์อนุภาคนาโนแพลเลเดียม.....	38
5	เงื่อนไขที่ใช้ในการสังเคราะห์แกรไฟีน อัตราส่วนของ $I_{2D} / I_G$ พิก และความเข้มของ D พิก จากรามานสเปกตรัมของแกรไฟีนดังภาพที่ 31.....	43
6	สรุปความหนาแน่นของอนุภาคนาโนแพลเลเดียมต่อหน่วยพื้นที่จากการวิเคราะห์ด้วยภาพถ่ายจาก SEM ดังภาพที่ 34.....	48

## สารบัญภาพ

ภาพที่		หน้า
1	โครงสร้างของผลึกแบบหกเหลี่ยมคล้ายรังผึ้งของแกรไฟิน.....	5
2	วัสดุนาโนคาร์บอนอัญรูปอื่นที่มีแกรไฟินเป็นพื้นฐาน.....	6
3	การจัดเรียงตัวของอิเล็กตรอนและความสัมพันธ์กับสปินใน (ก) ธาตุคาร์บอน (ข) s และ p ออบิทัลของการเกิดพันธะ โควาเลนต์ของอิเล็กตรอนในระดับพลังงานย่อยชั้นที่ 2 เพื่อก่อตัวเป็น $3 sp^2$ ไฮบริดออบิทัล (ค) $3 sp^2$ ไฮบริดออบิทัล.....	6
4	ผลึกแบบหกเหลี่ยมคล้ายรังผึ้งของแกรไฟิน สี่เหลี่ยมด้านขนานที่มีด้านเท่ากันทุกด้าน คือ Primitive unit cell กับ เบซิชของสองอะตอม คือ อะตอม A และ B.....	8
5	การสังเคราะห์แกรไฟินด้วยวิธีล่างขึ้นบนและวิธีบนลงล่าง.....	9
6	การลอกชั้นของแกรไฟินออกจากชั้นของ Highly oriented pyrolytic graphit (HOPG) โดยใช้สก็อตเทป.....	10
7	(ก) ระบบการลอกชั้นของแกรไฟินออกจากแผ่นฟอยล์แกรไฟต์ด้วยวิธีไฟฟ้าเคมี (ข) และ (ค) แผ่นฟอยล์แกรไฟต์ก่อนและหลังการลอกด้วยไฟฟ้าเคมี (ง) แผ่นแกรไฟินลอยอยู่บนผิวของสารอิเล็กโทรไลต์ (จ) การกระจายตัวของแผ่นแกรไฟินในสารละลาย DMF.....	11
8	กระบวนการแยกชั้นของแกรไฟินออกจากแกรไฟต์โดยผ่าน Li intercalation–expansion–microexplosion processes.....	12
9	การสังเคราะห์แกรไฟต์ออกไซด์และแกรไฟินออกไซด์จากแกรไฟต์.....	13
10	ระบบการสังเคราะห์ท่อนาโนคาร์บอนด้วยวิธีอาร์คดิสชาร์จ.....	14
11	การแยกชั้นของแกรไฟินออกจากท่อนาโนคาร์บอนโดยใช้วิธีเคมีเปียก.....	14
12	การสังเคราะห์แกรไฟินบนซิลิกอนคาร์ไบด์ด้วยการอบด้วยความร้อน.....	15
13	ระบบ CVD ที่ใช้ในการสังเคราะห์แกรไฟิน.....	16
14	กลไกการเกิดของแกรไฟินบนตัวเร่งปฏิกิริยานิกเกิลและทองแดง.....	17
15	กระบวนการเคลื่อนย้ายชั้นของแกรไฟินที่สังเคราะห์บนฟอยล์ทองแดงวางบนวัสดุรองรับอื่น.....	18
16	รามานสเปกตรัมของแกรไฟินตัวอย่างที่สังเคราะห์ที่อุณหภูมิ 980 °C ภายใต้เงื่อนไขที่แตกต่างกัน.....	19

## สารบัญญภาพ (ต่อ)

ภาพที่	หน้า	
17	รามานสเปกตรัมของแกรฟีนตัวอย่างที่สังเคราะห์ที่อุณหภูมิแตกต่างกัน โดยมี อัตราการไหลของแก๊สมีเทน 5 sccm เป็นเวลา 2 นาที.....	21
18	ภาพจากกล้องจุลทรรศน์แบบใช้แสง (ก) ทองแดงที่ไม่ผ่านการขัดผิวให้เรียบ ก่อนการสังเคราะห์แกรฟีน (ข) ทองแดงที่ผ่านการขัดผิวให้เรียบก่อนการ สังเคราะห์แกรฟีน (ค) และ (ง) การเคลื่อนย้ายแกรฟีนวางบนวัสดุรองรับ ซิลิกอนไดออกไซด์ของแกรฟีนที่สังเคราะห์บนทองแดงที่ไม่ผ่านและผ่านการ ขัดผิวให้เรียบตามลำดับ.....	22
19	ความสัมพันธ์ระหว่างขนาดของอนุภาคโลหะและอัตราส่วนของ Pt/PVP, Rh/PVP และ Pd/PVP.....	25
20	กระบวนการสร้างเซนเซอร์แก๊สไฮโดรเจน โดยใช้ฟิล์มแกรฟีนที่เคลือบ แพลเลเดียม.....	26
21	(ก) สเปกตรัมรามานของแกรฟีนที่มีการเคลื่อนย้ายไปวางบนวัสดุรองรับ PET และ (ข) แสดงความต้านทานไฟฟ้าเริ่มต้น ( $R_0$ ) ของเซนเซอร์แก๊สไฮโดรเจน จากแกรฟีนที่เคลือบด้วยแพลเลเดียมที่ความหนาต่าง ๆ.....	27
22	เปอร์เซ็นต์การเปลี่ยนแปลงความต้านทานไฟฟ้าในเซนเซอร์แก๊สไฮโดรเจน แกรฟีนและแกรฟีนที่เคลือบด้วยอนุภาคนาโนแพลเลเดียมที่ความหนาต่าง ๆ เมื่อสัมผัสกับแก๊สไฮโดรเจนที่ความเข้มข้น 1,000 ppm.....	28
23	การตรวจวัดแก๊สไฮโดรเจนของเซนเซอร์แก๊สไฮโดรเจนจากแกรฟีนที่เคลือบด้วย อนุภาคนาโนแพลเลเดียม (ก) การเปลี่ยนแปลงความต้านทานไฟฟ้าของเซนเซอร์ เมื่อสัมผัสกับแก๊สไฮโดรเจนที่ความเข้มข้น 1,000 ppm (ข) เปอร์เซ็นต์การ เปลี่ยนแปลงความต้านทานไฟฟ้าเมื่อเซนเซอร์สัมผัสกับแก๊สไฮโดรเจนที่ความ เข้มข้น 20 – 1,000 ppm (ค) แสดงความสัมพันธ์ระหว่างการตอบสนองต่อแก๊สและ ราคาที่สองของความเข้มข้นของแก๊สไฮโดรเจน (ง) แสดงความสัมพันธ์ระหว่างเวลา ที่ใช้ในการตอบสนองกับความเข้มข้นของไฮโดรเจน.....	30

## สารบัญภาพ (ต่อ)

ภาพที่	หน้า
24	31
ภาพถ่ายจาก SEM ของอนุภาคแพลเลเดียมบริสุทธิ์ที่ขนาด (ก) 25 nm, (ข) 40 nm, (ค) 70 nm และ อนุภาคแพลเลเดียมไฮบริดกับแกรฟีน (ง) Pd-Gr-25, (จ) Pd-Gr-40, (ฉ) Pd-Gr-70.....	
25	32
การตอบสนองต่อแก๊สไฮโดรเจนในอนุภาคนาโนแพลเลเดียมรูปทรงสี่เหลี่ยมไฮบริดกับแกรฟีน ณ อุณหภูมิห้อง ที่ความเข้มข้นไฮโดรเจน (ก) 10,000 ppm และ (ข) ที่ความเข้มข้นไฮโดรเจนต่าง ๆ.....	
26	35
ระบบ CVD ที่ใช้ในการสังเคราะห์แกรฟีน.....	
27	37
กระบวนการเคลื่อนย้ายแกรฟีนจากแผ่นฟอยด์ทองแดงไปวางบนหัวอิเล็กโทรดบนแผ่น SiO <sub>2</sub> /Si.....	
28	38
กระบวนการสังเคราะห์อนุภาคนาโนแพลเลเดียมด้วยวิธีโพลิออล.....	
29	39
กระบวนการสร้างเซนเซอร์แก๊สไฮโดรเจนด้วยการกระจายตัวของอนุภาคนาโนแพลเลเดียมบนแผ่นแกรฟีน.....	
30	40
ระบบตรวจวัดแก๊สไฮโดรเจน.....	
31	43
รามานสเปกตรัมของแกรฟีนที่สังเคราะห์บนแผ่นฟอยด์ทองแดงที่อุณหภูมิ (ก) 850 °C และ (ข) 880 °C .....	
32	45
ภาพถ่ายจาก TEM ของอนุภาคนาโนแพลเลเดียมที่สังเคราะห์ด้วยวิธีโพลิออลควบคุมขนาดของอนุภาคจากปริมาณของแพลเลเดียมคลอไรด์ (ก) 0.06 g, (ข) 0.2 g, (ค) 0.4 g และ (ง) 0.6 g.....	
33	46
การกระจายตัวแบบเกาส์ของขนาดเส้นผ่านศูนย์กลางของอนุภาคนาโนแพลเลเดียมที่สัมพันธ์กับภาพถ่าย TEM ของอนุภาคนาโนแพลเลเดียม ดังแสดงในภาพที่ 32 โดยใช้แพลเลเดียมคลอไรด์ (ก) 0.06 g, (ข) 0.2 g, (ค) 0.4 g และ (ง) 0.6 g ในการสังเคราะห์.....	
34	47
ภาพถ่ายจาก SEM แสดงการกระจายตัวของอนุภาคนาโนแพลเลเดียมบนแผ่นแกรฟีนที่ความหนาแน่นต่าง ๆ เมื่อทำการเคลือบสารละลายแพลเลเดียมลงบนแผ่นแกรฟีนที่ปริมาตรสารละลาย (ก) 50 $\mu$ l, (ข) 100 $\mu$ l, (ค) 150 $\mu$ l, (ง) 200 $\mu$ l และ (จ) 250 $\mu$ l.....	

## สารบัญญภาพ (ต่อ)

ภาพที่	หน้า	
35	สเปกตรัม EDX ของแผ่นแกรฟีนที่เคลือบด้วยอนุภาคนาโนแพลเลเดียมวางบนชั้น อิเล็กโทรดบนแผ่น SiO <sub>2</sub> /Si.....	48
36	เปอร์เซ็นต์การเปลี่ยนแปลงความต้านทานไฟฟ้าของเซนเซอร์แก๊สไฮโดรเจน (ก) Pd-NP/Gr -7.7, (ข) Pd-NP/Gr -10.1, (ค) Pd-NP/Gr -11.1 และ (ง) Pd-NP/Gr -12 เมื่อสัมผัสกับแก๊สไฮโดรเจนที่ความเข้มข้น 6,000 ppm ที่ อุณหภูมิห้อง.....	51
37	แถบพลังงานของแกรฟีนที่เคลือบด้วยอนุภาคนาโนแพลเลเดียม (ก) ก่อน และ (ข) หลังสัมผัสกับแก๊สไฮโดรเจน.....	52
38	เปอร์เซ็นต์การเปลี่ยนแปลงความต้านทานไฟฟ้าของเซนเซอร์แก๊สไฮโดรเจน Pd-NP/Gr-11.1 เมื่อสัมผัสกับแก๊สไฮโดรเจนที่ความเข้มข้น 6,000 ppm ที่ อุณหภูมิห้อง โดยเคลือบอนุภาคแพลเลเดียมลงบนแผ่นแกรฟีนที่ปริมาตร สารละลาย 50, 100, 150, 200 และ 250 $\mu$ l.....	54
39	การตรวจวัดแก๊สไฮโดรเจนในเซนเซอร์แก๊สไฮโดรเจน Pd-NP/Gr-11.1 ที่ทำการ เคลือบสารละลายแพลเลเดียมที่ปริมาตร 150 $\mu$ l บนแผ่นแกรฟีน (ก) เปอร์เซ็นต์ การเปลี่ยนแปลงความต้านทานไฟฟ้าของเซนเซอร์เมื่อสัมผัสกับแก๊สไฮโดรเจนที่ ความเข้มข้นในช่วงตั้งแต่ 1,500 – 6,000 ppm (ข) ความสัมพันธ์ระหว่างเปอร์เซ็นต์ การเปลี่ยนแปลงความต้านทานไฟฟ้าและรากที่สองของความเข้มข้นของแก๊ส ไฮโดรเจน.....	55
40	เวลาที่ใช้ในการตอบสนองต่อแก๊สไฮโดรเจน ( $\tau_S$ ) ของเซนเซอร์แก๊สไฮโดรเจน Pd-NP/Gr-11.1 ที่เคลือบสารละลายแพลเลเดียม 150 $\mu$ l ลงบนแกรฟีน เมื่อสัมผัส กับแก๊สไฮโดรเจนที่ความเข้มข้น (ก) 1,500 ppm, (ข) 3,000 ppm, (ค) 4,500 ppm และ (ง) 6,000 ppm.....	58
41	เวลาที่ใช้ในการคืนตัว ( $\tau_R$ ) ของเซนเซอร์แก๊สไฮโดรเจน Pd-NP/Gr-11.1 ที่ เคลือบสารละลายแพลเลเดียม 150 $\mu$ l ลงบนแกรฟีน หลังจากสัมผัสกับแก๊ส ไฮโดรเจนที่ความเข้มข้น (ก) 1,500 ppm, (ข) 3,000 ppm, (ค) 4,500 ppm และ (ง) 6,000 ppm.....	59

# บทที่ 1

## บทนำ

### 1.1 ความเป็นมาและความสำคัญของปัญหา

ปัจจุบันพบว่า โลกได้รับผลกระทบจากภาวะโลกร้อนที่ทวีความรุนแรงเพิ่มมากขึ้นทุกปี ไม่เพียงแต่ทำให้อุณหภูมิของโลกสูงขึ้นแต่ยังรวมถึงภัยพิบัติทางธรรมชาติอื่น ๆ เกิดขึ้นตามมาด้วย เช่น เกิดพายุหมุนที่รุนแรง ภัยแล้ง น้ำท่วม เป็นต้น ซึ่งสาเหตุหลักที่ทำให้เกิดภาวะโลกร้อน คือ จำนวนการปล่อยแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์ที่เพิ่มขึ้นออกสู่บรรยากาศของโลก ไม่ว่าจะมาจาก อุตสาหกรรมหรือจากท่อไอเสียยานพาหนะ เพื่อแก้ไขปัญหาโลกร้อน เมื่อเร็ว ๆ นี้ ได้มีการวิจัยและพัฒนาเกี่ยวกับพลังงานไฮโดรเจนมาเป็นแหล่งกำเนิดพลังงานเซลล์เชื้อเพลิง เนื่องจากพลังงานไฮโดรเจนเป็นพลังงานสะอาด หลังจากกระบวนการเผาไหม้จะปล่อยเพียงน้ำและไอน้ำออกสู่บรรยากาศ อย่างไรก็ตามพลังงานไฮโดรเจนมีขีดจำกัด คือ มีความไวต่อการติดไฟสูงและจะลุกไหม้ที่ความเข้มข้นต่ำสุด 4% หรือ 40,000 ppm ในอากาศ โดยความเข้มข้นของแก๊สไฮโดรเจนที่ผสมกับอากาศจนเกิดส่วนผสมที่เหมาะสมที่จะเกิดการระเบิด (Explosive mixture) อยู่ในช่วง 4-75 % โดยปริมาตรของไฮโดรเจน และเนื่องจากแก๊สไฮโดรเจนมีน้ำหนักเบาและมีโมเลกุลเล็กที่สุดจึงมีแนวโน้มที่จะรั่วไหลได้ง่าย (Gupta, 2009) ดังนั้นเซนเซอร์แก๊สไฮโดรเจน (Hydrogen gas sensor) จึงเป็นอุปกรณ์ที่มีความสำคัญและมีความจำเป็นในอนาคตหากมีการใช้พลังงานไฮโดรเจนเป็นพลังงานหลัก ปัจจุบันนี้ได้มีการพัฒนาเซนเซอร์แก๊สไฮโดรเจนหลากหลายประเภท เช่น เซนเซอร์แก๊สไฮโดรเจนที่ใช้โลหะออกไซด์เป็นองค์ประกอบ เซนเซอร์แก๊สไฮโดรเจนที่ใช้ฟิล์มบางโลหะ และเซนเซอร์วัดด้วยคลื่นเสียง (Acoustic wave sensor) ซึ่งเซนเซอร์แก๊สไฮโดรเจนเหล่านี้ใช้ประโยชน์ในการตรวจวัดแก๊สไฮโดรเจนโดยใช้โลหะออกไซด์เป็นองค์ประกอบหลัก ยกตัวอย่างเช่น  $\text{In}_2\text{O}_3$ ,  $\text{SnO}_2$ ,  $\text{ZnO}$  และ  $\text{TiO}_2$  เป็นต้น เนื่องจากโลหะออกไซด์เหล่านี้มีสมบัติตอบสนองต่อการตรวจวัดแก๊สไฮโดรเจน อย่างไรก็ตาม เซนเซอร์แก๊สไฮโดรเจนที่ใช้โลหะออกไซด์เป็นองค์ประกอบจะมีประสิทธิภาพในการตรวจวัดแก๊สไฮโดรเจนได้ดีที่อุณหภูมิสูงกว่า  $400^\circ\text{C}$  (Hong et al., 2015) ในปัจจุบันมีความต้องการเซนเซอร์แก๊สไฮโดรเจนที่มีประสิทธิภาพในการตอบสนองต่อแก๊สสูง มีความไวต่อการตอบสนอง สามารถทำงานได้ดีที่อุณหภูมิห้องและมีประสิทธิภาพสามารถตรวจวัดแก๊สไฮโดรเจนที่ความเข้มข้นต่ำ ๆ ดังนั้นวัสดุที่มีโครงสร้างระดับนาโนมีศักยภาพที่จะช่วยแก้ไขปัญหานี้ได้ เนื่องจากวัสดุนาโนมีอัตราส่วนพื้นที่ผิวต่อปริมาตร (Surface area to volume ratio) สูง วัสดุนาโนที่นิยมนำมาเป็นองค์ประกอบในเซนเซอร์แก๊ส

ไฮโดรเจน เช่น โลหะออกไซด์ที่มีโครงสร้างระดับนาโนและวัสดุที่มีคาร์บอนเป็นองค์ประกอบหลักตัวอย่างเช่น ท่อนาโนคาร์บอนและแกรฟีน เป็นต้น นอกจากนี้ยังมีโลหะ เช่น แพลทินัม (Pt) แพลเลเดียม (Pd) ทอง (Au) และเงิน (Ag) ที่มีประสิทธิภาพเป็นตัวเร่งปฏิกิริยาของไฮโดรเจนได้ดี ซึ่งมีการสังเคราะห์โลหะเหล่านี้เป็นวัสดุนาโนเพื่อเพิ่มประสิทธิภาพการตรวจวัดแก๊สไฮโดรเจนที่อุณหภูมิห้อง โดยเฉพาะอย่างยิ่งแพลทินัมและแพลเลเดียมเป็นโลหะที่มีประสิทธิภาพในการเร่งปฏิกิริยาการแตกตัวโมเลกุลไฮโดรเจนเป็นอะตอมไฮโดรเจนที่อุณหภูมิห้อง

(Phan & Chung, 2014 a)

สำหรับกลุ่มโลหะที่ใช้เป็นตัวเร่งปฏิกิริยา วัสดุนาโนแพลเลเดียมนิยมนำใช้เป็นองค์ประกอบในเซนเซอร์แก๊สไฮโดรเจน เนื่องจากฟิล์มบางแพลเลเดียมหรือโลหะผสมแพลเลเดียมมีประสิทธิภาพในการตรวจวัดแก๊สไฮโดรเจนที่ความเข้มข้นสูงเพราะมีอัตราส่วนพื้นที่ผิวต่อปริมาตรน้อย เพื่อให้สามารถตรวจวัดแก๊สไฮโดรเจนที่ความเข้มข้นต่ำ ๆ ได้ วัสดุนาโนแพลเลเดียมในรูปแบบโครงสร้างต่าง ๆ เช่น อนุภาคนาโนแพลเลเดียม (Palladium nanoparticle) แท่งนาโนแพลเลเดียม (Palladium nanorod) และลวดนาโนแพลเลเดียม (Palladium nanowire) จึงเป็นวัสดุที่มีความต้องการ อนุภาคนาโนแพลเลเดียมเป็นตัวเร่งปฏิกิริยาไฮโดรเจนที่ดีเยี่ยมเมื่อเปรียบเทียบกับวัสดุนาโนแพลเลเดียมโครงสร้างอื่น ๆ ในเรื่องของประสิทธิภาพและความสามารถในการดูดซับและคายไฮโดรเจน ตรงข้ามกับวัสดุนาโนแพลเลเดียมโครงสร้างอื่นซึ่งมีรอยต่อเป็นจำนวนมากระหว่างอนุภาคและกระบวนการในการสังเคราะห์ค่อนข้างซับซ้อน (Noh, Lee, & Lee, 2011) เป็นเรื่องยากที่จะสังเคราะห์อนุภาคนาโนแพลเลเดียมมาเป็นองค์ประกอบในเซนเซอร์แก๊สไฮโดรเจนเพราะความไม่ต่อเนื่องของอนุภาคนาโนแพลเลเดียม เนื่องจากขาดการเชื่อมต่อระหว่างอนุภาคจึงส่งผลทำให้การนำไฟฟ้าต่ำ เพื่อพัฒนาการนำไฟฟ้าในเซนเซอร์แก๊สไฮโดรเจนที่มีอนุภาคนาโนแพลเลเดียมเป็นองค์ประกอบ อนุภาคนาโนแพลเลเดียมจำเป็นต้องขึ้นรูปเป็นองค์ประกอบหรือไฮบริดกับวัสดุที่เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาอื่น ๆ เช่น พอลิเมอร์ โลหะออกไซด์ และวัสดุที่มีคาร์บอนเป็นองค์ประกอบ (Phan & Chung, 2014 b)

แกรฟีนเป็นวัสดุนาโนสองมิติที่มีอะตอมคาร์บอนเป็นองค์ประกอบ มีความหนาของอะตอมคาร์บอนเพียงชั้นเดียวและมีโครงสร้างผลึกแบบหกเหลี่ยม (Hexagonal) แสดงสมบัติการนำไฟฟ้าและสมบัติเชิงกลที่ดีเยี่ยม ที่อุณหภูมิห้องแกรฟีนมีความเสถียรมากเมื่อเทียบกับวัสดุที่มีคาร์บอนเป็นองค์ประกอบในอัญรูปแบบอื่น แกรฟีนมีความหนาแน่นของกระแสไฟฟ้าได้สูง มีความเฉื่อยทางเคมี นำความร้อนสูง แสงสามารถส่องผ่านได้และมีความไม่ชอบน้ำอย่างยิ่ง แกรฟีนเป็นวัสดุกึ่งโลหะหรือเป็นวัสดุกึ่งตัวนำที่มีช่องว่างระหว่างชั้นพลังงานเท่ากับศูนย์ (zero – band gap) (Galib, 2012) และยังเป็นวัสดุที่มีศักยภาพในการตรวจวัดแก๊สในระดับโมเลกุล

เพื่อเพิ่มประสิทธิภาพในเซนเซอร์แก๊สไฮโดรเจนที่ใช้แกรฟีนเป็นองค์ประกอบหลักให้มีประสิทธิภาพในการตรวจวัดแก๊สที่ระดับโมเลกุลเพิ่มขึ้น จำเป็นต้องเพิ่มหมู่ฟังก์ชันในแกรฟีน งานวิจัยนี้ ทำการวัดการเปลี่ยนแปลงความต้านทานไฟฟ้าของเซนเซอร์แก๊สไฮโดรเจน ด้วยการกระจายตัวของอนุภาคนาโนแพลเลเดียมบนแผ่นแกรฟีน (Pd-NP/Gr) ที่ความเข้มข้นของแก๊สไฮโดรเจนต่าง ๆ ณ อุณหภูมิห้อง ทำการเคลือบอนุภาคนาโนแพลเลเดียมลงบนแกรฟีนด้วยวิธีปั่นเคลือบ (Spin-coating) จากการที่แกรฟีนมีสมบัติการนำไฟฟ้าที่ดีเยี่ยมช่วยให้การเคลื่อนที่และการถ่ายโอนอิเล็กตรอนดียิ่งขึ้นและแกรฟีนยังช่วยเพิ่มพื้นที่ในการเกิดปฏิกิริยาให้กับตัวเร่งปฏิกิริยาอนุภาคนาโนแพลเลเดียมให้เพิ่มมากขึ้น เนื่องจากแกรฟีนมีพื้นที่ผิวมากถึง  $2630 \text{ m}^2/\text{g}$  โดยการสังเคราะห์แกรฟีนจะเลือกใช้วิธีตกเคลือบไอระเหยทางเคมี (Chemical Vapor Deposition, CVD) ลงบนแผ่นฟอยด์ทองแดง เนื่องจากวิธี CVD สามารถเคลื่อนย้ายแกรฟีนไปประยุกต์ใช้งานได้ง่าย

## 1.2 วัตถุประสงค์ของการวิจัย

1. ศึกษาการสังเคราะห์แกรฟีนด้วยวิธี CVD โดยใช้แก๊สอะเซทิลีนเป็นแหล่งกำเนิดคาร์บอน
2. ศึกษาการกระจายตัวของอนุภาคนาโนแพลเลเดียมที่ความหนาแน่นต่าง ๆ กันบนแผ่นแกรฟีน
3. ศึกษาการตรวจวัดแก๊สไฮโดรเจนของเซนเซอร์แก๊สไฮโดรเจนด้วยการกระจายตัวของอนุภาคนาโนแพลเลเดียมบนแผ่นแกรฟีนที่ความเข้มข้นของแก๊สไฮโดรเจนต่าง ๆ

## 1.3 ประโยชน์ที่คาดว่าจะได้รับ

1. สามารถเตรียมเซนเซอร์แก๊สไฮโดรเจนด้วยการกระจายตัวของอนุภาคนาโนแพลเลเดียมบนแผ่นแกรฟีนด้วยวิธีปั่นเคลือบ
2. เข้าใจพฤติกรรมตอบสนองต่อแก๊สไฮโดรเจนของเซนเซอร์แก๊สไฮโดรเจนด้วยการกระจายตัวของอนุภาคนาโนแพลเลเดียมบนแผ่นแกรฟีน
3. สามารถอธิบายกลไกและผลของพารามิเตอร์ต่าง ๆ ที่ใช้ในการสังเคราะห์แกรฟีนด้วยวิธี CVD บนแผ่นฟอยด์ทองแดงโดยมีแก๊สอะเซทิลีนเป็นแหล่งกำเนิดคาร์บอนต่อการเกิดของแกรฟีนได้



#### 1.4 ขอบเขตของการวิจัย

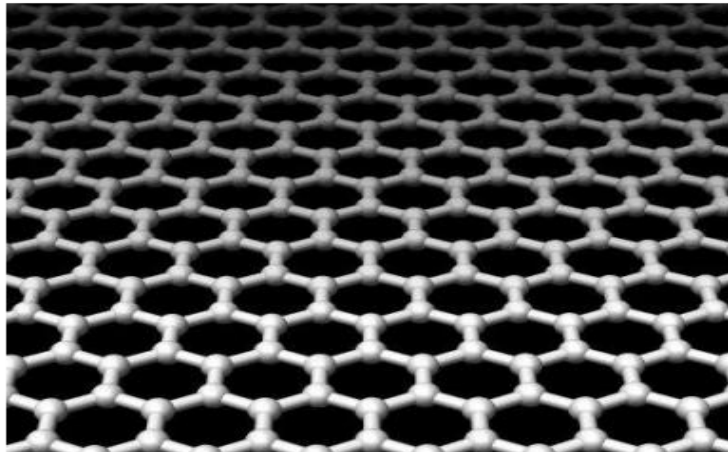
งานวิจัยนี้เป็นการศึกษาการสังเคราะห์แกรไฟีนบนแผ่นพอลิเมอร์ด้วยวิธี CVD โดยใช้แก๊สอะเซทิลีนเป็นแหล่งกำเนิดคาร์บอน เพื่อนำแกรไฟีนที่มีประสิทธิภาพดีที่สุดมาสร้างเซนเซอร์แก๊สไฮโดรเจนด้วยการกระจายของอนุภาคนาโนแพลเลเดียมบนแผ่นแกรไฟีน โดยทำการเคลือบอนุภาคนาโนแพลเลเดียมที่ความหนาแน่นต่าง ๆ ลงบนแผ่นแกรไฟีนด้วยวิธีปั่นเคลือบ ศึกษาการตรวจวัดแก๊สไฮโดรเจนในเซนเซอร์แก๊สไฮโดรเจนโดยการวัดการเปลี่ยนแปลงความต้านทานไฟฟ้าด้วยวิธี 2 โพรบ ภายใต้เงื่อนไขความเข้มข้นของไฮโดรเจนที่แตกต่างกัน

## บทที่ 2

### เอกสารและงานวิจัยที่เกี่ยวข้อง

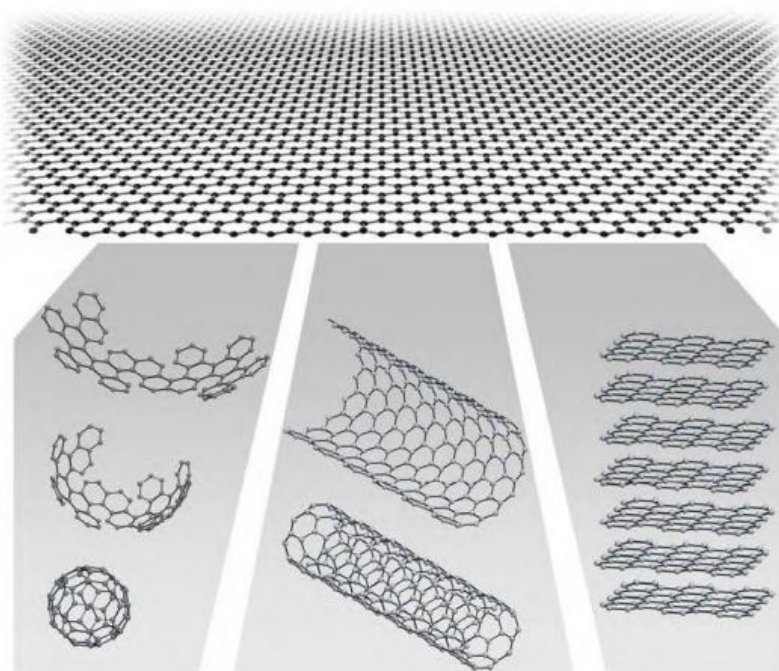
#### 2.1 แกร์ฟีน (Graphene)

คาร์บอนเป็นธาตุหมู่ที่ 4 ที่มีความไวต่อการสร้างโมเลกุลของสารประกอบและผลึกของแข็ง คาร์บอนมีอิเล็กตรอนวงนอกสุด 4 อิเล็กตรอน ซึ่งมีแนวโน้มที่จะเกิดปฏิกิริยากับอะตอมคาร์บอนอื่น ๆ เพื่อสร้างคาร์บอนในอัญรูปต่าง ๆ แกร์ฟีนเป็นอัญรูปหนึ่งของวัสดุที่มีอะตอมของคาร์บอนเป็นองค์ประกอบ อะตอมของคาร์บอนจับตัวกันด้วยพันธะโคเวเลนต์ในแนวระนาบเป็นผลึกแบบหกเหลี่ยมคล้ายรังผึ้ง แกร์ฟีนเป็นวัสดุขนาดสองมิติที่มีความหนาของอะตอมคาร์บอนเพียงชั้นเดียวดังแสดงในภาพที่ 1



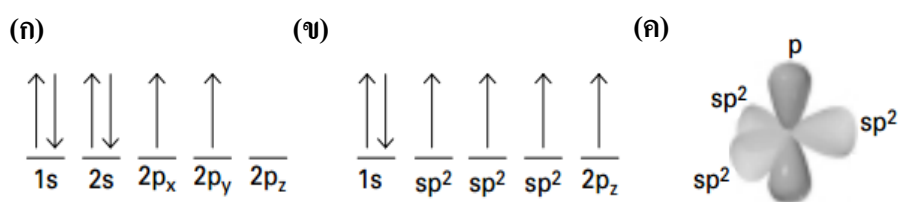
ภาพที่ 1 โครงสร้างของผลึกแบบหกเหลี่ยมคล้ายรังผึ้งของแกร์ฟีน (Galib, 2012)

แกร์ฟีนเป็นโครงสร้างพื้นฐานของวัสดุที่มีอะตอมของคาร์บอนเป็นองค์ประกอบอัญรูปอื่น ๆ ดังแสดงในภาพที่ 2 เมื่อแกร์ฟีนเกิดการม้วนตัวเป็นทรงกลมทำให้เกิดเป็นบักกี้บอล แกร์ฟีนม้วนเป็นทรงกระบอกทำให้เกิดเป็นท่อนาโนคาร์บอนและเมื่อแผ่นแกร์ฟีนซ้อนทับกันหลาย ๆ ชั้น เกิดเป็นแกรไฟต์



ภาพที่ 2 วัสดุคาร์บอนอีกรูปอื่นที่มีแกรฟีนเป็นพื้นฐาน (Mwakikunga & Hillie, 2011)

ในแกรฟีนอิเล็กตรอนที่อยู่ในชั้น  $2s$  ออบิทัล จับตัวกับอิเล็กตรอนที่อยู่ในชั้น  $2p_x$  และ  $2p_y$  ออบิทัล ทำให้เกิดเป็น  $3 sp^2$  ไฮบริดออบิทัลขึ้น ซึ่งการจัดเรียงตัวของอิเล็กตรอนดังภาพที่ 3 ผลจากการจับตัวกันของอิเล็กตรอนแบบ  $sp^2$  ในพันธะสามเรียกว่าพันธะซิกมา ( $\sigma$ -bonds) ซึ่งเป็นพันธะที่แข็งแรงที่สุดของพันธะโควาเลนต์ อิเล็กตรอนในชั้น  $2p_z$  ที่จับตัวกันด้วยพันธะโควาเลนต์หรือเรียกว่าพันธะพาย ( $\pi$ -bonds) (Wong & Akinwande, 2011)



ภาพที่ 3 การจัดเรียงตัวของอิเล็กตรอนและความสัมพันธ์กับสปีนใน (ก) ธาตุคาร์บอน (ข)  $s$  และ  $p$  ออบิทัลของการเกิดพันธะโควาเลนต์ของอิเล็กตรอนในระดับพลังงานย่อยชั้นที่ 2 เพื่อก่อตัวเป็น  $3 sp^2$  ไฮบริดออบิทัล (ค)  $3 sp^2$  ไฮบริดออบิทัล (Wong & Akinwande, 2011)

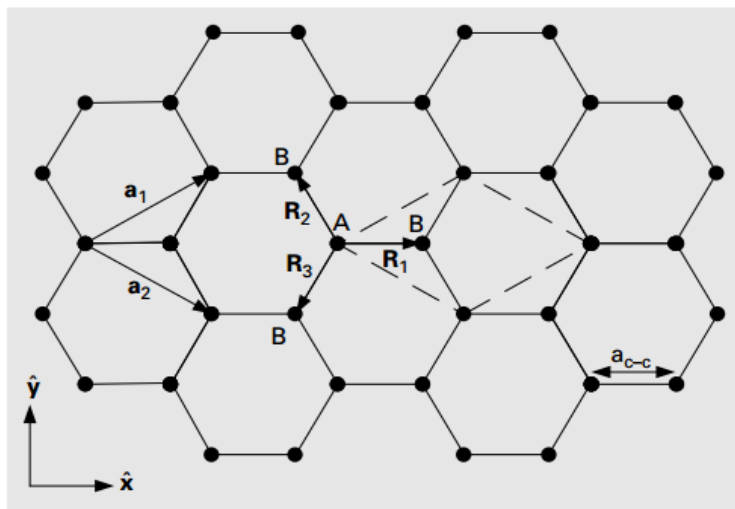
Wong and Akinwande (2011) อธิบายระบบโครงผลึกคล้ายรั้งผึ้งในแกรฟีนโดยใช้ โมเดลของบอลและสติ๊ก (ball and stick model) โดยที่ลูกบอล คือ อะตอมของคาร์บอน สัญลักษณ์ ที่เป็นเส้นดำทึบ แสดงถึงอะตอมของคาร์บอนที่จับตัวกันด้วยพันธะซิกมา ความยาวของพันธะ ระหว่างอะตอมของคาร์บอน ( $a_{C-C}$ ) มีค่าประมาณ 1.42 Å ผลึกแบบรั้งผึ้งประกอบด้วยระบบโครง ผลึก (Bravais lattice) กับ หนึ่งเบซิส (Basis) ของสองอะตอมดังแสดงในภาพที่ 4 คืออะตอม A และ B ถ้ารวมระบบโครงผลึกทั้งหมดเข้าด้วยกันจะมี 2 พายอิเล็กตรอนต่อหนึ่งหน่วยเซลล์ โดยพื้นฐาน ระบบโครงผลึกแบบหกเหลี่ยมและมีหน่วยเซลล์ (Primitive unit cell) ซึ่งสามารถพิจารณาได้จาก ลีเหลี่ยมด้านขนานที่มีด้านเท่ากันทุกด้าน โดยที่  $a = \sqrt{3}a_{C-C} = 2.46 \text{ \AA}$  ปริมาตรฟเวกเตอร์ตามที่ กำหนดดังภาพที่ 4 มีค่าเท่ากับ

$$a_1 = \left( \frac{\sqrt{3}a}{2}, \frac{a}{2} \right), a_2 = \left( \frac{\sqrt{3}a}{2}, -\frac{a}{2} \right) \quad (1)$$

เมื่อ  $|a_1| = |a_2| = a$  แต่ละอะตอมของคาร์บอนจับตัวกับอะตอมที่อยู่ใกล้ที่สุด 3 อะตอม เวกเตอร์ ระหว่างอะตอม A และอะตอมที่อยู่ใกล้ที่สุดคืออะตอม B ดังแสดงในภาพที่ 4 เป็นไปตามสมการ ที่ (2)

$$\begin{aligned} R_1 &= \left( \frac{a}{\sqrt{3}}, 0 \right), R_2 = -a_2 + R_1 = \left( -\frac{a}{2\sqrt{3}}, -\frac{a}{2} \right), \\ R_3 &= -a_1 + R_1 = \left( -\frac{a}{2\sqrt{3}}, \frac{a}{2} \right) \end{aligned} \quad (2)$$

เมื่อ  $|R_1| = |R_2| = |R_3| = a_{C-C}$



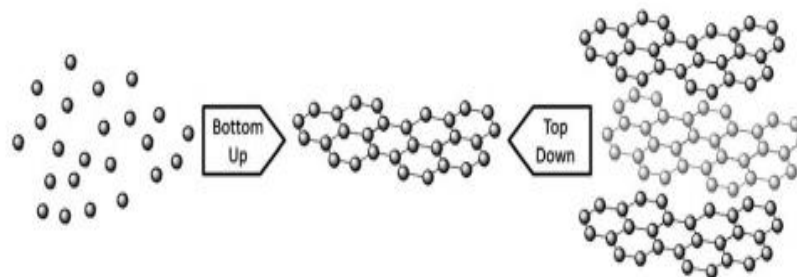
ภาพที่ 4 ผลึกแบบหกเหลี่ยมคล้ายรังผึ้งของแกรฟีน ลattice ด้านขนานที่มีด้านเท่ากันทุกด้าน คือ Primitive unit cell กับ เบซิชของสองอะตอม คือ อะตอม A และ B (Wong & Akinwande, 2011)

## 2.2 สมบัติของแกรฟีน

แกรฟีนเป็นวัสดุที่มีสมบัติทางกายภาพที่ดีเยี่ยม เนื่องจากแกรฟีนเป็นวัสดุที่มีอะตอมของคาร์บอนหนาเพียงชั้นเดียวและเป็นวัสดุที่บาง แก๊สไม่สามารถแพร่ผ่านได้ มีความแข็งแรงกว่าเหล็ก (ค่ามอดูลัสของยังประมาณ 1 TPa) นอกจากนี้ค่าการนำความร้อนของแกรฟีนที่อุณหภูมิห้องมีค่ามากกว่า  $5000 \text{ W m}^{-1} \text{ K}^{-1}$  เทียบเท่ากับค่าการนำความร้อนของท่อนาโนคาร์บอนที่รวมตัวกันเป็นมัด และยิ่งกว่านั้น แกรฟีนยังมีค่าการนำความร้อนใกล้เคียงกับค่าการนำความร้อนของเพชร ซึ่งเพชรเป็นอัญรูปหนึ่งของคาร์บอนที่มีสมบัติการนำความร้อนที่ดีเยี่ยม แกรฟีนเป็นวัสดุที่มีความหนาของคาร์บอนเพียงชั้นเดียวที่มีพื้นที่ผิวขนาดใหญ่ ( $2,630 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ ) มีสมบัติเกือบโปร่งแสง มีค่าการดูดกลืนแสง  $\sim 2.3\%$  ของแสงสีขาว แกรฟีนยังสามารถคืนสภาพเดิมได้และมีสมบัติทางอิเล็กทรอนิกส์ที่น่าสนใจในหลาย ๆ ด้าน อย่างเช่น มีค่า charge carrier mobility สูง (มากกว่า  $200,000 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$ ) ส่งผลทำให้แกรฟีนมีค่าการนำไฟฟ้าดีเยี่ยม การนำไฟฟ้าของแกรฟีนเกิดจากการถ่ายโอนอิเล็กตรอนในแกรฟีน ซึ่งมีพฤติกรรมเลียนแบบอนุภาคเฟอร์มิออน (Massless fermions) ปรากฏการณ์นี้สามารถอธิบายโดยใช้สมการดิแรก (Dirac-like equation) มากกว่าที่จะใช้สมการชเรอดิงเงอร์ (Schrödinger equation) เป็นผลมาจากการที่อิเล็กตรอนในแกรฟีนเคลื่อนที่ด้วยความเร็วเฟอร์มิ (Fermi velocity,  $V_F \sim 1 \times 10^6 \text{ m s}^{-1}$ ) ในระยะทางระดับไมโครเมตรโดยไม่มีการกระเจิงของอิเล็กตรอนเกิดขึ้น (Edward & Coleman, 2013)

## 2.3 วิธีการสังเคราะห์แกรไฟีน

Edward and Coleman (2013) ได้รวบรวมวิธีการสังเคราะห์แกรไฟีน ซึ่งสามารถแบ่งออกเป็น 2 วิธี ที่แตกต่างกัน คือ วิธีบนลงล่าง (Top-down method) และวิธีล่างขึ้นบน (Bottom-up method) ดังแสดงในภาพที่ 5



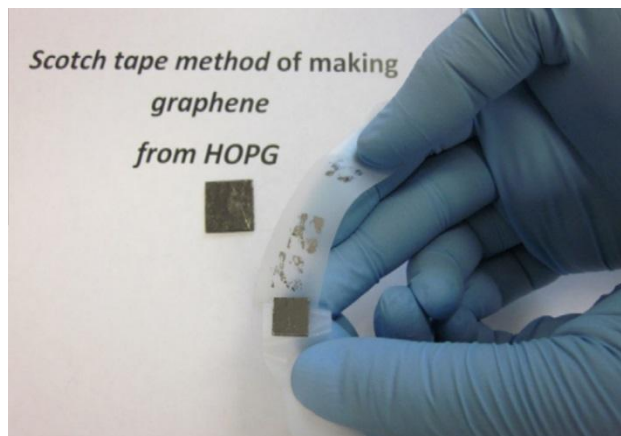
ภาพที่ 5 การสังเคราะห์แกรไฟีนด้วยวิธีล่างขึ้นบนและวิธีบนลงล่าง (Edward & Coleman, 2013)

### 2.3.1 วิธีบนลงล่าง (top-down method)

วิธีบนลงล่าง คือ วิธีที่ใช้ในการแยกชั้นของแกรไฟีนออกจากชั้นของแกรไฟต์ที่ซ้อนทับกันออกเป็นชั้น ๆ โดยที่แต่ละชั้นของแกรไฟต์ที่ซ้อนทับกันยึดเหนี่ยวกันด้วยแรงแวนเดอวาล์ว (Van der waals forces) โดยสามารถแบ่งออกเป็นวิธีต่าง ๆ ดังต่อไปนี้

#### 2.3.1.1 Micromechanical Cleavage

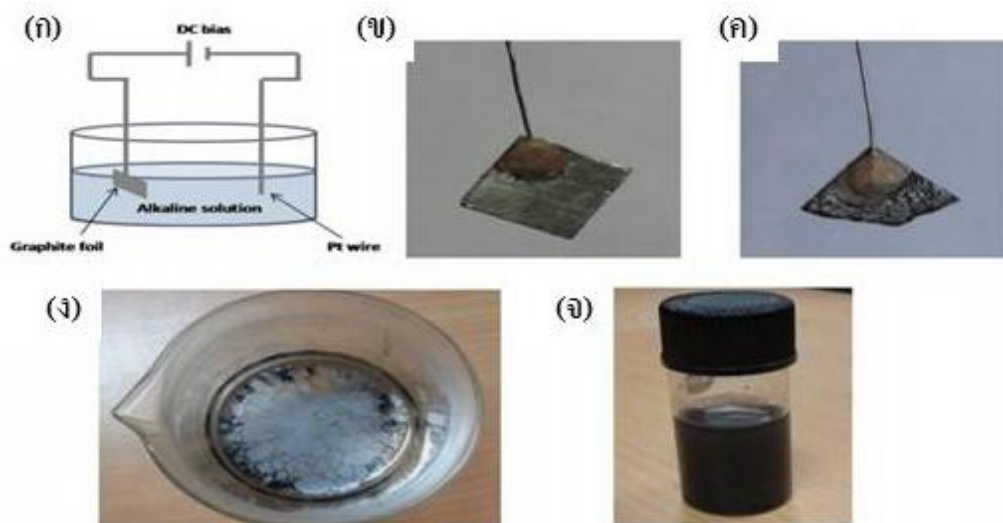
วิธีสก็อตเทป เป็นวิธีการลอกชั้นแกรไฟต์โดยใช้เทปติดเพื่อลอกชั้นของแกรไฟต์ ออกเป็นชั้น ๆ และเป็นวิธีแรกที่ใช้ในการทดลองในการแยกชั้นของแกรไฟีน การลอกซ้ำ ๆ ทำให้เกิดแกรไฟีนชั้นเดียว แกรไฟีนสองชั้นและแกรไฟีนสองหรือสามชั้นดังแสดงในภาพที่ 6 วิธีการนี้ แกรไฟีนจะมีคุณภาพสูง แต่วิธีการนี้ไม่สามารถควบคุมขนาดและจำนวนชั้นของแกรไฟีนได้ รวมทั้งกระบวนการสังเคราะห์แกรไฟีนค่อนข้างช้าและต้องมีความละเอียดสูง



ภาพที่ 6 การลอกชั้นของแกรไฟีนออกจากชั้นของ Highly oriented pyrolytic graphite (HOPG) โดยใช้สก๊อตเทป (Singh et al., 2011)

### 2.3.1.2 การลอกโดยใช้ไฟฟ้าเคมี (Electrochemical Exfoliation)

วิธีการลอกชั้นแกรไฟีนออกจากชั้นของแกรไฟต์ดังแสดงในภาพที่ 7 (ก) ใช้แกรไฟต์เป็น sacrificial electrode และทำการลอกชั้นของแกรไฟต์โดยใช้สารละลายอิเล็กโทรไลต์ (Electrolyte solution) ผสมกับสารลดแรงตึงผิว (Surfactants) สารละลายอิเล็กโทรไลต์ คือ สารละลายของกรดซัลฟิวริกและโพแทสเซียมไฮดรอกไซด์ ( $H_2SO_4$ -KOH) โดยสารลดแรงตึงผิวช่วยป้องกันการรวมตัวเข้าเป็นก้อนของแผ่นแกรไฟีนและยังช่วยป้องกันแกรไฟีนจากการทำปฏิกิริยาระหว่างกลุ่มที่ไม่ชอบน้ำ (Hydrophobic groups) กับ  $\pi$ -orbital ของแกรไฟีน สารละลายกรดซัลฟิวริกเป็นสารละลายอิเล็กโทรไลต์ที่ดีสำหรับการลอกชั้นของแกรไฟต์ออกจากกัน แต่สารละลายกรดซัลฟิวริกยังส่งผลทำให้เกิดปฏิกิริยาออกซิเดชันระหว่างชั้นของแกรไฟต์ เพราะฉะนั้นจำเป็นต้องผสมสารละลายโพแทสเซียมไฮดรอกไซด์เป็นสารละลายอิเล็กโทรไลต์เพื่อลดการเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชันระหว่างชั้นของแกรไฟีน สารละลาย  $H_2SO_4$  และ KOH ที่ใช้เป็นสารอิเล็กโทรไลต์ในการลอกชั้นของแกรไฟต์ด้วยวิธีการลอกโดยใช้ไฟฟ้าเคมีจะให้ผลิตภัณฑ์ชั้นของแกรไฟต์ที่มีความหนาแตกต่างกันผสมกันอยู่ ทำการแยกชั้นของแกรไฟีน 2-3 ชั้น โดยการปั่นแยก วิธีการนี้กำจัดสารลดแรงตึงผิวออกจากแกรไฟีนได้ยาก ส่งผลกระทบต่อสมบัติทางไฟฟ้าและสมบัติทางไฟฟ้าเคมีของแกรไฟีน การแยกชั้นของแกรไฟีนกระทำได้ยาก เนื่องจากวิธีการนี้จะได้ผลิตภัณฑ์ที่เป็นชั้นแกรไฟต์ที่มีความหนาแตกต่างกันผสมกันเกิดขึ้น

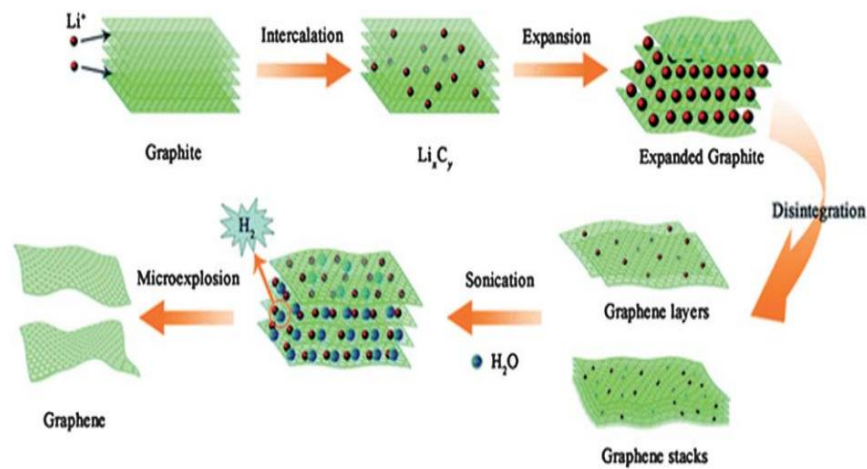


ภาพที่ 7 (ก) ระบบการลอกชั้นของแกรฟีนออกจากแผ่นฟอยด์แกรไฟต์ด้วยวิธีไฟฟ้าเคมี (ข) และ (ค) แผ่นฟอยด์แกรไฟต์ก่อนและหลังการลอกด้วยไฟฟ้าเคมี (ง) แผ่นแกรฟีนลอยอยู่บนผิวของสารอิเล็กโทรไลต์ (จ) การกระจายตัวของแผ่นแกรฟีนในสารละลาย DMF (Tripathi, Patel, Shaz, & Srivastava, n.d.)

### 2.3.1.3 Exfoliation of graphene intercalation compounds (GICs)

วิธีการนี้ เป็นการลอกชั้นของแกรฟีนออกจาก GICs โดยใช้ตัวทำละลายและความร้อนช่วยในการลอกชั้นของแกรฟีน สำหรับการให้ตัวทำละลายช่วยในการแยกชั้นของแกรฟีนออกจาก GICs โดยทั่วไปเป็นวิธีการที่นำ GICs ไปโซนิคเคตในสารละลายเพื่อแยกชั้นของแกรฟีนออกมา เช่น การนำเอาโลหะแอลคาไลน์ GICs ไปโซนิคเคตใน NMP (N-methylpyrrolidone) และเอทานอล (ethanol) เป็นต้น ยกตัวอย่างเช่นการนำ Li-GICs ไปโซนิคเคตในน้ำดังแสดงในภาพที่ 8 สำหรับวิธีให้ความร้อนกับ GICs เพื่อแยกชั้นของแกรฟีนนั้น โดยทั่วไปจะเกิดการตกเคลือบทางความร้อนของอินเทอร์คาลชันของแก๊สบางชนิดภายในชั้น GICs แก๊สเหล่านั้นจะเป็นตัวผลักชั้นของแกรฟีนออกมาเป็นชั้น ๆ

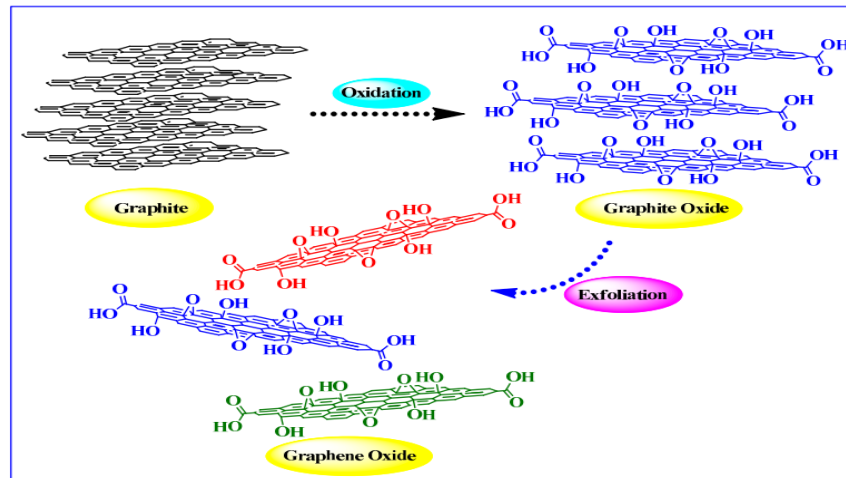




ภาพที่ 8 กระบวนการแยกชั้นของแกรฟีนออกจากแกรไฟต์โดยผ่าน Li intercalation– expansion–microexplosion processes (Edward & Coleman, 2013)

#### 2.3.1.4 การลอกชั้นของแกรไฟต์ออกไซด์ (Exfoliation of graphite oxide)

เป็นวิธีการสังเคราะห์แกรฟีนโดยใช้กรดแก่หรือตัวออกซิเดนต์มาออกซิไดซ์แกรไฟต์ให้ได้เป็นแกรไฟต์ออกไซด์ ซึ่งหมู่ของออกไซด์ ไฮดรอกซิล คาร์บอกซิลิกและคาร์บอนิล จะเข้าไปแทรกและเกาะเต็มระนาบพื้นผิวในแต่ละชั้นของแกรไฟต์ ทำให้แต่ละชั้นของแกรไฟต์ กว้างขึ้นและลดแรงแวนเดอร์วาลส์ระหว่างชั้น หากแกรไฟต์ออกไซด์ถูกกระตุ้นด้วยแรงเพียงนิดเดียว เช่น การใช้คลื่นความถี่สูง (Sonication) ก็สามารถหลุดออกเป็นแกรฟีนออกไซด์ (Graphene oxide) ได้ ดังแสดงในภาพที่ 9 ซึ่งแกรฟีนออกไซด์มีสมบัติเป็นไฮโดรฟิลิก (Hydrophilic) ละลายได้ดีในน้ำแต่นำไฟฟ้าและสามารถรีดิวซ์ด้วยสารรีดิวซ์แทนซ์ เช่น ไฮดราซีน ไฮเดรตได้เป็นรีดิวซ์แกรฟีนออกไซด์ (Reduced graphene oxide) ซึ่งสามารถกรองและกระจายตัวได้ดีบนวัสดุรองรับ เกิดเป็นฟิล์มบางนำไฟฟ้า โดยทั่วไปการสังเคราะห์แกรฟีนออกไซด์มีอยู่ 3 วิธีหลัก ๆ ได้แก่ วิธี Hummers method วิธีนี้ใช้  $H_2SO_4$  และ  $KMnO_4$  เป็นตัวออกซิไดซ์ graphite flakes ที่มีความบริสุทธิ์สูง มี Localized defects ใน p-structure จึงเป็นเหตุในการเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชัน นำสารละลายดังกล่าวมาโซนิเคตจะได้สารละลายแกรฟีนออกไซด์ ใช้ไฮดราซีน ไฮเดรต (Hydrazine hydrate) เพื่อรีดิวซ์กลับเป็นแกรฟีนอีกครั้ง

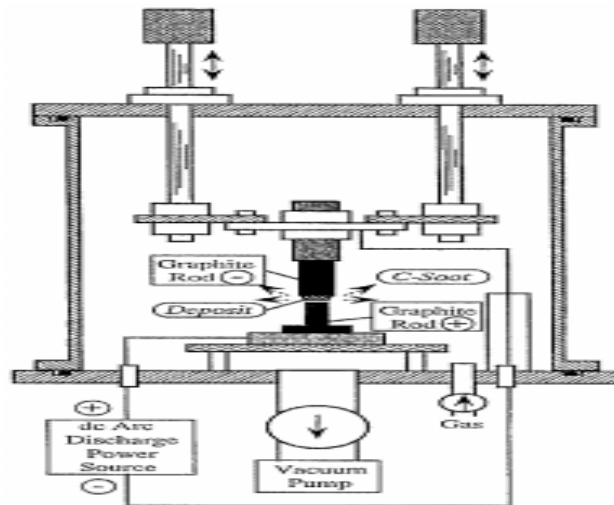


ภาพที่ 9 การสังเคราะห์แกรไฟต์ออกไซด์และแกรฟีนออกไซด์จากแกรไฟต์

(Garg, Bisht, & Ling, 2014)

### 2.3.1.5 อาร์คดิสชาร์จ (Arc discharge)

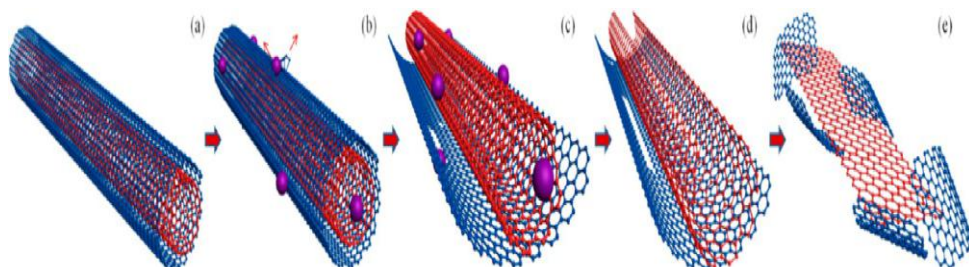
เป็นวิธีการจ่ายกระแสไฟฟ้ากระแสตรงผ่านระหว่างขั้วไฟฟ้าที่เป็นแท่งแกรไฟต์ 2 แท่ง มีความต่างศักย์ประมาณ 20 – 40 โวลต์ ตกร่อมระหว่างแท่งแกรไฟต์สองแท่งภายใต้บรรยากาศของแก๊สเฉื่อย เช่น ฮีเลียมหรืออาร์กอน จะทำให้เกิดสถานะพลาสมาและอุณหภูมิสูง บริเวณระหว่างขั้วอิเล็กโทรดส่งผลให้แท่งแกรไฟต์เกิดการระเหยกลายเป็นไอแล้วควบแน่นเป็นท่อ นาโนคาร์บอนดังแสดงในภาพที่ 10 วิธีการนี้นิยมใช้ในการสังเคราะห์วัสดุคาร์บอนรวมทั้งท่อ นาโนคาร์บอนและฟูลเลอร์ิน เมื่อเร็ว ๆ นี้ มีการนำวิธีอาร์คดิสชาร์จมาใช้ในการสังเคราะห์แกรฟีน 2-3 ชั้น ในบรรยากาศของบัพเฟอร์แก๊ส การใช้แก๊สไฮโดรเจนเป็นส่วนผสมในบัพเฟอร์แก๊สมีความสำคัญเป็นอย่างมาก เนื่องจากแก๊สไฮโดรเจนจะไปช่วยยุติการแกว่งของพันธะระหว่างคาร์บอนทำให้ช่วยยับยั้งการม้วนตัวของคาร์บอนในชั้นแกรฟีน ส่งผลทำให้อะตอมของคาร์บอนจับกันเป็นแผ่นคล้ายแผ่นแกรไฟต์



ภาพที่ 10 ระบบการสังเคราะห์ท่อนาโนคาร์บอนด้วยวิธีอาร์คดิสชาร์จ  
(Ando & Zhao, 2006)

### 2.3.1.6 Unzipping carbon nanotube

แกรฟีนหรือแกรฟีน 2-3 ชั้น สามารถสังเคราะห์ได้จากท่อนาโนคาร์บอนผนังชั้นเดียวหรือหลายชั้น ด้วยการแยกผนังของท่อนาโนคาร์บอนออกจากกันโดยใช้วิธีทางกายภาพและทางเคมีดังแสดงในภาพที่ 11 เช่น วิธีเคมีเปียก (Wet chemistry methods) เช่น วิธีการออกซิไดซ์หรือวิธีทางกายภาพ เช่น ยิงเลเซอร์ (Laser irradiation) และ การกัดด้วยพลาสมา (Plasma etching) การสังเคราะห์แกรฟีนจากการแยกผนังของท่อนาโนคาร์บอน ส่งผลทำให้ได้แผ่นแกรฟีนนาโนริบบอน (graphene nanoribbons) ความกว้างของแผ่นแกรฟีนวัดได้จากขนาดเส้นผ่านศูนย์กลางของท่อ



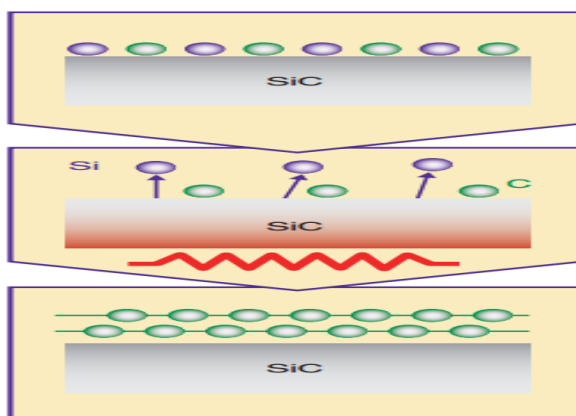
ภาพที่ 11 การแยกชั้นของแกรฟีนออกจากท่อนาโนคาร์บอนโดยใช้วิธีเคมีเปียก (Xiao et al., 2014)

### 2.3.2 วิธีล่างขึ้นบน (bottom-up method)

วิธีล่างขึ้นบน คือ การสังเคราะห์แกรไฟีนจากการเลือกบรรจุอะตอมของคาร์บอนจากแหล่งกำเนิดคาร์บอนลงบนวัสดุรองรับที่แน่นอน ซึ่งสามารถแบ่งออกเป็นวิธีต่าง ๆ ดังต่อไปนี้

#### 2.3.2.1 Epitaxial growth on silicon carbide

เป็นวิธีที่ทำการปลูกแกรไฟีนบนซิลิกอนคาร์ไบด์ (SiC) ที่อุณหภูมิสูงกว่า  $1000\text{ }^{\circ}\text{C}$  ภายใต้เงื่อนไขสุญญากาศสูงมาก (UHV  $10^{-7}$  Pa) โดยการให้ความร้อนแก่ซิลิกอนคาร์ไบด์ ทำให้อะตอมของซิลิกอนบางส่วนเกิดการระเหิดออกมาจากผิวของซิลิกอนคาร์ไบด์ หลังจากนั้นจะเกิดการกักร่อนแบบแกรไฟต์ (graphitisation) ของอะตอมคาร์บอนทิ้งไว้ข้างหลัง ทำให้เกิดชั้นของแกรไฟีนขึ้นดังแสดงในภาพที่ 12 วิธีการนี้ทำการเคลื่อนย้ายแกรไฟีนไปไว้บนวัสดุรองรับอื่น ๆ ได้ยาก เมื่อต้องการนำแกรไฟีนไปประยุกต์ใช้



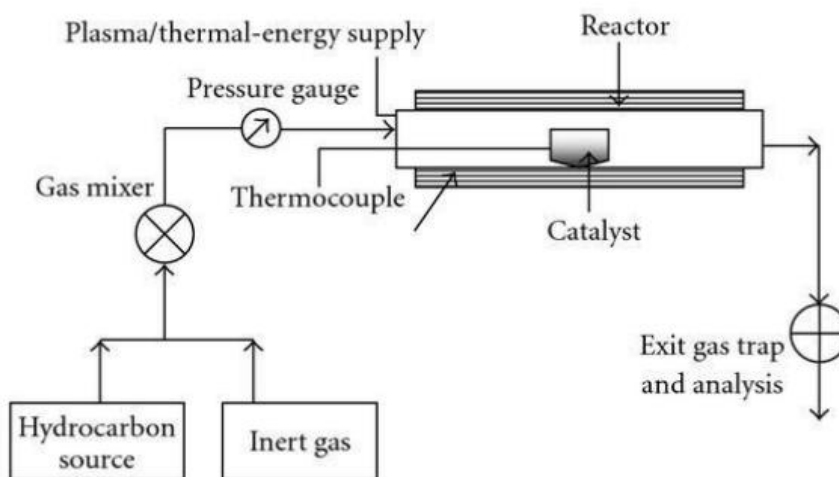
ภาพที่ 12 การสังเคราะห์แกรไฟีนบนซิลิกอนคาร์ไบด์ด้วยการอบด้วยความร้อน

(Hibino, Kageshima, & Nagase, 2010)

#### 2.3.2.2 วิธีตกเคลือบไอระเหยทางเคมี (Chemical Vapor Deposition, CVD)

วิธีการสังเคราะห์แกรไฟีนด้วยวิธี CVD เป็นการสังเคราะห์แกรไฟีนที่อุณหภูมิในช่วง  $750\text{-}1000\text{ }^{\circ}\text{C}$  บนโลหะทรานซิชัน เช่น Fe, Ru, Co, Rh, Ir, Ni, Pd และ Cu เป็นต้น วิธีการสังเคราะห์แกรไฟีนบนโลหะทรานซิชันด้วยวิธี CVD เกี่ยวข้องกับการเกิดปฏิกิริยาเคมี โดยที่กระบวนการนี้เกิดจากการให้ความร้อนแก่โมเลกุลของแก๊สหรือของเหลวที่เป็นแหล่งกำเนิดคาร์บอนทำให้โมเลกุลเกิดการเปลี่ยนแปลงเกิดเป็นแก๊สซึ่งเรียกว่าสารตั้งต้น โมเลกุลของแก๊สหรือไอระเหยของของเหลว จะเกิดปฏิกิริยาเมื่อเข้าไปใกล้กับวัสดุรองรับที่มีความร้อนและเกิดการแตกตัวและรวมตัวใหม่เป็นวัสดุที่เป็นของแข็งในรูปแบบของฟิล์มบาง จากภาพที่ 13 แสดงระบบ CVD ที่ใช้ในการสังเคราะห์

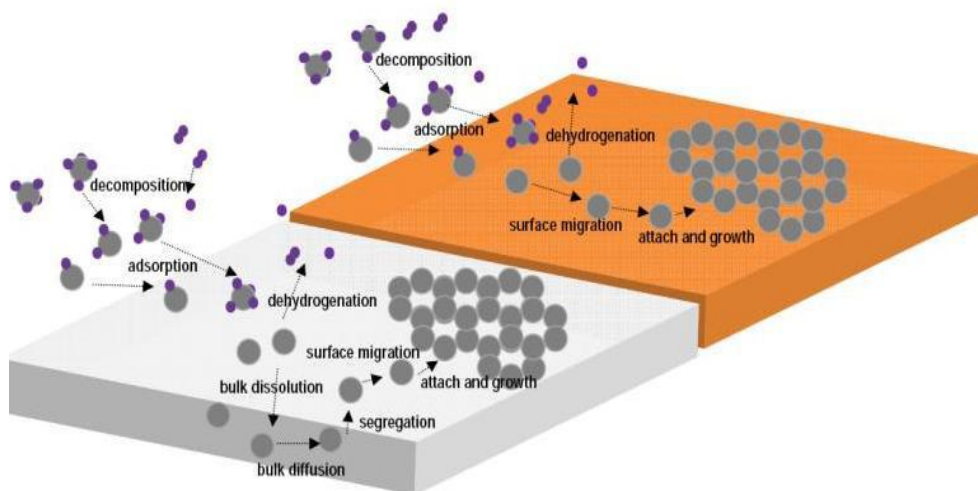
แกรฟีนซึ่งประกอบด้วย ตัวเร่งปฏิกิริยาหรือวัสดุรองรับ แหล่งกำเนิดแก๊สไฮโดรคาร์บอน แก๊สพาหะ (แก๊สจำพวกแก๊สเฉื่อย) และเตาปฏิกรณ์สำหรับให้ความร้อน



ภาพที่ 13 ระบบ CVD ที่ใช้ในการสังเคราะห์แกรฟีน (Galib, 2012)

กลไกการเกิดของแกรฟีนบนทองแดงและโลหะทรานซิชันอื่น ๆ ด้วยวิธี CVD

โลหะทรานซิชันมีบทบาทเป็นได้ทั้งตัวเร่งปฏิกิริยาและวัสดุรองรับในกระบวนการสังเคราะห์แกรฟีนด้วยวิธี CVD จากภาพที่ 14 แสดงกลไกความแตกต่างการเกิดของแกรฟีนบน Cu และ Ni โดยทั่วไปการเร่งปฏิกิริยาทางเคมีในกระบวนการ CVD ด้วยความร้อน ส่งผลทำให้เกิดการแตกตัวของแก๊สไฮโดรคาร์บอนและเกิดการดูดซับโมเลกุลบนพื้นผิวของตัวเร่งปฏิกิริยา ถ้ากระบวนการต่าง ๆ ทั้งการดูดซับ การแตกตัวและการแพร่ของโมเลกุลบนพื้นผิวของตัวเร่งปฏิกิริยา จะเกิดแกรฟีนชั้นเดียวขึ้น ซึ่งกลไกนี้เกิดขึ้นเฉพาะบนตัวเร่งปฏิกิริยาที่เป็นทองแดง เนื่องจากคาร์บอนมีการละลายบนพื้นผิวของทองแดงต่ำ แต่การสังเคราะห์แกรฟีนบนนิกเกิลและโลหะทรานซิชันอื่น ๆ (Co, Ru, Ir และอื่น ๆ) จะเกิดการแตกตัวของโมเลกุลไฮโดรคาร์บอนเนื่องจากความร้อนในระบบ CVD และเกิดการดูดซับอะตอมของคาร์บอนบนพื้นผิวของวัสดุรองรับ โดยแกรฟีนเกิดการก่อตัวขึ้นในระหว่างกระบวนการทำให้ระบบเย็นตัว เนื่องจากเกิดการละลายของคาร์บอนสูง ส่งผลทำให้อะตอมของคาร์บอนแพร่เข้าไปในเนื้อของวัสดุรองรับและต่อมาเกิดการตกตะกอนสะสมที่พื้นผิวของวัสดุรองรับเกิดเป็นแกรฟีนขึ้น

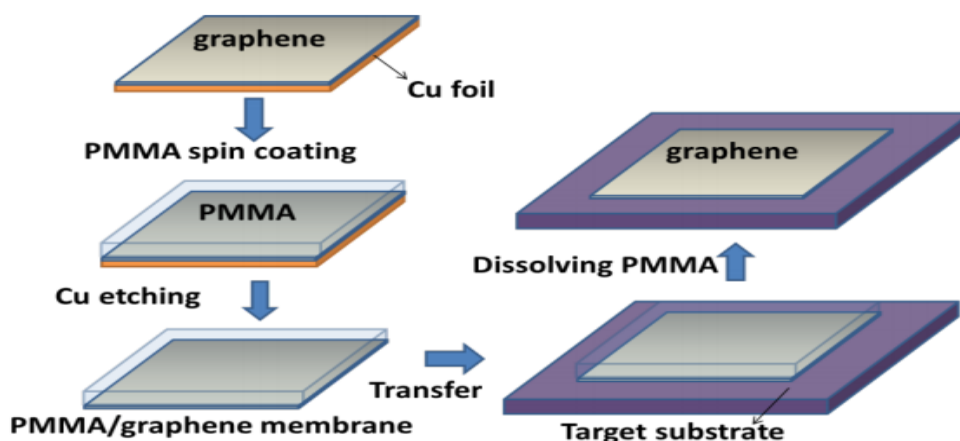


ภาพที่ 14 กลไกการเกิดของแกรฟีนบนตัวเร่งปฏิกิริยานิกเกิลและทองแดง

(Muñoz & Aleixandre, 2013)

#### การเคลื่อนย้ายแกรฟีน

แกรฟีนที่ทำการสังเคราะห์บนโลหะทรานซิชัน ควรที่จะทำการเคลื่อนย้ายชั้นของแกรฟีนไปวางไว้บนวัสดุรองรับที่เป็นฉนวน เพื่อให้ง่ายต่อการนำไปประยุกต์ใช้และวิเคราะห์ลักษณะทางกายภาพและทางอิเล็กทรอนิกส์ วิธีการเคลื่อนย้ายแกรฟีนโดยทั่วไปสำหรับแกรฟีนที่สังเคราะห์ด้วยวิธี CVD บนโลหะทรานซิชันดังแสดงในภาพที่ 15 Kumar and Lee (2013) ทำการเคลือบพอลิเมอร์จำพวกพอลิเมทิลเมทาคริเลต (Poly Methyl Methacrylate, PMMA) หรือ พอลิเมทิลซิลอกเซน (Poly dimethylsiloxane, PDMS) ลงบนแกรฟีนด้วยวิธีปั่นเคลือบ โดยที่พอลิเมอร์ที่เคลือบลงไปบนแกรฟีนจะช่วยรักษาโครงสร้างของแกรฟีนในระหว่างกระบวนการเคลื่อนย้ายชั้นตอนต่อมาทำการกำจัดวัสดุรองรับออก เช่น ถ้าใช้วัสดุรองรับเป็นทองแดง ทำการกำจัดทองแดงออกโดยใช้สารละลายเฟอร์ริกคลอไรด์ ( $\text{FeCl}_3$ ) ผสมกับสารละลายอื่น ๆ เพื่อเพิ่มประสิทธิภาพในการกำจัดทองแดงให้สมบูรณ์มากยิ่งขึ้น เช่น ผสมกับสารละลาย  $\text{HCl}$ ,  $\text{HNO}_3$ ,  $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ ,  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$  และ  $\text{CuCl}_2$  หลังจากที่ทองแดงถูกกำจัดเสร็จสมบูรณ์จะเหลือชั้นของ PMMA/graphene ลอยอยู่ ทำการเคลื่อนย้ายชั้นของ PMMA/graphene โดยจุ่มลงในน้ำกลั่น 7-8 ครั้ง เพื่อล้างสิ่งตกค้างที่เกิดจากกระบวนการกำจัดทองแดง นำชั้นของ PMMA/graphene วางไว้บนวัสดุรองรับตามที่ต้องการ ต่อมาทำการกำจัด PMMA โดยการนำชั้นของ PMMA/graphene/substrate ไปแช่ในอะซิโตนหรือคลอโรฟอร์มเพื่อให้ PMMA ละลายออกไปจะได้ฟิล์มแกรฟีนที่สมบูรณ์เกิดขึ้น



ภาพที่ 15 กระบวนการเคลื่อนย้ายชั้นของแกรฟีนที่สังเคราะห์บนฟอยด์ทองแดงวางบนวัสดุรองรับอื่น (Kumar & Lee, 2013)

## 2.4 ผลของพารามิเตอร์ต่าง ๆ ต่อการเกิดของแกรฟีนบนทองแดง

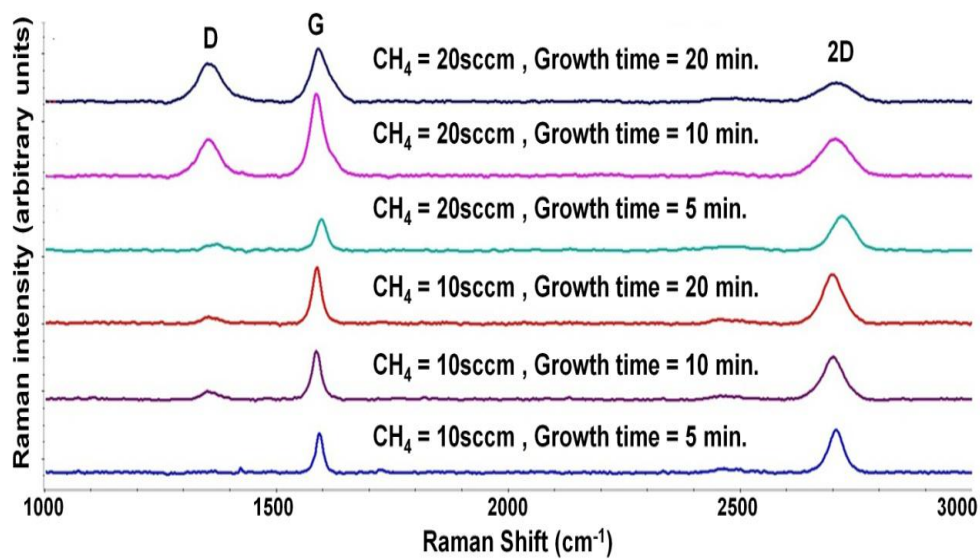
Mohsin (2012) ทำการสังเคราะห์แกรฟีนด้วยวิธี CVD ที่ความดันบรรยากาศ (Atmospheric pressure chemical vapor deposition, APCVD) และศึกษาผลของพารามิเตอร์ต่าง ๆ ต่อการเกิดของแกรฟีน โดยการวิเคราะห์จากรามานสเปกตรัม พารามิเตอร์ที่สำคัญในกระบวนการสังเคราะห์แกรฟีนด้วยวิธี APCVD ได้แก่ อัตราไหลของแก๊สตั้งต้น (Precursor gas) อุณหภูมิและเวลาที่ใช้ในการสังเคราะห์แกรฟีน ในการทดลองนี้ใช้แก๊สมีเทน ( $\text{CH}_4$ ) เป็นแก๊สตั้งต้น แก๊สอาร์กอน (Ar) และแก๊สไฮโดรเจน ( $\text{H}_2$ ) เป็นแก๊สพาหะ โดยมีแผ่นฟอยด์ทองแดงเป็นตัวเร่งปฏิกิริยาในการสังเคราะห์แกรฟีน ซึ่งสามารถสรุปผลของพารามิเตอร์ต่าง ๆ ต่อการเกิดของแกรฟีนได้ดังนี้

ผลของอัตราการไหลของสารตั้งต้นและเวลาที่ใช้ในการสังเคราะห์แกรฟีนต่อการเกิดของแกรฟีน

เพื่อศึกษาผลของอัตราการไหลของแก๊สตั้งต้นและเวลาที่ใช้ในการสังเคราะห์แกรฟีนต่อการเกิดของแกรฟีน โดยทางผู้วิจัยทำการสังเคราะห์แกรฟีนที่อุณหภูมิ  $980\text{ }^\circ\text{C}$  เงื่อนไขที่ใช้ในการสังเคราะห์แกรฟีนและอัตราส่วน  $I_{2D}/I_G$  พิก จากกราฟวิเคราะห์แกรฟีนตัวอย่างด้วยเทคนิครามานสเปกโตรสโกปีดังแสดงในภาพที่ 16 สามารถสรุปผลการวิเคราะห์ได้ดังตารางที่ 1

ตารางที่ 1 เงื่อนไขที่ใช้ในการสังเคราะห์แกรไฟีนและอัตราส่วน  $I_{2D}/I_G$  พิค จากรามานสเปกตรัมของแกรไฟีนตัวอย่างดังแสดงในภาพที่ 16 (Mohsin, 2012)

หมายเลข ตัวอย่าง	อุณหภูมิ (°C)	อัตราไหลของแก๊สมีเทน (sccm)	เวลา (นาที)	$I_{2D}/I_G$
1	980	10	5	1.08
2	980	10	10	0.94
3	980	10	20	0.87
4	980	20	5	1.04
5	980	20	10	0.453
6	980	20	20	0.34



ภาพที่ 16 รามานสเปกตรัมของแกรไฟีนตัวอย่างที่สังเคราะห์ที่อุณหภูมิ 980 °C ภายใต้เงื่อนไขที่แตกต่างกัน (Mohsin, 2012)



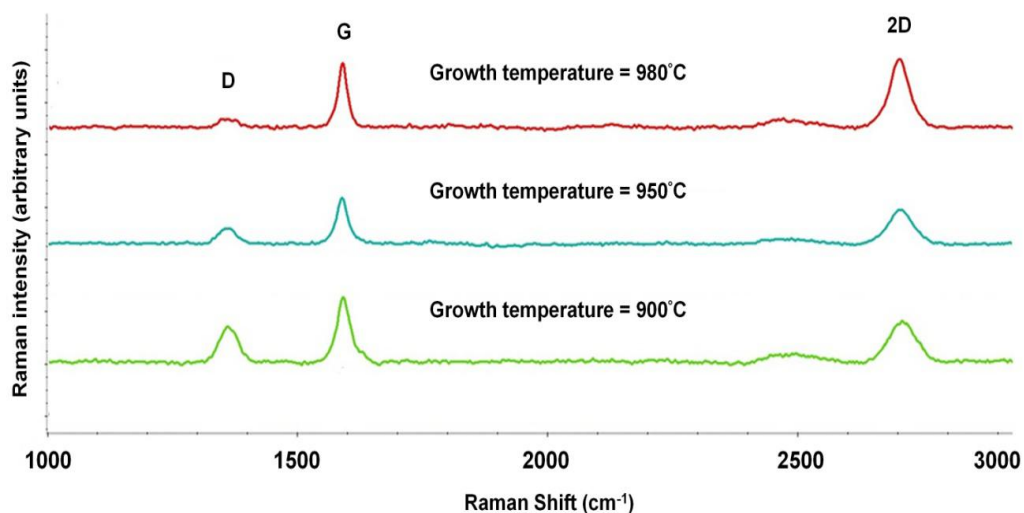
จากภาพที่ 16 แสดงรามานสเปกตรัมของแกรฟีนตัวอย่างโดยใช้เงื่อนไขในการสังเคราะห์แกรฟีนสรุปดังตารางที่ 1 พิกที่สำคัญจากรามานสเปกตรัมในแกรฟีนชั้นเดียวประกอบด้วย D, G และ 2D พิก ซึ่งมีตำแหน่งพิกของรามาน (Raman Shift,  $\text{cm}^{-1}$ ) ที่ตำแหน่ง  $1350 \text{ cm}^{-1}$ ,  $1580 \text{ cm}^{-1}$  และ  $2700 \text{ cm}^{-1}$  ตามลำดับ อัตราส่วน  $I_{2D}/I_G$  พิก เป็นปริมาณที่เป็นตัวกำหนดจำนวนชั้นของแกรฟีน จากภาพที่ 16 แสดงให้เห็นว่าอัตราส่วน  $I_{2D}/I_G$  พิก ลดลงเมื่อเวลาที่ใช้ในการสังเคราะห์แกรฟีนเพิ่มขึ้น แสดงให้เห็นว่าจำนวนชั้นของแกรฟีนเพิ่มขึ้น เมื่อเวลาที่ใช้ในการสังเคราะห์แกรฟีนมากขึ้น จากตารางที่ 1 อัตราส่วน  $I_{2D}/I_G \sim 1$  เมื่อใช้เวลาในการสังเคราะห์แกรฟีน 5 นาที ที่อัตราการไหลของแก๊สมีเทน 10 sccm และ 20 sccm แสดงให้เห็นว่าเป็นแกรฟีนสองชั้น และภายใต้เงื่อนไขอื่น ๆ ที่ใช้ในการสังเคราะห์แกรฟีน ค่าอัตราส่วน  $I_{2D}/I_G < 1$  แสดงว่าเกิดแกรฟีนสองหรือสามชั้นและที่อัตราการไหลของแก๊สมีเทน 20 sccm ค่าอัตราส่วน  $I_{2D}/I_G$  ลดต่ำลง เมื่อเวลาที่ใช้ในการสังเคราะห์แกรฟีนเพิ่มขึ้นเปรียบเทียบกับอัตราการไหลของแก๊สมีเทนที่ 10 sccm ที่เงื่อนไขเดียวกันของการสังเคราะห์แกรฟีน ซึ่งแสดงให้เห็นว่าอัตราการไหลของแก๊สมีเทนที่ต่ำกว่าเป็นพารามิเตอร์ที่สำคัญในการควบคุมจำนวนชั้นของแกรฟีนภายใต้การสังเคราะห์แกรฟีนด้วยวิธี APCVD จากรูปที่ 16 แสดงให้เห็นว่าความเข้มของ D พิก เพิ่มขึ้นเมื่อเวลาที่ใช้ในการสังเคราะห์แกรฟีนและจำนวนชั้นของแกรฟีนเพิ่มขึ้น จากการทดลองในงานวิจัยนี้ สามารถสรุปได้ว่า เมื่ออัตราการไหลของแก๊สตั้งต้นมีปริมาณต่ำและเวลาที่ใช้ในการสังเคราะห์แกรฟีนน้อยจะเป็นพารามิเตอร์ที่สำคัญในการลดจำนวนชั้นของแกรฟีน

ผลของอุณหภูมิที่ใช้ในการสังเคราะห์แกรฟีนต่อการเกิดของแกรฟีน

จากการสังเคราะห์แกรฟีนบนแผ่นพอยด์ทองแดงที่อุณหภูมิระหว่าง  $900 - 980 \text{ }^{\circ}\text{C}$  พารามิเตอร์ที่ใช้ในการสังเคราะห์แกรฟีนและอัตราส่วนระหว่าง  $I_{2D}/I_G$  พิก จากรามานสเปกตรัมดังแสดงในภาพที่ 17 สามารถสรุปได้ดังตารางที่ 2 จากตารางแสดงจำนวนชั้นของแกรฟีนเพิ่มขึ้นหรือลดลงขึ้นอยู่กับอุณหภูมิที่ใช้ในการสังเคราะห์แกรฟีน ซึ่งสามารถยืนยันได้จากอัตราส่วน  $I_{2D}/I_G$  พิก และจากภาพที่ 17 พบว่าเมื่ออุณหภูมิสูงขึ้นความเข้มของ D พิก ลดลง และจากตารางที่ 2 ยังพบว่าอัตราส่วน  $I_{2D}/I_G = 1.12$  ยืนยันว่าเป็นแกรฟีนสองชั้น ถึงแม้ว่าจะทำการสังเคราะห์แกรฟีนที่อุณหภูมิสูงถึง  $980 \text{ }^{\circ}\text{C}$  ซึ่งสามารถสรุปได้ว่าการสังเคราะห์แกรฟีนที่อุณหภูมิสูงช่วยลดจำนวนชั้นและลดข้อบกพร่องในแกรฟีน

ตารางที่ 2 เงื่อนไขที่ใช้ในการสังเคราะห์แกรไฟีนและอัตราส่วน  $I_{2D}/I_G$  พิค จากรามานสเปกตรัมของแกรไฟีนตัวอย่างดังแสดงในภาพที่ 17 (Mohsin, 2012)

หมายเลขตัวอย่าง	อุณหภูมิ (°C)	อัตราไหลของแก๊สมีเทน (sccm)	เวลา (นาที)	$I_{2D}/I_G$
7	900	5	2	0.59
8	950	5	2	0.78
9	980	5	2	1.12

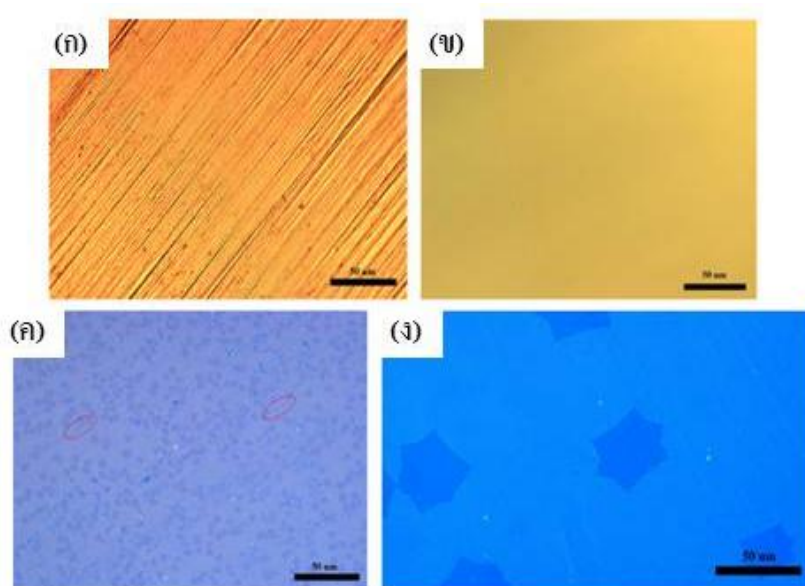


ภาพที่ 17 รามานสเปกตรัมของแกรไฟีนตัวอย่างที่สังเคราะห์ที่อุณหภูมิแตกต่างกัน ที่อัตราไหลการของแก๊สมีเทน 5 sccm เป็นเวลา 2 นาที (Mohsin, 2012)

## 2.5 ผลของความขรุขระของวัสดุรองรับทองแดงต่อการเกิดแกรไฟีนโดเมนที่ความดันบรรยากาศ

จากผลงานวิจัยที่ผ่านมา กลุ่มนักวิจัยพยายามพัฒนาการสังเคราะห์แกรไฟีนบนโลหะทรานซิชัน เช่น นิกเกิล (Ni) รูทีเนียม (Ru) โมลิบดีนัม (Mo) ทองแดง (Cu) และทองคำ (Au) ด้วยวิธี CVD จนประสบความสำเร็จ โดยหมู่โลหะทรานซิชันที่ใช้เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาในการสังเคราะห์แกรไฟีน ทองแดงแสดงสมบัติที่เหนือกว่าโลหะชนิดอื่น ๆ เนื่องจากทองแดงมีพื้นที่ผิวขนาดใหญ่ แกรไฟีนที่เกิดบนผิวทองแดงมีความเป็นเนื้อเดียวกันและสามารถเคลื่อนย้ายแผ่นแกรไฟีนออกจากผิว

ของทองแดงได้ง่ายเมื่อต้องการนำเกรฟีนไปประยุกต์ใช้งาน Wang et al. (2014) ได้ทำการศึกษาเกี่ยวกับความขรุขระของพื้นผิวและรอยต่อของเกรน (grain boundary) ของทองแดงต่อการเกิดนิวคลีโอชัน (nucleation) ของเกรฟีน โดเมน โดยการควบคุมการเกิดนิวคลีโอชันจากการขัดพื้นผิวของทองแดงให้เรียบด้วยวิธี Chemical Mechanical Polished (CMP) ทำการสังเคราะห์เกรฟีนด้วยวิธี CVD บนฟอยด์ทองแดงที่ผ่านการขัดและไม่ขัดพื้นผิวให้เรียบที่อุณหภูมิ 1050 °C โดยใช้แก๊สมีเทนเป็นแหล่งกำเนิดคาร์บอน หลังจากนั้นทำการเคลื่อนย้ายเกรฟีนออกจากผิวทองแดงไปวางบนฟิล์มซิลิกอนไดออกไซด์ดังแสดงในภาพที่ 18



ภาพที่ 18 ภาพจากกล้องจุลทรรศน์แบบใช้แสง (ก) ทองแดงที่ไม่ผ่านการขัดผิวให้เรียบก่อนการสังเคราะห์เกรฟีน (ข) ทองแดงที่ผ่านการขัดผิวให้เรียบก่อนการสังเคราะห์เกรฟีน (ค) และ (ง) การเคลื่อนย้ายเกรฟีนวางบนวัสดุรองรับซิลิกอนไดออกไซด์ของเกรฟีนที่สังเคราะห์บนทองแดงที่ไม่ผ่านและผ่านการขัดผิวให้เรียบตามลำดับ (Wang et al., 2014)

จากภาพที่ 18 (ก) แสดงภาพแผ่นฟอยด์ทองแดงที่ไม่ผ่านการขัดพื้นผิวให้เรียบก่อนทำการสังเคราะห์เกรฟีน พบว่าพื้นผิวมีรอยหยักและขรุขระ มีจุดบกพร่องบนพื้นผิวของทองแดงเป็นจำนวนมากเมื่อเทียบกับภาพที่ 18 (ข) พื้นผิวของทองแดงเรียบและรอยหยักบนพื้นผิวทองแดงลดลงเนื่องจากทองแดงผ่านการขัดพื้นผิวให้เรียบด้วยวิธี CMP ภาพที่ 18 (ค) แสดงการเคลื่อนย้ายเกรฟีนที่สังเคราะห์บนทองแดงที่ไม่ผ่านการขัดพื้นผิวให้เรียบวางบนซิลิกอนไดออกไซด์ พบว่า

นิเวศของชั้นของการเกิดแกรฟีนมีการกระจายตัวบนพื้นผิวของทองแดงแบบสุ่ม โดยมีขนาดของแกรฟีนโดเมนเฉลี่ยประมาณ 5  $\mu\text{m}$  ตรงกันข้ามกับแกรฟีนที่สังเคราะห์บนแผ่นพอยด์ทองแดงที่ผ่านการขัดผิวให้เรียบด้วยวิธี CMP และทำการเคลื่อนย้ายชั้นของแกรฟีนวางบนซิลิกอนไดออกไซด์ดังแสดงในภาพที่ 18 (ง) พบว่าความหนาแน่นของแกรฟีนโดเมนลดลง ขนาดของแกรฟีนโดเมนเฉลี่ยประมาณ 50  $\mu\text{m}$  แกรฟีนที่สังเคราะห์บนแผ่นพอยด์ทองแดงที่ผ่านการขัดผิวให้เรียบด้วยวิธี CMP ไม่แตกหักง่ายหลังจากทำการเคลื่อนย้ายแกรฟีนวางบนซิลิกอนไดออกไซด์ แต่แกรฟีนที่สังเคราะห์บนพอยด์ทองแดงที่ไม่ผ่านการขัดผิวให้เรียบเกือบจะแตกหักหมดหลังจากผ่านกระบวนการเคลื่อนย้ายแกรฟีนวางบนซิลิกอนไดออกไซด์และมี PMMA ตกค้างเป็นจำนวนมาก ซึ่งเกิดจากผลของรอยขีดข่วนบนพื้นผิวของทองแดง

## 2.6 การควบคุมการสังเคราะห์และลักษณะของอนุภาคนาโนของโลหะ

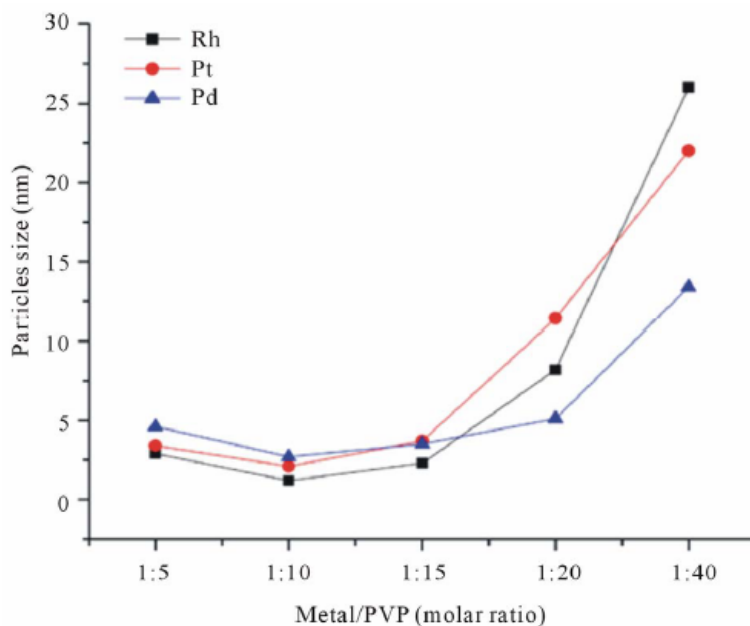
อนุภาคนาโนของโลหะที่มีการกระจายตัวของขนาดอนุภาคในช่วงแคบมีความสำคัญทางด้านเทคโนโลยี เนื่องจากมีสมบัติทางกายภาพและทางเคมีที่มีลักษณะจำเพาะ สามารถนำไปประยุกต์ใช้งานได้หลากหลายด้าน เช่น ตัวเร่งปฏิกิริยา ออปโตอิเล็กทรอนิกส์ (optoelectronics) เซนเซอร์ (sensor) การสังเคราะห์สารเคมี กระบวนการกลั่นน้ำมันและเทคโนโลยีเซลล์เชื้อเพลิง เป็นต้น การกระจายตัวของขนาดอนุภาคนาโนของโลหะในช่วงแคบมีอิทธิพลต่อการเกิดผลทางเคมีที่พื้นผิว (surface chemical activity) สมบัติทางแม่เหล็ก รวมทั้งสมบัติทางอิเล็กทรอนิกส์ และจากข้อมูลที่ผ่านมาได้ให้ความสนใจในการพัฒนาวิธีการสังเคราะห์อนุภาคนาโนของโลหะให้มีการกระจายตัวเป็นอนุภาคเดี่ยว ๆ ควบคุมขนาดและรูปร่างของอนุภาคนาโนของโลหะ (Pt, Rh, Pd, Ir, Au และ Ag) โดยการปรับปรุงกลไกการเกิดของอนุภาคนาโนของโลหะในระหว่างกระบวนการสังเคราะห์ ปัจจุบันมีการพัฒนาวิธีการสังเคราะห์อนุภาคนาโนของโลหะที่มีประสิทธิภาพหลากหลายวิธีรวมทั้งวิธีโพลิออล เนื่องจาก Pt, Rh และ Pd เป็นโลหะที่มีสมบัติโดดเด่นและมีการนำมาประยุกต์ในงานหลากหลายด้าน ปัจจุบันจึงได้รับความสนใจในการพัฒนาวิธีการสังเคราะห์อนุภาคนาโนของ Pt, Rh และ Pd ด้วยวิธีโพลิออล โดยมีการควบคุมขนาด รูปร่างและการกระจายตัวของขนาดอนุภาคจากการควบคุมตัวแปรต่าง ๆ ในระหว่างกระบวนการสังเคราะห์ (Hei, He, Wang, Liu, & Zhang, 2012) ซึ่งสามารถสรุปอิทธิพลของตัวแปรต่าง ๆ ในการสังเคราะห์ต่อขนาดและรูปร่างของอนุภาคนาโนของโลหะได้ดังนี้

### อิทธิพลความเข้มข้นของสารตั้งต้น

Hei et al. (2012) ทำการสังเคราะห์อนุภาคนาโนของ Pt, Rh และ Pd ด้วยวิธีโพลีออล โดยใช้  $H_2PtCl_6$ ,  $RhCl_3$  และ  $H_2PdCl_4$  เป็นสารตั้งต้นตามลำดับ ใช้พอลิเมอร์พอลิไวนิลไพโรลิโดน (PVP) เป็นสารป้องกันการรวมตัวและควบคุมรูปร่างของอนุภาคและใช้เอทิลีนไกลคอลเป็นตัวรีดิวซ์ สังเคราะห์อนุภาคนาโนของโลหะเหล่านี้ที่อุณหภูมิ  $190\text{ }^{\circ}\text{C}$  โดยควบคุมขนาดของอนุภาคจากการเปลี่ยนแปลงความเข้มข้นของสารตั้งต้น พบว่า อนุภาคนาโนของ Pt, Rh และ Pd มีการกระจายตัวของขนาดอนุภาคในช่วงแคบ อนุภาคมีรูปร่างเป็นทรงกลมและยังพบว่าเมื่อความเข้มข้นของสารตั้งต้นที่ใช้ในกระบวนการสังเคราะห์เพิ่มขึ้น ขนาดของอนุภาคใหญ่ขึ้น โดยขนาดของอนุภาครูทเนียมมีค่าเฉลี่ย 2.4 nm, 2.7 nm, 2.9 nm, 3.2 nm, 4.0 nm และ 5.1 nm เมื่อใช้สารละลาย  $RhCl_3$  ในกระบวนการสังเคราะห์ที่ความเข้มข้น 0.1 mM, 0.2 mM, 0.4 mM, 0.8 mM, 1.6 mM และ 3.2 mM ตามลำดับ ขนาดของอนุภาคแพลเลเดียมเฉลี่ย 3.2 nm, 3.3 nm, 4.0 nm, 4.4 nm, 4.8 nm และ 5.3 nm เมื่อใช้สารละลาย  $H_2PdCl_4$  ในกระบวนการสังเคราะห์ที่ความเข้มข้น 0.12 mM, 0.24 mM, 0.48 mM, 0.96 mM, 1.92 mM และ 3.48 mM ตามลำดับและขนาดของอนุภาคแพลทินัมเฉลี่ย 3.2 nm, 4.6 nm, 5.7 nm, 6.1 nm และ 6.4 nm เมื่อใช้สารละลาย  $H_2PtCl_6$  ในกระบวนการสังเคราะห์ที่ความเข้มข้น 0.1 mM, 0.3 mM, 0.6 mM, 1.2 mM และ 2.4 mM ตามลำดับ

### อิทธิพลของอัตราส่วนความเข้มข้นของโลหะต่อพอลิไวนิลไพโรลิโดน (metal/PVP)

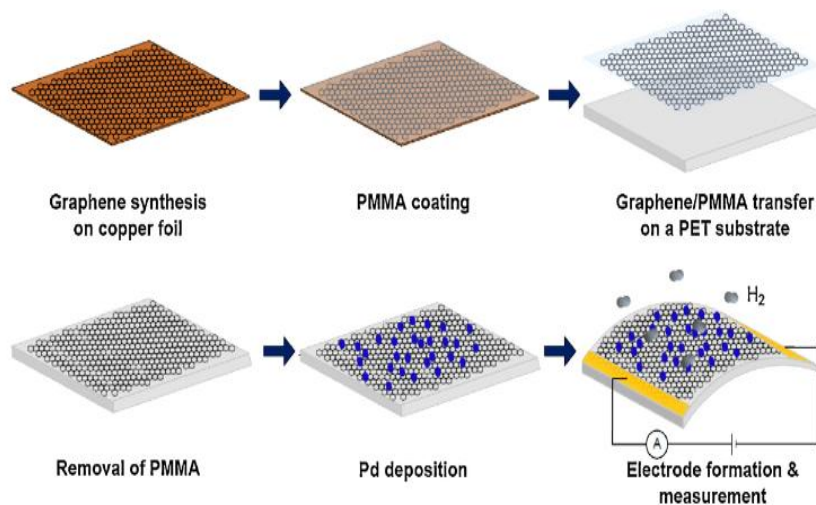
Hei et al. (2012) ได้ทำการสังเคราะห์อนุภาคนาโนของ Pt, Rh และ Pd ด้วยวิธีโพลีออล เพื่อศึกษาผลของปริมาณ PVP ต่อขนาดของอนุภาคนาโนของโลหะจากการเปลี่ยนแปลงอัตราส่วนความเข้มข้นของ Pt/PVP, Rh/PVP และ Pd/PVP ในระหว่างกระบวนการสังเคราะห์ โดยมีการเปลี่ยนแปลงอัตราส่วนความเข้มข้นของ metal/PVP จาก 1:5 ถึง 1:40 M ดังแสดงในภาพที่ 19 พบว่า เมื่อปริมาณ PVP เพิ่มขึ้น ขนาดของอนุภาคเฉลี่ยลดลงในช่วงแรกและหลังจากนั้นขนาดของอนุภาคเฉลี่ยเพิ่มขึ้นอย่างรวดเร็ว โดยอัตราส่วนความเข้มข้นของ metal/PVP ที่อัตราส่วน 1:10 เป็นอัตราส่วนที่เหมาะสม เนื่องจากเมื่ออัตราส่วน metal/PVP มากกว่า 1:10 ขนาดอนุภาคเฉลี่ยเพิ่มขึ้นอย่างชัดเจนและเมื่ออัตราส่วน metal/PVP ต่ำกว่า 1:10 ขนาดอนุภาคเฉลี่ยเพิ่มขึ้น โดยขึ้นอยู่กับการลดอัตราส่วนของ metal/PVP



ภาพที่ 19 ความสัมพันธ์ระหว่างขนาดของอนุภาคโลหะและอัตราส่วนของ Pt/PVP, Rh/PVP และ Pd/PVP (Hei et al., 2012)

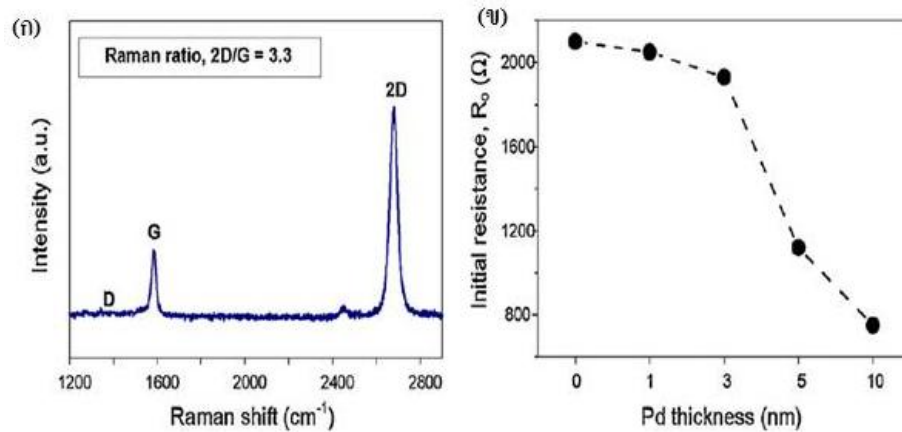
## 2.7 เซนเซอร์แก๊สไฮโดรเจนที่มีความยืดหยุ่นโดยใช้แกรฟีนที่เคลือบด้วยอนุภาคนาโนแพลเลเดียม

Chung et al. (2012) ทำการสังเคราะห์แกรฟีนบนแผ่นพอยด์ทองแดงหนา 25  $\mu\text{m}$  โดยใช้วิธี CVD เพื่อนำแกรฟีนตัวอย่างมาสร้างเป็นเซนเซอร์แก๊สไฮโดรเจนดังแสดงในภาพที่ 20 โดยเริ่มจากการเคลือบพอลิเมอร์พอลิเมทิลเมทาคริเลตลงบนแกรฟีนตัวอย่างที่เคลือบอยู่บนแผ่นพอยด์ทองแดงด้วยวิธีปั่นเคลือบ เพื่อรักษาโครงสร้างของแกรฟีนในระหว่างกระบวนการเคลื่อนย้าย ทำการแยกชั้นของแกรฟีนออกจากพื้นผิวของทองแดงโดยใช้ oxygen plasma และต่อมาทำการกำจัดแผ่นทองแดงออกโดยนำชั้นของ PMMA/graphene/Cu ไปแช่ในสารละลายเฟอร์ริกคลอไรด์ เหลือชั้นของ PMMA/Graphene ลอยในสารละลาย เมื่อทองแดงถูกกำจัดโดยสมบูรณ์ ทำการเคลื่อนย้ายชั้น PMMA/graphene มาวางบนวัสดุรองรับพอลิเอทิลีนเทเรฟทาเลต (Polyethylene Terephthalate, PET) และต่อมาทำการกำจัดชั้นของ PMMA ออก โดยการนำชั้น PMMA/Graphene/PET ไปแช่ในคลอโรฟอร์ม หลังจากนั้นทำการเคลือบแพลเลเดียมที่มีความหนาในช่วง 1-10 nm ลงบนแกรฟีนฟิล์มที่วางอยู่บนวัสดุรองรับ PET ด้วยวิธีไอระเหยทางความร้อน และสุดท้ายทำการเชื่อมต่อลวดทองคำเข้าไปในแกรฟีนตัวอย่างโดยใช้กาวเงินเพื่อเป็นขั้วไฟฟ้า สำหรับจ่ายกระแสไฟฟ้าและวัดความต่างศักย์ไฟฟ้าในกระบวนการตรวจวัดแก๊สไฮโดรเจน



ภาพที่ 20 กระบวนการสร้างเซนเซอร์แก๊สไฮโดรเจนโดยใช้ฟิล์มแกรฟีนที่เคลือบแพลเลเดียม  
(Chung et al., 2012)

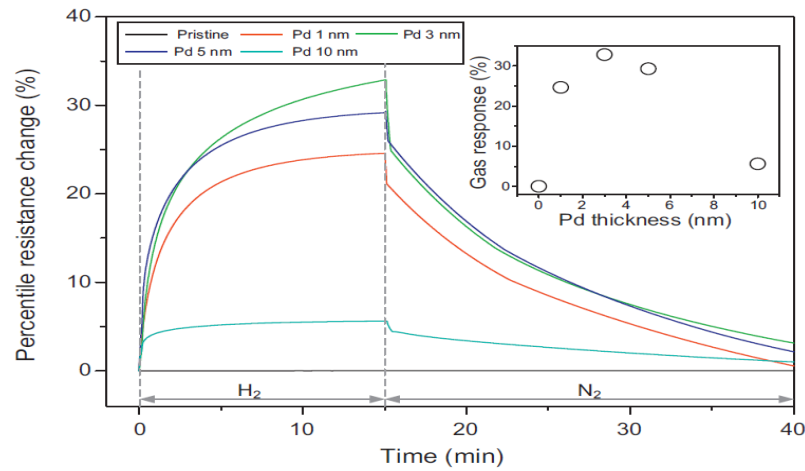
ในงานวิจัยนี้ Chung et al. (2012) สามารถเตรียมแกรฟีนชั้นเดียวบนแผ่นฟอยด์ทองแดง ด้วยวิธี CVD ซึ่งสามารถยืนยันได้จากผลการวิเคราะห์อัตราส่วนของ  $I_{2D}/I_G$  พิก ด้วยเทคนิค รามานสเปกโตรสโกปีมีค่าเท่ากับ 3.3 ดังแสดงในภาพที่ 21 (ก) และภาพที่ 21 (ข) แสดงความต้านทานไฟฟ้าเริ่มต้น ( $R_0$ ) ของเซนเซอร์แก๊สไฮโดรเจนที่สร้างจากแกรฟีนที่มีการเคลือบแพลเลเดียมที่ความหนาต่าง ๆ พบว่า ความต้านทานไฟฟ้าของแกรฟีนลดลงเมื่อความหนาของแพลเลเดียมที่เคลือบบนชั้นของแกรฟีนมีความหนาเพิ่มขึ้น



ภาพที่ 21 (ก) สเปกตรัมรามานของแกรฟีนที่มีการเคลื่อนย้ายไปวางบนวัสดุรองรับ PET และ (ข) แสดงความต้านทานไฟฟ้าเริ่มต้น ( $R_0$ ) ของเซนเซอร์แก๊สไฮโดรเจนจากแกรฟีนที่เคลือบด้วยแพลเลเดียมที่มีความหนาต่าง ๆ (Chung et al., 2012)

ผลจากการตรวจวัดแก๊สไฮโดรเจนของ Chung et al. (2012) ดังแสดงในภาพที่ 22 การเปลี่ยนแปลงความต้านทานไฟฟ้าของแกรฟีนเมื่อสัมผัสกับแก๊สไฮโดรเจนที่ความเข้มข้น 1,000 ppm พบว่า ไม่มีการเปลี่ยนแปลงความต้านทานไฟฟ้าในแกรฟีน แต่แกรฟีนที่มีการเคลือบด้วยอนุภาคนาโนแพลเลเดียมเมื่อสัมผัสกับแก๊สไฮโดรเจนเกิดการเปลี่ยนแปลงความต้านทานไฟฟ้า เนื่องจากเมื่อเซนเซอร์แก๊สไฮโดรเจนมีการดูดซับโมเลกุลไฮโดรเจน อนุภาคแพลเลเดียมที่อยู่บนแกรฟีนเปลี่ยนเป็นแพลเลเดียมไฮไดรด์ ส่งผลให้พลังงานยึดเริ่ม (Work function) ของแพลเลเดียมต่ำกว่าแพลเลเดียมบริสุทธิ์ ทำให้เกิดการถ่ายโอนอิเล็กตรอนจากแพลเลเดียมไปยังแกรฟีนเกิด Trap p-type carriers ในแกรฟีนขึ้น ส่งผลทำให้ความต้านทานไฟฟ้าเพิ่มขึ้นในเซนเซอร์แก๊สไฮโดรเจน การตอบสนองต่อแก๊สไฮโดรเจนเมื่อพิจารณาตามความหนาของแพลเลเดียมที่เคลือบอยู่บนแกรฟีนดังภาพที่แทรกอยู่ในภาพที่ 22 จะเห็นว่าการตอบสนองต่อแก๊สไฮโดรเจนค่อย ๆ เพิ่มขึ้นจนถึงค่าสูงสุดประมาณ 32.9 % ในเซนเซอร์แก๊สไฮโดรเจนที่เคลือบแพลเลเดียมหนา 3 nm บนแผ่นแกรฟีน สำหรับเซนเซอร์แก๊สไฮโดรเจนที่มีแพลเลเดียมเคลือบอยู่บนแกรฟีนหนามากกว่า 3 nm การตอบสนองต่อแก๊สไฮโดรเจนลดลง เนื่องจากการนำไฟฟ้าโดยส่วนใหญ่ผ่านทางฟิล์มแพลเลเดียมค่อนข้างมากกว่าแกรฟีน





ภาพที่ 22 เปรอ์เซ็นต์การเปลี่ยนแปลงความต้านทานไฟฟ้าในเซนเซอร์แก๊สไฮโดรเจนแกรฟีน และแกรฟีนที่เคลือบด้วยอนุภาคนาโนแพลเลเดียมที่ความหนาต่าง ๆ เมื่อสัมผัสกับแก๊สไฮโดรเจนที่ความเข้มข้น 1,000 ppm (Chung et al., 2012)

ภาพที่ 23 (ก) แสดงการตรวจวัดแก๊สไฮโดรเจนซ้ำที่ความเข้มข้น 1,000 ppm ในเซนเซอร์แก๊สไฮโดรเจนของแกรฟีนที่มีอนุภาคนาโนแพลเลเดียมเคลือบที่ความหนา 3 nm ซึ่งแสดงให้เห็นว่าระหว่างรอบการวัดซ้ำมีการตอบสนองต่อแก๊สไฮโดรเจนลดลงเล็กน้อยและเริ่มอึดตัว ทั้งนี้เนื่องจากกระบวนการคืนตัวไม่สมบูรณ์ (Recovery) ของแพลเลเดียมไฮไดรด์ ( $\text{PdH}_x$ ) ในขณะที่มีการปล่อยแก๊สไฮโดรเจน กระบวนการคืนตัวไม่สมบูรณ์ทำให้เกิดการเปลี่ยนแปลงของแพลเลเดียมไฮไดรด์กลับมาเป็นแพลเลเดียมอีกครั้ง สามารถแก้ไขปัญหาคืนตัวไม่สมบูรณ์ในเซนเซอร์โดยการนำเซนเซอร์แก๊สไฮโดรเจนไปสัมผัสกับโมเลกุลของออกซิเจน ซึ่งมีผลต่อการเร่งการคืนตัวของไฮโดรเจนในแพลเลเดียมไฮไดรด์โดยการก่อตัวเป็นหมู่ไฮดรอกซิล (Hydroxyl) และน้ำ เมื่อนำเซนเซอร์แก๊สไฮโดรเจนมาใช้งานในบรรยากาศซึ่งมีไอน้ำ เมื่อไอน้ำเกิดการแตกตัวและเกิดการดูดซับบนพื้นผิวของแพลเลเดียมทำให้อัดตัวเป็นหมู่ไฮดรอกซิล ผลช่วยทำให้เกิดการดูดซับทางเคมีของอะตอมออกซิเจนขึ้น จากการดูดซับไฮโดรเจนเกิดเป็นอะตอมของไฮโดรเจนทำให้เกิดปฏิกิริยาระหว่างไฮโดรเจนและหมู่ไฮดรอกซิลทำให้เกิดการก่อตัวเป็นน้ำขึ้น เป็นผลทำให้การก่อตัวของแพลเลเดียมไฮไดรด์ลดลง เป็นสาเหตุให้การตอบสนองต่อแก๊สลดลง ภาพที่ 23 (ข) แสดงเปอร์เซ็นต์การเปลี่ยนแปลงความต้านทานไฟฟ้าเมื่อเซนเซอร์แก๊สไฮโดรเจนสัมผัสแก๊สไฮโดรเจนที่ความเข้มข้น 20 - 1000 ppm ภาพที่ 23 (ค) แสดงความสัมพันธ์ระหว่างการตอบสนองต่อแก๊สไฮโดรเจนกับรากที่สองของความเข้มข้นของไฮโดรเจน แสดงให้เห็นว่ามีความสัมพันธ์เชิงเส้นเป็นไปตามทฤษฎีการดูดซับของแลงเมียร์ที่อุณหภูมิคงที่ (The Langmuir adsorption isotherm)

theory) ซึ่งอธิบายเกี่ยวกับการแตกตัวของโมเลกุลไฮโดรเจนเป็นอะตอมของไฮโดรเจนเมื่อถูกดูดซับบนพื้นผิวของแพลเลเดียม โดยปฏิกิริยาการแตกตัวของโมเลกุลไฮโดรเจนบนพื้นผิวของแพลเลเดียมสามารถอธิบายได้ด้วยสมการที่ 3



อัตราการดูดซับและการคายไฮโดรเจน คือ  $k_1P(1 - \theta)^2$  และ  $k_{-1}\theta^2$  เมื่อ  $k_1$  และ  $k_{-1}$  คือค่าคงที่การดูดซับและการคายไฮโดรเจนตามลำดับ  $P$  คือ ความดันของไฮโดรเจนและ  $\theta$  คือ สัดส่วนพื้นผิวของแพลเลเดียมที่ถูกปกคลุมด้วยไฮโดรเจนแปรผันกับความไวต่อการตอบสนองของไฮโดรเจน ( $\Delta R/R_0$ ) ที่สมดุลอัตราการดูดซับไฮโดรเจนเท่ากับอัตราการคายไฮโดรเจน

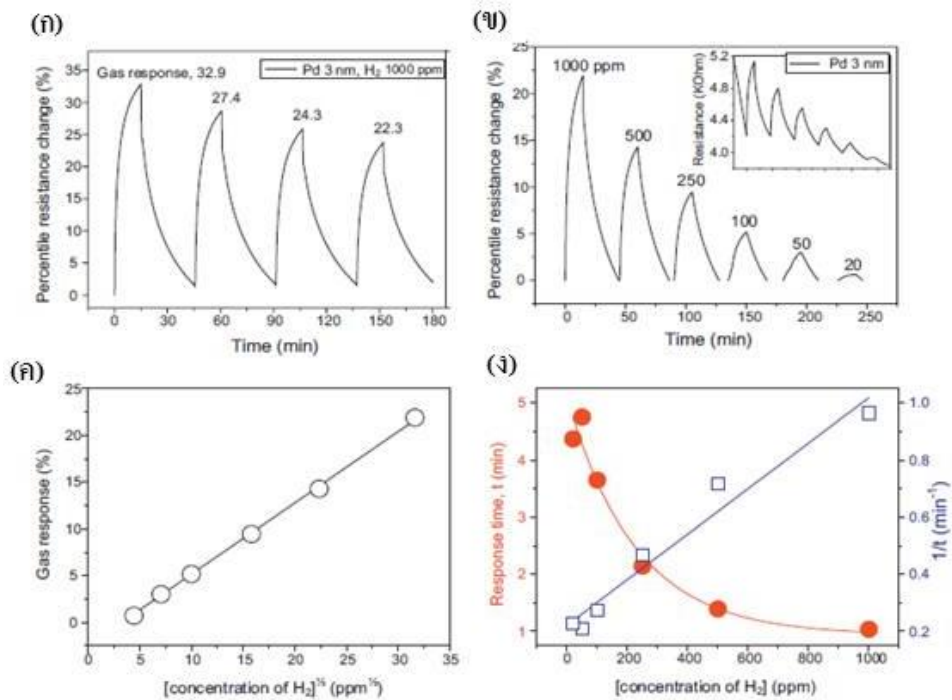
$$k_1P(1 - \theta)^2 = k_{-1}\theta^2$$

$$\frac{\theta}{(1-\theta)} = (k_1/k_{-1})^{1/2}P^{1/2} \quad (4)$$

ที่ความเข้มข้นของไฮโดรเจนต่ำ  $\theta \ll 1$  ความไวต่อการตอบสนองของแก๊สไฮโดรเจนเป็นสัดส่วนกับรากที่สองของความดันหรือความเข้มข้นของไฮโดรเจนเป็นไปตามสมการที่ 5

$$\Delta R/R_0 \propto \theta \approx (k_1/k_{-1})^{1/2}P^{1/2} \quad (5)$$

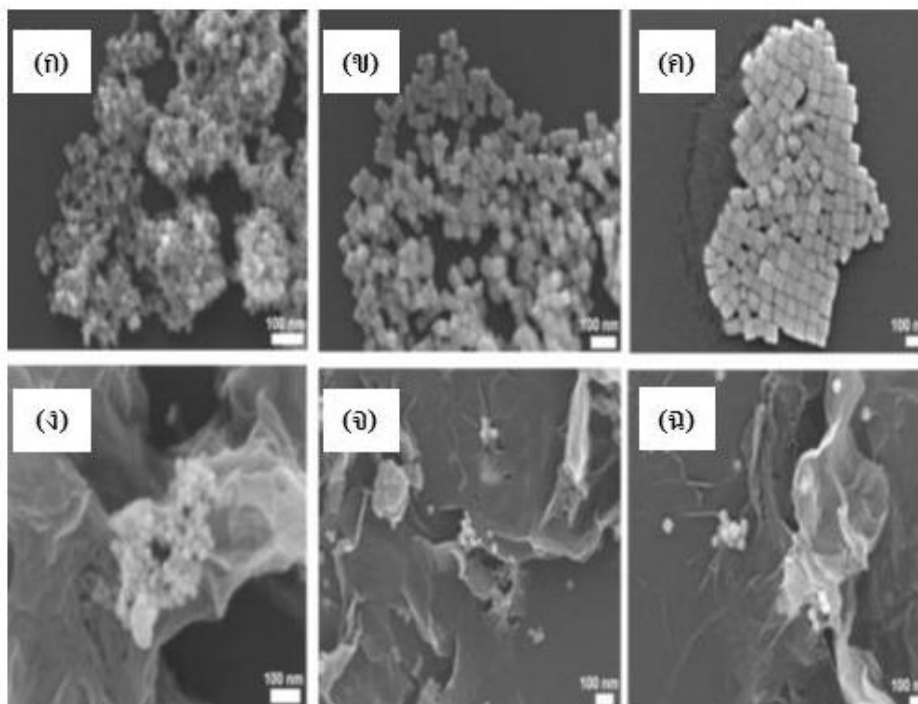
เวลาที่ใช้ในการตอบสนอง ( $t$ ) มีความสัมพันธ์กับความเข้มข้นของไฮโดรเจนดังแสดงในภาพที่ 23 (ง) โดยส่วนกลับของเวลาที่ใช้ในการตอบสนอง ( $1/t$ ) มีความสัมพันธ์เชิงเส้นกับความเข้มข้นของไฮโดรเจน โดยระยะแรกของการตรวจวัดแก๊สไฮโดรเจน อัตราการดูดซับไฮโดรเจน คือ  $k_1P(1 - \theta)^2$  เมื่อ  $(1 - \theta)^2$  คือ อัตราส่วนพื้นผิวที่ไม่ถูกปกคลุมด้วยไฮโดรเจนและเนื่องจาก  $\theta$  มีค่าน้อย ในระยะแรกอัตราการดูดซับไฮโดรเจนมีค่าประมาณ  $r \sim k_1P$  ดังนั้นส่วนกลับของเวลาที่ใช้ในการตอบสนองสอดคล้องกับอัตราการดูดซับไฮโดรเจนในช่วงเริ่มต้นของการตรวจวัดแก๊สไฮโดรเจน อัตราการดูดซับไฮโดรเจนมีความสัมพันธ์เชิงเส้นกับความเข้มข้นของไฮโดรเจน ซึ่งแสดงให้เห็นว่ากลไกการตรวจวัดแก๊สไฮโดรเจนของเซนเซอร์อาศัยกระบวนการแตกตัวโมเลกุลของแก๊สไฮโดรเจนเหนือพื้นผิวแพลเลเดียมเป็นหลัก



ภาพที่ 23 การตรวจวัดแก๊สไฮโดรเจนของเซนเซอร์แก๊สไฮโดรเจนจากแกรฟีนที่เคลือบด้วยอนุภาคนาโนแพลเลเดียม (ก) การเปลี่ยนแปลงความต้านทานไฟฟ้าของเซนเซอร์เมื่อสัมผัสกับแก๊สไฮโดรเจนที่ความเข้มข้น 1,000 ppm (ข) เปรอเซ็นต์การเปลี่ยนแปลงความต้านทานไฟฟ้าเมื่อเซนเซอร์สัมผัสกับแก๊สไฮโดรเจนที่ความเข้มข้น 20 – 1000 ppm (ค) แสดงความสัมพันธ์ระหว่างการตอบสนองต่อแก๊สและรากที่สองของความเข้มข้นของแก๊สไฮโดรเจน (ง) แสดงความสัมพันธ์ระหว่างเวลาที่ใช้ในการตอบสนองกับความเข้มข้นของไฮโดรเจน (Chung et al., 2012)

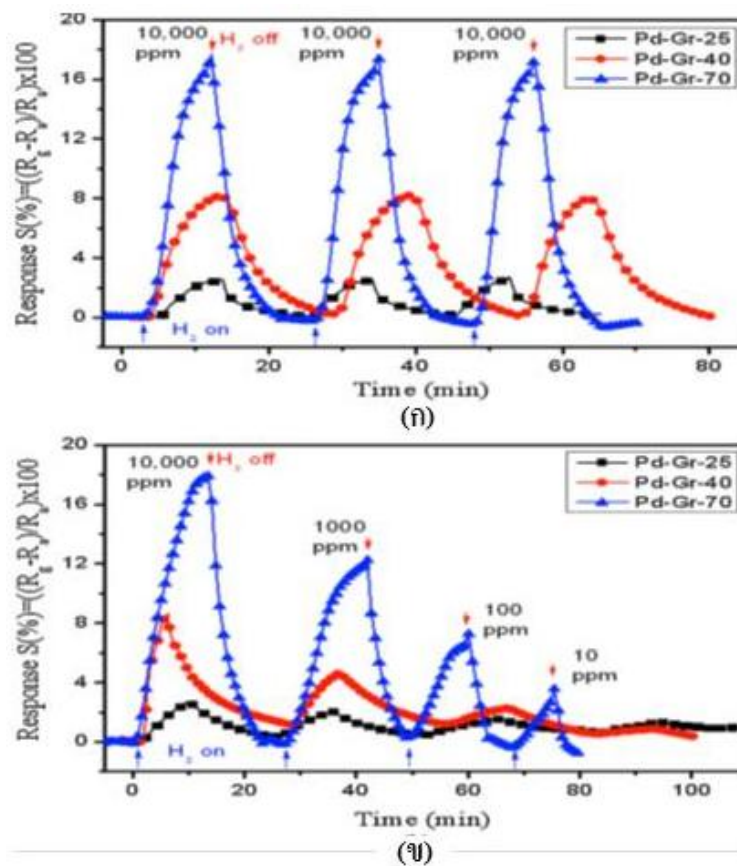
## 2.8 ผลของขนาดของอนุภาคนาโนแพลเลเดียมรูปทรงสี่เหลี่ยมไฮบริดกับแกรฟีนต่อสมบัติการตรวจวัดแก๊สไฮโดรเจน

Phan and Chung (2014 b) ทำการสังเคราะห์อนุภาคนาโนแพลเลเดียมรูปทรงสี่เหลี่ยมไฮบริดกับแกรฟีนเพื่อนำมาตรวจวัดแก๊สไฮโดรเจน โดยทำการสังเคราะห์อนุภาคนาโนแพลเลเดียมรูปทรงสี่เหลี่ยมที่ขนาด 25, 40 และ 70 nm ดังแสดงที่ 24 (ก-ค) ต่อมาทำการนำอนุภาคนาโนแพลเลเดียมรูปทรงสี่เหลี่ยมมาไฮบริดกับแกรฟีนดังแสดงในภาพที่ 24 (ง-ฉ) เพื่อศึกษาผลของขนาดของอนุภาคนาโนแพลเลเดียมรูปทรงสี่เหลี่ยมต่อการตรวจวัดแก๊สไฮโดรเจน



ภาพที่ 24 ภาพถ่ายจาก SEM ของอนุภาคแพลเลเดียมบริสุทธิ์ที่ขนาด (ก) 25 nm, (ข) 40 nm, (ค) 70 nm และอนุภาคแพลเลเดียมไฮบริดกับแกรฟีน (ง) Pd-Gr-25, (จ) Pd-Gr-40, (ฉ) Pd-Gr-70 (Phan & Chung, 2014 b)

จากการตรวจวัดแก๊สไฮโดรเจนของ Phan and Chung (2014 b) โดยการนำอนุภาคนาโนแพลเลเดียมรูปทรงสี่เหลี่ยมที่ขนาดแตกต่างกันไฮบริดกับแกรฟีน และทำการตรวจวัดแก๊สไฮโดรเจนที่ความเข้มข้นของแก๊สไฮโดรเจนต่าง ๆ ณ อุณหภูมิห้อง ภาพที่ 25 (ก) แสดงค่าการตอบสนองต่อแก๊สไฮโดรเจนในเซนเซอร์แก๊สไฮโดรเจนที่ความเข้มข้นไฮโดรเจน 10,000 ppm มีค่าเท่ากับ 2.6 % , 7.9 % และ 17.7 % ในเซนเซอร์แก๊สไฮโดรเจน Pd-Gr-25, Pd-Gr-40 และ Pd-Gr-70 ตามลำดับ พบว่าขนาดของอนุภาคนาโนแพลเลเดียมรูปทรงสี่เหลี่ยมเพิ่มขึ้นง่ายต่อการดูดซับหรือคายโมเลกุลของไฮโดรเจน ส่งผลทำให้ค่าการตอบสนองต่อแก๊สไฮโดรเจนเพิ่มขึ้น ภาพที่ 25 (ข) แสดงการตอบสนองต่อแก๊สไฮโดรเจนของเซนเซอร์ที่ความเข้มข้นไฮโดรเจนต่าง ๆ พบว่าเซนเซอร์แก๊สไฮโดรเจนที่มีขนาดของอนุภาคนาโนแพลเลเดียมต่าง ๆ ไฮบริดกับแกรฟีนมีการตอบสนองต่อแก๊สไฮโดรเจนในช่วงความเข้มข้น 10,000 – 10 ppm



ภาพที่ 25 การตอบสนองต่อแก๊สไฮโดรเจนในอนุภาคนาโนแพลเลเดียมรูปทรงสี่เหลี่ยมไฮบริดกับแกรฟีน ณ อุณหภูมิห้อง ที่ความเข้มข้นไฮโดรเจน (ก) 10,000 ppm และ (ข) ที่ความเข้มข้นไฮโดรเจนต่าง ๆ (Phan & Chung, 2014 b)

## บทที่ 3

### วิธีดำเนินการวิจัย

#### 3.1 วัสดุ อุปกรณ์ที่ใช้ในการทดลอง

##### 3.1.1 วัสดุ อุปกรณ์ที่ใช้ในการสังเคราะห์แกรฟีน

- 3.1.1.1 ท่อควอทซ์ (Quartz tube)
- 3.1.1.2 ภาชนะควอทซ์ (Quartz boat)
- 3.1.1.3 ฟอยล์ทองแดง (Copper foil)
- 3.1.1.4 แก๊สอะเซทิลีน ( $C_2H_2$  99.6%) (Bangkok Industrial gas Co., LTD)
- 3.1.1.5 แก๊สไฮโดรเจน ( $H_2$ ) (Bangkok Industrial gas Co., LTD)
- 3.1.1.6 แก๊สอาร์กอน (Ar) (Bangkok Industrial gas Co., LTD)
- 3.1.1.7 อะซิโตน ( $CH_3COCH_3$  95.5%, GR Grade) (Duksan Pure Chemical)
- 3.1.1.8 เอทานอล ( $C_2H_5OH$  94.8%, Extra Pure Grade) (Duksan Pure Chemical)
- 3.1.1.9 น้ำกลั่น (DI-water)
- 3.1.1.10 ปีกเกอร์
- 3.1.1.11 เครื่องควบคุมอัตราการไหลของแก๊ส (Mass flow controller)

##### 3.1.2 วัสดุ อุปกรณ์ที่ใช้ในการเคลื่อนย้ายแกรฟีน

- 3.1.2.1 พอลิเมทิลเมทาคริเลต (Poly methyl methacrylate, PMMA, M.W. 94,600)
- 3.1.2.2 เฟอริกคลอไรด์ ( $FeCl_3$ ) (Carlo Erba)
- 3.1.2.3 โทลูอิน ( $C_6H_5CH_3$  99.5%) (Carlo Erba)
- 3.1.2.4 น้ำกลั่น
- 3.1.2.5 อะซิโตน
- 3.1.2.6 เอทานอล
- 3.1.2.7 กรดไฮโดรคลอริก ( $HCl$  37%, AR Grade ) (Qrec New Zealand)
- 3.1.2.8 ปีกเกอร์
- 3.1.2.9 ซั้วอิเล็คโทรดบนแผ่น  $SiO_2/Si$
- 3.1.2.10 เครื่อง spin-coating

### 3.1.3 วัสดุ อุปกรณ์ที่ใช้ในการสังเคราะห์อนุภาคนาโนแพลเลเดียม

- 3.1.3.1 แพลเลเดียมคลอไรด์ ( $\text{PdCl}_2 \geq 99.9\%$ ) (Sigma Aldrich)
- 3.1.3.2 พอลิไวนิลไพโรลิโดน (Poly vinyl pyrrolidone, PVP, MW 40,000)
- 3.1.3.3 เอทิลีนไกลคอล ( $\text{C}_2\text{H}_6\text{O}_2$ )
- 3.1.3.4 กรดไฮโดรคลอริก
- 3.1.3.5 อะซิโตน
- 3.1.3.6 เอทานอล
- 3.1.3.7 เครื่องหมุนเหวี่ยง (centrifuge)
- 3.1.3.8 บีกเกอร์
- 3.1.3.9 แก๊สไนโตรเจน ( $\text{N}_2$ ) (Bangkok Industrial gas Co., LTD)

### 3.1.4 วัสดุ อุปกรณ์ที่ใช้ในการตรวจวัดแก๊สไฮโดรเจน

- 3.1.4.1 แก๊สไฮโดรเจน
- 3.1.4.2 อากาศแห้ง (Dry air)
- 3.1.4.3 แก๊สไนโตรเจน
- 3.1.4.4 มัลติมิเตอร์ (Fluke 189)
- 3.1.4.5 คอมพิวเตอร์
- 3.1.4.6 เครื่องควบคุมอัตราการไหลของแก๊ส
- 3.1.4.7 เครื่องควบคุมระบบให้ความร้อน

## 3.2 การสังเคราะห์แกรฟีน

งานวิจัยนี้ ทำการสังเคราะห์แกรฟีนบนแผ่นฟอยด์ทองแดงหนา 50  $\mu\text{m}$  ด้วยวิธี CVD ภายใต้ความดันบรรยากาศ โดยใช้แก๊สอะเซทิลีนเป็นแหล่งกำเนิดคาร์บอน มีแก๊สอาร์กอนและแก๊สไฮโดรเจนเป็นแก๊สพาหะ ตามขั้นตอนดังต่อไปนี้

3.2.1 ตัดแผ่นทองแดงขนาด  $1 \times 4 \text{ cm}^2$  และนำแผ่นทองแดงมาทำความสะอาดด้วยเครื่องอัลตราโซนิกในสารละลายอะซิโตน แอลกอฮอล์และน้ำกลั่นอย่างละ 5 นาที ตามลำดับ เป่าให้แห้งโดยใช้แก๊สอาร์กอน

3.2.2 นำแผ่นทองแดงวางบนภาชนะควอทซ์ แล้วนำเข้าไปภายในท่อควอทซ์ที่อยู่ภายในระบบ CVD ดังแสดงในภาพที่ 26

3.2.3 ทำการให้ความร้อนแก่ระบบ ภายใต้การไหลของแก๊สอาร์กอนที่อัตราการไหล

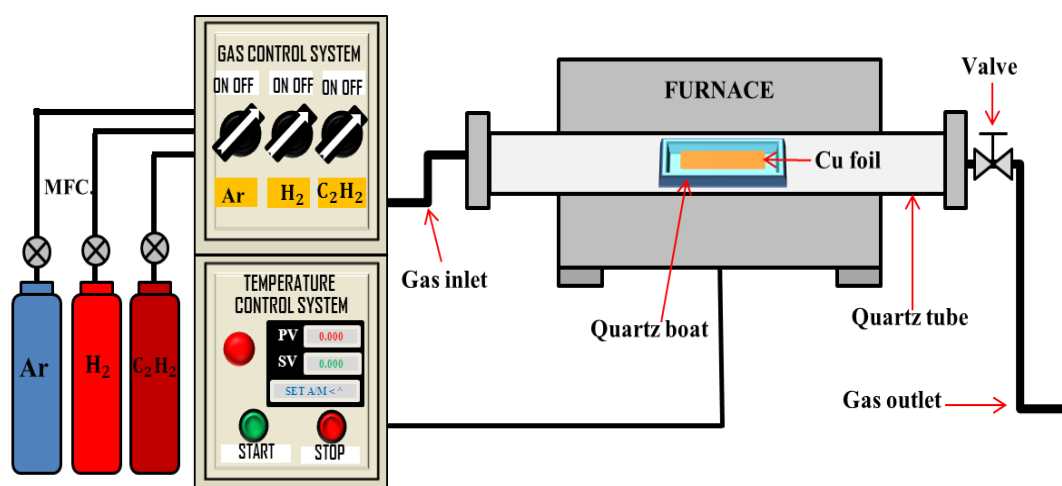
300 sccm

3.2.4 เมื่ออุณหภูมิเพิ่มขึ้นถึง  $850^{\circ}\text{C}$  ทำการปล่อยแก๊สอาร์กอนและแก๊สไฮโดรเจนที่อัตราการไหล 300 sccm และ 30 sccm ตามลำดับ เป็นเวลา 15 นาที เพื่อไล่ชั้นออกไซด์ที่อยู่บนผิวของทองแดง เพิ่มขนาดของเกรน (Grain size) และลดรอยต่อของเกรน (Grain boundary) ของผลึกทองแดง

3.2.5 ปิดแก๊สไฮโดรเจน ทำการปล่อยแก๊สอาร์กอนที่อัตราการไหล 300 sccm และแก๊สอะเซทิลีน ( $\text{C}_2\text{H}_2$ ) ที่อัตราไหล 17 sccm เป็นเวลา 5 นาที เพื่อทำการสังเคราะห์แกรฟีน

3.2.6 ปิดแก๊สอะเซทิลีนและปิดระบบให้ความร้อน ทำการปล่อยแก๊สอาร์กอนที่อัตราการไหล 300 sccm จนระบบเย็นตัวลงที่อุณหภูมิห้อง ทำการปิดแก๊สทุกชนิด นำแกรฟีนตัวอย่างออกจากท่อควอทซ์

3.2.7 ทำการทดลองซ้ำตามขั้นตอนที่กล่าวมา โดยทำการเปลี่ยนพารามิเตอร์ในขั้นตอนที่ 3.2.4 และ 3.2.5 ดังตารางที่ 3



ภาพที่ 26 ระบบ CVD ที่ใช้ในการสังเคราะห์แกรฟีน



ตารางที่ 3 พารามิเตอร์ที่ใช้ในการสังเคราะห์แกรฟีน

ตัวอย่าง	อุณหภูมิที่ใช้ในการสังเคราะห์แกรฟีน ( $^{\circ}\text{C}$ )	อัตราการไหลของแก๊สอะเซทิลีน (sccm)	เวลาที่ใช้ในการสังเคราะห์แกรฟีน (นาท)
1	850	17	5
2	850	17	7
3	850	17	10
4	880	17	5
5	880	17	7
6	880	17	10

### 3.3 การเคลื่อนย้ายแกรฟีน

ตัดแกรฟีนบนแผ่นฟอยล์ทองแดง (Graphene/Cu) ขนาด  $0.6 \times 0.8 \text{ cm}^2$  ทำการเคลื่อนย้ายแกรฟีนไปวางบนซั้วอิเล็กทรอนิกส์ทรานสดูบนแผ่น  $\text{SiO}_2/\text{Si}$  ดังกระบวนการที่แสดงในภาพที่ 27 ตามขั้นตอนดังต่อไปนี้

3.3.1 เตรียมสารละลายพอลิเมทิลเมทาคริเลต (PMMA) 120 mg ในโทลูอีน 3 mL กวนเป็นเวลา 3 ชั่วโมงที่อุณหภูมิห้อง

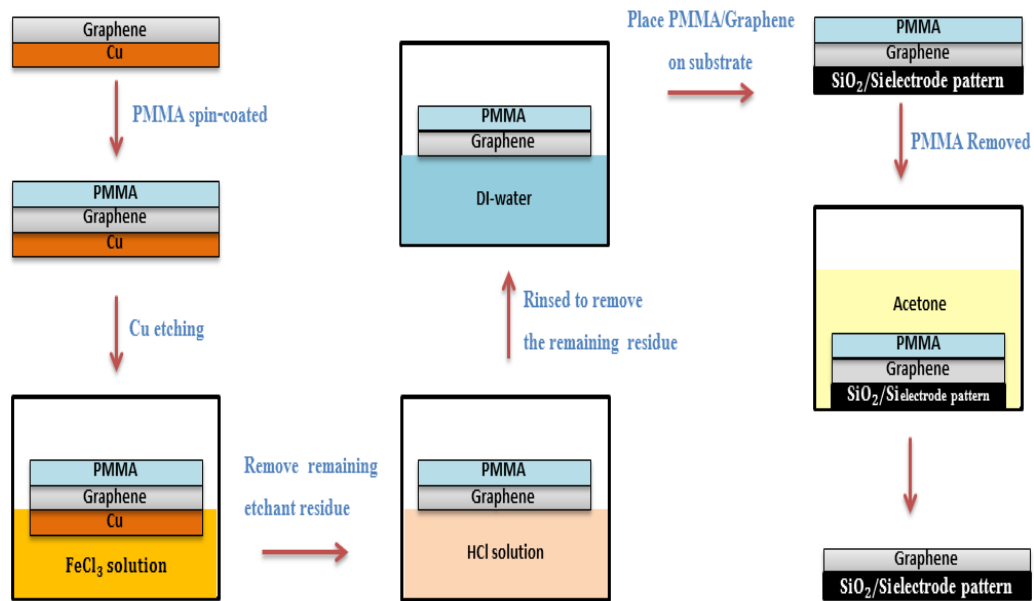
3.3.2 เคลือบ PMMA 5  $\mu\text{L}$  ลงบนชั้น Graphene/Cu โดยเทคนิคปั่นเคลือบ ที่อัตราเร็ว 2500 rpm จะได้ชั้นของ PMMA/Graphene/Cu

3.3.3 ทำการกำจัดชั้น Cu ออกจากชั้น PMMA/Graphene/Cu โดยการนำไปลอยในสารละลายเฟอร์ริกคลอไรด์เป็นเวลา 120 นาที จะได้ชั้น PMMA/Graphene

3.3.4 ทำการย้ายชั้น PMMA/Graphene ไปลอยในสารละลายกรดไฮโดรคลอริก 2 % เป็นเวลา 10 นาทีโดยใช้กระจกนาฬิกา เพื่อล้างสารละลายเฟอร์ริกคลอไรด์ที่ตกค้างออก

3.3.5 ล้างชั้น PMMA/Graphene โดยน้ำกลั่นหลาย ๆ รอบ จนค่า pH เป็นกลาง และทำการเคลื่อนย้ายไปวางบนซั้วอิเล็กทรอนิกส์ทรานสดูบนแผ่น  $\text{SiO}_2/\text{Si}$  จะได้ชั้น PMMA/Graphene/ $\text{SiO}_2/\text{Si}$

3.3.6 ทำการกำจัดชั้น PMMA ออกจากชั้น PMMA/Graphene/ $\text{SiO}_2/\text{Si}$  โดยการนำเอาตัวอย่างไปแช่ในอะซิโตนที่อุณหภูมิ  $70^{\circ}\text{C}$  เป็นเวลา 60 นาที ทำให้ได้ชั้นของ Graphene บนซั้วอิเล็กทรอนิกส์ทรานสดูบนแผ่น  $\text{SiO}_2/\text{Si}$



ภาพที่ 27 กระบวนการเคลื่อนย้ายเกรฟีนจากแผ่นฟอยด์ทองแดงไปวางบนขั้วอิเล็กโทรดบนแผ่น  $\text{SiO}_2/\text{Si}$

### 3.4 การสังเคราะห์อนุภาคนาโนแพลเลเดียม

สังเคราะห์อนุภาคนาโนแพลเลเดียมด้วยวิธีโพลีออล โดยใช้แพลเลเดียมคลอไรด์ ( $\text{PdCl}_2$ ) เป็นสารตั้งต้น พอลิเมอร์พอลิไวนิลไพโรลิโดน (PVP) เป็นสารป้องกันการรวมตัวและควบคุมรูปร่างของอนุภาค และใช้เอทิลีนไกลคอลเป็นทั้งตัวรีดิวซ์และตัวทำละลาย ดังกระบวนการที่แสดงในภาพที่ 28 ตามขั้นตอนดังต่อไปนี้

3.4.1 ขั้นตอนแรกทำการหยดกรดไฮโดรคลอริกที่ความเข้มข้น 0.1 M ปริมาตร 1 ml ลงใน 0.06 g ของแพลเลเดียมคลอไรด์ กวนจนสารละลายเป็นเนื้อเดียวกัน

3.4.2 เติมสารละลาย 0.375 g ของพอลิไวนิลไพโรลิโดนใน 90 ml ของเอทิลีนไกลคอลลงไป กวนจนสารละลายเป็นเนื้อเดียวกัน

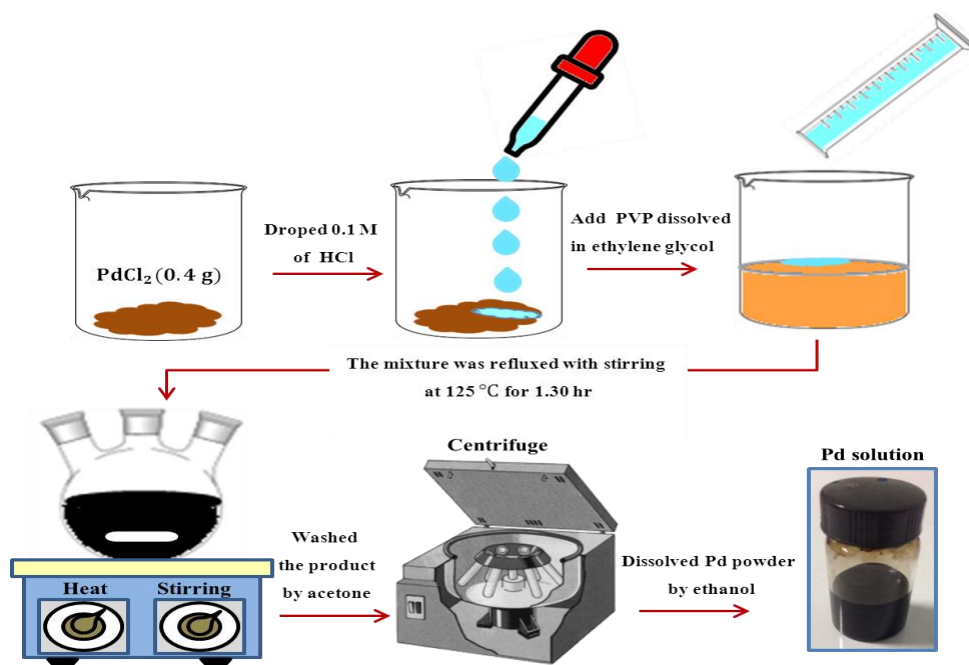
3.4.3 นำสารละลายผสมไปรีฟลักซ์ (reflux) และกวนที่อุณหภูมิ  $125^\circ\text{C}$  เป็นเวลา 90 นาที

3.4.4 ทิ้งไว้ให้เย็นที่อุณหภูมิห้อง ได้สารแขวนลอยสีดำ แล้วนำสารละลายไปล้างด้วยอะซิโตนหลาย ๆ รอบ ด้วยเครื่องหมุนเหวี่ยง (centrifuge)

3.4.5 นำผงตะกอนที่ได้ เป่าให้แห้งด้วยแก๊สไนโตรเจน

3.4.6 นำผงตะกอนที่ได้ละลายในเอทานอล 15 ml จะได้สารละลายของแพลเลเดียม

3.4.7 ทำการทดลองซ้ำตามขั้นตอนที่กล่าวมา โดยทำการเปลี่ยนพารามิเตอร์ในขั้นตอนที่ 3.4.1 ดังตารางที่ 4



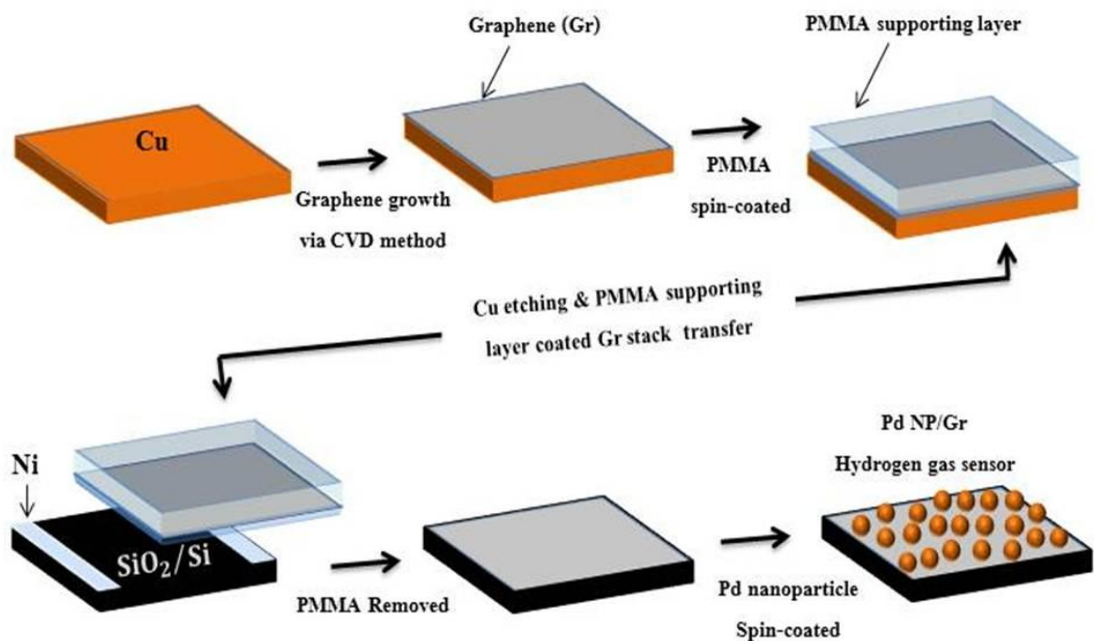
ภาพที่ 28 กระบวนการสังเคราะห์อนุภาคนาโนแพลเลเดียมด้วยวิธีโพลีออล

ตารางที่ 4 พารามิเตอร์ที่ใช้ในการสังเคราะห์อนุภาคนาโนแพลเลเดียม

ตัวอย่าง	ปริมาณแพลเลเดียม คลอไรด์ (g)	อุณหภูมิในการรีฟลักซ์ ( $^\circ\text{C}$ )	เวลาในการรีฟลักซ์ (นาที)
A1	0.06	125	90
A2	0.2	125	90
A3	0.4	125	90
A4	0.6	125	90

### 3.5 กระบวนการเตรียมเซนเซอร์แก๊สไฮโดรเจน

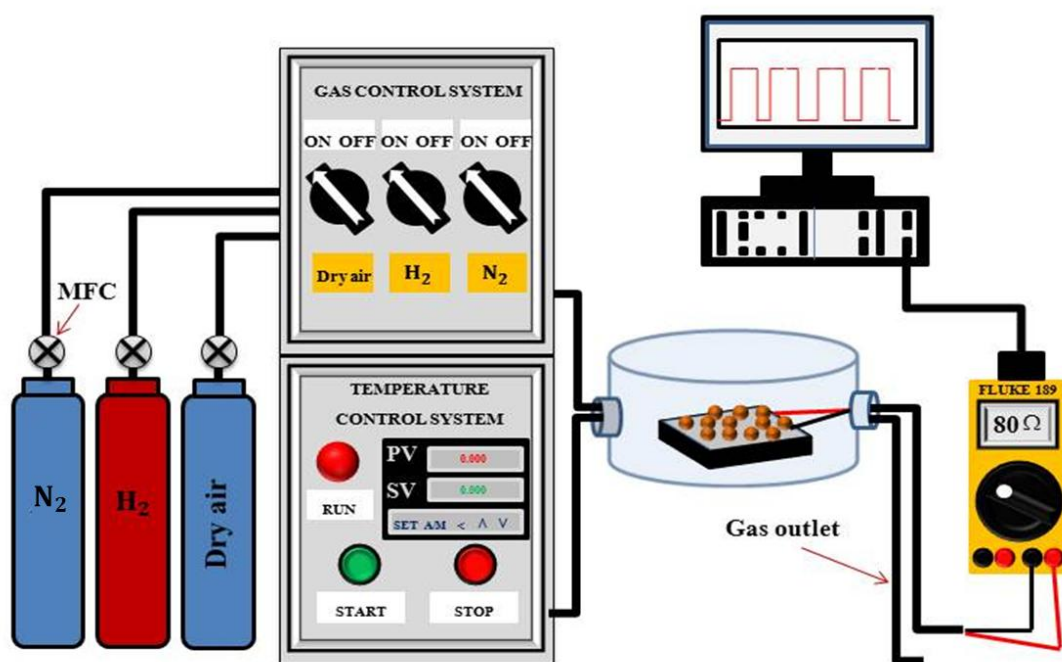
กระบวนการเตรียมเซนเซอร์แก๊สไฮโดรเจนด้วยการกระจายตัวของอนุภาคนาโนแพลเลเดียมบนแผ่นแกรฟีน (Pd-NP/Gr) สามารถสรุปได้ดังภาพที่ 29 ซึ่งประกอบไปด้วย 3 กระบวนการหลัก ๆ คือ สังเคราะห์แกรฟีนบนแผ่นฟอยด์ทองแดง การเคลื่อนย้ายแกรฟีนไปวางบนขั้วอิเล็กโทรดบนแผ่น  $\text{SiO}_2/\text{Si}$  และการเคลือบอนุภาคนาโนแพลเลเดียมลงบนแกรฟีน สำหรับขั้นตอนแรกคือการสังเคราะห์แกรฟีนลงบนแผ่นฟอยด์ทองแดงด้วยวิธี CVD หลังจากการสังเคราะห์แกรฟีนเสร็จสมบูรณ์ ทำการเคลือบ PMMA ลงบนชั้นของ Gr/Cu ด้วยวิธีปั่นเคลือบเพื่อรักษาโครงสร้างของแกรฟีนในระหว่างกระบวนการเคลื่อนย้ายแกรฟีน ทำการกำจัดชั้นของทองแดงออกโดยการนำชั้นของ PMMA/Gr/Cu ไปลอยในสารละลายเฟอร์ริกคลอไรด์ เมื่อทำการกำจัดทองแดงเสร็จสมบูรณ์ เคลื่อนย้ายชั้นของ PMMA/Gr ไปวางบนขั้วอิเล็กโทรดบนแผ่น  $\text{SiO}_2/\text{Si}$  ตามด้วยการกำจัด PMMA โดยการนำชั้นของ PMMA/Gr/ $\text{SiO}_2/\text{Si}$  ไปแช่ในอะซิโตน ทำให้ได้ชั้นฟิล์มของ Gr/ $\text{SiO}_2/\text{Si}$  บนขั้วอิเล็กโทรดที่สมบูรณ์ สุดท้ายทำการเคลือบอนุภาคนาโนแพลเลเดียมลงบนแกรฟีนที่มีปริมาตรสารละลายแพลเลเดียม 50, 100, 150, 200 และ 250  $\mu\text{l}$  ด้วยวิธีปั่นเคลือบที่อัตราเร็ว 1,000 rpm



ภาพที่ 29 กระบวนการสร้างเซนเซอร์แก๊สไฮโดรเจนด้วยการกระจายตัวของอนุภาคนาโนแพลเลเดียมบนแผ่นแกรฟีน

### 3.6 การตรวจวัดแก๊สไฮโดรเจน

วางเซนเซอร์แก๊สไฮโดรเจน Pd-NP/Gr ภายในระบบตรวจวัดแก๊สไฮโดรเจนดังแสดงในภาพที่ 30 โดยทำการวัดการเปลี่ยนแปลงความต้านทานไฟฟ้าด้วยวิธี 2 โพรบ ด้วยมัลติมิเตอร์ (Fluke 189) ขั้นตอนแรกทำการปล่อยแก๊สไนโตรเจนที่อัตราการไหล 1,000 sccm เป็นเวลา 5 นาที เพื่อวัดความต้านทานไฟฟ้าเริ่มต้น ต่อมาทำการปล่อยแก๊สไฮโดรเจนภายใต้การเจือจางด้วยแก๊สไนโตรเจนที่ความเข้มข้นต่าง ๆ เข้าไปภายในระบบเป็นเวลา 30 นาที เพื่อวัดสัญญาณการเปลี่ยนแปลงความต้านทานไฟฟ้า หลังจากนั้นทำการปิดแก๊สไฮโดรเจนและแก๊สไนโตรเจน ทำการให้ความร้อนแก่ระบบที่อุณหภูมิ  $90^{\circ}\text{C}$  ภายใต้การไหลของอากาศแห้ง (dry air) ที่อัตราการไหล 1,000 sccm เป็นเวลา 10 นาที เพื่อกำจัดโมเลกุลของไฮโดรเจนที่ถูกดูดซับในเซนเซอร์แก๊สไฮโดรเจนออก สุดท้ายปล่อยให้ระบบเย็นตัวลงที่อุณหภูมิห้องภายใต้การไหลของแก๊สไนโตรเจนที่อัตราการไหล 1,500 sccm เป็นเวลา 45 นาที



ภาพที่ 30 ระบบตรวจวัดแก๊สไฮโดรเจน

### 3.7 เทคนิคที่ใช้ในการวิเคราะห์ลักษณะตัวอย่าง

ยืนยันความเป็นแกรไฟีนด้วยรามานสเปกโทรสโกปี (Raman spectroscopy) วิเคราะห์ลักษณะพื้นผิวของแกรไฟีนและแกรไฟีนที่เคลือบด้วยอนุภาคนาโนแพลเลเดียมด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด (Scanning electron microscopy, SEM, ยี่ห้อ LEO รุ่น LEO 1450 VP) ศึกษาโครงสร้างของอนุภาคนาโนแพลเลเดียมด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องผ่าน (Transmission Electron microscopy, TEM, ยี่ห้อ Philips รุ่น TECNAI 20 ) วิเคราะห์องค์ประกอบของธาตุในเซนเซอร์แก๊สไฮโดรเจนด้วย Energy Dispersive X-ray Spectrometer (EDX) และวัดการเปลี่ยนแปลงความต้านทานไฟฟ้าในเซนเซอร์แก๊สไฮโดรเจนด้วยวิธี 2 โพรบ โดยใช้มัลติมิเตอร์ (Fluke 189)

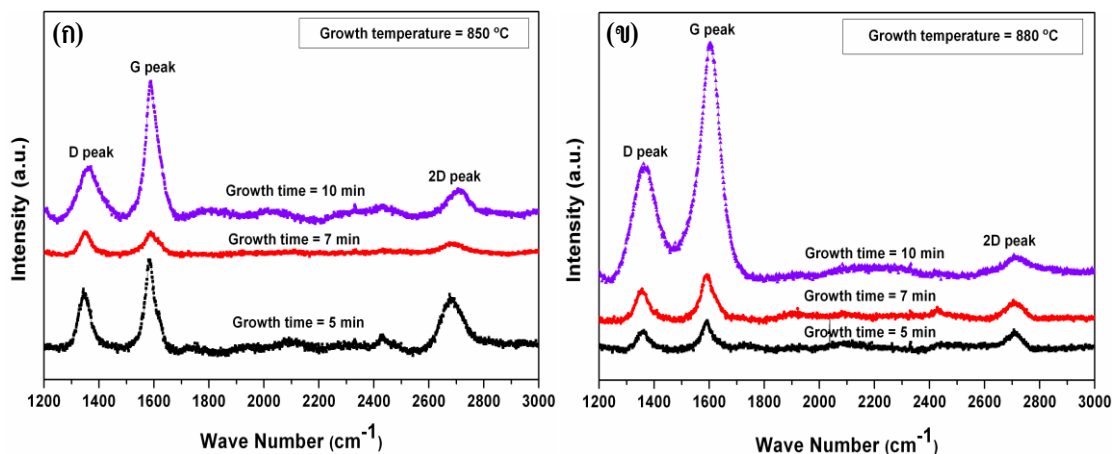
## บทที่ 4

### ผลการวิจัย

#### 4.1 ผลการศึกษาลักษณะของแกรไฟีน

จากการสังเคราะห์แกรไฟีนด้วยวิธี CVD บนแผ่นพอยด์ทองแดง โดยใช้แก๊สอะเซทิลีน เป็นแหล่งกำเนิดคาร์บอน มีแก๊สอาร์กอนและแก๊สไฮโดรเจนเป็นแก๊สพาหะ ทำการศึกษาผลของ เวลาและอุณหภูมิที่ใช้ในการสังเคราะห์แกรไฟีนต่อการเกิดของแกรไฟีน โดยการวิเคราะห์ด้วยเทคนิค รามานสเปกโทรสโกปีดังแสดงในภาพที่ 31 เส้นใยที่ใช้ในการสังเคราะห์แกรไฟีน อัตราส่วนความ เข้มของ 2D พีก ต่อ G พีก ( $I_{2D}/I_G$  ratio) และความเข้มของ D พีก สรุปได้ดังตารางที่ 5 จาก สเปกตรัมรามานดังแสดงในภาพที่ 31 ปรากฏพีกที่สำคัญ 3 พีก คือ D, G และ 2D พีก ที่ตำแหน่ง ประมาณ  $1,345\text{ cm}^{-1}$ ,  $1,587\text{ cm}^{-1}$  และ  $2,700\text{ cm}^{-1}$  ตามลำดับ โดย D พีก แสดงถึงความไม่สมบูรณ์ ของแผ่นแกรไฟด์และคาร์บอนที่ไม่เป็นระเบียบที่เจือปนอยู่ G พีก แสดงถึงความเป็นระเบียบและ ความบริสุทธิ์ของแผ่นแกรไฟด์และ 2D พีก แสดงถึงลักษณะของแกรไฟีน ซึ่งจำนวนชั้นของแกรไฟีน สามารถคำนวณได้จากอัตราส่วนความเข้มของ  $I_{2D}/I_G$  และจากตารางที่ 5 พบว่า แกรไฟีนที่เตรียมได้ ในทุกเงื่อนไขเป็นแกรไฟีนหลายชั้น ยืนยันได้จากอัตราส่วนของ  $I_{2D}/I_G$  มีค่าน้อยกว่า 1 (Nguyen et al., 2013) โดยที่อัตราส่วน  $I_{2D}/I_G$  พีก ลดลงเมื่อเวลาที่ใช้ในการสังเคราะห์แกรไฟีน เพิ่มขึ้น แสดงให้เห็นว่าจำนวนชั้นของแกรไฟีนเพิ่มขึ้นเมื่อเวลาที่ใช้ในการสังเคราะห์แกรไฟีนมากขึ้น ซึ่งสามารถสรุปได้ว่าเวลาที่ใช้ในการสังเคราะห์แกรไฟีนน้อย เป็นตัวแปรที่สำคัญในการลดจำนวน ชั้นของแกรไฟีน และในกรณีที่ทำกรสังเคราะห์แกรไฟีนที่อุณหภูมิ  $880\text{ }^{\circ}\text{C}$  ที่เวลาต่าง ๆ ภายใต้อัตราการ ไหลของแก๊สอะเซทิลีนเดียวกัน พบว่าความเข้มของ D พีก ลดลง เมื่อเวลาที่ใช้ในการปลูก แกรไฟีนน้อยลง แสดงให้เห็นว่า ข้อบกพร่องใน โครงสร้างของแกรไฟีนลดลง เมื่อเวลาที่ใช้ในการ สังเคราะห์แกรไฟีนน้อยลง แต่ในกรณีที่ทำกรสังเคราะห์แกรไฟีนที่อุณหภูมิ  $850\text{ }^{\circ}\text{C}$  ที่เวลาต่าง ๆ ภายใต้อัตราการ ไหลของแก๊สอะเซทิลีนเดียวกัน ไม่สามารถอธิบายข้อบกพร่องที่เกิดขึ้นใน โครงสร้างของแกรไฟีนที่ขึ้นกับเวลาที่ใช้ในการสังเคราะห์แกรไฟีนได้ คาดว่าการแตกตัวของแก๊ส อะเซทิลีนที่อุณหภูมิ  $850\text{ }^{\circ}\text{C}$  ยังไม่สมบูรณ์พอ ทำให้การตกเคลือบของอะตอมคาร์บอนบนแผ่น ทองแดงไม่สมบูรณ์ ส่งผลให้โครงสร้างของแกรไฟีนเกิดความไม่เสถียร จึงสามารถสรุปได้ว่า อุณหภูมิที่ใช้ในการสังเคราะห์แกรไฟีนสูงขึ้น ส่งผลทำให้โครงสร้างของแกรไฟีนมีความเสถียรและมี ความสมบูรณ์มากขึ้น (Kim et al., 2012) ในงานวิจัยนี้ นำแกรไฟีนที่เงื่อนไขการสังเคราะห์ที่อุณหภูมิ  $880\text{ }^{\circ}\text{C}$  และเวลาที่ใช้ในการสังเคราะห์แกรไฟีน 5 นาที มาเป็นองค์ประกอบในเซนเซอร์แก๊ส

ไฮโดรเจน เนื่องจากแกรฟีนที่เงื่อนไขดังกล่าวมีความสมบูรณ์มากที่สุด ยืนยันได้จากค่าความเข้มของ D พีก ต่ำสุด โดยมีค่าความเข้มของ D พีก ประมาณ 50,306 เมื่อเทียบกับแกรฟีนที่สังเคราะห์ที่เงื่อนไขอื่น



ภาพที่ 31 รามานสเปกตรัมของแกรฟีนที่สังเคราะห์บนแผ่นพอยด์ทองแดงที่อุณหภูมิ (ก) 850 °C และ (ข) 880 °C

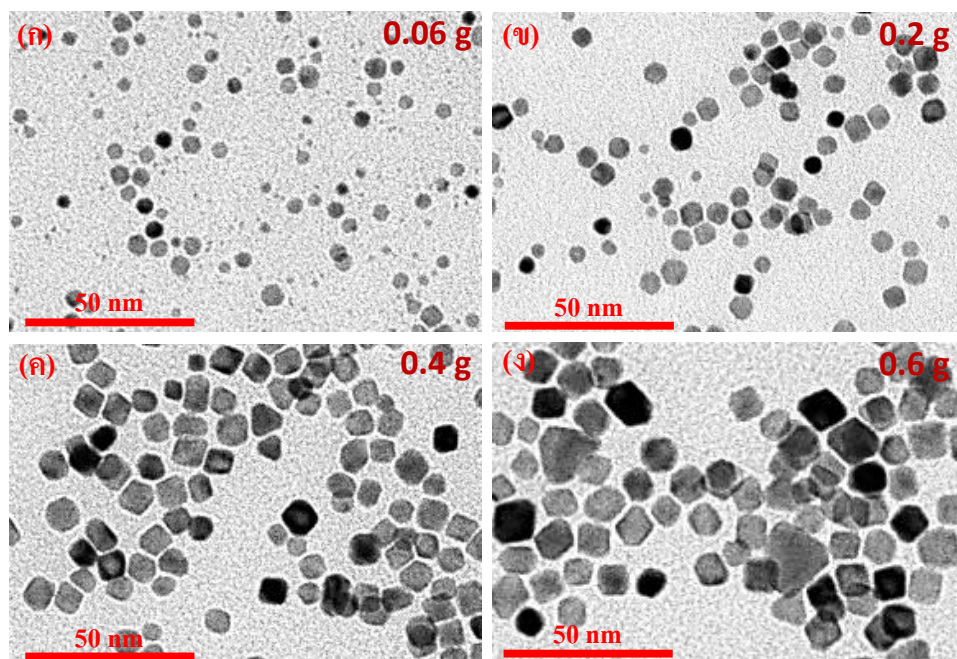
ตารางที่ 5 เงื่อนไขที่ใช้ในการสังเคราะห์แกรฟีน อัตราส่วนของ  $I_{2D} / I_G$  พีก และความเข้มของ D พีก จากรามานสเปกตรัมของแกรฟีนดังภาพที่ 31

ตัวอย่าง	อุณหภูมิที่ใช้ในการสังเคราะห์แกรฟีน (°C)	อัตราไหลของแก๊สอะเซทิลีน (sccm)	เวลาที่ใช้ในการสังเคราะห์แกรฟีน (นาที)	$I_{2D}/I_G$	ความเข้มของ D พีก
1	850	17	5	0.85	217,324
2	850	17	7	0.73	65,969
3	850	17	10	0.24	266,156
4	880	17	5	0.68	50,306
5	880	17	7	0.39	103,507
6	880	17	10	0.05	813,634

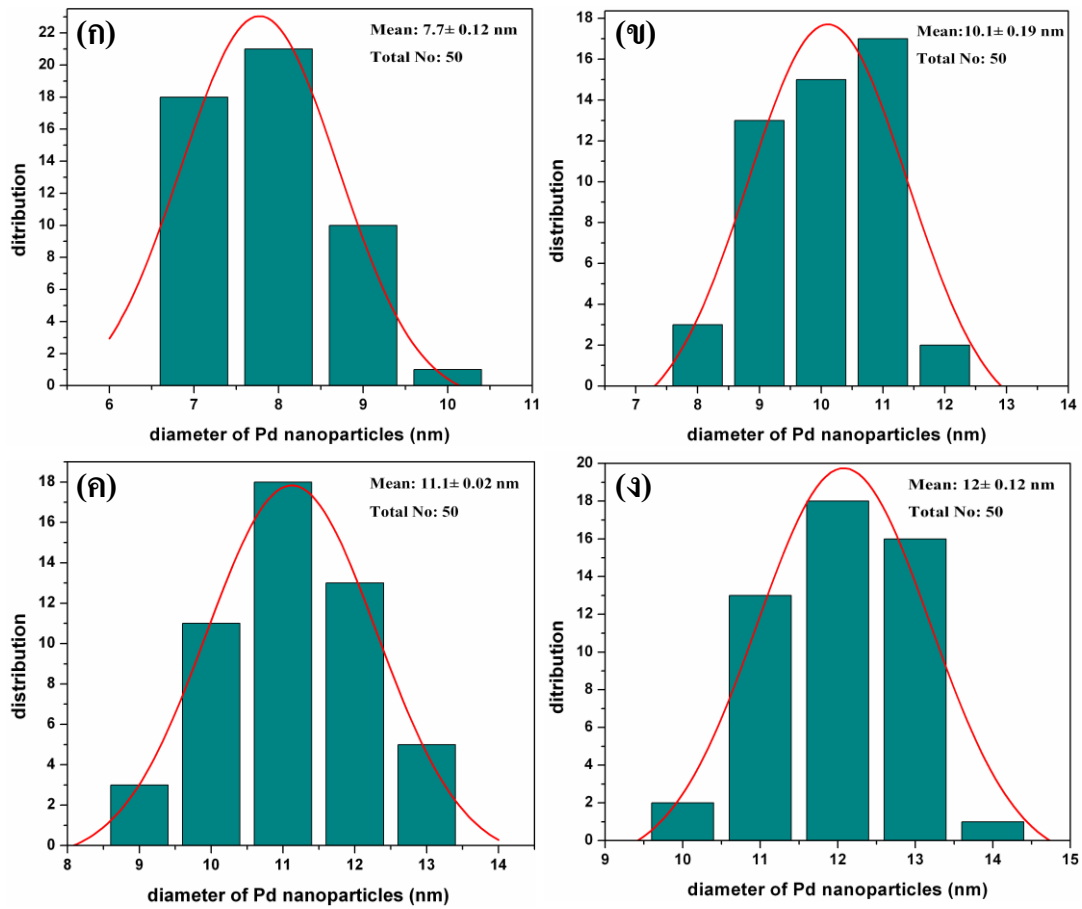


## 4.2 ผลการศึกษาลักษณะของอนุภาคนาโนแพลเลเดียม

จากการสังเคราะห์อนุภาคนาโนแพลเลเดียมด้วยวิธีโพลีออล โดยใช้แพลเลเดียมคลอไรด์เป็นสารตั้งต้น พลลิเมอร์พอลิไวนิลไพโรลิโดนเป็นสารป้องกันการรวมตัวและควบคุมรูปร่างของอนุภาค ใช้เอทิลีนไกลคอลเป็นทั้งตัวรีดิวซ์และตัวทำละลาย โดยควบคุมขนาดของอนุภาคนาโนแพลเลเดียมจากการเปลี่ยนแปลงปริมาณของแพลเลเดียมคลอไรด์ ดังนี้ 0.06 g, 0.2 g, 0.4 g และ 0.6 g ทำการวิเคราะห์รูปร่างและขนาดของอนุภาคนาโนแพลเลเดียมด้วยภาพถ่ายจาก TEM ดังแสดงในภาพที่ 32 (ก-ง) ซึ่งมีความสัมพันธ์กับการกระจายตัวแบบเกาส์ของขนาดเส้นผ่านศูนย์กลางของอนุภาคนาโนแพลเลเดียมดังแสดงในภาพที่ 33 (ก-ง) พบว่า เจือปนที่ใช้แพลเลเดียมคลอไรด์ 0.06 g ในการสังเคราะห์อนุภาคนาโนแพลเลเดียมดังภาพที่ 32 (ก) รูปร่างของอนุภาคนาโนแพลเลเดียมเป็นรูปทรงกลมและทรงหกเหลี่ยม โดยส่วนใหญ่ขนาดเส้นผ่านศูนย์กลางของอนุภาคกระจายตัวอยู่ในช่วงตั้งแต่ 7 nm ถึง 8 nm มีขนาดเส้นผ่านศูนย์กลางของอนุภาคเฉลี่ยประมาณ  $7.7 \pm 1.2$  nm ดังแสดงในภาพที่ 33 (ก) เจือปนที่ใช้แพลเลเดียมคลอไรด์ 0.2 g ในการสังเคราะห์อนุภาคนาโนแพลเลเดียมดังภาพที่ 32 (ข) รูปร่างของอนุภาคนาโนแพลเลเดียมเป็นรูปทรงกลม ทรงหกเหลี่ยมและทรงสี่เหลี่ยม โดยส่วนใหญ่ขนาดเส้นผ่านศูนย์กลางของอนุภาคกระจายตัวอยู่ในช่วงตั้งแต่ 9 nm ถึง 11 nm มีขนาดเส้นผ่านศูนย์กลางเฉลี่ยของอนุภาคประมาณ  $10.1 \pm 0.19$  nm ดังแสดงในภาพที่ 33 (ข) เจือปนที่ใช้แพลเลเดียมคลอไรด์ 0.4 g ในการสังเคราะห์อนุภาคนาโนแพลเลเดียมดังภาพที่ 32 (ค) รูปร่างของอนุภาคนาโนแพลเลเดียมเป็นรูปทรงสี่เหลี่ยม ทรงหกเหลี่ยมและทรงสามเหลี่ยม โดยส่วนใหญ่ขนาดเส้นผ่านศูนย์กลางของอนุภาคกระจายตัวอยู่ในช่วงตั้งแต่ 10 nm ถึง 12 nm มีขนาดเส้นผ่านศูนย์กลางเฉลี่ยของอนุภาคประมาณ  $11.1 \pm 0.02$  nm ดังแสดงในภาพที่ 33 (ค) และที่เจือปนที่ใช้แพลเลเดียมคลอไรด์ 0.6 g ในการสังเคราะห์อนุภาคนาโนแพลเลเดียมดังภาพที่ 32 (ง) รูปร่างของอนุภาคนาโนแพลเลเดียมเป็นรูปทรงสี่เหลี่ยม ทรงหกเหลี่ยมและทรงสามเหลี่ยม โดยส่วนใหญ่ขนาดเส้นผ่านศูนย์กลางของอนุภาคกระจายตัวอยู่ในช่วงตั้งแต่ 11 nm ถึง 13 nm และมีขนาดเส้นผ่านศูนย์กลางเฉลี่ยของอนุภาคประมาณ  $12 \pm 0.12$  nm ดังแสดงในภาพที่ 33 (ง) ซึ่งสามารถสรุปได้ว่า ขนาดเส้นผ่านศูนย์กลางเฉลี่ยของอนุภาคนาโนแพลเลเดียมเพิ่มขึ้น เมื่อปริมาณแพลเลเดียมคลอไรด์ที่ใช้ในกระบวนการสังเคราะห์อนุภาคเพิ่มขึ้น โดยอนุภาคนาโนแพลเลเดียมมีขนาดเส้นผ่านศูนย์กลางเฉลี่ยประมาณ 7.7 nm, 10.1 nm, 11.1 nm และ 12.0 nm เมื่อใช้สารตั้งต้นแพลเลเดียมคลอไรด์ในกระบวนการสังเคราะห์ที่ปริมาณ 0.06 g, 0.2 g, 0.4 g และ 0.6 g ตามลำดับ



ภาพที่ 32 ภาพถ่ายจาก TEM ของอนุภาคนาโนแพลงเดียมที่สังเคราะห์ด้วยวิธีโพลีออล ควบคุมขนาดของอนุภาคจากปริมาณของแพลงเดียมคลอไรด์ (ก) 0.06 g, (ข) 0.2 g, (ค) 0.4 g และ (ง) 0.6 g

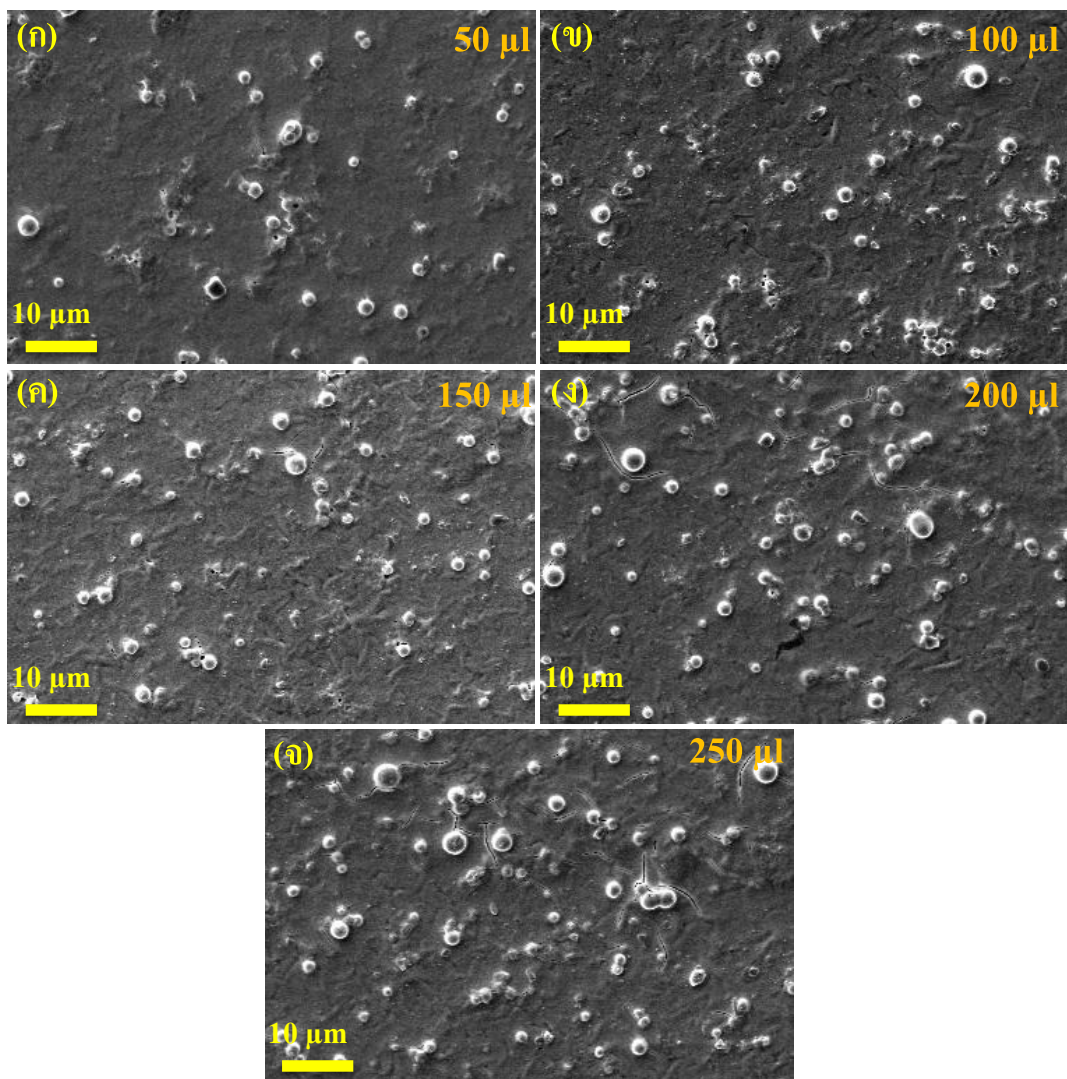


ภาพที่ 33 การกระจายตัวแบบเกาส์ของขนาดเส้นผ่านศูนย์กลางของอนุภาคนาโนแพลเลเดียม ที่สัมพันธ์กับภาพถ่าย TEM ของอนุภาคนาโนแพลเลเดียมดังแสดงในภาพที่ 32 โดยใช้แพลเลเดียมคลอไรด์ (ก) 0.06 g, (ข) 0.2 g, (ค) 0.4 g และ (ง) 0.6 g ในการสังเคราะห์

### 4.3 ผลของปริมาณสารละลายแพลเลเดียมต่อความหนาแน่นของอนุภาคนาโนแพลเลเดียมบนแผ่นแกรฟีน

จากการศึกษาผลของปริมาณสารละลายแพลเลเดียมต่อความหนาแน่นของอนุภาคนาโนแพลเลเดียมบนแผ่นแกรฟีน เพื่อนำแกรฟีนที่เคลือบด้วยอนุภาคนาโนแพลเลเดียมที่มีความหนาแน่นต่าง ๆ มาทำการศึกษาการตรวจวัดแก๊สไฮโดรเจน โดยนำผงของแพลเลเดียมที่มีขนาดเส้นผ่านศูนย์กลางของอนุภาคนาโนขนาด 11.1 nm ละลายใน 15 ml ของเอทานอล และนำสารละลายแพลเลเดียมเคลือบลงบนแผ่นแกรฟีนขนาด  $0.6 \times 0.8 \text{ cm}^2$  ที่วางบนขั้วอิเล็กโทรดบนแผ่น SiO<sub>2</sub>/Si ด้วยวิธีปั่นเคลือบที่อัตราเร็ว 1,000 rpm โดยควบคุมความหนาแน่นของอนุภาคนาโนแพลเลเดียมที่กระจายตัวบนแผ่นแกรฟีนจากการเคลือบสารละลายแพลเลเดียมลงบนแผ่นแกรฟีนที่ปริมาณสารละลาย

50  $\mu\text{l}$ , 100  $\mu\text{l}$ , 150  $\mu\text{l}$ , 200  $\mu\text{l}$  และ 250  $\mu\text{l}$  ผลการวิเคราะห์ความหนาแน่นของอนุภาคนาโน แพลเลเดียมที่กระจายตัวบนแผ่นแกรฟีนด้วยภาพถ่ายจาก SEM ที่ขนาดพื้นที่  $4,471 \mu\text{m}^2$  ดังแสดง ในภาพที่ 34 (ก-จ) พบว่า เมื่อเคลือบสารละลายแพลเลเดียมลงบนแผ่นแกรฟีนที่ปริมาตรสูงขึ้น ความหนาแน่นของอนุภาคนาโนแพลเลเดียมที่กระจายตัวบนแผ่นแกรฟีนเพิ่มขึ้น ความหนาแน่นของอนุภาคนาโนแพลเลเดียมต่อหน่วยพื้นที่สรุปได้ดังตารางที่ 6



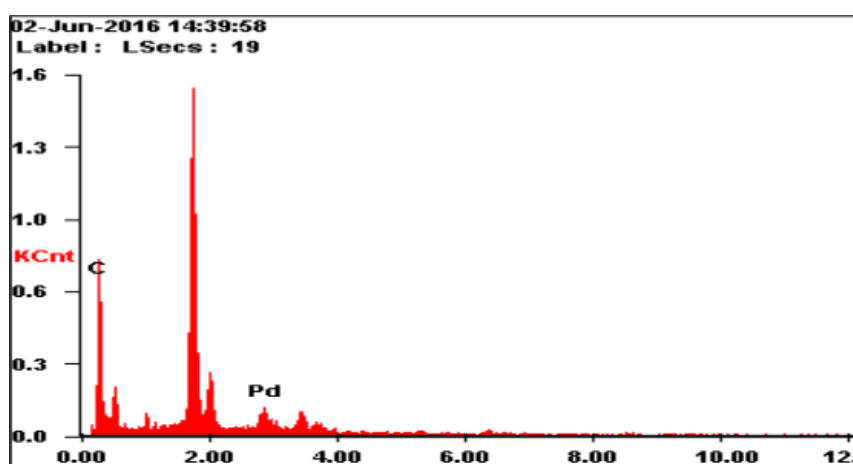
ภาพที่ 34 ภาพถ่ายจาก SEM แสดงการกระจายตัวของอนุภาคนาโนแพลเลเดียมบนแผ่นแกรฟีนที่ความหนาแน่นต่าง ๆ เมื่อทำการเคลือบสารละลายแพลเลเดียมลงบนแผ่นแกรฟีนที่ปริมาตรสารละลาย (ก) 50  $\mu\text{l}$ , (ข) 100  $\mu\text{l}$ , (ค) 150  $\mu\text{l}$ , (ง) 200  $\mu\text{l}$  และ (จ) 250  $\mu\text{l}$

ตารางที่ 6 สรุปความหนาแน่นของอนุภาคนาโนแพลเลเดียมต่อหน่วยพื้นที่จากการวิเคราะห์ด้วย  
ภาพถ่ายจาก SEM ดังภาพที่ 34

ปริมาณสารละลายแพลเลเดียม ( $\mu\text{l}$ )	ความหนาแน่นของอนุภาคต่อหน่วยพื้นที่ (อนุภาค / $4,471 \mu\text{m}^2$ )
50	$5.8 \times 10^{-3} \pm 0.2 \times 10^{-3}$
100	$8 \times 10^{-3} \pm 0.6 \times 10^{-3}$
150	$11.1 \times 10^{-3} \pm 0.4 \times 10^{-3}$
200	$14.7 \times 10^{-3} \pm 0.6 \times 10^{-3}$
250	$17.6 \times 10^{-3} \pm 1.5 \times 10^{-3}$

#### 4.4 องค์ประกอบของธาตุของแกรฟีนที่เคลือบด้วยอนุภาคนาโนแพลเลเดียม

ผลการวิเคราะห์องค์ประกอบของธาตุของแกรฟีนที่เคลือบด้วยอนุภาคนาโนแพลเลเดียมวางบนขั้วอิเล็กโทรดบนแผ่น  $\text{SiO}_2/\text{Si}$  ด้วยสเปกตรัม EDX ดังแสดงในภาพที่ 35 พบว่า ปรากฏฟีกของธาตุคาร์บอนและแพลเลเดียม ยืนยันได้ว่าเกิดจากผลของแกรฟีนและอนุภาคนาโนแพลเลเดียมในส่วนของฟีกที่มีความเข้มสูงนั้นเป็นฟีกของซิลิกอนที่ใช้เป็นวัสดุรองรับ



ภาพที่ 35 สเปกตรัม EDX ของแผ่นแกรฟีนที่เคลือบด้วยอนุภาคนาโนแพลเลเดียมวางบนขั้ว  
อิเล็กโทรดบนแผ่น  $\text{SiO}_2/\text{Si}$

#### 4.5 ผลการตรวจวัดแก๊สไฮโดรเจน

จากการสังเคราะห์อนุภาคนาโนแพลเลเดียมด้วยวิธีโพลีออลและทำการควบคุมขนาดของอนุภาคนาโนแพลเลเดียมจากการเปลี่ยนแปลงปริมาณของแพลเลเดียมคลอไรด์ ผลจากการทดลองดังที่ได้กล่าวไปแล้วข้างต้นคือ อนุภาคนาโนแพลเลเดียมมีขนาดเส้นผ่านศูนย์กลางเฉลี่ยประมาณ 7.7 nm, 10.1 nm, 11.1 nm และ 12.0 nm เมื่อใช้สารตั้งต้นแพลเลเดียมคลอไรด์ในกระบวนการสังเคราะห์ที่ปริมาณ 0.06 g, 0.2 g, 0.4 g และ 0.6 g ตามลำดับ นำผงของแพลเลเดียมที่มีขนาดเส้นผ่านศูนย์กลางของอนุภาคขนาดต่าง ๆ ละลายใน 15 ml ของเอทานอล ต่อมานำสารละลายแพลเลเดียมที่มีขนาดเส้นผ่านศูนย์กลางของอนุภาคขนาด 7.7 nm, 10.1 nm, 11.1 nm และ 12.0 nm เคลือบลงบนแผ่นแกรฟีนขนาด  $0.6 \times 0.8 \text{ cm}^2$  ที่วางบนขั้วอิเล็กโทรดบนแผ่น  $\text{SiO}_2/\text{Si}$  และตั้งชื่อเซนเซอร์แก๊สไฮโดรเจนเป็น Pd-NP/Gr -7.7, Pd-NP/Gr -10.1, Pd-NP/Gr -11.1 และ Pd-NP/Gr -12 ตามลำดับ ทำการตรวจวัดแก๊สไฮโดรเจนในเซนเซอร์ เพื่อศึกษาผลของขนาดและความหนาแน่นของอนุภาคนาโนแพลเลเดียมบนแผ่นแกรฟีนต่อความสามารถในการตรวจวัดแก๊สไฮโดรเจน และเพื่อศึกษาผลของความเข้มข้นของแก๊สไฮโดรเจนต่อการตรวจวัดแก๊สไฮโดรเจน โดยทำการตอบสนองต่อแก๊สไฮโดรเจนของเซนเซอร์แก๊สไฮโดรเจนนิยามได้จากเปอร์เซ็นต์การเปลี่ยนแปลงความต้านทานไฟฟ้า ( $\Delta R/R_0$  %) ของเซนเซอร์แก๊สไฮโดรเจนเมื่อสัมผัสกับแก๊สต่างๆ ดังสมการที่ (6)

$$\text{Gas response \%} = \Delta R/R_0 \% = ((R_g - R_0)/R_0) \times 100 \quad (6)$$

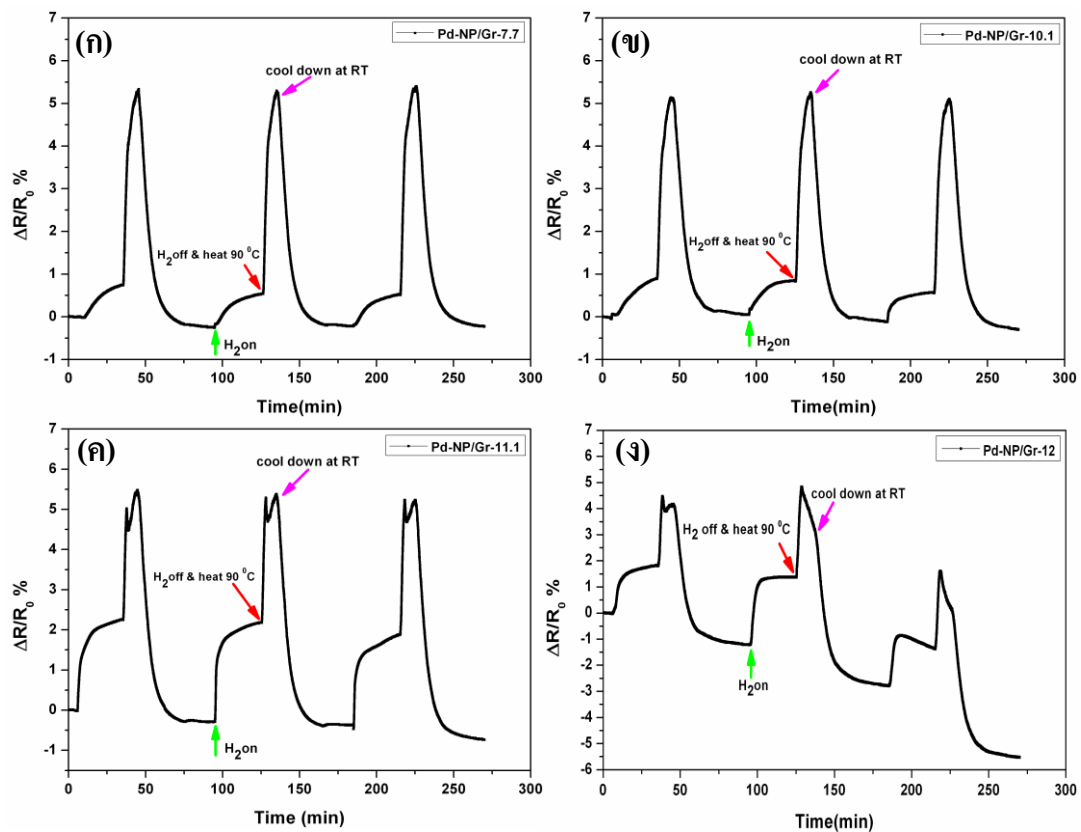
เมื่อ  $R_0$  คือ ความต้านทานไฟฟ้าเริ่มต้นของเซนเซอร์ขณะสัมผัสกับแก๊สในโตรเจนหรืออากาศแห้ง และ  $R_g$  คือ ความต้านทานไฟฟ้าของเซนเซอร์ขณะสัมผัสกับแก๊สไฮโดรเจน

##### 4.5.1 ผลของขนาดของอนุภาคนาโนแพลเลเดียมต่อการตรวจวัดแก๊สไฮโดรเจน

จากการตรวจวัดแก๊สไฮโดรเจนของเซนเซอร์แก๊สไฮโดรเจน Pd-NP/Gr -7.7, Pd-NP/Gr -10.1, Pd-NP/Gr -11.1 และ Pd-NP/Gr -12 โดยทำการเคลือบสารละลายแพลเลเดียมในแต่ละเงื่อนไขที่ปริมาตร 100  $\mu\text{l}$  ลงบนแผ่นแกรฟีนดังแสดงในภาพที่ 36 (ก-ง) โดยทำการตรวจวัดแก๊สไฮโดรเจนซ้ำ 3 ครั้ง ที่ความเข้มข้นของแก๊สไฮโดรเจน 6,000 ppm ณ อุณหภูมิห้อง พบว่าหลังจากเซนเซอร์สัมผัสกับแก๊สไฮโดรเจน เปอร์เซ็นต์การเปลี่ยนแปลงความต้านทานไฟฟ้าของเซนเซอร์เพิ่มขึ้นทุกรอบที่ทำการตรวจวัดซ้ำสังเกตเห็นได้อย่างชัดเจน โดยเปอร์เซ็นต์การเปลี่ยนแปลงความต้านทานไฟฟ้ามีค่าเพิ่มขึ้นประมาณ 0.74%, 0.89%, 2.26% ในเซนเซอร์ที่เคลือบ

ด้วยอนุภาคนาโนแพลเลเดียมที่มีขนาดเส้นผ่านศูนย์กลางของอนุภาคเฉลี่ย 7.7 nm (Pd-NP/Gr -7.7), 10.1 nm (Pd-NP/Gr -10.1) และ 11.1 nm (Pd-NP/Gr -11.1) ลงบนแผ่นแกรฟีนตามลำดับ ซึ่งสามารถสรุปได้ว่า เปอร์เซ็นต์การเปลี่ยนแปลงความต้านทานไฟฟ้ามีค่าเพิ่มขึ้นจนถึงค่าสูงสุดประมาณ 2.26% ในเซนเซอร์แก๊สไฮโดรเจน Pd-NP/Gr -11.1 ซึ่งเป็นเงื่อนไขที่ดีในการปรับปรุงค่าการตอบสนองต่อแก๊สไฮโดรเจนให้ดีขึ้น โดยการเพิ่มหรือลดความหนาแน่นของอนุภาคนาโนแพลเลเดียมที่กระจายตัวบนแผ่นแกรฟีนต่อไป เนื่องจากเมื่อทำการเคลือบอนุภาคนาโนแพลเลเดียมที่มีขนาดเส้นผ่านศูนย์กลางของอนุภาคเฉลี่ยมากกว่า 11.1 nm ลงบนแผ่นแกรฟีน ค่าเปอร์เซ็นต์การเปลี่ยนแปลงความต้านทานไฟฟ้ามีค่าลดลง ดังเช่นในกรณีที่มีการเคลือบอนุภาคนาโนแพลเลเดียมที่มีขนาดเส้นผ่านศูนย์กลางของอนุภาคเฉลี่ย 12 nm (Pd-NP/Gr -12) ลงบนแผ่นแกรฟีนมีค่าเปอร์เซ็นต์การเปลี่ยนแปลงความต้านทานไฟฟ้าประมาณ 1.82 % คาดว่าเป็นผลมาจากขนาดของอนุภาคที่เพิ่มขึ้น อัตราส่วนพื้นที่ผิวต่อปริมาตรของอนุภาคนาโนแพลเลเดียมลดลง ส่งผลทำให้พื้นที่ผิวในการดูดซับโมเลกุลของแก๊สไฮโดรเจนลดลง (Phan & Chung, 2014 c) และจากภาพยังพบว่าหลังจากที่ให้ความร้อนแก่ระบบที่อุณหภูมิ 90 °C ภายใต้การไหลของอากาศแห้ง (Dry air) ในกระบวนการการคืนตัว (recovery process) เพื่อกำจัดโมเลกุลของไฮโดรเจนที่ถูกดูดซับในเซนเซอร์แก๊สไฮโดรเจนออก ความต้านทานไฟฟ้าเริ่มต้น ( $R_0$ ) ลดลงจากเดิมเล็กน้อยในเซนเซอร์แก๊สไฮโดรเจน Pd-NP/Gr -7.7, Pd-NP/Gr -10.1 และ Pd-NP/Gr -11.1 และความต้านทานไฟฟ้าเริ่มต้นลดลงอย่างรุนแรงในเซนเซอร์แก๊สไฮโดรเจน Pd-NP/Gr -12 คาดว่าเป็นผลมาจากการตกค้างของสารละลายของ PVP ที่ใช้เป็นสารป้องกันการรวมตัวและควบคุมรูปร่างของอนุภาคในกระบวนการสังเคราะห์อนุภาคนาโนแพลเลเดียม เมื่อทำการเคลือบสารละลายแพลเลเดียมลงบนแผ่นแกรฟีน อาจทำให้เกิดการเคลือบสารละลาย PVP ลงบนเซนเซอร์แก๊สไฮโดรเจนด้วย ส่งผลทำให้การเชื่อมต่อระหว่างอนุภาคนาโนแพลเลเดียมแต่ละอนุภาคและการเชื่อมต่อระหว่างอนุภาคนาโนแพลเลเดียมกับแกรฟีนแน่นเกินไป เพราะฉะนั้นในระหว่างกระบวนการคืนตัวที่มีการให้ความร้อนแก่ระบบ ผลของความร้อนอาจส่งผลทำให้เกิดการการอ่อนตัวของ PVP ที่เคลือบบนเซนเซอร์แก๊สไฮโดรเจนทำให้การเชื่อมต่อระหว่างอนุภาคนาโนแพลเลเดียมสองอนุภาคที่อยู่ใกล้กันและการเชื่อมระหว่างอนุภาคนาโนแพลเลเดียมกับแกรฟีนเกิดการคลายตัว ส่งผลทำให้ความต้านทานไฟฟ้าเริ่มต้นลดลงจากเดิม ดังรายงานการวิจัยของ Weiß et al. (2015) ได้กล่าวว่า สารละลาย PVP ที่ใช้เป็นสารลดแรงตึงผิวในการสังเคราะห์ลวดนาโนของเงิน (Silver nanowires) ส่งผลกระทบด้านลบต่อการทำงานของขั้วไฟฟ้าที่มีฟิล์มบางของลวดนาโนของเงินเป็นองค์ประกอบ เนื่องจากเปลือกที่เป็นฉนวนของพอลิเมอร์ที่ห่อหุ้มลวดนาโนของเงินทำให้การเชื่อมต่อระหว่างลวดนาโนแต่ละเส้นและการเชื่อมต่อระหว่างลวดนาโนกับวัสดุรองรับแน่นเกินไป ส่งผลทำให้ความต้านทานไฟฟ้าใน

สองมิติหรือแผ่น (Sheet resistance) เพิ่มขึ้นในชั้นไฟฟ้าฟิล์มบางของลวดนาโนของเงิน แต่หลังจาก  
 ชั้นไฟฟ้าฟิล์มบางของลวดนาโนของเงินผ่านการทรีตเมนต์ด้วยความร้อนที่อุณหภูมิ 60 °C ความ  
 ต้านทานไฟฟ้าของชั้นไฟฟ้าลดลง เนื่องจากความร้อนทำให้พอลิเมอร์เกิดการอ่อนตัว ส่งผลให้  
 ความต้านทานไฟฟ้าระหว่างผิวสัมผัสที่มีการเชื่อมต่อ (Contact resistance) ลดลง



ภาพที่ 36 เปอร์เซนต์การเปลี่ยนแปลงความต้านทานไฟฟ้าของเซนเซอร์แก๊สไฮโดรเจน

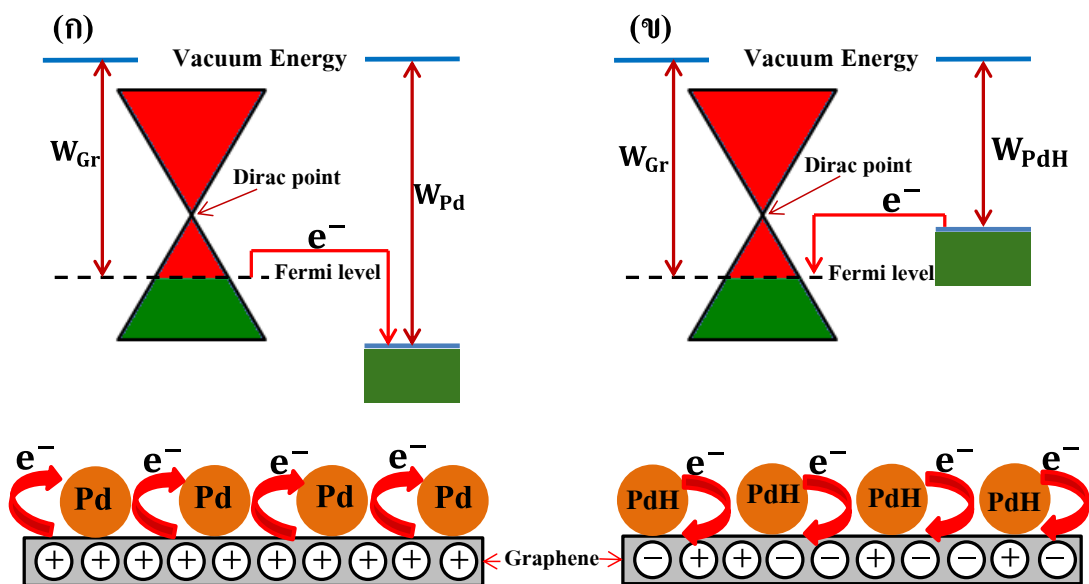
(ก) Pd-NP/Gr -7.7, (ข) Pd-NP/Gr -10.1, (ค) Pd-NP/Gr -11.1 และ (ง) Pd-NP/Gr -12

เมื่อสัมผัสกับแก๊สไฮโดรเจนที่ความเข้มข้น 6,000 ppm ที่อุณหภูมิห้อง

กลไกการตรวจวัดแก๊สไฮโดรเจนในเซนเซอร์แก๊สไฮโดรเจน Pd-NP/Gr สามารถอธิบาย  
 ได้จากความแตกต่างของฟังก์ชันงาน (work function) ระหว่างแพลเลเดียมและแกรฟีน โดยทั่วไป  
 ความแตกต่างของฟังก์ชันงานระหว่างโลหะและแกรฟีนส่งผลทำให้เกิดการเลื่อนของพลังงานที่  
 ระดับเฟอร์มี (Fermi level) ออกจากจุดดิเรก (Dirac points) ของแกรฟีน ส่งผลทำให้เกิดการเจือ  
 อิเล็กตรอน (-) หรือโฮล (+) ในโครงสร้างของแกรฟีน ดังนั้นการเคลือบอนุภาคนาโนแพลเลเดียม  
 ลงบนแผ่นแกรฟีนจะเกิดการถ่ายโอนอิเล็กตรอนจากแกรฟีนไปยังอนุภาคนาโนแพลเลเดียม



เนื่องจากแกรฟีนมีค่าฟังก์ชันงาน ( $W_{Gr}$ ) ประมาณ 4.5 eV ซึ่งต่ำกว่าฟังก์ชันงานของแพลเลเดียม ( $W_{Pd}$ ) มีค่าประมาณ 5.6 eV ทำให้เกิดการเจือของโฮลในโครงสร้างของแกรฟีนดังแสดงในภาพที่ 37 (ก) แต่หลังจากเซนเซอร์แก๊สไฮโดรเจน Pd-NP/Gr สัมผัสกับแก๊สไฮโดรเจน แพลเลเดียมจะเปลี่ยนเป็นแพลเลเดียมไฮไดรด์ ( $PdH_x$ ) ซึ่งแพลเลเดียมไฮไดรด์มีค่าฟังก์ชันงานต่ำกว่าแพลเลเดียมบริสุทธิ์และแกรฟีน ทำให้เกิดการถ่ายโอนอิเล็กตรอนจากแพลเลเดียมไฮไดรด์ไปยังแกรฟีน ส่งผลทำให้จำนวนโฮลที่เป็นพาหะการนำไฟฟ้าในโครงสร้างของแกรฟีนลดลงดังแสดงในภาพที่ 37 (ข) จึงส่งผลทำให้ความต้านทานไฟฟ้าในเซนเซอร์แก๊สไฮโดรเจนเพิ่มขึ้นในระหว่างสัมผัสกับแก๊สไฮโดรเจน (Kumar, Malik, & Mehta, 2015)



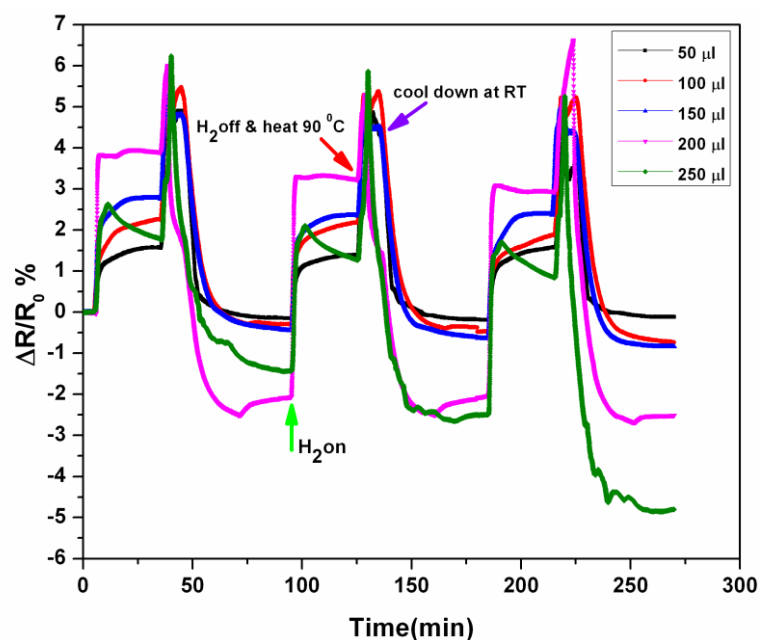
ภาพที่ 37 แถบพลังงานของแกรฟีนที่เคลือบด้วยอนุภาคนาโนแพลเลเดียม (ก) ก่อน และ (ข) หลังสัมผัสกับแก๊สไฮโดรเจน

#### 4.5.2 ผลความหนาแน่นของอนุภาคนาโนแพลเลเดียมบนแผ่นแกรฟีนต่อการตรวจวัดแก๊สไฮโดรเจน

ผลจากการตรวจวัดแก๊สไฮโดรเจนในเซนเซอร์แก๊สไฮโดรเจนที่เคลือบด้วยอนุภาคนาโนแพลเลเดียมที่ขนาดเส้นผ่านศูนย์กลาง 11.1 nm (Pd-NP/Gr-11.1) โดยควบคุมความหนาแน่นจากปริมาตรของสารละลายแพลเลเดียมที่เคลือบลงบนแผ่นแกรฟีนที่ปริมาตร 50  $\mu$ l, 100  $\mu$ l, 150  $\mu$ l, 200  $\mu$ l และ 250  $\mu$ l เมื่อนำมาทำการตรวจวัดแก๊สไฮโดรเจนซ้ำ 3 ครั้ง ที่ความเข้มข้น 6,000 ppm

ณ อุณหภูมิห้อง ดังแสดงในภาพที่ 38 พบว่า เมื่อเซนเซอร์ที่เคลือบด้วยอนุภาคนาโนเพลเลเดียมที่มีความหนาแน่นต่าง ๆ สัมผัสกับแก๊สไฮโดรเจน เปอร์เซ็นต์การเปลี่ยนแปลงความต้านทานไฟฟ้าเพิ่มขึ้นทุกตัวอย่างและทุกรอบที่ทำการตรวจวัดซ้ำแต่ค่าเปอร์เซ็นต์การเปลี่ยนแปลงความต้านทานไฟฟ้าแตกต่างกันในแต่ละตัวอย่าง โดยค่าเปอร์เซ็นต์การเปลี่ยนแปลงความต้านทานไฟฟ้ามีค่าประมาณ 1.57%, 2.26%, 2.77%, 3.90 % และ 1.78% ของเซนเซอร์แก๊สไฮโดรเจนที่เคลือบสารละลายเพลเลเดียมลงบนแผ่นแกรฟีนที่ปริมาตร 50  $\mu\text{l}$ , 100  $\mu\text{l}$ , 150  $\mu\text{l}$ , 200  $\mu\text{l}$  และ 250  $\mu\text{l}$  ตามลำดับ จะเห็นได้ว่า เปอร์เซ็นต์การเปลี่ยนแปลงความต้านทานไฟฟ้าค่อย ๆ เพิ่มขึ้นจนถึงค่าสูงสุดประมาณ 3.90 % ในเซนเซอร์แก๊สไฮโดรเจนที่เคลือบสารละลายเพลเลเดียมที่ปริมาตร 200  $\mu\text{l}$  ลงบนแผ่นแกรฟีนและหลังจากเคลือบสารละลายเพลเลเดียมที่ปริมาตรมากกว่า 200  $\mu\text{l}$  ลงบนแผ่นแกรฟีนเปอร์เซ็นต์การเปลี่ยนแปลงความต้านทานไฟฟ้าลดลง เช่น ในกรณีเซนเซอร์แก๊สไฮโดรเจนที่เคลือบสารละลายเพลเลเดียมที่ปริมาตร 250  $\mu\text{l}$  ลงบนแผ่นแกรฟีน ซึ่งสามารถสรุปได้ว่า การกระจายตัวของอนุภาคนาโนเพลเลเดียมบนแผ่นแกรฟีนที่มีความหนาแน่นระดับปานกลางมีความสามารถในการตรวจวัดแก๊สไฮโดรเจนได้ดีที่สุด การกระจายตัวของอนุภาคนาโนเพลเลเดียมที่มีความหนาแน่นน้อยหรือมากบนแผ่นแกรฟีนไม่ใช่เงื่อนไขที่มีความสามารถในการตรวจวัดแก๊สไฮโดรเจนได้ดี และในเซนเซอร์แก๊สไฮโดรเจนที่เคลือบสารละลายเพลเลเดียมที่ปริมาตร 250  $\mu\text{l}$  เปอร์เซ็นต์การเปลี่ยนแปลงความต้านทานไฟฟ้าเพิ่มขึ้นในช่วงแรกและค่อย ๆ ลดลงเมื่อเซนเซอร์สัมผัสกับแก๊สไฮโดรเจน คาดว่าเป็นผลมาจากในระหว่างที่อนุภาคเพลเลเดียมมีการดูดซับโมเลกุลของแก๊สไฮโดรเจนอนุภาคเพลเลเดียมเกิดการพอง เนื่องจากเกิดการขยายตัวเชิงปริมาตรของอนุภาคเพลเลเดียม ส่งผลให้ช่องว่างระหว่างอนุภาคลดลง จนกระทั่งอนุภาคที่อยู่ชิดกันสัมผัสกัน ดังนั้นจึงทำให้ความต้านทานไฟฟ้าของเซนเซอร์แก๊สไฮโดรเจนลดลง (Gupta et al., 2014) และยังพบว่าหลังจากที่ให้ความร้อนแก่ระบบที่อุณหภูมิ 90 °C ภายใต้การไหลของอากาศแห้ง (Dry air) ในกระบวนการการคืนตัว (Recovery process) เพื่อกำจัดโมเลกุลของไฮโดรเจนที่ถูกดูดซับในเซนเซอร์แก๊สไฮโดรเจนออก ความต้านทานไฟฟ้าเริ่มต้น ( $R_0$ ) ลดลงจากเดิมเล็กน้อยในเซนเซอร์แก๊สไฮโดรเจนที่เคลือบด้วยอนุภาคนาโนเพลเลเดียมที่ปริมาตรสารละลาย 50  $\mu\text{l}$ , 100  $\mu\text{l}$ , และ 150  $\mu\text{l}$  และความต้านทานไฟฟ้าเริ่มต้นลดลงอย่างรุนแรงในเซนเซอร์แก๊สไฮโดรเจนที่เคลือบด้วยอนุภาคนาโนเพลเลเดียมที่ปริมาตรสารละลาย 200  $\mu\text{l}$  และ 250  $\mu\text{l}$  คาดว่าเป็นผลมาจากการตกค้างของสารละลายของ PVP ที่ใช้เป็นสารป้องกันการรวมตัวและควบคุมรูปร่างของอนุภาคในกระบวนการสังเคราะห์อนุภาคนาโนเพลเลเดียม เมื่อทำการเคลือบสารละลายเพลเลเดียมลงบนแผ่นแกรฟีนอาจทำให้เกิดการเคลือบสารละลาย PVP ลงบนเซนเซอร์แก๊สไฮโดรเจนด้วย ส่งผลทำให้การเชื่อมต่อระหว่างอนุภาคนาโนเพลเลเดียมแต่ละอนุภาคและการเชื่อมต่อระหว่างอนุภาคนาโนเพลเลเดียมกับแผ่นแกรฟีนลดลง

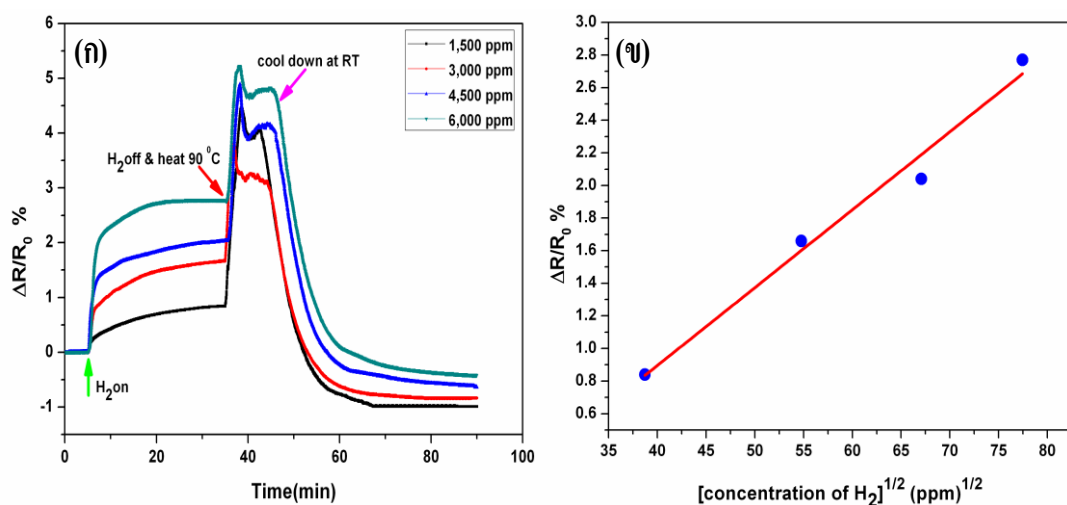
โนแพลเลเดียมกับแกรฟีนแน่นเกินไป เพราะฉะนั้นในระหว่างกระบวนการคืนตัวที่มีการให้ความร้อนแก่ระบบ ผลของความร้อนอาจส่งผลทำให้เกิดการการอ่อนตัวของ PVP ที่เคลือบบนเซนเซอร์แก๊สไฮโดรเจน ทำให้การเชื่อมต่ออนุภาคนาโนแพลเลเดียมสองอนุภาคที่อยู่ใกล้กันและการเชื่อมระหว่างอนุภาคนาโนแพลเลเดียมกับแกรฟีนเกิดการคลายตัว ส่งผลทำให้ความต้านทานไฟฟ้าเริ่มต้นลดลงจากเดิมดังที่กล่าวไปแล้วข้างต้น ในงานวิจัยนี้ ทำการนำเซนเซอร์แก๊สไฮโดรเจน Pd-NP/Gr-11.1 ที่ทำการเคลือบสารละลายแพลเลเดียมที่ปริมาตร 150  $\mu\text{l}$  ลงบนแผ่นแกรฟีน มาทำการศึกษาผลของความเข้มข้นของแก๊สไฮโดรเจนต่อความสามารถในการตรวจวัดแก๊สไฮโดรเจนต่อไป เนื่องจากเซนเซอร์ที่เงื่อนไขดังกล่าวมีความเสถียรมากที่สุดเมื่อเปรียบเทียบกับเงื่อนไขอื่นที่ทำการตรวจวัดแก๊สไฮโดรเจนที่สภาวะเดียวกันและเซนเซอร์ที่เงื่อนไขดังกล่าวยังมีการตอบสนองต่อแก๊สไฮโดรเจนที่เห็นได้อย่างชัดเจน



ภาพที่ 38 เปรี่เซ็นต์การเปลี่ยนแปลงความต้านทานไฟฟ้าของเซนเซอร์แก๊สไฮโดรเจน Pd-NP/Gr-11.1 เมื่อสัมผัสกับแก๊สไฮโดรเจนที่ความเข้มข้น 6,000 ppm ที่อุณหภูมิห้อง โดยเคลือบอนุภาคนาโนแพลเลเดียมลงบนแผ่นแกรฟีนที่ปริมาตรสารละลาย 50, 100, 150, 200 และ 250  $\mu\text{l}$

#### 4.5.3 ผลของความเข้มข้นแก๊สไฮโดรเจนต่อการตรวจวัดแก๊สไฮโดรเจน

ผลจากการตรวจวัดแก๊สไฮโดรเจนของเซนเซอร์แก๊สไฮโดรเจน Pd-NP/Gr-11.1 ที่ทำการเคลื่อนสารละลายแพลเลเดียมที่ปริมาตร 150  $\mu\text{l}$  บนแผ่นแกรฟีน เมื่อสัมผัสกับแก๊สไฮโดรเจนที่ความเข้มข้นในช่วงตั้งแต่ 1,500 ppm ถึง 6,000 ppm ณ อุณหภูมิห้อง ดังแสดงในภาพที่ 39 (ก) พบว่า หลังจากเซนเซอร์แก๊สไฮโดรเจนสัมผัสกับแก๊สไฮโดรเจนที่ความเข้มข้นต่าง ๆ เปอร์เซ็นต์การเปลี่ยนแปลงความต้านทานไฟฟ้าของเซนเซอร์เพิ่มเมื่อความเข้มข้นของแก๊สไฮโดรเจนเพิ่มขึ้น โดยค่าเปอร์เซ็นต์การเปลี่ยนแปลงความต้านทานไฟฟ้าของเซนเซอร์แก๊สไฮโดรเจนเพิ่มขึ้นจาก 0.84%, 1.66%, 2.04% และ 2.77% เมื่อเซนเซอร์สัมผัสกับแก๊สไฮโดรเจนที่ความเข้มข้น 1,500 ppm, 3,000 ppm, 4,500 ppm และ 6,000 ppm ตามลำดับ จากภาพที่ 39 (ข) แสดงความสัมพันธ์ระหว่างเปอร์เซ็นต์การเปลี่ยนแปลงความต้านทานไฟฟ้ากับรากที่สองของความเข้มข้นของแก๊สไฮโดรเจน แสดงให้เห็นว่ามีความสัมพันธ์เชิงเส้นเป็นไปตามทฤษฎีการดูดซับของแลงเมียร์ที่อุณหภูมิคงที่ (The Langmuir adsorption isotherm theory) ดังที่กล่าวไปแล้วก่อนหน้านี้ในส่วนของบทที่ 2 เอกสารและงานวิจัยที่เกี่ยวข้อง



ภาพที่ 39 การตรวจวัดแก๊สไฮโดรเจนในเซนเซอร์แก๊สไฮโดรเจน Pd-NP/Gr-11.1 ที่ทำการเคลื่อนสารละลายแพลเลเดียมที่ปริมาตร 150  $\mu\text{l}$  บนแผ่นแกรฟีน (ก) เปอร์เซ็นต์การเปลี่ยนแปลงความต้านทานไฟฟ้าของตัวตรวจจับแก๊สเมื่อสัมผัสกับแก๊สไฮโดรเจนที่ความเข้มข้นในช่วงตั้งแต่ 1,500 – 6,000 ppm (ข) ความสัมพันธ์ระหว่างเปอร์เซ็นต์การเปลี่ยนแปลงความต้านทานไฟฟ้าและรากที่สองของความเข้มข้นของแก๊สไฮโดรเจน

#### 4.5.4 การคำนวณค่าขีดจำกัดการตรวจวัด (Limit of detection, LOD) ของเซนเซอร์

##### แก๊สไฮโดรเจน

ค่าขีดจำกัดการตรวจวัด คือ ค่าความเข้มข้นของแก๊สไฮโดรเจนต่ำสุดที่เซนเซอร์สามารถตรวจวัดได้ ในงานวิจัยนี้ทำการคำนวณหาค่า LOD ของเซนเซอร์แก๊สไฮโดรเจน Pd-NP/Gr-11.1 ที่เคลือบสารละลายแพลเลเดียม 150  $\mu\text{l}$  บนแผ่นแกรฟีนเมื่อสัมผัสกับแก๊สไฮโดรเจนที่ความเข้มข้นในช่วงตั้งแต่ 1,500 -6,000 ppm โดยอ้างอิงวิธีการคำนวณจากงานวิจัยของ Katherine et al. (2012) สามารถสรุปได้ดังนี้คือ ค่าคำนวณหาค่าสัญญาณรบกวนของเซนเซอร์โดยใช้ค่าเฉลี่ยกำลังสอง (The root mean square,  $\text{rms}_{\text{noise}}$ ) ด้วยการนำข้อมูล 20 จุด ที่ได้จากการตรวจวัดแก๊สของเซนเซอร์ ก่อนที่เซนเซอร์จะสัมผัสกับแก๊สไฮโดรเจนมาเขียนกราฟความสัมพันธ์ระหว่างเวลาและการตอบสนองต่อแก๊สไฮโดรเจน ( $\Delta R/R_0$ ) โดยใช้สมการพหุนามอันดับ 5 ในการเขียนกราฟ (A fifth order polynomial fitting) และคำนวณหา  $V_{x^2}$  ได้จากสมการที่ (7)

$$V_{x^2} = \sum(Y_i - Y)^2 \quad (7)$$

เมื่อ  $Y_i$  คือ ค่าการตอบสนองต่อแก๊สไฮโดรเจนและ  $Y$  คือ ค่าที่ได้จากการเขียนกราฟด้วยสมการพหุนามอันดับ 5 และคำนวณค่า  $\text{rms}_{\text{noise}}$  ได้จากสมการที่ (8)

$$\text{rms}_{\text{noise}} = \sqrt{\frac{V_{x^2}}{N}} \quad (8)$$

เมื่อ  $N$  คือ จำนวนข้อมูลที่ใช้ในการเขียนกราฟด้วยสมการพหุนามอันดับ 5 ในงานวิจัยนี้  $N = 20$  และสุดท้ายคำนวณค่าขีดจำกัดการตรวจวัดได้จากสมการที่ (9)

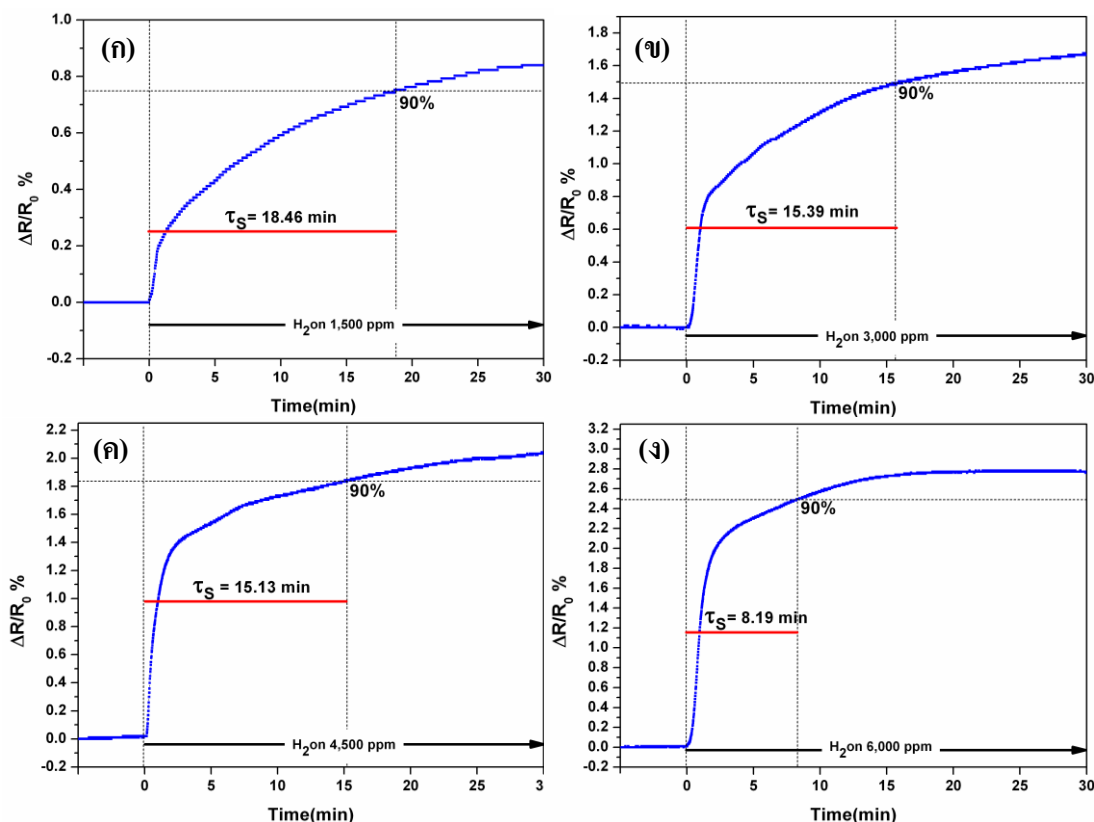
$$\text{LOD} = 3 \frac{(\text{rms}_{\text{noise}})}{\text{slope}} \quad (9)$$

โดยค่าความชัน (Slope) ในสมการที่ (9) หาได้จากความชันของกราฟเส้นตรงที่แสดงความสัมพันธ์ระหว่างความเข้มข้นของแก๊สไฮโดรเจนและเปอร์เซ็นต์การตอบสนองต่อแก๊สไฮโดรเจน ( $\Delta R/R_0$  %)

ในงานวิจัยนี้ คำนวณค่า  $V_{x2}$  มีค่าเท่ากับ  $6.85 \times 10^{-7}$  จากนั้นนำค่า  $V_{x2}$  ที่คำนวณได้แทนค่าในสมการที่ (8) ได้ค่า  $rms_{noise}$  เท่ากับ  $1.85 \times 10^{-4}$  หลังจากนั้นนำค่า  $rms_{noise}$  และค่าความชันของกราฟเส้นตรงที่แสดงความผันแปรระหว่างความเข้มข้นของแก๊สไฮโดรเจนและเปอร์เซ็นต์การตอบสนองต่อแก๊สไฮโดรเจนซึ่งมีค่าเท่ากับ  $4 \times 10^{-4}$  แทนค่าในสมการที่ (9) ได้ค่า LOD เท่ากับ 1.38 เพราะฉะนั้นเซนเซอร์แก๊สไฮโดรเจน Pd-NP/Gr-11.1 ที่เคลือบสารละลายแพลเลเดียม 150  $\mu$ l บนแผ่นแกรฟีนสามารถตรวจวัดแก๊สไฮโดรเจนที่ความเข้มข้นต่ำสุดประมาณ 1 ppm

#### 4.5.5 เวลาที่ใช้ในการตอบสนองและคืนตัวในเซนเซอร์แก๊สไฮโดรเจน

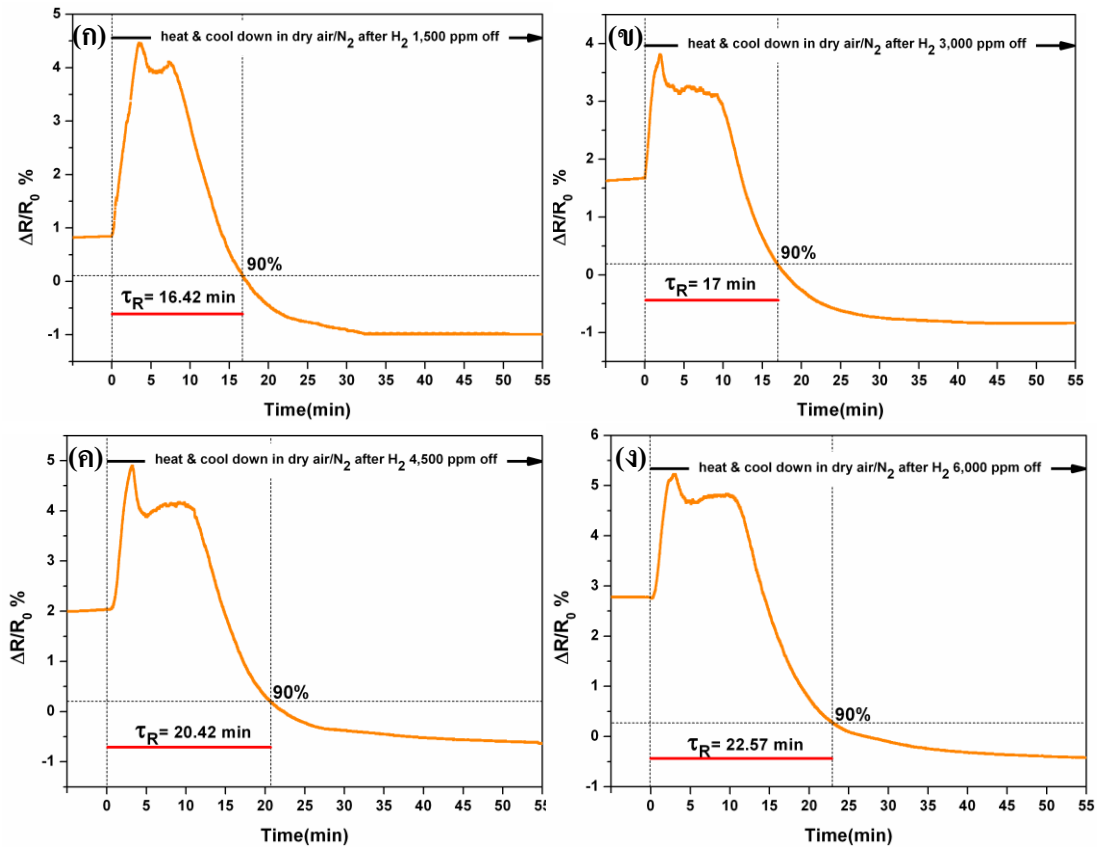
ผลจากการศึกษาเวลาที่ใช้ในการตอบสนองต่อแก๊สไฮโดรเจน (Response time,  $\tau_r$ ) ของเซนเซอร์แก๊สไฮโดรเจน Pd-NP/Gr-11.1 ที่เคลือบสารละลายแพลเลเดียม 150  $\mu$ l โดยเวลาที่ใช้ในการตอบสนองต่อแก๊สไฮโดรเจนคำนวณได้จากเวลาที่ใช้ในการตอบสนองที่ระดับ 90 % เทียบกับค่าการตอบสนองสูงสุดในขณะที่เซนเซอร์สัมผัสกับแก๊สไฮโดรเจนที่ความเข้มข้นในช่วงตั้งแต่ 1,500 ppm ถึง 6,000 ppm ดังแสดงในภาพที่ 40 (ก-ง) พบว่า ในขณะที่เซนเซอร์สัมผัสกับแก๊สไฮโดรเจนที่ความเข้มข้นต่ำ เวลาที่ใช้ในการตอบสนองต่อแก๊สไฮโดรเจนเพิ่มขึ้น เนื่องจากอัตราการดูดซับแก๊สไฮโดรเจนช้าลง (Kuru et al., 2016) โดยเวลาที่ใช้ในการตอบสนองต่อแก๊สไฮโดรเจนเพิ่มขึ้นจาก 8.19 นาที, 15.13 นาที, 15.39 นาที และ 18.46 นาที เมื่อเซนเซอร์สัมผัสกับแก๊สไฮโดรเจนที่ความเข้มข้น 6,000 ppm, 4,500 ppm, 3,000 ppm และ 1,500 ppm ตามลำดับ



ภาพที่ 40 เวลาที่ใช้ในการตอบสนองต่อแก๊สไฮโดรเจน ( $\tau_S$ ) ของเซนเซอร์แก๊สไฮโดรเจน Pd-NP/Gr-11.1 ที่เคลือบสารละลายแพลเลเดียม 150  $\mu$ l ลงบนแกรฟีน เมื่อสัมผัสกับแก๊สไฮโดรเจนที่ความเข้มข้น (ก) 1,500 ppm, (ข) 3,000 ppm, (ค) 4,500 ppm และ (ง) 6,000 ppm

ผลจากการศึกษาเวลาที่ใช้ในการคืนตัว (Recovery time,  $\tau_R$ ) ของเซนเซอร์แก๊สไฮโดรเจน Pd-NP/Gr-11.1 ที่เคลือบสารละลายแพลเลเดียม 150  $\mu$ l โดยเวลาที่ใช้ในการคืนตัวคำนวณได้จากเวลาที่ใช้ในการกลับคืนสู่ค่าความต้านทานไฟฟ้าเริ่มต้นที่ระดับ 90% ในขณะที่ทำการปิดแก๊สไฮโดรเจนที่ความเข้มข้นต่าง ๆ และทำการให้ความร้อนแก่ระบบที่อุณหภูมิ 90  $^{\circ}$ C ภายใต้การไหลของอากาศแห้งเป็นเวลา 10 นาที ต่อมาปล่อยให้ระบบเย็นตัวลงที่อุณหภูมิห้อง ภายใต้การไหลของแก๊สไนโตรเจนดังแสดงในภาพที่ 41 (ก-ง) พบว่า เวลาที่ใช้ในการคืนตัวของเซนเซอร์เพิ่มขึ้นจาก 16.42 นาที, 17 นาที, 20.42 นาที และ 22.57 นาที หลังจากเซนเซอร์สัมผัสกับแก๊สไฮโดรเจนที่ความเข้มข้น 1,500 ppm, 3,000 ppm, 4,500 ppm และ 6,000 ppm ตามลำดับ เนื่องจากสัดส่วนของอนุภาคแพลเลเดียมที่ถูกปกคลุมด้วยโมเลกุลแก๊สไฮโดรเจนแปรผันตามความ

เข้มข้นของแก๊สไฮโดรเจน ดังนั้นที่ความเข้มข้นของแก๊สไฮโดรเจนต่ำ จึงทำให้ใช้เวลาในการคืนตัวสั้นกว่า (Kuru et al., 2016)



ภาพที่ 41 เวลาที่ใช้ในการคืนตัว ( $\tau_R$ ) ของเซนเซอร์แก๊สไฮโดรเจน Pd-NP/Gr-11.1 ที่เคลือบสารละลายแพลเลเดียม 150  $\mu$ l ลงบนแกรฟีน หลังจากสัมผัสกับแก๊สไฮโดรเจนที่ความเข้มข้น (ก) 1,500 ppm, (ข) 3,000 ppm, (ค) 4,500 ppm และ (ง) 6,000 ppm



## บทที่ 5

### อภิปรายและสรุปผล

งานวิจัยนี้ได้สร้างเซนเซอร์แก๊สไฮโดรเจนด้วยการกระจายตัวของอนุภาคนาโนแพลเลเดียมบนแผ่นแกรฟีน (Pd-NP/Gr) โดยในครั้งแรกทำการสังเคราะห์แกรฟีนบนแผ่นฟอยด์ทองแดงด้วยวิธี CVD โดยใช้แก๊สอะเซทีลีนเป็นแหล่งกำเนิดคาร์บอนเพื่อหาเงื่อนไขที่เหมาะสมในการสังเคราะห์แกรฟีน ซึ่งพบว่าการสังเคราะห์แกรฟีนที่อุณหภูมิ 850 °C และ 880 °C ภายใต้การไหลของแก๊สอะเซทีลีนที่อัตราการไหล 17 sccm เป็นเวลา 5, 7 และ 10 นาที เป็นเงื่อนไขที่เหมาะสม และเมื่อทำการศึกษาผลของอุณหภูมิและเวลาที่ใช้ในการสังเคราะห์แกรฟีนต่อโครงสร้างของแกรฟีนที่เกิดบนแผ่นฟอยด์ทองแดงด้วยเทคนิครามานสเปกโตรสโกปี ซึ่งพบว่าแกรฟีนที่เตรียมได้ทุกเงื่อนไขเป็นแกรฟีนหลายชั้น โดยจำนวนชั้นของแกรฟีนเพิ่มขึ้นเมื่อเวลาที่ใช้ในการสังเคราะห์แกรฟีนมากขึ้นและการสังเคราะห์แกรฟีนที่อุณหภูมิสูงขึ้นทำให้โครงสร้างของแกรฟีนมีความเสถียรและมีความสมบูรณ์มากขึ้น

ในส่วนที่สอง ทำการสังเคราะห์อนุภาคนาโนแพลเลเดียมด้วยวิธีโพลีโอด โดยใช้แพลเลเดียมคลอไรด์เป็นสารตั้งต้น พอลิเมอร์ PVP เป็นสารป้องกันการรวมตัวและควบคุมรูปร่างของอนุภาค และใช้เอทิลีนไกลคอลเป็นทั้งตัวรีดิวซ์และตัวทำละลาย ควบคุมขนาดและรูปร่างของอนุภาคนาโนแพลเลเดียมจากปริมาณของแพลเลเดียมคลอไรด์ 0.06 g, 0.2 g, 0.4 g และ 0.6 g ทำการศึกษาผลของปริมาณแพลเลเดียมคลอไรด์ต่อขนาดและรูปร่างของอนุภาคนาโนแพลเลเดียมด้วยการวิเคราะห์ภาพถ่ายจาก TEM พบว่าอนุภาคนาโนแพลเลเดียมมีรูปร่างเป็นทรงกลม ทรงหกเหลี่ยม ทรงสามเหลี่ยมและทรงสี่เหลี่ยม โดยขนาดเส้นผ่านศูนย์กลางของอนุภาคเพิ่มขึ้น เมื่อใช้ปริมาณของแพลเลเดียมคลอไรด์ในกระบวนการสังเคราะห์เพิ่มขึ้น

ในส่วนที่สาม ทำการเคลือบอนุภาคนาโนแพลเลเดียมที่มีขนาดเส้นผ่านศูนย์กลางของอนุภาคขนาดต่าง ๆ ลงบนแผ่นแกรฟีนดังนี้ 7.7 nm (Pd-NP/Gr -7.7), 10.1 nm (Pd-NP/Gr -10.1), 11.1 nm (Pd-NP/Gr -11.1) และ 12 nm (Pd-NP/Gr -12) และทำการศึกษาความสามารถในการตรวจวัดแก๊สไฮโดรเจนของเซนเซอร์แก๊สไฮโดรเจนชนิดต่าง ๆ หลังจากสัมผัสกับแก๊สไฮโดรเจนที่ความเข้มข้น 6,000 ppm พบว่า เปอร์เซ็นต์การตอบสนองต่อแก๊สไฮโดรเจนเพิ่มขึ้นจนถึงค่าสูงสุดประมาณ 2.26% ในเซนเซอร์แก๊สไฮโดรเจน Pd-NP/Gr -11.1 ที่ทำการเคลือบอนุภาคนาโนแพลเลเดียมที่มีขนาดเส้นผ่านศูนย์กลางของอนุภาคเฉลี่ย 11.1 nm ลงบนแผ่นแกรฟีนและค่าเปอร์เซ็นต์การตอบสนองต่อแก๊สไฮโดรเจนลดลง เมื่อมีการเคลือบอนุภาคนาโนแพลเลเดียมที่มีขนาดเส้นผ่านศูนย์กลางของอนุภาคเฉลี่ยมากกว่า 11.1 nm คาดว่าเป็นผลมาจากขนาดของอนุภาคที่

เพิ่มขึ้น อัตราส่วนพื้นที่ผิวต่อปริมาตรของอนุภาคนาโนแพลเลเดียมลดลง ส่งผลทำให้พื้นที่ผิวในการดูดซับโมเลกุลของแก๊สไฮโดรเจนลดลง

ในส่วนที่สี่ นำอนุภาคนาโนแพลเลเดียมที่ขนาดเส้นผ่านศูนย์กลางเฉลี่ย 11.1 nm (Pd-NP/Gr -11.1) ซึ่งมีความเสถียรและมีการตอบสนองต่อแก๊สไฮโดรเจนดีที่สุดมาทำการปรับปรุงคุณสมบัติเพื่อเพิ่มค่าการตอบสนองต่อแก๊สไฮโดรเจน โดยทำการควบคุมความหนาแน่นของอนุภาคนาโนแพลเลเดียมที่กระจายบนแผ่นแกรฟีนจากการเคลือบสารละลายแพลเลเดียมที่ปริมาตร 50  $\mu\text{l}$ , 100  $\mu\text{l}$ , 150  $\mu\text{l}$ , 200  $\mu\text{l}$  และ 250  $\mu\text{l}$  ลงบนแผ่นแกรฟีน และทำการศึกษาผลของปริมาตรสารละลายแพลเลเดียมต่อความหนาแน่นของอนุภาคนาโนแพลเลเดียมที่กระจายตัวบนแผ่นแกรฟีนจากการวิเคราะห์ด้วยภาพถ่ายจาก SEM ที่ขนาดพื้นที่ 4,471  $\mu\text{m}^2$  พบว่า ความหนาแน่นของอนุภาคนาโนแพลเลเดียมที่กระจายตัวบนแผ่นแกรฟีนเพิ่มขึ้น เมื่อทำการเคลือบสารละลายแพลเลเดียมที่ปริมาตรเพิ่มขึ้นลงบนแผ่นแกรฟีน หลังจากนั้นทำการศึกษาความสามารถในการตรวจวัดแก๊สไฮโดรเจนของเซนเซอร์แก๊สไฮโดรเจนที่เคลือบด้วยสารละลายแพลเลเดียมที่ปริมาตรต่าง ๆ ลงบนแผ่นแกรฟีน เมื่อสัมผัสกับแก๊สไฮโดรเจนที่ความเข้มข้น 6,000 ppm ซึ่งพบว่าเปอร์เซ็นต์การตอบสนองต่อแก๊สไฮโดรเจนเพิ่มขึ้นจนถึงค่าสูงสุดประมาณ 3.90% ในเซนเซอร์แก๊สไฮโดรเจนที่ทำการเคลือบสารละลายแพลเลเดียมที่ปริมาตร 200  $\mu\text{l}$  และเปอร์เซ็นต์การตอบสนองต่อแก๊สไฮโดรเจนลดลงเมื่อทำการเคลือบสารละลายแพลเลเดียมที่ปริมาตรมากกว่า 200  $\mu\text{l}$  ลงบนแผ่นแกรฟีน แสดงให้เห็นว่าการกระจายตัวของอนุภาคนาโนแพลเลเดียมบนแผ่นแกรฟีนที่ความหนาแน่นระดับปานกลางมีความสามารถในการตรวจวัดแก๊สไฮโดรเจนได้ดีที่สุด การกระจายตัวของอนุภาคนาโนแพลเลเดียมที่ความหนาแน่นน้อยหรือมากบนแผ่นแกรฟีนไม่ใช่เงื่อนไขที่มีความสามารถในการตรวจวัดแก๊สไฮโดรเจนได้ดีที่สุด

ในส่วนที่ห้า ทำการนำเซนเซอร์แก๊สไฮโดรเจน Pd-NP/Gr -11.1 ที่ทำการเคลือบสารละลายแพลเลเดียมที่ปริมาตร 150  $\mu\text{l}$  ลงบนแผ่นแกรฟีน มาทำการศึกษาผลของความเข้มข้นของแก๊สไฮโดรเจนต่อความสามารถในการตรวจวัดแก๊สไฮโดรเจน เนื่องจากเงื่อนไขที่มีการเคลือบสารละลายแพลเลเดียมที่ปริมาตร 150  $\mu\text{l}$  ลงบนแผ่นแกรฟีนมีความเสถียรมากที่สุดเมื่อเปรียบเทียบกับเงื่อนไขอื่นที่ทำวัดแก๊สไฮโดรเจนที่สภาวะเดียวกัน หลังจากเซนเซอร์สัมผัสกับแก๊สไฮโดรเจนที่ความเข้มข้นในช่วงตั้งแต่ 1,500 – 6,000 ppm พบว่า เปอร์เซ็นต์การตอบสนองต่อแก๊สไฮโดรเจนเพิ่มขึ้น เมื่อเซนเซอร์สัมผัสกับแก๊สไฮโดรเจนที่ความเข้มข้นสูงขึ้น โดยเซนเซอร์สามารถตรวจวัดแก๊สไฮโดรเจนที่ความเข้มข้นต่ำสุดประมาณ 1 ppm และยังคงพบว่าเวลาที่ใช้ในการตอบสนองต่อแก๊สไฮโดรเจนของเซนเซอร์น้อยลงเมื่อสัมผัสกับแก๊สไฮโดรเจนที่ความเข้มข้นสูงขึ้น เนื่องจากที่ความเข้มข้นของแก๊สไฮโดรเจนต่ำ อัตราการดูดซับแก๊สไฮโดรเจนช้าลง จึงทำให้เวลาที่ใช้ในการ

ตอบสนองต่อแก๊สไฮโดรเจนของเซนเซอร์มากกว่า ในขณะที่เวลาที่ใช้ในการคืนตัวเพิ่มขึ้น หลังจากเซนเซอร์สัมผัสกับแก๊สไฮโดรเจนที่ความเข้มข้นสูงขึ้น เนื่องจากสัดส่วนของอนุภาคแพลเลเดียมที่ถูกปกคลุมด้วยโมเลกุลแก๊สไฮโดรเจนแปรผันตามความเข้มข้นของแก๊สไฮโดรเจน ดังนั้นที่ความเข้มข้นของแก๊สไฮโดรเจนต่ำ จึงทำให้ใช้เวลาในการคืนตัวสั้นกว่า

### ข้อเสนอแนะ

หลังจากกระบวนการสังเคราะห์อนุภาคนาโนแพลเลเดียมด้วยวิธีโพลีออด ควรนำผงของอนุภาคนาโนแพลเลเดียมไปทำการเผาที่อุณหภูมิในช่วง 300 – 450 °C ภายใต้บรรยากาศของแก๊สไนโตรเจนหรือแก๊สอาร์กอน เพื่อกำจัดพอลิเมอร์ PVP ที่ใช้เป็นสารป้องกันการรวมตัวและควบคุมรูปร่างของอนุภาคในกระบวนการสังเคราะห์อนุภาคนาโนแพลเลเดียม เนื่องจากถ้ามีพอลิเมอร์ PVP ตกค้างจะส่งผลกระทบต่อสมบัติทางไฟฟ้าและการตอบสนองต่อแก๊สไฮโดรเจนของเซนเซอร์ เนื่องจากเปลือกที่เป็นฉนวนของพอลิเมอร์ที่ห่อหุ้มอนุภาคนาโนแพลเลเดียมจะไปลดความสามารถในการดูดซับโมเลกุลของแก๊สไฮโดรเจน ส่งผลทำให้การตอบสนองต่อแก๊สไฮโดรเจนลดลง และผลของพอลิเมอร์ที่ตกค้างทำให้การเชื่อมต่อระหว่างอนุภาคแต่ละอนุภาคและการเชื่อมต่อระหว่างอนุภาคนาโนแพลเลเดียมกับแกรฟีนแน่นเกินไป ส่งผลทำให้ความต้านทานไฟฟ้าในสองมิติหรือแผ่น (Sheet resistance) เพิ่มขึ้น

## บรรณานุกรม

- Ando, Y., & Zhao, X. (2006). Synthesis of carbon nanotubes by arc-discharge method. *New diamond and frontier carbon technology*, 16, 123-137.
- Chung, M. G., Kim, D. H., Seo, D. K., Kim, T., Im, H. U., Lee, H. M., Beom, J., Hong, S. H., Kang, T. J., & Kim, Y. H. (2012). Flexible hydrogen sensors using graphene with palladium nanoparticle decoration. *Sensor and Actuators*, 169, 387-392.
- Edward, R. S., & Coleman, K. S. (2013). Graphene synthesis: Relationship to application. *Nanoscale*, 5, 38-51.
- Galib, O. F. M. A. (2012). *Graphene grown by chemical vapor deposition on evaporated copper thin films*. Master's thesis, Department of Microtechnology and Nanoscience, Chalmers University of Technology.
- Garg, B., Bisht, T., & Ling, Y. C. (2014). Graphene-based nanomaterials as heterogeneous acid catalysts: a comprehensive perspective. *Molecules*, 19, 14582-14614.
- Gupta, D., Dutta, D., Kumar, M., Barman, P. B., Sarkar, C. K., Basu, S., & Hazra, S. K. (2014). A low temperature hydrogen sensor based on palladium nanoparticles. *Sensors and Actuators B*, 196, 215-222.
- Gupta, R. B. (2009). *Hydrogen fuel: Production, transport, and storage*. Boca Raton: CRC Press.
- Hei, H., He, H., Wang, R., Liu, X., & Zhang, G. (2012). Controlled synthesis and characterization of noble metal nanoparticles. *Soft Nanoscience Letter*, 2, 34-40.
- Hibino, H., Kageshima, H., & Nagase, M. (2010). Graphene growth on silicon carbide. *Special Feature*, 8, 1-6.
- Hong, J., Lee, S., Seo, J., Pyo, S., Kim, J., & Lee, T. (2015). A highly sensitive hydrogen sensor with gas selectivity using a PMMA membrane-coated Pd nanoparticle/single-layer graphene hybrid. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 7, 3554-3561.
- Katherine, A. M., Jonathan, G. W., Jan, M. S., Birgit, E., & Timothy, M. S. (2012). Mechanical drawing of gas sensors on paper. *Angewandte Chemie*, s1-s19.
- Kim, J., Seo, J., Jung, K. H., Kim, S. H., & Lee, H. W. (2012). The effect of various parameters for few-layered graphene synthesis using methane and acetylene. *Journal of Ceramic Processing Research*, 13, s42-s46.

- Kumar, A., & Lee, C. H. (2013). Synthesis and biomedical applications of graphene: Present and Future Trends. In M. Aliofkhazraei (Ed.), *Advances in Graphene science*. n.p.
- Kumar, R., Malik, S., & Mehta, B. R. (2015). Interface induced hydrogen sensing in Pd nanoparticle/graphene composite layers. *Sensors and Actuators B*, 209, 919–926.
- Kuru, C., Choi, D., Kargar A., Liu, C. H., Yavuz, S., Choi, C., Jin, S., & Bandaru, P. R. (2016). High-performance flexible hydrogen sensor made of WS<sub>2</sub> nanosheet–Pd nanoparticle composite film. *Nanotechnology*, 27, 195501.
- Mohsin, A. (2012). *Graphene synthesis and characterization on copper*. Master's thesis, Electrical and Computer Engineering, The Graduate College, University of Iowa.
- Muñoz, B., & Alexandre, C. G. (2013). Review of CVD synthesis of graphene. *Chemical Vapor Deposition*, 19, 297–322.
- Mwakikunga, B. W., & Hillie, K. T. (2011). Graphene synthesis, catalysis with transition metals and their interactions by laser photolysis. In J. R. Gong (Ed.), *Graphene - synthesis, characterization, properties and applications* (p. 61). n.p.
- Nguyen, V. T., Le, H. D., Nguyen, V. C., Ngo, T. T. T., Le, D. Q., Nguyen, X. N., & Phan, N. M. (2013). Synthesis of multi-layer graphene films on copper tape by atmospheric pressure chemical vapor deposition method. *Adv. Nat. Sci.: Nanosci. Nanotechnol*, 4, 035012.
- Noh, J. S., Lee, J. M., & Lee, W. (2011). Low-dimensional palladium nanostructures for fast and reliable hydrogen gas detection. *Sensor*, 11, 825-851.
- Phan, D. T., & Chung, G. S. (2014 a). Reliability of hydrogen sensing based on bimetallic Ni-Pd/graphene composites. *International journal of hydrogen energy*, 39, 20294-20304.
- Phan, D. T., & Chung, G. S. (2014 b). Effect of Pd nanocube size of Pd nanocub-graphene hybrid on hydrogen sensing properties. *Sensors and Actuators*, 204, 437–444.
- Phan, D. T., & Chung, G. S. (2014 c). Characteristics of resistivity-type hydrogen sensing based on palladium-graphene nanocomposites. *International journal of hydrogen energy*, 39, 620-629.

- Singh, V., Joung, D., Zhai, L., Das, S., Khondaker, S. I., & Seal, S. (2011). Graphene based materials: Past, present and future. *Progress in Materials Science*, 56, 1178–1271.
- Tripathi, P., Patel, Ch. R. P., Shaz, M. A., & Srivastava, O. N. (n.d.). *Synthesis of high-quality graphene through electrochemical exfoliation of graphite in alkaline electrolyte*. n.p.
- Wang, B., Zhang, H. R., Zhang, Y. H., Chen, Z. Y., Jin, Z., Liu, X. Y., Hu, L. Z., & Yu, G. H. (2014). Effect of Cu substrate roughness on growth of graphene domains at atmospheric pressure. *Materials letters*, 131, 138-140.
- Weiß, N., Meskamp, L. M., Selzer, F., Bormann, L., Eychmüller, A., Leo, K., & Gaponik, N. (2015). Humidity assisted annealing technique for transparent conductive silver nanowire networks. *RSC Adv.*, 5, 19659–19665.
- Wong, H. S. P., & Akinwande, D. (2011). *Carbonnanotube and graphene device physics*. New York: Cambridge University Press.
- Xiao, B., Li, X., Li, X., Wang, B., Langford, C., Li, R., & Sun, X. (2014). Graphene nanoribbons derived from the unzipping of carbon nanotubes: Controlled synthesis and superior lithium storage performance. *The Journal of Physical Chemistry C*, 118, 881- 890.