การสังเคราะห์และตรวจสอบคุณลักษณะของฟิล์มรีดิวซ์กราฟีนออกไซด์แบบอิสระ

SYNTHESIS AND CHARACTERIZATION OF FREE-STANDING REDUCED GRAPHENE OXIDE FILMS

กนกวรรณ บัวปั้น
กมลรัตน์ เชี่ยวชาญ

โครงงานพิเศษนี้เป็นส่วนหนึ่งของการศึกษาตามหลักสูตร
ปริญญาวิทยาศาสตรบัณฑิต (ฟิสิกส์ประยุกต์)
ภาควิชาฟิสิกส์ คณะวิทยาศาสตร์
สถาบันเทคโนโลยีพระจอมเกล้าเจ้าคุณทหารลาดกระบัง
ปีการศึกษา 2561

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

SYNTHESIS AND CHARACTERIZATION OF FREE-STANDING REDUCED GRAPHENE OXIDE FILMS

KANOKWAN BUAPAN
KAMONRAT CHIAWCHAN

A SPECIAL PROJECT SUBMITTED IN PARTIAL FULFILLMENT OF
THE REQUIREMENT FOR
THE DEGREE OF BACHELOR OF SCIENCE (APPLIED PHYSICS)
DEPARTMENT OF PHYSICS, FACULTY OF SCIENCE
KING MONGKUT'S INSTITUTE OF TECHNOLOGY LADKRABANG
ACADEMIC YEAR 2561

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

หัวข้อโครงงานพิเศษ การสังเคราะห์และตรวจสอบคุณลักษณะของฟิล์มรีดิวซ์กราฟีนออกไซด์แบบอิสระ
Synthesis and Characterization of Free-Standing Reduced Graphene Oxide Films

ชื่อนักศึกษา นางสาวกนกวรรณ บัวปั้น รหัสนักศึกษา 58051018
นางสาวกมลรัตน์ เชี่ยวชาญ รหัสนักศึกษา 58051020

ปริญญา วิทยาศาสตรบัณฑิต (ฟิสิกส์ประยุกต์)
ภาควิชา ฟิสิกส์
ปีการศึกษา 2561
อาจารย์ที่ปรึกษา ผศ.ดร.รัชนก สมพรเสน่ห์
อาจารย์ที่ปรึกษาร่วม Dr. Harihara Ramamoorthy

คณะวิทยาศาสตร์ สถาบันเทคโนโลยีพระจอมเกล้าเจ้าคุณทหารลาดกระบัง (สจล.) อนุมัติให้โครงงานพิเศษนี้เป็นส่วนหนึ่งของการศึกษาตามหลักสูตรปริญญาวิทยาศาสตรบัณฑิต (ฟิสิกส์ประยุกต์) ประจำปีการศึกษา 2561

คณะกรรมการสอบ	ลายมือชื่อ
รศ.ดร.เชรษฐา รัตนพันธ์ ประธานกรรมการ	
อ.ภูมินทร์ จินดาจิธาวัฒน์ กรรมการ	
ผศ.ดร.รัชนก สมพรเสน่ห์ กรรมการและอาจารย์ที่ปรึกษา	
Dr. Harihara Ramamoorthy กรรมการและอาจารย์ที่ปรึกษาร่วม	

ลิขสิทธิ์ของคณะวิทยาศาสตร์
สถาบันเทคโนโลยีพระจอมเกล้าเจ้าคุณทหารลาดกระบัง

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

หัวข้อโครงงานพิเศษ	การสังเคราะห์และตรวจสอบคุณลักษณะของฟิล์มรีดิวซ์กราฟีนออกไซด์แบบอิสระ Synthesis and Characterization of Free-Standing Reduced Graphene Oxide Films
ชื่อนักศึกษา	นางสาวกนกวรรณ บัวปั้น รหัสนักศึกษา 58051018 นางสาวกมลรัตน์ เชี่ยวชาญ รหัสนักศึกษา 58051020
ปริญญา	วิทยาศาสตรบัณฑิต (ฟิสิกส์ประยุกต์)
ภาควิชา	ฟิสิกส์
ปีการศึกษา	2561
อาจารย์ที่ปรึกษา	ผศ. ดร. รัชนก สมพรเสน่ห์
อาจารย์ที่ปรึกษาร่วม	Dr. Harihara Ramamoorthy

บทคัดย่อ

กราฟีนเป็นวัสดุที่ได้รับความสนใจเป็นอย่างมากทางด้านการศึกษาและวิจัย เนื่องจากมีคุณสมบัติที่โดดเด่นทั้งทางด้านเชิงกล ทางไฟฟ้า ทางความร้อน และทางแสง การเตรียมกราฟีนสามารถทำได้หลายวิธี แต่วิธีที่เหมาะสมที่สุดสำหรับการเตรียมกราฟีนในปริมาณมากและใช้ต้นทุนต่ำคือการเตรียมโดยอาศัยกระบวนการออกซิเดชันของกราไฟต์และการลอกชั้นในสารละลายเพื่อให้ได้กราฟีนออกไซด์ (GO) ตามด้วยกระบวนการรีดักชันเพื่อให้ได้รีดิวซ์กราฟีนออกไซด์ (rGO) ที่มีคุณสมบัตินำไฟฟ้าได้ดีเช่นเดียวกับกราฟีน ในโครงงานพิเศษนี้ ได้ใช้วิธีนี้ร่วมกับเทคนิคการกรองสุญญากาศในการสังเคราะห์ฟิล์ม GO โดยได้ศึกษาหาเงื่อนไขที่ดีที่สุดที่ทำให้สามารถสังเคราะห์ฟิล์ม GO ที่อยู่ได้เองอย่างอิสระหรือแบบ “free-standing” ได้ ฟิล์ม GO ที่สังเคราะห์ขึ้นได้ในตอนแรกนั้นแสดงคุณสมบัติเป็นฉนวนไฟฟ้าและมีความต้านทานสูง (ในช่วง MΩ) เนื่องจากในโครงสร้างของ GO นั้นมีหมู่ฟังก์ชันออกซิเจนที่มาจากกระบวนการออกซิเดชันเป็นจำนวนมากเกาะอยู่บนระนาบคาร์บอนและตามขอบระนาบ แต่หลังจากผ่านกระบวนการรีดักชันด้วยความร้อน (thermal reduction) แล้วพบว่าความต้านทานของฟิล์มลดลงเหลือเพียง ~ 100 Ω ซึ่งจากผลการวิเคราะห์โครงสร้างของ GO และ rGO ด้วยเทคนิค Raman spectroscopy, XRD, FTIR, AFM และ SEM พบว่าความต้านทานที่ลดลงนั้นเกิดจากการที่หมู่ฟังก์ชันออกซิเจนในโครงสร้างของ GO ถูกกำจัดออกไป นอกจากนั้นยังพบว่า ความนำไฟฟ้าของฟิล์ม rGO มีค่าเพิ่มขึ้นมากที่สุดเมื่อใช้อุณหภูมิในการรีดักชันในช่วง 300 - 400 ^{o}C แสดงให้เห็นว่าในช่วงอุณหภูมินี้การสลายตัวออกไปของหมู่ฟังก์ชันออกซิเจนในรูปของก๊าซ H_2O, CO และ CO_2 เกิดขึ้นในอัตราที่สูงที่สุด ผลที่ได้จากโครงงานพิเศษนี้ทำให้ได้ความรู้ความเข้าใจและสามารถอธิบายผลของกระบวนการ thermal reduction ที่มีต่อคุณสมบัติของฟิล์ม GO ได้ และที่สำคัญ ฟิล์ม rGO แบบ free-standing และมีคุณสมบัติการนำไฟฟ้าที่ดีที่สังเคราะห์ขึ้นได้นั้นสามารถนำไปประยุกต์ใช้ทางด้านต่างๆ ได้ เช่น อุปกรณ์อิเล็กทรอนิกส์แบบบิดงอได้ อุปกรณ์กักเก็บพลังงาน อุปกรณ์ชีวะการแพทย์ และก๊าซเซนเซอร์ เป็นต้น

คำสำคัญ: กราฟีนออกไซด์, รีดิวซ์กราฟีนออกไซด์, การรีดักชันด้วยความร้อน, การอบด้วยความร้อน, ความนำไฟฟ้า

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

Title	Synthesis and Characterization of Free-Standing Reduced Graphene Oxide Films
Students	Miss Kanokwan Buapan Student ID 58051018
	Miss Kamonrat Chiawchan Student ID 58051020
Degree	Bachelor of Science (Applied Physics)
Department	Applied Physics
Faculty	Science
University	King Mongkut's Institute of Technology Ladkrabang (KMITL)
Academic Year	2018
Advisor	Asst. Prof. Dr. Ratchanok Somphonsane
Co-advisor	Dr. Harihara Ramamoorthy

Abstract

Graphene has attracted great interest for its excellent mechanical, electrical, thermal and optical properties since its discovery. Among several methods for growth of graphene, chemical oxidation and exfoliation of graphite to form graphene oxide (GO) and subsequent reduction to reduced graphene oxide (rGO) are considered suitable for inexpensively producing graphene sheets in large amounts. In this study, we use this method, together with vacuum filtration, to successfully synthesize "free-standing" GO films, determining the optimal conditions under which good quality films can be fabricated. Due to the large amounts of oxygen functional groups, the as-synthesized GO is an electrical insulator, exhibiting very high resistance (in MΩ range). We demonstrate that by using a thermal reduction process, we are able to reduce the overall resistance of these films to under a few hundreds of ohms. The structural transformations of GO and rGO upon reduction is verified by Raman spectroscopy, XRD, FTIR and SEM, in which we find that the decreased resistance is due to elimination of functional groups from carbon planes. Interestingly, a large change in conductance occurs at an intermediate temperature range (300 – 400 ^{o}C), suggesting concurrent and maximum rates of H_2O, CO and CO_2 desorption. These observations therefore provide valuable insights on the thermal reduction process of GO. Of particular importance is the successful production of "free-standing" rGO films with excellent electrical conductance that can be used in flexible electronics, energy storage devices, biomedical devices, gas sensors, and other applications.

Keywords: Graphene oxide, Reduced graphene oxide, Thermal reduction, Thermal annealing, Electrical conductance

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

กิตติกรรมประกาศ

โครงงานพิเศษฉบับนี้สำเร็จลงได้ด้วยความกรุณาจาก ผศ. ดร. รัชนก สมพรเสน่ห์ อาจารย์ที่ปรึกษาหลักและอาจารย์ที่ปรึกษาร่วม Dr. Harihara Ramamoorthy ที่ให้ความรู้ ให้คำปรึกษาและแนะนำแนวทางที่ถูกต้องตลอดระยะเวลาของการทำโครงงานนี้ รวมทั้งแก้ไขข้อผิดพลาดต่างๆ ของรายงานโครงงานพิเศษเล่มนี้ด้วยความละเอียดถี่ถ้วน และเอาใจใส่ด้วยดีเสมอมา ผู้วิจัยรู้สึกซาบซึ้งเป็นอย่างยิ่ง จึงขอกราบขอบพระคุณเป็นอย่างสูงไว้ ณ โอกาสนี้ ขอขอบคุณ รศ. ดร. เชรษฐา รัตนพันธ์ ที่อนุญาติให้ใช้ห้องปฏิบัติการทดลองในตอนเริ่มต้นของการทำโครงงานนี้ ผศ. ดร. ศ. ทิพวรรณ คล้ายบุญมี และ รศ. ดร. วราวุฒิ เถาลัดดา ที่อนุญาติให้ใช้ชุดเครื่องมือวัดความต้านทาน และ ดร. ชวาล ศรีวงศ์ ภาควิชาเคมี ที่ช่วยให้คำปรึกษาและช่วยเหลือผู้วิจัยในการสังเคราะห์ GO จนงานวิจัยนี้สำเร็จลุล่วงได้ด้วยดี รวมทั้งคณาจารย์ภาควิชาฟิสิกส์ทุกท่านที่ให้คำปรึกษาและประสิทธิ์ประสาทวิชาความรู้ตลอดระยะเวลาของการศึกษาในสถาบันแห่งนี้ เนื่องจากโครงงานพิเศษนี้ได้รับการสนับสนุนบางส่วนจากงบประมาณเงินรายได้ คณะวิทยาศาสตร์ สถาบันเทคโนโลยีพระจอมเกล้าเจ้าคุณทหารลาดกระบัง จึงขอขอบพระคุณมา ณ ที่นี้ด้วย ขอกราบขอบพระคุณบิดา มารดา และญาติพี่น้องของผู้วิจัยทุกท่าน ที่ให้กำลังใจ ส่งเสริม และสนับสนุนผู้วิจัยในทุกๆ ด้าน รวมทั้งเพื่อนๆ สาขาฟิสิกส์ทุกท่านที่ช่วยเหลือ เป็นกำลังใจและสร้างบรรยากาศทางวิชาการที่ดีตลอดมา คุณค่าและประโยชน์ของวิทยานิพนธ์ฉบับนี้ ผู้วิจัยขอมอบเป็นกตัญญูเวทิตาแด่ บุพการี บูรพาจารย์ และผู้มีพระคุณทุกท่านทั้งในอดีตและปัจจุบัน ที่ทำให้ข้าพเจ้าเป็นผู้ที่มีการศึกษาและประสบความสำเร็จมาจนตราบเท่าทุกวัน

กนกวรรณ บัวปั้น

กมลรัตน์ เชี่ยวชาญ

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

สารบัญ

	หน้า
บทคัดย่อภาษาไทย	ก
บทคัดย่อภาษาอังกฤษ	ข
กิตติกรรมประกาศ	ค
สารบัญ	ง
สารบัญตาราง	จ
สารบัญรูป	ฉ
คำย่อ/สัญลักษณ์	ญ
บทที่ 1 บทนำ	1
1.1 ความเป็นมาและความสำคัญ	1
1.2 วัตถุประสงค์	2
1.3 ขอบเขตของงานวิจัย	2
1.4 ประโยชน์ที่คาดว่าจะได้รับ	2
บทที่ 2 ทฤษฎีและงานวิจัยที่เกี่ยวข้อง	3
2.1 กราฟีน	3
2.2 การสังเคราะห์กราฟีน	4
2.2.1 Micromechanical Exfoliation	4
2.2.2 Epitaxial Growth	5
2.2.3 Chemical Vapor Deposition (CVD)	5
2.2.4 Chemical Oxidation of Graphite	6
2.2.4.1 โครงสร้างของ GO และ rGO	7
2.3 คุณสมบัติของกราฟีน	8
2.3.1 คุณสมบัติทางด้านอิเล็กทรอนิกส์ (Electronic properties)	8
2.3.2 ความนำความร้อน (Thermal conductivity)	9
2.3.3 ความสามารถในการเปียกน้ำ (Wettabillity)	10
2.4 คุณสมบัติของกราฟีนออกไซด์ (GO)	10
2.4.1 Fourier Transform Infrared Spectroscopy (FTIR) Characterization	10
2.4.2 Raman Spectroscopy Characterization	11
2.4.3 Scanning Electron Microscopy (SEM) Characterization	11
2.4.4 X-Ray Diffractometer (XRD) Characterization	12
2.4.5 Atomic Force Microscopy (AFM) Characterization	12

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

สารบัญ (ต่อ)

หน้า

บทที่ 3 วิธีการดำเนินงานวิจัย 14
3.1 การเตรียม GO ด้วยวิธี Hummers' method 14
3.2 การกรอง GO ด้วยเครื่องกรองสุญญากาศ (Vacuum filtration) 15
3.3 การรีดิวซ์ GO ด้วยความร้อน (Thermal Reduction) 15
3.4 การตรวจวัดคุณลักษณะของ GO และ rGO 17
3.4.1 Four Point Probe Measurement 17
3.4.2 Fourier Transform Infrared Spectroscopy (FTIR) 17
3.4.3 Raman Spectroscopy 18
3.4.4 Scanning Electron Microscopy (SEM) 19
3.4.5 X-Ray Diffractometer (XRD) 20
3.4.6 Atomic Force Microscopy (AFM) 20
บทที่ 4 ผลการวิจัยและการอภิปรายผล 22
4.1 การสังเคราะห์ฟิล์ม GO และ rGO แบบ free-standing 22
4.2 ความต้านทานและ *I-V* curve ของ GO และ rGO 23
4.2.1 ผลของอุณหภูมิและเวลาที่ใช้ในกระบวนการ thermal annealing 23
4.2.2 ผลของความเข้มข้นของ GO ที่ใช้ในการสังเคราะห์ 28
4.3 ผลการวิเคราะห์ด้วยเครื่อง FTIR 29
4.4 ผลการวิเคราะห์ด้วยเครื่อง Raman spectroscopy 29
4.5 ผลการวิเคราะห์ SEM และ EDS 31
4.6 ผลการวิเคราะห์ XRD 35
4.7 ผลการวิเคราะห์ AFM 38
บทที่ 5 สรุปผลการวิจัยและข้อเสนอแนะ 40
เอกสารอ้างอิง 41
แหล่งที่มาภาพ 41

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

สารบัญตาราง

ตารางที่ **หน้า**

3.1 แสดงเวลาและอุณหภูมิที่ใช้ในกระบวนการ thermal annealing ของตัวอย่างที่มีความเข้มข้น 7.4 mg/ml 16

3.2 แสดงเวลาและอุณหภูมิที่ใช้ในกระบวนการ thermal annealing ของตัวอย่างที่มีความเข้มข้น 8.9 mg/ml 16

3.3 แสดงเวลาและอุณหภูมิที่ใช้ในกระบวนการ thermal annealing ของตัวอย่างที่มีความเข้มข้น 11.7 mg/ml 16

4.1 แสดงตำแหน่งที่พีคปรากฏ (Raman shift) ของตัวอย่างที่ผ่านการ anneal ที่อุณหภูมิต่างๆ เป็นเวลา 10 นาที 32

4.2 แสดงตำแหน่งที่พีคปรากฏ (Raman shift) ของตัวอย่างที่ผ่านการ anneal ที่อุณหภูมิต่างๆ เป็นเวลา 30 นาที 33

4.3 แสดงปริมาณของคาร์บอนและออกซิเจนที่วัดด้วยเทคนิค EDS ของ GO และ rGO ที่ผ่านกระบวนการ thermal annealing ที่อุณหภูมิต่างๆ เป็นเวลา 10 นาที โดยทุกตัวอย่างเตรียมจากความเข้มข้น 7.4 mg/ml และปริมาตร 2 ml 35

4.4 แสดงปริมาณของคาร์บอนและออกซิเจนที่วัดด้วยเทคนิค EDS ของ GO และ rGO ที่ผ่านกระบวนการ thermal annealing ที่อุณหภูมิต่างๆ เป็นเวลา 30 นาที โดยทุกตัวอย่างเตรียมจากความเข้มข้น 7.4 mg/ml และปริมาตร 2 ml 35

4.5 แสดงปริมาณของคาร์บอนและออกซิเจนที่วัดด้วยเทคนิค EDS ของ GO และ rGO ที่ผ่านกระบวนการ thermal annealing ที่อุณหภูมิต่างๆ เป็นเวลา 30 นาที โดยทุกตัวอย่างเตรียมจากความเข้มข้น 11.7 mg/ml และปริมาตร 2 ml 36

4.6 แสดงปริมาณของคาร์บอนและออกซิเจนที่วัดด้วยเทคนิค EDS ของ GO และ rGO ที่ผ่านกระบวนการ thermal annealing ที่อุณหภูมิต่างๆ เป็นเวลา 30 นาที โดยทุกตัวอย่างเตรียมจากความเข้มข้น 11.7 mg/ml และปริมาตร 2 ml 36

4.7 แสดงตำแหน่ง, ค่า *d*-spacing, ค่า FWHM ของพีคหลักจาก XRD spectrum ของตัวอย่างในรูปที่ 4.16 38

4.8 แสดงตำแหน่ง, ค่า *d*-spacing, ค่า FWHM ของพีคหลักจาก XRD spectrum ของตัวอย่างในรูปที่ 4.17 39

4.9 แสดงตำแหน่ง, ค่า *d*-spacing, ค่า FWHM ของพีคหลักจาก XRD spectrum ของตัวอย่างในรูปที่ 4.18 40

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

สารบัญรูป

รูปที่ หน้า

2.1 อัญรูปของคาร์บอน ซึ่งประกอบด้วยธาตุเดียวกันแต่มีโครงสร้างต่างกัน (a) กราฟีน (2 มิติ) (b) กราไฟต์ (3 มิติ) (c) เพชร (3 มิติ) (d) คาร์บอนนาโนทิวป์ (1 มิติ) และ (e) ฟลูเลอรีน (0 มิติ)..... 3

2.2 (a) วิธีการใช้เทปใสลอกกราฟีนออกจากกราไฟต์ และ (b) ภาพถ่ายกราฟีนจากกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องผ่าน (TEM)..... 4

2.3 แผนภาพจำลองการสังเคราะห์กราฟีนด้วยเทคนิค Epitaxial growth (a) พื้นผิวซิลิกอนคาร์ไบด์ (b) ซิลิกอนเกิดการระเหิดออกไปจากพื้นผิวเมื่อมีการให้ความร้อนสูงภายใต้สภาวะสุญญากาศ และ (c) คาร์บอนที่เหลืออยู่บริเวณพื้นผิวก่อตัวเป็นชั้นของกราฟีน..... 5

2.4 แผนผังอธิบายกลไกการสังเคราะห์กราฟีนบนพื้นผิวของ Cu foil ด้วยเทคนิค CVD (a) Cu foil ซึ่งมี ชั้นของ Native Oxide อยู่บนพื้นผิว ซึ่งเป็นผลมาจากปฏิกิริยาออกซิเดชันของ Cu กับออกซิเจนใน (b) Native Oxideมีปริมาณลดลงหลังกระบวนการ annealing ที่อุณหภูมิสูงในบรรยากาศของก๊าซไฮโดรเจนในขณะเดียวกัน Cu ก็มีการสร้าง grains ขึ้นบริเวณพื้นผิว (c) เมื่อก๊าซมีเทนและไฮโดรเจนสัมผัสกับ Cu foil ที่อุณหภูมิ 1000 °C ทำให้เกิดการสร้างนิวเคลียสผลึกของกราฟีนขึ้นที่บริเวณต่างๆ บนพื้นผิวของ Cu foil (d) แผ่นกราฟีนเหล่านี้ขยายตัวและเรียงต่อกันเป็นโดเมนที่ใหญ่ขึ้นแต่มีการเรียงตัวของ lattice ต่างกัน..... 6

2.5 แผนภาพแสดงขั้นตอนสำคัญในการสังเคราะห์ GO และ rGO ด้วยเทคนิค Hummers' method ร่วมกับกระบวนการรีดักชัน..... 7

2.6 กราไฟต์ออกไซด์ที่มีหมู่ฟังก์ชันออกซิเจนซึ่งเกิดมาจากปฏิกิริยาออกซิเดชันของกราไฟต์เกาะอยู่บนพื้นผิวและตามขอบของระนาบคาร์บอน..... 8

2.8 (a) รูปจำลองโครงสร้างของกราฟีนที่เกิดจาก sp^2 ไฮบริดออบิทัลของอะตอมคาร์บอนที่เรียงตัวต่อกันด้วยพันธะ **σ** (b) รูปจำลองช่องว่างแถบพลังงานของกราฟีน GO และ rGO 9

2.9 (a) ตัวอย่างการนำฟิล์ม rGO ไปใช้ในอุปกรณ์อิเล็กทรอนิกส์เพื่อจัดการความร้อน (b) อุณหภูมิของอุปกรณ์อิเล็กทรอนิกส์ขณะใช้และไม่ใช้ฟิล์ม rGO..... 10

2.10 ตัวอย่างผลการวัดความสามารถในการเปียกน้ำของกราฟีนประเภท *p*-doped และ *n*-doped..... 10

2.11 ตัวอย่างกราฟ Infrared spectrum ของฟิล์ม GO และ rGO ที่วัดด้วยเทคนิค FTIR..... 11

2.12 ตัวอย่าง Raman spectrum ของ GO และ rGO..... 11

2.13 (a) ตัวอย่างภาพ SEM ของพื้นผิวด้านข้างของ GO และ (b) ของ rGO..... 12

2.14 ตัวอย่างกราฟ XRD ของ (a) กราไฟต์ (b) GO และ (c) rGO 12

2.15 ตัวอย่างภาพ AFM และการวิเคราะห์ความหนาของฟิล์ม (a) GO และ (b) rGO ที่อยู่บนฐานรองไมกา 13

3.1 ขั้นตอนการเตรียม GO ด้วยวิธี (Modified) Hummers' method 14

3.2 การกรอง GO ด้วยเครื่องกรองสุญญากาศ (Vacuum filtration) 15

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

สารบัญรูป (ต่อ)

รูปที่		หน้า
3.3	เตาเผาที่ใช้ในกระบวนการ thermal annealing ในโครงงานพิเศษนี้	16
3.4	(a) รูปจำลองการวัดค่าความต้านทานด้วยเทคนิค Four point probe (b) ชุดเครื่องมือ Four point probe measurement ที่ใช้ในโครงงานพิเศษนี้	17
3.5	Fourier Transform Infrared Spectroscopy (FTIR) ที่ใช้ในโครงงานพิเศษนี้	18
3.6	Raman Spectroscopy ที่ใช้ในโครงงานพิเศษนี้	19
3.7	Scanning Electron Microscopy (SEM) ที่ใช้ในโครงงานพิเศษนี้	19
3.8	X-Ray Diffractometer (XRD) ที่ใช้ในโครงงานพิเศษนี้	20
3.9	Atomic Force Microscope (AFM) ที่ใช้ในโครงงานพิเศษนี้	21
4.1	ฟิล์ม GO ที่สังเคราะห์ได้ โดยใช้ GO ที่ความเข้มข้น 11.7 mg/ml ในปริมาตรที่ต่างกัน (a) 3 ml, (b) 2 ml และ (c) 1.5 ml	22
4.2	ฟิล์ม rGO ที่ผ่านกระบวนการ thermal annealing ที่อุณหภูมิ 300 ^{o}C เป็นเวลา 30 นาทีโดย GO ที่ใช้มีความเข้มข้น 11.7 mg/ml และมีปริมาตรที่ต่างกัน (a) 3 ml, (b) 2 ml และ (c) 1.5 ml	23
4.3	*I-V* curve ของฟิล์ม rGO ที่เตรียมจากความเข้มข้น 7.4 mg/ml ปริมาตร 2 ml และผ่านการ anneal ที่อุณหภูมิ 100 ^{o}C เป็นเวลา 10, 20, 30, 40 และ 50 นาที	24
4.4	ความต้านทาน (เมื่อวัดที่กระแส I = 1 μA) ของฟิล์ม rGO ที่ผ่านการ anneal ในเวลาที่ต่างกัน	25
4.5	*I-V* curve ของฟิล์ม rGO ที่เตรียมจากความเข้มข้น 7.4 mg/ml ปริมาตร 2 ml และผ่านการ anneal ที่อุณหภูมิ 100, 200, 300, 400 และ 500 ^{o}C เป็นเวลา 10 นาที	26
4.6	ความต้านทาน (เมื่อวัดที่กระแส I = 1 μA) ของฟิล์ม rGO ที่ผ่านการ anneal ที่อุณหภูมิต่างกัน	27
4.7	*I-V* curve ของฟิล์ม rGO ที่เตรียมจากความเข้มข้น 7.4 mg/ml ปริมาตร 2 ml และผ่านการ anneal ที่อุณหภูมิ 400 ^{o}C เวลา 10, 20, 30, 40 และ 50 นาที	28
4.8	ความต้านทานของฟิล์ม rGO ที่ผ่านการ anneal ในเวลาที่ต่างกัน	29
4.9	*I-V* curve ของฟิล์ม rGO ที่เตรียมจากความเข้มข้นต่างกัน (a) 7.9 mg/ml (b) 11.4 mg/ml แต่ใช้ปริมาตรในการเตรียม 2 ml เท่ากัน และผ่านการ anneal ที่อุณหภูมิและเวลาเท่ากัน	30
4.10	FTIR spectrum ของ GO และ rGO ที่ผ่านการ anneal ที่อุณหภูมิต่างกัน โดยใช้เวลาในการ anneal (a) 10 นาที และ (b) 30 นาที โดยทุกตัวอย่างเตรียมจากความเข้มข้น 7.4 mg/ml และปริมาตร 2 ml	31
4.11	Raman spectrum ของ GO และ rGO ที่ผ่านการ anneal ที่อุณหภูมิต่างกันโดยใช้เวลาในการ anneal (a) 10 นาที และ (b) 30 นาที โดยทุกตัวอย่างเตรียมจากความเข้มข้น 7.4 mg/ml และปริมาตร 2 ml	32

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

สารบัญรูป (ต่อ)

รูปที่	หน้า
4.12 อัตราส่วน I_D/I_G ที่อุณหภูมิต่างๆมื่อใช้เวลาในการ anneal (a) 10 นาที และ (b) 30 นาที โดยทุกตัวอย่างเตรียมจากความเข้มข้น 7.4 mg/ml และปริมาตร 2 ml	33
4.13 ภาพถ่าย SEM ของ GO (a) ภาพถ่ายพื้นผิว และ (b) ภาพถ่าย cross section	34
4.14 ภาพถ่าย SEM ของ rGO ที่ผ่านการรีดักชันที่อุณหภูมิ 600 °C เป็นเวลา 30 นาที (a) ภาพถ่ายพื้นผิว และ (b) ภาพถ่าย cross section	34
4.15 เปอร์เซ็นต์ของคาร์บอนและออกซิเจนของ GO และ rGO ที่ผ่านการ anneal ที่อุณหภูมิต่างๆ โดยใช้เวลาในการ anneal เท่ากัน (a) 10 นาที และ (b) 30 นาที ของตัวอย่างที่มีความเข้มข้น 7.4 mg/ml และ ปริมาตร 2 ml	36
4.16 เปอร์เซ็นต์ของคาร์บอนและออกซิเจนของ GO และ rGO ที่ผ่านการ anneal ที่อุณหภูมิต่างๆ โดยใช้เวลาในการ anneal เท่ากัน (a) 30 นาที และ (b) 60 นาที ของตัวอย่างที่มีความเข้มข้น 11.7 mg/ml และ ปริมาตร 2 ml	37
4.17 XRD spectrum ของ GO และ rGO ที่ผ่านกระบวนการ thermal reduction ที่อุณหภูมิต่างๆ เป็นเวลา 10 นาที โดยทุกตัวอย่างเตรียมจากความเข้มข้น 7.4 mg/ml และปริมาตร 2 ml	38
4.18 XRD spectrum ของ GO และ rGO ที่ผ่านกระบวนการ thermal reduction ที่อุณหภูมิต่างๆ เป็นเวลา 30 นาที โดยทุกตัวอย่างเตรียมจากความเข้มข้น 7.4 mg/ml และปริมาตร 2 ml	39
4.19 XRD spectrum ของ GO และ rGO ที่ผ่านกระบวนการ thermal reduction ที่อุณหภูมิต่างๆ เป็นเวลา 30 และ 60 นาที โดยทุกตัวอย่างเตรียมจากความเข้มข้น 11.7 mg/ml และปริมาตร 2 ml	40
4.20 ภาพถ่าย AFM (a) แบบสองมิติ และ (b) แบบสามมิติของ GO	41
4.21 ภาพถ่าย AFM (a) แบบสองมิติ และ (b) แบบสามมิติของ rGO ที่ผ่านการรีดักชันที่อุณหภูมิ 400 °C เป็นเวลา 10 นาที	41

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

คำย่อ/สัญลักษณ์

คำย่อ/สัญลักษณ์	คำอธิบาย
GO	กราฟีนออกไซด์
rGO	รีดิวซ์กราฟีนออกไซด์
SiC	ซิลิกอนคาร์ไบด์
H_2SO_4	ไฮโดรซัลฟิวริก
$KMnO_4$	โพแทสเซียมเปอร์แมงกาเนส
CH_4	ก๊าซมีเทน
-O-	หมู่อีพอกซี
-OH	หมู่ไฮดรอกซิล
-COOH	หมู่คาร์บอกซิล
C=O	หมู่คาร์บอนิล
N_2H_4	ไฮดราซีน

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

บทที่ 1
บทนำ

1.1 ความเป็นมาและความสำคัญของปัญหา

ปัจจุบันกราฟีนถือเป็นวัสดุที่ได้รับความสนใจเป็นอย่างมากในงานวิจัย เนื่องจากกราฟีนมีคุณสมบัติหลายประการที่โดดเด่นกว่าวัสดุอื่น ไม่ว่าจะเป็นคุณสมบัติทางกล ทางไฟฟ้า ทางความร้อน และทางแสง โดยทั่วไป ในการเตรียมกราฟีนนั้นสามารถเตรียมได้ 3 วิธี คือ (1) การลอก (Micromechanical Exfoliation) จากกราไฟต์ที่มีความบริสุทธิ์สูง (2) การปลูกผลึกเดี่ยว (Epitaxial Growth) บนซิลิกอนคาร์ไบด์ (SiC) และ (3) การสร้างชั้นสารจากไอสารเคมี (Chemical Vapor Deposition หรือ CVD) ในการเตรียมด้วยเทคนิคการลอกนั้น กราฟีนที่เตรียมได้จะมีความบริสุทธิ์สูง และสามารถนำไปใช้ในการวิจัยเพื่อพิสูจน์ทฤษฎีได้ดี แต่เนื่องจากแผ่นกราฟีนที่เตรียมได้ด้วยวิธีนี้มีขนาดเล็กมาก การนำไปประยุกต์ใช้จึงค่อนข้างจะจำกัด เช่นเดียวกันกับวิธีการปลูกผลึกเดี่ยวที่สามารถใช้เตรียมกราฟีนที่มีความบริสุทธิ์สูงได้ แต่เนื่องจากซิลิกอนคาร์ไบด์ที่ใช้เป็นฐานรองมีราคาค่อนข้างสูง จึงไม่เหมาะที่จะนำไปประยุกต์ใช้มากนัก สำหรับเทคนิค CVD นั้น สามารถใช้เตรียมแผ่นกราฟีนที่มีขนาดใหญ่ขึ้นและมีความหนาสม่ำเสมอได้ แต่ในขั้นตอนของการเตรียมนั้นจะต้องใช้อุณหภูมิสูงถึง 1,000 ^{o}C ร่วมกับการใช้ก๊าซไฮโดรคาร์บอน (มีเทน) และและก๊าซไฮโดรเจน การนำเทคนิคนี้ไปใช้จึงค่อนข้างจะถูกจำกัดเช่นเดียวกัน และที่สำคัญ ทั้งสามเทคนิคที่กล่าวมาข้างต้น ไม่สามารถใช้ผลิตกราฟีนในปริมาณที่มากได้ การเตรียมกราฟีนในสารละลายด้วยวิธีของ Hummers จึงเป็นอีกวิธีที่ได้รับความนิยมมากในตอนนี้ เนื่องจากสามารถใช้เตรียมกราฟีนในปริมาณมากได้ โดยในเทคนิคนี้กราไฟต์จะถูกออกซิไดซ์เกิดเป็นกราไฟต์ออกไซด์ที่มีความชอบน้ำสูง เนื่องจากมีหมู่ฟังก์ชันที่มีออกซิเจนเป็นองค์ประกอบ (oxygen functional group) จำนวนมากเกาะอยู่ระหว่างระนาบของคาร์บอนและตามขอบระนาบ หมู่ฟังก์ชันเหล่านี้ทำให้แต่ละชั้นของกราไฟต์ออกไซด์สามารถถูกลอกออกจากกันได้อย่างง่ายๆ ในตัวทำละลาย และเรียกแต่ละชั้นของกราไฟต์ออกไซด์ว่า กราฟีนออกไซด์ (GO) ซึ่งจะกระจายตัวอยู่เป็นคอลลอยด์ที่ค่อนข้างเสถียร หมู่ฟังก์ชันออกซิเจนที่เกาะอยู่ตามระนาบคาร์บอนสามารถทำให้ลดปริมาณลงได้โดยใช้วิธีทางเคมีหรือวิธีการอบด้วยความร้อน (thermal annealing) เพื่อทำให้ GO มีคุณสมบัติใกล้เคียงกับกราฟีนบริสุทธิ์ และเรียก GO ที่ถูกลดปริมาณของหมู่ฟังก์ชันลงแล้วว่า rGO (reduced GO) ซึ่งจัดเป็นอนุพันธ์ของกราฟีน ที่ผ่านมาได้มีความพยายามที่จะเตรียมฟิล์ม rGO ให้มีโครงสร้างและคุณสมบัติใกล้เคียงกับกราฟีนบริสุทธิ์ให้ได้มากที่สุด และยังมีความพยามยามที่จะเตรียมฟิล์ม rGO นี้ให้สามารถอยู่ได้เองอย่างอิสระ (free-standing) โดยไม่ต้องมีฐานรอง (substrate) เพราะจะสามารถนำไปประยุกต์ใช้งานได้หลากหลายมากยิ่งขึ้น เช่น ทางด้านอุปกรณ์อิเล็กทรอนิกส์แบบบิดงอได้ อุปกรณ์ชีวะการแพทย์ แบตเตอรี่ และตัวเก็บประจุยิ่งยวด งานวิจัยนี้จึงมีวัตถุประสงค์ที่จะเตรียม ฟิล์ม rGO แบบ free-standing พร้อมทั้งตราจสอบคุณลักษณะของฟิล์มดังกล่าว เพื่อให้ได้ฟิล์ม rGO ที่มีคุณสมบัติที่ดีที่สุด

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

1.2 วัตถุประสงค์ของงานวิจัย

เพื่อสังเคราะห์ฟิล์ม rGO แบบ free-standing และศึกษาคุณลักษณะของฟิล์มที่สังเคราะห์ได้ เพื่อให้ได้มาซึ่งเงื่อนไขการสังเคราะห์ที่เหมาะสมที่สุด และให้ได้มาซึ่งได้ฟิล์ม rGO ที่มีคุณสมบัติที่ดีที่สุด

1.3 ขอบเขตของงานวิจัย

1) การเตรียมสารละลาย GO ที่ความเข้มข้นต่างๆ จากผงกราไฟต์ โดยใช้เทคนิคการสังเคราะห์ของ Hummers
2) การสังเคราะห์ฟิล์ม GO แบบ free-standing โดยใช้เทคนิคการกรองสุญญากาศร่วมกับการอบให้แห้ง โดยใช้ปริมาตรของ GO อุณหภูมิและเวลาที่ใช้ในการอบที่แตกต่างกัน เพื่อหาสภาวะที่เหมาะสมสำหรับการสังเคราะห์ฟิล์ม
3) การสังเคราะห์ฟิล์ม rGO จากฟิล์ม GO ด้วยวิธี thermal annealing ในบรรยากาศของก๊าซอาร์กอน โดยใช้อุณหภูมิและเวลาในการ anneal ที่แตกต่างกัน เพื่อหาสภาวะที่เหมาะสมสำหรับการเตรียมฟิล์ม rGO ที่มีคุณลักษณะที่ดีที่สุด
4) การตรวจสอบคุณลักษณะของฟิล์ม rGO ที่เตรียมได้ โดยใช้เทคนิค Four-point probe measurement, FTIR, XRD, SEM, AFM และ Raman spectroscopy เพื่อศึกษาคุณสมบัติของฟิล์ม และเชื่อมโยงคุณสมบัติเหล่านี้กับเงื่อนไขของการเตรียมฟิล์มที่ใช้

1.4 ประโยชน์ที่คาดว่าจะได้รับ

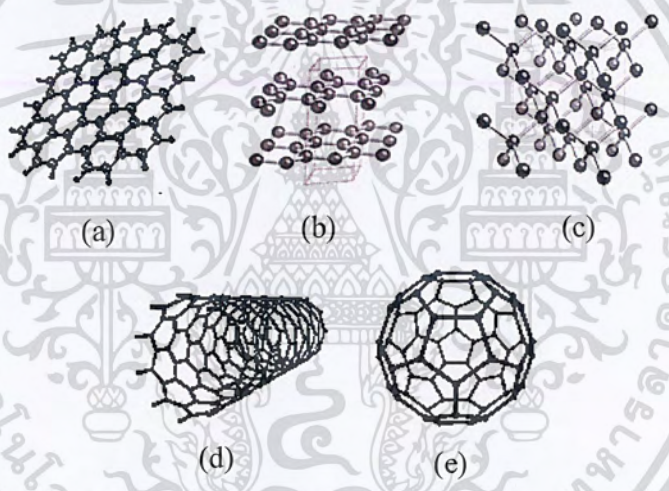
เมื่อจบโครงงานพิเศษนี้แล้ว นักศึกษาจะได้รับความรู้ ทักษะ และประสบการณ์ในการสังเคราะห์ฟิล์ม GO และ rGO และการตรวจวัดคุณลักษณะด้านต่างๆ ของฟิล์ม และได้เข้าใจและสามารถอธิบายผลของกระบวนการ thermal reduction ที่มีต่อคุณสมบัติของฟิล์ม GO ได้ นอกจากนี้ยังช่วยให้นักศึกษามีทักษะการคิดวิเคราะห์ ทักษะการวิจัย และมีความสนใจในการทำงานวิจัยมากขึ้น ซึ่งเมื่อนักศึกษามีองค์ความรู้พื้นฐานและทักษะดังกล่าวแล้ว นักศึกษาสามารถนำองค์ความรู้นี้ไปพัฒนาต่อยอดเป็นงานวิจัยในระดับบัณฑิตศึกษาต่อไป และเราคาดหวังว่าผลงานที่ได้จากโครงงานนี้จะได้รับการเผยแพร่ในการประชุมวิชาการหรือตีพิมพ์ในวารสารต่อไป

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

บทที่ 2
ทฤษฎีและงานวิจัยที่เกี่ยวข้อง

2.1 กราฟีน

กราฟีน (graphene) เป็นรูปแบบหนึ่งของผลึกคาร์บอนโดยที่อะตอมของคาร์บอนจะเรียงตัวในรูปแบบหกเหลี่ยมเชื่อมต่อกันด้วยพันธะโควาเลนซ์ และเรียงต่อกันเรื่อยๆ จนมีลักษณะคล้ายรังผึ้ง แต่มีความหนาเพียง 1 อะตอมเท่านั้น ด้วยเหตุนี้ กราฟีนจึงถูกเรียกว่าเป็นวัสดุคาร์บอน 2 มิติ หากนำกราฟีนมาวางซ้อนทับกันหลายๆชั้นจะเกิดเป็นโครงสร้างของกราไฟต์ โดยมีแรงแวนเดอวาลส์ (Van der Waals) เป็นแรงยึดเหนี่ยวระหว่างแต่ละชั้นของอะตอมคาร์บอน กราฟีนนั้นเป็นโครงสร้างพื้นฐานของสารประกอบคาร์บอน ได้แก่ กราไฟต์ เพชร ฟลูเลอรีน และท่อนาโน (carbon nanotube) แสดงโครงสร้างดังรูป 2.1



รูปที่ 2.1: อัญรูปของคาร์บอน ซึ่งประกอบด้วยธาตุเดียวกันแต่มีโครงสร้างต่างกัน (a) กราฟีน (2 มิติ) (b) กราไฟต์ (3 มิติ) (c) เพชร (3 มิติ) (d) คาร์บอนนาโนทิวป์ (1 มิติ) และ (e) ฟลูเลอรีน (0 มิติ)

หลังจากที่กราฟีนถูกแยกออกจากกราไฟต์ได้สำเร็จเป็นครั้งแรกเมื่อปี 2004 โดยนักวิทยาศาสตร์สองท่านคือ ศ. ดร. อังเดร ไกม์ (Andre Geim) และ ศ. ดร. คอนสแตนติน โนโวเซลอฟ (Konstantin Novoselov) จากมหาวิทยาลัยแมนเชสเตอร์ สหราชอาณาจักร กราฟีนก็ได้รับความสนใจมากมายจากนักวิทยาศาสตร์ทั่วโลก เนื่องจากก่อนหน้านั้นนักวิทยาศาสตร์ส่วนมากมีความเชื่อว่าอะตอมที่มีการเรียงตัวใน 2 มิติ จะไม่มีความเสถียรและจะไม่สามารถอยู่ได้ในธรรมชาติ โดย ศ. ดร. อังเดร ไกม์ และ ศ. ดร. คอนสแตนติน โนโวเซลอฟ ได้ศึกษาวิธีที่จะทำให้กราไฟต์ (หรือไส้ดินสอที่เรารู้จัก) ที่เกิดจากการเรียงตัวเป็นชั้นๆ ของระนาบคาร์บอน ให้เหลือเพียงชั้นเดียว หรือมีความหนาเพียงอะตอมเดียว โดยได้ทำการทดลองสำเร็จโดยใช้วิธีง่ายๆ คือใช้เทปใสพันรอบไส้ดินสอจนได้ผงกราไฟต์ติดมาบางๆ แล้วนำเทปใสอีกแผ่นแปะแล้วลอกซ้ำแล้วซ้ำอีก ทำไปเรื่อยๆจนกระทั่งได้แผ่นที่บางที่สุดที่มีเพียงแค่อะตอมเดียวเท่านั้น [1] นั่นคือกราฟีน และเรียกวิธีการนี้ว่า exfoliation method โดยมีวิธีสังเกตคือ สีของกราไฟต์บนเทปใสจะจางลงเรื่อยๆ เมื่อชั้นของกราไฟต์บางลง แต่

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

เนื่องจากกราฟีนเป็นวัสดุที่บางมาก (บางที่สุดในธรรมชาติโดยบางกว่าเส้นผมของคนเราเป็นล้านเท่า) เราจึงไม่สามารถมองเห็นกราฟีนได้ด้วยตาเปล่า แต่จะสามารถมองเห็นได้ภายใต้กล้องจุทรรศน์เมื่อกราฟีนถูกวางไว้บนฐานรองที่เหมาะสม

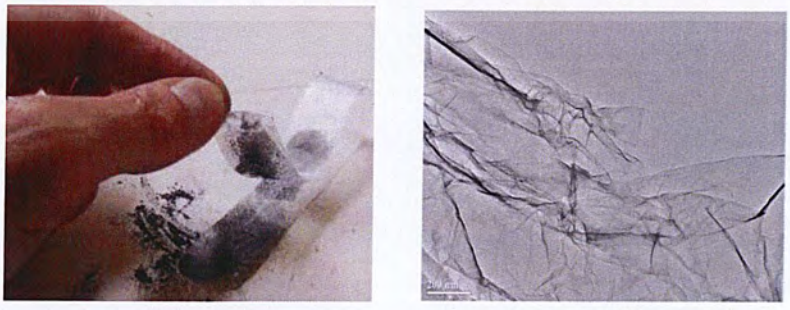
กราฟีนถูกจัดว่าเป็นวัสดุแห่งอนาคต เนื่องจากกราฟีนมีคุณสมบัติพิเศษที่ไม่เหมือนวัสดุอื่นหลายประการ เช่น มีความแข็งแรงมากกว่าเหล็กถึง 200 เท่า ในขณะเดียวกันก็มีความยืดหยุ่นมากด้วย ทำให้สามารถนำไปสร้างเป็นอุปกรณ์ที่สามารถพับงอได้โดยไม่ทำให้เกิดความเสียหายของโมเลกุล มีน้ำหนักเบา (กราฟีนขนาด 1 ตารางเมตรมีน้ำหนักเพียง 0.77 มิลลิกรัมเท่านั้น) เป็นตัวนำความร้อนที่ดี และขณะเดียวกันก็ยังนำไฟฟ้าได้ดีอีกด้วย โดยนำไฟฟ้าได้ดีกว่าทองแดงถึง 4 เท่า เนื่องจากกราฟีนมีคุณสมบัติการส่งผ่านอิเล็กตรอนที่ดี ซึ่งถ้าหากนำกราฟีนไปผสมกับวัสดุอื่นที่ไม่นำไฟฟ้า เช่น พลาสติก ก็จะทำให้พลาสติกนั้นนำไฟฟ้าได้ โดยปริมาณของกราฟีนที่ใช้ในการผสมมีเพียง 1% เท่านั้น นอกจากนั้น กราฟีนยังคุณสมบัติโปร่งใส คือ ยอมให้แสงผ่านได้มากกว่า 97% กราฟีนที่เป็นชั้นเดียวของอะตอมคาร์บอนสามารถมองทะลุได้โดยมีค่าการดูดซับแสงอยู่ที่ 2.3% [2] จึงสามารถนำไปพัฒนาเป็นขั้วไฟฟ้าโปร่งใสของอุปกรณ์ต่างๆ เช่น จอสัมผัส เซลล์แสงอาทิตย์ ไดโอดเปล่งแสง เป็นต้น

2.2 การสังเคราะห์กราฟีน

นักวิทยาศาสตร์ได้มีการพยายามคิดค้นวิธีการผลิตกราฟีนให้มีขนาดที่ใหญ่ และมีคุณสมบัติที่ดีกว่าวัสดุอื่นมาก ทั้งคุณสมบัติทางกล ทางไฟฟ้า ทางความร้อน และทางแสง โดยปกติการเตรียมกราฟีนสามารถเตรียมได้ 3 วิธี [3, 4] คือ การลอกจากกราไฟต์ที่มีความบริสุทธิ์สูง (Micromechanical Exfoliation) การปลูกผลึกเดี่ยว (Epitaxial Growth) บนซิลิคอนคาร์ไบด์ (SiC) และการสร้างชั้นสารจากไอสารเคมี (Chemical Vapor Deposition หรือ CVD)

2.2.1 Micromechanical Exfoliation

การเตรียมกราฟีนด้วยเทคนิค Micromechanical Exfoliation คือการลอกกราฟีนออกจากกราไฟต์โดยใช้เทปกาวแสดงดังรูปที่ 2.2 กราฟีนที่เตรียมได้โดยวิธีนี้จะมีความบริสุทธิ์สูง จึงเหมาะสำหรับนำไปใช้ในการศึกษาวิจัยเพื่อให้ได้องค์ความรู้ใหม่ แต่เนื่องจากกราฟีนที่เตรียมได้มีขนาดเล็ก (เพียงไม่กี่ไมครอน) และเตรียมได้ทีละน้อยๆ มีปริมาณน้อย จึงไม่เหมาะที่จะนำมาใช้ในในทางปฏิบัติมากนัก



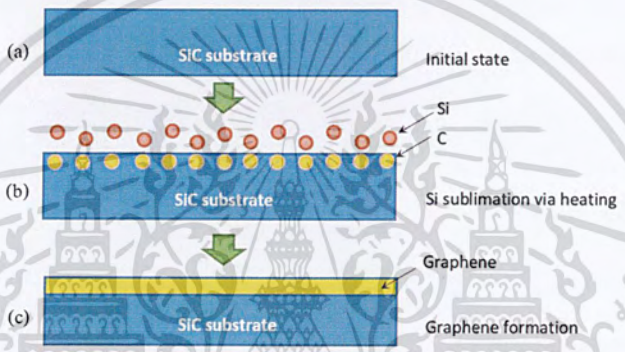
(a) (b)

รูปที่ 2.2: (a) การใช้เทปใสลอกกราฟีนออกจากกราไฟต์ (Micromechanical Exfoliation) และ (b) ภาพถ่ายกราฟีนจากกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องผ่าน (TEM) [1]

เอกสารนี้มีลิขสิทธิ์ ใช้เพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

2.2.2 Epitaxial Growth

เทคนิคนี้เป็นการปลูกกราฟีนบนฐานรอง (substrate) ซึ่งส่วนใหญ่จะใช้ซิลิกอนคาร์ไบด์ (SiC) โดยจะต้องปลูกภายใต้สภาวะสุญญากาศ (UHV 10^{-7} Pa) และมีการให้ความร้อนที่อุณหภูมิสูงกว่า 1,000 °C โดยความร้อนที่ให้แก่ซิลิกอนคาร์ไบด์นั้น จะทำให้อะตอมซิลิกอนเกิดการระเหิดออกมาจากพื้นผิวของซิลิกอนคาร์ไบด์ เหลือไว้เพียงอะตอมคาร์บอนที่ก่อตัวเป็นชั้นของกราฟีน ดังแสดงในรูปที่ 2.3 แต่ในการย้ายกราฟีนไปไว้บนวัสดุรองรับอื่นๆ เมื่อต้องการนำกราฟีนไปประยุกต์ใช้นั้น คอนข้างจะทำได้ยากและต้องใช้ความชำนาญสูง วิธีนี้สามารถใช้เตรียมกราฟีนที่มีความบริสุทธิ์สูงได้เช่นเดียวกัน แต่เนื่องจากซิลิกอนคาร์ไบด์ที่ใช้เป็นฐานรองและเครื่องมือที่ใช้ในการสังเคราะห์มีราคาค่อนข้างสูง จึงเป็นเทคนิคที่ไม่เหมาะที่จะนำมาใช้มากนัก

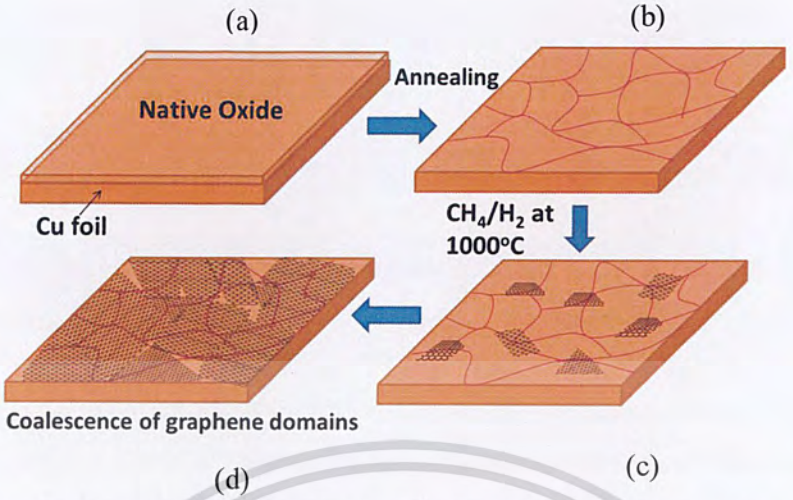


รูปที่ 2.3: แผนภาพจำลองการสังเคราะห์กราฟีนด้วยเทคนิค Epitaxial growth (a) พื้นผิวซิลิกอนคาร์ไบด์ (b) ซิลิกอนเกิดการระเหิดออกไปจากพื้นผิวเมื่อมีการให้ความร้อนสูงภายใต้สภาวะสุญญากาศ และ (c) คาร์บอนที่เหลืออยู่บริเวณพื้นผิวก่อตัวเป็นชั้นของกราฟีน

2.2.3 Chemical Vapor Deposition (CVD)

สำหรับเทคนิค CVD นั้น เป็นเทคนิคการจัดเรียงตัวของอะตอมคาร์บอนบนแผ่นโลหะ ซึ่งเป็นการสังเคราะห์ทางเคมีที่สามารถทำได้ในระดับห้องปฏิบัติการ โดยในการสังเคราะห์นั้น เริ่มจากการปล่อยก๊าซมีเทน (CH_4) เข้าไปในเตาเผาที่มีอุณหภูมิสูงระดับ 1,000 °C ซึ่งภายในจะมีก๊าซไฮโดรเจนอยู่ด้วยเล็กน้อย เมื่อก๊าซมีเทนเข้าไปสัมผัสแผ่นโลหะ เช่น ฟอยล์ทองแดง (Cu foil) หรือ นิกเกิล จะทำให้โลหะมีการสลายตัวเกิดขึ้นเหลือเพียงอะตอมของคาร์บอนเกาะอยู่บนแผ่นโลหะ โดยอะตอมของคาร์บอนจะมีการจัดเรียงโครงสร้างใหม่และก่อตัวเป็นกราฟีน ขั้นตอนการสังเคราะห์กราฟีนโดยวิธีนี้แสดงดังรูปที่ 2.4 กราฟีนที่ผลิตได้ด้วยเทคนิค CVD นั้น เป็นกราฟีนที่มีคุณภาพสูง มีการนำไฟฟ้าที่ดี และสามารถควบคุมจำนวนชั้นของกราฟีนได้ เหมาะสำหรับนำไปใช้ในงานด้านอิเล็กทรอนิกส์ แต่ในการเตรียมจะต้องใช้อุณหภูมิสูงถึง 1,000 °C มีการใช้ก๊าซไฮโดรคาร์บอน (มีเทน) และก๊าซไฮโดรเจนเป็นสารตั้งต้น และต้องใช้ต้นทุนในการเตรียมสูง การนำเทคนิคนี้ไปใช้จึงค่อนข้างจะถูกจำกัด

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

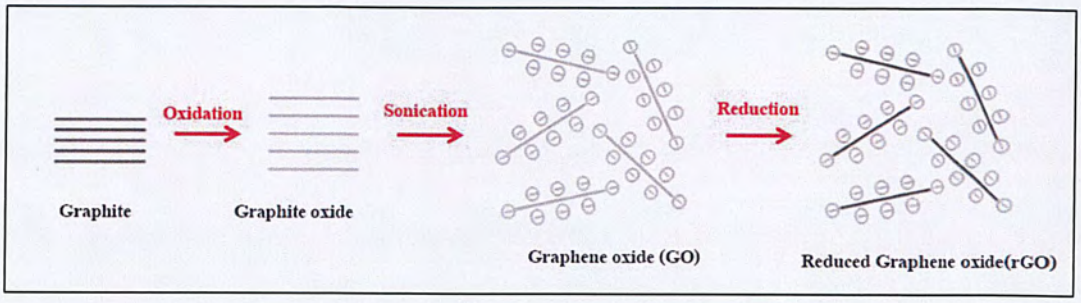


รูปที่ 2.4: แผนผังอธิบายกลไกการสังเคราะห์กราฟีนบนพื้นผิวของ Cu foil ด้วยเทคนิค CVD (a) Cu foil ซึ่งมี ชั้นของ Native Oxide อยู่บนพื้นผิว ซึ่งเป็นผลมาจากปฏิกิริยาออกซิเดชันของ Cu กับออกซิเจนในอากาศ (b) Native Oxide มีปริมาณลดลงหลังกระบวนการ annealing ที่อุณหภูมิสูงในบรรยากาศของก๊าซไฮโดรเจน ในขณะเดียวกัน Cu ก็มีการสร้าง grains ขึ้นบริเวณพื้นผิว (c) เมื่อก๊าซมีเทนและไฮโดรเจนสัมผัสกับ Cu foil ที่อุณหภูมิ 1000 °C ทำให้เกิดการสร้างนิวเคลียสผลึกของกราฟีนขึ้นที่บริเวณต่างๆ บนพื้นผิวของ Cu foil (d) แผ่นกราฟีนเหล่านี้ขยายตัวและเรียงต่อกันเป็นโดเมนที่ใหญ่ขึ้น แต่มีการเรียงตัวของ lattice ต่างกัน [2]

2.2.4 Chemical Oxidation of Graphite

เนื่องจากการเตรียมกราฟีนด้วยวิธีข้างต้นมีข้อจำกัดในการนำไปใช้ ต้องใช้ต้นทุนในการเตรียมสูง และที่สำคัญไม่สามารถใช้ผลิตกราฟีนในปริมาณที่มากได้ วิธีการเตรียมกราฟีนในสารละลายด้วยวิธีของ Hummers ซึ่งเป็นวิธีทางเคมีจึงได้รับความนิยมมากขึ้น เนื่องจากสามารถผลิตกราฟีนได้ในปริมาณมาก การเตรียมกราฟีนในเทคนิคนี้ เริ่มต้นด้วยการใช้ H_2SO_4 และ $KMnO_4$ ซึ่งเป็นกรดแก่และเป็นตัวออกซิแดนต์ในการออกซิไดซ์กราไฟต์เพื่อให้ได้เป็น “กราไฟต์ออกไซด์” ที่มีคุณสมบัติความชอบน้ำสูง โดยกราไฟต์ออกไซด์ที่ได้จะอยู่ในรูปของสารละลายสีน้ำตาลอมเหลือง ซึ่งสามารถนำไปกรองเอาสารละลายออกได้ทันที ภายในโครงสร้างของกราไฟต์ออกไซด์จะมีหมู่ฟังก์ชันที่มีออกซิเจนเป็นองค์ประกอบ เช่น ไฮดรอกซิล (-OH) , คาร์บอกซิลิก (-COOH) คาร์บอนิล (C=O) และอีพอกซี (–O-) จำนวนมากเกาะอยู่กับระนาบหกเหลี่ยมของอะตอมคาร์บอนหรือเกาะอยู่กับขอบของระนาบหกเหลี่ยม หมู่ฟังก์ชันเหล่านี้ทำให้ระยะห่างระหว่างแต่ละชั้นของอะตอมคาร์บอนเพิ่มขึ้นและทำให้แรงแวนเดอร์วาลส์ระหว่างแต่ละชั้นลดลง จึงทำให้กราไฟต์ออกไซด์แยกชั้นออกเป็น “กราฟีนออกไซด์” (graphene oxide, GO) ได้ด้วยแรงกระทำเพียงเล็กน้อย เช่น แรงจากการสั่นด้วยคลื่นเสียง (sonication) GO มีคุณสมบัติชอบน้ำและละลายในน้ำได้ดี (hydrophilic) แต่ไม่นำไฟฟ้า แต่สามารถทำให้นำไฟฟ้าได้โดยการลดปริมาณหมู่ฟังก์ชันออกซิเจนลง ซึ่งต่อไปนี้เรียกว่ากระบวนการรีดักชัน (reduction) ซึ่งสามารถทำได้ด้วยวิธีทางเคมี (chemical reduction) หรือด้วยความร้อน (thermal reduction) เพื่อทำให้ GO มีคุณสมบัติใกล้เคียงกับกราฟีนบริสุทธิ์ และเรียก GO ที่ผ่านกระบวนการรีดักชันแล้วว่า “รีดิวซ์กราฟีนออกไซด์” (reduced graphene oxide, rGO) ขั้นตอนสำคัญในการเตรียม GO และ rGO ด้วยวิธีของ Hummers ร่วมกับกระบวนการรีดักชันแสดงดังรูปที่ 2.5

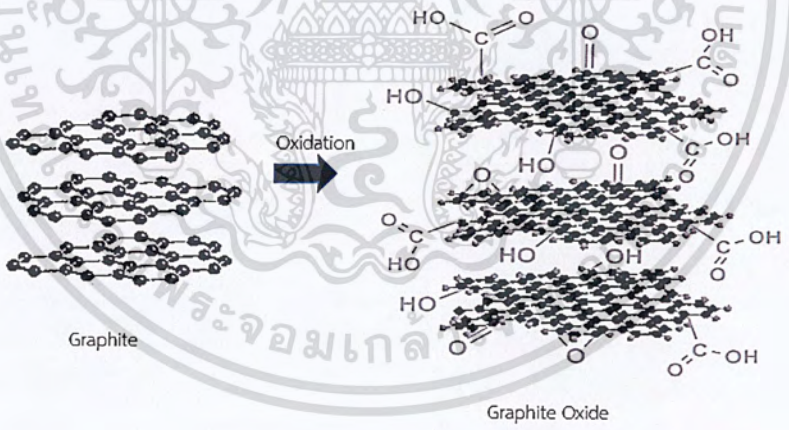
เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้



รูปที่ 2.5: แผนภาพแสดงขั้นตอนสำคัญในการสังเคราะห์ GO และ rGO ด้วยเทคนิค Hummers' method ร่วมกับกระบวนการรีดักชัน

2.2.4.1 โครงสร้างของ GO และ rGO

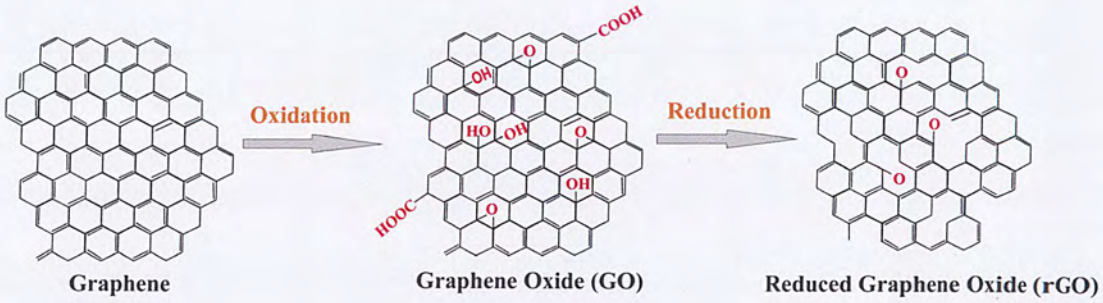
โครงสร้างของ GO ที่เตรียมจากกระบวนการออกซิเดชัน (oxidation) ของกราไฟต์และลอกออกให้เหลือเพียงหนึ่งชั้นนั้นแสดงดังรูปที่ 2.6 โดยแต่ละชั้นของ GO จะมีหมู่ฟังก์ชันออกซิเจนเกาะอยู่มากมาย โดยหมู่อีพอกซี (-O-) และหมู่ไฮดรอกซิล (-OH) จะเกาะอยู่บนพื้นผิวระนาบของคาร์บอน ส่วนบริเวณขอบระนาบจะมีทั้งหมู่ไฮดรอกซิล (-OH) และหมู่คาร์บอกซิล (-COOH) มาเกาะ ซึ่งหมู่ฟังก์ชันเหล่านี้ทำให้ระยะห่างระหว่างแต่ละชั้นของ GO ขยายเพิ่มขึ้นถึง 2-3 เท่า ซึ่งทำให้แต่ละชั้นของ GO สามารถแยกออกจากกันได้ในน้ำหรือในตัวทำละลาย



รูปที่ 2.6: กราไฟต์ออกไซด์ที่มีหมู่ฟังก์ชันออกซิเจนซึ่งเกิดมาจากปฏิกิริยาออกซิเดชันของกราไฟต์เกาะอยู่บนพื้นผิวและตามขอบของระนาบคาร์บอน

ในระหว่างที่ GO ถูกรีดิวซ์ไม่ว่าจะเป็นทางเคมีหรือโดยการอบด้วยความร้อนและเกิดเป็น rGO ขึ้นนั้น หมู่ฟังก์ชันออกซิเจนส่วนใหญ่ที่อยู่บริเวณพื้นผิวของ GO จะถูกกำจัดออกไป ดังแสดงในรูปที่ 2.7 ซึ่งแสดงให้เห็นว่ายังมีหมู่ฟังก์ชันเหลืออยู่เพียงเล็กน้อยเท่านั้น โดยหมู่ฟังก์ชันที่เหลือส่วนใหญ่จะเป็นหมู่อีพอกซี

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้



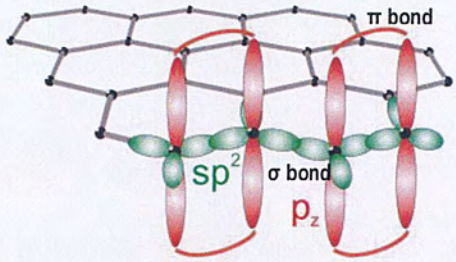
รูปที่ 2.7: โครงสร้างของ (a) Graphene (b) GO หลังผ่านกระบวนการออกซิเดชัน และ (c) rGO หลังผ่านกระบวนการรีดักชัน [3]

2.3 คุณสมบัติของกราฟีน

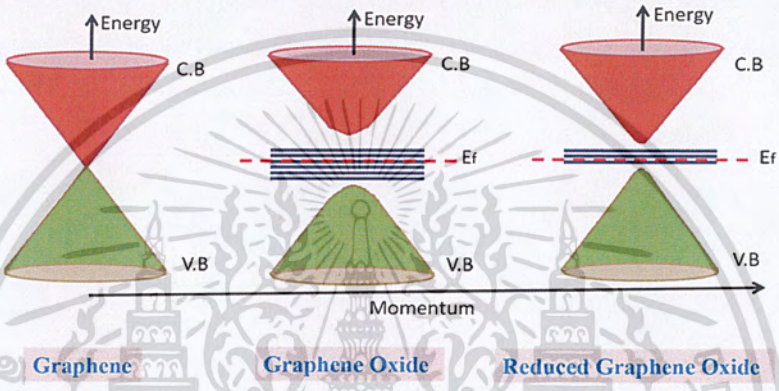
2.3.1 คุณสมบัติทางด้านอิเล็กทรอนิกส์ (Electronic properties)

กราฟีนเป็นวัสดุกึ่งตัวนำที่ไม่มีช่องว่างแถบพลังงาน จึงเรียกอีกอย่างว่าเป็นวัสดุกึ่งโลหะ โดยโครงสร้างอะตอมของกราฟีนเกิดจากการที่อิเล็กตรอนสามตัวของอะตอมคาร์บอนที่อยู่ในออร์บิทัล $2s$ และ $2p_x$, $2p_y$ เกิดการผสมกัน (hybridization) และเกิดเป็นออร์บิทัลลูกผสม (hybrid orbital) ชนิด sp^2 ซึ่งสามารถเกิดพันธะ σ กับออร์บิทัล sp^2 ของคาร์บอนอะตอมอื่นได้ 3 พันธะ ทำให้เกิดเป็นโครงสร้างของอะตอมคาร์บอนที่เรียงต่อกันเป็นรูปหกเหลี่ยมในระนาบสองมิติ (รูปที่ 2.8(a)) ส่วนอิเล็กตรอนอีก 1 ตัวที่เหลือจากการ hybridization ซึ่งอยู่ในออร์บิทัล $2p_z$ และตั้งฉากอยู่กับออร์บิทัล sp^2 สามารถเกิดเป็นพันธะ π กับคาร์บอนอะตอมอื่นได้อีก 1 พันธะ ทำให้เกิดเป็นโครงสร้างของกราไฟต์ซึ่งเกิดจากชั้นของกราฟีนหลายๆ ชั้นที่ซ้อนทับกันอยู่ การที่กราฟีนมีโครงสร้างอะตอมในสองมิติ และมีอิเล็กตรอนที่เคลื่อนที่ในสองมิติ ทำให้กราฟีนมีคุณสมบัตินำไฟฟ้าที่พิเศษ คือสามารถนำไฟฟ้าได้ดีกว่าโลหะและทองแดง และมีคุณสมบัติการขนส่งอิเล็กตรอนที่ดี แต่อย่างไรก็ตาม ในกรณีของ GO ซึ่งผ่านกระบวนการออกซิเดชันทางเคมีมาแล้วนั้น เกิดหมู่ฟังก์ชันไปกั้นระหว่างชั้นของกราไฟต์ให้ห่างออกจากกันทำให้ GO ไม่นำไฟฟ้าหรือมีคุณสมบัติเป็นฉนวน โดยมีค่าความต้านทานแผ่น (sheet resistance, R_s) สูงถึง 10^{12} $\Omega \cdot sq^{-1}$ หรือสูงกว่านั้น [5] ซึ่งส่งผลเสียต่อความสามารถในการขนส่งของพาหะ แต่ความต้านทาน R_s นี้สามารถทำให้ลดลงได้ด้วยกระบวนการรีดักชันเพื่อลดจำนวนหมู่ฟังก์ชันออกซิเจนและเพิ่มประสิทธิภาพการนำไฟฟ้าด้วยวิธีการทางเคมีหรือการเผาด้วยความร้อน ซึ่งพบว่าสามารถลดช่องว่างแถบพลังงานของ GO ให้ลดลงได้ และสามารถลดความต้านทานลงได้ถึงประมาณ 750 kΩ [6] จากที่เป็นฉนวน ดังนั้น กระบวนการรีดักชันจึงสามารถเปลี่ยน GO ซึ่งเป็นฉนวนให้เป็นสารกึ่งตัวนำหรือกึ่งโลหะเหมือนกราฟีนได้ นอกจากนี้ เรายังสามารถปรับช่องว่างพลังงานให้มีค่าตามที่ต้องการได้ โดยการควบคุมกระบวนการรีดักชัน ดังแสดงในรูปที่ 2.8(b)

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้



(a)

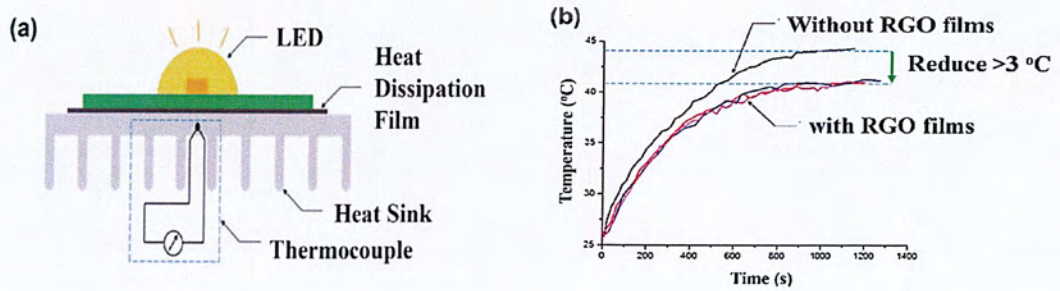


(b)

รูปที่ 2.8: (a) รูปจำลองโครงสร้างของกราฟีนที่เกิดจาก sp^2 ไฮบริดออบิทัลของอะตอมคาร์บอนที่เรียงตัวต่อกันด้วยพันธะ σ [4] (b) รูปจำลองช่องว่างแถบพลังงานของกราฟีน GO และ rGO [5]

2.3.2 ความนำความร้อน (Thermal conductivity)

กราฟีนมีคุณสมบัติการนำความร้อนที่ดี คือมีค่าความนำความร้อนสูงถึง 3,000 W/m·K ซึ่งสูงกว่าทองแดงโดยทองแดงมีค่านำความร้อนเพียง 401 W/m·K การนำความร้อนที่ดีของ แสดงดังรูปที่ 2.9 กราฟีนนั้นทำให้กราฟีนเป็นวัสดุที่เหมาะสำหรับนำไปใช้ในด้านการจัดการความร้อนของอุปกรณ์ไมโครอิเล็กทรอนิกส์ นอกจากนี้ความสามารถในการนำความร้อนของกราฟีนสามารถเปลี่ยนแปลงได้ในช่วงตั้งแต่ 30 - 3,000 W/m·K

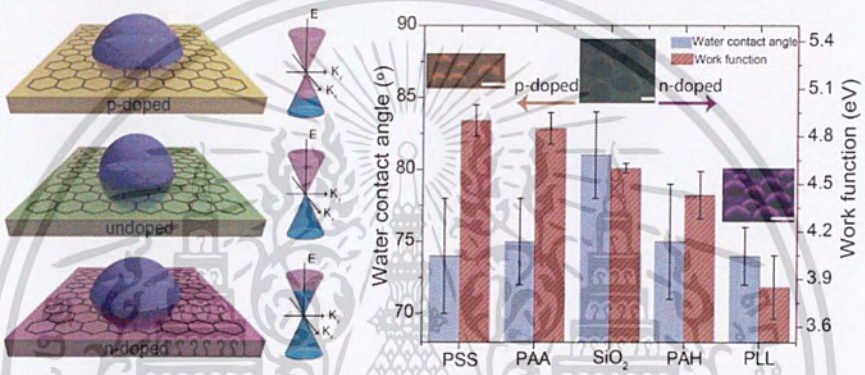


รูปที่ 2.9: (a) ตัวอย่างการนำฟิล์ม rGO ไปใช้ในอุปกรณ์อิเล็กทรอนิกส์เพื่อจัดการความร้อน (b) อุณหภูมิของอุปกรณ์อิเล็กทรอนิกส์ขณะใช้และไม่ใช้ฟิล์ม rGO [6]

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

2.3.3 ความสามารถในการเปียกน้ำ (Wettabillity)

ความสามารถในการเปียกน้ำของผิววัสดุใดๆ สามารถบอกได้จากการวัดมุมสัมผัสของหยดน้ำบนพื้นผิว ซึ่งพบว่า GO เป็นวัสดุที่มีความสามารถในการเปียกน้ำสูงหรือมีความชอบน้ำ ในขณะที่ rGO จะไม่ชอบน้ำ และเราสามารถปรับระดับความไม่ชอบน้ำของ rGO ได้ ในช่วงตั้งแต่ 66.5 - 69° ถึง 2.2 - 8.6° โดยการควบคุมกระบวนการรีดักซ์ชัน ซึ่งทำให้ rGO เป็นวัสดุที่มีศักยภาพในการนำไปใช้งานทางด้านการจัดเก็บพลังงาน การเคลือบพื้นผิว และการกรอง เป็นต้น ความสามารถในการเปียกน้ำนั้นยังส่งผลต่อคุณสมบัติอื่นๆ ของ rGO อีกด้วย เช่น การเคลื่อนที่ของพาหะ การยึดเกาะ และการเจือสาร เนื่องจากคุณสมบัติของพื้นผิวเป็นตัวกำหนดความเข้ากันได้ของ rGO ในการประดิษฐ์อุปกรณ์ แสดงดังรูที่2.10



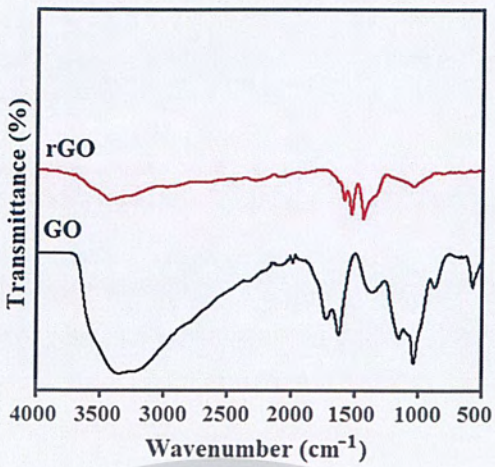
รูปที่ 2.10: ตัวอย่างผลการวัดความสามารถในการเปียกน้ำของกราฟีนประเภท *p*-doped และ *n*-doped [7]

2.4 คุณสมบัติของ GO และ rGO

2.4.1 Fourier Transform Infrared Spectroscopy (FTIR) Characterization

Fourier Transform Infrared Spectroscopy (FTIR) เป็นเครื่องมือที่ใช้ในการวิเคราะห์และตรวจสอบโครงสร้างของเคมีสาร รูปที่ 2.11 แสดงตัวอย่างผลการวัดเปอร์เซ็นต์การส่งผ่านของคลื่นอินฟราเรดผ่านฟิล์มGO และ rGO ด้วยเทคนิค FTIR โดยใช้คลื่นอินฟราเรดในช่วงความยาวคลื่น 2×10^{-3} - 2.5×10^{-4} cm (หรือเลขคลื่นตั้งแต่ 500 - 4000 cm^{-1}) ซึ่งจะเห็นว่าหมู่ฟังก์ชันต่างๆ ที่เกาะอยู่ในฟิล์ม GO นั้นจะแสดงออกในรูปของพีคที่ตำแหน่งเลขคลื่นต่างกัน โดยหมู่ไฮดรอกซิล (-OH), หมู่คาร์บอนิล (C=O), หมู่คาร์บอกซิล (COOH) และหมู่อีพอกซี (-O-) จะทำให้เกิดพีคที่เลขคลื่น 3400 cm^{-1}, 1700 cm^{-1}, 1400 cm^{-1} และ 1100 cm^{-1} ตามลำดับ ในขณะที่เมื่อเปรียบเทียบกับ spectrum ของ rGO แล้วจะพบว่า พีคต่างๆ เหล่านี้มีขนาดเล็กลงอย่างเห็นได้ชัด เนื่องจากใน rGO ซึ่งได้ผ่านกระบวนการรีดักชันมาแล้วนั้น หมู่ฟังก์ชันได้มีการลดจำนวนลงไปมากแล้ว

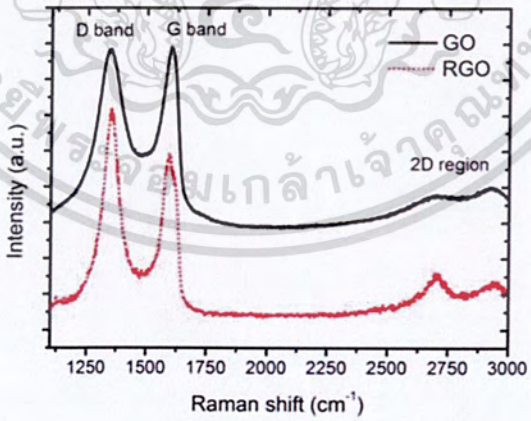
เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้



รูปที่ 2.11: ตัวอย่างกราฟ Infrared spectrum ของฟิล์ม GO และ rGO ที่วัดด้วยเทคนิค FTIR [8]

2.4.2 Raman Spectroscopy Characterization

Raman spectroscopy เป็นเครื่องมือที่ใช้สำหรับศึกษาโครงสร้างโมเลกุลของสาร และเพื่อวิเคราะห์หมู่ฟังก์ชันและการกระจายตัวของหมู่ฟังก์ชัน รูปที่ 2.12 แสดงตัวอย่าง Raman spectrum ของ GO และ rGO ซึ่งประกอบด้วยพีคสำคัญสองพีคคือ พีค D และพีค G โดยพีค D เกิดที่ตำแหน่ง 1100 cm^{-1} และพีค G เกิดที่ตำแหน่ง 1600 cm^{-1} ซึ่งจะเห็นว่า ในกรณีของ GO นั้น พีค G จะมีความเข้มใกล้เคียงกับพีค D แต่ในกรณีของ rGO พีค D จะสูงกว่าพีค G หรือ อัตราส่วนระหว่างความสูงของพีค D ต่อพีค G (I_D/I_G) มีค่ามากกว่า 1 โดยค่าอัตราส่วน I_D/I_G ที่มากแสดงถึงความความบริสุทธิ์หรือความสมบูรณ์ของโครงสร้างของ rGO ที่มากขึ้นด้วย



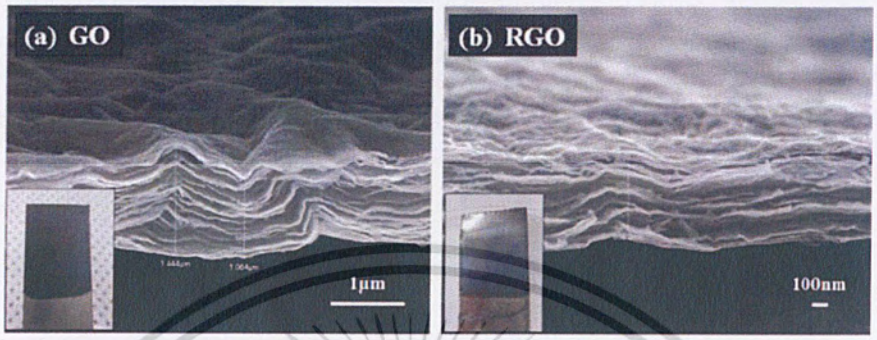
รูปที่ 2.12: ตัวอย่าง Raman spectrum ของ GO และ rGO [9]

2.4.3 Scanning Electron Microscopy (SEM) Characterization

Scanning Electron Microscopy (SEM) เป็นเครื่องมือที่ใช้ตรวจสอบพื้นผิวของสาร ตัวอย่าง รูปที่ 2.16 แสดงตัวอย่างภาพถ่าย SEM ของพื้นผิวด้านข้างของฟิล์ม GO ก่อนและหลัง

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

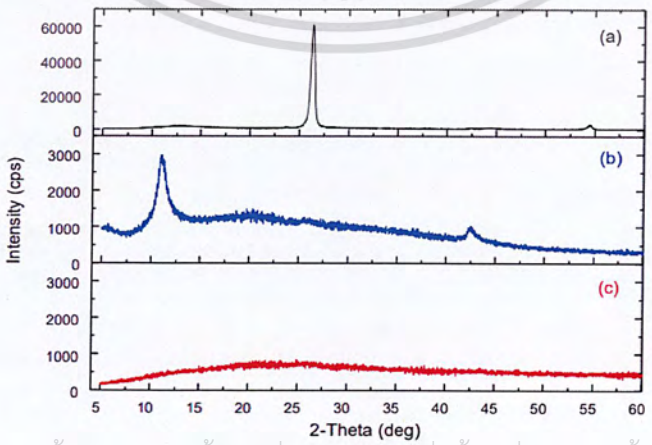
กระบวนการรีดักชัน โดยจะเห็นว่าก่อนการรีดักชันนั้น ฟิล์ม GO จะประกอบด้วยชั้นของคาร์บอนที่ซ้อนทับกันอยู่ (รูป 2.16 (a)) แต่หลังการรีดักชันแล้วระยะห่างระหว่างแต่ละชั้นของคาร์บอนจะเพิ่มขึ้น (รูป 2.13(a)) สังเกตได้จากการสเกลที่ต่างกันในแต่ละรูป



รูปที่ 2.13: (a) ตัวอย่างภาพ SEM ของพื้นผิวด้านข้างของ GO และ (b) ของ rGO [10]

2.4.4 X-Ray Diffractometer (XRD) Characterization

X-Ray Diffractometer (XRD) หรือ เทคนิคการวิเคราะห์การเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์ โดยอาศัยหลักการของการยิงรังสีเอ็กซ์ไปกระทบที่ตัวอย่าง ทำให้รังสีเอ็กซ์เกิดการเลี้ยวเบนและสะท้อนออกมาที่มุมต่างกัน โดยมีหัววัดสัญญาณ (Detector) เป็นตัวรับข้อมูล XRD เป็นเทคนิคที่นำมาใช้วิเคราะห์และระบุชนิดสารประกอบและโครงสร้างผลึกของสารประกอบที่มีอยู่ในสารตัวอย่าง ทั้งในเชิงคุณภาพและเชิงปริมาณ จากตัวอย่าง XRD spectrum ของกราไฟต์ GO และ rGO หลังจากผ่านการรีดักชันด้วยกลูโคสแล้ว (รูปที่ 2.14) จะเห็นว่าสเปกตรัมของกราไฟต์ประกอบด้วยพีคที่มีลักษณะสูงและแหลมที่ตำแหน่ง $2\theta = 26.4^{\circ}$ ในขณะที่สเปกตรัมของ GO จะปรากฏพีคที่ตำแหน่ง $2\theta = 11.1^{\circ}$ แต่เมื่อถูกรีดิวซ์พีคนี้จะมีลักษณะกว้างขึ้นและตำแหน่งของพีคเลื่อนไปที่ตำแหน่ง $2\theta = 18.5^{\circ}$

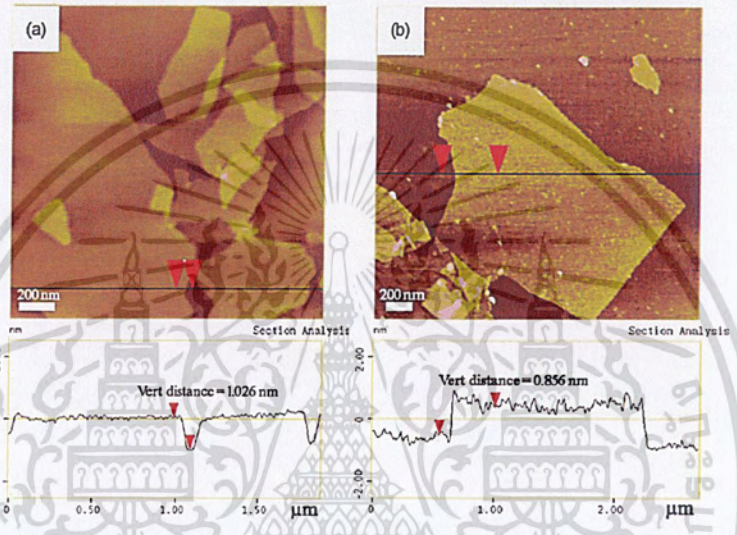


เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

รูปที่ 2.14: ตัวอย่างกราฟ XRD ของ (a) กราไฟต์ (b) GO และ (c) rGO [11]

2.4.5 Atomic Force Microscopy (AFM) Characterization

Atomic Force Microscopy (AFM) เป็นเครื่องมือตรวจสอบสภาพพื้นผิวของวัสดุด้วยเทคนิคการถ่ายภาพพื้นผิว เพื่อใช้วัดคุณสมบัติต่างๆ เช่น หาค่าความขรุขระของพื้นผิว และความหนาของแผ่นฟิล์ม เป็นต้น รูปที่ 2.15 เป็นตัวอย่างภาพ AFM ของพื้นผิวของ GO และ rGO ที่อยู่บนฐานรองไมกา ซึ่งจากผลการวัดความหนาของฟิล์ม พบว่า GO มีความหนาเท่ากับ 1.026 nm และ rGO มีความหนาเท่ากับ 0.856 nm



รูปที่ 2.15: ตัวอย่างภาพ AFM และการวิเคราะห์ความหนาของฟิล์ม (a) GO และ (b) rGO ที่อยู่บนฐานรองไมกา [12]

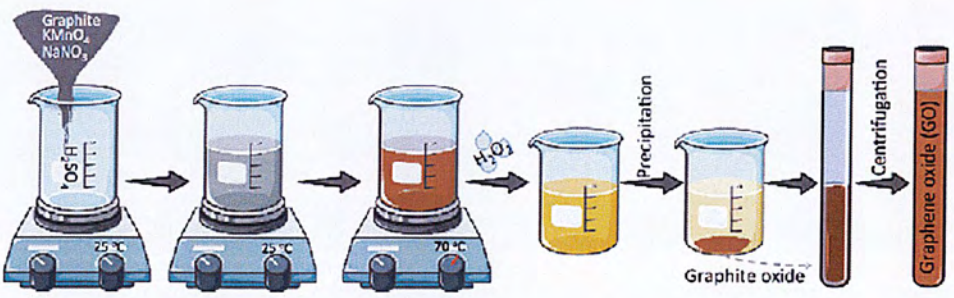
เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

บทที่ 3
วิธีการดำเนินงานโครงงาน

3.1 การเตรียม GO ด้วยวิธี Hummers' method

มีขั้นตอนการเตรียม ดังต่อไปนี้

1. ชั่งแกรไฟต์และโซเดียมไนเตรต ($NaNO_3$) ในอัตราส่วน 2:1
2. ผสมแกรไฟต์และโซเดียมไนเตรต ($NaNO_3$) ในบีกเกอร์แล้วนำไปใส่ในขวดก้นกลม
3. ใส่น้ำแข็งให้รอบก้นขวดเพื่อให้ความเย็นแก่ระบบ โดยจะใส่เกลือและน้ำเข้าไปด้วย (ขั้นตอนนี้เป็นขั้นตอนที่เพิ่มขึ้นมาจาก Hummers' method เดิม และเรียกการเตรียม GO โดยเพิ่มขั้นตอนนี้เข้ามาว่า modified Hummers' method)
4. เติมกรดซัลฟิวริก (H_2SO_4) ความเข้มข้น 96% ลงในขวดก้นกลมในข้อ 2. ทิ้งไว้ประมาณ 15 นาที
5. ชั่งโพแทสเซียมเปอร์แมงกาเนต ($KMnO_4$) แล้วใส่ลงในขวดก้นกลม ทิ้งไว้ประมาณ 15 นาที
6. เทน้ำแข็งทิ้ง ให้ความร้อนแก่ระบบโดยใส่น้ำร้อนที่อุณหภูมิ 40 °C รอบก้นขวด ทิ้งไว้ประมาณ 30 นาที
7. เติมน้ำกลั่นลงในขวดก้นกลม เทน้ำร้อนทิ้งแล้วหล่อเย็นด้วยน้ำแข็งอีกครั้ง ทิ้งไว้ประมาณ 30 นาที
8. ให้ความร้อนแก่ระบบอีกครั้งโดยเติมน้ำร้อนที่อุณหภูมิ 90 °C ทิ้งไว้ประมาณ 90 นาที
9. เติมน้ำกลั่นลงในขวดก้นกลมเพื่อหยุดปฏิกิริยา
10. เติมไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์ (H_2O_2) ความเข้มข้น 30% ทิ้งไว้ประมาณ 5 นาที
11. เติมกรดไฮโดรคลอริก (HCL) ความเข้มข้น 10% เพื่อกำจัดสารที่ไม่ได้ทำปฏิกิริยาทิ้ง ทิ้งไว้ประมาณ 5 นาทีเทกราไฟต์ออกไซด์ในขวดก้นกลมลงในบีกเกอร์ขนาดใหญ่ เติมน้ำให้เต็มแล้วรอให้กราไฟต์ออกไซด์ตกตะกอนประมาณ 2 ชั่วโมง ทำซ้ำประมาณ 4 - 5 ครั้ง เพื่อล้างสิ่งเจือปนทิ้ง จากนั้นทิ้งไว้ประมาณ 1 - 2 สัปดาห์ แล้วจึงนำไปผ่านคลื่นเสียงความถี่สูง (Sonication) เพื่อแยกชั้นกราไฟต์ออกไซด์ออกเป็นกราฟีนออกไซด์



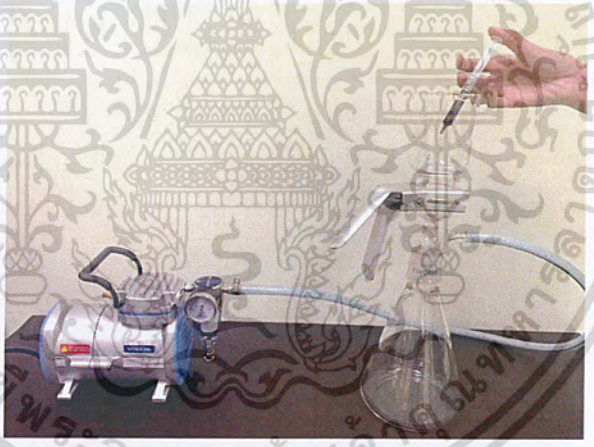
รูปที่ 3.1: ขั้นตอนการเตรียม GO ด้วยวิธี (Modified) Hummers' method [13]

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

3.2 การกรอง GO ด้วยเครื่องกรองสุญญากาศ (Vacuum filtration)

เครื่องกรองสุญญากาศ (vacuum filter) ใช้สำหรับกรองอนุภาคที่มีขนาดเล็กออกจากสารละลายได้อย่างรวดเร็ว โดยใช้กระดาษกรองร่วมกับปั๊มแรงดันสุญญากาศ ซึ่งจะช่วยให้การไหลของของเหลวผ่านกระดาษกรองเกิดได้เร็วขึ้น การกรองด้วยสุญญากาศเป็นวิธีการกรองที่สะดวกและรวดเร็ว แต่ตัวกรองหรือกระดาษกรองจะต้องมีความคงทนแข็งแรงมิฉะนั้นจะทะลุได้ ในโครงงานพิเศษนี้จึงเลือกใช้กระดาษกรองเมมเบรน (membrane filter) ซึ่งมีขนาดเส้นผ่าศูนย์กลาง 47 มิลลิเมตร ส่วนบนของชุดเครื่องกรองมีลักษณะเป็นกรวยแก้ว (funnel) สำหรับใส่ของเหลวที่จะกรอง และส่วนล่างเป็นขวดแก้ว (filtration flask) สำหรับใส่ของเหลวที่ผ่านการกรองแล้ว โดยบนปากขวดจะมีตัวต่อทำจากแก้ว เพื่อต่อท่อไปยังปั๊มสุญญากาศ ส่วนตรงกลาง มี clamp สำหรับช่วยจับยึด funnel กับกระดาษกรองไว้ด้วยกัน

ในโครงการพิเศษนี้ได้เตรียม GO ไว้ที่ความเข้มข้นต่างๆ ได้แก่ 11.7, 8.9, 7.4, 5.6, 2.0, 1.5 และ 0.5 mg/ml โดยใช้ปริมาตรในการกรองที่ต่างกันตั้งแต่ 3, 2.5, 2 และ 1.5 ml หลังจากการกรองแล้ว GO ที่กรองได้บนกระดาษกรองจะถูกนำไปอบให้แห้งในเตาอบหรือบน hot plate โดยใช้อุณหภูมิและเวลาในการอบที่เหมาะสมกับแต่ละปริมาตรของ GO ที่ใช้ แล้วจึงค่อยๆลอก GO ออกจากกระดาษกรอง



รูปที่ 3.2: การกรอง GO ด้วยเครื่องกรองสุญญากาศ (Vacuum filtration)

3.3 การรีดิวซ์ GO ด้วยความร้อน (Thermal Reduction)

ในโครงงานพิเศษนี้ได้เลือกใช้วิธี thermal reduction ในการรีดิวซ์ GO ซึ่งเป็นการอบฟิล์ม GO ด้วยความร้อน หรือที่เรียกว่า thermal annealing ร่วมกับการใช้แก๊สอาร์กอน (Ar) ซึ่งเป็นแก๊สเฉื่อยทำหน้าที่พาหมู่ฟังก์ชันที่ระเหิดออกมาจากฟิล์ม GO ออกไป เตาเผาที่ใช้ในโครงงานพิเศษนี้แสดงดังรูปที่ 3.3 โดยในการทดลองนี้ได้เผาฟิล์ม GO ที่ลอกออกจากกระดาษกรองได้แล้วที่อุณหภูมิต่างกันและใช้เวลาในการเผาที่ต่างกัน ดังแสดงในตารางที่ 3.1 และ 3.2 เพื่อหาอุณหภูมิและเวลาในการเผาที่เหมาะสมที่จะทำให้หมู่ฟังก์ชันออกซิเจนที่เกาะอยู่ที่แผ่น GO มีจำนวนลดลงให้ได้มากที่สุด หรือเพื่อให้ได้ rGO ที่มีคุณสมบัติที่ดีที่สุดนั่นเอง

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

ตารางที่ 3.1 แสดงเวลาและอุณหภูมิที่ใช้ในกระบวนการ thermal annealing ของตัวอย่างที่มีความเข้มข้น 7.4 mg/ml

เวลา (นาที)	อุณหภูมิ (^{o}C)				
10	100	200	300	400	500
20	100	200	300	400	500
30	100	200	300	400	500
40	100	200	300	400	500
50	100	200	300	400	500

ตารางที่ 3.2 แสดงเวลาและอุณหภูมิที่ใช้ในกระบวนการ thermal annealing ของตัวอย่างที่มีความเข้มข้น 8.9 mg/ml

เวลา (นาที)	อุณหภูมิ (^{o}C)				
30	100	200	300	400	500

ตารางที่ 3.3 แสดงเวลาและอุณหภูมิที่ใช้ในกระบวนการ thermal annealing ของตัวอย่างที่มีความเข้มข้น 11.7 mg/ml

เวลา (นาที)	อุณหภูมิ (^{o}C)				
30	150	200	250	300	400
60	-	-	250	300	-

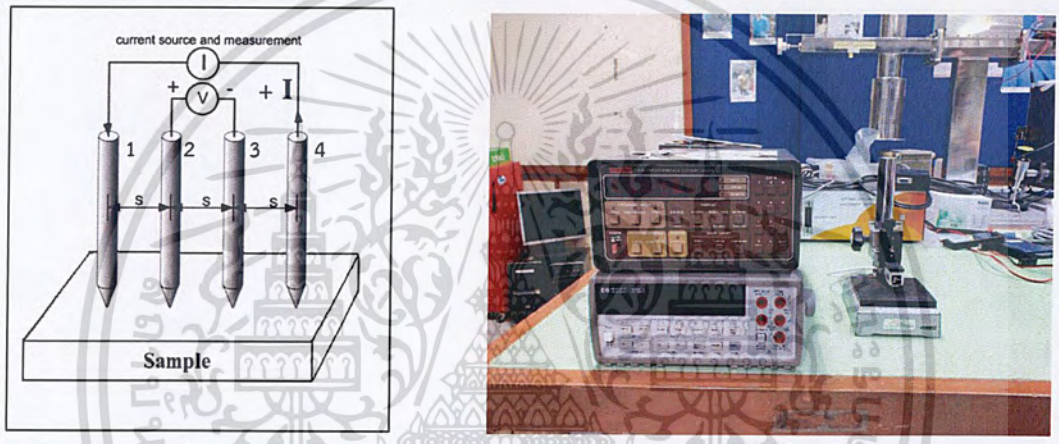
รูปที่ 3.3: เตาเผาที่ใช้ในกระบวนการ thermal annealing ในโครงงานพิเศษนี้

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

3.4 การตรวจวัดคุณลักษณะของ GO และ rGO

3.4.1 Four Point Probe Measurement

เทคนิค four point probe เป็นเทคนิคที่ใช้วัดความต้านทานของตัวอย่างด้วยเข็มวัด 4 จุด โดยที่ระยะห่างระหว่างแต่ละเข็มวัดมีค่าเท่ากัน (ระยะ S ในรูปที่ 3.4(a)) ในการวัดนั้น เข็มวัดทั้งสี่จะถูกปรับระดับเพื่อให้สัมผัสกับพื้นผิวของตัวอย่างหลังจากนั้นจึงทำการจ่ายกระแสไฟฟ้าคงที่จาก current source unit ให้กับเข็มด้านนอกสุด ยกตัวอย่าง ในรูปที่ 3.4(a) กระแสจะไหลจากเข็มที่ 1 ผ่านตัวอย่างไปยังเข็มที่ 4 ทำให้เกิดแรงดันตกคร่อมในตัวอย่าง และสามารถใช้ Volt meter วัดค่าแรงดันตกคร่อมระหว่างเข็มที่ 2 และ 3 ได้ จากค่ากระแสไฟฟ้าที่จ่ายให้กับตัวอย่างและค่าแรงดันที่วัดได้ ทำให้ทราบความต้านทานไฟฟ้าของตัวอย่าง



รูปที่ 3.4: (a) รูปจำลองการวัดค่าความต้านทานด้วยเทคนิค Four point probe [14] (b) ชุดเครื่องมือ Four point probe measurement ที่ใช้ในโครงงานพิเศษนี้

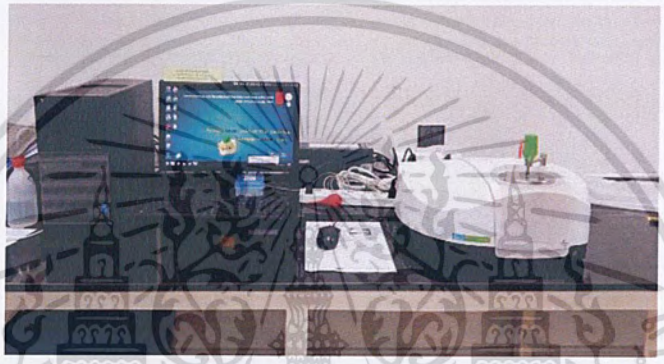
3.4.2 Fourier Transform Infrared Spectroscopy (FTIR)

Fourier Transform Infrared Spectroscopy (FTIR) เป็นเครื่องมือที่ใช้ในการวิเคราะห์และตรวจสอบโครงสร้างของเคมีสาร โดยการวัดการดูดกลืนรังสีที่อยู่ในช่วงอินฟราเรดในช่วงเลขคลื่น (Wave number) ประมาณ 12,800 - 10 cm^{-1} ซึ่งสามารถวิเคราะห์ตัวอย่างได้ทั้งของแข็ง ของเหลว และก๊าซ รังสีอินฟราเรด (Infrared radiation) เป็นรังสีคลื่นแม่เหล็กไฟฟ้าที่มองไม่เห็นด้วยตาเปล่า แต่ให้ความร้อนที่สัมผัสได้ รังสีอินฟราเรดอยู่ระหว่างช่วง Visible radiation กับ Microwave radiation โดยช่วงของรังสีอินฟราเรดแบ่งออกเป็น 3 ช่วง ได้แก่ Near Infrared (12,800 – 4,000 cm^{-1}) Middle Infrared (4000-200 cm^{-1}) และ Far Infrared (200 - 10 cm^{-1}) ช่วงของรังสีอินฟราเรดที่ใช้ประโยชน์ในการวิเคราะห์ทางเคมี คือช่วง Middle IR เนื่องจากรังสีอินฟราเรดมีพลังงานค่อนข้างต่ำ เมื่อโมเลกุลของสารดูดกลืนรังสีอินฟราเรดเข้าไปจะทำให้พันธะในโมเลกุลเกิดการสั่นและการหมุนของพันธะโคเวเลนซ์ในโมเลกุล จะทำให้โมเลกุลเกิดการดูดกลืนแสงและมีการเปลี่ยนแปลงค่าโมเมนต์ขั้วคู่ของโมเลกุล ความถี่ของรังสีอินฟราเรดต้องเท่ากับความถี่การสั่นของโมเลกุลของสารนั้นๆ ซึ่งสารอินทรีย์แต่ละชนิดจะมีค่าความถี่ของการสั่นที่จำเพาะและแตกต่างกันไป

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

ทำให้สามารถนำเทคนิคนี้มาใช้ในการวิเคราะห์โครงสร้างและชนิดของสารอินทรีย์ได้ การแสดงผลที่ได้จากการวิเคราะห์ด้วยเทคนิคนี้แสดงเป็นความสัมพันธ์ระหว่าง Wave number กับ Transmittance ซึ่งเรียกว่า Infrared spectrum โดยโครงงานพิเศษนี้ได้ใช้เทคนิคนี้ในการตรวจสอบ free-standing films ที่สังเคราะห์ได้ ทั้ง GO และ rGO ที่ผ่านกระบวนการรีดักชันด้วยความร้อนโดยการอบที่อุณหภูมิต่างกัน เพื่อศึกษาผลที่มีต่อความเปลี่ยนแปลงของพันธะเคมี และตรวจสอบปริมาณการลดลงของหมู่ฟังก์ชันที่มาจากกระบวนการรีดักชัน

ในโครงงานพิเศษนี้ได้ใช้เครื่อง FTIR ที่ศูนย์เครื่องมือวิทยาศาสตร์ คณะวิทยาศาสตร์ สถาบันเทคโนโลยีพระจอมเกล้าเจ้าคุณทหารลาดกระบัง (รูปที่ 3.5) ในการวัด infrared spectrum ของ GO และ rGO ที่สังเคราะห์ได้



รูปที่ 3.5: Fourier Transform Infrared Spectroscopy (FTIR) ที่ใช้ในโครงงานพิเศษนี้

3.4.3 Raman Spectroscopy

Raman Spectroscopy เป็นเครื่องมือที่ใช้สำหรับศึกษาโครงสร้างโมเลกุลของสาร วิเคราะห์หมู่ฟังก์ชัน การกระจายตัวของหมู่ฟังก์ชันในตัวอย่าง Raman Spectroscopy สามารถตรวจสอบตัวอย่างได้ทั้งชนิดของแข็ง ของเหลว และผง เป็นเทคนิคที่ไม่ทำลายตัวอย่าง (nondestructive) คือจะไม่มีการเปลี่ยนแปลงคุณสมบัติทางเคมีและกายภาพของตัวอย่างหลังการวัด สามารถตรวจวัดในโหมดติดตามการเปลี่ยนแปลงตามเวลาทดสอบได้แบบต่อเนื่อง (Real time On-line) จึงสามารถนำไปประยุกต์ใช้เพื่อการศึกษาลักษณะการเกิดปฏิกิริยาทางเคมีของปฏิกิริยาต่างๆ ได้ สามารถตรวจวิเคราะห์หาองค์ประกอบของสารโดยการเปรียบเทียบ Raman spectrum ของวัสดุหรือสารที่ต้องการตรวจสอบเทียบกับสเปกตรัมของสารมาตรฐานที่ได้บันทึกไว้หรือที่มีอยู่แล้วใน Library ของฐานข้อมูล นอกจากนี้ Raman Spectroscopy ยังเป็นเทคนิคที่ใช้ทดสอบตัวอย่างเพื่อการควบคุมคุณภาพได้ทั้งในห้องปฏิบัติการหรือในกระบวนการผลิตได้ ซึ่งโครงงานพิเศษนี้ได้ใช้เทคนิค Raman Spectroscopy ในการศึกษาความสมบูรณ์ของโครงสร้างหรือการเปลี่ยนแปลงโครงสร้าง รวมถึงตำหนิหรือความบกพร่องของ GO และ rGO

ในโครงงานพิเศษนี้ได้ใช้เครื่อง Raman spectroscopy ที่วิทยาลัยนาโนเทคโนโลยี สถาบันเทคโนโลยีพระจอมเกล้าเจ้าคุณทหารลาดกระบัง (รูปที่ 3.6) ในการวัด Raman spectrum ของ GO และ rGO ที่สังเคราะห์ได้

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

รูปที่ 3.6: Raman Spectroscopy ที่ใช้ในโครงงานพิเศษนี้

3.4.4 Scanning Electron Microscopy (SEM)

Scanning Electron Microscopy (SEM) หรือ หรือกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอน การสร้างภาพทำได้โดยการตรวจวัดอิเล็กตรอนที่สะท้อนจากพื้นผิวของตัวอย่างที่ทำการสำรวจ ซึ่งภาพที่ได้จากเครื่อง SEM นี้จะเป็นภาพลักษณะของ 3 มิติ จึงถูกนำมาใช้ในการศึกษาสัณฐานและรายละเอียดของลักษณะพื้นผิวของตัวอย่าง นิยมนำมาตรวจสอบลักษณะผิวภายนอกของตัวอย่าง ตรวจสอบการเรียงตัวของผลึกด้วยระบบการรับสัญญาณเลี้ยวเบนของอิเล็กตรอนที่กระเจิงกลับ และตรวจสอบการเปลี่ยนแปลงตัวอย่างจากการดึง ซึ่งถ้าใน SEM มีเครื่องวิเคราะห์ธาตุเชิงพลังงาน(Energy dispersive x-ray spectrometry : EDS) สามารถทำการวิเคราะห์ชนิดและปริมาณธาตุต่างๆ ที่มีอยู่ในสารตัวอย่างได้เพิ่มเติม โดยโครงงานพิเศษนี้ได้ใช้เทคนิค SEM ถ่ายภาพพื้นผิวและภาพด้านข้าง (cross section) ของฟิล์ม GO และ rGO ที่ผ่านกระบวนการรีดักชักด้วยการอบที่อุณหภูมิแตกต่างกัน เพื่อดูโครงสร้างพื้นผิว โครงสร้างของชั้นคาร์บอนจากภาพถ่ายด้านข้าง และเพื่อวิเคราะห์ปริมาณธาตุคาร์บอนและออกซิเจนที่เปลี่ยนแปลง

ในโครงงานพิเศษนี้ได้ใช้เครื่อง SEM ที่ศูนย์เครื่องมือวิทยาศาสตร์ คณะวิทยาศาสตร์ สถาบันเทคโนโลยีพระจอมเกล้าเจ้าคุณทหารลาดกระบัง (รูปที่ 3.7) ในการถ่ายภาพ SEM และวิเคราะห์ปริมาณธาตุคาร์บอนและออกซิเจนของ GO และ rGO ที่สังเคราะห์ได้

รูปที่ 3.7: Scanning Electron Microscopy (SEM) ที่ใช้ในโครงงานพิเศษนี้

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

3.4.5 X-Ray Diffractometer (XRD)

X-Ray Diffractometer (XRD) เป็นเทคนิคการวิเคราะห์การเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์ โดยอาศัยหลักการของการยิงรังสีเอ็กซ์ไปกระทบที่ตัวอย่าง ทำให้รังสีเอ็กซ์เกิดการเลี้ยวเบนและสะท้อนออกมาที่มุมต่างกัน โดยมีหัววัดสัญญาณ (Detector) เป็นตัวรับข้อมูล XRD เป็นเทคนิคที่นำรังสีเอ็กซ์ (X-ray) มาใช้วิเคราะห์และระบุชนิดสารประกอบ โครงสร้างผลึกของสารประกอบที่มีอยู่ในสารตัวอย่าง ทั้งในเชิงคุณภาพและเชิงปริมาณ โดยโครงงานพิเศษนี้ใช้เทคนิค XRD ในการศึกษาโครงสร้างสาร ระนาบของผลึก การจัดเรียงตัวขนาดของอนุภาคและความกว้างแต่ละพีคของ GO และ rGO

ในโครงงานพิเศษนี้ได้ใช้เครื่อง XRD ที่ศูนย์เครื่องมือวิทยาศาสตร์ คณะวิทยาศาสตร์ (รูปที่ 3.8) และที่วิทยาลัยนาโนเทคโนโลยี สถาบันเทคโนโลยีพระจอมเกล้าเจ้าคุณทหารลาดกระบัง ในการวิเคราะโครงสร้างผลึกของ GO และ rGO ที่สังเคราะห์ได้

รูปที่ 3.8: X-Ray Diffractometer (XRD) ที่ใช้ในโครงงานพิเศษนี้

3.4.6 Atomic Force Microscopy (AFM)

Atomic Force Microscope (AFM) เป็นกล้องจุลทรรศน์ชนิดหัวอ่านส่องกราด (Scanning Probe Microscopes, SPMs) ชนิดหนึ่ง ที่มีหลักการทำงานโดยการใช้หัวอ่านซึ่งเป็นเข็มขนาดเล็กประมาณ 10 นาโนเมตร เป็นตัววัดแรงดึงดูดหรือแรงผลักที่เกิดขึ้นระหว่างหัวเข็มกับพื้นผิวที่ต้องการวิเคราะห์เพื่อสร้างเป็นภาพ โดยเมื่อกดหัวอ่านลงบนพื้นผิวที่จะตรวจวัด จะเกิดแรงที่กระทำต่อก้าน (cantilever) ของหัวอ่าน จะทำให้หัวอ่านเอียงด้วยมุมต่างๆ กันตามสภาพความสูงต่ำของพื้นผิว ซึ่งจะสามารถตรวจวัดได้จากมุมสะท้อนของลำแสงเลเซอร์ที่ยิงลงไปยังก้านของหัวอ่าน จากนั้นคอมพิวเตอร์ก็จะแปลงสัญญาณออกมาเป็นภาพของพื้นผิวที่ต้องการตรวจสอบได้ โดย AFM มีความสามารถพิเศษ คือสามารถใช้ได้กับพื้นผิวที่หลากหลายทั้งที่เป็นฉนวนและพื้นผิวที่นำไฟฟ้าได้ และมีระดับความสูงต่ำ (roughness) ไม่เกิน 4 μm และขนาดภาพสแกนใหญ่ที่สุดไม่เกิน 100 μm

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

ในโครงงานพิเศษนี้ได้ใช้เครื่อง AFM ที่วิทยาลัยนาโนเทคโนโลยี สถาบันเทคโนโลยีพระจอมเกล้าเจ้าคุณทหารลาดกระบัง (รูปที่ 3.9) เพื่อถ่ายภาพพื้นผิวและวัดค่าความขรุขระของพื้นผิวของฟิล์ม GO และ rGO ที่สังเคราะห์ได้

รูปที่ 3.9: Atomic Force Microscope (AFM) ที่ใช้ในโครงงานพิเศษนี้

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

บทที่ 4
ผลการทดลอง

4.1 การสังเคราะห์ฟิล์ม GO และ rGO แบบ free-standing

จากการทดลองสังเคราะห์ GO ด้วยเทคนิค Hummers' method และการกรองด้วยเครื่องกรองสุญญากาศ โดยใช้ GO ที่มีความเข้มข้นและปริมาตรต่างกัน พบว่าความเข้มข้นและปริมาตรที่ทำให้สามารถลอก GO ออกจากกระดาษกรองได้เต็มแผ่นหลังจากการอบแล้ว คือ ความเข้มข้น 7.4 , 8.9 และ 11.7 mg/ml ในปริมาตร 1.5, 2 และ 3 ml และอุณหภูมิที่เหมาะสมที่สุดในการอบแห้ง คือ 50 °C โดยเวลาที่ใช้ในการอบนั้นจะไม่เท่ากันในแต่ละตัวอย่าง โดยจะขึ้นอยู่กับ ความเข้มข้นและปริมาตรที่ใช้ ตัวอย่างฟิล์ม GO ที่สังเคราะห์ได้โดยใช้ความเข้มข้น 11.7 mg/ml ในปริมาตรที่ต่างกัน คือ 3 ml, 2 ml และ 1.5 ml แสดงดังรูปที่ 4.1 สำหรับ GO ที่ความเข้มข้น 0.5, 1.5, 2.0, 5.6 mg/ml นั้น พบว่า GO ที่กรองได้จะไม่สามารถลอกออกจากกระดาษกรองได้เลย ไม่ว่าจะใช้ปริมาตรเท่าใดก็ตาม แต่เนื่องจากโครงงานพิเศษนี้ต้องการสังเคราะห์ฟิล์ม rGO แบบเต็มแผ่นที่อยู่ได้อย่างเองอย่างอิสระและมีความหนาน้อยที่สุด จึงเลือกใช้ GO ที่ความเข้มข้น 7.4 mg/ml และที่ปริมาตร 2 ml เพื่อใช้ในการสังเคราะห์ rGO ต่อไป

(a) (b) (c)

รูปที่ 4.1: ฟิล์ม GO ที่สังเคราะห์ได้ โดยใช้ GO ที่ความเข้มข้น 11.7 mg/ml ในปริมาตรที่ต่างกัน (a) 3 ml, (b) 2 ml และ (c) 1.5 ml

หลังจากนั้นฟิล์ม GO ที่สังเคราะห์ได้จะถูกนำไปเข้าสู่กระบวนการรีดักชันเพื่อลดปริมาณหมู่ฟังก์ชันออกซิเจนที่เกิดจากกระบวนการออกซิเดชันและเกาะอยู่กับแผ่นคาร์บอน โดยใช้เทคนิค thermal annealing โดยเผาที่อุณหภูมิต่างกัน ตั้งแต่ 100 - 600 °C และใช้เวลาในการเผา 10 และ 30 นาที โดยพบว่า อุณหภูมิสูงสุดที่สามารถใช้ในการเผาโดยไม่ทำให้ GO สลายตัวไป คือ 600°C ตัวอย่างฟิล์ม rGO หลังจากการเผาที่ 300 °C เป็นเวลา 30 นาที แสดงดังรูปที่ 4.2

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

(a) (b) (c)

รูปที่ 4.2: ฟิล์ม rGO ที่ผ่านกระบวนการ thermal annealing ที่อุณหภูมิ 300 °C เป็นเวลา 30 นาที โดย GOที่ใช้มีความเข้มข้น 11.7 mg/ml และมีปริมาตรที่ต่างกัน (a) 3 ml, (b) 2 ml และ (c) 1.5 ml

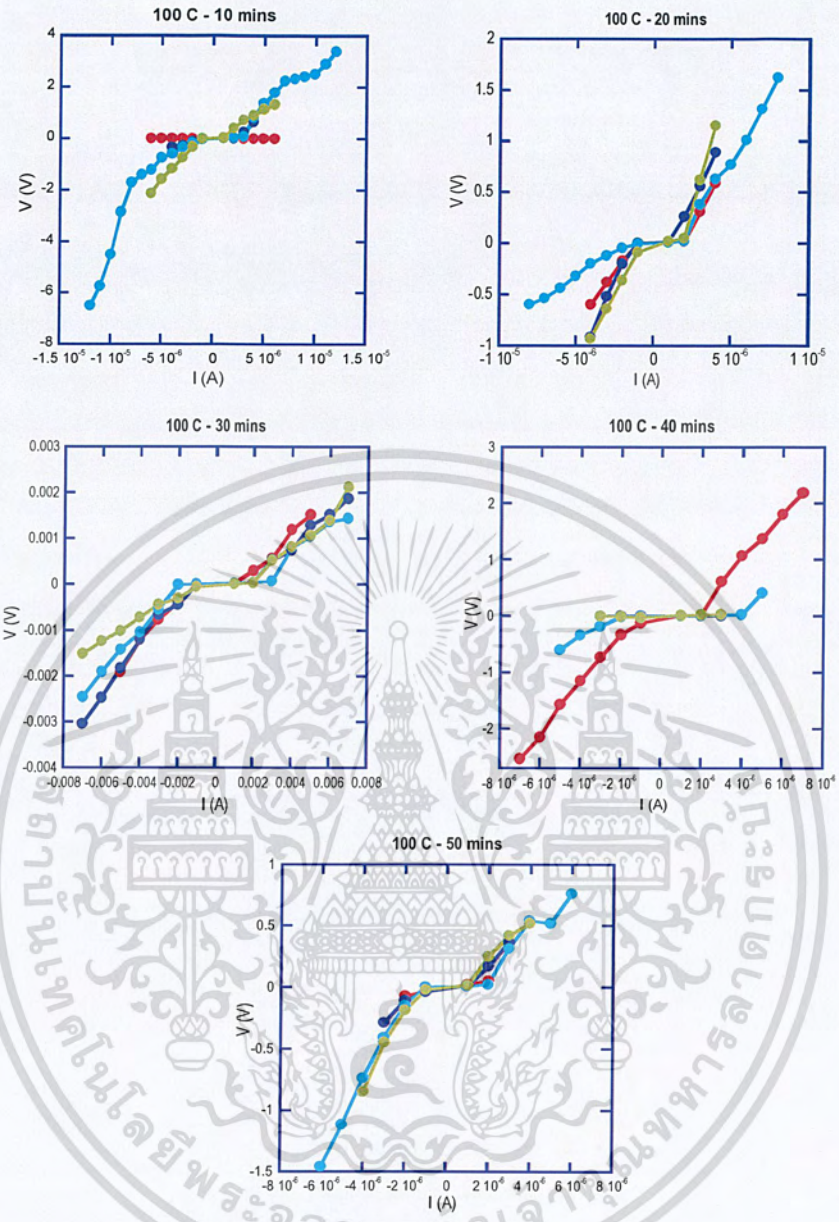
4.2 ผลการวัดความต้านทานและ *I-V* curve ของ GO และ rGO

4.2.1 ผลของอุณหภูมิและเวลาที่ใช้ในกระบวนการ thermal annealing

ผลการวัด *I-V* curve ด้วยเทคนิค Four-point probe ของฟิล์ม rGO ที่สังเคราะห์ได้ โดยผ่านการกระบวนการ thermal annealing ที่อุณหภูมิ 100 °C เป็นเวลาต่างกัน คือ 10, 20, 30, 40 และ 50 นาที แสดงดังรูปที่ 4.3 ซึ่งพบว่า ที่อุณหภูมิ 100 °C *I-V* curve ของทุกตัวอย่างแสดงคุณสมบัติของ Schottky characteristics คือ *I-V* curve มีลักษณะไม่เป็นเส้นตรง

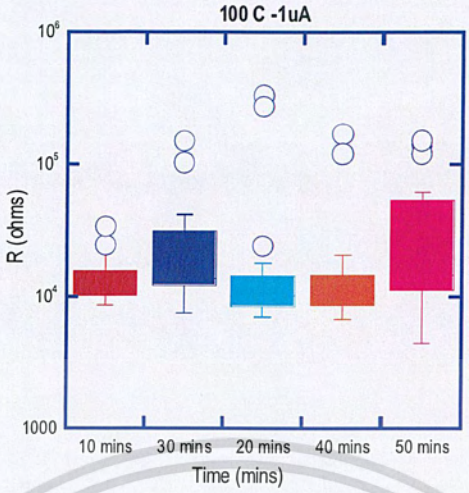
ในส่วนของความต้านทานนั้น จากรูปที่ 4.4 จะเห็นได้ว่า ที่อุณหภูมิ 100 °C นั้น ความต้านทานของทุกตัวอย่างยังอยู่ในช่วง MΩ และการเพิ่มเวลาที่ใช้ในการ anneal ไม่ได้ส่งผลให้ค่าความต้านทานของตัวอย่างลดลง ซึ่งแสดงว่าอุณหภูมิที่ใช้ในการ anneal มีค่าต่ำจนเกินไป และไม่สามารถทำให้จำนวนของหมู่ฟังก์ชันออกซิเจนในตัวอย่างลดลงได้

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้



รูปที่ 4.3: *I-V* curve ของฟิล์ม rGO ที่เตรียมจากความเข้มข้น 7.4 mg/ml ปริมาตร 2 ml และผ่านการ annealing ที่อุณหภูมิ 100 °C เป็นเวลา 10, 20, 30, 40 และ 50 นาที

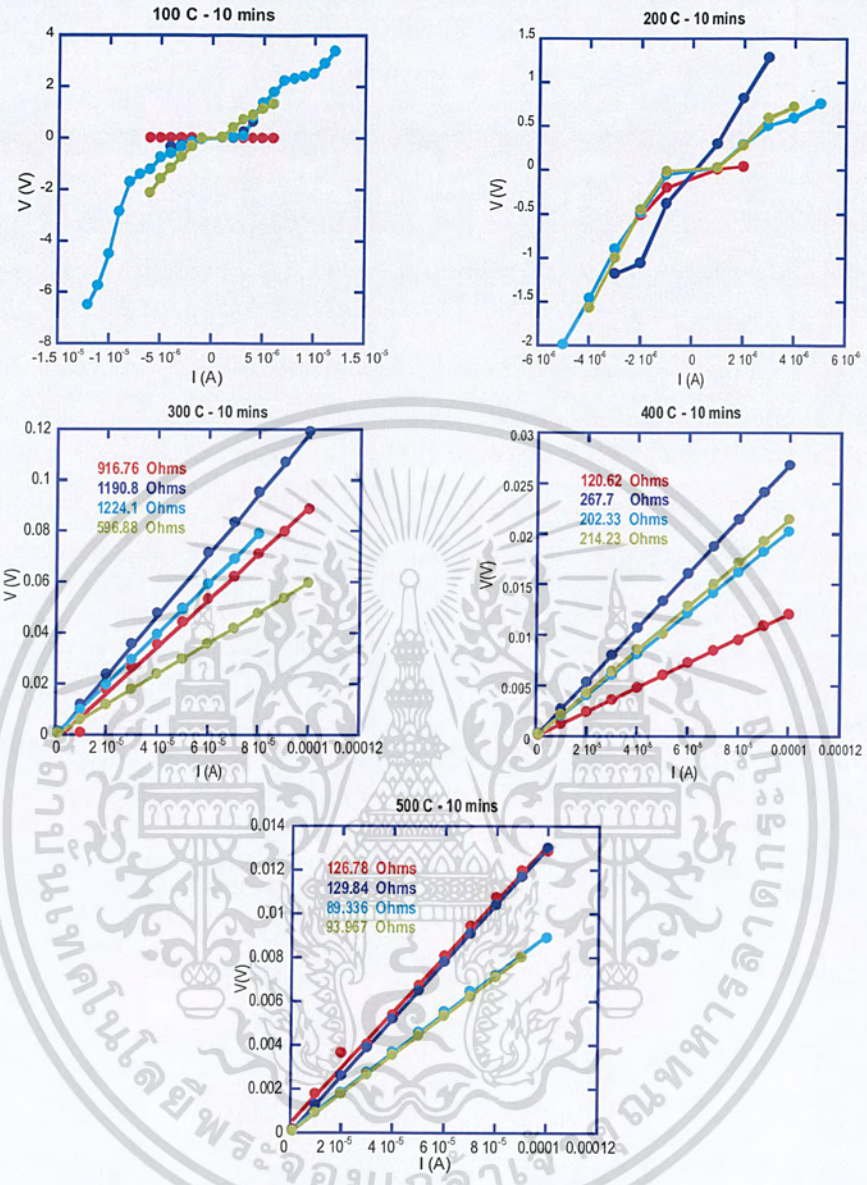
เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้



รูปที่ 4.4: ความต้านทาน (เมื่อวัดที่กระแส *I* = 1 μA) ของตัวฟิล์ม rGO ที่ผ่านการ anneal ในเวลาที่ต่างกัน

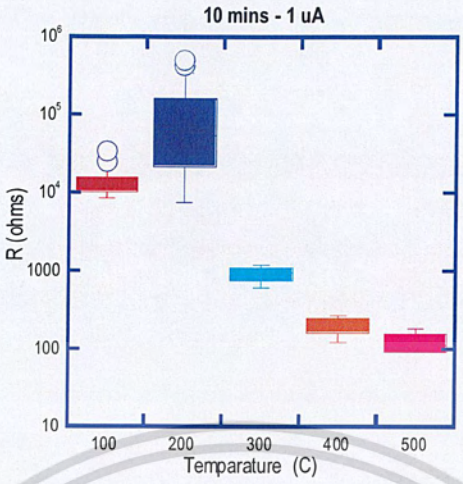
เมื่อเพิ่มอุณหภูมิในการ anneal จาก 100 เป็น 500 °C โดยใช้เวลาในการ anneal เท่ากัน คือ 10 นาที พบว่า เมื่ออุณหภูมิสูงขึ้น *I-V* curve มีแนวโน้มจะเป็นเส้นตรงมากขึ้น และเริ่มแสดงคุณสมบัติของ linear *I-V* ที่อุณหภูมิตั้งแต่ 300 °C ขึ้นไป ดังแสดงในรูป 4.5 ในส่วนของความต้านทานนั้น พบว่า ความต้านทานมีแนวโน้มลดลงตามอุณหภูมิที่เพิ่มขึ้น โดยมีค่าลดลงจาก MΩ มาอยู่ในช่วง kΩ เมื่ออุณหภูมิเพิ่มจาก 100 °C เป็น 300 °C และลดลงเหลือประมาณ 100 Ω ที่อุณหภูมิ 500 °C ดังแสดงในรูปที่ 4.6 ซึ่งแสดงให้เห็นว่าการเพิ่มอุณหภูมิส่งผลทำให้จำนวนของหมู่ฟังก์ชันออกซิเจนในตัวอย่างลดลงอย่างชัดเจน

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้



รูปที่ 4.5: *I-V* curve ของฟิล์ม rGO ที่เตรียมจากความเข้มข้น 7.4 mg/ml ปริมาตร 2 ml และผ่านการ annealing ที่อุณหภูมิ 100, 200, 300, 400 และ 500 °C เป็นเวลา 10 นาที

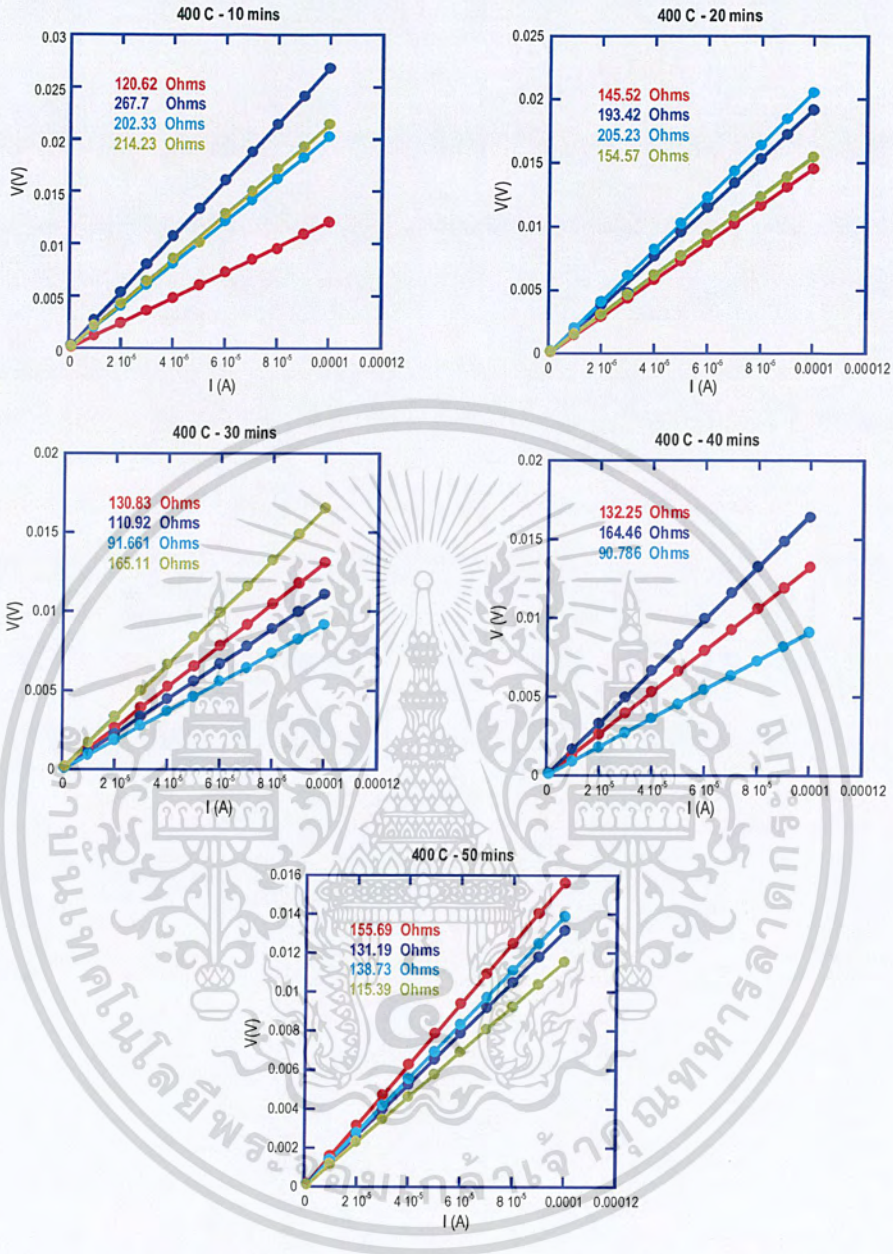
เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้



รูปที่ 4.6: ความต้านทาน (เมื่อวัดที่กระแส / = 1 μA) ของฟิล์ม rGO ที่ผ่านการ anneal ที่อุณหภูมิต่างกัน

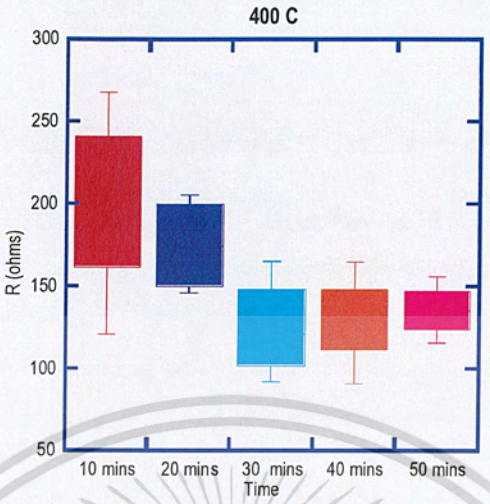
เมื่อเพิ่มอุณหภูมิในการ anneal เป็น 400 °C โดยเวลาที่ใช้ในการ anneal ต่างกัน คือ 10, 20, 30, 40 และ 50 นาที พบว่า *I-V* curve มีลักษณะเป็นเส้นตรงในทุกกรณี แม้กระทั่งในกรณีที่ใช้เวลาในการ anneal เพียงแค่ 10 นาที ดังแสดงในรูปที่ 4.7 และความต้านทานของตัวอย่างที่ผ่านการ anneal ที่อุณหภูมินี้มีค่าอยู่ในช่วง 100 - 200 Ω โดยเมื่อเวลาเพิ่มมากขึ้นค่าความต้านทานจะลดลง แต่เมื่อเพิ่มเวลาจนถึง 30 นาทีแล้วนั้น ความต้านทานก็เริ่มที่จะมีค่าคงที่และไม่ลดตามอุณหภูมิอีกต่อไป ดังแสดงในรูปที่ 4.8

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้



รูปที่ 4.7: *I-V* curve ของฟิล์ม rGO ที่เตรียมจากความเข้มข้น 7.4 mg/ml ปริมาตร 2 ml และผ่านการ anneal ที่อุณหภูมิ 400 °C เวลา 10, 20, 30, 40 และ 50 นาที

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

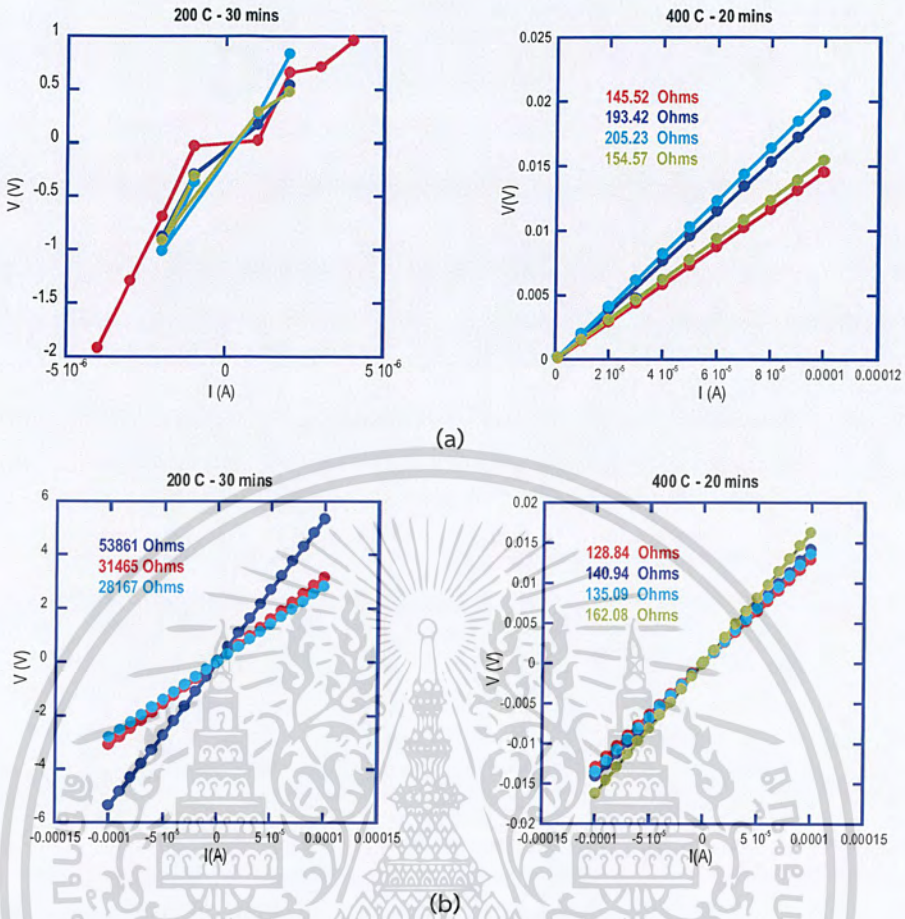


รูปที่ 4.8: ความต้านทานของฟิล์ม rGO ที่ผ่านการ anneal ในเวลาที่ต่างกัน

4.2.2 ผลของความเข้มข้นของ GO ที่ใช้ในการสังเคราะห์

ในโครงงานพิเศษนี้ นอกจากได้ศึกษาผลของอุณหภูมิและเวลาที่ใช้ในกระบวนการ thermal annealing ที่มีผลต่อคุณสมบัติทางไฟฟ้าแล้วนั้น ยังได้ศึกษาผลของความเข้มข้นของ GO อีกด้วย โดยพบว่า เมื่อผ่านการ annealing ที่อุณหภูมิ 200 °C ตัวอย่าง GO ที่มีความเข้มข้น 11.7 mg/ml มีความต้านทานอยู่ในช่วง kΩ (20 - 50 kΩ) และ *I-V* curve มีลักษณะเป็นเส้นตรง ในขณะที่ตัวอย่างที่มีความเข้มข้น 7.9 mg/ml มีค่าความต้านทานสูงอยู่ในช่วง MΩ และ *I-V* curve ยังไม่เป็นเส้นตรง แต่เมื่อเพิ่มอุณหภูมิที่ใช้ในการ anneal เป็น 400 °C พบว่า *I-V* curve ของทั้งสองตัวอย่างมีลักษณะเป็นเส้นตรง และมีค่าความต้านทานใกล้เคียงกัน (อยู่ในช่วง 100 - 200 kΩ) ดังแสดงในรูปที่ 4.9

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้



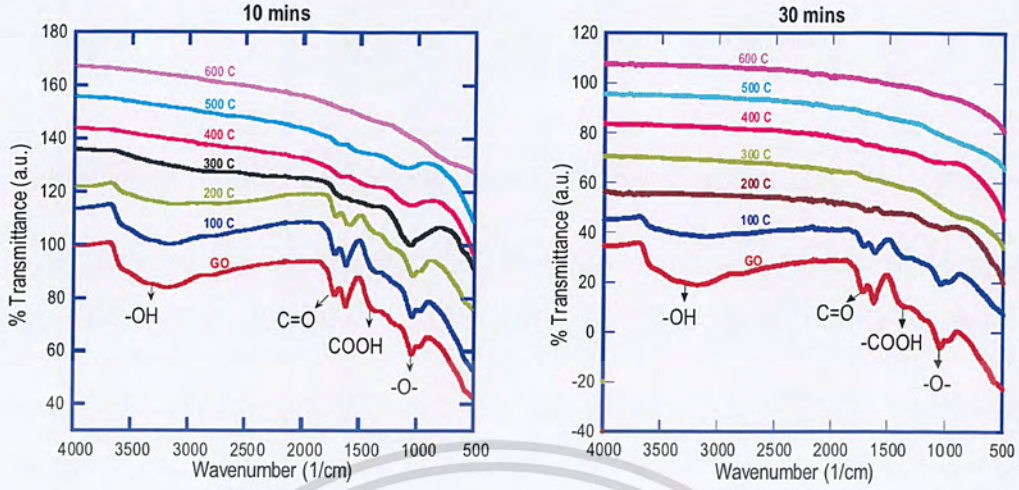
รูปที่ 4.9: *I-V* curve ของฟิล์ม rGO ที่เตรียมจากความเข้มข้นต่างกัน (a) 7.9 mg/ml (b) 11.4 mg/ml แต่ใช้ปริมาตรในการเตรียม 2 ml เท่ากันและผ่านการ annealing ที่อุณหภูมิและเวลาเท่ากัน

4.3 ผลการวิเคราะห์ FTIR

ผลการวิเคราะห์ FTIR ของฟิล์ม GO และ rGO ที่ผ่านการ anneal ที่อุณหภูมิแตกต่างกัน แสดงดังรูปที่ 4.10 ซึ่งจะเห็นได้ว่าสเปกตรัมของฟิล์ม GO และ rGO ที่อุณหภูมิต่ำนั้นจะมีพีคหลายพีคเกิดขึ้นที่ตำแหน่งต่างๆ ซึ่งเป็นพีคของหมู่ฟังก์ชันออกซิเจนที่เกาะอยู่กับระนาบคาร์บอน ได้แก่ พีคของหมู่ไฮดรอกซิล (-OH) ที่เลขคลื่น 3300 cm^{-1} หมู่คาร์บอนิล (C=O) ที่เลขคลื่น 1700 cm^{-1} หมู่คาร์บอกซิล (-COOH) ที่เลขคลื่น 1400 cm^{-1} และหมู่อีพอกซี (-O-) ที่เลขคลื่น 1100 cm^{-1}

เมื่อวิเคราะห์ผลของอุณหภูมิที่มีต่อพีคเหล่านี้ พบว่า ทุกพีคจะมีขนาดเล็กลงเมื่ออุณหภูมิที่ใช้ในการ anneal มีค่าสูงขึ้น โดยเมื่อใช้เวลาในการ anneal 10 นาที หมู่ฟังก์ชัน -OH, -COOH และ C=O จะสลายออกไปหมดที่อุณหภูมิ 300 - 400 °C ส่วนหมู่ -O- นั้นจะเริ่มมีการสลายตัวที่อุณหภูมิ 400 °C และจะสลายตัวไปหมดที่อุณหภูมิ 600 °C ดังรูปที่ 4.10(a) เมื่อเพิ่มเวลาในการ anneal เป็น 30 นาที จะเห็นว่าทุกหมู่ฟังก์ชันมีการสลายตัวไปหมดที่อุณหภูมิต่ำกว่า คือในช่วง 200 - 300 °C

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้



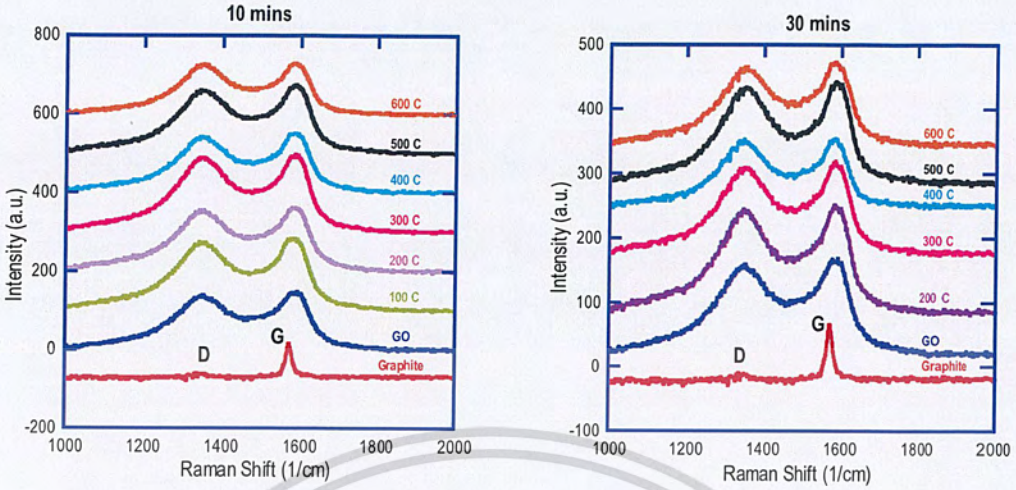
รูปที่ 4.10: FTIR spectrum ของ GO และ rGO ที่ผ่านการ anneal ที่อุณหภูมิต่างกัน โดยใช้เวลาในการ anneal (a) 10 นาที และ (b) 30 นาที โดยทุกตัวอย่างเตรียมจากความเข้มข้น 7.4 mg/ml และปริมาตร 2 ml

4.4 ผลการวิเคราะห์ Raman spectroscopy

ผลการวิเคราะห์ Raman spectroscopy ของ GO และ rGO ที่ผ่านการ anneal ที่อุณหภูมิต่างๆ เป็นเวลา 10 นาที และ 30 นาที แสดงดังรูปที่ 4.11(a) และ (b) ตามลำดับ โดย Raman spectrum ของสารประกอบคาร์บอนนั้นโดยปกติจะประกอบด้วยพีค D และ G โดยพีค D เกิดจุดบกพร่อง (disorder) และความไม่ระเบียบของผลึกโครงสร้าง ส่วนพีค G เกิดจากการสั่นของระนาบของอะตอมคาร์บอนในโครงสร้างที่มีพันธะแบบ sp^2 จากรูป 4.11 จะเห็นได้ว่าพีค D และ พีค G ของกราไฟต์เกิดที่ตำแหน่งที่ 1339 และ 1575 cm^{-1} ตามลำดับ โดยที่พีค G จะมีลักษณะค่อนข้างแหลมและมีความสูงมากกว่าพีค D มากๆ สำหรับใน GO และ rGO นั้น ทั้งสองพีคจะมีความสูงใกล้เคียงกันเนื่องจากมี disorder มาก (จากหมู่ฟังก์ชันออกซิเจน) และทั้งสองพีคจะเกิดที่ตำแหน่งเลขคลื่นสูงกว่าเล็กน้อยเมื่อเทียบกับกราไฟต์ (สังเกตได้จากผลการวัดตำแหน่งของพีคที่แสดงในตารางที่ 4.1 และ 4.2) ซึ่งแสดงว่าโครงสร้างของ GO และ rGO นั้นแตกต่างไปจากกราไฟต์มาก ทั้งนี้เป็นผลมาจากหมู่ฟังก์ชันออกซิเจนที่เป็นส่วนประกอบอยู่ใน GO และ rGO นั่นเอง

โดยทั่วไปในการวิเคราะห์ผลของ Raman spectrum นั้น จะมีการเปรียบเทียบความเข้มของพีค D ต่อพีค G (I_D/I_G) ด้วย โดยค่า I_D/I_G ที่สูงจะแสดงถึงความบริสุทธิ์และความเป็นผลึกของโครงสร้างที่ดี สำหรับผลการวิเคราะห์ I_D/I_G ของตัวอย่างข้างต้นแสดงในตารางที่ 4.1 และ 4.2 และในรูปที่ 4.12 โดยพบว่าความบริสุทธิ์และความเป็นผลึกของโครงสร้างมีแนวโน้มดีขึ้นตามอุณหภูมิที่เพิ่มขึ้น แต่ถ้ายิ่งเพิ่มอุณหภูมิและเวลาที่ใช้ในการ anneal ต่อไปเรื่อยๆ จนถึงค่าหนึ่ง I_D/I_G จะเริ่มลดลง (ดังรูปที่ 4.12(b)) ทั้งนี้คาดว่าอุณหภูมิและเวลาที่ใช้สูงเกินไปจนทำให้คาร์บอนในโครงสร้างผลึกเริ่มมีการสลายตัวออกไป

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้



รูปที่ 4.11: Raman spectrum ของ GO และ rGO ที่ผ่านการ anneal ที่อุณหภูมิต่างกัน โดยใช้เวลาในการanneal (a) 10 นาที และ (b) 30 นาที โดยทุกตัวอย่างเตรียมจากความเข้มข้น 7.4 mg/ml และปริมาตร 2 ml

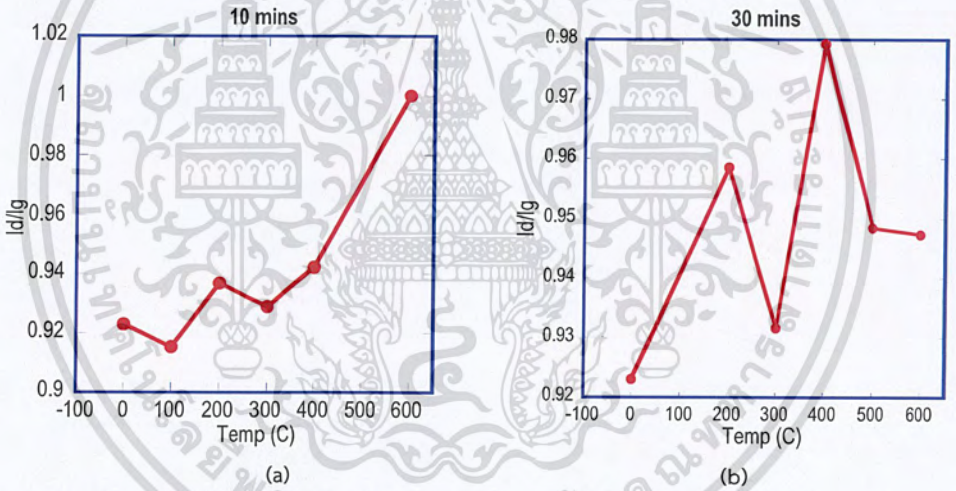
ตารางที่ 4.1 แสดงตำแหน่งที่พีคปรากฏ (Raman shift) ของตัวอย่างที่ผ่านการ anneal ที่อุณหภูมิต่างๆ เป็นเวลา 10 นาที

ตัวอย่าง	ตำแหน่งที่พีคปรากฏ (Raman shift (cm^{-1}))		I_D / I_G
	D-band	G-band	
Graphite	1339	1575	1.17
GO	1349	1596	0.92
100 °C	1350	1581	0.91
200 °C	1347	1589	0.93
300 °C	1350	1583	0.92
400 °C	1344	1581	0.94
500 °C	1347	1583	0.91
600 °C	1353	1583	1.00

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

ตารางที่ 4.2 แสดงตำแหน่งที่พีคปรากฏ (Raman shift) ของตัวอย่างที่ผ่านการ anneal ที่อุณหภูมิต่างๆ เป็นเวลา 30 นาที

ตัวอย่าง	ตำแหน่งที่พีคปรากฏ (Raman shift (cm^{-1}))		I_D / I_G
	D-band	G-band	
Graphite	1339	1575	1.17
GO	1349	1596	0.92
100 °C	1361	1617	0.77
200 °C	1350	1586	0.95
300 °C	1350	1586	0.93
400 °C	1347	1586	0.97
500 °C	1350	1586	0.94
600 °C	1350	1583	0.94

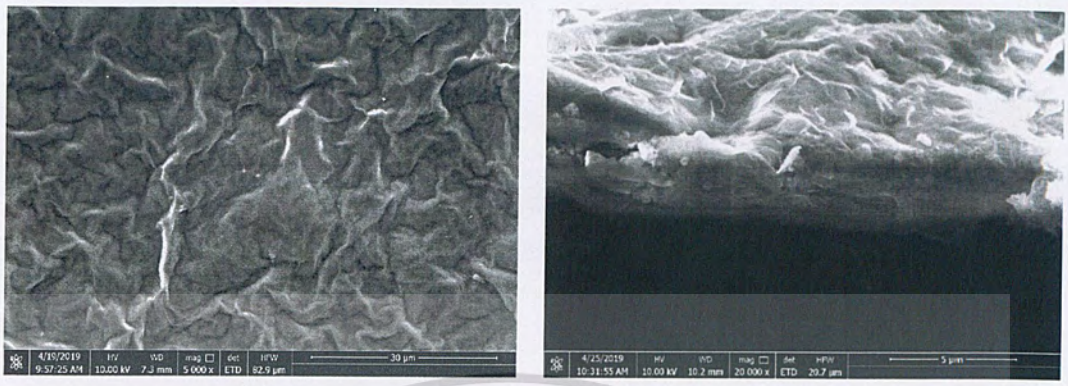


รูปที่ 4.12: อัตราส่วน I_D/I_G ที่อุณหภูมิต่างๆ เมื่อใช้เวลาในการ anneal (a) 10 นาที และ (b) 30 นาที โดยทุกตัวอย่างเตรียมจากความเข้มข้น 7.4 mg/ml และปริมาตร 2 ml

4.5 ผลการวิเคราะห์ SEM และ EDS

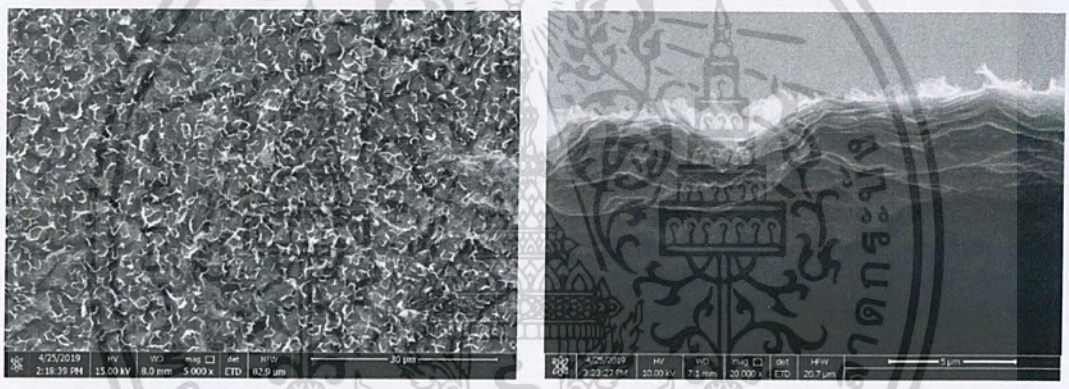
ตัวอย่างผลการวัดคุณลักษณะด้วยเทคนิค SEM ของฟิล์ม GO และ rGO แสดงดังรูปที่ 4.13 และ 4.14 ซึ่งเป็นภาพถ่ายบริเวณพื้นผิวและภาพถ่ายบริเวณด้านข้าง (cross section) ของฟิล์ม GO และ rGO โดยฟิล์ม rGO ที่ใช้ได้ผ่านกระบวนการ thermal annealing ที่อุณหภูมิ 600 °C เป็นเวลา 30 นาที เมื่อเปรียบเทียบรูปที่ 4.13 (a) กับ 4.14(a) ซึ่งเป็นภาพถ่ายบริเวณพื้นผิวของ GO และ rGO ที่กำลังขยาย 5000 เท่า พบว่า พื้นผิวของ GO ก่อนและหลังกระบวนการ thermal reduction มีความแตกต่างกันอย่างเห็นได้ชัด และเมื่อเปรียบเทียบภาพ cross section ของทั้งสองตัวอย่างแล้ว พบว่า ชั้นคาร์บอนของ GO จะซ้อนทับติดกันอยู่ แต่เมื่อผ่านกระบวนการรีดักชันแล้ว ชั้นของคาร์บอนจะแยกออกจากกันมากขึ้น ดังแสดงในรูปที่ 4.13 (b) และ 4.14(b)

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้



(a) (b)

รูปที่ 4.13: ภาพถ่าย SEM ของ GO (a) ภาพถ่ายพื้นผิว และ (b) ภาพถ่าย cross section



(a) (b)

รูปที่ 4.14: ภาพถ่าย SEM ของ rGO ที่ผ่านการรีดักชันที่อุณหภูมิ 600 °C เป็นเวลา 30 นาที (a) ภาพถ่าย พื้นผิว และ (b) ภาพถ่าย cross section

สำหรับผลการวิเคราะห์ธาตุด้วยเทคนิค EDS นั้นพบว่า ทั้งตัวอย่าง GO และ rGO นั้น ประกอบด้วยธาตุคาร์บอนและออกซิเจนเป็นหลัก โดยปริมาณของแต่ละธาตุจะขึ้นอยู่กับเงื่อนไขที่ใช้ในการ anneal กล่าวคือ เมื่ออุณหภูมิหรือเวลาที่ใช้ในการ anneal เพิ่มขึ้น เปอร์เซ็นต์ของออกซิเจนจะลดลง แต่เปอร์เซ็นต์ของคาร์บอนจะสูงขึ้น ซึ่งแสดงถึงคุณสมบัติที่ดีขึ้นของ rGO นั่นเอง ตารางที่ 4.3 – 4.6 และรูปที่ 4.15 และ 4.16 แสดงเปอร์เซ็นต์ของคาร์บอนและของออกซิเจนสำหรับเงื่อนไขในการเตรียมฟิล์มและในการ anneal ที่ต่างกัน

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

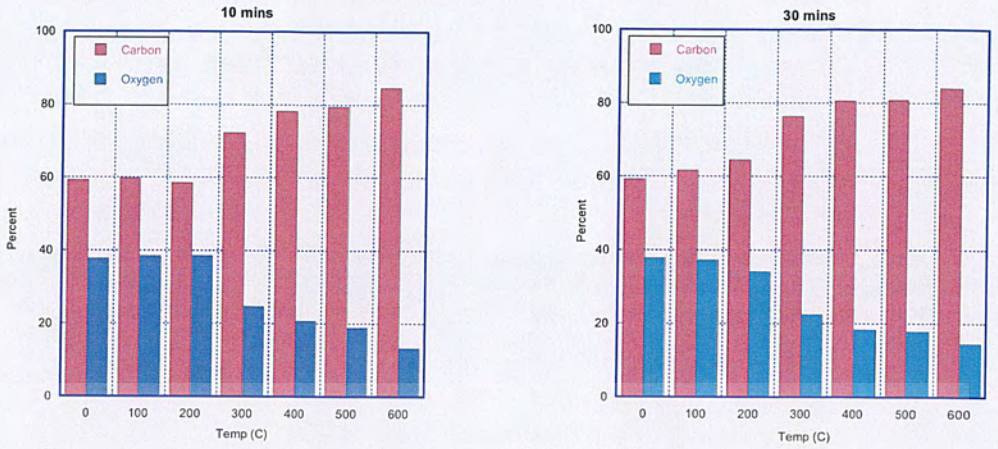
ตารางที่ 4.3 แสดงปริมาณของคาร์บอนและออกซิเจนที่วัดด้วยเทคนิค EDS ของ GO และ rGO ที่ผ่านกระบวนการ thermal annealing ที่อุณหภูมิต่างๆ เป็นเวลา 10 นาที โดยทุกตัวอย่างเตรียมจากความเข้มข้น 7.4 mg/ml และปริมาตร 2 ml

Annealing Temperature (°C)	Carbon (%)	Oxygen(%)
GO	59.2	37.77
100	59.79	38.5
200	58.44	38.57
300	72.26	24.67
400	78.2	20.75
500	79.46	18.96
600	84.61	13.31

ตารางที่ 4.4 แสดงปริมาณของคาร์บอนและออกซิเจนที่วัดด้วยเทคนิค EDS ของ GO และ rGO ที่ผ่านกระบวนการ thermal annealing ที่อุณหภูมิต่างๆ เป็นเวลา 30 นาที โดยทุกตัวอย่างเตรียมจากความเข้มข้น 7.4 mg/ml และปริมาตร 2 ml

Annealing Temperature (°C)	Carbon (%)	Oxygen (%)
GO	59.2	37.77
100	61.62	37.23
200	64.55	34.1
300	76.37	22.45
400	80.48	18.34
500	80.75	17.83
600	83.99	14.5

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้



(a) (b)

รูปที่ 4.15: เปอร์เซ็นต์ของคาร์บอนและออกซิเจนของ GO และ rGO ที่ผ่านการ anneal ที่อุณหภูมิต่างๆ โดยใช้เวลาในการ anneal เท่ากัน (a) 10 นาที และ (b) 30 นาที ของตัวอย่างที่มีความเข้มข้น 7.4 mg/ml และ ปริมาตร 2 ml

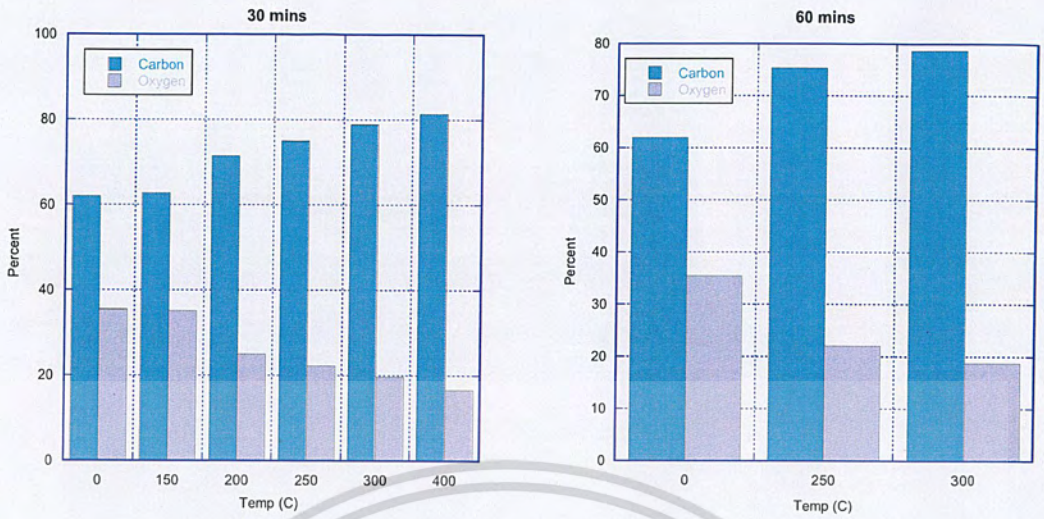
ตารางที่ 4.5 แสดงปริมาณของคาร์บอนและออกซิเจนที่วัดด้วยเทคนิค EDS ของ GO และ rGO ที่ผ่านกระบวนการ thermal annealing ที่อุณหภูมิต่างๆ เป็นเวลา 30 นาที โดยทุกตัวอย่างเตรียมจากความเข้มข้น 11.7 mg/ml และปริมาตร 2 ml

Annealing Temperature (°C)	Carbon (%)	Oxygen (%)
GO	61.92	35.43
150	62.75	35.08
200	71.41	24.95
250	74.94	22.18
300	78.81	19.63
400	81.34	16.57

ตารางที่ 4.6 แสดงปริมาณของคาร์บอนและออกซิเจนที่วัดด้วยเทคนิค EDS ของ GO และ rGO ที่ผ่านกระบวนการ thermal annealing ที่อุณหภูมิต่างๆ เป็นเวลา 60 นาที โดยทุกตัวอย่างเตรียมจากความเข้มข้น 11.7 mg/ml และปริมาตร 2 ml

Annealing Temperature (°C)	Carbon (%)	Oxygen (%)
GO	61.92	35.43
250	75.3	22.06
300	78.63	18.72

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

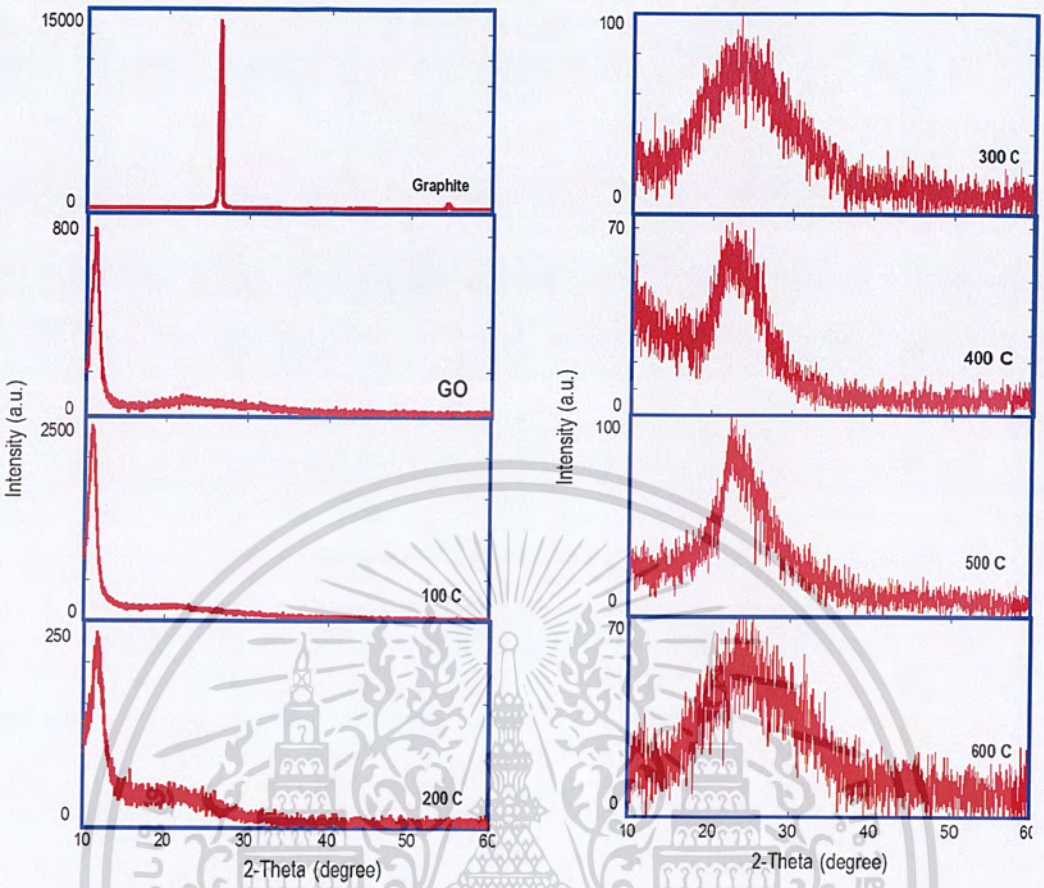


รูปที่ 4.16: เปอร์เซ็นต์ของคาร์บอนและออกซิเจนของ GO และ rGO ที่ผ่านการ anneal ที่อุณหภูมิต่างๆ โดยใช้เวลาในการ anneal เท่ากัน (a) 30 นาที และ (b) 60 นาที ของตัวอย่างที่มีความเข้มข้น 11.7 mg/ml และ ปริมาตร 2 ml

4.6 ผลการวิเคราะห์ XRD

ผลการวัด XRD spectrum ของ GO และ rGO ที่ความเข้มข้น 7.4 mg/ml และผ่านการ anneal ที่อุณหภูมิต่างๆ เป็นเวลา 10 และ 30 นาที แสดงดังรูปที่ 4.17 และ 4.18 ตามลำดับ โดยพบว่า GO จะมีพีคที่เด่นชัดมากที่ตำแหน่ง $2\theta \approx 10$ เมื่อเพิ่มอุณหภูมิในการ anneal จาก 0 – 200 °C พบว่าพีคนี้มีการเลื่อนตำแหน่งไปทางขวาเล็กน้อยและเมื่อเพิ่มอุณหภูมิจนถึง 300 °C พีคที่ตำแหน่ง $2\theta \approx 24$ ปรากฏชัด แสดงว่า GO ถูกรีดิวซ์อย่างสมบูรณ์แล้ว เมื่อความเข้มข้นของตัวอย่างเพิ่มขึ้นเป็น 11.7 mg/ml พบว่าผลที่ได้มีลักษณะคล้ายกัน แต่ GO ถูกรีดิวซ์อย่างสมบูรณ์ที่อุณหภูมิต่ำกว่า คือ ที่ 200 °C ดังแสดงในรูปที่ 4.19 ตำแหน่งของพีคหลัก รวมถึงค่า *d*-spacing และ FWHM (Full Width Half Maximum) จากสเปกตรัมของตัวอย่างที่เตรียมด้วยเงื่อนไขข้างต้น แสดงดังตารางที่ 4.4 – 4.6

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

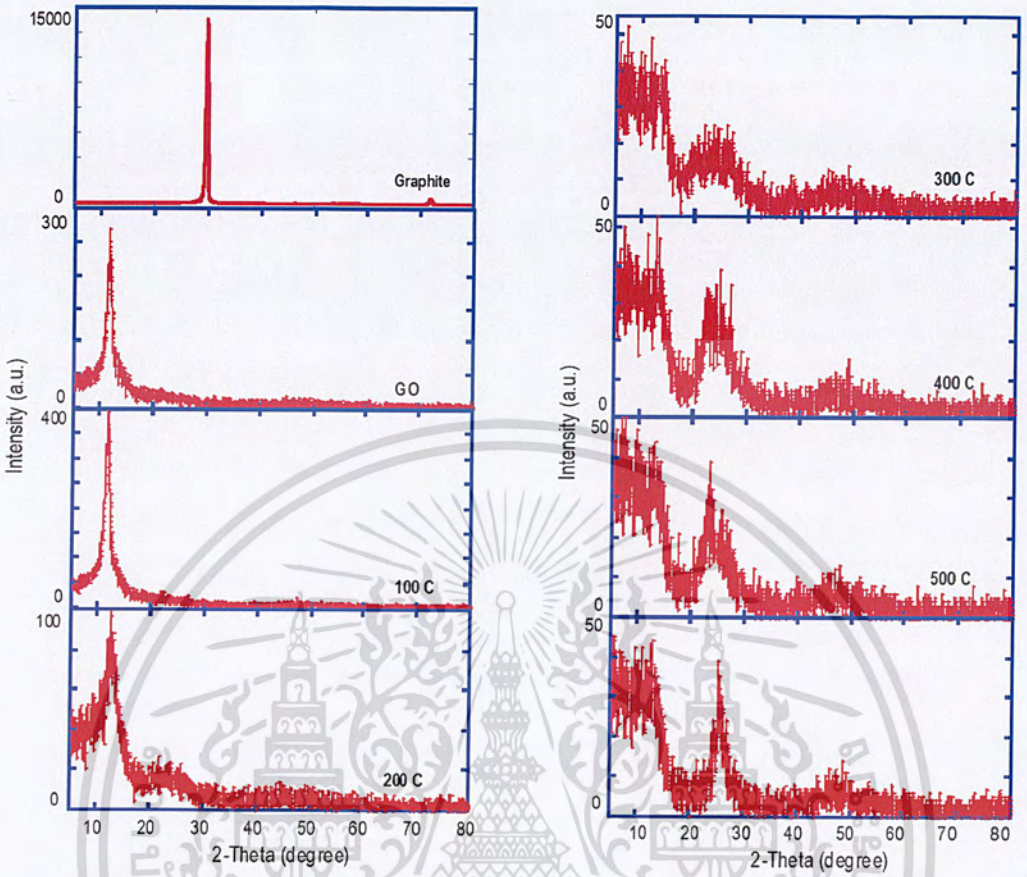


รูปที่ 4.17: XRD spectrum ของ GO และ rGO ที่ผ่านกระบวนการ thermal reduction ที่อุณหภูมิต่างๆ เป็นเวลา 10 นาที โดยทุกตัวอย่างเตรียมจากความเข้มข้น 7.4 mg/ml และปริมาตร 2 ml

ตารางที่ 4.7 แสดงตำแหน่ง, ค่า *d*-spacing, ค่า FWHM ของพีคหลักจาก XRD spectrum ของตัวอย่างในรูปที่ 4.16

Specimen	2θ (°)	*d*-spacing (Angstrom)	FWHM (°)
Graphite	26.52	0.34	0.55
GO	11.08	7.41	1.14
rGO 100 °C	11.26	7.40	1.38
rGO 200 °C	11.62	6.5	2.54
rGO 300 °C	24.02	1.64	13.65
rGO 400 °C	22.38	1.68	7.17
rGO 500 °C	22.58	1.68	7.40
rGO 600 °C	25.02	1.49	14.81

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

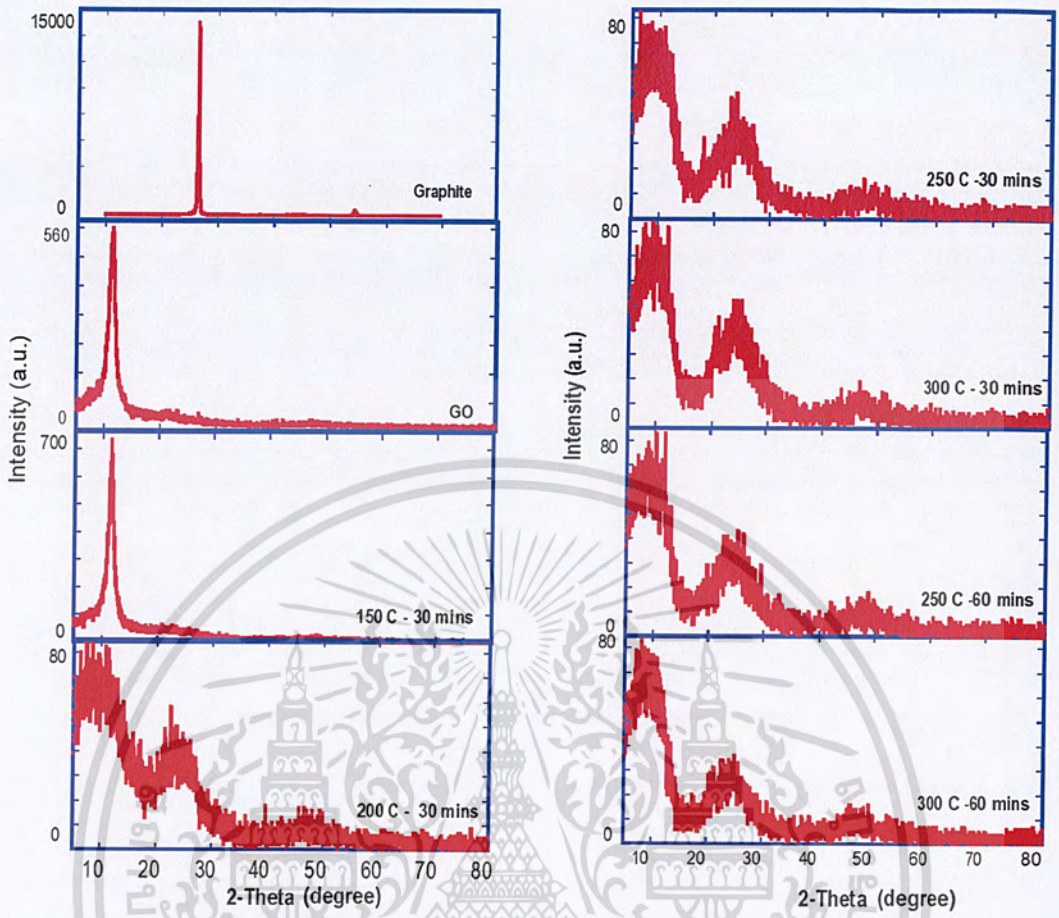


รูปที่ 4.18: XRD spectrum ของ GO และ rGO ที่ผ่านกระบวนการ thermal reduction ที่อุณหภูมิต่างๆ เป็นเวลา 30 นาที โดยทุกตัวอย่างเตรียมจากความเข้มข้น 7.4 mg/ml และปริมาตร 2 ml

ตารางที่ 4.8 แสดงตำแหน่ง, ค่า *d*-spacing, ค่า FWHM ของพีคหลักจาก XRD spectrum ของตัวอย่างในรูปที่ 4.17

Specimen	2θ (°)	*d*-spacing (Angstrom)	FWHM (°)
Graphite	26.52	0.34	0.55
GO	11.78	0.75	1.30
rGO (100 °C)	11.77	0.75	1.56
rGO (200 °C)	12.81	0.69	2.08
rGO (300 °C)	24.27	0.37	8.85
rGO (400 °C)	24.79	0.36	6.25
rGO (500 °C)	24.78	0.36	5.99
rGO (600 °C)	25.00	0.36	6.86

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้



รูปที่ 4.19: XRD spectrum ของ GO และ rGO ที่ผ่านกระบวนการ thermal reduction ที่อุณหภูมิต่างๆ เป็นเวลา 30 และ 60 นาที โดยทุกตัวอย่างเตรียมจากความเข้มข้น 11.7 mg/ml และปริมาตร 2 ml

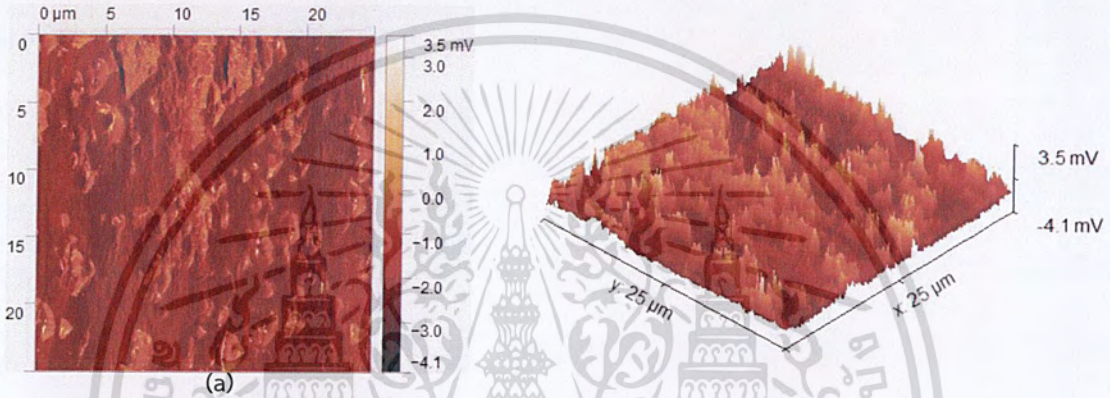
ตารางที่ 4.9 แสดงตำแหน่ง, ค่า *d*-spacing, ค่า FWHM ของพีคหลักจาก XRD spectrum ของตัวอย่างในรูปที่ 4.18

Specimen	2θ (°)	*d*-spacing (Angstrom)	FWHM (°)
Graphite	26.52	0.34	0.55
GO	11.59	7.78	1.30
rGO (150 °C, 30 mins)	11.55	7.66	2.20
rGO (200 °C, 30 mins)	23.64	3.76	8.37
rGO (250 °C, 30 mins)	23.87	3.73	8.64
rGO (300 °C, 30 mins)	23.88	3.72	6.96
rGO (250 °C, 60 mins)	23.80	3.73	5.56
rGO (300 °C, 60 mins)	23.80	3.74	5.91

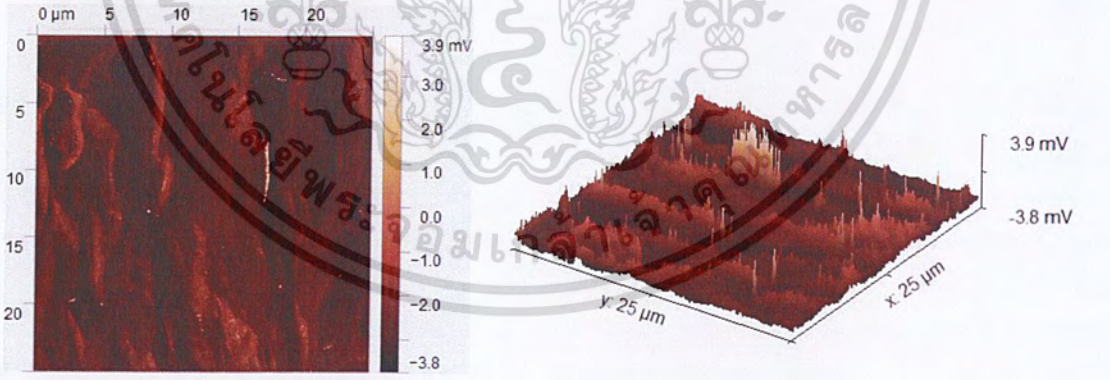
เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

4.6 ผลการวิเคราะห์ AFM

ตัวอย่างผลการวัดคุณลักษณะด้วยเทคนิค AFM ของฟิล์ม GO และ rGO แสดงดังรูปที่ 4.20 และ 4.21 ซึ่งเป็นภาพถ่ายบริเวณพื้นผิวของฟิล์ม GO (รูปที่ 4.20) และ rGO (รูปที่ 4.21) โดยฟิล์ม rGO ที่ใช้ได้ผ่านกระบวนการ thermal annealing ที่อุณหภูมิ 400 °C เป็นเวลา 10 นาที เมื่อเปรียบเทียบรูปที่ 4.20 กับ 4.21 จะเห็นว่า พื้นผิวของ GO มีความขรุขระมากกว่าของ rGO โดยวัดค่า RMS roughness ของ GO และ rGO ได้เท่ากับ 730.8 และ 446.8 μV ตามลำดับ ซึ่งค่า roughness ที่ลดลงของพื้นผิว rGO นั้น สอดคล้องกับปริมาณของหมู่ฟังก์ชันที่ลดลงจากกระบวนการ thermal annealing นั่นเอง



รูปที่ 4.20: ภาพถ่าย AFM (a) แบบสองมิติ และ (b) แบบสามมิติของ GO



รูปที่ 4.21: ภาพถ่าย AFM (a) แบบสองมิติ และ (b) แบบสามมิติของ rGO ที่ผ่านการรีดักชันที่อุณหภูมิ 400 °C เป็นเวลา 10 นาที

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

บทที่ 5
สรุปผลและข้อเสนอแนะ

ในโครงงานพิเศษนี้ได้มีการสังเคราะห์ฟิล์ม GO ด้วยวิธี Hummers' method และการกรองสุญญากาศ โดยได้ทำการทดลองหาเงื่อนไขที่เหมาะสมในการเตรียมเพื่อให้ได้ฟิล์ม GO ที่มีลักษณะเป็น free-standing ซึ่งพบว่าเงื่อนไขที่เหมาะสมที่สุดคือ ความเข้มข้นที่ 7.4 mg/ml และปริมาตร 2 ml โดยฟิล์ม GO ที่เตรียมได้มีคุณสมบัติไม่นำไฟฟ้าเนื่องจากมีหมู่ฟังก์ชันออกซิเจนที่เกิดจากปฏิกิริยาทางเคมีในกระบวนการของ Hummers' method มาเกาะอยู่บนระนาบและขอบระนาบของกราฟีนเป็นจำนวนมาก ในโครงงานนี้จึงได้นำฟิล์ม GO ไปสังเคราะห์เป็นฟิล์ม rGO โดยใช้เทคนิค thermal reduction ในบรรยากาศของก๊าซอาร์กอน โดยใช้อุณหภูมิในการเผาที่ต่างกัน ตั้งแต่ 100, 200, 300, 400, 500 และ 600 °C เป็นเวลา 10 และ 30 นาที ผลการวัดความต้านทานด้วยเทคนิค four-point probe ของฟิล์ม GO และ rGO ที่เตรียมได้ พบว่า ที่อุณหภูมิ 100 °C และต่ำกว่า ไม่สามารถใช้ในการรีดักชันของ GO ได้ เนื่องจากฟิล์ม GO ยังมีความต้านทานสูงอยู่ (ช่วง kΩ - MΩ) และ *I-V* curve ยังแสดงคุณลักษณะของ Schottky charateristics แต่เมื่อเพิ่มอุณหภูมิจนถึง 300 °C เป็นต้นไป โดยใช้เวลาในการ anneal 10 นาที *I-V* curve แสดงคุณลักษณะเป็น Ohmic และความต้านทานลดลงเหลือเพียงไม่กี่ kΩ และลดลงเหลือเพียง 100 Ω โอห์ม ที่อุณหภูมิ 500 °C สำหรับที่อุณหภูมิสูงกว่า 300 °C การเพิ่มเวลาในการ anneal มากกว่า 10 นาทีนั้น ไม่ได้ช่วยให้ความต้านทานลดลงไปอีก แต่ช่วยให้ความต้านทานของฟิล์ม rGO ทั้งแผ่นมีความสม่ำเสมอมากขึ้น นอกจากนี้ยังพบว่า ความเข้มข้นของสารละลาย GO ที่ใช้ในการเตรียมฟิล์ม มีผลต่ออุณหภูมิที่ใช้ในการรีดักชัน กล่าวคือ ถ้าความเข้มข้นของ GO เพิ่มขึ้น จะสามารถถูกรีดิวซ์ได้อย่างสมบูรณ์ที่อุณหภูมิต่ำลง การที่ GO มีความต้านทานลดลงจนนำไฟฟ้าได้ดีนั้น เกิดขึ้นได้เนื่องจากหมู่ฟังก์ชันออกซิเจนต่างๆ ได้ถูกกำจัดออกไปในระหว่างกระบวนการรีดักชัน ซึ่งสอดคล้องกับผลการวิเคราะห์ FTIR, SEM, Raman spectroscopy, XRD และ AFM โดยกล่าวอย่างสรุปได้ดังต่อไปนี้

- ผลการวัด FTIR spectrum พบว่า ถ้าใช้เวลาในการ anneal 10 นาที หมู่ฟังก์ชันส่วนใหญ่จะสลายออกไปที่อุณหภูมิ 300 - 400 °C แต่ถ้าเพิ่มเวลาในการ anneal มากขึ้น หมู่ฟังก์ชันเหล่านี้ก็จะเริ่มสลายตัวที่อุณหภูมิต่ำลง
- ผลการวิเคราะห์ SEM และ EDS พบว่า การรีดักชันด้วยความร้อนนั้นทำให้ระนาบของคาร์บอนซึ่งซ้อนทับกันอยู่ติดๆกัน มีการแยกห่างจากกันมากขึ้น และยิ่งเพิ่มอุณหภูมิที่ใช้ในการ anneal ให้สูงขึ้น ปริมาณของธาตุออกซิเจนที่อยู่ใน GO ก็จะยิ่งลดลง ส่วนปริมาณของธาตุคาร์บอนก็จะยิ่งสูงขึ้น
- ผลการวิเคราะห์ Raman spectroscopy พบว่า ทั้ง GO และ rGO มีโครงสร้างของผลึกที่แตกต่างไปจากกราไฟต์ และมีปริมาณ disorder สูงกว่าในกราไฟต์มาก ทั้งนี้เป็นผลมาจากหมู่ฟังก์ชันออกซิเจนที่เกาะอยู่บนระนาบและตามขอบระนาบคาร์บอนนั่นเอง
- ผลการวิเคราะห์ XRD พบว่า หลังจากการรีดักชันด้วยความร้อนนั้น พีคหลักของสเปกตรัมมีการเลื่อนตำแหน่งไปจากเดิม แสดงถึงค่า d-spacing ที่เปลี่ยนไป ซึ่งเป็นผลมาจากการที่หมู่ฟังก์ชันออกซิเจนถูกกำจัดออกไปด้วยเช่นกัน

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

- ผลการวิเคราะห์ AFM พบว่า พื้นผิวของ rGO มีค่าความขรุขระน้อยกว่าพื้นผิวของ GO ซึ่งสอดคล้องกับปริมาณของหมู่ฟังก์ชันที่ลดลงของ rGO หลังผ่านกระบวนการรีดักชันนั่นเอง

เนื่องจากฟิล์ม rGO แบบ free-standing ที่เตรียมได้ในโครงงานพิเศษนี้มีคุณสมบัติที่ดี กล่าวคือ มีการนำไฟฟ้าและนำความร้อนที่ดี และสามารถเตรียมได้ในปริมาณที่มาก จึงมีความเหมาะสมที่จะนำไปประยุกต์ใช้ต่อไปในงานทางด้านอุปกรณ์อิเล็กทรอนิกส์แบบบิดงอได้ อุปกรณ์ชีวะการแพทย์ แบตเตอรี่ และตัวเก็บประจุยิ่งยวด เป็นต้น

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

เอกสารอ้างอิง

[1] K.S. Novoselov, A.K. Geim, S. V. Morozov, D. Jiang, Y. Zhang, S. V. Dubonos, I. V. Grigorieva, and A. A. Firsov, Science,306(5696),666-669 (2004)

[2] Kuzmenko, A.B., et al., Universal optical conductance of graphite. Physical Review Letters, 2008. 100(11)

[3] Sutter, P., EPITAXIAL GRAPHENE How silicon leaves the scene. Nature Materials, 2009. 8(3): p. 171-172

[4] Li, X.S., et al., Large-Area Synthesis of High-Quality and Uniform Graphene Films on Copper Foils. Science, 2009. 324(5932): p. 1312-1314.

[5] Becerril, H.A., et al., Evaluation of solution-processed reduced graphene oxide films as transparent conductors. ACS Nano, 2008. 2(3): p. 463-470.

[6] Lu, G.H., L.E. Ocola, and J.H. Chen, Gas detection using low-temperature reduced graphene oxide sheets. Applied Physics Letters, 2009. 94(8).

แหล่งที่มาภาพ

[1] A. H. Castro Neto, F. Guinea, N. M. R. Peres, K. S. Novoselov, and A. K. Geim, Rev. Mod. Phys. 81, 109 (2009)

[2] Mattevi, C., Kim, H. & Chhowalla, M. J. Mater. Chem. 21(10): 3324-34 (2011)

[3] https://www.semanticscholar.org/paper/Reduced-graphene-oxide-(rGO)-based-wideband-optical-AbidSehrawat/b6630d582b835e683677c9673422c9e5003a0d74

[4] https://d-nb.info/1006640193/34

[5] https://www.semanticscholar.org/paper/Reduced-graphene-oxide-(rGO)-based-wideband-optical-AbidSehrawat/b6630d582b835e683677c9673422c9e5003a0d74

[6] Layer-by-Layer Electrodeposited Reduced Graphene Oxide-Copper Nanopolyhedra Films as Efficient Platinum-Free Counter Electrodes in High Efficiency Dye-Sensitized Solar Cells, M. Sookhakian, N. A. Ridwan, E. Zalnezhad, G. H. Yoon, Majid Azarang, M. R. Mahmoudianand, Y. Alias

[7] Doping-Induced Tunable Wettability and Adhesion of Graphene, Ali Ashraf, Yanbin Wu, Michael Cai Wang, Keong Yong, Tao Sun, Yuhang Jing, Richard T. Haasch, Narayana R. Aluru, SungWoo Nam

[8] adisorn.tuantranont@nectec.or.th, Graphene discovery that shocked the world of nanotechnology

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

[9] An interleaved porous laminate composed of reduced graphene oxide sheets and carbon black spacers by in situ electrophoretic deposition, Mei Wang, Joonsuk Oh, Titisa Ghosh, Seungchul Hong, Giyong Nam, Taeseon Hwang and Jae-Do Nam

[10] Assoc. Prof.Vorrada Loryuenyeng and Assoc. Prof.Achanai Buasri

[11] https://openi.nlm.nih.gov/detailedresult?img=PMC3861799_srep03448-f3&req=4

[12] http://iopscience.iop.org/0957-4484/22/32/325601

[13] Polycaprolactone-templated reduced-graphene oxide liquid crystal nanofibers towards biomedical applications, Sasan Jalili-Firoozinezhad, Mohamad Hasan Mohamadzadeh Moghadam, Mohammad Hossein Ghanian, Mohammad Kazemi Ashtiani, Hossein Alimadadi, Hossein Baharvand, Ivan Martin and Arnaud Scherbericha

[14] On the effect of non-isothermal annealing and multi-directional forging on the microstructural evolutions and correlated mechanical and electrical characteristics of hot-deformed Al-Mg alloy, Mohammad Reza Jandaghia, Hesam Pouraliakbarb, Mohammadreza Khanzadeh Gharah Shiran, Gholamreza Khalajd and Masoud Shirazie

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้