

การประดิษฐ์แผ่นลามิเนตคอมโพสิตจากวัสดุกราฟีน/พอลิเมอร์
สำหรับเซนเซอร์ตรวจวัดไอระเหยของสารอินทรีย์ระเหยง่าย

FABRICATION OF GRAPHENE/POLYMER-BASED COMPOSITE LAMINATE FOR
VOLATILE ORGANIC COMPOUND VAPOR SENSORS

ชนกนันท์ รัตนบุษย์
CHANOKNAN RATTANABUT

วิทยานิพนธ์นี้เป็นส่วนหนึ่งของการศึกษาตามหลักสูตรวิทยาศาสตรมหาบัณฑิต
สาขาวิชานาโนวิทยาและนาโนเทคโนโลยี
วิทยาลัยนาโนเทคโนโลยีพระจอมเกล้าลาดกระบัง
สถาบันเทคโนโลยีพระจอมเกล้าเจ้าคุณทหารลาดกระบัง

พ.ศ. 2561

การประดิษฐ์แผ่นลามิเนตคอมโพสิตจากวัสดุกราฟีน/พอลิเมอร์
สำหรับเซนเซอร์ตรวจวัดไอระเหยของสารอินทรีย์ระเหยง่าย

FABRICATION OF GRAPHENE/POLYMER-BASED COMPOSITE LAMINATE FOR
VOLATILE ORGANIC COMPOUND VAPOR SENSORS

ชนกนันท์ รัตนบุษย์
CHANOKNAN RATTANABUT

วิทยานิพนธ์นี้เป็นส่วนหนึ่งของการศึกษาตามหลักสูตรวิทยาศาสตรมหาบัณฑิต
สาขาวิชานาโนวิทยาและนาโนเทคโนโลยี
วิทยาลัยนาโนเทคโนโลยีพระจอมเกล้าลาดกระบัง
สถาบันเทคโนโลยีพระจอมเกล้าเจ้าคุณทหารลาดกระบัง
พ.ศ. 2561

FABRICATION OF GRAPHENE/POLYMER-BASED COMPOSITE LAMINATE FOR
VOLATILE ORGANIC COMPOUND VAPOR SENSORS

CHANOKNAN RATTANABUT

THIS SUBMITTED IN PARTIAL FULFILLMENT OF THE REQUIREMENT
FOR THE DEGREE OF MASTER OF
SCIENCE IN NANOSCIENCE AND NANOTECHNOLOGY
COLLEGE OF NANOTECHNOLOGY
KING MONGKUT'S INSTITUTE OF TECHNOLOGY LADKRABANG
2018

COPYRIGHT 2018

COLLEGE OF NANOTECHNOLOGY

KING MONGKUT'S INSTITUTE OF TECHNOLOGY LADKRABAN

| | |
|-------------------|---|
| วิทยานิพนธ์เรื่อง | การประดิษฐ์แผ่นลามิเนตคอมโพสิตจากวัสดุกราฟีน/พอลิเมอร์สำหรับเซนเซอร์ตรวจวัดไอระเหยของสารอินทรีย์ระเหยง่าย |
| นักศึกษา | นางสาวชนกนันท์ รัตนบุษย์ |
| รหัสประจำตัว | 59607009 |
| ปริญญา | วิทยาศาสตรมหาบัณฑิต |
| สาขาวิชา | นาโนวิทยาและนาโนเทคโนโลยี |
| พ.ศ. | 2561 |
| อาจารย์ที่ปรึกษา | ผู้ช่วยศาสตราจารย์ ดร.วินัดดา วงศ์วิริยะพันธ์ |

บทคัดย่อ

ในงานวิทยานิพนธ์นี้ได้ศึกษาเกี่ยวกับการสังเคราะห์แผ่นลามิเนตคอมโพสิตจากวัสดุไฮบริดกราฟีนด้วยพอลิเมอร์เพื่อประยุกต์ใช้เป็นเซนเซอร์ยืดหยุ่นได้สำหรับตรวจวัดไอของสารอินทรีย์ระเหยง่ายและเพื่อเพิ่มทางเลือกการใช้งานของวัสดุกราฟีนที่สังเคราะห์ด้วยเทคนิคการตกสะสมไอระเหยทางเคมี แผ่นลามิเนตคอมโพสิตเตรียมโดยเคลือบพอลิเมอร์บนกราฟีนด้วยกระบวนการเคลือบแบบหมุนเหวี่ยง จากนั้นโอนย้ายไปยังฐานรองรับพอลิเอทิลีนเทเรฟทาเลตด้วยกระบวนการย้ายแบบเปียก และสร้างขั้วไฟฟ้าลงบนแผ่นลามิเนตคอมโพสิตเพื่อศึกษาประสิทธิภาพการตอบสนองต่อไอของสารอินทรีย์ระเหยง่ายซึ่งได้แก่ อะซีโตน คลอโรฟอร์ม ไดคลอโรมีเทน และเบนซีน โดยพอลิเมอร์ที่เลือกใช้ในการทดลองนั้นได้แก่พอลิเมทิลเมทาไครเลต พอลิเอทิลเซลลูโลส และ พอลิไอโซพรีน โดยพิจารณาจากความสามารถในการละลายระหว่างพอลิเมอร์กับสารอินทรีย์ระเหยง่าย ผลการทดลองพบว่าแผ่นลามิเนตคอมโพสิตสามารถตอบสนองต่อไอระเหยได้ดีกว่ากราฟีน และแผ่นลามิเนตคอมโพสิตต่างชนิดกันสามารถตอบสนองต่อไอระเหยแต่ละชนิดได้แตกต่างกัน แผ่นลามิเนตคอมโพสิตกราฟีนและพอลิเมทาไครเลต กราฟีนและพอลิเอทิลเซลลูโลส กราฟีนและพอลิไอโซพรีน ต่างตอบสนองต่อไอของไดคลอโรมีเทน คลอโรฟอร์ม และเบนซีน ได้ดีที่สุดในลำดับ และยังมีขนาดค่าการตอบสนองดีกว่าเซนเซอร์บนแผ่นซิลิกอนไดออกไซด์ถึง 18, 8 และ 4 เท่าตามลำดับ กลไกการตอบสนองของแผ่นลามิเนตคอมโพสิตสามารถอธิบายได้จากการเกิดขึ้นไดโพลระหว่างโมเลกุลของไอระเหยกับวัสดุ และจากการพองตัวของพอลิเมอร์ จากผลการทดลองดังกล่าวแสดงให้เห็นว่าแผ่นลามิเนตคอมโพสิตมีศักยภาพในการนำมาประยุกต์ใช้งานเป็นเซนเซอร์ยืดหยุ่นได้สำหรับการตรวจวัดไอของสารอินทรีย์ไอระเหยง่ายที่อุณหภูมิห้องและมีความสามารถในการเลือกตรวจวัด

| | |
|----------------|---|
| Thesis Title | Fabrication of Graphene/Polymer-based Composite Laminates for Volatile Organic Compound Vapor Sensors |
| Student | Miss Chanoknan Rattanabut |
| Student ID | 59607009 |
| Degree | Master of Science |
| Program | Nanoscience and Nanotechnology |
| Year | 2018 |
| Thesis Advisor | Assistant Professor Dr. Winadda Wongwiriyan |

ABSTRACT

This research has focused on fabrication of hybrid graphene/polymer-based composite laminates for flexible sensor to detect vapors of volatile organic compounds (VOCs) and to explore a potential use of chemical vapor deposition (CVD) -grown graphene. Composite laminates were fabricated by spin coating polymer on CVD graphene and transferring to polyethylene terephthalate (PET) substrate by wet transfer technique. Two pads of electrode metal were deposited on the composite laminates to make an electric connect. The sensor performances of the composite laminates to vapors of acetone, chloroform, dichloromethane and benzene were evaluated. The polymer used in the experiment was selected by considering from the solubility between the polymer and VOC. It was shown that the composite laminates were sensitive to VOC vapors higher than that of the pristine graphene and showed different sensing performances to each vapor depending on the type of polymer. The composite laminates based on polymethyl methacrylate, ethyl cellulose and polyisoprene show the highest sensitivity to dichloromethane, chloroform and benzene, respectively, with the 18-, 8- and 4-fold improvement of the response magnitude, respectively. The sensing mechanism of the composite laminates could be explained by dielectric constant of the VOC molecules, and the swelling of the polymer owing to the Hansen solubility parameter, resulting in an increase in the resistance. These results show a potential use of the composite laminate as a flexible sensor for VOC detection at room temperature operation with a good selectivity.

กิตติกรรมประกาศ

โครงการพิเศษนี้สำเร็จได้ด้วยความกรุณาจากอาจารย์ที่ปรึกษา ผศ.ดร.วินัดดา วงศ์วิริยะพันธ์ ผู้ที่ได้ชี้แนะและให้แนวทางกำหนดกรอบการวิจัย พร้อมทั้งคอยให้คำแนะนำแนวทางการแก้ไขปัญหาต่างๆ และให้การช่วยเหลือสนับสนุนในการทำวิจัยครั้งนี้ทุกด้าน ข้าพเจ้าจึงขอกราบขอบพระคุณไว้ ณ ที่นี้ ขอขอบพระคุณ Prof. Yong Jae Song ที่ได้เปิดโอกาสในการทำวิจัยที่ห้องปฏิบัติการ Atomic Research of Nano-Materials (ARON) ที่ SKKU Advanced Institute of Nanotechnology (SAINT), มหาวิทยาลัย Sungkungkwan ณ ประเทศเกาหลีใต้ อีกทั้งยังเป็นผู้ที่ชี้แนะและให้แนวทางกำหนดกรอบการวิจัย พร้อมทั้งคอยให้คำแนะนำแนวทางการแก้ไขปัญหาและแนวคิดต่างๆ และให้การช่วยเหลือสนับสนุนในการทำวิจัยครั้งนี้ทุกด้าน และอำนวยความสะดวกในการใช้เครื่องมือและอุปกรณ์ต่างๆ ระหว่างการทำวิจัยที่ห้องปฏิบัติการ ARON ขอขอบพระคุณคณะกรรมการ ดร.ชัยชญา ธนชยานนท์ ดร.มยุรี พลเยี่ยม และ ผศ.ดร.นงลักษณ์ หวงกำแหง สำหรับคำแนะนำแนวทางแก้ปัญหาในการทำวิทยานิพนธ์และการทำเล่มวิทยานิพนธ์ และขอขอบพระคุณเพื่อนร่วมงานทุกๆ คนที่วิทยาลัยนาโนเทคโนโลยีพระจอมเกล้าลาดกระบัง และ ห้องปฏิบัติการ ARON สุดท้ายขอขอบพระคุณ บิดา มารดา และน้องสาวที่ทำให้ข้าพเจ้ามีวันนี้และเป็นกำลังใจ คอยให้ความสนับสนุนตลอดมา

ชนกนันท์ รัตนบุษย์

สารบัญ

หน้า

| | |
|---|------|
| บทคัดย่อ..... | i |
| ABSTRACT..... | ii |
| กิตติกรรมประกาศ..... | iii |
| สารบัญ..... | iv |
| สารบัญตาราง..... | viii |
| สารบัญภาพ..... | x |
| บทที่ 1 บทนำ..... | 1 |
| 1.1 ความเป็นมาและความสำคัญของปัญหา..... | 1 |
| 1.2 วัตถุประสงค์ของงานวิจัย..... | 3 |
| 1.3 สมมติฐานงานวิจัย | 3 |
| 1.4 กรอบแนวคิดงานวิจัย..... | 4 |
| 1.5 ขอบเขตการดำเนินงาน..... | 4 |
| 1.6 ขั้นตอนของการวิจัย..... | 4 |
| 1.7 ประโยชน์ที่ได้รับ | 5 |
| บทที่ 2 ทฤษฎีและหลักการ..... | 6 |
| 2.1 กราฟีน..... | 6 |
| 2.1.1 คุณสมบัติ..... | 7 |
| 2.1.2 การสังเคราะห์กราฟีน | 9 |
| 2.1.3 การโอนย้ายกราฟีน | 11 |
| 2.1.4 การประยุกต์ใช้งานกราฟีน | 12 |
| 2.2 เซนเซอร์..... | 13 |
| 2.2.1 ส่วนประกอบและนิยามของเซนเซอร์ | 13 |
| 2.2.2 กลไกการรับรู้..... | 14 |
| 2.2.3 กระบวนการแปลงสัญญาณ | 15 |

สารบัญ (ต่อ)

| | หน้า |
|---|------|
| 2.2.4 องค์ประกอบของเซนเซอร์และการประดิษฐ์ | 16 |
| 2.2.5 คุณสมบัติของเซนเซอร์..... | 17 |
| 2.2.6 นิยามกลไกการดูดซับไอระเหยบนพื้นผิววัสดุของแข็ง | 19 |
| 2.3 การพัฒนาแก๊สเซนเซอร์สำหรับตรวจวัดสารอินทรีย์ระเหยง่าย | 19 |
| 2.3.1 แก๊สเซนเซอร์โดยใช้วัสดุโลหะออกไซด์ | 20 |
| 2.3.2 แก๊สเซนเซอร์โดยใช้วัสดุนาโนคาร์บอน | 24 |
| 2.3.3 แก๊สเซนเซอร์โดยใช้วัสดุไฮบริดนาโนคาร์บอน | 30 |
| 2.4 พารามิเตอร์การละลายของเฮนเซน | 35 |
| 2.5 เทคนิคการวิเคราะห์ | 36 |
| 2.5.1 เครื่องรามานสเปกโตรสโคปี | 36 |
| 2.5.2 กล้องจุลทรรศน์แรงอะตอม | 37 |
| 2.5.3 กล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด..... | 39 |
| 2.5.4 เครื่องฟลูออเรสเซนสเปกโตรสโคปี | 39 |
| บทที่ 3 วิธีดำเนินการวิจัย..... | 41 |
| 3.1 แผนงานทั้งหมด | 41 |
| 3.2 การคัดเลือกไอระเหยตรวจสอบ..... | 41 |
| 3.3 การคัดเลือกพอลิเมอร์ | 42 |
| 3.4 การโอนย้ายกราฟีน | 44 |
| 3.4.1 ขั้นตอนการเตรียมแผ่นรองรับ..... | 44 |
| 3.4.2 ขั้นตอนการโอนย้ายกราฟีน..... | 46 |
| 3.5 การตรวจสอบสมบัติของวัสดุไฮบริดกราฟีนและพอลิเมอร์..... | 47 |
| 3.5.1 การตรวจสอบสมบัติทางไฟฟ้า | 48 |
| 3.5.2 การตรวจสอบพันธะทางเคมีของวัสดุ..... | 48 |
| 3.5.3 การตรวจสอบลักษณะพื้นผิว..... | 48 |

สารบัญ (ต่อ)

| | หน้า |
|--|------|
| 3.6 การประดิษฐ์แก๊สเซนเซอร์ไฮบริดกราฟีนและพอลิเมอร์..... | 49 |
| 3.6.1 การเตรียมอุปกรณ์วัดแก๊สเซนเซอร์ด้วยวัสดุไฮบริดกราฟีนและพอลิเมอร์..... | 49 |
| 3.6.2 การวัดประสิทธิภาพการตอบสนองต่อไอสารอินทรีย์ระเหยง่าย | 50 |
| 3.7 ขีดจำกัดความเข้มข้น..... | 52 |
| บทที่ 4 ผลการวิจัย..... | 54 |
| 4.1 ผลการวิเคราะห์วัสดุกราฟีน วัสดุไฮบริดกราฟีนและพอลิเมอร์ บนแผ่นซิลิกอนไดออกไซด์ | 54 |
| 4.1.1 ผลการวิเคราะห์ด้วยกล้องจุลทรรศน์แบบใช้แสง | 54 |
| 4.1.2 ผลการวิเคราะห์ด้วยเทคนิครามานสเปกโตรสโคปี | 55 |
| 4.1.3 ผลการวิเคราะห์ด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด..... | 57 |
| 4.2 ประสิทธิภาพการตรวจวัดไอระเหยของวัสดุกราฟีนบนแผ่นซิลิกอนไดออกไซด์ | 58 |
| 4.2.1 ประสิทธิภาพการตรวจวัดไอระเหยชนิดต่างๆ | 58 |
| 4.2.2 ความไวต่อการตอบสนองไอระเหยของไดคลอโรมีเทน..... | 62 |
| 4.3 ประสิทธิภาพการตรวจวัดไอระเหยของวัสดุไฮบริดกราฟีนและพอลิเมอร์ บนแผ่นซิลิกอนไดออกไซด์ | 63 |
| 4.3.1 แก๊สเซนเซอร์วัสดุไฮบริดกราฟีนและ PMMA..... | 63 |
| 4.3.2 แก๊สเซนเซอร์วัสดุไฮบริดกราฟีนและ EC | 67 |
| 4.3.3 แก๊สเซนเซอร์วัสดุไฮบริดกราฟีนและ Plp | 71 |
| 4.3.4 การเปรียบเทียบประสิทธิภาพของแก๊สเซนเซอร์กราฟีน และแก๊สเซนเซอร์ ไฮบริดกราฟีนและพอลิเมอร์ต่อการตอบสนองต่อไอระเหยชนิดต่างๆ | 74 |
| 4.4 ประสิทธิภาพการตรวจวัดไอระเหยของวัสดุกราฟีนบนแผ่น PET..... | 76 |
| 4.4.1 ประสิทธิภาพการตรวจวัดไอระเหยชนิดต่างๆ | 76 |
| 4.4.2 ความไวต่อการตอบสนองไอระเหยของไดคลอโรมีเทน..... | 78 |
| 4.4.3 ประสิทธิภาพการตอบสนองไอระเหยเมื่อเซนเซอร์โค้งงอ..... | 78 |

สารบัญ (ต่อ)

หน้า

| | | |
|---------|---|-----|
| 4.5 | ประสิทธิภาพการตรวจวัดไอระเหยของวัสดุไฮบริดกราฟีนและพอลิเมอร์บนแผ่น PET... | 79 |
| 4.5.1 | แก๊สเซนเซอร์วัสดุไฮบริดกราฟีนและ PMMA | 79 |
| 4.5.2 | แก๊สเซนเซอร์วัสดุไฮบริดกราฟีนและ EC | 83 |
| 4.5.3 | แก๊สเซนเซอร์วัสดุไฮบริดกราฟีนและ P1p | 86 |
| 4.5.4 | การเปรียบเทียบประสิทธิภาพของแก๊สเซนเซอร์กราฟีนและแก๊สเซนเซอร์ ไฮบริดกราฟีนและพอลิเมอร์ต่อการตอบสนองต่อไอระเหยชนิดต่างๆ | 90 |
| 4.6 | การเปรียบเทียบประสิทธิภาพของแก๊สเซนเซอร์กราฟีนและแก๊สเซนเซอร์ ไฮบริดกราฟีนและพอลิเมอร์บนแผ่นรองรับชนิดต่างๆ | 91 |
| 4.7 | ผลการวิเคราะห์กลไกการตอบสนองต่อไอระเหยสารอินทรีย์ระเหยง่าย | 95 |
| 4.7.1 | กลไกการตอบสนองต่อไอระเหยสารอินทรีย์ระเหยง่ายของแก๊สเซนเซอร์กราฟีน..... | 95 |
| 4.7.2 | ผลการวิเคราะห์ด้วยเทคนิคฟลูออเรสเซนส์สเปกโตรสโคปี..... | 97 |
| 4.7.3 | ผลการวิเคราะห์ด้วยเทคนิคฟูเรียร์ทรานสฟอร์มอินฟราเรดสเปกโตรสโคปี... .. | 99 |
| 4.8 | ประสิทธิภาพการให้ผลซ้ำของแก๊สเซนเซอร์..... | 100 |
| บทที่ 5 | สรุปผลการวิจัยและแนวทางการพัฒนา | 103 |
| 5.1 | สรุปผลการวิจัย..... | 103 |
| 5.2 | แนวทางการพัฒนา..... | 105 |
| | บรรณานุกรม..... | 106 |
| | ประวัติผู้เขียน..... | 116 |

สารบัญตาราง

| ตารางที่ | หน้า |
|---|------|
| 2.1 แสดงค่าการนำความร้อนของกราฟีนและสารกึ่งตัวนำชนิดต่างๆ | 8 |
| 2.2 ค่าเผื่อระวังสำหรับสารอินทรีย์ระเหยง่ายในบรรยากาศโดยทั่วไปในเวลา 24 ชั่วโมง | 20 |
| 3.1 แสดงค่าความเข้มข้นการปลดปล่อยไอระเหย VOCs ในเขตกรุงเทพและเขตมาบตาพุด | 42 |
| 3.2 แสดงค่าการละลายแบบเฮนเซนของไอระเหยอะซีโตนต่อพอลิเมอร์ชนิดต่างๆ | 42 |
| 3.3 แสดงค่าการละลายแบบเฮนเซนของไอระเหยเบนซีนต่อพอลิเมอร์ชนิดต่างๆ | 43 |
| 3.4 แสดงค่าการละลายแบบเฮนเซนของไอระเหยคลอโรฟอร์มต่อพอลิเมอร์ชนิดต่างๆ | 43 |
| 3.5 แสดงค่าการละลายแบบเฮนเซนของไอระเหยไดคลอโรมีเทนต่อพอลิเมอร์ชนิดต่างๆ | 44 |
| 3.6 ลักษณะของแผ่น SiO ₂ /Si | 44 |
| 3.7 เงื่อนไขการทำออกซิเจนพลาสมา | 45 |
| 3.8 เงื่อนไขการทำสปัตเตอร์ริง | 46 |
| 3.9 เงื่อนไขออกซิเจนพลาสมาสำหรับกัดกราฟีนบนแผ่นทองแดง | 46 |
| 3.10 เงื่อนไขที่ใช้ในการทดสอบประสิทธิภาพการตรวจวัดสารอินทรีย์ไอระเหยง่าย | 50 |
| 4.1 ค่า I _{2D} /I _G ของกราฟีน และไฮบริดกราฟีนและพอลิเมอร์ชนิดต่างๆ | 57 |
| 4.2 ค่า I _G /I _D ของกราฟีน และไฮบริดกราฟีนและพอลิเมอร์ชนิดต่างๆ | 57 |
| 4.3 แสดงค่าความเข้มข้นไอระเหยชนิดต่างๆ ที่ใช้ในการทดสอบแก๊สเซนเซอร์กราฟีน | 58 |
| 4.4 แสดงค่าเวลาการตอบสนองและเวลาคืนตัวของแก๊สเซนเซอร์กราฟีนต่อไอระเหยชนิดต่างๆ | 60 |
| 4.5 พารามิเตอร์สภาพผิวและขนาดของไอระเหยแต่ละชนิด | 61 |
| 4.6 แสดงค่าความเข้มข้นไอระเหยชนิดต่างๆ ที่ใช้ในการทดสอบแก๊สเซนเซอร์ Graphene/PMMA | 63 |
| 4.7 แสดงค่าเวลาการตอบสนองและเวลาคืนตัวของแก๊สเซนเซอร์ Graphene/PMMA ต่อไอระเหยชนิดต่างๆ | 65 |
| 4.8 แสดงค่าพารามิเตอร์การละลายของเฮนเซนของพอลิเมอร์ PMMA กับไอระเหยชนิดต่างๆ | 65 |
| 4.9 แสดงค่าความเข้มข้นไอระเหยชนิดต่างๆ ที่ใช้ในการทดสอบแก๊สเซนเซอร์ Graphene/EC | 68 |
| 4.10 แสดงค่าเวลาการตอบสนองและเวลาคืนตัวของแก๊สเซนเซอร์ Graphene/EC ต่อไอระเหยชนิดต่างๆ | 69 |
| 4.11 แสดงค่าพารามิเตอร์การละลายของเฮนเซนของพอลิเมอร์ EC กับไอระเหยชนิดต่างๆ | 69 |
| 4.12 แสดงค่าความเข้มข้นไอระเหยชนิดต่างๆ ที่ใช้ในการทดสอบแก๊สเซนเซอร์ Graphene/PIp | 71 |
| 4.13 แสดงค่าเวลาการตอบสนองและเวลาคืนตัวของแก๊สเซนเซอร์ Graphene/PIp ต่อไอระเหยชนิดต่างๆ | 72 |
| 4.14 แสดงค่าพารามิเตอร์การละลายของเฮนเซนของพอลิเมอร์ PIp กับไอระเหยชนิดต่างๆ | 73 |
| 4.15 แสดงค่าความเข้มข้นไอระเหยชนิดต่างๆ ที่ใช้ในการทดสอบแก๊สเซนเซอร์กราฟีนแบบยืดหยุ่น | 76 |
| 4.16 แสดงค่าเวลาการตอบสนองและเวลาคืนตัวของแก๊สเซนเซอร์กราฟีนต่อไอระเหยชนิดต่างๆ | 77 |
| 4.17 แสดงค่าความเข้มข้นไอระเหยชนิดต่างๆ ที่ใช้ในการทดสอบแก๊สเซนเซอร์ Graphene/PMMA | 79 |
| 4.18 แสดงค่าเวลาการตอบสนองและเวลาคืนตัวของแก๊สเซนเซอร์ Graphene/PMMA ต่อไอระเหยชนิดต่างๆ | 81 |

สารบัญตาราง (ต่อ)

| ตารางที่ | หน้า |
|---|------|
| 4.19 แสดงค่าความเข้มข้นไอระเหยของแก๊สชนิดต่างๆ ที่ใช้ในการทดสอบแก๊สเซนเซอร์ Graphene/EC | 83 |
| 4.20 แสดงค่าเวลาการตอบสนองและเวลาคืนตัวของแก๊สเซนเซอร์ Graphene/EC ต่อไอระเหยชนิดต่างๆ | 84 |
| 4.21 แสดงค่าความเข้มข้นไอระเหยชนิดต่างๆ ที่ใช้ในการทดสอบแก๊สเซนเซอร์ Graphene/Plp..... | 86 |
| 4.22 แสดงค่าเวลาการตอบสนองและเวลาคืนตัวของเซนเซอร์ Graphene/Plp ต่อไอระเหยชนิดต่างๆ.... | 88 |
| 4.23 ตารางเปรียบเทียบประสิทธิภาพการตอบสนองของเซนเซอร์แต่ละชนิดต่อไอระเหยที่ตอบสนอง ได้สูงที่สุดระหว่างเซนเซอร์บนฐานรองรับ PET และ SiO ₂ /Si | 92 |
| 4.24 แสดงค่าพารามิเตอร์การละลายของแฮนเซนของพอลิเมอร์ PET กับไอระเหยชนิดต่างๆ | 93 |
| 4.25 เจ็อนไฮอาร์กอนพลาสติกสำหรับเพิ่มจุดบกกพร่องบนเซนเซอร์กราฟีน | 95 |
| 4.26 ผลผลการตอบสนองเฉลี่ยต่อไอระเหยของเซนเซอร์แต่ละชนิด..... | 102 |
| 5.1 ตารางเปรียบเทียบประสิทธิภาพการตอบสนองของแก๊สเซนเซอร์แผ่น SiO ₂ /Si | 103 |
| 5.2 ตารางเปรียบเทียบประสิทธิภาพการตอบสนองของแก๊สเซนเซอร์แผ่น PET..... | 104 |
| 5.3 ตารางเปรียบเทียบประสิทธิภาพการตอบสนองของแก๊สเซนเซอร์แผ่น PET เมื่อโค้งงอ | 104 |

สารบัญภาพ

| ภาพที่ | หน้า |
|--------|--|
| 2.1 | รูปแบบโครงสร้างกราฟีน..... 6 |
| 2.2 | โครงสร้างแถบพลังงานของกราฟีน..... 7 |
| 2.3 | กราฟีนที่ได้จากเทคนิค micromechanically exfoliated บนแผ่นรองรับ SiO ₂ 9 |
| 2.4 | ขั้นตอนการสังเคราะห์กราฟีนด้วยเทคนิคทางเคมี 10 |
| 2.5 | (a) แผนภาพอย่างง่ายในการสังเคราะห์กราฟีนด้วยเทคนิค CVD และ (b) แสดงกลไกการเกิด กราฟีนบนแผ่น Cu 11 |
| 2.6 | ไดอะแกรมการโอนย้ายกราฟีน 11 |
| 2.7 | การประยุกต์ใช้กราฟีนในอุปกรณ์ต่างๆ..... 12 |
| 2.8 | องค์ประกอบของเซนเซอร์เคมี 13 |
| 2.9 | ภาพ SEM ของ (a) ZnO และ (b) Sn doped ZnO 20 |
| 2.10 | แสดงแผนผังระบบวัดแก๊สเซนเซอร์ 21 |
| 2.11 | ค่าการตอบสนองของ (a) เซนเซอร์ Sn doped ZnO ต่อไอระเหยอะซีโตนที่อุณหภูมิ 300 องศาเซลเซียสและ (b) เซนเซอร์ ZnO ต่อไอระเหยเอทานอลที่อุณหภูมิ 300 องศาเซลเซียส..... 21 |
| 2.12 | ค่าการตอบสนองเฉลี่ยของเซนเซอร์ ZnO และ เซนเซอร์ Sn doped ZnO ต่อไอระเหยเอทานอลและซีโตน 22 |
| 2.13 | (a) แสดงเวลาการตอบสนอง และ (b) เวลาในการฟื้นตัวของเซนเซอร์ ZnO และ เซนเซอร์ Sn doped ZnO 22 |
| 2.14 | รูปแบบโครงสร้างวัสดุไฮบริด PPY-WO ₃ 23 |
| 2.15 | ค่าการตอบสนองของเซนเซอร์ PPy, เซนเซอร์ WO ₃ และเซนเซอร์ไฮบริด PPy-WO ₃ ต่อ (a) แก๊สแต่ละชนิด, (b) แก๊ส NO ₂ และ (c) ค่าการตอบสนองต่อแก๊ส NO ₂ ที่ความเข้มข้น 5-100 ppm ของเซนเซอร์ไฮบริด PPy-WO ₃ 23 |
| 2.16 | รูปแบบแผนผังโครงสร้างเซนเซอร์ (a) กราฟีนหนึ่งชั้น (intra-sheet) และ (b) กราฟีน 2 ชั้น (inter-sheet) 24 |
| 2.17 | รูปร่างโครงสร้างของกราฟีนแบบ 2 ชั้นที่ใช้กระบวนการ OPE (a) ภาพเชิงแสงของกราฟีน แบบ 2 ชั้น (b) กราฟปริมาณของกราฟีนแบบ 2 ชั้น (c-f) ภาพเชิงแสงและกราฟปริมาณของกราฟีนที่ ถูกกัดกร่อน 1 และ 2 ครั้งจากกระบวนการ OPE 25 |
| 2.18 | แสดงแผนผังระบบวัดแก๊สเซนเซอร์ 25 |
| 2.19 | (a) ภาพเชิงแสงและกราฟ IV curve (b) กราฟปริมาณ และ (c) กราฟการเปลี่ยนแปลงค่า ความต้านทานของเซนเซอร์ intra-sheet ต่อเอทานอล และ (d) ภาพเชิงแสงและกราฟ IV curve (e) กราฟปริมาณ และ (f) กราฟการเปลี่ยนแปลงค่าความต้านทานของเซนเซอร์ inter-sheet ต่อไอระเหยเอทานอล 26 |

สารบัญภาพ (ต่อ)

| ภาพที่ | หน้า |
|--|------|
| 2.20 เซนเซอร์แบบผสม intra-sheet (การต่อขั้วไฟฟ้า 1 และ 2) และ inter-sheet (การต่อ ขั้วไฟฟ้า 2 และ 3) (a) ภาพเชิงแสงและกราฟ IV curve (b) กราฟรามานและกราฟการเปลี่ยนแปลงค่าความต้านทานของเซนเซอร์ผสมต่อไอระเหยเอทานอล (c) เซนเซอร์ intra-sheet และ (d) เซนเซอร์ inter-sheet | 27 |
| 2.21 ขั้นตอนการประดิษฐ์เซนเซอร์กราฟีน | 28 |
| 2.22 แผนผังระบบวัดแก๊สเซนเซอร์กราฟีน | 28 |
| 2.23 กราฟรามานของกราฟีน 1 ชั้น..... | 29 |
| 2.24 ค่าการตอบสนองต่อไอระเหยอะซีโตนของเซนเซอร์กราฟีน 1 ชั้นที่เปลี่ยนแปลงเวลาในการฉายแสง (a) ที่ความเข้มข้น 600 ppb และ (b) ที่ความเข้มข้นแตกต่างกัน | 29 |
| 2.25 ขั้นตอนการประดิษฐ์เซนเซอร์ไฮบริดกราฟีนและอนุภาค Pd ที่เคลือบด้วย PMMA | 30 |
| 2.26 (a) กราฟความสัมพันธ์ระหว่างค่าการตอบสนองของเซนเซอร์ไฮบริดกราฟีน/Pd/PMMA กับขนาดที่แตกต่างกันของอนุภาค Pd (b) แผงฝังจำลองเฟสการนำไฟฟ้าที่กราฟีนและ (c) แผงฝัง จำลองการนำไฟฟ้าที่ Pd | 31 |
| 2.27 (a) แผนภาพจำลองการตอบสนองต่อไอระเหยต่างๆ ของเซนเซอร์กราฟีน/Pd และเซนเซอร์ กราฟีน/Pd/PMMA (b) ค่าการตอบสนองต่อไอระเหยต่างๆ ของเซนเซอร์กราฟีน/Pd และ (c) การตอบสนองต่อไอระเหยต่างๆ ของเซนเซอร์กราฟีน/Pd/PMMA | 31 |
| 2.28 เซนเซอร์ไฮบริดกราฟีนที่ปรับปรุงด้วยพอลิเมอร์และ ZnO สำหรับตรวจวัด VOCs (a) ภาพจริงของขั้วไฟฟ้า (b) ภาพจำลองโครงสร้างเซนเซอร์ไฮบริดกราฟีนที่ปรับปรุงด้วยพอลิเมอร์และ ZnO บนขั้วไฟฟ้า และ (c) กลไกการตรวจวัด VOCs | 32 |
| 2.29 แผนผังระบบวัดไอระเหยทั้งระบบ (a) เป็นส่วนของระบบแก๊สและระบบตรวจวัด (b) เป็นส่วนของอุปกรณ์ impedance และ (c) แสดงผลการตอบสนองบนจอสมาร์ทโฟน . | 33 |
| 2.30 (a) การตอบสนองต่อไอระเหยอะซีโตนที่ความเข้มข้นต่างๆ และ (b) สมการเชิงเส้นตรงของความสัมพันธ์ระหว่างค่าการตอบสนองของเซนเซอร์ต่อความเข้มข้นไอระเหยอะซีโตน . | 33 |
| 2.31 ความจำเพาะต่อไอระเหยชนิดต่างๆ ของเซนเซอร์ (a) เปรียบเทียบระหว่างเซนเซอร์ไฮบริดกราฟีนที่ปรับปรุงด้วยพอลิเมอร์กับเซนเซอร์ไฮบริดกราฟีนที่ปรับปรุงด้วยพอลิเมอร์และ ZnO และ (b) ค่าการตอบสนองของเซนเซอร์ไฮบริดกราฟีนที่ปรับปรุงด้วยพอลิเมอร์และ ZnO ต่อไอระเหยชนิดเดียวและไอระเหยผสม | 34 |
| 2.32 การกระเจิงแสงแบบ infrared absorption ,Rayleigh scattering , stroke scattering.... | 36 |
| 2.33 ลักษณะกราฟรามานของกราฟีนที่จำนวนชั้นต่างกัน | 37 |
| 2.34 ตัวอย่างภาพพื้นผิววัสดุตัวอย่างที่ได้จากการวัดด้วยเครื่อง AFM | 38 |
| 2.35 รูปแบบการทำงานของเครื่อง AFM | 38 |
| 2.36 หลักการทำงานของ SEM | 39 |

สารบัญภาพ (ต่อ)

| ภาพที่ | หน้า |
|--|------|
| 2.37 หลักการการทำงานของ Fluorescence Spectroscopy | 40 |
| 3.1 แผนการดำเนินงานทั้งหมดในงานวิจัย | 41 |
| 3.2 ภาพถ่ายของแผ่น SiO ₂ /Si | 45 |
| 3.3 ภาพถ่ายของแผ่น PET..... | 45 |
| 3.4 ไดอะแกรมขั้นตอนการโอนย้ายกราฟีนเพื่อประดิษฐ์แก๊สเซนเซอร์กราฟีน และไฮบริดกราฟีน และพอลิเมอร์ PMMA | 47 |
| 3.5 เครื่องมัลติมิเตอร์..... | 48 |
| 3.6 เครื่อง The DXR™ Smart Raman spectrometer..... | 48 |
| 3.7 กล้องจุลทรรศน์แรงอะตอม รุ่น Spi - spa400 | 49 |
| 3.8 ภาพแก๊สเซนเซอร์ที่พร้อมใช้งาน a) บนแผ่น SiO ₂ /Si และ b) บนแผ่น PET..... | 49 |
| 3.9 แผนผังแสดงระบบทดสอบประสิทธิภาพการตรวจวัดสารอินทรีย์ระเหยง่าย (a) ระบบวัดไอระเหย สำหรับใช้วัดไอระเหยความเข้มข้นสูง (b) ระบบวัดสำหรับใช้วัดไอระเหยความเข้มข้นต่ำ | 50 |
| 3.10 รูปแบบกราฟการตอบสนองของประสิทธิภาพอุปกรณ์วัดแก๊สเซนเซอร์ในอุดมคติ | 52 |
| 4.1 ภาพจากกล้องจุลทรรศน์แบบใช้แสงของไฮบริด Graphene/PMMA (a) ไฮบริด Graphene/EC (b) ไฮบริด Graphene/PIp (c) และกราฟีน (d) ที่ถูกโอนย้ายลงบน SiO ₂ /Si ที่กำลังขยายเลนส์ใกล้วัตถุ 50 เท่าตามลำดับ..... | 54 |
| 4.2 กราฟรามานสเปกตรัมของกราฟีน ไฮบริด Graphene/PMMA ไฮบริด Graphene/EC และ ไฮบริด Graphene/PIp ที่ถูกโอนย้ายลงบน SiO ₂ /Si..... | 56 |
| 4.3 ภาพSEM ของ (a) Graphene/PMMA (5 wt%), (b) Graphene/EC (2.5 wt%) และ (c) Graphene/PIp (5 wt%)..... | 57 |
| 4.4 แสดงผลการตอบสนองต่อไอระเหยอะซีโตน, คลอโรฟอร์ม, ไดคลอโรมีเทน และเบนซีน ของเซนเซอร์กราฟีน (a) ผลการตอบสนอง (b) Normalized sensor response..... | 59 |
| 4.5 กลไกการตอบสนองของแก๊สเซนเซอร์กราฟีน | 61 |
| 4.6 แสดงค่าการตอบสนองไอระเหยไดคลอโรมีเทนช่วงระดับความเข้มข้น 2.5, 5, 7.5 และ 10 ppt ของ (a) แก๊สเซนเซอร์กราฟีน (b) กราฟแนวโน้มการตอบสนองไอระเหยไดคลอโรมีเทน ระดับความเข้มข้น 2.5, 5, 7.5 และ 10 ppt ของแก๊สเซนเซอร์กราฟีน | 62 |
| 4.7 แสดงผลการตอบสนองต่อไอระเหยอะซีโตน, คลอโรฟอร์ม, ไดคลอโรมีเทน และเบนซีน ของเซนเซอร์ Graphene/PMMA (a) ผลการตอบสนอง (b) Normalized sensor response ... | 64 |
| 4.8 แสดงค่าการตอบสนองไอระเหยอะซีโตนช่วงระดับความเข้มข้น 2.5, 5, 7.5 และ 10 ppt ของ (a) แก๊สเซนเซอร์ Graphene/PMMA (b) กราฟแนวโน้มการตอบสนองไอระเหยอะซีโตน ระดับความเข้มข้น 2.5, 5, 7.5 และ 10 ppt ของแก๊สเซนเซอร์ Graphene/PMMA..... | 67 |

สารบัญภาพ (ต่อ)

| ภาพที่ | หน้า |
|---|------|
| 4.9 แสดงผลการตอบสนองต่อไอระเหยอะซีโตน, คลอโรฟอร์ม, ไดคลอโรมีเทน และเบนซีน ของเซนเซอร์ Graphene/EC (a) ผลการตอบสนอง (b) Normalized sensor response .. | 68 |
| 4.10 แสดงค่าการตอบสนองไอระเหยคลอโรฟอร์มช่วงระดับความเข้มข้น 2.5, 5, 7.5 และ 10 ppt ของ (a) แก๊สเซนเซอร์ Graphene/EC (b) กราฟแนวโน้มการตอบสนองไอระเหยคลอโรฟอร์มระดับความเข้มข้น 2.5, 5, 7.5 และ 10 ppt ของแก๊สเซนเซอร์ Graphene/EC | 70 |
| 4.11 แสดงผลการตอบสนองต่อไอระเหยอะซีโตน, คลอโรฟอร์ม, ไดคลอโรมีเทน และเบนซีน ของเซนเซอร์ Graphene/PIp (a) ผลการตอบสนอง (b) Normalized sensor response..... | 71 |
| 4.12 แสดงค่าการตอบสนองไอระเหยเบนซีนช่วงระดับความเข้มข้น 2.5, 5, 7.5 และ 10 ppt ของ (a) แก๊สเซนเซอร์ Graphene/PIp (b) กราฟแนวโน้มการตอบสนองไอระเหยเบนซีนระดับความเข้มข้น 2.5, 5, 7.5 และ 10 ppt ของแก๊สเซนเซอร์ Graphene/PIp | 74 |
| 4.13 แสดงค่า Normalized sensor response ของแก๊สเซนเซอร์กราฟีน, แก๊สเซนเซอร์ Graphene/PMMA, แก๊สเซนเซอร์ Graphene/EC และแก๊สเซนเซอร์ Graphene/PIp..... | 75 |
| 4.14 แสดงผลการตอบสนองต่อไอระเหยอะซีโตน, คลอโรฟอร์ม, ไดคลอโรมีเทน และเบนซีน ของเซนเซอร์กราฟีน (a) ผลการตอบสนอง (b) Normalized sensor response..... | 76 |
| 4.15 กราฟแนวโน้มการตอบสนองไอระเหยไดคลอโรมีเทนระดับความเข้มข้น 500, 1000, 1500 และ 2000 ppm ของแก๊สเซนเซอร์กราฟีน | 78 |
| 4.16 แสดงผลการตอบสนองต่อไอระเหยไดคลอโรมีเทนของเซนเซอร์กราฟีนแบบยืดหยุ่นลักษณะตรง และลักษณะโค้งงอ ที่มีเส้นผ่าศูนย์กลางความโค้ง 5, 10 และ 15 มม..... | 79 |
| 4.17 แสดงผลการตอบสนองต่อไอระเหยอะซีโตน, คลอโรฟอร์ม, ไดคลอโรมีเทน และเบนซีน ของเซนเซอร์ Graphene/PMMA (a) ผลการตอบสนอง (b) Normalized sensor response... .. | 80 |
| 4.18 กราฟแนวโน้มการตอบสนองไอระเหยไดคลอโรมีเทนระดับความเข้มข้น 500, 1000, 1500 และ 2000 ppm ของแก๊สเซนเซอร์ Graphene/PMMA..... | 81 |
| 4.19 แสดงผลการตอบสนองต่อไอระเหยไดคลอโรมีเทนของเซนเซอร์ Graphene/PMMA แบบยืดหยุ่นลักษณะตรง และลักษณะโค้งงอที่มีรัศมีความโค้ง 2.5, 5 และ 7.5 มม. | 82 |
| 4.20 แสดงผลการตอบสนองต่อไอระเหยอะซีโตน, คลอโรฟอร์ม, ไดคลอโรมีเทน และเบนซีน ของเซนเซอร์ Graphene/EC (a) ผลการตอบสนอง (b) Normalized sensor response .. | 83 |
| 4.21 กราฟแนวโน้มการตอบสนองไอระเหยคลอโรฟอร์มระดับความเข้มข้น 500, 1000, 1500 และ 2000 ppm ของแก๊สเซนเซอร์ Graphene/EC | 85 |
| 4.22 แสดงผลการตอบสนองต่อไอระเหยคลอโรฟอร์มของเซนเซอร์ Graphene/EC แบบยืดหยุ่นลักษณะตรง และลักษณะโค้งงอ ที่มีรัศมีความโค้ง 2.5, 5 และ 7.5 มม. | 86 |
| 4.23 แสดงผลการตอบสนองต่อไอระเหยอะซีโตน, คลอโรฟอร์ม, ไดคลอโรมีเทน และเบนซีน ของเซนเซอร์ Graphene/PIp (a) ผลการตอบสนอง (b) Normalized sensor response . | 87 |

สารบัญภาพ (ต่อ)

| ภาพที่ | หน้า |
|---|------|
| 4.24 กราฟแนวโน้มการตอบสนองไอระเหยเบนซินระดับความเข้มข้น 500, 1000, 1500 และ 2000 ppm ของแก๊สเซนเซอร์ Graphene/Plp | 88 |
| 4.25 แสดงผลการตอบสนองต่อไอระเหยเบนซินของเซนเซอร์ Graphene/Plp แบบยืดหยุ่น ลักษณะตรง และลักษณะโค้งงอ ที่มีรัศมีความโค้ง 5, 10 และ 15 มม. | 89 |
| 4.26 แสดงค่า Normalized sensor response ของแก๊สเซนเซอร์กราฟีน, แก๊สเซนเซอร์ Graphene/PMMA, แก๊สเซนเซอร์ Graphene/EC และแก๊สเซนเซอร์ Graphene/Plp..... | 90 |
| 4.27 แสดงค่า Normalized sensor response ของแก๊สเซนเซอร์กราฟีน, แก๊สเซนเซอร์ Graphene/PMMA, แก๊สเซนเซอร์ Graphene/EC และแก๊สเซนเซอร์ Graphene/Plp บนฐานรองรับระหว่าง PET และ SiO ₂ /Si..... | 92 |
| 4.28 แสดงความขรุขระของพื้นผิวฐานรองรับ (a-b) SiO ₂ /Si และ (c-d) PET ด้วยเทคนิคกล้องจุลทรรศน์แรงอะตอม | 94 |
| 4.29 (a) แสดงผลรามานสเปกตรัมของกราฟีนธรรมดา และกราฟีนที่ผ่านการพลาสมา 10, 20 และ 30 วินาที และ (b) แสดงผลอัตราส่วนความเข้มระหว่างพีค D และ พีค G และค่าความต้านทานของกราฟีนทั้ง 4 แบบ..... | 96 |
| 4.30 แสดงผลการตอบสนองต่อไอระเหยไดคลอโรมีเทนของเซนเซอร์กราฟีนธรรมดาและเซนเซอร์กราฟีนที่ผ่านการพลาสมา 10, 20 และ 30 วินาที..... | 96 |
| 4.31 (a) แบบจำลองกระบวนการบวมของการดูดซับ VOC สู่พอลิเมอร์ และ (b) สเปกตรัมการปลดปล่อยก่อนและหลังการดูดซับ VOC | 97 |
| 4.32 สเปกตรัมของเซนเซอร์แต่ละชนิดก่อน (สีดำ) และหลังดูดซับไอระเหยเบนซินเป็นเวลา 10 นาที (สีแดง) (a) เซนเซอร์ Graphene/PMMA (b) เซนเซอร์ Graphene/EC และ (c) เซนเซอร์ Graphene/Plp | 98 |
| 4.33 เปอร์เซ็นต์การทะลุผ่านของเซนเซอร์แต่ละชนิดก่อน (สีดำ) และหลังดูดซับไอระเหยเบนซินเป็นเวลา 10 นาที (สีแดง) (a) เซนเซอร์ Graphene/PMMA (b) เซนเซอร์ Graphene/EC และ (c) เซนเซอร์ Graphene/Plp | 99 |
| 4.34 การตอบสนองของเซนเซอร์บนแผ่น SiO ₂ /Si ชนิดต่างๆ ต่อไอระเหย (a) กราฟีนต่อไอระเหยอะซีโตน, (b) Graphene/PMMA ต่อไอระเหยไดคลอโรมีเทน, (c) Graphene/EC ต่อไอระเหยคลอโรฟอร์ม, (d) Graphene/Plp ต่อไอระเหยเบนซิน และเซนเซอร์แบบยืดหยุ่นชนิดต่างๆ (e) กราฟีนต่อไอระเหยไดคลอโรมีเทน, (f) Graphene/PMMA ต่อไอระเหยไดคลอโรมีเทน, (g) Graphene/EC ต่อไอระเหยคลอโรฟอร์ม และ (h) Graphene/Plp ต่อไอระเหยเบนซิน..... | 101 |

บทที่ 1

บทนำ

1.1 ความเป็นมาและความสำคัญของปัญหา

ในปัจจุบัน มลพิษทางอากาศส่วนใหญ่เกิดจากการปนเปื้อนสารเคมี ซึ่งสาเหตุหลักของการปนเปื้อนมาจากกลุ่มสารอินทรีย์ระเหยง่าย (Volatile organic compounds: VOCs) โดยส่วนมากมาจากอุตสาหกรรมเคมีและปิโตรเลียม ยานพาหนะ และผลิตภัณฑ์ต่างๆ ในครัวเรือนหลายประเภท เช่น ทินเนอร์ สารทำความสะอาด ควันบุหรี่ ยาฆ่าแมลง อีกทั้งสาร VOCs ยังสามารถแฝงตัวอยู่ในอากาศ อาหาร และแหล่งน้ำ เป็นต้น ได้อีกด้วย [1, 2] สาร VOCs มีจุดเด่นที่สำคัญคือระเหยได้ง่ายที่อุณหภูมิและความดันปกติ จึงเป็นผลให้เกิดมลพิษทางอากาศ ซึ่งก่อให้เกิดอันตรายต่อสิ่งแวดล้อมและสิ่งมีชีวิต เมื่อมีความเข้มข้นของ VOCs ในบรรยากาศสูงเกินกว่าที่มาตรฐานกำหนดไว้ โดย E. F. Heineman และคณะ [3] รายงานว่าการสัมผัสและสูดดมสารคาร์บอนเตตระคลอไรด์ เตตระคลอโรเอทิลีน ไตรคลอโรเอทิลีนในกลุ่มคนทำงานในอุตสาหกรรมปิโตรเลียมและปิโตรเคมี มีความเสี่ยงต่อการเกิดโรคมะเร็งสมองชนิด Astrocytic สูงกว่าคนทั่วไป อีกทั้งการได้รับสาร VOCs ในบริเวณปิดจะได้รับอันตรายจากสารพิษมากกว่าถึง 5 เท่า เมื่อเทียบกับบริเวณเปิดโล่ง [4] ทั้งนี้ประเทศไทยได้มีการกำหนดมาตรฐานค่าเผื่อความเสี่ยงสำหรับสารอินทรีย์ระเหยง่ายในบรรยากาศ โดยกรมควบคุมมลพิษของประเทศไทย เช่น คลอโรฟอร์ม ไม่เกิน 57 ไมโครกรัมต่อลูกบาศก์เมตร ไตรคลอโรเอทิลีน ไม่เกิน 210 ไมโครกรัมต่อลูกบาศก์เมตร ไตรคลอโรเอทิลีน ไม่เกิน 130 ไมโครกรัมต่อลูกบาศก์เมตร เป็นต้น [5, 6] จึงมีความจำเป็นอย่างยิ่งที่ต้องมีระบบเผื่อความเสี่ยงการเจือปนของแก๊สพิษในอากาศที่มีประสิทธิภาพและแม่นยำ สามารถตรวจวัดและแจ้งเตือนเมื่อความเข้มข้นของแก๊สพิษถึงระดับที่อันตรายได้

แก๊สเซนเซอร์เป็นอุปกรณ์การตรวจวัดระดับความเข้มข้นของแก๊สพิษที่ได้รับความสนใจเนื่องจาก มีการทำงานที่ง่ายและใช้เวลาน้อยในการตรวจวัดต้นทุนต่ำ อีกทั้งยังสามารถพกพาได้ แต่ยังมีปัญหาในเรื่อง อนุภูมิภาคการทำงานที่สูง (แก๊สเซนเซอร์จากโลหะออกไซด์) [7] ด้วยประสิทธิภาพด้านการเลือกตรวจวัดชนิดไอระเหย และการตอบสนองต่อไอระเหยค่อนข้างต่ำ และเมื่อไม่นานมานี้ วัสดุนาโนได้รับความสนใจเป็นวัสดุสำหรับประดิษฐ์แก๊สเซนเซอร์ เช่น ท่อนาโนคาร์บอน ซึ่งสามารถตรวจวัดได้ดีเยี่ยม (High sensitivity) ในระดับความเข้มข้นต่ำถึงหนึ่งในพันล้านส่วน (Parts per billion: ppb) เช่น การตรวจวัดไนโตรเจนไดออกไซด์ แอมโมเนีย หรือ ไฮโดรเจน เป็นต้น [8-11] ทำงานได้ที่อุณหภูมิห้อง แต่ยังไม่สามารถแก้ปัญหาการเลือกตรวจวัดชนิดไอระเหยได้อย่างแน่ชัด และการตอบสนองต่ำต่อไอระเหย VOCs ซึ่งเป็นปัญหาหลักของมลภาวะทางอากาศ ในปัจจุบัน มีการวิจัยเพื่อเพิ่มประสิทธิภาพการตรวจวัด VOCs เช่น การประดิษฐ์แก๊สเซนเซอร์จากวัสดุไฮบริดท่อนาโนคาร์บอนและพอลิเมอร์พอลิเมทิลเมทาไครเลต ซึ่งพบว่าสามารถเพิ่มประสิทธิภาพการตรวจวัด

ระเหยของไดคลอโรมีเทนได้ถึง 5.4 เท่า เมื่อเทียบกับแก๊สเซนเซอร์ที่อนาโนคาร์บอน [12] โดยอาศัยหลักการพองตัวของพอลิเมอร์เมื่อไอ VOCs มาสัมผัส เป็นต้น ดังนั้นวัสดุที่นำมาใช้ในการตรวจวัดแก๊สเซนเซอร์จึงมีความสำคัญในการพัฒนาประสิทธิภาพเซนเซอร์

กราฟีน (Graphene) เป็นวัสดุที่ได้รับความสนใจในการนำมาใช้เป็นวัสดุตรวจวัดไอระเหย เนื่องจาก กราฟีน คือวัสดุคาร์บอนที่มีโครงสร้างแบบ 2 มิติ (2D structure) ที่เกิดจากการเรียงตัวของอะตอมคาร์บอนแบบหกเหลี่ยมเรียงต่อกันเป็นแผ่นระนาบที่มีความหนาเท่ากับอะตอมคาร์บอนหนึ่งอะตอม [13-16] ด้วยโครงสร้างผลึกที่เป็นแบบรังผึ้งนี้ทำให้กราฟีนมีสมบัติที่น่าสนใจ เช่น สมบัติด้านการนำไฟฟ้าที่ดีเยี่ยมเมื่อเทียบกับน้ำหนัก การนำความร้อนได้ดีเนื่องจากความเป็นระเบียบของผลึก อีกทั้งยังมีความยืดหยุ่นที่สูง [14] ด้วยคุณสมบัติที่น่าสนใจเหล่านี้ทำให้กราฟีนถูกนำมาใช้ในงานวิจัยจำนวนมาก ตั้งแต่งานวิจัยพื้นฐานเพื่อศึกษาสมบัติของกราฟีน การสังเคราะห์ และการนำกราฟีนไปใช้งาน

เทคนิคตกสะสมไอระเหยเคมีโดยอาศัยความร้อน (Thermal-Chemical vapor deposition: T-CVD) เป็นเทคนิคที่นิยมนำมาใช้ในการสังเคราะห์กราฟีนเป็นอย่างมาก เนื่องจากสามารถควบคุมคุณภาพของกราฟีนได้ สามารถปรับขนาดได้ง่ายสำหรับการผลิตในภาคอุตสาหกรรม [17] โดยการสังเคราะห์กราฟีนลงบนแผ่นโลหะ เช่น แผ่นฟอยล์ทองแดง ซึ่งใช้ความร้อนในการสังเคราะห์อยู่ที่ 1000 - 1060 องศาเซลเซียส [18, 19] แต่อย่างไรก็ดี กราฟีนที่สังเคราะห์บนแผ่นฟอยล์ทองแดงไม่สามารถนำมาประยุกต์ใช้งานด้านอุปกรณ์อิเล็กทรอนิกส์ได้โดยตรง จำเป็นต้องมีการโอนย้าย (Transfer) กราฟีนลงบนฐานรองรับที่เหมาะสมสำหรับการใช้งาน เช่น แผ่นซิลิกอนไดออกไซด์ (Silicon dioxide: SiO₂) สำหรับการประดิษฐ์ทรานซิสเตอร์ [20, 21] กระจกนำไฟฟ้า สำหรับโซลาร์เซลล์ [22] และแผ่นพอลิเอทิลีนเทเรฟทาเลต (Polyethylene terephthalate: PET) สำหรับงานที่ต้องการความยืดหยุ่น [23] เป็นต้น ในกระบวนการโอนย้ายกราฟีนนั้นนิยมใช้วิธีเปียก (Wet process) โดยหลังจากการสังเคราะห์กราฟีนแล้ว จำเป็นต้องเคลือบพอลิเมอร์ช่วยเหลือ (Supporting polymer) บนแผ่นกราฟีน ก่อนทำการกัดผิวโลหะคอปเปอร์ที่เป็นฐานรองรับออกด้วยน้ำยากัดโลหะ (Wet etching) [24] เพื่อทำการโอนย้ายกราฟีนไปยังฐานรองรับใช้งานต่อไป พอลิเมอร์ที่นิยมใช้คือพอลิเมทิลเมทาไครเลต (Poly(methyl methacrylate): PMMA) พอลิไดเมทิลไซโลเซน (Polydimethylsiloxane: PDMS) เป็นต้น จากนั้นพอลิเมอร์จะถูกกำจัดออกจากกราฟีนในภายหลังทำให้เกิดปัญหาการตกค้างของพอลิเมอร์หรือสารเคมี จึงทำให้กราฟีนมีความบริสุทธิ์ลดลง ส่งผลให้อุปกรณ์ที่ประดิษฐ์จากวัสดุกราฟีนมีประสิทธิภาพต่ำลงหรือทำให้อุปกรณ์เกิดความไม่เสถียร [25] ซึ่งสามารถแก้ไขปัญหานี้ได้ โดยการสังเคราะห์กราฟีนลงบนแผ่นใช้งานโดยตรงโดยอาศัยพลาสมา ตัวอย่างเช่น การสังเคราะห์ลงบนแผ่นควอตซ์เพื่อใช้เป็นแก๊สเซนเซอร์ [26] หรือบนแผ่นแกลเลียมไนไตรด์เพื่อใช้เป็นไดโอดเปล่งแสง เป็นต้น [27] แต่อย่างไรก็ตาม กราฟีนที่ได้รับมีความสมบูรณ์ต่ำและต้องมีการปรับเงื่อนไขอย่างละเอียด หรือมีการแก้ปัญหาโดยการนำโครงสร้างไฮบริดกราฟีนและพอลิเมอร์ไปใช้งาน ตัวอย่างเช่น การนำไปใช้วัสดุเสริมแรง โดยทำให้อยู่ในรูปโครงสร้างแผ่นลามิเนตและไฟเบอร์ เป็นต้น [28] เมื่อทำการค้นคว้าเกี่ยวกับเซนเซอร์ตรวจวัดไอระเหยจากวัสดุกราฟีน พบว่าสามารถตรวจวัดไอระเหยได้ดีและสามารถทำงานได้ดีอุณหภูมิห้อง

แต่อย่างไรก็ตามการนำมาใช้ตรวจวัด VOCs ยังมีการศึกษาไม่มากนัก [29] นอกจากนี้วัสดุในการตรวจวัดจะสำคัญในการพัฒนาเซนเซอร์แล้วนั้น ฐานรองรับแบบยึดหยุ่นก็ได้รับความสนใจในการนำมาใช้ในการพัฒนาด้านแก๊สเซนเซอร์ เนื่องจากง่ายต่อการใช้งาน และต้นทุนการผลิตที่ต่ำ นอกจากนี้ในปัจจุบันมีการขยายตัวของอุตสาหกรรมอิเล็กทรอนิกส์แบบสวมใส่และพกพาได้ ดังนั้นการใช้ฐานรองรับแบบยึดหยุ่นจึงน่าสนใจในการนำมาพัฒนาเซนเซอร์เพื่อให้รองรับการใช้งานกับอุปกรณ์อิเล็กทรอนิกส์ชนิดอื่นๆ [30]

ในงานวิทยานิพนธ์นี้ จึงได้ศึกษาเกี่ยวกับการสังเคราะห์แผ่นลามิเนตคอมโพสิตจากวัสดุไฮบริดกราฟีนด้วยพอลิเมอร์เพื่อประยุกต์ใช้เป็นแก๊สเซนเซอร์ยึดหยุ่นสำหรับตรวจวัดไอของสารอินทรีย์ระเหยง่าย และเพื่อเพิ่มทางเลือกการใช้งานของวัสดุกราฟีนที่สังเคราะห์ด้วยเทคนิคการตกตะกอนไอระเหยทางเคมี แผ่นลามิเนตคอมโพสิตจัดเตรียมโดยเคลือบพอลิเมอร์บนกราฟีนด้วยกระบวนการเคลือบแบบหมุนเหวี่ยง โอนย้ายไปยังฐานรองรับพอลิเอทิลีนเทเรพทาเลตด้วยกระบวนการย้ายแบบเปียก และสร้างขั้วไฟฟ้าลงบนแผ่นลามิเนตคอมโพสิตเพื่อศึกษาประสิทธิภาพการตอบสนองต่อไอของสารอินทรีย์ระเหยง่ายซึ่งได้แก่ อะซีโตน คลอโรฟอร์ม ไตคลอโรมีเทน และเบนซีน โดยพอลิเมอร์ที่เลือกใช้ในการทดลองนั้นได้แก่พอลิเมทิลเมทาไครเลต พอลิเอทิลเซลลูโลส และพอลิไอโซพรีน โดยพิจารณาจากความสามารถในการละลายระหว่างพอลิเมอร์กับสารอินทรีย์ระเหยง่าย

1.2 วัตถุประสงค์ของงานวิจัย

1. เพื่อศึกษาการสังเคราะห์แผ่นลามิเนตคอมโพสิตจากวัสดุไฮบริดกราฟีนและพอลิเมอร์บนฐานรองรับแบบยึดหยุ่น
2. เพื่อศึกษาและเปรียบเทียบประสิทธิภาพการตอบสนองต่อไอของสารอินทรีย์ง่าย ของแผ่นลามิเนตคอมโพสิตของวัสดุไฮบริดกราฟีนและพอลิเมอร์
3. เพื่อศึกษากลไกการตอบสนองต่อไอของสารอินทรีย์ระเหยง่ายของแผ่นลามิเนตคอมโพสิตของวัสดุไฮบริดกราฟีนและพอลิเมอร์

1.3 สมมติฐานงานวิจัย

กราฟีนเป็นวัสดุนาโนแบบ 2 มิติ ทำให้มีสมบัติที่น่าสนใจ เช่นด้านการนำไฟฟ้าที่ดี มีพื้นที่ผิวต่อปริมาตรที่สูงและมีความยืดหยุ่นสูง เหมาะแก่การนำมาใช้เป็นวัสดุตรวจวัดไอระเหยแบบยึดหยุ่น นอกจากนี้การโอนย้ายกราฟีนด้วยกระบวนการ Wet process จำเป็นต้องใช้ชั้นพอลิเมอร์เคลือบทับ หากไม่กำจัดชั้นพอลิเมอร์ออก จะได้วัสดุไฮบริดกราฟีนและพอลิเมอร์ ซึ่งหากนำวัสดุไฮบริดนี้ไปใช้เป็นวัสดุตรวจวัดไอระเหยแล้ว ชั้นพอลิเมอร์สามารถทำหน้าที่ได้ 2 อย่าง ได้แก่ (1) เป็นชั้นป้องกันกราฟีน ทำให้กราฟีนคงความบริสุทธิ์และเป็นระเบียบ รักษาสมบัติเดิมไว้ได้ ไม่เกิดจุดบกพร่อง (Defect) ที่อาจจะเกิดขึ้นในขั้นตอนการล้างพอลิเมอร์ออก และ (2) ช่วยเพิ่มประสิทธิภาพการตรวจวัดแก๊ส โดยพอลิเมอร์นั้นจะเกิดปรากฏการณ์พองตัว ทำให้ค่าการนำไฟฟ้าของวัสดุเปลี่ยนแปลง

ยังใช้พอลิเมอร์ต่างชนิดกันยังมีผลทำให้การตอบสนองต่อไอระเหยแตกต่างกัน ทำให้มีความจำเพาะ (Selectivity) ต่อไอระเหยมากขึ้นอีกด้วย

1.4 กรอบแนวคิดงานวิจัย

ศึกษาถึงประสิทธิภาพในการทำงานของแก๊สเซนเซอร์ โดยเปรียบเทียบความสามารถในการตอบสนองระหว่างแก๊สเซนเซอร์กราฟีนและแก๊สเซนเซอร์ไฮบริดกราฟีนและพอลิเมอร์ชนิดต่างๆ ได้แก่ พอลิเมทิลเมทาไครเลต พอลิเอทิลเซลลูโลส และ พอลิไอโซพรีนต่อการตรวจวัด VOCs โดยการใช้ กราฟีนและพอลิเมอร์ มาประยุกต์ใช้งานเป็นแก๊สเซนเซอร์แบบยืดหยุ่นสำหรับตรวจวัดไอระเหยของ VOCs เพื่อแก้ปัญหาการตกค้างของพอลิเมอร์หรือสารเคมีที่ไม่สามารถล้างออกได้หมดจากการล้างพอลิเมอร์ ซึ่งส่งผลให้ประสิทธิภาพของกราฟีนต่ำลง ในขณะที่การเคลือบพอลิเมอร์ทั่วทั้งกราฟีนนอกจากช่วยในการโอนย้ายกราฟีนจากแผ่นคอปเปอร์ไปยังฐานรองรับเพื่อใช้งานแล้วยังจะช่วยเพิ่มประสิทธิภาพในการตอบสนองต่อไอระเหยของเซนเซอร์ได้ด้วย โดยอาศัยหลักการพองตัวของพอลิเมอร์เมื่อสัมผัสกับ VOCs

1.5 ขอบเขตการดำเนินงาน

1. ศึกษาการโอนย้ายวัสดุกราฟีนที่ปลูกบนแผ่นพอลิเอทิลีนเทฟาลีน (PET) โดยวิธี Wet process
2. ศึกษาสัณฐานวิทยา โครงสร้าง และค่าการนำไฟฟ้า ของวัสดุกราฟีนที่ถูกโอนย้ายไปยังแผ่น PET ด้วยเครื่องรามานสเปกโตรสโกปี (Raman Spectroscopy) กล้องจุลทรรศน์ทางแสง กล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด (Scanning electron microscopy: SEM) และเครื่องมือลติมิเตอร์ ตามลำดับ
3. ศึกษาประสิทธิภาพของแก๊สเซนเซอร์กราฟีน และแก๊สเซนเซอร์ไฮบริดกราฟีนและพอลิเมอร์ แต่ละชนิด ได้แก่ PMMA, EC และ PIP โดยเปรียบเทียบประสิทธิภาพการตอบสนองต่อไอระเหย VOCs ได้แก่ อะซีโตน เบนซีน คลอโรฟอร์ม และไดคลอโรมีเทน
4. ศึกษากลไกการตอบสนองด้วยเทคนิคฟลูออเรสเซน (Fluorescence spectroscopy)

1.6 ขั้นตอนของการวิจัย

สำหรับแผนการดำเนินงานวิจัยในงานวิจัยนี้ แบ่งออกเป็น 5 ส่วนหลัก คือ

1. ออกแบบระบบวัดแก๊สเซนเซอร์และการตรวจสอบความเสถียรของระบบวัดไอระเหย
2. ทบทวนวรรณกรรมที่เกี่ยวข้องกับการโอนย้ายวัสดุกราฟีน ระบบการวัดแก๊สเซนเซอร์ แก๊สเซนเซอร์กราฟีน และแก๊สเซนเซอร์ไฮบริดกราฟีน
3. โอนย้ายวัสดุกราฟีนและพอลิเมอร์ จากแผ่นคอปเปอร์ไปยัง แผ่น PET
4. การประดิษฐ์เซนเซอร์สำหรับตรวจวัดสารอินทรีย์ระเหยง่ายจากวัสดุคอมโพสิตกราฟีนและพอลิเมอร์ชนิดต่างๆ และจากวัสดุกราฟีน

5. วัดประสิทธิภาพการวัดสารไอระเหยง่ายของแก๊สเซนเซอร์กราฟีน และแก๊สเซนเซอร์ไฮบริดกราฟีนและพอลิเมอร์แต่ละชนิด

1.7 ประโยชน์ที่ได้รับ

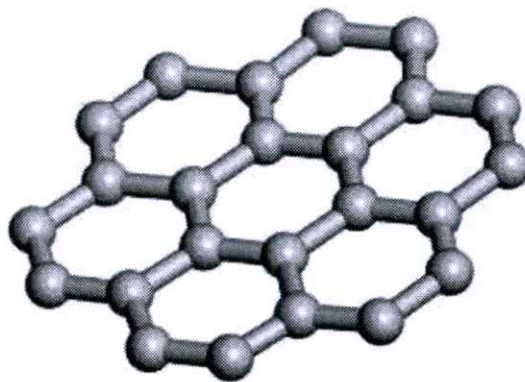
1. สามารถโอนย้ายไฮบริดกราฟีนที่เคลือบด้วยพอลิเมอร์ต่างๆ ด้วยวิธี wet process ได้
2. สามารถเตรียมแก๊สเซนเซอร์ไฮบริดกราฟีนที่เคลือบด้วยพอลิเมอร์ชนิดต่างๆ และเซนเซอร์กราฟีนได้
3. เข้าใจลักษณะรูปแบบและประสิทธิภาพต่อการตอบสนองต่อไอระเหยแต่ละชนิดของ กราฟีน และไฮบริดกราฟีนที่เคลือบด้วยพอลิเมอร์ได้
4. สามารถผลิตอุปกรณ์แก๊สเซนเซอร์อย่างง่าย เพื่อนำไปใช้เป็นตัวเซนเซอร์ที่ใช้ในการตรวจวัดไอระเหย VOCs ได้

บทที่ 2

ทฤษฎีและหลักการ

2.1 กราฟีน

กราฟีน (Graphene) คือโครงสร้างรูปแบบหนึ่งของผลึกคาร์บอน เช่นเดียวกับ เพชร กราไฟต์ ท่อนาโนคาร์บอน และฟูลเลอร์ีน โดยมีการจัดเรียงตัวของอะตอมคาร์บอนในรูปแบบวงหกเหลี่ยม (Hexagonal configuration) คล้ายลักษณะของรังผึ้งในแนวระนาบ 2 มิติ [16] ดังภาพ 2.1 โดยมีความหนาเท่ากับคาร์บอน 1 อะตอม หรือประมาณ 0.34 นาโนเมตร และมีระยะห่างระหว่างอะตอมคาร์บอน 0.142 นาโนเมตร [31] กราฟีนเป็นวัสดุชนิดแรกที่มีเพียง 2 มิติ อย่างแท้จริง ซึ่งมีคุณสมบัติที่น่าสนใจมากมาย โดยลักษณะสมบัติทางกายภาพนั้น กราฟีนเป็นวัสดุโปร่งแสง น้ำหนักต่อพื้นที่ที่เบา และมีความแข็งแรง อีกทั้งยังสามารถบิดหรือโค้งงอได้โดยไม่ทำให้โครงสร้างเกิดความเสียหาย และเนื่องจากกราฟีนเป็นวัสดุกึ่งโลหะ ทำให้มีความสามารถในการนำไฟฟ้าที่ดีเยี่ยม มีค่าความต้านทานต่ำ และนำความร้อนได้ดี ด้วยคุณสมบัติเหล่านี้ทำให้กราฟีนได้รับความสนใจอย่างมาก



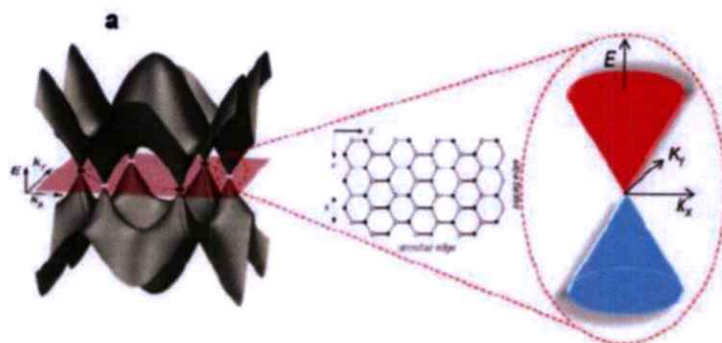
ภาพที่ 2.1 รูปแบบโครงสร้างกราฟีน

ในปีคริสต์ศักราช 2004 นักวิทยาศาสตร์ชาวรัสเซีย ดร.องเดร โก้ม (Andre Geim) และ ดร. คอนสแตนติน โนโวเซลอฟ (Konstantin Novoselov) สามารถทำให้กราฟิต์บางลงจนกระทั่งเหลือ เพียงหนึ่งชั้น โดยมีความหนาเท่ากับขนาดของอะตอมคาร์บอน โดยวัสดุนี้ยังมีความเสถียรในสภาวะธรรมชาติ โดยเรียกว่สื่อนี้ว่า “กราฟีน” การค้นพบและสามารถเตรียมกราฟีนขึ้นได้เป็นครั้งแรกนี้ ทำให้โก้มและโนโวเซลอฟ ได้รับรางวัลโนเบลสาขาฟิสิกส์ในปี 2553 ที่ผ่านมา [16]

2.1.1 คุณสมบัติ

2.1.1.1 สมบัติทางไฟฟ้า

กราฟีนมีโครงสร้างการจัดเรียงตัวของอิเล็กตรอนชั้นนอกสุดแบบออร์บิทัลชนิด sp^2 เนื่องจากเกิดจากคาร์บอนทำพันธะ σ ทั้งหมด 3 พันธะ ทำให้เหลือ ออร์บิทัล P_z เกิดเป็นพันธะ π 1 พันธะ ซึ่งจะเกิดตามแนวแกน Z โดยพุ่งออก ตั้งฉากกับแนวระนาบของกราฟีน โดยพันธะ π ที่เหลือนี้สามารถ เกิดการไฮบริไดเซชัน (Hybridization) เกิดเป็นแถบของ π และ π^* ซึ่งส่งผลให้กราฟีนมีสมบัติทางไฟฟ้าที่พิเศษ เนื่องจากการเคลื่อนที่ของอิเล็กตรอนในกราฟีนนั้นเคลื่อนที่ในระนาบ 2 มิติ ทำให้กราฟีนมีแถบเวเลนซ์ (Valence band) สัมผัสกับแถบการนำไฟฟ้า (Conduction band) ทำให้ไม่มีช่องว่างแถบพลังงาน (Band gap) ดังภาพ 2.2 [32] ส่งผลให้กราฟีนเป็นวัสดุกึ่งโลหะ (Semi metal) อิเล็กตรอนของกราฟีนจึงมีความคล่องตัว (Electron mobility) สูงถึง $0.25 \times 10^6 \text{ cm}^2/(\text{V}\cdot\text{s})$



ภาพที่ 2.2 โครงสร้างแถบพลังงานของกราฟีน [32]

2.1.1.2 สมบัติทางแสง

เนื่องจากกราฟีนมีความหนาเท่ากับอะตอมคาร์บอน ทำให้แสงสามารถทะลุผ่านได้ค่อนข้างดี โดยเมื่อทำการทดสอบหาค่าเปอร์เซ็นต์ที่แสงถูกดูดกลืน พบว่ากราฟีนมีค่าการดูดกลืนแสงประมาณ 2.3 % [33] ของแสงขาวเท่านั้น โดยค่าความดูดกลืนแสงของกราฟีนจะเพิ่มขึ้นอยู่กับความยาวคลื่นเลย แต่ขึ้นอยู่กับจำนวนชั้นของกราฟีน ดังนั้นกราฟีนจึงเป็นวัสดุที่น่าสนใจในการนำไปประยุกต์ใช้งานในอุปกรณ์เชิงแสงต่างๆ เช่น ขั้วไฟฟ้าโปร่งแสง (Transparent conductive electrode)

2.1.1.3 สมบัติเชิงกล

กราฟีนขึ้นชื่อว่าเป็นวัสดุที่มีความแข็งแรงและยืดหยุ่นมากมาก โดยมีน้ำหนักเพียง 0.77 mg/m^2 และมีค่าความแข็งแรงต้านทานการแตกหัก (Breaking strength) 42 N/m นอกจากนี้ยังมีค่า Young's modulus ประมาณ 1 TPa [15, 31] ด้วยสมบัติแข็งแรงแต่ยืดหยุ่นนี้ ทำให้กราฟีนถูกนำมาประยุกต์ใช้ในการสร้างอุปกรณ์ไฟฟ้าเชิงกลประเภท Nanoelectromechanical system หรือ NEMS เช่น เซ็นเซอร์ความดัน (Resonators) เป็นต้น

2.1.1.4 สมบัติทางความร้อน

พลังงานความร้อนเมื่อเกิดขึ้นจะส่งผลให้แลตทิซของวัสดุเกิดการสั่น (Lattice vibration) แล้วทำให้เกิดการปลดปล่อยพลังงานชนิดหนึ่งเรียกว่า โฟนอน (Phonon) หรือควอนตัมของคลื่นแลตทิซ โดยโฟนอนจะเคลื่อนที่ผ่านวัสดุที่มีการสั่นด้วยความเร็วเสียง โดยความเร็วโฟนอน (Phonon velocity) แปรผันตรงกับค่าการนำความร้อน กราฟีนเป็นตัวนำความร้อนที่ยอดเยี่ยมที่มีการนำความร้อนสูงถึง 5300 W/m/K [34] โดยสูงกว่าท่อคาร์บอนนาโนทิวป์ ($3000\text{-}3500 \text{ W/m/K}$) [31, 35, 36] ดังตารางที่ 2.1 แสดงค่าการนำความร้อนของกราฟีนและสารกึ่งตัวนำชนิดต่างๆ

ตารางที่ 2.1 แสดงค่าการนำความร้อนของกราฟีนและสารกึ่งตัวนำชนิดต่างๆ [37]

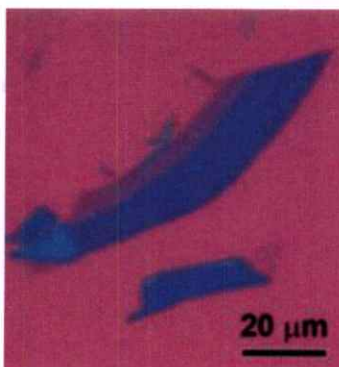
| วัสดุ | ค่าการนำความร้อน (W/m/K) |
|------------------|--------------------------|
| กราฟีน | ~5000 |
| คาร์บอนนาโนทิวป์ | ~3500 |
| เพชร | 1000 – 2200 |

อีกทั้งโครงสร้างกราฟีนยังคงเสถียรภาพยิ่งในอุณหภูมิสูง นอกจากนี้ค่าการนำความร้อนของกราฟีนยังสามารถระบุคุณสมบัติของโครงสร้างกราฟีนได้ โดยยิ่งกราฟีนมีค่าการนำความร้อนที่สูง จะยิ่งมีความสมบูรณ์ของผลึกมาก อย่างไรก็ตามกราฟีนเมื่อถูกนำไปวางบนแผ่นรองรับ เช่น ซิลิกอนไดออกไซด์ (Silicon dioxide: SiO_2) จะเกิดการรั่วไหลของโฟนอนระหว่างรอยต่อของกราฟีนและแผ่นรองรับ โดยมีค่าการนำความร้อนประมาณ 600 W/m/K [29,36] ที่อุณหภูมิห้อง แต่ก็ยังมีค่าการนำความร้อนที่ดีกว่าทองแดง โดยการลดลงของค่าการนำความร้อน เนื่องมาจากชนิดของแผ่นรองรับ การกระจายตัวของโฟนอน และจำนวนชั้นของกราฟีน ดังนั้นกราฟีนจึงได้รับการยอมรับอย่างกว้างขวางให้เป็นวัสดุควบคุมความร้อน โดยนำไปประยุกต์ใช้เป็นตัวระบายความร้อนในอุปกรณ์อิเล็กทรอนิกส์ต่างๆ

2.1.2 การสังเคราะห์กราฟีน

2.1.2.1 การแยกชั้นเชิงกล (Micromechanically exfoliated)

เป็นวิธีแรกที่ถูกใช้ในการเตรียมกราฟีน ด้วยวิธีการลอกชั้นกราไฟต์ (Graphite) ออกเป็นชั้นบางๆ โดยการใช้สก็อตเทป ในการลอกชั้นกราไฟต์ [13, 39, 40] ดังภาพที่ 2.3 เนื่องจากแรงระหว่างชั้นของกราไฟต์เป็นแรงวาเดอวาลส์ (Van der Waals) ซึ่งอ่อนแอกว่ามีค่าพลังงานเพียง 2 eV/nm [41] ทำให้กราไฟต์สามารถถูกลอกออกเป็นชั้นๆ ได้ด้วยการใช้เทปกาว [42] แต่อย่างไรก็ตามเทคนิคนี้ไม่สามารถปรับขนาดได้ และได้กราฟีนในปริมาณที่น้อย ซึ่งเหมาะสำหรับการนำไปศึกษาสมบัติพื้นฐาน เพื่ออธิบายลักษณะทางเคมีและคุณสมบัติต่างๆ เพียงเท่านั้น



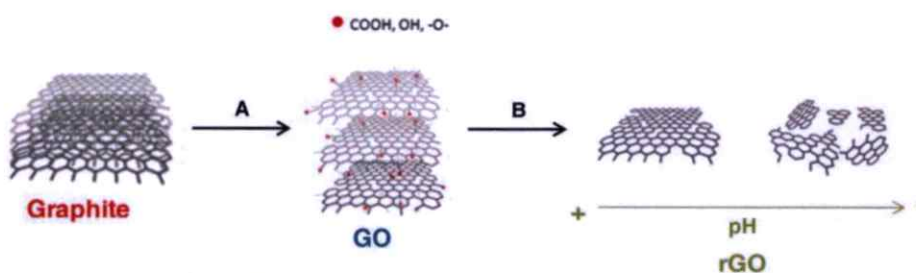
ภาพที่ 2.3 กราฟีนที่ได้จากเทคนิค Micromechanically exfoliated บนแผ่นรองรับ SiO₂ [39]

2.1.2.2 การสังเคราะห์แบบเอพิแทกเซียล (Epitaxial growth)

เป็นเทคนิคที่กราฟีนหนึ่งชั้นถูกปลูกบนซิลิกอนคาร์ไบด์แบบผลึกเดี่ยว (Single-crystal silicon carbide) โดยการใช้ Vacuum graphitization โดยการบำบัด SiC ด้วยความร้อน (Thermal treatment) ที่ 1300 องศาเซลเซียส ภายใต้สุญญากาศทำให้เกิดการระเหิดของอะตอมซิลิกอน ในขณะที่พื้นผิวอุดมไปด้วยคาร์บอนที่ได้รับการปรับโครงสร้างใหม่ และ Graphitization ดังนั้นจึงเกิดเกาะกราฟีนทั่วพื้นผิวบนแผ่น SiC ได้รับจากการควบคุมการระเหิดอย่างระมัดระวัง [40, 43, 44] โดยความหนาของกราฟีนขึ้นอยู่กับอุณหภูมิการหลอม (Annealing temperature) เป็นหลัก นอกจากนี้ยังมีผลมาจากเวลา และความสม่ำเสมอของความหนาของแผ่นรองรับ [45, 46] ข้อดีของวิธีนี้คือ กราฟีนสามารถสร้างเป็นลวดลายได้ โดยใช้วิธีลิโทกราฟีมาตรฐาน (Standard lithography method) ซึ่งสามารถนำไปประยุกต์ใช้เป็น ประโยชน์สำหรับนาโนอิเล็กทรอนิกส์ วิธีการนี้ถูกนำไปประยุกต์ใช้กับพื้นผิวโลหะ อื่นๆ เช่น รูเทเนียม (Ruthenium: Ru) ในการผลิตชั้นกราฟีน [47] แต่อย่างไรก็ตาม เทคนิคนี้มีอุปสรรคหลายอย่างที่ตรงก่าจัดก่อนนำมาใช้งานจริง ประการแรก การควบคุมความหนาของกราฟีนเป็นเรื่องยากในการผลิตตามปกติ ประการที่สอง กราฟีนแบบหลายชั้นเกิดการเรียงตัวของกราฟีนแต่ละชั้นที่ไม่เป็นระเบียบ เนื่องจากมีรูปแบบการเจริญเติบโตตามรูปแบบที่แตกต่างกันของแรงขับเคลื่อนของผิว SiC ซึ่งมีผลต่อสมบัติทางกายภาพและทางไฟฟ้า [48]

2.1.2.3 สังเคราะห์ทางเคมี (Chemical method)

การสังเคราะห์กราฟีนด้วยวิธีทางเคมี เกิดจากกราฟิตเกิดออกซิเดชัน ได้เป็นกราฟิตออกไซด์ [49] ซึ่งกลุ่มฟังก์ชันต่างๆ เช่น ออกไซด์, ไฮดรอกซิล, คาร์บอกซิลิก และ คาร์บอนิล จะเข้าไปแทรกระหว่างชั้นของกราฟิตและเกาะเต็มระนาบพื้นผิว ทำให้แต่ละชั้นของกราฟิตกว้างขึ้น และสามารถแยกออกจากกันเป็นแผ่นกราฟีนออกไซด์ได้ด้วยแรงกระตุ้น เช่น การใช้คลื่นความถี่สูง (Sonication) ซึ่งกราฟีน ออกไซด์มีคุณสมบัติที่ละลายน้ำได้ดีแต่ไม่นำไฟฟ้า ซึ่งสามารถนำกลุ่มฟังก์ชัน เหล่านี้ออกได้โดยการใช้สารรีดักแทนซ์ เช่น ไฮดราซีนไฮเดรต ซึ่งจะได้เป็น รีดิซ์กราฟีน ออกไซด์ ดังภาพที่ 2.4 แสดงให้เห็นขั้นตอนการสังเคราะห์กราฟีนด้วยวิธีทางเคมี ที่มีคุณสมบัติ เช่นเดียวกับกราฟีนที่สังเคราะห์แบบอื่นๆ ซึ่งข้อดีของเทคนิคนี้คือ ง่ายต่อการสังเคราะห์กราฟีน ต้นทุนต่ำ ส่วนข้อเสียที่สำคัญของเทคนิคนี้คือ กราฟีนที่ได้จะมีโครงสร้างที่มีคุณภาพต่ำ เกิดข้อบกพร่องสูงจากการหลุดออกของกลุ่มฟังก์ชัน [50]



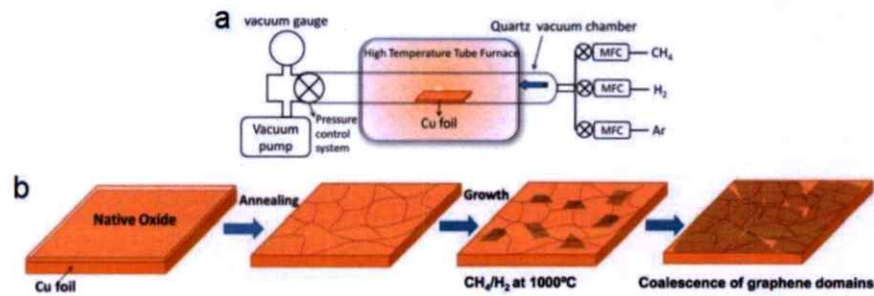
ภาพที่ 2.4 ขั้นตอนการสังเคราะห์กราฟีนด้วยเทคนิคทางเคมี [50]

ซึ่งสามารถถูกผลิตได้จากการนำอะตอมที่แตกต่างกัน (Heteroatomic) ที่ปนเปื้อนออกจากธรรมชาติที่เกิดจากกราฟิต เนื่องจากระยะระหว่างกราฟีนในกราฟิต สารในกลุ่มอนเตอร์แคลลาติง (Intercalating agents) สามารถแทรกอยู่ระหว่างชั้นกราฟีนภายใต้ปฏิกิริยาทางเคมี ขึ้นรูปเป็นกราฟิตแบบแทรกซ้อน (Graphite intercalation compound: GIC) [51]

2.1.2.4 การสังเคราะห์ทางไอระเหยเคมี (Chemical Vapor Deposition: CVD)

เทคนิค CVD นั้นเป็นเทคนิคที่ได้รับความนิยมในการสังเคราะห์กราฟีนเป็นอย่างมาก โดยเป็นการสังเคราะห์โดยตรงลงบนแผ่นรองรับที่เป็นโลหะ เช่น นิกเกิล (Ni) แพลตตินัม (Pt) หรือ ทองแดง (Cu) จากการอิมตัวของคาร์บอนจากการสัมผัสกับแก๊สไฮโดรคาร์บอน เช่น มีเทน (CH_4) อีเทน (C_2H_6) ที่อุณหภูมิสูง [32, 52, 53] เมื่อแผ่นรองรับถูกทำให้เย็นลง ความสามารถในการละลายตัวของคาร์บอนบนแผ่นรองรับจึงลดลง และคาร์บอนจึงเกิดการเรียงตัวตกตะกอนเพื่อสร้างแผ่นกราฟีนบนแผ่นรองรับ เนื่องจากคาร์บอนมีความสามารถในการละลายใน Cu ที่ต่ำ ทำให้ Cu เป็นแผ่นรองรับที่น่าสนใจสำหรับการสังเคราะห์กราฟีนหนึ่งชั้น [52] โดยแผ่น Cu ถูกอบที่ 1000 องศาเซลเซียส ในบรรยากาศไฮโดรเจน จากนั้นแก๊สไฮโดรเจนและมีเทน ถูกนำเข้าสู่ระบบเพื่อเริ่มการสังเคราะห์กราฟีน โดยจะเกิดการแตกตัวเป็นไอออนของอะตอมคาร์บอน และไอออนดูดซับและจัดเรียงตัวบนแผ่นรองรับ และ ระบบถูกระบายความร้อนลงถึงอุณหภูมิห้องหลังกราฟีนถูกสร้าง

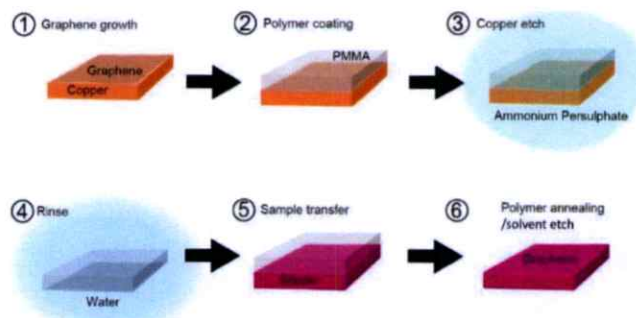
ชั้น [18] ดังภาพที่ 2.5 ข้อดีของวิธีนี้คือ สามารถควบคุมคุณสมบัติของกราฟีนได้ดี โดยมีข้อบกพร่องด้านโครงสร้างน้อย สามารถสังเคราะห์กราฟีนได้ในปริมาณที่มาก และขั้นตอนการผลิตง่าย ข้อเสียทั่วไปคือ การควบคุมความหนาของกราฟีนเป็นเรื่องยาก [18] และจำเป็นต้องทำการโอนย้ายกราฟีนไปยังแผ่นรองรับที่เหมาะสมต่อการใช้งาน



ภาพที่ 2.5 (a) แผนภาพอย่างง่ายในการสังเคราะห์กราฟีนด้วยเทคนิค CVD และ (b) แสดงกลไก การเกิด กราฟีนบนแผ่น Cu [55]

2.1.3 การโอนย้ายกราฟีน

การนำกราฟีนมาใช้งานจำเป็นต้องมีการโอนย้ายกราฟีนไปยังฐานรองรับที่เหมาะสม ต่อการใช้งานนั้นๆ โดยเทคนิคที่นิยมใช้คือ วิธีกระบวนการเปียก (Wet process) โดยวิธีการโอนย้ายนั้น จะทำการเคลือบพอลิเมอร์บนกราฟีนด้วยวิธีหมุนเหวี่ยง โดยพอลิเมอร์ที่นิยมใช้คือ พอลิเมทิลเมทาไครเลต (Poly(methyl methacrylate): PMMA) และพอลิไดเมทิลไซโลเซน (Polydimethylsiloxane: PDMS) เพื่อรองรับกราฟีนในขณะการโอนย้ายไปยังฐานรองรับที่เหมาะสมต่อการนำไปใช้งานในอุปกรณ์ต่างๆ ต่อไป จากนั้นนำกราฟีนที่มีการเคลือบพอลิเมอร์ไปแช่ในสารละลายเคมีกัดกร่อน (Wet etching) ฐานรองรับที่ใช้ในขั้นตอนการสังเคราะห์ โดยสารละลายกัดตัวเป็นไอออนไปชนกับผิวฐานรองรับเกิดปฏิกิริยาเคมี ทำให้ฐานรองรับถูกละลายจนกระทั่งเหลือแต่กราฟีนและพอลิเมอร์ จากนั้นจึงนำกราฟีนและพอลิเมอร์ไปทำความสะอาด ก่อนโอนย้ายไปยังฐานรองรับที่เหมาะสมต่อการใช้งานนั้นๆ ดังภาพ 2.6 จากนั้นทำความสะอาดกราฟีน โดยการนำไปแช่สารละลายอะซีโตน [18, 56] เพื่อนำพอลิเมอร์ออกจากกราฟีน



ภาพที่ 2.6 ไตอะแกรมการโอนย้ายกราฟีน [56]

2.1.4 การประยุกต์ใช้งานกราฟีน

ปัจจุบันกราฟีนถูกนำมาใช้งานด้านต่างๆ กันอย่างกว้างขวาง ดังภาพที่ 2.7 เนื่องจากมีคุณสมบัติที่น่าสนใจดังในหัวข้อ 2.1.1 โดยมีการนำกราฟีนมาประยุกต์ใช้กับงานในด้านต่างๆ ได้แก่

- (1) ด้านพลังงาน เช่น แบตเตอรี่ (Battery) เซลล์แสงอาทิตย์ (Solar cell)
- (2) ด้านการแพทย์ เช่น เซนเซอร์ตรวจวัดความดัน แอคชูเอเตอร์ (Actuator)
- (3) ด้านการคัดเลือก เช่น เซนเซอร์ทางเคมี (Chemical sensor)
- (4) ด้านการนำความร้อน เช่น อุปกรณ์ระบายความร้อนในอุปกรณ์อิเล็กทรอนิกส์ แสงLED (LED lighting)
- (5) ด้านการยืดหยุ่น เช่น อุปกรณ์อิเล็กทรอนิกส์แบบยืดหยุ่น (Flexible electronic หน้าจอแบบสัมผัส (Touch screen))
- (6) ด้านอุปกรณ์กึ่งตัวนำ เช่น ทรานซิสเตอร์ (Transistor) เซนเซอร์ (Sensor) หน้าจอแบบสัมผัส (Touch screen)
- (7) ด้านวัสดุพอลิเมอร์นาโนคอมโพสิต (Polymer nanocomposite materials) เช่น พอลิไวนิลแอลกอฮอล์ พอลิไสตรีน

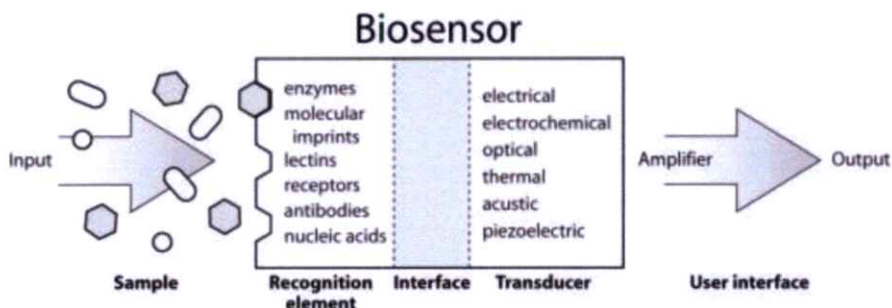


ภาพที่ 2.7 การประยุกต์ใช้กราฟีนในอุปกรณ์ต่างๆ [57]

2.2 เซนเซอร์

2.2.1 ส่วนประกอบและนิยามของเซนเซอร์

เซนเซอร์ คือ อุปกรณ์ (Self-contained device) ที่สามารถวิเคราะห์ข้อมูลทางเคมีหรือฟิสิกส์เกี่ยวกับสารตัวอย่างได้อย่างทันที (Real-time) [58, 59] โดยสารตัวอย่างเรียกว่าตัววิเคราะห์ (Analyte) โดยเซนเซอร์ ประกอบด้วย 2 ส่วนการทำงาน คือ ส่วนการรับรู้ (Recognition) และ ส่วนการแปลงสัญญาณ (Transduction) ดังในภาพที่ 2.8



ภาพที่ 2.8 องค์ประกอบของเซนเซอร์เคมี [60]

โดยตัววิเคราะห์จะทำปฏิกิริสัมพันธ์กับ Recognition โดยจะมีความจำเพาะมากหรือน้อยก็ได้ ขึ้นอยู่กับชนิดตัววิเคราะห์ โดยสารประกอบการตรวจวัดหรือตัวรับรู้ (Sensing element) อาจประกอบด้วย หน่วยโมเลกุลที่แตกต่างกัน เรียกว่า Recognition receptor หรือในอีกทางหนึ่ง องค์ประกอบตัวรับสัญญาณ (Recognition element) สามารถเป็นวัสดุที่ประกอบอยู่ในบางตำแหน่งของ Recognition sites หรือเป็นวัสดุตัวเดียวกันกับ Recognition sites ก็ได้ แต่สามารถมีปฏิกิริสัมพันธ์ กับตัววิเคราะห์ได้ โดยในเซนเซอร์เคมีมีฟังก์ชันของ Recognition และ Transduction จะถูกรวบรวมอยู่ใน อุปกรณ์เดียวกัน โดยอุปกรณ์วิเคราะห์ที่ไม่มีฟังก์ชัน Recognition ประกอบอยู่จะไม่เป็นเซนเซอร์เคมีแต่เป็นตัวแปลงสัญญาณความเข้มข้น (Concentration transducer) เช่น เครื่องชั่ง เป็นต้น

โดยผลจากการมีปฏิกิริสัมพันธ์ระหว่างตัววิเคราะห์กับ Sensing element จะทำให้ Sensing element แสดงสมบัติทางกายภาพหรือเคมีบางอย่าง โดยแตกต่างกันไปตามความเข้มข้นของตัววิเคราะห์ ซึ่งเพื่อให้ผู้ใช้สามารถประเมินและเข้าถึงข้อมูลได้ เซนเซอร์เคมีจะแปลงการเปลี่ยนแปลงสมบัติดังกล่าวที่เกิดขึ้นเมื่อทำปฏิกิริยากับตัววิเคราะห์ เป็นปริมาณทางกายภาพที่สามารถวัดได้ กระบวนการนี้เรียกว่า การแปลงสัญญาณ (Signal transduction) หรือการส่งสัญญาณ (Signaling) เป็นอุปกรณ์ที่แปลงข้อมูลชนิดหนึ่งของระบบไปเป็นอีกชนิด หนึ่ง เช่น แปลงสมบัติทางเคมีไปเป็นสมบัติทางกายภาพ ซึ่งจะเรียกส่วนนี้ว่า Transducer [61]

Sensing element และ Transducer สามารถเป็นวัสดุที่แตกต่างกันในอุปกรณ์ได้ และในบางประเภทของเซนเซอร์เคมี ก็ไม่มีความแตกต่างทางกายภาพระหว่าง Sensing element และ

Transducer แต่อย่างไรก็ตาม ความแตกต่างระหว่างฟังก์ชัน Recognition และ Transduction โดยเฉพาะอย่างยิ่งกระบวนการทางกายภาพและทางเคมีก็ยังคงมีอยู่

แนวความคิดของเซนเซอร์โมเลกุล (Molecular sensor) ปรากฏบ่อยครั้งในงานวิจัย โดยเซนเซอร์โมเลกุลเป็นโมเลกุลที่มี 2 หน่วยงานที่แตกต่างกัน ส่วนที่หนึ่งสามารถเป็นส่วนที่ติดกับตัววิเคราะห์ เช่น ไอออน ในขั้นตอนการคัดเลือกตรวจวัดสาร ในขณะที่อีกหนึ่งส่วนจะเปลี่ยนแปลงสมบัติทางเคมีฟิสิกส์บางอย่าง เช่น การดูดซับแสง การปล่อยแสง เป็นต้น จากการตอบสนองที่มีผลมาจากการผูกติดกับส่วนวิเคราะห์ [62] ดังนั้นส่วนรับรู้และส่วนการแปลงสัญญาณจะถูกดำเนินการโดยโมเลกุลเดียวกัน

2.2.2 กลไกการรับรู้ (Recognition Methods)

2.2.2.1 ลักษณะทั่วไป

ในความหลากหลายของวิธีการรับรู้ (Recognition methods) ที่ถูกนำมาใช้ในเซนเซอร์ โดยลักษณะทั่วไปของกระบวนการรับรู้แทบจะอธิบายได้ยากเนื่องจากมีหลายลักษณะรายละเอียดต่างๆ ของวิธีการรับรู้ ชนิดของกระบวนการรับสัญญาณเกิดขึ้นตามรูปแบบปฏิกิริยาดังสมการที่ 2.1 [58]



ซึ่ง A คือ ตัววิเคราะห์, R คือ ตัวรับสัญญาณ และ P คือ ผลของปฏิกิริยาระหว่างตัววิเคราะห์และตัวรับสัญญาณ ลูกศรไปกลับแสดงให้เห็นว่ากระบวนการรับรู้เป็นกระบวนการย้อนกลับได้เมื่ออยู่จุดสมดุล การย้อนกลับของกระบวนการเกิดจากผลผลิต P ที่เกี่ยวข้องกับพันธะเคมี เช่น พันธะไอออนิก พันธะไฮโดรเจน และปฏิสัมพันธ์วานเดอร์วาลส์ การกระบวนการรับรู้สามารถคำนวณค่าคงที่สมดุลของ K_A [58] ซึ่งถูกกำหนดได้จากสมการที่ 2.2

$$K_A = \frac{C_P}{C_A C_R} \quad (2.2)$$

โดย C แทนค่าความเข้มข้นของชนิดตัวอักษรที่ถูกห้อย ค่าคงที่สมดุลนี้บ่งบอกความสัมพันธ์ของตัวรับรู้กับตัววิเคราะห์ผลของความสัมพันธ์ที่ดีส่งผลให้มีค่าคงที่สมดุลที่สูง ถ้าการตอบสนองเซนเซอร์ขึ้นอยู่กับค่าความเข้มข้นของผลผลิต ดังนั้นการตอบสนองจะถูกกำหนด โดยความเข้มข้นของตัววิเคราะห์ในตัวอย่าง ลักษณะที่สำคัญของกระบวนการรับรู้ คือมันจำเพาะเจาะจง ซึ่งเป็นประสิทธิภาพของเซนเซอร์เพื่อตอบสนองต่อตัววิเคราะห์เป็นพิเศษ และไม่ตอบสนองต่อชนิดอื่น ที่ยังมีอยู่ในตัวอย่างและทำหน้าที่รบกวนความสัมพันธ์ระหว่าง ตัวรับรู้ โดยตัวรับสามารถแทนเป็นสมการได้ดังสมการที่ 2.3 [58]



ความสัมพันธ์ของตัวรับสัญญาณสำหรับชนิด B ถูกแสดงโดยค่าคงที่สมดุลดังสมการที่ 2.4

$$K_B = \frac{C_Q}{C_B C_R} \quad (2.4)$$

ความจำเพาะเจาะจงของเซนเซอร์สำหรับตัววิเคราะห์เป็นอย่างแน่นอน โดยทั่วไปอัตราส่วนของค่าคงที่สมดุลและความจำเพาะเจาะจงที่ดีที่สุด ได้มาจาก $K_A/K_B \gg 1$

2.2.2.2 การดูดซับแก๊สและไอ (Gas and vapor adsorption)

การวัดแก๊สและไอเป็นหัวข้อที่น่าสนใจมากในพื้นที่ต่างๆ รวมไปถึงการเฝ้าระวังคุณภาพอากาศ และการควบคุมแก๊สอันตรายและไอในสภาพแวดล้อมด้านอุตสาหกรรม โดยทั่วไปวิธีการรับรู้สำหรับแก๊สและไอขึ้นอยู่กับวิธีการดูดซับทั้งที่พื้นผิวหรือดูดซึมภายในวัสดุที่ถูกใช้เป็นตัวรับรู้ ขึ้นอยู่กับสารตัวอย่าง วัสดุต่างๆ ที่ถูกนำมาใช้เป็นตัวรับรู้แก๊สและไอ รวมไปถึงโลหะบางชนิด วัสดุพอลิเมอร์ หรือวัสดุอินทรีย์ การดูดซับและดูดซึมสามารถเป็นปรากฏการณ์ทางฟิสิกส์เพียงอย่างเดียวหรืออาจสามารถเป็นแบบผสมกันระหว่างปฏิกิริยาเคมีที่ปรับเปลี่ยนสถานะทางเคมีของตัววิเคราะห์ หรือที่ของวัสดุรับรู้

2.2.3 กระบวนการแปลงสัญญาณ (Transduction Methods)

2.2.3.1 ลักษณะโดยทั่วไป (General aspects)

วิธีการแปลงสัญญาณสามารถแยกแยะออกเป็น 2 วิธีการหลักๆ ได้แก่ การแปลงสัญญาณทางเคมี ทำได้โดยการตรวจสอบการเปลี่ยนแปลงในองค์ประกอบทางเคมีของ Sensing element ในการตอบสนองต่อกระบวนการรับรู้

ส่วนการแปลงสัญญาณทางกายภาพเป็นการมุ่งเน้นที่คุณสมบัติทางกายภาพที่เฉพาะเจาะจงของ Sensing element ที่มีผลจากการมีปฏิสัมพันธ์กับสารวิเคราะห์ วิธีแปลงสัญญาณทางกายภาพทั่วไปนั้นขึ้นอยู่กับการวัดมวล ตรวจจับหักเห สมบัติไดอิเล็กทริก หรือความต้านทานไฟฟ้า

2.2.3.2 ตัวแปลงสัญญาณแบบวัดค่าต้านทาน และ แบบวัดค่าการเก็บประจุ (Resistive and capacitive transduction)

ความสัมพันธ์ระหว่างสารวิเคราะห์กับวัสดุรับรู้ที่มีความจำเพาะอย่างถูกต้องสามารถนำไปสู่การเปลี่ยนแปลงในสมบัติทางไฟฟ้าของวัสดุ ดังนั้นความสัมพันธ์ของแก๊สไวไฟกับโลหะออกไซด์ของ สารกึ่งตัวนำ (Semiconductor metal oxides) ส่งผลให้เกิดการเปลี่ยนแปลงความต้านทานไฟฟ้าตามฟังก์ชันของความเข้มข้นของสารวิเคราะห์ ซึ่งเป็นพื้นฐานของการตัวแปลงสัญญาณแบบวัดความต้านทาน (Resistive transduction)

นอกจากนี้สมบัติทางไฟฟ้าที่ได้รับผลกระทบจากกระบวนการแปลงสัญญาณคือ ค่าคงที่ไดอิเล็กทริก (Dielectric constant) ค่าคงที่ไดอิเล็กทริกสามารถประเมินได้โดย ให้อัตราส่วนเป็นไดอิเล็กทริกในโครงสร้างของตัวเก็บประจุและตัววัดความจุของตัวเก็บประจุ ซึ่งถือว่าเป็นค่าตัวแปลงสัญญาณแบบวัดค่าการเก็บประจุ (Capacitive transduction)

2.2.4 องค์ประกอบของเซนเซอร์และการประดิษฐ์ (Sensor configuration and fabrication)

เป้าหมายสูงสุดของการพัฒนาเซนเซอร์คือการเป็นอุปกรณ์ที่สามารถพัฒนาในระดับขายได้ เพื่อให้บรรลุเป้าหมาย เซนเซอร์ควรจะเป็นแบบง่าย แข็งแรง และง่ายต่อการใช้งาน ในส่วนด้านการใช้งาน เซนเซอร์ต้องสามารถพกพาได้ ในขณะที่การใช้งานด้านชีวการแพทย์ส่วนใหญ่ต้องการเซนเซอร์ที่ฝังในอวัยวะได้ เพื่อการตรวจวัดในร่างกายของชนิดสารเคมีของความสัมพันธ์ทางสรีรวิทยา ในกรณีนี้การทำให้อุปกรณ์มีขนาดเล็กลงเป็นเงื่อนไขที่จำเป็น อุปกรณ์ขนาดเล็ก (Miniaturization) ยังเป็นสิ่งสำคัญสำหรับการลดจำนวนตัวอย่างที่ต้องการและสำหรับการผสมผสานหลายๆ เซนเซอร์ในอาร์เรย์ เพื่อเพิ่มปริมาณศักยภาพทำงานที่สามารถทำได้และลดสัญญาณรบกวน

เซนเซอร์ขนาดเล็กเป็นการเพิ่มข้อดี คือความเป็นไปได้ของการสร้างเซนเซอร์อัจฉริยะ (Smart sensor) ในเซนเซอร์อัจฉริยะ เซนเซอร์ถูกรวมกับวงจรไมโครอิเล็กทรอนิกส์ที่ควบคุมตัวแปรที่เป็นฟังก์ชันและทำการประมวลผลอย่างต่อเนื่อง และนำข้อมูลสู่อุปกรณ์ภายนอก

ความทนทานที่ดีของเซนเซอร์สามารถทำได้ โดยทั่วไปจะใช้เทคโนโลยีการผลิตที่ซับซ้อนมาก ขึ้นและค่าใช้จ่ายที่มีราคาแพง จึงนำไปสู่ราคาที่สูงขึ้นของสินค้า ในทางกลับกันการทำงานของเซนเซอร์มีอายุการใช้เกี่ยวข้องกับการทดสอบเปรียบเทียบเบื้องต้นและเงื่อนไขต่างๆ หลังจากการทำงานในแต่ละรอบ ซึ่งมันไม่ง่ายที่จะทำได้ในภาคสนามหรือการใช้งานจำเป็นต้องมีการดูแลเป็นพิเศษ (Point-of-care application) ด้วยเหตุนี้ ในบางกรณีเซนเซอร์ที่ออกแบบราคาถูกจึงเป็นที่นิยม เช่น เซนเซอร์ใช้แล้วทิ้งสำหรับการใช้งานครั้งเดียว การวัดขนาดของเซนเซอร์ใช้แล้วทิ้งไม่สามารถทำได้ จึงเป็นสิ่งจำเป็นที่เทคโนโลยีการผลิตต้องรับประกันการผลิตให้ลักษณะการตอบสนองที่ดีมากในแต่ละชุดได้ ราคาสินค้าที่ถูกและพวกการทำซ้ำสามารถทำได้ โดยการยกเลิกระดับขั้นตอนการผลิตที่ใช้งาน ฝีมือในเทคโนโลยีสมัยใหม่ของการผลิตเซนเซอร์ขึ้นอยู่กับวิธีการใช้เครื่องจักรระดับไมโคร (Micromachining methods) โดยพัฒนาขั้นเริ่มต้นในพื้นที่ของเทคโนโลยีวงจรมิโครอิเล็กทรอนิกส์ (Microelectronic circuit technology) เทคนิคเครื่องจักรระดับไมครอนช่วยสำหรับการทำเซนเซอร์ขนาดเล็กและการผสมผสานของหลายๆ เซนเซอร์ในหนึ่งเซนเซอร์อาร์เรย์

การสุ่มตัวอย่างอย่างง่ายถูกใช้งาน โดยเซนเซอร์คาпилลารีฟิลล์ (Capillary fill sensor) เซนเซอร์ดังกล่าวจะเกิดจากสองแผ่นของแก้วที่ออกจากกันโดยช่องว่างขนาดเล็กเซนเซอร์มีรูปร่างเป็นฟิล์มบางลงบนผิวด้านในของแผ่นแก้ว ตัวอย่างจะเข้าสู่อุปกรณ์ที่มีการวัดในปริมาณเท่าเดิมโดยแรงคาพิลลารี (Capillary ascension) [63]

เซนเซอร์ทั่วไปหรือเซนเซอร์พื้นฐานเป็นอุปกรณ์ที่ใช้สำหรับการรวมกันอย่างง่ายของตัวรับ การรับรู้จากชั้นจำเพาะเพื่อที่จะได้เซนเซอร์สำหรับตัววิเคราะห์ต่างๆ ที่อยู่ในกลุ่มเดียวกัน โดยทั่วไป เซนเซอร์ทั่วไปประกอบไปด้วยตัวแปลงสัญญาณและสารเพิ่มเติม (Additional element) ที่ช่วย การบูรณาการของตัวรับรู้ในวิธีที่ง่ายและรวดเร็ว

2.2.5 คุณสมบัติของเซนเซอร์

2.2.5.1 การคัดสรรและความจำเพาะ (Selectivity and specificity)

รูปแบบสำคัญของคุณสมบัติคือการคัดสรรของเซนเซอร์ ซึ่งบ่งชี้ถึงขอบเขตที่ เซนเซอร์ สามารถกำหนดตัววิเคราะห์โดยเฉพาะ โดยไม่ให้เกิดการรบกวนจากส่วนประกอบสารอื่นๆ ของตัวอย่าง เพื่อที่จะอธิบายการคัดสรร ฟังก์ชันการตรวจวัดควรประกอบด้วยหนึ่งหรือสองวิธี เพิ่มเติม (Additional terms) ที่แสดงการรบกวนของสารประกอบไปกับตัววิเคราะห์ในตัวอย่าง ถ้าผลกระทบของเทอมดังกล่าวอยู่ต่ำกว่าระดับความผิดพลาดที่ยอมรับได้ เซนเซอร์จะมีการคัดสรรที่ น่าพอใจ ไม่เช่นนั้นเซนเซอร์จะให้ผลที่ผิดพลาดและคลาดเคลื่อนได้

การคัดสรรของเซนเซอร์ส่วนมากถูกกำหนดจากการคัดเลือกของความสัมพันธ์ระหว่างตัว วิเคราะห์กับตัวรับรู้ ในขั้นเริ่มต้นของเซนเซอร์เคมี การคัดสรรเป็นประเด็นที่สำคัญมากและเป็น จุดประสงค์หลักของการวิจัยด้านนี้ คือการหาวัสดุตัวรับรู้ที่มีการคัดเลือกที่เข้ากันได้กับตัววิเคราะห์ โดยเฉพาะ กลุ่มของเซนเซอร์ที่มีการคัดสรรไม่ดีสามารถให้ความเข้มข้นของชนิดของตัววิเคราะห์ได้ จากการประมวลผลที่เหมาะสม ในกรณีนี้ความคัดสรรต่ำเป็นข้อดีมากกว่าที่จะเป็นข้อเสีย [58]

2.2.5.2 การตรวจจับและความสามารถในการหาปริมาณ (Detection and quantification capabilities)

โดยทั่วไปเซนเซอร์ถูกออกแบบให้สามารถตรวจสอบความเข้มข้นมากกว่าใน ระดับที่กำหนดไว้พื้นฐาน ระดับความเข้มข้นต่ำสุดที่เซนเซอร์ยังสามารถเชื่อถือผลลัพธ์ได้จะเรียกว่า ข้อจำกัดของการตรวจสอบ (Limit of detection: LOD) LOD เป็นความเข้มข้นต่ำสุดหรือปริมาณ ของสารต่ำที่สุดที่สามารถแยกแยะจากช่วงที่ไม่มีสารภายในขอบเขตที่เชื่อถือได้ที่ระบุไว้ [58] ความหมายของคำถือว่าเป็นส่วนหนึ่งของนิยาม LOD ดังที่แสดงในสมการที่ 2.5 ถ้า y_b และ s_b คือ ค่าเฉลี่ยและค่าเบี่ยงเบนมาตรฐานของการวัดเบสไลน์ตามลำดับ

$$y_{LOD} = y_b + ks_b \quad (2.5)$$

เมื่อ k เป็นค่าตัวเลขที่ได้รับเลือกตามระดับที่มั่นใจได้ โดยทั่วไปแล้ว $k=3$ ค่า LOD ในรูปของ ความเข้มข้นได้รับจากค่า y_{LOD} โดยการใช้ฟังก์ชันการวัดขนาดของเซนเซอร์ นิยามของ LOD พิสูจน์ให้เห็นว่าค่าพารามิเตอร์นี้ขึ้นอยู่กับ 2 ปัจจัยได้แก่ การตอบสนองของเบสไลน์ (Blank response) และ ค่าเบี่ยงเบนมาตรฐาน (Standard deviation) LOD ที่ได้จาก *Blank response* ต่ำ และสัญญาณ รบกวนเพิ่มเติม (ที่ขึ้นกับค่า s_b) ต่ำมากๆ เซนเซอร์ LOD สามารถขึ้นอยู่กับคุณลักษณะเฉพาะของ

กระบวนการรับรู้และวิธีแปลงสัญญาณทั้งคู่ เป็นที่ชัดเจนที่ขีดจำกัดการวัดขึ้นอยู่กับความผันผวนในสัญญาณเบสไลน์เปล่า (Blank signal) การผันผวนเบสไลน์อาจมีผลมาจากสัญญาณรบกวนจากกระบวนการในฟังก์ชันเซนเซอร์ เช่น สัญญาณรบกวนจากเซนเซอร์และจากการเรียกข้อมูลจากอุปกรณ์

การตอบสนองไวของเซนเซอร์ แสดงให้เห็นการเปลี่ยนแปลงในการตอบสนองที่เกิดขึ้นจากหน่วยความแตกต่างในความเข้มข้น ยิ่งเห็นได้ชัดว่า LOD เชื่อมโยงกับความไวการตอบสนอง โดย LOD ได้รับจากค่า y_{LOD} คูณกับค่าการตอบสนอง บ่อยครั้งที่การตอบสนองรวมกลุ่มใช้กับศักยภาพในการวัดการใช้ผิดๆ นี้ ไม่เป็นมาตรฐานของ IUPAC

ทุกประเภทของเซนเซอร์สามารถตรวจสอบความเข้มข้นภายในช่วงความกว้างของความเข้มข้นน้อยหรือมากได้ ซึ่งเรียกว่าช่วงการตอบสนอง ขีดจำกัดล่างของช่วงการตอบสนองคือ LOD ที่นำเสนอก่อนหน้านี้การกำหนดค่าพารามิเตอร์นี้ให้ถูกต้องมากขึ้นคือ ขีดจำกัดล่างของการตรวจวัด ขีดจำกัดบนของช่วงความเข้มข้น คือค่าความเข้มข้นที่ซึ่งการตอบสนองเบี่ยงเบนจากการคาดการณ์ฟังก์ชันการวัด (Assumed calibration) อย่างมีนัยยะสำคัญ ยกตัวอย่างเช่น ส่วนเบี่ยงเบนที่เห็นได้ชัด (Marked deviation) จากฟังก์ชันสมการเส้นตรง (Linear calibration) กำหนดเป็นขีดจำกัดบนของการตรวจวัด การเบี่ยงเบนนี้สามารถถูกกำหนดโดย ปัจจัยต่างๆ เช่น การอึดตัวของตัวรับรู้กับตัววิเคราะห์ อัตราส่วนระหว่างขีดจำกัดการตรวจวัดขีดล่างกับขีดบน แสดงเป็นช่วงไดนามิกของเซนเซอร์ โดยช่วงการตอบสนองของขนาดประมาณสิบเท่า นั่นคือ ช่วงไดนามิกประมาณ 10 เป็นความต้องการขั้นต่ำ [58]

2.2.5.3 เวลาการตอบสนอง (Response time)

โดยทั่วไป เซนเซอร์ถูกนำมาใช้เพื่อดำเนินการวิเคราะห์ชุดของตัวอย่างทดสอบอย่างต่อเนื่อง การทำงานของกระบวนการวิเคราะห์ถูกกำหนดโดยเวลาที่ต้องใช้จากการทำงานที่เพิ่มขึ้นมา เช่น ช่วงการทำความสะอาดเซนเซอร์ เงื่อนไขของตัวอย่าง (ความเข้มข้น) และ ช่วงให้ตัวอย่างตอนเริ่มต้น เวลาในการตอบสนองของเซนเซอร์อาจกำหนดได้จากขอบเขตของปริมาณสารที่ให้ในช่วงเวลาหนึ่ง เวลาการตอบสนองคือเวลาที่ผ่านมตั้งแต่ตัววิเคราะห์ถูกเพิ่มเข้าสู่ระบบ จนเมื่อการตอบสนองเซนเซอร์ถึงค่าคงที่ ในระหว่างช่วงเวลานี้เซนเซอร์ทำงานอยู่ชั่วคราว ดังนั้นเวลาการตอบสนองสามารถกำหนดจากความเร็วในการแพร่ของตัววิเคราะห์ถึงระบบรับรู้ หรือจากอัตราความสัมพันธ์ระหว่างตัววิเคราะห์กับตัวรับรู้ หรือจากทั้งคู่ ในกรณีที่เวลาในการตอบสนองต่ำกว่า 1 นาที ถือว่ายอมรับได้ และถ้ายังอยู่ประมาณ 10 นาที ก็ยังถือว่าเป็นผลที่น่าพอใจ ในขณะที่เวลาการตอบสนองที่นานกว่านี้ยังพอรับได้ ถ้าธรรมชาติของกระบวนการทางเคมีกายภาพในเซนเซอร์ไม่ยอมให้ปรับปรุง (ไม่สามารถปรับปรุงกระบวนการให้เร็วกว่านี้ได้แล้ว หรือไม่ยอมจับกับตัววิเคราะห์)

2.2.6 นิยามกลไกการดูดซับไอระเหยบนพื้นผิววัสดุของแข็ง

การดูดซับ (Adsorption) คือศัพท์ที่ใช้ในการอธิบายกระบวนการของโมเลกุลที่ก่อกำกับพื้นผิววัสดุ ซึ่งแตกต่างกับการดูดซึม (Absorption) ซึ่งเป็นการที่โมเลกุลถูกป้อนเข้าสู่โครงสร้างของพื้นผิว โดยสามารถเขียนสูตรการดูดซับ (The fractional coverage of adsorbate) ได้ดังต่อไปนี้

$$\theta = \frac{\text{จำนวนของตำแหน่งพื้นผิวที่ถูกครอบคลุมโดยตัวดูดซับ}}{\text{จำนวนตำแหน่งพื้นผิวที่สามารถดูดซับได้ทั้งหมด}} \quad (2.6)$$

เมื่อ $\theta = 1$ หมายถึงชุดตำแหน่งถูกดูดซับทั้งหมด ถูกเรียกว่า การดูดซับแบบชั้นเดียว (Monolayer) การดูดซับแบบแอสโซซิเอทีฟ (Associative adsorption) คือการที่โมเลกุลดูดซับบนพื้นผิวจากเฟสแก๊สโดยไม่มีการแตกตัวโมเลกุล ถ้าหากแก๊สที่เกิดกระบวนการดูดซับเกิดการแตกตัวโมเลกุลขึ้น จะเรียกกระบวนการนี้ว่า การดูดซับแบบดิสโซซิเอทีฟ (Dissociative adsorption) โดยผู้ที่อธิบายโมเดลความสัมพันธ์ระหว่างเฟสความเป็นแก๊สและเฟสการดูดซับได้อย่างดีเยี่ยมคือ Irving Langmuir

2.3 การพัฒนาแก๊สเซนเซอร์สำหรับตรวจวัดสารอินทรีย์ระเหยง่าย

สารอินทรีย์ระเหยง่าย (Volatile organic compounds: VOCs) คือ กลุ่มสารประกอบอินทรีย์ที่มีองค์ประกอบของคาร์บอนอินทรีย์ (Organic Carbon) อยู่ในรูปของของแข็งหรือของเหลว โดยโมเลกุลส่วนใหญ่ประกอบไปด้วยพันธะระหว่างคาร์บอนกับคาร์บอนไฮโดรเจน ไนโตรเจน หรือซัลเฟอร์ หรืออาจจะมีออกซิเจนและคลอรีนรวมด้วย ยกเว้น คาร์บอนเนตคาร์บอน กลุ่มคาร์บอนคาร์ไบด์, คาร์บอนมอนอกไซด์ และ คาร์บอนไดออกไซด์ โดยสาร VOCs เป็นสารสามารถระเหยเป็นไอได้ที่อุณหภูมิห้อง ซึ่งเมื่อระเหยสู่บรรยากาศสามารถคงตัวอยู่ในอากาศได้เป็นระยะเวลาสั้น [1, 5]

แหล่งกำเนิด VOCs เกิดจากการทำกิจกรรมจากครัวเรือนและโรงงานอุตสาหกรรม ซึ่งมาจากผลิตภัณฑ์หลายอย่าง เช่น สีทาบ้าน, ควันบุหรี่, น้ำยาฟอกสี, สารตัวทำลายในพืชม, จากอุปกรณ์รถยนต์, โรงงานอุตสาหกรรม เป็นต้น [5] ซึ่งสาร VOCs มีความอันตรายต่อสิ่งแวดล้อมและสิ่งมีชีวิต จึงมีความจำเป็นต้องมีการควบคุมค่าความเข้มข้นของสาร VOCs ในบรรยากาศ โดยกรมควบคุมมลพิษ [1] ดังตารางที่ 2.2 ซึ่งการสะสมของ VOCs ในปริมาณที่มากเกินไปเกินกำหนดจากองค์การควบคุมมลพิษต่างๆ จะมีผลกระทบทางสุขภาพและเป็นอันตรายต่อสุขภาพ เช่น หอบหืด เวียนหัว อาเจียน มีความเสี่ยงเกิดมะเร็งสูง นอกจากนี้สามารถเสียชีวิตได้ถ้าหากได้รับในปริมาณที่มากเกินไป ดังนั้นจึงมีความจำเป็นที่จะต้องมียุทธศาสตร์ที่สามารถตรวจวัดและเฝ้าระวังมลภาวะในอากาศได้อย่างทันที่

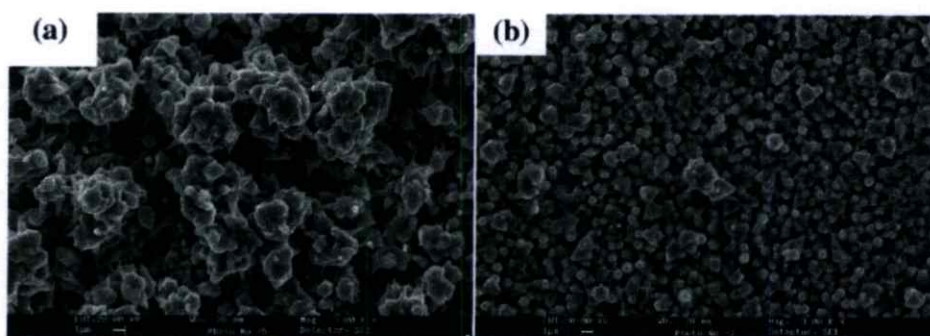
ตารางที่ 2.2 ค่าเผื่อระวางสำหรับสารอินทรีย์ระเหยง่ายในบรรยากาศโดยทั่วไปในเวลา 24 ชั่วโมง [1]

| VOCs | ค่าเผื่อระวาง 24 ชม. ($\mu\text{m}/\text{m}^3$) |
|----------------------|---|
| Acetaldehyde | 860 |
| Benzene | 7.6 |
| Carbon Tetrachloride | 150 |
| Chloroform | 57 |
| 1,2-Dichloroethane | 370 |
| Dichloromethane | 210 |
| Vinyl chloride | 20 |

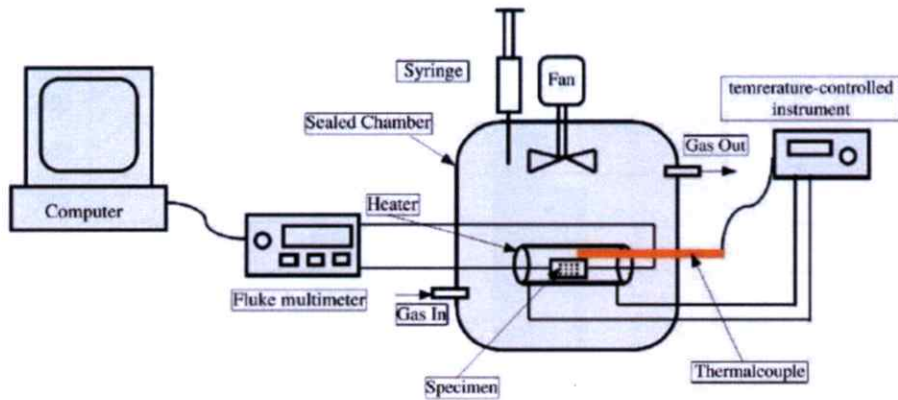
ดังนั้นแก๊สเซนเซอร์จึงเป็นอุปกรณ์ตรวจวัดที่น่าสนใจเป็นอย่างมากในปัจจุบัน เนื่องจากเป็นอุปกรณ์ที่สามารถตรวจวัดได้อย่างทันที่ทั้งที่และสามารถพกพาได้ ซึ่งหลายงานวิจัยมีการศึกษาเกี่ยวกับการนำวัสดุแต่ละชนิดมาใช้งานเป็นตัวตรวจวัด โดยสามารถแบ่งออกได้ดังต่อไปนี้

2.3.1 แก๊สเซนเซอร์โดยใช้วัสดุโลหะออกไซด์

ในกลุ่มโลหะออกไซด์สารที่นิยมใช้เช่น ซิงค์ออกไซด์ (ZnO), ไททาเนียมไดออกไซด์ (TiO_2) และ ทินออกไซด์ (SnO_2) เป็นต้น ดังในงานวิจัยของ X. Li และคณะ [64] ได้ทำการศึกษาใช้ ดีบุก (Sn) ผสมในสังกะสีออกไซด์ (ZnO) ในการตรวจวัดไอระเหยเอทานอลและอะซีโตน โดยเปรียบเทียบประสิทธิภาพการวัดไอระเหยดังกล่าว จากวัสดุ ZnO กับ Sn-doped ZnO โดยแสดงโครงสร้างของวัสดุ ดังภาพที่ 2.9

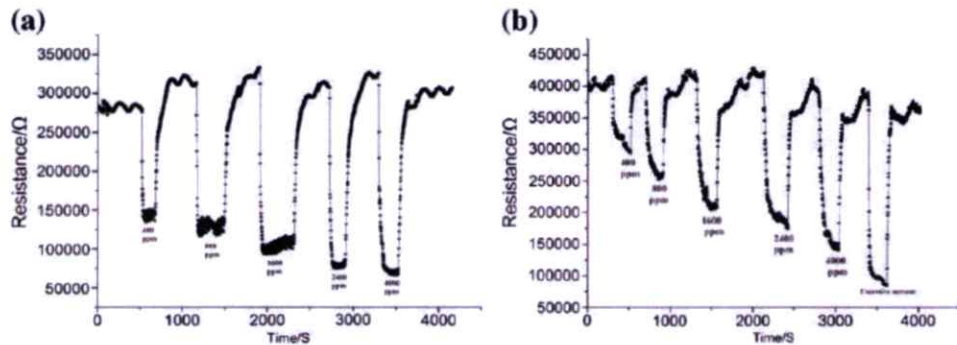


ภาพที่ 2.9 ภาพ SEM ของ (a) ZnO และ (b) Sn-doped ZnO [64]



ภาพที่ 2.10 แสดงแผนผังระบบวัดแก๊สเซนเซอร์ [64]

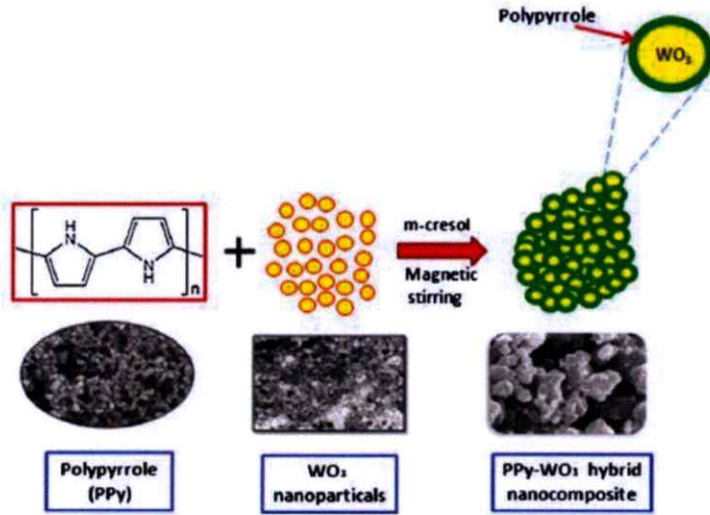
จากภาพที่ 2.10 แสดงระบบการวัดในงานวิจัย เป็นการวัดไอระเหยโดยใช้การหดยดสารละลายเข้าสู่ ระบบแล้ววัดไอระเหยจากสารละลายในระบบ ระบบวัดในงานวิจัยใช้อากาศเป็นค่าอ้างอิง โดยวัดจากการเปลี่ยนแปลงความต้านทานของวัสดุที่เปลี่ยนไปเมื่อไอระเหยมาสัมผัส ซึ่งจากงานวิจัยพบว่าวัสดุแต่ละชนิดจะให้ผลการวัดไอระเหยที่แตกต่างกัน ดังภาพที่ 2.11



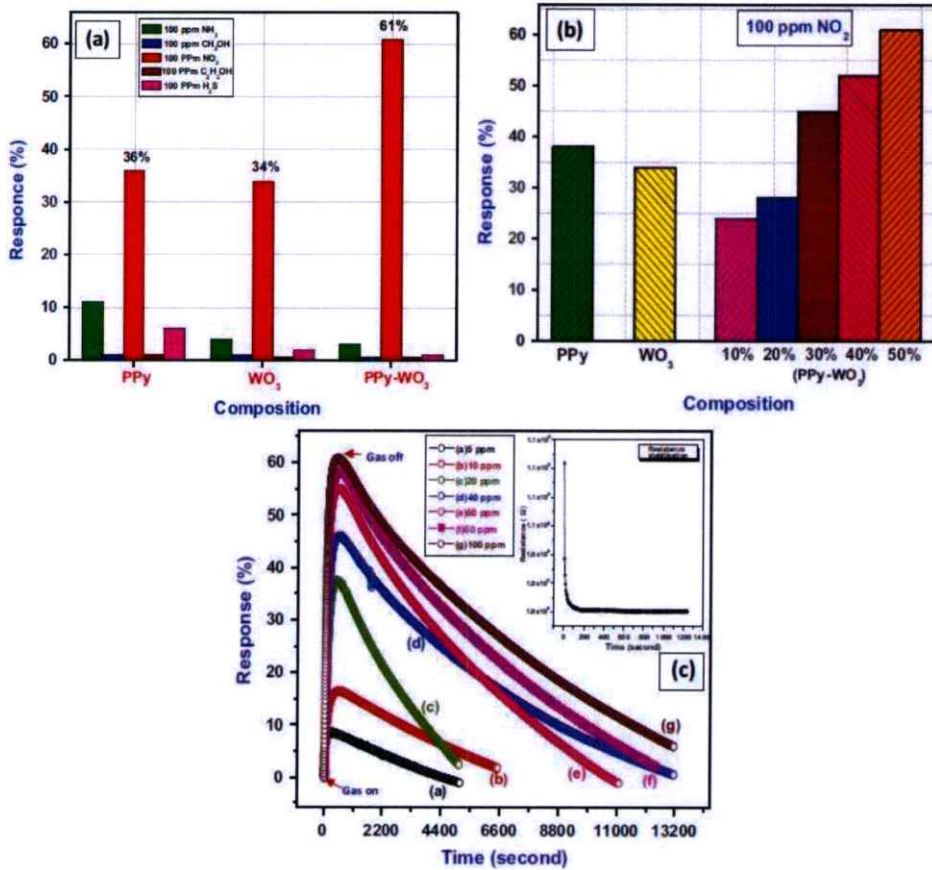
ภาพที่ 2.11 ค่าการตอบสนองของ (a) เซนเซอร์ Sn doped ZnO ต่อไอระเหยอะซิโตนที่อุณหภูมิ 300 องศาเซลเซียสและ (b) เซนเซอร์ ZnO ต่อไอระเหยเอทานอลที่อุณหภูมิ 300 องศาเซลเซียส [64]

จากภาพที่ 2.11 แสดงถึงการตอบสนองของเซนเซอร์ที่อุณหภูมิ 300 องศาเซลเซียส โดยภาพที่ 2.11 (a) แสดงผลการตอบสนองต่อไอระเหยอะซิโตนที่ความเข้มข้นต่างๆ (400 - 4000 ppm) ของเซนเซอร์ Sn-doped ZnO และภาพที่ 2.11 (b) แสดงผลการตอบสนองต่อไอระเหยเอทานอลที่ความเข้มข้นต่างๆ (400 - 4000 ppm) ของเซนเซอร์ ZnO พบว่าเซนเซอร์ทั้งสองสามารถตอบสนองต่อไอระเหยดังกล่าวได้ ค่าการตอบสนองมากขึ้นเมื่อความเข้มข้นของสารละลายสูงขึ้น นอกจากนี้ในงานวิจัยยังศึกษาเกี่ยวกับปัจจัยจากอุณหภูมิในการตอบสนองโดยแสดงผลดังภาพที่ 2.12 แสดงผลการตอบสนองเฉลี่ยของเซนเซอร์ต่อไอระเหยโดยเปรียบเทียบอุณหภูมิในการวัด

เอทานอล (CH_3OH) เมทานอล ($\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$) และไฮโดรเจนซัลไฟด์ (H_2S) ซึ่งจากงานวิจัยพบว่าวัสดุแต่ละชนิดจะให้ผลการวัดโอระเหยที่แตกต่างกัน ดังภาพที่ 2.15



ภาพที่ 2.14 รูปแบบโครงสร้างวัสดุไฮบริด PPY-WO₃ [65]

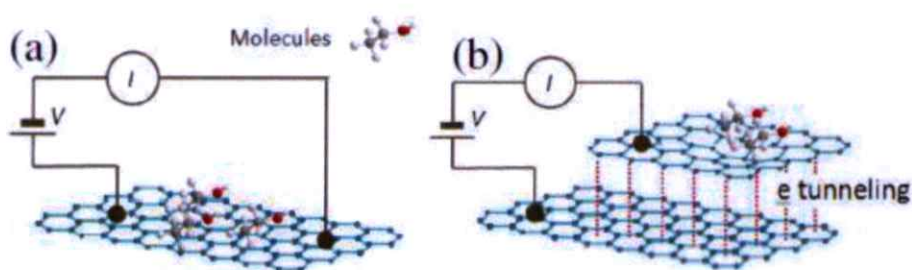


ภาพที่ 2.15 ค่าการตอบสนองของเซนเซอร์ PPy, เซนเซอร์ WO₃ และเซนเซอร์ไฮบริด PPY-WO₃ ต่อ (a) แก๊สแต่ละชนิด, (b) แก๊ส NO₂ และ (c) ค่าการตอบสนองต่อแก๊ส NO₂ ที่ความเข้มข้น 5-100 ppm ของเซนเซอร์ไฮบริด PPY-WO₃ [65]

จากภาพที่ 2.15 (a) เป็นการศึกษาความจำเพาะต่อแก๊สของเซนเซอร์ต่อแก๊สแต่ละชนิด พบว่า Hybrid $n\text{-WO}_3/\text{PPy}$ มีการตอบสนองต่อแก๊ส NO_2 สูงถึง 61% โดยตอบสนองได้ดีกว่าเซนเซอร์ PPy และเซนเซอร์ WO_3 โดยเซนเซอร์ทั้งสามชนิดแทบไม่ตอบสนองต่อแก๊สชนิดอื่นๆ ดังในภาพที่ 2.15 (b) พบว่ายิ่งปริมาณพอลิเมอร์ PPy มากขึ้น 50% แสดงผลการตอบสนองต่อแก๊ส NO_2 ที่ความเข้มข้น 100 ppm ได้ดีที่สุด และในรูปที่ 2.15 (c) เป็นการศึกษาการตอบสนองต่อแก๊ส NO_2 ที่ความเข้มข้นต่างๆ พบว่าเซนเซอร์ Hybrid $n\text{-WO}_3/\text{PPy}$ 50 % มีค่าการตอบสนองต่อ NO_2 สูงขึ้นเมื่อความเข้มข้นของแก๊สมากขึ้น จากงานวิจัยที่ข้างต้น แสดงให้เห็นถึงความสามารถในการตอบสนองต่อไอระเหยของเซนเซอร์โลหะออกไซด์ พบว่าเซนเซอร์ชนิดนี้สามารถตอบสนองต่อไอระเหย VOCs ได้ แต่เซนเซอร์จำเป็นต้องทำงานในอุณหภูมิที่สูง เพื่อให้ผลการตอบสนองที่ดีขึ้น จากปัญหาข้างต้น จึงทำให้มีการศึกษาวัสดุชนิดอื่นที่สามารถตรวจวัดได้ที่อุณหภูมิต่ำ

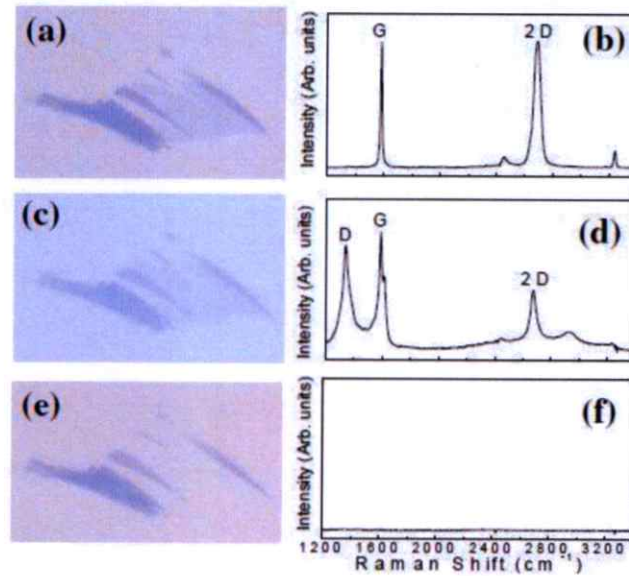
2.3.2 แก๊สเซนเซอร์โดยใช้วัสดุคาร์บอน

เพื่อให้แก๊สเซนเซอร์สามารถตรวจวัดได้ที่อุณหภูมิต่ำ ทำให้วัสดุคาร์บอนเป็นที่น่าสนใจ เช่น ท่อนาโนคาร์บอน (Carbon tubes: CNTs) [11, 12, 66] และกราฟีน [67-70] เป็นต้น เนื่องจากมีสมบัติทางไฟฟ้าที่น่าสนใจ และสามารถตรวจวัดไอระเหยได้ที่อุณหภูมิต่ำ ในงานวิจัยนี้จึงเน้นไปที่วัสดุกราฟีน โดยในงานวิจัย Highly sensitive bilayer structured graphene sensor ของ F.B. Rao และคณะ [67] ได้ทำการศึกษาเซนเซอร์วัดไอระเหยที่มีประสิทธิภาพการตอบสนองที่สูงจากวัสดุกราฟีน โดยเปรียบเทียบประสิทธิภาพระหว่างเซนเซอร์กราฟีนชั้นเดียวและกราฟีน 2 ชั้น ดังภาพที่ 2.16 แสดงแผนผังโครงสร้างเซนเซอร์กราฟีน (a) แบบชั้นเดียว (Intra-sheet) และ (b) แบบ 2 ชั้น (Inter-sheet)



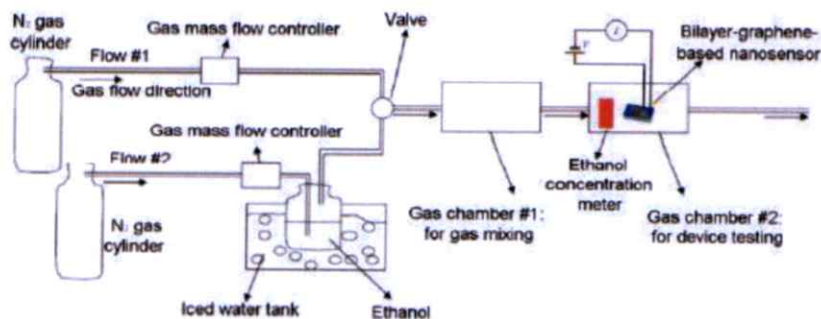
ภาพที่ 2.16 รูปแบบแผนผังโครงสร้างเซนเซอร์ (a) กราฟีนหนึ่งชั้น (Intra-sheet) และ (b) กราฟีน 2 ชั้น (Inter-sheet) [67]

โดยในงานวิจัยได้ทำการวิเคราะห์โครงสร้างกราฟีน 1 ชั้นและ 2 ชั้นที่ถูกกัดกร่อน ด้วยวิธีออกซิเจนพลาสมา (Oxygen plasma etching: OPE) ด้วยเทคนิครามานและกล้องจุลทรรศน์แบบใช้แสง ดังที่แสดงในภาพที่ 2.17 (a) เป็นภาพเชิงแสงของกราฟีน 2 ชั้น (b) เป็นกราฟรามานของกราฟีน 2 ชั้น และ (c) - (f) เป็นภาพเชิงแสงและกราฟรามานของกราฟีนที่ถูกกัด 1 ชั้นและ 2 ชั้น ด้วยวิธี OPE



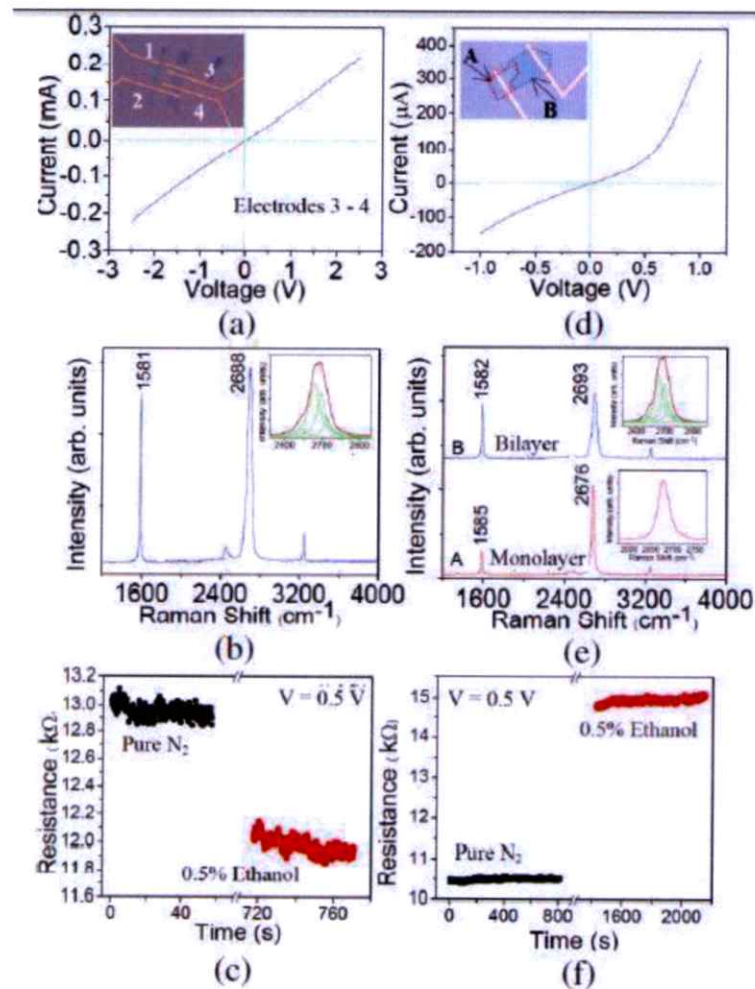
ภาพที่ 2.17 รูปร่างโครงสร้างของกราฟีนแบบ 2 ชั้นที่ใช้กระบวนการ OPE (a) ภาพเชิงแสงของกราฟีนแบบ 2 ชั้น (b) กราฟรามานของกราฟีนแบบ 2 ชั้น (c-f) ภาพเชิงแสงและรามานสเปกตรัมของกราฟีนที่ถูกกัดกร่อน 1 และ 2 ครั้งจากกระบวนการ OPE [67]

จากภาพพบว่ากราฟีน 2 ชั้น ในภาพที่ 2.17 (a) บริเวณที่มีสีเข้มเล็กน้อย แสดงโครงสร้างกราฟีนที่มีความเป็นระเบียบสูง กล่าวคือมีค่าความเข้มของพีก G และ 2D สูงมาก โดยพีก G แสดงถึงความเป็นระเบียบในชั้นโครงสร้างกราฟีน และพีก 2D แสดงถึงความเป็นกราฟีน และจำนวนชั้นของกราฟีน [71, 72] โดยแทบไม่มีพีก D โดยพีก D แสดงถึงความไม่เป็นระเบียบของโครงสร้างของกราฟีน [71, 72] ส่วนในภาพที่ 2.17 (c) แสดงภาพจากกล้องจุลทรรศน์แบบใช้แสงของกราฟีนที่ผ่านกระบวนการ OPE มาหนึ่งครั้ง พบว่าสีของกราฟีนมีความจางลง แสดงให้เห็นถึงการเปลี่ยนแปลงของจำนวนชั้นของกราฟีน โดยในภาพที่ 2.17 (d) เป็นการยืนยันว่ากราฟีนหนึ่งชั้นได้ถูกลบออกด้วยกระบวนการดังกล่าว และในส่วนภาพที่ 2.17 (e) เป็นการทำ OPE เพิ่มอีก 1 ครั้ง ซึ่งชี้ให้เห็นว่ากราฟีน 1 ชั้นถูกลบออกไปด้วย กระบวนการ OPE เนื่องจากไม่มีการแสดงพีกใดๆ ในภาพที่ 2.17 (f) ซึ่งแสดงให้เห็นว่ากระบวนการ OPE เป็นเทคนิคที่สามารถจัดการควบคุมรูปร่างโครงสร้างและจำนวนชั้นของกราฟีนได้



ภาพที่ 2.18 แสดงแผนผังระบบวัดแก๊สเซนเซอร์ [67]

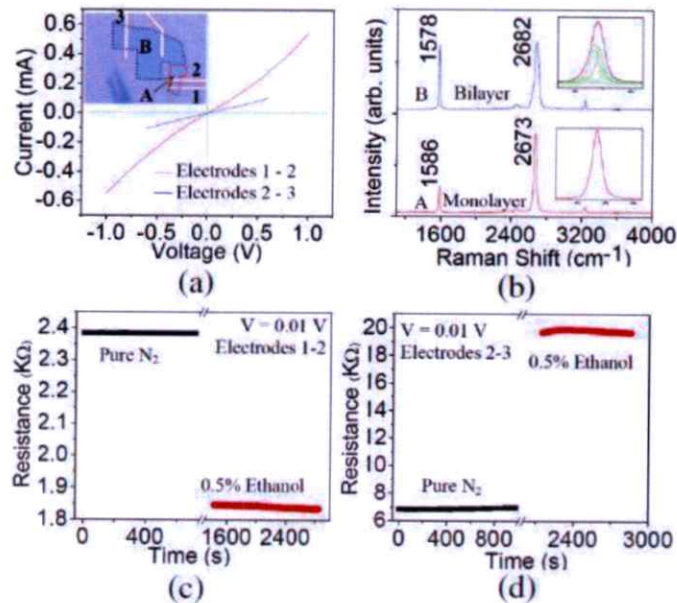
จากภาพที่ 2.18 แสดงให้เห็นถึงแผนผังระบบการทดสอบแก๊สของงานวิจัยดังกล่าว โดยใช้ไนโตรเจนเป็นแก๊สอ้างอิง และใช้ไนโตรเจนช่วยในการพาไอระเหยของสารทดสอบจากการเป่าไอ (Bubbling flow) เข้าสู่ระบบตรวจวัด โดยในงานวิจัยนี้ใช้ไอระเหยเอทานอลในการทดสอบประสิทธิภาพ ของเซนเซอร์ทั้ง 2 ชนิด ได้แก่ เซนเซอร์กราฟีน Intra-sheet และ Inter-sheet ดังในภาพที่ 2.18



ภาพที่ 2.19 (a) ภาพเชิงแสงและกราฟ IV curve (b) รามานสเปกตรัม และ (c) กราฟการเปลี่ยนแปลงค่าความต้านทานของเซนเซอร์ Intra-sheet ต่อเอทานอล และ (d) ภาพเชิงแสงและกราฟ IV curve (e) รามานสเปกตรัม และ (f) กราฟการเปลี่ยนแปลงค่าความต้านทานของเซนเซอร์ Inter-sheet ต่อไอระเหยเอทานอล [67]

จากภาพที่ 2.19 (a) และ (d) พบว่า กราฟ I-V ของเซนเซอร์กราฟีน Intra-sheet มีลักษณะกราฟเป็นเส้นตรง แสดงถึงสมบัติทางไฟฟ้าแบบโอฮมิก (Ohmic resistor) ส่วนกราฟ I-V ของเซนเซอร์กราฟีน Inter-sheet มีลักษณะสมบัติทางไฟฟ้าแบบชอกกี (Schottky diode) และในส่วนของรามานสเปกตรัมในภาพที่ 2.19 (b) และ (e) แสดงให้เห็นถึงโครงสร้างของกราฟีนที่มีความเป็นระเบียบสูง เนื่องจากแสดงพีก G และ 2D ที่สูงมาก โดยจากรามานสเปกตรัมของกราฟีนชั้นเดียวแสดงพีก 2D ที่สูงกว่าพีก G มาก เนื่องจาก พีก 2D เป็นการบ่งบอกจำนวนชั้นของกราฟีน ยิ่งจำนวน

ชั้นกราฟีนมาก พิค 2D ยิ่งมีความสูงน้อยลงและมีฐานพิกที่กว้างมากขึ้นด้วย ดังในรามานสเปกตรัมของกราฟีน 2 ชั้น (เส้นสีน้ำเงิน) ที่แสดงให้เห็นในภาพที่ 2.19 (e) ส่วนในภาพที่ 2.19 (c) และ (f) แสดงถึงการตอบสนองของเซนเซอร์ต่อไอระเหยของเอทานอล โดยพบว่าเมื่อมีไอระเหยเข้ามาในระบบ ทำให้ค่าความต้านทานของเซนเซอร์ทั้งสองชนิดเปลี่ยนแปลงไป โดยในเซนเซอร์กราฟีนชั้นเดียวค่าความต้านทานของอุปกรณ์มีค่าที่ลดลงจาก 12.95 กิโลโอห์ม เป็น 11.98 กิโลโอห์ม ซึ่งเปลี่ยนแปลงไป 7.51 % ในขณะที่เซนเซอร์กราฟีน 2 ชั้น มีค่าความต้านทานเพิ่มขึ้นจาก 10.5 กิโลโอห์ม เป็น 14.96 กิโลโอห์ม ซึ่งเปลี่ยนแปลงไป 42.48 % เมื่อไอระเหยของเอทานอล 5 % มาสัมผัส นอกจากนี้ในงานวิจัยนี้ยังได้ทำการประดิษฐ์เซนเซอร์แบบผสม กล่าวคือในอุปกรณ์มีทั้งกราฟีน 1 และ 2 ชั้น ดังภาพที่ 2.20

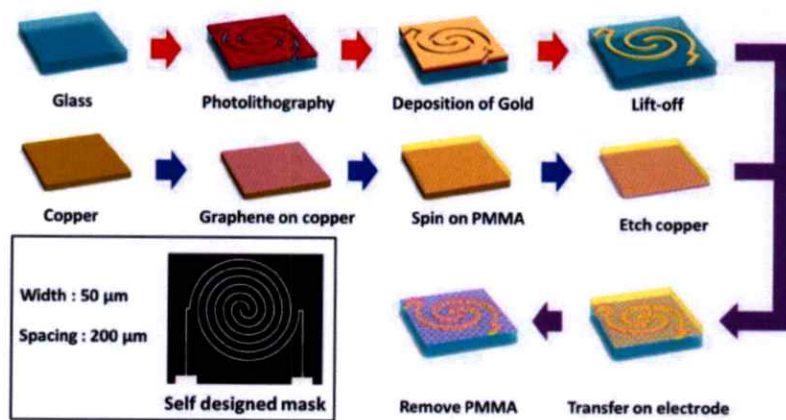


ภาพที่ 2.20 เซนเซอร์แบบผสม Intra-sheet (การต่อขั้วไฟฟ้า 1 และ 2) และ Inter-sheet (การต่อขั้วไฟฟ้า 2 และ 3) (a) ภาพเชิงแสงและกราฟ IV curve (b) รามานสเปกตรัม และกราฟการเปลี่ยนแปลงค่าความต้านทานของเซนเซอร์ผสมต่อไอระเหยเอทานอล (c) เซนเซอร์ Intra-sheet และ (d) เซนเซอร์ Inter-sheet [67]

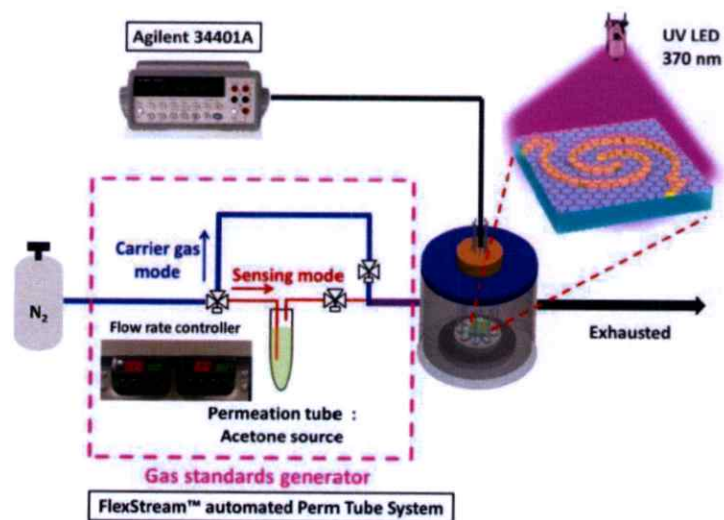
จากภาพที่ 2.20 (a) พบว่าพฤติกรรมทางไฟฟ้าของกราฟีนทั้ง 2 ชนิดเปลี่ยนไปเป็นแบบไม่เชิงเส้นเล็กน้อย เนื่องจากความต้านทานการสัมผัสระหว่างขั้วไฟฟ้า Ti/Au กับกราฟีน ส่วนการตอบสนองของเซนเซอร์แบบ Intra-sheet มีการตอบสนองสูงขึ้นจากแบบเดี่ยวถึง 22.79 % ส่วนแบบ Inter-sheet มีการตอบสนองสูงถึง 185.25 % ซึ่งคิดเป็น 8 เท่าของแบบ Intra-sheet ซึ่งเมื่อโมเลกุลเอทานอลถูกดูดซับบนชั้นบนของกราฟีน 2 ชั้น แรงระหว่างโมเลกุลภายในเอทานอลหรือแรงดึงผิว อาจมีอิทธิพลจากรอยบนชั้นบนของกราฟีน [73] การไม่มีรอยเหล่านี้สามารถทำให้เกิดระยะทางที่เพิ่มมากขึ้น ของระหว่างแผ่นกราฟีนทำให้ไม่เกิดกระแสทะลุผ่าน (Tunneling current) เนื่องจากความสัมพันธ์แบบเอ็กโปเนนเชียลระหว่างกระแสทะลุผ่านและระยะห่างระหว่างชั้น การเปลี่ยนแปลง

เพียงเล็กน้อย ของระยะทางดังกล่าวจะส่งผลให้เกิดการเปลี่ยนแปลงของกระแสทะลุผ่านอย่างมาก ซึ่งส่งผลให้อุปกรณ์มีความไวสูง

ในงานวิจัย Ultraviolet illumination effect on monolayer graphene-based resistive sensor for acetone detection ของ C.-M. Yang และคณะ [70] ทำการศึกษาวิจัย แก๊สเซนเซอร์กราฟีนสำหรับการตรวจสอบไอระเหยอะซิโตน โดยการเปรียบเทียบประสิทธิภาพในการตอบสนองจากการฉายยูวีตลอดเวลา ฉายยูวีระยะสั้น และไม่ฉายยูวี ในระหว่างการตรวจวัด โดยมีขั้นตอนการประดิษฐ์เซนเซอร์ดังที่แสดงในภาพที่ 2.21

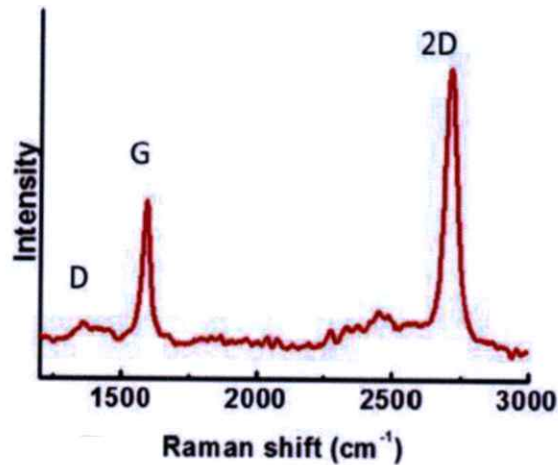


ภาพที่ 2.21 ขั้นตอนการประดิษฐ์เซนเซอร์กราฟีน [70]



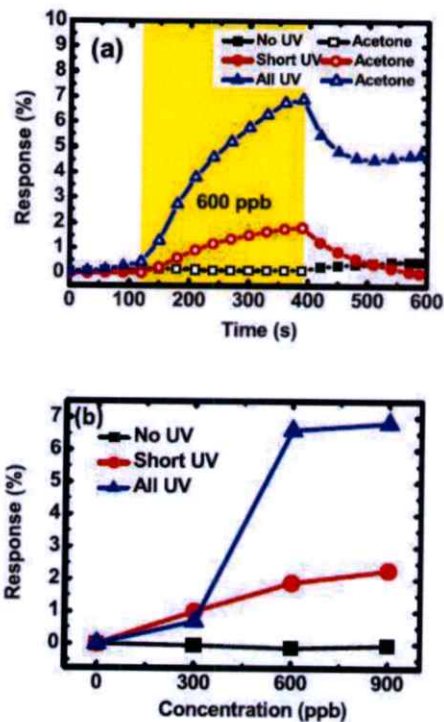
ภาพที่ 2.22 แผนผังระบบวัดแก๊สเซนเซอร์กราฟีน [70]

จากภาพที่ 2.22 แสดงถึงระบบการทดสอบไอระเหยอะซิโตน โดยใช้ไนโตรเจนเป็นแก๊สอ้างอิง และ ใช้ไนโตรเจนเป็นแก๊สในการพาไอระเหยตรวจสอบเข้าสู่ระบบ โดยในงานวิจัยตรวจสอบ ไอระเหยอะซิโตนที่ความเข้มข้นต่างๆ ได้แก่ 0 – 500 ppb



ภาพที่ 2.23 รามานสเปกตรัมของกราฟีน 1 ชั้น

จากภาพที่ 2.23 พบว่าโครงสร้างกราฟีนมีความเป็นระเบียบสูง เนื่องจากพีก G สูงกว่าพีก D และจากกราฟแสดงให้เห็นว่าเป็นกราฟีนแบบชั้นเดียว เนื่องจากมีพีก 2D สูงที่สุด [70]



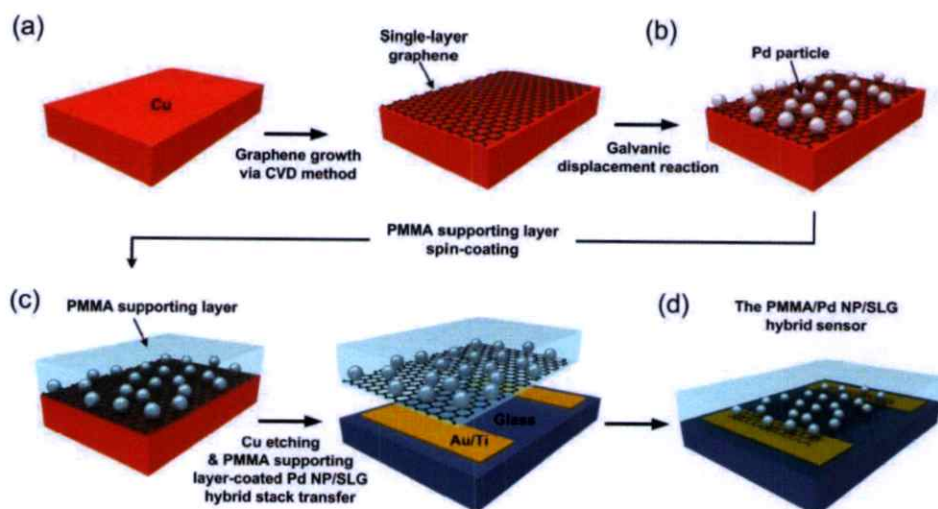
ภาพที่ 2.24 ค่าการตอบสนองต่อไอระเหยอะซิโตนของเซนเซอร์กราฟีน 1 ชั้นที่เปลี่ยนแปลงเวลาในการฉายยูวี (a) ที่ความเข้มข้น 600 ppb และ (b) ที่ความเข้มข้นแตกต่างกัน [70]

จากภาพที่ 2.24 (a) พบว่าเซนเซอร์สามารถตอบสนองต่อไอระเหยอะซิโตนได้เมื่อมีการฉายยูวี โดยในกรณีฉายยูวีตลอดเวลาสามารถตอบสนองต่อไอระเหยอะซิโตนได้ดีที่สุดที่ความเข้มข้นอะซิโตน 600 ppb และเซนเซอร์สามารถฟื้นตัวกลับคืนสภาพเดิมได้ เมื่อทำการไล่ไอระเหยอะซิโตนด้วยแก๊สไนโตรเจน ในขณะที่เซนเซอร์ที่ฉายยูวีตลอดเวลาไม่สามารถฟื้นตัวกลับคืนสภาพเดิม

ได้ และเมื่อทำการเปลี่ยนแปลงค่าความเข้มข้นไอระเหยอะซีโตน ดังในภาพที่ 2.24 (b) พบว่าค่าการตอบสนองต่อไอระเหยอะซีโตนของเซนเซอร์ที่ฉายยูวีตลอดเวลาและฉายยูวีระยะสั้น มีค่าการตอบสนองสูงกว่าเซนเซอร์ที่ไม่มีการฉายยูวี โดยเซนเซอร์ที่มีการฉายยูวีระยะสั้นมีค่าการตอบสนอง 1 %, 1.89 % และ 2.28 % ที่ ความเข้มข้นที่ 300, 600 และ 900 ppb ตามลำดับ ในขณะที่เซนเซอร์ที่มีการฉายยูวีตลอดเวลา มีค่าการตอบสนอง 1 %, 5.2 % และ 7 % ที่ความเข้มข้นที่ 300, 600 และ 900 ppb ตามลำดับ โดยกลไกการตอบสนองของเซนเซอร์ ในกรณีเซนเซอร์กราฟีนแบบไม่ฉายยูวี กราฟีนประพฤติเป็นสารกึ่งตัวนำชนิดพี (P-type) [74] เนื่องจากกราฟีนให้อิเล็กตรอนแกมโมเลกุลน้ำและออกซิเจนที่มาเกาะบนพื้นผิว ซึ่งเมื่อไอระเหยอะซีโตนมาดูดซับกราฟีน ทำให้เกิดได้ยากเนื่องจากบริเวณผิวกราฟีนเต็มไปด้วยโมเลกุลน้ำและออกซิเจน ส่วนในกรณีของเซนเซอร์กราฟีนที่ฉายยูวีทั้งระยะสั้นและตลอดเวลา โมเลกุลน้ำและออกซิเจนได้รับพาหะโฮลจากกราฟีน ทำให้หลุดออกจากผิวกราฟีน ทำให้กราฟีนประพฤติเป็นสารกึ่งตัวนำชนิดเอ็น (N-type) [75] ดังนั้นเมื่อไอระเหยอะซีโตนมาดูดซับกราฟีน จึงมีพื้นที่สัมผัสมากพอให้เกิดการตอบสนองต่อไอระเหย แต่อย่างไรก็ตามแก๊สเซนเซอร์จากวัสดุคาร์บอน ยังมีข้อเสียตรงที่ไม่สามารถจำเพาะเจาะจงต่อไอระเหยและการตอบสนองต่อไอระเหย VOCs ยังต่ำ จึงทำให้มีการนำวัสดุคาร์บอน มาผสมกับวัสดุอื่น (Composites) เพื่อเพิ่มประสิทธิภาพของอุปกรณ์ [76-79]

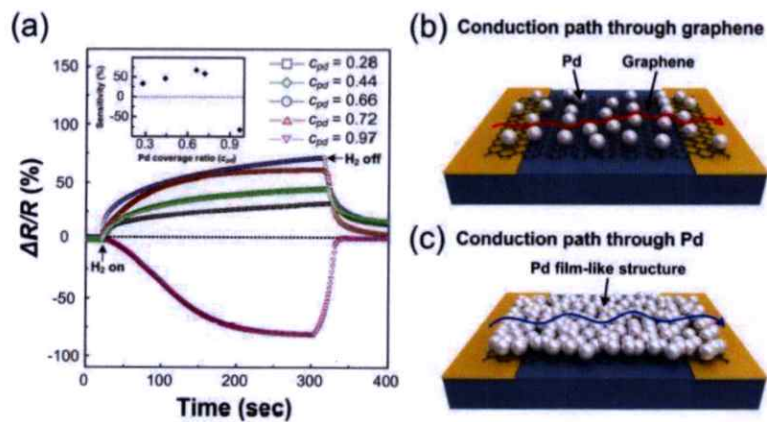
2.3.3 แก๊สเซนเซอร์โดยใช้วัสดุไฮบริดนาโนคาร์บอน

เพื่อเพิ่มประสิทธิภาพของอุปกรณ์ ให้สามารถตอบสนองได้ที่อุณหภูมิห้อง และมีความไวและความจำเพาะต่อไอระเหยตรวจสอบสูง ทำให้การนำวัสดุคาร์บอนมาผสมกับวัสดุอื่นเป็นที่สนใจ โดยในงานวิจัยนี้มุ่งเน้นไปที่วัสดุกราฟีนผสม (Hybrid graphene) โดยข้อนำเสนองานวิจัย ได้แก่ งานของ J. Hong และคณะ [76] เพื่อการศึกษาประสิทธิภาพของเซนเซอร์ไฮบริดกราฟีนกับอนุภาคนาโนพาลลาเดียม (Palladium nanoparticle: Pd NP) ที่เคลือบด้วยพอลิเมอร์โพลีเมทิลเมทาคริลเลต (Poly(methyl methacrylate): PMMA) เพื่อตรวจวัดแก๊สไฮโดรเจน โดยมีขั้นตอนการผลิตดัง ภาพที่ 2.25

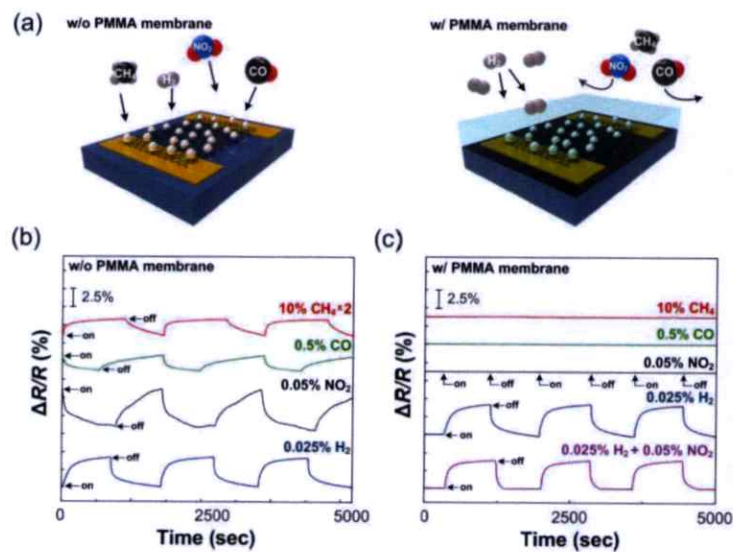


ภาพที่ 2.25 ขั้นตอนการผลิตเซ็นเซอร์ไฮบริดกราฟีนและอนุภาค Pd ที่เคลือบด้วย PMMA [76]

ในงานวิจัยนี้ได้ใช้อุณหภูมิ Pd ขนาดพื้นที่ผิว (Surface coverage: C_{Pd}) เท่ากับ 0.66 เนื่องจากมีค่าการตอบสนองต่อแก๊สไฮโดรเจนสูงที่สุด ดังที่แสดงในภาพที่ 2.26 พบว่ายิ่งขนาดของ Pd เพิ่มขึ้นค่าการตอบสนองต่อแก๊สยิ่งมากขึ้น จนกระทั่งค่า C_{Pd} มากกว่า 0.66 จะมีค่าการตอบสนองลดลงจนมีค่าการตอบสนองไปทางลบเมื่อมีค่า C_{Pd} ที่ 0.97 โดยเซนเซอร์กราฟีน/Pd NP ที่มีค่า C_{Pd} เท่ากับ 0.28-0.66 มีเฟสการนำไฟฟ้าที่กราฟีน ในขณะที่เซนเซอร์กราฟีน/Pd ที่มีค่า C_{Pd} เท่ากับ 0.72-0.97 จะมีเฟสการนำไฟฟ้าที่ Pd แทนเนื่องมาจากมีปริมาณอนุภาค Pd เยอะจนเกินไป ทำให้เฟสการนำไฟฟ้าเปลี่ยนไป



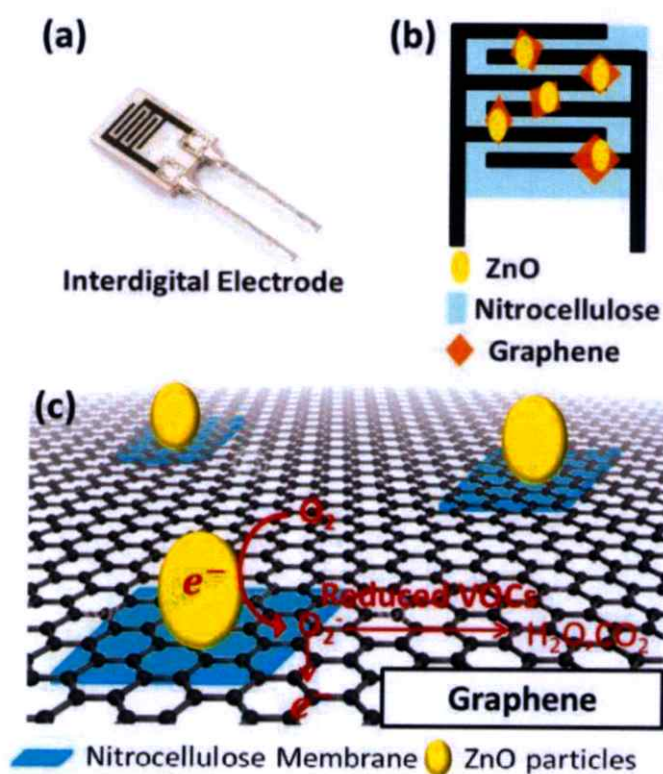
ภาพที่ 2.26 (a) กราฟความสัมพันธ์ระหว่างค่าการตอบสนองของเซนเซอร์ไฮบริดกราฟีน/Pd/PMMA กับขนาดที่แตกต่างกันของอนุภาค Pd (b) แผนผังจำลองเฟสการนำไฟฟ้าที่กราฟีน และ (c) แผนผัง จำลองการนำไฟฟ้าที่ Pd [76]



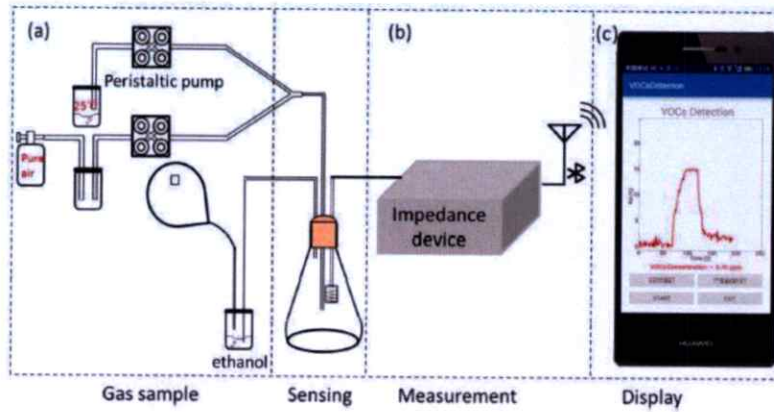
ภาพที่ 2.27 (a) แผนผังจำลองการตอบสนองต่อไอระเหยต่างๆ ของเซนเซอร์กราฟีน/Pd และเซนเซอร์กราฟีน/Pd/PMMA (b) ค่าการตอบสนองต่อไอระเหยต่างๆ ของเซนเซอร์กราฟีน/Pd และ (c) การตอบสนองต่อไอระเหยต่างๆ ของเซนเซอร์กราฟีน/Pd/PMMA [76]

ซึ่งเมื่อทำการเปรียบเทียบเซนเซอร์กราฟีน/Pd และ เซนเซอร์กราฟีน/Pd/PMMA ดังในภาพที่ 2.27 (a) เพื่อทดสอบการตรวจวัดแก๊สมีเทน ไนโตรเจนไดออกไซด์ คาร์บอนมอนนอกไซด์ และไฮโดรเจน พบว่าเซนเซอร์ที่ไม่มีการเคลือบพอลิเมอร์ PMMA สามารถตอบสนองต่อไอระเหยดังกล่าวได้ทุกชนิด ในขณะที่เซนเซอร์กราฟีน/Pd/PMMA สามารถตอบสนองต่อแก๊สไฮโดรเจนได้เพียงชนิดเดียว แต่ในขณะเดียวกันไม่สามารถตอบสนองต่อแก๊สมีเทน ไนโตรเจนไดออกไซด์ และคาร์บอนมอนนอกไซด์ เนื่องจากพอลิเมอร์ PMMA ทำหน้าที่คัดเลือกแก๊สที่ยินยอมให้ทะลุผ่านพอลิเมอร์ได้ [80-83] โดยพอลิเมอร์จะคัดเลือกโมเลกุลแก๊สที่มีขนาดเล็ก (Kinetic diameter) โดยไฮโดรเจนมีขนาดเล็กที่สุด นอกจากนี้การแทรกผ่านของไฮโดรเจนยังสูงมากใน PMMA [84]

ส่วนในงานวิจัย Smartphone-based sensing system using ZnO and graphene modified electrodes for VOCs detection ของ L. Liu และคณะ [77] เป็นการศึกษาเซนเซอร์วัดไอระเหย VOCs โดยใช้วัสดุกราฟีนที่มีการปรับปรุงด้วยพอลิเมอร์ไนโตรเซลลูโลสและอนุภาคซิงค์ออกไซด์ เปรียบเทียบกับเซนเซอร์ที่ใช้วัสดุกราฟีนที่มีการปรับปรุงด้วยพอลิเมอร์ไนโตรเซลลูโลส โดยมีลักษณะเซนเซอร์ดังภาพที่ 2.28

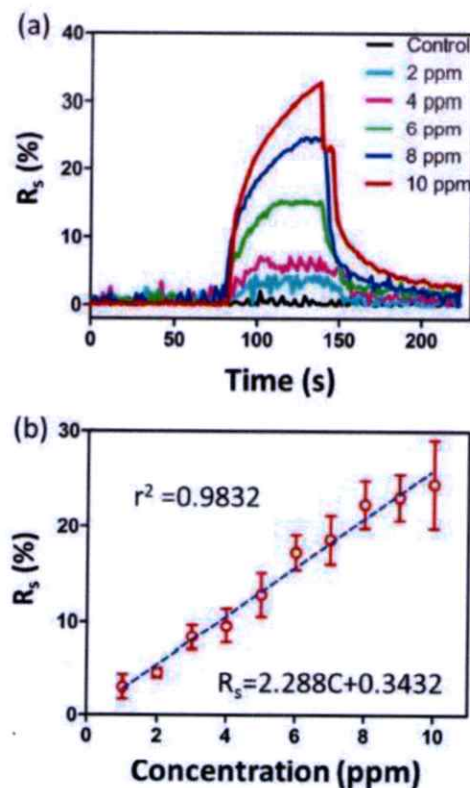


ภาพที่ 2.28 เซนเซอร์ไฮบริดกราฟีนที่ปรับปรุงด้วยพอลิเมอร์และ ZnO สำหรับตรวจวัด VOCs (a) ภาพจริงของขั้วไฟฟ้า (b) ภาพจำลองโครงสร้างเซนเซอร์ไฮบริดกราฟีนที่ปรับปรุงด้วยพอลิเมอร์และ ZnO บนขั้วไฟฟ้า และ (c) กลไกการตรวจวัด VOCs [77]



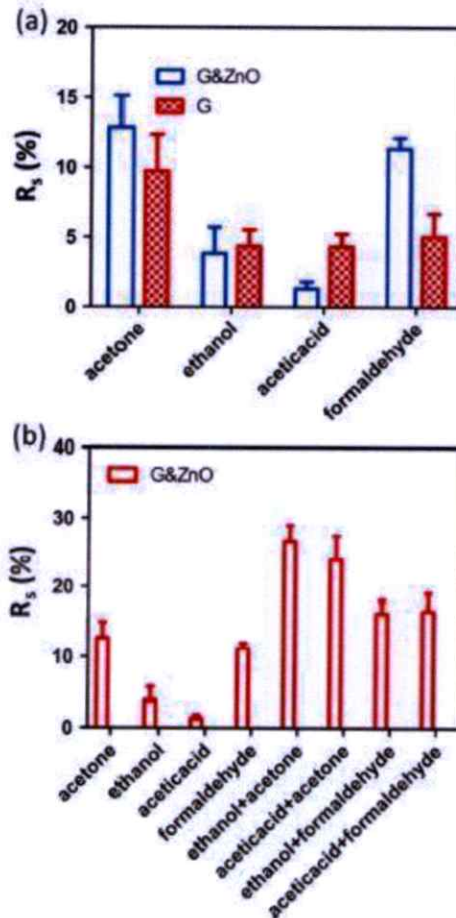
ภาพที่ 2.29 แผนผังระบบวัดไอระเหยทั้งระบบ (a) เป็นส่วนของระบบแก๊สและระบบตรวจวัด (b) เป็นส่วนของอุปกรณ์ impedance และ (c) แสดงผลการตอบสนองบนจอสมาร์ทโฟน [77]

จากภาพที่ 2.29 แสดงถึงแผนผังระบบวัดไอระเหยทั้งระบบ โดยภาพที่ 2.29 (a) เป็นส่วนของระบบแก๊สและระบบตรวจวัด โดยสารตรวจสอบจะถูกตรวจวัดในความเข้มข้นที่แตกต่างกันและส่งไอระเหยไปยังระบบตรวจวัด ก่อให้เกิดการเปลี่ยนแปลงค่าความต้านทาน (Impedance) ภาพที่ 2.29 (b) เป็นส่วนของอุปกรณ์ Impedance สามารถตรวจจับการเปลี่ยนแปลงค่าความต้านทานของขั้วไฟฟ้าจากการตอบสนองต่อไอระเหย จากนั้นส่งค่าการตอบสนองไปยังสมาร์ทโฟนในแบบไร้สาย โดยส่วนภาพที่ 2.29 (c) เป็นส่วนที่แสดงผลการตอบสนองบนจอสมาร์ทโฟน



ภาพที่ 2.30 (a) การตอบสนองต่อไอระเหยอะซิโตนที่ความเข้มข้นต่างๆ และ (b) สมการเชิงเส้นตรงของความสัมพันธ์ระหว่างค่าการตอบสนองของเซนเซอร์ต่อความเข้มข้นไอระเหยอะซิโตน [77]

จากภาพที่ 2.30 (a) การตอบสนองต่อไอระเหยอะซีโตนที่ความเข้มข้นต่างๆ และ (b) สมการเชิงเส้นตรงของความสัมพันธ์ระหว่างค่าการตอบสนองของเซนเซอร์ต่อความเข้มข้นไอระเหยอะซีโตน แสดงให้เห็นว่า เซนเซอร์กราฟีนที่ถูกปรับปรุงด้วยพอลิเมอร์และ ZnO สามารถตอบสนองต่อไอระเหยอะซีโตนได้ดี โดยยิ่งไอระเหยมีค่าสูงขึ้นค่าการตอบสนองของเซนเซอร์ยิ่งสูงตามด้วย โดยเซนเซอร์ยังสามารถกลับคืนสู่สภาพเดิมได้เมื่อมีการไล่ไอระเหยอะซีโตนออกจากระบบ และสามารถฟื้นตัวได้อย่างรวดเร็วและเมื่อนำค่าการตอบสนองต่อไอระเหยที่เปลี่ยนไปมาพล็อตกราฟ พบว่ามีค่าความสัมพันธ์ในลักษณะเชิงเส้น โดยมีค่าขีดจำกัดการวัดไอระเหยอะซีโตนที่ 1.56 ppm



ภาพที่ 2.31 ความจำเพาะต่อไอระเหยชนิดต่างๆ ของเซนเซอร์ (a) เปรียบเทียบระหว่างเซนเซอร์ไฮบริด กราฟีนที่ปรับปรุงด้วยพอลิเมอร์กับเซนเซอร์ไฮบริดกราฟีนที่ปรับปรุงด้วยพอลิเมอร์และ ZnO และ (b) ค่าการตอบสนองของเซนเซอร์ไฮบริดกราฟีนที่ปรับปรุงด้วยพอลิเมอร์และ ZnO ต่อไอระเหยชนิดเดียวและไอระเหยผสม [77]

นอกจากนี้ ยังมีการศึกษาประสิทธิภาพของเซนเซอร์ระหว่างเซนเซอร์กราฟีนที่ปรับปรุงด้วยพอลิเมอร์กับเซนเซอร์กราฟีนที่ปรับปรุงด้วยพอลิเมอร์และ ZnO ในการตอบสนองต่อไอระเหย VOCs ชนิดต่างๆ ได้แก่ อะซีโตน เอทานอล ฟORMALดีไฮด์ กรดอะซิติก และแก๊สผสม ดังภาพที่ 2.31 พบว่า เซนเซอร์ทั้ง 2 ชนิดสามารถตอบสนองต่อไอระเหยทั้งหมดได้ แต่เซนเซอร์กราฟีนที่ปรับปรุง

ด้วยพอลิเมอร์และ ZnO ตอบสนองต่อไอระเหยชนิดต่างๆ ได้ดีกว่าเซนเซอร์กราฟีนที่ถูกปรับปรุงด้วยพอลิเมอร์เพียงอย่างเดียว โดยภาพที่ 2.31 (b) แสดงให้เห็นว่าไอระเหย VOCs ผสมเซนเซอร์กราฟีนที่ปรับปรุงด้วยพอลิเมอร์และ ZnO สามารถตอบสนองได้ดีกว่าไอระเหย VOCs แบบไม่ผสม และเซนเซอร์ตอบสนองต่อไอระเหยกรดอะซีติกได้น้อยที่สุด แสดงให้เห็นว่าเซนเซอร์มีความคัดสรรในการตอบสนองต่อไอระเหยแต่ละชนิดได้

จากงานวิจัยเหล่านี้ แสดงให้เห็นว่าเซนเซอร์ที่ใช้วัสดุไฮบริดกราฟีน ช่วยให้เซนเซอร์มีความจำเพาะและไวต่อการตอบสนองต่อไอระเหยตรวจสอบได้ดียิ่งขึ้น และนอกจากนี้การใช้พอลิเมอร์ยังทำหน้าที่ช่วยในการคัดเลือกการจำเพาะ (Selectivity) ของเซนเซอร์ได้ดียิ่งขึ้น

2.4 พารามิเตอร์การละลายของเฮนเซน (Hansen solubility parameter: HSP)

เป็นพารามิเตอร์ที่ใช้ตัวแปรทั้งหมด 3 ชนิด คือ แรงแพร่กระจาย (Dispersion force: δ_d) แรงดึงดูดระหว่างโมเลกุล (Intermolecular force: δ_p) และพันธะไฮโดรเจน (Hydrogen bond: δ_h) ในการทำนายความสามารถในการละลายของสารระหว่างตัวทำละลายและตัวถูกละลาย โดยตัวถูกละลายที่มีค่าความเป็นขั้วใกล้เคียงกับตัวทำละลายจะสามารถละลายได้ดี โดยสามารถคำนวณได้จากสมการที่ 2.6 และ 2.7

$$R_a = \sqrt{4(\delta_{d2} - \delta_{d1})^2 + (\delta_{p2} - \delta_{p1})^2 + (\delta_{h2} - \delta_{h1})^2} \quad (2.7)$$

R_a คือ การละลายของเฮนเซนของตัวทำละลายและตัวถูกละลาย

δ_d คือ แรงแพร่กระจายของตัวทำละลายและตัวถูกละลาย

δ_p คือ แรงดึงดูดระหว่างโมเลกุลของตัวทำละลายและตัวถูกละลาย

δ_h คือ แรงพันธะไฮโดรเจนของตัวทำละลายและตัวถูกละลาย

$$RED = \frac{R_a}{R_0} \quad (2.8)$$

RED คือ ระยะทางพลังงานสัมพัทธ์ (Relative energy distance)

R_0 คือ รัศมีอันตรกิริยา (Interaction radius) ของพอลิเมอร์

โดยความสามารถในการละลายเข้ากันของตัวทำละลายและตัวถูกละลาย พิจารณาจากค่าระยะทาง พลังงานสัมพัทธ์ (Relative energy distance: RED) ซึ่งแบ่งออกเป็น 3 กรณี ดังต่อไปนี้

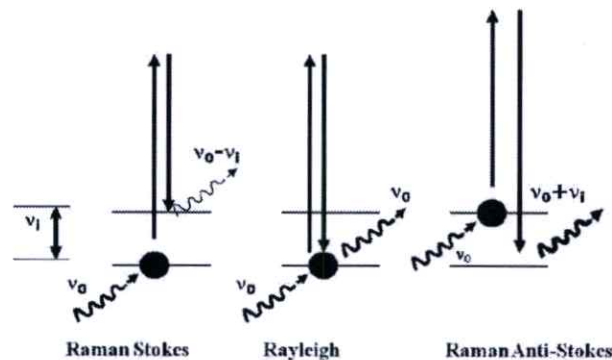
1. RED < 1 หมายความว่า ตัวถูกละลายและตัวทำละลายสามารถละลายเข้ากันได้ดี
2. RED = 1 หมายความว่า ตัวถูกละลายและตัวทำละลายสามารถละลายเข้ากันได้บางส่วน
3. RED > 1 หมายความว่า ตัวถูกละลายและตัวทำละลายไม่สามารถละลายเข้ากันได้

2.5 เทคนิคการวิเคราะห์

2.5.1 เครื่องรามานสเปกโตรสโคปี (Raman Spectroscopy)

รามานสเปกโตรสโกปีเป็นเทคนิคสำหรับการวิเคราะห์องค์ประกอบโครงสร้าง ความสมบูรณ์ และพันธะของสารตัวอย่าง ซึ่งเป็นการแยกแยะองค์ประกอบของสารแต่ละชนิดในสารตัวอย่าง ซึ่งสาร ตัวอย่างประเภท ของแข็ง ของเหลว และแก๊สสามารถนำมาวิเคราะห์ได้

ปรากฏการณ์รามานถูกค้นพบในปี ค.ศ. 1928 โดย C.V. Raman [72] โดยพบปรากฏการณ์การกระเจิงแสงแบบไม่ปกติ เนื่องจากอิเล็กตรอนของโมเลกุลสารถูกกระตุ้นให้ไปอยู่ในสถานะกระตุ้น จากนั้นปลดปล่อยพลังงานแสง ทำให้เกิดการกระเจิงแสง (Scattered light) ออกมา [85] เมื่ออิเล็กตรอนพยายามกลับมายังสถานะพื้น ซึ่งเกิดจากการเปลี่ยนเฟสและเปลี่ยนแปลงความถี่ โดยลำแสงส่วนนี้เรียกว่า Raman scattering หรือ Raman effect เป็นกระบวนการแบบไม่ยืดหยุ่น (Inelastic process) โดยการกระเจิงแสงนี้ขึ้นอยู่กับชนิดของสาร [86] โดยการเปลี่ยนแปลงนั้นเกิดขึ้นในปริมาณน้อยมากและเป็นได้ทั้งแบบลดลง (Stoke scattering) หรือเพิ่มขึ้น (Anti-stoke scattering) ดังภาพที่ 2.32 โดยส่วนใหญ่เกิดแบบ Stoke scattering เนื่องจากการปลดปล่อยแสงแบบพลังงานลดลงง่ายกว่าแบบพลังงานเพิ่มมากขึ้น ในขณะที่ลำแสงอีกชนิดมีค่าความยาวคลื่นเดียวกันและพลังงานคงที่กับลำแสงเลเซอร์ ซึ่งเรียกว่า แสงแบบเรย์ลี (Rayleigh scattering) เป็นกระบวนการแบบยืดหยุ่น (Elastic process)

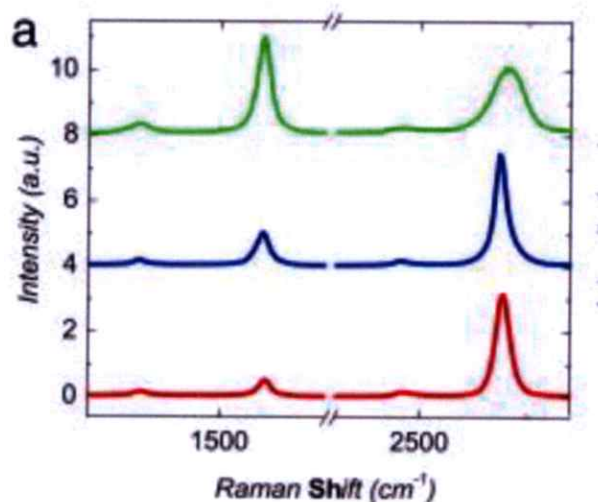


ภาพที่ 2.32 การกระเจิงแสงแบบ Infrared absorption, Rayleigh scattering , Stroke scattering และ Anti-stroke scattering [87]

โดยผลต่างของพลังงานที่ได้จากการกระเจิงแสงแบบรามานนั้น เรียกว่า Raman shift ซึ่งสเปกตรัมที่ได้จากเทคนิครามานสามารถนำมาประยุกต์ใช้วิเคราะห์ชนิดสารได้ เนื่องจากจะมีค่าพลังงานหรือความถี่ตรงกับค่าการสั่นของพันธะของโมเลกุลที่วัดได้จากเทคนิคอินฟราเรด

การใช้เทคนิครามานในการวิเคราะห์กราฟีน สามารถระบุโครงสร้าง ความสมบูรณ์ และพันธะคาร์บอนของกราฟีนได้ โดยลักษณะกราฟกราฟีนที่ได้จากการวัดด้วยเครื่องรามานจะมีลักษณะดังภาพที่ 2.33 โดยจะพบพีคที่เกิดจากความถี่ที่เกิดจากการสั่นของพันธะคาร์บอน โดยมีพีคที่น่าสนใจอยู่ 3 พีค ได้แก่

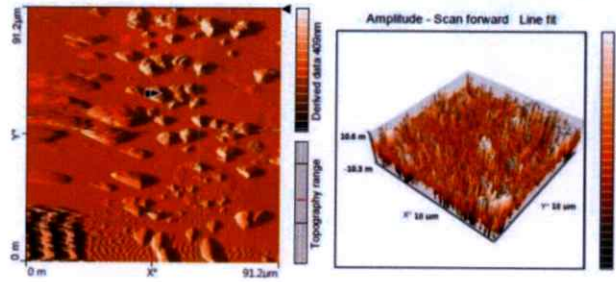
1. D-band ที่ความถี่ประมาณ 1350 cm^{-1} เกิดจากการสั่นของพันธะคาร์บอนที่ยึดกันแบบผิดปกติของไฮบริด sp^2 แสดงถึงโครงสร้างที่ไม่เป็นระเบียบ หรือมี Defect
2. G-band ที่ช่วงความถี่ประมาณ 1580 cm^{-1} เกิดจากการสั่นของพันธะระหว่างคาร์บอนที่ยึดกันแบบ sp^2 ที่สมบูรณ์แบบ แสดงถึงโครงสร้างที่เป็นระเบียบและ เป็นผลึก
3. 2D-band ที่ช่วงความถี่ 2690 cm^{-1} เกิดจากการสั่นของโฟนอนลำดับที่ 2 ของพันธะคาร์บอนที่ยึดกันแบบ sp^2 ซึ่งเป็นพีคที่สำคัญมากในวัสดุกราฟีน เนื่องจากเป็นพีคที่บ่งบอกถึงจำนวนชั้นของกราฟีน



ภาพที่ 2.33 ลักษณะกราฟรามานของกราฟีนที่จำนวนชั้นต่างกัน [88]

2.5.2 กล้องจุลทรรศน์แรงอะตอม (Atomic force microscopy: AFM)

AFM เป็นเครื่องมือทางด้านวิทยาศาสตร์ ใช้สำหรับการตรวจสอบลักษณะพื้นผิววัสดุฟิล์มบาง เป็นกล้องจุลทรรศน์ชนิดหัวอ่านส่องกราด (Scanning Probe Microscopes: SPMs) ชนิดหนึ่ง โดยอาศัยหลักการการทำงานของแรงอันตรกิริยาระหว่างอะตอม (Atomic force) กล่าวคือแรงดึงดูดหรือแรงผลักรที่เกิดขึ้นระหว่างพื้นผิวที่ต้องการวิเคราะห์กับหัวเข็มขนาดเล็กประมาณ 10 นาโนเมตร โดยประมวลผลออกมาในลักษณะของภาพพื้นผิววัสดุตัวอย่าง จากการแปลงสัญญาณจากการตรวจวัดมุมสะท้อนของลำแสงเลเซอร์ที่ยิงลงไปยังแกนของหัวเข็ม (Tip) ที่เคลื่อนที่ขึ้นลงด้วยมุมต่างๆ กันตามสภาพความสูงต่ำของพื้นผิว แรงปฏิกิริยาที่กระทำในแนวตั้งฉากระหว่างอะตอมของพื้นผิววัสดุกับอะตอมของเข็มเกิดขึ้น เช่น แรง Van de Waals และแรงพันธะเคมีอื่นๆ โดย AFM สามารถใช้ได้กับพื้นผิวที่หลากหลายทั้งที่เป็นฉนวนและพื้นผิวที่นำไฟฟ้าได้ หรือแม้กระทั่งวัสดุที่เป็นโมเลกุลชีวภาพ โดยวัสดุต้องมีระดับความสูงต่ำ (Roughness) ไม่เกิน 4 ไมโครเมตร และขนาดภาพสแกนใหญ่ที่สุดไม่เกิน 100 ไมโครเมตร โดยภาพที่ได้สามารถบอกความสูงต่ำของพื้นผิวได้ในภาพแบบ 2 หรือ 3 มิติ ดังภาพที่ 2.34 ซึ่งกราฟีนเป็นวัสดุที่มีขนาดความหนาในระดับนาโนเมตร ดังนั้นจึงมีความจำเป็นต้องใช้ AFM ในการวิเคราะห์ตรวจสอบเชิงโครงสร้างและสัญญาณวิทยาของกราฟีน



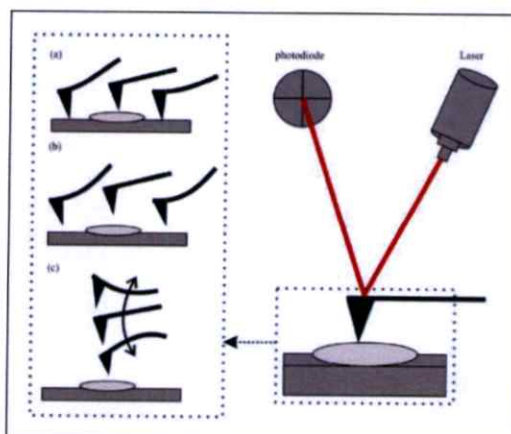
ภาพที่ 2.34 ตัวอย่างภาพพื้นผิววัสดุตัวอย่างที่ได้จากการวัดด้วยเครื่อง AFM [89]

โดยโหมดการทำงานของเครื่อง AFM ดังภาพที่ 2.35 สามารถแบ่งออกได้เป็น 3 วิธี ได้แก่

1. Contact Mode เป็นโหมดที่ปลายเข็มสัมผัสพื้นผิวของวัสดุนั้นๆ ตลอดเวลา ข้อเสียที่สำคัญของวิธีนี้คือ ทำให้เกิดแรงต้านทานในแนวของการเคลื่อนที่ ซึ่งอาจทำให้คานของโพรบที่ใช้วัดเกิดการโก่งหรือบิดเบี้ยวไป โดยที่ไม่ได้เกิดจากแรงดึงดูดระหว่างปลายเข็มกับผิววัสดุเพียงอย่างเดียว ทำให้ข้อมูลที่ได้รับมีโอกาสผิดเพี้ยนไปจากความเป็นแท้จริงได้สูง อีกทั้งยังก่อให้เกิดความเสียหายกับหัวเข็มและผิววัสดุ จากการลากเข็มบนผิววัสดุที่มีการเปลี่ยนแปลงความสูงอย่างรวดเร็ว

2. Non-Contact Mode เป็นโหมดที่ปลายเข็มไม่สัมผัสกับพื้นผิววัสดุเลย โดยหัวเข็มห่างจากผิววัสดุประมาณ 1-10 นาโนเมตร โดยโหมดนี้เป็นการใช้แรงระหว่างหัวเข็มกับผิววัสดุโดยควบคุมระยะห่าง เพื่อป้องกันการทำลายพื้นผิววัสดุและการเสียหายของหัวเข็มวัดด้วย แต่อย่างไรก็ตาม วิธีการนี้มีข้อจำกัดเรื่องความละเอียดในการวัด เนื่องจากแรงดึงดูดที่เกิดขึ้นระหว่างหัวเข็มและผิววัสดุน้อย

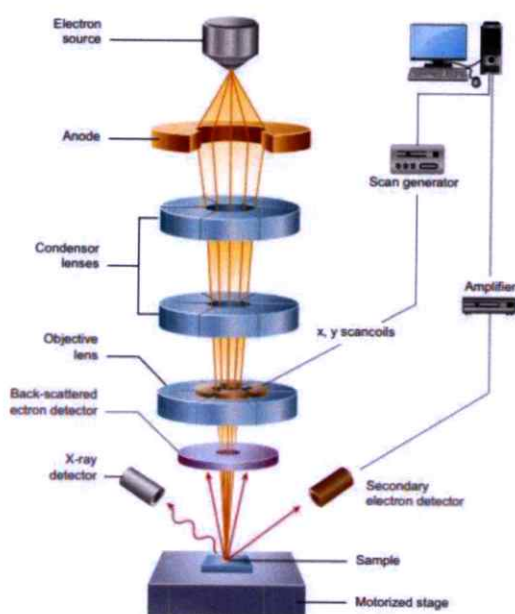
3. Tapping Mode โหมดนี้เป็นการผสม 2 โหมดที่กล่าวข้างต้นเข้าด้วยกัน เพื่อหลีกเลี่ยงปัญหาที่ทำให้ชิ้นงานเกิดความเสียหาย แต่ยังสามารถได้ภาพที่มีความคมชัดและแม่นยำ โดยให้ปลายเข็มสัมผัสกับพื้นผิวเป็นระยะเวลาสั้นๆ ในแนวตั้งฉากกับพื้นผิวด้วยลักษณะการสัมผัสแบบนี้แรงต้านในแนวขนานจึงไม่เกิดขึ้น แต่เนื่องจากปลายเข็มสัมผัสพื้นผิวเป็นระยะสั้นๆ จึงทำให้เกิดการสั่นของคาน ซึ่งส่งผลให้ค่าสัญญาณที่ตรวจวัดได้นั้นไม่คงที่



ภาพที่ 2.35 รูปแบบการทำงานของเครื่อง AFM [90]

2.5.3 กล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด (Scanning electron microscope)

กล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด (Scanning electron microscope: SEM) เป็นอุปกรณ์สำหรับตรวจสอบเชิงโครงสร้างและสัณฐานวิทยาวัสดุในระดับนาโน โดยหลักการทำงานของ SEM คือการตรวจวัดสัญญาณอิเล็กตรอนทุติยภูมิ (Secondary electron) ที่เกิดขึ้นจากการใช้ลำแสงอิเล็กตรอนปฐมภูมิที่มีพลังงานสูงความยาวคลื่นสั้น ในการส่องกราดลงบนผิววัสดุในภาวะสุญญากาศ ดังภาพที่ 2.36 โดยนำสัญญาณที่ได้รับมาแปลงเป็นภาพบนจอรับภาพ โดยภาพที่ได้รับนั้นเป็นภาพ 3 มิติที่มีความละเอียดสูงของชิ้นงาน โดยชิ้นงานที่สามารถวัด SEM ได้นั้นจำเป็นต้องนำไฟฟ้า ในกรณีที่วัสดุตัวอย่างไม่สามารถนำไฟฟ้าได้ จำเป็นต้องทำการเคลือบผิวด้วยคาร์บอนหรือทองคำก่อน ซึ่งกราฟีนเป็นวัสดุที่มีโครงสร้างและความหนาในระดับนาโน ดังนั้นจึงมีความจำเป็นต้องใช้ SEM ในการวิเคราะห์ตรวจสอบเชิงโครงสร้างและสัณฐานวิทยาของกราฟีน

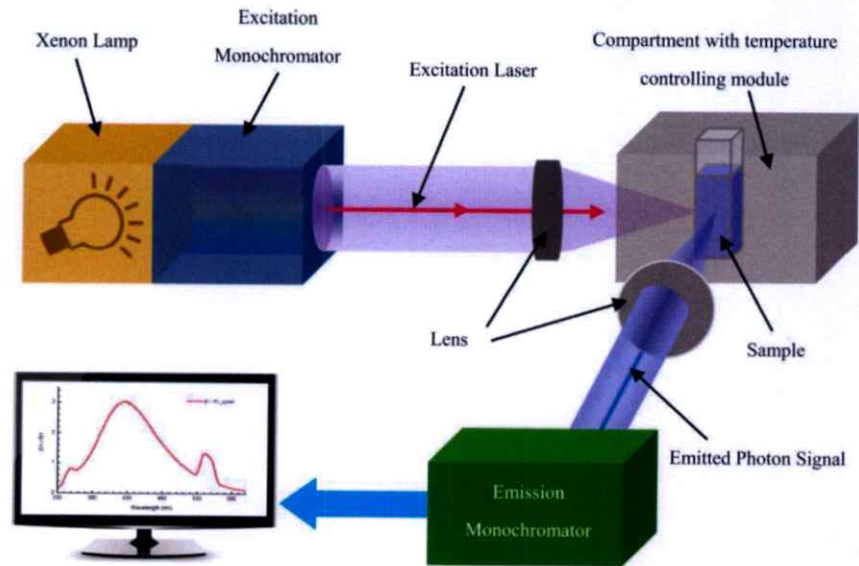


ภาพที่ 2.36 หลักการทำงานของ SEM [91]

2.5.4 เครื่องฟลูออเรสเซนสเปกโตรสโคปี (Fluorescence Spectroscopy)

ฟลูออเรสเซนสเปกโตรสโคปีเป็นเทคนิคที่ใช้วิเคราะห์คุณสมบัติของสารตัวอย่าง โดยการอาศัยหลักการการดูดกลืนรังสียูวี ส่งผลให้โมเลกุลถูกกระตุ้นและอิเล็กตรอนมีการสั่นภายในโมเลกุลจากระดับชั้นพลังงานสถานะพื้น (Ground state) ไปสู่ระดับชั้นพลังงานที่สูงขึ้น (Excited state) จากการดูดพลังงานเข้าไป (Excited energy) ซึ่งโมเลกุลที่มีการเคลื่อนที่ไปอยู่ในระดับของชั้นพลังงานที่สูงจะไม่มีเสถียร ทำให้มีการปลดปล่อยพลังงานและตกลงมาในชั้นระดับพลังงานที่ต่ำกว่า พลังงานที่โมเลกุลปลดปล่อยแสงออกมานั้น ทำให้เกิดเป็นการคายโฟตอน (Emission of photon) จึงเกิดสเปกตรัมในช่วงฟลูออเรสเซนซ์ ณ ค่าพลังงานที่กระตุ้นที่จำเพาะของสารแต่ละชนิด ดังภาพที่ 2.37 ทำให้สามารถแยกแยะสารแต่ละชนิดได้ โดยไฮบริดกราฟีนเป็นวัสดุที่มีโครงสร้างที่

สามารถพองตัวได้ เมื่อโมเลกุลแก๊สมาสัมผัสและถูกดูดซับเข้าสู่ชั้นพอลิเมอร์ ทำให้มีความจำเป็นต้องใช้เทคนิคนี้ในการวิเคราะห์ ตรวจสอบการเปลี่ยนแปลงของไฮบริดกราฟีนเมื่อมีโอระเหยมาสัมผัส



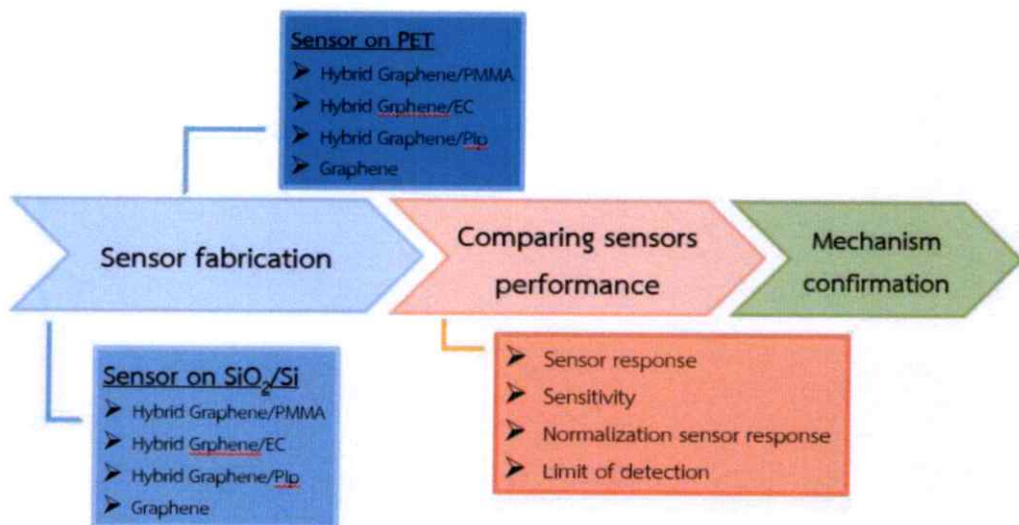
ภาพที่ 2.37 หลักการทำงานของ Fluorescence Spectroscopy [92]

บทที่ 3

วิธีดำเนินการวิจัย

3.1 แผนงานทั้งหมด

ในงานวิจัยนี้จะมีงานที่จะดำเนินการทั้งหมด ดังภาพที่ 3.1 โดยเริ่มจากการประดิษฐ์เซนเซอร์บนฐานรองรับแผ่นซิลิกอนไดออกไซด์ที่อยู่บนซิลิกอน (SiO_2/Si) และเซนเซอร์แบบยืดหยุ่น ที่อยู่บนฐานรองรับแผ่นพอลิเอทิลีนเทเรฟทาเลต (Polyethylene terephthalate: PET) จากนั้นเปรียบเทียบประสิทธิภาพของเซนเซอร์ทั้ง 2 แบบ สุดท้ายทำการยืนยันกลไกการตอบสนองของเซนเซอร์



ภาพที่ 3.1 แผนการดำเนินงานทั้งหมดในงานวิจัย

3.2 การคัดเลือกไอระเหยตรวจสอบ

ไอระเหยที่ในการศึกษาในงานวิจัยนี้ มาจากการคัดเลือกจากกลุ่มไอระเหย VOCs ที่มีปัญหาในประเทศไทยในเขตกรุงเทพและมาบตาพุด ดังตารางที่ 3.1 แสดงการปลดปล่อยไอระเหย VOCs แต่ละชนิดในเขตกรุงเทพและมาบตาพุด พบว่าไอระเหยเบนซีนและไอระเหยคลอโรฟอร์ม มีการปลดปล่อยที่เกินกว่าค่ามาตรฐานกำหนดไว้ ดังนั้นในงานวิจัยนี้จึงเลือกไอระเหยเบนซีนและคลอโรฟอร์มในการศึกษา นอกจากนี้ยังศึกษาการตรวจวัดไอระเหยอะซีโตน และไดคลอโรมีเทนเพิ่มเติม เนื่องจากสามารถพบไอระเหยเหล่านี้ได้บ่อยในครัวเรือน ห้องปฏิบัติการทางเคมี และโรงงานอุตสาหกรรม

ตารางที่ 3.1 แสดงค่าความเข้มข้นการปลดปล่อยไอระเหย VOCs ในเขตกรุงเทพและเขตมาบตาพุด

| ไอระเหย VOCs | ค่าเฉลี่ยไอระเหย VOCs ต่อปี ประจำปี 2560 | | |
|-------------------|--|--|---|
| | ค่ามาตรฐาน ($\mu\text{m}/\text{m}^3$) | ค่าการปลดปล่อย ใน เขตกรุงเทพ ($\mu\text{m}/\text{m}^3$) | ค่าการปลดปล่อยใน เขตมาบตาพุด ($\mu\text{m}/\text{m}^3$) |
| คลอโรฟอร์ม | 0.43 | 0.51 | 0.30 |
| เบนซีน | 1.7 | 2.6 | 5.5 |
| ไดคลอโรมีเทน | 22 | 4.5 | 5.27 |
| ไตรคลอโรเอทิลีน | 23 | 0.19 | 0.07 |
| เตตระคลอโรเอทิลีน | 200 | 0.39 | 0.1 |

3.3 การคัดเลือกพอลิเมอร์

การเลือกใช้พอลิเมอร์เพื่อใช้ในไฮบริดกราฟีนและพอลิเมอร์นั้น คัดเลือกพอลิเมอร์จากค่าพารามิเตอร์การละลายของเฮนเซน เนื่องจากเป็นพารามิเตอร์ที่บอกความสามารถในการละลายของตัวทำละลายและตัวถูกละลายได้ ซึ่งความสามารถในการละลายเข้ากันได้ดีนี้จะช่วยเพิ่มประสิทธิภาพการจำเพาะต่อไอระเหยของเซนเซอร์ได้ ดังในตารางที่ 3.2 แสดงค่าการละลายแบบเฮนเซนของไอระเหยอะซีโตนต่อพอลิเมอร์ชนิดต่างๆ พบว่าค่า RED ของพอลิเมอร์ PMMA กับไอระเหยอะซีโตนมีค่าน้อยที่สุด แสดงให้เห็นว่า พอลิเมอร์ PMMA มีแนวโน้มที่สามารถละลายเข้ากันได้ดีกับไอระเหยอะซีโตนมากที่สุด

ตารางที่ 3.2 แสดงค่าการละลายแบบเฮนเซนของไอระเหยอะซีโตนต่อพอลิเมอร์ชนิดต่างๆ

| พอลิเมอร์และ ไอระเหย | ค่าการละลายแบบเฮนเซน, HSP ($\text{MPa}^{1/2}$)* | | | R_0 | R_a (พอลิเมอร์ และไอ ระเหย) | RED (R_a/R_0) |
|-------------------------|--|------------|------------|-------|--|----------------------|
| | δ_d | δ_p | δ_h | | | |
| อะซีโตน | 15.5 | 10.4 | 7.0 | | | |
| PMMA | 17.9 | 10.1 | 5.4 | 11 | 5.1 | 0.5 |
| *EC | 19.0 | 5.6 | 4.9 | 7.9 | 13.0 | 11 |
| *PIp | 16.6 | 1.4 | -0.8 | 9.6 | 12.1 | 1.2 |
| *PS | 18.5 | 4.5 | 2.9 | 5.3 | 9.4 | 1.7 |

*EC คือ พอลิเมอร์เอทิลเซลลูโลส (Ethyl cellulose: EC)

*PIp คือ พอลิเมอร์โพลีไอโซพรีน (Polyisoprene: PIp)

*PS คือ พอลิเมอร์โพลีสไตรีน (Polystyrene: PS)

ในตารางที่ 3.3 แสดงค่าการละลายแบบเฮนเซนของไอระเหยเบนซีนต่อพอลิเมอร์ชนิดต่างๆ พบว่าค่า RED ของพอลิเมอร์โพลีไอโซพรีน (Polyisoprene: PIP) กับไอระเหยเบนซีนมีค่าน้อยที่สุด แสดงให้เห็นว่าพอลิเมอร์ PIP มีแนวโน้มที่สามารถละลายเข้ากันได้ดีกับไอระเหยเบนซีนมากที่สุด

ตารางที่ 3.3 แสดงค่าการละลายแบบเฮนเซนของไอระเหยเบนซีนต่อพอลิเมอร์ชนิดต่างๆ

| พอลิเมอร์และ ไอระเหย | ค่าการละลายแบบเฮนเซน HSP (MPa ^{1/2})* | | | R ₀ | R _a (พอลิเมอร์ และไอ ระเหย) | RED (R _a /R ₀) |
|-------------------------|--|----------------|----------------|----------------|---|--|
| | δ _d | δ _p | δ _h | | | |
| เบนซีน | 18.4 | 0.0 | 2.0 | | | |
| PMMA | 17.9 | 10.1 | 5.4 | 11 | 10.7 | 1.0 |
| *EC | 19.0 | 5.6 | 4.9 | 7.9 | 1.3 | 0.8 |
| *PIP | 16.6 | 1.4 | -0.8 | 9.6 | 4.7 | 0.4 |
| *PS | 18.5 | 4.5 | 2.9 | 5.3 | 4.6 | 0.9 |

ในตารางที่ 3.4 แสดงค่าการละลายแบบเฮนเซนของไอระเหยคลอโรฟอร์มต่อพอลิเมอร์ ชนิดต่างๆ พบว่าค่า RED ของพอลิเมอร์เอทิลเซลลูโลส (Ethyl cellulose: EC) กับไอระเหยคลอโรฟอร์มมีค่าน้อยที่สุด แสดงให้เห็นว่าพอลิเมอร์ EC มีแนวโน้มที่สามารถละลายเข้ากันได้ดีกับไอระเหยคลอโรฟอร์มมากที่สุด

ตารางที่ 3.4 แสดงค่าการละลายแบบเฮนเซนของไอระเหยคลอโรฟอร์มต่อพอลิเมอร์ชนิดต่างๆ

| พอลิเมอร์และ ไอระเหย | ค่าการละลายแบบเฮนเซน HSP (MPa ^{1/2})* | | | R ₀ | R _a (พอลิเมอร์ และไอ ระเหย) | RED (R _a /R ₀) |
|-------------------------|--|----------------|----------------|----------------|---|--|
| | δ _d | δ _p | δ _h | | | |
| คลอโรฟอร์ม | 17.8 | 3.1 | 5.7 | | | |
| PMMA | 17.9 | 10.1 | 5.4 | 11 | 7.0 | 0.6 |
| EC | 19.0 | 5.6 | 4.9 | 7.9 | 3.6 | 0.4 |
| PIP | 16.6 | 1.4 | -0.8 | 9.6 | 7.1 | 0.7 |
| PS | 18.5 | 4.5 | 2.9 | 5.3 | 3.4 | 0.6 |

ในตารางที่ 3.5 แสดงค่าการละลายแบบเฮนเซนของไอระเหยไดคลอโรมีเทนต่อพอลิเมอร์ชนิดต่างๆ พบว่าค่า RED ของพอลิเมอร์ PMMA กับไอระเหยไดคลอโรมีเทนมีค่าน้อยที่สุด แสดงให้เห็นว่าพอลิเมอร์ PMMA มีแนวโน้มที่สามารถละลายเข้ากันได้ดีกับไอระเหยไดคลอโรมีเทนมากที่สุด

ตารางที่ 3.5 แสดงค่าการละลายแบบเฮนเซนของโอะระเหยโคคลอโรมีเทนต่อพอลิเมอร์ชนิดต่างๆ

| พอลิเมอร์และสารละลาย | ค่าการละลายแบบเฮนเซน HSP (MPa ^{1/2})* | | | R ₀ | R _a (พอลิเมอร์และโอะระเหย) | RED (R _a /R ₀) |
|----------------------|---|------------|------------|----------------|--|--|
| | δ_d | δ_p | δ_h | | | |
| โคคลอโรมีเทน | 18.2 | 6.3 | 6.1 | | | |
| PMMA | 17.9 | 10.1 | 5.4 | 11 | 3.9 | 0.3 |
| EC | 19.0 | 5.6 | 4.9 | 7.9 | 2.1 | 0.4 |
| PIp | 16.6 | 1.4 | -0.8 | 9.6 | 9.0 | 0.9 |
| PS | 18.5 | 4.5 | 2.9 | 5.3 | 3.7 | 0.7 |

ดังที่กล่าวมาข้างต้น ดังนั้นในงานวิจัยนี้จึงเลือกใช้พอลิเมอร์ PMMA, EC และ PIp ในการประดิษฐ์วัสดุไฮบริดกราฟีนและพอลิเมอร์

3.4 การโอนย้ายกราฟีน

โอนย้ายกราฟีนจากแผ่นคอปเปอร์มายังแผ่นรองรับ ได้แก่ แผ่น SiO₂/Si และแผ่น PET โดยการโอนย้ายกราฟีนสามารถ แบ่งเป็น 2 ขั้นตอนหลัก ดังนี้

3.4.1 ขั้นตอนการเตรียมแผ่นรองรับ

3.4.1.1 การเตรียมแผ่น SiO₂/Si

ลักษณะของแผ่น SiO₂/Si ที่ใช้ในงานวิจัยนี้ แสดงในตารางที่ 3.6 ลักษณะของแผ่น SiO₂/Si

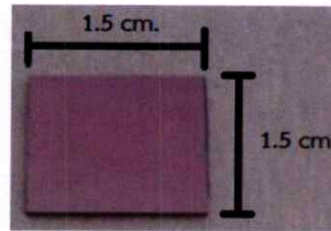
ตารางที่ 3.6 ลักษณะของแผ่น SiO₂/Si

| | |
|-------------------------------------|-------------|
| Thickness of SiO ₂ layer | : 625±25 μm |
| Type | : P-doped |
| Orientation | : 1-0-0 |

ขั้นตอนการเตรียมแผ่น SiO₂/Si มีขั้นตอนดังต่อไปนี้

1. นำแผ่น SiO₂/Si มาตัดให้ได้ขนาด 1.5 X 1.5 ตารางเซนติเมตร ดังภาพที่ 3.2
2. ทำสะอาดผิวด้วยอะซิโตน (Acetone) โดยเครื่องล้างอัลตราโซนิคส์ เป็นเวลา 10 นาที เพื่อกำจัดสิ่งปนเปื้อนต่างๆ
3. ทำความสะอาดด้วยไอโซโพรพานอล (Isopropanal: IPA) ด้วยเครื่องล้างอัลตราโซนิคส์ เป็นเวลา 10 นาที

4. ทำความสะอาดด้วยน้ำกลั่นไร้ไอออน (DI water) ด้วยเครื่องล้างอัลตราโซนิคส์ เป็นเวลา 10 นาที
5. เป่าให้แห้งด้วยแก๊สไนโตรเจน
6. ทำออกซิเจนพลาสมา เพื่อทรีตเมนต์พื้นผิวแผ่น SiO_2/Si ตามเงื่อนไขการทำออกซิเจนพลาสมา ดังตารางที่ 3.7



ภาพที่ 3.2 ภาพถ่ายของแผ่น SiO_2/Si

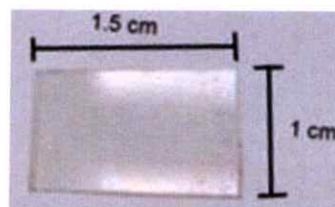
ตารางที่ 3.7 เงื่อนไขการทำออกซิเจนพลาสมา

| พารามิเตอร์ | เงื่อนไขในการทดลอง |
|-----------------------------|--------------------|
| แก๊ส | : ออกซิเจน |
| ความดันในสุญญากาศ | : 4000 มิลลิทอร์ |
| Radio frequency power level | : Low |
| ระยะเวลา | : 60 วินาที |

3.4.1.2 การเตรียมแผ่น PET

ขั้นตอนการเตรียมแผ่น PET มีขั้นตอนดังต่อไปนี้

1. ตัดแผ่น PET ขนาด 1.5 X 1 ตารางเซนติเมตร ดังภาพที่ 3.3
2. ทำความสะอาดด้วยเอทานอล (Ethanol) โดยเครื่องล้างอัลตราโซนิคส์ เป็นเวลา 15 นาที เพื่อกำจัดสิ่งปนเปื้อนต่างๆ บนพื้นผิว
3. ล้างด้วยน้ำกลั่นไร้ไอออน (DI water) ด้วยเครื่องล้างอัลตราโซนิคส์ เป็นเวลา 15 นาที
4. เป่าด้วยแก๊สไนโตรเจนให้แห้ง
5. ทำขั้วทองบริเวณ ขอบทั้งสองข้างของแผ่น PET ด้วยเครื่องสปัตเตอร์ริง ด้วยเงื่อนไขการทำขั้วทอง ดังตารางที่ 3.8
6. ทำออกซิเจนพลาสมา เพื่อทรีตเมนต์พื้นผิวแผ่น PET ตามเงื่อนไขการทำออกซิเจนพลาสมา ดังตารางที่ 3.7



ภาพที่ 3.3 ภาพถ่ายของแผ่น PET

ตารางที่ 3.8 เงื่อนไขการทำสปีดเตอร์

| พารามิเตอร์ | เงื่อนไขในการทดลอง |
|-----------------|-----------------------|
| สาร | : Cr/Au |
| ความดันบรรยากาศ | : 10^{-5} มิลลิบาร์ |
| กำลัง | : 120 วัตต์ |
| ความหนาของ Cr | : 100 นาโนเมตร |
| ความหนาของ Au | : 100 นาโนเมตร |

3.4.2 ขั้นตอนการโอนย้ายกราฟีน

กราฟีนที่ใช้งานวิจัยนี้ ได้รับความอนุเคราะห์จากห้องปฏิบัติการ Atomic Research of Nano-Materials มหาวิทยาลัย Sungkunkwan โดยสังเคราะห์กราฟีนด้วยเทคนิคการตกสะสมไอทางเคมี (Chemical vapor deposition: CVD) ลงบนแผ่นทองแดง จากนั้นกราฟีนนำมาตัดให้ได้ขนาด 7 X 7 ตารางมิลลิเมตร เพื่อทำการโอนย้ายตามขั้นตอนดังต่อไปนี้

1. เคลือบสารละลาย PMMA ลงบนแผ่นกราฟีน ด้วยวิธีเคลือบแบบหมุนเหวี่ยง โดยใช้เงื่อนไข สเตปที่ 1 ความเร็วรอบ 500 รอบต่อนาที (Rounds per minute: rpm) เป็นเวลา 5 วินาที และสเตปที่ 2 ความเร็วรอบ 3000 rpm เป็นเวลา 30 วินาที และสเตปที่ 3 ความเร็วรอบ 6000 rpm เป็นเวลา 240 วินาที และนำไปอบที่อุณหภูมิ 100 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 24 ชั่วโมง
2. นำกราฟีนด้านที่ไม่ได้เคลือบพอลิเมอร์มาทำทรีตเมนต์ด้วยออกซิเจนพลาสมา เพื่อเอากลุ่กราฟีนออกจากแผ่นทองแดง โดยเงื่อนไขของออกซิเจนพลาสมา แสดงในตารางที่ 3.9

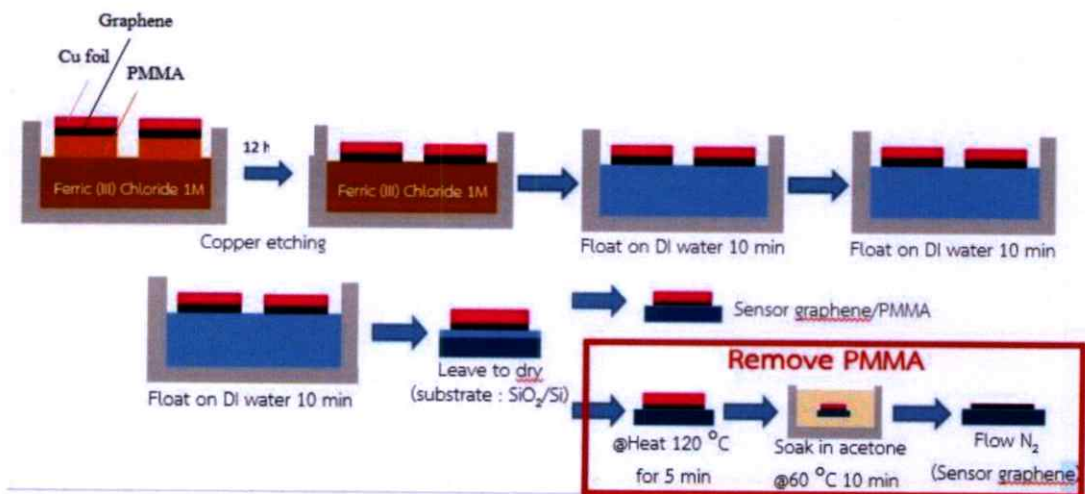
ตารางที่ 3.9 เงื่อนไขออกซิเจนพลาสมาสำหรับกัดกราฟีนบนแผ่นทองแดง

| พารามิเตอร์ | เงื่อนไขในการทดลอง |
|-----------------|--------------------|
| แก๊ส | : ออกซิเจน |
| อัตราการไหล | : 5 sccm |
| ความดันบรรยากาศ | : 460 มิลลิทอร์ |
| กำลัง | : 25 วัตต์ |
| เวลา | : 30 วินาที |

3. นำกราฟีนและพอลิเมอร์บนแผ่นทองแดงจากข้อที่ 2 แช่ในสารละลายเฟอร์ริกคลอไรด์ (Ferric (III) chloride) ความเข้มข้น 1 โมลาร์ เพื่อทำการกัดทองแดงออกจากกราฟีน โดยให้ทองแดงสัมผัสกับน้ำยากัดเป็นเวลาอย่างต่ำ 1 ชั่วโมง ดังภาพที่ 3.4
4. ซ้อนแผ่นกราฟีนขึ้นจากสารละลายไปแช่ในน้ำกลั่นไร้ไอออน เป็นเวลา 10 นาที จำนวน 3 ครั้ง

5. ซ้อนแผ่นกราฟีนขึ้นจากน้ำกลั่นไร้ไอออนด้วยแผ่นรองรับจากข้อ 3.3.1 จากปล่อยทิ้งไว้จนแห้งเป็นเวลา 1 วัน
6. ในกรณีต้องการกำจัดพอลิเมอร์ ให้นำกราฟีน ไปแช่สารอะซิโตนที่อุณหภูมิ 80 องศาเซลเซียสเป็นเวลา 10 นาที เพื่อทำการกำจัดพอลิเมอร์ PMMA บนชั้นกราฟีนให้หลุดออกไป
7. ทำให้แห้งด้วยการเป่าด้วยแก๊สไนโตรเจน
8. กราฟีนที่ปราศจากพอลิเมอร์ที่อยู่บนแผ่นรองรับเรียบร้อยแล้ว นำไปเคลือบสารละลาย Pip ด้วยวิธีเคลือบแบบหมุนเหวี่ยงด้วยความเร็วรอบเช่นเดียวกับการเคลือบ PMMA และนำไปอบที่อุณหภูมิ 100 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 24 ชั่วโมง

ในกรณีที่ เป็นไฮบริดกราฟีนและพอลิเมอร์ PMMA จะเตรียมถึงขั้นตอนที่ 5 และในกรณีที่ เป็นกราฟีน จะเตรียมถึงขั้นตอนที่ 7 ส่วนในกรณีที่ต้องการเตรียมไฮบริดกราฟีนและพอลิเมอร์ EC จะทำถึงขั้นตอนที่ 5 แต่เปลี่ยนพอลิเมอร์จาก PMMA เป็น EC



ภาพที่ 3.4 โดอะแกรมขั้นตอนการโอนย้ายกราฟีนเพื่อประดิษฐ์แก๊สเซนเซอร์กราฟีน และไฮบริดกราฟีนและพอลิเมอร์ PMMA

3.5 การตรวจสอบสมบัติของวัสดุไฮบริดกราฟีนและพอลิเมอร์

สัญญาณวิทยาของกราฟีนไม่สามารถวิเคราะห์ได้ เมื่อกราฟีนอยู่บนแผ่น PET หลังจากการโอนย้ายแล้ว เนื่องจากกราฟีนมีคุณสมบัติโปร่งแสง ทำให้ยากต่อการวิเคราะห์ด้วยกล้องจุลทรรศน์แบบใช้แสงเมื่ออยู่บนแผ่น PET แต่อย่างไรก็ตามกราฟีนที่ถูกโอนย้ายมาบน SiO_2/Si สามารถวิเคราะห์ได้ทั้งโครงสร้าง สมบัติ และสัญญาณวิทยาได้ ดังนั้นเพื่อเป็นการยืนยันว่าสามารถโอนย้ายกราฟีนมาได้จริงและกราฟีนมีคุณภาพที่เหมาะสม จึงจำเป็นต้องมีเครื่องมือตรวจสอบที่เหมาะสม ในงานวิจัยนี้ใช้เครื่องมือในการวิเคราะห์ดังนี้

3.5.1 การตรวจสอบสมบัติทางไฟฟ้า

ตรวจสอบด้วยเครื่องมือวัดหลายฟังก์ชัน (Multimeter) (UT61D) ดังภาพที่ 3.5 โดยนำตัวอย่างที่ได้จากการโอนย้าย ตรวจสอบสมบัติทางไฟฟ้าเบื้องต้น เช่น วัดค่าความต้านทานไฟฟ้า



ภาพที่ 3.5 เครื่องมัลติมิเตอร์

3.5.2 การตรวจสอบพันธะทางเคมีของวัสดุ

ตรวจสอบด้วยเทคนิครามานสเปกโทรสโกปี โดยเครื่องรามานสเปกโทสโคปที่ใช้คือ เครื่อง DXR™ Smart Raman spectrometer, Thermo Scientific ดังภาพที่ 3.6 โดยความยาวคลื่นของเลเซอร์ที่ใช้คือ 532 นาโนเมตร



ภาพที่ 3.6 เครื่อง The DXR™ Smart Raman spectrometer

3.5.3 การตรวจสอบลักษณะพื้นผิว

การตรวจสอบลักษณะพื้นผิวของกราฟีน สามารถวิเคราะห์ได้ด้วยกล้องจุลทรรศน์แบบใช้แสง กล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด และกล้องจุลทรรศน์แรงอะตอม โดยการตรวจสอบกราฟีน ด้วยกล้องจุลทรรศน์ทางแสงนั้น เป็นการวิเคราะห์การตรวจสอบที่ง่ายที่สุด สามารถสังเกตกราฟีนได้จากความแตกต่างของคอนทราสต์บนแผ่น SiO_2/Si ทำให้เกิดการหักเหของแสงที่แตกต่างกันระหว่างบนกราฟีน และแผ่น SiO_2/Si นอกจากนี้การตรวจสอบความหนาของกราฟีนสามารถวิเคราะห์ได้ด้วยกล้องจุลทรรศน์แรงอะตอมและกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด โดยในงานวิจัยนี้ ใช้กล้องจุลทรรศน์ทางแสงคือ OLYMPUS EX51 กล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราดที่ใช้คือรุ่น JEOL JSM-7800F และกล้องจุลทรรศน์แรงอะตอมที่ใช้คือรุ่น Spi - spa400 ดังภาพที่ 3.7



ภาพที่ 3.7 กล้องจุลทรรศน์แรงอะตอม รุ่น Spi - spa400

3.6 การประดิษฐ์แก๊สเซนเซอร์ไฮบริดกราฟีนและพอลิเมอร์

ขั้นตอนในการเตรียมการประดิษฐ์อุปกรณ์แก๊สเซนเซอร์และขั้นตอนการตรวจสอบประสิทธิภาพของอุปกรณ์ เป็นไปดังต่อไปนี้

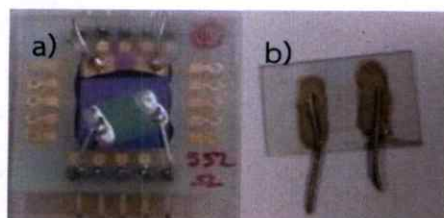
3.6.1 การเตรียมอุปกรณ์วัดแก๊สเซนเซอร์ด้วยวัสดุไฮบริดกราฟีนและพอลิเมอร์

การเตรียมอุปกรณ์วัดแก๊สเซนเซอร์นั้น สามารถทำได้ โดยต่อขั้วไฟฟ้าหลังจากการโอนย้ายกราฟีนบนแผ่นใช้งานได้แก่ SiO_2/Si หรือ PET ดังภาพที่ 3.8

การต่อขั้วไฟฟ้าบนแผ่น SiO_2/Si มีขั้นตอนดังต่อไปนี้

1. ทากาวบริเวณด้านหลังแผ่น SiO_2/Si ที่ผ่านขั้นตอนการโอนย้ายกราฟีนเรียบร้อยแล้ว มาติดบนแผ่น PCB ที่ออกแบบไว้ใช้เป็นฐาน
2. นำไปอบที่อุณหภูมิ 150 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 5 นาที เพื่อให้กาวแข็งตัว
3. ทากาวเงินบริเวณขอบกราฟีนเพื่อทำเป็นขั้วไฟฟ้าทั้งสองข้าง โดยมีระยะห่างระหว่างขั้วประมาณ 5 มิลลิเมตร
4. นำขาคั่วด้านทานมาตัดเพื่อนำไปติดระหว่างขั้วกาวเงินและขั้วบนแผ่น PCB
5. นำไปอบที่อุณหภูมิ 120 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 15 นาที เพื่อให้กาวเงินแข็งตัว

ในกรณีต่อขั้วไฟฟ้าบนแผ่น PET ให้โอนย้ายกราฟีนให้ทับบนขั้วทองที่อยู่บนแผ่น PET ทั้งสองข้าง ตามขั้นตอนการโอนย้ายกราฟีนในหัวข้อ 3.4.2 มาทากาวเงินบริเวณขอบกราฟีน ในตำแหน่งเดียวกันกับขั้วทอง เพื่อทำเป็นขั้วทั้งสองข้าง โดยมีระยะห่างระหว่างขั้วประมาณ 3 มิลลิเมตร และนำขาคั่วด้านทานมาต่อเป็นขั้ว จากนั้นนำไปอบที่อุณหภูมิ 85 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 1 ชั่วโมง 45 นาที หรือจนกระทั่งกาวเงินแข็งตัว



ภาพที่ 3.8 ภาพแก๊สเซนเซอร์ที่พร้อมใช้งาน a) บนแผ่น SiO_2/Si และ b) บนแผ่น PET

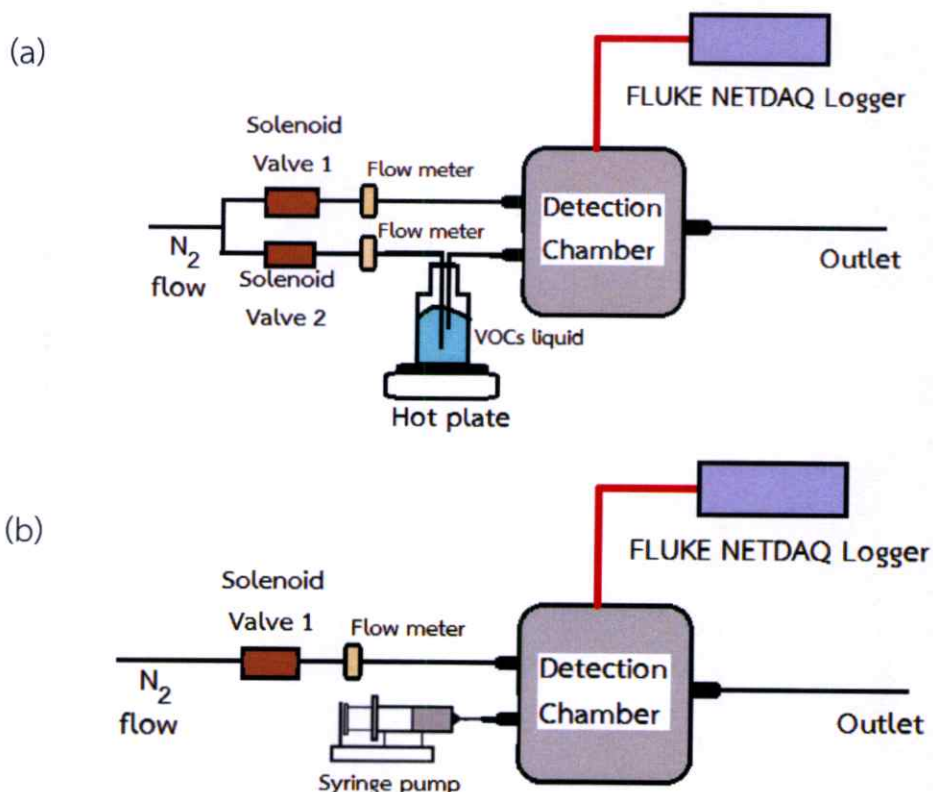
3.6.2 การวัดประสิทธิภาพการตอบสนองต่อไอสารอินทรีย์ระเหยง่าย

ในงานวิจัยนี้ ใช้ระบบวัดไอระเหยทั้งหมด 2 ระบบ ได้แก่ ระบบวัดไอระเหยแบบที่ใช้การนำพาไอระเหยตรวจสอบเข้าสู่ระบบ เป็นระบบวัดที่สามารถวัดได้ด้วยความเข้มข้นสูง ดังภาพที่ 3.9 (a) และแบบระบบวัดไอระเหยที่ใช้การฉีดสารละลายตรวจสอบเข้าสู่ระบบ ดังภาพที่ 3.9 (b) ซึ่งเป็นระบบวัดที่สามารถวัดได้ด้วยความเข้มข้นต่ำ เพื่อศึกษาประสิทธิภาพการตอบสนองของแก๊สเซนเซอร์ต่อสารอินทรีย์ระเหยง่าย โดยมีเงื่อนไขที่ใช้ในการทดสอบประสิทธิภาพการตรวจวัดสารอินทรีย์ไอระเหยง่าย ดังตารางที่ 3.10 โดยระบบวัดแก๊สเซนเซอร์นั้น ประกอบด้วยส่วนประกอบต่างๆ ดังต่อไปนี้

ตารางที่ 3.10 เงื่อนไขที่ใช้ในการทดสอบประสิทธิภาพการตรวจวัดสารอินทรีย์ไอระเหยง่าย

| เงื่อนไข | รายละเอียด |
|-------------------|---|
| ไอระเหย | : อะซีโตน คลอโรฟอร์ม ไดคลอโรมีเทน และเบนซีน |
| ความเข้มข้น | : 0.5 ppt* – 500 ppt |
| อุณหภูมิในระบบวัด | : อุณหภูมิห้อง |

* ppt: parts per thousand



ภาพที่ 3.9 แผนผังแสดงระบบทดสอบประสิทธิภาพการตรวจวัดสารอินทรีย์ระเหยง่าย (a) ระบบวัดไอระเหยสำหรับใช้วัดไอระเหยความเข้มข้นสูง (b) ระบบวัดไอระเหยสำหรับใช้วัดไอระเหยความเข้มข้นต่ำ

ระบบวัดใช้แก๊สไนโตรเจนเป็นแก๊สอ้างอิง แล้วใช้ไอระเหยตรวจสอบ ได้แก่ อะซิโตน คลอโรฟอร์ม ไดคลอโรมีเทน และเบนซีนเป็น โดยมีรูปแบบการวัดไอระเหย ดังภาพที่ 3.10 และมีขั้นตอนการวัดดังต่อไปนี้

1. เซนเซอร์อยู่ภายใต้บรรยากาศไนโตรเจน โดยให้อัตราการไหล 3 ลิตรต่อนาที เป็นเวลา 5 นาที
2. ปล่องไอระเหยตรวจสอบเข้าสู่ระบบวัด โดยให้อัตราการไหล 1.5 ลิตรต่อนาที เป็นเวลา 20 นาที สำหรับระบบวัดไอระเหยความเข้มข้นสูง
3. ปล่องแก๊สไนโตรเจนเข้าไปในระบบเป็น เวลา 30 นาทีสำหรับระบบวัดไอระเหยความเข้มข้นสูง เพื่อทำการไลโมเลกุลไอระเหยที่ติดอยู่ที่อุปกรณ์แก๊สเซนเซอร์พร้อมทั้งศึกษาเวลาการคืนตัว (Recovery time) ของแก๊สเซนเซอร์ เพื่อหาประสิทธิภาพในการนำกลับมาใช้งานใหม่
4. บันทึกค่าการตอบสนองไอระเหย ในรูปของค่าสัญญาณทางไฟฟ้า ด้วยเครื่อง FLUKE NetDAQ NETWORKED DATA ACQUISITION UNIT ซึ่งค่าการตอบสนอง (Sensor response: SR) สามารถคำนวณหาได้ดังสมการ (3.1)

$$\text{Sensor response (SR)} = \frac{R - R_0}{R_0} \quad (3.1)$$

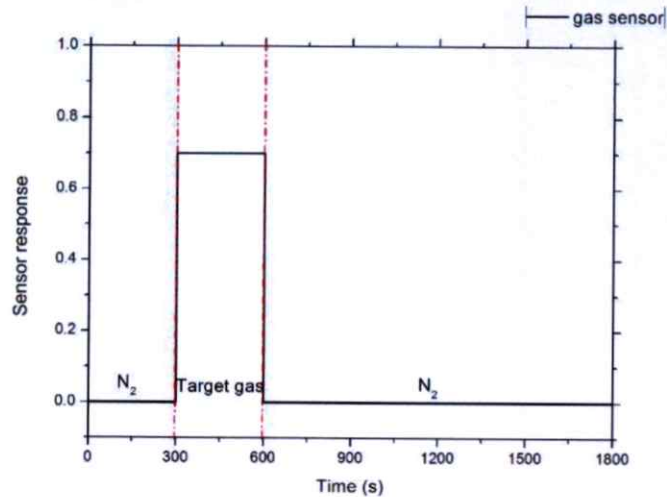
โดยที่ R_0 คือค่าความต้านทานเริ่มต้นของแก๊สเซนเซอร์

R คือค่าความต้านทานของแก๊สเซนเซอร์ภายใต้บรรยากาศไอระเหยของ VOCs

5. คำนวณค่าการตอบสนองนอร์มัลไลซ์ (Normalized sensor response) โดยการนำค่าจากอัตราส่วนระหว่างค่า Sensor response ที่วินาทีที่ 1800 (SR_{1800}) กับค่าความเข้มข้นของไอระเหยของ VOCs (N) ที่ใช้ในการทดสอบในแต่ละครั้งดังสมการ (3.2) เพื่อเปรียบเทียบการตอบสนองของแก๊สเซนเซอร์

$$\text{Normalized sensor response} = \frac{SR_{1800}}{N} \quad (3.2)$$

6. ทดลองวัดแก๊สเซนเซอร์ ตามขั้นตอนข้อที่ 1-5 โดยเปลี่ยนไอระเหยอะซิโตน เป็น คลอโรฟอร์ม ไดคลอโรมีเทน และเบนซีนตามลำดับ



ภาพที่ 3.10 รูปแบบกราฟการตอบสนองของประสิทธิภาพอุปกรณ์วัดแก๊สเซนเซอร์ในอุดมคติ

ในกรณีสำหรับระบบวัดไอระเหยสำหรับใช้วัดไอระเหยความเข้มข้นต่ำ ในข้อที่ 2 จะฉีดสารละลายตรวจสอบเข้าสู่ระบบด้วยความเข้มข้น 500-2000 ppm ตามลำดับ ทิ้งไว้ 5 นาทีเพื่อให้สารละลายเป็นไอระเหยทั้งหมด และให้แก๊สไนโตรเจนเป็นเวลา 10 นาที ในข้อที่ 3 เพื่อไล่ไอระเหยตรวจสอบ และทำซ้ำให้หัวข้อที่ 2 และ 3 โดยเปลี่ยนแปลงความเข้มข้นให้มากขึ้นเรื่อยๆตามลำดับ เพื่อศึกษาการประสิทธิภาพในการตอบสนองต่อไอระเหยที่ความเข้มข้นที่แตกต่างกัน

3.7 ขีดจำกัดความเข้มข้น (Limit of detection, LOD)

เป็นการคำนวณประสิทธิภาพในการตรวจวัดไอระเหยของเซนเซอร์แต่ละชนิด โดยใช้การคำนวณจาก ข้อมูลค่าการตอบสนองจำนวน 300 จุด บริเวณก่อนให้ไอระเหยตรวจสอบ มาสร้างกราฟเพื่อนำมาหาสมการโพลีโนเมียล ลำดับที่ 5 เพื่อหาค่า V_{x^2} ดังสมการที่ (3.3)

$$V_{x^2} = \sum(y_i - y)^2 \quad (3.3)$$

โดย y_i คือค่าการตอบสนองของแก๊สเซนเซอร์ที่ได้จากการวัดโดยตรง ส่วน y คือค่าที่ได้จากการคำนวณสมการโพลีโนเมียลลำดับที่ 5 จากนั้นนำไปหาค่า rms_{noise} ดังสมการที่ (3.4)

$$rms_{noise} = \sqrt{\frac{V_{x^2}}{N}} \quad (3.4)$$

โดย N คือจำนวนข้อมูลที่ใช้ ($N = 300$) และค่า LOD สามารถหาได้จากสมการที่ (3.5) ดังต่อไปนี้

$$LOD = 3 \frac{(rms_{noise})}{slope} \quad (3.5)$$

โดย $slope$ คือค่าความชันจากสมการเส้นตรงที่หาจากค่าการตอบสนองต่อค่าความเข้มข้น

ในการวัดประสิทธิภาพการตอบสนองต่อสารอินทรีย์ระเหยง่ายนั้น จะศึกษาในหัวข้อต่อไปนี้

1. เปรียบเทียบประสิทธิภาพการตอบสนองต่อไอของสารอินทรีย์ระเหยง่ายระหว่างกราฟีนและไฮบริดกราฟีนและพอลิเมอร์
2. ศึกษาระยะเวลาที่ใช้ในการอิมมูบิไลซ์ต่อไอระเหยตรวจสอบแต่ละชนิด และเวลาในการคืนสภาพของแก๊สเซนเซอร์กราฟีน และแก๊สเซนเซอร์ไฮบริดกราฟีน
3. ศึกษาขีดจำกัดความสามารถในการตอบสนองต่อไอระเหยตรวจสอบแต่ละชนิด ของแก๊สเซนเซอร์กราฟีน และแก๊สเซนเซอร์ไฮบริดกราฟีน

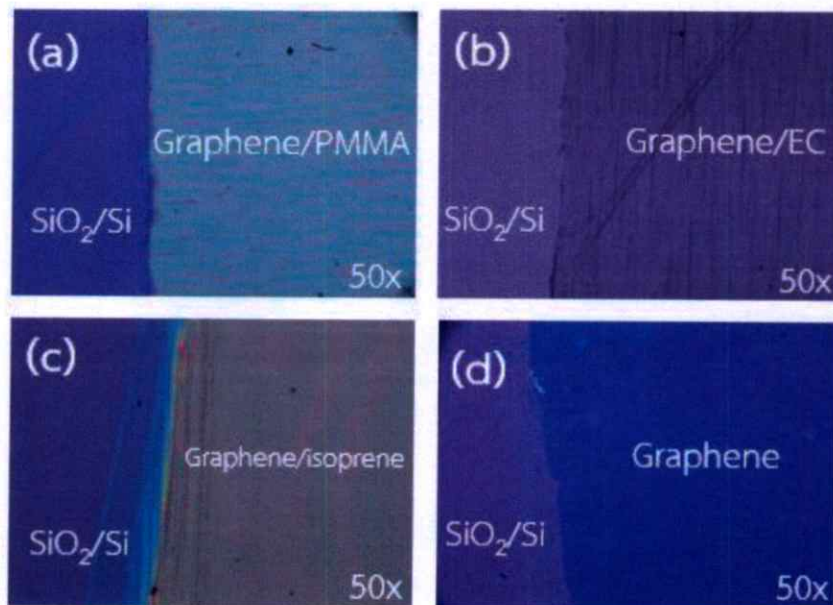
บทที่ 4

ผลการวิจัย

4.1 ผลการวิเคราะห์วัสดุกราฟีน วัสดุไฮบริดกราฟีนและพอลิเมอร์ บนแผ่นซิลิกอนไดออกไซด์

4.1.1 ผลการวิเคราะห์ด้วยกล้องจุลทรรศน์แบบใช้แสง

ภาพที่ 4.1 แสดงภาพจากกล้องจุลทรรศน์แบบใช้แสงของไฮบริดกราฟีนและพอลิเมอร์ PMMA (Graphene/PMMA) (a) ไฮบริดกราฟีนและพอลิเมอร์ EC (Graphene/EC) (b) ไฮบริดกราฟีนและพอลิเมอร์ Plp (Graphene/Plp) (c) และกราฟีน (d) ที่ถูกโอนย้ายลงบนแผ่น SiO_2/Si ตามลำดับ



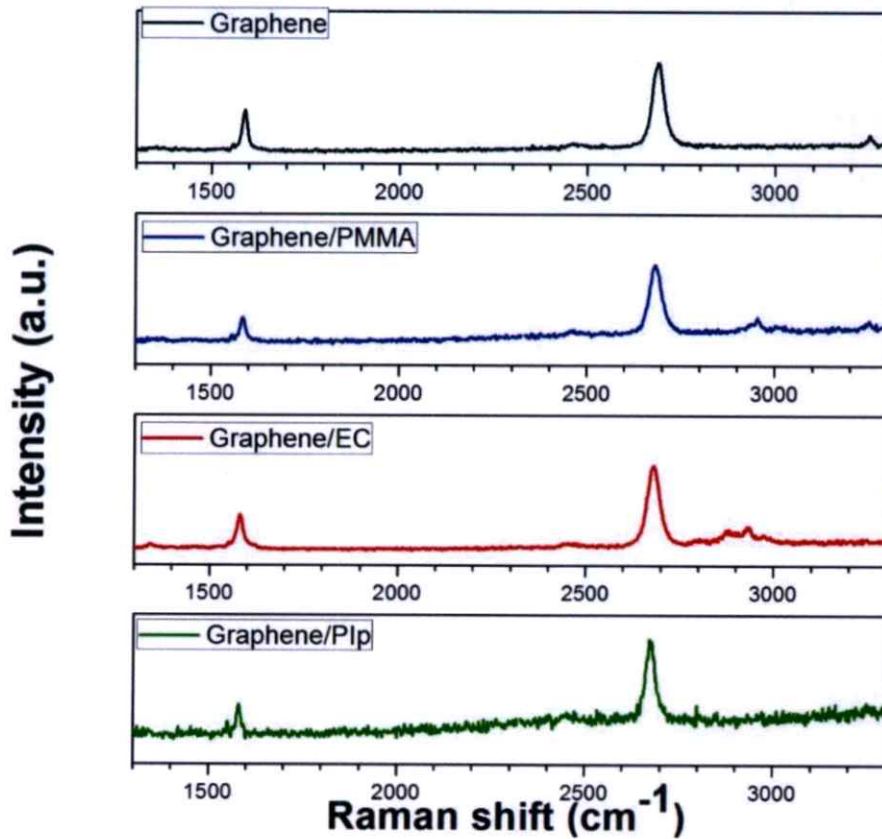
ภาพที่ 4.1 ภาพจากกล้องจุลทรรศน์แบบใช้แสงของไฮบริด Graphene/PMMA (a) ไฮบริด Graphene/EC (b) ไฮบริด Graphene/Plp (c) และกราฟีน (d) ที่ถูกโอนย้ายลงบน SiO_2/Si ที่กำลังขยายเลนส์ใกล้วัตถุ 50 เท่า ตามลำดับ

จากภาพกล้องจุลทรรศน์แบบใช้แสงพบว่าไฮบริดกราฟีนและพอลิเมอร์ชนิดต่างๆ ได้แก่ Graphene/PMMA Graphene/EC และ Graphene/Plp ที่โอนย้ายลงบน SiO_2/Si นั้น จะมีสีที่แตกต่างกัน ได้แก่ Graphene/PMMA มีสีฟ้าเขียวซึ่งคาดว่าเป็นสีของ PMMA (ภาพที่ 4.1 (a))

Graphene/EC มีสีใสอมน้ำตาลซึ่งคาดว่าเป็นสีของ EC (ภาพที่ 4.1 (b)) และ Graphene/Pip ที่มีสีขาวซึ่งคาดว่าเป็นสีของ Pip (ภาพที่ 4.1 (c)) และพบว่าบริเวณผิวของไฮบริดกราฟีนที่เคลือบพอลิเมอร์นั้นมีลักษณะเป็นริ้วๆ ซึ่งริ้วนี้้อาจจะเกิดจากการเคลือบพอลิเมอร์โดยวิธีการเคลือบแบบหมุนเหวี่ยงลงบนแผ่นฟอยล์ทองแดงซึ่งบางมาก ทำให้แผ่นฟอยล์ทองแดงไม่สามารถแนบสนิทกับฐานรอง ทำให้ไม่สามารถเคลือบพอลิเมอร์ลงบนกราฟีนได้อย่างสม่ำเสมอ และเมื่อพิจารณาจะพบว่ารอยริ้วที่เกิดขึ้นจะพบได้มากในพอลิเมอร์ EC, PMMA และ Pip ตามลำดับ คาดว่าเกิดจากความหนืดของสารละลายพอลิเมอร์ที่ไม่เท่ากัน และความคลาดเคลื่อนในการยึดติดแผ่นฟอยล์ทองแดงกับฐานรองของเครื่องได้อย่างสนิท และเมื่อล้างพอลิเมอร์ PMMA ออกด้วยอะซิโตน พบว่ากราฟีนบนแผ่น SiO_2/Si มีสีน้ำเงินอมม่วง (ภาพที่ 4.1 (d)) ซึ่งมีสีที่แตกต่างจากแผ่น SiO_2/Si ที่มีสีม่วง ซึ่งความแตกต่างของสีระหว่างกราฟีนและ SiO_2/Si ทำให้สามารถสังเกตกราฟีนได้ง่ายโดยการใช้เพียงกล้องจุลทรรศน์แบบใช้แสง ซึ่งความแตกต่างของสีนี้เกิดจากสมบัติการแทรกสอดของแสงระหว่างกราฟีนกับชั้น SiO_2 และชั้น SiO_2 กับ Si [93, 94] นอกจากนี้เมื่อสังเกตกราฟีนด้วยกำลังขยายที่สูงพบว่าผิวของกราฟีนมีรอยแตกบางจุด ซึ่งอาจจะเกิดจากกระบวนการสังเคราะห์ด้วยเทคนิค CVD ที่มีข้อจำกัดในเรื่องขนาดเกรนของกราฟีน หรืออาจเกิดจากการฉีกขาดระหว่างการล้าง PMMA ออกด้วยอะซิโตน ซึ่งหากมีจุดบกพร่อง (Defect) บนแผ่นกราฟีนเนื่องจากอาจจะเกิดจากแรงอันตรกิริยาระหว่างกราฟีนและ PMMA ทำให้เมื่อล้าง PMMA ออกอาจทำให้กราฟีนบางส่วนหลุดออกไปด้วย (ภาพที่ 4.1 (d)) นอกจากนี้ ยังพบตำแหน่งที่สีฟ้าเขียวบางจุดบนกราฟีน ซึ่งเป็นสีของพอลิเมอร์ PMMA แสดงให้เห็นว่าการล้างพอลิเมอร์ PMMA ไม่สามารถล้าง PMMA ออกได้ทั้งหมด ซึ่งถือเป็นข้อเสียของวิธี Wet transfer

4.1.2 ผลการวิเคราะห์ด้วยเทคนิครามานสเปกโตรสโคปี

ภาพที่ 4.2 แสดงผลการวิเคราะห์ด้วยเทคนิครามานสเปกโตรสโคปีของวัสดุกราฟีน วัสดุไฮบริด Graphene/PMMA วัสดุไฮบริด Graphene/EC และวัสดุไฮบริด Graphene/Pip บนแผ่นซิลิกอนไดออกไซด์



ภาพที่ 4.2 รามานสเปกตรัมของกราฟีนไฮบริด Graphene/PMMA ไฮบริด Graphene/EC และ ไฮบริด Graphene/PIp ที่ถูกโอนย้ายลงบน SiO_2/Si

จากรูปพบว่า การโอนย้าย Graphene/PMMA สามารถโอนย้ายได้อย่างมีประสิทธิภาพ เนื่องจากการวิเคราะห์ผลรามานสเปกตรัมของ Graphene/PMMA พบพีคหลัก 4 ตำแหน่งคือ 1350, 1580, 2680 และ 2940 cm^{-1} โดยพีคแต่ละตำแหน่งแสดงถึงตำแหน่งของ D, G, 2D band และ PMMA ตามลำดับ [95] โดยที่ D band แสดงถึงความบกพร่องของแกรไฟต์และคาร์บอนที่ไม่เป็นระเบียบเจือปนอยู่ G band แสดงถึงความสมบูรณ์แบบของแกรไฟต์ ส่วน 2D band แสดงถึงคุณภาพของกราฟีน ซึ่งผลของความสูงและลักษณะของพีค 2D band สามารถอธิบายถึงจำนวนชั้นของ กราฟีนได้ [96] และรามานสเปกตรัมของกราฟีนพบพีคหลัก 3 ตำแหน่งคือ คือ 1350, 1580, และ 2680 cm^{-1} ที่แสดงถึงตำแหน่งของ D, G และ 2D band โดยไม่ปรากฏพีคของ PMMA แสดงให้เห็นว่าสามารถล้าง PMMA ออกได้สำเร็จ ในส่วนของผลรามานสเปกตรัมของ Graphene/EC พบพีคหลัก 5 ตำแหน่ง คือ 1350, 1580, 2680, 2871, 2937 และ 2975 cm^{-1} โดยพีค 1350, 1580 และ 2680 cm^{-1} แสดงถึงกราฟีน และใน 3 พีคหลังได้แก่ 2871, 2937 และ 2975 cm^{-1} แสดงถึงลักษณะของพอลิเมอร์ EC [97] และจากผลรามานสเปกตรัมของ Graphene/PIs แสดงเพียงพีคของกราฟีนได้แก่ 1580 และ 2680 cm^{-1} [98] โดยทั่วไปสามารถคำนวณหาจำนวนชั้นกราฟีนได้จากอัตราส่วนระหว่างความสูงของ 2D band ต่อ G band (I_{2D}/I_G) ค่า I_{2D}/I_G แสดงในตารางที่ 4.1

ตารางที่ 4.1 ค่า I_{2D}/I_G ของกราฟีน และไฮบริดกราฟีนและพอลิเมอร์ชนิดต่างๆ

| ตัวอย่าง | I_{2D}/I_G |
|---------------|-----------------|
| กราฟีน | 1.39 ± 0.19 |
| Graphene/PMMA | 1.25 ± 0.08 |
| Graphene/EC | 2.03 ± 0.02 |
| Graphene/PIp | 1.37 ± 0.02 |

จากผลการวิเคราะห์ พบว่า ค่า I_{2D}/I_G ของกราฟีน, Graphene/PMMA, Graphene/EC และ Graphene/PIp มีค่า มากกว่า 1 แสดงว่ากราฟีนที่วิเคราะห์นั้นมีลักษณะของกราฟีนเป็นชั้นเดียว [99] และนอกจากนี้ สามารถคำนวณหาความสมบูรณ์ของกราฟีนได้จากอัตราส่วนระหว่างความสูงของ G band ต่อ D band (I_G/I_D) ค่า I_G/I_D แสดงในตารางที่ 4.2

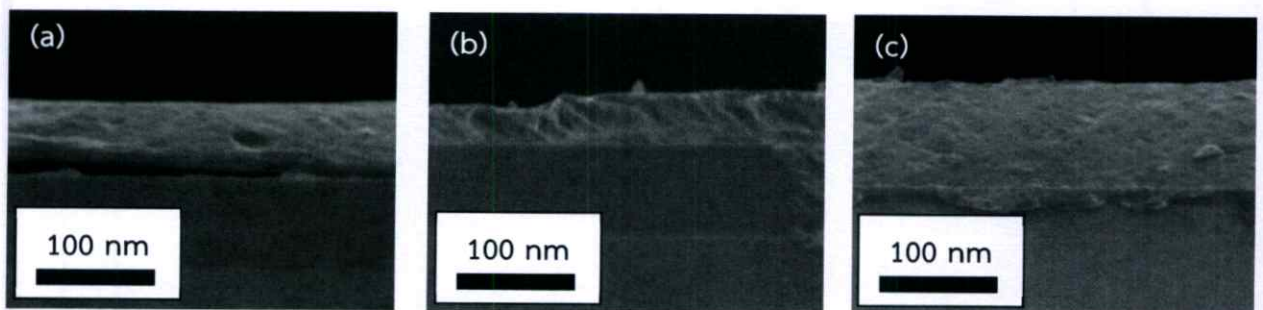
ตารางที่ 4.2 ค่า I_G/I_D ของกราฟีน และไฮบริดกราฟีนและพอลิเมอร์ชนิดต่างๆ

| ตัวอย่าง | I_G/I_D |
|----------------------|-----------------|
| กราฟีน | 3.27 ± 1.68 |
| ไฮบริด Graphene/PMMA | 6.49 ± 1.23 |

จากผลการวิเคราะห์ พบว่า ค่า I_G/I_D ของกราฟีน มีค่าน้อยกว่าค่า I_G/I_D ของ Graphene/PMMA แสดงว่าหลังจากการล้าง PMMA ออก ส่งผลให้กราฟีนมีโครงสร้างบกพร่อง (Defect) เกิดขึ้นมากกว่า ซึ่งอาจเกิดจากขั้นตอนการล้าง PMMA ทำให้เกิดความเสียหายแก่กราฟีน

4.1.3 ผลการวิเคราะห์ด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด

ภาพที่ 4.3 แสดงภาพตัดขวางจากกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราดของ ไฮบริด Graphene/PMMA (5 wt%) (a) ไฮบริด Graphene/EC (2.5 wt%) (b) และไฮบริด Graphene/PIp (5 wt%) (c) ที่อยู่บนแผ่น SiO_2/Si ตามลำดับ สำหรับตรวจสอบหาความสูงของชั้นพอลิเมอร์ที่อยู่บนชั้นกราฟีน



ภาพที่ 4.3 ภาพSEM ของ (a) Graphene/PMMA (5 wt%), (b) Graphene/EC (2.5 wt%) และ (c) Graphene/PIp (5 wt%)

จากภาพแสดงให้เห็นว่าพอลิเมอร์แต่ละชนิดเคลือบทับบนกราฟีน จนไม่สามารถสังเกตเห็นชั้นของกราฟีนได้ เนื่องจากกราฟีนมีความหนาที่น้อยมาก เมื่อพิจารณาความหนาของฟิล์มพอลิเมอร์ พบว่า Graphene/PMMA, Graphene/EC และ Graphene/PIp มีค่าเท่ากับ 1.20, 0.58 และ 1.51 μm ตามลำดับ เนื่องจากพอลิเมอร์แต่ละชนิดมีน้ำหนักโมเลกุล (Molecular weight) ที่แตกต่างกัน ทำให้ความหนืดของสารละลายพอลิเมอร์ที่เตรียมมีความหนืดของสารละลายที่แตกต่างกัน เมื่อทำการเคลือบลงบนชั้นกราฟีนด้วยวิธีแบบหมุนเหวี่ยง จึงทำให้ความหนาของฟิล์มพอลิเมอร์แตกต่างกันด้วย

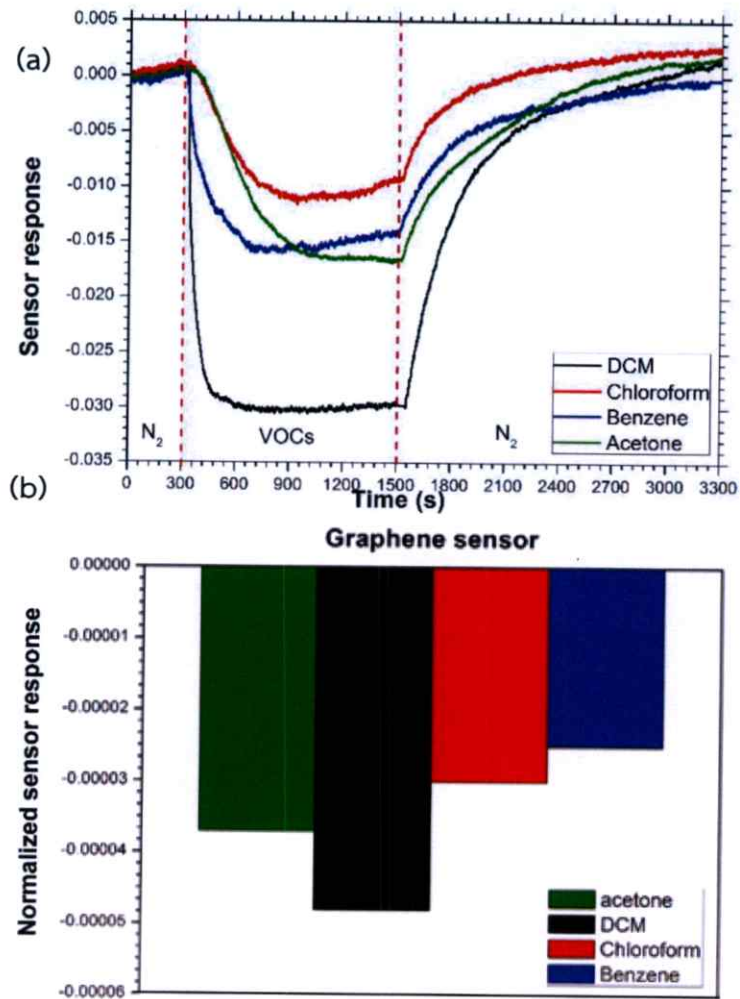
4.2 ประสิทธิภาพการตรวจวัดไอระเหยของวัสดุกราฟีนบนแผ่นซิลิกอนไดออกไซด์

4.2.1 ประสิทธิภาพการตรวจวัดไอระเหยชนิดต่างๆ

จากภาพที่ 4.4 (a) แสดงกราฟการเปรียบเทียบการตอบสนองของแก๊สเซนเซอร์กราฟีนต่อไอระเหยอะซีโตน คลอโรฟอร์ม ไดคลอโรมีเทน และเบนซีน โดยเป็นผลการตอบสนองค่าเฉลี่ยแต่ละชนิดมาเปรียบเทียบกัน และภาพที่ 4.4 (b) แสดงค่า Normalized sensor response ของแก๊สเซนเซอร์กราฟีนต่อไอระเหยตรวจสอบแต่ละชนิด โดยการนำค่าการตอบสนองต่อไอระเหยตรวจสอบของแก๊สเซนเซอร์ กราฟีนหารด้วยค่าความเข้มข้นของไอระเหยตรวจสอบของการทดลองมาเปรียบเทียบกัน โดยค่าความเข้มข้นของไอระเหยทั้ง 4 ชนิดเป็นไปดังตารางที่ 4.3

ตารางที่ 4.3 แสดงค่าความเข้มข้นไอระเหยชนิดต่างๆ ที่ใช้ในการทดสอบแก๊สเซนเซอร์กราฟีน

| ไอระเหย | ค่าความเข้มข้น (Parts per thousand: ppt) |
|--------------|---|
| อะซีโตน | 445.67 |
| คลอโรฟอร์ม | 310.80 |
| ไดคลอโรมีเทน | 618.95 |
| เบนซีน | 560.83 |



ภาพที่ 4.4 แสดงผลการตอบสนองต่อไอระเหยอะซีโตน, คลอโรฟอร์ม, ไดคลอโรมีเทน และเบนซีน ของเซนเซอร์กราฟีน (a) ผลการตอบสนอง (b) Normalized sensor response

ก่อนการตรวจวัดไอระเหยจะทำการปรับระบบด้วยแก๊สไนโตรเจนเป็นเวลา 30 นาที ก่อนทำการทดลองวัดไอระเหยเพื่อให้เซนเซอร์ปรับสภาพให้อยู่ในระบบบรรยากาศไนโตรเจน ขั้นตอนการตรวจวัดเริ่มจากปล่อยแก๊สไนโตรเจนเพื่อกำหนดเป็นค่าแก๊สอ้างอิงเป็นเวลา 5 นาที จากนั้นให้ไอระเหยไปในระบบการตรวจวัดเป็นเวลา 20 นาที ต่อมาให้แก๊สไนโตรเจนเข้าสู่ระบบเพื่อทำการไล่โมเลกุลไอระเหยตรวจสอบเป็นเวลา 30 นาที โดยการตรวจวัดนี้จะใช้ระบบวัดที่ 1 ดังภาพที่ 3.5 (a)

จากภาพที่ 4.4 (a) พบว่าแก๊สเซนเซอร์มีค่าความต้านทานลดลงเมื่อสัมผัสกับไอระเหยและมีค่าความต้านทานเพิ่มขึ้นเมื่อทำการไล่โมเลกุลของไอระเหยตรวจสอบด้วยแก๊สไนโตรเจน พบว่าแก๊สเซนเซอร์กราฟีนมีค่าการตอบสนองต่อไดคลอโรมีเทนได้ดีที่สุด ตามมาด้วย อะซีโตน คลอโรฟอร์ม และ เบนซีน ตามลำดับ อีกทั้งยังพบว่าแก๊สเซนเซอร์กราฟีนสามารถกลับคืนสู่ค่าความต้านทานเริ่มต้นได้ภายใต้บรรยากาศแก๊สไนโตรเจน

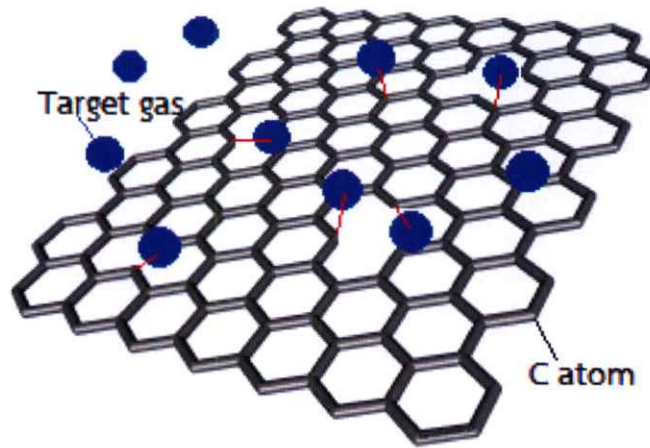
ค่าเวลาการตอบสนอง (Response time) ของแก๊สเซนเซอร์กราฟีนต่อไอระเหยตรวจสอบสามารถคำนวณได้จากเวลาที่ใช้ในการตอบสนองต่อไอระเหยที่ระดับ 90% เทียบกับค่าการตอบสนองสูงสุดในขณะที่ค่าเวลาการคืนตัว (Recovery time) ของแก๊สเซนเซอร์ คำนวณได้จากเวลาที่แก๊สเซนเซอร์ใช้ในการคืนสู่ค่าความต้านทานเริ่มต้นภายใต้บรรยากาศไนโตรเจน ดังตารางที่ 4.4 แสดงเวลาการตอบสนองและเวลาคืนตัวของแก๊สเซนเซอร์กราฟีนต่อไอระเหยชนิดต่างๆ พบว่าแก๊สเซนเซอร์กราฟีนใช้เวลาในการตอบสนองต่อไดคลอโรมีเทนเร็วที่สุด และใช้เวลาคืนตัวต่อเบนซินได้ไวที่สุด

ตารางที่ 4.4 แสดงค่าเวลาการตอบสนองและเวลาคืนตัวของแก๊สเซนเซอร์กราฟีนต่อไอระเหยชนิดต่างๆ

| ไอระเหย | เวลาการตอบสนอง (s) | เวลาคืนตัว (s) |
|--------------|--------------------|----------------|
| อะซีโตน | 600 | 1530 |
| คลอโรฟอร์ม | 480 | 1380 |
| ไดคลอโรมีเทน | 135 | 998 |
| เบนซิน | 160 | 730 |

ซึ่งเมื่อตรวจสอบค่า Normalized sensor response พบว่ามีแนวโน้มค่าสอดคล้องกัน (ภาพที่ 4.4 (b)) ซึ่งแสดงให้เห็นว่าแก๊สเซนเซอร์กราฟีนมีประสิทธิภาพในการตอบสนองต่อไดคลอโรมีเทนได้ดีที่สุดเมื่อความเข้มข้นของไอระเหยทั้ง 4 ชนิดเท่ากัน คาดว่าเกิดจากการที่ไอระเหยทั้ง 4 ชนิดมีสภาพขั้ว (Dielectric constant, ϵ_r) และขนาดของไอระเหยที่ต่างกัน ทำให้เป็นอีกหนึ่งปัจจัยสำคัญที่มีส่วนในการช่วยเพิ่มประสิทธิภาพในการตอบสนองได้ดียิ่งขึ้น

โดยทั่วไปกราฟีนถือเป็นสารกึ่งตัวนำชนิดพี (P-type semiconductor) [100-102] หลักการที่นำมาใช้ในการอธิบายการตอบสนองของแก๊สเซนเซอร์กราฟีนต่อไอระเหย นั้นสามารถอธิบายได้จากที่กราฟีนมีจุดบกพร่อง เนื่องมาจากการฉีกขาดของโครงสร้างกราฟีนที่ทำให้เกิดเป็นช่องว่าง ซึ่งทำให้มีค่าความต้านทานที่บริเวณนี้สูงกว่าบริเวณอื่น เมื่อโมเลกุลไอระเหยตรวจสอบเข้ามาสัมผัสกับกราฟีนที่บริเวณจุดบกพร่อง โมเลกุลไอระเหยตรวจสอบจะทำหน้าที่เป็นสะพานเชื่อมระหว่างโครงสร้างอะตอมคาร์บอนที่ขาดจากกัน เกิดเป็นปรากฏการณ์การกระโดดข้ามของอิเล็กตรอน (Electron hopping) ระหว่างอะตอมคาร์บอน ณ บริเวณจุดบกพร่อง จึงส่งผลให้ค่าความต้านทานไฟฟ้าของกราฟีนเมื่อสัมผัสกับไอระเหยตรวจสอบมีค่าลดลง ดังภาพที่ 4.5 ซึ่งสอดคล้องซึ่งสอดคล้องกับผลการตอบสนองของแก๊สเซนเซอร์



ภาพที่ 4.5 กลไกการตอบสนองของแก๊สเซนเซอร์กราฟีน

สำหรับกลไกการตอบสนองต่อไอระเหยแต่ละชนิด สามารถอธิบายได้จากค่าคงที่ไดอิเล็กทริกและขนาดของไอระเหย ค่าอัตราการกระโดดข้ามของอิเล็กตรอนสัมพันธ์กับค่าคงที่ไดอิเล็กทริก [103, 104] โดยยิ่งค่าคงที่ไดอิเล็กทริกสูง ค่าอัตราการกระโดดข้ามของอิเล็กตรอนเพิ่มสูงขึ้น ทำให้ค่าความต้านทานลดลงมาก ในขณะที่เดียวกันหากขนาดของไอระเหยมีขนาดเล็ก ก็ทำให้จำนวนโมเลกุลที่เข้าไปสัมผัสกับกราฟีนมีมากขึ้น ทำให้ค่าความต้านทานลดลงมาก จากผลการวัดแก๊สเซนเซอร์กราฟีนต่อไอระเหยชนิดต่างๆ พบว่าแก๊สเซนเซอร์กราฟีนมีการตอบสนองต่อไอระเหยแต่ละชนิดที่แตกต่างกัน โดยเรียงลำดับได้ตามขนาดของค่าคงที่ไดอิเล็กทริกและขนาดของไอระเหย โดยแสดงในตารางที่ 4.5

ตารางที่ 4.5 พารามิเตอร์สภาพขั้วและขนาดของไอระเหยแต่ละชนิด

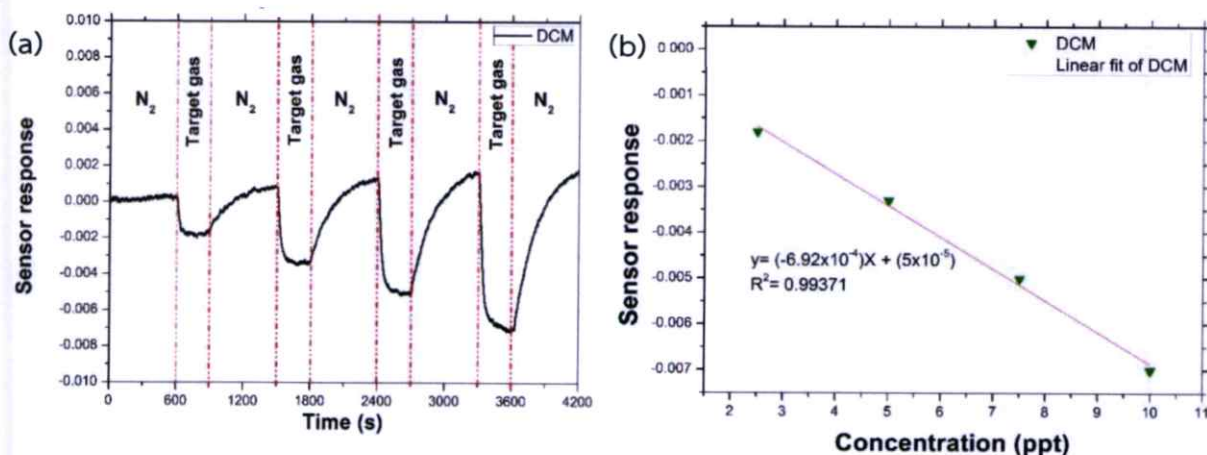
| ไอระเหย | ค่าคงที่ไดอิเล็กทริก (Dielectric constant: ϵ_r) [105] | ขนาดโมเลกุล (Kinetic diameter: nm) [106] |
|--------------|--|---|
| อะซีโตน | $20.00\epsilon_0$ | 0.469 |
| คลอโรฟอร์ม | $4.83\epsilon_0$ | 0.489 |
| ไดคลอโรมีเทน | $8.93\epsilon_0$ | 0.539 |
| เบนซีน | $2.27\epsilon_0$ | 0.585 |

จากตารางที่ 4.5 พบว่าขนาดโมเลกุลของไอระเหยพบว่าแนวโน้มของขนาดเป็นดังต่อไปนี้ อะซีโตน < คลอโรฟอร์ม < ไดคลอโรมีเทน < เบนซีน ตามลำดับ ซึ่งแสดงให้เห็นว่าเมื่อไอระเหยอะซีโตนมีขนาดโมเลกุลเล็กที่สุด จึงทำให้จำนวนโมเลกุลไอระเหยสามารถสัมผัสกับเซนเซอร์ได้จำนวนมากกว่าโมเลกุลไอระเหยขนาดใหญ่ได้ [107, 108] สามารถที่จะทำให้เกิดอัตราการกระโดดข้ามของอิเล็กตรอนที่ผิวของแก๊สเซนเซอร์กราฟีนได้ดีที่สุด อีกทั้งค่าคงที่ไดอิเล็กทริกของไอระเหยแต่ละชนิดสามารถเรียงลำดับได้ดังนี้ อะซีโตน > ไดคลอโรมีเทน > คลอโรฟอร์ม > เบนซีน

ซึ่งพบว่าค่าคงที่ไดอิเล็กทริกของไอระเหยอะซีโตน คลอโรฟอร์ม และเบนซีน สอดคล้องกับผลการตอบสนองไอระเหยของเซนเซอร์กราฟีน ในขณะที่ค่าคงที่ไดอิเล็กทริกของไอระเหยไดคลอโรมีเทนมีผลที่ไม่สอดคล้อง

4.2.2 ความไวต่อการตอบสนองไอระเหยของไดคลอโรมีเทน

จากผลการทดลองแสดงให้เห็นว่าแก๊สเซนเซอร์กราฟีน สามารถตอบสนองต่อไอระเหยไดคลอโรมีเทนได้ดีที่สุด ผู้วิจัยจึงทำการศึกษาเพิ่มเติม ในการนำมาตรวจวัดไดคลอโรมีเทนที่ความเข้มข้นในระดับพื้นฐาน โดยการตรวจวัดนี้จะใช้ระบบวัดที่ 2 ดังภาพ 3.5(b) โดยก่อนการทดลองปล่อยแก๊สไนโตรเจนในระบบเป็นเวลา 30 นาที เมื่อเริ่มทำการทดลองปล่อยแก๊สไนโตรเจนเป็นเวลา 10 นาที เพื่อเป็นค่าความต้านทานอ้างอิงของแก๊สเซนเซอร์ แล้วจึงปล่อยไอระเหยไดคลอโรมีเทนที่ความเข้มข้นต่างๆ ได้แก่ 2.5, 5, 7.5 และ 10 ppt โดยปล่อยไอระเหยแต่ละความเข้มข้นเป็นเวลา 5 นาที และทำการไล่โมเลกุลไอระเหยด้วยแก๊สไนโตรเจนเป็นเวลา 10 นาที ดังภาพที่ 4.6 แสดงกราฟการตอบสนองและ Normalized sensor response ต่อไอระเหยไดคลอโรมีเทนที่ช่วงระดับ ppt ของแก๊สเซนเซอร์กราฟีน โดยความเข้มข้นที่ใช้อยู่ในช่วง 2.5 - 10 ppt



ภาพที่ 4.6 แสดงค่าการตอบสนองไอระเหยไดคลอโรมีเทนช่วงระดับความเข้มข้น 2.5, 5, 7.5 และ 10 ppt ของ (a) แก๊สเซนเซอร์กราฟีน (b) กราฟแนวโน้มการตอบสนองไอระเหยไดคลอโรมีเทนระดับความเข้มข้น 2.5, 5, 7.5 และ 10 ppt ของแก๊สเซนเซอร์กราฟีน

ภาพที่ 4.6 (a) แสดงผลการตรวจวัดไอระเหยไดคลอโรมีเทนที่ระดับความเข้มข้น 2.5, 5, 7.5 และ 10 ppt แก๊สเซนเซอร์กราฟีน พบว่าแก๊สเซนเซอร์กราฟีนมีค่าการตอบสนองมากขึ้น เมื่อให้ความเข้มข้นไอระเหยไดคลอโรมีเทนเพิ่มมากขึ้น และเมื่ออยู่ภายใต้บรรยากาศของไนโตรเจนค่าความต้านทานของเซนเซอร์สามารถกลับคืนสู่ค่าเริ่มต้นได้ และจากผลการทดลองพบว่าที่ความเข้มข้นของไดคลอโรมีเทนต่ำ เซนเซอร์สามารถตอบสนองต่อไอระเหยไดคลอโรมีเทนที่ระดับความเข้มข้น 2.5 ppt ได้ดี และยังสามารถคืนสู่สภาวะปกติได้ เมื่อนำค่าการตอบสนองต่อไอระเหยที่ความเข้มข้น

ต่างๆ มาทำการพล็อตกราฟเพื่อแสดงแนวโน้มค่าการตอบสนองต่อไอระเหยไตรคลอโรมีเทนของแก๊สเซนเซอร์กราฟีน ดังภาพที่ 4.6 (b) พบว่าความสัมพันธ์ระหว่างค่าการตอบสนองของแก๊สเซนเซอร์กับค่าความเข้มข้นไอระเหยไตรคลอโรมีเทนที่ตรวจวัด สามารถหาสมการเส้นตรงของค่าการตอบสนองของแก๊สเซนเซอร์ได้ ซึ่งจากสมการเส้นตรงนี้ สามารถนำมาคำนวณหาค่าขีดจำกัดการตรวจวัดได้ (Limit of detection) โดยแก๊สเซนเซอร์กราฟีนมีค่าขีดจำกัดการตรวจวัดไอระเหยไตรคลอโรมีเทนอยู่ที่ 0.22 ppt

4.3 ประสิทธิภาพการตรวจวัดไอระเหยของวัสดุไฮบริดกราฟีนและพอลิเมอร์บนแผ่นซิลิกอนไดออกไซด์

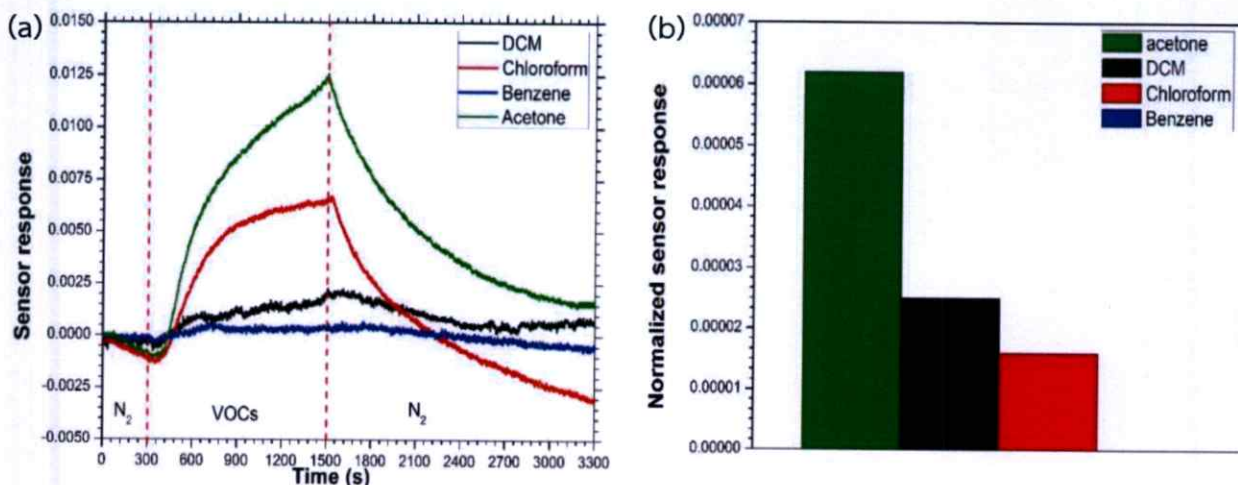
4.3.1 แก๊สเซนเซอร์วัสดุไฮบริดกราฟีนและ PMMA

4.3.1.1 ประสิทธิภาพการตรวจวัดไอระเหยชนิดต่างๆ

จากภาพที่ 4.7 (a) แสดงกราฟการเปรียบเทียบการตอบสนองของแก๊สเซนเซอร์ Graphene/PMMA ต่อไอระเหยอะซีโตน คลอโรฟอร์ม ไตรคลอโรมีเทน และเบนซีน โดยเป็นผลการตอบสนองค่าเฉลี่ยแต่ละชนิดมาเปรียบเทียบกัน และภาพที่ 4.7 (b) แสดงค่า Normalized sensor response ของแก๊สเซนเซอร์ Graphene/PMMA ต่อไอระเหยตรวจสอบแต่ละชนิด โดยการนำค่าการตอบสนองต่อไอระเหยตรวจสอบของแก๊สเซนเซอร์ Graphene/PMMA หารด้วยค่าความเข้มข้นของไอระเหยตรวจสอบของการทดลองมาเปรียบเทียบกัน โดยค่าความเข้มข้นของไอระเหยทั้ง 4 ชนิดเป็นไปดังตารางที่ 4.6

ตารางที่ 4.6 แสดงค่าความเข้มข้นไอระเหยชนิดต่างๆ ที่ใช้ในการทดสอบแก๊สเซนเซอร์ Graphene/PMMA

| ไอระเหย | ค่าความเข้มข้น (Parts per thousand: ppt) |
|---------------|---|
| อะซีโตน | 201.24 |
| คลอโรฟอร์ม | 403.93 |
| ไตรคลอโรมีเทน | 75.21 |
| เบนซีน | 560.83 |



ภาพที่ 4.7 แสดงผลการตอบสนองต่อไอระเหยอะซีโตน, คลอโรฟอร์ม, ไดคลอโรมีเทน และเบนซีน ของเซนเซอร์ Graphene/PMMA (a) ผลการตอบสนอง (b) Normalized sensor response

ก่อนการตรวจวัดไอระเหยของแก๊สเซนเซอร์ Graphene/PMMA จะทำการทดสอบเช่นเดียวกับการตรวจวัดไอระเหยของแก๊สเซนเซอร์กราฟีนกล่าวคือจะทำการปรับระบบการตรวจวัดด้วยแก๊สไนโตรเจนเป็นเวลา 30 นาที ก่อนทำการทดลองตรวจวัดไอระเหยเพื่อให้เซนเซอร์ปรับสภาพให้อยู่ในระบบบรรยากาศไนโตรเจน โดยการตรวจวัดนี้จะใช้ระบบวัดที่ 1 ดังภาพ 3.5 (a) จะทำการตรวจวัดด้วยแก๊สไนโตรเจนเพื่อกำหนดเป็นค่าแก๊สอ้างอิงเป็นเวลา 5 นาที จากนั้นให้ไอระเหยไปในระบบการตรวจวัดเป็นเวลา 20 นาที ต่อมาให้แก๊สไนโตรเจนเข้าสู่ระบบเพื่อทำการไลโมเลกุลไอระเหยตรวจสอบเป็นเวลา 30 นาที จากภาพที่ 4.7 พบว่าเมื่อแก๊สเซนเซอร์ Graphene/PMMA สัมผัสกับไอระเหย เซนเซอร์มีค่าความต้านทานสูงขึ้น ในขณะที่เมื่อทำการไลโมเลกุลของไอระเหยตรวจสอบด้วยแก๊สไนโตรเจน แก๊สเซนเซอร์จะมีค่าความต้านทานลดลง พบว่าแก๊สเซนเซอร์ Graphene/PMMA มีค่าการตอบสนองต่อไอระเหยอะซีโตนได้ดีที่สุด ตามด้วย ไดคลอโรมีเทน คลอโรฟอร์ม และเบนซีนตามลำดับ โดยการตอบสนองต่อไอระเหยเบนซีนนั้นน้อยมากจนแทบจะไม่สามารถตรวจวัดได้ เมื่อเทียบกับการตอบสนองต่อไอระเหยอีกทั้ง 3 ชนิด ดังภาพที่ 4.7 (b) อีกทั้งยังพบว่าแก๊สเซนเซอร์ Graphene/PMMA ไม่สามารถกลับคืนสู่ค่าความต้านทานเริ่มต้นได้ภายใต้บรรยากาศแก๊สไนโตรเจนหลังจากตรวจวัดไอระเหยอะซีโตนและเบนซีน อีกทั้งยังพบว่าแก๊สเซนเซอร์ Graphene/PMMA ใช้เวลาในการตอบสนองต่อไอระเหยไดคลอโรมีเทนเร็วที่สุด และใช้เวลาคืนตัวต่อไอระเหยคลอโรฟอร์มได้ไวที่สุด ดังตารางที่ 4.7

ตารางที่ 4.7 แสดงค่าเวลาการตอบสนองและเวลาคืนตัวของแก๊สเซนเซอร์ Graphene/PMMA ต่อไอระเหยชนิดต่างๆ

| ไอระเหย | เวลาการตอบสนอง (s) | เวลาคืนตัว (s) |
|--------------|--------------------|----------------|
| อะซีโตน | 1039 | - |
| คลอโรฟอร์ม | 750 | 716 |
| ไดคลอโรมีเทน | 300 | - |
| เบนซีน | 330 | 1400 |

หลักการการอธิบายการตอบสนองของแก๊สเซนเซอร์ Graphene/PMMA ต่อไอระเหยตรวจวัด ได้แก่ อะซีโตน คลอโรฟอร์ม ไดคลอโรมีเทน และเบนซีนนั้น สามารถอธิบายได้ด้วย 2 หลักการ ได้แก่ 1. การบวมตัวของพอลิเมอร์ (Polymer swelling) เนื่องจากไอระเหยที่สามารถการละลายเข้ากันกับพอลิเมอร์ PMMA ทำให้พอลิเมอร์เกิดการพองตัว จึงส่งผลให้เกิดการบิดงอตัวของกราฟีน ทำให้ค่าความต้านทานของเซนเซอร์สูงขึ้น โดยความสามารถในการละลายเข้ากันระหว่างพอลิเมอร์กับไอระเหยชนิดต่างๆ คำนวณได้จากสมการที่ 2.6 และ 2.7 โดยสรุปผลการคำนวณค่าต่างๆที่เกี่ยวข้องในตารางที่ 4.8 และ 2. ค่าไดอิเล็กทริกของไอระเหย โดยสารที่มีค่าไดอิเล็กทริกสูงจะสามารถเหนี่ยวนำประจุของวัสดุได้มากกว่าสารที่มีค่าไดอิเล็กทริกต่ำกว่า เมื่อไอระเหยของสารมาสัมผัสกับกราฟีนจะมีผลให้เกิดการตรึงประจุไม่ให้เกิดเคลื่อนที่ ทำให้ค่าความต้านทานของแก๊สเซนเซอร์สูงขึ้น ซึ่งเมื่อตรวจสอบค่าไดอิเล็กทริกของไอระเหยแต่ละชนิดพบว่าอะซีโตนมีค่าไดอิเล็กทริกสูงที่สุด (ตารางที่ 4.5) ซึ่งค่าดังกล่าวสอดคล้องกับผลการตอบสนองของเซนเซอร์ Graphene/PMMA ซึ่งสามารถตอบสนองต่อไอระเหยอะซีโตนได้ดีที่สุด

ตารางที่ 4.8 แสดงค่าพารามิเตอร์การละลายของแฮนเซนของพอลิเมอร์ PMMA กับไอระเหยชนิดต่างๆ [109]

| Polymer and solvent | Hansen solubility parameter: HSP (MPa ^{1/2})* | | | R ₀ | R _a | RED (R _a /R ₀) |
|---------------------|---|----------------|----------------|----------------|----------------|---------------------------------------|
| | δ _D | δ _P | δ _H | | | |
| PMMA | 17.9 | 10.1 | 5.4 | 11 | 5.1 | 0.5 |
| Acetone | 15.5 | 10.4 | 7.0 | | | |
| PMMA | 17.9 | 10.1 | 5.4 | | 7.0 | 0.6 |
| Chloroform | 17.8 | 3.1 | 5.7 | | | |
| PMMA | 17.9 | 10.1 | 5.4 | | 3.9 | 0.3 |
| DCM | 18.2 | 6.3 | 6.1 | | | |
| PMMA | 17.9 | 10.1 | 5.4 | 10.7 | 1.0 | |
| Benzene | 18.4 | 0.0 | 2.0 | | | |

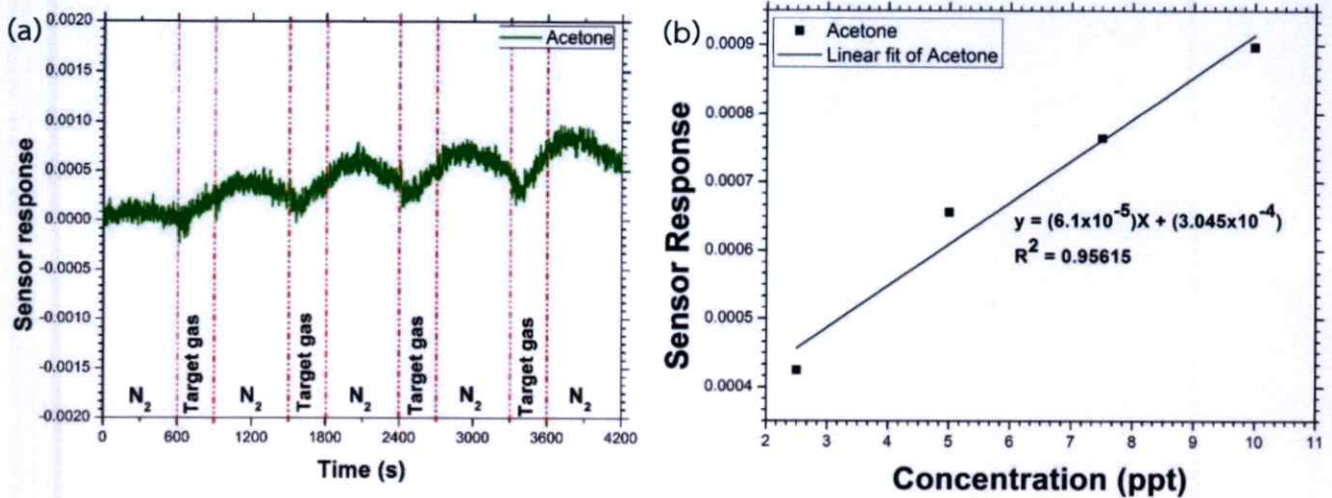
*(https://www.accudynetest.com/solubility_table.html)

- δ_D คือ พารามิเตอร์การละลายในองค์ประกอบของแรงแพร่กระจายของตัวทำละลายและตัวถูกละลาย (Hansen dispersion solubility parameter)
- δ_P คือ พารามิเตอร์การละลายในองค์ประกอบของแรงดึงดูดระหว่างโมเลกุลของตัวทำละลายและตัวถูกละลาย (Hansen polar solubility parameter)
- δ_H คือ พารามิเตอร์การละลายในองค์ประกอบของพันธะไฮโดรเจนของตัวทำละลายและตัวถูกละลาย (Hansen hydrogen bonding solubility parameter)
- R_0 คือ รัศมีอันตรกิริยา (Interaction radius) ของพอลิเมอร์
- R_a คือ พารามิเตอร์การละลายของแฮนเซนของตัวทำละลายและตัวถูกละลาย (HSP of two substances)
- RED คือ ระยะทางพลังงานสัมพัทธ์ (Relative energy distance)

ความสามารถในการละลายเข้ากันของพอลิเมอร์ PMMA กับไอระเหยชนิดต่างๆ พิจารณาได้จากค่า RED ตามหลักการพารามิเตอร์การละลายของแฮนเซน ได้อธิบายว่าตัวที่ถูกละลายสามารถละลายเข้ากันได้ดีในตัวทำละลาย จะต้องมามีค่า RED ของตัวที่ถูกละลายและตัวทำละลายมีค่าน้อย โดยผลการคำนวณค่า RED ตามที่แสดงผลในตารางที่ 4.8 พบว่าค่า RED มีแนวโน้มดังนี้ $DCM < Acetone < Chloroform < Benzene$ ซึ่งหมายความว่าไอระเหยไดคลอโรมีเทนสามารถละลายเข้ากันได้ดีกับพอลิเมอร์ PMMA ได้ดีที่สุด จากนั้นเป็น อะซีโตน คลอโรฟอร์ม และเบนซีน ตามลำดับ ซึ่งไม่สอดคล้องกับผล Normalized sensor response ของแก๊สเซนเซอร์ Graphene/PMMA ระหว่าง ไอระเหยอะซีโตนกับไดคลอโรมีเทน แสดงให้เห็นว่าปัจจัยที่ 2 ในเรื่องค่าคงที่ไดอิเล็กทริก และขนาดโมเลกุลไอระเหยที่เล็กนั้นมีอิทธิพลต่อการตอบสนองต่อไอระเหยด้วย นอกจากนี้จากกราฟ Normalized sensor response ของแก๊สเซนเซอร์ Graphene/PMMA จะพบว่าเซนเซอร์แทบจะไม่ตอบสนองต่อไอระเหยเบนซีนเลยซึ่งสอดคล้องกับค่า RED ที่มีค่า เท่ากับ 1 แสดงให้เห็นว่าพอลิเมอร์ PMMA ทำหน้าที่คัดเลือกไอระเหยในการตอบสนองโดยตอบสนองต่ออะซีโตนดีที่สุด ในขณะที่ทำการกีดกันไอระเหยเบนซีน เนื่องจากเบนซีนไม่สามารถละลายเข้ากับพอลิเมอร์ PMMA ได้

4.3.1.2 ความไวต่อการตอบสนองไอระเหยของอะซีโตน

จากผลการทดลองแสดงให้เห็นว่าแก๊สเซนเซอร์ Graphene/PMMA สามารถตอบสนองต่อไอระเหยอะซีโตนได้ดีที่สุด ผู้วิจัยจึงทำการศึกษาเพิ่มเติม ในการนำมาตรวจวัด ไอระเหยอะซีโตนที่ความเข้มข้นในระดับพื้นฐาน ด้วยวิธีเดียวกับแก๊สเซนเซอร์กราฟีน จากภาพที่ 4.8 แสดงกราฟการตอบสนองและ Normalized sensor response ต่อไอระเหยอะซีโตนในช่วงระดับ ppt ของแก๊สเซนเซอร์ Graphene/PMMA โดยความเข้มข้นที่ใช้อยู่ในช่วง 2.5 - 10 ppt



ภาพที่ 4.8 แสดงค่าการตอบสนองไอระเหยอะซีโตนช่วงระดับความเข้มข้น 2.5, 5, 7.5 และ 10 ppt ของ (a) แก๊สเซนเซอร์ Graphene/PMMA (b) กราฟแนวโน้มการตอบสนองไอระเหยอะซีโตนระดับความเข้มข้น 2.5, 5, 7.5 และ 10 ppt ของแก๊สเซนเซอร์ Graphene/PMMA

ภาพที่ 4.8 (a) แสดงผลการตรวจวัดไอระเหยอะซีโตนที่ระดับความเข้มข้น 2.5, 5, 7.5 และ 10 ppt แก๊สเซนเซอร์ Graphene/PMMA พบว่าเมื่อแก๊สเซนเซอร์มีค่าความต้านทานสูงขึ้นเมื่อสัมผัสกับไอระเหยของอะซีโตนที่ความเข้มข้นมากขึ้น และเมื่อแก๊สเซนเซอร์อยู่ภายใต้บรรยากาศของไนโตรเจนมีค่าความต้านทานเข้าสู่ภาวะเริ่มต้น และจากผลการทดลองพบว่าสามารถตอบสนองต่อไอระเหยอะซีโตนที่ระดับความเข้มข้น 2.5 ppt ได้ เมื่อนำค่าการตอบสนองต่อไอระเหยที่ความเข้มข้นต่างๆ มาทำการพล็อตกราฟเพื่อแสดงแนวโน้มค่าการตอบสนองต่อไอระเหยอะซีโตนของแก๊สเซนเซอร์ Graphene/PMMA ดังภาพที่ 4.8 (b) พบว่าความสัมพันธ์ระหว่างค่าการตอบสนองของแก๊สเซนเซอร์กับค่าความเข้มข้นไอระเหยอะซีโตนที่ตรวจวัด สามารถหาสมการเส้นตรงค่าการตอบสนองของแก๊สเซนเซอร์ได้ ซึ่งจากสมการนี้นำมาคำนวณหาค่าขีดจำกัดการตรวจวัดไอระเหยอะซีโตนของเซนเซอร์ Graphene/PMMA ได้อยู่ที่ 0.31 ppt

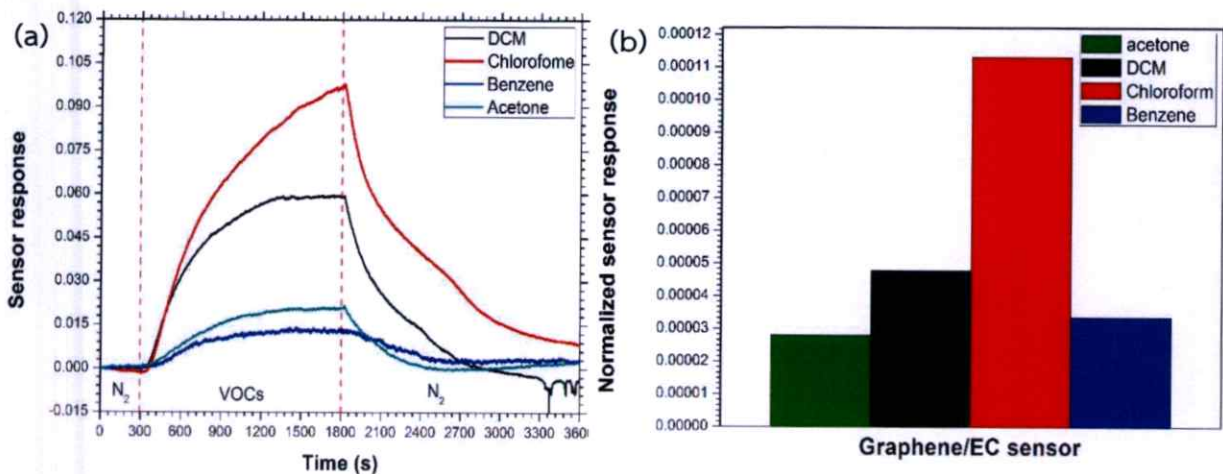
4.3.2 แก๊สเซนเซอร์วัสดุไฮบริดกราฟีนและ EC

4.3.2.1 ประสิทธิภาพการตรวจวัดไอระเหยชนิดต่างๆ

จากภาพที่ 4.9 (a) แสดงกราฟการเปรียบเทียบการตอบสนองของแก๊สเซนเซอร์ Graphene/EC ต่อไอระเหยอะซีโตน คลอโรฟอร์ม ไดคลอโรมีเทน และเบนซีน โดยเป็นผลการตอบสนองค่าเฉลี่ยแต่ละชนิดมาเปรียบเทียบกับกัน และภาพที่ 4.9 (b) แสดงค่า Normalized sensor response ของแก๊สเซนเซอร์ Graphene/EC ต่อไอระเหยตรวจสอบแต่ละชนิด โดยการนำค่าการตอบสนองต่อไอระเหยตรวจสอบของแก๊สเซนเซอร์หารด้วยค่าความเข้มข้นของไอระเหยตรวจสอบของการทดลองมาเปรียบเทียบกับกัน โดยค่าความเข้มข้นของไอระเหยทั้ง 4 ชนิดเป็นไปดังตารางที่ 4.9

ตารางที่ 4.9 แสดงค่าความเข้มข้นไอระเหยชนิดต่างๆ ที่ใช้ในการทดสอบแก๊สเซนเซอร์ Graphene/EC

| ไอระเหย | ค่าความเข้มข้น (Parts per thousand: ppt) |
|--------------|---|
| อะซีโตน | 740.71 |
| คลอโรฟอร์ม | 858.35 |
| ไดคลอโรมีเทน | 1240.19 |
| เบนซีน | 387.40 |



ภาพที่ 4.9 แสดงผลการตอบสนองต่อไอระเหยอะซีโตน, คลอโรฟอร์ม, ไดคลอโรมีเทน และเบนซีน ของเซนเซอร์ Graphene/EC (a) ผลการตอบสนอง (b) Normalized sensor response

ก่อนการตรวจวัดไอระเหยของแก๊สเซนเซอร์ Graphene/EC จะทำการทดสอบเช่นเดียวกับการตรวจวัดไอระเหยของแก๊สเซนเซอร์กราฟีนและแก๊สเซนเซอร์ Graphene/PMMA จากภาพที่ 4.9 (a) พบว่าเมื่อแก๊สเซนเซอร์ Graphene/EC มีค่าความต้านทานสูงขึ้นเมื่อสัมผัสกับไอระเหย และเมื่อทำการไล่มลพิษของไอระเหยตรวจสอบด้วยแก๊สไนโตรเจน แก๊สเซนเซอร์จะมีค่าความต้านทานลดลง เช่นเดียวกับแก๊สเซนเซอร์ Graphene/PMMA นอกจากนี้ยังพบว่าแก๊สเซนเซอร์ Graphene/EC มีค่าการตอบสนองต่อไอระเหยคลอโรฟอร์มได้ดีที่สุด ตามด้วยไดคลอโรมีเทน เบนซีน และอะซีโตน ตามลำดับ ซึ่งสอดคล้องกับผล Normalized sensor response ดังภาพที่ 4.9 (b) นอกจากนี้ยังพบว่าแก๊สเซนเซอร์ Graphene/EC ใช้เวลาในการตอบสนองต่อไอระเหยไดคลอโรมีเทนเร็วที่สุด และใช้เวลาคืนตัวต่อไอระเหยอะซีโตนได้ไวที่สุด ดังตารางที่ 4.10 และไม่สามารถกลับคืนสู่ค่าความต้านทานเริ่มต้นได้ภายใต้บรรยากาศแก๊สไนโตรเจนหลังจากตรวจวัดไอระเหยคลอโรฟอร์ม

ตารางที่ 4.10 แสดงค่าเวลาการตอบสนองและเวลาคืนตัวของแก๊สเซนเซอร์ Graphene/EC ต่อไอระเหยชนิดต่างๆ

| ไอระเหย | เวลาการตอบสนอง (s) | เวลาคืนตัว (s) |
|--------------|--------------------|----------------|
| อะซีโตน | 803 | 600 |
| คลอโรฟอร์ม | 1116 | - |
| ไดคลอโรมีเทน | 300 | 1400 |
| เบนซีน | 366 | 1260 |

หลักการการอธิบายการตอบสนองของแก๊สเซนเซอร์ Graphene/EC ต่อไอระเหยตรวจวัดชนิดต่างๆ นั้น สามารถอธิบายได้ด้วยหลักการบวมตัวของพอลิเมอร์ (Polymer swelling) เนื่องจากไอระเหยที่สามารถละลายเข้ากันกับพอลิเมอร์ EC เช่นเดียวกับหลักการตอบสนองของแก๊สเซนเซอร์ Graphene/PMMA โดยในตารางที่ 4.11 แสดงค่าความสามารถในการละลายเข้ากันระหว่างพอลิเมอร์ EC กับไอระเหยชนิดต่างๆ ด้วยการคำนวณได้จากสมการที่ 2.6 และ 2.7

ตารางที่ 4.11 แสดงค่าพารามิเตอร์การละลายของแฮนเซนของพอลิเมอร์ EC กับไอระเหยชนิดต่างๆ [109]

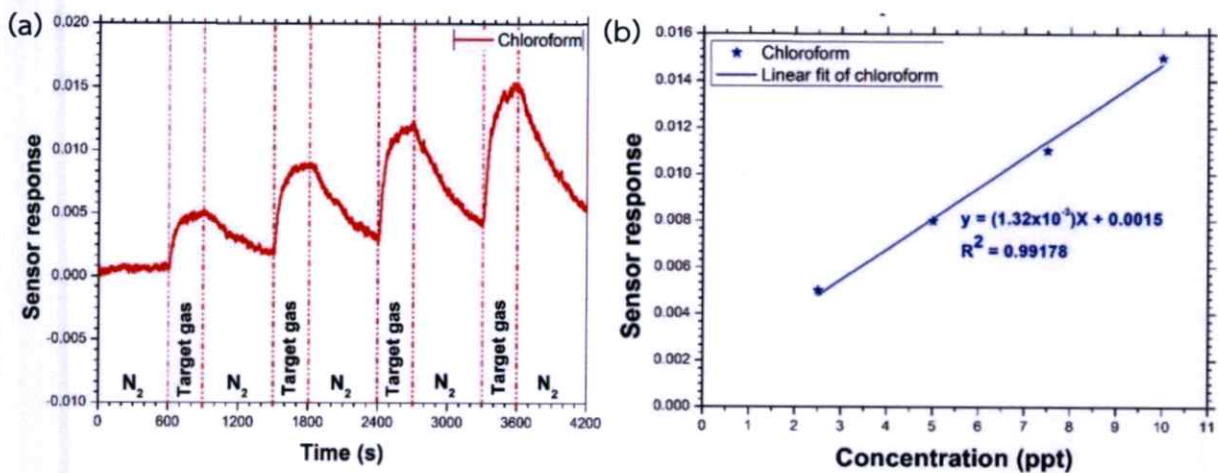
| Polymer and solvent | Hansen solubility parameter: HSP (MPa ^{1/2})* | | | R ₀ | R _a | RED (R _a /R ₀) |
|---------------------|---|----------------|----------------|----------------|----------------|---------------------------------------|
| | δ _D | δ _P | δ _H | | | |
| EC | 17.9 | 4.3 | 3.9 | 5.9 | 8.3 | 1.4 |
| Acetone | 15.5 | 10.4 | 7.0 | | | |
| EC | 17.9 | 4.3 | 3.9 | | 2.2 | 0.4 |
| Chloroform | 17.8 | 3.1 | 5.7 | | | |
| EC | 17.9 | 4.3 | 3.9 | | 3.0 | 0.5 |
| DCM | 18.2 | 6.3 | 6.1 | | | |
| EC | 17.9 | 4.3 | 3.9 | 4.8 | 0.8 | |
| Benzene | 18.4 | 0.0 | 2.0 | | | |

*(https://www.accudynetest.com/solubility_table.html)

โดยผลการคำนวณค่า RED ตามที่แสดงผลในตารางที่ 4.11 พบว่าค่า RED มีแนวโน้มดังต่อไปนี้ Chloroform < DCM < Benzene < Acetone ซึ่งจากค่า RED ของไอระเหยทั้ง 4 ชนิด พบว่ามีค่าน้อยกว่า 1 ทั้งหมด ยกเว้นกับไอระเหยอะซีโตน แสดงให้เห็นว่าไอระเหยอะซีโตนไม่สามารถละลายเข้ากับพอลิเมอร์ EC ได้เพียงสารเดียว โดยไอระเหยคลอโรฟอร์มละลายได้ดีที่สุด และอะซีโตนละลายได้แย่มากที่สุด ซึ่งสอดคล้องกับผล Normalized sensor response ของแก๊สเซนเซอร์ Graphene/EC

4.3.2.2 ความไวต่อการตอบสนองไอระเหยของคลอโรฟอร์ม

จากผลการทดลองแสดงให้เห็นว่าแก๊สเซนเซอร์ Graphene/EC สามารถตอบสนองต่อไอระเหยคลอโรฟอร์มได้ดีที่สุด ผู้วิจัยจึงทำการศึกษาเพิ่มเติม ในการนำมาตรวจวัดไอระเหยคลอโรฟอร์มที่มีความเข้มข้นในระดับพื้นฐาน ด้วยวิธีเดียวกับแก๊สเซนเซอร์กราฟีน จากภาพที่ 4.10 แสดงกราฟการตอบสนองและ Normalized sensor response ต่อไอระเหยคลอโรฟอร์มที่ช่วงระดับ ppt ของแก๊สเซนเซอร์ Graphene/EC โดยความเข้มข้นที่ใช้อยู่ในช่วง 2.5 - 10 ppt



ภาพที่ 4.10 แสดงค่าการตอบสนองไอระเหยคลอโรฟอร์มช่วงระดับความเข้มข้น 2.5, 5, 7.5 และ 10 ppt ของ (a) แก๊สเซนเซอร์ Graphene/EC (b) กราฟแนวโน้มการตอบสนองไอระเหยคลอโรฟอร์มระดับความเข้มข้น 2.5, 5, 7.5 และ 10 ppt ของแก๊สเซนเซอร์ Graphene/EC

จากภาพที่ 4.10 (a) แสดงผลการตรวจวัดไอระเหยคลอโรฟอร์มที่ระดับความเข้มข้น 2.5, 5, 7.5 และ 10 ppt แก๊สเซนเซอร์ Graphene/EC พบว่าเมื่อแก๊สเซนเซอร์มีค่าความต้านทานสูงขึ้นเมื่อสัมผัสกับไอระเหยของคลอโรฟอร์มที่มีความเข้มข้นมากขึ้น และเมื่อแก๊สเซนเซอร์อยู่ภายใต้บรรยากาศของไนโตรเจนมีค่าความต้านทานเข้าสู่สภาวะเริ่มต้น และจากผลการทดลองพบว่าสามารถตอบสนองต่อไอระเหยคลอโรฟอร์มที่ระดับความเข้มข้น 2.5 ppt ได้ดี ซึ่งเมื่อนำค่าการตอบสนองต่อไอระเหยที่มีความเข้มข้นต่างๆ มาทำการพล็อตกราฟเพื่อแสดงแนวโน้มค่าการตอบสนองต่อไอระเหยคลอโรฟอร์มของแก๊สเซนเซอร์ Graphene/EC ดังภาพที่ 4.10 (b) พบว่าสามารถสร้างเป็นสมการเชิงเส้นได้ โดยสมการนี้สามารถนำมาคำนวณหาค่าขีดจำกัดการตรวจวัดไอระเหยคลอโรฟอร์มของแก๊สเซนเซอร์ Graphene/EC ได้อยู่ที่ 1.37 ppt

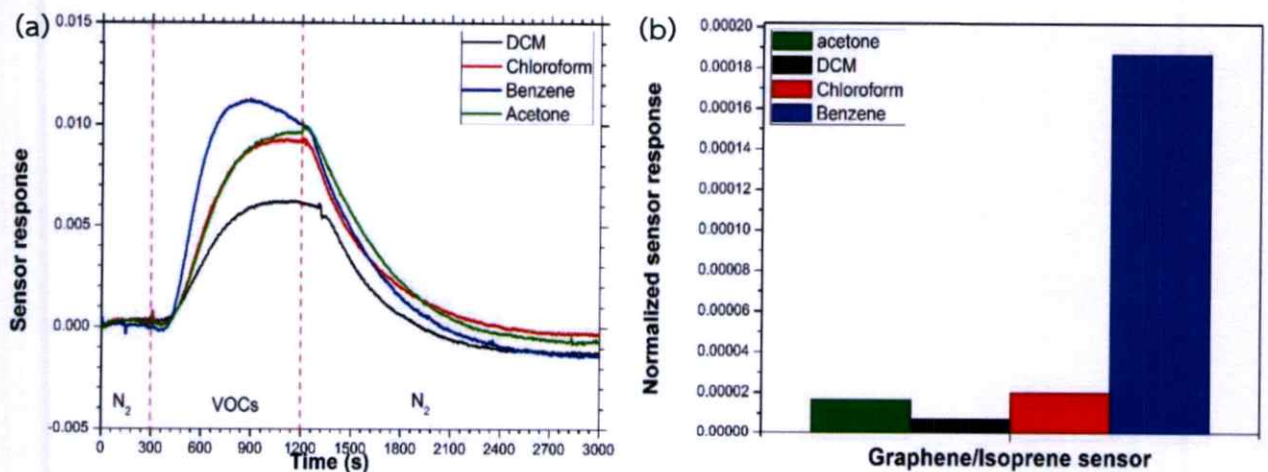
4.3.3 แก๊สเซนเซอร์วัสดุไฮบริดกราฟีนและ P1p

4.3.3.1 ประสิทธิภาพการตรวจวัดไอระเหยชนิดต่างๆ

จากภาพที่ 4.11 (a) แสดงกราฟการเปรียบเทียบการตอบสนองของแก๊สเซนเซอร์ Graphene/P1p ต่อไอระเหยอะซีโตน คลอโรฟอร์ม ไดคลอโรมีเทน และเบนซีน โดยเป็นผลการตอบสนองค่าเฉลี่ยแต่ละชนิดมาเปรียบเทียบกัน และภาพที่ 4.11 (b) แสดงค่า Normalized sensor response ของแก๊สเซนเซอร์ Graphene/P1p ต่อไอระเหยตรวจสอบแต่ละชนิด โดยการนำค่าการตอบสนองต่อไอระเหยตรวจสอบของแก๊สเซนเซอร์หารด้วยความเข้มข้นของไอระเหยตรวจสอบของการทดลองมาเปรียบเทียบกัน โดยค่าความเข้มข้นของไอระเหยทั้ง 4 ชนิดเป็นไปดังตารางที่ 4.12

ตารางที่ 4.12 แสดงค่าความเข้มข้นไอระเหยชนิดต่างๆ ที่ใช้ในการทดสอบแก๊สเซนเซอร์ Graphene/P1p

| ไอระเหย | ค่าความเข้มข้น (Parts per thousand: ppt) |
|---------------|---|
| อะซีโตน | 579.63 |
| คลอโรฟอร์ม | 448.99 |
| ไทดคลอโรมีเทน | 851.94 |
| เบนซีน | 259.42 |



ภาพที่ 4.11 แสดงผลการตอบสนองต่อไอระเหยอะซีโตน, คลอโรฟอร์ม, ไทดคลอโรมีเทน และเบนซีนของเซนเซอร์ Graphene/P1p (a) ผลการตอบสนอง (b) Normalized sensor response

การตรวจวัดไอระเหยของแก๊สเซนเซอร์ Graphene/PIp จะทำการทดสอบเช่นเดียวกับการตรวจวัดไอระเหยของแก๊สเซนเซอร์กราฟีนและแก๊สเซนเซอร์ Graphene/PMMA จากภาพที่ 4.11 พบว่าเมื่อแก๊สเซนเซอร์ Graphene/PIp มีค่าความต้านทานสูงขึ้นเมื่อสัมผัสกับไอระเหย และเมื่อทำการไล้โมเลกุลของไอระเหยตรวจสอบด้วยแก๊สไนโตรเจน แก๊สเซนเซอร์จะมีค่าความต้านทานลดลงเช่นเดียวกับแก๊สเซนเซอร์ Graphene/PMMA และ Graphene/EC นอกจากนี้ยังพบว่าแก๊สเซนเซอร์ Graphene/PIp มีค่าการตอบสนองต่อไอระเหยเบนซีนได้ดีที่สุด ตามด้วยคลอโรฟอร์ม อะซีโตน และ ไดคลอโรมีเทน ตามลำดับ ซึ่งสอดคล้องกับผล Normalized sensor response ดังภาพที่ 4.11 (b) นอกจากนี้ยังพบว่าแก๊สเซนเซอร์ Graphene/PIp ใช้เวลาในการตอบสนองต่อไอระเหยเบนซีนเร็วที่สุด และใช้เวลาคืนตัวต่อไอระเหยไดคลอโรมีเทนได้ไวที่สุด ดังตารางที่ 4.13 และสามารถกลับคืนสู่ค่าความต้านทานเริ่มต้นได้เมื่อทำการไล้ไอระเหยด้วยแก๊สไนโตรเจน

ตารางที่ 4.13 แสดงค่าเวลาการตอบสนองและเวลาคืนตัวของแก๊สเซนเซอร์ Graphene/PIp ต่อไอระเหยชนิดต่างๆ

| ไอระเหย | เวลาการตอบสนอง (s) | เวลาคืนตัว (s) |
|--------------|--------------------|----------------|
| อะซีโตน | 551 | 1041 |
| คลอโรฟอร์ม | 511 | 1219 |
| ไดคลอโรมีเทน | 511 | 725 |
| เบนซีน | 384 | 851 |

โดยหลักการการอธิบายการตอบสนองของแก๊สเซนเซอร์ Graphene/PIp ต่อไอระเหยตรวจวัดชนิดต่างๆ นั้นสามารถอธิบายได้ด้วย 2 ปัจจัย ได้แก่ 1 หลักการบวมตัวของพอลิเมอร์ (Polymer swelling) เนื่องจากไอระเหยที่สามารถละลายเข้ากันกับพอลิเมอร์ PIp เช่นเดียวกับหลักการตอบสนองของแก๊สเซนเซอร์ Graphene/PMMA และ Graphene/EC โดยในตารางที่ 4.14 แสดงความสามารถในการละลายเข้ากันระหว่างพอลิเมอร์ PIp กับไอระเหยชนิดต่างๆ ด้วยการคำนวณได้จากสมการที่ 2.6 และ 2.7

ตารางที่ 4.14 แสดงค่าพารามิเตอร์การละลายของแฮนเซนของพอลิเมอร์ Plp กับไอระเหยชนิดต่างๆ [109]

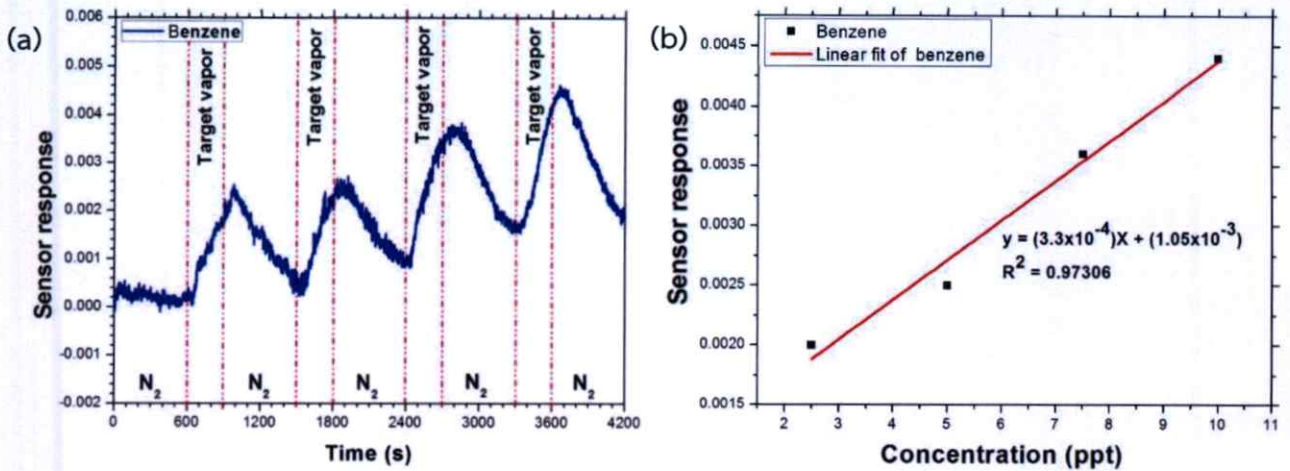
| Polymer and solvent | Hansen solubility parameter: HSP (MPa ^{1/2})* | | | R ₀ | R _a | RED (R _a /R ₀) | | |
|---------------------|---|----------------|----------------|----------------|----------------|---------------------------------------|-----|-----|
| | δ _D | δ _P | δ _H | | | | | |
| Plp Acetone | 16.6 15.5 | 1.4 10.4 | -0.8 7.0 | 9.6 | 11.9 | 1.2 | | |
| Plp Chloroform | 16.6 17.8 | 1.4 3.1 | -0.8 5.7 | | | | | |
| Plp DCM | 16.6 18.2 | 1.4 6.3 | -0.8 6.1 | | 8.6 | 0.9 | | |
| Plp Benzene | 16.6 18.4 | 1.4 0.0 | -0.8 2.0 | | | | 3.6 | 0.3 |
| | | | | | | | | |

*(https://www.accudynetest.com/solubility_table.html)

โดยผลการคำนวณค่า RED ตามที่แสดงผลในตารางที่ 4.14 พบว่าค่า RED มีแนวโน้มดังต่อไปนี้ Benzene < Chloroform < DCM < Acetone ซึ่งสอดคล้องกับค่าการตอบสนองต่อไอระเหยของแก๊สเซนเซอร์ Graphene/Plp ยกเว้นผลการตอบสนองต่อไอระเหยอะซีโตน เป็นผลมาจากปัจจัยที่ 2 คือค่าไดอิเล็กทริกของไอระเหย ยิ่งสารไอระเหยมีค่าไดอิเล็กทริกมาก ยิ่งทำให้มีการตอบสนองของเซนเซอร์ต่อไอระเหยชนิดนั้นมากขึ้นด้วย ซึ่งเมื่อตรวจสอบค่าไดอิเล็กทริกของไอระเหยแต่ละชนิด พบว่าอะซีโตนมีค่าไดอิเล็กทริกสูงที่สุด ดังตารางที่ 4.5 จึงทำให้เซนเซอร์ Graphene/Plp ยังสามารถตอบสนองต่อไอระเหยอะซีโตนได้ ทั้งๆ ที่ค่า RED ของไอระเหยอะซีโตนพบว่ามีค่ามากกว่า 1 ซึ่งแสดงว่าไอระเหยอะซีโตนไม่สามารถละลายเข้ากับพอลิเมอร์ Plp ได้

4.3.3.2 ความไวต่อการตอบสนองไอระเหยของเบนซีน

จากผลการทดลองแสดงให้เห็นว่าแก๊สเซนเซอร์ Graphene/Plp สามารถตอบสนองต่อไอระเหยเบนซีนได้ดีที่สุด ผู้วิจัยจึงทำการศึกษาเพิ่มเติม ในการนำมาตรวจวัดเบนซีน ความเข้มข้นในระดับพื้นฐาน ด้วยวิธีเดียวกับแก๊สเซนเซอร์กราฟีน จากภาพที่ 4.12 แสดงกราฟการตอบสนองและ Normalized sensor response ต่อไอระเหยเบนซีนในช่วงระดับ ppt ของแก๊สเซนเซอร์ Graphene/Plp โดยความเข้มข้นที่ใช้อยู่ในช่วง 2.5 - 10 ppt

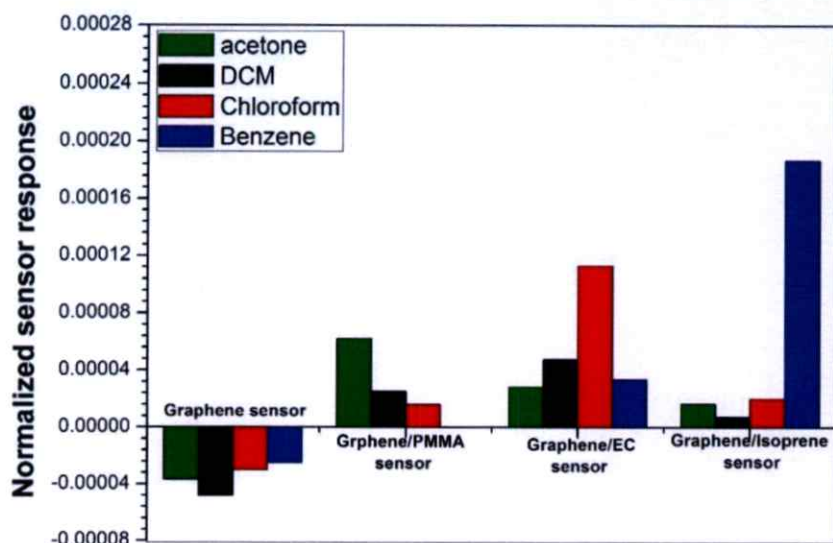


ภาพที่ 4.12 แสดงค่าการตอบสนองไอระเหยเบนซีนช่วงระดับความเข้มข้น 2.5, 5, 7.5 และ 10 ppt ของ (a) แก๊สเซนเซอร์ Graphene/Pip (b) กราฟแนวโน้มการตอบสนองไอระเหยเบนซีนระดับความเข้มข้น 2.5, 5, 7.5 และ 10 ppt ของแก๊สเซนเซอร์ Graphene/Pip

ภาพที่ 4.12 (a) แสดงผลการตรวจวัดไอระเหยเบนซีนที่ระดับความเข้มข้น 2.5, 5, 7.5 และ 10 ppt แก๊สเซนเซอร์ Graphene/Pip พบว่าเมื่อแก๊สเซนเซอร์มีค่าความต้านทานสูงขึ้นเมื่อสัมผัสกับไอระเหยของเบนซีนที่ความเข้มข้นมากขึ้น และเมื่อแก๊สเซนเซอร์อยู่ภายใต้บรรยากาศของไนโตรเจนมีค่าความต้านทานเข้าสู่สภาวะเริ่มต้น และจากผลการทดลองพบว่าสามารถตอบสนองต่อไอระเหยเบนซีนที่ระดับความเข้มข้น 2.5 ppt ได้ดี ซึ่งเมื่อนำค่าการตอบสนองต่อไอระเหยที่ความเข้มข้นต่างๆ มาทำการพล็อตกราฟเพื่อแสดงแนวโน้มค่าการตอบสนองต่อไอระเหยเบนซีนของแก๊สเซนเซอร์ Graphene/Pip ดังภาพที่ 4.12 (b) พบว่าสามารถสร้างเป็นสมการเชิงเส้นได้ โดยสมการนี้สามารถนำมาคำนวณหาค่าขีดจำกัดการตรวจวัดไอระเหยเบนซีนของเซนเซอร์ Graphene/Pip ได้อยู่ที่ 2 ppt

4.3.4 การเปรียบเทียบประสิทธิภาพของแก๊สเซนเซอร์กราฟีน และแก๊สเซนเซอร์ไฮบริดกราฟีนและพอลิเมอร์ต่อการตอบสนองต่อไอระเหยชนิดต่างๆ

สำหรับกลไกการตอบสนองต่อไอระเหยแต่ละชนิดสำหรับแก๊สเซนเซอร์ไฮบริดกราฟีนและพอลิเมอร์แต่ละชนิด สามารถอธิบายเพิ่มเติมได้จากค่าการตอบสนองต่อไอระเหยแต่ละชนิดของแก๊สเซนเซอร์กราฟีน, แก๊สเซนเซอร์ Graphene/PMMA, แก๊สเซนเซอร์ Graphene/EC และแก๊สเซนเซอร์ Graphene/Pip ที่ต่างกัน ดังในภาพที่ 4.13 แสดงค่า Normalized sensor response ของแก๊สเซนเซอร์กราฟีน, แก๊สเซนเซอร์ Graphene/PMMA, แก๊สเซนเซอร์ Graphene/EC และแก๊สเซนเซอร์ Graphene/Pip



ภาพที่ 4.13 แสดงค่า Normalized sensor response ของแก๊สเซนเซอร์กราฟีน, แก๊สเซนเซอร์ Graphene/PMMA, แก๊สเซนเซอร์ Graphene/EC และแก๊สเซนเซอร์ Graphene/PIp

จากภาพพบว่า ความสามารถในการตอบสนองต่อไอระเหยอะซีโตนของแก๊สเซนเซอร์ Graphene/PMMA เพิ่มขึ้น 67.56 % ในขณะที่ความสามารถในการตอบสนองต่อไอระเหยคลอโรฟอร์ม, ไดคลอโรมีเทน และเบนซีน นั้นต่ำลงถึง 46.67, 47.92 และ 99.97 % ตามลำดับเมื่อเทียบกับแก๊สเซนเซอร์กราฟีน ส่วนประสิทธิภาพในการตอบสนองต่อไอระเหยของแก๊สเซนเซอร์ Graphene/EC พบว่ามีการตอบสนองต่อไอระเหยคลอโรฟอร์ม เพิ่มขึ้นถึง 276.76 % ในขณะที่ความสามารถในการตอบสนองต่อไอระเหยอะซีโตน, ไดคลอโรมีเทน และเบนซีน นั้นต่ำลง 24.32, 0.625 และ 25.31 % ตามลำดับเมื่อเทียบกับแก๊สเซนเซอร์กราฟีน และส่วนประสิทธิภาพในการตอบสนองต่อไอระเหยของแก๊สเซนเซอร์ Graphene/PIp พบว่ามีการตอบสนองต่อไอระเหยเบนซีน เพิ่มขึ้นถึง 647.2 % ในขณะที่ความสามารถในการตอบสนองต่อไอระเหยอะซีโตน, ไดคลอโรมีเทน และคลอโรฟอร์ม นั้นต่ำลง 55.13, 85 และ 32.33 % ตามลำดับเมื่อเทียบกับแก๊สเซนเซอร์กราฟีน

จากผลการเปรียบเทียบประสิทธิภาพการตอบสนองของเซนเซอร์แต่ละชนิดต่อไอระเหย พบว่าเซนเซอร์ไฮบริดกราฟีนและพอลิเมอร์ จะแสดงสมบัติการเป็นเซนเซอร์คัดเลือกไอระเหย (Sensing selectivity) โดยมีปัจจัยมาจากชนิดพอลิเมอร์ โดยพอลิเมอร์จะทำหน้าที่คัดเลือกไอระเหยที่สามารถถูกดูดซับได้ โดยสามารถวิเคราะห์ความสามารถในการละลายเข้ากันได้ระหว่างพอลิเมอร์และไอระเหยได้จากพารามิเตอร์ HSP โดยเมื่อค่า RED ของคู่ไอระเหยและพอลิเมอร์มีค่าน้อยกว่า 1 นอกจากนี้พอลิเมอร์ยังทำหน้าที่กั้นไอระเหยที่มีค่า RED ระหว่างคู่ไอระเหยและพอลิเมอร์ที่มีค่ามากกว่า 1

ดังนั้นการใช้พอลิเมอร์แต่ละชนิดในการเคลือบชั้นกราฟีน มาประดิษฐ์เป็นอุปกรณ์วัดแก๊สเซนเซอร์ จะมีผลทำให้แก๊สเซนเซอร์มีประสิทธิภาพในการคัดเลือกที่จะตอบสนองต่อไอระเหยได้อย่างจำเพาะเจาะจง (Selectivity) นอกจากนี้ผู้วิจัยได้ตั้งสมมุติฐานว่าความหนาของชั้นฟิล์ม

พอลิเมอร์ มีผลต่อประสิทธิภาพในการคัดเลือกการตอบสนองต่อไอระเหยได้ ซึ่งเป็นประเด็นที่ควรศึกษาเพิ่มเติมต่อไป

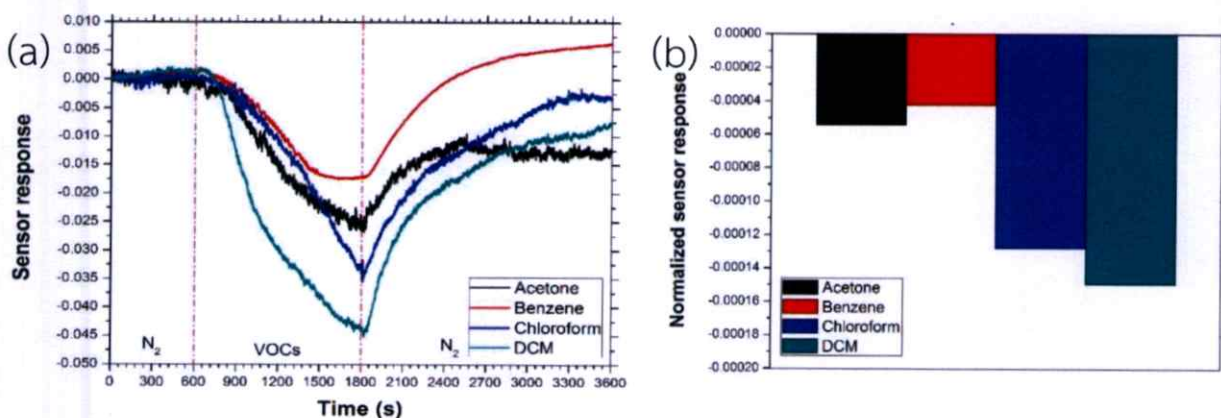
4.4 ประสิทธิภาพการตรวจวัดไอระเหยของวัสดุกราฟีนบนแผ่น PET

4.4.1 ประสิทธิภาพการตรวจวัดไอระเหยชนิดต่างๆ

จากภาพที่ 4.14 (a) แสดงกราฟการเปรียบเทียบการตอบสนองของแก๊สเซนเซอร์กราฟีนแบบยึดหยุ่น ที่อยู่บนแผ่น PET ต่อไอระเหยอะซีโตน คลอโรฟอร์ม ไดคลอโรมีเทน และเบนซีน โดยเป็นผลการตอบสนองค่าเฉลี่ยแต่ละชนิดมาเปรียบเทียบกัน และภาพที่ 4.14 (b) แสดงค่า Normalized sensor response ของแก๊สเซนเซอร์กราฟีนต่อไอระเหยตรวจสอบแต่ละชนิด โดยการนำค่าการตอบสนองต่อไอระเหยตรวจสอบของแก๊สเซนเซอร์กราฟีน หาดด้วยค่าความเข้มข้นของไอระเหยตรวจสอบของการทดลองมาเปรียบเทียบกัน โดยค่าความเข้มข้นของไอระเหยทั้ง 4 ชนิด เป็นไปดังตารางที่ 4.15

ตารางที่ 4.15 แสดงค่าความเข้มข้นไอระเหยชนิดต่างๆ ที่ใช้ในการทดสอบแก๊สเซนเซอร์กราฟีนแบบยึดหยุ่น

| ไอระเหย | ค่าความเข้มข้น (parts per million; ppt) |
|---------------|--|
| อะซีโตน | 459.99 |
| คลอโรฟอร์ม | 300.96 |
| ไทดคลอโรมีเทน | 253.97 |
| เบนซีน | 295.90 |



ภาพที่ 4.14 แสดงผลการตอบสนองต่อไอระเหยอะซีโตน, คลอโรฟอร์ม, ไทดคลอโรมีเทน และเบนซีนของเซนเซอร์กราฟีน (a) ผลการตอบสนอง (b) Normalized sensor response

โดยทำการปรับระบบด้วยแก๊สไนโตรเจนเป็นเวลา 30 นาที ก่อนการตรวจวัดไอระเหยเพื่อให้เซนเซอร์ปรับสภาพให้อยู่ในระบบบรรยากาศไนโตรเจน ขั้นตอนการตรวจวัดเริ่มจากแก๊สไนโตรเจนเพื่อกำหนดเป็นค่าแก๊สอ้างอิงเป็นเวลา 10 นาที จากนั้นให้ไอระเหยไปในระบบการตรวจวัดเป็นเวลา 20 นาที ต่อมาให้แก๊สไนโตรเจนเข้าสู่ระบบเพื่อทำการไลโมเลกุลไอระเหยตรวจสอบเป็นเวลา 30 นาที โดยการตรวจวัดนี้จะใช้ระบบวัดที่ 1 ดังภาพ 3.5 (a)

จากภาพที่ 4.14 (a) พบว่าแก๊สเซนเซอร์มีค่าความต้านทานลดลงเมื่อสัมผัสกับไอระเหย และมีค่าความต้านทานเพิ่มขึ้นเมื่อทำการไลโมเลกุลของไอระเหยตรวจสอบด้วยแก๊สไนโตรเจน พบว่าแก๊สเซนเซอร์กราฟีนมีค่าการตอบสนองต่อไอระเหยไดคลอโรมีเทนได้ดีที่สุด ตามมาด้วย คลอโรฟอร์ม อะซีโตน และ เบนซีน ตามลำดับ อีกทั้งยังพบว่าแก๊สเซนเซอร์กราฟีนไม่สามารถกลับคืนสู่ค่าความต้านทานเริ่มต้นได้ภายใต้บรรยากาศแก๊สไนโตรเจนหลังทำการวัดไอระเหย ยกเว้นไอระเหยเบนซีน

จากตารางที่ 4.16 แสดงค่าเวลาการตอบสนองและเวลาคืนตัวของแก๊สเซนเซอร์กราฟีนแบบยึดหยุ่นต่อไอระเหยชนิดต่างๆ พบว่าแก๊สเซนเซอร์กราฟีนแบบยึดหยุ่นใช้เวลาในการตอบสนองต่อและใช้เวลาคืนตัวต่อเบนซีนน้อยที่สุด

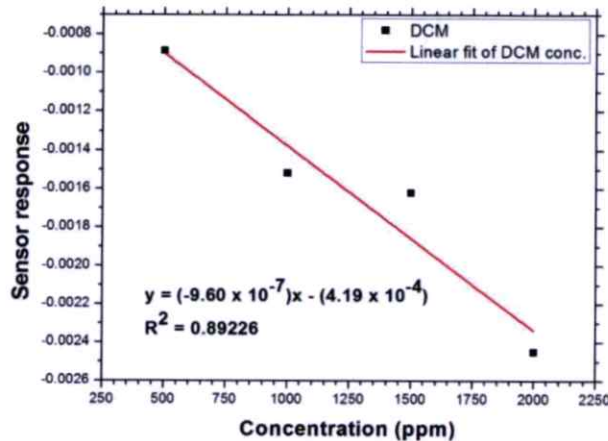
ตารางที่ 4.16 แสดงค่าเวลาการตอบสนองและเวลาคืนตัวของแก๊สเซนเซอร์กราฟีนต่อไอระเหยชนิดต่างๆ

| ไอระเหย | เวลาการตอบสนอง (s) | เวลาคืนตัว (s) |
|--------------|--------------------|----------------|
| อะซีโตน | 1008 | - |
| คลอโรฟอร์ม | 1096 | - |
| ไดคลอโรมีเทน | 962 | - |
| เบนซีน | 809 | 643 |

ซึ่งเมื่อตรวจสอบค่า Normalized sensor response พบว่ามีแนวโน้มค่าสอดคล้องกัน (ภาพที่ 4.14 (b)) ซึ่งแสดงให้เห็นว่าแก๊สเซนเซอร์กราฟีนมีประสิทธิภาพในการตอบสนองต่อไอระเหยไดคลอโรมีเทนได้ดีที่สุดเมื่อความเข้มข้นของไอระเหยแก๊สทั้ง 4 ชนิดเท่ากัน โดยกลไกการตอบสนองของเซนเซอร์กราฟีนแบบยึดหยุ่นมีกลไกการตอบสนองต่อไอระเหยเหมือนกับแก๊สเซนเซอร์กราฟีนบนแผ่น SiO_2/Si กล่าวคือ เกิดจากปรากฏการณ์การกระโดดข้ามของอิเล็กตรอนระหว่างอะตอมคาร์บอนที่บริเวณจุดบกพร่อง ส่งผลให้ค่าความต้านทานไฟฟ้าของกราฟีนเมื่อสัมผัสกับไอระเหยตรวจสอบมีค่าลดลงดังภาพที่ 4.5 และเกิดจากไอระเหยทั้ง 4 ชนิด มีสภาพขั้ว (Dielectric constant: ϵ_r) และขนาดที่ต่างกัน ทำให้เป็นอีกหนึ่งปัจจัยสำคัญที่มีส่วนในการช่วยเพิ่มประสิทธิภาพในการตอบสนองได้ดียิ่งขึ้น

4.4.2 ความไวต่อการตอบสนองไอรยะเหยของไดคลอโรมีเทน

จากผลการทดลองแสดงให้เห็นว่าแก๊สเซนเซอร์กราฟีนแบบยึดหยุ่น สามารถตอบสนองต่อไอรยะเหยไดคลอโรมีเทนได้ดีที่สุด ผู้วิจัยจึงทำการศึกษาเพิ่มเติม ในการนำมาตรวจวัดไอรยะเหยไดคลอโรมีเทนที่ความเข้มข้นในระดับล้านส่วน ด้วยวิธีเดียวกับแก๊สเซนเซอร์กราฟีน จากภาพที่ 4.15 แสดงกราฟ Normalized sensor response ต่อไอรยะเหยไดคลอโรมีเทนที่ช่วงระดับ ppm ของแก๊สเซนเซอร์กราฟีนแบบยึดหยุ่น โดยความเข้มข้นที่ใช้อยู่ในช่วง 500-2000 ppm



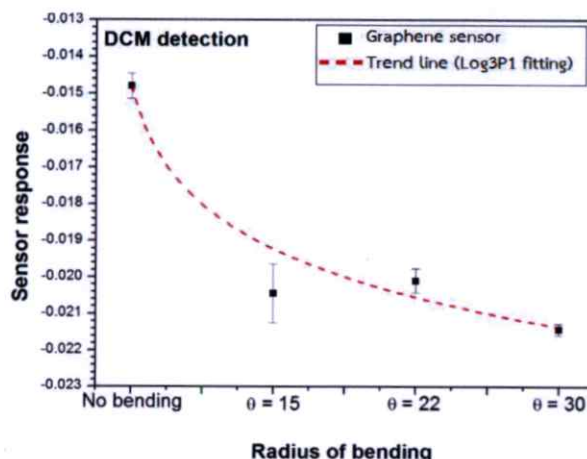
ภาพที่ 4.15 กราฟแนวโน้มการตอบสนองไอรยะเหยไดคลอโรมีเทนระดับความเข้มข้น 500, 1000, 1500 และ 2000 ppm ของแก๊สเซนเซอร์กราฟีน

เมื่อนำค่าการตอบสนองต่อไอรยะเหยที่ความเข้มข้น 500, 1000, 1500 และ 2000 ppm มาทำการพล็อตกราฟเพื่อแสดงแนวโน้มค่าการตอบสนองต่อไอรยะเหยไดคลอโรมีเทนของแก๊สเซนเซอร์กราฟีน ดังภาพที่ 4.15 พบว่าเมื่อนำแก๊สเซนเซอร์มีค่าความต้านทานลดลงเมื่อสัมผัสกับไอรยะเหยของไดคลอโรมีเทนที่ความเข้มข้นมากขึ้น และสามารถหาความสัมพันธ์ระหว่างค่าการตอบสนองของแก๊สเซนเซอร์กับค่าความเข้มข้นไอรยะเหยไดคลอโรมีเทนตรวจวัดออกมาเป็นสมการเส้นตรงได้ ซึ่งจากสมการนี้นำมาคำนวณหาค่าขีดจำกัดการตรวจวัดไอรยะเหยไดคลอโรมีเทนของเซนเซอร์กราฟีนได้อยู่ที่ 175.27 ppm

4.4.3 ประสิทธิภาพการตอบสนองไอรยะเหยเมื่อเซนเซอร์โค้งงอ

จากผลการทดลองแสดงให้เห็นว่าแก๊สเซนเซอร์กราฟีนแบบยึดหยุ่น สามารถตอบสนองต่อไอรยะเหยไดคลอโรมีเทนได้ดีที่สุด ผู้วิจัยจึงทำการศึกษาเพิ่มเติม ว่าลักษณะของเซนเซอร์มีผลต่อประสิทธิภาพการวัดไอรยะเหยหรือไม่ ในการนำมาเซนเซอร์กราฟีนแบบยึดหยุ่นที่มีการดัดให้มีมุมองศาการโค้งต่างๆกันมาทดสอบ ได้แก่ 0, 15, 22 และ 30 องศา มาตรวจวัดไอรยะเหยไดคลอโรมีเทน โดยก่อนการทดลองให้แก๊สเซนเซอร์อยู่ภายใต้บรรยากาศไนโตรเจนเป็นเวลา 30 นาที และในการทดลองเริ่มจากการให้แก๊สไนโตรเจนเป็นเวลา 5 นาที เพื่อเป็นค่าความต้านทานอ้างอิงของแก๊สเซนเซอร์ จากนั้นปล่อยไอรยะเหยไดคลอโรมีเทนความเข้มข้น 10 ppt เข้าสู่

ระบบเป็นเวลา 10 นาที และทำการไลโมเลกุลไดคลอโรมีเทนออกจากระบบด้วยแก๊สไนโตรเจนเป็นเวลา 15 นาที เพื่อเปรียบเทียบประสิทธิภาพการตอบสนองต่อไดคลอโรมีเทน จากภาพที่ 4.16 แสดงกราฟการเปรียบเทียบการตอบสนองของแก๊สเซนเซอร์ กราฟีนแบบยืดหยุ่น ที่อยู่บนแผ่น PET ระหว่างลักษณะตรงและลักษณะโค้ง ที่มีมุมการโค้งงอ 15, 22 และ 30 องศา ต่อไอระเหยไดคลอโรมีเทน



ภาพที่ 4.16 แสดงผลการตอบสนองต่อไอระเหยไดคลอโรมีเทนของเซนเซอร์กราฟีนแบบยืดหยุ่น ลักษณะตรง และลักษณะโค้งงอ ที่มีเส้นผ่าศูนย์กลางความโค้ง 15, 22 และ 30 องศา

จากภาพพบว่าแก๊สเซนเซอร์กราฟีนแบบยืดหยุ่นมีค่าการตอบสนองต่อไอระเหยของไดคลอโรมีเทนมากขึ้นเมื่อลักษณะเซนเซอร์มีลักษณะโค้งงอมากขึ้น โดยเมื่อเทียบกับแบบลักษณะตรงสามารถตอบสนองได้ดีกว่าถึง 1.408 เท่า

4.5 ประสิทธิภาพการตรวจวัดไอระเหยของวัสดุไฮบริดกราฟีนและพอลิเมอร์บนแผ่น PET

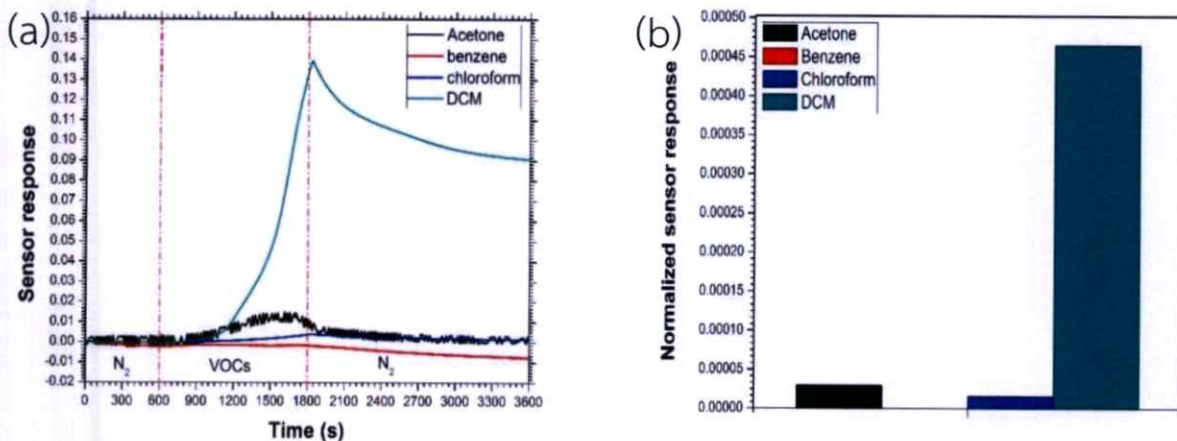
4.5.1 แก๊สเซนเซอร์วัสดุไฮบริดกราฟีนและ PMMA

4.5.1.1 ประสิทธิภาพการตรวจวัดไอระเหยชนิดต่างๆ

จากภาพที่ 4.17 (a) แสดงกราฟการเปรียบเทียบการตอบสนองของแก๊สเซนเซอร์ Graphene/PMMA ต่อไอระเหยอะซีโตน คลอโรฟอร์ม ไดคลอโรมีเทน และเบนซีน โดยเป็นผลการตอบสนองค่าเฉลี่ยแต่ละชนิดมาเปรียบเทียบกัน และภาพที่ 4.17 (b) แสดงค่า Normalized sensor response ของแก๊สเซนเซอร์ Graphene/PMMA ต่อไอระเหยตรวจสอบแต่ละชนิด โดยการนำค่าการตอบสนองต่อไอระเหยตรวจสอบของแก๊สเซนเซอร์ Graphene/PMMA หารด้วยค่าความเข้มข้นของไอระเหยตรวจสอบของการทดลองมาเปรียบเทียบกัน โดยค่าความเข้มข้นของไอระเหยทั้ง 4 ชนิดเป็นไปดังตารางที่ 4.17

ตารางที่ 4.17 แสดงค่าความเข้มข้นไอระเหยชนิดต่างๆ ที่ใช้ในการทดสอบแก๊สเซนเซอร์ Graphene/PMMA

| ไอระเหย | ค่าความเข้มข้น (Parts per thousand: ppt) |
|--------------|---|
| อะซีโตน | 459.99 |
| คลอโรฟอร์ม | 253.97 |
| ไดคลอโรมีเทน | 300.96 |
| เบนซีน | 295.90 |



ภาพที่ 4.17 แสดงผลการตอบสนองต่อไอระเหยอะซีโตน, คลอโรฟอร์ม, ไดคลอโรมีเทน และเบนซีน ของเซนเซอร์ Graphene/PMMA (a) ผลการตอบสนอง (b) Normalized sensor response

ก่อนการตรวจวัดไอระเหยของแก๊สเซนเซอร์ Graphene/PMMA แบบยืดหยุ่น จะทำการทดสอบ เช่นเดียวกับการตรวจวัดไอระเหยของแก๊สเซนเซอร์กราฟีนแบบยืดหยุ่น โดยการตรวจวัดนี้จะใช้ระบบวัดที่ 1 ดังภาพ 3.5 (a)

จากภาพที่ 4.17 พบว่าเมื่อแก๊สเซนเซอร์ Graphene/PMMA แบบยืดหยุ่นสัมผัสกับไอระเหย ค่าความต้านทานของเซนเซอร์มีค่าสูงขึ้น นอกจากนี้แก๊สเซนเซอร์ Graphene/PMMA แบบยืดหยุ่น มีค่าการตอบสนองต่อไอระเหยไดคลอโรมีเทน ได้ดีที่สุดในลำดับ โดยอะซีโตน คลอโรฟอร์ม และเบนซีน ตามลำดับ โดยการตอบสนองต่อไอระเหยเบนซีนนั้นน้อยมากจนแทบจะไม่สามารถตรวจวัดได้ เมื่อเทียบกับการตอบสนองต่อไอระเหยอีกทั้ง 3 ชนิด ดังภาพที่ 4.17 (b) อีกทั้งยังพบว่าแก๊สเซนเซอร์ Graphene/PMMA ไม่สามารถกลับคืนสู่ค่าความต้านทานเริ่มต้นได้ภายใต้บรรยากาศแก๊สไนโตรเจน หลังจากตรวจวัดไอระเหยไดคลอโรมีเทน อีกทั้งยังพบว่าแก๊สเซนเซอร์ Graphene/PMMA ใช้เวลาในการตอบสนองและใช้เวลาคืนตัวต่อไอระเหยอะซีโตนได้ดีที่สุด ดังตารางที่ 4.18

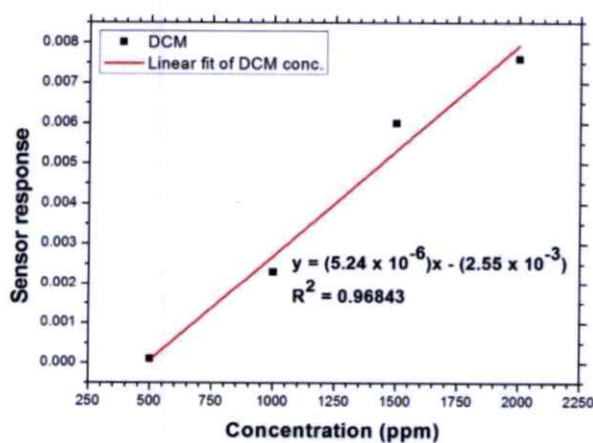
ตารางที่ 4.18 แสดงค่าเวลาการตอบสนองและเวลาคืนตัวของแก๊สเซนเซอร์ Graphene/PMMA ต่อไอระเหยชนิดต่างๆ

| ไอระเหย | เวลาการตอบสนอง (s) | เวลาคืนตัว (s) |
|--------------|--------------------|----------------|
| อะซีโตน | 561 | 561 |
| คลอโรฟอร์ม | 1087 | 600 |
| ไดคลอโรมีเทน | 1149 | - |
| เบนซีน | - | - |

โดยหลักการการตอบสนองของแก๊สเซนเซอร์ Graphene/PMMA แบบยืดหยุ่น ต่อไอระเหย ตรวจวัดสามารถอธิบายได้ด้วยหลักการเดียวกันกับแก๊สเซนเซอร์ Graphene/PMMA บน SiO_2/Si คือ การบวมตัวของพอลิเมอร์ (Polymer swelling) เนื่องจากไอระเหยที่สามารถละลายเข้ากันกับ พอลิเมอร์ PMMA โดยพบว่าค่า RED ของไอระเหยไดคลอโรมีเทนมีค่ามากที่สุด สอดคล้องกับผลการตอบสนองของแก๊สเซนเซอร์ (ตารางที่ 4.8) นอกจากนี้ยังพบว่าเซนเซอร์แทบจะไม่ตอบสนองต่อ ไอระเหยเบนซีนเลยซึ่งสอดคล้องกับค่า RED ที่มีค่า เท่ากับ 1 แสดงให้เห็นว่า พอลิเมอร์ PMMA ทำหน้าที่คัดเลือกแก๊สในการตอบสนองโดยตอบสนองต่อไอระเหยไดคลอโรมีเทนดีที่สุด และทำการกั้น ไอระเหยเบนซีน ทำให้เซนเซอร์ไม่ตอบสนองต่อไอระเหยเบนซีน

4.5.1.2 ความไวต่อการตอบสนองไอระเหยของไดคลอโรมีเทน

จากผลการทดลองแสดงให้เห็นว่าแก๊สเซนเซอร์ Graphene/PMMA แบบยืดหยุ่น สามารถตอบสนองต่อไอระเหยไดคลอโรมีเทนได้ดีที่สุด ผู้วิจัยจึงทำการศึกษาเพิ่มเติม ในการนำมาตรวจวัดไอระเหยไดคลอโรมีเทนที่ความเข้มข้นในระดับล้านส่วน ด้วยวิธีเดียวกับแก๊สเซนเซอร์ กราฟีน จากภาพที่ 4.18 แสดงกราฟ Normalized sensor response ต่อไอระเหยไดคลอโรมีเทนที่ช่วง ระดับ ppm ของแก๊สเซนเซอร์ Graphene/PMMA แบบยืดหยุ่น โดยความเข้มข้นที่ใช้อยู่ในช่วง 500-2000 ppm

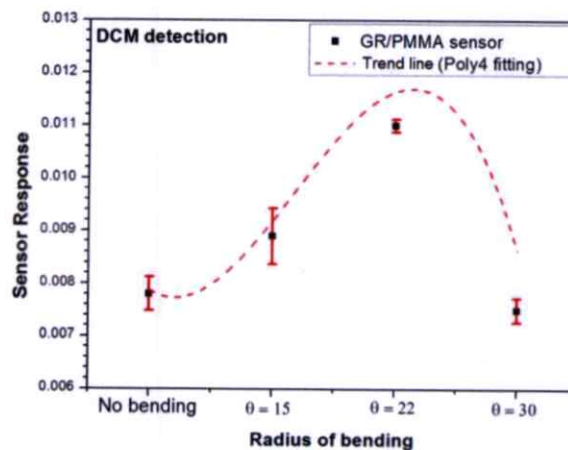


ภาพที่ 4.18 กราฟแนวโน้มการตอบสนองไอระเหยไดคลอโรมีเทนระดับความเข้มข้น 500, 1000, 1500 และ 2000 ppm ของแก๊สเซนเซอร์ Graphene/PMMA

เมื่อนำค่าการตอบสนองต่อไอระเหยที่ความเข้มข้น 500, 1000, 1500 และ 2000 ppm มาทำการพล็อตกราฟเพื่อแสดงแนวโน้มค่าการตอบสนองต่อไอระเหยไดคลอโรมีเทนของแก๊สเซนเซอร์ Graphene/PMMA ดังภาพที่ 4.18 พบว่าเมื่อนำแก๊สเซนเซอร์มีค่าความต้านทานสูงขึ้นเมื่อสัมผัสกับไอระเหยไดคลอโรมีเทนที่ความเข้มข้นมากขึ้น และสามารถหาความสัมพันธ์ระหว่างค่าการตอบสนองของแก๊สเซนเซอร์กับค่าความเข้มข้นไอระเหยไดคลอโรมีเทนตรวจวัดออกมาเป็นสมการเส้นตรงได้ ซึ่งจากสมการนี้นำมาคำนวณหาค่าขีดจำกัดการตรวจวัดไอระเหยไดคลอโรมีเทนของเซนเซอร์ Graphene/PMMA ได้อยู่ที่ 72.46 ppm

4.5.1.3 ประสิทธิภาพการตอบสนองไอระเหยเมื่อเซนเซอร์เกิดการโค้งงอ

จากผลการทดลองแสดงให้เห็นว่าแก๊สเซนเซอร์ Graphene/PMMA แบบยืดหยุ่น สามารถตอบสนองต่อไอระเหยไดคลอโรมีเทนได้ดีที่สุด ผู้วิจัยจึงทำการศึกษาประสิทธิภาพการตอบสนองไอระเหยเมื่อเซนเซอร์เกิดการโค้งงอเพิ่มเติมด้วยวิธีเดียวกับแก๊สเซนเซอร์กราฟีนบนแผ่น PET จากภาพที่ 4.19 แสดงกราฟการเปรียบเทียบการตอบสนองของแก๊สเซนเซอร์ Graphene/PMMA แบบยืดหยุ่น ที่อยู่บนแผ่น PET ระหว่างลักษณะตรง และลักษณะโค้ง ที่มีองศาการโค้งงอ 15, 22 และ 30 องศาต่อไอระเหยไดคลอโรมีเทน



ภาพที่ 4.19 แสดงผลการตอบสนองต่อไอระเหยไดคลอโรมีเทนของเซนเซอร์ Graphene/PMMA แบบยืดหยุ่นลักษณะตรง และลักษณะโค้งงอ ที่มีองศาความโค้ง 15, 22 และ 30 องศา

พบว่าแก๊สเซนเซอร์ Graphene/PMMA แบบยืดหยุ่นมีค่าการตอบสนองต่อไอระเหยของไดคลอโรมีเทนมากขึ้น เมื่อลักษณะเซนเซอร์มีลักษณะโค้งงอเพิ่มมากขึ้น โดยที่รัศมีการโค้ง 22 องศา ให้ผลการตอบสนองได้ดีกว่าถึง 1.410 เท่า เมื่อเทียบกับแบบลักษณะตรง แต่อย่างไรก็ตามเมื่อเซนเซอร์ Graphene/PMMA ที่รัศมีความโค้งมากกว่า 22 องศา ผลตอบสนองต่อไอระเหยไดคลอโรมีเทนมีค่าลดลง

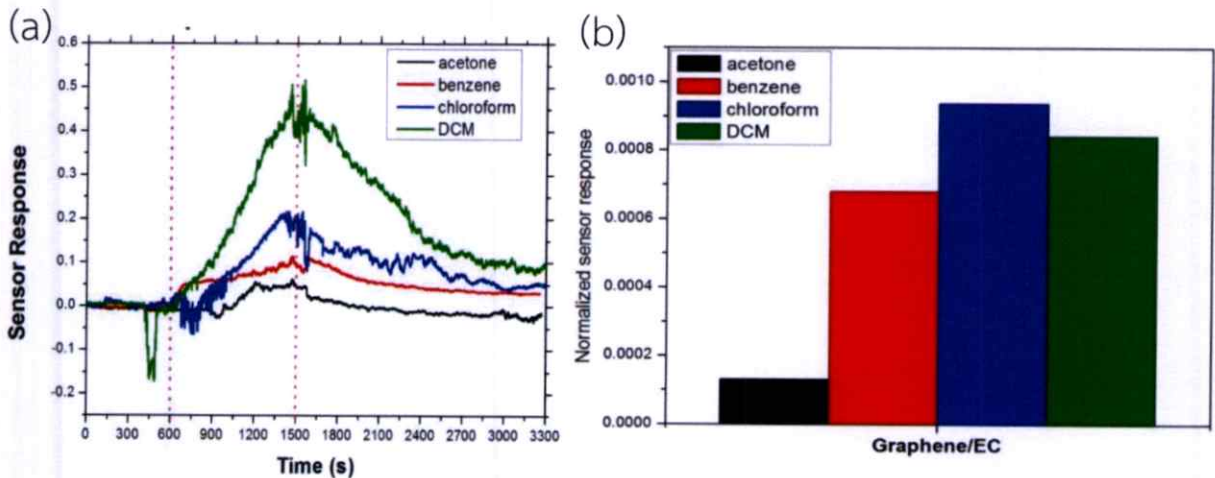
4.5.2. แก๊สเซนเซอร์วัสดุไฮบริดกราฟีนและ EC

4.5.2.1 ประสิทธิภาพการตรวจวัดไอระเหยชนิดต่างๆ

จากภาพที่ 4.20 (a) แสดงกราฟการเปรียบเทียบการตอบสนองของแก๊สเซนเซอร์ Graphene/EC ต่อไอระเหยอะซีโตน คลอโรฟอร์ม ไดคลอโรมีเทน และเบนซีน โดยเป็นผลการตอบสนองค่าเฉลี่ยแต่ละชนิดมาเปรียบเทียบกัน และภาพที่ 4.20 (b) แสดงค่า Normalized sensor response ของแก๊สเซนเซอร์ Graphene/EC ต่อไอระเหยตรวจสอบแต่ละชนิด โดยการนำค่าการตอบสนองต่อไอระเหยตรวจสอบของแก๊สเซนเซอร์ Graphene/EC ทหารด้วยค่าความเข้มข้นของไอระเหยตรวจสอบของการทดลองมาเปรียบเทียบกัน โดยค่าความเข้มข้นของไอระเหยทั้ง 4 ชนิดเป็นไปดังตารางที่ 4.19

ตารางที่ 4.19 แสดงค่าความเข้มข้นไอระเหยของแก๊สชนิดต่างๆ ที่ใช้ในการทดสอบแก๊สเซนเซอร์ Graphene/EC

| ไอระเหย | ค่าความเข้มข้น (Parts per thousand: ppt) |
|--------------|---|
| อะซีโตน | 360.32 |
| คลอโรฟอร์ม | 145.64 |
| ไดคลอโรมีเทน | 514.61 |
| เบนซีน | 206.93 |



ภาพที่ 4.20 แสดงผลการตอบสนองต่อไอระเหยอะซีโตน, คลอโรฟอร์ม, ไดคลอโรมีเทน และเบนซีนของเซนเซอร์ Graphene/EC (a) ผลการตอบสนอง (b) Normalized sensor response

ก่อนการตรวจวัดไอระเหยของแก๊สเซนเซอร์ Graphene/EC แบบยืดหยุ่น จะทำการทดสอบ เช่นเดียวกับการตรวจวัดไอระเหยของแก๊สเซนเซอร์กราฟีนแบบยืดหยุ่น โดยการตรวจวัดนี้จะใช้ระบบวัดที่ 1 ดังภาพ 3.5 (a)

จากภาพที่ 4.20 (a) พบว่าเมื่อแก๊สเซนเซอร์ Graphene/EC แบบยืดหยุ่นสัมผัสกับไอระเหย ค่าความต้านทานของเซนเซอร์มีค่าสูงขึ้น นอกจากนี้แก๊สเซนเซอร์ Graphene/EC แบบยืดหยุ่น มีค่าการตอบสนองต่อไอระเหยคลอโรฟอร์มได้ดีที่สุด ตามด้วย ไดคลอโรมีเทน เบนซีน และอะซีโตน ตามลำดับ นอกจากนี้ยังพบว่าแก๊สเซนเซอร์ Graphene/EC ไม่สามารถกลับคืนสู่ค่าความต้านทานเริ่มต้นได้ภายใต้บรรยากาศแก๊สไนโตรเจนหลังจากตรวจวัดไอระเหยคลอโรฟอร์ม ไดคลอโรมีเทน และ เบนซีน ส่วนภาพที่ 4.20 (b) แสดงค่า Normalized sensor response ของแก๊สเซนเซอร์ Graphene/EC ต่อไอระเหยตรวจสอบแต่ละชนิด พบว่าแก๊สเซนเซอร์ Graphene/EC แบบยืดหยุ่น สามารถตอบสนองต่อไอระเหยทั้ง 4 ชนิดได้ โดยสามารถเรียงลำดับความสามารถในการตอบสนองจากมากไปน้อยได้ดังนี้ คลอโรฟอร์ม > ไดคลอโรมีเทน > เบนซีน > อะซีโตน อีกทั้งยังพบว่าแก๊สเซนเซอร์ Graphene/EC ใช้เวลาในการตอบสนองต่อไอระเหยคลอโรฟอร์มได้ดีที่สุดในขณะที่ใช้เวลาคืนตัวต่อไอระเหยอะซีโตนได้ดีที่สุด ดังตารางที่ 4.20

ตารางที่ 4.20 แสดงค่าเวลาการตอบสนองและเวลาคืนตัวของแก๊สเซนเซอร์ Graphene/EC ต่อไอระเหยชนิดต่างๆ

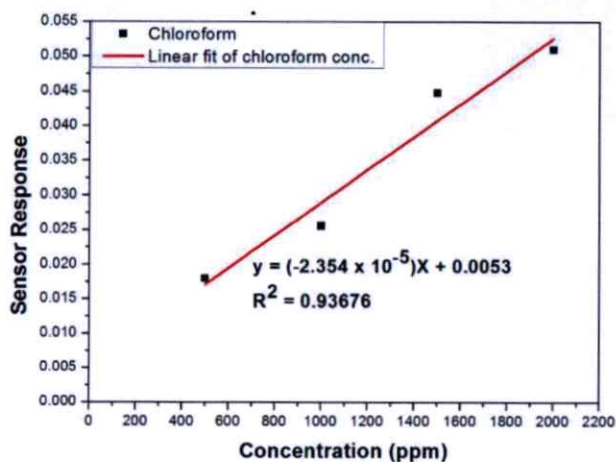
| ไอระเหย | เวลาการตอบสนอง (s) | เวลาคืนตัว (s) |
|--------------|--------------------|----------------|
| อะซีโตน | 593 | 379 |
| คลอโรฟอร์ม | 703 | - |
| ไดคลอโรมีเทน | 727 | - |
| เบนซีน | 738 | - |

โดยหลักการการตอบสนองของแก๊สเซนเซอร์ Graphene/EC แบบยืดหยุ่น ต่อไอระเหยตรวจวัดสามารถอธิบายได้ด้วยหลักการเดียวกันกับแก๊สเซนเซอร์ Graphene/EC บน SiO_2/Si คือ การบวมตัวของพอลิเมอร์ (Polymer swelling) เนื่องจากไอระเหยที่สามารถละลายเข้ากันกับพอลิเมอร์ EC โดยพบว่าค่า RED สามารถเรียงจากน้อยไปมากได้ดังนี้ คลอโรฟอร์ม ~ ไดคลอโรมีเทน > เบนซีน > อะซีโตน (ตารางที่ 4.11) แสดงให้เห็นว่าค่า RED ของไอระเหยทั้ง 4 ชนิดสอดคล้องกับผลการตอบสนองของแก๊สเซนเซอร์ Graphene/EC แสดงให้เห็นว่า พอลิเมอร์ EC ทำหน้าที่คัดเลือกไอระเหยในการตอบสนอง โดยตอบสนองต่อไอระเหยคลอโรฟอร์มดีที่สุด

4.5.2.2 ความไวต่อการตอบสนองไอระเหยของคลอโรฟอร์ม

จากผลการทดลองแสดงให้เห็นว่าแก๊สเซนเซอร์ Graphene/EC แบบยืดหยุ่นสามารถตอบสนองต่อไอระเหยคลอโรฟอร์มได้ดีที่สุด ผู้วิจัยจึงทำการศึกษาเพิ่มเติม ในการนำมาตรวจวัดไอระเหยคลอโรฟอร์มที่ความเข้มข้นในระดับล้านส่วน ด้วยวิธีเดียวกับแก๊สเซนเซอร์กราฟีน

จากภาพที่ 4.21 แสดงกราฟ Normalized sensor response ต่อไอระเหยคลอโรฟอร์มที่ช่วงระดับ ppm ของแก๊สเซนเซอร์ Graphene/EC แบบยัดหยุ่น โดยความเข้มข้นที่ใช้อยู่ในช่วง 500-2000 ppm

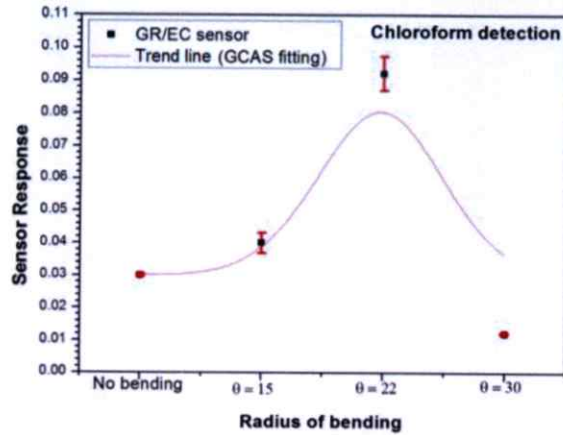


ภาพที่ 4.21 กราฟแนวโน้มการตอบสนองไอระเหยคลอโรฟอร์มระดับความเข้มข้น 500, 1000, 1500 และ 2000 ppm ของแก๊สเซนเซอร์ Graphene/EC

เมื่อนำค่าการตอบสนองต่อไอระเหยที่ความเข้มข้น 500, 1000, 1500 และ 2000 ppm มาทำการพล็อตกราฟเพื่อแสดงแนวโน้มค่าการตอบสนองต่อไอระเหยคลอโรฟอร์มของแก๊สเซนเซอร์ Graphene/EC ดังภาพที่ 4.21 พบว่าเมื่อนำแก๊สเซนเซอร์มีค่าความต้านทานสูงขึ้นเมื่อสัมผัสกับไอระเหยของคลอโรฟอร์มที่ความเข้มข้นมากขึ้น และสามารถหาความสัมพันธ์ระหว่างค่าการตอบสนองของแก๊สเซนเซอร์กับค่าความเข้มข้นไอระเหยคลอโรฟอร์มตรงตัวออกมาเป็นสมการเส้นตรงได้ ซึ่งจากสมการนี้นำมาคำนวณหาค่าขีดจำกัดการตรวจวัดไอระเหยคลอโรฟอร์มของเซนเซอร์ Graphene/EC ได้อยู่ที่ 126.97 ppm

4.5.2.3 ประสิทธิภาพการตอบสนองไอระเหยเมื่อเซนเซอร์เกิดการโค้งงอ

จากผลการทดลองแสดงให้เห็นว่าแก๊สเซนเซอร์ Graphene/EC แบบยัดหยุ่นสามารถตอบสนองต่อไอระเหยคลอโรฟอร์มได้ดีที่สุด ผู้วิจัยจึงทำการศึกษาประสิทธิภาพการตอบสนองไอระเหยเมื่อเซนเซอร์เกิดการโค้งงอเพิ่มเติมด้วยวิธีเดียวกับแก๊สเซนเซอร์กราฟีนบนแผ่น PET จากภาพที่ 4.22 แสดงกราฟการเปรียบเทียบการตอบสนองของแก๊สเซนเซอร์ Graphene/EC แบบยัดหยุ่น ที่อยู่บนแผ่น PET ระหว่างลักษณะตรง และลักษณะโค้ง ที่มีรัศมีความโค้ง 15, 22 และ 30 องศา ต่อไอระเหยคลอโรฟอร์ม



ภาพที่ 4.22 แสดงผลการตอบสนองต่อไอระเหยคลอโรฟอร์มของเซนเซอร์ Graphene/EC แบบยึดหยุ่นลักษณะตรง และลักษณะโค้งงอ ที่มีรัศมีความโค้ง 15, 22 และ 30 องศา

พบว่าแก๊สเซนเซอร์ Graphene/EC แบบยึดหยุ่นมีค่าการตอบสนองต่อไอระเหยคลอโรฟอร์มมากขึ้น เมื่อลักษณะเซนเซอร์มีลักษณะโค้งงอมากขึ้น โดยที่รัศมีการโค้งที่ 22 องศา ให้ผลการตอบสนองได้ดีกว่าถึง 3.062 เท่า เมื่อเทียบกับแบบลักษณะตรง แต่อย่างไรก็ตามเมื่อให้รัศมีความโค้งเซนเซอร์ Graphene/EC มากกว่า 22 องศา ส่งผลให้การตอบสนองต่อไอระเหยลดลง

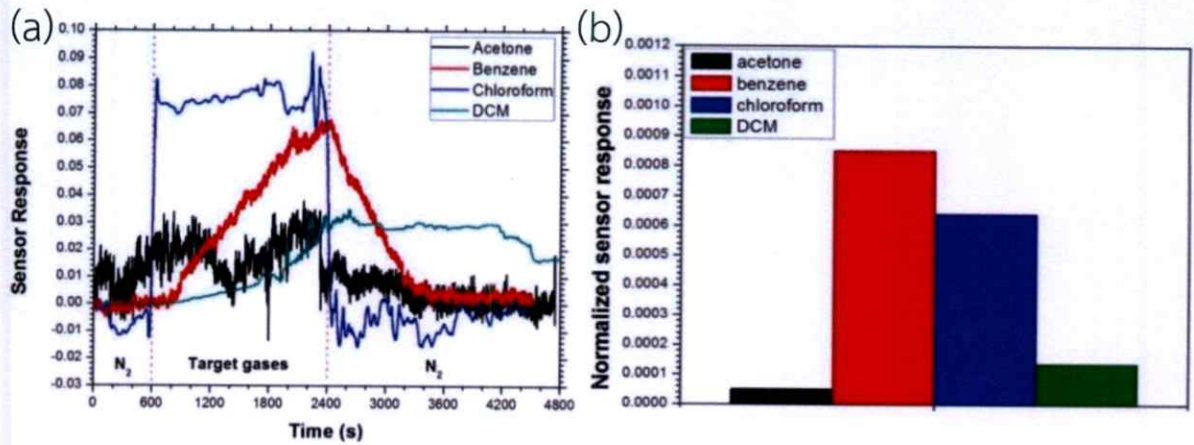
4.5.3 แก๊สเซนเซอร์วัสดุไฮบริดกราฟีนและ P1p

4.5.3.1 ประสิทธิภาพการตรวจวัดไอระเหยชนิดต่างๆ

จากภาพที่ 4.23 (a) แสดงกราฟการเปรียบเทียบการตอบสนองของแก๊สเซนเซอร์ Graphene/P1p ต่อไอระเหยอะซีโตน คลอโรฟอร์ม ไดคลอโรมีเทน และเบนซีน โดยเป็นผลการตอบสนองค่าเฉลี่ยแต่ละชนิดมาเปรียบเทียบกัน และภาพที่ 4.23 (b) แสดงค่า Normalized sensor response ของแก๊สเซนเซอร์ Graphene/P1p ต่อไอระเหยตรวจสอบแต่ละชนิด โดยการนำค่าการตอบสนองต่อไอระเหยตรวจสอบของแก๊สเซนเซอร์ Graphene/P1p หารด้วยค่าความเข้มข้นของไอระเหยตรวจสอบของการทดลองมาเปรียบเทียบกัน โดยค่าความเข้มข้นของไอระเหยทั้ง 4 ชนิดเป็นไปดังตารางที่ 4.21

ตารางที่ 4.21 แสดงค่าความเข้มข้นไอระเหยชนิดต่างๆ ที่ใช้ในการทดสอบแก๊สเซนเซอร์ Graphene/P1p

| ไอระเหย | ค่าความเข้มข้น (Parts per thousand: ppt) |
|--------------|---|
| อะซีโตน | 220.06 |
| คลอโรฟอร์ม | 62.01 |
| ไดคลอโรมีเทน | 107.50 |
| เบนซีน | 225.07 |



ภาพที่ 4.23 แสดงผลการตอบสนองต่อไอระเหยอะซิโตน, คลอโรฟอร์ม, ไดคลอโรมีเทน และเบนซีน ของเซนเซอร์ Graphene/PIp (a) ผลการตอบสนอง (b) Normalized sensor response

ก่อนการตรวจวัดไอระเหยด้วยเซนเซอร์ Graphene/PIp แบบยืดหยุ่น จะทำการทดสอบ เช่นเดียวกับการตรวจวัดไอระเหยด้วยเซนเซอร์กราฟีนแบบยืดหยุ่น โดยการตรวจวัดนี้จะใช้ระบบวัดที่ 1 ดังภาพ 3.5 (a)

จากภาพที่ 4.23 (a) พบว่าเมื่อเซนเซอร์ Graphene/PIp แบบยืดหยุ่นสัมผัสกับไอระเหย ค่าความต้านทานของเซนเซอร์มีค่าสูงขึ้น นอกจากนี้เซนเซอร์ Graphene/PIp แบบยืดหยุ่น มีค่าการตอบสนองต่อเบนซีน ได้ดีที่สุดในลำดับ ไดคลอโรมีเทน คลอโรฟอร์ม และอะซิโตน ตามลำดับ โดยการตอบสนองต่อไอระเหยอะซิโตนนั้นน้อยมากจนแทบจะไม่สามารถตรวจวัดได้เมื่อเทียบกับการตอบสนองต่อไอระเหยอีกทั้ง 3 ตัว อีกทั้งยังพบว่าเซนเซอร์ Graphene/PIp ไม่สามารถกลับคืนสู่ค่าความต้านทานเริ่มต้นได้ภายใต้บรรยากาศแก๊สไนโตรเจนหลังจากรววัดไดคลอโรมีเทน ส่วนภาพที่ 4.23 (b) แสดงค่า Normalized sensor response ของเซนเซอร์ Graphene/PIp ต่อไอระเหยตรวจสอบแต่ละชนิด พบว่าเซนเซอร์ Graphene/PIp แบบยืดหยุ่นสามารถตอบสนองต่อไอระเหยทั้ง 4 ชนิดได้ โดยสามารถเรียงลำดับความสามารถในการตอบสนองจากมากไปน้อยได้ดังนี้ เบนซีน > ไดคลอโรมีเทน > คลอโรฟอร์ม > อะซิโตน อีกทั้งยังพบว่าเซนเซอร์ Graphene/PIp ใช้เวลาในการตอบสนองต่อคลอโรฟอร์มได้ดีที่สุดในขณะที่ใช้เวลาคืนตัวต่อไดคลอโรมีเทนได้ดีที่สุด ดังตารางที่ 4.22

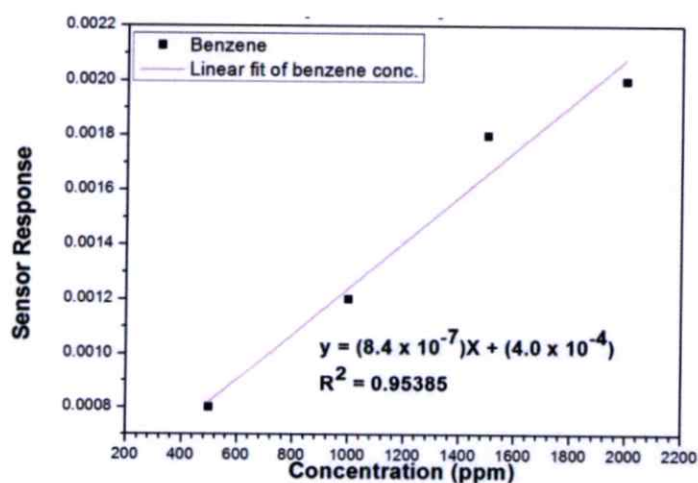
ตารางที่ 4.22 แสดงค่าเวลาการตอบสนองและเวลาคืนตัวของเซนเซอร์ Graphene/Plp ต่อไอระเหยชนิดต่างๆ

| ไอระเหย | เวลาการตอบสนอง (s) | เวลาคืนตัว (s) |
|--------------|--------------------|----------------|
| อะซีโตน | 205 | 414 |
| คลอโรฟอร์ม | 164 | - |
| ไดคลอโรมีเทน | 51 | 710 |
| เบนซีน | 82 | 343 |

โดยหลักการการตอบสนองของเซนเซอร์ Graphene/Plp แบบยืดหยุ่นต่อไอระเหยตรวจวัดสามารถอธิบายได้ด้วยหลักการเดียวกันกับเซนเซอร์ Graphene/Plp บน SiO_2/Si คือการบวมตัวของพอลิเมอร์ (Polymer swelling) เนื่องจากไอระเหยที่สามารถละลายเข้ากันกับพอลิเมอร์ Plp โดยพบว่าค่า RED สามารถเรียงจากน้อยไปมากได้ดังนี้ เบนซีน > คลอโรฟอร์ม > ไดคลอโรมีเทน > อะซีโตน (ตารางที่ 4.11) แสดงให้เห็นว่าค่า RED ของไอระเหยทั้ง 4 ชนิด สอดคล้องกับผลการตอบสนองของเซนเซอร์ Graphene/Plp แสดงให้เห็นว่าพอลิเมอร์ Plp ทำหน้าที่คัดเลือกไอระเหยในการตอบสนองได้ โดยคัดเลือกเบนซีนทำให้มีผลการตอบสนองดีที่สุด

4.5.3.2 ความไวต่อการตอบสนองไอระเหยของเบนซีน

จากผลการทดลองแสดงให้เห็นว่าแก๊สเซนเซอร์ Graphene/Plp แบบยืดหยุ่นสามารถตอบสนองต่อไอระเหยเบนซีนได้ดีที่สุด ผู้วิจัยจึงทำการศึกษาเพิ่มเติม ในการนำมาตรวจวัดเบนซีนที่ความเข้มข้นในระดับล้านส่วน ด้วยวิธีเดียวกับแก๊สเซนเซอร์กราฟีน จากภาพที่ 4.24 แสดงกราฟ Normalized sensor response ต่อไอระเหยเบนซีนที่ช่วงระดับ ppm ของแก๊สเซนเซอร์ Graphene/Plp แบบยืดหยุ่น โดยความเข้มข้นที่ใช้อยู่ในช่วง 500-2000 ppm

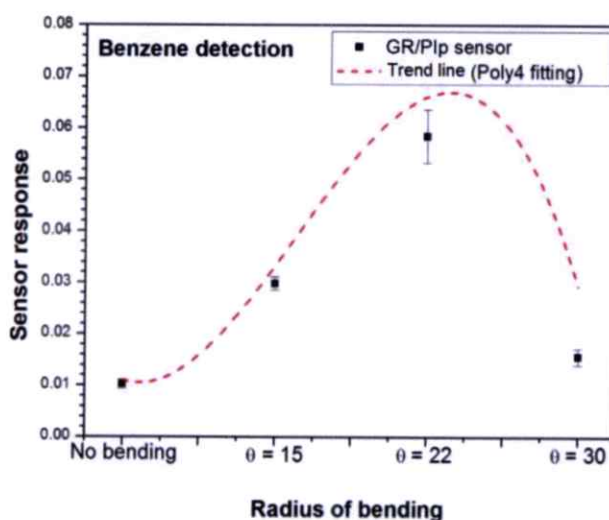


ภาพที่ 4.24 กราฟแนวโน้มการตอบสนองไอระเหยเบนซีนระดับความเข้มข้น 500, 1000, 1500 และ 2000 ppm ของแก๊สเซนเซอร์ Graphene/Plp

เมื่อนำค่าการตอบสนองต่อไอระเหยที่ความเข้มข้น 500, 1000, 1500 และ 2000 ppm มาทำการพล็อตกราฟเพื่อแสดงแนวโน้มค่าการตอบสนองต่อไอระเหยเบนซีนของเซนเซอร์ Graphene/PIp ดังภาพที่ 4.24 พบว่าเมื่อนำเซนเซอร์มีค่าความต้านทานสูงขึ้นไปสัมผัสกับไอระเหยของเบนซีนที่ความเข้มข้นมากขึ้น และสามารถหาความสัมพันธ์ระหว่างค่าการตอบสนองของเซนเซอร์กับค่าความเข้มข้นไอระเหยเบนซีนตรงตัวออกมาเป็นสมการเส้นตรงได้ ซึ่งจากสมการนี้นำมาคำนวณหาค่าขีดจำกัดการตรวจวัดไอระเหยเบนซีนของเซนเซอร์ Graphene/PIp ได้อยู่ที่ 161.97 ppm

4.5.3.3 ประสิทธิภาพการตอบสนองไอระเหยเมื่อเซนเซอร์เกิดการโค้งงอ

จากผลการทดลองแสดงให้เห็นว่าแก๊สเซนเซอร์ Graphene/PIp แบบยืดหยุ่นสามารถตอบสนองต่อไอระเหยเบนซีนได้ดี ผู้วิจัยจึงทำการศึกษาประสิทธิภาพการตอบสนองไอระเหยเมื่อเซนเซอร์เกิดการโค้งงอเพิ่มเติมด้วยวิธีเดียวกับแก๊สเซนเซอร์กราฟีนบนแผ่น PET จากภาพที่ 4.25 แสดงกราฟการเปรียบเทียบการตอบสนองของแก๊สเซนเซอร์ Graphene/PIp แบบยืดหยุ่นที่อยู่บนแผ่น PET ระหว่างลักษณะตรง และลักษณะโค้ง ที่มีรัศมีความโค้ง 15, 20 และ 30 องศาต่อไอระเหยเบนซีน

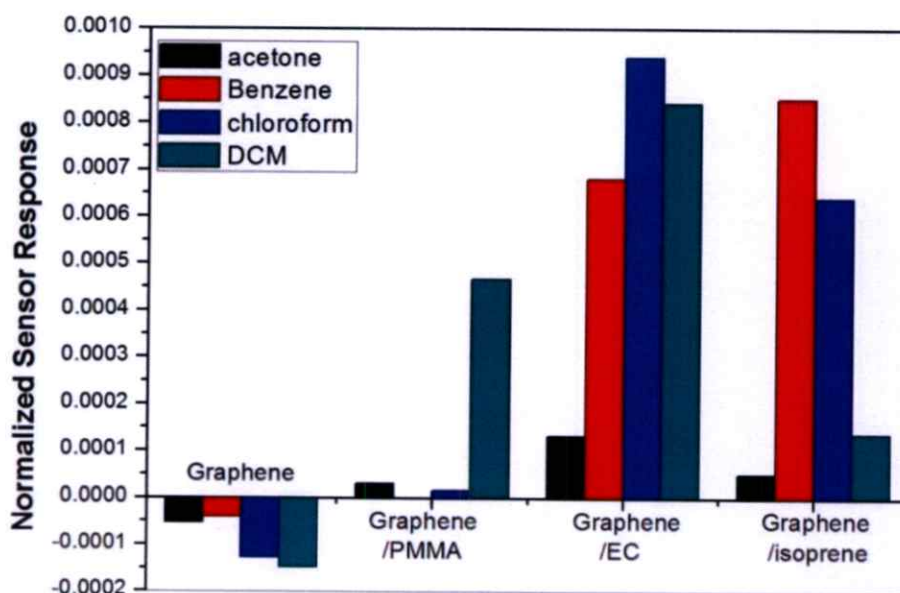


ภาพที่ 4.25 แสดงผลการตอบสนองต่อเบนซีนของเซนเซอร์ Graphene/PIp แบบยืดหยุ่นลักษณะตรง และลักษณะโค้งงอ ที่มีรัศมีความโค้ง 15, 22 และ 30 องศา

พบว่าแก๊สเซนเซอร์ Graphene/PIp แบบยืดหยุ่นมีค่าการตอบสนองต่อไอระเหยของเบนซีนมากขึ้น เมื่อเซนเซอร์มีลักษณะโค้งงอมากขึ้น โดยที่รัศมีการโค้ง 22 องศา ให้ผลการตอบสนองได้ดีกว่าถึง 5.698 เท่า เมื่อเทียบกับแบบลักษณะตรง แต่อย่างไรก็ตามเมื่อรัศมีความโค้งของเซนเซอร์ Graphene/PIp มากกว่า 22 องศา ส่งผลให้การตอบสนองต่อไอระเหยลดลง

4.5.4 การเปรียบเทียบประสิทธิภาพของแก๊สเซนเซอร์กราฟีน และแก๊สเซนเซอร์ไฮบริด กราฟีนและพอลิเมอร์ต่อการตอบสนองต่อไอระเหยชนิดต่างๆ

สำหรับกลไกการตอบสนองต่อไอระเหยแต่ละชนิดสำหรับแก๊สเซนเซอร์ไฮบริดกราฟีน และพอลิเมอร์แต่ละชนิด สามารถอธิบายเพิ่มเติมได้จากค่าการตอบสนองต่อไอระเหยแต่ละชนิดของ แก๊สเซนเซอร์กราฟีน, แก๊สเซนเซอร์ Graphene/PMMA, แก๊สเซนเซอร์ Graphene/EC และ แก๊สเซนเซอร์ Graphene/Pip ที่ต่างกัน บนแผ่น PET ดังในภาพที่ 4.26 แสดงค่า Normalized sensor response ของแก๊สเซนเซอร์ กราฟีน, แก๊สเซนเซอร์ Graphene/PMMA, แก๊สเซนเซอร์ Graphene/EC และแก๊สเซนเซอร์ Graphene/Pip



ภาพที่ 4.26 แสดงค่า Normalized sensor response ของแก๊สเซนเซอร์กราฟีน, แก๊สเซนเซอร์ Graphene/PMMA, แก๊สเซนเซอร์ Graphene/EC และแก๊สเซนเซอร์ Graphene/Pip

จากภาพพบว่า ความสามารถในการตอบสนองต่อไอระเหยไดคลอโรมีเทนของแก๊สเซนเซอร์ Graphene/PMMA เพิ่มขึ้น 411 % ในขณะที่ความสามารถในการตอบสนองต่ออะซีโตน, คลอโรฟอร์ม และเบนซีน นั้นต่ำลงถึง 46.06, 87.69 และ 99.99 % ตามลำดับเมื่อเทียบกับ แก๊สเซนเซอร์กราฟีนบนแผ่น PET ส่วนประสิทธิภาพในการตอบสนองต่อไอระเหยของแก๊สเซนเซอร์ Graphene/EC พบว่ามีการตอบสนองต่อไอระเหยคลอโรฟอร์มมากที่สุดโดยมีประสิทธิภาพเพิ่มขึ้นถึง 633.02 % และมีความสามารถในการตอบสนองต่อไอระเหยไดคลอโรมีเทน เบนซีน และอะซีโตน นั้นสูงขึ้นด้วยเช่นกันตามลำดับ เมื่อเทียบกับแก๊สเซนเซอร์กราฟีน และส่วนประสิทธิภาพในการตอบสนองต่อไอระเหยของแก๊สเซนเซอร์ Graphene/Pip พบว่ามีการตอบสนองต่อไอระเหย เบนซีนสูงที่สุด โดยมีประสิทธิภาพเพิ่มขึ้นถึง 1913.66 % เมื่อเทียบกับแก๊สเซนเซอร์กราฟีน

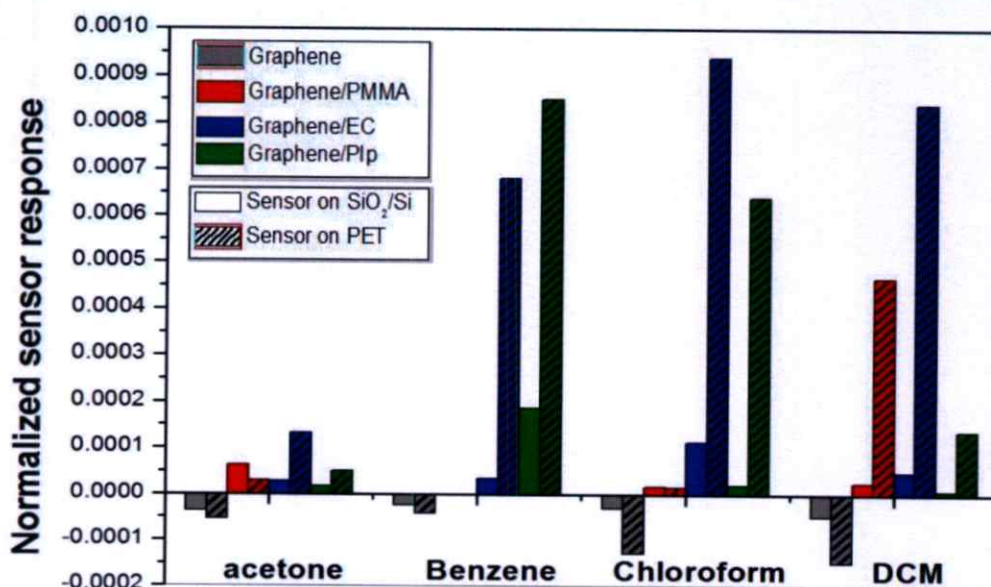
จากผลการเปรียบเทียบประสิทธิภาพการตอบสนองของเซนเซอร์แต่ละชนิดต่อไอระเหย พบว่า เซนเซอร์ไฮบริดกราฟีนและพอลิเมอร์ จะแสดงสมบัติการเป็นเซนเซอร์คัดเลือกไอระเหย (Sensing

selectivity) โดยมีปัจจัยมาจากชนิดพอลิเมอร์ โดยพอลิเมอร์จะทำหน้าที่คัดเลือกไอระเหยที่สามารถถูกดูดซับได้ โดยสามารถวิเคราะห์ความสามารถในการละลายเข้ากันได้ระหว่างพอลิเมอร์และไอระเหยได้จากพารามิเตอร์ HSP โดยเมื่อค่า RED ของคู่ไอระเหยและพอลิเมอร์มีค่าน้อยกว่า 1 นอกจากนี้พอลิเมอร์ยังทำหน้าที่กั้นไอระเหยที่มีค่า RED ระหว่างคู่ไอระเหยและพอลิเมอร์ที่มีค่ามากกว่า 1 เช่นพอลิเมอร์ PMMA ที่ทำหน้าที่กั้นไอระเหยอะซีโตน คลอโรฟอร์ม และเบนซีน ทำให้ประสิทธิภาพในการตอบสนองต่อไอระเหยชนิดดังกล่าวต่ำลง แต่ทำการคัดเลือกให้ไอระเหยไดคลอโรมีเทนถูกดูดซับได้ ทำให้ประสิทธิภาพในการตอบสนองต่อไดคลอโรมีเทนสูงขึ้น ส่วนพอลิเมอร์ EC ทำหน้าที่ส่งเสริมการตอบสนองต่อไอระเหยคลอโรฟอร์มมากที่สุดตามด้วยไอระเหยไดคลอโรมีเทน เบนซีน เนื่องจากค่า HSP ของพอลิเมอร์ EC ต่อไอระเหยทั้ง 3 ชนิดมีค่าน้อยกว่า 1 ตามลำดับดังตารางที่ 4.11 ทำให้ประสิทธิภาพในการตอบสนองต่อดังกล่าวสูงขึ้น ในขณะที่ไอระเหยอะซีโตนมีค่า HSP มีค่ามากกว่า 1 แต่ยังมีค่าตอบสนองที่สูงขึ้นขัดกับทฤษฎีของ HSP ซึ่งเนื่องมาจากขนาดของอะซีโตนมีขนาดเล็กที่สุด อีกทั้งความหนาของพอลิเมอร์ EC มีความหนาน้อยมากทำให้ไม่สามารถกั้นไอระเหยอะซีโตนได้

ดังนั้นการใช้พอลิเมอร์แต่ละชนิดในการเคลือบชั้นกราฟีน มาประดิษฐ์เป็นอุปกรณ์วัดแก๊สเซนเซอร์ จะมีผลทำให้แก๊สเซนเซอร์มีประสิทธิภาพในการคัดเลือกที่จะตอบสนองต่อไอระเหยได้อย่างจำเพาะเจาะจง (Selectivity) นอกจากนี้ผู้วิจัยได้ตั้งสมมุติฐานว่าความหนาของชั้นฟิล์มพอลิเมอร์ มีผลต่อประสิทธิภาพในการคัดเลือกการตอบสนองต่อไอระเหยได้ ซึ่งเป็นประเด็นที่ควรศึกษาเพิ่มเติมต่อไป

4.6 การเปรียบเทียบประสิทธิภาพของแก๊สเซนเซอร์กราฟีนและแก๊สเซนเซอร์ไฮบริดกราฟีนและพอลิเมอร์บนแผ่นรองรับชนิดต่างๆ

สำหรับกลไกการตอบสนองต่อไอระเหยแต่ละชนิดสำหรับแก๊สเซนเซอร์ไฮบริดกราฟีนและพอลิเมอร์แต่ละชนิด บนฐานรองรับระหว่าง PET และ SiO_2/Si สามารถอธิบายเพิ่มเติมได้จากการตอบสนองต่อแก๊สแต่ละชนิดของแก๊สเซนเซอร์กราฟีน แก๊สเซนเซอร์ Graphene/PMMA แก๊สเซนเซอร์ Graphene/EC และแก๊สเซนเซอร์ Graphene/PIp ที่ต่างกัน ดังในภาพที่ 4.27 แสดงค่า Normalized sensor response ของแก๊สเซนเซอร์กราฟีน แก๊สเซนเซอร์ Graphene/PMMA แก๊สเซนเซอร์ Graphene/EC และแก๊สเซนเซอร์ Graphene/PIp บนฐานรองรับระหว่าง PET และ SiO_2/Si และสามารถสรุปประสิทธิภาพของเซนเซอร์ทั้งหมดได้ ดังในตารางที่ 4.23 แสดงการเปรียบเทียบประสิทธิภาพเซนเซอร์แต่ละชนิดต่อไอระเหยที่ตอบสนองได้สูงที่สุด ระหว่างเซนเซอร์บนฐานรองรับ PET และ SiO_2/Si



ภาพที่ 4.27 แสดงค่า Normalized sensor response ของแก๊สเซนเซอร์กราฟีน, แก๊สเซนเซอร์ Graphene/PMMA, แก๊สเซนเซอร์ Graphene/EC และแก๊สเซนเซอร์ Graphene/PIp บนฐานรองรับระหว่าง PET แลพ SiO₂/Si

จากภาพที่ 4.27 พบว่าความสามารถในการตอบสนองต่อไอระเหยของเซนเซอร์ที่อยู่ฐานรองรับ PET มีค่าการตอบสนองมากขึ้น เมื่อเทียบกับเซนเซอร์กราฟีนที่อยู่บนฐานรองรับ SiO₂/Si โดยสามารถสรุปผลประสิทธิภาพการตอบสนองของเซนเซอร์ทั้งหมดได้ดังที่แสดงในตารางที่ 4.23

ตารางที่ 4.23 ตารางเปรียบเทียบประสิทธิภาพการตอบสนองของเซนเซอร์แต่ละชนิดต่อไอระเหยที่ตอบสนองได้สูงที่สุดระหว่างเซนเซอร์บนฐานรองรับ PET และ SiO₂/Si

| ฐานรองรับ | ชนิดเซนเซอร์ | ไอระเหยที่ตอบสนองสูงที่สุด | เปรียบเทียบประสิทธิภาพกับเซนเซอร์กราฟีนบนแผ่น SiO ₂ /Si | LOD (ppm) |
|----------------------|---------------|----------------------------|--|-----------|
| SiO ₂ /Si | Graphene | DCM | - | 220 |
| | Graphene/PMMA | Acetone | 67.75% | 810 |
| | Graphene/PIp | Benzene | 647% | 2000 |
| | Graphene/EC | Chloroform | 277% | 1730 |
| PET | Graphene | DCM | 211% | 175 |
| | Graphene/PMMA | DCM | 869% | 72 |
| | Graphene/PIp | Benzene | 3303% | 162 |
| | Graphene/EC | Chloroform | 3026% | 127 |

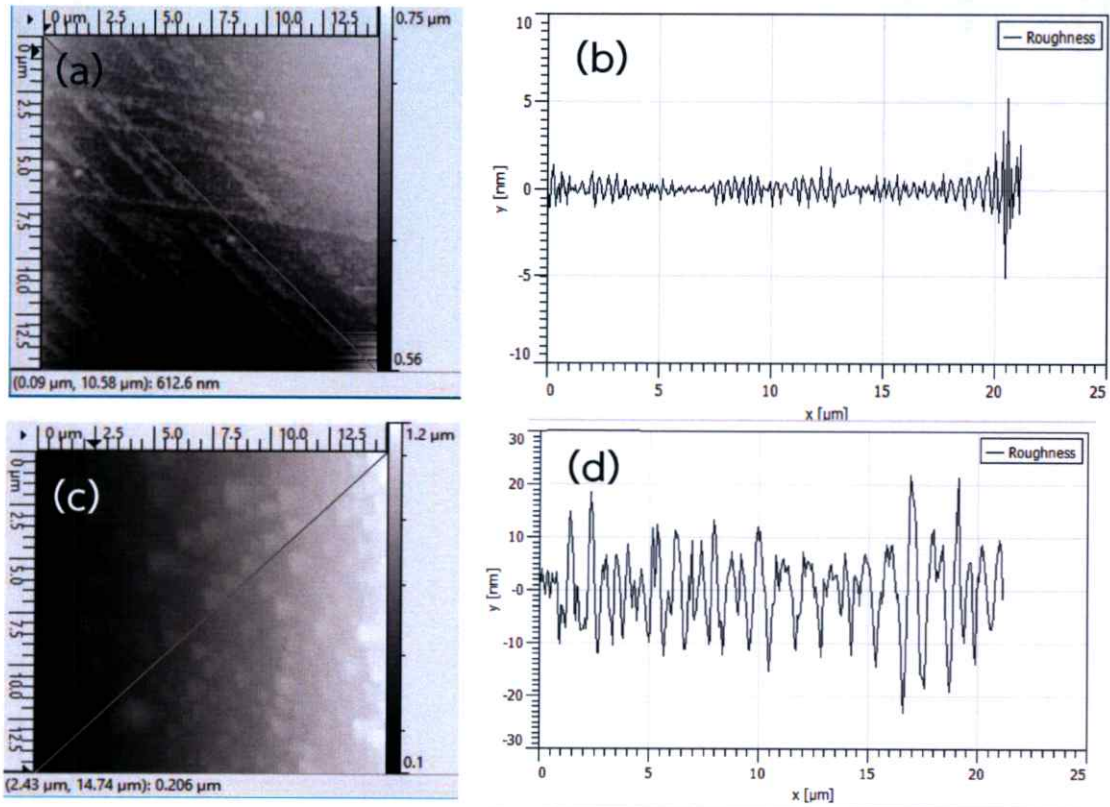
จากตารางที่ 4.23 พบว่า เซนเซอร์แบบยืดหยุ่นที่อยู่บนแผ่น PET มีประสิทธิภาพในการตอบสนองต่อไอรระเหยได้ดีกว่าเซนเซอร์บนแผ่น SiO_2/Si เป็นอย่างมาก เพื่อตรวจสอบกลไกการเพิ่มประสิทธิภาพการตอบสนองต่อไอรระเหยของเซนเซอร์จากปัจจัยของฐานรองรับต่างชนิดกัน เรื่องความสามารถในการดูดซับไอรระเหยของฐานรองรับแบบยืดหยุ่น เนื่องจากจากฐานรองรับที่ยืดหยุ่น PET เป็นวัสดุประเภทพอลิเมอร์ เช่นเดียวกับกับพอลิเมอร์ที่ใช้ในการเคลือบวัสดุกราฟีน โดยในตารางที่ 4.24 แสดงค่าความสามารถในการละลายเข้ากันระหว่างพอลิเมอร์ PET กับไอรระเหยชนิดต่างๆ ด้วยการคำนวณได้จากสมการที่ 2.6 และ 2.7

ตารางที่ 4.24 แสดงค่าพารามิเตอร์การละลายของแฮนเซนของพอลิเมอร์ PET กับไอรระเหยชนิดต่างๆ [109]

| Polymer and solvent | Hansen solubility parameter: HSP (MPa ^{1/2})* | | | R_0 | R_a | RED (R_a/R_0) |
|---------------------|---|------------|------------|-------|-------|-------------------|
| | δ_D | δ_P | δ_H | | | |
| PET | 21.3 | 4.5 | 12.3 | 13.9 | 14.1 | 1.0 |
| Acetone | 15.5 | 10.4 | 7.0 | | | |
| PET | 21.3 | 4.5 | 12.3 | | 9.7 | 0.7 |
| Chloroform | 17.8 | 3.1 | 5.7 | | | |
| PET | 21.3 | 4.5 | 12.3 | | 12.6 | 0.9 |
| DCM | 18.2 | 6.3 | 6.1 | | | |
| PET | 21.3 | 4.5 | 12.3 | 8.9 | 0.6 | |
| Benzene | 18.4 | 0.0 | 2.0 | | | |

จากตารางที่ 4.23 พบว่าแผ่น PET นอกจากทำหน้าที่เป็นฐานรองรับแล้วยังมีส่วนช่วยในการดูดซับไอรระเหย เป็นผลให้วัสดุกราฟีน และวัสดุไฮบริดกราฟีนและพอลิเมอร์ เกิดการยับ (Wrinkled) และบิดงอ (Twist) ได้มากขึ้น ส่งผลให้ค่าความต้านทานของเซนเซอร์เกิดการเปลี่ยนแปลงไปมากขึ้น เมื่อเทียบกับเซนเซอร์ที่อยู่บน SiO_2/Si

และเพื่อตรวจสอบกลไกการเพิ่มประสิทธิภาพการตอบสนองต่อไอรระเหยของเซนเซอร์จากปัจจัยของฐานรองรับต่างชนิดกัน จึงได้ทำการวิเคราะห์เพิ่มเติม เรื่องความเรียบของฐานรองรับที่ใช้งาน ด้วยเทคนิคกล้องจุลทรรศน์แรงอะตอมดังภาพที่ 4.28 แสดงความขรุขระของพื้นผิวฐานรองรับ (a-b) SiO_2/Si และ (c-d) PET ด้วยเทคนิคกล้องจุลทรรศน์แรงอะตอม



ภาพที่ 4.28 แสดงความขรุขระของพื้นผิวฐานรองรับ (a-b) SiO_2/Si และ (c-d) PET ด้วยเทคนิค กล้องจุลทรรศน์แรงอะตอม

พบว่าแผ่น PET มีค่าความขรุขระเฉลี่ยสูงถึง 6 nm ในขณะที่ แผ่น SiO_2/Si มีค่าความขรุขระเฉลี่ยเพียง 0.4 nm แสดงให้เห็นว่าฐานรองรับที่มีความขรุขระมากกว่า โมเลกุลของไอระเหยสามารถแทรกเข้าไปทำปฏิกิริยากับวัสดุในบริเวณข้างล่างระหว่างฐานรองรับกับวัสดุได้ ในขณะที่เซนเซอร์ที่อยู่ฐานรองรับที่เรียกว่าจะสามารถทำปฏิกิริยาตอบสนองต่อไอระเหยได้เพียงบริเวณชั้นบนผิววัสดุเพียงอย่างเดียว ส่งผลให้เซนเซอร์ที่อยู่บนฐานรองรับที่ขรุขระสามารถตอบสนองต่อไอระเหยได้ดีกว่าที่อยู่บนฐานรองรับที่เรียบ [110]

ดังนั้นการใช้ฐานรองรับแต่ละชนิดมาประดิษฐ์เป็นอุปกรณ์วัดแก๊สเซนเซอร์ มีส่งผลต่อประสิทธิภาพในการตอบสนองไอระเหยได้ โดยเมื่อใช้ฐานรองรับแบบยึดหยุ่น เช่นแผ่น PET ประสิทธิภาพในการตอบสนองต่อไอระเหย มีประสิทธิภาพเพิ่มมากขึ้น เมื่อเปรียบเทียบกับเซนเซอร์บนฐานรองรับ SiO_2/Si

4.7 ผลการวิเคราะห์กลไกการตอบสนองต่อไอระเหยสารอินทรีย์ระเหยง่าย

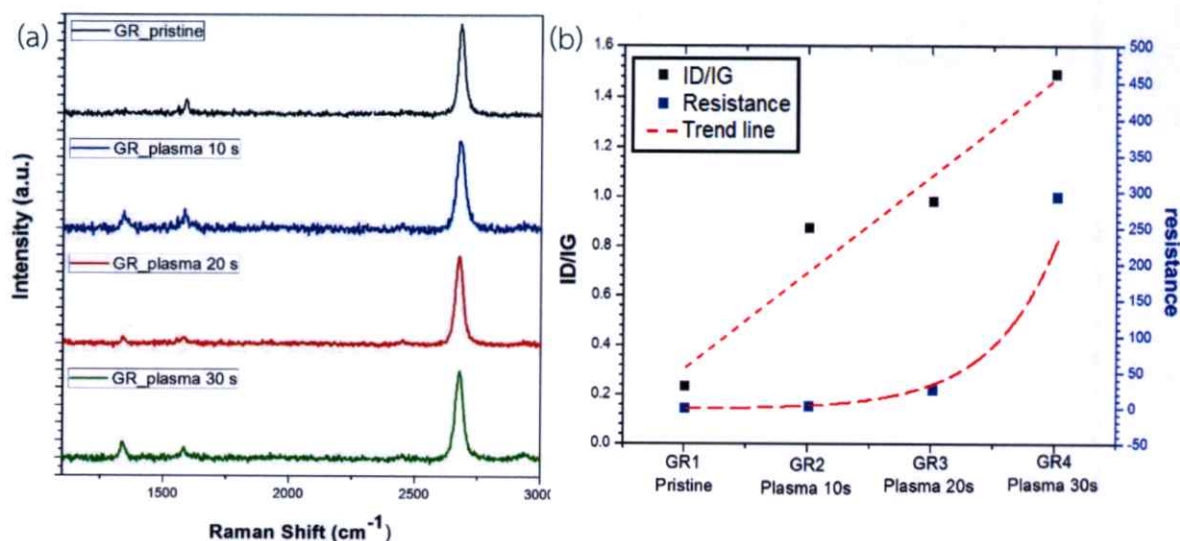
4.7.1 กลไกการตอบสนองต่อไอระเหยสารอินทรีย์ระเหยง่ายของแก๊สเซนเซอร์กราฟีน

เพื่อยืนยันกลไกการตอบสนองต่อไอระเหยสารอินทรีย์ระเหยง่ายของเซนเซอร์กราฟีนที่เกิดจากปรากฏการณ์ Electron hopping ระหว่างอะตอมคาร์บอน ณ บริเวณจุดบกพร่อง เนื่องจากโมเลกุลไอระเหยตรวจสอบเข้ามาสัมผัสกับกราฟีนที่บริเวณจุดบกพร่อง โมเลกุลไอระเหยตรวจสอบจะทำหน้าที่เป็นสะพานเชื่อมระหว่างโครงสร้างอะตอมคาร์บอนที่ขาดจากกัน จึงส่งผลให้ค่าความต้านทานไฟฟ้าของกราฟีนเมื่อสัมผัสกับไอระเหยตรวจสอบมีค่าลดลง ดังภาพที่ 4.4 (a) ดังนั้นทางผู้วิจัยจึงได้ทำการทดลองเพิ่มเติม โดยมีสมมุติฐานคือ ถ้าเซนเซอร์กราฟีนเกิดปรากฏการณ์ Electron hopping จริง ดังนั้นเมื่อกราฟีนมีจุดบกพร่องมากขึ้น ค่าประสิทธิภาพในการตอบสนองต่อไอระเหยตรวจสอบจะมีค่ามากขึ้น โดยในการทดลอง ได้นำกราฟีนไปทรีตเมนต์ภายใต้อาร์กอนพลาสมา เพื่อเพิ่มปริมาณจุดบกพร่องของกราฟีนเพิ่มขึ้น โดยมีเงื่อนไขการทรีตเมนต์ภายใต้อาร์กอนพลาสมา ดังตารางที่ 4.25 เพื่อนำมาใช้ในการตรวจวัดไอระเหยตรวจสอบ โดยในการทดลองนี้ใช้ไอระเหยไดคลอโรมีเทน เป็นไอระเหยตรวจสอบ โดยวิเคราะห์กราฟีนดังกล่าวด้วยเทคนิครามานสเปกโตรสโคปี และระบบวัดแก๊ส โดยระบบการวัดแก๊สจะใช้ระบบวัดที่ 1 ดังภาพ 3.5 (a)

ตารางที่ 4.25 เงื่อนไขอาร์กอนพลาสมาสำหรับเพิ่มจุดบกพร่องบนเซนเซอร์กราฟีน

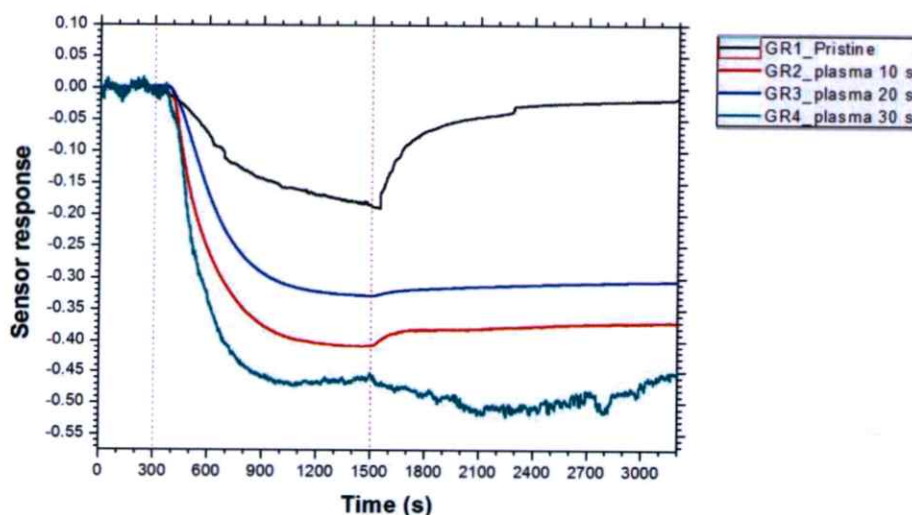
| พารามิเตอร์ | เงื่อนไขในการทดลอง |
|-------------|------------------------|
| แก๊ส | : อาร์กอน |
| อัตราการไหล | : 5 sccm |
| กำลัง | : 25 วัตต์ |
| เวลา | : 10, 20 และ 30 วินาที |

จากการวิเคราะห์ด้วยเทคนิครามานสเปกโตรสโคปีพบว่า หลังจากทำการทรีตเมนต์กราฟีนภายใต้อาร์กอนพลาสมาที่เวลาต่างๆ กราฟีนจะมีปริมาณจุดบกพร่องมากขึ้น ดังในภาพที่ 2.29 (a) แสดงรามานสเปกตรัมของกราฟีนก่อนและหลังการทรีตเมนต์ที่เวลาต่างๆ พบพีค D เพิ่มสูงขึ้น และเมื่อนำค่าความเข้มของพีค D และ พีค G มาคำนวณหาอัตราส่วน เพื่อวิเคราะห์คุณภาพของกราฟีน ดังภาพที่ 2.29 (b) พบว่าเมื่อเวลาในการทำพลาสมาเพิ่มสูงขึ้น ค่า I_D/I_G ของกราฟีนก็ยิ่งสูงขึ้นด้วย นอกจากนี้ยังพบว่าค่าความต้านทานของเซนเซอร์กราฟีนมีค่าสูงขึ้น เมื่อทำพลาสมาในเวลาที่มากขึ้น ซึ่งสอดคล้องกับปริมาณจุดบกพร่องที่เพิ่มมากขึ้น



ภาพที่ 4.29 (a) แสดงผลรามานสเปกตรัมของกราฟีนธรรมดา และกราฟีนที่ผ่านการพลาสมา 10, 20 และ 30 วินาที และ (b) แสดงผลอัตราส่วนความเข้มระหว่างพีก D และ พีก G และค่าความต้านทานของกราฟีนทั้ง 4 แบบ

เมื่อนำเซนเซอร์ทั้ง 4 ชนิด ได้แก่ เซนเซอร์กราฟีน, เซนเซอร์กราฟีนที่ผ่านการทำพลาสมาที่เวลา 10, 20 และ 30 วินาที ตามลำดับ มาตรวจวัดไอระเหยไดคลอโรมีเทนเป็นเวลา 20 นาที พบว่าเซนเซอร์กราฟีนที่ทำการพลาสมาให้เกิดจุดบกพร่องมากขึ้น มีค่าการตอบสนองต่อไอระเหยดังกล่าวได้ดีกว่าเซนเซอร์กราฟีนธรรมดา ดังภาพที่ 4.30 โดยสามารถเรียงประสิทธิภาพการตอบสนองได้ดังต่อไปนี้ เซนเซอร์กราฟีนที่ทำการพลาสมา 30 วินาที > เซนเซอร์กราฟีนที่ทำการพลาสมา 20 วินาที > เซนเซอร์กราฟีนที่ทำการพลาสมา 10 วินาที > เซนเซอร์กราฟีนธรรมดา แสดงให้เห็นว่าเซนเซอร์กราฟีนมีกลไกการตอบสนองดังที่เสนอในหัวข้อที่ 4.2.1 นั่นคือเกิดปรากฏการณ์ Electron hopping เกิดขึ้นเนื่องจากไอระเหยถูกดูดซับบริเวณจุดบกพร่องบนกราฟีน

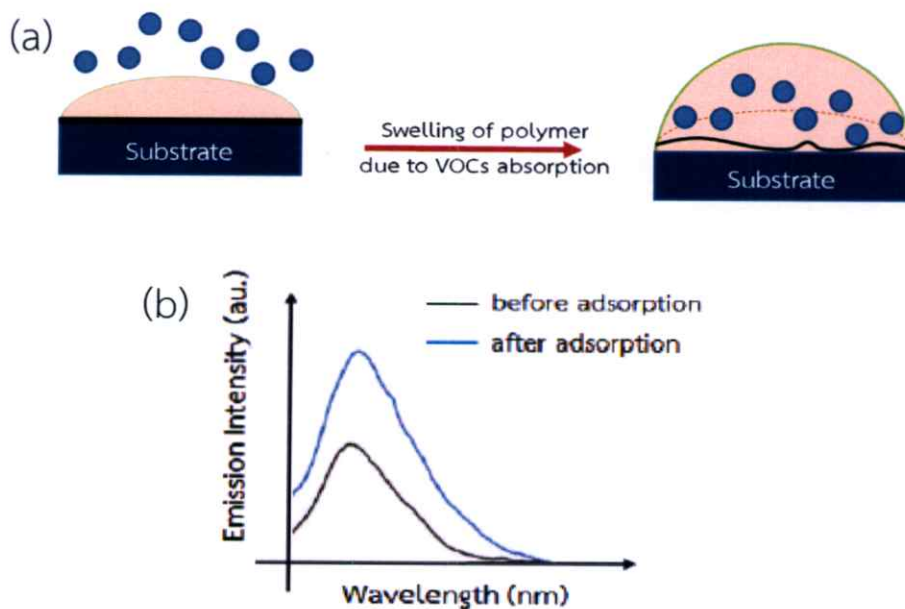


ภาพที่ 4.30 แสดงผลการตอบสนองต่อไอระเหยไดคลอโรมีเทนของเซนเซอร์กราฟีนธรรมดา และเซนเซอร์กราฟีนที่ผ่านการพลาสมา 10, 20 และ 30 วินาที

4.7.2 ผลการวิเคราะห์ด้วยเทคนิคฟลูออเรสเซนซ์สเปกโตรสโคปี

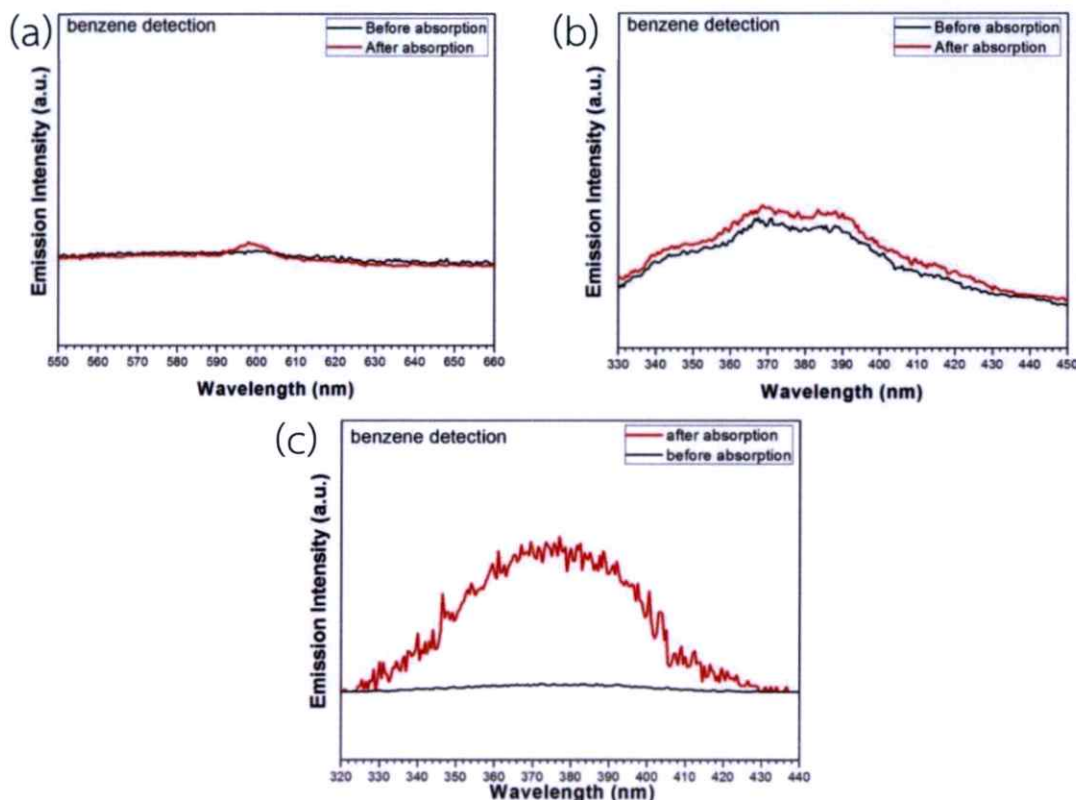
จากผลการทดลองในหัวข้อ 4.5.1, 4.5.2 และหัวข้อ 4.5.3 แสดงให้เห็นว่าแก๊สเซนเซอร์ Graphene/PMMA Graphene/EC และ Graphene/Pip แบบยึดหยุ่น สามารถตอบสนองต่อไอระเหยไดคลอโรมีเทน คลอโรฟอร์ม และเบนซีนได้ดีที่สุด ผู้วิจัยจึงทำการศึกษาเพิ่มเติม ด้วยเทคนิคฟลูออเรสเซนซ์สเปกโตรสโคปี เพื่อพิสูจน์กลไกการตอบสนองของกราฟีนที่ถูกเคลือบด้วยพอลิเมอร์ว่าเป็นผลมาจากการบวมของพอลิเมอร์ พอลิเมอร์เกิดการบวมตัวและโครงสร้างแกนของพอลิเมอร์เกิดการเปลี่ยนแปลง เช่นการยืดออก เนื่องจากไอระเหยถูกดูดซับอยู่ในชั้นพอลิเมอร์

หลักการวิเคราะห์ด้วยเทคนิคฟลูออเรสเซนซ์สเปกโตรสโคปีอธิบายได้ดังนี้ เมื่อสารดูดกลืนคลื่นแสงจะเกิดการเปลี่ยนระดับพลังงานสถานะพื้นไปยังระดับพลังงานที่มีพลังงานสูงขึ้น หลังจากการเกิดผ่อนคลายการสั่น (Vibrational relaxation) แล้วจะคายพลังงานในรูปฟลูออเรสเซนซ์แล้วจึงวัดความเข้มของแสงที่ถูกปล่อยออกมา โดยสารแต่ละชนิดจะมีค่าพลังงานกระตุ้นที่จำเพาะ ในกรณีของการวัดตรวจวัดไอระเหย ไอระเหยที่ถูกดูดซับจะทำการถ่ายโอนประจุอิเล็กตรอนให้กับวัสดุ (Graphene/polymer) ทำให้ปริมาณอิเล็กตรอนที่สามารถถูกกระตุ้นจากสถานะพื้นไปยังสถานะกระตุ้นจะเพิ่มมากขึ้น ทำให้เมื่อวิเคราะห์ด้วยเทคนิคดังกล่าว ความเข้มของการปลดปล่อยแสง (Emission intensity) จึงเพิ่มมากขึ้น โดยแสงที่ปล่อยออกมาจากวัสดุจะให้ข้อมูลเกี่ยวกับพลังงานที่ถูกกระตุ้นซึ่งมีพลังงานจำเพาะ จากกระบวนการบวมของการดูดซับไอระเหยสู่ชั้นพอลิเมอร์ ดังที่แสดงในภาพที่ 4.31 (a) ส่วนภาพที่ 4.31 (b) แสดงสเปกตรัมตัวอย่างที่ได้รับการวิเคราะห์ก่อนและหลังการสัมผัสสาร VOC ที่อิ่มตัวเป็นเวลา 10 นาที เนื่องจากหลังจากการดูดซับ VOC ชั้นพอลิเมอร์ถูกทำให้บวมตัว ซึ่งส่งผลให้สเปกตรัมความเข้มการปลดปล่อยเปลี่ยนแปลงไป [111]



ภาพที่ 4.31 (a) แบบจำลองกระบวนการบวมของการดูดซับ VOC สู่พอลิเมอร์ และ (b) สเปกตรัมการปลดปล่อยก่อนและหลังการดูดซับ VOC

โดยภาพที่ 4.32 แสดงการเปลี่ยนแปลงการเรืองแสงในแง่ของความเข้มในการดูดซับไอระเหยของ (a) Graphene/PMMA แบบยัดหยุ่น (b) Graphene/EC แบบยัดหยุ่น และ (c) Graphene/Pip แบบยัดหยุ่นในการตอบสนองต่อเบนซีนที่อิ่มตัวโดยการอังเซนเซอร์กับไอระเหยเข้มข้น



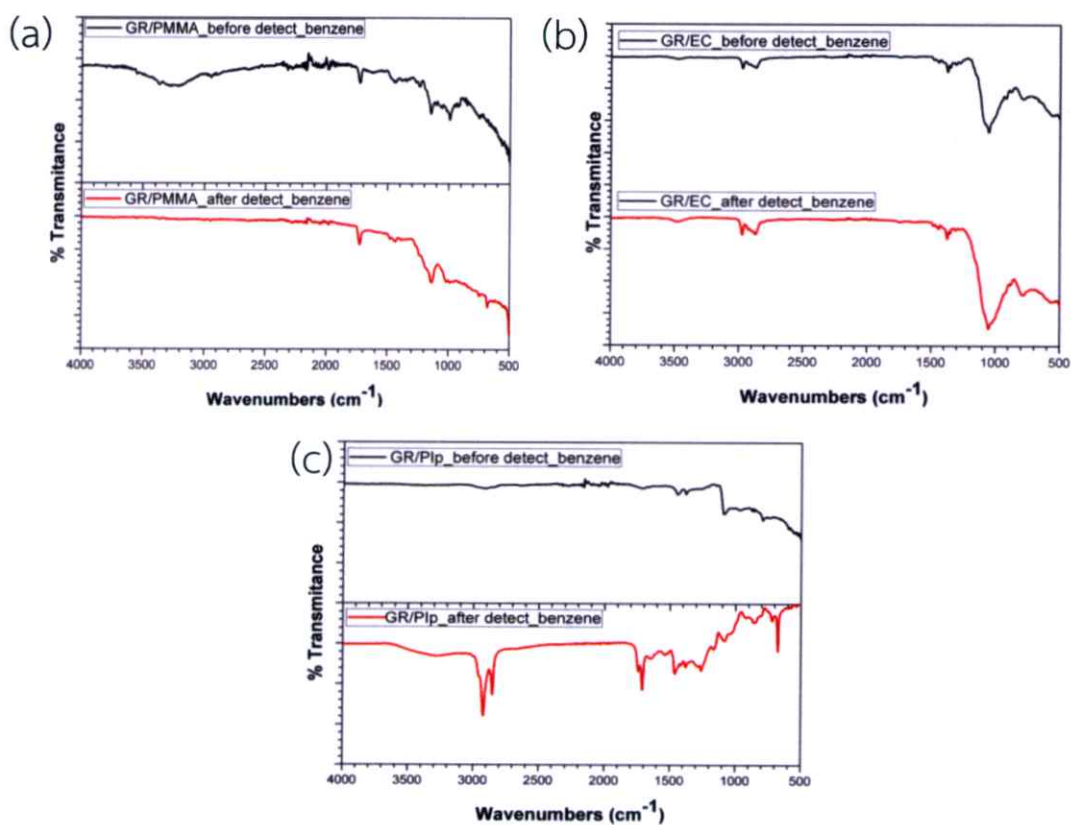
ภาพที่ 4.32 สเปกตรัมของเซนเซอร์แต่ละชนิดก่อน (สีดำ) และหลังดูดซับไอระเหยเบนซีนเป็นเวลา 10 นาที (สีแดง) (a) เซนเซอร์ Graphene/PMMA (b) เซนเซอร์ Graphene/EC และ (c) เซนเซอร์ Graphene/Pip

จากภาพที่ 4.32 (a) พบว่าเมื่อ Graphene/PMMA เมื่อสัมผัสกับไอระเหยเบนซีนที่อิ่มตัว ความเข้มของสเปกตรัมที่ความยาวคลื่น 598 nm เพิ่มขึ้น 4.15 % ส่วนภาพที่ 4.32 (b) พบว่าเมื่อ Graphene/EC เมื่อสัมผัสกับไอระเหยเบนซีนที่อิ่มตัว ความเข้มของสเปกตรัมที่ความยาวคลื่น 374 nm เพิ่มขึ้น 13.49 % และภาพที่ 4.32 (c) พบว่าเมื่อ Graphene/Pip เมื่อสัมผัสกับไอระเหยเบนซีนที่อิ่มตัว ความเข้มของสเปกตรัมที่ความยาวคลื่น 375 nm เพิ่มขึ้น 90% การเพิ่มขึ้นของความเข้มของการปลดปล่อยแสง บ่งชี้ว่าการดูดซับไอระเหยในชั้นพอลิเมอร์ก่อให้เกิดการเปลี่ยนแปลงที่ทำให้เกิดการบวมตัว อีกทั้งผลความเข้มของการปลดปล่อยแสงของเซนเซอร์ทั้ง 3 ชนิดต่อไอระเหยเบนซีน มีผลสอดคล้องกับค่าการบวมตัวของพอลิเมอร์จากค่า RED ของ HSP ระหว่างไอระเหยเบนซีนต่อพอลิเมอร์ทั้ง 3 ชนิด โดย พอลิเมอร์ Pip มีค่า RED น้อยที่สุด ตามด้วย EC และ PMMA ที่แสดงให้เห็นว่าพอลิเมอร์ Pip มีค่าการละลายต่อไอระเหยเบนซีนได้ดีที่สุด อีกทั้งยังสอดคล้องกับค่า

การตอบสนองของเซนเซอร์ต่อไอระเหยเบนซีน โดยเซนเซอร์ Graphene/PIp ตอบสนองต่อเบนซีนได้ดีที่สุด ตามด้วย Graphene/EC และ Graphene/PMMA ตามลำดับ

4.7.3 ผลการวิเคราะห์ด้วยเทคนิคฟูเรียร์ทรานสฟอร์มอินฟราเรดสเปกโตรสโคปี

เพื่อยืนยันกลไกการตอบสนองของเซนเซอร์ไฮบริดกราฟีนและพอลิเมอร์แต่ละชนิดต่อไอระเหยอินทรีย์ระเหยง่ายเป็นผลมาจากการบวมของพอลิเมอร์ ผู้วิจัยจึงทำการศึกษาเพิ่มเติม ด้วยเทคนิคฟูเรียร์ทรานสฟอร์มอินฟราเรดสเปกโตรสโคปี โดยเป็นเทคนิคที่ใช้ในการจำแนกประเภทสารอินทรีย์ สารอนินทรีย์ และพันธะเคมีในโมเลกุล รวมถึงสามารถบอกถึงปริมาณองค์ประกอบที่มีอยู่ในโมเลกุลของสารตัวอย่าง โดยทำการตรวจวัดการดูดกลืนรังสีอินฟราเรดของตัวอย่างที่ความถี่ต่างๆ ซึ่งเป็นลักษณะเฉพาะตัวของแต่ละพันธะ [112] ทำให้สามารถระบุกลไกการพองตัวของพอลิเมอร์ได้เมื่อไอระเหย VOCs ถูกดูดซับในพอลิเมอร์ โดยภาพที่ 4.33 แสดงการเปลี่ยนแปลงเปอร์เซ็นต์การทะลุผ่านของ (a) Graphene/PMMA (b) Graphene/EC และ (c) Graphene/PIp ในการตอบสนองต่อไอระเหยเบนซีนที่อ้อมตัวเป็นเวลา 10 นาที

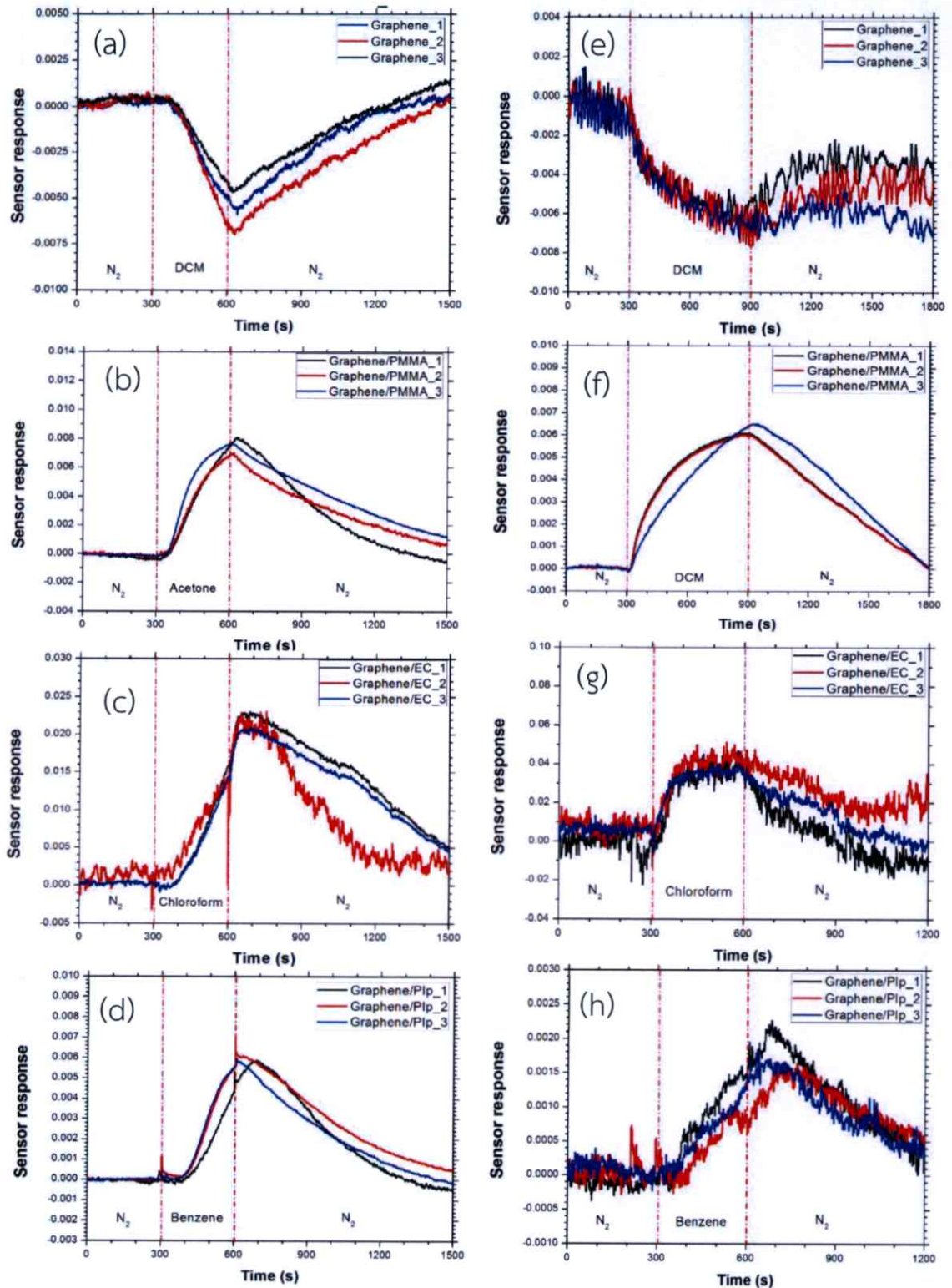


ภาพที่ 4.33 เปอร์เซ็นต์การทะลุผ่านของเซนเซอร์แต่ละชนิดก่อน (สีดำ) และหลังดูดซับไอระเหยเบนซีนเป็นเวลา 10 นาที (สีแดง) (a) เซนเซอร์ Graphene/PMMA (b) เซนเซอร์ Graphene/EC และ (c) เซนเซอร์ Graphene/PIp

จากภาพที่ 4.33 (a-b) พบว่าเมื่อ Graphene/PMMA และ Graphene/EC เมื่อสัมผัสกับ ไอระเหยเบนซีน ลักษณะสเปกตรัมของค่าเปอร์เซ็นต์การทะลุผ่านมีลักษณะเหมือนเดิมทั้งก่อนและ หลังการสัมผัสไอระเหยเบนซีน ในขณะที่ภาพที่ 4.33 (c) พบว่า Graphene/Pip เมื่อสัมผัสกับ ไอระเหยเบนซีนที่อิ่มตัว พบพีกที่แสดงความเป็นเบนซีนเกิดขึ้น ณ บริเวณช่วงความยาวคลื่น 3000 cm^{-1} ที่แสดงถึงความพันธะ C-H และช่วงความยาวคลื่น $1400\text{-}1600\text{ cm}^{-1}$ ที่แสดงถึง Ring mode เป็นต้น [113] ซึ่งบ่งชี้ว่าเบนซีนสามารถละลายเข้ากันได้ดีกับพอลิเมอร์ Pip ทำให้เกิดการพองตัว ในขณะที่ พอลิเมอร์ PMMA และ EC แทบจะไม่สามารถละลายเข้าได้ ทำให้ไม่พบพีกที่แสดงถึงความ เป็นเบนซีน หลังจาก Graphene/PMMA และ Graphene/EC สัมผัสกับไอระเหยเบนซีน นอกจากนี้จาก การวิเคราะห์ด้วยเทคนิคนี้ของเซนเซอร์ทั้ง 3 ชนิดต่อไอระเหยเบนซีน มีผลสอดคล้องกับผล การวิเคราะห์ด้วยเทคนิคฟลูออเรสเซนซ์สเปกโตรสโคปีและค่าการบวมตัวของพอลิเมอร์จากค่า RED ของ HSP ระหว่างไอระเหยเบนซีนต่อพอลิเมอร์ทั้ง 3 ชนิด อีกทั้งยังสอดคล้องกับค่าการตอบสนอง ของเซนเซอร์ต่อไอระเหยเบนซีน โดยเซนเซอร์ Graphene/Pip ตอบสนองต่อเบนซีนได้ดีที่สุด ตามด้วย Graphene/EC และ Graphene/PMMA ตามลำดับ

4.8 ประสิทธิภาพการให้ผลซ้ำของแก๊สเซนเซอร์ (Reproducibility)

ความเที่ยงตรงของประสิทธิภาพในการตอบสนองต่อไอระเหย ของการประดิษฐ์เซนเซอร์แต่ละ ครั้ง มีความสำคัญเป็นอย่างยิ่งในการประดิษฐ์เซนเซอร์ในอุตสาหกรรม ดังนั้นผู้วิจัยจึงได้ทำการศึกษา เพิ่มเติม เกี่ยวกับความสามารถในการตอบสนองอย่างเที่ยงตรงของเซนเซอร์ที่ทำการประดิษฐ์ขึ้นมา โดยประดิษฐ์เซนเซอร์แต่ละชนิด จำนวนชนิดละ 3 ตัวมาตรวจวัดคู่ไอระเหยที่ตอบสนองได้ดีที่สุด ดังที่แสดงในภาพที่ 4.34 แสดงการตอบสนองของเซนเซอร์บนแผ่น SiO_2/Si ชนิดต่างๆ ต่อไอระเหย (a) กราฟีนต่อไอระเหยอะซีโตน, (b) Graphene/PMMA ต่อไอระเหยไดคลอโรมีเทน, (c) Graphene/EC ต่อไอระเหยคลอโรฟอร์ม , (d) Graphene/Pip ต่อไอระเหยเบนซีน และเซนเซอร์ แบบยึดหยุ่นชนิดต่างๆ (e) กราฟีนต่อไอระเหยไดคลอโรมีเทน , (f) Graphene/PMMA ต่อไอระเหย ไดคลอโรมีเทน, (g) Graphene/EC ต่อไอระเหยคลอโรฟอร์ม และ (h) Graphene/Pip ต่อไอระเหย เบนซีน โดยในการทดลองนี้จะใช้ระบบการวัดแก๊สระบบวัดที่ 2 ดังภาพ 3.5 (b) โดยกำหนดความ เข้มข้นของไอระเหยอยู่ที่ 10 ppt



ภาพที่ 4.34 การตอบสนองของเซนเซอร์บนแผ่น SiO_2/Si ชนิดต่างๆ ต่อไอระเหย (a) กราฟีนต่อไอระเหยอะซีโตน (b) Graphene/PMMA ต่อไอระเหยไดคลอโรมีเทน (c) Graphene/EC ต่อไอระเหยคลอโรฟอร์ม (d) Graphene/Pip ต่อไอระเหยเบนซีน และเซนเซอร์แบบยืดหยุ่นชนิดต่างๆ (e) กราฟีนต่อไอระเหยไดคลอโรมีเทน (f) Graphene/PMMA ต่อไอระเหยไดคลอโรมีเทน (g) Graphene/EC ต่อไอระเหยคลอโรฟอร์ม และ (h) Graphene/Pip ต่อไอระเหยเบนซีน

จากภาพที่ 4.34 พบว่าเซนเซอร์ทั้งหมดที่ประดิษฐ์ขึ้นมีความสามารถในการตอบสนองต่อคู่ไอระเหยตรวจสอบที่ค่อนข้างแม่นยำ โดยสามารถคำนวณผลการตอบสนองเฉลี่ยต่อคู่ไอระเหยของเซนเซอร์แต่ละชนิดได้ดังตารางที่ 4.26

ตารางที่ 4.26 ผลผลการตอบสนองเฉลี่ยต่อคู่ไอระเหยของเซนเซอร์แต่ละชนิด

| เซนเซอร์ | ฐานรองรับ | ผลการตอบสนองต่อคู่ไอระเหยเฉลี่ย ($\times 10^{-3}$) | ค่าส่วนเบี่ยงเบนมาตรฐาน ($\times 10^{-3}$) |
|---------------|----------------------|--|--|
| กราฟีน | SiO ₂ /Si | -5.0 | 1.2 |
| Graphene/PMMA | | 7.0 | 0.5 |
| Graphene/EC | | 20.0 | 1.0 |
| Graphene/PIp | | 6.0 | 0.1 |
| กราฟีน | PET | -6.0 | 1.0 |
| Graphene/PMMA | | 6.0 | 0.2 |
| Graphene/EC | | 50.0 | 1.3 |
| Graphene/PIp | | 2.0 | 0.4 |

จากผลดังกล่าวแสดงให้เห็นว่าขั้นตอนการประดิษฐ์เซนเซอร์กราฟีน และไฮบริดกราฟีนและพอลิเมอร์ที่ทำการประดิษฐ์ขึ้นในงานวิจัยนี้สามารถทำซ้ำได้ โดยให้ประสิทธิภาพต่อการตอบสนองไอระเหยตรวจสอบที่ใกล้เคียงกันในการตรวจวัดเซนเซอร์ชนิดเดียวกัน

บทที่ 5

สรุปผลการวิจัยและแนวทางการพัฒนา

5.1 สรุปผลการวิจัย

งานวิจัยนี้ แบ่งออกเป็น 3 ส่วน โดยส่วนแรกเกี่ยวกับการประดิษฐ์แก๊สเซนเซอร์จากแผ่นลามิเนตคอมโพสิตจากวัสดุไฮบริดกราฟีนและพอลิเมอร์ โดยวัสดุไฮบริดที่ทำการศึกษาได้แก่ Graphene/PMMA, Graphene/EC และ Graphene/PIp ซึ่งแผ่นลามิเนตคอมโพสิตเตรียมโดยเคลือบพอลิเมอร์บนกราฟีนที่สังเคราะห์บนแผ่นคอปเปอร์ ด้วยกระบวนการเคลือบแบบหมุนเหวี่ยง จากนั้นโอนย้ายไปยังฐานรองรับด้วยกระบวนการย้ายแบบเปียก ฐานรองรับที่ใช้ศึกษาในงานวิจัยได้แก่ SiO₂/Si และ PET/ITO จากกระบวนการดังกล่าวพบว่า สามารถโอนย้ายกราฟีนได้อย่างมีประสิทธิภาพ และกราฟีนสามารถเกาะติดกับฐานรองรับได้ดี ส่วนในกรณีที่ต้องการกำจัดพอลิเมอร์นั้น ทำได้โดยนำไปแช่ในสารละลายอะซิโตน

ในส่วนที่สอง เป็นการศึกษาประสิทธิภาพการตอบสนองของวัสดุกราฟีนและพอลิเมอร์ต่อไอของสารเคมีระเหยง่าย ได้แก่ อะซิโตน ไคคลอโรมีเทน คลอโรฟอร์ม และเบนซีน พบว่าแก๊สเซนเซอร์ที่อยู่บนแผ่น SiO₂/Si มีการตอบสนองต่อไอระเหยแตกต่างกันในเซนเซอร์แต่ละชนิด และจากการเปรียบเทียบประสิทธิภาพของเซนเซอร์ที่อยู่บนฐานรองรับระหว่าง SiO₂/Si และ PET พบว่า เซนเซอร์กราฟีนและไฮบริดกราฟีนและพอลิเมอร์แต่ละชนิดบนแผ่น PET ตอบสนองได้ดีกว่าเซนเซอร์ที่อยู่บน SiO₂/Si ดังแสดงในตารางที่ 5.1 และ 5.2

ตารางที่ 5.1 ตารางเปรียบเทียบประสิทธิภาพการตอบสนองของแก๊สเซนเซอร์แผ่น SiO₂/Si

| เซนเซอร์ | ไอระเหยที่ตอบสนองที่ดีที่สุด | ร้อยละการตอบสนองที่เพิ่มขึ้นเทียบกับเซนเซอร์กราฟีน |
|---------------|------------------------------|--|
| กราฟีน | ไคคลอโรมีเทน | - |
| Graphene/PMMA | อะซิโตน | 67.56 |
| Graphene/EC | คลอโรฟอร์ม | 276.76 |
| Graphene/PIp | เบนซีน | 647.2 |

ตารางที่ 5.2 ตารางเปรียบเทียบประสิทธิภาพการตอบสนองของแก๊สเซนเซอร์แผ่น PET

| เซนเซอร์ | ไอระเหยที่ตอบสนองที่ดีที่สุด | ร้อยละการตอบสนองที่เพิ่มขึ้นเทียบกับเซนเซอร์กราฟีนบนแผ่น SiO ₂ /Si |
|---------------|------------------------------|---|
| กราฟีน | ไดคลอโรมีเทน | 211 |
| Graphene/PMMA | ไดคลอโรมีเทน | 869 |
| Graphene/EC | คลอโรฟอร์ม | 3,303 |
| Graphene/Plp | เบนซีน | 3,026 |

จากผลข้างต้นแสดงให้เห็นว่าพอลิเมอร์แต่ละชนิด ทำหน้าที่เป็นกำแพงกั้นไอระเหยโดยเลือกให้ไอระเหยที่มีขนาดและมีสภาพขั้วไฟฟ้าที่เหมาะสม ให้สามารถผ่านได้ ส่งผลให้เซนเซอร์ตอบสนองต่อไอระเหยชนิดนั้นๆ ได้ดี ผลการทดลองนี้สามารถอธิบายได้ด้วยหลักการของพารามิเตอร์เฮนเซน ขนาดโมเลกุล และสภาพขั้วของไอระเหย แสดงให้เห็นว่า เซนเซอร์ไฮบริดกราฟีนและพอลิเมอร์สามารถแสดงสมบัติการเป็นเซนเซอร์คัดเลือกไอระเหย (Sensing selectivity) โดยมีปัจจัยมาจากชนิดพอลิเมอร์ นอกจากนี้จากผลประสิทธิภาพเซนเซอร์กราฟีนและไฮบริดกราฟีนและพอลิเมอร์แต่ละชนิดบนแผ่น PET ดีกว่า เซนเซอร์ที่อยู่บน SiO₂/Si เนื่องจากสภาพผิวของฐานรองรับ PET มีความเรียบน้อยกว่า SiO₂/Si ทำให้สามารถเกิดการตอบสนองต่อไอระเหยได้ทั้งบนผิววัสดุและด้านล่างตรงรอยต่อระหว่างวัสดุกับฐานรองรับ อีกทั้งพอลิเมอร์ PET ยังสามารถทำการดูดซับไอระเหยได้ จึงเป็นผลให้ประสิทธิภาพของเซนเซอร์แบบยึดหยุ่นดีกว่าเซนเซอร์บน SiO₂/Si

ในส่วนที่สามได้ทำการศึกษาประสิทธิภาพการตอบสนองต่อลักษณะการโค้งงอของแก๊สเซนเซอร์กราฟีน แก๊สเซนเซอร์ Graphene/PMMA แก๊สเซนเซอร์ Graphene/EC และแก๊สเซนเซอร์ Graphene/Plp พบว่าแก๊สเซนเซอร์แต่ละชนิดให้ค่าการตอบสนองที่เพิ่มสูงขึ้นเมื่อรัศมีการโค้งงอเพิ่มขึ้น ดังสรุปในตารางที่ 5.3

ตารางที่ 5.3 ตารางเปรียบเทียบประสิทธิภาพการตอบสนองของแก๊สเซนเซอร์แผ่น PET เมื่อโค้งงอ

| เซนเซอร์ | ไอระเหยที่ตอบสนองที่ดีที่สุด | มุม (องศา) | ร้อยละการตอบสนองที่เพิ่มขึ้นเทียบกับก่อนโค้งงอ |
|---------------|------------------------------|------------|--|
| กราฟีน | ไดคลอโรมีเทน | 30 | 44.8 |
| Graphene/PMMA | ไดคลอโรมีเทน | 22 | 41.0 |
| Graphene/EC | คลอโรฟอร์ม | 22 | 207.0 |
| Graphene/Plp | เบนซีน | 22 | 469.8 |

นอกจากนี้กลไกการตอบสนองของแผ่นลามิเนตคอมโพสิตสามารถอธิบายได้จากการเกิดขึ้นไดโพลระหว่างโมเลกุลของไอระเหยกับวัสดุ และจากการพองตัวของพอลิเมอร์ ส่วนกลไกการตอบสนองของกราฟีนสามารถอธิบายได้จากการส่งผ่านอิเล็กตรอนบนจุดบกพร่องของกราฟีน

ผลการทดลองดังกล่าวแสดงให้เห็นว่าแผ่นลามิเนตคอมโพสิตมีศักยภาพในการนำมาประยุกต์ใช้งานเป็นเซนเซอร์ยืดหยุ่นได้สำหรับการตรวจวัดไอของสารอินทรีย์ไอระเหยง่ายที่อุณหภูมิห้องและมีความสามารถในการเลือกตรวจวัด

5.2 แนวทางการพัฒนา

สำหรับงานวิจัยนี้เป็นเพียงจุดเริ่มต้นของงานวิจัยประสิทธิภาพของแก๊สเซนเซอร์จากวัสดุไฮบริดกราฟีนและพอลิเมอร์ชนิดต่างๆ ซึ่งจำเป็นต้องพัฒนาต่อไปตามปัจจัยดังต่อไปนี้

1. ศึกษาเงื่อนไขของความหนาของชั้นพอลิเมอร์ที่มีผลต่อความจำเพาะเจาะจง (Selectivity) และประสิทธิภาพในการตอบสนองต่อไอระเหย
2. ศึกษาจำนวนชั้นของไฮบริดกราฟีนและพอลิเมอร์ ที่มีผลต่อประสิทธิภาพในการตอบสนองต่อไอระเหย
3. ศึกษาจำนวนและขนาดจุดบกพร่อง (Defect) ที่เกิดขึ้นบนผิวกราฟีน ที่ส่งผลต่อประสิทธิภาพในการตอบสนองต่อไอระเหย

บรรณานุกรม

- [1] สำนักงานมลพิษสิ่งแวดล้อม กรมอนามัย กระทรวงสาธารณสุข. คู่มือวิชาการ เรื่องสารอินทรีย์ระเหยง่ายในบรรยากาศ (*Volatile Organic Compounds : VOCs*). สำนักงานกิจการโรงพิมพ์องค์การสงเคราะห์ทหารผ่านศึกในพระบรมราชูปถัมภ์. พิมพ์ครั้งที่ 1, (2555)
- [2] OSH. Information sheet (ออนไลน์). เข้าถึงเมื่อ พฤศจิกายน 2558. เข้าถึงได้จาก http://www.oshthai.org/upload/file_linkitem/20100126090841_2.pdf
- [3] Heineman, E. F., Cocco, P., Gómez, M. R., *et al.*, "Occupational exposure to chlorinated aliphatic hydrocarbons and risk of astrocytic brain cancer," *Am. J. Ind. Med.*, vol. 26, pp. 155-169, (1994).
- [4] บริษัท TOA. ภัยร้ายในบ้านที่มองไม่เห็น VOCs. เข้าถึงเมื่อ พฤศจิกายน 2558. เข้าถึงได้จาก <http://www.toaoxygenplus.com/VOC.html>
- [5] รองศาสตราจารย์ ดร. วราวุธ เสือดี. แนวทางการจัดการสารอินทรีย์ระเหย *Volatile Organic Compounds (VOCs) Management Guideline*. มาบตาพุดการพิมพ์: สมาคมเพื่อนชุมชน และ บริษัท เอ็นพีซี เซฟตี้ แอนด์ เอ็นไวรอนเมนทอล เซอร์วิส จำกัด. พิมพ์ครั้งที่ 1, (2555).
- [6] กรมควบคุมมลพิษ กระทรวงทรัพยากรธรรมชาติและสิ่งแวดล้อม. มาตรฐานคุณภาพเสียงและอากาศ (ออนไลน์). เข้าถึงเมื่อ พฤศจิกายน 2558. เข้าถึงได้จาก http://www.pcd.go.th/info_serv/reg_std_airsnd01.html
- [7] Sun, Y. F., Liu, S. B., Meng, F. L., *et al.*, "Metal oxide nanostructures and their gas sensing properties: a review," *Sensors*, vol. 12, pp. 2610-31, (2012).
- [8] Meng, F.-L., Li, H.-H., Kong, L.-T., *et al.*, "Parts per billion-level detection of benzene using SnO₂/graphene nanocomposite composed of sub-6nm SnO₂ nanoparticles," *Analytica Chimica Acta*, vol. 736, pp. 100-107, (2012).
- [9] Qi, P., Vermesh, O., Grecu, M., *et al.*, "Toward Large Arrays of Multiplex Functionalized Carbon Nanotube Sensors for Highly Sensitive and Selective Molecular Detection," *Nano Lett.*, vol. 3, pp. 347-351, (2003).
- [10] Star, A., Joshi, V., Skarupo, S., *et al.*, "Gas Sensor Array Based on Metal-Decorated Carbon Nanotubes," *J. Phy. Chem. B*, vol. 110, pp. 21014-21020, (2006).
- [11] Winadda, W., Shin-ichi, H., Hirofumi, K., *et al.*, "Single-Walled Carbon Nanotube Thin-Film Sensor for Ultrasensitive Gas Detection," *Jpn. J. Appl. Phy.*, vol. 44, p. L482, (2005).

- [12] Worawut, M., Thanawee, C., Rungroj, M., *et al.*, "Poly(methyl methacrylate) and thiophene-coated single-walled carbon nanotubes for volatile organic compound discrimination," *Jpn. J. Apl. Phy.*, vol. 55, p. 02BD04, (2016).
- [13] Novoselov, K. S., Geim, A. K., Morozov, S. V., *et al.*, "Electric Field Effect in Atomically Thin Carbon Films," *SCIENCE*, vol. 306, pp. 666-669, (2004).
- [14] อติสร เตือนตรานนท์. กราฟีนวัสดุมหัศจรรย์ที่ทั่วโลกตื่นตะลึง (ออนไลน์). เข้าถึงเมื่อ ตุลาคม 2558. เข้าถึงได้จาก <http://www.clinictech.most.go.th/online/techlist/attachFile/201412101013531.pdf>.
- [15] สิริพัฒน์ ประโทนเทพ. ควอนตัมและนาโนเทคโนโลยี. กรุงเทพฯ: วิทยาลัยนาโนเทคโนโลยีพระจอมเกล้าลาดกระบัง สถาบันเทคโนโลยีพระจอมเกล้าเจ้าคุณทหารลาดกระบัง. พิมพ์ครั้งที่ 1, (2558).
- [16] สำนักงานพัฒนาวิทยาศาสตร์และเทคโนโลยีแห่งชาติ. กราฟีน (ออนไลน์). เข้าถึงเมื่อ ตุลาคม 2558. เข้าถึงได้จาก <http://www.nstda.or.th/nstda-knowledge/3895-graphene>.
- [17] Martins, L. G. P., Song, Y., Zeng, T., *et al.*, "Direct transfer of graphene onto flexible substrates," *Proceedings of the National Academy of Sciences* vol. 110, pp. 17762-17767, (2013).
- [18] Li, X., Cai, W., An, J., *et al.*, "Large-Area Synthesis of High-Quality and Uniform Graphene Films on Copper Foils," *Science*, vol. 324, pp. 1312-1314, (2009).
- [19] Deokar, G., Avila, J., Razado-Colambo, I., *et al.*, "Towards high quality CVD graphene growth and transfer," *Carbon*, vol. 89, pp. 82-92, (2015).
- [20] Teng, P.-Y., Lu, C.-C., Akiyama-Hasegawa, K., *et al.*, "Remote Catalyzation for Direct Formation of Graphene Layers on Oxides," *Nano Lett.*, vol. 12, pp. 1379-1384, (2012).
- [21] Kim, H., Song, I., Park, C., *et al.*, "Copper-Vapor-Assisted Chemical Vapor Deposition for High-Quality and Metal-Free Single-Layer Graphene on Amorphous SiO₂ Substrate," *ACS Nano*, vol. 7, pp. 6575-6582, (2013).
- [22] Mahmoudi, T., Wang, Y., and Hahn, Y.-B., "Graphene and its derivatives for solar cells application," *Nano Energy*, vol. 47, pp. 51-65, (2018).
- [23] Luo, S., Yang, J., Song, X., *et al.*, "Tunable-Sensitivity flexible pressure sensor based on graphene transparent electrode," *Solid-State Electronics*, vol. 145, pp. 29-33, (2018).
- [24] Bajpai, R., Roy, S., Jain, L., *et al.*, "Facile one-step transfer process of graphene," *Nanotechnology*, vol. 22, (2010).

- [25] Li, X., Zhu, Y., Cai, W., *et al.*, "Transfer of Large-Area Graphene Films for High-Performance Transparent Conductive Electrodes," *Nano Lett.*, vol. 9, pp. 4359-4363, (2009).
- [26] Yang, H., Huang, L., Chang, Q. H., *et al.*, "Direct growth of large-area graphene films onto oxygen plasma-etched quartz for nitrogen dioxide gas detection," *J. Phy. D. Appl. Phy.*, vol. 47, (2014).
- [27] Kim, Y. S., Joo, K., Jerng, S.-K., *et al.*, "Direct Integration of Polycrystalline Graphene into Light Emitting Diodes by Plasma-Assisted Metal-Catalyst-Free Synthesis," *ACS Nano*, vol. 8, pp. 2230-2236, (2014).
- [28] Vlassiuk, I., Polizos, G., Cooper, R., *et al.*, "Strong and Electrically Conductive Graphene-Based Composite Fibers and Laminates," *ACS Appl. Mater. & Interfaces*, vol. 7, pp. 10702-10709, (2015).
- [29] Seekaew, Y., Arayawut, O., Timsorn, K., *et al.*, "Chapter Nine - Synthesis, Characterization, and Applications of Graphene and Derivatives," in *Carbon-Based Nanofillers and Their Rubber Nanocomposites*, Yaragalla, Eds., ed: Elsevier, pp. 259-283 (2019).
- [30] Alammouz, R., Podlecki, J., Abboud, P., *et al.*, "A review on flexible gas sensors: From materials to devices," *Sensors and Actuators A: Physical*, vol. 284, pp. 209-231 (2018).
- [31] Xu, Z., *Graphene: Fundamental Properties of Graphene*. Tsinghua University Press Limited. Elsevier Inc. (2016)
- [32] Gomez, L., Zhang, Y., and Zhou, C., *Large Scale Graphene by Chemical Vapor Deposition: Synthesis, Characterization and Applications*, (2011).
- [33] รัชชัย ดุลยสุจริต. แกรฟีนอีกหนึ่งแง่มุมมหัศจรรย์แห่งคาร์บอน. *UPDATE*, ปีที่ 26, ฉบับที่ 288, หน้า 29-33. (2554),
- [34] Balandin, A. A., Ghosh, S., Bao, W., *et al.*, "Superior Thermal Conductivity of Single-Layer Graphene," *Nano Lett.*, vol. 8, pp. 902-907, (2008).
- [35] Kim, P., Shi, L., Majumdar, A., *et al.*, "Thermal transport measurements of individual multiwalled nanotubes," *Phys. Rev. Lett.*, vol. 87, p. 215502, (2001).
- [36] Pop, E., Mann, D., Wang, Q., *et al.*, "Thermal Conductance of an Individual Single-Wall Carbon Nanotube above Room Temperature," *Nano Lett.*, vol. 6, pp. 96-100, (2006).

- [37] Balandin, A., *Thermal Properties of Graphene, Carbon Nanotubes and Nanostructured Carbon Materials* vol. 10, (2011).
- [38] Seol, J. H., Jo, I., Moore, A. L., *et al.*, "Two-Dimensional Phonon Transport in Supported Graphene," *Science*, vol. 328, pp. 213-216, (2010).
- [39] Soldano, C., Mahmood, A., and Dujardin, E., "Production, properties and potential of graphene," *Carbon*, vol. 48, pp. 2127-2150, (2010).
- [40] Zheng, Q. and Kim, J. K., *Graphene for Transparent Conductors : Synthesis, Properties and Applications*, (2015).
- [41] Fernandez-Moran, H., "Single crystals of graphite and mica as specimen support for electron microscopy," *J. Appl. Phys.*, vol. 31, p. 1840, (1960).
- [42] Zhang, Y., P Small, J., Pontius, W., *et al.*, *Fabrication and Electric Field Dependent Transport Measurements of Mesoscopic Graphite Devices* vol. 86, (2004).
- [43] de Heer, W. A., Berger, C., Wu, X., *et al.*, "Epitaxial graphene," *Solid State Communications*, vol. 143, pp. 92-100, (2007).
- [44] Kedzierski, J., Hsu, P., Healey, P., *et al.*, "Epitaxial graphene transistors on SiC substrates," *2008 Device Research Conference*, pp. 25-26, (2008).
- [45] Emtsev, K. V., Bostwick, A., Horn, K., *et al.*, "Towards wafer-size graphene layers by atmospheric pressure graphitization of silicon carbide," *Nature Materials*, vol. 8, p. 203, 02/08/online 2009.
- [46] L. Tedesco, J., G. Jernigan, G., Culbertson, J., *et al.*, *Morphology Characterization of Argon-Mediated Epitaxial Graphene on C-face SiC* vol. 96, 2010.
- [47] Vazquez de Parga, A. L., Calleja, F., Borca, B., *et al.*, "Periodically rippled graphene: growth and spatially resolved electronic structure," *Phy. Rev. Lett.*, vol. 100, p. 056807, (2008).
- [48] Sprinkle, M., Siegel, D., Hu, Y., *et al.*, "First Direct Observation of a Nearly Ideal Graphene Band Structure," *Phy. Rev. Lett.*, vol. 103, p. 226803, (2009).
- [49] Wissler, M., "Graphite and carbon powders for electrochemical applications," *J. Power Sources*, vol. 156, pp. 142-150, (2006).

- [50] Bosch Navarro, C., Coronado, E., Marti-Gastaldo, C., *et al.*, *Influence of the pH on the synthesis of reduced graphene oxide under hydrothermal conditions* vol. 4, (2012).
- [51] Chung, D. D. L., "Review Graphite," *J. Mater. Sci.*, vol. 37, pp. 1475-1489, (2002).
- [52] Cai, W., Moore, A. L., Zhu, Y., *et al.*, "Thermal Transport in Suspended and Supported Monolayer Graphene Grown by Chemical Vapor Deposition," *Nano Lett.*, vol. 10, pp. 1645-1651, (2010).
- [53] Reina, A., Jia, X., Ho, J., *et al.*, "Large Area, Few-Layer Graphene Films on Arbitrary Substrates by Chemical Vapor Deposition," *Nano Lett.*, vol. 9, pp. 30-35, (2009).
- [54] Mattevi, C., Kim, H., and Chhowalla, M., "A review of chemical vapour deposition of graphene on copper," *J. Mater. Chem.*, vol. 21, pp. 3324-3334, (2011).
- [55] Zaretski, A. V. and Lipomi, D., "Processes for non-destructive transfer of graphene: Widening the bottleneck for industrial scale production," *Nanoscale*, vol. 7, pp. 9963-9969, (2015).
- [56] Goniszewski, S., Gallop, J. C., Adabi, M., *et al.*, *Self-supporting graphene films and their applications* vol. 9, (2015).
- [57] Sundramoorthy, A., Kumar, T. H., and Gunasekaran, S., "Graphene-Based Nanosensors and Smart Food Packaging Systems for Food Safety and Quality Monitoring", *Advanced Nanomaterials*, pp. 267-306 (2018).
- [58] Banica, F.-G., *Chemical Sensors and Biosensors*. United Kingdom: Jonh Wiley & Sons, Ltd, (2012).
- [59] J. Racek, *Cell-Based Biosensors*. Lancaster: Technomic Publishing Company, Inc., (1995).
- [60] Chambers, J. P., Arulanandam, B. P., Matta, L. L., *et al.*, "Biosensor recognition elements," *Curr. Issues Mol. Biol.*, vol. 10, pp. 1-12, (2008).
- [61] Zourob, M., Elwary, S., and Turner, A., *Principles of Bacterial Detection: Biosensors, Recognition Receptors and Microsystems*. New York: Springer, (2008).
- [62] Wang, P. and Liu, Q., *Cell-Based Biosensors: Principles and Applications*. Norwood: Artech House, (2010).

- [63] D'Souza, S. F., "Microbial biosensors," *Biosens Bioelectron*, vol. 16, pp. 337-53, (2001).
- [64] Li, X., Chang, Y., and Long, Y., "Influence of Sn doping on ZnO sensing properties for ethanol and acetone," *Mater. Sci. Eng.: C*, vol. 32, pp. 817-821, (2012).
- [65] Mane, A. T., Navale, S. T., Sen, S., *et al.*, "Nitrogen dioxide (NO₂) sensing performance of p-polypyrrole/n-tungsten oxide hybrid nanocomposites at room temperature," *Organic Electronics*, vol. 16, pp. 195-204, (2015).
- [66] Agarwal, P., Alam, M. B., Sharma, D., *et al.*, "Flexible NO₂ gas sensor based on single walled carbon nanotubes on PTFE substrate", *Flexible and Printed Electronics*, vol. 3, (2018).
- [67] Rao, F. B., Almumen, H., Dong, L. X., *et al.*, "Highly sensitive bilayer structured graphene sensor," *International Solid-State Sensors, Actuators and Microsystems Conference*, pp. 2738-2741, (2011).
- [68] Seekaew, Y., Phokharatkul, D., Wisitsoraat, A., *et al.*, "Highly sensitive and selective room-temperature NO₂ gas sensor based on bilayer transferred chemical vapor deposited graphene," *Appl. Surface Sci.*, vol. 404, pp. 357-363, (2017).
- [69] Indrani, B., Tsegie, F., Zlatka, S., *et al.*, "Graphene films printable on flexible substrates for sensor applications," *Materials*, vol. 4, p. 015036, (2017).
- [70] Yang, C.-M., Chen, T.-C., Yang, Y.-C., *et al.*, "Ultraviolet illumination effect on monolayer graphene-based resistive sensor for acetone detection," *Vacuum*, vol. 140, pp. 89-95, (2017).
- [71] Childres, I., Jauregui, L., Park, W., *et al.*, *Raman Spectroscopy of Graphene and Related Materials*, (2013).
- [72] Heller, E. J., Yang, Y., Kocia, L., *et al.*, "Theory of Graphene Raman Scattering," *ACS Nano*, vol. 10, pp. 2803-2818, (2016).
- [73] Geringer, V., Liebmann, M., Echtermeyer, T., *et al.*, "Intrinsic and extrinsic corrugation of monolayer graphene deposited on SiO₂," *Phys. Rev. Lett.*, vol. 102, p. 076102, (2009).
- [74] Schedin, F., Geim, A. K., Morozov, S. V., *et al.*, "Detection of individual gas molecules adsorbed on graphene," *Nature Materials*, vol. 6, p. 652, (2007).

- [75] Zhengtang, L., J. Pinto, N., Davila-Vazquez, Y., *et al.*, "Controlled Doping of Graphene Using Ultraviolet Irradiation", *Appl. Phys. Lett.*, vol. 100, p.253108, (2012).
- [76] Hong, J., Lee, S., Seo, J., *et al.*, "A highly sensitive hydrogen sensor with gas selectivity using a PMMA membrane-coated Pd nanoparticle/single-layer graphene hybrid," *ACS Appl. Mater Interfaces*, vol. 7, pp. 3554-61, (2015).
- [77] Liu, L., Zhang, D., Zhang, Q., *et al.*, "Smartphone-based Sensing System Using ZnO and Graphene Modified Electrodes for VOCs Detection", *Biosensors and Bioelectronics*, vol. 93, p. 94-101, (2016).
- [78] Meng, F.-L., Guo, Z., and Huang, X.-J., "Graphene-based hybrids for chemiresistive gas sensors," *TrAC Trends in Analytical Chemistry*, vol. 68, pp. 37-47, (2015).
- [79] Song, H., Li, X., Cui, P., *et al.*, "Morphology optimization of CVD graphene decorated with Ag nanoparticles as ammonia sensor," *Sensors and Actuators B: Chemical*, vol. 244, pp. 124-130, (2017).
- [80] Acharya, N. K., Kulshrestha, V., Awasthi, K., *et al.*, "Hydrogen separation in doped and blend polymer membranes," *International Journal of Hydrogen Energy*, vol. 33, pp. 327-331, (2008).
- [81] Hosseini, S. S., Teoh, M. M., and Chung, T. S., "Hydrogen separation and purification in membranes of miscible polymer blends with interpenetration networks," *Polymer*, vol. 49, pp. 1594-1603, (2008).
- [82] Kumar, S., Sharma, A., Tripathi, B., *et al.*, "Enhancement of hydrogen gas permeability in electrically aligned MWCNT-PMMA composite membranes," *Micron*, vol. 41, pp. 909-914, (2010).
- [83] Tung, K.-L. and Lu, K.-T., "Effect of tacticity of PMMA on gas transport through membranes: MD and MC simulation studies," *Journal of Membrane Science*, vol. 272, pp. 37-49, (2006).
- [84] Jeon, K.-J., Moon, H. R., Ruminski, A. M., *et al.*, "Air-stable magnesium nanocomposites provide rapid and high-capacity hydrogen storage without using heavy-metal catalysts," *Nature Materials*, vol. 10, p. 286, (2011).
- [85] วิกิพีเดีย สารานุกรมเสรี. Raman Spectroscopy (ออนไลน์). เข้าถึงเมื่อ ตุลาคม 2558. เข้าถึงได้จาก https://en.wikipedia.org/wiki/Raman_spectroscopy.

- [86] McCreery, R. L., "Raman Spectroscopy of Chemical Analysis," in *Raman Spectroscopy for Chemical Analysis* vol. 157, ed. New York: John Wiley & Sons, Inc, vol. 157, (2005).
- [87] Malard, L. M., Pimenta, M. A., Dresselhaus, G., *et al.*, "Raman spectroscopy in graphene", *Physics Reports*, vol. 473, pp. 51-87 (2009).
- [88] Jorge-Villar, S. E. and Edwards, H. G. M., "Microorganism Response to Stressed Terrestrial Environments: A Raman Spectroscopic Perspective of Extremophilic Life Strategies," *Life : Open Access Journal*, vol. 3, pp. 276-294, (2013).
- [89] Yousif, E., Hasan, A., and El-Hiti, G., "Spectroscopic, Physical and Topography of Photochemical Process of PVC Films in the Presence of Schiff Base Metal Complexes," *Polymers*, vol. 8, p. 204, (2016).
- [90] Veerapandian, M. and Yun, K., "Study of Atomic Force Microscopy in Pharmaceutical and Biopharmaceutical Interactions - A Mini Review", *Current Pharmaceutical Analysis*, vol. 5, pp. 256-268 (2009).
- [91] Inkson, B. J., "Scanning electron microscopy (SEM) and transmission electron microscopy (TEM) for materials characterization," in *Materials Characterization Using Nondestructive Evaluation (NDE) Methods*, Eds., ed: Woodhead Publishing, pp. 17-43 (2016).
- [92] Li, C. and Yue, Y., "Fluorescence spectroscopy of graphene quantum dots: temperature effect at different excitation wavelengths," *Nanotechnology*, vol. 25, p. 435703, (2014).
- [93] Blake, P., Hill, E.W., Castro Neto, *et al.*, "Making graphene visible" *Appl. Phys. Lett.* Vol. 91, pp. 063124 (2007).
- [94] Ni, Z.H., Wang, H.M., Kasim, J., *et al.*, "Graphene thickness determination using reflection and contrast spectroscopy" *Nano Lett.* Vol. 7, No. 9, pp. 2758-2763 (2007).
- [95] Li, Q., Cheng, Z.-G., Li, Z.-J., *et al.*, "Fabrication of suspended graphene devices and their electronic properties" *Chin. Phys. B*, Vol. 19, No. 9, pp.097307 (2010).
- [96] Yan, Z., Barron, A. R. Characterization of Graphene by Raman Spectroscopy (online) มีนาคม 2560. เข้าถึงได้จาก <http://cnx.org/contents/8GI mx cKk@2/Characterization-of-Graphene-b>

- [97] Lua, Y.-Y., Cao, X., Rohrs, B. R., et al., "Surface Characterizations of Spin-Coated Films of Ethylcellulose and Hydroxypropyl Methylcellulose Blends" *Langmuir*, No. 23, pp. 4286-4292 (2007).
- [98] Cui, L., Yu, J., Yu, X., et al., "In situ synthesis of polyisoprene/grafted single-walled carbon nanotube composites," *Polymer Journal*, vol. 45, pp. 834 (2012).
- [99] Quantum Frontiers. Graphene gets serious (ออนไลน์).เข้าถึงเมื่อ พฤษภาคม 2559. เข้าถึงได้จาก <https://quantumfrontiers.com/2013/09/06/graphene-gets-serious/>
- [100] Wang, T., Huang, D., Yang, Z., et al., "A Review on Graphene-Based Gas/Vapor Sensors with Unique Properties and Potential Applications" *Nano-Micro Lett.*, Vol. 8, pp. 95-119 (2015).
- [101] Gautam, M. and Jayatissa, A. H., "Detection of organic vapors by graphene films functionalized with metallic nanoparticles" *J. Appl. Phys.*, Vol. 112, pp.114326 (2012).
- [102] Varghese, S. S., Lonkar, S., Singh, K.K., et al., "Recent advances in graphene based gas sensors" *Sens. Actuators, B*, Vol. 218, pp. 160–183 (2015).
- [103] Charlesworth, J. M., Partridge, Ashton C., Garrard, Neil., " Mechanistic studies on the interactions between poly(pyrrole) and organic vapors", *J. Phys. Chem.*, Vol. 97, pp 5418–5423 (1993).
- [104] Persaud, K. C., "Polymers for chemical sensing", *materialtoday* ,Vol. 8, Pages 38–44 (2005).
- [105] Lide, David R., ed. *CRC Handbook of Chemistry and Physics* (89 ed.). Boca Raton: CRC Press. pp. 9–55. (2008)
- [106] Li, J.-R., Kuppler, R. J. and Zhou, H.-C., "Selective gas adsorption and separation in metal–organic frameworks", *Chem. Soc. Rev.*, vol. 38, pp. 1477–1504 (2009).
- [107] Muangrat, W., Chodjarusawad, T., Maolanon, R., et al., "Poly(methyl methacrylate) and thiophene-coated single-walled carbon nanotubes for volatile organic compound discrimination", *Jpn. J. Appl. Phys.*, vol. 55, (in press0).
- [108] Hong, J., Lee, S., Seo, J., et al., "A Highly Sensitive Hydrogen Sensor with Gas Selectivity Using a PMMA Membrane-Coated Pd Nanoparticle/Single-Layer Graphene Hybrid", *ACS Appl. Mater. Interfaces*, vol.7, pp. 3554–3561 (2015).

- [109] Hansen, C. M., Hansen solubility parameters: a user's handbook. New York: CRC Press, vol. 2 (2007).
- [110] Cadore, A., Mania, E., Alencar, A., *et al.*, "Enhancing the response of NH₃ graphene-sensors by using devices with different graphene-substrate distances", *Sensors and Actuators B*, vol. 266 (2018).
- [111] Wang, F., Gu, H., and Swager, T.M., "Carbon nanotube/polythiophene chemiresistive sensors for chemical warfare agents." *J. Am. Chem. Soc.* Vol. 130, pp. 5392–5393 (2008).
- [112] Wikipedia. Fourier-transform infrared spectroscopy (ออนไลน์).เข้าถึงเมื่อ มกราคม 2562. เข้าถึงได้จาก https://en.wikipedia.org/wiki/Fourier-transform_infrared_spectroscopy.
- [113] Smith, B. C., "Distinguishing Structural Isomers: Mono- and Disubstituted Benzene Rings", *Spectroscopy*, vol. 31, pp. 36–39 (2016).

Keywords: Graphene; Poly(methyl methacrylate); Gas Sensor; Wetting Transfer

1. Introduction

Graphene is an ideal two-dimensional material and has attracted attention due to its large surface area, high charge mobility, superior thermal conductivity, high degree of transparency, as well as mechanical flexibility [1–3]. Chemical vapor deposition (CVD) is a conventional method for graphene growth. Normally, copper is the most widely employed substrate for graphene growth with high quality because of its catalyst function and its low carbon solubility [4]. Generally, it is required to transfer graphene from copper substrate to various dielectric substrates for electronic devices. For example, graphene was transferred on SiO₂/Si for transistor devices, on GaN for light emitting diodes (LED), and on conducting glass for dye-sensitized solar cell, on flexible substrates for flexible devices applications [5,6]. However, there are chemical and physical damage caused during the transfer process. Graphene was degraded as wrinkles, cracks and the residues of the metal and the supporting polymers during transfer process [7]. These issues limit the practical applications of graphene-based devices. To overcome these issues, two strategies have been proposed; (1) direct synthesis of graphene on dielectric substrates for transistor, gas sensor and LED applications [8–10] and (2) utilization of the composites of graphene and supporting polymer as strong and conductive composites, and hydrogen gas sensor [11,12].

Currently, air pollution is an important problem in the human health and environmental. The main cause of air contamination is a volatile organic compound (VOC) [13] which is released from chemical, petroleum industries and household products [14]. Therefore, VOC detecting device is necessary for environmental monitoring. At present, the commercial gas sensor based on metal oxide have been developed for VOC detection with a detection limit down to the parts per million (ppm) level [15]. Nevertheless, the disadvantages of metal oxide are slow response, non-selectivity, and high operating temperature (>200 °C). On the other hand, graphene, a perfect two-dimensional structure with a one layer of carbon atoms, has been demonstrated to be sensitive to nitrogen dioxide (NO₂) and sulfur dioxide (SO₂) at a concentration of parts per million (ppm) level at room temperature [10,16]. In addition, the selectivity of gas sensor based on graphene has been developed by functionalization with polymer and metal nanoparticle. For example, Hong *et al.*, demonstrated gas sensor using functionalization of poly(methyl methacrylate) (PMMA) and palladium nanoparticle (Pd NP) with single-layer graphene (SLG). The Pd NP/SLG responds to methane, carbon monoxide, NO₂ and hydrogen (H₂) gases, while the PMMA/Pd NP/SLG only responds to H₂ gas. These results exhibited that the PMMA layer acts as a selectivity filtration layer [12].

In this research, to overcome the transfer issues and enhancing the performance of VOCs, the composites of graphene and supporting polymer was proposed as VOC sensing materials. Graphene was directly grown on copper foil by CVD and transferred to SiO₂/Si using polymethyl methacrylate (PMMA) as a supporting polymer. Graphene with and without PMMA removal (hereinafter referred to as graphene/PMMA and graphene, respectively) were prepared and their sensing characteristics to ethanol, dichloromethane and benzene vapors were evaluated. The hybrid graphene/PMMA showed a high response to ethanol but a poor response to benzene, implying a potential application to ethanol detection with selectivity.

2. Experimental

2.1. Fabrication of graphene and hybrid graphene/PMMA

Graphene was grown on Cu foil by conventional CVD method. Briefly, Cu foil was heated to 1000 °C under H₂ 10 sccm for 1 h. After the temperature was reached to 1000 °C, CH₄ 20 sccm was added into the reactor to grow graphene for 30 min and the reactor was cooled under H₂ 10 sccm. In order to fabricate the hybrid graphene/PMMA, PMMA (Microchem, 950PMMA A6) was coated onto the graphene by spin coating (hereafter referred to as graphene/PMMA) as a supporting layer with a spin speed of 4000 rpm for 55 s. The sample was then cured by heating on a hot plate at 90 °C for 5 min. The underlying Cu was etched away using a 1 M ferric (III) chloride solution for 4 h. The PMMA/graphene film was rinsed three times in deionized water for 10 min. Finally, the sample was transferred onto the SiO₂/Si substrate and dried at room temperature. The adhesion between the sample

hybrid graphene/PMMA has the minimum *RED* for dichloromethane and benzene, respectively. Hence, the hybrid graphene/PMMA responds more sensitively to dichloromethane than to benzene. Sensor response of the hybrid graphene/PMMA conforms to the HSP for dichloromethane and benzene detection. However, the HSP hypothesis cannot describe the sensor response of the hybrid graphene/PMMA to ethanol. The molecular size of benzene, dichloromethane and ethanol are 89.12, 63.86 and 58.39 cm³/mol, respectively [24]. Methanol, the smallest molecule, could absorb onto PMMA with a large number of methanol per unit area compared to those of benzene and dichloromethane, resulting in a higher response despite the high *RED* between ethanol and PMMA. Thus, not the polarity and HSP, but the molecular size may also affects the ethanol sensing of the hybrid graphene/PMMA.

Table 1. Hansen solubility parameter and RED between PMMA with various VOCs [23]

| Polymer and solvent | Hansen solubility parameter, HSP (MPa) ^{1/2} | | | R ₀ | R _a | RED (R _a /R ₀) |
|---------------------|---|----------------|----------------|----------------|----------------|---------------------------------------|
| | δ _D | δ _P | δ _H | | | |
| PMMA | 17.9 | 10.1 | 5.4 | | 14.7 | 1.3 |
| Ethanol | 15.8 | 8.8 | 19.4 | | | |
| PMMA | 17.9 | 10.1 | 5.4 | 11 | 3.9 | 0.4 |
| Dichloromethane | 18.2 | 6.3 | 6.1 | | | |
| PMMA | 17.9 | 10.1 | 5.4 | | 10.7 | 1.0 |
| Benzene | 18.4 | 0.0 | 2.0 | | | |

Fig. 3d shows the sensor responses of the hybrid graphene/PMMA and graphene to ethanol as a function of ethanol concentration in a range of 5-20 ppt. A linear relationship was obtained between the sensor response and the ethanol concentration. Sensor response of the graphene increased with increasing the concentration. Conversely, sensor response of the hybrid graphene/PMMA decreased with increasing the concentration. The limit of detection can be estimated by the y-intercept of regression line. The limit of detection of the hybrid graphene/PMMA and PMMA were approximately 3.40 and 2.31 ppt, respectively.

4. Conclusion

In summary, we successfully fabricated a VOC sensor using integration of graphene and PMMA. Hybrid graphene/PMMA and graphene sensors showed the highest response to ethanol. The sensor response of the hybrid graphene/PMMA is lower than graphene because the PMMA layer acts as a membrane to select VOC molecule, improving the selectivity of VOC. The sensor response of the hybrid graphene/PMMA and graphene linearly increased and decreased with increasing ethanol concentration, respectively. The sensing mechanism of the graphene was attributed to the adsorption of VOC on the defect site and electron hopping effect, while the hybrid graphene/PMMA would be ascribed to the dielectric constant, polymer swelling, HSP and molecular size. The integration of graphene with PMMA is a promising approach for improving the selectivity for VOC detection.

Acknowledgements

This work has partially been supported by the National Nanotechnology Center (NANOTEC), NSTDA, Ministry of Science and Technology, Thailand, through its program of Center of Excellence Network. We acknowledge facility from Thai Microelectronics Center (TMEC). We also acknowledge the financial support from the Toray Science Foundation (TSF), Japan and the Thailand Graduate Institute of Science and Technology (TGIST).

References

- [1] K.S. Novoselov, A.K. Geim, S.V. Morozov, D. Jiang, Y. Zhang, S.V. Dubonos, I.V. Grigorieva, A. A. Firsov, *Science* 306 (2004) 666–669.
- [2] A.A. Balandin, S. Ghosh, W. Bao, I. Calizo, D. Teweldebrhan, F. Miao, C.N. Lau, *Nano Lett.* 8 (2008) 902–907.
- [3] L. Gomez De Arco, Y. Zhang, C.W. Schlenker, K. Ryu, M.E. Thompson, C. Zhou, *ACS Nano* 4 (2010) 2865–2873.
- [4] X. Li, W. Cai, J. An, S. Kim, J. Nah, D. Yang, R. Piner, A. Velamakanni, I. Jung, E. Tutuc, S.K. Banerjee, L. Colombo, R.S. Ruoff, *Science* 324 (2009) 1312–1314.
- [5] D. Dadoo-Arhin, M. Fabiane, A. Bello, N. Manyala, *Ind. Eng. Chem. Res.* 52 (2013) 14160–14168.
- [6] L.G.P. Martins, Y. Song, T. Zeng, M. S. Dresselhaus, J. Kong, P. T. Araujo, *Proc. Natl. Acad. Sci.* 110 (2013) 17762–17767.
- [7] G.B. Barin, Y. Song, I.F. Gimenez, A.G.S. Filho, L.S. Barreto, J. Kong, *Carbon* 84 (2015) 82–90.
- [8] H. Kim, I. Song, C. Park, M. Son, M. Hong, Y. Kim, J.S. Kim, H.J. Shin, J. Baik, H.C. Choi, *ACS Nano* 7 (2013) 6575–6582.
- [9] P.Y. Teng, C.C. Lu, K. Akiyama-Hasegawa, Y.C. Lin, C.H. Yeh, K. Suenaga, P.W. Chiu, *Nano Lett.* 12 (2012) 1379–1384.
- [10] H. Yang, L. Huang, Q.H. Chang, Z.J. Ma, S.H. Xu, Q. Chen, W.Z. Shi, *J. Phys. D. Appl. Phys.* 47 (2014) 315101.
- [11] I. Vlassiok, G. Polizos, R. Cooper, I. Ivanov, J.K. Keum, F. Paulauskas, P. Datskos, S. Smirnov, *ACS Appl. Mater. Interfaces* 7 (2015) 10702–10709.
- [12] J. Hong, S. Lee, J. Seo, S. Pyo, J. Kim, T. Lee, *ACS Appl. Mater. Interfaces.* 7 (2015) 3554–3561.
- [13] S. Gold, F.J. Ibañez, F.P. Zamborini, *ACS NANO* 2 (2008) 1543–1552.
- [14] J.G. Watson, J.C. Chow, E.M. Fujita, *Atmos. Environ.* 35 (2001) 1567–1584.
- [15] S.M. Kanan, O.M. El-Kadri, I.A. Abu-Yousef, M.C. Kanan, *Sensors* 9 (2009) 8158–8196.
- [16] Y. Ren, C. Zhu, W. Cai, H. Li, H. Ji, I. Kholmanov, Y. Wu, R.D. Piner, R.S. Ruoff, *Appl. Phys. Lett.* 100 (2012) 1–5.
- [17] P. Blake, E.W. Hill, A.H. Castro Neto, K.S. Novoselov, D. Jiang, R. Yang, T.J. Booth, A.K. Geim, *Appl. Phys. Lett.* 91 (2007) 2007–2009.
- [18] A.C. Ferrari, J.C. Meyer, V. Scardaci, C. Casiraghi, M. Lazzeri, F. Mauri, S. Piscanec, D. Jiang, K.S. Novoselov, S. Roth, A.K. Geim, *Phys. Rev. Lett.* 97 (2006).
- [19] G. Lee, G. Yang, A. Cho, J.W. Han, J. Kim, *Phys. Chem. Chem. Phys.* 18 (2016) 14198–14204.
- [20] W. Chen, F. Li, P.C. Ooi, Y. Ye, T.W. Kim, T. Guo, *Sens. Actuators B Chem.* 222 (2016) 763–768.
- [21] G. Wypych (Eds.), *Handbook of solvents*, William andrew publishing Inc., New York, 2001.
- [22] W. Muangrat, T. Chodjarusawad, R. Maolanon, S. Pratontep, S. Porntheeraphat, W. Wongwiryapan, *Jpn. J. Appl. Phys.* 55 (2016) 02BD04.
- [23] C.M. Hansen, *The Three Dimensional Solubility Parameter and Solvent Diffusion Coefficient; Their Importance in Surface Coating Formulation*, Danish Technical Press, Copenhagen, 1967.
- [24] N.M. Li (Eds.), *Dielectric Constant and Molecule Size: Studies with Rubber Compounds*, University of Wisconsin-Madison (1936)



STEMa2016

Hybrid graphene and poly(methyl methacrylate) for gas sensor application

Chanoknan Rattanabut^a, Worawut Muangrat^b, Mayuree Phonyiem^a, Win Bungjongpru^c,
Winadda Wongwiriyan^{a,d,e,*}, Young Jae Song^f

^aCollege of Nanotechnology, King Mongkut's Institute of Technology Ladkrabang, Chalongkrung Rd., Ladkrabang, Bangkok 10520, Thailand

^bNavamindradhiraj University, Khao Rd., Bangkok 10300, Thailand

^cThai Microelectronics Center, National Electronics and Computer Technology Center, Suwinthawong Rd., Chachoengsao 24000, Thailand

^dNanotec-KMITL Center of Excellence on Nanoelectronic Devices, Chalongkrung Rd., Ladkrabang, Bangkok 10520, Thailand

^eThailand Center of Excellence in Physics, CHE, 328 Si Ayutthaya Rd., Bangkok 10400, Thailand

^fSKKU Advanced Institute of Nanotechnology (SAINT), Sungkyunkwan University (SKKU), Suwon 440-746, Korea

Abstract

The graphene and hybrid graphene/poly(methyl methacrylate) (PMMA) were fabricated for use in volatile organic compound (VOC) detection. Graphene was synthesized on copper foil by chemical vapor deposition (CVD). To remove Cu foil, PMMA was coated on graphene by spin-coating (hereafter referred to as graphene/PMMA) and transferred to silicon substrate with silicon dioxide layer (SiO₂/Si) by wetting transfer process. For comparison, a PMMA layer was removed in order to achieve a pristine graphene. Graphene and hybrid graphene/PMMA sensors showed the highest sensor response to ethanol. Responses of the graphene to ethanol, dichloromethane and benzene were 5.62, 20.06 and 35.09 times higher than that of hybrid graphene/PMMA. The sensor response of graphene can be described in terms of the dielectric constant of VOC. In addition, the sensor response of hybrid graphene/PMMA to benzene and dichloromethane would be attributed to the Hansen solubility parameter (HSP), while that of ethanol is related to the molecular size. These results suggest that the integration of graphene with PMMA is a promising approach for the selectivity for VOC detection.

© 2017 Elsevier Ltd. All rights reserved.

Selection and Peer-review under responsibility of International Conference on Science and Technology of the Emerging Materials.

* Corresponding author. Tel.: +66-2-329-8000 ext 3133; fax: +66-2-329-8265.

E-mail address: winadda.wo@kmitl.ac.th

and the SiO₂/Si was improved by heating on a hot plate at 150 °C for 15 min. For the fabrication of sensor based on the hybrid graphene/PMMA, the sample was used without PMMA removal. For the fabrication of sensor based on graphene, the PMMA was removed by soaking in acetone at 150 °C for 15 min, followed by N₂ drying. The sensor was mounted on the PCB and silver paste was used for contact electrodes with the sensing of 1x1 cm².

2.2. Characterization of graphene and hybrid graphene/PMMA

The morphology and thickness of graphene and hybrid graphene/PMMA were characterized by optical microscopy (OLYMPUS EX51). The carbon structure, purity and crystallinity of graphene and hybrid graphene/PMMA were analyzed by Raman spectroscopy (Thermo SCIENTIFIC DXR) with an Ar ion laser wavelength of 532 nm (2.33 eV).

2.3. Gas sensor measurement

The sensor response to VOCs (benzene, dichloromethane and ethanol) was investigated at room temperature by recording the electrical resistance using FLUKE NetDAQ Logger during cycles of alternating supply of dry N₂ gas and VOC. The sensors were placed in a stainless steel chamber and N₂ gas was introduced into the chamber at a flow rate of 3.0 lpm for 3 min as a baseline. Then, N₂ was replaced with VOC by bubbling liquid VOC with N₂ carrier gas at flow rate of 1.5 lpm for 5 min. The sensors were recovery under N₂ at a flow rate of 3.0 lpm for 20 min. The concentration of VOCs was in a range of 50 to 150 parts per thousand (ppt). To control the detection of ethanol at low concentration, the ethanol liquid was injected by syringe into the detection chamber by controlling the volume of ethanol. The concentration of ethanol was in a range of 5 to 20 ppt. The sensor response (*SR*) was defined as $SR = (R_{VOC} - R_0) / R_0$, where R_{VOC} and R_0 are the resistances of the sensor after and before VOC exposure, respectively. To compare the responses of all sensors, the sensor responses were normalized by the VOC concentration. The normalized sensor response (*NSR*) was defined as the ratio between the sensor response at a time of 540 s (SR_{540}) and the VOC concentration (C_{VOC}): $NSR = SR_{540} / C_{VOC}$.

3. Results and Discussion

Fig. 1 shows the optical microscopy images of hybrid graphene/PMMA and graphene, respectively. Two areas with different colors were observed in Fig. 1(a). The light blue and violet areas correspond to hybrid graphene/PMMA and SiO₂/Si, respectively. Similarly, the areas with completely different color contrasts were observed in Fig. 2(a). The dark and bright violet areas correspond to graphene and SiO₂/Si, respectively. The identification of graphene with optical microscopy is possible via the color contrast caused by the light interference effect on the SiO₂ which is modulated by the graphene layer [17]. These results show that the hybrid graphene/PMMA and graphene were successfully transferred onto SiO₂/Si via wetting transfer process.

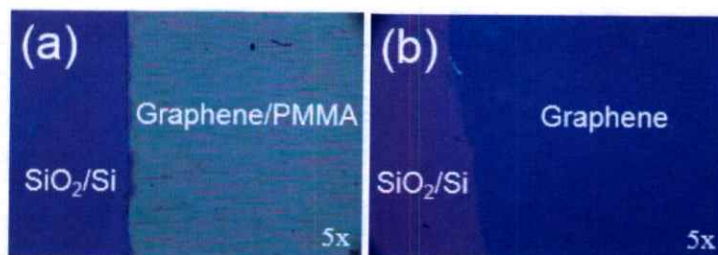


Fig. 1. Optical images of (a) hybrid graphene/PMMA and (b) graphene on SiO₂/Si.

Raman spectroscopy was utilized to characterize the structure, purity and crystallinity of the hybrid graphene/PMMA and graphene. Fig. 2 shows the four significant Raman peaks from the hybrid graphene/PMMA: disorder carbon-derived D-band at 1350 cm^{-1} , graphitic-structure-derived G-band at 1586 cm^{-1} , graphene-structure-derived 2D-band at 2684 cm^{-1} , and PMMA-derived at 2955 cm^{-1} . Raman peak at a Raman shift of 2955 cm^{-1} was disappeared from the graphene, implying PMMA removal. The intensity ratio between the G- and D-bands (I_G/I_D) is an indication of crystallinity of samples. The I_G/I_D ratio of the hybrid graphene/PMMA and graphene were 6.49 and 3.27, respectively. The decrease in the I_G/I_D value of the graphene could be attributed to the damage during the removal process of PMMA. The number of graphene layer can estimate by the ratio between I_{2D} and I_G [18]. The I_{2D}/I_G ratio of hybrid graphene/PMMA and graphene were 1.25 and 1.39, respectively. These results imply that hybrid graphene/PMMA and graphene are a single layer.

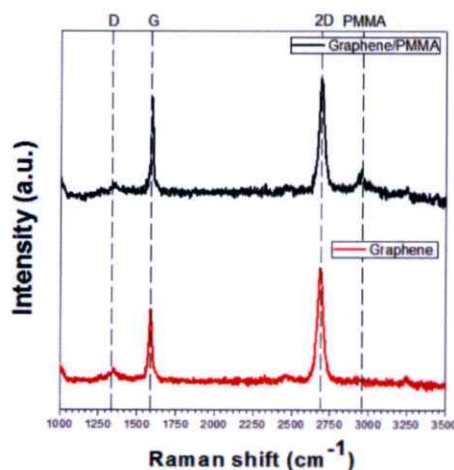


Fig. 2. Raman spectra of the hybrid graphene/PMMA and graphene.

Fig. 3a-3b show sensor responses as a function of time of the hybrid graphene/PMMA and graphene sensors under alternating supply of VOC and N_2 gas for three cycles. The electrical resistance of hybrid graphene/PMMA increased upon VOC exposure and decreased after replacing VOC with N_2 gas (Fig. 3a), and conversely, the electrical resistance of graphene decreased upon VOC exposure and increased after replacing VOC with N_2 gas (Fig. 3b). Fig. 3c shows the normalized sensor response of the hybrid graphene/PMMA and graphene. The normalized sensor response of both hybrid graphene/PMMA and graphene showed the highest response to ethanol but the lowest response to benzene. Responses of the graphene sensor to ethanol, dichloromethane and benzene were 5.62, 20.06 and 35.09 times higher than that of the hybrid graphene/PMMA sensor. These results imply that the PMMA layer acts as a membrane to select VOC, resulting in an improvement the selectivity [12].

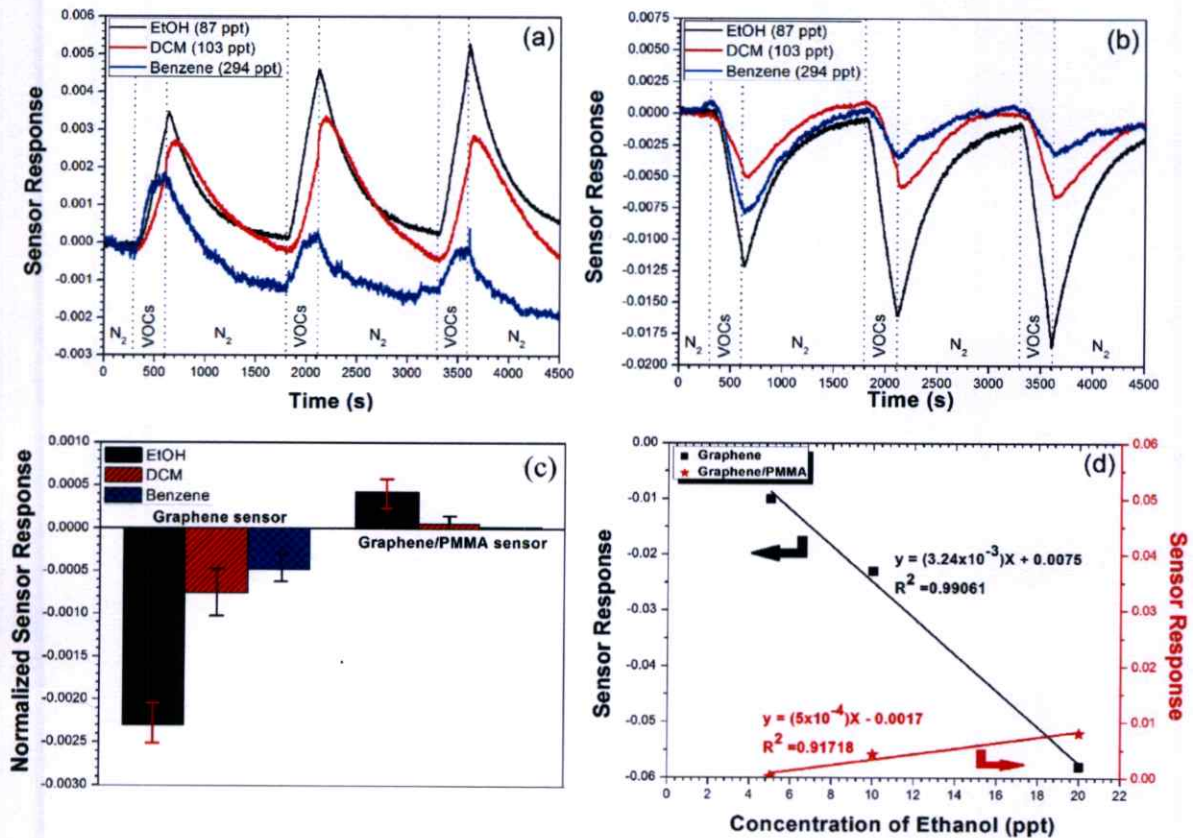


Fig. 3. Sensor responses to ethanol (87 ppt), dichloromethane (103 ppt) and benzene (294 ppt) as functions of time: (a) hybrid graphene/PMMA and (b) graphene. (c) Normalized sensor response of each sensor to VOCs. (d) Sensor responses as a function of ethanol concentration.

The sensing mechanism of the graphene to VOCs is attributed to the adsorption of VOC molecule on the defect site. Charge transfer on graphene by electron hopping effects on graphene sheet results in a decrease in electrical resistance of graphene [19,20]. For the hybrid graphene/PMMA, the sensing mechanism can be described in terms of dielectric constant, which involves the solvent polarity of VOCs. The solvent polarity is in the following order: benzene < dichloromethane < ethanol [21]. Molecules with higher polarity can hold the moving holes along graphene, resulting in a large increase in electrical resistance and thus a high sensor response. The trend of normalized sensor response of the hybrid graphene/PMMA to benzene, dichloromethane and ethanol coincided with the VOC polarity. In addition, the sensing mechanism of the hybrid graphene/PMMA to benzene and dichloromethane would be ascribed to polymer swelling due to VOC adsorption and Hansen solubility parameter (HSP). A hypothesis based on polymer swelling can be described as follows. After VOC adsorption, polymer coatings on graphene is swollen, thus possibly increasing the polymer volume and bending of graphene sheet, resulting in an increase in electrical resistance [22]. For the hypothesis based on HSP, HSP is the value of relative energy difference (*RED*) used to predict the solubility of solvent with polymer. The *RED* was defined as

$$RED = R_a/R_0 \quad (1)$$

$$(R_a)^2 = 4(\delta_{d-polymer} - \delta_{d-solvent})^2 + (\delta_{p-polymer} - \delta_{p-solvent})^2 + (\delta_{h-polymer} - \delta_{h-solvent})^2 \quad (2)$$

where R_a , R_0 , δ_d , δ_p and δ_h are the distance between Hansen parameters in Hansen space, interaction radius, dispersion force, intermolecular force and hydrogen bond, respectively. Table 1 shows Hansen solubility parameter and *RED* between PMMA with various VOCs [23]. The smaller *RED* value means the higher miscibility. The

REGULAR PAPERS

Graphene and poly(methyl methacrylate) composite laminates on flexible substrates for volatile organic compound detection

To cite this article: Chanoknan Rattanabut *et al* 2018 *Jpn. J. Appl. Phys.* **57** 04FP10

View the [article online](#) for updates and enhancements.



Graphene and poly(methyl methacrylate) composite laminates on flexible substrates for volatile organic compound detection

Chanoknan Rattanabut¹, Winadda Wongwiriyan^{1*}, Worawut Muangrat², Win Bunjongpru³, Mayuree Phonyiem¹, and Young Jae Song⁴

¹College of Nanotechnology, King Mongkut's Institute of Technology Ladkrabang, Bangkok 10520, Thailand

²Institute of Carbon Science and Technology, Shinshu University, Nagano 380-8553, Japan

³Thai Microelectronics Center, National Electronics and Computer Technology Center, Chachoengsao 24000, Thailand

⁴SKKU Advanced Institute of Nanotechnology (SAINT), Sungkyunkwan University, Suwon 440-746, Republic of Korea

*E-mail: winadda.wo@kmitl.ac.th

Received October 10, 2017; accepted January 10, 2018; published online March 15, 2018

In this paper, we present a gas sensor for volatile organic compound (VOC) detection based on graphene and poly(methyl methacrylate) (GR/PMMA) composite laminates fabricated using CVD-grown graphene. Graphene was transferred to a poly(ethylene terephthalate) (PET) substrate by PMMA-supported wet transfer process without PMMA removal in order to achieve the deposition of GR/PMMA composite laminates on PET. The GR/PMMA and graphene sensors show completely different sensitivities to VOC vapors. The GR/PMMA and graphene sensors showed the highest sensitivities to dichloromethane (DCM). The response of the GR/PMMA sensor to DCM was 3 times higher than that of the graphene sensor but the GR/PMMA sensor hardly responded to acetone, chloroform, or benzene. The sensing mechanism of the graphene sensor can be based on the dielectric constant of VOCs, the size of VOC molecule, and electron hopping effects on defect graphene, while that of the GR/PMMA sensor can be explained in terms of the polymer swelling owing to the Hansen solubility parameter. © 2018 The Japan Society of Applied Physics

1. Introduction

Volatile organic compounds (VOCs) are organic chemicals that have a high vapor pressure at room temperature, and they are found in many industrial and commercial processes.¹⁾ In addition, VOCs are the main causes of air pollution and are harmful to our health causing disorders, such as eye, nose, and throat irritations, dizziness, vomiting, and unconsciousness; they can also damage the liver and central nervous system, and present a risk of cancer.^{2–5)} From the report of the Pollution Control Department, Thailand in 2015, there were various VOCs whose concentrations were higher than the standard concentrations such as benzene, chloroform, 1,3-butadiene, and 1,2-dichloroethane. The gas sensor technology for VOC detection has gained more attention, because of its applicability to real-time monitoring, device portability, and low cost. Commercial VOC gas sensors fabricated using metal oxide materials have detection limits down to the parts per million (ppm) level, but the disadvantages are their slow response, nonselectivity, and high operating temperature (>200 °C).⁶⁾

Graphene has a perfect two-dimensional structure with a one layer of carbon atoms. The main synthesis method for graphene is chemical vapor deposition (CVD) due to the controllable quality of graphene (monolayer graphene coverage, >95%), large growth area (>30 in.²), and ease to scale-up for industrial production. In the typical CVD growth of graphene, metals such as Cu, Ni, Pt, and Ir are used as the growth substrate, and methane and ethylene as carbon sources. The application of graphene requires graphene transfer onto arbitrary substrates using a polymer-assisted wet transfer process. For example, graphene was transferred onto SiO₂/Si for transistor devices, GaN for light-emitting diodes (LED), conducting glass for dye-sensitized solar cells, and flexible substrates for flexible devices.^{7–11)} However, the transfer process has many drawbacks including the requirement of the polymer coating in the beginning of the process and the removal of polymer

residues in the final process, which as a time-consuming process, especially in wrinkled and cracked graphene.¹²⁾ Therefore, the utilization of graphene and its supporting polymer composite and maximizing their properties are challenges that should be.¹³⁾

Recently, graphene has been regarded as an interesting material for gas sensor applications owing to its unique characteristics, such as its high charge mobility and thermal conductivity, high transparency, as well as mechanical flexibility.^{14,15)} Gas sensors based on graphene have been demonstrated to be sensitive to oxidizing gases on the order of parts per billion (ppb) at room temperature.^{16,17)} In addition, Hong et al.¹⁸⁾ demonstrated the fabrication of a gas sensor by the functionalization of poly(methyl methacrylate) (PMMA) and palladium nanoparticles (Pd NPs) with single-layer graphene (SLG) for selectivity to hydrogen gas. Their results showed that the PMMA layer acts as a gas-selective filtration layer. Moreover, the flexible sensor was applicable to a broad range of systems with demanding mechanical flexibility and durability. For example, Chung et al.¹⁹⁾ demonstrated the fabrication of flexible hydrogen sensors using graphene with palladium nanoparticle.

To overcome the transfer issues and exploring the use of graphene and polymer composite laminates for flexible device fabrication, graphene and poly(methyl methacrylate) (GR/PMMA) composite laminates on poly(ethylene terephthalate) (PET) substrates for volatile organic compound (VOC) detection have been proposed.²⁰⁾ The GR/PMMA sensor showed a high sensitivity to dichloromethane (DCM), a low sensitivity to acetone, and chloroform, and non-response to benzene, implying that the PMMA layer acts as a membrane that is selective to DCM molecules. In addition to our previous work, the relationships between the response of the sensors and DCM concentration were studied. Moreover, to understand the sensing mechanism based on the swelling phenomenon, the emission properties of the GR/PMMA and graphene sensors in response to VOC exposure were characterized by fluorescence spectroscopy.

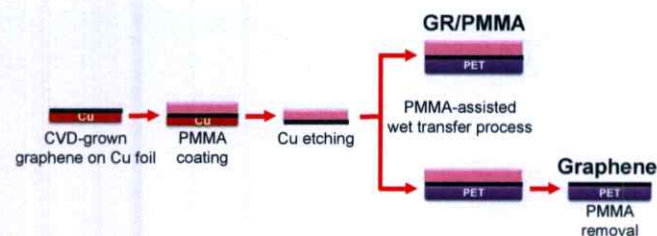


Fig. 1. (Color online) Schematic diagram of sensor fabrication process for the GR/PMMA and graphene sensors.

2. Experimental methods

2.1 Fabrication of GR/PMMA and graphene on PET substrate

Graphene was grown on Cu foil by the CVD method using methane (CH_4) as a carbon source. The process of the CVD growth of graphene was described in detail elsewhere.²¹⁾ For the fabrication of the sensor on a PET substrate, the graphene layer was transferred to PET by a conventional PMMA-assisted wet transfer process. PMMA (Microchem 950PMMA A6) was coated onto the graphene layer as supporting layer by spin coating at a spin speed of 6000 rpm for 300 s. Then, the sample was heated at 100°C for 24 h on a hot plate. To remove Cu, the Cu foil was etched away using 1 M ferric (III) chloride solution. Then, the sample was rinsed three times in deionized water for 10 min. Finally, the sample was transferred to the PET substrate and dried at room temperature, resulting in transferred graphene and PMMA composite laminates on PET (hereafter referred to as GR/PMMA). The adhesion between the sample and the PET substrate was improved by heating on a hot plate at 85°C for 30 min. Regarding the sensor based on graphene, PMMA was removed by soaking in acetone at 150°C for 5 min, followed by N_2 drying. The contact electrodes were formed using Ag paste with Cu wires for sensing characterization at the sensing of $1 \times 0.5 \text{ cm}^2$. Figure 1 shows a schematic diagram of fabrication process of the GR/PMMA- and graphene-based sensors. Since graphene can moderate the color contrast on SiO_2 caused by light interference,²²⁾ the graphene and GR/PMMA layers were also transferred on a SiO_2/Si substrate for graphene identification.

2.2 Characterization of GR/PMMA and graphene

The transferred graphene and GR/PMMA layers were characterized by optical microscopy (Olympus EX51). The carbon structure and thickness of graphene and GR/PMMA were characterized by Raman spectroscopy (Thermo SCIENTIFIC DXR) at an Ar ion laser wavelength of 532 nm (2.33 eV). The emission property of the GR/PMMA layer due to VOC exposure was characterized by fluorescence spectroscopy (Perkin Elmer LS55).

2.3 Gas sensor measurement

The sensor response to acetone, benzene, chloroform, and DCM were investigated at room temperature by recording electrical resistance using a FLUKE NetDAQ logger during cycles of alternating supply of dry N_2 gas and VOC vapor. The concentrations of VOCs were in the range from 500 parts per million (ppm) to 160 parts per thousand (ppt). N_2 gas was introduced into the chamber at a flow rate of 3.0 lpm for 10 min as the baseline. Then, N_2 was released with VOC by bubbling liquid VOC with N_2 carrier gas at a flow rate of

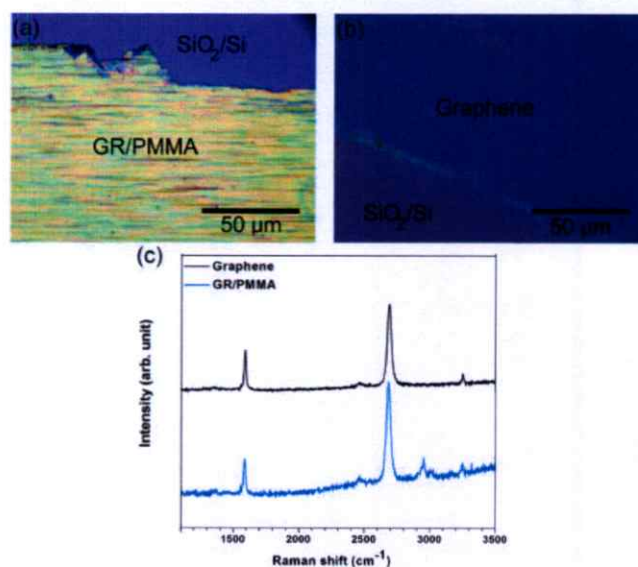


Fig. 2. (Color online) Optical microscopy images of (a) GR/PMMA and (b) graphene layers on SiO_2/Si . (c) Raman spectra of the GR/PMMA and graphene layers.

1.5 lpm for 20 min. Finally, the sensors were recovered under N_2 for 30 min. Sensor response (SR) was defined as

$$SR = \frac{R_{\text{VOC}} - R_0}{R_0}, \quad (1)$$

where R_0 and R_{VOC} are the sensor resistance before and after VOC exposure, respectively. To compare the responses of all sensors, the sensor responses were normalized by VOC concentration. The normalized sensor response (NSR) was defined as the ratio of the sensor response at 1200 s (SR_{1200}) to VOC concentration (C_{VOC}):

$$NSR = \frac{SR_{1200}}{C_{\text{VOC}}}. \quad (2)$$

3. Results and discussion

3.1 Characterization of GR/PMMA and graphene

The surface morphologies of the GR/PMMA and graphene layers on SiO_2/Si are characterized on the basis of optical microscopy images shown in Figs. 2(a) and 2(b), respectively. Two different areas of GR/PMMA and SiO_2/Si (the light-green and violet areas, respectively) are clearly observed in Fig. 2(a). On the other hand, the dark and bright violet areas in Fig. 2(b) correspond to graphene and SiO_2/Si , respectively. These results show that the GR/PMMA and graphene layers were successfully transferred by the wet transfer process. The carbon structure, purity, and crystallinity of the GR/PMMA and graphene layers were analyzed by Raman spectroscopy. Figure 2(c) shows the Raman spectra obtained from the GR/PMMA and graphene layers. The graphene layer clearly shows G and 2D peaks at approximately 1590 and 2682 cm^{-1} , respectively. The G peak arises from primary sp^2 -hybridized carbon bonds in graphene and the 2D peak arises from the second order of the D band, which is related to zone boundary defects.^{23,24)} In addition to the G and the 2D peaks, the GR/PMMA layer shows the PMMA peak at a Raman shift of 2954 cm^{-1} due to the PMMA coating.²⁵⁾ The D band arising from defects is very small in both samples. The number of graphene layers can be

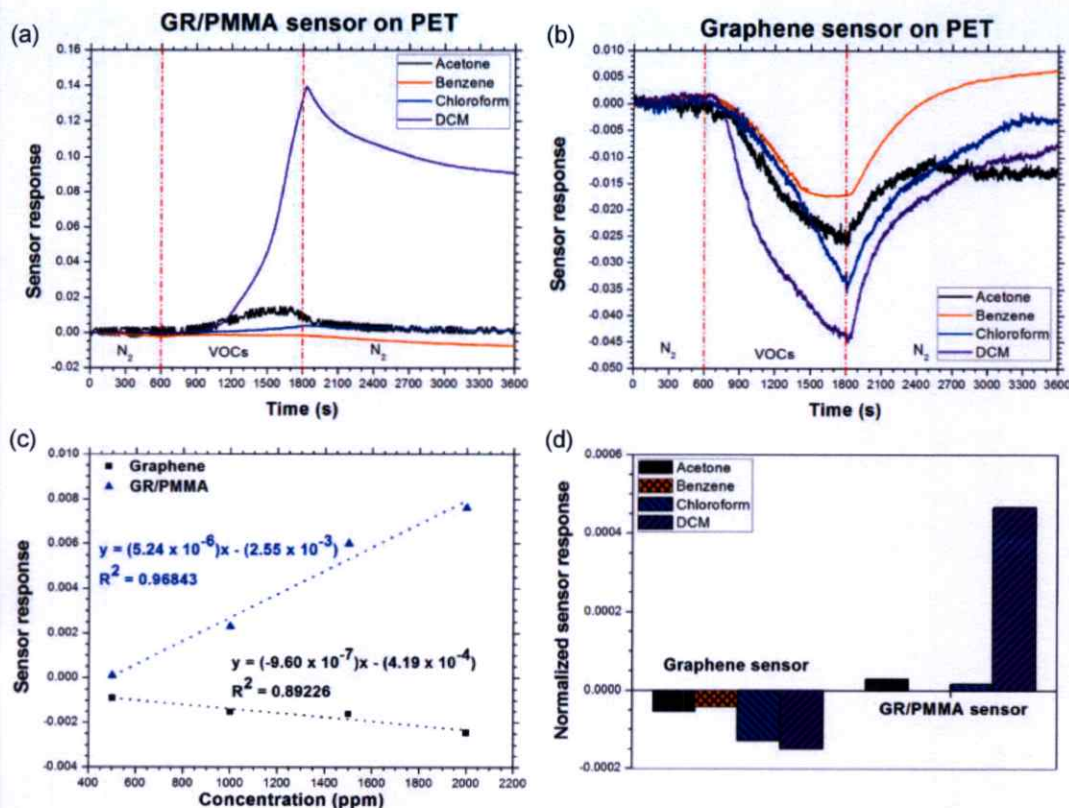


Fig. 3. (Color online) Sensor responses of (a) GR/PMMA and (b) graphene sensors to acetone (160 ppt), benzene (100 ppt), chloroform (85 ppt), and dichloromethane (100 ppt) as functions of exposure duration. (c) Normalized sensor response of each sensor. (d) Sensor responses of the GR/PMMA and graphene sensors as a function of DCM concentration.

inferred from the ratio of I_{2D} to I_G .^{26–29)} The I_{2D}/I_G ratio of the GR/PMMA and graphene layers were 2.14 and 2, respectively. These results imply that graphene is a single layer.

3.2 Gas sensing properties

Figures 3(a) and 3(b) show sensor responses as a function of duration of exposure of the GR/PMMA and graphene sensors to each of the VOCs of different concentrations [acetone (160 ppt), benzene (100 ppt), chloroform (85 ppt), and DCM (100 ppt)]. The initial resistances of the GR/PMMA and graphene sensors between electrodes are approximately 1.10 and 10.75 kΩ, respectively. The increase in the initial resistance of the graphene sensor may be due to the degradation during polymer removal, which caused the wrinkling or cracking of the graphene sheet. After VOC exposure, the resistances of the GR/PMMA and graphene sensors changed in the opposite direction, namely, the resistance of the GR/PMMA sensor increased, while that of the graphene sensor decreased. For example, in the case of DCM exposure, the resistance of the GR/PMMA sensor increased to 1.25 kΩ while that of the graphene sensor decreased to 10.30 kΩ. Figure 3(a) shows that the resistance of the GR/PMMA gas sensors increases upon exposure to VOC vapors for 20 min at room temperature and then slowly decreases after restoration of N₂ gas for 30 min. On the other hand, the electrical resistance of the graphene sensor decreases upon VOC exposure and increased after recovery with N₂ gas for 30 min [Fig. 3(b)]. It is seen the GR/PMMA sensor exhibits the highest response to DCM at room temperature but cannot recover owing to DCM absorption in the PMMA layer. Figure 3(c) show the normalized sensor

response of the GR/PMMA and graphene sensors. The normalized sensor response of both GR/PMMA and graphene sensors was highest for DCM. The response of the GR/PMMA sensor to DCM was three-times higher than that of the graphene sensor. In addition, the GR/PMMA sensor showed low responses to acetone, and chloroform, and hardly any response to benzene. On the other hand, the graphene sensor responded to all VOC vapors, including DCM, acetone, chloroform, and benzene. The order of the sensor response magnitudes of graphene sensors is: DCM > chloroform > acetone > benzene, while that of the GR/PMMA sensor is: DCM ≫ acetone > chloroform > benzene. These results imply that the GR/PMMA sensor was highly sensitive to DCM and the PMMA layer acts as a membrane selective to VOCs, implying high DCM selectivity against these gases.¹⁸⁾

Figure 3(d) shows the responses of the GR/PMMA and graphene sensors as a function of four different concentrations of DCM at room temperature. The sensing characteristic was recorded at concentrations of 500, 1000, 1500, and 2000 ppm. The sensor responses at various DCM concentrations showed a linear relationship. The sensor response of the graphene sensor increased with increasing concentration. Conversely, the sensor response of the GR/PMMA sensor decreased with increasing concentration.

The lowest detectable concentration was limited by the existing experimental setup. However, the limit of detection (LOD) can be derived from the signals of sensor performance.³⁰⁾ According to the IUPAC definition, when the signal-to-noise ratio is equal to 3, the signal is considered to be a true signal. Therefore, the LOD can be evaluated from the

linear calibration curve when the signal is equal to 3 times noise level. The calculation of LOD is as follows: the sensor noise is derived using the variation in the sensor response at the baseline before vapor exposure and the root-mean-square deviation (rms). 300 data points at the baseline before vapor exposure were plotted and fitted by a fifth-order polynomial. The deviation is calculated as

$$V_{x^2} = \sum (y_i - y)^2, \quad (3)$$

where y_i is the measured value of the sensor response baseline and y is the corresponding value calculated from the fifth-order polynomial fit. Then, rms noise is obtained as

$$\text{rms}_{\text{noise}} = \sqrt{\frac{V_{x^2}}{N}}, \quad (4)$$

where N is the number of data points used for curve fitting ($N = 300$). Finally, the LOD can be calculated as

$$\text{LOD} = 3 \frac{\text{rms}_{\text{noise}}}{\text{slope}}, \quad (5)$$

where slope is the slope of the linear regression fit on the plot between the sensor response and vapor concentration, i.e., the sensitivity of the sensor [as shown in Fig. 3(d)]. Using the above signal process, the LOD of the GR/PMMA and graphene sensors are calculated to be 72.46 and 175.27 ppm, respectively.

3.3 Sensing mechanism of graphene and GR/PMMA sensor

The VOC sensing mechanism of the graphene sensor at room temperature can be attributed to the adsorption of VOC molecules on defect sites. Electrons can more easily transfer charges on graphene layer by electron hopping when VOC molecules are adsorbed at the defect sites, resulting in the decrease in the electrical resistance of graphene sensor.^{31,32} For the GR/PMMA sensor, the main sensing mechanism can be described in terms of polymer swelling due to VOC adsorption and the Hansen solubility parameter (HSP) similarly to polymer-coated carbon nanotubes.^{33,34} A hypothesis based on polymer swelling can be described as follows. After VOC adsorption, PMMA on graphene layer becomes swollen, resulting in an increase in electrical resistance due to the increase in polymer volume and graphene sheet bending. For the hypothesis based on HSP, HSP is the relative energy difference (RED) used to predict the solubility of a solvent with a polymer. The RED is defined as

$$\text{RED} = \frac{R_a}{R_0}, \quad (6)$$

$$\begin{aligned} (R_a)^2 = & 4(\delta_{d,\text{polymer}} - \delta_{d,\text{solvent}})^2 \\ & + (\delta_{p,\text{polymer}} - \delta_{p,\text{solvent}})^2 \\ & + (\delta_{h,\text{polymer}} - \delta_{h,\text{solvent}})^2, \end{aligned} \quad (7)$$

where R_a , R_0 , δ_d , δ_p , and δ_h are the distance between Hansen parameters in the Hansen space, interaction radius, dispersion force, intermolecular force, and hydrogen bond, respectively.³⁵ Table I shows HSP and RED between PMMA and various VOCs. A RED of less than 1 means a high miscibility of a VOC in a polymer. Moreover, a small RED implies a high miscibility. The REDs of the GR/PMMA sensor are in the following order as defined in Table I: DCM < acetone <

Table I. HSP and RED between PMMA and various VOCs.³³⁾

| Polymer and solvent | HSP (MPa) ^{1/2} | | | R_0 | R_a | RED (R_a/R_0) |
|---------------------|--------------------------|------------|------------|-------|-------|-------------------|
| | δ_D | δ_P | δ_H | | | |
| PMMA | 17.9 | 10.1 | 5.4 | 11 | 5.1 | 0.5 |
| Acetone | 15.5 | 10.4 | 7.0 | | | |
| PMMA | 17.9 | 10.1 | 5.4 | 11 | 10.7 | 1.0 |
| Benzene | 18.4 | 0.0 | 2.0 | | | |
| PMMA | 17.9 | 10.1 | 5.4 | 11 | 7.0 | 0.6 |
| Chloroform | 17.8 | 3.1 | 5.7 | | | |
| PMMA | 17.9 | 10.1 | 5.4 | 11 | 3.9 | 0.3 |
| DCM | 18.2 | 6.3 | 6.1 | | | |

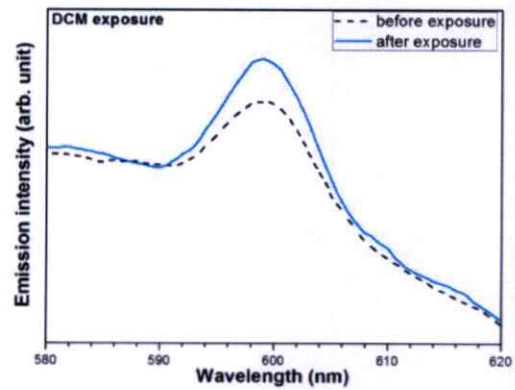


Fig. 4. (Color online) Fluorescence spectra of the GR/PMMA sensor before (black) and 10 min after DCM exposure (red).

chloroform < benzene. Hence, the GR/PMMA sensor responds more sensitively to DCM than to other VOCs. In addition, the order of the HSP values of the GR/PMMA sensor conformed to that of sensor response to VOCs. To prove this mechanism, the swelling of the polymer was analyzed by a fluorescence spectroscopy technique with the change in fluorescence intensity in response to VOC.³⁶ The GR/PMMA sensor was analyzed before and after DCM exposure for 10 min to obtain the spectra. The polymer layer was swollen and the structure of the backbone of the polymer changed after VOC adsorption, resulting in an increased in emission spectral peaks. This change in the polymer gives different information of emitted light. Figure 4 shows the change in the fluorescence intensity in terms of the emission intensity of the GR/PMMA sensor in response to DCM vapor. Upon DCM exposure, the emission intensity of the GR/PMMA sensor at 598 nm increased by 22.94%. These results prove that the increase in emission intensity coincided to the VOC-induced change in the shape of the polymer backbone.

However, there are other factors for the sensing mechanisms of the GR/PMMA and graphene sensors such as the molecular size and dielectric constant of VOC. In the case of molecular size,³⁷⁾ DCM molecules (63.8 cm³/mol) are smaller than acetone (74.0 cm³/mol), chloroform (80.7 cm³/mol), and benzene (89.1 cm³/mol) molecules; thus DCM molecules can more likely penetrate the PMMA membrane than other gases for the GR/PMMA sensor. In the case of the graphene sensor, many DCM molecules come in contact onto the surface because they are the smallest, so the change in

sensor resistance was larger than those for other VOC vapors. Furthermore, the sensing mechanisms can be described in terms of dielectric constant, which involves the solvent polarity of VOCs. The solvent polarities are in the order of: benzene < chloroform < dichloromethane < acetone.³⁸ Molecules with higher polarity can hold the holes moving along graphene layer, resulting in a large increase in electrical resistance and a high sensor response. However, the sensor responses of the GR/PMMA and graphene sensors did not conform to the dielectric constant in the case of acetone detection, owing to the fact that the other factors mentioned above have greater effects. Thus, this work demonstrates the GR/PMMA composite laminate on flexible substrate can have practical applications as VOC sensors with high selectivity to DCM at room temperature. The sensor performance could be improved by optimizing specimen preparation, such as thickness control and the type of polymer on graphene layer, is expected to yield significant performance improvement, especially in terms of response time and selectivity to VOCs.

4. Conclusions

We successfully fabricated a VOC sensor using graphene and PMMA composite laminates on a PET substrate. The GR/PMMA and graphene sensors show the highest magnitude of sensor response to DCM showing in opposite signals. The sensor response of the GR/PMMA sensor to DCM is 3 time higher than that graphene sensor. The GR/PMMA sensor shows low responses to acetone and chloroform, and no response to benzene, owing to the PMMA layer acting as a membrane selective to VOC molecules, resulting in the selectivity improvement of VOCs. These results show the potential use of the GR/PMMA and graphene array for VOC discrimination. In addition, the GR/PMMA and graphene sensors have limits of detection at 72.46 and 175.27 ppm, respectively. The sensing mechanism of the graphene sensor was attributed to electron hopping on the defect sites of graphene layer during VOC adsorption, while the sensing mechanism of the GR/PMMA sensor would be ascribed to the polymer swelling and HSP.

Acknowledgments

The authors would like to acknowledge the funding from the National Research Council of Thailand Grant A118-0260-083. This work was partially supported by the National Nanotechnology Center (NANOTEC), NSTDA, Ministry of Science and Technology, Thailand, through its program of the Center of Excellence Network.

- 1) J. G. Watson, J. C. Chow, and E. M. Fujita, *Atmos. Environ.* **35**, 1567 (2001).
- 2) F. J. Ibañez and F. P. Zamborini, *ACS Nano* **2**, 1543 (2008).
- 3) B. Huang, C. Lei, C. Wei, and G. Zeng, *Environ. Int.* **71**, 118 (2014).
- 4) V. H. Vu, J. Belkouch, A. Ould-Dris, and B. Taouk, *J. Hazardous Mater.* **169**, 758 (2009).

- 5) Q.-Y. Chen, N. Li, M.-F. Luo, and J.-Q. Lu, *Appl. Catal. B* **127**, 159 (2012).
- 6) M. S. Kanan, M. O. El-Kadri, A. I. Abu-Yousef, and C. M. Kanan, *Sensors* **9**, 8158 (2009).
- 7) A. Reina, X. Jia, J. Ho, D. Nezich, H. Son, V. Bulovic, M. S. Dresselhaus, and J. Kong, *Nano Lett.* **9**, 30 (2009).
- 8) T. H. Seo, T. S. Oh, S. J. Chae, A. H. Park, K. J. Lee, Y. H. Lee, and E.-K. Suh, *Jpn. J. Appl. Phys.* **50**, 125103 (2011).
- 9) D. Dodoo-Arhin, M. Fabiane, A. Bello, and N. Manyala, *Ind. Eng. Chem. Res.* **52**, 14160 (2013).
- 10) H. Park, S. Chang, J. Jean, J. J. Cheng, P. T. Araujo, M. Wang, M. G. Bawendi, M. S. Dresselhaus, V. Bulović, J. Kong, and S. Gradečak, *Nano Lett.* **13**, 233 (2013).
- 11) L. G. P. Martins, Y. Song, T. Zeng, M. S. Dresselhaus, J. Kong, and P. T. Araujo, *Proc. Natl. Acad. Sci. U.S.A.* **110**, 17762 (2013).
- 12) G. Borin Barin, Y. Song, I. de Fátima Gimenez, A. G. Souza Filho, L. S. Barreto, and J. Kong, *Carbon* **84**, 82 (2015).
- 13) I. Vlasiouk, G. Polizos, R. Cooper, I. Ivanov, J. K. Keum, F. Paulauskas, P. Datskos, and S. Smirnov, *ACS Appl. Mater. Interfaces* **7**, 10702 (2015).
- 14) 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**, 666 (2004).
- 15) A. A. Balandin, S. Ghosh, W. Bao, I. Calizo, D. Teweldebrhan, F. Miao, and C. N. Lau, *Nano Lett.* **8**, 902 (2008).
- 16) H. Yang, L. Huang, Q. H. Chang, Z. J. Ma, S. H. Xu, Q. Chen, and W. Z. Shi, *J. Phys. D* **47**, 315101 (2014).
- 17) Y. Ren, C. Zhu, W. Cai, H. Li, H. Ji, I. Kholmanov, Y. Wu, R. D. Piner, and R. S. Ruoff, *Appl. Phys. Lett.* **100**, 163114 (2012).
- 18) J. Hong, S. Lee, J. Seo, S. Pyo, J. Kim, and T. Lee, *ACS Appl. Mater. Interfaces* **7**, 3554 (2015).
- 19) M. G. Chung, D.-H. Kim, D. K. Seo, T. Kim, H. U. Im, H. M. Lee, J.-B. Yoo, S.-H. Hong, T. J. Kang, and Y. H. Kim, *Sens. Actuators B* **169**, 387 (2012).
- 20) C. Rattanabut, W. Muangrat, W. Bungjongsru, M. Phonyiem, W. Wongwiriyan, and Y. J. Song, *Proc. Int. Conf. Solid State Devices and Materials*, 2017, p. 1051.
- 21) Q. Wu, S. J. Jung, S. K. Jang, J. Lee, I. Jeon, H. Suh, Y. H. Kim, Y. H. Lee, S. Lee, and Y. J. Song, *Nanoscale* **7**, 10357 (2015).
- 22) P. Blake, E. W. Hill, A. H. Castro Neto, K. S. Novoselov, D. Jiang, R. Yang, T. J. Booth, and A. K. Geim, *Appl. Phys. Lett.* **91**, 063124 (2007).
- 23) A. C. Ferrari, J. C. Meyer, V. Scardaci, C. Casiraghi, M. Lazzeri, F. Mauri, S. Piscanece, D. Jiang, K. S. Novoselov, S. Roth, and A. K. Geim, *Phys. Rev. Lett.* **97**, 187401 (2006).
- 24) A. C. Ferrari, *Solid State Commun.* **143**, 47 (2007).
- 25) M. Xia, Z. Su, and S. Zhang, *AIP Adv.* **2**, 032122 (2012).
- 26) Z. Ni, Y. Wang, T. Yu, and Z. Shen, *Nano Res.* **1**, 273 (2008).
- 27) Z. H. Ni, H. M. Wang, J. Kasim, H. M. Fan, T. Yu, Y. H. Wu, Y. P. Feng, and Z. X. Shen, *Nano Lett.* **7**, 2758 (2007).
- 28) Y. Wang, Z. Ni, T. Yu, Z. X. Shen, H. Wang, Y. Wu, W. Chen, and A. T. S. Wee, *J. Phys. Chem. C* **112**, 10637 (2008).
- 29) Z. H. Ni, H. M. Wang, Y. Ma, J. Kasim, Y. H. Wu, and Z. X. Shen, *ACS Nano* **2**, 1033 (2008).
- 30) J. Li, Y. Lu, M. Cinke, J. Han, and M. Meyyappan, *Nano Lett.* **3**, 929 (2003).
- 31) G. Lee, G. Yang, A. Cho, J. W. Han, and J. Kim, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **18**, 14198 (2016).
- 32) W. Chen, F. Li, P. C. Ooi, Y. Ye, T. W. Kim, and T. Guo, *Sens. Actuators B* **222**, 763 (2016).
- 33) W. Muangrat, T. Chodjarusawad, R. Maolanon, S. Pratontep, S. Porntheeraphat, and W. Wongwiriyan, *Jpn. J. Appl. Phys.* **55**, 02BD04 (2016).
- 34) W. Muangrat, V. Yordsri, R. Maolanon, S. Pratontep, S. Porntheeraphat, and W. Wongwiriyan, *Diamond Relat. Mater.* **65**, 183 (2016).
- 35) C. M. Hansen, *Hansen Solubility Parameters: A User's Handbook* (CRC Press, Boca Raton, FL, 2007) 2nd ed., p. 4.
- 36) F. Wang, H. Gu, and T. M. Swager, *J. Am. Chem. Soc.* **130**, 5392 (2008).
- 37) N. M. Li, *Dielectric Constant and Molecule Size: Studies with Rubber Compounds* (University of Wisconsin—Madison, Madison, WI, 1936) p. 65.
- 38) G. Wypych, *Handbook of Solvents* (ChemTec Publishing, Toronto, 2001) p. 591.

ประวัติผู้เขียน

| | |
|---------------------------|---|
| ชื่อ-นามสกุล (ภาษาไทย) | นางสาวชนกนันท์ รัตนบุษย์ |
| ชื่อ-นามสกุล (ภาษาอังกฤษ) | Miss Chanoknan Rattanabut |
| วัน เดือน ปีเกิด | 14 มกราคม 2537 |
| ที่อยู่ | 618 หมู่ 1 ถ.พลตำรวจ ๓.กำแพงแสน อ.กำแพงแสน นครปฐม 73140 |
| ประวัติการศึกษา | พ.ศ. 2554 มัธยมศึกษาตอนปลาย โรงเรียนสาธิตแห่งมหาวิทยาลัยเกษตรศาสตร์วิทยาเขตกำแพงแสน ศูนย์วิจัยและพัฒนาการศึกษา พ.ศ. 2559 วิศวกรรมบัณฑิต สาขาวิชาวิศวกรรมวัสดุ นาโน สถาบันเทคโนโลยีพระจอมเกล้าเจ้าคุณทหารลาดกระบัง พ.ศ. 2561 วิทยาศาสตร์มหาบัณฑิต สาขาวิชา นาโนวิทยา และนาโนเทคโนโลยี สถาบันเทคโนโลยีพระจอมเกล้าเจ้าคุณทหารลาดกระบัง |

ผลงานที่ได้รับการตีพิมพ์

1. C. Rattanabut, W. Muangrat, W. Bungjongpru, M. Phonyiem, W. Wongwiriyan, and Y. J. Song, "Hybrid graphene and poly(methyl methacrylate) for gas sensor application", *Materials Today: Proceedings*, vol.4 (2017) 6397–6403
2. C. Rattanabut, W. Muangrat, W. Bungjongpru, M. Phonyiem, W. Wongwiriyan, and Y. J. Song "Graphene and poly(methyl methacrylate) composite laminates on flexible substrates for volatile organic compound detection", *Japanese Journal of Applied Physics*, vol.57 (2018) 04FP10