รายงานวิจัยฉบับสมบูรณ์

การพัฒนาเซนเซอร์วัด pH พับงอได้ชนิดของแข็งทั้งหมด ที่เตรียมจากพอลิเมอร์นำไฟฟ้า

โดย ผศ.ดร. วลัยพร ปฤษณารุณ เอื้อใจ และคณะ

ธันวาคม 2555

PDF created with pdfFactory Pro trial version www.pdffactory.com

สัญญาเลขที่ MRG 5380200

รายงานวิจัยฉบับสมบูรณ์

การพัฒนาเซนเซอร์วัด pH พับงอได้ชนิดของแข็งทั้งหมด ที่เตรียมจากพอลิเมอร์นำไฟฟ้า

ผู้วิจัย

ดร. วลัยพร ปฤษณารุณ เอื้อใจ

ภาควิชาเคมีอุตสาหกรรม คณะวิทยาศาสตร์ประยุกต์
มหาวิทยาลัยเทคโนโลยีพระจอมเกล้าพระนครเหนือ

สนับสนุนโดยสำนักงานคณะกรรมการการอุดมศึกษา สำนักงานกองทุนสนับสนุนการวิจัย และมหาวิทยาลัยเทคโนโลยีพระจอมเกล้าพระนครเหนือ

(ความเห็นในรายงานนี้เป็นของผู้วิจัย สกอ. และ สกว. ไม่จำเป็นต้องเห็นด้วยเสมอไป)

PDF created with pdfFactory Pro trial version www.pdffactory.com

บทคัดย่อ

รหัสโครงการ: MRG 5380200

ชื่อโครงการ: การพัฒนาเซนเซอร์วัด pH พับงอได้ชนิดของแข็งทั้งหมดที่เตรียมจากพอลิเมอร์นำไฟฟ้า

ชื่อนักวิจัย: ผศ.ดร. วลัยพร ปฤษณารุณ เอื้อใจ
ภาควิชาเคมีอุตสาหกรรม คณะวิทยาศาสตร์ประยุกต์
มหาวิทยาลัยเทคโนโลยีพระจอมเกล้าพระนครเหนือ
E-mail Address: pwalaip@hotmail.com

ระยะเวลาโครงการ: 1 กรกฎาคม พ.ศ. 2553 ถึง 15 ธันวาคม พ.ศ. 2555

โครงการวิจัยมีวัตถุประสงค์ที่จะพัฒนาขั้ววัด pH ที่เตรียมจากพอลิพีโรล (PPy) นำไฟฟ้าบนแผ่นพลาสติกที่พับงอได้ โดยเริ่มจากการดัดแปรพื้นผิวของฟิล์ม Fluorinated ethylene propylene (FEP) ให้สามารถนำไฟฟ้าได้ทำได้โดยการเคลือบทองแดงด้วยทคนิค Electroless deposition จากการวิเคราะห์เชิงพื้นผิวด้วยเทคนิค X-ray photoelectron spectroscopy (XPS) พบว่าชั้นทองแดงที่เคลือบได้มีองค์ประกอบหลักเป็น Cu^{+} ในรูปของ Cu_2O ซึ่งสามารถใช้เป็นขั้วไฟฟ้าในการสังเคราะห์ PPy ได้ การตอบสนองต่อ pH ของขั้ว PPy/FEP เป็นความสัมพันธ์เชิงเส้น โดยในกรณีที่ใช้ขั้วไฟฟ้าอ้างอิง Ag/AgCl เชิงพาณิชย์ พบว่ามีค่าการตอบสนอง -50.5 $\pm$ 1.7 mV/pH (r^2 เท่ากับ 0.996) ในช่วง pH เท่ากับ 2 - 12 และใช้เวลาตอบสนองเพียง 10 วินาที

สำหรับการสังเคราะห์อนุภาคซิลเวอร์ด้วยวิธีทางเคมีเพื่อเตรียมขั้วไฟฟ้าอ้างอิงได้ซิลเวอร์อนุภาคทรงกลมขนาดประมาณ 455 -670 nm และมีค่าความต้านทานไฟฟ้า 10^{-8} Ohm.m อย่างไรก็ตามเมื่อนำไปผสมกับ PVP เพื่อคลือบลงบนแผ่นพลาสติกกลับพบว่าสารผสมของซิลเวอร์และ PVP ที่เคลือบมีความต้านทานไฟฟ้าค่อนข้างสูงมากและไม่สามารถใช้เป็นขั้วไฟฟ้าได้ จึงได้มีการแก้ปัญหาโดยการสังเคราะห์อนุภาคซิลเวอร์ด้วยวิธีทางเคมีไฟฟ้าแทนได้อนุภาคทรงกลมประมาณ 10-20 μm ที่มีการกระจายตัวค่อนข้างดี โดยขั้วไฟฟ้าซิลเวอร์นี้มีศักย์ไฟฟ้าค่อนข้างคงที่ในช่วง pH 2-10 และเมื่อนำขั้วไฟฟ้าซิลเวอร์ชนิดของแข็งนี้ไปใช้ร่วมกับขั้วไฟฟ้า PPy/FEP ในการทดสอบการตอบสนองต่อ pH พบว่าได้ความสัมพันธ์เชิงเส้น โดยมีค่าการตอบสนอง -49.28 $\pm$ 2.4 mV/pH (r^2 เท่ากับ 0.994) ในช่วง pH เท่ากับ 2 - 10 และใช้เวลาตอบสนองเพียง 10 วินาที และถือว่าเซนเซอร์วัด pH ชุดนี้เป็นเซนเซอร์วัด pH ชนิดของแข็งทั้งหมด (All-solid-state pH sensor) ซึ่งสามารถนำไปประยุกต์ใช้วัด pH ของสารละลายบางระบบที่มีปริมาตรน้อยมากๆ เช่น ระบบทางชีวภาพ หรือ ระบบการวิเคราะห์แบบ Flow injection analysis ได้ในอนาคต

คำหลัก: พอลิพีโรล ขั้ววัดพี-เอชชนิดของแข็งทั้งหมด เทคนิคโพเทนชิออเมทรี การวิเคราะห์พื้นผิว

PDF created with pdfFactory Pro trial version www.pdffactory.com

Abstract

Project Code: MRG 5380200
Project Title: Development of flexible all-solid-state pH sensors based on conducting polymers
Investigator: Asst.Prof.Dr. Walaiporn Prissanaroon-Ouajai
Department of Industrial Chemistry, Faculty of Applied Science
King Mongkut's University of Technology North Bangkok
E-mail Address: pwalaip@hotmail.com
Project Period: 1 July 2010 to 15 December 2012

This research project aims to develop a pH sensor based on conducting polypyrrole (PPy) on flexible plastic substrates. Fluorinated ethylene propylene (FEP) film was firstly metalized with copper coating via electroless deposition technique. XPS investigation revealed that the copper surface mainly consisted of Cu^{+}, in the form of Cu_2O, which was proven to be used as the working electrode for PPy electropolymerization. By using a commercial Ag/AgCl reference electrode, potentiometric pH responses of the PPy/FEP electrodes showed a linear relationship with response slope of -50.5 $\pm$ 1.7 mV/pH (r^2 = 0.996), a linear working range of pH 2 to 12 and a response time 10 seconds.

Silver particles have been synthesized via chemical methods for the use in making a solid-state silver reference electrode. Particle size of the silver was in the range of 455-670 nm with the conductivity of 10^{-8} Ohm.m. However, after mixing with polyvinylpyrrolidone (PVP) and coating on a plastic sheet, resistivity of the mixture increased dramatically and could not be used as the electrode. Next synthetic method of silver was focused on the electrochemical deposition. The silver showed the particle size of 10-20 μm. Good coverage on the supporting electrode was achieved. The potential of the silver electrode, *vs* commercial Ag/AgCl reference electrode, was almost constant over the pH range of 2-10, implying that the silver electrode could be used as the reference electrode over pH 2-10. The silver reference, integrated with the PPy/FEP electrode, showed the potentiometric response of -49.28 $\pm$ 2.4 mV/pH (r^2 = 0.994) over the linear working range of 2-10 and the response time was less than 10 seconds. The pH sensor containing the PPy/FEP indicating electrode and the silver reference electrode might be

PDF created with pdfFactory Pro trial version www.pdffactory.com

considered as the all-solid-state pH sensor, offering the great potential in some processes including the biological process and flow injection analysis in the future.

Keywords: Polypyrrole, All-solid-state pH sensor, Potentiometry, Surface characterization

PDF created with pdfFactory Pro trial version www.pdffactory.com

กิตติกรรมประกาศ

โครงการวิจัยเรื่อง “การพัฒนาเซนเซอร์วัด pH พับงอได้ชนิดของแข็งทั้งหมดที่เตรียมจากพอลิเมอร์นำไฟฟ้า” สามารถสำเร็จลุล่วงไปได้ด้วยดี โดยได้รับความอนุเคราะห์หลายๆ ด้าน ทั้งจากคณาจารย์ เจ้าหน้าที่ นักศึกษา รวมถึงบุคคลและหน่วยงานต่างๆ ซึ่งผู้วิจัยทำต้องขอขอบคุณไว้ ณ ที่นี้

- ภาควิชาเคมีอุตสาหกรรม คณะวิทยาศาสตร์ประยุกต์ มหาวิทยาลัยเทคโนโลยีพระจอมเกล้าพระนครเหนือ ที่ให้การสนับสนุนอุปกรณ์และเครื่องมือต่างๆ ในการทำโครงการวิจัย รวมถึงเจ้าหน้าที่ประจำห้องปฏิบัติการที่อำนวยความสะดวกตลอดโครงการวิจัยนี้

- นักวิจัยที่ปรึกษา Associate Professor Paul J. Pigram, Director of Centre for Materials and Surface Science (CMSS) และ Head of the Department of Physics, La Trobe University ประเทศออสเตรเลีย และ Dr. Robert Jones, Postdoctoral research fellow ของ CMSS ที่ให้ความอนุเคราะห์ในการวิเคราะห์เชิงพื้นผิว (XPS) รวมทั้งช่วยตรวจสอบร่างบทความวิจัยสำหรับตีพิมพ์ในวารสารวิชาการระดับนานาชาติ

- นักวิจัยที่ปรึกษา ศ.ดร. อนุวัฒน์ ศิริวัฒน์, Conductive and Electroactive Polymers Research Unit, วิทยาลัยปิโตรเลียมและปิโตรเคมี จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย ที่ให้คำแนะนำต่างๆ ที่เป็นประโยชน์ต่องานวิจัย

สุดท้ายนี้ ผู้วิจัยขอขอบคุณสำนักงานกองทุนสนับสนุนการวิจัย (สกว.) สำนักงานคณะกรรมการการอุดมศึกษา (สกอ.) และมหาวิทยาลัยเทคโนโลยีพระจอมเกล้าพระนครเหนือที่ให้การสนับสนุนทุนวิจัยโดยโครงการวิจัยนี้ได้รับทุนพัฒนาศักยภาพในการทำงานวิจัยของอาจารย์รุ่นใหม่ ประจำปี 2553 (สัญญาเลขที่ MRG 5380200)

หากรายงานวิจัยฉบับนี้มีข้อบกพร่องประการใด ผู้วิจัยทำต้องขออภัยมา ณ โอกาสนี้ด้วย

ผู้วิจัย
ธันวาคม 2555

PDF created with pdfFactory Pro trial version www.pdffactory.com

บทสรุปสำหรับผู้บริหาร

รหัสโครงการ: MRG 5380200
ชื่อโครงการ: การพัฒนาเซนเซอร์วัด pH พับงอได้ชนิดของแข็งทั้งหมดที่เตรียมจากพอลิเมอร์นำไฟฟ้า
ชื่อนักวิจัย: ผศ.ดร. วลัยพร ปฤษณารุณ เอื้อใจ
ภาควิชาเคมีอุตสาหกรรม คณะวิทยาศาสตร์ประยุกต์
มหาวิทยาลัยเทคโนโลยีพระจอมเกล้าพระนครเหนือ
E-mail Address: pwalaip@hotmail.com
ระยะเวลาโครงการ: 1 กรกฎาคม พ.ศ. 2553 ถึง 15 ธันวาคม พ.ศ. 2555

การควบคุมค่าความเป็นกรด-เบส (pH) ถือเป็นปัจจัยอย่างหนึ่งที่มีผลต่อการเกิดปฏิกิริยาส่วนใหญ่ ดังนั้นเครื่องมือวัดค่า pH ของสารละลายถือเป็นอุปกรณ์พื้นฐานที่จำเป็นในห้องปฏิบัติการทุกแห่ง ถึงแม้ขั้วไฟฟ้าเยื่อแก้วจะถูกใช้อย่างแพร่หลาย แต่ยังมีข้อจำกัดในเรื่องของราคา ความเปราะบาง และการรบกวนจาก Na^+ โครงการวิจัยมีวัตถุประสงค์ที่จะพัฒนาขั้ววัด pH ที่เตรียมจากพอลิพีโรล (PPy) นำไฟฟ้าบนแผ่นพลาสติกที่พับงอได้ โดยเริ่มจากการดัดแปรพื้นผิวของฟิล์ม Fluorinated ethylene propylene (FEP) ให้สามารถนำไฟฟ้าได้ทำได้โดยการเคลือบทองแดงด้วยทคนิค Electroless deposition จากการวิเคราะห์เชิงพื้นผิวด้วยเทคนิค X-ray photoelectron spectroscopy (XPS) พบว่าชั้นทองแดงที่เคลือบได้มีองค์ประกอบหลักเป็น Cu^+ ในรูปของ Cu_2O ซึ่งสามารถใช้เป็นขั้วไฟฟ้าในการสังเคราะห์ PPy ได้ การตอบสนองต่อ pH ของขั้ว PPy/FEP เป็นความสัมพันธ์เชิงเส้น โดยในกรณีที่ใช้ขั้วไฟฟ้าอ้างอิง Ag/AgCl เชิงพาณิชย์ พบว่ามีค่าการตอบสนอง -50.5 $\pm$ 1.7 mV/pH (r^2 เท่ากับ 0.996) ในช่วง pH เท่ากับ 2 - 12 และใช้เวลาตอบสนองเพียง 10 วินาที

อนุภาคซิลเวอร์ถูกสังเคราะห์ด้วยวิธีทางเคมีไฟฟ้า พบว่าขั้วไฟฟ้าซิลเวอร์นี้มีศักย์ไฟฟ้าค่อนข้างคงที่ในช่วง pH 2-10 และเมื่อนำขั้วไฟฟ้าซิลเวอร์ชนิดของแข็งนี้ไปใช้ร่วมกับขั้วไฟฟ้า PPy/FEP ในการทดสอบการตอบสนองต่อ pH พบว่าได้ความสัมพันธ์เชิงเส้น โดยมีค่าการตอบสนอง -49.28 $\pm$ 2.4 mV/pH (r^2 เท่ากับ 0.994) ในช่วง pH เท่ากับ 2 - 10 และใช้เวลาตอบสนองเพียง 10 วินาที และถือว่าเซนเซอร์วัด pH ชุดนี้เป็นเซนเซอร์วัด pH ชนิดของแข็งทั้งหมด (All-solid-state pH sensor) ซึ่งสามารถนำไปประยุกต์ใช้วัด pH ของสารละลายบางระบบที่มีปริมาตรน้อยมากๆ เช่น ระบบทางชีวภาพ หรือ ระบบการวิเคราะห์แบบ Flow injection analysis ได้ในอนาคต

PDF created with pdfFactory Pro trial version www.pdffactory.com

สารบัญ

	หน้า
บทคัดย่อ	ก
Abstract	ข
กิตติกรรมประกาศ	ง
บทสรุปสำหรับผู้บริหาร	จ
สารบัญ	ฉ
สารบัญตาราง	ซ
สารบัญรูป	ฌ
Abbreviation	ฎ
บทที่ 1 บทนำ	1
1.1 ความสำคัญและที่มาของปัญหา	1
1.2 วัตถุประสงค์ของโครงการ	2
1.3 ขอบเขตของการวิจัย	2
1.4 ประโยชน์ที่คาดหมายว่าจะได้รับจากโครงการวิจัย	2
1.5. ผลงานวิจัยที่เกี่ยวข้อง (Literature review)	2
บทที่ 2 การทดลอง	8
2.1 สารเคมี	8
2.2 อุปกรณ์และเครื่องมือ	8
2.3 วิธีทำการทดลอง	9
2.3.1 การสังเคราะห์ฟิล์ม PPy บนฟิล์ม PTFE	9
2.3.2 การเตรียมขั้วไฟฟ้าอ้างอิง Ag ชนิดของแข็ง	11
2.3.3 การวิเคราะห์เชิงพื้นผิว	11
2.3.3.1 Scanning Electron Microscopy	12
2.3.3.2 X-ray Photoelectron Spectroscopy	12
2.3.4 การวิเคราะห์ผลการตอบสนองต่อ pH ด้วยเทคนิค Potentiometry	
2.3.4.1 กราฟเทียบปรับ (Calibration curve)	14
2.3.5 การวิเคราะห์อนุภาคซิลเวอร์	14
บทที่ 3 ผลการทดลองและวิจารณ์ผลการทดลอง	16
3.1 การดัดแปรพื้นผิวฟิล์ม PTFE สำหรับใช้เป็นขั้วไฟฟ้าในการสังเคราะห์ PPy	16
3.2 การวิเคราะห์และทดสอบฟิล์ม PPy/PTFE	23
3.2.1 การวิเคราะห์เชิงพื้นผิวของฟิล์ม PPy/PTFE	23
3.2.2 การทดสอบการตอบสนองต่อ pH ของฟิล์ม PPy/PTFE	25

PDF created with pdfFactory Pro trial version www.pdffactory.com

สารบัญ (ต่อ)

	หน้า
3.3 การเตรียมอนุภาคซิลเวอร์โดยการสังเคราะห์ทางเคมี	27
3.4 การเตรียมขั้วไฟฟ้าอ้างอิง Ag ชนิดของแข็ง (Solid-state Ag reference electrode) ด้วยวิธีทางเคมีไฟฟ้า	31
3.5 การเตรียมเซ็นเซอร์วัด pH ชนิดของแข็ง	34
3.5.1 กราฟเทียบปรับของเซ็นเซอร์วัด pH ชนิดของแข็งทั้งหมด	34
3.5.2 การทดสอบอายุการใช้งานของเซ็นเซอร์วัด pH ชนิดของแข็งทั้งหมด	36
บทที่ 4 สรุปผลการทดลองและข้อเสนอแนะ	37
4.1 สรุปผลการทดลอง	37
4.2 ข้อเสนอแนะ	37
เอกสารอ้างอิง	39

PDF created with pdfFactory Pro trial version www.pdffactory.com

สารบัญตาราง

		หน้า
ตารางที่ 2.1	สภาวะในการสังเคราะห์อนุภาคซิลเวอร์	11
ตารางที่ 2.2	การเตรียมสารละลาย pH บัฟเฟอร์ (ปริมาตรรวม 200 ml)	15
ตารางที่ 3.1	พลังงานยึดเหนี่ยวที่วิเคราะห์ได้จากสเปกตรัม XPS ของ ของฟิล์ม PTFE ก่อนและหลังการดัดแปรพื้นผิวด้วยกระบวนการพลาสมาในบรรยากาศของแก๊สอาร์กอน	18
ตารางที่ 3.2	ข้อมูลของฟิล์ม PTFE ก่อนและหลังการดัดแปรพื้นผิวด้วยกระบวนการพลาสมาในบรรยากาศของแก๊สอาร์กอน	19
ตารางที่ 3.3	ผลของเวลาในการ Silanization กับอัตราส่วนของธาตุต่างๆ บนพื้นผิว TMS-FEP ที่คำนวณได้จากสเปกตรัม XPS	21
ตารางที่ 3.4	ค่าการตอบสนองของเซ็นเซอร์วัด pH ชนิดของแข็ง	35

PDF created with pdfFactory Pro trial version www.pdffactory.com

สารบัญรูป

		หน้า
รูปที่ 1.1	โครงสร้างของพอลิเมอรนำไฟฟ้าบางชนิด	3
รูปที่ 1.2	กราฟเทียบปรับของของฟิล์มพอลิพีโรลที่โด๊ปด้วย HQS และ Oxalic acid [10]	4
รูปที่ 2.1	แผนภาพขั้นตอนการเตรียม PPy บนฟิล์ม PTFE	9
รูปที่ 2.2	แผนภาพเซลล์อิเล็กโตรไลติกในการสังเคราะห์ฟิล์ม PPy	10
รูปที่ 2.3	เซลล์ไฟฟ้าเคมีที่ใช้ในการทดสอบการตอบสนองต่อ pH ด้วยเทคนิค Potentiometry	13
รูปที่ 2.4	อนุภาคซิลเวอร์ที่ถูกอัดเป็นแผ่นสำหรับว่าค่าการนำไฟฟ้า	15
รูปที่ 3.1	สเปกตรัม XPS ชนิด Survey scan ของฟิล์ม PTFE ก่อนและหลังการดัดแปรพื้นผิวด้วยกระบวนการพลาสมาในบรรยากาศของแก๊สอาร์กอนเป็นเวลา 5 นาที	16
รูปที่ 3.2	สเปกตรัม XPS ชนิด High-resolution scan ของฟิล์ม PTFE ก่อนและหลังการดัดแปร พื้นผิวด้วยกระบวนการพลาสมาในบรรยากาศของแก๊สอาร์กอน	17
รูปที่ 3.3	สเปกตรัม XPS ชนิด Survey scan ของฟิล์ม Ar-PTFE หลังการกระบวนการ Silanization	19
รูปที่ 3.4	การทำปฏิกิริยาระหว่าง TMS กับ Ar-PTFE	20
รูปที่ 3.5	สเปกตรัม XPS ชนิด Survey scan ของฟิล์ม Ar-PTFE หลังการกระบวนการ Activation	20
รูปที่ 3.6	(a) สเปกตรัม XPS ชนิด High-resolution scan ของฟิล์ม PTFE หลังการ Activation ด้วย $PdCl_2$ (b) กลไกการดูดซับของพัลลาเดียมบนพื้นผิวที่มีไนโตรเจนเป็นองค์ประกอบ	21
รูปที่ 3.7	สเปกตรัม XPS ชนิด Survey scan ของฟิล์ม PTFE หลังการเคลือบชั้นทองแดง	21
รูปที่ 3.8	(a) สเปกตรัม XPS ชนิด High-resolution scan ของ (a) Cu2p และ (b) CuLMM ของฟิล์ม PTFE หลังการเคลือบด้วยชั้นทองแดง	22
รูปที่ 3.9	สเปกตรัม XPS ชนิด Survey scan ของฟิล์ม PPy/PTFE	23
รูปที่ 3.10	สเปกตรัม XPS แบบ High resolution scan ของ (a) C 1s, (b) O 1s, (c) S 2p และ (d) N1s ของฟิล์ม PPy/PTFE	24
รูปที่ 3.11	ภาพ SEM ของ ฟิล์ม PPy ที่เคลือบบน PTFE ด้วยเทคนิคพอลิเมอไรเซชันแบบเคมีไฟฟ้า	25
รูปที่ 3.12	เวลาในการตอบสนองของขั้วไฟฟ้า PPy/PTFE	26

PDF created with pdfFactory Pro trial version www.pdffactory.com

สารบัญรูป

		หน้า
รูปที่ 3.13	กราฟเทียบปรับของขั้วไฟฟ้า PPy/PTFE	26
รูปที่ 3.14	การตอบสนองของขั้วไฟฟ้า PPy ผ่านการเกิดปฏิกิริยารีดอกซ์ของ HQS และปฏิกิริยา protonation-deprotonation ของฟิล์ม PPy [9]	27
รูปที่ 3.15	ลักษณะของอนุภาคซิลเวอร์ที่กระจายตัวอยู่ในสารละลาย PVP	28
รูปที่ 3.16	ภาพ SEM ของอนุภาคซิลเวอร์ที่สังเคราะห์ได้ (a) x500 และ (b) x15000	28
รูปที่ 3.17	Standard XRD pattern of (a) silver nanoparticles และ (b) silver oxide particles [33]	29
รูปที่ 3.18	X-Ray diffraction Pattern ของอนุภาคซิลเวอร์ที่สังเคราะห์ได้	29
รูปที่ 3.19	สารเคลือบซิลเวอร์ผสม PVP บนแผ่นพลาสติก	30
รูปที่ 3.20	การทดสอบประสิทธิภาพของซิลเวอร์ที่เคลือบอยู่บนแผ่นพลาสติกโดยทดสอบร่วมกับขั้วไฟฟ้าอ้างอิง Ag/AgCl เชิงพาณิชย์	30
รูปที่ 3.21	ขั้วไฟฟ้าอ้างอิงชนิดของแข็งที่เตรียมจากการเคลือบโลหะเงินด้วยเทคนิคทางเคมีไฟฟ้าลงบนแท่งเหล็กกล้าไร้สนิม	31
รูปที่ 3.22	XRD spectra ของ a) Ag paste เชิงพาณิชย์ และ b) โลหะ Ag ที่เคลือบบนผิวหน้าแผ่นเหล็กกล้าไร้สนิม	32
รูปที่ 3.23	ภาพ SEM ของอนุภาคซิลเวอร์ที่สังเคราะห์ด้วยวิธีทางเคมีไฟฟ้า (x200)	32
รูปที่ 3.24	การเปรียบเทียบค่าศักย์ไฟฟ้าในสารละลาย pH บัฟเฟอร์ของขั้วไฟฟ้าอ้างอิง Ag ชนิดของแข็งกับขั้วไฟฟ้าอ้างอิงเชิงพาณิชย์	33
รูปที่ 3.25	การทดสอบผลของระยะเวลาการเก็บรักษาขั้วไฟฟ้าอ้างอิงชนิด Ag ของแข็ง	34
รูปที่ 3.26	กราฟเทียบปรับของเซ็นเซอร์วัด pH ชนิด PPy/PTFE ที่มีขั้วอ้างอิงเป็น (a) ซิลเวอร์ที่เตรียมได้ทางเคมีไฟฟ้า และ (b) ขั้ว Ag/Ag/Cl เชิงพาณิชย์	35
รูปที่ 3.27	กราฟเทียบปรับที่แสดงถึงอายุการใช้งานของเซ็นเซอร์วัด pH ชนิดของแข็ง	36

PDF created with pdfFactory Pro trial version www.pdffactory.com

Abbreviation

Ar-FEP	Argon-plasma treated fluorinated ethylene propylene copolymer
HQS	Hydroquinone monosulfonate
PPy	Polypyrrole
PPyHQS	Polypyrrole doped with hydroquinone monosulfonate
PPy/FEP	Polypyrrole coated fluorinated ethylene propylene copolymer
PVP	Polyvinylpyrrolidone
SEM	Scanning electron microscopy
XRD	X-ray diffraction
XPS	X-ray photoelectron spectroscopy

PDF created with pdfFactory Pro trial version www.pdffactory.com

บทที่ 1
บทนำ

1.1 ความสำคัญและที่มาของปัญหาที่ทำการวิจัย

พอลิเมอร์นำไฟฟ้า (Electrically conducting polymer) เป็นพอลิเมอร์ที่มีสมบัติทางอิเล็กทรอนิกส์คล้ายสารกึ่งตัวนำ (Semiconductor) ปัจจุบันมีศึกษาการนำพอลิเมอร์นำไฟฟ้ามาประยุกต์ใช้เป็นเซนเซอร์ (Sensor) หรือเครื่องมือตรวจวัดสารชนิดต่าง ๆ เช่น เซนเซอร์วัดแก๊ส (Gas sensor) เซนเซอร์วัดไอสารเคมี (Vapor sensor) เซนเซอร์วัดสารชีวภาพ (Biological sensor) และขั้วเลือกเจาะจงไอออน (Ion selective electrode) โดยอาศัยการเปลี่ยนแปลงสมบัติทางอิเล็กทรอนิกส์เมื่ออยู่ในสภาวะแวดล้อมต่างๆ กัน

พอลิพีโรล (Polypyrrole, PPy) ซึ่งเป็นพอลิเมอร์นำไฟฟ้าชนิดหนึ่งที่สังเคราะห์ได้ง่าย และมีค่าการนำไฟฟ้าสูง โดยจากงานวิจัยที่ผ่านมาได้มีการพัฒนาการตอบสนองต่อ pH ของพอลิพีโรลให้มี ค่าการตอบสนองใกล้เคียงกับขั้วไฟฟ้าเยื่อแก้วที่ใช้กันทั่วไป นอกจากนั้นยังสามารถผลิตซ้ำได้ (Reproducible) และให้ค่าการตอบสนองต่อ pH แต่ละครั้งค่อนข้างเที่ยงตรง อย่างไรก็ตาม งานวิจัยทั่วไปยังนิยมเตรียมฟิล์มพอลิพีโรลบนขั้วไฟฟ้าที่มีราคาแพง แข็งคงรูป (Rigid) และพับงอไม่ได้ เช่นขั้วแพลตินัม (Platinum) หรือ กลาสสิคาร์บอน (Glassy carbon)

โครงการวิจัยนี้มุ่งที่จะพัฒนาต่อยอดงานวิจัยที่ผ่านมา เพื่อให้ขั้ววัด pH ชนิดพอลิ-พีโรลดังกล่าวสามารถนำไปประยุกต์ใช้งานได้กว้างขวางขึ้นโดยจะศึกษาเทคนิคการเตรียมพอลิเมอร์นำไฟฟ้าบนแผ่นพลาสติกซึ่งสามารถพับงอได้ (Flexible plastic) รวมทั้งศึกษาเทคนิคการเตรียมขั้วไฟฟ้าอ้างอิงชนิดของแข็ง (Solid-state reference electrode) เพื่อนำมาใช้ร่วมกับพอลิเมอร์นำไฟฟ้าในการศึกษาการตอบสนองต่อ pH ของสารละลายด้วยเทคนิค Potentiometry แทนการใช้ขั้วไฟฟ้าอ้างอิงเชิงพาณิชย์ซึ่งมีขนาดใหญ่และมีสารละลายบรรจุภายใน เช่น Ag/AgCl เป็นต้น ดังนั้น เซนเซอร์วัด pH ที่เตรียมได้จากงานวิจัยนี้ จึงมีลักษณะเป็นเซนเซอร์วัด pH ชนิดพับงอได้แบบสำเร็จ (Integrated pH electrode) กล่าวคือมีทั้งขั้ววัด pH ที่เตรียมจากพอลิเมอร์นำไฟฟ้าและขั้วไฟฟ้าอ้างอิงชนิดของแข็งอยู่บนพลาสติกแผ่นเดียวกัน และอาจถือได้ว่าเป็นเซนเซอร์วัด pH ชนิดของแข็งทั้งหมด (All-solid-state pH sensor) ซึ่งสามารถนำไปประยุกต์ใช้วัด pH ของสารละลายบางระบบที่มีปริมาตรน้อยมากๆ เช่น ระบบทางชีวภาพ หรือ ระบบการวิเคราะห์แบบ Flow injection analysis เป็นต้น

PDF created with pdfFactory Pro trial version www.pdffactory.com

1.2 วัตถุประสงค์ของโครงการ

1.2.1) เพื่อศึกษาเทคนิคการเตรียมฟิล์มพอลิพีโรลบนแผ่นพลาสติก Fluorinated ethylene propylene copolymer (FEP) และศึกษาการตอบสนองต่อ pH

1.2.2) เพื่อศึกษาเทคนิคการเตรียมขั้วไฟฟ้าอ้างอิงชนิดของแข็ง และทดสอบการเปลี่ยนแปลงศักย์ไฟฟ้าในสารละลายต่างๆ เทียบกับขั้วไฟฟ้าอ้างอิงเชิงพาณิชย์

1.2.3) เพื่อสร้างต้นแบบเซนเซอร์วัด pH แบบสำเร็จชนิดพับงอได้

1.2.4) เพื่อสร้างผลงานวิจัยที่สามารถตีพิมพ์ในวารสารวิชาการระดับนานาชาติหรือสามารถจดทะเบียนสิทธิบัติได้

1.2.5) เพื่อสร้างความร่วมมือกับนักวิจัยอื่นๆ ในระดับนานาชาติ

1.3 ขอบเขตของการวิจัย

โครงการวิจัยนี้มีจุดประสงค์ที่จะพัฒนาเซนเซอร์วัด pH ชนิดพอลิพีโรลให้สามารถนำไปประยุกต์ใช้งานได้กว้างขวางขึ้น โดยจะเตรียมพอลิพีโรลที่โด๊ปด้วย HQS (PPy-HQS) ให้อยู่ในรูปของฟิล์มบางบนแผ่นพลาสติก FEP ซึ่งสามารถพับงอได้ รวมทั้งศึกษาการเตรียมขั้วไฟฟ้าอ้างอิงชนิดของแข็งชนิด Ag เพื่อนำมาใช้ร่วมกับ PPy-HQS/FEP แทนการใช้ขั้วไฟฟ้าอ้างอิงเชิงพาณิชย์

1.4 ประโยชน์ที่คาดหมายว่าจะได้รับจากโครงการวิจัย

1.4.1) ได้พัฒนาเซนเซอร์วัด pH ที่สามารถพับงอได้

1.4.2) สามารถเตรียมขั้วไฟฟ้าอ้างอิงชนิดของแข็งและนำไปใช้ร่วมขั้ววัด pH ชนิดพอลิพีโรลเพื่อเตรียมเซนเซอร์วัด pH ชนิดของแข็งทั้งหมด

1.4.3) ได้เพิ่มพูนความรู้และพัฒนาศักยภาพของนักวิจัย ซึ่งสามารถนำไปประยุกต์ใช้ในการเรียน การสอนได้

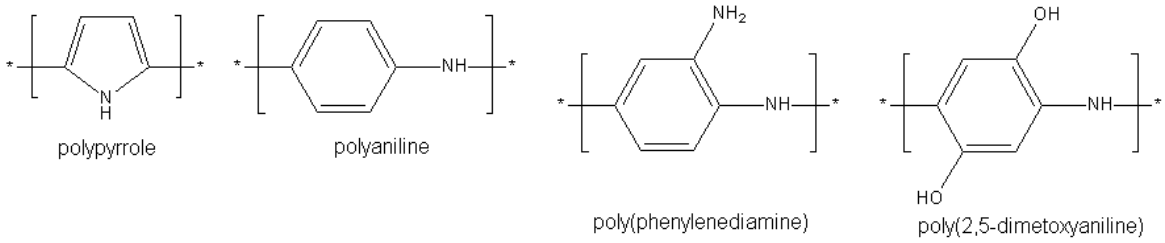
1.4.4) ได้ความร่วมมือกับบุคลากรและสถาบันในต่างประเทศ

1.4.5) สามารถนำผลงานที่ได้ตีพิมพ์ในระดับนานานชาติได้

1.5. ผลงานวิจัยที่เกี่ยวข้อง (Literature review)

พอลิเมอร์นำไฟฟ้าเป็นพอลิเมอร์ชนิดที่มีโครงสร้างแบบคอนจุเกตในสายโซ่ (Conjugated chain) กล่าวคือมีพันธะเดี่ยวสลับกับพันธะคู่ ดังแสดงในรูปที่ 1.1 ทำให้พอลิเมอร์เหล่านี้สามารถรับและให้อิเล็กตรอนได้ง่ายกว่าพอลิเมอร์ทั่วไป และแสดงพฤติกรรมคล้ายสารกึ่งตัวนำ (Semiconductor) สามารถนำไฟฟ้าเมื่อผ่านกระบวนการเติมสารโด๊ป (Doping process) และเป็นฉนวนเมื่อมีการดึงสารโด๊ปออก (Dedoping process)

PDF created with pdfFactory Pro trial version www.pdffactory.com



รูปที่ 1.1 โครงสร้างของพอลิเมอรนำไฟฟ้าบางชนิด

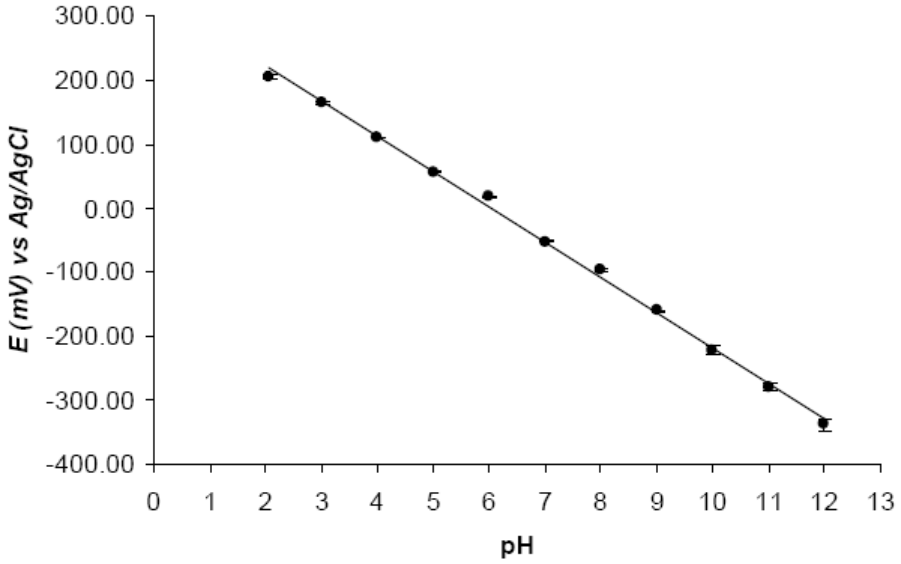
พอลิพีโรลเป็นพอลิเมอร์นำไฟฟ้าชนิดหนึ่งที่ถูกศึกษาอย่างแพร่หลายเพื่อนำมาประยุกต์ใช้งานในด้านต่างๆ รวมทั้งการใช้เป็นเครื่องมือตรวจวัดสาร (Sensor) [1-5] ทั้งนี้เนื่องจากฟิล์มพอลิพีโรลมีสมบัติการแลกเปลี่ยนไอออน ดังนั้นจึงสามารถนำมาใช้งานเป็น Ion-selective membrane หลายปีที่ผ่านมาได้มีการศึกษาการเปลี่ยนแปลงค่าศักย์ไฟฟ้าของฟิล์มพอลิพีโรลเมื่อสัมผัสกับสารละลายที่มีค่า pH ต่างๆ กัน [6-8] พบว่าการแลกเปลี่ยน H^+ ของฟิล์มพอลิพีโรลเกี่ยวข้องกระบวนการ Protonation และ Deprotonation ของพอลิพีโรล การเพิ่มค่าการตอบสนองต่อ pH ของ พอลิพีโรลทำโดยการเติมสารที่มีความว่องไวต่อการเปลี่ยนแปลง pH เช่น ควินไฮโดรน (Quinhydrone) ซึ่งเป็นสารที่มีการเปลี่ยนโครงสร้างสลับไปมาระหว่าง ไฮโดรควิโนน (Hydroquinone) และ ควินโนน (Quinone) เมื่ออยู่ใน pH ต่างๆ ดังเช่น ในปี 2008 W. Prissanaroon-Ouajai *et al.* [9] ได้ทำการสังเคราะห์ฟิล์มพอลิพีโรลด้วยเทคนิคพอลิเมอไรเซชันทางเคมีไฟฟ้าของมอนอเมอร์พีโรลแบบขั้นตอนเดียวบนขั้วเหล็กกล้าไร้สนิม โดยมีไฮโดรควิโนนมอนอ-ซัลโฟเนต (Hydroquinone monosulfonate, HQS) เป็นสารโด๊ป ผลการตอบสนองของขั้วพอลิพีโรล (PPy-HQS) ต่อ pH ของสารละลายมีความสัมพันธ์เชิงเส้นในช่วง pH 2-12 ซึ่งมีความชัน 50.54 $\pm$ 1.67 mV/pH ณ อุณหภูมิ 28^0C และใช้เวลาในการตอบสนองน้อยกว่า 1 นาที นอกจากนั้นขั้ว PPy-HQS ยังมีความสามารถในการผลิตซ้ำได้ จากการวิเคราะห์ด้วยเทคนิค UV-VIS และ XPS พบว่ากลไกการตอบสนองต่อ pH มาจากการเปลี่ยนแปลงทางเคมีของทั้งพอลิพีโรลและสารโด๊ป HQS

ในปี 2009 W. Prissanaroon-Ouajai *et al.* [10] ได้ทำการพัฒนาผลการตอบสนองต่อ pH ของฟิล์ม PPy-HQS บนขั้วเหล็กกล้าไร้สนิมโดยใช้สารโด๊ปร่วมชนิด Oxalic acid การเติมสารโด๊ปร่วมลงในปฏิกิริยาพอลิเมอไรเซชันทำให้เกิดชั้นของ Iron oxalate dihydrate ในช่วงเริ่มต้นปฏิกิริยา ทำให้การยึดติดระหว่างฟิล์มพอลิเมอร์และขั้วเหล็กกล้าไร้สนิมดีขึ้น ส่งผลให้ความชันของกราฟเทียบปรับของฟิล์มพอลิพีโรลที่มีสารโด๊ปร่วมสูงขึ้นเป็น 54.67 $\pm$ 0.70 mV/pH ในช่วง pH 2-12 ดังแสดงในรูปที่ 1.2 นอกจากนั้นยังช่วยให้ฟิล์มดังกล่าวมีอายุการใช้งานนานกว่า 50 วัน

การประยุกต์ใช้พอลิเมอร์นำไฟฟ้าเป็นเซนเซอร์ นิยมเตรียมให้อยู่ในรูปของฟิล์มบางที่เคลือบบนบนซับสเทรตที่ต้องการนำไปใช้เป็นเซนเซอร์ ในกรณีที่ซับสเทรตไม่นำไฟฟ้า (Insulating substrate) เช่น กระจก, Plexiglass [11] แผ่นอลูมินา [12] หรือแผ่นพลาสติกอื่นๆ นิยม

PDF created with pdfFactory Pro trial version www.pdffactory.com

เตรียมฟิล์มบางของพอลิเมอร์นำไฟฟ้าด้วยเทคนิคการพอลิเมอไรเซชันทางเคมี ซึ่งจำเป็นต้องเติมสารออกซิแดนซ์ (Oxidizing agent) เพื่อริเริ่มปฏิกิริยา อย่างไรก็ตาม แรงยึดติด (Adhesion) ระหว่างฟิล์มพอลิเมอร์ที่เคลือบกับซับสเทรตมีไม่มากนัก ทำให้ต้องมีการดัดแปรผิวหน้า (Surface modification) ของซับสเทรตก่อนด้วยวิธีต่าง ๆ เช่นในปี 2000 E.T. Kang *et al.* [13,14] ได้ทำดัดแปรผิวหน้าของ FEP และ Fluorinated ethylene propylene copolymer (FEP) ผ่านปฏิกิริยากราฟท์พอลิเมอไรเซชัน (Graft polymerization) กับ Glycidyl methacrylate (GMA) ก่อนนำมาเคลือบพอลิอะนิลีนด้วยวิธีทางเคมี พบว่า แรงยึดติดระหว่างซับสเทรตที่ดัดแปรผิวหน้ากับฟิล์มพอลิอะนิลีนสูงขึ้น เมื่อเทียบกับซับสเทรตที่ไม่ได้ดัดแปรผิวหน้า



รูปที่ 1.2 *กราฟเทียบปรับของของฟิล์มพอลิพีโรลที่โด๊ปด้วย HQS และ Oxalic acid [10]*

ในปี 2007 D.S. Sutar *et al.* [15] ได้ทำการดัดแปรผิวหน้าของซิลิกอนด้วยอะมิโนไซเลน (Amionosilane) ซึ่งทำการจัดเรียงตัวได้เองในระดับโมเลกุลเดี่ยว (Self-assembled monolayer) จากนั้นนำไปเคลือบพอลิอะนิลีนด้วยวิธีทางเคมี หมู่อะมิโนจากอะมิโนไซเลนทำหน้าที่เป็นจุดกำเนิดในการเรียงตัวของเส้นใยพอลิอะนิลีนตั้งฉากกับพื้นผิวของซิลิกอนและส่งผลให้ประสิทธิภาพการตอบสนองต่อแก๊สแอมโมเนียดีขึ้น กล่าวคือมีความว่องไวต่อความเข้มข้นน้อย ๆ ถึง 0.5 ppm และมีการตอบสนองภายใน 60-100 วินาที นอกจากนั้นการดัดแปรผิวหน้าของซิลิกอนด้วยอะมิโนไซเลนยังช่วยเพิ่มแรงยึดติดระหว่างซับสเทรตที่ดัดแปรผิวหน้ากับฟิล์มพอลิอะนิลีนด้วย

PDF created with pdfFactory Pro trial version www.pdffactory.com

อีกวิธีหนึ่งที่นิยมมากในการเตรียมฟิล์มบางของพอลิเมอร์นำไฟฟ้า ได้แก่ เทคนิคการพอลิเมอไรเซชันทางไฟฟ้าเคมี (Electrochemical polymerization) ปฏิกิริยาพอลิเมอไรเซชันจะเกิดขึ้นบนซับสเทรตเมื่อมีการป้อนศักย์หรือกระแสไฟฟ้าให้กับเซลล์อิเล็กโตรไลติก (Electrolytic cell) ซึ่งมีมอนอเมอร์และสารโด๊ปเป็นอิเล็กทรอไลต์ ทำให้ได้ฟิล์มพอลิเมอร์นำไฟฟ้าที่มีความบริสุทธิ์สูงและไม่มีการเจือปนจากสารออกซิแดนซ์ดังเช่นวิธีทางเคมี อย่างไรก็ตามซับสเตรทที่ใช้ในเทคนิคนี้ต้องทำหน้าที่เป็นขั้วไฟฟ้าจึงต้องนำไฟฟ้าได้ เช่น แพลตินัม ทอง และ กลาสสิคาร์บอน เป็นต้น ดังนั้นถ้าต้องการใช้ซับสเทรตชนิดพลาสติกซึ่งเป็นฉนวนไฟฟ้า จำเป็นต้องมีการดัดแปรผิวหน้าให้มีสมบัติเป็นโลหะ (Metallization) ก่อน ดังเช่น ในปี 2003 W. Prissanaroon *et. al.* [16] ได้เคลือบแผ่น FEP ด้วยฟิล์มบางของทองแดง โดยใช้เทคนิค Electroless deposition ซึ่งเกิดปฏิกิริยารีดอกซ์ระหว่าง $CuSO_4$ และ Formaldehyde แผ่น FEP ดังกล่าวถูกใช้เป็นซับสเทรตในการสังเคราะห์ฟิล์มพอลิพีโรลด้วยเทคนิคทางเคมีไฟฟ้า และในปี 2006 P. Hale *et al.* [17] ได้ประยุกต์ใช้เทคนิคการเตรียมแผ่นฟิล์ม PPy/FEP นี้ร่วมกับเทคนิค Micro-contact printing เพื่อเตรียมลวดลายขนาดเล็ก (5-80 μm) ของ PPy (PPy Micropattern) บน แผ่น FEP ได้

เทคนิค Potentiometry เป็นเทคนิคหนึ่งที่ใช้ทดสอบการตอบสนอง H^+ ของพอลิ-เมอร์นำไฟฟ้า โดยวัดความต่างศักย์ระหว่างขั้วไฟฟ้าที่เคลือบด้วยพอลิเมอร์นำไฟฟ้าและขั้วไฟฟ้าอ้างอิง (Reference electrode) อย่างไรก็ตามขั้วไฟฟ้าอ้างอิงที่ใช้ในเชิงพาณิชย์จะมีขนาดใหญ่ และมีสารละลายบรรจุอยู่ภายใน เช่น Ag/AgCl ทำให้ไม่สามารถประยุกต์ใช้งานได้กว้างมากนัก จากงานวิจัยที่ผ่านมา ได้มีนักวิจัยบางกลุ่มพยายามที่จะศึกษาการเตรียมขั้วไฟฟ้าอ้างอิงชนิดของแข็ง (Solid-state reference electrode) ซึ่งปราศจากสารละลายบรรจุอยู่ภายใน เพื่อนำมาใช้แทนขั้วไฟฟ้าอ้างอิงเชิงพาณิชย์ [18]

สำหรับการสังเคราะห์อนุภาคซิลเวอร์สำหรับการเตรียมขั้วไฟฟ้าอ้างอิงชนิดของแข็งทำได้หลายวิธีซึ่งทำให้ได้ลักษณะโครงสร้างและขนาดของอนุภาคซิลเวอร์แตกต่างกัน อาจขึ้นอยู่กับแหล่งกำเนิดซิลเวอร์ไอออน ตัวรีดิวซ์ สารให้ความคงตัว (Stabilizer) หรือตัวทำละลาย รวมทั้งขั้นตอนในการเตรียมด้วย จากงานวิจัยที่เกี่ยวข้องได้บอกถึงวิธีการเตรียมอนุภาคซิลเวอร์ในรูปแบบต่างๆ ดังนี้

ใน ค.ศ. 2005 H. Wang *et al.* [19] ได้ทำการเตรียมอนุภาคซิลเวอร์นาโนที่มีการกระจายตัวที่ดี (Well-dispersed silver nanoparticles) โดยวิธีปฏิกิริยารีดักชันทางเคมี ซึ่งใช้ Polyvinyl pyrrolidone (PVP) เป็นตัวทำให้อนุภาคซิลเวอร์นาโนมีการกระจายตัว โดยมี Silver nitrate ($AgNO_3$) เป็นแหล่งให้ Ag^+ และกลูโคสเป็นตัวรีดิวซ์และมีน้ำเป็นตัวทำละลาย ซึ่งการเตรียมโดยวิธีนี้พบว่าอนุภาคซิลเวอร์นาโนมีการกระจายตัวที่ดี และ PVP ก่อให้เกิดปฏิกิริยาระหว่าง Ag^+ และกลูโคสเพราะทำให้ H^+ มีความเสถียร สำหรับอนุภาคที่มีขนาดเส้นผ่านศูนย์กลางน้อยกว่า 50 นาโนเมตร N groupใน PVP จะเกิดการใช้อิเล็กตรอนร่วมกันกับ Ag^+ และสร้างชั้นปกป้องการจับกัน

PDF created with pdfFactory Pro trial version www.pdffactory.com

เป็นก้อนของอนุภาคซิลเวอร์นาโน ส่วนอนุภาคซิลเวอร์นาโนที่มีขนาดเส้นผ่านศูนย์กลางระหว่าง 500-1000 นาโนเมตร N group และ O group จะเกิดการใช้อิเล็กตรอนร่วมกับ Ag^{+} เช่นกัน

ใน ค.ศ. 2009 G.A.Martinez-Castanon *et al.* [20] ได้ทำการสังเคราะห์อนุภาคซิลเวอร์ จาก Silver nitrate (1 mmol $AgNO_3$) และใช้ Ascorbic acid เป็นตัวรีดิวซ์ พบว่าเมื่อเปลี่ยนอัตราส่วนความเข้มข้นของ Ag^{+}: Ascorbic acid แล้วทำให้ขนาดและโครงสร้างของอนุภาคซิลเวอร์ที่ได้แตกต่างกัน จากการวิเคราะห์ด้วยเทคนิค Scanning Electron Microscopy พบว่าที่อัตราส่วน 1:1 และ 1:2 ได้โครงสร้างแบบ Polyhedrons ส่วนที่อัตราส่วน 1:3 และ 1:4 ได้โครงสร้างแบบ Dendrites และขนาดของอนุภาคเงินอยู่ในช่วง 1.5 ถึง 15 ไมโครเมตร

ใน ค.ศ. 2009 A. Zielinska *et al.* [21] ได้ทำการศึกษาการเตรียมอนุภาคของซิลเวอร์ที่มีสีต่างกันจากความแตกต่างของตัวแปรต่างๆ ได้แก่ ชนิดของสารละลายซิลเวอร์ สารรีดิวซ์ และสารป้องกันการรวมตัวของอนุภาค พบว่าเมื่อใช้กรดแอสคอร์บิค (Ascorbic acid) เป็นสารรีดิวซ์และพอลิไวนิลแอลกอฮอล์ (Polyvinyl alcohol) เป็นสารป้องกันการรวมตัวของอนุภาค ส่งผลให้อนุภาคซิลเวอร์มีขนาดเล็ก แต่ถ้าใช้ PVP เป็นสารป้องกันการรวมตัว พบว่าอนุภาคซิลเวอร์ที่ได้มีขนาดใหญ่ขึ้น จากการวิเคราะห์ด้วยเทคนิค UV-VIS พบว่าอนุภาคคอลลอยด์ของซิลเวอร์นี้มีการดูดกลืนแสงที่ความยาวคลื่นประมาณ 410 นาโนเมตร เนื่องจากซิลเวอร์ไอออนจะถูกรีดิวซ์เป็นโลหะซิลเวอร์ (Ag^{0}) ในเฟสของน้ำที่สามารถยืนยันผลการวิเคราะห์ด้วยเทคนิค X-Ray Diffraction (XRD) ขนาดของอนุภาคซิลเวอร์ที่เกิดขึ้นอยู่ในช่วง 5-100 นาโนเมตร

ในปี 2006 W.Y. Liao *et al.* [22] ได้เตรียมขั้วไฟฟ้าอ้างอิงของแข็งชนิด Ag/AgCl ด้วยเทคนิค Screen printing โลหะเงินถูกสกรีนลงบนซับสเทรตชนิดอะลูมินา จากนั้นนำไปเคลือบ AgCl โดยการทำปฏิกิริยากับ $FeCl_3$ และเคลือบชั้นอิเล็กทรอไลต์ที่เตรียมจาก Agar gel ผสม KCl ขั้วไฟฟ้าอ้างอิงของแข็งที่เตรียมได้ไม่ว่องไวต่อไอออนหลายชนิด เช่น Na^{+}, K^{+}, Li^{+}, Ca^{2+}, NH_4^{+}, Cl^{-} เป็นต้น และเมื่อนำมาใช้ร่วมกับขั้ววัด pH ชนิด Iridium oxide ในการวัด pH ของสารละลายต่างๆ ทั้งสารละลายบัฟเฟอร์ สารละลายทั่วไป (น้ำ น้ำส้ม โคลา นม) และสารชีวภาพ (เซรั่ม เลือด) พบว่าค่า pH ที่วัดได้มีค่าใกล้เคียงกับค่า pH ที่วัดได้จากเครื่องวัด pH ในห้องปฏิบัติการ

ในปี 2007 N.H. Kwon *et al.* [23] ได้มีการเตรียมขั้วไฟฟ้าอ้างอิงของแข็งชนิด Ag/AgCl โลหะเงินถูกเคลือบด้วย AgCl ด้วยเทคนิคทางเคมีไฟฟ้า โดยการป้อนศักย์ไฟฟ้าคงที่ 0.5 V ในสารละลาย KCl และเคลือบชั้นอิเล็กทรอไลต์ที่เตรียมจากซิลิโคนผสม KCl อิ่มตัว จากการศึกษาด้วยเทคนิค Cyclic voltammetry และเทคนิค Potentiometry พบว่า ขั้วไฟฟ้าอ้างอิงของแข็งชนิด Ag/AgCl ที่เตรียมได้มีประสิทธิภาพดีใกล้เคียงกับขั้วไฟฟ้าอ้างอิง Ag/AgCl เชิงพาณิชย์ โดยศักย์ไฟฟ้ามีการเปลี่ยนแปลงเพียงเล็กน้อยเมื่ออยู่ในสารละลายที่มีไอออนชนิดต่างๆ นอกจากนั้น ยังทดสอบการใช้งานขั้วไฟฟ้าอ้างอิงของแข็งชนิด Ag/AgCl ที่เตรียมได้ในระบบ Flow cell เพื่อวิเคราะห์ pH และ pCO_2 ของเลือด ซึ่งพบว่าค่าที่วิเคราะห์ได้มีความใกล้เคียงกับการใช้ขั้วไฟฟ้าอ้างอิง Ag/AgCl เชิงพาณิชย์

PDF created with pdfFactory Pro trial version www.pdffactory.com

จากงานวิจัยที่ผ่านมา ทำให้เกิดแนวคิดที่จะพัฒนาเซนเซอร์วัด pH ชนิดพอลิพีโรล ให้สามารถนำไปประยุกต์ใช้งานได้กว้างขวางขึ้น โดยจะเตรียมพอลิพีโรลที่โด๊ปด้วย HQS (PPy-HQS) ให้อยู่ในรูปของฟิล์มบางบนแผ่นพลาสติกซึ่งสามารถพับงอได้ เช่น FEP รวมทั้งศึกษาสมบัติทางเคมีไฟฟ้า สมบัติเชิงพื้นผิวและผลการตอบสนองต่อ pH ของฟิล์ม PPy-HQS/FEP นอกจากนั้นยังมีการเตรียมขั้วไฟฟ้าอ้างอิงชนิดของแข็งเพื่อนำมาใช้ร่วมกับ PPy-HQS/FEP แทนการใช้ขั้วไฟฟ้าอ้างอิงเชิงพาณิชย์ ดังนั้นเซนเซอร์วัด pH ที่เตรียมได้จากโครงการวิจัยนี้ จึงมีลักษณะเป็นเซนเซอร์วัด pH ชนิดพับงอได้ชนิดของแข็งทั้งหมด ไม่มีสารละลายภายในบรรจุอยู่ ซึ่งในอนาคตสามารถนำไปประยุกต์ใช้วัด pH ของสารละลายบางระบบที่มีปริมาตรน้อยมากๆ เช่น ระบบทางชีวภาพ หรือ ระบบการวิเคราะห์แบบ Flow injection analysis เป็นต้น

โครงการวิจัยนี้เป็นการประยุกต์ใช้ทฤษฎีพื้นฐานทางเคมีร่วมกับเทคนิคการวิเคราะห์ทางพื้นผิวขั้นสูง (Advanced surface characterization) เช่น X-ray photoelectron spectroscopy (XPS) เพื่อศึกษาการเปลี่ยนแปลงทางเคมีบนพื้นผิวของ FEP รวมถึงศึกษาพื้นผิวของฟิล์มพอลิพีโรลและขั้วไฟฟ้าอ้างอิงที่เตรียมได้ แนวคิดและข้อมูลพื้นฐานจากโครงการวิจัยนี้ยังสามารถนำไปต่อยอดเพื่อพัฒนาเซนเซอร์วัดสารอื่นๆ ได้ต่อไปในอนาคต

PDF created with pdfFactory Pro trial version www.pdffactory.com

บทที่ 2
การทดลอง

2.1 สารเคมี

1) Pyrrole (Sigma-Aldrich Co., Ltd.)
2) Hydroquinone monosulfonate, HQS (Merck Ltd.)
3) Boric Acid (Ajex Finechem Co., Ltd.)
4) Citric Acid (Merck Ltd.)
5) Tri-sodium orthophosphate , $Na_3PO_4.10H_2O$ (Ajex Finechem Co., Ltd.)
6) Silver Nitrate , $AgNO_3$ (Fisher Scientific Co., Ltd.)
7) Fluorinated ethylene propylene copolymer film, FEP (Goodfellow Co., Ltd.)
8) N-[3(trimethoxysilyl)propyl]diethylenetriamine, TMS (Sigma-Aldrich Co., Ltd.)
9) Palladium chloride, $PdCl_2$ (Sigma-Aldrich Co., Ltd.)
10) Copper sulfate pentahydrate, $CuSO_4.5H_2O$ (Sigma-Aldrich Co., Ltd.)
11) Potassium sodium tartrate (Sigma-Aldrich Co., Ltd.)
12) Sodium hydroxide, NaOH (Ajex Finechem Co., Ltd.)
13) Formaldehyde (Ajex Finechem Co., Ltd.)
14) Glucose, $C_6H_{12}O_6$ (Fluka)
15) Ethylenediamine, EDA (Panreac Sinthesis)
16) Diethylamine (DEA) (Panreac Sinthesis)
17) Polyvinylpyrrolidone, PVP (Fluka)

2.2 อุปกรณ์และเครื่องมือ

1) แท่งเหล็กกล้าไร้สนิม เกรด 430
2) เครื่อง ultrasonic bath
3) เครื่องกำเนิดกระแสไฟฟ้า (GW Instek รุ่น GPC 3030D)
4) เครื่อง pH meter (Eutech รุ่น Cyberscan pH 1100)
5) เครื่อง Digital multimeter (Keithley รุ่น 2700)
6) เครื่อง X-ray photoelectron spectrometer (Kratos รุ่น Kratos Axis Ultra DLD Spectrometer)

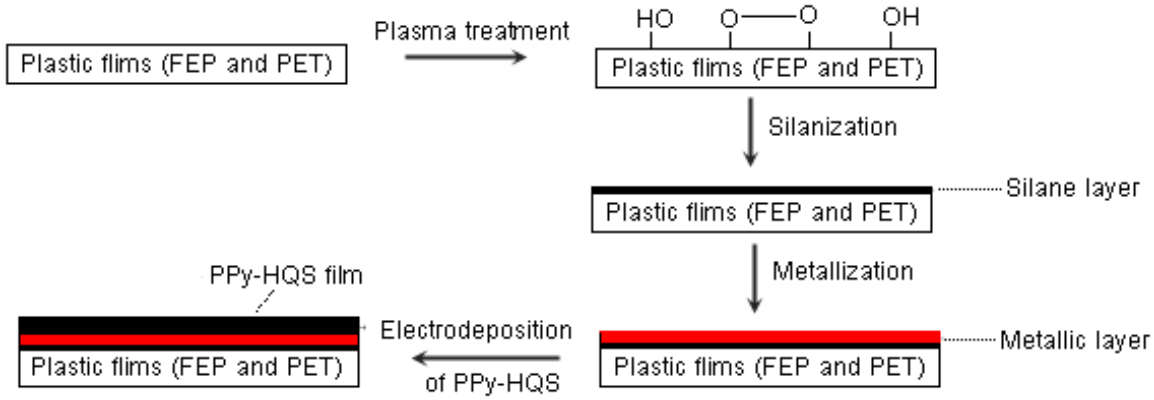
PDF created with pdfFactory Pro trial version www.pdffactory.com

7) เครื่อง Scanning Electron Microscope (JEOL รุ่น JSM-6380LV)
8) เครื่อง X-ray diffractometer (Philips รุ่น XPert)
9) เครื่องพลาสมา (Model PDC-32G, Harrick Scientific Corp., USA)

2.3 การทดลอง

2.3.1 การสังเคราะห์ฟิล์ม PPy บนฟิล์ม FEP

การสังเคราะห์ฟิล์ม PPy จะทำผ่านปฏิกิริยาพอลิเมอไรเซชันแบบเคมีไฟฟ้า (Electrochemical polymerization) บนขั้วหรือซับสเตรทที่นำไฟฟ้าได้ ดังนั้นฟิล์ม FEP จึงต้องมีการดัดแปรพื้นผิวด้วยกระบวนการ Plasma treatment, Silanization และ Metallization ตามลำดับ ดังแสดงในแผนภาพในรูปที่ 2.1



รูปที่ 2.1 แผนภาพขั้นตอนการเตรียม PPy บนฟิล์ม FEP

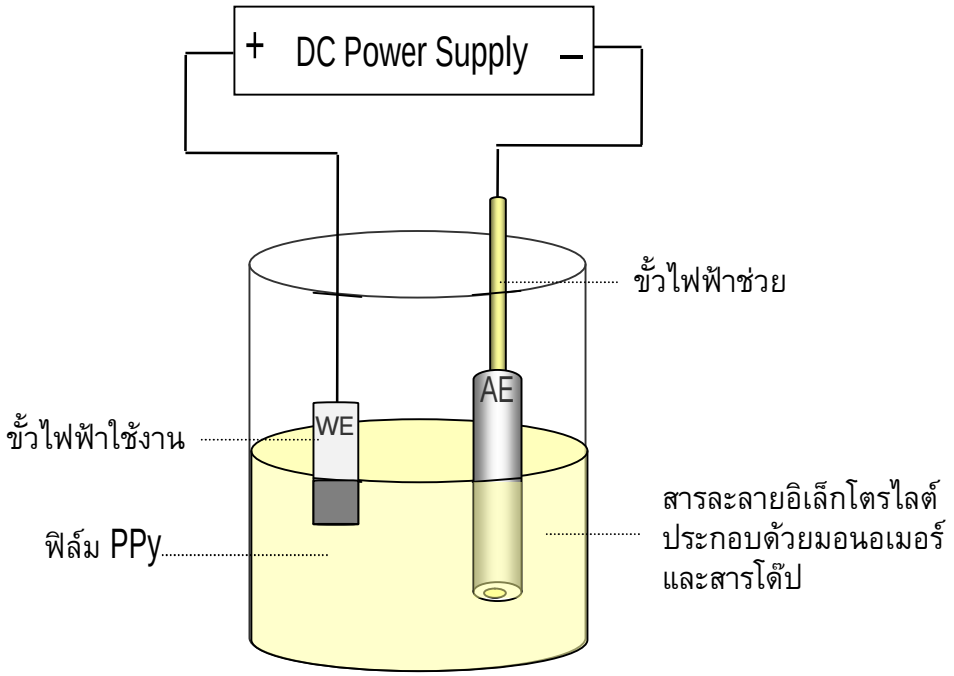
ฟิล์ม FEP ขนาด (20×40 mm^2) ถูกดัดแปรพื้นผิวของด้วยเทคนิคพลาสมาในบรรยากาศของแก๊สอาร์กอนความดัน 5 ปาสคาล โดยให้พลาสมากำลัง 18 W ความถี่ 11 Mz เป็นเวลา 300 วินาที จากนั้นทิ้งไว้ในบรรยากาศปกติอย่างน้อย 10 นาทีก่อนนำไปวิเคราะห์หรือนำไปใช้ในขั้นต่อไป

ฟิล์ม FEP ที่ผ่านการพลาสมาจะถูกนำไปเคลือบชั้นสารคู่ควบ (Coupling agent) เพื่อเพิ่มแรงยึดติดระหว่างฟิล์ม FEP และชั้นทองแดงที่จะเคลือบในขั้นถัดไป โดยสารคู่ควบที่ใช้คือ N-[3(trimethoxysilyl)propyl]diethylenetriamine (TMS) ความเข้มข้น 37.6 mM ในตัวทำละลายชนิด Dioxane ฟิล์ม FEP ถูกนำไปแช่ในสารละลาย TMS เป็นเวลา 1-120 นาที หลังจากนั้นนำไปล้างด้วย Dioxane เพื่อกำจัด TMS ที่ไม่ได้ทำปฏิกิริยาออกไป และทำฟิล์มให้แห้งโดยการเป่าด้วยแก๊สไนโตรเจน

PDF created with pdfFactory Pro trial version www.pdffactory.com

ฟิล์ม FEP ที่ผ่านการเคลือบ TMS แล้วจะถูกนำมาเพิ่มความสามารถในการนำไฟฟ้าโดยการเคลือบชั้นทองแดงผ่านกระบวนการ Electroless deposition เริ่มจากนำฟิล์มไปกระตุ้นด้วยตัวเร่งปฏิกิริยาชนิดพัลลาเดียม โดยการจุ่มฟิล์ม FEP ลงในสารละลายผสมของ $PdCl_2$ เข้มข้น 5.6 mM และ HCl เข้มข้น 270 mM เป็นเวลา 10 นาที จากนั้นนำฟิล์มดังกล่าวไปจุ่มใน Copper plating bath ซึ่งประกอบด้วย $CuSO_4.5H_2O$ เข้มข้น 34 mM, potassium sodium tartrate เข้มข้น 125 mM, NaOH เข้มข้น 250 mM และ Formaldehyde เป็นเวลา 10 นาที ฟิล์ม FEP ที่เคลือบชั้นทองแดง (Cu/FEP) ถูกทำความสะอาดโดยการล้างด้วยน้ำซ้ำหลายครั้งก่อนนำไปใช้เป็นขั้วไปใช้ในการสังเคราะห์ PPy ต่อไป

ฟิล์มพอลิพีโรล (Polypyrrole, PPy) ถูกเตรียมด้วยเทคนิคการพอลิเมอไรเซชันทางเคมีไฟฟ้าแบบศักย์คงที่ (Potentiostatic electropolymerization) ในสารละลายอิเล็กโตรไลต์ซึ่งประกอบด้วยมอนอเมอร์พีโรล เข้มข้น 50 mM (ซึ่งถูกทำให้บริสุทธิ์โดยการกลั่นแบบลดความดันซ้ำ 2 ครั้ง และเก็บมอนอเมอร์ที่กลั่นแล้วในที่มืด ที่มีอุณหภูมิประมาณ 4°C) และ Hydroquinone monosulfonate (HQS) เข้มข้น 100 mM โดยมีน้ำปราศจากไอออน (Deionized water, resistivity $\geq$ 18.2 MΩ·cm) หรือน้ำ DI เป็นตัวทำละลาย รูปที่ 2.2 แสดงแผนภาพเซลล์อิเล็กโตรไลติก (Electrolytic cell) ในการสังเคราะห์ฟิล์ม PPy ซึ่งมีฟิล์ม Cu/FEP เป็นขั้วทำงาน (Working electrode) และมีขั้วแพลตตินัมเป็นขั้วช่วย (Auxiliary electrode) โดยป้อนศักย์ไฟฟ้า 1.5 V เป็นเวลา 10 นาที หลังจากเกิดปฏิกิริยาตามเวลาที่กำหนด นำขั้วไฟฟ้าใช้งานที่เคลือบฟิล์ม PPy มาล้างด้วยน้ำ DI และเก็บไว้ในโถดูดความชื้นอย่างน้อย 4 ชั่วโมง ก่อนนำไปวิเคราะห์ต่อไป



รูปที่ 2.2 *แผนภาพเซลล์อิเล็กโตรไลติกในการสังเคราะห์ฟิล์ม PPy*

PDF created with pdfFactory Pro trial version www.pdffactory.com

2.3.2 การเตรียมขั้วไฟฟ้าอ้างอิง Ag ชนิดของแข็ง

อนุภาคซิลเวอร์ถูกสังเคราะห์ด้วยเทคนิคทางเคมี มีองค์ประกอบในการสังเคราะห์ คือ Silver Nitrate ($AgNO_3$), Glucose ทำหน้าที่เป็นตัวรีดิวซ์ (Reducing agent) และ Polyvinylpyrrolidone (PVP) ใช้เป็นสารคงความเสถียร (Stabilizer) โดยมีตัวเร่งปฏิกิริยา คือ Ethylenediamine (EDA) หรือ Diethylamine (DEA) โดยมีการปรับเปลี่ยนสภาวะในการทดลอง ดังนี้

ตารางที่ 2.1 สภาวะในการสังเคราะห์อนุภาคซิลเวอร์

Batch No.	ความเข้มข้น (mM)				ความเข้มข้น PVP
	[$AgNO_3$]	[Glucose]	[EDA]	[DEA]	
B1	100	50	50	-	-
B2	100	100	100	-	-
B3	100	50	-	100	-
B4	100	100	-	100	-
B5	100	100	100	-	1g/100 ml
B6	100	100	100	-	5g/100 ml

การสังเคราะห์เริ่มจากเตรียมสารละลายกลูโคสเข้มข้น กวนสารละลายกลูโคสด้วย Magnetic Stirrer เติม $AgNO_3$ จากนั้นกวนสารละลายผสมให้เข้ากันประมาณ 5 นาที เติมตัวเร่งปฏิกิริยา และกวนสารละลายต่อเนื่อง 3 ชั่วโมง จากนั้นทำการกรองสารละลายโดยระบบความดันสุญญากาศ นำตะกอนที่ได้ไปอบที่อุณหภูมิ 60-70 °C จากนั้นชั่งน้ำหนักและคำนวณ หาร้อยละผลผลิต

อนุภาคซิลเวอร์ที่ถูกเตรียมในสภาวะที่เหมาะสมจะถูกนำไปผสมกับสารละลายพอลิ-เมอร์ชนิด PVP ในอัตราส่วน Ag:PVP (70:30) เพื่อนำไปพิมพ์สกรีนบนแผ่นพลาสติก และนำไปใช้เป็นขั้วอ้างอิงร่วมกับขั้ว PPy ต่อไป

สำหรับการเตรียมขั้วไฟฟ้าอ้างอิงชนิดของแข็ง Ag บนเหล็กกล้าไร้สนิม ด้วยเทคนิคการเคลือบด้วยเคมีไฟฟ้าทำได้โดยการสังเคราะห์โลหะเงินจากสารละลาย 1% $AgNO_3$ ลงบนแท่งเหล็กกล้าไร้สนิมที่ทำการขัดให้เรียบและทำความสะอาดแล้ว โดยเทคนิคทางเคมีไฟฟ้าแบบโพแทน-ชิโอสแตติกในระบบที่มีขั้วไฟฟ้าใช้งานและขั้วไฟฟ้าช่วยเป็นเหล็กกล้าไร้สนิม ให้แรงเคลื่อนไฟฟ้าเท่ากับ 1.5 V เป็นเวลา 30 นาที หลังจากนั้นล้างขั้วไฟฟ้าอ้างอิงชนิดของแข็งที่เตรียมได้ด้วยน้ำกลั่น แล้วเก็บในโถดูดความชื้นเป็นเวลา 1 วัน ก่อนการนำไปใช้งาน

PDF created with pdfFactory Pro trial version www.pdffactory.com

2.3.3 การวิเคราะห์เชิงพื้นผิว

เทคนิคทางสเปกโตรสโคปีที่ใช้ในการวิเคราะห์เชิงพื้นผิวของฟิล์ม FEP ก่อนและหลังการดัดแปรพื้นผิวขั้นต่างๆ รวมทั้งพื้นผิวของ PPy ในโครงการวิจัยนี้ได้แก่ Scanning Electron Microscopy และ X-ray Photoelectron Spectroscopy สำหรับการวิเคราะห์ด้วยเทคนิค X-ray Photoelectron Spectroscopy นั้นได้รับความอนุเคราะห์จาก Assoc. Prof. Paul Pigram นักวิจัยที่ปรึกษา ในการส่งชิ้นงานตัวอย่างไปวิเคราะห์ที่ Centre for Materials and Surface Science (CMSS), La Trobe University ประเทศออสเตรเลีย

2.3.3.1 Scanning Electron Microscopy

Scanning Electron Microscopy (SEM) เป็นเทคนิคที่ใช้ในการวิเคราะห์ลักษณะพื้นผิวทางกายภาพของสารตัวอย่างแบบสามมิติ รวมทั้งสามารถวิเคราะห์หาองค์ประกอบของสารตัวอย่างได้ด้วย เทคนิค SEM มีกำลังขยายสูงสุดถึง 100,000 เท่า โดยสร้างภาพจากสัญญาณที่สะท้อนจากสารตัวอย่างเมื่อถูกยิงด้วยลำอิเล็กตรอนซึ่งมีความยาวคลื่นสั้น ทำให้ SEM สามารถแยกแยะเชิงระยะได้ถึง 0.2 nm และด้วยความสามารถในการบีบอิเล็กตรอนให้เป็นมุมแคบได้ ทำให้ได้ภาพที่มีแสดงความลึกของพื้นผิวได้ ในการวิเคราะห์พื้นผิวของฟิล์ม PPy ชิ้นงานจะถูกนำไปติดบน Stub และเคลือบด้วยทองก่อนการวิเคราะห์ทุกครั้ง

2.3.3.2 X-ray Photoelectron Spectroscopy

X-ray Photoelectron Spectroscopy (XPS) เป็นเทคนิคที่ใช้ในการวิเคราะห์องค์ประกอบของพื้นผิวที่ความลึกประมาณ 5 – 10 nm โดยการยิงรังสีเอกซ์ (X-ray) ที่ทราบพลังงาน ($h\nu$) ไปยังพื้นผิว อิเล็กตรอนที่อยู่ในชั้นพลังงานต่างๆ ของอะตอมจะหลุดออกมา และเรียกอิเล็กตรอนเหล่านี้ว่า โฟโตอิเล็กตรอน (Photoelectron) พลังงานจลน์ (Kinetic energy, E_k) ของโฟโตอิเล็กตรอนจะถูกวัดโดยเครื่องวัดพลังงาน (Energy analyzer) พลังงานยึดเหนี่ยว (Binding energy, E_b) ของอิเล็กตรอนซึ่งเป็นค่าเฉพาะของอะตอมแต่ละชนิด จะถูกคำนวณตามสมการที่ (2.1)

$$E_b = h\nu - E_k \qquad (2.1)$$

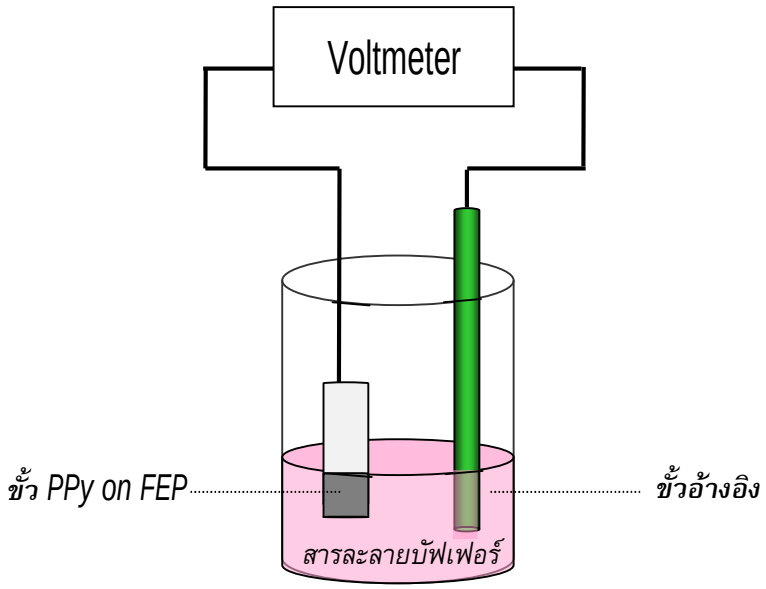
พลังงานยึดเหนี่ยวของอิเล็กตรอนเป็นค่าเฉพาะของอะตอมแต่ละชนิด ดังนั้นจึงสามารถบอกชนิดของธาตุที่เป็นองค์ประกอบบนพื้นผิวได้ และเนื่องจากค่าพลังงานยึดเหนี่ยวของอะตอม ขึ้นอยู่กับสภาวะแวดล้อมของอะตอมเหล่านั้น XPS จึงให้ข้อมูลเกี่ยวกับสภาวะทางเคมี (Chemical state) หรือ พันธะเคมี (Chemical bonding) ได้ด้วย นอกจากนั้น XPS ยังสามารถใช้ในการวิเคราะห์เชิงปริมาณได้ด้วย

PDF created with pdfFactory Pro trial version www.pdffactory.com

โครงการวิจัยนี้ใช้เครื่อง XPS รุ่น Kratos Axis Ultra DLD ซึ่งประกอบด้วยแหล่งกำเนิดรังสีเอกซ์ชนิด Al Kα (พลังงาน 1486.6 eV) ทำงานที่ 150 วัตต์ สเปกตรัมแบบสำรวจ (Survey spectrum) และสเปกตรัมแบบความละเอียดสูง (High-resolution region spectrum) ถูกบันทึกโดยใช้ pass energy เท่ากับ 160 eV และ 20 eV ตามลำดับ เครื่องมือวิเคราะห์ถูกเทียบปรับ (Calibration) โดยใช้พีคของ Au $4f_{7/2}$ ซึ่งมีพลังงานยึดเหนี่ยวเท่ากับ 83.98 eV ส่วนเส้นสเปกตรัมที่ได้ถูกปรับให้ถูกต้องด้วยการอ้างอิงกับ พีคของ C–C ซึ่งมีพลังงานยึดเหนี่ยวเท่ากับ 285.0 eV พื้นที่ในการวิเคราะห์เท่ากับ 700 μm × 300 μm การวิเคราะห์เส้นสเปกตรัมทำโดยใช้โปรแกรม CasaXPS software (version 2.0.37, Casa Software Ltd. (UK))

2.3.4 การวิเคราะห์ผลการตอบสนองต่อ pH ด้วยเทคนิค Potentiometry

Potentiometry เป็นวิธีการวิเคราะห์หาปริมาณของสารตัวอย่าง โดยการวัดค่าศักย์เซลล์เคมีไฟฟ้าของวงจรที่ประกอบด้วยขั้วไฟฟ้าสองขั้ว ได้แก่ ขั้วไฟฟ้าใช้งานและขั้วไฟฟ้าอ้างอิงกับสารละลายตัวอย่าง ดังแสดงในรูปที่ 2.3 ณ สภาวะสมดุลของการดำเนินปฏิกิริยาเคมีแบบผันกลับของสารละลายตัวอย่างนั้น ซึ่งเป็นสภาวะที่แทบไม่มีการไหลของกระแสเกิดขึ้นภายในวงจรเลย



รูปที่ 2.3 *เซลล์ไฟฟ้าเคมีที่ใช้ในการทดสอบการตอบสนองต่อ pH ด้วยเทคนิค Potentiometry*

การเกิดปฏิกิริยาเคมีของสารตัวอย่างเกิดที่บริเวณผิวหน้าของขั้วไฟฟ้าใช้งาน หรือเรียกอีกอย่างว่า ขั้วไฟฟ้าบ่งชี้ (Indicating electrode) ดังนั้น ศักย์ของเซลล์ (E) จะสัมพันธ์กับความเข้มข้นของสารละลายตัวอย่างตามสมการเนินสต์ (Nernst's equation) [24] สำหรับการวัดความเข้มข้นของไอออนไฮโดรเจน (H^+) หรือ ค่า pH ด้วยเทคนิค Potentiometry จะมีความสัมพันธ์กับศักย์เซลล์ของขั้วไฟฟ้าใช้งาน ดังสมการ (2.2)

PDF created with pdfFactory Pro trial version www.pdffactory.com

$$E = E^{\circ} - \frac{(2.303RT)}{(nF)} \log[H^{+}] \qquad (2.2)$$

เมื่อ E^0 เท่ากับศักย์ไฟฟ้ามาตรฐานของเซลล์, R เท่ากับค่าคงที่ของแก๊ส, T เท่ากับอุณหภูมิสัมบูรณ์F เท่ากับค่าคงที่ฟาราเดย์ (96,487 คูลอมบ์ต่อโมล) และ n คือจำนวนอิเล็กตรอนที่เกี่ยวข้อง สำหรับn = 1 (H^+) ที่อุณหภูมิ 25^0C จะได้สมการ (2.3)

$$E = E^{\circ} + 0.0591\text{pH} \qquad (2.3)$$

โดยหมายถึงค่าศักย์ของขั้วไฟฟ้าใช้งานเปลี่ยนแปลง 59.1 mV เมื่อ pH ของสารละลายเปลี่ยนไป 1 หน่วย ซึ่งเป็นไปตามความสัมพันธ์ตามสมการเนินสต์

โครงการวิจัยนี้ใช้ขั้วเหล็กกล้าไร้สนิมเคลือบฟิล์ม PPy เป็นขั้วไฟฟ้าใช้งานเพื่อวัดศักย์ไฟฟ้าของเซลล์เทียบกับขั้วอ้างอิง ในสารละลายบัฟเฟอร์ ก่อนใช้งานทุกครั้งต้องทำการปรับสภาพ (Conditioning) ของฟิล์ม PPy โดยการแช่ในสารละลายปรับสภาพ (Conditioning solution) ที่เตรียมจาก สารละลาย HQS เข้มข้น 50 mM เป็นเวลาอย่างน้อย 1 วัน และเมื่อต้องการใช้งานให้นำมาล้างด้วยน้ำ DI

2.3.4.1 <u>กราฟเทียบปรับ (Calibration curve)</u>

กราฟเทียบปรับ เป็นกราฟมาตรฐานระหว่างศักย์เซลล์ กับความเข้มข้นของ H^+ ในเทอมของ pH โดยเป็นความสัมพันธ์เชิงเส้นตรง มีค่าความชันกราฟ (Slope) คงที่ ณ อุณหภูมิหนึ่งๆ เส้นกราฟนี้ใช้ในการเทียบหา pH ในสารตัวอย่างเมื่อรู้ค่าศักย์เซลล์ของสารตัวอย่าง

โครงการวิจัยนี้จะสร้างกราฟเทียบปรับ โดยวัดศักย์ของเซลล์ไฟฟ้า (E) ที่มีขั้วไฟฟ้าใช้งานเป็นขั้วเหล็กกล้าไร้สนิมเคลือบฟิล์ม PPy และขั้วไฟฟ้าอ้างอิงเป็น Ag/AgCl ในสารละลายบัฟเฟอร์ที่มี pH ต่างๆ ในช่วง pH 1 – 13 ที่อุณหภูมิห้อง (28 ^{0}C) ศักย์ไฟฟ้าของเซลล์จะถูกอ่านด้วยเครื่อง 2700 digital multimeter/data acquisition system (Keithley, US) และบันทึกโดยใช้โปรแกรม Xlink 2700 จนกระทั่งศักย์ไฟฟ้าเข้าสู่สภาวะคงที่ หรือตามเวลาที่กำหนด

สารละลายบัฟเฟอร์ที่ใช้เป็นระบบ Universal buffer solution ซึ่งเตรียมจากสารละลายผสมของ 0.05 M Citric acid ($C_6H_8O_7$), 0.2 M Boric acid (HBO_3) และ 0.1 M trisodium ortophosphate.$12H_2O$ ($Na_3PO_4.12H_2O$) ในอัตราส่วนต่างๆ โดยมีน้ำ DI เป็นตัวทำละลาย [25] ดังแสดงในตารางที่ 2.1 ค่า pH ที่แท้จริงของสารละลายบัฟเฟอร์วัดโดยใช้ขั้วไฟฟ้าเยื่อแก้ว และบันทึกโดย 510 pH meter (Eutech, US)

PDF created with pdfFactory Pro trial version www.pdffactory.com

2.3.5 การวิเคราะห์อนุภาคซิลเวอร์

ในการศึกษาโครงสร้างของผลึก ขนาดของอนุภาคและการวิเคราะห์องค์ประกอบทางเคมีของอนุภาคซิลเวอร์ ด้วยเทคนิค X-ray Diffraction Spectroscopy ทำได้โดยการยิงรังสีเอ็กซ์ที่เกิดจากการปลดปล่อยพลังงานเนื่องจากอิเล็กตรอนของโลหะทองแดงในชั้น L-Shell ลงมาแทนที่อิเล็กตรอนในชั้น K-Shell (λ = 0.1542 nm CuKα) เมื่อรังสีเอ็กซ์ตกกระทบกับอนุภาคซิลเวอร์จะเกิดการเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์ทำมุมกับระนาบของอนุภาคซิลเวอร์เป็นมุม 2θ ซึ่งจะถูกตรวจวัดโดยอุปกรณ์ตรวจจับรังสีเอ็กซ์ ซึ่งข้อมูลที่ได้จะนำไปเปรียบเทียบกับข้อมูลมาตรฐานของอนุภาคซิลเวอร์ที่บริสุทธิ์และข้อมูลมาตรฐานของซิลเวอร์ออกไซด์เพื่อพิสูจน์ว่าอนุภาคซิลเวอร์ที่สังเคราะห์ได้มีความบริสุทธิ์และมีลักษณะโครงสร้างผลึกเป็นอย่างไร

สำหรับการศึกษาค่าความต้านทานการนำไฟฟ้า (Resistivity) ทำโดยการนำอนุภาคซิลเวอร์ที่สังเคราะห์ได้ ใส่ลงในแม่พิมพ์จากนั้นทำการอัดด้วยเครื่องอัด ที่ความดัน 3.5 บาร์ เป็นเวลา 7 นาทีจะได้แผ่นซิลเวอร์ซึ่งมีลักษณะสีเงินวาว ดังรูปที่ 2.4 นำไปวัดค่าความต้านทานการนำไฟฟ้าด้วยเครื่อง Multimeter 2700 บริษัท KEITHLEY โดยใช้เทคนิคการวิเคราะห์แบบ RESIS2

ตารางที่ 2.2 การเตรียมสารละลาย pH บัฟเฟอร์ (ปริมาตรรวม 200 ml)

pH	ปริมาตร (ml) ของสารละลาย 0.2 M H_3BO_3 และ 0.05 M $C_6H_8O_7$	ปริมาตร (ml) ของสารละลาย 0.1 M $Na_3PO_4 \cdot 12H_2O$
2	195	5
3	176	23
4	155	45
5	134	66
6	118	82
7	99	101
8	85	115
9	69	131
10	54	146
11	44	156
12	17	183

PDF created with pdfFactory Pro trial version www.pdffactory.com

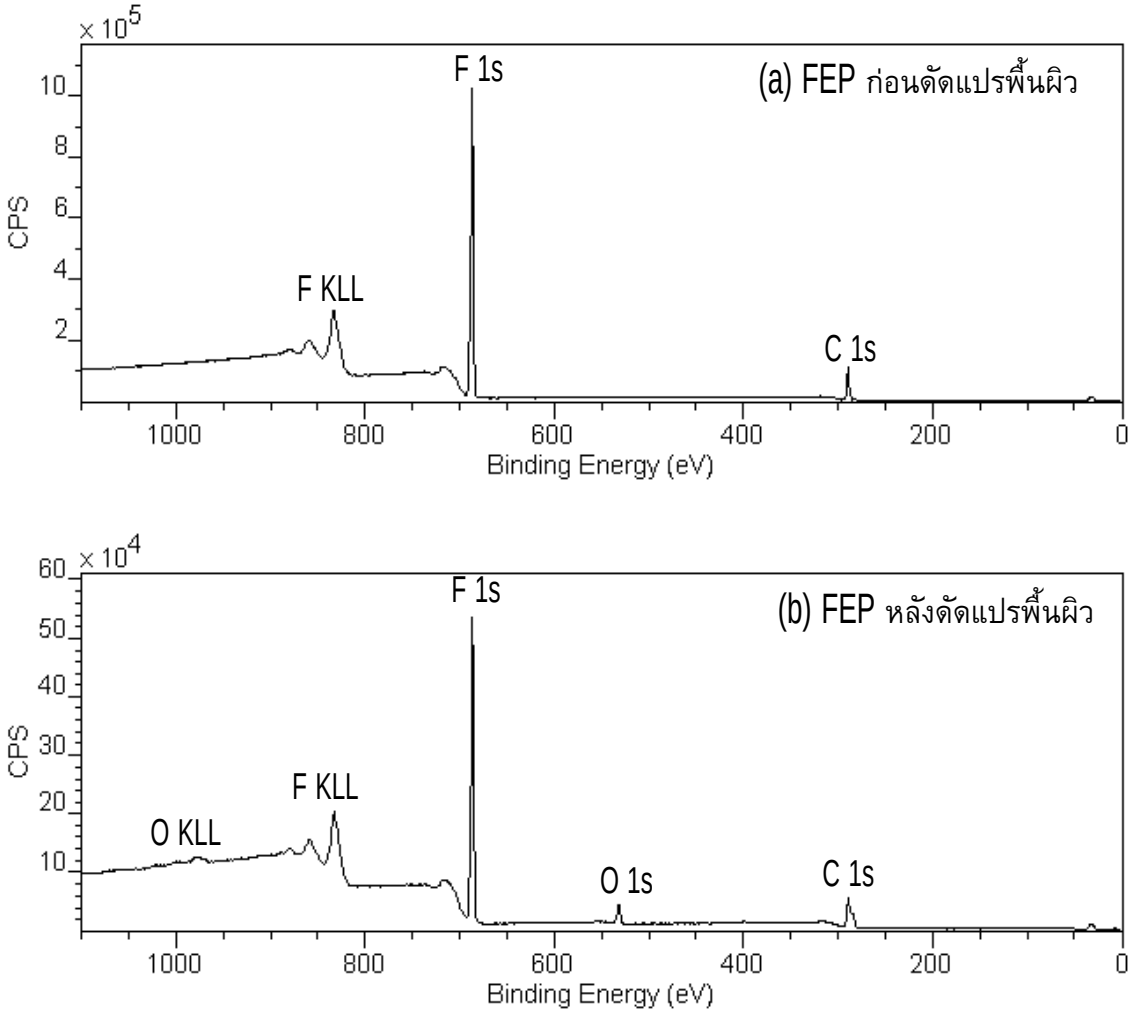
รูปที่ *2.4 อนุภาคซิลเวอร์ที่ถูกอัดเป็นแผ่นสำหรับว่าค่าการนำไฟฟ้า*

PDF created with pdfFactory Pro trial version www.pdffactory.com

บทที่ 3

ผลการทดลองและวิจารณ์ผลการทดลอง

3.1 การดัดแปรพื้นผิวฟิล์ม FEP สำหรับใช้เป็นขั้วไฟฟ้าในการสังเคราะห์ PPy



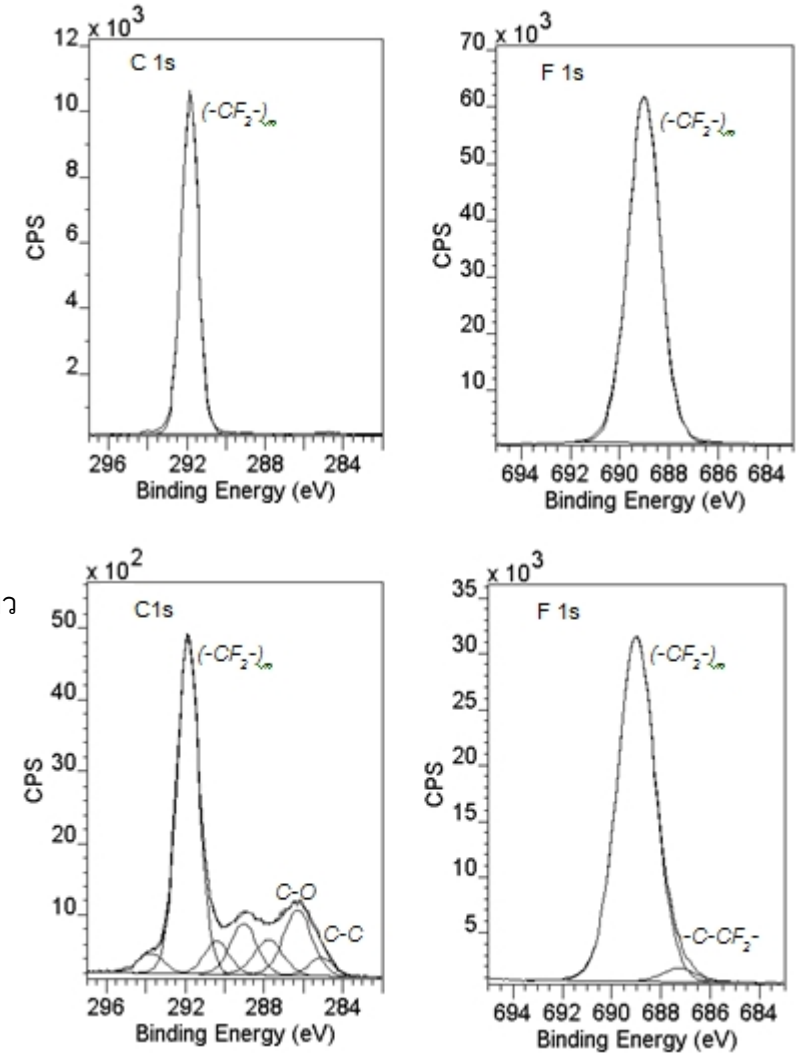
รูปที่ 3.1 สเปกตรัม XPS ชนิด Survey scan ของฟิล์ม FEP ก่อนและหลังการดัดแปรพื้นผิวด้วยกระบวนการพลาสมาในบรรยากาศของแก๊สอาร์กอนเป็นเวลา 5 นาที

PDF created with pdfFactory Pro trial version www.pdffactory.com

รูปที่ 3.1 แสดงสเปกตรัม XPS ชนิด Survey scan ของฟิล์ม FEP ก่อนและหลังการดัดแปรพื้นผิวด้วยกระบวนการพลาสมาในบรรยากาศของแก๊สอาร์กอนเป็นเวลา 5 นาที พบว่าพื้นผิว FEP ก่อนการดัดแปรพบพีค F1s (689 eV) และ C1s (291 eV) เท่านั้น โดยอัตราส่วนของพื้นที่ใต้พีคทั้งสอง [F]/[C] มีค่าประมาณ 2.1 ซึ่งสอดคล้องกับโครงสร้างของ FEP แต่หลังจากผ่านการดัดแปรพื้นผิวด้วยกระบวนการพลาสมาในบรรยากาศของแก๊สอาร์กอนและทิ้งไว้ในบรรยากาศปกติแล้วพบว่าอัตราส่วนของพื้นที่ใต้พีคทั้งสอง [F]/[C] ลดลงเหลือ 1.5 และยังพบสัญญาณของ O1s (530 eV) ด้วย

(a) FEP ก่อนดัดแปรพื้นผิว

(b) FEP หลังดัดแปรพื้นผิว



รูปที่ 3.2 สเปกตรัม XPS ชนิด High-resolution scan ของฟิล์ม FEP ก่อนและหลังการดัดแปรพื้นผิวด้วยกระบวนการพลาสมาในบรรยากาศของแก๊สอาร์กอน

PDF created with pdfFactory Pro trial version www.pdffactory.com

สเปกตรัม XPS ชนิด High-resolution scan ของ C1s และF1s ของฟิล์ม FEP ก่อนการดัดแปรพื้นผิวด้วยกระบวนการพลาสมาในบรรยากาศของแก๊สอาร์กอน (รูปที่ 3.2a) แสดงลักษณะของพีคที่มีความสมมาตรบอกถึงองค์ประกอบของฟิล์มมี C และ F แบบเดียว คือ $(–CF_2–)_n$ ซึ่งสอดคล้องกับหน่วยซ้ำของ FEP แสดงว่า FEP ก่อนดัดแปรพื้นผิวมีความบริสุทธิ์สูงปราศจากสิ่งเจือปน

หลังจากผ่านการพลาสมาพบลักษณะของพีค C1s และ F1s เปลี่ยนเป็นเป็นแบบไม่สมมาตร (รูปที่ 3.2b) ทั้งนี้เนื่องจากการเกิดของออกซิเจน เมื่อพิจารณาพีค C1s พบว่าเกิดพีคเล็กๆ ที่พลังงานยึดเหนี่ยวระหว่าง 285 eV และ 290 eV ซึ่งแสดงถึงสารประกอบไฮโดรคาร์บอน คาร์บอนและฟลูออรีนที่ถูกออกซิไดส์ เช่น C-C, (285.0 eV), C-O, C-CF (286.5 eV), C=O, C-F (288.0 eV), O-C=O, HFC-CF_2 (289.0 eV) and CF-$(CF_2)_n$ (289.9 eV) [26-27]. สำหรับพีค F1s ก็เช่นเดียวกัน นอกจากพบพีคหลักของ $(–CF_2–)_n$ ที่พลังงานยึดเหนี่ยว 689.0 eV แล้วยังพบพีคที่พลังงานยึดเหนี่ยว 687.2 eV ซึ่งแสดงถึง C-CF_2 ด้วย

ตารางที่ 3.1 *พลังงานยึดเหนี่ยวที่วิเคราะห์ได้จากสเปกตรัม XPS* ***ของ*** *ของฟิล์ม FEP ก่อนและหลังการดัดแปรพื้นผิวด้วยกระบวนการพลาสมาในบรรยากาศของแก๊สอาร์กอน*

พีค	พลังงานยึดเหนี่ยว (eV)	Chemical state
C1s	285.0	C-C
	286.5	C-O, C-CF
	288.0	C=O, C-F
	289.0	O-C=O, HFC-CF_2
	289.9	CF-$(CF_2)_n$
	291.8	$(-CF_2-)_n$
	293.5	C-CF_3, OCF_2
F1s	687.2	C-CF_2
	689.0	$(–CF_2–)_n$
O1s	532.5	C=O
	533.8	C-O
	534.8	O-C=O

PDF created with pdfFactory Pro trial version www.pdffactory.com

ตารางที่ 3.2 *ข้อมูลของฟิล์ม FEP ก่อนและหลังการดัดแปรพื้นผิวด้วยกระบวนการพลาสมาในบรรยากาศของแก๊สอาร์กอน*

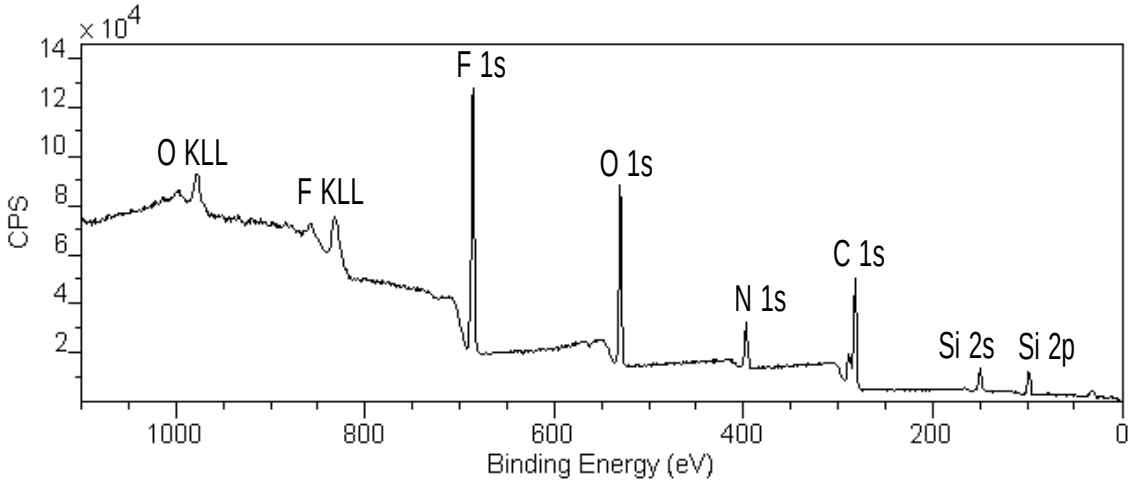
	ก่อนการดัดแปรพื้นผิว	หลังการดัดแปรพื้นผิว
อัตราส่วน [O]/[C][a]	0	0.16 ± 0.2
อัตราส่วน [F]/[C][a]	2.1 ± 0.1	1.5 ± 0.1
มุมสัมผัส (องศา)[b]	117.0 ± 1.5	82.2 ± 2.0

[a] คำนวณจากพื้นที่ใต้พีคของสเปกตรัม XPS แบบ Wide scan

[b] ค่ามุมสัมผัสวัดโดยใช้น้ำเป็นของเหลวในการทดสอบ

จากข้อมูลในตารางที่ 3.2 ค่ามุมสัมผัสของของฟิล์ม FEP ก่อนมีค่า 118.0±1.5 องศา แสดงให้เห็นว่าก่อนการดัดแปรพื้นผิวฟิล์ม FEP มีความไม่ชอบน้ำมาก (Hydrophobic) หลังการดัดแปรพื้นผิวเป็นเวลา 5 นาทีค่ามุมสัมผัสลดลงเหลือเพียง 82.2±2.0 ซึ่งสอดคล้องกับการเพิ่มขึ้นของอัตราส่วน [O]/[C] แสดงว่าการดัดแปรพื้นผิวด้วยเทคนิคพลาสมานี้พื้นผิว FEP มีขั้วมากขึ้นและมีหมู่ฟังก์ชันมากขึ้นซึ่งเหมาะสำหรับการทำปฏิกิริยากับสารคู่ควบชนิด Aminosilane ในขั้นต่อไป โดยต่อไปนี้จะแทนฟิล์ม FEP ที่ผ่านการดัดแปรพื้นผิวด้วยเทคนิคพลาสมาในบรรยากาศของแก๊สอาร์กอนด้วย “Ar-FEP”

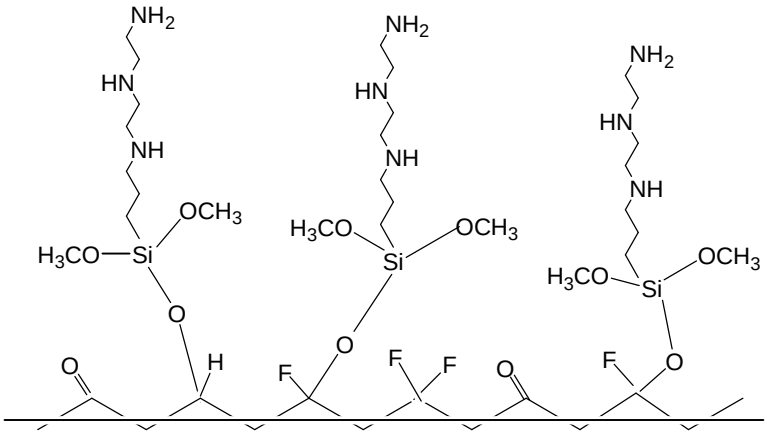
รูปที่ 3.3 แสดงสเปกตรัม XPS ชนิด Survey scan ของฟิล์ม Ar-FEP หลังจากทำปฏิกิริยา Silaninzation ใน N-[3(trimethoxysilyl)propyl]diethylenetriamine (TMS) ซึ่งเป็นสารคู่ควบประเภท Aminosilane โดยนอกจากจะพบ C1s, F1s และ O1s ซึ่งเป็นองค์ประกอบเดิมของฟิล์ม Ar-FEP แล้ว ยังพบพีคของ Si2p (100 eV), Si2s (150 eV) และ N1s (400 eV) ด้วยซึ่งแสดงถึงชั้นของ TMS ที่ทำปฏิกิริยากับ Ar-FEP ดังแสดงในรูปที่ 3.4



รูปที่ 3.3 *สเปกตรัม XPS ชนิด Survey scan ของฟิล์ม Ar-FEP หลังการกระบวนการ Silanization*

PDF created with pdfFactory Pro trial version www.pdffactory.com

จากการวิเคราะห์พื้นที่ใต้พีคของ N1s และ Si2p จากสเปกตรัม XPS ชนิด Survey scan ของฟิล์ม Ar-FEP หลังการกระบวนการ Silanization ดังแสดงในตารางที่ 3.3 พบอัตราส่วนของ [N]/[Si] อยู่ช่วงประมาณ 2.7-3.5 ซึ่งสอดคล้องกับโครงสร้างของ TMS ซึ่งมีอัตราส่วนของ [N]/[Si] = 3.0 แสดงว่า TMS ยึดกับพื้นผิว Ar-FEP ผ่านพันธะ Silanol และสายโซ่ของ TMS ยังคงสภาพสมบูรณ์ไม่มีการสลายตัวหรือเกิดปฏิกิริยาข้างเคียง นอกจากนั้นการลดลงของอัตราส่วน [F]/[Si] แสดงว่าเกิดจากการบดบังของชั้น TMS ที่เข้าทำปฏิกิริยาดังรูปที่ 3.4



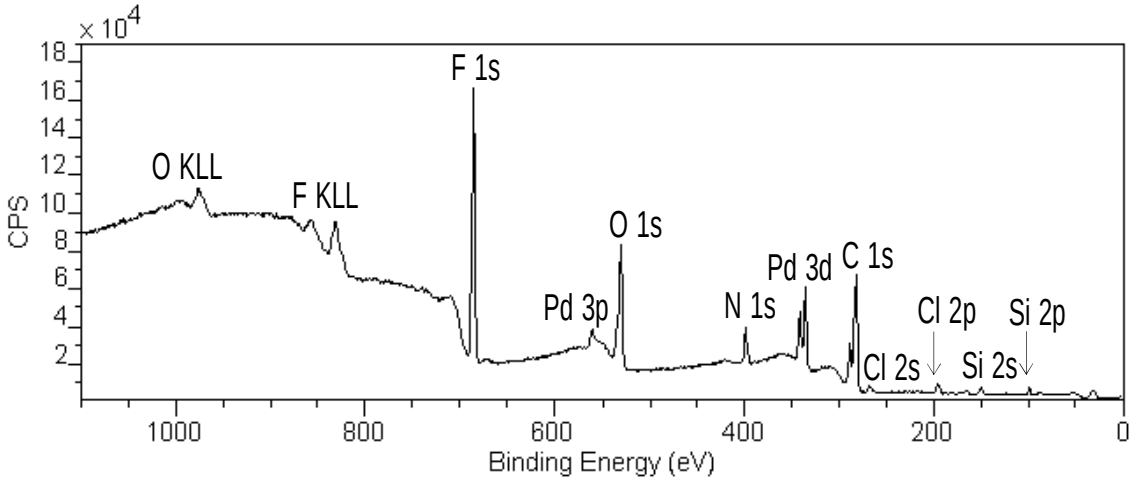
รูปที่ 3.4 *การทำปฏิกิริยาระหว่าง TMS กับ Ar-FEP*

ตารางที่ 3.3 ผลของเวลาในการ Silanization กับอัตราส่วนของธาตุต่างๆ บนพื้นผิว TMS-FEP ที่คำนวณได้จากสเปกตรัม XPS

Silanization time (min)	[N]/[Si] ratio	[F]/[Si] ratio
1	3.5	6.8
5	3.1	1.5
10	2.8	0.7
30	2.8	0.5
120	2.7	0.2

PDF created with pdfFactory Pro trial version www.pdffactory.com

การกระตุ้นพื้นผิว (Activation) ก่อนเคลือบโลหะทองแดงทำได้โดยการจุ่ม FEP ที่ผ่านการกระบวนการ Silanization ในสารละลาย $PdCl_2$ โดย Pd จะทำหน้าที่เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาในการเคลือบโลหะ รูปที่ 3.5 แสดงสเปกตรัม XPS ชนิด Survey scan ของฟิล์ม Ar-FEP หลังจากทำ Activation ซึ่งจะพบพีคของ Pd3d และ Cl2p เกิดขึ้น

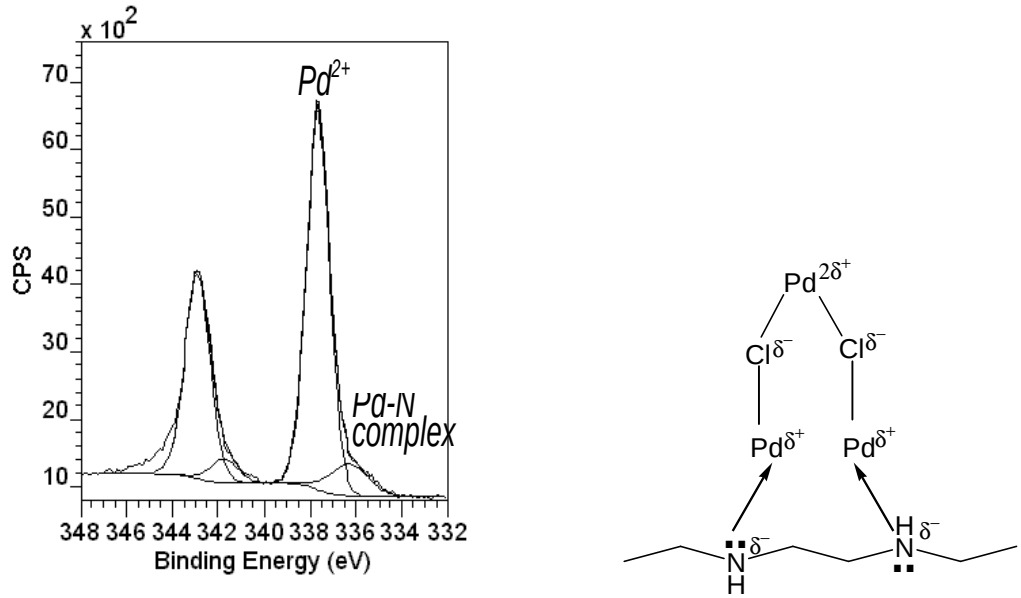


***รูปที่ 3.5** สเปกตรัม XPS ชนิด Survey scan ของฟิล์ม Ar-FEP หลังการกระบวนการ Activation*

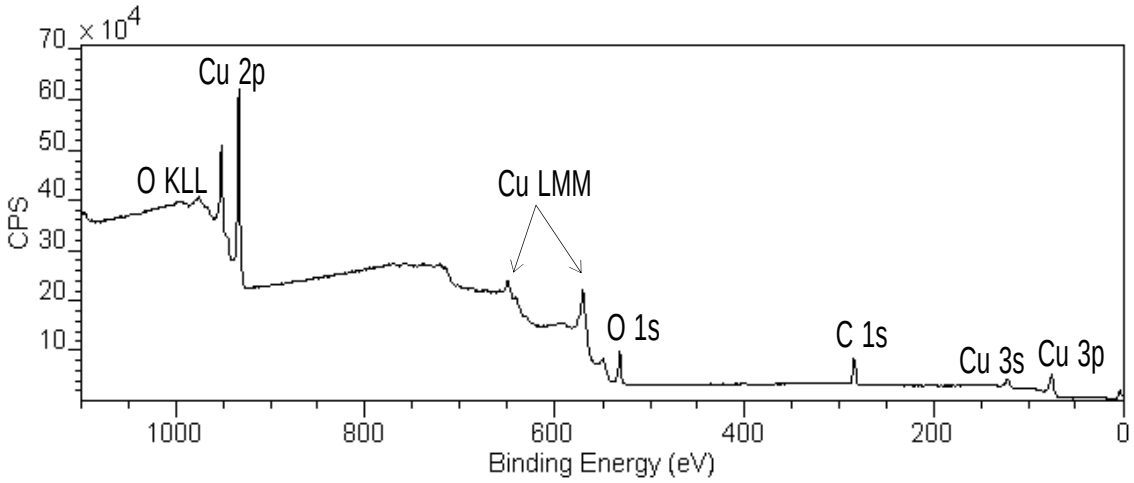
จากสเปกตรัม XPS แบบ High-resolution scan ของฟิล์ม Ar-FEP หลังการกระบวนการ Activation ด้วย $PdCl_2$ ดังแสดงในรูปที่ 3.x พบว่าสเปกตรัม Pd3d มีลักษณะเป็นพีคแบบ spin-orbit split doublet อยู่ 2 ชุด โดยชุดที่เห็นเด่นชัดคือ Pd $3d_{5/2}$ = 337.8 eV แบะ Pd $3d_{3/2}$ = 343.0 eV) แสดงถึงไอออน Pd^{2+} ions [28-29] ส่วนอีกชุดเกิดขึ้นที่พลังงานยึดเหนี่ยวต่ำกว่า คือ Pd $3d_{5/2}$ = 336.2 eV และ Pd $3d_{3/2}$ = 341.4 eV) อาจเกิดจากสารประกอบเชิงซ้อนของ Pd-N complex [30] โดยอะตอมไนโตรเจนที่อยู่ใน TMS สามารถจับกับ Pd^{2+} จาก $PdCl_2$ ดังรูปที่ 3.6

รูปที่ 3.7 แสดงสเปกตรัม XPS ชนิด Survey scan ของฟิล์ม FEP หลังการเคลือบชั้นทองแดง ซึ่งจากรูปพบเฉพาะสัญญาณของ Cu, O และ C เท่านั้น การที่ไม่พบสัญญาณของ Pd, Si, N และ F ซึ่งเป็นองค์ประกอบของฟิล์ม FEP ก่อนนำมาเคลือบทองแดง แสดงให้เห็นว่าชั้นเคลือบของทองแดงมีความสมบูรณ์ทั่วทั้งพื้นผิว TMS

PDF created with pdfFactory Pro trial version www.pdffactory.com



รูปที่ 3.6 (a) สเปกตรัม XPS ชนิด High-resolution scan ของฟิล์ม FEP หลังการ Activation ด้วย $PdCl_2$ (b) กลไกการดูดซับของพัลลาเดียมบนพื้นผิวที่มีไนโตรเจนเป็นองค์ประกอบ



รูปที่ 3.7 สเปกตรัม XPS ชนิด Survey scan ของฟิล์ม FEP หลังการเคลือบชั้นทองแดง

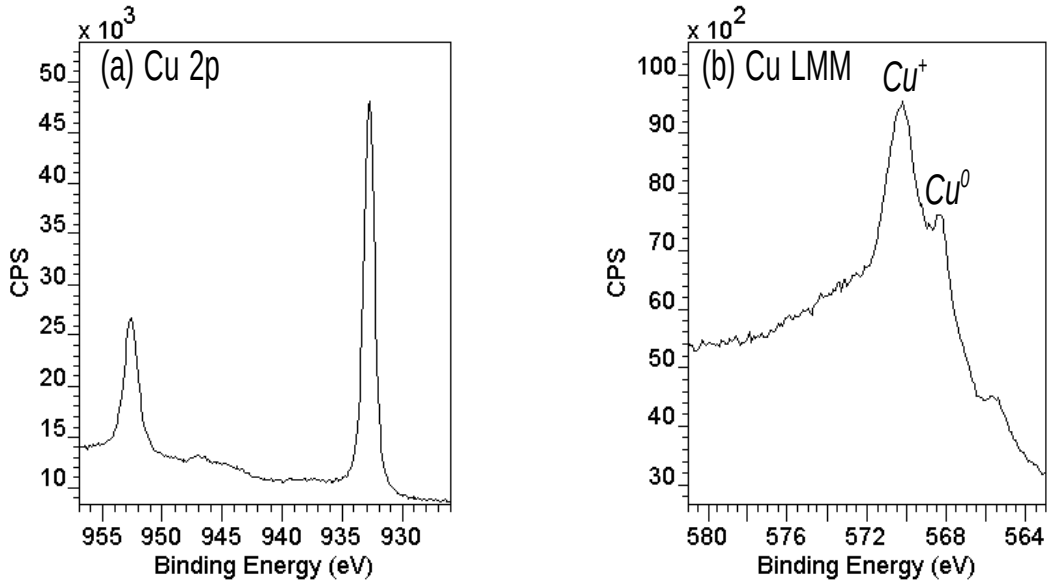
เมื่อนำพื้นผิวของฟิล์ม FEP ที่เคลือบทองแดงมาวิเคราะห์ด้วยเทคนิค XPS แบบความละเอียดสูงโดยพิจารณาที่พีคของ Cu2p และ Cu LMM พบว่า พีค Cu2p มีลักษณะเป็น doublet peak แบบสมมาตรที่พลังงานยึดเหนี่ยว 932.9 eV (Cu $2p_{3/2}$) และ 952.6 eV (Cu $2p_{1/2}$) นอกจากนั้นยังไม่พบลักษณะของ Satellite ณ ตำแหน่งพลังงานยึดเหนี่ยวสูงแสดงว่าชั้นทองแดงดังกล่าวไม่มี Cu^{2+} เป็นองค์ประกอบ [29, 31]. สำหรับสเปกตรัม Cu LMM พบพีคเด่นที่พลังงานยึด

PDF created with pdfFactory Pro trial version www.pdffactory.com

เหนี่ยว 570.2 eV (E_k = 916. 4 eV) และพีคเล็กที่พลังงานยึดเหนี่ยว 568.0 eV (E_k = 918.6 eV) ซึ่งเป็นตำแหน่งของ Cu^{1+} และ Cu^0 แสดงว่าชั้นทองแดงบนพื้นผิว FEP มี CuO เป็นองค์ประกอบส่วนใหญ่ซึ่งเหมาะกับการนำไปทำเป็นขั้วไฟฟ้าสำหรับการสังเคราะห์ PPy ในขั้นต่อไปเนื่องจาก CuO มีความว่องไวน้อยกว่า Cu และทำหน้าที่เป็นชั้นป้องกัน (Protective layer) ไม่ให้ทองแดงละลายออกมาก่อนที่ฟิล์ม PPy จะไปเคลือบบนขั้วไฟฟ้า [32]

ในกระบวนการเคลือบทองแดงด้วยเทคนิค Electroless deposition มีกลไกที่ค่อนข้างซับซ้อน ประกอบด้วยหลายขั้นตอนย่อย อย่างไรก็ตามปฏิกิริยารวมของการเคลือบทองแดงเป็นไปตามสมการ

$$Cu^{2+} + 4\ OH^- + 2\ HCHO \longrightarrow Cu^0 + 2\ HCOO^- + H_2 + 2\ H_2O$$



รูปที่ 3.8 (a) สเปกตรัม XPS ชนิด High-resolution scan ของ (a) Cu2p และ (b) CuLMM ของฟิล์ม FEP หลังการเคลือบด้วยชั้นทองแดง

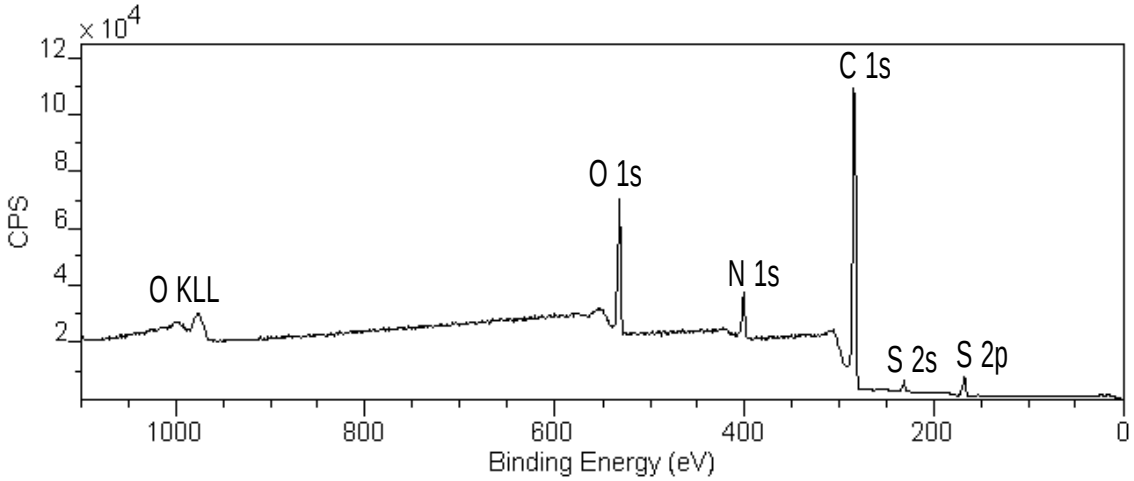
PDF created with pdfFactory Pro trial version www.pdffactory.com

3.2 การวิเคราะห์และทดสอบฟิล์ม PPy/FEP

ฟิล์ม PPy ถูกสังเคราะห์บนพื้นผิว FEP ที่เคลือบทองแดงผ่านกระบวนการพอลิเมอไรเซชันทางเคมีไฟฟ้า ฟิล์ม PPy ที่โด๊ปด้วย HQS มีลักษณะเป็นฟิล์มบางสีดำเคลือบบนพื้นผิว FEP ซึ่งต่อไปนี้จะแทนด้วย "PPy/FEP" ฟิล์มดังกล่าวถูกนำไปวิเคราะห์สมบัติต่างๆ รวมถึงประสิทธิภาพการตอบสนองต่อ pH ซึ่งให้ผลการทดลองดังนี้

3.2.1 การวิเคราะห์เชิงพื้นผิวของฟิล์ม PPy/FEP

จากการวิเคราะห์ฟิล์ม PPy ด้วยเทคนิค XPS แบบ Survey scan เพื่อศึกษาองค์ประกอบทางเคมีของขั้ว PPy ดังแสดงในรูปที่ 3.9 พบว่าฟิล์ม PPy/FEP ปรากฏสัญญาณของ C (68.1%), N (8.8%), O (19.5%) และ S (3.5%) ซึ่งเป็นองค์ประกอบของสายโซ่ PPy และ HQS ที่เป็นสารโด๊ป นอกจากนั้นยังสังเกตได้ว่าไม่พบสัญญาณของ Cu และ F ซึ่งเป็นองค์ปะกอบของขั้วไฟฟ้าก่อนสังเคราะห์ PPy แสดงว่าการสังเคราะห์ฟิล์ม PPy เป็นไปอย่างสมบูรณ์ทั่วพื้นผิวของ FEP



รูปที่ 3.9 สเปกตรัม XPS ชนิด Survey scan ของฟิล์ม PPy/FEP

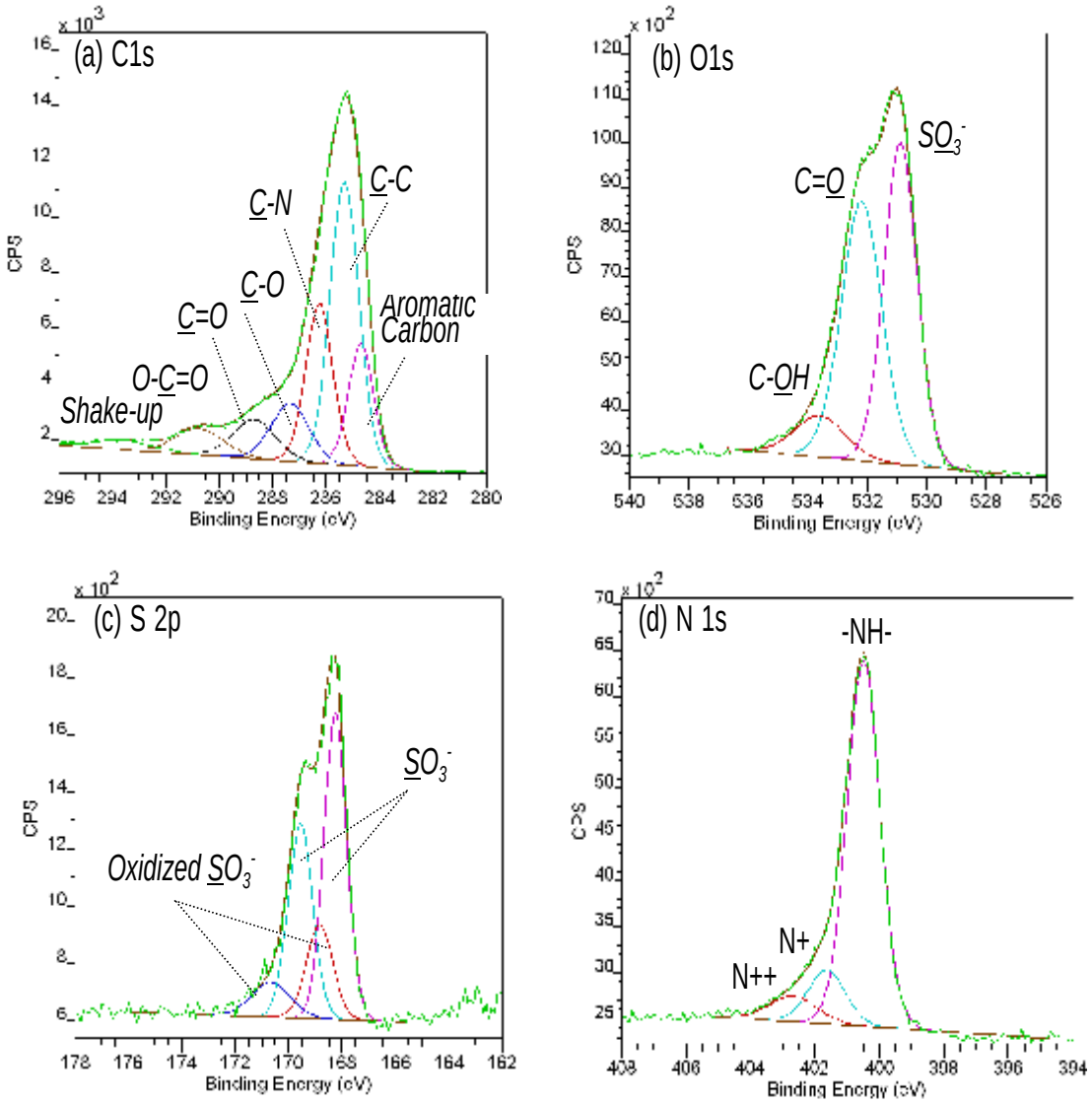
โครงสร้างทางเคมีและสภาวะทางเคมีของฟิล์ม PPy/FEP สามารถวิเคราะห์ได้จากสเปกตรัม XPS แบบ High-resolution scan ของธาตุแต่ละตัวที่สนใจ โดยในรูปที่ 3.10 แสดงสเปกตรัม C1s, O1s, S2p และ N1s ของฟิล์ม PPy/FEP

จากรูปที่ 3.10a พบว่าสเปกตรัม C1s ประกอบด้วย C 5 ชนิด โดย C1s ที่มี Binding energy (BE) 248.7 eV, 285.1 eV และ 286.0 eV สอดคล้องกับคาร์บอนในวงอโรมาติกของ HQS, C-C และ C-N ในวงแหวนพีโรล (Pyrrole ring) ตามลำดับ ส่วน C1s ที่มี BE สูงที่ 286.9 eV และ 288.3 eV สอดคล้องกับ C-O และ C=O

PDF created with pdfFactory Pro trial version www.pdffactory.com

เส้นสเปกตรัมของ O1s (รูปที่ 3.10b) ประกอบด้วย O 3 ชนิด ได้แก่ SO_3^-, C=O และ C-OH ซึ่งปรากฏพีคที่ BE 531.7 eV, 533.0 eV และ 533.8 eV ตามลำดับ ส่วนเส้นสเปกตรัมของ S2p มีลักษณะเป็น Doublet peak (รูปที่ 3.10c) ซึ่งจากการวิเคราะห์พีคพบว่าประกอบด้วย SO_3^- (168.2 eV) ซึ่งมาจาก HQS ที่อยู่ในโครงสร้างของ PPy และ SO_3^- ที่ถูกออกซิไดส์ (168.8 eV) ซึ่งลักษณะของเส้นสเปกตรัม S2p ดังกล่าวสอดคล้องกับเส้นสเปกตรัม S2p ของฟิล์ม PPy ที่โด๊ปด้วย HQS ในงานวิจัยที่ผ่านมา [9]

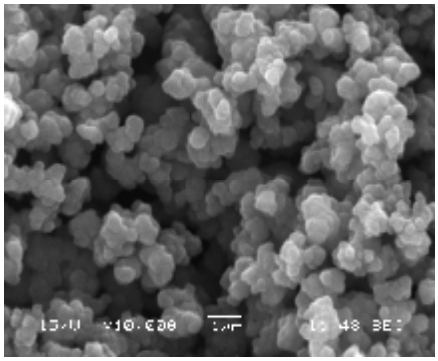
สำหรับสเปคตรัมแบบความละเอียดสูงของ N 1s (รูปที่ 3.10d) พบพีคที่มีพลังงานยึดเหนี่ยวเท่ากับ 400 eV, 401 eV และ 402 eV ซึ่งสอดคล้องกับ amine (-NH-) และ positive charged nitrogen (N^+, N^{++}) ตามลำดับ และมีค่าอัตราส่วนของ $(N^{++}+ N^+)/N_{tot}$ ซึ่งแสดงถึงระดับการโด๊ปของ PPy เท่ากับ 0.28 แสดงว่าฟิล์ม PPy/FEP ที่เตรียมได้อยู่ในสภาวะนำไฟฟ้า



รูปที่ 3.10 สเปกตรัม XPS แบบ High resolution scan ของ (a) C 1s, (b) O 1s, (c) S 2p และ (d) N1s ของฟิล์ม PPy/FEP

PDF created with pdfFactory Pro trial version www.pdffactory.com

จากภาพ SEM ของฟิล์ม PPy ที่เคลือบบน FEP ดังแสดงในรูปที่ 3.11 พบว่าฟิล์ม PPy เกิดจากการเคลือบของอนุภาคทรงกลมเส้นผ่าศูนย์กลางประมาณ 200-500 nm ปกคลุมทั่วพื้นผิวฟิล์ม FEP และไม่พบลักษณะสัณฐานวิทยาเป็นแบบดอกกะหล่ำ (Cauliflower-like morphology) ซึ่งเป็นลักษณะทั่วไปของฟิล์ม PPy ที่สังเคราะห์แบบเคมีไฟฟ้า ดังนั้นอาจกล่าวได้ว่านอกจากทำหน้าที่เป็นสารโด๊ปแก่ PPy แล้ว HQS ยังทำหน้าที่เป็นนิวเคลียสในการเกิดอนุภาค PPy สัณฐานวิทยาของฟิล์มที่เคลือบได้มีลักษณะเดียวกับ PPy ที่เคลือบบนเหล็กกล้าไร้สนิม



รูปที่ 3.11 *ภาพ SEM ของ ฟิล์ม PPy ที่เคลือบบน FEP ด้วยเทคนิคพอลิเมอไรเซชันแบบเคมีไฟฟ้า*

3.2.2 การทดสอบการตอบสนองต่อ pH ของฟิล์ม PPy/FEP

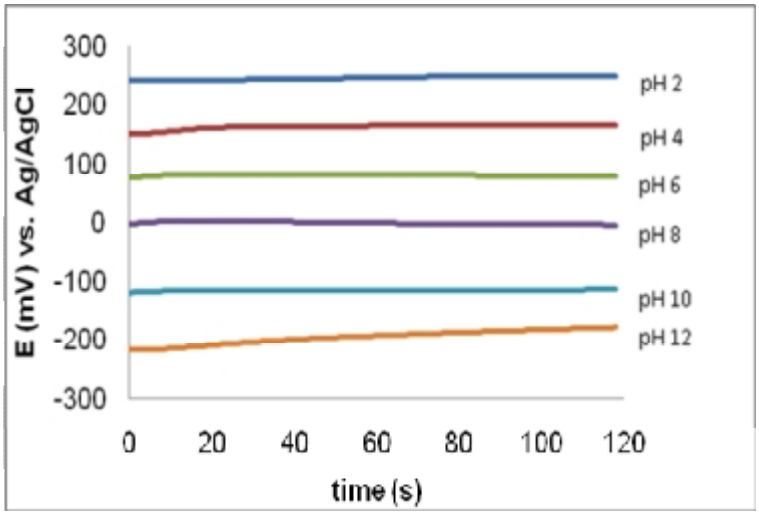
ในการทดสอบประสิทธิภาพการตอบสนองต่อ pH ของขั้ววัด pH ทั้งชนิด PPy/FEP ด้วยเทคนิค Potentiometry โดยวัดค่าศักย์ไฟฟ้าเทียบกับขั้วไฟฟ้าอ้างอิงเชิงพาณิชย์ Ag/AgCl ในสารละลาย pH บัฟเฟอร์ พบว่าขั้ว PPy/FEP มีการตอบสนองอย่างรวดเร็วเมื่ออยู่ในสารละลายบัฟเฟอร์ที่มี pH ต่างกัน ดังแสดงในภาพที่ 3.12

จากรูปที่ 3.12 พบว่าเวลาในการตอบสนอง (Response Time) ของขั้วไฟฟ้าพิจารณาจากการเปลี่ยนแปลงไป 90% ของศักย์ไฟฟ้าแรงเคลื่อนไฟฟ้าสองตำแหน่งขั้วไฟฟ้า PPy ใช้เวลาในการตอบสนองน้อยมากต่อการตอบสนองต่อสารละลายบัฟเฟอร์ pH 2-10 ในขณะที่ต้องใช้เวลาต่อการตอบสนองต่อสารละลายบัฟเฟอร์ pH 12 ถึงประมาณ 100 วินาที ทั้งนี้อาจเนื่องมาจากในสารละลายที่มีความเข้มข้นของ H^+ น้อย (น้อยกว่า 10^{-10} M) และอาจส่งผลต่อเวลาที่ใช้ในการส่งสัญญาณผ่านไปยังขั้วไฟฟ้า

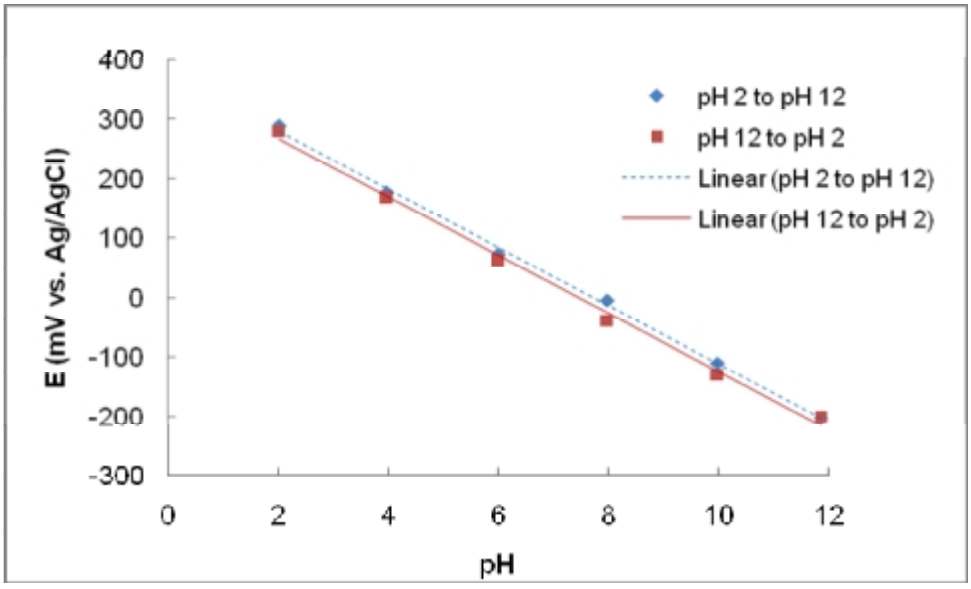
เมื่อพิจารณากราฟเทียบปรับ (Calibration Curve) ของขั้วไฟฟ้า PPy/FEP โดยการพล็อตระหว่างค่าศักย์ไฟฟ้าของขั้ว PPy/FEP กับค่า pH ของสารละลายพบว่าขั้ว PPy/FEP ให้ความสัมพันธ์เชิงเส้นระหว่างศักย์ไฟฟ้าและ pH ของสารละลายในช่วง pH 2-12 โดยมีความชัน (Response Slope) หรือ ค่าการตอบสนอง (Sensitivity) เท่ากับ -50.5 $\pm$ 1.7 mV/pH และมีค่า linear regression coefficient (r^2) เท่ากับ 0.996 ดังแสดงในรูปที่ 3.13 การที่ค่าศักย์ไฟฟ้ามีความ

PDF created with pdfFactory Pro trial version www.pdffactory.com

เบี่ยงเบนน้อยมากในการวัดแต่ละครั้งแสดงให้เห็นถึงความสามารถในการผลิตซ้ำ(Reproducibility) ของขั้ววัด pH นอกจากนั้นยังพบว่าฟิล์ม PPy/FEP ตอบสนองต่อสารละลายเบสที่มี pH สูง (pH 10-12) ได้ดีด้วย รูปที่ 3.13 ยังแสดงถึงความสามารถในการวัดซ้ำ (Repeatability) ของฟิล์ม PPy/FEP ซึ่งพิจารณาจากค่าศักย์ไฟฟ้าที่ไม่เปลี่ยนแปลงเมื่อวัดในสารละลายบัฟเฟอร์จาก pH 2 ถึง pH 12 และวัดย้อนกลับจาก pH 12 ไปยัง pH 2



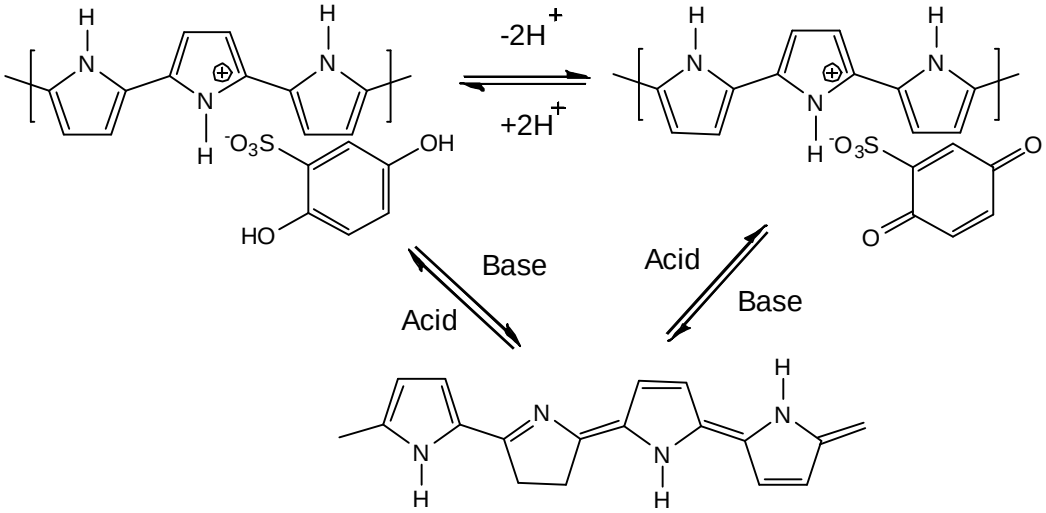
รูปที่ 3.12 เวลาในการตอบสนองของขั้วไฟฟ้า PPy/FEP



รูปที่ 3.13 กราฟเทียบปรับของขั้วไฟฟ้า PPy/FEP

PDF created with pdfFactory Pro trial version www.pdffactory.com

กลไกในการตอบสนองต่อ pH ของขั้วไฟฟ้า PPy สามารถอธิบายได้จากการเกิดปฏิกิริยา protonation-deprotonation ของฟิล์ม PPy [9] ร่วมกับปฏิกิริยารีดอกซ์ของสารโด๊ป HQS เนื่องจาก HQS เป็นสารโด๊ปที่มีโครงสร้างคล้ายกับ quinone จึงสามารถทำปฏิกิริยากับ H^+ ได้เช่นเดียวกับ quinone โดยการตอบสนองของขั้วไฟฟ้า PPy ที่โด๊ปด้วย HQS ได้แสดงไว้ในรูปที่ 3.14



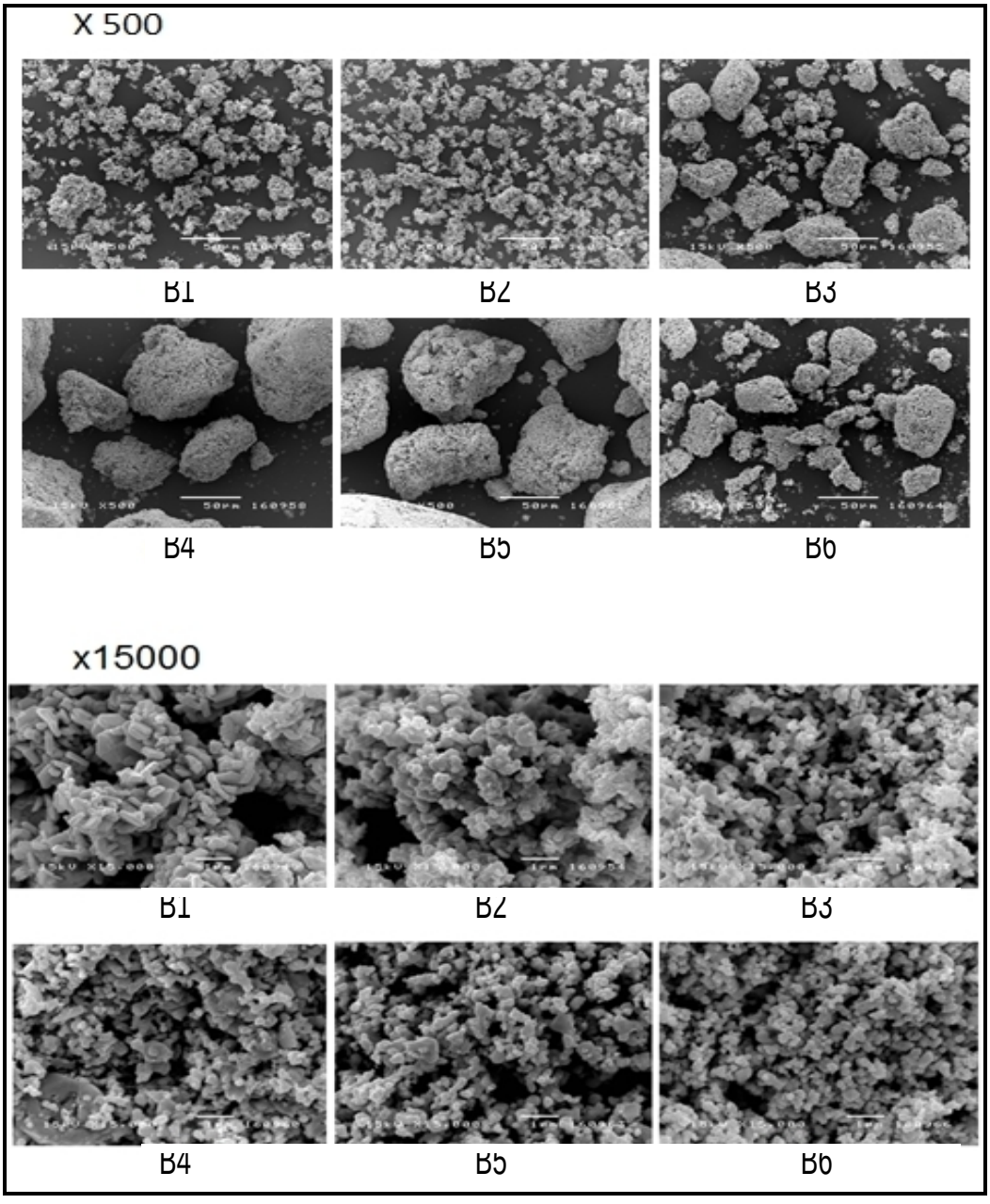
รูปที่ 3.14 *การตอบสนองของขั้วไฟฟ้า PPy ผ่านการเกิดปฏิกิริยารีดอกซ์ของ HQS และปฏิกิริยา protonation-deprotonation ของฟิล์ม PPy [9]*

3.3 การเตรียมอนุภาคซิลเวอร์โดยการสังเคราะห์ทางเคมี

อนุภาคซิลเวอร์ที่สังเคราะห์ผ่านกระบวนการเคมีจาก $AgNO_3$ โดยมี Glucose เป็นตัวรีดิวซ์ และมี EDA หรือ DEA เป็นตัวเร่งปฏิกิริยา พบว่าได้อนุภาคซิลเวอร์ขนาดเล็กกระจายตัวอยู่ในสารละลายดังแสดงในรูป 3.15 อย่างไรก็ตามเมื่อนำมาหมุนเหวี่ยงแยกตะกอนซิลเวอร์ออกมาพบว่าอนุภาคซิลเวอร์มีร้อยละผลผลิต 85.57% และมีการเกาะกลุ่มเป็นก้อน เมื่อนำไปวัดค่าการนำไฟฟ้าพบว่ามีค่าความต้านทานไฟฟ้า 2.55×10^{-8} Ohm.m – 9.80×10^{-8} Ohm.m ซึ่งมีค่าอยู่ในช่วงโลหะนำไฟฟ้าได้และเทียบเท่ากับลวดซิลเวอร์มาตรฐานที่มีค่าความต้านทานไฟฟ้าเท่ากับ 1.60×10^{-8} Ohm.m

PDF created with pdfFactory Pro trial version www.pdffactory.com

รูปที่ 3.15 ลักษณะของอนุภาคซิลเวอร์ที่กระจายตัวอยู่ในสารละลาย

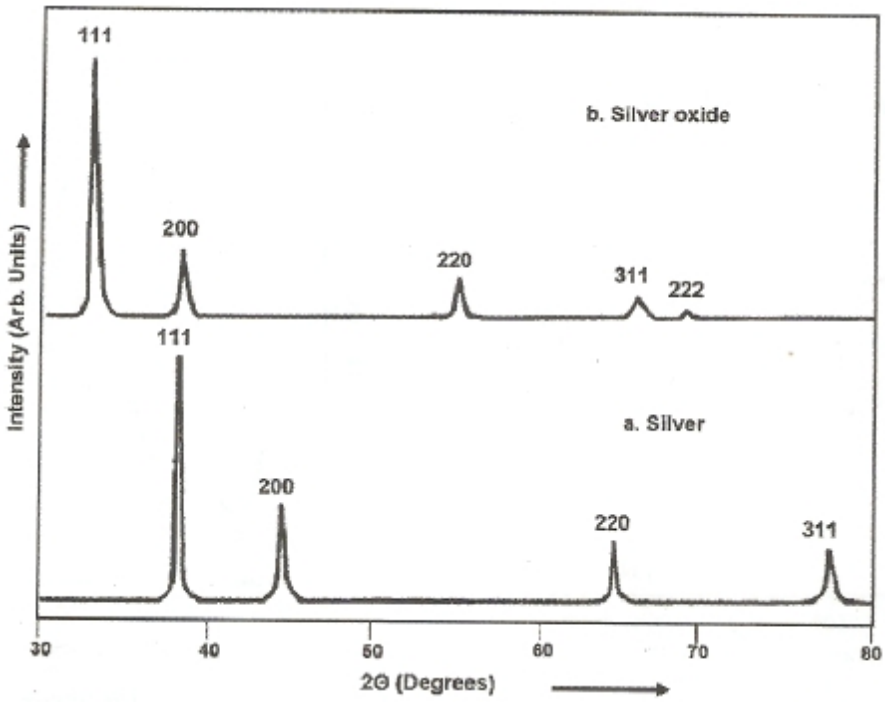


รูปที่ 3.16 ภาพ SEM ของอนุภาคซิลเวอร์ที่สังเคราะห์ในสภาวะที่แตกต่างกัน

PDF created with pdfFactory Pro trial version www.pdffactory.com

จากรูปที่ 3.16 ภาพ SEM (x500) พบว่าเมื่อใช้ตัวเร่งชนิด EDA (pKb = 3.93) ดังสภาวะ B1 มีการกระจายตัวของอนุภาคซิลเวอร์มากกว่าตัวเร่ง DEA (pKb = 3.01) ดังสภาวะ B3 และพบว่าความเข้มข้นของตัวรีดิวซ์ (Glucose) มีผลต่อขนาดและรูปร่างของอนุภาคซิลเวอร์ เมื่อวิเคราะห์จากภาพ SEM (x15,000) พบว่าสภาวะ B1 ซึ่งใช้ความเข้มข้นของ Glucose 50 mM ได้อนุภาคซิลเวอร์ที่มีลักษณะเป็นแท่งสั้น (Rod Shape) มีขนาดประมาณ 670 nm และสภาวะ B2 ใช้ความเข้มข้นของ Glucose 100 mM ได้อนุภาคซิลเวอร์ที่มีลักษณะกลม (Spherical Shape) มีขนาดประมาณ 455 nm นอกจากนั้นพบว่าเมื่อใช้ความเข้มข้นของสารคงความเสถียรมากขึ้นทำให้การกระจายตัวของอนุภาคดีขึ้น จากภาพ SEM ในสภาวะ B6 ซึ่งใช้ความเข้มข้นของ PVP มากกว่าเกิดการรวมตัวเป็นกลุ่มก้อนของอนุภาคซิลเวอร์น้อยกว่าสภาวะ B4

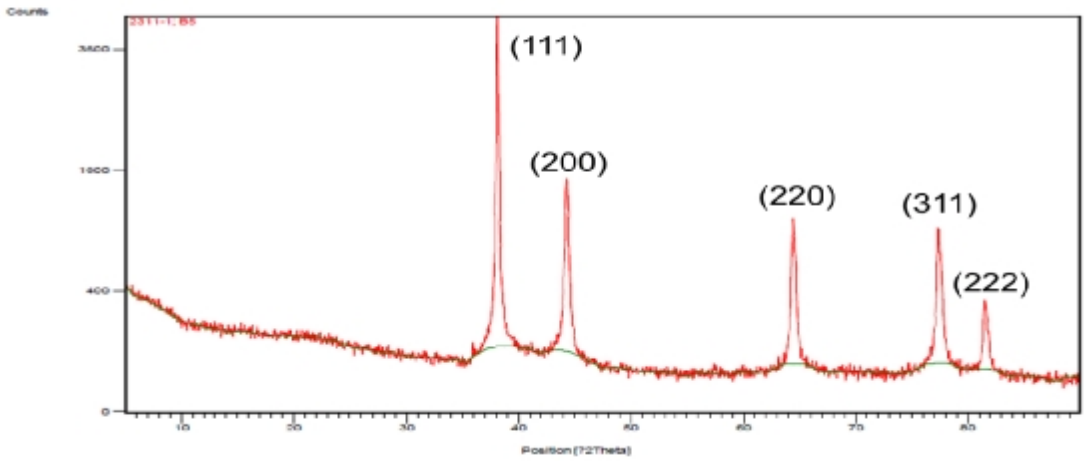
เทคนิค X-Ray diffraction (XRD) เป็นเทคนิคในการวิเคราะห์เพื่อศึกษาองค์ประกอบทางเคมีและรายละเอียดเกี่ยวกับโครง สร้างของผลึกของอนุภาคซิลเวอร์ที่สังเคราะห์ได้ ซึ่งบ่งบอกได้ว่าอนุภาคซิลเวอร์ที่สังเคราะห์ได้มีความบริสุทธิ์ (Ag^0) หรือมีการปนเปื้อนหรือไม่ โดยการนำ XRD spectra ที่วิเคราะห์ได้ไปเปรียบ เทียบกับ Standard XRD Pattern ของอนุภาคซิลเวอร์ที่มีความบริสุทธิ์และ Standard XRD Pattern ของอนุภาคซิลเวอร์ออกไซด์ดังแสดงในรูป 3.17



รูปที่ 3.17 Standard XRD pattern of (a) silver nanoparticles และ (b) silver oxide particles [33]

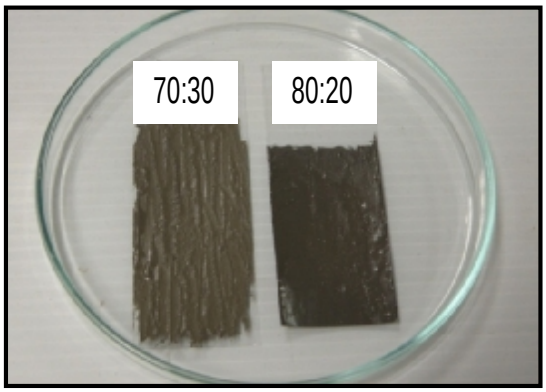
PDF created with pdfFactory Pro trial version www.pdffactory.com

จากรูปที่ 3.18 XRD Spectra ของอนุภาคซิลเวอร์แสดงโครงสร้างแบบลูกบาศก์ ซึ่งแสดงพีคที่ 2Θ: 38.1 (111), 44.3(200), 64.4(220), 77.4(311), 81.5(222) ซึ่งสอดคล้องกับ Standard Pattern of Ag pure [33] และจากลักษณะการเกิดพีคพบว่าค่า h,k,l ทุกตัวเป็นเลขคี่ทั้งหมดหรือเลขคู่ทั้งหมดจึงสามารถบอกได้ว่าอนุภาคซิลเวอร์ที่สังเคราะห์ได้มีโครงสร้างแบบ Face-Centered Cubic (FCC)



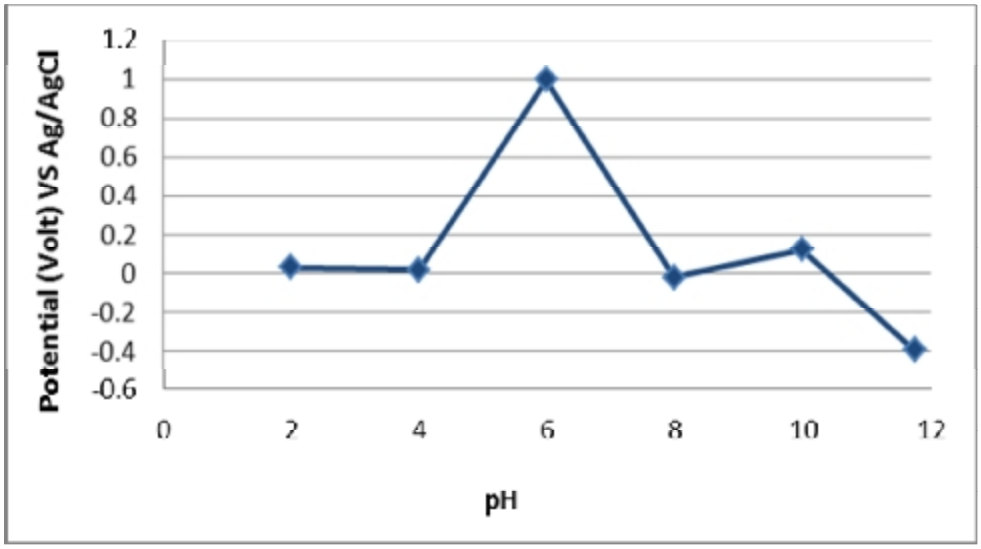
รูปที่ 3.18 X-Ray diffraction Pattern ของอนุภาคซิลเวอร์ที่สังเคราะห์ได้

เมื่อนำอนุภาคซิลเวอร์มาผสมกับสารละลาย PVP ในอัตราส่วนซิลเวอร์:PVP 70:30 และ 80:20 จากนั้นนำไปอบที่อุณหภูมิ 140^{0}C เป็นเวลา 5 นาทีและเคลือบลงบนแผ่น PET พบว่าสารเคลือบซิลเวอร์ยึดเกาะกับแผ่นซับสเตรทได้ดี ดังแสดงในรูปที่ 3.19 อย่างไรก็ตามพบว่าเมื่อนำไปวิเคราะห์ค่าความต้านทานการนำไฟฟ้าพบว่าความต้านทานมากจนไม่สามารถวัดได้ (Overflow) แสดงว่าสารเคลือบซิลเวอร์นี้มีความต้านทานไฟฟ้าค่อนข้างสูง



รูปที่ 3.19 สารเคลือบซิลเวอร์ผสม PVP บนแผ่นพลาสติก

PDF created with pdfFactory Pro trial version www.pdffactory.com



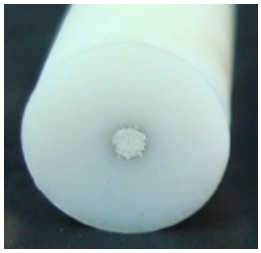
รูปที่ 3.20 *การทดสอบประสิทธิภาพของซิลเวอร์ที่เคลือบอยู่บนแผ่นพลาสติกโดยทดสอบร่วมกับขั้วไฟฟ้าอ้างอิง Ag/AgCl เชิงพาณิชย์*

คุณสมบัติหลักของขั้วไฟฟ้าอ้างอิงคือต้องไม่เกิดปฏิกิริยาหรือตอบสนองโดยการเปลี่ยนแปลงค่าศักย์ไฟฟ้าตามการเปลี่ยนแปลงของค่า pH ในสารละลายแต่จะต้องมีค่าศักย์ไฟฟ้าคงที่ตลอดการทดลอง ดังนั้นการทดสอบสมบัติของขั้วไฟฟ้าอ้างอิงของสารเคลือบซิลเวอร์ จึงทำได้โดยการวัดค่าศักย์ไฟฟ้าในสารละลายบัฟเฟอร์ pH ต่าง ๆ เทียบกับขั้วไฟฟ้าอ้างอิงเชิงพาณิชย์ Ag/AgCl เพื่อสังเกตการเปลี่ยนแปลงของศักย์ไฟฟ้าที่เกิดขึ้น ดังรูปที่ 3.20 พบว่าสารเคลือบซิลเวอร์มีค่าศักย์ไฟฟ้าไม่คงที่แสดงว่าสารเคลือบซิลเวอร์นี้ไม่เหมาะกับการนำไปใช้เป็นขั้วไฟฟ้าอ้างอิง

PDF created with pdfFactory Pro trial version www.pdffactory.com

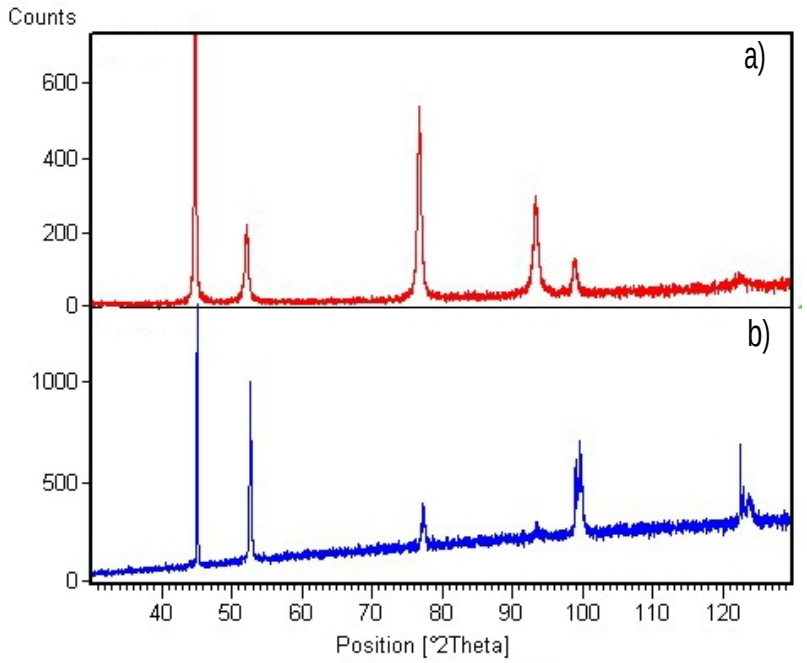
3.4 การเตรียมขั้วไฟฟ้าอ้างอิง Ag ชนิดของแข็ง (Solid-state Ag reference electrode) ด้วยวิธีทางเคมีไฟฟ้า

ขั้วไฟฟ้าอ้างอิง Ag ชนิดของแข็งสามารถเตรียมได้จากการเคลือบด้วยเทคนิคเคมีไฟฟ้าบนผิวหน้าของเหล็กกล้าไร้สนิมโดยใช้สารละลาย $AgNO_3$ ซึ่งขั้วที่เตรียมได้มีลักษณะเป็นอนุภาคของโลหะเงิน (Ag) ดังแสดงในรูปที่ 3.21



รูปที่ 3.21 *ขั้วไฟฟ้าอ้างอิงชนิดของแข็งที่เตรียมจากการเคลือบโลหะเงินด้วยเทคนิคทางเคมีไฟฟ้าลงบนแท่งเหล็กกล้าไร้สนิม*

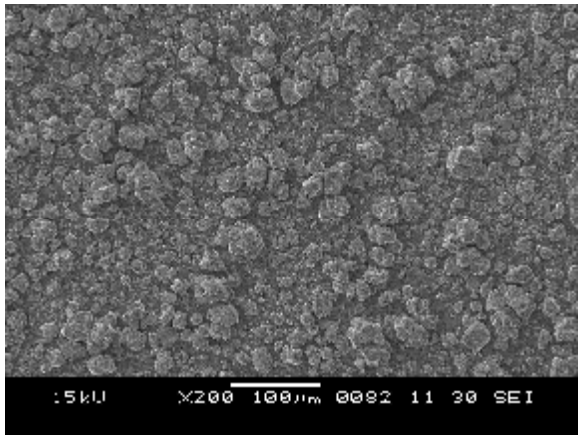
รูปที่ 3.22 แสดง XRD spectra ของขั้วไฟฟ้าอ้างอิง Ag ชนิดของแข็งที่เตรียมได้เทียบกับ Ag paste เชิงพาณิชย์ที่ใช้ในการพิมพ์สกรีน (บริษัท Conductive compounds, AG-500) โดยปรากฏพีคตรงกันที่ตำแหน่ง 2θ เท่ากับ 45° 52° 76° และ 98° ซึ่งเป็นรูปแบบการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์จากอนุภาคโลหะ Ag แสดงให้เห็นว่าอนุภาคที่เคลือบผิวหน้าเหล็กกล้าไร้สนิมนั้นคือโลหะ Ag เพียงชนิดเดียว



รูปที่ 3.22 *XRD spectra ของ a) Ag paste เชิงพาณิชย์ และ b) โลหะ Ag ที่เคลือบบนผิวหน้าแผ่นเหล็กกล้าไร้สนิม*

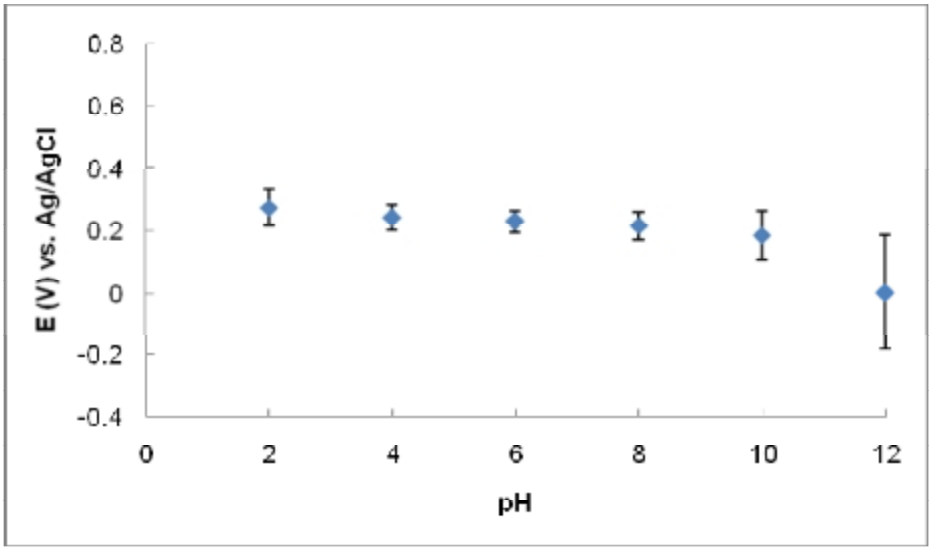
PDF created with pdfFactory Pro trial version www.pdffactory.com

จากรูปที่ 3.23 ซึ่งแสดงภาพ SEM ของอนุภาคซิลเวอร์ที่ทำการสังเคราะห์ด้วยวิธีทางเคมีไฟฟ้าบนขั้วเหล็กกล้าไร้สนิม พบว่ามีขนาดของอนุภาคประมาณ 10-20 ไมครอน โดยอนุภาคซิลเวอร์มีลักษณะกลม (Spherical shape) และมีการกระจายตัวค่อนข้างดี



รูปที่ 3.23 ภาพ SEM ของอนุภาคซิลเวอร์ที่สังเคราะห์ด้วยวิธีทางเคมีไฟฟ้า (x200)

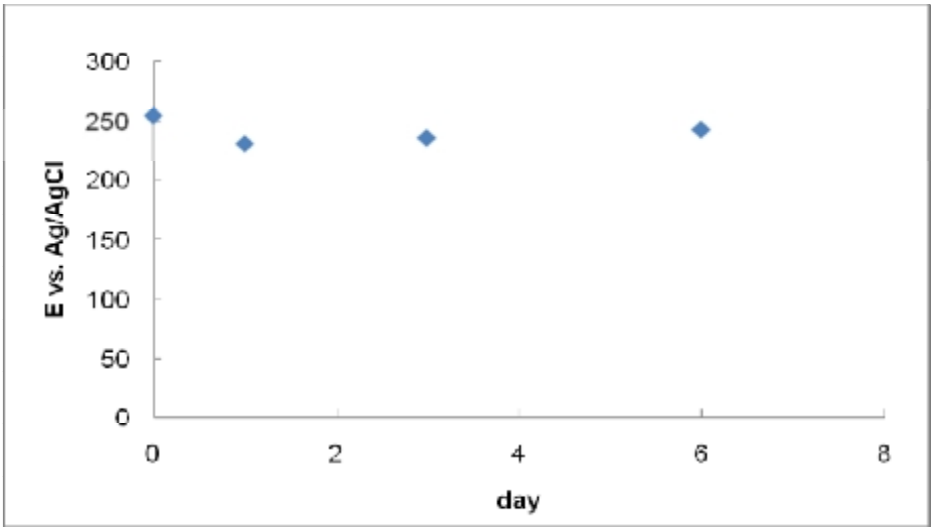
จากการทดสอบสมบัติของขั้วไฟฟ้าอ้างอิงของ Ag ชนิดของแข็งซึ่งเตรียมจากการเคลือบโลหะเงินลงบนผิวหน้าของแท่งเหล็กกล้าไร้สนิม โดยการวัดค่าศักย์ไฟฟ้าในสารละลายบัฟเฟอร์ pH ต่าง ๆ เทียบกับขั้วไฟฟ้าอ้างอิงเชิงพาณิชย์ Ag/AgCl ดังแสดงในรูปที่ 3.24 พบว่าศักย์ไฟฟ้าของขั้วไฟฟ้าอ้างอิงชนิดของแข็งมีการเปลี่ยนแปลงเพียงเล็กน้อยในสารละลาย pH 2-10 แต่ศักย์ไฟฟ้ามีค่าลดลงอย่างมากที่ pH 12 แสดงว่าขั้วไฟฟ้าอ้างอิงชนิดของแข็งจะมีเสถียรภาพทางศักย์ไฟฟ้าในสารละลาย pH 2-10 เพียงเท่านั้น



รูปที่ 3.24 การเปรียบเทียบค่าศักย์ไฟฟ้าในสารละลาย pH บัฟเฟอร์ของขั้วไฟฟ้าอ้างอิง Ag ชนิดของแข็งกับขั้วไฟฟ้าอ้างอิงเชิงพาณิชย์

PDF created with pdfFactory Pro trial version www.pdffactory.com

ในการทดสอบระยะเวลาในการเก็บรักษาเพื่อทดสอบว่าหลังจากทำการเคลือบโลหะเงินลงบนแท่งเหล็กกล้าไร้สนิมแล้ว ระยะเวลาในการเก็บรักษาก่อนนำไปใช้งานจะมีผลต่อการเป็นขั้วไฟฟ้าอ้างอิงหรือไม่ ซึ่งจากผลการทดสอบค่าศักย์ไฟฟ้าของขั้วไฟฟ้าอ้างอิง Ag ชนิดของแข็งในสารละลายบัฟเฟอร์ pH 7 (ภาพที่ 4-24) พบว่าขั้วไฟฟ้าอ้างอิง Ag ชนิดของแข็งมีการเปลี่ยนแปลงของค่าศักย์ไฟฟ้าประมาณ 30 mV/pH หลังจากเก็บไว้ในโถดูดความชื้นเป็นเวลา 1 วัน แสดงว่าระยะเวลาหลังการเตรียมโลหะ Ag มีผลต่อการเปลี่ยนแปลงของขั้วไฟฟ้า ดังนั้นจึงจำเป็นต้องกำหนดระยะเวลาในการเก็บรักษาให้แน่นอนก่อนนำไปใช้



รูปที่ 3.25 การทดสอบผลของระยะเวลาการเก็บรักษาขั้วไฟฟ้าอ้างอิงชนิด Ag ของแข็ง

3.5 การเตรียมเซ็นเซอร์วัด pH ชนิดของแข็ง

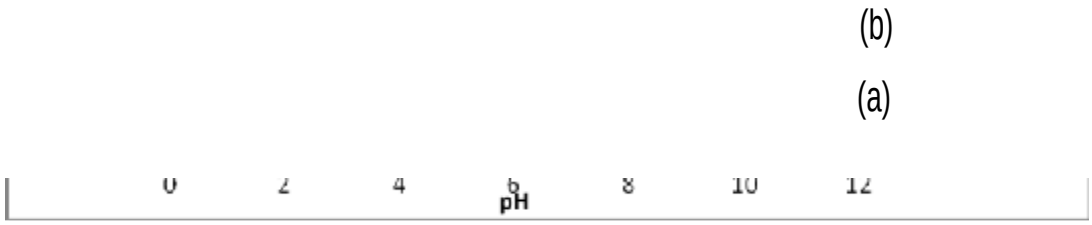
จากการวิจัยในขั้นต้นได้ทำการศึกษาการเตรียมขั้ววัด pH จากพอลิเมอร์นำไฟฟ้า PPy และเตรียมขั้วไฟฟ้าอ้างอิงชนิดของแข็งโดยแบ่งการทดลองเป็นสัดส่วนอย่างชัดเจน ดังนั้นในส่วนสุดท้ายของงานวิจัยนี้ จึงได้มีการทดลองใช้งานของขั้วไฟฟ้า PPy กับขั้วไฟฟ้าอ้างอิงชนิดของแข็งร่วมกัน เพื่อดูความเป็นไปได้ในการประยุกต์เป็นเซ็นเซอร์วัด pH ชนิดของแข็ง

3.5.1 กราฟเทียบปรับของเซ็นเซอร์วัด pH ชนิดของแข็งทั้งหมด

เซ็นเซอร์วัด pH ชนิดของแข็งทั้งหมดในงานวิจัยนี้เตรียมจากการรวมขั้ววัด pH จากขั้วไฟฟ้า PPy/FEP กับขั้วไฟฟ้าอ้างอิงชนิดของแข็ง Ag ที่เตรียมด้วยเทคนิคทางเคมีไฟฟ้า ซึ่งจากการทดสอบค่าการตอบสนองจากกราฟเทียบปรับดังแสดงในรูปที่ 3.26 และตารางที่ 3.3พบว่าเซ็นเซอร์วัด pH ชนิดของแข็งที่เตรียมได้ (รูปที่ 3.26a) ให้ค่าการตอบสนอง (ความชัน) ใกล้เคียงกับระบบเซ็นเซอร์วัด pH ที่ใช้ขั้วไฟฟ้าอ้างอิง Ag/AgCl เชิงพาณิชย์ (รูปที่ 3.26b) โดยเซ็นเซอร์วัด

PDF created with pdfFactory Pro trial version www.pdffactory.com

pH ชนิดของแข็งทั้งหมดที่เตรียมได้สามารถใช้วิเคราะห์สารละลายได้ในช่วง pH 2-10 และให้การตอบสนองเท่ากับ -49.28 ± 2.40 mV/pH (r^2 = 0.994) ซึ่งใกล้เคียงกับเซ็นเซอร์ที่ใช้ขั้วไฟฟ้าอ้างอิงเชิงพาณิชย์ Ag/AgCl ที่ให้การตอบสนองเท่ากับ -50.5 ± 1.7 mV/pH (r^2 = 0.996)



รูปที่ 3.26 กราฟเทียบปรับของเซ็นเซอร์วัด pH ชนิด PPy/FEP ที่มีขั้วอ้างอิงเป็น (a) ซิลเวอร์ที่เตรียมได้ทางเคมีไฟฟ้า และ (b) ขั้ว Ag/Ag/Cl เชิงพาณิชย์

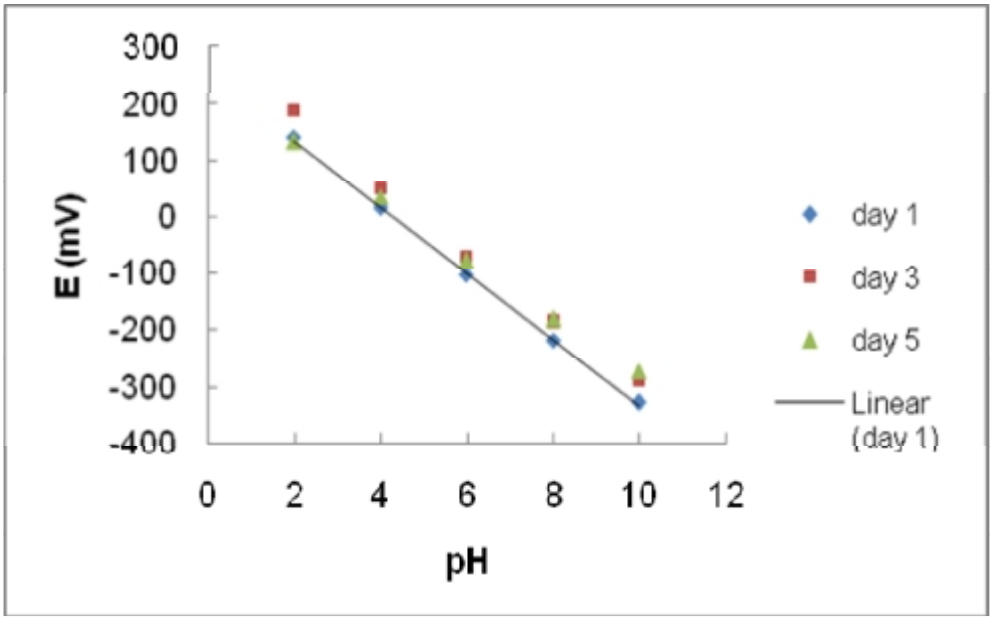
ตารางที่ 3.3 ค่าการตอบสนองของเซ็นเซอร์วัด pH ชนิดของแข็ง

เซ็นเซอร์วัด pH	ขั้ววัด pH	ขั้วไฟฟ้าอ้างอิง	ค่าการตอบสนอง (mV/pH)	r^2	Linear pH range
a	PPy/FEP	ขั้ว Ag เคลือบด้วยเทคนิคเคมีไฟฟ้า	-49.28 ± 2.4	0.994	2-10
b	PPy/FEP	ขั้ว Ag/AgCl เชิงพาณิชย์	-50.5 ± 1.7	0.996	2-12

PDF created with pdfFactory Pro trial version www.pdffactory.com

3.5.2 การทดสอบอายุการใช้งานของเซ็นเซอร์วัด pH ชนิดของแข็งทั้งหมด

การศึกษาอายุการใช้งานของเซ็นเซอร์วัด pH ชนิดของแข็งทั้งหมดทำโดยการวัดศักย์เซลล์ของเซ็นเซอร์วัด pH ชนิดของแข็งทั้งหมดในสารละลายบัฟเฟอร์ จากนั้นล้างและเก็บเซนเซอร์ในโถดูดความชื้น และนำมาวัดซ้ำใหม่ในวันต่อ ๆ ไป จากรูปที่ 3.27 ซึ่งแสดงความสัมพันธ์ของความชันของกราฟเทียบปรับและอายุการใช้งานของขั้ว PPy-HQS พบว่า ผลการตอบสนองต่อ pH ของขั้ว PPy-HQS ค่อนข้างคงที่เมื่อใช้งานเป็นเวลา 5 วัน โดยยังคงมีค่าความชันประมาณ -49 mV/pH ในช่วง pH 2-10 หลังจากการทดสอบในวันที่ 5 สังเกตเห็น PPy บางส่วนหลุดออกจากแผ่น FEP ดังนั้นอาจกล่าวได้ว่าเซ็นเซอร์วัด pH ชนิดของแข็งทั้งหมดที่เตรียมได้จากโครงการวิจัยนี้สามารถใช้ซ้ำได้ไม่เกิน 5 วันหลังจากการใช้งานครั้งแรก



รูปที่ 3.27 กราฟเทียบปรับที่แสดงถึงอายุการใช้งานของเซ็นเซอร์วัด pH ชนิดของแข็ง

PDF created with pdfFactory Pro trial version www.pdffactory.com

บทที่ 4
สรุปผลการทดลองและข้อเสนอแนะ

4.1 สรุปผลการทดลอง

1. การดัดแปรพื้นผิวของฟิล์ม FEP นำไฟฟ้าได้ทำได้โดยการเคลือบทองแดงด้วยทคนิค Electroless deposition พบว่าชั้นทองแดงที่เคลือบได้มีองค์ประกอบหลักเป็น Cu^{+} ในรูปของ Cu_2O ซึ่งสามารถใช้เป็นขั้วไฟฟ้าชนิดพับงอได้ในการสังเคราะห์พอลิพีโรลได้

2. การตอบสนองต่อ pH ของขั้ว PPy/FEP เป็นความสัมพันธ์เชิงเส้น โดยในกรณีที่ใช้ขั้วไฟฟ้าอ้างอิง Ag/AgCl เชิงพาณิชย์ พบว่ามีค่าการตอบสนอง -50.5 ± 1.7 mV/pH (r^2 เท่ากับ 0.996) ในช่วง pH เท่ากับ 2 - 12 และใช้เวลาตอบสนองเพียง 10 วินาที

3. ในการสังเคราะห์อนุภาคซิลเวอร์ด้วยวิธีทางเคมีเพื่อเตรียมขั้วไฟฟ้าอ้างอิง ได้ซิลเวอร์อนุภาคทรงกลมขนาดประมาณ 455 ± 20 nm และมีค่าการนำไฟฟ้า 2.99×10^{-8} Ohm อย่างไรก็ตามเมื่อนำไปผสมกับ PVP เพื่อคลือบลงบนแผ่นพลาสติก PET กลับพบว่าสารผสมของซิลเวอร์และ PVP ที่เคลือบมีความต้านทานไฟฟ้าค่อนข้างสูงมากและไม่สามารถใช้เป็นขั้วไฟฟ้าได้

4. ในการสังเคราะห์อนุภาคซิลเวอร์ด้วยวิธีทางเคมีไฟฟ้าบนแท่งเหล็กกล้าไร้สนิมเพื่อเตรียมขั้วไฟฟ้าอ้างอิง ได้อนุภาคทรงกลมประมาณ 10-20 μm ที่มีการกระจายตัวค่อนข้างดี โดยขั้วไฟฟ้าซิลเวอร์นี้มีศักย์ไฟฟ้าค่อนข้างคงที่ในช่วง pH 2-10

5. เมื่อใช้ขั้วไฟฟ้าซิลเวอร์เป็นขั้วไฟฟ้าอ้างอิง พบว่าค่าการตอบสนองต่อ pH ของขั้ว PPy/FEP ยังเป็นความสัมพันธ์เชิงเส้น มีค่าการตอบสนอง -49.28 ± 2.4 mV/pH (r^2 เท่ากับ 0.994) ในช่วง pH เท่ากับ 2 - 10 และใช้เวลาตอบสนองเพียง 10 วินาที และถือว่าเซนเซอร์วัด pH ชุดนี้เป็นเซนเซอร์วัด pH ชนิดของแข็งทั้งหมด (All-solid-state pH sensor)

4.2 ข้อเสนอแนะ

1. จากการศึกษาที่ผ่านมาจะพบว่าการเลือกใช้สารโด๊ปที่เหมาะสมในการสังเคราะห์ฟิล์มพอลิพีโรลทำให้ขั้วไฟฟ้าวัด pH มีการตอบสนองดี ดังนั้นการศึกษาการตอบสนองต่อ pH ของขั้วไฟฟ้าอาจพัฒนาต่อไปได้จากการปรับเปลี่ยนสารโด๊ปที่มีคุณสมบัติพิเศษ เช่น การโด๊ปพอลิพีโรลด้วย pH อินดิเคเตอร์ซึ่งเป็นสารที่มีคุณสมบัติในการตอบสนองต่อ pH ได้ผ่านปฏิกิริยารีดอกซ์ได้เช่นเดียวกับ HQS ที่ใช้ในงานวิจัยนี้ อีกทั้งยังสังเกตการเปลี่ยนแปลงได้ง่ายด้วยการเปลี่ยนสีของ

PDF created with pdfFactory Pro trial version www.pdffactory.com

สารละลายที่นำมาวิเคราะห์เพราะฉะนั้นจึงมีความเป็นไปได้ว่าการพัฒนาฟิล์มของพอลิพีโรลด้วย pH อินดิเคเตอร์นั้นจะสามารถขยายขอบเขตของการใช้งานให้กับเซ็นเซอร์วัด pH ได้

2. เนื่องจากเซนเซอร์ที่เตรียมได้เป็นเซนเซอร์วัด pH ชนิดของแข็งทั้งหมด จึงน่าจะมีศักยภาพในการนำไปใช้วิเคราะห์ในระบบ Flow Injection Analysis ซึ่งขณะนี้กำลังอยู่ในระหว่างการออกแบบและทดลองระบบ

PDF created with pdfFactory Pro trial version www.pdffactory.com

เอกสารอ้างอิง

[1] P.G. Su and L.N. Huang, Sens. Actuators B 123 (2007) 501.

[2] H. Kaden, H. Jahn and M. Berthold, Solid State Ionics 169 (2004) 129.

[3] L. Liu, N. Jia, Q. Zhou, M. Yan and Z. Jiang, Materials Science and Engineering C 27 (2007) 57.

[4] A. R. Zanganeh and M. K. Amini, Electrochim. Acta 52 (2007) 3822.

[5] O. Segut, B. Lakard, G. Herlem, J. V. Rauch, J. C. Jeannot, L. Robert and B. Fahys, Anal. Chim. Acta. 597 (2007) 313.

[6] X. Zhang, B. Ogorevc and J. Wang, Anal. Chim. Acta 452 (2002) 1.

[7] A. Michalska and K. Maksymiuk, Microchimica Acta 143 (2003) 163.

[8] C. A. Lindino and L. O. S. Bulhoes, Analytica Chimica Acta 334 (1996) 317.

[9] W. Prissanaroon-Ouajai, P. J. Pigram, R. Jones and A. Sirivat, Sens. Actuators B 135 (2008) 366.

[10] W. Prissanaroon Ouajai, P. J. Pigram, R. Jones and A. Sirivat, Sens. and Actuators B 138 (2009) 504.

[11] Z. Jin, Y. Su and Y. Duan, Sens. and Actuators B 71 (2000) 118.

[12] A. Arshak, E. Gill, K. Arshak, O. Korostynska and C. Cunniffe, Electronic Technology (2007) 213.

[13] H. Zhang, E. T. Kang and K. G. Neoh, Langmuir 16 (2000) 9666.

[14] Y. Chen, E. T. Kang and K. G. Neoh, J. Phys. Chem. B 104 (2000) 9171.

[15] D. S. Sutar, N. Padma, D. K. Aswal, S. K. Deshpande, S. K. Gupta and J. V. Yakhmi, Sens. Actuators B 128 (2007) 286.

[16] W. Prissanaroon, N. Brack, P. J. Pigram and J. Liesegang, Surf. Interface Anal. 35 (2003) 974.

[17] P. S. Hale, P. Kappen, N. Brack, W. Prissanaroon, P. J. Pigram and J. Liesegang, Applied Surface Science 252 (2006) 2217.

[18] W. Vonau, W. Oelßner, U. Guth and J. Henze, Sens. Actuators B 144 (2009) 368.

[19] H. Wang X. Qiao, J. Chena, X. Wang, and S. Ding, Materials Chemistry and Physics 94 (2005) 449.

[20] G.A. Martínez-Castañón, N. Niño-Martínez, J.P. Loyola-Rodríguez, N. Patiño-Marín, J.R. Martínez-Mendoza, F. Ruiz, Materials Letters 63 (2009) 1266.

[21] A. Zielińska, E. Skwarek, A. Zaleska, M. Gazda,and J. Hupka, Procedia Chemistry 1 (2009) 1560.

[22] W. Y. Liao and T. C. Chou, Anal. Chem. 78 (2006) 4219.

PDF created with pdfFactory Pro trial version www.pdffactory.com

[23] N. H. Kwon, K. S. Lee, M. S. Wonb and Y. B. Shim, Analyst 132 (2007) 906.
[24] G.W. Ewing, *Instrumental Methods of Chemical Analysis*, Chapter 12, McGraw-Hill, Japan (1969).
[25] D.D. Perrin, and B. Dempsey, *Buffers for pH and Metal Ions Control*, Chapman and Hall, London (1974).
[26] K.L. Tan, L.L. Woon, H.K. Wong, E.T. Kang, and K.G. Neoh, *Macromolecules*, 26 (1993) 2832.
[27] D.J. Wilson, R.L. Williams, and R.C. Pond, *Surf. Interface Anal.*, 31 (2001) 385.
[28] G.H. Yang, E.T. Kang, K.G. Neoh, H. Zhang, and K.L. Tan, *Langmuir*, 17 (2000) 211.
[29] J.F. Moulder, W.F. Stickle, P.E. Sobol, and K.D. Bomben, *Handbook of X-ray Photoelectron Spectroscopy*, ed. J. Chastain, Perkin-Elmer, Minnesota (1992).
[30] M. Charbonnier, M. Alami, and M. Romand, *J. Electrochem. Soc.*, 143 (1996) 472
[31] J. Hernandez, P. Wrschka, and G.S. Oehrlein, *J. Electrochem. Soc.*, 148 (2001) G389.
[32] W. Prissanaroon, N. Brack, P.J. Pigram and J. Liesegang, Synth. Met, 142 (2004) 25.
[33] J. Revathi, K. Murgan, H. Neha and N.R. Tata, Polyhedron, 28 (2009) 2522.

PDF created with pdfFactory Pro trial version www.pdffactory.com