



## รายงานวิจัยฉบับสมบูรณ์

# โครงการ เทคโนโลยีกราฟีนเพื่อการประยุกต์ใช้ ด้านเซ็นเซอร์และพลังงาน

โดย ดร. อติสร เตื่อนตรานนท์

สิงหาคม 2564

สัญญาเลขที่ RTA6180004

## รายงานวิจัยฉบับสมบูรณ์

โครงการ      เทคโนโลยีกราฟีนเพื่อการประยุกต์ใช้  
ด้านเซ็นเซอร์และพลังงาน

ผู้วิจัย      ดร. อติสร เตื่อนตรานนท์

สังกัด      สำนักพัฒนาวิทยาศาสตร์และเทคโนโลยีแห่งชาติ

สนับสนุนโดยสำนักงานกองทุนสนับสนุนการวิจัย

## (ความเห็นในรายงานนี้เป็นของผู้วิจัย สกสว. ไม่จำเป็นต้องเห็นด้วยเสมอไป) บทคัดย่อ (ไทย)

โครงการวิจัยดำเนินการ 3 ส่วนหลักดังนี้ ส่วนแรกได้พัฒนาวัสดุนาโนกราฟีนในหลายลักษณะเพื่อการใช้งานเป็นเซ็นเซอร์ทางเคมีและเคมีไฟฟ้า โดยเน้นหนักในการสร้างกราฟีนที่มีโครงสร้างสามมิติที่สร้างโดยใช้ซิลิโคนเป็น template แบบ 3 มิติ ในการสร้างชั้นคาร์บอนบน template ได้ใช้ด้วยกระบวนการ CVD สำหรับกราฟีนบนซิลิโคน แล้วรักษาสภาพความเป็น 3 มิติไว้ด้วยการใช้ PDMS เป็นวัสดุสำหรับบรรจุรับโครงสร้าง และเพิ่มการนำไฟฟ้าด้วยการผสมท่อคาร์บอนนาโนแล้วกัดซิลิโคนออกด้วยกรด วัสดุที่ได้ทำมาสร้างเป็นขั้วไฟฟ้า และนำไปทดสอบใช้งานเป็นเซ็นเซอร์ทางเคมีไฟฟ้าสำหรับการตรวจวัดโลหะหนัก 3 ชนิดคือ ตะกั่ว แคดเมียม และปรอท โดยใช้เครื่องมือที่พัฒนาขึ้นให้ใช้งานในภาคสนามและแสดงผลผ่านแอปพลิเคชันบนโทรศัพท์สมาร์ทโฟน ซึ่งผลการทดสอบทางไฟฟ้าเคมีพบว่าเซ็นเซอร์ที่ทำจากวัสดุกราฟีน 3 มิติ-PDMS-ท่อคาร์บอนนาโนมีความไวสูงมากสามารถตรวจวัดโลหะหนัก ได้ในระดับ 10 µg/l (0.01 ppm) ขณะที่วัดสารละลาย แคดเมียมได้ที่มีความเข้มข้นตั้งแต่ 20 µg/l (0.02 ppm) สารละลายปรอทได้ที่มีความเข้มข้นตั้งแต่ 500 ng/l (0.5 ppb) และสามารถวัดสารโลหะหนักปนเปื้อนในน้ำประปาได้พบว่าเริ่มวัดปรอทที่ปนเปื้อนในน้ำประปาได้ที่ 83 µg/l พบสัญญาณการวัดตะกั่วได้ตั้งแต่ 800 µg/l และแคดเมียมได้ที่ 330 µg/l ซึ่งถือว่าอยู่ในระดับสูงกว่าหรือใกล้เคียงกับผลการรายงานชั้นนำอื่นๆ โดยเมื่อนำมาใช้ร่วมกับอุปกรณ์ตรวจวัดสมบัติทางเคมีไฟฟ้าแบบพกพาและแสดงผลผ่านโทรศัพท์มือถือที่พัฒนาขึ้น ทำให้ระบบนี้นำไปใช้ตรวจวัดการปนเปื้อนของโลหะหนักด้วยเทคนิคทางเคมีไฟฟ้าในภาคสนามได้

อีกวัตถุประสงค์หนึ่งของโครงการนี้คือการพัฒนาไบโอเซ็นเซอร์โดยอาศัยหลักการของเทคนิคแลมป์ ร่วมกับการอ่านผลด้วยขั้วไฟฟ้ากราฟีนและเครื่องตรวจวัดทางเคมีไฟฟ้าขนาดพกพาสำหรับการตรวจเชื้อแบคทีเรีย *Salmonella* spp. เชื้อก่อโรคในอาหารที่เป็นปัญหาสำคัญในอุตสาหกรรมการผลิตอาหาร รวมทั้งทำการพัฒนาประสิทธิภาพการตรวจเชื้อวัณโรคและเชื้อวัณโรคดื้อยาให้มีความไวและความแม่นยำให้ดีกว่าผลงานวิจัยเดิมที่เคยได้รับทุนวิจัยจากสำนักงานการวิจัยแห่งชาติ (วช.) โดยออกแบบไพรเมอร์สำหรับเทคนิคแลมป์ขึ้นใหม่ สำหรับการตรวจเชื้อ *Salmonella* spp ไพรเมอร์ออกแบบจากยีน *ihvA* และสถานะของปฏิกิริยาแลมป์ที่เหมาะสมคือที่อุณหภูมิ 65 องศาเซลเซียส 60 นาที โดยเมื่อนำผลผลิตแลมป์ไปผสมกับสารรี

ดอกซ์โมเลกุล Hoechst33258 แล้วหยดลงบนขั้วไฟฟ้ากราฟีน และอ่านผลด้วยเครื่องตรวจวัดทางเคมีไฟฟ้า ขนาดพกพา พบว่าสามารถตรวจหาเชื้อได้ไว (sensitive) ถึง 10 CFU/mL รูปแบบการตรวจด้วยเทคนิคแลมป์ ร่วมกับเทคนิคเคมีไฟฟ้าแบบดังกล่าวเหมาะสำหรับเป็นอุปกรณ์ตรวจแบบ point-of-care สำหรับตรวจหาการปนเปื้อนของเชื้อในอาหารในสถานที่จริงหรือภาคสนามได้ เนื่องจากให้ผลการตรวจเชื้อที่มีประสิทธิภาพสูง และด้วย platform เดียวกันนี้ได้นำมาใช้ในการตรวจเชื้อวัณโรค Mycobacterium tuberculosis (MTB) โดยสามารถตรวจหาเชื้อที่ปริมาณดีเอ็นเอน้อยที่สุดที่ 1 พิโคกรัม หรือเท่ากับ 40 จีโนม ซึ่งถือว่ามีความไวในการตรวจสูงมาก เทียบเท่ากับวิธีแลมป์ร่วมกับแผ่นจุ่มวัดอย่างง่ายที่ได้เคยวิจัยมาก่อนหน้านี้ และจากผลการทดสอบตัวอย่างเสมหะ 104 ตัวอย่าง พบว่ามีค่าความถูกต้องแม่นยำถึง 100% ในปัจจุบันการตรวจเชื้อวัณโรค ด้อยจะใช้วิธีการเพาะเชื้อและดูผลการตอบสนองต่อยา แต่วิธีดังกล่าวใช้เวลานานหลายสัปดาห์และต้องใช้เครื่องมือขนาดใหญ่ คณะผู้วิจัยจึงได้พัฒนาวิธีแลมป์สนิป (LAMP - single nucleotide polymorphism; LAMP-SNP) เพื่อตรวจเชื้อวัณโรคสายพันธุ์ที่ดื้อต่อยา isoniazid (INH) และ rifampin (RIF) โดยเทคนิคแลมป์สนิปสำหรับการตรวจเชื้อวัณโรคดื้อยา INH ใช้ยีน katG ที่ตำแหน่ง (S315T) เป็นตำแหน่งเป้าหมายในการออกแบบไพรเมอร์ และวิธีการตรวจเชื้อวัณโรคดื้อยา RIF ใช้ยีน rpoB ที่ตำแหน่ง (S531L) เป็นตำแหน่งเป้าหมายในการออกแบบไพรเมอร์ จากผลการทดสอบตัวอย่างผู้ป่วยจากโรงพยาบาลด้วยวิธีแลมป์สนิปร่วมกับการอ่านผลด้วยเทคนิคเคมีไฟฟ้าพบว่าสามารถตรวจเชื้อวัณโรคดื้อยา INH ได้ถูกต้องแม่นยำถึง 98.62% มีความไวที่ 100% และมีค่าความจำเพาะที่ 95.52% เมื่อเปรียบเทียบกับวิธีมาตรฐานการเพาะเชื้อ 218 ตัวอย่าง ส่วนการตรวจเชื้อวัณโรคดื้อยา RIF ด้วยเทคนิคแลมป์สนิป-เคมีไฟฟ้ามีความถูกต้องแม่นยำถึง 97.14% ค่าความไวที่ 100% และค่าความจำเพาะที่ 95.65 % จากตัวอย่างทั้งหมด 210 ตัวอย่าง ซึ่งจากผลการวิจัยจะเห็นได้ว่าเทคโนโลยีแลมป์ร่วมกับการอ่านผลด้วยขั้วไฟฟ้ากราฟีนและเครื่องตรวจวัดทางเคมีไฟฟ้าขนาดพกพาที่พัฒนาขึ้นนี้เป็นวิธีที่รวดเร็วใช้เวลาเพียง 1 ชั่วโมง มีความไว และความจำเพาะสูง ง่ายต่อการใช้งาน ซึ่งจะสามารถขยายผลไปสู่การตรวจวินิจฉัยในห้องปฏิบัติการที่มีงบประมาณสูงและห้องปฏิบัติการที่มีงบประมาณจำกัดได้

และส่วนสุดท้ายสามารถพัฒนาวัสดุผสมไนโตรเจนโด๊ปรีดิวซ์กราฟีนออกไซด์ (Nitrogen doped reduced; NrGO) กับวัสดุโพลีเมอร์ในการประยุกต์ใช้เป็นวัสดุขั้วไฟฟ้าของตัวเก็บประจุยิ่งยวด ร่วมกับการใช้รีดอกซ์อิเล็กโตรไลต์ แล้วสามารถให้ค่าความจุจำเพาะ (specific capacity) ได้สูงอยู่ในช่วง 400 ถึง 500  $\text{Fg}^{-1}$  อีกทั้งตัวเก็บประจุยิ่งยวดที่พัฒนาได้ยังคงมีค่าความจุจำเพาะสูงถึงร้อยละ 90 ของค่าความจุจำเพาะเริ่มต้น เมื่อผ่านการใช้ไปแล้ว 1,000 รอบ นอกจากนี้ทีมวิจัยยังสามารถพัฒนาการประสิทธิภาพของแบตเตอรี่ชนิดลิเทียมซัลเฟอร์ด้วยการใช้วัสดุผสมระหว่างไนโตรเจนโด๊ปรีดิวซ์กราฟีนออกไซด์ ซัลเฟอร์ และท่อคาร์บอนนาโน เป็นวัสดุขั้วไฟฟ้า โดยพบว่าสามารถเพิ่มค่าความจุและมีค่าสูงอยู่ในช่วง 700 ถึง 1,200 มิลลิแอมป์ชั่วโมงต่อกรัมของซัลเฟอร์ และมีค่าความจุมากกว่าร้อยละ 90 ของค่าความจุจำเพาะเริ่มต้น เมื่อผ่านการใช้ไปแล้ว 100 รอบ นอกจากการพัฒนาวัสดุกราฟีนเพื่อการวิจัยด้านอุปกรณ์กักเก็บพลังงานอย่างตัวเก็บประจุยิ่งยวดและแบตเตอรี่ลิเทียมซัลเฟอร์แล้ว ทีมวิจัยยังได้มีการพัฒนาวัสดุ กราฟีนสำหรับอุปกรณ์เซลล์แสงอาทิตย์ชนิดเพอรอฟสไกต์แบบพิมพ์ได้ภายใต้บรรยากาศปกติ (Ambient condition) โดยทีมวิจัยได้มีการ



ออกแบบโครงสร้างของเซลล์ในการใช้วัสดุกราฟีนเป็นชั้นนำไฟฟ้าและการส่งผ่านประจุ ร่วมกับวัสดุควอนตัมชนิดแคดเมียมเทลลูไรด์ซีลีไนด์ (CdTeSe) และคอปเปอร์ซิงค์ซัลไฟด์ (CuZnS) พบว่าเซลล์แสงอาทิตย์ชนิดเพอรอฟสไกต์แบบพิมพ์ที่เตรียมได้มีค่าประสิทธิภาพสูงถึงร้อยละ 13 และยังสามารถใช้งานได้มากกว่า 1,000 ชั่วโมง ดังนั้นจากการพัฒนาข้างต้นวัสดุกราฟีนที่ทีมวิจัยพัฒนาสามารถนำมาประยุกต์ใช้กับอุปกรณ์กักเก็บพลังงานและอุปกรณ์กำเนิดพลังงานได้อย่างมีประสิทธิภาพ

### บทคัดย่อ (อังกฤษ)

This project comprises 3 interrelated subprojects including, graphenet for gas and chemical sensor applications, biochemical graphene sensors for food and biomedical applications, and graphene technology for energy storage and conversion. Graphene materials with various structures synthesized by different methods have been developed for chemical sensing application. In particular, three-dimensional nano-graphene material using nickel foam as a 3D template has been successfully fabricated for use as an electrochemical sensor. The graphene layer was synthesized on Ni-foam templates by the CVD process. Since the 3D structure could not be maintained without support due to insufficient strength of thin but large dimensions in micron scale, it was necessary to maintain the 3D structure by the use of PDMS as a supporting material after the removal of nickel foam template and the lower

conductivity due to PDMS was compensated by increasing the conductivity with the carbon nanotubes. The fabricated 3D graphene structure was tested as an electrochemical sensor for the detection of three heavy metals including lead, cadmium and mercury with the developed instrument for use in the field that could connect to a smart phone and displayed through mobile applications. The electrochemical test results showed that the sensors made of 3D graphene-PDMS-carbon nanotubes were capable of detecting heavy metals including lead, cadmium and mercury at concentrations of as low as 10  $\mu\text{g} / \text{l}$  (0.01 ppm), 20  $\mu\text{g} / \text{l}$  (0.02 ppm) and 500 ng /l (0.5 ppb), respectively. In tap water, it could measure mercury, lead and cadmium contaminations at the minimum concentration of 83 ug/l, 800 ug/l and 330 ug/l, respectively. The results were considered better than or comparable with the results in other leading reports. When used in conjunction with the portable electrochemical circuit and mobile displays, the system can be used to determine heavy metal contaminations in the fields.

One of the objectives for this project aimed to develop a rapid and sensitive method for Loop-mediated isothermal amplification (LAMP) and graphene-based electrochemical (EC) detection for foodborne *Salmonella* spp. and to improve the sensitivity and accuracy of LAMP-electrochemical detection for MTB and MDR-TB which previously funded by National research council (NRCT). New LAMP primers were redesigned to improve the sensitivity and specificity of LAMP technique to detect DNA sequences of *Salmonella* spp., *Mycobacterium tuberculosis* (MTB) and multidrug resistant TB (MDR-TB). For detection of *Salmonella* spp., the LAMP reactions using primers targeting *ihvA* gene were optimized at an isothermal temperature of 65  $^{\circ}\text{C}$  within 60 minutes at the detection limit of 10 CFU/mL. The LAMP amplicons can be effectively detected using unmodified screen-printed graphene electrodes, Hoechst-33258 redox molecules and a portable potentiostat. Therefore, the proposed system is particularly suitable as a point-of-care device for on-site detection of food borne pathogens. To extend the advantage of LAMP-EC detection platform, we applied the platform to detect a TB-causative bacterium, *Mycobacterium tuberculosis* (MTB). Under optimized conditions, LAMP-EC showed a comparable detection limit to the previously developed LAMP assay with a

lateral flow readout at 1 pg total DNA or 40 MTB genome equivalents. This highly specific technique detected the presence of TB in all 104 blinded sputum samples with a 100% accuracy. Currently, multidrug resistant TB (MDR-TB) is determined by the standard drug susceptibility testing that requires a weeks-long effort of manual labor and extensive laboratory resources. We developed a LAMP-single nucleotide polymorphism (SNP) based technique that employs two key primers carrying base mismatches to specifically detect the katG (S315T) SNP for Isoniazid resistant TB (INH-TB) and the rpoB (S531L) SNP for Rifampin resistant TB (RIF-TB). After applied the LAMP-SNP products to the EC detection platform, our technique can detect INH-TB with the accuracy, sensitivity and specificity of 98.62, 100% and 95.52%, respectively, based on the validation with 218 tuberculosis isolates collected from patients performed under the standard drug susceptibility testing. In addition, the LAMP-SNP-EC platform can detect the RIF-TB with the accuracy, sensitivity and specificity of 97.14%, 100% and 96%, respectively, with 210 tuberculosis isolates collected from patients. The ability of our platform for rapid (1 h), sensitive and specific detection presented in this research, thereby, precisely addresses the global need for accessible diagnostics that can be implemented in both high- and low-resource settings.

Application of graphene in energy storage devices has been developed in this project. The results show that nitrogen-doped reduced graphene oxide incorporated with copolymer can be applied as an electrode material of supercapacitors. The graphene composite electrodes in combination with the use of redox electrolytes deliver high specific capacitances in the range of 400 to 500 Fg<sup>-1</sup> and retain the specific capacity up to 90% of their initial after 1000 cycles. In addition, we were also able to improve the efficiency of lithium sulfur batteries by using the composite of nitrogen-doped reduced graphene oxide, sulfur, and carbon nanotubes as an electrode material. The results show that capacitance can be increased and are high in the range of 700 to 1200 mAh per gram of sulfur and has a capacity greater than 90% of the initial specific capacity after 100 cycles. Moreover, not only developing graphene materials for energy storage devices but we also have developed graphene materials for printed perovskite solar cell devices. We have designed the cell structure with combination

of graphene and quantum dot materials like a cadmium tellurium selenide (CdTeSe) and copper zinc sulfide (CuZnS) to use as an electrical conductor and charge transmission, and it was found that the printed perovskite solar cells demonstrated an efficiency up to 13% and operated more than 1,000 hours. Therefore, from the above results the graphene it was developed in this project can be effectively applied to energy storage and conversion devices.

## **Executive Summary**

### **1. Background, importance, and rationale of the research**

Graphene is a novel and promising material for sensor and energy applications because of its large surface area and high electrical conductivity. However, graphene-based materials still need to be further developed to improve its stability and lower its production cost for practical applications. Therefore, this research will develop innovative graphene/3D carbon nanomaterials and their composites based on advanced but practical and efficient processes including chemical vapor deposition (CVD), solution route synthesis and electrolytic exfoliation for potential industrial applications. graphene based materials will be systematically studied from synthesis process, characterization, and applications in electrochemical sensing, biosensing, supercapacitor, Li-based batteries and solar cells. The projects are expected to provide innovative and practical platform materials and technologies for industrial applications.

### **2. Main objectives**

The goal of this research is to develop innovative graphene/3 D carbon nanostructure/nanomaterials and their composites based on advanced but practical and efficient processes such as chemical vapor deposition (CVD), solution route synthesis and electrolytic exfoliation for potential industrial applications including chemical sensors, biological sensors, energy storage and energy conversion.

### **3. Summarized Research Methodology**

This project comprises 3 interrelated subprojects including, Graphene by electrolytic exfoliation, 3D graphene, and 3D hierarchical graphene/carbon nanostructure. In each subproject, graphene based materials will be systematically studied from synthesis process, characterization and applications in electrochemical sensing, biosensing, supercapacitor, Li-based batteries and solar cells. The materials will be structurally optimized by varying the composition/content and synthesis parameters for each target applications and characterized by various techniques

including transmission electron microscopy, scanning electron microscopy, atomic force microscopy, Fourier infrared spectroscopy, x-ray diffraction, Raman spectroscopy, energy dispersive x-ray spectroscopy, Auger electron spectroscopy and Brunauer–Emmett–Teller (BET) analysis. They are then characterized for electrochemical sensing towards various electroactive analytes such as potassium iodide and ascorbic acid by cyclic voltametry (CV) and differential pulse voltammetry (DPV) etc. Next, graphene will be combined with biological receptors such as DNAs for sensing of various target DNAs by various linking methods and biosensing will be then performed by CV, DPV and chronoamperometry. For supercapacitor and battery applications, the material will be formulated into sandwiched structures and CV, galvanostatic charge-discharge and electrochemical impedance spectroscopic measurements will be carried out. Lastly, the graphene based material will be mixed with conductive polymer to be used as transparent electrode of perovskite solar cells and tested for photovoltaic performances using a solar simulator.

#### 4. Research plan

| Project                                                         | Activities                                                               | Period of time                            | Responsible persons |
|-----------------------------------------------------------------|--------------------------------------------------------------------------|-------------------------------------------|---------------------|
| 1) Graphene Technology for Gas and Chemical Sensor applications | 1.1 Study graphene synthesis with different process conditions.          | 1 <sup>st</sup> 6 months                  | Anurat              |
|                                                                 | 1.2 Characterization of graphene by SEM, TEM, AFM, FTIR, Raman, AES, BET | 1 <sup>st</sup> –2 <sup>nd</sup> 6 months | Chaikarn            |
|                                                                 | 1.3 Fabrication of electrochemical sensors                               | 2 <sup>nd</sup> –4 <sup>th</sup> 6 months | Tanom               |
|                                                                 | 1.4 Characterization of electrochemical sensors by CV and DPV            | 3 <sup>rd</sup> –6 <sup>th</sup> 6 months | Tawee               |
|                                                                 | 1.5 Fabrication of gas sensors                                           |                                           | Natthapol           |
|                                                                 | 1.6 Characterization of gas sensors by flow through technique            |                                           | Kwandara            |
|                                                                 |                                                                          |                                           | PhD. Std 1          |
|                                                                 |                                                                          |                                           | Ms. Std 1           |

|                                                                      |                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                         |                                                                                                                                                                 |                                                                                              |
|----------------------------------------------------------------------|---------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----------------------------------------------------------------------------------------------|
|                                                                      |                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                         | 3 <sup>rd</sup> –6 <sup>th</sup> 6 months<br>3 <sup>rd</sup> –6 <sup>th</sup> 6 months                                                                          |                                                                                              |
| 2) Biochemical graphene sensors for food and biomedical applications | 2.1 Graphene synthesis for biosensing<br>2.2 Fabrication of biosensors<br>2.3 Characterization of biosensors by SEM, AFM, FTIR, Raman, AES<br>2.4 LAMP and detection process                                                                                                                                                                                                                            | 1 <sup>st</sup> 6 months<br>1 <sup>st</sup> –2 <sup>nd</sup> 6 months<br>2 <sup>nd</sup> –4 <sup>th</sup> 6 months<br>3 <sup>rd</sup> –6 <sup>th</sup> 6 months | Wansika<br>Adisorn<br>Chanpen<br>Uraiwan<br>Saithip<br>Assawapong<br>PhD. Std 2<br>Ms. Std 2 |
| 3) Graphene Technology for Energy Storage and Conversion             | 3.1 Graphene synthesis for Energy Storage and Conversion<br>3.2 Characterization of supercapacitor and battery materials by SEM, AFM, FTIR, XRD, Raman, AES<br>3.3 Measurements of energy storage performances by CV, GDC and EIS<br>3.4 Cycle test<br>3.5 Fabrication of graphene transparent electrode and perovskite solar cells<br>3.6 Measurements of photovoltaic performances by solar simulator | 1 <sup>st</sup> 6 months<br>1 <sup>st</sup> –2 <sup>nd</sup> 6 months<br>2 <sup>nd</sup> –4 <sup>th</sup> 6 months                                              | Chakrit<br>Johanes<br>Chatwarin<br>Yaowamarn<br>Assadawoot<br>Jutarat<br>Nirachawadee        |

|  |  |                                           |                         |
|--|--|-------------------------------------------|-------------------------|
|  |  | 3 <sup>rd</sup> —6 <sup>th</sup> 6 months | PhD. Std 3<br>Ms. Std 3 |
|  |  | 2 <sup>nd</sup> —4 <sup>th</sup> 6 months |                         |
|  |  | 3 <sup>rd</sup> —6 <sup>th</sup> 6 months |                         |

## 5. Outputs

| Period (6 months)        | Projects                                                                                                                                                                                                                                                       | Outputs                                                                                                                                                                                               |
|--------------------------|----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| 1 <sup>st</sup> 6 months | <ul style="list-style-type: none"> <li>- Graphene Technology for Gas and Chemical Sensor applications</li> <li>- Biochemical graphene sensors for food and biomedical applications</li> <li>- Graphene Technology for Energy Storage and Conversion</li> </ul> | <ul style="list-style-type: none"> <li>- Graphene Lab Prototype</li> <li>- 3D graphene Lab Prototype</li> <li>- HGCN Lab Prototype</li> <li>- Graphene transparent electrode Lab prototype</li> </ul> |



|                          |                                                                                                                                                                                               |                                                                                                                                                                          |
|--------------------------|-----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|--------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| 2 <sup>nd</sup> 6 months | <ul style="list-style-type: none"> <li>- Graphene Technology for Gas and Chemical Sensor applications</li> <li>- Biochemical graphene sensors for food and biomedical applications</li> </ul> | <ul style="list-style-type: none"> <li>- Gas sensor Lab prototype for toxic gases</li> <li>- Biosensor Lab Prototypes for Salmonella spp detection.</li> </ul>           |
| 3 <sup>rd</sup> 6 months | <ul style="list-style-type: none"> <li>- Graphene Technology for Gas and Chemical Sensor applications</li> <li>- Graphene Technology for Energy Storage and Conversion</li> </ul>             | <ul style="list-style-type: none"> <li>- Supercapacitor Lab prototypes</li> <li>- Electrochemical sensor Lab prototype for heavy metal sensing</li> </ul>                |
| 4 <sup>th</sup> 6 months | <ul style="list-style-type: none"> <li>- Biochemical graphene sensors for food and biomedical applications</li> <li>- Graphene Technology for Energy Storage and Conversion</li> </ul>        | <ul style="list-style-type: none"> <li>- Biosensor Lab Prototypes for Mycobacterium tuberculosis (TB) detection</li> <li>- Li-S Battery Lab Prototypes</li> </ul>        |
| 5 <sup>th</sup> 6 months | <ul style="list-style-type: none"> <li>- Graphene Technology for Gas and Chemical Sensor applications</li> <li>- Graphene Technology for Energy Storage and Conversion</li> </ul>             | <ul style="list-style-type: none"> <li>- Gas sensor Field Prototype</li> <li>- Supercapacitor Field Prototypes</li> <li>- Graphene solar cell Field Prototype</li> </ul> |

|                          |                                                                                                                                |                                                                                                             |
|--------------------------|--------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| 6 <sup>th</sup> 6 months | - Biochemical graphene sensors for food and biomedical applications<br>- Graphene Technology for Energy Storage and Conversion | - Biosensor Field Prototypes<br>- Li-S battery Field Prototypes<br>- Electrochemical sensor Field Prototype |
|--------------------------|--------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-------------------------------------------------------------------------------------------------------------|

## 6. Outcomes

| Outcomes                                             | Year 1 | Year 2 | Year 3 | Total |
|------------------------------------------------------|--------|--------|--------|-------|
| 1. Numbers of researchers produced from the project  | 1      | 1      | 1      | 3     |
| 1.1 Researchers in the core institution              | 1      | 1      | 1      | 3     |
| 1.2 Researchers in other institutions                | 1      | 2      | 2      | 5     |
| 1.3 Ph.D. students                                   | 1      | 2      | 2      | 5     |
| 1.4 Master students                                  |        |        |        |       |
| 2. Number of publications in international journals* | 4      | 4      | 4      | 12    |
| 3. Number of patents **                              | 2      | 2      | 2      | 6     |

\* List of expected publications in international journals (with impact factors)

- 1 papers in RSC Advances (If = 2.936, 2017)
- 2 papers in Applied surface science (If = 4.439, 2017)
- 1 papers in Electrochimica Acta (If=5.120, 2017)
- 2 papers in Sensors and actuators B (If = 5.667, 2017)
- 1 paper in Solar energy materials & solar cell (If = 5.018, 2017)

- 1 paper in Chemical communications (I<sub>f</sub> = 6.290, 2017)
- 1 paper in J. Power source (I<sub>f</sub> = 6.945, 2017)
- 1 papers in Carbon (I<sub>f</sub> = 7.082, 2017)
- 1 paper in Biosensors and Bioelectronics (I<sub>f</sub> = 8.17, 2017)
- 1 paper in J. mat. Chem. A (I<sub>f</sub> = 9.931, 2017)

**\*\* List of expected patents**

- Highly selective gas sensors based on graphene-perovskite oxide composites
- Flexible electrochemical sensor based on 3D-graphene/CNTs/Natural rubber composite
- Low cost and sensitive printed graphene sensor combined with LAMP technique for Salmonella detection
- High-performance graphene-based composite electrode for supercapacitor
- High-performance lithium-sulfur batteries based on graphene Electrodes
- Improve an efficiency and stability of perovskite solar cell by adding additives and graphene.

## **7. Impact**

Academic impacts: This research will bring Thailand to frontier of innovation in graphene and 3D carbon nanostructure research and advances in sensors and energy devices.

Social impacts: Developed sensors and energy devices can be useful for environmental monitoring, health care and energy saving.

Industrial impacts: Developed sensors and energy devices can be useful for various industrial sectors such as agriculture, quality control, and production improvements. In particular, the novel nucleic acid based-pathogen detection using the integration of LAMP and graphene sensor will improve the economic factors and enhance performance of the tests. Hence, this will bring substantial saving to the food industry and medical treatment.

Project Title (Thai) เทคโนโลยีกราฟีนเพื่อการประยุกต์ใช้ด้านเซ็นเซอร์และพลังงาน

(English) Graphene Technology for Sensing and Energy Applications

List of investigators

---

1. Adisorn Tuantranont (อดิสร เตือนตรานนท์) Principal investigator  
Institution: National Electronic and Computer Technology Center (NECTEC)  
Telephone: 02-564-6900 ext. 2111 E-mail: adisorn.tuantranont@nectec.or.th
2. Anurat Wisitsoraat (อนูรัตน์ วิเศษสุรอรชร) Investigator  
Institution: National Electronic and Computer Technology Center (NECTEC)  
Telephone: 02-564-6900 ext. 2108 E-mail: anurat.wisitsoraat@nectec.or.th
3. Wansika Kiatpathomchai (วรรณสิกา เกียรติปฐมชัย) Investigator  
Institution: National Center for Genetic Engineering and Biotechnology (BIOTEC)  
Telephone: 02-564-6700 ext. 3533 E-mail: wansika@biotec.or.th
4. Chaikarn Liewhiran (ชัยกานต์ เลี้ยวหิรัญ) Investigator  
Institution: Chiang Mai University  
Telephone: 053941000 E-mail: cliewhiran@gmail.com
5. Tanom Lomas (ถนอม โลมาส) Investigator  
Institution: National Electronic and Computer Technology Center (NECTEC)  
Telephone: 02-564-6900 ext. 2109 E-mail: tanom.lomas@nectec.or.th

6. Chanpen Karuwan (จันทร์เพ็ญ ครุวรรณ)

Investigator

Institution: National Electronic and Computer Technology Center (NECTEC)

Telephone: 02-564-6900 ext. 2189 E-mail: chanpen.karuwan@nectec.or.th

7. Chakrit Sriprachuabwong (ชาคริต ศรีประจวบวงษ์)

Investigator

Institution: National Electronic and Computer Technology Center (NECTEC)

Telephone: 021176980 E-mail: chakrit.sriprachuabwong@nectec.or.th

8. Johannes Philiip Mensing (โยฮันเนส ฟิลลิป เมนซิง)

Investigator

Institution: National Electronic and Computer Technology Center (NECTEC)

Telephone: 02-564-6900 ext. 2109 E-mail: johannes.mensing@nectec.or.th

9. Saithip Pakapongpan (สายทิพย์ ภาคพงศ์พันธุ์)

Investigator

Institution: National Electronic and Computer Technology Center (NECTEC)

Telephone: 02-564-6900 ext. 2194 E-mail: saithip.pakapongpan@nectec.or.th

10. Uraiwan Waiwijit (อุไรวรรณ ไหววิจิตร)

Investigator

Institution: National Electronic and Computer Technology Center (NECTEC)

Telephone: 02-564-6900 ext. 2186 E-mail: uraiwan.waiwijit@nectec.or.th

11. Tawee Pogfay (ทวี ป็อกฝ้าย)

Investigator

Institution: National Electronic and Computer Technology Center (NECTEC)

Telephone: 02-564-6900 ext. 2189 E-mail: tawee.pogfay@nectec.or.th

12. Assawapong Sappat (อัศวพงษ์ ทรัพย์พัฒน์)

Investigator

Institution: National Electronic and Computer Technology Center (NECTEC)

Telephone: 021176980      E-mail: assawapong.sappat@nectec.or.th

13. Natthapol Watthanawisuth (ณัฐพล วัฒนวิสุทธิ)      Investigator

Institution: National Electronic and Computer Technology Center (NECTEC)

Telephone: 021176980      E-mail: natthapol.watthanawisuth@nectec.or.th

14. Chatwarin Poochai (ชัชวรินทร์ ปูชัย)      Investigator

Institution: National Electronic and Computer Technology Center (NECTEC)

Telephone: 021176980      E-mail: chatwarin.poochai@nectec.or.th

15. Yaowamarn Chuminchak (เยาวมาลย์ ชุ่มอินจักร)      Investigator

Institution: National Electronic and Computer Technology Center (NECTEC)

Telephone: 02-564-6900 ext. 2186 E-mail yaowamarn.chu@ncr.nstda.or.th

16. Assadawoot Srikhaow (อัษฎาวุธ ศรีขาว)      Investigator

Institution: National Electronic and Computer Technology Center (NECTEC)

Telephone: 021176980      E-mail assadawoot.sri@gmail.com

17. Jutarat Sudchanham (จุฑารัตน์ สุดจันทร์ฮาม)      Investigator

Institution: National Electronic and Computer Technology Center (NECTEC)

Telephone: 021176980      E-mail: jutarat.sud@ncr.nstda.or.th

18. Nirachawadee Srisamrarn (นิรชาวดี ศรีสำราญ)      Investigator

Institution: National Electronic and Computer Technology Center (NECTEC)

Telephone: 021176980      E-mail assadawoot.sri@gmail.com



โครงการ: เทคโนโลยีกราฟีนเพื่อการประยุกต์ใช้ด้านเซ็นเซอร์และพลังงาน

Graphene Technology for Sensing and Energy Applications

การจ่ายเงิน

ชื่อบัญชีโครงการ      **ทุนวิจัย สกว.-สวทช.**

เลขที่บัญชี              475-3-20610-6

ธนาคาร:                  ธนาคาร กรุงไทย จำกัด (มหาชน) สาขา มหาวิทยาลัย ธรรมศาสตร์ ศูนย์รังสิต

ผู้มีอำนาจสั่งจ่ายและเงื่อนไขการสั่งจ่ายให้เป็นไปตามหนังสือ สวทช. ที่ วท. 5401/12644 วันที่ 30 ตุลาคม 2560

บันทึกข้อตกลงความร่วมมือ

“โครงการบริหารจัดการทุนวิจัย สกว. โดย สกว. – สวทช.”

แนวทางปฏิบัติทางการเงิน บัญชี และพัสดุ : การเปิดบัญชีโครงการ

ชื่อบัญชีโครงการ.....ทุนวิจัย สกว.- สวทช.....

เลขที่บัญชี.....475-3-20610-6.....

ธนาคาร.....กรุงไทย จำกัด (มหาชน).....สาขา.....มหาวิทยาลัย ธรรมศาสตร์ ศูนย์รังสิต.....

ผู้มีอำนาจสั่งจ่ายและเงื่อนไขการสั่งจ่ายให้เป็นไปตามหนังสือ สวทช.ที่ วท.5401/12644 วันที่ 30 ตุลาคม 2560

ลงนาม.....นายณรงค์ ศรีเลิศวรกุล.....

(นายณรงค์ ศรีเลิศวรกุล)

ผู้อำนวยการ

สำนักงานพัฒนาวิทยาศาสตร์และเทคโนโลยีแห่งชาติ



## เนื้อหางานวิจัย

### 1. กิจกรรมที่ได้ดำเนินการ

#### 1.1 เทคโนโลยีกราฟีนสำหรับแก๊สเซนเซอร์และเซนเซอร์ทางเคมี (Graphene Technology for Gas and Chemical Sensor applications)

##### 1.1.1. ศึกษาการกระบวนการสังเคราะห์กราฟีนด้วยวิธีทางไฟฟ้าเคมี (electrolytic exfoliation)

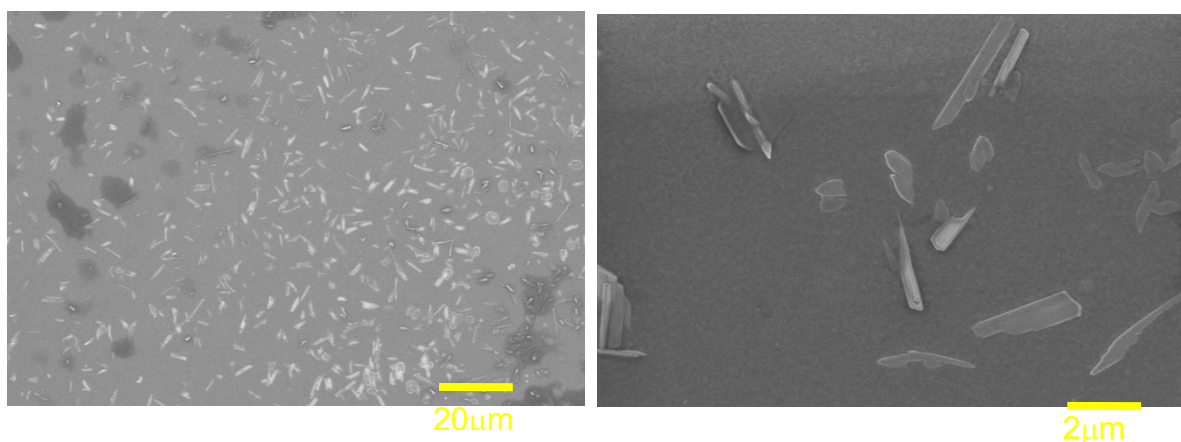
ในช่วงรายงานนี้มีการเตรียมต้นแบบวัสดุกราฟีนสองมิติผ่านกระบวนการ electrolytic exfoliation โดยนำแท่งกราฟไฟต์ความบริสุทธิ์สูง (Electron Microscopy Sciences) จุ่มลงในสารละลาย (3,4ethylene-dioxythiophene)/poly-styrene-sulfonic acid (PEDOT/PSS) และจึงเติมสารโด๊ปเป็นกรด  $\text{HNO}_3$  โดยมีการปรับเปลี่ยนค่าความเข้มข้นจาก 0.01 ถึง 0.1 M ในน้ำ DI จากนั้นทำการป้อนศักย์ไฟฟ้าขนาด 10 โวลต์ ที่อุณหภูมิห้อง ผ่านแท่งกราฟไฟต์ที่ใช้เป็นทั้งขั้วแคโทด และแอโนดเป็นเวลา 24 ชั่วโมง จากนั้นนำมาทำการ ultrasonication ประมาณ 1 ชั่วโมง นำสารแขวนลอยที่ได้มาเพิ่มความเข้มข้นด้วยการละลายน้ำที่อุณหภูมิ 75 °C จนปริมาตรลดลงเหลือ 2/3 หรือ 3/4 แล้วจึงนำมาตกตะกอนด้วยเอทานอลในน้ำในอัตราส่วน 1:3 คนผสมให้เข้ากัน ประมาณ 5 นาที จากนั้นตั้งทิ้งไว้จนตกตะกอน ล้างตะกอนด้วยน้ำ DI ประมาณ 5 ครั้ง นำมารองด้วย nitrocellulose membrane ขนาดรูพรุน 45 ไมโครเมตร อบให้แห้งที่อุณหภูมิ 80 °C ประมาณ 12 ชั่วโมง จึงได้ผงกราฟีนที่ต้องการ

##### 1.1.2 ศึกษาการกระบวนการสังเคราะห์กราฟีนสามมิติที่โด๊ปด้วยไนโตรเจนด้วยกระบวนการ CVD

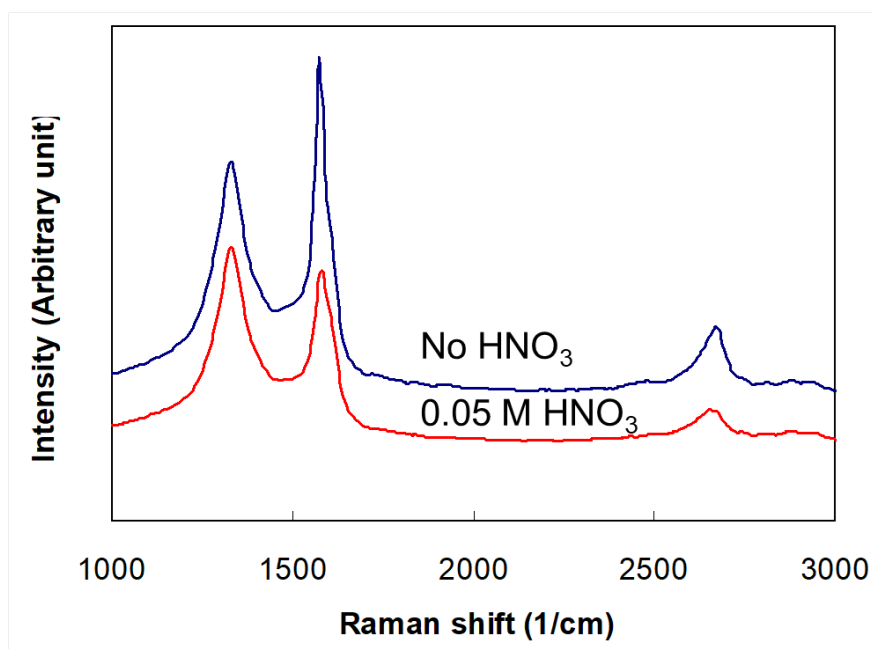
นอกจากนี้มีการเตรียมต้นแบบกราฟีนสามมิติที่โด๊ปด้วยไนโตรเจนด้วยกระบวนการ CVD โดยได้มีการควบคุมปัจจัยที่มีผลต่อการเตรียมวัสดุกราฟีนแบบ 3 มิติด้วยเทคนิค CVD ซึ่งใช้ nickel foam เป็นคาตาไลสต์ และแตกตัวก๊าซอะเซทิลีนในท่อควอทซ์ที่อุณหภูมิสูงเพื่อให้ได้คาร์บอนในการสร้างชั้นกราฟีน โดยจากการศึกษาอย่างเป็นระบบ พบว่ามีปัจจัยหลักปัจจัยหลักคือการควบคุมอัตราการไหลของก๊าซทั้งหมดให้มีปริมาณต่ำ นอกจากนี้ ยังต้องควบคุมปัจจัยอื่นๆเช่น อัตราส่วนก๊าซอะเซทิลีนกับก๊าซไฮโดรเจนที่มีค่าที่ดีที่สุดคือ 3/100 sccm ความดันภายในระบบที่ค่าปานกลางคือ 1 Tor เวลาที่สั้นคือ 10 วินาที และการควบคุมการเย็นตัวลงหลังกระบวนการป้อนก๊าซอะเซทิลีน จากนั้นจึงศึกษาการโด๊ปด้วยไนโตรเจน โดยการป้อนก๊าซไนโตรเจนที่อัตราการไหล 10 sccm ที่ถูกทำให้แตกตัวด้วยระบบ inductively couple plasma ที่กำลังของพลาสมาต่างๆที่ปรับเปลี่ยนจาก 0 ถึง 400 W

### 1.1.3 ศึกษากระบวนการสังเคราะห์วัสดุที่มีโครงสร้างสามมิติในรูปแบบของนาโนกราฟีนคาร์บอน (3D hierarchical graphene/carbon nanostructure: HGCN)

และยังมีการเตรียมต้นแบบวัสดุที่มีโครงสร้างสามมิติในรูปแบบของนาโนกราฟีนคาร์บอนหรือ HGCN โดยได้มีการควบคุมปัจจัยการสร้าง ZnO Nanostructure ด้วยเทคนิค Vapor phase transport (VPT) ซึ่งทำโดยการระเหยผง ZnO ที่ผสมท่อคาร์บอนนาโน (CNT) ภายในท่อควอทซ์ที่อุณหภูมิสูงลงบนซิลิกอนซับสเตรท และตามด้วยกระบวนการออกซิเดชัน โดยมีปัจจัยหลักคือ อัตราส่วนของผง ZnO ต่อ CNT ที่ช่วยในการระเหย อุณหภูมิการระเหย และอัตราการไหลของอากาศในกระบวนการออกซิเดชัน แล้วจึงศึกษาการสร้างชั้นคาร์บอนบน ZnO tetrapod template ที่ได้ด้วยการแตกตัวก๊าซอะเซทิลีนที่อุณหภูมิสูงให้เกาะบน ZnO tetrapod template ในสภาพที่เหมาะสมโดยควบคุมเงื่อนไขคือ อุณหภูมิ อัตราส่วนก๊าซอะเซทิลีนกับไฮโดรเจน และเวลา สุดท้ายจึงทำการทดสอบการกัด ZnO tetrapod template ด้วยก๊าซไฮโดรเจนที่อุณหภูมิสูงคือ  $900^{\circ}\text{C}$



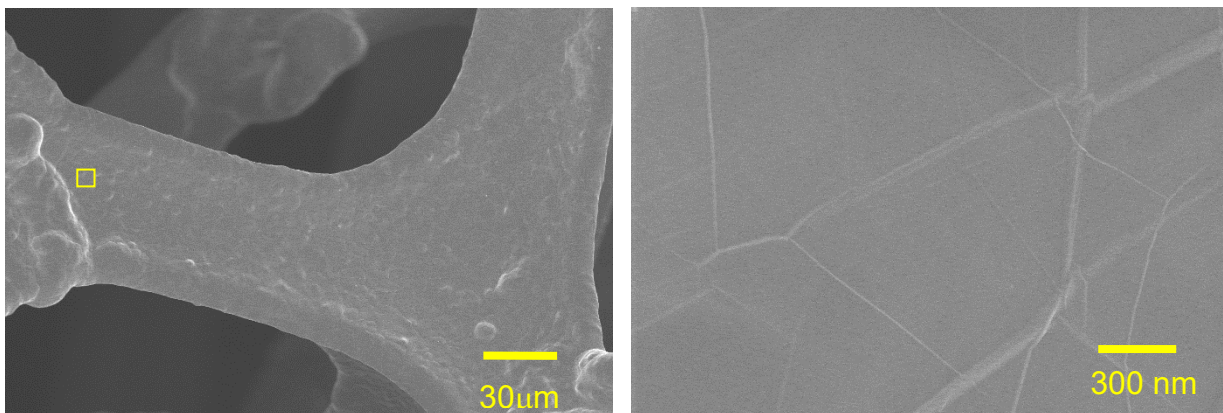
รูปที่ 1.1.1 รูป SEM ของวัสดุกราฟีนที่เตรียมด้วยกระบวนการ electrolytic exfoliation ในสารละลาย (3,4ethylene-dioxythiophene)/poly-styrene-sulfonic acid (PEDOT/PSS) ซึ่งมีเติมสารโด๊ปเป็นกรด 0.05 M  $\text{HNO}_3$



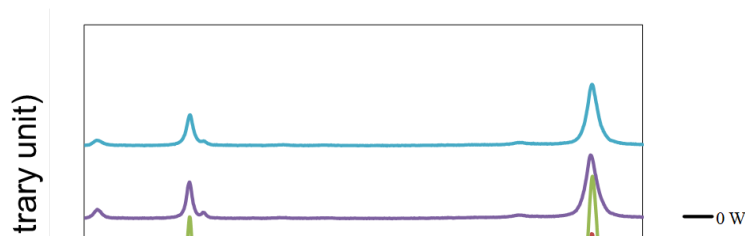
รูปที่ 1.1.2 ผลทดสอบ Raman spectroscopy ของวัสดุกราฟีนที่เตรียมด้วยกระบวนการ electrolytic exfoliation ในสารละลาย (3,4ethylene-dioxythiophene)/poly-styrene-sulfonic acid (PEDOT/PSS) ซึ่งมีเติมสารโด๊ปเป็นกรด 0.05 M  $\text{HNO}_3$  โดยเทียบกับกรณีที่ไม่มี  $\text{HNO}_3$

#### 1.1.4 การวิเคราะห์ลักษณะเฉพาะ

ได้ทำการวิเคราะห์ลักษณะเฉพาะคือ ลักษณะพื้นผิวและโครงสร้างทางเคมีของวัสดุต้นแบบที่สังเคราะห์ได้ทั้งสามกลุ่มเบื้องต้นด้วยเทคนิค Scanning electron microscopy (SEM) และ Raman spectroscopy ในส่วนแรกคือ ต้นแบบวัสดุกราฟีนสองมิติผ่านกระบวนการ electrolytic exfoliation นั้นได้มีการปรับเปลี่ยนค่าความเข้มข้นของกรด  $\text{HNO}_3$  จาก 0.01 ถึง 0.1 M ซึ่งผลที่ได้พบว่าที่ 0.05 M จะทำให้ได้โครงสร้างใหม่ที่มีลักษณะเป็นแผ่นแบนแคบและยาวดังแสดงในรูปที่ 1 ซึ่งโครงสร้างนี้อาจเรียกว่า graphene nanoribbon ซึ่งเป็นโครงสร้างที่มีพื้นที่ผิวมาก และยังมีคุณสมบัติเป็นสารกึ่งตัวนำที่จะเป็นประโยชน์สำหรับแกสเซนเซอร์ และ เซนเซอร์ไฟฟ้าเคมีด้วยในส่วนความเข้มข้นต่ำพบว่าไม่มีความแตกต่างจากกราฟีนแบบเดิมคือเป็นแผ่นใหญ่และกว้าง ในขณะที่ความเข้มข้นสูงจะไม่เกิดโครงสร้างกราฟีนสองมิติ เมื่อตรวจวิเคราะห์ด้วย Raman spectroscopy ดังแสดงในรูปที่ 2 ซึ่งแสดงผลเทียบกับ กราฟีนสองมิติธรรมดาที่เตรียมโดยไม่มี  $\text{HNO}_3$  จะเห็นได้ว่า G และ 2D peak จะลดลงซึ่งแสดงว่ามี edge defect เพิ่มขึ้น สอดคล้องกับโครงสร้างที่เห็นจาก SEM

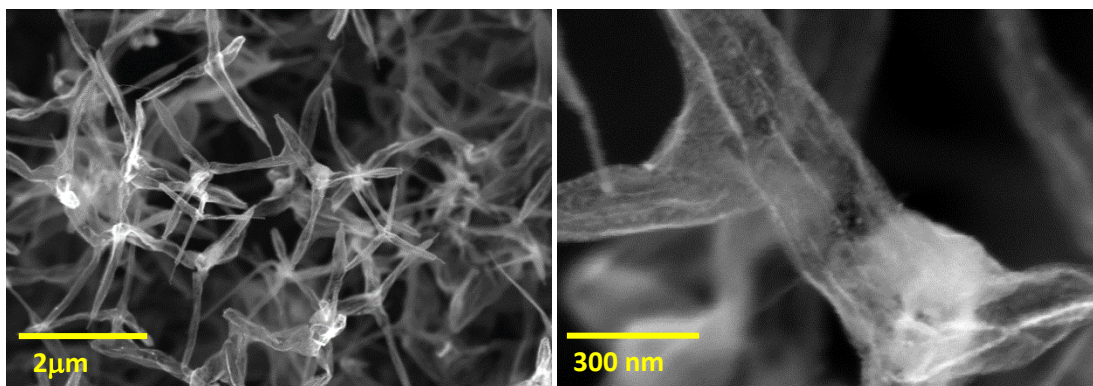


รูปที่ 1.1.3 รูป SEM ของโครงสร้างกราฟีนสามมิติที่ได้ปด้วยไนโตรเจนด้วยกระบวนการ CVD บน Nickel foam โดยอัตราการไหลก๊าซไนโตรเจนที่ 10 sccm และ plasma power = 200 W

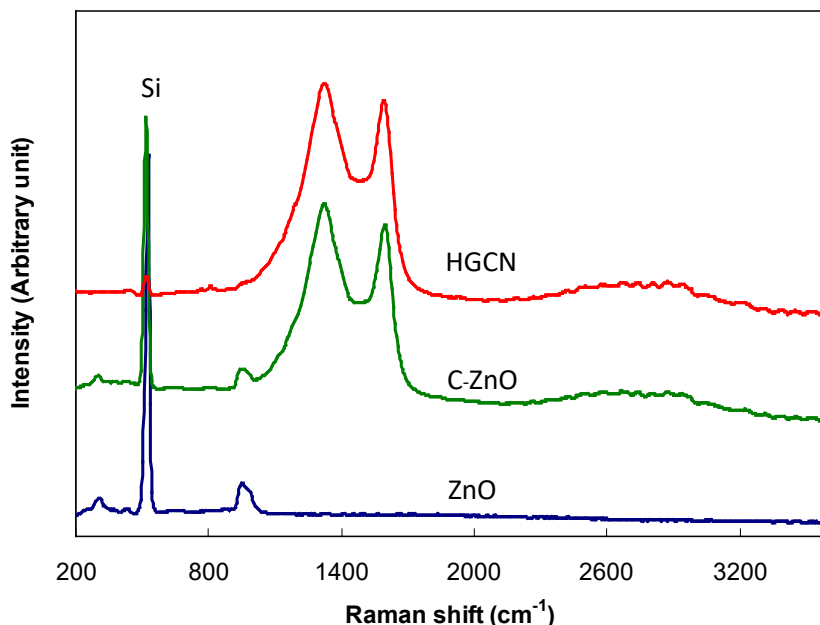


**รูปที่ 1.1.4.** ผลทดสอบ Raman spectroscopy ของโครงสร้างกราฟีนสามมิติที่ได้อัดด้วยไนโตรเจนด้วยกระบวนการ CVD บน Nickel foam โดยอัตราการไหลก๊าซไนโตรเจนที่ 10 sccm และมี plasma power= 0-400 W

ในส่วนที่สองคือ ต้นแบบวัสดุกราฟีนสามมิติที่ได้อัดด้วยไนโตรเจนด้วยกระบวนการ CVD บน Nickel foam นั้นได้มีการปรับเปลี่ยนค่า plasma power จาก 0-400 W ซึ่งลักษณะพื้นผิวตัวอย่างเป็นดังแสดงในรูปที่ 3 ซึ่งตัวอย่างนี้เตรียมด้วย plasma power = 200 W จะเห็นได้ว่ามีโครงสร้างของโฟมที่มีช่องว่างขนาดใหญ่ โดยที่บริเวณที่ผิวมีลักษณะย่น (wrinkle) ซึ่งเป็นลักษณะปกติของกราฟีนที่สร้างด้วยกระบวนการนี้ ซึ่งการอัดไนโตรเจนด้วยกำลังไม่ทำให้เกิดความแตกต่างในลักษณะพื้นผิวอย่างสำคัญ แต่เมื่อตรวจวิเคราะห์ด้วย Raman spectroscopy ดังแสดงในรูปที่ 4 ซึ่งแสดงผลเทียบกันที่ plasma power ต่างๆ จะเห็นได้ว่า plasma power ทำให้เกิดความต่างของ G และ 2D peak อย่างมีนัยสำคัญ โดยเมื่อมี ไนโตรเจนมากขึ้น จะทำให้เกิด G' peak ที่  $1624\text{ cm}^{-1}$  ข้างๆ G peak ในขณะที่ G peak จะสูงขึ้นเมื่อเทียบกับ 2D peak ซึ่งบ่งบอกว่าเกิด nitrogen doping effect ขึ้นในโครงสร้างกราฟีน โดยที่ plasma power = 200 W จะทำให้ได้ G' peak ชัดที่สุด จึงเป็นเงื่อนไขที่ดีที่สุดสำหรับการอัดด้วยไนโตรเจน



รูปที่ 1.1.5 รูป SEM ของ HGCN ที่สร้างจาก ZnOnano tetrapod ด้วยอุณหภูมิ 700 °C อัตราไหลของก๊าซ  $H_2/C_2H_2 = 50 \text{ sccm}/3 \text{ sccm}$

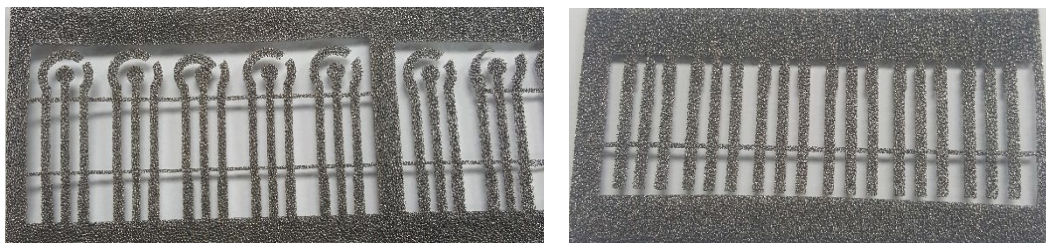


รูปที่ 1.1.6 ผลทดสอบ Raman spectroscopy ของ HGCN เทียบกับ ZnO และ C-ZnO

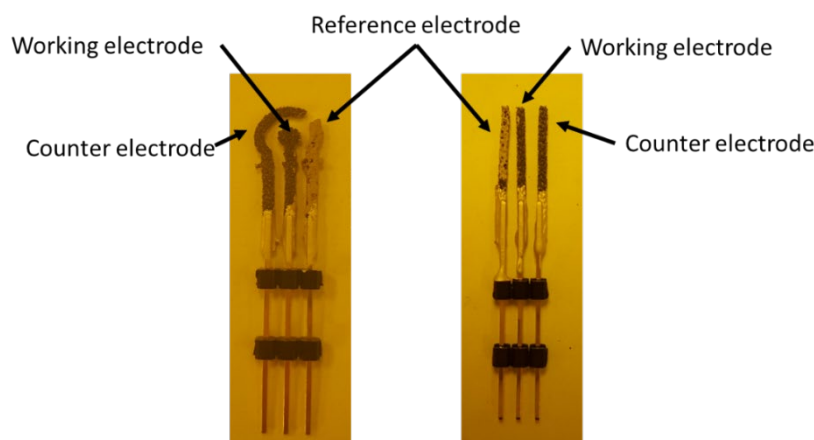
ในส่วนที่สามคือ ต้นแบบวัสดุที่มีโครงสร้างสามมิติในรูปแบบของนาโนกราฟีนคาร์บอนหรือ HGCN ด้วยกระบวนการ VPT และ CVD นั้นได้มีการปรับเปลี่ยนค่าในกระบวนการหลายค่าคืออุณหภูมิ อัตราส่วน ก๊าซอะเซทิลีนกับไฮโดรเจน และเวลา จากการควบคุมอัตราส่วนของผง ZnO: CNT ที่ 1 : 1 โดยโมล เป็นวัสดุตั้งต้นในการระเหย และทำการระเหยวัสดุตั้งต้นนี้ที่อุณหภูมิ 900 องศาเซลเซียส และป้อนอากาศที่ผ่านการควบคุมความชื้นเข้าสู่ระบบที่อัตราการไหล 750 sccm จึงสามารถได้ ZnO nano tetrapod ที่มีความยาวอยู่ในช่วง 1.0 – 1.5 ไมโครเมตร เส้นผ่านศูนย์กลางแต่ละขาใกล้แกนกลางอยู่ในช่วง 100 – 300 นาโนเมตร และเส้นผ่านศูนย์กลางของปลายขาอยู่ในช่วง 20 – 30 นาโนเมตรจากการศึกษาเงื่อนไขการสร้างชั้นคาร์บอนบน ZnO ที่ได้ พบว่าอุณหภูมิ 700 องศาเซลเซียสเป็นอุณหภูมิที่เพียงพอในการแตกตัวของก๊าซอะเซทิลีนและสามารถเกาะบน ZnO nano tetrapod ได้ ส่วนอัตราการไหลที่เหมาะสมคือ  $H_2/C_2H_2 = 50 \text{ sccm}/3 \text{ sccm}$  ซึ่งจะทำให้ได้ลักษณะพื้นผิวเป็นดังแสดงในรูปที่ 5 จะเห็นได้ว่ามีโครงสร้างที่ผิวมีลักษณะเป็น tetrapod หรือ tripod ที่มีความบางมากจึงสามารถมองผ่านด้วยอิเล็กตรอนจึงจะมีพื้นที่ผิวมากเหมาะแก่การใช้งานเป็นเซ็นเซอร์ และเมื่อตรวจวิเคราะห์



ด้วย Raman spectroscopy ดังแสดงในรูปที่ 6 ซึ่งแสดงผลเทียบกับ ZnO และ C-coated ZnO ผลที่ได้แสดงว่าโครงสร้างมี G และ D peak แต่ไม่มี D peak ซึ่งแสดงว่าชั้นคาร์บอนที่เกิดขึ้นยังไม่ใช่กราฟีนแต่น่าจะเป็น amorphous carbon และผลยังยืนยันว่า มี ZnO เหลือเพียงเล็กน้อยหลังการกัดด้วยก๊าซไฮโครเจน



รูปที่ 1.1.7 กราฟีนที่ปลูกบน nickel foam ตามแบบที่ตัดด้วย CO<sub>2</sub> เลเซอร์



รูปที่ 1.1.8 รูป ขั้วไฟฟ้าสำหรับงานวัดทางเคมีไฟฟ้า

### 1.1.5 การออกแบบสร้างเซนเซอร์ไฟฟ้าเคมีจากกราฟีน

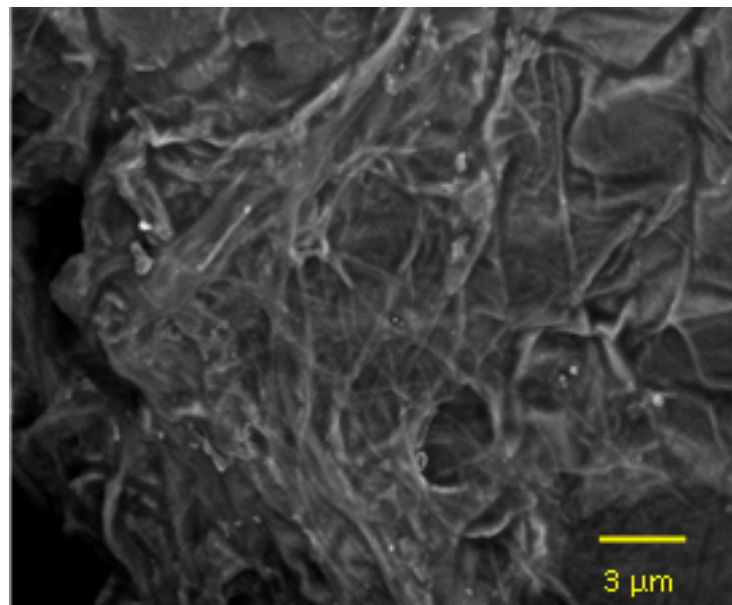
ในส่วนนี้จะเป็นการนำกราฟีนสามมิติที่สังเคราะห์บนนิเกิลโฟมด้วยกระบวนการ CVD มาใช้งาน เป็นเซนเซอร์ไฟฟ้าเคมี (electrochemical sensors) ซึ่งจะเริ่มต้นด้วยการออกแบบขั้วไฟฟ้าแบบสามขั้วและการขึ้นรูปนิเกิลโฟมก่อนการสังเคราะห์กราฟีน ในกระบวนการขึ้นรูปขั้วไฟฟ้าจากงานวิจัยที่ได้ดำเนินการก่อนหน้านี้ นั้นจะใช้การตัดแผ่นกราฟีนโฟม/PDMS ให้มีลักษณะเป็นแท่งตรงตามขนาดที่ต้องการ ซึ่งพบปัญหาในการควบคุมขนาดของขั้วไฟฟ้าให้มีขนาดใกล้เคียงกันอันเนื่องมา จากความอ่อนตัวของวัสดุกราฟีนโฟม/PDMS จึงได้มีการพัฒนาวิธีการขึ้นรูปขั้วไฟฟ้าวิธีใหม่ที่มีความคลาดเคลื่อนทางขนาดขั้วไฟฟ้าต่ำ และรองรับการผลิตในจำนวนมาก ซึ่งวิธีการที่นำมาใช้ในกระบวนการขึ้นรูปขั้วไฟฟ้าในงานวิจัยชิ้นนี้คือ การตัดด้วยเลเซอร์ (laser cutting) การตัด

ด้วยเลเซอร์นี้มีข้อโดดเด่นหลายประการ ได้แก่ ความแม่นยำ ความรวดเร็ว และที่สำคัญคือเป็นการตัดที่ปราศจากแรงกดทางกล ทำให้บริเวณรอยตัดของวัสดุไม่เกิดความเสียหายหรือเปลี่ยนรูปมากนักเมื่อเทียบกับการตัดขึ้นรูปวิธีอื่นๆ ซึ่งเมื่อถูกนำมาประยุกต์ใช้กับวัสดุกราฟีนโพลีเมอร์/PMDS จึงคาดว่าจะให้ผลลัพธ์ที่ดีกว่าวิธีการเดิมที่ได้ดำเนินการมา รูปแบบในการตัดขึ้นงานถูกออกแบบด้วยโปรแกรมออกแบบวงจรรีเลย์อิเล็กทรอนิกส์ (altium designer) โดยออกแบบเป็น 2 รูปแบบคือ แบบโค้ง และแบบตรงดังแสดงในรูปที่ 1.1.7 ซึ่งในส่วนของแบบโค้ง อิเล็กทรอนิกส์กลางจะถูกออกแบบเป็นวงกลมที่มีรัศมีประมาณ 4 มิลลิเมตร ในขณะที่อิเล็กทรอนิกส์ข้างเคียงมีความกว้างแถบอิเล็กทรอนิกส์ประมาณ 2 มิลลิเมตร โอบล้อมโดยรอบ โดยมีสัดส่วนของอิเล็กทรอนิกส์ส่วนที่จะใช้เป็นขั้วแคโทดและขั้วแอโนด ประมาณ 2 ต่อ 1 ในขณะที่ขั้วแบบตรงจะมีความกว้างแถบอิเล็กทรอนิกส์ประมาณ 2 มิลลิเมตร เรียงตัวกันเป็นชุด 3 ขั้ว ทั้งนี้ในแบบแต่ละแบบจะมีส่วนที่ใช้เป็นตัวประกอบให้อิเล็กทรอนิกส์อยู่รวมกันเป็นชุดเพื่อให้สะดวกในการหยิบจับขึ้นงานมีลักษณะเป็นแถบบางความกว้าง 1 มิลลิเมตร โดยจะต้องตัดส่วนดังกล่าวออกก่อนนำไปทดสอบใช้งาน แบบที่จะถูกนำไปแปลงให้เป็นไฟล์แบบเวกเตอร์เพื่อนำไปสั่งงานเครื่องตัดเลเซอร์ชนิดแก๊ส CO<sub>2</sub> เมื่อทำการตัดขึ้นงานนิเกิลโพลีเมอร์ที่เสร็จสิ้นแล้วก็จะนำไปส่งเครื่องกราฟีนลงบนชิ้นงานด้วยกระบวนการเคลือบด้วยไอเคมีดังที่ได้อธิบายไว้แล้วในข้อ 1.1.2 และ 1.1.4

หลังจากการส่งเครื่องกราฟีนแล้วจะต้องทำการกัดนิเกิลโพลีเมอร์เพื่อให้ได้วัสดุกราฟีน 3 มิติในสภาพเดี่ยวปราศจากนิเกิลรองรับโดยใช้วิธีการกัดด้วยสารละลายกรดไฮโดรคลอริก (HCl) แต่เนื่องจากกราฟีนเป็นวัสดุที่บางมากเมื่อกัดนิเกิลออกหมดโครงสร้างจะแตกออกไม่สามารถคงรูปเป็น 3D ได้ จึงจะต้องมีวัสดุอื่นที่บางมาช่วยรักษาสภาพความเป็น 3D ของวัสดุกราฟีนหลังจากการกัดด้วยสารละลายกรดในงานวิจัยนี้ได้เลือกใช้วัสดุ PDMS เป็นตัวรองรับโครงสร้างเนื่องจากมีความยืดหยุ่นและสามารถไอออนในสารละลายได้ โดยผสมกับท่อคาร์บอนนาโน (CNT) เพื่อช่วยยึดเหนี่ยวการนำไฟฟ้าที่ลดลงเนื่องจาก PDMS

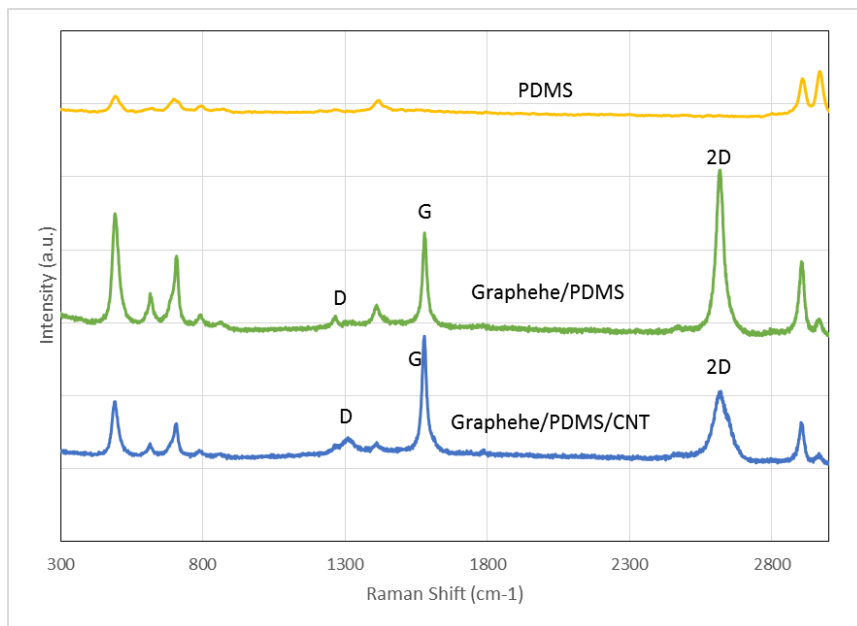
กระบวนการทำเริ่มต้นด้วยการเตรียมสารผสม PDMS ที่ผสมกับ CNT ทำโดยการบดผง CNT แล้วละลายในโทลูอีน และน้ำยา PDMS base โดยจะมีการทดลองอัตราส่วนต่างๆ เช่น 0.1, 0.5, 1, 2 และ 3 mg/ml ของ CNT ใน PDMS โดยผสมด้วยเครื่องอัลตราโซนิกเป็นเวลา 30 นาที จากนั้นนำไปผสมด้วยการหมุนปั่นด้วยแท่งแม่เหล็กที่อุณหภูมิ 60-80 องศาเซลเซียสเป็นเวลามากกว่า 12 ชั่วโมงเพื่อให้โทลูอีนระเหยออกไป ทิ้งไว้ให้เย็นแล้วผสม curing agent ของ PDMS ที่อัตราส่วน 20:1 ผสมให้เข้ากันจากนั้นนำแผ่นกราฟีนบนโครงสร้างสามมิติของนิเกิล (Ni-GF) มาจุ่มในสารผสม PDMS-CNT แล้วเคลือบด้วย PDMS ที่ผสมกับ CNT อบที่อุณหภูมิ 60-80 องศาเซลเซียสเป็นเวลา 12 ชั่วโมงเพื่อให้ PDMS แข็งตัว และระเหยโทลูอีนที่เหลืออยู่ออกไป จากนั้นนำ Ni-GF-PDMS-CNTs มากัดด้วยกรดไฮโดรคลอริกที่มีความเข้มข้น 6 โมลาร์ ที่อุณหภูมิ 80 องศาเซลเซียสเป็นเวลาประมาณ 24 ชั่วโมงเพื่อกำจัดนิเกิลจากนั้นนำแผ่นกราฟีนพอลิเมทิลไซลอกเซน มาแช่ในน้ำ 1 ชั่วโมงเพื่อล้างกรดออก จากนั้นนำไปอบที่ 100 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 3 ชั่วโมงเพื่อไล่ไอน้ำและกรดที่ค้างอยู่ เพื่อกำหนดการทำขั้วไฟฟ้าสำหรับวัดผลทางเคมีไฟฟ้า จะนำ GF-PDMS มาทำ silver/silver chloride paste ที่ขอบเพื่อใช้เป็น reference electrode แล้วนำไปทำ oxygen plasma ที่ 18 วัตต์ เป็นเวลา 30 วินาที เพื่อปรับสภาพอิเล็กโตรดให้ขบนำจากนั้นนำแต่ละขั้วไปต่อกับขา pin header เพื่อพร้อมนำไปใช้งานดังแสดงในรูปที่ 1.1.8

จากการทดลองควบคุมอัตราส่วนของผง CNT ในสารละลายผสม ที่ปริมาณ 0.1, 0.5, 1, 2 และ 3 mg/ml พบว่าปริมาณ CNT ในวัสดุผสมยิ่งมากจะทำให้กัด nickel ออกได้ยากโดยที่วัสดุผสมที่มี CNT 0.1 mg/ml ใช้เวลาในการกัด nickel 24 ชั่วโมง และวัสดุผสมที่มี CNT 3 mg/ml ใช้เวลาในการกัด nickel เพิ่มขึ้นถึงประมาณ 168 ชั่วโมงจากนั้นนำวัสดุผสม 3D graphene-PDMS-CNT ไปทำการวิเคราะห์ด้วย Scanning electron microscopy (SEM) และ Raman spectroscopy ดังแสดงในรูปที่ 1.1.9 และ 1.1.10 ตามลำดับ จากรูป SEM จะเห็นได้ว่ามีกลุ่มของ CNTs ที่เป็นเส้นขนาดเล็กกว่า 0.1 ไมโครเมตรกระจายอยู่บนแผ่นที่มีรอยย่นซึ่งเป็นลักษณะของกราฟีนแต่มีวัสดุเรียบและบางคลือบอยู่ การมีวัสดุ PDMS, CNTs และกราฟีนนั้นสามารถยืนยันด้วยสัญญาณ Raman ในรูปที่ 1.1.10 ที่แสดงลักษณะเฉพาะของ PDMS peak พร้อมกับ G peak, D peak, และ 2D peak ซึ่งเป็นค่าเฉพาะของ กราฟีนและ CNT โดยในกรณีที่มี CNT ผสมอยู่ด้วยจะได้ค่า D peak สูงกว่า G peak จะกว้างกว่า 2D peak จะต่ำกว่ากรณีที่ไม่มี CNT ผสมอยู่ซึ่งสามารถยืนยันการมี CNT และ กราฟีนได้



รูปที่ 1.1.9 ตัวอย่างรูป Scanning electron microscopy ของข้อไฟฟ้าของวัสดุผสม 3D graphene-PDMS-CNT





รูปที่ 1.1.10 ผลวิเคราะห์ Raman spectroscopy ของขั้วไฟฟ้าของวัสดุผสม 3D graphene-PDMS-CNT

#### 1.1.6 การทดสอบสำหรับการนำวัสดุผสม 3D graphene-PDMS-CNT ไปใช้งานเป็นขั้วไฟฟ้าสำหรับ electrochemical sensor สำหรับวัดโลหะหนัก

การตรวจวัดโลหะหนักในสารละลายอะซิเตท pH 6.5 ทำโดยใช้เทคนิค Differential Pulse Anodic Stripping voltammetry (DPASV) ซึ่งประกอบด้วย 3 ขั้นตอนคือ ขั้นตอน deposition คือการทำให้โลหะหนักมาเกาะบนขั้วไฟฟ้าโดยการจ่ายศักย์ไฟฟ้าที่ -1.4 V เป็นเวลา 240 วินาที จากนั้นจึงทำการวัดสัญญาณออกซิเดชันของโลหะหนักในช่วงศักย์ไฟฟ้า -1.4 ถึง 0.6 V และ ขั้นตอนสุดท้ายคือการทำความสะอาดขั้วโดยจ่ายศักย์ไฟฟ้า -0.45 V 20 วินาที เพื่อให้โลหะหนักหลุดจากขั้ว โดยจะศึกษาค่า pH ของสารละลาย ศักย์ไฟฟ้า และเวลา ในขั้นตอน deposition เพื่อให้ได้ระบบการวัดโลหะหนักที่ดีที่สุด ภาพการวัดโลหะหนักด้วยเทคนิคทางทางเคมีไฟฟ้าดังแสดงในรูปที่ 1.1.11

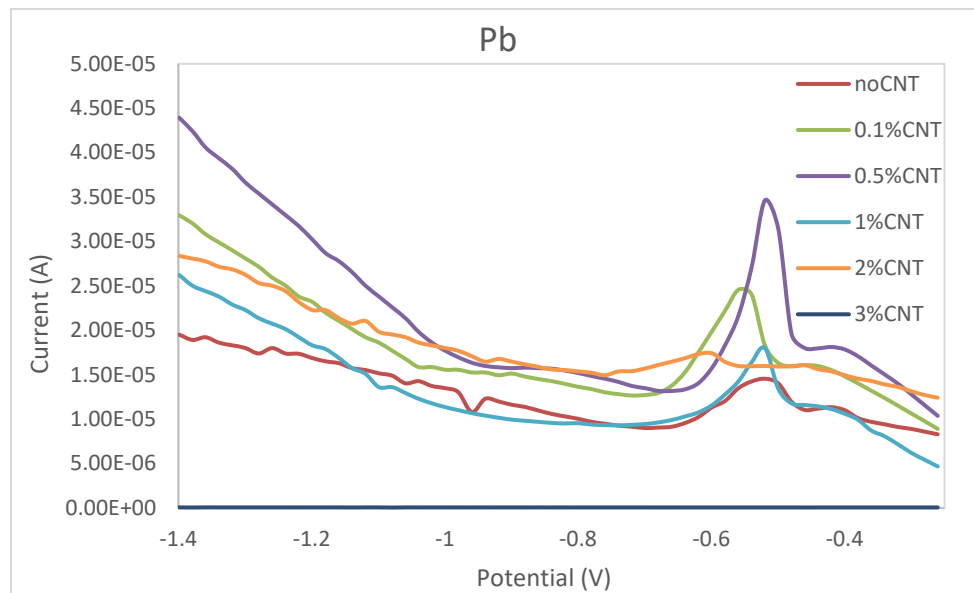


รูปที่ 1.1.11 รูปถ่ายการวัดโลหะหนักด้วยเทคนิคทางทางเคมีไฟฟ้าด้วยขั้วไฟฟ้า 3D graphene-PDMS-CNT

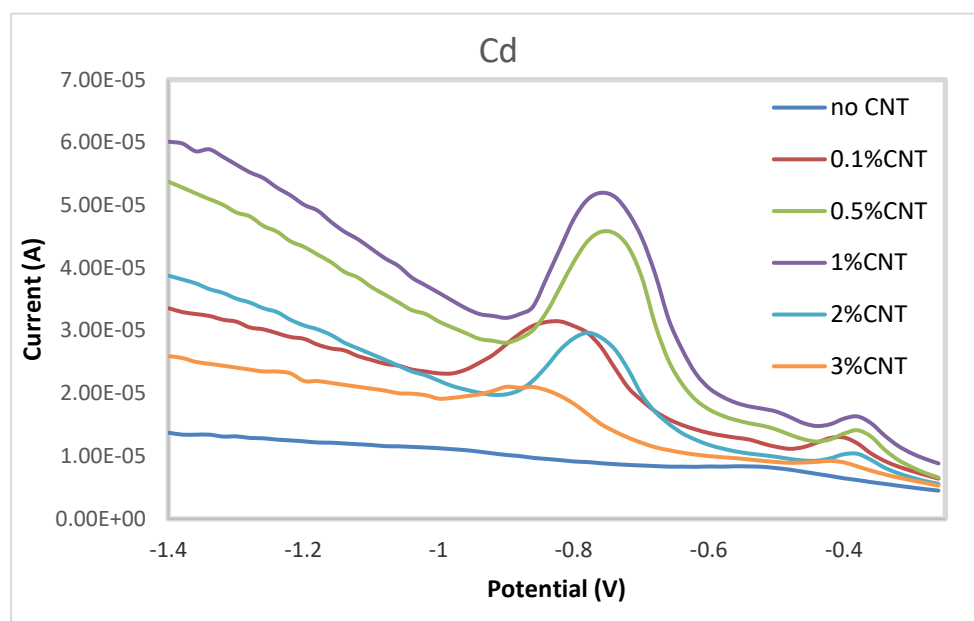
#### 1.1.7 ผลการศึกษาในการนำวัสดุผสม 3D graphene-PDMS-CNT ไปใช้งานเป็นขั้วไฟฟ้า สำหรับ electrochemical sensor สำหรับวัดโลหะหนัก

ในขั้นแรกจะมีการศึกษาเพื่อหาอัตราส่วนที่เหมาะสมในการผสม CNT ที่จะช่วยให้การนำไฟฟ้าของ PDMS ดีขึ้น แต่อย่างไรก็ตามการใส่ CNT มากเกินไปจะทำให้สูญเสียสภาพความเป็นรูปทรงของขั้วไฟฟ้า รวมทั้งมีผลให้การล้างโครมิกเกลออกทำได้ยาก ซึ่งจากการทดลองพบว่าการผสม CNT มากกว่า 3 mg/ml จะทำให้ไม่สามารถล้างโครมิกเกลออกได้ทั้งหมด ทำให้วัดค่าสัญญาณจากโลหะหนักไม่ได้ โดยผลการวัดตะกั่วและแคดเมียมความเข้มข้นที่ 2.5 mg/L โดยในการทดสอบนี้จะใช้ขั้วไฟฟ้าแบบดั้งเดิมคือใช้ 3D graphene-PDMS-CNT เป็นขั้วไฟฟ้าทำงาน แพลททินัมเป็นขั้วไฟฟ้าช่วย และซิลเวอร์/ซิลเวอร์คลอไรด์เป็นขั้วไฟฟ้าอ้างอิง ผลการใช้ขั้วไฟฟ้าที่ผสม CNT อัตราส่วนต่างๆ แสดงดังในรูปที่ 1.1.12 และ 1.1.13 ตามลำดับ จากผลการวัดพบว่าขั้วไฟฟ้า 3D graphene-PDMS-CNT ให้ค่าสัญญาณในการวัดตะกั่วที่ ศักย์ไฟฟ้าช่วง 0.5 V และให้ค่าสัญญาณการวัดแคดเมียมที่ประมาณ 0.8 V โดยพบว่าขั้วไฟฟ้าที่ผสม CNT 0.5 mg/ml ผลการวัดตะกั่วดีที่สุด ขณะที่

ขั้วไฟฟ้าที่ผสม CNT 1 mg/ml ให้ค่าสัญญาณการวัดแคดเมียมสูงที่สุด แต่ให้ค่าสัญญาณการวัดตะกั่วต่ำ ดังนั้นในการทดลองต่อไปทางคณะวิจัยได้เลือกใช้ ขั้วไฟฟ้าที่ผสม CNT 0.5 mg/ml เนื่องจากให้ค่าสัญญาณการวัดสารตะกั่วและแคดเมียมสูง

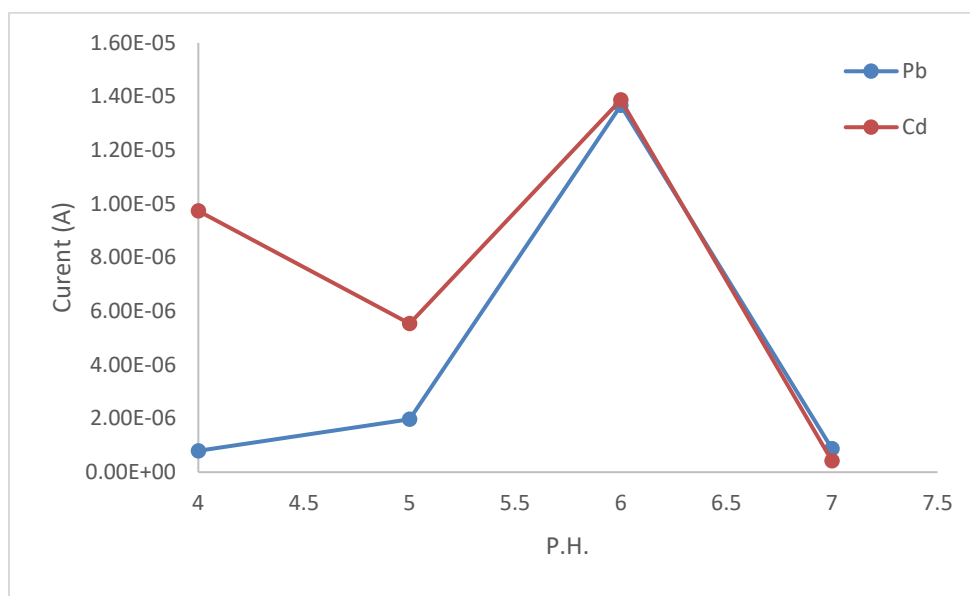


รูปที่ 1.1.12 รูปผลการวัดตะกั่วด้วยเทคนิค DPASV เปรียบเทียบขั้วไฟฟ้าที่ประกอบด้วยอัตราส่วน CNT ต่างๆ

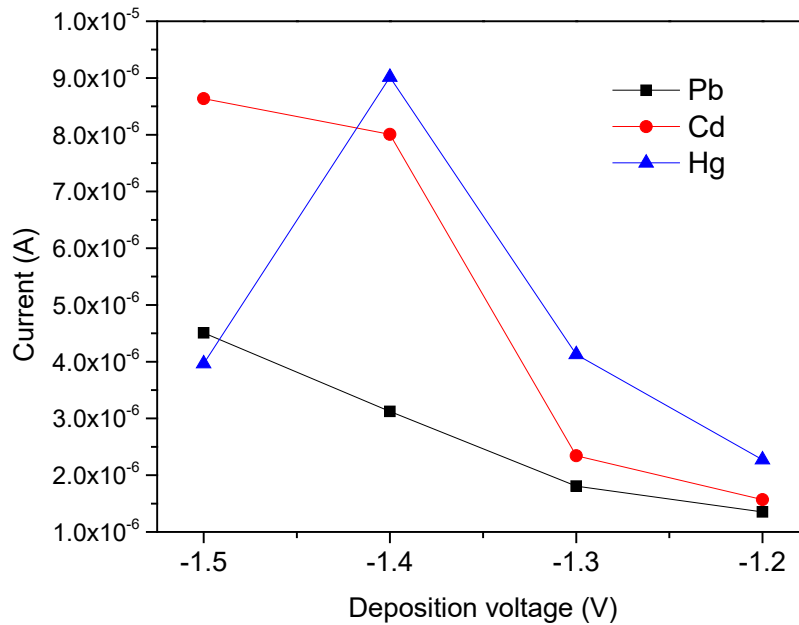


รูปที่ 1.1.13 รูปผลการวัดแคดเมียมด้วยเทคนิค DPASV เปรียบเทียบข้อไฟฟ้าที่ประกอบด้วยอัตราส่วน CNT  
ต่างๆ

การหาค่า pH ที่เหมาะสมของอิเล็กโทรไลต์ที่โลหะสามารถเกิดปฏิกิริยาได้ดี ทำการทดสอบโดยใช้ข้อไฟฟ้าที่ผสม CNT 0.5 mg/ml, deposition voltage ที่ -1,4 V เป็นเวลา 240 วินาทีโดยใช้อะซิเตตบัฟเฟอร์ความเข้มข้น 0.1 M เป็นอิเล็กโทรไลต์ ทำการศึกษาที่ pH 4, 5, 6 และ 7 ดังแสดงในรูปที่ 1.1.14 จากผลการทดลองพบว่าที่ค่า pH 6 ให้กระแสของสัญญาณออกซิเดชันสูงที่สุด เมื่อตรวจวัดใน pH สูงกว่า 6 พบว่ากระแสออกซิเดชันของทั้งสองโลหะหนักลดลง ดังนั้นในการตรวจวัดโลหะหนักตะกั่วและแคดเมียมจึงเลือกอิเล็กโทรไลต์อะซิเตตบัฟเฟอร์ pH 6 ในการวิเคราะห์ต่อไป



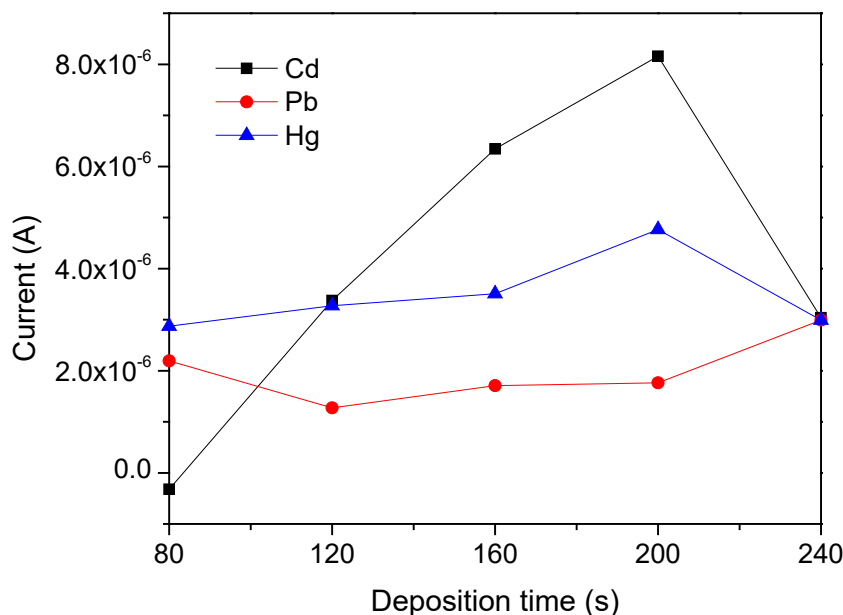
รูปที่ 1.1.14 รูปผลการวัดแคดเมียมและตะกั่วด้วยเทคนิค DPASV ที่ค่า pH. ของสารละลายต่างๆ



รูปที่ 1.1.15 รูปผลการวัดสัญญาณโลหะหนักที่ deposition voltage ต่างๆ

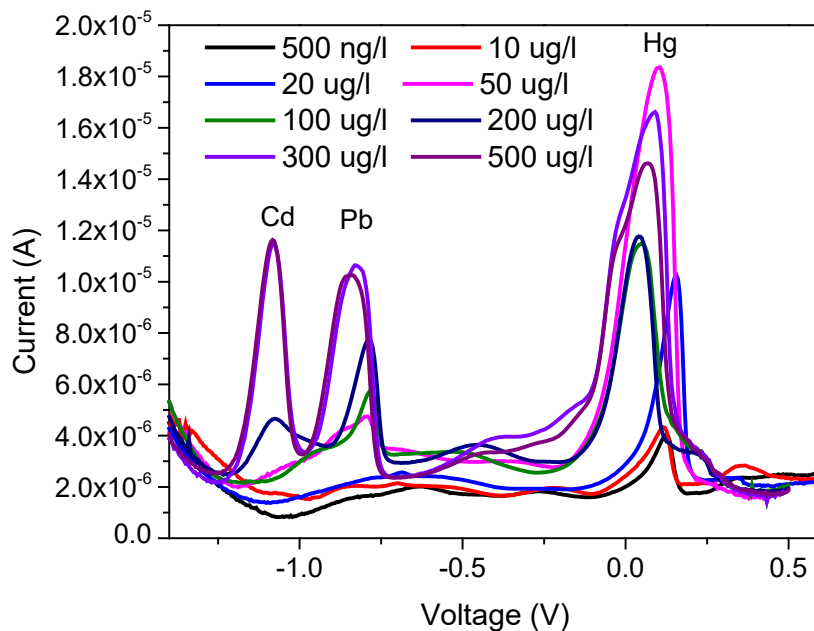
การหาค่า deposition voltage ที่เหมาะสมในการทำให้โลหะไปสะสมบริเวณขั้วไฟฟ้าก่อนทำการวัดถือเป็นปัจจัยสำคัญที่มีผลต่อการเกิดปฏิกิริยารีดักชันของสารประกอบ และทำให้เกิดการสะสมของโลหะที่ผิวขั้วไฟฟ้า โดยทำการศึกษาที่ค่า deposition voltage ที่ -1.2 ถึง -1.5 V โดยที่ deposition time คงที่ที่ 200 วินาทีพบว่าเมื่อ deposition voltage เพิ่มมากขึ้นทำให้วัดสัญญาณกระแสได้สูงขึ้นเนื่องจากการสะสมของโลหะบนขั้วสำหรับทำปฏิกิริยามากขึ้น แต่เมื่อให้ค่าศักย์ไฟฟ้าถึง -1.5 V พบว่าค่ากระแสที่วัดได้จากปรอทมีค่าลดลง ดังแสดงในรูปที่ 1.1.15 ทั้งนี้อาจเป็นผลจากการสะสมของโลหะบนขั้วไฟฟ้ามีมากเกินไป จนทำให้สูญเสียสภาพความเป็นรูปทรงของขั้วไฟฟ้า ทำให้สารผ่านเข้าไปในรูปทรงของขั้วไฟฟ้าได้ลดลง และลดพื้นที่ผิวที่เกิดปฏิกิริยา ดังนั้นในการทดลองต่อไปจึงจะเลือกใช้ค่า deposition voltage ที่ -1.4 V ที่ให้ค่าสัญญาณการวัดโลหะสูงทั้งแคดเมียม ตะกั่ว และปรอท

การหาค่า deposition time ที่เหมาะสมในการทดสอบนั้นต้องคำนึงถึงการวัดผลที่ให้สัญญาณการวิเคราะห์สูงและวิเคราะห์ได้รวดเร็ว โดยในงานวิจัยนี้ได้ศึกษาช่วงเวลาในการ deposition โลหะลงบนผิวขั้วไฟฟ้าตั้งแต่ 80-240 วินาที โดยผลการศึกษาแสดงดังในรูปที่ 1.1.16 พบว่าเมื่อใช้เวลามากขึ้นจะทำให้มีโลหะมาเกาะที่ผิวขั้วไฟฟ้ามากขึ้น และทำให้วัดสัญญาณกระแสได้สูงขึ้น โดยค่า deposition time ที่ให้สัญญาณกระแสสูงที่เหมาะสมสำหรับวัดตะกั่ว แคดเมียม และปรอทคือที่เวลา 200 วินาที ซึ่งสภาวะที่เหมาะสมนี้จะใช้ในการทดลองเพื่อหาความไวของการตรวจวัดโลหะหนักด้วยขั้วไฟฟ้าต่อไป

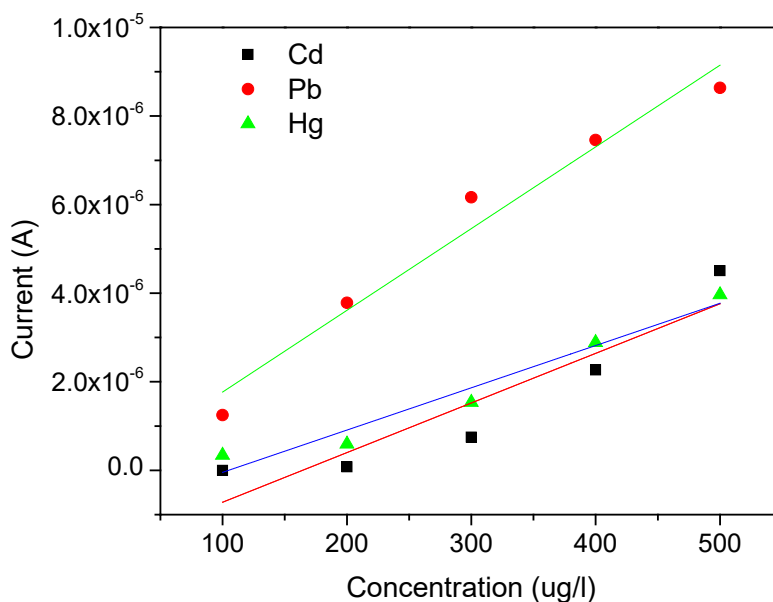


รูปที่ 1.1.16 รูปผลการวัดสัญญาณโลหะหนักที่ deposition time ต่างๆ

ผลการนำไฟฟ้า 3D graphene-PDMS-CNT มาวัดโลหะหนักสารละลายผสมของตะกั่ว แคดเมียม และปรอทในสารละลายอะซิเตตบัฟเฟอร์ pH 6 ที่ความเข้มข้นต่างๆ แสดงในรูปที่ 16 พบว่ามีสัญญาณกระแสทั้งจากแคดเมียมที่ -0.87 V จากแคดเมียมที่ -0.54 V และจากปรอทที่ 0.05 V ซึ่งแสดงให้เห็นว่าไฟฟ้า 3D graphene-PDMS-CNT สามารถตรวจวัดแคดเมียมตะกั่วและปรอทพร้อมกันได้โดยวัดสัญญาณกระแสจากสารละลายตะกั่วได้ที่ความเข้มข้นต่ำระดับ 10  $\mu\text{g/L}$  ขณะที่วัดสารละลายแคดเมียมได้ที่ความเข้มข้นตั้งแต่ 20  $\mu\text{g/L}$  สารละลายปรอทได้ที่ความเข้มข้นตั้งแต่ 500  $\text{ng/L}$  เป็นต้นไป ซึ่งจะเห็นได้ว่าการวัดปรอทด้วยไฟฟ้า 3D graphene-PDMS-CNT มีความไว (sensitivity) มากกว่าการวัดแคดเมียม และตะกั่ว และสามารถวิเคราะห์ได้ในช่วงของความเข้มข้นที่เป็นเส้นตรงอยู่ในช่วง 100  $\mu\text{g/L}$  - 500  $\mu\text{g/L}$  ดังรูปที่ 1.1.17 และ 1.1.18



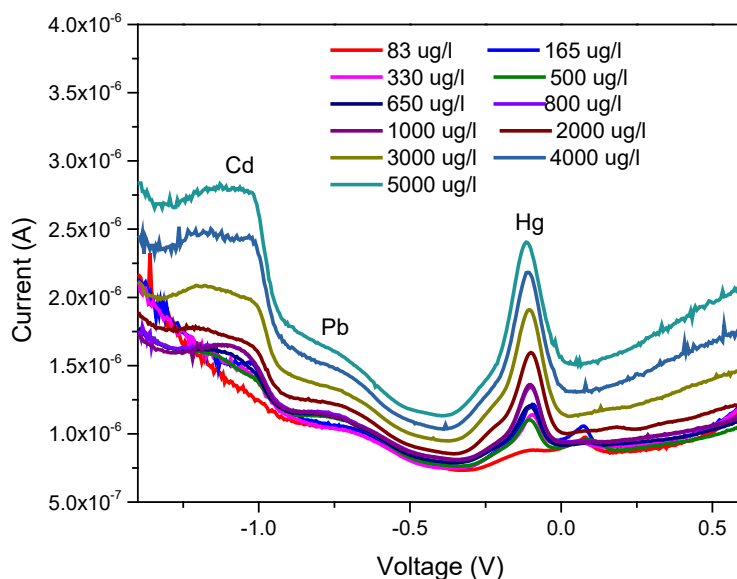
รูปที่ 1.1.17 รูปผลการวัดสัญญาณจากสารละลายผสมตะกั่ว แคดเมียม และปรอท



รูปที่ 1.1.18 ความสัมพันธ์ที่เป็นเส้นตรงจากโวลแทมโมแกรมสารละลายผสมความเข้มข้น 100-500ug/l ของ ตะกั่ว แคดเมียม และปรอท

ในช่วงต่อมาได้ทำการทดสอบการใช้งานจริง โดยได้นำผลจากการนำสภาวะที่เหมาะสมสำหรับการตรวจวัดโลหะหนักจากการทดลองข้างต้น มาวัดสารโลหะหนักปนเปื้อนในน้ำประปาทำโดยการเก็บตัวอย่างจริง คือ น้ำประปา แล้วทำการหดยดสารผสมของโลหะหนักลงในน้ำประปาตามความเข้มข้นต่างๆ ได้ผลดังแสดงในรูปที่ 1.1.19 พบว่าเริ่มวัดปรอทที่ปนเปื้อนในน้ำประปาได้ตั้งแต่ 83 ug/l พบสัญญาณการวัดแคดเมียมได้ที่ 330

ug/l และตรวจวัดตะกั่วได้ตั้งแต่ 800 ug/l และ ซึ่งแสดงให้เห็นว่าการวัดปรอทและแคดเมียมด้วยขั้วไฟฟ้า 3D graphene-PDMS-CNT มีความไว (sensitivity) มากกว่าการวัดตะกั่ว



รูปที่ 1.1.19 รูปผลการวัดสัญญาณจากสารละลายผสมตะกั่ว แคดเมียม และปรอทในน้ำประปา

จากนั้นจึงผลทดสอบความแม่นยำของวิธีวิเคราะห์โลหะหนักที่คณะวิจัยได้พัฒนาขึ้นโดยทดสอบเปรียบเทียบผลที่ได้จากการวิเคราะห์มาตรฐาน โดยใช้เทคนิค Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry (ICP-MS) แสดงดังตารางที่ 1 โดยทำการวัดในตัวอย่างน้ำประปา แล้วทำการเติมสารละลายผสมโลหะหนักที่ความเข้มข้นต่างๆ โดยผลการวัดแสดงให้เห็นว่าค่าการวัดความเข้มข้นของปรอทและแคดเมียมที่วัดจากทั้งสองวิธีมีค่าใกล้เคียงกัน ขณะที่ผลการวัดตะกั่วมีความคลาดเคลื่อนมากกว่า ทั้งนี้เนื่องจากค่า pH. ในน้ำประปาที่นำมาวัดมีค่า pH.=5 ซึ่งเป็นค่าที่วัดสัญญาณตะกั่วได้ต่ำ กว่าผลจากการทดสอบในสารมาตรฐานซึ่งแสดงให้เห็นว่าระบบที่พัฒนาขึ้นใช้วัดปรอทและแคดเมียมบนแป้นในสิ่งแวดล้อมได้แม่นยำกว่าการวัดตะกั่ว

ตารางที่ 1.1.1แสดงการเปรียบเทียบผลการวิเคราะห์ระหว่างวิธีที่พัฒนาขึ้นกับวิธีมาตรฐาน



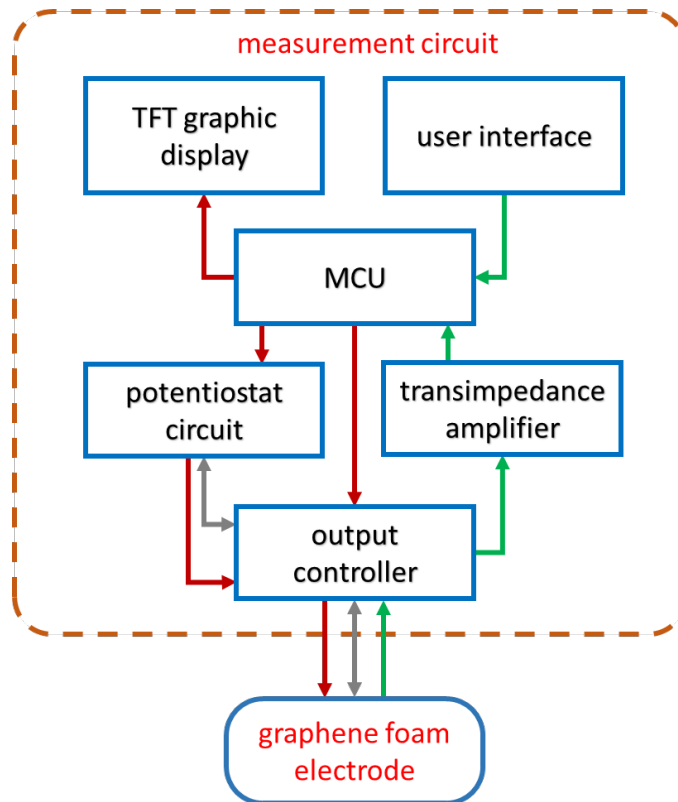
| ตัวอย่าง | ความเข้มข้นของโลหะหนักที่พบ (ug/l) |                    |        |                    |        |                    |
|----------|------------------------------------|--------------------|--------|--------------------|--------|--------------------|
|          | Hg                                 |                    | Cd     |                    | Pb     |                    |
|          | ICP-MS                             | Graphene electrode | ICP-MS | Graphene electrode | ICP-MS | Graphene electrode |
| 1        | 94.5                               | 108.6              | 60.1   | 44.1               | 22.7   | 18.3               |
| 2        | 212.8                              | 275.1              | 117.8  | 145.6              | 86.4   | 46.4               |
| 3        | 305.9                              | 397.6              | 231.1  | 171.6              | 121.4  | 63.9               |
| 4        | 809.4                              | 999.2              | 568.6  | 452.1              | ND     | ND                 |
| 5        | 1685.1                             | 1449.4             | 1155.4 | 960.4              | ND     | ND                 |

ND = ไม่สามารถตรวจวัดได้

### 1.1.8 ระบบตรวจวัดสมบัติทางเคมีไฟฟ้าแบบพกพา

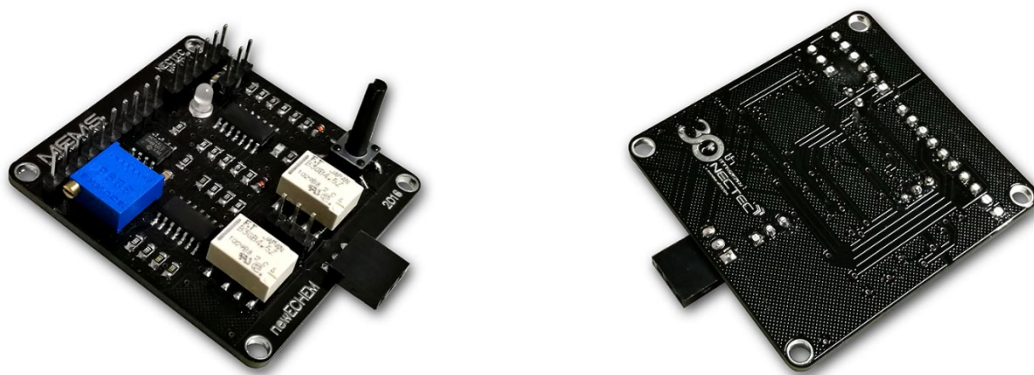
จากความต้องการใช้ระบบตรวจวัดการปนเปื้อนของโลหะหนักด้วยเทคนิคทางเคมีไฟฟ้าในภาคสนาม ทำให้ต้องมีการพัฒนาระบบตรวจวัดสมบัติทางเคมีไฟฟ้าแบบพกพาขึ้น เนื่องจากการนำเครื่องตรวจวัดสมบัติทางเคมีไฟฟ้าที่ใช้ในห้องปฏิบัติการไปใช้ในภาคสนามนั้นเป็นเรื่องยุ่งยาก จากการที่ระบบที่มีขนาดใหญ่ ต้องอาศัยอุปกรณ์ต่อพ่วงหลายส่วน อีกทั้งต้องการพลังงานสูงในการใช้งาน ดังนั้นการพัฒนาระบบวัดวิเคราะห์ผลที่มีขนาดเล็ก ใช้งานสะดวก อีกทั้งมีคุณสมบัติที่ดีเพียงพอทั้งทางด้านความไวและความแม่นยำในการวัด จึงเป็นสิ่งที่มีความสำคัญไม่ยิ่งหย่อนไปกว่าการพัฒนาชีวไฟฟ้าที่มีคุณสมบัติเหมาะสม

รูปที่ 1.1.20 แสดงบล็อกไดอะแกรมของระบบที่วางแผนพัฒนาเบื้องต้น โดยระบบทั้งหมดจะถูกควบคุมด้วยไมโครคอนโทรลเลอร์ (microcontroller unit; MCU) ซึ่งจะคอยแสดงผลการวัดออกทาง หน้าจอแสดงผลขนาดเล็ก (TFT graphic display) รับการสั่งการจากผู้ใช้งานผ่านส่วนติดต่อผู้ใช้ (user interface) รวมไปถึงควบคุม และอ่านค่าสัญญาณจากส่วนที่เชื่อมต่อไปยังชีวไฟฟ้า ได้แก่ วงจรควบคุมศักย์ไฟฟ้า (potentiostat) วงจรขยายสัญญาณกระแสซึ่งในที่นี้ใช้วงจรขยายทรานส์อิมพีแดนซ์ (transimpedance amplifier) ในการทำหน้าที่ดังกล่าว และวงจรควบคุมการเชื่อมต่อไปยังชีวไฟฟ้า (output controller) ซึ่งจำเป็นในการควบคุมการป้อนจากศักย์ไฟฟ้าในเทคนิคการวัดแบบดิฟเฟอเรนเชียลพัลส์อะโนดิกสตรipping voltammetry; DPASV) โดยภาพถ่ายต้นแบบระบบส่วนที่เชื่อมต่อจากไมโครคอนโทรลเลอร์ไปยังชีวไฟฟ้าแสดงดังรูปที่ 1.1.21

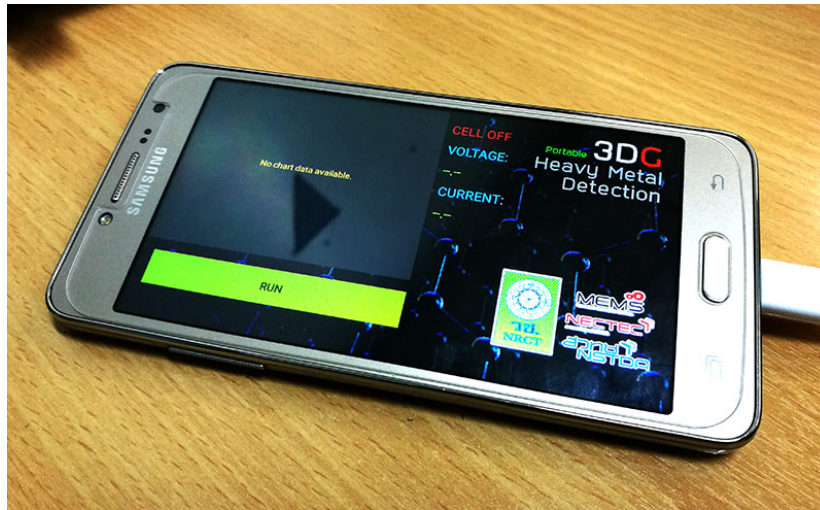


รูปที่ 1.1.20 บล็อกไดอะแกรมของระบบตรวจวัดโลหะหนักด้วยเทคนิคเคมีไฟฟ้าแบบพกพา

ในส่วนของการแสดงผล เนื่องจากปัจจุบันโทรศัพท์สมาร์ทโฟนได้มีบทบาทในชีวิตประจำวันมากขึ้น และการใช้งานค่อนข้างที่ง่าย สะดวกและรวดเร็ว ดังนั้นทางคณะวิจัยจึงเกิดแนวคิดที่จะพัฒนาแอปพลิเคชันเพื่อเก็บและวิเคราะห์ข้อมูลผ่านช่องทางแอปพลิเคชันบนโทรศัพท์ บนระบบปฏิบัติการแอนดรอยด์ โดยรูปที่ 1.1.22 แสดงหน้าจอแสดงผลของแอปพลิเคชันสำหรับตรวจวัดโลหะหนักสำหรับงานวิจัยนี้



รูปที่ 1.1.21 ภาพถ่ายต้นแบบระบบส่วนที่เชื่อมต่อกับไมโครคอนโทรลเลอร์ไปยังขั้วไฟฟ้า



รูปที่ 1.1.22 ภาพถ่ายต้นแบบระบบแสดงผลบนโทรศัพท์มือถือ

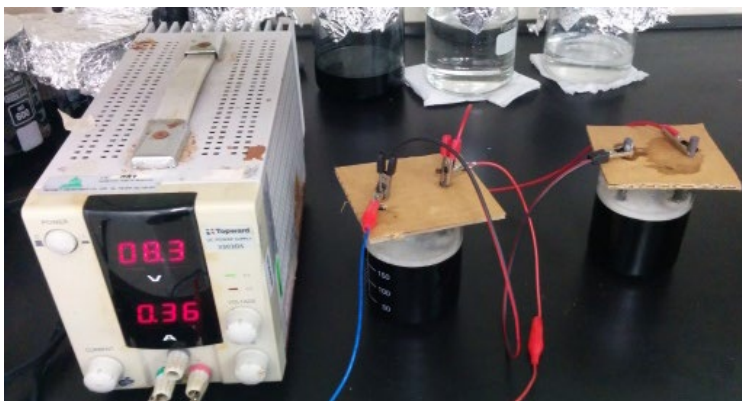
ได้มีการคำนวณต้นทุนของระบบที่พัฒนาขึ้นสำหรับการวิเคราะห์โลหะหนักที่คณะวิจัยได้พัฒนาขึ้น ในส่วนของเครื่องตรวจวัดสมบัติทางเคมีไฟฟ้าแบบพกพานั้นประกอบด้วยโทรศัพท์มือถือมาตรฐานซึ่งมีราคาประมาณ 5,000 บาท ส่วนวงจรเชื่อมต่อพบว่าต้นทุนรวมต่อหน่วยประมาณ 3,000 บาท ส่วนเซนเซอร์ที่ทำจากวัสดุกราฟีน 3 มิติ-PDMS-ท่อคาร์บอนนาโนมีต้นทุนรวมต่อหน่วยประมาณ 500 บาท ซึ่งเมื่อรวมกันแล้วยังมีราคาถูกกว่ามากเมื่อเทียบกับเครื่อง Inductively Coupled Plasma Optical Emission Spectrometry (ICP-OES) ที่มีราคาทั้งระบบอยู่ในช่วง 4-8 ล้านบาท ส่วนค่าใช้จ่ายสำหรับการทดสอบต่อครั้งจะมีราคาประมาณ 100 บาท ซึ่งก็มีราคาถูกกว่าค่าใช้จ่ายของการใช้ระบบมาตรฐานที่มีราคาประมาณ 1000-2000 บาท ค่าใช้จ่ายดังกล่าวประมาณการจากค่าครุภัณฑ์ ค่าวัสดุ ค่าสาธารณูปโภค และค่าแรงตามเวลาโดยเฉลี่ย

## 1.2 เซ็นเซอร์กราฟีนสำหรับงานไบโอเซ็นเซอร์เพื่อประยุกต์ใช้สำหรับการตรวจวัดด้าน

### อาหารและการแพทย์ (Biochemical graphene sensors for food and biomedical applications)

#### 1.2.1 การสังเคราะห์กราฟีนสำหรับงานไบโอเซ็นเซอร์ (Graphene synthesis for biosensing)

การสังเคราะห์กราฟีนใช้วิธี electrolytic exfoliation แสดงการเซตการทดลองดังรูปที่ 1.2.1 โดยการใช้แท่งคาร์บอน จำนวน 2 แท่ง ในสารละลาย poly(3,4-ethylenedioxythiophene) poly(styrene-sulfonate) (PSS) ซึ่งเป็นสารประกอบในสารละลายที่เป็นตัวนำไฟฟ้า และทำการจ่ายกระแสไฟฟ้าคงที่ 15 โวลต์ เป็นเวลา 12 ชั่วโมง ซึ่งจะชักนำให้เกิดสารประกอบกราฟีนอิสระ (free graphene) อยู่ในรูปแบบคล้ายฝุ่นผง ในสารละลาย PSS หลังจากล้างตะกอนของกราฟีนด้วยน้ำกลั่นและ ethanol แล้วทำการกรองผ่านกระดาษกรอง และนำไปอบที่อุณหภูมิ 100 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 12 ชั่วโมง

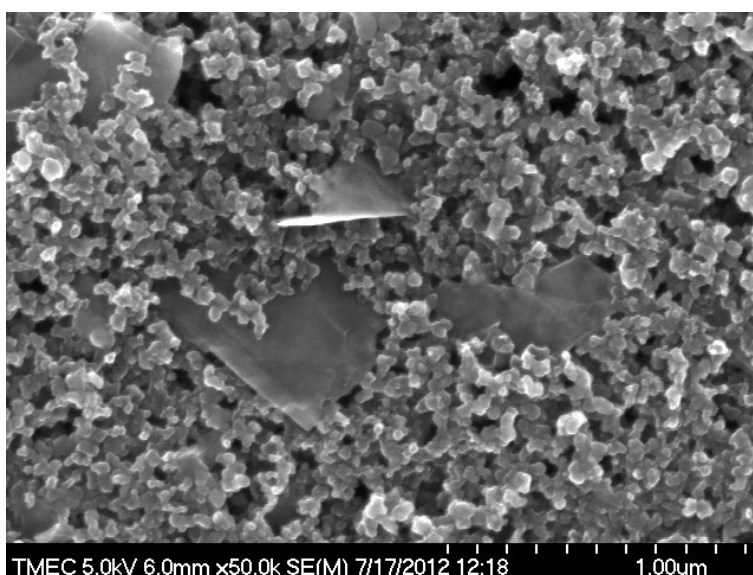


รูปที่ 1.2.1. การสังเคราะห์กราฟีนด้วยวิธี electrolytic exfoliation

จากนั้นทำการเตรียมหมึกนำผงกราฟีนพัฒนาต่อเพื่อเตรียมหมึกชนิดสำหรับพิมพ์เซ็นเซอร์กราฟีนดังรูป 1.2.2 และ 1.2.3 และคุณลักษณะทางกายภาพของกราฟีนเพสด้วยเทคนิค Scanning Electron Microscopy (SEM) โดยนำกราฟีนเพสที่เตรียมได้มาป้ายลงบนแผ่นซิลิกอนเพื่อดูการกระจายตัวของชั้นกราฟีนในคาร์บอนเพส รอให้แห้ง ผลการทดสอบพบชั้นกราฟีนที่มีลักษณะเป็นแผ่นกระจายตัวอยู่ทั่วทั้งคาร์บอนเพส โดยสามารถสังเกตเห็นได้อย่างชัดเจนจากรูปที่ 9



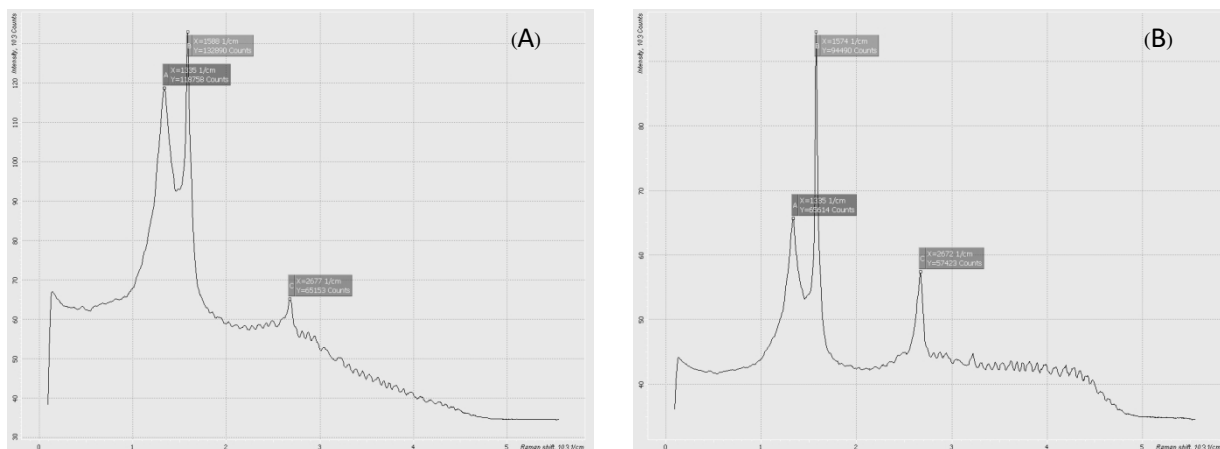
รูปที่ 1.2.2 หมึกนำไฟฟ้ากราฟีนเพส



รูปที่ 1.2.3 การศึกษาคุณลักษณะทางกายภาพของกราฟีนเพสด้วยเทคนิค Scanning Electron Microscopy (SEM) โดยนำกราฟีนเพสที่เตรียมได้มาป้ายลงบนแผ่นซิลิกอนเพื่อดูการกระจายตัวของชั้นกราฟีนในคาร์บอนเพส

จากนั้นศึกษาด้วยเทคนิค Raman Spectroscopy (Raman) เป็นการวิเคราะห์เพื่อยืนยัน และ บ่งชี้โครงสร้างของกราฟีน โดยพิจารณาที่การเปลี่ยนแปลงรูปทรงและความเข้ม (intensity) ของ พีค 2D ทดสอบ โดยนำกราฟีนเพส มาทดสอบด้วยเทคนิค Raman ดังรูป 10 พบหมู่ฟังก์ชันสำคัญที่ตำแหน่ง Raman Shift  $1338\text{ cm}^{-1}$   $1588\text{ cm}^{-1}$  และ  $2677\text{ cm}^{-1}$  แสดงถึงคุณลักษณะแบบ D band G band และ 2D band ตามลำดับซึ่งเป็น ลักษณะเฉพาะของคาร์บอนดังรูป 1.2.4 (A) ส่วนสเปกตรัมของกราฟีนดังรูป 10 (B) พบหมู่ฟังก์ชันสำคัญที่ ตำแหน่ง Raman Shift  $1335\text{ cm}^{-1}$   $1574\text{ cm}^{-1}$  และ  $2672\text{ cm}^{-1}$  แสดงถึงคุณลักษณะแบบ D band G band

และ 2D band ตามลำดับโดยการพิจารณาว่ามีกราฟีนเป็นองค์ประกอบอยู่พิจารณาได้จากการเปลี่ยนแปลง shape ที่ sharp ขึ้น และ intensity ที่สูงขึ้นของ 2D peak ดังนั้นจากการตรวจวิเคราะห์ด้วยเทคนิค Raman spectroscopy สามารถยืนยันการมีกราฟีนผสมอยู่

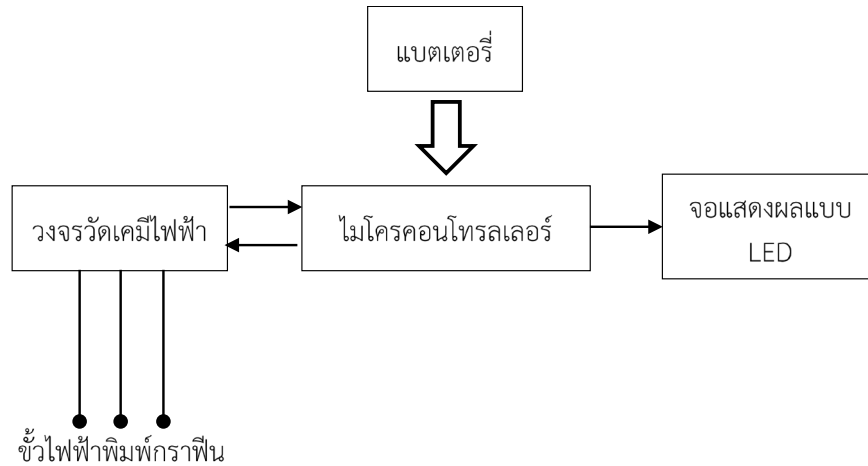


**รูปที่ 1.2.4** การศึกษาด้วยเทคนิค Raman Spectroscopy (Raman) เป็นการวิเคราะห์เพื่อยืนยันและบ่งชี้โครงสร้างของ กราฟีน (A) แกรไฟต์ (B) กราฟีน

## 1.2.2 การออกแบบเครื่องตรวจวัดเคมีไฟฟ้าแบบพกพา

### การออกแบบวงจรอิเล็กทรอนิกส์

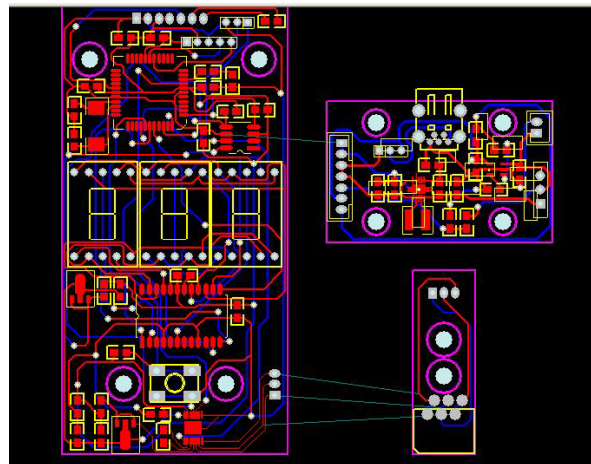
เครื่องตรวจวัดเคมีไฟฟ้าแบบพกพาได้มีการออกแบบวงจรอิเล็กทรอนิกส์ (รูปที่ 1.2.5) การออกแบบเริ่มจากส่วนแบตเตอรี่ทำหน้าที่ให้พลังงานของวงจรประกอบด้วยแบตเตอรี่เป็นชนิดที่จ่ายแรงดันไฟฟ้าได้ 3.7 โวลต์ วงจรชาร์จแบตเตอรี่ทำหน้าที่ชาร์จแรงดันไฟฟ้าให้กับแบตเตอรี่ซึ่งเป็นวงจรที่ถูกออกแบบมาให้ค่อยๆ ชาร์จเพื่อยืดอายุการใช้งานของแบตเตอรี่และวงจรเพิ่มระดับแรงดันไฟฟ้าให้ได้ระดับแรงดันไฟฟ้าที่ 5 โวลต์และยังรักษาระดับแรงดันไฟฟ้าที่ไปจ่ายให้วงจรนั้นคงที่วงจรวัดเคมีไฟฟ้าที่ใช้วงจรรวม Potentiostat เป็นวงจรรวมที่ถูกพัฒนาขึ้นสำหรับการวัดค่าการเปลี่ยนแปลงของกระแสไฟฟ้าในระดับไมโครแอมแปร์ ซึ่งในส่วนนี้จะมีวงจรแรงดันอ้างอิงทำหน้าที่เป็นแรงดันอ้างอิงให้กับวงจรเพื่อให้สามารถวัดกระแสไฟฟ้าในระดับต่ำๆ ได้อย่างถูกต้องและมีสัญญาณรบกวนต่ำไมโครคอนโทรลเลอร์ทำหน้าที่สั่งการทำงานวงจรรวม Potentiostat ให้ทำงานในโหมด Cyclic Voltammetry ให้วงจรรวมดังกล่าวจ่ายแรงดันในช่วง 0 – 0.8 โวลต์และขณะเดียวกันจะทำการวัดการเปลี่ยนแปลงของค่ากระแสไฟฟ้าด้วยวงจรแปลงสัญญาณอนาล็อกเป็นสัญญาณดิจิตอลแล้วทำการประมวลผลและแสดงผลผ่านทางจอแสดงผลแบบ LED ที่ใช้พลังงานต่ำ ซึ่งวงจรอิเล็กทรอนิกส์ดังกล่าวถูกให้พลังงานด้วยแบตเตอรี่ จึงสามารถนำไปใช้ในลักษณะงานภาคสนามได้



รูปที่ 1.2.5 ไดอะแกรมส่วนประกอบของวงจรอิเล็กทรอนิกส์

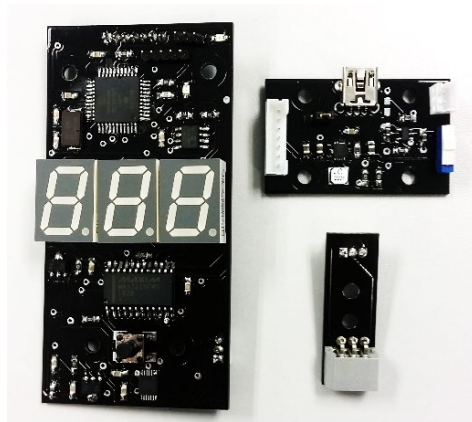
### การออกแบบแผ่นวงจรพิมพ์ (Printed Circuit Board: PCB)

การออกแบบแผ่นวงจรพิมพ์ของเครื่องตรวจวัดเคมีไฟฟ้าแบบพกพานั้นจะเน้นให้นำไปผลิตได้ในเชิงอุตสาหกรรม การออกแบบวงจรอิเล็กทรอนิกส์ต้องให้เหมาะสมในการผลิตเชิงปริมาณ แบบวงจรพิมพ์ต้องถูกออกแบบให้สะดวก ง่ายในการประกอบและเป็นไปตามมาตรฐานอุตสาหกรรม ดังนั้นจึงทำการออกแบบ PCB ด้วยโปรแกรมคอมพิวเตอร์แสดงดังรูปที่ 1.2.6 ซึ่งประกอบด้วย 3 ส่วน คือ วงจรควบคุมหลัก วงจร Connector และวงจรแหล่งจ่ายไฟ โดยที่วงจรควบคุมหลักนั้นจะรวมวงจรควบคุมและวงจรแสดงผลให้อยู่บนแผ่นวงจร 1 แผ่นจะส่งผลให้ง่ายในกระบวนการผลิตและวงจรยังถูกออกแบบให้มีรูปร่างและขนาดที่เหมาะสมกับการออกแบบบรรจุภัณฑ์ เมื่อออกแบบ PCB เสร็จแล้วขั้นตอนต่อไปจะส่งให้โรงงานที่ได้รับมาตรฐานทำการผลิตเป็น PCB ที่พร้อมใช้งาน จากนั้นทำการประกอบอุปกรณ์อิเล็กทรอนิกส์โดยจะใช้อุปกรณ์ประเภท SMD: Surface Mount Device เป็นอุปกรณ์อิเล็กทรอนิกส์ที่มีใช้ในอุตสาหกรรมการผลิตแสดงดังรูปที่ 1.2.7



รูปที่ 1.2.6 การออกแบบแผ่นวงจรพิมพ์ของเครื่องตรวจวัดเคมีไฟฟ้าแบบพกพาด้วยโปรแกรมคอมพิวเตอร์



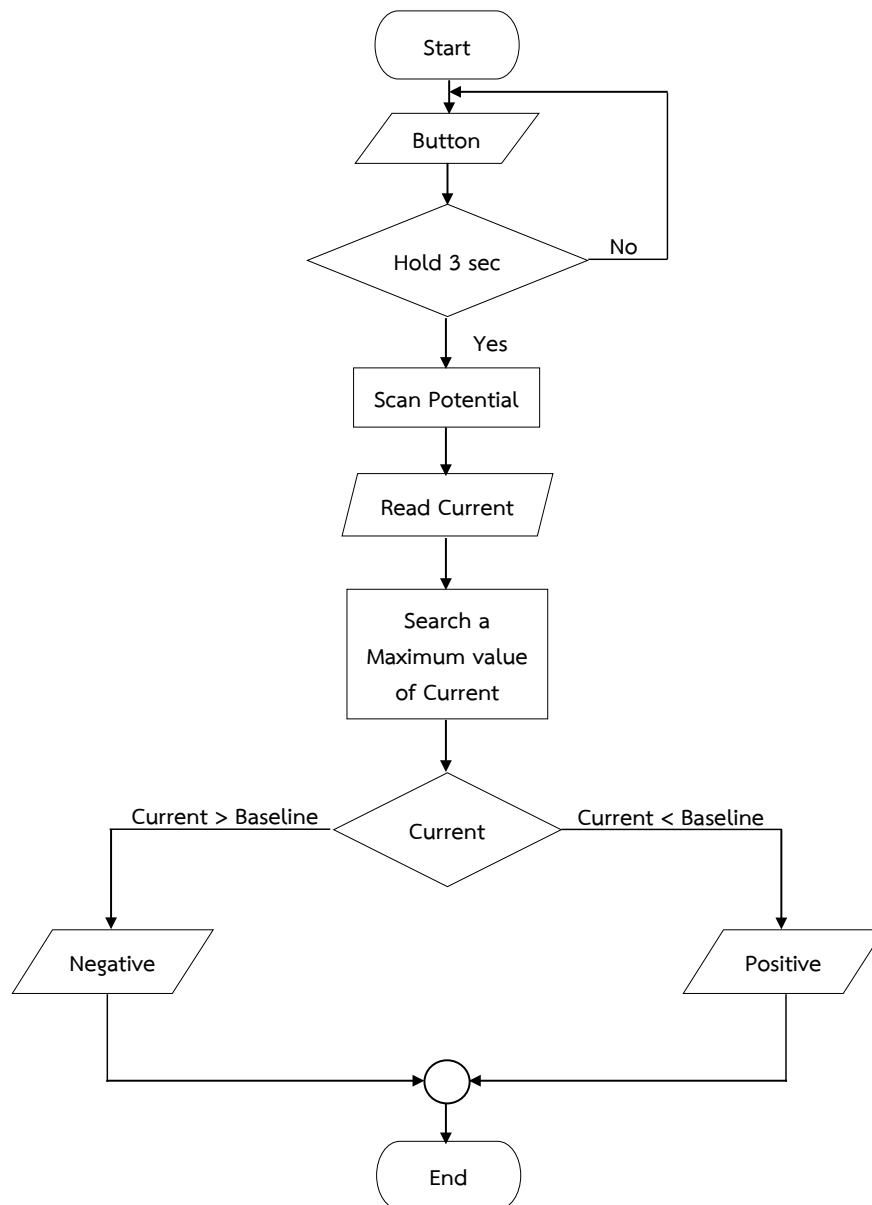


รูปที่ 1.2.7 วงจรอิเล็กทรอนิกส์ของเครื่องตรวจวัดเคมีไฟฟ้าแบบพกพา

### การออกแบบ Firmware ควบคุมการทำงานของเครื่อง

การออกแบบซอฟต์แวร์เพื่อควบคุมการทำงานของวงจรอิเล็กทรอนิกส์ (Firmware) ดังแสดงในรูปที่ 1.2.8 ซึ่งเป็นการพัฒนา Code โดยใช้ภาษา C จากนั้นทำการโปรแกรมลงใน Microcontroller ที่อยู่ในวงจร เพื่อให้ Microcontroller ควบคุมการทำงานของวงจรได้อย่างมีประสิทธิภาพ การทำงานของโปรแกรมเริ่มจากตรวจจับการกดปุ่มให้เครื่องทำงานค้างไว้ 3 วินาที เครื่องจะทำการ Scan Potential ใช้เทคนิคการวัดแบบ Cyclic Voltammetry โดย microcontroller จะสั่งให้วงจรรวม Potentiostatจ่ายแรงดันไฟฟ้าไปที่ขั้วไฟฟ้ากราฟีนระหว่างขั้ว Counter และขั้ว Reference ตั้งแต่ 0 – 0.8 โวลต์ แล้วทำการวัดค่ากระแสไฟฟ้าที่เกิดจากปรากฏการณ์เคมีไฟฟ้าของสารตัวอย่างระหว่างขั้ว Working และขั้ว Reference จากนั้นทำการหาค่ากระแสไฟฟ้าสูงสุดแล้วนำมาเปรียบเทียบกับค่า Baseline ถ้าค่ากระแสไฟฟ้ามีค่ามากกว่าค่า Baseline จะแสดงผลลัพธ์เป็น Negative ในทางตรงกันข้ามถ้าค่ากระแสไฟฟ้ามีค่าน้อยกว่าค่า Baseline จะแสดงผลลัพธ์เป็น Positive



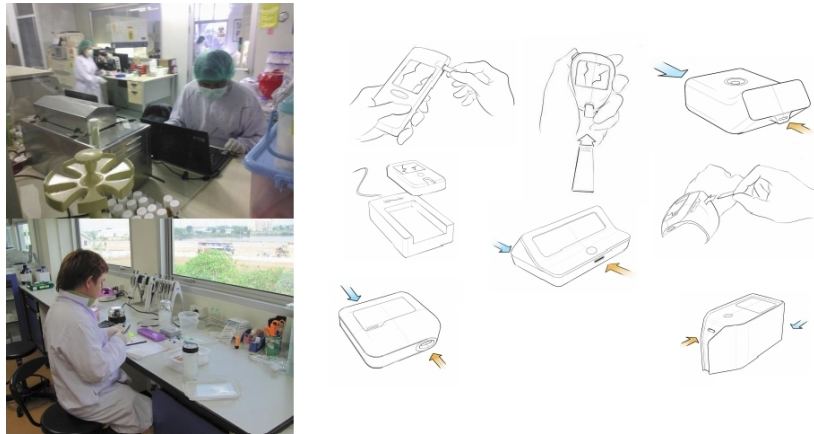


รูปที่ 1.2.8 Flowchart แสดงการทำงานของซอฟต์แวร์ควบคุมการทำงานของเครื่องตรวจวัดเคมีไฟฟ้าแบบพกพา

### การออกแบบผลิตภัณฑ์

การออกแบบผลิตภัณฑ์เครื่องตรวจวัดเคมีไฟฟ้าแบบพกพานั้นต้องออกแบบตัวเครื่องให้มีลักษณะที่ดึงดูดให้ยากใช้งานและเหมาะสมกับการใช้งานจริง ซึ่งเริ่มจากการศึกษาพฤติกรรมการใช้งานจากผู้ใช้ปฏิบัติงานจริงแสดงดังรูปที่ 1.2.9 ซึ่งพบว่าสิ่งสำคัญที่ต้องคำนึงถึงคือตำแหน่งของช่องเสียบขั้วไฟฟ้ากราฟินต้องมีระยะจากฐานของตัวเครื่องขึ้นมาด้านบนที่ 45 มิลลิเมตรจะเป็นตำแหน่งที่ผู้ใช้งานสามารถทำงานได้สะดวกที่สุด และขนาดของตัวเครื่องต้องมีขนาดที่จับแล้วกระชับมือ สะดวกในการนำไปใช้งานในภาคสนามเมื่อได้รูปแบบของตัวเครื่องแล้วขั้นตอนต่อไปคือการออกแบบเริ่มจากสร้างแบบตัวเครื่องในรูปแบบ CAD Model (CAD: Computer Aided Design) แสดงดังรูปที่ 1.2.10 ประกอบด้วยส่วนฝาปิดด้านล่างสำหรับใช้ในการประกอบแบตเตอรี่และ

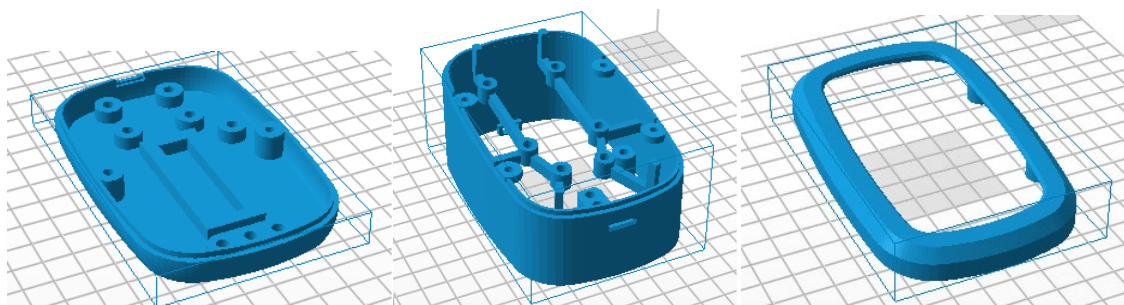
วงจรชาร์จแบตเตอรี่ ส่วนตัวเครื่องสำหรับใช้ในการประกอบวงจรควบคุมหลักในส่วนนี้จะมีช่องสำหรับเสียบ  
ขั้วไฟฟ้ากราฟีนและส่วนฝาปิดด้านบน



รูปที่ 1.2.9 ศึกษาพฤติกรรมผู้ใช้งานและการออกแบบร่างเครื่องตรวจวัดเคมีไฟฟ้าแบบพกพา



(ก)



(ข)

รูปที่ 1.2.10 ก) เครื่องตรวจวัดทางเคมีไฟฟ้าแบบพกพาที่ทำจากวัสดุอะลูมิเนียมสำหรับตรวจเชื้อวัณโรคและวัณโรคดื้อยา ข) แบบ CAD Model ของเครื่องตรวจวัดเคมีไฟฟ้าแบบพกพาสำหรับตรวจเชื้อก่อโรคที่ปนเปื้อนในอาหาร

### 1.2.3 การพัฒนาเทคนิคแลมป์ในการตรวจเชื้อแบคทีเรีย *Salmonella* spp.

- การออกแบบไพรเมอร์แลมป์สำหรับการตรวจแบคทีเรีย *Salmonella* spp.

การพัฒนาไบโอเซ็นเซอร์สำหรับการตรวจเชื้อแบคทีเรีย *Salmonella* spp. ที่เป็นเชื้อก่อโรคในอาหารที่เป็นปัญหาสำคัญในอุตสาหกรรมการผลิตอาหาร เช่นอุตสาหกรรมผลิตเนื้อสัตว์เช่น เนื้อไก่ เนื้อหมูแช่แข็ง งานวิจัยจะ เริ่มการพัฒนาเทคนิคแลมป์ (LAMP) ซึ่งเป็นเทคนิคทางอณูชีววิทยาที่จำเพาะ (specific) ไว (sensitive) และ รวดเร็ว เทคนิค LAMP จะทำงานที่อุณหภูมิคงที่ประมาณ 60-65 °C การพัฒนาเทคนิค LAMP ให้จำเพาะต่อเชื้อ *Salmonella* spp. จะเริ่มจากการออกแบบไพรเมอร์โดยใช้โปรแกรม LAMP Designer version 1.15 (Copyright © 2016 Premier Biosoft) โดยไพรเมอร์ที่ใช้ในการวิจัยครั้งนี้จะออกแบบจากยีน *invA* (Gen Bank accession number: M90846) ที่มีคุณสมบัติการก่อโรคและมีรายงานการวิจัยที่พบว่ามี ความจำเพาะสูงในการตรวจแบคทีเรีย *Salmonella* spp. (Rahn et al., 1992) ไพรเมอร์ LAMP ที่ได้ออกแบบมีจำนวน 6 เส้น ที่มีความจำเพาะต่อลำดับเบสในส่วนที่ยีนเป้าหมาย *invA* ที่ทำการตรวจถึง 8 ตำแหน่ง โดยชุดไพรเมอร์แสดงรายละเอียดดังตารางที่ 1.2.1 และรูปภาพที่ 1.2.11

ตารางที่ 1.2.1 แสดงไพรเมอร์แลมป์ในการตรวจแบคทีเรีย *Salmonella* spp. ด้วยยีนเป้าหมาย *invA*

| ชื่อไพรเมอร์                            | ลำดับเบส (5'-3')                         | ความยาว (bp) |
|-----------------------------------------|------------------------------------------|--------------|
| <i>Salmonella</i> ( <i>invA</i> ) - F3  | CAGCCGCTCAGTATTGAG                       | 18           |
| <i>Salmonella</i> ( <i>invA</i> ) - B3  | GATGCTGTTATCGTCCAGG                      | 19           |
| <i>Salmonella</i> ( <i>invA</i> ) – FIP | CGGCTCTTCGGCACAAGTGACTGATTGGCGATCTCG     | 36           |
| <i>Salmonella</i> ( <i>invA</i> ) – BIP | AAC TTGCGGAGCGTCTACGTCGCCATCTCGTAACAATAC | 39           |
| <i>Salmonella</i> ( <i>invA</i> ) – LF  | AATATCAACGGTACGGTCTCTG                   | 22           |
| <i>Salmonella</i> ( <i>invA</i> ) – LB  | TCTTTATTGATTATGGCGTGCG                   | 22           |

Gen Bank accession number : M90846

```

1051   AGCGCCGCCA AACCTAAAAC CAGCAAAGGC GAGCAGCCGC TCAGTATTGA GGAAAAAGAA GGGTCGTCGT
                                     F3
1121   TAGGACTGAT TGGCGATCTC GATAAAGTCT CTACAGAGAC CGTACCGTTG ATATTACTTG TGCCGAAGAG
                                     F3      LF      F1c
1191   CCGGCGTGAA GATCTGGAAA AAGCTCAACT TGC GGAGCGT CTACGTAGTC AGTTCTTTAT TGATTATGGC
                                     B1c      LB
1261   GTGCGCCTGC CGGAAGTATT GTTACGAGAT GGCGAGGGCC TGGACGATAA CAGCATCGTA TTGTTGATTA
                                     B2      B3

```

รูปที่ 1.2.11 แสดงตำแหน่งไพรเมอร์แลมป์ในการตรวจแบคทีเรีย *Salmonella* spp. ด้วยยีนเป้าหมาย *invA*

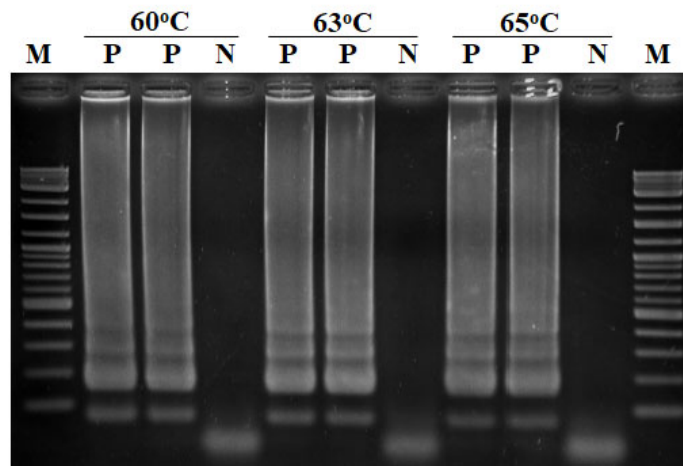
- การหาองค์ประกอบและสภาวะที่เหมาะสมในการทำปฏิกิริยาแลมป์

เมื่อได้ไพรเมอร์แล้วจะต้องทำการทดสอบหาสภาวะต่างๆของเทคนิค LAMP โดยจากการทดลองพบว่าในปฏิกิริยาแลมป์หนึ่งๆ จะต้องมีองค์ประกอบต่างๆ ในสัดส่วนดังนี้

- ก. อินเนอร์ไพรเมอร์ (FIP และ BIP) อย่างละ 2 ไมโครโมลาร์
- ข. เอาท์เทอร์ไพรเมอร์ (F3 และ B3) อย่างละ 0.2 ไมโครโมลาร์
- ค. ลูบไพรเมอร์ (LF และ LB) อย่างละ 2 ไมโครโมลาร์
- ง. สาร dNTPs 1.4 มิลลิโมลาร์
- จ. สารเบตาอิน 0.4 โมลาร์
- ฉ. สารละลายแมกนีเซียมซัลเฟต 6 มิลลิโมลาร์
- ช. เอนไซม์ *Bst* DNA polymerase 8 หน่วย
- ซ. บัฟเฟอร์ที่ความเข้มข้น 1 เท่า

- ณ. สารละลายดีเอ็นเอที่สกัดได้จากตัวอย่างแบคทีเรีย *Salmonella* spp. ปริมาตร 2 ไมโครลิตร
- ญ. น้ำกลั่นเพื่อปรับปริมาตรรวมให้ได้ 25 ไมโครลิตร

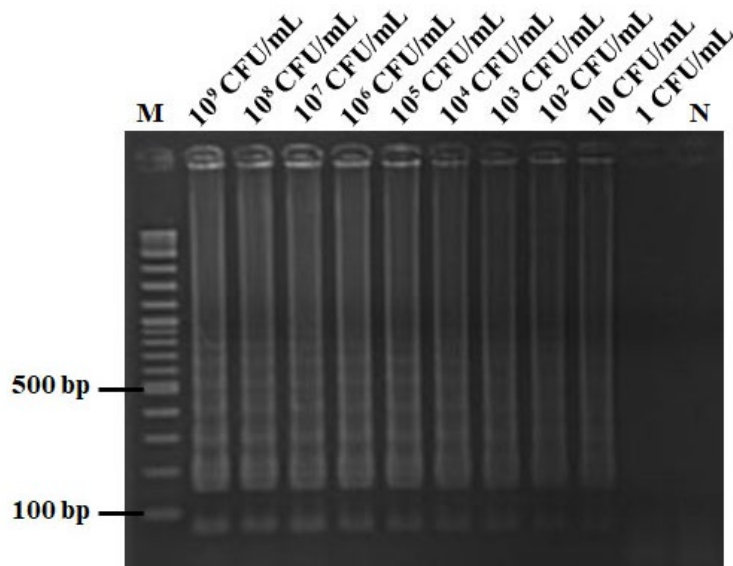
ต่อจากนั้นได้ทำการหาอุณหภูมิที่เหมาะสมที่สุดสำหรับการตรวจด้วยยีน *invA* ในการทำปฏิกิริยา ตั้งแต่ 60-65 องศาเซลเซียสใช้เวลา 1 ชั่วโมง โดยใช้ตัวอย่างดีเอ็นเอสกัดจากแบคทีเรียที่ผ่านการเลี้ยงและนับจำนวนให้มีความบริสุทธิ์ที่ความเข้มข้น  $10^5$  CFU/mL เป็นต้นแบบพบว่าให้ผลบวกทุกอุณหภูมิที่ทำการทดสอบ (60-65°C) ด้วยการอ่านเจลอิเล็กโทรโฟรีซิสดังแสดงในรูปที่ 1.2.12 อย่างไรก็ตามการใช้อุณหภูมิที่สูงในการทำปฏิกิริยาแลมป์จะให้ความจำเพาะที่ดีกว่า (Arunrut et al., 2018) ดังนั้นจึงเลือกใช้ที่อุณหภูมิ 65°C เป็นอุณหภูมิสำหรับการตรวจแบคทีเรีย *Salmonella* spp. ด้วยยีนเป้าหมาย *invA* ในการทดสอบขั้นตอนถัดไป



รูปที่ 1.2.12 ผลการทดสอบหาอุณหภูมิที่เหมาะสม (60-65°C) ในการตรวจแบคทีเรีย *Salmonella* spp. ด้วยเทคนิคแลมป์โดยการอ่านผลเจลอิเล็กโทรโฟเรซิส (M; 2 log DNA marker, P; positive control as  $10^5$  CFU/mL, N; negative control)

- การทดสอบความไวเทคนิคแลมป์ร่วมกับการอ่านผลด้วยเจลอิเล็กโทรโฟเรซิส

เมื่อได้สภาวะของเทคนิค LAMP ที่เหมาะสมแล้วแล้ว จึงได้ทำการทดสอบความไวของเทคนิค LAMP ในการตรวจแบคทีเรีย *Salmonella* spp. ซึ่งจะใช้ตัวอย่างดีเอ็นเอสกัดจากแบคทีเรียที่เตรียมในหลอดทดลองและคำนวณความเข้มข้น แล้วเจือจางตั้งแต่  $10^9$  CFU/mL ถึง 1 CFU/mL จากนั้นนำมาตรวจโดยเทคนิคแลมป์จากนั้นอ่านผลผลิตแลมป์ด้วยวิธีเจลอิเล็กโทรโฟเรซิส พบว่าสามารถตรวจตัวอย่างแบคทีเรียได้ที่ระดับ 10 CFU/mL ดังแสดงในรูปที่ 1.2.13 แสดงให้เห็นว่าเทคนิคแลมป์ที่พัฒนาขึ้นมีความไวในการตรวจสูง



รูปที่ 1.2.13 ผลการทดสอบความไวการตรวจเทคนิคแลมป์ร่วมกับการอ่านผลด้วยเจลอิเล็กโทรโฟเรซิส ในการตรวจแบคทีเรีย *Salmonella* spp. ที่เจือจางลงทีละ 10 เท่า ( $10^9$ -1 CFU/mL) เป็นต้นแบบ (M; 2 log DNA marker, N; negative control)

- การทดสอบความจำเพาะของเทคนิคแลมป์ร่วมกับการอ่านผลด้วยเจลอิเล็กโทรโฟเรซิส

ได้ทำการการทดสอบความจำเพาะของเทคนิคแลมป์ต่อเชื้อ *Salmonella* spp. ที่พัฒนาขึ้นนี้ โดยได้ทำการทดสอบกับตัวอย่างดีเอ็นเอที่สกัดจากเชื้อกลุ่ม Inclusivity พบว่าให้ผลบวกกับกลุ่มเชื้อ *Salmonella* spp. ที่ก่อโรคจำนวน 27 สายพันธุ์ ในขณะที่การทดสอบเชื้อกลุ่ม Exclusivity พบว่าไม่ให้ผลบวกด้วยกลุ่มเชื้ออื่น ๆ จำนวน 21 สายพันธุ์ (ตารางที่ 1.2.2) โดยทั้งหมดให้ผลสอดคล้องกับวิธีการทดสอบด้วยเทคนิค PCR (Polymerase chain reaction) ร่วมกับการอ่านผลด้วยเจลอิเล็กโทรโฟเรซิส แสดงให้เห็นว่าเทคนิค LAMP ที่พัฒนาขึ้นนี้มีความจำเพาะต่อการตรวจแบคทีเรีย *Salmonella* spp. ที่ก่อโรคอาหารเป็นพิษ

ตารางที่ 1.2.2 ผลการทดสอบ Inclusivity ด้วยเชื้อกลุ่ม *Salmonella* spp. และ Exclusivity ด้วยเชื้อกลุ่มอื่น ๆ ที่ก่อโรคเพื่อแสดงผลความจำเพาะของวิธีแลมป์และการทดสอบด้วยวิธีพีซีอาร์ร่วมกับการอ่านผลด้วยเจลอิเล็กโทรโฟเรซิส

| ลำดับ | แบคทีเรียสายพันธุ์        | LAMP-AGE | PCR assay |
|-------|---------------------------|----------|-----------|
| 1     | <i>B. cereus</i> BCC 6386 | -        | -         |

| ลำดับ | แบคทีเรียสายพันธุ์                              | LAMP-AGE | PCR assay |
|-------|-------------------------------------------------|----------|-----------|
| 2     | <i>B. subtilis</i> BCC 6327                     | -        | -         |
| 3     | <i>S. aureus</i> TBRC 4930                      | -        | -         |
| 4     | <i>S. aureus</i> RA 024122                      | -        | -         |
| 5     | <i>S. aureus</i> RA 024123                      | -        | -         |
| 6     | <i>S. aureus</i> RA 024121                      | -        | -         |
| 7     | <i>S. epidermidis</i> TISTR 518                 | -        | -         |
| 8     | <i>V. cholerae</i> O1, <i>Inhaba</i> DMST 22115 | -        | -         |
| 9     | <i>V. cholerae</i> O139DMST 22135               | -        | -         |
| 10    | <i>V. cholerae</i> non-O1, non-O139 DMST 2214   | -        | -         |
| 11    | <i>V. parahaemolyticus</i> ATCC 17802           | -        | -         |
| 12    | <i>V. mimicus</i> DMST 22089                    | -        | -         |
| 13    | <i>V. vulnificus</i> DMST 5258                  | -        | -         |
| 14    | <i>V. fluvialis</i> DMST 24049                  | -        | -         |
| 15    | <i>V. fluvialis</i> DMST 22085                  | -        | -         |
| 16    | <i>E. coli</i> 0157:H7 ATCC 35150               | -        | -         |
| 17    | <i>Enterobacter aerogenes</i> DMST 1333         | -        | -         |
| 18    | <i>Listeria monocytogenes</i> ATCC 700402       | -        | -         |
| 19    | <i>Listeria ivanovii</i> ATCC 700402            | -        | -         |
| 20    | <i>Listeria welshimeri</i> DMST 20559           | -        | -         |
| 21    | <i>ETEC</i> (lab strain)                        | -        | -         |
| 22    | <i>S. typhimurium</i> ATCC 13311                | +        | +         |
| 23    | <i>S. typhimurium</i> RMUTTS-153                | +        | +         |
| 24    | <i>S. wadar</i> RMUTTS- 4                       | +        | +         |
| 25    | <i>S. saintpaul</i> RMUTTS-33                   | +        | +         |
| 26    | <i>S. welterreden</i> RMUTTS-71                 | +        | +         |
| 27    | <i>S. risen</i> RMUTTS-16                       | +        | +         |
| 28    | <i>S. ohio</i> RMUTTS-139                       | +        | +         |

| ลำดับ | แบคทีเรียสายพันธุ์               | LAMP-AGE | PCR assay |
|-------|----------------------------------|----------|-----------|
| 29    | <i>S. 52irchow</i> RMUTTS-17     | +        | +         |
| 30    | <i>S. antum</i> RMUTTS-35        | +        | +         |
| 31    | <i>S. 52irchow52s</i> RMUTTS-2   | +        | +         |
| 32    | <i>S. paratyphi</i> B RMUTTS-155 | +        | +         |
| 33    | <i>S. mbandaka</i> DMST 17377    | +        | +         |
| 34    | <i>S. mbandaka</i> RMUTTS-47     | +        | +         |
| 35    | <i>S. hadar</i> DMST 10634       | +        | +         |
| 36    | <i>S. hadar</i> RMUTTS-11        | +        | +         |
| 37    | <i>S. hritlingfoss</i> RMUTTS-75 | +        | +         |
| 38    | <i>S. agona</i> RMUTTS-60        | +        | +         |
| 39    | <i>S. orion</i> RMUTTS-144       | +        | +         |
| 40    | <i>S. livingstone</i> RMUTTS-67  | +        | +         |
| 41    | <i>S. bardo</i> RMUTTS-56        | +        | +         |
| 42    | <i>S. choleraesuis</i> DMST 5580 | +        | +         |
| 43    | <i>S. 52ircho</i> DMST 30404     | +        | +         |
| 44    | <i>S. enteritidis</i> ATCC 13076 | +        | +         |
| 45    | <i>S. infantis</i> DMST 26426    | +        | +         |
| 46    | <i>S. senftenberg</i> DMST 17013 | +        | +         |
| 47    | <i>S. 52irchow</i> DMST 17013    | +        | +         |
| 48    | <i>S. brunei</i> RMUTTS-141      | +        | +         |

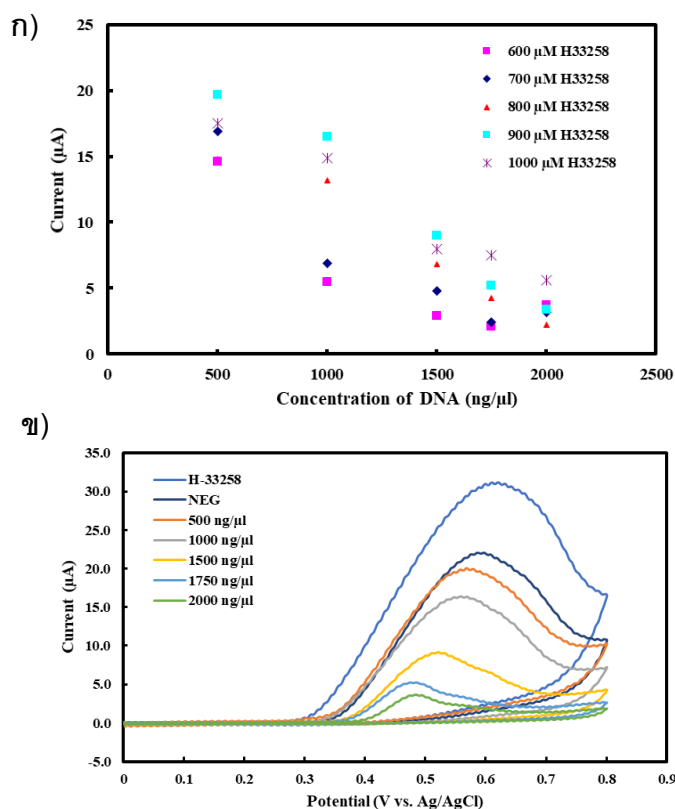
#### 1.2.4 การพัฒนาเทคนิคแลมป์ร่วมกับปฏิกิริยาเคมีไฟฟ้าของการตรวจเชื้อแบคทีเรีย

##### *Salmonella* spp

- การหาความเข้มข้นที่เหมาะสมของตัวรีดอกซ์โมเลกุล

การตรวจวัดทางเคมีไฟฟ้าร่วมกับเทคนิคแลมป์สำหรับตรวจหาเชื้อ *Salmonella* spp. โดยศึกษาความเข้มข้นของ redox molecule (H33258) ที่ความเข้มข้นต่างๆ 600–1,000  $\mu$ M พบว่าที่ความเข้มข้น 900  $\mu$ M H 33258 ให้ผลการตรวจวัดผลผลิตแลมป์ได้ครอบคลุมทุกความเข้มข้น คือเมื่อเพิ่มความเข้มข้นดีเอ็นเอส่งผลให้กระแสสัญญาณทางไฟฟ้าลดต่ำลงตามลำดับตามรูปที่ 1.2.14 จึงเลือกใช้ 900  $\mu$ M H33258 ในการทดสอบ และได้อัตราส่วนที่เหมาะสมโดยผสมผลผลิตแลมป์ 6  $\mu$ l กับ H 33258 ที่ความเข้มข้น 900  $\mu$ M ปริมาตร 50  $\mu$ l แล้วหยดลงบนขั้วไฟฟ้า 50  $\mu$ l

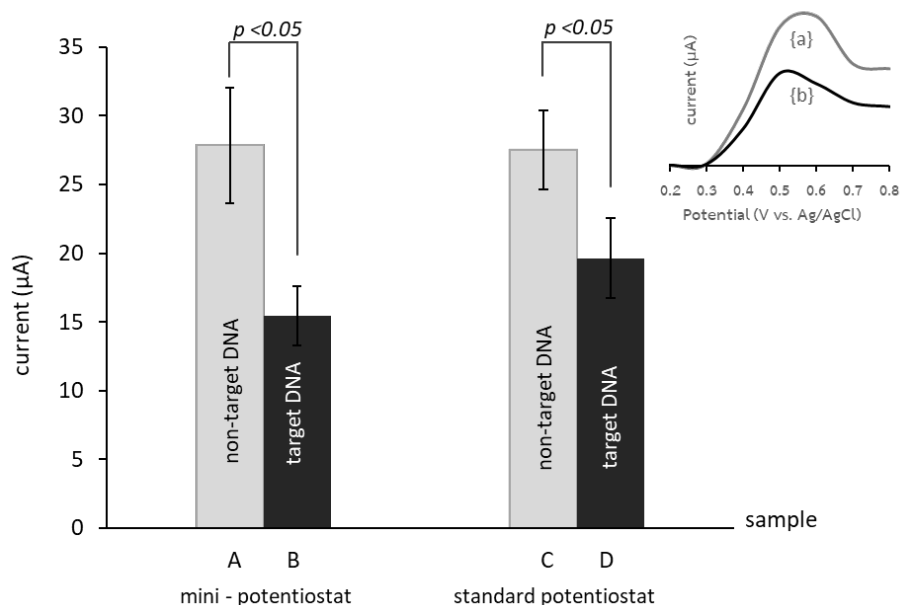




รูปที่ 1.2.14 ก) แสดงผลการตรวจวัดผลผลิตแลมป์ที่ความเข้มข้นต่างกันของ H 33258 ด้วยปฏิกิริยาเคมีไฟฟ้า  
 ข) กราฟไซคลิกโวลแทมเมตริกของ H33258 ที่ความเข้มข้น 900 µM

- การตรวจวัดผลผลิตแลมป์ระหว่างผลบวกและผลลบและผลการทำซ้ำ (Repeatability)

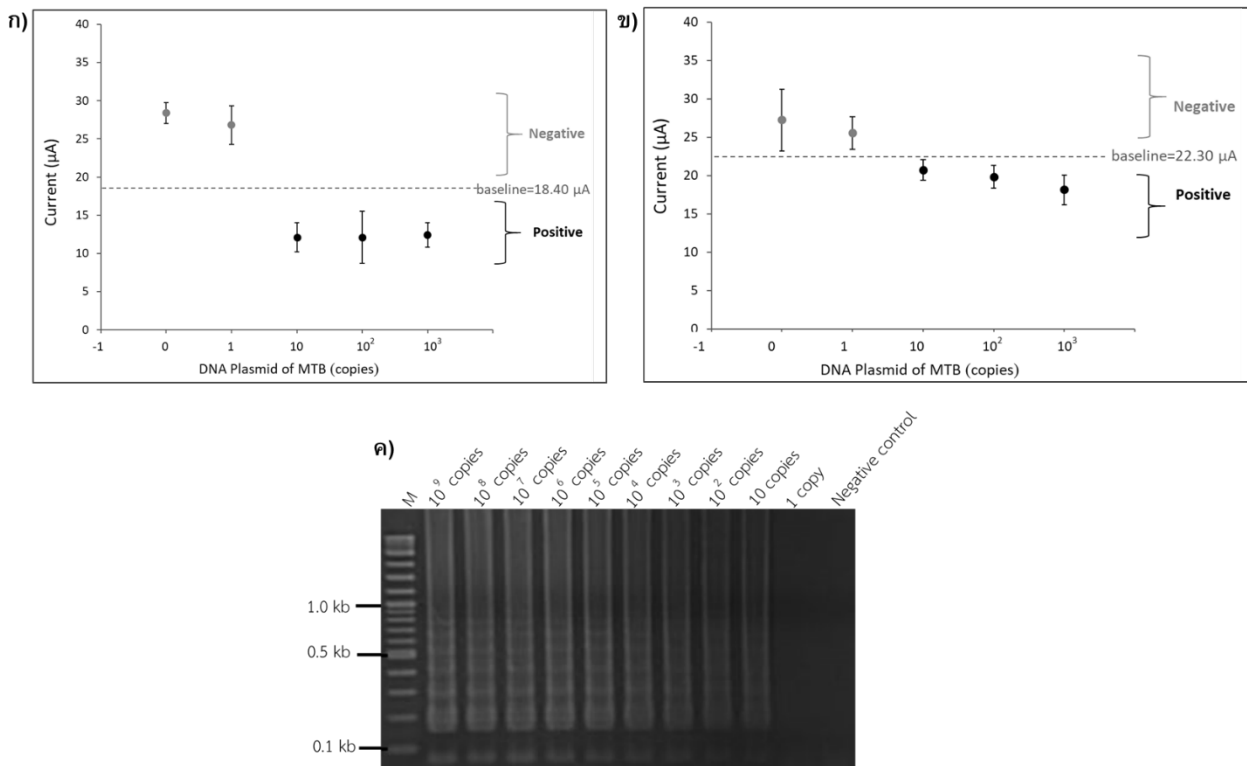
ตรวจวัดผลผลิตแลมป์ที่มีดีเอ็นเอเป้าหมายหรือสารอ้างอิงบวก (target DNA) และผลผลิตแลมป์ที่ไม่มีดีเอ็นเอเป้าหมายหรือสารอ้างอิงลบ (non-target DNA) จำนวนอย่างละ 10 ซ้ำ เพื่อทดสอบความแตกต่างระหว่างผลบวกและผลลบ โดยตรวจวัดปฏิกิริยาเคมีไฟฟ้าด้วยเครื่องตรวจวัดทางเคมีไฟฟ้าขนาดพกพา (mini-potentiostat) เปรียบเทียบกับเครื่องมาตรฐาน (standard potentiostat) ให้ผลการศึกษาที่แสดงให้เห็นอย่างชัดเจนว่าวิธี สามารถแยกผลการทดสอบระหว่างผลบวกกับผลลบได้ และมีความแตกต่างกันอย่างมีนัยสำคัญทางสถิติ ( $p < 0.05$ ) ดังรูปที่ 1.2.15



รูปที่ 1.2.15 แสดงผลการตรวจวัดผลผลิตแลมป์ด้วยปฏิกิริยาเคมีไฟฟ้าโดยที่ H 33258 ความเข้มข้น 900  $\mu\text{M}$  โดย A คือผลผลิตแลมป์ที่เป็นผลบวกซึ่งมีดีเอ็นเอเป้าหมายของเชื้อ *Salmonella* spp.(target DNA) B คือผลผลิตแลมป์ที่เป็นผลลบที่ไม่มีดีเอ็นเอเป้าหมายของเชื้อ *Salmonella* spp. (non-target DNA) โดยใช้เครื่องตรวจวัดทางเคมีไฟฟ้าขนาดพกพา (mini-potentiostat) C คือผลผลิตแลมป์ที่เป็นผลบวกซึ่งมีดีเอ็นเอเป้าหมายของเชื้อ *Salmonella* spp. (target DNA) D คือ ผลผลิตแลมป์ที่เป็นผลลบที่ไม่มีดีเอ็นเอเป้าหมายของเชื้อ *Salmonella* spp. (non-target DNA) โดยใช้เครื่องมาตรฐาน (standard potentiostat) และ a แสดงลักษณะกราฟ Cyclic voltammogram ของผลลบ b แสดงลักษณะกราฟ Cyclic voltammogram ของผลบวก

- การทดสอบความไว(sensitivity) ของวิธีแลมป์ร่วมกับการอ่านผลด้วยปฏิกิริยาเคมีไฟฟ้า

การทดสอบความไวของวิธีตรวจหาเชื้อ *Salmonella* spp. กับตัวอย่างดีเอ็นเอที่สกัดจากเชื้อ *Salmonella* spp. ที่เตรียมในหลอดทดลอง และเจือจางแบบลดลงทีละสิบเท่าให้มีความเข้มข้นตั้งแต่  $10^9$  CFU/mL ถึง 1 CFU/mL โดยเพิ่มปริมาณดีเอ็นเอด้วยเทคนิคแลมป์ที่สภาวะเหมาะสมและ และตรวจสอบผลผลิตแลมป์ด้วยเครื่องตรวจวัดทางเคมีไฟฟ้าขนาดพกพา (mini-potentiostat) เปรียบเทียบกับเครื่องมาตรฐาน (standard potentiostat) วิธีการแยกสารพันธุกรรมด้วยกระแสไฟฟ้า (gel electrophoresis) พบว่าสามารถตรวจตัวอย่างเชื้อ *Salmonella* spp. ได้น้อยที่สุดที่ระดับ 10 CFU/mL โดยกระแสสัญญาณทางไฟฟ้าระหว่างผลบวกกับผลลบแตกต่างกันอย่างชัดเจน (การทดลองซ้ำ 3 ครั้ง) ดังแสดงในรูปที่ 1.2.16 แสดงให้เห็นว่าเทคนิคแลมป์ที่พัฒนาขึ้นมีความไวในการตรวจสูง ซึ่งจุดแบ่งค่ากระแสไฟฟ้ากึ่งกลางระหว่าง 2 กลุ่ม ของเครื่องตรวจวัดเคมีไฟฟ้าขนาดพกพา คือ 18.40 ไมโครแอมป์ ค่ากระแสไฟฟ้าง่านี้ใช้เป็นค่าอ้างอิง (Baseline) ที่จะทำการโปรแกรมให้ microcontroller ตัดสินใจและแสดงผลว่าตัวอย่างที่นำมาตรวจวัดติดเชื้อให้แสดงคำว่า POS และไม่ติดเชื้อให้แสดงคำว่า NEG ตามการออกแบบ Firmware



รูปที่ 1.2.16 ผลทดสอบความไวของวิธีตรวจเชื้อ *Salmonella* spp. กับตัวอย่างดีเอ็นเอของเชื้อ *Salmonella* spp. ที่ความเข้มข้นตั้งแต่ 10<sup>9</sup>CFU/mL ถึง 1 CFU/mL เปรียบเทียบระหว่าง ก) เครื่องตรวจวัดเคมีไฟฟ้าขนาดพกพา ข) เครื่องมาตรฐาน ค) วิธีการแยกสารพันธุกรรมด้วยกระแสไฟฟ้า

- การทดสอบความจำเพาะ (specificity)

การทดสอบความจำเพาะของเทคนิคแลมป์ร่วมกับตรวจสอบผลผลิตแลมป์ด้วยเครื่องตรวจวัดทางเคมีไฟฟ้าขนาดพกพา (mini-potentiostat) ต่อเชื้อ *Salmonella* spp. ที่พัฒนาขึ้นนี้ โดยได้ทำการทดสอบกับตัวอย่างดีเอ็นเอที่สกัดจากเชื้อกลุ่ม Inclusivity พบว่าให้ผลบวกกับกลุ่มเชื้อ *Salmonella* spp. ที่ก่อโรคจำนวน 27 สายพันธุ์ ในขณะที่การทดสอบเชื้อกลุ่ม Exclusivity พบว่าไม่ให้ผลบวกด้วยกลุ่มเชื้ออื่น ๆ จำนวน 21 สายพันธุ์ (ตารางที่ 1.2.3) โดยทั้งหมดให้ผลสอดคล้องกับวิธีการทดสอบด้วยเทคนิค PCR (Polymerase chain reaction) เปรียบเทียบกับเครื่องมาตรฐาน (standard potentiostat) และวิธีการแยกสารพันธุกรรมด้วยกระแสไฟฟ้า (gel electrophoresis) แสดงให้เห็นว่าเทคนิค LAMP ที่พัฒนาขึ้นนี้มีความจำเพาะต่อเชื้อ *Salmonella* spp. ที่ก่อโรคอาหารเป็นพิษโดยให้กระแสสัญญาณทางไฟฟ้าที่แตกต่างจากเชื้ออื่นๆ อย่างชัดเจน

ตารางที่ 1.2.3 ผลการทดสอบ Inclusivity ด้วยเชื้อกลุ่ม *Salmonella* spp. และ Exclusivity ด้วยเชื้อกลุ่มอื่น ๆ ที่ก่อโรคเพื่อแสดงผลความจำเพาะของวิธีแลมป์และการทดสอบด้วยวิธีพีซีอาร์ร่วมกับการอ่านผลด้วยเจลอิเล็กโทรโฟรีซิส

| ลำดับ | แบคทีเรียสายพันธุ์                              | PCR assay | LAMP-AGE | LAMP-Electrochemical sensor |
|-------|-------------------------------------------------|-----------|----------|-----------------------------|
| 1     | <i>B. cereus</i> BCC 6386                       | -         | -        | -                           |
| 2     | <i>B. subtilis</i> BCC 6327                     | -         | -        | -                           |
| 3     | <i>S. aureus</i> TBRC 4930                      | -         | -        | -                           |
| 4     | <i>S. aureus</i> RA 024122                      | -         | -        | -                           |
| 5     | <i>S. aureus</i> RA 024123                      | -         | -        | -                           |
| 6     | <i>S. aureus</i> RA 024121                      | -         | -        | -                           |
| 7     | <i>S. epidermidis</i> TISTR 518                 | -         | -        | -                           |
| 8     | <i>V. cholerae</i> O1, <i>Inhaba</i> DMST 22115 | -         | -        | -                           |
| 9     | <i>V. cholerae</i> O139DMST 22135               | -         | -        | -                           |
| 10    | <i>V. cholerae</i> non-O1, non-O139 DMST 2214   | -         | -        | -                           |
| 11    | <i>V. parahaemolyticus</i> ATCC 17802           | -         | -        | -                           |
| 12    | <i>V. mimicus</i> DMST 22089                    | -         | -        | -                           |
| 13    | <i>V. vulnificus</i> DMST 5258                  | -         | -        | -                           |
| 14    | <i>V. fluvialis</i> DMST 24049                  | -         | -        | -                           |
| 15    | <i>V. fluvialis</i> DMST 22085                  | -         | -        | -                           |
| 16    | <i>E. coli</i> 0157:H7 ATCC 35150               | -         | -        | -                           |
| 17    | <i>Enterobacter aerogenes</i> DMST 1333         | -         | -        | -                           |
| 18    | <i>Listeria monocytogenes</i> ATCC 700402       | -         | -        | -                           |
| 19    | <i>Listeria ivanovii</i> ATCC 700402            | -         | -        | -                           |
| 20    | <i>Listeria welshimeri</i> DMST 20559           | -         | -        | -                           |
| 21    | <i>ETEC</i> (lab strain)                        | -         | -        | -                           |
| 22    | <i>S. typhimurium</i> ATCC 13311                | +         | +        | +                           |
| 23    | <i>S. typhimurium</i> RMUTTS-153                | +         | +        | +                           |

| ลำดับ | แบคทีเรียสายพันธุ์               | PCR assay | LAMP-AGE | LAMP-<br>Electrochemical<br>sensor |
|-------|----------------------------------|-----------|----------|------------------------------------|
| 24    | <i>S. wadar</i> RMUTTS- 4        | +         | +        | +                                  |
| 25    | <i>S. saintpaul</i> RMUTTS-33    | +         | +        | +                                  |
| 26    | <i>S. welterreden</i> RMUTTS-71  | +         | +        | +                                  |
| 27    | <i>S. risen</i> RMUTTS-16        | +         | +        | +                                  |
| 28    | <i>S. ohio</i> RMUTTS-139        | +         | +        | +                                  |
| 29    | <i>S. stanley</i> RMUTTS-17      | +         | +        | +                                  |
| 30    | <i>S. antum</i> RMUTTS-35        | +         | +        | +                                  |
| 31    | <i>S. corvallis</i> RMUTTS-2     | +         | +        | +                                  |
| 32    | <i>S. paratyphB</i> RMUTTS-155   | +         | +        | +                                  |
| 33    | <i>S. mbandaka</i> DMST 17377    | +         | +        | +                                  |
| 34    | <i>S. mbandaka</i> RMUTTS-47     | +         | +        | +                                  |
| 35    | <i>S. hadar</i> DMST 10634       | +         | +        | +                                  |
| 36    | <i>S. hadar</i> RMUTTS-11        | +         | +        | +                                  |
| 37    | <i>S. hritlingfoss</i> RMUTTS-75 | +         | +        | +                                  |
| 38    | <i>S. agona</i> RMUTTS-60        | +         | +        | +                                  |
| 39    | <i>S. orion</i> RMUTTS-144       | +         | +        | +                                  |
| 40    | <i>S. livingstone</i> RMUTTS-67  | +         | +        | +                                  |
| 41    | <i>S. bardo</i> RMUTTS-56        | +         | +        | +                                  |
| 42    | <i>S. choleraesuis</i> DMST 5580 | +         | +        | +                                  |
| 43    | <i>S. dublin</i> DMST 30404      | +         | +        | +                                  |
| 44    | <i>S. enteritidis</i> ATCC 13076 | +         | +        | +                                  |
| 45    | <i>S. infantis</i> DMST 26426    | +         | +        | +                                  |
| 46    | <i>S. senftenberg</i> DMST 17013 | +         | +        | +                                  |
| 47    | <i>S. virchow</i> DMST 17013     | +         | +        | +                                  |
| 48    | <i>S. brunei</i> RMUTTS-141      | +         | +        | +                                  |

หมายเหตุ: (+) คือ แสดงผลการทดสอบบวก และ (-) คือ แสดงผลการทดสอบลบ

- กรรมวิธีการตรวจเชื้อ *Salmonella* spp.

ขั้นตอนของกรรมวิธีการตรวจเชื้อ *Salmonella* spp. ด้วยเทคนิคแลมป์พร้อมกับการอ่านผลด้วยเครื่องตรวจวัดเคมีไฟฟ้าขนาดพกพา

1) เตรียมสารละลายดีเอ็นเอที่สกัดได้จากตัวอย่างที่ต้องการทดสอบ เช่น สารละลายส่วนบนของอาหารเลี้ยงเชื้อจากเนื้อสัตว์ เช่น เนื้อไก่ เนื้อหมูแช่แข็ง ที่บ่ม 37 องศาเซลเซียส 6 ชั่วโมง หรือโคลนจากการเพาะเลี้ยงเชื้อ ด้วยวิธีการสกัดที่นิยมใช้กันทั่วไป

2) เติมตัวอย่างดีเอ็นเอ 2 ไมโครลิตร ลงในน้ำยาทดสอบแลมป์ 23 ไมโครลิตร ในหลอดขนาด 0.2 ไมโครลิตร และผสมให้เข้ากัน จากนั้นปิดด้านบนของสารทดสอบโดยเติมน้ำมันแร่ปริมาตร 15 ไมโครลิตร

**ข้อแนะนำ** ถ้าใช้เครื่อง thermal cycler หรือ heating Block ที่มีส่วนควบคุมอุณหภูมิที่ฝาไม่ต้องเติมน้ำมันแร่

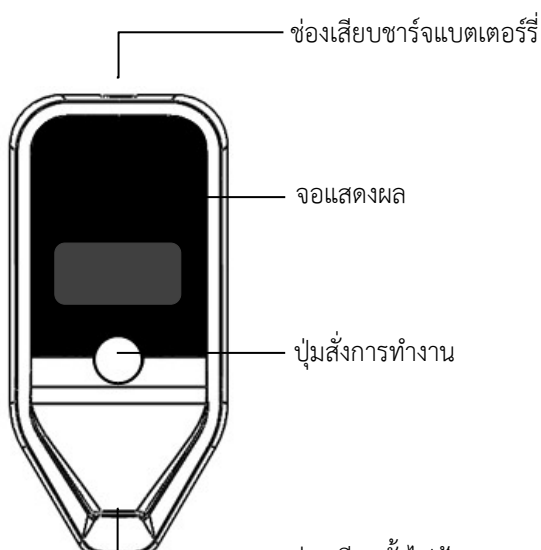
3) นำหลอดทดสอบไปบ่มที่อุณหภูมิ 65 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 75 นาที โดยใช้เครื่องให้ความร้อนแบบแห้ง (Heating Block) หรือเครื่อง thermal cycler หรือเครื่อง heating Block ที่มีส่วนควบคุมอุณหภูมิที่ฝา จะได้ผลผลิตแลมป์

4) นำผลผลิตแลมป์ 5 ไมโครลิตร ผสมกับสารประกอบรีดอกซ์ H33258 ความเข้มข้น 900 ไมโครโมลาร์ ใน 100 มิลลิโมลาร์ ฟอสเฟสบัฟเฟอร์ (พีเอช 7.4) ปริมาตร 50 ไมโครลิตร

5) หยด 50 ไมโครลิตร ของสารผสมลงบนบริเวณวงกลมของขั้วไฟฟ้าซึ่งเสียบเข้ากับตัวเครื่องตรวจวัดและกดอ่านผล สามารถอ่านผลผ่านหน้าจอ LCD ซึ่งแสดงผลของการตรวจพบเชื้อ (*POS*) และไม่พบเชื้อ (*NEG*) หากผลหน้าจอปรากฏ  ให้ทำการทดสอบซ้ำอีกครั้ง

หมายเหตุ วิธีการใช้งานตามหัวข้อ การใช้งานเครื่องวัดเคมีไฟฟ้าขนาดพกพา

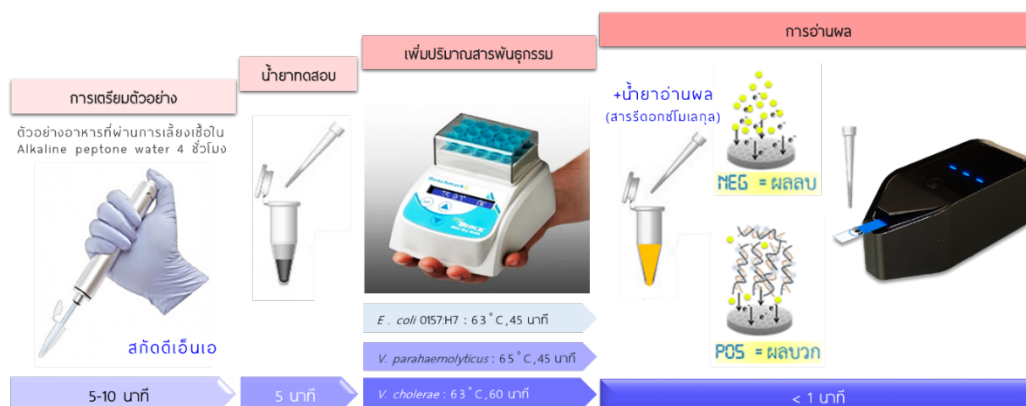
การใช้งานเครื่องวัดเคมีไฟฟ้าขนาดพกพา



- ก. ทุกครั้งที่เริ่มใช้งานเครื่องต้องเสียบอะแดปเตอร์ที่ช่องเสียบชาร์จแบตเตอรี่ รอ 5 นาทีเพื่อให้เครื่องเริ่มการทำงาน (Initial)
- ข. เสียบขั้วไฟฟ้าแล้วหยดสารตัวอย่าง
- ค. กดปุ่มสั่งการทำงานค้างไว้ จนกว่าจะมีเครื่องหมายลสไฟฟ้าปรากฏที่จอแสดงผล — — —
- ง. เครื่องจะเข้าสู่โหมดการวัด โดยจะปรากฏเครื่องหมายลสไฟฟ้ากระพริบที่จอแสดงผล ใช้เวลาในการประมวลผล 40 วินาที
- จ. ผลการวัดค่าสารตัวอย่างจะแสดงที่จอแสดงผลเป็นเวลา 5 วินาที โดยแสดงเป็นข้อความ *NEG* หรือ *POS*

หมายเหตุ การชาร์จแบตเตอรี่ กรณีนำเครื่องไปใช้งานภาคสนาม

- 1) นำอะแดปเตอร์มาเสียบที่ช่องชาร์จแบตเตอรี่จะมีไฟสีแดงปรากฏออกมาทางช่องดังกล่าว
- 2) ทำการชาร์จแบตเตอรี่จนกว่าไฟสีแดงที่ปรากฏออกมาทางช่องชาร์จแบตเตอรี่ดับ แสดงว่าแรงดันไฟของแบตเตอรี่เต็ม พร้อมใช้งาน



รูปที่ 1.2.17 แสดงขั้นตอนการตรวจวัดเชื้อ *Salmonella* spp.

### 1.2.5 การพัฒนาเทคนิคแลมป์สลับร่วมกับปฏิกิริยาเคมีไฟฟ้าของการตรวจเชื้อวัณโรค *Mycobacterium tuberculosis* (Mtb)

- ไพรเมอร์แลมป์สำหรับการตรวจเชื้อวัณโรคที่ดื้อต่อยา isoniazid (INH)

การพัฒนาวิธีแลมป์ (loop-mediated isothermal amplification; LAMP) และไพรเมอร์ที่นำมาใช้ในงานวิจัยนี้ได้รับการออกแบบชุดไพรเมอร์สำหรับการตรวจเชื้อวัณโรค (*Mycobacterium tuberculosis*; Mtb) ด้วยโปรแกรม Primer Explorer 5.0. (Eiken Chemical, Japan) ให้มีความจำเพาะต่อลำดับเบสของยีน *IS6110* (Genebank accession no.X17348.1) แสดงในตารางที่ 1.2.4

ตารางที่ 1.2.4 แสดงชุดไพรเมอร์สำหรับตรวจตรวจเชื้อวัณโรค

| ไพรเมอร์                            | ลำดับเบส (5' – 3')                            |
|-------------------------------------|-----------------------------------------------|
| เอาท์เทอร์ ฟอว์เวิร์ด ไพรเมอร์ (F3) | GCCCCGATGGTTTGCG                              |
| เอาท์เทอร์ แบคเวิร์ด ไพรเมอร์ (B3)  | GGGTTAGCCACACTTTGCG                           |
| อินเนอร์ ฟอว์เวิร์ด ไพรเมอร์ (FIP)  | TAGGTCGATGGGGCGATCGG/TTTT/GGGTGTCGAGTCGATCTGC |
| อินเนอร์ แบคเวิร์ด ไพรเมอร์ (BIP)   | GCGCGATGGCGAACTCAAGG/TTTT/GGCACCGTAAACACCGTAG |
| ลูป ฟอว์เวิร์ด ไพรเมอร์ (LF)        | CAGCTCGGTCAGCTGTGT                            |
| ลูป แบคเวิร์ด ไพรเมอร์ (LB)         | CACATCAGCCGCGTCCA                             |

- องค์ประกอบและสภาวะที่เหมาะสมในการทำปฏิกิริยาแลมป์

องค์ประกอบและสภาวะที่เหมาะสมในการทำปฏิกิริยาแลมป์ที่ปริมาตร 25  $\mu$ L มีองค์ประกอบดังนี้



- ก. เอาท์เทอร์ พอร์ตเวิร์ด ไพรมเมอร์ ความเข้มข้น 0.2 ไมโครโมลาร์
  - ข. เอาท์เทอร์ แบ็คเวิร์ด ไพรมเมอร์ ความเข้มข้น 0.2 ไมโครโมลาร์
  - ค. อินเนอร์ พอร์ตเวิร์ด สนิปไพรมเมอร์ ความเข้มข้น 1.6 ไมโครโมลาร์
  - ง. อินเนอร์ แบ็คเวิร์ด ไพรมเมอร์ ความเข้มข้น 1.6 ไมโครโมลาร์
  - จ. ลูป พอร์ตเวิร์ด ไพรมเมอร์ (LF) ความเข้มข้น 0.4 ไมโครโมลาร์
  - ฉ. ลูป แบ็คเวิร์ด ไพรมเมอร์ (LB) ความเข้มข้น 0.4 ไมโครโมลาร์
  - ช. บัฟเฟอร์ ความเข้มข้น 1 เท่า
  - ซ. สารดีออกซีนิวคลีโอไทด์ไตรฟอสเฟต ความเข้มข้น 1.4 มิลลิโมลาร์
  - ณ. สารละลายแมกนีเซียมซัลเฟต ความเข้มข้น 4 มิลลิโมลาร์
  - ญ. สารเบตาอิน ความเข้มข้น 0.6 โมลาร์
  - ฎ. บีเอสที ดีเอ็นเอพอลิเมอร์เรส (*Bst* DNA polymerase) 8 หน่วย
  - ฏ. สารละลายดีเอ็นเอตัวอย่าง ปริมาณ 100 - 1,000 นาโนกรัม
- จากนั้นทำปฏิกิริยาแลมพ์ที่อุณหภูมิ 65 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 60 นาที

#### ● การหาความเข้มข้นที่เหมาะสมของตัวรีดอกซ์โมเลกุล

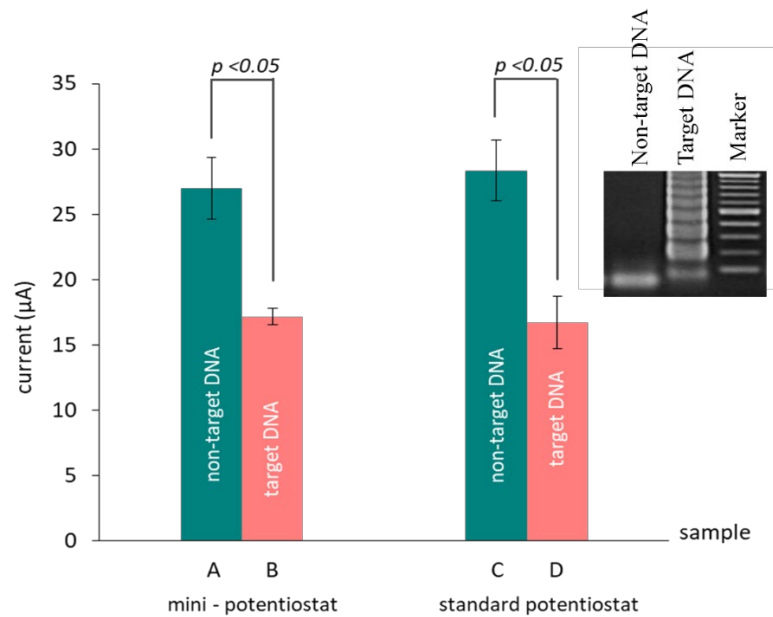
ผลการทดสอบพบว่า H33258 ที่ความเข้มข้น 600 ไมโครโมลาร์เป็นความเข้มข้นที่เหมาะสมที่ทำให้ค่ากระแสไฟฟ้าที่แตกต่างกันมากที่สุดระหว่างผลบวกและผลลบของเชื้อวัณโรค แสดงดังตารางที่ 1.2.5 ตารางที่ 1.2.5 แสดงผลการตรวจวัดผลผลิตแลมพ์เชื้อวัณโรค ด้วยปฏิกิริยาเคมีไฟฟ้าโดยใช้ H 33258 ที่ความเข้มข้น 400, 500 และ 600 ไมโครโมลาร์

| ความเข้มข้นของไฮดรอสต์ H33258<br>(ไมโครโมลาร์) | ค่ากระแสไฟฟ้าที่แตกต่างระหว่างผลบวกกับผลลบ<br>(ไมโครแอมแปร์) |
|------------------------------------------------|--------------------------------------------------------------|
| 400                                            | 10.97                                                        |
| 500                                            | 11.64                                                        |
| 600                                            | 15.58                                                        |

#### ● ความสามารถของวิธีในการแยกแยะระหว่างผลบวกและผลลบ

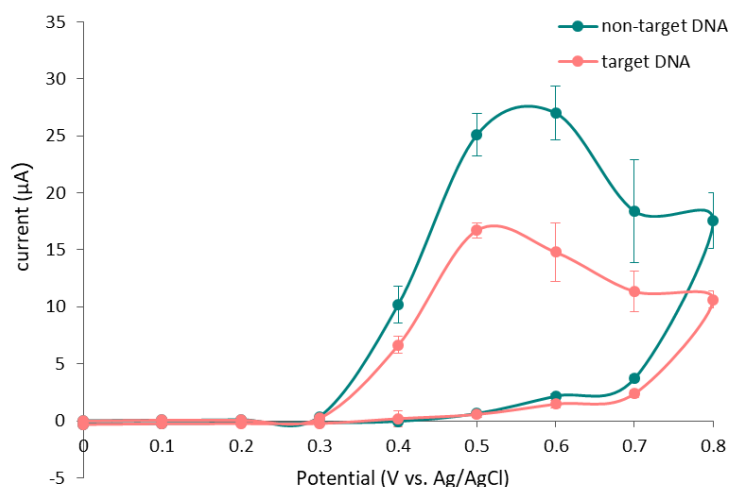
การทดสอบความสามารถของวิธีในการแยกความแตกต่างระหว่างผลบวกและผลลบ โดยทดสอบตัวอย่างพลาสมิดที่ขึ้นส่วนดีเอ็นเอที่ตำแหน่งยีน *IS6110* ของเชื้อวัณโรค (target DNA) และตัวอย่างน้ำกลั่นเกรดโมเลกุลาร์ที่ไม่มีขึ้นส่วนดีเอ็นเอที่ตำแหน่งยีน *IS6110* ของเชื้อวัณโรค (non-target DNA) ด้วยวิธีแลมพ์ โดยทดสอบซ้ำจำนวน 5 รอบ หลังจากปฏิกิริยาแลมพ์สิ้นสุดลง อ่านผลด้วยเครื่อง

ตรวจวัดทางเคมีไฟฟ้าขนาดพกพา (mini-potentiostat) เปรียบเทียบกับเครื่องมาตรฐาน (standard potentiostat) และวิธีการแยกสารพันธุกรรมด้วยกระแสไฟฟ้า (gel electrophoresis) ซึ่งผลการทดสอบแสดงให้เห็นอย่างชัดเจนว่าวิธีแลมป์รวมกับการอ่านผลด้วยเครื่องตรวจวัดทางเคมีไฟฟ้าขนาดพกพา และเครื่องมาตรฐาน สามารถแยกผลการทดสอบระหว่างผลบวกและผลลบได้ ซึ่งผลการทดสอบมีความแตกต่างกันอย่างมีนัยสำคัญทางสถิติ ( $p < 0.05$ ) โดยให้ผลสอดคล้องกับการอ่านผลด้วยวิธีแยกสารพันธุกรรมด้วยกระแสไฟฟ้าบนแผ่นวุ้น (gel electrophoresis) ดังรูปที่ 1.2.18



**รูปที่ 1.2.18** แสดงผลการตรวจวัดผลผลิตแลมป์ด้วยปฏิกิริยาเคมีไฟฟ้าโดยใช้ H33258 ที่ความเข้มข้น 600 ไมโครโมลาร์ โดย A คือผลผลิตแลมป์ที่เป็นผลบวกซึ่งมีดีเอ็นเอเป้าหมายของเชื้อวัณโรค (target DNA) B คือ ผลผลิตแลมป์ที่เป็นผลลบที่ไม่มีดีเอ็นเอเป้าหมายของเชื้อวัณโรค (non-target DNA) โดยใช้เครื่องตรวจวัดทางเคมีไฟฟ้าขนาดพกพา (mini-potentiostat) C คือผลผลิตแลมป์ที่เป็นผลบวกซึ่งมีดีเอ็นเอเป้าหมายของเชื้อวัณโรค (target DNA) D คือ ผลผลิตแลมป์ที่เป็นผลลบที่ไม่มีดีเอ็นเอเป้าหมายของเชื้อวัณโรค (non-target DNA) โดยใช้เครื่องมาตรฐาน (standard potentiostat)

โดยค่าศักย์ไฟฟ้าที่ให้ค่ากระแสไฟฟ้าของ Oxidation peak คือ 0.5 V เพราะฉะนั้นในการนำเครื่อง Mini-potentiostat ไปใช้ในการวัดตัวอย่างจริงนั้นจะต้องเขียนโปรแกรมให้ microcontroller ทำการหาค่ากระแสไฟฟ้าที่ศักย์ไฟฟ้า 0.5 V ก่อนนำมาเทียบกับ base line ตามการออกแบบ Firmware

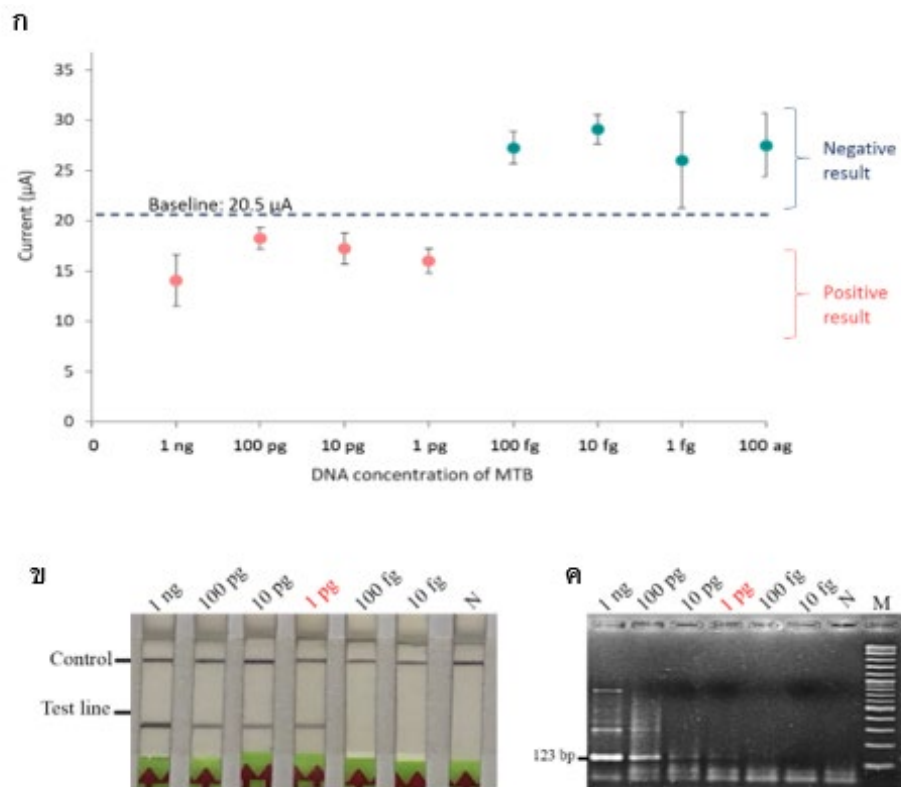


**รูปที่ 1.2.19** แสดงผลการตรวจวัดผลผลิตแลมป์ที่เป็นผลบวกซึ่งมีดีเอ็นเอเป้าหมายของเชื้อวัณโรค (target DNA) กับผลผลิตแลมป์ที่เป็นผลลบที่ไม่มีดีเอ็นเอเป้าหมาย (non-target DNA) ด้วยปฏิกิริยาเคมีไฟฟ้าโดยใช้ H 33258 ที่ความเข้มข้น 600 ไมโครโมลาร์ ด้วยเครื่องตรวจวัดทางเคมีไฟฟ้าขนาดพกพา (mini-potentiostat)

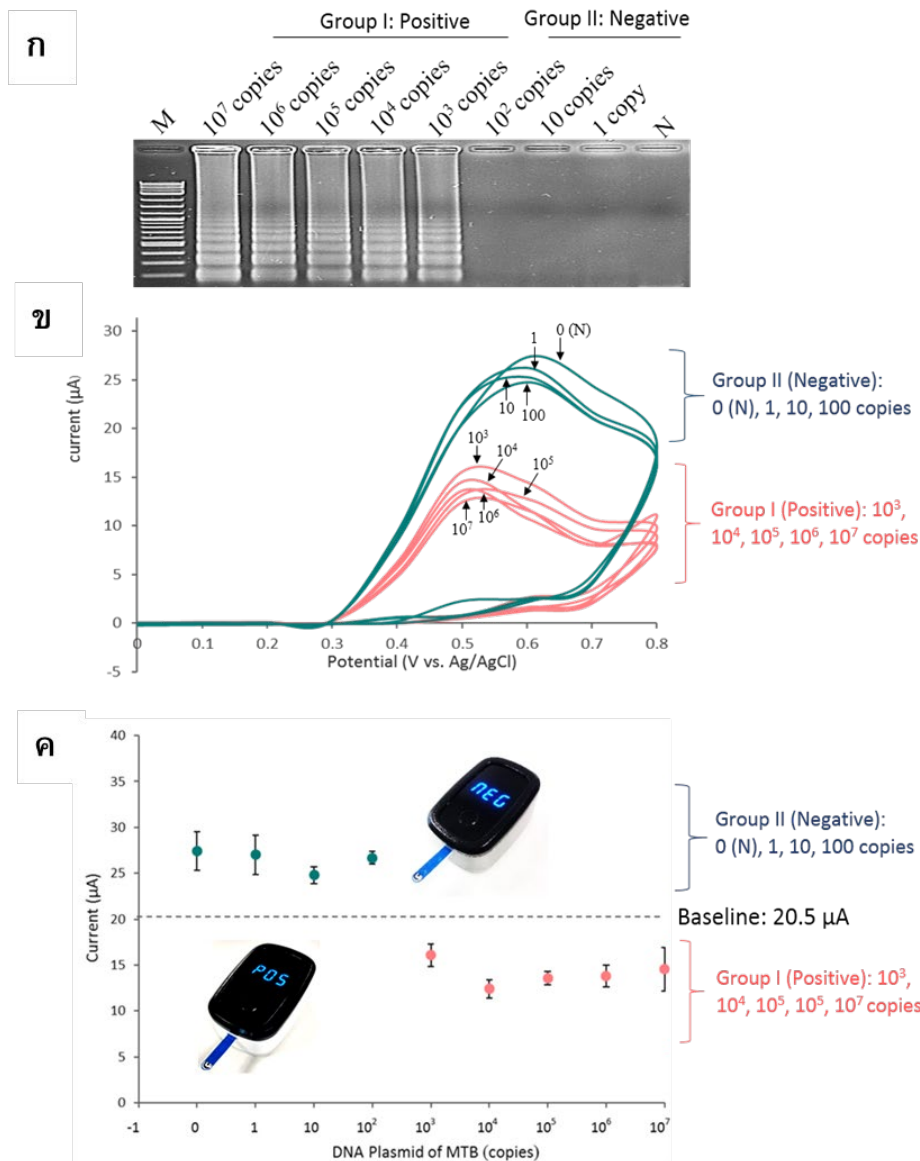
- **ผลการทดสอบความไวของวิธี (sensitivity) และผลการทำซ้ำ (Repeatability)**

การทดสอบความไวของวิธี (sensitivity) เพื่อทดสอบว่าเครื่องตรวจวัดทางเคมีไฟฟ้าขนาดพกพา (mini-potentiostat) สามารถวัดค่าการเปลี่ยนแปลงของกระแสไฟฟ้าซึ่งสามารถแยกผลลบ (Negative) และผลบวก (Positive) ได้อย่างชัดเจน เมื่อจัดกลุ่มผลการทดสอบตามผลการวิเคราะห์ด้วยวิธีการแยกสารพันธุกรรมด้วยกระแสไฟฟ้า โดยจุดเขียวคือค่ากระแสไฟฟ้าของตัวอย่างกลุ่มลบ (Negative) จุดชมพูคือค่ากระแสไฟฟ้าของตัวอย่างกลุ่มบวก (Positive) ที่ปริมาณดีเอ็นเอของตัวอย่างที่น้อยที่สุดที่วิธีนี้สามารถตรวจหาได้ คือ 1 พิโกกรัม (ประมาณ 40 จีโนม ของเชื้อ) ดังรูปที่ 1.2.20

การทดสอบความไวของวิธี (sensitivity) เพื่อทดสอบว่าเครื่องตรวจวัดทางเคมีไฟฟ้าขนาดพกพา (mini-potentiostat) สามารถวัดค่าการเปลี่ยนแปลงของกระแสไฟฟ้าซึ่งสามารถแยกผลลบ (Negative) และผลบวก (Positive) ได้อย่างชัดเจน เมื่อจัดกลุ่มผลการทดสอบตามผลการวิเคราะห์ด้วยวิธีการแยกสารพันธุกรรมด้วยกระแสไฟฟ้า โดยจุดเขียวคือค่ากระแสไฟฟ้าของตัวอย่างกลุ่มลบ (Negative) จุดชมพูคือค่ากระแสไฟฟ้าของตัวอย่างกลุ่มบวก (Positive) ปริมาณพลาสมิดดีเอ็นเอของตัวอย่างที่น้อยที่สุดที่วิธีนี้สามารถตรวจหาได้ คือ  $10^3$  สำเนา ซึ่งจุดแบ่งค่ากระแสไฟฟ้ากึ่งกลางระหว่าง 2 กลุ่มคือ 20.5 ไมโครแอมป์ ค่ากระแสไฟฟ้าง่าวนี้องที่จะใช้เป็นค่าอ้างอิง (Baseline) ที่จะทำให้การโปรแกรมให้ microcontroller ตัดสินใจและแสดงผลว่าตัวอย่างที่นำมาตรวจวัดติดเชื้อให้แสดงคำว่า POS และไม่ติดเชื้อให้แสดงคำว่า NEG ตามการออกแบบ Firmware ดังรูปที่ 1.2.21



รูปที่ 1.2.20 ผลทดสอบความไวของวิธีตรวจเชื้อวัณโรคกับตัวอย่างดีเอ็นเอ เปรียบเทียบระหว่าง ก) เครื่องตรวจวัดเคมีไฟฟ้าขนาดพกพา ข) เครื่องมาตรฐาน ค) วิธีการแยกสารพันธุกรรมด้วยกระแสไฟฟ้า ง) ผลการทดสอบความไวของวิธีอ้างอิง (Kaewphinit et al., 2103) และอ่านผลด้วยวิธีการแยกสารพันธุกรรมด้วยกระแสไฟฟ้า



รูปที่ 1.2.21 ผลทดสอบความไวของวิธีตรวจเชื้อวัณโรค กับตัวอย่างพลาสมิดทีเอ็นเอ เปรียบเทียบระหว่าง ก) วิธีการแยกสารพันธุกรรมด้วยกระแสไฟฟ้า ข) กราฟ cyclic voltammogram ของเครื่องตรวจวัดเคมีไฟฟ้าขนาดพกพา ค) กราฟความสัมพันธ์ระหว่างค่ากระแสไฟฟ้าที่ 0.5 V ของเครื่องตรวจวัดเคมีไฟฟ้าขนาดพกพากับปริมาณพลาสมิดทีเอ็นเอ

- การทดสอบความจำเพาะ (specificity)

การทดสอบความจำเพาะของวิธีแลมป์ร่วมกับตรวจสอบผลผลิตแลมป์ด้วยเครื่องตรวจวัดทางเคมีไฟฟ้าขนาดพกพา (mini-potentiostat) เปรียบเทียบกับเครื่องมาตรฐาน (standard potentiostat) และวิธีการแยกสารพันธุกรรมด้วยกระแสไฟฟ้า (gel electrophoresis) โดยทดสอบกับตัวอย่างดีเอ็นเอที่สกัดจากเชื้อในกลุ่มที่ก่อโรควัณโรค ได้แก่ *Mycobacterium tuberculosis* และ *Mycobacterium*

*bovis* และเชื้อสายพันธุ์อื่นในกลุ่มของ mycobacterium ที่มีความใกล้เคียงแต่ไม่ก่อโรควัณโรคในคน (*Mycobacterium intracellulare*, *Mycobacterium fortuitum* และ *Mycobacterium avium*) นอกจากนี้ยังทดสอบกับเชื้อแบคทีเรียอื่นๆ ซึ่งเป็นเชื้อก่อโรคในคน พบว่าวิธีแลมป์ร่วมกับการอ่านผลด้วยเครื่องตรวจวัดทางเคมีไฟฟ้าขนาดพกพา (mini-potentiostat) ให้ผลบวกกับเชื้อในกลุ่มที่ก่อโรควัณโรค ได้แก่ *Mycobacterium tuberculosis* และ *Mycobacterium bovis* ซึ่งสอดคล้องกับผลการทดสอบด้วยการอ่านผลด้วยเครื่องมาตรฐาน (standard potentiostat) และวิธีการแยกสารพันธุกรรมด้วยกระแสไฟฟ้า (gel electrophoresis) แสดงถึงความจำเพาะของเทคนิคที่พัฒนาขึ้นดังตารางที่ 1.2.7

**ตารางที่ 1.2.7** ผลการทดสอบความจำเพาะของวิธีการตรวจเชื้อวัณโรคด้วยเทคนิคแลมป์ร่วมกับการอ่านผลด้วยเครื่องตรวจวัดทางเคมีไฟฟ้าขนาดพกพา เครื่องมาตรฐาน และวิธีการแยกสารพันธุกรรมด้วยกระแสไฟฟ้า

| ชื่อเชื้อจุลินทรีย์                                | วิธีการแยกสารพันธุกรรมด้วยกระแสไฟฟ้า | เครื่องมาตรฐาน | เครื่องตรวจวัดเคมีไฟฟ้าแบบขนาดพกพา |
|----------------------------------------------------|--------------------------------------|----------------|------------------------------------|
| <i>Mycobacterium tuberculosis</i> สายพันธุ์ H37Rv  | +                                    | +              | +                                  |
| <i>Mycobacterium bovis</i>                         | +                                    | +              | +                                  |
| <i>Mycobacterium intracellulare</i>                | -                                    | -              | -                                  |
| <i>Mycobacterium fortuitum</i>                     | -                                    | -              | -                                  |
| <i>Mycobacterium avium</i>                         | -                                    | -              | -                                  |
| <i>Staphylococcus aureus</i>                       | -                                    | -              | -                                  |
| <i>Streptococcus agalactiae</i>                    | -                                    | -              | -                                  |
| <i>Enterococcus faecalis</i>                       | -                                    | -              | -                                  |
| <i>Streptococcus pneumoniae</i>                    | -                                    | -              | -                                  |
| <i>Vibrio parahaemolyticus</i> ATCC 17802          | -                                    | -              | -                                  |
| <i>Vibrio cholerae</i> O1, Inaba DMST 22115        | -                                    | -              | -                                  |
| <i>Vibrio cholerae</i> O1, Ogawa DMST 22125        | -                                    | -              | -                                  |
| <i>Vibrio cholerae</i> o139, DMST 22135            | -                                    | -              | -                                  |
| <i>Vibrio cholerae</i> non-O1, non-O139 DMST 22140 | -                                    | -              | -                                  |

| ชื่อเชื้อจุลินทรีย์                             | วิธีการแยกสาร<br>พันธุกรรมด้วย<br>กระแสไฟฟ้า | เครื่อง<br>มาตรฐาน | เครื่องตรวจวัด<br>เคมีไฟฟ้าแบบ<br>ขนาดพกพา |
|-------------------------------------------------|----------------------------------------------|--------------------|--------------------------------------------|
| <i>Vibrio mimicus</i> DMST 22089                | -                                            | -                  | -                                          |
| <i>Vibrio vulnificus</i> DMST 5258              | -                                            | -                  | -                                          |
| <i>Vibrio vulnificus</i> DABU                   | -                                            | -                  | -                                          |
| <i>Vibrio fluvialis</i> DMST 24049              | -                                            | -                  | -                                          |
| <i>Vibrio fluvialis</i> DMST 22085              | -                                            | -                  | -                                          |
| <i>Bacillus cereu</i> BCC 6386                  | -                                            | -                  | -                                          |
| <i>Bacillus subtilis</i> BCC 6327               | -                                            | -                  | -                                          |
| <i>Enterobacter aerogenes</i> DMST 1333         | -                                            | -                  | -                                          |
| <i>Escherichia coli</i> O157:H7 ATCC 35150      | -                                            | -                  | -                                          |
| <i>Listeria monocytogenes</i> ATCC 19115        | -                                            | -                  | -                                          |
| <i>Listeria ivanovii</i> ATCC 700402            | -                                            | -                  | -                                          |
| <i>Listeria innocua</i> DMST 9011               | -                                            | -                  | -                                          |
| <i>Listeria welshimeri</i> DMST 20559           | -                                            | -                  | -                                          |
| <i>Staphylococcus epidermidis</i> TISTR 518     | -                                            | -                  | -                                          |
| <i>Salmonella typhimurium</i> ATCC 13311        | -                                            | -                  | -                                          |
| <i>Salmonella choleraesuis</i> DMST 5580        | -                                            | -                  | -                                          |
| <i>Salmonella dublin</i> DMST 30404             | -                                            | -                  | -                                          |
| <i>Salmonella enteritidis</i> ATCC 13076        | -                                            | -                  | -                                          |
| <i>Salmonella hadar</i> DMST 10634              | -                                            | -                  | -                                          |
| <i>Salmonella infantis</i> DMST 26426           | -                                            | -                  | -                                          |
| <i>Salmonella mbandaka</i> DMST 17377           | -                                            | -                  | -                                          |
| <i>Salmonella senftenberg</i> DMST 17013        | -                                            | -                  | -                                          |
| <i>Salmonella Virchow</i> DMST 32758            | -                                            | -                  | -                                          |
| <i>Pseudomonas Aeruginosa</i> Laboratory strain | -                                            | -                  | -                                          |
| <i>Shigella sonnei</i> Laboratory strain        | -                                            | -                  | -                                          |

หมายเหตุ: (+) คือ แสดงผลการทดสอบบวก และ (-) คือ แสดงผลการทดสอบลบ

### ● การประเมินประสิทธิภาพของวิธี

ทดสอบกับตัวอย่างเชื้อวัณโรคที่แยกได้จากเสมหะของผู้ป่วย จำนวนทั้งสิ้น 104 ตัวอย่าง เปรียบเทียบกับผลจากการทดสอบด้วยวิธี stand culture พบว่าวิธีแลมป์ร่วมกับการอ่านผลด้วยเครื่องตรวจวัดทางเคมีไฟฟ้าขนาดพกพาเพื่อตรวจเชื้อวัณโรค มีค่าความไว (sensitivity) 100%, ความจำเพาะ (specificity) 100% และ ความถูกต้อง (accuracy) 100% ดังตารางที่ 1.2.8

ตารางที่ 1.2.8 แสดงผลการทดสอบชุดไพรเมอร์สำหรับการตรวจหาเชื้อวัณโรค จำนวน 104 ตัวอย่าง

1.2.6  
ก า ร  
พั ฒ น า

|                |     |                 |                 |              |
|----------------|-----|-----------------|-----------------|--------------|
| True positive  | 74  | Sensitivity (%) | Specificity (%) | Accuracy (%) |
| True negative  | 30  | 100%            | 100%            | 100%         |
| False positive | 0   |                 |                 |              |
| False negative | 0   |                 |                 |              |
| Total          | 104 |                 |                 |              |

เทคนิคแลมป์สนิปร่วมกับปฏิกิริยาเคมีไฟฟ้าของการตรวจเชื้อวัณโรคที่ดื้อต่อยา isoniazid (INH)

### ● ไพรเมอร์แลมป์สนิปร่วมกับการตรวจเชื้อวัณโรคที่ดื้อต่อยา isoniazid (INH)

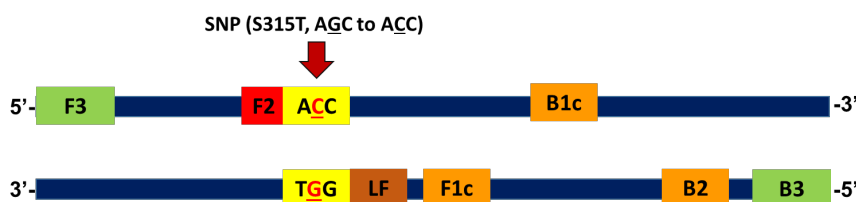
การพัฒนาวิธีแลมป์สนิป (loop-mediated isothermal amplification - single nucleotide polymorphism; LAMP-SNP) และไพรเมอร์ที่นำมาใช้ในงานวิจัยนี้ ได้รับการออกแบบและวิจัยสำเร็จแล้วในโครงการการพัฒนาวิธีตรวจวินิจฉัยวัณโรคดื้อยาหลายขนานด้วยเทคนิคแลมป์ร่วมกับการตรวจวัดทางเคมีไฟฟ้าแบบเรียลไทม์ แหล่งทุนวิจัยสำนักงานพัฒนาวิทยาศาสตร์และเทคโนโลยีแห่งชาติ โดยออกแบบไพรเมอร์ที่จำเพาะต่อตำแหน่งที่เกิดการกลายพันธุ์ โดยมีการเปลี่ยนแปลงของเบสเพียงหนึ่งตำแหน่ง (single nucleotide polymorphism, SNP หรือ สนิป) ในยีนดื้อยา isoniazid ที่ตำแหน่งยีน *katG* ที่มีการกลายพันธุ์ที่ตำแหน่ง S315T โดยมีการเปลี่ยนแปลงจากเบส G ไปเป็น C (AGC to ACC) แสดงในตารางที่ 1.2.8 และแผนภาพไพรเมอร์รูปที่ 1.2.22 ตามลำดับ

ตารางที่ 1.2.8 แสดงชุดไพรเมอร์สำหรับตรวจหาเชื้อวัณโรคที่ดื้อต่อยา isoniazid (INH)

| ไพรเมอร์                            | ลำดับเบส (5' – 3')   | นิวคลีโอไทด์ที่เปลี่ยนไป |
|-------------------------------------|----------------------|--------------------------|
| เอาท์เทอร์ ฟอร์เวิร์ด ไพรเมอร์ (F3) | GATGGGCTTGGGCTGGAAGA | -                        |



|                                         |                                                                |                                        |
|-----------------------------------------|----------------------------------------------------------------|----------------------------------------|
| เอาท์เทอร์ แบคเวิร์ด ไพร์เมอร์ (B3)     | TCAGTGGCCAGCATCGTCG                                            | -                                      |
| อินเนอร์ ฟอว์เวิร์ด สนิปไพร์เมอร์ (FIP) | TTGTCCCATTTTCGTCGGGGTG-TTTT-TAAGGACGCGATCA <b>TGT</b> <u>C</u> | 3 mismatch<br>เดิม CCA เปลี่ยนเป็น TGT |
| อินเนอร์ แบคเวิร์ด ไพร์เมอร์ (BIP)      | 5-ACGAGTGGGAGCTGACGAAG-TTTT-CCGTCCTTGGCGGTGTAT-3'              | -                                      |
| สนิปไพร์เมอร์ (LPF)                     | 5-CATACGACCTCGATG <b>ACAG</b> <u>G</u> -3                      | 3 mismatch<br>เดิม GCC เปลี่ยนเป็น ACA |



รูปที่ 1.2.22 แสดงตำแหน่งไพร์เมอร์แลมป์สนิปในการตรวจเชื้อวัณโรคที่ดื้อต่อยา isoniazid (INH) ด้วยยีนเป้าหมาย *katG*

- องค์ประกอบและสภาวะที่เหมาะสมในการทำปฏิกิริยาแลมป์

องค์ประกอบและสภาวะที่เหมาะสมในการทำปฏิกิริยาแลมป์ได้รับการวิจัยสำเร็จแล้วในโครงการ การพัฒนาวิธีตรวจวินิจฉัยวัณโรคดื้อยาหลายขนานด้วยเทคนิคแลมป์ร่วมกับการตรวจวัดทางเคมีไฟฟ้า แบบเรียลไทม์ แหล่งทุนวิจัยสำนักงานพัฒนาวิทยาศาสตร์และเทคโนโลยีแห่งชาติ โดยนํายาทดสอบแลมป์ ปริมาตร 25  $\mu$ L มีองค์ประกอบดังนี้

- ฐ. เอาท์เทอร์ ฟอว์เวิร์ด ไพร์เมอร์ ความเข้มข้น 0.2 ไมโครโมลาร์
- ท. เอาท์เทอร์ แบ็คเวิร์ด ไพร์เมอร์ ความเข้มข้น 0.2 ไมโครโมลาร์
- ฒ. อินเนอร์ ฟอว์เวิร์ด สนิปไพร์เมอร์ ความเข้มข้น 1.6 ไมโครโมลาร์
- ณ. อินเนอร์ แบ็คเวิร์ด ไพร์เมอร์ ความเข้มข้น 1.6 ไมโครโมลาร์
- ด. สนิปไพร์เมอร์ ความเข้มข้น 0.4 ไมโครโมลาร์
- ต. บัฟเฟอร์ ความเข้มข้น 1 เท่า

- ก. สารดีออกซีนิวคลีโอไทด์ไตรฟอสเฟต ความเข้มข้น 1.4 มิลลิโมลาร์
  - ข. สารละลายแมกนีเซียมซัลเฟต ความเข้มข้น 4 มิลลิโมลาร์
  - ค. สารเบตาอิน ความเข้มข้น 0.2 โมลาร์
  - ง. บีเอสที ดีเอ็นเอพอลิเมอร์เรส (*Bst* DNA polymerase) 8 หน่วย
  - จ. สารละลายดีเอ็นเอตัวอย่าง ปริมาณ 100 - 1,000 นาโนกรัม
- จากนั้นทำปฏิกิริยาแลมป์ที่อุณหภูมิ 65 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 75 นาที

- **การหาความเข้มข้นที่เหมาะสมของตัวรีดอกซ์โมเลกุล**

ผลการทดสอบพบว่า H33258 ที่ความเข้มข้น 400 ไมโครโมลาร์เป็นความเข้มข้นที่เหมาะสมที่ทำให้ค่ากระแสไฟฟ้าที่แตกต่างกันมากที่สุดระหว่างผลบวกและผลลบของเชื้อวัณโรคคือตัวยา INH แสดงดังตารางที่ 1.2.9

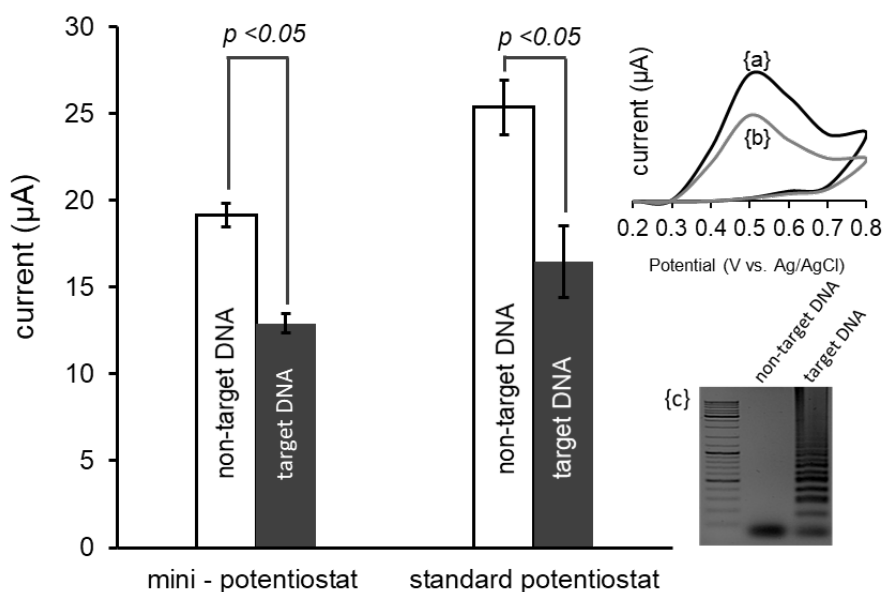
**ตารางที่ 1.2.9** แสดงผลการตรวจวัดผลผลิตแลมป์เชื้อวัณโรคคือตัวยา INH ด้วยปฏิกิริยาเคมีไฟฟ้าโดยใช้ H 33258 ที่ความเข้มข้น 300, 400, 500 และ 600 ไมโครโมลาร์

| ความเข้มข้นของไฮสตร H33258<br>(ไมโครโมลาร์) | ค่ากระแสไฟฟ้าที่แตกต่างระหว่างผลบวกกับผลลบ<br>(ไมโครแอมแปร์) |
|---------------------------------------------|--------------------------------------------------------------|
| 300                                         | 11.53                                                        |
| 400                                         | 13.68                                                        |
| 500                                         | 10.89                                                        |
| 600                                         | 8.90                                                         |

- **ความสามารถของวิธีในการแยกระหว่างเชื้อวัณโรคที่คือตัวยา INH และเชื้อวัณโรคสายพันธุ์ดั้งเดิม**

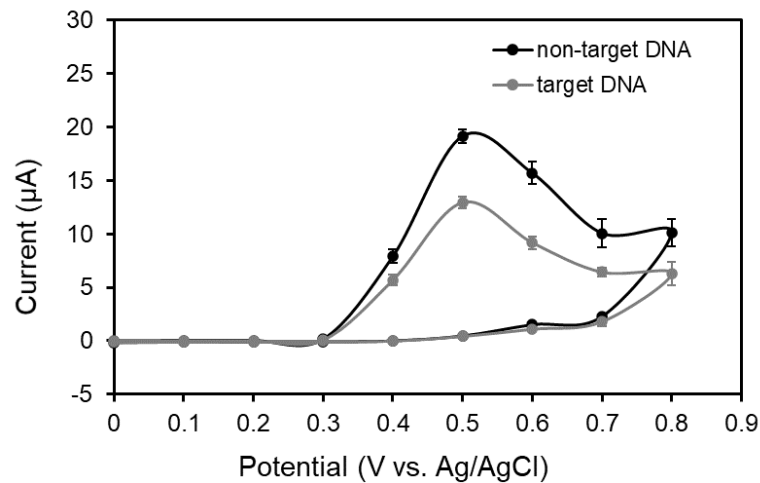
การทดสอบความสามารถของวิธีในการแยกความแตกต่างระหว่างเชื้อวัณโรคคือตัวยา INH และเชื้อวัณโรคสายพันธุ์ดั้งเดิม โดยทดสอบตัวอย่างพลาสมิดที่มียีน *katG* ที่ตำแหน่ง S315T ของเชื้อวัณโรคคือตัวยา INH ที่ปริมาณพลาสมิด  $10^7$  สำเนา (target DNA) และตัวอย่างพลาสมิดที่มียีน *katG* ที่ตำแหน่ง S315T ของเชื้อวัณโรคสายพันธุ์ดั้งเดิม ที่ปริมาณพลาสมิด  $10^9$  สำเนา (non-target DNA) ด้วย

วิธีแลมป์ โดยทดสอบซ้ำจำนวน 10 รอบ หลังจากปฏิกิริยาแลมป์สิ้นสุดลง อ่านผลด้วยเครื่องตรวจวัดทางเคมีไฟฟ้าขนาดพกพา (mini-potentiostat) เปรียบเทียบกับเครื่องมาตรฐาน (standard potentiostat) และวิธีการแยกสารพันธุกรรมด้วยกระแสไฟฟ้า (gel electrophoresis) ซึ่งผลการทดสอบแสดงให้เห็นอย่างชัดเจนว่าวิธีแลมป์ร่วมกับการอ่านผลด้วยเครื่องตรวจวัดทางเคมีไฟฟ้าขนาดพกพา และเครื่องมาตรฐาน สามารถแยกผลการทดสอบระหว่างเชื้อวัณโรคคือตัวยา INH ที่ระดับขีดจำกัดการตรวจพบต่ำสุด คือ  $10^7$  สำเนา ออกจากเชื้อวัณโรคสายพันธุ์ดั้งเดิมที่มีปริมาณพลาสมิดสูงถึง  $10^9$  สำเนา ซึ่งผลการทดสอบมีความแตกต่างกันอย่างมีนัยสำคัญทางสถิติ ( $p < 0.05$ ) โดยให้ผลบวกกับพลาสมิดที่มียีน *katG* ที่ตำแหน่ง S315T ของเชื้อวัณโรคคือตัวยา INH เท่านั้น และให้ผลลบกับพลาสมิดที่มียีน *katG* ที่ตำแหน่ง S315T ของเชื้อวัณโรคสายพันธุ์ดั้งเดิมในทุกซ้ำการทดสอบ โดยให้ผลสอดคล้องกับการอ่านผลด้วยวิธีแยกสารพันธุกรรมด้วยกระแสไฟฟ้าบนแผ่นวุ้น (gel electrophoresis) ดังรูปที่ 1.2.23



รูปที่ 1.2.23 แสดงผลการตรวจวัดผลผลิตแลมป์ด้วยปฏิกิริยาเคมีไฟฟ้าโดยใช้ H33258 ที่ความเข้มข้น 400 ไมโครโมลาร์ โดยทดสอบกับผลผลิตแลมป์ที่เป็นผลบวกซึ่งมีดีเอ็นเอเป้าหมายของเชื้อวัณโรคคือตัวยา INH (target DNA) กับผลผลิตแลมป์ที่เป็นผลลบที่ไม่มีดีเอ็นเอเป้าหมาย (non-target DNA) โดยใช้เครื่องตรวจวัดทางเคมีไฟฟ้าขนาดพกพา (mini-potentiostat) และเครื่องมาตรฐาน (standard potentiostat) โดย a แสดงลักษณะกราฟ Cyclic voltammogram ของผลลบ b แสดงลักษณะกราฟ Cyclic voltammogram ของผลบวก c แสดงผลการอ่านผลด้วยgel electrophoresis

โดยค่าศักย์ไฟฟ้าที่ให้ค่ากระแสไฟฟ้าของ Oxidation peak คือ 0.5 V เพราะฉะนั้นในการนำเครื่อง Mini-potentiostat ไปใช้ในการวัดตัวอย่างจริงนั้นจะต้องเขียนโปรแกรมให้ microcontroller ทำการหาค่ากระแสไฟฟ้าที่ศักย์ไฟฟ้า 0.5 V ก่อนนำมาเทียบกับ base line ตามการออกแบบ Firmware



**รูปที่ 1.2.24** แสดงผลการตรวจวัดผลผลิตแลมบ์ที่เป็นผลบวกซึ่งมีดีเอ็นเอเป้าหมายของเชื้อวัณโรคต่อ ยา INH (target DNA) กับผลผลิตแลมบ์ที่เป็นผลลบที่ไม่มีดีเอ็นเอเป้าหมาย (non-target DNA) ด้วยปฏิกิริยาเคมีไฟฟ้าโดยใช้ H 33258 ที่ความเข้มข้น 400 ไมโครโมลาร์ ด้วยเครื่องตรวจวัดทางเคมีไฟฟ้าขนาดพกพา (mini-potentiostat)

- **ผลการทดสอบความไวของวิธี (sensitivity) และผลการทำซ้ำ (Repeatability)**

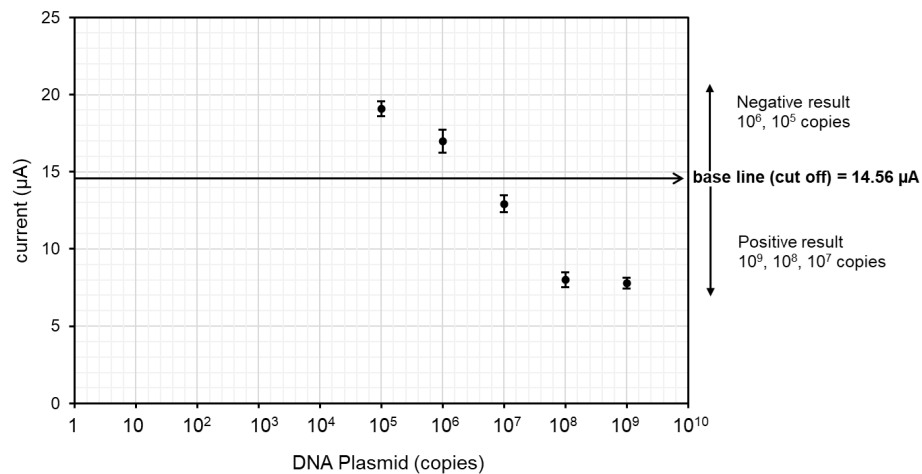
การทดสอบความไวของวิธี (sensitivity) เพื่อทดสอบว่าเครื่องตรวจวัดทางเคมีไฟฟ้าขนาดพกพา (mini-potentiostat) สามารถวัดค่าการเปลี่ยนแปลงของกระแสไฟฟ้าซึ่งสามารถแยกผลลบ (Negative) และผลบวก (Positive) ได้อย่างชัดเจน เมื่อจัดกลุ่มผลการทดสอบตามผลการวิเคราะห์ด้วยวิธีการแยกสารพันธุกรรมด้วยกระแสไฟฟ้า โดยจุดฟ้าคือค่ากระแสไฟฟ้าของตัวอย่างกลุ่มลบ (Negative) ที่ปริมาณพลาสมิด  $10^6$ ,  $10^5$  copies และจุดเหลืองคือค่ากระแสไฟฟ้าของตัวอย่างกลุ่มบวก (Positive) ที่ปริมาณพลาสมิด  $10^9$ ,  $10^8$ ,  $10^7$  copies โดยขีดจำกัดของการตรวจพบต่ำสุดของวิธี (Limit of Detection: LOD) คือ  $10^7$  copies ดังรูปที่ 1.2.25

ขีดจำกัดของการตรวจพบต่ำสุดของวิธีที่ปริมาณพลาสมิด  $10^7$  copies วัดค่ากระแสไฟฟ้า (10 ครั้ง) ได้เฉลี่ย 12.91  $\mu$ A และมีค่า SD คือ 0.55  $\mu$ A ดังนั้นค่า LOD คำนวณได้จาก “LOD = Average current + 3SD” มีค่าเท่ากับ 14.56  $\mu$ A ซึ่งจะใช้ Baseline (cut off) ในการโปรแกรมให้ microcontroller ตัดสินใจและแสดงผลตามการออกแบบ Firmware ดังนี้

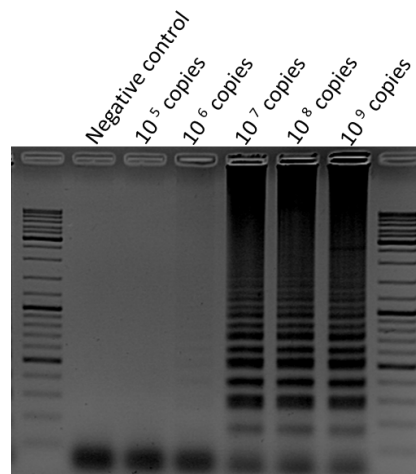
ผลบวก คือ ค่าที่วัดได้น้อยกว่าหรือเท่ากับค่า base line จะแสดงผลเป็น POS ซึ่งแสดงถึงพบเชื้อวัณโรคดื้อยา INH ที่มีการกลายพันธุ์ของยีน *katG* ที่ตำแหน่ง S315T

ผลลบ คือ ค่าที่วัดได้มากกว่าค่า base line จะแสดงผล NEG ซึ่งแสดงถึงไม่พบเชื้อวัณโรคดื้อยา INH ที่มีการกลายพันธุ์ของยีน *katG* ที่ตำแหน่ง S315T

และจากการทดสอบซ้ำจำนวน 10 ครั้ง (Repeatability) ด้วยชีวไฟฟ้ากราฟิกราย 1 ชิ้น/ครั้ง (ไม่ซ้ำกัน) และประเมินความ precision ใช้เกณฑ์ HORRAT(Horwitz's ratio) โดย precision ดี เมื่อ HORRAT <2 ซึ่งแสดงผลอย่างชัดเจนว่าวิธีนี้มีความ precision ดังตารางที่ 1.2.10



(ก)



(ข)

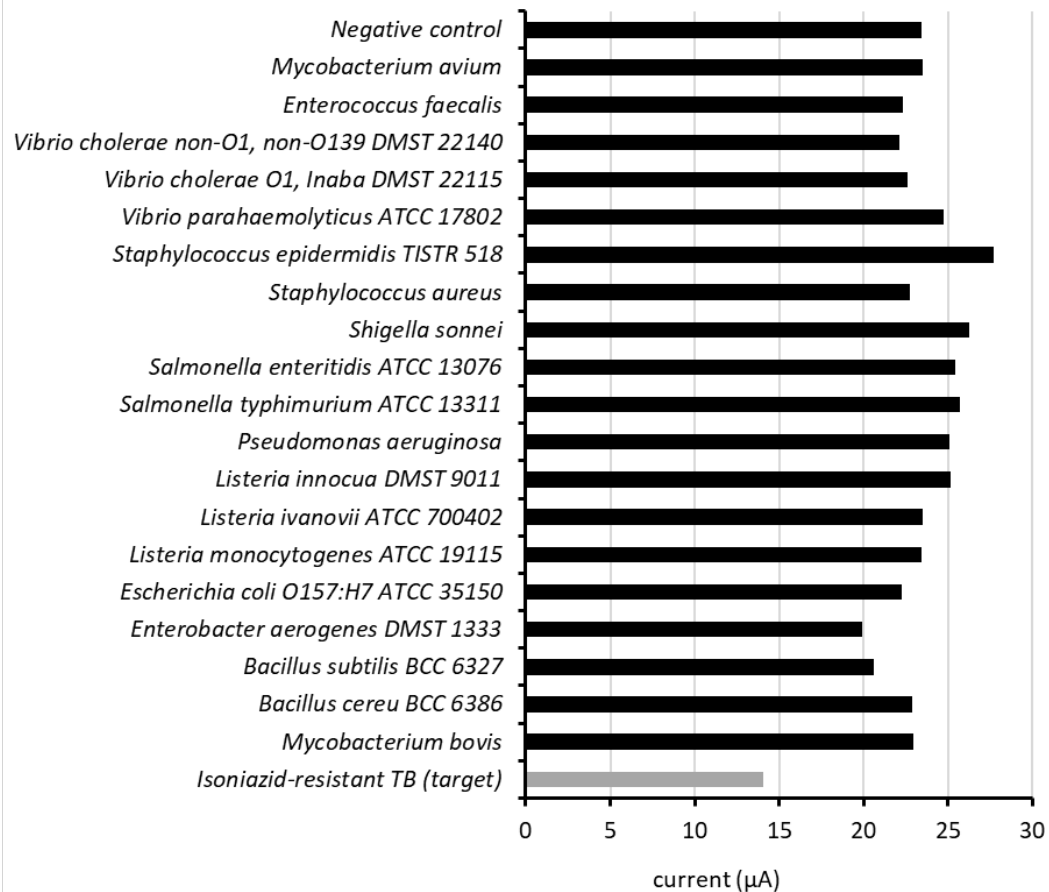
**รูปที่ 1.2.25** ผลทดสอบความไวของวิธีตรวจเชื้อวัณโรคที่ดื้อต่อยา INH กับตัวอย่างพลาสมิดดีเอ็นเอเปรียบเทียบระหว่าง ก) เครื่องตรวจวัดเคมีไฟฟ้าขนาดพกพา และ ข) วิธีการแยกสารพันธุกรรมด้วยกระแสไฟฟ้า

**ตารางที่ 1.2.10** ผลการประเมินความ precision ของวิธีตรวจเชื้อวัณโรคที่ดื้อต่อยา INH ด้วยเทคนิคแลมป์สัณนิพจน์กับการอ่านผลด้วยเครื่องตรวจวัดเคมีไฟฟ้าขนาดพกพา โดยทดสอบกับตัวอย่างพลาสมิดดีเอ็นเอที่ปริมาณ  $10^9$ ,  $10^8$ ,  $10^7$ ,  $10^6$ ,  $10^5$  copies

| Plasmid (copies) | Average current ( $\mu$ A) | Precision                |                      |
|------------------|----------------------------|--------------------------|----------------------|
|                  |                            | HORRAT (Horwitz's ratio) | Pass when HORRAT < 2 |
| 1,000,000,000    | 7.79                       | 0.61                     | Pass                 |
| 100,000,000      | 8.02                       | 0.79                     | Pass                 |
| 10,000,000       | 12.91                      | 0.59                     | Pass                 |
| 1,000,000        | 16.98                      | 0.64                     | Pass                 |
| 100,000          | 19.07                      | 0.38                     | Pass                 |

- **การทดสอบความจำเพาะ (specificity)**

การทดสอบความจำเพาะของวิธีแลมป์สัณนิพจน์กับตรวจสอบผลผลิตแลมป์ด้วยเครื่องตรวจวัดทางเคมีไฟฟ้าขนาดพกพา (mini-potentiostat) เปรียบเทียบกับเครื่องมาตรฐาน (standard potentiostat) และวิธีการแยกสารพันธุกรรมด้วยกระแสไฟฟ้า (gel electrophoresis) โดยทดสอบกับตัวอย่างดีเอ็นเอที่สกัดจากเชื้อในกลุ่มที่ก่อโรควัณโรค ได้แก่ *Mycobacterium tuberculosis* และ *Mycobacterium bovis* และเชื้อสายพันธุ์อื่นในกลุ่มของ mycobacterium ที่มีความใกล้เคียงแต่ไม่ก่อโรควัณโรคในคน (*Mycobacterium intracellulare*, *Mycobacterium fortuitum* และ *Mycobacterium avium*) นอกจากนี้ยังทดสอบกับเชื้อแบคทีเรียอื่นๆ ซึ่งเป็นเชื้อก่อโรคในคน พบว่าวิธีแลมป์ร่วมกับการอ่านผลด้วยเครื่องตรวจวัดทางเคมีไฟฟ้าขนาดพกพา (mini-potentiostat) ให้ผลบวกกับเชื้อวัณโรคดื้อต่อยา INH (isoniazid-resistant TB) เท่านั้น ซึ่งสอดคล้องกับผลการทดสอบด้วยการอ่านผลด้วยเครื่องมาตรฐาน (standard potentiostat) และวิธีการแยกสารพันธุกรรมด้วยกระแสไฟฟ้า (gel electrophoresis) แสดงถึงความจำเพาะของเทคนิคที่พัฒนาขึ้นดังรูปที่ 1.2.26 และตารางที่ 1.2.11



รูปที่ 1.2.26 ผลการทดสอบความจำเพาะของวิธีการตรวจเชื้อวัณโรคด้วย INH ด้วยเทคนิคแลมป์ สนิปร่วมกับการอ่านผลด้วยเครื่องตรวจวัดทางเคมีไฟฟ้าขนาดพกพา

ตารางที่ 1.2.11 ผลการทดสอบความจำเพาะของวิธีการตรวจเชื้อวัณโรคด้วย INH ด้วยเทคนิคแลมป์ ร่วมกับการอ่านผลด้วยเครื่องตรวจวัดทางเคมีไฟฟ้าขนาดพกพา เครื่องมาตรฐาน และวิธีการแยกสาร พันธุกรรมด้วยกระแสไฟฟ้า

| ชื่อเชื้อจุลินทรีย์                                | เครื่องตรวจวัดทางเคมีไฟฟ้าขนาดพกพา | เครื่องมาตรฐาน | วิธีการแยกสารพันธุกรรมด้วยกระแสไฟฟ้า |
|----------------------------------------------------|------------------------------------|----------------|--------------------------------------|
| <i>Mycobacterium bovis</i>                         | -                                  | -              | -                                    |
| <i>Bacillus cereu</i> BCC 6386                     | -                                  | -              | -                                    |
| <i>Bacillus subtilis</i> BCC 6327                  | -                                  | -              | -                                    |
| <i>Enterobacter aerogenes</i> DMST 1333            | -                                  | -              | -                                    |
| <i>Escherichia coli</i> O157:H7 ATCC 35150         | -                                  | -              | -                                    |
| <i>Listeria monocytogenes</i> ATCC 19115           | -                                  | -              | -                                    |
| <i>Listeria ivanovii</i> ATCC 700402               | -                                  | -              | -                                    |
| <i>Listeria innocua</i> DMST 9011                  | -                                  | -              | -                                    |
| <i>Pseudomonas aeruginosa</i>                      | -                                  | -              | -                                    |
| <i>Salmonella typhimurium</i> ATCC 13311           | -                                  | -              | -                                    |
| <i>Salmonella enteritidis</i> ATCC 13076           | -                                  | -              | -                                    |
| <i>Shigella sonnei</i>                             | -                                  | -              | -                                    |
| <i>Staphylococcus aureus</i>                       | -                                  | -              | -                                    |
| <i>Staphylococcus epidermidis</i> TISTR 518        | -                                  | -              | -                                    |
| <i>Vibrio parahaemolyticus</i> ATCC 17802          | -                                  | -              | -                                    |
| <i>Vibrio cholerae</i> O1, <i>Inaba</i> DMST 22115 | -                                  | -              | -                                    |
| <i>Vibrio cholerae non-O1, non-O139</i> DMST 22140 | -                                  | -              | -                                    |
| <i>Enterococcus faecalis</i>                       | -                                  | -              | -                                    |

หมายเหตุ; (+) คือ แสดงผลการทดสอบบวก และ (-) คือ แสดงผลการทดสอบลบ

#### ● การประเมินประสิทธิภาพของวิธี

ทดสอบกับตัวอย่างเชื้อวัณโรคที่แยกได้จากเสมหะของผู้ป่วย จำนวนทั้งสิ้น 218 ตัวอย่าง จากโรงพยาบาลศิริราช เปรียบเทียบกับผลจากการทดสอบด้วยวิธีมาตรฐาน (whole-genome sequencing) พบว่าวิธีแลมป์สนิปร่วมกับการอ่านผลด้วยเครื่องตรวจวัดทางเคมีไฟฟ้าขนาดพกพาเพื่อตรวจเชื้อวัณโรคด้วยยา INH มีค่าความไว (sensitivity) 100%, ความจำเพาะ (specificity) 95.52% และ ความถูกต้อง (accuracy) 98.62% ดังตารางที่ 1.2.12



ตารางที่ 1.2.12 แสดงผลการทดสอบชุดไพรเมอร์สำหรับการตรวจหายีนดื้อยา INH จำนวน 218 ตัวอย่าง

|                |     |                 |                 |              |
|----------------|-----|-----------------|-----------------|--------------|
| True positive  | 151 | Sensitivity (%) | Specificity (%) | Accuracy (%) |
| True negative  | 64  | 100%            | 95.52%          | 98.62%       |
| False positive | 3   |                 |                 |              |
| False negative | 0   |                 |                 |              |
| Total          | 218 |                 |                 |              |

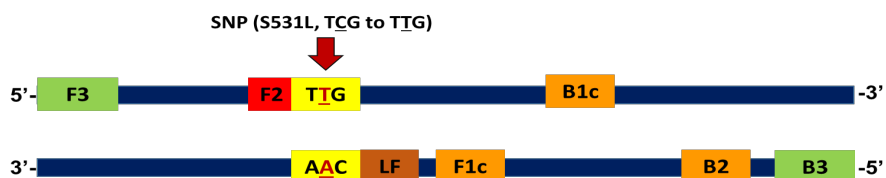
### 1.2.7 การพัฒนาเทคนิคแลมป์สนิปร่วมกับการปฏิกิริยาเคมีไฟฟ้าของการตรวจเชื้อวัณโรคที่ดื้อต่อยา rifampicin (RIF)

- ไพรเมอร์แลมป์สนิปสำหรับการตรวจเชื้อวัณโรคที่ดื้อต่อยา rifampicin (RIF)

การพัฒนาวิธีแลมป์สนิป (loop-mediated isothermal amplification - single nucleotide polymorphism; LAMP-SNP) และไพรเมอร์ที่นำมาใช้ในงานวิจัยนี้ ได้รับการออกแบบและวิจัยสำเร็จแล้วในโครงการการพัฒนาวิธีตรวจวินิจฉัยวัณโรคดื้อยาหลายขนานด้วยเทคนิคแลมป์ร่วมกับการตรวจวัดทางเคมีไฟฟ้าแบบเรียลไทม์ แหล่งทุนวิจัยสำนักงานพัฒนาวิทยาศาสตร์และเทคโนโลยีแห่งชาติ โดยออกแบบไพรเมอร์ที่จำเพาะต่อตำแหน่งที่เกิดการกลายพันธุ์ โดยมีการเปลี่ยนแปลงของเบสเพียงหนึ่งตำแหน่ง (single nucleotide polymorphism, SNP) ในยีนดื้อยา rifampicin ที่ตำแหน่งยีน *rpoB* มีการกลายพันธุ์ที่ตำแหน่ง S531L โดยมีการเปลี่ยนแปลงจากเบส C ไปเป็น T (TCG to TTG) แสดงในตารางที่ 1.2.13 และแผนภาพไพรเมอร์ รูปที่ 1.2.27 ตามลำดับ

ตารางที่ 1.2.13 แสดงชุดไพรเมอร์สำหรับตรวจตรวจเชื้อวัณโรคที่ดื้อต่อยา rifampicin (RIF)

| ไพรเมอร์                               | ลำดับเบส (5' – 3')                                                   | นิวคลีโอไทด์ที่เปลี่ยนไป             |
|----------------------------------------|----------------------------------------------------------------------|--------------------------------------|
| เอาท์เทอร์ ฟอร์เวิร์ด ไพรเมอร์ (F3)    | AGCCAGCTGAGCCAATTCATGGACC                                            | -                                    |
| เอาท์เทอร์ แบคเวิร์ด ไพรเมอร์ (B3)     | GATGAACCCGAACGGGTGA                                                  | -                                    |
| อินเนอร์ ฟอร์เวิร์ด สนิปไพรเมอร์ (FIP) | ACCTCCAGCCCGGCACGCTCACG-<br>TTTT-<br>GACCCACAAGCGCCGACTAC <u>T</u> G | 2 mismatch<br>เดิม GT เปลี่ยนเป็น AC |
| อินเนอร์ แบคเวิร์ด ไพรเมอร์ (BIP)      | ACGGCCGGATGTGCCCGATCG-TTTT-<br>GACAGCGAGCCGATCAGACCGA                | -                                    |
| สนิปลูปรไพรเมอร์ (LPF)                 | GACCGCCGGGCCCCAGCGCA <u>A</u> C                                      | -                                    |



รูปที่ 1.2.27 แสดงตำแหน่งไพรเมอร์แลมป์สนิปในการตรวจเชื้อวัณโรคที่ดื้อต่อยา rifampicin (RIF) ด้วยยีนเป้าหมาย *rpoB*

- องค์ประกอบและสภาวะที่เหมาะสมในการทำปฏิกิริยาแลมป์

องค์ประกอบและสภาวะที่เหมาะสมในการทำปฏิกิริยาแลมป์ได้รับการวิจัยสำเร็จแล้วในโครงการการพัฒนาวิธีตรวจวินิจฉัยวัณโรคด้วยเทคนิคแลมป์ร่วมกับการตรวจวัดทางเคมีไฟฟ้าแบบเรียลไทม์ แหล่งทุนวิจัยสำนักงานพัฒนาวิทยาศาสตร์และเทคโนโลยีแห่งชาติ โดยนำยาทดสอบแลมป์ ปริมาตร 25  $\mu$ L มีองค์ประกอบดังนี้

- เอาท์เทอร์ ฟอร์เวิร์ด ไพรเมอร์ ความเข้มข้น 0.2 ไมโครโมลาร์
  - เอาท์เทอร์ แบคเวิร์ด ไพรเมอร์ ความเข้มข้น 0.2 ไมโครโมลาร์
  - อินเนอร์ ฟอร์เวิร์ด สนิปูล์ไพรเมอร์ ความเข้มข้น 1.6 ไมโครโมลาร์
  - อินเนอร์ แบคเวิร์ด ไพรเมอร์ ความเข้มข้น 1.6 ไมโครโมลาร์
  - สนิปูล์ไพรเมอร์ ความเข้มข้น 0.4 ไมโครโมลาร์
  - บัฟเฟอร์ ความเข้มข้น 1 เท่า
  - สารดีออกซีนิวคลีโอไทด์ไตรฟอสเฟต ความเข้มข้น 1.2 มิลลิโมลาร์
  - สารละลายแมกนีเซียมซัลเฟต ความเข้มข้น 4 มิลลิโมลาร์
  - สารเบตาอิน ความเข้มข้น 0.6 โมลาร์
  - บีเอสทีดีเอ็นเอพอลิเมอร์เรส (*Bst* DNA polymerase) ปริมาณ 16 หน่วย
  - สารละลายดีเอ็นเอตัวอย่าง ปริมาณ 100 - 1,000 นาโนกรัม
- จากนั้นทำปฏิกิริยาแลมป์ที่อุณหภูมิ 65 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 60 นาที

- การหาความเข้มข้นที่เหมาะสมของตัวรีดอกซ์โมเลกุล

ผลการทดสอบพบว่า H33258 ที่ความเข้มข้น 300 ไมโครโมลาร์เป็นความเข้มข้นที่เหมาะสมที่ทำให้ค่ากระแสไฟฟ้าที่แตกต่างกันมากที่สุดระหว่างผลบวกและผลลบของเชื้อวัณโรคที่ดื้อต่อยา RIF แสดงดังตารางที่ 1.2.14

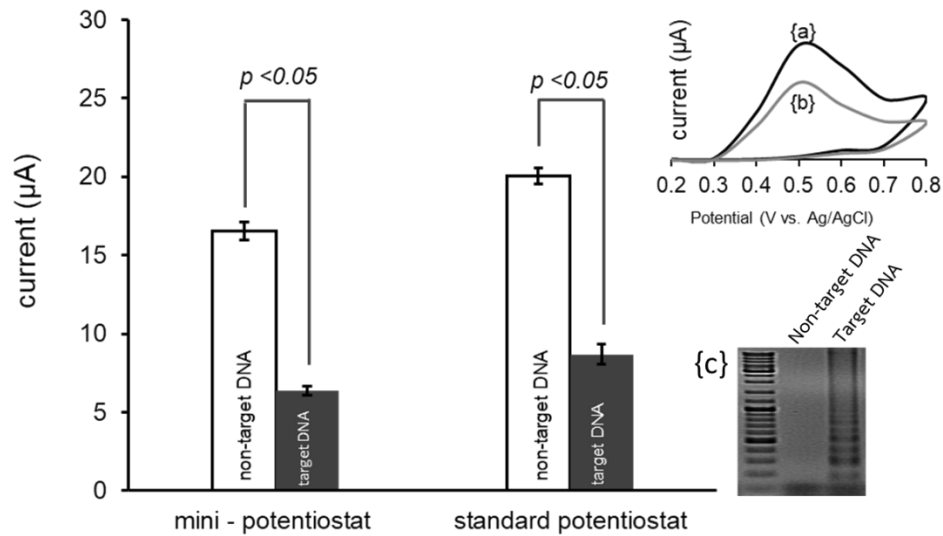
ตารางที่ 1.2.14 แสดงผลการตรวจวัดผลผลิตแลมป์เชื้อวัณโรคดื้อยา RIF ด้วยปฏิกิริยาเคมีไฟฟ้าโดยใช้ H33258 ที่ความเข้มข้น 200, 300, 400, 500 และ 600 ไมโครโมลาร์

| ความเข้มข้นของไฮสแต์ H33258<br>(ไมโครโมลาร์) | ค่ากระแสไฟฟ้าที่แตกต่างระหว่างผลบวกกับผลลบ<br>(ไมโครแอมแปร์) |
|----------------------------------------------|--------------------------------------------------------------|
| 200                                          | 8.46                                                         |
| 300                                          | 12.87                                                        |
| 400                                          | 10.47                                                        |
| 500                                          | 8.02                                                         |
| 600                                          | 5.06                                                         |

- ความสามารถของวิธีในการแยกระหว่างเชื้อวัณโรคที่ดื้อยา RIF และเชื้อวัณโรคสายพันธุ์ดั้งเดิม

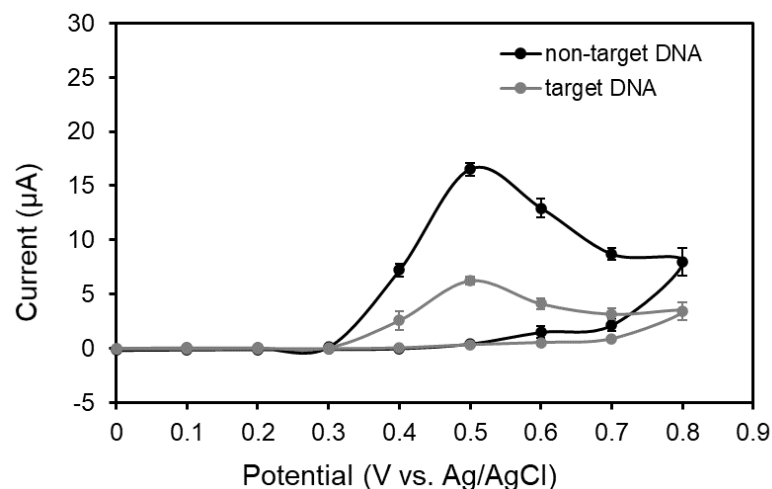
การทดสอบความสามารถของวิธีในการแยกความแตกต่างระหว่างเชื้อวัณโรคดื้อยา RIF และเชื้อวัณโรคสายพันธุ์ดั้งเดิม โดยทดสอบตัวอย่างพลาสมิดที่มียีน *rpoB* ที่ตำแหน่ง S531L ของเชื้อวัณโรคดื้อยา RIF ที่ปริมาณพลาสมิด  $10^7$  สำเนา (target DNA) และตัวอย่างพลาสมิดที่มียีน *rpoB* ที่ตำแหน่ง S531L ของเชื้อวัณโรคสายพันธุ์ดั้งเดิม ที่ปริมาณพลาสมิด  $10^9$  สำเนา (non-target DNA) ด้วยวิธีแลมป์ โดยทดสอบซ้ำจำนวน 10 รอบ หลังจากปฏิกิริยาแลมป์สิ้นสุดลง อ่านผลด้วยเครื่องตรวจวัดทางเคมีไฟฟ้าขนาดพกพา (mini-potentiostat) เปรียบเทียบกับเครื่องมาตรฐาน (standard potentiostat) และวิธีการแยกสารพันธุกรรมด้วยกระแสไฟฟ้า (gel electrophoresis) ซึ่งผลการทดสอบแสดงให้เห็นอย่างชัดเจนว่าวิธีแลมป์ร่วมกับการอ่านผลด้วยเครื่องตรวจวัดทางเคมีไฟฟ้าขนาดพกพา และเครื่องมาตรฐาน สามารถแยกผลการทดสอบระหว่างเชื้อวัณโรคดื้อยา RIF ที่ระดับขีดจำกัดการตรวจพบต่ำสุด คือ  $10^7$  สำเนา ออกจากเชื้อวัณโรคสายพันธุ์ดั้งเดิมที่ปริมาณพลาสมิดสูงถึง  $10^9$  สำเนา ซึ่งผลการทดสอบมีความแตกต่างกันอย่างมีนัยสำคัญทางสถิติ ( $p < 0.05$ ) โดยให้ผลบวกกับพลาสมิดที่มียีน *rpoB* ที่ตำแหน่ง S531L ของเชื้อวัณโรคดื้อยา RIF เท่านั้น และให้ผลลบกับพลาสมิดที่มียีน *rpoB* ที่ตำแหน่ง

S531L ของเชื้อวัณโรคสายพันธุ์ดั้งเดิมในทุกซ้ำการทดสอบ โดยให้ผลสอดคล้องกับการอ่านผลด้วยวิธีแยกสารพันธุกรรมด้วยกระแสไฟฟ้าบนแผ่นวุ้น (gel electrophoresis) ดังรูปที่ 1.2.28



รูปที่ 1.2.28 แสดงผลการตรวจวัดผลผลิตแลมบ์ด้วยปฏิกิริยาเคมีไฟฟ้าโดยใช้ H 33258 ที่ความเข้มข้น 300 ไมโครโมลาร์ โดยทดสอบกับผลผลิตแลมบ์ที่เป็นผลบวกซึ่งมีดีเอ็นเอเป้าหมายของเชื้อวัณโรคคือต่อยา RIF (target DNA) กับผลผลิตแลมบ์ที่เป็นผลลบที่ไม่มีดีเอ็นเอเป้าหมาย (non-target DNA) โดยใช้เครื่องตรวจวัดทางเคมีไฟฟ้าขนาดพกพา (mini-potentiostat) และเครื่องมาตรฐาน (standard potentiostat) โดย a แสดงลักษณะกราฟ Cyclic voltammogram ของผลลบ b แสดงลักษณะกราฟ Cyclic voltammogram ของผลบวก c แสดงผลการอ่านผลด้วยgel electrophoresis

โดยค่าศักย์ไฟฟ้าที่ให้ค่ากระแสไฟฟ้าของ Oxidation peak คือ 0.5 V เพราะฉะนั้นในการนำเครื่อง Mini-potentiostat ไปใช้ในการวัดตัวอย่างจริงนั้นจะต้องเขียนโปรแกรมให้ microcontroller ทำการหาค่ากระแสไฟฟ้าที่ศักย์ไฟฟ้า 0.5 V ก่อนนำมาเทียบกับ base line ตามการออกแบบ Firmware



**รูปที่ 1.2.29** แสดงผลการตรวจวัดผลผลิตแลมป์ที่เป็นผลบวกซึ่งมีดีเอ็นเอเป้าหมายของเชื้อวัณโรคต่อ ยา RIF (target DNA) กับผลผลิตแลมป์ที่เป็นผลลบที่ไม่มีดีเอ็นเอเป้าหมาย (non-target DNA) ด้วย ปฏิกิริยาเคมีไฟฟ้าโดยใช้ H 33258 ที่ความเข้มข้น 300 ไมโครโมลาร์ ด้วยเครื่องตรวจวัดทางเคมีไฟฟ้า ขนาดพกพา (mini-potentiostat)

- **ผลการทดสอบความไวของวิธี (sensitivity) และผลการทำซ้ำ (Repeatability)**

การทดสอบความไวของวิธี (sensitivity) เพื่อทดสอบว่าเครื่องตรวจวัดทางเคมีไฟฟ้าขนาดพกพา (mini-potentiostat) สามารถวัดค่าการเปลี่ยนแปลงของกระแสไฟฟ้าซึ่งสามารถแยกผลลบ (Negative) และผลบวก (Positive) ได้อย่างชัดเจน เมื่อจัดกลุ่มผลการทดสอบตามผลการวิเคราะห์ด้วยวิธีการแยก สารพันธุกรรมด้วยกระแสไฟฟ้า โดยจุดฟ้าคือค่ากระแสไฟฟ้าของตัวอย่างกลุ่มลบ (Negative) ที่ปริมาณพลาสมิด  $10^6$ ,  $10^5$  copies และจุดเหลืองคือค่ากระแสไฟฟ้าของตัวอย่างกลุ่มบวก (Positive) ที่ปริมาณพลาสมิด  $10^9$ ,  $10^8$ ,  $10^7$  copies โดยขีดจำกัดของการตรวจพบต่ำสุดของวิธี (Limit of Detection: LOD) คือ  $10^7$  copies ดังรูปที่ 1.2.30

ขีดจำกัดของการตรวจพบต่ำสุดของวิธีที่ปริมาณพลาสมิด  $10^7$  copies วัดค่ากระแสไฟฟ้า (10 ครั้ง) ได้เฉลี่ย 6.32  $\mu\text{A}$  และมีค่า SD คือ 0.28 ในการทดสอบ ได้มีการเลือกใช้ baseline 2 ค่า สำหรับ แปลผลการทดสอบตัวอย่างจริงเบื้องต้นที่ 40 ตัวอย่าง เพื่อเลือกค่า baseline ที่ให้ค่าการทดสอบถูกต้อง ที่สุด

- 1) baseline มีค่าเท่ากับ 7.17  $\mu\text{A}$  คำนวณจาก “baseline = Average current of LOD+ 3SD”
- 2) baseline มีค่าเท่ากับ 11.18  $\mu\text{A}$  คำนวณจาก ค่ากึ่งกลางระหว่างผลบวกและผลลบ “baseline= (Average current of  $10^7$  copies + Average current of  $10^6$  copies)/2”

**ตารางที่ 1.2.15** แสดงการเปรียบเทียบผลความถูกต้องของผลการทดสอบของวิธีเมื่อทดสอบกับตัวอย่างจริง 40 ตัวอย่าง ที่ค่า baseline ที่ต่างกัน 2 ค่าระหว่าง 7.17  $\mu\text{A}$  และ 11.18  $\mu\text{A}$

|                | ความถูกต้องของผลทดสอบ<br>เมื่อใช้ค่า baseline = 7.17 $\mu\text{A}$ | ความถูกต้องของผลทดสอบ<br>เมื่อใช้ค่า baseline = 11.18 $\mu\text{A}$ |
|----------------|--------------------------------------------------------------------|---------------------------------------------------------------------|
| True positive  | 13/20                                                              | 20/20                                                               |
| True negative  | 20/20                                                              | 20/20                                                               |
| False positive | 0/0                                                                | 0/0                                                                 |
| False negative | 7/0                                                                | 0/0                                                                 |

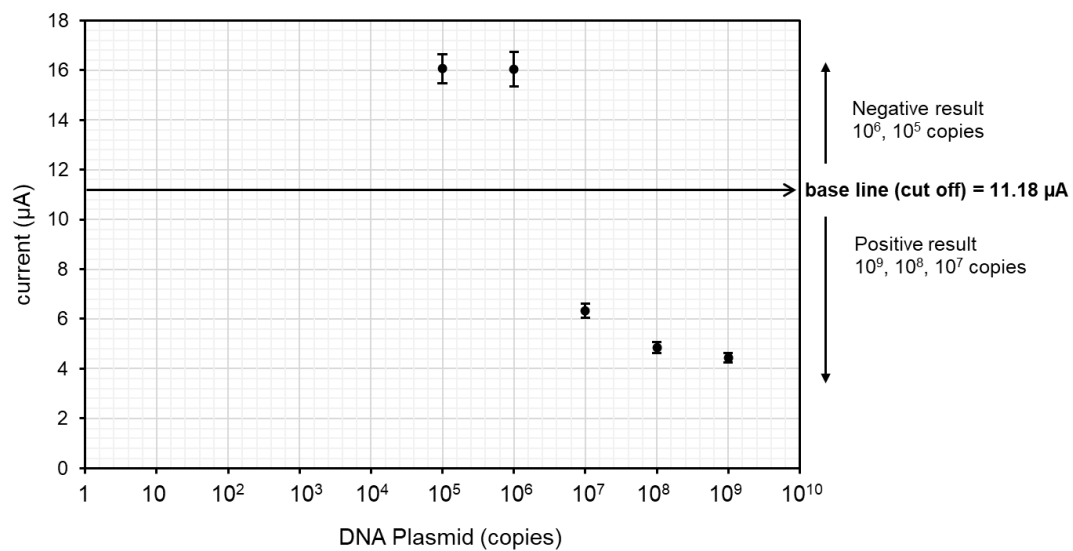
|       |    |    |
|-------|----|----|
| Total | 40 | 40 |
|-------|----|----|

โดยค่า baseline ที่ให้ความถูกต้องของผลการทดสอบทั้ง 40 ตัวอย่าง คือ 11.18  $\mu\text{A}$  แสดงผลตามตารางที่ 1.2.15 ซึ่งจะใช้เป็น Baseline (cut off) ในการโปรแกรมให้ microcontroller ตัดสินใจและแสดงผลตามการออกแบบ Firmware ดังนี้

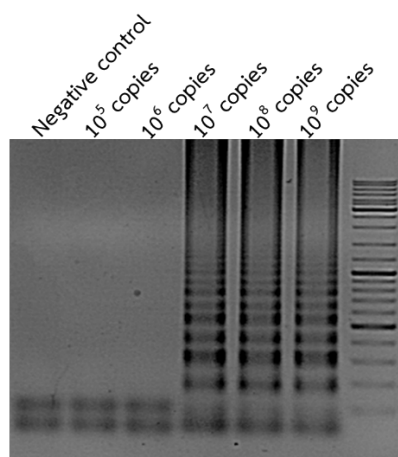
ผลบวก คือ ค่าที่วัดได้น้อยกว่าหรือเท่ากับค่า base line จะแสดงผลเป็น POS ซึ่งแสดงถึงพบเชื้อวัณโรคดื้อยา RIF มีการกลายพันธุ์ของยีน *rpoB* ที่ตำแหน่ง S531L

ผลลบ คือ ค่าที่วัดได้มากกว่าค่า base line จะแสดงผล NEG ซึ่งแสดงถึงไม่พบเชื้อวัณโรคดื้อยา RIF ที่มีการกลายพันธุ์ของยีน *rpoB* ที่ตำแหน่ง S531L

และจากการทดสอบซ้ำจำนวน 10 ครั้ง (Repeatability) ด้วยชีวไฟฟ้ากราฟิกรูป 1 ขึ้น/ครั้ง (ไม่ซ้ำกัน) และประเมินความ precision ใช้เกณฑ์ HORRAT(Horwitz's ratio) โดย precision ดี เมื่อ HORRAT <2 ซึ่งแสดงผลอย่างชัดเจนว่าวิธีนี้มีความ precision ดังตารางที่ 1.2.16



(ก)



(ข)

**รูปที่ 1.2.30** ผลทดสอบความไวของวิธีตรวจเชื้อวัณโรคที่ดื้อต่อยา RIF กับตัวอย่างพลาสมิดดีเอ็นเอเปรียบเทียบระหว่าง ก) เครื่องตรวจวัดเคมีไฟฟ้าขนาดพกพา และ ข) วิธีการแยกสารพันธุกรรมด้วยกระแสไฟฟ้า

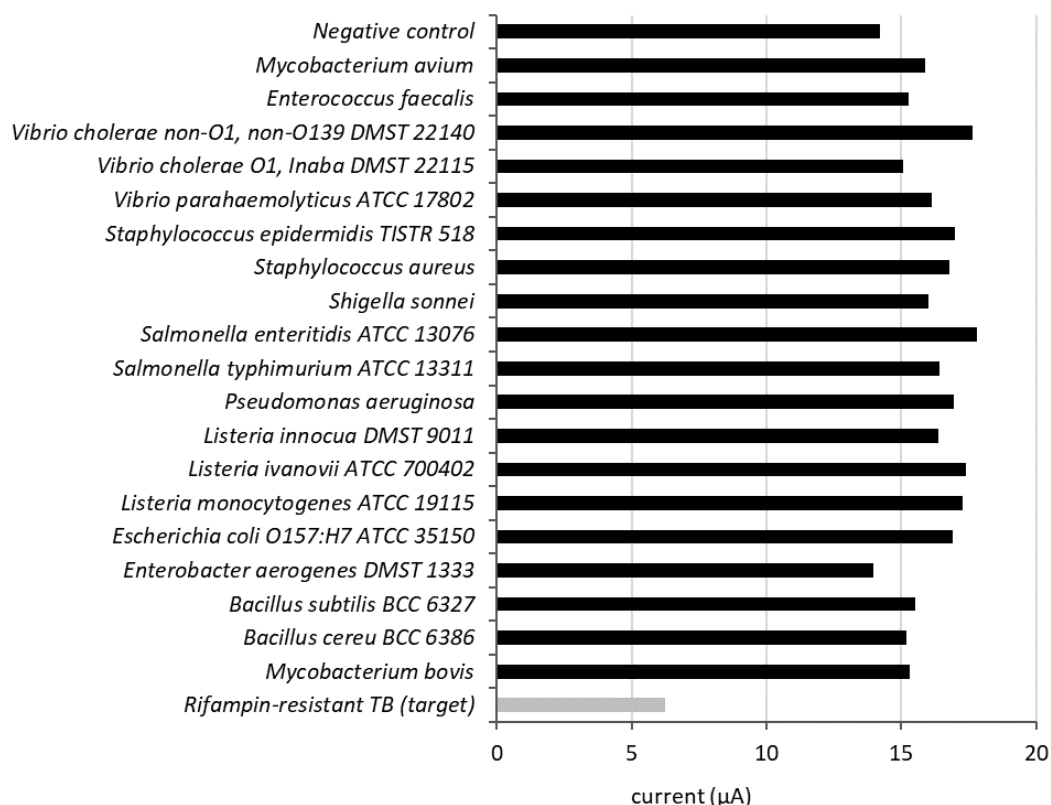
**ตารางที่ 1.2.16** ผลการประเมินความ precision ของวิธีตรวจเชื้อวัณโรคที่ดื้อต่อยา RIF ด้วยเทคนิคแลมป์สนิปร่วมกับการอ่านผลด้วยเครื่องตรวจวัดเคมีไฟฟ้าขนาดพกพา โดยทดสอบกับตัวอย่างพลาสมิดดีเอ็นเอที่ปริมาณ  $10^9$ ,  $10^8$ ,  $10^7$ ,  $10^6$ ,  $10^5$  copies

| Plasmid (copies) | Average current ( $\mu$ A) | Precision                |                      |
|------------------|----------------------------|--------------------------|----------------------|
|                  |                            | HORRAT (Horwitz's ratio) | Pass when HORRAT < 2 |
| 1,000,000,000    | 4.43                       | 0.98                     | Pass                 |
| 100,000,000      | 4.85                       | 1.21                     | Pass                 |
| 10,000,000       | 6.32                       | 1.09                     | Pass                 |
| 1,000,000        | 16.04                      | 0.67                     | Pass                 |
| 100,000          | 16.07                      | 0.43                     | Pass                 |

- **การทดสอบความจำเพาะ (specificity)**

การทดสอบความจำเพาะของวิธีแลมป์สนิปร่วมกับตรวจสอบผลผลิตแลมป์ด้วยเครื่องตรวจวัดทางเคมีไฟฟ้าขนาดพกพา (mini-potentiostat) เปรียบเทียบกับเครื่องมาตรฐาน (standard

potentiostat) และวิธีการแยกสารพันธุกรรมด้วยกระแสไฟฟ้า (gel electrophoresis) โดยทดสอบกับตัวอย่างดีเอ็นเอที่สกัดจากเชื้อในกลุ่มที่ก่อโรควัณโรค ได้แก่ *Mycobacterium tuberculosis* และ *Mycobacterium bovis* และเชื้อสายพันธุ์อื่นในกลุ่มของ mycobacterium ที่มีความใกล้เคียงแต่ไม่ก่อโรควัณโรคในคน (*Mycobacterium intracellulare*, *Mycobacterium fortuitum* และ *Mycobacterium avium*) นอกจากนี้ยังทดสอบกับเชื้อแบคทีเรียอื่นๆ ซึ่งเป็นเชื้อก่อโรคในคน พบว่าวิธีแลมป์รวมกับการอ่านผลด้วยเครื่องตรวจวัดทางเคมีไฟฟ้าขนาดพกพา (mini-potentiostat) ให้ผลบวกกับเชื้อวัณโรคดื้อยา RIF (rifampin-resistant TB) เท่านั้น ซึ่งสอดคล้องกับผลการทดสอบด้วยการอ่านผลด้วยเครื่องมาตรฐาน (standard potentiostat) และวิธีการแยกสารพันธุกรรมด้วยกระแสไฟฟ้า (gel electrophoresis) แสดงถึงความจำเพาะของเทคนิคที่พัฒนาขึ้นดังรูปที่ 1.2.27 และตารางที่ 1.2.17



รูปที่ 1.2.27 ผลการทดสอบความจำเพาะของวิธีการตรวจเชื้อวัณโรคดื้อยา INH ด้วยเทคนิคแลมป์ สนิปร่วมกับการอ่านผลด้วยเครื่องตรวจวัดทางเคมีไฟฟ้าขนาดพกพา

ตารางที่ 1.2.17 ผลการทดสอบความจำเพาะของวิธีการตรวจเชื้อวัณโรคดื้อยา RIF ด้วยเทคนิคแลมป์ ร่วมกับการอ่านผลด้วยเครื่องตรวจวัดทางเคมีไฟฟ้าขนาดพกพา เครื่องมาตรฐาน และวิธีการแยกสารพันธุกรรมด้วยกระแสไฟฟ้า



| ชื่อเชื้อจุลินทรีย์                                | เครื่องตรวจวัดทางเคมีไฟฟ้าขนาดพกพา | เครื่องมาตรฐาน | วิธีการแยกสารพันธุกรรมด้วยกระแสไฟฟ้า |
|----------------------------------------------------|------------------------------------|----------------|--------------------------------------|
| <i>Mycobacterium bovis</i>                         | -                                  | -              | -                                    |
| <i>Bacillus cereu</i> BCC 6386                     | -                                  | -              | -                                    |
| <i>Bacillus subtilis</i> BCC 6327                  | -                                  | -              | -                                    |
| <i>Enterobacter aerogenes</i> DMST 1333            | -                                  | -              | -                                    |
| <i>Escherichia coli</i> O157:H7 ATCC 35150         | -                                  | -              | -                                    |
| <i>Listeria monocytogenes</i> ATCC 19115           | -                                  | -              | -                                    |
| <i>Listeria ivanovii</i> ATCC 700402               | -                                  | -              | -                                    |
| <i>Listeria innocua</i> DMST 9011                  | -                                  | -              | -                                    |
| <i>Pseudomonas aeruginosa</i>                      | -                                  | -              | -                                    |
| <i>Salmonella typhimurium</i> ATCC 13311           | -                                  | -              | -                                    |
| <i>Salmonella enteritidis</i> ATCC 13076           | -                                  | -              | -                                    |
| <i>Shigella sonnei</i>                             | -                                  | -              | -                                    |
| <i>Staphylococcus aureus</i>                       | -                                  | -              | -                                    |
| <i>Staphylococcus epidermidis</i> TISTR 518        | -                                  | -              | -                                    |
| <i>Vibrio parahaemolyticus</i> ATCC 17802          | -                                  | -              | -                                    |
| <i>Vibrio cholerae</i> O1, <i>Inaba</i> DMST 22115 | -                                  | -              | -                                    |
| <i>Vibrio cholerae non-O1, non-O139</i> DMST 22140 | -                                  | -              | -                                    |
| <i>Enterococcus faecalis</i>                       | -                                  | -              | -                                    |

หมายเหตุ; (+) คือ แสดงผลการทดสอบบวก และ (-) คือ แสดงผลการทดสอบลบ

#### ● การประเมินประสิทธิภาพของวิธี

ทดสอบกับตัวอย่างเชื้อวัณโรคที่แยกได้จากเสมหะของผู้ป่วย จำนวนทั้งสิ้น 210 ตัวอย่าง จากโรงพยาบาลศิริราช เปรียบเทียบกับผลจากการทดสอบด้วยวิธีมาตรฐาน (whole-genome sequencing) พบว่าวิธีแลมป์สนิปร่วมกับการอ่านผลด้วยเครื่องตรวจวัดทางเคมีไฟฟ้าขนาดพกพาเพื่อตรวจเชื้อวัณโรคด้วยยา RIF มีค่าความไว (sensitivity) 100%, ความจำเพาะ (specificity) 95.65% และ ความถูกต้อง (accuracy) 97.14% ดังตารางที่ 1.2.18

ตารางที่ 1.2.18 แสดงผลการทดสอบชุดไพรเมอร์สำหรับการตรวจหาอีโนดื้อยา RIF จำนวน 210 ตัวอย่าง

|                |     |                 |                 |              |
|----------------|-----|-----------------|-----------------|--------------|
| True positive  | 72  | Sensitivity (%) | Specificity (%) | Accuracy (%) |
| True negative  | 132 | 100%            | 95.65%          | 97.14%       |
| False positive | 6   |                 |                 |              |
| False negative | 0   |                 |                 |              |
| Total          | 210 |                 |                 |              |

- **กรรมวิธีการตรวจเชื้อวัณโรคและวัณโรคดื้อยา**

ขั้นตอนของกรรมวิธีการตรวจเชื้อวัณโรคและวัณโรคดื้อยา ด้วยเทคนิคแลมป์สนิปร่วมกับการอ่านผลด้วยเครื่องตรวจวัดเคมีไฟฟ้าขนาดพกพา

1) เตรียมสารละลายดีเอ็นเอที่สกัดได้จากตัวอย่างที่ต้องการทดสอบ เช่น เสมหะ เลือด หรือโคลนิจากการเพาะเลี้ยงเชื้อ ด้วยวิธีการสกัดที่นิยมใช้กันทั่วไป

2) เติมตัวอย่างดีเอ็นเอ 2 ไมโครลิตร ลงในน้ำยาทดสอบแลมป์ 23 ไมโครลิตร ในหลอดขนาด 0.2 ไมโครลิตร และผสมให้เข้ากัน จากนั้นปิดด้านบนของสารทดสอบโดยเติมน้ำมันแร่ปริมาตร 15 ไมโครลิตร

**ข้อแนะนำ** ถ้าใช้เครื่อง thermal cycler หรือ heating Block ที่มีส่วนควบคุมอุณหภูมิที่ฝาไม่ต้องเติมน้ำมันแร่

3) นำหลอดทดสอบไปบ่มที่อุณหภูมิและเวลาที่เหมาะสมโดยใช้เครื่องให้ความร้อนแบบแห้ง (Heating Block) หรือเครื่อง thermal cycler หรือเครื่อง heating Block ที่มีส่วนควบคุมอุณหภูมิที่ฝา จะได้ผลผลิตแลมป์

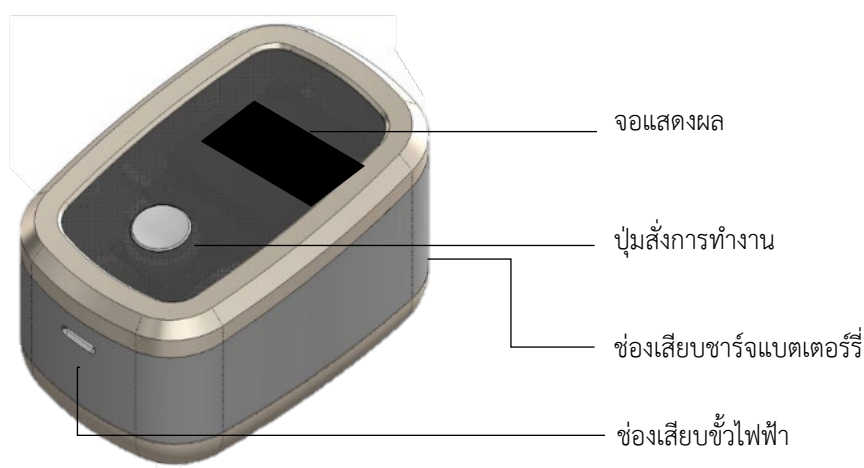
A. น้ำยาทดสอบสำหรับตรวจเชื้อวัณโรค ให้ใช้อุณหภูมิ 65 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 60 นาที

- B. นํ้ายาทดสอบสำหรับตรวจเชื้อวัณโรคดื้อยา INH ให้ใช้อุณหภูมิ 65 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 75 นาที
  - C. นํ้ายาทดสอบสำหรับตรวจเชื้อวัณโรคดื้อยา RIF ให้ใช้อุณหภูมิ 65 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 60 นาที
- 4) นำผลผลิตแลมป์ 5 ไมโครลิตร ผสมกับสารประกอบรีดอกซ์ H33258 ปริมาตร 50 ไมโครลิตร
- A. นํ้ายาทดสอบสำหรับตรวจเชื้อวัณโรค ให้ใช้สารประกอบรีดอกซ์ H33258 ความเข้มข้น 600 ไมโครโมลาร์ ใน 100 มิลลิโมลาร์ ฟอสเฟสบัฟเฟอร์ (พีเอช 7.4)
  - B. นํ้ายาทดสอบสำหรับตรวจเชื้อวัณโรคดื้อยา INH ให้ใช้สารประกอบรีดอกซ์ H33258 ความเข้มข้น 400 ไมโครโมลาร์ ใน 100 มิลลิโมลาร์ ฟอสเฟสบัฟเฟอร์ (พีเอช 7.4)
  - C. นํ้ายาทดสอบสำหรับตรวจเชื้อวัณโรคดื้อยา RIF ให้ใช้สารประกอบรีดอกซ์ H33258 ความเข้มข้น 300 ไมโครโมลาร์ ใน 100 มิลลิโมลาร์ ฟอสเฟสบัฟเฟอร์ (พีเอช 7.4)

5) หยด 50 ไมโครลิตร ของสารผสมลงบนบริเวณวงกลมของข้อไฟฟ้าซึ่งเสียบเข้ากับตัวเครื่องตรวจวัดและกดอ่านผล สามารถอ่านผลผ่านหน้าจอ LCD ซึ่งแสดงผลของการตรวจพบเชื้อ (*POS*) และไม่พบเชื้อ (*NEG*) หากผลหน้าจอปรากฏ  ให้ทำการทดสอบซ้ำอีกครั้ง

หมายเหตุ วิธีการใช้งานตามหัวข้อ การใช้งานเครื่องวัดเคมีไฟฟ้าขนาดพกพา

การใช้งานเครื่องวัดเคมีไฟฟ้าขนาดพกพา



ก. ทุกครั้งที่เริ่มใช้งานเครื่องต้องเสียบอะแดปเตอร์ที่ช่องเสียบชาร์จแบตเตอรี่ รอ 5 นาทีเพื่อให้เครื่องเริ่มต้นการทำงาน (Initial)

ข. เสียบขั้วไฟฟ้าแล้วหยดสารตัวอย่าง

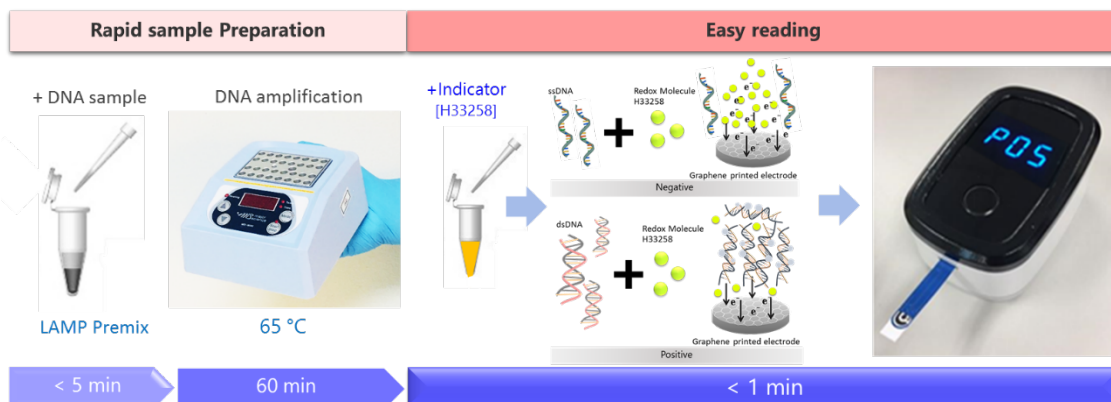
ค. กดปุ่มสั่งการทำงานค้างไว้ จนกว่าจะมีเครื่องหมายลบสีฟ้าปรากฏที่จอแสดงผล — — —

ง. เครื่องจะเข้าสู่โหมดการวัด โดยจะปรากฏเครื่องหมายลบสีฟ้ากะพริบที่จอแสดงผล ใช้เวลาในการประมวลผล 40 วินาที

จ. ผลการวัดค่าสารตัวอย่างจะแสดงที่จอแสดงผลเป็นเวลา 5 วินาที โดยแสดงเป็นข้อความ *NEG* หรือ *POS*

หมายเหตุ การชาร์จแบตเตอรี่ กรณีนำเครื่องไปใช้งานภาคสนาม

- 1) นำอะแดปเตอร์มาเสียบที่ช่องชาร์จแบตเตอรี่จะมีไฟสีแดงปรากฏออกมาทางช่องดังกล่าว
- 2) ทำการชาร์จแบตเตอรี่จนกว่าไฟสีแดงที่ปรากฏออกมาทางช่องชาร์จแบตเตอรี่ดับ แสดงว่าแรงดันไฟของแบตเตอรี่เต็ม พร้อมใช้งาน



รูปที่ 1.2.28 แสดงขั้นตอนการตรวจวัดเชื้อวัณโรคและวัณโรคดื้อยา

### สรุปผลการดำเนินการวิจัย

การพัฒนาไบโอเซนเซอร์โดยอาศัยหลักการของเทคนิคแลมป์ร่วมกับการอ่านผลด้วยขั้วไฟฟ้ากราฟีนและเครื่องตรวจวัดทางเคมีไฟฟ้าขนาดพกพาสำหรับการตรวจเชื้อแบคทีเรีย *Salmonella spp.* เชื้อก่อโรคในอาหารที่เป็นปัญหาสำคัญในอุตสาหกรรมการผลิตอาหาร รวมทั้งทำการพัฒนาประสิทธิภาพการตรวจเชื้อวัณโรคและเชื้อวัณโรคดื้อยาให้มีความไวและความแม่นยำให้ดีกว่าผลงานวิจัยเดิมที่เคยได้รับทุนวิจัยจากสำนักงานการวิจัย

แห่งชาติ (วช.) โดยออกแบบไพรเมอร์สำหรับเทคนิคแลมป์ขั้นใหม่ สำหรับการตรวจเชื้อ *Salmonella* spp ไพรเมอร์ออกแบบจากยีน *ihvA* และสถานะของปฏิกิริยาแลมป์ที่เหมาะสมคือที่อุณหภูมิ 65 องศาเซลเซียส 60 นาที โดยเมื่อนำผลผลิตแลมป์ไปผสมกับสารรีดอกซ์โมเลกุล Hoechst33258 แล้วหยดลงบนขั้วไฟฟ้ากราฟีน และอ่านผลด้วยเครื่องตรวจวัดทางเคมีไฟฟ้าขนาดพกพา พบว่าสามารถตรวจหาเชื้อได้ไว (sensitive) ถึง 10 CFU/mL รูปแบบการตรวจด้วยเทคนิคแลมป์ร่วมกับเทคนิคเคมีไฟฟ้าแบบดังกล่าวเหมาะสำหรับเป็นอุปกรณ์ตรวจแบบ point-of-care สำหรับตรวจหาการปนเปื้อนของเชื้อในอาหารในสถานที่จริงหรือภาคสนามได้ เนื่องจากให้ผลการตรวจเชื้อที่มีประสิทธิภาพสูง และด้วย platform เดียวกันนี้ได้นำมาใช้ในการตรวจเชื้อวัณโรค *Mycobacterium tuberculosis* (MTB) โดยสามารถตรวจหาเชื้อที่ปริมาณดีเอ็นเอน้อยที่สุดที่ 1 พิโคกรัม หรือเท่ากับ 40 จีโนม ซึ่งถือว่ามีความไวในการตรวจสูงมาก เทียบเท่ากับวิธีแลมป์ร่วมกับแผ่นจุ่มวัดอย่างง่ายที่ได้เคยวิจัยมาก่อนหน้านี้ และจากผลการทดสอบตัวอย่างเสมหะ 104 ตัวอย่าง พบว่ามีค่าความถูกต้องแม่นยำถึง 100% มีค่าความไวที่ 100% และมีค่าความจำเพาะที่ 100%

ในปัจจุบันการตรวจเชื้อวัณโรคดียิ่งจะใช้วิธีการเพาะเชื้อและดูผลการตอบสนองต่อยา แต่วิธีดังกล่าวใช้เวลานานหลายสัปดาห์และต้องใช้เครื่องมือขนาดใหญ่ คณะผู้วิจัยจึงได้พัฒนาวิธีแลมป์สนิป (LAMP - single nucleotide polymorphism; LAMP-SNP) เพื่อตรวจเชื้อวัณโรคสายพันธุ์ที่ดื้อต่อยา isoniazid (INH) และ rifampin (RIF) โดยเทคนิคแลมป์สนิปสำหรับการตรวจเชื้อวัณโรคดื้อยา INH ใช้ยีน *katG* ที่ตำแหน่ง (S315T) เป็นตำแหน่งเป้าหมายในการออกแบบไพรเมอร์ และวิธีการตรวจเชื้อวัณโรคดื้อยา RIF ใช้ยีน *rpoB* ที่ตำแหน่ง (S531L) เป็นตำแหน่งเป้าหมายในการออกแบบไพรเมอร์ จากผลการทดสอบตัวอย่างผู้ป่วยจากโรงพยาบาลด้วยวิธีแลมป์สนิปร่วมกับการอ่านผลด้วยเทคนิคเคมีไฟฟ้าพบว่าสามารถตรวจเชื้อวัณโรคดื้อยา INH ได้ถูกต้องแม่นยำถึง 98.62% มีค่าความไวที่ 100% และมีค่าความจำเพาะที่ 95.52% เมื่อเปรียบเทียบกับวิธีมาตรฐานการเพาะเชื้อ 218 ตัวอย่าง ส่วนการตรวจเชื้อวัณโรคดื้อยา RIF ด้วยเทคนิคแลมป์สนิป-เคมีไฟฟ้ามีค่าความถูกต้องแม่นยำถึง 97.14% ค่าความไวที่ 100% และค่าความจำเพาะที่ 95.65 % จากตัวอย่างทั้งหมด 210 ตัวอย่าง ซึ่งจากผลการวิจัยจะเห็นได้ว่าเทคโนโลยีแลมป์ร่วมกับการอ่านผลด้วยขั้วไฟฟ้ากราฟีนและเครื่องตรวจวัดทางเคมีไฟฟ้าขนาดพกพาที่พัฒนาขึ้นนี้เป็นวิธีที่รวดเร็วใช้เวลาเพียง 1 ชั่วโมง มีความไว และความจำเพาะสูง ง่ายต่อการใช้งาน ซึ่งจะสามารถขยายผลไปสู่การตรวจวินิจฉัยในห้องปฏิบัติการที่มีงบประมาณสูงและห้องปฏิบัติการที่มีงบประมาณจำกัดได้ เป็นการช่วยแก้ปัญหาการไม่ได้เข้าสู่ระบบการรักษาของกลุ่มผู้ป่วยจากการไม่ได้รับการตรวจพบ และเป็นประโยชน์สำหรับการวางแผนแนวทางการรักษาผู้ป่วยให้มีประสิทธิภาพมากยิ่งขึ้น อีกทั้งยังสามารถใช้ตรวจซ้ำได้บ่อย ซึ่งจะสามารถช่วยควบคุมหรือลดอัตราการเกิดวัณโรคดื้อยาได้อีกทางหนึ่ง

จากการทดสอบเครื่องตรวจวัดทางเคมีไฟฟ้าขนาดพกพาพร้อมกับชีวไฟฟ้าแบบพิมพ์กราฟีนแบบใช้แล้วทิ้ง สร้างด้วยเทคโนโลยีการพิมพ์แบบไฮบริดในการตรวจวัดผลผลิตแลมเบี่ย พบสิ่งที่สามารถพัฒนาเพื่อให้มีความสมบูรณ์ยิ่งขึ้นและตอบโจทย์การใช้งานที่ต้องตรวจตัวอย่างจำนวนมากและระบบบริการตรวจวิเคราะห์ที่ต้องรายงานผลให้ลูกค้า (service) คือการส่งออกข้อมูลจากตัวเครื่องมือเข้าสู่ระบบการรายงานผล เช่น การใช้งานร่วมกับ application บนมือถือ ipad หรือคอมพิวเตอร์ ทั้งนี้ทางทีมวิจัยให้เป็นข้อเสนอแนะของงานวิจัยที่จะพัฒนาต่อได้จากต้นแบบผลิตภัณฑ์นี้

### 1.3 เทคโนโลยีกราฟีนสำหรับอุปกรณ์กักเก็บพลังงาน (Graphene Technology for Energy Storage and Conversion)

#### 1.3.1 การสังเคราะห์กราฟีนสำหรับอุปกรณ์กักเก็บพลังงาน (Graphene synthesis for Energy Storage and Conversion)

ทีมวิจัยได้ทำการสังเคราะห์รีดิวซ์กราฟีนออกไซด์ที่ผ่านการโด๊ปด้วยไนโตรเจนเพื่อใช้เป็นวัสดุขั้วอิเล็กโทรดของอุปกรณ์กักเก็บพลังงานโดยได้ศึกษาอัตราส่วนที่เหมาะสมของการโด๊ปด้วยไนโตรเจน ก่อนนำมาเตรียมเป็นหมึกนำไฟฟ้าและขั้วอิเล็กโทรด นอกจากนี้ในการเตรียมหมึกนำไฟฟ้าและขั้วอิเล็กโทรดดังกล่าวทีมวิจัยได้มีการผสมท่อคาร์บอนนาโน (CNT) รวมถึงการสังเคราะห์ชั้นฟิล์มโคพอลิเมอร์ของพอลิอะนิลีนและพาราฟินิลลีนไดเอมีนบนรีดิวซ์กราฟีนออกไซด์เพื่อเพิ่มประสิทธิภาพให้กับตัวเก็บประจุยิ่งยวด นอกจากนี้ทีมวิจัยยังได้ทำการพัฒนาวัสดุผสม Nitrogen-doped 2D graphene/Sulfur/CNTs เพื่อใช้เป็นขั้วแคโทดสำหรับแบตเตอรี่ลิเทียมซัลเฟอร์ตามลำดับ และทำการตรวจสอบคุณลักษณะที่สำคัญด้วยเทคนิคต่างๆซึ่งมีรายละเอียดดังนี้

##### 1.3.1.1 การสังเคราะห์รีดิวซ์กราฟีนออกไซด์ที่ผ่านการโด๊ปด้วยไนโตรเจน (nitrogen-doped reduced graphene oxide, x-N-rGO) ด้วยกระบวนการไฮโดรเทอร์มอล (Hydrothermal)

นำกราฟีนออกไซด์ (Graphene oxide, GO) 1.0 กรัม ผสมลงในน้ำกำจัดไอออนปริมาตร 20 มิลลิลิตร หลังจากนั้นเติม 0 5 10 15 และ 20 มิลลิลิตร ของ 30% แอมโมเนียมไฮดรอกไซด์ ( $\text{NH}_4\text{OH}$ ) กำหนดให้ตัวอย่างมีชื่อเป็น rGO 5-N-rGO 10-N-rGO 15-N-rGO และ 20-N-rGO ตามลำดับ จากนั้นเทสารละลายผสมลงใน Autocave Teflon Stainless line ปริมาตร 100 มิลลิลิตร แล้วจึงนำไปเข้าเตาอบที่อุณหภูมิ 180 องศาเซลเซียส เป็นระยะเวลา 12 ชั่วโมง จะได้ ไนโตรเจนโดปกราฟีนออกไซด์ที่ถูกรีดิวซ์ (Nitrogen-doped reduced graphene oxide, N-rGO) หลังจากนั้นนำ N-rGO ที่ได้ไปกรองและล้างด้วยน้ำกำจัดไอออนเพื่อกำจัดแอมโมเนียส่วนเกินออก สุดท้ายนำไปอบที่อุณหภูมิ 80 องศาเซลเซียส เป็นระยะเวลา 1 ชั่วโมง แล้วจึงนำไปเตรียมเป็นหมึกนำไฟฟ้าตามขั้นตอนต่อไป

##### 1.3.1.2 การเตรียมหมึกนำไฟฟ้าและขั้วไฟฟ้าของไนโตรเจนโดปรีดิวซ์กราฟีนออกไซด์ (x-N-rGO) และการเตรียมขั้วไฟฟ้า

นำ x-N-rGO ปริมาณ 3.75 กรัม ผสมคาร์บอนแบล็ค (Carbon black) 0.5 กรัม และ PVDF 0.75 กรัม เทลงในท่อสแตนเลสสำหรับการบดด้วยเทคนิคบอลมิล (Ball-mill technique) จากนั้นเติมตัวทำละลาย

N-Methyl-2-pyrrolidone (NMP) ปริมาตร 40 มิลลิลิตร ปิดฝาห้องสแตนเลสให้สนิท จากนั้นนำไปบอลมิลด้วยอัตราเร็วรอบ 1000 rpm เป็นเวลา 2 ชั่วโมง จนกระทั่งได้หมึกนำไฟฟ้า x-N-rGO นำหมึกที่ได้เทลงบนแผ่นกระดาษคาร์บอนไฟเบอร์ (Carbon fiber paper, CP) จากนั้นปาดหมึกให้สม่ำเสมอทั่วทั้งแผ่น CP นำไปอบที่อุณหภูมิ 80 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 15 นาที จากนั้นทำการเจาะแผ่น CP ที่มี x-N-rGO เคลือบอยู่ ให้มีเส้นผ่านศูนย์กลาง 1.55 ซม. จะได้ขั้วไฟฟ้าสำหรับตัวเก็บประจุไฟฟ้า

#### 1.3.1.3 การเตรียมหมึกนำไฟฟ้าและขั้วไฟฟ้าของท่อคาร์บอนนาโน (CNT) ผสมไนโตรเจนได้ปรีดีออกไซด์ (x-N-rGO) และการเตรียมขั้วไฟฟ้า

นำ CNT ผสม x-N-rGO ในอัตราส่วนของ CNT เท่ากับ 1%, 3%, 5%, และ 7% (โดยน้ำหนัก) โดยให้มีปริมาณรวมเท่ากับ 3.75 กรัม จากนั้นผสมกับคาร์บอนแบล็ค 0.5 กรัม และ PVDF 0.75 กรัม เทลงในห้องสแตนเลสสำหรับทำการบดด้วยเทคนิคบอลมิล (Ball-mill technique) จากนั้นเติมตัวทำละลาย NMP ปริมาตร 70 มิลลิลิตร ปิดฝาห้องสแตนเลสให้สนิท จากนั้นนำไปบอลมิลด้วยอัตราเร็วรอบ 1000 rpm เป็นเวลา 2 ชั่วโมง จนกระทั่งได้หมึกนำไฟฟ้า x-N-rGO นำหมึกที่ได้เทลงบนแผ่นกระดาษคาร์บอนไฟเบอร์ (Carbon fiber paper, CP) จากนั้นปาดหมึกให้สม่ำเสมอทั่วทั้งแผ่น CP นำไปอบที่อุณหภูมิ 80 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 15 นาที จากนั้นทำการเจาะแผ่น CP ที่มี CNT + x-N-rGO เคลือบอยู่ ให้มีเส้นผ่านศูนย์กลาง 1.55 เซนติเมตร จะได้ขั้วไฟฟ้าสำหรับตัวเก็บประจุไฟฟ้า

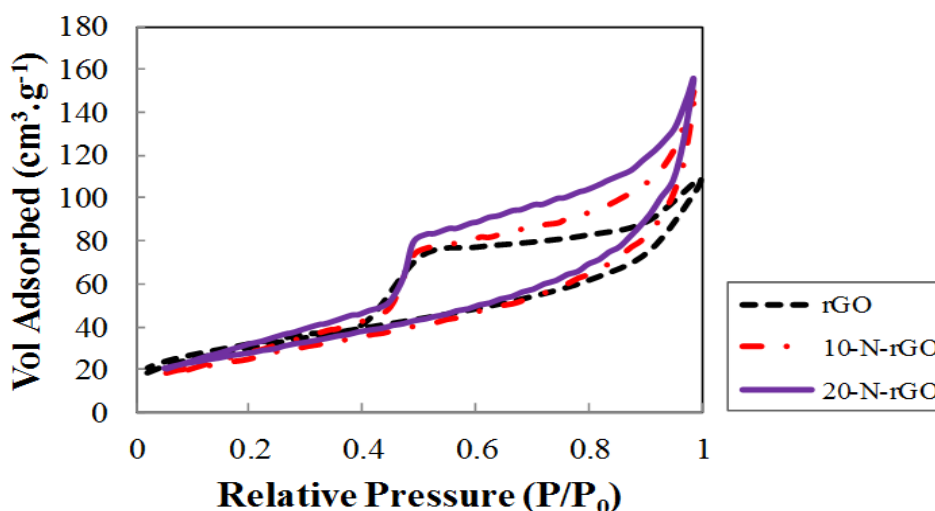
#### 1.3.1.4 การเตรียมขั้วไฟฟ้าด้วยการสังเคราะห์ชั้นโคพอลิเมอร์ของพอลิอะนิลีนและพาราฟีนิลีนไดเอมีนบนรีดิวซ์กราฟีนออกไซด์ที่ผ่านการโดปด้วยไนโตรเจน (Poly(ANI-co-p-PPDA)/N-rGO)

การสร้างชั้นฟิล์มโคพอลิเมอร์ของพอลิอะนิลีนและพาราฟีนิลีนไดเอมีนบนรีดิวซ์กราฟีนออกไซด์ที่ผ่านการโดปด้วยไนโตรเจน (Poly(ANI-co-p-PPDA)/N-rGO) ด้วยกระบวนการไซคลิกอิเล็กโตรพอลิเมอไรเซชัน (Cyclic electropolymerization) เริ่มต้นโดยการนำแผ่นฐานรอง (Substrate) ที่เคลือบด้วย N-rGO เพื่อใช้เป็นขั้วทำงาน และใช้แท่งแกรไฟต์และขั้วซิลเวอร์/ซิลเวอร์คลอไรด์ (Ag/AgCl) เป็นขั้วไฟฟ้าช่วยและขั้วอ้างอิงตามลำดับ ต่อขั้วไฟฟ้าทั้งสามไปยัง โพเทนชิโอสเตท (potentiostat) และเติมสารละลายอิเล็กโตรไลต์ที่ผสมระหว่าง 60 มิลลิลิตรของ 0.5 โมลาร์  $\text{H}_2\text{SO}_4$  200 ไมโครลิตรของ 98% aniline และ 200 ไมโครลิตรของ 0.46 โมลาร์ para-phenylenediamine (PPD) ใน acetonitrile กวนต่อเนื่องจนสารละลายเป็นเนื้อเดียวกัน สำหรับกระบวนการไซคลิกอิเล็กโตรพอลิเมอไรเซชันเริ่มต้นด้วยการใช้ cyclic voltammetry ในช่วงศักย์ไฟฟ้า -0.2 ถึง 0.8 V (vs. Ag/AgCl) ที่ scan rate เท่ากับ 50 mV/s จำนวน 150 รอบ

#### 1.3.2. การวิเคราะห์ลักษณะเฉพาะด้วยเทคนิคต่างๆ

### 1.3.2.1 การศึกษาคุณสมบัติพื้นที่ผิวของ rGO และ x-N-rGO ด้วยเทคนิค The Brunauer-Emmett-Teller (BET)

เพื่อหาพื้นที่ผิวสัมผัสและลักษณะของรูพรุนของวัสดุ rGO 10-N-rGO และ 20-N-rGO ที่สังเคราะห์ขึ้นด้วยเทคนิค The Brunauer-Emmett-Teller (BET) รูปที่ 1.3.1 แสดงกราฟไอโซเทอมของการดูดซับไนโตรเจน ( $N_2$ ) พบว่าให้ลักษณะ type IV ตาม IUPAC บ่งบอกว่าพื้นที่ผิวของทุกตัวอย่าง มีลักษณะเป็นเมโซพอร์ส (mesoporous) เนื่องจากลักษณะของกราฟเป็นลักษณะไม่ย้อนกลับ (irreversible) เมื่อให้ความดันสัมพัทธ์ตั้งแต่ 0 ถึง 1  $P/P_0$  เพื่อให้เกิดการดูดซับและลดแรงดันกลับเพื่อให้เกิดการคายซับ บ่งบอกว่าก๊าซไนโตรเจนถูกดูดซับเข้าไปในรูพรุนขนาดเล็ก จึงเกิดแต่การเกิดควบแน่นของโมเลกุลแก๊ส  $N_2$  ภายในรูพรุนเล็กๆ บนผิววัสดุ (capillary condensation) ทำให้การคายซับเกิดได้ไม่เท่าการดูดซับ จากการคำนวณพบว่าพื้นที่ผิวสัมผัสเฉลี่ย ปริมาตรรูพรุนเฉลี่ย และ ขนาดเส้นผ่านศูนย์กลางของรูพรุนเฉลี่ย มีแนวโน้มเพิ่มขึ้นตามปริมาณการใช้แอมโมเนียมไฮดรอกไซด์ในกระบวนการรีดิวซ์กราฟีนออกไซด์ด้วยเทคนิคไฮโดรเทอร์มอล แสดงผลการวิเคราะห์ดังตารางที่ 1.3.1 โดยการเพิ่มขึ้นของค่าดังกล่าวเป็นผลดีต่อประสิทธิภาพการเก็บประจุไฟฟ้าจำเพาะที่สูงขึ้น



รูปที่ 1.3.1 กราฟไอโซเทอมของการดูดซับไนโตรเจนบนพื้นที่ผิวของวัสดุ rGO 10-N-rGO และ 20-N-rGO

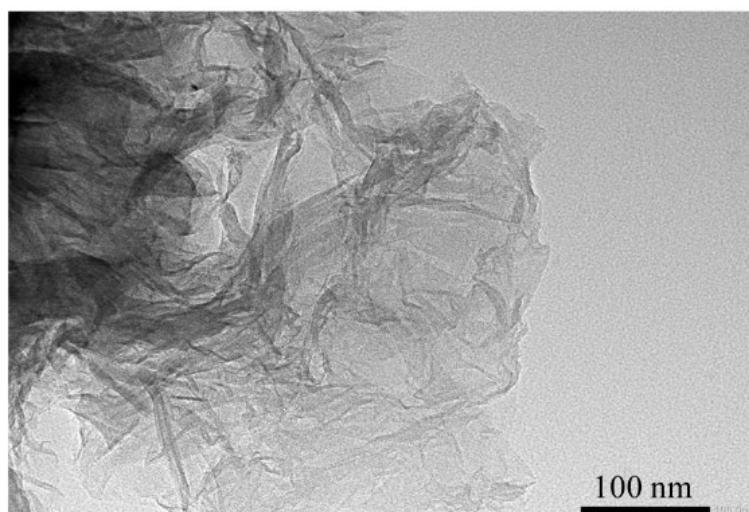


ตารางที่ 1.3.1 แสดงค่าการวิเคราะห์ด้วยเทคนิค BET ของ rGO 10-N-rGO และ 20-N-rGO

| ตัวอย่าง | พื้นที่ผิวสัมผัส<br>( $\text{m}^2\text{g}^{-1}$ ) | ปริมาตรรูพรุนเฉลี่ย<br>( $\text{cm}^3\text{g}^{-1}$ ) | ขนาดเส้นผ่านศูนย์กลางรูพรุน<br>เฉลี่ย (อังสตรอม) |
|----------|---------------------------------------------------|-------------------------------------------------------|--------------------------------------------------|
| rGO      | 93.1                                              | 0.234                                                 | 5.02                                             |
| 10-N-rGO | 101.4                                             | 0.240                                                 | 5.20                                             |
| 15-N-rGO | 133.5                                             | 0.252                                                 | 5.50                                             |

#### 1.3.2.2 การศึกษาสัณฐานวิทยาของ N-rGO ด้วยเทคนิคกล้องจุลทรรศน์แบบส่องผ่าน

(Transmission electron microscopy, TEM) รูปที่ 1.3.2 แสดงภาพถ่าย TEM ของ 20-N-rGO ที่กำลังขยาย 800,000 เท่า พบว่ามีลักษณะทั้งเป็นชั้นเดียว (บริเวณที่เป็นสีเทา) และหลายชั้น (บริเวณที่เป็นสีดำ) ปะปนกัน แสดงให้เห็นว่า N-rGO มีลักษณะเป็นกราฟีนที่มีลักษณะค่อนข้างบาง จึงทำให้มีพื้นที่ผิวสัมผัสสูงถึง  $133.5 \text{ m}^2/\text{g}$  จึงเหมาะแก่การนำมาใช้เป็นวัสดุสำหรับกักเก็บประจุไฟฟ้า

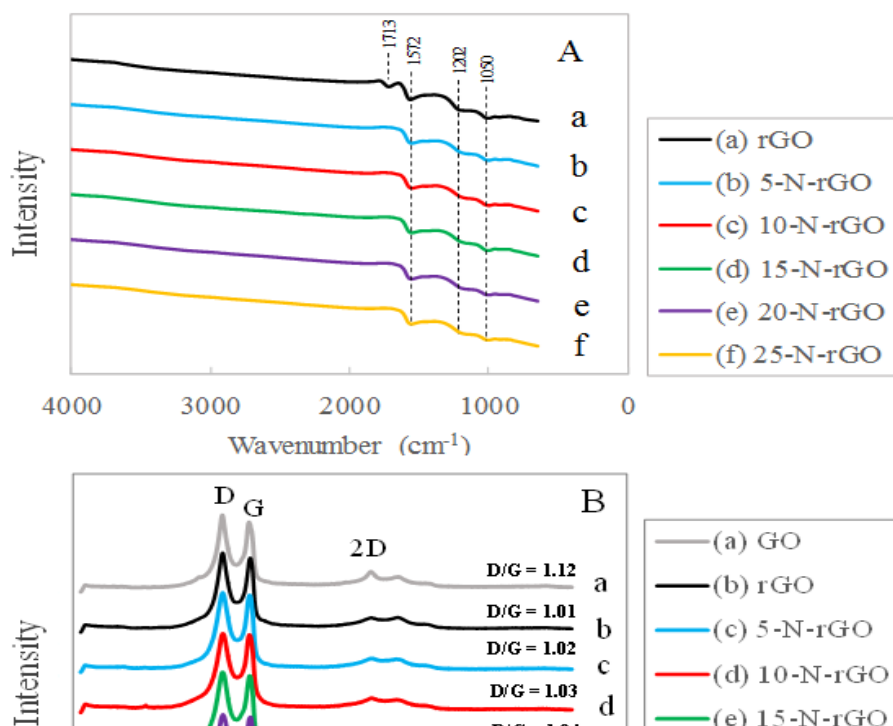


**รูปที่ 1.3.2** ภาพถ่ายจากกล้องจุลทรรศน์แบบส่องผ่าน (Transmittance electron microscope, TEM) ของ 20-N-rGOที่กำลังขยาย 800,000 เท่า

1.3.2.3 การศึกษาหมู่ฟังก์ชันและโครงสร้างระดับความเป็นกราฟต์ของ rGO และ x-N-rGO เทคนิคฟูเรียร์ทรานสฟอร์มอินฟราเรด (FT-IR spectroscopy) และ สเปกตรามาน สเปกโทรสโกปี (Raman Spectroscopy)

รูปที่ 1.3.3 (A) แสดงสเปกตรัม FT-IR ของ rGO 5-N-rGO 10-N-rGO 15-N-rGO 20-N-rGO และ 25-N-rGO พบว่าสเปกตรัมของ rGO ปรากฏพีกการดูดกลืนแสงที่ตำแหน่ง 1713, 1572, 1202, 1050  $\text{cm}^{-1}$  มาจากการสั่นของหมู่ C=O, C=C, C-OH, และ C-O ตามลำดับ สำหรับ x-N-rGO (x= 5, 10, 15, 20, 25) ปรากฏว่าพีกตำแหน่ง 1713  $\text{cm}^{-1}$  หายไปแสดงให้เห็นว่าไม่มหมู่คาร์บอนิล (C=O)หลงเหลืออยู่หรือมีการรีดิวซ์ที่สมบูรณ์ขึ้นเมื่อใช้  $\text{NH}_4\text{OH}$  ในกระบวนการไฮโดรเทอร์มอล

รูปที่ 1.3.3 (B) แสดงสเปกตรัมรามานของ GO rGO 5-N-rGO 10-N-rGO 15-N-rGO 20-N-rGO และ 25-N-rGO พบว่าทุกตัวอย่างปรากฏพีกคู่ของ G-band และ D-band ที่ตำแหน่ง  $\sim 1570$  และ  $\sim 1328$   $\text{cm}^{-1}$  ตามลำดับ ซึ่งเป็นลักษณะเฉพาะโดยทั่วไปของวัสดุคาร์บอน และยังปรากฏพีกเล็กของ 2D-band ที่ตำแหน่ง  $\sim 2680$   $\text{cm}^{-1}$  ซึ่งเป็นลักษณะเฉพาะของกราฟีน จากการศึกษาอัตราส่วนของความเข้มของพีก D/G พบว่าตัวอย่าง rGO และ x-N-rGO (1.01 – 1.09) มีค่าต่ำกว่า GO (1.12) แสดงให้เห็นว่าการรีดิวซ์ด้วยเทคนิคไฮโดรเทอร์มอลช่วยให้อะตอม O และ N เหนี่ยวนำให้เกิดการสร้างพันธะแบบ  $\text{sp}^2$  ของคาร์บอนมากยิ่งขึ้น ทำให้ระดับการเกิดโครงสร้างกราฟต์สูงขึ้น การนำไฟฟ้าของวัสดุดีขึ้น นอกจากนี้เมื่อเทียบเฉพาะ rGO และ x-N-rGO พบว่าค่า D/G มีแนวโน้มเพิ่มขึ้นตามปริมาณ N บน x-N-rGO แสดงให้เห็นว่าเนื่องจากการเกิดโครงสร้างที่ผิดปกติ (defect structure) อันเป็นผลจากการแทรกตัวของไนโตรเจนในกราฟีนซึ่งเป็นไนโตรเจนเป็นเฮเทอโรอะตอม (Heteroatom) โดยค่า D-band G-band 2D-band และ D/G ratio ของทุกตัวอย่างแสดงดังตารางที่ 1.3.2



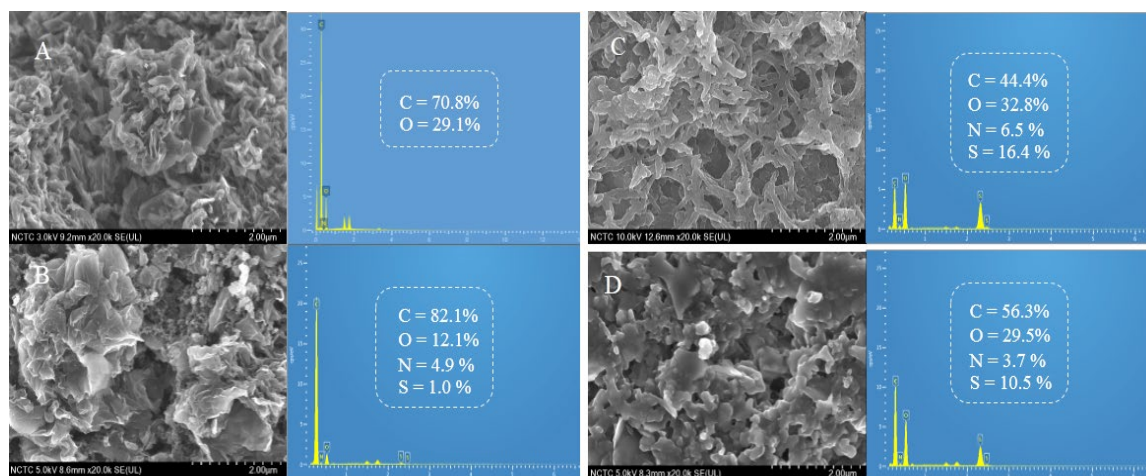
รูปที่ 1.3.3 สเปกตรัมของ (A) FT-IR และ (B) รามาน ของ rGO และ x-N-rGO (x = 5, 10, 15, 20 และ 25)

ตารางที่ 1.3.2 แสดงค่า D-band G-band 2D-band และ D/G ratio ของ GO rGO และ x-N-rGO (x = 5, 10, 15, 20, 25)

| ตัวอย่าง | D-band<br>(cm <sup>-1</sup> ) | G-band<br>(cm <sup>-1</sup> ) | 2D-band<br>(cm <sup>-1</sup> ) | D/G ratio |
|----------|-------------------------------|-------------------------------|--------------------------------|-----------|
| GO       | 1347                          | 1588                          | 2689                           | 1.12      |
| rGO      | 1356                          | 1591                          | 2683                           | 1.01      |
| 5-N-rGO  | 1351                          | 1595                          | 2684                           | 1.02      |
| 10-N-rGO | 1350                          | 1592                          | 2694                           | 1.03      |
| 15-N-rGO | 1349                          | 1595                          | 2688                           | 1.04      |
| 20-N-rGO | 1350                          | 1601                          | 2690                           | 1.05      |
| 25-N-rGO | 1349                          | 1602                          | 2664                           | 1.09      |

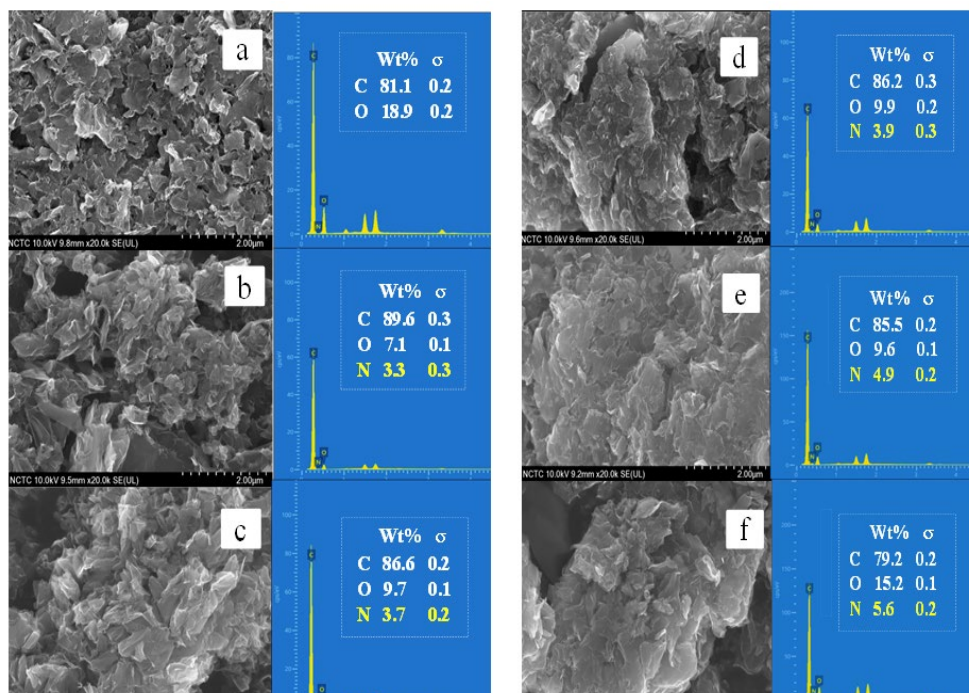
1.3.2.4 เทคนิคกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด (Scanning electron microscope, SEM)

รูปที่ 1.3.4 แสดงสัญญาณวิทยาของ rGO N-rGO Poly(ANI-co-p-PPDA)/N-rGO และ PANI/N-rGO ที่กำลังขยาย 20,000 เท่า พบว่า rGO และ N-rGO มีลักษณะเป็นแผ่นของกราฟีน โดยจากการศึกษาปริมาณธาตุด้วยเทคนิค EDS พบว่า rGO ปรากฏฟีกของ C และ O ที่ปริมาณ 70.8% และ 29.1 % ตามลำดับ ส่วน N-rGO ปรากฏฟีกของ C O และ N ที่ปริมาณ 82.1% 12.1% และ 4.9% ตามลำดับ ที่เหลือเป็นธาตุเจือปน แสดงให้เห็นว่า ไนโตรเจนอะตอมสามารถแทรกตัวอยู่ในโครงสร้างกราฟีนของ N-rGO ได้ด้วยเทคนิคไฮโดรเทอร์มอลด้วยการใช้  $\text{NH}_4\text{OH}$  สำหรับสัญญาณวิทยาของ Poly(ANI-co-p-PPDA)/N-rGO มีความแตกต่างอย่างชัดเจน โดยมีลักษณะของนาโนไฟเบอร์ของ Poly(ANI-co-p-PPDA) กระจายตัวอยู่บนแผ่นกราฟีนและมีรูพรุนที่เพิ่มขึ้นอย่างเห็นได้ชัด ซึ่งเกิดจากการเรียงตัวกันอย่างจัดกระจายของนาโนไฟเบอร์ เส้นผ่านศูนย์กลางของนาโนไฟเบอร์นี้มีค่าประมาณ 200 นาโนเมตร ส่วนสัญญาณวิทยาของ PANI/N-rGO ไม่เกิดลักษณะนาโนไฟเบอร์เหมือนกับ Poly(ANI-co-p-PPDA) แต่มีลักษณะเป็นแผ่น PANI บางเคลือบอยู่บน N-rGO จากสัญญาณสเปกตรัมของ EDS ของ Poly(ANI-co-p-PPDA)/N-rGO และ PANI/N-rGO ปรากฏสัญญาณธาตุได้แก่ C O N และ S โดยธาตุ N มาจากทั้ง N-rGO และหมู่เอมีนของ ANI และ PPDA บนโครงสร้างของพอลิเมอร์ ส่วน S มาจากเกลือไฮโดรเจนซัลไฟด์ Hydrogen sulfate ( $\text{HSO}_4^-$ ) ซึ่งเป็น counter ion ที่เกาะอยู่บนสายโซ่พอลิเมอร์เนื่องจากการสังเคราะห์ในสารละลาย 0.5 M  $\text{H}_2\text{SO}_4$  การมีอยู่ของ  $\text{HSO}_4^-$  จะส่วนให้โคพอลิเมอร์สามารถเข้ากันได้กับน้ำดีขึ้น ทำให้เมื่อใช้งานเป็นวัสดุใช้อิเล็กโทรดกับอิเล็กโทรไลต์ประเภทน้ำ จึงมีความสามารถในการกักเก็บประจุหรือไอออนได้เป็นอย่างดี

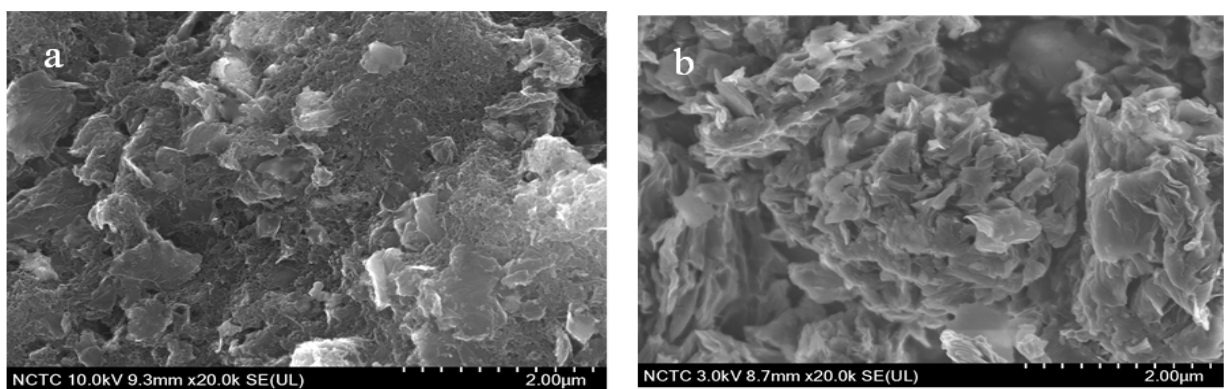


รูปที่ 1.3.4 รูป SEM และสเปกตรัม EDS ของ (A) rGO (B) N-rGO (C) โคพอลิเมอร์ของ Poly(ANI-co-p-PPDA)/N-rGO และ (D) พอลิเมอร์ PANI/N-rGO ที่กำลังขยาย 20,000 เท่า

เพื่อศึกษาสัณฐานวิทยา x-N-rGO ที่มีปริมาณหมู่ฟังก์ชันไนโตรเจนปริมาณต่างๆ ที่สังเคราะห์ด้วยแอมโมเนียมไฮดรอกไซด์ความเข้มข้นต่างๆ ด้วยเทคนิคไฮโดรเทอร์มอล (Hydrothermal technique) รูปที่ 1.3.5 (a) – (f) จากภาพถ่าย SEM ที่กำลังขยาย 20,000 เท่า และสเปกตรัม EDS ของ rGO, 5-N-rGO, 10-N-rGO, 15-N-rGO, 20-N-rGO และ 25-N-rGO พบว่าโครงสร้างของ rGO ลักษณะเป็นแผ่นกราฟีนรูปทรงแบบเหลี่ยมที่แตกต่างกัน (irregular shape) ซึ่งเป็นลักษณะเฉพาะของกราฟีนโดยทั่วไป สำหรับ x-NrGO มีโครงสร้างไม่แตกต่างจากโครงสร้าง rGO มากนัก เพียงแต่จะมีรูปทรงที่ราบเรียบไม่เป็นเหลี่ยมขึ้นตามปริมาณแอมโมเนียมไฮดรอกไซด์ที่เติมในขณะทำปฏิกิริยารีดักชันของกราฟีนออกไซด์ จากการวิเคราะห์ปริมาณธาตุด้วยเทคนิค EDS พบว่าตัวอย่างรีดิว์กราฟีนออกไซด์ ปรากฏฟีกของคาร์บอนและออกซิเจนในปริมาณ 81.1% และ 18.9% ตามลำดับ สำหรับตัวอย่างไนโตรเจนโดปรีดิว์กราฟีนออกไซด์ (x-NrGO) ที่ปริมาณการเติมไนโตรเจนด้วยแอมโมเนียมไฮดรอกไซด์ความเข้มข้นต่างๆ ปรากฏฟีกของคาร์บอน ออกซิเจน และไนโตรเจน และปริมาณไนโตรเจนเพิ่มขึ้นจาก 3.3 % (5-N-rGO) ถึง 5.6% (25-N-rGO) แสดงให้เห็นว่าไนโตรเจนอะตอมสามารถแทรกตัวเข้าไปในโครงสร้างของกราฟีนได้ และเพิ่มขึ้นตามปริมาณแอมโมเนียมไฮดรอกไซด์ที่เติมในขณะทำปฏิกิริยารีดักชันของกราฟีนออกไซด์ด้วยเทคนิคไฮโดรเทอร์มอล



รูปที่ 1.3.5 ภาพถ่าย SEM และสเปกตรัม EDS ของ rGO, 5-N-rGO, 10-N-rGO, 15-N-rGO, 20-N-rGO และ 25-N-rGO ที่กำลังขยาย 20,000 เท่า



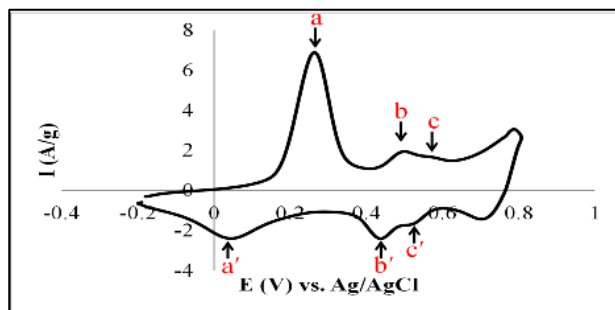
รูปที่ 1.3.6 ภาพถ่าย SEM ของตัวอย่าง (a) 3% CNT + 20-N-rGO และ (b) 20-N-rGO ที่กำลังขยาย 20,000 เท่า

รูปที่ 1.3.6 (a) พบว่ามีเส้นใยของ CNT แทรกตัวอยู่ระหว่างอนุภาคของ 20-N-rGO ส่งผลต่อการเพิ่มขึ้นพื้นที่ผิวสัมผัสและช่วยเพิ่มอัตราเร็วการถ่ายโอนอิเล็กตรอนหรือมีค่าการนำไฟฟ้าของวัสดุผสมสูงขึ้น จึงทำให้ค่าการเก็บประจุไฟฟ้าจำเพาะ และค่าศักย์ไฟฟ้าที่เพิ่มสูงขึ้น ในขณะที่ตัวอย่าง 20-N-rGO แสดงดังรูปที่ 1.3.6 (b) พบว่ามีเพียงแต่อนุภาคของกราฟีนที่รวมกลุ่มกันและมีช่องว่างระหว่างอนุภาค ทำให้มีความต้านทานจากการสัมผัสมาก (contact resistance) จึงเป็นอุปสรรคสำหรับการถ่ายโอนอิเล็กตรอน ถึงแม้ว่าวัสดุ 20-N-rGO จะมีประสิทธิภาพการเก็บประจุไฟฟ้าเหนือกว่า rGO เนื่องจากอิทธิพลของหมู่ฟังก์ชันไนโตรเจน แต่ก็ยังมีประสิทธิภาพต่างๆ ต่ำกว่า 3% CNT + 20-N-rGO

### 1.3.3 การศึกษาประสิทธิภาพการเก็บประจุไฟฟ้าของ Poly(ANI-co-p-PPDA)/N-rGO ด้วยระบบสามขั้ว โดยเทคนิคทางเคมีไฟฟ้าต่างๆ

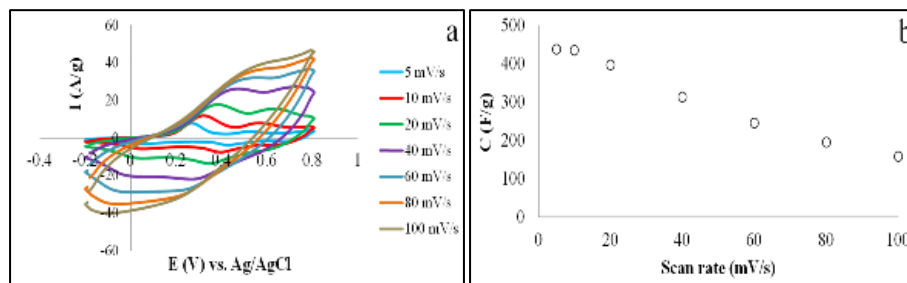
รูปที่ 1.3.7 แสดง CV ของ Poly(ANI-co-p-PPDA)/N-rGO ซึ่งวัดด้วยระบบสามขั้ว ในช่วงศักย์ไฟฟ้าระหว่าง -0.2 ถึง 0.8 V ที่ scan rate = 5 mVs<sup>-1</sup> ใน 0.5 M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> พบว่า redox peaks สามคู่ปรากฏใน voltammograms โดยพีกออกซิเดชัน (a) และพีกรีดักชัน (a') แรก อยู่ที่ตำแหน่ง 0.3 และ 0.05 V ตามลำดับ

ซึ่งเกิดจากการเปลี่ยนรูป (transformation) ของพอลิอะนิลีนจากโครงสร้าง Leucoemeraldine ไปเป็น Emeraldine ส่วนฟิสิกออกซิเดชัน (b) และรีดักชัน (b') ที่สองเกิดที่ศักย์ไฟฟ้าประมาณ 0.5 และ 0.45 V ตามลำดับ เกิดจากการเปลี่ยนรูปโครงสร้างของพอลิอะนิลีนจาก Emeraldine ไปเป็น Pernigraniline นอกจากนี้ยังปรากฏฟิสิกออกซิเดชัน (c) และรีดักชัน (c') ที่สามเกิดที่ศักย์ไฟฟ้าประมาณ 0.55 และ 0.53 V ตามลำดับ ซึ่งเกิดจากปฏิกิริยารีดอกซ์ของโคพอลิเมอร์ของพอลิอะนิลีนและพาราฟีนิลลีนไดเอมีนบนรีดิวซ์กราฟีนออกไซด์



รูปที่ 1.3.7 CV ของ Poly(ANI-co-p-PPDA)/N-rGO ที่ scan rate เท่ากับ  $5 \text{ mVs}^{-1}$  ใน  $0.5 \text{ M H}_2\text{SO}_4$  ด้วยระบบสามขั้ว

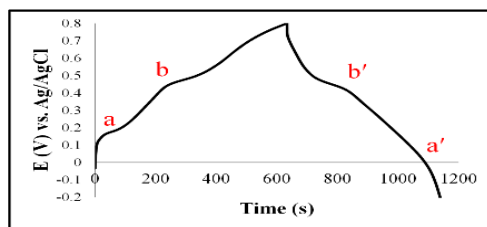
รูปที่ 1.3.8 (a) แสดง CV ของ Poly(ANI-co-p-PPDA)/N-rGO ที่ scan rate ต่างๆ จะเห็นได้ว่าค่ากระแสมีค่าเพิ่มขึ้นอย่างต่อเนื่องตาม scan rate บ่งบอกถึงความสามารถในการแพร่ของไอออนในอิเล็กโทรไลต์เข้าไปในรูพรุนของวัสดุได้ดี ส่วน รูปที่ 20 (b) แสดงถึงกราฟความสัมพันธ์ระหว่างค่าการเก็บประจุกับอัตราการสแกน (scan rate) พบว่าค่าการเก็บประจุลดลงเมื่อความเร็วของอัตราการสแกนเพิ่มขึ้น โดยพบว่าที่อัตราการสแกนเท่ากับ  $5 \text{ mVs}^{-1}$  มีค่าการเก็บประจุเท่ากับ  $470 \text{ Fg}^{-1}$  ส่วนที่ scan rate เท่ากับ  $100 \text{ mVs}^{-1}$  มีค่าการเก็บประจุลดลงเหลือเพียง  $200 \text{ Fg}^{-1}$  การที่ค่าการเก็บประจุลดลงตามความเร็วที่เพิ่มขึ้นของ scan rate เนื่องจากระยะเวลาให้การกักเก็บประจุไฟฟ้าสั้นเกินไปจึงทำให้กักเก็บประจุได้เพียงเล็กน้อย





รูปที่ 1.3.8 (a) CV ของ Poly(ANI-co-p-PPDA)/N-rGO ที่ scan rate ต่างๆ ตั้งแต่ 5-100 mVs<sup>-1</sup> ใน 0.5 M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>  
(b) กราฟความสัมพันธ์ระหว่าง specific capacitance กับ scan rate ด้วยระบบสามขั้ว

รูปที่ 1.3.9 แสดง GCD ของ Poly(ANI-co-p-PPDA)/N-rGO ที่ specific current = 1 Ag<sup>-1</sup> ซึ่งวัดในช่วงศักย์ไฟฟ้า -0.2 ถึง 0.8 V เช่นเดียวกับ CV พบว่าค่าการเก็บประจุของ Poly(ANI-co-p-PPDA)/N-rGO โดยลักษณะของกราฟ GCD มีรูปแบบที่ไม่สมมาตรและประกอบด้วยช่วงของการคายประจุ (discharging phase) ที่แตกต่างกันสองช่วงซึ่งบ่งบอกถึงการมีกลไกผสมระหว่าง EDLC และ Psuedocapacitance ในช่วงอัดประจุ ปรากฏพีกที่ตำแหน่ง 0.3 (label a) และ 0.5 (label b) V และในช่วงคลายประจุ ปรากฏพีกที่ตำแหน่ง 0.3 (label a') และ 0.05 (label b') V ซึ่งตรงกับตำแหน่งพีกรีดอกซ์ต่างๆใน CV แสดงให้เห็นถึงความสามารถในการผลิตกระแสฟาราเดย์ได้เองจาก Poly(ANI-co-p-PPDA)/N-rGO โดยระยะเวลาในการอัดและคายประจุที่ 1 Ag<sup>-1</sup> เท่ากับ 634 และ 505 วินาที ตามลำดับ และ IR-drop ที่น้อยมากเท่ากับ 0.05 V แสดงให้เห็นถึงการมีค่าการนำไฟฟ้าที่สูงของวัสดุ และค่าการเก็บประจุจำเพาะ เท่ากับ 530 Fg<sup>-1</sup> นอกจากนี้ค่าความหนาแน่นพลังงานและความหนาแน่นกำลังเท่ากับ 66.8 Whkg<sup>-1</sup> และ 476 Wkg<sup>-1</sup> ตามลำดับ ในขณะที่ค่าของ Poly(ANI-co-p-PPDA)/N-rGO มีค่าการเก็บประจุจำเพาะที่ 1 Ag<sup>-1</sup> เท่ากับ 323 Fg<sup>-1</sup> ที่ค่าความหนาแน่นพลังงานและความหนาแน่นกำลังเท่ากับ 40.7 Whkg<sup>-1</sup> และ 476 Wkg<sup>-1</sup> ตามลำดับ ส่วน N-rGO มีค่าการเก็บประจุจำเพาะ ที่ 1 Ag<sup>-1</sup> เท่ากับ 190 Fg<sup>-1</sup> ที่ค่าความหนาแน่นพลังงานและความหนาแน่นกำลังเท่ากับ 26 Whkg<sup>-1</sup> และ 497 Wkg<sup>-1</sup> ตามลำดับ

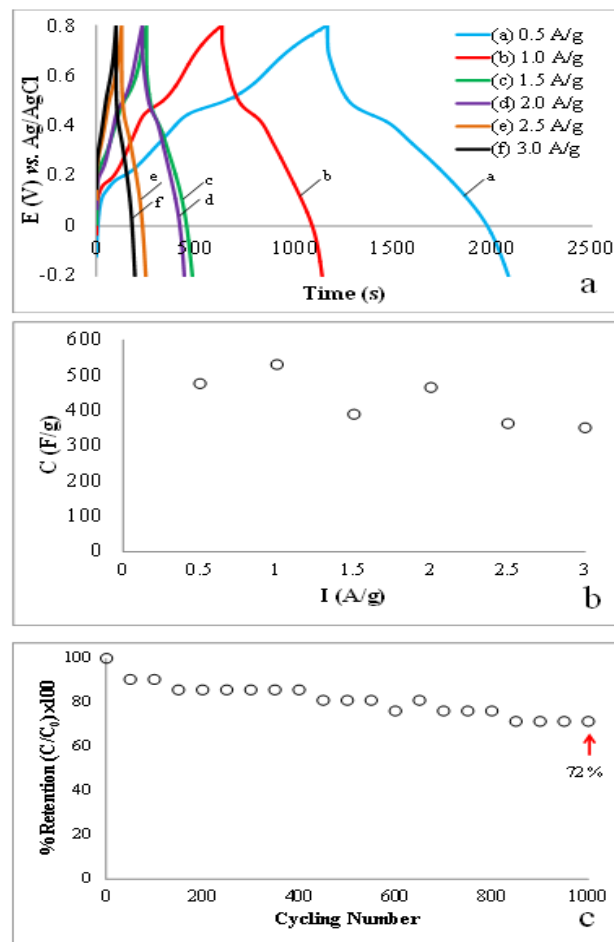


รูปที่ 1.3.9 GCD ของ Poly(ANI-co-p-PPDA)/N-rGO ที่ specific current = 1 Ag<sup>-1</sup> ใน 0.5 M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> ด้วยระบบสามขั้ว

รูปที่ 1.3.10 (a) แสดง GCD ของ Poly(ANI-co-p-PPDA)/N-rGO ที่ specific current ต่างๆ พบว่าที่ specific current = 0.5 1.0 1.5 2.0 2.5 และ 3.0 Ag<sup>-1</sup> มีค่า specific capacitance เท่ากับ 475 530 389 465 363 และ 351 Fg<sup>-1</sup> ตามลำดับ และมีค่า Energy density เท่ากับ 61 67 43 54 35 และ 32 Whkg<sup>-1</sup> ตามลำดับ และมีค่า Power density เท่ากับ 240 476 670 911 1045 และ 1215 Wkg<sup>-1</sup> ตามลำดับ ซึ่งค่า specific capacitance = 530 Fg<sup>-1</sup> energy density = 67 Whkg<sup>-1</sup> และ power density = 476 Wkg<sup>-1</sup> ที่ 1.0 Ag<sup>-1</sup> นี้ถือว่าอยู่ในระดับสูงกว่าหรือใกล้เคียงกับผลการรายงานชั้นนำอื่นๆ ที่วัดด้วยระบบสามขั้วไฟฟ้าซึ่งเป็นระบบ



ที่จำลองการนำไปใช้งานจริง รูปที่ 1.3.10 (b) แสดงกราฟความสัมพันธ์ระหว่าง specific capacitance กับ specific current พบว่าค่า specific capacitance มีแนวโน้มที่ลดลงเพียง 1.5 เท่า เมื่อค่า specific current เพิ่มขึ้น 6 เท่า แสดงให้เห็นถึงความสามารถในการรับกระแสไฟฟ้าที่สูงได้ดีของวัสดุ รูปที่ 1.3.10 (c) แสดงกราฟความสัมพันธ์ระหว่าง %retention กับ cycling number พบว่าที่ %retention ลดลงเพียง 28 % ที่ 1000 รอบ โดยใช้ specific current เท่ากับ  $5 \text{ Ag}^{-1}$  แสดงให้เห็นว่าวัสดุชนิดนี้มีเสถียรภาพที่ดีสำหรับการอัดและคายประจุ นอกจากนี้ยังสามารถรองรับกระแสไฟฟ้าที่สูงได้เป็นอย่างดี ดังนั้นวัสดุชนิดนี้จึงเหมาะแก่การนำไปใช้งานในด้าน supercapacitor โดยค่าประสิทธิภาพตัวเก็บประจุไฟฟ้าจากวัสดุ Poly(ANI-co-p-PPDA)/N-rGO ในระบบสามขั้วแสดงดังตารางที่ 1.3.3

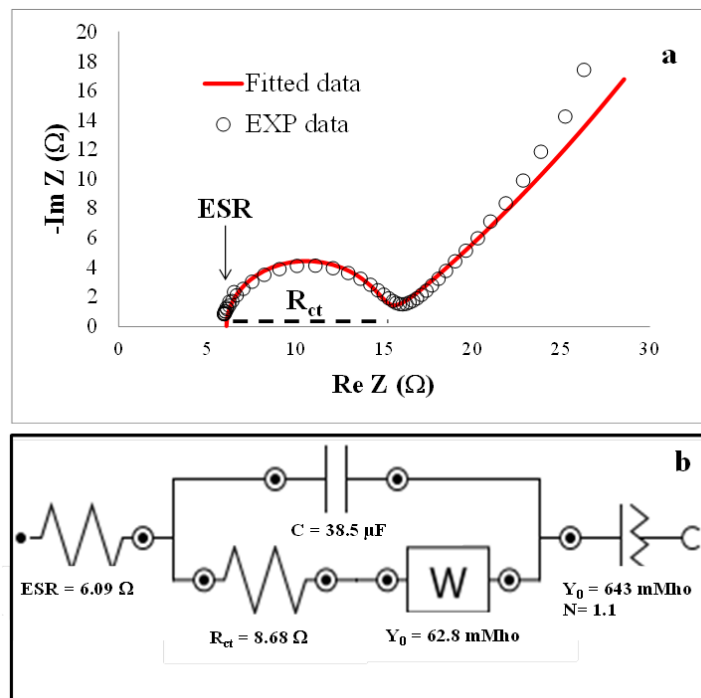


รูปที่ 1.3.10 GCD ของ Poly(ANI-co-p-PPDA)/N-rGO ที่ specific current ต่างๆ ตั้งแต่  $0.5 - 3.0 \text{ Ag}^{-1}$  ใน  $0.5 \text{ M H}_2\text{SO}_4$  (b) กราฟความสัมพันธ์ระหว่าง specific capacitance กับ specific current (c) กราฟความสัมพันธ์ระหว่าง specific energy density กับ specific power density ด้วยระบบสามขั้ว

ตารางที่ 1.3.3 แสดงค่าการวัดประสิทธิภาพต่างๆของ Poly(ANI-co-p-PPDA)/N-rGO ด้วยระบบสามขั้ว

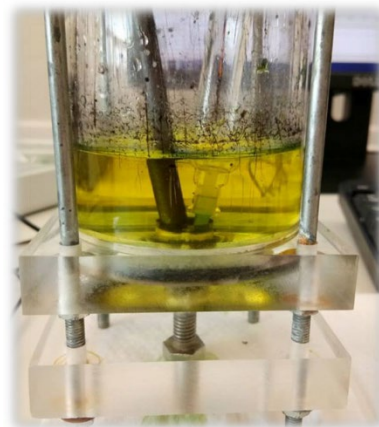
| ตัวอย่าง                  | กระแสไฟฟ้า<br>( $\text{Ag}^{-1}$ ) | $\Delta V$<br>(V) | $t_{\text{charge}}$<br>(s) | $t_{\text{discharge}}$<br>(s) | C<br>( $\text{Fg}^{-1}$ ) | E<br>( $\text{Whkg}^{-1}$ ) | P<br>( $\text{Wkg}^{-1}$ ) |
|---------------------------|------------------------------------|-------------------|----------------------------|-------------------------------|---------------------------|-----------------------------|----------------------------|
| Poly(ANI-co-p-PPDA)/N-rGO | 0.5                                | 0.960             | 1165.6                     | 913                           | 476                       | 60.9                        | 240                        |
|                           | 1.0                                | 0.953             | 633.9                      | 504.9                         | 530                       | 66.8                        | 476                        |
|                           | 1.5                                | 0.894             | 252.3                      | 232.1                         | 389                       | 43.2                        | 670                        |
|                           | 2.0                                | 0.911             | 231.9                      | 211.7                         | 465                       | 53.6                        | 911                        |
|                           | 2.5                                | 0.837             | 127.7                      | 121.6                         | 363                       | 35.3                        | 1045                       |
|                           | 3.0                                | 0.809             | 99.5                       | 94.8                          | 351                       | 32.0                        | 1215                       |

รูปที่ 1.3.11 (a) แสดงกราฟไนควิสต์ (Nyquist plot) ของ Poly(ANI-co-p-PPDA)/N-rGO ที่ศักย์ไฟฟ้าเท่ากับ 0.5 V ในช่วงความถี่ตั้งแต่ 0.1 – 10,000 Hz พบว่าในช่วงความถี่สูง กราฟมีลักษณะครึ่งวงกลม และในช่วงความถี่ต่ำ กราฟมีลักษณะเส้นตรงชี้ขึ้นทำมุม 45 องศา ซึ่งเป็นเอกลักษณ์เฉพาะของ Supercapacitor รูปที่ 1.3.11 (b) แสดงวงจรเสมือนจำลองกลไกการเก็บประจุของของ Poly(ANI-co-p-PPDA)/N-rGO พบว่า Equivalent series resistance (ESR) และ Charge transfer resistance ( $R_{ct}$ ) มีค่าเท่ากับ 6.09  $\Omega$  และ 8.68  $\Omega$  ตามลำดับ แสดงให้เห็นถึงค่าความต้านทานการนำไฟฟ้าที่ต่ำของวัสดุ จึงเหมาะแก่การนำไปใช้งานในด้านตัวเก็บประจุยิ่งยวด



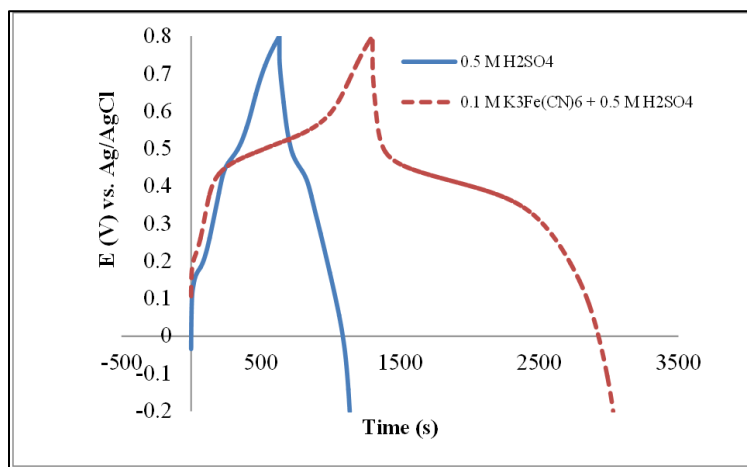
รูปที่ 1.3.11 (a) กราฟ Nyquist ของ Poly(ANI-co-p-PPDA)/N-rGO ที่ศักย์ไฟฟ้าเท่ากับ 0.5 V ในช่วงความถี่ตั้งแต่ 0.1 – 10,000 Hz (b) รูปวงจรเสมือนจำลองกลไกการเก็บประจุ

นอกจากนี้ Poly(ANI-co-p-PPDA)/N-rGO ได้ถูกนำมาใช้ร่วมกับสารละลายรีดอกซ์อิเล็กโตรไลต์ของเฟอริก/เฟอโรไซยาไนด์ (Ferric/Ferrocyanide หรือ  $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3+}/\text{Fe}(\text{CN})_6^{2+}$ ) ความเข้มข้น 0.1 M ใน 0.5 M  $\text{H}_2\text{SO}_4$  ในระบบ 3 ขั้ว แสดงดังรูปที่ 1.3.12



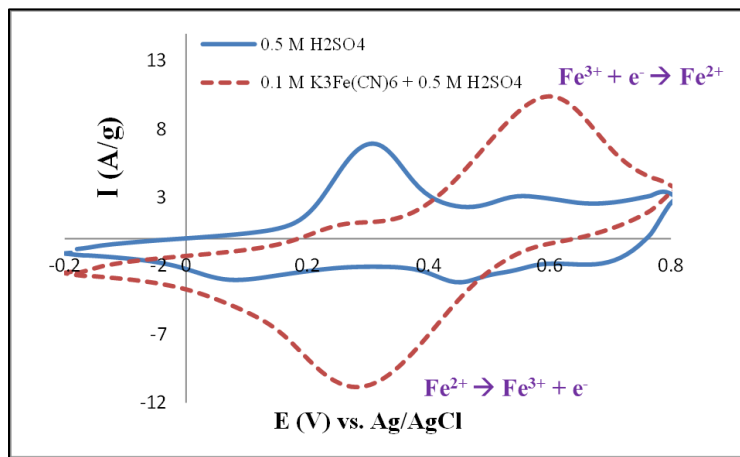
รูปที่ 1.3.12 ภาพถ่ายการวัดค่าผลทางเคมีไฟฟ้าด้วยระบบ 3 ขั้ว โดยใช้รีดอกซ์อิเล็กโตรไลต์ของ 0.1 M  $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3+}/\text{Fe}(\text{CN})_6^{2+}$  + 0.5 M  $\text{H}_2\text{SO}_4$  ในอ่างโพสิอะคริลิกที่ออกแบบสำหรับการวัดนี้

จากการวัดด้วยเทคนิคกัลวานอสแตติกชาร์จ-ดิสชาร์จ (Galvanostatic Charge-Discharge, GCD) ของ Poly(ANI-co-p-PPDA)/N-rGO ใน 0.1 M  $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3+}/\text{Fe}(\text{CN})_6^{2+}$  ใน 0.5 M  $\text{H}_2\text{SO}_4$  และ 0.5 M  $\text{H}_2\text{SO}_4$  ที่  $1 \text{ Ag}^{-1}$  แสดงดังรูปที่ 1.3.13 พบว่าในขณะที่ทำการอัดกระแสไฟฟ้า (Charge) พบลักษณะของเส้นกราฟจะยืดยาวออกในช่วงศักย์ไฟฟ้าระหว่าง 0.4 ถึง 0.6 V (vs. Ag/AgCl) เกิดจากโคพอลิเมอร์เกิดปฏิกิริยาออกซิเดชัน และคายอิเล็กตรอนให้แก่  $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3+}$  ที่อยู่ในอิเล็กโทรไลต์และ  $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3+}$  ที่ได้รับอิเล็กตรอนแล้วจะถูกรีดิวซ์เปลี่ยนรูปเป็น  $\text{Fe}(\text{CN})_6^{2+}$  จึงกล่าวได้ว่า  $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3+}$  ทำหน้าที่เป็นตัวรับอิเล็กตรอน (Acceptor) หลังจากนั้นในขณะที่ทำการคายกระแสไฟฟ้า (Discharge) โคพอลิเมอร์จะเกิดปฏิกิริยารีดักชัน (Reduction) โดยจะรับอิเล็กตรอนจาก  $\text{Fe}(\text{CN})_6^{2+}$  กลับคืนสู่โคพอลิเมอร์ เมื่อ  $\text{Fe}(\text{CN})_6^{2+}$  คายอิเล็กตรอนให้แก่โคพอลิเมอร์แล้วจะเปลี่ยนรูปเป็น  $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3+}$  ดั้งเดิมจากการคำนวณค่าการเก็บประจุจำเพาะพบว่าการเติม  $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3+}/\text{Fe}(\text{CN})_6^{2+}$  ความเข้มข้น 0.1 M ให้ค่าการเก็บประจุไฟฟ้าจำเพาะสูงสุดถึง  $1800 \text{ Fg}^{-1}$  เมื่อเทียบการใช้อิเล็กโทรไลต์ 0.5 M  $\text{H}_2\text{SO}_4$  ให้ค่าการเก็บประจุเพียง  $530 \text{ Fg}^{-1}$



รูปที่ 1.3.13 GCD ของ Poly(ANI-co-p-PPDA)/N-rGO ใน 0.1 M  $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3+}/\text{Fe}(\text{CN})_6^{2+}$  ใน 0.5 M  $\text{H}_2\text{SO}_4$  และ 0.5 M  $\text{H}_2\text{SO}_4$  ที่  $1 \text{ Ag}^{-1}$

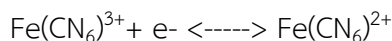
นอกจากนี้จากเทคนิคไซคลิกโวลแทมเมทรี (Cyclic voltammetry, CV) ของ Poly(ANI-co-p-PPDA)/N-rGO แสดงดังรูปที่ 1.3.14 ซึ่งสอดคล้องกับกราฟ GCD ในขณะที่สแกนศักย์ไฟฟ้าไปทิศทางเพิ่มขึ้น จะพบพีกที่เกิดจากปฏิกิริยาออกซิเดชันในช่วง 0.4 – 0.7 V (vs. Ag/AgCl) ของโคพอลิเมอร์พร้อมทั้งเกิดปฏิกิริยารีดักชันของ  $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3+}$  ในอิเล็กโทรไลต์ ซึ่งสอดคล้องกับกระบวนการอัดประจุของเทคนิค GCD ในทางกลับกันเมื่อสแกนศักย์ไฟฟ้าไปทิศทางที่ลดลง พบพีกที่เกิดจากปฏิกิริยารีดักชันในช่วง 0.5 – 0.1 V (vs. Ag/AgCl) ของโคพอลิเมอร์พร้อมทั้งเกิดปฏิกิริยารีดักชันของ  $\text{Fe}(\text{CN})_6^{2+}$  ในอิเล็กโทรไลต์ ซึ่งสอดคล้องกับกระบวนการคายประจุของเทคนิค GCD เช่นกัน และลักษณะ CV ที่มีการเติม  $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3+}/\text{Fe}(\text{CN})_6^{2+}$  ใน 0.5 M  $\text{H}_2\text{SO}_4$  มีขนาดที่ใหญ่กว่า CV ของระบบที่มีเพียง 0.5 M  $\text{H}_2\text{SO}_4$  อย่างชัดเจน แสดงให้เห็นถึงความสามารถในการเก็บประจุไฟฟ้าจำเพาะที่เพิ่มขึ้น



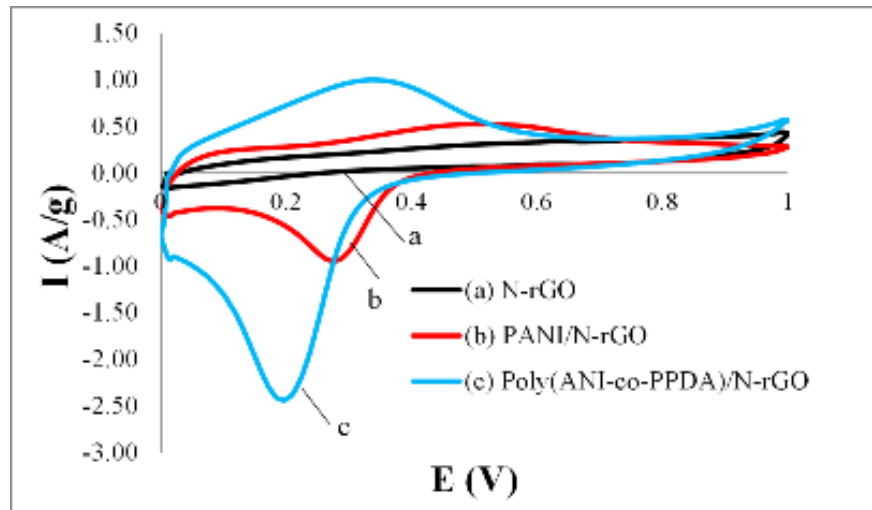
รูปที่ 1.3.14 CV ของ Poly(ANI-co-p-PPDA)/N-rGO ใน 0.1 M  $\text{Fe(CN)}_6^{3+}/\text{Fe(CN)}_6^{2+}$  + 0.5 M  $\text{H}_2\text{SO}_4$  และ 0.5 M  $\text{H}_2\text{SO}_4$  ที่  $5 \text{ mVs}^{-1}$

1.3.4 การศึกษาประสิทธิภาพการเก็บประจุไฟฟ้าของ Poly(ANI-co-p-PPDA)/N-rGO PANI/N-rGO และ N-rGO ในเซลล์ไฟฟ้าแบบเหรียญ (Coin cell) ด้วยเจลอิเล็กโตรไลต์ โดยเทคนิคทางเคมีไฟฟ้าต่างๆ

รูปที่ 1.3.15 แสดง Cyclic voltammogram (CV) ของของตัวเก็บประจุยิ่งยวดแบบเซลล์เหรียญจาก Poly(ANI-co-p-PPDA)/N-rGO PANI/N-rGO และ N-rGO และใช้รีดอกซ์อิเล็กโตรไลต์ของ  $0.025 \text{ M K}_3\text{Fe(CN)}_6 + 1.0 \text{ M H}_2\text{SO}_4$  ซึ่งวัดในช่วงศักย์ไฟฟ้าระหว่าง 0.0 ถึง 1.0 V ที่ scan rate =  $5 \text{ mVs}^{-1}$  ใน  $0.5 \text{ M H}_2\text{SO}_4$  พบว่าตัวอย่าง Poly(ANI-co-p-PPDA)/N-rGO และ PANI/N-rGO มี redox peak ของ  $\text{Fe(CN)}_6^{3+}/\text{Fe(CN)}_6^{2+}$  เกิดขึ้น โดยพีกออกซิเดชันและพีกรีดักชันปรากฏในช่วง 0.2 – 0.5 V และ 0.1 – 0.3 V ตามลำดับ โดยกลไกปฏิกิริยารีดอกซ์ของ  $\text{K}_3\text{Fe(CN)}_6$  แสดงดังสมการนี้



นอกจากนี้ยังพบว่าพีกรีดักชันของ Poly(ANI-co-p-PPDA)/N-rGO มีค่าสูงกว่า PANI/N-rGO อย่างเห็นได้ชัด แสดงให้เห็นถึงความสามารถในการผลิตกระแสไฟฟ้าฟาราเดอิกของ Poly(ANI-co-p-PPDA) ที่สูงกว่าในขณะคายประจุ ซึ่งส่งผลต่อค่าการเก็บประจุที่มากกว่า ในขณะที่ตัวอย่าง N-rGO เกิด redox peak ของ  $\text{Fe(CN)}_6^{2+}/\text{Fe(CN)}_6^{3+}$  ของ  $\text{K}_3\text{Fe(CN)}_6$  น้อยมาก แสดงให้เห็นว่า  $\text{Fe(CN)}_6^{2+}/\text{Fe(CN)}_6^{3+}$  มีความจำเพาะเจาะจงในการเกิดปฏิกิริยารีดอกซ์ได้ดีบน Poly(ANI-co-p-PPDA) และ PANI



รูปที่ 1.3.15 CV ของตัวเก็บประจุยิ่งยวดแบบเซลล์เหรียญจาก Poly(ANI-co-p-PPDA)/N-rGO PANI/N-rGO และ N-rGO และใช้รีดอกซ์อิเล็กโตรไลต์ของ  $0.025 \text{ M K}_3\text{Fe(CN)}_6 + 1.0 \text{ M H}_2\text{SO}_4$  ที่ scan rate เท่ากับ  $5 \text{ mVs}^{-1}$

รูปที่ 1.3.16 (A) แสดง Galvanostatic charge-discharge (GCD) ของของตัวเก็บประจุยิ่งยวดแบบเซลล์เหรียญจาก Poly(ANI-co-p-PPDA)/N-rGO PANI/N-rGO และ N-rGO ของ  $0.025 \text{ M K}_3\text{Fe(CN)}_6 + 1.0 \text{ M H}_2\text{SO}_4$  ที่  $0.5 \text{ Ag}^{-1}$  ซึ่งวัดในช่วงศักย์ไฟฟ้า 0.0 ถึง 1.0 V เช่นเดียวกับ CV พบว่าลักษณะของกราฟ GCD ของ Poly(ANI-co-p-PPDA)/N-rGO และ PANI/N-rGO มีรูปแบบที่ไม่สมมาตรและประกอบด้วยช่วงของการคายประจุ (Discharging phase) ที่แตกต่างกันสองช่วงซึ่งบ่งบอกถึงการมีกลไกผสมระหว่าง EDLC และ Pseudocapacitance ในการอัดและคายประจุปรากฏขึ้นในช่วง 0.2 – 0.5 V และ 0.1 – 0.3 V ตามลำดับ ซึ่งตรงกับช่วงการเกิดฟิรดอกซ์ในกราฟ CV แสดงให้เห็นถึงความสามารถในการผลิตกระแสฟาราเดย์ได้เองจากปฏิกิริยารีดอกซ์ของ  $\text{Fe(CN)}_6^{3+}/\text{Fe(CN)}_6^{2-}$  ใน  $1 \text{ M H}_2\text{SO}_4$  บน Poly(ANI-co-p-PPDA)/N-rGO โดยระยะเวลาในการอัดและคายประจุที่  $0.5 \text{ Ag}^{-1}$  เท่ากับ 232 และ 169 วินาที ตามลำดับ และมีค่าศักย์ไฟฟ้าสูงถึง 0.969 V และค่าการเก็บประจุจำเพาะเท่ากับ  $350 \text{ Fg}^{-1}$  นอกจากนี้ค่าความหนาแน่นพลังงานจำเพาะและความหนาแน่นกำลังจำเพาะเท่ากับ  $11.3 \text{ Whkg}^{-1}$  และ  $242 \text{ Wkg}^{-1}$  ตามลำดับ สำหรับ PANI/N-rGO ระยะเวลาในการอัดและคายประจุที่  $1 \text{ Ag}^{-1}$  เท่ากับ 88.3 และ 75.4 วินาที ตามลำดับ และมีค่าศักย์ไฟฟ้าเท่ากับ 0.972 V และค่าการเก็บประจุจำเพาะเท่ากับ  $155 \text{ Fg}^{-1}$  ซึ่งมีค่าการเก็บประจุไฟฟ้าน้อยกว่า Poly(ANI-co-p-PPDA)/N-rGO อยู่ประมาณ 2 เท่า สำหรับกราฟ GCD ของ N-rGO มีรูปแบบที่สมมาตรเป็นผลจากกลไกการเก็บประจุแบบ EDLC เพียงอย่างเดียว จึงส่งผลให้ค่าการเก็บประจุนั้นมีค่าน้อยเพียง  $77 \text{ Fg}^{-1}$  ซึ่งมีค่าการเก็บประจุไฟฟ้าน้อยกว่า Poly(ANI-co-p-PPDA)/N-rGO อยู่ประมาณ 4.5 เท่า ดังนั้น Poly(ANI-co-p-PPDA)/N-rGO จึงเป็นวัสดุที่เหมาะสมสำหรับการประยุกต์ใช้เป็นตัวเก็บประจุยิ่งยวด โดยค่าประสิทธิภาพต่างๆของเซลล์ไฟฟ้าแบบเหรียญที่ใช้ Poly(ANI-co-p-PPDA)/N-rGO ในรีดอกซ์อิเล็กโตรไลต์ของ  $0.025 \text{ M K}_3\text{Fe(CN)}_6 + 1.0 \text{ M H}_2\text{SO}_4$  แสดงดังตารางที่ 1.3.4 และรูปที่ 1.3.16 (B) กราฟความสัมพันธ์

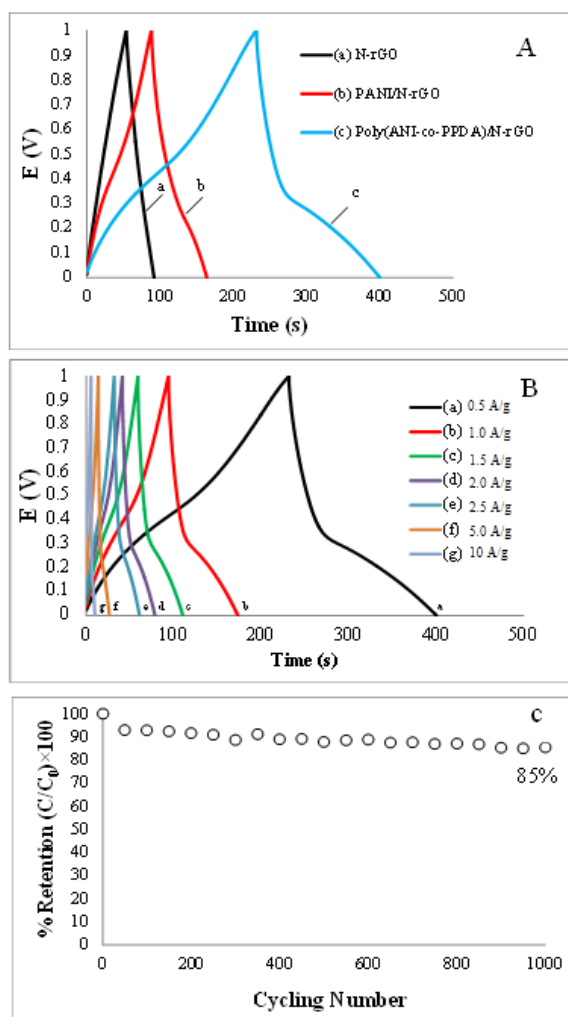
ระหว่างเปอร์เซ็นต์ความเสถียร (% Retention) กับ จำนวนรอบการวัดที่ใช้ specific current เท่ากับ  $6 \text{ Ag}^{-1}$  ของ Poly(ANI-co-p-PPDA)/N-rGO ในรีดอกซ์อิเล็กโตรไลต์ โดยค่า % Retention คำนวณจากสมการต่อไปนี้

$$\% \text{Retention} = Ct/CO \times 100$$

เมื่อ  $CO$  = ค่า specific capacitance ที่จำนวนรอบการวัดครั้งแรก

$Ct$  = ค่า specific capacitance ที่จำนวนรอบใดๆ

พบว่าค่า % Retention มีแนวโน้มลดลงอย่างช้าๆ จนมีค่าเท่ากับ 85% ที่ 1000 รอบ แสดงให้เห็นถึงความเสถียรภาพที่ดีของตัวเก็บประจุยิ่งยวดแบบเซลล์เหรียญนี้



**รูปที่ 1.3.16** (A) Galvanostatic charge-discharge (GCD) ของตัวเก็บประจุยิ่งยวดแบบเซลล์เหรียญจาก Poly(ANI-co-p-PPDA)/N-rGO, PANI/N-rGO, N-rGO ที่  $0.5 \text{ Ag}^{-1}$  (B) GCD ของตัวเก็บประจุยิ่งยวดแบบเซลล์เหรียญจาก Poly(ANI-co-p-PPDA)/N-rGO ที่ specific current ต่างๆ ตั้งแต่  $0.5 - 10 \text{ Ag}^{-1}$  และ (C) กราฟความสัมพันธ์ระหว่าง % Retention กับ จำนวนรอบการวัด ที่ใช้ specific current เท่ากับ  $6 \text{ Ag}^{-1}$  ของตัวอย่าง Poly(ANI-co-p-PPDA)/N-rGO ที่ใช้รีดอกซ์อิเล็กโตรไลต์ของ  $0.025 \text{ M K}_3\text{Fe}(\text{CN})_6 + 1.0 \text{ M H}_2\text{SO}_4$

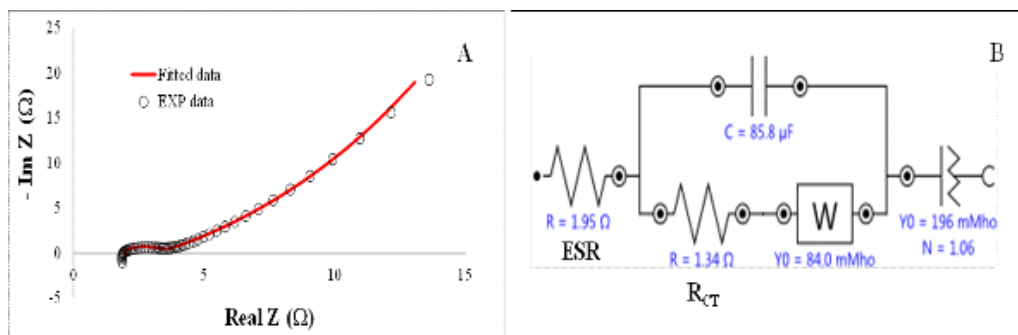
**ตารางที่ 1.3.4** แสดงค่าประสิทธิภาพต่างๆของเซลล์ไฟฟ้าแบบเหรีญที่ใช้ Poly(ANI-co-p-PPDA)/N-rGO ในรีดอกซ์อิเล็กโตรไลต์ของ 0.025 M  $K_3Fe(CN)_6$  + 1.0 M  $H_2SO_4$

| ตัวอย่าง                  | กระแสไฟฟ้า<br>( $Ag^{-1}$ ) | $\Delta V$<br>(V) | $t_{charge}$<br>(s) | $t_{discharge}$<br>(s) | Capacitance<br>( $Fg^{-1}$ ) | Energy density<br>( $Whkg^{-1}$ ) | Power density<br>( $Wkg^{-1}$ ) |
|---------------------------|-----------------------------|-------------------|---------------------|------------------------|------------------------------|-----------------------------------|---------------------------------|
| Poly(ANI-co-p-PPDA)/N-rGO | 0.5                         | 0.969             | 231.6               | 168.5                  | 350                          | 11.3                              | 242                             |
|                           | 1.0                         | 0.944             | 94.0                | 79.2                   | 336                          | 10.4                              | 472                             |
|                           | 1.5                         | 0.918             | 59.1                | 51.3                   | 335                          | 9.8                               | 689                             |
|                           | 2.0                         | 0.893             | 41.3                | 37.2                   | 333                          | 9.2                               | 893                             |
|                           | 2.5                         | 0.866             | 31.9                | 28.8                   | 333                          | 8.7                               | 1083                            |
|                           | 5.0                         | 0.751             | 13.8                | 12.5                   | 333                          | 6.5                               | 1878                            |
|                           | 10                          | 0.518             | 5.4                 | 4.4                    | 340                          | 3.2                               | 2590                            |

และจาก รูปที่ 1.3.17 (A) แสดงกราฟ Nyquist ของของตัวเก็บประจุยิ่งยวดแบบเซลล์เหรีญจาก Poly(ANI-co-p-PPDA)/N-rGO และใช้รีดอกซ์อิเล็กโตรไลต์ของ 0.025 M  $K_3Fe(CN)_6$  + 1.0 M  $H_2SO_4$  ที่ศักย์ไฟฟ้าเท่ากับ 0.5 V ในช่วงความถี่ตั้งแต่ 0.1 – 10,000 Hz พบว่าในช่วงความถี่สูง กราฟมีลักษณะครึ่งวงกลม และในช่วงความถี่ต่ำ กราฟมีลักษณะเส้นตรงที่ชันทำมุม  $45^\circ$  ซึ่งเป็นเอกลักษณ์เฉพาะของ Supercapacitor รูปที่ 20 (B) แสดงวงจรเสมือนจำลองกลไกการเก็บประจุ (Equivalent circuit) ของเซลล์เหรีญนี้ พบว่ามีค่า Equivalent series resistance (ESR) และ Charge transfer resistance ( $R_{ct}$ ) เท่ากับ 1.95 และ 1.34  $\Omega$  ตามลำดับ แสดงให้เห็นถึงค่าความต้านทานการนำไฟฟ้าที่ต่ำของเซลล์เหรีญ จึงเหมาะสำหรับการประยุกต์ใช้งานเป็นตัวการเก็บประจุไฟฟ้า



โดยผลของประสิทธิภาพต่างๆของเซลล์ไฟฟ้าแบบเหรีญที่ใช้ Poly(ANI-co-p-PPDA)/N-rGO PANI/N-rGOและ N-rGOในรีดอกซ์อิเล็กโตรไลต์ของ 0.025 M  $K_3Fe(CN)_6$  + 1.0 M  $H_2SO_4$  แสดงดังตารางที่ 1.3.5



รูปที่ 1.3.17 (A) Nyquist plot และ (B) วงจรเสมือนจำลองกลไกการเก็บประจุ (Equivalent circuit) ของตัวเก็บประจุยิ่งยวดแบบเซลล์เหรีญจาก Poly(ANI-co-p-PPDA)/N-rGOและใช้รีดอกซ์อิเล็กโตรไลต์ของ 0.025 M  $K_3Fe(CN)_6$  + 1.0 M  $H_2SO_4$ ที่ศักย์ไฟฟ้าเท่ากับ 0.5 V ในช่วงความถี่ 0.1 – 10,000 Hz

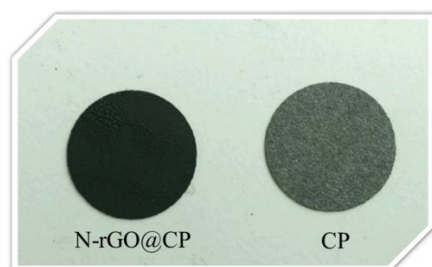
ตารางที่ 1.3.5แสดงประสิทธิภาพต่างๆของเซลล์ไฟฟ้าแบบเหรีญที่ใช้ Poly(ANI-co-p-PPDA)/N-rGO PANI/N-rGOและ N-rGOในรีดอกซ์อิเล็กโตรไลต์ของ 0.025 M  $K_3Fe(CN)_6$  + 1.0 M  $H_2SO_4$ ที่ 0.5  $Ag^{-1}$

| ตัวอย่าง                  | $\Delta V$<br>(V) | $t_{charge}$<br>(s) | $t_{discharge}$<br>(s) | C<br>( $Fg^{-1}$ ) | E<br>( $Whkg^{-1}$ ) | P<br>( $Wkg^{-1}$ ) | % $\eta$ |
|---------------------------|-------------------|---------------------|------------------------|--------------------|----------------------|---------------------|----------|
| Poly(ANI-co-p-PPDA)/N-rGO | 0.969             | 231.6               | 168.5                  | 350                | 11.3                 | 242                 | 73       |
| PANI/N-rGO                | 0.972             | 88.3                | 75.4                   | 155                | 5.1                  | 243                 | 85       |
| N-rGO                     | 0.985             | 53.9                | 37.8                   | 77                 | 7.8                  | 739                 | 70       |

1.3.5 การศึกษาประสิทธิภาพการเก็บประจุไฟฟ้าของ x-N-rGO (x = 5,10,15,20,25) และ rGOใน Organic Electrolyte ผสม p-Phenylenediamine (PPD) ด้วยระบบ 2 ขั้วไฟฟ้า หรือ ระบบเซลล์ไฟฟ้าแบบเหรีญ

เพื่อศึกษาอิทธิพลของปริมาณไนโตรเจนที่โดปภายในโครงสร้างของรีดิวซ์กราฟีนออกไซด์ที่มีผลต่อการพัฒนาประสิทธิภาพการเก็บประจุไฟฟ้าจำเพาะและการขยายศักย์ไฟฟ้าให้สูงถึง 3 V ด้วยการใช้ ไนโตรเจนโดปรีดิวซ์กราฟีนออกไซด์ (N-rGO) ที่สกรีนบนแผ่นคาร์บอนเปเปอร์ (แสดงดังรูปที่ 1.3.18) และใช้รีดอกซ์อิเล็กโตรไลต์ที่เป็นสารอินทรีย์ของพารา-ฟีนิลลีนไดเอมีน(p-phenylenediamine, PPD) ใน 1 M TEABF<sub>4</sub> ที่ละลายใน acetonitrile

### rGO-coated carbon paper (CP) as electrode



รูปที่ 1.3.18 ภาพถ่ายขั้วอิเล็กโทรดของ (ซ้ายมือ) ไนโตรเจน-โด๊ปรีดิวซ์กราฟีนออกไซด์ (N-rGO) ที่สกรีนบนแผ่นคาร์บอนเปเปอร์ (Carbon paper, CP) และ (ขวามือ) แผ่นคาร์บอนเปเปอร์

รูปที่ 1.3.19 (a) และ (b) แสดงกราฟไซคลิกโวลแทมโมแกรม (CV) ของตัวเก็บประจุแบบเซลล์เหรียญที่ใช้รีดิวซ์กราฟีนออกไซด์ (rGO) และ ไนโตรเจนโด๊ปรีดิวซ์กราฟีนออกไซด์ (x-NrGO) ที่ปริมาณการเติมไนโตรเจนด้วยแอมโมเนียมไฮดรอกไซด์ความเข้มข้นต่างๆด้วยอิเล็กโทรไลต์ที่สารละลายอิเล็กโทรไลต์อินทรีย์ของ 1 M TEABF<sub>4</sub>/ACN และ สารละลายอิเล็กโทรไลต์อินทรีย์ของ 1 MTEABF<sub>4</sub>/ACN ที่ผสม 0.2 M para-phenylenediamine (PPD) ตามลำดับ จากรูป 1.3.19 (a) แสดงกราฟไซคลิกโวลแทมโมแกรมของตัวอย่าง rGO และ x-N-rGOที่ใช้ 1 M TEABF<sub>4</sub>/ACN มีลักษณะคล้ายสี่เหลี่ยมคางหมู (quasi-rectangular shape) บ่งชี้ว่ามีกลไกการเก็บประจุแบบดูดซับสองชั้นเชิงไฟฟ้าสถิต (Electrical double layer capacitor (EDLC)) ที่ไอออนสามารถแพร่ผ่านวัสดุขั้วอิเล็กโทรดได้อย่างอิสระ นอกจากนี้ขนาดของกราฟ CV ยังมีขนาดที่ใหญ่ขึ้นตามปริมาณไนโตรเจนที่โด๊ป แสดงให้เห็นถึงการเพิ่มขึ้นของความสามารถในการกักเก็บประจุไฟฟ้า เนื่องจากไนโตรเจนอะตอมสามารถปลดปล่อยอิเล็กตรอนคูโดดเดี่ยว (lone pair) จาก p-orbital ของไนโตรเจน สู่  $\pi$ -orbital ของคาร์บอนอะตอมของกราฟีน ส่งผลให้ความหนาแน่นอิเล็กตรอนบนกราฟีนสูงขึ้น และเพิ่มความสามารถในการเก็บประจุไฟฟ้า

เพื่อให้เพิ่มค่าประสิทธิภาพการเก็บประจุไฟฟ้าให้สูงขึ้นอีก จากรูปที่ 1.3.19 (b) แสดงกราฟไซคลิกโวลแทมโมแกรมของตัวอย่าง rGOและ x-N-rGOที่ใช้ 0.2 M PPD + 1 M TEABF<sub>4</sub>/ACN โดย PPD ทำหน้าที่เป็นสารรีด็อกซ์ เพื่อช่วยการผลิตกระแสไฟฟ้าฟาราเดอิก (Faradaic current) ขณะอัดและคายประจุ จากกราฟพบว่าเกิดลักษณะฟีกออกซิเดชันและรีดักชันปรากฏขึ้นบนขั้วอิเล็กโทรดที่ใช้ไนโตรเจนโด๊ปรีดิวซ์กราฟีนออกไซด์ (x-N-rGO) และพื้นที่ใต้กราฟ CV มีขนาดที่ใหญ่ขึ้นตามปริมาณไนโตรเจนที่โด๊ป ในขณะที่ตัวอย่างใช้ขั้วอิเล็กโทรดชนิดรีดิวซ์กราฟีนออกไซด์ (rGO) ไม่ปรากฏฟีกใดๆ แสดงให้เห็นว่า PPD สามารถถูกเหนี่ยวนำให้เกิดปฏิกิริยารีดอกซ์ได้ดีเมื่อมีหมู่ฟังก์ชันของไนโตรเจนบน x-N-rGOอันเป็นผลจากอันตรกิริยาระหว่างหมู่เอมีนบน PPD และหมู่ฟังก์ชันของไนโตรเจนบน x-N-rGOหรือ N-N interaction นอกจากนี้พบว่าตัวอย่างที่ใช้ 20-N-rGO ร่วมกับ 0.2 M PPD + 1 M TEABF<sub>4</sub>/ACN ให้พื้นที่ใต้กราฟใหญ่ที่สุดแสดงให้เห็นถึงค่าการเก็บประจุไฟฟ้าสูงสุด

สำหรับการศึกษาอัตราการอัดและคายประจุของตัวเก็บประจุไฟฟ้าด้วยเทคนิคไซคลิกโวลแทมเมตรี (Cyclic voltammetry, CV) ที่อัตราเร็วการสแกนตั้งแต่ 5 – 100 mVs<sup>-1</sup>ของตัวอย่างที่ใช้ 20-N-rGO ด้วยอิเล็กโทรไลต์ผสมของ 0.2 M PPD + 1 M TEABF<sub>4</sub>/ACN แสดงดังรูปที่ (c) พบว่าเมื่ออัตราเร็วการสแกนเพิ่มขึ้น กระแสไฟฟ้าตอบสนองจะเพิ่มขึ้นตาม หรือขนาดของกราฟไซคลิกโวลแทมโมแกรมมีขนาดที่ใหญ่ขึ้นและยังคงรูปร่างคล้ายสี่เหลี่ยมผืนผ้าซึ่งบ่งบอกถึงกลไกการดูดซับไอออนแบบสองชั้นเชิงไฟฟ้าสถิตย์ (Electrical double layer capacitance, EDLC) และไอออนมีอิสระในการแพร่จากอิเล็กโทรไลต์สู่รูพรุนของวัสดุขั้วอิเล็กโทรดหรือมีค่าความต้านทานจากการแพร่ของไอออนที่น้อย นอกจากนี้ค่าการเก็บประจุไฟฟ้าจำเพาะของแต่ละอัตราเร็วการสแกน 1.3.19 สามารถคำนวณได้ด้วยสมการที่ 1 (สมการที่ 1)

$$C = \frac{2 \times I}{Mv(V_2 - V_1)} \int_{V_1}^{V_2} I(V)dV$$

เมื่อ C = ค่าการเก็บประจุไฟฟ้าจำเพาะ (Fg<sup>-1</sup>)

M = มวลรวมของวัสดุขั้วอิเล็กโทรดของทั้งสองขั้วอิเล็กโทรด (กรัม)

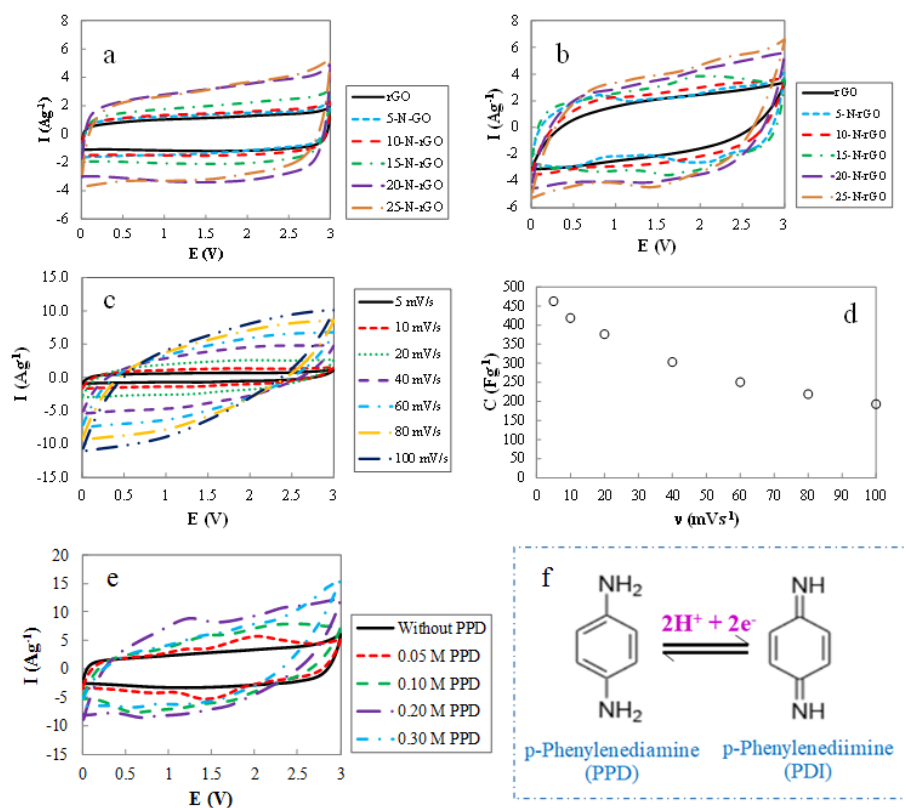
V = อัตราเร็ว

การสแกน (Vs<sup>-1</sup>) และ I(V) คือกระแสไฟฟ้าตอบสนอง (A) จากกราฟไซคลิกโวลแทมโมแกรม และเพดเตอร์ 2 เป็นตัวเลขปรับค่าให้ใกล้เคียงความเป็นจริงอันเป็นผลมาจากการใช้ 2 ขั้วอิเล็กโทรด จากรูปที่ 1.3.19 (d) แสดงกราฟพล็อตระหว่างค่าการเก็บประจุไฟฟ้าจำเพาะที่คำนวณจากกราฟไซคลิกโวลแทมโมแกรมกับอัตราเร็วการสแกนต่างๆ จากกราฟพบว่าค่าการเก็บประจุไฟฟ้าจำเพาะของตัวอย่าง 20-N-rGO ด้วยอิเล็กโทรไลต์ 0.2 M PPD + 1 M TEABF<sub>4</sub>/ACN พบว่าค่าการเก็บประจุไฟฟ้าจำเพาะลดลงจาก 450 Fg<sup>-1</sup>เหลือ 200 Fg<sup>-1</sup>ที่อัตราเร็วการสแกนเพิ่มขึ้นจาก 5 ถึง 100 mVs<sup>-1</sup>หรือเปอร์เซ็นต์การลดลง 55%

เพื่อศึกษาอิทธิพลของความเข้มข้นของ PPD บนวัสดุขั้วไฟฟ้า 20-N-rGO รูปที่ 1.3.19(e) แสดงกราฟไซคลิกโวลแทมโมแกรม (CV) ของตัวเก็บประจุไฟฟ้าที่ใช้ 20-N-rGO ด้วย 0 – 0.3 M PPD + 1 M TEABF<sub>4</sub>/ACN ที่อัตราเร็วการสแกนเท่ากับ 50 mVs<sup>-1</sup>พบว่าความเข้มข้น 0.05 M PPD ปรากฏฟีกออกซิเดชันและรีดักชันของ PPD แสดงกลไกของปฏิกิริยาดังรูปที่ 1.3.19(f) และเมื่อความเข้มข้น PPD เพิ่มขึ้น พบว่าพื้นที่ใต้กราฟ CV ก็เพิ่มขึ้นตามลำดับจนกระทั่งถึง 0.3 M PPD พื้นที่ใต้กราฟมีแนวโน้มลดลง แสดงให้เห็นว่าค่าการเก็บประจุไฟฟ้ามีแนวโน้มเพิ่มขึ้นตามปริมาณ PPD และให้ค่าสูงสุดที่ 0.2 M PPD

เพื่อให้สามารถคำนวณค่าการเก็บประจุไฟฟ้าจำเพาะให้แม่นยำมากยิ่งขึ้น เทคนิคกัลวานอสแตติก ชาร์จ-ดิสชาร์จ (Galvanostatic Charge-Discharge, GCD) จึงนำมาใช้โดยการให้กระแสไฟฟ้าจำเพาะแก่เซลล์แล้ววัดศักย์ไฟฟ้าตามระยะเวลาที่ได้ จากรูปที่ 3 แสดงกราฟ GCD ของตัวเก็บประจุไฟฟ้าแบบเซลล์เหรียญที่ใช้รีดิวกราฟีนออกไซด์ (rGO) และ ไนโตรเจนโดปรีดิวกราฟีนออกไซด์ (x-NrGO) ที่ปริมาณการเติมไนโตรเจนด้วย

แอมโมเนียมไฮดรอกไซด์ความเข้มข้นต่างๆด้วยอิเล็กโทรไลต์ที่สารละลายอิเล็กโทรไลต์อินทรีย์ของ 1 M TEABF<sub>4</sub>/ACN และ สารละลายอิเล็กโทรไลต์อินทรีย์ของ 1 M TEABF<sub>4</sub>/ACN ที่ผสม para-phenylenediamine (PPD) ความเข้มข้น 0.1 - 0.3 M



รูปที่ 1.3.19 ไชคลิกโวลแทมโมแกรมของตัวอย่าง (rGO) และ x-NrGO ใน (a) 1 M TEABF<sub>4</sub>/ACN และ (b) 0.2 M PPD + 1 M TEABF<sub>4</sub>/ACN ที่ 50 mVs<sup>-1</sup> (c) ไชคลิกโวลแทมโมแกรมของตัวอย่าง 20-N-rGO ใน 0.2 M PPD + 1 M TEABF<sub>4</sub>/ACN ที่ 5 - 100 mVs<sup>-1</sup> (d) กราฟพล็อตระหว่างค่าการเก็บประจุไฟฟ้าจำเพาะเทียบกับอัตราเร็วการสแกนของ ของตัวอย่าง 20-N-rGO ใน 0.2 M PPD + 1 M TEABF<sub>4</sub>/ACN (e) ไชคลิกโวลแทมโมแกรมของตัวอย่าง 20-N-rGO ใน 1 M TEABF<sub>4</sub>/ACN และ 0.05 - 0.2 M PPD + 1 M TEABF<sub>4</sub>/ACN ที่ 50 mVs<sup>-1</sup> และ (f) ปฏิกริยารีดอกซ์ของ PPD/PDI

จากรูปที่ 1.3.20 (a) และ (b) แสดงกราฟ GCD ของรีดิวซ์กราฟีนออกไซด์ (rGO) และ ไนโตรเจนโด๊ปรีดิวซ์กราฟีนออกไซด์ (x-NrGO) พบว่ามีลักษณะคล้ายสามเหลี่ยมด้านเท่าที่ค่อนข้างสมมาตร แสดงให้เห็นถึงมีสูญเสียพลังงานระหว่างการอัดและคายประจุน้อย นอกจากนี้จากรูปกราฟที่ค่อนข้างเป็นสามเหลี่ยมสมมาตร ยังสามารถยืนยันการเกิดกลไกการดูดซับแบบสองชั้นเชิงไฟฟ้า (EDLC) ซึ่งสอดคล้องกับลักษณะกราฟไชคลิกโวลแทมโมแกรมที่มีลักษณะคล้ายสี่เหลี่ยมคางหมู ให้ช่วงศักย์ไฟฟ้าสูงสุดอยู่ที่ 0 V - 3 V และพบว่าระยะเวลาในการอัด

และคายเพิ่มขึ้นตามปริมาณไนโตรเจนบน x-N-rGO แสดงให้เห็นว่าหมู่ฟังก์ชันไนโตรเจนช่วยผลิตกระแสไฟฟ้าฟาราเดอิก (Faradaic current) ได้

จากรูปที่ 1.3.20 (c) - (f) เมื่อเติม PPD ความเข้มข้นตั้งแต่ 0.1 ถึง 0.2 M ลงในสารละลายอิเล็กโทรไลต์ชนิดอินทรีย์ พบว่าทั้งระยะเวลาในการอัดและคายประจุเพิ่มขึ้นอย่างเห็นได้ชัด โดยเฉพาะตัวอย่างที่ใช้ x-N-rGO ที่มีปริมาณไนโตรเจนสูงๆ เช่น 15-N-rGO 20-N-rGO และ 25-N-rGO ในขณะที่ตัวอย่างที่ใช้ rGO ให้ระยะเวลาทั้งการอัดและการคายประจุสั้นที่สุด แสดงให้เห็นว่าหมู่ฟังก์ชันไนโตรเจนบน x-N-rGO ช่วยเหนี่ยวนำให้ PPD ซึ่งมีหมู่เอมีน ให้เกิดปฏิกิริยารีดอกซ์ได้ง่ายขึ้น ด้วยอัตราปฏิกิริยาชนิด N-N interaction ในขณะที่เพิ่มความเข้มข้นของ PPD ให้สูงถึง 0.3 M แสดงดังรูปที่ 1.3.20 (g) - (h) ปรากฏว่าระยะเวลาอัดและคายประจุของตัวอย่าง rGO และ x-N-rGO มีค่าลดลง เนื่องจากการมีจำนวนโมเลกุล PPD ในอิเล็กโทรไลต์ที่มากเกินไป ส่งผลต่อการขัดขวางการเคลื่อนที่ของโมเลกุล PPD ไปยังขั้วอิเล็กโทรด และมีผลต่อค่าการนำไฟฟ้าของอิเล็กโทรไลต์ที่ลดลงจึงทำให้ประสิทธิภาพของตัวเก็บประจุไฟฟ้าต่ำลง นอกจากนี้ยังเห็นได้ว่าการใช้ x-N-rGO ใน 0.3 M PPD + 1 M TEABF<sub>4</sub>/ACN ยังคงให้ระยะเวลาอัดและคายประจุที่ดีอยู่ แต่สำหรับตัวอย่าง rGO นั้นระยะเวลาอัดและคายประจุลดลงอย่างเห็นได้ชัดและต่ำกว่าตัวอย่าง rGO ในตัวทำละลายที่ปราศจาก PPD จึงกล่าวได้ว่าการใช้วัสดุขั้วไฟฟ้าจาก x-N-rGO เหมาะสมกับการใช้งานร่วมกับ PPD ในสารละลายอินทรีย์

นอกจากนี้ค่าการเก็บประจุไฟฟ้าจำเพาะ (specific capacitance (C)), ค่าพลังงานจำเพาะ (specific energy (E)) ค่ากำลังไฟฟ้าจำเพาะ (specific power (P)) และร้อยละประสิทธิภาพคูลอมบิก (%h) สามารถคำนวณได้จากสมการต่อไปนี้

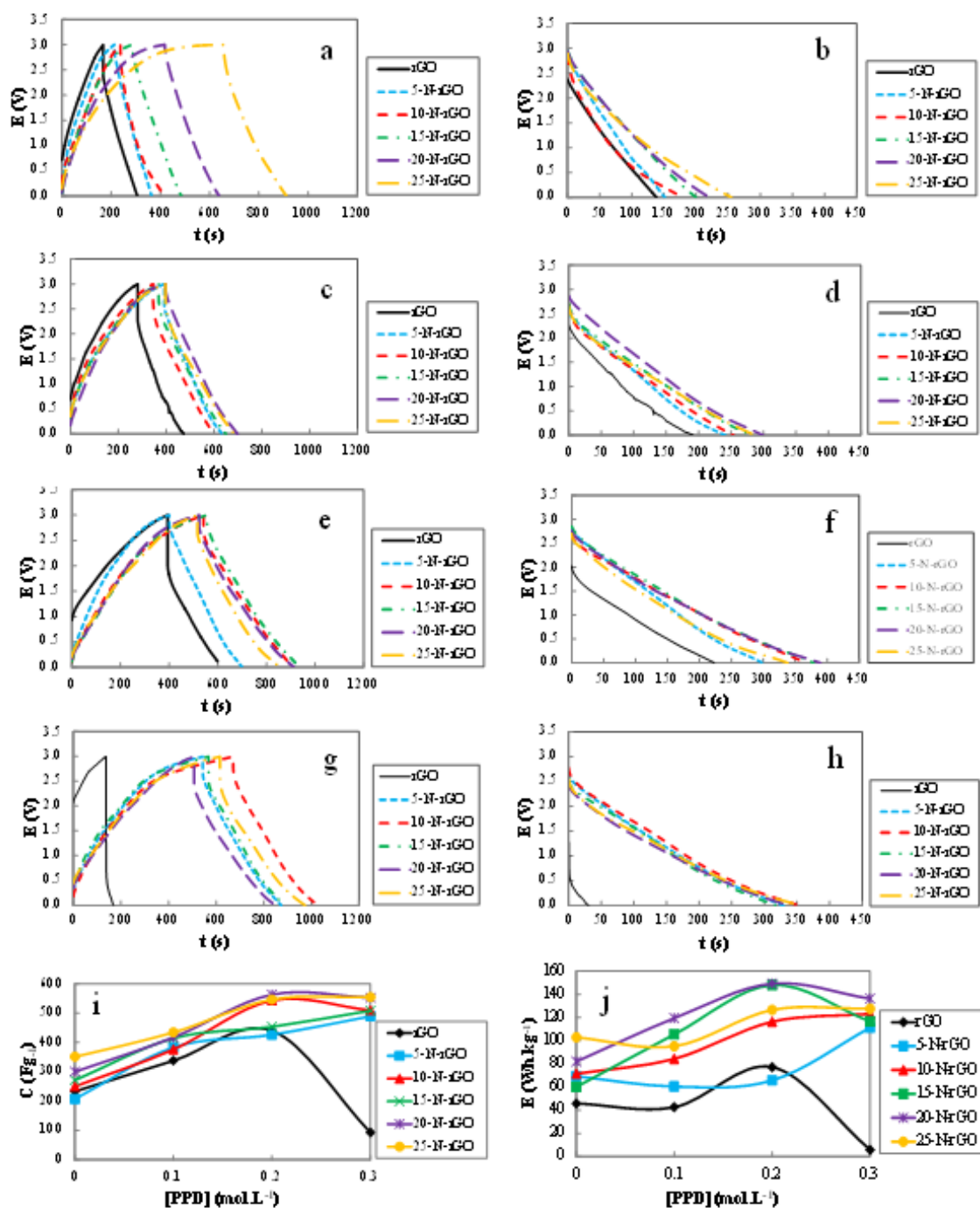
$$C = \frac{4 \times i}{M \Delta V} \times \Delta t (s)$$

$$E = \frac{1}{8} \times \frac{CV^2}{3600} \times 1000$$

$$P = \frac{E}{\Delta t_{dis}} \times 3600$$

$$\% \eta = \frac{It_{discharge}}{It_{charge}} \times 100$$

โดยที่ I คือ กระแสไฟฟ้าขณะคายประจุ M คือมวลรวมของวัสดุที่เคลือบบนขั้วอิเล็กโทรดทั้ง 2 ฝั่ง (ปริมาณ  $\sim 1.5$  mg ของแต่ละฝั่ง) และ dV คือช่วงศักย์ไฟฟ้าทำงานหลังเกิด IR-drop จากผลการวัดพบว่าทั้งค่าการเก็บประจุไฟฟ้าจำเพาะและค่าพลังงานจำเพาะเพิ่มขึ้นอย่างช้าๆตามปริมาณไนโตรเจนบน x-N-rGO และเพิ่มขึ้นอย่างรวดเร็วตามปริมาณ PPD จนกระทั่งความเข้มข้นถึง 0.3 M จะเริ่มลดลงอย่างชัดเจน แสดงดังรูปที่ 1.3.20 (i) และ (j) ตามลำดับ จึงกล่าวได้ว่าสภาวะที่ดีที่สุดคือใช้วัสดุขั้วไฟฟ้าจาก 20-N-rGO ในอิเล็กโทรไลต์ผสมของ 0.2 M PPD + 1 M TEABF<sub>4</sub>/ACN ซึ่งให้ค่าการเก็บประจุไฟฟ้าจำเพาะเท่ากับ 560 Fg<sup>-1</sup> ค่าพลังงานจำเพาะเท่ากับ 149.3 Whkg<sup>-1</sup> และค่ากำลังไฟฟ้าจำเพาะ 1383 Wkg<sup>-1</sup> โดยข้อมูลการคำนวณค่าศักย์ไฟฟ้าทำงาน (dV) ระยะเวลาอัดประจุไฟฟ้า (tc) ระยะเวลาคายประจุไฟฟ้า (td) การเก็บประจุไฟฟ้าจำเพาะ (C) ค่าพลังงานจำเพาะ (E) ค่ากำลังไฟฟ้าจำเพาะ (P) และร้อยละประสิทธิภาพคุบอมบิก (% $\eta$ ) ในตัวทำละลาย 1 M TEABF<sub>4</sub>/ACN และ 0.1 - 0.3 M PPD + 1 M TEABF<sub>4</sub>/ACN ด้วยอิเล็กโทรด rGO และ x-N-rGO (x = 5, 10, 15 ,... 25) สรุปดังตารางที่ 1.3.6 – 1.3.9ตามลำดับ



รูปที่ 1.3.20 กราฟ GCD และ discharge curve ที่  $1 \text{ Ag}^{-1}$  ของ rGO และ x-N-rGO (x = 5,10,15,...,25) ใน (a, b) 1 M TEABF<sub>4</sub>/ACN (c, d) 0.1 M PPD + 1 M TEABF<sub>4</sub>/ACN (e, f) 0.2 M PPD + 1 M TEABF<sub>4</sub>/ACN (g, h) 0.3 M PPD + 1 M TEABF<sub>4</sub>/ACN (i) กราฟความสัมพันธ์ระหว่างค่าการเก็บประจุจำเพาะเทียบกับความเข้มข้นของ PPD และ (j) กราฟความสัมพันธ์ระหว่างค่าพลังงานจำเพาะเทียบกับความเข้มข้นของ PPD

ตารางที่ 1.3.6 แสดงค่าประสิทธิภาพตัวเก็บประจุไฟฟ้ายิ่งยวดที่ใช้วัสดุ rGO และ x-N-rGO (x= 5,10, ...,25) ในอิเล็กโทรไลต์ 1 M TEABF<sub>4</sub>/ACN ที่  $I = 1 \text{ Ag}^{-1}$

| ตัวอย่าง | อิเล็กโทรไลต์               | ศักย์ไฟฟ้า<br>ทำงาน<br>(V) | $t_{\text{charge}}$<br>(s) | $t_{\text{discharge}}$<br>(s) | C<br>(Fg <sup>-1</sup> ) | E<br>(Whkg <sup>-1</sup> ) | P<br>(Wkg <sup>-1</sup> ) | % $\eta$ |
|----------|-----------------------------|----------------------------|----------------------------|-------------------------------|--------------------------|----------------------------|---------------------------|----------|
| rGO      | 1 M TEABF <sub>4</sub> /ACN | 2.380                      | 167.1                      | 138.6                         | 233                      | 45.8                       | 1190                      | 83       |
| 5-N-rGO  | 1 M TEABF <sub>4</sub> /ACN | 2.826                      | 234.8                      | 176.5                         | 250                      | 69.3                       | 1413                      | 75       |
| 10-N-rGO | 1 M TEABF <sub>4</sub> /ACN | 2.870                      | 237.4                      | 179.4                         | 250                      | 71.5                       | 1435                      | 76       |
| 15-N-rGO | 1 M TEABF <sub>4</sub> /ACN | 2.817                      | 307.2                      | 153.5                         | 218                      | 60.1                       | 1409                      | 50       |
| 20-N-rGO | 1 M TEABF <sub>4</sub> /ACN | 2.905                      | 357.2                      | 221.0                         | 304                      | 89.2                       | 1453                      | 62       |
| 25-N-rGO | 1 M TEABF <sub>4</sub> /ACN | 2.947                      | 657.2                      | 255.1                         | 346                      | 104.4                      | 1474                      | 40       |

ตารางที่ 1.3.7 แสดงค่าประสิทธิภาพตัวเก็บประจุไฟฟ้ายิ่งยวดที่ใช้วัสดุ rGO และ x-N-rGO (x= 5,10, ...,25) ในอิเล็กโทรไลต์ 0.1 M PPD + 1 M TEABF<sub>4</sub>/ACN ที่  $I = 1 \text{ Ag}^{-1}$



| ตัวอย่าง | อิเล็กโทรไลต์                              | ศักย์ไฟฟ้า<br>ทำงาน<br>(V) | $t_{\text{charge}}$<br>(s) | $t_{\text{discharge}}$<br>(s) | C<br>( $\text{Fg}^{-1}$ ) | E<br>( $\text{Whkg}^{-1}$ ) | P<br>( $\text{Wkg}^{-1}$ ) | % $\eta$ |
|----------|--------------------------------------------|----------------------------|----------------------------|-------------------------------|---------------------------|-----------------------------|----------------------------|----------|
| rGO      | 0.1 M PPD + 1 M<br>TEABF <sub>4</sub> /ACN | 1.613                      | 417                        | 190                           | 471                       | 42.6                        | 807                        | 45.6     |
| 5-N-rGO  | 0.1 M PPD + 1 M<br>TEABF <sub>4</sub> /ACN | 2.270                      | 280.9                      | 191.7                         | 338                       | 60.4                        | 1135                       | 68.2     |
| 10-N-rGO | 0.1 M PPD + 1 M<br>TEABF <sub>4</sub> /ACN | 2.518                      | 392.5                      | 241.3                         | 383                       | 84.4                        | 1259                       | 61.5     |
| 15-N-rGO | 0.1 M PPD + 1 M<br>TEABF <sub>4</sub> /ACN | 2.708                      | 368.4                      | 280.4                         | 414                       | 105.5                       | 1354                       | 76.1     |
| 20-N-rGO | 0.1 M PPD + 1 M<br>TEABF <sub>4</sub> /ACN | 2.873                      | 397.8                      | 299.4                         | 417                       | 119.5                       | 1437                       | 75.3     |
| 25-N-rGO | 0.1 M PPD + 1 M<br>TEABF <sub>4</sub> /ACN | 2.699                      | 344.9                      | 253.9                         | 376                       | 95.2                        | 1350                       | 73.6     |

ตารางที่ 1.3.8 แสดงค่าประสิทธิภาพตัวเก็บประจุไฟฟ้าที่ยังยวดที่ใช้วัสดุ rGO และ x-N-rGO (x = 5, 10, ..., 25) ในอิเล็กโทรไลต์ 0.2 M PPD + 1 M TEABF<sub>4</sub>/ACN ที่  $i = 1 \text{ Ag}^{-1}$

| ตัวอย่าง | อิเล็กโทรไลต์                              | ศักย์ไฟฟ้า<br>ทำงาน<br>(V) | $t_{\text{charge}}$<br>(s) | $t_{\text{discharge}}$<br>(s) | C<br>( $\text{Fg}^{-1}$ ) | E<br>( $\text{Whkg}^{-1}$ ) | P<br>( $\text{Wkg}^{-1}$ ) | % $\eta$ |
|----------|--------------------------------------------|----------------------------|----------------------------|-------------------------------|---------------------------|-----------------------------|----------------------------|----------|
| rGO      | 0.2 M PPD + 1 M<br>TEABF <sub>4</sub> /ACN | 2.191                      | 345                        | 253.8                         | 463                       | 77.2                        | 1096                       | 73.6     |
| 5-N-rGO  | 0.2 M PPD + 1 M<br>TEABF <sub>4</sub> /ACN | 2.515                      | 252                        | 188.2                         | 299                       | 65.7                        | 1258                       | 74.7     |
| 10-N-rGO | 0.2 M PPD + 1 M<br>TEABF <sub>4</sub> /ACN | 2.805                      | 400.6                      | 298.8                         | 426                       | 116.4                       | 1403                       | 74.6     |

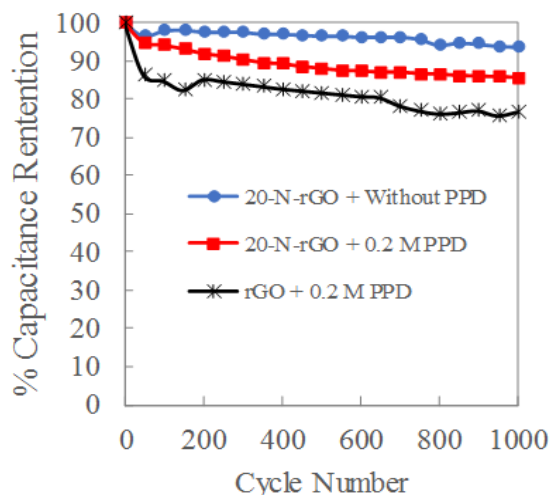
|          |                                         |       |       |       |     |       |      |      |
|----------|-----------------------------------------|-------|-------|-------|-----|-------|------|------|
| 15-N-rGO | 0.2 M PPD + 1 M TEABF <sub>4</sub> /ACN | 2.764 | 608.9 | 385.6 | 558 | 148.0 | 1382 | 63.3 |
| 20-N-rGO | 0.2 M PPD + 1 M TEABF <sub>4</sub> /ACN | 2.765 | 523.6 | 388.9 | 560 | 149.3 | 1383 | 74.3 |
| 25-N-rGO | 0.2 M PPD + 1 M TEABF <sub>4</sub> /ACN | 2.700 | 516   | 337.5 | 500 | 126.6 | 1350 | 65.4 |

ตารางที่ 1.3.9 แสดงค่าประสิทธิภาพตัวเก็บประจุไฟฟ้ายิ่งยวดที่ใช้วัสดุ rGO และ x-N-rGO (x= 5,10, ...,25) ในอิเล็กโทรไลต์ 0.3 M PPD + 1 M TEABF<sub>4</sub>/ACN ที่  $I = 1 \text{ Ag}^{-1}$

| ตัวอย่าง | อิเล็กโทรไลต์                           | ศักย์ไฟฟ้า<br>(V) | $t_{\text{charge}}$<br>(s) | $t_{\text{discharge}}$<br>(s) | C<br>(Fg <sup>-1</sup> ) | E<br>(Whkg <sup>-1</sup> ) | P<br>(Wkg <sup>-1</sup> ) | % $\eta$ |
|----------|-----------------------------------------|-------------------|----------------------------|-------------------------------|--------------------------|----------------------------|---------------------------|----------|
| rGO      | 0.3 M PPD + 1 M TEABF <sub>4</sub> /ACN | 1.333             | 137.6                      | 30.9                          | 93                       | 5.7                        | 667                       | 22.5     |
| 5-N-rGO  | 0.3 M PPD + 1 M TEABF <sub>4</sub> /ACN | 2.516             | 567.8                      | 318.2                         | 506                      | 111.2                      | 1258                      | 56.0     |
| 10-N-rGO | 0.3 M PPD + 1 M TEABF <sub>4</sub> /ACN | 2.695             | 543.2                      | 329.2                         | 489                      | 123.2                      | 1348                      | 60.6     |
| 15-N-rGO | 0.3 M PPD + 1 M TEABF <sub>4</sub> /ACN | 2.467             | 507                        | 340.3                         | 552                      | 116.6                      | 1234                      | 67.1     |
| 20-N-rGO | 0.3 M PPD + 1 M TEABF <sub>4</sub> /ACN | 2.776             | 671.4                      | 353.5                         | 509                      | 136.3                      | 1388                      | 52.7     |
| 25-N-rGO | 0.3 M PPD + 1 M TEABF <sub>4</sub> /ACN | 2.575             | 615.6                      | 356.6                         | 554                      | 127.5                      | 1288                      | 57.9     |

รูปที่ 1.3.21 แสดงผลการทดสอบเสถียรภาพของตัวเก็บประจุไฟฟ้าแบบเซลล์เหรียญของตัวอย่าง 20-N-rGO ในอิเล็กโทรไลต์ของ 1 M TEABF<sub>4</sub>/ACN และ 0.2 M PPD + 1 M TEABF<sub>4</sub>/ACN เปรียบเทียบกับตัวอย่าง rGO ในอิเล็กโทรไลต์ 0.2 M PPD + 1 M TEABF<sub>4</sub>/ACN ที่  $1 \text{ Ag}^{-1}$  พบว่าตัวอย่าง 20-N-rGO ในอิเล็กโทรไลต์ 1 M TEABF<sub>4</sub>/ACN มีความเสถียรภาพสูงสุด โดยมีค่ารีเทนชันเท่ากับ 94 % หลังจากทดสอบ 1000 รอบ ในช่วงศักย์ไฟฟ้า 0 V – 3 V ในขณะที่ตัวอย่าง 20-N-rGO ในอิเล็กโทรไลต์ 0.2 M PPD + 1 M TEABF<sub>4</sub>/ACN

มีค่ารีเทนชันลดต่ำลงมาเหลือเพียง 85% หลังจากทดสอบ 1000 รอบ ซึ่งการลดลงอย่างรวดเร็วเป็นผลจาก PPD เสื่อมสภาพได้ง่ายเมื่ออยู่ในสภาวะสนามศักย์ไฟฟ้าที่ค่อนข้างสูง นอกจากนี้พบว่าตัวอย่าง rGO ในอิเล็กโทรไลต์ 0.2 M PPD + 1 M TEABF<sub>4</sub>/ACN มีค่าความเสถียรต่ำที่สุด โดยมีค่ารีเทนชันเท่ากับ 77% หลังจากทดสอบ 1000 รอบ แสดงให้เห็นว่าการปราศจากการมีอยู่ของหมู่ฟังก์ชันไนโตรเจนบนกราฟีน ส่งผลต่อการเกิดปฏิกิริยารีดอกซ์ของ PPD ได้ยากขึ้น จึงส่งผลต่อความเสถียรภาพของเซลล์ตัวเก็บประจุไฟฟ้าที่ลดลง



**รูปที่ 1.3.21** แสดงผลการทดสอบเสถียรภาพของตัวเก็บประจุไฟฟ้าแบบเซลล์เหรียญของตัวอย่าง 20-N-rGO ในอิเล็กโทรไลต์ 1 M TEABF<sub>4</sub>/ACN และ 0.2 M PPD + 1 M TEABF<sub>4</sub>/ACN เปรียบเทียบกับตัวอย่าง rGO ในอิเล็กโทรไลต์ 0.2 M PPD + 1 M TEABF<sub>4</sub>/ACN ที่ 1 Ag<sup>-1</sup>

### 1.3.6 การสังเคราะห์ Nitrogen-doped 2D graphene/Sulfur/CNTs เพื่อใช้เป็นขั้วแคโทดสำหรับแบตเตอรี่ลิเทียมซัลเฟอร์

#### 1.3.6.1 การสังเคราะห์ Nitrogen-doped 2D graphene/Sulfur/CNTs

เริ่มด้วยการเตรียม GO ด้วยการทำ oxidation กับผงกราไฟต์ด้วยวิธี Hummer จากนั้นจึงทำการกระบวนการ hydrothermal โดยใส่ GO ลงในสารละลาย 20 v/v% NH<sub>4</sub>OH แล้วจึงทำให้ GO กระจายตัวในสารละลายด้วยการทำ ultrasonic แล้วจึงใส่ปิดบรรจุใน Teflon-lined stainless steel autoclave ก่อนที่จะให้ความร้อนในเตาอบจนอุณหภูมิขึ้นไปถึง 180°C ด้วยอัตราการเพิ่มอุณหภูมิเท่ากับ 10°C min<sup>-1</sup> และคงอยู่ที่อุณหภูมินี้เป็นเวลา 12 h แล้วจึงเย็นลงตามธรรมชาติ ขั้นแรกจะทำการสร้างชั้น Nitrogen-doped 2D graphene โดยนำ Nitrogen-doped 2D graphene ผสมเข้ากับ carbon black และ Polyvinylidene fluoride (PVDF) ซึ่งทำหน้าที่เป็นตัวประสาน (binder) แล้วจึงละลายในน้ำยา N-Methyl-2-pyrrolidone (NMP) ด้วยความเข้มข้น 5 g/30 ml เมื่อบดด้วย ball mill จนส่วนต่างๆ เข้ากัน ก็จะได้ paste ซึ่งจะทำการ bar cast ลงบน Al foil แล้วจึงอบให้แห้งที่อุณหภูมิ 60 องศาเซลเซียสเป็นเวลา 2 ชม จากนั้นนำ Nitrogen-doped 2D graphene ผสมกับ CNTs ด้วยเปอร์เซ็นต์สัดส่วนต่างๆ จาก 100%:0% 70:30% 50%:50% 30%:70% 0%:100% เพื่อศึกษาปริมาณ

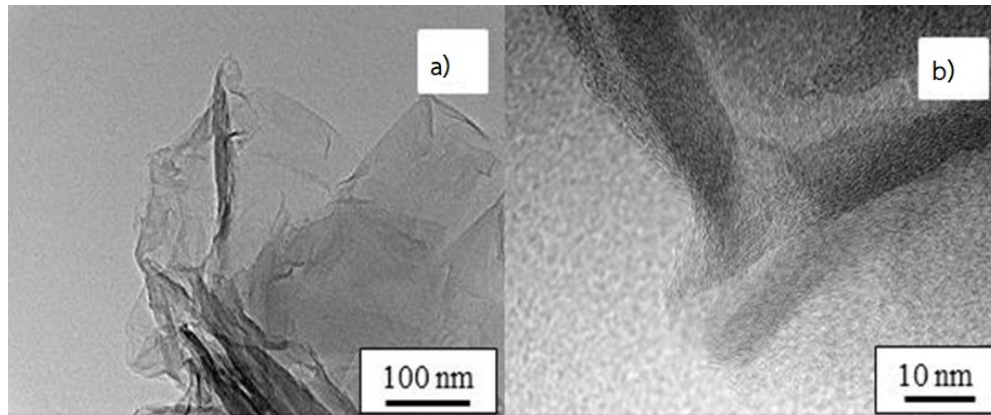
ส่วนผสมที่เหมาะสมของ NRGO และ CNTs ในวัสดุผสม Nitrogen-doped 2D graphene/Sulfur/CNTs โดยที่ผง ซัลเฟอร์ต่อ จะคงค่าไว้ที่ 90%:10% จากนั้นจึงผสม Nitrogen-doped 2D graphene/Sulfur/CNTs เข้ากับ carbon black และ Polyvinylidene fluoride (PVDF) ด้วยเปอร์เซ็นต์สัดส่วน 85%:10%:5% แล้วจึงละลายใน น้ำยา NMP ด้วยความเข้มข้น 5 g/30ml เมื่อบดด้วย ball mill เป็นเวลา 4 ชม จนส่วนต่างๆเข้ากัน ก็จะได้ paste ซึ่งจะทำการ bar cast ลงบนชั้น N-RGO ที่ได้ทำไว้ก่อนแล้วจึงอบให้แห้งที่อุณหภูมิ 60 องศาเซลเซียสเป็น เวลา 2 ชม

นอกจากนี้ได้มีการปรับปรุงวัสดุ Nitrogen-doped 2D graphene/Sulfur/CNTs สองวิธีเพื่อลดการ สูญเสีย sulfur ระหว่างการใช้งานของ LiS แบตเตอรี่ โดยการเคลือบทับชั้น Nitrogen-doped 2D graphene/Sulfur/CNTs ด้วยชั้นของ GO ที่เตรียมด้วยวิธี Hummer โดยใส่ GO ลงในสารละลาย 20 v% Ethanol แล้วจึงทำให้ GO กระจายตัวในสารละลายด้วยการทำ ultrasonic ก่อนที่จะทำเคลือบลงบนวัสดุผสม กราฟีนที่ได้เตรียมในขั้นตอนที่แล้วโดยการทำการ bar casting ให้ครอบคลุมชั้น Nitrogen-doped 2D graphene/Sulfur/CNTs แล้วจึงอบให้แห้งอุณหภูมิ 60 องศาเซลเซียสเป็นเวลา 2 ชม

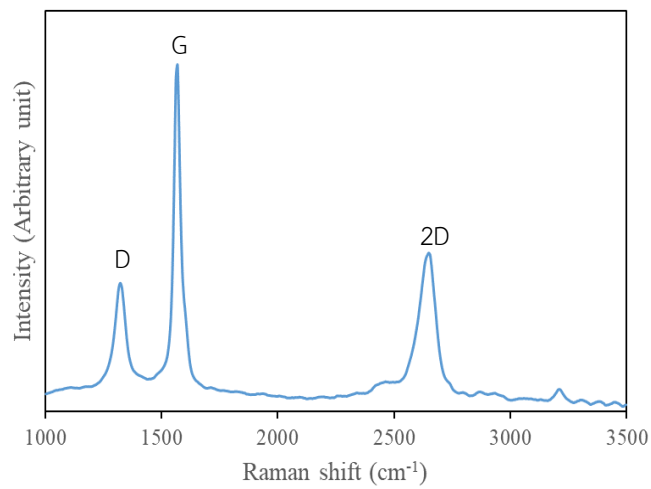
โดยจากการตรวจคุณสมบัติวัสดุ Nitrogen-doped 2D graphene จากกระบวนการ hydrothermal ด้วยเทคนิคต่างๆ ได้แก่ TEM, SEM, EDX และ XPS โดยรูปที่ 1.3.22 แสดงรูป TEM ของ Nitrogen-doped 2D graphene ที่แสดงให้เห็นแผ่นสองมิติขนาดกว้างหลายร้อยนาโนเมตร รูปที่ 1.3.22(a) โดยรูปที่ 1.3.22(b) ที่ กำลังขยายสูงแสดงให้เห็น graphitic fringe ซึ่งแสดงว่าจำนวนชั้นกราฟีนอยู่ในช่วง 5-9 ชั้น แล้วจึงตรวจสอบต่อ ด้วยการวัด Raman spectroscopy ดังแสดงในรูปที่ 1.3.23 จะเห็นได้ว่ามี 2D/G ratio ที่น้อย ซึ่งบ่งบอกว่ามีชั้น กราฟีนอยู่หลายชั้นสอดคล้องกับผล TEM ในขณะที่มีค่า D peak ที่สูงปานกลางแสดงถึงว่ามี edge defects จาก กระบวนการเตรียมทางเคมีค่อนข้างมากต่างจากผลของ 3D graphene ที่ได้รายงานในครั้งที่แล้ว จากนั้นจึงทำ การตรวจสอบพื้นผิวด้วย SEM และวัดส่วนประกอบธาตุทางเคมีด้วย EDX เพื่อยืนยัน Nitrogen doping ดังแสดง ในรูปที่ 1.3.24 จะเห็นได้ว่าแผ่นกราฟีนมีการเกาะกันเป็นกลุ่มก้อน ส่วนผล EDX ได้แสดงว่ามีธาตุ C, O และ N โดย O นั้นเกิดจาก Oxide ที่ยังเหลือหลังจากทำ reduction ส่วน N นั้นยืนยันว่ามี Nitrogen dopant ใน โครงสร้างกราฟีนซึ่งมีปริมาณมากพอควรคือ 9.3 at%

และจากการวิเคราะห์เพิ่มเติมด้วย XPS เพื่อหาปริมาณของ nitrogen บนพื้นผิว ของ nitrogen ดังแสดง ในรูปที่ 1.3.25 (a) ซึ่งแสดงค่าปริมาณของ Nitrogen ต่ำกว่าผล EDX คือ 5.5 at% ซึ่งความต่างอาจเกิดจากที่มี ปริมาณ nitrogen แทรกอยู่ระหว่างแผ่นกราฟีนมากกว่าที่อยู่บนพื้นผิว สำหรับผลของ N1s core level แสดงในรูป ที่ 1.3.25(b) แสดงว่า nitrogen ที่อยู่กับโครงสร้างกราฟีนนั้นแยกได้เป็น 5 oxidation states คือ chemisorbed pyridine (N-6), pyrrole (N-5), quaternary (N-Q), pyridine N-Oxide (N-X) และ nitrogen oxide (N-Ox) ซึ่ง มีค่า oxidation states เท่ากับ -2, -1, 0, +1 และ +2 ตามลำดับ โดยที่ N-Q เป็นส่วนที่ทำให้การนำไฟฟ้าดีขึ้น เนื่องจาก N-Q เป็นโครงสร้างที่ Nitrogen แทนที่ carbon บน graphitic plane จึงเป็น n-type dopant ที่ทำให้ เกิด electrons อิสระในโครงผลึกเป็นจำนวนมากจึงทำให้ความนำไฟฟ้าสูงขึ้น ส่วน N-5 และ N-6 จะทำให้

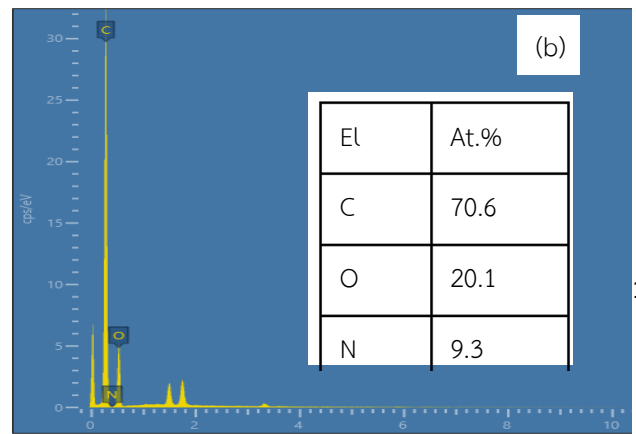
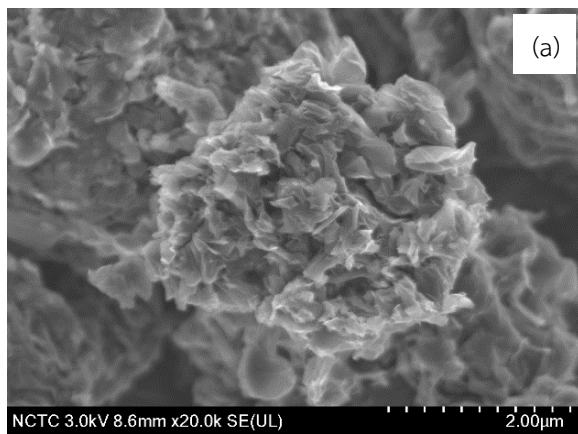
pseudocapacitance สูงขึ้นเพราะ Nitrogen ของ N-6 และ N-5 มี oxidation states ต่ำ จึงมีความไวต่อการเกิด redox reaction



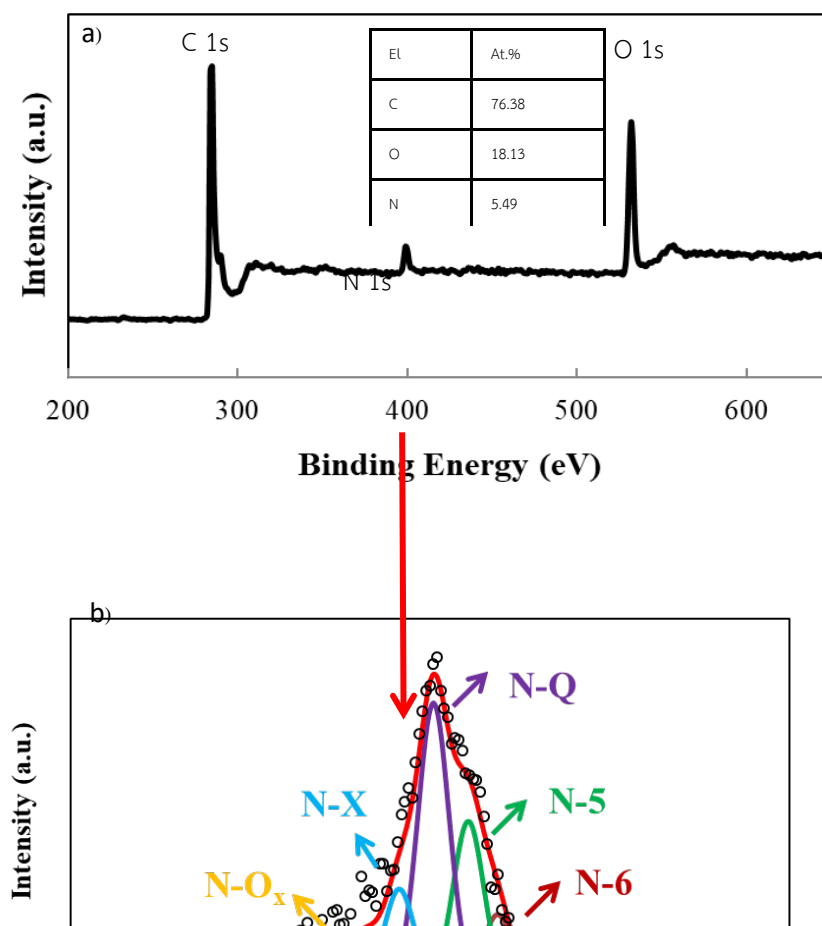
รูปที่ 1.3.22 ภาพ TEM ของ Nitrogen-doped 2D graphene ที่กำลังขยาย (a) 100K และ (b) 800K



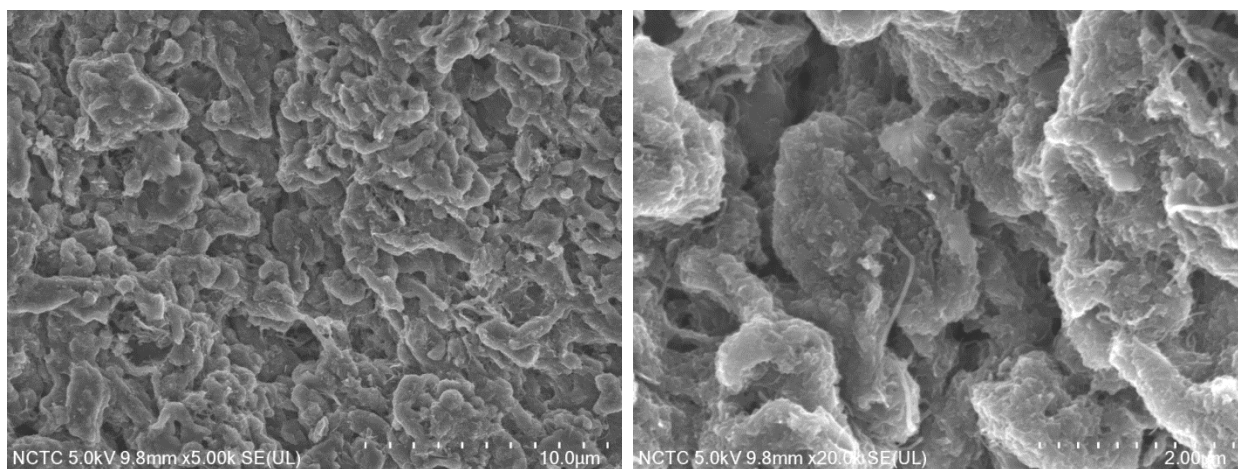
รูปที่ 1.3.23 Raman spectrum ของ Nitrogen-doped 2D graphene



รูปที่ 1.3.24 ภาพ SEM แสดง a) ลักษณะของ Nitrogen-doped 2D graphene และ b) ผล EDX แสดงปริมาณของ N<sub>2</sub>

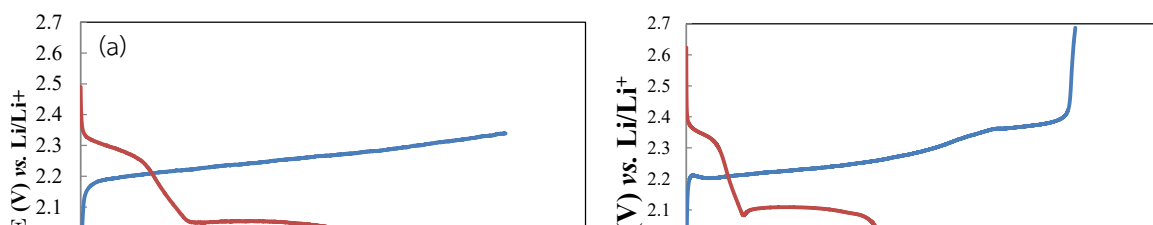


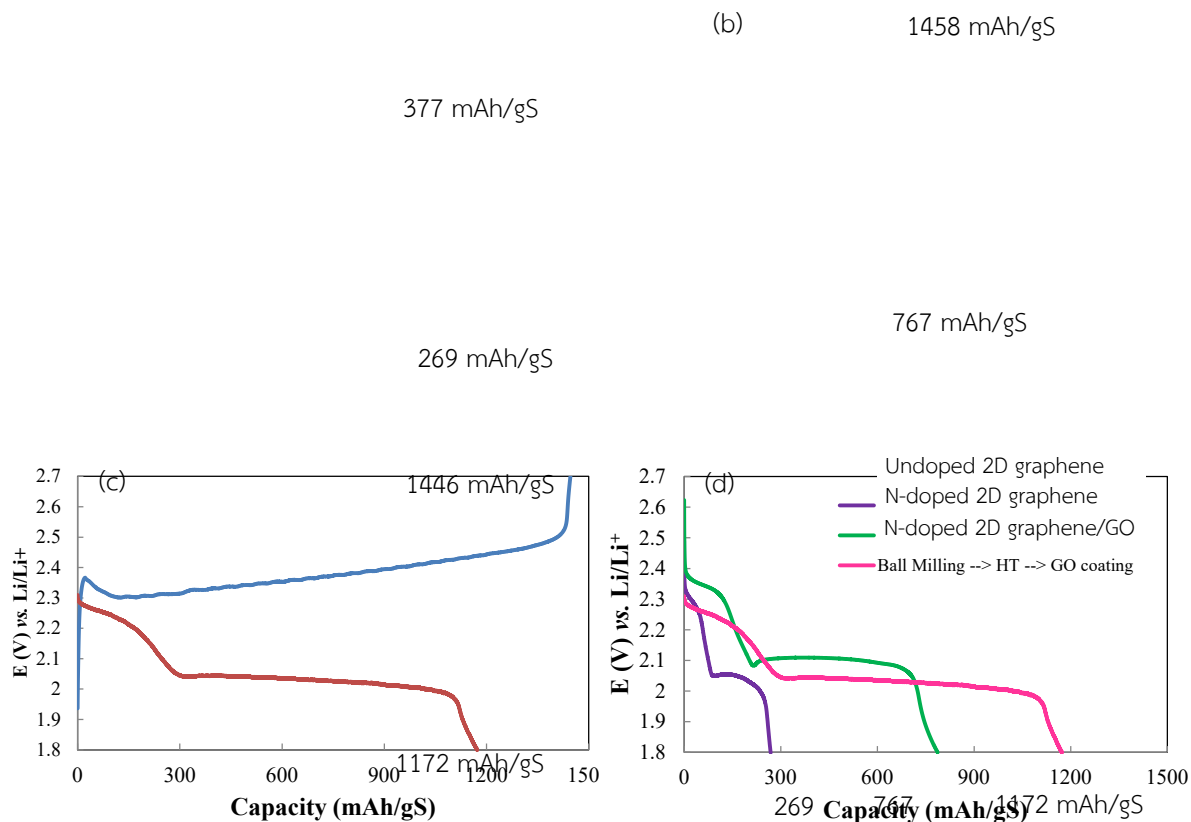
รูปที่ 1.3.25 XPS spectra ของ Nitrogen-doped 2D graphene (a) survey scan และ (b) Nitrogen N1S core level



รูปที่ 1.3.26 รูปถ่าย SEM ของวัสดุผสม N-doped 2D graphene-CNTs-Sulfur ที่กำลังขยายต่างๆ

จากผลการทดสอบด้วยเทคนิค galvanostatic charge-discharge ดังแสดงในรูปที่ 1.3.27 จะเห็นได้ว่าค่า capacity ที่ 0.1 C ของ Li-S battery coin cell ของวัสดุผสม 2D graphene-CNTs-Sulfur-GO เมื่อ 2D graphene มี Nitrogen doping นั้นจะทำให้ได้ค่า capacity มีค่าสูงขึ้นจาก 269 mAh/g เป็น 767 mAh/g (รูปที่ 1.3.27(a)-(b)) แสดงว่า Nitrogen doping ทำให้ graphene สามารถทำปฏิกิริยากับ Li electrolyte ได้มากขึ้นมากกว่าสองเท่าซึ่งอาจเกิดจากการนำไฟฟ้าและปฏิกิริยารีดอกซ์ที่เพิ่มขึ้น และเมื่อมีการเคลือบวัสดุผสมนี้ด้วย GO จะทำให้ได้ค่า capacity มีค่าสูงขึ้นอีกจาก 767 mAh/g เป็น 1172 mAh/g (รูปที่ 45(b)-(c)) ซึ่งเชื่อว่าเกิดจากการที่ GO ช่วยเก็บกัก sulfur ไว้ที่ขั้ว cathode ได้มากขึ้น



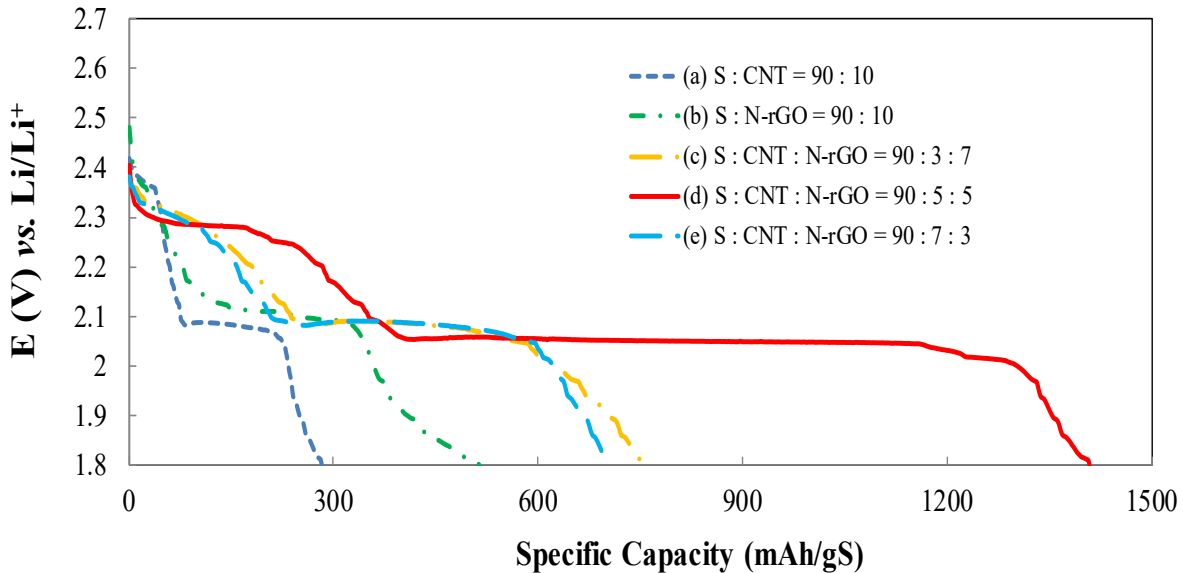


**รูปที่ 1.3.27** ผล galvanostatic charge-discharge ของ Li-S battery coin cell ที่ 0.1 C ของวัสดุผสม โดยมี (a) undoped 2D graphene, (b) N-doped 2D graphene และ (c) GO ทับบนวัสดุผสมที่มี N-doped 2D graphene ส่วน (d) เป็นการเปรียบเทียบเฉพาะ discharge curve ในรูปเดียวกัน โดยใช้ Li foil เป็น anode

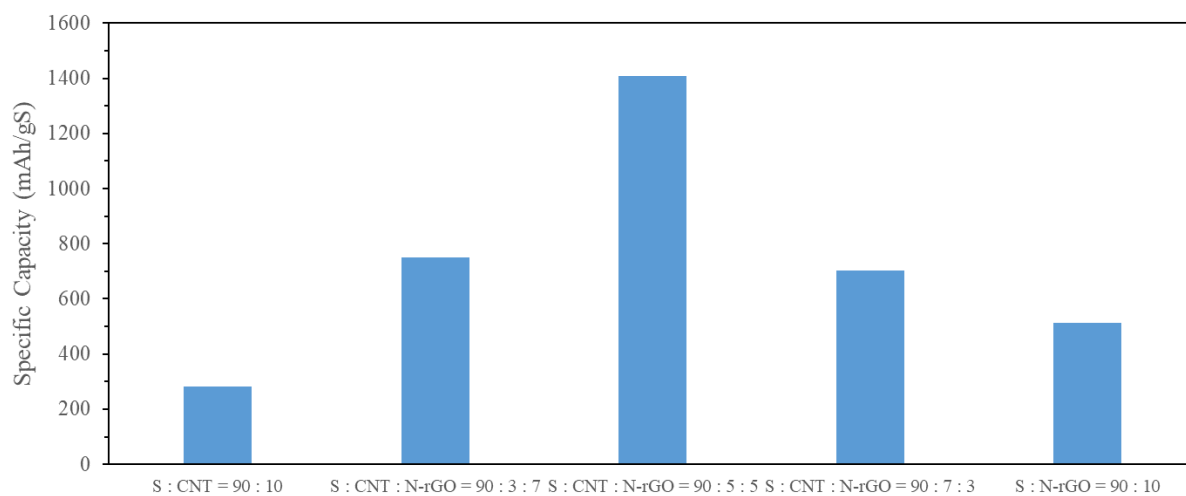
ต่อมาจึงทดสอบด้วยวัสดุผสม Nitrogen-doped 2D graphene-CNTs-Sulfur-GO ที่มีปริมาณสัดส่วนของ Nitrogen-doped 2D graphene และ CNT ต่างๆ กัน ในรูปที่ 1.3.28 และ 1.3.29 แสดงผลระทบของปริมาณสัดส่วนของ Nitrogen-doped 2D graphene และ CNT ที่มีต่อ galvanostatic discharge curve และค่า discharge capacity ที่ 1 C ของ Li-S battery coin cell ของวัสดุผสม N-rGO-CNT-Sulfur จะเห็นได้ว่าเมื่อมีเฉพาะ Sulfur และ CNT จะทำให้ได้ค่า capacity ต่ำคือ 282 mAh/g ในขณะที่เมื่อมี N-rGO นั้นจะทำให้ได้ค่า capacity มีสูงกว่าเป็น 514 mAh/g ซึ่งเป็นค่าที่สูงกว่าค่าทั่วไปของ Li-ion battery คือ 250 mAh/g แล้ว แสดงว่า CNT และ 2D graphene เพิ่มพื้นที่ผิวและการนำไฟฟ้า ตลอดจนการเก็บประจุได้อย่างมีนัยสำคัญ และเมื่อผสม CNT และ 2D graphene ในสัดส่วน 3:7 จะทำให้ได้ค่า capacity มีสูงขึ้นเป็น 750 mAh/g และเมื่อเพิ่มสัดส่วนของ CNT และ 2D graphene เป็น 5:5 จะทำให้ได้ค่า capacity มีสูงสุดเป็น 1408 mAh/g ก่อนที่จะลดลงมาเป็น 702 mAh/g เมื่อเพิ่มสัดส่วนของ CNT และ 2D graphene เป็น 7:3 แสดงว่าการรวมกันของ CNT และ 2D graphene มีลักษณะการรวมกันแบบส่งเสริม (synergistic effect) และเมื่อมีปริมาณที่สมดุลจะทำให้



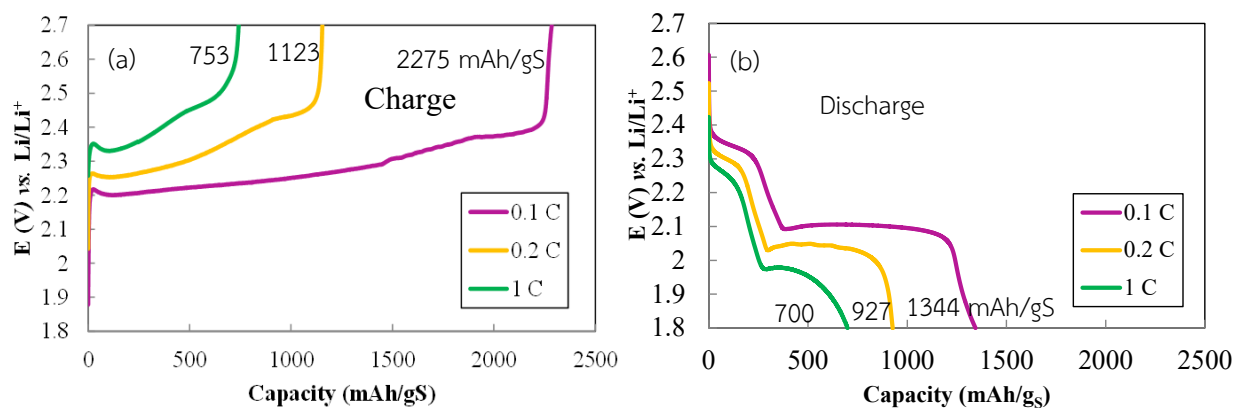
ได้ผลการส่งเสริมมากที่สุดซึ่งอาจอธิบายได้จากการที่ CNT และ 2D graphene รวมกันแล้วทำให้เพิ่มพื้นผิวเพราะ CNT จะลดการเกาะกัน (agglomeration) ของ 2D graphene ทำให้สามารถเกิดปฏิกิริยาไฟฟ้าเคมีของ  $\text{LiS}_x$  และ เก็บประจุที่เกิดได้มากขึ้น แต่เมื่อสัดส่วนของ CNT เพิ่มสูงเกินไปก็จะทำให้พื้นที่ผิวลดลงเนื่องจากพื้นที่ผิวของ CNT น้อยกว่าพื้นที่ผิวของ NRGO ซึ่งก็จะส่งผลให้ Capacity ลดลง



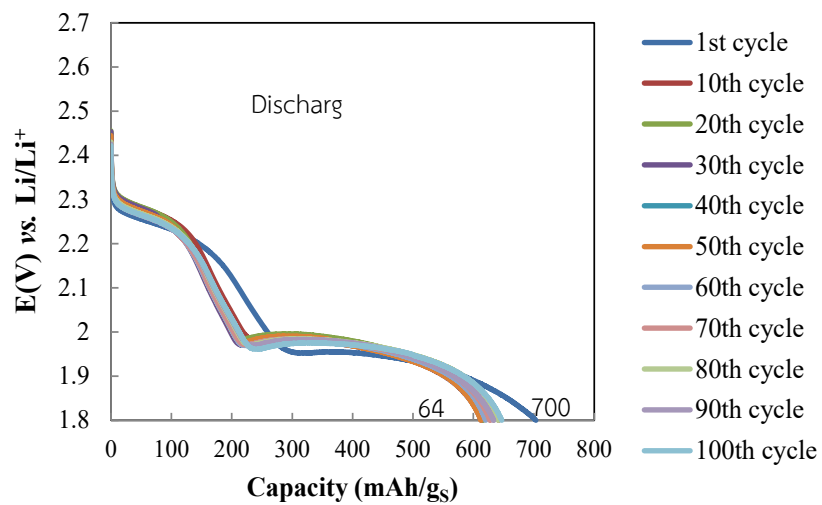
**รูปที่ 1.3.28** ผล galvanostatic charge-discharge ของ Li-S battery coin cell ที่ 1 C ของวัสดุผสม Nitrogen-doped 2D graphene-CNTs-Sulfur-GO ที่มีปริมาณสัดส่วนของ Nitrogen-doped 2D graphene และ CNTs ต่างๆกัน โดยมี (a) S:CNT = 90:10 (b) S:N-RGO = 90:10 (c) S:CNT:N-RGO = 90:3:7 (d) S:CNT:N-RGO = 90:5:5 (e) S:CNT:N-RGO = 90:7:3 โดยแสดงการเปรียบเทียบเฉพาะ discharge curve ในรูปเดียวกัน ที่ใช้ Li foil เป็น anode



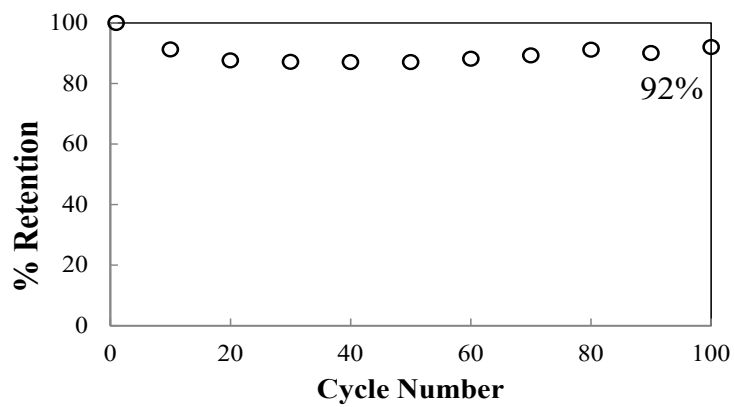
รูปที่ 1.3.29 ค่า Specific Capacity ของ Li-S battery coin cell ที่ 1 C ของวัสดุผสม Nitrogen-doped 2D graphene-CNTs-Sulfur-GO ที่มีปริมาณสัดส่วนของ Nitrogen-doped 2D graphene และ CNTs ต่างๆกัน



รูปที่ 1.3.30 ผล galvanostatic charge-discharge ของ Li-S battery coin cell ที่มีวัสดุผสม 3D graphene-PDMS-CNTs-Sulfur เป็นขั้วแคโทดที่ค่ากระแสต่างๆ โดยใช้ Li foil เป็น anode



รูปที่ 1.3.31 ผล cycle test ของ N-doped 2D graphene-CNTs-Sulfur-GO ที่ 1 C & 100 cycles โดยใช้ Li foil เป็น anode



### รูปที่ 1.3.32 Percent Retention ของ N-doped 2D graphene-CNTs-Sulfur-GO ที่ 1 C & 100 cycles โดยใช้

Li foil เป็น anode

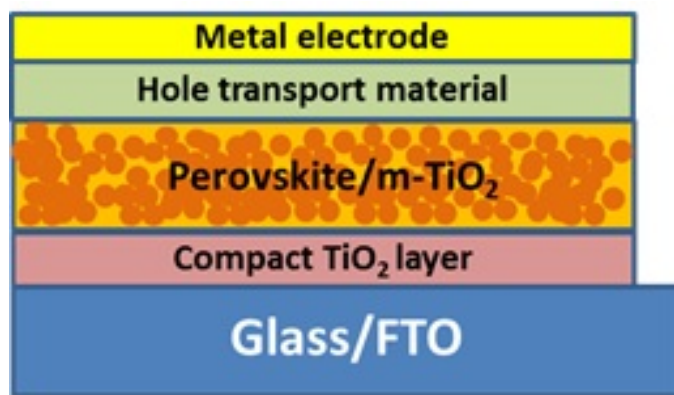
จากเงื่อนไขส่วนที่ดีที่สุดคือ NRGO: CNT = 1:1 จึงทดสอบผล galvanostatic charge-discharge ของ Li-S battery coin cell ของวัสดุผสม N-doped 2D graphene-CNTs-Sulfur-GO ที่กระแสต่างๆ คือ 0.1, 0.2 และ 1 C ดังแสดงในรูปที่ 1.3.30 จะเห็นได้ชัดว่า เมื่อกระแสเพิ่มจาก 0.1 เป็น 1 C นั้นจะทำให้ได้ค่า capacity มีค่าลดลงจาก 1344 mAh/g เป็น 700 mAh/g ซึ่งเป็นเรื่องปกติเพราะปฏิกิริยามีอัตราที่ช้าทำให้ประจุจะเก็บได้น้อยลงเมื่อกระแสสูงขึ้น หมายความว่าอาจจะมีการแปรเปลี่ยนค่า capacity ของตัวอย่างแต่ละชนิดได้เนื่องจากการแปรปรวนในกระบวนการผลิตได้ประมาณ 20%

ผล galvanostatic discharge ดังแสดงในรูปที่ 1.3.31 แสดง discharge capacity ของ Li-S battery coin cell ของวัสดุผสม N-doped 2D graphene-CNTs-Sulfur-GO ที่กระแส 1 C เป็นจำนวนสูงสุด 100 รอบ จะเห็นได้ชัดว่า เมื่อจำนวนรอบเพิ่มขึ้นจาก 1 ถึง 100 รอบ นั้นจะทำให้ได้ค่า capacity มีค่าค่อยๆ ลดลงจาก 700 mAh/g เป็น 640 mAh/g ซึ่งคิดเป็น 92% retention ดังแสดงในรูปที่ 50 ซึ่งเป็นค่าที่น่าพอใจและดีเทียบเท่ากับงานวิจัยชั้นนำแล้ว ซึ่งผลที่ได้นี้ เป็นผลมาจากชั้น GO เป็นหลักที่ช่วยลด การสูญเสีย sulfur จาก วัสดุผสมได้อย่างดีในขณะที่ GO ยังอนุญาตให้ Li electrolyte เคลื่อนผ่านเพื่อทำปฏิกิริยากับขั้วของวัสดุผสมได้เป็นอย่างดี

#### 1.3.7 การพัฒนาเซลล์แสงอาทิตย์ชนิดเพอรอฟสไกต์แบบพิมพ์ได้

ปัจจุบันเซลล์แสงอาทิตย์ชนิดเพอรอฟสไกต์ (Perovskite solar cell) ได้รับความสนใจเป็นอย่างมากเนื่องจากมีลักษณะที่โดดเด่นในด้านดูดซับแสงที่ดีและประกอบกับการมีข้อดีในแง่การสังเคราะห์ที่ไม่ยุ่งยากและกระบวนการมีราคาไม่แพงจุดเด่นสำคัญของเซลล์แสงอาทิตย์ชนิดนี้คือมีค่าประสิทธิภาพที่สูงและเพิ่มขึ้นอย่างรวดเร็วภายในระยะเวลาไม่ถึง 10 ปี โดยจะเห็นได้จากรายงานของ National Renewable Energy Laboratory (NREL) ที่รายงานว่าประสิทธิภาพของเซลล์แสงอาทิตย์ชนิดเพอรอฟสไกต์สูงถึง 23.5%.

โดยทั่วไปโครงสร้างของเซลล์แสงอาทิตย์ชนิดเพอรอฟสไกต์ (รูปที่ 1.3.33) จะประกอบไปด้วยชั้นของวัสดุต่างๆ ได้แก่ ชั้นที่หนึ่งชั้นกระจกเคลือบสารนำไฟฟ้าไฟฟ้าโปร่งแสง (Transparent conductive oxide glass) ชั้นที่สองคือชั้น compact ของไทเทเนียมไดออกไซด์ ( $\text{TiO}_2$ ) มีหน้าที่ป้องกันโฮล (hole) สัมผัสกับ FTO ชั้นที่สาม คือ mesoporous metal oxide เช่น ไทเทเนียมไดออกไซด์ ชั้นที่สี่ คือ ชั้นเพอรอฟสไกต์ซึ่งปกติจะแทรกตัวอยู่ในรูพรุนของชั้น mesoporous  $\text{TiO}_2$  ชั้นที่ห้า คือ ชั้นวัสดุนำส่งโฮล (Hole Transport Materials; HTM) และชั้นสุดท้าย ชั้นขั้วเคาน์เตอร์ (Counter electrode) มีหน้าที่รับโฮลและทำให้ครบวงจร โดยทั่วไปทำจากโลหะ เช่น ทอง (Au) เงิน (Ag) และจากงานวิจัยในระยะหลังพบว่าเริ่มมีการพัฒนาใช้ขั้วที่ไม่ใช่โลหะได้ อาทิเช่น คาร์บอนกราไฟท์ (Graphite) คาร์บอนแบล็ค (Carbon Black) และท่อคาร์บอนนาโน (Carbon/carbon nano tube) เป็นต้น



รูปที่ 1.3.33 แสดงโครงสร้างแต่ละชั้นของเซลล์แสงอาทิตย์ชนิดเพอรอฟสไกต์

การเตรียมเซลล์แสงอาทิตย์ชนิดเพอรอฟสไกต์นั้นจะนิยมใช้เทคนิคการเคลือบฟิล์มแบบหมุนเหวี่ยง (Spin coating) การเคลือบในสุญญากาศ (Vacuum deposition) แต่อย่างไรก็ตามเทคนิคการเตรียมฟิล์มดังกล่าวสามารถเตรียมเซลล์ต้นแบบในระดับห้องปฏิบัติการ (Lab scale) เท่านั้น ปัจจุบันจึงได้มีการนำเทคนิคการพิมพ์ต่างๆ เช่น การพิมพ์แบบอิงค์เจ็ท (Inkjet printing) แบบเฟล็กโซกราฟิ (Flexo printing) แบบกราเวียร์ (Gravure printing) และแบบพิมพ์สกรีน (Screen printing) มาประยุกต์ใช้ในการเตรียมเซลล์แสงอาทิตย์ชนิดเพอรอฟสไกต์ เพื่อให้สามารถเตรียมเซลล์แสงอาทิตย์ขนาดใหญ่ รวดเร็ว และลดต้นทุนการผลิต เนื่องจากไม่ได้ใช้อุปกรณ์และสารเคมีราคาแพง เช่น Glovebox Thermal evaporator Spiro-OMeTAD และทอง อีกทั้งยังสามารถเปลี่ยนขนาดและชนิด substrate เป็นทั้งกระจกและพลาสติกนำไฟฟ้าได้ เพื่อความสะดวกในการทำเซลล์แสงอาทิตย์แบบยืดหยุ่น (Flexible perovskite solar cell) และนำไปประยุกต์กับอุปกรณ์อิเล็กทรอนิกส์อื่นๆ ต่อไป

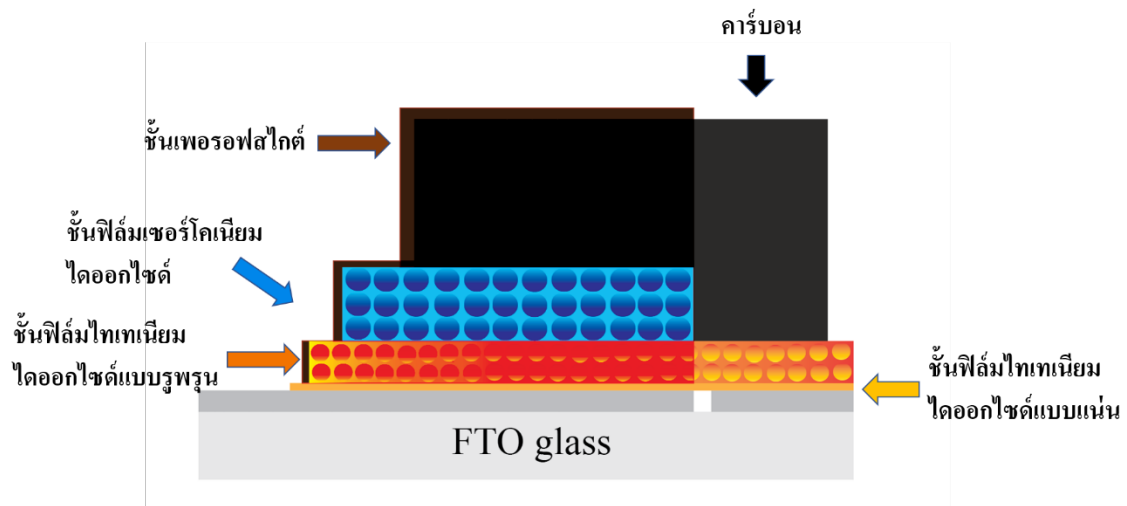
นอกจากนี้ ทางทีมวิจัยยังมุ่งเน้นที่จะพัฒนาประสิทธิภาพและความคงทนของเซลล์แสงอาทิตย์ชนิดเพอรอฟสไกต์แบบพิมพ์ได้อีกด้วย โดยการเติมสารเติมแต่ง (Additives) ชนิดต่างๆ เช่น กราฟีน กวานิดีนไทโอไซยาเนต (Guanidine thiocyanate, GuSCN) ยูเรีย (Urea) และควอนตัมดอทชนิดต่างๆ เพื่อให้ได้เซลล์แสงอาทิตย์ที่มีประสิทธิภาพสูง และคงทนต่อความชื้นในขั้นตอนการผลิตและใช้งานจริงในภูมิอากาศที่มีความชื้นสูงอย่างเช่นในประเทศไทย ดังนั้นการพัฒนาเซลล์แสงอาทิตย์เพอรอฟสไกต์ที่สามารถพิมพ์ได้ที่เตรียมภายใต้บรรยากาศปกติที่มีความชื้นสูงจึงน่าจะมีศักยภาพที่อาจจะสามารถพัฒนาต่อยอดในการผลิตได้ในระดับอุตสาหกรรม และเชิงพาณิชย์ได้ในอนาคตอันใกล้

#### 1.3.7.1 เซลล์แสงอาทิตย์ชนิดเพอรอฟสไกต์เตรียมบนกระจกนำไฟฟ้า

เซลล์แสงอาทิตย์ชนิดเพอรอฟสไกต์แบบพิมพ์ได้มีส่วนประกอบของชั้นไฟฟ้าต่างๆ ตามโครงสร้าง FTO glass/Compact-TiO<sub>2</sub>/mesoporous TiO<sub>2</sub>/ZrO<sub>2</sub>/perovskite/carbon ดังแสดงในรูปที่ 1.3.34 สามารถเตรียมได้ด้วยวิธีการพิมพ์ทุกขั้นตอน ภายใต้บรรยากาศปกติที่มีความชื้นสูง โดยมุ่งเน้นการพัฒนาประสิทธิภาพและความคงทนของเซลล์แสงอาทิตย์โดยวิธีการเติมสารเติมแต่ง (Additives) ต่างๆ เช่น ยูเรีย กวานิดีนไทโอไซยาเนตและกราฟีนชนิดต่างๆ โดยมีวิธีการเตรียมดังนี้

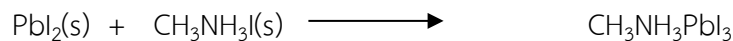
นำวัสดุฐานรองที่เป็นกระจกนำไฟฟ้าซึ่งมีขนาด 2.5x2.5x5 และ 10x10 cm<sup>2</sup> มา etch เอา FTO ออกให้เป็นแบบวงจรตามที่ต้องการด้วยเลเซอร์ จากนั้น นำกระจกนำไฟฟ้าไปทำความสะอาดด้วยวิธี sonication ด้วยน้ำยาล้างกระจก น้ำกลั่น Ethanol และ Acetone ขึ้นตอนละ 15 นาที ตามลำดับ ทั้งไว้ให้แห้ง

ชั้น compact TiO<sub>2</sub> สามารถเตรียมได้โดยการโคทหมึกพิมพ์ Ti-Nanoxide BL/SP ด้วยวิธี screen printing จากนั้นเผากระจกที่อุณหภูมิ 500 °C เป็นเวลา 30 นาที และทิ้งให้อุณหภูมิกระจกเย็นลง จากนั้นโคทชั้น mesoporous TiO<sub>2</sub> และ ชั้น ZrO<sub>2</sub> ด้วยหมึกพิมพ์ Ti-Nanoxide (T165/SP) และ Zr-Nanoxide ZT/SP ตามลำดับ ด้วยวิธี screen printing เช่นเดียวกันกับชั้น compact TiO<sub>2</sub> เผากระจกแต่ละชั้นที่อุณหภูมิ 500 °C เป็นเวลา 30 นาที จากนั้นโคทชั้นคาร์บอนโดยวิธี screen printing หมึกพิมพ์ Elcocarb B/SP ลงบน FTO/compact TiO<sub>2</sub>/mesoporous TiO<sub>2</sub>/ZrO<sub>2</sub> และเผาที่อุณหภูมิ 400 °C เป็นเวลา 30 นาที

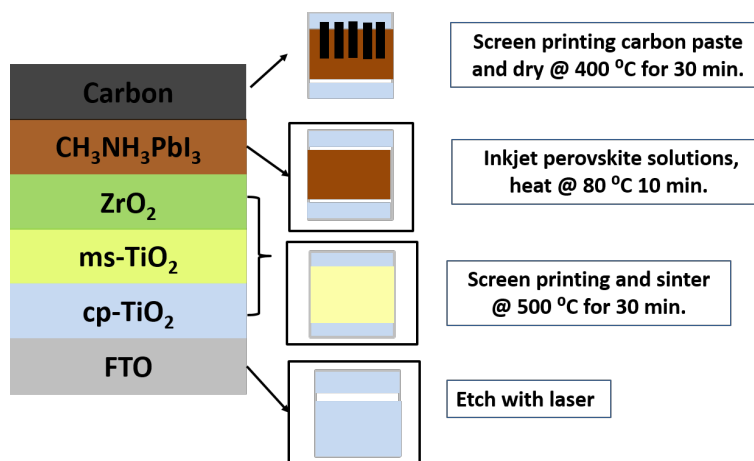


รูปที่ 1.3.34 ส่วนประกอบของชั้นไฟฟ้าต่างๆของเซลล์แสงอาทิตย์ชนิดเพอรอฟสไกต์แบบพิมพ์ได้ ตามโครงสร้าง FTO glass/Compact-TiO<sub>2</sub>/mesoporous TiO<sub>2</sub>/ZrO<sub>2</sub>/perovskite/carbon

หมึกพิมพ์ perovskite สามารถเตรียมได้จากการผสม PbI<sub>2</sub> และ methylammonium iodide อัตราส่วน 1:1 mole ratio เข้มข้น 1 M ใน DMF ดังสมการต่อไปนี้



จากนั้นละลายสารตัวอย่างด้วยวิธี sonication เป็นเวลา 30 นาที จนสารละลายหมด จึงนำสารบรรจุในตลับหมึกพิมพ์ สำหรับตัวอย่างที่มีสารเติมแต่ง ได้ผสมกวานิดีนไทโอไซยาเนตและยูเรียที่มีความเข้มข้น 0.75 M ลงในสารละลายเพอรอฟสไกต์ด้วย ชั้น perovskite สามารถเตรียมได้ด้วยการพิมพ์แบบ inkjet สารละลาย perovskite ลงบนชั้น FTO/compact TiO<sub>2</sub>/mesoporous TiO<sub>2</sub>/ZrO<sub>2</sub>/Carbon จากนั้นอุ่นกระจกบน hotplate ที่อุณหภูมิ 80 °C เป็นเวลา 15 นาทีเพื่อระเหยตัวทำละลาย และสร้างผลึก perovskite ทุกชั้นตอนทำภายใต้อุณหภูมิห้อง และความชื้นสูง (60-70%) ดังแสดงในรูปที่ 1.3.35

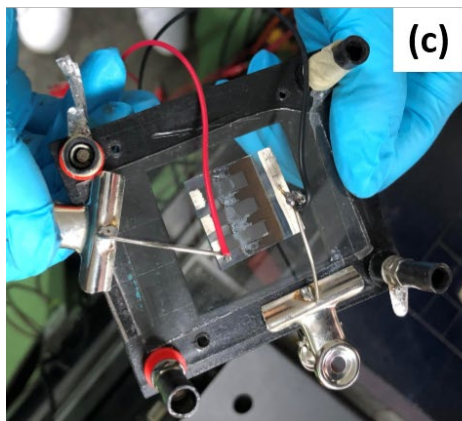
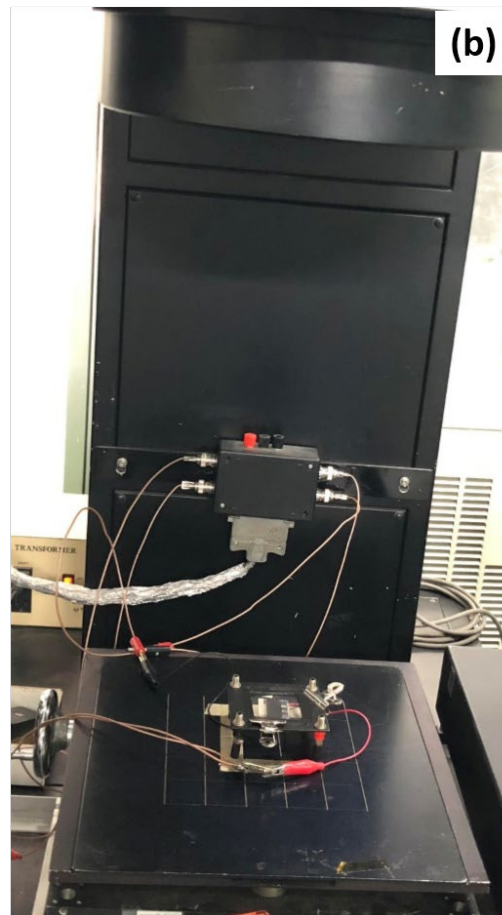
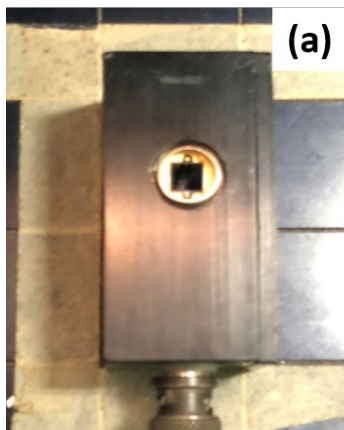


### รูปที่ 1.3.35แสดงขั้นตอนวิธีการเตรียมเซลล์แสงอาทิตย์ชนิดเพอรอฟสไกต์ด้วยวิธีการพิมพ์

#### การวิเคราะห์คุณสมบัติต่างๆ

การวัดประสิทธิภาพทำภายใต้ความเข้มแสง  $1000 \text{ W/m}^2$  หรือ 1 sun โดยใช้ตัว Silicon reference cell รูปที่ 1.3.36(a) เป็นตัว calibrate ความเข้มแสง หลอดไฟที่ใช้คือ Xenon lamp ใช้ร่วมกับ Solar simulator และ source meter ดังแสดงในรูปที่ 1.3.36(b) และหนีบขั้วแคโทดและแอโนดดังรูป 1.3.36(c) ตัวแปรทางไฟฟ้า เช่น ความต่างศักย์ (Open-circuit voltage,  $V_{oc}$ ) ค่ากระแสไฟฟ้าต่อหน่วยพื้นที่  $1 \text{ cm}^2$  (Short-circuit current density,  $J_{sc}$ ) และ Fill factor (FF) สามารถวัดได้โดยใช้โปรแกรม ที่คำนวณตามสมการ ดังนี้

$$\text{Efficiency } (\eta) = \frac{P_{\max}}{P_{\text{solar}}} = \frac{FF \cdot J_{sc} \cdot V_{oc}}{P_{\text{solar}}}$$





รูปที่ 1.3.36 (a) แสดง Silicon reference cell ที่ใช้สำหรับ calibrate ความเข้มแสง (b) Solar simulator ที่ใช้หลอดซีนอน (Xenon lamp) เป็นแหล่งกำเนิดแสง (c) แสดงการหนีบขั้วแอโนด (ขั้วลบ) และขั้วแคโทด (ขั้วบวก) ขณะวัดประสิทธิภาพ

จากการทดสอบค่าประสิทธิภาพและค่าทางไฟฟ้าอื่นๆ เช่น ความต่างศักย์ (open-circuit voltage,  $V_{oc}$ ) ค่ากระแสไฟฟ้า (short-circuit current density,  $J_{sc}$ ) และ Fill factor ของเซลล์แสงอาทิตย์ตัวควบคุม เซลล์แสงอาทิตย์ที่ผสม ไรดิซกราฟีนออกไซด์ที่เจือด้วยไนโตรเจน (N-rGO) ลงในชั้น mesoporous  $TiO_2$  และเซลล์แสงอาทิตย์ที่มีการเติมสารเติมแต่งชนิดกวานิดีนไทโอไฮยาเนตและยูเรีย (GuSCN+Urea) ลงในสารละลายเพอรอฟสไกต์ พบว่า เซลล์แสงอาทิตย์ตัวควบคุมให้ค่าประสิทธิภาพ 8.26% ค่าความต่างศักย์ 0.78 โวลต์ ค่ากระแส 16.83 มิลลิแอมป์ต่อตารางเซนติเมตร และค่า Fill factor 0.63 ในขณะที่เซลล์แสงอาทิตย์ที่มีการเติมไรดิซกราฟีนออกไซด์ที่เจือด้วยไนโตรเจน (N-rGO) ให้ค่าประสิทธิภาพ 9.37% ค่าความต่างศักย์ 0.90 โวลต์ ค่ากระแส 19.42 มิลลิแอมป์ต่อตารางเซนติเมตร และค่า Fill factor 0.43 ซึ่งให้ค่าทางไฟฟ้าต่างๆ สูงกว่าตัวควบคุม อีกทั้งเซลล์แสงอาทิตย์ที่มีการเติมกวานิดีนไทโอไฮยาเนตและยูเรีย (GuSCN+Urea) ในอัตราส่วน 1:3 ให้ค่าประสิทธิภาพสูงสุดที่ 11.68% ค่าความต่างศักย์ 0.83 โวลต์ ค่ากระแส 19.62 มิลลิแอมป์ต่อตารางเซนติเมตร และค่า Fill factor แสดงให้เห็นว่า การเติมกราฟีนและสารเติมแต่งชนิด GuSCN+Urea มีผลทำให้กระแสไฟฟ้าและค่าประสิทธิภาพเพิ่มขึ้น ซึ่งเหตุผลจะอธิบายในหัวข้อถัดไป

นอกจากนี้ ทางทีมวิจัยได้เตรียมต้นแบบเซลล์แสงอาทิตย์แบบพิมพ์ได้ขนาด 5x5 และ 10x10 ตารางเซนติเมตร โดยได้เติมสารเติมแต่งชนิด GuSCN+Urea ลงไปในสารละลายเพอรอฟสไกต์ เพื่อเพิ่มประสิทธิภาพ พบว่า ค่าประสิทธิภาพของเซลล์แสงอาทิตย์ขนาด 5x5 ตารางเซนติเมตรมีค่า 2.32% ค่ากระแส 7.84  $mA/cm^2$  หรือเท่ากับ 52.68 mA เมื่อคิดจาก active area ทั้งหมด 6.72  $cm^2$  จากนั้นนำเซลล์นี้ไปทดสอบกับพัลลัมพบว่าพัลลัมหมุนทั้งการทดสอบภายใต้หลอดซีนอนและแสงอาทิตย์จริง

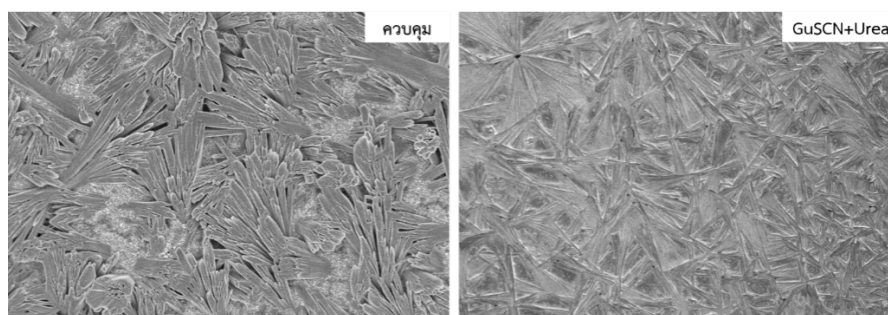
สำหรับเซลล์แสงอาทิตย์ขนาด 10x10 ตารางเซนติเมตรพบว่า ได้ค่า  $V_{oc}$  0.72V ค่ากระแสไฟฟ้ามีค่าประมาณ 3.13  $mA/cm^2$  เนื่องจากเซลล์แสงอาทิตย์ที่เตรียมได้ มีพื้นที่ Active area ประมาณ 48  $cm^2$  ดังนั้นค่ากระแสไฟฟ้าที่ผลิตได้จริงจึงมีค่าประมาณ 140 mA และได้ค่าประสิทธิภาพ เท่ากับ 0.61% จากนั้นนำเซลล์นี้ไปทดสอบกับพัลลัมพบว่าพัลลัมหมุนทั้งการทดสอบภายใต้หลอดซีนอนและแสงอาทิตย์จริงและหมุนเร็วกว่าต้นแบบขนาด 5x5 ตารางเซนติเมตร เนื่องจากสามารถผลิตกระแสไฟฟ้าได้มากกว่า

ตารางที่ 1.3.10 แสดงค่าตัวแปรทางไฟฟ้าต่างๆ ที่ได้จากการทดสอบประสิทธิภาพของเซลล์แสงอาทิตย์ทั้ง 3 ตัวอย่าง

| ตัวอย่าง | $V_{oc}$ (V) | $J_{sc}$ ( $mA/cm^2$ ) | Fill factor | ประสิทธิภาพ (%) |
|----------|--------------|------------------------|-------------|-----------------|
|----------|--------------|------------------------|-------------|-----------------|

|                       |      |       |      |       |
|-----------------------|------|-------|------|-------|
| ตัวควบคุม             | 0.78 | 16.83 | 0.63 | 8.26  |
| กราฟีน                | 0.90 | 19.42 | 0.43 | 9.37  |
| GuSCN+Urea            | 0.83 | 19.62 | 0.72 | 11.68 |
| 5x5 cm <sup>2</sup>   | 0.84 | 7.84  | 0.35 | 2.32  |
| 10x10 cm <sup>2</sup> | 0.72 | 3.13  | 0.27 | 0.61  |

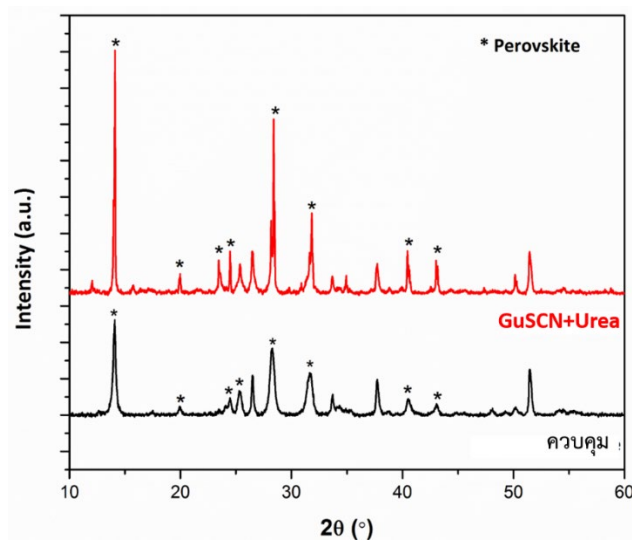
นอกจากนี้ ได้ทำการศึกษาลักษณะของผลึกและชั้นฟิล์มเพอรอฟสไกต์ตัวควบคุม และตัวที่ผสม GuSCN+Urea จากภาพถ่ายจากกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด (Scanning Electron Microscope, SEM) ที่กำลังขยาย 1,000 เท่า ดังแสดงในรูปที่ 1.3.37 พบว่าลักษณะของผลึกเพอรอฟสไกต์ที่เกิดบนชั้นฟิล์มของ เซอร์โคเนียมไดออกไซด์นั้นมีรูปแบบ (morphology) แตกต่างกัน โดยผลึกเพอรอฟสไกต์ของตัวควบคุมที่เกิดบนชั้นฟิล์มของ เซอร์โคเนียมไดออกไซด์นั้นกระจายไม่ครอบคลุมพื้นที่ทั้งหมด โดยยังสามารถสังเกตเห็นผิวของชั้นฟิล์ม เซอร์โคเนียมไดออกไซด์ที่ไม่มีผลึกเพอรอฟสไกต์ ทำให้เกิดพื้นที่ว่างภายในชั้นฟิล์มเกิดเป็นจุดที่ประจุไฟฟ้า เคลื่อนที่ได้ไม่ดี และสูญเสียค่ากระแสไฟฟ้า ในขณะที่ชั้นฟิล์มเพอรอฟสไกต์ที่ผสมสารเติมแต่ง GuSCN+Urea สามารถเกิดได้ครอบคลุมพื้นที่บนชั้นฟิล์ม เซอร์โคเนียมไดออกไซด์ได้ดีกว่า เป็นการลดช่องว่างในชั้นฟิล์มที่เป็นบริเวณสูญเสียประจุ และกระแสไฟฟ้า ส่งผลให้ค่ากระแสไฟฟ้าของเซลล์แสงอาทิตย์ที่เตรียมจากสารเติมแต่งผสม มีค่า 19.62 มิลลิแอมป์ต่อตารางเซนติเมตร ซึ่งสูงกว่า ค่ากระแสของตัวควบคุมที่มีค่า 16.83 มิลลิแอมป์ต่อตารางเซนติเมตร



**รูปที่ 1.3.37** ภาพถ่ายจากกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด (Scanning Electron Microscope, SEM) ของชั้นฟิล์มเพอรอฟสไกต์ตามการประดิษฐ์นี้ที่กำลังขยาย 1,000 เท่า

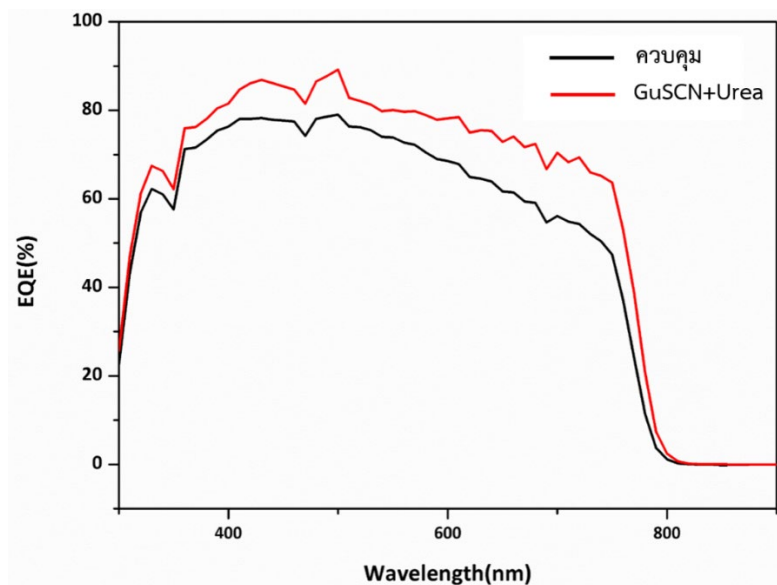
ความเป็นผลึกของฟิล์มเพอรอฟสไกต์ สามารถศึกษาได้จากกราฟเอ็กซ์เรย์ดิฟแฟรคชัน (X-ray diffraction) ของชั้นฟิล์มเพอรอฟสไกต์ที่สังเคราะห์ขึ้นพิกที่ตำแหน่ง  $2\theta$  เท่ากับ 14.07, 28.28, 31.71 และ 40.51

ตรงกับระนาบ (110) (220)(310) และ (224) ของผลึกเพอรอฟสไกต์ชนิด  $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$  พบว่าพีคของผลึกเพอรอฟสไกต์ที่ผสมสารเติมแต่ง GuSCN+Urea มีความสูงมากกว่าของตัวควบคุม ซึ่งอธิบายได้ว่าจำนวนผลึกเพอรอฟสไกต์ของมีสารเติมแต่ง GuSCN+Urea ที่เกิดขึ้นมีค่ามากกว่าของตัวควบคุม ซึ่งสอดคล้องกับภาพถ่ายจากกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราดในรูปที่ 1.3.37 ที่พบการเกิดของผลึกเพอรอฟสไกต์ของฟิล์มที่ผสม GuSCN+Urea ครอบคลุมบริเวณผิวหน้าของชั้นฟิล์มเซอร์โคเนียมไดออกไซด์มากกว่าตัวควบคุม จึงส่งผลให้เซลล์ที่ผสมสารเติมแต่งนี้มีค่ากระแสและค่าประสิทธิภาพสูงกว่าตัวควบคุม



รูปที่ 1.3.38 กราฟเอ็กซ์เรย์ดิฟแฟรคชั่น (X-ray diffraction) ของชั้นฟิล์มเพอรอฟสไกต์ที่สังเคราะห์ขึ้น

จากผลการศึกษาค่า External Quantum Efficiency (EQE) ของเซลล์แสงอาทิตย์ชนิดเพอรอฟสไกต์ตัวควบคุมและตัวที่ผสม GuSCN+Urea เพื่อศึกษาประสิทธิภาพการเปลี่ยนแสงในช่วง UV-visible ไปเป็นกระแสไฟฟ้า พบว่า เซลล์แสงอาทิตย์ที่ผสม GuSCN+Urea ให้ค่า EQE สูงกว่าตัวควบคุม แสดงว่าสามารถเปลี่ยนแสงไปเป็นไฟฟ้าได้สูงกว่า ซึ่งผลการทดลองนี้ก็สอดคล้องกับค่ากระแสที่วัดได้ ดังแสดงในตารางที่ 1.3.10 ซึ่งอาจเป็นผลมาจากการเกิดผลึกเพอรอฟสไกต์ที่มากกว่า และครอบคลุมทั่วบริเวณบนฟิล์มเซอร์โคเนียมไดออกไซด์ได้ดีกว่า เป็นการลดช่องว่างในชั้นฟิล์มที่เป็นบริเวณสูญเสียประจุ และกระแสไฟฟ้า ส่งผลให้ค่ากระแสไฟฟ้าของเซลล์แสงอาทิตย์ที่เตรียมจากสารเติมแต่งผสมมีค่า 19.62 มิลลิแอมป์ต่อตารางเซนติเมตร ซึ่งสูงกว่าตัวควบคุม



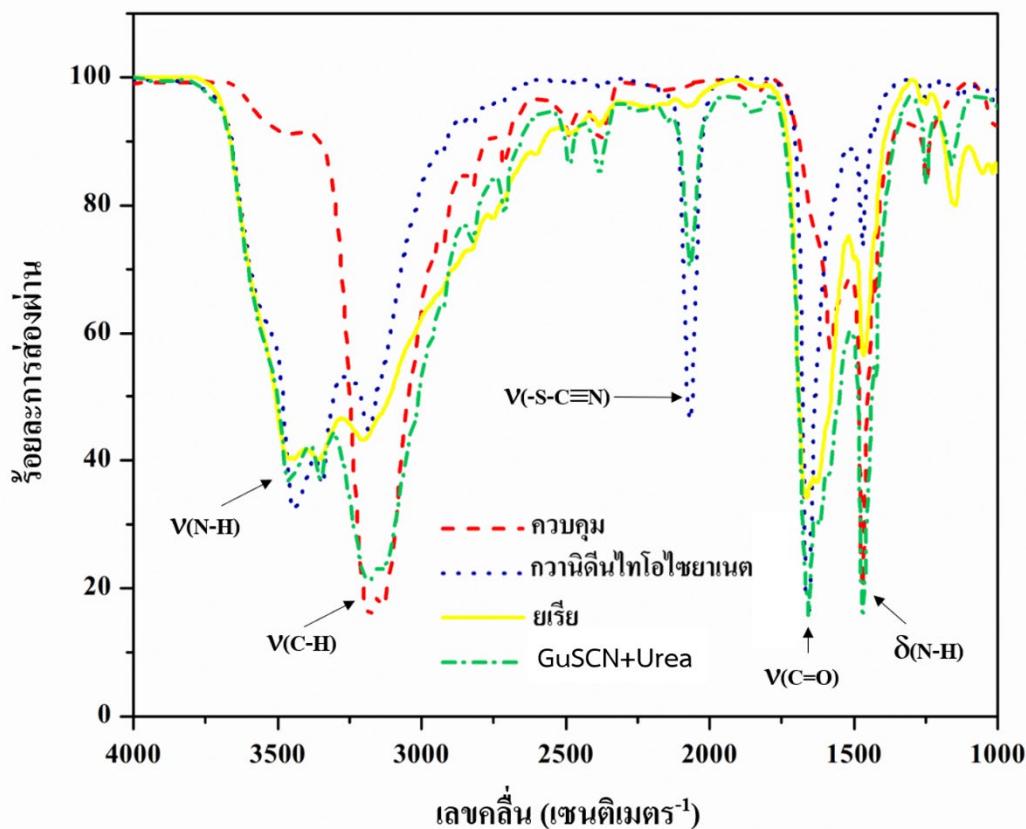
รูปที่ 1.3.39 กราฟแสดงค่าประสิทธิภาพการเปลี่ยนแสงไปเป็นกระแสไฟฟ้า External Quantum Efficiency (EQE) ของเซลล์แสงอาทิตย์ชนิดเพอรอฟสไกต์ตัวควบคุมและตัวที่ผสม GuSCN+Urea

รูปที่ 1.3.40 แสดงกราฟอินฟราเรด (IR spectrum) ของของชั้นฟิล์มเพอรอฟสไกต์ที่สังเคราะห์ขึ้น ชั้นฟิล์มที่เติมกวานิดีนไทโอไซยาเนต พบพีกที่ระบุหมู่ฟังก์ชันของเอมีน (-N-H) ที่ช่วงของเลขคลื่น  $3500 \text{ เซนติเมตร}^{-1}$  และ ไทโอไซยาเนต (-S-C≡N) ที่ช่วงของเลขคลื่น  $2100 \text{ เซนติเมตร}^{-1}$  ซึ่งจะไม่พบพีกเหล่านี้จากกราฟ IR ของตัวควบคุม นอกจากนี้ ชั้นฟิล์มที่เติมยูเรีย พบพีกที่ระบุหมู่ฟังก์ชันของเอมีน (-N-H) ที่ช่วงของเลขคลื่น  $3500 \text{ เซนติเมตร}^{-1}$  และ หมู่คาร์บอนิล (-C=O) ที่ช่วงของเลขคลื่น  $1600\text{-}1700 \text{ เซนติเมตร}^{-1}$

หมู่เอมีนสามารถสร้างพันธะกับผลึกเพอรอฟสไกต์ได้ โดยสร้างพันธะระหว่าง ไฮโดรเจนอะตอม (H) ของหมู่เอมีน (-N-H) กับอะตอมไอโอดีน (I) ของผลึกเพอรอฟสไกต์ (H-I bond) ในขณะที่หมู่ไทโอไซยาเนต (-S-C≡N) สามารถสร้างพันธะกับผลึกเพอรอฟสไกต์ได้ โดยสร้างพันธะระหว่าง อะตอมของซัลเฟอร์ (S) ของหมู่ไทโอไซยาเนต กับอะตอมของตะกั่ว (Pb) ของผลึกเพอรอฟสไกต์ (Pb-S bond) ส่วนหมู่คาร์บอนิล (-C=O) ก็สามารถสร้างพันธะกับผลึกเพอรอฟสไกต์ได้ โดยสร้างพันธะระหว่าง ออกซิเจนอะตอม (O) ของหมู่คาร์บอนิล กับอะตอมตะกั่ว (Pb) ของผลึกเพอรอฟสไกต์ (Pb-O bond) พันธะที่เกิดขึ้นระหว่างกวานิดีนไทโอไซยาเนตและยูเรียกับผลึกเพอรอฟสไกต์จะทำให้เกิดแรงยึดเกาะระหว่างผลึกที่แข็งแรงมากขึ้น

ชั้นฟิล์มที่เติมสารผสมกวานิดีนไทโอไซยาเนตและยูเรีย พบพีกของหมู่ฟังก์ชันทั้ง 3 ชนิด คือเอมีน (-N-H) หมู่คาร์บอนิล (-C=O) และ ไทโอไซยาเนต (-S-C≡N) ซึ่งพบในกวานิดีนไทโอไซยาเนตและยูเรีย การที่มีหมู่ฟังก์ชันที่สามารถยึดเกาะกับผลึกเพอรอฟสไกต์ได้มากกว่าการใส่สารเติมแต่งเพียงชนิดเดียวส่งผลให้เกิดการยึดเกาะ

ระหว่างผลึกเพอรอฟสไกต์ที่แข็งแรงยิ่งขึ้น ทำให้เกิดการเชื่อมต่อกันของผลึกเพอรอฟสไกต์จนมีขนาดใหญ่และเกิดได้ครอบคลุมพื้นที่ชั้นฟิล์มเซอร์โคเนียมไดออกไซด์ จนไม่มีพื้นที่ว่างในชั้นเพอรอฟสไกต์ ดังแสดงในรูปSEM อีกทั้งผลึกจะยึดเกาะกันอย่างแข็งแรงทำให้สลายตัวยากขึ้น จึงทำให้เซลล์แสงอาทิตย์มีความคงทนมากขึ้น ดังจะกล่าวในผลการทดลองถัดไป



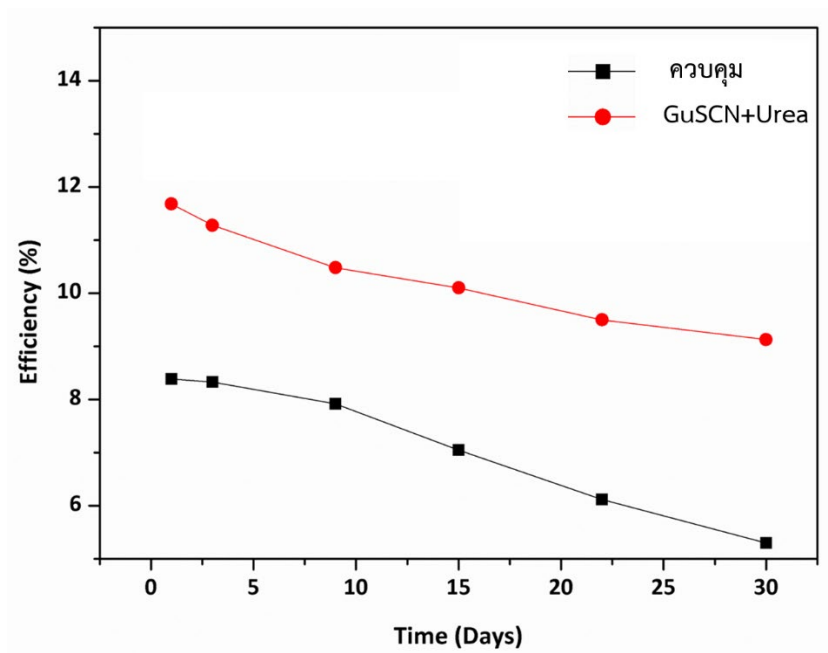
รูปที่ 1.3.40 กราฟอินฟราเรด (IR spectrum) ของของชั้นฟิล์มเพอรอฟสไกต์ที่สังเคราะห์ขึ้น

ทางทีมวิจัยได้ทำการศึกษาความคงทนของเซลล์แสงอาทิตย์ชนิดเพอรอฟสไกต์แบบพิมพ์ได้ โดยศึกษาการเปลี่ยนแปลงค่าประสิทธิภาพ และค่าตัวแปรทางไฟฟ้าต่างๆของเซลล์แสงอาทิตย์หลังจากเก็บไว้เป็นเวลา 30 วัน โดยได้เลือกเซลล์แสงอาทิตย์ที่มีค่าประสิทธิภาพสูงสุดของแต่ละตัวอย่างที่ไม่ผ่านการหุ้มเซลล์ (Encapsulation) มาเก็บไว้ในกล่องที่มีความชื้นต่ำ พบว่า ตัวควบคุมมีค่าประสิทธิภาพลดลงจาก 8.39% เหลือ 5.30% คิดเป็น 36.83% ในขณะที่เซลล์แสงอาทิตย์ที่เติมสารผสมกวานิดีนไทโอไฮยานเนตและยูเรียมีค่าประสิทธิภาพลดลงจาก 11.68% เหลือ 9.13% คิดเป็น 21.83% ดังแสดงในตารางที่ 1.3.11 และรูปที่ 1.3.41 แสดงให้เห็นว่าเซลล์แสงอาทิตย์ที่เตรียมจากหมึกพิมพ์ที่ผสมของกวานิดีนไทโอไฮยานเนตและยูเรียมีความคงทนและใช้งานได้นานกว่า

เซลล์แสงอาทิตย์ที่ไม่มีสารเติมแต่ง (ตัวควบคุม) เนื่องจากกวานิดีนไทโอไซยาเนตและยูเรียมีหมู่ฟังก์ชันที่ช่วยยึดเกาะระหว่างผลึกของเพอรอฟสไกต์ดังที่ได้กล่าวมาแล้วข้างต้น

ตารางที่ 1.3.11 แสดงความคงทนของค่าประสิทธิภาพของเซลล์แสงอาทิตย์หลังจากเก็บไว้เป็นเวลา 30 วัน

| ตัวอย่าง   | ประสิทธิภาพ<br>วันที่ 1 (%) | ประสิทธิภาพ<br>วันที่ 30 (%) | ประสิทธิภาพ<br>ที่ลดลง (%) |
|------------|-----------------------------|------------------------------|----------------------------|
| ตัวควบคุม  | 8.39                        | 5.30                         | 36.83                      |
| GuSCN+Urea | 11.68                       | 9.13                         | 21.83                      |



รูปที่ 1.3.41 ค่าการเปลี่ยนแปลงของค่าประสิทธิภาพของเซลล์แสงอาทิตย์ตัวควบคุมและตัวที่เติมสารเติมแต่ง GuSCN+Urea หลังจากเก็บไว้เป็นเวลา 30 วัน

### 1.3.7.2 เซลล์แสงอาทิตย์ชนิดเพอรอฟสไกต์เตรียมบนพลาสติกนำไฟฟ้า

เซลล์แสงอาทิตย์ชนิดเพอรอฟสไกต์ที่เตรียมด้วยวิธีการพิมพ์นอกจากสามารถเตรียมบนกระจกนำไฟฟ้าได้แล้ว ยังสามารถเตรียมลงบนพลาสติกนำไฟฟ้าได้อีกด้วย ซึ่งมีข้อดีคือสามารถโค้งงอได้ และมีน้ำหนักเบา เพื่อความสะดวกในการนำไปประยุกต์ใช้ ทางทีมวิจัยจึงได้พัฒนากระบวนการเตรียมเซลล์แสงอาทิตย์ และหมึกพิมพ์ชั้นต่างๆที่เป็นส่วนประกอบ โดยมีข้อจำกัดคือต้องเตรียมที่อุณหภูมิต่ำ (ไม่เกิน 150 องศาเซลเซียส) เนื่องจากข้อจำกัดของพลาสติกนำไฟฟ้าที่นำมาใช้เป็นวัสดุฐานรอง โดยในงานวิจัยนี้ ได้เตรียมเซลล์แสงอาทิตย์ที่มีโครงสร้าง ITO-PET/SnO<sub>2</sub>/mesoporous TiO<sub>2</sub>/perovskite/PEDOT:PSS/carbon ดังแสดงในรูปที่ 1.3.42 โดยมีขั้นตอนการเตรียมดังนี้

นำวัสดุฐานรองที่เป็นพลาสติกนำไฟฟ้ามา etch เอา ITO ออกให้เป็นแบบวงจรตามที่ต้องการด้วยเลเซอร์ จากนั้น นำพลาสติกนำไฟฟ้าไปทำความสะอาดด้วย Ethanol และทิ้งไว้ให้แห้ง

การเตรียมฟิล์มชั้น SnO<sub>2</sub>ทำได้โดยใช้วิธีเคลือบแบบหมุนเหวี่ยง (Spin coating) สารละลาย SnO<sub>2</sub>ที่เจือจางในน้ำกลั่น 1:5 V/V ที่ความเร็ว 3000 รอบต่อนาที และให้ความร้อนที่ 120 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 1 ชั่วโมง

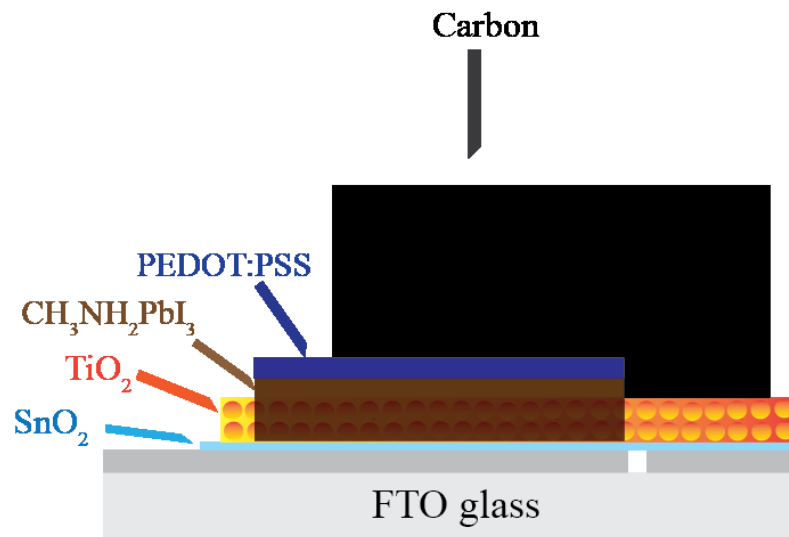
การเตรียมหมึกพิมพ์ชั้น mesoporous TiO<sub>2</sub>ทำได้โดยเตรียมสารละลายไว้ 2 ส่วน คือ ส่วน A และ B ดังนี้

A : 50 mL Acetic acid + 100 mL DI water แช่ไว้ในตู้เย็นที่อุณหภูมิ 4 องศาเซลเซียสเป็นเวลา 2 ชั่วโมง

B : 18 mL Titanium(IV) butoxide (Ti(Bu)<sub>4</sub>) + 18 mL Isopropanol

จากนั้น ค่อยๆหยดสารละลาย B ลงใน สารละลาย A ที่ละหยด พร้อมกับ stir สารในอ่างน้ำแข็ง (ice bath) ข้ามคืน จนได้สารละลายสีเหลืองใส จากนั้นนำสารละลายที่นี้มาใส่ใน Teflon line เพื่อทำHydrothermal ที่อุณหภูมิ 220 องศาเซลเซียสเป็นเวลา 12 ชั่วโมงเมื่อทิ้งไว้ให้เย็น จะได้สารละลายเป็นลักษณะขาวขุ่น จากนั้นระเหยตัวทำละลายออกด้วยวิธี Evaporation จนเหลือสารละลายเป็นปริมาณครึ่งหนึ่ง จากนั้นเคลือบหมึกพิมพ์ mesoporous TiO<sub>2</sub>ลงบนชั้น SnO<sub>2</sub> ด้วยวิธีเคลือบแบบหมุนเหวี่ยง (Spin coating) ที่ความเร็ว 3000 รอบต่อนาที และให้ความร้อนที่ 150 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 1 ชั่วโมง

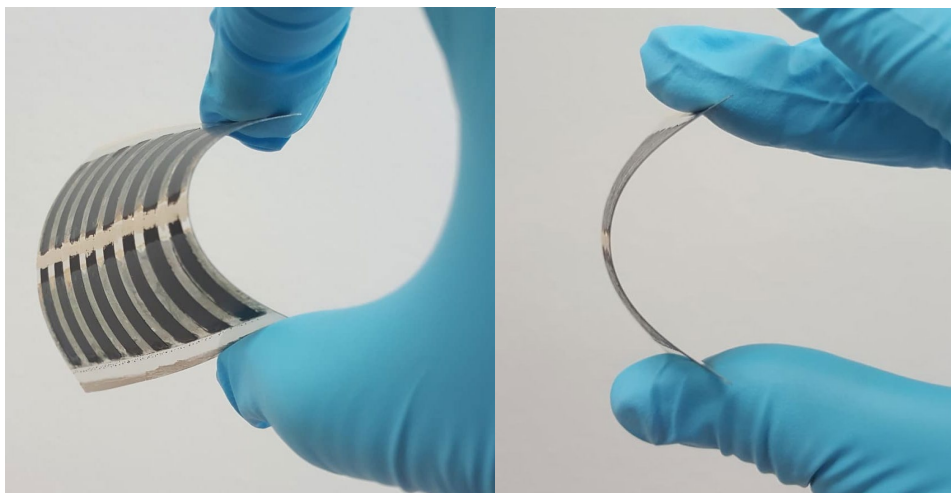
ชั้นฟิล์มเพอรอฟสไกต์สามารถเตรียมได้โดยวิธีเคลือบแบบหมุนเหวี่ยง (Spin coating) สารละลาย CH<sub>3</sub>NH<sub>3</sub>PbI<sub>3</sub>เข้มข้น 1M ในDMF ที่ความเร็ว 2000 รอบต่อนาที และให้ความร้อนที่ 80 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 15 นาที



รูปที่ 1.3.42 เซลล์แสงอาทิตย์ชนิดเพอรอฟสไกต์ที่เตรียมบนพลาสติกนำไฟฟ้า ประกอบด้วย ITO-PET/SnO<sub>2</sub>/mesoporous TiO<sub>2</sub>/perovskite/PEDOT:PSS/carbon

ชั้นฟิล์ม PEDOT:PSS ทำหน้าที่เป็นตัวส่งผ่านโฮล สามารถเตรียมได้โดยวิธีเคลือบแบบหมุนเหวี่ยง (Spin coating) สารละลาย PEDOT:PSS ที่เจือจาง 1:2 v/v ใน Toluene ที่ความเร็ว 2000 รอบต่อนาที และให้ความร้อนที่ 80 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 5 นาที

หมึกพิมพ์ชั้นคาร์บอนสามารถเตรียมได้จากการผสม carbon black และ graphite ในอัตราส่วน 1:3 โดยน้ำหนัก ลงใน Terpineol ที่ทำหน้าที่เป็นสารตัวยึด (binder) และตัวทำละลาย จากนั้นผสมให้เข้ากันด้วยวิธี Ball milling ชั้นฟิล์มคาร์บอนทำหน้าที่เป็นขั้วแคโทด สามารถเตรียมได้โดยวิธีเคลือบแบบสกรีนหมึกพิมพ์ คาร์บอนลงบนชั้นฟิล์ม PEDOT:PSS และให้ความร้อนที่ 80 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 30 นาที จะได้เซลล์แสงอาทิตย์แบบโค้งงอได้ (Flexible perovskite solar cell) ดังรูปที่ 1.3.43





**รูปที่ 1.3.43** เซลล์แสงอาทิตย์ชนิดเพอรอฟสไกต์แบบโค้งงอได้ที่เตรียมบนพลาสติกนำไฟฟ้า (Flexible perovskite solar cell)

นอกจากนี้ ทางทีมวิจัยได้ศึกษาถึงค่าประสิทธิภาพและค่าตัวแปรทางไฟฟ้าต่างๆของเซลล์แสงอาทิตย์ที่เตรียมบนพลาสติกนำไฟฟ้า เปรียบเทียบกับค่าที่ได้จากการเตรียมบนกระจกนำไฟฟ้า พบว่าค่าประสิทธิภาพของเซลล์ที่เตรียมบนพลาสติกนำไฟฟ้า (ITO-PET) มีค่า 4.437% เทียบกับ 6.559% ที่ได้จากเซลล์ที่เตรียมบนกระจกและมีค่ากระแส ( $J_{sc}$ ) น้อยกว่า อาจเป็นผลมาจากค่าความต้านทานของพลาสติกนำไฟฟ้าสูงกว่าตัวกระจกนำไฟฟ้าประมาณ 5 เท่า นอกจากนี้ได้ทำการเตรียมและทดสอบเซลล์แสงอาทิตย์แบบโค้งงอได้ ขนาด 5x5 ตารางเซนติเมตร พบว่าหากนำเซลล์นี้ จำนวน 2 เซลล์มาต่อขนานกัน จะสามารถกระแสทำให้พัดลมขนาดเล็กหมุนได้ ซึ่งงานวิจัยนี้เป็นแนวทางในการพัฒนาการเตรียมเซลล์แสงอาทิตย์แบบโค้งงอได้ ในบรรยากาศปกติที่มีความชื้นสูง เพื่อพัฒนาต้นแบบที่มีค่าประสิทธิภาพสูงขึ้นในอนาคต

**ตารางที่ 1.3.12** ค่าตัวแปรทางไฟฟ้าต่างๆที่ได้จากการทดสอบประสิทธิภาพของเซลล์แสงอาทิตย์ที่เตรียมบนพลาสติกนำไฟฟ้า

| ตัวอย่าง                    | $V_{oc}$ (V) | $J_{sc}$ (mA/cm <sup>2</sup> ) | FF   | Efficiency(%) |
|-----------------------------|--------------|--------------------------------|------|---------------|
| ITO-glass                   | 0.756        | 19.59                          | 0.35 | 6.559         |
| ITO-PET                     | 0.709        | 17.63                          | 0.35 | 4.437         |
| 5x5 cm <sup>2</sup> ITO-PET | 0.554        | 3.96                           | 0.29 | 0.639         |

### 1.3.7.3 การประยุกต์ใช้สารควอนตัมดอทกับเซลล์แสงอาทิตย์ชนิดเพอรอฟสไกต์

ควอนตัมดอท (Quantum dot, QD) เป็นสารอีกชนิดที่นิยมนำมาใช้เป็นตัวดูดซับแสงและเกิดเป็นคู่อิเล็กตรอน-โฮล ในเซลล์แสงอาทิตย์ และเนื่องจากควอนตัมดอทบางชนิดมีระดับพลังงานใกล้เคียงกับสารเพอรอฟสไกต์ จึงถูกนำมาใช้ในเซลล์แสงอาทิตย์ชนิดเพอรอฟสไกต์เพื่อเป็นตัวส่งผ่านอิเล็กตรอนและโฮล ซึ่งในงานวิจัยนี้ได้นำควอนตัมดอท 3 ชนิด ได้แก่ แคดเมียมเทลลูไรด์ (CdTeSe) คอปเปอร์ซิงค์ซัลไฟด์ (CuZnS) และ กราฟีนควอนตัมดอท (GQD) มาใช้เป็นชั้นส่งผ่านประจุ กล่าวคือแคดเมียมเทลลูไรด์ (CdTeSe) และ กราฟีน (Graphene) ทำหน้าที่ช่วยส่งผ่านอิเล็กตรอนระหว่างชั้นฟิล์มเพอรอฟสไกต์และชั้นไทเทเนียมไดออกไซด์ และ คอปเปอร์ซิงค์ซัลไฟด์ (CuZnS) ทำหน้าที่เป็นตัวช่วยส่งผ่านโฮลจากชั้นฟิล์มเพอรอฟสไกต์ไปยังขั้วคาร์บอน ซึ่งสามารถเตรียมเซลล์แสงอาทิตย์ชนิดเพอรอฟสไกต์ได้โดยกระบวนการพิมพ์แบบอิงค์เจต (inkjet printing) และการพิมพ์สกรีนภายใต้บรรยากาศปกติที่มีออกซิเจนและความชื้นสูง ทำให้การส่งผ่านประจุภายในเซลล์แสงอาทิตย์ดีขึ้น ส่งผลให้เซลล์แสงอาทิตย์มีค่าประสิทธิภาพการเปลี่ยนแสงไปเป็นไฟฟ้าสูงขึ้น

## รายละเอียดของการสังเคราะห์สารควอนตัมดอท มีดังต่อไปนี้

### 1. การสังเคราะห์แคดเมียมเทลลูไรด์ (CdTeSe)

สามารถสังเคราะห์แคดเมียมเทลลูไรด์ซีลีไนด์ ( $\text{CdTe}_{0.35}\text{Se}_{0.65}$ ) ได้โดยการเตรียมสารเริ่มต้นในรูปแบบมอนอเมอร์ (Monomer) ก่อน ดังนี้

- ละลายแคดเมียมออกไซด์ ( $\text{CdO}$ ) 1 โมล ในตัวทำละลายของกรดโอเลอิก 1 มิลลิลิตร และ 1-Octadecene 9 มิลลิลิตร
- เตรียมสารละลายผงเทลลูไรด์ ( $\text{Te}$ ) 0.35 โมล ในตัวทำละลายที่ประกอบด้วย Trioctylphosphine (TOP) จำนวน 4 มิลลิลิตร และ 1-Octadecene 6 มิลลิลิตร พร้อมกับให้ความร้อนระหว่างการละลาย
- เตรียมสารละลายเซเลเนียม ( $\text{Se}$ ) 0.65 โมล ในตัวทำละลายที่ประกอบด้วย Trioctylphosphine (TOP) จำนวน 4 มิลลิลิตร และ 1-Octadecene 6 มิลลิลิตร

จากนั้น สามารถทำการสังเคราะห์อนุภาควอนตัมดอทของแคดเมียมเทลลูไรด์ซีลีไนด์ ( $\text{CdTeSe}$ ) โดยการเทสารละลายของแคดเมียมออกไซด์ลงไปใน Three-necked flask และให้ความร้อนที่ 260 องศาเซลเซียส ภายใต้แก๊สไนโตรเจน จากนั้นจึงฉีดสารละลายที่เป็นสารตั้งต้นของทั้งเทลลูไรด์และซีลีไนด์เข้าไปผสมกับสารละลายแคดเมียมออกไซด์ หลังจากนั้นประมาณ 3 นาทีก็จะได้อนุภาควอนตัมดอทของแคดเมียมเทลลูไรด์ซีลีไนด์ จากนั้นทำการแยกอนุภาควอนตัมดอทโดยการผสมสารละลายควอนตัมดอทกับเมทานอล ในอัตราส่วน 1:20 โดยน้ำหนัก จากนั้นนำไปปั่นเหวี่ยง (Centrifuge) เป็นเวลา 10 นาที อนุภาคถูกทำให้แห้งในสุญญากาศ และเก็บในตู้เย็น

### 2. การสังเคราะห์คอปเปอร์ซิงค์ซัลไฟด์ ( $\text{CuZnS}$ )

สามารถสังเคราะห์อนุภาควอนตัมดอทแบบคอลลอยด์ของคอปเปอร์ซิงค์ซัลไฟด์ได้โดยวิธี Hot injection นั่นคือ การสร้างผลึกระดับนาโนเมตรที่อุณหภูมิสูง โดยเตรียมสารเริ่มต้นในรูปแบบมอนอเมอร์ (Monomer) ก่อน ดังนี้

- ละลาย  $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  1 มิลลิโมล และ  $\text{ZnCl}_2$  1 มิลลิโมล ในตัวทำละลาย Oleylamine 4.5 มิลลิลิตร และ 1-Octadecene 4.5 มิลลิลิตร และกรดโอเลอิก 1 มิลลิลิตร
- ละลาย Thioacetamide 3 มิลลิโมล ในตัวทำละลาย Oleylamine 3 มิลลิลิตร

จากนั้นนำสารละลาย  $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  และ  $\text{ZnCl}_2$  ใส่ใน Three-necked flask และให้ความร้อนที่ 220 องศาเซลเซียส ภายใต้แก๊สไนโตรเจน จากนั้นจึงฉีดสารละลาย Thioacetamide ลงในสารละลาย  $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  และ  $\text{ZnCl}_2$  หลังจากนั้นประมาณ 3 นาทีก็จะได้อนุภาควอนตัมดอทของคอปเปอร์ซิงค์ซัลไฟด์ ( $\text{CuZnS}$ ) จากนั้นทำการแยกอนุภาควอนตัมดอทโดยการผสมสารละลายควอนตัมดอทกับเมทานอล ในอัตราส่วน 1:20 โดยน้ำหนัก จากนั้นนำไปปั่นเหวี่ยง (Centrifuge) เป็นเวลา 10 นาที อนุภาคถูกทำให้แห้งในสุญญากาศ และเก็บในตู้เย็น

### 3. การสังเคราะห์กราฟีนควอนตัมดอท (GQDs)

กราฟีนควอนตัมดอทในงานวิจัยนี้ สามารถเตรียมได้โดยกระบวนการไฮโดรเทอร์มอล (Hydrothermal) โดยทำละลายกรดซิตริก (Citric acid) ในสารละลายโซเดียมไฮดรอกไซด์ (NaOH) 5 โมลาร์ จำนวน 30 มิลลิลิตร โดยให้อัตราส่วนของกรดซิตริกต่อโซเดียมไฮดรอกไซด์อยู่ที่ 1:3 โมลาร์ หลังจากผสมสารละลายเป็นเวลา 10 นาที จึงเทสารละลายดังกล่าวลงใน Teflon-lined stainless steel autoclave และให้ความร้อนที่ 180 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 8 ชั่วโมง จากนั้นนำสารละลายที่ได้มาแยกอนุภาคด้วยถุงไดอะไลซิส (Dialysis bag) ในน้ำเป็นเวลา 48 ชั่วโมง จากนั้นอนุภาคจะถูกทำให้แห้งด้วยกระบวนการฟรีซดราย (Freeze dry) จะได้อนุภาคของกราฟีนควอนตัมดอท (GQDs)

### 4. ขั้นตอนการสร้างเซลล์แสงอาทิตย์เพอรอฟสไกต์

- 4.1 ทำการ ETCH กระเจกนาไฟฟ้า (Fluorine doped-tin oxide, FTO glass) ให้ขาดจากกันเป็น 2 ชิ้น ด้วยแสงเลเซอร์ จากนั้นจึงทำความสะอาดด้วยน้ำยาทำความสะอาด (detergent) น้ำกลั่น เอทานอล และอะซิโตน ในเครื่องอัลตราโซนิกเป็นเวลา ขั้นตอนละ 15 นาที ตามลำดับ
- 4.2 ชั้นฟิล์ม compact-TiO<sub>2</sub> เตรียมโดยวิธีพิมพ์สกรีนหมึกพิมพ์ลงบนกระเจก FTO และให้ความร้อนที่อุณหภูมิ 500 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 30 นาที จะได้ชั้นฟิล์มที่มีความหนา 50-100 นาโนเมตร
- 4.3 ชั้นฟิล์ม mesoporous-TiO<sub>2</sub> เตรียมโดยวิธีพิมพ์สกรีนหมึกพิมพ์ลงบนชั้นฟิล์ม compact-TiO<sub>2</sub> และให้ความร้อนที่อุณหภูมิ 500 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 30 นาที จะได้ชั้นฟิล์มที่มีความหนา 500-700 นาโนเมตร
- 4.4 ชั้นฟิล์มแคดเมียมเทลลูไรด์เตรียมซีลีไนต์ ควอนตัมดอท เตรียมโดยการพิมพ์แบบอิงค์เจตสารละลายแคดเมียมเทลลูไรด์ซีลีไนต์ 3 มิลลิกรัม ในเอทานอล ลงบนชั้นฟิล์ม mesoporous-TiO<sub>2</sub>
- 4.5 ชั้นฟิล์มกราฟีนควอนตัมดอท เตรียมโดยการพิมพ์แบบอิงค์เจตสารละลายกราฟีนควอนตัมดอท 3 มิลลิกรัม ในเอทานอล ลงบนชั้นฟิล์ม mesoporous-TiO<sub>2</sub>
- 4.6 ชั้นฟิล์ม ZrO<sub>2</sub> เตรียมโดยวิธีพิมพ์สกรีนหมึกพิมพ์ลงบนชั้นฟิล์มควอนตัมดอทและให้ความร้อนที่อุณหภูมิ 500 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 30 นาที จะได้ชั้นฟิล์มที่มีความหนา 1-2 ไมโครเมตร
- 4.7 ชั้นฟิล์มเพอรอฟสไกต์ เตรียมได้โดยนำหมึกพิมพ์เพอรอฟสไกต์ที่มีส่วนผสมของการผสม Lead iodide (PbI<sub>2</sub>) และ methylammonium iodide อัตราส่วนความเข้มข้น 1:1 โมลาร์ ในสารละลาย Dimethyl formamide และ Dimethyl sulfoxide (DMF/DMSO) ที่อัตราส่วนปริมาตร 4:1 พิมพ์ลงบนชั้นฟิล์ม ZrO<sub>2</sub> ด้วยวิธีการพิมพ์แบบอิงค์เจต ชิมผ่านลงไปยังชั้นต่างๆ จากนั้นนำไปวางบนเตาให้ความร้อนที่อุณหภูมิ 80 องศาเซลเซียส นาน 15 นาที จะเห็นฟิล์มสีน้ำตาลเข้มซึ่งเป็นผลึกของเพอรอฟสไกต์
- 4.8 ชั้นฟิล์มคอปเปอร์ซิงค์ซัลไฟด์ควอนตัมดอท เตรียมโดยการพิมพ์แบบอิงค์เจตสารละลายคอปเปอร์ซิงค์ซัลไฟด์ 3 มิลลิกรัม ในเอทานอล ลงบนชั้นฟิล์ม ZrO<sub>2</sub>

- 4.9 ชั้นชั้นนำไฟฟ้าคาร์บอน (carbon) เตรียมได้โดยวิธีพิมพ์สกรีนหมึกพิมพ์ที่มีกราไฟต์และคาร์บอนแบล็ค เป็นองค์ประกอบลงบนชั้นฟิล์ม  $ZrO_2$  และให้ความร้อนที่อุณหภูมิ 400 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 30 นาที ทิ้งไว้ให้เย็น แล้วทาหมึกเงิน (Ag paste) ที่ชั้นคาร์บอนที่เป็นขั้วบวกและส่วนที่เป็นขั้วลบเพื่อเพิ่มการนำไฟฟ้า จากนั้นให้ความร้อนที่อุณหภูมิ 100 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 10 นาทีเพื่อให้แห้งสนิท

## 5. ผลการทดลอง

ตารางที่ 1.3.13 แสดงค่าตัวแปรทางไฟฟ้าต่าง ๆ เช่นค่าความต่างศักย์ กระแสไฟฟ้า และค่าประสิทธิภาพการเปลี่ยนแสงไปเป็นไฟฟ้า ของเซลล์แสงอาทิตย์ตัวควบคุม และตัวผสม แคดเมียมเทลลูไรด์ (CdTeSe) และ กราฟีนควอนตัมดอท เพื่อเป็นชั้นระหว่างไทเทเนียมไดออกไซด์และชั้นฟิล์มเพอรอฟสไกต์ (Interlayer) ทำหน้าที่ช่วยส่งผ่านอิเล็กตรอนระหว่างชั้นฟิล์มเพอรอฟสไกต์และชั้นไทเทเนียมไดออกไซด์ และ คอปเปอร์ซิงค์ซัลไฟด์ (CuZnS) ทำหน้าที่เป็นชั้นระหว่างชั้นฟิล์มเพอรอฟสไกต์และชั้นคาร์บอน เพื่อช่วยส่งผ่านโฮลจากชั้นฟิล์มเพอรอฟสไกต์ไปยังคาร์บอน พบว่า เซลล์แสงอาทิตย์ตัวควบคุมให้ค่าประสิทธิภาพ 9.64% ค่าความต่างศักย์ 0.79 โวลต์ ค่ากระแส 20.08 มิลลิแอมป์ต่อตารางเซนติเมตร และค่า Fill factor 0.61 ในขณะที่เซลล์แสงอาทิตย์ที่มีการเติมแคดเมียมเทลลูไรด์ คอปเปอร์ซิงค์ซัลไฟด์ และ กราฟีนควอนตัมดอท ให้ค่าประสิทธิภาพ 11.75% 11.20% และ 12.15% ตามลำดับ ซึ่งมีค่าสูงกว่าตัวควบคุมคิดเป็น 21.88% 16.18% และ 26.03% ตามลำดับ อีกทั้งเซลล์แสงอาทิตย์ที่มีการเติมสารควอนตัมดอท 2 ชนิด ได้แก่ CdTeSe+CuZnS CdTeSe+กราฟีนควอนตัมดอท และ CuZnS+กราฟีนควอนตัมดอท ให้ค่าประสิทธิภาพ 13.25% 12.44% และ 13.47% ตามลำดับ ซึ่งมีค่าสูงกว่าตัวควบคุมคิดเป็น 37.45% 29.04% และ 39.73% ตามลำดับ นอกจากนี้ เซลล์แสงอาทิตย์ที่มีการเติมสารผสมควอนตัมดอททั้ง 3 ชนิด ให้ค่าประสิทธิภาพสูงสุดที่ 14.45% ค่าความต่างศักย์ 0.84 โวลต์ค่ากระแส 23.16 มิลลิแอมป์ต่อตารางเซนติเมตร และค่า Fill factor 0.74 ซึ่งมีค่าประสิทธิภาพสูงกว่าตัวควบคุมถึง 49.89% และเป็นเซลล์แสงอาทิตย์ที่ให้ค่าประสิทธิภาพที่ดีที่สุดของสารผสมควอนตัมดอททั้ง 3 ชนิดนี้ จึงจะนำเซลล์แสงอาทิตย์ที่ผสมสารควอนตัมดอททั้ง 3 ชนิดนี้ไปใช้ทดสอบในการทดลองอื่นๆ เพื่อเปรียบเทียบกับตัวควบคุมที่จะกล่าวต่อไป

**ตารางที่ 1.3.13** ตารางแสดงการเปรียบเทียบค่าตัวแปรทางไฟฟ้าและประสิทธิภาพเซลล์แสงอาทิตย์ที่เติมสารควอนตัมดอท 3 ชนิด ได้แก่ แคดเมียมเทลลูไรด์ (CdTeSe) คอปเปอร์ซิงค์ซัลไฟด์ (CuZnS) และ กราฟีน (Graphene)

| ตัวอย่าง | ความต่างศักย์ (โวลต์) | กระแส (มิลลิแอมป์ต่อตารางเซนติเมตร) | Fill factor | ค่าประสิทธิภาพ (เปอร์เซ็นต์) | ค่าประสิทธิภาพที่เพิ่มขึ้นจากตัวควบคุม (เปอร์เซ็นต์) |
|----------|-----------------------|-------------------------------------|-------------|------------------------------|------------------------------------------------------|
|----------|-----------------------|-------------------------------------|-------------|------------------------------|------------------------------------------------------|

|                                    |           |            |           |            |       |
|------------------------------------|-----------|------------|-----------|------------|-------|
| ตัวควบคุม (Control)                | 0.79±0.00 | 20.08±1.70 | 0.61±0.04 | 9.64±0.18  | 0.00  |
| แคดเมียมเทลลูไรด์ซีลีไนต์ (CdTeSe) | 0.77±0.03 | 21.68±0.91 | 0.74±0.02 | 11.75±0.11 | 21.88 |
| คอปเปอร์ซิงค์ซัลไฟด์ (CuZnS)       | 0.77±0.01 | 20.67±0.07 | 0.70±0.01 | 11.20±0.26 | 16.18 |
| กราฟีนควอนตัมดอท                   | 0.83±0.00 | 23.04±1.33 | 0.64±0.02 | 12.15±0.10 | 26.03 |
| CdTeSe+CuZnS                       | 0.84±0.01 | 21.43±1.62 | 0.74±0.04 | 13.25±0.23 | 37.45 |
| CdTeSe+กราฟีนควอนตัมดอท            | 0.84±0.01 | 22.80±1.66 | 0.65±0.04 | 12.44±0.07 | 29.04 |
| CuZnS+กราฟีนควอนตัมดอท             | 0.84±0.01 | 24.10±0.18 | 0.66±0.02 | 13.47±0.44 | 39.73 |
| CdTeSe+CuZnS+กราฟีนควอนตัมดอท      | 0.84±0.02 | 23.16±0.80 | 0.74±0.02 | 14.45±0.56 | 49.89 |

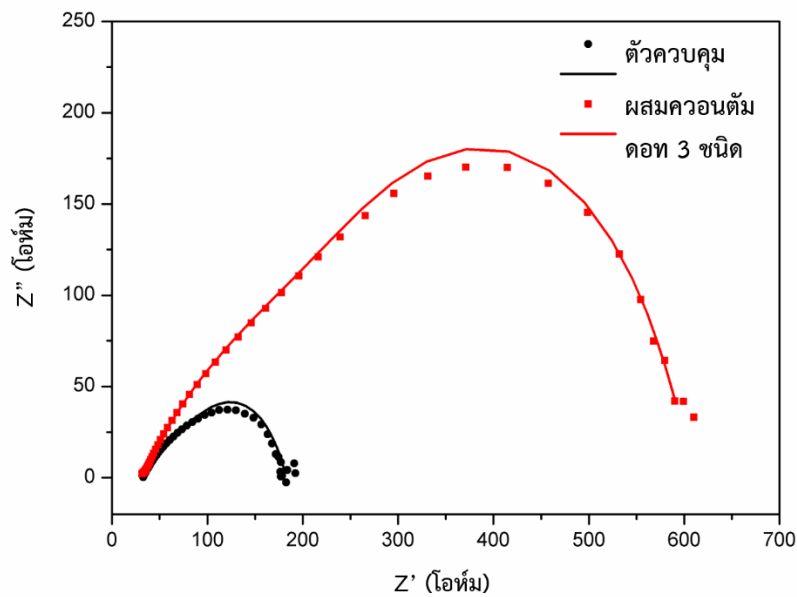
ตารางที่ 1.3.14 แสดงการเปรียบเทียบค่าความต้านทานของชั้นฟิล์มเพอรอฟสไกต์ที่เติมสารควอนตัมดอท 3 ชนิด ได้แก่ แคดเมียมเทลลูไรด์ซีลีไนต์ (CdTeSe) คอปเปอร์ซิงค์ซัลไฟด์ (CuZnS) และ กราฟีน (Graphene) พบว่า เมื่อเติมควอนตัมดอทชนิดต่างๆลงไประหว่างชั้นฟิล์มเพอรอฟสไกต์และชั้นฟิล์มไทเทเนียมไดออกไซด์และชั้นคาร์บอน ส่งผลให้ความต้านทานของชั้นฟิล์มลดลงโดยฟิล์มที่ผสมควอนตัมดอททั้ง 3 ชนิด มีค่าความต้านทานอยู่ระหว่าง 1.2-2.0 โอห์มต่อตารางเซนติเมตร เมื่อเทียบกับตัวควบคุม ที่มีค่าความต้านทานของฟิล์มอยู่ระหว่าง 5.6-6.7 โอห์มต่อตารางเซนติเมตร ซึ่งหมายความว่า การส่งผ่านประจุและการนำไฟฟ้าภายในชั้นฟิล์มดีขึ้น ดังจะเห็นได้จากตารางที่ 1 ว่า ค่ากระแสไฟฟ้าของเซลล์แสงอาทิตย์ที่เติมสารควอนตัมดอทมีค่าสูงขึ้นเมื่อเปรียบเทียบกับเซลล์แสงอาทิตย์ตัวควบคุม

**ตารางที่ 1.3.14** ตารางแสดงการเปรียบเทียบค่าความต้านทานของชั้นฟิล์มเพอรอฟสไกต์ที่เติมสารควอนตัมดอท 3 ชนิด ได้แก่ แคดเมียมเทลลูไรด์ซีลีไนต์ (CdTeSe) คอปเปอร์ซิงค์ซัลไฟด์ (CuZnS) และ กราฟีน (Graphene)

| ตัวอย่าง                           | ความต้านทาน<br>(กิโลโอห์มต่อตารางเซนติเมตร) |
|------------------------------------|---------------------------------------------|
| ตัวควบคุม (Control)                | 5.6 - 6.7                                   |
| แคดเมียมเทลลูไรด์ซีลีไนต์ (CdTeSe) | 5.7 - 6.0                                   |
| คอปเปอร์ซิงค์ซัลไฟด์ (CuZnS)       | 4.3 - 5.0                                   |
| กราฟีนควอนตัมดอท                   | 3.5 - 4.7                                   |
| CdTeSe+CuZnS                       | 2.7 - 3.0                                   |

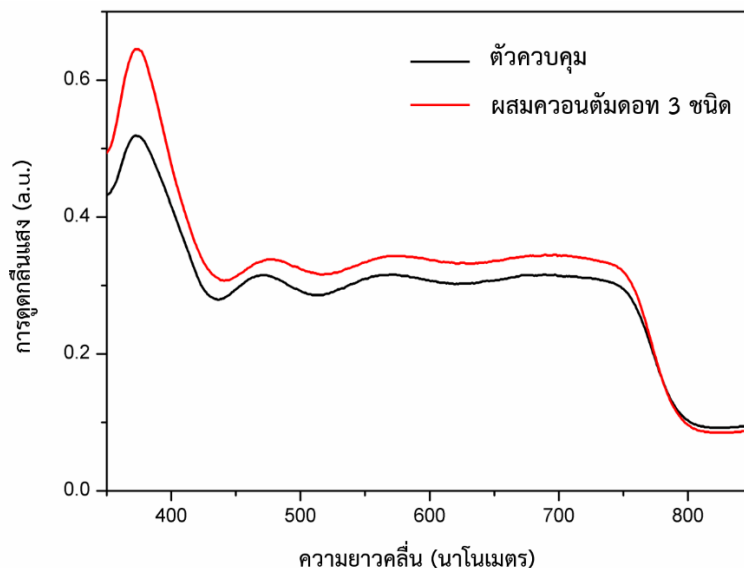
|                               |           |
|-------------------------------|-----------|
| CdTeSe+กราฟีนควอนตัมดอท       | 2.9 – 3.8 |
| CuZnS+กราฟีนควอนตัมดอท        | 2.2 – 3.0 |
| CdTeSe+CuZnS+กราฟีนควอนตัมดอท | 1.2 – 2.0 |

ความต้านทานการถ่ายโอนประจุระหว่างผิวของขั้วไฟฟ้ากับชั้นเพอรอฟสไกต์ สามารถศึกษาได้จากกราฟ Nyquist plot จากวิธีอิมพีแดนซ์สเปกโตรสโคปี (EIS) ของเซลล์แสงอาทิตย์ตัวควบคุมและตัวที่ผสมสารควอนตัมดอท 3 ชนิด โดยข้อมูลที่ได้จากการวัดความต้านทาน (Impedance) ของตัวควบคุมแสดงในกราฟสีดำ และของตัวที่ผสม CdTeSe+CuZnS+กราฟีนควอนตัมดอท แสดงในกราฟแดง จากนั้นทำการฟิตกราฟการทดลองที่ได้กับวงจร (Equivalent circuit) เพื่อหาค่า Impedance โดยจะได้ค่าความต้านทาน 2 ค่า คือค่าความต้านทานการถ่ายโอนประจุระหว่างผิวไทเทเนียมไดออกไซด์/เพอรอฟสไกต์ และ ระหว่างผิวเพอรอฟสไกต์/คาร์บอน เนื่องจากทำการทดลองในสภาวะไม่มีแสง (Dark condition) ค่าความต้านทานที่ได้จึงระบุถึงความต้านทานของปฏิกิริยาการรวมตัวของประจุย้อนกลับ (Recombination reaction) ที่ระหว่างผิวนั้นๆ ซึ่งถ้าความต้านทานสูงจะแสดงว่าปฏิกิริยาการรวมตัวของประจุเกิดได้ยาก หรือหมายถึงเกิดการสูญเสียประจุระหว่างผิวน้ำตรึงรอยต่อระหว่างฟิล์มทั้งสองน้อยลงนั่นเอง จากการทดลองพบว่า เซลล์แสงอาทิตย์ที่ผสมควอนตัมดอททั้ง 3 ชนิด มีค่าความต้านทานการถ่ายโอนประจุระหว่างผิวไทเทเนียมไดออกไซด์/เพอรอฟสไกต์ 348 โอห์ม ซึ่งสูงกว่า 91.1 โอห์ม ที่วัดได้จากตัวควบคุม และความต้านทานระหว่างผิวเพอรอฟสไกต์/คาร์บอน ของเซลล์แสงอาทิตย์ที่ผสมควอนตัมดอท 3 ชนิด มีค่า 235 โอห์ม ซึ่งสูงกว่า 59.9 โอห์ม ที่วัดได้จากตัวควบคุม แสดงว่าปฏิกิริยาการรวมตัวของประจุระหว่างชั้นฟิล์มในเซลล์แสงอาทิตย์ที่ผสมควอนตัมดอท 3 ชนิด เกิดได้ยากขึ้นกว่าตัวควบคุม หรือหมายถึงเกิดการสูญเสียประจุระหว่างผิวน้ำตรึงรอยต่อระหว่างฟิล์มทั้งสองน้อยลงนั่นเอง ส่งผลให้ค่ากระแสไฟฟ้าของเซลล์แสงอาทิตย์ที่มีควอนตัมดอทเป็นส่วนประกอบมีค่าเพิ่มขึ้น จาก 20.08 เป็น 23.16 มิลลิแอมแปร์ต่อตารางเซนติเมตร เมื่อเทียบกับตัวควบคุม



รูปที่ 1.3.44 กราฟ Nyquist plot จากวิธีอิมพีแดนซ์สเปกโตรสโคปี (EIS) ของเซลล์แสงอาทิตย์ตัวควบคุมและตัวที่ผสมสารควอนตัมดอท 3 ชนิด

นอกจากนี้ ได้ศึกษาการดูดกลืนแสงช่วงยูวี-วิสิเบิล (UV-Visible absorption spectra) ของชั้นฟิล์มเพอรอฟสไกต์ของเซลล์แสงอาทิตย์ตัวควบคุมและตัวที่ผสมสารควอนตัมดอท 3 ชนิด ในช่วงความยาวคลื่น 350-850 นาโนเมตร พบว่า ค่าการดูดกลืนแสงของตัวที่ผสมสารควอนตัมดอท 3 ชนิด ในช่วงความยาวคลื่น 350-760 นาโนเมตร มีค่าสูงกว่าตัวควบคุม ซึ่งอาจเป็นผลมาจากควอนตัมดอท สามารถทำหน้าที่เป็นตัวดูดซับแสงและให้กำเนิดคู่อิเล็กตรอนและโฮลได้เช่นเดียวกับผลึกเพอรอฟสไกต์ ส่งผลให้ค่าการดูดกลืนแสงสูงขึ้น จึงส่งผลให้มีการถ่ายโอนประจุมากขึ้น และทำให้ค่ากระแสของเซลล์แสงอาทิตย์ที่มีควอนตัมดอท 3 ชนิด มีค่าสูงกว่าตัวควบคุม



**รูปที่ 1.3.45** กราฟการดูดกลืนแสงช่วงยูวี-วิสิเบิล (UV-Visible absorption spectra) ของชั้นฟิล์มเพอรอฟสไกต์ของเซลล์แสงอาทิตย์ตัวควมและตัวที่ผสมสารควอนตัมดอท 3 ชนิด

Output ที่ได้จากโครงการ

1. ผลงานตีพิมพ์ในวารสารวิชาการนานาชาติ (ที่มี acknowledgement สกว. และควรระบุเลขที่สัญญา) / หนังสือ / สิทธิบัตร

ผลงานตีพิมพ์ในวารสารวิชาการนานาชาติที่มี Acknowledgement สกว. จำนวน 31 ฉบับ ดังนี้



1. sdFlame-made Zn-substituted SnO<sub>2</sub> nanoparticulate compound for ultra-sensitive formic acid gas sensing, *Journal of Alloys and Compounds*, N. Tammanoon, A. Wisitsoraat, A. Tuantranont, C. Liewhiran, , 871 (2021) 159547.
2. Ultra-responsive and selective of formic acid sensors based on flame-made SnO<sub>2</sub> nanoparticles loaded with core-shell Ir-IrO<sub>2</sub> nanocatalysts, A. Sukee, A. Wisitsoraat, A. Tuantranont, C. Liewhiran, , *Sensors and Actuators B-Chemical*, 340 (2021) 129973.
3. Highly sensitive and selective sensing of H<sub>2</sub>S gas using precipitation and impregnation-made CuO/SnO<sub>2</sub> thick films, P. Leangtanom, A. Wisitsoraat, K. Jaruwongrungruengsee, N. Chanlek, S. Phanichphant, V. Kruefu, , *Nanoscale research letters* 16 (2021) 70.
4. Graphene-based electrochemical genosensor incorporated loop-mediated isothermal amplification for rapid on-site detection of *Mycobacterium tuberculosis*, Wansadaj Jaroenram, Jantana Kampeera, Narong Arunrut, Chanpen Karuwan, Assawapong Sappat, Pakapreud Khumwan, Sarinya Jaitrong, Kobporn Boonnak, Therdsak Prammananan, Angkana Chaiprasert, Adisorn Tuantranont, Wansika Kiatpathomchai, *Journal of Pharmaceutical and Biomedical Analysis* 186 (2020) 113333-
5. Hybrid Electrocatalytic Nanocomposites Based on Carbon Nanotubes/Nickel Oxide/Nafion toward an Individual and Simultaneous Determination of Serotonin and Dopamine in Human Serum, Pijika Mool-am-kha, Suwaphid Themsirimongkon, Surin Saipanya, Gopalan Saianand, Adisorn Tuantranont, Chanpen Karuwan and Jaroon Jakmunee, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* 2020, 93, 1393–1400.
6. Effect of Er doping on flame-made SnO<sub>2</sub> nanoparticles to ethylene oxide sensing, K. Inyawilert, A. Sukee, M. Siriwalai, A. Wisitsoraat d,e, J. Sukunta d,e, A. Tuantranont, S. Phanichphant d, C. Liewhiran *Sensors and Actuators: B. Chemical* 328 (2021) 129022

7. Alpha-MnO<sub>2</sub> nanofibers/nitrogen and sulfur-co-doped reduced graphene oxide for 4.5 V quasi-solid state supercapacitors using ionic liquid-based polymer electrolyte, C. Poochai, C. Sriprachuabwong, J. Sodtipinta, J. Lohitkarn, P. Pasakon, Vi. Primpray, N. Maeboonruan, T. Lomas, A. Wisitsoraat, A. Tuantranont, *Journal of Colloid and Interface Science*, 583, 2020, 734-745.(2020 IF = 7.489). (RTA6180004)
8. High-capacity charge storage electrodes based on nickel oxide and nickel-cobalt double hydroxide nanocomposites on 3D nickel foam prepared by sparking and electrodeposition, Author links open overlay panel, Y. Chuminjak, P. Singjai, A. Tuantranont, C. Sriprachuabwong, A. Wisitsoraat, *Journal of Alloys and Compounds* 841, 2020, 155793.(2020 IF = 4.65). (RTA6180004)
9. Highly sensitive and selective ethylene gas sensors based on CeO<sub>x</sub>-SnO<sub>2</sub> nanocomposites prepared by a Co-precipitation method, Pimpan Leangtanom, Anurat Wisitsoraat, Kata Jaruwongrungrsee, Narong Chanlek, Sukon Phanichphant, Viruntachar Kruefu, *Materials Chemistry and Physics*, 254 (2020) 123540. (2019 IF = 3.428). (RTA6180004)
10. Chemophysical acetylene- sensing mechanisms of Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/ NaWO<sub>4</sub>- doped WO<sub>3</sub> heterointerfaces, [Nataporn Kotchasak](#), [Kanitha Inyawilert](#), [Anurat Wisitsoraat](#), [Adisorn Tuantranont](#), [Sukon Phanichphant](#), [Duangdao Channei](#), [Visittapong Yordsri<sup>f</sup>](#) and [Chaikarn Liewhiran](#), *Physical Chemistry Chemical Physics*, Issue 36, 2020(2019 IF = 3.430). (RTA6180004)
11. Synergistic Effects of PdO<sub>x</sub>-CuO<sub>x</sub> Loadings on Methyl Mercaptan Sensing of Porous WO<sub>3</sub> Microspheres Prepared by Ultrasonic Spray Pyrolysis, Nantikan Tammanoon, Takumi Iwamoto, Taro Ueda, Takeo Hyodo, Anurat Wisitsoraat, Chaikarn Liewhiran, and Yasuhiro Shimizu, *ACS Appl. Mater. Interfaces*, 2020, 12, 41728–41739. (2019 IF = 8.758). (RTA6180004)
12. 2D and 3D printing for graphene based supercapacitors and batteries: A review, Johannes P. Mensing, Tanom Lomas, Adisorn Tuantranont, *Sustainable Materials and Technologies*, 25 (2020) e00190. (2019 IF = 7.590). (RTA6180004)

13. Flame- spray- made PtOx- functionalized Zn<sub>2</sub>SnO<sub>4</sub> spinel nanostructures for conductometric H<sub>2</sub> detection, D. Kaewsiri , K. Inyawilert , A. Wisitsoraat , A. Tuantranont , S. Phanichphant , C. Liewhirana, *Sensors & Actuators: B. Chemical* 316 (2020) 128132. (2019 IF = 6.390). (RTA6180004)
14. Effect of AgO loading on flame-made LaFeO<sub>3</sub> p-type semiconductor nanoparticles to acetylene sensing, A. Sukeea, , A.A. Alharbi , A. Staerz , A. Wisitsoraat , C. Liewhiran, U. Weimar, N. Barsane, *Sensors and Actuators B: Chemical*, Sensors & Actuators: B. Chemical 312 (2020) 127990. (2019 IF = 6.390). (RTA6180004)
15. Single- Nozzle Flame Synthesis of SpinelZn<sub>2</sub>SnO<sub>4</sub> Nanoparticles for Selective Detectionof Formic Acid,D. Kaewsiri, K. Inyawilert, A. Wisitsoraat, A. Tuantranont, S. Phanichphant, C. Liewhiran, Darinee Kaewsiri, Kanittha Inyawilert, Anurat Wisitsoraat, Adisorn Tuantranont, Sukon Phanichphant, and Chaikarn Liewhiran, *IEEE Sensors Journal*, VOL. 20, NO. 12, JUNE 15, 2020. (2019 IF = 3.076). (RTA6180004)
16. Study on the discrete dielectrophoresis for particle– cell separation, [Boonchai Techaumnat](#) [Nitipong Panklang](#) [Anurat Wisitsoraat](#) Yuji Suzuki, *Electrophoresis* 2020, 41, 991–100
17. Formaldehyde sensor based on FSP- made AgOx- doped SnO<sub>2</sub> nanoparticulate sensing films, K. Khamfooa,b , K. Inyawilertc,d , A. Wisitsoraatd,e , A. Tuantranontd,e , S. Phanichphantd , C. Liewhiran, *Sensors & Actuators: B. Chemical*, 309 (2020) 127705. (2019 IF = 6.390). (RTA6180004).
18. Effects of reduced graphene oxide loading on gas-sensing characteristics of flame-made Bi<sub>2</sub>WO<sub>6</sub> nanoparticles, K. Bunpang, A. Wisitsoraat, A. Tuantranont, S. Phanichphant, C. Liewhiran, *Applied Surface Science*, 496, 2019, 143613 (2018IF = 5.155).
19. Non- enzymatic amperometric glucose sensor based on carbon nanodots and copper oxide nanocomposites electrode, T. Sridara, J. Upan, G. Saianand, A.

- Tuantranont, C. Karuwan, J. Jakmunee, *Sensors (Switzerland)*, 20, 2020, 808(2018 IF = 3.031).
20. Mechanistic roles of substitutional Fe dopants on catalytic acetylene-sensing process of flame-made SnO<sub>2</sub> nanoparticles, J. Sukunta, A. Wisitsoraat, A. Tuantranont, K. Jaruwongrungrsee, S. Phanichphant, C. Liewhiran, *Arabian Journal of Chemistry*, 13 (2020) 3043(2018IF = 3.298).
  21. Moisture-Resistant Electrospun Polymer Membranes for Efficient and Stable Fully Printable Perovskite Solar Cells Prepared in Humid Air, P. Prajongtat, C. Sriprachuabwong, R. Wongkanya, D. Dechtrirat, J. Sudchanham, N. Srisamran, W. Sangthong, P. Chuysinuan, A. Tuantranont, S. Hannongbua, N. Chattham, *ACS Applied Materials & Interfaces* 11 (2019) 27677-27685 (2018 IF = 8.456).
  22. Single-Nozzle Flame Synthesis of Spinel Zn<sub>2</sub>SnO<sub>4</sub> Nanoparticles for Selective Detection of Formic Acid, D. Kaewsiri, K. Inyawilert, A. Wisitsoraat, A. Tuantranont, S. Phanichphant, C. Liewhiran, (This article has been accepted for publication in a future issue of this journal, but has not been fully edited. Content may change prior to final publication. Citation information: DOI 10.1109/JSEN.2020.2977392, *IEEE Sensors*).(2018 IF = 3.076)
  23. Effect of milling techniques on the particle characteristics of conductive Pr-substituted YBa<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>7-y</sub> compound, P. Prayoonphokkharat, P. Wannasut, C. Sriprachuabwong, A. Tuantranont, A. Watcharapasorn, *Journal of Physics: Conf. Series* 1259 (2019) 012024. (2018 IF = 0.540).
  24. High performance coin-cell and pouch-cell supercapacitors based on nitrogen-doped reduced graphene oxide electrodes with phenylenediamine-mediated organic electrolyte, Chatwarin Poochai, Chakrit Sriprachuabwong, Nirachawadee Srisamran, Yaowamarn Chuminjak, Tanom Lomas, Anurat Wisitsoraat, Adisorn Tuantranont\*, *Applied Surface Science*, 489, 2019, 989-1001 (IF=5.155)
  25. Point-of-care rapid detection of *Vibrio parahaemolyticus* in seafood using loop-mediated isothermal amplification and graphene-based screen-printed

- electrochemical sensor, JantanaKampeera, PatiyaPasakon, ChanpenKaruwan, Narong Arunrut, AssawapongSappat, SarawutSirithammajak, NipaphornDechokiattawan, ThitinunSumranwanich, ParinChaivisuthangkura, PueyOunjai, SurangChankhamhaengdech, AnuratWisitsoraat, Adisorn Tuantranont, WansikaKiatpathomchai\*, *Biosensors and Bioelectronics*, 132, 2019, pp. 271-278 (IF = 9.518)
26. Highly selective and sensitive CH<sub>4</sub> gas sensors based on flame-spray-made Cr-doped SnO<sub>2</sub> particulate films, K. Bunpang, A. Wisitsoraat, A. Tuantranont, S. Singkammo, S. Phanichphant, C. Liewhiran\*, *Sensors & Actuators: B. Chemical*, 291 (2019) 177–191 (IF = 6.3)
  27. H<sub>2</sub> gas sensor based on PdO<sub>x</sub>-doped In<sub>2</sub>O<sub>3</sub> nanoparticles synthesized by flame spray pyrolysis, Kanitthalnyawilert, AnuratWisitsoraat, ChaikarnLiewhiran, AdisornTuantranont, SukonPhanichphant, *Applied Surface Science*, 475, 2019, 191-203. (2017 IF = 4.439)
  28. Ultrafine Bi<sub>2</sub>WO<sub>6</sub> nanoparticles prepared by flame spray pyrolysis for selective acetone gas sensing, Matawee Punginsang, Anurat Wisitsoraat, Adisorn Tuantranont, Sukon Phanichphant, Chaikarn Liewhiran, *Materials Science in Semiconductor Processing*, 90, 2019, 263–275. (2017 IF = 2.593)
  29. Facial electrosynthesis of hydrophilic poly( aniline- co- p- phenylenediamine) nanostructures for high performance supercapacitor electrodes, ChatwarinPoochai, ChakritSriprachuabwong, NirachawadeeSrisamrarn, JutaratSudchanham, Johannes Philipp Mensing, Tanom Lomas, AnuratWisitsoraat, Adisorn Tuantranont\*, *Journal of Energy Storage*, 22, 2019, 116–130. (2018 IF= 3.517)
  30. A high-performance, disposable screen-printed carbon electrode modified with multi-walled carbon nanotubes/ graphene for ultratrace level electrochemical sensors, Patiya Pasakon, Johannes Philipp Mensing, Ditsayut Phokaratkul, Chanpen Karuwan, Tanom Lomas, Anurat Wisitsoraat, Adisorn Tuantranont\* , *Journal of Applied Electrochemistry*, 49(2), 2018, 217-227. (2017 IF = 2.262)

31. Electrowetting-on-dielectric chip with integrated screen-printed electrochemical sensor for rapid chemical analysis, KessaratUgsornrata, ThitimaMaturros, PatiyaPasakon, ChanpenKaruwan, TaweePogfay, ChakritSriprachuabwong, AnuratWisitsoraat, Adisorn Tuantranont\*, *Materials Science & Engineering B, Materials Science & Engineering B*, 238–239,2018, 36–41. (2017 IF = 3.316)

## 2. ผลงานสิทธิบัตร/อนุสิทธิบัตร จำนวน 9 เรื่อง ดังนี้

- 2.1 ชุดไพรมเมอร์ของเทคนิคแลมป์เพื่อการตรวจหาดีเอ็นเอของเชื้อวัณโรคดื้อยาไรแฟมพิซินที่มีการเปลี่ยนไปของตำแหน่งนิวคลีโอไทด์เพียงหนึ่งตำแหน่ง (อนุสิทธิบัตร เลขที่คำขอ2103001656)
- 2.2 ชุดไพรมเมอร์สำหรับเทคนิคแลมป์เพื่อการตรวจดีเอ็นเอที่มีการเปลี่ยนไปของตำแหน่งนิวคลีโอไทด์เพียงหนึ่งตำแหน่งของเชื้อวัณโรคชนิดดื้อยาไอโซไนอะซิด พร้อมกับกรรมวิธีการตรวจแบบเรียลไทม์และการอ่านผลด้วยเทคนิคเคมีไฟฟ้า (อนุสิทธิบัตร เลขที่คำขอ 2103001632)
- 2.3 เซลล์แสงอาทิตย์เพอรอฟสไกต์ที่แต่งเติมด้วยเทอนาริควอนตัมดอทอนินทรีย์ชนิดแคดเมียมเทลลูไรด์ (อนุสิทธิบัตร เลขที่คำขอ 2003002094)
- 2.4 แบตเตอรี่ชนิดไอออนสังกะสี (สิทธิบัตร เลขที่คำขอ 2001005282)
- 2.5 เซลล์แสงอาทิตย์เพอรอฟสไกต์แบบพิมพ์ได้ภายใต้บรรยากาศปกติ (อนุสิทธิบัตร เลขที่คำขอ 2003002095)
- 2.6 ขั้วแคโทดเทอรันาริคอมโพสิต สำหรับแบตเตอรี่ชนิดสังกะสีไอออนแบบอัดประจุซ้ำและกรรมวิธีการเตรียมขั้วแคโทดเทอรันาริคอมโพสิตดังกล่าว (อนุสิทธิบัตร เลขที่คำขอ 2003001437)
- 2.7 ขั้วไฟฟ้าของเหลวไอออนิกชนิดพิมพ์แบบใช้แล้วทิ้งสำหรับงานเซนเซอร์เคมีไฟฟ้า (สิทธิบัตร เลขที่คำขอ 2001002364)
- 2.8 วิธีการเตรียมวัสดุพอลิเมอร์อิเล็กโตรไลต์แบบแข็งจากพอลิไวลิตินฟลูออรีนที่ผสมสารไอออนิกเหลวและการเตรียมรีดิวซ์กราฟีนออกไซด์ที่เชื่อมระหว่างไนโตรเจนและซัลเฟอร์สำหรับตัวเก็บประจุไฟฟ้าที่ยาวดพลังงานสูง (สิทธิบัตร เลขที่คำขอ 1901006125)
- 2.9 วิธีการเตรียมวัสดุไฮบริดคาร์บอนนาโนพอร์สจากกากกาแฟและท่อคาร์บอนนาโนสำหรับการใช้งานเป็นวัสดุขั้วอิเล็กโตรดตัวเก็บประจุไฟฟ้าที่ยาวด (อนุสิทธิบัตร เลขที่คำขอ 1901005499)

## 3. กิจกรรมอื่นๆที่เกี่ยวข้อง ได้แก่

- 3.1 ผลงานวิทยากร

1. Plenary Session, Graphene Technology for Energy Storage Applications, AAMS 2021 1<sup>st</sup>Asia Advanced Materials Summit
2. Keynote Speaker, Advanced CarbonNanomaterials for Energy Storage Applications, 21st International Union of Materials Research Societies International Conference in Asia (IUMRS-ICA 2020)
3. Plenary talk, 2D and 3D graphene Technology for Sensor and Energy Storage Applications, MRS Thailand 2019, September 12, 2019.
4. Invited Speaker, 2D and 3D graphene Technology for Energy Storage Applications, NanoThailand 2018, December 13, 2018.
5. Keynote Speaker, Printed Graphene Sensors: From research to commercialization, The 14th International Conference on Flow Analysis (Flow Analysis XIV), December 2-7, 2018.
6. Invited Speaker, Graphene and Printed Electronics: Practical R&D to drive Thailand moving forward, NECTEC Annual Conference & Exhibition 2018( NECTEC-Ace 2018) , September 25, 2018.
7. วิทยากร, Next Generation Biosensors: From Microfluidics to Printed Sensors, มหาวิทยาลัยเทคโนโลยีพระจอมเกล้าธนบุรี, วันที่ 14 กุมภาพันธ์ 2019.

### 3.2 ผลงานการได้รับรางวัล

1. สมเด็จพระกนิษฐาธิราชเจ้า กรมสมเด็จพระเทพรัตนราชสุดาฯ สยามบรมราชกุมารี พระราชทานโล่เกียรตินิยม ศาสตราจารย์วิจัยดีเด่น เมธีวิจัยอาวุโส สำนักงานกองทุนสนับสนุนการวิจัย เมื่อวันที่ 5 กุมภาพันธ์ 2563
2. รางวัลประกาศเกียรติคุณ “มายแอร์ : เครื่องประดับตรวจวัดฝุ่นด้วยเซ็นเซอร์ตรวจวัดฝุ่น PM 2.5 แบบกระเจิงแสงขนาดเล็กโดยเทคนิคการส่งผ่านฝุ่นด้วยไมโครปั๊มชนิดเปียกเพื่อใช้ในการ

ออกแบบเครื่องประดับสำหรับตรวจวัดค่าฝุ่นและ AQI แบบฐานเวลาจริง” โดย ดร.อดิสร เตื่อน  
ตรานนท์ และคณะ จาก สวทช.รางวัลการวิจัยแห่งชาติในงาน “วันนักประดิษฐ์ ประจำปี 2563

3. รางวัลประเภทบุคคล Thailand Toray Science Foundation (TTSF) 2019 ได้รับรางวัลจาก  
ท่านองคมนตรี พล.อ. สุรยุทธ์ จุลานนท์

### 3.3 การพัฒนาบุคลากรวิจัย 6 คน

นักศึกษาปริญญาเอก

1. ชาริณี ศรีดารา (มช.)
2. จันทรีมา อุปัญญา (มช.)
3. นางสาววิภากร ฤทธิสุทธิ์ (มทส.)

นักศึกษาปริญญาโท

1. เกศรา อาษานอก (มทส.)
2. อารีย์นุช ธรรมวโรกุล (มธ.)
3. นายธัญพิสิษฐ์ อาจเชื้อ (มก.)



หนังสือเผยแพร่ (เอกสารแนบ 1)

ผลงานตีพิมพ์ในวารสารวิชาการระดับนานาชาติ (เอกสารแนบ 2)

จัดประชุม/อบรม 3 ครั้ง (เอกสารแนบ 3)

รางวัล (เอกสารแนบ 4)