



โครงการ

## การเรียนการสอนเพื่อเสริมประสบการณ์

ชื่อโครงการ      การพัฒนาตัวตรวจวัดไนเตรตจากฟิล์มบางอนุภาคนาโนของทองแดง  
Development of Nitrate Sensor from Copper-Nanoparticle Thin  
Film

ชื่อนิสิต            นายศุภกิจ    ทับไกร

ภาควิชา             เคมี

ปีการศึกษา        2558

ภาควิชาเคมี

คณะวิทยาศาสตร์

คณะวิทยาศาสตร์ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

การพัฒนาตัวตรวจวัดไนเตรตจากฟิล์มบางอนุภาคนาโนของทองแดง

Development of Nitrate Sensor from Copper-Nanoparticle Thin Film



โดย

นายศุภกิจ ทับไกร

รายงานนี้เป็นส่วนหนึ่งของการศึกษาตามหลักสูตร

ปริญญาวิทยาศาสตรบัณฑิต

ภาควิชาเคมี คณะวิทยาศาสตร์

จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

ปีการศึกษา 255

จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

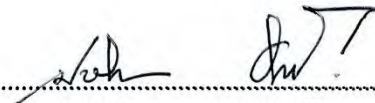
เรื่อง การพัฒนาตัวตรวจวัดไนเตรตจากฟิล์มบางอนุภาคนาโนของทองแดง  
โดย นายศุภกิจ ทับไกร

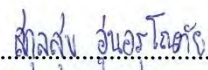
ได้รับอนุมัติให้เป็นส่วนหนึ่งของการศึกษา  
ปริญญาวิทยาศาสตรบัณฑิต ภาควิชาเคมี  
คณะวิทยาศาสตร์ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

คณะกรรมการสอบโครงการ

..... ประธานกรรมการ

(รองศาสตราจารย์ ดร. สมใจ เพ็งปรีชา)

..... อาจารย์ที่ปรึกษา  
(อาจารย์ ดร. ปาริฉัตร วนลามพัฒนา)

..... กรรมการ  
(อาจารย์ ดร. สกุลสุข อุ๋นอรุโณทัย)

รายงานฉบับนี้ได้รับความเห็นชอบและอนุมัติโดย หัวหน้าภาควิชาเคมี

.....  
(รองศาสตราจารย์ ดร. วุฒิชัย พาราสุข)  
หัวหน้าภาควิชาเคมี

วันที่.....เดือน.....พ.ศ.....

คุณภาพของการเขียนรายงานเล่มนี้อยู่ในระดับ  ดีมาก  ดี  พอใช้



Title Development of Nitrate Sensor from Copper-Nanoparticle Thin Film

Student name Mr. Supakit Tapkrai ID 5533157223

Advisor name Dr. Parichatr Vanalabhpattana

Department of Chemistry, Faculty of Science, Chulalongkorn University, Academic Year 2015

### Abstract

This research developed the preparation of copper nanoparticles on polyimide film for using as a nitrate sensing electrode. Polyimide film was hydrolyzed in a basic solution, followed by ion exchange process via immersing the film in copper-ion solution. The copper ions on the film were subsequently reduced by proper reducing agent to yield copper nanoparticles on polyimide film. After that, morphological and other information of the film was confirmed by X-ray diffraction analysis, transmission electron microscopy, scanning electron microscopy, and inductively coupled plasma-optical emission spectroscopy. Electrochemical performance of the copper nanoparticles on polyimide film was investigated by means of cyclic voltammetry, revealing that this thin film of copper nanoparticles can be used as an electrochemical sensor for nitrate detection.

Keyword : Nitrate, Copper nanoparticles, Polyimide film, Cyclic voltammetry



## กิตติกรรมประกาศ

โครงการวิจัยเล่มนี้ได้รับความอนุเคราะห์จากคณาจารย์ นิสิตคณะวิทยาศาสตร์ ภาควิชาเคมี และเจ้าหน้าที่หลายฝ่ายที่ได้ให้ความช่วยเหลือเป็นอย่างดี ผู้วิจัยขอกราบขอบพระคุณท่านอาจารย์ที่ปรึกษาโครงการ ท่านอาจารย์ ดร. ปาริฉัตร วนลาภพัฒนา ที่กรุณาให้คำปรึกษาและคำแนะนำที่เป็นประโยชน์ต่อการศึกษาและงานวิจัย ตลอดจนช่วยชี้แนะแนวทางในการแก้ปัญหาต่างๆ ที่เกิดขึ้นในระหว่างการวิจัย รวมทั้งตรวจทานและแก้ไขการเขียนรายงานฉบับนี้จนเสร็จสมบูรณ์

ขอกราบขอบพระคุณ รองศาสตราจารย์ ดร. สมใจ เพ็งปรีชา ที่ให้เกียรติเป็นประธานกรรมการสอบ และอาจารย์ ดร. สกฤษ สุข อุ่นอรุโณทัย ที่ให้เกียรติเป็นกรรมการสอบที่ได้ให้คำแนะนำและคำวิจารณ์ที่เป็นประโยชน์ต่องานวิจัยนี้

ขอขอบพระคุณภาควิชาเคมี คณะวิทยาศาสตร์ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย ที่ให้ความสะดวกด้านสถานที่ทำการวิจัยตลอดจนเครื่องมือ อุปกรณ์ และสารเคมีที่ใช้ในการวิจัย ทำให้งานวิจัยนี้สำเร็จลงได้

ขอขอบคุณพี่ๆ ในห้องปฏิบัติการ โดยเฉพาะนางสาวรุ่งนภา เรืองศรียานนท์ และนางสาวกันทิมา จิตจักร ที่ให้ความรู้เกี่ยวกับเทคนิคต่างๆ คำแนะนำในการใช้เครื่องมือและอุปกรณ์ การดูแลรักษาเครื่องมือ รวมถึงการทำงานต่างๆ ด้วยดีเสมอมา

ภาควิชาเคมี  
คณะวิทยาศาสตร์  
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

## สารบัญ

	หน้า
บทคัดย่อภาษาไทย	ค
บทคัดย่อภาษาอังกฤษ	ง
กิตติกรรมประกาศ	จ
สารบัญ	ฉ
สารบัญรูปภาพประกอบ	ณ
สารบัญตารางประกอบ	ญ
บทที่ 1 บทนำ	1
1.1 ความเป็นมาและมูลเหตุจูงใจ	1
1.2 งานวิจัยที่เกี่ยวข้อง	2
1.3 วัตถุประสงค์	6
บทที่ 2 หลักการ และทฤษฎี	7
2.1 พอลิอิมิด (polyimide; PI)	7
2.2 เทคนิคทางเคมีไฟฟ้า	7
2.2.1 ไซคลิกโวลแทมเมทรี (cyclic voltammetry)	7
2.2.2 เซลล์สำหรับเทคนิคไซคลิกโวลแทมเมทรี (cyclic voltammetric cell)	8
2.2.3 ขั้วไฟฟ้าสำหรับเทคนิคไซคลิกโวลแทมเมทรี	9
2.3 เทคนิคตรวจสอบพิสูจน์เอกลักษณ์	10
2.3.1 เทคนิคการเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์ (X-ray diffraction technique หรือ XRD)	11
2.3.2 อินดักทีฟคัปเปิลพลาสมา-ออปติเคิลอิมิสชันสเปกโทรสโกปี (inductively coupled plasma optical emission spectroscopy หรือ ICP-OES)	11
2.3.3 จุลทรรศน์ศาสตร์อิเล็กตรอนแบบส่องผ่าน (transmission electron microscopy หรือ TEM)	12
2.3.4 จุลทรรศน์ศาสตร์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด (scanning electron microscopy หรือ SEM)	13

บทที่ 3	วิธีการทดลอง	15
3.1	สารเคมี	15
3.2	เครื่องมือ และอุปกรณ์	16
3.3	การเตรียมสาร	16
3.3.1	สารละลายสำหรับเตรียมทำฟิล์มอนุภาคนาโนของทองแดงบนพอลิอิมิด	16
3.3.1.1	สารละลายโพแทสเซียมไฮดรอกไซด์ (KOH)	16
3.3.1.2	สารละลายคอปเปอร์ (II) ซัลเฟต (CuSO <sub>4</sub> )	16
3.3.1.3	สารละลายโซเดียมโบโรไฮไดรด์ (NaBH <sub>4</sub> )	17
3.3.1.4	สารละลายไดเมทิลเอมีนบอเรน (DMAB)	17
3.3.2	สารละลายที่ใช้เตรียมบัฟเฟอร์	17
3.3.2.1	สารละลายกรดซัลฟิวริก (H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> )	17
3.3.2.2	สารละลายโซเดียมซัลเฟต (Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> )	17
3.3.2.3	สารละลายบัฟเฟอร์กรดซัลฟิวริก/โซเดียมซัลเฟต (H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> /Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> )	17
3.4	การเตรียมฟิล์มอนุภาคของทองแดงบนพอลิอิมิด	17
3.4.1	การไฮโดรไลซ์ฟิล์มพอลิอิมิดด้วยโพแทสเซียมไฮดรอกไซด์	17
3.4.2	การแลกเปลี่ยนไอออนของทองแดง	18
3.4.3	การรีดิวซ์ไอออนของทองแดงบนฟิล์มพอลิอิมิด	18
3.5	การตรวจสอบพิกัดเอกซเรย์	18
3.5.1	การตรวจสอบเชิงโครงสร้างของฟิล์ม	18
3.5.2	การวิเคราะห์เชิงปริมาณ	18
3.5.3	การศึกษาลักษณะสัณฐานวิทยาของฟิล์ม	19
3.6	การตรวจวัดทางเคมีไฟฟ้าด้วยเทคนิคไซคลิกโวลแทมเมทรี	19
3.6.1	การเตรียมขั้วไฟฟ้าทำงานจากอนุภาคนาโนทองแดงบนฟิล์มพอลิอิมิด	19
3.6.2	การเตรียมเซลล์เพื่อวิเคราะห์ทางเคมีไฟฟ้า	19
บทที่ 4	ผลการทดลองและวิเคราะห์ผลการทดลอง	20
4.1	การเตรียมทองแดงบนฟิล์มพอลิอิมิด	20
4.2	การวิเคราะห์เอ็กซ์เรย์ดิฟแฟรกชันของฟิล์มพอลิอิมิด	21
4.3	การวิเคราะห์ฟิล์มพอลิอิมิดโดยเทคนิคอินดักทีฟลิคัปเปิลพลาสมา-ออปติเคิลอิมิตชันสเปกโทรสโกปี	23



4.3.1 การศึกษาผลของเวลาในการไฮโดรไลซิสฟิล์มพอลิอิมิดด้วยโพแทสเซียม-ไฮดรอกไซด์	23
4.3.2 การศึกษาผลของเวลาในการแลกเปลี่ยนไอออนทองแดงบนแผ่นฟิล์มพอลิอิมิด	24
4.4 การตรวจสอบลักษณะสัณฐานวิทยาของฟิล์ม	27
4.4.1 การตรวจสอบลักษณะสัณฐานวิทยาโดยจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องผ่าน	27
4.4.2 การตรวจสอบลักษณะสัณฐานวิทยาโดยจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด	30
4.5 การตรวจวัดไนเตรตด้วยอนุภาคนาโนของทองแดงบนฟิล์มพอลิอิมิดโดยเทคนิคไซคลิกโวลแทมเมทรี	33
4.5.1 การศึกษาพฤติกรรมทางเคมีไฟฟ้าของฟิล์มพอลิอิมิดที่ดัดแปรด้วยอนุภาคนาโนของทองแดง	33
4.5.2 การเกิดรีดักชันของไนเตรตด้วยบนฟิล์มพอลิอิมิดที่ดัดแปรด้วยอนุภาคนาโนของทองแดง	34
4.5.3 การหาภาวะที่เหมาะสมของฟิล์มพอลิอิมิดที่ดัดแปรด้วยอนุภาคนาโนทองแดงในการเป็นตัวตรวจวัดไนเตรต	36
4.5.4 การศึกษาการเปรียบเทียบฟิล์มพอลิอิมิดที่ดัดแปรด้วยอนุภาคนาโนทองแดงกับแผ่นทองแดงในการใช้งานเป็นขั้วไฟฟ้าทำงาน	37
บทที่ 5 สรุปผลการทดลอง	38
เอกสารอ้างอิง	39
ประวัติผู้วิจัย	43

ภาควิชาเคมี  
คณะวิทยาศาสตร์  
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

## สารบัญรูปภาพประกอบ

	หน้า
รูปที่ 1.1 ขั้นตอนการแลกเปลี่ยนไอออนของเงิน	4
รูปที่ 1.2 ภาพตัดขวางของอนุภาคนาโนของทองแดงบนฟิล์มพอลิอิมิดที่ผ่านการรีดิวซ์ด้วย DMAB ที่อุณหภูมิที่ 25 (1,2) และ 50 องศาเซลเซียส (3,4) (มาตราส่วนรูปภาพ: 200 นาโนเมตร)	6
รูปที่ 2.1 โครงสร้างทางเคมีของพอลิอิมิด	7
รูปที่ 2.2 กราฟแสดงค่าศักย์ไฟฟ้าต่อเวลาของเทคนิคไซคลิกโวลแทมเมทรี	8
รูปที่ 2.3 ไซคลิกโวลแทมโมแกรมที่เริ่มศึกษาจากทิศทางรีดักชัน	8
รูปที่ 2.4 เซลล์สำหรับเทคนิคไซคลิกโวลแทมเมทรี	9
รูปที่ 2.5 ขั้วไฟฟ้าช่วยแพลทินัม	10
รูปที่ 2.6 ขั้วไฟฟ้าอ้างอิงซิลเวอร์-ซิลเวอร์คลอไรด์	10
รูปที่ 2.7 กราฟมาตรฐานสำหรับการวิเคราะห์โดยเทคนิค ICP-OES	12
รูปที่ 2.8 แสดงองค์ประกอบพื้นฐานของเครื่อง TEM	13
รูปที่ 2.9 แสดงองค์ประกอบพื้นฐานของเครื่อง SEM	14
รูปที่ 4.1 ภาพถ่ายฟิล์มพอลิอิมิด (ซ้าย) และฟิล์มพอลิอิมิดที่มีอนุภาคนาโนทองแดงเกาะอยู่ (ขวา)	22
รูปที่ 4.2 รูปแบบ XRD ของฟิล์มพอลิอิมิด	23
รูปที่ 4.3 รูปแบบ XRD ของฟิล์มพอลิอิมิดที่มีอนุภาคของทองแดงเกาะอยู่	23
รูปที่ 4.4 แสดงปริมาณไอออนของโพแทสเซียมบนฟิล์มพอลิอิมิดที่ผ่านการไฮโดรไลซิสและปริมาณไอออนของทองแดงบนฟิล์มพอลิอิมิดที่ผ่านการแลกเปลี่ยนไอออนเมื่อไฮโดรไลซิสในโพแทสเซียมไฮดรอกไซด์ที่เวลาต่างๆ	25
รูปที่ 4.5 แสดงปริมาณไอออนของทองแดงบนฟิล์มพอลิอิมิด ณ เวลาการแลกเปลี่ยนไอออนต่างๆ ของฟิล์มที่ไฮโดรไลซิสเป็นเวลา 1, 3 และ 5 นาที	26
รูปที่ 4.6 แสดงปริมาณไอออนของทองแดงที่เวลาการแลกเปลี่ยนไอออนต่างๆ กันของฟิล์มที่ไฮโดรไลซิสด้วยเบสเป็นเวลา 1 นาที	27

- รูปที่ 4.7 ภาพตัดขวาง (cross-section) จากกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องผ่านของอนุภาคนาโนของทองแดงบนฟิล์มพอลิอิมิตที่เกิดจากการไฮโดรไลซิสด้วยโพแทสเซียมไฮดรอกไซด์ 5 นาที่ แลกเปลี่ยนไอออนในสารละลายคอปเปอร์ (II) ซัลเฟต และรีดิวซ์ด้วยโซเดียมโบโรไฮไดรด์ที่กำลังขยาย (1) 5,000, (2) 10,000, (3) 20,000, (4) 25,000 และ (5) 50,000 เท่า 29
- รูปที่ 4.8 ภาพตัดขวาง (cross-section) จากกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องผ่านของอนุภาคนาโนของทองแดงบนฟิล์มพอลิอิมิตที่เกิดจากการไฮโดรไลซิสด้วยโพแทสเซียมไฮดรอกไซด์ 5 นาที่ แลกเปลี่ยนไอออนในสารละลายคอปเปอร์ (II) ซัลเฟต และรีดิวซ์ด้วยไดเมทิลเอมีนบอเรนที่กำลังขยาย (1) 5,000, (2) 10,000, (3) 20,000, (4) 25,000 และ (5) 50,000 เท่า 29
- รูปที่ 4.9 ภาพจากกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราดของอนุภาคนาโนของทองแดงบนฟิล์มพอลิอิมิตที่เกิดจากการไฮโดรไลซิสด้วยโพแทสเซียมไฮดรอกไซด์ 5 นาที่ แลกเปลี่ยนไอออนในสารละลายคอปเปอร์ (II) ซัลเฟต และรีดิวซ์ด้วยโซเดียมโบโรไฮไดรด์ที่กำลังขยาย (1) 5,000, (2) 10,000, (3) 20,000, (4) 25,000 และ (5) 50,000 เท่า 32
- รูปที่ 4.10 ภาพจากกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราดของอนุภาคนาโนของทองแดงบนฟิล์มพอลิอิมิตที่เกิดจากการไฮโดรไลซิสด้วยโพแทสเซียมไฮดรอกไซด์ 5 นาที่ แลกเปลี่ยนไอออนในสารละลายคอปเปอร์ (II) ซัลเฟต และรีดิวซ์ด้วยไดเมทิลเอมีนบอเรนที่กำลังขยาย (1) 5,000, (2) 10,000, (3) 20,000, (4) 25,000 และ (5) 50,000 เท่า 33
- รูปที่ 4.11 โซคลิกโวลแทมโมแกรมก่อนหักกระแสปีกหลังของฟิล์มพอลิอิมิตที่ดัดแปรด้วยอนุภาคนาโนทองแดงใช้เป็นขั้วไฟฟ้าทำงาน ในสารละลายสารละลายบัฟเฟอร์ ซัลฟิวริก/โซเดียมซัลเฟต โดยฟิล์มดังกล่าวผ่านการไฮโดรไลซิสในโพแทสเซียมไฮดรอกไซด์ การแลกเปลี่ยนไอออน และการรีดิวซ์ด้วยโซเดียมโบโรไฮไดรด์ (เส้นที่ฟ้า) และ ไดเมทิลเอมีนบอเรน (เส้นสีแดง) 35



- รูปที่ 4.12 โซลคลิกโวลแทมโมแกรมที่หักกระแสปั่นหลังของฟิล์มพอลิอิมิตที่ตัดแปรด้วย อนุภาคนาโนทองแดงใช้เป็นขั้วไฟฟ้าทำงาน ในสารละลายสารละลายบัฟเฟอร์ ซัลฟิวริก/โซเดียมซัลเฟต ที่มีโซเดียมไนเตรตความเข้มข้น 0.1 โมลาร์ โดยฟิล์ม ดังกล่าวผ่านการไฮโดรไลซิสในโพแทสเซียมไฮดรอกไซด์ การแลกเปลี่ยนไอออน และการรีดิวซ์ด้วยโซเดียมโบโรไฮไดรด์ (เส้นสีฟ้า) และ ไดเมทิลเอมีนบอเรน (เส้นสีแดง) 36
- รูปที่ 4.13 ค่ากระแสไฟฟ้าจากปฏิกิริยารีดักชันของโซเดียมไนเตรต ที่ความเข้มข้น 25 มิลลิโมลาร์ โดยใช้ฟิล์มพอลิอิมิตที่ตัดแปรด้วยอนุภาคนาโนทองแดงที่เตรียม จากการไฮโดรไลซิสในเบสโพแทสเซียมไฮดรอกไซด์เป็นเวลา 1, 3 และ 5 นาที 37
- รูปที่ 4.14 ผลการเปรียบเทียบค่ากระแสไฟฟ้าของขั้วไฟฟ้าทำงานที่เป็นพอลิอิมิต ที่ตัดแปรด้วย อนุภาคนาโนทองแดงที่ผ่านการไฮโดรไลซิสเป็นเวลา 5 นาที กับแผ่นโลหะทองแดง ในสารละลายมีความเข้มข้นของโซเดียมไนเตรต เท่ากับ 25, 50 และ 100 มิลลิโมลาร์ 38



## สารบัญตารางประกอบ

	หน้า
ตารางที่ 1.1 แสดงการเปรียบเทียบค่าช่วงความเข้มข้นไนเตรตที่ตรวจวัด ค่าความเข้มข้นต่ำสุดที่ตรวจวัดได้ของข้าวไฟฟ้าทองแดงโดยเทคนิคทางเคมีไฟฟ้า	3
ตารางที่ 3.1 สารเคมีและวัสดุ	15
ตารางที่ 4.1 ตารางแสดงค่า %RSD ของค่าเฉลี่ยของปริมาณไอออนของทองแดงบนฟิล์มที่ ไฮโดรไลซิสเป็นเวลา 1, 3 และ 5 นาที ที่ช่วงเวลาในการแลกเปลี่ยนไอออนต่างๆ	26

ภาควิชาเคมี  
คณะวิทยาศาสตร์  
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

# บทที่ 1

## บทนำ

### ความเป็นมาและมูลเหตุจูงใจ

ไนเตรต (nitrate,  $\text{NO}_3^-$ ) เป็นไอออนที่พบการปนเปื้อนได้ตามแหล่งต่างๆ ได้แก่ แหล่งตามธรรมชาติ อาหาร อุตสาหกรรม และแหล่งน้ำ ซึ่งปริมาณไนเตรตที่พบในแหล่งน้ำเป็นเหมือนตัวบ่งชี้ถึงคุณภาพของน้ำ โดยมีการรายงานค่าความเข้มข้นของไนเตรตในรูปของไนเตรตไอออน โดยองค์การอนามัยโลก (World Health Organization, WHO) ได้กำหนดปริมาณมาตรฐานของไนเตรตในน้ำดื่มที่ 50 mg/L [1] โดยน้ำดื่มที่มีปริมาณไนเตรตระดับความเข้มข้นที่สูงกว่ามาตรฐานจะเป็นอันตรายต่อผู้บริโภคน้ำดื่ม ฉะนั้นการทราบปริมาณไนเตรตของแหล่งน้ำ หรือน้ำดื่มที่นำมาบริโภคจึงเป็นเรื่องที่สำคัญ

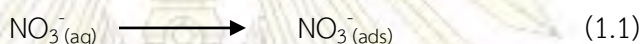
จากการที่ปริมาณของไนเตรตในแหล่งน้ำต่างๆ และน้ำดื่มมีความสำคัญในการตรวจวัด การทราบปริมาณที่แน่นอนของไนเตรตจึงมีความจำเป็น โดยเทคนิคที่ใช้ทำการตรวจวัดไนเตรต ได้แก่ เทคนิคทางสเปกโทรโฟโตเมทรี (spectrophotometry) [2,3] เทคนิคทางโครมาโทกราฟี (chromatography) [4,5] และเทคนิคทางเคมีไฟฟ้า (electrochemistry) ซึ่งเทคนิคทางเคมีไฟฟ้าเป็นเทคนิคที่ใช้กันอย่างกว้างขวางในการหาปริมาณไนเตรต เนื่องจากมีข้อดี คือ ราคาไม่แพง ใช้งานง่าย มีความไว และความจำเพาะที่สูง อาทิเช่น ไชคลิกโวลแทมเมทรี (cyclic voltammetry) [6,7], ดิฟเฟอเรนเชียลพัลส์โวลแทมเมทรี (differential pulse voltammetry) [8], และ ลีเนียร์สวีปโวลแทมเมทรี (linear sweep voltammetry) [9,10]

ในหลายงานวิจัยที่ผ่านมา ได้มีการศึกษาการตรวจวัดไนเตรตโดยใช้ขั้วไฟฟ้าในการปรับปรุงประสิทธิภาพในการตรวจวัดไนเตรต ซึ่งขั้วไฟฟ้าโลหะหลายชนิดถูกนำมาใช้เป็นตัวเร่งสำหรับตรวจวัดไนเตรตผ่านปฏิกิริยารีดักชันโดยอาศัยโลหะกลุ่ม transition metal 5 ชนิด (แพลทินัม, แพลเลเดียม, โรเดียม, รูเทเนียม และอิริเดียม) และโลหะกลุ่ม coinage metal 3 ชนิด (ทองแดง, ทอง และเงิน) ในภาวะกรด พบว่าโรเดียมตอบสนองดีที่สุดในกลุ่ม transition metal และทองแดงตอบสนองดีที่สุดในกลุ่ม coinage metal [11] ดังนั้นในงานวิจัยนี้จึงเลือกที่จะนำทองแดงมาเป็นขั้วไฟฟ้าขั้วไฟฟ้าใน

การตรวจวัดไนเตรต เนื่องจากตอบสนองได้ดีและราคาถูกซึ่งจะทำการเตรียมให้อยู่ในรูปของอนุภาคนาโนทองแดงเพื่อเพิ่มประสิทธิภาพในการตรวจวัดไนเตรตอีกด้วย

### งานวิจัยที่เกี่ยวข้อง

การตรวจวัดไนเตรตโดยเทคนิคทางเคมีไฟฟ้าสามารถศึกษาได้จากปฏิกิริยารีดักชันของไนเตรต โดยงานวิจัยของ Dogan Cirimi และคณะ [12] ได้เสนอกลไกปฏิกิริยารีดักชันของไนเตรตในภาวะกรด (pH 3) ที่ใช้ขั้วไฟฟ้าเป็นขั้วทองแดงที่ผ่านการดัดแปรด้วยพอลิไพโรล (polypyrrole) ซึ่งได้ผลิตภัณฑ์จากปฏิกิริยารีดักชันเป็นไนไตรต์ไอออน ( $\text{NO}_2^-$ ) ตามสมการที่ 1.1 และ 1.2



โดยขั้วไฟฟ้าโลหะทองแดงที่ผ่านการเคลือบผิวด้วยพอลิไพโรลแสดงช่วงศักย์ที่ใช้ในการเกิดปฏิกิริยารีดักชันของไนเตรตในช่วงศักย์ไฟฟ้า  $-0.4$  ถึง  $-0.8$  โวลต์ ซึ่งอยู่ในช่วงที่ติดลบน้อยกว่าขั้วทองแดงเปล่าที่เกิดปฏิกิริยารีดักชันของไนเตรตในช่วงศักย์ไฟฟ้า  $-0.4$  ถึง  $-1.2$  โวลต์ (vs. Ag/AgCl)

ส่วนงานวิจัยของ Yang Li และคณะ [9] ทำการเตรียมขั้วไฟฟ้าทองแดงด้วยการดัดแปรขั้วไมโครอิเล็กโทรด (microelectrode) ที่เป็นแพลทินัมที่ผ่านการเคลือบทองแดงด้วยเทคนิคไซคลิก-โวลแทมเมตรีที่เป็นการเคลือบด้วยไฟฟ้า (electrodeposition) โดยใช้เทคนิคลิเนียร์สวิตช์โวลแทมเมตรีในการตรวจวัดไนเตรตในช่วงความเข้มข้นที่ 12.5 ถึง 300 ไมโครโมลาร์ โดยภาวะที่เหมาะสมในการตรวจวัดไนเตรตเป็นสารละลายอิเล็กโทรไลต์เกลือหนูน (supporting electrolyte) โซเดียมซัลเฟตที่ pH 3 (ปรับค่า pH ด้วยกรดซัลฟิวริก)

โดยมีการสรุปเปรียบเทียบการตรวจวัดไนเตรตด้วยขั้วไฟฟ้าทองแดงต่างๆ ในตารางที่ 1.1 ซึ่งแสดงช่วงความเข้มข้นไนเตรตที่ตรวจวัด รวมถึงค่าความเข้มข้นต่ำสุดของไนเตรตที่ตรวจวัดได้ของขั้วไฟฟ้าทองแดงที่มีการดัดแปรขั้วไฟฟ้า และใช้เทคนิคทางเคมีไฟฟ้าที่ต่างกัน

คณะวิทยาศาสตร์  
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

ตารางที่ 1.1 แสดงการเปรียบเทียบค่าช่วงความเข้มข้นไนเตรตที่ตรวจวัดและค่าความเข้มข้นต่ำสุดของไนเตรตที่ตรวจวัดได้ของข้าวไฟฟ้าทองแดงโดยเทคนิคทางเคมีไฟฟ้า

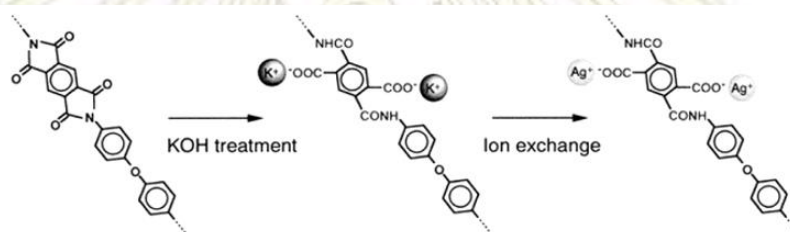
Electrode	Technique	Linear range (ppm)	Limit of detection (ppm)	Ref.
Graphene/Cu	Cyclic voltammetry	0.56-58.3	0.062	[6]
Cu/Pt	Linear sweep voltammetry	0.78-18.6	-	[9]
Cu	Flow injection analysis- amperometric	6.20-155	0.260	[13]
Cu nanowires	Linear sweep voltammetry	0.62-24.8	0.105-0.186	[14]
Cu	Differential pulse voltammetry	6.20-155	0.680	[15]
Cu/CFMDE (CFMDE: carbon-fiber micro-disk electrode)	Square wave voltammetry	0.19-124	0.068	[16]
Cu/Pd	Linear sweep voltammetry	0.78-18.6	-	[17]

ภาควิชาเคมี  
คณะวิทยาศาสตร์  
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย



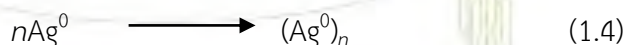
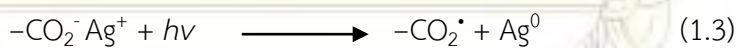
ในส่วนของการพัฒนาวัสดุในกลุ่มอนุภาคนาโนของโลหะนั้นได้มีการนำอนุภาคนาโนของโลหะไปดัดแปรบนผิวของฟิล์มพอลิอิมิด (polyimide; PI) ได้เป็นฟิล์มที่มีสมบัติของอนุภาคนาโนของโลหะเพิ่มเข้ามา คือสมบัติการนำไฟฟ้าที่ดีและการเร่งปฏิกิริยาของโลหะ

ในปี 2003 Kensuke Akamatsu และคณะ [18] ได้เตรียมโลหะเงินบนฟิล์มพอลิอิมิดผ่านการแลกเปลี่ยนไอออนของโพแทสเซียมไอออนด้วยไอออนของเงินในอัตราส่วน 1:1 (รูปที่ 1.1) บนฟิล์มพอลิอิมิดที่ผ่านการไฮโดรไลซิสด้วยเบสแก่ (โพแทสเซียมไฮดรอกไซด์) ซึ่งเป็นการเปิดวงของอิมิดบนฟิล์มพอลิอิมิดทำให้อยู่ในรูปของเกลือของกรดคาร์บอกซิลิกกับหมู่เอไมด์



รูปที่ 1.1 ขั้นตอนการแลกเปลี่ยนไอออนของเงิน

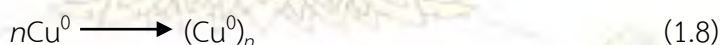
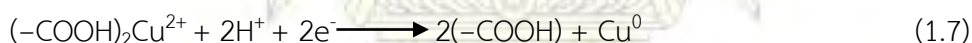
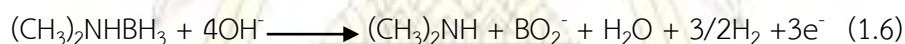
และทำการรีดิวซ์ไอออนของเงินไปเป็นโลหะเงินด้วยวิธีรีดิวซ์ด้วยแสง (photoreduction) ผ่านรังสีอัลตราไวโอเล็ต (ultraviolet; UV) ซึ่งมีกลไกการเกิดปฏิกิริยาที่เป็นไปได้ในการเกิดโลหะเงินดังสมการ



และในปี 2003 Kensuke Akamatsu และคณะ [19] ได้ทำการศึกษาการเตรียมโลหะบนฟิล์มพอลิอิมิดเพิ่มเติม โดยทำการเตรียมอนุภาคนาโนของทองแดงลงบนผิวฟิล์มที่ผ่านขั้นตอนการไฮโดรไลซิสด้วยเบสแก่ แล้วทำการผ่านการแลกเปลี่ยนไอออนของทองแดง และไอออนของทองแดงบนฟิล์มจะถูกรีดิวซ์ไปเป็นโลหะทองแดงด้วยการให้ความร้อนที่อุณหภูมิสูง (heat treatment) ในบรรยากาศของแก๊สไฮโดรเจนที่ทำหน้าที่เป็นตัวรีดิวซ์ จากผลของเทคนิคอินดักทีฟฟิล์มเคลือบพลาสมา-

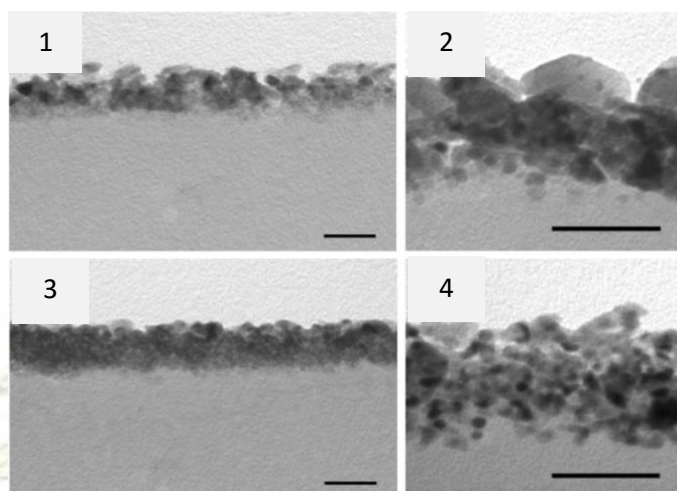
ออปติเคิลอิมีสชันสเปกโทรสโกปี (inductively coupled plasma- optical emission spectroscopy; ICP-OES) ทำให้ระบุปริมาณไอออนทองแดงที่ได้เกิดการแลกเปลี่ยนกับโพแทสเซียม ไอออนบนฟิล์มพอลิอิมิดในอัตราส่วน 1:2 และภาพจากเทคนิคจุลทรรศน์ศาสตร์อิเล็กตรอนแบบส่องผ่าน (transmission electron microscopy) ได้ตรวจสอบภาพตัดขวางของฟิล์ม พบว่าขนาดของอนุภาคนาโนทองแดงเฉลี่ยอยู่ที่ 3.5 นาโนเมตรสำหรับภาวะที่เตรียมผ่านการให้ความร้อนที่อุณหภูมิ 200 องศาเซลเซียส และเฉลี่ยที่ 8.0 นาโนเมตรสำหรับภาวะที่เตรียมผ่านการให้ความร้อนที่อุณหภูมิ 350 องศาเซลเซียส โดยขนาดของอนุภาคสามารถกำหนดในช่วงขนาด 2-10 นาโนเมตร ได้ด้วยการผ่านการเตรียมให้ความร้อนในช่วง 200-380 องศาเซลเซียส

ในปี 2007 Shingo Ikeda และคณะ [20] ได้พัฒนาการเตรียมอนุภาคนาโนของทองแดงบนฟิล์มพอลิอิมิดโดยใช้การรีดักชันทางเคมี (chemical reduction) ที่ใช้ไดเมทิลเอมีนบอเรน (dimethylamine borane; DMAB) เป็นตัวรีดิวซ์ไอออนของทองแดงที่ถูกแลกเปลี่ยนบนฟิล์ม พอลิอิมิดที่ผ่านการไฮโดรไลซิสด้วยเบส กลไกการรีดิวซ์ไอออนของทองแดงด้วยไดเมทิลเอมีนบอเรนเป็นตามสมการดังนี้



โดยทำการศึกษาการรีดิวซ์ฟิล์มที่อุณหภูมิที่ 25 และ 50 องศาเซลเซียส พบว่าที่อุณหภูมิ 50 องศาเซลเซียส ได้ขนาดของอนุภาคนาโนทองแดงที่มีขนาดเล็กกว่าการรีดิวซ์ที่อุณหภูมิที่ 25 องศาเซลเซียส ซึ่งแสดงถึงความหนาแน่นของการเกาะกันของอนุภาคบนแผ่นฟิล์มพอลิอิมิดที่มากกว่า ดังรูปที่ 1.2

ภาควิชาเคมี  
คณะวิทยาศาสตร์  
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย



รูปที่ 1.2 ภาพตัดขวางของอนุภาคนาโนของทองแดงบนฟิล์มพอลิอิมิดที่ผ่านการรีดิวซ์ด้วยไดเมทิลเอมีนบอเรนที่อุณหภูมิที่ 25 (1,2) และ 50 องศาเซลเซียส (3,4) (มาตราส่วนรูปภาพ: 200 นาโนเมตร)

จากงานวิจัยที่เกี่ยวข้องซึ่งมีการปรับปรุงการเตรียมอนุภาคนาโนของเงินและทองแดงบนฟิล์มพอลิอิมิด ทำให้งานวิจัยนี้เลือกพัฒนาขั้วไฟฟ้าที่ได้จากการเตรียมอนุภาคนาโนทองแดงบนแผ่นฟิล์มพอลิอิมิด โดยทำการปรับปรุงภาวะในขั้นตอนการเตรียมชั้นฟิล์มบางที่ถูกตัดแปรโดยเบส ในขั้นตอนการแลกเปลี่ยนไอออนของทองแดง และระยะเวลาในการรีดิวซ์ไอออนของทองแดง เพื่อเพิ่มประสิทธิภาพในการใช้เป็นขั้วไฟฟ้าตรวจวัดไนเตรตในตัวอย่าง

### วัตถุประสงค์

พัฒนาฟิล์มบางอนุภาคนาโนของทองแดงเพื่อตรวจวัดไนเตรตด้วยเทคนิคทางเคมีไฟฟ้า

ภาควิชาเคมี  
คณะวิทยาศาสตร์  
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

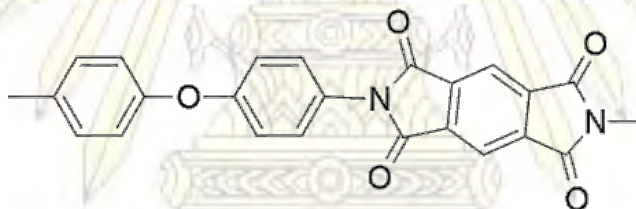
## บทที่ 2

### หลักการ และทฤษฎี

ในบทนี้จะเป็นการอ้างอิงถึงทฤษฎีที่เกี่ยวข้อง รวมถึงการอธิบายหลักการต่างๆ ที่นำมาใช้ในงานวิจัยนี้

#### 2.1 พอลิอิมิด (polyimide; PI)

พอลิอิมิดเป็นพอลิเมอร์ที่มีการศึกษาอย่างกว้างขวาง โดยเฉพาะในกลุ่มงานด้านอุปกรณ์ทางไฟฟ้า เนื่องจากตัวพอลิอิมิดมีคุณสมบัติในการทนความร้อนและสารเคมีเป็นอย่างดี มีความยืดหยุ่นสูง โดยประกอบด้วยหมู่ของ pyromellitic diimide (PMDI) และ diphenyl ether (DPE) โดยมีโครงสร้างเคมีดังรูปที่ 2.1 [21]



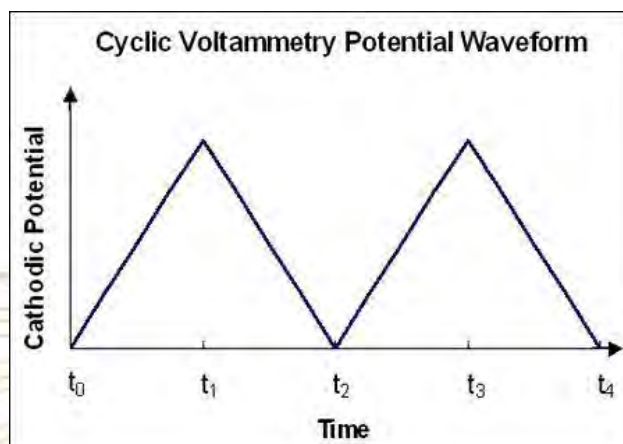
รูปที่ 2.1 โครงสร้างทางเคมีของพอลิอิมิด

#### 2.2 เทคนิคทางเคมีไฟฟ้า

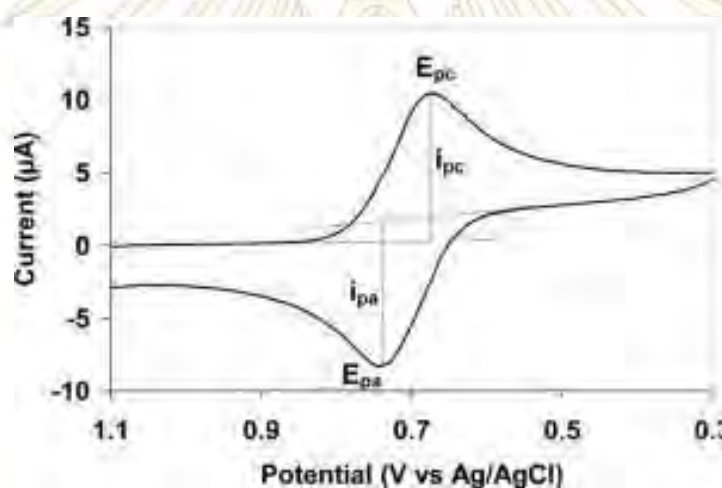
##### 2.2.1 ไชคลิกโวลแทมเมทรี (cyclic voltammetry)

ไชคลิกโวลแทมเมทรีเป็นเทคนิควิเคราะห์ทางเคมีไฟฟ้าที่ศึกษาความสัมพันธ์ของกระแสไฟฟ้ากับความต่างศักย์ ทำโดยการตรวจวัดกระแสไฟฟ้าที่เกิดขึ้นจากการเปลี่ยนแปลงความต่างศักย์ทั้งด้านไปข้างหน้าและย้อนกลับในช่วงความต่างศักย์ช่วงหนึ่ง โดยมีกระแสแอโนดิก (anodic current) ที่เกิดจากปฏิกิริยาออกซิเดชัน และกระแสแคโทดิก (cathodic current) จากปฏิกิริยารีดักชันของสารละลาย ผลที่ได้จากเทคนิคการวิเคราะห์นี้จะแสดงความสัมพันธ์ระหว่างกระแสไฟฟ้าต่อความต่างศักย์ไฟฟ้าที่เปลี่ยนแปลงเป็นช่วงๆ เรียกว่า ไชคลิกโวลแทมโมแกรม (cyclic voltammogram) ดังแสดงรูปที่ 2.2 และ 2.3





รูปที่ 2.2 กราฟแสดงค่าศักย์ไฟฟ้าต่อเวลาของเทคนิคไซคลิกโวลแทมเมทรี



รูปที่ 2.3 ไซคลิกโวลแทมโมแกรมที่เริ่มศึกษาจากทิศทางรีดักชัน

### 2.2.2 เซลล์สำหรับเทคนิคไซคลิกโวลแทมเมทรี (cyclic voltammetric cell)

เซลล์เคมีไฟฟ้าสำหรับการใช้เทคนิคไซคลิกโวลแทมเมทรีประกอบด้วยภาชนะที่ใช้บรรจุสารที่ต้องการวิเคราะห์และขั้วไฟฟ้า 3 ขั้วไฟฟ้า คือ ขั้วไฟฟ้าทำงาน (working electrode) ขั้วไฟฟ้าช่วย (auxiliary electrode) และขั้วไฟฟ้าอ้างอิง (reference electrode) ดังรูปที่ 2.4

คณะวิทยาศาสตร์  
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย



รูปที่ 2.4 เซลล์สำหรับเทคนิคไซคลิกโวลแทมเมตรี

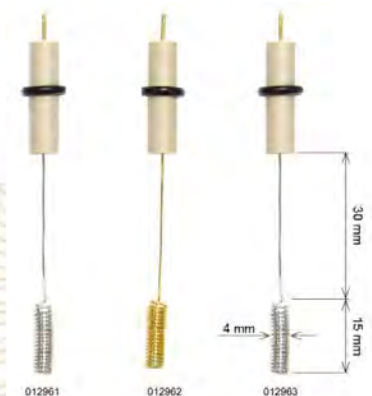
## 2.2.3 ขั้วไฟฟ้าสำหรับเทคนิคไซคลิกโวลแทมเมตรี

### 2.2.3.1 ขั้วไฟฟ้าทำงาน (working electrode)

ขั้วไฟฟ้าทำงาน คือขั้วไฟฟ้าที่ใช้ศึกษาปฏิกิริยาของสารตัวอย่างที่ทำการวิเคราะห์ โดยขั้วไฟฟ้าทำงานมีลักษณะเป็นขั้วที่มีการตอบสนองได้อย่างรวดเร็วและมีความสม่ำเสมอต่อการเปลี่ยนแปลงความเข้มข้นของสารที่ทำการวิเคราะห์ โดยขั้วไฟฟ้านิยมใช้เป็นขั้วไฟฟ้าทำงาน คือ ขั้วไฟฟ้ากลาสซีคาร์บอน (glassy carbon electrode) เนื่องจากมีค่าการนำไฟฟ้าได้ดี คงทนสูง ใช้งานในช่วงศักย์ไฟฟ้าที่กว้างทั้งทางบวกและลบ

### 2.2.3.2 ขั้วไฟฟ้าช่วย (counter electrode)

ขั้วไฟฟ้าช่วยมีหน้าที่เป็นตัวช่วยในการส่งผ่านอิเล็กตรอนหรือกระแสไฟฟ้าของขั้วไฟฟ้าทำงานเพื่อให้เกิดกระแสไฟฟ้าครบวงจร โดยปฏิกิริยาที่ขั้วไฟฟ้าช่วยต้องไม่เกิดการเปลี่ยนแปลงใดๆ ที่รบกวนปฏิกิริยาของสารที่ทำการวิเคราะห์ โดยขั้วไฟฟ้าช่วยมักมีพื้นที่ผิวสูงเพื่อที่จะช่วยนำไฟฟ้าได้ดี



รูปที่ 2.5 ขั้วไฟฟ้าช่วยแพลทินัม

### 2.2.3.3 ขั้วไฟฟ้าอ้างอิง (reference electrode)

ขั้วไฟฟ้าอ้างอิงเป็นขั้วไฟฟ้าที่ใช้ในการอ้างอิงค่าศักย์ไฟฟ้าของขั้วไฟฟ้าทำงาน โดยขั้วไฟฟ้าอ้างอิงต้องมีค่าศักย์ไฟฟ้าที่คงที่ หรือที่แน่นอน ไม่เปลี่ยนแปลงตามการเปลี่ยนแปลงค่ากระแสไฟฟ้า ไม่ขึ้นกับสารที่ทำการวิเคราะห์ ส่วนประกอบของขั้วไฟฟ้ามีความคงตัว ไม่เปลี่ยนแปลง อย่างเช่น ขั้วไฟฟ้าซิลเวอร์-ซิลเวอร์คลอไรด์ (Ag/AgCl electrode)



รูปที่ 2.6 ขั้วไฟฟ้าอ้างอิงซิลเวอร์-ซิลเวอร์คลอไรด์

## 2.3 เทคนิคตรวจสอบพิสูจน์เอกลักษณ์

### 2.3.1 เทคนิคการเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์ (X-ray diffraction technique หรือ XRD)

เทคนิคการเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์ใช้ในการวิเคราะห์วัสดุต่างๆที่สามารถใช้ในการวิเคราะห์คุณภาพของสารประกอบผลึกโดยอาศัยหลักการเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์ [22] เมื่อรังสีตก

กระทบที่วัตถุ อนุภาคของวัตถุทำให้เกิดการสะท้อนของรังสีสะท้อนทำมุมกับระนาบของอนุภาคที่เท่ากับมุมของรังสีที่ตกกระทบ โดยอาศัยการอธิบายความสัมพันธ์จากสมการ Bragg's Law

$$2d\sin\theta = n\lambda$$

โดยที่  $d$  แทนระยะห่างระหว่างระนาบ ส่วน  $\theta$  แทนมุมของการหักเห ส่วน  $n$  แทนลำดับของการเลี้ยวเบน และ  $\lambda$  แทนความยาวคลื่นของรังสีเอ็กซ์ ในการวิเคราะห์โครงสร้างผลึกของสารประกอบจะสามารถระบุแยกชนิดของวัสดุว่ามีโครงสร้างแบบใด ทำโดยการแปลงให้อยู่ในรูปของค่าระยะห่างระหว่างระนาบ ( $d$ ) ที่สะท้อนมุมต่างๆ แล้วเทียบกับข้อมูลมาตรฐาน

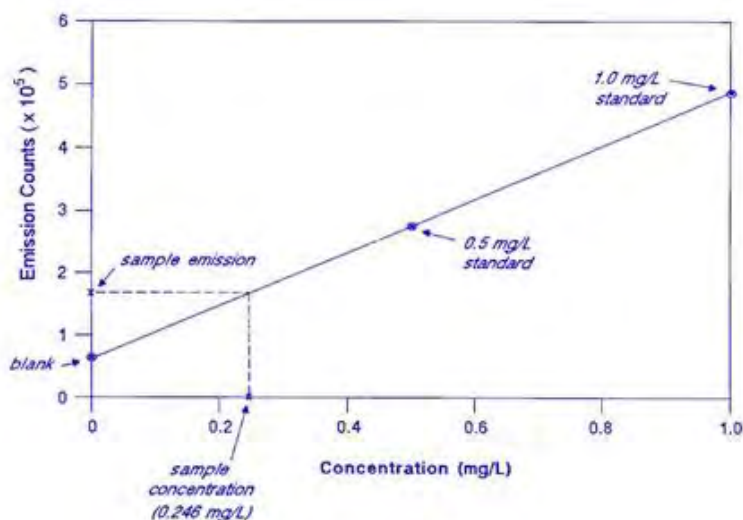
### 2.3.2 อินดักทีฟลีคัปเปิลพลาสมา-ออฟติเคิลอิมิสชันสเปกโทรสโกปี (Inductively coupled plasma-optical emission spectroscopy หรือ ICP-OES)

ICP-OES เป็นเทคนิคที่นิยมใช้สำหรับการวิเคราะห์ ทดสอบเชิงปริมาณและเชิงคุณภาพของธาตุต่างๆ ในสารตัวอย่างที่มีปริมาณในระดับที่ต่ำ สามารถวิเคราะห์ได้ครั้งละหลายธาตุต่อการวิเคราะห์

โดย ICP-OES เป็นเทคนิคที่มีการใช้พลาสมาที่มีอุณหภูมิสูงที่อยู่ในช่วง 6,000-10,000 สัมบูรณ์ ที่มาจากการผ่านแก๊สอาร์กอนเข้าไปในสนามแม่เหล็กที่ได้รับความถี่ สำหรับการตรวจวัดหาธาตุจะอาศัยหลักการการเปลี่ยนสารที่จะทำการวิเคราะห์ให้เปลี่ยนสถานะพื้นไปเป็นสถานะกระตุ้น สารที่สถานะกระตุ้นจะเกิดการเปล่งแสงหรือสเปกตรัมออกมา โดยช่วงแสงจะอยู่ในช่วงของแสงอัลตราไวโอเล็ต-วิสิเบิล (UV-visible) ที่มีลักษณะเฉพาะตัว แล้วจึงตรวจวัดความเข้มของแสงที่ได้ โดยในการวิเคราะห์จะทำซ้ำเพื่อให้ได้ข้อมูลเป็นค่าเฉลี่ยสองถึงสามซ้ำของสารละลายมาตรฐาน และสารละลายตัวอย่าง คำนวณความเข้มข้นของสารตัวอย่างจากเส้นกราฟมาตรฐานระหว่างการตอบสนองของเครื่องตรวจวัดกับความเข้มข้นของสารละลายมาตรฐาน ดังรูปที่ 2.7

ภาควิชาเคมี  
คณะวิทยาศาสตร์  
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย



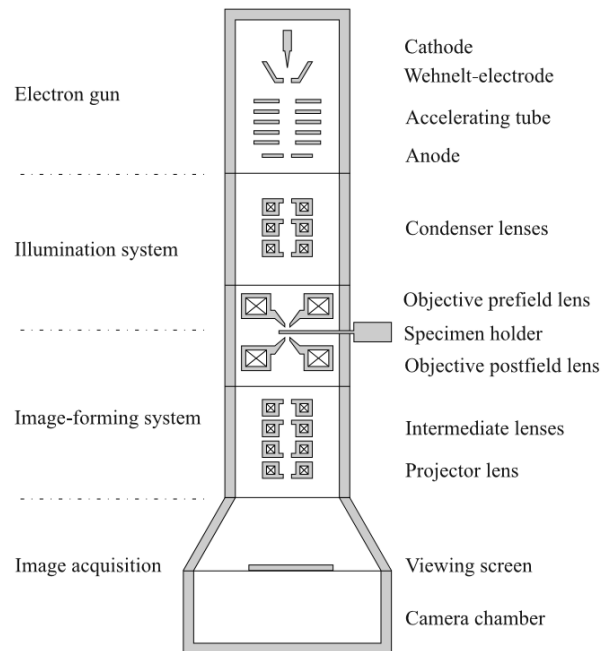


รูปที่ 2.7 กราฟมาตรฐานสำหรับการวิเคราะห์โดยเทคนิค ICP-OES

### 2.3.3 จุลทรรศนศาสตร์อิเล็กตรอนแบบส่องผ่าน (transmission electron microscopy หรือ TEM)

TEM เป็นเทคนิคที่ใช้กล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนศึกษาตัวอย่างชนิดบาง ซึ่งตัวอย่างที่เตรียมจะถูกทะลุผ่านด้วยอนุภาคอิเล็กตรอน ภาพที่เกิดจากกล้องจะเกิดจากการตรวจวัดอิเล็กตรอนที่ทะลุผ่านตัวอย่าง เครื่อง TEM เหมาะสำหรับศึกษารายละเอียดขององค์ประกอบภายในของเซลล์ ซึ่งมีรายละเอียดสูงกว่ากล้องจุลทรรศน์ชนิดอื่น มีกำลังการขยายและประสิทธิภาพในแสดงรายละเอียดที่สูงมาก โดยกำลังการขยายสูงสุดอยู่ที่ระดับประมาณ 0.1 นาโนเมตร

เครื่อง TEM ประกอบด้วยแหล่งกำเนิดอิเล็กตรอนที่ทำหน้าที่ผลิตอิเล็กตรอนที่จะใช้ใน ระบบ กลุ่มอิเล็กตรอนที่ได้จากแหล่งกำเนิดจะถูกเร่งด้วยสนามไฟฟ้าเพื่อผ่านไปยังเลนส์รวมรังสี (condenser lens) ที่ทำให้กลุ่มอิเล็กตรอนเป็นลำอิเล็กตรอนที่สามารถปรับขนาดของลำอิเล็กตรอนได้ตามต้องการ จากนั้นลำอิเล็กตรอนจะเคลื่อนผ่านตัวอย่างที่ทำการศึกษา ซึ่งตัวอย่างที่จะศึกษาต้องมีลักษณะที่แบนและบาง อยู่ในช่วงระหว่าง 1-100 นาโนเมตร



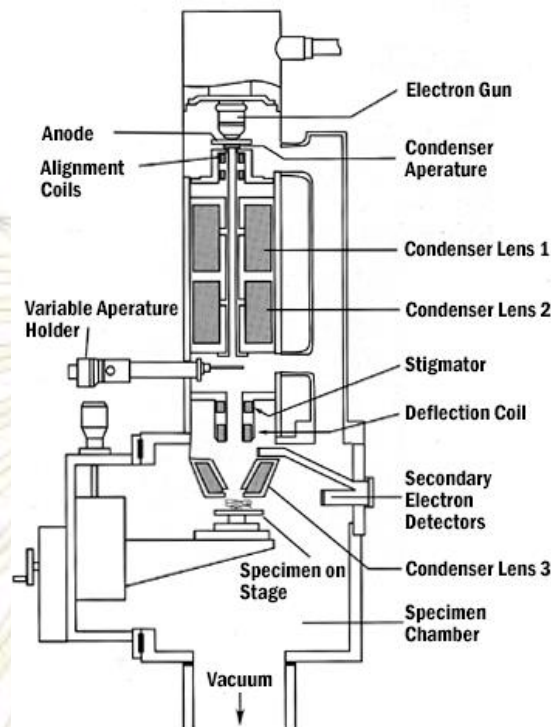
รูปที่ 2.8 แสดงองค์ประกอบพื้นฐานของเครื่อง TEM

เมื่ออิเล็กตรอนทะลุผ่านตัวอย่างจะเกิดการกระเจิงอนุภาค และจะถูกปรับโฟกัสโดยเลนส์ใกล้วัตถุ (objective lens) ที่ขยายภาพให้ได้รายละเอียดมากที่สุด จนภาพไปสู่เลนส์บนเครื่องฉาย (projector lens) และปรับโฟกัสของลำอนุภาคอิเล็กตรอนให้พอดีบนฉากเรืองแสง แล้วจะเกิดการสร้างภาพขึ้นมา

### 2.3.4 จุลทรรศน์ศาสตร์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด (scanning electron microscopy หรือ SEM)

SEM เป็นเทคนิคที่ใช้กล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนที่กำลังขยายไม่สูงเท่า TEM มีกำลังขยายสูงสุดประมาณ 10 นาโนเมตร การสร้างภาพจาก SEM เป็นการตรวจวัดอิเล็กตรอนที่สะท้อนจากพื้นผิวหน้าของตัวอย่าง ภาพที่ได้จะมีลักษณะเป็นสามมิติ (3D) ดังนั้น SEM จึงเป็นเทคนิคที่นำมาใช้ในการศึกษาสัณฐานและรายละเอียดของพื้นผิวตัวอย่าง เช่น หน้าตัดของโลหะและวัสดุต่างๆ

จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย



รูปที่ 2.9 แสดงองค์ประกอบพื้นฐานของเครื่อง SEM

เครื่อง SEM ประกอบด้วยแหล่งกำเนิดอิเล็กตรอนที่ทำหน้าที่ผลิตอิเล็กตรอนที่ใช้ในระบบ กลุ่มอิเล็กตรอนที่ได้จากแหล่งกำเนิดอิเล็กตรอนจะถูกเร่งด้วยสนามไฟฟ้า แล้วจึงผ่านเลนส์รวบรวม รังสีทำให้กลายเป็นลำอิเล็กตรอน หากต้องการปรับให้ภาพที่ได้มีความคมชัดจะปรับให้ลำอิเล็กตรอน มีขนาดที่เล็ก ลำอิเล็กตรอนจะถูกปรับระยะโฟกัสลงไปที่ผิวชิ้นงาน หลังจากนั้นลำอิเล็กตรอนจะกราด ไปบนชิ้นงานซึ่งก่อให้เกิดอิเล็กตรอนทุติยภูมิ (secondary electron) โดยสัญญาณจากอิเล็กตรอน กลุ่มนี้จะถูกบันทึกและแปลงไปเป็นสัญญาณ ซึ่งจะถูกนำไปสร้างเป็นภาพที่สามารถนำไปวิเคราะห์ได้

### บทที่ 3

#### วิธีการทดลอง

ในบทนี้จะเป็นการกล่าวถึงสารเคมีและวัสดุ รวมถึงการเตรียมสารเคมี เครื่องมือ การทดลอง การตรวจสอบพิสูจน์เอกลักษณ์ และการตรวจวัดทางเคมีไฟฟ้า

#### 3.1 สารเคมี

##### ตารางที่ 3.1 สารเคมีและวัสดุ

สารเคมีและวัสดุ	บริษัท
1. โพแทสเซียมไฮดรอกไซด์ (KOH)	Carlo Erba
2. โซเดียมโบโรไฮไดรด์ ( $\text{NaBH}_4$ )	Fluka
3. คอปเปอร์ (II) ซัลเฟต เพนตะไฮเดรต ( $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ )	Sigma-Aldrich
4. กรดซัลฟิวริกเข้มข้น (conc. $\text{H}_2\text{SO}_4$ )	Merck
5. กรดแอซติก (acetic acid)	Merck
6. กรดไนตริกเข้มข้น (conc. $\text{HNO}_3$ )	Merck
7. โซเดียมซัลเฟต ( $\text{Na}_2\text{SO}_4$ )	Sigma-Aldrich
8. โซเดียมไนเตรต ( $\text{NaNO}_3$ )	Merck
9. ไดเมทิลเอมีนบอเรน (dimethylamine borane หรือ DMAB)	Aldrich
10. พิล์มพอลิอิมิด (polyimide film)	Dupont-Toray



## 3.2 เครื่องมือ และอุปกรณ์การทดลอง

1. เครื่องอินดักทีฟลีคัปเปิลพลาสมา-ออปติเคิลอิมิสชันสเปกโทรมิเตอร์ (inductively coupled plasma-optical emission spectrometer หรือ ICP-OES)
2. กล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องผ่าน (transmission electron microscope หรือTEM)
3. กล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด (scanning electron microscope หรือ SEM)
4. เครื่องโพเทนชิโอสแตท/แกลวานอสแตท (Potentiostat/gavanostat)
5. ขั้วไฟฟ้าอ้างอิงซิลเวอร์/ซิลเวอร์คลอไรด์ (Ag/AgCl)
6. ขั้วไฟฟ้าลวดแพลทินัม (platinum wire electrode)
7. แก้วสำหรับทำเป็นเซลล์
8. สะพานเกลือ
9. เครื่องแก้วชนิดต่างๆ
10. เครื่องให้ความร้อน (hot plate)
11. บั้มสุญญากาศ (vacuum pump)
12. ไมโครปิเปต

## 3.3 การเตรียมสาร

### 3.3.1 สารละลายสำหรับเตรียมทำฟิล์มอนุภาคนาโนของทองแดงบนพอลิอิมิด

#### 3.3.1.1 สารละลายโพแทสเซียมไฮดรอกไซด์ (KOH)

ทำการเตรียมสารละลาย KOH โดยชั่ง KOH ที่คำนวณมา แล้วทำละลายด้วยน้ำ Milli-Q และปรับปริมาตรตามต้องการ

#### 3.3.1.2 สารละลายคอปเปอร์ (II) ซัลเฟต ( $\text{CuSO}_4$ )

คำนวณและชั่ง  $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  แล้วทำละลายด้วยน้ำ Milli-Q และทำการปรับปริมาตรในขวดวัดปริมาตรขนาดตามที่ต้องการ

### 3.3.1.3 สารละลายโซเดียมโบโรไฮไดรด์ ( $\text{NaBH}_4$ )

คำนวณและชั่ง  $\text{NaBH}_4$  แล้วทำละลายด้วยน้ำ Milli-Q ปริมาตรตามต้องการ  
ในบีกเกอร์

### 3.3.1.4 สารละลายไดเมทิลเอมีนบอเรน (DMAB)

คำนวณและชั่ง DMAB แล้วทำละลายด้วยน้ำ Milli-Q ปริมาตรตามต้องการใน  
บีกเกอร์

## 3.3.2 สารละลายที่ใช้เตรียมบัฟเฟอร์

### 3.3.2.1 สารละลายกรดซัลฟิวริก ( $\text{H}_2\text{SO}_4$ )

ทำการเจือจางกรดซัลฟิวริกเข้มข้นเป็น 0.1 M  $\text{H}_2\text{SO}_4$  ด้วยน้ำ Milli-Q

### 3.3.2.2 สารละลายโซเดียมซัลเฟต ( $\text{Na}_2\text{SO}_4$ )

ทำการเตรียม 0.1 M  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  โดยคำนวณและชั่ง  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  แล้วละลายด้วยน้ำ  
Milli-Q ปริมาตรตามต้องการ

### 3.3.2.3 สารละลายบัฟเฟอร์กรดซัลฟิวริก/โซเดียมซัลเฟต ( $\text{H}_2\text{SO}_4/\text{Na}_2\text{SO}_4$ )

นำสารละลาย 0.1 M  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  มาค่อยๆ เติมสารละลาย 0.1 M  $\text{H}_2\text{SO}_4$  ลงไปเพื่อ  
ปรับ pH ของสารละลายให้มีค่าเป็น 3

## 3.4 การเตรียมฟิล์มอนุภาคของทองแดงบนพอลิอิมิต

เตรียมอนุภาคนาโนทองแดงบนฟิล์มพอลิอิมิตผ่าน 3 ขั้นตอนหลัก คือ ขั้นตอนการไฮโดรไลซิสฟิล์ม  
พอลิอิมิต ขั้นตอนการแลกเปลี่ยนไอออน และขั้นตอนการรีดิวซ์ [20,23]

### 3.4.1 การไฮโดรไลซิสฟิล์มพอลิอิมิตด้วยโพแทสเซียมไฮดรอกไซด์

ผิวของฟิล์มพอลิอิมิตจะถูกไฮโดรไลซิสด้วยสารละลายโพแทสเซียมไฮดรอกไซด์ โดยจุ่ม  
ฟิล์มในสารละลายเป็นเวลา 1-5 นาที ก่อนทำการล้างฟิล์มด้วยน้ำ Milli-Q

### 3.4.2 การแลกเปลี่ยนไอออนของทองแดง

นำฟิล์มพอลิอิมิดที่ผ่านการไฮโดรไลซิสไปจุ่มในสารละลายคอปเปอร์ (II) ซัลเฟตในเวลาที่เหมาะสมที่ไอออนของทองแดงจากสารละลายคอปเปอร์ (II) ซัลเฟตเกิดการแลกเปลี่ยนกับไอออนบนฟิล์ม ในขั้นตอนนี้จะเกิดการแลกเปลี่ยนไอออนของโพแทสเซียม ( $K^+$ ) ด้วยไอออนของทองแดง ( $Cu^{2+}$ ) แล้วทำการชะฟิล์มด้วยน้ำ Milli-Q สำหรับกำจัดไอออนส่วนเกินที่อยู่บนฟิล์ม

### 3.4.3 การรีดิวซ์ไอออนของทองแดงบนฟิล์มพอลิอิมิด

นำฟิล์มพอลิอิมิดที่มีไอออนทองแดงอยู่ไปจุ่มในสารละลายของตัวรีดิวซ์ ได้แก่ โซเดียมโบโรไฮไดรด์ หรือ ไดเมทิลเอมีนบอเรน ในขั้นตอนนี้ไอออนของทองแดงจะถูกรีดิวซ์ไปเป็นโลหะทองแดงเกาะติดบนผิวฟิล์มพอลิอิมิดที่มีขนาดอนุภาคในระดับนาโนเมตร แล้วทำการชะฟิล์มที่ได้ด้วยน้ำ Milli-Q และตามด้วยการอบสุญญากาศจนแห้ง

## 3.5 การตรวจสอบพิสูจน์เอกลักษณ์

### 3.5.1 การตรวจสอบเชิงโครงสร้างของฟิล์ม

การวิเคราะห์ทางองค์ประกอบของโลหะทองแดงโดยเอ็กซ์เรย์ดิฟแฟรกชัน (X-ray diffraction; XRD) ในการระบุโครงสร้างของฟิล์มพอลิอิมิดและอนุภาคนาโนของทองแดงบนฟิล์มพอลิอิมิด

### 3.5.2 การวิเคราะห์เชิงปริมาณ

การวิเคราะห์หาปริมาณไอออนหรืออนุภาคของโลหะบนฟิล์มที่เตรียมขึ้นจะใช้เทคนิคอินดักทีฟลีคัปเปิลพลาสมา-ออปติเคิลอิมิสชันสเปกโทรสโกปี (ICP-OES) ซึ่งในขั้นตอนแรกจะทำการย่อยฟิล์มที่จะทำการวิเคราะห์หาไอออนของโพแทสเซียม ( $K^+$ ) ในฟิล์มพอลิอิมิดที่ผ่านการไฮโดรไลซิสด้วยโพแทสเซียมไฮดรอกไซด์ การย่อยฟิล์มจะใช้กรดไนตริกเจือจางเป็นเวลาขั้นต่ำอย่างน้อย 3 ชั่วโมง ขณะที่ขั้นตอนการย่อยฟิล์มที่จะทำการวิเคราะห์หาไอออนทองแดง ( $Cu^{2+}$ ) ในฟิล์มที่ผ่านการแลกเปลี่ยนไอออนทองแดง การย่อยฟิล์มจะใช้กรดอะซิติกเจือจางเป็นเวลาขั้นต่ำ 3 ชั่วโมง โดย



สารละลายไอออนโลหะที่ผ่านการย่อยจะถูกกรองและปรับปริมาตรด้วยน้ำ Milli-Q เพื่อนำไปวิเคราะห์ต่อไป

### 3.5.3 การศึกษาลักษณะพื้นฐานวิทยาของฟิล์ม

ใช้เทคนิคทางจุลทรรศน์ศาสตร์อิเล็กตรอนแบบส่องผ่าน (TEM) และจุลทรรศน์ศาสตร์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด (SEM) ในการศึกษาพื้นผิวของฟิล์มบางอนุภาคนาโนของทองแดง

## 3.6 การตรวจวัดทางเคมีไฟฟ้าด้วยเทคนิคไซคลิกโวลแทมเมตรี

### 3.6.1 การเตรียมขั้วไฟฟ้าทำงานจากอนุภาคนาโนทองแดงบนฟิล์มพอลิอิมิด

ในขั้นตอนนี้จะนำฟิล์มที่เตรียมขึ้นมาตัดให้มีขนาดประมาณ  $4.5 \times 1.0$  ตารางเซนติเมตร เพื่อนำไปใช้เป็นขั้วไฟฟ้าทำงานสำหรับตรวจวัดไนเตรตต่อไป

### 3.6.2 การเตรียมเซลล์เพื่อวิเคราะห์ทางเคมีไฟฟ้า

เติมสารละลายบัฟเฟอร์ pH 3 ปริมาตร 20 ml ลงในภาชนะที่ใช้เป็นเซลล์เคมีไฟฟ้า แล้วจุ่มขั้วไฟฟ้าทำงานและขั้วไฟฟ้าช่วยแพลทินัมลงในเซลล์ที่มีสารละลายบัฟเฟอร์อยู่ โดยขั้วไฟฟ้าอ้างอิงซิลเวอร์/ซิลเวอร์คลอไรด์ต่อผ่านสะพานเกลือ จากนั้นตั้งค่าวิธีการทดสอบผ่านโปรแกรม โดยตั้งค่าช่วงศักย์ไฟฟ้าที่ทำการวัดกระแสไฟฟ้า กับค่าตัวแปรอื่นๆ และทำการทดลองวัดค่ากระแสไฟฟ้า ได้ผลเป็นไซคลิกโวลแทมโมแกรม (cyclic voltammogram)



## บทที่ 4

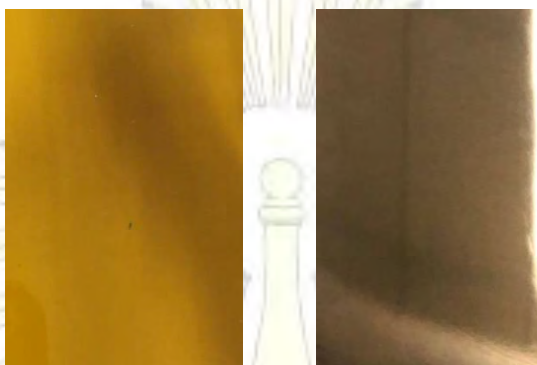
### ผลการทดลองและวิเคราะห์ผลการทดลอง

ในบทนี้จะอธิบายผลจากการเตรียมอนุภาคนาโนทองแดงบนฟิล์มพอลิอิมิดในขั้นตอนต่างๆ ลักษณะทางกายภาพ ข้อมูลเชิงปริมาณ และข้อมูลลักษณะสัณฐานวิทยาของอนุภาคนาโนทองแดงบนฟิล์มพอลิอิมิด รวมถึงการศึกษาผลการตรวจวัดไนเตรตของฟิล์มที่เตรียมขึ้นโดยเทคนิคไซคลิก-โวลแทมเมทรี

#### 4.1 การเตรียมทองแดงบนฟิล์มพอลิอิมิด

ขั้นตอนการเตรียมฟิล์มได้มาจากศึกษาและปรับปรุงขั้นตอนการเตรียมจากงานวิจัยก่อนหน้า [20,23] โดยขั้นตอนแรกจะเป็นขั้นตอนการไฮโดรไลซิสฟิล์มพอลิอิมิดด้วยเบสแก่คือ โพแทสเซียมไฮดรอกไซด์ (KOH) ในขั้นตอนการไฮโดรไลซิสฟิล์มจะเกิดการเปิดวงอิมิดในฟิล์มพอลิอิมิด ทำให้อยู่ในรูปของเกลือโพแทสเซียมของกรดคาร์บอกซิลิกกับหมู่เอไมด์ (ดังรูปที่ 1.1, หน้า 4) จากนั้นจะเป็นขั้นตอนการนำไอออนของทองแดงมาแลกเปลี่ยนไอออนกับไอออนของโพแทสเซียม โดยการจุ่มฟิล์มจากขั้นตอนแรกในสารละลายคอปเปอร์ (II) ซัลเฟตที่ความเข้มข้น 10 มิลลิโมลาร์ ในขั้นตอนนี้ไอออนของทองแดงจะเกิดการแลกเปลี่ยนกับไอออนของโพแทสเซียมบนฟิล์มพอลิอิมิดที่ผ่านการไฮโดรไลซิส จากนั้นจะทำการรีดิวซ์ไอออนของทองแดงบนฟิล์มด้วยการจุ่มฟิล์มในสารละลายของตัวรีดิวซ์ เช่น โซเดียมโบโรไฮไดรด์ ( $\text{NaBH}_4$ ) และไดเมทิลเอมีนบอเรน (DMAB) ในขั้นนี้ฟิล์มพอลิอิมิดที่มีไอออนของทองแดงอยู่บนฟิล์ม จะถูกรีดิวซ์ให้เป็นรูปของโลหะทองแดง โดยสีของฟิล์มจะเปลี่ยนไปเป็นสีของโลหะทองแดง (ดังรูปที่ 4.1) ซึ่งบ่งบอกถึงการเกิดขึ้นของอนุภาคนาโนทองแดงบนพื้นผิวของฟิล์มพอลิอิมิด

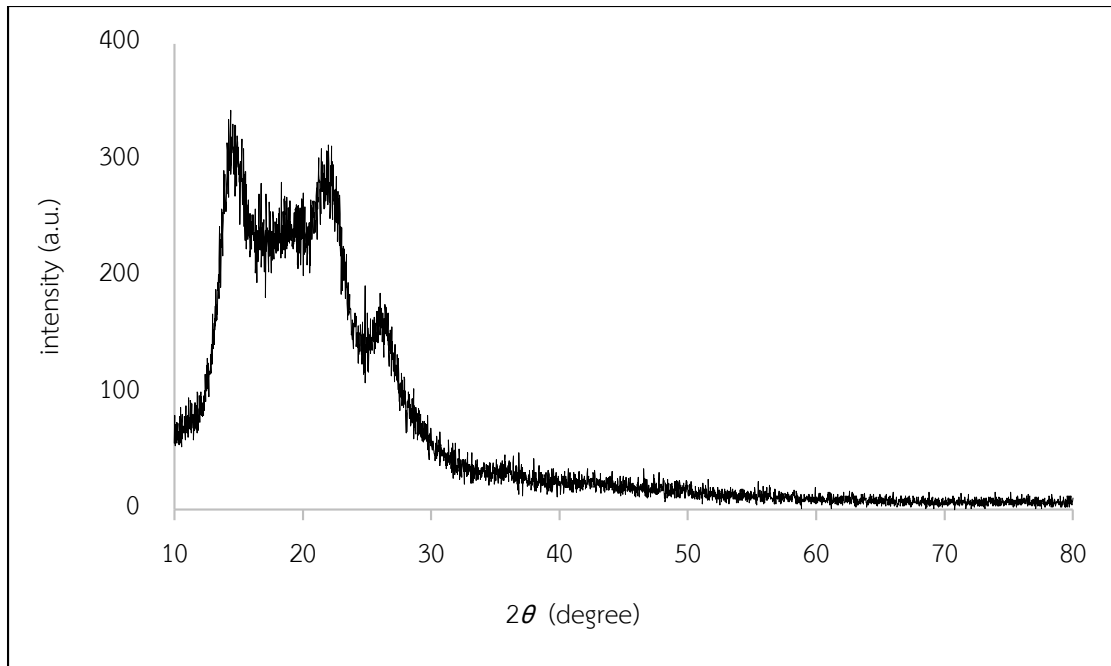
ภาควิชาเคมี  
คณะวิทยาศาสตร์  
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย



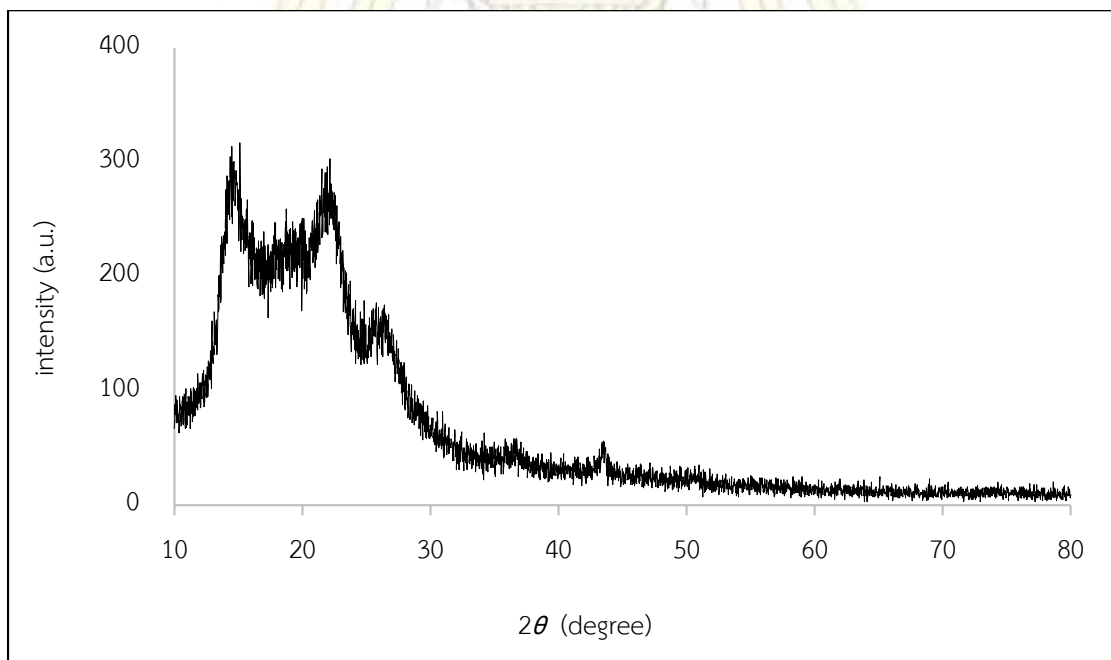
รูปที่ 4.1 ภาพถ่ายฟิล์มพอลิอิมิด (ซ้าย) และฟิล์มพอลิอิมิดที่มีอนุภาคนาโนทองแดงเกาะอยู่ (ขวา)

#### 4.2 การวิเคราะห์เอ็กซ์เรย์ดิฟแฟรกชันของฟิล์มพอลิอิมิด

ผลการวิเคราะห์การระบุโครงสร้างของฟิล์มพอลิอิมิดและฟิล์มพอลิอิมิดที่มีอนุภาคนาโนของทองแดง โดยเทคนิคเอ็กซ์เรย์ดิฟแฟรกชัน (X-ray diffraction หรือ XRD) ดังรูปที่ 4.2 และ 4.3 แสดงรูปแบบ XRD (XRD pattern) ของฟิล์มพอลิอิมิดที่รูปแบบพีคกว้างที่ตำแหน่ง  $2\theta$  เท่ากับ  $10^{\circ}$  ถึง  $30^{\circ}$  [24] ส่วนรูปที่ 4.3 แสดงรูปแบบ XRD ของฟิล์มพอลิอิมิดที่มีอนุภาคนาโนทองแดงเกาะอยู่ ซึ่งมีพีคที่บ่งบอกถึงการมีอนุภาคนาโนทองแดงอยู่ที่  $2\theta$  เท่ากับ  $43.3^{\circ}$  แสดงระนาบ Cu(111) [22] ผลการวิเคราะห์นี้เป็นการยืนยันว่า สามารถเตรียมฟิล์มพอลิอิมิดที่มีอนุภาคนาโนของโลหะทองแดงเกาะอยู่ได้



รูปที่ 4.2 รูปแบบ XRD ของฟิล์มพอลิอิมิด



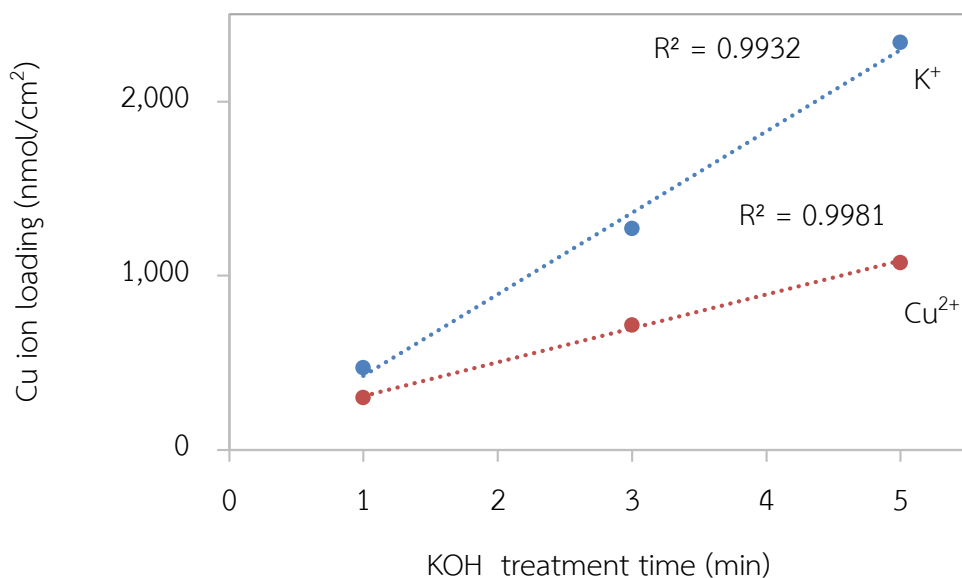
รูปที่ 4.3 รูปแบบ XRD ของฟิล์มพอลิอิมิดที่มีอนุภาคของทองแดงเกาะอยู่

### 4.3 การวิเคราะห์ฟิล์มพอลิอิมิตโดยเทคนิคอินดักทีฟลีคัปเปิลพลาสมา-ออปติเคิลอิมิตชันสเปกโทรสโกปี

#### 4.3.1 การศึกษาผลของเวลาในการไฮโดรไลซิสฟิล์มพอลิอิมิตด้วยโพแทสเซียม-ไฮดรอกไซด์

รูปที่ 4.4 แสดงปริมาณไอออนของโพแทสเซียม ( $K^+$ ) บนฟิล์มพอลิอิมิตที่ผ่านการไฮโดรไลซิสด้วยโพแทสเซียมไฮดรอกไซด์ และปริมาณไอออนของทองแดง ( $Cu^{2+}$ ) บนฟิล์มที่ผ่านการแลกเปลี่ยนไอออนเมื่อใช้เวลากการไฮโดรไลซิสด้วยเบสแก่ต่างๆ กัน ซึ่งเป็นผลจากการวิเคราะห์ด้วยเทคนิคอินดักทีฟลีคัปเปิลพลาสมา-ออปติเคิลอิมิตชันสเปกโทรสโกปี พบว่าปริมาณไอออนของโพแทสเซียมและไอออนของทองแดงเพิ่มขึ้นเป็นแนวโน้มเส้นตรงกับเวลาที่ใช้ในการไฮโดรไลซิสฟิล์มในเบสโพแทสเซียมไฮดรอกไซด์ ซึ่งอัตราส่วนของปริมาณไอออนของโพแทสเซียมจะมีค่าเป็นสองเท่าของไอออนของทองแดง เนื่องจากค่าประจุของไอออนของทองแดงมีค่าเป็น +2 จึงแลกเปลี่ยนกับไอออนของโพแทสเซียมที่มีค่าประจุของไอออน +1 2 ไอออน ที่เกาะอยู่กับหมู่คาร์บอกซิเลตของฟิล์ม 2 ตำแหน่ง





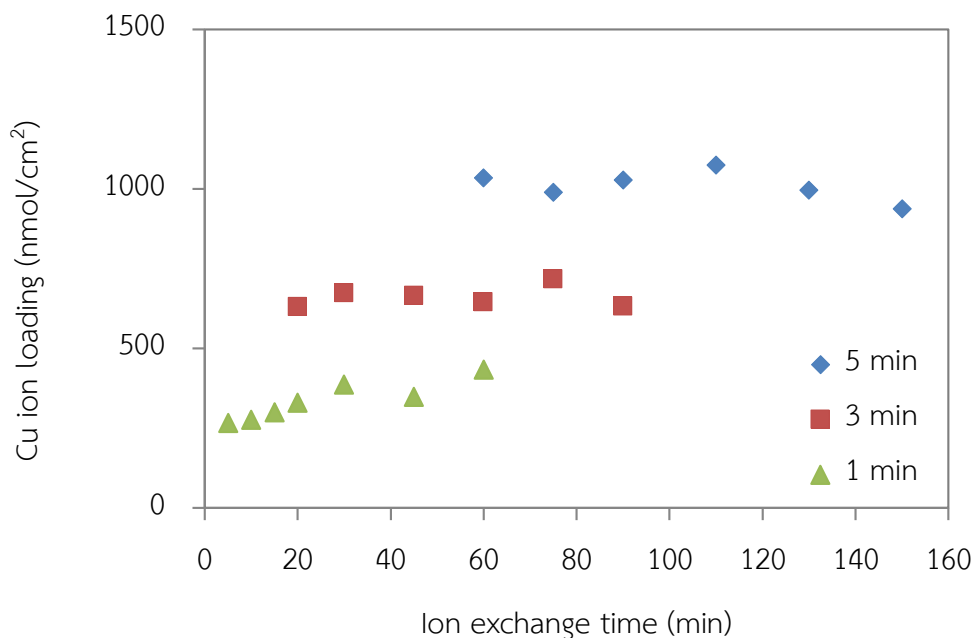
รูปที่ 4.4 แสดงปริมาณไอออนของโพแทสเซียมบนฟิล์มพอลิอิมิดที่ผ่านการไฮโดรไลซิสและปริมาณไอออนของทองแดงบนฟิล์มพอลิอิมิดที่ผ่านการแลกเปลี่ยนไอออนเมื่อไฮโดรไลซิสในโพแทสเซียมไฮดรอกไซด์ที่เวลาต่างๆ

#### 4.3.2 การศึกษาผลของเวลาในการแลกเปลี่ยนไอออนทองแดงบนแผ่นฟิล์มพอลิอิมิด

รูปที่ 4.5 แสดงผลของระยะเวลาที่ใช้ในการแลกเปลี่ยนไอออนทองแดงบนฟิล์มพอลิอิมิดที่มีผลต่อปริมาณไอออนของทองแดงบนฟิล์มที่ผ่านการไฮโดรไลซิส และแลกเปลี่ยนไอออนโดยฟิล์มที่ผ่านการไฮโดรไลซิสในเบสด้วยเวลา 1 นาที ทำการแลกเปลี่ยนไอออนในช่วงเวลา 5-60 นาที ส่วนฟิล์มที่ไฮโดรไลซ์ 3 นาที แลกเปลี่ยนไอออนในช่วงเวลา 20-90 นาที และ ฟิล์มที่ไฮโดรไลซ์ 5 นาที แลกเปลี่ยนไอออนในช่วงเวลา 60-150 นาที โดยผลของระยะเวลาในการแลกเปลี่ยนไอออนของฟิล์มที่ผ่านการไฮโดรไลซิสเป็นเวลา 1 นาที มีแนวโน้มปริมาณไอออนของทองแดงเพิ่มขึ้นและเป็นเส้นตรง (ดังรูปที่ 4.6) เพื่อแลกเปลี่ยนไอออนในช่วง 5-30 นาที และมีค่า  $R^2$  เท่ากับ 0.9776

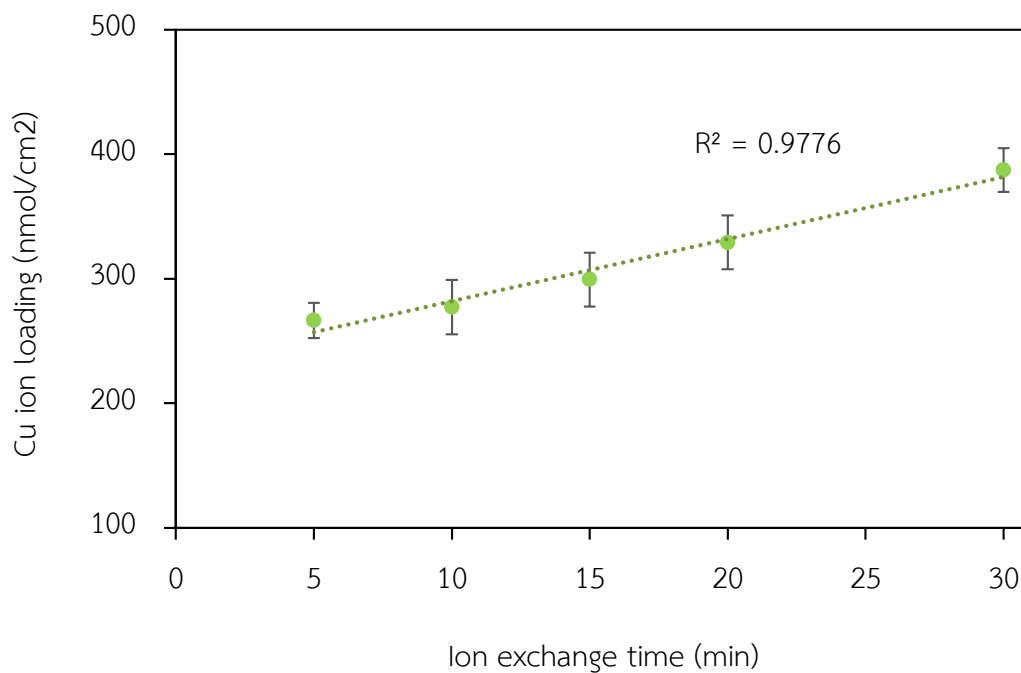
ในกรณีของฟิล์มที่ผ่านการไฮโดรไลซิส 3 หรือ 5 นาที ปริมาณไอออนของทองแดงจะมีค่าไม่ต่างกันมากนัก เมื่อแลกเปลี่ยนไอออนด้วยเวลาต่างๆ กัน ซึ่งข้อมูลในตารางที่ 4.1 แสดงค่าเฉลี่ยของปริมาณไอออนของทองแดงบนฟิล์มที่ผ่านการไฮโดรไลซิสเป็นเวลา 3 และ 5 นาที ที่เท่ากับ

667 และ 1,011 nmol/cm<sup>2</sup> และมีค่า %RSD เท่ากับ 4.878 และ 4.620 ตามลำดับแสดงถึงการไม่มีแนวโน้มการเพิ่มของปริมาณไอออนของทองแดงเมื่อเพิ่มเวลาในการแลกเปลี่ยนไอออนในช่วงเวลาที่ใช้ในการทดลอง



รูปที่ 4.5 แสดงปริมาณไอออนของทองแดงบนฟิล์มพอลิอิมิด ณ เวลาการแลกเปลี่ยนไอออนต่างๆ ของฟิล์มที่ไฮโดรไลซิสเป็นเวลา 1, 3 และ 5 นาที

ภาควิชาเคมี  
คณะวิทยาศาสตร์  
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย



รูปที่ 4.6 แสดงปริมาณไอออนของทองแดงที่เวลาการแลกเปลี่ยนไอออนต่างๆ กันของฟิล์มที่ไฮโดรไลซิสด้วยเบสเป็นเวลา 1 นาที

ตารางที่ 4.1 ตารางแสดงค่า %RSD ของค่าเฉลี่ยของปริมาณไอออนของทองแดงบนฟิล์มที่ไฮโดรไลซิสเป็นเวลา 3 และ 5 นาที ที่ช่วงเวลาในการแลกเปลี่ยนไอออนต่างๆ

ฟิล์ม (นาที)	เวลาในการแลกเปลี่ยนไอออน (นาที)	ค่าเฉลี่ยของปริมาณไอออนของทองแดง (nmol/cm <sup>2</sup> )	%RSD
3	30-90	667	4.878
5	60-150	1,011	4.620

#### 4.4 การตรวจสอบลักษณะสัณฐานวิทยาของฟิล์ม

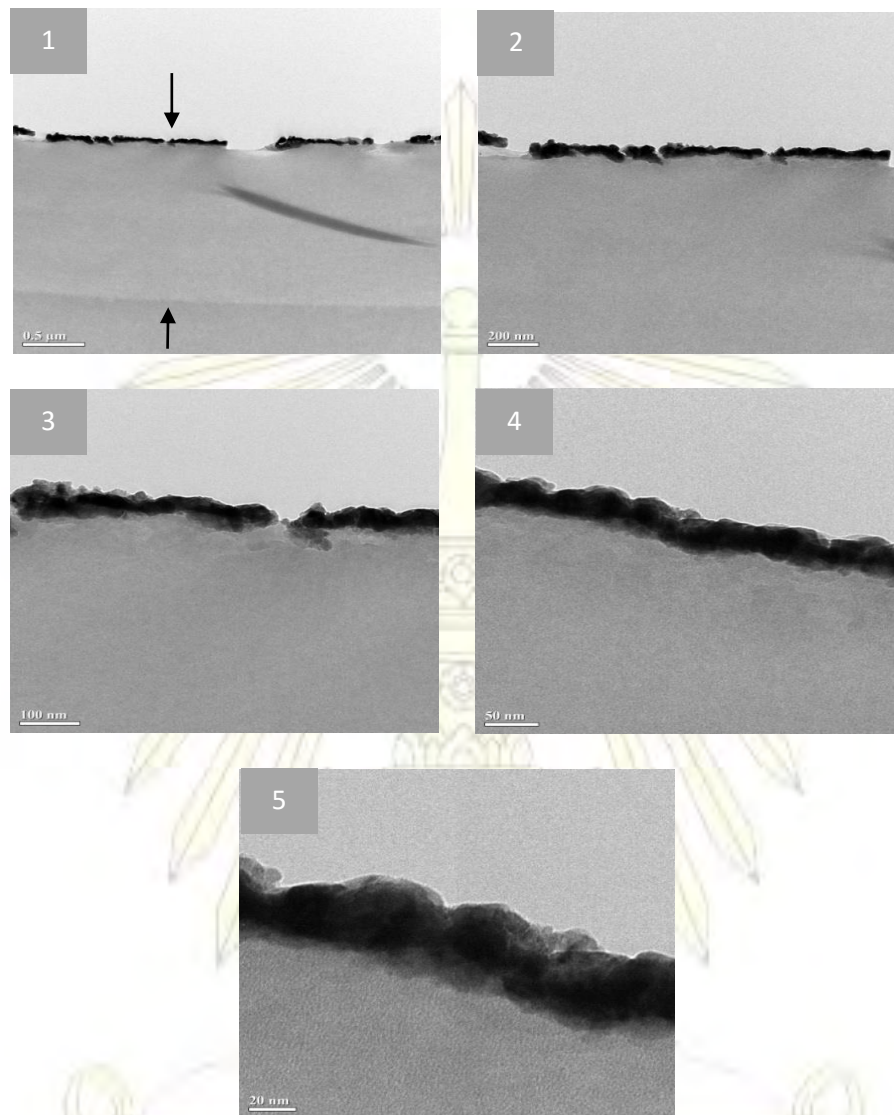
##### 4.4.1 การตรวจสอบลักษณะสัณฐานวิทยาโดยจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องผ่าน

รูปที่ 4.7 และรูปที่ 4.8 แสดงภาพจากกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องผ่าน (TEM) แบบตัดขวาง (cross-sectional) ด้วยกำลังขยาย 5,000, 10,000, 20,000, 25,000 และ 50,000 เท่า สำหรับฟิล์มที่ทำการไฮโดรไลซิสด้วยโพแทสเซียมไฮดรอกไซด์เป็นเวลา 5 นาที แลกเปลี่ยนไอออนกับไอออนของทองแดง และทำการรีดิวซ์ด้วยโซเดียมโบโรไฮไดรด์ ( $\text{NaBH}_4$ ) และไดเมทิลเอมีนบอเรน (DMAB) ตามลำดับ โดยในรูปที่ 4.7 แสดงให้เห็นถึงชั้นต่างๆของฟิล์มโดยชั้นนอกสุดคืออนุภาคนาโนของทองแดงเรียงตัวเป็นแถบสีดำ ชั้นต่อมาเป็นชั้นฟิล์มพอลิอิมิดที่ถูกไฮโดร-ไลซิสด้วยเบส (แถบสีเทาอ่อน) ที่ความกว้างประมาณ 1,400 นาโนเมตร ส่วนชั้นล่างสุดเป็นแถบชั้นฟิล์มพอลิอิมิดที่ไม่เกิดการไฮโดรไลซิส (แถบสีเทา) แนวโน้มการเพิ่มขึ้นของความหนาชั้นที่ถูกไฮโดรไลซิสด้วยเบสนั้นขึ้นกับเวลาและอุณหภูมิที่ใช้ในการไฮโดรไลซิสกับเบสที่เพิ่มขึ้น [21]

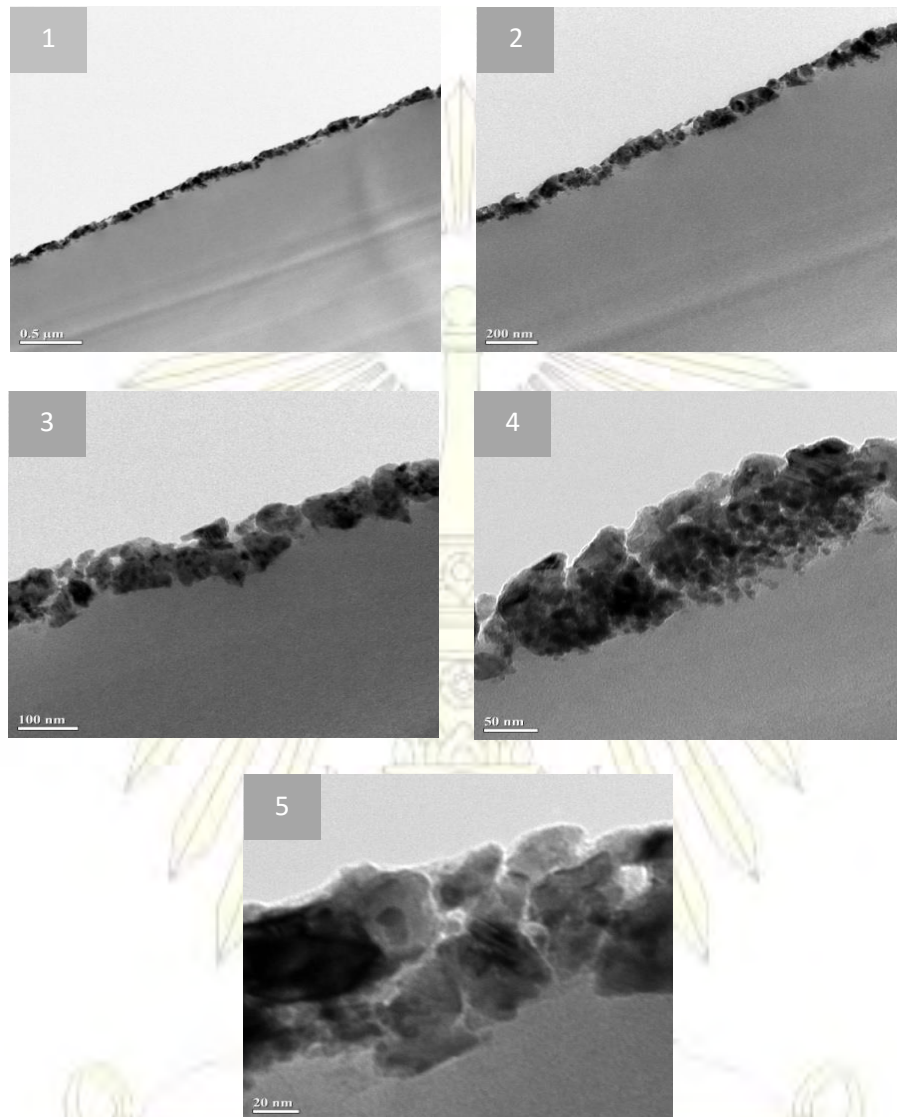
ส่วนลักษณะของอนุภาคของทองแดงที่ผ่านการรีดิวซ์ด้วยตัวรีดิวซ์ที่ต่างกันคือ รีดิวซ์ด้วยโซเดียมโบโรไฮไดรด์ (รูปที่ 4.7) กับรีดิวซ์ด้วยไดเมทิลเอมีนบอเรน (รูปที่ 4.8) จะแตกต่างกัน ฟิล์มที่รีดิวซ์ด้วยโซเดียมโบโรไฮไดรด์ อนุภาคทองแดงมีการจับตัวกันแน่นจนที่ผิวฟิล์มแสดงเป็นแถบสีดำแต่แถบสีดำจะไม่ต่อเนื่อง มีช่องว่างที่เกิดจากการมีก๊าซไฮโดรเจน ( $\text{H}_2$ ) ที่เกิดจากการรีดิวซ์ด้วยโซเดียมโบโรไฮไดรด์ [25] ส่วนฟิล์มที่รีดิวซ์ด้วยไดเมทิลเอมีนบอเรน อนุภาคของทองแดงที่ผิวแสดงการจับกันของก้อนอนุภาคอย่างชัดเจน และมีความต่อเนื่องของแถบโลหะทองแดง







รูปที่ 4.7 ภาพตัดขวาง (cross-section) จากกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องผ่าน ของอนุภาคนาโนของทองแดงบนฟิล์มพอลิอิมิดที่เกิดจากการไฮโดรไลซิสด้วยโพแทสเซียมไฮดรอกไซด์ 5 นาที แลกเปลี่ยนไอออนในสารละลายคอปเปอร์ (II) ซัลเฟต และรีดิวซ์ด้วยโซเดียมโบโรไฮไดรด์ที่กำลังขยาย (1) 5,000, (2) 10,000, (3) 20,000, (4) 25,000 และ (5) 50,000 เท่า

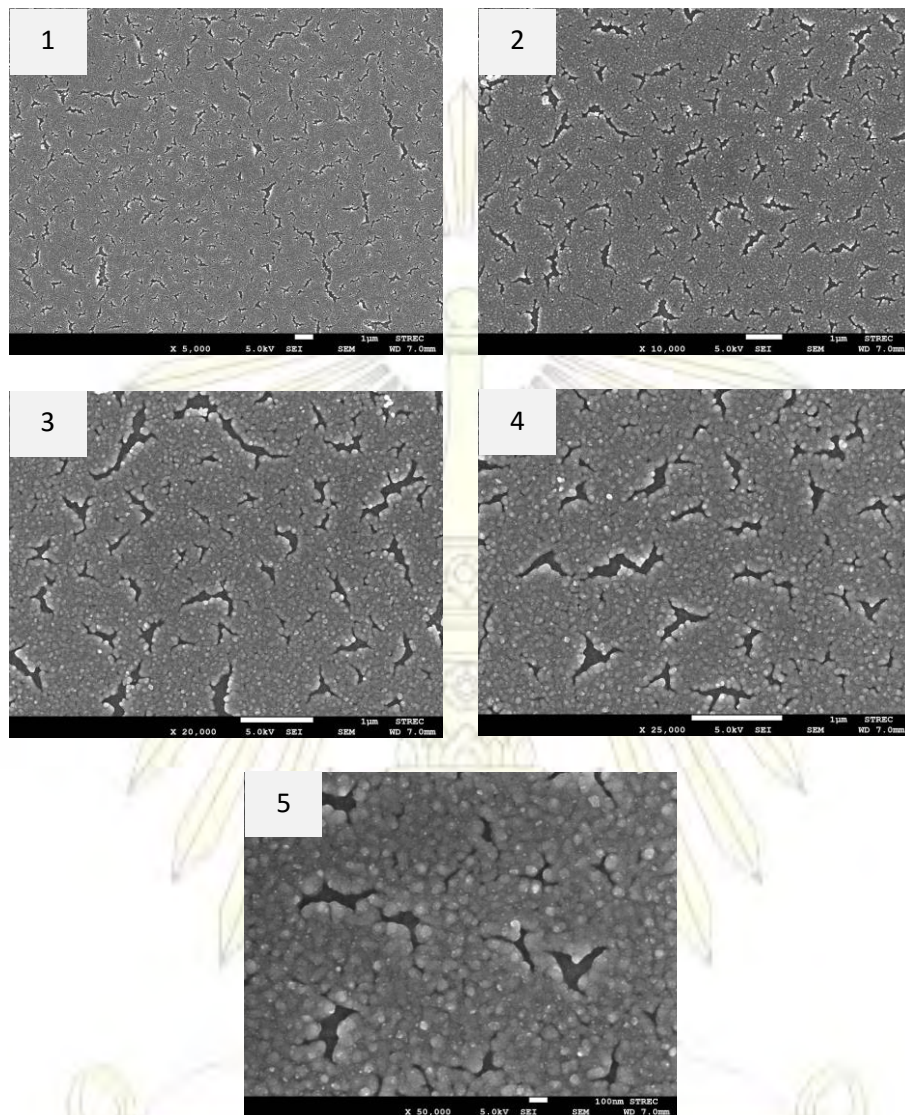


รูปที่ 4.8 ภาพตัดขวาง (cross-section) จากกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องผ่าน ของอนุภาคนาโนของทองแดงบนฟิล์มพอลิอิมิดที่เกิดจากการไฮโดรไลซิสด้วยโพแทสเซียมไฮดรอกไซด์ 5 นาที แลกเปลี่ยนไอออนในสารละลายคอปเปอร์ (II) ซัลเฟต และรีดิวซ์ด้วยไตรเมทิลเอมีนบอเรนที่กำลังขยาย (1) 5,000, (2) 10,000, (3) 20,000, (4) 25,000 และ (5) 50,000 เท่า

#### 4.4.2 การตรวจสอบลักษณะสัณฐานวิทยาโดยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด

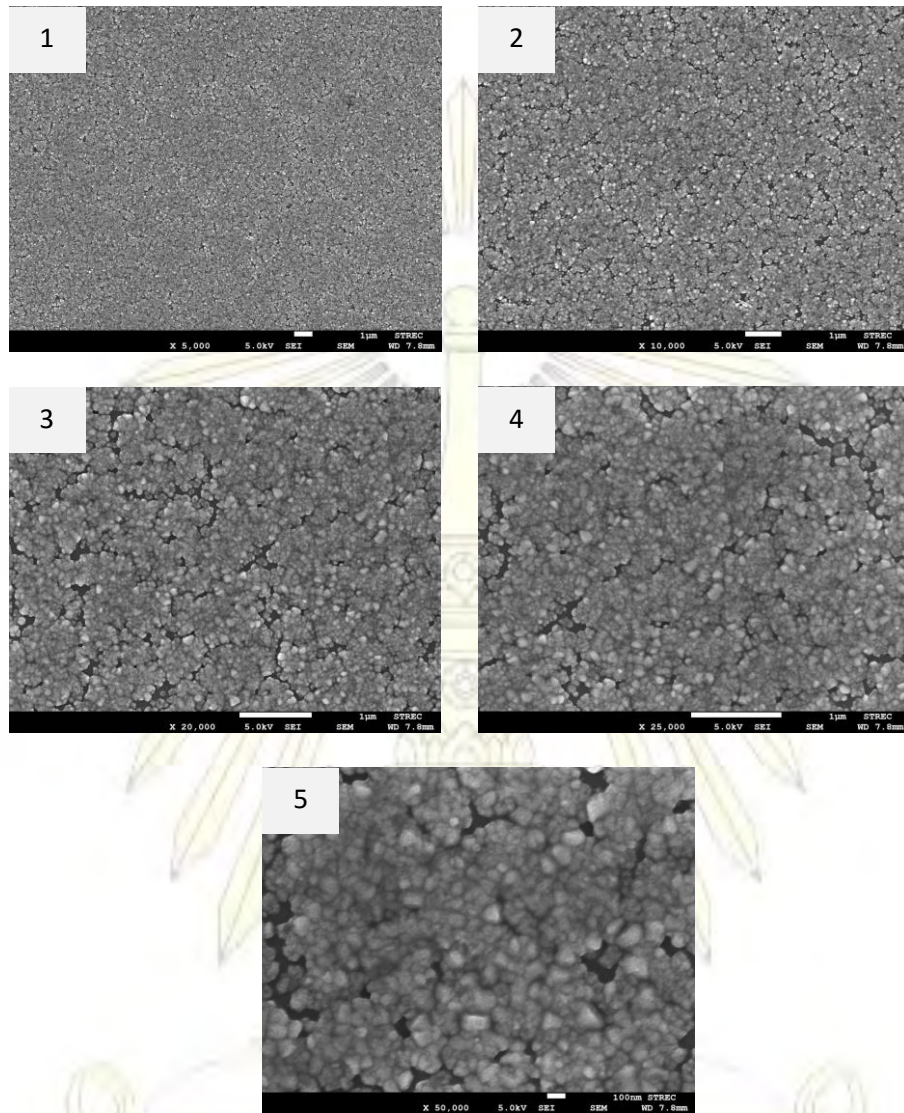
รูปที่ 4.9 และรูปที่ 4.10 แสดงภาพจากกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด (SEM) ด้วยกำลังขยาย 5,000, 10,000, 20,000, 25,000 และ 50,000 เท่า สำหรับฟิล์มที่ทำการไฮโดรไลซิสด้วยเบสโพแทสเซียมไฮดรอกไซด์เป็นเวลา 5 นาที แลกเปลี่ยนไอออนในสารละลายคอปเปอร์ (II) ซัลเฟต และรีดิวซ์ด้วยโซเดียมโบโรไฮไดรด์และไดเมทิลเอมีนบอเรน ตามลำดับ ที่ผิวหน้าของฟิล์มที่ทำการรีดิวซ์ด้วยโซเดียมโบโรไฮไดรด์ (รูปที่ 4.9) จะพบรอยแตกและมีช่องว่างบนผิวฟิล์มอย่างชัดเจน เมื่อเทียบกับผิวหน้าของฟิล์มที่ทำการรีดิวซ์ด้วยไดเมทิลเอมีนบอเรน (รูปที่ 4.10) ทั้งนี้เนื่องจากการรีดิวซ์ด้วยโซเดียมโบโรไฮไดรด์จะเกิดฟองแก๊สไฮโดรเจนจำนวนมากขณะรีดิวซ์อย่างที่กล่าวไว้แล้ว [25]





รูปที่ 4.9 ภาพจากกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราดของอนุภาคนาโนของทองแดงบนฟิล์มพอลิอิมิดที่เกิดจากการไฮโดรไลซิสด้วยโพแทสเซียมไฮดรอกไซด์ 5 นาที แลกเปลี่ยนไอออนในสารละลายคอปเปอร์ (II) ซัลเฟต และรีดิวซ์ด้วยโซเดียม-โบโรไฮไดรด์ที่กำลังขยาย (1) 5,000, (2) 10,000, (3) 20,000, (4) 25,000 และ (5) 50,000 เท่า





รูปที่ 4.10 ภาพจากกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราดของอนุภาคนาโนของทองแดงบนฟิล์มพอลิอิมิดที่เกิดจากการไฮโดรไลซิสด้วยโพแทสเซียมไฮดรอกไซด์ 5 นาที แลกเปลี่ยนไอออนในสารละลายคอปเปอร์ (II) ซัลเฟต และรีดิวซ์ด้วยไดเมทิลเอมีน-บอเรนที่กำลังขยาย (1) 5,000, (2) 10,000, (3) 20,000, (4) 25,000 และ (5) 50,000 เท่า

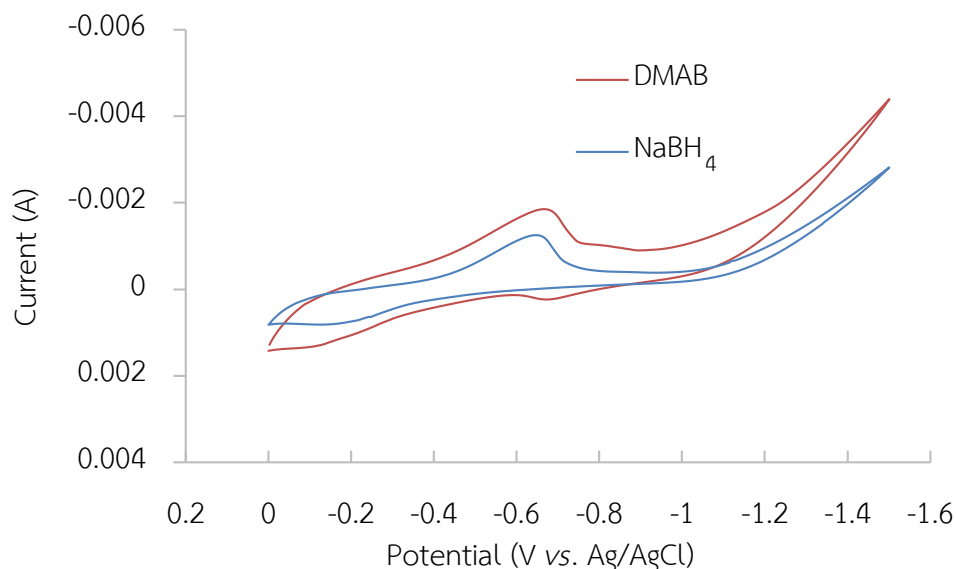
ภาควิชาเคมี  
คณะวิทยาศาสตร์  
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

#### 4.5 การตรวจวัดไนเตรตด้วยอนุภาคนาโนของทองแดงบนฟิล์มพอลิอิมิดโดยเทคนิคไซ-คลิกโวลแทมเมทรี

งานวิจัยนี้ใช้เทคนิคไซคลิกโวลแทมเมทรีในการศึกษาสมบัติทางเคมีไฟฟ้าของฟิล์มพอลิอิมิดที่มีอนุภาคนาโนของทองแดงเกาะหรือดัดแปรอยู่ โดยช่วงศักย์ไฟฟ้าที่ใช้ศึกษาเป็นการให้ศักย์ไฟฟ้าจาก 0.00 โวลต์ ไป -1.50 โวลต์ และจาก -1.50 โวลต์ ไป 0.00 โวลต์ ที่อัตราการสแกน (scan rate) ที่ 25 มิลลิโวลต์ต่อวินาที ในสารละลายบัฟเฟอร์กรดซัลฟิวริก/โซเดียมซัลเฟต ( $\text{H}_2\text{SO}_4/\text{Na}_2\text{SO}_4$ ) ที่ pH 3 ใช้เซลล์ระบบ 3 ขั้ว โดยมีขั้วซิลเวอร์-ซิลเวอร์คลอไรด์เป็นขั้วไฟฟ้าอ้างอิง

##### 4.5.1 การศึกษาพฤติกรรมทางเคมีไฟฟ้าของฟิล์มพอลิอิมิดที่ดัดแปรด้วยอนุภาคนาโนของทองแดง

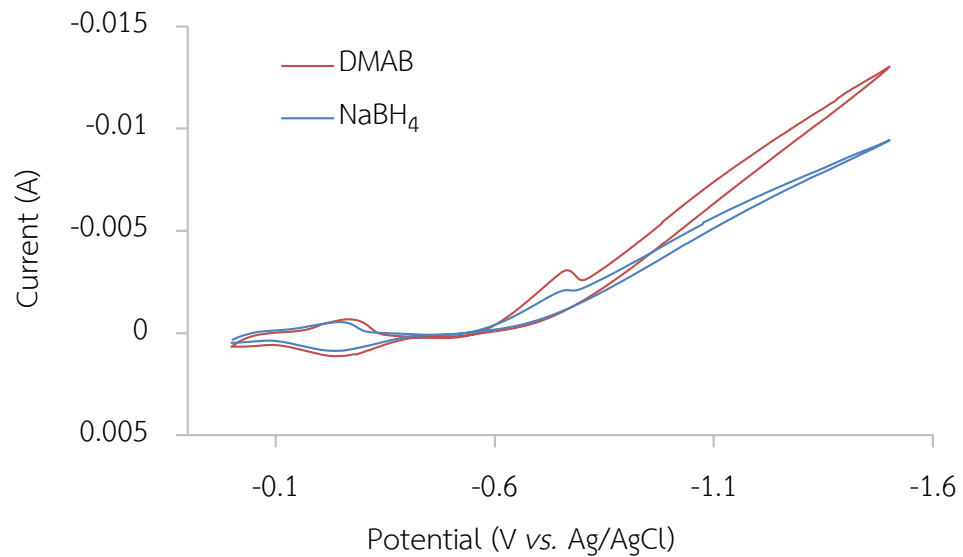
รูปที่ 4.11 เป็นไซคลิกโวลแทมโมแกรมของฟิล์มพอลิอิมิดที่ดัดแปรด้วยอนุภาคนาโนของทองแดง ที่ศึกษาในช่วงศักย์ไฟฟ้า 0.00 ถึง -1.50 โวลต์ ในสารละลายบัฟเฟอร์กรดซัลฟิวริก/โซเดียมซัลเฟตที่ pH 3 เมื่อให้ศักย์ไฟฟ้าในทิศทางไปข้างหน้า (0.00 ถึง -1.50 โวลต์) พบว่าฟิล์มที่ผ่านขั้นตอนการรีดิวซ์ด้วยไดเมทิลเอมีนบอเรน (เส้นสีแดง) ให้ค่ากระแสก่อนหักกระแสพื้นหลังที่สูงกว่าฟิล์มที่ผ่านขั้นตอนการรีดิวซ์ด้วยโซเดียมโบโรไฮไดรด์ (เส้นสีฟ้า)



รูปที่ 4.11 ไชคลิกโวลแทมโมแกรมก่อนหักกระแสพื้นหลังของฟิล์มพอลิอิมิดที่ดัดแปรด้วยอนุภาคนาโนทองแดงใช้เป็นขั้วไฟฟ้าทำงาน ในสารละลายสารละลายบัฟเฟอร์ซัลฟิวริก/โซเดียมซัลเฟต โดยฟิล์มดังกล่าวผ่านการไฮโดรไลซิสในโพแทสเซียมไฮดรอกไซด์ การแลกเปลี่ยนไอออน และการรีดิวซ์ด้วยโซเดียมโบโรไฮไดรด์ (เส้นสีฟ้า) และ ไดเมทิลเอมีนบอเรน (เส้นสีแดง)

#### 4.5.2 การเกิดรีดักชันของไนเตรตบนฟิล์มพอลิอิมิดที่ดัดแปรด้วยอนุภาคนาโนของทองแดง

รูปที่ 4.12 ที่เป็นไซคลิกโวลแทมโมแกรมของฟิล์มพอลิอิมิดที่ดัดแปรด้วยอนุภาคนาโนของทองแดง ที่ศึกษาในช่วงศักย์ไฟฟ้า 0.00 ถึง -1.50 โวลต์ สารละลายโซเดียมไนเตรต ( $\text{NaNO}_3$ ) ความเข้มข้น 0.1 โมลาร์ ในสารละลายบัฟเฟอร์กรดซัลฟิวริก/โซเดียมซัลเฟตที่ pH 3 เมื่อให้ศักย์ไฟฟ้าในทิศทางไปข้างหน้า (0.00 ถึง -1.50 โวลต์) เกิดพีครีดักชันของไนเตรตที่ตำแหน่งศักย์ไฟฟ้าที่ประมาณ -0.75 โวลต์ โดยพบว่าฟิล์มที่ผ่านขั้นตอนการรีดิวซ์ที่ต่างกันคือ โซเดียมโบโรไฮไดรด์ (เส้นสีแดง) และ ไดเมทิลเอมีนบอเรน (เส้นสีฟ้า) ต่างให้ตำแหน่งศักย์ไฟฟ้าที่ไนเตรตเกิดรีดักชันใกล้เคียงกัน แต่ค่ากระแสไฟฟ้ารีดักชันที่วัดได้จากฟิล์มที่รีดิวซ์ด้วยไดเมทิลบอเรนสูงกว่า ฟิล์มที่รีดิวซ์ด้วยโซเดียมโบโรไฮไดรด์ แสดงให้เห็นว่าฟิล์มที่รีดิวซ์ด้วยไดเมทิลเอมีนบอเรนตอบสนองกับไนเตรตได้ดีกว่าหรือมีค่าความไว (sensitivity) ที่มากกว่าฟิล์มที่รีดิวซ์ด้วยโซเดียมโบโรไฮไดรด์

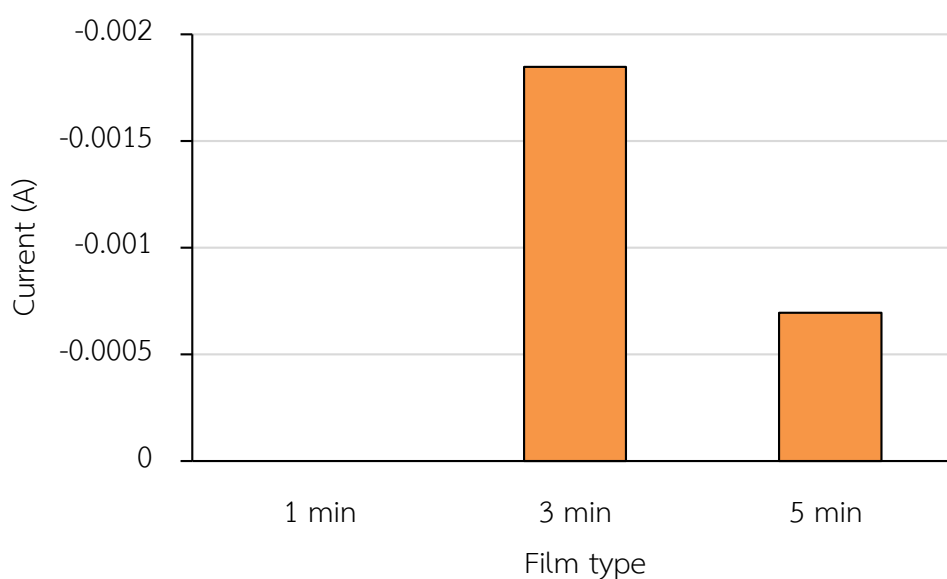


รูปที่ 4.12 ไชคลิกโวลแทมโมแกรมที่หักกระแสพื้นหลังของฟิล์มพอลิอิมิตที่ดัดแปรด้วยอนุภาคนาโนทองแดงใช้เป็นขั้วไฟฟ้าทำงาน ในสารละลายสารละลายบัฟเฟอร์ซัลฟิวริก/โซเดียมซัลเฟต ที่มีโซเดียมไนเตรตความเข้มข้น 0.1 โมลาร์ โดยฟิล์มดังกล่าวผ่านการไฮโดรไลซิสในโพแทสเซียมไฮดรอกไซด์ การแลกเปลี่ยนไอออน และการรีดิวซ์ด้วยโซเดียมโบโรไฮไดรด์ (เส้นสีฟ้า) และ ไดเมทิลเอมีนบอเรน (เส้นสีแดง)



#### 4.5.3 การหาภาวะที่เหมาะสมของฟิล์มพอลิอิมิตที่ตัดแปรด้วยอนุภาคนาโนทองแดงในการเป็นตัวตรวจวัดไนเตรต

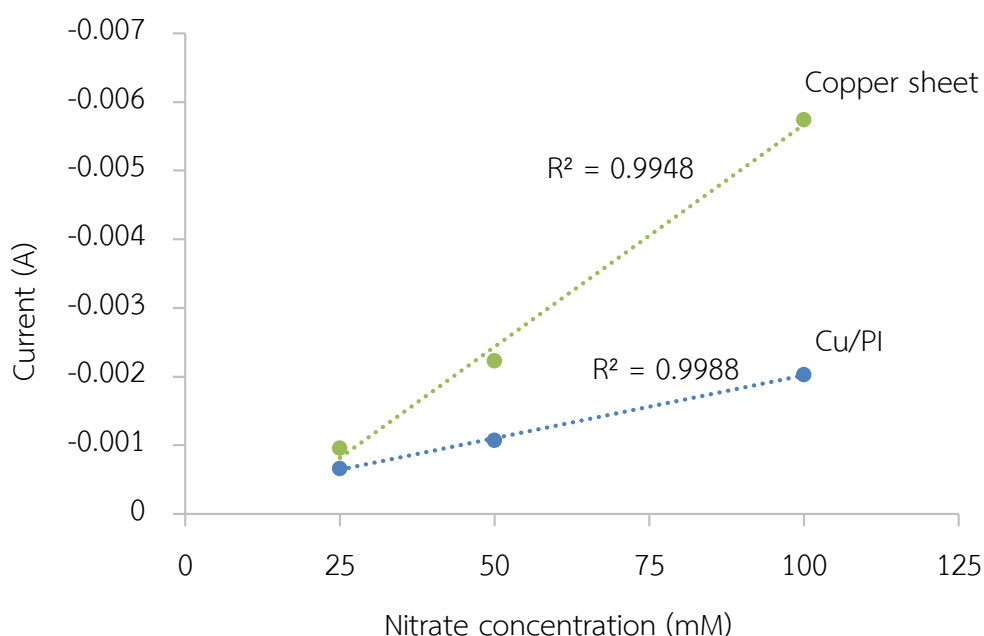
ในการหาภาวะของฟิล์มพอลิอิมิตที่ตัดแปรด้วยอนุภาคนาโนทองแดงที่เหมาะสมในการเป็นตัวตรวจวัดไนเตรตนั้นดูจากการตอบสนองของค่ากระแสไฟฟ้าที่วัดได้เมื่อฟิล์มไฮโดรไลซิสในเบสที่เวลาต่างๆ กัน โดยจากรูปที่ 4.13 ค่ากระแสไฟฟ้าจากปฏิกิริยารีดักชันของโซเดียมไนเตรตที่ความเข้มข้น 25 มิลลิโมลาร์ของฟิล์มที่ผ่านการไฮโดรไลซิสในเบสเป็นเวลา 3 นาที ให้ค่ากระแสไฟฟ้าสูงสุดเมื่อเทียบกับฟิล์มที่ไฮโดรไลซ์ 1 และ 5 นาที



รูปที่ 4.13 ค่ากระแสไฟฟ้าจากปฏิกิริยารีดักชันของโซเดียมไนเตรตที่ความเข้มข้น 25 มิลลิโมลาร์ โดยใช้ฟิล์มพอลิอิมิต ที่ตัดแปรด้วยอนุภาคนาโนทองแดงที่เตรียมจากการไฮโดรไลซิสในเบสโพแทสเซียมไฮดรอกไซด์เป็นเวลา 1, 3 และ 5 นาที

#### 4.5.4 การศึกษาเปรียบเทียบฟิล์มพอลิอิมิตที่ตัดแปรด้วยอนุภาคนาโนทองแดงกับแผ่นทองแดงในการใช้งานเป็นขั้วไฟฟ้าทำงาน

รูปที่ 4.14 เป็นการเทียบผลการวัดค่ากระแสไฟฟ้าของขั้วไฟฟ้าทำงานที่เป็นฟิล์มพอลิอิมิตที่ตัดแปรด้วยอนุภาคนาโนทองแดงที่เตรียมจากการไฮโดรไลซิสในเบสเป็นเวลา 5 นาที กับแผ่นโลหะทองแดง (copper sheet) ในการตรวจวัดสารละลายที่มีความเข้มข้นของไซเตียมไนเตรต 3 ความเข้มข้น ได้แก่ 25, 50 และ 100 มิลลิโมลาร์ พบว่าทั้งขั้วไฟฟ้าทำงานที่เป็นฟิล์มพอลิอิมิตที่ตัดแปรด้วยอนุภาคนาโนทองแดงและแผ่นโลหะทองแดงมีแนวโน้มของค่ากระแสที่วัดได้เพิ่มขึ้นเมื่อความเข้มข้นของไซเตียมไนเตรตเพิ่มขึ้นเป็นเส้นตรงโดยมีค่า  $R^2$  เท่ากับ 0.9988 และ 0.9948 ตามลำดับ โดยความชันของเส้นตรงที่ได้ของแผ่นโลหะทองแดงมีค่ามากกว่าของฟิล์มพอลิอิมิตที่ตัดแปรด้วยอนุภาคนาโนทองแดง ซึ่งแสดงถึงความไว (sensitivity) ของการตรวจวัดไนเตรตที่สูงกว่าของแผ่นโลหะทองแดง



รูปที่ 4.14 ผลการเปรียบเทียบค่ากระแสไฟฟ้าของขั้วไฟฟ้าทำงานที่เป็นพอลิอิมิต ที่ตัดแปรด้วยอนุภาคนาโนทองแดงที่ผ่านการไฮโดรไลซิสเป็นเวลา 5 นาที กับแผ่นโลหะทองแดงในสารละลายที่มีความเข้มข้นของไซเตียมไนเตรตเท่ากับ 25, 50 และ 100 มิลลิโมลาร์

## บทที่ 5

### สรุปผลการทดลอง

งานวิจัยนี้ได้เตรียมฟิล์มพอลิอิมิดที่ดัดแปรโดยอนุภาคนาโนของทองแดงจากการไฮโดรไลซิสด้วยเบส ผ่านกระบวนการแลกเปลี่ยนไอออน และรีดิวซ์เป็นโลหะทองแดงด้วยโซเดียมโบโรไฮไดรด์ หรือไดเมทิลเอมีนบอเรน เทคนิคการเลี้ยงเบนของรังสีเอ็กซ์, เทคนิคอินดักทีฟลีคัปเปิลพลาสมา-ออฟติเคิลอิมิสชันสเปกโทรสโกปี, จุลทรรศนศาสตร์อิเล็กตรอนแบบส่องผ่าน และจุลทรรศนศาสตร์อิเล็กตรอนแบบส่องกราดแสดงข้อมูลยืนยันในการเตรียมฟิล์มดังกล่าว ผลการวิเคราะห์ด้วยเทคนิคอินดักทีฟลีคัปเปิลพลาสมา-ออฟติเคิลอิมิสชันสเปกโทรสโกปีระบุว่า ปริมาณของโลหะทองแดงที่อยู่บนฟิล์มพอลิอิมิดขึ้นกับระยะเวลาในการไฮโดรไลซิสฟิล์มในเบส ซึ่งฟิล์มที่รีดิวซ์ด้วยไดเมทิลเอมีนบอเรนวัดค่ากระแสไฟฟ้ารีดักชันได้สูงกว่าฟิล์มที่รีดิวซ์ด้วยโซเดียมโบโรไฮไดรด์ และยังพบว่าประสิทธิภาพทางการตรวจวัดในเตรตผ่านปฏิกิริยารีดักชันเชิงเคมีไฟฟ้าของฟิล์มพอลิอิมิดที่ดัดแปรโดยอนุภาคของทองแดงในสารละลายบัฟเฟอร์ pH 3 นั้นพบว่าฟิล์มที่เตรียมผ่านการไฮโดรไลซิส 3 นาที ให้ค่ากระแสไฟฟ้ารีดักชันได้สูงที่สุด เมื่อเทียบกับฟิล์มที่ผ่านการไฮโดรไลซิส 1 และ 5 นาที

ภาควิชาเคมี  
คณะวิทยาศาสตร์  
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

## เอกสารอ้างอิง

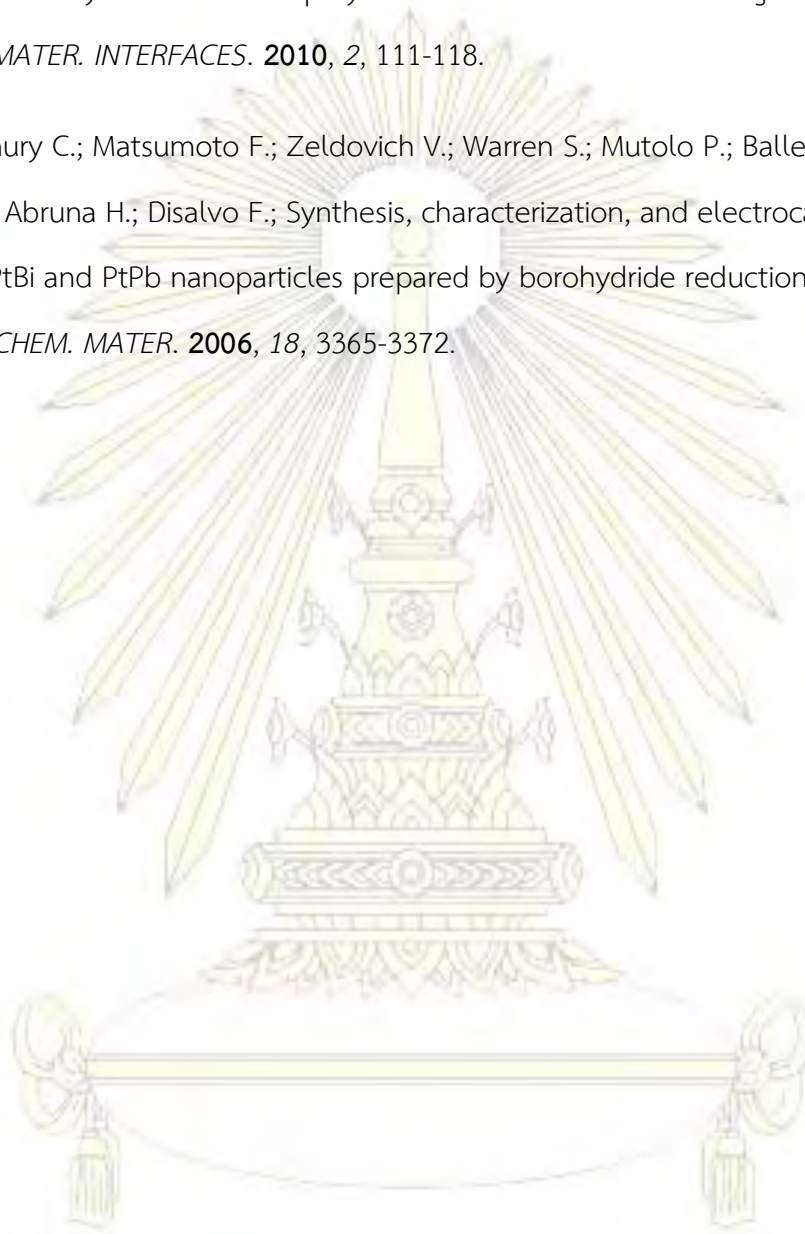
- [1] Progress on sanitation and drinking water [http://www.who.int/water\\_sanitation\\_health/monitoring/en](http://www.who.int/water_sanitation_health/monitoring/en) สืบค้นข้อมูลเมื่อ 12 มกราคม 2559
- [2] Gentle B.S.; Ellis P.S.; Grace M.R.; McKelvie L.D.; Flow analysis methods for the direct ultra-violet spectrophotometric measurement of nitrate and total nitrogen in freshwaters. *ANAL. CHIM. ACTA.* **2011**, *704*, 116-122.
- [3] Garcia R.E.; Corzo A.; Papaspyrou S.; A fast and direct spectrophotometric method for the sequential determination of nitrate and nitrite at low concentrations in small volumes. *MAR. CHEM.* **2014**, *162*, 30-36.
- [4] Siddiqui M.R.; Wabaidur S.M.; AlOthman Z.A.; Rafiquee M.Z.A.; Rapid and sensitive method for analysis of nitrate in meat samples using ultra performance liquid chromatography–mass spectrometry. *SPECTROCHIMICA ACTA MOL BIO SPECTROS*, **2015**, *151*, 861-866.
- [5] Kodamatani H.; Yamazaki S.; Saito K.; Tomiyasu T.; Komatsu Y.; Selective determination method for measurement of nitrite and nitrate in water samples using high-performance liquid chromatography with post-column photochemical reaction and chemiluminescence detection. *J. CHROMATOGR. A.* **2009**, *1216*, 3163-3167.
- [6] Ozguluer T.; Ozdurak B.; Dogan H.O.; Electrochemical reduction of nitrate on graphene modified copper electrodes in alkaline media. *J. ELECTROANAL. CHEM.* **2013**, *699*, 1-5.
- [7] Bouzek K.; Paidar M.; Sadilkova A.; Bergmann H.; Electrochemical reduction of nitrate in weakly alkaline solution. *J. APPL. ELECTROCHEM.* **2001**, *31*, 1185-1193.



- [8] Mahmoudian M.R.; Alias Y.; Basirun W.J.; Woi P.M.; Jamali-Sheini F.; Sookhakian M.; Silakhori M.; A sensitive electrochemical nitrate sensor based on polypyrrole coated palladium nanoclusters. *J. ELECTROANAL. CHEM.* **2015**, *751*, 30-36.
- [9] Li Y.; Sun J.; Bian C.; Tong J.; Xia S.; Electrodeposition of copper nano-cluster at a platinum microelectrode for trace nitrate determination. *PROCEDIA ENG.* **2010**, *5*, 339-342.
- [10] Dhanya S.; Saumya V.; Rao T.P.; Synthesis of silver nanoclusters, characterization and application to trace level sensing of nitrate in aqueous media. *ELECTROCHIM. ACTA.* **2013**, *102*, 299-305.
- [11] Dima G.E.; Vooyo de A.C.A.; Koper M.T.M.; Electrocatalytic reduction of nitrate at low concentration on coinage and transition-metal electrodes in acid solutions. *J. ELECTROANAL. CHEM.* **2003**, *554-555*, 15-23.
- [12] Cirmi D.; Aydin R.; Koleli F.; The electrochemical reduction of nitrate ion on polypyrrole coated copper electrode. *J. ELECTROANAL. CHEM.* **2015**, *736*, 101-106.
- [13] Gamboa J.; Pena R.; Paixao T.; Bertotti M.; A renewable copper electrode as an amperometric flow detector for nitrate determination in mineral water and soft drink samples. *TALANTA.* **2009**, *80*, 581-585.
- [14] Stortini A.M.; Moretto L.M.; Mardegan A.; Ongaro M.; Ugo P.; Arrays of copper nanowire electrodes: Preparation, characterization and application as nitrate sensor. *SENSOR ACTUAT B CHEM.* **2015**, *207*, 186-192.
- [15] Paixao T.; Cardoso J.; Bertotti M.; Determination of nitrate in mineral water and sausage samples by using a renewable in situ copper modified electrode. *TALANTA.* **2007**, *71*, 186-191.

- [16] Yu L.; Zhang Q.; Xu Q.; Jin D.; Jin G.; Li K.; Hu X.; Electrochemical detection of nitrate in PM<sub>2.5</sub> with a copper-modified carbon fiber micro-disk electrode. *TALANTA*. **2015**, *143*, 245-253.
- [17] Gutes A.; Carraro C.; Maboudian R.; Nitrate amperometric sensor in neutral pH based on Pd nanoparticles on epoxy-copper electrodes. *ELECTROCHIM. ACTA*. **2013**, *103*, 38-43.
- [18] Akamatsu K.; Ikeda S.; Nawafune H.; Site-selective direct silver metallization on surface-modified polyimide layers. *LANGMUIR*. **2003**, *19*, 10366-10371.
- [19] Akamatsu K.; Ikeda S.; Nawafune H.; Deki S.; Surface modification-based synthesis and microstructural tuning of nanocomposite layers: monodispersed copper nanoparticles in polyimide resins. *CHEM. MATER*. **2003**, *15*, 2488-2491.
- [20] Ikeda S.; Yanagimoto H.; Akamatsu K.; Nawafune H.; Copper/polyimide heterojunctions: controlling interfacial structures through an additive-based, all-wet chemical process using ion-doped precursors. *ADV. FUNCT. MATER*. **2007**, *17*, 889-897.
- [21] Liaw D.J.; Wang K.L.; Huang Y.C.; Lee K.R.; Lai J.Y.; Ha C.S.; Advanced polyimide materials: Syntheses, physical properties and applications. *PROG. POLYM. SCI*. **2012**, *37*, 907-974.
- [22] Zheng J.U.; Jadhav A.P.; Song G.; Kim C.W.; Kang Y.S.; Cu and Cu<sub>2</sub>O films with semi-spherical particles grown by electrochemical deposition. *THIN SOLID FILMS*. **2012**, *524*, 50-56.
- [23] Ruangsariyanon R.; Akamatsu K.; Vanalabhpattana P.; Development of platinum-base catalysts on polyimide films for alcohol electro-oxidation. *PACCON 2015 PROC*. **2015**, 455-457.

- [24] Mu S.; Wu D.; Wang Y.; Wu Z.; Yang X.; Yang W.; Fabrication of nickel oxide nanocomposite layer on a flexible polyimide substrate via ion exchange technique. *ACS APPL. MATER. INTERFACES*. **2010**, *2*, 111-118.
- [25] Roychowdhury C.; Matsumoto F.; Zeldovich V.; Warren S.; Mutolo P.; Ballesteros M.; Wiesner U.; Abruna H.; Disalvo F.; Synthesis, characterization, and electrocatalytic activity of PtBi and PtPb nanoparticles prepared by borohydride reduction in methanol. *CHEM. MATER.* **2006**, *18*, 3365-3372.



ภาควิชาเคมี  
คณะวิทยาศาสตร์  
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

### ประวัติผู้วิจัย

นายศุภกิจ ทับไกร เกิดเมื่อวันที่ 31 สิงหาคม พ.ศ. 2536 ที่จังหวัดสมุทรสาคร สำเร็จการศึกษาในชั้นระดับมัธยมศึกษาตอนปลายแผนกวิทยาศาสตร์-คณิตศาสตร์ ที่โรงเรียนสายปัญญา รั้งสิต จังหวัดปทุมธานี และเข้าศึกษาต่อในหลักสูตรวิทยาศาสตรบัณฑิต ภาควิชาเคมี คณะวิทยาศาสตร์ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย เมื่อปีการศึกษา 2555 ที่อยู่ที่สามารถติดต่อได้คือ 32/100 หมู่ 9 ถนนพหลโยธิน ตำบลคลองหนึ่ง อำเภอคลองหลวง จังหวัดปทุมธานี รหัสไปรษณีย์ 12120



ภาควิชาเคมี  
คณะวิทยาศาสตร์  
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย