

แกรฟีน ตอนที่ 1: การสังเคราะห์คาร์บอนรูปแบบใหม่

Graphene (Part 1): Synthesis of a new carbon allotrope

วิศณุสรรค์ ชาทิอารยะวดี¹

Widsanusan Chartarrayawadee¹

บทคัดย่อ

แกรฟีนจัดเป็นวัสดุคาร์บอนรูปแบบใหม่ซึ่งเพิ่งถูกค้นพบอย่างเป็นทางการเมื่อไม่นานมานี้ โดยนักวิทยาศาสตร์สองท่านจากมหาวิทยาลัยแมนเชสเตอร์ ประเทศสหราชอาณาจักร ได้แก่ อังเดร ไกม์ และคอนสแตนติน โนโวเชลอฟ ซึ่งส่งผลให้นักวิทยาศาสตร์ทั้งสองท่านได้รับรางวัลโนเบลสาขาฟิสิกส์จากราชบัณฑิตยสถานด้านวิทยาศาสตร์แห่งสวีเดน ในปี 2010 แกรฟีนมีอยู่รูปแบบต่างไปจากวัสดุคาร์บอนชนิดอื่นๆ เช่น แกรไฟต์ เพชร ท่อนาโนคาร์บอนและฟูลเลอรีน ซึ่งส่งผลให้เกิดความแตกต่างในสมบัติทางกายภาพและทางเคมี รูปแบบการจัดเรียงตัวของคาร์บอนอะตอมในแกรฟีนมีความคล้ายคลึงกับกับรังผึ้งหรือตาข่ายของกรงไก่และมีความหนาเพียงชั้นอะตอมเดียวเท่านั้นซึ่งเดิมนักวิทยาศาสตร์มีความเชื่อว่าวัสดุที่มีความหนาเพียงชั้นอะตอมเดียวไม่มีอยู่จริงบนโลกใบนี้ สำหรับแกรฟีนในเมืองไทยยังเป็นเรื่องใหม่และมีผู้ทำวิจัยในด้านนี้ไม่มากนัก การทบทวนบทความนี้จึงเป็นการเปิดโลกทัศน์ใหม่เกี่ยวกับแกรฟีนให้กับนักวิจัยและผู้สนใจ การทบทวนบทความในตอนที่ 1 จะกล่าวถึงการสังเคราะห์แกรฟีนเพื่อให้เข้าใจถึงที่มาและวิธีการของการสังเคราะห์ก่อนเข้าสู่ตอนที่ 2 ซึ่งเกี่ยวข้องกับสมบัติของแกรฟีนและการประยุกต์ใช้

คำสำคัญ: แกรฟีน, การสังเคราะห์, วัสดุคาร์บอน

Abstract

Graphene is a new form of carbon which was recently discovered by two scientists, Andre Geim and Konstantin Novoselov, working at the University of Manchester, UK. For this discovery they were awarded the 2010 Nobel Prize in Physics from the Royal Swedish Academy of Sciences. Although graphene is an allotrope of carbon, it has quite different physical and chemical properties from other carbon allotropes such as graphite, diamond, carbon nanotubes and fullerene. Graphene consists of a single layer of carbon atoms arranged in a honeycomb or chicken wire network which had previously been thought not to exist. However, now that its unique structure and properties have been highlighted, graphene is attracting increasing research interest worldwide. In Part 1 of this review article, the history and methodology of graphene development are

¹ ภาควิชาเคมี คณะวิทยาศาสตร์ มหาวิทยาลัยพะเยา จังหวัดพะเยา 56000

¹ Department of Chemistry, School of Science, University of Phayao, Phayao Province 56000

E-mail: widsanusan.ch@up.ac.th, widsanusan@hotmail.com

Received: 1 October 2012; Accepted: 1 April 2013

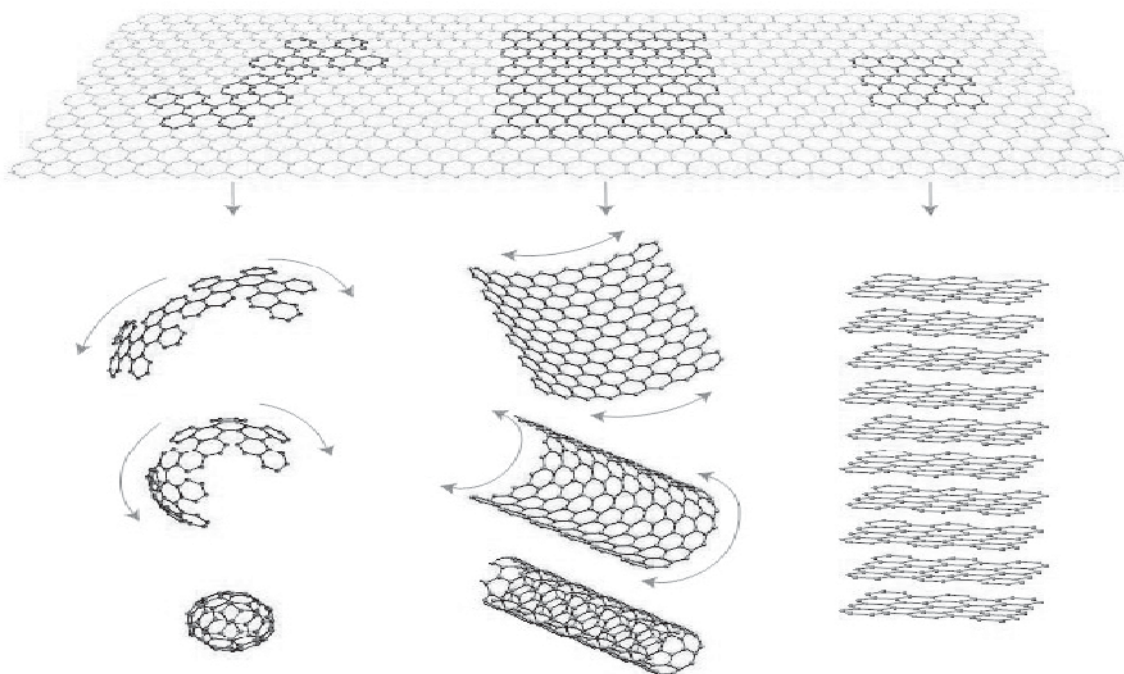
described, while the subsequent Part 2 will describe its properties and applications. It is hoped that this review will be of both general interest to the casual reader and of more specific interest to those interested in entering this field.

Keywords: Graphene, synthesis, carbon materials

บทนำ

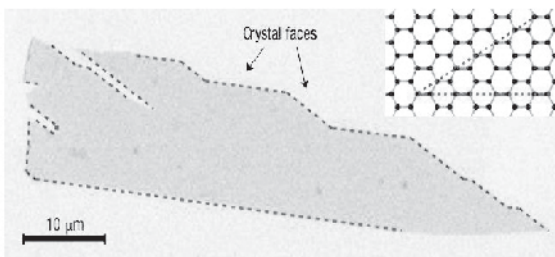
หากกล่าวถึง แกรไฟต์ (graphite) เพชร (diamond) ท่อนาโนคาร์บอน (carbon nanotubes) และฟูลเลอรีน (fullerene) หลายคนคงคุ้นเคยกับคำเหล่านี้เป็นอย่างดี โดยทั้งหมดจัดเป็นอัญรูป (allotrope) ของคาร์บอนซึ่งมีการจัดเรียงตัวในรูปแบบต่างๆ แต่เมื่อไม่นานมานี้ นักวิทยาศาสตร์ทั่วโลกต่างให้ความสนใจกับวัสดุคาร์บอนชนิดใหม่ที่มีชื่อว่าแกรฟีน (graphene) แกรฟีนมีการจัดเรียงตัวของคาร์บอนอะตอมแบบหกเหลี่ยม คล้ายกับวงแหวนเบนซีนต่อเนื่องกันไปโดยมีรูปแบบคล้ายกับรังผึ้งหรือตาข่ายของกรงไก่ แกรฟีนมีความหนาเพียงชั้นอะตอมเดียวเท่านั้นซึ่งขัดกับความเชื่อของ

นักวิทยาศาสตร์ในสมัยก่อนที่มีความเชื่อว่าวัสดุที่มีความหนาเพียงชั้นอะตอมเดียวไม่มีอยู่จริงและเป็นไปไม่ได้ในทางปฏิบัติที่จะสร้างวัสดุที่มีความหนาเพียงชั้นอะตอมเดียวขึ้นมาได้ ดังนั้นแกรฟีนจึงเป็นวัสดุที่จะมาหักล้างความเชื่อเก่าๆ ทั้งปวง แกรฟีนเป็นวัสดุคาร์บอนแบบ 2 มิติ (Two-Dimensional, 2D) ซึ่งถือได้ว่าเป็นต้นกำเนิดของวัสดุคาร์บอนในแบบ 0 มิติ 1 มิติ และ 3 มิติ ดังแสดงในภาพที่ 1 จะเห็นได้ว่าหากเราห่อแกรฟีนให้เป็นลูกกลมๆ เราจะได้วัสดุคาร์บอนแบบ 0 มิติที่เรียกว่าฟูลเลอรีน เมื่อเราม้วนแกรฟีนเป็นรูปทรงกระบอกจะได้วัสดุคาร์บอนแบบ 1 มิติ ที่เรียกว่าท่อนาโนคาร์บอนและหากเราซ้อนแกรฟีนเป็นชั้นๆ เราจะได้วัสดุคาร์บอนแบบ 3 มิติที่เรียกว่าแกรไฟต์



ภาพที่ 1 แกรฟีนจัดเป็นวัสดุคาร์บอนแบบ 2 มิติ (Two-Dimensional, 2D) ซึ่งเป็นต้นกำเนิดของวัสดุคาร์บอนในแบบ 0 มิติ 1 มิติ และ 3 มิติ โดยการห่อเป็นทรงกลม ม้วนเป็นทรงกระบอกและซ้อนกันเป็นชั้นๆ ซึ่งจะได้ฟูลเลอรีน ท่อนาโนคาร์บอนและแกรไฟต์ตามลำดับ [1]

แกรฟีนถูกค้นพบอย่างเป็นทางการครั้งแรกในปี 2004 โดยนักวิทยาศาสตร์สองท่านจากมหาวิทยาลัยแมนเชสเตอร์ (University of Manchester) ประเทศสหราชอาณาจักร ได้แก่ อังเดร ไกม์ (Andre Geim) และคอนสแตนติน โนโวเซลอฟ (Konstantin Novoselov) ทั้งคู่เป็นอาจารย์และลูกศิษย์ซึ่งทำวิจัยร่วมกันโดยเลือกใช้วัสดุอย่างง่ายซึ่งก็คือเทปกาวหรือ สก๊อตช์เทปแปะลงบนแกรไฟต์ (Highly Oriented Pyrolytic Graphite, HOPG) [1, 2] เมื่อดึงเทปกาวออกจะพบว่าแกรไฟต์บางส่วนหลุดติดขึ้นมากับเทปกาวด้วยและเมื่อเราแปะเทปกาวลงไปใหม่และทำซ้ำกันไปเรื่อยๆ แผ่นแกรไฟต์จะค่อยๆ บางลงจนสุดท้ายเราจะได้แผ่นของคาร์บอนอะตอมที่มีความหนาเพียงชั้นอะตอมเดียวที่มีชื่อว่าแกรฟีนนั่นเอง (ภาพที่ 2)



ภาพที่ 2 รูปแผ่นแกรฟีนขนาดใหญ่จากกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด (Scanning Electron Microscopy, SEM) จุดสังเกตที่น่าสนใจอย่างหนึ่งคือ ที่ขอบของแกรฟีนสามารถเกิดขึ้นได้ 2 ลักษณะคือ ซิกแซก (zigzag) และ อาร์มแชร์ (armchair) (แสดงโดยเส้นประสีน้ำเงินและสีแดงตามลำดับ) ซึ่งส่งผลต่อสมบัติความเป็นตัวนำหรือสารกึ่งตัวนำ [1] และจะได้กล่าวถึงต่อไปในบทความตอนที่ 2

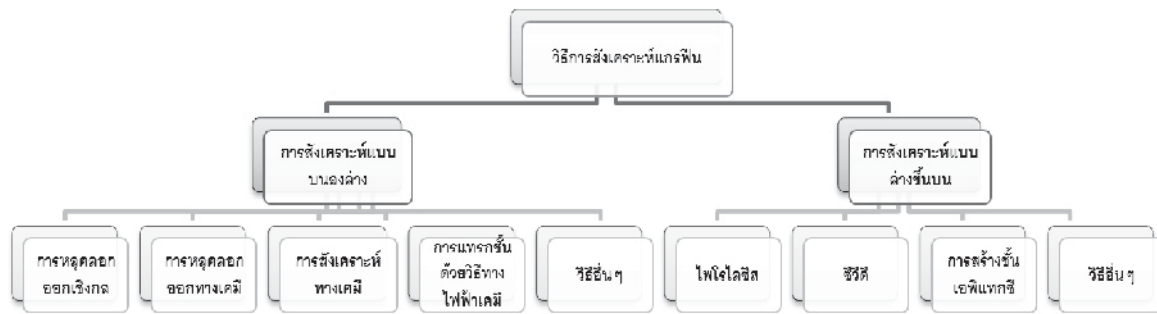
วิธีการนี้ถูกเรียกว่า Exfoliation method ซึ่งคำว่า Exfoliation หมายถึงการหลุดลอกออกเป็นแผ่นเหมือนกับที่เราใช้เทปกาวลอกแกรฟีนออกมาเป็นแผ่นจากแกรไฟต์นั่นเอง บางครั้งวิธีการนี้ก็ถูกเรียกว่า วิธีลอกด้วยสก๊อตช์เทป (scotch tape method หรือ drawing method) จากการค้นพบที่สำคัญนี้เองทำให้

นักวิทยาศาสตร์ทั้งสองท่านได้รับรางวัลโนเบลจากราชบัณฑิตยสถานวิทยาศาสตร์แห่งสวีเดน (The Royal Swedish Academy of Sciences) ในปี 2010 อย่างไรก็ตามแกรฟีนที่สังเคราะห์ได้จากวิธีการนี้มีปริมาณน้อยมากซึ่งไม่เพียงพอต่อการนำไปใช้งาน โดยเฉพาะในระดับอุตสาหกรรม

แกรฟีนสังเคราะห์ได้อย่างไร?

เราสามารถแบ่งการสังเคราะห์แกรฟีนออกเป็น 2 วิธีการใหญ่ๆ [3] คือการสังเคราะห์จากใหญ่ไปเล็กหรือบนลงล่าง (top-down) และการสังเคราะห์จากเล็กไปใหญ่หรือล่างขึ้นบน (bottom-up) ดังแสดงในภาพที่ 3 สำหรับการสังเคราะห์แกรฟีนในบทความตอนที่ 1 ได้รวบรวมวิธีการสังเคราะห์ไว้ดังนี้

1. การหลุดลอกออกด้วยวิธีการเชิงกล (Mechanical exfoliation)
2. การหลุดลอกออกด้วยวิธีทางเคมี (Chemical exfoliation)
3. การสังเคราะห์ทางเคมี (Chemical synthesis)
4. การแทรกชั้นด้วยวิธีทางไฟฟ้าเคมี (Electrochemical intercalation)
5. ไพโรไลซิสของโซเดียมเอทอกไซด์ (Pyrolysis of sodium ethoxide)
6. การเปิดผนังท่อนาโนคาร์บอน (Unzipping of nanotubes)
7. การสังเคราะห์ด้วยเทคนิคที่ซีวีดี (Thermal Chemical Vapor Deposition, TCVD) และพลาสมาซีวีดี (Plasma-Enhanced Chemical Vapor Deposition, PECVD)
8. การสร้างชั้นเอพิแทกซ์บนซิลิคอนคาร์ไบด์ (Epitaxial growth of graphene on SiC surface)
9. การสังเคราะห์ด้วยวิธีอื่นๆ

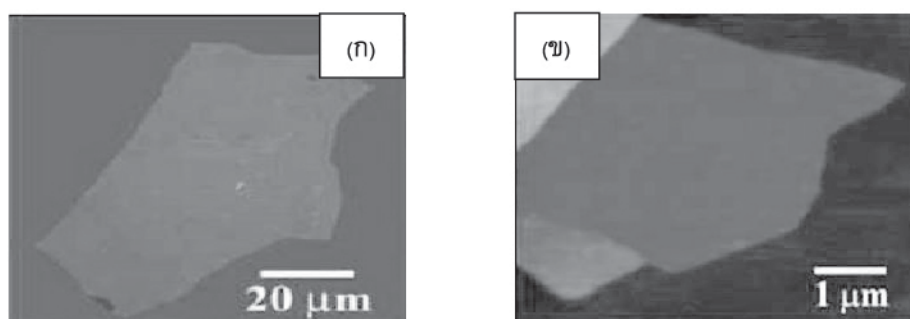


ภาพที่ 3 ไดอะแกรมแสดงวิธีการสังเคราะห์แกรฟีน

1. การหลุดลอกออกด้วยวิธีการเชิงกล (Mechanical exfoliation)

ตามที่ได้กล่าวมาแล้วข้างต้นว่าแกรไฟต์เกิดจากชั้นของแกรฟีนวางซ้อนทับกันและยึดกันด้วยแรงระหว่างโมเลกุลอย่างอ่อนแวนเดอร์วาลส์ (Van Der Waals forces) จากการศึกษพบว่าระยะห่างระหว่างชั้นของแกรฟีนเท่ากับ $3.34 \text{ \AA}$ พลังงานพันธะระหว่างชั้นแกรฟีนมีค่าเท่ากับ 2 eV/nm^2 และแรงที่ต้องใช้ในการแยกชั้นแกรฟีนออกจากแกรไฟต์มีค่าประมาณ $300 \text{ nN/}\mu\text{m}^2$ [4] ในปี 1999 Lu และคณะ [5] เสนอการแยกชั้นแกรไฟต์ (HOPG) ด้วยวิธีการเชิงกลโดยใช้ปลายหัวอ่านของกล้องจุลทรรศน์แรงอะตอม (Atomic Force Microscopy, AFM) แกรไฟต์ที่แยกออกมาได้เป็นแกรไฟต์ชั้นบางๆ และสามารถถ่ายโอนลงบนตัวรองรับ (substrate) ซิลิคอน (Si(001)) ได้ งานวิจัยนี้ได้รับความสนใจเป็นอย่างมากเนื่องจากสามารถแยกแกรไฟต์ออกมาเป็นชั้นบางๆ ได้เป็น

ผลสำเร็จซึ่งอาจนำไปพัฒนาต่อยอดเพื่อสร้างอุปกรณ์ (device fabrication) ใหม่ ๆ ได้อย่างไรก็ตามการผลิตแกรฟีนซึ่งมีความหนาเพียงชั้นอะตอมเดียวได้ถูกรายงานขึ้นเป็นครั้งแรกในปี 2004 [2] โดยการใช้เทปกาวลอกกราฟีนออกจากแกรไฟต์ด้วยวิธีการเชิงกลดังที่ได้กล่าวมาแล้วข้างต้นและถ่ายโอนลงบนตัวรองรับซิลิคอนดังแสดงในภาพที่ 4 แรงยึดเหนี่ยวระหว่างชั้นแกรฟีนกับตัวรองรับซิลิคอนจัดเป็นแรงแวนเดอร์วาลส์และ/หรือแรงแคปิลลารี [3] อย่างไรก็ตามข้อเสียของวิธีการนี้คือ (i) แกรฟีนที่ผลิตได้มีปริมาณน้อยมากซึ่งอาจเพียงพอสำหรับงานวิจัยที่ต้องการแกรฟีนในปริมาณน้อยๆ แต่ไม่เพียงพอสำหรับงานวิจัยที่จำเป็นต้องมีการสร้างอุปกรณ์หรือนำไปใช้งานในระดับอุตสาหกรรม (ii) แกรฟีนที่ได้ไม่ใช่แกรฟีนที่มีจำนวนชั้นเพียงชั้นเดียวทั้งหมดแต่ยังคงมีแกรฟีนที่มีจำนวนชั้นหลายชั้น (แกรไฟต์) ปะปนอยู่ด้วย (iii) โอกาสที่จะได้แกรฟีนที่มีโครงสร้างคล้ายกันมีอยู่น้อยมาก

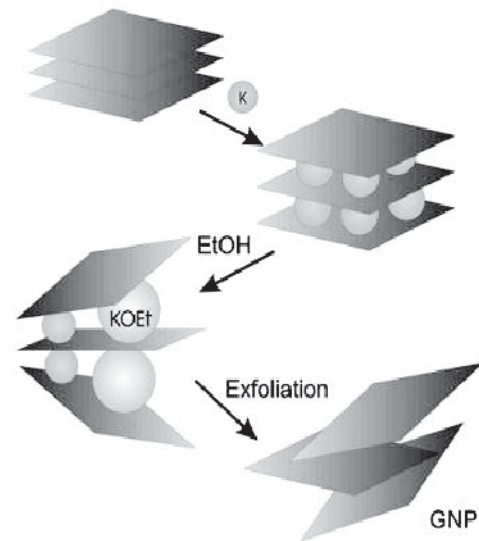


ภาพที่ 4 (ก) แสดงแกรฟีนซึ่งมีจำนวนชั้น 2-3 ชั้นและมีความหนาประมาณ 3 นาโนเมตรภายใต้แสงขาวปกติบนซิลิคอนเวเฟอร์โดยใช้วิธีการลอกด้วยสกอตช์เทป (ข) แกรฟีนชั้นเดียวจากกล้องจุลทรรศน์แรงอะตอม ระดับสีที่ต่างกันแสดงถึงระดับความหนาที่แตกต่างกันโดยส่วนขอบบนและล่างซ้ายจะมีความหนามากกว่าส่วนอื่นเนื่องจากเกิดการพับของแผ่นแกรฟีน พื้นที่สีแดงเข้มทางขวามือคือพื้นผิวของซิลิคอนไดออกไซด์ [2]

2. การหลุดลอกออกด้วยวิธีทางเคมี (Chemical exfoliation)

การสังเคราะห์แกรฟีนด้วยวิธีการหลุดลอกออกทางเคมีจะได้แกรฟีนที่อยู่ในรูปของสารละลาย โดยหลักการของวิธีการนี้คือการใช้โลหะอัลคาไลน์เข้าไปแทรกอยู่ (intercalation) ระหว่างชั้นแกรฟีนในโครงสร้างแกรไฟต์เพื่อให้แกรฟีนแต่ละชั้นหลุดลอกเป็นแผ่นออกมา [6, 7] การใช้โลหะอัลคาไลน์ในการแยกด้วยวิธีทางเคมีมีเหตุผลอยู่ 2 ประการคือ (i) รัศมีไอออนของโลหะอัลคาไลน์มีขนาดเล็กกว่าช่องว่างระหว่างชั้นในแกรไฟต์ โลหะอัลคาไลน์จึงสามารถแทรกตัวเข้าไปอยู่ในช่องว่างระหว่างชั้นของแกรไฟต์ได้ดังแสดงในภาพที่ 5 (ii) โลหะอัลคาไลน์สามารถรวมตัวกับแกรไฟต์ได้ง่ายเกิดเป็นโครงสร้างแกรไฟต์ที่มีโลหะอัลคาไลน์แทรกชั้นอยู่ (graphite intercalated structure) โดยปริมาณของแกรไฟต์ต่อโลหะอัลคาไลน์เกิดขึ้นในอัตราส่วนที่แตกต่างกัน

ในปี 2003 Kaner และคณะ [6] เสนอการสังเคราะห์แกรฟีนด้วยวิธีการหลุดลอกออกทางเคมีเป็นครั้งแรกโดยใช้โลหะอัลคาไลน์โปแตสเซียมซึ่งสามารถเกิดเป็นสารประกอบ KC_8 ได้เมื่อทำปฏิกิริยากับแกรไฟต์ที่อุณหภูมิ $200\text{ }^{\circ}\text{C}$ ภายใต้บรรยากาศของแก๊สฮีเลียมและเมื่อทำปฏิกิริยากับเอทานอลจะเกิดการคายความร้อนซึ่งจะได้ผลิตภัณฑ์เป็นโปแตสเซียมเอทอกไซด์และแก๊สไฮโดรเจน ผลิตภัณฑ์ของแก๊สไฮโดรเจนที่ได้มีส่วนช่วยให้แกรฟีนหลุดลอกออกเป็นแผ่นได้ง่ายยิ่งขึ้น นอกจากนั้นโลหะอัลคาไลน์ชนิดอื่นๆ ได้ถูกนำมาใช้ในวิธีการนี้เช่นเดียวกัน ยกตัวอย่างเช่น ซีเซียม (Cs) และอัลลอยด์ของโซเดียมโปแตสเซียม (NaK_2 alloy) [7] ซึ่งให้ผลดีกว่ามากและปฏิกิริยาสามารถทำได้ที่อุณหภูมิห้องภายใต้ความดันบรรยากาศจึงไม่ต้องระวังเรื่องของความร้อนที่เกิดขึ้นซึ่งอาจทำปฏิกิริยากับเอทานอลและเกิดการลุกไหม้ได้ สำหรับข้อเสียของวิธีการนี้คือแกรฟีนที่ได้ไม่ใช่แกรฟีนที่บริสุทธิ์เนื่องจากยังมีแกรฟีนที่มีจำนวนชั้นหลายชั้นหรือแกรไฟต์ปะปนอยู่และปัญหาจากการตกค้างของสารเคมีนั่นเอง



ภาพที่ 5 แสดงการผลิตแกรฟีนด้วยวิธีการหลุดลอกออกทางเคมีโดยใช้โลหะอัลคาไลน์ [7]

3. การสังเคราะห์ทางเคมี (Chemical synthesis)

วิธีการนี้ถูกนำเสนอเป็นครั้งแรก โดยในปี 1962 โดย Boehm และคณะ [8] การสังเคราะห์ทางเคมีของแกรฟีนด้วยวิธีการนี้ได้รับความนิยมเป็นอย่างมากเนื่องจากมีกระบวนการที่ค่อนข้างง่ายและไม่ซับซ้อน ดังแสดงในภาพที่ 6 กล่าวคือ แกรไฟต์จะถูกออกซิไดส์ด้วยกรดแก่และออกซิแดนซ์เพื่อให้ได้แกรไฟต์ออกไซด์ (Graphite Oxide, GO) จากนั้นจึงทำการอัลตราโซนิก (sonication) เพื่อให้แกรไฟต์ออกไซด์ในแต่ละชั้นหลุดออกมาเป็นแผ่นแกรฟีนออกไซด์ซึ่งจะกระจายตัวอยู่ในเฟสของตัวทำละลายแล้วจึงทำการรีดิวซ์กลับมาเป็นแกรฟีนอีกครั้งหนึ่ง โดยปกติการสังเคราะห์แกรไฟต์ออกไซด์สามารถทำได้หลายวิธีแต่วิธีที่ได้รับความนิยมมากที่สุดคือ วิธีของฮัมเมอร์และออฟแมน (Hummers and Offeman's method) [9] ซึ่งเป็นวิธีการที่ได้รับการปรับปรุงให้มีความยุ่งยากน้อยลงและใช้เวลาสั้นกว่า กล่าวคือ ในการออกซิไดส์จะใช้แกรไฟต์ผสมกับกรดซัลฟิวริกและตัวออกซิไดส์ที่รุนแรง เช่น โซเดียมไนไตรต์และด่างทับทิม

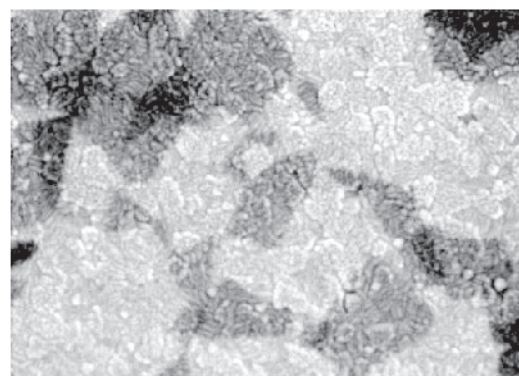


ภาพที่ 6 แสดงขั้นตอนการสังเคราะห์แกรฟีนโดยเริ่มต้นจากแกรไฟต์

เมื่อแกรไฟต์ถูกออกซิไดส์ ชั้นของแกรไฟต์จะเริ่มเปิดออกส่งผลให้ระยะห่างระหว่างชั้นเพิ่มมากขึ้น จากการทดลองพบว่าเมื่อแกรไฟต์ถูกออกซิไดส์ไป 1 ชั่วโมงระยะห่างระหว่างชั้นจะเพิ่มขึ้นเป็น $5.62 \text{ \AA}$ เมื่อเปรียบเทียบกับแกรไฟต์บริสุทธิ์ซึ่งมีระยะห่างระหว่างชั้นเท่ากับ $3.34 \text{ \AA}$ และเมื่อเพิ่มระยะเวลาเป็น 24 ชั่วโมง ระยะห่างระหว่างชั้นของแกรไฟต์จะเพิ่มสูงขึ้นถึงสองเท่าประมาณ $7.0 \text{ \AA}$ [10] นอกจากนั้นการแทรกชั้นของของเหลวที่มีขั้วเช่นไฮโดรอกไซด์เข้าไปในระหว่างชั้นของแกรไฟต์ยังเป็นการเพิ่มระยะห่างระหว่างชั้นได้อีกด้วย [8]

ข้อสังเกตประการหนึ่งสำหรับขั้นตอนการออกซิไดส์แกรไฟต์ด้วยกรดคือเมื่อเพิ่มระยะเวลาการออกซิไดส์ให้นานขึ้นซึ่งอาจเป็นการทิ้งไว้ข้ามคืน หากสังเกตด้วยตาเปล่าจะเห็นเนื้อแกรไฟต์ที่มีความละเอียดมากกว่าเมื่อเปรียบเทียบกับแกรไฟต์ที่เกิดการออกซิไดส์เพียง 1 ชั่วโมง อย่างไรก็ตามการเพิ่มระยะเวลาการออกซิไดส์ด้วยกรดอาจไม่เป็นประโยชน์ต่อการสังเคราะห์แกรฟีนด้วยวิธีการนี้มากนักเนื่องจากการออกซิไดส์ด้วยกรดส่งผลกระทบต่อความสมบูรณ์ของโครงสร้างผลึก [11] แกรฟีนที่ถูกออกซิไดส์ด้วยกรดนานกว่าจะเกิดความไม่สมบูรณ์หรือความบกพร่อง (defect) ในโครงสร้างได้มากกว่าในขณะเดียวกัน ขั้นตอนการทำอัลตราโซนิกก็จัดได้ว่าเป็นขั้นตอนสำคัญที่ช่วยให้แกรฟีนออกไซด์ในแต่ละชั้นหลุดออกจากโครงสร้างแกรไฟต์ออกไซด์ได้แต่ผลข้างเคียงประการสำคัญของการทำอัลตราโซนิกก็คือการแตกหัก (fragmentation) ของแผ่นแกรฟีนซึ่งส่งผลให้แกรฟีนออกไซด์ที่สังเคราะห์ได้มีขนาดของแผ่นที่แตกต่างกัน [12] โดยแกรฟีนที่ได้จะมีขนาดเล็กและอาจเกิดความบกพร่องในโครงสร้างผลึกได้อีกด้วย (โดยปกติแผ่นแกรฟีนที่มีขนาดใหญ่และปราศจากความบกพร่องในโครงสร้างผลึกจะมีการนำไฟฟ้าที่ดีกว่า) ภาพที่ 7

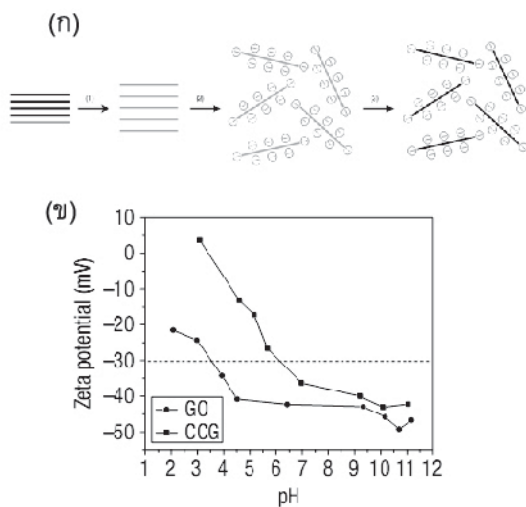
แสดงแผ่นแกรฟีนขนาดต่างๆ กันหลังจากผ่านกระบวนการอัลตราโซนิกและถูกนำไปติดบนกระจกเคลือบอินเดียมทินออกไซด์โดยวิธี Electrophoretic deposition หลังจากผ่านกระบวนการอัลตราโซนิกแล้ว แกรฟีนออกไซด์จะถูกรีดิวซ์ให้เป็นแกรฟีนด้วย ไดเมทิล ไฮดรอกซี หรือไฮดรอกซี โดยต้องใช้พอลิเมอร์หรือสารลดแรงตึงผิว (surfactant) เป็นตัวช่วยให้แกรฟีนมีความเสถียรและกระจายตัวอยู่ในตัวทำละลายได้และเกิดเป็นสารละลายคอลลอยด์ของแกรฟีนในที่สุด



ภาพที่ 7 แสดงแผ่นแกรฟีนซึ่งมีขนาดแตกต่างกันจากกระบวนการอัลตราโซนิกและทำการเคลือบติดลงบนกระจกเคลือบอินเดียมทินออกไซด์ โดยวิธี Electrophoretic deposition (ภาพโดย วิศณุสรรค์ ชาติอารยะวดี)

ในปี 2008 Li และคณะ [13] เสนอวิธีการสังเคราะห์แกรฟีนในสารละลายเอควีเอส (สารละลายที่มีน้ำเป็นตัวทำละลาย) ซึ่งไม่จำเป็นต้องใช้สารลดแรงตึงผิวหรือสารที่ทำให้เสถียร (stabilizer) ใดๆ โดยพบว่าความเสถียรของสารละลายคอลลอยด์ของแกรฟีนนอกจากจะขึ้นอยู่กับแรงทางไฟฟ้า (electrostatically stabilization) แล้วยังขึ้นอยู่กับ pH อีกด้วยดังแสดงในภาพที่ 8 จากภาพ 8(ก) เมื่อแกรไฟต์ถูกออกซิไดส์ในขั้นตอนที่ 1 จะเกิดเป็นแกรไฟต์ออกไซด์และเมื่อผ่านกระบวนการอัลตราโซนิกในขั้นตอนที่ 2 จะเกิดเป็นแกรฟีนออกไซด์ แกรฟีนออกไซด์ที่ได้มีความเสถียรและกระจายตัวอยู่ในน้ำได้เนื่องจากผลของการมีหมู่ฟังก์ชันของกรดคาร์บอกซิลิกและฟีนอลิกไฮดรอกซิลซึ่งแตกตัวได้และก่อให้เกิดประจุลบบนพื้นผิวหรือก่อให้เกิดศักย์ซีต้า (zeta potential) ดังแสดงในภาพที่ 8(ข)

นอกจากนั้นศักย์ไฟฟ้าในการทดลองนี้ยังขึ้นอยู่กับ pH อีกด้วยโดยจะมีค่าเป็นลบเพิ่มมากขึ้นตามความเป็นเบสของสารละลายคอลลอยด์ (ในงานวิจัยนี้แอมโมเนียมไฮดรอกไซด์ถูกเลือกใช้เป็นตัวปรับสภาพความเป็นเบสของสารละลายคอลลอยด์) หลังจากแกรฟีนออกไซด์ถูกรีดิวซ์ในขั้นตอนที่ 3 หมู่ฟังก์ชันของกรดคาร์บอกซิลิกจะถูกเปลี่ยนเป็นคาร์บอกซิเลตซึ่งมีประจุลบจึงทำให้สารละลายคอลลอยด์ของแกรฟีนในน้ำเสถียรอยู่ได้ด้วยแรงทางไฟฟ้า



ภาพที่ 8 (ก) แสดงแกรฟีนออกไซด์และแกรฟีนซึ่งถูกทำให้เสถียรและกระจายตัวอยู่ในน้ำได้ด้วยแรงทางไฟฟ้า (ข) ศักย์ไฟฟ้าของแกรฟีนออกไซด์และแกรฟีนซึ่งขึ้นอยู่กับ pH [13]

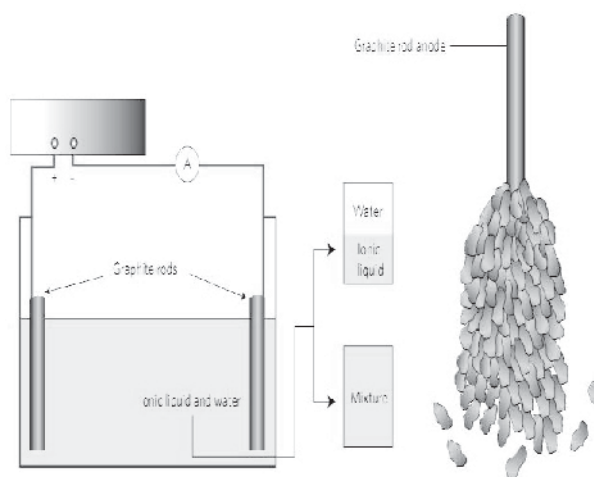
ดังที่ได้กล่าวมาแล้วข้างต้นการสังเคราะห์ทางเคมีของแกรฟีนได้รับความนิยมเป็นอย่างมากเนื่องจากสามารถทำได้ที่อุณหภูมิต่ำและมีต้นทุนไม่สูงมากนักโดยการสังเคราะห์จะเริ่มต้นจากผงคาร์บอนหรือแกรไฟต์ซึ่งมีราคาถูกและหาได้ง่าย นอกจากนั้นข้อดีของการสังเคราะห์แกรฟีนด้วยวิธีการนี้ยังสามารถตกแต่งหมู่ฟังก์ชันลงไปในแกรฟีนเพื่อให้ได้แกรฟีนที่มีหมู่ฟังก์ชัน (functionalized graphene) ตามที่ต้องการได้อีกด้วย (รายละเอียดจะได้กล่าวถึงต่อไปในตอนต่อไป) และที่มากกว่านั้นคือความเอนกประสงค์และยืดหยุ่นต่อการนำไปใช้งานได้หลากหลายรูปแบบเนื่องจากอยู่ในรูปของสารละลาย อย่างไรก็ตามข้อเสียของวิธีการนี้ก็มีอยู่เหมือนกันดังที่กล่าวคือ (i) ได้ผลผลิตในปริมาณน้อย (ii) กระบวนการรีดักชันอาจเกิดขึ้นอย่างไม่สมบูรณ์ทำ

ให้มีแกรฟีนออกไซด์หลงเหลืออยู่ในระบบซึ่งแกรฟีนออกไซด์มีสมบัติเป็นฉนวนจึงส่งผลต่อค่าการนำไฟฟ้าทำให้ค่าการนำไฟฟ้าลดลง (iii) สารเคมีที่ใช้ในกระบวนการรีดักชันมีความเป็นพิษสูง (iv) เกิดความไม่สมบูรณ์ในโครงสร้างของ แกรฟีนจากกระบวนการออกซิเดชันด้วยกรด (v) แกรฟีนที่ได้จากวิธีการนี้มีค่าการนำไฟฟ้าค่อนข้างต่ำนั่นเอง

4. การแทรกชั้นด้วยวิธีทางไฟฟ้าเคมี (Electrochemical intercalation)

หลักการสังเคราะห์แกรฟีนโดยการแทรกชั้นด้วยวิธีทางไฟฟ้าเคมีคือการให้ความต่างศักย์ที่ขั้วไฟฟ้าแอโนดซึ่งเป็นแกรไฟต์และขั้วไฟฟ้าแคโทดซึ่งอาจเป็นโลหะแพลตินัมหรือแกรไฟต์เหมือนกันกับขั้วแอโนดก็ได้ อิเล็กโตรไลต์ที่ใช้ อาจเป็นของเหลวไอออนิก (ionic liquid) ผสมกับน้ำหรือสารลดแรงตึงผิว [14,15] เมื่อทำการให้ความต่างศักย์กับขั้วไฟฟ้าแอโนดและแคโทด ของเหลวไอออนิกหรือสารลดแรงตึงผิวจะเข้าไปแทรกอยู่ระหว่างชั้นของแกรไฟต์และทำให้เกิดการหลุดลอกออกมาเป็นแผ่นแกรฟีน (graphene flakes) ซึ่งกระบวนการนี้จะเกิดขึ้นที่ขั้วแอโนด บทบาทของอิเล็กโตรไลต์ที่สำคัญอีกประการหนึ่งคือทำหน้าที่ป้องกันการจับตัวหรือเกาะกลุ่ม (agglomeration) ของแผ่นแกรฟีนภายหลังจากการหลุดลอกออกมา

ในปี 2008 Liu และคณะ [16] ทดลองให้ความต่างศักย์ 10-20 V ผ่านขั้วอิเล็กโตรดแกรไฟต์ในของเหลวไอออนิกอิมิดาโซเลียม (imidazolium ionic liquid) ดังแสดงในภาพที่ 9 แกรฟีนที่ได้สามารถเกิดพันธะโควาเลนต์กับอิมิดาโซเลียมไอออนได้โดยการแตกพันธะไพระหว่างคาร์บอน-คาร์บอนและเมื่อทำให้แห้งสามารถละลายในตัวทำละลายอะโปรติกที่มีขั้วได้อีกครั้งด้วยกระบวนการอัลตราโซนิก แกรฟีนที่ได้จากวิธีการนี้เป็นแกรฟีนที่มีหมู่ฟังก์ชันซึ่งเป็นผลมาจากอิเล็กโตรไลต์ที่เลือกใช้นั่นเอง ข้อดีของการสังเคราะห์แกรฟีนด้วยวิธีการนี้คือ มีความเป็นมิตรกับสิ่งแวดล้อม สามารถผลิตแกรฟีนได้ในปริมาณมากและมีความบริสุทธิ์สูง อย่างไรก็ตามการสังเคราะห์แกรฟีนด้วยวิธีการนี้ยังคงต้องมีการควบคุมตัวแปรต่างๆ เช่น สารเคมีที่ใช้ อุณหภูมิขณะทำการทดลองและความต่างศักย์ที่ให้กับเซลล์ไฟฟ้าเคมี

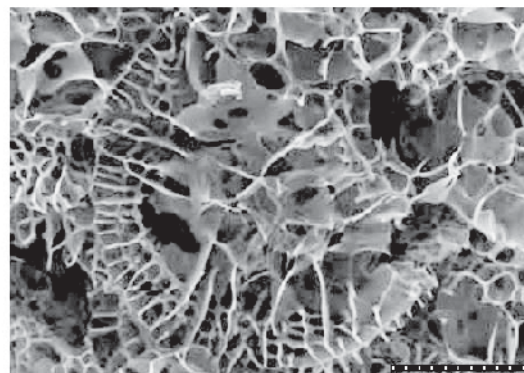


ภาพที่ 9 รูปแสดงการสังเคราะห์แกรฟีนโดยการแทรกชั้นด้วยวิธีทางไฟฟ้าเคมี แท่งแกรไฟต์ถูกใช้เป็นอิเล็กโทรดทั้งขั้วแอโนดและแคโทด ของผสมระหว่างของเหลวไอออนิกและน้ำถูกใช้เป็นอิเล็กโทรไลต์ [16, 17]

5. ไพโรไลซิสของโซเดียมเอทอกไซด์ (Pyrolysis of sodium ethoxide)

วิธีไพโรไลซิสเป็นการสังเคราะห์แกรฟีนโดยการให้ความร้อนที่อุณหภูมิสูงแก่โมเลกุลของสารประกอบไฮโดรคาร์บอนการไพโรไลซิสของโซเดียมเอทอกไซด์มีชื่อเรียกอีกชื่อหนึ่งว่ากระบวนการชัลโวเทอร์มอล (salvothermal method) ซึ่งจัดเป็นกระบวนการสังเคราะห์จากเล็กไปใหญ่หรือล่างขึ้นบนโดยกระบวนการไพโรไลซิสของโซเดียมเอทอกไซด์จะเริ่มต้นจากเอทานอลและโซเดียมซึ่งแตกต่างจากวิธีการต่างๆ ที่ได้นำเสนอไปก่อนหน้านี้ซึ่งเริ่มต้นจากแกรไฟต์เป็นหลัก วิธีไพโรไลซิสของโซเดียมเอทอกไซด์ถูกนำเสนอโดย Choucair และคณะ [18] ในปี 2008 โดยในขั้นตอนแรกจะเริ่มต้นทำการสังเคราะห์โซเดียมเอทอกไซด์จากเอทานอลและโซเดียมในอัตราส่วนต่อโมล 1:1 โดยให้ทำปฏิกิริยาในเครื่องปฏิกรณ์แบบปิดภายใต้อุณหภูมิ 220 °C เป็นเวลา 72 ชั่วโมงซึ่งจะได้ของแข็งโซเดียมเอทอกไซด์ออกมา จากนั้นจึงตามด้วยกระบวนการไพโรไลซิสและกรองภายใต้สุญญากาศแล้วจึงนำไปอบแห้งในตู้อบสุญญากาศที่อุณหภูมิ 100 °C เป็นเวลา 24 ชั่วโมง แกรฟีนที่ได้คิดเป็นปริมาณ 0.1 g/ml ของเอทานอลและมีลักษณะโครงสร้างเหมือนโฟมที่มีโพรงอยู่เป็นจำนวนมากและมีรูพรุนสูง โพรงเหล่านี้ประกอบ

ขึ้นจากแผ่นแกรฟีนรวมตัวกันอย่างหลวมๆ ดังแสดงในภาพที่ 10



ภาพที่ 10 แสดงแกรฟีนซึ่งได้มาจากการสังเคราะห์ด้วยวิธีไพโรไลซิสของโซเดียมเอทอกไซด์ [18]

ข้อดีของการสังเคราะห์แกรฟีนด้วยวิธีการนี้คือ มีต้นทุนต่ำและให้ผลผลิตในปริมาณที่มากระดับกรัม (gram scale) แต่แกรฟีนที่ได้อาจมีความไม่สมบูรณ์หรือความบกพร่องในโครงสร้างอยู่มากซึ่งส่งผลโดยตรงต่อค่าการนำไฟฟ้า จากการทดลองโดยนำผงแกรฟีนที่สังเคราะห์ได้มาอัดเป็นแผ่นขนาด 15 mm พบว่าค่าการนำไฟฟ้าที่ได้มีค่ามากกว่าถ่านหิน (charcoal) แต่น้อยกว่าแกรไฟต์ วิธีการนี้จึงได้รับความนิยมไม่มากนัก

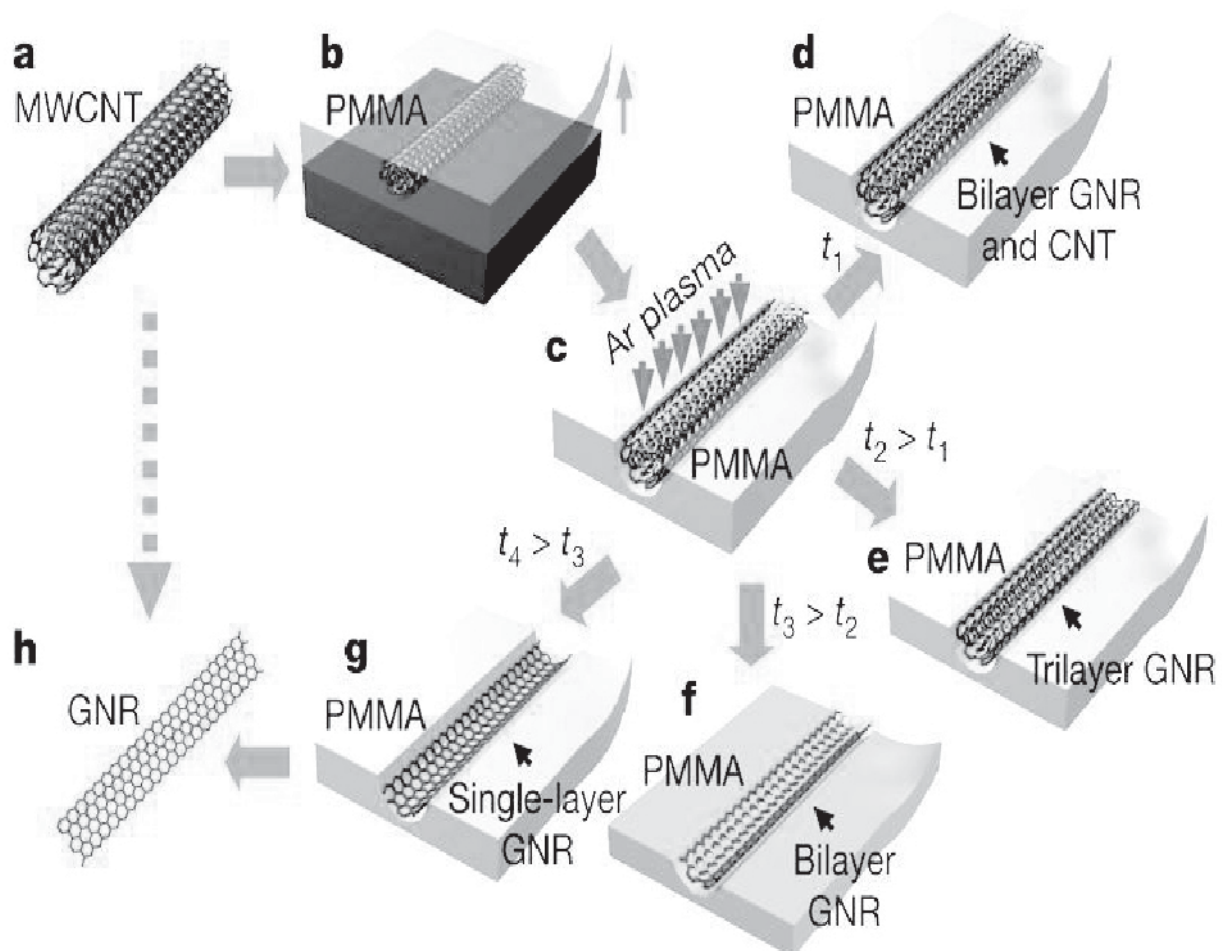
6. การเปิดผนังท่อนาโนคาร์บอน (Unzipping of nanotubes)

ในปี 2009 Cano-Marquez และคณะ [19] เสนอวิธีการเปิดผนังท่อนาโนคาร์บอนแบบหลายชั้นตามแนวแกนยาว (longitudinal unwrapping of MWNTs) เพื่อให้ได้แกรฟีนโดยใช้กระบวนการแทรกชั้นด้วยโลหะอัลคาไลน์ เช่น ลิเทียมและใช้กรดแก่เป็นตัวช่วยในกระบวนการเปิดผนังแล้วตามด้วยกระบวนการทางความร้อน (thermal treatment) อีกครั้งเพื่อช่วยให้ท่อนาโนคาร์บอนที่ยังไม่เกิดการเปิดผนังหรือเปิดผนังเพียงบางส่วนสามารถเกิดการหลุดลอกต่อไปได้ ในปีเดียวกัน Jiao และคณะ [20] ได้นำเสนอวิธีการที่ง่ายกว่าในการสังเคราะห์แกรฟีนจากท่อนาโนคาร์บอนดังแสดงในภาพที่ 11 ท่อนาโนคาร์บอนแบบหลายชั้น (MWNTs) จะถูกเตรียมในรูปของสารแขวนลอยและถูกเคลือบลงบนตัวรองรับซิลิคอนแล้วจึงทำการเคลือบแบบ

หมุนเหวี่ยง (spin coating) ด้วยโพลีเมทิลเมทาคริเลต (polymethylmethacrylate, PMMA) จากนั้นจึงนำไปอบที่อุณหภูมิ 170 °C เป็นเวลา 2 ชั่วโมง พิล์มของโพลีเมทิลเมทาคริเลตและท่อนาโนคาร์บอนที่ได้จะถูกลอกออกจากตัวรองรับซิลิคอน โดยใช้สารละลายโซเดียมไฮดรอกไซด์แล้วตามด้วยการล้างด้วยน้ำให้สะอาด จากนั้นจึงเข้าสู่กระบวนการเปิดผนังท่อนาโนคาร์บอนด้วยอาร์กอนพลาสมาและทำการกำจัดโพลีเมทิลเมทาคริเลตด้วยไอของอะซิโตน เมื่อทำการเปิดผนังท่อนาโนคาร์บอนไปเรื่อยๆ จะได้แกรฟีนนาโนริบบอน (graphene nanoribbon) ซึ่งเป็นแกรฟีนที่มีลักษณะเป็นแถบเส้นตรงยาวคล้ายกับแถบของริบบอนและมีขอบตรงดังแสดงในภาพที่ 11h

แกรฟีนนาโนริบบอนที่ได้จะมีความหนาทั้งแบบชั้นเดียวและสองถึงสามชั้นขึ้นอยู่กับระยะเวลาที่ใช้ในกระบวนการเปิดผนังด้วยอาร์กอนพลาสมา

สำหรับข้อดีของการสังเคราะห์แกรฟีนด้วยวิธีการนี้คือเป็นกระบวนการที่ง่าย ได้แกรฟีนนาโนริบบอนที่มีคุณภาพสูงและได้ผลิตภัณฑ์ในปริมาณที่มากพอสมควรแต่ยังคงต้องมีการควบคุมและปรับปรุงกระบวนการการสังเคราะห์เพื่อให้ได้แกรฟีนนาโนริบบอนที่มีโครงสร้างที่สมบูรณ์ ปราศจากความบกพร่อง นอกจากนั้นยังมีตัวแปรอีกหลายตัวที่ส่งผลต่อแกรฟีนนาโนริบบอนที่ได้ เช่น เส้นผ่านศูนย์กลางของท่อนาโนคาร์บอนและระยะเวลาที่ใช้ในการเปิดผนัง วิธีการนี้จึงจัดได้ว่ายังมีความซับซ้อนและยังต้องทำการศึกษาอีกมาก



ภาพที่ 11 แสดงกระบวนการผลิตแกรฟีนนาโนริบบอนจากท่อนาโนคาร์บอนแบบหลายชั้นด้วยกระบวนการเปิดผนังท่อนาโนคาร์บอนด้วยอาร์กอนพลาสมา [20]

7. การสังเคราะห์ด้วยเทคนิคที่ซีวีดี (Thermal Chemical Vapor Deposition, TCVD) และพลาสมาซีวีดี (Plasma-Enhanced Chemical Vapor Deposition, PECVD)

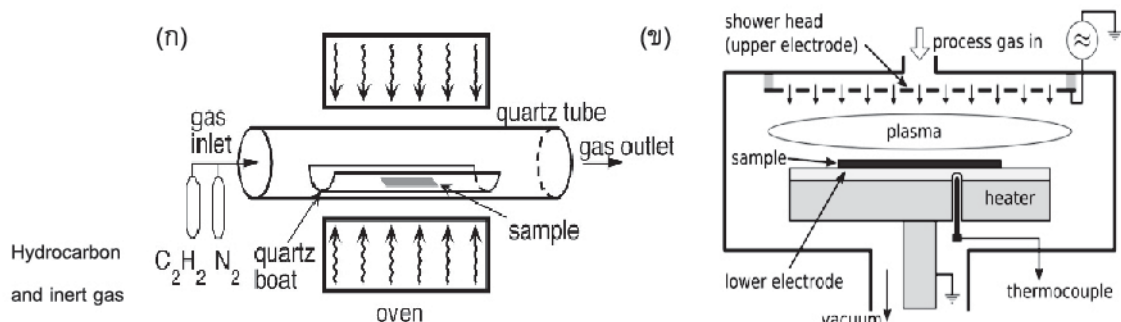
กระบวนการตกสะสมไอเชิงเคมีด้วยความร้อนหรือที่ซีวีดี (TCVD) เป็นกระบวนการทางเคมีอย่างหนึ่งซึ่งใช้ในการสร้างฟิล์มบางบนตัวรองรับโดยให้แก๊สผสมซึ่งเป็นสารประกอบไฮโดรคาร์บอนและแก๊สเฉื่อยทำปฏิกิริยากันภายใต้อุณหภูมิสูง ตัวรองรับที่จะใช้เป็นพวกโลหะและอาจมีตัวเร่งปฏิกิริยาร่วมด้วย ดังแสดงในภาพที่ 12(ก) ในกรณีที่มีการนำพลาสมาเข้ามาใช้เพื่อช่วยในการสลายตัวของสารประกอบไฮโดรคาร์บอนและลดอุณหภูมิของกระบวนการลงจะเรียกกระบวนการนี้ว่ากระบวนการตกสะสมไอเชิงเคมีเสริมด้วยพลาสมา (PECVD) ดังแสดงในภาพที่ 12(ข)

ความพยายามในการสังเคราะห์แกรฟีนด้วยเทคนิคซีวีดีเกิดขึ้นครั้งแรกในปี 2006 โดย Samoni [21] ได้ใช้โลหะ निकเกิลเป็นตัวรองรับและการบูร (camphor) เป็นสารตั้งต้นซึ่งกระบวนการสังเคราะห์ประกอบด้วยสองขั้นตอนคือ ขั้นตอนแรกการบูรจะถูกปลูกบนโลหะ निकเกิลที่อุณหภูมิ 180 °C และตามด้วยขั้นตอนที่สองคือกระบวนการไพโรไลซิสที่อุณหภูมิ 750-800 °C ภายใต้บรรยากาศของแก๊สอาร์กอนเป็นเวลา 24 ชั่วโมง แกรฟีนที่ได้เป็นแกรฟีนในแนวระนาบที่

เกิดขึ้นทั้งแบบชั้นเดียวและสองถึงสามชั้นซ้อนกันอยู่ (Planer Graphene (PG) / Planer Few Layer Graphenes (PFLG))

สำหรับการสังเคราะห์ปริมาณมากในระดับกรัม Wang และคณะ [22] ได้เสนอการสังเคราะห์แกรฟีนด้วยเทคนิคที่ซีวีดีโดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาแมกนีเซียมออกไซด์เป็นตัวช่วยภายใต้บรรยากาศของแก๊สมีเทนและอาร์กอน วิธีการนี้สามารถสังเคราะห์แกรฟีนได้มากถึง 0.05 กรัมต่อ 500 มิลลิกรัมของตัวเร่งปฏิกิริยา ข้อดีของการสังเคราะห์ด้วยวิธีการนี้คือมีต้นทุนต่ำและให้ผลผลิตสูง ส่วนข้อเสียคือแกรฟีนที่ได้จะจับตัวเกาะกันเป็นกลุ่ม และมีรอยยับ

เทคนิคที่ซีวีดียังมีประโยชน์ในแง่ของการนำมาใช้ในการปลูกฟิล์มบางของแกรฟีนบนตัวรองรับโลหะได้อีกด้วย โดย Li และคณะ [23] ได้ทำการปลูกฟิล์มของแกรฟีนบนตัวรองรับทองแดงด้วยเทคนิคที่ซีวีดีโดยใช้แก๊สผสมระหว่างมีเทนและไฮโดรเจนที่อุณหภูมิ 1000 °C ฟิล์มของแกรฟีนที่ได้เป็นแบบชั้นเดียว มีขนาด 1 ตารางเซนติเมตรและยังสามารถถ่ายโอนไปยังตัวรองรับอื่นๆ เช่น ซิลิคอนหรือแก้วได้อีกด้วย อย่างไรก็ตามฟิล์มที่สังเคราะห์ได้ยังคงมีแผ่นแกรฟีนที่มีความหนาสองถึงสามชั้นปะปนอยู่ด้วยแต่มีในปริมาณที่น้อยมาก (น้อยกว่า 5 เปอร์เซ็นต์)



ภาพที่ 12 แสดงการสังเคราะห์แกรฟีนด้วยเทคนิค (ก) ที่ซีวีดี [24] และ (ข) พลาสมาซีวีดี [25]

ในปี 2010 Vema และคณะ [26] สามารถปลูกฟิล์มของแกรฟีนที่มีขนาดใหญ่ถึง 15 เซนติเมตร x 5 เซนติเมตร (เส้นทแยงมุมประมาณ 16 เซนติเมตร) บนตัวรองรับทองแดงโดยใช้เทคนิคที่ซีวีดีแบบเดียวกันกับ Li [23] ได้เป็นผลสำเร็จ ดังแสดงในภาพที่ 13

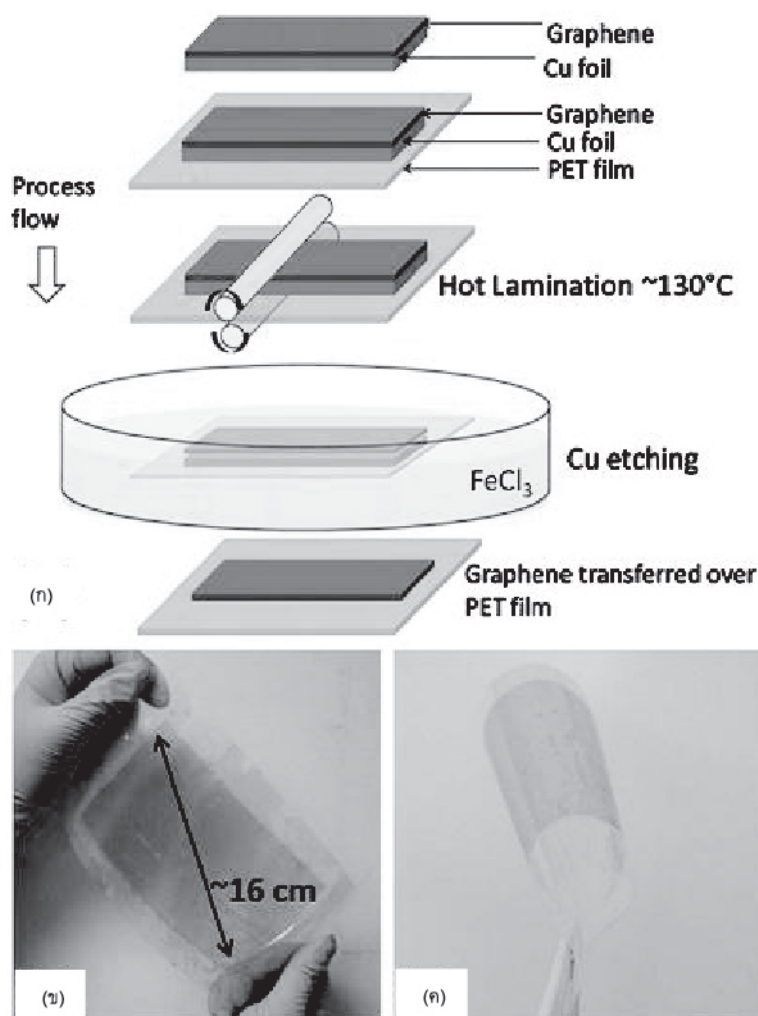
ฟิล์มของแกรฟีนที่ได้สามารถถ่ายโอนไปยังตัวรองรับที่เป็นฟิล์มพอลิเมอร์ PET (Polyethylene terephthalate) ได้อีกด้วย นอกจากนั้นยังพบว่าฟิล์ม PET/แกรฟีนที่ได้มีความยืดหยุ่นสูง สามารถโค้งงอได้และให้ค่าเปอร์เซ็นต์ที่แสงผ่านได้สูงถึง 88.80 เปอร์เซ็นต์ซึ่ง

สามารถนำไปประยุกต์ใช้เป็นตัวรองรับที่โค้งงอเข้ารูปได้ (flexible substrate) ในอุตสาหกรรมการผลิตอุปกรณ์อิเล็กทรอนิกส์ที่พับได้ (foldable electronics) และอุปกรณ์อิเล็กทรอนิกส์ (electromechanical devices) โดยสามารถผลิตได้ในปริมาณมากและมีต้นทุนต่ำ กล่าวโดยสรุปการสังเคราะห์แกรฟีนด้วยวิธีการนี้มีข้อดีคือสามารถผลิตแกรฟีนที่มีคุณภาพสูงได้ในปริมาณมากแต่ข้อเสียคือจำเป็นต้องมีการควบคุมโครงสร้าง ขนาด รูปร่างและความเป็นผลึกโดยการควบคุมตัวแปรต่างๆ ที่เกี่ยวข้องในกระบวนการสังเคราะห์

สำหรับการสังเคราะห์แกรฟีนด้วยกระบวนการตกสะสมไอเชิงเคมีเสริมด้วยพลาสติกหรือเทคนิคพีอีซีวีตินั้น

ใช้หลักการเช่นเดียวกับเทคนิคที่ซีวีดีดั่งที่ได้กล่าวมาแล้วข้างต้นเพียงแค่เพิ่มระบบพลาสติกเข้ามาเพื่อช่วยลดอุณหภูมิของระบบในกรณีที่ไม่ต้องการให้อุณหภูมิสูงมากเกินไป เทคนิคพีอีซีวีดีมีข้อดีคือ แกรฟีนที่ได้มีความบริสุทธิ์และมีความเป็นผลึกสูงและที่สำคัญคือสามารถผลิตแกรฟีนที่มีรูปแบบการจัดเรียงตัวในแนวตั้ง (vertically oriented graphene) [27-29] ได้

อย่างไรก็ดีสำหรับการผลิตฟิล์มของแกรฟีนแบบชั้นเดียวที่มีขนาดใหญ่ด้วยเทคนิคพีอีซีวีตินั้นยังคงต้องมีการศึกษารายละเอียดต่างๆ ในการสังเคราะห์อีกมาก



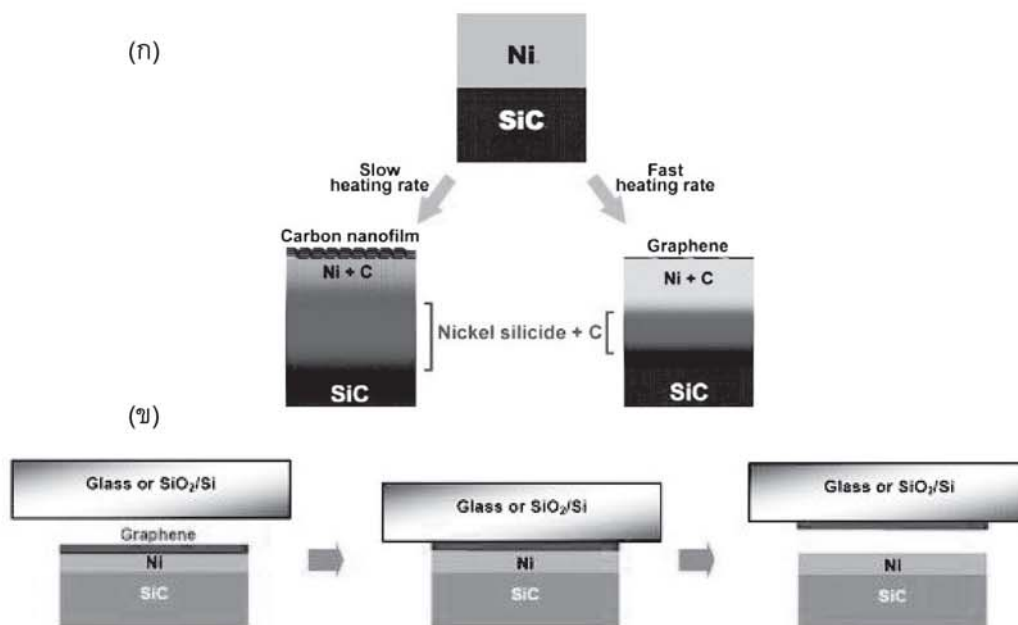
ภาพที่ 13 (ก และ ข) แสดงแกรฟีนบนตัวรองรับทองแดงโดยกระบวนการตกสะสมไอเชิงเคมีด้วยความร้อนและกระบวนการถ่ายโอนแกรฟีนไปยังไปยังฟิล์ม PET (ค) แผ่นฟิล์มโปร่งแสง PET แกรฟีนที่โค้งงอได้ [26]

8. การสร้างชั้นเอพิแทกซ์บนซิลิคอนคาร์ไบด์ (Epitaxial growth of graphene on SiC surface)

การสร้างชั้นเอพิแทกซ์บนซิลิคอนคาร์ไบด์ เป็นเทคนิคที่ได้รับความนิยมอย่างมากเนื่องจากแกรฟีนที่ผลิตได้จากวิธีนี้มีคุณภาพสูงและสามารถผลิตฟิล์มที่มีขนาดใหญ่ได้ เอพิแทกซ์มีความหมายถึงการสร้างชั้นของผลึกเดี่ยวลงบนพื้นผิวของตัวรองรับที่เป็นผลึกเดี่ยว ยกตัวอย่างเช่นการสร้างชั้นแกรฟีนที่มีความเป็นผลึกสูงบนชั้นของตัวรองรับผลึกเดี่ยวซิลิคอนคาร์ไบด์ ชั้นฟิล์มที่สร้างบนตัวรองรับนี้เรียกว่าเอพิแทกซ์ฟิล์ม (epitaxial film) หรือชั้นเอพิแทกซ์ (epitaxial Layer)

ในปี 2007 de Heer และคณะ [30] ได้สร้างชั้นเอพิแทกซ์ของแกรฟีนจำนวน 1-2 ชั้นบน 6H-SiC (0001) เวเฟอร์โดยใช้อุณหภูมิสูงเพื่อให้เกิดกระบวนการสลายตัวทางความร้อนเช่นเดียวกับ Sutter [31] ได้สร้างชั้นเอพิแทกซ์ของแกรฟีนโดยการให้ความร้อนกับซิลิคอนคาร์ไบด์ภายใต้บรรยากาศของแก๊สเฉื่อยที่หนาแน่นและอุณหภูมิสูง (annealing) เพื่อให้ซิลิคอนระเหิดออกไป จากกระบวนการเหล่านี้คร่าวๆ จะเห็นได้ว่าวิธีการสร้างชั้นเอพิแทกซ์ของแกรฟีนบนซิลิคอน

คาร์ไบด์นั้นต้องการอุณหภูมิที่สูงมากเพื่อให้เกิดการระเหิดของซิลิคอน ดังนั้น Juang และคณะ [32] จึงได้นำเสนอวิธีการสร้างชั้นเอพิแทกซ์ของแกรฟีนซึ่งใช้อุณหภูมิต่ำกว่า (ประมาณ 750 °C) โดยการสร้างชั้นเอพิแทกซ์ของแกรฟีนนั้นจะทำบนตัวรองรับซิลิคอนคาร์ไบด์ 6H-SiC (0001) ที่ถูกเคลือบด้วยฟิล์มบางของนิกเกิล เมื่อให้ความร้อนอย่างรวดเร็ว นิกเกิลจะละลายเข้าไปในชั้นของซิลิคอนคาร์ไบด์และเกิดเป็นเฟสผสมระหว่างนิกเกิลซิลิไซด์และคาร์บอน จากนั้นอะตอมของคาร์บอนจะแพร่เข้าไปสู่ฟิล์มบางของนิกเกิลและแยกตัวออกมาบนพื้นผิวของนิกเกิลในระหว่างกระบวนการเย็นตัวลงดังแสดงในภาพที่ 14(ก) วิธีของ Juang จึงเป็นวิธีที่ง่าย ให้ผลผลิตสูงและใช้อุณหภูมิต่ำกว่า นอกจากนั้นชั้นเอพิแทกซ์ของแกรฟีนที่ได้ยังสามารถถ่ายโอนไปยังตัวรองรับอื่นๆ เช่น แก้วหรือซิลิคอนไดออกไซด์/ซิลิคอนไดออกไซด์อีกด้วย (ภาพที่ 14 (ข)) กล่าวโดยสรุปข้อดีของวิธีการสร้างชั้นเอพิแทกซ์คือให้ผลผลิตสูง ได้แกรฟีนที่มีคุณภาพดีและสามารถถ่ายโอนฟิล์มที่ได้ไปยังตัวรองรับอื่นๆ ได้ แต่ข้อเสียคือ อุณหภูมิที่ใช้ค่อนข้างสูงและตัวรองรับมีราคาแพงนั่นเอง



ภาพที่ 14 (ก) รูปแสดงกลไกการเกิดแกรฟีนบนเฟสผสมระหว่างนิกเกิลซิลิไซด์และคาร์บอน (ข) การถ่ายโอนแกรฟีนไปยังตัวรองรับที่เป็นแก้วหรือซิลิคอนไดออกไซด์/ซิลิคอน [32]

9. การสังเคราะห์ด้วยวิธีอื่นๆ

นอกจากกระบวนการการสังเคราะห์แกรฟีนดังที่ได้กล่าวมาข้างต้น ยังมีรายงานการวิจัยเกี่ยวกับการสังเคราะห์แกรฟีนด้วยวิธีอื่นๆ เช่นวิธีอาร์คดิสซาร์จ [33] การใช้คลัสเตอร์ที่มีความเร็วสูงพุ่งเข้าชนพื้นผิวแกรไฟต์เพื่อให้ได้แกรฟีนนาโนริบบอน [34] หรือการใช้วิธีทางเคมีร่วมกับการแผ่รังสีไมโครเวฟ [35] วิธีการเหล่านี้ยังเป็นเพียงขั้นเริ่มต้นและยังต้องการการศึกษาอีกมากเพื่อให้ได้แกรฟีนที่มีคุณภาพดี มีความบริสุทธิ์สูงและสามารถผลิตเพื่อใช้ในระดับอุตสาหกรรมได้

สรุปผล

แกรฟีนสามารถสังเคราะห์ได้หลายวิธีซึ่งในแต่ละวิธีต่างก็มีข้อดีและข้อเสียแตกต่างกันไป อย่างไรก็ตามสิ่งที่นักวิจัยทุกคนต้องการก็คือกระบวนการสังเคราะห์ที่ง่ายและสะดวก ได้ผลิตภัณฑ์ในปริมาณมาก มีคุณภาพดี มีความบริสุทธิ์สูงและผลิตภัณฑ์ที่ได้มีความเอนกประสงค์ต่อการนำไปใช้งาน โดยในปัจจุบันยังเป็นเรื่องที่ยากและท้าทายเนื่องจากยังไม่มีวิธีการสังเคราะห์ใดที่ดีที่สุดโดยปราศจากข้อเสียเลย ยกตัวอย่างเช่น วิธีการสังเคราะห์แกรฟีนทางเคมีซึ่งมีข้อดีคือ เป็นวิธีการที่ง่าย มีต้นทุนต่ำ สามารถตกแต่งหมู่ฟังก์ชันลงบนแกรฟีนได้แต่ในขณะเดียวกันก็มีข้อเสียอยู่หลายประการเช่น กระบวนการรีดักชันที่เกิดขึ้นอย่างไม่สมบูรณ์และความบกพร่องในโครงสร้างผลึกจากการออกซิไดส์แกรไฟต์ด้วยกรด ซึ่งผลข้างเคียงเหล่านี้ล้วนแล้วแต่เป็นปัจจัยที่ส่งผลกระทบโดยตรงต่อสมบัติของแกรฟีนทั้งสิ้นโดยเฉพาะสมบัติการนำไฟฟ้าซึ่งจัดเป็นสมบัติที่มีความสำคัญมาก

การศึกษาวิจัยในด้านการสังเคราะห์แกรฟีนจึงเป็นศาสตร์ที่น่าสนใจและจำเป็นอย่างยิ่งเพื่อให้ได้กระบวนการสังเคราะห์ที่ดีและเหมาะสมที่สุดอันจะส่งผลให้แกรฟีนที่ได้มีคุณภาพดี สามารถนำไปประยุกต์ใช้ได้ทั้งในงานวิจัยและในงานระดับอุตสาหกรรม สำหรับตอนที่ 2 จะเป็นการกล่าวถึงสมบัติของแกรฟีนในด้านต่างๆ เช่น สมบัติเชิงกล สมบัติทางแสง สมบัติทางไฟฟ้าและการประยุกต์ใช้ในด้านต่างๆ เช่น การนำไปใช้เป็นอิเล็กทรอนิกส์ แบตเตอรี่ ตัวเก็บประจุยิ่งยวด เครื่องมือตรวจวัดทรานซิสเตอร์ และวัสดุคอมโพสิตต่าง

References

1. Geim AK, Novoselov KS. The rise of graphene. *Nat Mater.* 2007;6(3):183-91.
2. Novoselov KS, Geim AK, Morozov SV, Jiang D, Zhang Y, Dubonos SV, et al. Electric Field Effect in Atomically Thin Carbon Films. *Science.* 2004 October 22, 2004; 306 (5696): 666-9.
3. Choi W, Lee JW. Graphene: Synthesis and Applications: Taylor & Francis; 2011.
4. Zhang Y, Small JP, Pontius WV, Kim P. Fabrication and electric – field - dependent transport measurements of mesoscopic graphite devices. *Applied Physics Letters.* 2005;86(7):073104.
5. Lu XK, Yu MF, Huang H, Ruoff RS. Tailoring graphite with the goal of achieving single sheets. *Nanotechnology.* 1999;10(3):269-72.
6. Viculis LM, Mack JJ, Kaner RB. A chemical route to carbon nanoscrolls. *Science (New York, NY).* 2003;299(5611):1361.
7. Viculis LM, Mack JJ, Mayer OM, Hahn HT, Kaner RB. Intercalation and exfoliation routes to graphite nanoplatelets. *Journal of Materials Chemistry.* 2005;15(9):974-8.
8. Boehm HP, Clauss A, Fischer GO, Hofmann U. Das Adsorptionsverhalten sehr dünner Kohlenstoff-Folien. *Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie.* 1962;316(3-4):119-27.
9. Hummers WS, Offeman RE. Preparation of graphite oxide. *J Am Chem Soc.* 1958;80: 1339.
10. Jeong H-K, Lee YP, Lahaye RJWE, Park M-H, An KH, Kim IJ, et al. Evidence of Graphitic AB Stacking Order of Graphite Oxides. *Journal of the American Chemical Society.* 2008 2008/01/01;130(4):1362-6.
11. Coleman VA, Knut R, Karis O, Grennberg H, Jansson U, Quinlan R, et al. Defect formation in graphene nanosheets by acid treatment: an x-ray absorption spectroscopy and density

- functional theory study. *J Phys D Appl Phys*. 2008;41(6):062001.
12. Chartarrayawadee W, Moulton SE, Li D, Too CO, Wallace GG. Novel composite graphene/platinum electro-catalytic electrodes prepared by electrophoretic deposition from colloidal solutions. *Electrochimica Acta*. 2012; 60(0): 213-23.
 13. Li D, Muller MB, Gilje S, Kaner RB, Wallace GG. Processable aqueous dispersions of graphene nanosheets. *Nat Nano*. 2008;3(2):101-5.
 14. Lu J, Yang J-x, Wang J, Lim A, Wang S, Loh KP. One-Pot Synthesis of Fluorescent Carbon Nanoribbons, Nanoparticles, and Graphene by the Exfoliation of Graphite in Ionic Liquids. *ACS Nano*. 2009 2009/08/25;3(8):2367-75.
 15. Lotya M, King PJ, Khan U, De S, Coleman JN. High-Concentration, Surfactant-Stabilized Graphene Dispersions. *ACS Nano*. 2010 2010/06/22;4(6):3155-62.
 16. Liu N, Luo F, Wu H, Liu Y, Zhang C, Chen J. One - Steplonic - Liquid - Assisted Electrochemical Synthesis of Ionic – Liquid - Functionalized Graphene Sheets Directly from Graphite. *Advanced Functional Materials*. 2008;18(10): 1518-25.
 17. Park S, Ruoff RS. Chemical methods for the production of graphenes. *Nat Nano*. [10.1038/nnano.2009.58]. 2009;4(4):217-24.
 18. Choucair M, Thordarson P, Stride JA. Gram-scale production of graphene based on solvothermal synthesis and sonication. *Nat Nano*. [10.1038/nnano.2008.365]. 2009;4(1): 30-3.
 19. Cano-Márquez AG, Rodríguez-Macías FJ, Campos-Delgado J, Espinosa-González CG, Tristan-López F, Ramírez-González D, et al. Ex-MWNTs: Graphene Sheets and Ribbons Produced by Lithium Intercalation and Exfoliation of Carbon Nanotubes. *Nano Letters*. 2009 2009/04/08;9(4):1527-33.
 20. Jiao L, Zhang L, Wang X, Diankov G, Dai H. Narrow graphene nanoribbons from carbon nanotubes. *Nature*. [10.1038/nature07919]. 2009;458(7240):877-80.
 21. Somani PR, Somani SP, Umeno M. Planer nano-graphenes from camphor by CVD. *Chemical Physics Letters*. 2006;430(1–3):56-9.
 22. Wang X, You H, Liu F, Li M, Wan L, Li S, et al. Large-Scale Synthesis of Few-Layered Graphene using CVD. *Chemical Vapor Deposition*. 2009;15(1-3):53-6.
 23. Li X, Cai W, An J, Kim S, Nah J, Yang D, et al. Large-Area Synthesis of High-Quality and Uniform Graphene Films on Copper Foils. *Science*. 2009 June 5, 2009;324(5932):1312-4.
 24. Nanotube production. Available from: URL: [http://ipn2 . epfl.ch/CHBU/NTproduction1 . htm](http://ipn2.epfl.ch/CHBU/NTproduction1.htm) Accessed January 15, 2013.
 25. Marek ES. Large Area Plasma-Enhanced Chemical Vapor Deposition of Nanocrystalline Graphite on Insulator for Electronic Device Application. Available from: URL: http://eprints.soton.ac.uk/335890/1/Schmidt_grapheneconf2012.pdf Accessed January 15, 2013.
 26. Verma VP, Das S, Lahiri I, Choi W. Large-area graphene on polymer film for flexible and transparent anode in field emission device. *Applied Physics Letters*. 2010;96(20):203108-3.
 27. Yu K, Wang P, Lu G, Chen K-H, Bo Z, Chen J. Patterning Vertically Oriented Graphene Sheets for Nanodevice Applications. *The Journal of Physical Chemistry Letters*. 2011 2011/03/17;2(6):537-42.
 28. Cai M, Outlaw RA, Butler SM, Miller JR. Ar+ Plasma Enhanced Vertically Oriented Graphene Supercapacitors. *Meeting Abstracts*. 2012 June 4, 2012; MA2012-02(6):540.
 29. Yu K, Wen Z, Pu H, Lu G, Bo Z, Kim H, et al. Hierarchical vertically oriented graphene as a catalytic counter electrode in dye-sensitized

- solar cells. *Journal of Materials Chemistry A*. 2013;1(2):188-93.
30. de Heer WA, Berger C, Wu X, First PN, Conrad EH, Li X, et al. Epitaxial graphene. *Solid State Communications*. 2007; 143 (1-2):92-100.
31. Sutter P. Epitaxial graphene: How silicon leaves the scene. *Nat Mater*. [10.1038/nmat2392]. 2009;8(3):171-2.
32. Juang Z-Y, Wu C-Y, Lo C-W, Chen W-Y, Huang C-F, Hwang J-C, et al. Synthesis of graphene on silicon carbide substrates at low temperature. *Carbon*. 2009;47(8):2026-31.
33. Mirabile GD, Vittori AM, Marazzi R. AC arc discharge synthesis of single - walled nanohorns and highly convoluted graphene sheets *Nanotechnology*. 2007;18(25):255604.
34. Sidorov AN, Bansal T, Ouseph PJ, Sumanasekera G. Graphene nanoribbons exfoliated from graphite surface dislocation bands by electrostatic force. *Nanotechnology*. 2010;21(19):195704.
35. Sridhar V, Jeon J-H, Oh I-K. Synthesis of graphene nano-sheets using eco - friendly chemicals and microwave radiation. *Carbon*. 2010;48(10):2953-7.