



รายงานผลการวิจัย

เรื่อง

การพัฒนาฟิล์มบางทังสเตนออกไซด์ที่เจือด้วยไนโอเบียมสำหรับประยุกต์ใช้

เป็นตัวตรวจวัดแก๊สซัลเฟอร์ไดออกไซด์

ในอุตสาหกรรมลำไยอบแห้ง

The Development of Niobium Doped Tungsten Oxide Thin Film for

Application in Sulfur Dioxide Gas Sensor

With Dried Longan Industry

โดย

วิรัชชา เครือฟู และ ภูสิต ปุ๊กมณี

มหาวิทยาลัยแม่โจ้

2557

รหัสโครงการวิจัย มจ.1-56-043



รายงานผลการวิจัย

เรื่อง การพัฒนาฟิล์มบางทังสเตนออกไซด์ที่เจือด้วยไนโอเบียมสำหรับประยุกต์ใช้เป็น
ตัวตรวจวัดแก๊สซัลเฟอร์ไดออกไซด์ในอุตสาหกรรมลำไยอบแห้ง

**The Development of Niobium Doped Tungsten Oxide Thin Film for
Application in Sulfur Dioxide Gas Sensor with Dried Longan Industry**

ได้รับการจัดสรรงบประมาณวิจัย ประจำปี 2556

จำนวน 350,000 บาท

หัวหน้าโครงการ

วิรัชชา เครือฟู

ผู้ร่วมโครงการ

ภูสิต ปุณณิ

งานวิจัยเสร็จสิ้นสมบูรณ์

31/สิงหาคม/2557

กิตติกรรมประกาศ

โครงการวิจัยเรื่อง การพัฒนาฟิล์มบางทังสเตนออกไซด์ที่เจือด้วยไนโอเบียมสำหรับประยุกต์ใช้เป็นตัวตรวจวัดแก๊สซัลเฟอร์ไดออกไซด์ในอุตสาหกรรมลำไยอบแห้ง (The Development of Niobium Doped Tungsten Oxide Thin Film for Application in Sulfur Dioxide Gas Sensor with Dried Longan Industry) ได้สำเร็จลุล่วง โดยได้รับทุนอุดหนุนการวิจัยจากสำนักงานคณะกรรมการการวิจัยแห่งชาติ (วช) และสำนักวิจัยและส่งเสริมวิชาการการเกษตรมหาวิทยาลัยแม่โจ้ ประจำปีงบประมาณ 2556

ผู้วิจัยขอขอบคุณ สาขาวิชาวัสดุศาสตร์ คณะวิทยาศาสตร์ มหาวิทยาลัยแม่โจ้ สำหรับความอนุเคราะห์การใช้เครื่องมือวิทยาศาสตร์ อุปกรณ์ และสถานที่ ตลอดระยะเวลาการทำงานวิจัยนี้

ผู้วิจัยขอขอบคุณ นักศึกษา สาขาวิชาวัสดุศาสตร์ คณะวิทยาศาสตร์ มหาวิทยาลัยแม่โจ้ สำหรับความร่วมมือ และความช่วยเหลือ ในการทำงานวิจัยนี้

ผู้วิจัยขอขอบพระคุณ บุคลากร สาขาวิชาวัสดุศาสตร์และสาขาวิชาเคมี คณะวิทยาศาสตร์ มหาวิทยาลัยแม่โจ้ ที่อำนวยความสะดวกทางด้านอุปกรณ์และสารเคมี รวมทั้งช่วยประสานงานในด้านเอกสารงานราชการ ในการติดต่อหน่วยงานที่เกี่ยวข้องกับการทำงานวิจัยนี้

ผู้วิจัยขอขอบพระคุณ รองศาสตราจารย์ ดร.สุคนธ์ พานิชพันธ์ นักวิจัยอาวุโส จากศูนย์ความเป็นเลิศทางวัสดุศาสตร์ คณะวิทยาศาสตร์ มหาวิทยาลัยเชียงใหม่ ที่อำนวยความสะดวก ทั้งสถานที่ อุปกรณ์ ที่เกี่ยวข้องกับการทำงานวิจัย ตลอดจนให้คำปรึกษา คำแนะนำ และข้อเสนอแนะที่เป็นแนวทางสำหรับนำมาประยุกต์ใช้ในงานวิจัยได้เป็นอย่างดี

ผู้วิจัยขอขอบพระคุณ ดร.อนุรัตน์ วิสิทธิ์สรรรถ และบุคลากร ในศูนย์เทคโนโลยีอิเล็กทรอนิกส์และคอมพิวเตอร์แห่งชาติ สำนักงานพัฒนาวิทยาศาสตร์และเทคโนโลยีแห่งชาติ กระทรวงวิทยาศาสตร์และเทคโนโลยี ที่ได้ให้คำปรึกษา และอำนวยความสะดวกในส่วน of เครื่องมือ และอุปกรณ์ในการทดลองเป็นอย่างดีตลอดเวลาทำการวิจัย

คณะผู้วิจัย

สารบัญ

	หน้า
สารบัญ	ก
สารบัญตาราง	ข
สารบัญภาพ	ค
บทคัดย่อ	1
Abstract	3
คำนำ	5
วัตถุประสงค์ของการวิจัย	16
ประโยชน์ที่คาดว่าจะได้รับ	17
การตรวจเอกสาร	18
อุปกรณ์และวิธีการ	22
ผลการวิจัยและวิจารณ์ผลการวิจัย	42
สรุปผลการวิจัย	81
เอกสารอ้างอิง	83

สารบัญตาราง

	หน้า
ตารางที่ 1	ขนาดของอนุภาคนาโนทั้งสเดนออกไซด์ และอนุภาคนาโน ทั้งสเดนออกไซด์ที่เจือด้วยไนโอเบียม ที่คำนวณได้จากการ วิเคราะห์การเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์
ตารางที่ 2	แสดงผลการคำนวณขนาดของอนุภาคนาโนทั้งสเดนออกไซด์ และทั้งสเดนออกไซด์ที่เจือด้วยไนโอเบียม จากการคำนวณหา ขนาดอนุภาคโดยเทคนิค BET
ตารางที่ 3	ค่าความต้านทานในการตอบสนองแก๊สไฮโดรเจนซัลไฟด์ ที่ ความเข้มข้น 0.2-10 ppm ของฟิล์มทั้งสเดนออกไซด์ และฟิล์ม ทั้งสเดนออกไซด์ที่เจือด้วยไนโอเบียม ขณะอุณหภูมิการทำงาน ของฟิล์มเซ็นเซอร์ 350°C
ตารางที่ 4	การตอบสนองต่อแก๊สไฮโดรเจนซัลไฟด์ ที่ความเข้มข้น 10 ppm ของฟิล์มทั้งสเดนออกไซด์ และฟิล์มทั้งสเดนออกไซด์ที่เจือด้วย ไนโอเบียม ขณะอุณหภูมิการทำงานของตัวตรวจจับแก๊ส 250-350°C
ตารางที่ 5	เวลาในการตอบสนอง และเวลาในการกลับคืนสู่สภาพเดิมของ ฟิล์มเซ็นเซอร์ทั้งสเดนออกไซด์ และฟิล์มทั้งสเดนออกไซด์ที่เจือ ด้วยไนโอเบียม ขณะตรวจจับแก๊สไฮโดรเจนซัลไฟด์ ที่ความเข้มข้น 10 ppm ณ อุณหภูมิการทำงานของตัวตรวจจับแก๊ส 350°C
ตารางที่ 6	ค่าการตอบสนองต่อแก๊สไฮโดรเจนซัลไฟด์ แก๊สไฮโดรเจน แก๊สไนโตรเจนไดออกไซด์ แก๊สแอมโมเนีย และไอของเอทานอล ขณะอุณหภูมิในการทำงานของตัวตรวจจับแก๊ส 350°C ของฟิล์ม ทั้งสเดนออกไซด์ และฟิล์มทั้งสเดนออกไซด์ที่เจือด้วยไนโอเบียม ที่ความเข้มข้น 0.25 0.50 และ 1.00 wt%
ตารางที่ 7	ผลการสกัดปริมาณสารซัลเฟอร์ไดออกไซด์ในลำไยอบแห้ง

สารบัญภาพ

	หน้า
ภาพที่ 1 การหาเวลาการตอบสนอง และเวลาการคืนกลับสู่สภาพเดิม	11
ภาพที่ 2 โครงสร้างผลึกของทังสเตนออกไซด์ (WO_3)	14
ภาพที่ 3 โครงสร้างอะตอม และ โครงสร้างผลึกของไนโอเบียม	15
ภาพที่ 4 ภาพจำลองการสังเคราะห์อนุภาคนาโนทังสเตนออกไซด์ และลักษณะ เปลวไฟที่เกิดขึ้นขณะการสังเคราะห์	24
ภาพที่ 5 ส่วนประกอบของระบบเครื่องเฟลมสเปรย์ไพโรลิซิส	25
ภาพที่ 6 ภาพจำลองการสังเคราะห์อนุภาคนาโนทังสเตนออกไซด์โดยวิธี ไฮโดรเทอร์มอล	26
ภาพที่ 7 ภาพจำลองการเจืออนุภาคทังสเตนออกไซด์ด้วยไนโอเบียมด้วยวิธี อิมแพคเนชัน	27
ภาพที่ 8 รูปแบบการเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์ ของอนุภาคทังสเตนออกไซด์ ที่พีคสูงสุด ระนาบ (001) ตำแหน่งมุมแบกซ์ $2\theta = 20.26$	29
ภาพที่ 9 (ก) อิเล็กโทรดซึ่งทำจากอลูมินาที่ทำขั้วไฟฟ้าด้วยทอง (ข) แสดงภาพ จำลองที่เคลือบฟิล์มเซินเซอร์	34
ภาพที่ 10 เครื่องเคลือบสารแบบหมุนเหวี่ยง (Spin coater)	34
ภาพที่ 11 (ก) เตาอบ และ (ข) เตาเผา	35
ภาพที่ 12 แผนภาพแสดงการเตรียมฟิล์มเซินเซอร์	35
ภาพที่ 13 ชุดอุปกรณ์ในการทดสอบการตรวจจับแก๊ส	37
ภาพที่ 14 จอแสดงผลค่าความต้านทานของฟิล์มเซินเซอร์เทียบกับเวลา จาก โปรแกรม Lab View 8.2	37
ภาพที่ 15 การให้อุณหภูมิกับฟิล์มเซินเซอร์ขณะตรวจจับแก๊ส	38
ภาพที่ 16 แผนผังการสกัดซัลเฟอร์ไดออกไซด์ตามวิธี Optimized Monier- Williams method	40
ภาพที่ 17 แผนผังการประกอบชุดสกัดซัลเฟอร์ไดออกไซด์	41
ภาพที่ 18 รูปแบบการเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์ของผงนาโนทังสเตนออกไซด์ ที่ได้จากการสังเคราะห์โดยวิธีไฮโดรเทอร์มอล ผ่านการไฮโดรเทอร์มอล ที่อุณหภูมิ 200°C เป็นเวลา 2 h	43

- ภาพที่ 19 รูปแบบการเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์ของผงนาโนทังสเตนออกไซด์
ที่ได้จากการสังเคราะห์โดยวิธีไฮโดรเทอร์มอล ผ่านการไฮโดรเทอร์มอล
ที่อุณหภูมิ 200°C เป็นเวลา 4 h 44
- ภาพที่ 20 รูปแบบการเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์ของผงนาโนทังสเตนออกไซด์
ที่ได้จากการสังเคราะห์โดยวิธีไฮโดรเทอร์มอล ผ่านการไฮโดรเทอร์มอล
ที่อุณหภูมิ 200°C เป็นเวลา 6 h 44
- ภาพที่ 21 รูปแบบการเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์ของผงนาโนทังสเตนออกไซด์
ที่ได้จากการสังเคราะห์โดยวิธีไฮโดรเทอร์มอล ผ่านการไฮโดรเทอร์มอล
ที่อุณหภูมิ 200°C เป็นเวลา 2, 4 และ 6 h ตามลำดับ 45
- ภาพที่ 22 รูปแบบการเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์ ของอนุภาคนาโนทังสเตนออกไซด์
และอนุภาคนาโนทังสเตนออกไซด์ที่เจือด้วยไนโอเบียม ที่ความเข้มข้น
0.25, 0.50 และ 1.00 wt% ซึ่งตรงกับ JCPDS หมายเลข 85-2549 (WO_3) 47
- ภาพที่ 23 ภาพจากกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องผ่าน (TEM) อนุภาคทังสเตน
ออกไซด์ (ข-ง) อนุภาคทังสเตนออกไซด์ที่เจือด้วยไนโอเบียมที่ความ
เข้มข้น 0.5 wt% 48
- ภาพที่ 24 ภาพถ่ายจากกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด (SEM) และการ
วิเคราะห์การกระจายพลังงานของรังสีเอ็กซ์ (EDS) ของอนุภาคนาโน
ทังสเตนออกไซด์ที่เจือด้วยไนโอเบียม ที่ความเข้มข้น 0.50 wt% จาก
เทคนิคการกระจายพลังงานของรังสีเอ็กซ์ (ก) ณ ตำแหน่งที่มีอนุภาคเล็กๆ
ที่คาดว่าเป็นไนโอเบียมที่เจือลงไป (ข) ณ ตำแหน่งที่ไม่มีอนุภาคเล็กๆ ที่
คาดว่าเป็นไนโอเบียม 50
- ภาพที่ 25 ค่าพื้นที่ผิวจำเพาะ (SSA_{BET} ; m^2/g) และขนาดอนุภาค (d_{BET} ; nm) ของ
อนุภาคนาโนทังสเตนออกไซด์ และอนุภาคนาโนทังสเตนออกไซด์
ที่เจือด้วยไนโอเบียม ที่ความเข้มข้น 0.25, 0.50 และ 1.00 wt% 51
- ภาพที่ 26 รูปแบบการเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์ของอนุภาค และฟิล์มเซินเซอร์
ของทังสเตนออกไซด์ และทังสเตนออกไซด์ที่เจือด้วยไนโอเบียม ที่
ความเข้มข้น 0.25, 0.50 และ 1.00 wt% 53
- ภาพที่ 27 ภาพถ่ายจากกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด (SEM) ล
ภาพ ก-ง แสดงลักษณะของพื้นผิวฟิล์มที่เตรียมจากอนุภาคนาโน
ทังสเตนออกไซด์ และอนุภาคนาโนทังสเตนออกไซด์ที่เจือด้วย

	ไนโอเบียมที่ความเข้มข้น 0.25, 0.50 และ 1.00 wt% ตามลำดับที่ กำลังขยาย 35 เท่า ($\times 35$) และภาพขยายที่บริเวณพื้นผิวของฟิล์ม ที่กำลังขยายภาพ $\times 5,000$ (ภาพเล็ก)	55
ภาพที่ 28	ภาพถ่ายจากกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด (SEM) แสดงความหนาของฟิล์มเซินเซอร์ (ก) ทั้งสแตนออกไซด์บริสุทธิ์ (ข-ง) ทั้งสแตนออกไซด์ที่เจือด้วยไนโอเบียมที่ความเข้มข้น 0.25, 0.50 และ 1.00 wt% ตามลำดับที่กำลังขยาย ($\times 3000$)	56
ภาพที่ 29	ภาพถ่ายจากกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด (SEM) แสดงความหนาของฟิล์มเซินเซอร์ทั้งสแตนออกไซด์ที่เจือด้วย ไนโอเบียมที่ความเข้มข้น 0.50 wt% ที่กำลังขยาย ($\times 3000$) ภาพเล็ก แสดงภาพขยายลักษณะทางสัณฐานวิทยาของพื้นผิวฟิล์ม	57
ภาพที่ 30	การกระจายพลังงานของรังสีเอ็กซ์แบบเส้น (EDS-line spectrum) ของฟิล์มทั้งสแตนออกไซด์บริสุทธิ์	58
ภาพที่ 31	การกระจายพลังงานของรังสีเอ็กซ์แบบเส้น (EDS-line spectrum) ของฟิล์มทั้งสแตนออกไซด์ที่เจือด้วยไนโอเบียม 0.25 wt%	59
ภาพที่ 32	การกระจายพลังงานของรังสีเอ็กซ์แบบเส้น (EDS-line spectrum) ของฟิล์มทั้งสแตนออกไซด์ที่เจือด้วยไนโอเบียม 0.50 wt%	60
ภาพที่ 33	การกระจายพลังงานของรังสีเอ็กซ์แบบเส้น (EDS-line spectrum) ของฟิล์มทั้งสแตนออกไซด์ที่เจือด้วยไนโอเบียม 1.00 wt%	61
ภาพที่ 34	ภาพถ่ายจากกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด (SEM) และการวิเคราะห์การกระจายพลังงานของรังสีเอ็กซ์ (EDS) (ก) ฟิล์มทั้งสแตนออกไซด์ (ข-ง) ฟิล์มทั้งสแตนออกไซด์ที่เจือด้วย ไนโอเบียมที่ความเข้มข้น 0.25, 0.50 และ 1.00 wt%	63
ภาพที่ 35	การเปลี่ยนแปลงของค่าความต้านทานเทียบกับเวลา ในการตอบ สนองต่อแก๊สซันเฟอร์ไดออกไซด์ ของฟิล์มทั้งสแตนออกไซด์ และทั้งสแตนออกไซด์ที่เจือด้วยไนโอเบียม ที่ความเข้มข้นของแก๊ส 20-500 ppm ณ อุณหภูมิในการทำงานของตัวตรวจจับแก๊ส 200 °C	66

- ภาพที่ 36** การเปลี่ยนแปลงของค่าความต้านทานเทียบกับเวลา ในการตอบสนองต่อแก๊สซันเฟอร์ไดออกไซด์ ของฟิล์มทั้งสเดนออกไซด์ และทั้งสเดนออกไซด์ที่เจือด้วยไนโอเบียม ที่ความเข้มข้นของแก๊ส 20-500 ppm ณ อุณหภูมิในการทำงานของตัวตรวจจับแก๊ส 250 °C 66
- ภาพที่ 37** การเปลี่ยนแปลงของค่าความต้านทานเทียบกับเวลา ในการตอบสนองต่อแก๊สซันเฟอร์ไดออกไซด์ ของฟิล์มทั้งสเดนออกไซด์ และทั้งสเดนออกไซด์ที่เจือด้วยไนโอเบียม ที่ความเข้มข้นของแก๊ส 20-500 ppm ณ อุณหภูมิในการทำงานของตัวตรวจจับแก๊ส 300 °C 67
- ภาพที่ 38** การเปลี่ยนแปลงของค่าความต้านทานเทียบกับเวลา ในการตอบสนองต่อแก๊สซันเฟอร์ไดออกไซด์ ของฟิล์มทั้งสเดนออกไซด์ และทั้งสเดนออกไซด์ที่เจือด้วยไนโอเบียม ที่ความเข้มข้นของแก๊ส 20-500 ppm ณ อุณหภูมิในการทำงานของตัวตรวจจับแก๊ส 350 °C 67
- ภาพที่ 39** กราฟเปรียบเทียบอุณหภูมิในการทำงานของตัวตรวจจับแก๊สซันเฟอร์ไดออกไซด์ ที่อุณหภูมิ 200-350 °C 68
- ภาพที่ 40** กราฟแสดงค่าการตอบสนอง และเวลาในการตอบสนองของฟิล์ม เซ็นเซอร์ทั้งสเดนออกไซด์ และฟิล์มเซ็นเซอร์ทั้งสเดนออกไซด์ที่เจือด้วยไนโอเบียม ต่อแก๊สซันเฟอร์ไดออกไซด์ (SO₂) ณ อุณหภูมิ 250 °C 69
- ภาพที่ 41** การเปลี่ยนแปลงของค่าความต้านทานในการตอบสนองต่อแก๊สไฮโดรเจนซัลไฟด์ ของฟิล์มทั้งสเดนออกไซด์ และฟิล์มทั้งสเดนออกไซด์ที่เจือด้วยไนโอเบียม ที่ความเข้มข้นของแก๊สไฮโดรเจนซัลไฟด์ 0.2-10 ppm ขณะอุณหภูมิในการทำงานของฟิล์มเซ็นเซอร์ 250 °C 70
- ภาพที่ 42** การเปลี่ยนแปลงของค่าความต้านทานในการตอบสนองต่อแก๊สไฮโดรเจนซัลไฟด์ ของฟิล์มทั้งสเดนออกไซด์ และฟิล์มทั้งสเดนออกไซด์ที่เจือด้วยไนโอเบียม ที่ความเข้มข้นของแก๊สไฮโดรเจนซัลไฟด์ 0.2-10 ppm ขณะอุณหภูมิในการทำงานของฟิล์มเซ็นเซอร์ 300 °C 71
- ภาพที่ 43** การเปลี่ยนแปลงของค่าความต้านทานในการตอบสนองต่อแก๊สไฮโดรเจนซัลไฟด์ ของฟิล์มทั้งสเดนออกไซด์ และฟิล์มทั้งสเดนออกไซด์ที่เจือด้วยไนโอเบียม ที่ความเข้มข้นของแก๊สไฮโดรเจนซัลไฟด์ 0.2-10 ppm ขณะอุณหภูมิในการทำงานของฟิล์มเซ็นเซอร์ 350 °C 71

- ภาพที่ 44 ค่าการตอบสนองต่อแก๊สไฮโดรเจนซัลไฟด์ ของฟิล์มทั้งสเดนออกไซด์ และฟิล์มทั้งสเดนออกไซด์ที่เจือด้วยไนโอเบียม ที่ความเข้มข้นของแก๊สไฮโดรเจนซัลไฟด์ 0.2-10 ppm ณ อุณหภูมิในการทำงานของฟิล์มเซ็นเซอร์ 350°C 72
- ภาพที่ 45 การตอบสนองของฟิล์มทั้งสเดนออกไซด์บริสุทธิ์ และทั้งสเดนออกไซด์ที่เจือด้วยไนโอเบียม ต่อแก๊สไฮโดรเจนซัลไฟด์ ที่ความเข้มข้น 10 ppm ขณะอุณหภูมิในการทำงานของตัวตรวจจับแก๊ส 250-350°C 73
- ภาพที่ 46 เวลาในการตอบสนอง และเวลาการคืนกลับสู่สภาพของฟิล์มทั้งสเดนออกไซด์ และทั้งสเดนออกไซด์ที่เจือด้วยไนโอเบียมที่ความเข้มข้น 0.25 0.50 และ 1.00 wt% ในการตรวจจับแก๊สไฮโดรเจนซัลไฟด์ ที่อุณหภูมิการทำงานของตัวตรวจจับแก๊ส 350°C 75
- ภาพที่ 47 (ก-จ) เป็นการเปลี่ยนแปลงของค่าความต้านทานในการตอบสนองต่อแก๊สไฮโดรเจนซัลไฟด์ แก๊สไฮโดรเจน แก๊สแอมโมเนีย แก๊สไนโตรเจนไดออกไซด์ และไอของเอทานอล ตามลำดับของฟิล์มทั้งสเดนออกไซด์ และฟิล์มทั้งสเดนออกไซด์ที่เจือด้วยไนโอเบียมที่ความเข้มข้น 0.25 0.50 และ 1.00 wt% ที่อุณหภูมิการทำงานของตัวตรวจจับแก๊ส 350°C 78
- ภาพที่ 48 เปรียบเทียบการตอบสนองต่อแก๊สต่างๆ ที่ความเข้มข้นสูงสุดในแต่ละแก๊ส ที่อุณหภูมิการทำงานของตัวตรวจจับแก๊ส 350°C ของฟิล์มทั้งสเดนออกไซด์ และทั้งสเดนออกไซด์ที่เจือด้วยไนโอเบียม 0.25 0.50 และ 1.00 wt% 79

การพัฒนาฟิล์มบางทังสเตนออกไซด์ที่เจือด้วยไนโอเบียมสำหรับประยุกต์ใช้เป็นตัว
ตรวจวัดแก๊สซัลเฟอร์ไดออกไซด์ในอุตสาหกรรมลำไยอบแห้ง

The Development of Niobium Doped Tungsten Oxide Thin Film for Application
in Sulfur Dioxide Gas Sensor with Dried Longan Industry

วิรันธชา เครือฟู¹ และภูสิต ปุกมณี²

Viruntachar Kruefu¹ and Pusit Pookmancee²

¹สาขาวิชาวัสดุศาสตร์ คณะวิทยาศาสตร์ มหาวิทยาลัยแม่โจ้ จ.เชียงใหม่ 50290

²สาขาวิชาเคมี คณะวิทยาศาสตร์ มหาวิทยาลัยแม่โจ้ จ.เชียงใหม่ 50290

บทคัดย่อ

ในการศึกษานี้ได้ทำการเตรียมอนุภาคนาโนทังสเตนออกไซด์บริสุทธิ์ และอนุภาคนาโนทังสเตนออกไซด์ ที่เจือด้วยไนโอเบียม ที่เตรียมด้วยวิธีไฮโดรเทอร์มอล เพื่อนำไปประยุกต์เป็นตัวตรวจจับแก๊ส โดยการเจือไนโอเบียมที่ความเข้มข้น 0.25, 0.50 และ 1.00 wt.% โดยทังสเตนออกไซด์ ถูกเตรียม ด้วยเทคนิคไฮโดรเทอร์มอล ที่ใช้สารละลายตั้งต้นโซเดียมทังสเตน และโซเดียมคลอไรด์ เตรียมฟิล์มเซินเซอร์โดยวิธีการหมุนเหวี่ยงสารบนอลูมินาซับสเตรท ที่ทำซ้ำไฟฟ้าด้วยทอง หาลักษณะเฉพาะด้วยเทคนิคการวิเคราะห์พื้นที่ผิวการดูดซับแก๊สในโตรเจน การวิเคราะห์การเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์ เทคนิคกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด เทคนิคกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องผ่าน และศึกษาผลของการเจือด้วยไนโอเบียมที่มีต่อความสามารถในการตรวจจับต่อแก๊สซัลเฟอร์ไดออกไซด์ แก๊สไฮโดรเจนซัลไฟด์ แก๊สไนโตรเจนไดออกไซด์ ไอของเอทานอล แก๊สไฮโดรเจน และแก๊สแอมโมเนีย ที่อุณหภูมิการทำงานของตัวตรวจจับแก๊ส 250–350°C ในสภาวะอากาศปกติ จากการทดลองพบว่าผลของการค่าการตอบสนองต่อแก๊สต่างๆ ขึ้นกับความเข้มข้นของไนโอเบียมที่เจือลงไป การตอบสนองต่อแก๊สไฮโดรเจนซัลไฟด์ และไอของเอทานอล มีการตอบสนองได้ดีที่ความเข้มข้นของไนโอเบียม 0.25 wt.% ในขณะที่ การตอบสนองต่อแก๊สไฮโดรเจน และแก๊สไนโตรเจนไดออกไซด์ มีการตอบสนองได้ดีที่ความเข้มข้นของไนโอเบียม 0.50 wt.% และแก๊สแอมโมเนีย มีการตอบสนองได้ดีที่ความเข้มข้นของไนโอเบียม 1.00 wt.% ดังนั้นสามารถสรุปได้ว่าการเจือไนโอเบียมสามารถมาประยุกต์ใช้เป็นตัวตรวจจับแก๊สได้ดียิ่งขึ้น

คำสำคัญ: ทั้งสเดนออกไซด์ ไนโอเบียม ซัลเฟอร์ไดออกไซด์ เซ็นเซอร์แก๊ส ไฮโดรเทอร์มอล เฟลมสเปรย์ไพโร-
ลิซิส



ABSTRACT

In this work, the effect of Niobium (Nb) loading on the gas sensing performances of WO_3 nanostructures prepared by hydrothermal synthesis is studied. Unloaded WO_3 and 0.25-1.00 wt% Nb-loaded WO_3 nanostructures were synthesized by hydrothermal synthesis using sodium tungsten dihydrate and sodium chloride as precursors under an acidic condition. Unloaded WO_3 and Nb-loaded WO_3 nanostructures were characterized by Brunauer-Emmett-Teller (BET analysis), X-ray diffraction (XRD), Scanning Electron Microscopy (SEM) and Transmission Electron Microscopy (TEM). Nb-loaded WO_3 nanostructures were deposited on Al_2O_3 substrate interdigitated with Au electrodes by spin-coating technique. Next, the WO_3 -based gas sensors were characterized for gas-sensing towards H_2S , NO_2 , $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$, H_2 and NH_3 at operating temperature ranging from 250-350 °C. The results showed that the effects of Nb loading on responses towards different gases depend considerably on the loading concentration. The response to H_2S and $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$, are responding well to the intensity of Nb concentration of 0.25 wt.% while the response to H_2 and NO_2 , are responding well to the intensity of Nb concentration of 0.50 wt.% and NH_3 , are responding well to the intensity of Nb concentration of 1.00 wt.%. Therefore, Nb loading concentration can be used to effectively tailor the gas-sensing performance of hydrothermally prepared WO_3 -based gas sensors.

Hexagonal WO_3 and Nb-loaded WO_3 (Nb/ WO_3) nanorods were successfully synthesized by a simple hydrothermal process using sodium tungstate dihydrate ($\text{Na}_2\text{WO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) and sodium chloride (NaCl) as initial precursors and further by the impregnation method using niobium (V) ethoxide. Phase, morphologies and particles size of the products were characterized by X-ray diffraction (XRD), High-resolution transmission electron microscopy (HRTEM) and Brunauer-Emmett-Teller (BET analysis). WO_3 and Nb/ WO_3 films have been produced using spin-coating technique. The films were subsequently annealed at 450 °C for 3 h in air. The response of WO_3 and Nb/ WO_3 sensors towards 20–500 ppm of SO_2 in air was tested at the operating temperature ranging from 200-350 °C. It was found that 0.50 wt%Nb/ WO_3 sensing film showed higher response at 500 ppm SO_2 (250 °C) than unloaded sample. Therefore, Nb loading concentration can be used to effectively tailor the gas-sensing performance of hydrothermally prepared WO_3 -based SO_2 gas sensors.

Key words: WO_3 , niobium, sulfur dioxide, gas sensor, hydrothermal



คำนำ

ลำไยเป็นไม้ผลเศรษฐกิจที่สำคัญของประเทศไทยอีกชนิดหนึ่ง นิยมปลูกกันมากในภาคเหนือเพราะระดับความชื้นและสภาพภูมิอากาศที่เหมาะสมแก่การเพาะปลูกลำไย ทำให้ได้ผลผลิตที่มีคุณภาพ ลำไยสามารถบริโภคได้ทั้งผลสด และแปรรูป อาทิ ลำไยอบแห้ง ลำไยแช่แข็ง และลำไยกระป๋อง เป็นต้น ประโยชน์ของลำไยมีมากมายหลายอย่าง เนื้อลำไยสามารถบริโภคสด บรรเทากระป๋อง ตากแห้ง สามารถทำเป็นชาชงใช้ดื่ม เป็นยาบำรุงกำลัง ช่วยให้หลับสบาย เจริญอาหาร ส่วนผลลำไยแห้งมักใช้ในอาหารและยาสมุนไพรของจีน เพราะเชื่อว่ามีคุณสมบัติช่วยบำรุงกำลัง

ผลิตภัณฑ์ลำไยอบแห้งในอุตสาหกรรมเป็นการนำลำไยมาแปรรูป โดยการอบแห้ง แบ่งออกเป็น 2 ประเภท คือ ลำไยอบแห้งชนิดเนื้อ ซึ่งเป็นการอบลำไยที่มุ่งเฉพาะเนื้อลำไยล้วน ๆ โดยแกะเปลือกและเอาเมล็ดออก และลำไยอบแห้งทั้งเปลือก เป็นการนำผลลำไยสดแก่จัด มาอบให้แห้งทั้งเปลือก สามารถดำเนินการได้ง่าย รวดเร็ว และเป็นจำนวนมาก สามารถเก็บรักษาไว้ได้นาน เก็บไว้บริโภคได้ตลอดปี และเป็นสินค้าส่งออกได้ ลำไยอบแห้งเป็นวิธีการแปรรูปผลผลิตลำไยสด เพื่อเป็นการเพิ่มมูลค่าผลผลิตลำไยให้สูงขึ้นและเป็นการแก้ไขปัญหาด้านราคาผลผลิตลำไยสดตกต่ำ อีกทั้งช่วยแก้ปัญหาปริมาณลำไยล้นตลาด ทั้งนี้เนื่องจากลำไยอบแห้งเป็นที่ต้องการของตลาดทั้งในประเทศและต่างประเทศ มีความต้องการผลผลิตลำไยอบแห้งเพิ่มมากขึ้นเรื่อยๆ ทุกปี โดยสามารถดูได้จากตัวเลขปริมาณการส่งออกที่เพิ่มมากขึ้น การส่งออกลำไยอบแห้งในปัจจุบันพบว่า มีการแข่งขันทางด้านตลาดกันอย่างมาก ดังนั้นในการอบแห้งลำไย จึงได้เน้นการผลิตเพื่อการจำหน่ายและเกษตรกรจำเป็นต้องมีการพัฒนาคุณภาพผลผลิตลำไยอบแห้ง เพื่อตอบสนองความต้องการของผู้บริโภค

การผลิตลำไยอบแห้ง ณ ปัจจุบัน ใช้วิธีการอบผลลำไยสดด้วยแก๊สซัลเฟอร์ไดออกไซด์ (SO_2) โดยการออกแบบและสร้างห้องอบแก๊สซัลเฟอร์ไดออกไซด์ขึ้น โดยใช้แก๊สซัลเฟอร์ไดออกไซด์ที่ได้จากการเผาฟอสฟอรัสและจากถังอัดความดันโดยตรงกับผลลำไยสด ด้วยระบบหมุนเวียนอากาศแบบบังคับ ซึ่งแก๊สซัลเฟอร์ไดออกไซด์ เป็นก๊าซที่ไม่มีสี ไม่มีกลิ่นกรด ถ้ามีความเข้มข้นในระดับ 0.1–0.3 พีพีเอ็ม แต่ถ้ามีค่าสูงถึงระดับ 3 พีพีเอ็ม จะมีกลิ่นฉุน และแสบจมูก โดยในการอบแห้งลำไยมักมีปัญหาเกี่ยวกับการมีปริมาณแก๊สซัลเฟอร์ไดออกไซด์ ตกค้างในผลลำไยสูงกว่าเกณฑ์ที่กำหนดไว้ ปัญหาการตกค้างของแก๊สซัลเฟอร์ไดออกไซด์ในผลลำไยสดที่สูงกว่าเกณฑ์นั้น อาจเนื่องมาจากผู้ประกอบการขาดความเข้าใจที่ถูกต้องในเทคโนโลยีดังกล่าว หรือส่วนหนึ่งอาจเกิดจากทางด้านเทคโนโลยีเอง ทั้งนี้เพราะการอบแก๊สซัลเฟอร์ไดออกไซด์ ในปัจจุบันเป็นการเผาฟอสฟอรัสเพื่อให้ได้แก๊สซัลเฟอร์ไดออกไซด์ออกมา ซึ่งเป็นวิธีที่ง่ายและเสียค่าใช้จ่ายน้อย แต่

มักมีข้อเสียคือ เมื่อมีการเผาพองามะถันในปริมาณมากกว่า 1 กิโลกรัม ภายในระยะเวลาที่จำกัด พองามะถันมักจะเผาไหม้ไม่หมด ทำให้ความเข้มข้นของก๊าซซัลเฟอร์ไดออกไซด์ที่ได้ ไม่ค่อยแม่นยำเท่าที่ควร และที่สำคัญคือ ยังต้องใช้ความเข้มข้นของแก๊สซัลเฟอร์ไดออกไซด์ หลังจากสิ้นสุดการอบวันสูงถึง 15,000 พีพีเอ็ม

ทั้งนี้เพื่อความแม่นยำและความถูกต้องของปริมาณแก๊สซัลเฟอร์ไดออกไซด์ที่ใช้ในระหว่างการอบ และความปลอดภัยของผู้บริโภคถ้าโยบแห่ง งานวิจัยนี้จึงสนใจพัฒนา "เซ็นเซอร์นาโน" ตรวจจับแก๊สซัลเฟอร์ไดออกไซด์ขึ้น เพื่อสามารถทำการตรวจจับแก๊สซัลเฟอร์ไดออกไซด์ในระหว่างการอบได้ ซึ่งหากเกษตรกรใช้ปริมาณมากอาจก่อให้เกิดสารตกค้างรวมทั้งจะเป็นอันตรายต่อสุขภาพและสิ่งแวดล้อมได้ ทั้งนี้การสร้างเซ็นเซอร์ฟิล์มบางเพื่อใช้เป็นตัวตรวจวัดแก๊สซัลเฟอร์ไดออกไซด์ จำเป็นต้องศึกษาเชิงลึกเกี่ยวกับกระบวนการทางวิทยาศาสตร์ และเทคโนโลยีเซ็นเซอร์เพิ่มเติมเพื่อสร้างความเข้าใจ และเป็นองค์ความรู้ของตัวเองโดยไม่ต้องพึ่งพาของนำเข้าหากมีองค์ความรู้ สามารถสร้างเซ็นเซอร์ได้เอง จะทำให้ราคาถูกลงเป็น 100 เท่า จากเซ็นเซอร์ที่นำเข้ามาใช้ราคา 1,500–4,000 บาท ที่สำคัญ ยังสามารถประยุกต์ทำเป็นกลุ่มเซ็นเซอร์ตรวจวัดก๊าซพิษประเภทอื่นๆ ได้หลากหลายอีกด้วย เซ็นเซอร์ตรวจวัดแก๊สพิษสามารถที่จะนำไปใช้ในโรงงานอุตสาหกรรมที่เสี่ยงต่อการรั่วไหลของสารพิษ ซึ่งสามารถที่จะเชื่อมต่อกับระบบเตือนภัยของโรงงานอุตสาหกรรม หากเกิดความผิดปกติหรือการรั่วไหลของแก๊สพิษก็สามารถที่จะแจ้งเตือนได้ทันทีอีกด้วย

อย่างไรก็ตามการพัฒนาเซ็นเซอร์เพื่อใช้ในการตรวจวัดแก๊สซัลเฟอร์ไดออกไซด์ ที่มีความแม่นยำ จำเป็นต้องผ่านกระบวนการตรวจสอบและวิจัย เพื่อให้ผลการตรวจวัดมีความแม่นยำ 100% การตรวจวัดสารพิษจะผิดไม่ได้แม้แต่ 1 พีพีเอ็ม เพราะอาจก่อให้เกิดการตายได้ ดังนั้นการวิจัยและพัฒนาที่เกี่ยวข้องกับความปลอดภัยจำเป็นต้องมีความมั่นใจและสมบูรณ์ ไม่คลาดเคลื่อนแม้แต่หนึ่งเดียว ดังนั้น การพัฒนาเซ็นเซอร์ตรวจวัดสารพิษเพื่อนำไปใช้จริง ต้องใช้เวลาพอสมควร ทั้งนี้โครงการวิจัยนี้จะได้ทำการพัฒนาเซ็นเซอร์เพื่อใช้ในการตรวจวัดแก๊สซัลเฟอร์ไดออกไซด์ ด้วยเซ็นเซอร์ฟิล์มบางขนาดนาโน จากทั้งสเดนออกไซด์ (WO_3) และทั้งสเดนออกไซด์ที่เจือด้วยไนโอเบียม (Nb doped WO_3) ที่ความเข้มข้นของแก๊สซัลเฟอร์ไดออกไซด์ในระดับต่างๆ ตั้งแต่ประมาณ 10–20000 พีพีเอ็ม

เซ็นเซอร์แก๊สที่ประดิษฐ์จากทินออกไซด์ (SnO_2) ได้รับความนิยมในการนำไปใช้ผลิตเป็นหัววัดแก๊สมากที่สุด เนื่องจากมีความไวในการวัด การตรวจจับสัญญาณที่ดี ใช้ต้นทุนในการผลิตต่ำ ทำได้ง่าย มีการตอบสนองที่รวดเร็ว^[1] แต่อย่างไรก็ตามในช่วงระยะเวลาหลังจะพบว่าปริมาณงานวิจัยเกี่ยวกับ เซ็นเซอร์แก๊สที่ประดิษฐ์จากทั้งสเดนออกไซด์ (WO_3) มีปริมาณเพิ่มมากขึ้น

ตามลำดับ ซึ่งสามารถยืนยันให้เห็นว่าทั้งสแตนออกไซด์เป็นวัสดุที่มีสมบัติที่ดีและเป็นวัสดุอีกทางเลือกหนึ่งที่เหมาะสมในการใช้ประดิษฐ์เซ็นเซอร์แก๊ส

นอกจากนี้ภายหลังจากการควบคุมและตรวจสอบด้วยระบบการตรวจวัดแก๊สซัลเฟอร์ไดออกไซด์ด้วยเซนเซอร์ฟิล์มบางที่จะออกแบบเพื่อการทำงานได้จริงแล้ว ในงานวิจัยนี้ยังจะทำการศึกษาและวิเคราะห์ทางเคมีในการตรวจวัดปริมาณแก๊สซัลเฟอร์ไดออกไซด์ที่ตกค้างอยู่ทั้งที่ผิวและในเนื้อของผลลำไยในช่วงเวลาต่างๆ ระหว่างการอบด้วยแก๊สซัลเฟอร์ไดออกไซด์และภายหลังจากสิ้นสุดการอบในช่วงเวลาต่างๆ เพื่อวิเคราะห์ถึงความปลอดภัยในการบริโภคและเพื่อพัฒนาคุณภาพของลำไยอบแห้งเพื่อการส่งออกต่อไป การแปรรูปลำไยอบแห้ง ไม่ใช่เป็นเรื่องใหม่ เกษตรกรรู้จักการแปรรูปแบบนี้มานานแล้ว แต่สิ่งที่แตกต่าง คือการพัฒนาลำไยอบแห้งให้มีมาตรฐาน โดยมีแนวคิดว่าคุณภาพและมาตรฐาน เป็นพื้นฐานที่สำคัญของการส่งออก ดังนั้นจึงมีการผลักดันให้เกษตรกรเข้าสู่มาตรฐานการผลิตตามมาตรฐานสากล เพื่อหาเทคโนโลยีที่เหมาะสมในการเก็บรักษาลำไยสดให้นานและมีคุณภาพดีสำหรับการส่งออก ซึ่งมีความจำเป็นและมีความสำคัญอย่างยิ่งสำหรับผลลำไยสด

ซัลเฟอร์ไดออกไซด์ (Sulfur dioxide)

แก๊สซัลเฟอร์ไดออกไซด์ (Sulfur dioxide gas) เกิดจากการเผาไหม้สมบูรณ์ของกำมะถันในอากาศ เป็นแก๊สพิษ ความเข้มข้นเพียง 150 ppm ในบรรยากาศ สามารถทำให้คนเสียชีวิตภายในเวลา 30–60 นาที เมื่อผสมกับอากาศหรือความชื้นที่ผิวหนัง จะเกิดกรดกำมะถัน ซึ่งมีฤทธิ์กัดอย่างรุนแรง ผู้ที่ได้รับแก๊สนี้จึงมีอาการสำลัก และหายใจไม่ออกอย่างฉับพลัน^[2]

เซ็นเซอร์ (Sensor)

เซ็นเซอร์ คืออุปกรณ์ตรวจจับสัญญาณ หรือปริมาณทางกายภาพต่างๆและเปลี่ยนให้เป็นสัญญาณออกหรือปริมาณเอาต์พุตที่สามารถนำไปประมวลผลต่อได้ การวัดและตรวจจับปริมาณทางกายภาพต่างๆของเซ็นเซอร์ มักถูกกำหนดตามความต้องการของอุตสาหกรรมการผลิตในการที่จะตรวจสอบควบคุมค่า ตลอดจนการนำตัวแปรทางกายภาพเหล่านั้นไปใช้งาน ดังนั้นเงื่อนไขซึ่งเป็นปัจจัยในการเลือกเซ็นเซอร์ไปใช้งานจึงขึ้นอยู่กับธรรมชาติของปริมาณทางกายภาพที่จะทำการวัด^[3]

เซ็นเซอร์แก๊สชนิดออกไซด์ของสารกึ่งตัวนำ (Semiconductor oxide gas sensor)

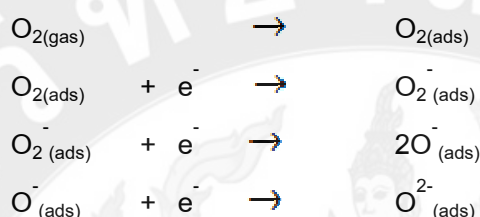
เซ็นเซอร์แก๊สชนิดสารกึ่งตัวนำสำหรับตรวจวัดแก๊ส ทำงานโดยวัดการเปลี่ยนแปลงที่เกิดขึ้นเมื่อมีโมเลกุลของแก๊ส ถูกดูดซับเข้าไปบนผิวของวัสดุที่ใช้ทำเซ็นเซอร์แก๊ส ซึ่งเมื่อผิววัสดุที่ใช้ทำ เซ็นเซอร์แก๊สถูกดูดซับโมเลกุลของแก๊สเข้าไปที่ผิว ก็ทำให้เกิดการเปลี่ยนแปลงค่าความต้านทานไฟฟ้าบริเวณพื้นผิว (Surface Potential) ตามชนิดและปริมาณของแก๊สที่ดูดซับ (Adsorb) ทำให้เกิดการนำไฟฟ้า เซ็นเซอร์แก๊สสามารถแบ่งออกเป็นกลุ่มได้หลายกลุ่มขึ้นอยู่กับว่าใช้เกณฑ์อะไรในการจำแนก เช่นอาจแบ่งตามลักษณะสมบัติที่เปลี่ยนแปลง แบ่งตามชนิดของวัสดุที่ใช้ประดิษฐ์ แบ่งตามลักษณะโครงสร้างของหัววัด หรือแบ่งตามลักษณะการทำงาน^[3] โดยเซ็นเซอร์แก๊สแบบสารกึ่งตัวนำ เป็นเซ็นเซอร์แก๊สที่ถูกจำแนกโดยชนิดของวัสดุที่ใช้ประดิษฐ์ และลักษณะการทำงานซึ่งอาศัยประโยชน์จากลักษณะสมบัติของสารกึ่งตัวนำ กล่าวคือเมื่อมีโมเลกุลของแก๊สเข้ามาดูดซับที่ผิวของสารกึ่งตัวนำ จะทำให้เกิดการถ่ายเทอิเล็กตรอนระหว่างโมเลกุลของแก๊สกับสารกึ่งตัวนำ ซึ่งส่งผลทำให้ความต้านทานของสารกึ่งตัวนำที่ใช้ประดิษฐ์เซ็นเซอร์แก๊สเปลี่ยนแปลง ซึ่งจะขึ้นอยู่กับชนิดของแก๊สที่เข้ามาทดสอบว่าเป็นแก๊สชนิดใดระหว่างรีดิวซ์ (Reducing gas) หรือแก๊สออกซิไดซ์ (Oxidizing gas) สำหรับแก๊สรีดิวซ์ ยกตัวอย่างเช่น ซัลเฟอร์ไดออกไซด์ (Sulfur dioxide; SO_2), เอทานอล (Ethanol; $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$), แอมโมเนีย (Ammonia; NH_3), คาร์บอนไดออกไซด์ (Carbomndioxide; CO) และ โพรพานอล (Propanol) เป็นต้น สำหรับแก๊สออกซิไดซ์ เช่น ไนโตรเจนไดออกไซด์ (Nitrogendioxide, NO_2)

การวิจัยและพัฒนาเซ็นเซอร์แก๊สที่ประดิษฐ์จากสารกึ่งตัวนำ ได้มีการพัฒนาอย่างต่อเนื่องมานับแต่อดีตจนถึงปัจจุบัน เหตุผลที่ทำให้เซ็นเซอร์แก๊สที่ประดิษฐ์จากสารกึ่งตัวนำได้รับความนิยมอย่างกว้างขวาง เนื่องจากมีสมบัติเด่นหลายประการ อาทิเช่น^[4]

- ใช้ต้นทุนในการผลิตต่ำ มีขนาดเล็ก สะดวกสำหรับการพกพา (เมื่อเปรียบเทียบกับเครื่องมือวิเคราะห์)
- มีความไวในการตอบสนอง (Response) และการคืนสภาพ (Recovery) ที่ดีต่อทั้ง แก๊สออกซิไดซ์ (Oxidizing gas) และแก๊สรีดิวซ์ (Reducing gas)
- มีโครงสร้างที่แข็งแรงเมื่อเปรียบเทียบกับเซ็นเซอร์แก๊สที่ประดิษฐ์จากสารอินทรีย์
- มีอายุการใช้งานที่ยาวนาน
- นอกจากนี้ยังมีการเปลี่ยนแปลงสมบัติจากความเข้มข้นของแก๊สเป็นปริมาณทางไฟฟ้า ทำให้ง่ายต่อการแปลงผลสำหรับการตรวจวัดชนิดและปริมาณของแก๊สชนิดต่างๆ ดังนั้นจึงทำให้มีการประดิษฐ์หัววัดแก๊สสำหรับตรวจวัดแก๊สชนิดต่างๆ ปรากฏออกมาเป็นจำนวนมาก

การตรวจจับแก๊สซัลเฟอร์ไดออกไซด์

การตรวจวัดแก๊สของเซ็นเซอร์แก๊ส เกิดขึ้นจากการมีช่องว่างออกซิเจนเกิดในโครงผลึกเมื่อทั้งสองเตนอกไซด์มีอุณหภูมิสูงขึ้น แก๊สออกซิเจนในอากาศเข้ามายึดติดกับช่องว่างออกซิเจน โดยการดึงอิเล็กตรอนจากบริเวณพื้นผิวของทั้งสองเตนอกไซด์แล้วแตกตัวเป็นไอออนลบ^[5-6] ในกลุ่มซูปเปอร์ออกไซด์ไอออน (Superoxide ion) (O_2^- หรือ O^- หรือ O^{2-}) ดังสมการ



จากนั้นไอออนลบ จะเข้ามายึดที่ติดผิวหน้าของทั้งสองเตนอกไซด์ ในบริเวณที่มีช่องว่างออกซิเจน โดยกลไกการตรวจจับแก๊สจะเริ่มขึ้นจากกระบวนการดูดซับออกซิเจน (Oxygen- adsorption) ที่อุณหภูมิการทำงานในช่วง 200–400°C โดยเมื่อฟิล์มเซ็นเซอร์สัมผัสกับอากาศที่อุณหภูมิสูง อิเล็กตรอนจะทำปฏิกิริยากับออกซิเจนกลายเป็นออกซิเจนไอออน เช่น O_2^- หรือ O^- ซึ่งจะก่อตัวเป็นกำแพงศักย์คอยขัดขวางการเคลื่อนที่ผ่านระหว่างเกรนของอิเล็กตรอนอิสระไม่ให้ผ่านไปอย่างอิสระทำให้สภาพความนำไฟฟ้าของฟิล์มเซ็นเซอร์ลดลง โดย O^- จะมีผลต่อการเปลี่ยนแปลงค่าความนำไฟฟ้าให้มีความต่ำมากเมื่ออยู่ในสภาวะอากาศบริสุทธิ์และอุณหภูมิการทำงานปกติซึ่งจะมีผลทำให้กำแพงศักย์มีค่าสูง

เมื่อมีแก๊สรีดิวซ์เข้ามาทำปฏิกิริยา จะทำให้ปริมาณของออกซิเจนที่ถูกดูดซับบริเวณพื้นผิวของฟิล์มเซ็นเซอร์ลดลงซึ่งจะทำให้กำแพงศักย์ลดลง และมีผลต่อเนื่องทำให้ค่าความนำไฟฟ้าเพิ่มขึ้น ในทางตรงกันข้ามเมื่อมีแก๊สออกซิไดซ์เข้ามาทำปฏิกิริยา ออกซิเจนที่ถูกดูดซับที่บริเวณพื้นผิว รวมทั้งมีการดึงอิเล็กตรอนบริเวณพื้นผิวขณะเกิดปฏิกิริยา ส่งผลให้กำแพงศักย์มีค่าเพิ่มขึ้น ทำให้ค่าสภาพความนำไฟฟ้ามีค่าลดลง

ค่าการตอบสนอง (Response)^[7-11]

ค่าการตอบสนอง (Response) คือ ความสามารถของตัวตรวจจับแก๊สที่จะบอกความแตกต่างของปริมาณแก๊สที่จะทำการวัด เช่น ตัวตรวจจับแก๊สบางชนิดไม่สามารถบอกความแตกต่างของแก๊สปริมาณน้อยๆ เช่น 10 ppm กับ 11 ppm ได้ ดังนั้นเมื่อนำตัวตรวจจับแก๊สไปวัด แก๊ส 2 บริเวณที่มีปริมาณแก๊สแตกต่างกันน้อยๆ ทำให้เข้าใจผิดคิดว่าบริเวณทั้ง 2 มีแก๊สในปริมาณเท่ากัน

คุณสมบัติชนิดนี้สำคัญเฉพาะกรณีแก๊สที่วัดมีปริมาณน้อยๆ หรือต้องการความถูกต้องในการวัดสูงเท่านั้น ถ้าการตอบสนอง ถือว่าเป็นตัวแปรที่แสดงถึงความรวดเร็วในการตอบสนองต่อแก๊สเมื่อสารประกอบไฮโดรคาร์บอนไฮโดรคาร์บอนเกิดปฏิกิริยาเคมีกับแก๊ส

นอกจากนี้แล้วโดยทั่วไป การคำนวณหาการตอบสนองของเซ็นเซอร์นั้น นิยมคำนวณจากอัตราส่วนระหว่างความต้านทานของสองสภาวะ คือ ความต้านทานในสภาวะบรรยากาศ และความต้านทานในสภาวะที่มีแก๊สทำปฏิกิริยากับตัวตรวจจับแก๊ส ทั้งนี้ สมการที่ใช้ในการคำนวณค่าการตอบสนองในการตรวจจับของแก๊สต่างๆ ต่อตัวตรวจจับแก๊สนั้น จะขึ้นอยู่กับชนิดของแก๊สที่ต้องการทดสอบ ว่าเป็นแก๊สชนิดใด ระหว่างแก๊สรีดิวส์ (Reducing gas) หรือแก๊สออกซิไดซ์ (Oxidizing gas)

สำหรับแก๊สชนิดรีดิวส์ เช่น เอทานอล (Ethanol; C_2H_5OH) แอมโมเนีย (Ammonia; NH_3) ซัลเฟอร์ไดออกไซด์ (Sulfur dioxide; SO_2) คาร์บอนมอนอกไซด์ (Carbonmonoxide; CO) โพรพานอล (Propanol) เป็นต้น การคำนวณหาการตอบสนองต่อแก๊ส สามารถหาได้จากสมการ

$$Response = \frac{R_s}{R_g}$$

และการคำนวณหาการตอบสนองต่อแก๊สออกซิไดซ์ เช่น ไนโตรเจนไดออกไซด์ (Nitrogen dioxide; NO_2) เป็นต้น ต่อตัวตรวจจับแก๊ส สามารถหาได้จากสมการ

$$Response = \frac{R_g}{R_s}$$

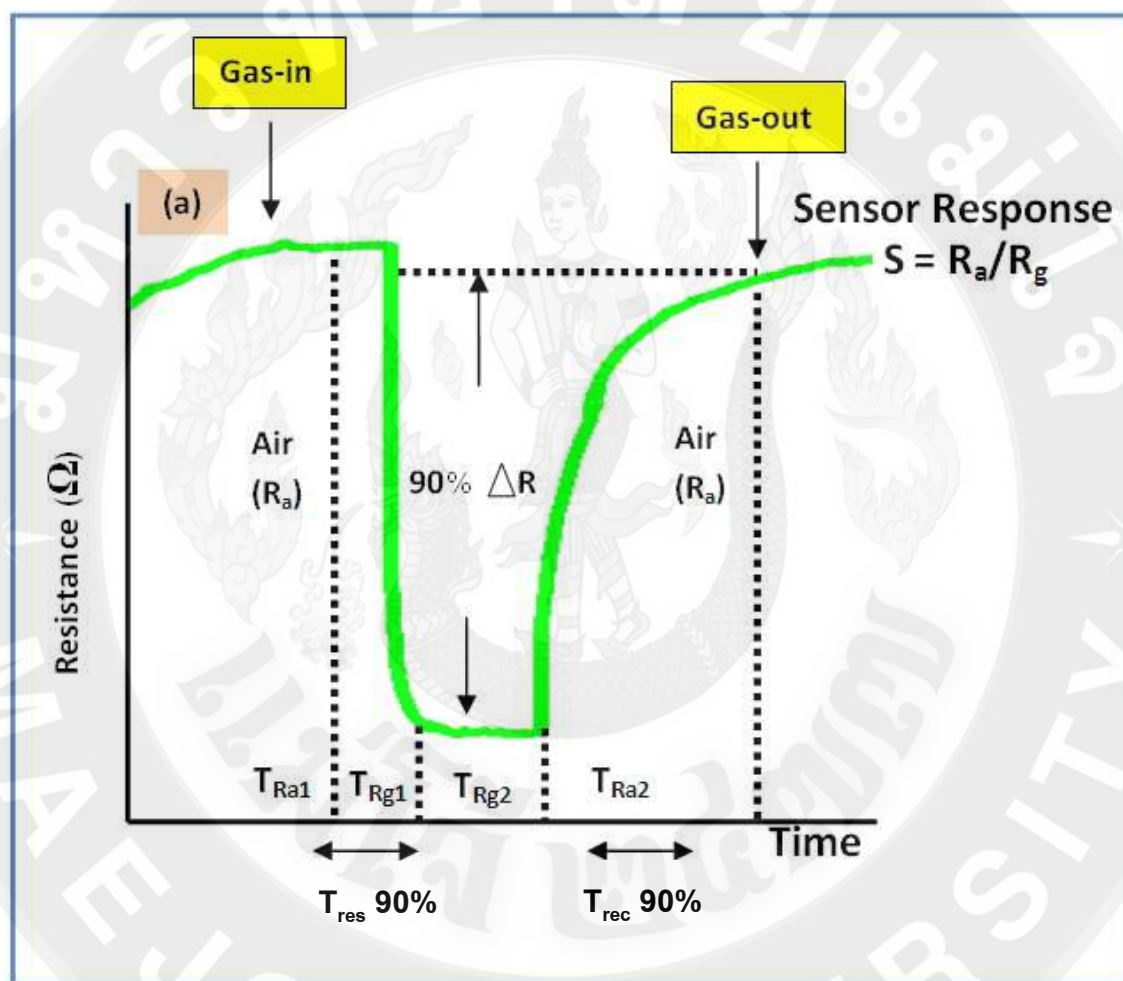
โดยที่ R_s คือ ค่าความต้านทานไฟฟ้าของฟิล์มเซ็นเซอร์ในสภาวะอากาศปกติ

R_g คือ ค่าความต้านทานไฟฟ้าของฟิล์มเซ็นเซอร์ในสภาวะที่มีแก๊สเข้ามาทำปฏิกิริยากับเซ็นเซอร์

เวลาในการตอบสนอง (Response time, T_{res})^[7-11]

เวลาการตอบสนอง คือ ความสามารถในการตอบสนองอย่างรวดเร็วในทันทีเมื่อแก๊สทำการตรวจจับมาสัมผัสกับตัวตรวจจับแก๊ส คุณสมบัติข้อนี้มีความสำคัญมากโดยเฉพาะอย่างยิ่งเมื่อแก๊สที่ทำการตรวจจับเป็นแก๊สพิษ หรือแก๊สไวไฟ เพื่อให้สามารถหลีกเลี่ยงและแก้ไขได้ทันทั่วทั้งที่ ก่อนที่จะได้รับอันตรายหรือเกิดเหตุร้ายแรงในบริเวณที่ทำการตรวจจับแก๊ส หากแก๊ส

เร็วไหลออกมา ความไวในการตอบสนอง เป็นตัวแปรที่แสดงถึงความรวดเร็วในการตอบสนองต่อแก๊ส เมื่อสารประกอบโลหะออกไซด์เกิดปฏิกิริยาเคมีกับแก๊ส สภาพต้านทานไฟฟ้าเปลี่ยนแปลงตามเวลา (Transient response) อยู่ครู่หนึ่งแล้วคงที่กับเวลา (Steady state response) เรียกเวลาที่มีการเปลี่ยนแปลงของสภาพต้านทานไฟฟ้าจนมีค่าเป็น 90% ของผลต่างระหว่างค่าสภาพต้านทานไฟฟ้าเดิมกับค่าสภาพต้านทานไฟฟ้าคงที่กับเวลา ว่าเวลาการตอบสนอง ซึ่งแสดงดังภาพที่ 1



ภาพที่ 1 การหาเวลาการตอบสนอง และเวลาการคืนกลับสู่สภาพเดิม

เวลาการกลับคืนสู่สภาพเดิม (Recovery time, T_{rec})^[7-11]

เวลาการกลับคืนสู่สภาพเดิม คือ ความสามารถในการกลับสู่สภาพเดิมของตัวตรวจจับแก๊สเมื่ออยู่ในสภาวะบรรยากาศ ภายหลังการทดสอบการเกิดปฏิกิริยาต่อแก๊สวิเคราะห์อย่างรวดเร็ว คุณสมบัติข้อนี้ก็มีความสำคัญเนื่องจกว่าเป็นการบ่งบอกถึงความสามารถและประสิทธิภาพที่ดีของตัวตรวจจับแก๊ส เวลาการกลับคืนสู่สภาพเดิมเป็นตัวแปรที่แสดงสภาพการคืนสู่สภาวะปกติอย่าง

รวดเร็วภายหลังจากเกิดสภาวะในการตอบสนองต่อแก๊ส เมื่อภายหลังการเกิดปฏิกิริยาเคมีกับแก๊ส สภาพไฟฟ้าที่เปลี่ยนแปลงตามกาลเวลา (Transient response) อยู่ครู่หนึ่งแล้วจะคงที่กับเวลา (Steady state response) เช่นเดียวกัน เมื่อไม่มีแก๊สทำปฏิกิริยาอย่างต่อเนื่อง ความต้านทานกลับจะสู่สภาพปกติ (Original baseline) โดยใช้เวลาที่เร็วที่สุดในความสามารถของตัวตรวจจับแก๊สนั้นๆ เรียกเวลาที่มีการเปลี่ยนแปลงของสภาพต้านทานไฟฟ้ากลับสู่สภาพเดิมจนมีค่าเป็น 90% ของผลต่างระหว่างสภาพต้านทานไฟฟ้าที่คงที่กับเวลาในสภาพการตอบสนองต่อแก๊สว่า เวลาในการกลับคืนสู่สภาพเดิม

การคำนวณค่าเวลาการตอบสนอง และเวลาคืนกลับสู่สภาพเดิมที่ 90% ของค่าความต้านทานเมื่อมีแก๊สเข้ามาทำปฏิกิริยากับที่ กับค่าความต้านทานสภาพเดิมของตัวตรวจจับแก๊ส สามารถคำนวณได้จากสมการด้านล่าง โดยพิจารณาจากภาพที่ 1 ประกอบ

$$T_{res} = \left[T_{R_s,1} - \left\{ \left(T_{R_s,1} - T_{R_g,1} \right) \times \frac{90}{100} \right\} - T_{R_s,1} \right]$$

$$T_{res} = \left[T_{R_s,2} - \left\{ \left(T_{R_s,2} - T_{R_g,2} \right) \times \frac{90}{100} \right\} - T_{R_s,2} \right]$$

- โดยที่ $T_{R_s,1}$ คือ เวลาที่ค่าของความต้านทานในสภาวะบรรยากาศ (R_s) คงที่ก่อนเกิดการเปลี่ยนแปลงของ ค่าความต้านทานเมื่อให้แก๊สเข้าไป
- $T_{R_g,1}$ คือ เวลาที่ค่าของความต้านทานในสภาวะที่มีแก๊สเข้าไปทำปฏิกิริยากับฟิล์ม เซ็นเซอร์ (R_g) ก่อนเกิดการเปลี่ยนแปลงของค่าความต้านทานกลับสู่สภาพเดิม
- $T_{R_s,2}$ คือ เวลาที่ค่าของความต้านทานในสภาวะที่มีแก๊สเข้าไปทำปฏิกิริยากับฟิล์ม เซ็นเซอร์ (R_g) คงที่สูงสุดท้าย ก่อนเกิดการเปลี่ยนแปลงของค่าความต้านทาน กลับสู่สภาพเดิมในการหาค่ากลับคืนสู่สภาพเดิม
- $T_{R_g,2}$ คือ เวลาที่ค่าของความต้านทานในสภาวะกลับสู่บรรยากาศ (R_s) คงที่อีกครั้ง หลังจากเกิดการเปลี่ยนแปลงของค่าความต้านทานเมื่อให้แก๊สเข้าไป

ความจำเพาะ (Selectivity)^[7-11]

ความจำเพาะ (Selectivity) คือ ความสามารถในการแยกแยะความแตกต่างระหว่างแก๊สที่ต้องการวัด กับแก๊สที่ไม่ต้องการวัดได้ กล่าวคือ ตัวตรวจจับแก๊สชนิดหนึ่งๆ ควรมีความสามารถในการตอบสนองต่อแก๊สชนิดหนึ่งชนิดเดียวที่ต้องการวัด ไม่ควรที่จะตอบสนองต่อแก๊สชนิดอื่น เพราะทำให้สัญญาณรบกวนการวัดได้

ความเสถียรภาพ (Stability)^[7-11]

ความเสถียรภาพ (Stability) คือ ผลในการวัดคงที่ไม่เสื่อมสภาพเร็วในการใช้งาน เพื่อให้ตัวตรวจจับแก๊สสามารถใช้วัดได้อย่างต่อเนื่อง โดยทั่วไปฟิล์มเซ็นเซอร์ที่เตรียมจากพอลิเมอร์ มักมีปัญหาในการใช้งาน

พิสัยการวัด (Dynamic range)^[7-11]

พิสัยการวัด (Dynamic range) คือ ช่วงกว้างของการวัดของตัวตรวจจับแก๊ส ตัวตรวจจับบางตัวสามารถวัดปริมาณแก๊สตั้งแต่ 100-10000 ppm แต่บางตัวอยู่ในช่วง 10-50 ppm

ข้อควรจำในการใช้งานและข้อจำกัดของเซ็นเซอร์แก๊ส

- หลังจากใช้งานเซ็นเซอร์แก๊สแล้วปล่อยให้กลับสู่ความชื้นสูงเป็นระยะเวลานาน ต้องใช้เวลาระยะหนึ่งเพื่อให้คุณสมบัติของเซ็นเซอร์แก๊สถึงจุดที่มีความเสถียรภาพเสียก่อน
- อุณหภูมิตัวเรือนของตัวเซ็นเซอร์แก๊ส จะถูกทำให้ร้อนด้วยตัวทำความร้อนโดยมีค่าเป็น 30°C ถึง 40°C ซึ่งจะสูงกว่าอุณหภูมิห้องในขณะที่กำลังปฏิบัติงาน
- ต้องวัดคุณสมบัติของตัวเซ็นเซอร์แก๊ส หลังจากที่ใช้ปฏิบัติงานมาแล้วมากกว่า 24 ชั่วโมง เพื่อดูความเสถียรภาพของตัวเซ็นเซอร์

โดยพื้นฐานของเซ็นเซอร์แก๊สที่ผลิตขึ้นยังมีข้อจำกัดด้านการตอบสนอง ต่อแก๊สอย่างจำเพาะ (Selectivity) ทำให้ไม่สามารถแยกแยะชนิดของแก๊สได้โดยง่าย นอกจากนี้ยังมีปัญหากับเสถียรภาพของการวัด (Stability) กล่าวคือ มักมีความไม่คงที่ในการวัด ดังนั้นในช่วงเวลาที่ผ่านมาได้มีการให้ความสนใจ ในการวิจัยและพัฒนาเซ็นเซอร์แก๊สแบบสารกึ่งตัวนำเพื่อปรับปรุงสมบัติและเพิ่มประสิทธิภาพในการนำไปใช้งานให้หลากหลายขึ้น^[3-4]

ทังสเตนออกไซด์ (Tungstane oxide; WO₃)

ทังสเตนออกไซด์ (WO₃) ประกอบด้วยออกซิเจน และโลหะทรานซิชัน มีสีเหลือง ปัจจุบันนิยมใช้งานด้าน Electrochromic, เซ็นเซอร์ตรวจจับแก๊ส เนื่องจากทังสเตนออกไซด์ (WO₃) มี Band gaps ที่กว้าง มีประโยชน์หลากหลายในการประยุกต์ใช้งาน และยังมีโครงสร้างในระดับนาโน

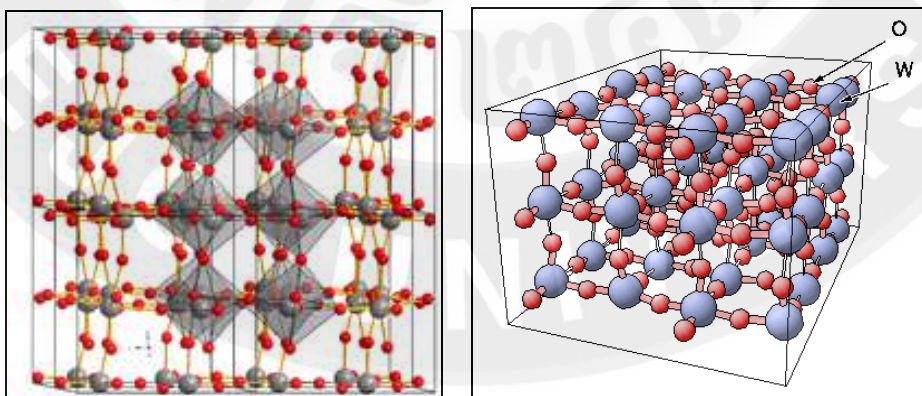
สามารถสังเคราะห์ได้โดยวิธีง่าย ราคาไม่แพง โดยทั้งสแตนออกไซด์ (WO_3) มีโครงสร้างผลึกแบบ โมโนคลินิก (Monoclinic) มีจุดหลอมเหลวที่ 1473°C หรือ 1746 K มีจุดเดือดที่ 1700°C หรือ 1973 K ความหนาแน่น 7.16 g/cm^3 มวลอะตอม เท่ากับ $231.84\text{ g/mol}^{[12]}$ ทั้งสแตนออกไซด์ (WO_3) เป็น สารกึ่งตัวนำที่สำคัญ มีคุณสมบัติเป็นตัวเร่งปฏิกิริยาในกระบวนการโฟโตคะตะไลซิสที่ดี คล้ายกับ ไทเทเนียมไดออกไซด์ (TiO_2) แต่มีความสามารถในการตอบสนองช่วงความยาวคลื่นแสงได้กว้าง กว่าไทเทเนียมไดออกไซด์ (TiO_2) และครอบคลุมพลังงานแสงทั้งในช่วงยูวี และช่วงวิสิเบิล ซึ่งที่ ผ่านมามีการศึกษาเกี่ยวกับวิธีการสังเคราะห์ทั้งสแตนออกไซด์ด้วยกันหลายวิธี เช่น โซลเจล (Sol-gel), การระเหยด้วยความร้อน (Thermal evaporation) การแอโนไดเซชัน (Anodization) ไฮโดรเทอร์มอล (Hydrothermal) และเฟลมสเปรย์ไพโรไลซิส (Flame spray pyrolysis) เป็นต้น ซึ่งในบรรดาวิธีการ เหล่านี้จะใช้เทคนิคในการสังเคราะห์สารกึ่งตัวนำที่แตกต่างกันออกไป^[13] โดยทั่วไปทั้งสแตน ออกไซด์ (WO_3) มีค่าช่องว่างพลังงาน (Energy gap; Eg) ประมาณ $3.0\text{--}3.25\text{ eV}^{[14-15]}$

ทั้งสแตนออกไซด์ แสดงดังภาพที่ 2 มีโครงสร้างผลึกแบบเฮกซะโกนอล (Hexagonal system) โครงสร้างผลึกของทั้งสแตนออกไซด์จะขึ้นอยู่กับอุณหภูมิ เป็นเตตระโกนอลที่อุณหภูมิสูง กว่า 740°C , ออโธรอมบิก (Orthorhombic) $330\text{--}740^\circ\text{C}$, โมโนคลินิก (Monoclinic) $17\text{--}330^\circ\text{C}$ และไตรคลินิก (Triclinic) $-50\text{--}17^\circ\text{C}$ โครงสร้างที่พบบ่อยที่สุดของ WO_3 คือ โมโนคลินิก (Monoclinic) และเฮกซะโกนอล (Hexagonal)

โครงสร้างแบบเฮกซะโกนอล (Hexagonal System)

$$a = b \neq c$$

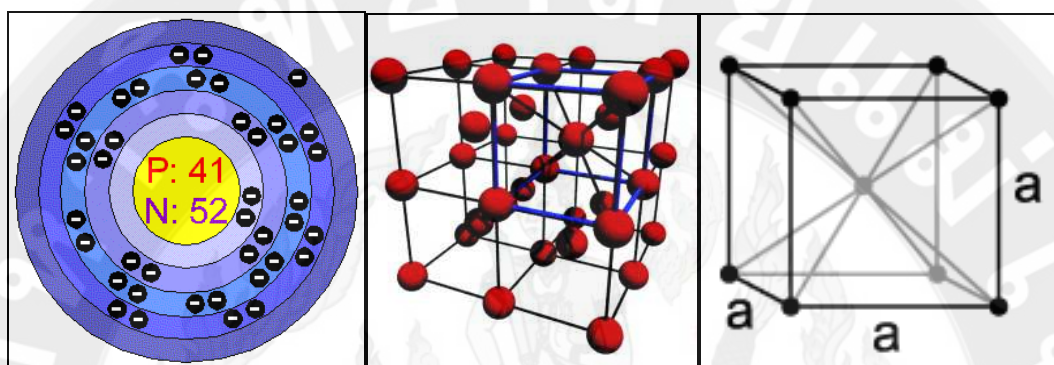
$$\alpha = \beta = 90, \gamma = 120 \text{ องศา}$$



ภาพที่ 2 โครงสร้างผลึกของทั้งสแตนออกไซด์ (WO_3)^[12]

ไนโอเบียม (Nb)

ไนโอเบียม (Niobium; Nb) เป็นธาตุที่มีเลขอะตอม 41 และสัญลักษณ์คือ Nb มวลอะตอมเท่ากับ 92.90638 g/mol มีสีเทา หายาก อ่อนนุ่ม ดีเป็นแผ่นได้ พบในแร่ไนโอไบต์ ใช้ทำโลหะผสม โดยเฉพาะการเชื่อมข้อต่อมีสมบัติเป็นโลหะทรานซิชัน (Transition metals) มีระบบผลึกแบบคิวบิก (Cubic body centered) โดยมีโครงสร้างของอะตอมและโครงสร้างผลึก ดังแสดงในภาพที่ 3



ภาพที่ 3 โครงสร้างอะตอม และโครงสร้างผลึกของไนโอเบียม^[13]

วัตถุประสงค์ของการวิจัย

1. เพื่อสังเคราะห์ฟงทั้งสเดนออกไซด์และฟงทั้งสเดนออกไซด์ที่เจือด้วยไนโอเบียมที่มีขนาดเล็กในระดับนาโน
2. เพื่อหาลักษณะเฉพาะของฟงขนาดนาโนของทั้งสเดนออกไซด์ และฟงทั้งสเดนออกไซด์ที่เจือด้วยไนโอเบียม
3. เพื่อประดิษฐ์ฟิล์มบางตรวจวัดแก๊สซัลเฟอร์ไดออกไซด์
4. เพื่อวิเคราะห์ปริมาณซัลเฟอร์ไดออกไซด์ที่ตกค้างในเนื้อลำไยอบแห้งได้

ประโยชน์ที่คาดว่าจะได้รับ

1. สามารถเผยแพร่ผลงานการวิจัยในวารสารทางวิชาการทั้งภายในและต่างประเทศ หรือการนำเสนอผลงานในการประชุมสัมมนาระดับชาติ และระดับนานาชาติ
2. สามารถเผยแพร่ความรู้และเทคโนโลยี และสร้างความเชื่อมั่นในวงการอุตสาหกรรม ทางด้านการส่งออกลำไยอบแห้งที่มีคุณภาพ
3. หน่วยงานราชการที่ทำงานวิจัยทางด้านนี้ รวมทั้งบริษัทเอกชน หรือโรงงานอุตสาหกรรม ต่างๆ ที่สนใจสามารถนำเอาผลงานวิจัยไปนี้ไปพัฒนาทั้งในเชิงของงานวิจัย และพัฒนาให้สามารถนำไปใช้งานได้จริงและอย่างมีประสิทธิภาพต่อไป

การตรวจเอกสาร

Gaury และคณะ^[16] ศึกษาทั้งสแตนออกไซด์ที่เจือด้วยไนโอเบียม ด้วยวิธี electrostatic spray deposition โดยใช้ทั้งสแตน กับ โพพานอล เป็นสารตั้งต้น และเจือด้วยไนโอเบียมคลอไรด์ (NbCl_5) นำอนุภาคที่ได้นำมาวิเคราะห์ด้วยเทคนิคกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด (SEM), กล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องผ่าน (TEM) และการเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์ (XRD) ผลจากการตรวจสอบได้ทั้งสแตนออกไซด์ที่เจือด้วยไนโอเบียม มีขนาด 10-20 μm โครงสร้างผลึกเป็นเฮกซะโกนอล ซึ่งตรงกับ JCPDS หมายเลข 33-1387

Kim และคณะ^[17] ทำการเตรียมทั้งสแตนออกไซด์แบบฟิล์มบางด้วยวิธีสปีดเทอรั้ง เพื่อใช้ตรวจวัดแก๊ส NO_x โดยทำการปรับปรุงค่าความไวในการตอบสนองต่อแก๊สโดย การนำไปเผาที่อุณหภูมิ 600°C พบว่าความสามารถในการเกิดผลึกของฟิล์มจะมีความสัมพันธ์โดยตรงกับสมบัติการตอบสนองต่อแก๊สของฟิล์ม โดยค่าความไวของฟิล์มสามารถปรับปรุงให้ดีขึ้นได้โดย การเพิ่มความสามารถในการเกิดผลึกของฟิล์ม

Ivanov และคณะ^[18] ได้ทำการศึกษาผลของสารเร่งการยึดติด (Adhesion promoters) ใน เซ็นเซอร์แก๊สแบบฟิล์มหนาที่ประดิษฐ์จากทินออกไซด์และทั้งสแตนออกไซด์ โดยพบว่าเซ็นเซอร์แก๊สที่ประดิษฐ์จากทั้งสแตนออกไซด์ที่เติมด้วยสารบิสมัทออกไซด์ (Bi_2O_3) และคอปเปอร์ออกไซด์ (Cu_2O) จะมีค่าความไวสูงในการตอบสนองต่อแก๊สแอมโมเนีย ที่อุณหภูมิการใช้งานที่ 250°C และ เซ็นเซอร์แก๊สที่ประดิษฐ์จากทั้งสแตนออกไซด์ที่เติมด้วยสารบิสมัทออกไซด์อย่าง เดียวจะมีค่าความไวสูงในการตอบสนองต่อแก๊สไนโตรเจนไดออกไซด์ที่อุณหภูมิการใช้งานที่ 250°C

Solis และคณะ^[19] ได้ทำการประดิษฐ์เซ็นเซอร์แก๊สจากผงทั้งสแตนเนื้อละเอียด ที่เตรียมโดยวิธีการระเหยโลหะทั้งสแตน โดยทั้งสแตนที่ได้จะประกอบไปด้วยเฟสโมโนคลีนิก และเตตระกอนนอล ซึ่งจะมีขนาดของเกรนเฉลี่ยประมาณ 40 nm พบว่าเซ็นเซอร์แก๊สที่ได้แสดงคุณสมบัติที่ดีมากในการตรวจวัดแก๊ส H_2S ในระดับความเข้มข้นต่ำๆที่อุณหภูมิห้อง และยังพบอีกว่าค่าความไวในการตอบสนองต่อแก๊ส H_2S เกือบจะหายไปหลังจากการเผาฟิล์มที่อุณหภูมิ สูงกว่า 600°C ซึ่งเป็นผลที่เกี่ยวเนื่องจากการหายไปของเฟส เตตระกอนนอล ที่อุณหภูมิสูงกว่า 600°C

Akiyama และคณะ^[20] ได้ทำการสังเคราะห์ทั้งสแตนออกไซด์ เพื่อใช้ในการประดิษฐ์เซ็นเซอร์แก๊สโดยวิธีการแยกสลายด้วยความร้อน (Pyrolysis) พบว่าจะสามารถนำไปใช้ตรวจวัดแก๊ส NO_x ที่อุณหภูมิการใช้งานประมาณ 300°C ได้ดี นอกจากนี้ยัง สามารถปรับปรุงค่าความไวในการตอบสนองต่อแก๊ส NO_x ให้ดีขึ้นได้ โดยการใช้ Pt เป็นขั้วไฟฟ้า และเติมโลหะมีสกุล (noble metal) เช่น Ru และ Au ลงไปในโครงสร้างของวัสดุที่ใช้ประดิษฐ์เซ็นเซอร์แก๊ส

Inoue และคณะ^[21] ได้ประดิษฐ์เซ็นเซอร์แก๊สแบบฟิล์มหนาที่เตรียมจากผงทังสเตนออกไซด์ โดยวิธีสลายตัวด้วยความร้อน (Thermal decomposition) ของสารแอมโมเนียมพาราทังสเตต ((NH₄)₁₀ W₁₂O₄₁) ในบรรยากาศปกติที่อุณหภูมิ 600°C เป็นเวลา 1 ชั่วโมง พบว่าการยึดติดกันระหว่างฟิล์มกับแผ่นรองสามารถปรับปรุงให้ดีขึ้นได้โดยการเติม ซิลิกา (SiO₂) ซึ่งจะทำหน้าที่เป็นสารยึดประสาน (Binder) ในฟิล์มทังสเตนออกไซด์ และเซ็นเซอร์แก๊สยังแสดงให้เห็นถึงการตอบสนองที่ดีต่อแก๊ส NO₂ ในช่วงความเข้มข้น 2-3 พีพีเอ็ม

Wang และคณะ^[22] พบว่าเซ็นเซอร์แก๊สแบบเซรามิกที่ประดิษฐ์จากทังสเตนออกไซด์ที่มีโครงสร้างผลึกผสมระหว่างโมโนคลินิกและไตรคลินิกที่มีขนาดเกรนเฉลี่ยประมาณ 21 nm จะมีการตอบสนองที่ดีต่อเอทานอล และพบว่าอุณหภูมิการเผาที่ทำให้เซ็นเซอร์แก๊สมีความไวสูงสุดคือที่ 500°C โดยมีอุณหภูมิการใช้งานประมาณ 200°C

Lee และคณะ^[23] ได้ทำการสังเคราะห์ผงทังสเตนออกไซด์โดยวิธีโซลเจลร่วมกับวิธีการตกตะกอน (Sol-coprecipitation) สารทังสเตนเฮกซะคลอไรด์ (WCl₆) และไทเทเนียมเตตระคลอไรด์ (TiCl₄) พบว่า TiO₂ ที่เติมลงไปในโครงสร้างของ WO₃ สามารถทำให้เซ็นเซอร์แก๊สมีความไวในการตอบสนองต่อแก๊ส NO_x ที่ความเข้มข้นต่ำๆ (0.5-30 พีพีเอ็ม) ได้ดี

Shieh และคณะ^[24] ได้ประดิษฐ์เซ็นเซอร์แก๊สแบบฟิล์มบางที่เตรียมจากทังสเตนออกไซด์ที่มีโครงสร้างผลึกแบบโมโนคลินิก โดยวิธีโซล-เจล พบว่าเมื่อเติมไททาเนียม (Ti) ลงไปในวัสดุที่ใช้ประดิษฐ์เซ็นเซอร์แก๊สจะทำให้วัสดุที่ได้มีขนาดอนุภาคอยู่ระหว่าง 17.9-33.8 nm และสามารถเพิ่มความไวในการตรวจวัดแก๊ส NO₂

Boudibaa และคณะ^[25] ได้ทำการเตรียมผงทังสเตนออกไซด์ โดยวิธีไฮโดรเทอร์มอล จากนั้นเตรียมฟิล์มเซ็นเซอร์โดยวิธีปั่นสกรีน เพื่อทดสอบการตรวจจับแก๊ส SO₂ พบว่าฟิล์มเซ็นเซอร์ที่เตรียมได้สามารถตรวจจับแก๊ส SO₂ ได้ดีที่ความเข้มข้น 1-10 ppm ณ อุณหภูมิการทำงานของฟิล์มเซ็นเซอร์ 200-300°C

Song และคณะ^[26] ได้ทำการสังเคราะห์อนุภาคนาโนทังสเตนออกไซด์ ด้วยวิธีการไฮโดรเทอร์มอล โดยใช้สารตั้งต้นโซเดียมทังสเตต (Na₂WO₄) และโพแทสเซียมซัลเฟต (K₂SO₄) เผาที่อุณหภูมิ 180°C เป็นเวลา 12 h และนำมากรองโดยล้างด้วยเอทานอลสลับกับน้ำปราศจากไอออน และนำไปอบที่อุณหภูมิ 80°C ศึกษาลักษณะสัณฐานวิทยาของอนุภาคนาโนทังสเตนออกไซด์ (WO₃) ด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด (SEM) พบว่ามีรูปร่างเป็นแบบนาโนไวร์ที่มีเส้นผ่าศูนย์กลางประมาณ 10 nm และมีความยาวระดับไมโครเมตร ศึกษาโครงสร้างผลึกด้วยเทคนิคการเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์ (XRD) พบว่ามีโครงสร้างผลึกเป็นแบบเฮกซะ-โกนอล ซึ่งตรงกับ JCPDS หมายเลข 35-1001

Huirache และคณะ^[27] ได้ทำการสังเคราะห์อนุภาคนาโนทังสเตนออกไซด์ ด้วยวิธีการไฮโดรเทอร์มอล โดยใช้สารตั้งต้นเป็นแอมโมเนียมเมตาทังสเตน $[(\text{NH}_4)_{10}\text{W}_{12}\text{O}_{41}\cdot x\text{H}_2\text{O}]$ ทำการอบที่อุณหภูมิ 200°C เป็นเวลา 48 h จากนั้นนำไปศึกษาโครงสร้างผลึกด้วยเทคนิคการเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์ (XRD) พบว่ามีโครงสร้างผลึกเป็นแบบเฮกซะโกนอล ซึ่งตรงกับ JCPDS หมายเลข 33-1387 แลตทิซพารามิเตอร์ $a = 7.298 \text{ \AA}$ $c = 3.899 \text{ \AA}$ ศึกษาลักษณะสัณฐานวิทยาของอนุภาคนาโนทังสเตนออกไซด์ (WO_3) ด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด (SEM) มีความยาวประมาณ $0.1 - 3 \text{ }\mu\text{m}$ และกว้าง $50 - 200 \text{ nm}$

Xianghong และคณะ^[28] ได้ทำการสังเคราะห์ทังสเตนออกไซด์นาโนรอด และทังสเตนออกไซด์นาโนรอดที่เจือด้วยอนุภาคนาโนแพททินัม โดยวิธี one-pot เพื่อนำไปประยุกต์ใช้เป็นตัวตรวจจับไอของเอทานอล และเมทานอล ที่ความเข้มข้น 1, 5, 20, 100 และ 200 ppm ที่อุณหภูมิ 220°C พบว่าตัวตรวจจับแก๊สที่สร้างด้วยทังสเตนออกไซด์นาโนรอดที่เจือด้วยอนุภาคนาโนแพททินัม ให้ค่าการตอบสนองต่อไอของเอทานอล และเมทานอล ได้สูงกว่าทังสเตนออกไซด์นาโนรอด นอกจากนี้ยังสามารถตอบสนอง และคืนสู่สภาวะเดิมได้อย่างรวดเร็ว

Muhammad และคณะ^[29] ได้เตรียมฟิล์มบางทังสเตนออกไซด์ สำหรับเป็นเซ็นเซอร์ตรวจจับแสง โดยการเตรียมฟิล์มจากซิลิกา นำไปสเปตเตอร์ (sputtering) และผสม Ar-O_2 ในอัตราส่วน 1 ต่อ 1 ภายใต้ความดันสุญญากาศ $5 \times 10^{-3} \text{ mbar}$ ผลจากการสังเคราะห์ทำให้ได้ฟิล์มทังสเตนออกไซด์ที่มีขนาด 550 nm โดยวิธีการสเปตเตอร์ (sputtering) โดยผ่านการอบที่อุณหภูมิต่างๆ และนำมาวิเคราะห์การเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์ (XRD) ซึ่งมีลักษณะของพีคสูงที่สุดและมีโครงสร้างเป็นโมโนคลินิก และทดลองตรวจจับกับแสง และแก๊สแอมโมเนีย (NH_3) ซึ่งมีผลการตอบสนองที่ดี ที่อุณหภูมิ 773 K

Yu และคณะ^[30] ได้ทำการศึกษาเซ็นเซอร์ตรวจจับแก๊สไฮโดรเจน และแก๊สมีเทน ด้วยทังสเตนออกไซด์ที่เจือด้วยไนโอเบียม ที่สังเคราะห์ด้วยวิธีไฮโดรเทอร์มอล โดยการนำแผ่นฟลอยด์ไนโอเบียมที่มีความบริสุทธิ์ 99.9% และแผ่นฟลอยด์ทังสเตนที่มีความบริสุทธิ์ 99.9% ขนาด 25 และ $50 \text{ }\mu\text{m}$ ตามลำดับ นำมาตัดให้ได้ขนาด $10 \times 8 \text{ mm}$ ใส่ในสารละลายแอมโมเนียมฟลูออไรด์ (NH_4F) ที่มีความเข้มข้น 0.2 M เกล่งในเทฟลอน นำไปเผาที่อุณหภูมิ 150°C เป็นเวลา 48 h จากนั้นนำมากรองล้างด้วยน้ำปราศจากไอออน และอบที่อุณหภูมิ 400°C เป็นเวลา 30 min และนำมาวิเคราะห์ด้วยเทคนิคกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด (SEM), กล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องผ่าน (TEM) ผลจากการตรวจสอบพบว่า ทังสเตนออกไซด์ที่เจือด้วยไนโอเบียม มีลักษณะเป็นรูปแท่ง มีความยาว $1.5 \text{ }\mu\text{m}$ เส้นผ่านศูนย์กลาง 90 nm และมีความไวสูงในการตรวจจับแก๊ส

ไฮโดรเจน (H_2) และมีเทน (CH_4) และยังเหมาะกับการตรวจวัดแก๊สไฮโดรเจน (H_2) ที่อุณหภูมิห้อง และอุณหภูมิสูง ได้ดีกว่าแก๊สมิเทน (CH_4)



อุปกรณ์และวิธีการ

ประกอบด้วยส่วนต่างๆ ดังนี้

1. สังกะสีห่ออนุภาควาเนเดียมเพนทอกไซด์ และอนุภาควาเนเดียมเพนทอกไซด์ที่เจือด้วยไนโอเบียม โดยวิธีเฟลมสเปรย์ไพโรลิซิส
2. สังกะสีห่ออนุภาคนาโนทังสเตนออกไซด์ และอนุภาคนาโนทังสเตนออกไซด์ที่เจือด้วยไนโอเบียม โดยวิธีไฮโดรเทอร์มอล
3. ศึกษาลักษณะเฉพาะของอนุภาคทังสเตนออกไซด์ ที่สังเคราะห์ได้
4. เตรียมตัวประสาน (Binder)
5. เตรียมฟิล์มเซ็นเซอร์จากอนุภาคทังสเตนออกไซด์ และอนุภาคทังสเตนออกไซด์ที่เจือด้วยไนโอเบียมที่ความเข้มข้นต่างๆ สำหรับใช้เป็นตัวตรวจจับแก๊ส
6. ทดสอบความสามารถในการตอบสนองต่อแก๊สของฟิล์มเซ็นเซอร์ที่เตรียมได้
7. ศึกษาลักษณะเฉพาะของฟิล์มเซ็นเซอร์ที่เตรียมได้
8. วิเคราะห์หาปริมาณสารซัลเฟอร์ไดออกไซด์ ที่ตกค้างในเนื้อลำโพงบ่ง

1. สังกะสีห่ออนุภาคนาโนทังสเตนออกไซด์ และอนุภาคนาโนทังสเตนออกไซด์ที่เจือด้วยไนโอเบียม ด้วยกระบวนการเฟลมสเปรย์ไพโรลิซิสมีขั้นตอนดังต่อไปนี้

1.1 วัสดุอุปกรณ์ และสารเคมี

1.1.1 วัสดุอุปกรณ์

- เครื่องเฟลมสเปรย์ไพโรลิซิสรีแอคเตอร์ (Flame Spray Pyrolysis React
- หลอดฉีดยา (Syringpump; (Iontech))
- กระจาดกรอง (Glass microfiber filter; (Whatmann GF/A, 25.7 cm in diameter))
- บั้มสุญญากาศ (Vacuum; (Buach, Seco SV 1040C))
- เครื่องชั่งสารทศนิยม 4 ตำแหน่ง (Analytical balance))
- กระจาดสำหรับชั่งสาร (Weighting paper)
- ขวดผสมสาร
- ตะแกรงรองรับกระจาดกรอง
- ปีกเกอร์
- ช้อนตักสาร
- โกร่งบด (Mortar)

- ตะแกรงร่อน
- ขวดเก็บสาร

1.1.2 สารเคมี

- โซเดียมทังสเตน ($\text{Na}_4\text{WO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$)
- เอทานอล (Ethanol; (Labscan, Absolute for analysis))
- ไนโอเบียมไฟว์เอททอกไซด์ (Niobium (V) ethoxide; (Aldeich, 99.95%))
- แก๊สมีเทน (Methane gas; (Pangas))
- แก๊สออกซิเจน (Oxygen gas; (Pangas))

1.2 เตรียมสารละลายตั้งต้นทังสเตนออกไซด์ที่เจือด้วยไนโอเบียม

เตรียมสารละลายทังสเตนออกไซด์ที่เจือด้วยไนโอเบียมที่มีความเข้มข้น 0.5 mol/L ในปริมาตร 100 ml ซึ่งประกอบด้วยโซเดียมทังสเตนละลายในโทลูอีน และไนโอเบียมไฟว์เอททอกไซด์ละลายในเมทานอล ที่ความเข้มข้น 0.25, 0.50 และ 1.00 wt% จะได้สารละลายตั้งต้น นำสารละลายทั้งสองผสมกันในอัตราส่วน 70:30 vol.% จะได้สารละลายผสมตั้งต้นของทังสเตนออกไซด์ที่เจือด้วยไนโอเบียมที่มีความเข้มข้น 0.25, 0.50 และ 1.00 wt% ตามลำดับ

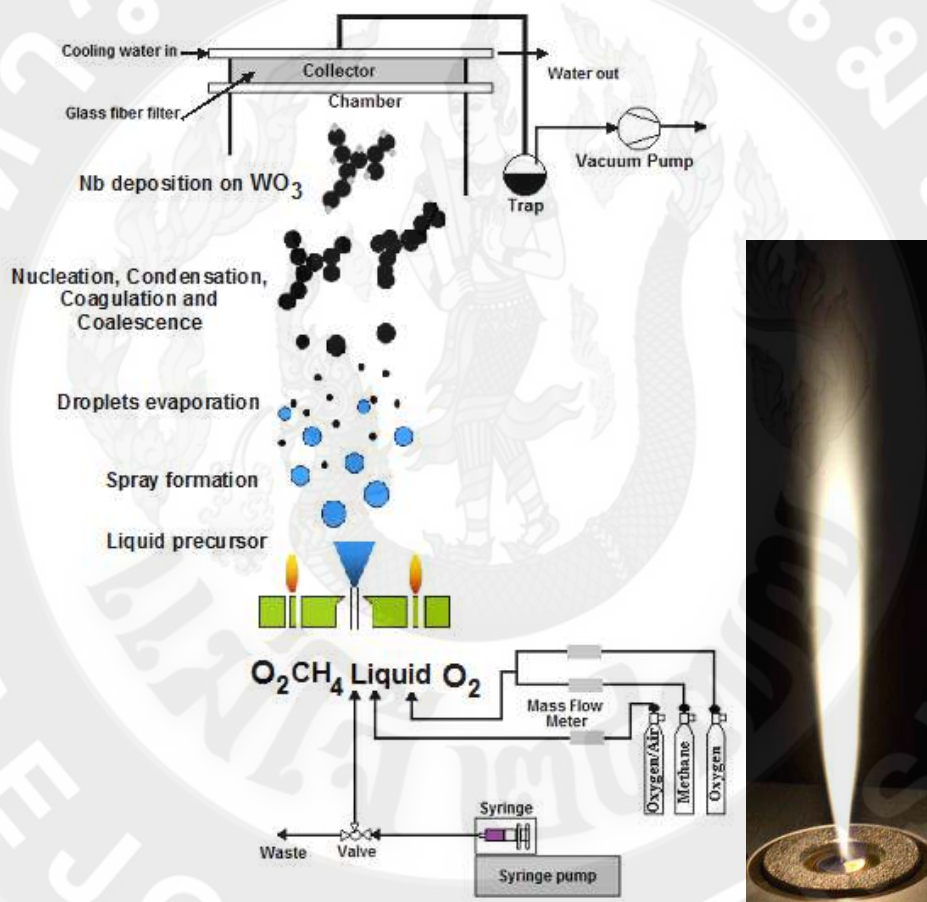
1.3 สังเคราะห์อนุภาคนาโนทังสเตนออกไซด์

จากสารละลายตั้งต้นที่เตรียมได้นำมาบรรจุใส่ไซริงค์ปริมาตร 50 mL แล้วนำไซริงค์วางบนแท่นปั๊มไซริงค์ ติดกระดาศกรองบนตะแกรงที่ติดกับปั๊มสุญญากาศ เปิดระบบน้ำหล่อเย็น เปิดวาล์วของถังแก๊สออกซิเจน และแก๊สมีเทน ทำการจุดไฟ จากนั้นเริ่มฉีดสารละลาย ซึ่งสารละลายจะถูกพ่นออกมาด้วยแก๊สดิสเพอร์ชัน (Dispersion gas) (แก๊สออกซิเจน) ทางช่องขนาดเล็ก (Annular gas) กลายเป็นหยดเล็กๆ ซึ่งใช้อัตราการจ่ายแก๊สต่างๆ ของเครื่องสเปรย์ไพโรลิซิส ดังนี้

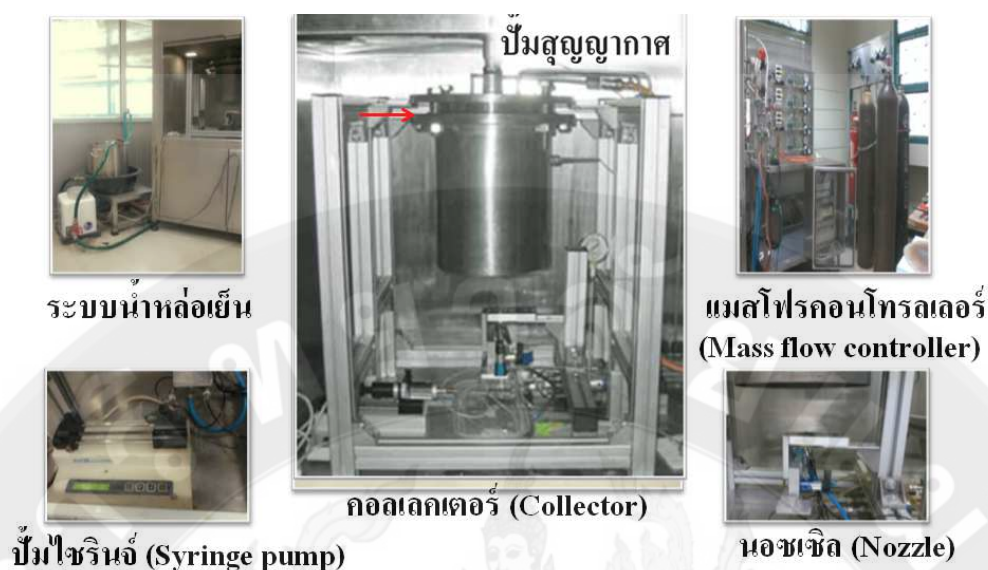
- | | | | |
|--|---------|------|-------|
| - แก๊สออกซิเจนที่เป็นตัวออกซิแดนท์ | เท่ากับ | 2.46 | L/min |
| - แก๊สมีเทนเพื่อทำการจุดเปลวไฟซ์พพอร์ท | เท่ากับ | 1.19 | L/min |
| - แก๊สออกซิเจนที่เป็นแก๊สดิสเพอร์ชัน | เท่ากับ | 4.30 | L/min |
| - แก๊สออกซิเจนในวงนอก | เท่ากับ | 3.92 | L/min |

ในการสังเคราะห์อนุภาคนาโนทังสเตนออกไซด์ อัตราการไหลของสารละลายคือ 5 mL/min ในขณะที่ทำการสังเคราะห์อนุภาคนาโนทังสเตนออกไซด์ที่เจือด้วยไนโอเบียม เปลวไฟมีความสูงประมาณ 11 cm โดยกลไกการสังเคราะห์อนุภาคแสดงดังภาพที่ 4 เมื่อหยดละอองสารละลายตั้งต้นถูกเผาไหม้จะสลายตัวกลายเป็นมอนอเมอร์ซึ่งมอนอเมอร์นี้จะชนและจับตัวกัน

(Coagulate) เป็นอนุภาคทรงกลม จากนั้นอนุภาคทรงกลมนี้จะผ่านกระบวนการซินเตอร์ทำให้อนุภาคเชื่อมติดกัน (Coalescence) เมื่อเวลาผ่านไปการรวมตัวของอนุภาคจะเพิ่มขึ้นและยึดเหนี่ยวด้วยแรงแบบฟิสิกส์ (Agglomerate) และสุดท้ายจะได้กลุ่มอนุภาคที่ยึดเหนี่ยวกันด้วยพันธะเคมี (Aggregates) ซึ่งมีพื้นที่ผิวเฉพาะ (Specific surface area (SSA)) สูง ในขั้นตอนต่อจากนี้จะมีการก่อตัว (Nucleation) ของไนโอเบียม ที่เจือเกาะที่ผิวของอนุภาคนาโนทั้งสเดนออกไซด์หลังจากนั้นถูกดักเก็บบนกระดาษกรองโดยอาศัยปั๊มสุญญากาศ



ภาพที่ 4 ภาพจำลองการสังเคราะห์อนุภาคนาโนทั้งสเดนออกไซด์ และลักษณะเปลวไฟที่เกิดขึ้นขณะการสังเคราะห์



ภาพที่ 5 ส่วนประกอบของระบบเครื่องเฟลมสเปรย์ไฟโรลิซิส

2. สังเคราะห์อนุภาคนาโนทั้งสแตนออกไซด์ และอนุภาคนาโนทั้งสแตนออกไซด์ที่เจือด้วยไนโอเบียม โดยวิธีไฮโดรเทอร์มอล

2.1 วัสดุอุปกรณ์ และสารเคมี

2.1.1 วัสดุอุปกรณ์

- ปีเปต (25 ml)
- บีกเกอร์ (100 ml)
- บีกเกอร์ (200 ml)
- ขวดปรับปริมาตร (150 ml)
- หลอดหยดสาร
- ช้อนตักสาร
- แม่กเนติกบาร์ (Magnetic bar)
- กระจกทรง
- เตาเผา (Three-zone tube furnace, (Lenton, PTF 15))

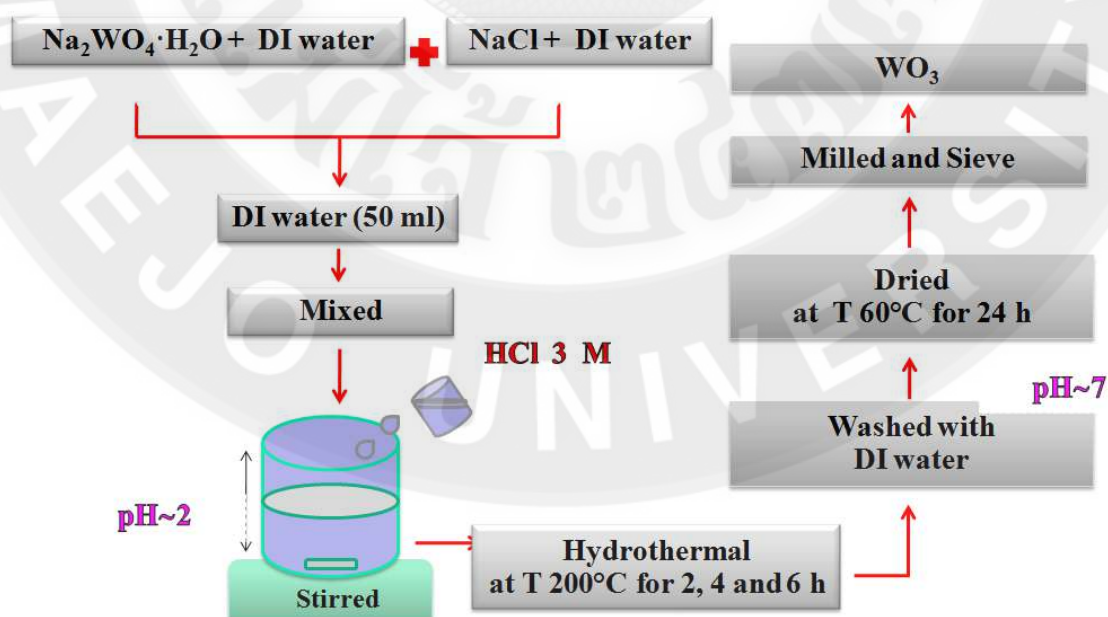
2.1.2 สารเคมี

- น้ำปราศจากไอออน
- เอทานอล
- กรดไฮโดรคลอริก (HCl)
- โซเดียมทังสเตน ($\text{Na}_4\text{WO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$)

- โซเดียมคลอไรด์ (NaCl)

2.2 เตรียมอนุภาคทั้งสแตนออกไซด์

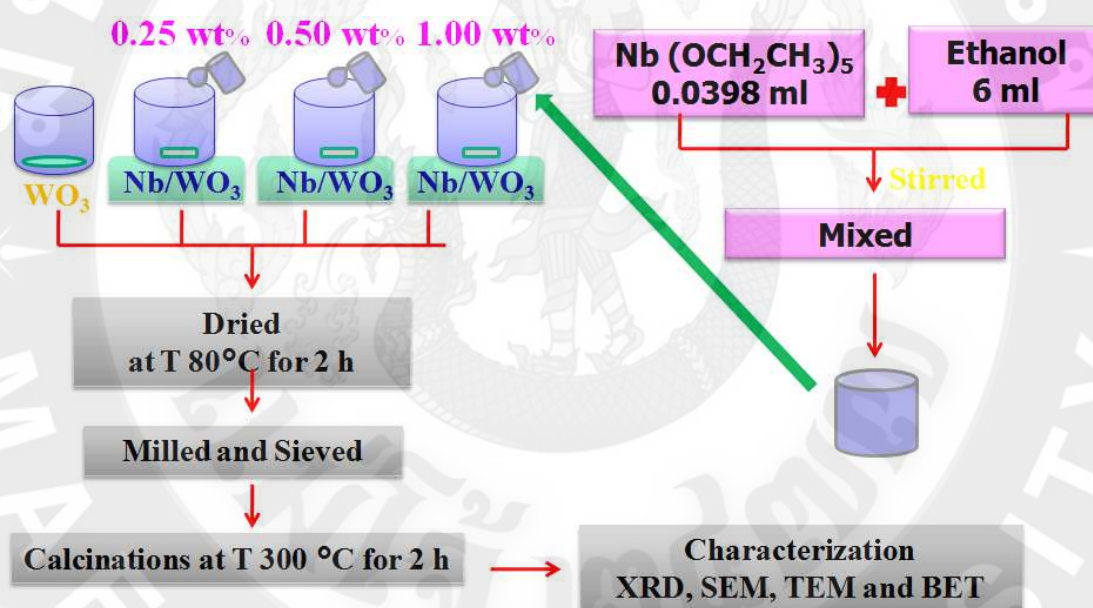
1. ชั่งผงโซเดียมทังสเตน ($\text{Na}_2\text{WO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$) 2.215 g ใส่ในบีกเกอร์ขนาด 100 mL เติมน้ำปราศจากไอออน 50 mL ทำการหมุนเหวี่ยง เป็นเวลา 30 min.
2. ชั่งผงโซเดียมคลอไรด์ (NaCl) 0.7747 g ใส่ในบีกเกอร์ขนาด 100 mL เติมน้ำปราศจากไอออน 50 mL ทำการหมุนเหวี่ยง เป็นเวลา 30 min
3. นำสารละลายทั้ง 2 เทใส่ลงในขวดปรับปริมาตรขนาด 150 mL จะได้ประมาณ 100 ml ให้ปรับให้ได้ปริมาตร 150 mL โดยการเติมน้ำปราศจากไอออน จากนั้นเขย่าไปมาหลายๆ ครั้ง จนสารละลายเข้ากัน
4. นำสารละลายเทลงในบีกเกอร์ขนาด 200 mL ทำการหมุนเหวี่ยง พร้อมทั้งปรับค่า pH ให้ได้ค่า $\text{pH} = 2$ โดยใช้ไฮโดรคลอริก (HCl) ความเข้มข้น 3 M
5. นำสารละลายที่ได้ใส่ในเทฟลอน และไปเผาที่อุณหภูมิ 200°C เป็นเวลา 2, 4 และ 6 h ตามลำดับ
6. นำสารละลายมากรองโดยใช้น้ำปราศจากไอออน ล้างตะกอน หลายๆ ครั้ง
7. นำสารที่ได้จากการกรองไปอบที่อุณหภูมิ 60°C เป็นเวลา 24 h
8. นำสารมาบดให้ละเอียด เก็บให้เรียบร้อย



ภาพที่ 6 ภาพจำลองการสังเคราะห์อนุภาคนาโนทังสเตนออกไซด์โดยวิธีไฮโดรเทอร์มอล

2.3 เตรียมอนุภาคทังสเตนออกไซด์ที่เจือด้วยไนโอเบียมด้วยวิธีอิมเพกเนชัน

1. ใช้โซลิ่งคัลดูไนโอเบียมไฟว์เอทท็อกไซด์ [Niobium (V) ethoxide] 0.0398 mL ผสมกับเอทานอล (Ethanol) 6 ml ทำการหมุนเหวี่ยง จนสารละลายเข้ากันโดยทั่ว
2. นำผงทังสเตนออกไซด์ (WO_3) 1 g ใส่ในคลูชีเบล หยดไนโอเบียมไฟว์เอทท็อกไซด์ [Niobium (V) ethoxide] ที่เตรียมไว้ 0.50 mL คิดเป็น 0.25 wt% ทำการหมุนเหวี่ยง แล้วทิ้งไว้ 20 min
3. ทำซ้ำเหมือนขั้นตอนที่ 2 แต่เปลี่ยนจาก 0.50 เป็น 1.00 และ 2.00 mL คิดเป็น 0.50 และ 1.00 wt% ตามลำดับ
- 3 นำสารที่ได้ทั้งหมดไปอบที่อุณหภูมิ 80°C เป็นเวลา 2 h จากนั้นนำมาบด และร่อน
- 4 เเผาะแคลไซน์ที่อุณหภูมิ 300°C เป็นเวลา 2 h



ภาพที่ 7 ภาพจำลองการเจืออนุภาคทังสเตนออกไซด์ด้วยไนโอเบียมด้วยวิธีอิมเพกเนชัน

3. ศึกษาลักษณะเฉพาะของอนุภาควาเนเดียมเพนทอกไซด์ที่สังเคราะห์ได้

3.1 วัสดุอุปกรณ์ และสารเคมี

3.1.1 วัสดุอุปกรณ์

- เครื่องวิเคราะห์ด้วยเทคนิคการเลี้ยวเบนด้วยรังสีเอ็กซ์ (X-ray diffraction; XRD)
- เครื่องวิเคราะห์พื้นที่ผิว (Brunauer-emmett-teller; BET analysis)
- กล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด (Scanning electron microscopy; SEM)

- กล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องผ่าน (Transmission electron microscopy; TEM)
- เตาอบ
- ครกบดสาร
- ช้อนตักสาร
- กระจกสไลด์
- แท่งทองแดง (Stub)
- เทปกาวทองคำ

3.1.2 สารเคมี

- เอทานอล (ethanol)

3.2 ศึกษาลักษณะโครงสร้างผลึกของอนุภาคทังสเตนออกไซด์ ด้วยเทคนิคการเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์ (X-ray diffraction; XRD)

เทคนิคนี้ใช้สำหรับศึกษาลักษณะโครงสร้างผลึกของอนุภาคทังสเตนออกไซด์ ที่เตรียมได้ โดยอาศัยหลักการการเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์ ในส่วนของการเตรียมชิ้นงานเริ่มจากนำอนุภาคทังสเตนออกไซด์ ไปอัดแน่นบนกระจกสไลด์ให้ได้ระนาบพื้นผิวเรียบเสมอกัน แล้วนำเข้าเครื่องเอ็กซ์เรย์ดิฟแฟร็กโตมิเตอร์ เพื่อทำการวิเคราะห์ผล โดยเครื่องจะแสดงผลเป็นค่าความเข้มของรังสีเอ็กซ์กับมุม 2θ เมื่อได้ข้อมูลแล้วสามารถนำข้อมูลที่ได้อไปวิเคราะห์หาลักษณะ โครงสร้างผลึก ซึ่งลำแสงของรังสีเอ็กซ์ที่ได้จากหลอดผลิตรังสีเอ็กซ์ ผ่านเข้าไปในผลึกของอนุภาค รังสีเอ็กซ์จะชนเข้ากับอะตอมที่เป็นองค์ประกอบของผลึก แล้วทำให้งรังสีเอ็กซ์นั้นเกิดการเลี้ยวเบน โดยมีความเข้มต่างกันและมีมุมที่ต่างกันขึ้นอยู่กับการจัดเรียงตัวของอะตอมภายในผลึก ซึ่งสามารถนำข้อมูลเหล่านี้ไปใช้ในการวิเคราะห์โครงสร้างผลึกได้ ดังนั้นรูปแบบการเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์สามารถบอกได้ว่าอนุภาคทังสเตนออกไซด์ มีลักษณะ โครงสร้างผลึกเป็นแบบใด โดยเทียบกับฐานข้อมูลมาตรฐาน Joint committee powder diffraction standards (JCPDS) และคำนวณหาขนาดของอนุภาคจากสมการของเชอร์เรอร์ (Sherrer's equation) ซึ่งอาศัยข้อมูลที่ได้จากการเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์ ทั้งมุมการเลี้ยวเบน (θ) และความกว้างของยอดกราฟการเลี้ยวเบนในการคำนวณซึ่งมีความสัมพันธ์ ดังสมการที่ 1

$$D = \frac{K\lambda}{\beta \cos \theta} \dots\dots\dots(1)$$

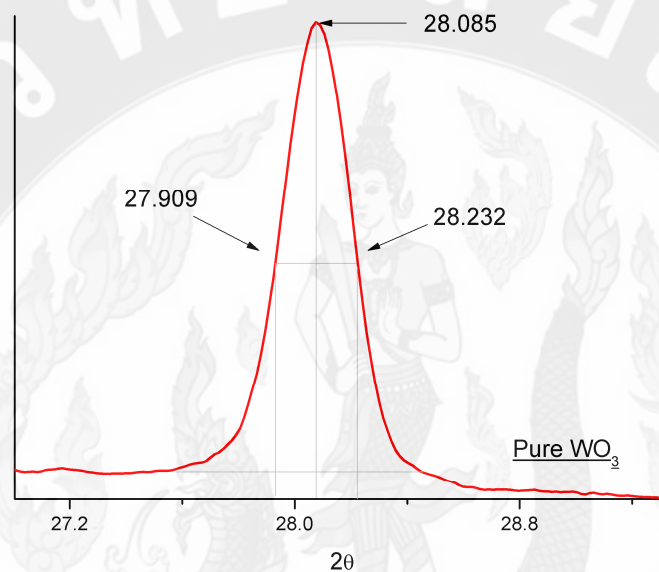
เมื่อ D คือ ขนาดของอนุภาค

K คือ ค่าคงที่ขึ้นกับขนาดและอนุภาคของผลึก มีค่าเท่ากับ 0.89

λ คือ ความยาวคลื่นของรังสีเอ็กซ์ที่ใช้ มีค่าเท่ากับ 0.1541 nm

β คือ ความกว้างที่ครึ่งหนึ่งของความสูงพีคที่สูงสุด ในหน่วยเรเดียน (Radian)

θ คือ มุมการเลี้ยวเบน



ภาพที่ 8 รูปแบบการเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์ ของอนุภาคทังสเตนออกไซด์ ที่พีคสูงสุด ระนาบ (001)

ตำแหน่งมุมแบ็ก $2\theta = 20.26$

คำนวณหาขนาดของอนุภาคทังสเตนออกไซด์ จากสมการที่ 1

β หาได้จาก

$$\beta = 2\theta_{\text{high}} - 2\theta_{\text{low}}$$

$$\beta = 28.232 - 27.909$$

$$\beta = 0.323 \text{ องศา}$$

เปลี่ยนองศาให้เป็นเรเดียน (Radian)

$$\frac{0.323\pi}{180} = 5.655 \times 10^{-3} \text{ เรเดียน}$$

และ

$$2\theta = 28.085 \text{ องศา}$$

$$\theta = \frac{28.085}{2} = 14.0425 \text{ องศา}$$

แทนค่าในสมการที่ 1 จะได้

$$D = \frac{0.89 \times 0.1541 \text{ nm}}{(65.655 \times 10^{-3}) \cos(14.0425)} = 24.97 \text{ nm}$$

3.3 ศึกษาพื้นที่ผิวจำเพาะของอนุภาคโดยหลักการดูดซับแก๊สไนโตรเจน (Brunauer-Emmett-Teller; BET)

เทคนิคนี้ใช้เซลล์สำหรับใส่ตัวอย่าง (Sample cell) จำนวน 2 เซลล์ เซลล์หนึ่งบรรจุอนุภาคทั้งสเดนออกไซด์ ส่วนอีกเซลล์ใช้เป็นเซลล์อ้างอิง ก่อนการทดสอบต้องให้ความร้อนแก่เซลล์ที่บรรจุอนุภาคทั้งสเดนออกไซด์ เพื่อไล่ความชื้นที่เกาะอยู่บนผิวอนุภาคออก จากนั้นผ่านแก๊สไนโตรเจนเข้าไปในเซลล์ ข้อมูลที่เครื่องบันทึกผลคือค่าความดันสัมผัส และปริมาณของแก๊สไนโตรเจนที่ถูกดูดซับโดยอนุภาคทั้งสเดนออกไซด์ จากข้อมูลที่ได้เครื่องจะประมวลผลโดยใช้โปรแกรมตามสมการของ BET แสดงผลออกมาเป็นค่าพื้นที่ผิวจำเพาะ (SSA_{BET}) จากนั้นคำนวณหาขนาดของอนุภาคจากสมการ

$$d_{BET} = \frac{6}{(\rho_{WO_3} \times SSA_{BET} \times \text{mol\%}WO_3) + (\rho_{Nb} \times SSA_{BET} \times \text{mol\%}Nb)} \quad (2)$$

เมื่อ	d_{BET}	คือ	ขนาดอนุภาค (d_{BET} ; nm)
	ρ_{WO_3}	คือ	ความหนาแน่นของทั้งสเดนออกไซด์ (7.16 g/cm ³)
	ρ_{Nb}	คือ	ความหนาแน่นของแพลทินัม (8.57 g/cm ³)
	SSA_{BET}	คือ	ค่าพื้นที่ผิวจำเพาะ (Specific surface area; m ² /g)
	mol%WO ₃	คือ	เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนักของทั้งสเดนออกไซด์
	mol%Nb	คือ	เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนักของแพลทินัม

ตัวอย่างการคำนวณหาขนาดของอนุภาคทั้งสเดนออกไซด์

$$SSA_{BET} = 56.22 \text{ m}^2/\text{g}$$

$$\text{mol\%WO}_3 = 100$$

$$\text{mol\%Nb} = 0$$

แทนค่าในสมการ

$$d_{\text{BET}} = \frac{6}{(\rho_{\text{WO}_3} \times \text{SSA}_{\text{BET}} \times \text{mol\%WO}_3) + (\rho_{\text{Nb}} \times \text{SSA}_{\text{BET}} \times \text{mol\%Nb})}$$

$$d_{\text{BET}} = \frac{6}{[(7.16 \text{ g/cm}^3) \times (7.77 \text{ m}^2/\text{g}) \times \frac{100}{100}] + 0}$$

$$d_{\text{BET}} = \left(\frac{6}{(55.6332) + 0} \right) \times 10^{-6} \text{ m}$$

$$d_{\text{BET}} = 0.1078 \times 10^{-6} \text{ m}$$

$$d_{\text{BET}} = 0.1078 \times 10^{-6} \times 10^9 \times 10^{-9} \text{ m}$$

$$d_{\text{BET}} = 107.8 \text{ nm}$$

3.4 วิเคราะห์อนุภาคด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด (Scanning electron microscopy; SEM) และเทคนิคการกระจายพลังงานของรังสีเอ็กซ์ (Energy dispersive X-ray spectroscopy; EDS)

การวิเคราะห์ลักษณะทางสัณฐานวิทยาของอนุภาคทั้งสแตนออกไซด์ และอนุภาคทั้งสแตนออกไซด์ที่เจือด้วยไนโอเบียม เริ่มจากนำอนุภาคทั้งสแตนออกไซด์ และอนุภาคอนุภาคทั้งสแตนออกไซด์ที่เจือด้วยไนโอเบียม ที่ความเข้มข้นต่างๆ กระจายในเอทานอลโดยให้ความถี่สูงเพื่อช่วยกระจายอนุภาคด้วยเครื่องอัลตราโซนิกเป็นเวลา 20 min. จากนั้นนำสารที่เตรียมได้หยดลงบนแท่งทองแดงที่มีการติดเทปกาวทองแดงไว้แล้ว ทิ้งไว้ให้แห้งแล้วนำไปเคลือบผิวด้วยทองเพื่อเพิ่มประสิทธิภาพในการนำไฟฟ้า ก่อนนำตัวอย่างไปวิเคราะห์ด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด

สำหรับการวิเคราะห์องค์ประกอบทางเคมีด้วยเทคนิคการกระจายพลังงานของรังสีเอ็กซ์ สามารถทำการวิเคราะห์ได้พร้อมกับการวิเคราะห์ลักษณะทางสัณฐานวิทยาของอนุภาคด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด ทำให้การเตรียมตัวอย่างสำหรับการวิเคราะห์ลักษณะทาง

สัณฐานวิทยาของอนุภาคด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด ถือเป็นการเตรียมตัวอย่างเพื่อวิเคราะห์องค์ประกอบทางเคมีด้วยเทคนิคการกระจายพลังงานของรังสีเอ็กซ์ไปพร้อมกัน

3.5 วิเคราะห์อนุภาคด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องผ่าน (Transmission electron microscopy; TEM)

การเตรียมตัวอย่างสำหรับการวิเคราะห์ลักษณะโครงสร้างระดับจุลภาคของอนุภาคทั้งสแตนออกไซด์ และอนุภาคทั้งสแตนออกไซด์ที่เจือด้วยไนโอเบียมด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องผ่าน เริ่มจากนำอนุภาคทั้งสแตนออกไซด์ และอนุภาคทั้งสแตนออกไซด์ที่เจือด้วยไนโอเบียม ที่ความเข้มข้นต่างๆ กระจายในเอทานอลโดยให้ความถี่สูงเพื่อช่วยกระจายอนุภาคด้วยเครื่องอัลตราโซนิกเป็นเวลา 20 min. จากนั้นนำสารที่เตรียมได้หยดลงบนกริดทองแดง (Copper grid) ทิ้งไว้ให้แห้ง ก่อนนำตัวอย่างไปวิเคราะห์ด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องผ่าน

4. เตรียมตัวประสาน (Binder)

4.1 วัสดุอุปกรณ์ และสารเคมี

4.1.1 วัสดุอุปกรณ์

- เครื่องผสมสาร (Heater-stirrer)
- แม่เหล็กคนกวน (Magnetic bar)
- ปีกเกอร์ (250 ml)

4.1.2 สารเคมี

- เอทิลเซลลูโลส (Ethyl cellulose)
- แอลฟาเทอไพเนอล (α -terpineol)

4.2 วิธีการเตรียมตัวประสาน (Binder)

ชั่งเอทิลเซลลูโลส 430 mg ผสม กับ แอลฟาเทอไพเนอล 18 g โดยใช้เครื่องกวนสารให้ความร้อน (Hotplate stirrer) ระหว่างการกวนผสมให้ความร้อนที่อุณหภูมิ 80°C เป็นเวลา 12 h จนกระทั่งสารละลายเป็นเนื้อเดียวกัน ใส่น้ำมันสีและมีความหนืดเพิ่มขึ้น ปล่อยให้เย็นตัวลงที่อุณหภูมิห้อง แล้วเก็บบรรจุใส่ในขวดเก็บสาร

5. เตรียมฟิล์มเซ็นเซอร์จากอนุภาคทังสเตนออกไซด์ บริสุทธิ์ และอนุภาคทังสเตนออกไซด์ ที่เจือด้วยแพลทินัมที่มีความเข้มข้นต่างๆ สำหรับใช้เป็นตัวตรวจจับแก๊ส

5.1 วัสดุอุปกรณ์ และสารเคมี

5.1.1 วัสดุอุปกรณ์

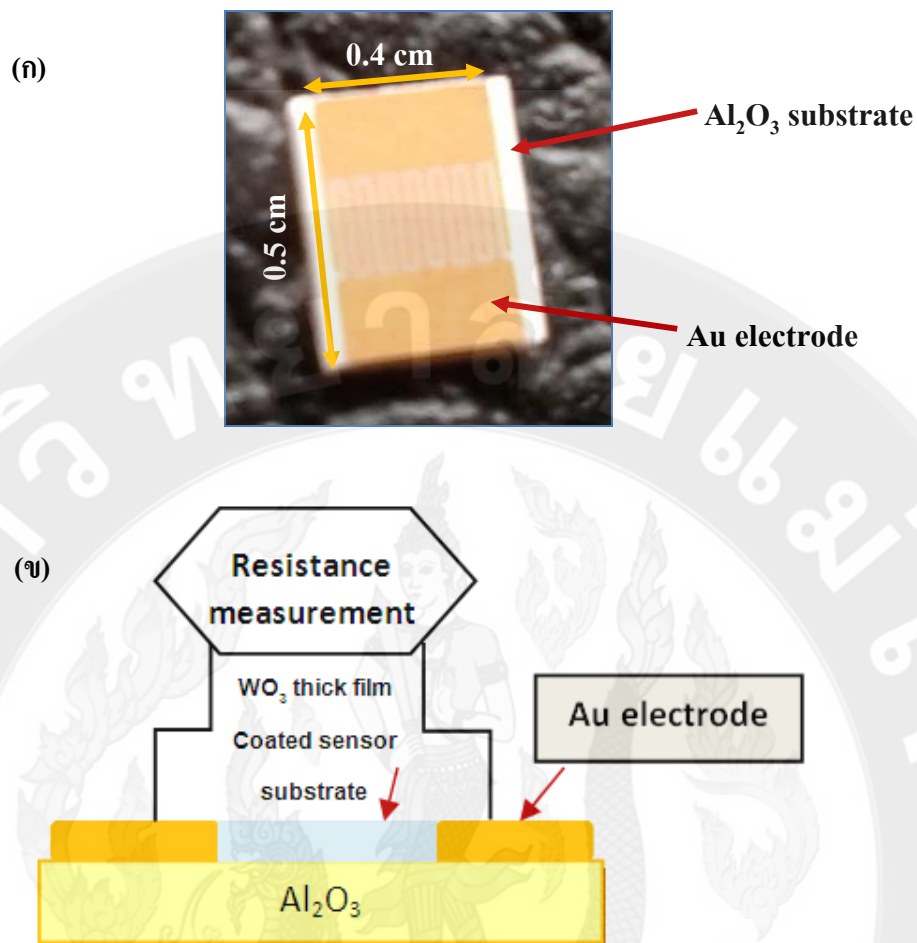
- เครื่องหมุนเหวี่ยง (Spin coater)
- กระจกบดสาร
- ช้อนตักสาร
- เตาเผา (Three-zone tube furnace)
- อิเล็กโทรด (Electrode)

5.1.2 สารเคมี

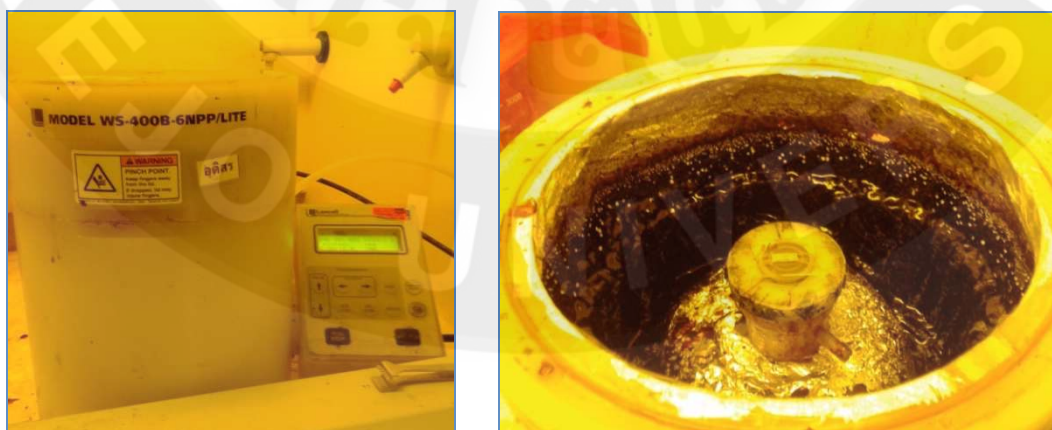
- อนุภาคผงนาโนทังสเตนออกไซด์
- อนุภาคผงนาโนทังสเตนออกไซด์ที่เจือด้วยในโอเบียม 0.25, 0.50 และ 1.00 wt%
- ตัวประสาน (Binder)

5.2 วิธีการเตรียมฟิล์มเซ็นเซอร์

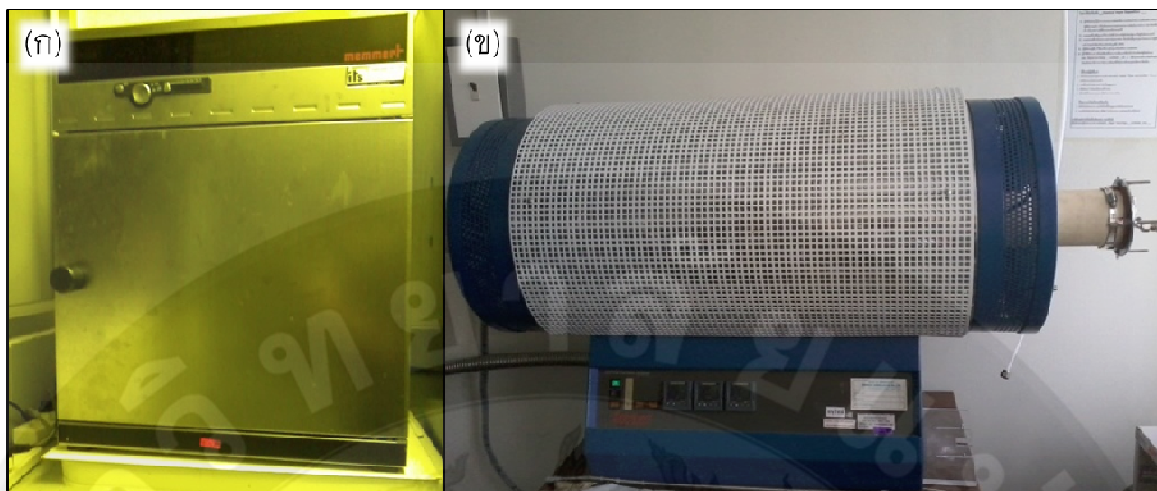
1. นำอิเล็กโทรด (ภาพที่ 9ก) ติดบนแผ่นกระจกสไลด์ด้วยเทปกาวสองหน้า ติดเทปกาวบริเวณขั้วไฟฟ้าทั้งสอง
2. นำอนุภาคทังสเตนออกไซด์ที่เตรียมได้ ปริมาณ 70 mg ผสมกับตัวประสาน 0.3 mL ให้เข้ากันโดยใช้กระจกบดสารช่วยในการผสมเพื่อให้สารละลายเป็นเนื้อเดียวกันมากขึ้น
3. นำสารละลายที่เตรียมได้หยดลงบนอิเล็กโทรด ซึ่งอิเล็กโทรดจะถูกยึดติดบนเครื่องเคลือบสารแบบหมุนเหวี่ยง (ภาพที่ 9) ด้วยปั๊มสุญญากาศ
4. เริ่มทำการหมุนเหวี่ยง โดยใช้อัตราเร็วในการหมุน 700 รอบต่อวินาที เป็นเวลา 10 s 3,000 รอบต่อวินาที เป็นเวลา 30 s และ 300 รอบต่อวินาที เป็นเวลา 15 s
5. จากนั้นทำให้แห้งโดยการนำไปอบ ที่อุณหภูมิ 80°C เป็นเวลา 10 min. (ภาพที่ 9ก)
6. เริ่มทำการหมุนเหวี่ยงเคลือบฟิล์มบนอิเล็กโทรดครั้งที่ 2 โดยใช้อัตราเร็วในการหมุนเท่าเดิม และทำการอบให้แห้งอีกรอบด้วยอุณหภูมิ 80°C เป็นเวลา 10 min.
7. เมื่อเคลือบฟิล์มบนอิเล็กโทรดครบ 2 รอบ แล้ว นำฟิล์มที่เตรียมได้ไปเผาไล่ตัวประสานออกที่อุณหภูมิ 450°C เป็นเวลา 3 h โดยมีอัตราการเพิ่มอุณหภูมิ 1°C/min. แล้วปล่อยให้เย็นตัวลงที่อุณหภูมิห้อง (ภาพที่ 9ข)
8. จากนั้นนำฟิล์มที่เตรียมได้ไปทำการทดสอบการตอบสนองต่อแก๊สในขั้นตอนต่อไป



ภาพที่ 9 (ก) อิเล็กโทรดซึ่งทำจากอลูมินาที่ทำขั้วไฟฟ้าด้วยทอง (ข) แสดงภาพจำลองที่เคลือบฟิล์มเซ็นเซอร์



ภาพที่ 10 เครื่องเคลือบสารแบบหมุนเหวี่ยง (Spin coater)



ภาพที่ 11 (ก) เตาอบ และ (ข) เตาเผา

Ethyl cellulose + α-terpineol 430 mg : 18g 0.28 ml Spin coating Al_2O_3 Au electrode	WO₃ and 0.25, 0.50, 1.00 wt% Ru-WO₃ NRs 60 mg
--	---

400°C, 2 h, rate 2°C/min

ภาพที่ 12 แผนภาพแสดงการเตรียมฟิล์มเซินเซอร์

6. ทดสอบความสามารถในการตอบสนองต่อแก๊ส และความเฉพาะเจาะจง (Selectivity) ต่อแก๊สของฟิล์มเซ็นเซอร์ที่เตรียมได้

6.1 วัสดุอุปกรณ์ และสารเคมี

6.1.1 วัสดุอุปกรณ์

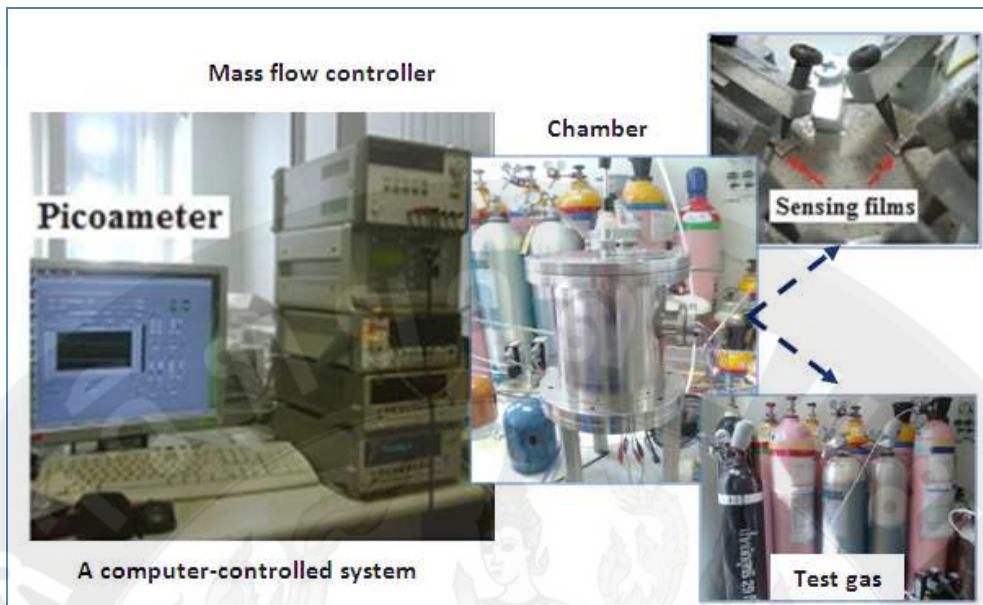
- เครื่องหมุนเหวี่ยง (Spin coater)
- ครกบดสาร
- ช้อนตักสาร
- เตาเผา (Three-zone tube furnace)
- อิเล็กโทรด (Electrode)

6.1.2 สารเคมี

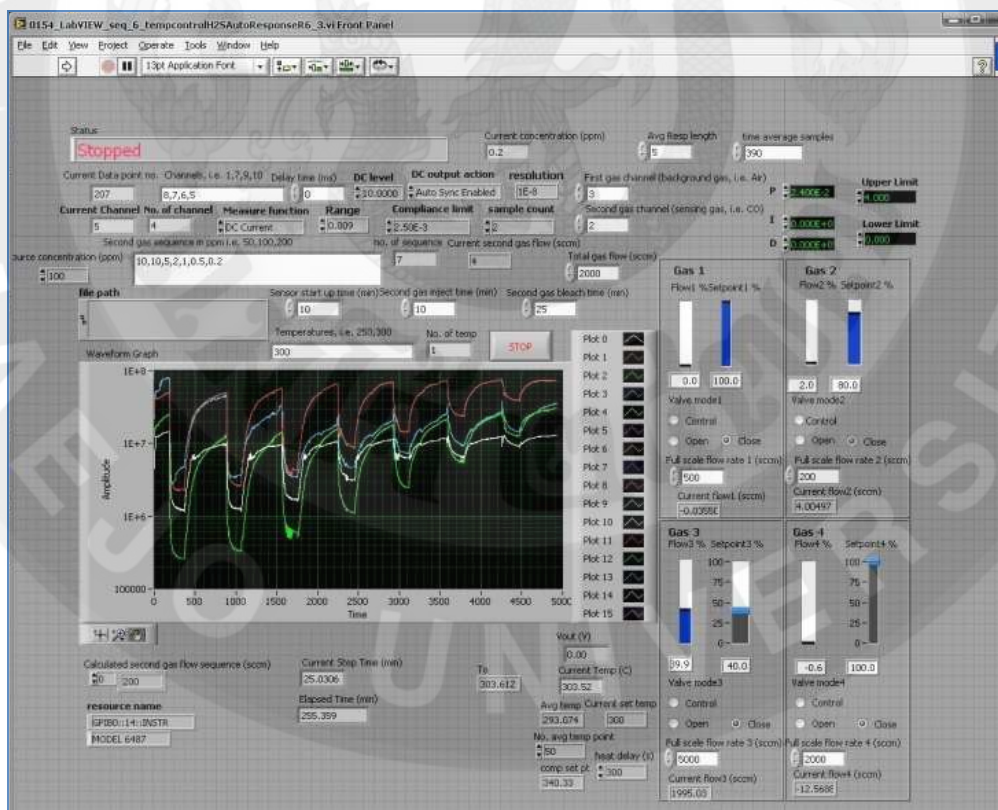
- อนุภาคผงนาโนทังสเตนออกไซด์
- อนุภาคผงนาโนทังสเตนออกไซด์ที่เจือด้วยในไอเบียม 0.25, 0.50 และ 1.00 wt%
- ตัวประสาน (Binder)

6.2 ขั้นตอนทดสอบความสามารถในการตอบสนองต่อแก๊ส และความเฉพาะเจาะจง (Selectivity) ต่อแก๊สของฟิล์มเซ็นเซอร์

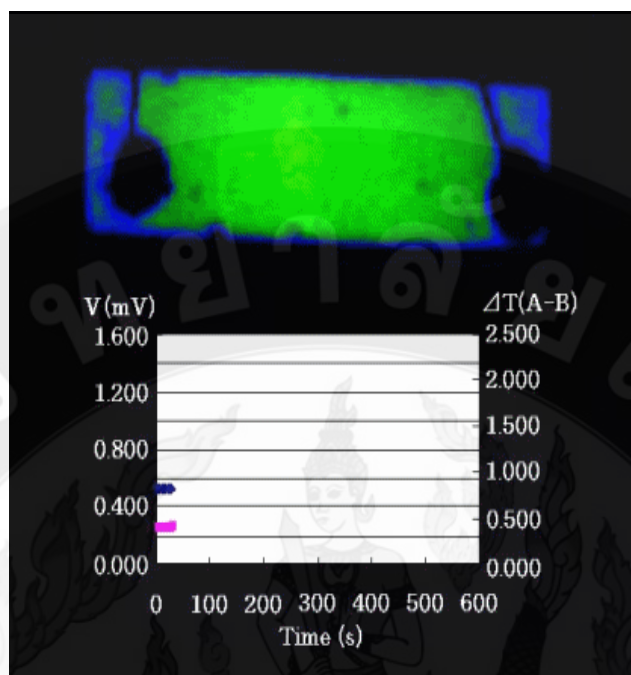
1. วัดค่าความต้านทานของฟิล์มเซ็นเซอร์ด้วยมัลติมิเตอร์ และจดบันทึกผล
2. นำฟิล์มเซ็นเซอร์ไปรบติดกับหัวโพรบเพื่อยึดติดกับขั้วของอิเล็กโทรด
3. ทดสอบว่าฟิล์มเซ็นเซอร์และเครื่องทดสอบเซ็นเซอร์แก๊สว่าได้มีการเชื่อมต่อกันโดยการวัดค่าความต้านทานระหว่างขั้วไฟฟ้าของฟิล์มเซ็นเซอร์กับขั้วไฟฟ้าของเครื่องทดสอบเซ็นเซอร์แก๊ส หากมีกระแสไหลผ่านแสดงว่ามีการเชื่อมต่อกันอย่างสมบูรณ์ ดังภาพที่ 13
4. เปิดวาล์วแก๊สที่ต้องการทดสอบ
5. การตอบสนองของฟิล์มเซ็นเซอร์จะแสดงผ่านระบบคอมพิวเตอร์ โดยใช้โปรแกรม Shoutsto smart และ โปรแกรม Lab View 8.2 ซึ่งแสดงดังภาพที่ 14
6. ทำการป้อนข้อมูลต่างๆ เช่น ความเข้มข้นของแก๊ส เวลาในการปล่อยแก๊ส โดย
 - ทดสอบโดยการเปลี่ยนแปลง (vary) ความเข้มข้นของแก๊ส (ระดับ ppm)
 - ทดสอบโดยการเปลี่ยนแปลง (vary) อุณหภูมิในการทำงานของเซ็นเซอร์ดังภาพที่ 15
7. กด run เพื่อเริ่มการทำงานของโปรแกรม ผลที่ได้โปรแกรมแสดงค่าการตอบสนองต่อแก๊ส เวลาในการตอบสนอง เวลาในการกลับคืนสู่สภาพเดิม กราฟความสัมพันธ์ระหว่างความต้านทานกับเวลา ดังภาพที่ 14



ภาพที่ 13 ชุดอุปกรณ์ในการทดสอบการตรวจจับแก๊ส



ภาพที่ 14 จอแสดงผลค่าความต้านทานของฟิล์มเซ็นเซอร์เทียบกับเวลา จากโปรแกรม Lab View 8.2



ภาพที่ 15 การให้อุณหภูมิกับฟิล์มเซ็นเซอร์ขณะตรวจจับแก๊ส

7. ศึกษาลักษณะเฉพาะของฟิล์มเซ็นเซอร์ที่เตรียมได้

1. ศึกษาด้วยเทคนิคการเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์ (X-ray diffraction; XRD)

การวิเคราะห์โครงสร้างผลึกด้วยเทคนิคการเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์ทำได้โดยนำอิเล็กโทรดติดบนแผ่นกระจกสไลด์โดยใช้ดินน้ำมันเป็นตัวยึด แล้วนำเข้าเครื่องวิเคราะห์ด้วยเทคนิคการเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์ เพื่อทำการวิเคราะห์ผล

2. ศึกษาด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด (Scanning electron microscopy; SEM) และเทคนิคการกระจายพลังงานของรังสีเอ็กซ์ (Energy dispersive x-ray spectroscopy; EDS)

นำชิ้นงานฟิล์มเซ็นเซอร์ที่ผ่านการทดสอบการตรวจจับแก๊สมาหาลักษณะเฉพาะของพื้นที่ผิว โดยการนำชิ้นงานฟิล์มเซ็นเซอร์มาติดบนแท่งทองแดง (Stub) ที่มีเทปคาร์บอนเป็นตัวยึด จากนั้นนำไปเคลือบผิวด้วยคาร์บอนเพื่อเพิ่มประสิทธิภาพในการนำไฟฟ้า แล้วนำตัวอย่างเข้าเครื่องวิเคราะห์ด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราดเพื่อทำการวิเคราะห์ผลต่อไป

8. วิเคราะห์หาปริมาณสารซัลเฟอร์ไดออกไซด์ ที่ตกค้างในเนื้อลำไยอบแห้ง

8.1 วัสดุอุปกรณ์ และสารเคมี

8.1.1 วัสดุอุปกรณ์

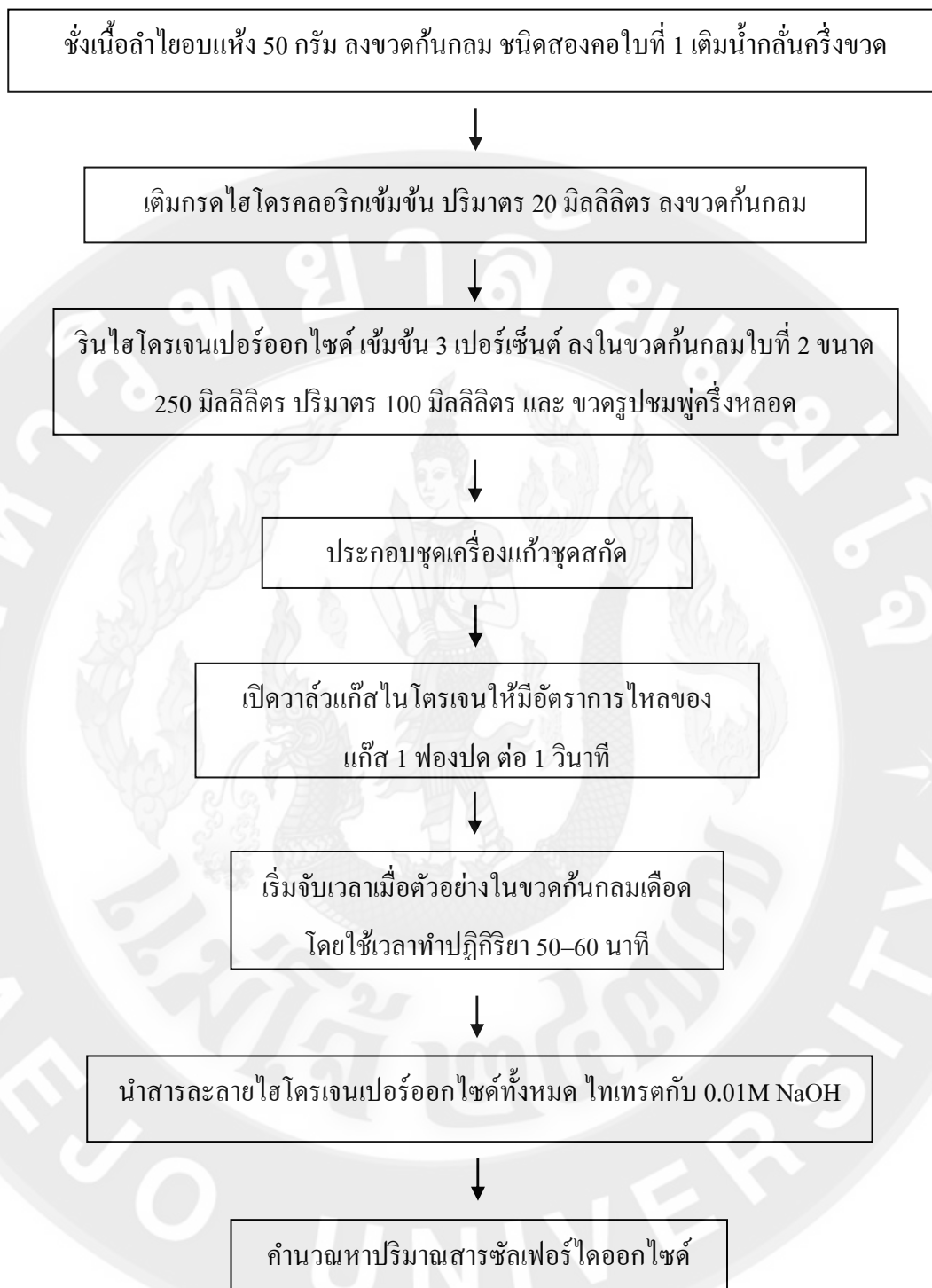
- ขวดก้นกลมชนิดสองคอ ขนาด 500 มิลลิลิตร
- ขวดก้นกลมชนิดสองคอ ขนาด 250 มิลลิลิตร
- ขวดรูปชมพู่ ขนาด 250 มิลลิลิตร
- คอนเดนเซอร์
- ท่อน้ำแก๊ส
- จุกยาง

8.1.1 สารเคมี

- ไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์
- กรดไฮโดรคลอริก
- ฟีนอล์ฟทาลีน อินดิเคเตอร์
- โซเดียมไฮดรอกไซด์

8.2 ขั้นตอนการวิเคราะห์ปริมาณสารซัลเฟอร์ไดออกไซด์ที่ตกค้างในเนื้อลำไยอบแห้ง

การวิเคราะห์ปริมาณสารซัลเฟอร์ไดออกไซด์ที่ตกค้างในเนื้อลำไยอบแห้ง จากจังหวัดลำพูน โดยวิธี Optimized Monier-Williams method (AOAC Official Method 990.28) ทำตามขั้นตอน แสดงดังภาพ 1 และประกอบชุดสกัดซัลเฟอร์ไดออกไซด์ แสดงดังภาพที่ 16



ภาพที่ 16 แผนผังการสกัดซัลเฟอร์ไดออกไซด์ตามวิธี Optimized Monier-Williams method



ภาพที่ 17 แผนผังการประกอบชุดสกัดซัลเฟอร์ไดออกไซด์

วิธีคำนวณปริมาณสารซัลเฟอร์ไดออกไซด์ (SO_2) ในเนื้อลำไยอบแห้ง

$$\text{ปริมาณ } \text{SO}_2 \text{ (ppm)} = \frac{N \times V \times 32 \times 1000}{W}$$

- โดยที่
- N = ความเข้มข้นที่แท้จริงของ NaOH ที่ใช้ไทเทรต (Normal)
 - V = ปริมาณของ NaOH ที่ใช้ไทเทรต (มิลลิลิตร)
 - W = น้ำหนักของตัวอย่างเนื้อลำไยอบแห้ง (กรัม)
 - 32 = มิลลิกรัมสมมูลของแก๊สซัลเฟอร์ไดออกไซด์ (Milliequivalent weight)

ผลการวิจัยและวิจารณ์ผลการวิจัย

ในส่วนนี้จะกล่าวถึงผลของการสังเคราะห์อนุภาคนาโนทังสเตนออกไซด์ที่เตรียมโดยวิธีไฮโดรเทอร์มอล (Hydrothermal) โดยการศึกษาลักษณะเฉพาะของอนุภาคนาโนของทังสเตนออกไซด์ที่เตรียมได้ และนำอนุภาคนาโนของทังสเตนออกไซด์ที่เตรียมได้ไปประยุกต์ใช้เป็นตัวตรวจจับแก๊ส เพื่อศึกษาความสามารถในการตรวจจับแก๊ส และความเฉพาะเจาะจงต่อแก๊ส เพื่อเป็นแนวทางในการประยุกต์ใช้ต่อไป ผลการทดลองและวิเคราะห์ผลการทดลอง มีรายละเอียดดังต่อไปนี้

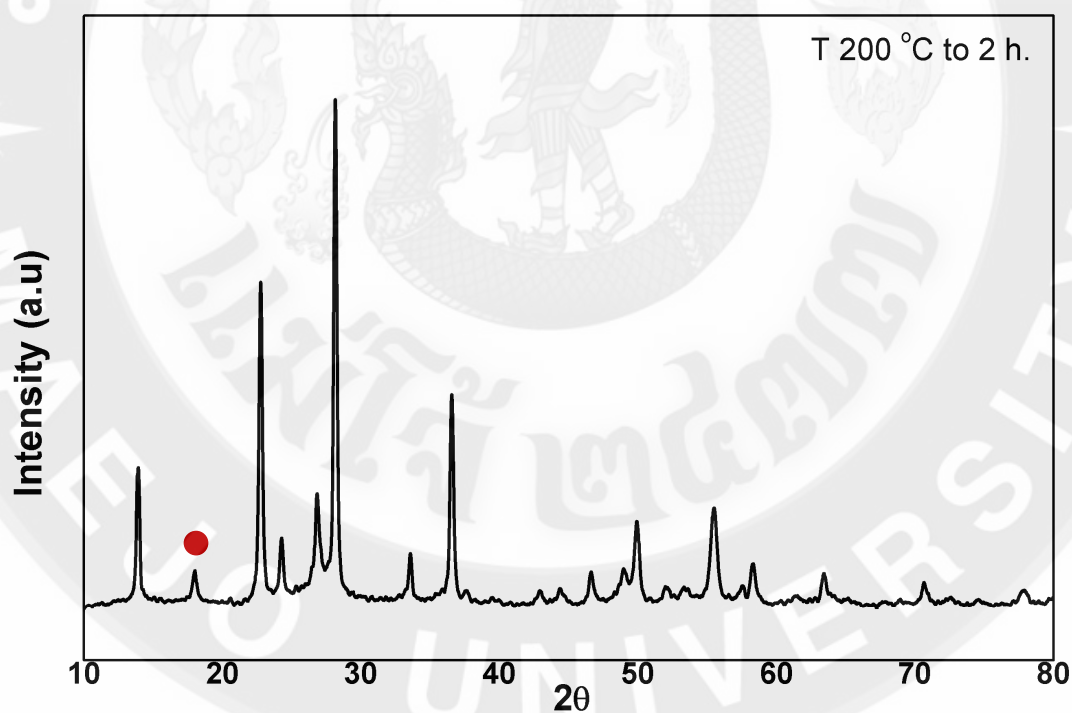
1. ผลการศึกษาลักษณะเฉพาะของอนุภาคนาโนทังสเตนออกไซด์ที่เตรียมได้
 - 1.1 ผลการวิเคราะห์ด้วยเทคนิคการเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์ (X-ray diffraction; XRD)
 - 1.2 ผลการวิเคราะห์ด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องผ่าน (Transmission electron microscopy; TEM)
 - 1.3 ผลการวิเคราะห์ด้วยเทคนิคการกระจายพลังงานของรังสีเอ็กซ์ (Energy dispersive x-ray spectroscopy; EDS)
 - 1.4 ผลการวิเคราะห์ด้วยเทคนิคการดูดซับแก๊สไนโตรเจน (Brunauer–emmet–teller; BET analysis)
2. ผลการศึกษาลักษณะเฉพาะของฟิล์มเซ็นเซอร์ของอนุภาคนาโนทังสเตนออกไซด์ที่เตรียมได้
 - 2.1 ผลการวิเคราะห์ด้วยเทคนิคการเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์ (X-ray diffraction; XRD)
 - 2.2 ผลการวิเคราะห์ด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด (Scanning electron microscopy; SEM)
 - 2.3 ผลการวิเคราะห์ด้วยเทคนิคการกระจายพลังงานของรังสีเอ็กซ์ (Energy dispersive x-ray spectroscopy; EDS)
3. ผลการศึกษาศามารถในการตรวจจับแก๊ส และความเฉพาะเจาะจงต่อแก๊ส ของฟิล์มเซ็นเซอร์ของอนุภาคนาโนทังสเตนออกไซด์ที่เตรียมได้
4. ผลการวิเคราะห์หาปริมาณการตกค้างของแก๊สซัลเฟอร์ไดออกไซด์ ในเนื้อ เปลือกของลำไยอบแห้งในช่วงเวลาต่างๆ ในระหว่างการอบ และภายหลังการอบด้วยแก๊สซัลเฟอร์ไดออกไซด์ รวมถึงศึกษาถึงปัจจัยที่มีผลต่อปริมาณการตกค้างของแก๊สซัลเฟอร์ไดออกไซด์ในลำไยอบแห้ง

1. ศึกษาลักษณะเฉพาะของอนุภาคนาโนทังสเตนออกไซด์ที่เตรียมโดยวิธีไฮโดรเทอร์มอล (Hydrothermal)

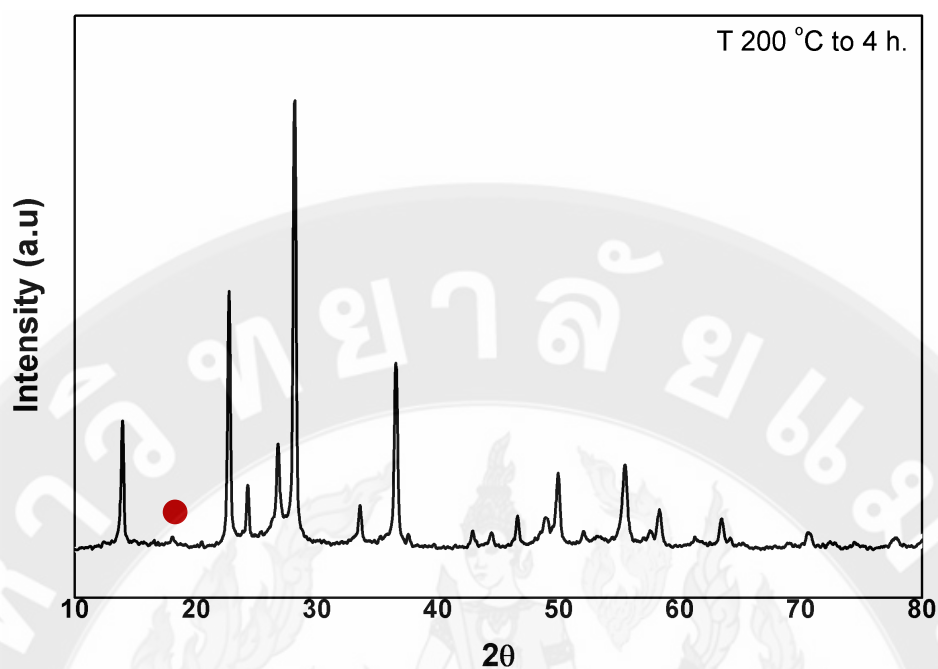
1.1 ผลการวิเคราะห์ด้วยเทคนิคการเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์ (X-ray diffraction; XRD)

ในงานวิจัยนี้ ได้วิเคราะห์สารตัวอย่างอนุภาคนาโนทังสเตนออกไซด์ และอนุภาคนาโนทังสเตนออกไซด์ที่เจือด้วยไนโอเบียม 0.25, 0.50 และ 1.00 wt% ด้วยเทคนิคการเลี้ยวเบนด้วยรังสีเอ็กซ์ จากนั้นนำข้อมูลที่ได้ไปเปรียบเทียบกับฐานข้อมูล Joint committee powder diffraction standards (JCPDS) เพื่อตรวจสอบโครงสร้างผลึกของสารตัวอย่างที่เตรียมได้

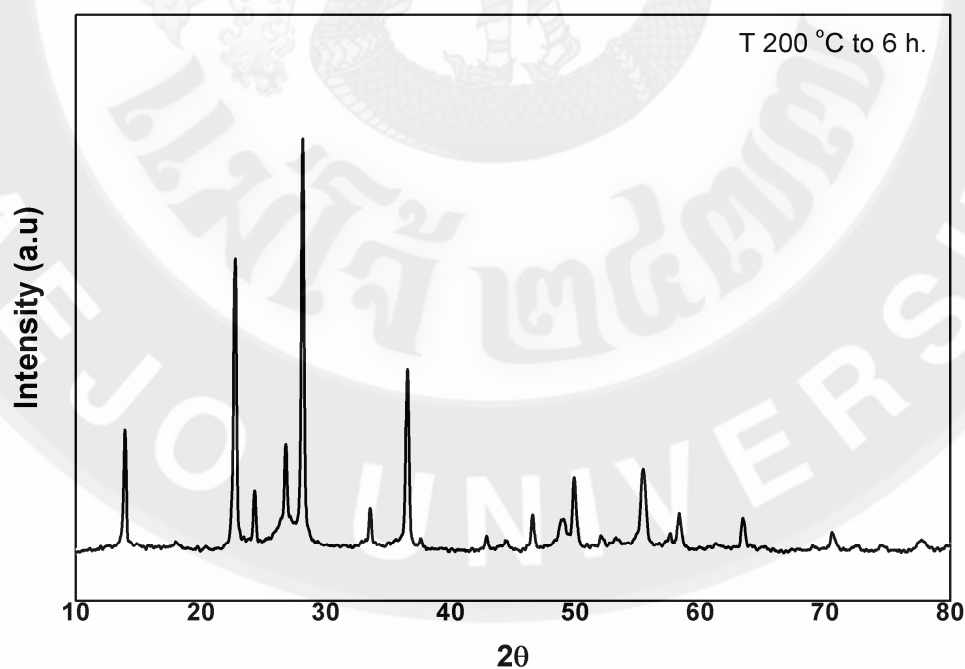
เมื่อนำผงทังสเตนออกไซด์ ที่ผ่านการสังเคราะห์โดยวิธีไฮโดรเทอร์มอล ที่ทำการเตรียมที่อุณหภูมิ 200°C เป็นเวลานาน 2, 4 และ 6 h นำมาตรวจสอบหาลักษณะโครงสร้างด้วยเทคนิคการเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์ พบว่า ที่อุณหภูมิ 200°C นาน 2 และ 4 h ยังไม่เกิดอนุภาคนาโนทังสเตนออกไซด์เนื่องจากยังพบฟีกแปลกลบหลอมที่ตำแหน่ง $2\theta = 18.145$ degrees ในขณะที่เวลานาน 6 h เกิดอนุภาคนาโนทังสเตนออกไซด์ แสดงในภาพที่ 18-20 ตามลำดับ



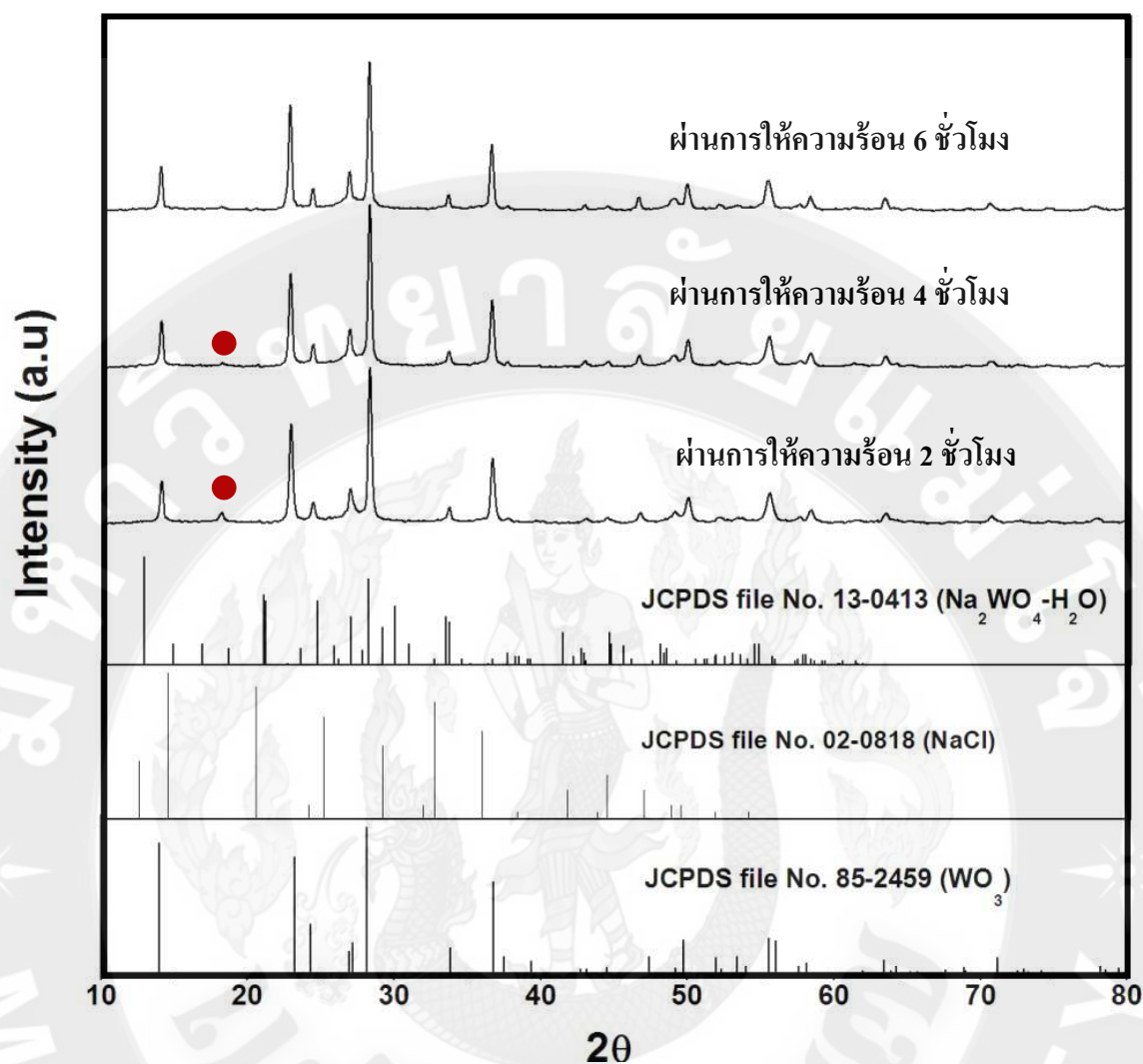
ภาพที่ 18 รูปแบบการเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์ของผงนาโนทังสเตนออกไซด์ ที่ได้จากการสังเคราะห์โดยวิธีไฮโดรเทอร์มอล ผ่านการไฮโดรเทอร์มอลที่อุณหภูมิ 200°C เป็นเวลา 2 h



ภาพที่ 19 รูปแบบการเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์ของพวงนาโนทั้งสเดนออกไซด์ ที่ได้จากการสังเคราะห์โดยวิธีไฮโดรเทอร์มอล ผ่านการไฮโดรเทอร์มอลที่อุณหภูมิ 200°C เป็นเวลา 4 h



ภาพที่ 20 รูปแบบการเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์ของพวงนาโนทั้งสเดนออกไซด์ ที่ได้จากการสังเคราะห์โดยวิธีไฮโดรเทอร์มอล ผ่านการไฮโดรเทอร์มอลที่อุณหภูมิ 200°C เป็นเวลา 6 h



ภาพที่ 21 รูปแบบการเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์ของผงนาโนทังสเตนออกไซด์ ที่ได้จากการสังเคราะห์โดยวิธีไฮโดรเทอร์มอล ผ่านการไฮโดรเทอร์มอลที่อุณหภูมิ 200°C เป็นเวลา 2, 4 และ 6 h ตามลำดับ

ดังนั้นในงานวิจัยนี้ จึงเลือกใช้ทังสเตนออกไซด์ที่เตรียมโดยเทคนิคไฮโดรเทอร์มอล ที่ผ่านการเตรียมที่อุณหภูมิ 200°C เป็นเวลา 6 ชั่วโมง ในการศึกษาลักษณะเฉพาะของอนุภาค รวมทั้งการนำไปประยุกต์ใช้เป็นตัวตรวจจับแก๊ส

รูปแบบการเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์ที่ได้จากอนุภาคนาโนทังสเตนออกไซด์ อนุภาคนาโนทังสเตนออกไซด์ที่เจือด้วยไนโอเบียมในปริมาณ 0.25, 0.50 และ 1.00 wt% ที่สังเคราะห์ด้วยวิธีไฮโดรเทอร์มอล ได้ผลดังแสดงในภาพที่ 22 พบว่าอนุภาคทุกตัวที่สังเคราะห์ได้ มีการเลี้ยวเบนหลักที่ตำแหน่ง 2θ อยู่ที่ตำแหน่งเดียวกัน และเมื่อนำไปเทียบกับฐานข้อมูล JCPDS พบว่าตำแหน่งการ

เลี้ยวเบนหลักข้างต้นใกล้เคียงกับการเลี้ยวเบนหลักของไฟล์ JCPDS หมายเลข 85-2549 ซึ่งมีตำแหน่ง 2 θ เท่ากับ 13.95, 23.197, 24.284, 27.169, 28.133, 33.832, 36.756, 47.419, 49.755 และ 55.582 Degrees ทำให้ทราบว่าสารตัวอย่างทุกตัวที่สังเคราะห์ได้ เป็นทั้งสเดนออกไซด์ที่มีโครงสร้างผลึกแบบเฮกซะโกนอล (Hexagonal structure)

จากภาพที่ 22 พบว่าไม่มีพิกแปลกลบปลอมในทุกรูปแบบการเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์ นอกจากนี้พิกหลักของทั้งสเดนออกไซด์ซึ่งมีลักษณะและความเข้มเหมือนกันทั้งหมด ทำให้ไม่สามารถระบุถึงการมีอยู่ของไนโอเบียมที่เจือเข้าไปในทั้งสเดนออกไซด์ได้ อาจเนื่องมาจากปริมาณของทั้งสเดนออกไซด์มีจำนวนมาก ขณะที่ไนโอเบียมที่เจือลงไปในทั้งสเดนออกไซด์มีปริมาณที่น้อยมาก เทคนิคการเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์จึงวิเคราะห์เห็นองค์ประกอบได้ไม่ชัดเจน

นอกจากนี้ พิกที่ได้จากการเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์ของสารตัวอย่างมีลักษณะเป็นพิกแหลมสูง จึงคาดว่าสารตัวอย่างทุกตัวที่สังเคราะห์ได้มีความเป็นผลึกค่อนข้างสูง สำหรับความเข้มของ 4 พิกแรก ที่ตำแหน่ง 2 θ เดียวกันของสารตัวอย่างแต่ละตัวมีค่าใกล้เคียงกัน แสดงว่าอนุภาคที่สังเคราะห์ได้นั้นมีขนาดอนุภาคที่ใกล้เคียงกันโดยมีการคำนวณขนาดของอนุภาคจากสมการของเชอร์เรอร์ (Sherrer's equation) ซึ่งอาศัยข้อมูลที่ได้จากการเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์ ทั้งมุมการเลี้ยวเบน (θ) และความกว้างของกราฟการเลี้ยวเบนมาช่วยในการคำนวณซึ่งมีความสัมพันธ์ดังสมการที่ 2 ซึ่งผลที่ได้มีขนาดอนุภาคประมาณ 25.23 nm

$$D = \frac{k\lambda}{\beta \cos \theta} \dots\dots\dots(2)$$

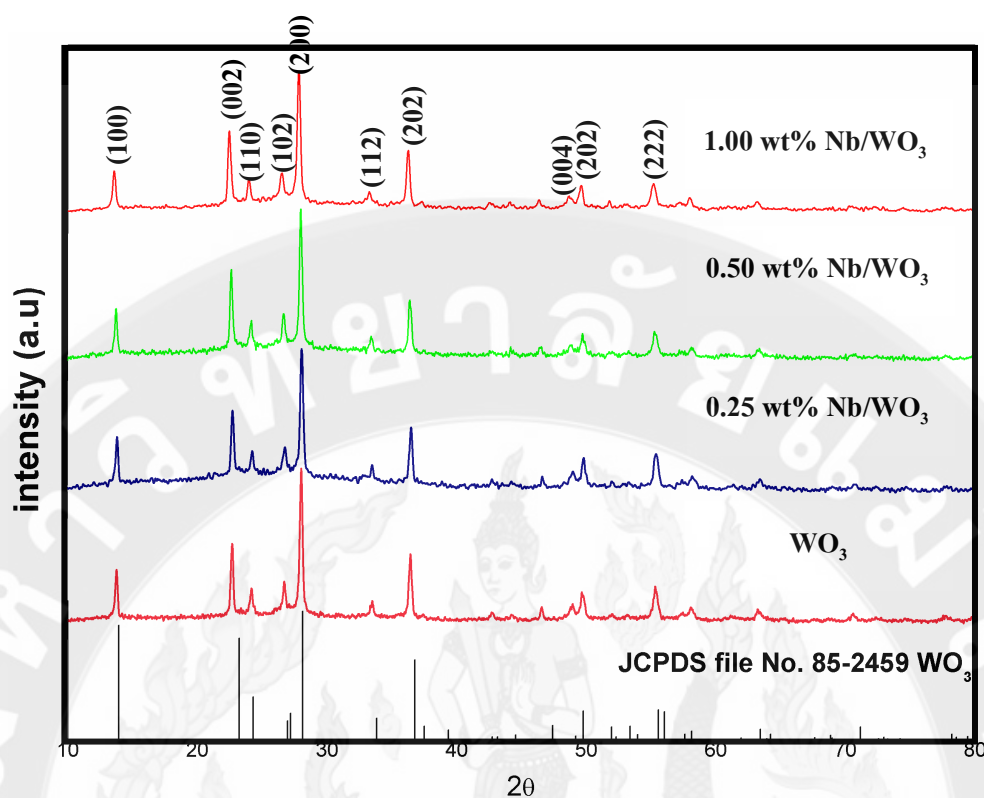
เมื่อ D = ขนาดของอนุภาค (nm)

K = ค่าคงที่ ขึ้นกับขนาดและอนุภาคของเม็ดผลึก ในทางทฤษฎีพิสูจน์ได้ว่า $0.89 \leq k \leq 1.39$

λ = ความยาวคลื่นของรังสีเอ็กซ์ที่ใช้ (กรณีนี้คือ CuK มีค่าเท่ากับ 0.154065 nm)

β = Full Width at Half Maximum (FWHM)

θ = มุมการเลี้ยวเบน



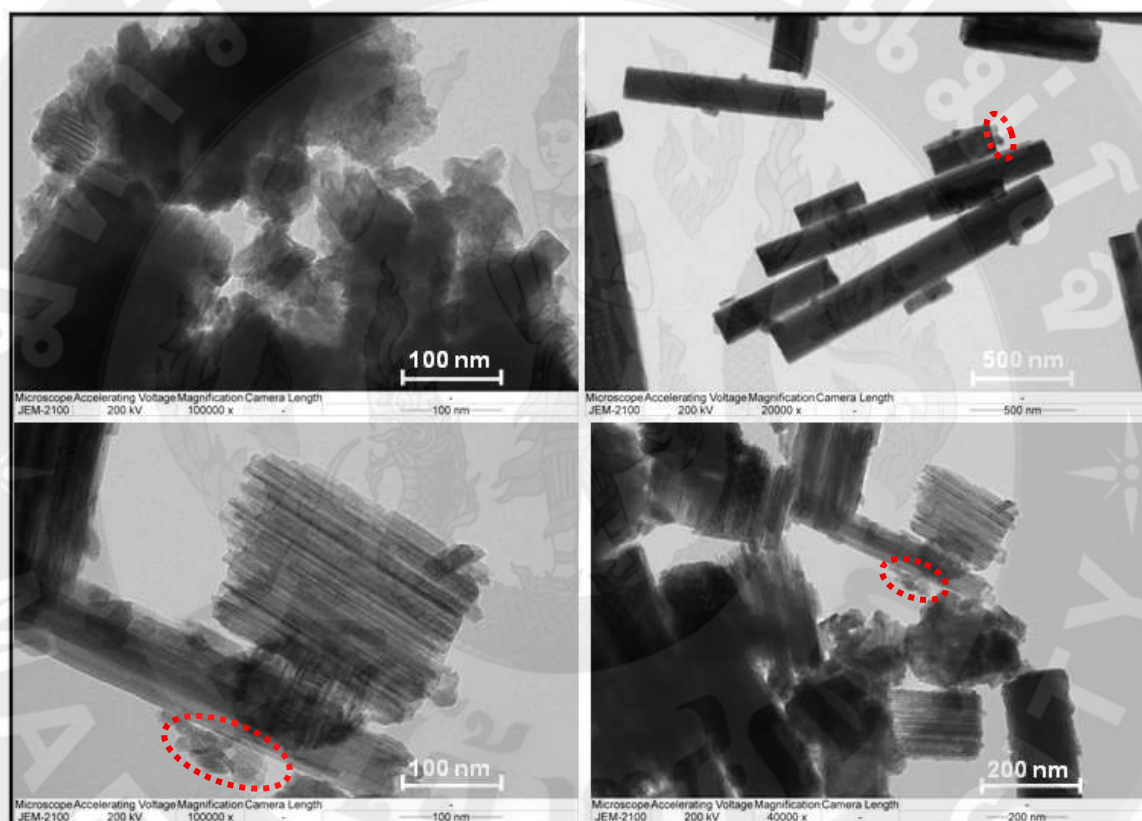
ภาพที่ 22 รูปแบบการเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์ ของอนุภาคนาโนทังสเตนออกไซด์ และอนุภาคนาโนทังสเตนออกไซด์ที่เจือด้วยไนโอเบียม ที่ความเข้มข้น 0.25, 0.50 และ 1.00 wt% ซึ่งตรงกับ JCPDS หมายเลข 85-2549 (WO_3)

ตารางที่ 1 ขนาดของอนุภาคนาโนทังสเตนออกไซด์ และอนุภาคนาโนทังสเตนออกไซด์ที่เจือด้วยไนโอเบียม ที่คำนวณได้จากการวิเคราะห์การเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์

ตัวอย่าง	ขนาดของอนุภาค (nm)
WO_3	24.97
0.25 wt% Nb/ WO_3	23.08
0.50 wt% Nb/ WO_3	25.15
1.00 wt% Nb/ WO_3	27.72

1.2 ผลการวิเคราะห์ด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องผ่าน (Transmission electron microscopy; TEM)

ในงานวิจัยนี้ ได้นำอนุภาคนาโนที่สังเคราะห์ได้มาหาลักษณะเฉพาะด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องผ่าน เพื่อตรวจสอบขนาด และรูปร่างของอนุภาคนาโนทั้งสเดนออกไซด์ และอนุภาคนาโนทั้งสเดนออกไซด์ที่เจือด้วยไนโอเบียม ที่สังเคราะห์ด้วยวิธีไฮโดรเทอร์มอล



ภาพที่ 23 ภาพจากกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องผ่าน (ก) อนุภาคนาโนทั้งสเดนออกไซด์ (ข-ง) อนุภาคนาโนทั้งสเดนออกไซด์ที่เจือด้วยไนโอเบียมที่ความเข้มข้น 0.5 wt%

จากภาพที่ 23 พบว่าอนุภาคนาโนที่สังเคราะห์ได้มีลักษณะค่อนข้างกระจายตัว และมีลักษณะทางสัณฐานวิทยาเป็นรูปแท่ง ซึ่งขนาดของอนุภาคนาโนที่สังเคราะห์ได้ที่เป็นแท่งมีขนาดความกว้างประมาณ 100 nm ถึง 250 nm และมีความยาวประมาณ 100 nm ถึง 5 μm นอกจากนี้ยังพบว่าทั้งสเดนออกไซด์ที่เจือด้วยไนโอเบียม มีอนุภาคนาโนที่มีลักษณะคล้ายทรงกลมเกาะอยู่บริเวณผิวของทั้งสเดนออกไซด์ ซึ่งคาดว่าจะเป็ไนโอเบียมที่มีขนาดประมาณ 5–15 nm

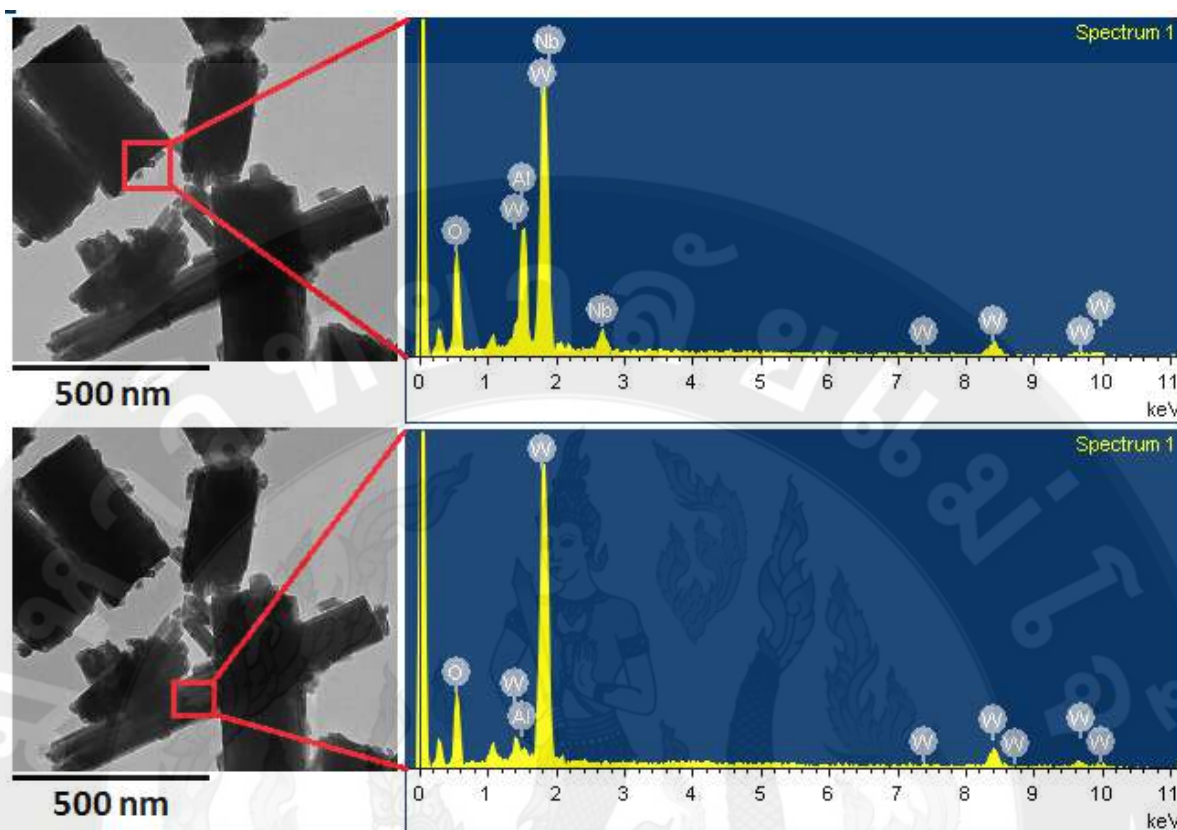
นอกจากนี้ พบว่าภาพถ่ายจากกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องผ่านของอนุภาคที่เป็นสีกา และบางอนุภาคที่เป็นสีเทาและสีดำปนกัน แสดงให้เห็นว่าอนุภาคนาโนทั้งสเดนออกไซด์ที่เตรียมได้ เมื่อเปรียบเทียบกับ มีลักษณะได้หลายรูปแบบซึ่งอาจขึ้นอยู่กับทิศทางการจัดเรียงตัวของอนุภาคขณะที่ลำอิเล็กตรอนส่องผ่าน และยังขึ้นกับการทับซ้อนกันของอนุภาคด้วย

เพื่อความชัดเจนยิ่งขึ้นสามารถตรวจสอบได้จากการวิเคราะห์ด้วยเทคนิคการกระจายพลังงานของรังสีเอ็กซ์ (Energy dispersive x-ray spectroscopy; EDS) ซึ่งแสดงให้เห็นองค์ประกอบและปริมาณของธาตุอย่างชัดเจน และแม่นยำมากยิ่งขึ้น ดังแสดงภาพที่ 24

1.3 ผลการวิเคราะห์ด้วยเทคนิคการกระจายพลังงานของรังสีเอ็กซ์ (Energy dispersive x-ray spectroscopy; EDS)

จากภาพถ่ายจากกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด มีความแตกต่างของภาพเกิดขึ้นจากการมองเห็นอนุภาครูปแท่ง และบางอนุภาคที่เป็นทรงกลมปะปนกัน ซึ่งอาจขึ้นอยู่กับทิศทางการจัดเรียงตัวของอนุภาคขณะที่ลำอิเล็กตรอนส่องกราด และการซ้อนทับกันของอนุภาค

ภาพที่ 24 (ก) และ (ข) แสดงกราฟที่ได้จากการวิเคราะห์ธาตุที่เป็นองค์ประกอบ จากเทคนิคการกระจายพลังงานของรังสีเอ็กซ์ เพื่อยืนยันการมีอยู่จริงของไนโอเบียม เมื่อตรวจสอบด้วยเทคนิคการกระจายพลังงานของรังสีเอ็กซ์ สามารถยืนยัน องค์ประกอบทั้งหมดของอนุภาคได้จากสเปกตรัมแสดงลักษณะเฉพาะของธาตุ คือ ทังสเดน (W), ออกซิเจน (O) และไนโอเบียม (Nb) ซึ่งสเปกตรัมของธาตุที่เห็นชัด และสูงเป็นพีคของทังสเดน (W) และออกซิเจน (O) ซึ่งเป็นองค์ประกอบของธาตุหลัก ส่วนสเปกตรัมของไนโอเบียมเนื่องจากการเจือลงไปในปริมาณที่น้อยจึงปรากฏแค่พีคเล็กๆ แสดงให้เห็นว่ามีไนโอเบียมอยู่จริง



(ข)

ภาพที่ 24 ภาพถ่ายจากกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด (SEM) และการวิเคราะห์การกระจายพลังงานของรังสีเอ็กซ์ (EDS) ของอนุภาคนาโนทังสเตนออกไซด์ที่เจือด้วยไนโอเบียม ที่ความเข้มข้น 0.50 wt% จากเทคนิคการกระจายพลังงานของรังสีเอ็กซ์ (ก) ณ ตำแหน่งที่มีอนุภาคเล็กๆ ที่คาดว่าคือไนโอเบียมที่เจือลงไป (ข) ณ ตำแหน่งที่ไม่มีอนุภาคเล็กๆ ที่คาดว่าคือไนโอเบียม

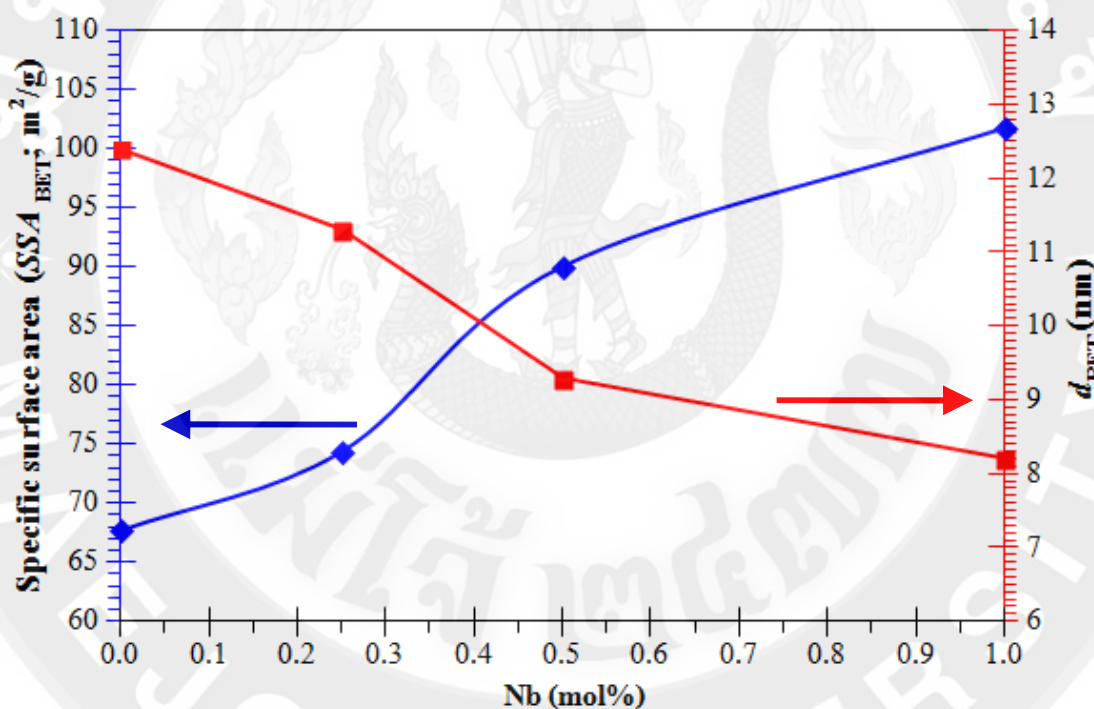
1.4 ผลการวิเคราะห์ด้วยเทคนิคการดูดซับแก๊สไนโตรเจน (Brunauer–emmet–teller; BET analysis)

จากการวิเคราะห์พื้นที่ผิวของอนุภาคที่เตรียมได้ พบว่าทังสเตนออกไซด์บริสุทธิ์มีค่าพื้นที่ผิวประมาณ 67.72 และทังสเตนออกไซด์ที่เจือด้วยไนโอเบียม 0.25, 0.50 และ 1.00 wt% มีค่าพื้นที่ผิวเพิ่มขึ้นตามปริมาณการเจือไนโอเบียมที่เพิ่มขึ้นคือมีค่าประมาณ 74.4, 90.08 และ 101.8 m^2/g ตามลำดับ และเมื่อคำนวณหาขนาดของอนุภาคตามสมการที่ 3 พบว่า มีขนาดประมาณ 12.4, 11.3, 9.3 และ 8.2 nm ตามลำดับ

$$d_{\text{BET}} = \frac{6}{(\rho_{\text{WO}_3} \times \text{SSA}_{\text{BET}} \times \text{wt.\% WO}_3) + (\rho_{\text{Nb}} \times \text{SSA}_{\text{BET}} \times \text{wt.\% Nb})} \quad \text{.....(3)}$$

เมื่อ d_{BET} คือ ขนาดอนุภาค (d_{BET} ; nm)
 ρ คือ ความหนาแน่น (g/cm^3)
 SSA_{BET} คือ ค่าพื้นที่ผิวจำเพาะ (specific surface area; m^2/g)
 wt% คือ เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนัก

ซึ่ง ความหนาแน่น (ρ_{WO_3}) ของทังสเตนออกไซด์ (WO_3) = 7.16 g/cm^3
 ความหนาแน่น (ρ_{Nb}) ของไนโอเบียม (Nb) = 8.57 g/cm^3



ภาพที่ 25 ค่าพื้นที่ผิวจำเพาะ (SSA_{BET} ; m^2/g) และขนาดอนุภาค (d_{BET} ; nm) ของ อนุภาคนาโนทังสเตนออกไซด์ และอนุภาคนาโนทังสเตนออกไซด์ที่เจือด้วยไนโอเบียม ที่ความเข้มข้น 0.25, 0.50 และ 1.00 wt%

ตารางที่ 2 แสดงผลการคำนวณขนาดของอนุภาคนาโนทังสเตนออกไซด์ และทังสเตนออกไซด์ที่เจือด้วยไนโอเบียม จากการคำนวณหาขนาดอนุภาคโดยเทคนิค BET

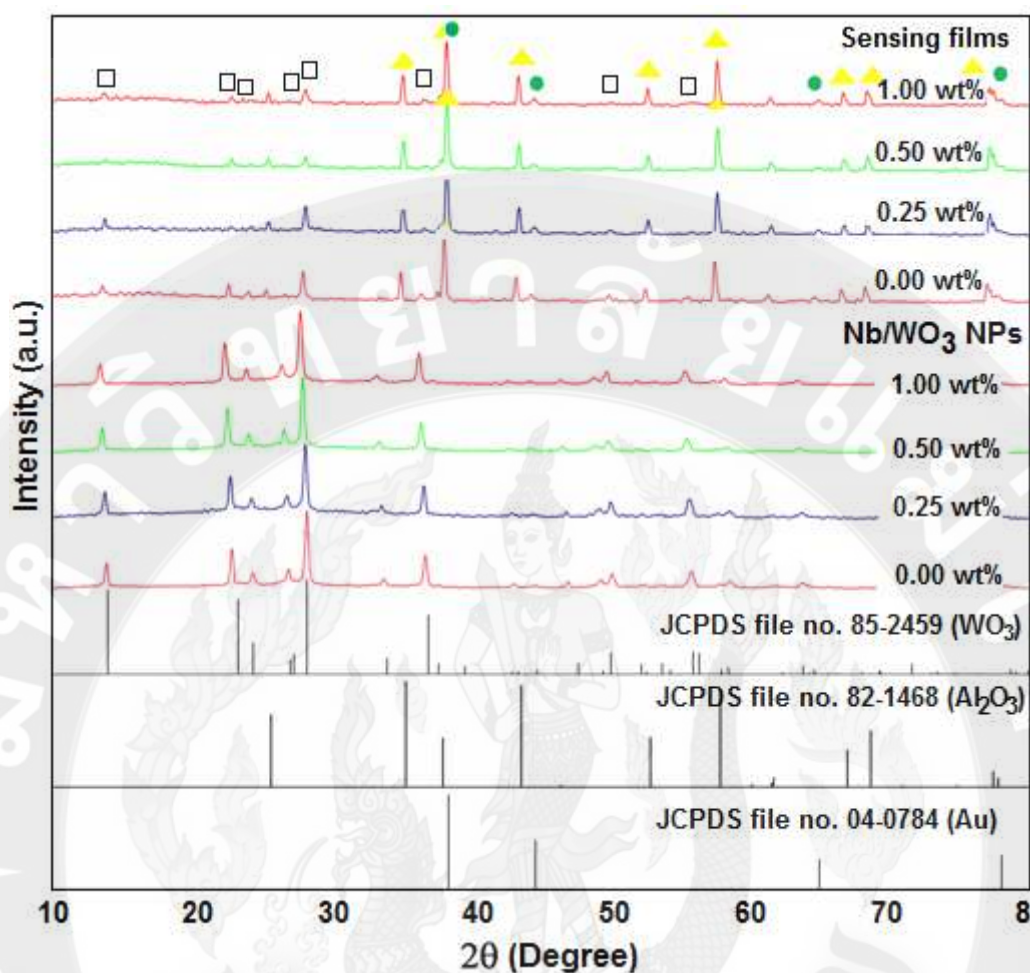
ตัวอย่าง	พื้นที่ผิวจำเพาะ (SSA_{BET})	ขนาดอนุภาค (d_{BET})
	(m^2/g)	(nm)
WO ₃	67.72	12.4
0.25 wt.% Nb/WO ₃	74.4	11.3
0.50 wt.% Nb/WO ₃	90.08	9.3
1.00 wt.% Nb/WO ₃	101.8	8.2

จากตารางที่ 2 พบว่าเมื่อปริมาณการเจือไนโอเบียม (Nb) ลงในทังสเตนออกไซด์ (WO₃) เพิ่มขึ้น ทำให้อนุภาคนาโนมีขนาดเล็กลงตามปริมาณที่เจือ เนื่องจากเมื่อเจือไนโอเบียมลงไป ในไนโอเบียมที่เกาะที่ผิวของทังสเตนออกไซด์ (WO₃) ทำให้เกิดช่องว่างที่ทำให้สามารถดูดซับแก๊สได้มาก ส่งผลให้มีค่าพื้นที่ผิวจำเพาะมากขึ้น และเมื่อคำนวณหาขนาดของอนุภาค พบว่ามีขนาดเล็กลง

2. ผลการศึกษาลักษณะเฉพาะของฟิล์มเซินเซอร์ของอนุภาคนาโนทังสเตนออกไซด์ที่เตรียมได้

2.1 ผลการวิเคราะห์ด้วยเทคนิคการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ (X-ray diffraction; XRD)

เมื่อวิเคราะห์รูปแบบการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ ของฟิล์มเซินเซอร์ที่เตรียมได้ด้วยวิธีการหมุนเหวี่ยงบนอิเล็กโทรดที่ใช้เป็นฐานรอง ภาพที่ 26 แสดงการวิเคราะห์ฟิล์มทังสเตนออกไซด์ และฟิล์มทังสเตนออกไซด์ที่เจือด้วยไนโอเบียม ที่ความเข้มข้น 0.25, 0.50 และ 1.00 wt% พบว่ารูปแบบการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์มีลักษณะตรงกับไฟล์ JCPDS หมายเลข 85-2459 (WO₃) มีโครงสร้างผลึกแบบเฮกซะโกนอล (Hexagonal), 82-1468 (Al₂O₃) มีโครงสร้างผลึกแบบรอมโบฮีดรอล (Rhombohedral) และ 04-0784 (Au) มีโครงสร้างผลึกแบบคิวบิก (Cubic)



ภาพที่ 26 รูปแบบการเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์ของอนุภาค และฟิล์มเซ็นเซอร์ ของทั้งสแตนออกไซด์ และทั้งสแตนออกไซด์ที่เจือด้วยไนโอเบียม ที่ความเข้มข้น 0.25, 0.50 และ 1.00 wt%

ในการวิเคราะห์ที่พบฟีกของอลูมินา (Al₂O₃) เกิดจากการใช้ฐานรองที่ทำจากอลูมินา และฟีกของทอง (Au) เป็นฟีกของทองที่ใช้เป็นอิเล็กโทรดบนฐานรอง จึงทำให้ในการวิเคราะห์ พบฟีกของอลูมินา (Al₂O₃) และทอง (Au) ซึ่งจากการวิเคราะห์ไม่พบฟีกของไนโอเบียม ทั้งนี้อาจเนื่องมาจาก ปริมาณการเจือไนโอเบียมที่น้อย จึงไม่สามารถวิเคราะห์ได้โดยเทคนิค XRD ดังนั้นเพื่อให้แน่ใจว่ามีไนโอเบียมที่เจืออยู่จริงบนฟิล์มเซ็นเซอร์ จึงนำไปวิเคราะห์ด้วยเทคนิคอื่นๆ ต่อไป

2.2 ผลการวิเคราะห์ด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด (Scanning electron microscopy; SEM)

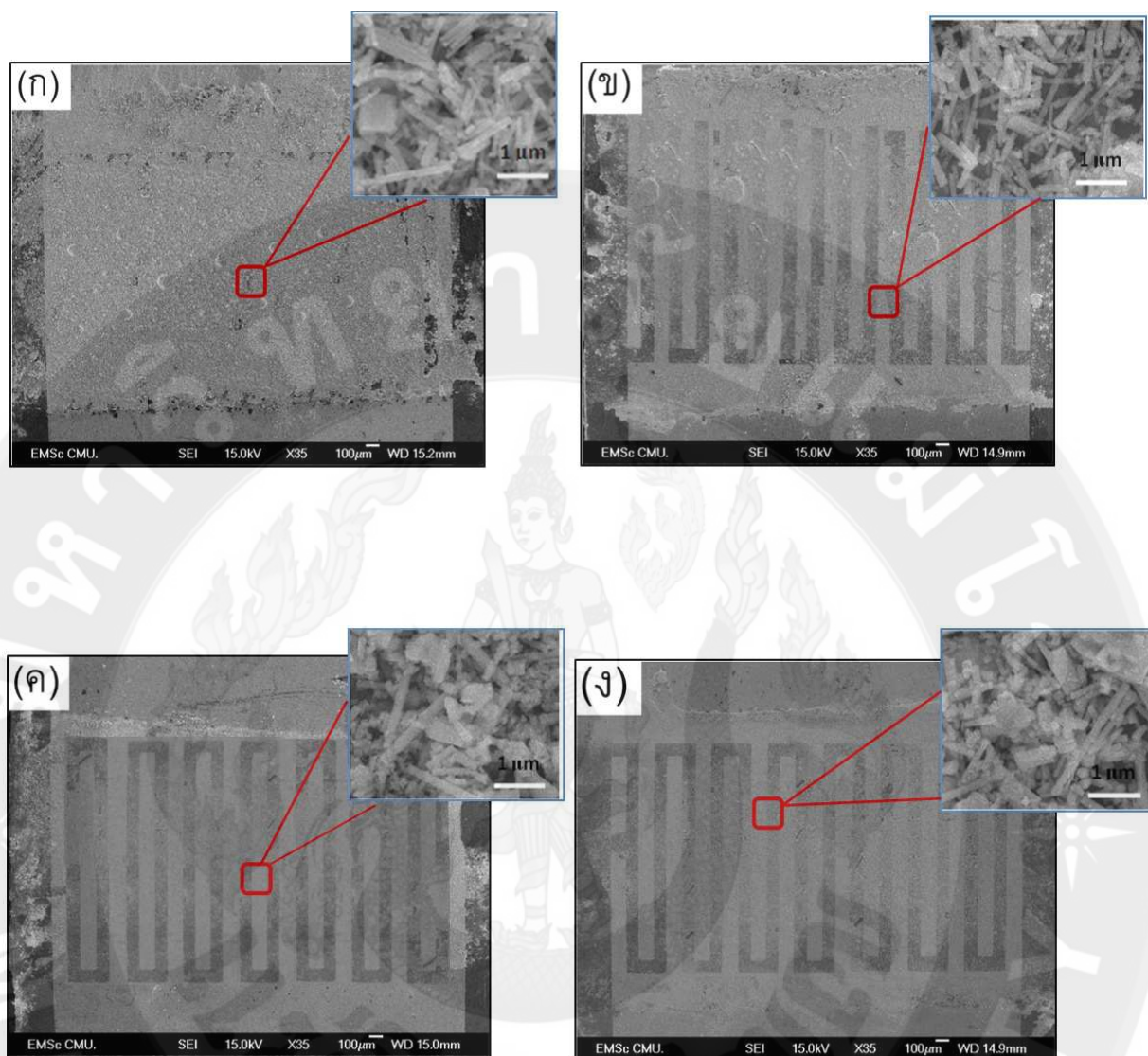
ในงานวิจัยนี้ ได้ศึกษาลักษณะเฉพาะของฟิล์มเซินเซอร์ที่เตรียมได้จากภาพถ่ายจากกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด (SEM) เพื่อตรวจสอบลักษณะทางสัณฐานวิทยา ลักษณะการจัดเรียงตัว และการกระจายตัวของอนุภาค ตามรายละเอียดดังต่อไปนี้

2.2.1 วิเคราะห์พื้นผิวฟิล์มเซินเซอร์

วิเคราะห์ลักษณะทางสัณฐานวิทยาของฟิล์มเซินเซอร์ทั้งสแตนออกไซด์ และสแตนออกไซด์ที่เจือด้วยไนโอเบียม ที่ความเข้มข้นต่างๆ คือ 0.25, 0.50 และ 1.00 wt% ตามลำดับที่เตรียมด้วยวิธีการหมุนเหวี่ยงบนอิเล็กโทรด ที่ทำขั้วไฟฟ้าด้วยทอง ซึ่งขนาดโดยรวมของฐานรองรับมีขนาดความกว้าง ความยาว และความสูง ประมาณ 0.40 x 0.50 x 0.04 cm ตามลำดับ ซึ่งในหัวข้อนี้ได้วิเคราะห์ลักษณะทางสัณฐานวิทยาของพื้นผิวของฟิล์มเซินเซอร์ ดังแสดงในภาพที่

27

จากภาพที่ 27 พบว่าลักษณะของพื้นผิวของฟิล์มเซินเซอร์ มีการกระจายตัวของฟิล์มที่ค่อนข้างสม่ำเสมอ จะมีลักษณะของอนุภาคที่เกาะกลุ่มกันเป็นก้อนในบางตำแหน่ง เมื่อทำการถ่ายภาพขยายเข้าไปที่บริเวณพื้นผิวของฟิล์ม (ภาพเล็ก) จะเห็นว่าอนุภาคมีลักษณะเกาะกันเป็นกลุ่มก้อนบ้างเล็กน้อย และแสดงให้เห็นเป็นลักษณะรูปร่างเป็นรูปแท่ง

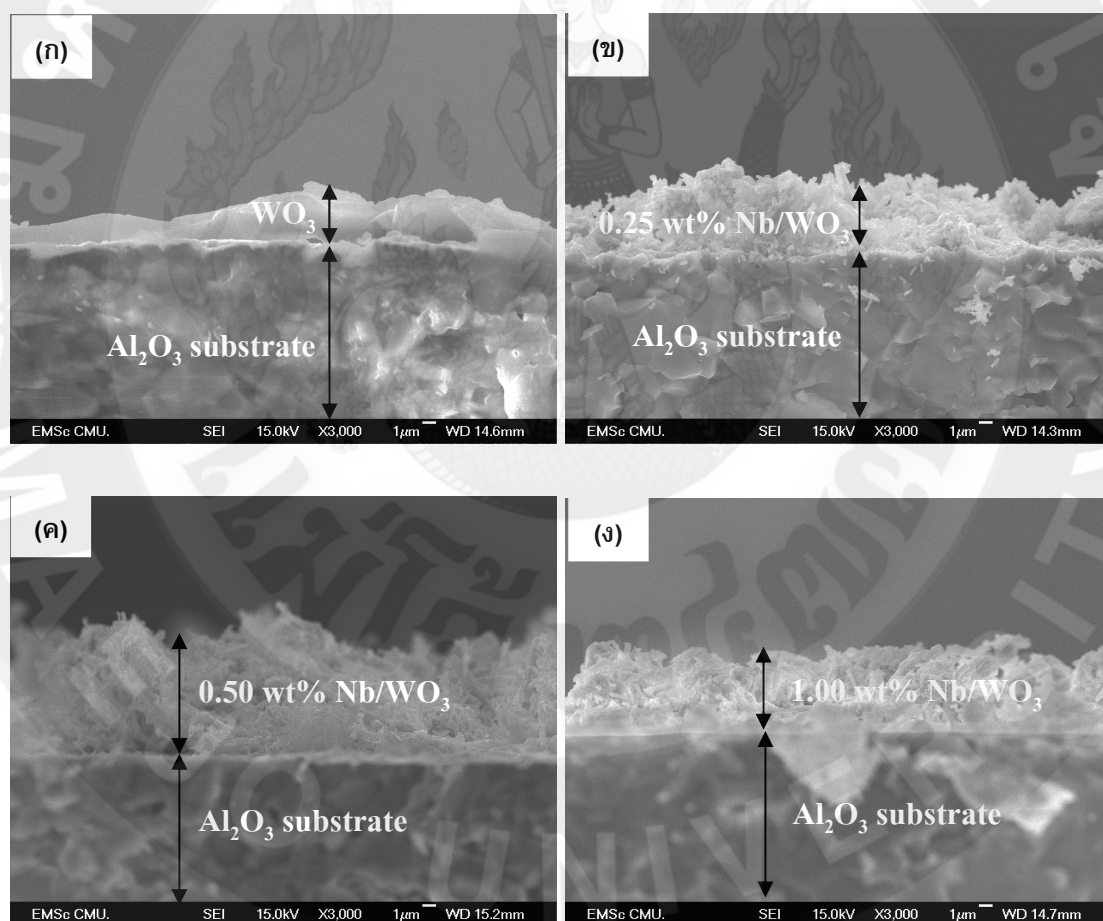


ภาพที่ 27 ภาพถ่ายจากกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด (SEM) ภาพ ก-ง แสดงลักษณะของพื้นผิวฟิล์มที่เตรียมจากอนุภาคนาโนทังสเตนออกไซด์ และอนุภาคนาโนทังสเตนออกไซด์ที่เจือด้วยไนโอเบียมที่ความเข้มข้น 0.25, 0.50 และ 1.00 wt% ตามลำดับที่กำลังขยาย 35 เท่า ($\times 35$) และภาพขยายที่บริเวณพื้นผิวของฟิล์ม ที่กำลังขยายภาพ $\times 5,000$ (ภาพเล็ก)

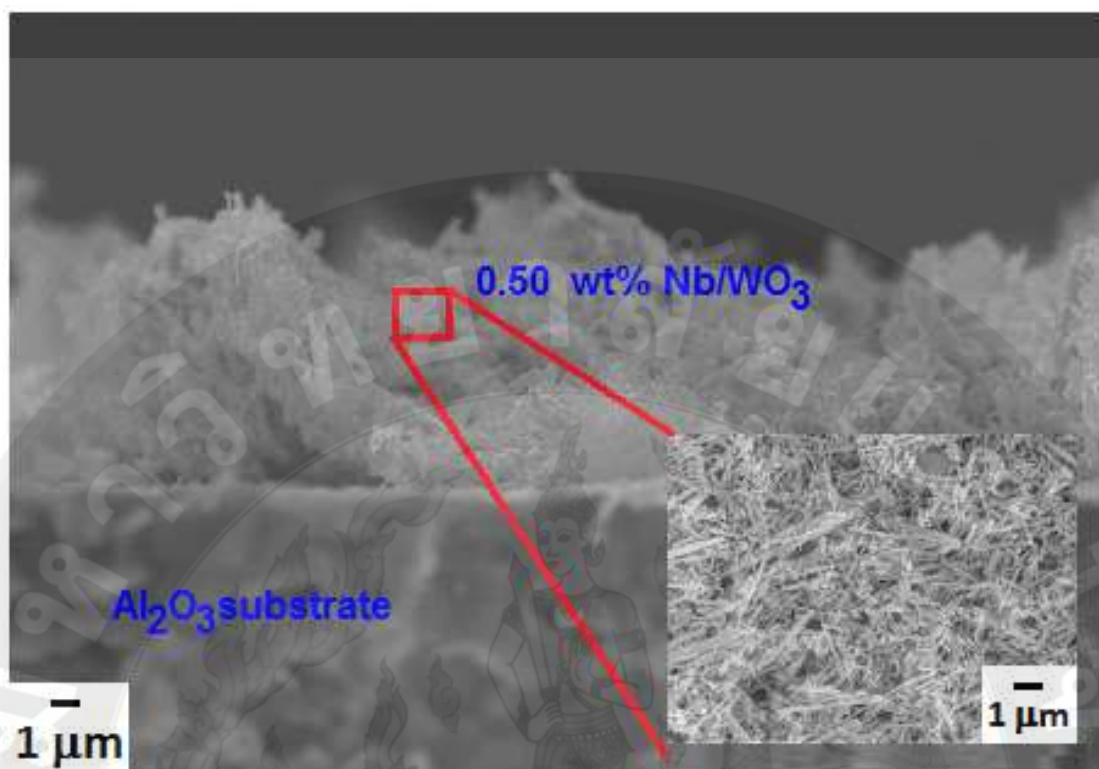
2.2.2 วิเคราะห์ความหนาของฟิล์มเซินเซอร์

หลังจากที่ได้วิเคราะห์ลักษณะสัณฐานวิทยาของพื้นผิวของฟิล์มเซินเซอร์แล้ว จากนั้นวิเคราะห์หาความหนาของชั้นฟิล์มเซินเซอร์ ด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด ดังแสดงในภาพที่ 28

จากภาพที่ 28 พบว่าจากภาพถ่ายความหนาด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด (SEM) ของฟิล์มทั้งสแตนออกไซด์บริสุทธิ์ และทั้งสแตนออกไซด์ที่เจือด้วยไนโอเบียมที่เตรียมด้วยวิธีการหมุนเหวี่ยงสารละลายลงไปเป็นจำนวนสองรอบ จะเห็นได้ว่า ฟิล์มทั้งสแตนออกไซด์บริสุทธิ์ และฟิล์มทั้งสแตนออกไซด์ที่เจือด้วยไนโอเบียมความเข้มข้น 0.25, 0.50 และ 1.00 wt% มีความหนาเฉลี่ยประมาณ 10 μm



ภาพที่ 28 ภาพถ่ายจากกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด (SEM) แสดงความหนาของฟิล์มเซินเซอร์ (ก) ทั้งสแตนออกไซด์บริสุทธิ์ (ข-ง) ทั้งสแตนออกไซด์ที่เจือด้วยไนโอเบียมที่ความเข้มข้น 0.25, 0.50 และ 1.00 wt% ตามลำดับที่กำลังขยาย ($\times 3000$)



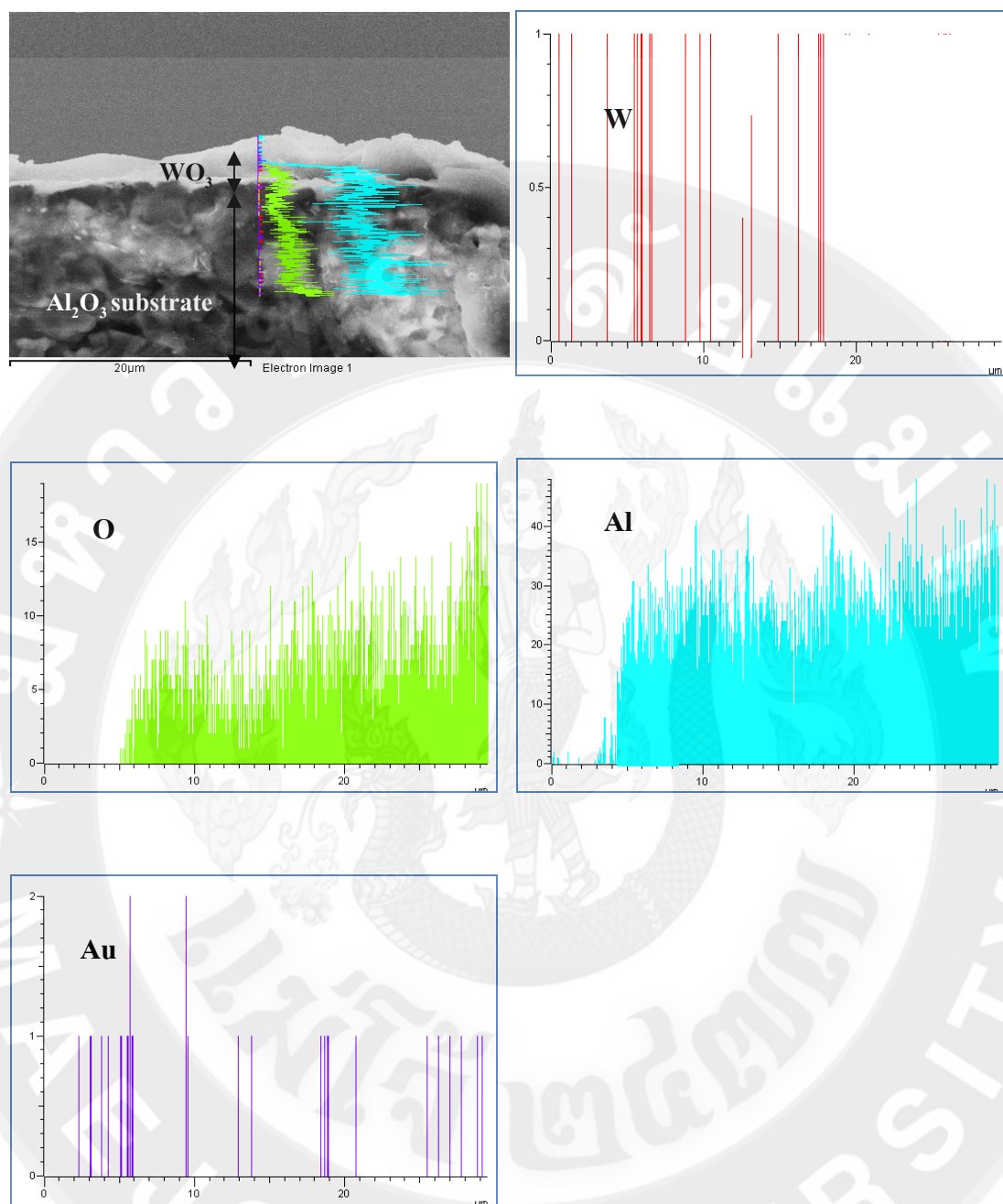
ภาพที่ 29 ภาพถ่ายจากกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด (SEM) แสดงความหนาของฟิล์ม เซ็นเซอร์ทั้งสแตนด์ออลที่เจือด้วยไนโอเบียมที่ความเข้มข้น 0.50 wt% ที่กำลังขยาย ($\times 3000$) ภาพเล็กแสดงภาพขยายลักษณะทางสัณฐานวิทยาของพื้นผิวฟิล์ม

2.3 ผลการวิเคราะห์ด้วยเทคนิคการกระจายพลังงานของรังสีเอ็กซ์ (Energy dispersive x-ray spectroscopy; EDS)

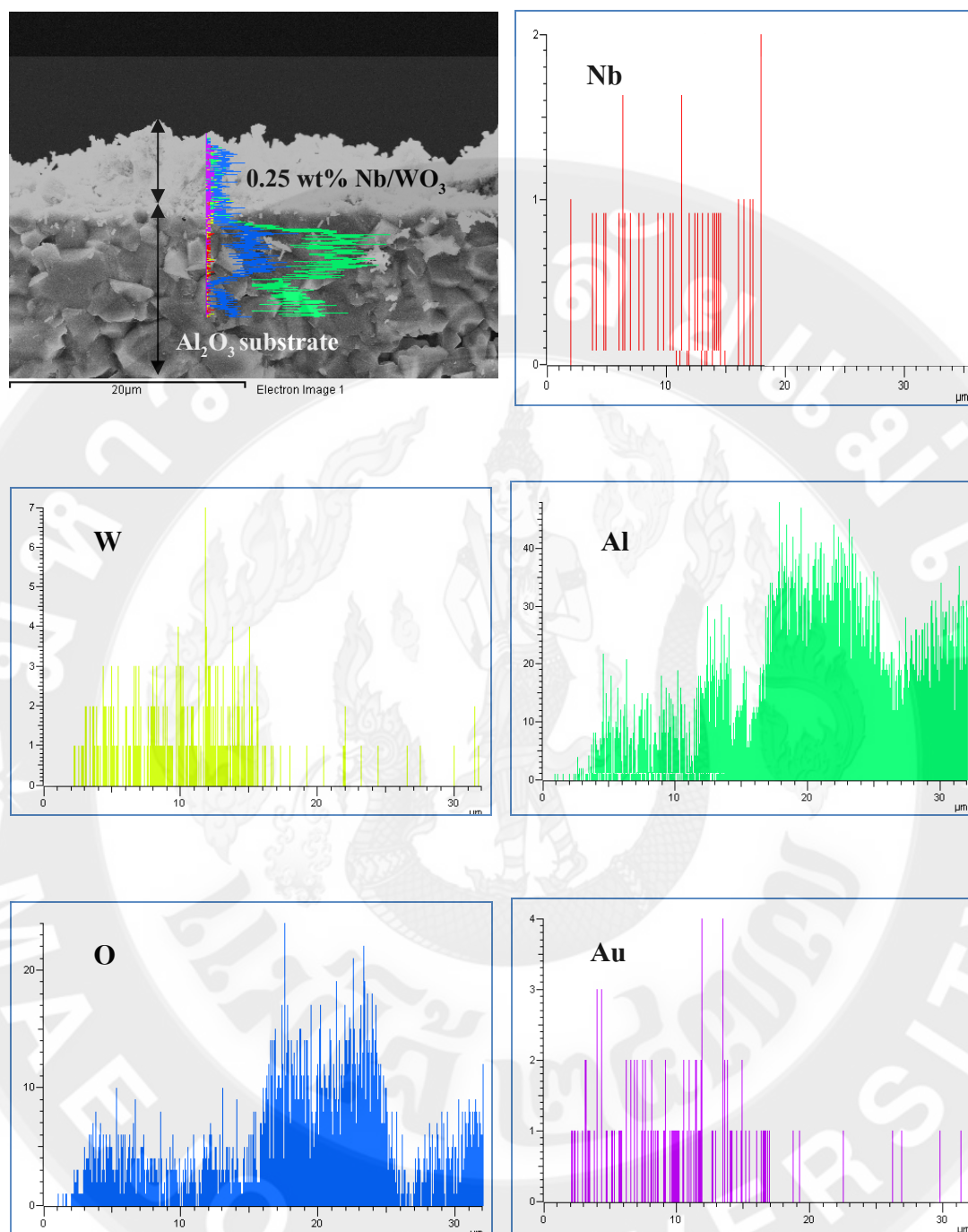
2.3.1 การกระจายพลังงานของรังสีเอ็กซ์แบบเส้น (EDS-line spectrum)

นอกจากการวิเคราะห์พื้นผิว และความหนาของฟิล์มแล้ว กล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด (SEM) ยังสามารถวิเคราะห์องค์ประกอบของธาตุ ในแนวภาคตัดขวาง โดยใช้เทคนิคการกระจายพลังงานของรังสีเอ็กซ์ชนิดแบบเส้น (EDS-line spectrum) ซึ่งแสดงดังภาพที่ 30 ถึง 33

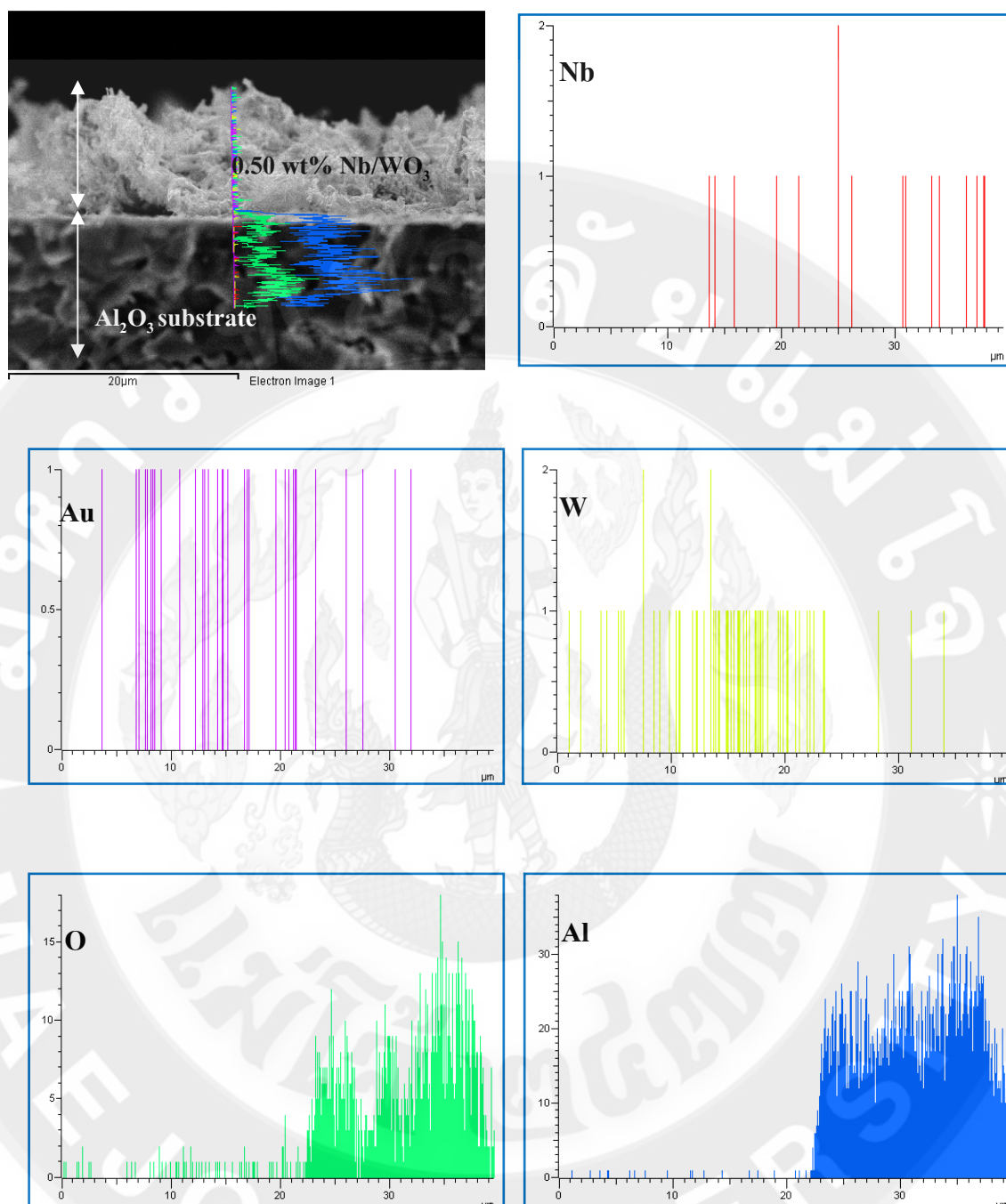
จากการวิเคราะห์องค์ประกอบฟิล์มทั้งสแตนด์ออล (ภาพที่ 30) และฟิล์มทั้งสแตนด์ออลที่เจือด้วยไนโอเบียมที่ความเข้มข้น 0.25, 0.50 และ 1.00 wt% (ภาพที่ 30-33) พบว่ามีองค์ประกอบของธาตุ W, O, Al, Au และ Nb ซึ่ง Au และ Al ที่ปรากฏมาจากฐานรองอุณหภูมิที่ทำด้วยไฟฟ้าด้วยทอง



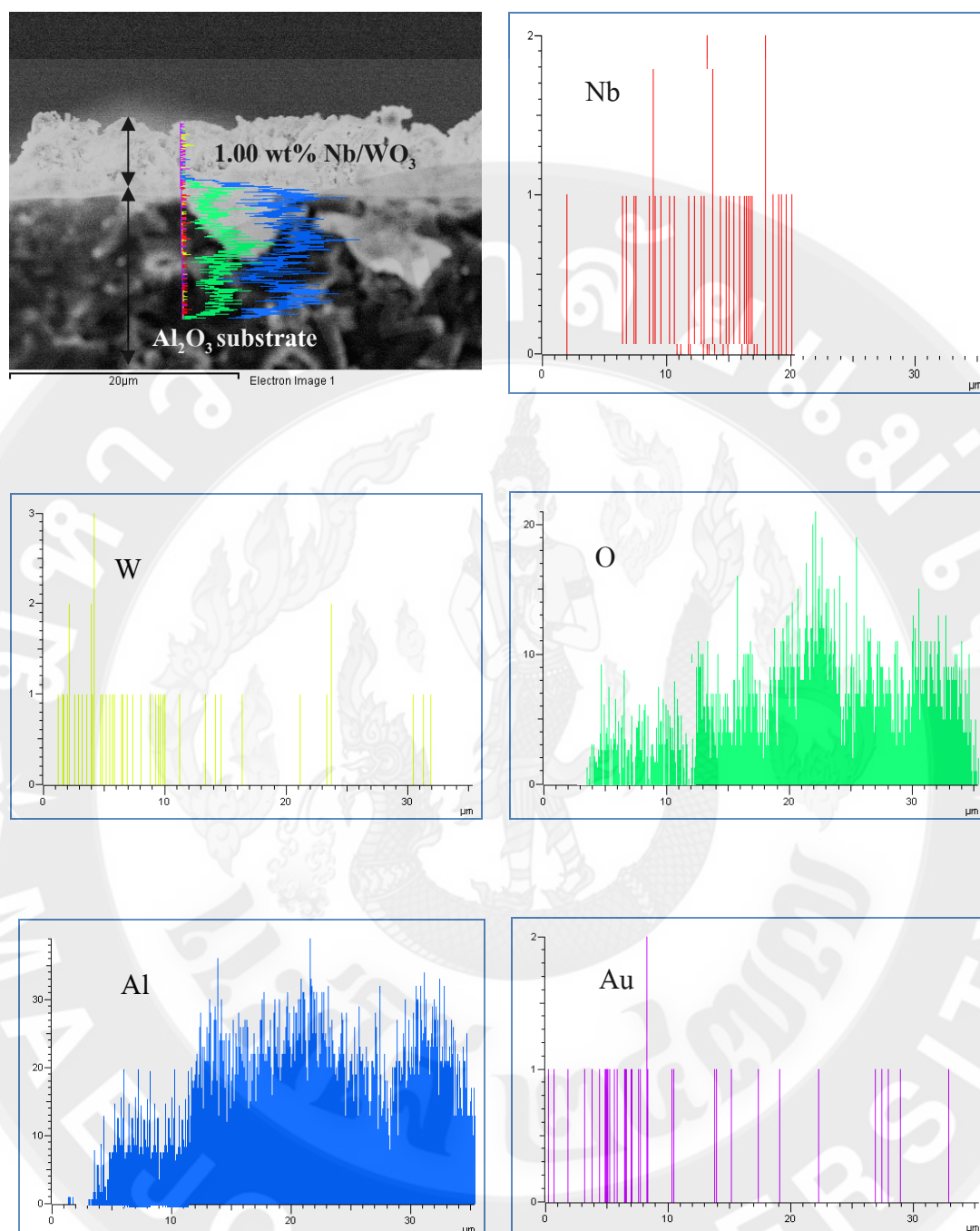
ภาพที่ 30 การกระจายพลังงานของรังสีเอ็กซ์แบบเส้น (EDS-line spectrum) ของฟิล์มทังสเตน ออกไซด์บริสุทธิ์



ภาพที่ 31 การกระจายพลังงานของรังสีเอ็กซ์แบบเส้น (EDS-line spectrum) ของฟิล์มทังสเตนออกไซด์ที่เจือด้วยไนโอเบียม 0.25 wt%



ภาพที่ 32 การกระจายพลังงานของรังสีเอ็กซ์แบบเส้น (EDS-line spectrum) ของฟิล์มทังสเตนออกไซด์ที่เจือด้วยไนโอเบียม 0.50 wt%



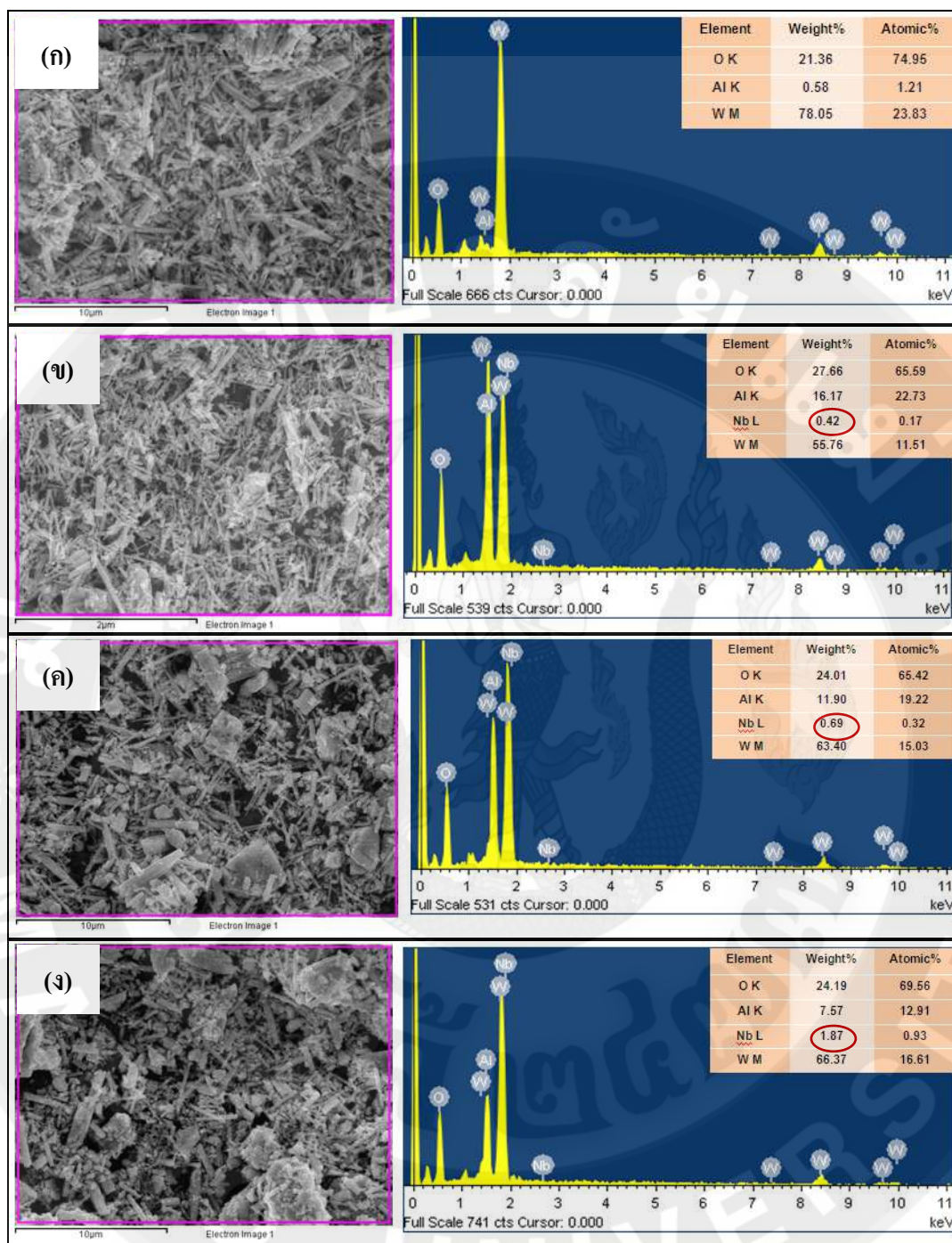
ภาพที่ 33 การกระจายพลังงานของรังสีเอ็กซ์แบบเส้น (EDS-line spectrum) ของฟิล์มทังสเตนออกไซด์ที่เจือด้วยไนโอเบียม 1.00 wt%

จากภาพที่ 30-33 พบธาตุทั้งสแตน (Tungstane), ไนโอเบียม (Niobium), ออกซิเจน (Oxygen), อลูมิเนียม (Aluminium) และ ทอง (Gold) และยังพบปริมาณของอลูมิเนียมมากเป็นพิเศษ สาเหตุมาจากใช้ฐานรองชนิดอลูมินา และทองที่เห็นเกิดจากอิเล็กโทรดที่ทำขั้วไฟฟ้าด้วยทองบนฐานรอง และที่พบอลูมิเนียม และทองที่เกิดบนบริเวณชั้นของฟิล์ม เนื่องมาจากในขั้นตอนการหักฟิล์ม ทำให้แผ่นฟิล์มไม่สม่ำเสมอ ผลการวิเคราะห์จึงเกิดความคลาดเคลื่อน การหลุดของฟิล์มที่เคลือบ และมุมมองของกล้องอาจไม่ใช่ 90 องศา ทำให้ในการวิเคราะห์ธาตุออกมาทำให้พบธาตุอลูมินา และทองบนบริเวณชั้นของฟิล์มด้วย

2.3.2 การกระจายพลังงานของรังสีเอ็กซ์แบบสเปกตรัม (EDS-spectrum mode)

เมื่อทำการวิเคราะห์ลักษณะโครงสร้างทางกายภาพของฟิล์มเซินเซอร์แล้ว ได้ศึกษาวิเคราะห์องค์ประกอบทางเคมีด้วยเทคนิคการกระจายพลังงานของรังสีเอ็กซ์แบบสเปกตรัม (EDS-line spectrum mode) การวิเคราะห์ในส่วนนี้ เป็นการวิเคราะห์ถึงองค์ประกอบธาตุของแผ่นฟิล์มที่เตรียมด้วยวิธีการหยดสารลงบนฐานรองชนิดอลูมินา ซึ่งชิ้นงานที่ใช้คือ ฟิล์มทังสเตนออกไซด์ และฟิล์มทังสเตนออกไซด์ ที่เจือด้วยไนโอเบียม เพื่อยืนยันว่าฟิล์มที่ได้มีทังสเตนออกไซด์ อยู่จริง และฟิล์มเซินเซอร์ที่เจือด้วยไนโอเบียม มีไนโอเบียมเจืออยู่จริง ซึ่งสรุปผลการวิเคราะห์องค์ประกอบทางเคมีของโครงสร้างสารที่ทดลองดังภาพที่ 34

จากการวิเคราะห์พบว่า เมื่ออิเล็กตรอนพลังงานสูงเคลื่อนที่เข้าชนวงโคจรชั้นพลังงานต่างๆ เกิดการถ่ายโอนพลังงานแก่อิเล็กตรอน ทำให้อิเล็กตรอนมีพลังงานสูงขึ้นมากกว่าค่าพลังงานยึดเหนี่ยวของชั้นโคจร ทำให้อิเล็กตรอนหลุดออกไป และอิเล็กตรอนในวงโคจรถัดไปจะลดระดับพลังงานลงมาแทนที่ ในการลดระดับพลังงานนี้จะเกิดการปล่อยพลังงานส่วนเกินออกมาในรูปรังสีเอ็กซ์ ซึ่งพลังงานส่วนเกินนี้จะมีพลังงานเท่ากับ ความต่างของระดับชั้นพลังงานยึดเหนี่ยวเฉพาะชั้นโคจร ซึ่งมีความเฉพาะในแต่ละธาตุนั้นๆ และปรากฏธาตุต่างๆ ให้เห็นในการวิเคราะห์



ภาพที่ 34 ภาพถ่ายจากกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด (SEM) และการวิเคราะห์การกระจายพลังงานของรังสีเอ็กซ์ (EDS) (ก) ฟิล์มทั้งสแตนออกไซด์ (ข-ง) ฟิล์มทั้งสแตนออกไซด์ที่เจือด้วยไนโอเบียมที่ความเข้มข้น 0.25, 0.50 และ 1.00 wt%

จากภาพที่ 34 เป็นผลการวิเคราะห์องค์ประกอบทางเคมี ของฟิล์มทั้งสเดน ออกไซด์บริสุทธิ์ และฟิล์มทั้งสเดนออกไซด์ที่เจือด้วยไนโอเบียม แสดงถึงการกระจายตัวของ สเปกตรัมที่เกี่ยวข้องกับธาตุทั้งหมดที่ประกอบอยู่บนฟิล์มตัวอย่าง ในการวิเคราะห์ฟิล์มทั้ง 4 ตัวอย่าง พบว่ามีองค์ประกอบของธาตุทุกชนิดที่ประกอบอยู่บนฟิล์มตัวอย่าง คือ ทั้งสเดน (Tungstane; W), ออกซิเจน (Oxygen; O) และ ไนโอเบียม (Niobium; Nb) อยู่บนฟิล์มตัวอย่าง ซึ่งจะ เห็นได้ว่าเปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนักของไนโอเบียม จะเพิ่มขึ้นตามความเข้มข้นของไนโอเบียมที่เจือลง ไปในทั้งสเดนออกไซด์ ดังนั้น สรุปได้ว่าฟิล์มเซโนเซอร์ทั้งสเดนออกไซด์ และทั้งสเดนออกไซด์ที่ เจือด้วยไนโอเบียม นั้น มีทั้งสเดน (Tungstane; W), ออกซิเจน (Oxygen; O) และไนโอเบียม (Niobium; Nb) อยู่จริง

3. ผลการศึกษาความสามารถในการตรวจจับแก๊ส และความเฉพาะเจาะจงต่อแก๊ส ของฟิล์ม เซโนเซอร์ของอนุภาคนาโนทั้งสเดนออกไซด์ที่เตรียมได้

ภายหลังจากการเตรียมฟิล์มทั้งสเดนออกไซด์บริสุทธิ์ และฟิล์มทั้งสเดนออกไซด์ที่เจือด้วย ไนโอเบียม ได้ทดสอบความสามารถในการตรวจจับแก๊สซันเฟอร์ไดออกไซด์ (SO_2), ไฮโดรเจนซัลไฟด์ (H_2S), แก๊สไฮโดรเจน (H_2), แก๊สไนโตรเจนไดออกไซด์ (NO_2), แก๊สแอมโมเนีย (NH_3) และไอของเอทานอล ($\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$) ที่อุณหภูมิการทำงานของตัวตรวจจับแก๊ส 200, 250, 300 และ 350°C ได้ผลการทดสอบดังนี้

3.1 สมบัติของฟิล์มทั้งสเดนออกไซด์ และฟิล์มทั้งสเดนออกไซด์ที่เจือด้วยไนโอเบียม ต่อ แก๊สซันเฟอร์ไดออกไซด์ (SO_2)

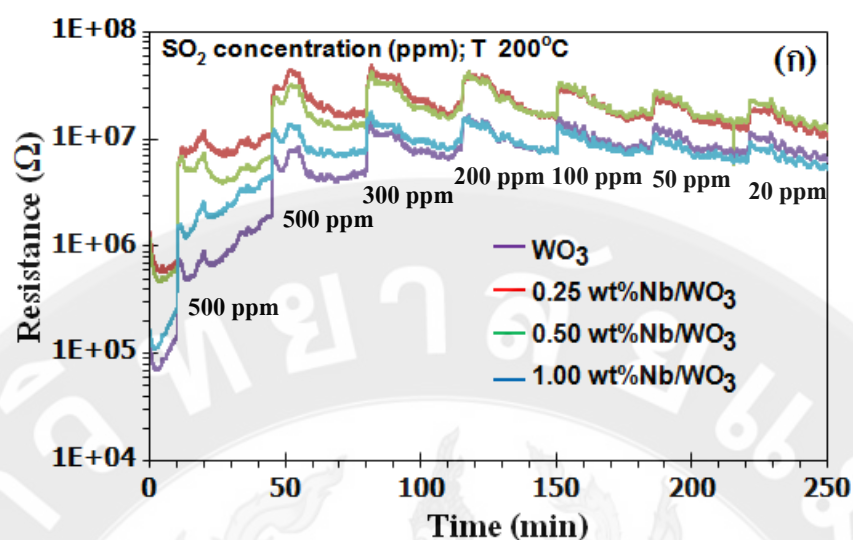
การตอบสนองต่อแก๊สซันเฟอร์ไดออกไซด์ ของฟิล์มเซโนเซอร์ทั้งสเดนออกไซด์บริสุทธิ์ และทั้งสเดนออกไซด์ที่เจือด้วยไนโอเบียม ที่ความเข้มข้น 0.25, 0.50 และ 1.00 wt% ที่อยู่ในช่วง ความเข้มข้นตั้งแต่ 20-500 ppm ภายใต้อุณหภูมิในการทำงานของเซโนเซอร์ ตั้งแต่ $250-350^\circ\text{C}$ ซึ่ง ตามทฤษฎีเมื่อแก๊สซันเฟอร์ไดออกไซด์ เข้าทำปฏิกิริยากับฟิล์มเซโนเซอร์จะส่งผลให้ความต้านทาน เพิ่มขึ้น เนื่องจากฟิล์มเซโนเซอร์ทั้งสเดนออกไซด์บริสุทธิ์ และทั้งสเดนออกไซด์ที่เจือด้วย ไนโอเบียมมีคุณสมบัติเป็นสารกึ่งตัวนำชนิด *n*-type และแก๊สซันเฟอร์ไดออกไซด์ ที่เป็นแก๊ส ออกซิไดส์

การตอบสนองต่อแก๊สซันเฟอร์ไดออกไซด์ พิจารณาจากความต้านทานที่เปลี่ยนไป เมื่อมี แก๊สซันเฟอร์ไดออกไซด์ เข้าไปทำปฏิกิริยา แล้วทำให้เกิดการเปลี่ยนแปลงคุณสมบัติทางด้านไฟฟ้า ดังภาพที่ 35-38 พบว่าตัวตรวจจับแก๊สมีการตอบสนองต่อแก๊สซันเฟอร์ไดออกไซด์ได้ดี พิจารณา จากการเปลี่ยนแปลงค่าความต้านทาน และตัวตรวจจับแก๊สค่อนข้างมีความเสถียร สามารถกลับคืน

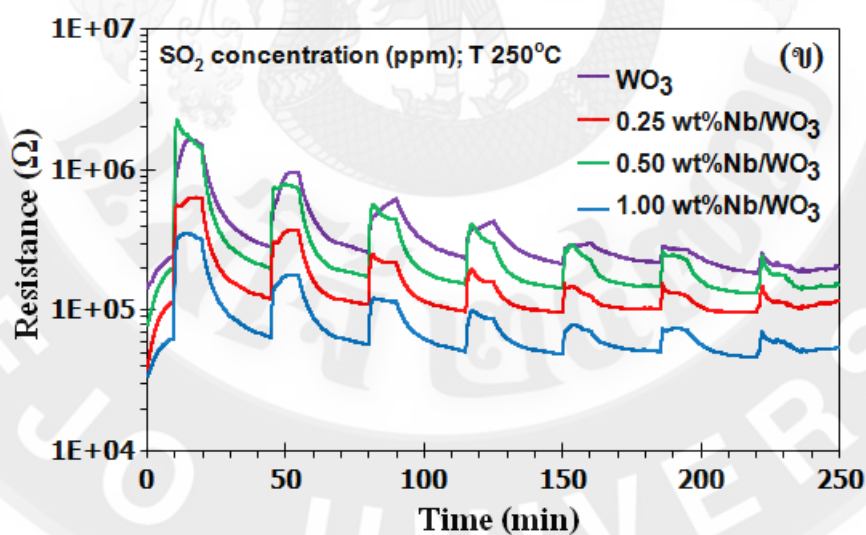
ผู้สภพเดิมได้ค่อนข้างคงตัวที่ตำแหน่งความต้านทานมาตรฐานเริ่มต้น นอกจากนี้ยังพบว่าแนวโน้มของการเปลี่ยนแปลงค่าความต้านทานเป็นไปตามความเข้มข้นของแก๊สซันเฟอร์ไดออกไซด์ คือการเปลี่ยนแปลงความต้านทานของฟิล์มเซินเซอร์ จะมีค่าลดลงเมื่อความเข้มข้นของแก๊สซันเฟอร์ไดออกไซด์ลดลง และเมื่อเปรียบเทียบระหว่างฟิล์มเซินเซอร์ทั้งสเดนออกไซด์ และฟิล์มเซินเซอร์ทั้งสเดนออกไซด์ที่เจือด้วยไนโอเบียม พบว่าฟิล์มเซินเซอร์ทั้งสเดนออกไซด์ที่เจือด้วยไนโอเบียม มีการตอบสนองต่อแก๊สซันเฟอร์ไดออกไซด์ได้ดีกว่าทั้งสเดนออกไซด์ และพบว่าทั้งสเดนออกไซด์ที่เจือด้วยไนโอเบียม 0.50 wt% ให้ค่าการตอบสนองต่อแก๊สซันเฟอร์ไดออกไซด์ได้ดีที่สุด ซึ่งสรุปได้ว่าสามารถพัฒนาฟิล์มทั้งสเดนออกไซด์ให้มีประสิทธิภาพในการตรวจจับแก๊สซันเฟอร์ไดออกไซด์ได้ดีขึ้นโดยการเจือด้วยไนโอเบียมในปริมาณที่เหมาะสม

3.2.1 ผลของอุณหภูมิต่อการทำงานของฟิล์มเซินเซอร์ทั้งสเดนออกไซด์ และฟิล์มเซินเซอร์ทั้งสเดนออกไซด์ที่เจือด้วยไนโอเบียม ต่อแก๊สซันเฟอร์ไดออกไซด์ (SO₂)

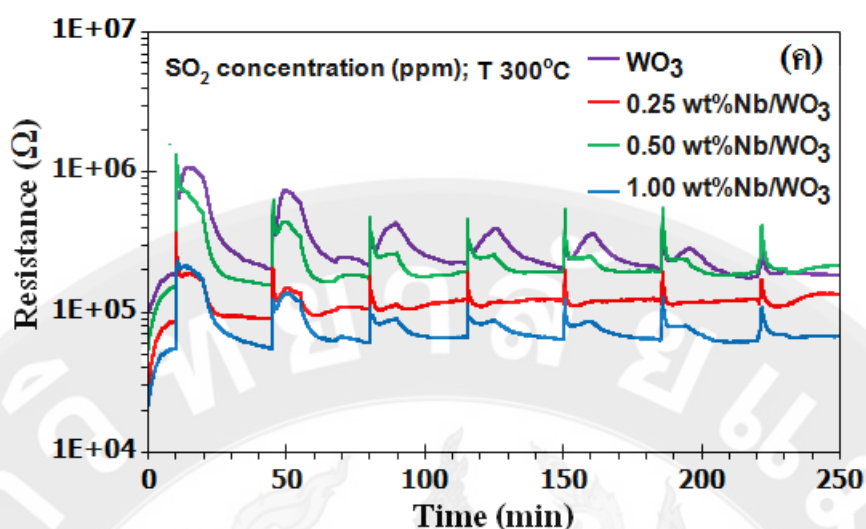
ศึกษาการตอบสนองต่อแก๊สซันเฟอร์ไดออกไซด์ ของฟิล์มเซินเซอร์ทั้งสเดนออกไซด์บริสุทธิ์ และทั้งสเดนออกไซด์ที่เจือด้วยไนโอเบียม ที่ความเข้มข้นของไนโอเบียมที่เจือลงไป 0.25, 0.50 และ 1.00 wt% ในช่วงความเข้มข้นของแก๊สซันเฟอร์ไดออกไซด์ ตั้งแต่ 20-500 ppm โดยการเปลี่ยนแปลงอุณหภูมิในการทำงานของเซินเซอร์ ดังนี้คือ 200, 250, 300 และ 350°C เพื่อศึกษาอุณหภูมิที่เหมาะสมในการตรวจจับแก๊สซันเฟอร์ไดออกไซด์ พบว่าค่าการตอบสนองของตัวตรวจจับแก๊สซันเฟอร์ไดออกไซด์ขึ้นอยู่กับอุณหภูมิขณะการทำงาน ซึ่งอุณหภูมิการทำงานของตัวตรวจจับแก๊สส่งผลต่อการเปลี่ยนแปลงอัตราการดูดซับและแลกเปลี่ยนออกซิเจนไอออนบนผิวของฟิล์มเซินเซอร์ ซึ่งพบว่าฟิล์มทั้งสเดนออกไซด์ที่เจือด้วยไนโอเบียม 0.50 wt% มีการตอบสนองต่อแก๊สซันเฟอร์ไดออกไซด์ได้ดีที่สุดที่อุณหภูมิในการทำงานของตัวตรวจจับแก๊ส 250°C โดยมีค่าการตอบสนองต่อแก๊สซันเฟอร์ไดออกไซด์ ~ 10 ดังแสดงในภาพที่ 35-39



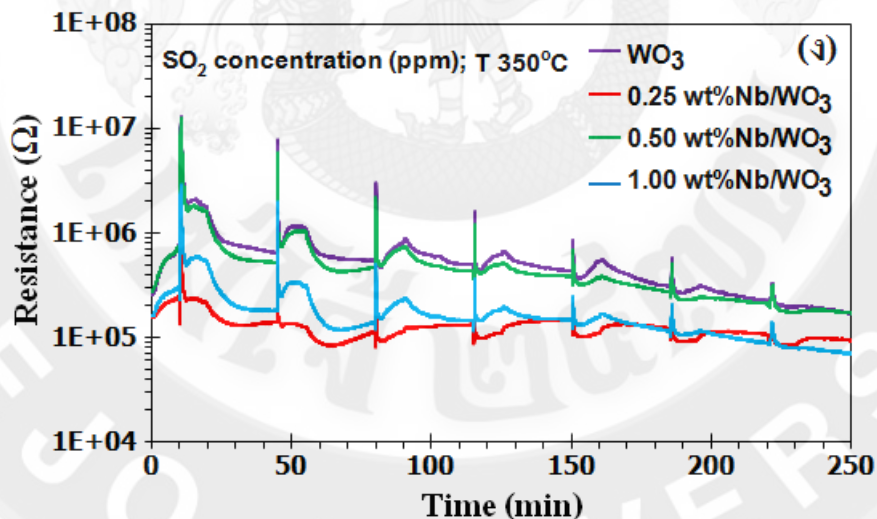
ภาพที่ 35 การเปลี่ยนแปลงของค่าความต้านทานเทียบกับเวลา ในการตอบสนองต่อแก๊สซันเฟอร์ไดออกไซด์ ของฟิล์มทั้งสเดนออกไซด์ และทั้งสเดนออกไซด์ที่เจือด้วยไนโอเบียม ที่ความเข้มข้นของแก๊ส 20-500 ppm ณ อุณหภูมิในการทำงานของตัวตรวจจับแก๊ส 200°C



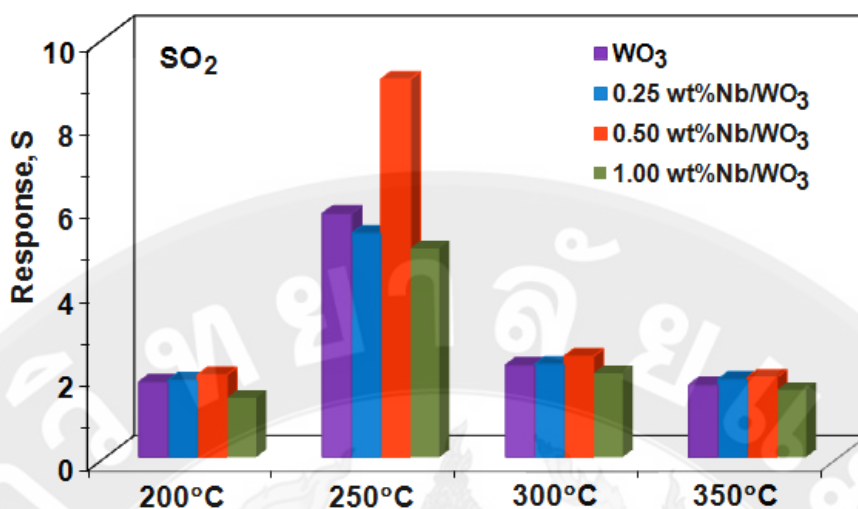
ภาพที่ 36 การเปลี่ยนแปลงของค่าความต้านทานเทียบกับเวลา ในการตอบสนองต่อแก๊สซันเฟอร์ไดออกไซด์ ของฟิล์มทั้งสเดนออกไซด์ และทั้งสเดนออกไซด์ที่เจือด้วยไนโอเบียม ที่ความเข้มข้นของแก๊ส 20-500 ppm ณ อุณหภูมิในการทำงานของตัวตรวจจับแก๊ส 250°C



ภาพที่ 37 การเปลี่ยนแปลงของค่าความต้านทานเทียบกับเวลา ในการตอบสนองต่อแก๊สซันเฟอร์ไดออกไซด์ ของฟิล์มทังสเตนออกไซด์ และทังสเตนออกไซด์ที่เจือด้วยไนโอเบียม ที่ความเข้มข้นของแก๊ส 20-500 ppm ณ อุณหภูมิในการทำงานของตัวตรวจจับแก๊ส 300°C



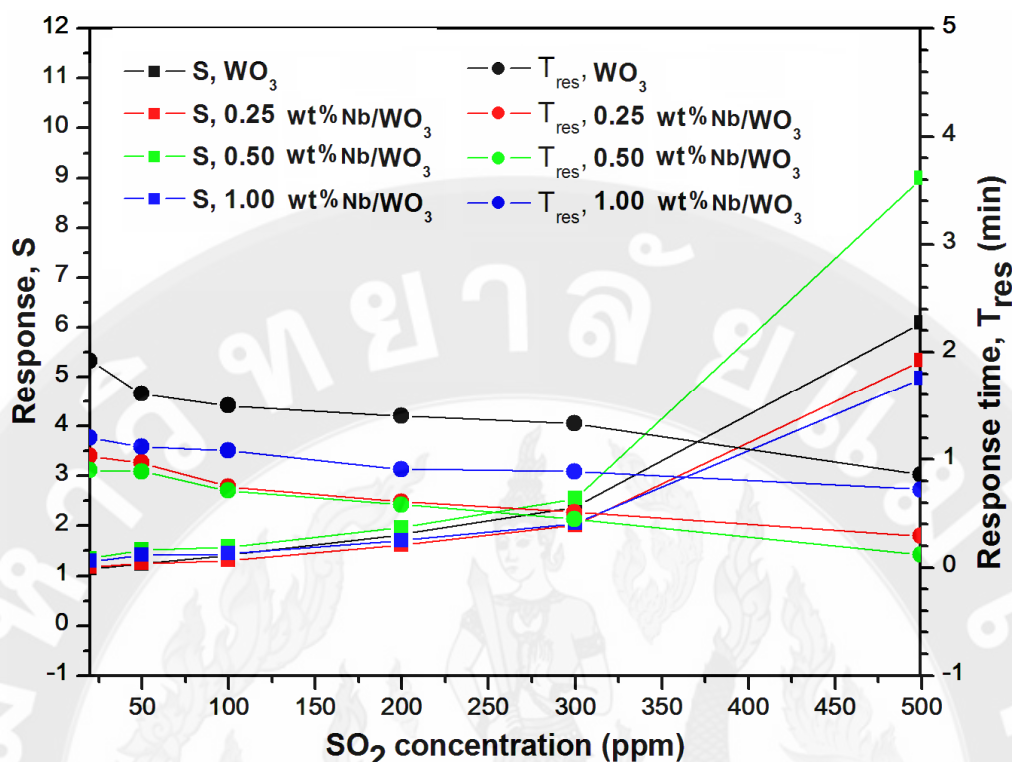
ภาพที่ 38 การเปลี่ยนแปลงของค่าความต้านทานเทียบกับเวลา ในการตอบสนองต่อแก๊สซันเฟอร์ไดออกไซด์ ของฟิล์มทังสเตนออกไซด์ และทังสเตนออกไซด์ที่เจือด้วยไนโอเบียม ที่ความเข้มข้นของแก๊ส 20-500 ppm ณ อุณหภูมิในการทำงานของตัวตรวจจับแก๊ส 350°C



ภาพที่ 39 กราฟเปรียบเทียบอุณหภูมิในการทำงานของตัวตรวจจับแก๊สชั้นเฟอร์ไดออกไซด์ ที่อุณหภูมิ 200-350°C

3.2.2 ค่าการตอบสนอง และเวลาในการตอบสนองของฟิล์มเซ็นเซอร์ทังสเตนออกไซด์ และฟิล์มเซ็นเซอร์ทังสเตนออกไซด์ที่เจือด้วยไนโอเบียม ต่อแก๊สชั้นเฟอร์ไดออกไซด์ (SO₂)

จากภาพ 37 แสดงผลของการทำงานของตัวตรวจจับแก๊สชั้นเฟอร์ไดออกไซด์ได้ที่อุณหภูมิ 250°C ขณะการตรวจจับแก๊สชั้นเฟอร์ไดออกไซด์ได้ที่มีความเข้มข้น 10-500 ppm ค่าการตอบสนองของฟิล์มเซ็นเซอร์ทังสเตนออกไซด์ที่เจือด้วยไนโอเบียม 0.50 wt% มีค่าการตอบสนองต่อแก๊สชั้นเฟอร์ไดออกไซด์ได้ดีที่สุด โดยมีค่าการตอบสนอง ~10 ที่ความเข้มข้นของแก๊สชั้นเฟอร์ไดออกไซด์ 500 ppm และใช้เวลาในการตอบสนองที่รวดเร็ว ~ 6 s



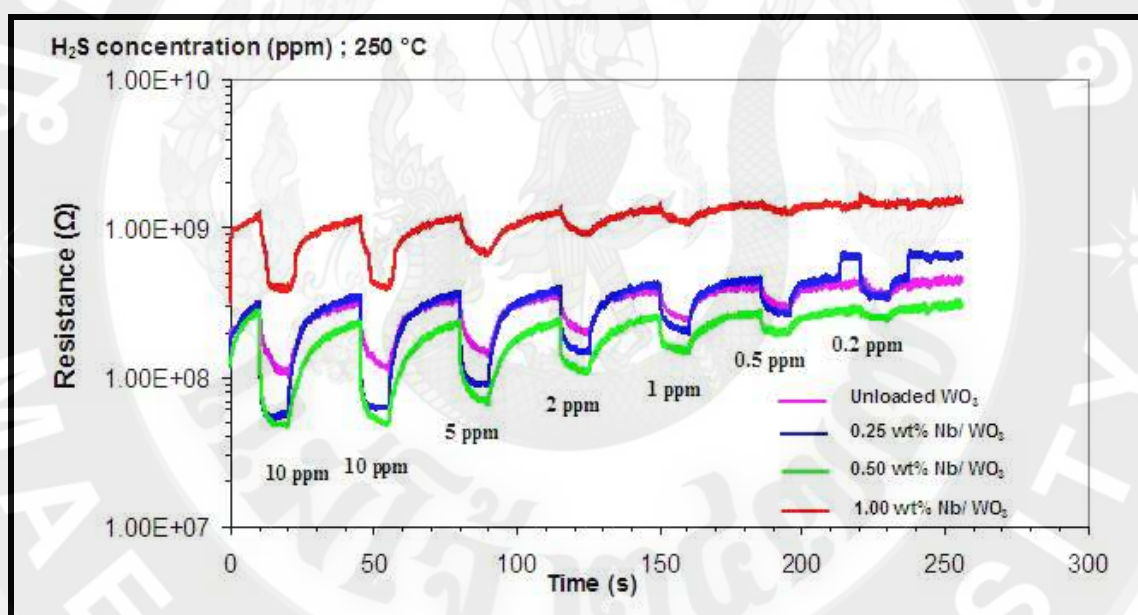
ภาพที่ 40 กราฟแสดงค่าการตอบสนอง และเวลาในการตอบสนองของฟิล์มเซ็นเซอร์ทั้งสแตนออกไซด์ และฟิล์มเซ็นเซอร์ทั้งสแตนออกไซด์ที่เจือด้วยไนโอเบียม ต่อแก๊สซันเฟอร์ไดออกไซด์ (SO₂) ณ อุณหภูมิ 250°C

3.2 สมบัติของฟิล์มทั้งสแตนออกไซด์ และฟิล์มทั้งสแตนออกไซด์ที่เจือด้วยไนโอเบียมต่อแก๊สไฮโดรเจนซัลไฟด์ (H₂S)

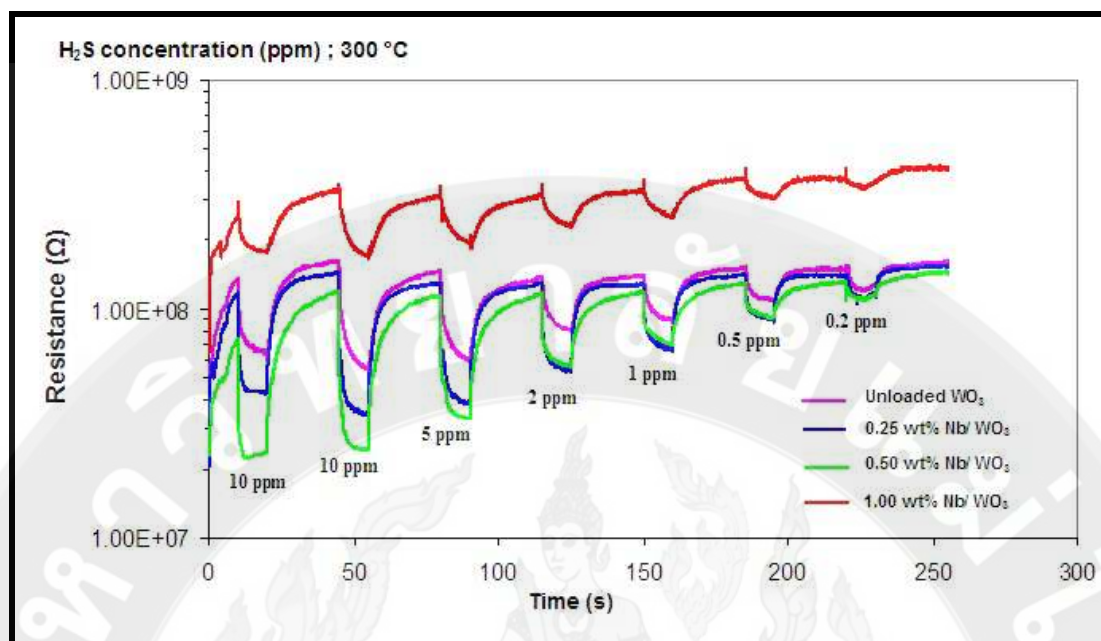
การตอบสนองต่อแก๊สไฮโดรเจนซัลไฟด์ ของฟิล์มเซ็นเซอร์ทั้งสแตนออกไซด์ และฟิล์มเซ็นเซอร์ทั้งสแตนออกไซด์ที่เจือด้วยไนโอเบียม ที่ความเข้มข้น 0.25, 0.50 และ 1.00 wt% ที่อยู่ในช่วงความเข้มข้นของแก๊สไฮโดรเจนซัลไฟด์ ตั้งแต่ 0.2-10 ppm ภายใต้อุณหภูมิในการทำงานของฟิล์มเซ็นเซอร์ ตั้งแต่ 250-350°C ซึ่งตามทฤษฎีเมื่อแก๊สไฮโดรเจนซัลไฟด์เข้าทำปฏิกิริยากับฟิล์มเซ็นเซอร์จะส่งผลให้ความต้านทานลดลง เนื่องจากฟิล์มเซ็นเซอร์ทั้งสแตนออกไซด์ และฟิล์มเซ็นเซอร์ทั้งสแตนออกไซด์ที่เจือด้วยไนโอเบียม มีสมบัติเป็นสารกึ่งตัวนำชนิด *n*-type และแก๊สไฮโดรเจนซัลไฟด์ที่เป็นแก๊สรีดิวซ์

การตอบสนองต่อแก๊สไฮโดรเจนซัลไฟด์ พิจารณาจากความต้านทานที่เปลี่ยนไป เมื่อมีแก๊สไฮโดรเจนซัลไฟด์เข้าไปทำปฏิกิริยา แล้วทำให้เกิดการเปลี่ยนแปลงสมบัติทางไฟฟ้า และพบว่าฟิล์มเซ็นเซอร์มีการตอบสนองต่อแก๊สไฮโดรเจนซัลไฟด์ได้ดี พิจารณาจากการเปลี่ยนแปลงค่าความ

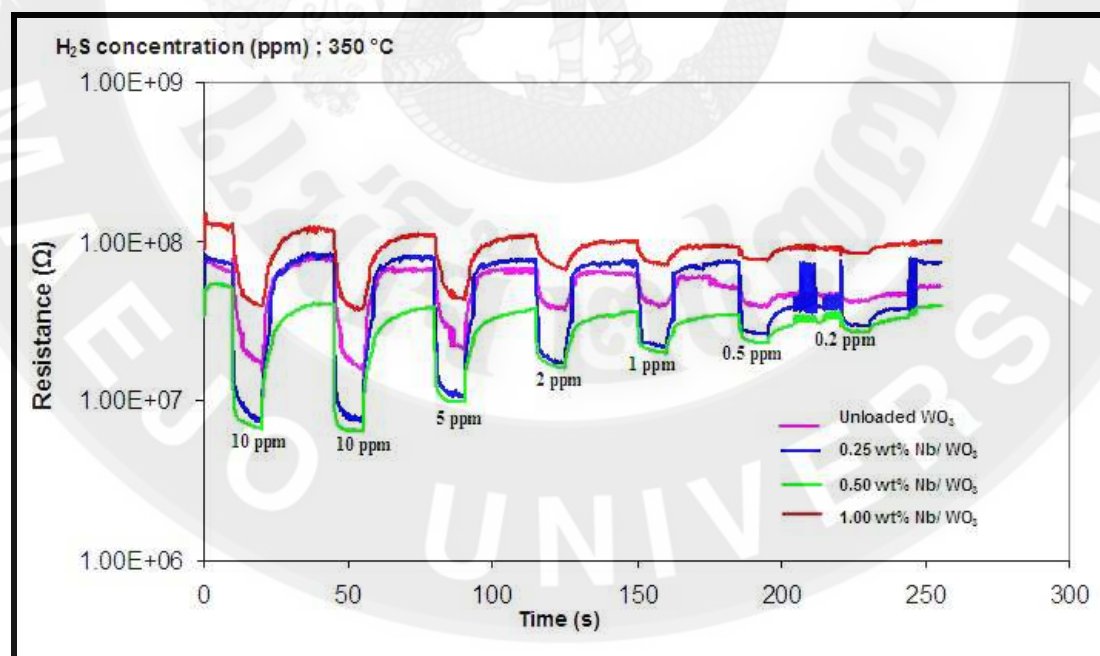
ต้านทาน และฟิล์มเซ็นเซอร์ค่อนข้างเสถียร สามารถกลับคืนสู่สภาพเดิมได้ค่อนข้างคงตัวที่ตำแหน่งความต้านทานมาตรฐานเริ่มต้น นอกจากนี้ยังพบว่าแนวโน้มของการเปลี่ยนแปลงค่าความต้านทานเป็นไปตามความเข้มข้นของแก๊สไฮโดรเจนซัลไฟด์ คือการเปลี่ยนแปลงค่าความต้านทานของฟิล์มเซ็นเซอร์ มีค่าลดลงเมื่อความเข้มข้นของแก๊สไฮโดรเจนซัลไฟด์ลดลง และเมื่อเปรียบเทียบระหว่างฟิล์มเซ็นเซอร์ทั้งสแตนออกไซด์ และฟิล์มเซ็นเซอร์ทั้งสแตนออกไซด์ที่เจือด้วยไนโอเบียม พบว่าฟิล์มเซ็นเซอร์ทั้งสแตนออกไซด์ที่เจือด้วยไนโอเบียม มีการตอบสนองต่อแก๊สไฮโดรเจนซัลไฟด์ได้ดีกว่าฟิล์มเซ็นเซอร์ทั้งสแตนออกไซด์ และพบว่าฟิล์มเซ็นเซอร์ทั้งสแตนออกไซด์ที่เจือด้วยไนโอเบียมปริมาณ 0.25 wt% ให้ค่าการตอบสนองต่อแก๊สไฮโดรเจนซัลไฟด์ได้ดีที่สุด ซึ่งสรุปได้ว่าสามารถพัฒนาฟิล์มฟิล์มเซ็นเซอร์ทั้งสแตนออกไซด์ให้มีประสิทธิภาพในการตรวจจับแก๊สได้ดีขึ้น โดยการเจือด้วยไนโอเบียมในปริมาณที่เหมาะสม



ภาพที่ 41 การเปลี่ยนแปลงของค่าความต้านทานในการตอบสนองต่อแก๊สไฮโดรเจนซัลไฟด์ ของฟิล์มทั้งสแตนออกไซด์ และฟิล์มทั้งสแตนออกไซด์ที่เจือด้วยไนโอเบียม ที่ความเข้มข้นของแก๊สไฮโดรเจนซัลไฟด์ 0.2-10 ppm ขณะอุณหภูมิในการทำงานของฟิล์มเซ็นเซอร์ 250°C

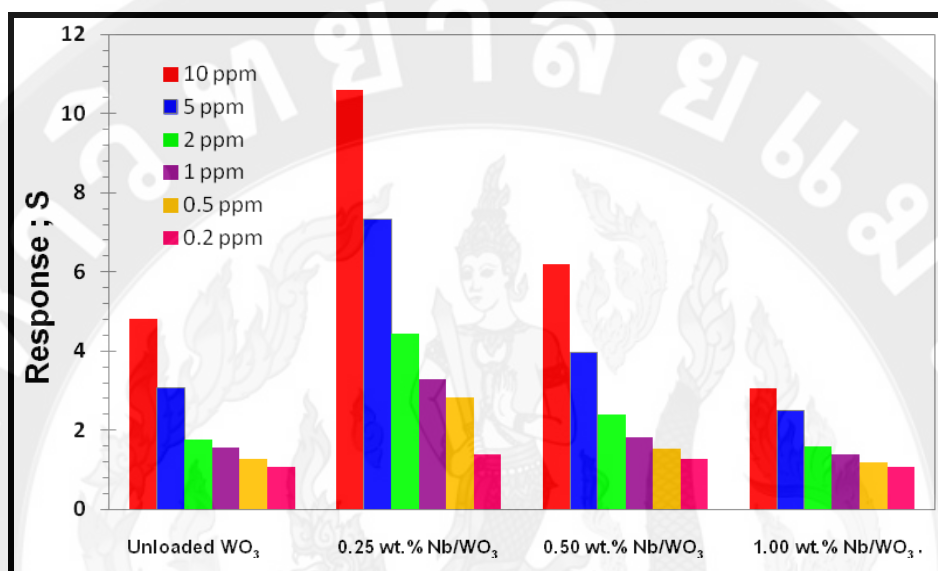


ภาพที่ 42 การเปลี่ยนแปลงของค่าความต้านทานในการตอบสนองต่อแก๊สไฮโดรเจนซัลไฟด์ ของฟิล์มทังสเตนออกไซด์ และฟิล์มทังสเตนออกไซด์ที่เจือด้วยไนโอเบียม ที่ความเข้มข้นของแก๊สไฮโดรเจนซัลไฟด์ 0.2-10 ppm ขณะอุณหภูมิในการทำงานของฟิล์มเซ็นเซอร์ 300°C



ภาพที่ 43 การเปลี่ยนแปลงของค่าความต้านทานในการตอบสนองต่อแก๊สไฮโดรเจนซัลไฟด์ ของฟิล์มทังสเตนออกไซด์ และฟิล์มทังสเตนออกไซด์ที่เจือด้วยไนโอเบียม ที่ความเข้มข้นของแก๊สไฮโดรเจนซัลไฟด์ 0.2-10 ppm ขณะอุณหภูมิในการทำงานของฟิล์มเซ็นเซอร์ 350°C

จากภาพที่ 41-43 แสดงผลของการทำงานของตัวตรวจจับแก๊สไฮโดรเจนซัลไฟด์ ที่อุณหภูมิ 250-350°C ที่ความเข้มข้น 0.2-10 ppm ซึ่งจะเห็นได้ว่าการเปลี่ยนแปลงของค่าความต้านทานในการตอบสนองต่อแก๊สไฮโดรเจนซัลไฟด์ มีค่าลดลงตามลำดับความเข้มข้นของแก๊ส ซึ่งค่าความต้านทาน แสดงดังตารางที่ 3

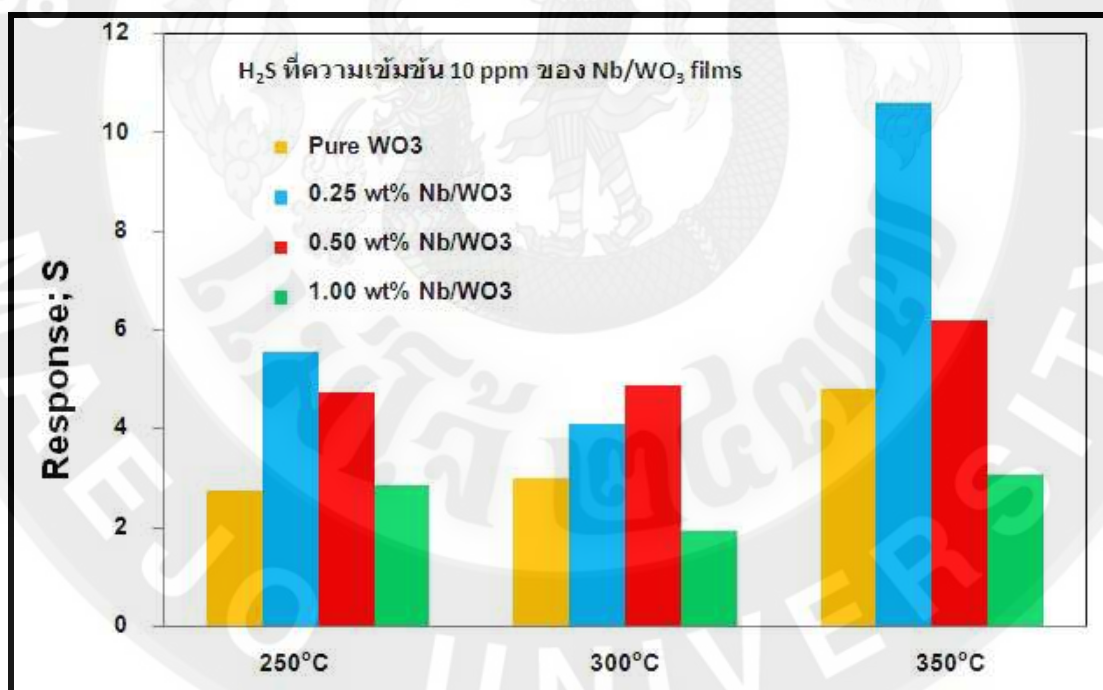


ภาพที่ 44 ค่าการตอบสนองต่อแก๊สไฮโดรเจนซัลไฟด์ ของฟิล์มทั้งสเดนออกไซด์ และฟิล์มทั้งสเดนออกไซด์ที่เจือด้วยไนโอเบียม ที่ความเข้มข้นของแก๊สไฮโดรเจนซัลไฟด์ 0.2-10 ppm ณ อุณหภูมิในการทำงานของฟิล์มเซ็นเซอร์ 350°C

ตารางที่ 3 ค่าความต้านทานในการตอบสนองแก๊สไฮโดรเจนซัลไฟด์ ที่ความเข้มข้น 0.2-10 ppm ของฟิล์มทั้งสเดนออกไซด์ และฟิล์มทั้งสเดนออกไซด์ที่เจือด้วยไนโอเบียม ขณะอุณหภูมิการทำงานของฟิล์มเซ็นเซอร์ 350°C

ฟิล์มเซ็นเซอร์	อุณหภูมิ 350 (°C)					
	10 ppm	5 ppm	2 ppm	1 ppm	0.5 ppm	0.2 ppm
WO ₃	4.82	3.07	1.75	1.55	1.28	1.07
0.25 wt% Nb/WO ₃	10.60	7.34	4.43	3.29	2.83	1.39
0.50 wt% Nb/WO ₃	6.20	3.96	2.40	1.83	1.53	1.27
1.00 wt% Nb/WO ₃	3.06	2.49	1.59	1.38	1.20	1.06

จากภาพที่ 44 แสดงผลของการทำงานของตัวตรวจจับแก๊สไฮโดรเจนซัลไฟด์ ที่อุณหภูมิ 250-350°C ขณะการตรวจจับแก๊สไฮโดรเจนซัลไฟด์ที่ความเข้มข้น 10 ppm ค่าการตอบสนองของตัวตรวจจับแก๊สขึ้นอยู่กับอุณหภูมิการทำงาน ซึ่งอุณหภูมิการทำงานของตัวตรวจจับแก๊สส่งผลต่อการเปลี่ยนแปลงอัตราการดูดซับและแลกเปลี่ยนออกซิเจนไอออนบนผิวของฟิล์มเซ็นเซอร์ ซึ่งพบว่าฟิล์มทังสเตนออกไซด์ที่เจือด้วยไนโอเบียม 0.25 wt% มีการตอบสนองต่อแก๊สไฮโดรเจนซัลไฟด์ ได้ดีที่สุดที่อุณหภูมิในการทำงานของตัวตรวจจับแก๊ส 350°C โดยมีค่าการตอบสนองต่อแก๊สไฮโดรเจนซัลไฟด์ เท่ากับ 10.60 ซึ่งแสดงให้เห็นว่าฟิล์มทังสเตนออกไซด์ ที่เจือด้วยไนโอเบียม มีความจำเพาะในการตรวจจับแก๊สไฮโดรเจนซัลไฟด์มากที่สุด เมื่อเปรียบเทียบกับฟิล์มทังสเตนออกไซด์บริสุทธิ์ ฟิล์มทังสเตนออกไซด์ที่เจือด้วยไนโอเบียม 0.50 และ 1.00 wt% ณ อุณหภูมิในการทำงานของตัวตรวจจับแก๊ส 350°C แสดงให้เห็นว่าในการเจือไนโอเบียมหากเติมมากเกินไป ก็ไม่ช่วยเพิ่มประสิทธิภาพในการตรวจจับแก๊สให้ดีขึ้น จึงควรเติมสารเจือในปริมาณที่พอดี ซึ่งค่าการตอบสนองดังแสดงในตารางที่ 4

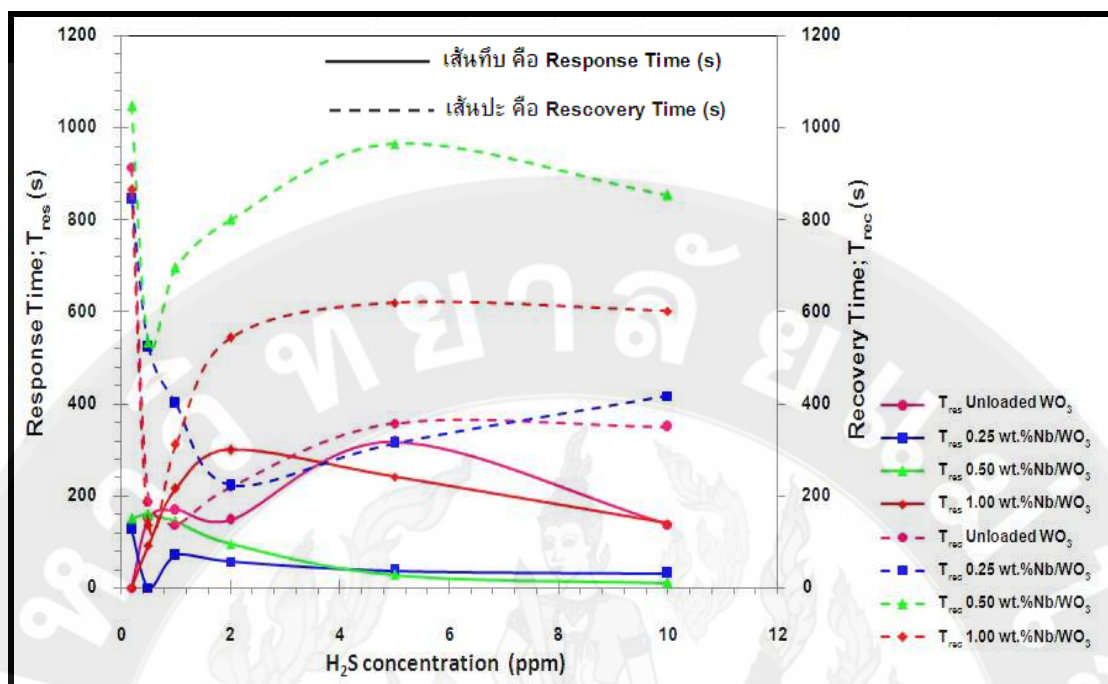


ภาพที่ 45 การตอบสนองของฟิล์มทังสเตนออกไซด์บริสุทธิ์ และทังสเตนออกไซด์ที่เจือด้วยไนโอเบียม ต่อแก๊สไฮโดรเจนซัลไฟด์ ที่ความเข้มข้น 10 ppm ขณะอุณหภูมิในการทำงานของตัวตรวจจับแก๊ส 250-350°C

ตารางที่ 4 การตอบสนองต่อแก๊สไฮโดรเจนซัลไฟด์ ที่ความเข้มข้น 10 ppm ของฟิล์มทังสเตนออกไซด์ และฟิล์มทังสเตนออกไซด์ที่เจือด้วยไนโอเบียม ขณะอุณหภูมิการทำงานของตัวตรวจจับแก๊ส 250-350°C

ฟิล์มเซ็นเซอร์	ค่าการตอบสนอง (Response)		
	ณ อุณหภูมิการทำงานของตัวตรวจจับแก๊สต่างๆ		
	250°C	300°C	350°C
WO ₃	2.73	3.00	4.82
0.25 wt% Nb/WO ₃	5.56	4.10	10.60
0.50 wt% Nb/WO ₃	4.72	4.88	6.20
1.00 wt% Nb/WO ₃	2.86	1.91	3.06

ในส่วนของการพิจารณาเวลาในการตอบสนองของฟิล์มเซ็นเซอร์ ของฟิล์มเซ็นเซอร์ทังสเตนออกไซด์บริสุทธิ์ และฟิล์มเซ็นเซอร์ทังสเตนออกไซด์ ที่เจือด้วยไนโอเบียม ที่ความเข้มข้น 0.25, 0.50 และ 1.00 wt% ต่อแก๊สไฮโดรเจนซัลไฟด์ ที่ความเข้มข้น 10 ppm ขณะอุณหภูมิในการทำงานของตัวตรวจจับแก๊ส 350°C จากภาพที่ 46 พบว่าฟิล์มทังสเตนออกไซด์ที่เจือด้วยไนโอเบียม ใช้เวลาในการตอบสนองต่อแก๊สไฮโดรเจนซัลไฟด์ ที่ความเข้มข้น 10 ppm ได้ดีกว่าทังสเตนออกไซด์ออกไซด์บริสุทธิ์ โดยทังสเตนออกไซด์ที่เจือด้วยไนโอเบียม 0.50 wt% ใช้เวลาในการตอบสนอง 10.75 วินาที และพบว่าทังสเตนออกไซด์บริสุทธิ์ ใช้เวลาในการกลับคืนสู่สภาพเดิมได้เร็วที่สุดใช้เวลาเพียง 351.14 วินาที ซึ่งจะเห็นได้ว่าเวลาในการตอบสนอง และเวลาในการคืนสู่สภาพเดิม อาจเร็วกว่าฟิล์มทังสเตนออกไซด์ ที่เจือด้วยไนโอเบียม ที่ความเข้มข้น 0.25 wt% แต่ก็ยังถือว่าเป็นเวลาที่ใกล้เคียงกัน ดังแสดงในตารางที่ 5



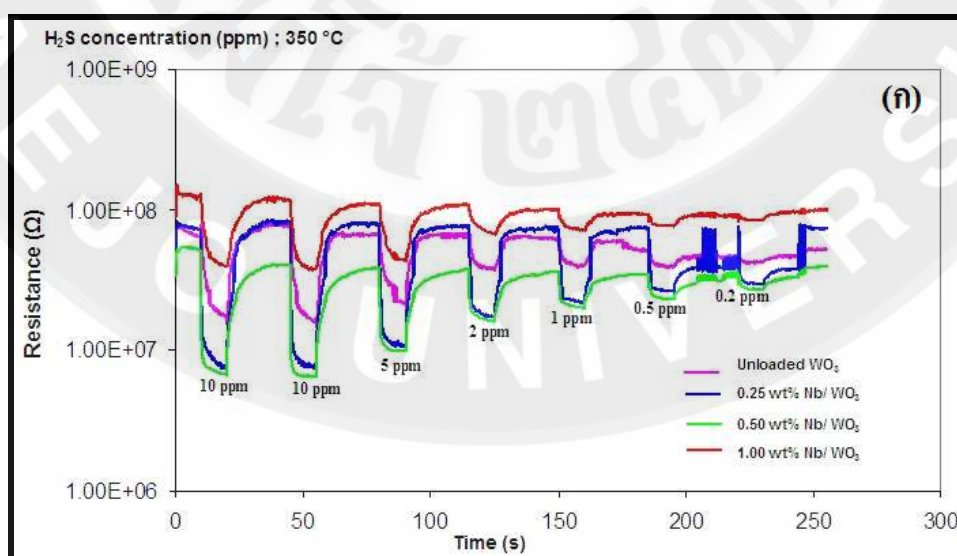
ภาพที่ 46 เวลาในการตอบสนอง และเวลาการคืนกลับสู่สภาพของฟิล์มทั้งสเดนออกไซด์ และทั้งสเดนออกไซด์ที่เจือด้วยไนโอเบียมที่ความเข้มข้น 0.25 0.50 และ 1.00 wt% ในการตรวจจับแก๊สไฮโดรเจนซัลไฟด์ ที่อุณหภูมิการทำงานของตัวตรวจจับแก๊ส 350°C

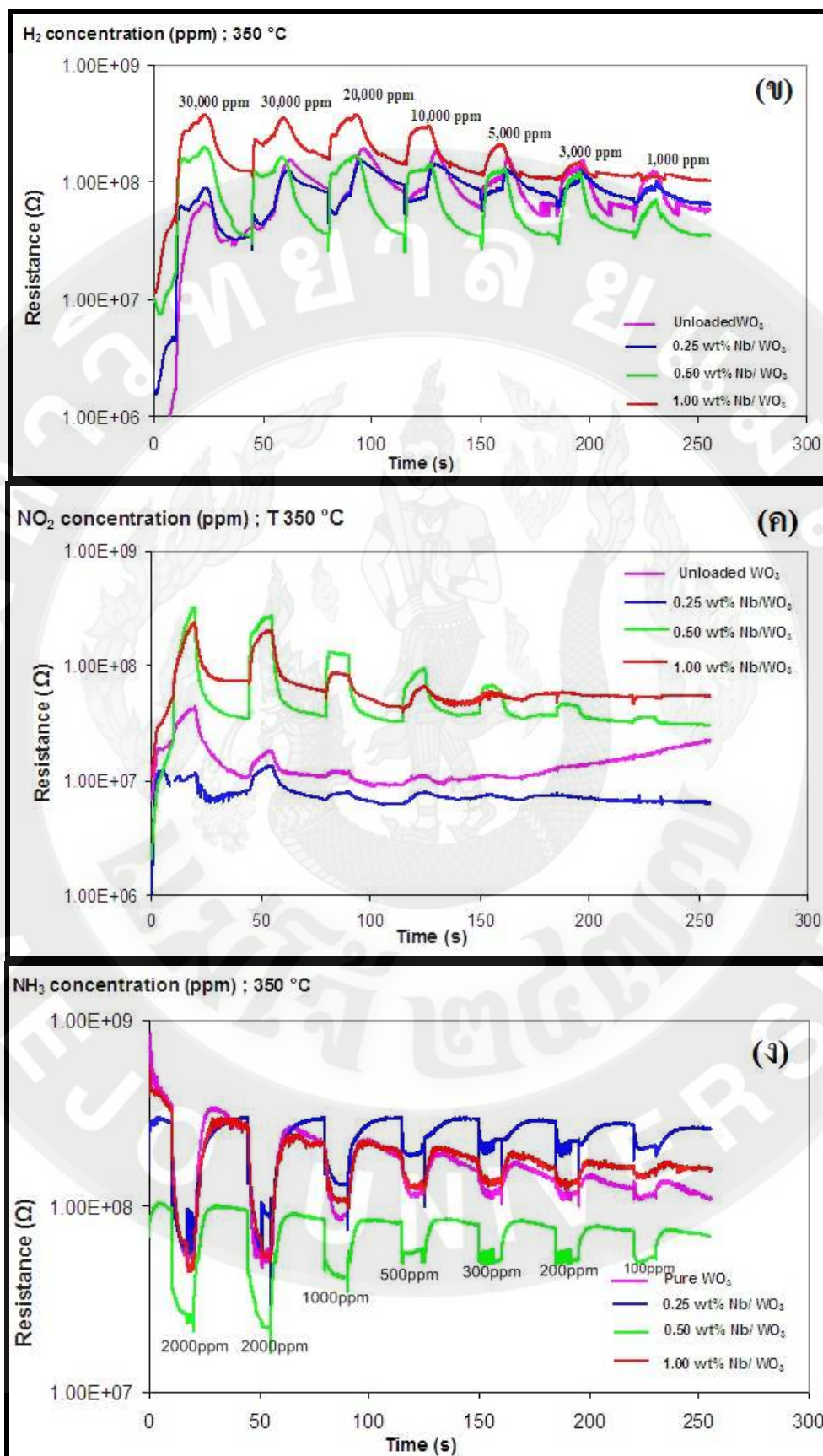
ตารางที่ 5 เวลาในการตอบสนอง และเวลาในการกลับคืนสู่สภาพเดิมของฟิล์มเซ็นเซอร์ทั้งสเดนออกไซด์ และฟิล์มทั้งสเดนออกไซด์ที่เจือด้วยไนโอเบียม ขณะตรวจจับแก๊สไฮโดรเจนซัลไฟด์ ที่ความเข้มข้น 10 ppm ณ อุณหภูมิการทำงานของตัวตรวจจับแก๊ส 350°C

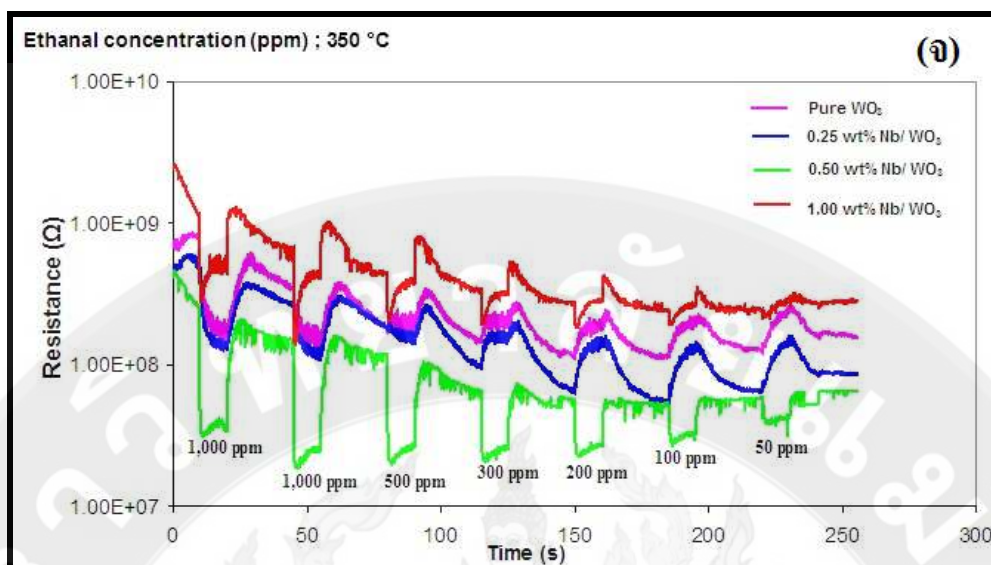
ฟิล์มเซ็นเซอร์	เวลาในการตอบสนอง (วินาที)	เวลาในการกลับคืนสู่สภาพเดิม (วินาที)
WO ₃	137.78	351.14
0.25 wt% Nb/WO ₃	31.90	471.98
0.50 wt% Nb/WO ₃	10.75	855.21
1.00 wt% Nb/WO ₃	140.52	602.58

สำหรับการทดสอบความสามารถในการตรวจจับแก๊ส ของฟิล์มทั้งสเดนออกไซด์ที่เจือด้วยไนโอเบียม ต่อแก๊สไฮโดรเจนซัลไฟด์, แก๊สไฮโดรเจน, แก๊สไนโตรเจนไดออกไซด์, แก๊ส

แอมโมเนีย และไอของเอทานอล ดังแสดงในภาพที่ 47 เป็นการเปลี่ยนแปลงของค่าความต้านทาน ในการตอบสนองต่อแก๊สต่างๆ ของฟิล์มทังสเตนออกไซด์ที่เจือด้วยไนโอเบียมที่ความเข้มข้น 0.25, 0.50 และ 1.00 wt% ที่อุณหภูมิการทำงานของตัวตรวจจับแก๊ส 350°C จะเห็นได้ว่าฟิล์มทังสเตนออกไซด์ที่เจือด้วยไนโอเบียม มีค่าการเปลี่ยนแปลงของความต้านทานที่ดีต่อแก๊สไฮโดรเจนซัลไฟด์ ได้ดีที่สุดในเมื่อเปรียบเทียบกับในการตรวจจับแก๊สอื่น และค่าการตอบสนองต่อแก๊สแสดงดังภาพที่ 47 ที่มีความเข้มข้นสูงสุดของแต่ละแก๊ส ขณะอุณหภูมิในการทำงานของตัวตรวจจับแก๊สที่ 350°C แสดงให้เห็นว่าฟิล์มทังสเตนออกไซด์ที่เจือด้วยไนโอเบียมที่ความเข้มข้น 0.25 wt.% มีการตอบสนองต่อแก๊สไฮโดรเจนซัลไฟด์ ได้ดีที่สุดในเมื่อเปรียบเทียบกับแก๊สอื่น โดยมีค่าการตอบสนองเท่ากับ 10.60 ในส่วนของแก๊สอื่นๆ ฟิล์มทังสเตนออกไซด์ที่เจือด้วยไนโอเบียมมีค่าการตอบสนองต่อไอของเอทานอลได้ดีที่สุด ที่ความเข้มข้น 0.25 wt% ของไนโอเบียม โดยมีค่าการตอบสนองเท่ากับ 3.29 และมีค่าการตอบสนองต่อแก๊สไนโตรเจนไดออกไซด์ และแก๊สไฮโดรเจนได้ดีที่สุดที่ความเข้มข้น 0.50 wt% ของไนโอเบียม โดยมีค่าการตอบสนองเท่ากับ 7.75 และ 4.36 ตามลำดับ และมีค่าการตอบสนองต่อแก๊สแอมโมเนีย ได้ดีที่สุดในที่ความเข้มข้น 1.00 wt% ของไนโอเบียม โดยมีค่าการตอบสนองเท่ากับ 3.56 ซึ่งจากผลการทดลองแสดงให้เห็นได้ว่าฟิล์มทังสเตนออกไซด์ที่เจือด้วยไนโอเบียมที่ความเข้มข้น 0.25 wt% มีค่าการตอบสนองต่อแก๊สไฮโดรเจนซัลไฟด์ได้ดีที่สุด และมีค่าการตอบสนองที่สูงที่สุด เมื่อเปรียบเทียบกับแก๊สอื่นๆ แสดงให้เห็นว่ามี ฟิล์มทังสเตนออกไซด์ ที่เจือด้วยไนโอเบียม มีความจำเพาะสำหรับตรวจจับแก๊สไฮโดรเจนซัลไฟด์ ดังแสดงในตารางที่ 6



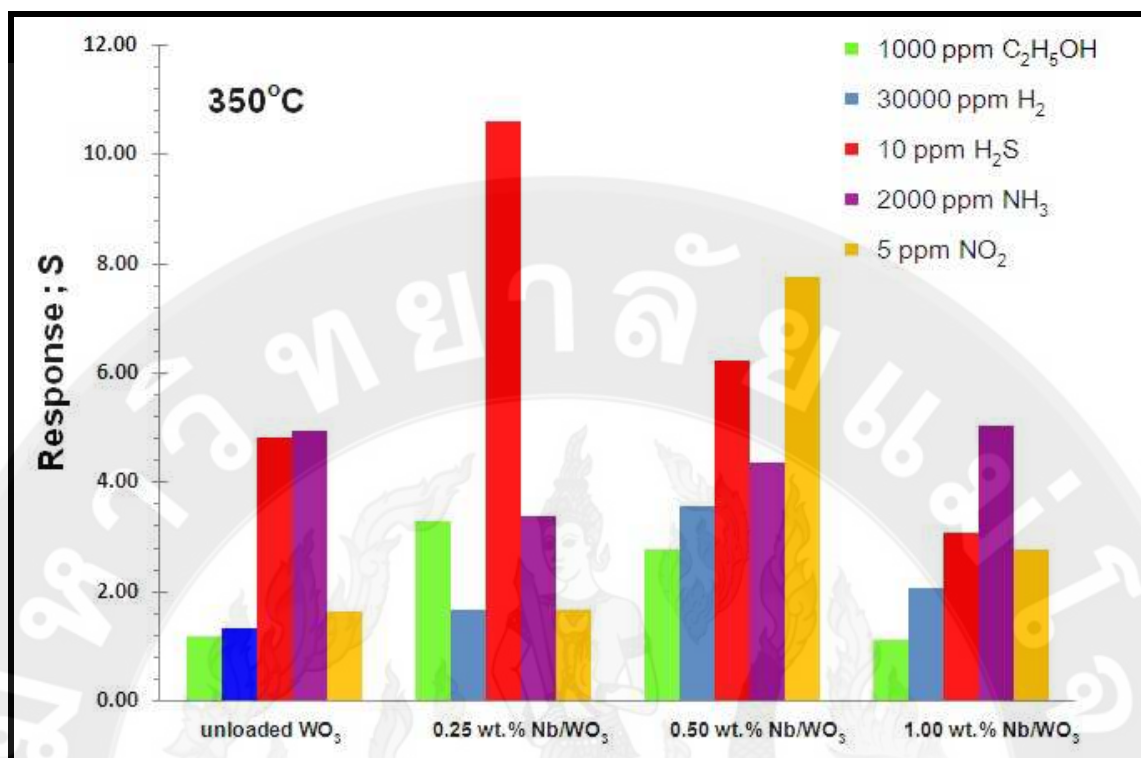




ภาพที่ 47 (ก-จ) เป็นการเปลี่ยนแปลงของค่าความต้านทานในการตอบสนองต่อแก๊สไฮโดรเจนซัลไฟด์ แก๊สไฮโดรเจน แก๊สแอมโมเนีย แก๊สไนโตรเจนไดออกไซด์ และไอของเอทานอล ตามลำดับของฟิล์มทั้งสแตนออกไซด์ และฟิล์มทั้งสแตนออกไซด์ที่เจือด้วยไนโอเบียมที่ความเข้มข้น 0.25 0.50 และ 1.00 wt% ที่อุณหภูมิการทำงานของตัวตรวจจับแก๊ส 350°C

ตารางที่ 6 ค่าการตอบสนองต่อแก๊สไฮโดรเจนซัลไฟด์ แก๊สไฮโดรเจน แก๊สไนโตรเจนไดออกไซด์ แก๊สแอมโมเนีย และไอของเอทานอล ขณะอุณหภูมิในการทำงานของตัวตรวจจับแก๊ส 350°C ของฟิล์มทั้งสแตนออกไซด์ และฟิล์มทั้งสแตนออกไซด์ที่เจือด้วยไนโอเบียมที่ความเข้มข้น 0.25 0.50 และ 1.00 wt%

ฟิล์มเซ็นเซอร์	ค่าการตอบสนอง (Response)				
	C ₂ H ₅ OH	H ₂	NO ₂	H ₂ S	NH ₃
WO ₃	1.17	1.34	1.63	4.82	4.93
0.25 wt% Nb/WO ₃	3.29	1.66	1.65	10.60	3.38
0.50 wt% Nb/WO ₃	2.74	3.56	7.75	6.20	4.36
1.00 wt% Nb/WO ₃	1.10	2.06	2.76	3.06	5.03



ภาพที่ 48 เปรียบเทียบการตอบสนองต่อแก๊สต่างๆ ที่ความเข้มข้นสูงสุดในแต่ละแก๊ส ที่อุณหภูมิการทำงาน of ตัวตรวจจับแก๊ส 350°C ของฟิล์มทังสเตนออกไซด์ และทังสเตนออกไซด์ที่เจือด้วยไนโอเบียม 0.25 0.50 และ 1.00 wt%

จากตารางที่ 6 และภาพที่ 48 แสดงให้เห็นว่าทังสเตนออกไซด์ ที่เจือด้วยไนโอเบียม มีผลต่อค่าการตอบสนองต่อแก๊สต่างๆ ที่มีค่าแตกต่างกัน คือ เนื่องจากแก๊สแต่ละชนิดมีความจำเพาะเห็นได้จาก ฟิล์มทังสเตนออกไซด์ที่เจือด้วยไนโอเบียม มีค่าตอบสนองต่อแก๊สไฮโดรเจนซัลไฟด์ได้ดีที่สุดเมื่อเปรียบเทียบกับแก๊สอื่นๆ ซึ่งมีค่าการตอบสนองได้ดีที่สุด ที่ความเข้มข้นของไนโอเบียม 0.25 wt% ในขณะที่การตรวจจับต่อไอของเอทานอล แก๊สไฮโดรเจน และแก๊สไนโตรเจนไดออกไซด์ มีค่าการตอบสนองที่ไม่สูง จึงสามารถสรุปได้ว่าการเติมสารเจือลงไป คือ ไนโอเบียม (Nb) ลงไปในทังสเตนออกไซด์ (WO₃) มีความจำเพาะสำหรับการตรวจจับแก๊สไฮโดรเจนซัลไฟด์ ซึ่งแสดงให้เห็นว่าการเจือไนโอเบียม ทำให้เพิ่มประสิทธิภาพในการตรวจจับแก๊สไฮโดรเจนซัลไฟด์ ได้ดียิ่งขึ้น แต่ควรเติมในปริมาณที่พอดี ซึ่งขึ้นอยู่กับ การนำไปใช้งาน ว่าต้องการตรวจจับแก๊สอะไร จึงจะเหมาะสม

ซึ่งจากผลการทดสอบฟิล์มเซ็นเซอร์ดังกล่าว ฟิล์มเซ็นเซอร์ที่ดีควรมีสมบัติความจำเพาะ คือ ความสามารถในการแยกแยะ ความแตกต่างระหว่างแก๊สที่ต้องการตรวจวัดกับแก๊สที่ไม่ต้องการวัด กล่าวคือ ควรมีความสามารถในการตอบสนองต่อแก๊สชนิดใดชนิดหนึ่งชนิดเดียวที่ต้องการวัด ไม่ควรตอบสนองต่อแก๊สชนิดอื่น เพราะจะทำให้เกิดสัญญาณรบกวนการวัดได้ ซึ่งในทางปฏิบัติ ต้องหาวัสดุที่เหมาะสม และไวเฉพาะต่อแก๊สแต่ละชนิด ที่ต้องการวัดมาใช้ทำเป็นฟิล์มเซ็นเซอร์ หรือมีการเติมสารเจือลงไปในวัสดุที่ใช้ทำเป็นฟิล์มเซ็นเซอร์ เพื่อให้ฟิล์มเซ็นเซอร์มีความไวในการตอบสนองต่อแก๊สที่ต้องการวัด และเฉื่อยต่อการตอบสนองต่อแก๊สที่ไม่ต้องการวัด

4. ผลการวิเคราะห์หาปริมาณสารซัลเฟอร์ไดออกไซด์ ที่ตกค้างในเนื้อลำไยอบแห้ง

จากการวิเคราะห์ปริมาณสารซัลเฟอร์ไดออกไซด์ ในลำไยอบแห้ง ยี่ห้อ ก และ ข แสดงดังตารางที่ 1 พบว่า ลำไยอบแห้ง ทั้งสองยี่ห้อ มีปริมาณซัลเฟอร์ไดออกไซด์ เท่ากับ 6.31 และ 8.62 มิลลิกรัมต่อกิโลกรัม ซึ่งต่ำกว่าเกณฑ์ที่ความสามารถในการวิเคราะห์ (10 มิลลิกรัมต่อกิโลกรัม) ต่ำกว่าเกณฑ์มาตรฐานลำไยของประเทศไทย (เปรียบเทียบกับเกณฑ์การยอมรับมาตรฐานลำไยของประเทศไทย ประกาศโดยกระทรวงเกษตรและสหกรณ์ อนุญาตให้ลำไยที่ผ่านการรมด้วยซัลเฟอร์ไดออกไซด์ มีซัลเฟอร์ไดออกไซด์ในเนื้อลำไยได้ไม่เกิน 10 มิลลิกรัมต่อกิโลกรัม (ประกาศใช้เมื่อวันที่ 24 พฤศจิกายน 2541))

ตารางที่ 7 ผลการสกัดปริมาณสารซัลเฟอร์ไดออกไซด์ในลำไยอบแห้ง

ตัวอย่าง	ปริมาณสารซัลเฟอร์ไดออกไซด์ (มิลลิกรัมต่อกิโลกรัม)
ยี่ห้อ ก	6.31
ยี่ห้อ ข	8.62

Limit of Quantitation (LOQ) = 10 มิลลิกรัมต่อกิโลกรัม

สรุปผลการวิจัย

ในงานวิจัยนี้ได้ศึกษาการสังเคราะห์อนุภาคนาโนทังสเตนออกไซด์ และอนุภาคนาโนทังสเตนออกไซด์ ที่เจือด้วยไนโอเบียม ความเข้มข้น 0.25, 0.50 และ 1.00 wt% ด้วยวิธีเฟลมสเปรย์ไพโรลิซิส และวิธีไฮโดรเทอร์มอล วิเคราะห์หาลักษณะเฉพาะของอนุภาคนาโนทังสเตนออกไซด์ที่เตรียมได้ ด้วยเทคนิคการเลี้ยวเบนพลังงานของรังสีเอ็กซ์ (XRD), กล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด (SEM), วิเคราะห์สเปกตรัมจากเทคนิคการกระจายพลังงานของรังสีเอ็กซ์ (EDS), กล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องผ่าน (TEM) และวิเคราะห์หาพื้นที่ผิวจำเพาะด้วยเทคนิคบีอีที (BET) จากนั้นนำไปประยุกต์ใช้เป็นตัวตรวจจับแก๊ส (Gas sensor) โดยเตรียมเป็นฟิล์มเซ็นเซอร์ด้วยวิธีการหมุนเหวี่ยงบนฐานรองอลูมินา (Alumina substrate) ที่ทำขั้วไฟฟ้าด้วยทอง (Au) จากนั้นนำไปทดสอบความสามารถในการตรวจจับแก๊สซัลเฟอร์ไดออกไซด์ (SO_2), แก๊สไฮโดรเจนซัลไฟด์ (H_2S), ไอของเอทานอล ($\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$), แก๊สไฮโดรเจน (H_2), แก๊สแอมโมเนีย (NH_3) และแก๊สไนโตรเจนไดออกไซด์ (NO_2) และนำไปวิเคราะห์หาลักษณะเฉพาะของฟิล์มเซ็นเซอร์ ด้วยเทคนิคการกระจายพลังงานของรังสีเอ็กซ์, กล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด และวิเคราะห์จากเทคนิคการเลี้ยวเบนพลังงานของรังสีเอ็กซ์

จากการวิเคราะห์หาลักษณะเฉพาะ ของอนุภาคนาโนทังสเตนออกไซด์ และอนุภาคนาโนทังสเตนออกไซด์ ที่เจือด้วยไนโอเบียมพบว่า อนุภาคที่สังเคราะห์ได้มีลักษณะเป็นรูปแท่ง และมีขนาดความกว้าง ประมาณ 100 nm ถึง 250 nm และมีความยาวประมาณ 100 nm ถึง 5 μm นอกจากนี้ยังพบว่าทังสเตนออกไซด์ที่เจือด้วยไนโอเบียม มีอนุภาคที่มีลักษณะคล้ายทรงกลมเกาะอยู่บริเวณผิวของทังสเตนออกไซด์ ซึ่งคาดว่าจะเป็นไนโอเบียมที่มีขนาดประมาณ 5–15 nm ซึ่งทำให้ทราบว่าอนุภาคนาโนทังสเตนออกไซด์ที่เจือด้วยไนโอเบียม นั้น มีไนโอเบียมเจืออยู่จริงซึ่งจะเห็นได้จากปริมาณของไนโอเบียมจะเพิ่มขึ้นตามปริมาณเปอร์เซ็นต์ของความเข้มข้นของไนโอเบียมที่เจือลงไป

จากการวิเคราะห์หาลักษณะเฉพาะของฟิล์มทังสเตนออกไซด์ และฟิล์มทังสเตนออกไซด์ ที่เจือด้วยไนโอเบียม พบว่าพื้นผิวของฟิล์มเซ็นเซอร์ มีการกระจายตัวของฟิล์มที่ค่อนข้างสม่ำเสมอ และมีลักษณะของอนุภาคที่เกาะกลุ่มกันเป็นก้อนบ้างเล็กน้อย ฟิล์มที่ได้มีความหนาเฉลี่ยประมาณ 10 μm

สำหรับผลการทดสอบในการตรวจจับแก๊สของฟิล์มทังสเตนออกไซด์ และฟิล์มทังสเตนออกไซด์ที่เจือด้วยไนโอเบียม ต่อแก๊สซัลเฟอร์ไดออกไซด์, แก๊สไฮโดรเจนซัลไฟด์, แก๊สไฮโดรเจน, แก๊สไนโตรเจนไดออกไซด์, แก๊สแอมโมเนีย และไอของเอทานอล พบว่า ฟิล์ม

ทั้งสแตนเลสที่เจือด้วยไนโอเบียมมีการตอบสนองต่อแก๊สชั้นเฟอร์ไรต์ออกไซด์ได้ดีที่สุด ที่ความเข้มข้น 10 ppm และให้ค่าการตอบสนองที่สูงกว่าฟิล์มทั้งสแตนเลสที่ไม่ได้เจือด้วยไนโอเบียม โดยพบว่าที่ปริมาณการเจือไนโอเบียมลงในทั้งสแตนเลส ที่ความเข้มข้นของไนโอเบียม 0.50 wt% ให้ค่าการตอบสนองต่อแก๊สชั้นเฟอร์ไรต์ออกไซด์ได้ดีที่สุด เมื่อเปรียบเทียบกับปริมาณการเจืออื่นๆ และนอกจากนี้ยังพบว่าอุณหภูมิในการทำงานของตัวตรวจจับแก๊สที่ดีที่สุดคือ 350°C ซึ่งให้ค่าการตอบสนองแก๊สชั้นเฟอร์ไรต์ออกไซด์สูงที่สุด ทั้งยังใช้เวลาในการตอบสนองที่เร็วมาก แต่อย่างไรก็ตามเวลาในการคืนสู่สภาพเดิมของฟิล์มเซ็นเซอร์ยังใช้เวลาค่อนข้างนาน ดังนั้นจึงควรมีการพัฒนาให้เร็วขึ้นต่อไป



เอกสารอ้างอิง

- [1] Promsong, L. 1993. **Fabrication of thin film tin oxide alcohol gas sensor**. M.S. Thesis, Chulalongkorn University: Bangkok.
- [2] สถาบันดับเพลิงและกู้ภัยชั้นสูง ทาฟต้า. 2556. สารพิษต่างๆที่อยู่ในควันไฟที่อาจเกิดขึ้นในขณะที่เกิดเพลิงไหม้. [ระบบออนไลน์]. แหล่งที่มา <http://www.thaifire.com/Topics/Informations/BuildingSMOKE5.htm> (15 กุมภาพันธ์ 2556)
- [3] Sriyudthsak, M. 2003. The development and applications of sensors for environmental monitoring. **Proceedings of national metal and materials technology center conference**. Thailand, May. 18-19: 1-10.
- [4] Hahn, S. 2002. **SnO₂ thick film sensors at the ultimate limits**. Ph.D. Thesis, University Tübingen. Germany.
- [5] Gaury, J., Kelder, E.M., Bychkov, E., and Biskos, G. 2013. Characterization of Nb-doped WO₃ thin films produced by electrostatic spray deposition. *Thin Solid Films*. 534: 32-39.
- [6] ศูนย์วิจัยและพัฒนาป้องกันและจัดการภัยพิบัติ. 2555. แก๊สไฮโดรเจนซัลไฟด์หรือแก๊สไข่เน่า แก๊สพิษที่ไม่ควรมองข้าม. [ระบบออนไลน์]. แหล่งที่มา <http://dpm.nida.ac.th/main/index.php/articles/chemical-hazards/item/62> (2 ธันวาคม 2556)
- [7] ศิริพร วันพั่น. 2013. ระบบตรวจจับก๊าซอันตราย (**Hazardous Gas Detection System**). [ระบบออนไลน์]. แหล่งที่มา <http://www.thailandindustry.com/guru/view.php?id=19024§ion=9>. (10 ธันวาคม 2556).
- [8] A. Heili, N. Barsan, U. Weimar and W. Göple. 1999. Selectivity enhancement of SnO₂ gas sensors: simultaneous monitoring of resistances and temperatures. *Sens. Actuators, B*. 58: 302-309.
- [9] C. Liewhiran and S. Phanichphant. 2007. Effects of palladium loading on the response of a thick film flame-made ZnO gas sensor for detection of ethanol vapor. *Sensors*. 7(7): 1159-1184.
- [10] C. Liewhiran and S. Phanichphant. 2007. Improvement of flame-made ZnO nanoparticulate thick film morphology for ethanol sensing. *Sensors*. 7(5): 650-675.

- [11] C. Liewhiran and S. Phanichphant. 2007. Influence of thickness on ethanol sensing characteristics of doctor-bladed thick film from flame-made ZnO nanoparticles. *Sensors*. 7: 185–201.
- [12] “ระบบโครงสร้างผลึกมาตรฐาน” [ระบบออนไลน์] แหล่งที่มา <http://www.rmutphysics.com/charud/Oldnews/48/crystal/a10.html>. (4 มิถุนายน 56)
- [13] “สมบัติทางสदनออกไซด์” [ระบบออนไลน์] แหล่งที่มา <http://www.webcache.googleusercontent.com>. (2 ตุลาคม 2556)
- [14] กมล เอี่ยมพานิช, การทบทวนสมบัติอิเล็กทรอนิกส์ของฟิล์มทังสเดนออกไซด์ สำหรับการประยุกต์ใช้เป็นหน้าต่างอัจฉริยะ (A Review on Electrochromic Property of WO₃ Films for Smart Window Application), วารสารวิทยาศาสตร์และเทคโนโลยี, ภาควิชาฟิสิกส์ คณะวิทยาศาสตร์และเทคโนโลยี มหาวิทยาลัยธรรมศาสตร์ ศูนย์รังสิต, ปทุมธานี, 2555, หน้า 179–185.
- [15] A. Subrahmanyam and A. Karuppasamy. 2007. Optical and electrochromic properties of oxygen sputtered tungsten Oxide (WO₃) thin films, *Solar Energy Mater. Solar Cells*. 91: 266–274.
- [16] J. Gaury, E.M. Kelder, E. Bychkov and G. Biskos. 2013. Characterization of Nb-doped WO₃ thin films produced by electrostatic spray deposition. *Thin Solid Films*. 534: 32–39.
- [17] Kim, T. S., Kim, Y. B., Yoo, K. S., Sung, G. S. and Jung, H. J. 2000. Sensing characteristic of dc reactive sputted WO₃ thin film as an NO_x gas sensor. *Sens. Actuators, B*. 62: 102–108.
- [18] P. Ivanov, E. Llobet, F. Blanco, A. Vergara, X. Vilanova, I. Gracia, C. Can'e and X. Correig. 2006. On the effects of the materials and the noble metal additives to NO₂ detection. *Sens. Actuators, B*. 118; 311–317.
- [19] J. L. Solis, A. Heel, L. B. Kish, C. G. Granqvist, S. Saukko, and V. Lantto. 2001. Gas sensing properties of nanocrystalline WO₃ films made by advanced reactive gas deposition, *J. Am. Ceram. Soc*. 84: 1504–1508.
- [20] M. Akiyama, Z. Zhang, J. Tamaki, N. Miura, and N. Yamazoe. 1993. Tungsten oxide based semiconductor sensor for detection of nitrogen oxide in combustion exhaust, *Sens. Actuators, B*. 13-14: 619–620.

- [21] T. Inoue, K. Ohtsuka, Y. Yoshida, Y. Matsuura and Y. Kajiyama. 1995. Metal oxide semiconductor NO₂ sensor. *Sens. Actuators, B.* 24-25: 388–391.
- [22] Y. D. Wang, Z. X. Chen, Y. F. Li, Z. L. Zhou and X. H. Wu. 2001. Electrical and gas sensing properties of WO₃ semiconductor material. *Solid-State Electronics.* 45: 639–644.
- [23] D. S. Lee, J. S. Han and D. D. Lee. 1999. Nitrogen oxide-sensing characteristic of WO₃-based nanocrystalline thick film gas sensor. *Sens. Actuators, B.* 60: 57–63.
- [24] J. Shieh, H. M. Feng, M. H. Hon and H. Y. Juang. 2002. WO₃ and W-Ti-O thin film gas sensors prepared by sol-gel dip-coating. *Sens. Actuators, B.* 86: 75–80.
- [25] A. Boudibaa, C. Zhanga, C. Bittencourt, P. Umekd, M. G. Oliviera, R. Snydersb and M. Debliquya. 2012. SO₂ Gas Sensors based on WO₃ Nanostructures with Different Morphologies, *Procedia Engineering.* 47: 1033–1036.
- [26] X. C. Song, Y. F. Zheng, E. Yang and Y. Wang. 2007. Large-scale hydrothermal synthesis of WO₃ nanowires in the presence of K₂SO₄. *Mater. Lett.* 61: 3904–3908.
- [27] R. A. Huirache, F. D. Paraguay, M. A. Albiter, J. R. Lara and R. S. Martínez. 2009. Synthesis and characterization of WO₃ nanostructures prepared by an aged-hydrothermal method. *Mater. Charact.* 60: 932–937.
- [28] L. Xianghong, Z. Jun, Y. Taili, G. Xianzhi, W. Shihua and W. Shurong. 2011. Synthesis of Pt nanoparticles functionalized WO₃ nanorods and their gas sensing properties. *Sens. Actuators, B.* 156: 918–923.
- [29] U. Muhammad, F. Qadri, P.C. Maria, B. F. Josep, L. Eduard, A. Magdalena and D. Francesc. 2011. WO₃ thin films for optical gas sensing. *Procedia Engineering.* 25: 260–263.
- [30] J. Yu, W. Hao, M. Shafiei, M. R. Field, Z. F. Liu, W. Wlodarski, N. Motta, Y. X. Li, K. Z. Kalantar and P. T. Lai. 2013. A Hydrogen/Methane sensor based on niobium tungsten oxide nanorods synthesised by hydrothermal method. *Sens. Actuators, B.* 13: 0925–4005.
- [31] “Monier-Williams AOAC official method (optimized method) 990.28,” in AOAC Official Methods of Analysis, 2005.
- [32] ศูนย์หลักคั่นสินค้าเกษตรเพื่อการส่งออก กรมวิชาการเกษตร, มาตรฐานลำไยของประเทศไทย, [ระบบออนไลน์] แหล่งที่มา http://www.ndoae.doe.go.th/article2010/longan/longan_standard.html (2 ตุลาคม 2556)

นำเสนอผลงานวิจัยในระดับนานาชาติ

1. **V. Kruefu**, P. Pookmanee, A. Tuantranont and S. Phanichphant “*Development of Niobium-loaded Tungsten Oxide Film for Application in Sulfur Dioxide Gas Sensor with Dried Longan Industry*” 10th Asian Conference on Chemical Sensors (ACCS 2013), The Empress Hotel, Chiang Mai, Thailand, 11-15 November 2013. [Poster]
2. P. Jangpradit, **V. Kruefu**, P. Pookmanee, A. Tuantranont and S. Phanichphant “*Synthesis and Characterization of Niobium-loaded Tungsten Oxide Nanostructures by Hydrothermal Synthesis for Gas Sensing Applications*” 10th Asian Conference on Chemical Sensors (ACCS 2013), The Empress Hotel, Chiang Mai, Thailand, 11-15 November 2013. [Poster]

ผลงานวิจัยที่ส่งตีพิมพ์ในระดับนานาชาติ

- V. Kruefu**, P. Pookmanee, A. Wisitsoraat, S. Phanichphant, Sulfur dioxide gas sensor based on niobium-loaded tungsten oxide film, *submitted in J. Nanomaterials*, 2015.

Development of Niobium-loaded Tungsten Oxide Film for Application in Sulfur Dioxide Gas Sensor with Dried Longan Industry

Viruntachar Kruefu,^{a,*} Pusit Pookmanee,^b Anurat Wisitsoraat,^c and Sukon Phanichphant^d

^aProgram in Materials Science, Faculty of Science, Maejo University, Chiang Mai 50290, Thailand.
(e-mail: v_viruntachar@hotmail.com)

^bDepartment of Chemistry, Faculty of Science, Maejo University, Chiang Mai 50290, Thailand

^cNational Electronics and Computer Technology Center, Pathumthani 12120, Thailand.

^dMaterials Science Research Center, Faculty of Science, Chiang Mai University, Chiang Mai 50200, Thailand.

Hexagonal WO₃ and 0.25–1.00wt% Nb-loaded WO₃ nanorods were successfully synthesized by a simple hydrothermal process using sodium tungstate dihydrate (Na₂WO₄·2H₂O) and sodium chloride (NaCl) as initial precursors and further by the impregnation method using niobium (V) ethoxide. Phase, morphologies and particles size of the products were characterized by X-ray diffraction (XRD), Scanning electron microscopy (SEM), High-resolution transmission electron microscopy (HRTEM) and Brunauer-Emmett-Teller (BET analysis). Nb-loaded (0.25-1.00wt%) WO₃ films (WO₃:Nb) with thickness ranging between 4 nm to 5 μm have been produced using spin-coating technique. The films were subsequently annealed at 450°C for 3 h in air. Atomic Force Microscopy (AFM) was used to investigate the surface morphology of the films. Using Scanning Electron Microscopy (SEM) the cross-sectional structure and crystalline nature of the films were observed. The response of WO₃ sensors with different Nb loading concentrations towards 20–500 ppm of SO₂ in air was tested as a function of operating temperature of 250–350°C. It was found that 0.50wt% Nb-loaded WO₃ sensing film showed the highest response at 500 ppm SO₂ (250°C). Therefore, Nb loading concentration can be used to effectively tailor the gas-sensing performance of hydrothermally prepared WO₃-based SO₂ gas sensors.

Keywords: WO₃ nanorods, Niobium loading, Sulfur dioxide, Dried longan industry, Hydrothermal process, Gas sensor

Selected References:

1. Huirache, R.A.; Paraguay, F.D.; Albiter, M.A.; Lara, J.R.; Martínez, R.S. *Mater. Charact.* **2009**, *60*, 932–937.
2. Kruefu, V.; Liewhiran, C.; Wisitsoraat, A.; Phanichphant, S. *Sens. Actuators B: Chem.*, **2011**, *156*, 360–367.
3. Wetchakun, K.; Samerjai, T.; Tamaekong, N.; Liewhiran, C.; Siri Wong, C.; Kruefu, V.; Wisitsoraat, A.; Tuantranont A.; Phanichphant, S. *Sens. Actuators B: Chem.*, **2011**, *60*, 580–591.
4. Yu, J.; Hao, W.; Shafiei, M.; Field, M.R.; Liu, Z.F.; Wlodarski, W.; Motta, N.; Li, Y.X.; Kalantar, P K.Z.; Lai, T. *Sens. Actuators, B: Chem.*, **2013**, *13*, 0925–4005.



Viruntachar Kruefu

Research field: Gas sensors, Photovoltaic cells, Photocatalysis

Synthesis and Characterization of Niobium-loaded Tungsten Oxide Nanostructures by Hydrothermal Synthesis for Gas Sensing Applications

Pantita Jangpradit^a, Pusit Pookmanee^b, Anurat Wisitsoraat^c, Sukon Phanichphant^d and Viruntachar Kruefu^{a,*}

^aProgram in Materials Science, Faculty of Science, Maejo University, Chiang Mai 50290, Thailand.
(e-mail: v_viruntachar@hotmail.com)

^bDepartment of Chemistry, Faculty of Science, Maejo University, Chiang Mai 50290, Thailand

^cNational Electronics and Computer Technology Center, Pathumthani 12120, Thailand.

^dMaterials Science Research Center, Faculty of Science, Chiang Mai University, Chiang Mai 50200, Thailand.

In this work, the effect of Niobium (Nb) loading on the gas sensing performances of WO₃ nanostructures prepared by hydrothermal synthesis is studied. Unloaded WO₃ and 0.25-1 wt% Nb-loaded WO₃ nanostructures were synthesized by hydrothermal synthesis using sodium tungsten dihydrate and sodium chloride as precursors under an acidic condition. Unloaded WO₃ and Nb-loaded WO₃ nanostructures were characterized by Brunauer-Emmett-Teller (BET analysis), X-ray diffraction (XRD), Scanning Electron Microscopy (SEM) and Transmission Electron Microscopy (TEM). Nb-loaded WO₃ nanostructures were deposited on Al₂O₃ substrate interdigitated with Au electrodes by spin-coating technique. Next, the WO₃-based gas sensors were characterized for gas-sensing towards H₂S, NO₂, C₂H₅OH, H₂ and NH₃ at operating temperature ranging from 250-350°C. The results showed that the effects of Nb loading on responses towards different gases depend considerably on the loading concentration. The response towards H₂S of WO₃ nanostructures were optimally enhanced by a factor of 2-4 depending on operating condition at low Nb concentration of 0.25 wt% while the best responses towards C₂H₅OH and NO₂ were obtained at the higher Nb concentration of 0.5 wt% and 1wt% Nb loading concentration leads to the maximized response towards H₂. In contrast, Nb loading has insignificant effect on the response towards NH₃. Therefore, Nb loading concentration can be used to effectively tailor the gas-sensing performance of hydrothermally prepared WO₃-based gas sensors.

Keywords: WO₃ nanostructure, Niobium loading, Hydrothermal synthesis, Gas sensor.

Selected References:

1. Kruefu, V.; Liewhiran, C.; Wisitsoraat, A.; Phanichphant, S. *Sens. Actuators B: Chem.*, **2011**, 156, 360–367.
2. Huirache, R.A.; Paraguay, F.D.; Albiter, M.A.; Lara, J.R.; Martínez, R.S. *Mater. Charact.* **2009**, 60, 932–937.
3. Wetchakun, K.; Samerjai, T.; Tamaekong, N.; Liewhiran, C.; Siriwong, C.; Kruefu, V.; Wisitsoraat, A.; Tuantranont A.; Phanichphant, S. *Sens. Actuators B: Chem.*, **2011**, 60, 580–591.
4. Xianghong, L.; Jun, Z.; Taili, Y.; Xianzhi, G.; Shihua, W.; Shurong, W. *Sens. Actuators, B: Chem.*, **2011**, 156, 918–923.
5. Yu, J.; Hao, W.; Shafiei, M.; Field, M.R.; Liu, Z.F.; Wlodarski, W.; Motta, N.; Li, Y.X.; Kalantar, P K.Z.; Lai, T. *Sens. Actuators, B: Chem.*, **2013**, 13, 0925-4005.



Pantita Jangpradit

Research field: Hydrothermal synthesis, Gas sensors