



รายงานฉบับสมบูรณ์

Investigation of Structural Modification and Gas-sensing Properties of Metal
nanoparticle-doped WO_3 nanofibers

สัญญาเลขที่ MRG5580002

ผศ. ดร. ปาพจน์ เจริญอภิบาล

มหาวิทยาลัยขอนแก่น

2 กรกฎาคม 2558

สนับสนุนโดยสำนักงานคณะกรรมการการอุดมศึกษา สำนักงานกองทุนสนับสนุน
การวิจัย และ มหาวิทยาลัยขอนแก่น

สารบัญ

	หน้า
บทคัดย่อภาษาไทย	ก
บทคัดย่อภาษาอังกฤษ	ข
Executive Summary	ค
บทที่ 1 บทนำ	1
1. หลักการและเหตุผล	1
2. วัตถุประสงค์	3
3. ขอบเขตการวิจัย	3
4. ขั้นตอนการวิจัย	3
บทที่ 2 ทฤษฎีและวรรณกรรมที่เกี่ยวข้อง	5
1. หลักการทำงานของแก๊สเซ็นเซอร์ชนิดสารกึ่งตัวนำโลหะออกไซด์	5
2. ประสิทธิภาพของแก๊สเซ็นเซอร์	6
3. ผลของขนาดและลักษณะโครงสร้างของวัสดุต่อประสิทธิภาพของแก๊สเซ็นเซอร์	7
4. การปรับปรุงประสิทธิภาพของแก๊สเซ็นเซอร์โดยการเจือสาร	12
5. การทบทวนวรรณกรรมที่เกี่ยวข้องกับการเจือสารในเซ็นเซอร์สารกึ่งตัวนำโลหะออกไซด์	14
6. การผลิตเส้นใยนาโนด้วยเทคนิคอิเล็กโตรสปินนิง	20
7. เทคนิคที่เกี่ยวข้องกับการศึกษาลักษณะของเส้นใยนาโน	27
บทที่ 3 ระเบียบวิธีวิจัย	35
1. อุปกรณ์การวิจัย	35
2. วัสดุและสารเคมี	36
3. วิธีการดำเนินงานวิจัย	36
บทที่ 4 ผลการผลิตเส้นใยนาโนทั้งสแตมออกไซด์	40
1. การศึกษาอุณหภูมิที่เหมาะสมในการเผาเพื่อกำจัดพอลิเมอร์โดยใช้เทคนิค TGA	41
2. การศึกษาลักษณะสัณฐานและขนาดเส้นผ่านศูนย์กลางโดยเฉลี่ยของเส้นใยนาโนทั้งสแตมออกไซด์ที่ผลิตได้โดยใช้เทคนิค SEM	42
3. การศึกษาขนาดผลึกของเส้นใยนาโนทั้งสแตมออกไซด์ที่ผลิตได้โดยใช้เทคนิคการวัด XRD peak broadening	44

4.	การศึกษาองค์ประกอบทางเคมีที่ผิวของเส้นใยนาโนทั้งสแตนออกไซด์ด้วยเทคนิค XPS	46
5.	การศึกษาลักษณะการกระจายตัวของ Ag บนเส้นใยนาโนทั้งสแตนออกไซด์ด้วยเทคนิค TEM	50
บทที่ 5	การตรวจสอบสมบัติทางไฟฟ้าและประสิทธิภาพการตรวจวัดแก๊สของเส้นใยนาโนทั้งสแตนออกไซด์ที่เจือด้วยเงินอนุภาคนาโน	52
1.	ผลการผลิตเส้นใยนาโนทั้งสแตนออกไซด์สำหรับการตรวจวัดแก๊สเซ็นเซอร์	52
2.	การศึกษาอิทธิพลด้านความเข้มข้นของสารเจือเงินอนุภาคนาโนที่มีผลต่อค่าความไวในการตรวจวัดแก๊สมีเทนของเซ็นเซอร์	53
3.	การศึกษาอิทธิพลด้านความเข้มข้นของสารเจือเงินอนุภาคนาโนที่มีผลต่อค่าความไวในการตรวจวัดแก๊สไนโตรเจนไดออกไซด์ของเซ็นเซอร์	55
บทที่ 6	สรุปผลการวิจัย	61
1.	การศึกษาขนาดผลึกและองค์ประกอบบริเวณพื้นผิวของเส้นใยนาโนทั้งสแตนออกไซด์ที่ผลิตจากสารเจือเงินอนุภาคนาโนที่มีความเข้มข้นที่มีความเข้มข้นต่างกัน	61
2.	ผลการตรวจวัดแก๊สและประสิทธิภาพของเส้นใยนาโนทั้งสแตนออกไซด์แก๊สเซ็นเซอร์	62
	เอกสารอ้างอิง	63
	Output	67
	ภาคผนวก	68

บทคัดย่อ

งานวิจัยนี้ศึกษาการผลิตเส้นใยนาโนทังสเตนออกไซด์เจือเงินอนุภาคนาโนที่ผลิตได้ด้วยวิธีอิเล็กโตรสปินนิงสำหรับใช้ในแก๊สเซ็นเซอร์ประเภทไฟฟ้าเคมี พร้อมทั้งทำการศึกษาปัจจัยต่างๆ ที่มีผลกระทบต่อลักษณะทางกายภาพของเส้นใยนาโน เช่น ลักษณะสัณฐาน, ขนาดเส้นผ่านศูนย์กลาง ขนาดผลึกของเส้นใยนาโนที่ผลิตได้ และองค์ประกอบทางเคมีที่บริเวณพื้นผิว เนื่องจากเชื่อว่า ลักษณะกายภาพเหล่านี้จะมีผลต่อประสิทธิภาพของแก๊สเซ็นเซอร์ การผลิตเส้นใยนาโนทังสเตนออกไซด์เตรียมได้จากสารละลายพอลิเมอร์โพลีไวนิลแอลกอฮอล์ (PVA) และสารละลายตั้งต้นแอมโมเนียมเมตาทังสเตไฮเดรต (AMH) ผสมกับสารละลายซิลเวอร์ไนเตรต (AgNO_3) หลังการปั่นสารละลายเพื่อให้ได้เป็นเส้นใยด้วยอิเล็กโตรสปินนิง เส้นใยถูกนำไปเผาที่อุณหภูมิสูงเพื่อกำจัดพอลิเมอร์ที่อุณหภูมิ 500°C เป็นเวลา 2 ชั่วโมง การตรวจสอบลักษณะทางกายภาพทำได้โดยใช้กล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด (SEM), กล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องผ่าน (TEM), เทคนิคการเลี้ยวเบนรังสีเอ็กซ์ (XRD) และเทคนิคเอ็กซ์เรย์โฟโตอิเล็กตรอนสเปกโตรสโกปี (XPS) ผลการทดลองพบว่าเส้นใยนาโนที่ผลิตได้มีขนาดเส้นผ่านศูนย์กลางโดยเฉลี่ยประมาณ 103 นาโนเมตร เมื่อเพิ่มความเข้มข้นของสารเจือจาก 0 mol% - 20 mol% พบว่าผลึก WO_3 มีขนาดลดลงจาก 39 nm เป็น 23 nm และเงินมีขนาดผลึกเพิ่มขึ้นจาก 11 nm - 26 nm การวิเคราะห์องค์ประกอบทางเคมีที่บริเวณพื้นผิวด้วยเทคนิค XPS พบว่าสัดส่วนอะตอมของสารเจือเงินต่อทังสเตน (Ag:W) ที่ผิวเพิ่มขึ้นจาก 17.3% จนถึง 47.8% เมื่อปริมาณของสารเจือเงินอนุภาคนาโนเพิ่มขึ้น สารเจือส่วนใหญ่ถูกพบว่าการรวมตัวกันและกระจายอยู่ตามผิวของเส้นใยนาโน ในการศึกษาประสิทธิภาพของแก๊สเซ็นเซอร์เราทำการตรวจวัดแก๊สมีเทนและแก๊สไนโตรเจนไดออกไซด์ สำหรับแก๊สมีเทนความเข้มข้น 0.1% ในอากาศพบว่าการเจือสารเงินอนุภาคนาโน (5 mol%) จะส่งผลให้ค่าความไวในการตรวจวัดแก๊สดีขึ้น 36% เมื่อเทียบกับเส้นใยนาโนทังสเตนออกไซด์แก๊สเซ็นเซอร์ที่ไม่ได้เจือเงินอนุภาคนาโน สำหรับการตรวจวัดแก๊สไนโตรเจนไดออกไซด์พบว่าตัวอย่างที่เจือเงินอนุภาคนาโนในปริมาณความเข้มข้น 5 mol% มีความไวในการตรวจวัดแก๊สสูงที่สุด ($\text{Normalized } R_{\text{gas}}/\text{Normalized } R_{\text{air}} = 27.2\%$) response time และ recovery time ของตัวอย่างนี้วัดที่ 250°C และไนโตรเจนไดออกไซด์ความเข้มข้น 5 ppm มีค่าเท่ากับ 8 นาที และ 6.4 นาที ตามลำดับ การเจือเงินอนุภาคนาโนในปริมาณที่สูงขึ้นทำให้สารเจือมาเกาะอยู่ที่ผิวของเส้นใยและทำให้ปริมาณของออกซิเจนที่ถูกดูดซับที่ผิวของทังสเตนออกไซด์ลดลง อัตราการเกิดปฏิกิริยากับแก๊สจึงลดลงตามไปด้วย

ABSTRACT

This work studied the fabrication of Ag nanoparticle-doped WO_3 nanofibers using electrospinning technique for electrochemical gas sensing applications. The study focuses on synthesis parameters that affect physical properties of nanofibers; e.g., morphologies, diameters, crystallite sizes, and surface chemical compositions. These nanofiber's characteristics are believed to have an effect on their gas-sensing properties. WO_3 nanofibers were prepared from polyvinyl alcohol (PVA), ammonium metatungstate hydrate (AMH) and silver nitrate (AgNO_3) precursors. The resulting electrospun nanofibers were calcined at 500°C for 2 h to remove the polymer. Scanning electron microscopy (SEM), transmission electron microscopy (TEM), x-ray diffraction (XRD) and x-ray photoelectron spectroscopy (XPS) were used to characterize the nanofibers. It was found that resulting nanofibers had average diameter of 103 nm. As the doping concentration was increased from 0%mol – 20%mol the crystallite size of WO_3 decreased from 39 nm to 23 nm, while those of Ag increased from 11 nm to 26 nm. The XPS analysis indicated that atomic ratio between Ag:W at the surface increased from 17.3% – 47.8% with increasing doping concentration. The Ag dopants were found to be agglomerated and dispersed on the surface of nanofibers. The gas-sensing performance of nanofibers were tested toward CH_4 and NO_2 gases. The results have shown that Ag nanoparticle-doped WO_3 nanofibers (5 mol%) possess up to 36% increase in sensitivity toward CH_4 (at 0.1% concentration in air) when compared with the undoped nanofibers. When tested with NO_2 gas of 5 ppm concentration at 250°C , the results have shown that nanofibers with doping concentration of 5 mol% exhibits the highest sensitivity ($\text{Normalized } R_{\text{gas}}/\text{Normalized } R_{\text{air}} = 27.2\%$). The response time and recovery time are measured to be 8 min and 6.4 min, respectively. Higher Ag nanoparticle doping concentrations led to lower sensitivity. This might be due to the agglomeration of Ag nanoparticles on the surface, which limits the chemical reactions between pre-adsorbed oxygen ions and target gas molecules.

Keywords: gas sensor; tungsten oxide; nanofiber

Executive Summary

1. ความสำคัญและที่มาของปัญหา

The development of sensing devices is highly needed for the growth of emerging future technologies. Gas sensors, in particular, are used in many industries such as automobiles, environment monitoring, agriculture, and health care. More sensitive and selective gas sensors would improve lives of workforces in factories, quality of food and produces, as well as environmental control. Conventionally, industrial gases can be measured using techniques such as mass spectrometry or gas chromatography, which offer highly accurate and selective gas detection. Yet, these techniques involve large, complex and costly instrumentations, which are not practical for a number of applications. Gas sensor based on metal-oxide semiconductor, on the other hand, offer compact and low-cost alternative. Metal-oxide semiconductors that are used in gas sensing applications generally include SnO_2 , TiO_2 , ZnO , In_2O_3 , and WO_3 due to their suitable band-gap energies and high mobility of the majority carriers in the conduction bands. In theory, these materials are capable of providing part per million (ppm) levels of detection. Experimentally, toxic gases such as H_2S , NO_2 , NH_3 , CO , and several other industrial gases have been successfully detected. The working principle of metal-oxide gas sensors involves the chemisorbed gas species at the sensing element surface that cause the change in its resistance. Among many metal-oxide semiconductors, WO_3 has shown to be particularly interesting since it is insensitive to humidity. Further study of this material is therefore highly important for gas sensing under humid environment. The development of WO_3 -based gas sensor is thus beneficial for industries located in a country having humid climate like Thailand.

Metal-oxide semiconductors with nanofiber-like structures allow better platforms for the design of functional gas sensors. Their high surface-to volume ratio as well as mesoporous structures offer unprecedented increase in available sites for chemisorbed gas species and redox interactions, which in turns, allowing ultra-sensitive gas detection. Electrospinning is one of the most simple, low-cost, and mass-production compatible methods for producing long continuous fiber with diameter in the nanoscale. The technique involves mixing metal precursors with conducting polymer used to control the mixture's viscosity. The viscous liquid is then pulled under high electric field onto the metal collector. Subsequently, the electrospun fiber is calcined at high temperature to get rid of the polymer. As a result, fiber-like structure of metal-oxide material is obtained.

Although electrospun nanofibers posse suitable structure for the gas sensing element, the high temperature involved in the production process often causes grain growth in the structure. Consequently, the sensor performance is deteriorated. It has been found that doping a certain metal-oxide semiconductor with some metal nanoparticles (e.g. dope SnO_2 with Pd nanoparticles) helps impeded grain boundary migrations

and retained small grain size in the metal-oxide structure. Doping can also add other benefit such as improving the selectivity of gas detections. While doping metal-oxide with nanoparticles provides new and interesting properties for the gas-sensing element, the doping of WO_3 nanofibers is relatively unexplored. This project aims to study metal nanoparticle-doped WO_3 nanofibers fabricated using the electrospinning technique. The knowledge gained from this work might be beneficial to Thailand's agricultural and industrial sectors, especially those operated under humid environment.

2. วัตถุประสงค์

2.1. To develop a gas sensor platform with pre-patterned interdigitated electrode and electrospun WO_3 nanofibers.

2.2 To study the effect of doping WO_3 nanofibers with metal nanoparticles on microstructural evolution.

2.3 To evaluate gas-sensing performances of metal nanoparticles-doped WO_3 and compared with the undoped WO_3 . Target gases include at least one of the following gases: methane, ammonia, carbon monoxide, and hydrogen.

3. ระเบียบวิธีวิจัย

3.1. Gas-sensing apparatus setup.

3.1.1. Design and construct a gas testing chamber.

3.1.2. Setup necessary circuitry needed for gas detection.

3.2. Prepare undoped and Pd-doped WO_3 nanofibers using electrospinning technique.

3.2.1. Prepare a mixture of ammonium metatungstate hydrate (AMH) in DI water and polyvinyl acetate (PVA) in DI water.

3.2.2. Electrospin the precursor solutions onto a pre-patterned interdigitated Au electrode on Al_2O_3 substrate.

3.3.3. Calcine and heat treat the resulting nanofibers to have desired phases.

3.3.4 Prepare Pd-doped WO_3 nanofibers by adding PdCl_2 in ethanol with various concentrations into the mixture as shown in step 3.2.1

3.3.5 Repeat steps 3.3.2-3.3.3

3.3. Characterize structural and chemical compositions of the electrospun fibers.

3.3.1. Characterize structure and phase of the resulting fibers using x-ray diffraction (XRD).

3.3.2. Characterize morphology of the resulting fibers using scanning electron microscope (SEM).

3.3.3. Inspect shapes and grain sizes of the resulting fibers using transmission electron microscope (TEM).

3.3.4 Inspect distributions of metal nanoparticles along the nanofibers using energy dispersive x-ray spectroscopy (EDX).

3.3.5. Characterize chemical states of the nanoparticle dopants with x-ray photoelectron spectroscopy (XPS).

3.4. Gas-sensing performance evaluation.

3.4.1. Measure electrical response (change in resistance) of the nanofibers upon the flow of target gas.

3.4.2. Compare the sensitivity of the device toward various gases such as methane, ammonia, carbon monoxide, hydrogen, etc.

4. แผนการดำเนินงานวิจัยตลอดโครงการในแต่ละช่วง 6 เดือน

	Activities
Year 1: Month 1 – 6	- Synthesize WO_3 nanofibers using electrospinning technique - Synthesize Pd-doped WO_3 nanofibers using electrospinning technique - Design a gas testing chamber
Year 1: Month 7 – 12	- Characterize structural modifications and chemical compositions of the electrospun fibers via XRD, SEM, TEM, EDX and XPS - Electrospin undoped WO_3 and Pd-doped WO_3 onto interdigitated electrodes - Calcine and hot-press the nanofibers - Test functionality of devices by measuring their electrical resistances
Year 2: Month 1 – 6	- Construct a gas testing chamber - Investigate gas sensing performances of WO_3 nanofibers - Investigate gas sensing performances of Pd doped-WO_3 nanofibers - Compare test results and figure out relationship between gas sensing performances and structures of the nanofibers

Year 2: Month 7 – 12	- Compare the sensitivity of the devices toward various gases such as methane, ammonia, carbon monoxide, hydrogen, etc. - Analyze experimental data - Research paper write-up
-------------------------	---

5. ผลงาน/หัวข้อเรื่องที่คาดว่าจะตีพิมพ์ในวารสารวิชาการระดับนานาชาติ

ชื่อเรื่องที่คาดว่าจะตีพิมพ์: Effects of doping WO₃ nanofibers with Pd nanoparticles on microstructural evolutions and their gas sensing performances

ชื่อวารสารที่คาดว่าจะตีพิมพ์: Solid State Sciences (IF-2011: 1.828)

6. งบประมาณโครงการ (ตามระยะเวลาโครงการที่ได้เสนอรับทุน โดยงบประมาณไม่เกิน 240,000 บาท/ปี)

	ปีที่ 1	ปีที่ 2	รวม
1. หมวดค่าตอบแทน			
- ค่าตอบแทนหัวหน้าโครงการ	120,000	120,000	240,000
2. หมวดค่าวัสดุ			
- สารเคมีและสารละลายอินทรีย์ที่ใช้ในการผลิตเส้นใยนาโน (เช่น ammonium metatungstate hydrate, polyvinyl acetate, alcohol, etc.)	50,000	30,000	80,000
- วัสดุที่ใช้เป็นส่วนประกอบในการผลิต sensor เพื่อใช้ในการทดสอบประสิทธิภาพตัววัดก๊าซ (เช่น ฐานรอง Pt interdigitated electrodes, ขั้วต่อและ connectors ต่างๆ)	30,000	10,000	40,000
- Gases ที่ใช้ในการทดสอบ (เช่น CO, NH ₃ , H ₂)	0	40,000	40,000
- วัสดุที่ใช้ในห้องปฏิบัติการ (เช่น Si wafer, tweezers, laboratory glassware, sample boxes, lab gloves, deionized (DI) water filters, pipettes, etc.)	10,000	10,000	20,000
- วัสดุที่ใช้ในสำนักงาน (เช่น ตลับหมึกพิมพ์เลเซอร์ขาวดำ, กระดาษพิมพ์)	5,000	5,000	10,000
3. หมวดค่าใช้สอย			
- ค่าวิเคราะห์โครงสร้างและสมบัติวัสดุด้วยวิธี SEM, EDX, XRD, TEM, และ XPS	20,000	20,000	40,000
- ค่าเดินทางไปสถาบันวิจัยแสงซินโครตรอน	5,000	5,000	10,000
4. หมวดค่าจ้าง	0	0	0
รวมงบประมาณโครงการ	240,000	240,000	480,000

บทที่ 1

บทนำ

1. หลักการและเหตุผล

ปัญหาทางด้านมลภาวะสิ่งแวดล้อมทางอากาศเป็นปัญหาที่สำคัญมาก โดยมีสาเหตุเกิดจากการเผาไหม้จากโรงงานอุตสาหกรรมและยานยนต์ การทำปศุสัตว์ในภาคการเกษตร การทำนาข้าว เป็นต้น กิจกรรมเหล่านี้ทำให้เกิดก๊าซคาร์บอนไดออกไซด์ (CO_2), ก๊าซคาร์บอนมอนอกไซด์ (CO), ก๊าซมีเทน (CH_4), ก๊าซไนโตรเจนออกไซด์ (NO_x) และอื่นๆ ดังนั้นการตรวจวัดและควบคุมปริมาณก๊าซเหล่านี้เพื่อไม่ให้มีผลกระทบต่อสภาวะแวดล้อมจึงเป็นเรื่องสำคัญอย่างยิ่ง ในปัจจุบันได้มีการทำการวิจัยและประดิษฐ์แก๊สเซ็นเซอร์ชนิดสารกึ่งตัวนำโลหะออกไซด์จำนวนมาก เนื่องจากเป็นเซ็นเซอร์ที่มีต้นทุนต่ำและมีขนาดเล็กซึ่งสามารถนำไปประยุกต์ใช้งานได้หลากหลาย โดยวัสดุที่นำมาใช้ในการประดิษฐ์เป็นแก๊สเซ็นเซอร์ชนิดสารกึ่งตัวนำโลหะออกไซด์มีหลายชนิด เช่น ทินออกไซด์ (SnO_2) (Sriyudthsak et al., 2003), ซิงค์ออกไซด์ (ZnO_2) (Shinde et al., 2007; Durgajanani et al., 2011), ไทเทเนียมออกไซด์ (TiO_2) (Kim et al., 2009) และทังสเตนออกไซด์ (WO_3) (Shin et al., 2012; Teoh et al., 2003; Wang et al., 2006) เป็นต้น วัสดุแต่ละชนิดจะมีข้อดีข้อเสียและการตอบสนองต่อแก๊สที่แตกต่างกัน ทังสเตนออกไซด์ (WO_3) เป็นวัสดุกึ่งตัวนำโลหะออกไซด์ที่มีสมบัติพิเศษคือสามารถนำไปตรวจวัดความเข้มข้นของแก๊สในสภาพแวดล้อมที่มีความชื้นโดยความไวในการตรวจจับไม่ขึ้นกับไอน้ำในอากาศซึ่งเหมาะสำหรับนำมาประยุกต์ใช้ในสภาวะที่มีความชื้นสูง (มานะ ศรียุทธศักดิ์, 2544) แก๊สเซ็นเซอร์ในปัจจุบันยังมีความไวในการตรวจวัด (sensitivity), ความไวในการตอบสนอง (response), ความจำเพาะต่อแก๊ส (selectivity) และความเสถียรของเซ็นเซอร์ (stability) ค่อนข้างต่ำ ดังนั้นการพัฒนาอุปกรณ์แก๊สเซ็นเซอร์ชนิดสารกึ่งตัวนำโลหะออกไซด์ให้มีประสิทธิภาพสูง จึงเป็นเรื่องที่สำคัญต่อการวิจัยและพัฒนา

โดยปกติแก๊สเซ็นเซอร์ชนิดสารกึ่งตัวนำโลหะออกไซด์จะมีออกซิเจนที่ถูกดูดซับอยู่ที่ผิวซึ่งดึงอิเล็กตรอนออกจากวัสดุทำให้เกิดชั้นพร่องพาหะ (depletion layer) ที่ผิววัสดุ เมื่อวัสดุสัมผัสกับโมเลกุลของแก๊สและเกิดปฏิกิริยากับออกซิเจนไอออนที่ผิว จะทำให้อิเล็กตรอนถูกถ่ายเทกลับไปยังสารกึ่งตัวนำ การเปลี่ยนแปลงค่าความต้านทานของสารกึ่งตัวนำที่เกิดขึ้นเป็นหลักการในการตรวจวัดแก๊สของเซ็นเซอร์ชนิดนี้ สมบัติทางกายภาพและทางไฟฟ้าของวัสดุจะเปลี่ยนแปลงได้จากผลของการเปลี่ยนแปลงโครงสร้างและขนาดผลึก โดยปกติเมื่อเกรนมีขนาดเล็กลง จะทำให้อำนาจนำไฟฟ้า (conduction channel) ภายในเกรนมีขนาดเล็กลงในขณะที่ชั้นพร่องพาหะมีอิทธิพลอย่างมากต่อค่าความต้านทานไฟฟ้าของวัสดุ ดังนั้นเมื่อใช้ฟังก์นาโน (nanoparticles) ในการตรวจวัดแก๊สจะทำให้ค่าความต้านทานไฟฟ้าเปลี่ยนไปอย่างมาก (Xu et al., 1990) ส่งผลให้

แก๊สเซ็นเซอร์มีค่าความไวในการตรวจวัดและความไวในการตอบสนองสูงขึ้น เกรนขนาดเล็กยังส่งผลให้มีการเพิ่มขึ้นของรอยต่อระหว่างอนุภาคหรือพื้นที่ผิวจำเพาะของวัสดุ (ยุทธนา พิมพ์ทองงาม และคณะ, 2551) ซึ่งพื้นที่ผิวจำเพาะจะมีความสำคัญมากเนื่องจากเมื่อวัสดุที่มีพื้นที่ผิวจำเพาะสูงจะทำให้พื้นที่ในการเกิดปฏิกิริยาสำหรับการตรวจวัดแก๊สมากขึ้น

การใช้โครงสร้างที่เป็นหนึ่งมิติที่เกิดจากการจับตัวกันของอนุภาคขนาดเล็กจึงเป็นเรื่องที่ได้รับความนิยมอย่างมากในปัจจุบัน เนื่องจากโครงสร้างของวัสดุนาโนที่อยู่ในรูปเส้นใยสามารถเพิ่มอัตราส่วนพื้นที่ผิวต่อปริมาตร (surface-to-volume ratio) ได้อย่างมากเมื่อเทียบกับการใช้ฟิล์มหนาของวัสดุทั้งตัวนำโลหะออกไซด์ (Kim and Avner, 2011) การผลิตเส้นใยนาโนด้วยกระบวนการอิเล็กโตรสปินนิง (electrospinning) เป็นวิธีที่ได้รับความนิยมเป็นอย่างมาก เพราะสามารถผลิตเส้นใยที่มีขนาดเล็กในระดับนาโนเมตร ซึ่งทำให้วัสดุที่ผลิตขึ้นมีคุณสมบัติพิเศษที่สามารถนำไปประยุกต์ใช้กับผลิตภัณฑ์ใหม่ได้หลากหลายรูปแบบ การผลิตด้วยวิธีนี้เกิดจากการดึงสารละลายที่เหนียวหนืดด้วยแรงทางไฟฟ้า โดยปกติมักใช้พอลิเมอร์ผสมสารตั้งต้นเพื่อควบคุมความหนืดให้เหมาะสม เมื่อได้เส้นใยนาโนที่อยู่ในรูปของวัสดุผสมระหว่างสารตั้งต้นและพอลิเมอร์แล้ว เราสามารถนำเส้นใยที่ผลิตได้มาผ่านกระบวนการเผา (calcination) เพื่อกำจัดส่วนที่เป็นพอลิเมอร์ออกและทำให้สารตั้งต้นเกิดการแปลงเฟสเป็นเฟสที่ต้องการ

เนื่องจากการเผาเพื่อกำจัดพอลิเมอร์ในการผลิตเส้นใยเป็นขั้นตอนที่ต้องใช้อุณหภูมิสูง ดังนั้นขั้นตอนนี้อาจส่งผลกระทบต่อขนาดเกรนและขนาดอนุภาคภายในเส้นใยซึ่งจะส่งผลอย่างมากต่อประสิทธิภาพของแก๊สเซ็นเซอร์ นอกจากนี้เซ็นเซอร์ประเภทสารกึ่งตัวนำโลหะออกไซด์มักมีอุณหภูมิใช้งาน (operating temperature) ค่อนข้างสูง (100–500°C) ดังนั้นการใช้สารตรวจวัด (sensing element) ที่ทำจากวัสดุนาโนที่อุณหภูมิสูงเป็นเวลานานอาจเกิดการโตของเกรน (grain growth) และส่งผลต่อเสถียรภาพของเซ็นเซอร์ได้ การเจือสาร (doping) เป็นวิธีหนึ่งที่ช่วยยับยั้งการรวมตัวของอนุภาคในขณะการเผาเส้นใยและการโตของเกรนเมื่อเซ็นเซอร์ถูกนำไปใช้งานที่อุณหภูมิสูงเป็นเวลานานได้ อย่างไรก็ตามการศึกษาการผลของการเจือสารในเส้นใยนาโนโลหะออกไซด์ยังมีอยู่อย่างจำกัดในปัจจุบัน โครงการวิจัยนี้ทำการศึกษาผลของการเจือเงินอนุภาคนาโนในเส้นใยนาโนทั้งสแตมออกไซด์ผลิตด้วยวิธีอิเล็กโตรสปินนิง โดยจะทำการศึกษาลักษณะสัณฐาน, ขนาดเส้นผ่านศูนย์กลาง, ขนาดผลึก, ขนาดอนุภาคโดยเฉลี่ย, การกระจายตัวของสารเจือ และปริมาณของสารเจือที่ผิวของเส้นใยนาโนทั้งสแตมออกไซด์ เราจะทำการวิเคราะห์ความสัมพันธ์ระหว่างความเข้มข้นของสารเจือและขนาดอนุภาคโดยเฉลี่ยของเส้นใยนาโนตลอดจนถึงผลกระทบต่อค่าความไวในการตรวจวัดแก๊สมีเทน การศึกษาอิทธิพลของสารเจือที่มีผลต่อการผลิตเส้นใยจะทำให้นักวิจัยสามารถควบคุมลักษณะทางกายภาพของเส้นใยนาโนทั้งสแตมออกไซด์และจะเป็นประโยชน์ต่อการพัฒนาแก๊สเซ็นเซอร์ประสิทธิภาพสูงต่อไป

2. วัตถุประสงค์

2.1 ผลิตเส้นใยนาโนทั้งสเดนออกไซด์เจือเงินอนุภาคนาโนด้วยเทคนิคอิเล็กโตรสปินนิง สำหรับใช้ในแก๊สเซ็นเซอร์

2.2 ศึกษาผลกระทบของความเข้มข้นสารเจือเงินอนุภาคนาโนที่มีต่อลักษณะและขนาดอนุภาคโดยเฉลี่ยของเส้นใยนาโนทั้งสเดนออกไซด์

2.3 ศึกษาเบื้องต้นถึงความสามารถในการตรวจวัดแก๊สของเส้นใยนาโนทั้งสเดนออกไซด์เจือเงินอนุภาคนาโนที่ผลิตขึ้นเพื่อเป็นแนวทางในการพัฒนาแก๊สเซ็นเซอร์ต่อไป

3. ขอบเขตการวิจัย

3.1 ผลิตเส้นใยนาโนทั้งสเดนออกไซด์โดยใช้เครื่องอิเล็กโตรสปินนิง ของภาควิชาฟิสิกส์ คณะวิทยาศาสตร์ มหาวิทยาลัยขอนแก่น

3.2 ศึกษาอิทธิพลของความเข้มข้นของสารเจือเงินอนุภาคนาโนที่มีผลต่อลักษณะทางกายภาพและขนาดอนุภาคโดยเฉลี่ยของเส้นใยนาโนทั้งสเดนออกไซด์ที่ผลิตได้

3.3 ศึกษาการกระจายตัวและปริมาณของสารเจือที่เกิดขึ้นที่ผิวของเส้นใยนาโนทั้งสเดนออกไซด์ที่ผลิตขึ้น

3.4 ทดสอบประสิทธิภาพของเส้นใยนาโนทั้งสเดนออกไซด์แก๊สเซ็นเซอร์เจือด้วยเงินอนุภาคนาโนที่ผลิตได้ในการตรวจวัดแก๊สมีเทน

4. ขั้นตอนการวิจัย

4.1 ศึกษาทฤษฎีและวรรณกรรมที่เกี่ยวข้องกับการผลิตและปัจจัยที่มีผลต่อลักษณะทางกายภาพของเส้นใยนาโนที่ผลิตด้วยเทคนิคอิเล็กโตรสปินนิง

4.2 ศึกษาทฤษฎีและวรรณกรรมที่เกี่ยวข้องกับการตรวจวัดแก๊ส และปัจจัยที่มีผลต่อประสิทธิภาพของแก๊สเซ็นเซอร์

4.3 การเตรียมสารละลาย

4.3.1 เตรียมสารละลายตั้งต้น

4.3.2 เตรียมสารละลายพอลิเมอร์

4.3.3 ผสมสารละลายตั้งต้น และสารละลายพอลิเมอร์เข้าเป็นเนื้อเดียวกัน

4.4 ผลิตเส้นใยนาโนทั้งสเดนออกไซด์ด้วยวิธีอิเล็กโตรสปินนิง ตามเงื่อนไขที่ได้จากข้อ 4.3

4.5 เผาเส้นใยนาโนทั้งสเดนออกไซด์ที่ผลิตได้เพื่อกำจัดพอลิเมอร์

4.6 ศึกษาและวิเคราะห์ลักษณะทางกายภาพของเส้นใยนาโนที่ผลิตได้ โดยใช้เทคนิค TGA, SEM, TEM, XRD และ XPS

4.7 วิเคราะห์หัตถิพลที่มีผลของความเข้มข้นของสารเจือเงินอนุภาคนาโนที่มีต่อลักษณะทางกายภาพและขนาดอนุภาคของเส้นใยนาโนทั้งสแตนด์เอโลนไคต์ที่ผลิตได้

4.8 วิเคราะห์องค์ประกอบและสถานะทางเคมีของธาตุและปริมาณของธาตุที่บริเวณพื้นผิวของวัสดุด้วยเทคนิค XPS

4.9 ทดสอบประสิทธิภาพการตรวจวัดแก๊สของเส้นใยนาโนทั้งสแตนด์เอโลนไคต์ที่ผลิตได้

4.9.1 เตรียมเส้นใยนาโนทั้งสแตนด์เอโลนไคต์สำหรับการตรวจวัดแก๊สเซ็นเซอร์

4.9.1.1 ผลิตเส้นใยนาโนทั้งสแตนด์เอโลนไคต์เจือเงินอนุภาคนาโนลงบนแผ่น Au interdigitated electrode ด้วยวิธีอิเล็กโตรสปินนิง

4.9.1.2 กดทับเส้นใยนาโนทั้งสแตนด์เอโลนไคต์เจือเงินอนุภาคนาโนที่ผลิตได้ด้วยความร้อน (hot press) เพื่อยึดเส้นใยนาโนให้ติดแน่นบนแผ่นอิเล็กโตรด

4.9.1.3 เผาเส้นใยนาโนทั้งสแตนด์เอโลนไคต์เจือเงินอนุภาคนาโนที่ผลิตได้เพื่อกำจัดพอลิเมอร์

4.9.2 ทดสอบการตรวจวัดแก๊สมีเทนด้วยเทคนิคคิมพีแดนซ์สเปกโตรสโกปี โดยการเปรียบเทียบความไวในการตรวจวัดของเส้นใยที่เจือและไม่เจือเงินอนุภาคนาโน

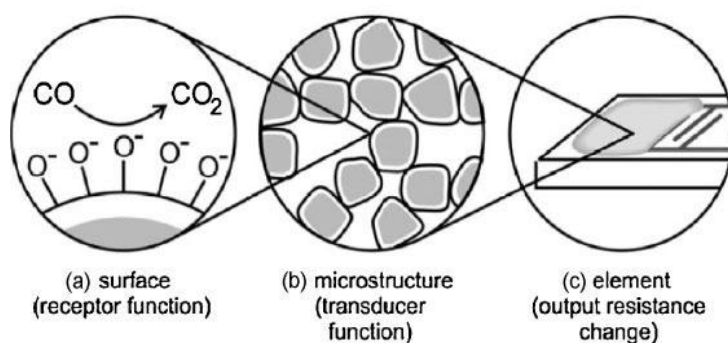
4.9.3 ทดสอบประสิทธิภาพการตรวจวัดแก๊สไนโตรเจนไดออกไซด์ โดยการเปรียบเทียบความไวในการตรวจวัด response time และ recovery time ของเส้นใยที่เจือเงินอนุภาคนาโนในปริมาณต่างๆ

บทที่ 2

ทฤษฎีและวรรณกรรมที่เกี่ยวข้อง

1. หลักการทำงานของแก๊สเซ็นเซอร์ชนิดสารกึ่งตัวนำโลหะออกไซด์

แก๊สเซ็นเซอร์แบบสารกึ่งตัวนำโลหะออกไซด์จัดได้ว่าเป็นเซ็นเซอร์ทางเคมี (electrochemical sensor) ชนิดหนึ่ง ซึ่งวัสดุกึ่งตัวนำโลหะออกไซด์ อย่างเช่น SnO_2 , TiO_2 , WO_3 , ZnO ถูกนำมาใช้ในอุปกรณ์แก๊สเซ็นเซอร์อย่างแพร่หลายเนื่องจาก วัสดุเหล่านี้จะมีสมบัติทางไฟฟ้าที่เหมาะสม (มีพาหะที่เคลื่อนที่ได้ไว) และที่ผิวของวัสดุโลหะออกไซด์จะประกอบด้วยออกซิเจนไอออนโดยมีหลักการทำงานคือ เมื่อมีโมเลกุลของแก๊สเข้ามาดูดซับที่พื้นผิวของวัสดุที่ใช้ทำแก๊สเซ็นเซอร์แก๊สที่ทำการตรวจวัดจะทำปฏิกิริยากับออกซิเจนไอออนบนพื้นผิว และเกิดการแลกเปลี่ยนอิเล็กตรอนที่ผิวสัมผัส ทำให้เกิดการเปลี่ยนแปลงค่าความต้านทานทางไฟฟ้า โดยวัสดุที่ใช้เป็นแก๊สเซ็นเซอร์จะอยู่บน interdigitated electrodes ซึ่งใช้เชื่อมต่อการวัดทางไฟฟ้าง่ายแสดงในรูปที่ 2.1

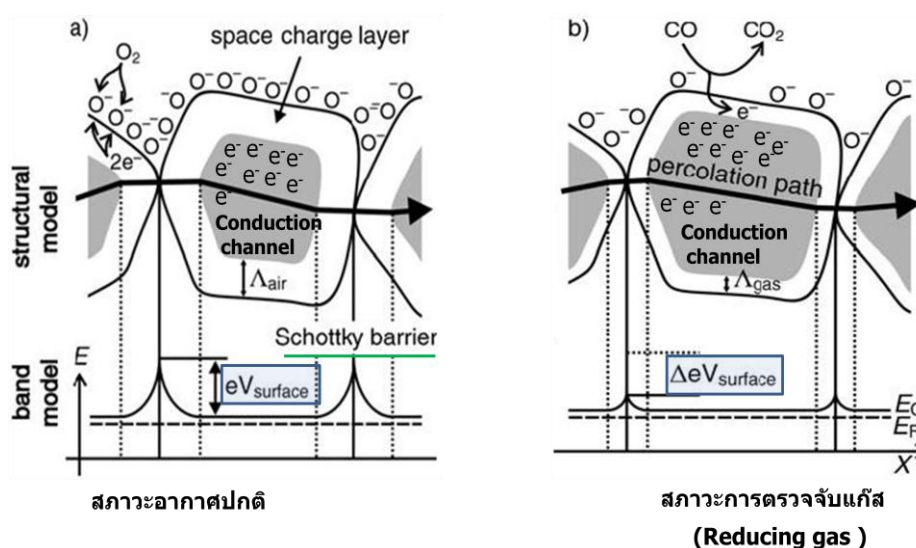


รูปที่ 2.1 แสดงองค์ประกอบของอุปกรณ์แก๊สเซ็นเซอร์ประเภทโลหะออกไซด์

(Kim and Avner, 2011)

การเปลี่ยนแปลงค่าทางไฟฟ้าของแก๊สเซ็นเซอร์ที่ประดิษฐ์จากวัสดุโลหะออกไซด์เกิดจากการถ่ายเทอิเล็กตรอนในผลึกของโลหะออกไซด์กับแก๊สออกซิเจนโดยออกซิเจนจะถูกดูดซับอยู่ที่ผิวของขอบเกรน (grain boundary) และออกซิเจนเหล่านั้นจะทำการดึงอิเล็กตรอนที่อยู่ภายในเกรน (grain) ขึ้นมาที่ผิว ทำให้ออกซิเจนเปลี่ยนเป็นไอออนลบ O^- หรือ O^{2-} ซึ่งอยู่ในสภาพที่ไม่เสถียรจึงมีการรับอิเล็กตรอนเพิ่มและการที่อิเล็กตรอนภายในเกรนถูกดูดออกไปจับตัวกับออกซิเจน ทำให้ภายในผลึกเกิดพื้นที่พร่องพาหะ (depletion layer) และทำให้เกิดเป็นกำแพงศักย์ (Schottky barrier) ที่บริเวณรอยต่อระหว่างเกรน ส่งผลให้สภาพต้านทานไฟฟ้าของโลหะ

ออกไซด์มีค่าสูง ดังแสดงในรูปที่ 2.2a) กระบวนการตรวจวัดแก๊สจะอาศัยการเปลี่ยนแปลงค่าความต้านทานไฟฟ้าของแก๊สเซ็นเซอร์ กล่าวคือเมื่อทำการตรวจวัดแก๊ส เช่น ไฮโดรเจน (H_2), แอมโมเนีย (NH_3) หรือคาร์บอนมอนอกไซด์ (CO) เป็นต้น ซึ่งเป็นแก๊สประเภท reducing gas โมเลกุลของแก๊สเหล่านี้จะเข้ามาสัมผัสกับผิวของวัสดุ และทำปฏิกิริยากับออกซิเจนไอออนที่ผิวของวัสดุ ดังนั้น เมื่อออกซิเจนไอออนเกิดปฏิกิริยาเคมีเป็นแก๊สชนิดใหม่ อิเล็กตรอนที่ถูกออกซิเจนดึงออกในตอนแรกจะถูกปลดปล่อยกลับเข้ามาภายในเกรน ส่งผลให้ชั้นพร่องพาหะมีพื้นที่ ที่ลดลง และทำให้สภาพต้านทานไฟฟ้าของโลหะออกไซด์มีค่าเปลี่ยนไป รูปที่ 2.2 b) แสดงการตรวจวัดแก๊ส CO เมื่อแก๊สทำปฏิกิริยากับออกซิเจนไอออนลบที่ผิวของวัสดุ จะเกิดเป็นแก๊ส CO_2 และแพร่ออกไป



รูปที่ 2.2 หลักการทำงานของแก๊สเซ็นเซอร์ประเภทโลหะออกไซด์ a) ในสภาวะอากาศปกติและ b) ในสภาวะตรวจจับแก๊ส (reducing gas) (Wang et al., 2010)

2. ประสิทธิภาพของแก๊สเซ็นเซอร์

2.1 ความไวในการตรวจวัดแก๊ส (Sensitivity, S)

สำหรับเซ็นเซอร์ไฟฟ้าเคมีที่ทำจากสารกึ่งตัวนำโลหะออกไซด์ ความไวในการตรวจวัดแก๊สจะหมายถึงค่าความต้านทานที่เปลี่ยนไปตอนตรวจวัดแก๊สเป้าหมายเมื่อเทียบกับค่าความต้านทานของเซ็นเซอร์ในอากาศ ซึ่งสามารถคำนวณได้จากสมการ (2.3)

$$S = \frac{R_a - R_g}{R_a} \quad (2.3)$$

เมื่อ	S	คือ	ค่าความไวในการตรวจวัดแก๊ส
	R_a	คือ	ค่าความต้านทานไฟฟ้าในสภาวะอากาศปกติ
	R_g	คือ	ค่าความต้านทานไฟฟ้าในสภาวะแก๊สเป้าหมาย

2.2 ความจำเพาะของเซ็นเซอร์ (Selectivity)

ความจำเพาะของเซ็นเซอร์ หมายถึง ความสามารถของแก๊สเซ็นเซอร์ ที่สามารถตอบสนองต่อแก๊สเป้าหมายเพียงกลุ่มใดกลุ่มหนึ่ง หรือชนิดใดชนิดหนึ่งที่ต้องการวัดเท่านั้น เช่น เซ็นเซอร์สำหรับวัดแก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์ จะจำเพาะเฉพาะแก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์เท่านั้น ซึ่งเซ็นเซอร์ที่ดีไม่ควรตอบสนองต่อแก๊สชนิดอื่น ๆ เพราะอาจจะทำให้เกิดสัญญาณรบกวนในการตรวจวัดได้

2.3 ความเสถียรภาพของเซ็นเซอร์ (Stability)

ความเสถียรภาพของเซ็นเซอร์ หมายถึง ความสามารถของแก๊สเซ็นเซอร์ที่สามารถวัดแก๊สได้ค่าคงที่ ไม่เสื่อมประสิทธิภาพไปในระหว่างใช้งาน ไม่เช่นนั้นจะไม่สามารถนำไปใช้งานได้อย่างต่อเนื่อง

2.4 เวลาในการตอบสนอง (Response time, T_{res})

เวลาในการตอบสนอง คือ เวลาที่ใช้ในการตอบสนองต่อแก๊สของเซ็นเซอร์ เมื่อเริ่มทำการปล่อยแก๊สเป้าหมายเข้าสู่ระบบ เซ็นเซอร์สัมผัสกับแก๊สเป้าหมาย ค่าความต้านทานไฟฟ้าในสภาวะอากาศจะลดลงจนกระทั่งมีค่าคงที่ (ในกรณี reducing gas) การวัดเวลาในการตอบสนองจะวัดจากระยะเวลาที่ค่าความต้านทานทางไฟฟ้าเปลี่ยนไป 90% เมื่อเปรียบเทียบกับค่าความต้านทานไฟฟ้าเริ่มต้น

2.5 เวลาในการคืนตัว (Recovery time, T_{rec})

เวลาในการคืนตัว คือ เวลาที่ใช้ในการคืนตัวจากสภาวะแก๊สเป็นสภาวะอากาศของเซ็นเซอร์ เมื่อเริ่มทำการไล่แก๊สออกจากระบบโดยการปล่อยอากาศเข้าไปแทนที่ เซ็นเซอร์สัมผัสกับอากาศ ค่าความต้านทานไฟฟ้าในสภาวะแก๊สจะเพิ่มขึ้นจนกระทั่งมีค่าคงที่ (ในกรณี reducing gas) การวัดเวลาในการคืนตัวจะวัดจากระยะเวลาที่ค่าความต้านทานทางไฟฟ้าเปลี่ยนไป 90% เมื่อเปรียบเทียบกับค่าความต้านทานไฟฟ้าเริ่มต้น

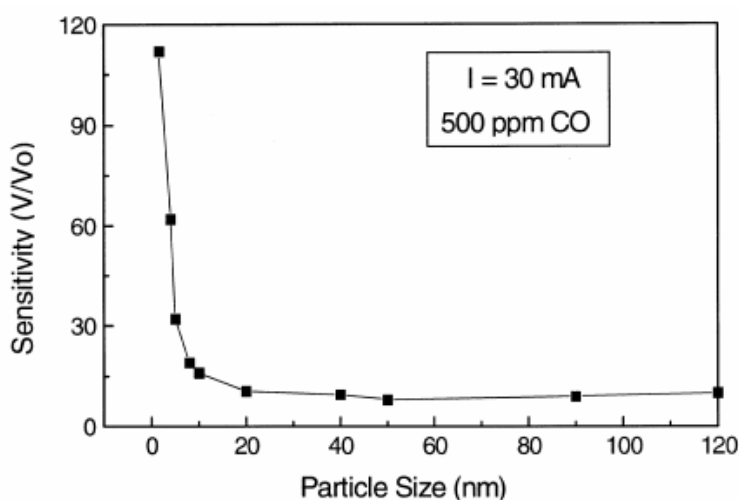
3. ผลของขนาดและลักษณะโครงสร้างของวัสดุต่อประสิทธิภาพของแก๊สเซ็นเซอร์

ปัจจุบันเซ็นเซอร์ประเภทสารกึ่งตัวนำโลหะออกไซด์ยังมีข้อจำกัดในการใช้งานที่สำคัญหลายประการ เช่น ความไวในการตรวจวัดต่ำ ค่าความจำเพาะของเซ็นเซอร์ต่ำ มีความคลาดเคลื่อนในการวัดทำให้ต้องเปรียบเทียบวัดใหม่บ่อย และไวต่อความชื้นในอากาศ ซึ่งสำหรับแก๊สเซ็นเซอร์นั้น ความชื้นในอากาศเป็นสาเหตุสำคัญที่ทำให้การรบกวนและลดประสิทธิภาพในการตรวจวัด แต่ก็มีรายงานของ Sriyudthsak and Supothina (2006) พบว่า ทั้งสแตนออกไซด์ (WO_3) เป็นวัสดุโลหะออกไซด์ที่ไม่ทำปฏิกิริยากับไอน้ำเมื่ออยู่ในสภาวะแวดล้อมที่อุณหภูมิ

ปกติ ด้วยเหตุนี้การเลือกใช้วัสดุโลหะออกไซด์ อย่างเช่นทังสเตนออกไซด์จึงเป็นแนวทางสำคัญในพัฒนาประสิทธิภาพการตรวจวัดแก๊สให้ดีขึ้น ดังนั้นการปรับปรุงเทคนิคการผลิต วัสดุที่ใช้ในการผลิต และปัจจัยต่างๆ มีความจำเป็นมากในการออกแบบเซ็นเซอร์ เพื่อให้ได้แก๊สเซ็นเซอร์ที่มีประสิทธิภาพสูง

3.1 ผลของขนาดอนุภาคต่อประสิทธิภาพในการตรวจวัดของแก๊สเซ็นเซอร์

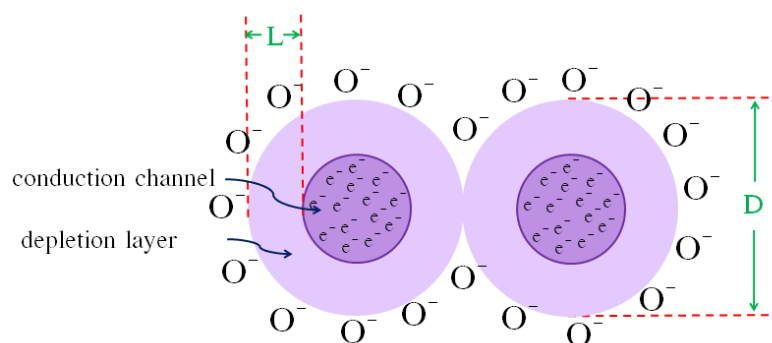
ขนาดอนุภาคของวัสดุจะส่งผลโดยตรงต่อประสิทธิภาพของแก๊สเซ็นเซอร์ เนื่องจากจำนวนโมเลกุลของแก๊สที่สามารถแพร่เข้าไปทำปฏิกิริยาขึ้นอยู่กับพื้นที่ผิวของวัสดุ มีรายงานของ Lu et al. (2000) ได้ทำการศึกษาความสัมพันธ์ระหว่างขนาดอนุภาคของวัสดุ SnO_2 ที่มีผลต่อค่าการตอบสนองของแก๊สเซ็นเซอร์ สำหรับการทดลองนี้ นักวิจัยสามารถผลิตแก๊สเซ็นเซอร์ที่มีขนาดอนุภาคของ SnO_2 แตกต่างกันได้คือ 2, 5, 8, 10, 20, 50 และ 120 นาโนเมตร และนำเซ็นเซอร์ที่ผลิตได้ไปทดสอบกับแก๊ส CO ที่ความเข้มข้น 500 ppm ดังแสดงในรูปที่ 2.3 จากผลการทดลองจะเห็นว่า เมื่ออนุภาคของทินออกไซด์มีขนาดใหญ่กว่า 50 นาโนเมตร ขนาดเกรนไม่ส่งผลต่อค่าความไวในการในการตรวจวัดแก๊ส CO อย่างมีนัยสำคัญ เนื่องจากความไวในการตรวจวัดแก๊สมีค่าคงที่ ในขณะที่ขนาดอนุภาคของ SnO_2 มีค่าเพิ่มขึ้น แต่เมื่อทำการตรวจวัดที่ขนาดอนุภาคเล็กกว่า 10 นาโนเมตร จะพบว่าขนาดเกรนมีผลอย่างมากต่อค่าความไวในการตรวจวัดแก๊ส CO จากรูปที่ 2.4 แสดงให้เห็นว่า อนุภาคของ SnO_2 ที่มีขนาดเล็กจะมีค่าความไวในการตรวจวัดสูง และเมื่ออนุภาคมีขนาดเพิ่มขึ้นความไวในการตรวจวัดแก๊สมีค่าลดลงอย่างมีนัยสำคัญ



รูปที่ 2.3 ผลของขนาดอนุภาคกับค่าความไว ($S=V/V_0$) ในการตรวจวัดแก๊ส CO ที่มีความเข้มข้นของแก๊ส 500 ppm ที่กระแส 30 mA (Lu et al., 2000)

นอกจากนี้งานของ Xu et al. (1991) ก็ได้ผลการทดลองที่คล้ายกัน กล่าวคือเมื่อเกิดการเปลี่ยนแปลงขนาดอนุภาค SnO_2 จะผลต่อความไวในการตรวจวัดของแก๊ส CO นักวิจัยได้ทำการนำเสนอทฤษฎีและโมเดลเพื่ออธิบายผลการทดลองที่เกี่ยวกับอิทธิพลของขนาดเกรนที่มีผลต่อความไวในการตรวจวัดแก๊ส ซึ่งมีรายละเอียดดังนี้

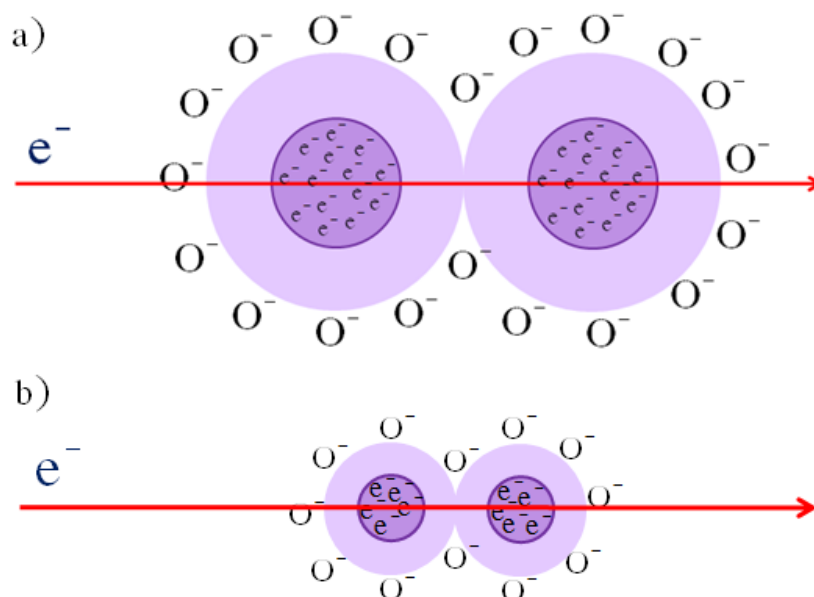
ขนาดของเกรนถูกกำหนดให้มีค่าเท่ากับ D หน่วย ภายในเกรนจะประกอบด้วย 2 ส่วนหลัก คือ ชั้นพร่องพาหะ (depletion layer) มีขนาดเท่ากับ L หน่วย ซึ่งเกิดจากการที่ผิวของขอบเกรน (grain boundary) มีออกซิเจนไอออนถูกดูดซับอยู่ การเกิดออกซิเจนไอออนที่ผิวจะทำให้เกิดชั้นพร่องพาหะ และทำให้เกิดกำแพงศักย์ (Schottky barrier) ขึ้นตรงบริเวณรอยต่อระหว่างเกรน และส่วนที่สองเป็นช่องนำไฟฟ้า (conduction channel) โดยอิเล็กตรอนสามารถเคลื่อนที่ผ่านได้ จึงทำให้ส่วนนี้เป็นส่วนที่นำไฟฟ้าได้ดี ดังแสดงในรูปที่ 2.4



รูปที่ 2.4 ส่วนประกอบภายในเกรน คือ ขนาดของเกรน (D), ขนาดของชั้นพร่องพาหะ (L) และช่องนำไฟฟ้า

จากความสัมพันธ์ของขนาดเกรนและขนาดของชั้นพร่องพาหะ ทำให้สามารถแบ่งขนาดเกรนออกเป็น 2 ประเภท คือ 1. ขนาดเกรนที่มีค่ามากกว่าสองเท่าของชั้นพร่องพาหะ ($D > 2L$) ดังแสดงในรูป 2.5 a) โดยเกรนประเภทนี้จะเป็นเกรนที่มีขนาดใหญ่ ชั้นพร่องพาหะจะมีขนาดเล็กเมื่อเทียบกับขนาดเกรนและอยู่ชิดกับขอบเกรนมากที่สุด มีช่องนำไฟฟ้าที่กว้าง ชั้นพร่องพาหะที่บริเวณรอยต่อระหว่างเกรนไม่มีผลต่อการเคลื่อนผ่านระหว่างอิเล็กตรอนมากนัก ทำให้อิเล็กตรอนสามารถเคลื่อนที่จากเกรนหนึ่งสู่อีกเกรนหนึ่งได้ดี ทำให้เกรนประเภทนี้มีค่าในการนำไฟฟ้าสูง ค่าความต้านทานไฟฟ้าต่ำ ความต้านทานไฟฟ้าจะไม่เปลี่ยนแปลง เมื่อทำการตรวจวัดแก๊ส 2. ขนาดเกรนมีค่าน้อยกว่าหรือเท่ากับขนาดสองเท่าของชั้นพร่องพาหะ ($D \leq 2L$) ดังแสดงในรูปที่ 2.5 b) โดยเกรนประเภทนี้จะเป็นเกรนที่มีขนาดเล็กมาก ในขณะที่ชั้นพร่องพาหะยังมีขนาดเท่าเดิม เมื่อชั้นพร่องพาหะที่บริเวณขอบเกรนกินพื้นที่ของเกรนจนเต็มพื้นที่

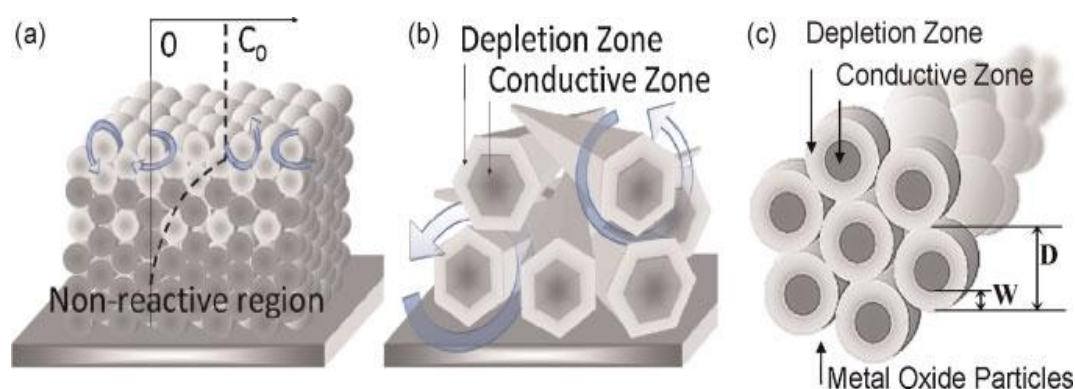
(fully depleted grain) จะทำให้ช่องนำไฟฟ้าภายในเกรนมีอยู่น้อยมากซึ่งทำให้อิเล็กตรอนเคลื่อนที่ได้ยาก ทำให้เกรนประเภทนี้มีค่าในการนำไฟฟ้าต่ำที่สุด ค่าความต้านทานจะเปลี่ยนไปมากเมื่อผิวสัมผัสกับแก๊สเป้าหมาย ดังนั้นเกรนประเภทนี้จึงมีความไวในการตรวจวัดแก๊สสูงสุด



รูปที่ 2.5 ภาพแสดงแบบจำลองขนาดเกรน รูป a) ขนาดเกรนมีค่ามากกว่าขนาดสองเท่าของชั้นพร่องพาหะ รูป b) ขนาดเกรนมีค่าน้อยกว่าหรือเท่ากับขนาดสองเท่าของชั้นพร่องพาหะ

3.2 ผลของลักษณะโครงสร้างที่มีผลต่อประสิทธิภาพในการตรวจวัดแก๊ส

จากที่กล่าวมาแล้วในข้างต้น แก๊สเซ็นเซอร์มีหลักการทำงานโดยที่โมเลกุลของแก๊สจะทำปฏิกิริยากับออกซิเจนที่ผิววัสดุ ดังนั้นอัตราส่วนระหว่างพื้นที่ผิวต่อปริมาตรและการมีรูพรุนในการจัดเรียงตัวของโครงสร้างของวัสดุจึงมีผลต่อพื้นที่ในการเกิดปฏิกิริยาระหว่างแก๊สที่ทำการตรวจวัดกับวัสดุเซ็นเซอร์ ลักษณะโครงสร้างของวัสดุจึงเป็นปัจจัยสำคัญที่มีผลกระทบต่อประสิทธิภาพการทำงานของแก๊สเซ็นเซอร์ ซึ่งโครงสร้างของวัสดุที่นำมาประดิษฐ์แก๊สเซ็นเซอร์สามารถแบ่งได้เป็น โครงสร้างแบบฟิล์มบาง (thin film) โครงสร้างแบบเส้นลวดนาโน (nanowire) และโครงสร้างแบบเส้นใยนาโน (nanofiber) ดังแสดงในรูปที่ 2.6



รูปที่ 2.6 แสดงโครงสร้างที่แตกต่างของวัสดุที่ใช้เป็นแก๊สเซ็นเซอร์ a) फिल्मบางแบบอนุภาคนาโน (nano particle thin film) b) เส้นลวดนาโน (nanowire) c) เส้นใยนาโน (nanofiber) (Kim and Avner, 2011)

รูปที่ 2.6 (a) แสดงให้เห็นว่าเมื่อโครงสร้างของแก๊สเซ็นเซอร์อยู่ในลักษณะฟิล์มบาง อนุภาคของวัสดุมีการจัดเรียงตัวอย่างหนาแน่น มีช่องว่างระหว่างอนุภาคน้อย โมเลกุลของแก๊สสามารถแพร่ไปได้ในระยะทางที่จำกัด ทำให้โมเลกุลของแก๊สสามารถทำปฏิกิริยาได้เฉพาะบริเวณผิวชั้นนอกของฟิล์มบางอนุภาคนาโนเท่านั้น ส่งผลให้สัญญาณในการตรวจวัดแก๊สของเซ็นเซอร์ประเภทนี้มีค่าไม่สูงมากนัก

รูปที่ 2.6 (b) แสดงให้เห็นว่าเมื่อโครงสร้างของแก๊สเซ็นเซอร์อยู่ในลักษณะเส้นลวดนาโน ซึ่งมีลักษณะเป็นผลึกเดี่ยวมีช่องว่างระหว่างเส้นลวดสูง โมเลกุลสามารถแพร่เข้าไปข้างในพื้นผิวภายในของวัสดุได้อย่างทั่วถึง ส่งผลให้สัญญาณในการตรวจวัดแก๊สของเซ็นเซอร์ประเภทนี้มีค่าสูงขึ้น

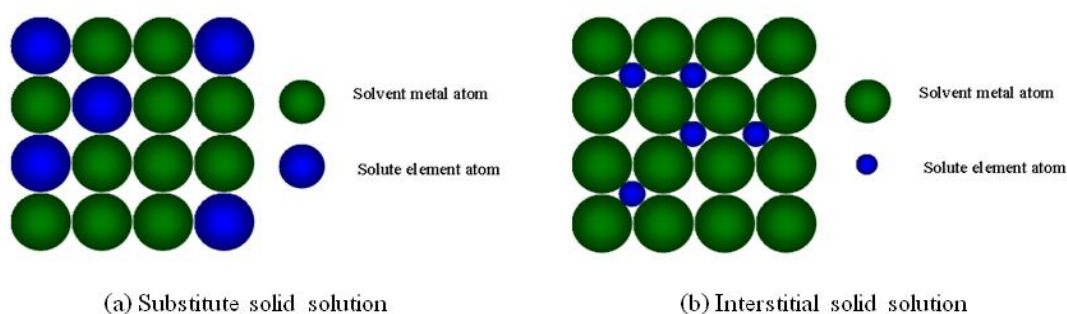
รูปที่ 2.6 (c) แสดงให้เห็นว่าเมื่อโครงสร้างของแก๊สเซ็นเซอร์อยู่ในลักษณะเส้นใยนาโนที่ประกอบไปด้วยอนุภาคนาโนขนาดเล็กจัดเรียงตัวกันแบบเส้นใย มีช่องว่างระหว่างเส้นใยสูง โมเลกุลสามารถแพร่เข้าไปข้างในพื้นผิวภายในของวัสดุได้อย่างทั่วถึง เนื่องจากเส้นใยนาโนมีพื้นที่ผิวต่อปริมาตรที่สูงมาก ทำให้โมเลกุลแก๊สมีพื้นที่ในการทำปฏิกิริยามาก ส่งผลให้สัญญาณในการตรวจวัดแก๊สของเซ็นเซอร์ประเภทนี้มีค่าสูงกว่าสองโครงสร้างที่กล่าวมา

4. การปรับปรุงประสิทธิภาพของแก๊สเซ็นเซอร์โดยการเจือสาร

การเจือสาร (Doping) คือ กระบวนการที่ทำการเติมสารโด๊ป (dopant) ลงไปในสารกึ่งตัวนำบริสุทธิ์ และเรียกสารกึ่งตัวนำบริสุทธิ์ที่ผ่านกระบวนการเจือแล้วว่า สารกึ่งตัวนำเจือปน (Extrinsic semiconductor) การเจือสารในวัสดุแบ่งเป็น 2 ลักษณะดังนี้

4.1 การเจือแบบสารละลายแข็ง

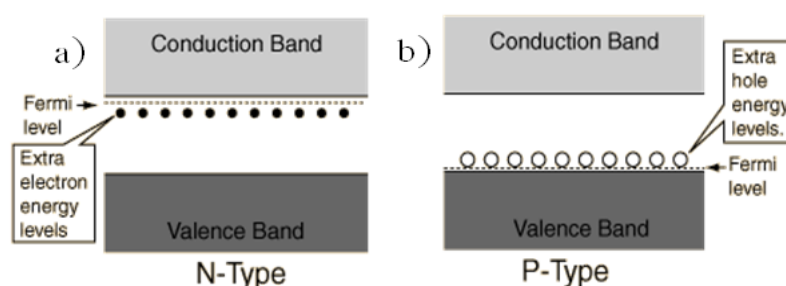
มานพ ตันตระกูล (2549) ได้เสนอผลของขนาดอะตอมและไอออนต่อการเจือในสารละลายของแข็ง พบว่าการเจือแบบการแทนที่ (Substitute solid solution) อะตอมของสารเจือจะเข้าไปอยู่ในแลตทิซโดยการเข้าแทนที่อะตอมในโครงสร้างผลึกของสารกึ่งตัวนำ โดยอะตอมของสารเจือและอะตอมในโครงสร้างจะมาแทนที่ซึ่งกันและกันได้ จะต้องมีความคล้ายคลึงกัน คือ โครงสร้างผลึกของธาตุทั้งสองจะต้องเหมือนกัน, รัศมีอะตอมของธาตุทั้งสองมีขนาดต่างกันไม่เกิน 14% และมีค่าอิเล็กโตรเนกาติวิตี (Electronegativity) ต่างกันน้อย ซึ่งค่ารัศมีอะตอมและค่าแรงดันไฟฟ้าทางเคมีใกล้เคียงกันเท่าใด จะทำให้เกิดการแทนที่อะตอมซึ่งกันและกันได้ดียิ่งขึ้น ซึ่งโครงสร้างผลึกของการเจือแบบนี้จะไม่มีการเปลี่ยนแปลง แต่อาจจะเกิดการเสียรูปไปบ้างตามขนาดอะตอมที่แตกต่างกัน ดังแสดงในรูป 2.7 (a) และการเจือแบบแทรกที่ (Interstitial solid solution) อะตอมของสารเจือจะเข้าไปแทรกตัวอยู่ในช่องว่างระหว่างอะตอมของสารกึ่งตัวนำ โดยอะตอมหรือไอออนของสารเจือจะต้องมีขนาดเล็กพอที่จะสามารถเข้าไปแทรกอยู่ในช่องว่างได้ การเจือแบบนี้จะทำให้บริเวณของโครงสร้างที่ถูกแทรกที่เกิดการบิดเบี้ยวขึ้น การเจือสารแบบนี้จึงสามารถเจือได้ในปริมาณที่น้อย ดังแสดงในรูป 2.7 (b)



รูปที่ 2.7 แสดงประเภทของการเจือแบบสารละลายแข็ง a) การเจือแบบการแทนที่
b) การเจือแบบแทรกที่

การเจือประเภทนี้ทำให้โครงสร้างทางอิเล็กทรอนิกส์ของวัสดุเปลี่ยนไปดังนี้ สารเจือจะทำหน้าที่เป็นผู้ให้หรือผู้รับอิเล็กตรอน บ่งออกเป็น สารกึ่งตัวนำชนิดเอ็น (N-type semiconductor) คือเมื่อทำการเจือสารผู้ให้ (Donor) ซึ่งก็คือธาตุที่มีวาเลนซ์อิเล็กตรอนมากกว่า ลงไปในสารกึ่งตัวนำจะทำให้เกิดอิเล็กตรอนอิสระอยู่ที่บริเวณส่วนบนของแถบช่องว่าง ทำให้

อิเล็กตรอนดังกล่าวถูกกระตุ้นให้ขึ้นไปสู่แถบการนำไฟฟ้าได้ง่าย ดังนั้นการนำไฟฟ้าจึงเกิดจากการเคลื่อนที่ของประจุลบ ดังแสดงในรูป 2.8 a) และสารกึ่งตัวนำชนิดพี (P-type semiconductor) คือ เมื่อทำการเจือสารผู้รับ (Acceptor) หรือธาตุที่มีเวเลนซ์อิเล็กตรอนน้อยกว่าลงไปในการกึ่งตัวนำจะทำให้เกิดโฮลที่บริเวณส่วนล่างของแถบช่องว่างใกล้กับแถบเวเลนซ์และทำให้อิเล็กตรอนที่อยู่ในแถบเวเลนซ์ถูกกระตุ้นให้ขึ้นไปยังโฮลที่เกิดจากสารเจือ ทำให้มีโฮลเกิดขึ้นที่แถบเวเลนซ์และมีการเคลื่อนที่ของโฮลในแถบเวเลนซ์ ดังนั้นการนำไฟฟ้าจึงเกิดจากการเคลื่อนที่ของโฮล ดังแสดงในรูป 2.8 b)



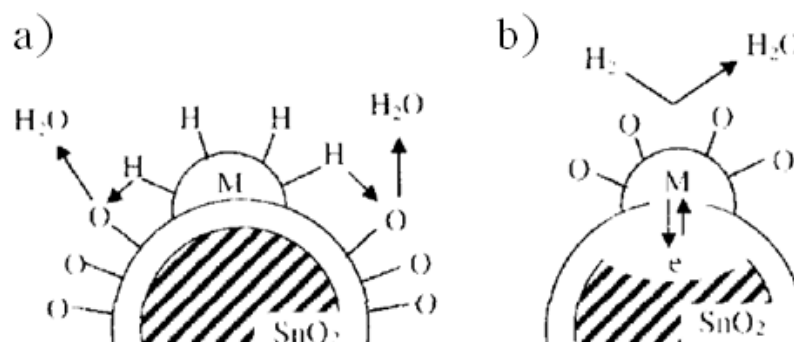
รูปที่ 2.8 แสดงแถบพลังงาน a) สารกึ่งตัวนำชนิดเอ็น b) สารกึ่งตัวนำชนิดพี

4.2 การเจือพื้นผิว (Surface doping)

การเจือพื้นผิว คือการเจือสารหรือเติมสารที่มีขนาดอะตอมหรือรัศมีไอออนมากกว่าขนาดอะตอมของสารกึ่งตัวนำโลหะออกไซด์ที่เราต้องการปรับปรุงสมบัติ ลงไปในสารกึ่งตัวนำโลหะออกไซด์ โดยส่วนใหญ่จะนิยมเติมสารจำพวกโลหะมีตระกูล (Pd, Pt, Au, Ag) และโลหะทรานซิชัน (Fe, Co, Cu และอื่นๆ) อะตอมของสารเจือจะไม่สามารถแทรกเข้าไปอยู่ในโครงสร้างของสารกึ่งตัวนำโลหะออกไซด์ได้ จึงรวมตัวกันอยู่ที่บริเวณผิวของวัสดุ

ผลของการทำ surface doping จะส่งผลต่อสมบัติของวัสดุโดยแบ่งเป็น 2 กลไก คือ

1. กลไกทางด้านเคมี คือ การเกิดปฏิกิริยาของตัวเร่งปฏิกิริยาที่บริเวณพื้นผิว โดยสารเจือจะทำหน้าที่เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาระหว่างโมเลกุลของแก๊สเป้าหมายและโมเลกุลออกซิเจนไอออนที่ผิวของวัสดุโลหะออกไซด์ ดังแสดงในรูป 2.9 a) และ
2. กลไกทางด้านไฟฟ้า โดยสารเจือจะทำหน้าที่เป็นตัวรับอิเล็กตรอน ซึ่งส่งผลให้ชั้นพร่องพาหะ (depletion region) ที่บริเวณรอยต่อระหว่างอนุภาคของสารเจือและอนุภาคของโลหะออกไซด์กว้างมากขึ้น ช่องการนำไฟฟ้ามีขนาดลดลง ดังแสดงในรูป 2.9 b) ซึ่งทั้งสองกรณีล้วนส่งผลในการเพิ่มประสิทธิภาพการตรวจจับแก๊สของวัสดุ

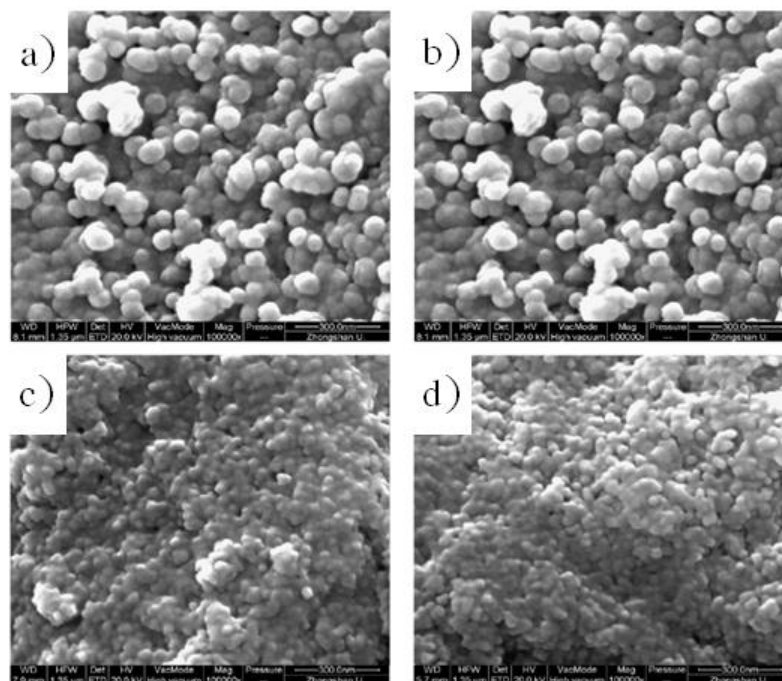


รูปที่ 2.9 ผลของการเจือสารในโลหะออกไซด์แก๊สเซ็นเซอร์ a) ทางด้านเคมี b) ทางด้านไฟฟ้า
(Bochenkov and Sergeev, 2005)

5. การทบทวนวรรณกรรมที่เกี่ยวข้องกับการเจือสารในเซ็นเซอร์สารกึ่งตัวนำโลหะออกไซด์

การเจือโครงสร้างโลหะออกไซด์เป็นหนึ่งในวิธีการที่ได้รับความนิยมเพื่อใช้ในการแก้ปัญหา ที่เกี่ยวข้องกับการปรับปรุงความไวในการตอบสนองและความเสถียรของเซ็นเซอร์ (Xu et al., 1992; Zhang and Liu, 2000; Korotcenkov, 2005; Smatko et al., 2010) ซึ่งเป็นที่ยอมรับกันว่าการเติมสารเจือในโลหะออกไซด์นั้น สามารถลดขนาดของเกรนและปรับปรุงความไวในการตอบสนองของเซ็นเซอร์และการป้องกันการโตของเกรนเนื่องจากความร้อน โดยมีงานวิจัยที่เกี่ยวข้องกับการเจือสารในเซ็นเซอร์สารกึ่งตัวนำโลหะออกไซด์ ดังนี้

Luo et al. (2007) ได้ทำการผลิตฟิล์มบางอนุภาคนาโน WO_3 ด้วยวิธีโซลเจลทั้งหมด 4 ตัวอย่าง ซึ่งแต่ละตัวอย่างเจือด้วยซีเรียออกไซด์ที่ความเข้มข้น 0 at.%, 1 at.%, 5 at.% และ 10 at.% ตามลำดับ สำหรับตรวจวัดสารอินทรีย์ระเหยง่าย (Volatile Organic Compound) และนำไปเผา calcinations ที่อุณหภูมิ 700°C เป็นเวลา 2 ชั่วโมง หลังจากนั้นได้นำไปศึกษาขนาดอนุภาคของฟิล์มบางนาโน WO_3 ด้วยเทคนิค SEM เพื่อทำการตรวจวัดขนาด ดังแสดงในรูปที่ 2.10

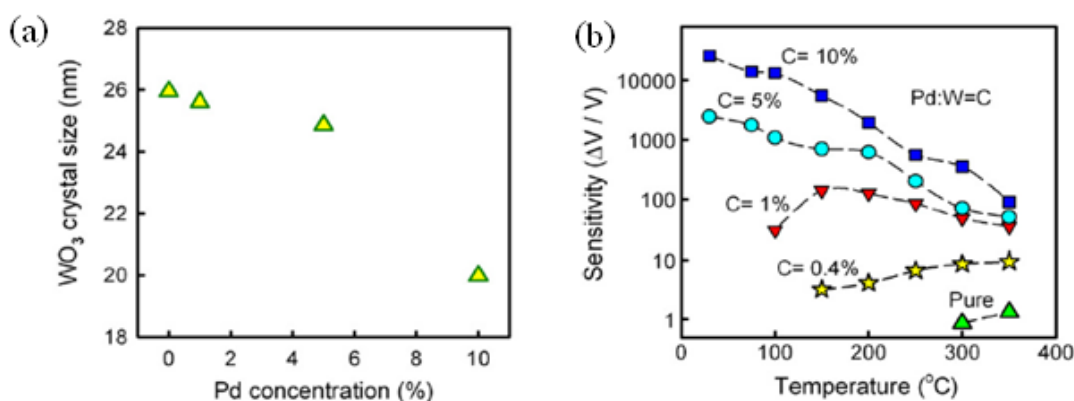


รูปที่ 2.10 ภาพ SEM ของอนุภาค WO_3 เจือด้วย CeO_2 ที่ความเข้มข้น รูป a) 0 at.% รูป b) 1 at.% รูป c) 5 at.% และรูป d) 10 at.% (Luo et al., 2007)

การศึกษาพบว่าขนาดอนุภาคของตัวอย่างที่ 1, 2, 3 และ 4 มีขนาดโดยเฉลี่ย เท่ากับ 70 nm, 50 nm, 25 nm และ 20 nm ตามลำดับ สรุปได้ว่าขนาดของอนุภาคนาโนมีแนวโน้มลดลงเมื่อความเข้มข้นของสารเจือ CeO_2 เพิ่มขึ้น ซึ่งเห็นได้ชัดว่าสารเจือ CeO_2 ยับยั้งการโตขึ้นของอนุภาค WO_3 เนื่องจากไอออนของซีเรียม (Ce^{4+} , 97 pm) มีขนาดใหญ่กว่าไอออนของทังสเตน (W^{6+} , 58 pm) มาก ดังนั้นไอออนของซีเรียมไม่สามารถแทรกเข้าไปในโครงสร้างผลึกได้จึงจับตัวกันอยู่ที่ขอบเกรนของทังสเตนออกไซด์ระหว่างกระบวนการเผา ทำให้พลังงานกระตุ้นสูงขึ้นขอบเกรนจะถูกตรึงตามหลักทฤษฎีความสัมพันธ์การโตกับเวลาของวัสดุเซรามิกส้อออกไซด์ทำให้เกรนมีขนาดเล็ก เมื่อนักวิจัยได้ฟิล์มนำไปตรวจวัดสารอินทรีย์ระเหยง่าย ประกอบด้วย ไซลีน, โทลูอิน, อะซีโตน, เบนซีน และเอทานอล ที่ความเข้มข้นของแก๊ส 50 ppm อุณหภูมิการทำงานของเซ็นเซอร์เท่ากับ 230°C พบว่าแก๊สเซ็นเซอร์ที่มี $\text{Ce:WO}_3 = 5 \text{ at.}\%$ มีความไวในการตอบสนองต่อไซลีนและโทลูอินสูง ส่วนแก๊สเซ็นเซอร์ที่มี $\text{Ce:WO}_3 = 1 \text{ at.}\%$ มีความไวในการตอบสนองต่ออะซีโตนมากที่สุด และพบว่าแก๊สเซ็นเซอร์ทุกตัวมีความไวในการตอบสนองต่อเบนซีนต่ำ ในขณะที่การเจือ CeO_2 ไม่ได้ช่วยปรับปรุงความไวในการตอบสนองแก๊สเอทานอล

Fardindoost et al. (2009) ได้ทำการผลิตฟิล์มบางอนุภาคนาโน WO_3 ด้วยวิธีโซลเจล ซึ่งเจือด้วย Pd ที่ความเข้มข้นต่างๆ สำหรับตรวจวัดแก๊สไฮโดรเจน และนำไปเผา calcinations

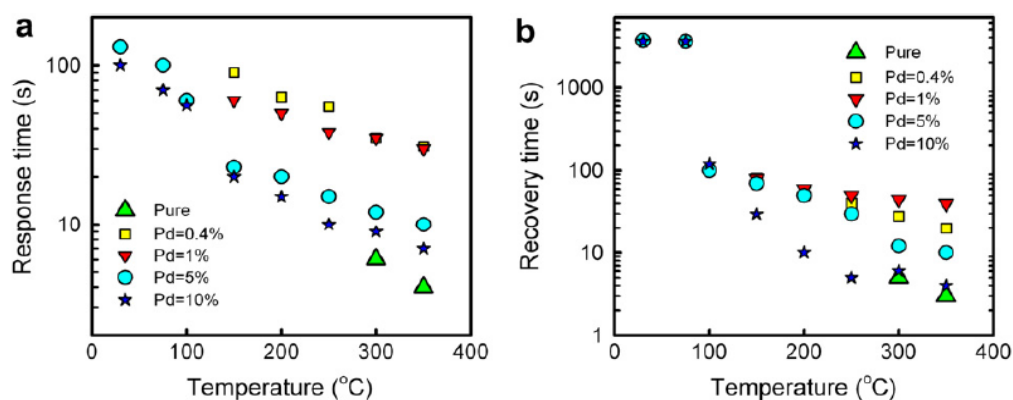
ที่อุณหภูมิ 500°C เป็นเวลา 1 ชั่วโมง และศึกษาการเกิดผลึกและขนาดอนุภาคของฟิล์มบางอนุภาคนาโนด้วยเทคนิค XRD เมื่อทำการตรวจวัดขนาดพบว่าทังสเตนบริสุทธิ์ (Pd:W 0%) มีขนาดของอนุภาคนาโนเท่ากับ 26 นาโนเมตร และที่ความเข้มข้นของ Pd 10% มีขนาดของอนุภาคนาโนเท่ากับ 20 นาโนเมตร ตามลำดับ ดังแสดงในรูปที่ 2.11 a) สรุปได้ว่าเมื่อความเข้มข้นของสารเจือ Pd มากขึ้นจะส่งผลให้ขนาดอนุภาคมีขนาดเล็กลง เนื่องจากรัศมีไอออนของพลาเดียม (Pd^{2+} , 86 pm) มีค่ามากกว่ารัศมีไอออนของทังสเตน (W^{6+} , 58 pm) เช่นเดียวกับงานวิจัยของ Luo et al. (2007) ไอออนของพลาเดียมไม่สามารถเข้าไปในโครงสร้างผลึกได้ จึงรวมตัวกันอยู่บริเวณขอบเกรนของทังสเตนออกไซด์และป้องกันการโตของเกรนทังสเตนในระหว่างการเผา จากนั้นนักวิจัยได้นำฟิล์มไปตรวจวัดแก๊ส H_2 ที่ความเข้มข้นของแก๊ส 1300 ppm โดยในการทดลองมีการเปลี่ยนอุณหภูมิการทำงานของเซ็นเซอร์ระหว่าง 30°C ถึง 350°C ดังแสดงในรูปที่ 2.11 b) จะเห็นได้ว่าเซ็นเซอร์ที่เจือด้วย Pd:W 5 % และ Pd:W 10% มีค่าความไวในการตรวจวัดสูงถึง 25000 ที่อุณหภูมิห้อง (ค่าความไวในการตรวจวัดหาได้จากค่าแรงดันไฟฟ้าขณะตรวจวัดแก๊สลบค่าแรงดันไฟฟ้าในอากาศ หาค่าด้วยค่าแรงดันไฟฟ้าในอากาศ) ในขณะที่เซ็นเซอร์ที่ไม่ได้เจือด้วย Pd มีความไวในการตรวจวัดน้อยและยังต้องใช้อุณหภูมิสูงถึง 300°C เซ็นเซอร์ถึงจะเริ่มทำงาน และสรุปได้ว่าเมื่อความเข้มข้นของ Pd มากขึ้นจะส่งผลให้ค่าความไวในการตรวจวัดแก๊สสูงขึ้นเนื่องจากเกรนมีขนาดเล็กลงในขณะที่ชั้นพร่องพาหะยังมีขนาดเท่าเดิม ทำให้ค่าการนำไฟฟ้าต่ำ และค่าความต้านทานไฟฟ้าสูงขึ้น



รูปที่ 2.11 a) ขนาดอนุภาคโดยเฉลี่ยที่ความเข้มข้นของพลาเดียมเจือทังสเตน (Pd:W) เท่ากับ 0, 1, 5 และ 10 เปอร์เซ็นต์ตามลำดับ b) ความไวในการตรวจวัดแก๊ส H_2 ที่ความเข้มข้นของแก๊ส 1300 ppm (Fardindoost et al., 2009)

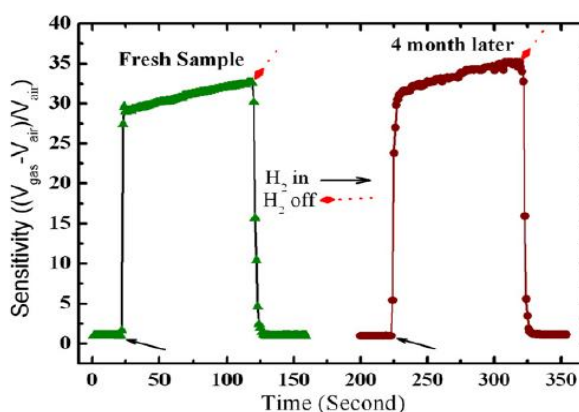
จากนั้นนักวิจัยได้ทดสอบการตอบสนองและการคืนตัวของเซ็นเซอร์ที่ความเข้มข้นของแก๊ส H_2 1300 ppm โดยมีการเปลี่ยนอุณหภูมิการทำงานของเซ็นเซอร์ระหว่าง 30°C ถึง 350°C

ดังแสดงในรูปที่ 2.12 ซึ่งพบว่าฟิล์ม WO_3 บริสุทธิ์มีจะม็อุณหภูมิการตอบสนองและการคืนตัวที่อุณหภูมิสูง คือ 300°C และ 350°C ตามลำดับ แต่เมื่อเพิ่มความเข้มข้นของ Pd ในฟิล์ม ทั้งเวลาในการตอบสนองและเวลาในการคืนตัวจะลดลง ส่งผลให้อุณหภูมิในการทำงานของเซ็นเซอร์ลดลงเหลือประมาณ 100°C



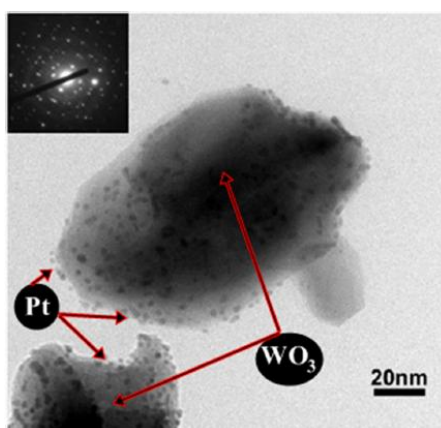
รูปที่ 2.12 เวลาในการตอบสนอง a) และเวลาในการคืนตัว b) ที่ความเข้มข้นของแก๊สไฮโดรเจน 1300 ppm (Fardindoost et al., 2009)

นักวิจัยยังได้นำฟิล์มทั้งสแตนออกไซด์ที่เจือด้วยพาลาเดียมเข้มข้น 0.4% ไปทดสอบความเสถียรของเซ็นเซอร์ หลังจากเก็บไว้ในอากาศ 4 เดือน การทดลองพบว่า การตอบสนองของเซ็นเซอร์ทั้งสองมีความคล้ายคลึงกัน ซึ่งแสดงถึงเสถียรภาพที่ดีของเซ็นเซอร์ที่ผลิตขึ้น ดังแสดงในรูปที่ 2.13



รูปที่ 2.13 ความไวในการตอบสนองของฟิล์ม WO_3 เจือด้วย Pd 0.4% เมื่อทำการทดลองในช่วงเวลาที่ต่างกัน (Fardindoost et al., 2009)

Samerjai et al. (2014) ได้ทำการผลิตฟิล์มอนุภาคนาโนทังสเตนออกไซด์ และฟิล์มอนุภาคนาโนทังสเตนออกไซด์ที่ทำการเจือปนด้วยแพลทินัมความเข้มข้น 0.25 wt%, 0.5 wt% และ 1 wt% ทำการเผาอนุภาคนาโนที่ผลิตได้ที่อุณหภูมิ 400°C เป็นเวลา 2 ชั่วโมง และทำการวิเคราะห์พื้นที่ผิวโดยเทคนิค BET พบว่าขนาดอนุภาคของทังสเตน (d_{BET}) ในฟิล์มที่ไม่ได้เจือปนด้วยแพลทินัมเท่ากับ 84.3 นาโนเมตร และฟิล์มที่เจือปนด้วยแพลทินัมเท่ากับ 67.8–56.3 นาโนเมตร ตามลำดับ จากนั้น พวกเขาได้ทำการทดสอบเซ็นเซอร์ที่ผลิตได้กับแก๊สไฮโดรเจน ที่ความเข้มข้น 1 เปอร์เซ็นต์โดยปริมาตร และใช้อุณหภูมิการทำงานของเซ็นเซอร์ 200°C – 350°C พบว่าเซ็นเซอร์ที่ทำการเจือปนด้วยแพลทินัม 1% โดยน้ำหนัก มีค่าความต้านทานเปลี่ยนแปลงมากที่สุด ส่งผลให้มีความไวในการตอบสนองสูงที่สุด เนื่องจากมีปริมาณสารเจือปนแพลทินัมกระจายตัวอยู่มากที่สุด ดังแสดงในรูปที่ 2.14 แพลทินัมที่บริเวณผิวจะทำหน้าที่เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาและเพิ่มพื้นที่ชั้นพร่องพาหะบริเวณรอยต่อระหว่างอนุภาคของสารเจือและอนุภาคของโลหะออกไซด์กว้างมากขึ้น เมื่อแก๊สมาทำปฏิกิริยา อิเล็กตรอนที่ถูกออกซิเจนดูดซับในตอนแรกจะถูกปลดปล่อยกลับเข้ามาภายในเกรน ส่งผลให้ชั้นพร่องพาหะมีพื้นที่ลดลง ทำให้เกิดการเปลี่ยนแปลงความต้านทานภายในเกรน



รูปที่ 2.14 ภาพขยายกำลังสูง (HRTEM) และรูปแบบการเลี้ยวเบนอิเล็กตรอน (SAED) ของฟิล์มอนุภาคนาโนทังสเตนออกไซด์เจือปนด้วยแพลทินัม 1 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนัก (Samerjai et al., 2014)

Sriyudthsak (1995) ทำการเตรียมผงทังสเตนออกไซด์ โดยวิธีตกตะกอนสารแอมโมเนียมทังสเตต พาราเพนตะไฮเดรต $((\text{NH}_4)_{10}\text{W}_{12}\text{O}_{41} \cdot 5\text{H}_2\text{O})$ ด้วยกรดไนตริก (HNO_3) และปรับปรุงคุณสมบัติโดยการเติม Au ปริมาณเล็กน้อยลงไปในโครงสร้างของวัสดุ แล้วทำการขึ้นรูปห้วัดแบบเซรามิก พบว่าห้วัดแก๊สที่ประดิษฐ์ขึ้นจะมีการตอบสนองที่ดีต่อแก๊ส SO_2

Tamaki et al. (1994) ได้ทำการทดสอบประสิทธิภาพของแก๊สเซ็นเซอร์โดยนำแผ่นฟิล์มบางทังสเตนออกไซด์ (WO_3) ที่มีขนาดของอนุภาคอยู่ในระดับนาโนเมตรมาตรวจจับแก๊สไนโตรเจนมอนอกไซด์ (NO) ที่ 200 ppm โดยวัดค่าความไวของเซ็นเซอร์ที่ขนาดอนุภาคต่างๆ พบว่า ขนาดของอนุภาคทังสเตนออกไซด์ ส่งผลต่อค่าความไวในการตรวจจับแก๊ส โดยอนุภาคที่มีขนาดเล็กจะมีค่าความไวในการตรวจจับแก๊สสูงเนื่องจาก เมื่อทำการตรวจจับแก๊ส บริเวณปลดพาหะ (depletion region, L) ของเกรนขนาดเล็กจะเกิดการเปลี่ยนแปลงมากกว่าเมื่อเทียบกับของเกรนขนาดใหญ่ ส่งผลให้การเปลี่ยนแปลงค่าความต้านทานมีค่ามากกว่า วัสดุเซ็นเซอร์ที่มีเกรนขนาดเล็กจึงมีความไวในการตรวจจับแก๊สสูงกว่าวัสดุเซ็นเซอร์ที่มีเกรนขนาดใหญ่

Wang et al. (1997) ได้ผลิตฟิล์มอนุภาคนาโนทังสเตนออกไซด์แก๊สเซ็นเซอร์ และฟิล์มอนุภาคนาโนทังสเตนออกไซด์ที่ทำการเจือสารซิลิกอนไดออกไซด์ 5%, 10% และ 20% ทำการเผาอนุภาคนาโนที่ผลิตได้ที่อุณหภูมิ 550°C เป็นเวลา 1 ชั่วโมง จากการตรวจสอบด้วยเทคนิค XRD พบว่า ฟิล์มอนุภาคนาโนมีโครงสร้างผลึกแบบโมโนคลีนิก และมีขนาดเกรนโดยเฉลี่ยอยู่ที่ 34.8 นาโนเมตร, 20.9 นาโนเมตร, 20.2 นาโนเมตร และ 14.9 นาโนเมตร ตามลำดับ จากนั้นพวกเขาได้ทำการทดสอบเซ็นเซอร์ที่ผลิตได้กับแก๊สไนโตรเจนไดออกไซด์ ความเข้มข้น 0.4 ppm ที่อุณหภูมิการทำงานของเซ็นเซอร์ 350°C พบว่า เซ็นเซอร์ที่ทำการเจือซิลิกอนไดออกไซด์ 20% มีค่าความไวในการตรวจวัดแก๊สสูงที่สุด คือมีค่าเท่ากับ 11.2 และเวลาในการตอบสนองและคืนสภาพของเซ็นเซอร์มีค่าเท่ากับ 300 วินาที และ 660 วินาที ตามลำดับนอกจากนั้นยังพบว่า ความเข้มข้นในการเจือสารซิลิกอนที่สูงขึ้น จะส่งผลให้อนุภาคของทังสเตนออกไซด์มีขนาดลดลง และส่งผลให้ค่าในการตรวจวัดแก๊สสูงขึ้น แต่เวลาในการตอบสนองและคืนสภาพของเซ็นเซอร์มีค่าไม่แตกต่างกันมากนัก

Noh et al. (2002) ได้ทำการผลิตฟิล์มทังสเตนออกไซด์เจือด้วย NiO โดยทำการขึ้นรูปด้วยวิธีพิมพ์สกรีน ซึ่งจากการศึกษาพบว่าโครงสร้างทางจุลภาคและคุณสมบัติทางไฟฟ้าของแผ่นฟิล์มจะขึ้นกับ ปริมาณของ NiO , ความต้านย่อยของออกซิเจน ความเข้มข้นของแก๊ส NO_2 และอุณหภูมิ นอกจากนี้ยังพบว่าการเติม NiO จะทำหน้าที่หน่วงการโตของเกรน ค่าความนำไฟฟ้าของฟิล์มทังสเตนออกไซด์บริสุทธิ์จะมีค่าสูงที่ความต้านย่อยของออกซิเจนมีค่าต่ำๆ ค่าความนำไฟฟ้าและค่าความไวของฟิล์มทังสเตนออกไซด์เจือด้วย NiO ในอากาศจะมีค่าสูงสุดที่ 1.0 mol% NiO

Chen and Tsang (2003) ทำการประดิษฐ์แก๊สเซ็นเซอร์ในรูปแบบฟิล์มบาง พบว่าแก๊สเซ็นเซอร์ที่ประดิษฐ์จากสารทังสเตนออกไซด์เพียงอย่างเดียวมีประสิทธิภาพการตอบสนองต่อแก๊สไนโตรเจนออกไซด์ความเข้มข้น 40 ppm ได้ดีที่สุดในที่อุณหภูมิ 300°C มีค่าความไวในการตรวจวัดแก๊สเท่ากับ 7.1 (โดยวัดจากค่าความต้านทานในแก๊สไนโตรเจนออกไซด์หารความต้านทานในอากาศ) แต่แก๊สเซ็นเซอร์ที่ประดิษฐ์จากสารทังสเตนออกไซด์เจือด้วยเงินมีความไวใน

การตรวจวัดแก๊ส เท่ากับ 21.5 ซึ่งเห็นได้ว่าการเจือเงินลงในทั้งสแตนออกไซด์นั้น ทำให้แก๊ส เซ็นเซอร์มีประสิทธิภาพเพิ่มขึ้นอย่างเห็นได้ชัด

Shieh et al. (2002) ได้ทำการผลิตหัววัดแก๊สแบบฟิล์มบางที่เตรียมจาก WO_3 และ W-Ti-O ที่มีโครงสร้างผลึกแบบโมโนคลินิก โดยวิธี โซล-เจล พบว่าเมื่อเติม ไททาเนียม (Ti) ลงไปในวัสดุที่ใช้ประดิษฐ์หัววัดแก๊สจะทำให้วัสดุที่ได้มีขนาดอนุภาคอยู่ระหว่าง 17.9 – 33.8 nm และสามารถเพิ่มความไวในการตรวจวัดแก๊ส NO_2

Kukkola et al. (2013) ได้ทำการผลิตลวดนาโนทั้งสแตนออกไซด์, ลวดนาโนทั้งสแตนออกไซด์ที่เจือด้วยพลาเดียม และลวดนาโนทั้งสแตนออกไซด์ที่เจือด้วยแพลทินัมด้วยวิธีไฮโดรเทอร์มอล และทำการเผาที่อุณหภูมิ $300^\circ C$ เป็นเวลา 2 ชั่วโมง สำหรับตรวจวัดแก๊สไฮโดรเจนที่ความเข้มข้น 1000 ppm พบว่าเซ็นเซอร์สามารถทำงานได้ที่อุณหภูมิห้อง ($30^\circ C$) และเซ็นเซอร์ที่เจือด้วยพลาเดียมและแพลทินัมมีความไวในการตรวจวัดสูงกว่าเซ็นเซอร์ทั้งสแตนออกไซด์ที่ไม่ได้เจือ

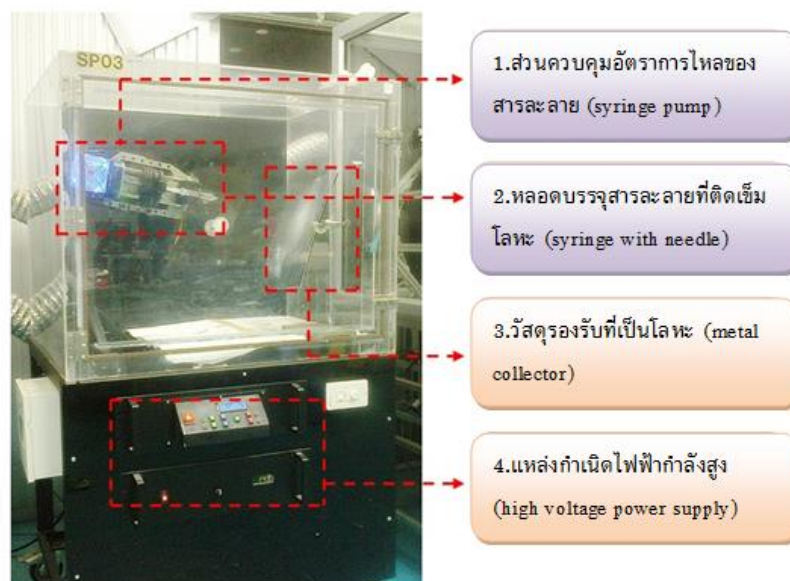
จากการทบทวนวรรณกรรมสรุปได้ว่าการเติมสารเจือในโลหะออกไซด์จะช่วยให้นาโนเกรนลดลง ส่งผลให้ความไวในการตรวจจับเพิ่มขึ้น เวลาในการตอบสนองและเวลาในการคืนตัวลดลง อุณหภูมิในการทำงานของเซ็นเซอร์ลดลง เซ็นเซอร์มีความเสถียรมากขึ้น

6. การผลิตเส้นใยนาโนด้วยเทคนิคอิเล็กโตรสปินนิง

วิธีการผลิตเส้นใยนาโนด้วยเทคนิคอิเล็กโตรสปินนิงหรือการปั่นเส้นใยนาโนด้วยไฟฟ้า สถิตเป็นวิธีผลิตเส้นใยนาโนที่ได้รับความนิยมและใช้กันอย่างแพร่หลายในปัจจุบัน เพราะเป็นวิธีที่ไม่ยุ่งยาก มีค่าใช้จ่ายน้อยใช้งานได้สะดวก และสามารถนำมาประยุกต์ใช้ผลิตเส้นใยที่มีขนาดเส้นผ่านศูนย์กลางน้อยกว่า 3 นาโนเมตร ถึงมากกว่า 1,000 นาโนเมตร

6.1 ส่วนประกอบของระบบอิเล็กโตรสปินนิง

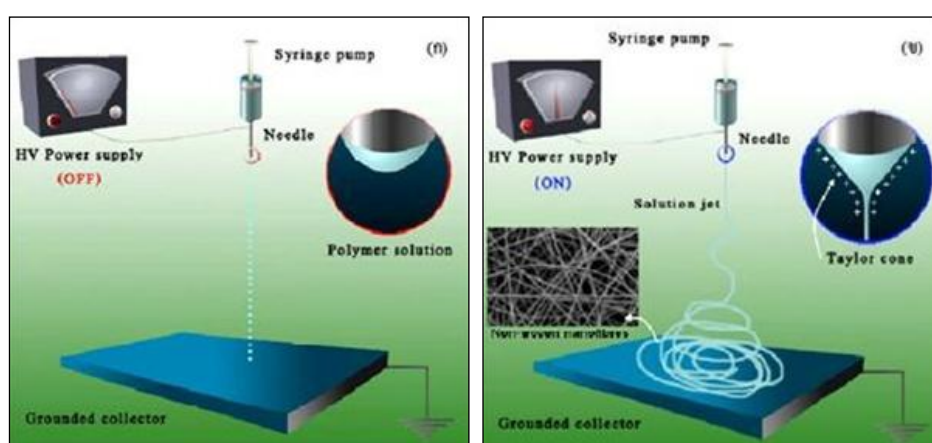
ส่วนประกอบที่สำคัญของระบบอิเล็กโตรสปินนิง สามารถแบ่งได้เป็น 4 ส่วนหลัก คือ ส่วนควบคุมอัตราการไหลของสารละลาย (syringe pump), หลอดบรรจุสารละลายที่ติดเข็มโลหะ (syringe with needle), วัสดุรองรับที่เป็นโลหะ (metal collector), แหล่งกำเนิดไฟฟ้ากำลังสูง (high voltage power supply) ดังแสดงในรูปที่ 2.15



รูปที่ 2.15 ตัวอย่างและส่วนประกอบของระบบอิเล็กโตรสปินนิง

6.2 หลักการทำงานของระบบอิเล็กโตรสปินนิง

เทคนิคอิเล็กโตรสปินนิงเป็นการผลิตเส้นใยนาโนโดยอาศัยแรงทางไฟฟ้าที่เกิดจากศักย์ไฟฟ้ากำลังสูง (high voltage power supply) ในการทำให้เกิดแรงดึงของสารละลายที่บรรจุอยู่ในหลอดบรรจุสารละลายที่ติดเข็มโลหะ (syringe with needle) เพื่อให้เส้นใยตกลงบนวัสดุรองรับที่เป็นโลหะ (metal collector) ซึ่งเป็นอีกด้านหนึ่งของขั้วไฟฟ้า ดังแสดงในรูปที่ 2.16



รูปที่ 2.16 หลักการทำงานของอิเล็กโตรสปินนิง ก) ช่วงก่อนการให้แรงดันไฟฟ้ากำลังสูง และ ข) ให้แรงดันไฟฟ้ากำลังสูงที่มีค่ามากพอแก่ระบบจนเกิดเส้นใย (วิวัฒน์ นวลสิงห์ , 2549)

จากรูปที่ 2.16 ก) เมื่อยังไม่ให้แรงดันไฟฟ้ากำลังสูงแก่ระบบอิเล็กทรอนิกส์ทรานซิสเตอร์ จะไม่พบการเกิดขึ้นของเส้นใยนาโน แต่พบว่าที่บริเวณปลายเข็มโลหะซึ่งติดอยู่กับหลอดบรรจุสารละลายมีสารละลายจำนวนหนึ่งรวมตัวกันเป็นหยดรูปร่างครึ่งทรงกลม ซึ่งเป็นผลอันเนื่องมาจากแรงตึงผิว (surface tension) แต่เมื่อให้แรงดันไฟฟ้ากำลังสูงแก่ระบบ ดังรูปที่ 2.16 ข) จะทำให้เกิดสนามไฟฟ้าครอบคลุมตรงส่วนปลายเข็มของโลหะและมีประจุเกิดขึ้นในทิศตรงกันข้ามกับแรงตึงผิว เกิดแรงผลักทางไฟฟ้าส่งผลให้รูปร่างครึ่งทรงกลมของสารละลายที่อยู่ปลายเข็มยืดออกเป็นรูปร่างทรงกรวยที่เรียกว่า กรวยเทย์เลอร์ (Taylor's cone) และเมื่อสนามไฟฟ้าที่ให้แก่ระบบมีค่าเพิ่มมากขึ้น จนกระทั่งถึงค่าวิกฤติค่าหนึ่งจะเกิดแรงผลักให้สารละลายพุ่งออกมาเป็นลำ (solution jet) ต่อมาลำของสารละลายนี้จะยืดออกจนมีขนาดเส้นผ่านศูนย์กลางเล็กลงถึงระดับนาโนเมตร แล้วตกลงบนวัสดุรองรับในลักษณะที่ไม่เกิดการถักทอ (non-woven nanofibers) หรือเป็นเพียงการวางเรียงตัวซ้อนกันเป็นชั้น ๆ ในระหว่างที่เส้นใยถูกดึงออกมาจากปลายเข็มโลหะ จะเกิดปรากฏการณ์การบิดโค้งที่ไม่มีเสถียรภาพ (bending instability) สารละลายจะถูกเหนี่ยวนำให้เกิดประจุที่ผิวของสารละลาย และด้วยสนามไฟฟ้าภายนอกที่เกิดขึ้นเนื่องจากความต่างศักย์ระหว่างปลายเข็มถึงวัสดุรองรับที่เป็นตัวนำทั้งสอง จึงส่งผลให้เกิดลำของประจุขึ้น เกิดเป็นแรงที่ไม่สมดุล (unbalance force) ทำให้สารละลายยืดออกในเส้นทางที่ซับซ้อนส่งผลให้ขนาดเส้นผ่านศูนย์กลางของเส้นใยลดลงอย่างมาก และยิ่งรอบการบิดโค้งมีจำนวนมากขึ้นจะทำให้สารละลายยืดออกเป็นเส้นที่เล็ก รวมทั้งการระเหยออกไปของตัวทำละลาย ในที่สุดเกิดเส้นใยที่มีขนาดเส้นผ่านศูนย์กลางในระดับนาโนได้

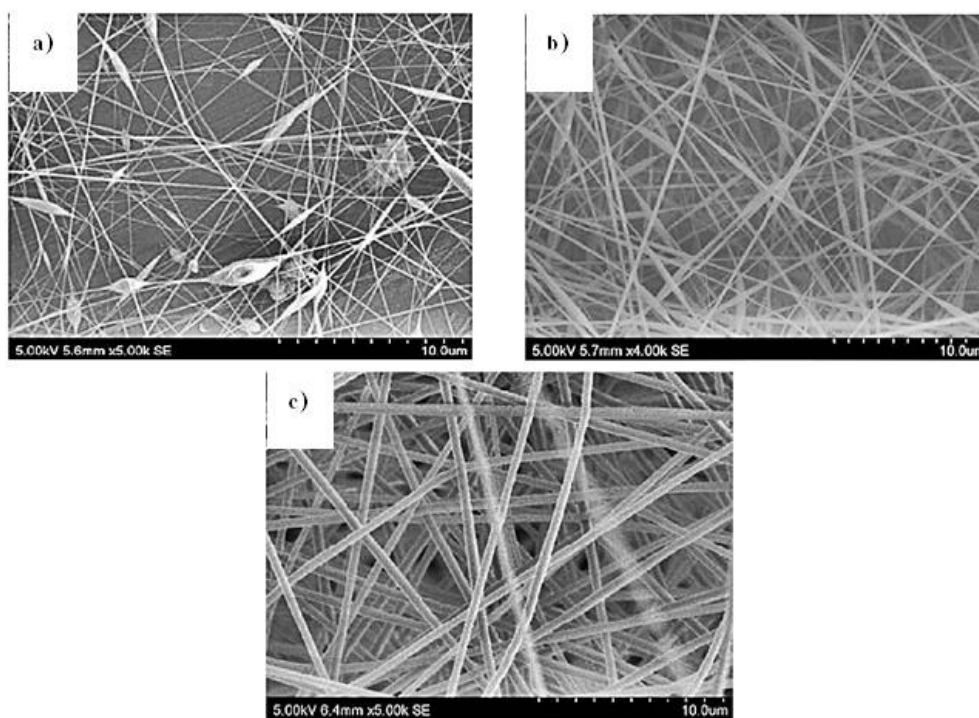
6.3 ปัจจัยที่มีผลต่อลักษณะลักษณะพื้นฐานวิทยาและขนาดเส้นผ่านศูนย์กลางของเส้นใยนาโน

ปัจจัยต่าง ๆ ที่ส่งผลต่อลักษณะและขนาดเส้นผ่านศูนย์กลางของเส้นใย ที่สังเคราะห์ได้จากกระบวนการอิเล็กทรอนิกส์ทรานซิสเตอร์ สามารถแบ่งตัวแปรที่สำคัญได้ 3 กลุ่ม คือ

6.3.1 ตัวแปรด้านสารละลาย สมบัติของสารละลายเป็นตัวแปรที่ส่งผลต่อการสังเคราะห์เส้นใยนาโนด้วยวิธีอิเล็กทรอนิกส์ทรานซิสเตอร์เป็นอย่างมาก โดยเฉพาะอย่างยิ่งขนาดและรูปร่างของเส้นใย ประกอบด้วย

6.3.1.1 มวลโมเลกุลและความหนืดของสารละลาย (Molecular weight and solution viscosity) โดยทั่วไปสารพอลิเมอร์ชนิดเดียวกันจะมีมวลโมเลกุลที่ค่าต่างๆ สามารถเลือกใช้ตามความเหมาะสม แต่มวลโมเลกุลที่แตกต่างกัน จะส่งผลต่อความหนืดของสารละลายไม่เท่ากัน พอลิเมอร์ที่มีมวลโมเลกุลมากเมื่อละลายในตัวทำละลายจะได้สารละลายที่มีความหนืดมากกว่าสารที่มีมวลโมเลกุลน้อย และถ้าสารละลายมีความหนืดน้อยโมเลกุลของตัวทำละลายที่ไม่ได้จับกับโมเลกุลของพอลิเมอร์จะมีความหนาแน่นมาก ส่งผลให้จับตัวกันเป็นก้อนทรงกลมลักษณะคล้ายเม็ดลูกปัด ที่เรียกว่า บีดส์ เนื่องจากแรงตึงผิว แต่ในกรณีที่สารละลายมีความหนืดมาก จะเกิดอันตรกิริยาระหว่างโมเลกุลของตัวทำละลายกับโมเลกุลของพอลิเมอร์มากขึ้น ส่งผลให้

สารละลายยืดออกดีขึ้นและลดอัตราการเกิดปัดสได้ แต่ถ้าสารละลายมีความหนืดมากเกินไป จะเกิดการแข็งตัวที่ปลายเข็มโลหะ และอาจทำให้เกิดการอุดตันของเข็มได้ และนอกจากนี้ความเข้มข้นของพอลิเมอร์ของสารละลายก็ส่งผลต่อความหนืดของสารละลายเช่นกัน โดยความหนืดจะมีผลต่อเส้นใยนาโนที่ผลิตได้ หากใช้สารละลายที่มีความเข้มข้นของสารพอลิเมอร์มากขึ้น จะได้เส้นใยที่มีปัดสลดลง แต่ถ้าความเข้มข้นของพอลิเมอร์มีค่ามากเกินไป จะลดปรากฏการณ์การบิดโค้งที่ไม่มีเสถียรภาพ ส่งผลให้เส้นทางการเคลื่อนที่ของสารละลายลดลง จะทำให้เส้นใยมีขนาดใหญ่ขึ้น โดยมีงานวิจัยของ Zhang et al. (2009) ได้ทำการศึกษาปัจจัยด้านความเข้มข้นของสารพอลิเมอร์ ที่มีผลต่อการเกิดปัดสบนเส้นใยนาโนที่ผลิตได้ โดยทำการทดลองผลิตเส้นใยนาโนที่เตรียมจาก PAN ละลายใน DMF ที่มีความเข้มข้นแตกต่างกัน พบว่าที่ความเข้มข้น 4 %wt (PAN 0.4 กรัม ละลายใน DMF 10 มิลลิลิตร) เส้นใยที่ผลิตได้เกิดเป็นปัดสจำนวนมาก ดังแสดงในรูปที่ 2.17 a) แต่เมื่อความเข้มข้นเป็น 6.5 %wt (PAN 0.65 กรัม ละลายใน DMF 10 มิลลิลิตร) พบว่าเส้นใยที่ผลิตได้มีปัดสลดลง ดังแสดงในรูปที่ 2.17 b) และเมื่อเพิ่มความเข้มข้นเป็น 10 %wt (PAN 1 กรัม ละลายใน DMF 10 มิลลิลิตร) พบว่าเส้นใยที่ผลิตได้มีความต่อเนื่อง ไม่เกิดปัดสบนเส้นใยแต่เส้นใยมีขนาดใหญ่ขึ้น ดังแสดงในรูปที่ 2.17 c)



รูปที่ 2.17 ภาพถ่าย SEM ของเส้นใยนาโน PAN โดยเตรียมสารละลาย ที่ความเข้มข้นแตกต่างกัน รูป a) ความเข้มข้น 4 %wt รูป b) ความเข้มข้น 6.5 %wt รูป c) ความเข้มข้น 10 %wt โดยใช้แรงดันไฟฟ้าที่ 15 kV , อัตราการไหล 4 μ l/min และระยะห่างระหว่างปลายเข็ม 19 cm เท่ากันทุกการทดลอง (Zhang et al., 2009)

6.3.1.2 แรงตึงผิวของสารละลาย (Surface tension) ในขณะที่สารละลายยืดออกเป็นเส้นใยอาจพบการเกิดบีดส์เนื่องจากผลของแรงตึงผิว ถ้าสารละลายมีความเข้มข้นมากจะทำให้แรงกระทำระหว่างโมเลกุลของพอลิเมอร์และตัวทำละลายมากขึ้น ส่งผลให้สารละลายยืดออกได้ดีขึ้นส่งผลให้ปริมาณบีดส์ลดลง การลดแรงตึงผิวของสารละลายอาจทำได้โดยการเติมตัวทำละลายที่มีค่าแรงตึงผิวต่ำ เช่น เอทานอล หรือเติมสารลดแรงตึงผิว (surfactant) ลงไป ก็จะได้เส้นใยที่เรียบสม่ำเสมอมากขึ้น

6.3.1.3 สภาพการนำไฟฟ้า (conductivity) เนื่องจากการยืดออกเป็นเส้นของสารละลายส่วนหนึ่ง เป็นผลของประจุที่ผิวของสารละลาย ดังนั้นถ้าสารละลายมีสภาพการนำไฟฟ้าที่ดีจะส่งผลให้มีประจุเพิ่มมากขึ้น ทั้งนี้การเพิ่มสภาพนำไฟฟ้าอาจทำได้โดยการเติมไอออน (ion) ลงในสารละลายซึ่งจะมีส่วนให้สารละลายยืดออกได้ดีขึ้นและช่วยลดการเกิดบีดส์ในเส้นใยอีกด้วย

6.3.1.4 ค่าไดอิเล็กตริก (dielectric constant) ค่าไดอิเล็กตริกของตัวทำละลาย มีนัยสำคัญต่อกระบวนการอิเล็กโตรสปินนิง ในแง่ที่ว่าหากสารละลายมีสมบัติทางไดอิเล็กตริกสูงจะสามารถเปลี่ยนแปลงลักษณะเส้นใยได้ เช่น ลดปริมาณการเกิดบีดส์บนเส้นใยและยังส่งผลให้เส้นใยที่ได้มีขนาดเล็กลง ดังนั้นอาจเติมตัวทำละลายที่มีค่าไดอิเล็กตริกสูง เช่น N, N-Dimethylformamide (DMF) ลงในสารละลายเพื่อเพิ่มสมบัติทางไดอิเล็กตริก นอกจากนี้ยังพบว่าถ้าไดอิเล็กตริกมีค่าสูงจะส่งผลให้การบิดโค้งที่ไม่มีเสถียรภาพเกิดเพิ่มมากขึ้น ซึ่งช่วยเพิ่มพื้นที่การเกิดเส้นใยบนวัสดุรองรับ

6.3.2 ตัวแปรในระบบ ปัจจัยที่สำคัญมากอีกกลุ่มหนึ่งในกระบวนการอิเล็กโตรสปินนิงคือ ตัวแปรของระบบที่ใช้ส่งเคราะห์เส้นใย โดยตัวแปรกลุ่มนี้ล้วนมีผลต่อลักษณะของเส้นใยแต่ส่งผลน้อยกว่าตัวแปรในกลุ่มด้านสารละลาย ประกอบด้วย

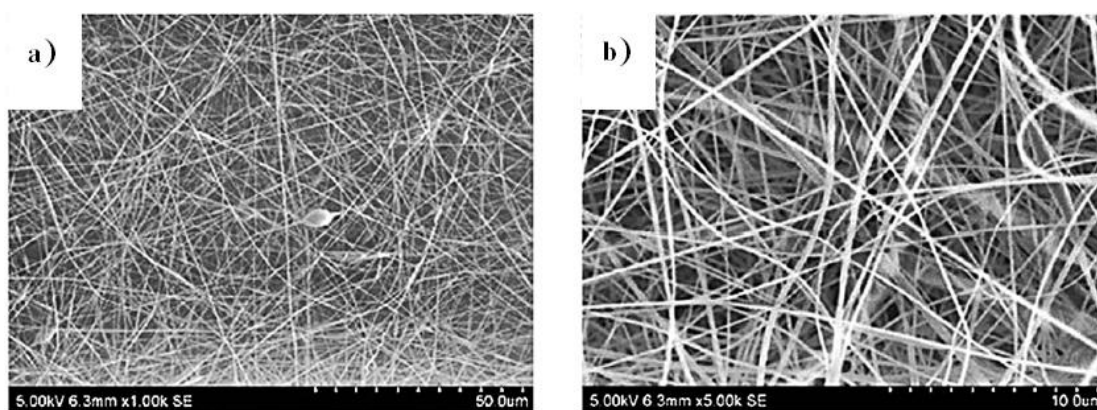
6.3.2.1 แรงดันไฟฟ้า (voltage) โดยส่วนใหญ่หากแรงดันไฟฟ้าที่ให้แก่ระบบมีค่าสูงขึ้น จะส่งผลให้ขนาดของเส้นใยนาโนเล็กลง รวมทั้งมีส่วนทำให้ตัวทำละลายระเหยได้เร็วขึ้น ทำให้ได้เส้นใยที่แห้งขึ้นอีกด้วย

6.3.2.2 ขนาดเส้นผ่านศูนย์กลางของเข็มโลหะ (diameter of needle) ถ้าขนาดเส้นผ่านศูนย์กลางของเข็มมีขนาดเล็กจะทำให้ได้เส้นใยที่มีขนาดเล็กลงด้วย เนื่องจากขนาดเส้นผ่านศูนย์กลางของเข็มลดลง ขนาดของหยดสารละลายที่อยู่ปลายเข็มจะเล็กลงด้วย ทำให้แรงตึงผิวของหยดสารละลายมากขึ้น ระยะเวลาที่เส้นใยยืดออกก่อนตกลงบนวัสดุรองรับมากขึ้น แต่อย่างไรก็ตามเข็มที่มีขนาดเล็กเกินไปอาจไม่สามารถทำให้สารละลายไหลออกมาที่ปลายเข็มได้

6.3.2.3 วัสดุรองรับ (collector) เนื่องจากกระบวนการอิเล็กโตรสปินนิงต้องอาศัยสนามไฟฟ้าระหว่างปลายเข็มกับวัสดุรองรับ ดังนั้นวัสดุรองรับควรมีสมบัติเป็นตัวนำไฟฟ้า เช่น แผ่นทองแดง

6.3.2.4 อุณหภูมิของสารละลาย (temperature) ถ้าเพิ่มอุณหภูมิของสารละลายจะส่งผลให้อัตราการระเหยมากขึ้น มีผลต่อปริมาณของโมเลกุลของพอลิเมอร์ ทำให้การเกี่ยวพันของสายโซ่พอลิเมอร์มีค่าลดลง ทำให้สารละลายมีความหนืดน้อยลงและพอลิเมอร์ละลายในตัวทำละลายได้ดีขึ้น ส่งผลให้สารละลายยืดอกได้ง่าย ทำให้เส้นใยนาโนมีขนาดเส้นผ่านศูนย์กลางเล็กลงอีกด้วย

6.3.2.5 อัตราการไหลของสารละลาย (feed rate) ถ้าอัตราการไหลของสารละลายมีค่ามากจะทำให้ขนาดเส้นผ่านศูนย์กลางของเส้นใยและขนาดของเม็ดบีดส์ใหญ่มากขึ้น เนื่องจากมีสารละลายปริมาณมากอยู่ที่ปลายเข็ม แต่ทั้งนี้การเพิ่มอัตราการไหลจะช่วยให้เส้นใยมีขนาดใหญ่ขึ้นระดับหนึ่งเท่านั้น เนื่องจากปริมาณสารละลายจะออกมาเกินไป ส่งผลให้ตัวทำละลายระเหยออกไม่ทัน ส่งผลให้เส้นใยเกิดการหลอมรวมกัน ดังนั้นถ้าต้องการให้ได้เส้นใยที่มีขนาดเล็ก จึงควรควบคุมอัตราการไหลให้เหมาะสม ซึ่งงานวิจัยของ Zhang et al. (2009) ได้ทำการศึกษาปัจจัยด้านอัตราการไหลของสารละลาย ที่มีผลต่อขนาดของเส้นใยนาโนที่ผลิตได้ โดยทำการทดลองผลิตเส้นใยนาโนที่เตรียมจาก PAN ละลายใน DMF ความเข้มข้นของพอลิเมอร์ 6.5 %wt ที่อัตราการไหลของสารละลายแตกต่างกัน พบว่าเมื่อใช้อัตราการไหลของสารละลาย 8 $\mu\text{L}/\text{min}$ จะได้เส้นใย PAN ที่มีขนาดเส้นผ่านศูนย์กลาง 500 นาโนเมตร ดังแสดงในรูปที่ 2.18 a) แต่เมื่อลดอัตราการไหลของสารละลายเหลือ 4 $\mu\text{L}/\text{min}$ พบว่าเส้นใยที่ผลิตได้มีขนาดเส้นผ่านศูนย์กลาง 300 นาโนเมตร ดังแสดงในรูปที่ 2.17 b)



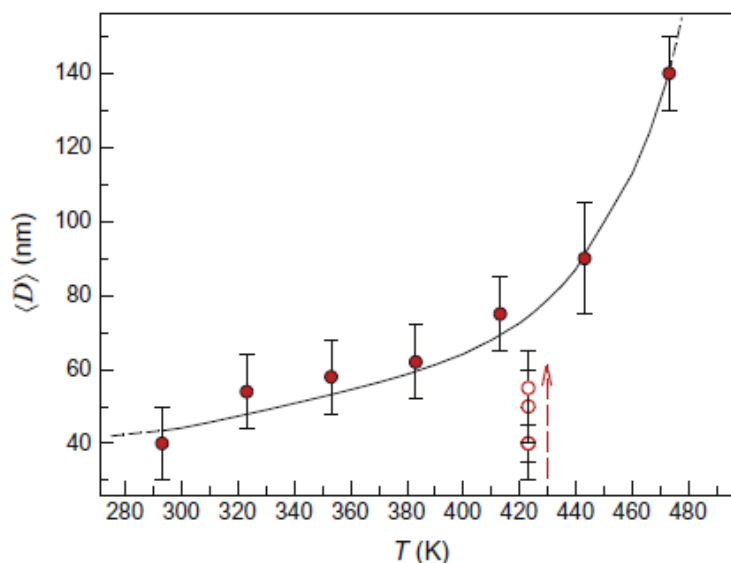
รูปที่ 2.18 ภาพถ่าย SEM ของเส้นใยนาโน PAN โดยใช้อัตราการไหลของสารละลายแตกต่างกัน รูป a) อัตราการไหล 8 $\mu\text{L}/\text{min}$ รูป b) อัตราการไหล 4 $\mu\text{L}/\text{min}$ โดยใช้ความเข้มข้น 6.5 wt% , แรงดันไฟฟ้าที่ 20 kV และระยะห่างระหว่างปลายเข็ม 19 cm เท่ากันทุกการทดลอง (Zhang et al., 2009)

6.3.2.6 ระยะห่างระหว่างปลายเข็มถึงวัสดุรองรับ (distance between tip and collector) ถ้าระยะห่างมีค่ามากขึ้น เส้นใยจะมีขนาดเล็กลงเพราะลำของสารละลายมีเวลาในการยืดออกนานมากขึ้น แต่ในบางกรณีเมื่อเพิ่มระยะห่างแต่ขนาดของเส้นใยมีค่ามากขึ้น ทั้งนี้เป็นผลมาจากสนามไฟฟ้ามีค่าน้อยลงทำให้แรงที่ทำให้สารละลายยืดออกนั้นน้อยลง อย่างไรก็ตามหากระยะห่างมากเกินไปจะไม่เกิดเส้นใยขึ้นบนวัสดุรองรับ ดังนั้นการเพิ่มระยะห่างระหว่างปลายเข็มถึงวัสดุรองรับ สามารถทำได้เพียงระดับหนึ่งเท่านั้น

6.3.3 สภาพแวดล้อม ปัจจัยในกลุ่มนี้ ผลจากสภาพแวดล้อมมีผลต่อสารละลายและทำให้ลักษณะเส้นใยเปลี่ยนไป เช่น ความชื้น (humidity) ในกรณีที่มีความชื้นสูงจะเกิดปรากฏการณ์คล้ายกับการควบแน่นเป็นหยดน้ำบนผิวของเส้นใย ทำให้ลักษณะของเส้นใยมีการเปลี่ยนแปลง โดยเฉพาะพอลิเมอร์ที่ละลายในตัวทำละลายที่ระเหยได้ ความชื้นสูงจะทำให้เกิดรูพรุนบนเส้นใยในปริมาณที่มากขึ้น เส้นใยมีขนาดใหญ่ขึ้น

6.4 ปัจจัยด้านอุณหภูมิที่ใช้ในการเผาที่มีผลต่อขนาดเกรนและขนาดอนุภาคของวัสดุ

การเผาวัสดุที่อุณหภูมิสูง ไม่ว่าจะเป็นการเผา เพื่อยึดวัสดุเส้นใยให้ติดอยู่กับ substrate เพื่อกำจัดสารที่ไม่ต้องการออกจากวัสดุ (calcination) หรือเพื่อเปลี่ยนแปลงโครงสร้างของวัสดุ (sintering) ซึ่งกระบวนการเหล่านี้เป็นสิ่งที่หลีกเลี่ยงไม่ได้ในการผลิต จึงส่งผลอย่างมากต่อขนาดอนุภาคของวัสดุ เนื่องจากเกิดการโตขึ้นของเกรน (grain growth) ในระหว่างกระบวนการเผา การขยายตัวและโตขึ้นของเกรนนั้น จะเริ่มจากการเคลื่อนที่ของขอบเกรน ซึ่งเกิดจากการสั่นของอะตอมที่อยู่บริเวณขอบเกรน เมื่อมีพลังงานอย่างเช่นความร้อนมากกระตุ้น เมื่อวัสดุถูกเผาที่อุณหภูมิสูง อะตอมที่ขอบเกรนจะเกิดการสั่นและมีพลังงานสูงขึ้น ทำให้การเคลื่อนที่ของขอบเกรนเกิดขึ้นได้อย่างรวดเร็ว ที่บริเวณขอบเกรนจะมีพลังงานสูงกว่าภายในเกรน เนื่องจาก มีอะตอมที่พร้อมจะทำปฏิกิริยาที่บริเวณขอบเกรน ซึ่งการที่เกรนมีขนาดเล็ก ทำให้มีพื้นที่บริเวณขอบเกรนมาก และมีระดับพลังงานบริเวณขอบเกรนสูง แต่ละเกรนจึงทำการขยายพื้นที่เพื่อให้มีขนาดเกรนใหญ่ขึ้น ดังนั้น การเผาที่อุณหภูมิสูง จะทำให้วัสดุที่ผลิตได้มีขนาดเกรนและขนาดอนุภาคใหญ่กว่าการเผาที่อุณหภูมิต่ำ ซึ่งสอดคล้องกับงานวิจัยของ Sadovnikov and Gusev (2014) ได้ทำการผลิตฟิล์มเลดซัลไฟด์ (PbS) เพื่อศึกษาอิทธิพลของการเผาที่อุณหภูมิต่างๆที่มีผลต่อขนาดอนุภาค ผลการทดลองพบว่า ระดับอุณหภูมิส่งผลอย่างมากต่อขนาดอนุภาคของฟิล์ม PbS ที่ผลิตได้ โดยการเผาฟิล์ม PbS ที่ระดับอุณหภูมิสูง จะทำให้อนุภาคที่ผลิตได้มีขนาดใหญ่ขึ้น ดังแสดงในรูปที่ 2.19

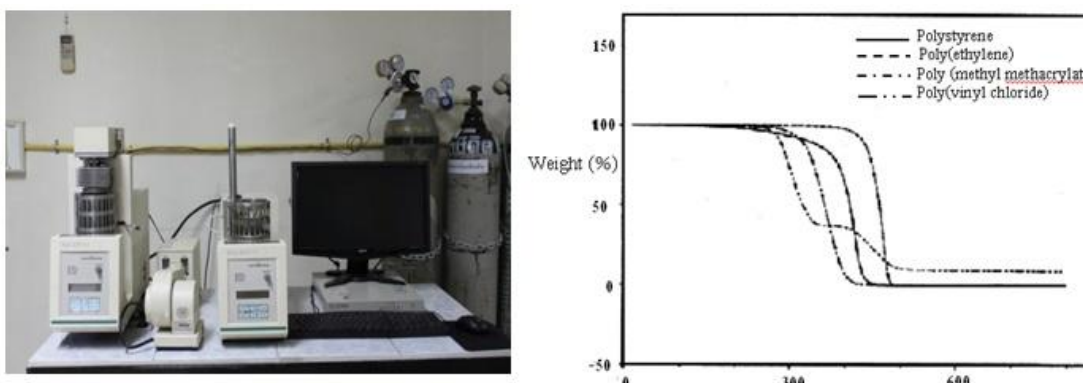


รูปที่ 2.19 กราฟแสดงความสัมพันธ์ระหว่างขนาดอนุภาค (นาโนเมตร) และอุณหภูมิที่ใช้ในการเผา (องศาเคลวิน) ของฟิล์มเลตซ์ไฟด์ (Sadovnikov and Gusev, 2014)

7. เทคนิคที่เกี่ยวข้องกับการศึกษาลักษณะของเส้นใยนาโน

7.1 เทคนิคการวิเคราะห์การเปลี่ยนแปลงน้ำหนักของสารโดยอาศัยคุณสมบัติทางความร้อน (Thermo Gravimetric Analysis, TGA)

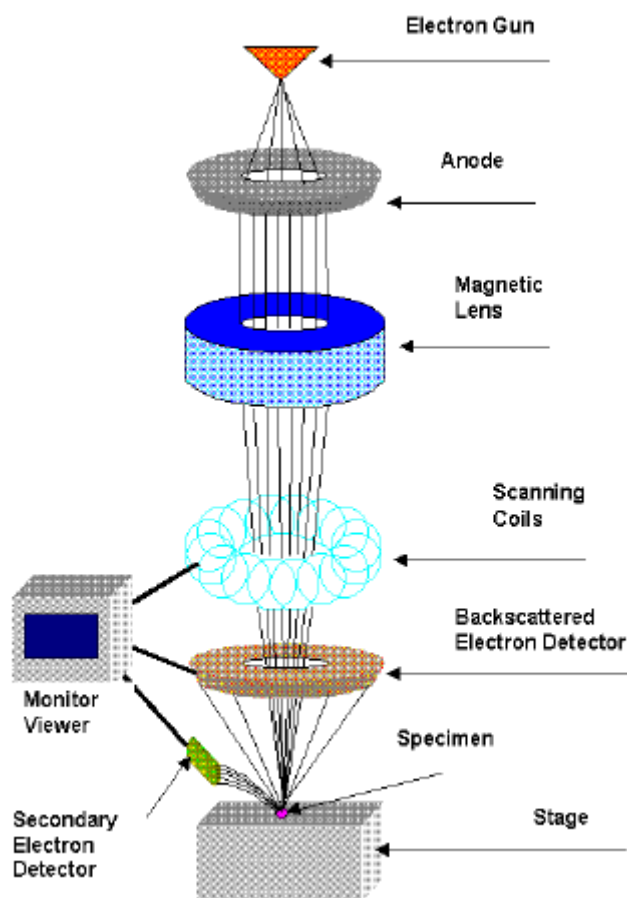
TGA เป็นเทคนิคที่ใช้ในการวิเคราะห์น้ำหนักที่เปลี่ยนไปของวัสดุเปรียบเทียบกับอุณหภูมิที่เพิ่มขึ้นเมื่อได้รับความร้อน วิธีนี้เหมาะสำหรับการศึกษาการเปลี่ยนแปลงสภาพที่เกี่ยวข้องกับการดูดซับแก๊ส หรือการระเหยของน้ำ ซึ่งเกิดจากการเปลี่ยนเฟส หรือการแตกตัวของวัสดุ (decomposition) สามารถวิเคราะห์ได้ทั้งในสุญญากาศและบรรยากาศต่าง ๆ เช่น ออกซิเจน หรือไนโตรเจน เป็นต้น เครื่องมือนี้จำเป็นสำหรับการหาอุณหภูมิที่เหมาะสมในการเผาเพื่อกำจัดสารพอลิเมอร์ออกจากเส้นใยที่ผลิตได้ โดยจะมีตาชั่งที่มีความละเอียด และมีความไวต่อการเปลี่ยนแปลงสูง (สามารถวัดน้ำหนักที่มีความละเอียดถึง 1 ไมโครกรัม) ในระหว่างการวิเคราะห์ อุณหภูมิของตัวอย่างซึ่งอยู่ในบรรยากาศปกติ หรือก๊าซเฉื่อยจะถูกทำให้เพิ่มขึ้นอย่างต่อเนื่อง ข้อมูลการวิเคราะห์จะถูกบันทึกเป็นเทอร์โมแกรมที่แสดงการเปลี่ยนแปลงน้ำหนักของตัวอย่าง และอุณหภูมิ ดังแสดงในรูปที่ 2.20 การสูญเสียน้ำหนักในช่วงแรกของการวิเคราะห์ หรือที่อุณหภูมิต่ำอาจเกิดจากการระเหยของน้ำหรือตัวทำละลาย แต่ที่อุณหภูมิสูงมักเกิดจากการสลายตัวของพอลิเมอร์ ข้อมูลเหล่านี้ทำให้ทราบเกี่ยวกับความเสถียรต่ออุณหภูมิของพอลิเมอร์ โดยน้ำหนักของตัวอย่างที่เปลี่ยนแปลงจะเกิดขึ้นที่อุณหภูมิเฉพาะของสารแต่ละชนิด โดยน้ำหนักที่หายไปนั้นเกิดมาจากการระเหย การย่อยสลาย หรือการเกิดปฏิกิริยาต่าง ๆ



รูปที่ 2.20 แสดงลักษณะของเครื่อง TGA และตัวอย่างเทอร์โมแกรมที่ได้จากการวิเคราะห์ TGA

7.2 การถ่ายภาพด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด (Scanning Electron Microscopy, SEM)

SEM เป็นเทคนิคที่ใช้ในการศึกษาลักษณะสัณฐานวิทยาและขนาดเส้นผ่านศูนย์กลางของเส้นใยนาโนที่ผลิตได้ โดยหลักการเกิดภาพในกล้องจุลทรรศน์แบบส่องกราด (SEM) จะเริ่มต้นจากเมื่ออิเล็กตรอนปฐมภูมิ (primary electron) จากแหล่งกำเนิดอิเล็กตรอน (electron gun) จะถูกเร่งด้วยความต่างศักย์ไฟฟ้าสูง (1,000–3,000 eV) ที่สามารถปรับค่าได้ จากนั้นอิเล็กตรอนปฐมภูมิจะถูกดึงดูดลงสู่เบื้องล่างโดยแผ่นแอโนด (anode plate) ภายใต้ภาวะความดันสุญญากาศ 10^{-5} – 10^{-7} ทอร์ และมีชุดคอนเดนเซอร์เลนส์ที่จะปรับลำอิเล็กตรอนให้มีขนาดเล็กลงเพื่อเป็นการเพิ่มความเข้มของลำอิเล็กตรอน ซึ่งลำอิเล็กตรอนจะเคลื่อนลงสู่เบื้องล่างผ่านเลนส์วัตถุซึ่งทำหน้าที่ปรับลำอิเล็กตรอนปฐมภูมิให้มีจุดโฟกัสบนผิววัตถุ และลำของอิเล็กตรอนที่กระทบผิววัตถุจะมีขนาดอยู่ในช่วง 5 ถึง 200 นาโนเมตร โดยจะมีชุดขดลวดควบคุมการส่องกราด (scan coil) ของลำอิเล็กตรอนซึ่งจะทำหน้าที่ในการควบคุมทิศการเคลื่อนที่ของลำอิเล็กตรอนบนพื้นผิววัตถุ โดยจะสามารถกำหนดได้โดยผ่านทางชุดควบคุม (control unit) เมื่ออิเล็กตรอนกระทบผิววัตถุจะเกิดอันตรกิริยา (interaction) ระหว่างอิเล็กตรอนปฐมภูมิกับอะตอมธาตุของวัตถุและจะเกิดการถ่ายโอนพลังงานที่ขึ้นความลึกจากพื้นผิวที่ระดับต่างๆเป็นผลให้เกิดการปลดปล่อยสัญญาณอิเล็กตรอน (electron signal) ชนิดต่างๆออกมา โดยมีตัวตรวจวัดที่จะมาจับสัญญาณอิเล็กตรอนที่เกิดจากลำอิเล็กตรอนไปกระทบผิววัตถุ ต่อจากนั้นจะมีอุปกรณ์ในการแปลงสัญญาณที่ได้ให้เป็นสัญญาณภาพปรากฏบนจอรับภาพ ดังแสดงในรูปที่ 2.21 โดยภาพของวัตถุจะมีกำลังขยายมากกว่า 1,000 เท่า ถึงระดับมากกว่า 100,000 เท่า

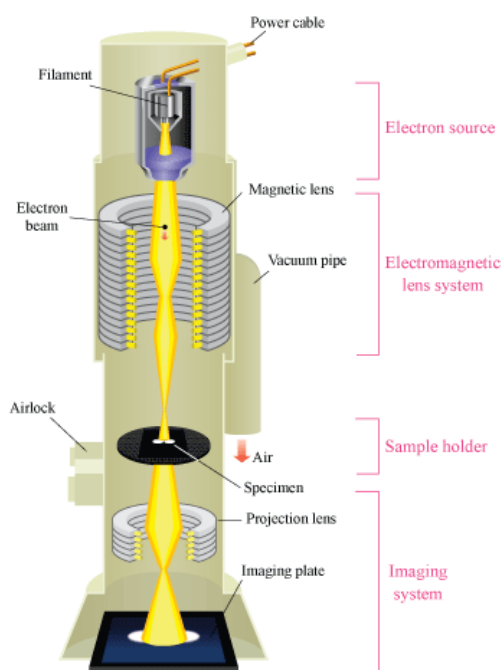


รูปที่ 2.21 ส่วนประกอบและหลักการทำงานเบื้องต้นของ SEM (Seeharaj, 2003)

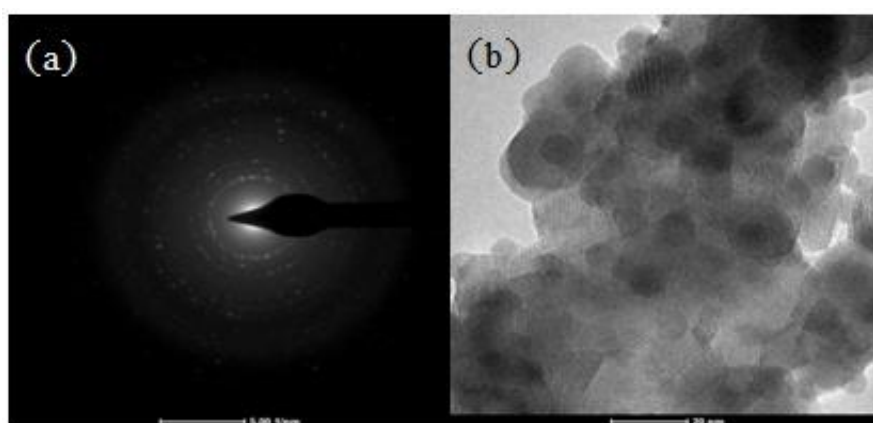
7.3 การถ่ายภาพด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องผ่าน (Transmission Electron Microscopy, TEM)

TEM เป็นเทคนิคที่ใช้ค่าความต่างศักย์ที่ใช้ในการเร่งอิเล็กตรอนจะสูง โดยมีค่าประมาณ 100-400 กิโลโวลต์ (SEM มีค่าประมาณ 10-30 กิโลโวลต์) จึงทำให้สามารถถ่ายภาพด้วยกำลังขยายที่สูงมาก ประมาณ 10,000-1,000,000 เท่า มีหลักการทำงานคือ เมื่อทำการปล่อยกระแสไฟฟ้าเข้าไปในระบบ อิเล็กตรอนจะถูกปล่อยออกมาจากแหล่งกำเนิดอิเล็กตรอน (electron gun) ผ่าน condenser lens เพื่อรวมแสงให้ตกกระทบบนยังเส้นใยนาโนที่อยู่บนคาร์บอนกริด (carbon grid) และลำอิเล็กตรอนจะเคลื่อนที่ผ่านชิ้นงานไปยัง objective lens และ projective lens และฉายภาพลงบนฉากเรืองแสง ทำให้เกิดการสร้างภาพขึ้นมาได้ ดังแสดงในรูปที่ 2.22 สำหรับเทคนิค TEM สามารถแบ่งลักษณะภาพที่ได้เป็น 2 รูปแบบ คือ รูปแบบการเลี้ยวเบนอิเล็กตรอน (selected area electron diffraction pattern, SAED) ใช้ในการศึกษาการจัดเรียงตัวโครงสร้างของอะตอมของเส้นใยนาโนทั้งสदनออกไซด์ที่ผลิตได้ ดังแสดงตัวอย่างใน

รูปที่ 2.23 (a) และรูปแบบภาพขยาย (image) ใช้ในการศึกษาหาขนาดอนุภาคของเส้นใยนาโน ทั้งสแตนออกไซด์ที่ผลิตได้ ดังแสดงตัวอย่างในภาพที่ 2.23 (b)



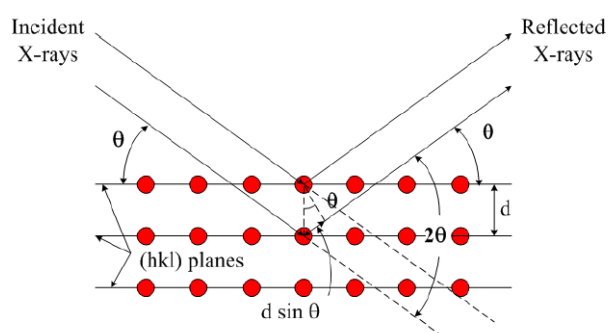
รูปที่ 2.22 ส่วนประกอบและหลักการทำงานเบื้องต้นของ TEM (Seeharaj, 2003)



รูปที่ 2.23 ภาพถ่าย TEM (a) รูปแบบการเลี้ยวเบนอิเล็กตรอน และ (b) รูปแบบภาพขยายของเส้นใยนาโนทั้งสแตนออกไซด์เงินอนุภาคนาโน (Ag:WO_3 10%mol) หลังการเผาเพื่อกำจัดพอลิเมอร์ที่อุณหภูมิ 500°C เป็นเวลา 2 ชั่วโมง

7.4 เทคนิคการเลี้ยวเบนรังสีเอ็กซ์ (X-ray diffraction, XRD)

XRD ถูกนำมาใช้เป็นเครื่องมือในการวิเคราะห์โครงสร้างผลึก (crystal phase identification) ซึ่งอาศัยการบังคับคลื่นเอ็กซ์เรย์ที่มีความยาวคลื่นเดียวตกกระทบตัวอย่างเพื่อศึกษาชั้น (layer) หรือระนาบ (plane) ของอะตอมในผลึก เนื่องจากคลื่นสะท้อนออกมาจะเท่ากับมุมตกกระทบของคลื่นที่ฉายเข้า ในเทคนิคนี้ตัวอย่างจะหมุนไปเป็นมุม θ ขณะที่อุปกรณ์ตรวจจับสัญญาณเอ็กซ์เรย์ (X-ray detector) จะเคลื่อนที่ไปเป็นมุม 2θ เพื่อให้การเลี้ยวเบนของคลื่นสอดคล้องกับกฎของแบรกก์ (Bragg's Law) ดังแสดงในรูปที่ 2.24



รูปที่ 2.24 วิธีการเลี้ยวเบนรังสีเอ็กซ์ (Ngonchaiyaphum, 2009)

ในแต่ละครั้งที่ทำการตรวจสอบตัวอย่างด้วย XRD จะได้กราฟความสัมพันธ์ระหว่างความเข้มของรังสีเอ็กซ์กับมุมของแบรกก์ 2θ หลังจากนั้นจะนำกราฟที่ได้มาวิเคราะห์และคำนวณหาระยะห่างระหว่างระนาบ d_{hkl} ของแต่ละพีคที่เป็นไปตามกฎของแบรกก์ คำนวณค่า d_{hkl} โดยอาศัยกฎของแบรกก์ ดังสมการที่ (2.4) เมื่อคำนวณค่า d_{hkl} ของทุกพีคได้แล้วนำค่า d_{hkl} ที่คำนวณได้จากการทดลองไปเทียบกับฐานข้อมูล

$$\lambda = 2d_{hkl} \sin \theta \quad (2.4)$$

เมื่อ λ คือ ความยาวของคลื่นรังสีเอ็กซ์ (Cu ซึ่งมีขนาดเท่ากับ $1.54056\text{\AA}$)

d_{hkl} คือ ระยะห่างระหว่างระนาบของแลตทิซที่มีดัชนีมิลเลอร์ของระนาบ hkl

ตำแหน่งของพีค (peak) ที่มีค่ามากที่สุดสามารถบอกถึงขนาดและรูปร่างของหน่วยเซลล์ได้ ในขณะที่ความกว้างใช้หาขนาด การจัดเรียงตัว (orientation) นอกจากนี้เทคนิค XRD ยังสามารถใช้คำนวณหาขนาดอนุภาคโดยอาศัยความกว้างของพีคจากสมการของเชอร์เรอร์ได้ (Scherrer's equation) ดังแสดงในสมการที่ (2.5)

$$D = \frac{k\lambda}{\beta \cos\theta} \quad (2.5)$$

เมื่อ	D	คือ ขนาดผลึกของเส้นใยนาโนทั้งสแตนออกไซด์
	λ	คือ ความยาวของคลื่นรังสีเอ็กซ์ (Cu ซึ่งมีขนาดเท่ากับ 1.54056 Å)
	k	คือ ค่าคงที่ซึ่งใช้ค่าเท่ากับ 0.9
	θ	คือ มุมเลี้ยวเบนรังสีเอ็กซ์ (ในกราฟ XRD จะแสดงเป็นมุม 2θ)
	β	คือ ค่าความกว้างที่ครึ่งความสูงของพีค (FWHM)

7.5 เทคนิคการวิเคราะห์พื้นผิวของวัสดุด้วยเอ็กซ์เรย์โฟโตอิเล็กตรอนสเปกโตรสโกปี (X-ray Photoelectron Spectroscopy, XPS)

X-ray Photoelectron Spectroscopy (XPS) เป็นเทคนิคที่ใช้ศึกษาองค์ประกอบ (elemental composition) สถานะทางเคมี (chemical state) และ สถานะทางอิเล็กทรอนิกส์ (electronic state) ของธาตุที่เป็นองค์ประกอบในสารตัวอย่าง โดยศึกษาจากค่า Binding energy ของโฟโตอิเล็กตรอนที่ปลดปล่อยออกมาจากอะตอมในสารตัวอย่าง

7.5.1 หลักการ

เมื่ออะตอมภายในโมเลกุลของสาร ดูดกลืนพลังงานโฟตอนจากรังสีเอ็กซ์ จะทำให้เกิดปรากฏการณ์ Photoelectric หรืออาจเรียกว่า Photoemission ซึ่งพลังงานโฟตอนสามารถหาได้จากความสัมพันธ์ ดังแสดงในสมการที่ 2.6 โดยอะตอมถูกไอออไนซ์ (Ionized) และอิเล็กตรอนหลุดออกไปจากอะตอมเป็น Free electron ที่เรียกว่า โฟโตอิเล็กตรอน (Photoelectron)

$$E = h\nu \quad (2.6)$$

เมื่อ	h	คือ ค่าคงที่ของพลังค์ (6.62×10^{-23} J.s)
	ν	คือ ความถี่ของรังสีเอ็กซ์ (Hz)

ซึ่งเขียนให้อยู่ในรูปของสมการพลังงานเมื่ออะตอม A ดูดกลืนพลังงานโฟตอนจากรังสีเอ็กซ์ ได้ดังสมการที่ 2.7

$$E(A) + h\nu \rightarrow E(A^+) + E(e^-) \quad (2.7)$$

เนื่องจากพลังงานของโฟโตอิเล็กตรอน คือพลังงานจลน์ (Kinetic energy, KE) หรือ $E(e^-) = KE$ จึงสามารถเขียนสมการใหม่ให้อยู่ในรูปของพลังงานจลน์ของโฟโตอิเล็กตรอน ดัง

แสดงในสมการที่ 2.8 พจน์สุดท้ายที่อยู่ในวงเล็บ คือ ความแตกต่างของพลังงานระหว่างอะตอมที่ถูกไอออไนซ์ (Ionized atom) และอะตอมที่มีอยู่ในสภาวะปกติ (Neutral atom) ซึ่งเรียกว่า พลังงานยึดเหนี่ยว (Binding energy, BE) ของอิเล็กตรอน ซึ่งก็คือพลังงานที่ต้องใช้เพื่อให้ อิเล็กตรอนหลุดออกไปเป็นโฟโตอิเล็กตรอน ดังสมการที่ 2.9

$$KE = h\nu - \{E(A^+) + E(A)\} \quad (2.8)$$

$$BE = h\nu - KE \quad (2.9)$$

7.5.2 ส่วนประกอบหลักของเครื่องมือ

ส่วนประกอบหลักของเครื่องมือที่ใช้ในการศึกษาด้วยเทคนิค XPS แสดงดังรูปที่ 2.24 ซึ่งมีส่วนประกอบดังนี้

1) แหล่งกำเนิดรังสีเอกซ์

การทดลองด้วยเทคนิค XPS จะต้องใช้รังสีเอกซ์ที่มีพลังงานคงที่เพียงค่าเดียว ซึ่งแหล่งกำเนิดรังสีเอกซ์ที่นิยมใช้มี 2 ชนิด คือ ชนิดที่ใช้อโนดเป็นอะลูมิเนียม (Al) และแมกนีเซียม (Mg) ซึ่งจะให้รังสีเอกซ์ที่มีพลังงานโฟตอน 1486.6 eV (AlK_{α}) และ 1253.6 eV (MgK_{α}) ตามลำดับ

2) เครื่องมือวัดพลังงานของอิเล็กตรอน (Electron energy analyser)

โฟโตอิเล็กตรอนจะถูกเหวี่ยงนำโดยเลนส์แม่เหล็ก (Magnetic lens) ก่อนที่จะผ่านเข้าไปในเครื่องมือวัดพลังงานที่เป็นชนิด Concentric Hemispherical Analyzer (CHA) หรือ Cylindrical Mirror Analyzer (CMA)

3) สภาวะสุญญากาศ (High vacuum environment)

สภาพบรรยากาศภายในเครื่องมือ XPS ต้องเป็นสภาวะสุญญากาศ เพื่อป้องกันไม่ให้โฟโตอิเล็กตรอนที่ถูกปลดปล่อยออกมาถูกรบกวนจากการชนกับอะตอมหรือโมเลกุลของแก๊สที่อยู่ในบรรยากาศ

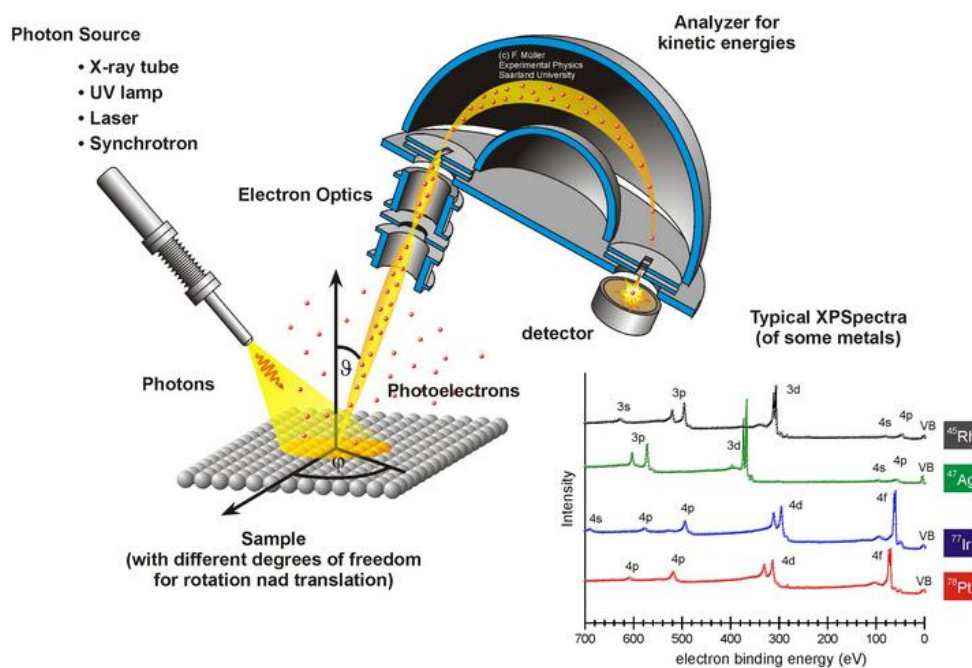
เทคนิค XPS เป็นการศึกษาเฉพาะที่พื้นผิวของสารตัวอย่าง เนื่องจากอิเล็กตรอนที่ความลึกจากพื้นผิวประมาณ 10 นาโนเมตรเท่านั้น ที่สามารถถูกกระตุ้นด้วยพลังงานโฟตอน การวัดพลังงานของโฟโตอิเล็กตรอนที่หลุดออกไปสามารถนำมาวัดเป็นกราฟในรูปของสเปกตรัมที่เป็นชุดของพีค ดังเช่นตัวอย่างในรูปที่ 2.25 พลังงานยึดเหนี่ยวของพีคที่ปรากฏนั้นเป็นลักษณะเฉพาะของแต่ละธาตุทำให้ สามารถบ่งบอกถึงชนิดของธาตุที่มีอยู่ในสารตัวอย่างได้ ซึ่งสภาวะทางเคมี (chemical environment) และเลขออกซิเดชันของอะตอมที่ปลดปล่อยโฟโตอิเล็กตรอนออกมาจะมีผลต่อรูปร่างของพีคและค่าพลังงานยึดเหนี่ยว ในขณะที่ความสูงของพีคมีความสัมพันธ์โดยตรงกับปริมาณของธาตุที่มีอยู่ในสารตัวอย่าง นอกจากนี้ XPS ยังสามารถคำนวณหาสัดส่วนโดยอะตอมของธาตุที่บริเวณพื้นที่ผิวจากสมการที่ 2.10

$$A = \frac{I_x/S_x}{\sum I_x/S_x} \quad (2.10)$$

เมื่อ A คือ สัดส่วนโดยอะตอม

I_x คือ ปริมาณสารของธาตุ X (พื้นที่ใต้กราฟจากการ fit กราฟ)

S_x คือ Atomic Sensitivity Factor (ค่า sensitivity จากการ fit กราฟ)



รูปที่ 2.25 ส่วนประกอบหลักของเครื่องมือ XPS และตัวอย่างสเปกตรัมของพีค
(Technical University of Denmark)

บทที่ 3

ระเบียบวิธีวิจัย

ในการผลิตเส้นใยนาโนทั้งสแตนด์เอโลนไฮดรอกไซด์เจลเงินด้วยวิธีอิเล็กโตรสปินนิงนั้น สารละลายจะต้องอยู่ในลักษณะเหนียวหนืดจึงจะสามารถผลิตเป็นเส้นใยได้ จึงต้องนำสารตั้งต้นมาผสมกับสารละลายพอลิเมอร์ เพื่อช่วยในการผลิตเป็นเส้นใย ดังนั้นเมื่อได้เส้นใยนาโนที่ผลิตจากวิธีอิเล็กโตรสปินนิงแล้ว จึงต้องนำเส้นใยนั้นมาผ่านกระบวนการเผาเพื่อกำจัดพอลิเมอร์ การดำเนินงานวิจัยนี้ได้กำหนดระเบียบวิธีวิจัยและขั้นตอนในการทำวิจัยเพื่อให้นักศึกษาเป็นไปตามวัตถุประสงค์ที่กำหนดไว้ โดยวัสดุอุปกรณ์และลำดับขั้นตอนการทำวิจัยดังนี้

1. อุปกรณ์การวิจัย

1.1 เครื่องมือที่ใช้ภายในมหาวิทยาลัย

1.1.1 ภาควิชาวิศวกรรมอุตสาหการ คณะวิศวกรรมศาสตร์ มหาวิทยาลัยขอนแก่น

1.1.1.1 เครื่องซั่งดิจิตอล

1.1.1.2 เครื่อง Ultrasonicator

1.1.1.3 เครื่อง Magnetic stirrer

1.1.1.4 เตาเผาแบบกล่อง ผลิตโดยบริษัท LENTON ประเทศอังกฤษ

รุ่น AWF 13/25

1.1.1.5 เครื่อง SEM ผลิตโดยบริษัท LEO ประเทศอังกฤษ รุ่น Leo 1430

SEM

1.1.2 ภาควิชาฟิสิกส์ คณะวิทยาศาสตร์ มหาวิทยาลัยขอนแก่น

1.1.2.1 เครื่อง TEM ผลิตโดย บริษัท FEI ประเทศสหรัฐอเมริกา รุ่น

TECNAI G2 20

1.1.2.2 เครื่องอิเล็กโตรสปินนิง ผลิตโดยภาควิชาฟิสิกส์ คณะวิทยาศาสตร์

มหาวิทยาลัยขอนแก่น

1.1.3 ภาควิชาวิศวกรรมเคมี คณะวิศวกรรมศาสตร์ มหาวิทยาลัยขอนแก่น

เครื่อง TGA ผลิตโดย บริษัท SHIMADZU ประเทศญี่ปุ่น รุ่น 50/50H

1.1.4 ภาควิชาวิศวกรรมไฟฟ้า คณะวิศวกรรมศาสตร์ มหาวิทยาลัยขอนแก่น

1.1.4.1 ระบบการตรวจวัดแก๊ส

1.1.4.2 เครื่อง picoameter (Keithley 6487)

1.1.4.3 Labview program

1.1.4.4 LCR meter (HP 4284A)

1.1.4.5 ZView software

1.2 เครื่องมือที่ต้องขอใช้จากหน่วยงานอื่นภายนอกมหาวิทยาลัย

1.2.1 ภาควิชาฟิสิกส์ คณะวิทยาศาสตร์ มหาวิทยาลัยอุบลราชธานี

เครื่อง XRD ประเทศเนเธอร์แลนด์ รุ่น PW3710 mpd control

1.2.2 สถาบันวิจัยแสงซินโครตรอน (องค์การมหาชน)

เครื่อง XPS ที่ระบบลำเลียงแสง BL3.2

2. วัสดุและสารเคมี

2.1 แอมโมเนียมเมตาทังสเตทไฮเดรต (Ammonium metatungstate hydrate, AMH) ผลิตโดย บริษัท Sigma Aldrich (M_w 2956.30) ความบริสุทธิ์ 99.9%

2.2 ซิลเวอร์ไนเตรท (Silver nitrate, $AgNO_3$) ผลิตโดย บริษัท Sigma Aldrich (M_w 169.87) ความบริสุทธิ์ 99.9%

2.3 โพลีไวนิลแอลกอฮอล์ (Polyvinyl alcohol, PVA) ผลิตโดย บริษัท Sigma Aldrich (M_w 85,000–124,000) ความบริสุทธิ์ 99.9%

2.4 น้ำปราศจากไอออน (Deionized water) ผลิตโดย ภาควิชาวิศวกรรมเคมี คณะวิศวกรรมศาสตร์ มหาวิทยาลัยขอนแก่น

2.5 Au Interdigitated electrodes ผลิตโดย กลุ่มวิจัยเทคโนโลยีฟิล์มบางเชิงแสง ศูนย์เทคโนโลยีอิเล็กทรอนิกส์และคอมพิวเตอร์แห่งชาติ

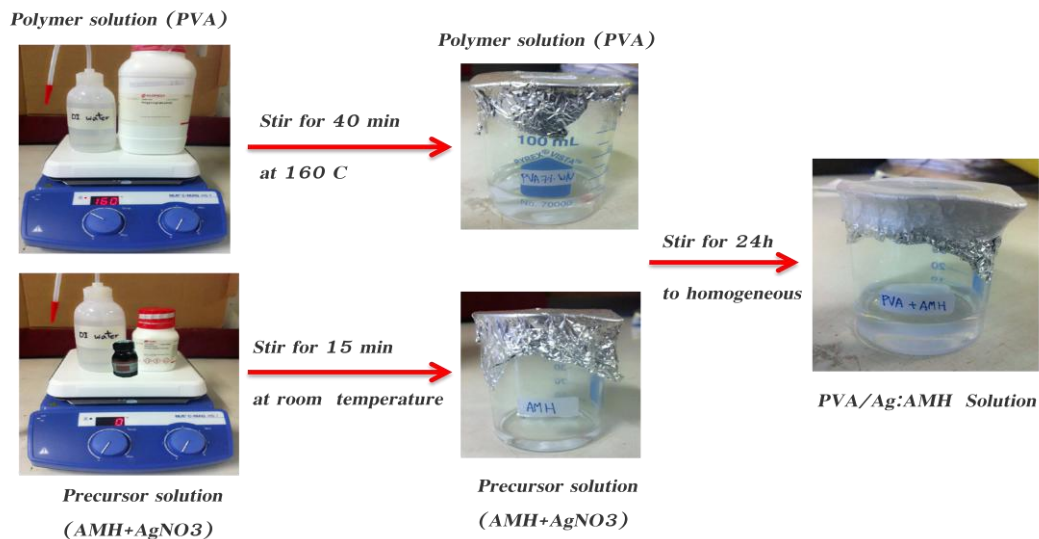
3. วิธีการดำเนินงานวิจัย

3.1 ขั้นตอนการเตรียมสารละลาย

3.1.1 เตรียมสารละลายตั้งต้น (precursor solution) โดยผสมแอมโมเนียมเมตาทังสเตทไฮเดรต (AMH) และซิลเวอร์ไนเตรท ($AgNO_3$) ละลายใน de-ionized water แล้วผสมให้เข้ากัน โดยใช้ เครื่อง magnetic stirrer เป็นเวลา 30 นาที

3.1.2 เตรียมสารละลายพอลิเมอร์ (polymer solution) โดยผสมโพลีไวนิลแอลกอฮอล์ (PVA) ละลายใน de-ionized water แล้วผสมให้เข้ากันโดยใช้เครื่อง magnetic stirrer เป็นเวลา 40 นาที โดยใช้ความร้อน $160^{\circ}C$ เพื่อทำละลาย PVA จากนั้นรอสารละลายเย็นตัวลงที่อุณหภูมิห้อง

3.1.3 ผสมสารละลายตั้งต้นและสารละลายพอลิเมอร์เป็นเนื้อเดียวกัน โดยใช้ เครื่อง magnetic stirrer เป็นเวลา 24 ชั่วโมง และนำไปติดตั้งที่เครื่องอิเล็กทรอนิกส์สปินนิ่งเพื่อทำการผลิตเส้นใยนาโน



รูปที่ 3.1 แสดงขั้นตอนการเตรียมสารละลายคอมโพสิต สำหรับใช้ในการผลิตเส้นใยนาโน ทั้งสแตนอกไซด์เงินอนุภาคนาโนด้วยวิธีอิเล็กโตรสปินนิง

3.2 การทดลองเพื่อศึกษาอิทธิพลด้านความเข้มข้นของสารเงินอนุภาคนาโนที่มีผลต่อลักษณะทางกายภาพและขนาดอนุภาคโดยเฉลี่ยของเส้นใยนาโนทั้งสแตนอกไซด์เงินอนุภาคนาโนที่ผลิตได้

สัดส่วนของสารละลายที่ใช้ในขั้นตอนนี้มีขั้นตอนการเตรียมสารละลายสำหรับใช้ในวิธีอิเล็กโตรสปินนิงเช่นเดียวกับ Maungban et al. (2012) คือ สารตั้งต้น AMH เข้มข้น 16 %w/v, สารละลายพอลิเมอร์ PVA เข้มข้น 7 %w/v และอัตราส่วนการผสมสารละลาย (สารตั้งต้น : สารพอลิเมอร์) เท่ากับ 1:3 โดยปริมาตร และทำการเผาเพื่อกำจัดพอลิเมอร์ที่อุณหภูมิ 500°C เป็นเวลา 2 ชั่วโมงในการทดลองนี้จะมีการเติมสารเงินอนุภาคนาโนเพิ่มเข้าไปในสารละลายตั้งต้น ซึ่งปริมาณสารเงินอนุภาคนาโนนั้นจะคิดเป็นเปอร์เซ็นต์โดยโมลระหว่างสารเงินกับสารตั้งต้น (Ag:W) และปรับเปลี่ยนความเข้มข้นของสารเงินอนุภาคนาโน โดยในการทดลองนี้จะทำการเปลี่ยนแปลงค่าความเข้มข้นของสารเงิน โดยพิจารณาในระดับที่ต่างกัน 5 ระดับ คือ 0%, 5%, 10%, 15% และ 20% mol ดังแสดงในตารางที่ 3.1

ตารางที่ 3.1 แสดงเงื่อนไขที่ใช้ในการผลิตเส้นใยนาโนเพื่อศึกษาอิทธิพลของความเข้มข้นของสารเจือเงินอนุภาคนาโน

ความเข้มข้นของสารละลาย			อัตราส่วนการผสมสารละลาย โดยปริมาตร (สารตั้งต้น : สารพอลิเมอร์)	เงื่อนไขในการเผาเพื่อกำจัดพอลิเมอร์	
สารตั้งต้น AMH (%w/v)	สารเจือ AgNO ₃ (Ag:W) (%mol)	สารพอลิเมอร์, PVA (%w/v)		อุณหภูมิ (°C)	เวลา (ชั่วโมง)
16	0	7	1:3	500	2
16	5				
16	10				
16	15				
16	20				

3.3 ผลิตเส้นใยนาโนด้วยวิธีอิเล็กโตรสปินนิง

หลังจากได้สารละลายตามปัจจัยที่กำหนดไว้แล้ว จึงนำสารละลายเนื้อผสมที่ได้บรรจุลงในหลอดเข็มฉีดยาที่ติดด้วยเข็มโลหะจากนั้นนำมาติดตั้งที่เครื่องอิเล็กโตรสปินนิงและตั้งค่าของระบบอิเล็กโตรสปินนิง โดยใช้ อัตราการไหลของสารละลาย 0.5 มิลลิลิตรต่อชั่วโมง, แรงดันไฟฟ้า 18 กิโลโวลต์, ระยะห่างจากปลายเข็มกับแผ่นรองรับ 15 เซนติเมตรซึ่งเงื่อนไขเหล่านี้จะถูกกำหนดให้เท่ากันทุกการทดลอง โดยในช่วงแรกจะต้องปล่อยให้สารละลายผสมไหลออกมาจนกว่าการไหลนั้นจะคงที่ เมื่อการไหลของสารละลายผสมคงที่แล้วการปั่นเส้นใยจึงจะเริ่มทำได้ โดยจะทำให้เส้นใยที่ได้นั้นมีความต่อเนื่องและได้เส้นใยในปริมาณสูง

3.4 การเผาเส้นใยนาโนเพื่อกำจัดพอลิเมอร์

การเผาเส้นใยนาโนที่ผลิตได้เพื่อกำจัดพอลิเมอร์ออกโดยใช้เตาเผาแบบกล่อง จะทำการเผาที่อุณหภูมิ 500°C เป็นเวลา 2 ชั่วโมง อัตราการเพิ่มขึ้นและลดลงของอุณหภูมิเท่ากับ 1°C ต่อนาที เพื่อเป็นการกำจัดพอลิเมอร์ที่ติดมากับเส้นใยออกให้เหลือเฉพาะส่วนของเส้นใยนาโนทั้งสแตนด์ออกไซด์ที่เราต้องการจะศึกษาลักษณะของเส้นใย

3.5 ศึกษาและวิเคราะห์ลักษณะทางกายภาพของเส้นใยนาโนที่ผลิตได้หลังการเผาเพื่อกำจัดพอลิเมอร์โดยใช้เทคนิค TGA, SEM, TEM, XRD และ XPS ได้

เทคนิคที่ใช้ในการศึกษา คุณสมบัติทางกายภาพของเส้นใยนาโนทั้งสแตนด์ออกไซด์ที่ผลิตได้ ได้แก่เทคนิค thermo gravimetric analysis (TGA), scanning electron microscopy (SEM), transmission electron microscopy (TEM), X-ray diffraction (XRD) และ X-ray Photoelectron Spectroscopy (XPS) ซึ่งแสดงรายละเอียด ดังแสดงในตารางที่ 3.2

ตารางที่ 3.2 แสดงเทคนิคและรายละเอียด ที่ใช้การวิเคราะห์ลักษณะทางกายภาพของเส้นใยนาโนทังสเตนออกไซด์ที่ผลิตได้

เทคนิคที่ใช้	รายละเอียด
TGA	เทคนิค TGA ใช้ในการศึกษาอุณหภูมิที่เหมาะสมในการเผาเพื่อกำจัดพอลิเมอร์ในเส้นใยนาโนที่ผลิตได้ แสดงผลออกมาในรูปกราฟของความสัมพัทธ์ระหว่างน้ำหนักสารตัวอย่างที่เปลี่ยนไป โดยทำการเผาในบรรยากาศของอากาศ (air)
SEM	เทคนิค SEM ใช้ในการศึกษาลักษณะพื้นฐานและขนาดเส้นผ่านศูนย์กลางโดยเฉลี่ยของเส้นใยนาโนทังสเตนออกไซด์ที่ผลิตได้
TEM	เทคนิค TEM เป็น เทคนิคที่ใช้ในการศึกษาลักษณะโครงสร้างและขนาดอนุภาคโดยเฉลี่ยของเส้นใยนาโนทังสเตนออกไซด์ที่ผลิตได้
XRD	เทคนิค XRD เป็น เทคนิคที่ใช้ในการศึกษา โครงสร้างผลึกและขนาดผลึกของเส้นใยนาโนทังสเตนออกไซด์ที่ผลิตได้
XPS	เทคนิค XPS เป็น เทคนิคที่ใช้ในการศึกษาองค์ประกอบทางเคมีของวัสดุที่บริเวณพื้นผิว

3.6 การวัดคุณสมบัติทางไฟฟ้าของเส้นใยนาโนทังสเตนออกไซด์ที่ผลิตได้และทดสอบประสิทธิภาพในการตรวจวัดแก๊ส

3.6.1 เตรียมเส้นใยนาโนทังสเตนออกไซด์สำหรับการตรวจวัดแก๊สเซ็นเซอร์

3.6.1.1 ผลิตเส้นใยนาโนทังสเตนออกไซด์ที่ ลงบนแผ่น Au interdigitated electrode ด้วยวิธีอิเล็กโตรสปินนิง

3.6.1.2 กดทับเส้นใยนาโนที่ผลิตได้ด้วยความร้อน (hot press) เพื่อยึดเส้นใยนาโนให้ติดแน่นบนแผ่นอิเล็กโตรด ที่อุณหภูมิ 120°C เป็นเวลา 10 นาที

3.6.1.3 เผาเส้นใยนาโนที่ผลิตได้เพื่อกำจัดพอลิเมอร์ออก สำหรับการทดลองนี้ ได้ทำการเผาเพื่อกำจัดพอลิเมอร์เช่นเดียวกันกับการผลิตเส้นใยนาโน ขั้นตอนที่ 3.4

3.6.1.4 ตรวจวัดสมบัติทางไฟฟ้าของเส้นใยนาโนทังสเตนออกไซด์เจือเงินอนุภาคนาโนที่ผลิตได้ด้วยเทคนิค impedance spectroscopy

3.6.2 ทดสอบประสิทธิภาพในการตรวจวัดแก๊สของเส้นใยนาโนทังสเตนออกไซด์เจือเงินอนุภาคนาโน

3.6.2.1 เปรียบเทียบประสิทธิภาพการตรวจวัดแก๊สมีเทนของเส้นใยนาโนทังสเตนออกไซด์ที่เจือและไม่เจือเงินอนุภาคนาโน

3.6.2.2 เปรียบเทียบประสิทธิภาพการตรวจวัดแก๊สไนโตรเจนไดออกไซด์ของเส้นใยนาโนทังสเตนออกไซด์ที่เจือเงินอนุภาคนาโนในปริมาณต่างๆ

บทที่ 4

ผลการผลิตเส้นใยนาโนทั้งสแตนออกไซด์

ในบทนี้จะกล่าวถึงผลการทดลองการผลิตเส้นใยนาโนทั้งสแตนออกไซด์ที่เจือด้วยสารเจือเงินอนุภาคนาโนที่ความเข้มข้นแตกต่างกัน โดยกำหนดให้เงื่อนไขของสารละลายตั้งต้น สารละลายพอลิเมอร์ และเงื่อนไขของระบบอิเล็กโตรสปินนิงที่ใช้ในการผลิตเส้นใยนาโนเท่ากันทุกการทดลอง หลังจากนั้นได้ทำการวิเคราะห์ลักษณะทางกายภาพของเส้นใยนาโนที่ผลิตได้ รวมทั้งอธิบายและสรุปผลการศึกษาต่างๆที่ได้ทำการทดลอง

สำหรับงานวิจัยนี้จะใช้ความเข้มข้นของสารละลายตั้งต้นและสารละลายพอลิเมอร์ เช่นเดียวกับงานวิจัยของ Maungban et al. (2012) เนื่องจากเป็นงานวิจัยของรุ่นพี่ในกลุ่มวิจัย ซึ่งได้ทำการศึกษาปัจจัยที่เหมาะสมเพื่อให้ได้เส้นใยนาโนทั้งสแตนออกไซด์ที่มีขนาดอนุภาคเล็ก สำหรับประยุกต์ใช้เป็นวัสดุผลิตแก๊สเซ็นเซอร์ โดยใช้ความเข้มข้นของสารละลายตั้งต้นเท่ากับ 16%w/v และความเข้มข้นของสารละลายพอลิเมอร์เท่ากับ 7 %w/v ซึ่งงานวิจัยนี้จะทำการศึกษาผลกระทบของสารเจือเงินอนุภาคนาโนที่มีต่อเส้นใยนาโนทั้งสแตนออกไซด์ โดยความเข้มข้นของสารเจือเงินอนุภาคนาโนจะถูกวัดเป็นค่าปริมาณสารเจือต่อปริมาณสารตั้งต้น (Ag:WO_3) โดยเปอร์เซ็นต์โมล ในการทดลองนี้ได้ทำการกำหนดระดับของปัจจัยที่ทำการศึกษา 5 ระดับ คือ ความเข้มข้นของสารเจือเงินอนุภาคนาโนต่อปริมาณสารตั้งต้น (Ag:WO_3) เท่ากับ 0%mol, 5%mol, 10%mol, 15%mol และ 20%mol โดยใช้อัตราส่วนการผสมสารละลาย (สารละลายตั้งต้น : สารละลายพอลิเมอร์) เท่ากับ 1:3 โดยปริมาตร ใช้ระยะเวลาการเผาเป็นเวลา 2 ชั่วโมง ซึ่งเป็นระยะเวลาที่เพียงพอในการกำจัดสารละลายพอลิเมอร์ให้ออกจากเส้นใยนาโนจนหมด ซึ่งจากการที่ได้ทำการทดลองผลิตเส้นใยนาโนทั้งสแตนออกไซด์เจือเงินอนุภาคนาโนนั้น พบว่าวิธีการทดลอง และเงื่อนไขบางประการได้เปลี่ยนไปจากเดิม ดังนั้นผู้วิจัยขอเสนอเทคนิคที่ได้จากการทดลอง ผิดลองถูกเพื่อหาวิธีในการผลิตเส้นใยนาโนทั้งสแตนออกไซด์เจือเงินอนุภาคนาโน เพื่อให้ได้เส้นใยที่มีขนาดอนุภาคเล็กสำหรับประยุกต์ใช้เป็นวัสดุผลิตแก๊สเซ็นเซอร์ดังนี้ การผลิตเส้นใยนาโนทั้งสแตนออกไซด์เจือเงินอนุภาคนาโนโดยใช้เทคนิคอิเล็กโตรสปินนิงนั้นจะต้องเตรียมเครื่องอิเล็กโตรสปินนิงให้มีความร้อนภายในอุณหภูมิประมาณ 45 องศาเซลเซียส (เพิ่มอุณหภูมิได้จากการติดตั้งหลอดไฟแบบกลมในเครื่องให้มีกำลังวัตต์เพิ่มขึ้น) ซึ่งจากการทดลองเปรียบเทียบการผลิตเส้นใยนาโนระหว่างการให้ความร้อนและไม่ให้ความร้อนแก่ระบบนั้น พบว่าการผลิตเส้นใยนาโนทั้งสแตนออกไซด์เจือเงินอนุภาคนาโนจากการให้ความร้อนแก่ระบบอิเล็กโตรสปินนิง จะได้เส้นใยที่มีลักษณะต่อเนื่อง เส้นใยเรียบเนียนมากกว่า และยังสามารถผลิตออกมาเป็นเส้นใยได้ง่ายกว่าด้วย ในส่วนของการเผาเส้นใยเพื่อกำจัดพอลิเมอร์ออกนั้น พบว่าอัตราการเพิ่มขึ้นและลดลงของอุณหภูมิ มีผลกระทบต่อลักษณะสัณฐานวิทยาของวัสดุที่ผลิตได้ เนื่องจากมีผลต่อการขยายและ

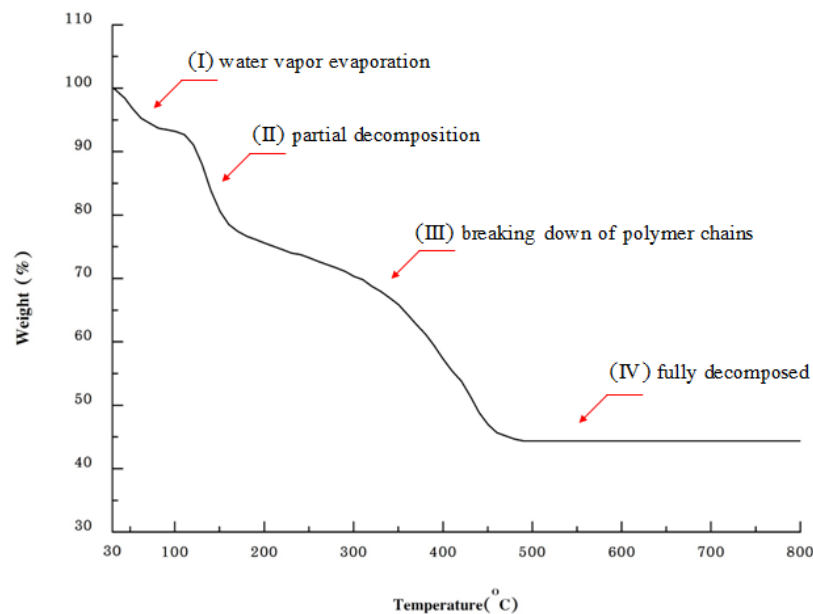
หดตัวภายในโครงสร้างของวัสดุ หากทำการเผาที่อัตราอุณหภูมิสูงเกินไป ทำให้โครงสร้างของวัสดุเชื่อมติดเป็นแผ่น ส่งผลให้วัสดุมีพื้นที่ผิวและความเป็นรูพรุนลดลง ซึ่งจะมีผลให้พื้นที่เกิดปฏิกิริยากับแก๊สในการตรวจวัดลดลง โดยจากการทดลองพบว่าจะต้องใช้อัตราการเพิ่มขึ้นและลดลงของอุณหภูมิเท่ากับ 1°C ต่อนาทีในระหว่างกระบวนการเผาเพื่อกำจัดพอลิเมอร์

1. การศึกษาอุณหภูมิที่เหมาะสมในการเผาเพื่อกำจัดพอลิเมอร์โดยใช้เทคนิค TGA

โดยทั่วไปเส้นใยนาโนทั้งสแตนออกไซด์ที่ได้จากระบบอิเล็กโตรสปินนิงจะมีการผสมกันอยู่ระหว่างสารตั้งต้นกับสารละลายพอลิเมอร์ จึงต้องนำเส้นใยนาโนที่ผลิตได้มาทำการเผาเพื่อกำจัดพอลิเมอร์ออก และสามารถทำการวิเคราะห์เส้นใยนาโนที่ผลิตได้จากเทคนิค TGA ซึ่งเป็นเทคนิคที่ใช้ในการศึกษาสมบัติทางความร้อนของเส้นใยนาโนและแสดงผลออกมาในรูปกราฟของความสัมพันธะระหว่างน้ำหนักของเส้นใยนาโนในรูปของร้อยละของน้ำหนักที่เปลี่ยนไป กับอุณหภูมิที่เพิ่มขึ้น ดังแสดงในรูปที่ 4.1 โดยการทดลองนี้จะนำเส้นใยนาโนทั้งสแตนออกไซด์เจือเงินอนุภาคนาโน 20%mol และความเข้มข้นของสารละลายพอลิเมอร์เท่ากับ 7 %w/v มาทำการทดสอบ

จากผลการศึกษาแสดงให้เห็นว่า ในช่วงแรก (I, water vapor evaporation) ที่ตำแหน่งอุณหภูมิ $30-110^{\circ}\text{C}$ พบว่าน้ำหนักของเส้นใยนาโนลดลงประมาณ 7.34% เมื่อเปรียบเทียบกับน้ำหนักเริ่มต้น เนื่องจากการสูญเสียความชื้นของเส้นใย และเมื่ออุณหภูมิเพิ่มขึ้น ดังแสดงในกราฟช่วงที่ 2 (II, partial decomposition) ที่ตำแหน่งอุณหภูมิ $121-151^{\circ}\text{C}$ พบว่า น้ำหนักของเส้นใยนาโนลดลงประมาณ 11.52% เมื่อเปรียบเทียบกับน้ำหนักเริ่มต้น เนื่องจากการเกิดการสูญเสียผลึกน้ำและการเสื่อมสภาพของ polyvinylalcohol ที่เกิดจากการขจัดน้ำในโซ่พอลิเมอร์ และในช่วงที่ 3 (III, breaking down of polymer chains) ที่ตำแหน่งอุณหภูมิ $250-480^{\circ}\text{C}$ พบว่า น้ำหนักของเส้นใยนาโนลดลงประมาณ 39.4% เมื่อเปรียบเทียบกับน้ำหนักเริ่มต้น เนื่องจากการสลายตัวของโซ่หลักในพอลิเมอร์ และช่วงสุดท้าย (IV, fully decomposed) พบว่าน้ำหนักของเส้นใยนาโนคงที่ ไม่พบการเปลี่ยนแปลงของน้ำหนัก ซึ่งน่าจะเกิดจากการที่ พอลิเมอร์ได้สลายตัวออกจากเส้นใยจนหมด ยังคงเหลือแต่สารตั้งต้นทั้งสแตนออกไซด์ที่ต้องการไว้ จากกราฟ TGA ยังพบอีกว่า เส้นใยนาโนมีการสูญเสียน้ำหนักทั้งหมดของพอลิเมอร์ออกไปประมาณ 45% เมื่อเปรียบเทียบกับน้ำหนักเริ่มต้นและยังเหลือน้ำหนักของสารตั้งต้นอยู่ 55% เมื่อเปรียบเทียบกับน้ำหนักเริ่มต้น

ดังนั้น จากผลการวิเคราะห์ด้วยเทคนิค TGA พบว่า อุณหภูมิที่เหมาะสมสำหรับใช้ในการเผาเส้นใยนาโนทั้งสแตนออกไซด์เจือเงินอนุภาค เพื่อกำจัดพอลิเมอร์ PVA ความเข้มข้น 7%w/v จะอยู่ที่ประมาณ 500°C

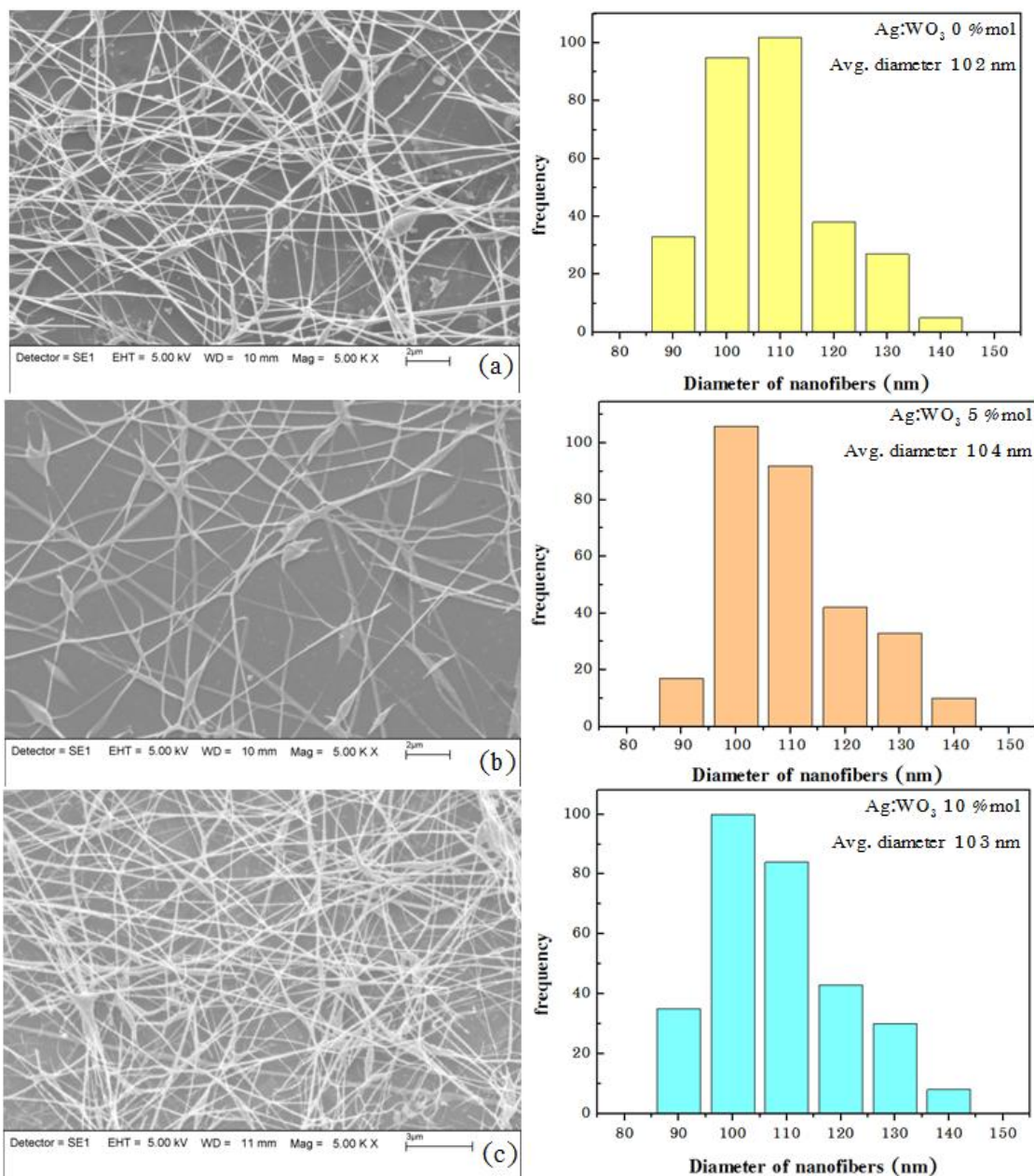


รูปที่ 4.1 กราฟแสดงการวิเคราะห์สมบัติทางความร้อนโดยใช้เทคนิค TGA ของเส้นใยนาโนที่ผลิตจากการเตรียมสารละลายที่มีความเข้มข้นของสารละลายพอลิเมอร์ 7%w/v

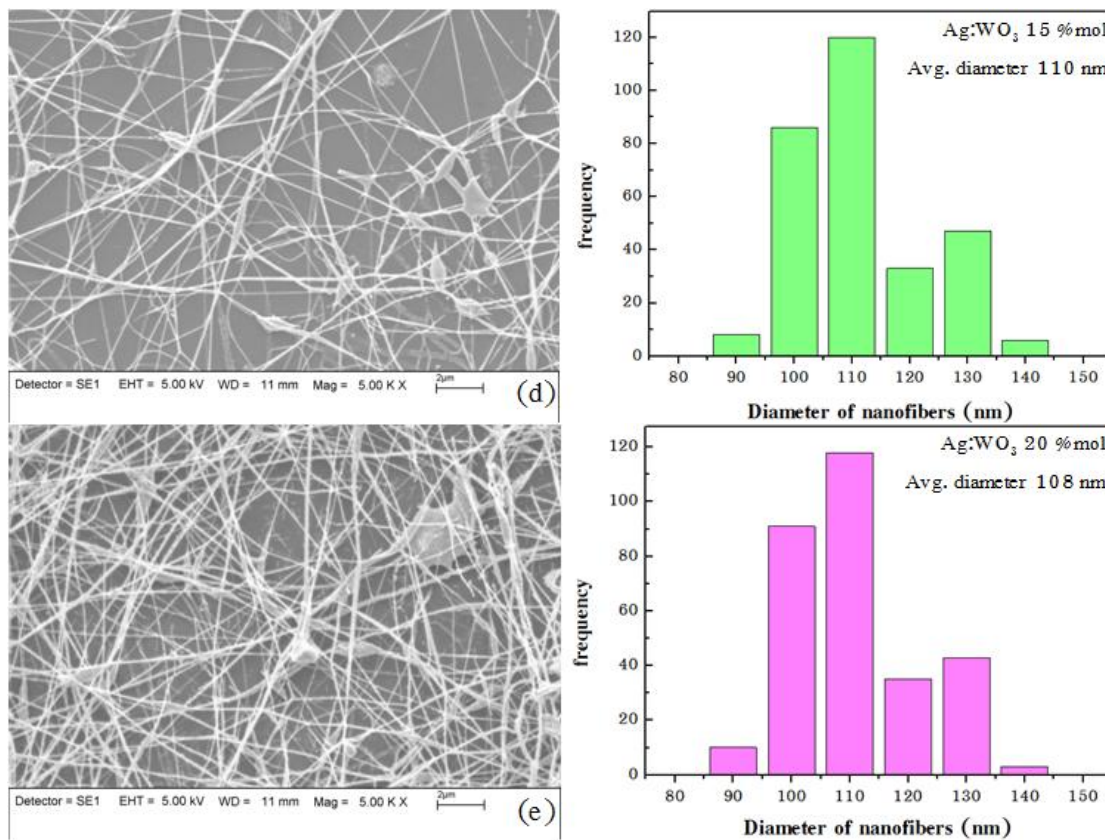
2. การศึกษาลักษณะพื้นฐานและขนาดเส้นผ่านศูนย์กลางโดยเฉลี่ยของเส้นใยนาโนทั้งสแตนออกไซด์ที่ผลิตได้โดยใช้เทคนิค SEM

การศึกษาด้านคุณสมบัติความเข้มข้นของสารละลายพอลิเมอร์ทำการวิเคราะห์ลักษณะพื้นฐานและขนาดเส้นผ่านศูนย์กลางโดยเฉลี่ยของเส้นใยนาโนที่ผลิตได้โดยใช้เทคนิค SEM และทำการวัดผลในเชิงคุณภาพ ดังแสดงในรูปที่ 4.2

จากผลการศึกษา พบว่า ความเข้มข้นของสารเจือเงินอนุภาคนาโนมีผลต่อขนาดเส้นผ่านศูนย์กลางโดยเฉลี่ยของเส้นใยนาโนที่ผลิตได้ไม่มากนัก โดยหลังจากทำการเผาเพื่อกำจัดพอลิเมอร์ที่อุณหภูมิ 500°C เป็นเวลา 2 ชั่วโมง พบว่า เส้นใยนาโนทั้งสแตนออกไซด์ที่เจือด้วยเงินอนุภาคนาโน ความเข้มข้น 0%mol, 5%mol, 10%mol, 15%mol และ 20%mol มีขนาดเส้นผ่านศูนย์กลางโดยเฉลี่ยประมาณเท่ากับ 102 นาโนเมตร, 104 นาโนเมตร, 103 นาโนเมตร, 110 นาโนเมตร และ 108 นาโนเมตร ตามลำดับ ผลที่ได้แสดงให้เห็นว่า ขนาดเส้นผ่านศูนย์กลางโดยเฉลี่ยของเส้นใยนาโนทั้งสแตนออกไซด์ที่ผลิตได้ มีขนาดใกล้เคียงกันและไม่ได้มีความแตกต่างกันอย่างมีนัยสำคัญ สรุปได้ว่าความเข้มข้นของสารเจือเงินอนุภาคนาโนไม่มีผลต่อลักษณะของเส้นใยนาโนทั้งสแตนออกไซด์ที่ผลิตได้ ซึ่งปัจจัยที่น่าจะมีผลต่อขนาดเส้นผ่านศูนย์กลางของเส้นใยนาโนน่าจะเป็นความหนืดของสารละลายพอลิเมอร์ PVA ซึ่งถูกกำหนดให้มีค่าเท่ากันในทุกการทดลอง



รูปที่ 4.2 ภาพถ่าย SEM และฮิสโตแกรมแสดงผลการกระจายตัวของขนาดเส้นผ่าน ศูนย์กลางของเส้นใยนาโนทังสเตนออกไซด์ที่ผลิตจากสารเจือเงินอนุภาคนาโนที่มีความเข้มข้น a) 0%mol, b) 5%mol, c) 10%mol, d) 15%mol และ e) 20%mol หลังการเผาเพื่อกำจัดพอลิเมอร์ที่อุณหภูมิ 500°C เป็นเวลา 2 ชั่วโมง

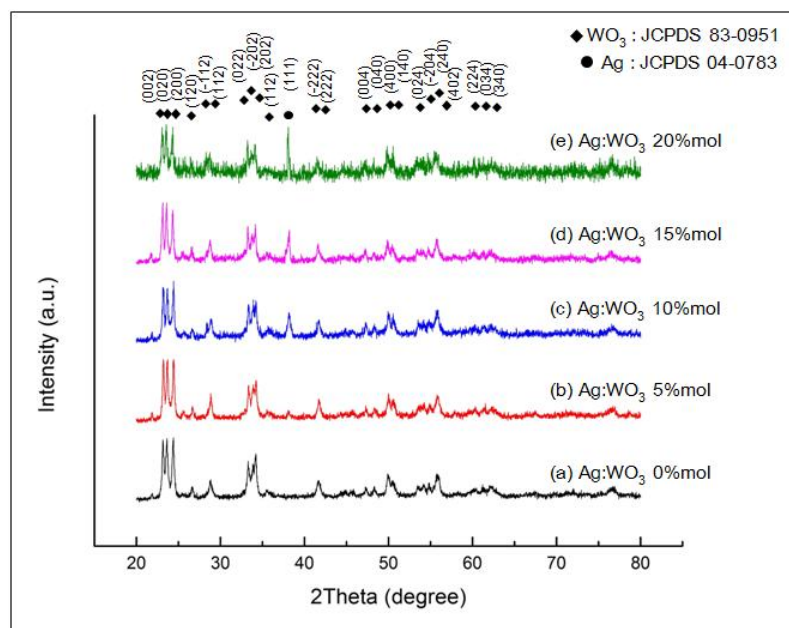


รูปที่ 4.2 ภาพถ่าย SEMและฮิสโตแกรมแสดงผลการกระจายตัวของขนาดเส้นผ่าน ศูนย์กลางของเส้นใยนาโนทั้งสแตนออกไซด์ที่ผลิตจากสารเจือเงินอนุภาคนาโนที่มีความเข้มข้น a) 0%mol, b) 5%mol, c) 10%mol, d) 15%mol และ e) 20%mol หลังการเผาเพื่อกำจัดพอลิเมอร์ที่อุณหภูมิ 500^oC เป็นเวลา 2 ชั่วโมง (ต่อ)

3. การศึกษาขนาดผลึกของเส้นใยนาโนทั้งสแตนออกไซด์ที่ผลิตได้โดยใช้เทคนิคการวัด XRD peak broadening

ผลการศึกษาขนาดผลึกของเส้นใยนาโนทั้งสแตนออกไซด์ ที่ผลิตจากสารเจือเงินอนุภาคนาโนที่มีความเข้มข้นแตกต่างกัน และทำการเผาเพื่อกำจัดพอลิเมอร์ที่อุณหภูมิ 500^oC เป็นเวลา 2 ชั่วโมง ได้ผลดังแสดงในกราฟความสัมพันธ์ระหว่างความเข้ม (intensity) กับมุมการเลี้ยวเบนรังสีเอ็กซ์ (diffraction angle) ดังแสดงในรูปที่ 4.3 เมื่อนำข้อมูลโครงสร้างผลึกที่ได้มาตรวจสอบกับ ฐานข้อมูล JCPDS NO.83-0951 พบว่าเส้นใยนาโนทั้งสแตนออกไซด์ที่ผลิตได้ มีโครงสร้างผลึกแบบโมโนคลีนิก และพบโครงสร้างผลึกของเงิน (Ag) ที่ $2\theta=38.1^{\circ}$ จากฐานข้อมูล JCPDS NO.04-0783 พบว่าอนุภาคนาโนเงิน มีโครงสร้างผลึกแบบเฟซเซ็นเตอร์คิวบิก และเมื่อทำการคำนวณหาขนาดผลึกโดยเฉลี่ยของทั้งสแตนออกไซด์ ด้วยวิธี X-Ray line boardening จากสมการของ Scherrer ดังที่ได้กล่าวในบทที่ 2 สมการที่ 2.5 โดยเลือกคำนวณจากพีค (002) (020)

(200) และคำนวณหาขนาดผลึกโดยเฉลี่ยของเงินจากพีค (111) พบว่าความเข้มข้นของสารเจือเงินอนุภาคนาโนมีผลต่อขนาดผลึกของทั้งสแตนออกไซด์และเงิน ดังแสดงในตารางที่ 4.1 จากผลการทดลองที่ปรากฏ เมื่อเพิ่มความเข้มข้นของสารเจือจาก 0%mol – 20%mol พบว่าผลึก WO_3 มีขนาดลดลงจาก 39 nm เป็น 23 nm และเงินมีขนาดผลึกเพิ่มขึ้นจาก 11 nm – 26 nm



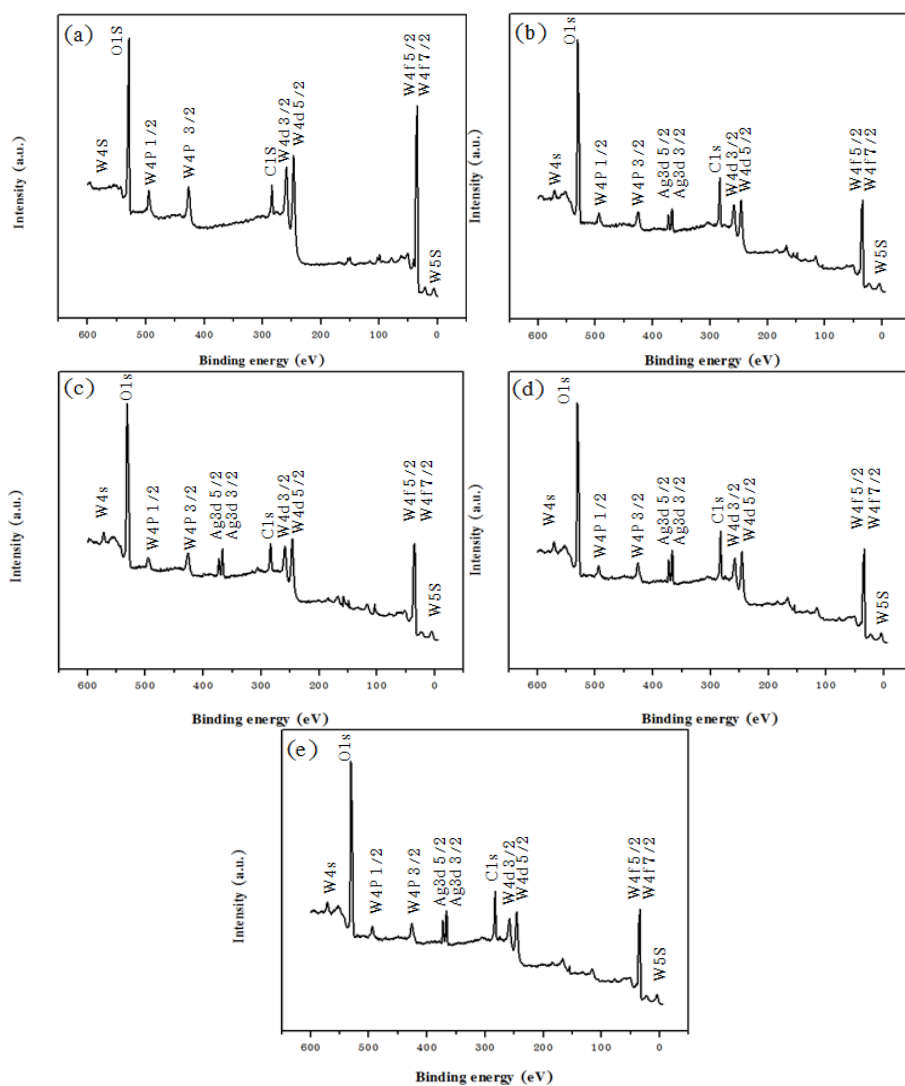
รูปที่ 4.3 รูปแบบการเลี้ยวเบนรังสีเอ็กซ์ของเส้นใยนาโนทั้งสแตนออกไซด์ที่ผลิตจากสารเจือเงินอนุภาคนาโนที่มีความเข้มข้น a) 0%mol, b) 5%mol, c) 10%mol, d) 15%mol และ e) 20%mol หลังการเผาเพื่อกำจัดพอลิเมอร์ที่อุณหภูมิ 500°C เป็นเวลา 2 ชั่วโมง

ตารางที่ 4.1 ขนาดผลึกของทั้งสแตนออกไซด์และเงินที่ผลิตได้ ภายใต้เงื่อนไขความเข้มข้นของสารเจือเงินอนุภาคนาโนที่แตกต่างกัน

Sample	ความเข้มข้นของสารเจือเงิน อนุภาคนาโน (Ag:WO_3)	ขนาดผลึกของเงิน (d) Ag	ขนาดผลึกของทั้งสแตน (d) WO ₃
	(%mol)	(นาโนเมตร)	(นาโนเมตร)
(a)	0	–	39
(b)	5	11	34
(c)	10	19	28
(d)	15	23	25
(e)	20	26	23

4. การศึกษาค่าประกอบทางเคมีที่ผิวของเส้นใยนาโนทังสเตนออกไซด์ด้วยเทคนิค XPS

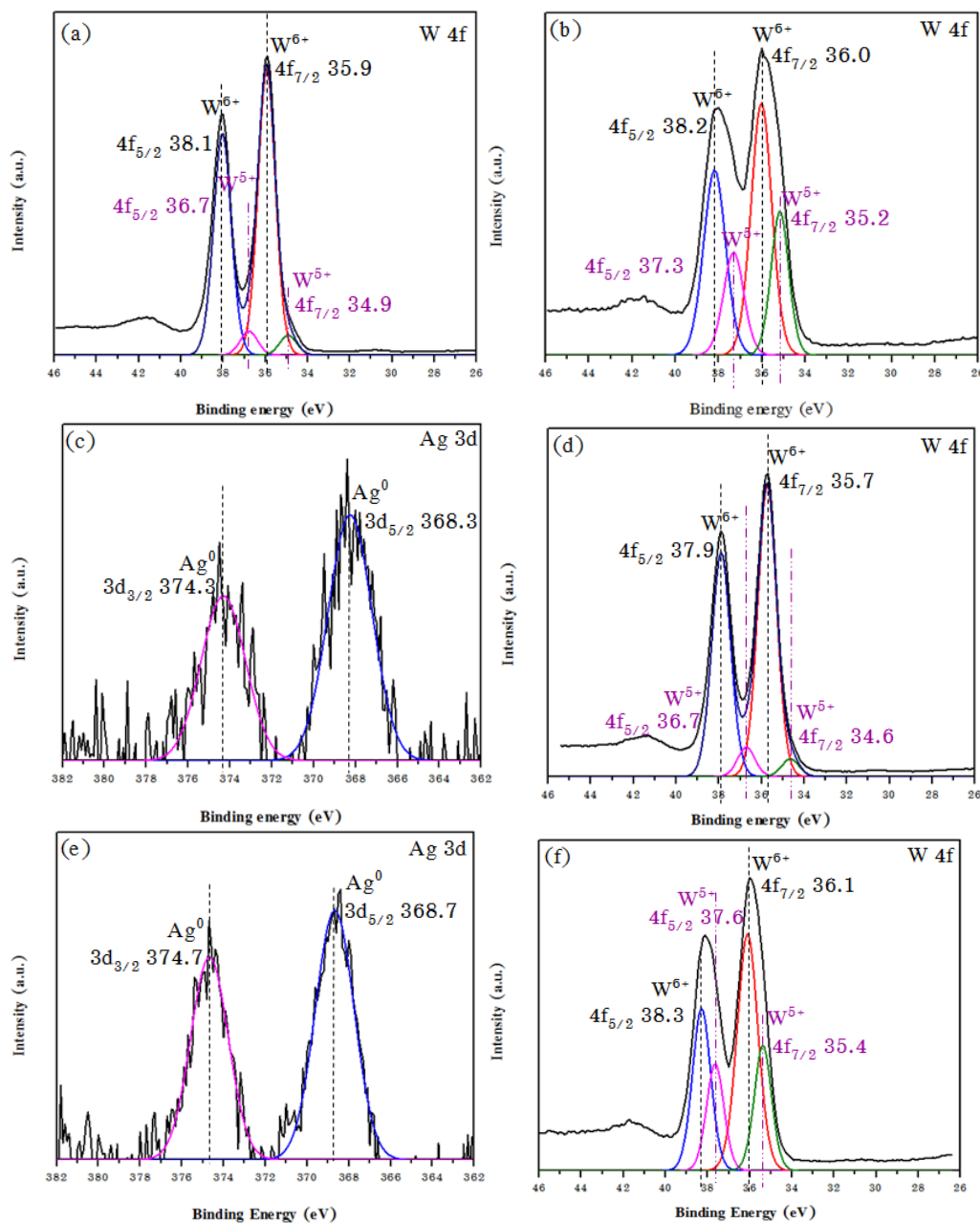
การศึกษาบริเวณพื้นที่ผิวของเส้นใยนาโนทังสเตนออกไซด์ จะทำการวิเคราะห์โดยเทคนิค XPS โดยศึกษาจากค่า Binding energy ของโฟโตอิเล็กตรอนที่ปลดปล่อยออกมาจากอะตอม ซึ่งการวัดพลังงานของโฟโตอิเล็กตรอนที่หลุดออกไปสามารถนำมาแสดงเป็นกราฟในรูปของสเปกตรัมที่เป็นชุดของพีค ซึ่งขั้นตอนแรกจะสแกนภาพรวม (wide scan) องค์ประกอบทางเคมีของเส้นใยนาโนทังสเตนออกไซด์ ระหว่างค่า Binding energy และค่า Intensity ดังแสดงในรูปที่ 4.4 ผลการทดลองพบว่าเส้นใยนาโนทังสเตนออกไซด์เจือเงินอนุภาคนาโน ประกอบด้วยพีคของสเปกตรัมหลัก ได้แก่ W4f, Ag3d, O1s และ C1s ซึ่งการเจือสารเงินอนุภาคนาโนที่ความเข้มข้นต่างๆ ก็จะทำให้พีคเช่นเดียวกัน แตกกันที่ความสูงของพีคซึ่งก็คือปริมาณสารที่มีอยู่ในพื้นผิวนั่นเอง



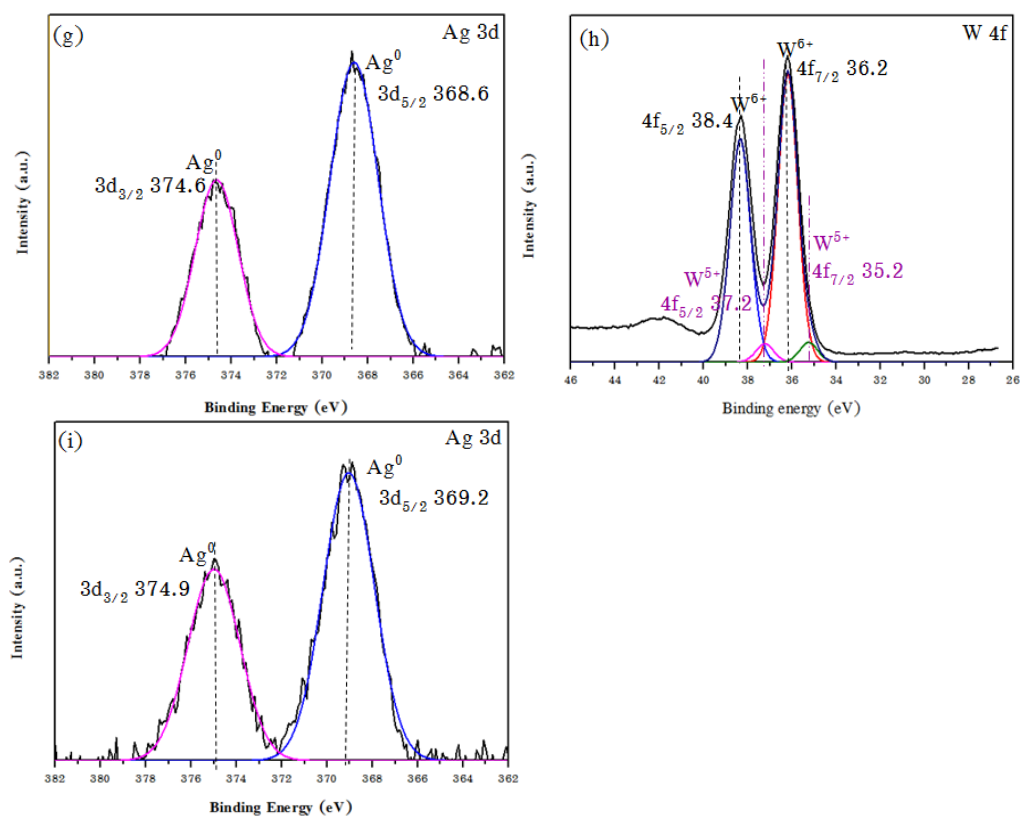
รูปที่ 4.4 สเปกตรัมแบบกว้างของเส้นใยนาโนทังสเตนออกไซด์เจือเงินอนุภาคนาโน

a) 0%mol, b) 5%mol, c) 10%mol, d) 15%mol และ e) 20%mol

สเปกตรัมของทั้งสแตนมีสถานะออกซิเดชัน 2 สถานะ คือ W^{6+} ($W4f_{5/2}$, $W4f_{7/2}$) และ W^{5+} ($W4f_{5/2}$, $W4f_{7/2}$) ส่วนสเปกตรัมของเงินมีสถานะออกซิเดชัน 1 สถานะ คือ Ag^0 ($Ag3d_{3/2}$, $Ag3d_{5/2}$) ดังแสดงในรูปที่ 4.5 ซึ่งค่า Binding Energy ของสเปกตรัมจะแสดงในตารางที่ 4.2 โดยทั้งสแตนที่เกิดขึ้นมีทั้ง W^{6+} และ W^{5+} ซึ่งเป็นเรื่องปกติของวัสดุหลายผลึก แต่ใน Ag เราพบว่ามีแต่ Ag^0 แสดงว่า Ag ไม่ได้จับกับ O เกิดเป็น AgO ในระหว่างกระบวนการเผา



รูปที่ 4.5 สเปกตรัมของทั้งสแตน (W4f) และสเปกตรัมของเงิน (Ag3d) ของเส้นใยนาโนทั้งสแตนออกไซด์เจือเงินอนุภาคนาโน a) 0%mol, b)-c) 5%mol, d)-e) 10%mol, f)-g) 15%mol, h)-i) 20%mol



รูปที่ 4.5 สเปกตรัมของทังสเตน (W4f) และสเปกตรัมของเงิน (Ag3d) ของเส้นใยนาโนทังสเตนออกไซด์เจือเงินอนุภาคนาโน โดยที่ a) 0%mol, b)–c) 5%mol, d)–e) 10%mol, f)–g) 15%mol, h)–i) 20%mol (ต่อ)

ตารางที่ 4.2 ค่าสเปกตรัมของทังสเตน (W4f) และเงิน (Ag3d) ของเส้นใยนาโนทังสเตนออกไซด์เจือเงินอนุภาคนาโนที่ผลิตได้

Ag:WO ₃ (%mol)	W4f				Ag3d	
	W ⁶⁺		W ⁵⁺		Ag ⁰	
	W4f _{5/2}	W4f _{7/2}	W4f _{5/2}	W4f _{7/2}	Ag3d _{3/2}	Ag3d _{5/2}
0	38.1	35.9	36.7	34.9	–	–
5	38.2	36.0	37.3	35.2	374.3	368.3
10	37.9	35.7	36.7	34.6	374.7	368.7
15	38.3	36.1	37.6	35.4	374.6	368.6
20	38.4	36.2	37.2	35.2	374.9	369.2

จากนั้นคำนวณหาปริมาณของสารเจือเงินอนุภาคนาโนที่เกิดขึ้นที่ผิวของเส้นใยนาโนทั้งสแตนออกไซด์ที่ผลิตขึ้นโดยการ fit กราฟ และคำนวณพื้นที่ใต้กราฟโดยโปรแกรม Excel XPS Macro จากนั้นใช้สมการที่ 2.10 ในการคำนวณหาสัดส่วนโดยอะตอมของธาตุทั้งสอง ดังแสดงในตารางที่ 4.3 ผลการทดลองพบว่าที่บริเวณพื้นผิวของเส้นใยนาโนทั้งสแตนออกไซด์มีเงินอนุภาคนาโนรวมตัวอยู่จำนวนมาก ซึ่งมากขึ้นตามปริมาณความเข้มข้นที่เพิ่มลงไป

ตารางที่ 4.3 สัดส่วนโดยอะตอมของธาตุทั้งสองที่พื้นผิวของเส้นใยนาโนทั้งสแตนออกไซด์

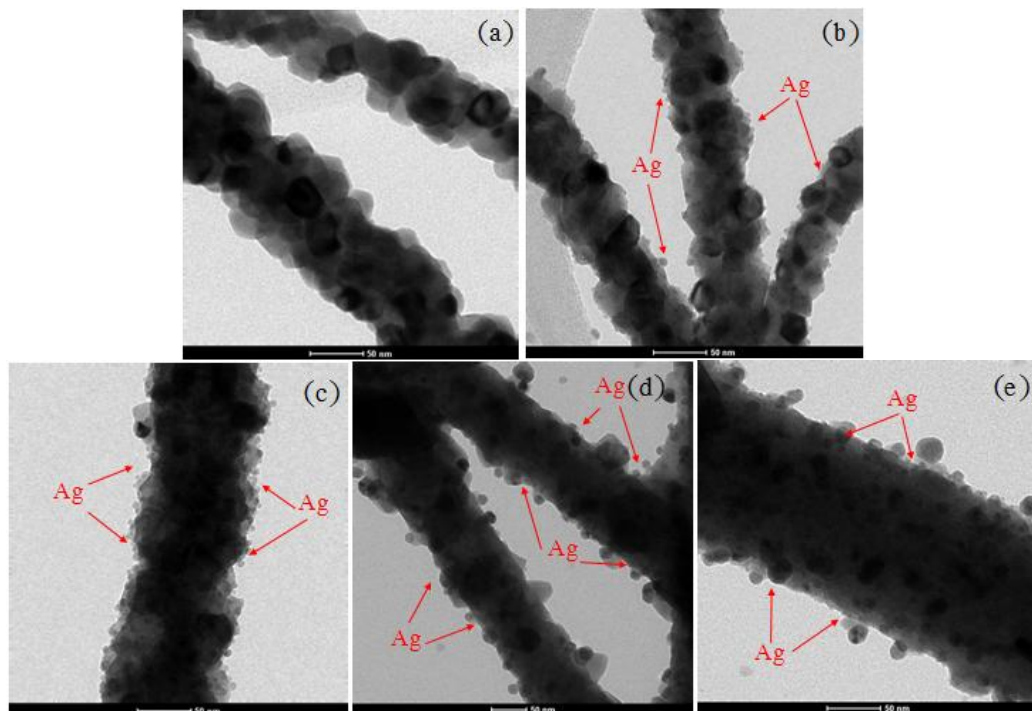
(Ag:WO ₃) (%mol)	Ag/W (at%)
0	0
5	17.30
10	25.72
15	33.95
20	47.88

การที่ Ag ที่ผิวมีสัดส่วนโดยอะตอมที่ผิวมากกว่าสัดส่วนของสารเจือในแต่ละเงื่อนไข แสดงว่าเงินอนุภาคนาโนไม่สามารถแทรกอยู่ในโครงสร้างของ WO₃ ได้จะแพร่ออกจากผลึกและมารวมตัวกันที่ผิวทั้งนี้เนื่องจากรัศมีไอออนของเงิน (Ag⁺, 115 pm) มีค่ามากกว่ารัศมีไอออนของทั้งสแตน (W⁶⁺, 58 pm) เป็นอย่างมากส่งผลให้การเจือเงินในโครงสร้างทั้งสแตนออกไซด์นั้น ไอออนของเงินไม่สามารถแทรกเข้าไปอยู่ในโครงสร้างของทั้งสแตนออกไซด์ได้จึงไม่พบการรวมตัวในรูปของสารละลายของแข็ง (อุษา, 2551) แต่จะพบว่าเมื่อทำการเผาเพื่อกำจัดพอลิเมอร์ออก อะตอมของเงินจะค่อย ๆ เคลื่อนมาอยู่ที่บริเวณขอบเกรนและผิวหน้าของเส้นใยนาโนทั้งสแตนออกไซด์ และยับยั้งการโตของเกรนทั้งสแตนออกไซด์ในระหว่างการเผา ผลการทดลองของเรา สอดคล้องกับงานวิจัยของ Luo et al. (2007) ที่ศึกษาการเจือซีเรียมออกไซด์ที่ความเข้มข้นต่าง ๆ ในรูปฟิล์มบางทั้งสแตนออกไซด์ที่ได้รายงานไว้ว่า สารเจือ CeO₂ ยับยั้งการโตขึ้นของอนุภาค WO₃ เนื่องจากไอออนของซีเรียม (Ce⁴⁺, 97 pm) มีขนาดใหญ่กว่าไอออนของทั้งสแตน (W⁶⁺, 58 pm) มาก ดังนั้นไอออนของซีเรียมไม่สามารถแทรกเข้าไปในโครงสร้างผลึกได้จึงจับตัวกันอยู่ที่ขอบเกรนของทั้งสแตนออกไซด์ระหว่างกระบวนการเผา

5. การศึกษาลักษณะการกระจายตัวของ Ag บนเส้นใยนาโนทังสเตนออกไซด์ด้วยเทคนิค TEM

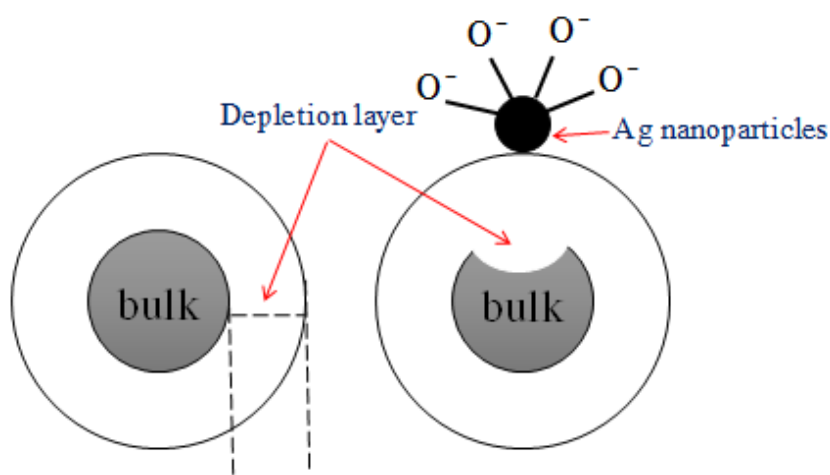
การศึกษาอิทธิพลด้านความเข้มข้นของสารเจือเงินอนุภาคนาโนโดยการวิเคราะห์ลักษณะโครงสร้างของเส้นใยนาโนที่ผลิตได้โดยใช้เทคนิค TEM พบว่าเส้นใยนาโนทังสเตนออกไซด์ที่ผลิตได้ประกอบขึ้นจากอนุภาคขนาดเล็กจับตัวกันเป็นลักษณะของเส้นใย ซึ่งมีขนาดอนุภาคประมาณ 37 นาโนเมตร อย่างไรก็ตามเมื่อเติมสารเจือเงินอนุภาคนาโนที่มีความเข้มข้นต่าง ๆ ดังแสดงในรูปที่ 4.6 พบว่าการวัดขนาดอนุภาคโดยตรงจากเทคนิค TEM ไม่สามารถทำได้เนื่องจากความหนาของเส้นใยทำให้เกิด thickness contrast ที่เข้มเกินไปและเป็นอุปสรรคต่อการวัดขนาดเส้นใย

จากภาพถ่าย TEM ดังแสดงในรูปที่ 4.6(b)–4.6(e) จะเห็นได้ว่าที่บริเวณผิวของเส้นใยนาโนทังสเตนออกไซด์มีสารเจือเงินมารวมตัวกันเป็นจำนวนมากและกระจายอยู่ทั่วบริเวณเส้นใย (โดยสังเกตได้จากลูกศร) การตรวจพบการกระจายตัวของ Ag ที่ผิวของเส้นใยนาโน WO_3 สอดคล้องกับผลการวิเคราะห์องค์ประกอบทางเคมีที่พื้นผิวด้วย XPS ที่พบว่าสัดส่วน Ag/W ที่ผิวมีค่ามากกว่าสัดส่วนของ Ag ที่เจือไปใน WO_3 โดยรวมดังที่อภิปรายในหัวข้อที่ผ่านมา



รูปที่ 4.6 ภาพถ่าย TEM แสดงการกระจายตัวของขนาดอนุภาคของเส้นใยนาโนทังสเตนออกไซด์ที่ผลิตได้จากสารเจือเงินอนุภาคนาโนที่มีความเข้มข้น a) 0%mol, b) 5%mol, c) 10%mol, d) 15%mol และ e) 20%mol หลังการเผาเพื่อกำจัดพอลิเมอร์ที่อุณหภูมิ 500°C เป็นเวลา 2 ชั่วโมง

การที่อนุภาคเงินมีการรวมตัวกันที่ผิวและกระจายตัวตามความยาวของเส้นใยนาโนทั้งสแตนออกไซด์และ Ag ไม่ได้อยู่ในรูปสารประกอบของเงินออกไซด์แต่อยู่ในรูปของ metal nanoparticle ในลักษณะดังกล่าวทำให้เราสามารถสร้างแบบจำลองทางอิเล็กทรอนิกส์ของเส้นใยนาโนทั้งสแตนออกไซด์ที่เจือด้วยเงินอนุภาคนาโนได้ดังรูปที่ 4.7 ซึ่งลักษณะโครงสร้างดังกล่าวจะช่วยทำให้เส้นใยนาโน WO_3 มีบริเวณ depletion layer ที่กว้างขึ้น ดังอธิบายไว้ในบทที่ 2 หัวข้อที่ 4.2 และน่าจะเพิ่มประสิทธิภาพสำหรับประยุกต์ใช้เป็นอุปกรณ์แก๊สเซ็นเซอร์



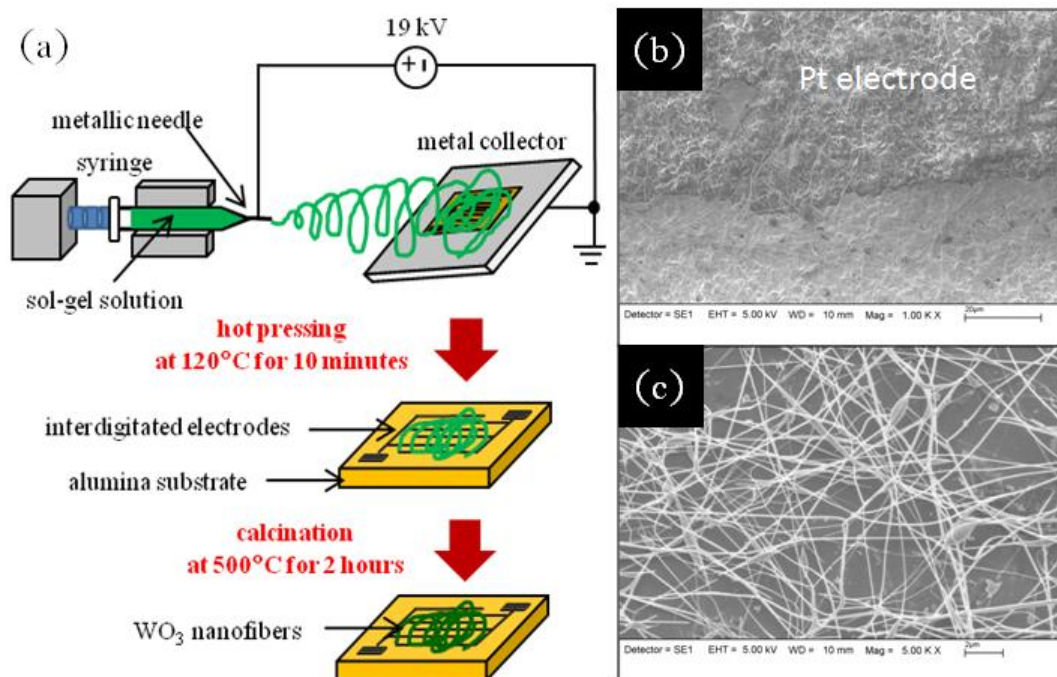
รูปที่ 4.7 แสดงการเปรียบเทียบขนาดความกว้างของชั้นพร่องพาหะของ (ซ้าย) โครงสร้างเกรนทั้งสแตนออกไซด์ที่ไม่ผ่านการเจือสาร (ขวา) โครงสร้างเกรนทั้งสแตนออกไซด์ที่ถูกเจือด้วยอนุภาคนาโนเงิน

บทที่ 5

การตรวจสอบสมบัติทางไฟฟ้าและประสิทธิภาพการตรวจวัดแก๊สของ เส้นใยนาโนทังสเตนออกไซด์ที่เจือด้วยเงินอนุภาคนาโน

1. ผลการผลิตเส้นใยนาโนทังสเตนออกไซด์สำหรับการตรวจวัดแก๊สเซ็นเซอร์

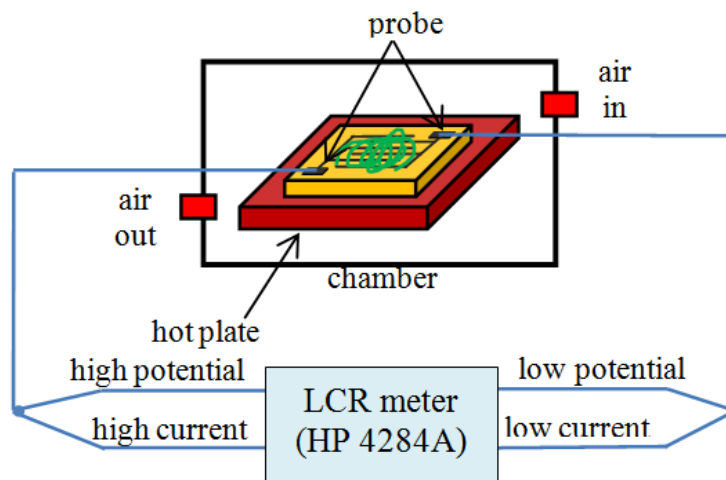
การผลิตเส้นใยนาโนทังสเตนออกไซด์สำหรับแก๊สเซ็นเซอร์ มีขั้นตอนในการเตรียมสารละลาย, การผลิต รวมทั้งเงื่อนไขที่ใช้ในการผลิต เหมือนกันกับการผลิตเส้นใยนาโนทังสเตนออกไซด์ เพื่อศึกษาปัจจัยที่มีผลต่อลักษณะทางกาย ดังที่ได้กล่าวมาแล้วในบทที่ 4 แต่จะมีขั้นตอนที่ถูกเพิ่มเข้ามา คือ การผลิตเส้นใยนาโนสำหรับแก๊สเซ็นเซอร์นั้น เส้นใยนาโนทังสเตนออกไซด์จะถูกผลิตลงบนแผ่น Au interdigitated electrode ที่อยู่บนฐานรองอะลูมินา เพื่อทำการเชื่อมต่อสัญญาณทางไฟฟ้าของเส้นใยนาโนไปยังเครื่องตรวจวัด และในขั้นตอนการเผาเพื่อกำจัดพอลิเมอร์ จะทำการกดทับเส้นใยนาโนด้วยวัสดุทนไฟ โดยมีความดันเท่ากับ 290 kPa ที่อุณหภูมิ 120°C เป็นเวลา 10 นาที เพื่อให้เส้นใยนาโนที่ผลิตได้ติดแน่นอยู่บนแผ่นอิเล็กโทรด รูปที่ 5.1 (a) แสดงภาพจำลองการผลิตเส้นใยนาโนทังสเตนออกไซด์ลงบนแผ่น Au interdigitated electrode ทำการกดทับด้วยความร้อน (hot press) และเผาเส้นใยนาโนเพื่อกำจัดพอลิเมอร์ที่อุณหภูมิ 500°C เป็นเวลา 2 ชั่วโมง จากนั้นได้นำเส้นใยนาโนที่ผลิตได้ ไปทำการตรวจสอบด้วยเทคนิค SEM ดังแสดงในภาพที่ 5.1 (b) จากภาพถ่าย SEM พบว่า เส้นใยนาโนทังสเตนออกไซด์สามารถผลิตลงบนแผ่นอิเล็กโทรด และเส้นใยนาโนได้พาดผ่านช่องว่างที่อยู่ระหว่างแถบแพททินัม ซึ่งมีความกว้างเท่ากับ 100 ไมโครเมตร เป็นการเชื่อมต่อสัญญาณทางไฟฟ้าให้ครบวงจร และสามารถทำการวัดผลทางไฟฟ้าได้ ภาพที่ 5.1 (c) แสดงภาพถ่าย SEM ของเส้นใยนาโนทังสเตนออกไซด์ดังกล่าวในค่าการขยายที่สูงขึ้น โดยเส้นใยนาโนถูกผลิตลงบนแผ่น Si substrate เพื่อทำการตรวจสอบลักษณะพื้นฐานของเส้นใย



รูปที่ 5.1 แสดงการผลิตเส้นใยนาโนทังสเตนออกไซด์สำหรับใช้ในแก๊สเซ็นเซอร์ a) ภาพจำลองการผลิตเส้นใยนาโนทังสเตนออกไซด์ลงบนแผ่น interdigitated electrode, b) ภาพถ่าย SEM ของเส้นใยนาโนทังสเตนออกไซด์ที่ผลิตลงบนแผ่นอิเล็กโทรด หลังทำการเผาเพื่อกำจัดพอลิเมอร์ที่อุณหภูมิ 500°C เป็นเวลา 2 ชั่วโมง และ c) ภาพถ่าย SEM ของเส้นใยนาโนทังสเตนออกไซด์ ดังกล่าวในค่าการขยายที่สูงขึ้น โดยเส้นใยนาโนถูกผลิตลงบนแผ่น Si substrate

2. การศึกษาอิทธิพลด้านความเข้มข้นของสารเจือเงินอนุภาคนาโนที่มีผลต่อค่าความไวในการตรวจวัดแก๊สมีเทนของเซ็นเซอร์

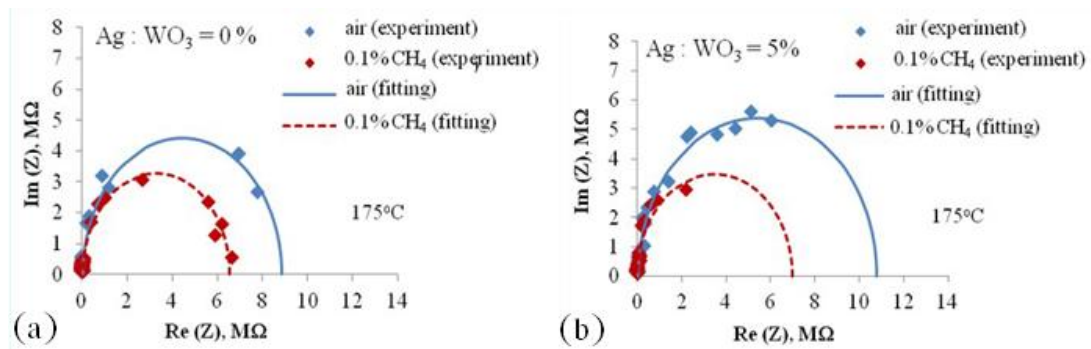
การผลิตเส้นใยนาโนทังสเตนออกไซด์ที่มีความเข้มข้นของสารเจือเงินอนุภาคนาโนที่แตกต่างกัน จะทำให้ได้ขนาดผลึกและขนาดอนุภาคของเส้นใยนาโนทังสเตนออกไซด์ต่างกัน จากผลการทดลองในบทที่ 4 ทำให้ทราบว่า อิทธิพลของสารเจือเงินมีผลอย่างมากต่อขนาดอนุภาคและขนาดผลึกของเส้นใยนาโนที่ผลิตได้ ซึ่งขนาดอนุภาคนั้นจะส่งผลต่อความไวในการตรวจวัดแก๊สดังนั้นงานวิจัยนี้จึงนำเส้นใยนาโนทังสเตนออกไซด์ที่ผลิตได้มาทำการตรวจวัดแก๊สมีเทน ที่มีความเข้มข้นในอากาศเท่ากับ 0.1% โดยปริมาตร ที่อุณหภูมิการทำงานของเซ็นเซอร์ 175°C ซึ่งในการทดลองนี้จะนำเส้นใยนาโนทังสเตนออกไซด์ที่ไม่ได้เจือเงินอนุภาคนาโน (Ag: WO_3 0%mol) มาตรวจวัดแก๊สมีเทนเปรียบเทียบกับเส้นใยนาโนทังสเตนออกไซด์ที่เจือเงินอนุภาคนาโน 5 เปอร์เซ็นต์โดยโมล (Ag: WO_3 5%mol) โดยมีระบบที่ใช้ในการตรวจวัดแก๊สดังแสดงในรูปที่ 5.2



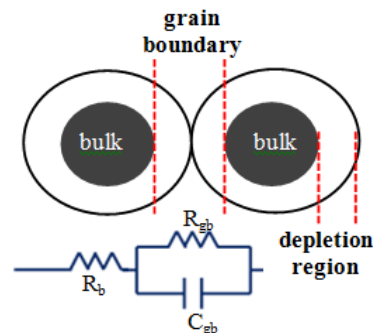
รูปที่ 5.2 ระบบที่ใช้ในการวัดค่าอิมพีแดนซ์ของเส้นใยนาโนทั้งสแตนออกไซด์ที่อุณหภูมิ 175°C

รูปที่ 5.2 แสดงระบบที่ใช้ในการวัดค่าอิมพีแดนซ์ของเส้นใยนาโนทั้งสแตนออกไซด์ที่อุณหภูมิ 175°C โดยนำวัสดุฐานรองที่มีเส้นใยนาโนทั้งสแตนออกไซด์วางบน hotplate ซึ่งใช้ควบคุมอุณหภูมิ จากนั้นทำการปล่อยอากาศเข้าภายใน chamber และทำการวัดค่าอิมพีแดนซ์โดยใช้ LCR meter (HP4284A) โดยทำการจ่ายสัญญาณระดับต่ำ (small-signal stimulus) ขนาด 90 mV และปรับค่าความถี่ระหว่าง 2 kHz ถึง 1MHz สาย high current และ high potential จาก LCR meter จะเชื่อมกับ probe ที่ใช้ในการวัด ในขณะที่สาย lowcurrent และ low potential จะถูกนำไปเชื่อมกับ probe อีกด้านหนึ่ง ซึ่ง probe ทั้งสองแตะกับอิเล็กโทรดแต่ละด้านข้อมูลของค่าอิมพีแดนซ์ที่วัดได้จาก LCR meter จะถูกส่งผ่านสาย GPIB ไปยังคอมพิวเตอร์ที่ถูกควบคุมด้วยโปรแกรม LabVIEW ค่าอิมพีแดนซ์ที่วัดได้สามารถแสดงได้โดยใช้ Nyquist plot

รูปที่ 5.3 แสดงกราฟ Nyquist Plot ซึ่งแสดงความสัมพันธ์ระหว่างค่าอิมพีแดนซ์ส่วนจริง ($\text{Re}(Z)$) และค่าอิมพีแดนซ์ส่วนจินตภาพ ($\text{Im}(Z)$) ของเส้นใยนาโนทั้งสแตนออกไซด์เซ็นเซอร์ที่ไม่เจือ (รูปที่ 5.3a) และเจือเงินอนุภาคนาโน 5%mol (รูปที่ 5.3b) เมื่อทำการ fit กราฟที่ได้กับวงจรไฟฟ้าสมมูลดังแสดงในรูปที่ 5.4 จะทำให้สามารถคำนวณค่าความต้านทานทางไฟฟ้าในอากาศ และค่าความต้านทานทางไฟฟ้าในแก๊สได้โดยใช้ ZView softwareTM จากนั้นทำการคำนวณหาประสิทธิภาพด้านความไวในการตรวจวัด ($S = (R_a - R_g)/R_a$ โดยที่ R_a คือค่าความต้านทานทางไฟฟ้าในอากาศ และ R_g คือ ค่าความต้านทานทางไฟฟ้าในแก๊ส) ตารางที่ 5.1 แสดงผลการวัด R_b , C_{gb} , R_{gb} และ S ของเส้นใยนาโนทั้งสแตนออกไซด์เซ็นเซอร์ที่ไม่เจือและเจือเงินอนุภาคนาโน 5%mol



รูปที่ 5.3 Nyquist plot ของเส้นใยนาโนทั้งสแตนออกไซด์ a) ไม่เจือเงินอนุภาคนาโน และ b) เจือเงินอนุภาคนาโน ที่อุณหภูมิการทำงานของเซ็นเซอร์ 175°C



รูปที่ 5.4 แสดงโครงสร้างทางกายภาพและโครงสร้างทางอิเล็กทรอนิกส์ของเส้นใยนาโนทั้งสแตนออกไซด์

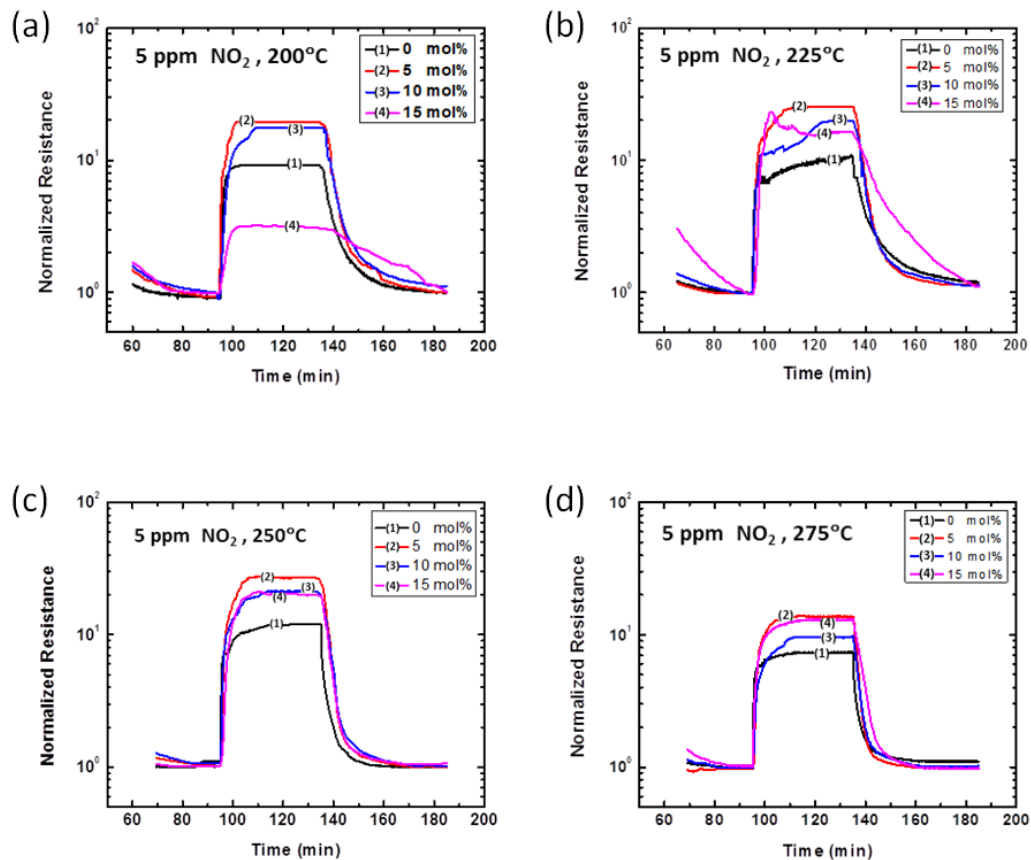
ตารางที่ 5.1 แสดงขนาดผลึก, ค่าสมบัติทางไฟฟ้า และค่าความไวในการตรวจวัดแก๊สมีเทนของเส้นใยนาโนทั้งสแตนออกไซด์แก๊สเซ็นเซอร์ที่ความเข้มข้นของสารเจือเงินอนุภาคนาโนต่างกัน

ความเข้มข้นสารเจือเงินอนุภาคนาโน	ขนาดผลึก (nm)	ค่าสมบัติทางไฟฟ้าในอากาศ			ค่าสมบัติทางไฟฟ้าในแก๊ส CH ₄			ความไวในการตรวจวัดแก๊ส (S)
		R _b (kΩ)	C _{gb} (pF)	R _{gb} (MΩ)	R _b (kΩ)	C _{gb} (pF)	R _{gb} (MΩ)	
Ag:WO ₃ 0%mol	39	37.577	1.072	8.807	23.425	1.178	6.524	0.2592
Ag:WO ₃ 5%mol	34	41.269	1.066	10.784	12.200	1.187	6.959	0.3547

ผลการทดลองพบว่าการเจือสารเงินอนุภาคนาโนในเส้นใยนาโนทั้งสแตนออกไซด์แก๊ส เซ็นเซอร์ที่ความเข้มข้น 5 %mol จะทำให้ค่าความไวในการตรวจวัดแก๊สดีขึ้น 36% เมื่อเทียบกับ เส้นใยนาโนทั้งสแตนออกไซด์แก๊สเซ็นเซอร์ที่ไม่ได้เจือเงินอนุภาคนาโน เนื่องจากสารเงินจะทำหน้าที่เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาระหว่างโมเลกุลของแก๊สเป้าหมายและโมเลกุลออกซิเจนไอออนที่ผิวของ สแตนออกไซด์ และเป็นตัวรับอิเล็กตรอนซึ่งส่งผลให้ชั้นพร่องพาหะ (depletion region) ที่ บริเวณรอยต่อระหว่างอนุภาคเงินและอนุภาคทั้งสแตนออกไซด์มีขนาดกว้างขึ้น ช่องการนำไฟฟ้ามี ขนาดลดลง กำแพงศักย์บริเวณรอยต่อของเกรนมีขนาดสูงขึ้นและทำให้ความต้านทานขอบเกรน ของเส้นใยทั้งสแตนออกไซด์ที่เจือด้วยเงินอนุภาคนาโนมีค่าเพิ่มขึ้น การเปลี่ยนแปลงค่าความ ต้านทานและค่าความไวในการตรวจวัดแก๊สจึงเพิ่มขึ้น

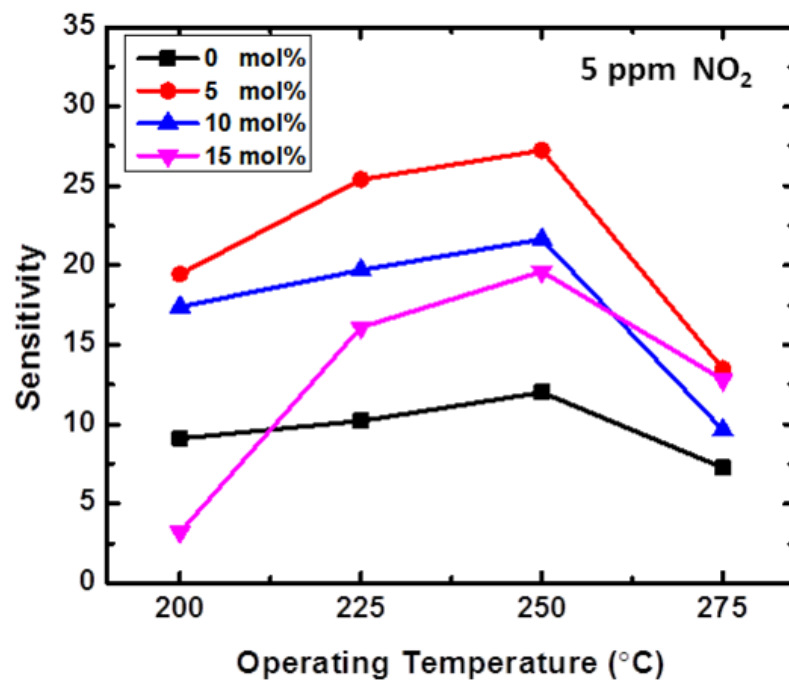
3. การศึกษาอิทธิพลด้านความเข้มข้นของสารเจือเงินอนุภาคนาโนที่มีผลต่อค่าความไวในการตรวจวัดแก๊สไนโตรเจนไดออกไซด์ของเซ็นเซอร์

มีรายงานมาก่อนหน้านี้ว่าวัสดุฟิล์มบางทั้งสแตนออกไซด์มีความจำเพาะ (selectivity) สูง ต่อแก๊สไนโตรเจนไดออกไซด์ เราจึงทำการทดสอบประสิทธิภาพในการตรวจวัดแก๊สไนโตรเจนไดออกไซด์โดยการวัด sensitivity, response time และ reaction time ของเซ็นเซอร์ที่เจือด้วยเงินอนุภาคนาโนในปริมาณต่างๆ ในการทดลองนี้เราทำการวัดค่าความต้านทาน (R) ของเซ็นเซอร์ที่เปลี่ยนไปเมื่อทำการปล่อยแก๊สไนโตรเจนไดออกไซด์ ซึ่งเป็นออกซิไดซ์ซึ่งแก๊สปริมาณต่างๆเข้าไปในระบบ รูปที่ 5.5 แสดงค่าความต้านทานของเส้นใยนาโนทั้งสแตนออกไซด์ที่เจือด้วยเงินอนุภาคนาโนในปริมาณต่างๆ ในอากาศและในไนโตรเจนไดออกไซด์ความเข้มข้น 5 ppm ที่อุณหภูมิต่างๆ



รูปที่ 5.5 ค่า Normalized Resistance ของเส้นใยนาโนทังสเตนออกไซด์ที่เจือด้วยเงินอนุภาคนาโนในปริมาณต่าง ๆ ในอากาศและไนโตรเจนไดออกไซด์ความเข้มข้น 5 ppm ที่อุณหภูมิ a) 200 °C b) 225 °C c) 250 °C และ d) 275 °C

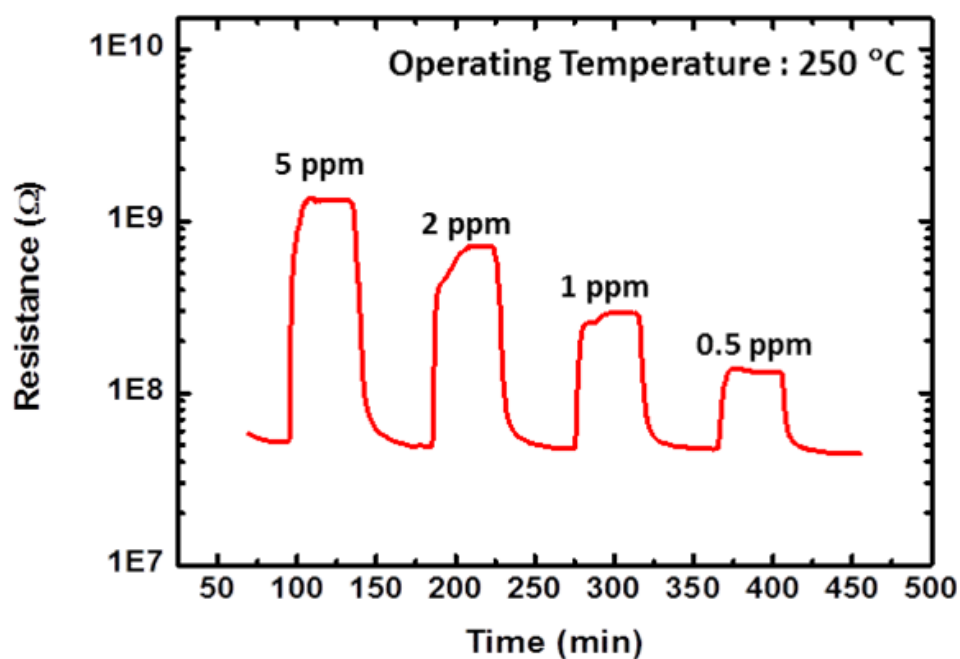
จากรูปที่ 5.5 จะเห็นได้ว่าอุณหภูมิ 250 °C เป็นอุณหภูมิที่เส้นใยมีความไวในการตรวจวัดสูงสุด ดังนั้นอุณหภูมิ 250 °C เป็น optimal operating temperature สำหรับการตรวจวัดแก๊สชนิดนี้และเราพบว่าตัวอย่างที่เจือด้วยเงินอนุภาคนาโนทุกตัวอย่างมีประสิทธิภาพในการตรวจวัดแก๊สสูงกว่าตัวอย่างที่ไม่ได้เจือ อย่างไรก็ตามเราพบว่าตัวอย่างที่เจือเงินอนุภาคนาโนในปริมาณความเข้มข้น 5 mol% มีความไวในการตรวจวัดแก๊สสูงที่สุด ทั้งนี้ค่าความไวที่ลดลงเมื่อเจือเงินอนุภาคนาโนในปริมาณที่สูงขึ้นอาจเกิดจากการที่สารเจือที่มีปริมาณมากเกินไปจะมาเกาะ (agglomerate) อยู่ที่ผิวของเส้นใยและทำให้ปริมาณของออกซิเจนที่ถูกดูดซับที่ผิวของทังสเตนออกไซด์ลดลง อัตราการเกิดปฏิกิริยากับแก๊สจึงลดลงตามไปด้วย รูปที่ 5.6 แสดงภาพรวมของค่าความไวในการตรวจวัดแก๊สของเส้นใยนาโนทังสเตนออกไซด์ที่เจือด้วยเงินอนุภาคนาโนในปริมาณความเข้มข้น 0 – 20 mol% ที่อุณหภูมิต่างๆ



รูปที่ 5.6 ค่า Sensitivity ของเส้นใยนาโนทังสเตนออกไซด์ที่เจือด้วยเงินอนุภาคนาโนในปริมาณความเข้มข้น 0 – 20 mol% ที่อุณหภูมิต่างๆ

นอกจากนี้เราได้ทำการศึกษาเวลาในการตอบสนอง (response time) และเวลาที่ใช้ในการคืนสภาพ (recovery time) ของเส้นใยนาโน ในการทดลองนี้เราเลือกตัวอย่างที่ถูกเจือด้วยเงินอนุภาคนาโนในปริมาณความเข้มข้น 5 mol% โดยทำการวัดแก๊สไนโตรเจนไดออกไซด์ที่ปริมาณต่างๆ ที่อุณหภูมิ 250 °C รูปที่ 5.7 แสดงลักษณะการตอบสนองและการคืนสภาพของเส้นใยนาโนทังสเตนออกไซด์ ตารางที่ 5.2 แสดงสรุปประสิทธิภาพการวัดแก๊สไนโตรเจนไดออกไซด์ของเส้นใยนาโนทังสเตนออกไซด์ที่เจือด้วยเงินอนุภาคนาโนในปริมาณต่างๆ

หมายเหตุ: ค่า sensitivity ของออกซิไดซ์แก๊สดำเนินมาจาก ($\text{Normalized } R_{\text{gas}} / \text{Normalized } R_{\text{air}}$)



รูปที่ 5.7 ลักษณะการตอบสนองและการคืนสภาพของเซ็นเซอร์นาโนทังสเตนออกไซด์ที่เจือด้วยเงินอนุภาคนาโนในปริมาณ 5 mol% ที่อุณหภูมิการวัด 250 °C

ตารางที่ 5.2 สรุปประสิทธิภาพการวัดแก๊สไนโตรเจนไดออกไซด์ของเซ็นเซอร์นาโนทังสเตนออกไซด์ที่เจือด้วยเงินอนุภาคนาโนในปริมาณต่างๆ

Ag doping Concentration (mol%)	Crystallite size (nm)	Atomic ratio Ag/W (at%)	Sensitivity at 250°C 5ppm NO ₂	Response Time (min)	Recovery Time (min)
0	39	0	12.0	12.9	4.6
5	34	17.30	27.2	8.0	6.4
10	28	25.72	21.6	14.6	6.1
15	25	33.95	19.6	7.5	6.3

โดยสรุป การทดลองแสดงให้เห็นว่าการเจือสารเงินอนุภาคนาโนจะส่งผล 3 อย่างกับโครงสร้างของ WO_3 1). อนุภาค Ag ที่ไม่สามารถแพร่อยู่ในโครงสร้างของ WO_3 จะรวมตัวกันอยู่ที่ขอบเกรนซึ่งจะยับยั้งการโตของเกรนในระหว่างการเผาเส้นใย ทำให้ขนาดผลึกของเส้นใยนาโนทั้งสแตนด์ออกไซด์ที่ผลิตได้เล็กลง ซึ่งมีผลต่อค่าความไวในการตรวจวัดแก๊สที่เพิ่มขึ้น 2). การที่อนุภาคนาโนเงินเกิดการรวมตัวกันที่ผิวเส้นใยทำให้โครงสร้างทางอิเล็กทรอนิกส์ของเส้นใยเปลี่ยนไปและมีผลต่อการเพิ่มขนาดของชั้นพร่องพาหะ ซึ่งมีส่วนช่วยในการเพิ่มความไวในการตรวจวัดแก๊สได้เช่นเดียวกัน 3). สารเจือในปริมาณที่มากเกินไปอาจทำให้ความไวในการตรวจวัดแก๊สมีค่าลดลงเนื่องจากการเกิด agglomeration ของสารเจือที่ผิวของ metal oxide ซึ่งทำให้พื้นที่ในการทำปฏิกิริยาระหว่างแก๊สและออกซิเจนที่ถูกดูดซับมีค่าลดลง

นอกจากนี้โดยปกติเซ็นเซอร์สารกึ่งตัวนำโลหะออกไซด์มีอุณหภูมิการใช้งาน (operating temperature) ที่ค่อนข้างสูง การใช้ sensing element ที่ทำจากอนุภาคนาโนอาจเกิดการรวมตัวและเกิดการโตของเกรนได้ ซึ่งจะส่งผลต่อเสถียรภาพของเซ็นเซอร์ (stability) การเจือสารเป็นวิธีหนึ่งที่แก้ปัญหานี้ เราได้ทำการทดลองและพบว่าเมื่อเพิ่มอุณหภูมิการเผาจาก 500°C เป็น 600°C ขนาดอนุภาคของเส้นใยนาโนทั้งสแตนด์ออกไซด์ที่ไม่ได้เจือเงินอนุภาคนาโนจะเพิ่มขึ้น 150% เนื่องจากปรากฏการณ์การโตของเกรน อย่างไรก็ตามขนาดอนุภาคของเส้นใยนาโนทั้งสแตนด์ออกไซด์ที่เจือเงินอนุภาคนาโน 10%mol มีค่าเพิ่มขึ้นเพียง 33.33% ผลการทดลองแสดงให้เห็นว่าการเจือสารทำให้เส้นใยนาโนทั้งสแตนด์ออกไซด์แก๊สเซ็นเซอร์มีความเสถียรภาพมากขึ้น ที่อุณหภูมิใช้งาน ($150^\circ\text{C} - 250^\circ\text{C}$) ปฏิกิริยาโตขึ้นของเกรนน่าจะเกิดขึ้นเพียงเล็กน้อยหรือไม่เกิดเลยสำหรับเส้นใยที่เจือด้วยเงินอนุภาคนาโน

บทที่ 6

สรุปผลการวิจัย

1. การศึกษาขนาดผลึกและองค์ประกอบบริเวณพื้นผิวของเส้นใยนาโนทั้งสเดนออกไซด์ที่ผลิตจากสารเงินอนุภาคนาโนที่มีความเข้มข้นที่มีความเข้มข้นต่างกัน

สำหรับการผลิตเส้นใยนาโนทั้งสเดนออกไซด์ด้วยวิธีอิเล็กโตรสปินนิง ในขั้นตอนการเตรียมสารละลาย จำเป็นต้องผสมสารละลายตั้งต้นและสารละลายพอลิเมอร์ให้เข้าเป็นเนื้อเดียวกัน ซึ่งสารละลายพอลิเมอร์นี้จะทำหน้าที่เป็นสารควบคุมความหนืด โดยในงานวิจัยนี้ได้ทำการเตรียมสารละลายตั้งต้นจากการผสม แอมโมเนียม เมตาทังสเตท ไฮเดรต (AMH) และซิลเวอร์ไนเตรท (AgNO_3) ละลายในน้ำปราศจากไอออน และสารละลายพอลิเมอร์เตรียมจากการผสมโพลีไวนิลแอลกอฮอล์ (PVA) ละลายในน้ำปราศจากไอออน จากนั้นทำการผสมสารละลายตั้งต้นและสารละลายพอลิเมอร์ให้เข้าเป็นเนื้อเดียวกัน โดยความเข้มข้นของสารละลายตั้งต้นเท่ากับ 16%w/v ความเข้มข้นของสารละลายพอลิเมอร์เท่ากับ 7 %w/v ความเข้มข้นของสารเงินอนุภาคนาโนจะถูกวัดเป็นค่าปริมาณสารเงินต่อปริมาณสารตั้งต้น (Ag:WO_3) โดยเปอร์เซ็นต์โมล ในการทดลองนี้ได้ทำการกำหนดระดับของปัจจัยที่ทำการศึกษา 5 ระดับ คือ ความเข้มข้นของสารเงินอนุภาคนาโนต่อปริมาณสารตั้งต้น (Ag:WO_3) เท่ากับ 0 %mol, 5 %mol, 10 %mol, 15 %mol และ 20%mol โดยใช้อัตราส่วนการผสมสารละลาย (สารละลายตั้งต้น: สารละลายพอลิเมอร์) เท่ากับ 1:3 โดยปริมาตร ใช้อุณหภูมิการเผาเส้นใยนาโนเพื่อกำจัดพอลิเมอร์ ที่ 500°C และใช้ระยะเวลาการเผาเป็นเวลา 2 ชั่วโมง ซึ่งเป็นระยะเวลาที่เพียงพอในการกำจัดสารพอลิเมอร์ให้ออกจากเส้นใยนาโนจนหมด จากนั้นได้ทำการผลิตเส้นใยนาโนทั้งสเดนออกไซด์ด้วยวิธีอิเล็กโตรสปินนิง โดยเงื่อนไขของระบบอิเล็กโตร สปินนิงที่เหมาะสมในการผลิตเส้นใย คือ แรงดันไฟฟ้าเท่ากับ 19.5 กิโลวัตต์, อัตราการไหลของสารละลายเท่ากับ 0.5 มิลลิลิตรต่อชั่วโมง และระยะห่างระหว่างปลายเข็มกับวัสดุรองรับเท่ากับ 15 เซนติเมตร

ผลการทดลองพบว่า การเงินอนุภาคนาโนไม่ส่งผลต่อขนาดเส้นผ่านศูนย์กลางของเส้นใยที่ผลิตได้ และจากผลการศึกษาวิเคราะห์ด้วยเทคนิค XRD พบว่า เส้นใยนาโนทั้งสเดนออกไซด์ที่ผลิตได้มีโครงสร้างผลึกแบบโมโนคลีนิก และพบเงินโครงสร้างเฟสเซ็นเตอร์คิวบิก ขนาดผลึกทั้งสเดนที่ได้มีแนวโน้มลดลงเมื่อปริมาณสารเงินกล่าวคือ เมื่อเพิ่มความเข้มข้นของสารเงินอนุภาคนาโนจาก 0%mol-20%mol พบว่าผลึก WO_3 มีขนาดลดลงจาก 39 nm เป็น 23 nm และเงินมีขนาดผลึกเพิ่มขึ้นจาก 11 nm-26 nm การวิเคราะห์ที่บริเวณพื้นผิวด้วยเทคนิค XPS พบว่าสารเงินจะรวมตัวอยู่ที่บริเวณผิวมากขึ้น เมื่อปริมาณของสารเงินอนุภาคนาโนเพิ่มขึ้นจาก 5%mol-20%mol โดยมีสัดส่วนอะตอมของสารเงินต่อทั้งสเดน (Ag:W) ที่ผิวเพิ่มขึ้นจาก 17.3% จนถึง 47.8% ซึ่งให้ผลเช่นเดียวกับภาพถ่าย TEM ที่แสดงให้เห็น

เห็นว่าสารเจือเงินอนุภาคนาโนจะรวมตัวกันที่บริเวณผิวของทั้งสแตนออกไซด์ อนุภาคนาโนเงินเหล่านี้ทำหน้าที่ยับยั้งการโตของเกรนทั้งสแตนออกไซด์และทำให้โครงสร้างทางอิเล็กทรอนิกส์ของเส้นใยนาโน WO_3 มีบริเวณชั้นพร่องพาหะที่กว้างขึ้น

1.2 ผลการตรวจวัดแก๊สและประสิทธิภาพของเส้นใยนาโนทั้งสแตนออกไซด์แก๊สเซ็นเซอร์

ในงานวิจัยนี้ สามารถผลิตเส้นใยนาโนทั้งสแตนออกไซด์ลงบนแผ่น Au interdigitated electrode สำหรับใช้ในแก๊สเซ็นเซอร์ เราทำการตรวจวัดแก๊สมีเทนและแก๊สไนโตรเจนไดออกไซด์เพื่อทดสอบประสิทธิภาพของแก๊สเซ็นเซอร์ที่ผลิตขึ้น สำหรับการตรวจวัดแก๊สมีเทน เราใช้เทคนิค impedance spectroscopy เพื่อศึกษาโครงสร้างทางอิเล็กทรอนิกส์ของเส้นใยนาโน ซึ่งทำการวัดแก๊สมีเทนที่ความเข้มข้นในอากาศ 0.1% โดยปริมาตรและที่อุณหภูมิการทำงานของเซ็นเซอร์ 175 °C ผลการทดลองพบว่าการเจือสารเงินอนุภาคนาโนในปริมาณ 5 mol% จะส่งผลให้ค่าความไวในการตรวจวัดแก๊สดีขึ้น 36% เมื่อเทียบกับเส้นใยนาโนทั้งสแตนออกไซด์แก๊สเซ็นเซอร์ที่ไม่ได้เจือเงินอนุภาคนาโน ทั้งนี้เนื่องจากสารเจือมีผลทำให้ขนาดผลึกของเส้นใยนาโนเล็กลงและอาจทำให้ชั้นพร่องพาหะในอนุภาคมีขนาดใหญ่ขึ้น

สำหรับการตรวจวัดแก๊สไนโตรเจนไดออกไซด์เราพบว่าตัวอย่างที่เจือด้วยเงินอนุภาคนาโนทุกตัวอย่างมีประสิทธิภาพในการตรวจวัดแก๊สสูงกว่าตัวอย่างที่ไม่ได้เจือ อย่างไรก็ตามเราพบว่าตัวอย่างที่เจือเงินอนุภาคนาโนในปริมาณความเข้มข้น 5 mol% มีความไวในการตรวจวัดแก๊สสูงที่สุด (Normalized $R_{\text{gas}}/\text{Normalized } R_{\text{air}} = 27.2\%$) ทั้งนี้ค่าความไวที่ลดลงเมื่อเจือเงินอนุภาคนาโนในปริมาณที่สูงขึ้นอาจเกิดจากการที่สารเจือที่มีปริมาณมากเกินไปจะมาเกาะ (agglomerate) อยู่ที่ผิวของเส้นใยและทำให้ปริมาณของออกซิเจนที่ถูกดูดซับที่ผิวของทั้งสแตนออกไซด์ลดลง อัตราการเกิดปฏิกิริยากับแก๊สจึงลดลงตามไปด้วย response time และ recovery time ของตัวอย่างนี้วัดที่ 250 °C และไนโตรเจนไดออกไซด์ความเข้มข้น 5 ppm มีค่าเท่ากับ 8 นาที และ 6.4 นาที ตามลำดับ

เอกสารอ้างอิง

- เจนจิรา เมืองบาล. (2556). การศึกษาปัจจัยที่มีผลต่อลักษณะทางกายภาพของเส้นใยนาโน ทั้งสแตนออกไซด์ที่ผลิตด้วยวิธีอิเล็กโตรสปินนิง. วิทยานิพนธ์ปริญญาวิศวกรรมศาสตรมหาบัณฑิต สาขาวิชาวิศวกรรมอุตสาหการ บัณฑิตวิทยาลัย มหาวิทยาลัยขอนแก่น.
- มานพ ตันตระกูล. (2548). วัสดุวิศวกรรม. พิมพ์ครั้งที่ 12. กรุงเทพฯ: สมาคมส่งเสริมเทคโนโลยี(ไทย-ญี่ปุ่น).
- มานะ ศรียุทธศักดิ์ และ สิทธิสุนทร สุโพธิณะ. (2544). การประดิษฐ์แก๊สเซ็นเซอร์จาก ทั้งสแตนออกไซด์และระบบสำหรับการวัดสารระเหยอินทรีย์. กรุงเทพฯ: ศูนย์เทคโนโลยีโลหะและวัสดุแห่งชาติ.
- ยุทธนา พิมพ์ทองงาม. (2551). การพัฒนาอุปกรณ์รับรู้แก๊สเอทิลีนจากสารเชิงประกอบระดับนาโนทั้งสแตนออกไซด์-ทินออกไซด์. วิทยานิพนธ์ปริญญาวิทยาศาสตรมหาบัณฑิต สาขาวิชาวิทยาศาสตร์กายภาพและชีวภาพ บัณฑิตวิทยาลัย มหาวิทยาลัยราชภัฏสวนดุสิต.
- วิวัฒน์ นวลสิงห์. (2549). การสังเคราะห์เส้นใยนาโนพอลิเมอร์และเซรามิกด้วยวิธีอิเล็กโตรสปินนิง. วิทยานิพนธ์ปริญญาวิทยาศาสตรมหาบัณฑิต สาขาวิชาฟิสิกส์ บัณฑิตวิทยาลัย มหาวิทยาลัยขอนแก่น.
- อุษา สุขขา. (2551). ผลของพฤติกรรมทางความร้อนและการเจือโลหะเงินที่มีต่อโครงสร้างผลึกและสมบัติทางกายภาพของไทเทเนียมไดออกไซด์. วิทยานิพนธ์ปริญญาวิทยาศาสตรมหาบัณฑิต สาขาวิชาเคมี บัณฑิตวิทยาลัย สถาบันเทคโนโลยีพระจอมเกล้าเจ้าคุณทหารลาดกระบัง.
- Avner, R. & Yigal, K. (2009). The effect of grain size on the sensitivity of nanocrystalline metal-oxide gas sensors. **APPLIED PHYSICS**, **95**, 6374–6380.
- Bochenkov, V.E. & Sergeev, G.B. (2005). Sensitivity, Selectivity and Stability of Gas-Sensitive Metal-Oxide Nanostructures. **Adv. Coll. Int. Sci.**, **116**, 254–254.
- Chen, L. & Tsang, S.C. (2003). Ag doped WO₃ based powder sensor for the detection of NO gas in air. **Sensors and Actuators B**, **89**, 68–75.
- Durgajanani, S., Jeyaprakash, B.G., Bosco Balaguru, R.J. (2011). Influence of precursor concentration on structural, morphological and electrical properties of spray deposited ZnO thin films. **Crystal Research and Technology**, **46**, 685–690.

- Fardindoos, S., Zad, A.I., Rahimi, F. & Ghasempour, R. (2010). Pd doped WO₃ films prepared by sol-gel process for hydrogen sensing. **International journal of hydrogen energy**, **35**, 854–860.
- Kukkola, J., Mohl, M., Leino, A., Mäklin, J., Halonena, N., Shchukarev, A. et al. (2013). Room temperature hydrogen sensors based on metal decorated WO₃ nanowires. **Sensors and Actuators B**, **186**, 90–95.
- Kim, I.D. & Avner, R. (2011). Nanostructured metal oxide gas sensors prepared by electrospinning. **Polym. Adv. Technol**, **22**, 318–325.
- Kim, Y.S. (2009). Thermal treatment effects on the material and gas-sensing properties of room-temperature tungsten oxide nanorod sensors. **Sensors and Actuators B**, **137**, 297–304.
- Korotcenkov, G. (2005). Gas response control through structural and chemical modifications of metal oxide films: state of the art and approaches. **Sens Actuators B**, **107**, 209–232.
- Labadi, A., Jacolin, C., Bendahan, M., Abdelghan, A., Guerin, J. & Aguir, K. (2005). Impedance spectroscopy on WO₃ gas sensor. **Sensors and Actuators B**, **106**, 713–718.
- Lu, X.L., Liu, Z.H., Shen, Y.N., She, X.D., Lu, G.X. (2009). Primary cutaneous zygomycosis caused by *Rhizomucor variabilis*: a new endemic zygomycosis. A case report and review of 6 cases reported from China. **Clinical Infectious Diseases**, **49**, e39–e43.
- Luo, S., Fu, G., Chen, H., Liu, Z. & Hong, Q. (2007). Gas-sensing properties and complex impedance analysis of Ce-added WO₃ nanoparticles to VOC gases. **Solid State Electronics**, **51**, 913–919.
- Maungban, J., Sukbua, W., Triroj, N. & Jaroenapibal, P. (2012). Particle size-Dependent Electrical Resistances of WO₃ Nanofibers. **IEEE-NANO. 2012 12th IEEE Conference on Nanotechnology**. Birmingham: IEEE.
- Noh, W., Shin, Y., Kim, J., Lee, W., Hong, K., Akbar, S.A. et al. (2002). Effects of NiO addition WO₃-based gas sensors prepared by thick film process. **Solid State Ionics**, **152**, 827–832.
- Ngonchaiyaphum, R. (2009). **Structural investigation of s-doped ZnO nanocrystals prepared by oxidative annealing**. Master of Science Thesis in Physics, Graduate School, Suranaree University.

- Samerjai, T., Liewhiran, C., Wisitsoraat, A., Tuantranont, A., Khanta, C. & Phanichphant, S. (2014). Highly selective hydrogen sensing of Pt-loaded WO₃ synthesized by hydrothermal/impregnation methods. **International journal of hydrogen energy**, **39**, 6120–6128.
- Sadovnikov, S.I. & Gusev, A.I. (2014). Effect of particle size on the thermal expansion of nanostructured lead sulfide films. **Journal of Alloys and Compounds**, **610**, 196–202.
- Smatko, V., Golovanov, V., Liu, C.C., Kiv, A., Fuks, D., Donchev, I., Ivanovskaya, M. (2010). Structural stability of In₂O₃ films as sensor materials. **Journal of Mater Science Electron**, **21**(4), 360–363.
- Shieh, J., Feng, H.M., Hon, M.H. and Juang, H.Y. (2002). WO₃ and W-Ti-O thin film gas sensors prepared by sol-gel dip-coating. **Sensors and Actuators B** **86**, 75–80.
- Shim, H., Kim, J.W., Sung, Y.E. & Kim, W.B. (2009). Electrochromic properties of tungsten oxide nanowires fabricated by electrospinning method. **Solar Energy Materials & Solarcells**, **93**, 2062–8.
- Shinde, V.R., Gujar, T.P. & Lokhande, C.D. (2007). LPG sensing properties of ZnO films prepared by Spray pyrolysis method: Effect of molarity of precursor solution. **Sensors and Actuators B**, **120**, 551–559.
- Sriyudthsak, M. (1995). **Fabrication of Sulphur Dioxide Gas Sensor**. [n.p.].
- Sriyudthsak, M. & Suphothina, S. (2006). Humidity-insensitive and low oxygen dependence tungsten oxide gas sensors. **Sensors and Actuators B**, **113**, 265–271.
- Tamaki, J., Zhang, Z., Fujimori, K., Akiyama, M., Harada, T., Miura, N. et al. (1994). Grain-Size Effects in Tungsten Oxide-Based Sensor for Nitrogen Oxides. **Electrochemical Society**, **141**(8), 2207–2210.
- Teoh, L.G., Hung, M.I., Shieh, J., Lai, W.H. & Hon, M.H. (2003). High Sensitivity Semiconductor NO₂ Gas Sensor Based on Mesoporous WO₃ Thin Film. **Electrochemical and Solid-State Letters**, **6**, 108–111.
- Technical University of denmark. [n.d]. Retrieved March 20, 2014, <http://www.fysik.dtu.dk/english/Research/Facilities/Ultra-high-vacuum-lab>
- Wang, X., Sakai, G., Shimanoe, K., Miura, N. & Yamazoe, N. (1997). Spin-coated thin films of SiO₂-WO₃ composites for detection of sub-ppm NO₂. **Sensors and Actuators B**, **45**, 141–146.

- Wang, C., Yin, L., Zhang, L., Xiang, D. & Gao, R. (2010). Metal oxide gas sensors: sensitivity and influencing factors. **Sensors and Actuators B**, **10**, 2088–2106.
- Wang, G., Ji, Y., Huang, X., Yang, X., Gouma, P.I. & Dudley, M. (2006). Fabrication and characterization of polycrystalline WO_3 nanofibers and their application for ammonia sensing. **The Journal of Physical Chemistry B**, **110**, 23777–23782.
- Xu, C., Tamaki, J., Miura, N. & Yamazoe, N. (1991). Grain size effect on gas sensitivity of porous SnO_2 -based element. **Sensors and Actuators B**, **4**, 147–155.
- Xu, C., Tamaki, J., Miura, N. & Yamazoe, N. (1992) Stabilization of SnO_2 ultra fine particles by additives. **J Mater Sci** **27**(4), 963–971.
- Zhang, D., Karki, A., Rutman, D., Young, D., Wang, A. & Cocke, D. (2009). Electrospun polyacrylonitrile nanocomposite fibers reinforced with Fe_3O_4 nanoparticles: Fabrication and property analysis. **Polymer**, **50**, 4189–4198.
- Zhang, G. & Liu, M. (2000) Effect of particle size and dopant on properties of SnO_2 -based gas sensors. **Sens Actuators B**, **69**, 144–152.

Output

1.1 การเผยแพร่ผลงานวิจัย

International Journal:

- 1) P. Bunma, N. Saksilaporn, N. Triroj, V. Amornkitbamrung, **P. Jaroenapibal**, “Effect of Ag doping concentrations on sensing performance toward NO₂ of WO₃ nanofibers,” (To be submitted to Sensors and Actuators B.)

Conference presentations and proceedings:

- 1) **P. Jaroenapibal** and N. Triroj, “Fabrications and gas sensing performance of tungsten oxide nanofibers,” 2013 International Symposium on Physics and Mechanics of New Materials and Underwater Applications (PHENMA 2013), Kaohsiung, Taiwan, June 2013.
- 2) N. Saksilaporn and **P. Jaroenapibal**, “The effect of Ag nanoparticle dopants on the particle size of WO₃ nanofibers produced by an electrospinning technique,” IE Network Conference, Chonburi, Thailand, 2013.
- 3) P. Bunma, N. Saksilaporn, **P. Jaroenapibal**, N. Triroj, “Electronic structure analysis of Ag-doped tungsten oxide nanofibers by using impedance spectroscopy technique,” The 37th Electrical Engineering Conference (EECON-37), Khon Kaen, Thailand, 2014.

1.2 การผลิตบัณฑิต

บัณฑิตระดับปริญญาโท 1 คน