



รายงานวิจัยฉบับสมบูรณ์

โครงการ

ต้นแบบแก๊สเซนเซอร์บนฐานของวัสดุนาโนโครงสร้างเพอร์รอฟสไกต์
กลุ่มทังสเตต และ สแตนเนต เสริมฟังก์ชันด้วยตัวเร่งปฏิกิริยาที่ถูก
สังเคราะห์โดยการพ่นละอองด้วยเปลวไฟ สำหรับใช้ในการ
ตรวจจับแก๊สเชิงประยุกต์

**Gas Sensor Prototypes Based on Flame-spray-made Catalyst-
functionalized Tungstate and Stannate Perovskite Nanostructures
for Practical Gas-sensing Applications**

โดย

ผศ.ดร. ชัยกานต์ เลี้ยวหิรัญ
ภาควิชาฟิสิกส์และวัสดุศาสตร์ คณะวิทยาศาสตร์
มหาวิทยาลัยเชียงใหม่

พฤษภาคม 2563

รายงานวิจัยฉบับสมบูรณ์

โครงการ

ต้นแบบแก๊สเซนเซอร์บนฐานของวัสดุนาโนโครงสร้างเพอร์รอฟสไกต์
กลุ่มทังสเตต และ สเตนเนต เสริมฟังก์ชันด้วยตัวเร่งปฏิกิริยาที่ถูก
สังเคราะห์โดยการพ่นละอองด้วยเปลวไฟ สำหรับใช้ในการ
ตรวจจับแก๊สเชิงประยุกต์

**Gas Sensor Prototypes Based on Flame-spray-made Catalyst-
functionalized Tungstate and Stannate Perovskite Nanostructures
for Practical Gas-sensing Applications**

ผู้วิจัย ผศ.ดร. ชัยกานต์ เลี้ยวหิรัญ
สังกัด ภาควิชาฟิสิกส์และวัสดุศาสตร์ คณะวิทยาศาสตร์
มหาวิทยาลัยเชียงใหม่

สนับสนุนโดยสำนักงานกองทุนสนับสนุนการวิจัย
และมหาวิทยาลัยเชียงใหม่
(ความเห็นในรายงานนี้เป็นของผู้วิจัย สกว. และ
มหาวิทยาลัยเชียงใหม่ไม่จำเป็นต้องเห็นด้วยเสมอไป)

กิตติกรรมประกาศ

สำหรับการดำเนินโครงการวิจัย ภายใต้การได้รับการสนับสนุนทุนพัฒนานักวิจัย จากความร่วมมือดำเนินงานวิจัยและงบประมาณร่วม ระหว่างสำนักงานกองทุนสนับสนุนการวิจัย (สกว.) และมหาวิทยาลัยเชียงใหม่ ในระยะเวลา 3 ปี นับตั้งแต่วันที่ 30 เดือนพฤษภาคม พ.ศ. 2560 ถึงวันที่ 29 เดือนพฤษภาคม พ.ศ. 2563 รหัสโครงการ RSA6080014 เรื่อง ต้นแบบแก๊ส เซนเซอร์บนฐานของวัสดุนาโนโครงสร้างเพอร์รอฟสไกต์กลุ่มทังสเตตและสเตนเนตเสริมฟังก์ชัน ด้วยตัวเร่งปฏิกิริยาที่ถูกสังเคราะห์โดยการพ่นละอองด้วยเปลวไฟ สำหรับใช้ในการตรวจจับแก๊ส เชิงประยุกต์นั้น ทางหัวหน้าโครงการวิจัย ผศ.ดร. ชัยกานต์ เลี้ยวหิรัญ ขอขอบคุณการสนับสนุน ทุนวิจัยจากความร่วมมืออันดีระหว่าง สำนักงานกองทุนสนับสนุนการวิจัย (สกว.) ซึ่งเป็นแหล่ง ทุนวิจัยสำคัญสำหรับการพิจารณาจัดสรรทุนพัฒนานักวิจัย และได้ทำการสนับสนุนงบประมาณ ร่วมกับคณะวิทยาศาสตร์ มหาวิทยาลัยเชียงใหม่ ซึ่งเป็นต้นสังกัด สำหรับการดำเนินงานวิจัย หลักและได้ร่วมทำการสนับสนุนงบประมาณในการดำเนินงานวิจัยในครั้งนี้เช่นกัน อีกทั้ง ยัง ขอขอบคุณภาควิชาฟิสิกส์และวัสดุศาสตร์ สำหรับการจัดสรรพื้นที่ในการดำเนินงานวิจัยให้สำเร็จ ลุล่วงไปได้ด้วยดี รวมถึง นักวิจัยร่วมดำเนินงานวิจัย ได้แก่ ดร. อติสร เตือนตรานนท์ และ ดร. อนุรัตน์ วิศิษฐ์สรอรรถ นักวิจัยอาวุโสของศูนย์เทคโนโลยีเพื่อความมั่นคงของประเทศและการ ประยุกต์เชิงพาณิชย์ (National Security and Dual-Use Technology Center : NSD) สำนักงานพัฒนาวิทยาศาสตร์และเทคโนโลยีแห่งชาติ (สวทช.) ที่ให้คำปรึกษา ให้ความร่วมมือ อันดี และร่วมผลิตงานวิจัยร่วมกันก่อให้เกิดผลงานที่มีคุณภาพ ซึ่งสามารถเกิดผลผลิตทาง วิชาการสำหรับโครงการนี้ได้อย่างเสร็จสมบูรณ์ มากไปกว่านั้น ยังขอขอบคุณศูนย์เทคโนโลยี อิเล็กทรอนิกส์และคอมพิวเตอร์แห่งชาติ (National Electronics and Computer Technology Center: NECTEC) สำนักงานพัฒนาวิทยาศาสตร์และเทคโนโลยีแห่งชาติ (สวทช.) สำหรับการ ให้ความอนุเคราะห์ระบบแก๊สเซนเซอร์เฉพาะทางในการทดสอบ เพื่อให้งานวิจัยมีความสมบูรณ์ มากยิ่งขึ้น ท้ายสุด หัวหน้าโครงการขอขอบคุณนักศึกษาผู้ช่วยวิจัย นักศึกษาในระดับ บัณฑิตศึกษาทุกท่าน รวมถึงทุกหน่วยงาน/องค์กร/มหาวิทยาลัย ที่ได้ช่วยเหลือและให้ความ อนุเคราะห์ในการใช้เครื่องมือวิเคราะห์ชิ้นงาน ก่อให้เกิดผลผลิตด้านงานวิจัยที่มีคุณภาพในการ เป็นส่วนหนึ่งของดัชนีชี้วัดถึงความสำเร็จของโครงการวิจัยนี้อย่างเสร็จสมบูรณ์ ในการดำเนิน โครงการวิจัยตลอดระยะเวลา 3 ปี ซึ่งเชื่อว่า ผลลัพธ์จากการดำเนินโครงการวิจัยในครั้งนี้จะ สามารถต่อยอดองค์ความรู้ และพัฒนางานวิจัยให้สามารถนำไปใช้ได้จริงในอนาคต ก่อให้เกิด การสร้างผลกระทบให้สูงขึ้นทั้งเชิงวิทยาศาสตร์ เชิงการบูรณาการด้านองค์ความรู้ เชิงการ ประยุกต์ใช้ สู่ผลกระทบเชิงสังคมได้อย่างมีประสิทธิภาพและสอดคล้องกันต่อไป

ผศ.ดร. ชัยกานต์ เลี้ยวหิรัญ

ภาควิชาฟิสิกส์และวัสดุศาสตร์ คณะวิทยาศาสตร์ มหาวิทยาลัยเชียงใหม่

29 พฤษภาคม 2563

บทคัดย่อภาษาไทย

รหัสโครงการ : RSA6080014

ชื่อโครงการ : ต้นแบบแก๊สเซนเซอร์บนฐานของวัสดุนาโนโครงสร้างเพอร์ออฟสไกต์กลุ่มทังสเตตและสเตนเนตเสริมฟังก์ชันด้วยตัวเร่งปฏิกิริยา ที่ถูกสังเคราะห์โดยการพ่นละอองด้วยเปลวไฟ สำหรับใช้ในการตรวจจับแก๊สเชิงประยุกต์

ชื่อนักวิจัย : ผศ.ดร. ชัยกานต์ เลี้ยวหิรัญ คณะวิทยาศาสตร์ มหาวิทยาลัยเชียงใหม่

ที่อยู่อีเมล : cliewhiran@gmail.com, chaikarn.l@cmu.ac.th

ระยะเวลาโครงการ : 3 ปี

ในงานวิจัยนี้ ได้มุ่งเน้นการพัฒนาต้นแบบแก๊สเซนเซอร์ด้วยวัสดุนาโนโครงสร้างเพอร์ออฟสไกต์เสริมฟังก์ชันสำหรับการประยุกต์ด้านอุตสาหกรรม สิ่งแวดล้อม และชีวภาพการแพทย์ โดยประสิทธิภาพการตอบสนองแก๊สถูกศึกษาโดยการเสริมสมรรถนะ และปรับปรุงสมบัติเชิงลึกของพารามิเตอร์จำเพาะในการตรวจวัดทั้งด้านการจำแนกชนิดแก๊สวิเคราะห์ ปฏิบัติการตอบสนอง การคัดสรรจำเพาะ ความเสถียรภาพ ความเชื่อถือได้ และ ชีตจำกัดต่ำสุดที่สามารถตรวจวัดได้ โดยค่าตัวแปรทางเซนเซอร์เหล่านี้ ส่งผลถึงการสร้างต้นแบบทางแก๊สเซนเซอร์ให้มีประสิทธิภาพอย่างจำเพาะต่อแก๊สได้ ด้วยเหตุนี้ งานวิจัยนี้จึงมุ่งเน้นการพัฒนาวัสดุนาโนกลุ่มเพอร์ออฟสไกต์ฐานทังสเตตและฐานสเตนเนตบริสุทธิ์และเสริมฟังก์ชัน ด้วยตัวเร่งปฏิกิริยาด้วยโลหะมีตระกูลหรือวัสดุนาโนไฟฟ้า ซึ่งถือว่ากลุ่มวัสดุใหม่ในกลุ่มโลหะออกไซด์ที่มีความน่าสนใจต่อการพัฒนาเป็นวัสดุทางแก๊สเซนเซอร์ โดยการสังเคราะห์จากกระบวนการพ่นละอองด้วยเปลวไฟหรือเฟลมสเปรย์ไพโรลิซิส ในขั้นตอนเดียว และระบบการสังเคราะห์เชิงผสมผสานอื่น ด้วยการควบคุมขนาด สัณฐานวิทยา ความเป็นผลึก ความเป็นเอกพันธ์ ความบริสุทธิ์ และ ความแม่นยำในการควบคุมองค์ประกอบของปริมาณสารสัมพันธ์ ในการก่อตัวของวัสดุเชิงซ้อนกลุ่มนี้ วัสดุที่เตรียมได้จะนำมาขึ้นรูปเป็นชั้นฟิล์มและวิเคราะห์เพื่อหาลักษณะเฉพาะ ทั้งเชิงโครงสร้างเชิงเคมี และเชิงกายภาพ ในรูปแบบผงและชั้นฟิล์มตอบสนองที่เตรียมได้ด้วยเทคนิคขั้นสูง รวมถึงการนำไปทดสอบเพื่อวิเคราะห์ถึงกลไกการตรวจจับแก๊ส ด้วยการแสดงพฤติกรรม การตอบสนองได้ถูกอธิบายอย่างเป็นระบบด้วยเงื่อนไขเหมาะสมที่สุด ภายใต้การทดสอบแก๊สเป้าหมายหลายกลุ่ม อาทิเช่น กลุ่มสารประกอบไออินทรีย์ระเหยได้ แก๊สพิษ แก๊สติดไฟได้ ในช่วงพิสัยการวัดด้วยขีดจำกัดต่ำสุดของความเข้มข้นแก๊สที่สามารถตอบสนองได้ ระดับปริมาณการเจือตัวเร่งปฏิกิริยาและอุณหภูมิในการทดสอบการทำงานของเซนเซอร์ จากผลการวิจัยครั้งนี้ เชื่อว่า เซนเซอร์ฐานวัสดุนาโนด้วยโครงสร้างเพอร์ออฟสไกต์ที่ถูกเสริมฟังก์ชันนี้ สามารถเป็นหนึ่งในวัสดุทางเซนเซอร์ ที่สามารถพัฒนาให้เป็นต้นแบบแก๊สเซนเซอร์ใหม่สำหรับการตรวจวัด และ การตอบสนองอย่างจำเพาะต่อแก๊สวิเคราะห์ได้ ภายใต้ความเข้มข้นแก๊สที่มีความสอดคล้องกับการนำไปประยุกต์ใช้ได้อย่างมีประสิทธิภาพและน่าสนใจต่อไป

คำหลัก : เฟลมสเปรย์ไพโรลิซิส, เพอร์ออฟสไกต์, แก๊สเซนเซอร์, วัสดุนาโน, ตัวเร่งปฏิกิริยา

บทคัดย่อภาษาอังกฤษ (Abstract)

Project Code : RSA6080014

Project Title : Gas Sensor Prototypes Based on Flame-spray-made Catalyst-functionalized Tungstate and Stannate Perovskite Nanostructures for Practical Gas-sensing Applications

Investigator : Assist. Prof. Dr. Chaikarn Liewhiran, Faculty of Science, Chiang Mai University

E-mail Address : cliewhiran@gmail.com, chaikarn.l@cmu.ac.th

Project Period : 3 years

In this research, new prototypes gas sensor will be expected to require in the basis of functionalized perovskite nanomaterials for utilized in practical industrial, environmental, and biomedical applications. The sensing efficacy has been significantly studied in enhancement and improvement with intensive consideration of specific sensing parameters including gas categories, sensing reactions, fast response, selectivity, stability, reliability, and threshold limit values (TLVs). These sensing factors are significantly affected to design the specific prototype gas sensors. Hence, the functionalized perovskites based tungstate and stannate nanomaterials are one of the most promising materials to be selectively performed and have been firstly produced with functionalization of various catalyst noble metals/conducting materials by using one-nozzle synthesis in a single step of flame spray pyrolysis and their hybridization strategies with controlled the size, morphology, crystallinity, homogeneity, purity, and accuracy in stoichiometric compositions. The functionalized perovskite nanomaterials and their fabricated sensing films has been intensively characterized to perform the structural, chemical, physical properties by various advanced techniques as well as significant gas-sensing mechanisms. The gas-sensing performances have been systematically evaluated and optimized towards various gas categories including VOCs, toxic gases and flammable gases with different limitation in dynamic range of TLVs, catalyst doping/loading levels, and working temperatures. Therefore, the functionalized perovskite nanomaterials based sensors may be a promising candidate in designed prototypes for sensitive and selective detection of specific gas/vapor at TLVs and may be useful for practical gas-sensing applications.

Keywords : Flame spray pyrolysis, Perovskite, Gas Sensor, Nanomaterials, Catalysts

สารบัญ

	หน้า
กิตติกรรมประกาศ	ก
บทคัดย่อภาษาไทย	ข
บทคัดย่อภาษาอังกฤษ (Abstract)	ค
วัตถุประสงค์งานวิจัย	ฅ
บทที่ 1 บทนำ	1
1.1 ที่มาและความสำคัญของปัญหางานวิจัย	1
1.2 ทฤษฎีที่เกี่ยวข้องในงานวิจัย	3
1.2.1 พื้นฐานสารประกอบเพอร์รอฟสไกต์	3
1.2.2 เทคนิคการสังเคราะห์วัสดุ	6
1.2.3 กลไกทางควอนตัมที่เกี่ยวข้องกับการตรวจจับแก๊ส	14
1.3 วัสดุนาโนสารประกอบเพอร์รอฟสไกต์	16
1.3.1 วัสดุนาโนบิสมีททั้งสเทตและวัสดุนาโนบิสมีททั้งสเทตที่เสริมฟังก์ชัน	16
1.3.2 วัสดุนาโนซิงค์สเทนเนตและวัสดุนาโนซิงค์สเทนเนตที่เสริมฟังก์ชัน	19
บทที่ 2 วิธีการทดลอง	23
2.1 กระบวนการการสังเคราะห์อนุภาคนาโนโดยเทคนิคเฟลมสเปรย์ไพโรลิซิส	23
2.1.1 สารเคมี	23
2.1.2 วัสดุ และอุปกรณ์	24
2.1.3 วิธีการเตรียมสารละลายตั้งต้น	25
2.1.4 กระบวนการสังเคราะห์อนุภาคนาโนโดยเทคนิคเฟลมสเปรย์ไพโรลิซิส	26
2.1.5 การสังเคราะห์กราฟีนออกไซด์ที่ถูกรีดิวซ์และเจือด้วยไนโตรเจนด้วยกระบวนการ ไฮโดรเทอมอล	27
2.2 การเตรียมเซ็นเซอร์	27
2.3 การวิเคราะห์ลักษณะเฉพาะของอนุภาคนาโนและวัสดุเซ็นเซอร์	27
2.4 เงื่อนไขการทดสอบการตอบสนองของแก๊สเซ็นเซอร์ต่อแก๊สทดสอบ	28

บทที่ 3 ผลการทดลอง และอภิปรายผล	30
3.1 ผลการวิเคราะห์ของอนุภาคนาโนบิสมัททั้งหมดบริสุทธิ์	30
3.1.1 ผลการศึกษาสมบัติของอนุภาคนาโนและเซ็นเซอร์ฐานอนุภาคนาโนบิสมัททั้งหมด	30
3.1.1.1 การสังเคราะห์บิสมัททั้งหมดโดยวิธีเฟลมสเปรย์ไพโรลิซิส	30
3.1.1.2 ผลการวิเคราะห์โดยวิธีการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ของอนุภาคนาโน (XRD)	32
3.1.1.3 ผลการวิเคราะห์ด้วยเทคนิครามานสเปกโทรสโกปี	33
3.1.1.4 ผลการวิเคราะห์พื้นที่ผิวจำเพาะและรูพรุนของอนุภาคนาโน (BET)	34
3.1.1.5 ผลการวิเคราะห์อนุภาคจากกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด (SEM) ด้วยเทคนิคการกระจายพลังงานของรังสีเอกซ์ แบบสเปกตรัม และแบบจุด	35
3.1.1.6 ผลการวิเคราะห์อนุภาคจากกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องผ่าน (TEM)	37
3.1.1.7 ผลการวิเคราะห์ลักษณะเฉพาะของอนุภาคนาโนบิสมัททั้งหมดด้วยเทคนิคสเปกโทรสโกปีของอนุภาคอิเล็กตรอนที่ถูกปลดปล่อยด้วยรังสีเอกซ์	38
3.1.1.8 ผลการวิเคราะห์หาแถบพลังงาน ด้วยเทคนิค UV-vis สเปกโทรสโกปี	39
3.1.2 คุณสมบัติการตอบสนองแก๊ส	40
3.1.2.1 ผลการวิเคราะห์รูปแบบอุณหภูมิในการตอบสนอง	40
3.1.2.2 ผลการวิเคราะห์การตอบสนองต่อแก๊สอะซิโตน	41
3.1.2.3 คุณสมบัติการคัดสรรจำเพาะต่อแก๊สสภาวะแวดล้อม	42
3.1.2.4 กลไกการตอบสนองต่อแก๊ส	43
3.2 ผลการวิเคราะห์ของอนุภาคนาโนบิสมัททั้งหมดบริสุทธิ์เสริมฟังก์ชัน	44
3.2.1 ผลการศึกษาสมบัติของอนุภาคนาโนและเซ็นเซอร์ฐานอนุภาคนาโนบิสมัททั้งหมดเสริมฟังก์ชันด้วยกราฟีน	44
3.2.1.1 ผลการวิเคราะห์โดยวิธีการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ของอนุภาคนาโน (XRD)	44
3.2.1.2 ผลการวิเคราะห์อนุภาคจากกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด (SEM) ด้วยเทคนิคการ	46

กระจายพลังงานของรังสีเอกซ์ แบบสเปกตรัม และแบบจุด	
3.2.1.3 ผลการวิเคราะห์อนุภาคจากกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องผ่าน (TEM)	47
3.2.1.4 ผลการวิเคราะห์ด้วยเทคนิครามานสเปกโทรสโกปี	49
3.2.1.5 ผลการวิเคราะห์ลักษณะเฉพาะของอนุภาคนาโน บิสมัททังสเตต และบิสมัททังสเตตที่เสริมฟังก์ชันด้วย กราฟีน ด้วยเทคนิคสเปกโทรสโกปีของอนุภาค อิเล็กตรอนที่ถูกปลดปล่อยด้วยรังสีเอกซ์	51
3.2.1.6 ผลการวิเคราะห์พื้นที่ผิวจำเพาะ และรูพรุนของ อนุภาคนาโน (BET)	53
3.2.2 คุณสมบัติการตอบสนองแก๊ส	55
3.2.2.1 ผลการวิเคราะห์รูปแบบอนุภูมิในการตอบสนอง	55
3.2.2.2 ผลการวิเคราะห์การตอบสนองต่อแก๊ส ไฮโดรเจนซัลไฟด์	56
3.2.2.3 คุณสมบัติการคัดสรรจำเพาะต่อแก๊สสภาวะแวดล้อม	57
3.2.2.4 กลไกการตอบสนองต่อแก๊ส	58
3.3 ผลการวิเคราะห์ของอนุภาคนาโนซิงค์สเตนแนตบริสุทธิ์	60
3.3.1 ผลการศึกษาสมบัติของอนุภาคนาโนและเซ็นเซอร์ฐานอนุภาคนาโนซิงค์สเตนแนต	60
3.3.1.1 การสังเคราะห์ซิงค์สเตนแนตโดยวิธีเฟลมสเปรย์ไพโรลิซิส	60
3.3.1.2 ผลการวิเคราะห์โดยวิธีการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ของอนุภาคนาโน (XRD)	61
3.3.1.3 ผลการวิเคราะห์พื้นที่ผิวจำเพาะ และการคำนวณ ขนาดอนุภาคโดยวิธีการดูดซับ และคายแก๊ส ไนโตรเจนโดยวิธี บีอีที (BET)	62
3.3.1.4 ผลการวิเคราะห์อนุภาคจากกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องผ่าน (TEM)	62
3.3.2 คุณสมบัติการตอบสนองแก๊ส	63
3.3.2.1 ผลการวิเคราะห์รูปแบบอนุภูมิในการตอบสนอง	63
3.3.2.2 ผลการวิเคราะห์การตอบสนองต่อกรดฟอร์มิก	63
3.3.2.3 คุณสมบัติการคัดสรรจำเพาะต่อแก๊สสภาวะแวดล้อม	65
3.3.2.4 กลไกการตอบสนองต่อแก๊ส	66

3.4 ผลการวิเคราะห์ของอนุภาคนาโนซิงค์สเตนเนตเสริมฟังก์ชัน	67
3.4.1 ผลการศึกษาสมบัติของอนุภาคนาโนและเซ็นเซอร์ฐานอนุภาคนาโนซิงค์สเตนเนตเจือด้วยแพลตินัม	67
3.4.1.1 ผลการวิเคราะห์โดยวิธีการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ของอนุภาคนาโน (XRD)	67
3.4.1.2 ผลการวิเคราะห์อนุภาคจากกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องผ่าน (TEM) ของอนุภาคผงนาโน	69
3.4.1.3 ผลการวิเคราะห์อนุภาคจากกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องผ่าน (TEM) ของเซ็นเซอร์	71
3.4.1.4 ผลการวิเคราะห์พื้นที่ผิวจำเพาะ และรูพรุนของอนุภาคนาโน (BET)	73
3.4.1.5 ผลการวิเคราะห์ลักษณะเฉพาะของอนุภาคนาโนซิงค์สเตนเนต และซิงค์สเตนเนตที่เจือด้วยแพลตินัม ด้วยเทคนิคสเปคโตรสโกปีของอนุภาคอิเล็กตรอนที่ถูกปลดปล่อยด้วยรังสีเอกซ์	75
3.4.1.6 ผลการวิเคราะห์อนุภาคจากกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด (SEM) ด้วยเทคนิคการกระจายพลังงานของรังสีเอกซ์ แบบสเปกตรัม และแบบจุด	77
3.4.2 คุณสมบัติการตอบสนองแก๊ส	78
3.4.2.1 ผลการวิเคราะห์รูปแบบอุณหภูมิในการตอบสนอง	78
3.4.2.2 ผลการวิเคราะห์การตอบสนองต่อแก๊สไฮโดรเจนในสภาวะปราศจากความชื้น	79
3.4.2.3 ผลการวิเคราะห์การตอบสนองต่อแก๊สไฮโดรเจนในสภาวะความชื้น	82
3.4.2.4 คุณสมบัติการทดสอบซ้ำ และความเสถียรของเซ็นเซอร์	83
3.4.2.5 คุณสมบัติการคัดสรรจำเพาะต่อแก๊สสภาวะแวดล้อม	85
3.4.2.6 กลไกการตอบสนองต่อแก๊ส	85
บทที่ 4 สรุปผลการทดลอง	90
4.1 อนุภาคนาโนบิสมัททังสเตนบริสุทธ์และเสริมฟังก์ชัน	90
4.2 อนุภาคนาโนซิงค์สเตนเนตบริสุทธ์และเสริมฟังก์ชัน	91
4.3 ข้อเสนอแนะสำหรับการพัฒนางานวิจัยในอนาคต	92

เอกสารอ้างอิง	94
Output จากโครงการวิจัยที่ได้รับทุนจาก สกว.	113
ภาคผนวก	118

วัตถุประสงค์งานวิจัย

สำหรับงานวิจัยนี้ มุ่งเน้นถึงการพัฒนาต้นแบบแก๊สเซนเซอร์ด้วยวัสดุเซนเซอร์ระดับนาโนโครงสร้างเพอร์รอฟสไกต์กลุ่มทังสเตตและสแตนเนตเสริมฟังก์ชันด้วยตัวเร่งปฏิกิริยาด้วยการสังเคราะห์จากกระบวนการเฟลมสเปรย์ไพโรลิซิสในขั้นตอนเดียว และ ระบบการสังเคราะห์เชิงผสมผสานอื่น โดยวัตถุประสงค์หลัก คือ

1. เพื่อพัฒนาการสังเคราะห์วัสดุเซนเซอร์ระดับนาโนโครงสร้างเพอร์รอฟสไกต์ กลุ่มทังสเตตและสแตนเนตเสริมฟังก์ชันด้วยตัวเร่งปฏิกิริยา ด้วยการสังเคราะห์จากกระบวนการเฟลมสเปรย์ไพโรลิซิสในขั้นตอนเดียวเป็นครั้งแรก และระบบการสังเคราะห์เชิงผสมผสานอื่น
2. เพื่อวิเคราะห์ลักษณะเฉพาะ และสมบัติของวัสดุเซนเซอร์ระดับนาโนโครงสร้างเพอร์รอฟสไกต์กลุ่มทังสเตตและสแตนเนตเสริมฟังก์ชันด้วยตัวเร่งปฏิกิริยาที่เตรียมได้ ด้วยเทคนิคขั้นสูงหลายประเภท
3. เพื่อวิเคราะห์ และทดสอบเงื่อนไขที่เหมาะสมที่สุดในการทดสอบการตรวจจับแก๊สจากวัสดุที่สังเคราะห์ได้
4. เพื่อบรรลุผลในการผสมผสานองค์ความรู้บูรณาการ ในการพัฒนาสมมติฐานเชิงกลไกการสังเคราะห์วัสดุ และการตรวจจับแก๊สเชิงปฏิกิริยาทางเคมีจากวัสดุเซนเซอร์ที่เตรียมได้ด้วยเทคนิคการสังเคราะห์ที่มีอัตลักษณ์
5. ทำการพัฒนาต้นแบบแก๊สเซนเซอร์ด้วยฐานของวัสดุนาโนที่เตรียมได้ สำหรับการประยุกต์ในการตรวจจับเชิงประยุกต์ต่อไป
6. เพื่อนำไปสู่ความสำเร็จในการผลิตผลงานภายใต้การดำเนินโครงการ ในรูปแบบผลงานตีพิมพ์เชิงวิชาการในวารสารวิชาการระดับนานาชาติและต้นแบบผลิตภัณฑ์แก๊สเซนเซอร์ได้

บทที่ 1

บทนำ

1.1 ที่มาและความสำคัญของปัญหานิววิจัย

แก๊สเซนเซอร์เป็นหนึ่งในอุปกรณ์ที่ใช้ที่สำคัญที่สุด โดยเฉพาะอย่างยิ่งสำหรับการนำมาประยุกต์ใช้ของแก๊สเซนเซอร์ตามชนิดของการตรวจสอบแก๊ส โดยจำแนกเป็น 2 กลุ่มหลัก ๆ คือ กลุ่มของการตรวจวัด (Detection) และกลุ่มของการตรวจจับ (Monitoring) ประกอบด้วย แก๊สติดไฟ แก๊สที่สามารถทำให้เกิดการระเบิดได้ แก๊สพิษ มีกลิ่น และสารประกอบอินทรีย์ที่ระเหยง่าย ซึ่งศักยภาพ ความน่าเชื่อถือ และการคัดสรรจำเพาะของการตรวจวัดนั้น เป็นสิ่งจำเป็นอย่างยิ่งสำหรับการประยุกต์ใช้งานทางด้านแก๊สเซนเซอร์ รวมถึงระบบการส่งสัญญาณเตือนเพื่อป้องกันการรั่วไหลของแก๊สพิษสู่สภาพแวดล้อม การป้องกันการเกิดระเบิดในโรงงานอุตสาหกรรม และประยุกต์ใช้ในด้านชีวการแพทย์โดยการวินิจฉัยโรคจากลมหายใจ เนื่องจากบางกลุ่มของโรคจะสามารถวิเคราะห์ปริมาณของแก๊สหรือไอที่เกิดขึ้นจากปฏิกิริยาสันดาปในระบบร่างกายแล้วปล่อยออกทางลมหายใจโดยตรง โดยเฉพาะกลุ่มสารประกอบอินทรีย์ที่ระเหยง่าย ซึ่งเป็นหนึ่งในกลุ่มแก๊สที่มีความเป็นไปได้ที่จะสามารถตรวจจับ และประยุกต์ใช้งานด้านชีวการแพทย์ในการวิเคราะห์โรคจากลมหายใจ ซึ่งอาจมีแก๊สที่บ่งบอกถึงความผิดปกติของร่างกาย และปะปนออกมาพร้อมกับลมหายใจมนุษย์ นอกจากนี้เครื่องมือในการการวิเคราะห์ลมหายใจจะต้องมีประสิทธิภาพ และความแม่นยำสูง ซึ่งวัสดุที่เป็นตัวกลางในการตรวจจับแก๊ส จะถูกพัฒนาเพื่อให้มีการตรวจวัดที่รวดเร็ว มีความไวต่อการตอบสนอง และการคัดสรรเฉพาะต่อแก๊สสารประกอบอินทรีย์ระเหยง่าย สิ่งที่น่าสนใจคือบทบาทของวัสดุศาสตร์ในการประยุกต์ใช้ทางชีวการแพทย์นั้นมีความจำเป็นอย่างยิ่งในการสร้างต้นแบบการวินิจฉัยแบบใหม่ นวัตกรรมเทคโนโลยี การป้องกันโรค ปฏิบัติการวินิจฉัย และระบบบนพื้นฐานของข้อดีต่าง ๆ ในวัสดุคัดสรรที่มีศักยภาพสูง

โดยปกติแล้ว วิธีการวินิจฉัยมักเกิดปัญหาสร้างความเจ็บปวดเสมอ จากวิธีการถ่ายเลือด การเจาะเลือด หรือการวิเคราะห์ปัสสาวะ ดังนั้นเมื่อเร็ว ๆ นี้ การวิเคราะห์แก๊สจากลมหายใจเป็นตัวเลือกที่น่าสนใจที่สุด สำหรับการตรวจวัดที่ง่ายในทางการแพทย์ และตรวจวัดไอสารประกอบอินทรีย์ระเหยง่ายที่มีความเข้มข้นผิดปกติจากลมหายใจ โดยปราศจากความเจ็บปวด และสามารถตรวจวัดได้แม้ไม่มีทักษะทางการแพทย์ ซึ่งวิธีการวิเคราะห์ลมหายใจเป็นวิธีที่ตอบสนองรวดเร็วกว่าและปลอดภัยยิ่งขึ้น ในระบบการวินิจฉัยได้รับการพัฒนาอย่างรวดเร็วในประเภทของชุดต้นแบบอุปกรณ์เสริมในพื้นฐานของวัสดุที่มีศักยภาพสูงต่าง ๆ ซึ่งสามารถแสดงประสิทธิภาพที่สูงประกอบด้วยสมรรถนะ ความแม่นยำ การคัดสรรที่จำเพาะ และความเสถียรในระยะยาว โดยผ่านปฏิสัมพันธ์กับแก๊สเป้าหมาย ในความเป็นจริงแล้ว ตามธรรมชาติพบสารประกอบอินทรีย์ระเหยง่าย

ประมาณ 3,000 ชนิด ซึ่งอาจจะตรวจพบในลมหายใจของมนุษย์ โดยทำการวิเคราะห์ด้วยวิธีแก๊สโครมาโทกราฟี ซึ่งพบว่ามีสารประกอบอินทรีย์ระเหยง่ายประมาณ 200 ชนิด ที่สามารถบ่งชี้โรคต่าง ๆ เช่น มะเร็งปอด มะเร็งเต้านม โรคเบาหวาน และโรคตับ [1–13] ในทางปฏิบัตินั้นการวินิจฉัยต้องแสดงค่า threshold limit values (TLVs) ของแก๊สเป้าหมาย ซึ่งมีประโยชน์ต่อระบบการวินิจฉัย ซึ่งค่า TLVs เป็นค่าความเข้มข้นต่ำสุดของสารที่มีได้ในอากาศ ซึ่งค่าที่กำหนดขึ้นมานี้เพื่อเป็นแนวทางที่บอกอันตรายของสารเป็นพิษได้ นำไปสู่การประยุกต์ใช้สำหรับการวินิจฉัยที่มีความน่าเชื่อถือ และมีความแม่นยำ สำหรับการวินิจฉัยที่มุ่งเน้น การวินิจฉัยจากสารประกอบอินทรีย์ระเหยง่ายในกลุ่มแอลกอฮอล์ เช่น เอทานอล และเมทานอล ซึ่งอาจเกิดจากภาวะเครียดออกซิเดชันในร่างกายมนุษย์ โดยมีความเข้มข้นต่ำสุดในเลือดประมาณ 0.05–0.08% ซึ่งสอดคล้องกับค่า TLVs ที่น้อยกว่า 100 ppm [14–18] อย่างที่ทราบกันดีว่า แก๊สอะซิโตน และเอทิลีน สามารถบ่งชี้โรคบางโรคได้ ซึ่งอาจพบในลมหายใจสำหรับผู้ป่วยด้วยโรคเบาหวาน โดยมีค่า TLVs ที่ความเข้มข้นน้อยกว่า 2 ppm [19–21] นอกจากนี้สารประกอบอินทรีย์ระเหยง่ายที่ออกมาจากลมหายใจอาจเกิดขึ้นจากผลิตในปอดหรือโพรงจมูก เช่น ไนตริกออกไซด์ (NO) อีเทน และเมทิลเลตไฮโดรคาร์บอน ซึ่งอาจมีความสัมพันธ์กับภาวะเครียดออกซิเดชันในปอด มะเร็งเต้านม และโรคหอบหืด โดยเฉพาะอย่างยิ่ง ไนตริกออกไซด์ จะถูกผลิตโดยปอดมนุษย์ และพบในลมหายใจที่ความเข้มข้นต่ำกว่า 1 ppm [22–36] ที่น่าสนใจคือ แก๊สไฮโดรเจนเป็นหนึ่งในก๊าซที่อันตรายที่สุดและเป็นพิษ ซึ่งทำปฏิกิริยากับฮีโมโกลบินในเลือดทันที และยับยั้งการส่งออกซิเจนจากไปยังอวัยวะสำคัญของร่างกาย อีกทั้งกลิ่นของแก๊สไฮโดรเจนซัลไฟด์ทำให้รู้สึกไม่ปลอดภัย และเป็นเหตุของการเป็นอัมพาต ตามด้วยเสียชีวิต เมื่อความเข้มข้นของแก๊สไฮโดรเจนเกินขีดจำกัดค่า TLVs 10 ppm [37] ถึงแม้ว่าแก๊สไฮโดรเจนซัลไฟด์สามารถตรวจวัดได้ง่ายด้วยกลิ่นแก๊สโช้เน่า แต่ความน่าเชื่อถือของการตรวจวัดการรั่วไหลไฮโดรเจนซัลไฟด์จากแหล่งกำเนิด จะมีประโยชน์ต่อการลดอุบัติเหตุจากการสัมผัสแก๊สและมลพิษต่อสิ่งแวดล้อม ดังนั้น ข้อมูลการวินิจฉัยหลายการวินิจฉัยสามารถใช้ประโยชน์จากค่า TLVs ที่ป้องกันการประยุกต์ใช้งานจริงทางวินิจฉัย/โรค จากลมหายใจ จากความสำคัญทั้งหมดนี้ การพัฒนาต้นแบบการตรวจวัดแก๊สที่มีความเฉพาะกับค่า TLVs สำหรับการใช้งานจริง [38] ก็ได้รับความสนใจในงานวิจัยนี้

ดังนั้น ความท้าทายและความสำคัญหลักสำหรับงานวิจัยนี้ สนใจที่จะสร้างต้นแบบที่น่าเชื่อถือในการตรวจจับ ซึ่งเป็นแก๊สเซนเซอร์ที่สามารถตรวจจับแก๊สภายใต้ค่าเข้มข้นค่า TLVs สำหรับการประยุกต์ใช้งานจริง โดยสังเคราะห์วัสดุนาโนเพอร์รอฟสไกต์ที่เสริมฟังก์ชันด้วยวิธีเฟลมสเปรย์ไพโรลิซิส (ซึ่งวิธีเฟลมสเปรย์ไพโรลิซิส (FSP) ยังไม่เคยถูกนำมาใช้ในการสังเคราะห์วัสดุนาโนเพอร์รอฟสไกต์ที่เสริมฟังก์ชัน สำหรับใช้งานทางด้านแก๊สเซนเซอร์) โดยคาดว่าจะสามารถเพิ่มประสิทธิภาพของการตรวจจับแก๊สในแง่ของค่าความไวในการตอบสนองต่อแก๊ส ขีดจำกัดของการตรวจวัด threshold limit value (TLV) การคัดสรรจำเพาะ ความน่าเชื่อถือ การผลิตซ้ำ และความ

เสถียรในระยะยาว ซึ่งงานวิจัยก่อนหน้านี้ มักจะพบสามปัญหาหลักของแก๊สเซนเซอร์ที่ใช้วัสดุเป็น โลหะออกไซด์ ที่เรียกว่า ปัญหาพารามิเตอร์เอส หรือ S-problems ประกอบด้วย ความไวในการตอบสนองต่อแก๊ส (Sensor response) การคัดสรรจำเพาะ (Selectivity) และความเสถียร (Stability) เนื่องจากว่าโลหะออกไซด์ต่าง ๆ ถูกนำมาใช้อย่างกว้างขวางสำหรับเป็นฐานวัสดุชั้นพอด ที่มีทั้ง ข้อดีและข้อเสียเฉพาะสำหรับการใช้งานทางด้านแก๊สเซนเซอร์ ซึ่งได้กล่าวถึงและรายงานจากหลาย งานวิจัย โดยมีข้อจำกัดโดยตรงเนื่องจากโลหะออกไซด์ต่าง ๆ มีการคัดสรรจำเพาะ และความ เสถียรที่ต่ำ เพราะเกิดการเติบโตของเกรนภายใต้การตรวจวัดที่อุณหภูมิสูง สิ่งนี้เกิดจากปัญหาหลัก ของเซนเซอร์ที่ใช้วัสดุโลหะออกไซด์เกือบทั้งหมด คือการคัดสรรจำเพาะที่ต่ำ ซึ่งเกิดจากการดูดซับ ทางเคมีของออกซิเจนไอออนบนพื้นผิว นำไปสู่การควบคุมการนำไฟฟ้าบนพื้นผิวการตรวจจับและ ขอบเกรน ที่เกิดปฏิกิริยากับแก๊สหลายชนิด ดังนั้นสมมติฐานที่เป็นแนวคิดสำหรับการแก้ปัญหาของ งานวิจัยนี้ จำเป็นต้องเพิ่มประสิทธิภาพและปรับปรุงความไวในการตอบสนองต่อแก๊ส (Sensor response) การคัดสรรจำเพาะ (Selectivity) และความเสถียร (Stability) ของแก๊สเซนเซอร์ให้ดีขึ้น อย่างมีนัยสำคัญ โดยการนำวัสดุนาโนเพอร์รอฟสไกต์ที่เสริมฟังก์ชันด้วยตัวเร่งปฏิกิริยา (โลหะมี ตระกูล) แทนโลหะออกไซด์ในการประยุกต์ใช้งานด้านแก๊สเซนเซอร์ เนื่องจากตัวเร่งปฏิกิริยามี บทบาทที่สามารถเพิ่มประสิทธิภาพการตรวจวัด โดยตัวเร่งปฏิกิริยาซึ่งอาจเกาะบนผิววัสดุจะ เกิดปฏิกิริยาการแยกโมเลกุลที่เข้ามาทำปฏิกิริยา จากนั้นย้ายไปทำปฏิกิริยากับออกซิเจนไอออน บนพื้นผิววัสดุตรวจวัด ฉะนั้น เซนเซอร์ที่ใช้วัสดุนาโนเพอร์รอฟสไกต์ที่เสริมฟังก์ชันด้วยตัวเร่ง ปฏิกิริยา เป็นที่น่าสนใจที่จะนำไปประยุกต์ใช้เป็นต้นแบบวัสดุนาโนเพอร์รอฟสไกต์ เพื่อเกิดความ เข้าใจ และความรู้ขั้นสูงสำหรับศักยภาพวัสดุศาสตร์ และการใช้งานจริงด้านการตรวจจับแก๊ส

1.2 ทฤษฎีที่เกี่ยวข้องในงานวิจัย

1.2.1 พื้นฐานสารประกอบเพอร์รอฟสไกต์

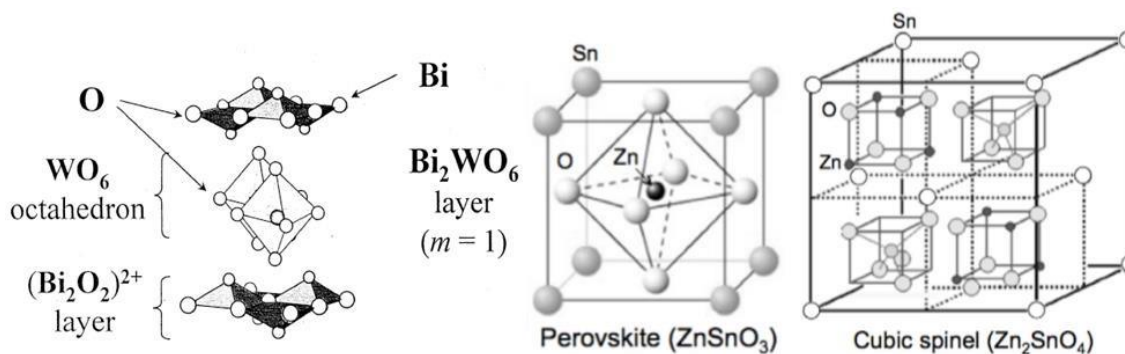
สารประกอบเพอร์รอฟสไกต์เป็นผลึกอนินทรีย์สารที่สำคัญชนิดหนึ่ง และเป็นสารประกอบ โลหะผสมที่มีสูตรโมเลกุลทางเคมีโดยทั่วไป คือ ABX_3 โดย ตำแหน่ง A และ B ในโครงสร้างเป็น ไอออนประจุบวก (cation) ที่มีขนาดโมเลกุลใหญ่และกลาง ตามลำดับ (ทุกธาตุในตารางธาตุมีความ เป็นไปได้ที่จะสามารถเป็นไอออนประจุบวก ทั้งในตำแหน่ง A และ B) ขณะที่ X เป็นไอออนประจุ ลบ ซึ่งจำนวนตัวแปรที่เข้าคู่กันจะขึ้นอยู่กับชนิดของสารประกอบเพอร์รอฟสไกต์ ซึ่งไอออนประจุลบ ที่เกาะในโครงสร้างผลึกนั้น สามารถเกิดเป็นสารประกอบออกไซด์ สารประกอบกำมะถัน สารประกอบไฮไดรด์ และสารประกอบเฮไลด์ นอกจากนี้ไอออนประจุลบสามารถเกิดการรวมตัวของ ธาตุที่เป็นไปได้ที่มีโครงสร้างเพอร์รอฟสไกต์ในอุดมคติ ABX_3 สามารถแสดงเป็นโครงสร้างทรงแปด หน้า (octahedron) BX_6 ที่เกิดอยู่ตรงกลางของโครงสร้างคิวบิก ที่มีอะตอม A อยู่ตำแหน่งมุมของ โครงสร้าง หรือ เป็นโครงสร้างคิวบิกที่มีโครงสร้างทรงแปดหน้าของ BX_6 อยู่ที่มุมและมีอะตอม A

วางอยู่ตรงกลางของโครงสร้าง [39, 40] โดยส่วนมาก เซนเซอร์สารประกอบเพอร์รอฟสไกต์ ออกไซด์ (ABO_x) เป็นที่รู้จักกันอย่างกว้างขวางและถูกนำไปในการตรวจจับทางเคมี เนื่องจากคุณสมบัติทางไฟฟ้าที่ดี และโมเลกุลออกซิเจนในโครงสร้างผลึกเกิดปรากฏการณ์ทางไฟฟ้าที่ส่งผลให้เกิดช่องว่างออกซิเจนในโครงสร้าง (Oxygen vacancies) หรือออกซิเจนสปีชีส์ (Oxygen species) ที่แตกต่างกันขึ้นอยู่กับอุณหภูมิการทำงานของเซนเซอร์ เช่น ไอออนเปอร์ออกไซด์ (peroxide ion) และ ไอออนซูเปอร์ออกไซด์ (superoxide ion) ซึ่งเป็นผลดีต่อคุณสมบัติการตรวจจับแก๊ส พฤติกรรมทางไฟฟ้าในสารประกอบเพอร์รอฟสไกต์ ขึ้นอยู่กับอิเล็กตรอนวงนอกสุดที่ไม่ถูกจำกัด ซึ่งอาจจะเกิดเป็นตำแหน่งอะตอมจำเพาะ ในงานวิจัยนี้สารประกอบเพอร์รอฟสไกต์ในกลุ่มสแตนนเตต (stannate) และ ทังสเตต (tungstate) ถูกนำมาศึกษาเพื่อใช้เป็นวัสดุตรวจจับแก๊ส สารประกอบเพอร์รอฟสไกต์หลายชนิดถูกนำมาใช้เป็นวัสดุสำหรับเซนเซอร์ตรวจจับแก๊ส เนื่องจากเป็นสารประกอบที่มีความเสถียรในปฏิกิริยาทางเคมี และความร้อนสูงภายใต้บรรยากาศทั่วไป ทั้งนี้สมรรถนะการตรวจจับแก๊สของวัสดุสารกึ่งตัวนำโลหะออกไซด์ จะแสดงถึงการเปลี่ยนแปลงค่าความต้านทานของวัสดุสารกึ่งตัวนำออกไซด์ภายใต้บรรยากาศแก๊สใด ๆ ซึ่งจะทำให้เข้าใจพารามิเตอร์ทางเคมี และทางกายภาพเพื่อที่จะพัฒนาเซนเซอร์ตรวจจับแก๊สบนวัสดุเพอร์รอฟสไกต์ที่ถูกเสริมฟังก์ชัน ดังนั้นวัสดุเพอร์รอฟสไกต์ที่ถูกเสริมฟังก์ชันเป็นวัสดุที่น่าสนใจสำหรับการประยุกต์ใช้อย่างกว้างขวางในทางอิเล็กทรอนิกส์โดยเฉพาะเซนเซอร์ตรวจจับแก๊ส

ในกรณีของวัสดุเพอร์รอฟสไกต์ที่โดดเด่นบนกลุ่มของทังสเตต เช่น บิสมัททังเตต (Bi_2WO_6) เป็นวัสดุที่มีศักยภาพในการประยุกต์เป็นเซนเซอร์ตรวจจับแก๊ส ซึ่งเป็นสมาชิกของกลุ่มออริวิลีอุส (Aurivillius family) ที่ประกอบไปด้วยชั้นของฟลูโอไรท (Bi_2O_2) $^{2n+}$ และชั้นของเพอร์รอฟสไกต์ (WO_4) $^{2-}$ (แสดงดังภาพที่ 1 [41]) เป็นวัสดุที่มีช่องว่างพลังงานที่กว้างถึง 2.69 อิเล็กตรอนโวลต์ ที่ซึ่งมีจำนวนอะตอมของออกซิเจนในโครงสร้างทรงแปดหน้าบนชั้นของเพอร์รอฟสไกต์อยู่ที่ 1 อะตอม [41-53] ในขณะที่วัสดุเพอร์รอฟสไกต์ที่โดดเด่นบนกลุ่มของสแตนนเตตคือ ซิงค์สแตนนเตต (ZnSnO_3 , Zn_2SnO_4) เป็นวัสดุเพอร์รอฟสไกต์ออกไซด์ที่ถูกเสริมฟังก์ชัน โดยวัสดุในกลุ่มซิงค์สแตนนเตตประกอบไปด้วยสองโครงสร้าง คือ โครงสร้างเพอร์รอฟสไกต์ออกไซด์และโครงสร้างอิลเมไนต์ [54-57] โดยทั่วไปแล้ว ZnSnO_3 [54-71] มีความเสถียรที่อุณหภูมิต่ำ [55] และสามารถสลายตัวเพื่อจะประกอบเป็น Zn_2SnO_4 และ SnO_2 ที่อุณหภูมิสูง ZnSnO_3 มีโครงสร้างเป็นเพอร์รอฟสไกต์แบบเฟซเซนเตอร์คิวบิก (face-centered cubic) ในขณะที่ Zn_2SnO_4 [72-90] มีโครงสร้างเป็นสปินเนลคิวบิก (cubic spinel) (แสดงดังรูปที่ 1 [54]) โดยส่วนใหญ่ระบบโครงสร้างผลึกที่ประกอบไปด้วยลักษณะสัณฐานโครงสร้างและเฟสจะมีการเปลี่ยนรูปตามอุณหภูมิคูรี (curie temperature) และระยะเวลาของปฏิกิริยา เป็นที่ยอมรับโดยทั่วไปว่าออกซิเจนที่เกาะบนโลหะ ณ ตำแหน่ง A และ B ของโครงสร้างมีบทบาทสำคัญในการตรวจจับแก๊สในการพัฒนาการตอบสนองของเซนเซอร์ ปัจจัยทางเวลาและความเสถียรภาพในระยะยาวของวัสดุเพอร์รอฟสไกต์ที่ถูกนำมา

เป็นเซนเซอร์ พารามิเตอร์การตรวจจับสำหรับพฤติกรรมการนำไฟฟ้าถูกแสดงในรูปแบบของการนำไฟฟ้าที่สูง ความว่องไวของอิเล็กตรอน ความเร็วของพาหะ เส้นทางาการเดินทางที่อิสระ ซึ่งมีความสำคัญในการตรวจจับความชื้นและแก๊สต่าง ๆ [54-90] ดังนั้นการศึกษาคุนสมบัติของเพอร์รอฟสไกต์ทำให้สามารถพัฒนาเซนเซอร์ตรวจจับแก๊สในสิ่งแวดล้อมที่มีสมรรถนะที่สูง ประกอบด้วย ความว่องไวในการตรวจจับที่สูง การคัดสรรจำเพาะ และขีดจำกัดของการตรวจจับที่ต่ำเพื่อนำไปใช้ได้จริง ดังจะกล่าวในงานวิจัยที่เกี่ยวข้อง ดังนั้นจึงเป็นที่น่าสนใจที่จะพัฒนาคุณสมบัติทางแม่เหล็กและไฟฟ้าและปัจจัยอื่น ๆ ที่เกี่ยวข้องในวัสดุเพอร์รอฟสไกต์เพื่อที่จะนำไปสู่การผลิอุปกรณ์ที่ใช้ในการตรวจจับแก๊สชนิดใหม่

ในช่วงที่ผ่านมา วิธีการสังเคราะห์เฟลมสเปรย์ไพโรลิซิส ได้นำไปสู่เซนเซอร์โลหะออกไซด์ในการตรวจจับแก๊สที่มีความว่องไวสูง เนื่องจากเป็นวิธีที่สามารถสังเคราะห์โลหะออกไซด์ขนาดนาโนที่มีพื้นที่ผิวจำเพาะที่สูง สามารถสังเคราะห์โลหะออกไซด์ที่ถูกเสริมฟังก์ชันโดยการเจือหรือโหลดที่เป็นเนื้อเดียวกัน [91-102] ตลอดจนวัสดุเพอร์รอฟสไกต์ที่ถูกเสริมฟังก์ชัน[104-109] เมื่อนำมาผลิตเป็นเซนเซอร์ สามารถแสดงประสิทธิภาพการตรวจจับแก๊สที่สูง[110-135] อย่างไรก็ตาม วัสดุนาโนที่มีโครงสร้างเพอร์รอฟสไกต์ในกลุ่มของทังสเตท และสแตนเนตยังไม่มีการสังเคราะห์โดยวิธีเฟลมสเปรย์ไพโรลิซิสมาก่อน ดังนั้นจึงเป็นที่น่าสนใจ ในการนำวิธีเฟลมสเปรย์ไพโรลิซิสนี้ มาใช้สังเคราะห์วัสดุนาโนที่มีโครงสร้างเพอร์รอฟสไกต์เพื่อประยุกต์เป็นเซนเซอร์



รูป 1.1 โครงสร้างผลึกของบิสมัททังสเตต (Bi_2WO_6) ที่ซึ่งมีจำนวนอะตอมของออกซิเจนในโครงสร้างแปดเหลี่ยมบนชั้นของเพอร์รอฟสไกต์อยู่ที่ 1 อะตอม [41] ซิงค์สแตนเนต : ZnSnO_3 มีโครงสร้างเป็นเพอร์รอฟสไกต์ และ Zn_2SnO_4 มีโครงสร้างเป็นสปีเนลคิวบิก

1.2.2 เทคนิคการสังเคราะห์วัสดุ

1.2.2.1 การผลิตวัสดุนาโนโดยเทคนิคเฟลมสเปรย์ไพโรลิซิส

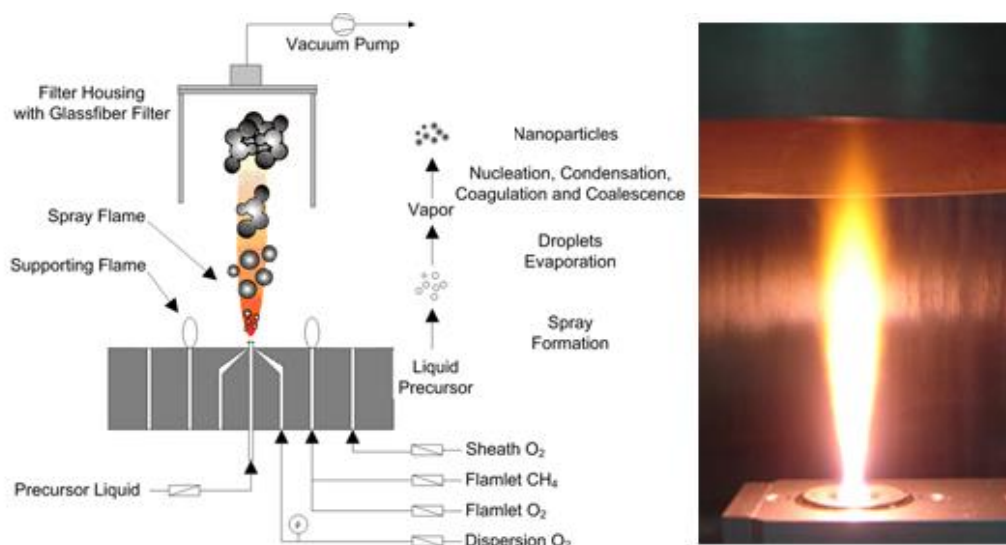
ในปัจจุบัน เทคโนโลยีทางด้านนาโนนั้นมีความก้าวหน้าอย่างมาก เนื่องจาก ข้อดีของวัสดุนาโนหลายประการ อาทิเช่น ขนาดที่เล็ก มีพื้นที่ผิวสัมผัสสูง มีผลต่อการเพิ่มศักยภาพของคุณสมบัติของวัสดุได้อย่างเห็นได้ชัด โดยวัสดุระดับนาโนนั้นได้ถูกนำมาศึกษาและประยุกต์ใช้อย่างแพร่หลายทั้งในด้านวิศวกรรมศาสตร์ แพทยศาสตร์ วัสดุศาสตร์ วิทยาศาสตร์พื้นฐาน และวิทยาศาสตร์ประยุกต์ เป็นต้น ปัจจุบันมีการนำวิธีการอย่างมากมายมาใช้เพื่อทำการผลิตหรือสังเคราะห์วัสดุในระดับนาโนได้ ทั้งกระบวนการทางด้านฟิสิกส์และทางด้านเคมี โดยในแต่ละกระบวนการก็มีข้อจำกัดในการผลิตแตกต่างกันไป สำหรับการนำไปประยุกต์ใช้อย่างมีประสิทธิภาพในระดับอุตสาหกรรมระดับใหญ่นั้นจำเป็นอย่างยิ่งที่ต้องมีการควบคุมคุณสมบัติ และความบริสุทธิ์ของวัสดุ อีกทั้งยังต้องใช้เวลาในการผลิตหรือสังเคราะห์ให้มีความรวดเร็วและคุ้มค่ามากที่สุด ดังนั้น ในงานวิจัยนี้ จึงเป็นการนำเสนอรูปแบบการใช้เทคนิคในการเตรียมวัสดุนาโนได้ภายในขั้นตอนเดียว ลดระยะเวลาในการสังเคราะห์ อีกทั้งยังได้วัสดุนาโนที่มีขนาดเล็กความบริสุทธิ์สูงด้วย

เทคนิคเฟลมสเปรย์ไพโรลิซิส (Flame Spray Pyrolysis: FSP) หรืออาจเรียกได้ว่า เทคนิคการพ่นละอองด้วยเปลวไฟ ซึ่งถือได้ว่าเป็นเทคนิคใหม่ที่ยังไม่แพร่หลายมากนัก อีกทั้งยังเป็นนวัตกรรมใหม่ครั้งแรกในประเทศไทย ซึ่งเครื่องมือนี้ได้ถูกจัดตั้งที่มหาวิทยาลัยเชียงใหม่ โดยเทคนิคนี้นับได้ว่าเป็นเทคนิคที่สามารถผลิตอนุภาคนาโนที่มีความบริสุทธิ์สูง และสามารถที่จะควบคุมขนาดอนุภาคได้ภายในขั้นตอนเดียว พิจารณารูป 1.2 ทั้งนี้เนื่องจากองค์ประกอบเงื่อนไขที่เหมาะสมและสภาวะต่างกันในระบบการสังเคราะห์ ปัจจัยต่าง ๆ ที่ใช้ในการสังเคราะห์ เช่น การเลือกใช้ชนิดของสารเคมีตั้งต้น การใช้แก๊สที่มีความเหมาะสมในการเผาไหม้ ตัวทำละลายที่มีค่าเอนโทรปีของการเผาไหม้ที่ดี (combustion entropy) การควบคุมสนามไฟฟ้าระหว่างการสังเคราะห์ รวมไปถึง การเลือกเงื่อนไขของความเร็วในการไหลของสารละลายซึ่งจะมีผลต่อขนาดความสูงของเปลวไฟ เป็นต้น [1,2] โดยแต่ละปัจจัยล้วนแล้วแต่มีผลทำให้ได้ขนาด และ สัณฐานวิทยาของอนุภาคที่ต่างกันอย่างออกไป ในการสังเคราะห์ให้ได้อนุภาคที่มีความบริสุทธิ์สูง และ มีการกระจายตัวของอนุภาคอยู่ในช่วงที่แคบนั้น สามารถเตรียมได้โดยขึ้นอยู่กับประสิทธิภาพของระบบเครื่องรีแอกเตอร์ (reactor) ซึ่งระบบรีแอกเตอร์นี้จะถูกใช้มากในระดับอุตสาหกรรมเพื่อเป็นตัวควบคุมการผลิตผงละเอียดนาโน จากการเตรียมสารได้หลากหลายชนิด ตัวอย่างที่มักใช้ในการเตรียม เช่น การเผาไหม้ของสารประกอบจำพวก เฮไลด์ (halide) และ ไฮโดรคาร์บอน (hydrocarbon compounds) เป็นต้นกระบวนการเผาไหม้ของสารละลายตั้งต้นเป็นแบบละอองหยด (liquid precursor droplets) ซึ่งใช้เป็นหลักการพื้นฐานในการเตรียมผงละเอียดนาโนของสารประกอบออกออกไซด์ได้ กระบวนการเฟลมสเปรย์ไพโรลิซิส สามารถที่จะผลิตผงละเอียดนาโนของสารประกอบออกออกไซด์ได้ในระดับ 1-200 นาโนเมตร โดยสามารถใช้สารตั้งต้น

ที่มีราคาถูกและแพงตามความเหมาะสม อีกทั้งยังสามารถที่จะควบคุมอัตราของการผลิตได้สูงถึง 250 กรัมต่อชั่วโมง ทั้งนี้ ปริมาณและอัตราของการผลิตหรือประสิทธิภาพที่ได้นั้น จะขึ้นอยู่กับสภาวะเงื่อนไขในการสังเคราะห์โดยตรง ในแง่ของกลไกในการสังเคราะห์เพื่อเปลี่ยนสภาพจากสถานะไอหรือแก๊สไปเป็นอนุภาคนั้น (gas-to-particle conversion) หรือจากสารละลายละอองหยดไปเป็นผงอนุภาคนั้น (droplet-to-particle conversion) ซึ่งเป็นกระบวนการพื้นฐานในการสังเคราะห์อนุภาคโหนดเทคนิคนี้

ขั้นตอนของการก่อตัวเป็นอนุภาคนาโนนั้น สารละลายตั้งต้นจะถูกทำให้เป็นละอองภายในผนังที่มีความร้อนของรีแอกเตอร์ ซึ่งละอองหยดเหล่านี้ผ่านระบบการระเหยให้กลายเป็นไอ (evaporation) และมีกระบวนการที่เกี่ยวข้องหลายขั้นตอน โดยมีขั้นตอนหลัก ๆ คือ การเกิดนิวเคลียสผลึก (nucleation) การควบแน่น (condensation) โดยระบบภายในของรีแอกเตอร์นั้นระดับพลังงานของเปลวไฟ จะถูกใช้ในการขับเคลื่อนการเกิดปฏิกิริยาทางเคมีของสารละลายตั้งต้นเป็นผลให้เกิดลักษณะกลุ่มก้อนซึ่งสามารถที่จะเติบโตเป็นอนุภาคระดับนาโนได้โดยเกิดการเติบโตที่บริเวณพื้นผิว และ/หรือ เกิดกระบวนการแข็งลักษณะที่เป็นก้อน (coagulation) และ การเกิดลักษณะของการเกาะรวมตัวกันของอนุภาคเป็นก้อนหยาบ (coalescence) ที่อุณหภูมิสูงนั่นเอง ซึ่งจะทำให้วัสดุนาโนเริ่มเกิดจากการการก่อตัวจากแก่นกลางหรือเกิดนิวเคลียสผลึก จากนั้นจึงค่อยๆ เกาะกลุ่ม และรวมตัวกันเกิดเป็นกลุ่มก้อนใหญ่ขึ้น เพื่อที่จะก่อตัวเป็นอนุภาค และ ในที่สุดก็จะเกิดการเติบโต (growth) และมีความแน่นตัวสูงขึ้น ตามลำดับ โดยผ่านกระบวนการซินเตอร์ (sintering) ซึ่งการซินเตอร์ก็คือ กระบวนการที่อนุภาครวมตัวเข้าด้วยกันหรือเกิดการเชื่อมต่อกันของแต่ละอนุภาคบริเวณขอบเกรนหรือรอยต่อ (grain) ระหว่างที่มีการให้ความร้อนแก่ระบบ ซึ่งมีผลทำให้เกิดการหดและแน่นตัวมากขึ้น ดังนั้นจึงเป็นกระบวนการที่สามารถเพิ่มความเสถียรภาพทางอุณหพลศาสตร์ ให้กับพื้นผิวได้เป็นอย่างดี ภายหลังจากการสังเคราะห์ อนุภาคจะถูกเก็บไว้บนกระดาดกรองชนิดพิเศษซึ่งสามารถทนความร้อนได้ ที่ทำการติดตั้งไว้ในส่วนของคอลเล็กเตอร์ (collector zone) ในการใช้เปลวไฟเป็นแหล่งให้ความร้อน ก็เนื่องจาก ในกระบวนการเฟลมสเปรย์ไพโรลิซิส นั้น การพ่นของละอองฝอยจากสารละลายตั้งต้นจะมีการก่อตัวของเปลวไฟจากการใช้แก๊สที่ช่วยในการติดไฟอย่างดี คือ มีเทน (methane) และ ออกซิเจน ซึ่งจะทำให้เกิดกระบวนการระเหย และ เกิดการเผาไหม้ของละอองฝอย และยังมีการใช้แก๊สออกซิเจน เพื่อใช้ในการกระจายตัวของละอองฝอย (O₂ dispersion) และ และควบคุมให้เกิดสภาวะออกซิเดชัน (O₂ sheath gas) อย่างสมบูรณ์ที่สุด ซึ่งเชื้อเพลิงที่ใช้รองรับและแก๊สออกซิเจนทั้งหมดในระบบ จะมีการแยกกันการควบคุมการไหลอย่างชัดเจนออกจากช่องส่งสารละลายตั้งต้นละอองฝอย โดยแก๊สทุกชนิดจะถูกควบคุมอัตราการไหลโดยตัวควบคุมการไหลของมวล (mass flow controller) โดยในภายหลัง ละอองฝอยจะถูกทำให้เปลี่ยนสถานะไปอย่างรวดเร็ว ดังนั้นการปล่อยสารละลายตั้งต้นเข้าไปในระบบจะสามารถเกิดปฏิกิริยาได้โดยตรงกับแก๊สออกซิแดนซ์ชนิดออกซิเจน ข้อดีของวิธีเฟลมสเปรย์ไพโรลิ

ซิสนี้ จะเป็นการเพิ่มการประสิทธิภาพที่ดีของการละลายสารตั้งต้นซึ่งถูกพ่นเข้าไปในระบบ และมีการเผาไหม้โดยเชื้อเพลิงได้โดยตรง มีความง่ายที่จะทำให้เกิดปฏิกิริยาได้ในบริเวณที่มีความร้อน เช่น เปลวไฟ และ ยังมีความยืดหยุ่นในการใช้อัตราเร็วในการพ่นสารเข้าไปด้วยอัตราที่ต่าง ๆ กันไปตามความเหมาะสม สำหรับการก่อตัวให้เกิดเป็นอนุภาคระดับนาโนได้ดี



รูป 1.2 ขั้นตอนของกระบวนการการผลิตและลักษณะเปลวไฟที่เกิดขึ้นจากการเตรียมวัสดุนาโนความบริสุทธิ์สูงโดยเทคนิคเฟลมสเปรย์ไฟโรลิซิส

ลักษณะทางกายภาพที่มีผลต่อขนาดอนุภาคอีกอย่างหนึ่ง ที่มีความสำคัญ คือ ค่าของอัตราการไหลของสารละลายตั้งต้นและตัวออกซิแดนท์ ซึ่งอัตราที่ใช้ในการพ่นสารละลายตั้งต้นที่ช้ากว่า จะทำให้การก่อตัวของอนุภาคนาโนเกิดได้เร็วในแต่ละกระบวนการ โดยจะแปรผกผันตรงกับการเพิ่มขึ้นของอัตราการไหลของตัวออกซิแดนท์ ซึ่งจะส่งผลให้ความสูงของเปลวไฟที่เกิดการเผาไหม้นั้นมีค่าลดลง นำไปสู่การลดลงของเวลาในการเกิดการพักตัวของอนุภาค (residence time) ในแต่ละขั้นตอน ซึ่งเวลานี้จะเป็นเวลาที่สำคัญที่จะใช้ในการก่อเกิดและการขยายตัวของขนาดอนุภาค เวลาในการเกิดการพักตัวของอนุภาคนี้อาจมีผลต่อความสูงของเปลวไฟ ซึ่งความสูงของเปลวไฟที่ต่ำกว่าจะมีค่าเวลาในการเกิดการพักตัวของอนุภาคที่สั้นกว่า จึงสามารถเตรียมวัสดุนาโนให้มีขนาดเล็กกว่าได้ เมื่อเทียบกับเปลวไฟที่สูงกว่า ก็จะมีค่าเวลาในการเกิดการพักตัวของอนุภาคที่ยาวนานกว่า จึงทำให้ได้วัสดุนาโนที่มีขนาดใหญ่ขึ้นนั่นเอง ในการใช้แก๊สออกซิเจนเป็นตัวออกซิแดนท์สำหรับการเผาไหม้ละอองพ่นฝอยนั้น จะทำให้เกิดการเผาไหม้ได้เร็วกว่าในสภาวะอากาศทั่วไป ดังนั้นการเกิดอนุภาคในแต่ละขั้นตอนต่าง ๆ ก็จะใช้ค่าเวลาในการเกิดการพักตัวของอนุภาคที่ยาวนานกว่า ณ อุณหภูมิสูงนั่นเอง

ในปัจจุบัน การพัฒนาการเตรียมวัสดุนาโนโดยเทคนิคเฟลมสเปรย์ไพโรลิซิสนี้ ได้มีการพัฒนาในระดับห้องปฏิบัติการ หน่วยวิจัย ในหลายประเทศ แต่ยังไม่แพร่หลายมากนัก อีกทั้งยังมีการปรับปรุงการทำงานของเครื่องมือชนิดนี้ให้สูงมากขึ้น มีการขยายขนาดของเครื่องมือ มีการเพิ่มประสิทธิภาพในการผลิตให้มีปริมาณที่มากขึ้น เพียงพอต่อการนำไปใช้ทางด้านอุตสาหกรรมด้านต่าง ๆ เช่น อุปกรณ์อิเล็กทรอนิกส์ ตัวเร่งปฏิกิริยา เซลล์แสงอาทิตย์ เป็นต้น นอกจากการติดตั้งอุปกรณ์นี้ในระดับห้องปฏิบัติการที่มหาวิทยาลัยเชียงใหม่แล้ว (รูป 1.3 ซ้าย) ยังมีการพัฒนาเทคนิคนี้มาอย่างยาวนานและกว้างขวาง ตัวอย่างเช่น ในประเทศสวีตเซอร์แลนด์ (รูป 1.3 ขวา) ได้มีการพัฒนาการผลิตวัสดุนาโนในระดับอุตสาหกรรม มีโรงงานขนาดใหญ่ซึ่งเป็นที่ตั้งของเครื่องเฟลมสเปรย์ไพโรลิซิส เพื่อทำการผลิตให้ได้ในปริมาณมากขึ้น อีกทั้งยังมีการขยายอุตสาหกรรมการผลิตนี้ไปยังประเทศสหพันธ์รัฐเยอรมนี อีกด้วย มากไปกว่านั้น ประเทศออสเตรเลีย ยังได้มีการปรับปรุงคุณภาพเพื่อผลิตวัสดุนาโนโดยเทคนิคนี้ในระดับห้องปฏิบัติการ เพื่อทำการศึกษาทางด้านตัวเร่งปฏิกิริยาทางแสง (Photocatalyst) ซึ่งนับได้ว่าเป็นอุตสาหกรรมการผลิตและการประยุกต์ใช้ที่อยู่ในระดับแนวหน้าของโลกเลยก็ว่าได้ อย่างไรก็ตาม ในการผลิตวัสดุนาโนทุกชนิด จำเป็นอย่างยิ่งที่ต้องมีระบบการควบคุมการกระจายตัวของอนุภาคในอากาศเนื่องจากวัสดุที่มีขนาดเล็ก อาจจะมีผลต่อระบบทางเดินหายใจของสิ่งมีชีวิต ซึ่งนำไปสู่โรคที่เกี่ยวข้องกับระบบทางเดินหายใจโดยตรง ดังนั้น กระบวนการผลิตที่เหมาะสมที่สุด ไม่เพียงแต่ผลิตวัสดุที่มีคุณสมบัติที่ดี ขนาดเล็กความบริสุทธิ์สูง และใช้เวลารวดเร็วแล้ว ยังต้องคำนึงถึงระบบการควบคุมความปลอดภัยที่ดีด้วยเช่นกัน



รูป 1.3 เครื่องผลิตวัสดุนาโนความบริสุทธิ์สูงเฟลมสเปรย์ไพโรลิซิสจัดตั้งที่คณะวิทยาศาสตร์ มหาวิทยาลัย เชียงใหม่ (ซ้าย) และการผลิตขนาดใหญ่ที่ประเทศสวีตเซอร์แลนด์ เพื่อผลิตวัสดุนาโนปริมาณสูงในอุตสาหกรรมระดับใหญ่ในประเทศสวีตเซอร์แลนด์และประเทศเยอรมนี (ขวา)

1.2.2.2 การสังเคราะห์วัสดุเพอร์รอฟสไกต์บริสุทธิ์และเสริมฟังก์ชัน

นักวิจัยหลายท่าน รวมถึงห้องปฏิบัติการวิจัยเซนเซอร์นี้ ได้ผลิตงานวิจัยที่หลากหลายที่เกี่ยวข้องกับวิธีการสังเคราะห์ฟิล์มสเปรย์ไพโรลิซิส รวมไปถึงสมมติฐานและการอธิบายที่เกี่ยวข้องกับกลไกการสังเคราะห์วัสดุนาโน ที่ประกอบด้วยโลหะออกไซด์ การเกาะตัวของตัวเร่งปฏิกิริยา วัสดุเชิงซ้อนโลหะออกไซด์ และการสร้างฟิล์มแบบรูพรุน [110-135] ดังนั้น วิธีฟิล์มสเปรย์ไพโรลิซิสจึงน่าสนใจที่จะประยุกต์ในการสังเคราะห์วัสดุเสริมฟังก์ชันเชิงเดี่ยวและเชิงซ้อนที่หลากหลายในราคาต่ำ และอัตราการผลผลิตที่สูงอ้างอิงจากการสร้างอนุภาคนาโนจากแก๊สในเปลวไฟ ที่มีการกระจายตัวที่ดีของละอองฝอยที่ถูกพ่นจากสารละลายตั้งต้นอินทรีย์โดยการนำพาของแก๊สออกซิเจนผ่านทางปลายหัวเข็ม (nozzle)

วิธีการสังเคราะห์แบบฟิล์มสเปรย์ [39] เป็นที่รู้จักในอีกชื่อ ฟิล์มสเปรย์ไพโรลิซิส การสังเคราะห์สารด้วยวิธีนี้ถูกใช้อย่างกว้างขวางในการผลิตวัสดุโพลีเมอร์ที่หลากหลายในอุตสาหกรรม เช่น ซิลิกาฟุ้ง ถ่านดำ และไทเทเนียมไดออกไซด์ [90, 100, 101] ด้วยการพัฒนาที่ก้าวหน้าในการผลิตเปลวไฟ ทำให้มีความเป็นไปได้มากที่จะใช้วิธีฟิล์มสเปรย์ไพโรลิซิสในการเตรียมวัสดุโลหะเพอร์รอฟสไกต์ออกไซด์ในสัดส่วนที่มาก สมบัติทางโครงสร้างและเนื้อสัมผัสของเพอร์รอฟสไกต์ออกไซด์สามารถควบคุมได้โดยการออกแบบวิธีการพ่นละอองฝอยในอากาศของสาร ที่เตรียมจากสารละลายตั้งต้นที่มีความเป็นเนื้อเดียวกัน และมีการกระจายตัวที่ดี เพอร์รอฟสไกต์ออกไซด์ที่ถูกสังเคราะห์โดยวิธีฟิล์มสเปรย์ไพโรลิซิส จะมีขนาดอนุภาคเล็กถึง 5 นาโนเมตรและมีพื้นที่ผิวจำเพาะที่สูงเมื่อเปรียบเทียบกับวิธีการสังเคราะห์ด้วยวิธีอื่น ๆ การมีพื้นที่ผิวจำเพาะที่สูงของเพอร์รอฟสไกต์ออกไซด์ส่งผลให้สามารถนำไปประยุกต์ใช้ได้หลากหลาย ข้อดีที่เด่นชัดของวิธีการสังเคราะห์ฟิล์มสเปรย์ไพโรลิซิส คือสามารถสังเคราะห์วัสดุนาโนที่เตรียมจากสารละลายตั้งต้นได้ในขั้นตอนเดียว วัสดุมีความบริสุทธิ์และความเป็นผลึกสูง ทำให้เป็นวิธีการสังเคราะห์ที่มีความรวดเร็วในการผลิตวัสดุโลหะออกไซด์เชิงซ้อนที่มีกำลังการผลิตที่สูง นอกจากนี้แล้ว อุปกรณ์ที่ใช้ในการสังเคราะห์ไม่ยุ่งยาก ราคาถูก สามารถปรับขนาดได้ ทำให้สามารถสังเคราะห์สารเพอร์รอฟสไกต์เชิงซ้อนจากการผสมสารตั้งต้นที่เป็นเนื้อเดียวกันได้หลายครั้ง การผสมสารละลายตั้งต้นในระดับโมเลกุลยืนยันการเกิดสารผลิตภัณฑ์สุดท้ายที่มีความเป็นเนื้อเดียว จากการควบคุมโดยละเอียดของการผสมสารละลายของแข็ง อีกทั้งตัวทำละลายอินทรีย์และเอนทาลปีของการเผาไหม้ส่งผลต่อการสังเคราะห์เพอร์รอฟสไกต์โดยใช้เปลวไฟที่มาจากการจุดเชื้อเพลิงเผาไหม้

การสังเคราะห์วัสดุเพอร์รอฟสไกต์โดยวิธีฟิล์มสเปรย์ไพโรลิซิส ได้ถูกออกแบบผ่านการควบคุมการเผาไหม้ของละอองฝอยจากสารตั้งต้น โดยกระบวนการเผาเชื้อเพลิงผสมที่หลากหลาย เช่น แก๊สอะเซทิลีน และมีเทน โดยเฉพาะอย่างยิ่ง วิธีการสังเคราะห์ฟิล์มสเปรย์ไพโรลิซิส โดยใช้เชื้อเพลิงมีเทนถูกนำมาใช้ในการสังเคราะห์วัสดุนาโนเพื่อประยุกต์ใช้ในการตรวจจับ ในแลปวิจัยนี้และหลาย ๆ งานวิจัย (แสดงดังรูปที่ 1.4 [39]) พารามิเตอร์ในการสังเคราะห์วิธีนี้มีอิทธิพลต่อความ

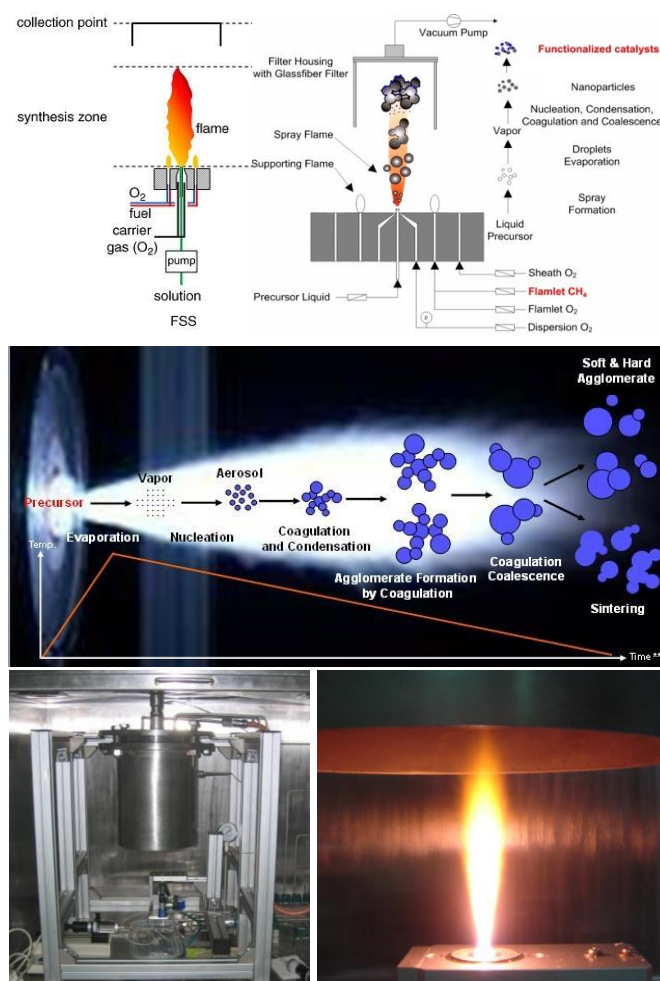
เป็นเนื้อเดียวกันของโครงสร้างในผงนาโนเพอร์รอฟสไกต์ที่หลากหลาย ในกรณีที่ใช้เชื้อเพลิงมีเทน ความน่าสนใจของเพอร์รอฟสไกต์ออกไซด์ในปฏิกิริยาเคมีที่เป็นเนื้อเดียวกัน มีความเกี่ยวข้องกับ การรวมตัวกันอย่างแม่นยำในเปลวไฟที่ใช้เชื้อเพลิงมีเทน ตัวอย่างเช่น การหายไปของโลหะ ซึ่งการเปลี่ยนแปลงของเพอร์รอฟสไกต์ออกไซด์สามารถเปลี่ยน หรือการแทนที่ของอะตอมอื่นในตำแหน่ง A และ B การเผาไหม้ของมีเทนบนโลหะออกไซด์เป็นปฏิกิริยาที่เกิดขึ้นที่อุณหภูมิสูง ซึ่งมีความต้องการความว่องไวสูงของออกซิเจนในผลึก โดยอุณหภูมิของเปลวไฟมีความสำคัญต่อสมบัติทางโครงสร้างของวัสดุ ในกรณีของเพอร์รอฟสไกต์ออกไซด์ กระบวนการทางโครงสร้าง ณ ตำแหน่งที่มีออกซิเจนในผลึกจะกลายเป็นออกซิเจนอิสระ จะถูกแทนที่ด้วยแก๊สออกซิเจน [93, 97, 100] เนื่องด้วยอุณหภูมิที่สูง ความเสถียรทางความร้อนของตัวเร่งปฏิกิริยา คือสมบัติที่โดดเด่น ความเสถียรทางความร้อนไม่สามารถแก้ไขได้อย่างสมบูรณ์จากปฏิกิริยาของตัวเร่ง และจำเป็นที่จะต้องพัฒนาตัวเร่งปฏิกิริยาที่เหมาะสม ในแง่มุมนี้ ตัวเร่งปฏิกิริยาเพอร์รอฟสไกต์ที่เตรียมด้วยวิธีเฟลมสเปรย์ไพโรลิซิส จึงมีความน่าสนใจเนื่องจากมีความเป็นไปได้ที่จะสามารถเตรียมได้อย่างว่องไว ขนาดนาโนและเป็นวัสดุที่มีพื้นที่ผิวจำเพาะสูง ซึ่งจะสามารถคงไว้ได้ในสภาวะที่ร้อน เมื่อมีการเสื่อมของวัสดุ พื้นที่ผิวจำเพาะลดลง ซึ่งมีผลตรงกันข้ามกับประสิทธิภาพของปฏิกิริยา อย่างไรก็ตาม วัสดุที่ถูกสังเคราะห์ด้วยวิธีนี้จะมีพื้นที่ผิวจำเพาะที่สูงกว่าวิธีสังเคราะห์ทางความร้อนต่าง ๆ เมื่อเทียบวัสดุสังเคราะห์ตัวเดียวกัน ซึ่งเหมาะสำหรับการประยุกต์เป็นตัวเร่งปฏิกิริยา วัสดุยังคงมีการก่อรูปขนาดนาโน ทำให้เกิดการแลกเปลี่ยนออกซิเจนในผลึกได้ง่าย ความสามารถในการแลกเปลี่ยนออกซิเจนในผลึกส่งผลต่อความบริสุทธิ์ของเฟส การก่อตัวของความบิดเบี้ยวในโครงสร้าง สถานะทางไฟฟ้าของโลหะไอออนบวก สิ่งเหล่านี้จะมีผลอย่างมากในวัสดุนาโน ดังนั้น การเผาไหม้ด้วยเชื้อเพลิงมีเทนสามารถเกิดปฏิกิริยาที่เหมาะสมสำหรับลักษณะเฉพาะวัสดุที่ถูกสังเคราะห์ด้วยวิธีเฟลมสเปรย์ไพโรลิซิส สิ่งเหล่านี้ช่วยอธิบายตามหลักเหตุผลถึงปัจจัยที่สำคัญที่มีต่อลักษณะเฉพาะของผงวัสดุที่เตรียมด้วยวิธีเฟลมสเปรย์ไพโรลิซิส

ในกระบวนการสังเคราะห์ด้วยวิธีเฟลมสเปรย์ไพโรลิซิส กลไกการก่อตัวของอนุภาคในเปลวไฟสามารถอธิบายบนทฤษฎีพื้นฐานทางเคมีและฟิสิกส์ กลไกโดยทั่วไปในการก่อตัวของอนุภาคได้ถูกอธิบาย ดังแสดงรูปที่ 1.4 วิวัฒนาการของการก่อตัวของอนุภาคในกระบวนการที่มีอุณหภูมิสูงสามารถอธิบายดังนี้ เริ่มจากกระบวนการระเหย การก่อตัวของนิวเคลียสของวัสดุที่ควบแน่นและจากนั้นการเติบโตของอนุภาคประกอบด้วย การแข็งตัว การเชื่อมต่อกัน และการหลอมรวมกัน ขึ้นอยู่กับอุณหภูมิการก่อตัวของอนุภาคผ่านวิวัฒนาการอาจจะสามารถก่อตัวโครงสร้างที่มีลักษณะรูปร่างที่แตกต่างกัน อนุภาคทรงกลมสามารถเกิดขึ้นได้จากการแข็งตัวของอนุภาคที่เชื่อมกัน อย่างไรก็ตาม ขนาดของอนุภาคหลักที่เกิดจากการหลอมรวมกันขึ้นอยู่กับอุณหภูมิพื้นหลังในกระบวนการก่อตัวของอนุภาค อุณหภูมิของสมบัติของวัสดุมีผลต่อการแข็งตัวของอนุภาค กลไกเหล่านี้ถูกอธิบายในรายละเอียดในงานวิจัยนี้ โดยทั่วไปแล้ว เปลวไฟถูกใช้ในการขับเคลื่อนปฏิกิริยา

ทางเคมีของสารประกอบตั้งต้น เป็นผลให้มีการก่อตัวของกลุ่มก้อน การขยายตัวของขนาดอนุภาคในระดับนาโนเกิดจากการเชื่อมต่อกันและการหลอมรวมกัน ตลอดจนกระบวนการสังเคราะห์ด้วยวิธีเฟลทสเปรย์ไพโรลิซิส ความดันมีการลดลงที่ปลายหลอดคาพิลารี อยู่ที่ 1.5 บาร์ โดยการปรับพื้นที่ช่องว่างรอบ ๆ หัวฉีด สุดท้ายผงที่มีโครงสร้างระดับนาโนจะถูกสะสมที่กระดาดกรองโดยใช้ปั๊มดูดช่วย นอกจากนี้ อัตราการไหลของออกซิเจนที่ต่ำ พื้นที่ผิวจำเพาะที่สูงขึ้นโดยการเพิ่มอัตราการไหลของออกซิเจน ซึ่งความสูงของเปลวไฟจะลดลง ส่งผลให้เวลาการพอกตัวของอนุภาคและการก่อตัวสั้นลง ออกซิเจนที่ไหลมาถูกเผาไหม้ที่เร็วกว่าออกซิเจนในอากาศ จากนั้นอัตราการฉีดสารละลายของเหลวอย่างรวดเร็วที่ถูกควบคุม ซึ่งอนุภาคที่ได้จะอยู่ในเปลวไฟที่สูงกว่าและเวลาการพอกตัวที่นานกว่าในอุณหภูมิที่สูง การเข้าถึงออกซิเจนเทียบกับอัตราการไหลของของเหลวสอดคล้องกับปรากฏการณ์ควอชชิง เพราะว่าอุณหภูมิที่ต่ำกว่า แสดงถึงการยับยั้งการก่อตัวของเฟสเพอร์รอฟสไกต์ อัตราการฉีดสารละลายที่มีต่อพื้นที่ผิวจำเพาะและขนาดของผลึกมีผลต่อการก่อตัวทางโครงสร้าง สมบัติทางกายภาพและทางเคมีผ่านทางปฏิกิริยาการเผาไหม้ อัตราการฉีดสารละลายส่งผลให้ความสูงของเปลวไฟเพิ่มขึ้น เป็นผลให้เพิ่มการรวมตัวของอนุภาค ส่งผลให้อนุภาคมีขนาดใหญ่ขึ้น กระบวนการหลอมรวมกันของอนุภาคในเปลวไฟสามารถถูกยับยั้งโดยตรงโดยการลดลงการรวมตัวของอนุภาคในเปลวไฟ จึงจำเป็นต้องพิจารณาความเหมาะสมระหว่างขนาดของอนุภาค และการก่อตัวเพอร์รอฟสไกต์

การเข้าไปเกาะตัวของตัวเร่งปฏิกิริยาที่เป็นโลหะมีตระกูลบนเพอร์รอฟสไกต์ออกไซด์ ได้เพิ่มศักยภาพในการเร่งปฏิกิริยาทางเคมี เพื่อประยุกต์ใช้ในการตรวจจับแก๊ส ซึ่งได้ถูกพูดถึงในเนื้อหาส่วนการผลิต [39] เป็นที่น่าสนใจว่าการสังเคราะห์ภายใต้วิธีสังเคราะห์ด้วยเปลวไฟประกอบด้วย 3 แนวทางที่เป็นไปได้ ซึ่งขึ้นอยู่กับสมบัติทางเคมี และทางกายภาพของวัสดุ อุณหภูมิของเปลวไฟ (ความสูงของเปลวไฟ) การผสมสารละลายของแข็ง ชนิดของเพอร์รอฟสไกต์ เอนทาลปีของการเผาไหม้ ตลอดจนคุณสมบัติเด่นที่เพิ่มเข้ามาจากการเพิ่มตัวเร่งปฏิกิริยา แนวทางแรก โครงสร้างเพอร์รอฟสไกต์ทางเรขาคณิตของโลหะไอออนบวก สามารถถูกแทนที่ในตำแหน่ง B หรือเข้าไปอยู่ระหว่างช่องว่างในโครงสร้างซึ่งอยู่ตำแหน่งกลางของโครงสร้าง เนื่องจากระดับการแทนที่อยู่ค่อนข้างต่ำ ส่วนนี้จะถูกกล่าวถึงในส่วนของการวิเคราะห์ลักษณะของวัสดุ แนวทางที่สอง ตัวเสริม พัลลาเดียมออกไซด์มีความเป็นไปได้ที่จะเกิดที่อุณหภูมิสูง โดยมีเปลวไฟมีความสูงที่เพิ่มขึ้นและเกิดสถานะออกไซด์ที่เป็นไปได้ของพัลลาเดียมที่แตกต่างกัน เพอร์รอฟสไกต์ที่เจือด้วยพัลลาเดียมหรือพัลลาเดียมออกไซด์ขนาดนาโนสามารถสังเคราะห์ได้จากเปลวไฟเชื้อเพลิงมีเทน อีกทั้งยังมีพื้นที่ผิวจำเพาะที่สูง แนวทางที่สาม การเกาะตัวบางส่วนของพัลลาเดียมในโครงสร้างเพอร์รอฟสไกต์ที่เป็นพัลลาเดียมเลขออกซิเดชัน Pd^{2+} สามารถสังเคราะห์ได้ โดยมีขนาดของอนุภาคที่น้อยกว่า 10 นาโนเมตร ขณะที่โลหะมีตระกูลตัวอื่น ๆ เช่น ทอง แพลตินัม โรเดียม แสดงความเป็นไปได้ที่จะอยู่ตำแหน่ง B หรือเกิดอยู่ในรูปลูกออกไซด์ หรือไปเกาะตัวบนโครงสร้างเพอร์รอฟสไกต์

เมื่อทำสารสังเคราะห์จากเปลวไฟเชื้อเพลิงมีเทนด้วยเหมือนกัน โดยเฉพาะอย่างยิ่งในกรณีของแนวทางที่สาม ตัวเร่งปฏิกิริยาในกลุ่มของโลหะมีตระกูลสามารถช่วยเพิ่มศักยภาพในการตรวจจับแก๊สโดยผ่านปรากฏการณ์ spillover การกระจายตัวของโลหะมีตระกูลบนพื้นผิวของเพอร์รอฟสไกต์ที่ดีสามารถเพิ่มการเร่งปฏิกิริยาทางเคมีผ่านปรากฏการณ์ spillover อิทธิพลที่เฉพาะนี้สามารถอธิบายคร่าว ๆ บนพื้นฐานการแตกตัวของแก๊สบนพื้นผิวของเพอร์รอฟสไกต์ จากการเปลี่ยนแปลงปรากฏการณ์ทางควอนตัมที่ประกอบด้วย ฟังก์ชันการทำงาน ความสูงของกำแพงศักย์ การส่งผ่านอิเล็กตรอนผ่านผนังควอนตัม ความหนาแน่นสถานะพื้นผิว ก่อนและหลังของการตรวจจับแก๊ส อีกทั้งยังสัมพันธ์กับขนาดของอนุภาคและความยาวเดออบาย อีกด้วย



รูป 1.4 แสดงแผนผังทั่วไปของวิธีการสังเคราะห์แบบเฟลมสเปย์ (FSS) [39] และวิธีเฟลมสเปย์ไฟโรลิซิส (FSP) ซึ่งแสดงขั้นตอนพื้นฐานการเกิดอนุภาค และการเกิดอนุภาคจากสถานะแก๊สเป็นอนุภาคนาโนในกระบวนการสังเคราะห์โดยวิธีเฟลมสเปย์ไฟโรลิซิส และการสังเคราะห์อนุภาคนาโนที่เสริมฟังก์ชันด้วยตัวเร่งปฏิกิริยา ณ ห้องปฏิบัติการวิจัยเซนเซอร์เคมี มหาวิทยาลัยเชียงใหม่

1.2.3 กลไกทางควอนตัมที่เกี่ยวข้องกับการตรวจจับแก๊ส [134-140]

กลไกการตรวจจับแก๊ส โดยพื้นฐานแล้วสามารถอธิบายบนหลักของการดูดซับแก๊สที่แตกต่างกันบนพื้นผิวตรวจจับเป็นผลทำให้ความต้านทาน ซึ่งขึ้นอยู่กับความเข้มข้นของแก๊สนั้น ๆ การเปลี่ยนแปลงความต้านทานนั้น สามารถวัดค่าได้โดยเครื่องมือทางอิเล็กทรอนิกส์ที่เชื่อมต่อกับหัวทองบนชั้นสเตรต สมมติฐานการทำงานของเซนเซอร์เคมีในกลุ่มที่ใช้สารกึ่งตัวนำสามารถอธิบายในลักษณะที่หลากหลาย ประกอบไปด้วยลักษณะเฉพาะทางกายภาพไฟฟ้าของการตรวจจับ การนำไฟฟ้า แรงขับเคลื่อนทางไฟฟ้าความร้อน ฟังก์ชันการทำงานการส่งผ่านอิเล็กตรอน ชนิดและธรรมชาติของตัวดูดซับแบบสารกึ่งตัวนำชนิดเอ็นและพี และวิธีการตรวจจับโดยใช้สำหรับการตรวจการตอบสนองที่ดูดซับของลักษณะเฉพาะทางกายภาพไฟฟ้าของเซนเซอร์ ทฤษฎีการทำงานของเซนเซอร์คือการแปลงข้อมูลทางเคมีจากการดูดซับเป็นข้อมูลทางไฟฟ้า การเปลี่ยนแปลงสัญญาณทางไฟฟ้าขึ้นอยู่กับอัตราการเกิดปฏิกิริยาที่เป็นไปได้ระหว่างแก๊สกับอนุภาค ภายใต้บรรยากาศแก๊สที่แตกต่างกัน รวมถึงความเข้มข้นของแก๊สและอุณหภูมิการทำงานในสภาวะบรรยากาศทั่วไป การเปลี่ยนแปลงของความต้านทาน หรือการนำไฟฟ้าสามารถแปลงเป็นลักษณะเฉพาะของการตรวจจับที่อยู่ในรูปแบบของ ความไว เวลาในการตอบสนอง และเวลาในการคืนตัว พฤติกรรมการตรวจจับแก๊สของวัสดุสารกึ่งตัวนำจะเกี่ยวข้องกับปฏิกิริยาบนพื้นผิว และในตัววัสดุเองขึ้นอยู่กับขนาดเกรน ขนาดอนุภาค และความหนาของชั้นฟิล์ม

ในกรณีของเซนเซอร์ที่ใช้วัสดุเพอร์รอฟสไกต์นั้น การประยุกต์ใช้ในการตรวจจับแก๊สจะถูกจำกัดโดยความเสถียรของเพอร์รอฟสไกต์ในบรรยากาศทั่วไปที่อุณหภูมิสูง การเปลี่ยนแปลงการนำไฟฟ้าของเพอร์รอฟสไกต์เกิดจากการดูดซับแก๊สบนพื้นผิว ขณะที่เซนเซอร์อยู่ภายใต้อุณหภูมิที่เหมาะสมในบรรยากาศทั่วไป จะเกิดออกซิเจนสปีชีส์ที่แตกต่างกันเช่น เปอร์ออกไซด์ ซุปเปอร์ออกไซด์ เมื่อปฏิกิริยาระหว่างแก๊สตรวจจับและออกซิเจนสปีชีส์จะมีการปล่อยอิเล็กตรอน ส่งผลให้เกิดการนำไฟฟ้าที่เพิ่มขึ้น เมื่อเป็นวัสดุกึ่งตัวนำชนิดเอ็น และการนำไฟฟ้าที่ลดลงเมื่อเป็นวัสดุกึ่งตัวนำชนิดพี ภายใต้บรรยากาศแก๊สรีดิวซ์ และออกซิไดซ์ ทฤษฎีทางไฟฟ้าของการดูดซับทางเคมีที่กำลังตรวจจับแก๊สได้ถูกพัฒนามาจากสมมติฐานอ้างอิงจากสมบัติทางกายภาพ และทางไฟฟ้าของสารกึ่งตัวนำที่มีตัวดูดซับเป็นเพอร์รอฟสไกต์ ซึ่งถูกใช้ในการอธิบายอนุภาคที่ถูกดูดซับทางเคมี และวัสดุเพอร์รอฟสไกต์ผ่านกลไกทางควอนตัม ที่เกี่ยวกับการเปลี่ยนแปลงสถานะทางไฟฟ้าของวัสดุดูดซับ รวมถึงการดูดซับที่สร้างพันธะทางเคมีระหว่างโมเลกุลแก๊ส และตัวดูดซับ เมื่อพิจารณาสมมติฐานกลไกทางควอนตัม ที่เกี่ยวข้องกับปฏิกิริยาระหว่างอะตอมที่อิเล็กตรอนวงนอกเดียวกับไอออนในผลึกรวมไปถึงรูปแบบของโมเลกุล ทำให้สามารถเข้าใจอนุภาคที่ถูกดูดซับจากระดับพลังงานพื้นผิวสำหรับอิเล็กตรอนและโฮล [136-138]

งานวิจัยนี้ จะทำการศึกษาและพัฒนาประสิทธิภาพการตรวจจับแก๊สของเซนเซอร์ที่ใช้วัสดุเพอร์รอฟสไกต์ที่มีโครงสร้างระดับนาโน ประกอบด้วย บิสมัททังสเตต และ ซิงค์สเตนเนต ผลของ

โลหะมีตระกูลที่ถูกเพิ่มเข้าไปบนวัสดุหลักเช่น ทอง พัลลาเดียม โรเดียม แพททินัม รูทีเนียม ที่มีต่อการตอบสนองของแก๊สและความว่องไวของวัสดุเพอร์รอฟสไกต์ออกไซด์ ที่เตรียมด้วยวิธีเฟลมสเปรย์ไพโรลิซิส ลักษณะทางโครงสร้างและการเสริมฟังก์ชันถูกวิเคราะห์เพื่อที่จะศึกษากลไกการตรวจจับแก๊สของเซนเซอร์เพอร์รอฟสไกต์ที่เตรียมด้วยวิธีเฟลมสเปรย์ไพโรลิซิส การอธิบายกลไกการตรวจจับแก๊สส่วนใหญ่ขึ้นอยู่กับรูปแบบการก่อตัวของตัวเสริมการทำงาน ที่เกาะบนโครงสร้างเพอร์รอฟสไกต์ โดยทั่วไปแล้วตัวเสริมการทำงานที่เพิ่มเข้ามาสามารถอยู่ในรูปแบบที่แตกต่างกัน 2 แบบ คือ การเจือเข้าไปแทนที่ในอะตอม และเกิดเป็นโครงสร้างนาโนเฟสที่สองเกาะอยู่บนผิวโลหะออกไซด์ ในรูปแบบแรกนั้น ตัวเจือจะทำหน้าที่สถานะตัวรับและจ่ายที่ซึ่งสัมพันธ์กับการเพิ่มขึ้นและลดลงของพาหะในวัสดุหลัก ส่งผลให้เกิดการเปลี่ยนแปลงระดับพลังงานเฟอร์มิ ความสูงของกำแพงศักย์ เขตปลอดพาหะและความต้านทานทางไฟฟ้า เมื่อแก๊สรีดิวซ์และแก๊สออกซิไดซ์เข้ามาในระบบ โมเลกุลของแก๊สจะดูดซับที่ผิวและเข้าทำพันธะโดยปฏิกิริยาการแลกเปลี่ยนตามกลไกทางควอนตัม เกิดเป็นสถานะพลังงานบนพื้นผิวที่วางตัวในตำแหน่งระหว่างช่องว่างพลังงานของวัสดุ เมื่อแก๊สเข้าทำปฏิกิริยากับออกซิเจนที่ถูกดูดซับบนผิว ส่งผลให้มีการปล่อยอิเล็กตรอนไปยังแถบการนำไฟฟ้าของวัสดุสารกึ่งตัวนำออกไซด์ เงื่อนไขการเจือที่เหมาะสมจะช่วยเพื่อปริมาณการดูดซับของแก๊ส และอัตราการเกิดปฏิกิริยาโดยการเพิ่มพลังงานการส่งผ่านอิเล็กตรอน (พลังงานระหว่างสถานะที่ถูกดูดซับและระดับพลังงานเฟอร์มิ) [135, 139] อีกทั้งการเปลี่ยนแปลงความสูงของกำแพงศักย์มีสาเหตุจาก โลหะมีตระกูลช่วยเพิ่มพื้นที่การเกาะตัวของออกซิเจนสปีชีส์ เพิ่มอัตราการเกิดปฏิกิริยา ส่งผลให้เพิ่มประสิทธิภาพการตรวจจับแก๊ส

ส่วนในรูปแบบที่สอง การโหลดโลหะมีตระกูลที่มีโครงสร้างนาโนบนพื้นผิว ช่วยเพิ่มประสิทธิภาพการตรวจจับแก๊สด้วยปรากฏการณ์ความว่องไวทางเคมีและ spillover ซึ่งกลไกเหล่านี้เกี่ยวข้องกับปฏิกิริยาทางเคมี โดยตัวเสริมการทำงานช่วยเพิ่มปฏิกิริยารีดอกซ์ของโลหะออกไซด์ เป็นผลทำให้ตัวที่เข้าทำปฏิกิริยาสามารถแยก และกระจายตัวบนพื้นผิวของวัสดุกึ่งตัวนำหลัก [134,140] อีกทั้งการก่อตัวของเฟสโลหะที่สอง ทำให้เกิดเชื่อมต่อแบบซอกที่ระหว่างโลหะ และสารกึ่งตัวนำและเกิดกำแพงศักย์และเขตปลอดพาหะ ณ ตำแหน่งรอยต่อ โลหะที่ถูกโหลดเฉพาะทำให้สามารถทำปฏิกิริยากับแก๊สเป้าหมายได้ ส่งผลทำให้สามารถเพิ่มการตรวจจับแก๊สที่เฉพาะเจาะจง ซึ่งปรากฏการณ์นี้ส่วนใหญ่จะขึ้นอยู่กับโลหะออกไซด์หลัก ตัวอย่างเช่น การโหลดอนุภาคนาโนแพลทินัมบนวัสดุนาโนทินไดออกไซด์และทังสเตนไดรอกไซด์ จะช่วยพัฒนาการตอบสนองที่สูงขึ้นเมื่อทำการตรวจจับแก๊สไฮโดรเจน ที่อุณหภูมิการทำงานต่ำ (150 ถึง 200 องศาเซลเซียส) [113, 114] เมื่อแก๊สต้องการทดสอบเข้าสู่ระบบ ตัวปฏิกิริยาจะเข้าไปเกาะบนผิวของอนุภาคตัวเร่ง จากนั้นโยกย้ายไปยังพื้นผิวโลหะออกไซด์เพื่อไปทำปฏิกิริยากับออกซิเจนสปีชีส์ ส่งผลให้มีการนำไฟฟ้าที่ผิว จากกระบวนการข้างต้น ส่งผลอย่างเห็นได้ชัดต่อความต้านทานของสารกึ่งตัวนำ ซึ่งตัวเร่งที่เสริมเข้ามาจะต้องมีการกระจายตัวที่ดีจึงจะทำให้อนุภาคตัวเร่งเข้าใกล้ทุกจุดเชื่อมต่อเพื่อที่จะ

ควบคุมความต้านทานรอยต่อได้อย่างมีประสิทธิภาพ ในทุก ๆ กรณี โลหะออกไซด์หลักที่มีโครงสร้างนาโนจะช่วยเสริมการตรวจจับแก๊สจากพื้นที่ผิวทำปฏิกิริยากับแก๊สที่เพิ่มขึ้น ในงานวิจัยนี้ พวกเราจะทำการตรวจวัดผลของการเจือและโหลดด้วยตัวเสริมโลหะที่แตกต่างกันและระดับการเจือและโหลดที่แตกต่างกัน อีกทั้งยังศึกษาผลของขนาดอนุภาคเพอร์รอฟสไกต์ออกไซด์และตัวเร่งปฏิกิริยา เพื่อที่จะพัฒนาสมรรถนะการตรวจจับแก๊สที่ดีที่สุดของตัวต้นแบบเซนเซอร์ตรวจจับแก๊ส ในการตรวจจับแก๊สที่มีเฉพาะที่เจาะจงประกอบด้วย สารประกอบอินทรีย์ระเหยง่าย แก๊สพิษ แก๊สไวไฟ แก๊สที่สามารถระเบิดได้ รวมถึงแก๊สอื่น ๆ

1.3 วัสดุนาโนสารประกอบเพอร์รอฟสไกต์

1.3.1 วัสดุนาโนบิสมัททังสเตต และวัสดุนาโนบิสมัททังสเตตที่เสริมฟังก์ชัน

บิสมัททังสเตต (Bi_2WO_6) เป็นสารเพอร์รอฟสไกต์ออกไซด์ที่สำคัญ และได้รับการศึกษาอย่างกว้างขวาง สำหรับการนำประยุกต์ใช้งานที่หลากหลาย เช่น ตัวเร่งปฏิกิริยา เซลล์เชื้อเพลิง แบตเตอรี่ และแก๊สเซนเซอร์ [50, 52, 141-148] โดยเฉพาะการใช้งานด้านแก๊สเซนเซอร์ ที่แสดงความเสถียรในการตอบสนองต่อแก๊สบางแก๊สในกลุ่มสารประกอบอินทรีย์ระเหยง่าย เช่น แก๊สอะซิโตน [50, 146] และเอทานอล [147] โดยสารเพอร์รอฟสไกต์ออกไซด์ บิสมัททังสเตตสามารถสังเคราะห์ได้จากหลายวิธีการสังเคราะห์ห่อหุ้มนาโน ได้แก่ วิธีการตกตะกอนร่วม (co-precipitation) [142] วิธีไฮโดรเทอร์มอล (hydrothermal) [52] การสังเคราะห์แบบเผาไหม้ที่อุณหภูมิต่ำ (low-temperature combustion synthesis) [143] วิธีโซล-เจล (sol-gel) [144] วิธีการแช่ในเกลือเหลว (molten salt synthesis) [145] วิธีการปั่นเส้นใยด้วยไฟฟ้าสถิตหรืออิเล็กโตรสปินนิง (electrospinning) [149] และ วิธีการบดแบบบอลมิลล์ (high-energy ball milling) [150] นอกจากนี้ โครงสร้างไมโคร/นาโนบิสมัททังสเตนเนต ยังสังเคราะห์โดยกระบวนการลองฝอย รวมถึงวิธีอัลตราโซนิกสเปรย์ไฟโรลลิซิส [11, 34-36] และเทคนิคการพ่นฝอยด้วยไฟฟ้าสถิต [151] ซึ่งโครงสร้างที่ผลิตได้จากกระบวนการพ่นฝอยมีขนาดที่ใหญ่ และค่าพื้นที่ผิวจำเพาะที่ต่ำ (4-10 ตารางเมตรต่อกรัม) ทำให้มีข้อจำกัดในการประยุกต์ใช้งานที่แตกต่างกัน แสดงดังตาราง 1.1 อย่างที่ทราบการดีว่า วัสดุเพอร์รอฟสไกต์ออกไซด์บิสมัททังสเตตได้ถูกประยุกต์ใช้งานจริงที่หลากหลาย และเป็นที่สนใจอย่างมากในการใช้งานด้านตรวจวัดแก๊ส เพื่อเสริมประสิทธิภาพการตอบสนองที่ดีขึ้น [52, 152-155] อาทิเช่น จากรายงานวิจัยได้แสดงให้เห็นว่าอนุภาคบิสมัททังสเตตที่ถูกเตรียมด้วยวิธีไฮโดรเทอร์มอล แสดงให้เห็นว่ามีการตอบสนองที่ดีต่อแก๊สไนตริกออกไซด์ที่ความเข้มข้น 10 ppm โดยมีค่าการตอบสนองประมาณ 1.5 ซึ่งเวลาการตอบสนองประมาณ 1 วินาที ที่อุณหภูมิทดสอบ 300 องศาเซลเซียส [52] นอกจากนี้อนุภาคนาโนบิสมัททังสเตตที่สังเคราะห์ด้วยวิธีไฮโดรเทอร์มอล ที่แสดงค่าการตอบสนองประมาณ 2.3 ต่อไอแก๊สเอทานอล ที่ความเข้มข้น 500 ppm ที่อุณหภูมิ 250 องศาเซลเซียส [152] ในทำนองเดียวกัน มีการสังเคราะห์อนุภาคบิสมัททังสเตตโดยวิธีไฮโดรเทอร์

มอล ซึ่งแสดงค่าการตอบสนองที่ดีต่อไอแก๊สเอทานอล ที่ความเข้มข้น 1000 ppm ที่อุณหภูมิทดสอบ 350 องศาเซลเซียส โดยมีค่าการตอบสนองประมาณ 2 [153] มากไปกว่านั้น มีรายงานว่า บิสมัททังสเตตที่สังเคราะห์โดยเทคนิคโซลโวเทอร์มอล ที่แสดงค่าการตอบสนองต่อเอทานอล ที่ความเข้มข้น 50 ppm ที่ภายใต้อุณหภูมิทดสอบ 300 องศาเซลเซียส [154] นอกจากนี้อนุภาคนาโน บิสมัททังสเตตที่ถูกสังเคราะห์ด้วยวิธีเฟลมสเปรย์ไพโรลิซิส (FSP) ที่แสดงการคัดสรรจำเพาะต่อแก๊สอะซิโตน และค่าการตอบสนองประมาณ 3.7 ต่อการตอบสนองต่อแก๊สอะซิโตน ที่ความเข้มข้น 2000 ppm ณ อุณหภูมิ 350 องศาเซลเซียส [155] จากรายงานวิจัยเหล่านี้ แสดงให้เห็นว่าแก๊ส เซนเซอร์ที่ใช้วัสดุเพอร์รอฟสไกต์ออกไซด์บิสมัททังสเตตนั้น ยังมีค่าการตอบสนองที่ต่ำความไวหะ ออกไซด์ ดังนั้น การค่าตอบสนองของบิสมัททังสเตตต่อแก๊สเป้าหมายควรถูกปรับปรุงโดยการเสริม ฟังก์ชันหรือผสมสารเติมแต่งเข้าไป

ตาราง 1.1 แสดงค่าพื้นที่ผิวจำเพาะ ขนาด และลักษณะสัญญาณ ของอนุภาคนาโนบิสมัททังสเตต จากวิธีการสังเคราะห์ที่แตกต่างกัน

งานวิจัย	วิธีสังเคราะห์	ค่าพื้นที่ผิว จำเพาะ (m^2/g)	ขนาดอนุภาค	ลักษณะสัญญาณ	แถบพลังงาน (eV)
Tang et al. [160]	Solid state reaction	0.64	—	—	2.69
Peng et al. [161]	Solid state reaction	—	300–400 nm	Nanoparticles	2.81
Zhang et al. [150]	High-energy ball milling and solid state reaction	1.34–2.99	$\leq 3 \mu\text{m}$	Flake-like and granular particles	2.43–2.51
Zhang et al. [144]	Sol-gel	5.8	—	Irregular nanoparticles with laminar	—
	Solid state reaction	0.18	3–5 μm	Particles	—
Zhou et al. [145]	Molten salt	21.09	*W~ 100 nm	Nanoplates	2.68
Wu et al. [162]	Microwave-solvothermal	10.60	W~ 200 nm	Nanosheets	2.80
Lou et al. [50]	Solvothermal	28.70	~ 1.5 μm	Curing-like microdiscs	—
Sriwichai et	Hydrothermal	14.39	100–200 nm	Sphere-like	3.00

al. [163]				shape	
Liu et al. [164]	Hydrothermal	30.33	$\sim 5 \mu\text{m}$	Flower-like	2.96
Yue et al. [165]	Hydrothermal	19.63	$1-3 \mu\text{m}$	Microspheres	2.53
Mehraj et al. [166]	Hydrothermal	77.6	$10-20 \text{ nm}$	Nanoplates	2.74
Liao et al. [167]	Hydrothermal	40.52	$10-20 \text{ nm}$ $W > 1000 \text{ nm}$, $**T = 10-20 \text{ nm}$	Plate-like rectangular shape	–
Liu et al. [168]	Interfacial self-assembly	10.23	$\sim 3 \mu\text{m}$	Flower-like	2.79
Zhao et al. [149]	Electrospinning	14.8	$W \sim 1.5 \mu\text{m}$	Microbelts	2.67
Zhou et al. [169]	Ultrasonic-assisted	8.38	100 nm	Nanoplates	2.77
Obregón Alfaro and Martínez-de la Cruz [142]	Co-precipitation	0.4	$\sim 2 \mu\text{m}$	Particles	
Zhang et al. [143]	Low-temperature combustion	25.53	$20-30 \text{ nm}$	Sphere-shape	2.70
Huang et al. [141]	Ultrasonic spray pyrolysis	10	$\leq 2 \mu\text{m}$ $***Cs = 15.6$	Microspheres	2.92
Mann et al. [170]	Ultrasonic spray pyrolysis	7	$W = 433 \text{ nm}$, $T = 46 \text{ nm}$ $Cs = < 17 \text{ nm}$	Microplates	–
Mann et al. [171]	Ultrasonic spray pyrolysis	4	$Cs = 17 \text{ nm}$	Microspheres	–
Chen et al. [172]	Ultrasonic spray pyrolysis	9.7	$0.5-1.2 \mu\text{m}$, $Cs = 42.37 \text{ nm}$	Microspheres	2.58
Joshi et al. [151]	Electrostatic spraying deposition	–	–	Nanopillars	2.70
Present work	Flame spray pyrolysis	197.8	$3-30 \text{ nm}$ $Cs = 12.3 \text{ nm}$	Nanoparticles	2.72

*W = ความกว้าง **T = ความหนา ***Cs = ขนาดผลึก

จากรายงานในบรรดาของสารเติมแต่งต่าง ๆ กราฟีนได้รับการรายงานว่ามีแนวโน้มการปรับปรุงเซนเซอร์โลหะออกไซด์ เนื่องจากคุณสมบัติของพื้นผิวกราฟีน คุณสมบัติในการเคลื่อนที่อิเล็กตรอนสูง และต้นทุนต่ำ [156-158] ตัวอย่างเช่น อนุภาคนาโนท่อนิกเกิลออกไซด์ที่ถูกสังเคราะห์โดยวิธีไฮโดรเทอร์มอล และเสริมฟังก์ชันด้วยการเติมรีดิวซ์กราฟีนออกไซด์ร้อยละ 8 โดยน้ำหนัก แสดงให้เห็นว่าสามารถเพิ่มการตอบสนองต่อแก๊สไฮโดรเจนซัลไฟด์ และทดสอบที่อุณหภูมิที่ต่ำ 92 องศาเซลเซียส [158] นอกจากนี้ รีดิวซ์กราฟีนออกไซด์ในอนุภาคนาโนไทเทเนียมไดออกไซด์ที่สังเคราะห์ด้วยวิธีไฮโดรเทอร์มอล พบว่าแสดงการตอบสนองที่สูงต่อ ไอโซโพรพานอล เอทานอล และอะซิโตน ที่อุณหภูมิที่เหมาะสม 210 องศาเซลเซียส 240 องศาเซลเซียส และ 270 องศาเซลเซียส ตามลำดับ [156] และมากกว่านั้น การโหลดกราฟีนออกไซด์ที่ร้อยละ 0.1 โดยน้ำหนัก และชั้นกราฟีนที่ร้อยละ 0.1 โดยน้ำหนัก เพื่อเสริมฟังก์ชันบนทั้งสเดนไดรออกไซด์ ซึ่งถูกเตรียมโดยวิธีพลาสมา และการสปีดเตอร์ริง แสดงค่าการตอบสนองต่อแก๊สไฮโดรเจนซัลไฟด์ ที่ความเข้มข้น 5 ppm ประมาณ 12 และ 20 ตามลำดับ ที่อุณหภูมิทำงานเหมาะสม 300 องศาเซลเซียส [159] จากการศึกษาพบว่าค่าการตอบสนองของกราฟีนออกไซด์น้อยกว่า เมื่อเทียบกับกราฟีน เนื่องจากมีค่าการนำไฟฟ้าที่ต่ำ ดังนั้น กราฟีนที่อยู่ในรูปรีดิวซ์กราฟีนออกไซด์ที่อาจสามารถเสริมประสิทธิภาพการตอบสนองของเซนเซอร์อนุภาคนาโนบิสมาททั้งสเดนไดร ซึ่งในงานวิจัยนี้ จะกล่าวถึงการนำวัสดุนาโนบิสมาททั้งสเดนไดร และวัสดุนาโนบิสมาททั้งสเดนไดรที่เสริมฟังก์ชันด้วยกราฟีน มาใช้งานทางด้านเซนเซอร์ตรวจจับแก๊ส โดยใช้เทคนิคเฟลมสเปรย์ไพโรลิซิส เพื่อสังเคราะห์อนุภาคนาโนบิสมาททั้งสเดนไดร ซึ่งกระบวนการเฟลมสเปรย์ได้กล่าวไว้ข้างต้น

1.3.2 วัสดุนาโนซิงค์สเดนเนต และวัสดุนาโนซิงค์สเดนเนตที่เสริมฟังก์ชัน

ซิงค์สเดนเนต (Zn_2SnO_4) เป็นสารกึ่งตัวนำโลหะออกไซด์ชนิดเอ็น ที่มีแถบพลังงานกว้าง (3.6 อิเล็กตรอนโวลต์) และการเคลื่อนที่ของอิเล็กตรอนที่สูง ($10^{-15} \text{ cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$) ซึ่งแสดงโครงสร้างแบบสปินเนล ด้วยคุณสมบัตินี้จึงถูกนำมาใช้งานที่หลากหลาย ได้แก่ ตัวเร่งปฏิกิริยาทั่วไป ตัวเร่งปฏิกิริยาดวแสง โซลาเซลล์ และเซนเซอร์ โดยเฉพาะทางด้านเซนเซอร์ที่ซิงค์สเดนเนตแสดงการเพิ่มคุณสมบัติการตรวจจับแก๊ส เนื่องจากซิงค์สเดนเนตเกิดจากการรวมกันของวัสดุโลหะออกไซด์ประกอบไปด้วย ZnO และ SnO_2 เป็นสารประกอบเชิงซ้อน (binary complex metal oxide)[173] ซึ่งแสดงคุณสมบัติเด่น ทั้งการเป็นตัวเร่งปฏิกิริยา ความเสถียรทางความร้อน และต้นทุนต่ำ [174-176]. โดยที่อนุภาคนาโนซิงค์สเดนเนตสามารถสังเคราะห์ได้หลายวิธี เช่น การระเหยให้เป็นไอด้วยความร้อน (thermal evaporation) [84,180] วิธีการตกตะกอนร่วม (co-precipitation) [86,181-182] วิธีไฮโดรเทอร์มอล (hydrothermal) [183-185] และ วิธีสเปรย์ไพโรลิซิส (spray pyrolysis) [81,186] นอกจากนี้ มีการศึกษาการนำไปใช้งานการตรวจจับแก๊ส ของอนุภาคซิงค์สเดนเนตที่เตรียมโดยวิธีที่แตกต่างกัน ดังนี้ การสังเคราะห์ Zn nanowires โดยวิธี catalyst-free vapor-solid transport

แสดงให้เห็นว่ามีค่าการตอบสนองที่ดีต่อแก๊สเอทานอล ประมาณ 27 ที่ความเข้มข้นของเอทานอล 200 ppm อุณหภูมิในการทดสอบที่เหมาะสม 300 องศาเซลเซียส [84] ในทำนองเดียวกัน ได้สังเคราะห์อนุภาคนาโนซิงค์สเตนเนตโดยวิธีการตกตะกอนร่วม และไฮโดรเทอร์มอล แสดงค่าการตอบสนองประมาณ 27 ต่อแก๊สเอทานอล ที่ความเข้มข้น 50 ppm และอุณหภูมิต่ำ 180 องศาเซลเซียส [86] คล้ายกับการสังเคราะห์ซิงค์สเตนเนตที่มีโครงสร้างแบบทรงแปดหน้าโดยวิธีไฮโดรเทอร์มอล พบว่ามีการตอบสนองที่ดีต่อแก๊สเอทานอล ความเข้มข้น 100 ppm โดยค่าการตอบสนอง 18 ที่อุณหภูมิ 270 องศาเซลเซียส [183] นอกจากนี้ จากการสังเคราะห์ซิงค์สเตนเนตด้วยเทคนิคไฮโดรเทอร์มอล มีการตอบสนองที่ดีต่ออะซิโตน ความเข้มข้น 200 ppm ที่ค่าการตอบสนองเท่ากับ 142 [185] มากไปกว่านั้น พบว่ามีการตอบสนองที่ดีต่อแก๊สไนตริกออกไซด์ ที่ความเข้มข้น 200 ppm ที่มีค่าการตอบสนองประมาณ 3.6 ของซิงค์สเตนเนต ที่สังเคราะห์จากสเปรย์ไพโรลิซิส[81] จะเห็นได้ว่าการตอบสนองของซิงค์สเตนเนตที่ได้จากการศึกษา สามารถตอบสนองต่อแก๊สได้หลายชนิด และในงานวิจัยนี้ยังได้มีการศึกษาแก๊สเป้าหมาย นั่นคือ แก๊สไฮโดรเจน โดยจะกล่าวรายละเอียดงานวิจัยในบทต่อไป โดยพัฒนาเซนเซอร์สำหรับตรวจจับแก๊สไฮโดรเจน โดยได้ทำการเปรียบเทียบการตอบสนองต่อแก๊สไฮโดรเจนของซิงค์สเตนเนตที่ถูกสังเคราะห์โดยวิธีที่แตกต่างกัน แสดงดังตาราง 1.2 จากรายงานการตอบสนองต่อแก๊สไฮโดรเจนของอนุภาคนาโนซิงค์สเตนเนตบริสุทธิ์ ยังแสดงการตอบสนองที่ต่ำ ถึงแม้ว่าอุณหภูมิการทำงานสูงก็ตาม และอย่างที่ทราบการดีว่าหนึ่งในวิธีการเพิ่มประสิทธิภาพการตรวจจับแก๊สให้ดีขึ้นนั้น คือการเติมตัวเร่งปฏิกิริยาหรือการเจือโลหะมีตระกูล เช่น แพลตินัม (Pt) และแพลลาเดียม (Pd) [184,185] และวิธีนี้ได้แสดงดังตาราง 1.2 แสดงผลจากการเจือแพลตินัมจะเห็นได้ว่าอนุภาคทินไดออกไซด์ที่เจือด้วยแพลตินัมร้อยละ 3.1 โดยน้ำหนักอะตอม ถูกสังเคราะห์โดยวิธีไฮโดรเทอร์มอล แสดงค่าการตอบสนองต่อแก๊สไฮโดรเจน ที่ความเข้มข้น 100 ppm ประมาณ 4 ณ อุณหภูมิ 250 องศาเซลเซียส [186] นอกจากนี้ การสังเคราะห์ซิงค์ออกไซด์ไหลด้วยแพลตินัมโดยวิธีโซลเจล แสดงค่าการตอบสนอง 23 ที่ความเข้มข้นของแก๊สไฮโดรเจน 1000 ppm ณ อุณหภูมิ 300 องศาเซลเซียส [187] ในขณะที่ การสังเคราะห์อนุภาคนาโนซิงค์ออกไซด์และทินไดออกไซด์เจือด้วยแพลตินัม โดยวิธีเฟลมสเปรย์ไพโรลิซิส (FSP) แสดงค่าการตอบสนองประมาณ 164 และ 150.2 ต่อแก๊สไฮโดรเจน ที่ความเข้มข้น 10000 ppm ที่อุณหภูมิ 300 องศาเซลเซียส [128] และ 200 องศาเซลเซียส [184] ตามลำดับ

ตาราง 1.2 แสดงข้อมูลการตอบสนองต่อแก๊สไฮโดรเจนของเซนเซอร์ซิงค์สแตนเนตที่ลักษณะ
 พื้นฐานที่ต่างกัน และการตอบสนองต่อแก๊สไฮโดรเจนของเซนเซอร์โลหะออกไซด์ที่เสริมด้วยแพล
 ดินัม

งานวิจัย	วัสดุตรวจจับ	วิธีการ สังเคราะห์	ประสิทธิภาพการตรวจจับ		
			ความเข้มข้น H_2 (ppm)	อุณหภูมิ (°C)	ค่าการ ตอบสนอง
C.M. Hung et al. [188]	Zn_2SnO_4 nanowires	Thermal evaporation	100	200	~1.1
H. Fan et al. [189]	Zn_2SnO_4 -ZnO microwires		1000	300	9.6
B. Wang et al. [190]	Zn_2SnO_4 /ZnO wire-sheet shape hetero- nanostructures		1000	270	1.88
	Pd-decorated Zn_2SnO_4 /ZnO wire-sheet shape hetero-structures		1000	255	4
T. Tharsika et al. [191]	Zn_2SnO_4 nanowires	Carbon assisted thermal evaporation	400	500	4.7
M. M. Arafat et al. [192]	Zn_2SnO_4 /ZnO nanowires		1000	400	4.4
	Pd nanoparticles loaded Zn_2SnO_4 /ZnO nanowires		1000	400	15.6
G. Ma et al. [193]	Zn_2SnO_4 hollow octahedral	Chemical solution	50	260	~1.03
C. Chen et al. [194]	Hierarchical Zn_2SnO_4 nanoflowers	Hydrothermal	50	380	~1.05
Q. Zhou et al. [186]	3.125 at% Pt- doped SnO_2 nanoneedles		100	250	~4
L. Giancaterini et al. [187]	Pt-loaded ZnO thin films	Sol-gel	1000	300	23.8

N. Tamaekong et al. [128]	0.2 at% Pt doped ZnO nanoparticles	Flame spray pyrolysis	10,000	300	~164
C. Liewhiran et al. [21]	0.2 wt% Pt-loaded SnO ₂ nanoparticles		10,000	200	150.2
This work	2 wt% Pt-loaded Zn ₂ SnO ₄ nanoparticles		150 1000 10,000	350	30.1 216.4 1500.4

บทที่ 2

วิธีการทดลอง

ในส่วนบทที่ 2 นี้จะเป็นส่วนที่เกี่ยวข้องกับสารเคมี วัสดุ และอุปกรณ์ รวมทั้งขั้นตอนการทดลองของงานวิจัยนี้ โดยสามารถแบ่งขั้นตอนการทดลองออกเป็น 4 ขั้นตอน ได้แก่ ขั้นตอนการสังเคราะห์อนุภาคผงนาโนโดยวิธีเฟลมสเปรย์ไพโรไลซิส ซึ่งประกอบไปด้วย อนุภาคนาโนบิสมัททังสเตนบริสุทธิ์ อนุภาคนาโนบิสมัททังสเตนที่เสริมฟังก์ชันด้วยกราฟีน อนุภาคนาโนซิงค์สเตนเนตบริสุทธิ์ และอนุภาคนาโนซิงค์สเตนเนตที่เจือด้วยแพลตินัม ขั้นตอนการสร้างฟิล์มตอบสนองของตัวรับรู้จากอนุภาคนาโนด้วยวิธีการเคลือบแบบหมุนเหวี่ยงกระจาย ขั้นตอนการทดสอบคุณสมบัติของอนุภาคนาโนและฟิล์มตอบสนองด้วยเทคนิคขั้นสูงต่าง ๆ เช่น การเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ สเปกโทรสโกปีของอนุภาคอิเล็กทรอนิกส์ที่ถูกปลดปล่อยด้วยรังสีเอกซ์ กล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด กล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องผ่าน รามานสเปกโตรสโกปี และการวิเคราะห์พื้นผิวสัมผัสและปริมาตรพูนโดยเทคนิคบีอีที และขั้นตอนการทดสอบแก๊สของตัวรับรู้ภายใต้อุณหภูมิการทำงานต่าง ๆ โดยมีรายละเอียด ดังต่อไปนี้

2.1 กระบวนการการสังเคราะห์อนุภาคนาโนโดยเทคนิคเฟลมสเปรย์ไพโรไลซิส

2.1.1 สารเคมี

ตารางที่ 2.1 แสดงรายการสารเคมีที่ใช้ในการทดลอง

สารเคมี	ความบริสุทธิ์	บริษัทที่ผลิต/จัดส่ง
บิสมัท (III) ไนเตรตเพนตะไฮเดรต (Bismuth (III) nitrate pentahydrate)	ร้อยละ 99.999	Sigma- Aldrich สหรัฐอเมริกา
ทังสเตน (VI) เอทออกไซด์ (Tungsten (VI) ethoxide)	ร้อยละ 99.8	Alfa Aesar ประเทศอังกฤษ
ซิงค์ (II) อะเซทิลอะซิโตนเนต (Zinc (II) acetylacetonate)	ร้อยละ 95	Sigma- Aldrich สหรัฐอเมริกา
ทิน (II) เอทิลเฮกซะโนเอท (Tin (II) 2-ethylhexanoate)	ร้อยละ 95	Sigma- Aldrich สหรัฐอเมริกา
แพลตินัม (II) อะเซทิลอะซิโตนเนต (Platinum (II) acetylacetonate)	ร้อยละ 97	Sigma- Aldrich สหรัฐอเมริกา

กราฟีนที่ผลิตด้วยวิธีไฮโดรเทอมอล	-	-
เอทานอล (Ethanol)	ร้อยละ 98.5	Carlo Erba ประเทศอิตาลี
กรดอะซิติก (Acetic acid)	ร้อยละ 99.8	RCI Labscan ประเทศไทย
เมทานอล (Methanol)	ร้อยละ 99.9	RCI Labscan ประเทศไทย
ไซลีน (Xylene)	ร้อยละ 98.5	Carlo Erba ประเทศอิตาลี
เอทิลเซลลูโลส (Ethyl cellulose)	-	Fluka ประเทศอังกฤษ
แอลฟา-เทอร์ไพเนอล (α -terpineol)	ร้อยละ 90	Sigma- Aldrich สหรัฐอเมริกา

2.1.2 วัสดุ และอุปกรณ์

ตารางที่ 2.2 แสดงรายการวัสดุและอุปกรณ์ที่ใช้ในการทดลอง

วัสดุและอุปกรณ์	บริษัทที่ผลิต/จัดส่ง
บีกเกอร์ ขนาด 100 250 และ 600 มิลลิลิตร	Schott Duran สหพันธ์สาธารณรัฐเยอรมนี
กระบอกตวง ขนาด 10, 25 และ 50 มิลลิลิตร	-
ช้อนตักสาร	-
ตะแกรงร่อนสาร	-
ขวดแก้วสำหรับบรรจุผงละเอียด	-
ขวดเตรียมสารละลายตั้งต้น ขนาด 100 มิลลิลิตร	Schott Duran สหพันธ์สาธารณรัฐเยอรมนี
เครื่องเอพเอสพีรีเอกเตอร์	-
กระดาษกรอง รุ่น CAT No. 1823-257	Whatman ประเทศอังกฤษ
โถดูดความชื้น	-
ตู้ดูดควันและกลิ่น	-
แท่งกวนแม่เหล็ก	-
ครกบดสาร	-
เตาอบ รุ่น W 8540 Schwabach	Memmert สหพันธ์สาธารณรัฐเยอรมนี
เครื่องชั่งดิจิทัล รุ่น BP-2215	Sartorius ประเทศไทย
ซิปสเตอร์ชนิดอะลูมิเนียมทำการพิมพ์ลายด้วยทองบริสุทธิ์ ขนาด $0.40 \times 0.55 \times 0.04 \text{ cm}^3$	-

เครื่องทดสอบการตอบสนองต่อแก๊ส	-
เครื่องเคลือบแบบหมุนเหวี่ยง รุ่น G3P-8	Specialty coating system สหรัฐอเมริกา
แก๊สทดสอบ 3 กลุ่ม ได้แก่ กลุ่มที่ 1 กลุ่มของสารประกอบอินทรีย์ระเหยง่าย เช่น โทลูอิน (C_7H_8) ฟอร์มาลดีไฮด์ (CH_2O) ไซลีน (C_8H_{10}) เบนซีน (C_6H_6) อะซีโตน (C_3H_6O) เมทานอล (CH_3OH) และเอทานอล (C_2H_5OH) กลุ่มที่ 2 กลุ่มกรดอินทรีย์ระเหยง่าย เช่น กรดโพโรฟิโนอิก ($C_3H_6O_2$) กรดแล็กติก ($C_3H_6O_3$) กรดบิวทิริก ($C_4H_8O_2$) กรดอะซิติก (CH_3COOH) กรดเพนทาโนอิก (C_4H_9COOH) และกรดฟอร์มิก ($HCOOH$) กลุ่มที่ 3 กลุ่มแก๊สสิ่งแวดลอม เช่น ไฮโดรเจนซัลไฟด์ (H_2S) ไฮโดรเจน (H_2) มีเทน (CH_4) ไนตริกออกไซด์ (NO) ไนตรัสออกไซด์ (NO_2) เอทิลีน (C_2H_4) แอมโมเนีย (NH_3) ซัลเฟอร์ไดออกไซด์ (SO_2) คาร์บอนมอนอกไซด์ (CO) คาร์บอนไดออกไซด์ (CO_2) และอะเซทิลีน (C_2H_2)	-

2.1.3 วิธีการเตรียมสารละลายตั้งต้น

2.1.3.1 การเตรียมสารละลายตั้งต้นสำหรับสังเคราะห์อนุภาคนาโนบิสมัททังสเตต อนุภาคนาโนบิสมัททังสเตตที่เสริมฟังก์ชันด้วยกราฟีน

1. เตรียมสารละลายตั้งต้นสำหรับสังเคราะห์อนุภาคนาโนบิสมัททังสเตต โดยชั่งน้ำหนัก บิสมัท (III) ไนเตรตเพนตะไฮเดรต และวัดปริมาตรทังสเตน (VI) เอทออกไซด์ในเอทานอลที่มีความเข้มข้นร้อยละ 5 โดยมวลต่อปริมาตร ตามการคำนวณ แล้วนำไปบรรจุในขวดขนาด 100 มิลลิลิตร ที่ผ่านการล้างและอบให้แห้งโดยปราศจากความชื้น

2. ตวงปริมาตรของตัวทำละลายเอทานอลและกรดอะซิติกตามอัตราส่วนร้อยละ 70 และ 30 โดยปริมาตร ตามลำดับ ด้วยกระบอกตวง ซึ่งเป็นปริมาตรที่เหมาะสมต่อการละลายสารตั้งต้นให้เป็นเนื้อเดียวกัน แล้วมาเทลงในขวดในข้อ 1 เพื่อให้สารตั้งต้นผสมเป็นเนื้อเดียวกัน และปราศจากตะกอน โดยทำภายในตู้ควัน

2.1.3.2 การเตรียมสารละลายตั้งต้นสำหรับสังเคราะห์อนุภาคนาโนซิงค์สเตนเฮต และอนุภาคนาโนซิงค์สเตนเฮตเจือด้วยแพลตินัม

1. วัดปริมาตรของสารตั้งต้น ทิน (II) เอทิลเฮกซะโนเอท ซิงก์นาโนซิงค์ (II) อะเซทิลอะซิโตน และสารแพลตินัม (II) อะเซทิลอะซิโตน ในช่วงความเข้มข้นร้อยละ 0.1– 3 โดยน้ำหนัก ตามการคำนวณ แล้วนำไปบรรจุในขวดขนาด 100 มิลลิลิตร ที่ผ่านการล้างและอบให้แห้งโดยปราศจากความชื้น
2. ตวงปริมาตรของตัวทำละลายเมทานอลและไซลีนตามอัตราส่วนร้อยละ 30 และ 70 โดยปริมาตร ตามลำดับ ด้วยกระบอกตวง ซึ่งเป็นปริมาตรที่เหมาะสมต่อการละลายสารตั้งต้นให้เป็นเนื้อเดียวกัน แล้วมาเทลงในขวดในข้อ 1 เพื่อให้สารตั้งต้นผสมเป็นเนื้อเดียวกัน และปราศจากตะกอน โดยทำภายในตู้ควัน

2.1.4 กระบวนการสังเคราะห์อนุภาคนาโนโดยเทคนิคเฟลมสเปรย์ไพโรลิซิส

1. นำสารละลายผสมที่เตรียมได้จากข้อ 2.1.3 มาบรรจุในไซริงค์ที่มีปริมาตร 50 มิลลิลิตร และทำการติดตั้งไซริงค์บนแท่นปั๊มไซริงค์จากนั้นนำกระดาศกรองที่ซิงแล้วมาวางบนตะแกรงที่ติดอยู่กับปั๊มสุญญากาศ
2. เปิดระบบนำหล่อเย็นเฟลมสเปรย์ไพโรลิซิสรีแอคเตอร์ และเปิดวาล์วของถังแก๊สมีเทนและออกซิเจน ตามด้วยเปิดวาล์วแก๊สออกซิเจนที่เป็นตัวออกซิแดนท์เท่ากับ 2.46 ลิตรต่อนาที และแก๊สมีเทนเท่ากับ 1.19 ลิตรต่อนาที เพื่อทำการจุดเปลวไปสับพอร์ต
3. จากนั้นเปิดวาล์วของถังแก๊สออกซิเจนที่เป็นแก๊สดิสเพอร์ชันเท่ากับ 5.00 ลิตรต่อนาที และแก๊สออกซิเจนในวงนอกเท่ากับ 3.92 ลิตรต่อนาที
4. เปิดปั๊มไซริงค์เพื่อฉีดสารละลายผ่านหัวฉีด (นอซเซิล) ด้วยอัตราการจ่ายสารละลายตั้งต้น เท่ากับ 5 มิลลิลิตรต่อนาที เมื่อเปลวไฟเสถียรแล้ว ทำการเปิดปั๊มสุญญากาศ และวัดความสูงของเปลวไฟ
5. ขณะทำการทดลองนั้น ให้ปิดกระจกกัน เพื่อป้องกันการฟุ้งกระจายของอนุภาค และควบคุมการไหลของแก๊สให้คงที่ตลอดการทดลอง
6. ตรวจสอบระดับของสารละลายตั้งต้นตลอดทำการทดลอง จากนั้นทำการปิดปั๊มไซริงค์และปั๊มสุญญากาศก่อนที่สารละลายตั้งต้นจะหมดหรือสังเกตระดับเปลวไฟที่ลดลง
7. เมื่อเสร็จการทดลอง ทำการปิดระบบต่าง ๆ ได้แก่ วาล์วแก๊ส ปั๊มสุญญากาศ และระบบหล่อเย็น จากนั้นนำกระดาศกรองออกจากเครื่องเฟลมสเปรย์ไพโรลิซิสรีแอคเตอร์
8. ทำการขูดอนุภาคนาโนออกจากกระดาศกรอง และร่อนผ่านตะแกรงระดับไมครอน จากนั้นเก็บอนุภาคนาโนไว้ในขวดแก้วที่ซิงแล้ว และทำการซิงน้ำอีกครั้งเพื่อทราบน้ำหนักของอนุภาคนาโนที่สังเคราะห์ได้

2.1.5 การสังเคราะห์กราฟีนออกไซด์ที่ถูกรีดิวซ์และเจือด้วยไนโตรเจนด้วยกระบวนการไฮโดรเทอมอล

1. นำผงกราฟีนออกไซด์ 5 กรัม ที่ได้จากการเตรียมด้วยวิธีฮัมเมอร์มาละลายในน้ำปราศจากไอออนปริมาตร 20 มิลลิลิตร ด้วยการใช้คลื่นความถี่สูงจนกระทั่งได้สารละลายที่มีสีดำและเป็นเนื้อเดียวกัน เป็นระยะเวลา 30 นาที
2. จากนั้นฉีดแอมโมเนียมไฮดรอกไซด์ที่มีความเข้มข้นร้อยละ 30 โดยปริมาตร ด้วยปริมาณ 5 มิลลิลิตร ผสมกับสารละลายที่เตรียมไว้ในข้อที่ 1
3. สารละลายผสมที่ได้จะถูกให้ความร้อนที่ 180 องศาเซลเซียส เป็นระยะเวลา 12 ชั่วโมง ในเครื่องออโตเคลฟด้วยอัตราการให้ความร้อน 10 องศาเซลเซียสต่อนาที
4. หลังจากเครื่องออโตเคลฟจะถูกทำให้เย็นลงจนกระทั่งถึงอุณหภูมิห้อง จึงนำกราฟีนออกไซด์ที่ถูกรีดิวซ์เจือด้วยไนโตรเจนที่ได้มาล้างด้วยน้ำปราศจากไอออนหลาย ๆ ครั้ง และอบไล่ความชื้นที่อุณหภูมิ 80 องศาเซลเซียส เป็นระยะเวลา 30 นาที

2.2 การเตรียมเซินเซอร์

ในการเตรียมเซนเซอร์จะเตรียมในห้องควบคุมที่สะอาด โดยผสมผงละเอียดอนุภาคนาโนผสมกับสารละลายชนิดที่เตรียมได้จากการผสมสารยึดเหนี่ยวชนิดเอทิลเซลลูโลส กับตัวทำละลายสารยึดเหนี่ยวชนิดแอลฟา-เทอร์ไพเนอล ในอัตราส่วนที่พอเหมาะ ผสมให้เข้ากันเป็นเวลา 30 นาที และทำการหยดสารผสมชนิดลงบนซับสเตรทอะลูมินาพิมพ์ลายด้วยทองบริสุทธิ์ แล้วทำการเหวี่ยงกระจายด้วยเครื่องเหวี่ยงกระจายโดยเทคนิคเคลือบหมุนเหวี่ยงกระจาย โดยจะใช้ความเร็วเหวี่ยงกระจายรอบที่หนึ่งคือ 700 รอบต่อนาที เป็นเวลา 10 วินาที เพื่อทำการกระจายของเหลวชนิดให้ทั่วซับสเตรท จากนั้นทำการเหวี่ยงกระจายซ้ำ โดยใช้ความเร็วรอบที่สองคือ 3,000 รอบต่อนาที เป็นเวลา 30 วินาที เพื่อทำการปรับความบางของฟิล์มตอบสนอง แล้วนำไปอบแห้งบนแผ่นให้ความร้อนที่อุณหภูมิ 80 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 10 นาที จากนั้นทำการหยดสารผสมชนิดและทำการเหวี่ยงซ้ำด้วยเงื่อนไขเดิมอีกครั้งหนึ่ง จากนั้นนำเซนเซอร์ที่เตรียมได้ เผาให้เกิดความแน่นตัว และกำจัดสารยึดเหนี่ยวออกไป ที่อุณหภูมิ 450 องศาเซลเซียส เป็นระยะเวลา 2 ชั่วโมง ที่อัตราการขึ้น-ลงของอุณหภูมิเป็น 2 องศาเซลเซียสต่อนาที

2.3 การวิเคราะห์ลักษณะเฉพาะของอนุภาคนาโนและวัสดุเซินเซอร์

หลังจากทำการสังเคราะห์อนุภาคนาโนโดยเทคนิคเฟลมสเปร์ย์ไพโรลิซิส ซึ่งประกอบไปด้วยอนุภาคนาโนบริสุทธิ์ทั้งหมด อนุภาคนาโนบริสุทธิ์ทั้งหมดที่เสริมฟังก์ชันด้วยกราฟีนร้อยละ 0.2-5 โดยน้ำหนัก อนุภาคนาโนซิงค์สเดนเนต และอนุภาคนาโนซิงค์สเดนเนตเจือด้วยแพลตินัมร้อยละ

0.1-3 โดยน้ำหนัก จากนั้นทำการหาลักษณะเฉพาะทางกายภาพของอนุภาคนาโน รวมถึงวัสดุ เซ็นเซอร์ โดยวิเคราะห์ด้วยเทคนิคขั้นสูง ดังนี้

1. เครื่องมือวิเคราะห์การเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ (X-ray Diffractometer; XRD)

รุ่น TTRAX III ผลิตโดย Rigaku

2. สเปกโทรสโกปีของอนุภาคอิเล็กทรอนิกส์ที่ถูกปลดปล่อยด้วยรังสีเอกซ์ (XPS)

รุ่น AXIS Ultra DLD จาก Kratos Analytical Ltd.

3. กล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด (Scanning Electron Microscopy; SEM) รุ่น JSM-6335F ผลิตโดย JEOL

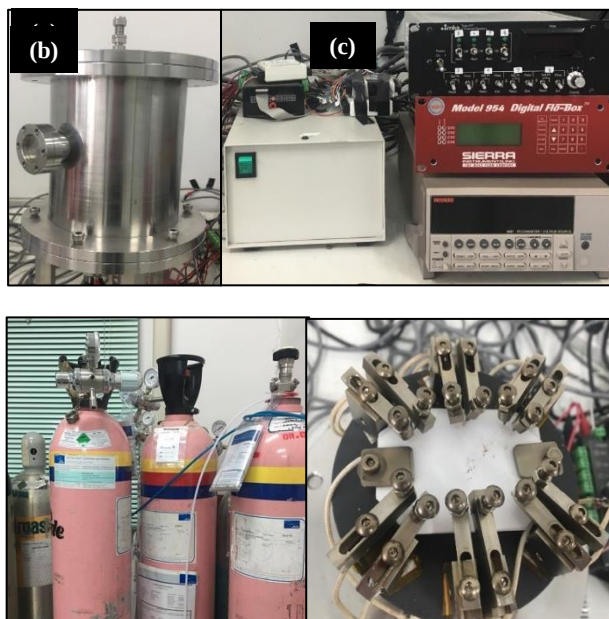
4. กล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องผ่าน (Transmission Electron Microscopy; TEM) รุ่น JEM-2010 ผลิตโดย JEOL

5. เครื่องมือวิเคราะห์พื้นที่ผิวของสารโดยใช้เครื่องวัดพื้นที่ผิว (BET) Quantachrome รุ่น NOVA 2200e

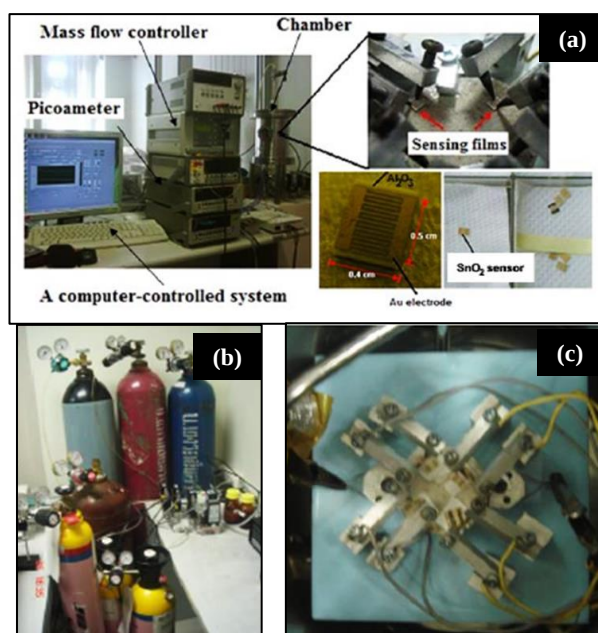
6. เครื่องรามานสเปกโตรสโคป (Raman Spectrometer) รุ่น Renishaw ผลิตโดย inVia Qontor

2.4 เงื่อนไขการทดสอบการตอบสนองของแก๊สเซ็นเซอร์ต่อแก๊สทดสอบ

การทดสอบการตอบสนองของแก๊สเซ็นเซอร์ชนิดต่าง ๆ นั้น จะทำการทดสอบภายในระบบ การควบคุมด้วยแฮมเบอร์ ดังรูป 2.1–2.2 ภายใต้สภาวะบรรยากาศที่ค่าคงที่ในการไหลของฟลักซ์ ส่วนผสมของอากาศ ซึ่งประกอบด้วยไนโตรเจน และออกซิเจนในอัตราส่วนที่พอเหมาะ โดยการใช้ การควบคุมระบบคอมพิวเตอร์ สำหรับการทดสอบสามารถทดสอบเซ็นเซอร์ได้ครั้งละ 4–6 ตัวอย่าง พร้อมกัน ซึ่งจะทดสอบภายใต้อุณหภูมิช่วง 150–400 องศาเซลเซียส โดยแก๊สที่ใช้ในการทดสอบ ได้แก่กลุ่มของแก๊สที่ช่วยในการติดไฟ กลุ่มแก๊สพิษ และสารประกอบอินทรีย์ที่ระเหยง่าย ซึ่งผล การทดสอบจะแสดงถึงการเปลี่ยนแปลงต้านทานซึ่งจะแปรผกผันกับสภาพการนำของไฟฟ้า ในขณะที่ การทดสอบจะมีการปรับค่าความต่างศักย์รวมของวงจรเท่ากับ 10 โวลต์ และในการทดสอบจะมีการ ตั้งช่วงของเวลาในการตอบสนองต่อแก๊ส การปรับค่าคงตัวของความต้านทานในสภาวะที่มีแก๊ส เข้ามาทำปฏิกิริยา รวม 10 นาที และสภาวะในการกลับสู่ความต้านทานเริ่มต้นรวม 25 นาที โดยจะ มีการใช้โปรแกรมในการปรับเวลาดังกล่าวโดยอัตโนมัติ นอกจากนี้ในการคำนวณสภาพความไวใน การตอบสนอง ขึ้นอยู่กับชนิดของแก๊สที่ใช้ในการทดสอบ ซึ่งเวลาในการตอบสนองนั้นจะคำนวณ จากการเปลี่ยนแปลงของค่าความต้านทานที่ร้อยละ 90 จากค่าความต้านทานคงตัวเริ่มต้น และ เวลาในการกลับคืนสู่สภาพเดิมนั้นก็สามารถคำนวณได้จากการเปลี่ยนแปลงของค่าความต้านทานที่ ร้อยละ 90



รูป 2.1 (a) เครื่องมือและอุปกรณ์ทดสอบแก๊สเซนเซอร์ภายใต้สภาวะบรรยากาศ (b) ถังแก๊สทดสอบ (c) ฐานวางเซนเซอร์เพื่อทดสอบ ในห้องปฏิบัติการทดสอบเซนเซอร์มหาวิทยาลัยเชียงใหม่



รูป 2.2 (a) เครื่องมือและอุปกรณ์ทดสอบแก๊สเซนเซอร์ภายใต้สภาวะบรรยากาศ (b) ถังแก๊สทดสอบ (c) ฐานวางเซนเซอร์เพื่อทดสอบ ในห้องปฏิบัติการทดสอบเซนเซอร์ที่ NECTEC

บทที่ 3

ผลการทดลอง และอภิปรายผล

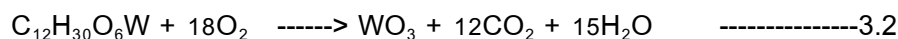
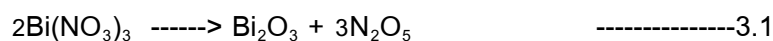
ในบทนี้ จะกล่าวถึงผลการทดลองและอภิปรายผลการทดลองทั้งหมดในงานวิจัยนี้ ซึ่งประกอบด้วย ผลการศึกษาลักษณะเฉพาะทางกายภาพของอนุภาคผงนาโนอนุภาคนาโนบิสมาททั้งสแตบิไรซ์ อนุภาคนาโนบิสมาททั้งสแตบิไรซ์ที่เสริมฟังก์ชันด้วยกราฟีน อนุภาคนาโนซิงค์สเตนเนตบิสมาท และอนุภาคนาโนซิงค์สเตนเนตที่เจือด้วยแพลตินัม ทั้งก่อนและหลังการทดสอบการตอบสนองต่อแก๊สทางด้านสิ่งแวดล้อม รวมทั้งผลการทดลองการตอบสนองต่อแก๊สด้านทางสิ่งแวดล้อมของเซนเซอร์ของสารดังกล่าว โดยมีรายละเอียดดังต่อไปนี้

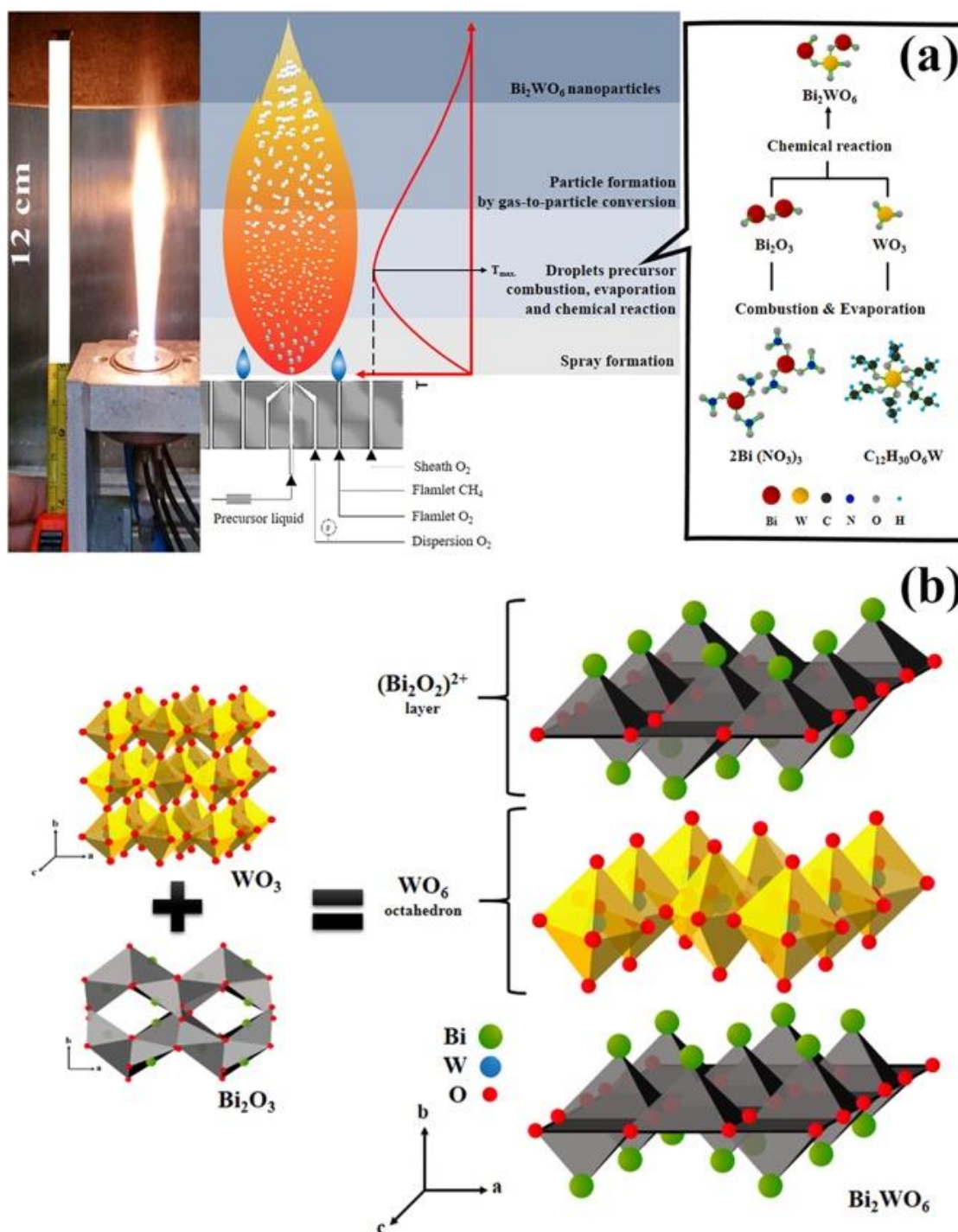
3.1 ผลการวิเคราะห์ของอนุภาคนาโนบิสมาททั้งสแตบิไรซ์

3.1.1 ผลการศึกษาสมบัติของอนุภาคนาโนและเซ็นเซอร์ฐานอนุภาคนาโนบิสมาททั้งสแตบิไรซ์

3.1.1.1 การสังเคราะห์บิสมาททั้งสแตบิไรซ์โดยวิธีเฟลมสเปรย์ไพโรลิซิส

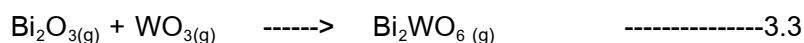
จากการกระบวนการสังเคราะห์อนุภาคนาโนบิสมาททั้งสแตบิไรซ์ ด้วยวิธีเฟลมสเปรย์ไพโรลิซิส จากสถานะแก๊สกลายเป็นสถานะของแข็ง และกลไกการก่อตัวของบิสมาททั้งสแตบิไรซ์ แสดงดังรูป 3.1 โดยกระบวนการสังเคราะห์เริ่มจากการเตรียมสารละลายผสมตั้งต้นจากบิสมาทไนเตรต และทั้งสเตนเอกทอกไซด์ ที่ละลายในเอทานอล/กรดอะซิติก แล้วนำเข้าสู่ระบบเฟลม โดยการต่อเข้ากับนอซเชิล และทำการฉีดสารละลายผสมตั้งต้นด้วยอัตราการฉีด 5 มิลลิลิตรต่อนาที ซึ่งจะถูกพ่นออกมาด้วยแก๊สออกซิเจน (แก๊สช่วยกระจาย) ที่มีอัตราการไหล 5 ลิตรต่อนาที ซึ่งจะเกิดเปลวไฟสีส้ม และความสูงเปลวไฟ 12 เซนติเมตร สารผสมตั้งต้นจะกลายเป็นหยดละอองเล็ก ๆ ซึ่งหยดละอองเหล่านี้จะเกิดการระเหย รวมถึงเกิดปฏิกิริยาการเผาไหม้ขึ้น ซึ่งส่งผลให้มีการตกตะกอน และก่อตัวเป็นอนุภาคที่อุณหภูมิสูง ดังสมการ (3.1)-(3.2)





รูป 3.1 แผนผังของ (a) กระบวนการสังเคราะห์อนุภาคบิสมาททังสเตนด้วยวิธีเฟลมสเปรย์ไพโรไลซิส และ (b) แสดงโครงสร้างผลึกของบิสมาททังสเตน ประกอบด้วยชั้น WO_6 และ $(\text{Bi}_2\text{O}_2)^{2+}$

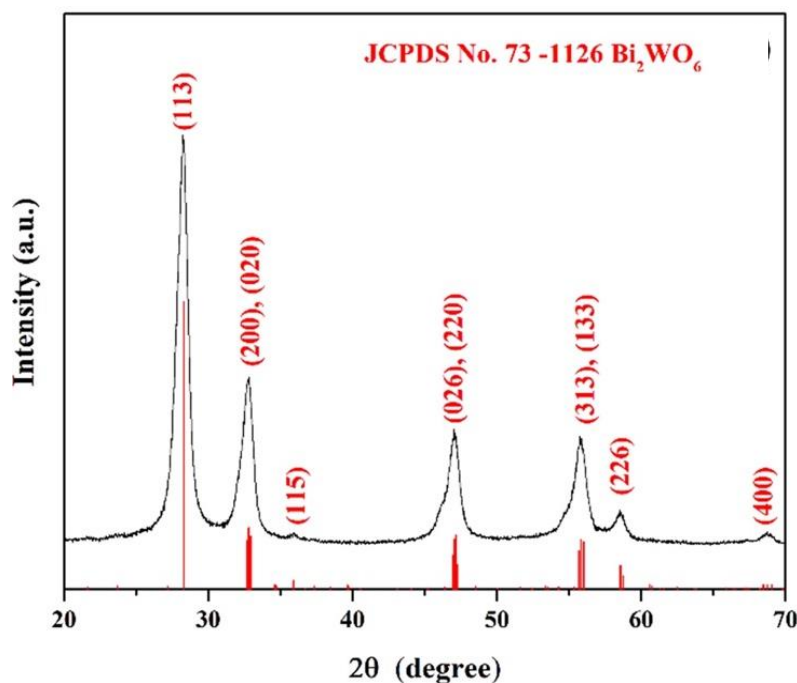
ซึ่งเกิดการสลายตัวจากบิสมาท์ไนเตรตเป็นบิสมาท์ออกไซด์มีสองขั้นตอน คือ การสลายตัวของกลุ่มไนเตรตที่อุณหภูมิ ประมาณ 250 องศาเซลเซียส และได้บิสมาท์ที่เกิดการฟอร์มตัวเป็นบิสมาท์ออกไซด์ที่อุณหภูมิประมาณ 560 องศาเซลเซียส [195] ส่วนของทั้งสเดนออกไซด์ จะเกิดการสลายตัวเริ่มตั้งแต่อุณหภูมิ 450 องศาเซลเซียส และสิ้นสุดที่อุณหภูมิมากกว่า 500 องศาเซลเซียส [196,197] โดยที่อุณหภูมิของเปลวไฟสูงกว่าจุดเดือดของสาร มีการกลายเป็นไอของบิสมาท์ทั้งสเดนที่ 1890 องศาเซลเซียส และทั้งสเดนออกไซด์ที่ 1700 องศาเซลเซียส ซึ่งทั้งสองอยู่ในสถานะแก๊ส สำหรับการเผาไหม้แก๊สมีเทนและออกซิเจนที่ 1.5 บาร์ เกิดความร้อนสูงสุดของเปลวไฟ ที่สูงถึงประมาณ 2725 องศาเซลเซียส ซึ่งช่วยให้เกิดปฏิกิริยาของเฟสแก๊สของบิสมาท์ออกไซด์กับทั้งสเดนออกไซด์เป็น บิสมาท์ทั้งสเดนสถานะแก๊ส ดังสมการ (3.3)



จากนั้นเกิดจากก่อตัวของบิสมาท์ทั้งสเดน โดยกระบวนการนิวคลีเอชัน และเกิดรวมตัวกัน โดยผ่านกระบวนการควบแน่น การรวมตัวกัน และการซินเตอร์ริง รวมถึงรวมตัวกันของอนุภาคนาโนบิสมาท์ทั้งสเดน โดยที่อนุภาคมีการรวมกันทั้งทางกายภาพและทางเคมีโดยการเกิดพันธะเคมี

3.1.1.2 ผลการวิเคราะห์โดยวิธีการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ของอนุภาคนาโน (XRD)

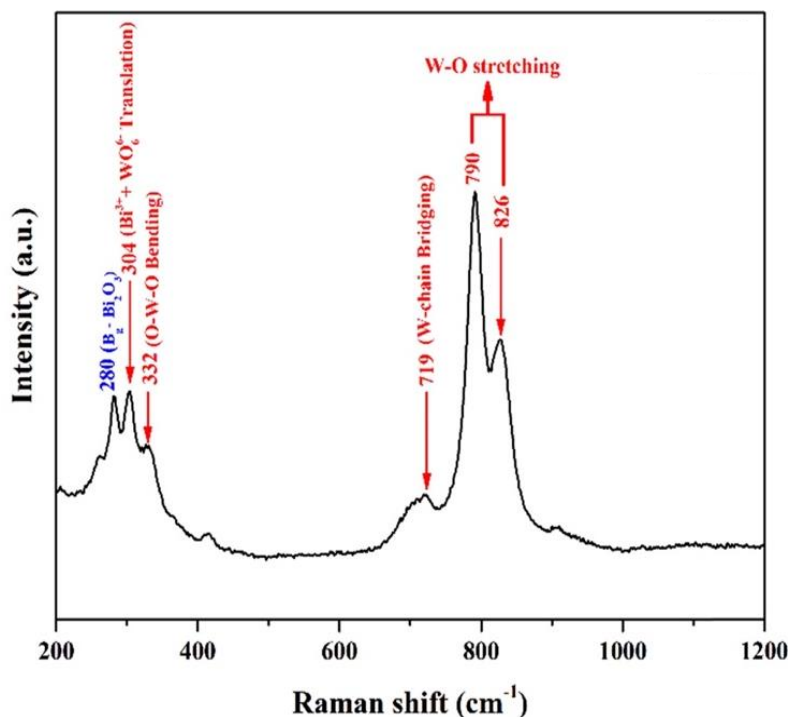
จากการนำอนุภาคผงนาโนสารเพอร์อฟสไกต์บิสมาท์ทั้งสเดน ที่ได้จากกระบวนการเฟลมสเปรย์ไพโรลิซิส มาทำการตรวจสอบโครงสร้างและเฟสของอนุภาคที่เกิดขึ้น ด้วยวิธีการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ ดังรูป 3.2 พบว่ารูปแบบการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์มีความสอดคล้องกับสารเพอร์อฟสไกต์บิสมาท์ทั้งสเดนในฐานข้อมูล JCPDS ซึ่งสอดคล้องกับหมายเลข 73-1126 ซึ่งเป็นเฟสของสารเพอร์อฟสไกต์บิสมาท์ทั้งสเดน ที่มีโครงสร้างเป็นแบบออโรมบิก และลักษณะพีคของรูปแบบการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ของอนุภาคนาโนมีลักษณะเป็นพีคแหลมสูงจึงคาดว่าอนุภาคนาโน ที่สังเคราะห์นี้มีความเป็นผลึกสูง นอกจากความสูงของพีคที่บ่งบอกถึงความเป็นผลึกแล้ว ความกว้างของพีคยังสามารถบ่งบอกถึงขนาดของอนุภาคที่เกิดขึ้นได้โดยพบว่าความกว้างของพีคที่เพิ่มขึ้น บ่งบอกถึงขนาดของอนุภาคที่ลดลงตามกฎของเชอร์เรอร์ เมื่อทำการวิเคราะห์ขนาดของอนุภาคนาโนจากระนาบของผลึกหลัก (113) (200)/(020) (026)/ (220) และ (313)/(133) พบว่าขนาดของอนุภาคมีขนาดเล็ก โดยขนาดของอนุภาคโดยเฉลี่ยประมาณ 12.3 นาโนเมตร ซึ่งขนาดของอนุภาคนาโนสารเพอร์อฟสไกต์บิสมาท์ทั้งสเดนที่ได้จากการสังเคราะห์โดยวิธีเฟลมสเปรย์ไพโรลิซิสนี้ มีขนาดอนุภาคเล็กกว่าอนุภาคนาโนสารเพอร์อฟสไกต์บิสมาท์ทั้งสเดน (15-42 นาโนเมตร) ที่สังเคราะห์โดยวิธีอัลตราสเปรย์ไพโรลิซิส [141,170,172]



รูป 3.2 แสดงรูปแบบการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ของอนุภาคนาโนบิสมีททังสเตต (Bi_2WO_6)

3.1.1.3 ผลการวิเคราะห์ด้วยเทคนิครามานสเปกโทรสโกปี

ผลการวิเคราะห์ด้วยเทคนิครามานสเปกโทรสโกปีของอนุภาคนาโนบิสมีททังสเตต แสดงดังรูป 3.3 พบว่าอนุภาคนาโนบิสมีททังสเตตได้แสดงพีคของรามานในช่วง $200\text{--}450\text{ cm}^{-1}$ and $600\text{--}1000\text{ cm}^{-1}$ โดยพบพีคของรามานมีความเข้มสูงที่ตำแหน่งประมาณ 790 cm^{-1} และ 826 cm^{-1} จะสอดคล้องกับโหมดการสั่น ที่ตำแหน่ง A_g และ B_g ของพันธะ W-O ในขณะที่พีครามานที่มีความเข้มต่ำกว่าที่ตำแหน่งประมาณ 719 cm^{-1} จะสอดคล้องกับโหมดการสั่นอสมมาตรแบบบริจด์ที่สัมพันธ์กับสายทังสเตต โดย A_g และ B_g เป็นโหมดการสั่นแบบสมมาตร และโหมดการสั่นแบบอสมมาตรเมื่อเทียบกับแกนหมุนหลักของบิสมีททังสเตต (Bi_2WO_6) ตามลำดับ ซึ่งตัวห้อย g บ่งบอกถึงศูนย์กลางของความสมมาตร นอกจากนี้ยังพบพีคของรามานที่ตำแหน่งประมาณ 304 cm^{-1} และ 332 cm^{-1} จะมีความสอดคล้องโหมดการสั่นของ Bi^{3+} กับ WO_6^{6-} และโหมดการสั่นของกลุ่ม O-W-O ตามลำดับ มากไปกว่านั้น พีคของรามานที่ตำแหน่งประมาณ 280 cm^{-1} จะสอดคล้องกับโหมดการสั่นที่ตำแหน่ง B_g ของ Bi_2O_3 ดังนั้นสเปกตรัมที่ได้จากการวิเคราะห์ด้วยเทคนิครามานสเปกโทรสโกปีสามารถยืนยันเฟสเดี่ยวของ Bi_2WO_6

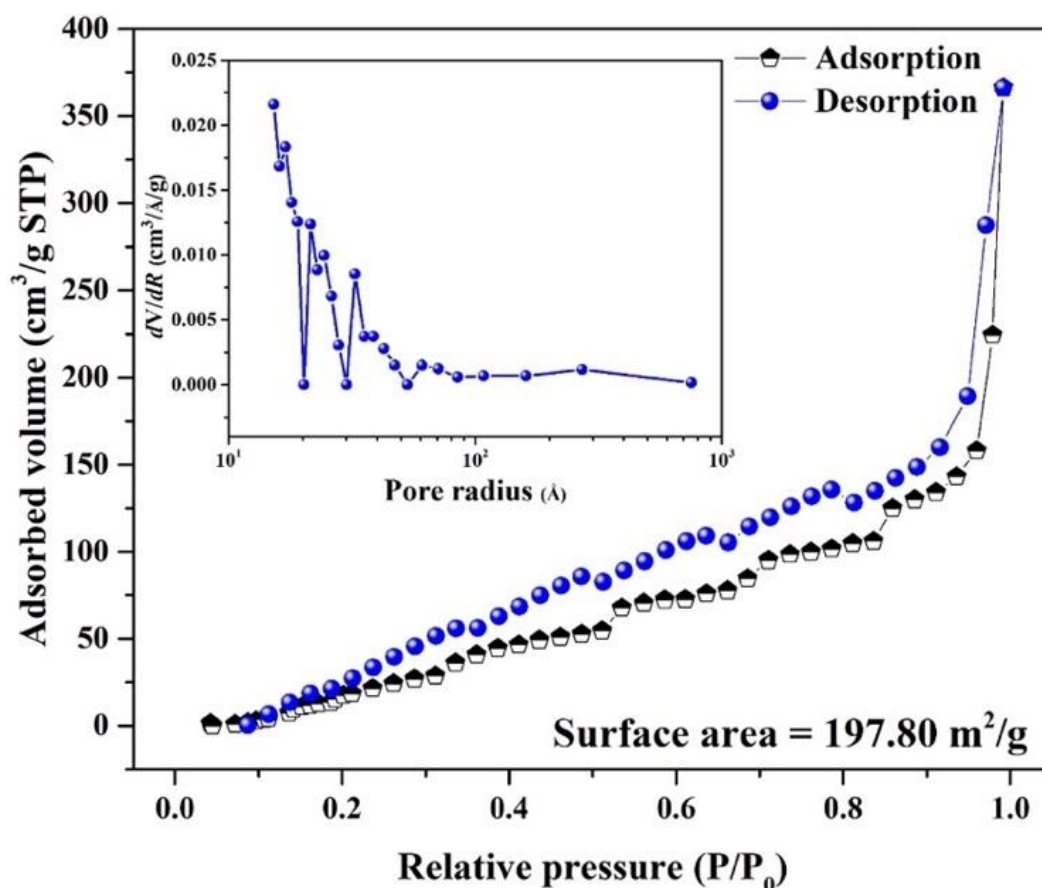


รูป 3.3 แสดงสเปกตรัมที่ได้จากการวิเคราะห์ด้วยเทคนิครามานสเปกโทรสโกปีของอนุภาคนาโน บิสมัททังสเตต (Bi_2WO_6)

3.1.1.4 ผลการวิเคราะห์พื้นที่ผิวจำเพาะ และรูพรุนของอนุภาคนาโน (BET)

ในการวิเคราะห์ค่าพื้นที่ผิวจำเพาะ ขนาดเส้นผ่านศูนย์กลาง รวมถึงปริมาตรรูพรุนทั้งหมดของอนุภาค โดยวิเคราะห์จากการดูดซับและการคายตัวของโมเลกุลแก๊สไนโตรเจนบนพื้นผิวของอนุภาคนาโนบิสมัททังสเตต (Bi_2WO_6) และจากกราฟไอโซเทอมที่เป็นการแสดงถึงความสัมพันธ์ระหว่างความดันสัมพัทธ์ (P/Po) และปริมาตรของแก๊สไนโตรเจนที่ถูกดูดซับและการคายตัวของอนุภาค ดังรูป 3.4 และกราฟแสดงการกระจายขนาดรูพรุนของอนุภาคด้วยทฤษฎี BJH ดังรูปที่แทรกอยู่บนมุมซ้าย ซึ่งมีความสอดคล้องกับกราฟไอโซเทอมการดูดซับของ IUPAC แบบที่ 2 แสดงให้เห็นถึงการดูดซับขั้นเดียวถึงการดูดซับหลายชั้น สอดคล้องกับตัวดูดซับที่มีรูพรุนขนาดเล็กถึงรูพรุนขนาดกลาง การกระจายขนาดรูพรุนของอนุภาคด้วยทฤษฎี BJH ได้แสดงขนาดในช่วงประมาณ 16 ถึง 270 อังสตรอม โดยที่อนุภาคที่มีรูพรุนขนาดเล็กจะมีเส้นผ่านศูนย์กลางของรูน้อยกว่า 20 อังสตรอม และรูพรุนขนาดกลางจะมีเส้นผ่านศูนย์กลางของรูในช่วง 20-500 อังสตรอม และจากการวิเคราะห์ด้วยเทคนิคบีอีทีพบว่าพื้นที่ผิวจำเพาะของอนุภาคนาโนบิสมัททังสเตต (Bi_2WO_6) มีค่าพื้นที่ผิวจำเพาะจากการคำนวณเท่ากับ 197.8 ตารางเมตรต่อกรัม ซึ่งมีค่าพื้นที่ผิวมากกว่า Bi_2WO_6 ที่สังเคราะห์ด้วยวิธีอื่นถึง 4 เท่า แสดงในตารางที่ 1.1 [50,141-145,149-151,170-172] และขนาด

เส้นผ่านศูนย์กลางของอนุภาคโดยเฉลี่ย 4.13 นาโนเมตร ซึ่งค่าของเส้นผ่านศูนย์กลางของอนุภาคจากเทคนิค BET เล็กกว่าขนาดผลึกจากผลของ XRD ความคลาดเคลื่อนนี้อาจสามารถอธิบายได้ว่าเทคนิค XRD นั้นตรวจสอบผลึกในช่วงกว้าง และสัญญาณที่ได้มาจากผลึกส่วนที่มีขนาดใหญ่กว่า

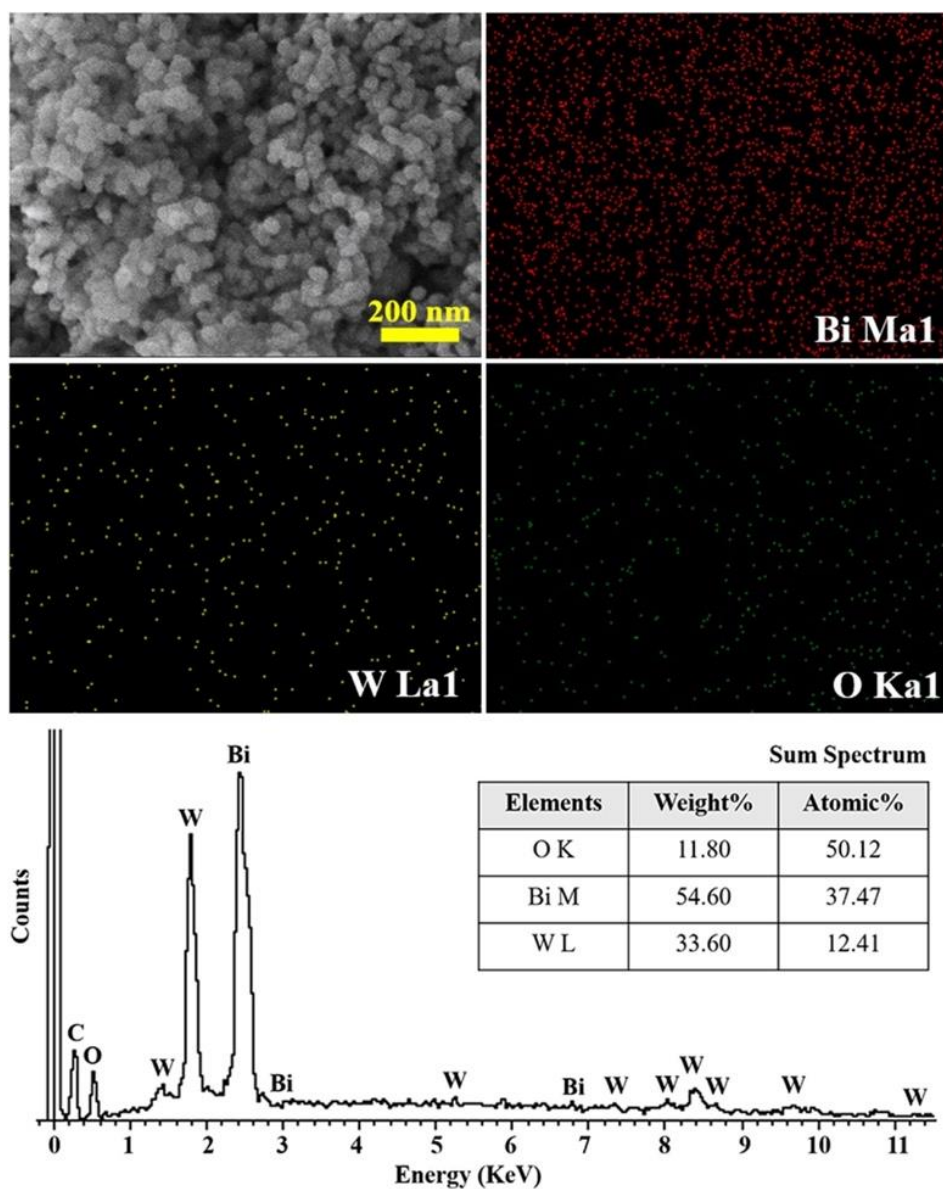


รูป 3.4 แสดงกราฟความสัมพันธ์ระหว่างความสัมพันธ์ระหว่างความดันสัมพัทธ์ (P/P_0) และ ปริมาตรของแก๊สไนโตรเจนที่ถูกดูดซับและการคายตัว และกราฟแสดงการกระจายตัวของขนาดอนุภาคของอนุภาคนาโนบิสมัททั้งหมด

3.1.1.5 ผลการวิเคราะห์อนุภาคจากกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด (SEM) ด้วยเทคนิคการกระจายพลังงานของรังสีเอกซ์ แบบสเปกตรัม และแบบจุด

ผลการวิเคราะห์ลักษณะพื้นฐานวิทยา ขนาดอนุภาคนาโน และองค์ประกอบของธาตุ และ ปริมาณของธาตุที่พบอนุภาคนาโนบิสมัททั้งหมด จากกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด และเทคนิคการกระจายพลังงานของรังสีเอกซ์ แบบสเปกตรัม และแบบจุด แสดงดังรูป 3.5 พบว่าอนุภาคนาโนบิสมัททั้งหมดมีลักษณะอนุภาคเป็นทรงกลม ซึ่งมีขนาดเส้นผ่านศูนย์กลางเฉลี่ยน้อย

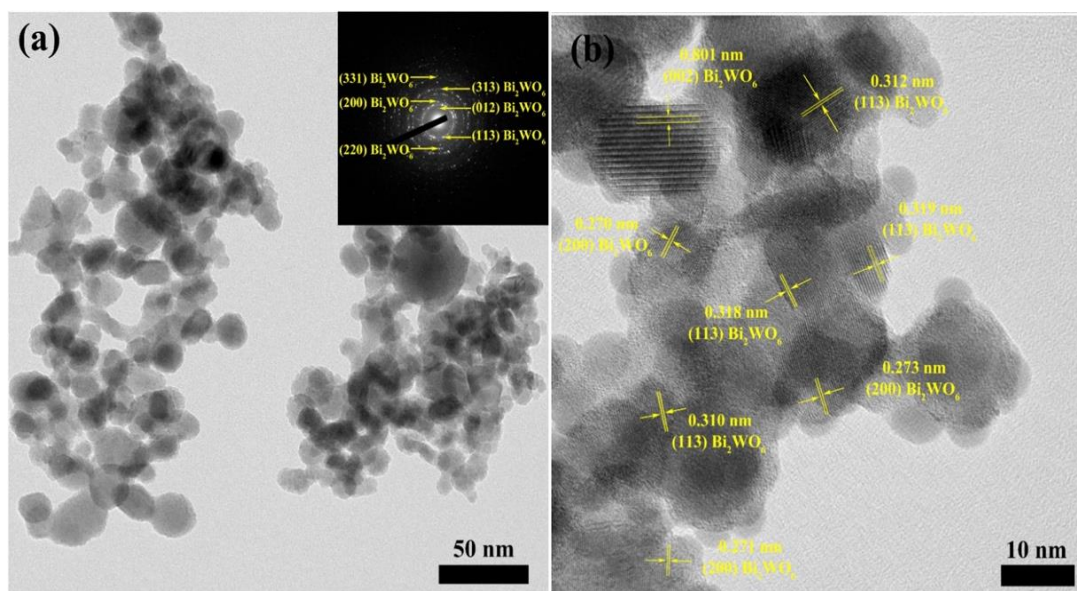
กว่า 30 นาโนเมตร อีกทั้งยังสามารถยืนยันองค์ประกอบของธาตุ และปริมาณของธาตุที่พบในบิสมัททังสเตน พบว่าธาตุบิสมัท ทังสเตน และออกซิเจนมีการกระจายตัวสม่ำเสมอ ทั้งนี้การวิเคราะห์แบบสเปกตรัม ยืนยันได้ว่าพบธาตุบิสมัท ทังสเตน และออกซิเจนที่ปริมาณร้อยละ 54.60 33.60 และ 11.80 โดยน้ำหนัก ตามลำดับ อย่างไรก็ตาม อัตราส่วนของ Bi:W:O ใกล้เคียงกับ 2:1:6 ซึ่งสามารถยืนยันอนุภาคนาโนบิสมัททังสเตน และฟีดคาร์บอนที่เกิดขึ้นจากการวิเคราะห์แบบสเปกตรัมนั้น เกิดจากเทปคาร์บอนที่ใช้เป็นตัวยึดเหนี่ยวอนุภาคผงนาโนในการถ่ายภาพจากกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด



รูป 3.5 แสดงภาพการวิเคราะห์การกระจายตัวของรังสีเอกซ์ของอนุภาคนาโนบิสมัททังสเตน

3.1.1.6 ผลการวิเคราะห์อนุภาคจากกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องผ่าน (TEM)

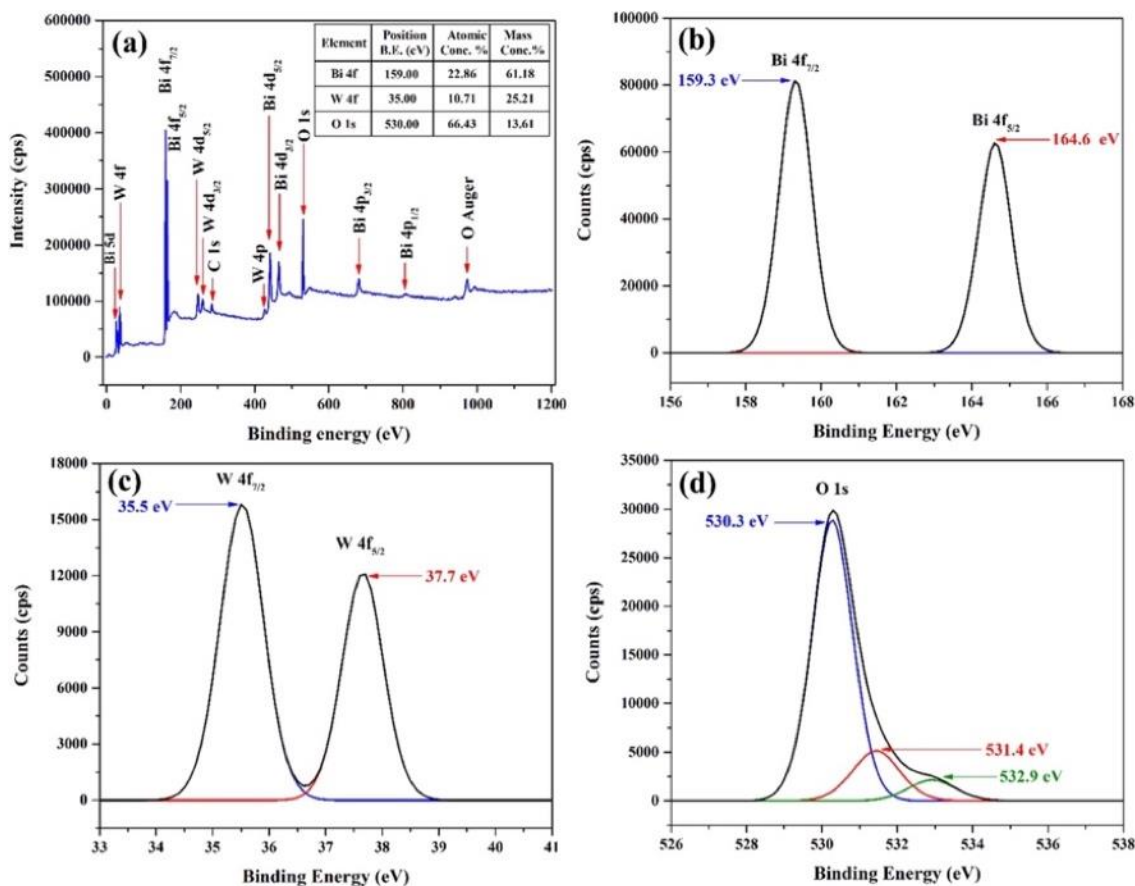
จากการวิเคราะห์ลักษณะพื้นฐาน และขนาดที่แท้จริงของอนุภาคนาโนบิสมาททั้งหมดที่สังเคราะห์โดยวิธีเฟลมสเปรย์ไพโรลิซิส ด้วยภาพถ่ายจากกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องผ่าน โดยภาพถ่ายไบรต์ฟิลด์และรูปแบบการเลี้ยวเบนของอิเล็กตรอนซึ่งแทรกอยู่ในภาพไบรต์ฟิลด์ (bright-field; BF-TEM) ของอนุภาคนาโนบิสมาททั้งหมด แสดงดังรูป 3.6 (a) และภาพถ่ายความละเอียดสูง (high-resolution; HR-TEM) ของอนุภาคนาโนบิสมาททั้งหมด แสดงดังรูป 3.6 (b) ตามลำดับ พบว่ามีความเป็นผลึกสูง ซึ่งเกิดจากการเลี้ยวเบนอย่างเป็นระเบียบ อนุภาคที่ได้ส่วนใหญ่เป็นรูปทรงกลมและรูปรี ซึ่งขนาดอนุภาคอยู่ในช่วง 3-30 นาโนเมตร และจากรูปที่แทรกอยู่ในภาพถ่ายไบรต์ฟิลด์จากรูป 3.6 (a) พบรูปแบบการเลี้ยวเบนของอิเล็กตรอนที่มีลักษณะเป็นวงกลม สามารถวิเคราะห์ระนาบดัชนีมิลเลอร์ของแต่ละผลึกได้ เนื่องจากการเรียงตัวของวงกลมการเลี้ยวเบนที่ชัดเจน นอกจากนี้ ระนาบที่วัดค่าได้จากรูปแบบของการเลี้ยวเบนของอนุภาคนาโนบิสมาททั้งหมดมีโครงสร้างแบบออโรมบิก ซึ่งมีความสอดคล้องกับระนาบที่ได้จากพีคของเทคนิคการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ นอกจากนี้ยังสอดคล้องกับภาพถ่ายความละเอียดสูง ดังรูป 3.6 (b) ระยะห่างระหว่างระนาบที่วัดได้ 0.801 0.310-0.319 และ 0.270-0.273 นาโนเมตร ตรงกับระนาบ (002) (113) และ (200) ของอนุภาคนาโนบิสมาททั้งหมดโครงสร้างแบบออโรมบิก ตามลำดับ



รูป 3.6 แสดงภาพถ่ายจากกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องผ่านชนิดไบรต์ฟิลด์ (a) และภาพถ่ายจากกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องผ่านที่ความละเอียดสูง (b) รวมถึงรูปแบบการเลี้ยวเบนของอิเล็กตรอน (ซึ่งแทรกอยู่) ของ (a) อนุภาคนาโนบิสมาททั้งหมด

3.1.1.7 ผลการวิเคราะห์ลักษณะเฉพาะของอนุภาคนาโนบิสมัททั้งหมดด้วยเทคนิคสเปกโทรสโกปีของอนุภาคอิเล็กตรอนที่ถูกปลดปล่อยด้วยรังสีเอกซ์

การวิเคราะห์องค์ประกอบทางเคมี และระบุสถานะออกซิเดชันของธาตุที่มีอยู่ในอนุภาคนาโนบิสมัททั้งหมด ด้วยเทคนิคสเปกโทรสโกปีของอนุภาคอิเล็กตรอนที่ถูกปลดปล่อยด้วยรังสีเอกซ์ แสดงดังรูป 3.6 ซึ่งเป็นการวิเคราะห์แบบกำลังขยายสูง (high-resolution) ซึ่งประกอบไปด้วยเส้นสเปกตรัมของธาตุบิสมัท (Bi 4f) ทังสแตน (W 4f) และออกซิเจน (O 1s) ของอนุภาคผงนาโนบิสมัททั้งหมด ดังรูป 3.7 (b) 3.7 (c) และ 3.7 (d) ตามลำดับ ซึ่งจากการวิเคราะห์องค์ประกอบทางเคมีของอนุภาคผงนาโนบิสมัททั้งหมด พบว่า เกิดฟีก $Bi4f_{7/2}$ และ $Bi4f_{5/2}$ ของ Bi 4f ซึ่งมีพลังงานยึดเหนี่ยวเท่ากับ 159.3 และ 164.6 อิเล็กตรอนโวลต์ ตามลำดับ เมื่อทำการวิเคราะห์สามารถระบุสถานะออกซิเดชันของบิสมัทเป็น Bi^{3+} [52] นอกจากนี้อนุภาคผงนาโนบิสมัททั้งหมดยังเกิดฟีก $W4f_{7/2}$ และ $W4f_{5/2}$ ของ W 4f ซึ่งมีพลังงานยึดเหนี่ยวเท่ากับ 35.5 และ 37.7 อิเล็กตรอนโวลต์ ตามลำดับ และสามารถระบุสถานะออกซิเดชันของทังสแตนเป็น W^{6+} และสำหรับฟีกของออกซิเจน (O 1s) ของอนุภาคนาโนจะพบฟีกสามฟีกโดยปรากฏฟีกหลักที่มีค่าพลังงานยึดเหนี่ยวเท่ากับ 530.3 อิเล็กตรอนโวลต์ และฟีกรองที่มีค่าพลังงานยึดเหนี่ยวเท่ากับ 531.4 และ 532.9 อิเล็กตรอนโวลต์ ตามลำดับ โดยจากการวิเคราะห์ค่าพลังงานยึดเหนี่ยวของฟีกที่เกิดขึ้นจะสามารถระบุฟีกหลักของออกซิเจนที่มีค่าพลังงานยึดเหนี่ยวช่วงประมาณ 529.0–530.7 อิเล็กตรอนโวลต์ เป็นออกซิเจนที่อยู่บริเวณช่องว่างและพื้นผิวของบิสมัททั้งหมด ส่วนฟีกรองที่มีค่าพลังงานยึดเหนี่ยวช่วงประมาณ 531.0–532.0 อิเล็กตรอนโวลต์ จะเป็นออกซิเจนที่ถูกดูดซับบริเวณผิวของบิสมัททั้งหมด และส่วนฟีกที่มีค่าพลังงานยึดเหนี่ยวช่วงประมาณ 532.4–536.0 อิเล็กตรอนโวลต์ สามารถระบุได้ว่าเป็นออกซิเจนของกลุ่มไฮดรอกไซด์ที่เกิดจากความชื้น ตามลำดับ

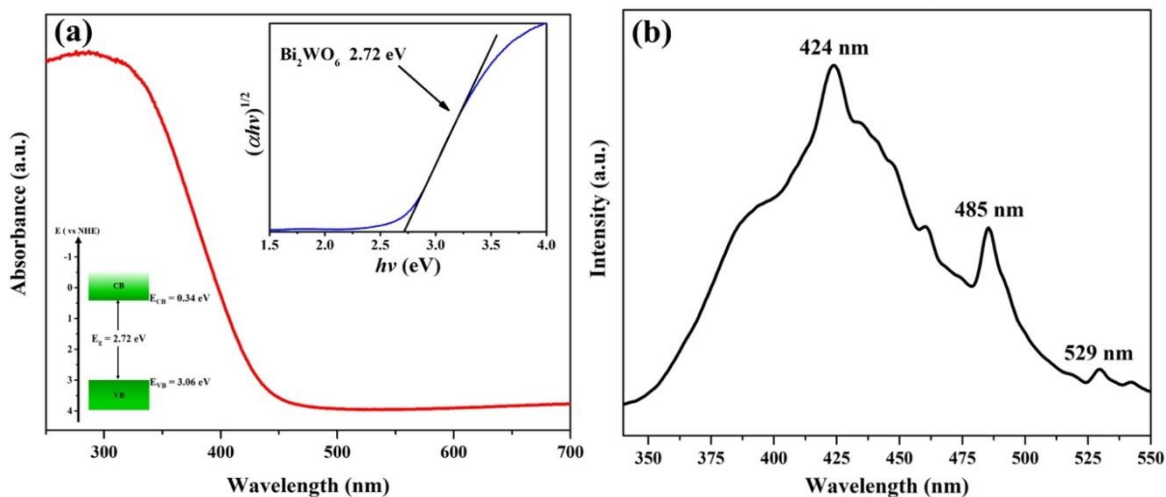


รูป 3.7 แสดงผลการวิเคราะห์อนุภาคผงนาโนบิสมีททั้งสแตต (a) ด้วยเทคนิคสเปกโทรสโกปีของอนุภาคอิเล็กตรอนที่ถูกปลดปล่อยด้วยรังสีเอกซ์ (b) บิสมัท (c) ทังสแตน และ (d) ออกซิเจน

3.1.1.8 ผลการวิเคราะห์หาแถบพลังงาน ด้วยเทคนิค UV-vis สเปกโทรสโกปี

จากการวิเคราะห์แถบพลังงานของบิสมัททั้งสแตตด้วยเทคนิค UV-vis สเปกโทรสโกปี แสดงดังรูป 3.8 (a) แสดงให้เห็นว่าสเปกตรารการกระจายของอนุภาคนาโนบิสมัททั้งสแตตและแผนภาพที่แทรกอยู่จากการใช้สมการ $Tauc$ มีความสอดคล้องกัน พบว่าบิสมัททั้งสแตต แสดงการดูดกลืนต่ำในช่วงวิสิเบิล และมีการดูดกลืนแสงที่สูงในช่วง 440 - 310 นาโนเมตร ซึ่งสอดคล้องกับแถบพลังงานของบิสมัททั้งสแตต มีค่าเท่ากับ 2.72 อิเล็กตรอนโวลต์ ซึ่งสอดคล้องกับแถบพลังงานของบิสมัททั้งสแตตที่ถูกสังเคราะห์ด้วยวิธีอื่น ที่อยู่ในช่วง 2.53–3.0 อิเล็กตรอนโวลต์ จากรายงานดังตาราง 1.1 [50,141-145,149-151,170-172] นอกจากนี้มีการศึกษาโฟโตลูมินิเซนซึ่งแสดงคุณสมบัติทางเคมีของบิสมัททั้งสแตต แสดงดังรูป 3.8 (b) โดยใช้ความยาวคลื่นกระตุ้น 300 นาโนเมตรที่อุณหภูมิห้อง พบว่าบิสมัททั้งสแตตแสดงฟลูออเรสเซนซ์ในช่วงความยาวคลื่น 430–530 นาโนเมตร แถบสีฟ้าเขียว ฟลูออเรสเซนซ์ที่ค่าความเข้มสูงสุดประมาณ 424 นาโนเมตร มีความสอดคล้องกับ Bi^{3+} จากสภาวะ

กระตุ้น 3P_1 (6s6p) ไปสภาวะพื้น 1S_0 ($6s^2$) [198] นอกจากนี้ที่เรืองแสงที่ฟ้าเขียวที่ความยาวคลื่น 485 นาโนเมตร การเรืองแสงของบิสมัททั้งสแตต และฟีกที่ความยาวคลื่นประมาณ 529 นาโนเมตร (เขียว) สามารถเชื่อมโยงกับการเกิดข้อบกพร่องของโลหะและผลึก หรือออกซิเจน [199]



รูป 3.8 แสดง (a) สเปกตราของการดูดกลืนแสงช่วง UV-vis ของอนุภาคบิสมัททั้งสแตต และพลีออต $(\alpha h\nu)^{1/2}$ versus photon energy ($h\nu$) ที่แทรกอยู่ และ (b) สเปกตราโฟโตลูมิเนสเซนของบิสมัททั้งสแตตภายใต้การกระตุ้นที่ความยาวคลื่น 300 นาโนเมตร ที่อุณหภูมิห้อง

3.1.2 คุณสมบัติการตอบสนองแก๊ส

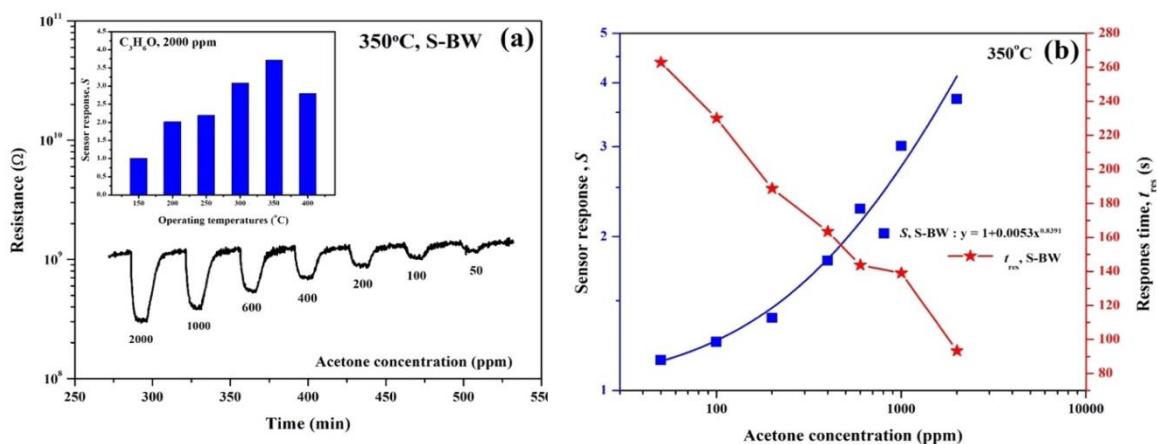
3.1.2.1 ผลการวิเคราะห์รูปแบบอุณหภูมิในการตอบสนอง

ในการทดสอบการตอบสนองของเซนเซอร์ต่อแก๊สชนิดต่าง ๆ นั้น อุณหภูมิในการทดสอบเป็นปัจจัยที่ต้องควบคุมเพื่อทราบค่าที่เหมาะสมในการตอบสนองต่อแก๊สนั้น เนื่องจากเซนเซอร์แต่ละชนิดมีการตอบสนองต่อแก๊สนั้นที่อุณหภูมิแตกต่างกัน โดยในการตอบสนองของแก๊สเซนเซอร์ต่อแก๊สบางชนิดนั้นสามารถตอบสนองได้ภายใต้สภาวะอุณหภูมิต่ำ และบางชนิดสามารถตอบสนองได้ดีที่อุณหภูมิสูง ดังนั้นในการวิเคราะห์หาค่าอุณหภูมิที่เหมาะสม จึงมีความจำเป็นที่จะต้องทราบอุณหภูมิที่เหมาะสมสำหรับการตอบสนองที่ดีที่สุดของเซนเซอร์ โดยในงานวิจัยนี้ได้ทำการทดสอบการตอบสนองที่อุณหภูมิทั้งหมด 6 ค่า ได้แก่ 150, 200, 250, 300, 350 และ 400 องศาเซลเซียส พบว่าเซนเซอร์บิสมัททั้งสแตต มีการตอบสนองต่อแก๊สอะซิโตนมีแนวโน้มมากขึ้น เมื่อทำการเพิ่มอุณหภูมิทดสอบจาก 200-350 องศาเซลเซียส และมีค่าการตอบสนองลดลงเมื่อเพิ่มอุณหภูมิทดสอบอยู่ที่ 400 องศาเซลเซียส ซึ่งมีค่าการตอบสนองได้ดีที่สุดที่อุณหภูมิ 350 องศาเซลเซียส

แสดงดังรูปที่แทรกอยู่ในรูป 3.9 (a) ซึ่งการวิเคราะห์รูปแบบการตอบสนองต่ออุณหภูมิต่าง ๆ นี้ จะสามารถทราบถึงอุณหภูมิที่เหมาะสมที่สุดของการตอบสนอง

3.1.2.2 ผลการวิเคราะห์การตอบสนองต่อแก๊สอะซิโตน

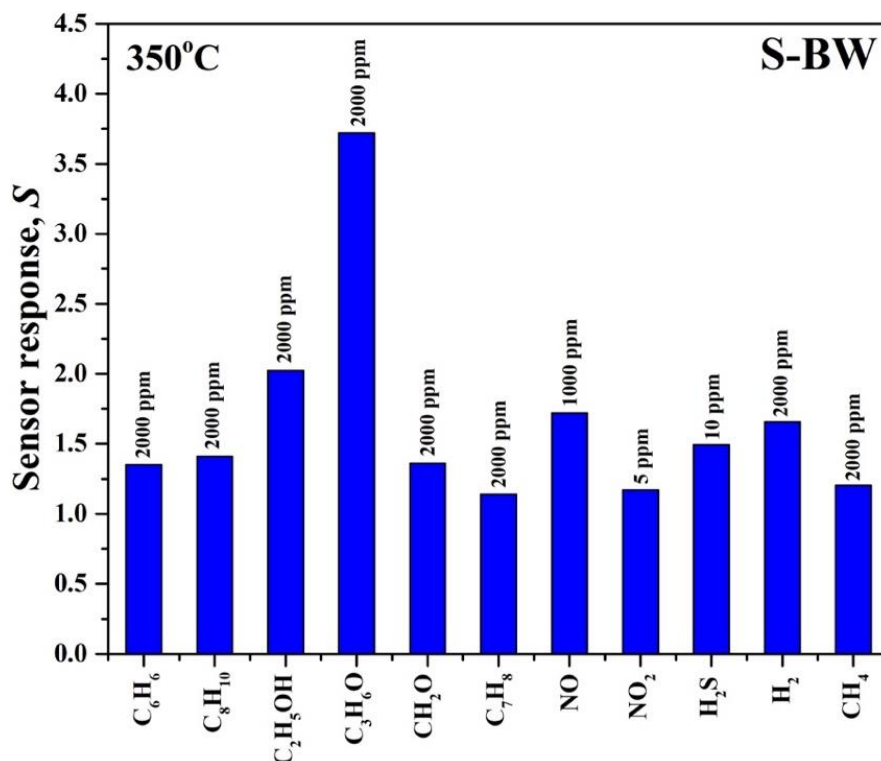
ในการทดสอบการตอบสนองของเซนเซอร์ โดยใช้เซนเซอร์ที่เตรียมจากอนุภาคนาโนบิสมัททังสเตน ทดสอบกับแก๊สอะซิโตน ที่ความเข้มข้น 50-2000 ppm ภายใต้อุณหภูมิ 350 องศาเซลเซียส ซึ่งเป็นอุณหภูมิที่เหมาะสมต่อการตอบสนองกับแก๊สอะซิโตน เมื่อทำการทดสอบแก๊สอะซิโตน ที่ความเข้มข้น 50-2000 ppm ในทิศทางย้อนกลับความเข้มข้นของแก๊ส ภายใต้สภาวะอากาศปราศจากความชื้น ที่อุณหภูมิ 350 องศาเซลเซียส ดังรูป 3.9 (a) พบว่า เกิดการเปลี่ยนแปลงความต้านทานของเซนเซอร์ เมื่อแก๊สอะซิโตนเข้ามาทำปฏิกิริยากับพื้นผิวของเซนเซอร์ที่เป็นสารกึ่งตัวนำชนิดเอ็น และเนื่องจากแก๊สอะซิโตนเป็นแก๊สรีดิวซ์ จึงทำให้เกิดสภาพการนำไฟฟ้ามากขึ้น และส่งผลให้ค่าความต้านทานของเซนเซอร์ลดลง ทั้งนี้เมื่อแก๊สอะซิโตนมีความเข้มข้นมากขึ้น การเปลี่ยนแปลงความต้านทานของเซนเซอร์มีแนวโน้มเพิ่มขึ้นด้วย ดังรูป 3.9 (b) เนื่องจากว่ามีแก๊สอะซิโตนเข้ามาทำปฏิกิริยากับพื้นผิวของเซนเซอร์มากขึ้น ซึ่งค่าการตอบสนองของเซนเซอร์ต่อแก๊สอะซิโตนที่ความเข้มข้น 2000 ppm เท่ากับ 3.72 และใช้เวลาในการตอบสนองที่สั้น ในขณะที่เดียวกันมีค่าการตอบสนองที่ต่ำ ต่อแก๊สอะซิโตนที่ความเข้มข้น 50 ppm เท่ากับ 1.15 และใช้เวลาในการตอบสนองที่มากกว่า นอกจากนี้สามารถบอกถึงขีดจำกัดในการตรวจวัดต่ำสุดที่สามารถตรวจจับแก๊สได้ในหน่วยความเข้มข้นของแก๊สจากสมการกฎกำลังของเซนเซอร์บิสมัททังสเตน พบว่าเซนเซอร์มีขีดจำกัดของความเข้มข้นต่ำสุดประมาณ 14 ppm ผลค่าตอบสนองที่ดีของเซนเซอร์บิสมัททังสเตนต่ออะซิโตน เนื่องจากพื้นที่ผิวที่สูงของอนุภาคนาโนบิสมัททังสเตนจากการสังเคราะห์โดยวิธีเฟลมสเปรย์ไพโรลิซิส ยิ่งกว่านั้นสามารถที่จะเสริมประสิทธิภาพการตรวจจับแก๊สของเซนเซอร์โดยการเจือหรือโหลดด้วยสารเติมแต่งที่เหมาะสม ดังนั้น อนุภาคนาโนบิสมัททังสเตนที่สังเคราะห์โดยวิธีเฟลมสเปรย์ไพโรลิซิส สามารถที่จะนำไปพัฒนา และประยุกต์เป็นตัวรับรู้ในการตรวจจับแก๊ส



รูป 3.9 แสดง (a) ความสัมพันธ์ระหว่างความต้านทานที่เปลี่ยนไปต่อเวลา (b) ความสัมพันธ์ระหว่างค่าการตอบสนองและเวลาในการตอบสนองของเซนเซอร์บิสมัททังสเตต ต่อแก๊สอะซิโตนที่ความเข้มข้น 50-2000 ppm ในทิศทางย้อนกลับความเข้มข้นของแก๊ส ภายใต้สภาวะอากาศปราศจากความชื้น ที่อุณหภูมิ 350 องศาเซลเซียส และแผนภูมิแท่งแสดงค่าการตอบสนองต่อแก๊สอะซิโตนที่ความเข้มข้น 2000 ppm ต่ออุณหภูมิที่ทดสอบ 150-400 องศาเซลเซียส (ซึ่งแทรกอยู่) ในรูป (a)

3.1.2.3 คุณสมบัติการคัดสรรจำเพาะต่อแก๊สสภาวะแวดล้อม

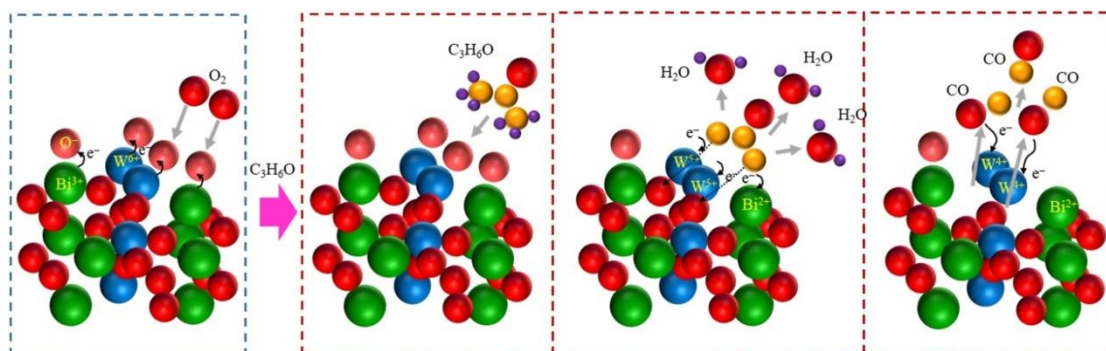
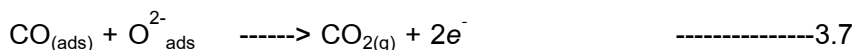
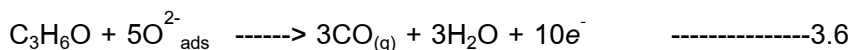
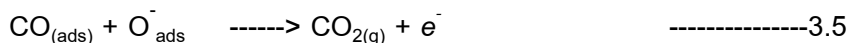
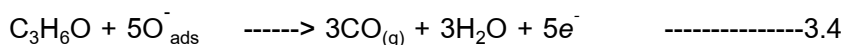
จากผลการวิเคราะห์ความสามารถของเซนเซอร์ในรูปแบบการคัดสรรจำเพาะนั้น แสดงดังรูป 3.10 โดยได้ทำการเปรียบเทียบค่าการตอบสนองของเซนเซอร์บิสมัททังสเตต โดยทำการทดสอบต่อแก๊สสภาวะแวดล้อม จำนวน 11 ชนิด ซึ่งแบ่งออกเป็น 4 กลุ่ม ตามความเข้มข้นที่ทดสอบ ได้แก่ แก๊สเบนซีน ไซลีน เอทานอล อะซิโตน ฟอร์มาลดีไฮด์ โทลูอีน ไฮโดรเจน และมีเทน ที่ความเข้มข้น 2000 ppm แก๊สไนตริกออกไซด์ ที่ความเข้มข้น 1000 ppm แก๊สไฮโดรเจนซัลไฟด์ ที่ความเข้มข้น 10 ppm และไนตรัสออกไซด์ ที่ความเข้มข้น 5 ppm ที่อุณหภูมิทดสอบ 350 องศาเซลเซียส พบว่าค่าการตอบสนองของเซนเซอร์บิสมัททังสเตตต่อแก๊สอะซิโตน เอทานอล ไฮโดรเจนซัลไฟด์ และไฮโดรเจนที่สูง ซึ่งจะเห็นได้ว่าการตอบสนองต่อแก๊สอะซิโตนสูงสุด ที่มีค่าการตอบสนองสูงสุด 3.72 และการเลือกตอบสนองต่อแก๊สอะซิโตนสูงกว่าแก๊สชนิดอื่น ๆ จึงทำให้พบว่าเซนเซอร์บิสมัททังสเตตมีความคัดสรรจำเพาะต่อแก๊สอะซิโตน



รูป 3.10 การคัดสรรจำเพาะของเซนเซอร์บิสมัททั้งสแตต ต่อแก๊สเบนซีน ไซลีน เอทานอล อะซิโตน ฟอร์มาลดีไฮด์ โทลูอิน ไนตริกออกไซด์ ไนตรัสออกไซด์ ไฮโดรเจนซัลไฟด์ ไฮโดรเจน และ มีเทน ภายใต้อุณหภูมิ 350 องศาเซลเซียส

3.1.2.4 กลไกการตอบสนองต่อแก๊ส

การศึกษากลไกการตอบสนองต่อแก๊สอะซิโตน ของเซนเซอร์บิสมัททั้งสแตต สามารถอธิบายได้จากทางกายภาพ และทางเคมี ด้วยโมเดลปฏิกิริยาระดับอะตอม แสดงดังรูป 3.11 ซึ่งบิสมัททั้งสแตตแสดงคุณสมบัติเป็นสารกึ่งตัวนำโลหะออกไซด์ชนิดเอ็น เนื่องจากมีช่องว่างอิเล็กทรอนิกส์ของอะตอมออกซิเจนในโครงสร้างผลึก เมื่อเซนเซอร์บิสมัททั้งสแตตอยู่ในสภาวะอากาศ ออกซิเจนในอากาศจะเกิดอันตรกิริยาบนพื้นผิวของเซนเซอร์บิสมัททั้งสแตต โดยออกซิเจนทำการดึงอิเล็กตรอนจากบิสมัททั้งสแตต และกลายเป็นออกซิเจนไอออนลบ (O_2^- , O^- และ O^{2-}) โดยที่เกิดออกซิเจนไอออนลบชนิด O_2^- , O^- และ O^{2-} เมื่ออุณหภูมิทดสอบต่ำกว่า 100 องศาเซลเซียส อุณหภูมิอยู่ในช่วง 100-300 องศาเซลเซียส และอุณหภูมิสูงกว่า 300 องศาเซลเซียส ตามลำดับ อยู่บนพื้นผิวเซนเซอร์บิสมัททั้งสแตต เป็นผลทำให้ความต้านทานสูงขึ้น เมื่อแก๊สอะซิโตนเข้าสู่ในระบบ ซึ่งแก๊สอะซิโตนเป็นแก๊สรีดิวซ์เข้ามาทำปฏิกิริยากับออกซิเจนไอออนลบ และคืนอิเล็กตรอนกลับไปยังบิสมัททั้งสแตต ดังสมการ (3.4)-(3.7) ทำให้เขตปลอดประจุแคบลง การนำไฟฟ้าสูงขึ้น และความต้านไฟฟ้าลดลง



รูป 3.11 แสดงโมเดลปฏิกิริยาระดับอะตอมของแก๊สอะซิโตนบนพื้นผิวบิสมัททังสเตต

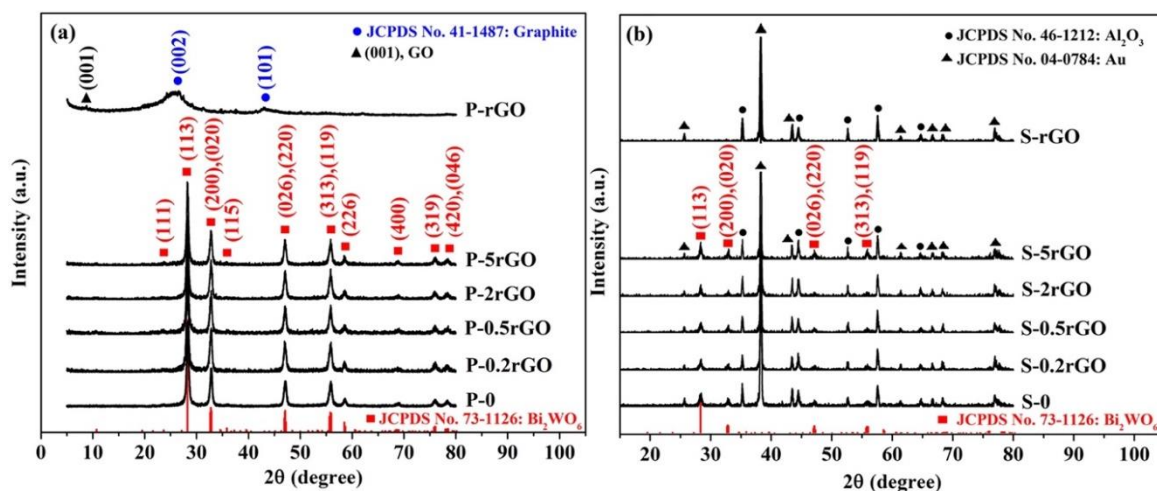
3.2 ผลการวิเคราะห์ของอนุภาคนาโนบิสมัททังสเตตบริสุทธิ์เสริมฟังก์ชัน

3.2.1 ผลการศึกษาสมบัติของอนุภาคนาโนและเซ็นเซอร์ฐานอนุภาคนาโนบิสมัททังสเตตเสริมฟังก์ชันด้วยกราฟีน

3.2.1.1 ผลการวิเคราะห์โดยวิธีการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ของอนุภาคนาโน (XRD)

การวิเคราะห์สารตัวอย่างด้วยการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์นั้น ได้ทำการวิเคราะห์อนุภาคนาโนบิสมัททังสเตต และอนุภาคนาโนบิสมัททังสเตตที่ผสมกราฟีนในปริมาณร้อยละ 0.2 – 5 โดยน้ำหนัก แสดงดังรูป 3.12 (a) พบว่ารูปแบบการเลี้ยวเบนของกราฟีนที่ถูกสังเคราะห์ด้วยวิธีไฮโดรเทอร์มอล แสดงพีคที่มุม 24 องศาที่ระนาบ (002) ซึ่งจะมีความกว้างของพีคมาก และพีคที่มุม 43 องศาที่ระนาบ (101) จะแสดงพีคที่เล็กของกราฟไฟต์ ซึ่งตรงกับฐานข้อมูล JCPDS สอดคล้องกับหมายเลข 41-1487 และเป็นเฟสของรีติวท์ กราฟีนออกไซด์ นอกจากนี้รูปแบบการเลี้ยวเบนของบิสมัททังสเตต และอนุภาคนาโนบิสมัททังสเตตที่ผสมกราฟีนในปริมาณร้อยละ 0.2 – 5 โดยน้ำหนัก พบว่าการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์มีลักษณะพีคที่เด่นชัด มีความเป็นผลึกสูง มีความสอดคล้องกับสารเพอรอฟสไกต์บิสมัททังสเตตในฐานข้อมูล JCPDS ซึ่งสอดคล้องกับหมายเลข 73-1126 ซึ่งเป็นเฟสของสารเพอรอฟสไกต์บิสมัททังสเตต ที่มีโครงสร้างเป็นแบบออโรธอมบิก มากไปกว่านั้นไม่ปรากฏพีคของกราฟีนออกไซด์ เนื่องจากการปริมาณกราฟีนนั้นน้อยเกินไป และความเข้มสูงของบิสมัททังสเตต ดังนั้นการยืนยันปริมาณกราฟีนที่ผสมในบิสมัททังสเตตสามารถวิเคราะห์

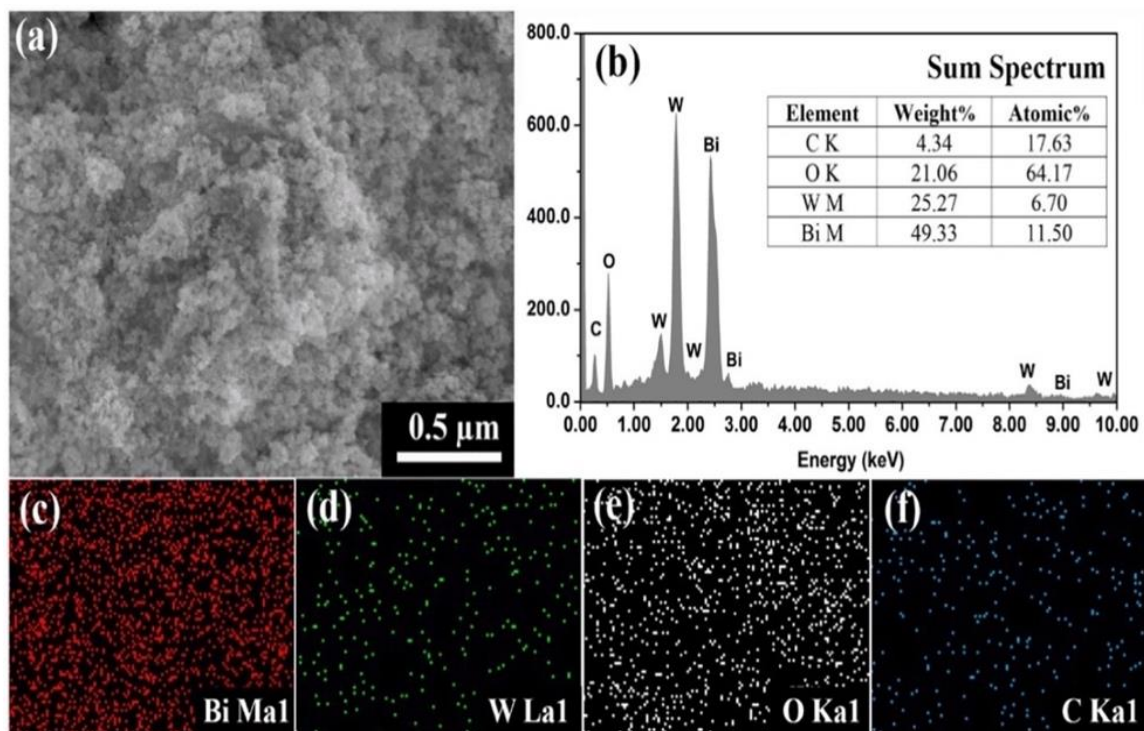
ได้ด้วยวิธีอื่น เช่น กล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด กล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องผ่าน และรามานสเปกโตรสโกปี สำหรับการวิเคราะห์เซนเซอร์บิสมัททั้งสแตต และเซนเซอร์บิสมัททั้งสแตตที่ผสมกราฟีนในปริมาณร้อยละ 0.2 – 5 โดยน้ำหนัก แสดงดังรูป 3.12 (b) พบว่ารูปแบบการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์มีลักษณะพีคที่เด่นชัด มีความเป็นผลึก และรูปแบบการเลี้ยวเบนจะสอดคล้องและเหมือนกับสารตัวอย่างที่เป็นผง และเมื่อนำไปเทียบกับฐานข้อมูล JCPDS ซึ่งสอดคล้องกับหมายเลข 73-1126 เช่นกัน นอกจากนี้ยังปรากฏพีคของซัลเฟตทอะลูมินา ซึ่งสอดคล้องกับฐานข้อมูล JCPDS หมายเลข 04-0784 และพีคของซัลเฟตทอะลูมินาที่สอดคล้องกับฐานข้อมูล JCPDS หมายเลข 46-1212 ตามลำดับ ซึ่งการวิเคราะห์ในส่วนนี้สามารถยืนยันเฟสและโครงสร้างของเซนเซอร์ฟิล์มหนาว่าหลังการขึ้นรูปเป็นเซนเซอร์แล้ว ยังเป็นสารเดิม และไม่มีการเจือปน เมื่อทำการพิจารณารูปแบบการเลี้ยวเบนเซนเซอร์บิสมัททั้งสแตตที่ผสมกราฟีนในปริมาณร้อยละ 0.2 – 5 โดยน้ำหนัก พบว่ามีความสอดคล้องกับตัวอย่างที่เป็นผง พบพีคของบิสมัททั้งสแตตปรากฏตรงกับฐานข้อมูล JCPDS หมายเลข 73-1126 อีกทั้งพบว่าพีคของกราฟีนไม่ปรากฏอย่างเด่นชัดเช่นกัน เนื่องจากมีปริมาณที่น้อยเกินไปที่รูปแบบการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์จะตรวจพบ และยังพบพีคพีคของซัลเฟตทอะลูมินา ซึ่งสอดคล้องกับฐานข้อมูล JCPDS หมายเลข 04-0784 และพีคของซัลเฟตทอะลูมินาที่สอดคล้องกับฐานข้อมูล JCPDS หมายเลข 46-1212 ตามลำดับ



รูป 3.12 แสดงรูปแบบการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ (a) อนุภาคนาโนบิสมัททั้งสแตต และอนุภาคนาโนบิสมัททั้งสแตตผสมกราฟีนที่ปริมาณร้อยละ 0.2 – 5 โดยน้ำหนัก (b) เซนเซอร์ฟิล์มหนาของอนุภาคนาโนบิสมัททั้งสแตต และอนุภาคนาโนบิสมัททั้งสแตตผสมกราฟีนที่ปริมาณร้อยละ 0.2 – 5 โดยน้ำหนัก

3.2.1.2 ผลการวิเคราะห์อนุภาคจากกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด (SEM) ด้วยเทคนิคการกระจายพลังงานของรังสีเอกซ์ แบบสเปกตรัม และแบบจุด

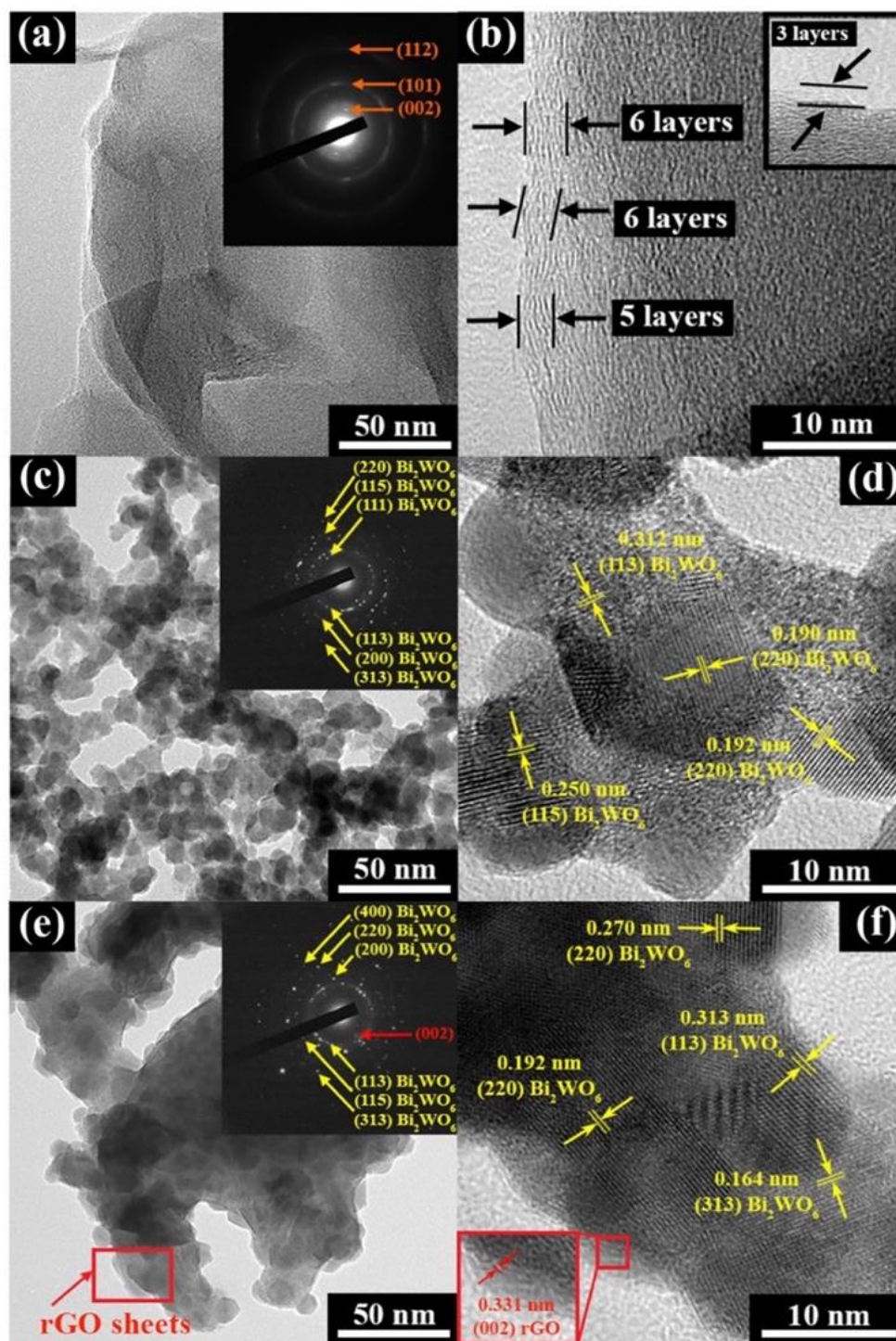
ผลการวิเคราะห์ลักษณะพื้นฐานวิทยา ขนาดอนุภาคนาโน และองค์ประกอบของธาตุ และปริมาณของธาตุที่พบเซนเซอร์ของอนุภาคนาโนบิสเมททังสเตตผสมกราฟีนร้อยละ 2 โดยน้ำหนัก จากกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด และเทคนิคการกระจายพลังงานของรังสีเอกซ์ แบบสเปกตรัม และแบบจุด แสดงดังรูป 3.13 พบว่าอนุภาคมีการเกาะกลุ่มกันแบบหลวม และรูปทรงเหลี่ยมหลายเหลี่ยม ที่มีขนาดอยู่ในช่วงประมาณ 30-50 นาโนเมตร ดังรูป 3.13 (a) อีกทั้งยังสามารถยืนยันองค์ประกอบของธาตุ และปริมาณของธาตุที่พบในบิสเมททังสเตต พบว่าธาตุบิสเมททังสเตน ออกซิเจน และคาร์บอน มีการกระจายตัวสม่ำเสมอ ทั้งนี้การวิเคราะห์แบบสเปกตรัมยืนยันได้ว่าพบธาตุบิสเมททังสเตน ออกซิเจน และคาร์บอน ที่ปริมาณร้อยละ 49.33 25.27 21.06 และ 4.34 โดยน้ำหนัก ตามลำดับ อย่างไรก็ตาม อัตราส่วนของ Bi:W:O ใกล้เคียงกับ 2:1:6 ซึ่งสามารถยืนยันอนุภาคนาโนบิสเมททังสเตต และปริมาณคาร์บอนที่พบสูงกว่าปริมาณกราฟีนที่ผสมเข้าไป อาจเป็นไปได้ว่าคาร์บอนที่เพิ่มมาจากการปนเปื้อนคาร์บอนทั่วไปในสภาพแวดล้อม แสดงดังรูป 3.13 (b) 3.13 (c) 3.13 (d) และ 3.13 (f) ตามลำดับ



รูป 3.13 แสดงภาพการวิเคราะห์การกระจายตัวของรังสีเอกซ์ของอนุภาคนาโนบิสเมททังสเตตที่ผสมกราฟีนร้อยละ 2 โดยน้ำหนัก

3.2.1.3 ผลการวิเคราะห์อนุภาคจากกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องผ่าน (TEM)

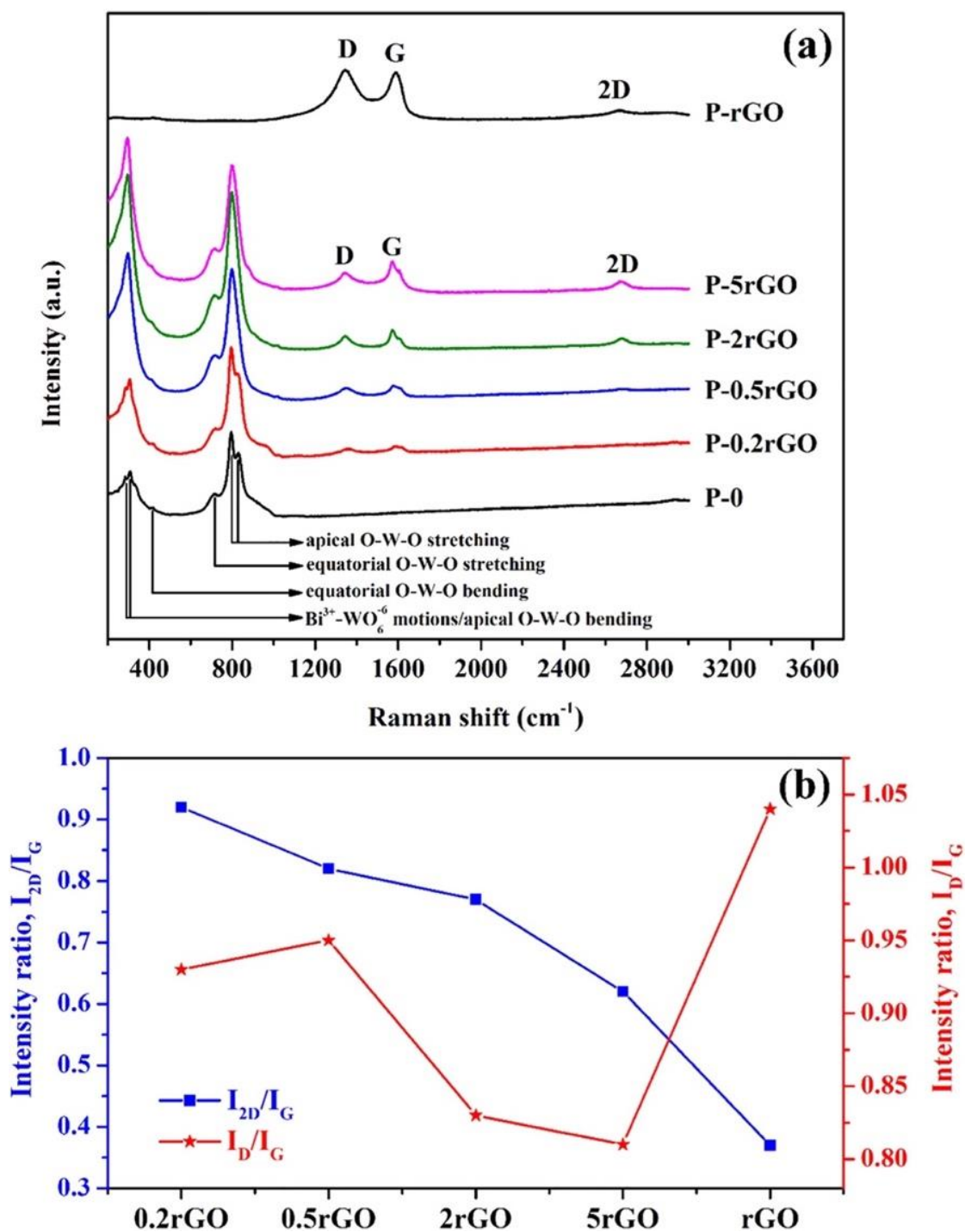
จากการวิเคราะห์หาลักษณะพื้นฐาน และขนาดที่แท้จริงของกราฟีน อนุภาคนาโนบิสมัททังสเตต และอนุภาคบิสมัททังสเตตที่ผสมกราฟีนร้อยละ 2 โดยน้ำหนัก ด้วยภาพถ่ายจากจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องผ่าน โดยภาพถ่ายไบรต์ฟิลด์และรูปแบบการเลี้ยวเบนของอิเล็กตรอนซึ่งแทรกอยู่ในภาพไบรต์ฟิลด์ (bright-field; BF-TEM) ของกราฟีน อนุภาคนาโนบิสมัททังสเตต และอนุภาคบิสมัททังสเตตที่ผสมกราฟีนร้อยละ 2 โดยน้ำหนัก แสดงดังรูป 3.14 (a, c, e) และภาพถ่ายความละเอียดสูง (high-resolution; HR-TEM) ของกราฟีน อนุภาคนาโนบิสมัททังสเตต และอนุภาคบิสมัททังสเตตที่ผสมกราฟีนร้อยละ 2 โดยน้ำหนัก แสดงดังรูป 3.14 (b, d, f) ตามลำดับ จากรูป 3.14 (a, b) พบว่าจากภาพถ่ายไบรต์ฟิลด์ของกราฟีน จะมีลักษณะแผ่นเรียบโค้งงอหลายแผ่นซ้อนทับกันอยู่ และยืนยันให้เห็นว่ากราฟีนมีลักษณะเป็นแผ่นซ้อนกันหลายชั้นประมาณ 3-6 แผ่น จากรูปที่แทรกอยู่ในภาพถ่ายไบรต์ฟิลด์ จากรูป 3.14 (a) พบรูปแบบการเลี้ยวเบนของอิเล็กตรอนประกอบไปด้วยระนาบ (002) (101) และ (112) ซึ่งสอดคล้องกับระนาบของกราฟไฟต์ที่มีโครงสร้างแบบเอกซกโกนอล นอกจากนี้พบว่าอนุภาคนาโนบิสมัททังสเตต มีลักษณะเป็นรูปทรงกลมและทรงหลายเหลี่ยม ซึ่งขนาดอยู่ในช่วง 5-15 นาโนเมตร ดังรูป 3.14 (c) มากไปกว่านั้นจากภาพถ่ายความละเอียดสูง ดังรูป 3.14 (d) ระยะห่างระหว่างระนาบที่วัดได้ประมาณ 0.190–0.312 นาโนเมตร สอดคล้องกับระนาบ (111) (113) (200) (115) และ (220) ของอนุภาคนาโนบิสมัททังสเตต โครงสร้างแบบออโรมบิก แสดงดังรูปที่แทรกอยู่ในภาพถ่ายไบรต์ฟิลด์ รูป 3.14 (c) นอกจากนี้ภาพถ่ายจากจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องผ่าน โดยภาพถ่ายไบรต์ฟิลด์และรูปแบบการเลี้ยวเบนของอิเล็กตรอนซึ่งแทรกอยู่ในภาพไบรต์ฟิลด์ และภาพถ่ายความละเอียดสูงของอนุภาคบิสมัททังสเตตที่ผสมกราฟีนร้อยละ 2 โดยน้ำหนัก แสดงดังรูป 3.14 (e) จะพบว่าประกอบไปด้วยระนาบ (113) (115) (200) (220) (313) และ (400) ของอนุภาคนาโนบิสมัททังสเตตโครงสร้างแบบออโรมบิก และเฟสของกราฟีนมีระนาบ (002) จากภาพถ่ายความละเอียดสูง ดังรูป 3.14 (f) พบว่าอนุภาคมีการกระจายทั่วแผ่น และมีการเกาะตัวกันเป็นสารประกอบนาโนที่ประกอบไปด้วยกราฟีนกับบิสมัททังสเตต



รูป 3.14 แสดงภาพถ่ายจากกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องผ่านชนิดไบร์ทฟิลด์ รวมถึงรูปแบบการเลี้ยวเบนของอิเล็กตรอน (ซึ่งแทรกอยู่) และภาพถ่ายจากกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องผ่านที่ความละเอียดสูง ของ (a)-(b) ผงกราฟีนออกไซด์ (c)-(d) อนุภาคบิสมัททั้งสแตต และ (e)-(f) อนุภาคบิสมัททั้งสแตตที่ผสมกราฟีนร้อยละ 2 โดยน้ำหนัก

3.2.1.4 ผลการวิเคราะห์ด้วยเทคนิครามานสเปกโทรสโกปี

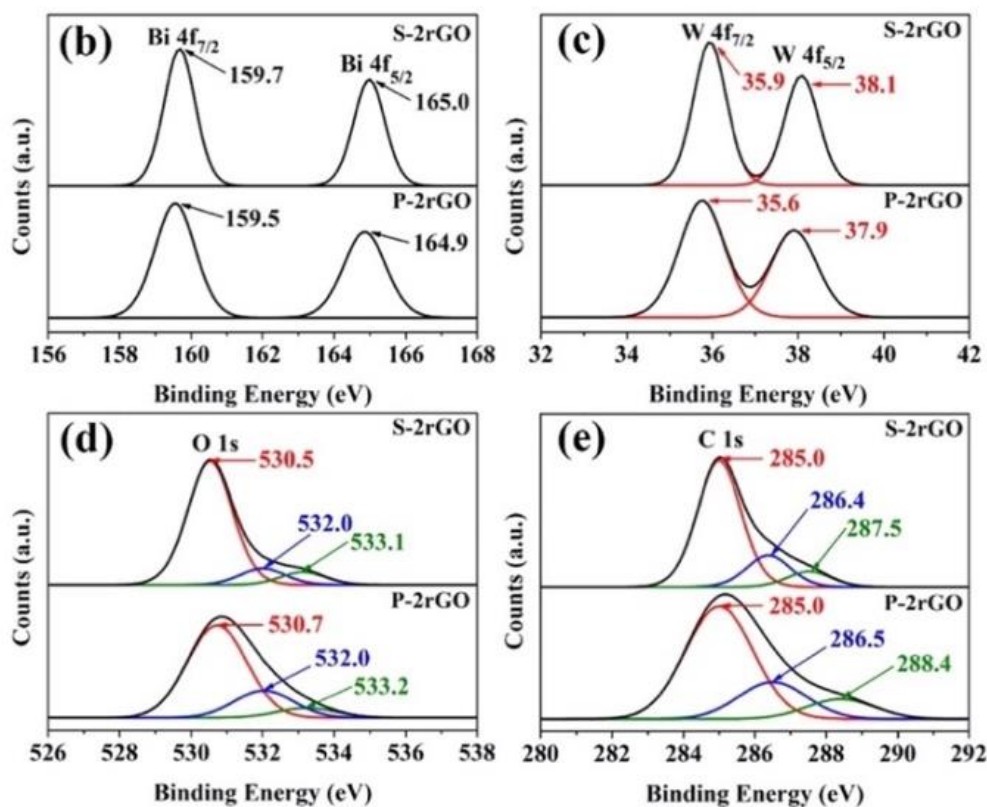
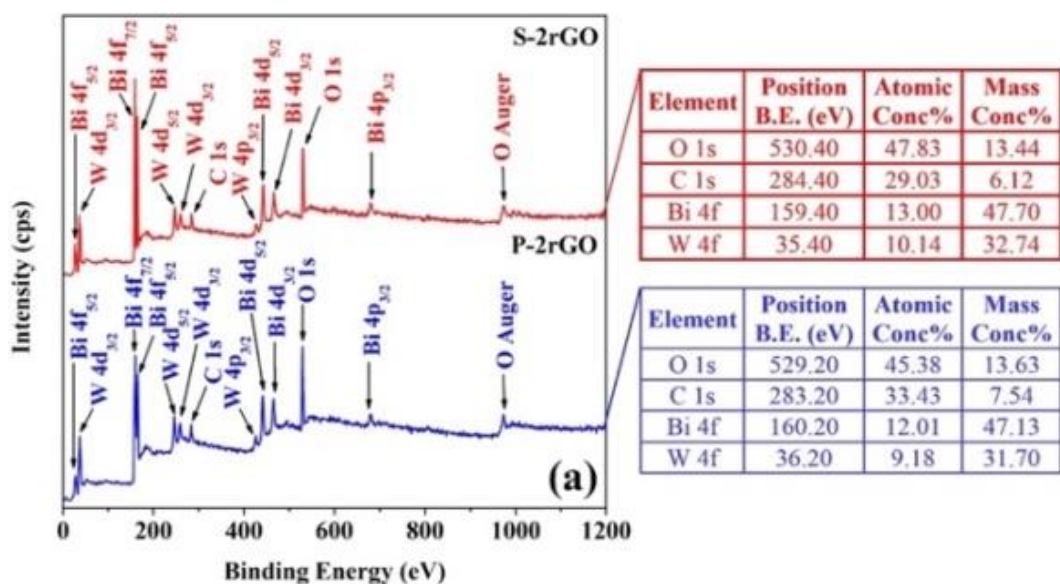
จากผลการวิเคราะห์ด้วยเทคนิครามานสเปกโทรสโกปีของอนุภาคนาโนบิสมัททังสเตต และอนุภาคบิสมัททังสเตตที่ผสมกราฟีนร้อยละ 0.2-5 โดยน้ำหนัก หลังการอบอ่อนเพื่อไล่สารยึดเหนี่ยว แสดงดังรูป 3.15 พบว่าอนุภาคนาโนบิสมัททังสเตตได้แสดงพีคของรามานประมาณ 285 cm^{-1} 413 cm^{-1} และ 302 cm^{-1} จะสอดคล้องกับโหมดการงอ O-W-O ในโหมดการสั่นของ Bi^{3+} กับ WO_6^{6-} ในขณะที่คิของรามานที่ตำแหน่งประมาณ 720 cm^{-1} จะสอดคล้องกับโหมดการยืดแบบอสมมาตรของ O-W-O ของออกซิเจนอะตอมภายในชั้นโครงสร้างของบิสมัททังสเตต อีกทั้งพบพีคของรามานประมาณ 792 cm^{-1} และ 822 cm^{-1} ซึ่งสอดคล้องกับโหมดการยืดที่ไม่สมมาตรและสมมาตรของ O-W-O ตามลำดับ สำหรับการโหลดกราฟีนที่ร้อยละ 0.2-5 โดยน้ำหนัก พบพีคของรามานที่ตำแหน่งประมาณ 1358 cm^{-1} (D band) 1591 cm^{-1} (G band) 1620 cm^{-1} (D' band) และ 2670 cm^{-1} (2D band) ซึ่งความเข้มจะเพิ่มขึ้นตามปริมาณการโหลดการกราฟีนที่เพิ่มขึ้น โดยที่ D band และ G band เกิดจากการสั่นของคาร์บอนไฮบริด แบบ sp^3 และ sp^2 ของความไม่เป็นระเบียบ (defect) และการสั่นของโครงสร้างกราฟีน ตามลำดับ สำหรับ D' band และ 2D band เกิดจากการสั่นแบบ double resonance ของโครงสร้างที่ไม่เป็นระเบียบและโครงสร้างกราฟีน เป็นที่น่าสนใจที่ไม่พบ D' band ในผงกราฟีน แต่จะพบมากขึ้นเมื่อทำการโหลดปริมาณกราฟีนเพิ่มขึ้นในบิสมัททังสเตต อาจเป็นไปได้ว่าเกิดพันธะเคมีระหว่างบิสมัททังสเตต และกราฟีน จากความสัมพันธ์อัตราส่วนของ I_{2D}/I_G และ I_D/I_G ของอนุภาคผงนาโนบิสมัททังสเตต (Bi_2WO_6) ที่ผสมกราฟีนร้อยละ 0-5 โดยน้ำหนัก และกราฟีน แสดงดังรูป 3.15 (b) สามารถระบุจำนวนของชั้นกราฟีน และระดับข้อบกพร่องได้ ตามลำดับ พบว่าอัตราความเข้ม $2D/G$ (I_{2D}/I_G) มีค่าลดลง แสดงถึงจำนวนของชั้นกราฟีนเฉลี่ยสูงขึ้นตามปริมาณการโหลดที่เพิ่มขึ้น สามารถอธิบายได้ว่าการรวมและบรรจุใหม่ของชั้นกราฟีนเมื่อเพิ่มปริมาณการโหลด สำหรับ อัตราความเข้ม D/G (I_D/I_G) พบว่ามีการลดลงเมื่อเพิ่มปริมาณการโหลดกราฟีนจากร้อยละ 0.2-5 โดยน้ำหนัก อย่างไรก็ตาม จะเห็นได้ว่าค่า I_D/I_G มีค่าน้อยกว่าผงกราฟีน ซึ่งค่า I_D/I_G ระบุระดับข้อบกพร่อง และการโหลดปริมาณกราฟีนในบิสมัททังสเตตอาจลดตำแหน่งที่ว่างและระดับข้อบกพร่องลดลง เมื่อเกิดพันธะเคมีระหว่างบิสมัททังสเตตกับกราฟีน



รูป 3.15 แสดงสเปกตรัมที่ได้จากการวิเคราะห์ด้วยเทคนิครามานสเปกโทรสโกปี (a) และ (b) อัตราส่วน I_{2D}/I_G และ I_D/I_G ของอนุภาคผงนาโนบิสมัททังสเตต (Bi_2WO_6) ที่ผสมกราฟีนร้อยละ 0-5 โดยน้ำหนัก และกราฟีน

3.2.1.5 ผลการวิเคราะห์ลักษณะเฉพาะของอนุภาคนาโนบิสมัททั้งสเตรต และบิสมัททั้งสเตรตที่เสริมฟังก์ชันด้วยกราฟีน ด้วยเทคนิคสเปกโทรสโกปีของอนุภาคอิเล็กตรอนที่ถูกปลดปล่อยด้วยรังสีเอกซ์

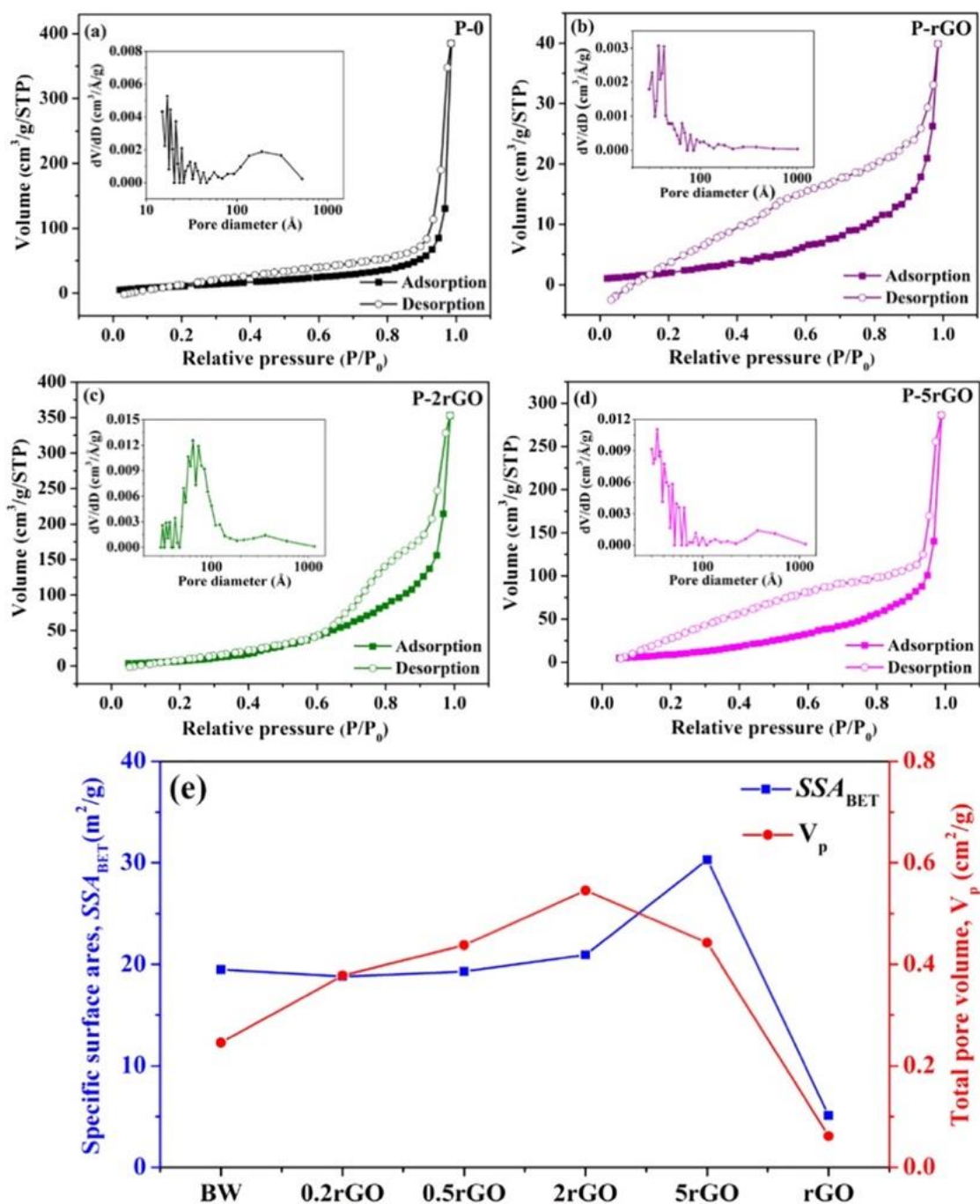
การวิเคราะห์องค์ประกอบทางเคมี และระบุสถานะออกซิเดชันของธาตุที่มีอยู่ในอนุภาคผงนาโนและเซนเซอร์บิสมัททั้งสเตรตผสมกราฟีนร้อยละ 2 โดยน้ำหนัก ด้วยเทคนิคสเปกโทรสโกปีของอนุภาคอิเล็กตรอนที่ถูกปลดปล่อยด้วยรังสีเอกซ์ แสดงดังรูป 3.16 ซึ่งเป็นการวิเคราะห์แบบกำลังขยายสูง (high-resolution) ซึ่งประกอบไปด้วยเส้นสเปกตรัมของธาตุบิสมัท (Bi 4f) ทั้งสเตรต (W 4f) และออกซิเจน (O 1s) ของอนุภาคผงนาโนและเซนเซอร์บิสมัททั้งสเตรต ดังรูป 3.16 (a) อย่างไรก็ตามปริมาณคาร์บอนของอนุภาคผงนาโนและเซนเซอร์บิสมัททั้งสเตรตผสมกราฟีนร้อยละ 2 โดยน้ำหนัก สูงกว่าปริมาณที่ผสม อาจเป็นเพราะว่าเกิดการปนเปื้อนสารอินทรีย์ ซึ่งจากการวิเคราะห์องค์ประกอบทางเคมีของอนุภาคผงนาโนบิสมัททั้งสเตรตผสมกราฟีนร้อยละ 2 โดยน้ำหนัก ดังรูป 3.16 (b) พบว่าเกิดพีค Bi_{4f_{7/2}} และ Bi_{4f_{5/2}} ของ Bi 4f ของอนุภาคผงนาโนซึ่งมีพลังงานยึดเหนี่ยวเท่ากับ 159.5 และ 164.9 อิเล็กตรอนโวลต์ ซึ่งพบพีคตำแหน่งเหมือนกันของเซนเซอร์ ซึ่งมีพลังงานยึดเหนี่ยวเท่ากับ 159.7 และ 165.0 อิเล็กตรอนโวลต์ ตามลำดับ เมื่อทำการวิเคราะห์สามารถระบุสถานะออกซิเดชันของบิสมัทเป็น Bi³⁺ นอกจากนี้อนุภาคผงนาโนและเซนเซอร์ ดังรูป 3.16 (c) ยังเกิดพีค W_{4f_{7/2}} และ W_{4f_{5/2}} ของ W 4f ซึ่งมีพลังงานยึดเหนี่ยวเท่ากับ 35.6 และ 37.9 อิเล็กตรอนโวลต์ ตามลำดับ ของอนุภาคผงนาโน ในขณะที่เซนเซอร์ มีพลังงานยึดเหนี่ยวเท่ากับ 35.9 และ 38.1 อิเล็กตรอนโวลต์ ตามลำดับ และสามารถระบุสถานะออกซิเดชันของทังสเตนเป็น W⁶⁺ สำหรับพีคของออกซิเจน (O 1s) ของอนุภาคผงนาโนและเซนเซอร์ ดังรูป 3.16 (d) พบพีคสามพีคที่มีค่าพลังงานยึดเหนี่ยว 530.7 532.0 และ 533.2 อิเล็กตรอนโวลต์ ของอนุภาคผงนาโน ในขณะที่เซนเซอร์ มีค่าพลังงานยึดเหนี่ยว 530.5 532.0 และ 533.1 อิเล็กตรอนโวลต์ ตามลำดับ โดยที่ค่าพลังงานยึดเหนี่ยวต่ำในช่วง 530.5–530.7 อิเล็กตรอนโวลต์ เป็นออกซิเจนที่อยู่บริเวณช่องว่างและพื้นผิวของบิสมัททั้งสเตรต ค่าพลังงานยึดเหนี่ยวในช่วง 532.0 และ 533.1–533.2 อิเล็กตรอนโวลต์ เป็นออกซิเจนที่ถูกดูดซับบริเวณผิวของบิสมัททั้งสเตรตและออกซิเจนของกลุ่มไฮดรอกไซด์ที่เกิดจากความชื้น ตามลำดับ และสำหรับพีคของคาร์บอน (C 1s) ของอนุภาคผงนาโนและเซนเซอร์ ดังรูป 3.16 (e) พบพีคสามพีคที่มีค่าพลังงานยึดเหนี่ยว 285.0 286.5 และ 288.4 อิเล็กตรอนโวลต์ ของอนุภาคผงนาโน ในขณะที่เซนเซอร์ มีค่าพลังงานยึดเหนี่ยว 285.0 286.4 และ 288.5 อิเล็กตรอนโวลต์ ตามลำดับ ซึ่งพีคที่มีค่าพลังงานยึดเหนี่ยว 285.0 อิเล็กตรอนโวลต์ จะเป็นคาร์บอนแบบ sp²ไฮบริดเซชันของกราฟีน พีคที่มีค่าพลังงานยึดเหนี่ยวประมาณ 286.5 อิเล็กตรอนโวลต์ และช่วง 287.5–288.4 อิเล็กตรอนโวลต์ เป็นคาร์บอนจากกลุ่มคาร์บอซิลิก และกลุ่มคาร์บอนิลของรีดิวซ์กราฟีนออกไซด์



รูป 3.16 แสดงผลการวิเคราะห์ห่อนุภาคผงนาโน (P-2rGO) และเซนเซอร์ (S-2rGO) บิสมัททั้งสองเตดผสมกราฟีนร้อยละ 2 โดยน้ำหนัก (a) ด้วยเทคนิคสเปกโทรสโกปีของอนุภาคอิเล็กตรอนที่ถูกปลดปล่อยด้วยรังสีเอกซ์ (b) บิสมัท (c) ทังสเตน (d) ออกซิเจน และ (e) คาร์บอน

3.2.1.6 ผลการวิเคราะห์พื้นที่ผิวจำเพาะ และรูพรุนของอนุภาคนาโน (BET)

การวิเคราะห์ค่าพื้นที่ผิวจำเพาะ ขนาดเส้นผ่านศูนย์กลาง รวมถึงปริมาตรรูพรุนทั้งหมดของอนุภาค โดยวิเคราะห์จากการดูดซับและการคายตัวของโมเลกุลแก๊สไนโตรเจนบนพื้นผิวอนุภาคนาโนบิสมีททั้งสแตต ผงกราฟีน อนุภาคนาโนบิสมีททั้งสแตตที่ผสมกราฟีนร้อยละ 2 โดยน้ำหนัก และอนุภาคนาโนบิสมีททั้งสแตตที่ผสมกราฟีนร้อยละ 5 โดยน้ำหนัก แสดงดังรูป 3.17 จากกราฟแสดงการกระจายขนาดรูพรุนของอนุภาคด้วยทฤษฎี BJH ดังรูปที่แทรกอยู่ในรูป 3.17 (a) ของอนุภาคนาโนบิสมีททั้งสแตต ซึ่งมีความสอดคล้องกับกราฟไอโซเทอมการดูดซับของ IUPAC แบบที่ 3 และการกระจายขนาดรูพรุนของอนุภาคด้วยทฤษฎี BJH ได้แสดงพีคที่มีความเข้มข้นสูงในช่วงประมาณ 20 ถึง 50 อังสตรอม แสดงตัวดูดซับส่วนใหญ่เป็นปริมาตรรูพรุนขนาดกลาง นอกจากนี้กราฟแสดงการกระจายขนาดรูพรุนของอนุภาคด้วยทฤษฎี BJH ดังรูปที่แทรกอยู่ในรูป 3.17 (b) ของผงกราฟีน มีความสอดคล้องกับกราฟไอโซเทอมการดูดซับของ IUPAC แบบที่ 3 การกระจายขนาดรูพรุนของอนุภาคด้วยทฤษฎี BJH ได้แสดงพีคในช่วงประมาณ 40 ถึง 60 อังสตรอม ซึ่งเป็นตัวดูดซับปริมาตรรูพรุนขนาดกลาง และรูปที่แทรกในรูป 3.17 (c) จากการที่บิสมีททั้งสแตตผสมกราฟีนร้อยละ 2 โดยน้ำหนัก มีความสอดคล้องกับกราฟไอโซเทอมการดูดซับของ IUPAC แบบที่ 3 ที่รวมกันของฮิสเทอรีซิสแบบ H3 และ H4 ซึ่งบ่งบอกการกระจายตัวของรีดิวซ์กราฟีนออกไซด์บนกระบวนการดูดซับแก๊ส สอดคล้องกับการกระจายขนาดรูพรุนของอนุภาคด้วยทฤษฎี BJH ที่แสดงขนาดอยู่ในช่วง 30 ถึง 100 อังสตรอม และพีครองประมาณ 400 อังสตรอม แสดงถึงการเกาะตัวกันระหว่างกราฟีนและอนุภาคนาโน เมื่อทำการผสมกราฟีนที่ร้อยละ 5 โดยน้ำหนัก 3.17 (d) มีความสอดคล้องกับกราฟไอโซเทอมการดูดซับของ IUPAC แบบที่ 3 ที่รวมกันของฮิสเทอรีซิสแบบ H4 และมีขนาดปริมาตรรูพรุนแคบลงเหมือนกันกับกราฟีน และจากการวิเคราะห์ด้วยเทคนิคบีอีทีพบว่าพื้นที่ผิวจำเพาะและปริมาตรรูพรุนทั้งหมดของอนุภาคบิสมีททั้งสแตต และอนุภาคบิสมีททั้งสแตตผสมกราฟีนร้อยละ 0.2-5 โดยน้ำหนัก แสดงดังรูป 3.17 (e) พบว่าแนวโน้มค่าพื้นที่ผิวจำเพาะและปริมาตรรูพรุนทั้งหมดของอนุภาคบิสมีททั้งสแตตเพิ่มขึ้น เมื่อเพิ่มปริมาณของรีดิวซ์กราฟีนออกไซด์ อย่างไรก็ตามการเพิ่มขึ้นของค่าพื้นที่ผิวจำเพาะ และ ปริมาตรรูพรุนทั้งหมดเพิ่มขึ้นอย่างไม่มีนัยสำคัญ ซึ่งอาจเป็นจากการเกาะรวมกันของกราฟไฟต์

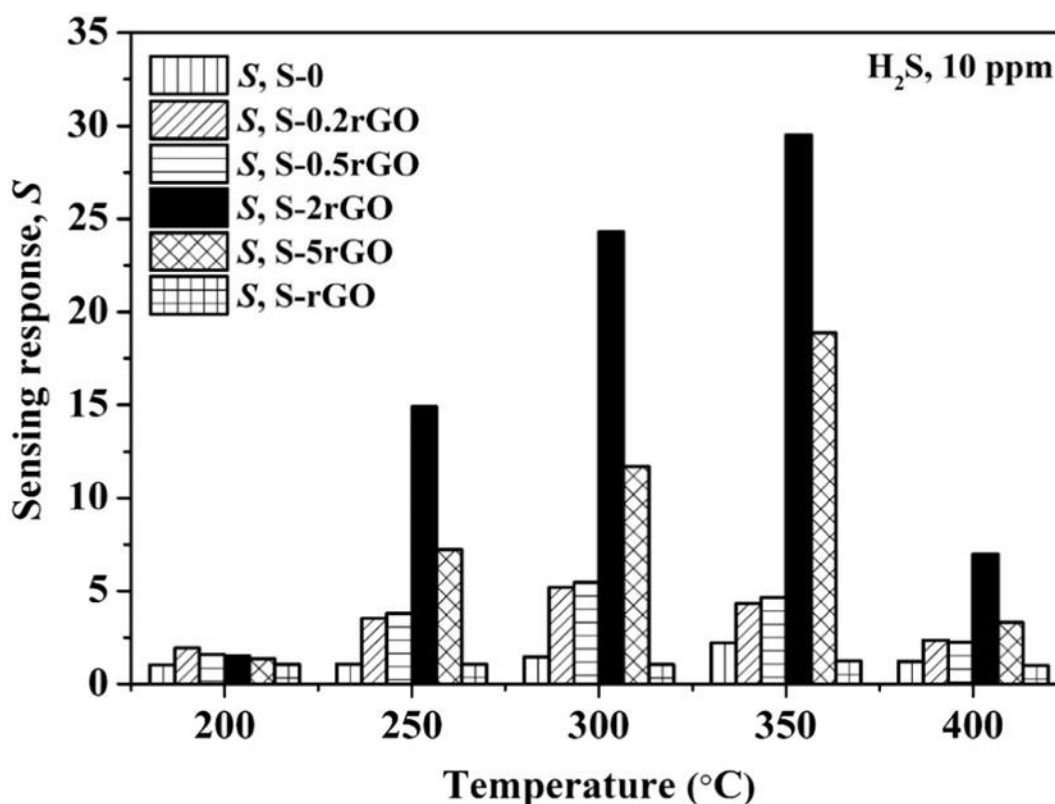


รูป 3.17 แสดงกราฟความสัมพันธ์ระหว่างความสัมพันธ์ระหว่างความดันสัมพัทธ์ (P/P_0) และ ปริมาตรของแก๊สไนโตรเจนที่ถูกดูดซับและการคายตัว และกราฟแสดงการกระจายตัวของขนาดอนุภาคของอนุภาคนาโน (แทรกอยู่) ของ (a) บิสมัททังสเตต (b) กราฟีนออกไซด์ (c) บิสมัททังสเตตผสมกราฟีนร้อยละ 2 โดยน้ำหนัก (d) บิสมัททังสเตตผสมกราฟีนร้อยละ 5 โดยน้ำหนัก และ (e) แสดงค่าพื้นที่ผิวจำเพาะและปริมาตรรูพรุนทั้งหมด

3.2.2 คุณสมบัติการตอบสนองแก๊ส

3.2.2.1 ผลการวิเคราะห์รูปแบบอุณหภูมิในการตอบสนอง

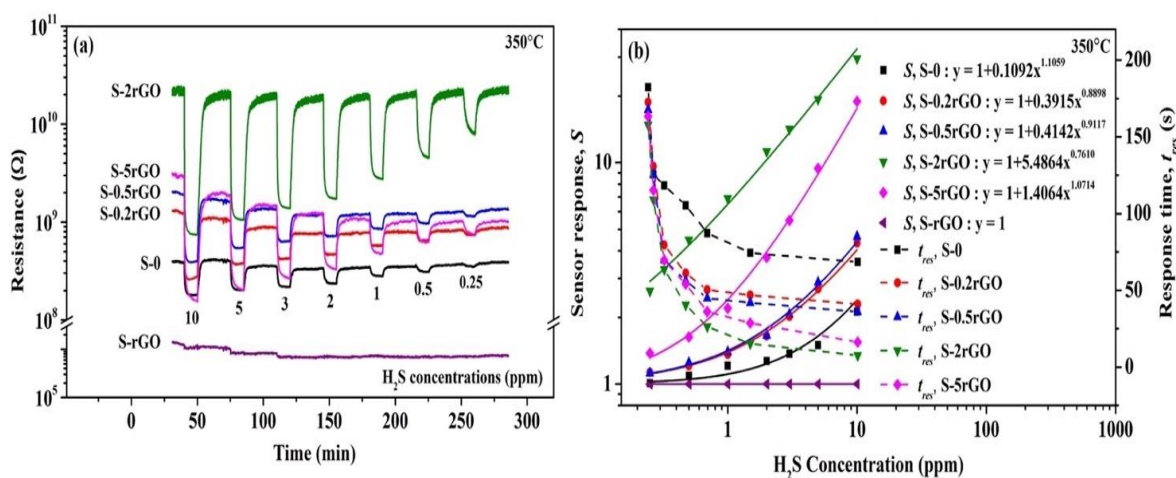
จากผลการวิเคราะห์หาอุณหภูมิที่เหมาะสมในการทำงานของเซนเซอร์ โดยทำการทดสอบการตอบสนองที่อุณหภูมิทั้งหมด 5 ค่า ได้แก่ 200, 250, 300, 350 และ 400 องศาเซลเซียส ของเซนเซอร์อนุภาคนาโนบิสมัททั้งสเทต และอนุภาคนาโนบิสมัททั้งสเทตที่ผสมกราฟีนร้อยละ 0.2-5 โดยน้ำหนัก ต่อแก๊สไฮโดรเจนซัลไฟด์ ที่ความเข้มข้น 10 ppm แสดงดังรูป 3.18 พบว่า เซนเซอร์ของอนุภาคนาโนบิสมัททั้งสเทต และอนุภาคนาโนบิสมัททั้งสเทตที่ผสมกราฟีนร้อยละ 0.2-5 โดยน้ำหนัก ต่อแก๊สไฮโดรเจนซัลไฟด์ มีค่าการตอบสนองที่มีแนวโน้มเพิ่มสูงขึ้น เมื่ออุณหภูมิการทดสอบเพิ่มขึ้นจาก 200–350 องศาเซลเซียส และที่อุณหภูมิ 400 องศาเซลเซียส ค่าการตอบสนองมีแนวโน้มลดลง ซึ่งแสดงให้เห็นว่า อุณหภูมิที่เหมาะสมที่สุดในการทดสอบ 350 องศาเซลเซียส อีกทั้งพบว่าเซนเซอร์ที่ตอบสนองได้ดีที่สุดคือ เซนเซอร์อนุภาคนาโนบิสมัททั้งสเทตที่ผสมกราฟีนร้อยละ 2 โดยน้ำหนัก



รูป 3.18 แสดงค่าการตอบสนองของเซนเซอร์อนุภาคนาโนบิสมัททั้งสเทต และอนุภาคนาโนบิสมัททั้งสเทตที่ผสมกราฟีนร้อยละ 0.2-5 โดยน้ำหนัก ต่อแก๊สไฮโดรเจนซัลไฟด์ที่ความเข้มข้น 10 ppm ที่อุณหภูมิในช่วง 200-400 องศาเซลเซียส

3.2.2.2 ผลการวิเคราะห์การตอบสนองต่อแก๊สไฮโดรเจนซัลไฟด์

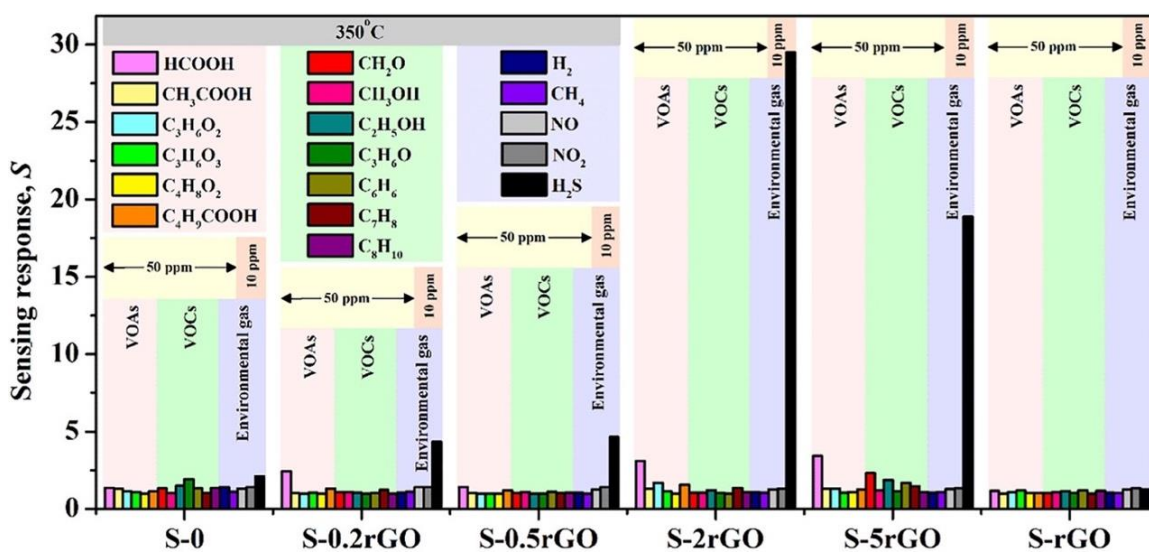
การตอบสนองของเซนเซอร์บิสมัททังสเตต และบิสมัททังสเตตที่ผสมกราฟีนร้อยละ 0.2-5 โดยน้ำหนัก ต่อแก๊สไฮโดรเจนซัลไฟด์ ที่ความเข้มข้น 0.25-10 ppm ในทิศทางย้อนกลับความเข้มข้นของแก๊ส ภายใต้สภาวะอากาศปราศจากความชื้น ภายใต้อุณหภูมิ 350 องศาเซลเซียส ซึ่งเป็นอุณหภูมิที่เหมาะสมต่อการตอบสนองกับแก๊สไฮโดรเจนซัลไฟด์ แสดงดังรูป 3.19 (a) พบว่าเกิดการเปลี่ยนแปลงความต้านทานของเซนเซอร์ เมื่อแก๊สไฮโดรเจนซัลไฟด์เข้ามาทำปฏิกิริยากับพื้นผิวของเซนเซอร์ที่เป็นสารกึ่งตัวนำชนิดเอ็น และเนื่องจากแก๊สไฮโดรเจนซัลไฟด์เป็นแก๊สรีดิวซ์ จึงทำให้เกิดสภาพการนำไฟฟ้ามากขึ้น และส่งผลให้ค่าความต้านทานของเซนเซอร์ลดลง ทั้งนี้เมื่อแก๊สไฮโดรเจนซัลไฟด์มีความเข้มข้นมากขึ้น การเปลี่ยนแปลงความต้านทานของเซนเซอร์มีแนวโน้มเพิ่มขึ้นด้วย เนื่องจากว่ามีแก๊สอะซิโตนเข้ามาทำปฏิกิริยากับพื้นผิวของเซนเซอร์มากขึ้น จากรูป 3.19 (b) ที่แสดงค่าการตอบสนอง และเวลาในการตอบสนองของเซนเซอร์ต่อแก๊สไฮโดรเจนซัลไฟด์ ที่ความเข้มข้น 0.25-10 ppm พบว่าเซนเซอร์บิสมัททังสเตตที่ผสมกราฟีนร้อยละ 2 โดยน้ำหนัก การค่าตอบสนองต่อแก๊สไฮโดรเจนซัลไฟด์ที่ความเข้มข้น 10 ppm สูงสุด ประมาณ 29.5 โดยที่ใช้เวลาในการตอบสนองสั้นเพียงประมาณ 7 วินาที ในขณะที่เซนเซอร์บิสมัททังสเตตมีค่าการตอบสนองต่อแก๊สไฮโดรเจนซัลไฟด์ที่ความเข้มข้น 10 ppm ประมาณ 2.1 และใช้เวลาในการตอบสนองถึง 68 วินาที ดังนั้นการผสมกราฟีนในบิสมัททังสเตตสามารถเสริมประสิทธิภาพการตรวจจับแก๊สไฮโดรเจนซัลไฟด์ ที่อุณหภูมิทดสอบ 350 องศาเซลเซียส



รูป 3.19 แสดง (a) ความสัมพันธ์ระหว่างความต้านทานที่เปลี่ยนไปต่อเวลา (b) ความสัมพันธ์ระหว่างค่าการตอบสนองและเวลาในการตอบสนองของเซนเซอร์บิสมัททังสเตต และบิสมัททังสเตตที่ผสมกราฟีนร้อยละ 0.2-5 โดยน้ำหนัก ต่อแก๊สไฮโดรเจนซัลไฟด์ ที่ความเข้มข้น 0.25-10 ppm ในทิศทางย้อนกลับความเข้มข้นของแก๊ส ภายใต้สภาวะอากาศปราศจากความชื้น ที่อุณหภูมิ 350 องศาเซลเซียส

3.2.2.3 คุณสมบัติการคัดสรรจำเพาะต่อแก๊สภาวะแวดล้อม

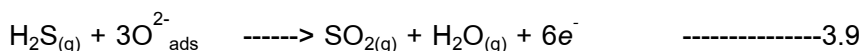
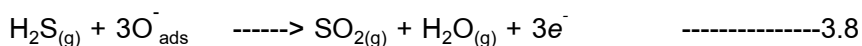
จากผลการวิเคราะห์ความสามารถของเซนเซอร์ในรูปแบบการคัดสรรจำเพาะนั้น แสดงดังรูป 3.20 โดยได้ทำการเปรียบเทียบค่าการตอบสนองของเซนเซอร์บิสมัททังสเตน และบิสมัททังสเตนที่ผสมกราฟีนร้อยละ 0.2-5 โดยน้ำหนัก โดยทำการทดสอบต่อแก๊ส 3 กลุ่ม ประกอบไปด้วย กลุ่มแก๊สกรดอินทรีย์ระเหยง่าย ได้แก่ กรดโพรพิโนอิก กรดแล็กติก กรดบิวทิริก กรดอะซิติก กรดเพนทาโนอิก และกรดฟอร์มิก กลุ่มแก๊สสารประกอบอินทรีย์ระเหยง่าย ได้แก่ โทลูอีน ฟอร์มาลดีไฮด์ ไซลีน เบนซีน อะซิโตน เมทานอล และเอทานอล และกลุ่มแก๊สในสภาวะแวดล้อม ได้แก่ ไฮโดรเจน มีเทน ไนตริกออกไซด์ ไนตรัสออกไซด์ และไฮโดรเจนซัลไฟด์ ที่อุณหภูมิทดสอบ 350 องศาเซลเซียส พบว่าค่าการตอบสนองของเซนเซอร์บิสมัททังสเตนและบิสมัททังสเตนที่ผสมกราฟีนร้อยละ 0.2-5 โดยน้ำหนัก ที่สูงต่อแก๊สไฮโดรเจนซัลไฟด์ ที่ความเข้มข้น 10 ppm และเซนเซอร์บิสมัททังสเตนที่ผสมกราฟีนร้อยละ 2 โดยน้ำหนัก มีค่าการตอบสนองต่อแก๊สสูงสุดประมาณ 29.5 ซึ่งค่าการตอบสนองสูงกว่าแก๊สชนิดอื่น ๆ และมีความคัดสรรจำเพาะต่อแก๊สไฮโดรเจนซัลไฟด์



รูป 3.20 การคัดสรรจำเพาะของเซนเซอร์บิสมัททังสเตน และบิสมัททังสเตนที่ผสมกราฟีนร้อยละ 0.2-5 โดยน้ำหนัก ต่อแก๊สกลุ่มกรดอินทรีย์ระเหยง่าย กลุ่มสารประกอบอินทรีย์ระเหยง่าย และกลุ่มแก๊สในสภาวะแวดล้อม ภายใต้อุณหภูมิ 350 องศาเซลเซียส

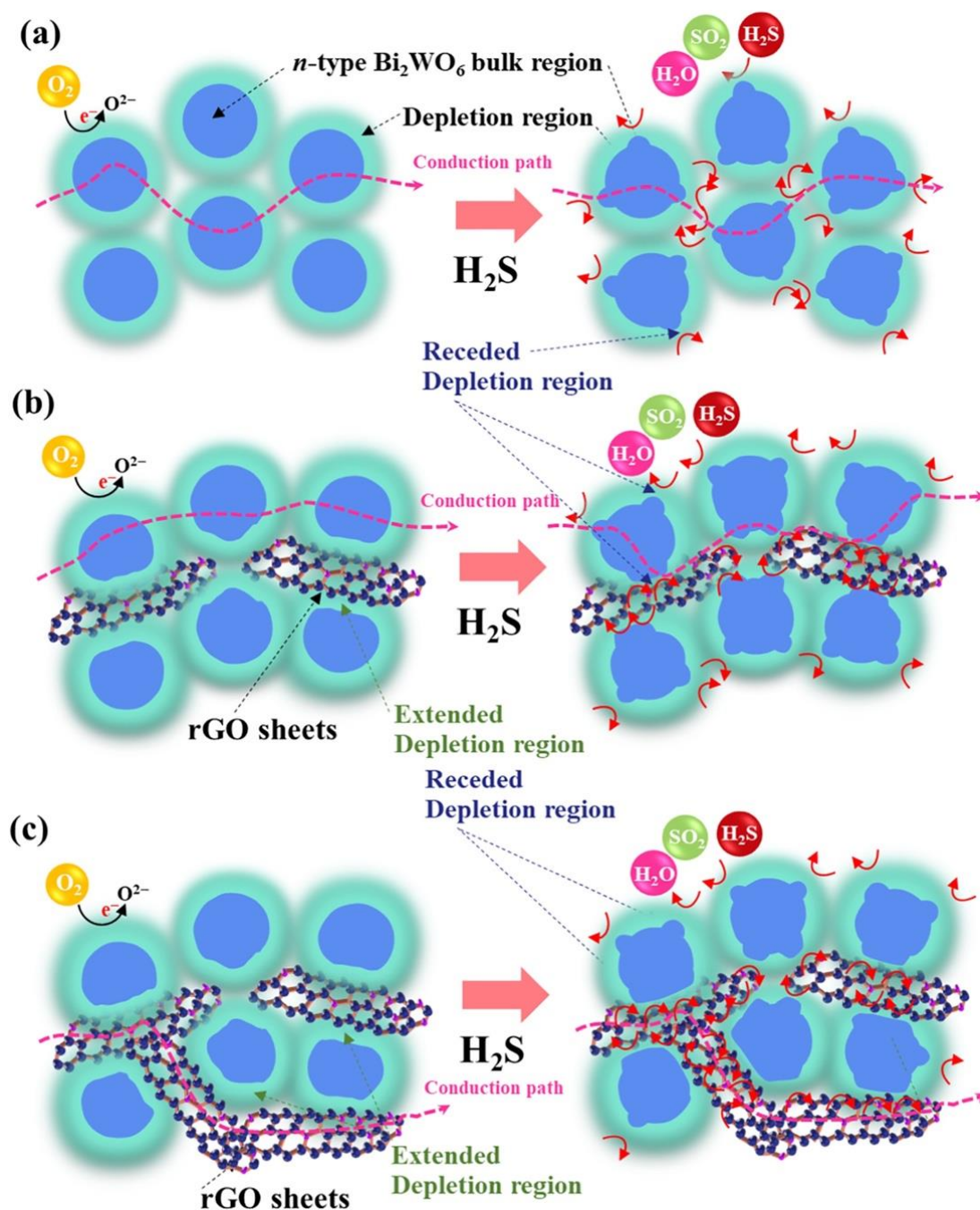
3.2.2.4 กลไกการตอบสนองต่อแก๊ส

การศึกษากลไกการตอบสนองต่อแก๊สไฮโดรเจนซัลไฟด์ ของเซนเซอร์บิสมัททังสเตต และ บิสมัททังสเตตที่ผสมกราฟีนร้อยละ 0.2 – 5 โดยน้ำหนัก พบว่าเซนเซอร์บิสมัททังสเตตที่ผสมกราฟีนร้อยละ 2 โดยน้ำหนัก มีการตอบสนองต่อแก๊สไฮโดรเจนซัลไฟด์ดีที่สุด ภายใต้อุณหภูมิที่เหมาะสม 350 องศาเซลเซียส ซึ่งกลไกการตอบสนองต่อแก๊สไฮโดรเจนของเซนเซอร์บิสมัททังสเตต แสดงดังรูป 3.21 (a) บิสมัททังสเตตแสดงคุณสมบัติเป็นสารกึ่งตัวนำโลหะออกไซด์ชนิดเอ็น เนื่องจากมีช่องว่างอิเล็กตรอนของอะตอมออกซิเจนในโครงสร้างผลึก เมื่อเซนเซอร์บิสมัททังสเตตอยู่ในสภาวะอากาศ ออกซิเจนในอากาศจะเกิดอันตรกิริยาบนพื้นผิวของเซนเซอร์บิสมัททังสเตต โดยออกซิเจนทำการดึงอิเล็กตรอนจากบิสมัททังสเตต และกลายเป็นออกซิเจนไอออนลบ (O_2^- , O^- และ O^{2-}) โดยที่เกิดออกซิเจนไอออนลบชนิด O_2^- , O^- และ O^{2-} เมื่ออุณหภูมิทดสอบต่ำกว่า 100 องศาเซลเซียส อุณหภูมิอยู่ในช่วง 100-300 องศาเซลเซียส และอุณหภูมิสูงกว่า 300 องศาเซลเซียส ตามลำดับ อยู่บนพื้นผิวเซนเซอร์บิสมัททังสเตต เป็นผลทำให้ความต้านทานสูงขึ้น เมื่อแก๊สไฮโดรเจนซัลไฟด์เข้าสู่ในระบบ ซึ่งแก๊สไฮโดรเจนซัลไฟด์เป็นแก๊สรีดิวซ์เข้ามาทำปฏิกิริยากับออกซิเจนไอออนลบ และคืนอิเล็กตรอนกลับไปยังบิสมัททังสเตต ดังสมการ (3.8)-(3.9) ทำให้เขตปลอดประจุแคบลง การนำไฟฟ้าสูงขึ้น และความต้านทานไฟฟ้าลดลง



เมื่อทำการผสมปริมาณกราฟีนในปริมาณปานกลาง ซึ่งคือช่วง ร้อยละ 0.2-2 โดยน้ำหนักในอนุภาคนาโนบิสมัททังสเตต จะพบแผ่นกราฟีนกระจายบนบิสมัททังสเตต ดังรูป 3.21 (b) ดังนั้นจึงเกิดรอยต่อ p-n ระหว่างกราฟีนกับบิสมัททังสเตต ส่งผลให้เขตปลอดประจุสูงขึ้น เมื่อออกซิเจนในอากาศเข้ามาทำปฏิกิริยา และเกิดเป็นออกซิเจนไอออนลบบนพื้นผิววัสดุ รวมถึงทำงานบนพื้นผิวกราฟีนทำให้เกิดเขตปลอดประจุกว้างขึ้น ตามปริมาณการโหลดกราฟีน จากร้อยละ 0-2 โดยน้ำหนัก เมื่อแก๊สไฮโดรเจนซัลไฟด์เข้ามาในระบบ โมเลกุลแก๊สไฮโดรเจนซัลไฟด์จะเกิดปฏิกิริยากับออกซิเจนไอออนลบบนพื้นผิววัสดุ และคืนอิเล็กตรอนกลับไปยังบิสมัททังสเตต ซึ่งเป็นผลทำให้เขตปลอดประจุแคบลง และความต้านทานลดลง ในขณะที่ปริมาณการโหลดกราฟีนร้อยละ 5 โดยน้ำหนัก ดังรูป 3.21 (c) พบว่าแผ่นกราฟีนมีแนวโน้มที่จะรวมกัน ซึ่งการเกิดรอยต่อ p-n ยังคงเป็นผลให้เขตปลอดประจุกว้างขึ้น แต่ช่องการนำไฟฟ้ากลับเชื่อมต่อกับกราฟีน เนื่องจากกราฟีนมีการนำไฟฟ้าสูง ส่งผลให้ความต้านทานลดลง เมื่อทำการตรวจจับแก๊สไฮโดรเจนซัลไฟด์ พบว่าเขตปลอดประจุแคบลง แต่การตอบสนองน้อยลง เนื่องผลจากกราฟีนมีการนำไฟฟ้าสูง ดังนั้นการปรับปรุงการ

ตอบสนองต่อการตรวจจับแก๊สนั้น เป็นผลมาจากรอยต่อ p-n และการกระจายตัวที่ดีของกราฟีนบนอนุภาคนาโนบิสมัททั้งหมด มากไปกว่านั้นการเพิ่มประสิทธิภาพโดยกราฟีนนั้น มีความจำเพาะต่อแก๊สไฮโดรเจนซัลไฟด์



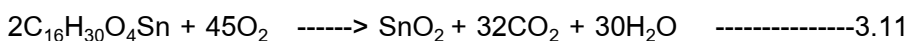
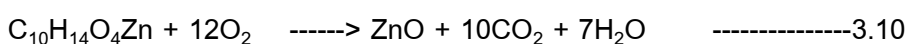
รูป 3.21 แสดงโมเดลการตอบสนองต่อแก๊สไฮโดรเจนซัลไฟด์ของ (a) บิสมัททั้งหมด และบิสมัททั้งหมด ที่ผสมกราฟีนปริมาณ (b) ปานกลาง และ (c) สูง

3.3 ผลการวิเคราะห์ของอนุภาคนาโนซิงค์สเตนเดนตบริสุทธ์

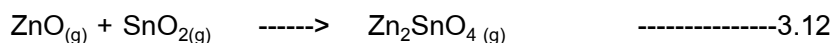
3.3.1 ผลการศึกษาสมบัติของอนุภาคนาโนและเซ็นเซอร์ฐานอนุภาคนาโนซิงค์สเตนเดนต

3.3.1.1 การสังเคราะห์ซิงค์สเตนเดนตโดยวิธีเฟลมสเปรย์ไพโรลิซิส

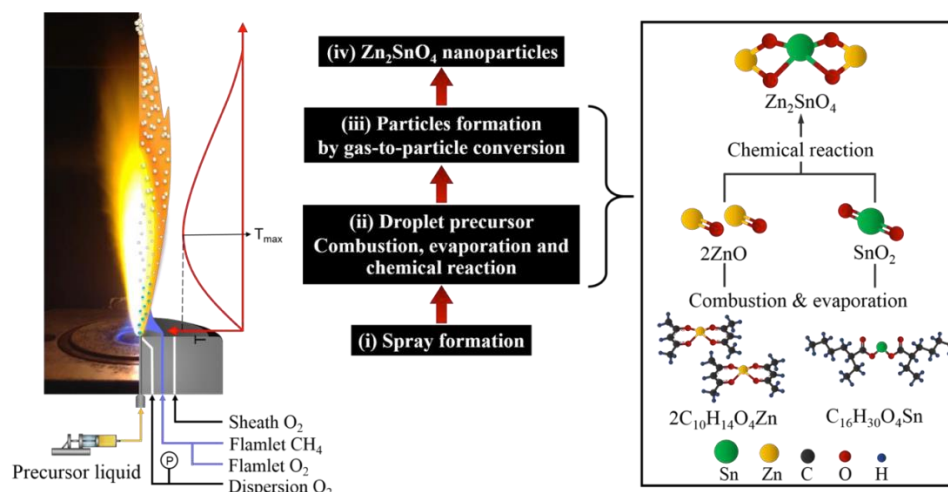
จากการะบวนการสังเคราะห์อนุภาคนาโนซิงค์สเตนเดนตด้วยวิธีเฟลมสเปรย์ไพโรลิซิส จากสถานะแก๊สกลายเป็นสถานะของแข็ง และกลไกการก่อตัวของซิงค์สเตนเดนต แสดงดังรูป 3.22 โดยกระบวนการสังเคราะห์เริ่มจากการเตรียมสารละลายผสมตั้งต้น แล้วนำเข้าสู่ระบบการพ่นละอองด้วยเปลวไฟโดยการต่อเข้ากับนอซเซิล และทำการฉีดสารละลายผสมตั้งต้นด้วยอัตราการฉีด 5 มิลลิลิตรต่อนาที และจะถูกพ่นออกมาด้วยแก๊สออกซิเจน (แก๊สช่วยกระจาย) ที่มีอัตราการไหล 5 ลิตรต่อนาที กลายเป็นหยดละอองเล็ก ๆ และหยดละอองเหล่านี้จะเกิดการระเหย รวมถึงเกิดปฏิกิริยาการเผาไหม้ขึ้น ซึ่งส่งผลให้มีการตกตะกอน และก่อตัวเป็นอนุภาคที่อุณหภูมิสูง ดังสมการ (3.10)-(3.11)



ซึ่งเกิดซิงค์ออกไซด์หลังจากเกิดการออกซิเดชันของซิงค์อะซิทิลอะซิโตนเต ที่อุณหภูมิ 195 องศาเซลเซียส [200] ในขณะที่ทินเอกทิลเฮกซะโนเอทเกิดที่อุณหภูมิ 290 องศาเซลเซียส [201] โดยที่อุณหภูมิของเปลวไฟสูงกว่าจุดเดือดของสาร มีการกลายเป็นไอของซิงค์ออกไซด์ที่ 2360 องศาเซลเซียส และทินไดออกไซด์ที่ 1800-1900 องศาเซลเซียส ซึ่งทั้งสองอยู่ในสถานะแก๊ส สำหรับการเผาไหม้แก๊สมีเทนและออกซิเจนที่ 1.5 บาร์ เกิดความร้อนสูงสุดของเปลวไฟ ที่สูงถึงประมาณ 2725 องศาเซลเซียส [202] ซึ่งช่วยให้เกิดปฏิกิริยาของเฟสแก๊สของซิงค์ออกไซด์กับทินไดออกไซด์เป็น ซิงค์สเตนเดนต สถานะแก๊ส ดังสมการ (3.12)



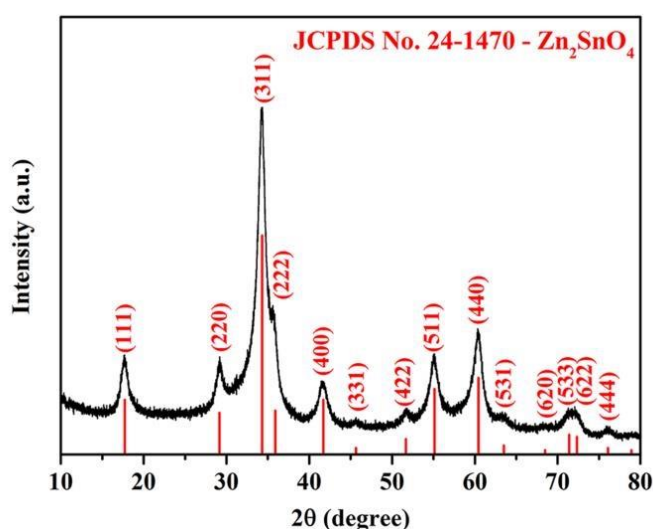
จากนั้นเกิดจากก่อตัวของซิงค์สเตนเดนต โดยกระบวนการนิวคลีเอชัน และเกิดรวมตัวกัน โดยผ่านกระบวนการควบแน่น การรวมตัวกัน และการซินเตอร์ริง รวมถึงรวมตัวกันของอนุภาคนาโนซิงค์สเตนเดนต โดยที่อนุภาคมีการรวมกันทั้งทางกายภาพและทางเคมีโดยการเกิดพันธะเคมี



รูป 3.22 แผนผังกระบวนการเฟลมสเปรย์ไพโรลิซิส และการก่อตัวของซิงค์สเตนเนต

3.3.1.2 ผลการวิเคราะห์โดยวิธีการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ของอนุภาคนาโน (XRD)

การวิเคราะห์สารตัวอย่างด้วยการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์นั้น ได้ทำการวิเคราะห์อนุภาคนาโนซิงค์สเตนเนต (Zn_2SnO_4) แสดงดังรูป 3.23 พบว่ารูปแบบการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์มีลักษณะพีคที่เด่นชัด มีความเป็นผลึกสูง และเมื่อนำไปคำนวณขนาดของผลึกตามกฎของเชอร์เรอร์ พบว่าขนาดของอนุภาคมีขนาดระดับนาโน โดยขนาดของอนุภาคโดยเฉลี่ยประมาณ 12.8 นาโนเมตร ซึ่งพีคทั้งหมดจากรูปแบบการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ตรงกับฐานข้อมูล JCPDS หมายเลข 24-1470 ซึ่งเป็นเฟสของสารสปีเนลซิงค์สเตนเนต ที่มีโครงสร้างเป็นแบบคิวบิก โดยการสังเคราะห์อนุภาคนาโนซิงค์สเตนเนตโดยวิธีเฟลมสเปรย์ไพโรลิซิสได้อนุภาคนาโนซิงค์สเตนเนตที่มีความบริสุทธิ์สูง



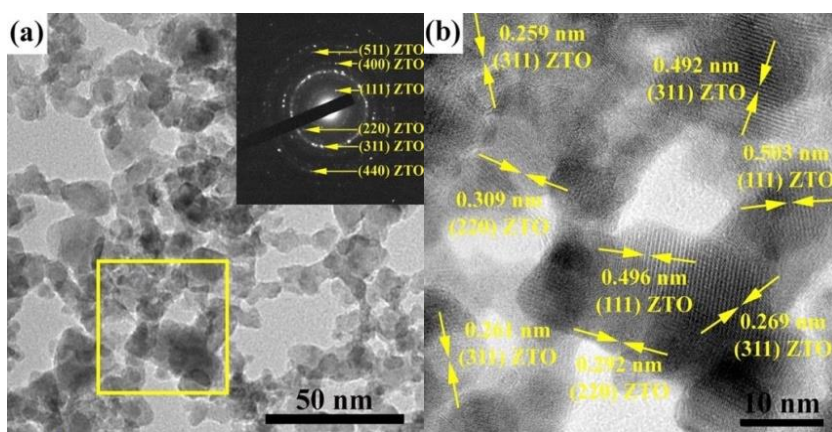
รูป 3.23 แสดงรูปแบบการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ของอนุภาคนาโนซิงค์สเตนเนต (Zn_2SnO_4)

3.3.1.3 ผลการวิเคราะห์พื้นที่ผิวจำเพาะ และการคำนวณขนาดอนุภาคโดยวิธีการดูดซับ และคายแก๊สไนโตรเจนโดยวิธี บีอีที (BET)

การวิเคราะห์ค่าพื้นที่ผิวจำเพาะ โดยอาศัยการดูดซับโมเลกุลของแก๊สไนโตรเจนบนพื้นผิวของอนุภาคนาโน และทำการวิเคราะห์ภายใต้สภาวะดูดซับที่โมเลกุลชั้นเดียว จำนวน 5 จุดการวิเคราะห์ จากการวิเคราะห์ค่าพื้นที่ผิวจำเพาะ และคำนวณขนาดของอนุภาคนาโนซิงค์สเตนเนตที่ได้จากการคำนวณ มีค่าเท่ากับ 78.8 ตารางเมตรต่อกรัม และ 11.8 นาโนเมตร ตามลำดับ ดังนั้นจากข้อมูลการวิเคราะห์โดยเทคนิค BET สามารถยืนยันได้ว่าอนุภาคนาโนซิงค์สเตนเนตมีค่าพื้นที่ผิวจำเพาะสูง และขนาดอนุภาคที่เล็ก ซึ่งมีค่าพื้นที่ผิวจำเพาะสูงกว่าอนุภาคนาโนซิงค์สเตนเนตที่เตรียมด้วยวิธีอื่น โดยค่าพื้นที่ผิวจำเพาะน้อยกว่า 60 ตารางเมตรต่อกรัม

3.3.1.4 ผลการวิเคราะห์อนุภาคจากกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องผ่าน (TEM)

จากการวิเคราะห์ลักษณะสัณฐานวิทยา และขนาดอนุภาคด้วยภาพถ่ายจากกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องผ่าน โดยภาพถ่ายไบรต์ฟิลด์ (bright-field) โดยมีรูปแบบการเลี้ยวเบนของอิเล็กตรอนซึ่งแทรกอยู่ในภาพ และภาพถ่ายกำลังขยายสูง (high-resolution) ของอนุภาคนาโนซิงค์สเตนเนต (Zn_2SnO_4) แสดงดังรูป 3.24 (a, b) พบว่าจากภาพถ่ายไบรต์ฟิลด์ของอนุภาคนาโนซิงค์สเตนเนต ทั้งลักษณะรูป ทรงกลม และรูปร่างหลายเหลี่ยม โดยมีขนาดอนุภาคเฉลี่ยประมาณ 5–20 นาโนเมตร นอกจากนี้รูปแบบการเลี้ยวเบนของอิเล็กตรอนที่มีลักษณะเป็นวงกลม สามารถวิเคราะห์ระนาบดัชนีมิลเลอร์ของแต่ละผลึกได้ เนื่องจากการเรียงตัวของวงกลม การเลี้ยวเบนที่ชัดเจน นอกจากนี้ระนาบที่วัดค่าได้จากรูปแบบของการเลี้ยวเบนของอนุภาคนาโนซิงค์สเตนเนต ยังมีความสอดคล้องกับระนาบที่ได้จากฟิสิกของเทคนิคการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์

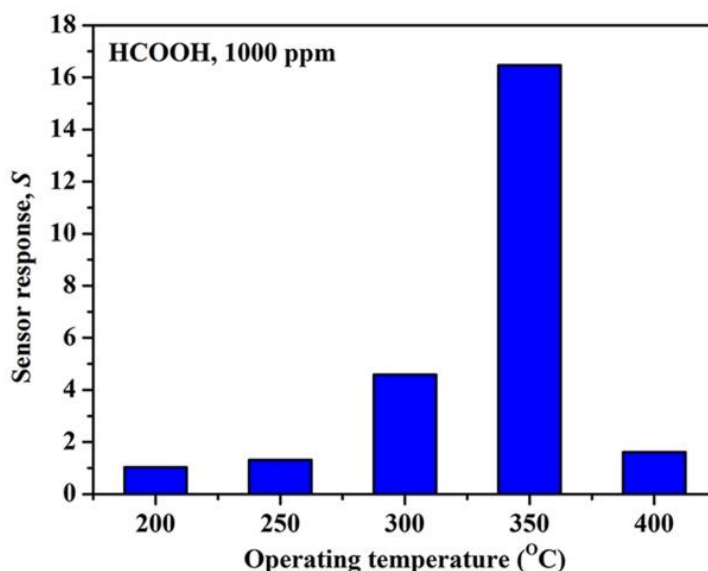


รูป 3.24 แสดงภาพถ่ายจากกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องผ่านชนิดไบรท์ฟิลด์ (a) และภาพถ่ายจากกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องผ่านที่ความละเอียดสูง (b) รวมถึงรูปแบบการเลี้ยวเบนของอิเล็กตรอน (ซึ่งแทรกอยู่) ของ (a) อนุภาคนาโนซิงค์สเตนเนต

3.3.2 คุณสมบัติการตอบสนองแก๊ส

3.3.2.1 ผลการวิเคราะห์รูปแบบอุณหภูมิในการตอบสนอง

จากผลการวิเคราะห์หาอุณหภูมิที่เหมาะสมในการทำงานของเซนเซอร์ โดยทำการทดสอบการตอบสนองที่อุณหภูมิทั้งหมด 5 ค่า ได้แก่ 200, 250, 300, 350 และ 400 องศาเซลเซียส ของเซนเซอร์อนุภาคนาโนซิงค์สเตนเนต ต่อกรดฟอร์มิก ที่ความเข้มข้น 1000 ppm แสดงดังรูป 3.25 พบว่า เซนเซอร์ของอนุภาคนาโนซิงค์สเตนเนต ต่อกรดฟอร์มิก มีค่าการตอบสนองที่มีแนวโน้มเพิ่มสูงขึ้น เมื่ออุณหภูมิการทดสอบเพิ่มขึ้นจาก 200–350 องศาเซลเซียส และที่อุณหภูมิ 400 องศาเซลเซียส ค่าการตอบสนองมีแนวโน้มลดลง ซึ่งแสดงให้เห็นว่า อุณหภูมิที่เหมาะสมที่สุดในการทดสอบ 350 องศาเซลเซียส สำหรับการตอบสนองของเซนเซอร์ซิงค์สเตนเนตต่อกรดฟอร์มิก

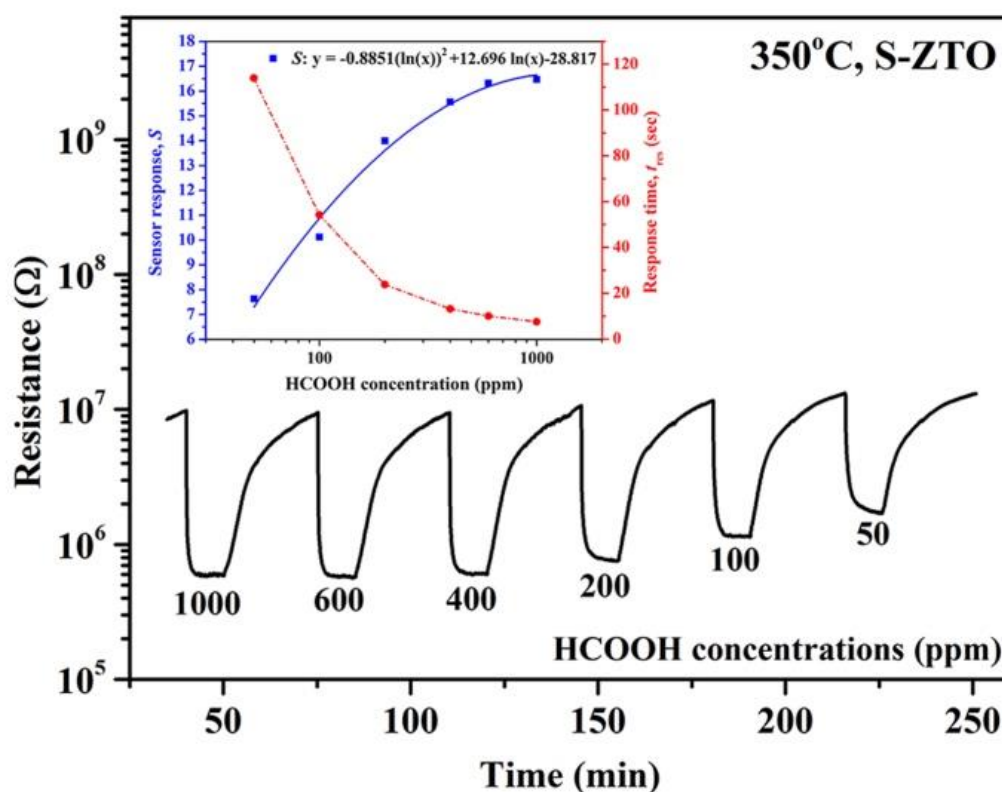


รูป 3.25 แสดงค่าการตอบสนองของเซนเซอร์อนุภาคนาโนซิงค์สเตนเนต ต่อกรดฟอร์มิก ที่ความเข้มข้น 1000 ppm ที่อุณหภูมิในช่วง 200-400 องศาเซลเซียส

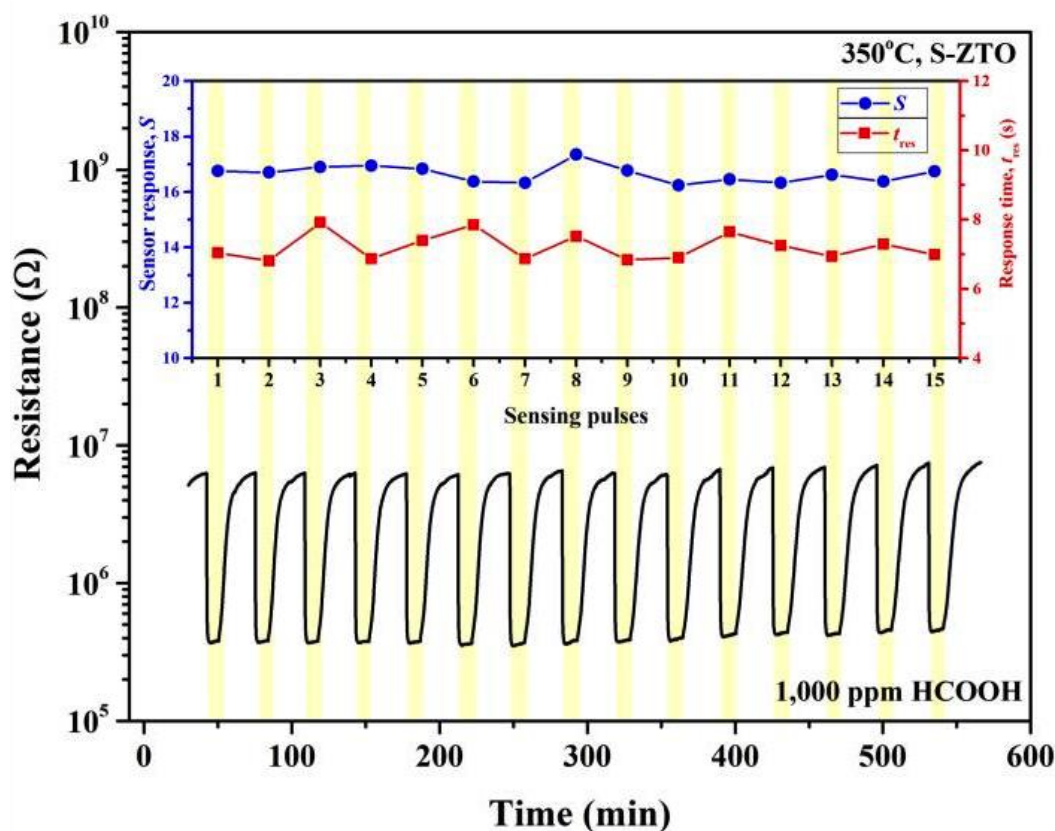
3.3.2.2 ผลการวิเคราะห์การตอบสนองต่อกรดฟอร์มิก

การตอบสนองของเซนเซอร์ซิงค์สเตนเนต ต่อกรดฟอร์มิก ที่ความเข้มข้น 50-1000 ppm ในทิศทางย้อนกลับความเข้มข้นของแก๊ส ภายใต้สภาวะอากาศปราศจากความชื้น ภายใต้อุณหภูมิ 350 องศาเซลเซียส ซึ่งเป็นอุณหภูมิที่เหมาะสมต่อการตอบสนองกับกรดฟอร์มิก แสดงดังรูป 3.26 พบว่า เกิดการเปลี่ยนแปลงความต้านของเซนเซอร์ เมื่อกรดฟอร์มิก เข้ามาทำปฏิกิริยากับพื้นผิวของเซนเซอร์ที่เป็นสารกึ่งตัวนำชนิดเอ็น และเนื่องจากกรดฟอร์มิกเป็นแก๊สรีดิวซ์ จึงทำให้เกิดสภาพการนำไฟฟ้ามากขึ้น และส่งผลให้ค่าความต้านทานของเซนเซอร์ลดลง ทั้งนี้เมื่อกรดฟอร์มิก

มีความเข้มข้นมากขึ้น การเปลี่ยนแปลงความต้านทานของเซนเซอร์มีแนวโน้มเพิ่มขึ้นด้วย เนื่องจากว่ามีแก๊สอะซิโตนเข้ามาทำปฏิกิริยากับพื้นผิวของเซนเซอร์มากขึ้น จากรูปที่แทรกอยู่ มุมซ้าย ที่แสดงค่าการตอบสนอง และเวลาในการตอบสนองของเซนเซอร์ต่อกรดฟอร์มิก ที่ความเข้มข้น 50-1000 ppm พบว่าเซนเซอร์ซิงค์สเตนเนตมีการค่าตอบสนองต่อกรดฟอร์มิก ที่ความเข้มข้น 1000 ppm สูง เท่ากับ 16.5 โดยที่ใช้เวลาในการตอบสนองสั้นเพียงประมาณ 7.5 วินาที ในขณะที่ทดสอบกรดฟอร์มิกที่ความเข้มข้นต่ำ พบว่ายังมีค่าการตอบสนองสูงถึง 7.63 และขีดจำกัดของการตรวจวัดที่ความเข้มข้น 19.4 ppm นอกจากนี้ได้ทำการทดสอบคุณสมบัติของเซนเซอร์ซิงค์สเตนเนต โดยการทดลองซ้ำต่อกรดฟอร์มิก ที่ความเข้มข้น 1000 ppm จำนวน 15 ครั้ง แสดงดังรูป 3.26 พบว่าการเปลี่ยนความต้านทานของเซนเซอร์ซิงค์สเตนเนตที่ดี ซึ่งมีค่าการตอบสนอง และเวลาในการตอบสนองสอดคล้องกัน โดยความผันผวนน้อยกว่าร้อยละ 10 ซึ่งสามารถยืนยันความสามารถในการทดสอบซ้ำได้สูง



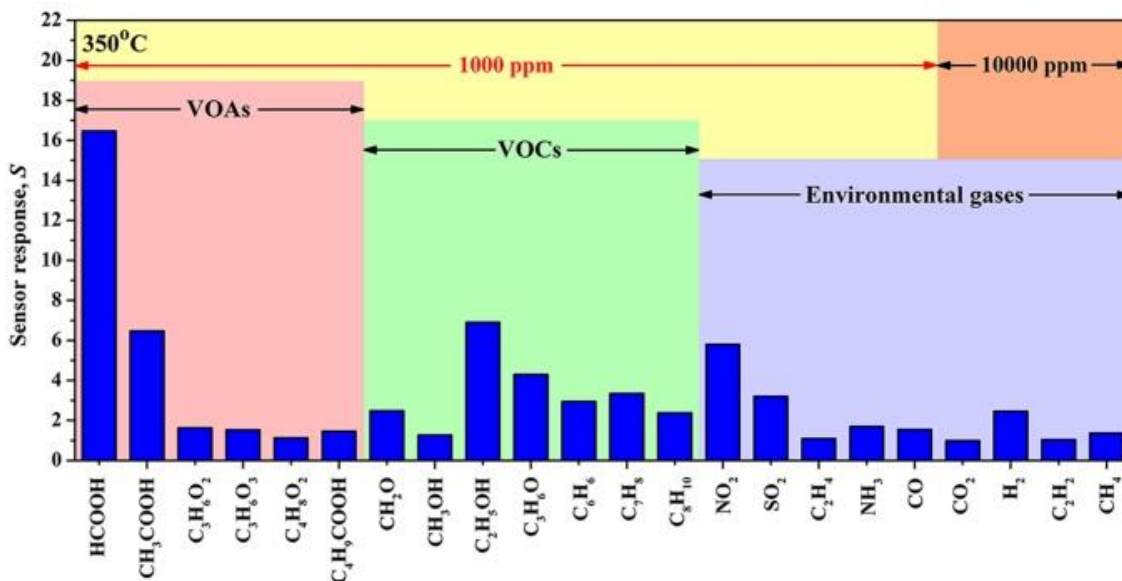
รูป 3.26 แสดงความสัมพันธ์ระหว่างความต้านทานที่เปลี่ยนไปต่อเวลา และความสัมพันธ์ระหว่างค่าการตอบสนองและเวลาในการตอบสนอง(แทรกอยู่) ของเซนเซอร์ซิงค์สเตนเนต ต่อกรดฟอร์มิก ที่ความเข้มข้น 50-1000 ppm ในทิศทางย้อนกลับความเข้มข้นของแก๊ส ภายใต้สภาวะอากาศปราศจากความชื้น ที่อุณหภูมิ 350 องศาเซลเซียส



รูป 3.27 แสดงความสัมพันธ์ระหว่างความต้านทานที่เปลี่ยนไปต่อเวลา และความสัมพันธ์ระหว่างค่าการตอบสนองและเวลาในการตอบสนอง(แทรกอยู่) ของเซนเซอร์ซิงค์สเตนเนต ต่อกรดฟอร์มิก ที่ความเข้มข้น 1000 ppm ภายใต้สภาวะอากาศปราศจากความชื้น ที่อุณหภูมิ 350 องศาเซลเซียส

3.3.2.3 คุณสมบัติการคัดสรรจำเพาะต่อแก๊สสถานะแวดล้อม

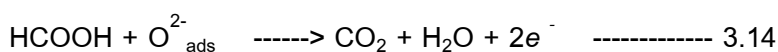
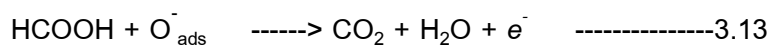
จากผลการวิเคราะห์ความสามารถของเซนเซอร์ในรูปแบบการคัดสรรจำเพาะนั้น แสดงดังรูป 3.28 โดยได้ทำการเปรียบเทียบค่าการตอบสนองของเซนเซอร์ซิงค์สเตนเนต โดยทำการทดสอบต่อแก๊ส 3 กลุ่ม ที่ความเข้มข้น 1000 ppm หรือ 10000 ppm ซึ่งประกอบไปด้วย กลุ่มแก๊สกรดอินทรีย์ระเหยง่าย ได้แก่ กรดโพธิโนอิก กรดแล็กติก กรดบิวทิริก กรดอะซิติก กรดเพนทาโนอิก และกรดฟอร์มิก กลุ่มแก๊สสารประกอบอินทรีย์ระเหยง่าย ได้แก่ โทลูอีน ฟอร์มาลดีไฮด์ ไซลีน เบนซีน อะซิโตน เมทานอล และเอทานอล และกลุ่มแก๊สในสภาวะแวดล้อม ได้แก่ ไฮโดรเจน มีเทน ไนตรัสออกไซด์ เอทิลีน ซัลเฟอร์ไดออกไซด์ คาร์บอนมอนอกไซด์ คาร์บอนไดออกไซด์ และอะเซทิลีน ที่อุณหภูมิทดสอบ 350 องศาเซลเซียส พบว่าค่าการตอบสนองของเซนเซอร์ซิงค์สเตนเนตสูงต่อกรดฟอร์มิก ที่ความเข้มข้น 1000 ppm มีค่าการตอบสนองต่อแก๊สสูงสุด ประมาณ 16.5 ซึ่งค่าการตอบสนองสูงกว่าแก๊สชนิดอื่น ๆ และมีความคัดสรรจำเพาะต่อกรดฟอร์มิก

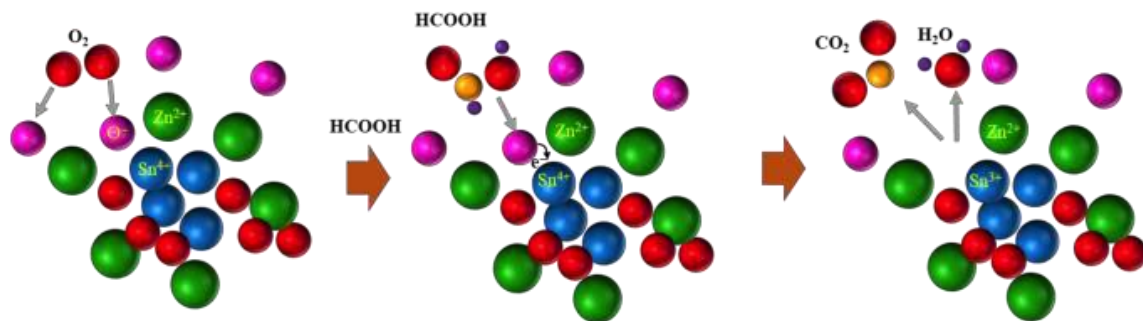


รูป 3.28 การคัดสรรจำเพาะของเซนเซอร์ซิงค์สเทนเนต ต่อแก๊สกลุ่มกรดอินทรีย์ระเหยง่าย กลุ่มสารประกอบอินทรีย์ระเหยง่าย และกลุ่มแก๊สในสภาวะแวดล้อม ภายใต้อุณหภูมิ 350 องศาเซลเซียส

3.3.2.4 กลไกการตอบสนองต่อแก๊ส

การศึกษากลไกการตอบสนองต่อกรดฟอร์มิก ของเซนเซอร์ซิงค์สเทนเนต สามารถอธิบายได้จากทางกายภาพ และทางเคมี ด้วยโมเดลปฏิกิริยาระดับอะตอม แสดงดังรูป 3.29 ซิงค์สเทนเนตแสดงคุณสมบัติเป็นสารกึ่งตัวนำโลหะออกไซด์ชนิดเอ็น เนื่องจากมีช่องว่างอิเล็กทรอนิกส์ของอะตอมออกซิเจนในโครงสร้างผลึก เมื่อเซนเซอร์ซิงค์สเทนเนตอยู่ในสภาวะอากาศ แก๊สออกซิเจนจะเกิดอันตรกิริยาบนพื้นผิวของเซนเซอร์ซิงค์สเทนเนต โดยออกซิเจนทำการดึงอิเล็กตรอนจากซิงค์สเทนเนตและกลายเป็นออกซิเจนไอออนลบ (O^- และ O^{2-}) อยู่บนพื้นผิวเซนเซอร์ซิงค์สเทนเนต เป็นผลทำให้ความต้านทานสูงขึ้น เมื่อไอระเหยกรดฟอร์มิกเข้ามาในระบบ ซึ่งเป็นแก๊สรีดิวซ์เข้ามาทำปฏิกิริยากับออกซิเจนไอออนลบ และคืนอิเล็กตรอนกลับไปยังซิงค์สเทนเนต ดังสมการ (3.13)-(3.14) ทำให้เขตปลอดประจุแคบลง การนำไฟฟ้าสูงขึ้น และความต้านไฟฟ้าลดลง





รูป 3.29 แสดงโมเดลปฏิกิริยาระดับอะตอมของกรตฟอร์มิคบนพื้นผิวซิงค์สเตนเนต

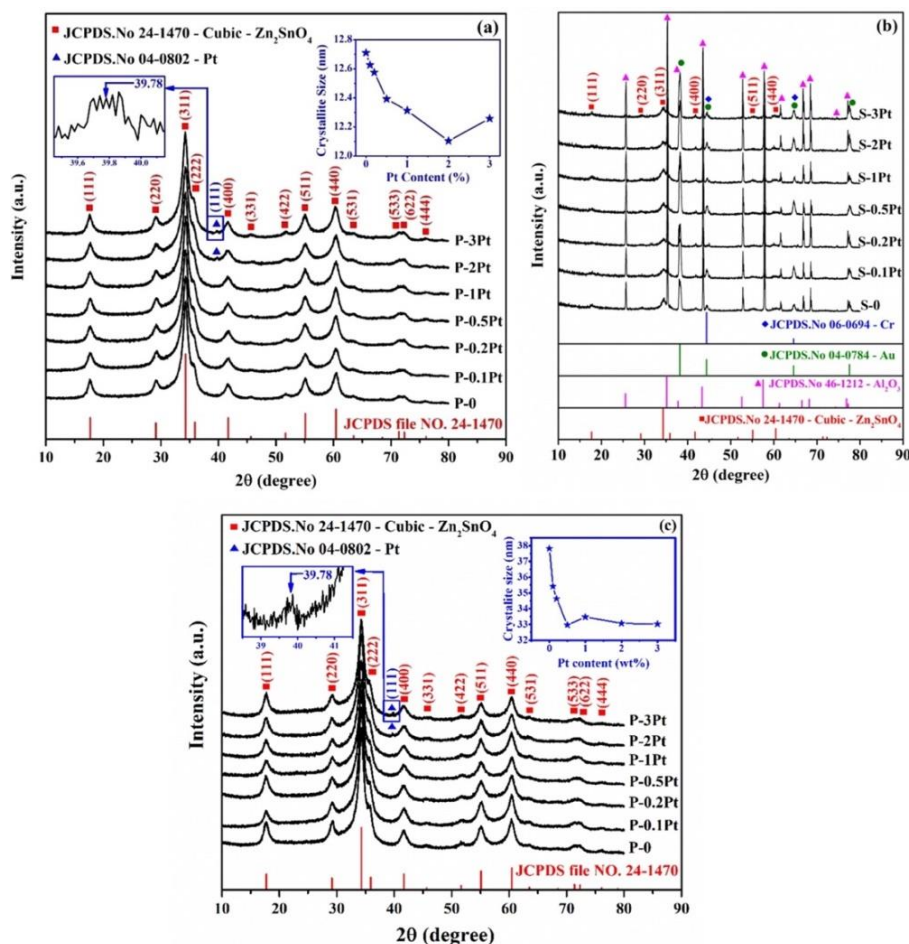
3.4 ผลการวิเคราะห์ของอนุภาคนาโนซิงค์สเตนเนตเสริมฟังก์ชัน

3.4.1 ผลการศึกษาสมบัติของอนุภาคนาโนและเซ็นเซอร์ฐานอนุภาคนาโนซิงค์สเตนเนตเจือด้วยแพลตินัม

3.4.1.1 ผลการวิเคราะห์โดยวิธีการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ของอนุภาคนาโน (XRD)

การวิเคราะห์สารตัวอย่างด้วยการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์นั้น ได้ทำการวิเคราะห์อนุภาคนาโนซิงค์สเตนเนต และอนุภาคนาโนซิงค์สเตนเนตที่เจือด้วยแพลตินัมร้อยละ 0.1 – 3 โดยน้ำหนัก แสดงดังรูป 3.30 (a) พบว่ารูปแบบการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ความสอดคล้องกับซิงค์สเตนเนตในฐานข้อมูล JCPDS ซึ่งสอดคล้องกับหมายเลข 24-1470 ซึ่งเป็นเฟสของสารซิงค์สเตนเนต ที่มีโครงสร้างเป็นแบบคิวบิก นอกจากนี้รูปแบบการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์อนุภาคนาโนซิงค์สเตนเนตที่เจือด้วยแพลตินัมร้อยละ 2 – 3 โดยน้ำหนัก ยังพบพีคเล็กที่มุมประมาณ 39.8 องศา เป็นระนาบ (111) ของแพลตินัม ซึ่งตรงกับฐานข้อมูล JCPDS หมายเลข 04-0802 แต่ไม่ปรากฏพีคของสารเจือแพลตินัมใน อนุภาคนาโนซิงค์สเตนเนตที่เจือด้วยแพลตินัมร้อยละ 0.1 – 1 โดยน้ำหนัก เนื่องจากปริมาณการเจือมีค่าต่ำเกินไปที่รูปแบบการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์จะตรวจพบ นอกจากนี้ปริมาณการเจือแพลตินัมในซิงค์สเตนเนตมีผลต่อขนาดผลึกที่เกิดขึ้น โดยสามารถคำนวณขนาดผลึกโดยสมการเชอเรอร์ ดังรูปแทรกอยู่รูป 3.30 (a) พบว่าขนาดผลึกเฉลี่ยลดลงจากประมาณ 12.72 นาโนเมตร ถึง 12.07 นาโนเมตร เมื่อเพิ่มปริมาณการเจือแพลตินัมจากร้อยละ 0-2 โดยน้ำหนัก แต่เมื่อเจือแพลตินัมร้อยละ 3 โดยน้ำหนัก ขนาดของผลึกเพิ่มขึ้นประมาณ 12.23 นาโนเมตร แสดงให้เห็นว่าสารเจือแพลตินัมมีผลต่อการโตของเกรนซิงค์สเตนเนต สำหรับรูปแบบการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์เซนเซอร์อนุภาคนาโนซิงค์สเตนเนต และอนุภาคนาโนซิงค์สเตนเนตที่เจือด้วยแพลตินัมร้อยละ 0.1 – 3 โดยน้ำหนัก บนชั้นสเตรตอะลูมินา ขั้วทอง/โครเมียม แสดงดังรูป 3.30 (b) พบว่าสามารถยืนยันเฟสของซิงค์สเตนเนต อะลูมิเนียมออกไซด์ ทอง และโครเมียม ที่สอดคล้องกับฐานข้อมูล JCPDS หมายเลข 24-1470 46-1212 04-0784 และ 06-0694 ตามลำดับ อย่างไรก็ตาม ไม่ปรากฏพีคของแพลตินัมเนื่องจากสัญญาณรูปแบบการเลี้ยวเบนของเอกซเรย์ของชั้น

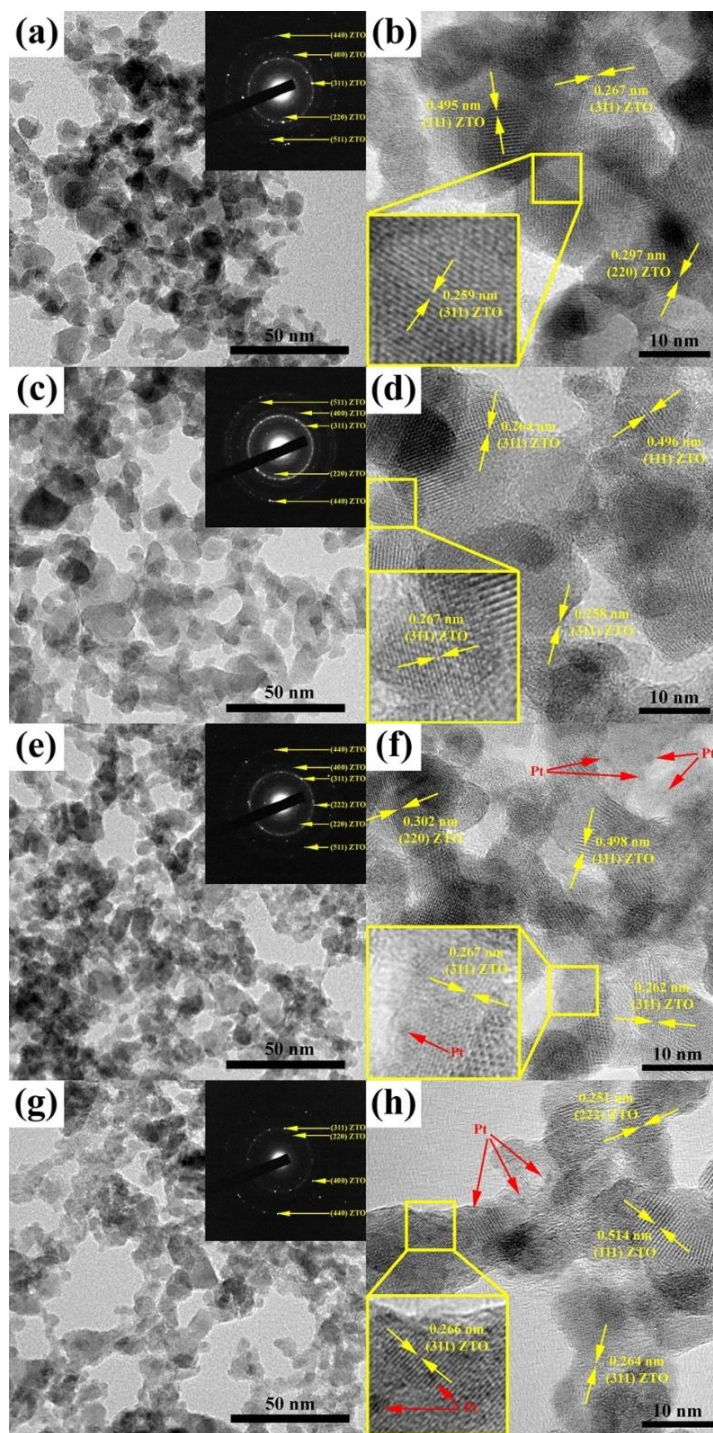
เตรตอะลูมินาสูงกว่าซัลเฟตชนิดอื่นๆ ดังนั้นจึงได้เตรียมบนซัลเฟตเตรทแก้ว และแสดงรูปแบบการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ ดังรูป 3.30 (c) พบว่าพิกที่ที่เกิดขึ้นมีความสอดคล้องกับผลอนุภาคผงนาโนทั้งซิงค์สเตนเนต และแพลตินัม แต่สังเกตพิกมีความสูงและความกว้างพิกมากขึ้น ซึ่งมีผลต่อขนาดของผลึก ทำการคำนวณขนาดผลึกตามสมการเชอเรอร์ ดังรูปแทรกอยู่รูป 3.30 (c) พบว่าขนาดผลึกเฉลี่ยลดลงจากประมาณ 38 นาโนเมตร ถึง 33 นาโนเมตร เมื่อเพิ่มปริมาณการเจือแพลตินัมจากร้อยละ 0-0.5 โดยน้ำหนัก และมีขนาดผลึกใกล้เคียงกันเมื่อเพิ่มปริมาณสารเจือแพลตินัม แสดงให้เห็นว่าผลึกซิงค์สเตนเนตมีขนาดใหญ่ขึ้นหลังการหลอม และการเจือแพลตินัมสามารถลดการโตของเกรนได้ อย่างไรก็ตาม พบว่าปรากฏพิกที่มุมประมาณ 39.8 องศาของเซเชอร์ซิงค์สเตนเนตที่เจือด้วยแพลตินัมร้อยละ 2-3 โดยน้ำหนัก



รูป 3.30 แสดงรูปแบบการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ (a) อนุภาคผงนาโนซิงค์สเตนเนต และซิงค์สเตนเนตเจือด้วยแพลตินัม ร้อยละ 0.1 – 3 โดยน้ำหนัก และเซเชอร์อนุภาคผงนาโนซิงค์สเตนเนต และซิงค์สเตนเนตเจือด้วยแพลตินัม ร้อยละ 0.1 – 3 โดยน้ำหนัก บน (b) ซัลเฟตอะลูมินาตัว Au/Cr และ (c) ซัลเฟตเตรทแก้ว

3.4.1.2 ผลการวิเคราะห์อนุภาคจากกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องผ่าน (TEM) ของอนุภาคผงนาโน

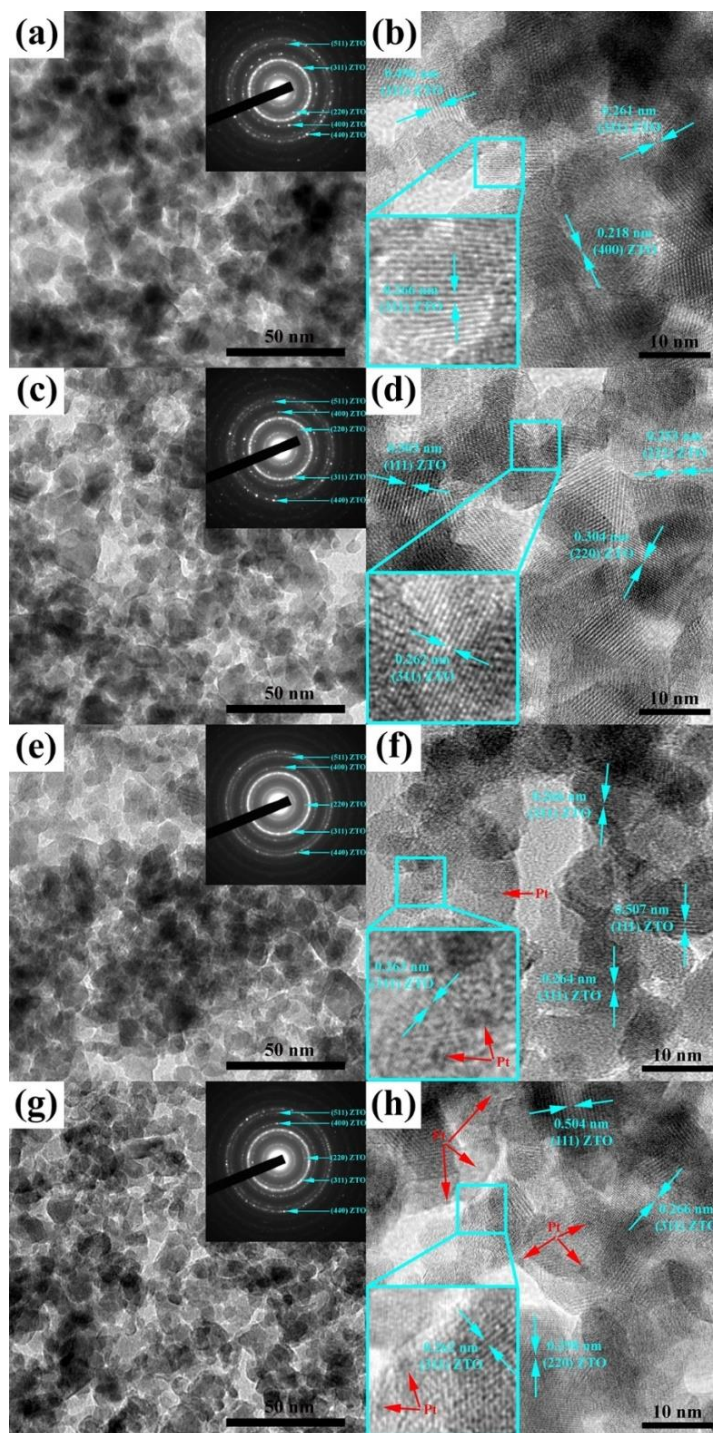
จากการวิเคราะห์หาลักษณะพื้นฐาน และขนาดที่แท้จริงของอนุภาคผงนาโนซิงค์สเตนเนต และอนุภาคผงนาโนซิงค์สเตนเนตที่เจือด้วยแพลตินัมร้อยละ 0.5 2 และ 5 โดยน้ำหนัก ด้วยภาพถ่ายจากจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องผ่าน โดยภาพถ่ายไบรต์ฟิลด์และรูปแบบการเลี้ยวเบนของอิเล็กตรอนซึ่งแทรกอยู่ในภาพไบรต์ฟิลด์ (bright-field; BF-TEM) แสดงดังรูป 3.31 (a, c, e และ g) และภาพถ่ายความละเอียดสูง (high-resolution; HR-TEM) แสดงดังรูป 3.31 (b, d, f และ h) ของอนุภาคผงนาโนซิงค์สเตนเนต และอนุภาคผงนาโนซิงค์สเตนเนตที่เจือด้วยแพลตินัมร้อยละ 0.5 2 และ 5 โดยน้ำหนัก ตามลำดับ จากรูป 3.31 (a, c, e และ g) พบว่าทุกตัวอย่างมีลักษณะกลมและทรงหลายเหลี่ยม ซึ่งขนาดอยู่ในช่วง 5-15 นาโนเมตร ซึ่งสอดคล้องกับขนาดผลึกที่วิเคราะห์ด้วยเทคนิคการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ จากรูปที่แทรกอยู่ในภาพถ่ายไบรต์ฟิลด์ แสดงรูปแบบการเลี้ยวเบนของอิเล็กตรอน พบว่ารูปแบบการเลี้ยวเบนของอิเล็กตรอนของอนุภาคซิงค์สเตนเนตประกอบไปด้วยระนาบ (220) (311) (400) (511) และ (440) ซึ่งตรงกับระนาบของซิงค์สเตนเนตที่มีโครงสร้างแบบคิวบิก และสอดคล้องกับผลจากเทคนิคการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ สำหรับรูปแบบการเลี้ยวเบนของอิเล็กตรอนของอนุภาคนาโนซิงค์สเตนเนตที่เจือด้วยแพลตินัม ร้อยละ 0.5 2 และ 5 โดยน้ำหนัก มีรูปแบบการเลี้ยวเบนของอิเล็กตรอนเหมือนกับอนุภาคนาโนซิงค์สเตนเนต ในขณะที่ไม่พบรูปแบบการเลี้ยวเบนของอิเล็กตรอนของเฟสที่สองแพลตินัม มากไปกว่านั้นจากภาพถ่ายความละเอียดสูง ดังรูป 3.31 (b, d, f และ h) แสดงให้เห็นว่าอนุภาคหลักมีระยะห่างระหว่างระนาบสอดคล้องกับอนุภาคซิงค์สเตนเนตที่มีโครงสร้างแบบคิวบิก และที่ปริมาณการเจือแพลตินัมสูง ดังรูป 3.31 (f และ h) พบจุดสีดำขนาดเล็ก (จุดที่สีลูกศรสีแดง) มีขนาดประมาณ 1-3 นาโนเมตร ซึ่งไม่พบในซิงค์สเตนเนตในรูป 3.31 (b) ดังนั้นสามารถยืนยันได้ว่าการเจือแพลตินัมจริง ในกรณีการเจือแพลตินัมที่ปริมาณร้อยละ 0.5 โดยน้ำหนัก ไม่พบจุดสีดำ อาจเนื่องมาจากแพลตินัมมีขนาดเล็กมาก



รูป 3.31 แสดงภาพถ่ายจากกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องผ่านชนิดไบรท์ฟิลด์ รวมถึงรูปแบบการเลี้ยวเบนของอิเล็กตรอน (ซึ่งแทรกอยู่) และภาพถ่ายจากกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องผ่านที่มีความละเอียดสูง ของ (a)-(b) อนุภาคผงนาโนซิงค์สเตนเนต และอนุภาคผงนาโนซิงค์สเตนเนตที่เจือด้วยแพลตินัมร้อยละ (c)-(d) ร้อยละ 0.5 โดยน้ำหนัก (c)-(d) ร้อยละ 2 โดยน้ำหนัก และ (c)-(d) ร้อยละ 3 โดยน้ำหนัก

3.4.1.3 ผลการวิเคราะห์อนุภาคจากกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องผ่าน (TEM) ของเซโนเซอร์

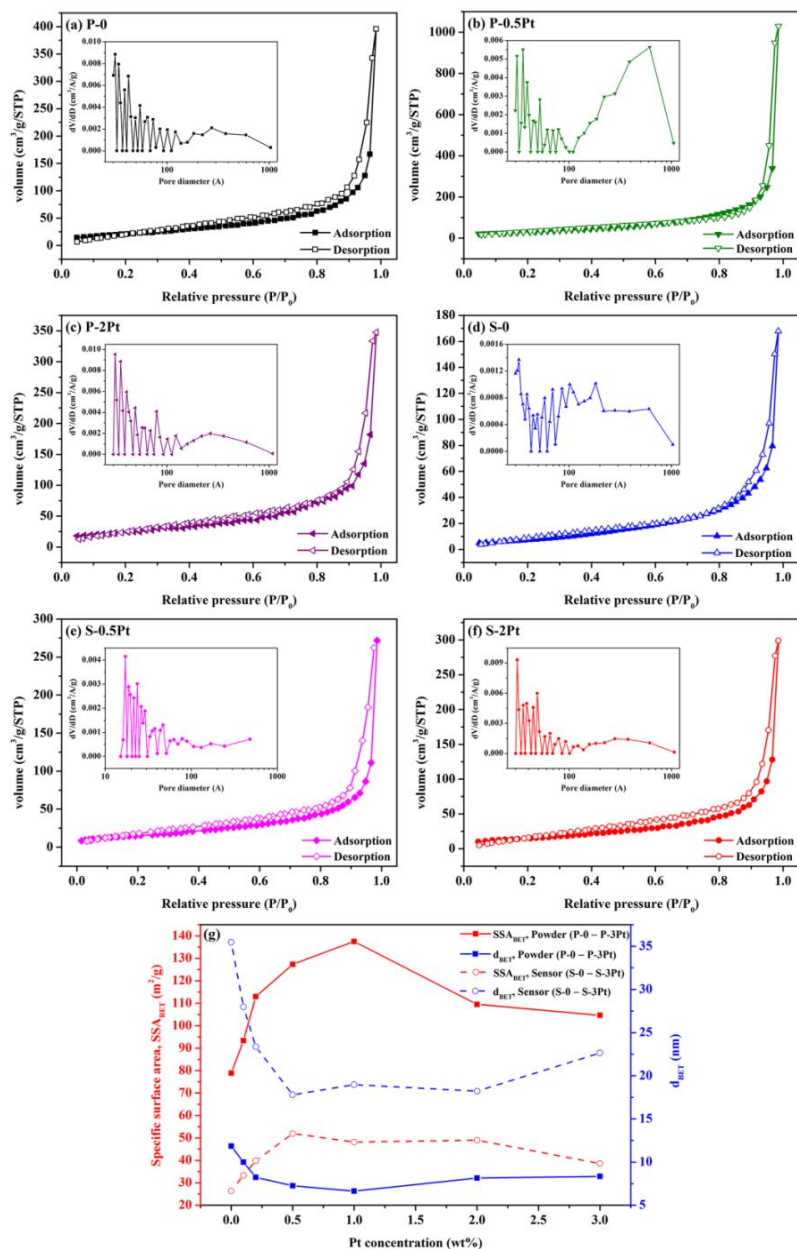
จากการวิเคราะห์หาลักษณะพื้นฐาน และขนาดที่แท้จริงของเซโนเซอร์ซิงค์สเตนเนต และเซโนเซอร์ซิงค์สเตนเนตที่เจือด้วยแพลตินัมร้อยละ 0.5 2 และ 5 โดยน้ำหนัก โดยทำการอบอ่อนเซโนเซอร์ และขูดออกจากชั้นสเตรตแก้ว และนำมาละลายในเอทานอล จากนั้นหยดลงบนแผ่นรองรับแบบเคลือบด้วยคาร์บอน/คอปเปอร์ (carbon/copper grids) และทำการวิเคราะห์ด้วยภาพถ่ายจากจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องผ่าน โดยภาพถ่ายไบรต์ฟิลด์และรูปแบบการเลี้ยวเบนของอิเล็กตรอนซึ่งแทรกอยู่ในภาพไบรต์ฟิลด์ (bright-field; BF-TEM) แสดงดังรูป 3.32 (a, c, e และ g) และภาพถ่ายความละเอียดสูง (high-resolution; HR-TEM) แสดงดังรูป 3.32 (b, d, f และ h) ของเซโนเซอร์ซิงค์สเตนเนต และเซโนเซอร์ซิงค์สเตนเนตที่เจือด้วยแพลตินัมร้อยละ 0.5 2 และ 5 โดยน้ำหนัก ตามลำดับ จากรูป 3.32 (a, c, e และ g) พบว่าทุกตัวอย่างมีลักษณะกลม และทรงหลายเหลี่ยม มีการเชื่อมกันเป็นชั้น และการกระที่สม่ำเสมอเมื่อเทียบกับ ตัวอย่างผงที่ไม่ได้ผ่านการอบอ่อน ดังรูป 3.32 (a, c, e และ g) จากรูปที่แทรกอยู่ในภาพถ่ายไบรต์ฟิลด์ แสดงรูปแบบการเลี้ยวเบนของอิเล็กตรอน พบว่ารูปแบบการเลี้ยวเบนของอิเล็กตรอนของตัวอย่างเซโนเซอร์มีความสอดคล้องกับตัวอย่างอนุภาค ซึ่งเป็นอนุภาคซิงค์สเตนเนตที่มีโครงสร้างแบบคิวบิก แต่ความเข้มของจุดและวงแหวนจะสูงขึ้นตามปริมาณของอนุภาคนาโนแบบสุ่ม นอกจากนี้จากการภาพถ่ายความละเอียดสูง ดังรูป 3.32 (b, d, f และ h) สามารถยืนยันพหุผลึกของซิงค์สเตนเนต และแพลตินัมที่ปริมาณการเจือร้อยละ 2-3 โดยน้ำหนัก ดังรูป 3.32 (f และ h) ซึ่งขนาดไม่แตกต่างกันอย่างมีนัยสำคัญกับขนาดของอนุภาคผงนาโน 3.32 (b, d, f และ h) แต่มีการเกาะกลุ่มกันของอนุภาค



รูป 3.32 แสดงภาพถ่ายจากกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องผ่านชนิดไบร์ทฟิลด์ รวมถึงรูปแบบการเลี้ยวเบนของอิเล็กตรอน (ซึ่งแทรกอยู่) และภาพถ่ายจากกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องผ่านที่ความละเอียดสูง ของ (a)-(b) เซนเซอร์ซิงค์สเทนเนต และเซนเซอร์ซิงค์สเทนเนตที่เจือด้วยแพลตินัมน้อยละ (c)-(d) ร้อยละ 0.5 โดยน้ำหนัก (c)-(d) ร้อยละ 2 โดยน้ำหนัก และ (c)-(d) ร้อยละ 3 โดยน้ำหนัก

3.4.1.4 ผลการวิเคราะห์พื้นที่ผิวจำเพาะ และรูพรุนของอนุภาคนาโน (BET)

การวิเคราะห์ค่าพื้นที่ผิวจำเพาะ ขนาดเส้นผ่านศูนย์กลาง รวมถึงปริมาตรรูพรุนทั้งหมดของอนุภาค โดยวิเคราะห์จากการดูดซับและการคายตัวของโมเลกุลแก๊สไนโตรเจนบนพื้นผิวอนุภาคนาโน และเซนเซอร์ของซิงค์สเตนเนต และซิงค์สเตนเนตที่เจือด้วยแพลตินัมร้อยละ 0.5 และร้อยละ 2 โดยน้ำหนัก แสดงดังรูป 3.33 (a, b, c, d, e และ f) แสดงให้เห็นว่าเมื่อความดันสัมพัทธ์ของแก๊สเพิ่มมากขึ้น พื้นผิวของอนุภาคนาโน และเซนเซอร์ของซิงค์สเตนเนต และซิงค์สเตนเนตที่เจือด้วยแพลตินัมร้อยละ 0.5 และร้อยละ 2 โดยน้ำหนัก มีปริมาตรการดูดซับและคายแก๊สไนโตรเจนที่ใกล้เคียงกัน จนกระทั่งถึง ความดันสัมพัทธ์ มีค่าใกล้เคียง 1 จะเกิดการเปลี่ยนแปลงของปริมาตรการดูดซับและการคายตัวที่เพิ่มขึ้น และจากลักษณะกราฟไอโซเทอมของทุกตัวอย่าง สามารถอธิบายได้ถึงการกระจายตัวของอนุภาค ดังรูปที่แทรกอยู่บนมุมซ้าย ซึ่งมีความสอดคล้องกับกราฟไอโซเทอมการดูดซับของ IUPAC แบบที่ 2 และเป็นฮิสเทอรีซิสแบบที่ H3 แสดงให้เห็นว่ามีวงฮิสเทอรีซิสขนาดเล็ก และมีตัวดูดซับที่มีรูพรุนขนาดกลาง การดูดซับหลายชั้น แต่มีแรงดึงดูดกับแก๊ส และแรงคาพิลลารีแบบอ่อน ๆ อย่างไรก็ตาม ฮิสเทอรีซิสที่อาจเกิดขึ้นจากช่องว่างระหว่างการรวมตัวของอนุภาค แทนที่จะเป็นตัวดูดซับ เนื่องจากว่าอนุภาคนาโนที่ได้จากการสังเคราะห์ด้วยวิธีเฟลมสเปร์ย์โพลีซิสมักไม่มีรูพรุน ซึ่งมีความสอดคล้องกับกราฟกระจายตัวของขนาดอนุภาคของอนุภาคนาโน ที่แทรกอยู่ในรูป 3.33 (a, b, c, d, e และ f) โดยใช้สมการ BJH สามารถเห็นว่าทุกตัวอย่างมีการกระจายตัวอยู่ในช่วงของ 30–1100 อังสตรอม ซึ่งขนาด 20–500 อังสตรอม จะบอกถึงรูพรุนขนาดกลาง และที่ขนาดมากกว่า 500 อังสตรอม บอกถึงรูพรุนขนาดใหญ่ จะเห็นได้ว่าความหนาแน่นรูพรุนของเซนเซอร์ต่ำ เมื่อเทียบกับอนุภาคผง โดยค่าพื้นที่ผิวจำเพาะ และขนาดเส้นผ่านศูนย์กลาง แสดงดังรูป 3.33 (g) จากการคำนวณจากข้อมูลไอโซเทอม พบว่าเซนเซอร์หลังการอบอ่อน แสดงค่าพื้นที่ผิวจำเพาะต่ำกว่า และขนาดเส้นผ่านศูนย์กลางสูงกว่าอนุภาคนาโน ซึ่งค่าพื้นที่ผิวจำเพาะของอนุภาคนาโนมีค่าสูงจาก 78.8-137.6 ตารางเมตรต่อกรัม ในขณะที่ขนาดเส้นผ่านศูนย์กลางจะลดลงจาก 11.8 – 6.6 นาโนเมตร เมื่อปริมาณการเจือแพลตินัมเพิ่มจากร้อยละ 0-1 โดยน้ำหนัก และเมื่อเพิ่มแพลตินัมถึงร้อยละ 3 โดยน้ำหนัก พบว่าค่าพื้นที่ผิวจำเพาะลดลงมาถึง 104.6 ตารางเมตรต่อกรัม ในขณะที่ขนาดเส้นผ่านศูนย์กลางเพิ่มขึ้นถึง 8.3 นาโนเมตร และในกรณีของเซนเซอร์ จากผลลัพธ์สามารถอธิบายได้ว่าการเจือแพลตินัมในปริมาณที่ต่ำ ร้อยละ 0.1 โดยน้ำหนัก แพลตินัมมีขนาดเล็กมาก มีความเป็นเนื้อเดียวกันกับอนุภาคนาโนซิงค์สเตนเนต มีการกระจายตัวดี และมีค่าพื้นที่ผิวจำเพาะสูง ซึ่งที่ปริมาณการเจือแพลตินัมในปริมาณที่สูงนั้น แพลตินัมจะไม่รวมเป็นเนื้อเดียวกัน เนื่องจากการรวมกันของอนุภาค ทำให้ค่าพื้นที่ผิวจำเพาะลดลง

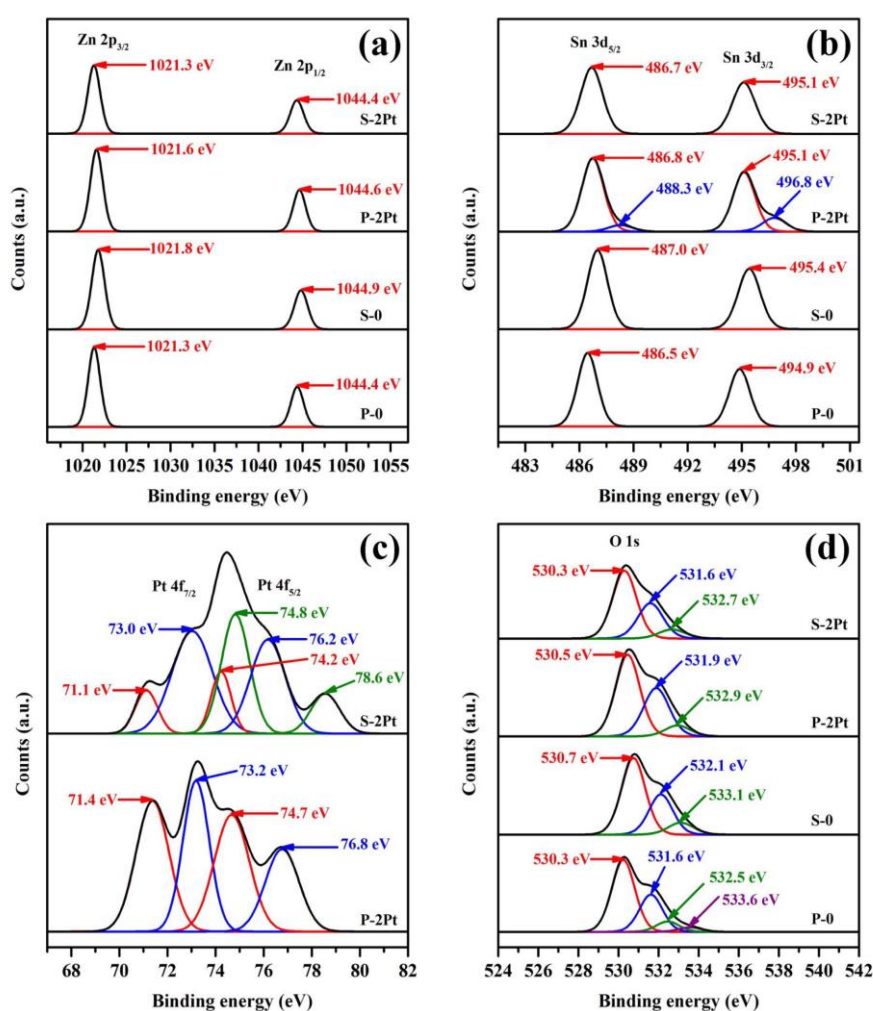


รูป 3.33 แสดงกราฟความสัมพันธ์ระหว่างความสัมพันธ์ระหว่างความดันสัมพัทธ์ (P/P_0) และ ปริมาตรของแก๊สไนโตรเจนที่ถูกดูดซับและการคายตัว และกราฟแสดงการกระจายตัวของขนาดอนุภาคของอนุภาคนาโน (แทรกอยู่) ของอนุภาคผงนาโน (a) ซิงค์สเตนเนต ซิงค์สเตนเนตที่เจือด้วยแพลตินัมร้อยละ (b) 0.5 โดยน้ำหนัก และ (c) 2 โดยน้ำหนัก และของเซนเซอร์ (d) ซิงค์สเตนเนต ซิงค์สเตนเนตที่เจือด้วยแพลตินัมร้อยละ (e) 0.5 โดยน้ำหนัก และ (f) 2 โดยน้ำหนัก และ (g) ความสัมพันธ์ระหว่างค่าพื้นที่ผิว และขนาดเส้นผ่านศูนย์กลางของอนุภาค ของอนุภาคผงนาโนและเซนเซอร์ของซิงค์สเตนเนต และซิงค์สเตนเนตที่เจือด้วยแพลตินัมร้อยละ 0.1 – 3 โดยน้ำหนัก โดยวิธีบีอีที (BET)

3.4.1.5 ผลการวิเคราะห์ลักษณะเฉพาะของอนุภาคนาโนซิงค์สเตนเนต และซิงค์สเตนเนตที่เจือด้วยแพลตินัม ด้วยเทคนิคสเปกโทรสโกปีของอนุภาคอิเล็กตรอนที่ถูกปลดปล่อยด้วยรังสีเอกซ์

การวิเคราะห์องค์ประกอบทางเคมี และระบุสถานะออกซิเดชันของธาตุที่มีอยู่ในอนุภาคผงนาโน (P-0 และ P-2Pt) และเซนเซอร์ (S-0 และ S-2Pt) ของซิงค์สเตนเนตที่ไม่เจือ และเจือด้วยแพลตินัมร้อยละ 2 โดยน้ำหนัก ด้วยเทคนิคสเปกโทรสโกปีของอนุภาคอิเล็กตรอนที่ถูกปลดปล่อยด้วยรังสีเอกซ์ แสดงดังรูป 3.34 ซึ่งเป็นการวิเคราะห์แบบกำลังขยายสูง (high-resolution) ซึ่งประกอบไปด้วยเส้นสเปกตรัมของธาตุซิงค์ (Zn 2p) ทิน (Sn 3d) แพลตินัม (Pt 4f) และออกซิเจน (O 1s) ของอนุภาคผงนาโนและเซนเซอร์ซิงค์สเตนเนต และซิงค์สเตนเนตที่เจือด้วยแพลตินัมร้อยละ 2 โดยน้ำหนัก จากรูป 3.34 (a) พบว่าเกิดพีค Zn2p_{3/2} และ Zn2p_{1/2} ของ Zn 2p ซึ่ง P-0 P-2Pt S-0 และ S-2Pt เกิดที่ตำแหน่งสเปกตรัมเหมือนกัน โดยมีพลังงานยึดเหนี่ยว (Zn2p_{3/2}: Zn2p_{1/2}) เท่ากับ 1021.3:1044.4 อิเล็กตรอนโวลต์ 1021.6:1044.6 อิเล็กตรอนโวลต์ 1021.8:1044.9 อิเล็กตรอนโวลต์ และ 1021.3:1044.4 อิเล็กตรอนโวลต์ ตามลำดับ ซึ่งค่าความต่างของพลังงานยึดเหนี่ยว(ΔE) อยู่ในช่วง 23.0–23.3 อิเล็กตรอนโวลต์ สามารถระบุสถานะออกซิเดชันของซิงค์เป็น Zn²⁺ ของซิงค์สเตนเนต (Zn₂SnO₄) ในกรณีของธาตุทิน แสดงดังรูป 3.34 (b) พบว่าเกิดพีคของทิน (Sn 3d) ที่ตำแหน่งสเปกตรัมเหมือนกัน ของ P-0 S-0 และ S-2Pt คือพีค Sn 3d_{5/2}: Sn 3d_{3/2} โดยมีพลังงานยึดเหนี่ยว 486.5:494.9 อิเล็กตรอนโวลต์ 487.0:495.4 อิเล็กตรอนโวลต์ และ 486.7:495.1 อิเล็กตรอนโวลต์ ตามลำดับ ในขณะที่ P – 2Pt ที่มีการแบ่งพีคเป็นพีคคู่ในตำแหน่งเดียวกัน โดยพลังงานยึดเหนี่ยว 486.8:495.1 อิเล็กตรอนโวลต์ และ 488.3:496.8 อิเล็กตรอนโวลต์ ตามลำดับ ซึ่งพีคหลักสามารถระบุสถานะออกซิเดชันของทินเป็น Sn⁴⁺ ของซิงค์สเตนเนต สำหรับการวิเคราะห์ธาตุแพลตินัม ดังรูป 3.34 (c) พบพีคของแพลตินัม (Pt 4f) ที่พีค Pt4f_{7/2}:Pt4f_{5/2} ของ P-2Pt โดยมีพลังงานยึดเหนี่ยว 71.4:74.7 อิเล็กตรอนโวลต์ และ 73.2:76.8 อิเล็กตรอนโวลต์ โดยมีปริมาณร้อยละ 52.04 และ 47.96 ตามลำดับ ซึ่งค่าที่สูงกว่าและต่ำกว่าของคู่พีค สามารถระบุสถานะออกซิเดชันของแพลตินัมเป็น Pt⁰ และ Pt²⁺ ตามลำดับ ในขณะที่ S-2 Pt พบสามพีคคู่ ที่มีพลังงานยึดเหนี่ยว 71.1:74.2 อิเล็กตรอนโวลต์ 73.0:76.2 อิเล็กตรอนโวลต์ (พีคหลัก) และ 74.8:78.6 อิเล็กตรอนโวลต์ โดยมีปริมาณร้อยละ 11.33 48.94 และ 39.72 ตามลำดับ ซึ่งคู่พีคหลักสามารถระบุสถานะออกซิเดชันของแพลตินัมเป็น Pt²⁺ ในขณะที่คู่พีคที่มีพลังงานยึดเหนี่ยวต่ำ 71.1:74.2 อิเล็กตรอนโวลต์ ระบุสถานะออกซิเดชันของแพลตินัมเป็น Pt⁰ และคู่พีคที่มีพลังงานยึดเหนี่ยวสูง 74.8:78.6 อิเล็กตรอนโวลต์ ระบุสถานะออกซิเดชันของแพลตินัมเป็น Pt⁴⁺ การปรากฏของสถานะออกซิเดชันของแพลตินัม Pt⁴⁺ และการเกิดปฏิกิริยารีดักชันของ Pt²⁺ และ Pt⁰ ใน S-2Pt รวมทั้งเกิดออกซิเดชันของ Pt ขนาดทดสอบ ดังนั้นแพลตินัมจึงอยู่ในรูป PtO_x โดย x = 1.28 ตามสถานะออกซิเดชันของข้อมูลที่ได้ สำหรับพีคของออกซิเจน (O 1s) ของอนุภาคผงนาโนและเซนเซอร์ ดังรูป 3.34 (d) พบพีคที่พีค

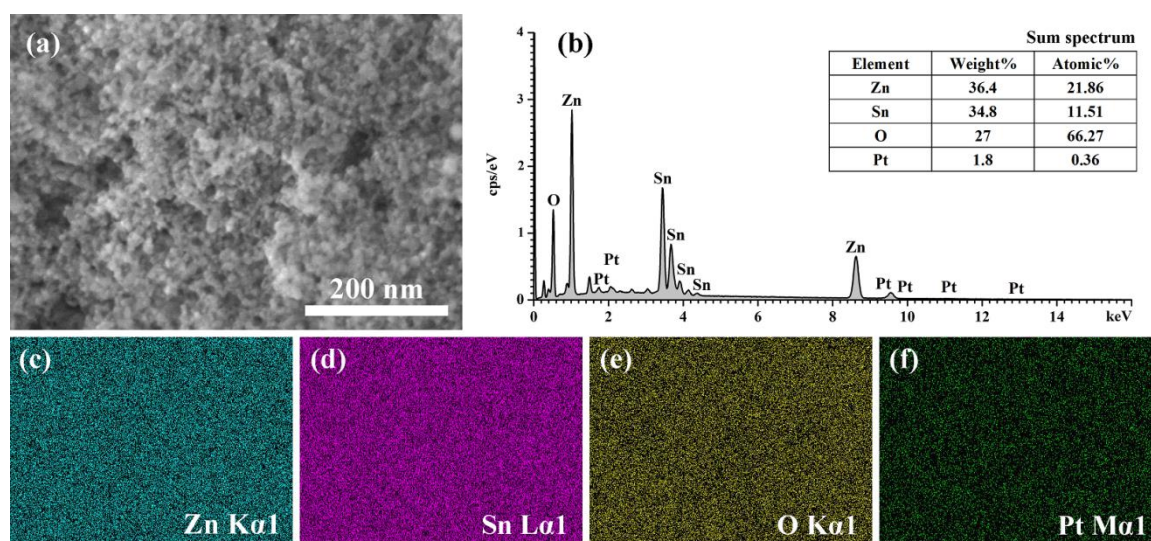
ที่มีค่าพลังงานยึดเหนี่ยว 530.3 (พีคหลัก) อิเล็กตรอนโวลต์ 531.6 อิเล็กตรอนโวลต์ 532.5 อิเล็กตรอนโวลต์ และ 533.6 อิเล็กตรอนโวลต์ ของ P-0 ในขณะที่ S-0, P-2Pt and S-2Pt พบพีคสามพีคโดยที่มีค่าพลังงานยึดเหนี่ยว 530.3–530.7 (พีคหลัก) อิเล็กตรอนโวลต์ 531.6–532.1 อิเล็กตรอนโวลต์ และ 532.7–533.1 อิเล็กตรอนโวลต์ ตามลำดับ โดยที่พีคหลักที่มีพลังงานยึดเหนี่ยวในช่วง 530.3–530.5 อิเล็กตรอนโวลต์ เป็นออกซิเจนที่อยู่บริเวณช่องว่างและพื้นผิวของซิงค์สเตนเนต ในขณะที่ค่าพลังงานยึดเหนี่ยวในช่วง 531.6–532.1 อิเล็กตรอนโวลต์ 532.5–533.1 อิเล็กตรอนโวลต์ และ 533.6 อิเล็กตรอนโวลต์ เป็นออกซิเจนที่ถูกดูดซับบริเวณผิว ออกซิเจนของกลุ่มไฮดรอกไซด์ที่เกิดจากความชื้น และชนิดออกซิเจนที่ถูกดูดซับทางกายภาพ ตามลำดับ



รูป 3.4 แสดงผลการวิเคราะห์อนุภาคผงนาโน (P-0 และ P-2Pt) และเซนเซอร์ (S-0 และ S-2Pt) ซิงค์สเตนเนต และซิงค์สเตนเนตที่เจือด้วยแพลตินัมร้อยละ 2 โดยน้ำหนัก ด้วยเทคนิคสเปกโทรสโกปีของอนุภาคอิเล็กตรอนที่ถูกปลดปล่อยด้วยรังสีเอกซ์ (a) ซิงค์ (b) ทิน (c) แพลตินัม และ (d) ออกซิเจน

3.4.1.6 ผลการวิเคราะห์อนุภาคจากกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด (SEM) ด้วยเทคนิคการกระจายพลังงานของรังสีเอกซ์ แบบสเปกตรัม และแบบจุด

ผลการวิเคราะห์ลักษณะพื้นฐานวิทยา ขนาดอนุภาคนาโน และองค์ประกอบของธาตุ และปริมาณของธาตุที่พบเซนเซอร์ของอนุภาคผงนาโนซิงค์สเตนเนตที่เจือด้วยแพลตินัมร้อยละ 2 โดยน้ำหนัก จากกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด และเทคนิคการกระจายพลังงานของรังสีเอกซ์ แบบสเปกตรัม และแบบจุด แสดงดังรูป 3.35 จากการถ่ายภาพจากมุมด้านบน ดังรูป 3.35 (a) พบว่าอนุภาคนาโนหลักมีการกระจายตัวอย่างสม่ำเสมอบนผิวเซนเซอร์อนุภาคผงนาโนซิงค์สเตนเนตที่เจือด้วยแพลตินัมร้อยละ 2 โดยน้ำหนัก ทั้งนี้การวิเคราะห์แบบสเปกตรัม ดังรูป 3.35 (b) ยืนยันได้ว่าพบธาตุซิงค์ ทิน ออกซิเจน และแพลตินัม ที่ปริมาณร้อยละ 36.4 34.8 21.06 27.0 และ 1.8 โดยน้ำหนัก ตามลำดับ จากผลการวิเคราะห์พบว่าปริมาณแพลตินัมที่ได้จะวิเคราะห์ มีค่าสอดคล้องกับปริมาณที่กำหนดไว้ และการกระจายตัวของแต่ละธาตุซิงค์ ทิน ออกซิเจน และแพลตินัม แสดงดังรูป 3.35 (c) 3.35 (d) 3.35 (e) และ 3.35 (f) ตามลำดับ ซึ่งความหนาแน่นของแพลตินัมนั้นต่ำกว่าธาตุอื่น ๆ และสอดคล้องกับปริมาณของแพลตินัมที่เจือ

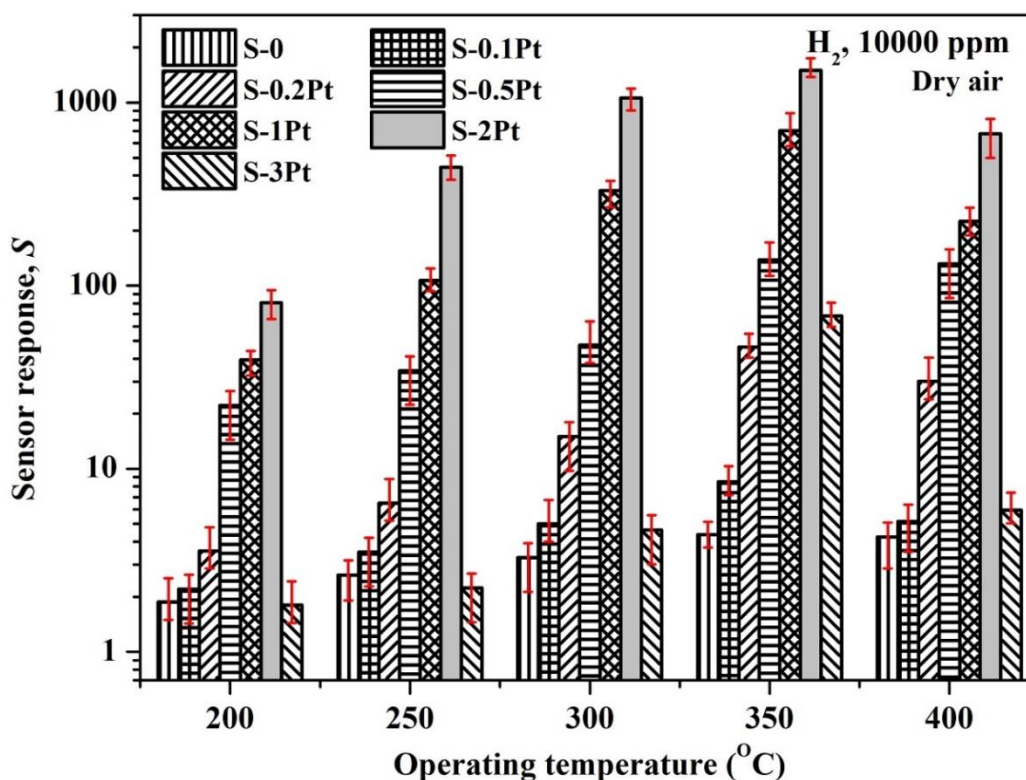


รูป 3.35 แสดงภาพการวิเคราะห์การกระจายตัวของรังสีเอกซ์ของอนุภาคผงนาโนซิงค์สเตนเนตที่เจือด้วยแพลตินัมร้อยละ 2 โดยน้ำหนัก

3.4.2 คุณสมบัติการตอบสนองแก๊ส

3.4.2.1 ผลการวิเคราะห์รูปแบบอุณหภูมิในการตอบสนอง

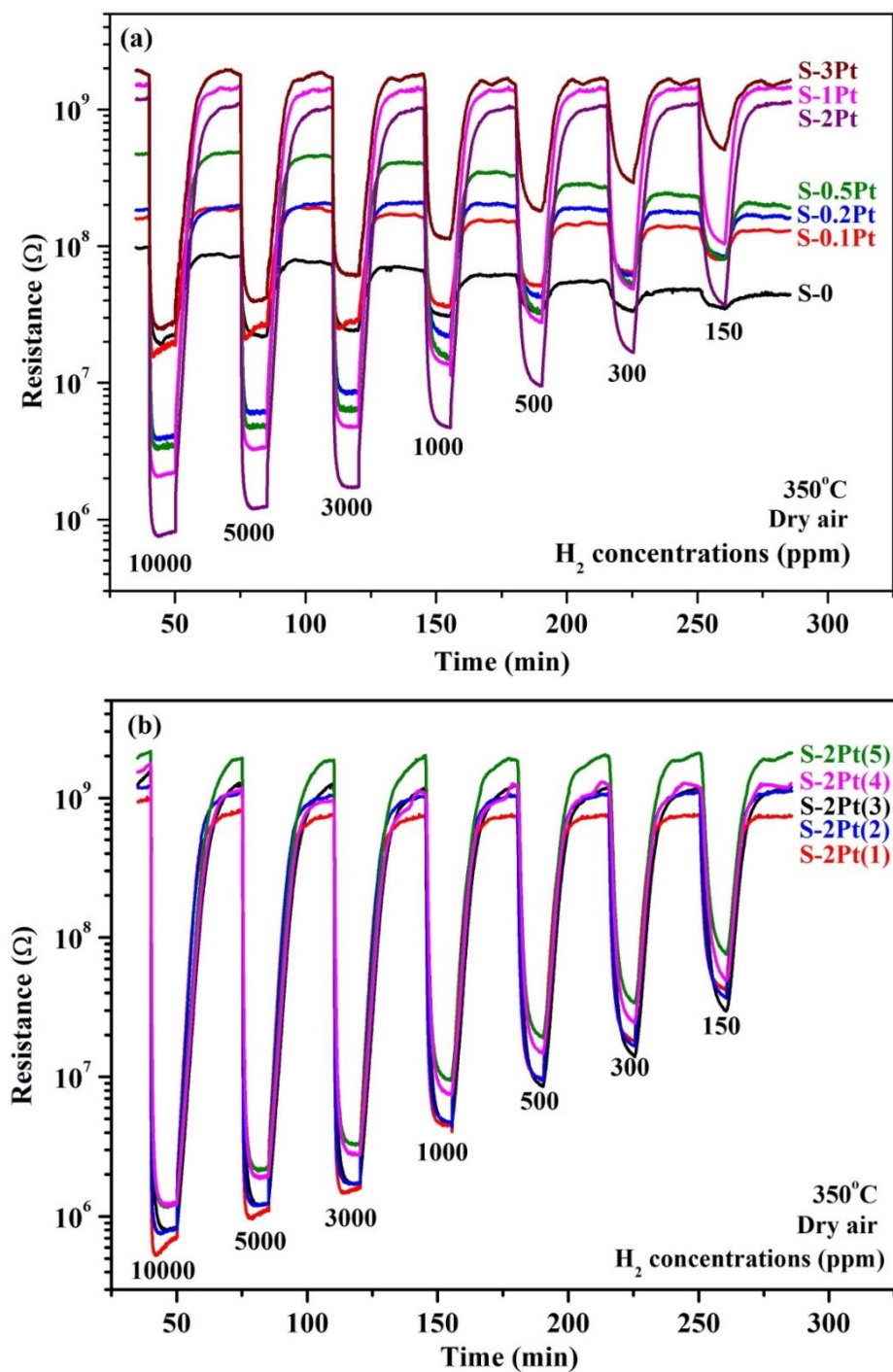
จากผลการวิเคราะห์หาอุณหภูมิที่เหมาะสมในการทำงานของเซนเซอร์ โดยทำการทดสอบการตอบสนองที่อุณหภูมิทั้งหมด 5 ค่า ได้แก่ 200, 250, 300, 350 และ 400 องศาเซลเซียส เซนเซอร์อนุภาคนาโนซิงค์สเตนเนต และอนุภาคนาโนซิงค์สเตนเนตที่เจือด้วยแพลตินัมร้อยละ 0.1-3 โดยน้ำหนัก ต่อแก๊สไฮโดรเจน ที่ความเข้มข้น 10000 ppm แสดงดังรูป 3.36 พบว่า อนุภาคนาโนซิงค์สเตนเนต และอนุภาคนาโนซิงค์สเตนเนตที่เจือด้วยแพลตินัมร้อยละ 0.1-3 โดยน้ำหนัก ต่อแก๊สไฮโดรเจน มีค่าการตอบสนองที่มีแนวโน้มเพิ่มสูงขึ้น เมื่ออุณหภูมิการทดสอบเพิ่มขึ้นจาก 200–350 องศาเซลเซียส และที่อุณหภูมิ 400 องศาเซลเซียส ค่าการตอบสนองมีแนวโน้มลดลง ซึ่งแสดงให้เห็นว่า อุณหภูมิที่เหมาะสมที่สุดในการทดสอบ 350 องศาเซลเซียส อีกทั้งพบว่าเซนเซอร์ที่ตอบสนองได้ดีที่สุดคือ อนุภาคนาโนซิงค์สเตนเนตที่เจือด้วยแพลตินัมร้อยละ 2 โดยน้ำหนัก



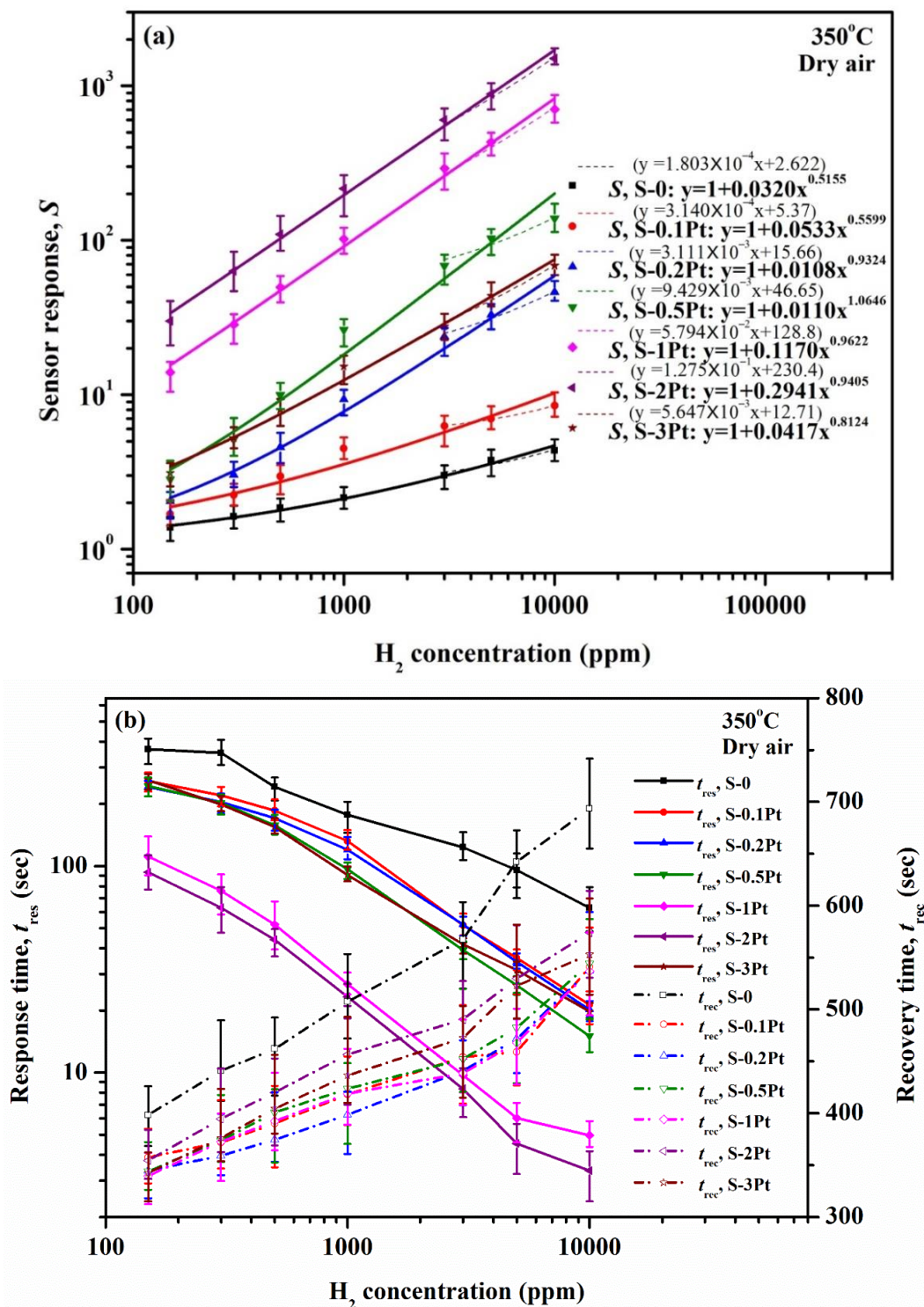
รูป 3.36 แสดงค่าการตอบสนองของเซนเซอร์อนุภาคนาโนซิงค์สเตนเนต และอนุภาคนาโนซิงค์สเตนเนตที่เจือด้วยแพลตินัมร้อยละ 0.1-3 โดยน้ำหนัก ต่อแก๊สไฮโดรเจน ที่ความเข้มข้น 10000 ppm ที่อุณหภูมิในช่วง 200-400 องศาเซลเซียส

3.4.2.2 ผลการวิเคราะห์การตอบสนองต่อแก๊สไฮโดรเจนในสภาวะปราศจากความชื้น

การตอบสนองของเซนเซอร์ซิงค์สเตนเนต และซิงค์สเตนเนตที่เจือด้วยแพลตินัมร้อยละ 0.1-3 โดยน้ำหนัก ต่อแก๊สไฮโดรเจน ที่ที่ความเข้มข้น 150-10000 ppm ที่อุณหภูมิ 350 องศาเซลเซียส ในทิศทางย้อนกลับความเข้มข้นของแก๊ส ภายใต้สภาวะอากาศปราศจากความชื้น ภายใต้ อุณหภูมิ 350 องศาเซลเซียส ซึ่งเป็นอุณหภูมิที่เหมาะสมต่อการตอบสนองกับแก๊สไฮโดรเจน แสดง ดังรูป 3.37 (a) พบว่า เกิดการเปลี่ยนแปลงความต้านของเซนเซอร์ เมื่อแก๊สไฮโดรเจนเข้ามาทำปฏิกิริยากับพื้นผิวของเซนเซอร์ที่เป็นสารกึ่งตัวนำชนิดเอ็น และเนื่องจากแก๊สไฮโดรเจนเป็นแก๊สรีดิวซ์ จึงทำให้เกิดสภาพการนำไฟฟ้ามากขึ้น และส่งผลให้ค่าความต้านทานของเซนเซอร์ลดลง ทั้งนี้เมื่อแก๊สไฮโดรเจนซัลไฟด์มีความเข้มข้นมากขึ้น การเปลี่ยนแปลงความต้านทานของเซนเซอร์มีแนวโน้มเพิ่มขึ้นด้วย เนื่องจากว่ามีแก๊สไฮโดรเจนเข้ามาทำปฏิกิริยากับพื้นผิวของเซนเซอร์มากขึ้น อีกทั้งสังเกตได้ว่าค่าความต้านทานเริ่มต้นของเซนเซอร์จะสูงขึ้นเมื่อทำการเจือปริมาณแพลตินัมที่มากขึ้น ยกเว้นค่าความต้านทานของเซนเซอร์ที่เจือปริมาณแพลตินัมร้อยละ 1 โดยน้ำหนัก จะสูงกว่า ร้อยละ 2 โดยน้ำหนัก ดังนั้นได้ทำการทดสอบค่าการตอบสนองของการผลิตซ้ำเซนเซอร์อนุภาคนาโนซิงค์สเตนเนตที่เจือด้วยแพลตินัมร้อยละ 2 โดยน้ำหนัก จำนวน 5 ผลิตซ้ำ ต่อแก๊สไฮโดรเจน ที่ความเข้มข้น 150-10000 ppm ที่อุณหภูมิ แสดงดังรูป 3.37 (b) พบว่าการเปลี่ยนแปลงความต้านของเซนเซอร์ 5 การผลิตซ้ำ มีความใกล้เคียงกัน และความต้านทานพื้นฐานของเซนเซอร์อยู่ในช่วงประมาณ 9×10^8 ถึง 2×10^9 โอห์ม และค่าความต้านสูงกว่าเซนเซอร์อนุภาคนาโนซิงค์สเตนเนตที่เจือด้วยแพลตินัมร้อยละ 1 โดยน้ำหนัก ดังรูป 3.37 (a) ดังนั้นข้อยกเว้นที่เกิดขึ้นอาจเกิดจากการผันผวนของตรวจวัดบนฟิล์มหนาที่แตกต่างกันของเซอร์เซอร์ และจากรูป 3.38 (a) ที่แสดงค่าการตอบสนองของเซนเซอร์ต่อแก๊สไฮโดรเจน ที่ความเข้มข้น 150-10000 ppm พบว่าเซนเซอร์อนุภาคนาโนซิงค์สเตนเนตที่เจือด้วยแพลตินัมร้อยละ 2 โดยน้ำหนัก มีค่าการตอบสนองต่อแก๊สไฮโดรเจนสูงสุด และที่ความเข้มข้นแก๊สไฮโดรเจน 10000 ppm มีค่าการตอบสนองประมาณ 1500.4 ซึ่งมีค่าการตอบสนองสูงกว่าเซนเซอร์ซิงค์สเตนเนต 350 เท่า โดยเซนเซอร์อนุภาคนาโนซิงค์สเตนเนตที่เจือด้วยแพลตินัมร้อยละ 2 โดยน้ำหนักใช้เวลาในการตอบสนองต่อแก๊สไฮโดรเจนเพียงประมาณ 3.4 วินาที และเวลาในการคืนตัวประมาณ 574 วินาที ดังรูป 3.38 (b) เมื่อทำการทดสอบที่ความเข้มข้นต่ำ ของแก๊สไฮโดรเจน 150 ppm พบว่ามีค่าการตอบสนองประมาณ 30.1 และขีดจำกัดการตรวจวัดที่ความเข้มข้นประมาณ 0.32 ppm



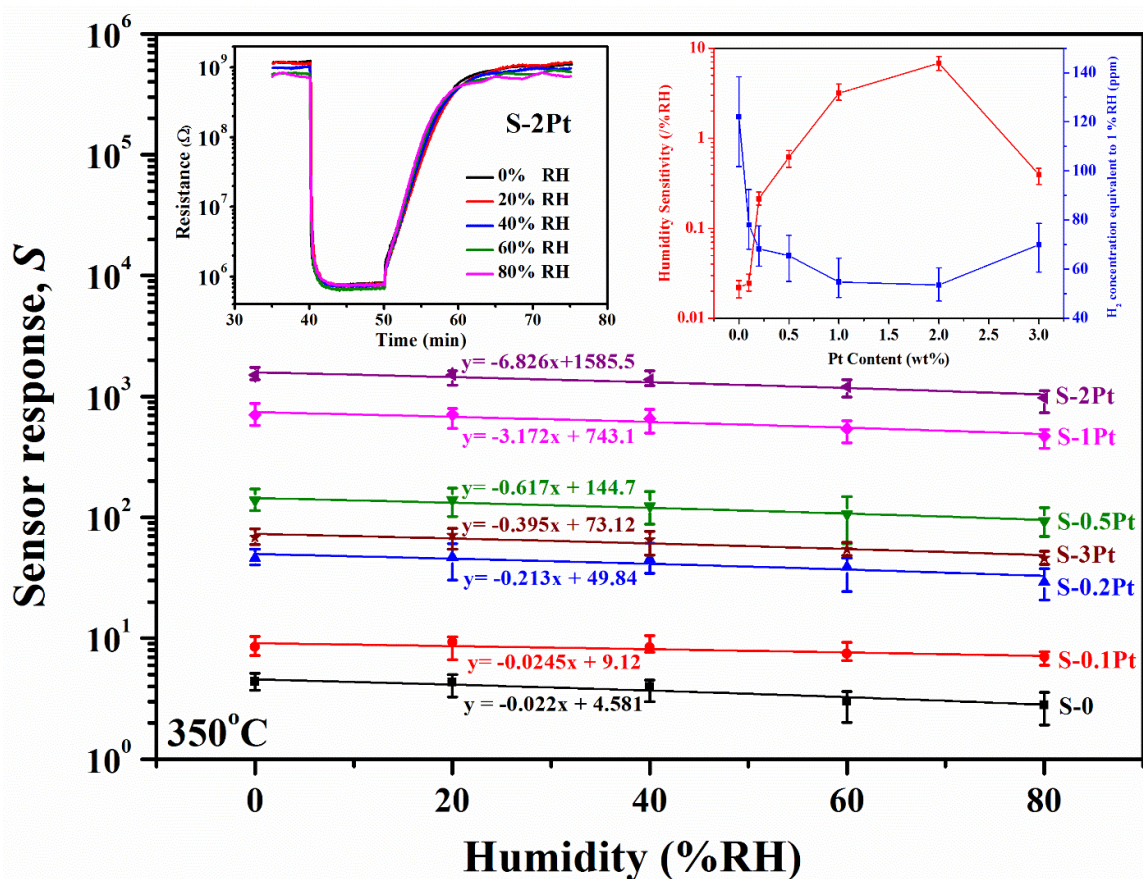
รูป 3.37 แสดงความสัมพันธ์ระหว่างความต้านทานที่เปลี่ยนไปต่อเวลา (a) ของเซนเซอร์ซิงค์สแตนเนต และซิงค์สแตนเนตที่เจือด้วยแพลตินัมน้อยละ 0.1-3 โดยน้ำหนัก และ (b) ของเซนเซอร์ซิงค์สแตนเนตที่เจือด้วยแพลตินัมน้อยละ 2 โดยน้ำหนัก จำนวน 5 ผลิตซ้ำ ต่อแก๊สไฮโดรเจน ที่ความเข้มข้น 150-10000 ppm ที่อุณหภูมิ 350 องศาเซลเซียส



รูป 3.38 แสดง (a) ค่าการตอบสนอง และ(b) ความสัมพันธ์ระหว่างเวลาในการตอบสนองและเวลาในการคืนตัวของเซนเซอร์ซิงค์สเตนเนต และซิงค์สเตนเนตที่เจือด้วยแพลตินัมน้อยละ 0.1-3 โดยน้ำหนัก ต่อแก๊สไฮโดรเจน ที่ความเข้มข้น 150-10000 ppm ที่อุณหภูมิ 350 องศาเซลเซียส

3.4.2.3 ผลการวิเคราะห์การตอบสนองต่อแก๊สไฮโดรเจนในสภาวะความชื้น

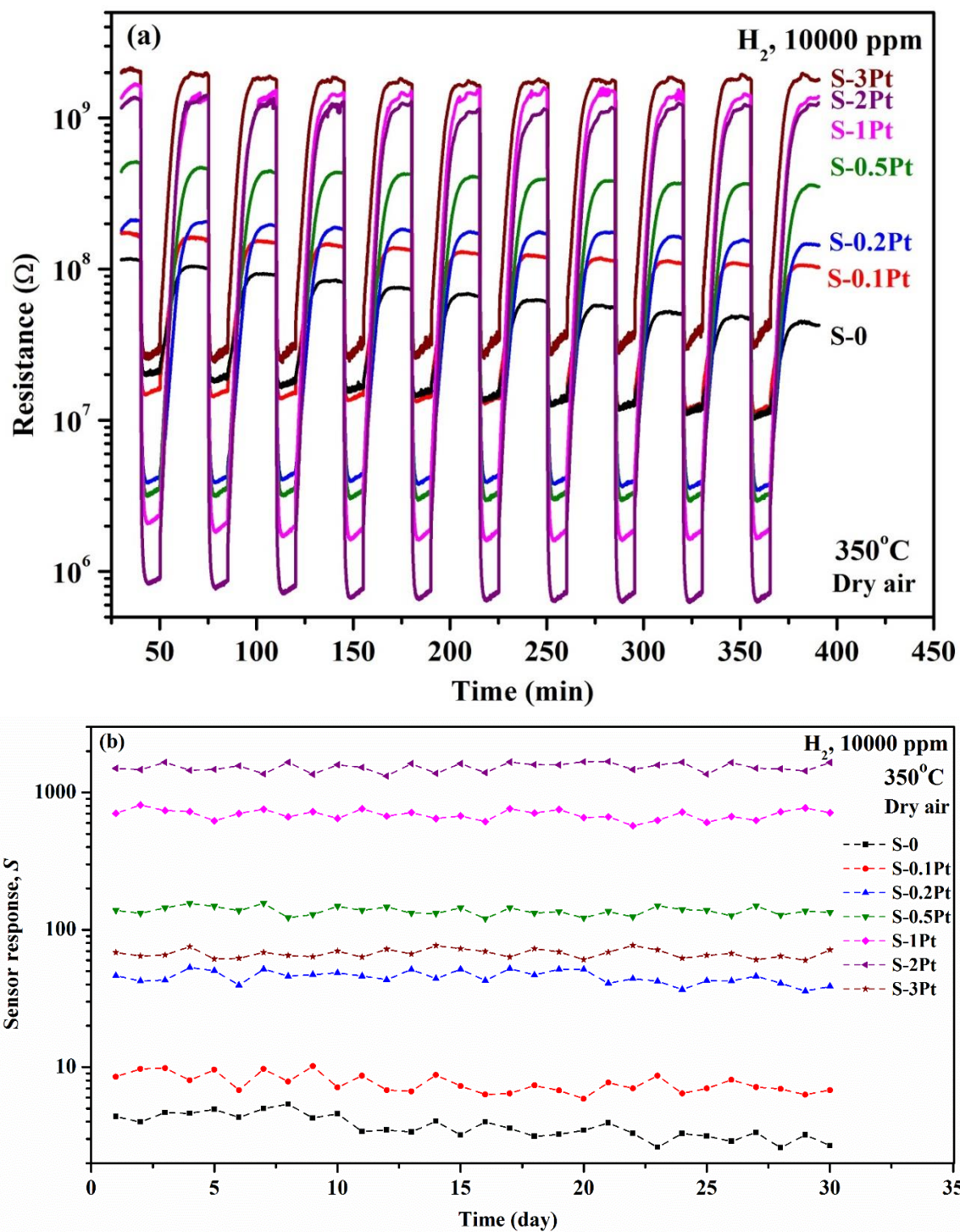
การตอบสนองของเซนเซอร์ซิงค์สเตนเนต และซิงค์สเตนเนตที่เจือด้วยแพลตินัมร้อยละ 0.1-3 โดยน้ำหนัก ต่อแก๊สไฮโดรเจน ที่ที่ความเข้มข้น 10000 ppm ที่อุณหภูมิ 350 องศาเซลเซียส ภายใต้สภาวะความชื้นร้อยละ 0 - 80 ภายใต้อุณหภูมิ 350 องศาเซลเซียส ซึ่งเป็นอุณหภูมิที่เหมาะสมต่อการตอบสนองกับแก๊สไฮโดรเจน แสดงดังรูป 3.39 พบว่าการเปลี่ยนแปลงความต้านทานเริ่มต้นของเซนเซอร์ซิงค์สเตนเนตที่เจือด้วยแพลตินัมร้อยละ 2 โดยน้ำหนัก ลดลง เมื่อเพิ่มความชื้นจากร้อยละ 0 - 80 ดังรูปที่แทรกอยู่บนมุมซ้าย นอกจากนี้นี้ยังพบว่าค่าการตอบสนองต่อแก๊สไฮโดรเจน ที่ความเข้มข้น 10000 ppm มีการลดลงเกือบเป็นเส้นตรง โดยเพิ่มความชื้นจากร้อยละ 0-80 ตามลำดับ



รูป 3.39 แสดงค่าการตอบสนองของเซนเซอร์ซิงค์สเตนเนต และซิงค์สเตนเนตที่เจือด้วยแพลตินัม ร้อยละ 0.1-3 โดยน้ำหนัก ต่อแก๊สไฮโดรเจน ที่ที่ความเข้มข้น 10000 ppm ภายใต้สภาวะความชื้นร้อยละ 0 - 80 ที่อุณหภูมิ 350 องศาเซลเซียส

3.4.2.4 คุณสมบัติการทดสอบซ้ำ และความเสถียรของเซนเซอร์

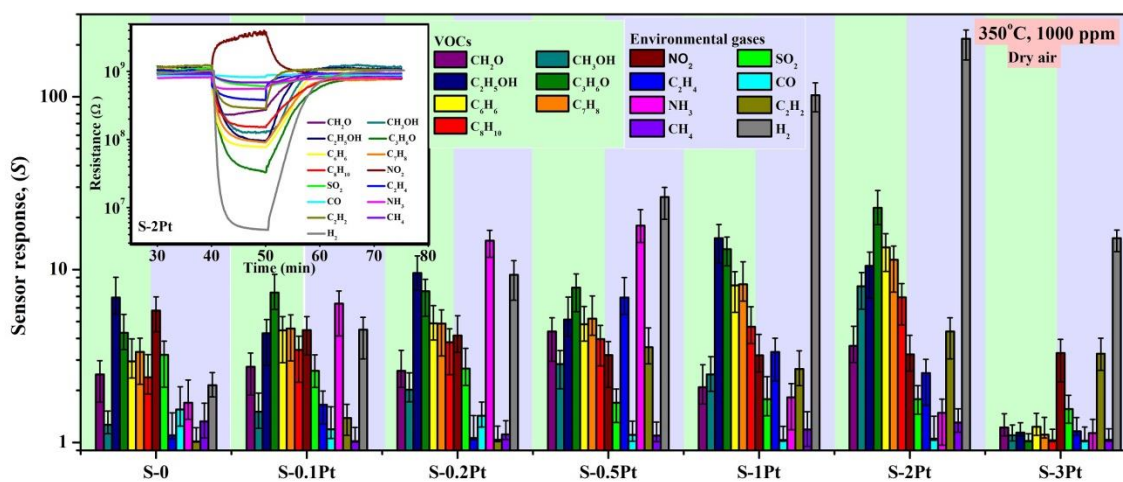
จากการศึกษาการทดสอบซ้ำ และความเสถียรของเซนเซอร์ซิงค์สเตนเนต และซิงค์สเตนเนตที่เจือด้วยแพลตินัมร้อยละ 0.1-3 โดยน้ำหนัก ต่อแก๊สไฮโดรเจน ที่ความเข้มข้น 10000 ppm ภายใต้สภาวะปราศจากความชื้น ที่อุณหภูมิ 350 องศาเซลเซียส แสดงดังรูป 3.40 จากการทดสอบ ทวนซ้ำ จำนวน 10 ครั้ง ของเซนเซอร์ต่อแก๊สไฮโดรเจน ที่ความเข้มข้น 10000 ppm จะพบว่าค่า ความต้านทานเริ่มต้น (baseline) แต่ละครั้งมีแนวโน้มลดลง จากเซนเซอร์ที่เพิ่มปริมาณการเจือ แพลตินัมจากร้อยละ 0-1 โดยน้ำหนัก และความต้านทานเริ่มต้นเกือบคงที่ เมื่อเซนเซอร์มีการเจือ แพลตินัมเพิ่ม จากร้อยละ 1-3 โดยน้ำหนัก ดังรูป 3.40 (a) ดังนั้นการเจือแพลตินัมในปริมาณปาน กลาง สามารถปรับปรุงความสามารถในการทดสอบซ้ำของเซนเซอร์ซิงค์สเตนเนต และการลดลง ของความต้านทานเริ่มต้นอาจเนื่องมาจากการทำปฏิกิริยาที่ช้าและไม่สมบูรณ์ของแก๊สไฮโดรเจนบน พื้นผิวซิงค์สเตนเนต นอกจากนี้ได้ศึกษาความเสถียรของเซนเซอร์ โดยการทดสอบค่าการ ตอบสนองของเซนเซอร์ซิงค์สเตนเนต และซิงค์สเตนเนตที่เจือด้วยแพลตินัมร้อยละ 0.1-3 โดย น้ำหนัก ต่อแก๊สไฮโดรเจน ที่ความเข้มข้น 10000 ppm โดยทดสอบวันต่อวัน เป็นระยะเวลา 30 วัน ดังรูป 3.40 (b) พบว่าค่าการตอบสนองของเซนเซอร์ซิงค์สเตนเนตมีค่าการตอบสนองลดลง และมีความผันผวนของค่าการตอบสนอง ในขณะที่เซนเซอร์ซิงค์สเตนเนตเจือด้วยแพลตินัมร้อยละ 1-3 โดยน้ำหนัก สามารถลดความผันผวนของค่าการตอบสนองได้ โดยการผันผวนของค่าการตอบสนอง น้อยกว่าร้อยละ 20 ใน 30 วันของการทดสอบ แสดงให้เห็นว่าอนุภาคแพลตินัมเป็นตัวกั้นการ รวมตัวกันของอนุภาคซิงค์สเตนเนต ทำให้โครงสร้างอนุภาคซิงค์สเตนเนตที่เจือด้วยแพลตินัมเป็น วัสดุที่เสถียร



รูป 3.40 แสดงแสดงความสัมพันธ์ระหว่างความต้านทานที่เปลี่ยนไปต่อเวลา และ (b) ค่าการตอบสนองเป็นเวลา 30 วัน ของเซนเซอร์ซิงค์สเตนเนต และซิงค์สเตนเนตที่เจือด้วยแพลตินัมร้อยละ 0.1-3 โดยน้ำหนัก ต่อแก๊สไฮโดรเจน ที่ความเข้มข้น 10000 ppm ที่อุณหภูมิ 350 องศาเซลเซียส

3.4.2.5 คุณสมบัติการคัดสรรจำเพาะต่อแก๊สสภาวะแวดล้อม

จากผลการวิเคราะห์ความสามารถของเซนเซอร์ในรูปแบบการคัดสรรจำเพาะนั้น แสดงดังรูป 3.41 โดยได้ทำการเปรียบเทียบค่าการตอบสนองของเซนเซอร์ซิงค์สเตนเนต และซิงค์สเตนเนตที่เจือด้วยแพลตินัมร้อยละ 0.1-3 โดยน้ำหนัก โดยทำการทดสอบต่อแก๊ส 2 กลุ่ม ประกอบไปด้วยกลุ่มแก๊สสารประกอบอินทรีย์ระเหยง่าย ได้แก่ โทลูอิน ฟอร์มาลดีไฮด์ ไซลีน เบนซีน อะซิโตน เมทานอล และเอทานอล และกลุ่มแก๊สในสภาวะแวดล้อม ได้แก่ ไฮโดรเจน มีเทน ไนตรัสออกไซด์ เอทิลีน แอมโมเนีย ซัลเฟอร์ไดออกไซด์ คาร์บอนมอนอกไซด์ และอะเซทิลีน ที่อุณหภูมิทดสอบ 350 องศาเซลเซียส ภายใต้สภาวะปราศจากความชื้น พบว่าค่าการตอบสนองของเซนเซอร์บิสมัทซิงค์สเตนเนต และซิงค์สเตนเนตที่เจือด้วยแพลตินัมร้อยละ 0.1-3 โดยน้ำหนัก ที่สูงต่อแก๊สไฮโดรเจน ที่ความเข้มข้น 1000 ppm และซิงค์สเตนเนตที่เจือด้วยแพลตินัมร้อยละ 2 โดยน้ำหนัก มีค่าการตอบสนองต่อแก๊สสูงสุด ซึ่งค่าการตอบสนองสูงกว่าแก๊สชนิดอื่น ๆ และมีความคัดสรรจำเพาะต่อแก๊สไฮโดรเจน

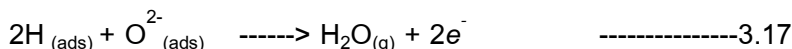
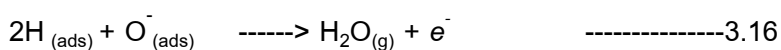


รูป 3.41 การคัดสรรจำเพาะของเซนเซอร์ซิงค์สเตนเนต และซิงค์สเตนเนตที่เจือด้วยแพลตินัมร้อยละ 0.1-3 โดยน้ำหนัก ต่อกลุ่มสารประกอบอินทรีย์ระเหยง่าย และกลุ่มแก๊สในสภาวะแวดล้อมภายใต้สภาวะปราศจากความชื้น ที่อุณหภูมิ 350 องศาเซลเซียส

3.4.2.6 กลไกการตอบสนองต่อแก๊ส

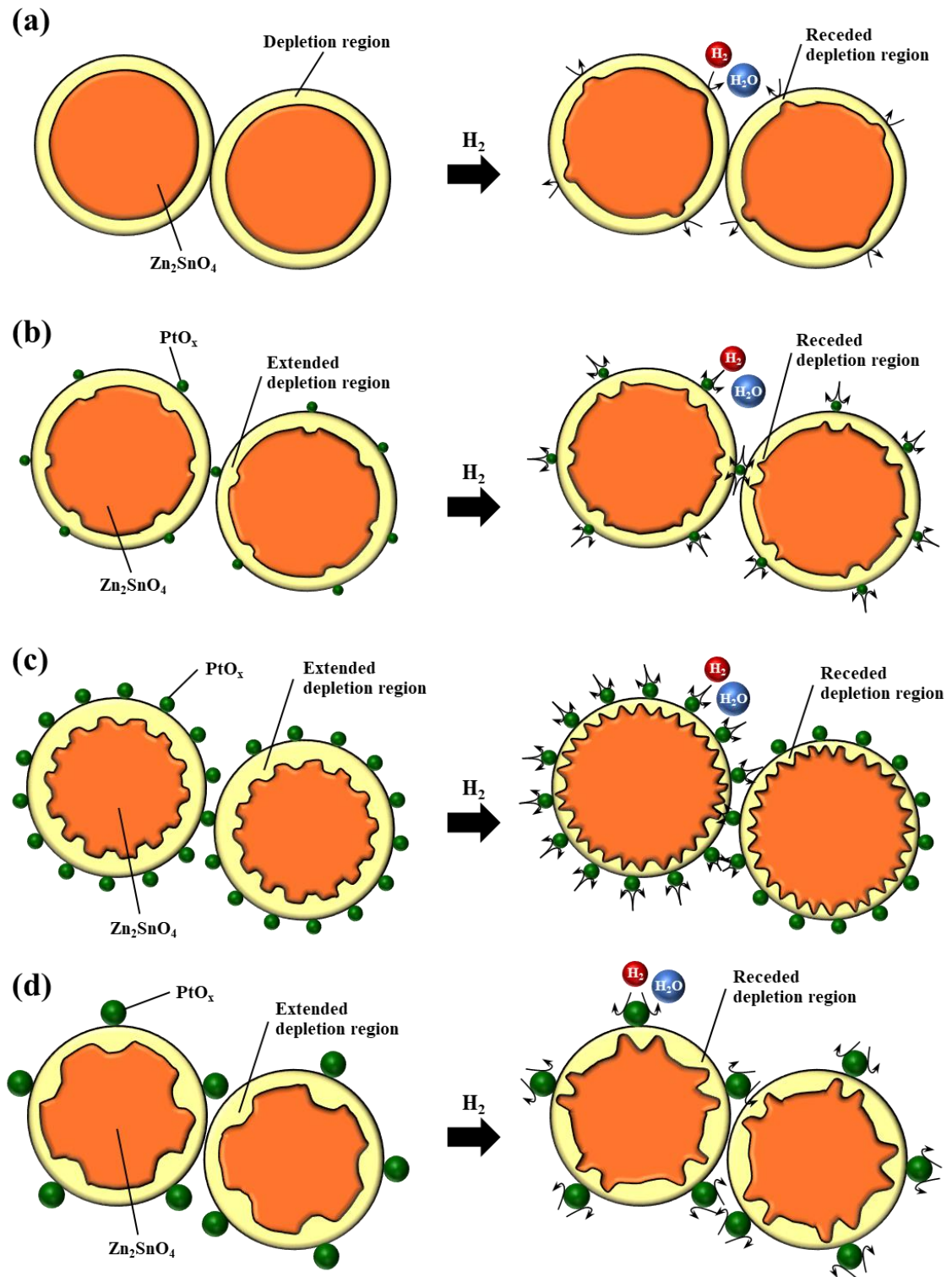
การศึกษากลไกการตอบสนองต่อแก๊สไฮโดรเจน ของเซนเซอร์ซิงค์สเทนเนต และซิงค์สเทนเนตที่เจือด้วยแพลตินัมน้อยละ 0.1-3 โดยน้ำหนัก มีการตอบสนองต่อแก๊สไฮโดรเจนดีที่สุด ภายใต้อุณหภูมิที่เหมาะสม 350 องศาเซลเซียส ซึ่งกลไกการตอบสนองต่อแก๊สไฮโดรเจนของเซนเซอร์

ซิงค์สเตนเนต แสดงดังรูป 3.42 (a) ซิงค์สเตนเนต แสดงคุณสมบัติเป็นสารกึ่งตัวนำโลหะออกไซด์ชนิดเอ็น เนื่องจากมีช่องว่างอิเล็กตรอนของอะตอมออกซิเจนในโครงสร้างผลึก เมื่อเซนเซอร์ซิงค์สเตนเนตอยู่ในสภาวะอากาศ ออกซิเจนในอากาศจะเกิดอันตรกิริยากับพื้นผิวของเซนเซอร์ซิงค์สเตนเนต โดยออกซิเจนทำการดึงอิเล็กตรอนจากซิงค์สเตนเนต และกลายเป็นออกซิเจนไอออนลบ (O_2^- , O^- และ O^{2-}) โดยการเกิดชนิดออกซิเจนไอออนลบขึ้นอยู่กับช่วงอุณหภูมิที่ทดสอบ อยู่บนพื้นผิวเซนเซอร์ซิงค์สเตนเนต ทำให้ความเข้มข้นอิเล็กตรอนในซิงค์สเตนเนตลดลง และความต้านทานสูงขึ้น เมื่อแก๊สไฮโดรเจนเข้าสู่ระบบ ซึ่งแก๊สไฮโดรเจนเป็นแก๊สรีดิวซ์เข้ามาทำปฏิกิริยากับออกซิเจนไอออนลบ และคืนอิเล็กตรอนกลับไปยังซิงค์สเตนเนต ดังสมการ (3.15)-(3.17) ทำให้เขตปลอดประจุแคบลง การนำไฟฟ้าสูงขึ้น และความต้านไฟฟ้าลดลง

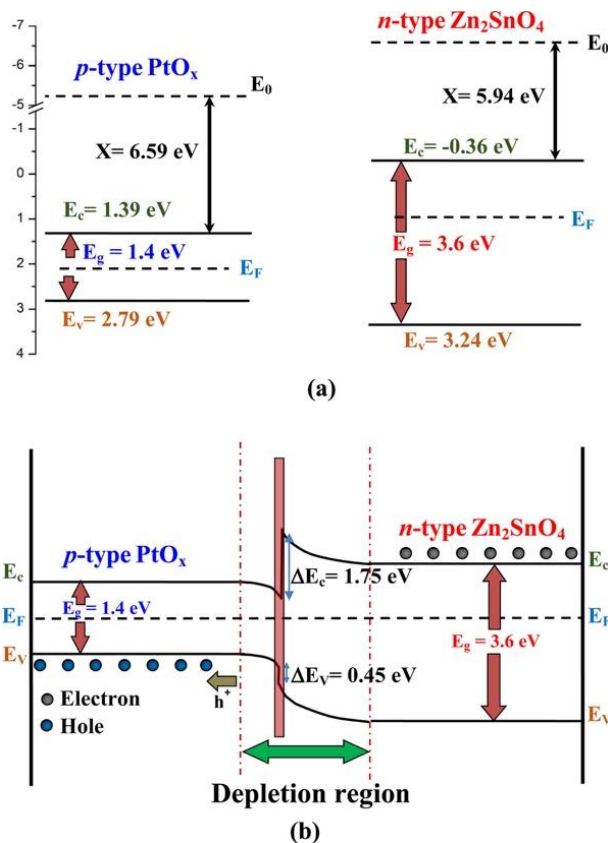


นอกจากนี้การเจือปนในอนุภาคซิงค์สเตนเนตทำให้เกิดบริเวณรอยต่อ p-n ระหว่างแพลตินัมที่แสดงคุณสมบัติเป็นสารกึ่งตัวนำโลหะออกไซด์ชนิดพี กับซิงค์สเตนเนตแสดงคุณสมบัติเป็นสารกึ่งตัวนำโลหะออกไซด์ชนิดเอ็น โดยมีค่าแถบพลังงาน 1.4 อิเล็กตรอนโวลต์ และ 3.6 อิเล็กตรอนโวลต์ตามลำดับ ดังรูป 3.43 (a) เนื่องจากระดับพลังงานเฟอร์มิต่างกัน มาเชื่อมต่อกัน จึงเกิดการแพร่กระจายประจุในทิศทางตรงกันข้าม จนกว่าระดับเฟอร์มิของทั้งสองฝั่งอยู่ในระดับเดียวกันจึงเข้าสู่สมดุลทางไฟฟ้า ดังรูป 3.43 (b) จึงเกิดเขตปลอดประจุที่เพิ่มขึ้น แสดงดังรูป 3.42 (b, c และ d) นอกจากนี้การเจือปนยังช่วยในการดูดซับและแยกโมเลกุลออกซิเจนกลายเป็นออกซิเจนอะตอมในรูปออกซิเจนไอออนลบ ซึ่งเกิดความเข้มข้นของออกซิเจนไอออนลบสูงขึ้นบนพื้นผิวของอนุภาคซิงค์สเตนเนต ทำให้เขตปลอดประจุกว้างขึ้น และความต้านทานไฟฟ้าสูงขึ้นในสภาวะอากาศ เมื่อแก๊สไฮโดรเจนเข้าสู่ระบบแล้ว อนุภาคแพลตินัมจะเร่งปฏิกิริยาแยกแก๊สไฮโดรเจนเป็นไฮโดรเจนอะตอม และไฮโดรเจนอะตอมจะเกิดปฏิกิริยากับออกซิเจนไอออนลบบนพื้นผิวซิงค์สเตนเนต และคืนอิเล็กตรอนกลับไปยังซิงค์สเตนเนต ส่งผลให้เขตปลอดประจุลดลง การนำไฟฟ้าสูงขึ้น และความต้านทานลดลง จากรูป 3.44 พบว่าอัตราการตอบสนองต่อแก๊สจะเพิ่มขึ้นเมื่อความเข้มข้นของแก๊สที่เข้ามาทำปฏิกิริยาเพิ่มขึ้นบนพื้นผิว และอัตราการตอบสนองเพิ่มขึ้น ซึ่งความเร็วของการเปลี่ยนแปลงความต้านทานจะแปรผกผันกับเวลาในการตอบสนอง และความสัมพันธ์ค่าคงที่อัตราการเกิดปฏิกิริยากับปริมาณการเจือปนได้แสดงดังรูปที่แทรกอยู่บนมุมซ้าย รูป 3.44 จะเห็นได้ว่าค่าคงที่อัตราการเกิดปฏิกิริยาเพิ่มอย่างมีนัยสำคัญจาก $1.2 \times 10^{-6} \text{ ppm}^{-1} \text{ s}^{-1}$ ถึงค่าสูงสุด $3.2 \times 10^{-5} \text{ ppm}^{-1} \text{ s}^{-1}$ ของเซนเซอร์ซิงค์สเตนเนตที่เจือด้วยแพลตินัมร้อยละ 2 โดยน้ำหนัก

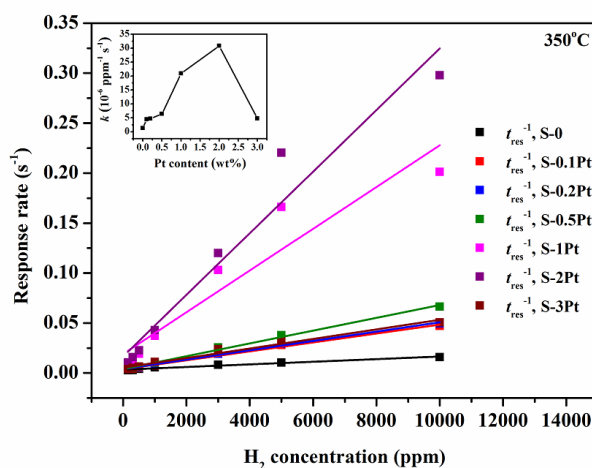
ซึ่งเป็นเซนเซอร์ที่เหมาะสมในการตอบสนองต่อแก๊สไฮโดรเจน จากนั้นค่าคงที่อัตราการเกิดปฏิกิริยาลดลงที่ปริมาณการเจือปนแก๊สไฮโดรเจน 3 โดยน้ำหนัก และในส่วนของการตอบสนองเมื่อเจือปนแก๊สไฮโดรเจนที่แตกต่างกัน แสดงดังรูป 3.42 (b, c และ d) ซึ่งการเจือปนแก๊สไฮโดรเจนที่ปริมาณต่ำ ดังรูป 3.42 (b) พบว่าอนุภาคแก๊สไฮโดรเจนมีขนาดเล็กและมีปริมาณจำกัด ก่อนข้างไม่เพียงพอต่อการเร่งปฏิกิริยาการเกิดไฮโดรเจนอะตอมในกระบวนการแยกแก๊สไฮโดรเจน (spillover) ในขณะที่เจือปนแก๊สไฮโดรเจนในปริมาณที่ปานกลาง ดังรูป 3.42 (c) พบว่าอนุภาคแก๊สไฮโดรเจนมีขนาดและปริมาณที่เหมาะสมต่อการเร่งปฏิกิริยาการเกิดไฮโดรเจนอะตอมในกระบวนการแยกแก๊สไฮโดรเจนสูง ทำให้เกิดปฏิกิริยากับออกซิเจนไอออนลบสูงขึ้น เป็นผลให้เซตปฏิกิริยาประจุแคบลง และค่าความต้านทานสูงขึ้น มากไปกว่านั้นการเจือปนแก๊สไฮโดรเจนในปริมาณปานกลางพบว่ามีค่าพื้นที่ผิวจำเพาะสูงจากการวิเคราะห์โดยวิธีการดูดซับ และคายแก๊สไฮโดรเจนโดยวิธีบีบีที และนำไปสู่การเพิ่มพื้นที่ในการเกิดปฏิกิริยาอีกด้วย และเมื่อเจือปนแก๊สไฮโดรเจนที่ปริมาณสูง 3.42 (d) พบว่าอนุภาคแก๊สไฮโดรเจนมีขนาดใหญ่ขึ้น เนื่องจากการรวมตัวกัน ซึ่งสามารถยืนยันจากภาพถ่ายจากกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องผ่าน ทำให้ค่าพื้นที่ผิวจำเพาะลดลง และบริเวณการเกิดปฏิกิริยาแยกไฮโดรเจนอะตอมลดลง และการคืนอิเล็กตรอนไปยังซิงค์สเตนเนตลดลง ทำให้เซตปฏิกิริยาประจุแคบลงน้อยกว่า และการตอบสนองต่อแก๊สไฮโดรเจนที่ต่ำ



รูป 3.42 แสดงโมเดลการตอบสนองต่อแก๊สไฮโดรเจนของ (a) ซิงค์สเตนเนต และซิงค์สเตนเนตที่มีการเจือด้วยแพลตินัม (b) ปริมาณต่ำ (c) ปริมาณที่เหมาะสม และ (d) ปริมาณที่สูง



รูป 3.43 แสดงไดอะแกรมแถบพลังงานของรอยต่อ p-n ($\text{PtO}_x/\text{Zn}_2\text{SnO}_4$) (a) ก่อน และ (b) หลัง ของระดับพลังงานเฟอร์มีของทั้งสองฝั่งอยู่ระดับเดียวกันจึงเข้าสู่สมดุลทางไฟฟ้า



รูป 3.44 แสดงความสัมพันธ์อัตราการตอบสนองของเซนเซอร์ซิงค์สเตนเนต และซิงค์สเตนเนตที่เจือด้วยแพลตินัมร้อยละ 0.1-3 โดยน้ำหนัก ต่อแก๊สไฮโดรเจน ที่ความเข้มข้น 150-10000 ppm ที่อุณหภูมิ 350 องศาเซลเซียส และ (ภาพแทรกอยู่บนมุมซ้าย) ความสัมพันธ์ของค่าคงที่อัตราการเกิดปฏิกิริยากับปริมาณการเจือแพลตินัมร้อยละ 0.1-3 โดยน้ำหนัก

บทที่ 4

สรุปผลการทดลอง

ในบทนี้ จะเป็นการสรุปผลจากการทดลองในงานวิจัยนี้ ซึ่งได้ทำการศึกษาวัสดุเพอร์รอฟสไกต์ ในกลุ่มทังสเตต และสแตนเนต โดยทำการศึกษาลักษณะเฉพาะทางกายภาพของอนุภาคนาโนบิสมาททังสเตตบริสุทธิ์ อนุภาคนาโนบิสมาททังสเตตที่เสริมฟังก์ชัน อนุภาคนาโนซิงค์สแตนเนตบริสุทธิ์ และอนุภาคนาโนซิงค์สแตนเนตที่เสริมฟังก์ชัน ซึ่งอนุภาคนาโนถูกสังเคราะห์ด้วยวิธีเฟลมสเปรย์ไพโรลิซิส ในการทดสอบการตรวจจับแก๊ส เพื่อนำไปประยุกต์ใช้งานจริงต่อไป

4.1 อนุภาคนาโนบิสมาททังสเตตบริสุทธิ์และเสริมฟังก์ชัน

จากการสังเคราะห์ชั้นสารประกอบเพอร์รอฟสไกต์ อนุภาคนาโนบิสมาททังสเตตโดยวิธีเฟลมสเปรย์ไพโรลิซิส ทำให้ได้อนุภาคผงระดับนาโนเมตร อีกทั้งยังมีความบริสุทธิ์สูง และผลจากการวิเคราะห์ลักษณะเฉพาะทางกายภาพของอนุภาคนาโน โดยเทคนิคการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ เทคนิครามานสเปกโทรสโกปี วิเคราะห์พื้นที่ผิวจำเพาะ และรูพรุน เทคนิคสเปกโทรสโกปีของอนุภาคอิเล็กตรอนที่ถูกปลดปล่อยด้วยรังสีเอกซ์ กล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด เทคนิคการกระจายพลังงานของรังสีเอกซ์ แบบสเปกตรัม และแบบจุด และกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องผ่าน พบว่าสารตั้งต้นบิสมาทในเตรต เพนตะไฮเดรต และทังสเตน เอทอกไซด์ถูกเปลี่ยนมาเป็นอนุภาคทรงกลมที่มีขนาดอยู่ในช่วง 3-30 นาโนเมตร ของเฟสเดี่ยวบิสมาททังสเตต ที่มีโครงสร้างแบบออร์โธโรมบิก นอกจากนี้อนุภาคที่ได้มีค่าพื้นที่ผิวจำเพาะที่สูงถึง 197.8 ตารางเมตรต่อกรัม และขนาดเส้นผ่านศูนย์กลางเล็กมาก เท่ากับ 4.13 นาโนเมตร ซึ่งมีขนาดเล็กกว่าอนุภาคที่สังเคราะห์ด้วยวิธีอื่น ๆ อีกทั้งผลจากการวิเคราะห์สถานะออกซิเดชันของบิสมาท และทังสเตน ถูกระบุว่าเป็น Bi^{3+} และ W^{6+} ตามลำดับ และผลจาก UV-vis DRS และ photoluminescent แสดงให้เห็นว่าบิสมาททังสเตต มีแถบพลังงาน 2.7 อิเล็กตรอนโวลต์ นอกจากนี้ได้ทำการเสนอกลไกการเกิดอนุภาคนาโนบิสมาททังสเตต บนฐานการเกิดปฏิกิริยาบิสมาทออกไซด์และทังสเตนออกไซด์ ดังนั้น การสังเคราะห์อนุภาคนาโนด้วยวิธีเฟลมสเปรย์ไพโรลิซิสเป็นวิธีที่มีศักยภาพในการสังเคราะห์ชั้นสารประกอบเพอร์รอฟสไกต์ อนุภาคนาโนบิสมาททังสเตต ที่มีองค์ประกอบทางเคมีเป็นเนื้อเดียวกัน พื้นที่ผิวสูง มีความเป็นผลึกสูง และความเสถียรทางความร้อนที่ดี เมื่อนำเซนเซอร์อนุภาคนาโนบิสมาททังสเตตมาตรวจจับแก๊สชนิดต่าง ๆ แสดงความเสถียร และการคัดสรรจำเพาะต่ออะซิโตน ที่ค่าการตอบสนอง 3.72 ที่ความเข้มข้น 10 ppm ของแก๊สอะซิโตน ที่อุณหภูมิที่เหมาะสม 350 องศาเซลเซียส ซึ่งมีค่ามากกว่าบิสมาททังสเตตที่สังเคราะห์ด้วยวิธีอื่น นอกจากนี้แล้ว อีกหนึ่งการทดลองได้ศึกษาการสังเคราะห์อนุภาคนาโนบิสมาททังสเตตที่เสริมฟังก์ชันด้วย

กราฟีนร้อยละ 0.2 -5 โดยน้ำหนัก ด้วยวิธีเฟลมสเปรย์ไพโรลิซิส เพื่อนำมาทดสอบการตรวจจับแก๊ส และจากการศึกษาลักษณะเฉพาะทางกายภาพและทางเคมี โดยเทคนิคการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ เทคนิครามานสเปกโทรสโกปี เทคนิคสเปกโทรสโกปีของอนุภาคอิเล็กตรอนที่ถูกปลดปล่อยด้วยรังสีเอกซ์ กล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด เทคนิคการกระจายพลังงานของรังสีเอกซ์ แบบสเปกตรัม และแบบจุด และกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องผ่าน แสดงให้เห็นว่าแผ่นรีดิวซ์กราฟีนออกไซด์ กระจายอยู่ในอนุภาคนาโนบิสมัททังสเตนที่ขนาดอนุภาค 5-15 นาโนเมตร ที่มีโครงสร้างแบบออร์ธโรมบิก และผลจากการตรวจวัดการตรวจจับแก๊สไฮโดรเจนซัลไฟด์ เมื่อทำการโหลดกราฟีนที่ร้อยละ 0.2 -5 โดยน้ำหนัก ในบิสมัททังสเตน แสดงให้เห็นว่าเซนเซอร์อนุภาคนาโนบิสมัททังสเตนที่โหลดกราฟีนร้อยละ 2 โดยน้ำหนัก แสดงค่าการตอบสนองสูงสุดต่อแก๊สไฮโดรเจนซัลไฟด์ ที่ความเข้มข้น 10 ppm ค่าการตอบสนองประมาณ 29 ที่อุณหภูมิ 350 องศาเซลเซียส ซึ่งเซนเซอร์บิสมัททังสเตนที่โหลดกราฟีนแสดงการคัดสรรจำเพาะต่อแก๊สไฮโดรเจนซัลไฟด์ ซึ่งต่างจากแก๊สกลุ่มสารประกอบอินทรีย์ระเหยง่าย กรดอินทรีย์ระเหยง่าย และแก๊สในสภาพแวดล้อมชนิดอื่น ๆ ดังนั้นเซนเซอร์บิสมัททังสเตนที่โหลดกราฟีนที่เหมาะสมเป็นตัวเลือกหนึ่งที่น่าไปประยุกต์ใช้งานจริงในการตรวจจับแก๊สไฮโดรเจนซัลไฟด์

4.2 อนุภาคนาโนซิงค์สเตนเดนเตบิสฟุทธีและเสริมฟังก์ชัน

การสังเคราะห์อนุภาคนาโนซิงค์สเตนเดนเต โดยวิธีเฟลมสเปรย์ไพโรลิซิส และจากการวิเคราะห์ลักษณะเฉพาะทางกายภาพของอนุภาคนาโน โดยเทคนิคการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ วิเคราะห์พื้นที่ผิวจำเพาะ และรูพรุน และกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องผ่าน พบว่าอนุภาคนาโนซิงค์สเตนเดนเตมีความบริสุทธิ์สูง ซึ่งมีลักษณะเป็นทรงกลม และหลายเหลี่ยม นอกจากนี้ได้ทำการเสนอกลไกการเกิดอนุภาคนาโนซิงค์สเตนเดนเต บนฐานการเกิดปฏิกิริยาซิงค์ออกไซด์และทินไดออกไซด์ เมื่อทำมาสร้างเซนเซอร์ เพื่อทำการทดสอบแก๊ส จะเห็นได้ว่าเซนเซอร์ซิงค์สเตนเดนเต แสดงการตอบสนองต่อกรดฟอร์มิคสูงกว่าสารประกอบอินทรีย์ระเหยง่าย กรดอินทรีย์ระเหยง่าย และแก๊สในสภาพแวดล้อมชนิดอื่น ๆ โดยมีค่าการตอบสนองต่อกรดฟอร์มิค ที่ความเข้มข้น 1000 ppm เท่ากับ 16.5 ที่อุณหภูมิ 350 องศาเซลเซียส ซึ่งเป็นอุณหภูมิทำงานที่เหมาะสม และอีกการทดลองบนฐานอนุภาคนาโนซิงค์สเตนเดนเต โดยทำการสังเคราะห์อนุภาคนาโนซิงค์ที่เจือด้วยแพลทินัมที่ปริมาณต่าง ๆ ด้วยวิธีเฟลมสเปรย์ไพโรลิซิส และนำเตรียมเซนเซอร์ด้วยเทคนิคการเหวี่ยงกระจายเคลือบ จากการวิเคราะห์ลักษณะเฉพาะทางกายภาพของอนุภาคนาโนโดยเทคนิคการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ เทคนิครามานสเปกโทรสโกปี วิเคราะห์พื้นที่ผิวจำเพาะ และรูพรุน เทคนิคสเปกโทรสโกปีของอนุภาคอิเล็กตรอนที่ถูกปลดปล่อยด้วยรังสีเอกซ์ กล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด เทคนิคการกระจายพลังงานของรังสีเอกซ์ แบบสเปกตรัม และแบบจุด และกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องผ่าน อนุภาคมีลักษณะเป็นทรงกลม และหลายเหลี่ยมของอนุภาคนาโน

โนซิงค์สแตนด์เนตที่โครงสร้างสปินเนลแบบคิวบิก และจากผลการทดสอบการตรวจจับแก๊สนั้น พบว่า เซนเซอร์อนุภาคซิงค์สแตนด์เนตที่เจือด้วยแพลตินัมร้อยละ 2 โดยน้ำหนัก แสดงการตอบสนองต่อแก๊สไฮโดรเจนสูงกว่าแก๊สสารประกอบอินทรีย์ระเหยง่าย และแก๊สในสภาพแวดล้อมชนิดอื่น ๆ ที่ค่าการตอบสนองต่อแก๊สไฮโดรเจนที่ความเข้มข้น 10000 ppm ประมาณ 1500 และใช้เวลาในการตอบสนองเพียงประมาณ 3.4 วินาที ที่อุณหภูมิ 350 องศาเซลเซียส นอกจากนี้เซนเซอร์ซิงค์สแตนด์เนตที่เจือด้วยแพลตินัมยังแสดงการตอบสนองที่ขึ้นอยู่กับ ความชื้น ความเสถียรสูง และการทดสอบซ้ำ ผลที่ได้สามารถอธิบายได้จากการเกิดรอยต่อ p-n และการเกิดปฏิกิริยาการแยกบนพื้นผิวตัวเร่งปฏิกิริยากับโมเลกุลแก๊สไฮโดรเจน ดังนั้นเซนเซอร์ซิงค์สแตนด์เนตที่เจือด้วยแพลตินัมควรนำไปประยุกต์ใช้งานจริง สำหรับการตรวจวัดแก๊สไฮโดรเจนที่มีการคัดสรรจำเพาะและความไวสูง

4.3 ข้อเสนอแนะสำหรับการพัฒนางานวิจัยในอนาคต

ในการพัฒนางานวิจัยทั้งหมดตลอดระยะเวลา 3 ปีที่ผ่านมา ภายใต้การสนับสนุนภายใต้โครงการนี้ ได้เล็งเห็นว่าการพัฒนางานวิจัยด้านวัสดุขั้นสูงให้สามารถนำไปประยุกต์ใช้เชิงการควบคุม การตรวจวัดปริมาณแก๊ส ในรูปแบบอุปกรณ์อิเล็กทรอนิกส์ได้อย่างมีประสิทธิภาพนั้น เป็นสิ่งมีความน่าสนใจต่อการพัฒนาองค์ความรู้ในระดับห้องปฏิบัติการสู่การนำไปสู่การนำไปใช้ได้จริงได้ต่อไป ภายใต้ความร่วมมือด้านงานวิจัยกับนักวิจัยและหน่วยงานที่มีความเชี่ยวชาญในการร่วมพัฒนางานวิจัยในครั้งนี้ทั้งในระดับชาติและระดับนานาชาติต่อไป ที่อาจเกิดขึ้นภายหลังจากการดำเนินโครงการวิจัยนี้เสร็จสิ้น โดยผ่านเครือข่ายงานวิจัยในมหาวิทยาลัยระดับโลกที่มีความพร้อมและศักยภาพสูงในด้านการผลักดันให้เกิดการตีพิมพ์ผลงานวิจัยร่วมกัน อีกทั้งยังสามารถได้ให้โอกาสในการแลกเปลี่ยนเรียนรู้การทำวิจัยให้มีความกว้างขวางมากขึ้น ด้วยเหตุนี้ จึงเป็นที่มาของความสำเร็จในการพัฒนางานวิจัยจากองค์ความรู้พื้นฐานในห้องปฏิบัติ พัฒนาสู่การสร้างต้นแบบผลิตภัณฑ์ด้านแก๊สเซนเซอร์ต่อไป โดยการทำงานวิจัยพื้นฐานทั่วไป ได้มีการมุ่งเน้นถึงการผลิตผลงานทางวิชาการในรูปแบบผลงานตีพิมพ์ทั้งในรูปแบบปริมาณ และมีคุณภาพควบคู่กันตลอดระยะเวลาในโครงการที่ได้รับทุน มีการคิดค้นวัสดุระดับนาโนโครงสร้างใหม่ การเสริมสมรรถนะการทำงานของวัสดุนาโนด้วยตัวเร่งปฏิกิริยาชั้นดี การคิดค้นองค์ความรู้ใหม่ร่วมกัน อีกทั้งยังต้องอาศัยความร่วมมือในการแลกเปลี่ยนแนวความคิดเชิงเทคนิคระดับห้องปฏิบัติการ การลงมือปฏิบัติ ที่สามารถสร้างงานวิจัยที่มีคุณภาพสูงเพียงพอที่สามารถจะผลิตผลงานวิจัยได้ เพื่อก่อให้เกิดการพัฒนางานวิจัยที่มีค่าดัชนีผลกระทบทางวิทยาศาสตร์ที่สูงมากขึ้น และเป็นที่ยอมรับในระดับสากล อย่างไรก็ตาม งานวิจัยพื้นฐาน อาจเป็นเพียงจุดเริ่มต้นการผลิตงานวิจัยออกมาในรูปแบบผลงานการตีพิมพ์เชิงวิชาการระดับนานาชาติ ซึ่งควรได้รับการผลักดันให้สามารถต่อยอดองค์ความรู้ทางความคิดสู่งานวิจัยเชิงประยุกต์ และสามารถนำไปประยุกต์ใช้ได้จริงในส่วนของการทดสอบ การแก้ปัญหา และ ส่งเสริม/พัฒนาเทคโนโลยีทางสังคมให้เกิดประโยชน์ได้อย่างตรงตามเป้าหมายของ

การทำวิจัย โดยอาศัยการกลั่นกรองความถูกต้องจากงานวิจัยพื้นฐานเป็นสำคัญ ดังนั้น หากเกิดการพัฒนางานวิจัยได้จริงในระดับที่สูงขึ้น ภายใต้ความร่วมมืออย่างเข้มแข็งของเครือข่ายระหว่างนักวิจัย/องค์กร/หน่วยงาน/มหาวิทยาลัย ในรูปแบบการเดินทางดูงานและทำวิจัยร่วมกันทั้งส่วนของอาจารย์ นักวิจัย รวมถึงนักศึกษา ก็จะก่อให้เกิดการพัฒนาการดำเนินงานวิจัยได้จริงและมีประสิทธิภาพสูงสุดได้แล้ว เชื่อว่าจะก่อให้เกิดการพัฒนาผลกระทบทั้งเชิงวิทยาศาสตร์ เชิงการประยุกต์ และ เชิงสังคม ด้วยการพัฒนางานวิจัยทั้งในรูปแบบงานงานวิจัยพื้นฐาน เชิงประยุกต์ การนำไปใช้ได้จริง สู่การพัฒนางานวิจัยที่เข้มแข็งและยั่งยืนต่อไปในอนาคตได้อย่างแน่นอน

เอกสารอ้างอิง

1. L. Pauling, A.B. Robinson, R. Teranishi, P. Cary, Quantitative analysis of urine vapor and breath by gas-liquid partition chromatography, *Proc. Nat. Acad. Sci. USA* 68(10) (1971) 2374–2376.
2. A.W. Boots, J.J.B.N. Berkel, J.W. Dallinga, A. Smolinska, E.F. Wouters, F.J. Schooten, The versatile use of exhaled volatile organic compounds in human health and disease, *J. of Breath Res.* 6 (2012) 027108–027128.
3. B. Buszenwski, M. Lesy, T. Ligor, A. Amann, Human exhaled air analytics: biomarkers of diseases, *Biomed. Chromatogr.* 21 (2007) 553–566.
4. M. Hakim, S. Billan, U. Tisch, G. Peng, I. Dvorkind, O. Marom, R. Abdah-Bortnyak, A. Kuten, H. Haick, Diagnosis of head-and-neck cancer from exhaled breath, *British J. Cancer* 104 (2011) 1649–1655.
5. G. Shuster, Z. Gallimidi, A.H. Reiss, E. Dovgolevsky, S. Billan, R. A-Bortnyak, A. Kuten, A. Engel, A. Shiban, U. Tisch, H. Haick, Classification of breast cancer precursors through exhaled breath, *Breast Cancer Res. Treatment* 126 (3) (2011) 791–796.
6. T. Arakawa, X. Wang, T. Kajiro, K. Miyajima, S. Takeuchi, H. Kudo, K. Yano, K. Mitsubayashi, A direct gaseous ethanol imaging system for analysis of alcohol metabolism from exhaled breath, *Sens. Actuators B Chem* 186 (2013) 27–33.
7. M. Phillips, Method for the collection and assay of volatile organic compounds in breath, *Anal. Biochem.* 247 (1997) 272–278.
8. A. Amann, A. Schmid, S. Scholl-Bürgi, S. Telser, H. Hinterhuber, Breath analysis for medical diagnosis and therapeutic monitoring, *Spectrosc. Eur.* 17(3) (2005) 18–20.
9. P.S. Monks, K.A. Willis, Breath analysis, *Educ. Chem.* 47 (2010) 110–118.
10. M. Phillips, Breath tests in medicine, *Sci. Am.* 267 (1992) 74–79.
11. J. King, H. Koc, K. Unterkofler, P. Mochalski, A. Kupferthaler, G. Teschl, S. Teschl, H. Hinterhuber, A. Amann, Physiological modeling of isoprene dynamics in exhaled breath, *J. Theor. Biol.* 267 (2010) 626–637.
12. A. Amann, G. Poupart, S. Telser, M. Ledochowski, A. Schmid, S. Mechtcheriakov, Applications of breath gas analysis in medicine, *Int. J. Mass Spectrom.* 239 (2004) 227–233.

13. T.M. Flicker, S.A. Green, Comparison of gas-phase free-radical populations in tobacco smoke and model systems, HPLC. Environ. Health Perspect. 109 (2001) 765–771.
14. F. Pourfayaz, Y. Mortazavi, A. Khodadadi, S. Ajami, Ceria-doped SnO₂ sensor highly selective to ethanol in humid air, Sens. Actuators B 130 (2008) 625–629.
15. J.K. Park, H.J. Yee, K.S. Lee, W.Y. Lee, M.C. Shin, T.H. Kim, S.R. Kim, Determination of breath alcohol using a differential-type amperometric biosensor based on alcohol dehydrogenase, Anal. Chim. Acta 390 (1999) 83–91.
16. C. Turner, P. Spanel, D. Smith, A longitudinal study of methanol in the exhaled breath of 17 healthy volunteers using selected ion flow tube mass spectrometry, SIFT-MS, Physiol. Meas. 27 (2006) 637–648.
17. C. Liewhiran, A. Camenzind, A. Teleki, S.E. Pratsinis, S. Phanichphant, High performance ethanol sensor for control drunken driving based on flame-made ZnO nanoparticles. Proceeding of the 2nd IEEE International Conference on Nano/Micro Engineered and Molecular Systems 2007: 672–677.
18. J. Schuberth, Volatile compounds detected in blood of drunk drivers by headspace/capillary gas chromatography/ion trap mass spectrometry, Biol. Mass Spectrom. 20(11) (1991) 699–702.
19. S.K. Bruzek, J.A. Nair, R. Judilla, Breath acetone analyzer: diagnostic tool to monitor dietary fat loss, Clin. Chem. 39 (1993) 87–92.
20. N. Makisimovich, V. Vorotyntsev, N. Nikitina, O. Kaskevich, P. Karabun, F. Martynenko, Adsorption semiconductor sensor for diabetic ketoacidosis diagnosis, Sens. Actuators B 35–36 (1996) 419–421.
21. M.P. Kalapos, On the mammalian acetone metabolism: from chemistry to clinical implications, Biochim. Biophys. Acta 1621 (2003) 122–139.
22. V.H. Tran, H.P. Chan, M. Thurston, P. Jackson, C. Lewis, D. Yates, G. Bell, P.S. Thomas, Breath analysis of lung cancer patients using an electronic nose detection system, IEEE Sens. J. 10 (2010) 1514–1518.
23. D.D. Arslanov, K. Swinkels, S.M. Cristescu, F.J.M. Harren, Real-time, subsecond, multicomponent breath analysis by optical parametric oscillator based off-axis integrated cavity output spectroscopy, J. Biomed. Opt. 24 (2011) 24078–24089.

24. A. Wehinger, A. Schmid, S. Mechtcheriakov, M. Ledochowski, C. Grabmer, G.A. Gastl, A. Amann, Lung cancer detection by proton transfer reaction mass-spectrometric analysis of human breath gas, *Int. J. Mass Spectrom.* 265 (2007) 49–59.
25. C.D. Natale, A. Macagnano, E. Martinelli, R. Paolesse, G. D'Arcangelo, C. Roscioni, A. Finazzi-Agro, A. D'Amico, Lung cancer identification by the analysis of breath by means of an array of non-selective gas sensors, *Biosens. Bioelectron.* 18 (2003) 1209–1218.
26. S.P. Mondal, P.K. Dutta, G.W. Hunter, B.J. Ward, D. Laskowski, R.A. Dweik, Development of high sensitivity potentiometric NO_x sensor and its application to breath analysis, *Sens. Actuators B* 158 (2011) 292–298.
27. C. Sun, G. Maduraiveeran, P. Dutta, Nitric oxide sensors using combination of p- and n-type semiconducting oxides and its application for detecting NO in human breath, *Sens. Actuators B* 186 (2013) 117–125.
28. A. Elhefny, S. Mourad, T.S. Morsi, M.A. Kamel, H.M. Mahmoud, Exhaled breath condensate nitric oxide end products and pH in controlled asthma, *Egypt J. Chest. Dis. Tub.* 61 (2012) 247–256.
29. K. Kostikas, A.I. Papaioannou, K. Tanou, P. Giouleka, A. Koutsokera, M. Minas, S. Papiris, K.I. Gourgoulialis, D.R. Taylor, S. Loukides, Exhaled NO and exhaled breath condensate pH in the evaluation of asthma control, *Respir. Med.* 105 (2011) 526–532.
30. R.A. Dweik, P.B. Boggs, S.C. Erzurum, C.G. Irvin, M.W. Leigh, J.O. Lundberg, A.-C. Olin, A.L. Plummer, D.R. Taylor, An official ATS clinical practice guideline: Interpretation of exhaled Nitric oxide levels (FE_{NO}) for clinical applications, *Am. J. Respir. Crit. Care Med.* 184 (2011) 602–615.
31. E.D. Bateman, S.S. Hurd, P.J. Barnes, J. Bousquet, J.M. Drazen, M. FitzGerald, P. Gibson, K. Ohta, P. O'Byrne, S.E. Pedersen, E. Pizzichini, S.D. Sullivan, S.E. Wenzel, H.J. Zar, Global strategy for asthma management and prevention: GINA executive summary, *Eur. Respir. J.* 31 (2008) 143–178.
32. F. Masri, Role of nitric oxide and its metabolites as potential markers in lung cancer, *Ann. Thoracic Med.* 3 (2010) 123–127.

33. J.A. Last, W.M. Sun, H. Witschi, Ozone, NO, and NO₂: Oxidant air pollutants and more, *Environ. Health Perspect.* 102 (1994) 179–184.
34. G.G. Chen, T.W. Lee, H. Xu, J.H. Yip, M. Li, T.S. Mok, A.P. Yim, Increased inducible nitric oxide synthase in lung carcinoma of smokers, *Cancer* 2 (2008) 372–381.
35. F.A. Masri, S.A. Comhair, T. Koeck, W. Xu, A. Janocha, S. Ghosh, Abnormalities in nitric oxide and its derivatives in lung cancer, *Am. J. Respir. Crit. Care Med.* 172 (2005) 597–605.
36. M. Phillips, K. Gleeson, L. Baker, Volatile organic compounds in breath as markers of lung cancer: a cross-sectional study, *Lancet* 353 (1999) 1930–1933.
37. J. Gong, Q. Chen, M.-R. Lian, N.-C. Liu, R.G. Stevenson, F. Adami, Macromachined nanocrystalline silver doped SnO₂ H₂S sensor, *S sensor, Sens. Actuators B Chem.* 114 (2006) 32–39.
38. Ren, S.J. Pearton (2011) *Semiconductor device-based sensors for gas, chemical and biomedical applications*, CRC Press, LLC, Taylor & Francis Group, Boca Raton, New York, USA
39. P. Granger, V.I. Parvulescu, S. Kaliaguine, W. Prellier (2016) *Perovskites and related Mixed Oxides: Concepts and Applications*, Wiley-VCH, Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim, Germany
40. M.A. Peña and J.L.G. Fierro, Chemical structures and performance of perovskite oxides, *Chem. Rev.* 101 (2001) 1981–2017.
41. S. Luo, Y. Noguchi, M. Miyayama, T. Kudo, Rietveld analysis and dielectric properties of Bi₂WO₆-Bi₄Ti₃O₁₂ ferroelectric system, *Mater. Res. Bull.* 36 (2001) 531–540.
42. K.S. Knight, The crystal structure of russellite; a re-determination using neutron powder diffraction of synthetic Bi₂WO₆, *Mineral Mag.* 56 (1992) 399–409.
43. D. Machura, Z. Surowiak, P. Pacek, Influence of synthesis method on the properties of mixed Aurivillius phase Bi₅TiNbWO₁₅, *J. Electroceram.* 19 (2007) 215–220.
44. X.-J. Wang, Y.-F. Qian, J. Zhu, J.-C. Shen, X.-B. Chen, Structure, ferroelectric and dielectric properties of Bi₂WO₆ with different bismuth content, *Integrated Ferroelectrics* 85 (2006) 49–57, 2006.

45. Y.-H. B. Liao, J.X. Wang, J.-S. Lin, W.-H. Chung, W.-Y. Lin, C.-C. Chen, Synthesis, photocatalytic activities and degradation mechanism of Bi_2WO_6 toward crystal violet dye, *Catal. Today* 174 (2011) 148–159.
46. G.N. Rocha, L.F.L. Melo, S.M. Dantas, A.P. Ayala, A.S.B. Sombra, A.F.L. Almeida, A.S. Demenezes, P.B.A. Fecine, Preparation and study of bismuth rare-earth tungstate composite screen-printed thick films, *J. Electron. Mater.* 42(4) (2013) 752–760.
47. S.M.M Zawawi, R. Yahya, A. Hassan, H.N.M.E. Mahmud, M.N. Daud, Structural and optical characterization of metal tungstates (MWO_4 ; M=Ni, Ba, Bi) synthesized by a sucrose-templated method, *Chem. Cent. J.* 7 (2013) 1–10.
48. M. Tachibana, Thermal conductivity of Aurivillius compounds Bi_2WO_6 , $\text{SrBi}_2\text{Ta}_2\text{O}_9$, and $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$, *Solid State Comm.* 211 (2015) 1–3.
49. C. Wang, X. Ke, J. Wang, R. Liang, Z. Luo, Y. Tian, D. Yi, Q. Zhang, J. Wang, X.-F. Han, G.V. Tendeloo, L.-Q. Chen, C.-W. Nan, R. Ramesh, J. Zhang, Ferroelastic switching in a layered-perovskite thin film, *Nature Comm.* 2 (2016) 1–9.
50. Z. Lou, J. Deng, L. Wang, L. Wang, T. Zhang, Curling-like Bi_2WO_6 microdiscs with lamellar structure for enhanced gas-sensing properties, *Sens. Actuators B Chem.* 182 (2013) 217–222.
51. D. Wang, Y. Zhen, G. Xue, F. Fu, X. Liu, D. Li, Synthesis of mesoporous Bi_2WO_6 architectures and their gas sensitivity to ethanol, *J. Mater. Chem. C*, 1 (2013) 4153–4162.
52. J. Xiao, W. Dong, C. Song, Y. Yu, L. Zhang, C. Li, Y. Yin, Nitrogen oxide gas-sensing characteristics of hierarchical Bi_2WO_6 microspheres prepared by a hydrothermal method, *Mater. Sci. Semicond. Proc.* 40 (2015) 463–467.
53. J. Xiao, C. Song, W. Dong, Y. Yin, C. Li, Preparation and gas sensing properties of hierarchical flower-shaped Bi_2WO_6 , *Australian J. Chem.* 69 (1) (2015) 107–111.
54. S. Baruah, J. Dutta, Zinc stannate nanostructures: hydrothermal synthesis, *Sci. Technol. Adv. Mater.* 12 (2011) 013004–013022.
55. X.-H. Wu, Y.-D. Wang, Z.-H. Tian, H.-L. Liu, Z.-L. Zhou, Y.-F. Li, Study on ZnSnO_3 sensitive material based on combustible gases, *Solid-State Electron.* 46 (2002) 715–719.

56. J. Xu, X. Jia, X. Lou, J. Shen, One-step hydrothermal synthesis and gas sensing property of ZnSnO_3 microparticles, *Solid-State Electron.* 50 (2006) 504–507.
57. J. Xu, X. Jia, X. Lou, G. Xi, J. Han, Q. Gao, Selective detection of HCHO gas using mixed oxides of $\text{ZnO}/\text{ZnSnO}_3$, *Sens. Actuators B Chem.* 120 (2007) 694–699.
58. T. Zhong, B. Quan, X. Liang, F. Liu, B. Wang, SO_2 -sensing characteristics of NASICON sensors with ZnSnO_3 sensing electrode, *Mater. Sci. Eng. B* 151 (2008) 127–132.
59. Y. Zeng, T. Zhang, H. Fan, G. Lu, M. Kang, Synthesis and gas-sensing properties of ZnSnO_3 cubic nanocages and nanoskeletons, *Sens. Actuators B Chem.* 143 (2009) 449–453.
60. Y. Cao, D. Jia, J. Zhou, Y. Sun, Simple solid-state chemical synthesis of ZnSnO_3 nanocubes and their application as gas sensors, *Eur. J. Inorg. Chem.* 2009, 4105–4109.
61. Y. Zeng, T. Zhang, H. Fan, W. Fu, G. Lu, Y. Sui, H. Yang, One-pot synthesis and gas sensing properties of hierarchical ZnSnO_3 nanocages, *J. Phys. Chem. C* 113 (2009) 19000–19004.
62. Z. Wang, J. Liu, F. Wang, S. Chen, H. Luo, X. Yu, Size-controlled synthesis of ZnSnO_3 cubic crystallites at low temperatures and their HCHO-sensing properties, *J. Phys. Chem. C* 114 (2010) 13577–13582.
63. P. Song, Q. Wang, Z. Yang, Ammonia gas sensor based on $\text{PPy}/\text{ZnSnO}_3$ nanocomposites, *Mater. Lett.* 65 (2011) 430–432.
64. P. Song, Q. Wang, Z. Yang, Biomimetic synthesis of ZnSnO_3 hollow fibers for gas sensing application, *Sens. Actuators B Chem.* 156 (2011) 983–989.
65. P. Sun, Y. Sun, J. Ma, L. You, G. Lu, W. Fu, M. Li, H. Yang, Synthesis of novel $\text{SnO}_2/\text{ZnSnO}_3$ core-shell microspheres and their gas sensing properties, *Sens. Actuators B Chem.* 155 (2011) 606–611.
66. Y. Zeng, K. Zhang, X. Wang, Y. Sui, B. Zou, W. Zheng, G. Zou, Rapid and selective H_2S detection of hierarchical ZnSnO_3 nanocages, *Sens. Actuators B Chem.* 159 (2011) 245–250.
67. J. Huang, X. Xu, C. Gu, W. Wang, B. Geng, Y. Sun, J. Liu, Size-controlled synthesis of porous ZnSnO_3 cubes and their gas-sensing and photocatalysis properties, *Sens. Actuators B Chem.* 171–172 (2012) 572–579.

68. P. Wadkar, D. Bauskar, P. Patil, High performance H_2 sensor based on $ZnSnO_3$ cubic crystallites synthesized by a hydrothermal method, *Talanta* 105 (2013) 327–332.
69. Y. Bing, Y. Zeng, C. Liu, L. Qiao, Y. Sui, B. Zou, W. Zheng, G. Zou, Assembly of hierarchical $ZnSnO_3$ hollow microspheres from ultra-thin nanorods and the enhanced ethanol-sensing performances, *Sens. Actuators B Chem.* 190 (2014) 370–377.
70. Y. Fu, Y. Nie, Y. Zhao, P. Wang, L. Xing, Y. Zhang, X. Xue, Detecting liquefied petroleum gas (LPG) at room temperature using $ZnSnO_3/ZnO$ nanowire piezonanogenerator as self-powered gas sensor, *ACS Appl. Mater. Interfaces* 7 (2015) 10482–10490.
71. X. Jia, M. Tian, Z. Zhang, R. Dai, X. Wu, H. Song, Highly sensitive formaldehyde chemical sensor based on in situ precipitation synthesis of $ZnSnO_3$ microspheres, *J. Mater. Sci. : Mater. Electron.* 26 (2015) 6224–6231.
72. W.J. Moon, J.H. Yu, G.M. Choi, Selective CO gas detection of $SnO_2-Zn_2SnO_4$ composite gas sensor, *Sens. Actuators B Chem.* 80 (2001) 21–27.
73. J.H. Yu, G.M. Choi, Current-voltage characteristics and selective CO detection of Zn_2SnO_4 and ZnO/Zn_2SnO_4 , SnO_2/Zn_2SnO_4 layered-type sensors, *Sens. Actuators B Chem.* 72 (2001) 141–148.
74. J.H. Ye, G.M. Choi, Selective CO gas detection of Zn_2SnO_4 gas sensor, *J. electroceram.* 8 (2002) 249–255.
75. Z. Lu, Y. Tang, Two-step synthesis and ethanol sensing properties of Zn_2SnO_4/SnO_2 nanocomposites, *Mater. Chem. Phys.* 92 (2005) 5–9.
76. R.C. Singh, O. Singh, M.P. Singh, P.S. Chandi, R. Thangaraj, Sensing behaviour of nanosized zinc–tin composite oxide towards liquefied petroleum gas and ethanol, *Mater. Res. Bull.* 45 (2010) 1162–1164.
77. Y.-Q. Jiang, X.-X. Chen, R. Sun, Z. Xiong, L.-S. Zheng, Hydrothermal syntheses and gas sensing properties of cubic and quasi-cubic Zn_2SnO_4 , *Mater. Chem. Phys.* 129 (2011) 53–61.
78. A. Sivapunniyam, N. Wiromrat, M. Tay, Z. Myint, J. Dutta, High-performance liquefied petroleum gas sensing based on nanostructures of zinc oxide and zinc stannate, *Sens. Actuators B Chem.* 157 (2011) 232–239.

79. Z. Chen, M. Cao, C. Hu, Novel Zn_2SnO_4 hierarchical nanostructures and their gas sensing properties toward ethanol, *J. Phys. Chem. C* 115 (2011) 5522–5529.
80. S. Park, S. An, H. Ko, C. Jin, C. Leen, Enhanced NO_2 sensing properties of Zn_2SnO_4 -core/ ZnO -shell nanorod sensors, *Ceram. Inter.* 39 (2013) 3539–3545.
81. V.V. Ganbavle, M.A. Patil, H.P. Deshmukh, K.Y. Rajpure, Development of Zn_2SnO_4 thin films deposited by spray pyrolysis method and their utility for NO_2 gas sensors at moderate operating temperature, *J. Analyt. Appl. Pyrol.* 107 (2014) 233–241.
82. B. Wang, Z.Q. Zheng, L.F. Zhu, Y.H. Yang, H.Y. Wu, Self-assembled and Pd decorated $\text{Zn}_2\text{SnO}_4/\text{ZnO}$ wire-sheet shape nano-heterostructures networks hydrogen gas sensors, *Sens. and Actuators B Chem.* 195 (2014) 549–561.
83. W. Tang, J. Wang, P. Yao, X. Li, A microscale formaldehyde gas sensor based on $\text{Zn}_2\text{SnO}_4/\text{SnO}_2$ and produced by combining hydrothermal synthesis with postsynthetic heat treatment, *J. Mater. Sci.* 49 (2014) 1246–1255.
84. W. Wang, H. Chai, X. Wang, X. Hu, X. Li, College ethanol gas sensing performance of Zn_2SnO_4 nanopowder prepared via a hydrothermal route with different solution pH value, *Appl. Surf. Sci.* 341 (2015) 43–47.
85. C. Chen, G. Li, J. Li, Y. Liu, One-step synthesis of 3D flower-like Zn_2SnO_4 hierarchical nanostructures and their gas sensing properties, *Ceram. Inter.* 41 (2015) 1857–1862.
86. D. An, Q. Wang, X. Tong, Q. Zhou, Z. Li, Y. Zou, X. Lian, Y. Li, Synthesis of Zn_2SnO_4 via a co-precipitation method and its gas-sensing property toward ethanol, *Sens. Actuators B Chem.* 213 (2015) 155–163.
87. V.P. Dinesh, P. Biji, Highly sensitive, graphene oxide supported zinc stannate (Zn_2SnO_4) nanocubes and their room temperature NO_2 gas sensor properties, *Sensor IEEE*, (2015) 1–4.
88. T. Tharsika, A.S.M.A. Haseeb, S.A. Akbar, M.F.M. Sabri, Y.H. Wong, Gas sensing properties of zinc stannate (Zn_2SnO_4) nanowires prepared by carbon assisted thermal evaporation process, *J. Alloys Comp.* 618 (2015) 455–462.
89. L. Wang, T. Zhou, R. Zhang, Z. Lou, J. Deng, T. Zhang, Comparison of toluene sensing performances of zinc stannate with different morphology-based gas sensors, *Sens. Actuators B Chem.* 227 (2016) 448–455.

90. Q. Zhao, D. Ju, X. Song, X. Deng, M. Ding, X. Xu, H. Zeng, Polyhedral Zn_2SnO_4 : Synthesis, enhanced gas sensing and photocatalytic performance, *Sens. Actuators B Chem.* 229 (2016) 627–634.
91. S.E. Pratsinis, Flame Aerosol synthesis of ceramic powders. *Prog. Energy Comust. Sci.* 24 (1998) 197–219.
92. K. Wegner, S.E. Pratsinis, Gas-phase synthesis of nanoparticles: scale-up and design of flame reactors, *Powder Technol.* 150 (2005) 117–122.
93. L. Mädler, H.K. Kammler, R. Mueller, S.E. Pratsinis, Controlled synthesis of nanostructured particles by flame spray pyrolysis, *J. Aeros. Sci.* 33 (2002) 369–389.
94. R. Mueller, L. Mädler, S.E. Pratsinis, Nanoparticle synthesis at high production rates by flame spray pyrolysis, *Chem. Eng. Sci.* 58 (2003) 1969–1976.
95. L. Mädler, Liquid-fed aerosol reactors for one-step synthesis of nano-structured particles, *KONA* 22 (2004) 107–120.
96. K. Wegner, W.J. Stark, S.E. Pratsinis, Flame-nozzle synthesis of nanoparticles with closely controlled size, morphology and crystallinity, *Mater. Lett.* 55 (2002) 318–321.
97. H.K. Kammler, L. Mädler, S.E. Pratsinis, Flame synthesis of nanoparticles, *Chem. Eng. Technol.* 24(6) (2001) 583–596.
98. H. Briesen, A. Fuhrmann, S.E. Pratsinis, The effect of precursor in flame synthesis of SiO_2 , *Chem. Eng. Sci.* 55 (1998) 4105–4112.
99. M.J. Height, L. Mädler, F. Krumeich, S.E. Pratsinis, Nanorods of ZnO made by flame spray pyrolysis, *Chem. Mater.* 18 (2006) 572–578.
100. W.J. Stark, S.E. Pratsinis, Aerosol flame reactors for manufacture of nanoparticles, *Powder Technol.* 126 (2002) 103–108.
101. S.E. Pratsinis, Flame synthesis of nanosize particles: precise control of particle size, *J. Aerosol Sci.* 27 (1996) S153–S154.
102. R. Strobel, J.D. Grunwaldt, A. Camenzind, S.E. Pratsinis, A. Baiker, Flame-made alumina supported Pd-Pt nanoparticles: structural properties and catalytic behavior in methane combustion, *Catal. Lett.* 104(1-2) (2005) 9–16.
103. R. Strobel, L. Maedler, M. Piacentini, M. Maciejewski, A. Baiker, S.E. Pratsinis, TwoNozzle Flame Synthesis of $\text{Pt/Ba/Al}_2\text{O}_3$ for NO_x Storage, *Chem. Mater.* 18 (2006) 2532–2537.

104. T. Taniw, S. Saeki, Chromium-doped forsterite nanoparticle synthesis by flame spray pyrolysis *J. Am. Ceram. Soc.* 90(3) (2007) 805–808.
105. R. Buechel, R. Strobel, F. Krumeich, A. Baiker, S.E. Pratsinis, Influence of Pt location on BaCO_3 or Al_2O_3 during NO_x storage reduction, *J. Catal.* 261 (2009) 201–207.
106. S.Y. Chew, T.J. Patey, O. Waser, S.H. Ng, R. Buechel, A. Tricoli, F. Krumeich, J. Wang, H.K. Liu, S.E. Pratsinis, P. Novaek, Thin nanostructured LiMn_2O_4 films by flame spray deposition and in situ annealing method, *J. Power Sources* 189 (2009) 449–453.
107. R. Koiral, K.R. Gunugunuri, S.E. Pratsinis, P.G. Smirniotis, Effect of zirconia doping on the structure and stability of CaO-based sorbents for CO_2 capture during extended operating cycles *J. Phys. Chem. C* 115 (2011) 24804–24812.
108. C. Siriwong, S. Phanichphant, Flame-made single phase Zn_2TiO_4 nanoparticles, *Mater. Lett.* 65 (2011) 2007–2009.
109. C. Siriwong, N. Tamaekong, S. Phanichphant, Characterization of single phase Pt-doped Zn_2TiO_4 nanoparticles synthesized by flame spray pyrolysis, *Mater. Lett.* 68 (2012) 97–100.
110. T. Sahm, L. Mädler, A. Gurlo, N. Barsan, S.E. Pratsinis, U. Weimar, Flame spray synthesis of tin dioxide nanoparticles for gas sensing, *Sens. Actuators B Chem.* 98 (2004) 148–153.
111. L. Mädler, A. Roessler, S.E. Pratsinis, T. Sahm, A. Gurlo, N. Barsan, U. Weimar, Direct formation of highly porous gas-sensing films by in situ thermophoretic deposition of flame-made Pt/ SnO_2 nanoparticles. *Sens. Actuators B Chem.* 114 (2005) 283–295.
112. L. Mädler, T. Sahm, A. Gurlo, J.-D. Grunwaldt, N. Barsan, U. Weimar, S.E. Pratsinis, Sensing low concentrations of CO using flame-spray-made Pt/ SnO_2 nanoparticles. *J. Nanopart. Res.* 8 (2006) 783–796.
113. C. Liewhiran, N. Tamaekong, A. Tuantranont, A. Wisitsoraat, S. Phanichphant, The effect of Pt nanoparticles loading on H_2 sensing properties of flame-spray-made SnO_2 sensing films, *Mater. Chem. Phys.* 147 (2014) 661–672.

114. T. Samerjai, C. Liewhiran, A. Wisitsoraat, A. Tuantranont, C. Khanta, S. Phanichphant, Highly selective hydrogen sensing of Pt-loaded WO_3 synthesized by hydrothermal/impregnation methods, *Int. J. Hydrog. Ener.* 39(11) (2014) 6120–6128.
115. W. Chomkittichai, H. Ninsonthi, C. Liewhiran, A. Wisitsoraat, S. Sriwichai, S. Phanichphant. Flame-made Pt-loaded TiO_2 thin films and their application as H_2 gas sensors, *J. Nanomater.* 2014, 497318–497325.
116. T. Samerjai, N. Tamaekong, C. Liewhiran, A. Wisitsoraat, S. Phanichphant, NO_2 gas sensing of flame-made Pt-loaded WO_3 thick films, *J. Solid State Chem.* 214 (2014) 47–52.
117. C. Liewhiran, N. Tamaekong, A. Wisitsoraat, A. Tuantranont, S. Phanichphant, Ultrasensitive H_2 sensors based on flame-spray-made Pd-loaded SnO_2 sensing films. *Sens. Actuators B Chem.* 176 (2013) 893–905.
118. W. Chomkittichai, N. Tamaekong, C. Liewhiran, A. Wisitsoraat, S. Sriwichai, S. Phanichphant, H_2 sensor based on Au/TiO_2 nanoparticles synthesized by flame spray pyrolysis, *Engin. J.* 16(3) (2012) 135–142.
119. C. Liewhiran, N. Tamaekong, A. Wisitsoraat, S. Phanichphant, The Monitoring of H_2S and SO_2 Noxious Gases from Industrial Environment with Sensors Based on Flamespray-made SnO_2 Nanoparticles, *Engin. J.* 16(3) (2012) 123–134.
120. C. Liewhiran, N. Tamaekong, A. Wisitsoraat, S. Phanichphant, Highly selective environmental sensors based on flame-spray-made SnO_2 nanoparticles, *Sens. Actuators B Chem.* 163(1) (2012) 51–60.
121. K. Wetchakun, T. Samerjai, N. Tamaekong, C. Liewhiran, C. Siriwong, V. Kruefu, A. Wisitsoraat, A. Tuantranont, S. Phanichphant, Semiconducting metal oxides as sensors for environmentally hazardous gases, *Sens. Actuators B Chem.* 160 (2011) 580–591.
122. K. Wetchakun, C. Siriwong, C. Liewhiran, A. Wisitsoraat, S. Phanichphant, Sensing of acetone vapor by flame-made Sn/ZnO nanoparticles, *Sens. Lett.* 9 (2011) 299–302.
123. T. Samerjai, N. Tamaekong, C. Liewhiran, A. Wisitsoraat, A. Tuantranont, S. Phanichphant, Selectivity towards H_2 gas by flame-made Pt-loaded WO_3 sensing films, *Sens. Actuators B Chem.* 157(1) (2011) 290–297.

124. N. Tamaekong, C. Liewhiran, A. Wisitsoraat, S. Phanichphant. Acetylene sensor based on Pt/ZnO thick films as prepared by flame spray pyrolysis, *Sens. Actuators B Chem.* 152(2) (2011) 155–161.
125. C. Liewhiran, N. Tamaekong, A. Wisitsoraat, S. Phanichphant, H₂ Sensing Response of Flame-spray-made Ru/SnO₂ Thick Films Fabricated from Spin-coated Nanoparticles, *Sensors* 9(11) (2010) 8996–9010.
126. N. Tamaekong, C. Liewhiran, A. Wisitsoraat, S. Phanichphant, Ultra-rapid CO gas detection by a gas sensor based on flame-spray-made Pt/ZnO nanoparticles, *Key Eng. Mater.* 421-422 (2010) 332–335.
127. C. Liewhiran, A. Wisitsoraat, S. Phanichphant, Sensing High Concentrations in Air of H₂ Based on Spin-Coated Films of Flame-Spray-Made SnO₂ and Pd/SnO₂ Nanoparticles, *Key Eng. Mater.* 421-422 (2010) 311–314.
128. N. Tamaekong, C. Liewhiran, A. Wisitsoraat, S. Phanichphant, Sensing characteristics of flame-spray-made Pt/ZnO thick films as H₂ gas sensor, *Sensors* 9 (2009) 66526669.
129. C. Siriwong, C. Liewhiran, N. Wetchakun, S. Phanichphant, Characterization and photocatalytic activity of Pd-doped ZnO nanoparticles synthesized by flame spray pyrolysis, 2nd IEEE International Nanoelectronics conference, INEC. 4585621 (2008) 869–874.
130. C. Liewhiran, A. Camenzind, A. Teleki, S.E. Pratsinis, S. Phanichphant, Doped-bladed thick films of flame-made Pd/ZnO nanoparticles for ethanol sensing. *Curr. Appl. Phys.* 8 (2008) 336–339.
131. C. Liewhiran, S. Phanichphant, Effects of palladium loading on the response of thick film flame-made ZnO gas sensor for detection of ethanol vapor, *Sensors* 7(7) (2007) 1159–1184.
132. S. Kabcum, D. Channei, A. Tuantranont, A. Wisitsoraat, C. Liewhiran, S. Phanichphant, Ultra-responsive hydrogen gas sensors based on PdO nanoparticle-decorated WO₃ nanorods synthesized by precipitation and impregnation methods, *Sens. Actuators B Chem.* 226 (2016) 76–89.
133. K. Inyawilert, D. Channei, N. Tamaekong, C. Liewhiran, A. Wisitsoraat, A. Tuantranont, S. Phanichphant, Pt-doped In₂O₃ nanoparticles prepared by flame spray pyrolysis for NO₂ sensing, *J. Nanopart. Res.* 18(40) (2016) 3–17.

134. M. Punginsang, A. Wisitsora-at, A. Tuantranont, S. Phanichphant, C. Liewhiran, Effects of cobalt doping on nitric oxide, acetone and ethanol sensing performances of FSP-made SnO₂ nanoparticles, *Sens. Actuators B Chem.* 210 (2015) 589–601.
135. N. Tammanoon, A. Wisitsoraat, C. Sriprachuabwong, D. Phokharatkul, A. Tuantranont, S. Phanichphant, C. Liewhiran, Ultra-sensitive NO₂ sensor based on ohmic metal-semiconductor interfaces of electrolytically exfoliated graphene/flame-spray-made SnO₂ nanoparticles composite operating at low temperatures, *ACS Appl. Mater. Interface* 7(43) (2015) 24338–24352.
136. J. Janata (1989) *Principles of Chemical Sensors*. New York: Plenum Press.
137. B.R. Eggins (2002) *Chemical Sensors and Biosensors*. West Sussex, John Wiley & Sons.
138. L.Y. Kupriyanov (1996) *Semiconductor Sensors in Physico-Chemical Studies: Handbook of Sensors and Actuators 4*, Amsterdam, Netherlands.
139. G. Korotcenkov, I. Boris, V. Brinzari, S.H. Han, B.K. Cho, The role of doping effect on the response of SnO₂ -based thin film gas sensors: Analysis based on the results obtained for Co-doped SnO₂ films deposited by spray pyrolysis, *Sens. Actuators B Chem.* 182 (2013) 112–124.
140. R. Hucka, U. Böttgera, D. Kohla and G. Heilanda, Spillover effects in the detection of H₂ and CH₄ by sputtered SnO₂ films with Pd and PdO deposits, *Sens. Actuators B Chem.* 17 (1989) 355–359.
141. Y. Huang, Z. Ai, W. Ho, M. Chen, S. Lee, Ultrasonic spray pyrolysis synthesis of porous Bi₂WO₆ microspheres and their visible-light-induced photocatalytic removal of NO, *J. Phys. Chem. C* 114 (2010) 6342–6349.
142. S.O. Alfaro, A. Martínez-dela Cruz, Synthesis, characterization and visible-light photocatalytic properties of Bi₂WO₆ and Bi₂W₂O₉ obtained by co-precipitation method, *Appl. Catal. A: Gen.* 383 (1–2) (2010) 128–133.
143. Z. Zhang, W. Wang, M. Shang, W. Yin, Low-temperature combustion synthesis of Bi₂WO₆ nanoparticles as a visible-light-driven photocatalyst, *J. Hazard. Mater.* 177 (1–3) (2010) 1013–1018.
144. G. Zhang, F. Lü, M. Li, J. Yang, X. Zhang, B. Huang, Synthesis of nanometer Bi₂WO₆ synthesized by sol–gel method and its visible-light photocatalytic activity for degradation of 4BS, *J. Phys. Chem. Solids* 71 (4) (2010) 579–582.

145. L. Zhou, C. Jin, Y. Yu, F. Chi, S. Ran, Y. Lv, Molten salt synthesis of Bi_2WO_6 powders with enhanced visible-light-induced photocatalytic activities, *J. Alloy. Compd.* 680 (2016) 301–308.
146. C. Li, G. Chen, J. Sun, Y. Feng, J. Liu, H. Dong, Ultrathin nanoflakes constructed erythrocyte-like Bi_2WO_6 hierarchical architecture via anionic self-regulation strategy for improving photocatalytic activity and gas-sensing property, *Appl. Catal. B Environ.* 163 (2015) 415–423.
147. D. Wang, Y. Zhen, G. Xue, F. Fu, X. Liu, D. Li, Synthesis of mesoporous Bi_2WO_6 architectures and their gas sensitivity to ethanol, *J. Mat. Chem. C* 1 (26) (2013) 4153–4162.
148. Z. Kása, K. Saszet, A. Dombi, K. Hernádi, L. Baia, K. Magyari, Z. Pap, Thiourea and Triton X-100 as shape manipulating tools or more for Bi_2WO_6 photocatalysts? *Mater. Sci. Semicond. Proc.* 74 (2018) 21–30.
149. G. Zhao, S. Liu, Q. Lu, F. Xu, H. Sun, Fabrication of electrospun Bi_2WO_6 microbelts with enhanced visible photocatalytic degradation activity, *J. Alloy. Compd.* 578 (2013) 12–16.
150. P. Zhang, X. Teng, X. Feng, S. Ding, G. Zhang, Preparation of Bi_2WO_6 photocatalyst by high-energy ball milled Bi_2O_3 - WO_3 mixture, *Ceram. Intern.* 42 (15) (2016) 16749–16757.
151. B. Joshi, H. Yoon, H. Kim, M.-W. Kim, M.G. Mali, S.S. Al-Deyab, S.S. Yoon, Heterojunction photoanodes for solar water splitting using chemical-bath-deposited In_2O_3 micro-cubes and electro-sprayed Bi_2WO_6 textured nanopillars, *RSC Adv.* 5 (104) (2015) 85323–85328.
152. H. Li, W. Xie, B. Liu, C. Wang, Y. Wang, X. Duan, Q. Li, T. Wang, Gas modulating effect in room temperature ammonia sensing, *Sens. Actuators B Chem.* 242 (2017) 404–411.
153. C. Li, G. Chen, J. Sun, Y. Feng, J. Liu, H. Dong, Ultrathin nanoflakes constructed erythrocyte-like Bi_2WO_6 hierarchical architecture via anionic self-regulation strategy for improving photocatalytic activity and gas-sensing property, *Appl. Catal. B-Environ.* 163 (2015) 415–423.

154. Z. Lou, J. Deng, L. Wang, L. Wang, T. Zhang, Curling-like Bi_2WO_6 microdiscs with lamellar structure for enhanced gas-sensing properties, *Sens. Actuators B Chem.* 182 (2013) 217–222.
155. M. Punginsang, A. Wisitsoraat, A. Tuantranont, S. Phanichphant, C. Liewhiran, Ultrafine Bi_2WO_6 nanoparticles prepared by flame spray pyrolysis for selective acetone gas-sensing, *Mater. Sci. Semicon. Proc.* 90 (2019) 263–275.
156. W.-Y. Yan, Q. Zhou, X. Chen, X.-J. Huang, Y.-C. Wu, C-doped and N-doped reduced graphene oxide/ TiO_2 composites with exposed (001) and (101) facets controllably synthesized by a hydrothermal route and their gas sensing characteristics, *Sens. Actuators B Chem.* 230 (2016) 761–772.
157. D. Du, P. Li, J. Ouyang, Nitrogen-doped reduced graphene oxide prepared by simultaneous thermal reduction and nitrogen doping of graphene oxide in air and its application as an electrocatalyst, *ACS Appl. Mater. Interfaces* 7 (2015) 26952–26958.
158. M. Yang, X. Zhang, X. Cheng, Y. Xu, S. Gao, H. Zhao, L. Huo, Hierarchical NiO cube/ nitrogen-doped reduced graphene oxide composite with enhanced H_2S sensing properties at low temperature, *ACS Appl. Mater. Interfaces* 9 (2017) 26293–26303.
159. S.-J. Choi, F. Fuchs, R. Demadrille, B. Grévin, B.-H. Jang, S.-J. Lee, J.-H. Lee, H.L. Tuller, I.-D. Kim, Fast responding exhaled-breath sensors using WO_3 hemitubes functionalized by graphene-based electronic sensitizers for diagnosis of diseases, *ACS Appl. Mater. Interfaces* 6 (2014) 9061–9070.
160. J. Tang, Z. Zou, J. Ye, Photocatalytic decomposition of organic contaminants by Bi_2WO_6 under visible light irradiation, *Catal. Lett.* 92 (2004) 53–56.
161. D. Peng, Z. Zou, F. Long, J. He, T. Zhang, Solid state synthesis of nonstoichiometric $\text{Bi}_2\text{WO}_6/\text{Bi}_2\text{O}_3$ composites as visible-light photocatalyst, *Ionics* 22 (12) (2016) 2347–2353.
162. L. Wu, J. Bi, Z. Li, X. Wang, X. Fu, Rapid preparation of Bi_2WO_6 photocatalyst with nanosheet morphology via microwave-assisted solvothermal synthesis, *Catal. Today* 131 (1–4) (2008) 15–20.

163. S. Sriwichai, H. Ranwongsa, K. Wetchakun, S. Phanichphant, N. Wetchakun, Effect of iron loading on the photocatalytic performance of Bi_2WO_6 photocatalyst, *Superlattice Microstruct.* 76 (2014) 362–375.
164. Y. Liu, L. Chen, Q. Yuan, J. He, C.T. Au, S.F. Yin, A green and efficient photocatalytic route for the highly-selective oxidation of saturated alpha-carbon C-H bonds in aromatic alkanes over flower-like Bi_2WO_6 , *Chem. Commun.* 52 (6) (2016) 1274–1277.
165. L. Yue, S. Wang, G. Shan, W. Wu, L. Qiang, L. Zhu, Novel MWNTs- Bi_2WO_6 composites with enhanced simulated solar photoactivity toward adsorbed and free tetracycline in water, *Appl. Catal. B: Environ.* 176–177 (2015) 11–19.
166. O. Mehraj, B.M. Pirzada, N.A. Mir, S. Sultana, S. Sabir, Ag_2S sensitized mesoporous Bi_2WO_6 architectures with enhanced visible light photocatalytic activity and recycling properties, *RSC Adv.* 5 (53) (2015) 42910–42921.
167. Y.-H.B. Liao, J.X. Wang, J.-S. Lin, W.-H. Chung, W.-Y. Lin, C.-C. Chen, Synthesis, photocatalytic activities and degradation mechanism of Bi_2WO_6 toward crystal violet dye, *Catal. Today* 174 (1) (2011) 148–159.
168. L. Liu, L. Ding, Y. Liu, W. An, S. Lin, Y. Liang, W. Cui, Enhanced visible light photocatalytic activity by Cu_2O -coupled flower-like Bi_2WO_6 structures, *Appl. Surf. Sci.* 364 (2016) 505–515.
169. L. Zhou, W. Wang, L. Zhang, Ultrasonic-assisted synthesis of visible-light-induced Bi_2MO_6 ($\text{M}=\text{W}, \text{Mo}$) photocatalysts, *J. Mol. Catal. A: Chem.* 268 (1–2) (2007) 195–200.
170. A.K.P. Mann, E.M.P. Steinmiller, S.E. Skrabalak, Elucidating the structure-dependent photocatalytic properties of Bi_2WO_6 : a synthesis guided investigation, *Dalton Trans.* 41 (26) (2012) 7939–7945.
171. A.K.P. Mann, S.E. Skrabalak, Synthesis of single-crystalline nanoplates by spray pyrolysis: a metathesis route to Bi_2WO_6 , *Chem. Mat.* 23 (4) (2011) 1017–1022.
172. M. Chen, Y. Huang, S.C. Lee, Salt-assisted synthesis of hollow Bi_2WO_6 microspheres with superior photocatalytic activity for NO removal, *Chin. J. Catal.* 38 (2) (2017) 348–356.

173. D. Zappa, V. Galstyan, N. Kaur, H.M.M. Munasinghe Arachchige, O. Sisman, and E. Comini, "Metal oxide based heterostructures for gas sensors - A review," *Anal. Chim. Acta.* 1039 (2018) 1–23.
174. G. Sun, S. Zhang, Y. Li, Solvothermal synthesis of Zn_2SnO_4 nanocrystals and their photocatalytic properties, *Int. J. Photoenergy* 2014 (2014) 1–7.
175. V.V. Ganbavle, M.A. Patil, H.P. Deshmukh, K.Y. Rajpure, Development of Zn_2SnO_4 thin films deposited by spray pyrolysis method and their utility for NO_2 gas sensors at moderate operating temperature, *J. Anal. Appl. Pyrolysis* 107 (2014) 233–241.
176. X. Yang, H. Li, T. Li, Z. Li, W. Wu, C. Zhou, P. Sun, F. Liu, X. Yan, Y. Gao, X. Liang, G. Lu, Highly efficient ethanol gas sensor based on hierarchical $\text{SnO}_2/\text{Zn}_2\text{SnO}_4$ porous spheres, *Sens. Actuators B Chem.* 282 (2019) 339–346.
177. H. Fan, S. Xu, X. Cao, D. Liu, Y. Yin, H. Hao, D. Wei, and Y. Shen, "Ultra-long Zn_2SnO_4 -ZnO microwires based gas sensor for hydrogen detection," *Appl. Surf. Sci.* 400 (2017) 440–445.
178. S. Indrawirawan, H. Sun, X. Duan, and S. Wang, "Low temperature combustion synthesis of nitrogen-doped graphene for metal-free catalytic oxidation," *J. Mater. Chem. A* 3 (2015) 3432–3440.
179. W. Cun, W. Xinming, Z. Jincai, M. Bixian, S. Guoying, P. Ping'an, and F. Jiamo, "Synthesis, characterization and photocatalytic property of nano-sized Zn_2SnO_4 ," *J. Mater. Sci.* 37 (2002) 2989–2996.
180. H.M. Yang, S.Y. Ma, H.Y. Jiao, G.J. Yang, W.Q. Li, W.X. Jin, X.H. Jiang, and T.T. Wang, "Self-assembly of Zn_2SnO_4 hollow microcubes and enhanced gas-sensing performances," *Mater. Lett.* 182 (2016) 264–268.
181. Q. Zhao, X. Deng, M. Ding, J. Huang, D. Ju, and X. Xu, "Synthesis of hollow cubic Zn_2SnO_4 sub-microstructures with enhanced photocatalytic performance," *J. Alloys Compd.* 671 (2016) 328–333.
182. X. Yang, H. Gao, L. Zhao, T. Wang, P. Sun, F. Liu, and G. Lu, "Enhanced gas sensing properties of monodisperse Zn_2SnO_4 octahedron functionalized by PdO nanoparticles," *Sens. Actuators B Chem.* 266 (2018) 302–310.
183. I. Saafi, R. Dridi, A. Mhamdi, M.H. Lakhdar, K. Boubaker, A. Amlouk, and M. Amlouk, "Study of thickness effects on structural and optical properties of sprayed Zn_2SnO_4 thin films," *Optik.* 126 (2015) 4382–4386.

184. C. Liewhiran, N. Tamaekong, A. Tuantranont, A. Wisitsoraat, S. Phanichphant, The effect of Pt nanoparticles loading on H₂ sensing properties of flame-spray-made SnO₂ sensing films, *Mater. Chem. Phys.* 147 (2014) 661–672.
185. S. Zhang, M. Yang, K. Liang, A. Turak, B. Zhang, D. Meng, C. Wang, F. Qu, W. Cheng, M. Yang, An acetone gas sensor based on nanosized Pt-loaded Fe₂O₃ nanocubes, *Sens. Actuators B Chem.* 290 (2019) 59–67.
186. Q. Zhou, L. Xu, A. Umar, W. Chen, R. Kumar, Pt nanoparticles decorated SnO₂ nanoneedles for efficient CO gas sensing applications, *Sens. Actuators B Chem.* 256 (2018) 656–664.
187. L. Giancaterini, C. Cantalini, M. Cittadini, M. Sturaro, M. Guglielmi, A. Martucci, A. Resmini, U. Anselmi-Tamburini, Au and Pt nanoparticles effects on the optical and electrical gas sensing properties of sol–gel-based ZnO thin-film sensors, *IEEE Sens. J.* 15 (2015) 1068–1076.
188. C.M. Hung, H.V. Phuong, N. Van Duy, N.D. Hoa, N. Van Hieu, Comparative effects of synthesis parameters on the NO₂ gas-sensing performance of on-chip grown ZnO and Zn₂SnO₄ nanowire sensors, *J. Alloys Compd.* 765 (2018) 1237–1242.
189. H. Fan, S. Xu, X. Cao, D. Liu, Y. Yin, H. Hao, D. Wei, Y. Shen, Ultra-long Zn₂SnO₄/ZnO microwires based gas sensor for hydrogen detection, *Appl. Surf. Sci.* 400 (2017) 440–445.
190. B. Wang, Z.Q. Zheng, L.F. Zhu, Y.H. Yang, H.Y. Wu, Self-assembled and Pd decorated Zn₂SnO₄/ZnO wire-sheet shape nano-heterostructures networks hydrogen gas sensors, *Sens. Actuators B Chem.* 195 (2014) 549–561.
191. T. Tharsika, A.S.M.A. Haseeb, S.A. Akbar, M.F.M. Sabri, Y.H. Wong, Gas sensing properties of zinc stannate (Zn₂SnO₄) nanowires prepared by carbon assisted thermal evaporation process, *J. Alloys Compd.* 618 (2015) 455–462.
192. M.M. Arafat, J.Y. Ong, A.S.M.A. Haseeb, Selectivity shifting behavior of Pd nanoparticles loaded zinc stannate/zinc oxide (Zn₂SnO₄/ZnO) nanowires sensors, *Appl. Surf. Sci.* 435 (2018) 928–936.
193. G. Ma, R. Zou, L. Jiang, Z. Zhang, Y. Xue, L. Yu, G. Song, W. Li, J. Hu, Phasecontrolled synthesis and gas-sensing properties of zinc stannate (ZnSnO₃ and Zn₂SnO₄) faceted solid and hollow microcrystals, *CrystEngComm* 14 (2012) 2172–2179.

194. C. Chen, G. Li, J. Li, Y. Liu, One-step synthesis of 3D flower-like Zn_2SnO_4 hierarchical nanostructures and their gas sensing properties, *Ceram. Int.* 41 (2015) 1857–1862.
195. L. Mädler, S.E. Pratsinis, Bismuth oxide nanoparticles by flame spray pyrolysis, *J. Am. Ceram. Soc.* 85 (2002) 1713–1718.
196. H. Yoon, M.G. Mali, M.-W. Kim, S.S. Al-Deyab, S.S. Yoon, Electrostatic spray deposition of transparent tungsten oxide thin-film photoanodes for solar water splitting, *Catal. Today* 260 (2016) 89–94.
197. S. Ghosh, S.S. Acharyya, R. Singh, P. Gupta, R. Bal, Fabrication of Ag/WO_3 nanobars for Baeyer–Villiger oxidation using hydrogen peroxide, *Catal. Commun.* 72 (2015) 33–37.
198. Q. Xiao, J. Zhang, C. Xiao, X. Tan, Photocatalytic degradation of methylene blue over $\text{Co}_3\text{O}_4/\text{Bi}_2\text{WO}_6$ composite under visible light irradiation, *Catal. Commun.* 9 (6) (2008) 1247–1253.
199. A. Kaur, S.K. Kansal, Bi_2WO_6 nanocuboids: an efficient visible light active photocatalyst for the degradation of levofloxacin drug in aqueous phase, *Chem. Eng. J.* 302 (2016) 194–203.
200. L. Giancaterini, C. Cantalini, M. Cittadini, M. Sturaro, M. Guglielmi, A. Martucci, A. Resmini, U. Anselmi-Tamburini, Au and Pt nanoparticles effects on the optical and electrical gas sensing properties of sol–gel-based ZnO thin-film sensors, *IEEE Sens. J.* 15 (2015) 1068–1076.
201. N. Tamaekong, C. Liewhiran, A. Wisitsoraat, S. Phanichphant, Sensing characteristics of flame-spray-made Pt/ZnO thick films as H_2 gas sensor, *Sensors* 9 (2009) 6652–6669.
202. G. Ma, R. Zou, L. Jiang, Z. Zhang, Y. Xue, L. Yu, G. Song, W. Li, J. Hu, Phasecontrolled synthesis and gas-sensing properties of zinc stannate (ZnSnO_3 and Zn_2SnO_4) faceted solid and hollow microcrystals, *CrystEngComm* 14 (2012) 2172–2179.

Output จากโครงการวิจัยที่ได้รับทุนจาก สกว.

1. ผลงานตีพิมพ์ในวารสารวิชาการนานาชาติ (ระบุชื่อผู้แต่ง ชื่อเรื่อง ชื่อวารสาร ปี เล่มที่ เลขที่ และหน้า) พร้อมแจ้งสถานะของการตีพิมพ์ เช่น **submitted, accepted, in press, published** จำนวน 14 บทความ และ 1 ต้นแบบ รวม 15 ผลงาน
- [1] M. Pungunsang, A. Wisitsoraat, C. Sriprachuabwong, D. Phokharatkul, A. Tuantranont, S. Phanichphant, C. Liewhiran*, Roles of cobalt doping on ethanol-sensing mechanisms of flame-spray-made SnO₂ nanoparticles-electrolytically exfoliated graphene interfaces, Applied Surface Science 425 (2017) 351-366. Impact Factor: 4.439 (Q1). ACKNOWLEDGEMENT: TRF (RSA6080014).
 - [2] N. Kotchasak, A. Wisitsoraat, A. Tuantranont, S. Phanichphant, V. Yodsri, C. Liewhiran*, Highly sensitive and selective detection of ethanol vapor using flame-spray-made CeO_x-doped SnO₂ nanoparticulate thick films, Sensors and Actuators B Chemical 255 (2018) 8-21. Impact Factor: 5.667 (Q1). ACKNOWLEDGEMENT: TRF (RSA6080014).
 - [3] N. Tammanoon, A. Wisitsoraat, d. Phokharatkul, A. Tuantranont, S. Phanichphant, V. Yodsri, C. Liewhiran*, Highly sensitive acetone sensors based on flame-spray-made La₂O₃-doped SnO₂ nanoparticulate thick films, Sensors and Actuator B Chemical, 262 (2018) 245-262. Impact Factor: 5.667 (Q1). ACKNOWLEDGEMENT: TRF (RSA6080014).
 - [4] S. Singkammo, A. Wisitsoraat, A.Tuantranont, S. Phanichphant, V. Yodsri, C. Liewhiran*, Catalytic roles of Sm₂O₃ dopants on ethylene oxide sensing mechanisms of flame-made SnO₂ nanoparticles, Applied Surface Science, 454 (2018) 30–45. Impact Factor: 4.439 (Q1). ACKNOWLEDGEMENT: TRF (RSA6080014).
 - [5] S. Singkammo, A. Wisitsoraat, Kata Jaruwongrangseec A.Tuantranont, S. Phanichphant, C. Liewhiran*, Roles of catalytic PtO₂ nanoparticles on nitric oxide sensing mechanisms of flame-made SnO₂ nanoparticles, Applied Surface Science, 458 (2018) 281–292. Impact Factor: 4.439 (Q1). ACKNOWLEDGEMENT: TRF (RSA6080014).

- [6] J. Sukunta, A. Wisitsoraat, A. Tuantranont, S. Phanichphant, C. Liewhiran*, WO₃ nanotubes–SnO₂ nanoparticles heterointerfaces for ultrasensitive and selective NO₂ detections, *Applied Surface Science*, 458 (2018) 319–332. Impact Factor: 4.439 (Q1). ACKNOWLEDGEMENT: TRF (RSA6080014).
- [7] J. Sukunta, A. Wisitsoraat, A. Tuantranont, K. Jaruwongrungsee, S. Phanichphant, C. Liewhiran*, Mechanistic roles of substitutional Fe dopants on catalytic acetylene-sensing process of flame-made SnO₂ nanoparticles, *Arabian Journal of Chemistry*, in press 2018, Impact Factor: 4.553 (Q1). ACKNOWLEDGEMENT: TRF (RSA6080014).
- [8] M. Punginsang, A. Wisitsoraat, A. Tuantranont, S. Phanichphant, C. Liewhiran*, Ultrafine Bi₂WO₆ nanoparticles prepared by flame spray pyrolysis for selective acetone gas-sensing, *Materials Science in Semiconductor Processing*, 90 (2019) 263–275, Impact Factor: 2.593 (Q2). ACKNOWLEDGEMENT: TRF (RSA6080014).
- [9] K. Bunpang, A. Wisitsoraat, A. Tuantranont, S. Singkammo, S. Phanichphant, C. Liewhiran*, Highly selective and sensitive CH₄ gas sensors based on flame-spray-made Cr-doped SnO₂ particulate films, *Sensors and Actuators B: Chemical*, 291 (2019) 177-191. Impact Factor: 6.393 (Q1). ACKNOWLEDGEMENT: TRF (RSA6080014).
- [10] K. Bunpang, A. Wisitsoraat, A. Tuantranont, S. Phanichphant, C. Liewhiran*, Effects of reduced graphene oxide loading on gas-sensing characteristics of flame-made Bi₂WO₆ nanoparticles, *Applied Surface Science*, 496 (2019) 143613-143623. Impact Factor: 5.155 (Q1). ACKNOWLEDGEMENT: TRF (RSA6080014).
- [11] K. Khamfoo, A. Wisitsoraat, A. Tuantranont, S. Phanichphant, C. Liewhiran*, Formaldehyde sensor based on FSP-made AgO_x-doped SnO₂ nanoparticulate sensing films, *Sensors and Actuators B: Chemical* 309 (2020) 127705. Impact Factor: 6.393 (Q1). ACKNOWLEDGEMENT: TRF (RSA6080014).
- [12] A. Sukee, A.A. Alharbi, A. Staerz, A. Wisitsoraat, C. Liewhiran*, U. Weimar, N. Barsan*, Effect of AgO loading on flame-made LaFeO₃ p-type semiconductor nanoparticles to acetylene sensing, *Sensors and Actuators B: Chemical* 312 (2020) 127990. Impact Factor: 6.393 (Q1). ACKNOWLEDGEMENT: TRF (RSA6080014).
- [13] D. Kaewsiri, K. Inyawilert, A. Wisitsoraat, A. Tuantranont, S. Phanichphant, C. Liewhiran*, Flame-spray-made PtO_x-functionalized Zn₂SnO₄ spinel nanostructures

for highly selective and sensitive H_2 detection, Sensors and Actuators B: Chemical, 316 (2020) 128132. Impact Factor: 6.393 (Q1). ACKNOWLEDGEMENT: TRF (RSA6080014).

- [14] D. Kaewsiri, K. Inyawilert, A. Wisitsoraat, A. Tuantranont, S. Phanichphant, C. Liewhiran*, Single-nozzle flame synthesis of spinel Zn_2SnO_4 nanoparticles for selective detection of formic acid, IEEE Sensors Journal, 20(12) (2020) 6256-6262. Impact Factor: 3.076 (Q1). ACKNOWLEDGEMENT: TRF (RSA6080014).
- [15] ต้นแบบแก๊สเซนเซอร์ : H_2S Gas-sensing Prototype (ต้นแบบไฮโดรเจนซัลไฟด์แก๊สเซนเซอร์) ภายใต้ความร่วมมือกับนักวิจัยของเนคเทค สวทช. และ มหาวิทยาลัยเชียงใหม่

2. อื่น ๆ (เช่น ผลงานตีพิมพ์ในวารสารวิชาการในประเทศ การเสนอผลงานในที่ประชุมวิชาการ หนังสือ การจดสิทธิบัตร)

1. ได้นำผลงานการวิจัยบางส่วนที่เป็นผลจากการได้รับทุนพัฒนานักวิจัย นำเสนอในกิจกรรม Pitching สร้างสรรค์นวัตกรรมสู่ไทยแลนด์ 4.0 ภายในงาน 25 ปี สกว.: สร้างคน สร้างความรู้ สร้างอนาคต ในวันที่ 18 และ 26 สิงหาคม 2560 ดังภาพถ่ายประกอบ
2. ได้นำผลงานการวิจัยบางส่วนที่เป็นผลจากการได้รับทุนพัฒนานักวิจัย เป็นส่วนหนึ่งสำหรับการเผยแพร่ในรูปแบบวิทยากรบรรยายภายใต้โครงการจัดสัมมนาอบรมเชิงปฏิบัติการ “การพัฒนางานวิจัยด้านเซนเซอร์สู่อุตสาหกรรม” CoE NECTEC-CMU WORKSHOP ON INDUSTRIAL SENSORS 2017 ภายใต้ความร่วมมือของศูนย์ความรู้เฉพาะด้านวัสดุขั้นสูงสำหรับอิเล็กทรอนิกส์พิมพ์ได้และเซนเซอร์ ระหว่าง ศูนย์วิจัยวัสดุศาสตร์ คณะวิทยาศาสตร์ มหาวิทยาลัยเชียงใหม่ และ ศูนย์เทคโนโลยีอิเล็กทรอนิกส์และคอมพิวเตอร์แห่งชาติ (NECTEC) สำนักงานพัฒนาวิทยาศาสตร์และเทคโนโลยีแห่งชาติ ในวันที่ 4 ตุลาคม 2560 จังหวัดเชียงใหม่
3. ได้เข้าร่วมเสนอผลงานในงานประชุมเชิงวิชาการ 17th International Meeting on Chemical Sensors ณ University of Vienna กรุงเวียนนา ประเทศออสเตรีย ในระหว่างวันที่ 15-19 กรกฎาคม 2561
4. ได้เข้าร่วมจัดแสดงผลงานวิจัยทางด้านแก๊สเซนเซอร์ประดัววัสดุที่ถูกสังเคราะห์ได้และต้นแบบแก๊สเซนเซอร์ที่ถูกพัฒนาได้ ณ อุทยานวิทยาศาสตร์และเทคโนโลยีภาคเหนือ มหาวิทยาลัยเชียงใหม่ ในวันที่ 22 มีนาคม 2562
5. วิทยากรบรรยายการเข้าเยี่ยมชมห้องปฏิบัติการและสร้างความร่วมมือ แนวทางวิจัยร่วมกัน ระหว่าง ห้องปฏิบัติการเซนเซอร์เคมี และ ศูนย์ความเป็นเลิศทางด้านกลศาสตร์ทางการแพทย์ อาคารเฉลิมพระเกียรติ (F9) มหาวิทยาลัยเทคโนโลยีสุรนารี จ. นครราชสีมา

6. วิทยาการบรรยายเข้าร่วมประชุมเพื่อระดมความคิดเห็นและแสดงผลความก้าวหน้า ของโครงการเทคโนโลยีกราฟีนเพื่อการประยุกต์ใช้ด้านเซนเซอร์และพลังงานครั้งที่ 1 ในฐานะเป็น วิทยาการบรรยายโครงการย่อย โดยเข้าร่วมการประชุมและบรรยายในหัวข้อ “Single -nozzle Flame Synthesis of Catalysts-functionalized Binary Complex Metal Oxides (BCMOs) Nanostructures for Gas Sensing Applications” ในวันที่ 30 กันยายน 2562 เวลา 8.00 – 13.30 น. ณ ห้องประชุม INC2D - 524 อุทยานวิทยาศาสตร์ ประเทศไทย (อวท.)
7. เข้าร่วมการประชุมเชิงวิชาการ 47th IUPAC WORLD CHEMISTRY CONGRESS (IUPAC 2019) ในระหว่างวันที่ 7-12 กรกฎาคม 2562 ณ เมือง Paris ประเทศฝรั่งเศส ในหัวข้อ Single-nozzle flame synthesis of spinel Zn_2SnO_4 nanoparticles for selective volatile organic acid (VOA) detection
8. เข้าร่วมการประชุมเชิงวิชาการ 10th International Conference on Materials for Advanced Technologies (ICMAT2019) ในระหว่างวันที่ 23-28 มิถุนายน 2562 ณ Marina Bays Sand ประเทศสิงคโปร์ ในหัวข้อ Rapid Combustion Synthesis of Flame-spray-made Pt-functionalized Zn_2SnO_4 Spinel Nanostructures for Selective H_2 Gas sensing

(2) การเชื่อมโยงทางวิชาการกับนักวิชาการอื่นๆทั้งในและต่างประเทศ

1. ได้สร้างความร่วมมืองานวิจัยและนักวิจัย ระหว่างห้องปฏิบัติการเซนเซอร์เคมี (Chemical Sensor Laboratory) ภาควิชาฟิสิกส์และวัสดุศาสตร์ คณะวิทยาศาสตร์ มหาวิทยาลัยเชียงใหม่ และห้องปฏิบัติการ Functional Nanostructured Materials Laboratory, Department of Materials Science and Engineering, Korea University ประเทศสาธารณรัฐเกาหลี ภายใต้การรับทุน แลกเปลี่ยนนักวิจัยระยะสั้นภายใต้โครงการความร่วมมือกับต่างประเทศ ไทย – เกาหลี (NRCT - NRF) ประจำปี 2560 จากสำนักงานคณะกรรมการวิจัยแห่งชาติ (วช.)
2. ได้สร้างความร่วมมืองานวิจัยและนักวิจัย ระหว่างห้องปฏิบัติการเซนเซอร์เคมี (Chemical Sensor Laboratory) ภาควิชาฟิสิกส์และวัสดุศาสตร์ คณะวิทยาศาสตร์ มหาวิทยาลัยเชียงใหม่ และห้องปฏิบัติการ Sensor Laboratory, Department of Information Engineering, เมือง Brescia, University of Brescia ประเทศอิตาลี
3. เดินทางเยี่ยมชมห้องปฏิบัติการเซนเซอร์ และนักศึกษาร่วมวิจัย ภายใต้ความร่วมมือ งานวิจัยกับ Prof. Dr. Yasuhiro Shimizu ณ ภาควิชา Graduate School of Enigineering, Nagasaki University, Japan ระหว่างวันที่ 23-26 ตุลาคม 2562 ภายใต้การสนับสนุนงบประมาณ จากแหล่งทุนวิจัยโครงการปริญญาเอกกาญจนาภิเษก (The Royal Golden Jubilee Ph.D. Program)

4. เดินทางเยี่ยมชมห้องปฏิบัติการเซนเซอร์ และนักศึกษาร่วมวิจัย ภายใต้ความร่วมมืองานวิจัยกับ Prof. Dr. Nicolae Barsan ณ ภาควิชา Department of Chemistry, Institute of Physical and Theoretical Chemistry, Analytical Chemistry, University of Tübingen, Germany ระหว่างวันที่ 27 พฤศจิกายน -1 ธันวาคม 2562 ภายใต้การสนับสนุนงบประมาณจากแหล่งทุนวิจัย โครงการปริญญาเอกกาญจนาภิเษก (The Royal Golden Jubilee Ph.D. Program)
5. เป็นนักวิจัยร่วมทางด้านแก๊สเซนเซอร์ กับ ดร. อติสร เตื่อนตรานนท์ ซึ่งเป็นหัวหน้าโครงการวิจัยที่ได้รับทุนเมธีวิจัยอาวุโส สำนักงานกองทุนสนับสนุนการวิจัย (สกว.) ภายใต้หัวข้อ เทคโนโลยีกราฟีนเพื่อการใช้งานด้านเซนเซอร์และพลังงาน ระหว่างเดือนตุลาคม 2561-กันยายน 2564

ภาคผนวก