



รายงานผลการวิจัย

เรื่อง การเพิ่มความจำเพาะสำหรับตัวตรวจจับทางสิ่งแวดล้อมในการตรวจจับแก๊สพิษ
โดยใช้ฟิล์มทังสเตนออกไซด์ที่เพิ่มประสิทธิภาพด้วยนิเกิลและรูทีเนียม

**Increasing the Selectivity of Environmental Sensors for Toxic Gases by
Using Nickel and Ruthenium Modified Tungsten Oxide Films**

ได้รับการจัดสรรงบประมาณวิจัย

ประจำปี 2558

จำนวน 273,000 บาท

หัวหน้าโครงการ

วิรัชชา เครือฟู

ผู้ร่วมโครงการ

ภูสิต ปุ๊กมณี

งานวิจัยเสร็จสิ้นสมบูรณ์

20 เมษายน 2559

กิตติกรรมประกาศ

โครงการวิจัยเรื่อง การเพิ่มความจำเพาะสำหรับตัวตรวจจับทางสิ่งแวดล้อมในการตรวจจับแก๊สพิษโดยใช้ฟิล์มทังสเตนออกไซด์ที่เพิ่มประสิทธิภาพด้วยนิเกิลและรูทีเนียม (Increasing the Selectivity of Environmental Sensors for Toxic Gases by Using Nickel and Ruthenium Modified Tungsten Oxide Films) ได้สำเร็จลุล่วง โดยได้รับทุนอุดหนุนการวิจัย จากสำนักงานคณะกรรมการการวิจัยแห่งชาติ (วช) และสำนักวิจัยและส่งเสริมวิชาการการเกษตร มหาวิทยาลัยแม่โจ้ ประจำปีงบประมาณ 2558

ผู้วิจัยขอขอบคุณ สาขาวิชาวัสดุศาสตร์ คณะวิทยาศาสตร์ มหาวิทยาลัยแม่โจ้ สำหรับความอนุเคราะห์การใช้เครื่องมือวิทยาศาสตร์ อุปกรณ์ และสถานที่ ตลอดระยะเวลาการทำงานวิจัยนี้

ผู้วิจัยขอขอบคุณ นักศึกษา สาขาวิชาวัสดุศาสตร์ คณะวิทยาศาสตร์ มหาวิทยาลัยแม่โจ้ สำหรับความร่วมมือ และความช่วยเหลือ ในการทำงานวิจัยนี้

ผู้วิจัยขอขอบพระคุณ บุคลากร สาขาวิชาวัสดุศาสตร์และสาขาวิชาเคมี คณะวิทยาศาสตร์ มหาวิทยาลัยแม่โจ้ ที่อำนวยความสะดวกทางด้านอุปกรณ์และสารเคมี รวมทั้งช่วยประสานงานในด้านเอกสารงานราชการ ในการติดต่อหน่วยงานที่เกี่ยวข้องกับการทำงานวิจัยนี้

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

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

คณะผู้วิจัย

สารบัญ

	หน้า
สารบัญ	ก
สารบัญตาราง	ข
สารบัญภาพ	ค
บทคัดย่อ	1
Abstract	2
คำนำ	3
วัตถุประสงค์ของการวิจัย	13
ประโยชน์ที่คาดว่าจะได้รับ	13
การตรวจเอกสาร	14
อุปกรณ์และวิธีการ	16
ผลการวิจัยและวิจารณ์ผลการวิจัย	32
สรุปผลการวิจัย	62
เอกสารอ้างอิง	64

สารบัญตาราง

หน้า

ตารางที่ 1	ขนาดของอนุภาคนาโนทั้งสเดนออกไซด์บริสุทธิ์ และอนุภาคนาโนทั้งสเดนออกไซด์ที่เจือด้วยรูตินเนียม และนิกเกิล ที่คำนวณได้จากการวิเคราะห์การเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์	39
ตารางที่ 2	แสดงผลการคำนวณขนาดของอนุภาคนาโนทั้งสเดนออกไซด์ และทั้งสเดนออกไซด์ที่เจือด้วยรูตินเนียม จากการคำนวณหาขนาดอนุภาคโดยเทคนิค BET	46

สารบัญภาพ

		หน้า
ภาพที่ 1	กราฟแสดงความสัมพันธ์ระหว่างเวลากับความต้านทานของ (ก) สำหรับ แก๊สรีดิวซิง (ข) สำหรับแก๊สออกซิไดซิง	9
ภาพที่ 2	กราฟแสดงการคำนวณหาค่าเวลาในการตอบสนองและเวลาในการคืนสู่ สภาพเดิม	10
ภาพที่ 3	โครงสร้างผลึกของทังสเตนออกไซด์ (WO_3)	12
ภาพที่ 4	โครงสร้างอะตอม ของรูทีเนียม	12
ภาพที่ 5	ภาพจำลองการสังเคราะห์อนุภาคนาโนทังสเตนออกไซด์โดยวิธีไฮโดร เทอร์มอล	18
ภาพที่ 6	ภาพจำลองการเจืออนุภาคนาโนทังสเตนออกไซด์ด้วยนิเกิลด้วยวิธีอิมเพลนชัน	19
ภาพที่ 7	ภาพจำลองการเจืออนุภาคนาโนทังสเตนออกไซด์ด้วยรูทีเนียมด้วยวิธีอิมเพล นชัน	19
ภาพที่ 8	รูปแบบการเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์ ของอนุภาคนาโนทังสเตนออกไซด์ ที่พีค สูงสุดระนาบ (001) ตำแหน่งมุมแบกซ์ $2\theta = 20.26$	21
ภาพที่ 9	อิเล็กทรอนิกส์ทำจากอูมินาที่ทำขั้วไฟฟ้าด้วยทอง	26
ภาพที่ 10	ภาพจำลองที่เคลือบฟิล์มเซินเซอร์	27
ภาพที่ 11	เครื่องเคลือบสารแบบหมุนเหวี่ยง (Spin coater)	27
ภาพที่ 12	(ก) เตาอบ และ (ข) เตาเผา	27
ภาพที่ 13	แผนภาพแสดงการเตรียมฟิล์มเซินเซอร์	28
ภาพที่ 14	ชุดอุปกรณ์ในการทดสอบการตรวจจับแก๊ส	29
ภาพที่ 15	จอแสดงผลค่าความต้านทานของฟิล์มเซินเซอร์เทียบกับเวลาจาก โปรแกรม Lab View 8.2	30
ภาพที่ 16	การให้อุณหภูมิกับฟิล์มเซินเซอร์ขณะตรวจจับแก๊ส	30
ภาพที่ 17	รูปแบบ XRD ของผงนาโนทังสเตนออกไซด์ ที่ได้จากการ สังเคราะห์ โดยวิธีไฮโดรเทอร์มอล ผ่านการไฮโดรเทอร์มอลที่อุณหภูมิ 200°C เป็น เวลา 2 h	35

ภาพที่ 18	รูปแบบ XRD ของผงนาโนทังสเตนออกไซด์ ที่ได้จากการสังเคราะห์โดยวิธีไฮโดรเทอร์มอล ผ่านการไฮโดรเทอร์มอลที่อุณหภูมิ 200°C เป็นเวลา 4 h	35
ภาพที่ 19	รูปแบบ XRD ของผงนาโนทังสเตนออกไซด์ ที่ได้จากการสังเคราะห์ โดยวิธีไฮโดรเทอร์มอล ผ่านการไฮโดรเทอร์มอลที่อุณหภูมิ 200°C เป็นเวลา 6 h	36
ภาพที่ 20	รูปแบบการเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์ ของอนุภาคนาโนทังสเตนออกไซด์ และอนุภาคนาโนทังสเตนออกไซด์ที่เจือด้วยนิเกิล ที่ความเข้มข้น 0.25, 0.50 และ 1.00 wt% ซึ่งตรงกับ JCPDS หมายเลข 85-2549 (WO_3)	37
ภาพที่ 21	รูปแบบการเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์ ของอนุภาคนาโนทังสเตนออกไซด์ และอนุภาคนาโนทังสเตนออกไซด์ที่เจือด้วยรูทีเนียม ที่ความเข้มข้น 0.25, 0.50 และ 1.00 wt% ซึ่งตรงกับ JCPDS หมายเลข 85-2549 (WO_3)	38
ภาพที่ 22	ภาพจากกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด (ก) อนุภาคทังสเตนออกไซด์บริสุทธิ์ (ข) อนุภาคทังสเตนออกไซด์ที่เจือด้วยรูทีเนียมที่ความเข้มข้น 0.5 wt% (ค) อนุภาคทังสเตนออกไซด์ที่เจือด้วยนิเกิลที่ความเข้มข้น 0.5 wt%	40
ภาพที่ 23	ภาพจากกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องผ่าน (ก) อนุภาคทังสเตนออกไซด์ (ข) อนุภาคทังสเตนออกไซด์ที่เจือด้วยรูทีเนียมที่ความเข้มข้น 0.5 wt% (ค) อนุภาคทังสเตนออกไซด์ที่เจือด้วยนิเกิลที่ความเข้มข้น 0.5 wt%	42
ภาพที่ 24	ภาพถ่ายจากกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด (SEM) และการวิเคราะห์การกระจายพลังงานของรังสีเอ็กซ์ (EDS) ของ (ก) อนุภาคนาโนทังสเตนออกไซด์ (ข) อนุภาคนาโนทังสเตนออกไซด์ที่เจือด้วยรูทีเนียม ที่ความเข้มข้น 0.50 wt%	43
ภาพที่ 25	ค่าพื้นที่ผิวจำเพาะ (SSA_{BET} ; m^2/g) (ก) อนุภาคนาโนทังสเตนออกไซด์ และอนุภาคนาโนทังสเตนออกไซด์ที่เจือด้วยรูทีเนียม (ข) อนุภาคนาโนทังสเตนออกไซด์ และอนุภาคนาโนทังสเตนออกไซด์ที่เจือด้วยนิเกิล ที่ความเข้มข้น 0.25, 0.50 และ 1.00 wt%	45

ภาพที่ 26	กราฟความสัมพันธ์ระหว่างค่าการตอบสนอง (Response) ต่อแก๊สไฮโดรเจนซัลไฟด์ เทียบกับอุณหภูมิ (150-400°C) ของฟิล์มทั้งสเดนออกไซด์บริสุทธิ์ และฟิล์มทั้งสเดนออกไซด์ที่เจือด้วยรูตินเนียม ที่ความเข้มข้นของแก๊สไฮโดรเจนซัลไฟด์ 10 ppm	48
ภาพที่ 27	กราฟความสัมพันธ์ระหว่างค่าการตอบสนอง (Response) ต่อแก๊สไฮโดรเจนซัลไฟด์ เทียบกับอุณหภูมิ (150-400°C) ของฟิล์มทั้งสเดนออกไซด์บริสุทธิ์ และฟิล์มทั้งสเดนออกไซด์ที่เจือด้วยนิเกิล ที่ความเข้มข้นของแก๊สไฮโดรเจนซัลไฟด์ 10 ppm	48
ภาพที่ 28	การเปลี่ยนแปลงของค่าความต้านทานในการตอบสนองต่อแก๊สไฮโดรเจนซัลไฟด์ ของฟิล์มทั้งสเดนออกไซด์ และฟิล์มทั้งสเดนออกไซด์ที่เจือด้วยรูตินเนียม ที่ความเข้มข้นของแก๊สไฮโดรเจนซัลไฟด์ 0.2-10 ppm ขณะอุณหภูมิในการทำงานของฟิล์มเซ็นเซอร์ 350°C	50
ภาพที่ 29	การเปลี่ยนแปลงของค่าความต้านทานในการตอบสนองต่อแก๊สไฮโดรเจนซัลไฟด์ ของฟิล์มทั้งสเดนออกไซด์ และฟิล์มทั้งสเดนออกไซด์ที่เจือด้วยนิเกิล ที่ความเข้มข้นของแก๊สไฮโดรเจนซัลไฟด์ 0.2-10 ppm ขณะอุณหภูมิในการทำงานของฟิล์มเซ็นเซอร์ 350°C	50
ภาพที่ 30	กราฟความสัมพันธ์ระหว่างค่าการตอบสนอง (Response) ต่อแก๊สไฮโดรเจนซัลไฟด์ เทียบกับฟิล์มทั้งสเดนออกไซด์ที่เจือด้วยรูตินเนียมในปริมาณการเจือ 0.00-1.00 wt% ที่ความเข้มข้นของแก๊สไฮโดรเจนซัลไฟด์ 10 ppm ณ อุณหภูมิ 350°C	51
ภาพที่ 31	กราฟความสัมพันธ์ระหว่างค่าการตอบสนอง (Response) ต่อแก๊สไฮโดรเจนซัลไฟด์ เทียบกับฟิล์มทั้งสเดนออกไซด์ที่เจือด้วยนิเกิลในปริมาณการเจือ 0.00-1.00 wt% ที่ความเข้มข้นของแก๊สไฮโดรเจนซัลไฟด์ 10 ppm ณ อุณหภูมิ 350°C	51
ภาพที่ 32	เวลาในการตอบสนอง และเวลาในการกลับคืนสู่สภาพเดิม ของฟิล์มทั้งสเดนออกไซด์บริสุทธิ์ และฟิล์มทั้งสเดนออกไซด์ที่เจือด้วยรูตินเนียม ต่อแก๊สไฮโดรเจนซัลไฟด์ ที่ความเข้มข้นของแก๊สไฮโดรเจนซัลไฟด์ 0.2-10 ppm ขณะอุณหภูมิในการทำงานของฟิล์มเซ็นเซอร์ 350°C	53

ภาพที่ 33	เวลาในการตอบสนอง และเวลาในการกลับคืนสู่สภาพเดิม ของฟิล์ม ทั้งสเดนออกไซด์บริสุทธิ์ และฟิล์มทั้งสเดนออกไซด์ที่เจือด้วยนิเกิลต่อ แก๊สไฮโดรเจนซัลไฟด์ ที่ความเข้มข้นของแก๊สไฮโดรเจนซัลไฟด์ 0.2-10 ppm ขณะอุณหภูมิในการทำงานของฟิล์มเซ็นเซอร์ 350°C	53
ภาพที่ 34	ค่าการตอบสนองต่อแก๊สไฮโดรเจนซัลไฟด์ ของฟิล์มทั้งสเดนออกไซด์ และฟิล์มทั้งสเดนออกไซด์ที่เจือด้วย ทอง, ไนโอเบียม, รูทีเนียม และนิเกิล ตามลำดับ ที่ความเข้มข้นของแก๊สไฮโดรเจนซัลไฟด์ 10 ppm ขณะ อุณหภูมิในการทำงานของฟิล์มเซ็นเซอร์ 350°C	54
ภาพที่ 35	ค่าการตอบสนองต่อแก๊สไฮโดรเจนซัลไฟด์ (5 ppm), แก๊สซันเฟอร์ได ออกไซด์ (5 ppm), แก๊สไนโตรเจนไดออกไซด์ (5 ppm), แก๊สแอมโมเนีย (100 ppm) และไอของเอทานอล (100 ppm) ของฟิล์มทั้งสเดนออกไซด์ และฟิล์มทั้งสเดนออกไซด์ที่เจือด้วยรูทีเนียม 0.25-1.00 wt% ณ อุณหภูมิ ในการทำงานของฟิล์มเซ็นเซอร์ 350°C	56
ภาพที่ 36	ภาพถ่ายจากกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด (SEM) แสดง ลักษณะของพื้นผิวฟิล์มเซ็นเซอร์ทั้งสเดนออกไซด์ที่เจือด้วยรูทีเนียม ที่ ความเข้มข้น 0.50 wt% ที่กำลังขยาย 35 เท่า (×35) และภาพขยายที่บริเวณ พื้นผิวของฟิล์ม ที่กำลังขยายภาพ ×5,000 (ภาพเล็ก)	57
ภาพที่ 37	ภาพถ่ายจากกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด (SEM) แสดง ลักษณะของพื้นผิวฟิล์มเซ็นเซอร์ทั้งสเดนออกไซด์ที่เจือด้วยนิเกิล ที่ความ เข้มข้น 0.50 wt% ที่กำลังขยาย 35 เท่า (×35) และภาพขยายที่บริเวณ พื้นผิวของฟิล์ม ที่กำลังขยายภาพ ×5,000 (ภาพเล็ก)	57
ภาพที่ 38	ภาพถ่ายจากกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด (SEM) แสดง ความหนาของฟิล์ม ทั้งสเดนออกไซด์ที่เจือด้วยรูทีเนียม ที่ความเข้มข้น 0.50 wt% ที่กำลังขยาย (×3000)	58
ภาพที่ 39	ภาพถ่ายจากกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด (SEM) แสดงควา หนาของฟิล์มเซ็นเซอร์ทั้งสเดนออกไซด์ที่เจือด้วยรูทีเนียมที่ความเข้มข้น 0.50 wt% ที่กำลังขยาย (×3000) ภาพเล็กแสดงการกระจายพลังงานของ รังสีเอ็กซ์แบบเส้น (EDS-line spectrum) ของฟิล์มทั้งสเดนออกไซด์ที่เจือ ด้วยรูทีเนียมที่ความเข้มข้น 0.50 wt%	59

ภาพที่ 40 แผนภาพแสดงการตรวจจับแก๊สไฮโดรเจนซัลไฟด์ของ (ก) फिल्मทั้งสเดน
ออกไซด์ และ (ข) फिल्मทั้งสเดนออกไซด์ที่เจือด้วยรูตินีม

60



การเพิ่มความจำเพาะสำหรับตัวตรวจจับทางสิ่งแวดล้อมในการตรวจจับ
แก๊สพิษโดยใช้ฟิล์มทังสเตนออกไซด์ที่เพิ่มประสิทธิภาพด้วยนิกเกิลและรูทีเนียม
Increasing the Selectivity of Environmental Sensors for Toxic Gases by Using
Nickel and Ruthenium Modified Tungsten Oxide Films

วิรุทธชา เครือฟู¹ และภูสิต ปุกมณี²

Viruntachar Kruefu¹ and Pusit Pookmanee²

¹สาขาวิชาวัสดุศาสตร์ คณะวิทยาศาสตร์ มหาวิทยาลัยแม่โจ้ จ. เชียงใหม่ 50290

²สาขาวิชาเคมี คณะวิทยาศาสตร์ มหาวิทยาลัยแม่โจ้ จ. เชียงใหม่ 50290

บทคัดย่อ

ในการศึกษานี้ได้ทำการเตรียมอนุภาคนาโนทังสเตนออกไซด์บริสุทธิ์ และอนุภาคนาโนทังสเตนออกไซด์ ที่เจือด้วยรูทีเนียม และนิกเกิล ที่เตรียมด้วยวิธีไฮโดรเทอร์มอล/อิมเพกเนชัน เพื่อนำไปประยุกต์เป็นตัวตรวจจับแก๊ส โดยการเจือรูทีเนียม และนิกเกิล ที่ความเข้มข้น 0.25, 0.50 และ 1.00 wt% โดยทังสเตนออกไซด์ ถูกเตรียม ด้วยเทคนิคไฮโดรเทอร์มอล ที่ใช้สารละลายตั้งต้นโซเดียมทังสเตน และโซเดียมคลอไรด์ เตรียมฟิล์มเซ็นเซอร์โดยวิธีการหมุนเหวี่ยงสารบนอลูมินา ซับสเตรท ที่ขั้วไฟฟ้าทำด้วยทอง หาลักษณะเฉพาะด้วยเทคนิคการวิเคราะห์พื้นที่ผิวการดูดซับแก๊สในโตรเจน การวิเคราะห์การเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์ เทคนิคกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด เทคนิคกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องผ่านกำลังขยายสูง และศึกษาผลของการเจือด้วยรูทีเนียม และนิกเกิล ที่มีต่อความสามารถในการตรวจจับต่อแก๊สซันเฟอร์ไดออกไซด์ แก๊สไฮโดรเจนซัลไฟด์ แก๊สไนโตรเจนไดออกไซด์ ไอของเอทานอล และแก๊สแอมโมเนียที่อุณหภูมิการทำงานของตัวตรวจจับแก๊ส 200–400°C ในสภาวะอากาศปกติ จากการทดลองพบว่าผลของการค่าการตอบสนองต่อแก๊สต่างๆ ขึ้นกับความเข้มข้นของรูทีเนียม และนิกเกิลที่เจือลงไป การตอบสนองต่อแก๊สไฮโดรเจนซัลไฟด์ มีการตอบสนองได้ดีที่ความเข้มข้นของรูทีเนียม และนิกเกิล 0.50 wt% ดังนั้น อนุภาคนาโนทังสเตนออกไซด์ ที่เจือด้วยรูทีเนียม และนิกเกิล สามารถนำมาประยุกต์เป็นตัวตรวจจับแก๊สได้

คำสำคัญ: ทังสเตนออกไซด์ รูทีเนียม นิกเกิล ไฮโดรเจนซัลไฟด์ เซ็นเซอร์แก๊ส ไฮโดรเทอร์มอล

ABSTRACT

In this work, the effect of Ruthenium (Ru) and Nickel (Ni) loading on the gas sensing performances of WO_3 nanostructures prepared by hydrothermal/Impregnation synthesis is studied. Unloaded WO_3 and 0.25-1.00 wt% Ru and Ni-loaded WO_3 nanostructures were synthesized by hydrothermal synthesis using sodium tungsten dihydrate and sodium chloride as precursors under an acidic condition. Unloaded WO_3 and Ru and Ni-loaded WO_3 nanostructures were characterized by Brunauer-Emmett-Teller (BET analysis), X-ray diffraction (XRD), Scanning Electron Microscopy (SEM) and High-resolution transmission electron microscopy (HRTEM). Ru and Ni-loaded WO_3 nanostructures were deposited on Al_2O_3 substrate interdigitated with Au electrodes by spin-coating technique. Next, the WO_3 -based gas sensors were characterized for gas-sensing towards H_2S , SO_2 , NO_2 , $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ and NH_3 at operating temperature ranging from 200-400 $^{\circ}\text{C}$. The results showed that the effects of Ru and Ni loading on responses towards different gases depend considerably on the loading concentration. The response to H_2S is responding well to the intensity of Ru and Ni concentration of 0.50 wt%. Therefore, Ru and Ni loading concentration can be used to effectively tailor the gas-sensing performance of hydrothermally prepared WO_3 -based gas sensors.

Key words: WO_3 , Ruthenium, Nickel, Hydrogen sulfide, Gas sensor, Hydrothermal

คำนำ

โลกของเราประกอบไปด้วยแก๊สหลายชนิด บางชนิดถูกนำมาใช้ในงานอุตสาหกรรม และบางชนิดมีผลโดยตรงต่อการดำรงอยู่ของมนุษย์ สิ่งมีชีวิต และสภาวะแวดล้อม เช่น แก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์ (Carbon Monoxide; CO) เป็นแก๊สพิษที่มีอันตรายอย่างสูงต่อคน และเกิดขึ้นได้มากเสมอในการเผาไหม้ในบริเวณจำกัด แก๊สไฮโดรเจนซัลไฟด์ (Hydrogen sulfide; H₂S) เป็นแก๊สพิษเกิดจากการเผาไหม้ที่ไม่สมบูรณ์จากกระบวนการผลิตในโรงงานอุตสาหกรรม แก๊สชนิดนี้เป็นหนึ่งในสารประกอบที่ได้จากธาตุซัลเฟอร์ เป็นแก๊สที่มีอันตรายมากเพียง 400-700 ppm ในอากาศได้รับนาน 30-60 นาที ทำให้เสียชีวิตได้ แก๊สซัลเฟอร์ไดออกไซด์ (Sulfur dioxide; SO₂) เกิดจากการเผาไหม้ที่ไม่สมบูรณ์ของกำมะถันในอากาศ เป็นแก๊สพิษความเข้มข้นเพียง 150 ppm ในบรรยากาศสามารถทำให้คนเสียชีวิตได้ภายในเวลา 30-60 นาที เมื่อผสมกับความชื้นที่ผิวหนัง จะเกิดกรดกำมะถันซึ่งมีฤทธิ์ในการกัดอย่างรุนแรง ผู้ที่ได้รับแก๊สนี้จึงมีอาการสาหัสและหายใจไม่ออกอย่างฉับพลัน แก๊สไนโตรเจนไดออกไซด์ (Nitrogen dioxide; NO₂) เกิดจากกระบวนการเผาไหม้เชื้อเพลิงที่อุณหภูมิสูง เช่น ยานพาหนะ และโรงไฟฟ้า เป็นต้น การได้รับแก๊ส NO₂ ความเข้มข้น 298-500 ppb เป็นระยะเวลานานและได้รับซ้ำๆ จะส่งผลต่อการเปลี่ยนแปลงโครงสร้างของปอดทำให้ปอดติดเชื้อได้ง่ายขึ้น ถ้าได้รับแก๊ส NO₂ ความเข้มข้นมากกว่า 250 ppb เป็นเวลาที่ยาวนานขึ้น จะส่งผลต่อการเปลี่ยนแปลงโครงสร้างของปอด และเป็นอันตรายถึงชีวิตได้

ดังนั้นจึงมีความจำเป็นอย่างยิ่งในการตรวจจับและควบคุมเพื่อให้แก๊สในส่วนต่างๆ เป็นไปตามกระบวนการที่ต้องการ หรืออีกด้านหนึ่งก็เพื่อให้มีความปลอดภัยต่อสิ่งมีชีวิต จากความจำเป็นดังกล่าวจึงมีการสร้างอุปกรณ์ตรวจจับปริมาณแก๊สต่างๆ (Gas sensor) ขึ้น ทั้งยังมีการศึกษาวิจัยและพัฒนาประสิทธิภาพของอุปกรณ์ตรวจจับให้มีประสิทธิภาพมากยิ่งขึ้น โดยในปัจจุบันพบว่าโลหะออกไซด์ของสารกึ่งตัวนำต่างๆ เช่น ZnO, WO₃, V₂O₅, SnO₂ และ TiO₂ เป็นต้น เข้ามามีบทบาทมากขึ้น และได้รับความสนใจจากนักวิจัยเพิ่มมากขึ้นในการศึกษา ทั้งนี้เนื่องมาจากสารกึ่งตัวนำเหล่านี้ มีความไวสูงในการตรวจจับ มีความเสถียร และสะดวกในการใช้งาน แต่อย่างไรก็ตามโดยพื้นฐานของตัวตรวจจับแก๊สที่ผลิตขึ้นยังมีข้อจำกัดด้านการตอบสนองต่อแก๊สอย่างจำเพาะ (Selectivity) ทำให้ไม่สามารถแยกแยะชนิดของแก๊สได้โดยง่าย นอกจากนี้ยังมีปัญหาเกี่ยวกับเสถียรภาพของการวัด (Stability) กล่าวคือมักมีความไม่คงที่ในการวัด ดังนั้นในช่วงเวลาที่ผ่านมามีการวิจัยและพัฒนาตัวตรวจจับแก๊สแบบสารกึ่งตัวนำเพื่อปรับปรุงสมบัติและเพิ่มประสิทธิภาพในการนำไปใช้งานให้หลากหลายขึ้น จากการเตรียมให้มโนภาสที่เล็กลงในระดับนาโน รวมไปถึงการเติม

สารที่มีสมบัติเป็นตัวเร่งปฏิกิริยาลงไปในสารกึ่งตัวนำ ซึ่งส่งผลให้ความจำเพาะต่อแก๊สที่เข้ามาทำปฏิกิริยามีค่าสูงขึ้น

ความจำเพาะ (Selectivity) คือ ความสามารถในการแยกแยะความแตกต่างระหว่างแก๊สที่ต้องการตรวจจับ กับแก๊สที่ไม่ต้องการตรวจจับได้ กล่าวคือตัวตรวจจับแก๊สชนิดหนึ่งๆ ควรมีความสามารถในการตอบสนองต่อแก๊สชนิดหนึ่งชนิดเดียวที่ต้องการตรวจจับ ไม่ควรที่จะตอบสนองต่อแก๊สชนิดอื่นเพราะจะทำให้สัญญาณรบกวนการตรวจจับได้ ดังนั้นในงานวิจัยนี้จึงสนใจที่จะศึกษา เพื่อให้เกิดการพัฒนาและปรับปรุงอุปกรณ์ในการตรวจจับแก๊สให้มีคุณสมบัติที่ดีขึ้น โดยเฉพาะความจำเพาะต่อแก๊ส โดยการเติมสารที่มีสมบัติเป็นตัวเร่งปฏิกิริยา (นิกเกิล; Ni และ รูทีเนียม; Ru) ลงไปในสารกึ่งตัวนำทั้งสเดนออกไซด์ เพื่อเพิ่มประสิทธิภาพในการตรวจจับแก๊สพิษ ซึ่งนิกเกิล และรูทีเนียม จะเข้าไปทำหน้าที่เร่งปฏิกิริยา ทำให้มีการเปลี่ยนแปลงปฏิกิริยาที่ผิวของทั้งสเดนออกไซด์ ซึ่งมีผลต่อการตรวจจับแก๊สที่ทำให้ค่าการตอบสนองที่สูงขึ้น ความไวในการตอบสนองมากขึ้น และที่สำคัญมีความจำเพาะต่อแก๊สมากขึ้น

การสังเคราะห์อนุภาคโลหะออกไซด์ของสารกึ่งตัวนำ ให้มีขนาดเล็กในระดับนาโนเมตร มีเทคนิควิธีการหลายอย่างที่น่าสนใจอย่างแพร่หลาย ทั้งกระบวนการทางด้านฟิสิกส์และทางด้านเคมี โดยแต่ละกระบวนการมีข้อจำกัดในการผลิตแตกต่างกันไป ซึ่งจำเป็นอย่างยิ่งที่จะต้องมีการควบคุมสมบัติ และความบริสุทธิ์ อีกทั้งยังต้องใช้เวลาในการผลิตหรือสังเคราะห์ให้มีความรวดเร็ว และคุ้มค่าที่สุด การเพิ่มประสิทธิภาพของทั้งสเดนออกไซด์ สำหรับประยุกต์ใช้เป็นตัวตรวจจับแก๊ส โดยการพยายามลดขนาดของอนุภาคลงให้เป็นโครงสร้างในระดับนาโนเมตรใน 1 มิติ เพื่อเพิ่มพื้นที่ผิวสัมผัสได้รับความสนใจเพิ่มขึ้น เพราะขนาดของอนุภาคจะมีผลต่อความสามารถในการตรวจจับแก๊สที่แตกต่างกันไป ซึ่งขึ้นอยู่กับพื้นที่ผิวสัมผัส ปัจจุบันมีการนำกระบวนการหลากหลายวิธีมาใช้เพื่อผลิตหรือสังเคราะห์อนุภาคทั้งสเดนออกไซด์ ในระดับนาโน เช่น เทคนิคไฮโดรเทอร์มอล (Hydrothermal), เทคนิคโซลเจล (Sol-gel), เทคนิคการตกตะกอน (Precipitation), และเทคนิคเฟลมสเปรย์ไพโรไลซิส (Flame spray pyrolysis) เป็นต้น เพื่อให้ได้โครงสร้างนาโนในรูปแบบที่ต้องการ เช่น อนุภาคนาโน (Nanoparticles), แท่งนาโน (Nanorods), เส้นเข็มขัดนาโน (Nanobelts) และเส้นลวดนาโน (Nanowire) เป็นต้น โดยแต่ละกระบวนการมีข้อจำกัดในการผลิตแตกต่างกันไป

เทคนิคไฮโดรเทอร์มอล ถือได้ว่าเป็นเทคนิคในการสังเคราะห์อนุภาคเพียงขั้นตอนเดียว และเป็นวิธีที่ทำได้ง่าย ทั้งยังได้อนุภาคที่มีขนาดเล็กในระดับนาโนเมตร อนุภาคมีความเป็นผลึกสูง และมีรูปร่างที่เหมือนกัน การกระจายตัวของอนุภาคใกล้เคียงกัน มีความบริสุทธิ์สูง และใช้อุณหภูมิในการสังเคราะห์ต่ำ ซึ่งไฮโดรเทอร์มอลจะใช้น้ำเป็นตัวทำละลาย อีกทั้งกระบวนการนี้ใช้สารตั้ง

ต้นที่มีราคาไม่แพง ได้แก่ ออกไซด์, ไฮดรอกไซด์, คลอไรด์, แอซีเตต และไนเตรต เป็นต้น ในบางกรณีสารตั้งต้นที่ระเหยที่อุณหภูมิของการเกิดปฏิกิริยาสามารถควบแน่นระหว่างกระบวนการไฮโดรเทอร์มอลเพื่อรักษาปริมาณสัมพันธ์ (Stoichiometry) ของปฏิกิริยา เกิดเป็นอนุภาคหลากหลายขององค์ประกอบที่มีความบริสุทธิ์สูงได้ กระบวนการนี้เกิดขึ้นที่อุณหภูมิต่ำกว่า 300°C ในกรณีที่เทฟลอนเป็นภาชนะบรรจุสารภายในจะใช้อุณหภูมิไม่เกิน 250°C ซึ่งเป็นจุดหลอมเหลวของเทฟลอน การใช้อุณหภูมิไม่สูงมากนี้ภายใต้ความดันที่เหมาะสม จะเพียงพอที่จะเกิดการสลายตัวของสารตั้งต้นที่เสถียร และป้องกันการรวมตัวกันของอนุภาคที่ต้องการ (อนุภาคมีขนาดใหญ่) ซึ่งมักเกิดขึ้นที่อุณหภูมิสูง

กระบวนการอิมแพคเนชัน เป็นกระบวนการที่ง่าย และสะดวก สำหรับการเจือสารโลหะทรานซิชันเช่น ทอง (Gold; Au), นิกเกิล (Nickel; Ni), แพลทินัม (Platinum; Pt), รูทีเนียม (Ruthenium) หรือ พาเลเดียม (Palladium; Pd) ในปริมาณที่เหมาะสมลงในสารกึ่งตัวนำโลหะออกไซด์ เพื่อเพิ่มประสิทธิภาพ โดยโลหะทรานซิชันเหล่านี้จะทำหน้าที่เป็นตัวเร่งปฏิกิริยา ทำให้สารกึ่งตัวนำโลหะออกไซด์มีประสิทธิภาพในการตรวจจับแก๊สได้ดียิ่งขึ้น

ดังนั้นงานวิจัยนี้จึงได้มีความสนใจที่จะพัฒนาตัวตรวจจับแก๊ส โดยศึกษาฟิล์มทั้งสเดนออกไซด์บริสุทธิ์ และทั้งสเดนออกไซด์ที่เจือด้วยรูทีเนียม และนิกเกิล จากการเตรียมด้วยวิธีไฮโดรเทอร์มอล (Hydrothermal) เพื่อวิเคราะห์ค่าความสามารถในการตอบสนอง (Response) และเวลาในการตอบสนอง (Response time) ของตัวตรวจจับแก๊สต่อแก๊สที่เข้ามาทำปฏิกิริยา ความเฉพาะเจาะจงต่อแก๊สที่เข้ามาทำปฏิกิริยา รวมทั้งศึกษาอุณหภูมิที่เหมาะสมในการทำงานของตัวตรวจจับแก๊ส โดยเน้นไปที่แก๊สไฮโดรเจนซัลไฟด์ (H_2S)

ทฤษฎีที่เกี่ยวข้อง

1. ตัวตรวจจับแก๊สชนิดสารกึ่งตัวนำ

ตัวตรวจจับแก๊สชนิดสารกึ่งตัวนำ การทำงานจะอาศัยประโยชน์จากลักษณะสมบัติของสารกึ่งตัวนำ กล่าวคือเมื่อมีโมเลกุลของแก๊สเข้ามาดูดซับที่ผิวของสารกึ่งตัวนำ จะทำให้เกิดการถ่ายเทอิเล็กตรอนระหว่างโมเลกุลของแก๊สกับสารกึ่งตัวนำ ซึ่งส่งผลทำให้ความต้านทานของสารกึ่งตัวนำที่ใช้ประดิษฐ์ตัวตรวจจับแก๊สเปลี่ยนแปลง การวิจัยและพัฒนาตัวตรวจจับแก๊สที่ประดิษฐ์จากสารกึ่งตัวนำ ได้มีการดำเนินการอย่างกว้างขวางต่อเนื่องมานานับแต่อดีตจนถึงปัจจุบัน ทั้งนี้เนื่องจากตัวตรวจจับแก๊สชนิดสารกึ่งตัวนำ มีคุณสมบัติเด่นหลายประการ^[1] เช่น

- ใช้ต้นทุนในการผลิตต่ำ มีขนาดเล็ก สะดวกสำหรับการพกพา (เมื่อเปรียบเทียบกับเครื่องมือวิเคราะห์)

- มีความไวในการตอบสนอง (Response) และการคืนสภาพ (Recovery) ที่ดีต่อทั้งแก๊สออกซิไดส์ (Oxidizing gas) และแก๊สรีดิวส์ (Reducing gas)
- มีโครงสร้างที่แข็งแรงเมื่อเปรียบเทียบกับตัวตรวจจับแก๊สที่ประดิษฐ์จากสารอินทรีย์
- มีอายุการใช้งานที่ยาวนาน

นอกจากนี้ จากสมบัติในการเปลี่ยนแปลงความเข้มข้นของแก๊สเป็นปริมาณทางไฟฟ้า ทำให้สารกึ่งตัวนำง่ายต่อการแปลงผลสำหรับการตรวจจับชนิดและปริมาณของแก๊สที่เข้ามาสัมผัส ดังนั้นจึงทำให้มีการประดิษฐ์ตัวตรวจจับแก๊สสำหรับตรวจจับแก๊สชนิดต่างๆ ปรากฏออกมาเป็นจำนวนมาก

ทินออกไซด์ (SnO_2) ได้รับความนิยมในการนำมาใช้ผลิตเป็นตัวตรวจจับแก๊สมากที่สุด เนื่องจากมีความไวในการตรวจจับ ใช้ต้นทุนในการผลิตต่ำ ทำได้ง่าย มีการตอบสนองที่รวดเร็ว^[2] แต่อย่างไรก็ตามในช่วงระยะเวลาหลัง พบว่าปริมาณงานวิจัยเกี่ยวกับตัวตรวจจับแก๊สที่ประดิษฐ์จากทังสเตนออกไซด์ (WO_3) มีปริมาณเพิ่มขึ้น ซึ่งเป็นการยืนยันให้เห็นว่าทังสเตนออกไซด์เป็นวัสดุที่มีสมบัติที่ดีและเป็นวัสดุอีกทางเลือกหนึ่งที่เหมาะสมในการใช้ประดิษฐ์เป็นตัวตรวจจับแก๊ส โดยพื้นฐานของตัวตรวจจับแก๊สที่ผลิตขึ้นยังมีข้อจำกัดด้านการตอบสนองต่อแก๊สอย่างจำเพาะ (Selectivity) ทำให้ไม่สามารถแยกแยะชนิดของแก๊สได้โดยง่าย นอกจากนี้ยังมีปัญหาเกี่ยวกับเสถียรภาพของการตรวจจับ (Stability) กล่าวคือ มักมีความไม่คงที่ในการตรวจจับ ดังนั้นการวิจัยและพัฒนาตัวตรวจจับแก๊สแบบสารกึ่งตัวนำจึงได้รับความสนใจมากขึ้น ทั้งนี้เพื่อปรับปรุงสมบัติและเพิ่มประสิทธิภาพในการนำไปใช้งานให้หลากหลายมากขึ้น^[1-2]

ทังสเตนออกไซด์ (WO_3) ที่มีโครงสร้างในระดับนาโนได้รับความสนใจในการนำมาประยุกต์ใช้เป็นตัวตรวจจับแก๊สเพิ่มขึ้น ทั้งนี้เนื่องจากโครงสร้างในระดับนาโนของทังสเตนออกไซด์ที่มีพื้นที่ผิวที่มาก จะมีคุณสมบัติในการตรวจจับแก๊สที่ดี^[3] ปัจจุบันมีการนำเทคนิคหลายอย่างมาใช้ในการผลิตหรือสังเคราะห์วัสดุในระดับนาโน โดยแต่ละกระบวนการมีข้อจำกัดในการผลิตแตกต่างกันออกไป ดังนั้นจึงจำเป็นอย่างยิ่งที่จะต้องมีการควบคุมคุณสมบัติ และความบริสุทธิ์ของวัสดุ อีกทั้งยังต้องใช้เวลาในการผลิตหรือสังเคราะห์ให้มีความรวดเร็วและคุ้มค่ามากที่สุด^[4] เทคนิคไฮโดรเทอร์มอล เป็นเทคนิคในการสังเคราะห์เพียงขั้นตอนเดียว ได้ผลิตภัณฑ์ที่มีความเป็นผลึกสูง และมีรูปร่างที่เหมือนกัน การกระจายตัวของอนุภาคใกล้เคียงกัน มีความบริสุทธิ์สูง และใช้อุณหภูมิในการสังเคราะห์ต่ำ ซึ่ง ไฮโดรเทอร์มอลจะใช้น้ำเป็นตัวทำละลาย^[5] นอกจากนี้ในระยะเวลานานกว่า 10 ปีที่มียกวิจัยได้ทำการสังเคราะห์อนุภาคทังสเตนออกไซด์^[6-7] และการเจือโลหะทรานซิชันลงไปในอนุภาคนาโนทังสเตนออกไซด์^[8-9] โดยวิธีการที่ต่างกัน เพื่อนำไปทดสอบ

คุณสมบัติในการตรวจจับแก๊สต่างๆ โดยทั่วไปแล้วผลการทดสอบที่ได้แสดงผลที่ดีขึ้นทางด้านคุณสมบัติของตัวตรวจจับ เมื่อมีการเจือโลหะทรานซิชันลงไปในปริมาณที่เหมาะสม

2. กลไกของการตรวจจับแก๊ส^[10-12]

การตรวจจับแก๊สของทั้งสเดนออกไซด์ออกไซด์ เกิดขึ้นจากการมีช่องว่างออกซิเจน เกิดในโครงผลึก เมื่อทั้งสเดนออกไซด์มีอุณหภูมิสูงขึ้น แก๊สออกซิเจนในอากาศจะเข้ามายึดติดกับช่องว่างออกซิเจน โดยการดึงอิเล็กตรอนจากบริเวณพื้นผิวของทั้งสเดนออกไซด์ แล้วแตกตัวเป็นไอออนลบ (O_2^- , O^- หรือ O^{2-}) ดังสมการที่ 1, 2, 3 และ 4



จากนั้นไอออนลบจะเข้ามายึดติดที่ผิวหน้าของทั้งสเดนออกไซด์ ในบริเวณที่มีช่องว่างออกซิเจน การดึงอิเล็กตรอนออกไปนี้ทำให้เกิดบริเวณปลดประจุ (Depletion region) ขึ้นบนผิวของทั้งสเดนออกไซด์ ทำให้เกิดกำแพงศักย์ไฟฟ้าสูงขึ้น ซึ่งขัดขวางการนำไฟฟ้า เมื่อมีแก๊สเข้ามาบริเวณของผิวหน้าของทั้งสเดนออกไซด์ แก๊สสามารถแทรกซึมเข้าไปรวมตัวกับออกซิเจนไอออนที่ยึดติดอยู่บนพื้นผิวเกิดเป็นแก๊สชนิดใหม่ และคายอิเล็กตรอนออกมาให้กับผิวหน้าของทั้งสเดนออกไซด์ หรือเมื่อแก๊สสามารถแทรกซึมเข้าไปรวมตัวกับออกซิเจนไอออนที่ยึดติดอยู่บนพื้นผิว จะดึงอิเล็กตรอนไปใช้ แล้วเกิดเป็นแก๊สชนิดใหม่ ทั้งนี้ก็ขึ้นอยู่กับชนิดของแก๊สที่เข้ามาทำปฏิกิริยาว่า จะเป็น แก๊สรีดิวซิง (Reducing gas) หรือแก๊สออกซิไดซ์ซิง (Oxidizing gas) โดยตัวตรวจจับแก๊ส (Gas sensor) ที่ดีควรมีสมบัติที่สำคัญ 6 ประการคือ

1. ความจำเพาะ (Selectivity)

ความจำเพาะ คือความสามารถในการแยกแยะความแตกต่างระหว่างแก๊สที่ต้องการตรวจจับกับแก๊สที่ไม่ต้องการตรวจจับได้ กล่าวคือแก๊สเซนเซอร์ชนิดหนึ่งๆ ควรมีความสามารถในการตอบสนองต่อแก๊สชนิดหนึ่งชนิดเดียวที่ต้องการตรวจจับ ไม่ควรที่ตอบสนองต่อแก๊สชนิดอื่น เพราะทำให้สัญญาณรบกวนการตรวจจับได้ ในทางปฏิบัติต้องหาวัสดุที่ใช้ทำฟิล์มเซนเซอร์ เพื่อให้ฟิล์มเซนเซอร์ มีความไวในการตอบสนองต่อแก๊สที่ต้องการตรวจจับขึ้นมาได้ หรือเมื่อต้องการตอบสนองต่อแก๊สที่ไม่ต้องการตรวจจับ เช่น การเติม Cr ลงไปในตัวตรวจจับแก๊สแบบสารกึ่งตัวมา

SnO₂ ทำให้แก๊สเซนเซอร์ตอบสนองในการวัด NO_x ได้ไวยิ่งขึ้น และการเติม Al ลงไปในตัวตรวจจับแก๊ส ข้างต้นทำให้เซนเซอร์ตอบสนองต่อแก๊ส O₂ ได้น้อยลงทำให้ สัญญาณรบกวนน้อยลง ความจำเพาะเป็นคุณสมบัติที่สำคัญมาก ตัวตรวจจับแก๊สที่ดีต้องมีความจำเพาะสูง

2. ค่าการตอบสนอง (Response)

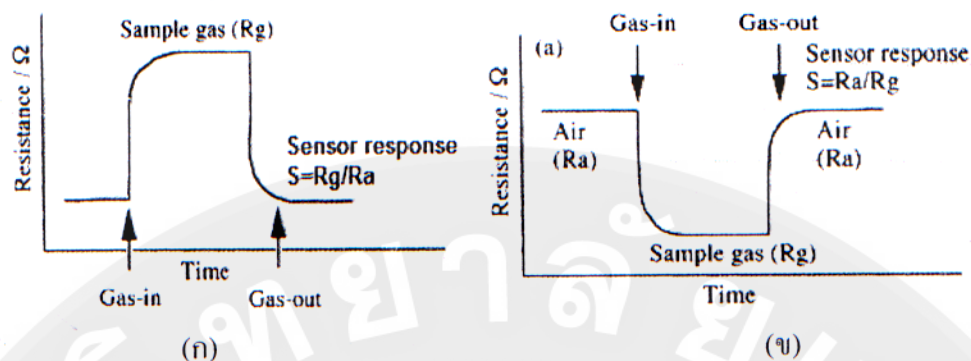
ค่าการตอบสนอง คือความสามารถของตัวตรวจจับแก๊สที่จะบอกความแตกต่างของปริมาณแก๊สที่จะทำการวัด เช่น ตัวตรวจจับแก๊สบางชนิดไม่สามารถบอกความแตกต่างของแก๊สปริมาณน้อยๆ เช่น 10 ppm กับ 11 ppm ได้ ดังนั้นเมื่อนำเซนเซอร์ไปตรวจจับแก๊ส 2 บริเวณที่มีปริมาณแก๊สแตกต่างกันน้อยๆ ทำให้เข้าใจผิดคิดว่าบริเวณทั้ง 2 เป็นแก๊สในปริมาณเท่ากัน คุณสมบัติชนิดนี้สำคัญเฉพาะกรณีแก๊สที่ตรวจจับมีปริมาณน้อยๆ หรือต้องการความถูกต้องในการตรวจจับสูงเท่านั้น ความไวในการตอบสนองต่อแก๊ส ถือว่าเป็นตัวแปรที่ต้องแสดงถึงความรวดเร็วในการตอบสนองของแก๊ส เมื่อสารประกอบโลหะออกไซด์เกิดปฏิกิริยาเคมีกับแก๊ส การคำนวณค่าการตอบสนอง นิยมคำนวณจากอัตราส่วนระหว่างความต้านทานของสองสถานะ ดังแสดงในรูปที่ 1 คือความต้านทานในสภาวะบรรยากาศ และความต้านทานในสภาวะที่มีแก๊สเข้ามาทำปฏิกิริยา ทั้งนี้สมการที่ใช้ในการคำนวณค่าการตอบสนอง หรือความไวในการตอบสนองของแก๊สชนิดต่างๆ ต่อตัวตรวจจับแก๊สนั้น จะขึ้นอยู่กับชนิดของแก๊สที่จะทำการทดสอบว่าเป็นชนิดใดระหว่างแก๊สรีดิวซิง หรือแก๊สออกซิไดซิง การคำนวณค่าความไวในการตรวจจับของแก๊สชนิดรีดิวซิงแก๊ส เช่น ซัลเฟอร์ไดออกไซด์ (Sulfur dioxide; SO₂), คาร์บอนมอนอกไซด์ (Carbon monoxide; CO) เป็นต้น ต่อตัวตรวจจับแก๊ส สามารถหาได้จากสมการที่ 5 และการคำนวณค่าความไวในการตรวจจับของแก๊สชนิดออกซิไดซิง เช่น แก๊สไนโตรเจนไดออกไซด์ (Nitrogen dioxide; NO₂) เป็นต้น ต่อตัวตรวจจับแก๊ส สามารถหาได้จากสมการที่ 6

$$S = \frac{R_{air}}{R_{gas}} = \frac{R_{air} - R_{gas}}{R_{gas}} \quad (\text{สำหรับแก๊สรีดิวซิง}) \quad \dots\dots\dots(5)$$

$$S = \frac{R_{gas}}{R_{air}} = \frac{R_{gas} - R_{air}}{R_{air}} \quad (\text{สำหรับแก๊สออกซิไดซิง}) \quad \dots\dots\dots(6)$$

โดยที่ R_{air} คือ ค่าความต้านทานในสภาวะบรรยากาศ

R_{gas} คือ ค่าความต้านทานในสภาวะที่มีแก๊สเข้าไปทำปฏิกิริยากับเซนเซอร์



ภาพที่ 1 กราฟแสดงความสัมพันธ์ระหว่างเวลากับความต้านทานของ (ก) สำหรับแก๊สรีดิวซิง (ข) สำหรับแก๊สออกซิไดซิง

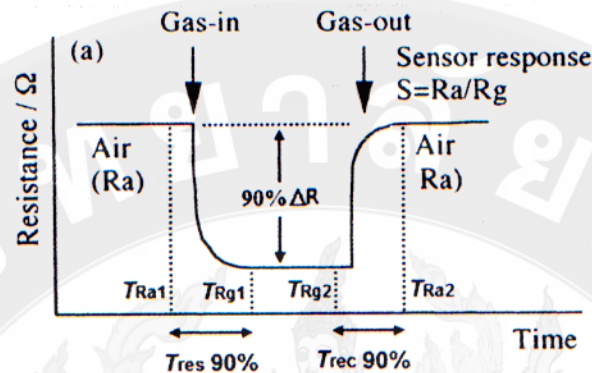
3. เวลาการตอบสนอง (Response time, T_{res})

เวลาการตอบสนอง คือความสามารถในการตอบสนองอย่างรวดเร็วในทันทีเมื่อแก๊สที่ทำกรวัดมาสัมผัสกับแก๊สเซนเซอร์ คุณสมบัติข้อนี้มีความสำคัญมากโดยเฉพาะอย่างยิ่งเมื่อมีแก๊สที่ทำกรวัดเป็นแก๊สพิษ หรือแก๊สไวไฟ เพื่อให้สามารถหลีกเลี่ยงและแก้ไขได้ทันทั่วทั้ง ก่อนที่ได้รับอันตรายหรือเกิดเหตุร้ายแรงในบริเวณที่ทำกรวัดแก๊ส เมื่อสารประกอบโลหะออกไซด์เกิดปฏิกิริยาเคมีกับแก๊ส สภาพต้านทานไฟฟ้าเปลี่ยนแปลงตามเวลา (Transient response) อยู่คู่รัหนึ่งแล้วคงที่กับเวลา (Steady state response) เรียกเวลาที่มีการเปลี่ยนแปลงของสภาพต้านทานไฟฟ้าจนมีค่าเป็น 90 เปอร์เซ็นต์ของผลต่างระหว่างสภาพต้านทานไฟฟ้าเดิมกับสภาพต้านทานไฟฟ้าที่คงที่กับเวลา ดังภาพที่ 2

4. เวลาการคืนกลับสู่สภาพเดิม (Recovery time, T_{rec})

เวลาคืนสู่สภาพเดิม คือความสามารถในการคืนกลับสู่สภาพเดิมของตัวตรวจจับแก๊สเมื่ออยู่ในสภาวะบรรยากาศ ภายหลังจากการทดสอบการเกิดปฏิกิริยาต่อแก๊สวิเคราะห์อย่างรวดเร็ว คุณสมบัติข้อนี้ก็มีความสำคัญเนื่องจกัเป็นการบ่งบอกได้ถึงความสามารถ และประสิทธิภาพที่ดีของตัวตรวจจับแก๊ส เวลาคืนกลับสู่สภาพเดิม เป็นตัวแปรที่แสดงสภาพการคืนกลับสู่สภาวะปกติอย่างรวดเร็วภายหลังจากการเกิดสภาวะในการตอบสนองต่อแก๊ส เมื่อภายหลังการเกิดปฏิกิริยาเคมีกับแก๊ส ค่าสภาพต้านทานไฟฟ้าจะเปลี่ยนแปลง (Transient response) อยู่คู่รัหนึ่งแล้วคงที่กับเวลา (Steady state response) เช่นเดียวกับ เมื่อไม่มีแก๊สเข้ามาทำปฏิกิริยาอย่างต่อเนื่องแล้ว ค่าความต้านทานจะกลับสู่สภาวะเดิม (Original baseline) โดยใช้เวลาที่เร็วที่สุดในความสามารถของตัวตรวจจับตัวนั้นๆ เรียกเวลาที่มีการเปลี่ยนแปลงของสภาพต้านทานไฟฟ้ากลับสู่สภาพเดิมจนมีค่า

เป็น 90 เปอร์เซ็นต์ ของผลต่างระหว่างสภาพต้านทานไฟฟ้าที่คงที่กับเวลาในสภาพการตอบสนอง
ต่อแก๊ส ดังแสดงในภาพที่ 2



ภาพที่ 2 กราฟแสดงการคำนวณหาเวลาในการตอบสนองและเวลาในการคืนสู่สภาพเดิม

การคำนวณหาเวลาการตอบสนอง และเวลาการคืนกลับสู่สภาพเดิมที่ 90 เปอร์เซ็นต์
ของค่าความต้านทานเมื่อมีแก๊สทำปฏิกิริยากับที่ และค่าความต้านทานสภาวะเดิม ของเซนเซอร์
สามารถคำนวณได้จากสมการที่ 7 และ 8 ตามลำดับ

$$T_{res} = \left[T_{R_{s1}} - \left\{ (T_{R_{s1}} - T_{R_{g1}}) \right\} \times \frac{90}{100} \right] - T_{R_{s1}} \quad \dots\dots\dots(7)$$

$$T_{rec} = \left[T_{R_{g2}} - \left\{ (T_{R_{g2}} - T_{R_{s2}}) \right\} \times \frac{90}{100} \right] - T_{R_{g2}} \quad \dots\dots\dots(8)$$

โดยที่

$T_{R_{s1}}$ คือเวลาที่ค่าของความต้านทานในสภาวะบรรยากาศ (R_s) คงที่ก่อนเกิดการ
เปลี่ยนแปลงของค่าความต้านทานเมื่อให้แก๊สเข้ามาทำปฏิกิริยา

$T_{R_{s1}}$ คือ เวลาที่ค่าของความต้านทานในสภาวะที่มีแก๊สเข้าไปทำปฏิกิริยากับเซนเซอร์ (R_g)
คงที่ก่อนเกิดการเปลี่ยนแปลงของค่าความต้านทานกลับสู่สภาพเดิม

$T_{R_{s2}}$ คือ เวลาที่ค่าของความต้านทานในสภาวะที่มีแก๊สเข้าไปทำปฏิกิริยากับเซนเซอร์ (R_g)
คงที่จุดสุดท้าย ก่อนเกิดการเปลี่ยนแปลงของค่าความต้านทานกลับสู่สภาพเดิมในการ
หาการคืนกลับสู่สภาพเดิม

T_{R_2} คือ เวลาที่ค่าของความต้านทานในสภาวะกับสู่อากาศ (R_a) คงที่อีกครั้งหลังจากเกิดการเปลี่ยนแปลงของค่าความต้านทานเมื่อให้แก๊สเข้ามาทำปฏิกิริยา

5. เสถียรภาพ (Stability)

ความเสถียรภาพ คือ ผลในการวัดคงที่ไม่เสื่อมสภาพเร็วในการใช้งาน เพื่อให้ตัวตรวจจับแก๊สสามารถใช้วัดได้อย่างต่อเนื่อง

6. พิสัยการวัด (Dynamic range)

พิสัยการวัด คือ ช่วงกว้างของการวัดของตัวตรวจจับแก๊ส ตัวตรวจจับแก๊สบางตัวสามารถวัดปริมาณแก๊สตั้งแต่ 100–10000 ppm แต่บางตัวใช้วัดในช่วง 10–50 ppm

3. ทังสเตนออกไซด์ (Tungstane oxide; WO_3)

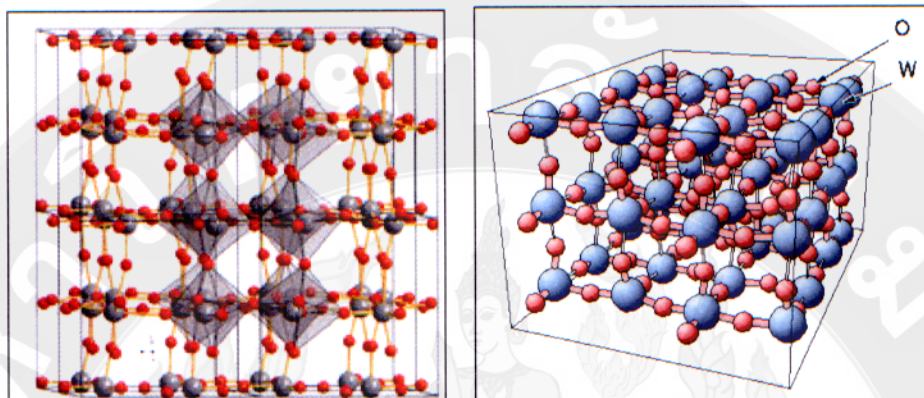
ทังสเตนออกไซด์ (WO_3) ประกอบด้วยออกซิเจน และโลหะทรานซิชัน มีสีเหลือง ปัจจุบันนิยมใช้งานด้าน Electrochromic, เซ็นเซอร์ตรวจจับแก๊ส เนื่องจากทังสเตนออกไซด์ (WO_3) มี Band gaps ที่กว้าง มีประโยชน์หลากหลายในการประยุกต์ใช้งาน และยังมีโครงสร้างในระดับนาโนสามารถสังเคราะห์ได้โดยวิธีง่าย ราคาไม่แพง โดยทังสเตนออกไซด์ (WO_3) มีโครงสร้างผลึกแบบ โมโนคลินิก (Monoclinic) มีจุดหลอมเหลวที่ 1473°C หรือ 1746 K มีจุดเดือดที่ 1700°C หรือ 1973 K ความหนาแน่น 7.16 g/cm^3 มวลอะตอม เท่ากับ $231.84\text{ g/mol}^{[12]}$ ทังสเตนออกไซด์ (WO_3) เป็นสารกึ่งตัวนำที่สำคัญ มีคุณสมบัติเป็นตัวเร่งปฏิกิริยาในกระบวนการโฟโตคะตะไลซิสที่ดี คล้ายกับไทเทเนียมไดออกไซด์ (TiO_2) แต่มีความสามารถในการตอบสนองช่วงความยาวคลื่นแสงได้กว้างกว่าไทเทเนียมไดออกไซด์ (TiO_2) และครอบคลุมพลังงานแสงทั้งในช่วงยูวี และช่วงวิสิเบิล ซึ่งที่ผ่านมาได้มีการศึกษาเกี่ยวกับวิธีการสังเคราะห์ทังสเตนออกไซด์ด้วยกันหลายวิธี เช่น โซเจล (Sol-gel), การระเหยด้วยความร้อน (Thermal evaporation) การแอโนไดเซชัน (Anodization) ไฮโดรเทอร์มอล (Hydrothermal) และเฟลมสเปรย์ไพโรลิซิส (Flame spray pyrolysis) เป็นต้น ซึ่งในบรรดาวิธีการเหล่านี้จะใช้เทคนิคในการสังเคราะห์สารกึ่งตัวนำที่แตกต่างกันออกไป^[13] โดยทั่วไปทังสเตนออกไซด์ (WO_3) มีค่าช่องว่างพลังงาน (Energy gap; Eg) ประมาณ $3.0\text{--}3.25\text{ eV}^{[14-15]}$

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

โครงสร้างแบบเฮกซะโกนอล (Hexagonal System)

$$a = b \neq c$$

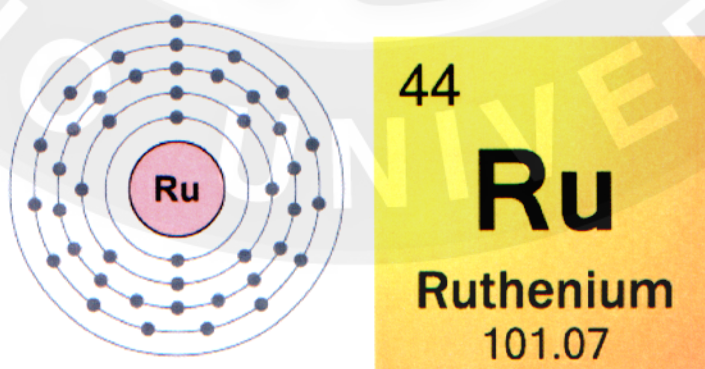
$$\alpha = \beta = 90, \gamma = 120 \text{ องศา}$$



ภาพที่ 3 โครงสร้างผลึกของทังสเตนออกไซด์ (WO_3)^[12]

4. รูทีเนียม (Ru)^[16]

รูทีเนียม (Ruthenium) คือธาตุที่มีหมายเลขอะตอม 44 และสัญลักษณ์ คือ Ru รูทีเนียมเป็นโลหะทรานซิชันที่หายากอยู่ในกลุ่มของแพลทินัม และพบในแร่แพลทินัม ใช้เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะผสมแพลทินัม ใช้ในอุตสาหกรรมเครื่องไฟฟ้าโดยใช้ทำ Electrical contact ใช้ทำเครื่องประดับที่มีราคาแพง ใช้อุดฟัน และทำปลายแหลมของปากกา เข็มในเครื่องเล่นจากเสียง ใช้เคลือบผิวโลหะอื่น ๆ เช่น Ag, Cu, หรือ Ni ทำให้โลหะเหล่านี้แข็งขึ้น โดยโลหะรูทีเนียมไม่ปรากฏความเป็นพิษ



ภาพที่ 4 โครงสร้างอะตอม ของรูทีเนียม^[35]

5. นิกเกิล (Ni)^[17]

เป็นโลหะมันวาว สีขาวเงินที่นิยมนำมาใช้ประโยชน์ทางการผลิตโลหะต่างๆ มีความสามารถตีเป็นแผ่นหรือใช้ชุบเคลือบผิวโลหะอื่นๆ ได้ดี รวมถึงใช้ประโยชน์ในด้านเป็นตัวเร่งปฏิกิริยาต่างๆ ในอุตสาหกรรม นิกเกิลเป็นโลหะที่อยู่ในหมู่ 8B ในตารางธาตุ ในธรรมชาติพบเลขออกซิเดชันหลายค่า คือ 0, +1, +2, +3 และ +4 แต่โดยทั่วไปจะเสถียรอยู่ในรูปของประจุ +2 เป็นส่วนใหญ่ นิกเกิลไม่มีผลทางสรีระต่อทั้งสัตว์และพืช นิกเกิลและสารประกอบของนิกเกิลทั่วไปเป็นพิษต่อร่างกายในเกณฑ์ต่ำหรือจัดว่าไม่เป็นพิษ (เข้าสู่ร่างกายโดยทางอาหาร) ทั้งนี้ นิกเกิลในรูปของผงหรือฝุ่นติดไฟง่ายและเป็นพิษ ระดับการทนได้ของผง Ni ในอากาศ คือ 1 mg/m^3 ของอากาศ

วัตถุประสงค์ของการวิจัย

1. เพื่อสังเคราะห์อนุภาคทั้งสเดนออกไซด์บริสุทธิ์ อนุภาคทั้งสเดนออกไซด์ที่เจือด้วยนิกเกิล และอนุภาคทั้งสเดนออกไซด์ที่เจือด้วยรูทีเนียม โดยวิธีไฮโดรเทอร์มอล
2. เพื่อหาลักษณะเฉพาะของอนุภาคทั้งสเดนออกไซด์บริสุทธิ์ อนุภาคทั้งสเดน-ออกไซด์ที่เจือด้วยนิกเกิล และอนุภาคทั้งสเดนออกไซด์ที่เจือด้วยรูทีเนียม
3. เพื่อประดิษฐ์ฟิล์มเซ็นเซอร์สำหรับตรวจจับแก๊สพิษ
4. เพื่อศึกษาผลของความเข้มข้นของสารเจือ (นิกเกิล และรูทีเนียม) ที่มีต่อสมบัติของการเป็นตัวตรวจจับแก๊สพิษของทั้งสเดนออกไซด์
5. เพื่อศึกษาลักษณะทางสัณฐานวิทยาของอนุภาคทั้งสเดนออกไซด์ที่เตรียมได้ และฟิล์มเซ็นเซอร์ภายหลังจากการทดสอบการตรวจจับแก๊ส

ประโยชน์ที่คาดว่าจะได้รับ

1. สามารถเผยแพร่ผลงานการวิจัยในวารสารทางวิชาการ ทั้งภายในและต่างประเทศ หรือการนำเสนอผลงานในการประชุมสัมมนาในระดับชาติ และระดับนานาชาติ
2. สามารถเผยแพร่ความรู้และเทคโนโลยี เพื่อการพัฒนาต่อไป
3. หน่วยงานราชการที่ทำงานวิจัยทางด้านนี้ รวมทั้งบริษัทเอกชน หรือโรงงานอุตสาหกรรมต่างๆ ที่สนใจสามารถนำเอาผลงานวิจัยไปนี้ไปพัฒนาทั้งในเชิงของงานวิจัย และพัฒนาให้สามารถนำไปใช้งานได้จริงและอย่างมีประสิทธิภาพต่อไป

การตรวจเอกสาร

ปัจจุบันมีการวิจัยและพัฒนาอุปกรณ์ตรวจจับแก๊ส เพื่อเพิ่มค่าการตอบสนอง เพิ่มค่าความจำเพาะ และเพิ่มความแม่นยำในการตรวจจับ โดยการปรับปรุงสมบัติเพื่อเพิ่มความจำเพาะต่อแก๊สที่ต้องการวัด และความคงที่ในการวัดเมื่ออายุการใช้งานเพิ่มขึ้น ซึ่งสามารถทำได้โดยการควบคุมขนาดของเกรน Heiland และคณะ^[18] ได้กล่าวไว้ว่าค่าความจำเพาะของตัวตรวจจับแก๊สสามารถปรับปรุงให้ดีขึ้นได้โดยการเจือสารบางชนิด และการควบคุมการให้ความร้อนที่เหมาะสม แก้วสคูที่ใช้ประดิษฐ์ตัวตรวจจับแก๊ส นอกจากนี้การเลือกอุณหภูมิการใช้งานที่เหมาะสม จะเป็นการทำให้ค่าการตอบสนองมีค่าสูงสุด เมื่อสัมผัสกับแก๊สเป้าหมาย^[19] และการเปลี่ยนแปลงรูปแบบของตัวตรวจจับแก๊สเช่น ขั้วไฟฟ้า ความหนาของชั้นฟิล์ม ขนาด และรูปร่างของตัวตรวจจับแก๊ส จะเป็นการทำให้ค่าความจำเพาะมีค่าสูงสุดในการตรวจจับแก๊สเป้าหมาย^[20]

Song และคณะ^[21] ได้ทำการสังเคราะห์อนุภาคนาโนทังสเตนออกไซด์ ด้วยวิธีการไฮโดรเทอร์มอล โดยใช้สารตั้งต้นโซเดียมทังสเตน (Na_2WO_4) และโพแทสเซียมซัลเฟต (K_2SO_4) ให้ความร้อนที่อุณหภูมิ 180 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 12 ชั่วโมง และกรองโดยล้างด้วยเอทานอลสลับกับน้ำปราศจากไอออน และอบที่อุณหภูมิ 80 องศาเซลเซียส ศึกษาลักษณะทางสัณฐานวิทยาของอนุภาคนาโนทังสเตน-ออกไซด์ (WO_3) ที่เตรียมได้ ด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด (SEM) พบว่ามีรูปร่างเป็นแบบเส้นที่มีขนาดเล็กในระดับนาโน โดยมีเส้นผ่านศูนย์กลางประมาณ 10 นาโนเมตร และมีความยาวระดับไมโครเมตร ศึกษาโครงสร้างผลึกด้วยเทคนิคการเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์ (XRD) พบว่ามีโครงสร้างผลึกเป็นแบบเฮกซะโกนอล ซึ่งตรงกับ JCPDS หมายเลข 35-1001

Akiyama และคณะ^[22] ได้ทำการสังเคราะห์อนุภาคนาโนทังสเตนออกไซด์ เพื่อใช้ในการประดิษฐ์อุปกรณ์ตรวจจับแก๊ส โดยใช้สารแอมโมเนียมทังสเตนเพนตะไฮเดรต $(\text{NH}_4)_{10}\text{W}_{12}\text{O}_{41} \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ สลายด้วยความร้อน (pyrolysis) ที่อุณหภูมิ 600°C เป็นเวลา 5 ชั่วโมง พบว่า จะสามารถนำไปใช้ตรวจวัดแก๊ส NO_x ที่อุณหภูมิการใช้งานประมาณ 300°C ได้ดี นอกจากนี้ยังสามารถปรับปรุงค่าความไวในการตอบสนองต่อแก๊ส NO_x ให้ดีขึ้นได้ โดยการเติมโลหะมีสกุล (noble metal) เช่น Ru และ Au ลงไปในโครงสร้างของวัสดุที่ใช้ประดิษฐ์อุปกรณ์ตรวจจับแก๊ส

Huirache และคณะ^[23] ได้ทำการสังเคราะห์อนุภาคนาโนทังสเตนออกไซด์ ด้วยวิธีการไฮโดรเทอร์มอล โดยใช้สารตั้งต้นเป็นแอมโมเนียมเมตาทังสเตน $(\text{NH}_4)_{10}\text{W}_{12}\text{O}_{41} \cdot x\text{H}_2\text{O}$ ให้ความร้อนที่อุณหภูมิ 200 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 48 ชั่วโมง ศึกษาโครงสร้างผลึกด้วยเทคนิคการเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์ (XRD) พบว่ามีโครงสร้างผลึกเป็นแบบเฮกซะโกนอล ซึ่งตรงกับ JCPDS หมายเลข 33-1387 แลตทิซพารามิเตอร์ $a = 7.298$ อังสตรอม $c = 3.899$ อังสตรอม ศึกษา

ลักษณะทางสัณฐานวิทยาของอนุภาคนาโนทังสเตนออกไซด์ ด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด พบว่ามีความยาวประมาณ 0.1-3.0 ไมโครเมตร และกว้าง 50-200 นาโนเมตร

Park และคณะ^[24] ได้ศึกษาความสามารถในการตรวจจับแก๊สของ ทินออกไซด์ (SnO_2) ที่เจือด้วยทังสเตนออกไซด์ (WO_3) และรูทีเนียม (Ru) ซึ่งพบว่า ทินออกไซด์ที่เจือด้วยทังสเตน-ออกไซด์ 10% โดยน้ำหนัก และเจือด้วยรูทีเนียม 1 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนัก ให้ค่าการตอบสนองและความจำเพาะต่อแก๊สไฮโดรเจนซัลไฟด์ (H_2S) ได้ดีที่สุด ณ อุณหภูมิการทำงานของเซ็นเซอร์ 200 องศาเซลเซียส

Kim และคณะ^[25] สังเคราะห์อินเดียมออกไซด์ (In_2O_3) เจือด้วย ดีบุก (Pb) ทองแดง (Cu) ไนโอเบียม (Nb) พาลาเดียม (Pd) และนิกเกิล (Ni) สำหรับประยุกต์ใช้เป็นตัวตรวจจับแก๊สพิษ ซึ่งจากการทดสอบพบว่า อินเดียมออกไซด์ที่เจือด้วยนิกเกิลให้ค่าการตอบสนองสูงที่สุด (371) ต่อแก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์ (CO) ณ อุณหภูมิการทำงาน 440 องศาเซลเซียส

Aroutiounian^[26] เตรียมฟิล์มทังสเตนออกไซด์ (WO_3) ที่เจือด้วยอินเดียม (In) ในปริมาณ 1.5, 3.0 และ 5.0 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนัก เพื่อทดสอบความสามารถในการตรวจจับแก๊สไฮโดรเจนซัลไฟด์ (H_2S), ไนโตรเจนไดออกไซด์ (NO_2) และ คาร์บอนมอนอกไซด์ (CO) พบว่าฟิล์มทังสเตนออกไซด์ที่เจือด้วยอินเดียมมีความจำเพาะต่อแก๊สไนโตรเจนไดออกไซด์ และคาร์บอนมอนอกไซด์ ที่อุณหภูมิการทำงานของเซ็นเซอร์ 200 และ 300 องศาเซลเซียส ตามลำดับ

อุปกรณ์และวิธีการ

ประกอบด้วยส่วนต่างๆ ดังนี้

1. สังเคราะห์อนุภาคทังสเดนออกไซด์บริสุทธิ์ ทั้งสเดนออกไซด์ที่เจือด้วยนิเกิล และทั้งสเดนออกไซด์ที่เจือด้วยยูเรเนียม ที่ความเข้มข้นต่างๆ โดยวิธีไฮโดรเทอร์มอล
 2. ศึกษาลักษณะเฉพาะของอนุภาคนาโนทังสเดนออกไซด์ ที่สังเคราะห์ได้ โดยใช้เทคนิคต่างๆ คือ
 - 2.1.1 เทคนิคการเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์ (XRD)
 - 2.1.2 เทคนิคพื้นที่ผิวจำเพาะ (SSA_{BET})
 - 2.1.3 เทคนิคจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด (SEM)
 - 2.1.4 เทคนิคการกระจายตัวของพลังงานรังสีเอ็กซ์ (EDS)
 - 2.1.5 เทคนิคจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องผ่าน (TEM)
 3. เตรียมตัวประสาน (Binder)
 4. เตรียมฟิล์มเซ็นเซอร์ของอนุภาคทังสเดนออกไซด์บริสุทธิ์ ทั้งสเดนออกไซด์ที่เจือด้วยนิเกิล และทั้งสเดนออกไซด์ที่เจือด้วยยูเรเนียม ที่ความเข้มข้นต่างๆ สำหรับใช้เป็นตัวตรวจจับแก๊ส
 5. ทดสอบสมบัติของการเป็นตัวตรวจจับแก๊สของฟิล์มทังสเดนออกไซด์ที่เตรียมได้ โดยทดสอบกับแก๊สพิษ ที่ความเข้มข้นต่างๆ ในระดับ พีพีเอ็ม และศึกษาอุณหภูมิที่เหมาะสมต่อการทำงานของตัวตรวจจับ
 6. ศึกษาลักษณะทางสัณฐานวิทยาของฟิล์มเซ็นเซอร์ภายหลังจากการทดสอบการตรวจจับแก๊ส
-
1. สังเคราะห์อนุภาคทังสเดนออกไซด์บริสุทธิ์ ทั้งสเดนออกไซด์ที่เจือด้วยนิเกิล และทั้งสเดนออกไซด์ที่เจือด้วยยูเรเนียม ที่ความเข้มข้นต่างๆ โดยวิธีไฮโดรเทอร์มอล
 - 1.1 วัสดุอุปกรณ์ และสารเคมี
 - 1.1.1 วัสดุอุปกรณ์
 - ปีเปต (25 ml)
 - บีกเกอร์ (100 ml)
 - บีกเกอร์ (200 ml)
 - ขวดปริมาตร (150 ml)
 - หลอดหยดสาร

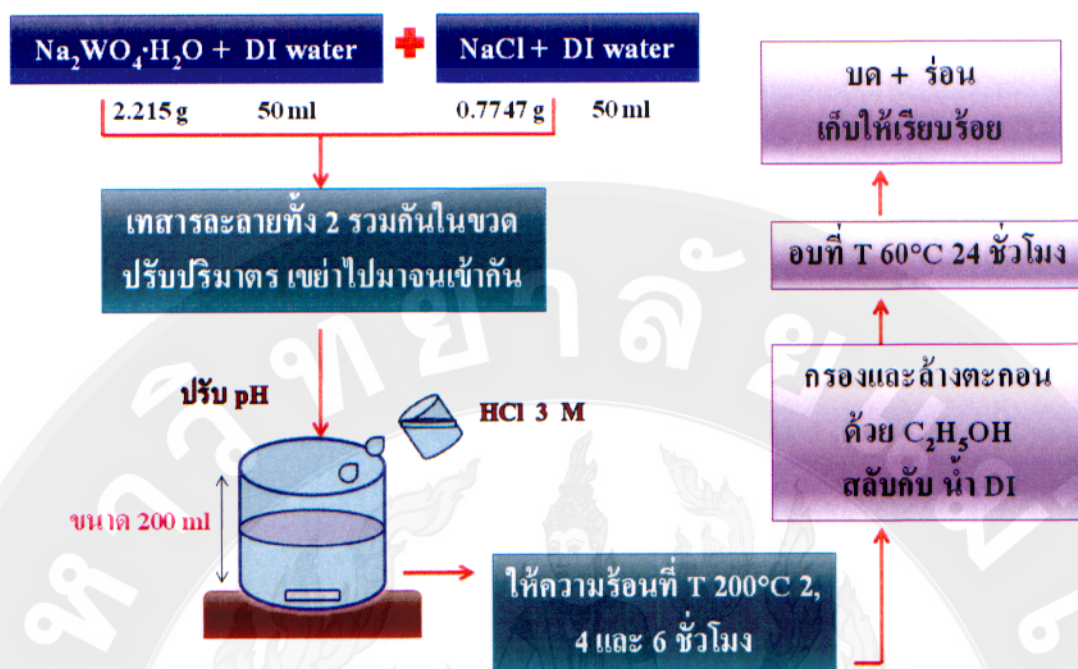
- ซ้อนดักสาร
- แม่เหล็กเนติคบาร์ (Magnatic bar)
- กระดาษกรอง
- เตาเผา (Three-zone tube furnace, (Lenton, PTF 15))

1.1.2 สารเคมี

- น้ำปราศจากไอออน
- เอทานอล
- กรดไฮโดรคลอริก (HCl)
- โซเดียมทังสเตน ($\text{Na}_2\text{WO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$)
- โซเดียมคลอไรด์ (NaCl)
- นิกเกิลทูกลอไรด์เฮกซะไฮเดรต (Nickel(II) chloride hexahydrate)
- รูทีเนียมอะซิโรวะซีโทเนต (Ruthenium acetylacetonate, $\text{Ru}(\text{acac})_3$)

1.2 เตรียมอนุภาคทังสเตนออกไซด์

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

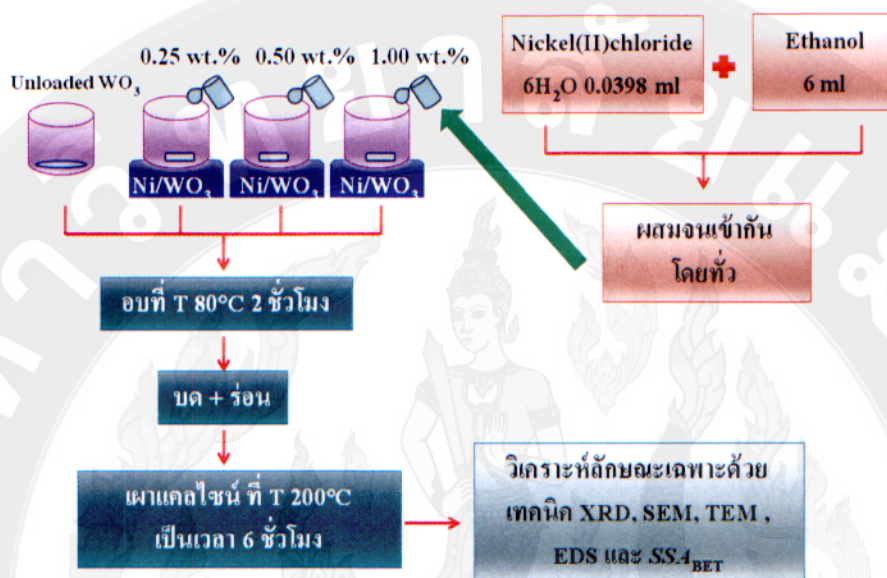


ภาพที่ 5 ภาพจำลองการสังเคราะห์อนุภาคนาโนทังสเตนออกไซด์โดยวิธีไฮโดรเทอร์มอล

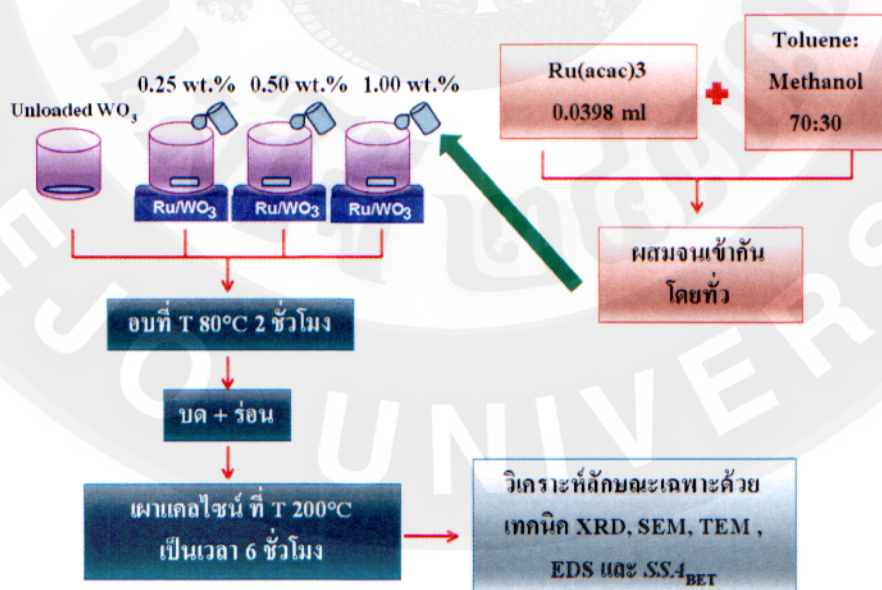
1.3 เตรียมอนุภาคนาโนทังสเตนออกไซด์ที่เจือด้วยนิกเกิล และรูทีเนียม ด้วยวิธีอิมเพคชัน

1. ใช้นิกเกิลทูกลอไรด์เฮกซะไฮเดรต (Nickel(II) chloride hexahydrate) 0.0398 mL ผสมกับเอทานอล (Ethanol) 6 ml ทำการหมุนเหวี่ยง จนสารละลายเข้ากัน โดยทั่ว
2. ใช้รูทีเนียมอะซิโตนแอต (Ruthenium acetylacetonate, Ru(acac)₃) 0.0398 mL ผสมกับโทลูอีนกับเอทานอล (Toluene:Ethanol, 70:30) ในปริมาตร 6 ml ทำการหมุนเหวี่ยง จนสารละลายเข้ากัน โดยทั่ว
3. นำผงทังสเตนออกไซด์ (WO₃) 1 g ใส่ในคลูชิเบล หยดสารละลายนิกเกิลทูกลอไรด์เฮกซะไฮเดรต ที่เตรียมไว้ 0.50 mL คิดเป็น 0.25 wt.% ทำการหมุนเหวี่ยง แล้วทิ้งไว้ 20 min
4. ทำซ้ำเหมือนขั้นตอนที่ 2 แต่เปลี่ยนจาก 0.50 เป็น 1.00 และ 2.00 mL คิดเป็น 0.50 และ 1.00 wt.% ตามลำดับ
5. นำผงทังสเตนออกไซด์ (WO₃) 1 g ใส่ในคลูชิเบล หยดสารละลายรูทีเนียมอะซิโตนแอต ที่เตรียมไว้ 0.50 mL คิดเป็น 0.25 wt.% ทำการหมุนเหวี่ยง แล้วทิ้งไว้ 20 min
6. ทำซ้ำเหมือนขั้นตอนที่ 5 แต่เปลี่ยนจาก 0.50 เป็น 1.00 และ 2.00 mL คิดเป็น 0.50 และ 1.00 wt.% ตามลำดับ

7. นำสารที่เตรียมได้ทั้งหมดไปอบที่อุณหภูมิ 80°C เป็นเวลา 2 h จากนั้นนำมาบด และ ร่อน
8. จากนั้นนำมาเผาแคลไซน์ที่อุณหภูมิ 200°C เป็นเวลา 6 h



ภาพที่ 6 ภาพจำลองการเจืออนุภาคทั้งสเดนออกไซด์ด้วยนิกเกิลด้วยวิธีอิมเพกเนชัน



ภาพที่ 7 ภาพจำลองการเจืออนุภาคทั้งสเดนออกไซด์ด้วยรูทีเนียมด้วยวิธีอิมเพกเนชัน

2. ศึกษาลักษณะเฉพาะของอนุภาคทั้งสเดนออกไซด์ที่สังเคราะห์ได้

2.1 วัสดุอุปกรณ์ และสารเคมี

2.1.1 วัสดุอุปกรณ์

- เครื่องวิเคราะห์ด้วยเทคนิคการเลี้ยวเบนด้วยรังสีเอ็กซ์ (X-ray diffraction; XRD)
- เครื่องวิเคราะห์พื้นที่ผิว (Brunauer-emmett-teller; BET analysis)
- กล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด (Scanning electron microscopy; SEM)
- กล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องผ่าน (Transmission electron microscopy; TEM)
- เตาอบ
- เครื่องบดสาร
- ช้อนตักสาร
- กระชกสไลด์
- แท่งทองแดง (Stub)
- เทปกาวทองคำ

2.1.2 สารเคมี

- เอทานอล (ethanol)

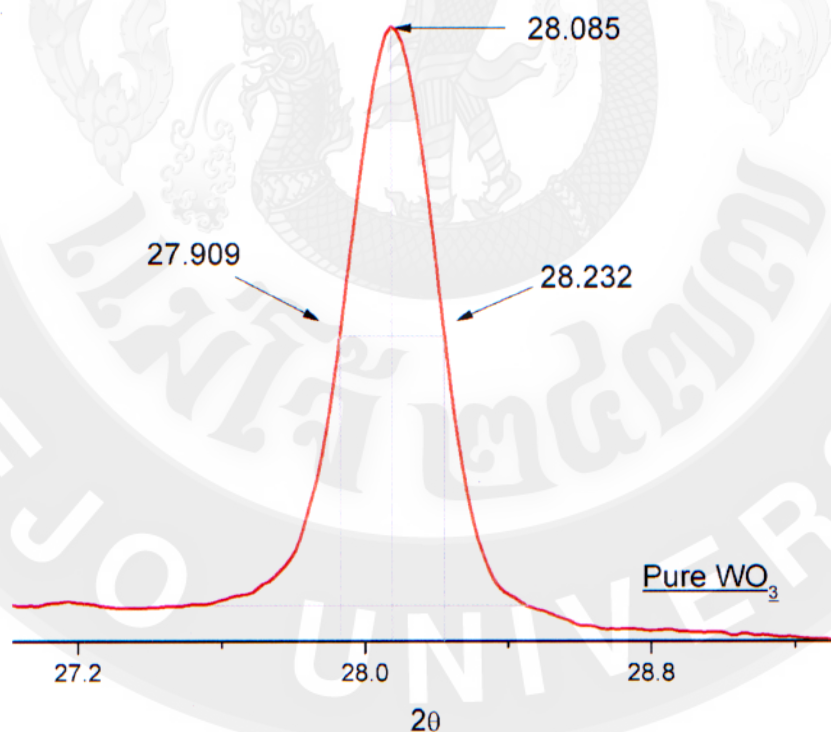
2.2 ศึกษาลักษณะโครงสร้างผลึกของอนุภาคทั้งสเดนออกไซด์ ด้วยเทคนิคการเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์ (X-ray diffraction; XRD)

เทคนิคนี้ใช้สำหรับศึกษาลักษณะ โครงสร้างผลึกของอนุภาคทั้งสเดนออกไซด์ ที่เตรียมได้ โดยอาศัยหลักการการเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์ ในส่วนของการเตรียมชิ้นงานเริ่มจากนำอนุภาคทั้งสเดนออกไซด์ ไปอัดแน่นบนกระชกสไลด์ให้ได้ระนาบพื้นผิวเรียบเสมอกัน แล้วนำเข้าเครื่องเอ็กซ์เรย์ดิฟแฟร็กโตมิเตอร์ เพื่อทำการวิเคราะห์ผล โดยเครื่องจะแสดงผลเป็นค่าความเข้มของรังสีเอ็กซ์กับมุม 2θ เมื่อได้ข้อมูลแล้วสามารถนำข้อมูลที่ได้ไปวิเคราะห์หาลักษณะโครงสร้างผลึก ซึ่งลำแสงของรังสีเอ็กซ์ที่ได้จากหลอดผลิตรังสีเอ็กซ์ ผ่านเข้าไปในผลึกของอนุภาค รังสีเอ็กซ์จะชนเข้ากับอะตอมที่เป็นองค์ประกอบของผลึก แล้วทำให้งรังสีเอ็กซ์นั้นเกิดการเลี้ยวเบน โดยมีความเข้มต่างกันและมีมุมที่ต่างกันขึ้นอยู่กับการจัดเรียงตัวของอะตอมภายในผลึก ซึ่งสามารถนำข้อมูลเหล่านี้ไปใช้ในการวิเคราะห์โครงสร้างผลึกได้ ดังนั้นรูปแบบการเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์สามารถบอได้ว่าอนุภาคทั้งสเดนออกไซด์ มีลักษณะโครงสร้างผลึกเป็นแบบใด โดยเทียบกับฐานข้อมูลมาตรฐาน

Joint committee powder diffraction standards (JCPDS) และคำนวณหาขนาดของอนุภาคจากสมการของเชอร์เรอร์ (Sherrer's equation) ซึ่งอาศัยข้อมูลที่ได้จากการเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์ ทั้งมุมการเลี้ยวเบน (θ) และความกว้างของยอดกราฟการเลี้ยวเบนในการคำนวณซึ่งมีความสัมพันธ์ ดังสมการที่ 9

$$D = \frac{K\lambda}{\beta \cos\theta} \dots\dots\dots(9)$$

- เมื่อ D คือ ขนาดของอนุภาค
 K คือ ค่าคงที่ขึ้นกับขนาดและอนุภาคของผลึก มีค่าเท่ากับ 0.89
 λ คือ ความยาวคลื่นของรังสีเอ็กซ์ที่ใช้ มีค่าเท่ากับ 0.1541 nm
 β คือ ความกว้างที่ครึ่งหนึ่งของความสูงพีคที่สูงสุด ในหน่วยเรเดียน (Radian)
 θ คือ มุมการเลี้ยวเบน



ภาพที่ 8 รูปแบบการเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์ ของอนุภาคทั้งสเดนออกไซด์ ที่พีคสูงสุด ระนาบ (001) ตำแหน่งมุมแบกซ์ $2\theta = 20.26$

คำนวณหาขนาดของอนุภาคทั้งสเดนออกไซด์ จากสมการที่ 9

β หาได้จาก

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

$$\beta = 28.232 - 27.909$$

$$\beta = 0.323 \text{ องศา}$$

เปลี่ยนองศาให้เป็นเรเดียน (Radian)

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

และ

$$2\theta = 28.085 \text{ องศา}$$

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

แทนค่าในสมการที่ 1 จะได้

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

2.3 ศึกษาพื้นที่ผิวจำเพาะของอนุภาคโดยหลักการดูดซับแก๊สไนโตรเจน (Brunauer-Emmett-Teller; BET)

เทคนิคนี้ใช้เซลล์สำหรับใส่ตัวอย่าง (Sample cell) จำนวน 2 เซลล์ เซลล์หนึ่งบรรจุอนุภาคทั้งสเดนออกไซด์ ส่วนอีกเซลล์ใช้เป็นเซลล์อ้างอิง ก่อนการทดสอบต้องให้ความร้อนแก่เซลล์ที่บรรจุอนุภาคทั้งสเดนออกไซด์ เพื่อไล่ความชื้นที่เกาะอยู่บนผิวอนุภาคออก จากนั้นผ่านแก๊สไนโตรเจนเข้าไปในเซลล์ ข้อมูลที่เครื่องบันทึกผลคือค่าความดันสัมพัทธ์ และปริมาณของแก๊สไนโตรเจนที่ถูกดูดซับโดยอนุภาคทั้งสเดนออกไซด์ จากข้อมูลที่ได้เครื่องจะประมวลผลโดยใช้โปรแกรมตามสมการของ BET แสดงผลออกมาเป็นค่าพื้นที่ผิวจำเพาะ (SSA_{BET}) จากนั้นคำนวณหาขนาดของอนุภาคจากสมการที่ 10

$$d_{\text{BET}} = \frac{6}{(\rho_{\text{WO}_3} \times SSA_{\text{BET}} \times \text{mol\%WO}_3) + (\rho_{\text{Ru, Ni}} \times SSA_{\text{BET}} \times \text{mol\%Ru, Ni})} \dots\dots\dots (10)$$

เมื่อ	d_{BET}	คือ	ขนาดอนุภาค (d_{BET} ; nm)
	ρ_{WO_3}	คือ	ความหนาแน่นของทังสเตนออกไซด์ (7.16 g/cm^3)
	ρ_{Ru}	คือ	ความหนาแน่นของรูทีเนียม (12.45 g/cm^3)
	ρ_{Ni}	คือ	ความหนาแน่นของนิกเกิล (8.90 g/cm^3)
	SSA_{BET}	คือ	ค่าพื้นที่ผิวจำเพาะ (Specific surface area; m^2/g)
	$\text{mol\%WO}_3$	คือ	เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนักของทังสเตนออกไซด์
	$\text{mol\%Ru}$	คือ	เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนักของรูทีเนียม

ตัวอย่างการคำนวณหาขนาดของอนุภาคทังสเตนออกไซด์

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

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

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

แทนค่าในสมการ

$$d_{\text{BET}} = \frac{6}{(\rho_{\text{WO}_3} \times SSA_{\text{BET}} \times \text{mol\%WO}_3) + (\rho_{\text{Ru}} \times SSA_{\text{BET}} \times \text{mol\%Ru})}$$

$$d_{\text{BET}} = \frac{6}{[(7.16 \text{ g/cm}^3) \times (56.22 \text{ m}^2/\text{g}) \times \frac{100}{100}] + 0}$$

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

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

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

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

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

การวิเคราะห์ลักษณะทางสัณฐานวิทยาของอนุภาคทั้งสเดนออกไซด์ และอนุภาคทั้งสเดนออกไซด์ที่เจือด้วยในโอเบียม เริ่มจากนำอนุภาคทั้งสเดนออกไซด์ และอนุภาคอนุภาคทั้งสเดนออกไซด์ที่เจือด้วยในโอเบียม ที่ความเข้มข้นต่างๆ กระจายในเอทานอลโดยให้ความถี่สูงเพื่อช่วยกระจายอนุภาคด้วยเครื่องอัลตราโซนิกเป็นเวลา 20 นาที จากนั้นนำสารที่เตรียมได้หยดลงบนแท่งทองแดงที่มีการติดเทปกาวทองแดงไว้แล้ว ทิ้งไว้ให้แห้งแล้วนำไปเคลือบผิวด้วยทองเพื่อเพิ่มประสิทธิภาพในการนำไฟฟ้า ก่อนนำตัวอย่างไปวิเคราะห์ด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด

สำหรับการวิเคราะห์องค์ประกอบทางเคมีด้วยเทคนิคการกระจายพลังงานของรังสีเอ็กซ์ สามารถทำการวิเคราะห์ได้พร้อมกับการวิเคราะห์ลักษณะทางสัณฐานวิทยาของอนุภาคด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด ทำให้การเตรียมตัวอย่างสำหรับการวิเคราะห์ลักษณะทางสัณฐานวิทยาของอนุภาคด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด ถือเป็นการเตรียมตัวอย่างเพื่อวิเคราะห์องค์ประกอบทางเคมีด้วยเทคนิคการกระจายพลังงานของรังสีเอ็กซ์ไปพร้อมกัน

2.5 วิเคราะห์อนุภาคด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องผ่าน (Transmission electron microscopy; TEM)

การเตรียมตัวอย่างสำหรับการวิเคราะห์ลักษณะโครงสร้างระดับจุลภาคของอนุภาคทั้งสเดนออกไซด์ และอนุภาคทั้งสเดนออกไซด์ที่เจือด้วยในโอเบียมด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องผ่าน เริ่มจากนำอนุภาคทั้งสเดนออกไซด์ และอนุภาคทั้งสเดนออกไซด์ที่เจือด้วยในโอเบียม ที่ความเข้มข้นต่างๆ กระจายในเอทานอลโดยให้ความถี่สูงเพื่อช่วยกระจายอนุภาคด้วยเครื่องอัลตราโซนิกเป็นเวลา 20 นาที จากนั้นนำสารที่เตรียมได้หยดลงบนกริดทองแดง (Copper grid) ทิ้งไว้ให้แห้ง ก่อนนำตัวอย่างไปวิเคราะห์ด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องผ่าน

3 เตรียมตัวประสาน (Binder)

3.1 วัสดุอุปกรณ์ และสารเคมี

3.1.1 วัสดุอุปกรณ์

- เครื่องผสมสาร (Heater-stirrer)

- แม่เหล็กบาร์ (Magnetic bar)
- บีกเกอร์ (250 ml)

3.1.2 สารเคมี

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

3.2 วิธีการเตรียมตัวประสาน (Binder)

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

4 เตรียมฟิล์มชั้นเซอร่าจากอนุภาคทังสเตนออกไซด์ บริสุทธิ์, อนุภาคทังสเตนออกไซด์ ที่เจือด้วยรูทีเนียม และอนุภาคทังสเตนออกไซด์ ที่เจือด้วยนิเกิล สำหรับใช้เป็นตัวตรวจจับแก๊ส

4.1 วัสดุอุปกรณ์ และสารเคมี

4.1.1 วัสดุอุปกรณ์

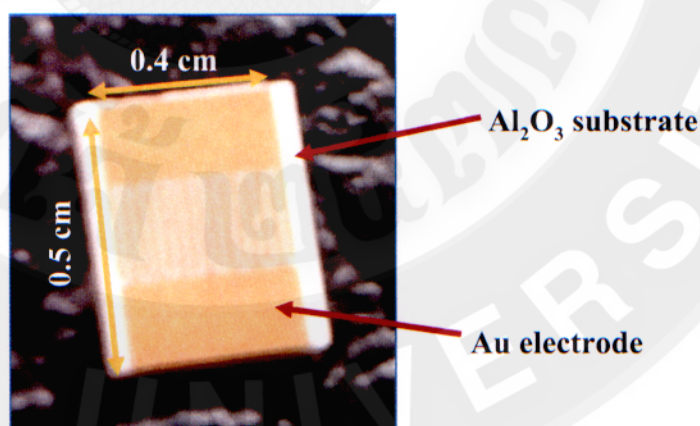
- เครื่องหมุนเหวี่ยง (Spin coater)
- กรกบดสาร
- ช้อนตักสาร
- เตาเผา (Three-zone tube furnace)
- อิเล็กโทรด (Electrode)

4.1.2 สารเคมี

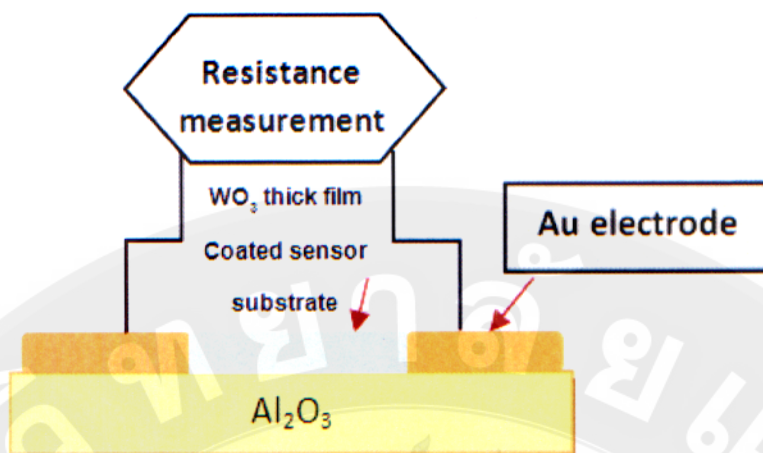
- อนุภาคผงนาโนทังสเตนออกไซด์
- อนุภาคผงนาโนทังสเตนออกไซด์ที่เจือด้วยนิเกิล 0.25, 0.50 และ 1.00 wt. %
- อนุภาคผงนาโนทังสเตนออกไซด์ที่เจือด้วยรูทีเนียม 0.25, 0.50 และ 1.00 wt. %
- ตัวประสาน (Binder)

4.2 วิธีการเตรียมฟิล์มเซินเซอร์

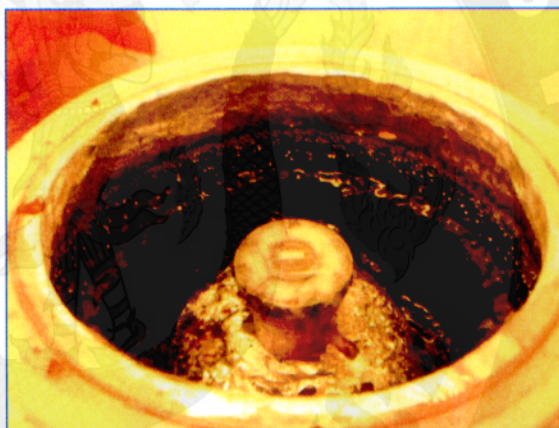
1. นำอิเล็กโทรด (ภาพที่ 9) ติดบนแผ่นกระจกสไลด์ด้วยเทปกาวสองหน้า ติดเทปกาวบริเวณขั้วไฟฟ้าทั้งสอง
2. นำอนุภาคทังสเตนออกไซด์ที่เตรียมได้ ปริมาณ 70 mg ผสมกับตัวประสาน 0.3 mL ให้เข้ากันโดยใช้ครกบดสารช่วยในการผสมเพื่อให้สารละลายเป็นเนื้อเดียวกันมากขึ้น
3. นำสารละลายที่เตรียมได้หยดลงบนอิเล็กโทรด ซึ่งอิเล็กโทรดจะถูกยึดติดบนเครื่องเคลือบสารแบบหมุนเหวี่ยง (ภาพที่ 11) ด้วยปั๊มสุญญากาศ
4. เริ่มทำการหมุนเหวี่ยง โดยใช้อัตราเร็วในการหมุน 700 รอบต่อวินาที เป็นเวลา 10 วินาที 3,000 รอบต่อวินาที เป็นเวลา 30 วินาที และ 300 รอบต่อวินาที เป็นเวลา 15 วินาที
5. จากนั้นทำให้แห้งโดยการนำไปอบ ที่อุณหภูมิ 80°C เป็นเวลา 10 นาที (ภาพที่ 12 ก)
6. เริ่มทำการหมุนเหวี่ยงเคลือบฟิล์มบนอิเล็กโทรดครั้งที่ 2 โดยใช้อัตราเร็วในการหมุนเท่าเดิม และทำการอบให้แห้งอีกรอบด้วยอุณหภูมิ 80°C เป็นเวลา 10 นาที
7. เมื่อเคลือบฟิล์มบนอิเล็กโทรดครบ 2 รอบ แล้ว นำฟิล์มที่เตรียมได้ไปเผาไล่ตัวประสานออกที่อุณหภูมิ 450°C เป็นเวลา 3 ชั่วโมง โดยมีอัตราการเพิ่มอุณหภูมิ $1^{\circ}\text{C}/\text{นาที}$ แล้วปล่อยให้เย็นตัวลงที่อุณหภูมิห้อง (ภาพที่ 13)
8. จากนั้นนำฟิล์มที่เตรียมได้ไปทำการทดสอบการตอบสนองต่อแก๊สในขั้นตอนต่อไป



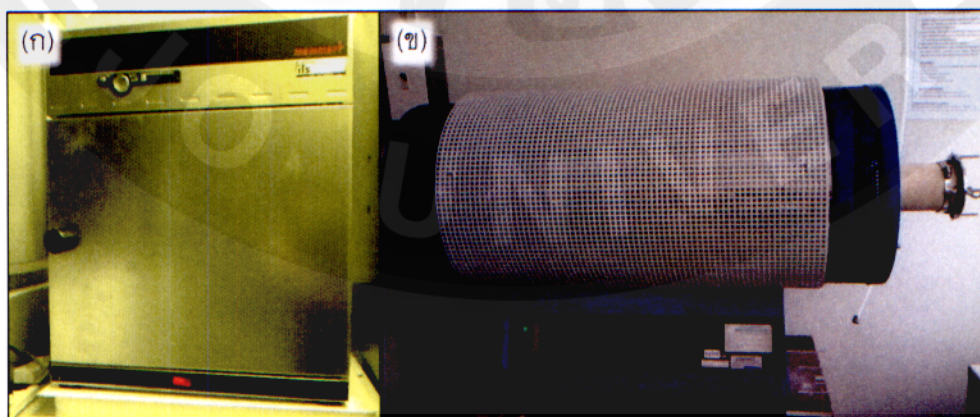
ภาพที่ 9 อิเล็กโทรดซึ่งทำจากอลูมินาที่ทำขั้วไฟฟ้าด้วยทอง



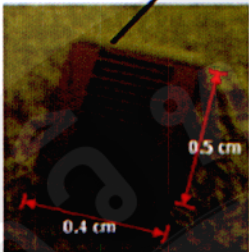
ภาพที่ 10 ภาพจำลองที่เคลือบฟิล์มเซ็นเซอร์



ภาพที่ 11 เครื่องเคลือบสารแบบหมุนเหวี่ยง (Spin coater)



ภาพที่ 12 (ก) เตาอบ และ (ข) เตาเผา

Ethyl cellulose + α-terpineol 430 mg : 18 g 0.28 ml Spin coating Al_2O_3  Au electrode	WO_3 and 0.25, 0.50, 1.00 wt.% Ru-WO_3 NRs and Ni-WO_3 NRs 60 mg  400°C, 2 h, rate 2°C/min
--	--

ภาพที่ 13 แผนภาพแสดงการเตรียมฟิล์มเซ็นเซอร์

5 ทดสอบความสามารถในการตอบสนองต่อแก๊ส และความเฉพาะเจาะจง (Selectivity) ต่อแก๊สของฟิล์มเซ็นเซอร์ที่เตรียมได้

5.1 วัสดุอุปกรณ์ และสารเคมี

5.1.1 วัสดุอุปกรณ์

- มัลติมิเตอร์
- ฟิล์มเซ็นเซอร์
- ชุดอุปกรณ์ทดสอบการตรวจจับแก๊ส

5.1.2 สารเคมี

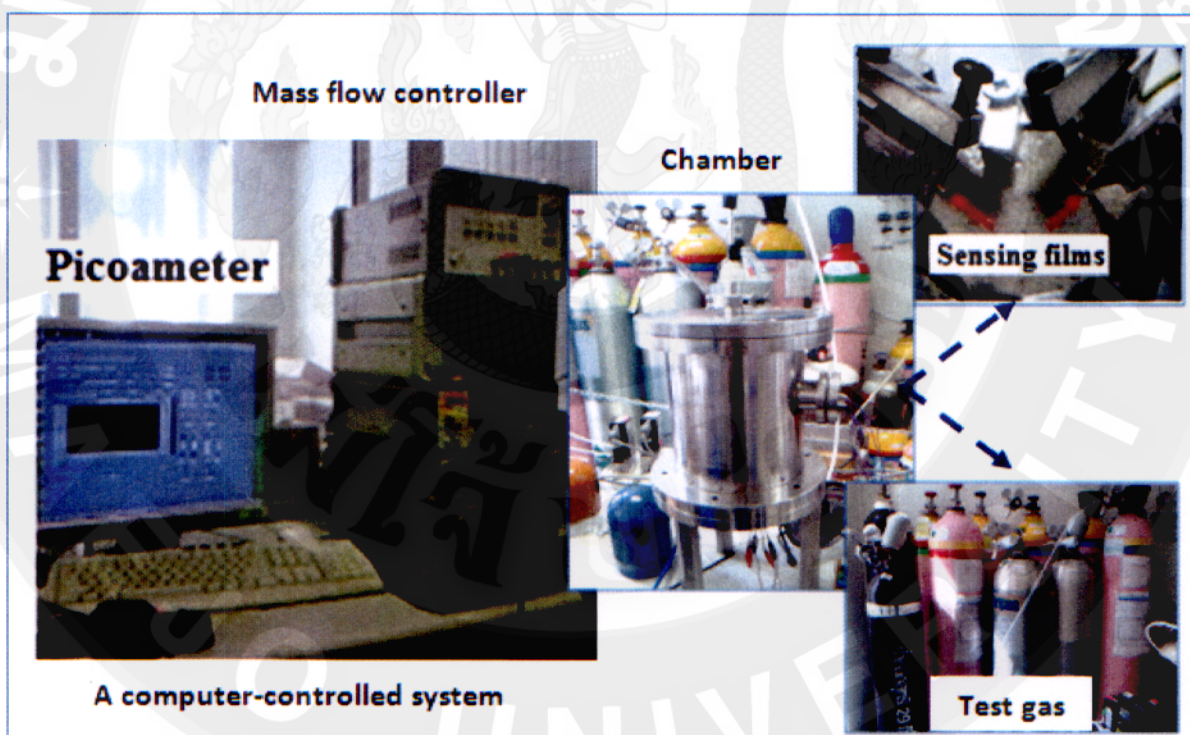
- แก๊สทดสอบ

5.2 ขั้นตอนทดสอบความสามารถในการตอบสนองต่อแก๊ส และความเฉพาะเจาะจง (Selectivity) ต่อแก๊สของฟิล์มเซ็นเซอร์

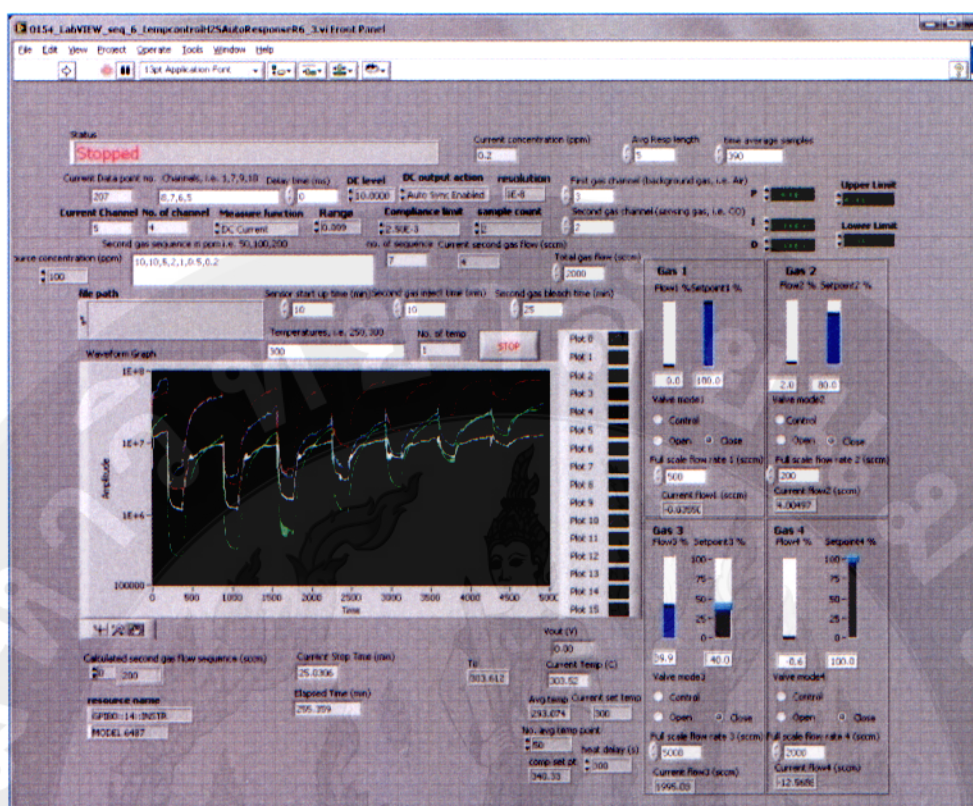
1. วัดค่าความต้านทานของฟิล์มเซ็นเซอร์ด้วยมัลติมิเตอร์ และจดบันทึกผล
2. นำฟิล์มเซ็นเซอร์ไปรบติดกับหัวโพรบเพื่อยึดติดกับขั้วของอิเล็กทรอนิกส์
3. ทดสอบว่าฟิล์มเซ็นเซอร์และเครื่องทดสอบเซ็นเซอร์แก๊สว่าได้มีการเชื่อมต่อกันโดยการวัดค่าความต้านทานระหว่างขั้วไฟฟ้าของฟิล์มเซ็นเซอร์กับขั้วไฟฟ้าของเครื่อง

ทดสอบเซ็นเซอร์แก๊ส หากมีกระแสไหลผ่านแสดงว่ามีการเชื่อมต่อกันอย่างสมบูรณ์
 ดังภาพที่ 14

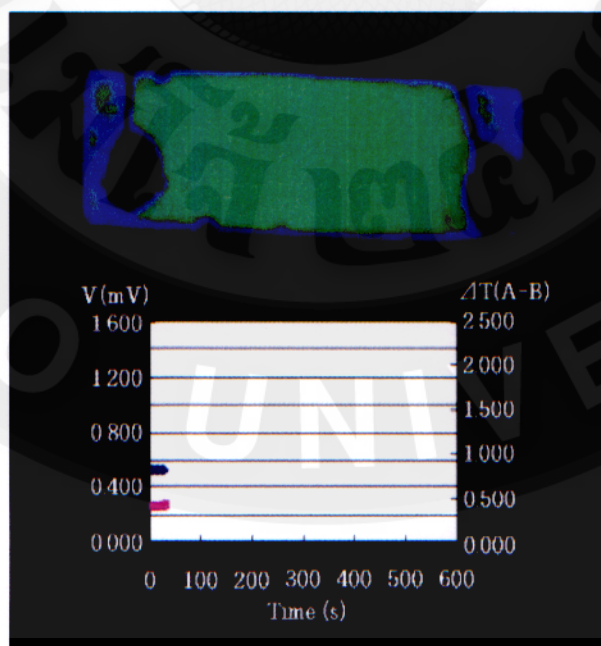
4. เปิดวาล์วถังแก๊สที่ต้องการทดสอบ
5. การตอบสนองของฟิล์มเซ็นเซอร์จะแสดงผ่านระบบคอมพิวเตอร์ โดยใช้โปรแกรม Shoutsto smart และ โปรแกรม Lab View 8.2 ซึ่งแสดงดังภาพที่ 15
6. ทำการป้อนข้อมูลต่างๆ เช่น ความเข้มข้นของแก๊ส เวลาในการปล่อยแก๊ส โดย
 - ทดสอบโดยการเปลี่ยนแปลง (vary) ความเข้มข้นของแก๊ส (ระดับ ppm)
 - ทดสอบโดยการเปลี่ยนแปลง (vary) อุณหภูมิในการทำงานของเซ็นเซอร์ ดังภาพที่ 16
7. กด run เพื่อเริ่มการทำงานของโปรแกรม ผลที่ได้โปรแกรมแสดงค่าการตอบสนองต่อแก๊ส เวลาในการตอบสนอง เวลาในการกลับคืนสู่สภาพเดิม กราฟความสัมพันธ์ระหว่างความต้านทานกับเวลา ดังภาพที่ 15



ภาพที่ 14 ชุดอุปกรณ์ในการทดสอบการตรวจจับแก๊ส



ภาพที่ 15 จอแสดงผลค่าความต้านทานของฟิล์มเซ็นเซอร์เทียบกับเวลา จากโปรแกรม Lab View 8.2



ภาพที่ 16 การให้อุณหภูมิกับฟิล์มเซ็นเซอร์ขณะตรวจจับแก๊ส

- 6 ศึกษาลักษณะเฉพาะของฟิล์มเซินเซอร์ที่เตรียมได้ด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด (Scanning electron microscopy; SEM) และเทคนิคการกระจายพลังงานของรังสีเอ็กซ์ (Energy dispersive x-ray spectroscopy; EDS)

นำชิ้นงานฟิล์มเซินเซอร์ที่ผ่านการทดสอบการตรวจจับแก๊สมาหาลักษณะเฉพาะของพื้นที่ผิว โดยการนำชิ้นงานฟิล์มเซินเซอร์มาติดบนแท่งทองแดง (Stub) ที่มีเทปคาร์บอนเป็นตัวยึด จากนั้นนำไปเคลือบผิวด้วยคาร์บอนเพื่อเพิ่มประสิทธิภาพในการนำไฟฟ้า แล้วนำตัวอย่างเข้าเครื่องวิเคราะห์ด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราดเพื่อทำการวิเคราะห์ผลต่อไป



ผลการวิจัยและวิจารณ์ผลการวิจัย

หัวข้อนี้กล่าวถึงผลของการสังเคราะห์อนุภาคนาโนทั้งสเดนออกไซด์บริสุทธิ์ อนุภาคนาโนทั้งสเดนออกไซด์ที่เจือด้วยนิเกิล และอนุภาคนาโนทั้งสเดนออกไซด์ที่เจือด้วยรูทีเนียม ในปริมาณการเจือ 0.25, 0.50 และ 1.00 wt% โดยวิธีไฮโดรเทอร์มอล (Hydrothermal) และวิธีอิมเพกเนชัน (Impregnation) โดยการศึกษาลักษณะเฉพาะของอนุภาคนาโนของทั้งสเดนออกไซด์ที่เตรียมได้ และนำอนุภาคนาโนของทั้งสเดนออกไซด์ที่เตรียมได้ไปประยุกต์ใช้เป็นตัวตรวจจับแก๊ส เพื่อศึกษาความสามารถในการตรวจจับแก๊ส และความเฉพาะเจาะจงต่อแก๊ส เพื่อเป็นแนวทางในการประยุกต์ใช้ต่อไป ผลการทดลองและวิเคราะห์ผลการทดลอง มีรายละเอียดดังต่อไปนี้

1. ผลการศึกษาลักษณะเฉพาะของอนุภาคนาโนทั้งสเดนออกไซด์ที่เตรียมได้

- 1.1 ผลการวิเคราะห์ด้วยเทคนิคการเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์ (X-ray diffraction; XRD)
- 1.2 ผลการวิเคราะห์ด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด (Scanning electron microscopy; SEM)
- 1.3 ผลการวิเคราะห์ด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องผ่าน (Transmission electron microscopy; TEM)
- 1.4 ผลการวิเคราะห์ด้วยเทคนิคการกระจายพลังงานของรังสีเอ็กซ์ (Energy dispersive x-ray spectroscopy; EDS)
- 1.5 ผลการวิเคราะห์ด้วยเทคนิคการดูดซับแก๊สไนโตรเจน (Brunauer–emmet–teller; BET analysis)

2. ผลการศึกษาศามารถในการตรวจจับแก๊ส และความเฉพาะเจาะจงต่อแก๊ส ของฟิล์มเซ็นเซอร์ของอนุภาคนาโนทั้งสเดนออกไซด์ที่เตรียมได้

- 2.1 อุณหภูมิที่เหมาะสมในการทำงานของฟิล์มเซ็นเซอร์ทั้งสเดนออกไซด์บริสุทธิ์ และฟิล์มเซ็นเซอร์ทั้งสเดนออกไซด์ที่เจือด้วยรูทีเนียม และนิเกิล
- 2.2 ค่าการตอบสนอง (Response) เทียบกับความเข้มข้นของแก๊สไฮโดรเจนซัลไฟด์ (0.2-10 ppm) ณ อุณหภูมิในการทำงานของตัวตรวจจับแก๊สที่เหมาะสมที่สุด (350°C)

- 2.3 ค่าการตอบสนอง (Response) เทียบกับปริมาณการเจือรูดิเนียม และนิเกิลลงในฟิล์มทั้งสแตนออกไซด์ (0-1wt%) ที่ปริมาณความเข้มข้นของแก๊สไฮโดรเจนซัลไฟด์ 0.2-10 ppm ณ อุณหภูมิในการทำงานของตัวตรวจจับแก๊สที่เหมาะสมที่สุด (350°C)
- 2.4 เวลาในการตอบสนอง (Response time) และเวลาในการกลับคืนสู่สภาพเดิม (Recovery time) ของฟิล์มเซ็นเซอร์ทั้งสแตนออกไซด์บริสุทธิ์ เทียบกับฟิล์มเซ็นเซอร์ทั้งสแตนออกไซด์ที่เจือด้วยรูติเนียม และนิเกิล
- 2.5 เปรียบเทียบผลของการเจือโลหะ (Ru, Ni, Au และ Nb) ลงในทั้งสแตนออกไซด์ต่อความสามารถในการตรวจจับแก๊สไฮโดรเจนซัลไฟด์ ที่ปริมาณความเข้มข้นของแก๊สไฮโดรเจนซัลไฟด์เท่ากัน (10 ppm) ณ อุณหภูมิในการทำงานของตัวตรวจจับแก๊สที่เหมาะสมที่สุด (350°C)
- 2.6 ศึกษาความเฉพาะเจาะจงต่อแก๊สไฮโดรเจนซัลไฟด์ เทียบกับแก๊สต่างๆ ดังนี้ แก๊สซัลเฟอร์ไดออกไซด์ (SO₂), ไฮโดรเจนซัลไฟด์ (H₂S), แก๊สไนโตรเจนไดออกไซด์ (NO₂), แก๊สแอมโมเนีย (NH₃) และไอของเอทานอล (C₂H₅OH) ของฟิล์มเซ็นเซอร์ทั้งสแตนออกไซด์บริสุทธิ์ เทียบกับฟิล์มเซ็นเซอร์ทั้งสแตนออกไซด์ที่เจือด้วยรูติเนียม ที่ปริมาณความเข้มข้นของแก๊สไฮโดรเจนซัลไฟด์เท่ากัน (10 ppm) ณ อุณหภูมิในการทำงานของตัวตรวจจับแก๊สที่เหมาะสมที่สุด (350°C)

3. ผลการศึกษาลักษณะเฉพาะของฟิล์มเซ็นเซอร์ของอนุภาคนาโนทั้งสแตนออกไซด์บริสุทธิ์ และ ฟิล์มเซ็นเซอร์ของอนุภาคนาโนทั้งสแตนออกไซด์ที่เจือด้วยรูติเนียม ภายหลังจากการทดสอบการตรวจจับแก๊ส

- 2.1 ผลการวิเคราะห์ด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด (Scanning electron microscopy; SEM)
- 2.2 ผลการวิเคราะห์ด้วยเทคนิคการกระจายพลังงานของรังสีเอ็กซ์ (Energy dispersive x-ray spectroscopy; EDS)

4. กลไกในการตรวจจับแก๊สไฮโดรเจนซัลไฟด์ของฟิล์มเซ็นเซอร์ของอนุภาคนาโนทั้งสแตนออกไซด์บริสุทธิ์ และ ฟิล์มเซ็นเซอร์ของอนุภาคนาโนทั้งสแตนออกไซด์ที่เจือด้วยรูติเนียม

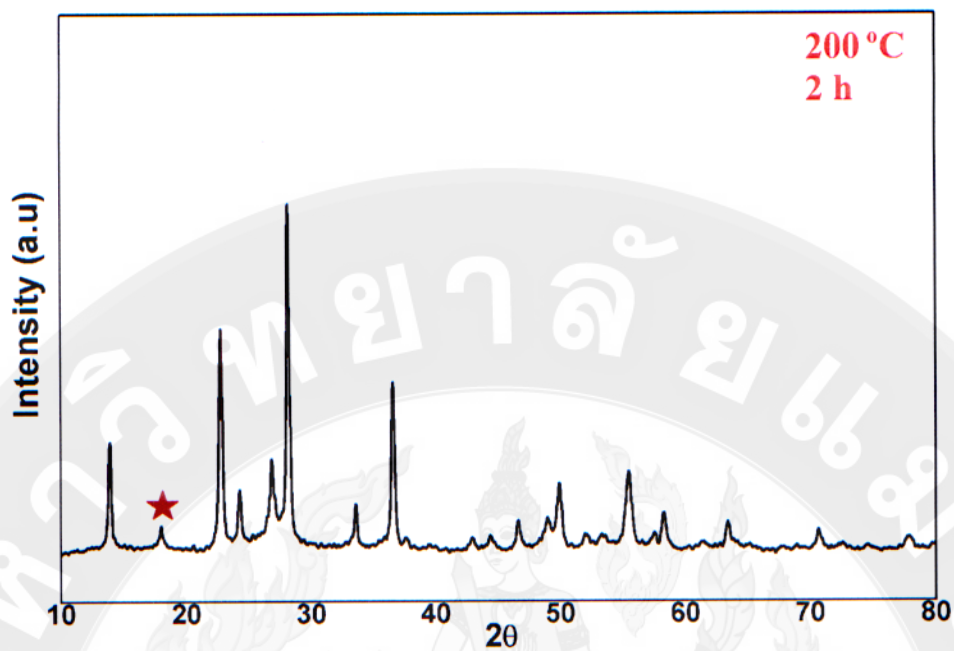
1. ผลการศึกษาลักษณะเฉพาะของอนุภาคนาโนทังสเตนออกไซด์ที่เตรียมโดยวิธีไฮโดรเทอร์มอล (Hydrothermal)/อิมเพกเนชัน (Impregnation)

1.1 ผลการวิเคราะห์ด้วยเทคนิคการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ (X-ray diffraction; XRD)

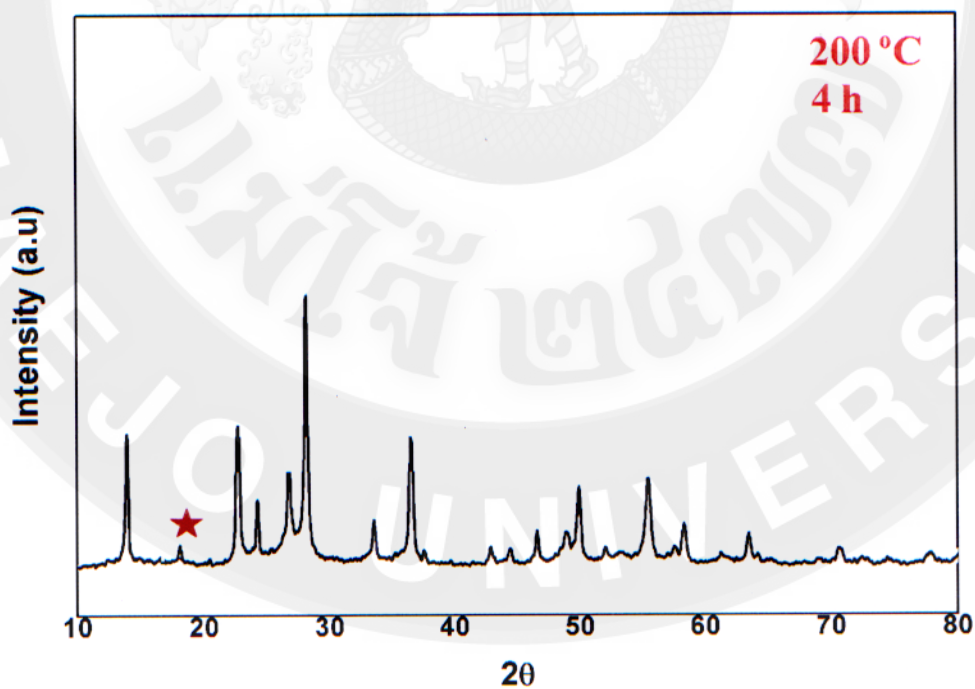
1.1.1 วิเคราะห์สารตัวอย่างอนุภาคนาโนทังสเตนออกไซด์บริสุทธิ์ (Pure-WO₃)

ในงานวิจัยนี้ได้ทำการสังเคราะห์อนุภาคนาโนทังสเตนออกไซด์บริสุทธิ์ โดยวิธีไฮโดรเทอร์มอล ที่อุณหภูมิ 200°C และได้ทำการปรับเปลี่ยนระยะเวลาการให้อุณหภูมิในขณะทำการสังเคราะห์ จาก 2, 4 และ 6 ชั่วโมง เพื่อศึกษาสภาวะที่เหมาะสมในการสังเคราะห์ให้ได้อนุภาคนาโนทังสเตนออกไซด์ขนาดนาโน ที่มีความบริสุทธิ์ จากผลการวิเคราะห์อนุภาคนาโนทังสเตนออกไซด์ที่เตรียมโดยวิธีไฮโดรเทอร์มอล ที่ผ่านการให้ความร้อนที่อุณหภูมิ 200°C เป็นเวลา 2, 4 และ 6 h ด้วยเทคนิคการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ ทำให้ทราบว่าเวลาในการให้ความร้อนมีผลต่อการเกิดเฟสของทังสเตนออกไซด์ที่สมบูรณ์ ดังแสดงในภาพที่ 17-18 พบว่าอนุภาคนาโนทังสเตนออกไซด์ ที่ผ่านการสังเคราะห์โดยวิธีไฮโดรเทอร์มอล ที่อุณหภูมิ 200°C ระยะเวลาการให้อุณหภูมิ 2 และ 4 ชั่วโมง ไม่เกิดอนุภาคนาโนทังสเตนออกไซด์ที่บริสุทธิ์ เนื่องจากยังพบฟลักแปลกปลอมที่ตำแหน่ง $2\theta = 18.145 \text{ degrees}$ ซึ่งคาดว่าเป็นสารตั้งต้นคือโซเดียมทังสเตนที่เหลืออยู่ ในขณะที่เมื่อระยะเวลาการให้อุณหภูมิขึ้นเป็น 6 ชั่วโมง พบว่า ฟลักแปลกปลอมที่ตำแหน่ง $2\theta = 18.145 \text{ degrees}$ หายไป เกิดเฟสของทังสเตนออกไซด์ที่สมบูรณ์ขึ้น ดังแสดงในภาพที่ 19

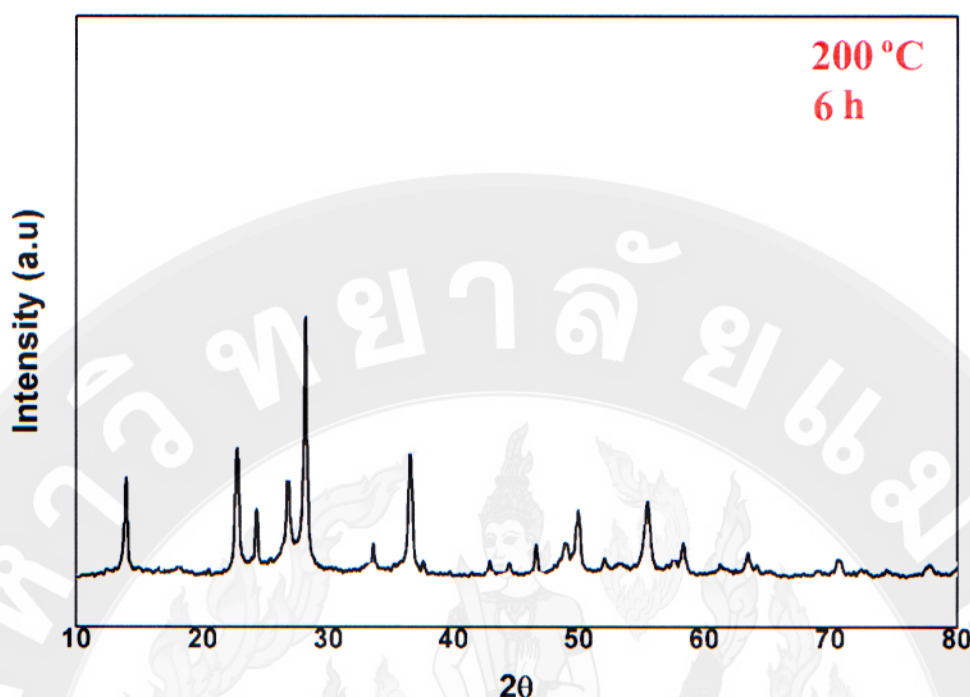
ดังนั้นในงานวิจัยนี้จึงเลือกสภาวะในการสังเคราะห์ทังสเตนออกไซด์ โดยเตรียมที่อุณหภูมิ 200°C เป็นเวลา 6 h สำหรับการเตรียมทังสเตนออกไซด์บริสุทธิ์ (Pure-WO₃) เพื่อเตรียมทังสเตนออกไซด์ที่เจือด้วยรูทีเนียม (Ru-WO₃) และนิกเกิล (Ni-WO₃) โดยวิธีอิมเพกเนชันในขั้นตอนต่อไป



ภาพที่ 17 รูปแบบ XRD ของผงนาโนทังสเตนออกไซด์ ที่ได้จากการสังเคราะห์โดยวิธีไฮโดรเทอร์มอล ผ่านการไฮโดรเทอร์มอลที่อุณหภูมิ 200°C เป็นเวลา 2 h



ภาพที่ 18 รูปแบบ XRD ของผงนาโนทังสเตนออกไซด์ ที่ได้จากการสังเคราะห์โดยวิธีไฮโดรเทอร์มอล ผ่านการไฮโดรเทอร์มอลที่อุณหภูมิ 200°C เป็นเวลา 4 h



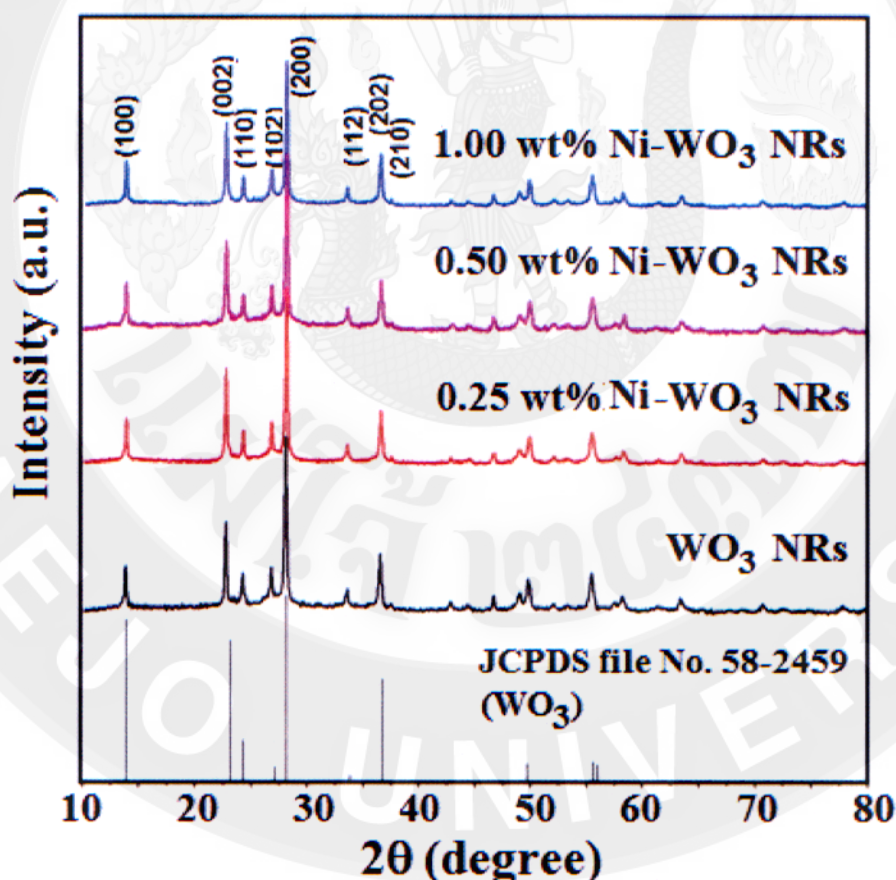
ภาพที่ 19 รูปแบบ XRD ของผงนาโนทังสเตนออกไซด์ ที่ได้จากการสังเคราะห์โดยวิธีไฮโดรเทอร์มอล ผ่านการไฮโดรเทอร์มอลที่อุณหภูมิ 200°C เป็นเวลา 6 h

1.1.2 วิเคราะห์สารตัวอย่างอนุภาคนาโนทังสเตนออกไซด์ที่เจือด้วยรูทีเนียม (Ru-WO₃) และนิเกิล (Ni-WO₃)

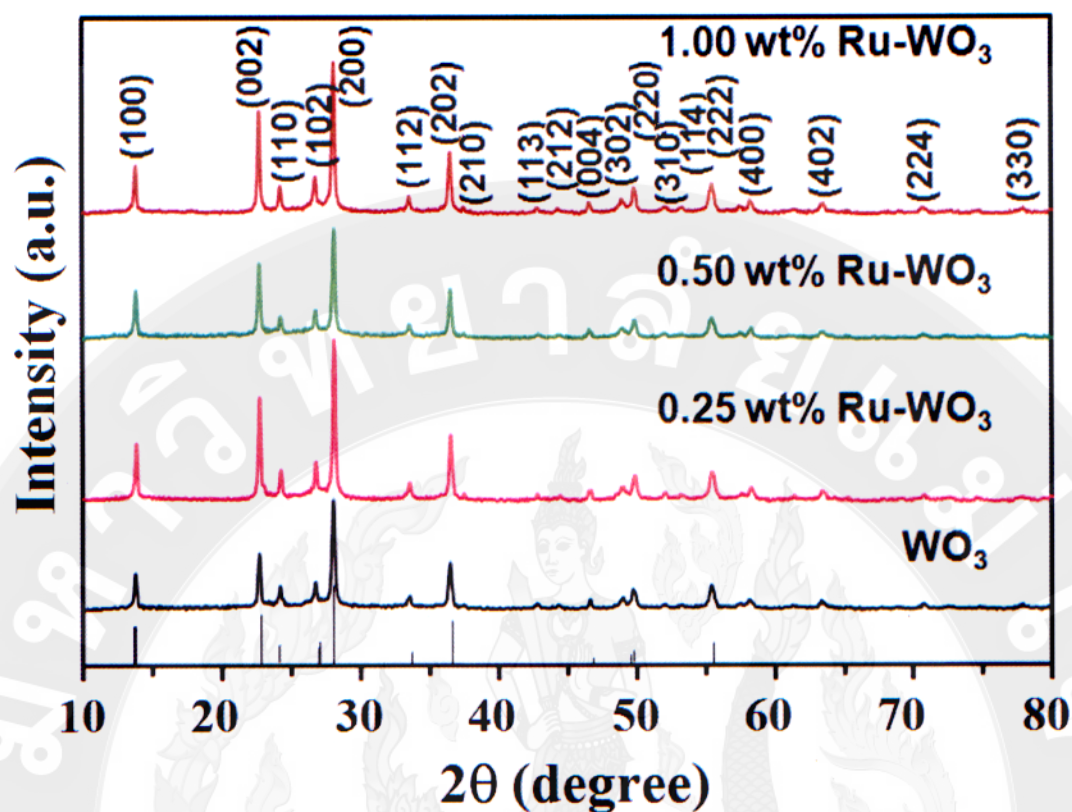
ภาพที่ 20-21 แสดงรูปแบบการเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์ของอนุภาคนาโนทังสเตนออกไซด์บริสุทธิ์ และอนุภาคนาโนทังสเตนออกไซด์ที่เจือด้วยรูทีเนียม และนิเกิล ตามลำดับ ในปริมาณการเจือ 0.25, 0.50 และ 1.00 wt% ที่ได้จากการสังเคราะห์โดยวิธีไฮโดรเทอร์มอล/อิมเพกชัน ซึ่งพบว่าอนุภาคทุกตัวที่สังเคราะห์ได้ มีรูปแบบการเลี้ยวเบนหลักที่ตำแหน่ง 2θ อยู่ที่ตำแหน่งเดียวกัน และเมื่อเทียบกับฐานข้อมูล JCPDS พบว่าตำแหน่งการเลี้ยวเบนหลักข้างต้นตรงกับพีคการเลี้ยวเบนหลักในไฟล์ JCPDS หมายเลข 85-2549 ซึ่งมีตำแหน่ง 2θ อยู่ที่ตำแหน่ง 13.95, 23.197, 24.284, 27.169, 28.133, 33.832, 36.756, 47.419, 49.755 และ 55.582 Degrees ทำให้ทราบว่าอนุภาคทุกตัวที่สังเคราะห์ได้ เป็นทังสเตนออกไซด์ที่มีโครงสร้างผลึกแบบเฮกซะโกนอล (Hexagonal structure) และพบว่าไม่มีพีคแปลกปลอมในทุกรูปแบบการเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์ นอกจากนี้พีคหลักของทังสเตนออกไซด์ซึ่งมีลักษณะและความเข้มเหมือนกันทั้งหมด ทำให้ไม่สามารถระบุถึงการมีอยู่ของรูทีเนียม และ นิเกิล ที่เจือเข้าไปในทังสเตนออกไซด์ได้ อาจเนื่องมาจากปริมาณของทังสเตนออกไซด์มีจำนวนมาก ขณะที่ปริมาณรูทีเนียม และนิเกิล ที่เจือลง

ไปในทั้งสเดนออกไซด์มีปริมาณที่น้อยมาก เทคนิคการเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์จึงวิเคราะห์เห็นองค์ประกอบได้ไม่ชัดเจน

นอกจากนี้ พิกที่ได้จากการเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์ของสารตัวอย่างมีลักษณะเป็นพีกแหลมสูง จึงคาดว่าสารตัวอย่างทุกตัวที่สังเคราะห์ได้มีความเป็นผลึกค่อนข้างสูง สำหรับความเข้มของ 4 พีกแรก ที่ตำแหน่ง 2θ เดียวกันของสารตัวอย่างแต่ละตัวมีค่าใกล้เคียงกัน แสดงว่าอนุภาคที่สังเคราะห์ได้นั้นมีขนาดอนุภาคที่ใกล้เคียงกัน โดยมีการคำนวณขนาดของอนุภาคจากสมการของเชอร์เรอร์ (Sherrer's equation) ซึ่งอาศัยข้อมูลที่ได้จากการเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์ ทั้งมุมการเลี้ยวเบน (θ) และความกว้างของกราฟการเลี้ยวเบน สำหรับใช้ในการคำนวณซึ่งมีความสัมพันธ์ดังสมการที่ 11 ซึ่งผลที่ได้พบว่าอนุภาคนาโนทั้งสเดนออกไซด์บริสุทธิ์ และอนุภาคนาโนทั้งสเดนออกไซด์ที่เจือด้วยรูตินิยม และนิเกิล มีขนาดอนุภากดังแสดงในตารางที่ 1



ภาพที่ 20 รูปแบบการเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์ ของอนุภาคนาโนทั้งสเดนออกไซด์ และอนุภาคนาโนทั้งสเดนออกไซด์ที่เจือด้วยนิเกิล ที่ความเข้มข้น 0.25, 0.50 และ 1.00 wt% ซึ่งตรงกับ JCPDS หมายเลข 85-2549 (WO_3)



ภาพที่ 21 รูปแบบการเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์ ของอนุภาคนาโนทังสเตนออกไซด์ และอนุภาคนาโนทังสเตนออกไซด์ที่เจือด้วยรูทีเนียม ที่ความเข้มข้น 0.25, 0.50 และ 1.00 wt% ซึ่งตรงกับ JCPDS หมายเลข 85-2549 (WO_3)

$$D = \frac{k\lambda}{\beta \cos \theta} \quad \dots\dots\dots(11)$$

- เมื่อ D = ขนาดของอนุภาค (nm)
 K = ค่าคงที่ ขึ้นกับขนาดและอนุภาคของเม็ดผลึก ในทางทฤษฎีพิสูจน์ได้ว่า $0.89 \leq k \leq 1.39$
 λ = ความยาวคลื่นของรังสีเอ็กซ์ที่ใช้ (กรณีนี้คือ CuK มีค่าเท่ากับ 0.154065 nm)
 β = Full Width at Half Maximum (FWHM)
 θ = มุมการเลี้ยวเบน

จากตารางที่ 1 พบว่าอนุภาคนาโนทังสเตนออกไซด์บริสุทธิ์ และอนุภาคนาโนทังสเตนออกไซด์ที่เจือด้วยรูทีเนียม และนิกเกิล ที่คำนวณได้จากการวิเคราะห์การเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์ มี

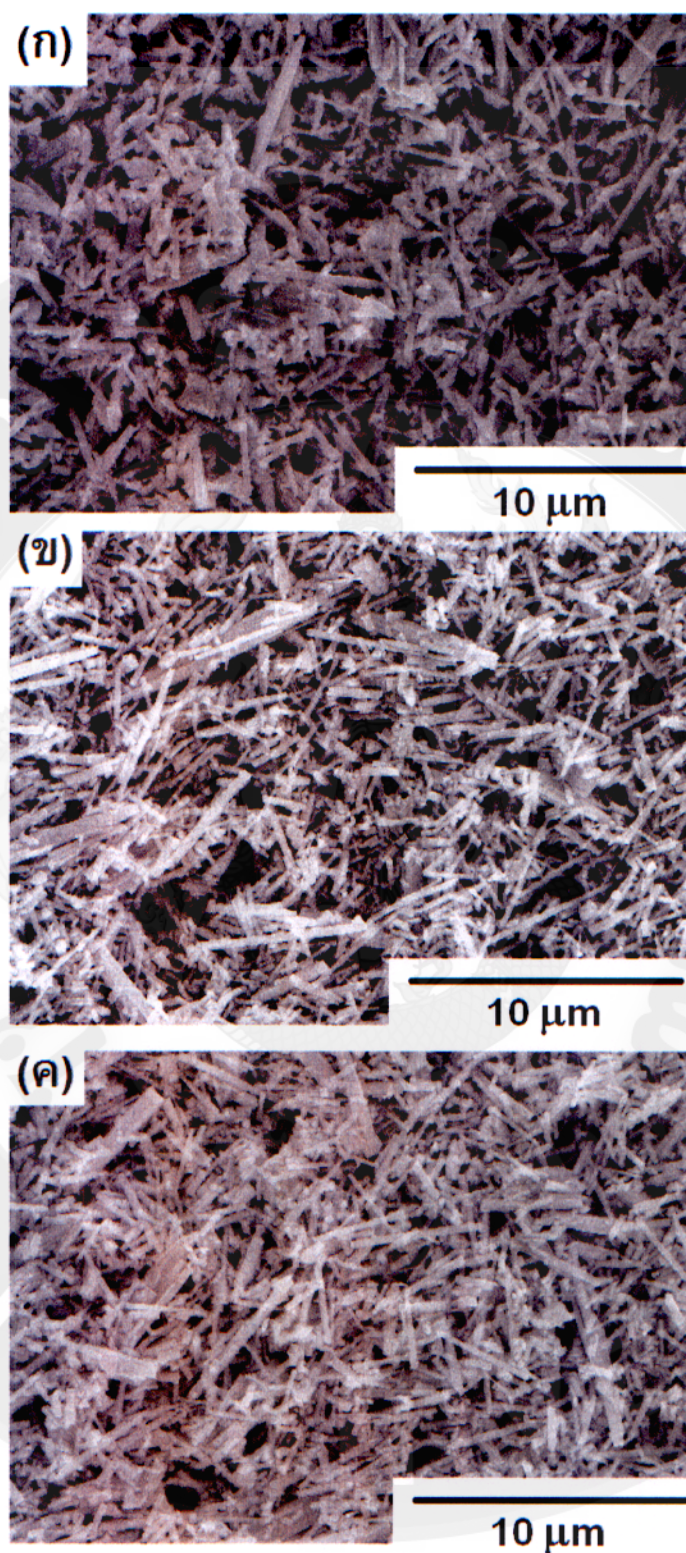
ขนาดใกล้เคียงกัน โดยมีขนาดอนุภาคประมาณ 20-27 nm ดังนั้นจึงอาจกล่าวได้ว่าการสังเคราะห์โดยวิธีไฮโดรเทอร์มอล/อิมเพคเนชัน สามารถสังเคราะห์อนุภาคที่มีขนาดเล็กในระดับนาโนได้

ตารางที่ 1 ขนาดของอนุภาคนาโนทั้งสเดนออกไซด์บริสุทธิ์ และอนุภาคนาโนทั้งสเดนออกไซด์ที่เจือด้วยรูทีเนียม และนิเกิล ที่คำนวณได้จากการวิเคราะห์การเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์

ตัวอย่าง	ขนาดของอนุภาค (nm)
WO ₃	22.47
0.25 wt% Ni-WO ₃	23.78
0.50 wt% Ni-WO ₃	24.45
1.00 wt% Ni-WO ₃	27.62
0.25 wt% Ru-WO ₃	20.58
0.50 wt% Ru-WO ₃	22.65
1.00 wt% Ru-WO ₃	25.22

1.2 ผลการวิเคราะห์ด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด (Scanning electron microscopy; SEM)

ลักษณะทางสัณฐานวิทยาของอนุภาคนาโนทั้งสเดนออกไซด์บริสุทธิ์ และอนุภาคนาโนทั้งสเดนออกไซด์ที่เจือด้วยรูทีเนียม และนิเกิลดังแสดงในรูปที่ 22 แสดงให้เห็นว่าอนุภาคมีลักษณะเป็นรูปแท่งระดับนาโน (Nanorods) โดยมีขนาดเส้นผ่านศูนย์กลางประมาณ 20-200 nm และมีความยาวอยู่ในระดับไมครอน มีขนาดค่อนข้างสม่ำเสมอ และมีความเป็นเนื้อเดียวกันสูง แต่อนุภาคค่อนข้างเกาะกันและกระจายตัวเป็นบางตำแหน่ง อนุภาคของรูทีเนียม และนิเกิล ไม่สามารถวิเคราะห์ได้จากภาพถ่ายของกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราดนี้ เนื่องจากกำลังขยายที่ใช้ไม่เพียงพอต่อการวิเคราะห์ขนาดและลักษณะทางสัณฐานวิทยาของรูทีเนียม และนิเกิล นอกจากนี้ยังพบว่าปริมาณการเจือรูทีเนียม และนิเกิล ที่ความเข้มข้นที่ต่างกันไม่ได้มีผลต่อขนาดของอนุภาคของทั้งสเดนออกไซด์มากนัก แต่อย่างไรก็ตามการวิเคราะห์ขนาดของอนุภาค และการเกาะกลุ่มกันของอนุภาคจากกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราดนี้สามารถวิเคราะห์ได้อย่างหยาบเท่านั้น โดยแท้จริงแล้วสามารถวิเคราะห์ให้ละเอียดมากขึ้น โดยใช้กล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องผ่านความละเอียดสูง (High resolution transmission electron microscope; HR-TEM)



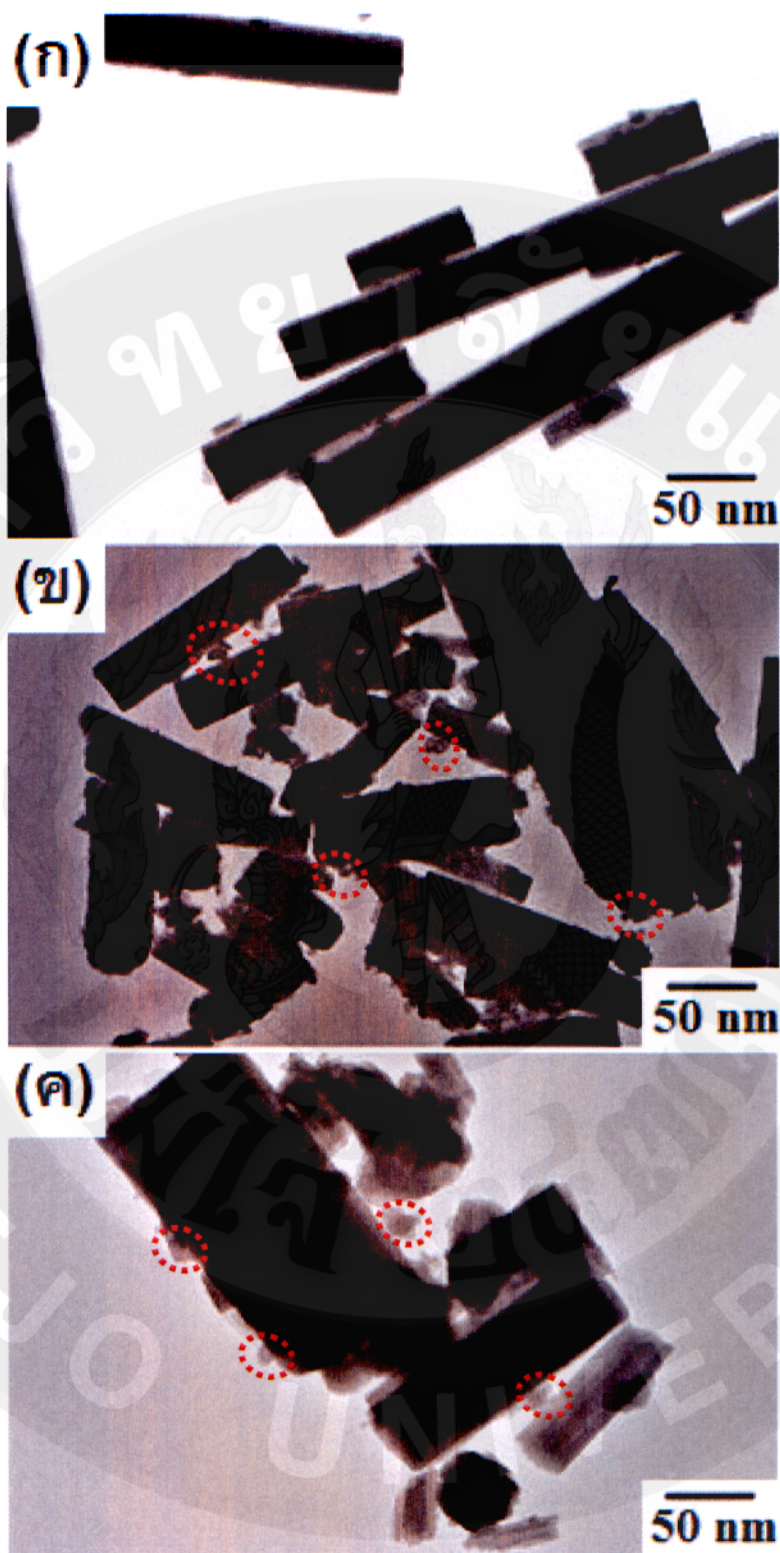
ภาพที่ 22 ภาพจากกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด (SEM) (ก) อนุภาคทั้งสเดนออกไซด์บริสุทธิ์ (ข) อนุภาคทั้งสเดนออกไซด์ที่เจือด้วยรูตินที่ความเข้มข้น 0.5 wt% (ค) อนุภาคทั้งสเดนออกไซด์- ไซด์ที่เจือด้วยนิเกิลที่ความเข้มข้น 0.5 wt%

1.3 ผลการวิเคราะห์ด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องผ่านความละเอียดสูง (High resolution transmission electron microscope; HR-TEM)

ในงานวิจัยนี้ ได้นำอนุภาคนาโนตัวอย่างที่สังเคราะห์ได้มาวิเคราะห์ลักษณะเฉพาะด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องผ่านกำลังขยายสูง เพื่อตรวจสอบขนาด และรูปร่างของอนุภาคนาโน ทั้งสเดนออกไซด์ และอนุภาคนาโนทั้งสเดนออกไซด์ที่เจือด้วยรูทีเนียม และนิกเกิล ที่สังเคราะห์โดยวิธีไฮโดรเทอร์มอล/อิมเพคเนชัน

จากภาพที่ 23 พบว่าอนุภาคที่สังเคราะห์ได้มีลักษณะค่อนข้างกระจายตัว และมีลักษณะทางสัณฐานวิทยาเป็นรูปแท่ง ซึ่งขนาดของอนุภาคที่สังเคราะห์ได้ที่เป็นแท่งมีขนาดเส้นผ่านศูนย์กลางประมาณ 50 nm ถึง 250 nm และมีความยาวในระดับไมโครเมตร นอกจากนี้ยังพบว่าทั้งสเดนออกไซด์ที่เจือด้วยรูทีเนียม และนิกเกิล มีอนุภาคที่มีลักษณะคล้ายทรงกลมเกาะอยู่บริเวณผิวของทั้งสเดนออกไซด์ ซึ่งคาดว่าเป็นรูทีเนียม และนิกเกิล ที่มีขนาดประมาณ 20–200 nm

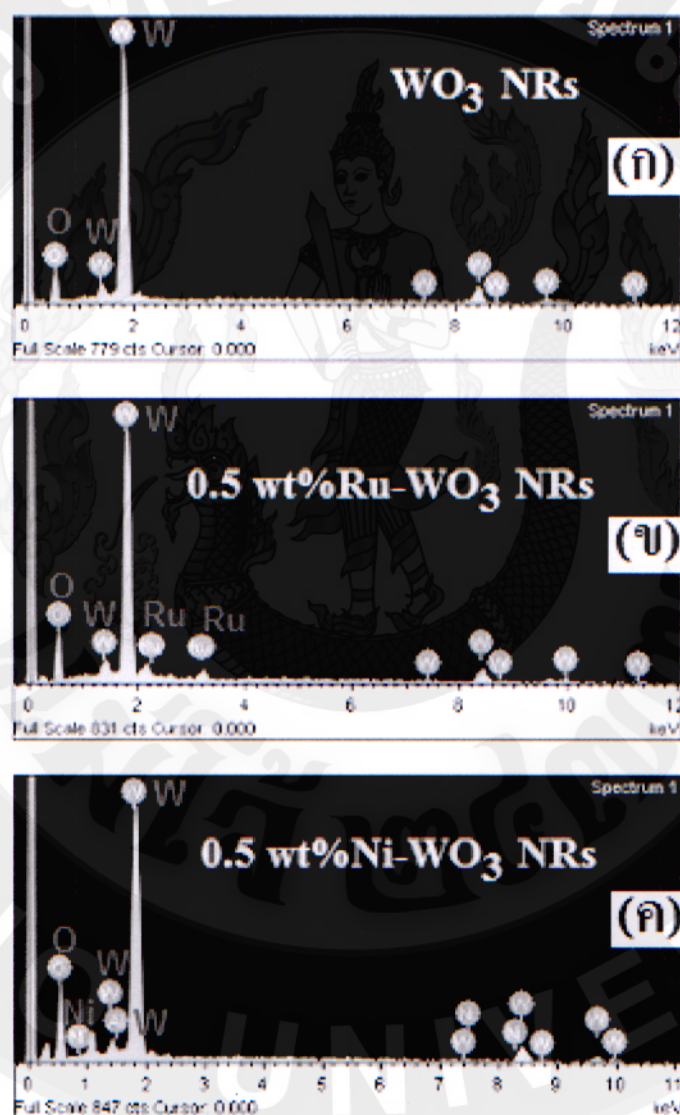
นอกจากนี้ พบว่าภาพถ่ายจากกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องผ่านของอนุภาคที่เป็นสีดำ และบางอนุภาคที่เป็นสีเทาและสีดำปนกัน แสดงให้ทราบว่าอนุภาคนาโนทั้งสเดนออกไซด์ที่เตรียมได้ เมื่อเปรียบเทียบกับ มีลักษณะได้หลายรูปแบบซึ่งอาจขึ้นอยู่กับทิศทางการจัดเรียงตัวของอนุภาคขณะที่ลำอิเล็กตรอนส่องผ่าน และยังขึ้นกับการทับซ้อนกันของอนุภาคด้วย ดังนั้นเพื่อความชัดเจนยิ่งขึ้นสามารถตรวจสอบได้จากการวิเคราะห์ด้วยเทคนิคการกระจายพลังงานของรังสีเอ็กซ์ (Energy dispersive x-ray spectroscopy; EDS) ซึ่งแสดงให้เห็นองค์ประกอบ และปริมาณของธาตุอย่างชัดเจน และแม่นยำมากยิ่งขึ้น ดังแสดงในภาพที่ 24



ภาพที่ 23 ภาพจากกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องผ่าน (TEM) (ก) อนุภาคทังสเตนออกไซด์ (ข) อนุภาคทังสเตนออกไซด์ที่เจือด้วยรูตินีเยมที่ความเข้มข้น 0.5 wt% (ค) อนุภาคทังสเตนออกไซด์ที่เจือด้วยนิเกิลที่ความเข้มข้น 0.5 wt%

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

จากภาพถ่ายจากกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด มีความแตกต่างของภาพเกิดขึ้นจากการมองเห็นอนุภาครูปแท่ง และบางอนุภาคที่เป็นทรงกลมปะปนกัน ซึ่งอาจขึ้นอยู่กับทิศทางการจัดเรียงตัวของอนุภาคขณะที่ลำอิเล็กตรอนส่องกราด และการซ้อนทับกันของอนุภาค



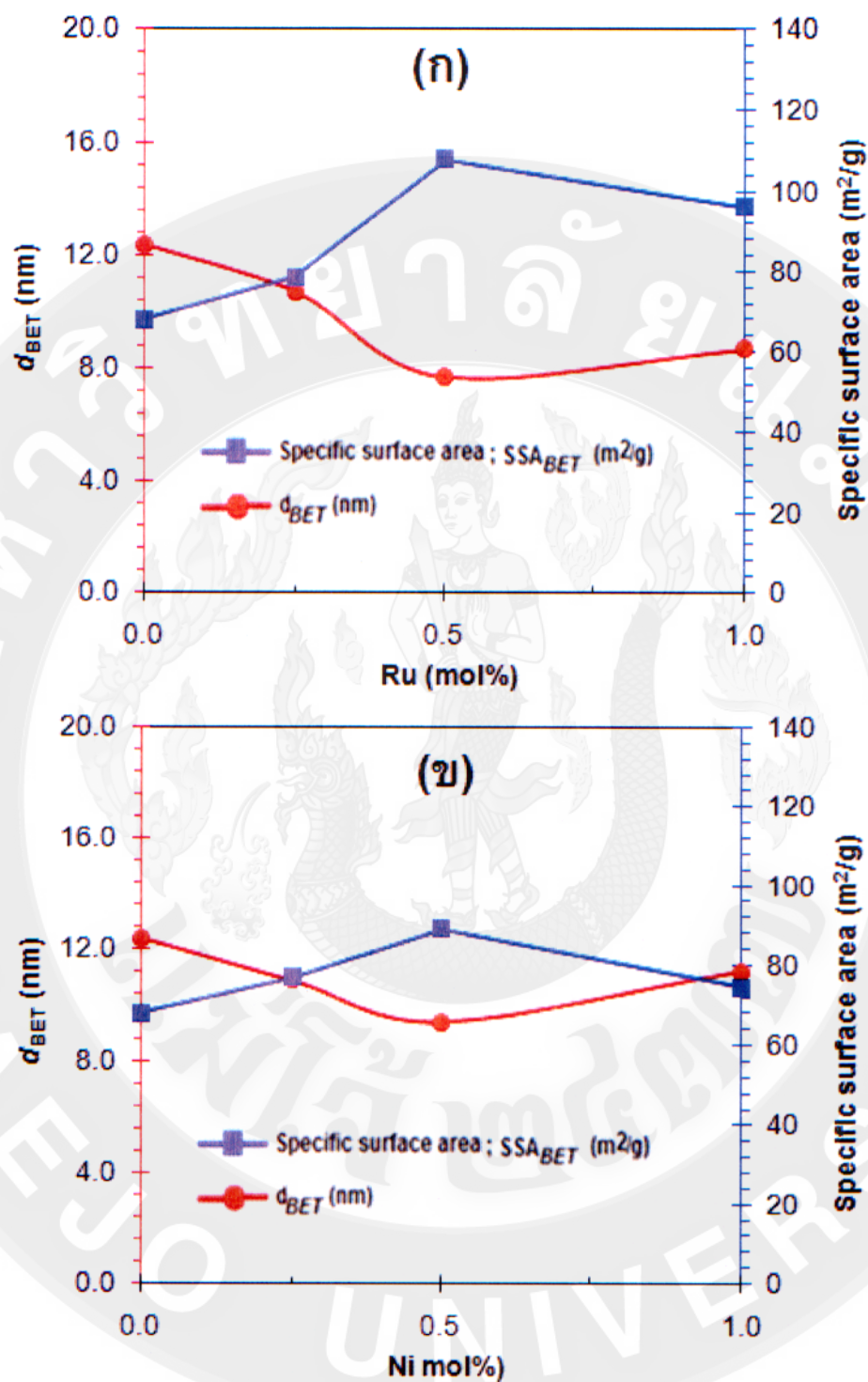
ภาพที่ 24 ภาพถ่ายจากกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด (SEM) และการวิเคราะห์การกระจายพลังงานของรังสีเอ็กซ์ (EDS) ของ (ก) อนุภาคนาโนทังสเตนออกไซด์ (ข) อนุภาคนาโนทังสเตนออกไซด์ที่เจือด้วยรูทีเนียม ที่ความเข้มข้น 0.50 wt% (ค) อนุภาคนาโนทังสเตนออกไซด์ที่เจือด้วยนิกเกิล ที่ความเข้มข้น 0.50 wt%

ภาพที่ 24 (ก) และ (ข) แสดงกราฟที่ได้จากการวิเคราะห์ธาตุที่เป็นองค์ประกอบ จากเทคนิคการกระจายพลังงานของรังสีเอ็กซ์ เพื่อยืนยันการมีอยู่จริงของรูทีเนียม เมื่อตรวจสอบด้วยเทคนิคการกระจายตัวพลังงานของรังสีเอ็กซ์ สามารถยืนยัน องค์ประกอบทั้งหมดของอนุภาคได้จากสเปกตรัมแสดงลักษณะเฉพาะของธาตุ คือ ทังสเทน (W), ออกซิเจน (O), รูทีเนียม (Ru) และนิเกิล (Ni) ซึ่งสเปกตรัมของธาตุที่เห็นชัด และสูงเป็นพีกของทังสเทน (W) และออกซิเจน (O) ซึ่งเป็นธาตุองค์ประกอบหลัก ส่วนสเปกตรัมของรูทีเนียม และนิเกิล ปรากฏเป็นแค่พีกเล็กๆ ทั้งนี้เนื่องจากการปริมาณการเจือรูทีเนียม และนิเกิลลงไปในทังสเทนออกไซด์ (WO_3) ค่อนข้างน้อย แต่ก็ยังสามารถระบุได้ว่ามีรูทีเนียม และนิเกิล เจืออยู่จริง

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

ภาพที่ 25 แสดงค่าพื้นที่ผิวจำเพาะ (SSA_{BET} ; m^2/g) ของอนุภาคนาโนทังสเทนออกไซด์บริสุทธิ์ และอนุภาคนาโนทังสเทนออกไซด์ที่เจือด้วยรูทีเนียม และนิเกิล ที่ความเข้มข้น 0.25, 0.50 และ 1.00 wt% จากการวิเคราะห์พื้นที่ผิว และการคำนวณขนาดอนุภาคที่เตรียมได้ ดังแสดงในตารางที่ 2 พบว่าทังสเทนออกไซด์บริสุทธิ์มีค่าพื้นที่ผิวประมาณ $67.7 \text{ m}^2/\text{g}$ และทังสเทนออกไซด์ที่เจือด้วยรูทีเนียม 0.25, 0.50 และ 1.00 wt% มีค่าพื้นที่ผิวเพิ่มขึ้นตามปริมาณการเจือรูทีเนียมที่เพิ่มขึ้น คือ มีค่าประมาณ 78.4 และ $107.8 \text{ m}^2/\text{g}$ แต่มีค่าพื้นที่ผิวลดลงเมื่อปริมาณการเจือเพิ่มขึ้นเป็น 1.00 wt% คือ มีค่า $96.1 \text{ m}^2/\text{g}$ ซึ่งสอดคล้องกับค่าขนาดอนุภาค ดังนี้คือ 12.4 10.7 7.7 และ 8.7 ตามลำดับ

สำหรับทังสเทนออกไซด์ที่เจือด้วยนิเกิล 0.25, 0.50 และ 1.00 wt% มีค่าพื้นที่ผิวเพิ่มขึ้นตามปริมาณการเจือนิเกิลที่เพิ่มขึ้นเช่นกัน คือมีค่าประมาณ 76.7 และ $88.9 \text{ m}^2/\text{g}$ ตามลำดับ แต่มีค่าพื้นที่ผิวลดลงเมื่อปริมาณการเจือเพิ่มขึ้นเป็น 1.00 wt% คือ มีค่า $74.4 \text{ m}^2/\text{g}$ ซึ่งสอดคล้องกับค่าขนาดอนุภาค ดังนี้คือ 10.9 9.4 และ 11.2 ตามลำดับ ทั้งนี้เนื่องมาจากเมื่อปริมาณการเจือรูทีเนียม และ นิเกิล เพิ่มขึ้นจะเกิดการเกาะกันเป็นกลุ่มที่ผิวของทังสเทนออกไซด์มากขึ้น ส่งผลให้พื้นที่ผิวลดลง



ภาพที่ 25 ค่าพื้นที่ผิวจำเพาะ (SSA_{BET} ; m^2/g) (ก) อนุภาคนาโนทังสเตนออกไซด์ และอนุภาคนาโนทังสเตนออกไซด์ที่เจือด้วยรูทีเนียม (ข) อนุภาคนาโนทังสเตนออกไซด์ และอนุภาคนาโนทังสเตนออกไซด์ที่เจือด้วยนิกเกิล ที่ความเข้มข้น 0.25, 0.50 และ 1.00 wt%

ตารางที่ 2 แสดงผลการคำนวณขนาดของอนุภาคนาโนทังสเตนออกไซด์ และทังสเตนออกไซด์ที่เจือด้วยรูทีเนียม จากการคำนวณหาขนาดอนุภาคโดยเทคนิค BET

ตัวอย่าง	พื้นที่ผิวจำเพาะ (SSA_{BET}) (m^2/g)	ขนาดอนุภาค (d_{BET}) (nm)
WO ₃	67.7	12.4
0.25 wt.% Ru/WO ₃	78.4	10.7
0.50 wt.% Ru/WO ₃	107.8	7.7
1.00 wt.% Ru/WO ₃	96.1	8.7
0.25 wt.% Ni/WO ₃	76.7	10.9
0.50 wt.% Ni/WO ₃	88.9	9.4
1.00 wt.% Ni/WO ₃	74.4	11.2

2. ผลการศึกษาความสามารถในการตรวจจับแก๊ส และความเฉพาะเจาะจงต่อแก๊ส ของฟิล์มเซ็นเซอร์ของอนุภาคนาโนทังสเตนออกไซด์ที่เตรียมได้

ภายหลังจากการเตรียมฟิล์มทังสเตนออกไซด์บริสุทธิ์ และฟิล์มทังสเตนออกไซด์ที่เจือด้วยรูทีเนียม และนิกเกิล ได้ทดสอบความสามารถในการตรวจจับแก๊สโดยเน้นไปที่แก๊สไฮโดรเจนซัลไฟด์ (H₂S) เนื่องจากผลการตอบสนองต่อแก๊สนี้ค่อนข้างดีมาก โดยศึกษา

- 2.1 อุณหภูมิที่เหมาะสมในการทำงานของฟิล์มเซ็นเซอร์ทังสเตนออกไซด์บริสุทธิ์ และฟิล์มเซ็นเซอร์ทังสเตนออกไซด์ที่เจือด้วยรูทีเนียม และนิกเกิล
- 2.2 ค่าการตอบสนอง (Response) เทียบกับความเข้มข้นของแก๊สไฮโดรเจนซัลไฟด์ (0.2-10 ppm) ณ อุณหภูมิในการทำงานของตัวตรวจจับแก๊สที่เหมาะสมที่สุด (350°C)
- 2.3 ค่าการตอบสนอง (Response) เทียบกับปริมาณการเจือรูทีเนียม และนิกเกิลลงในฟิล์มทังสเตนออกไซด์ (0-1 wt%) ที่ปริมาณความเข้มข้นของแก๊สไฮโดรเจนซัลไฟด์ 0.2-10 ppm ณ อุณหภูมิในการทำงานของตัวตรวจจับแก๊สที่เหมาะสมที่สุด (350°C)
- 2.4 เวลาในการตอบสนอง (Response time) และเวลาในการกลับคืนสู่สภาพเดิม (Recovery time) ของฟิล์มเซ็นเซอร์ทังสเตนออกไซด์บริสุทธิ์ เทียบกับฟิล์มเซ็นเซอร์ทังสเตนออกไซด์ที่เจือด้วยรูทีเนียม และนิกเกิล
- 2.5 เปรียบเทียบผลของการเจือโลหะ (Ru, Ni, Au และ Nb) ลงในทังสเตนออกไซด์ ต่อความสามารถในการตรวจจับแก๊สไฮโดรเจนซัลไฟด์ ที่ปริมาณความเข้มข้นของแก๊ส

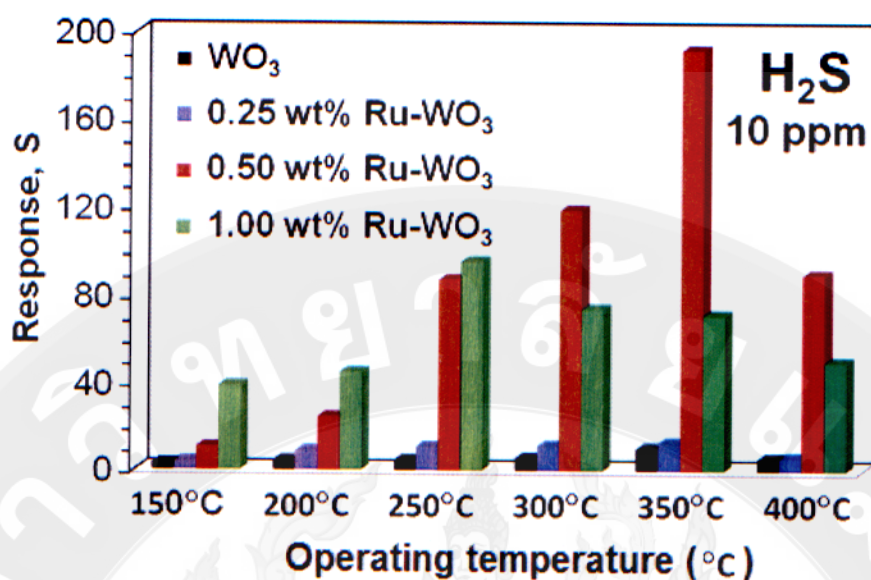
ไฮโดรเจนซัลไฟด์เท่ากัน (10 ppm) ณ อุณหภูมิในการทำงานของตัวตรวจจับแก๊สที่เหมาะสมที่สุด (350°C)

2.6 เปรียบเทียบผลของการเจือโลหะ (Ru, Ni, Au และ Nb) ลงในทั้งสเดนออกไซด์ต่อความสามารถในการตรวจจับแก๊สไฮโดรเจนซัลไฟด์ ที่ปริมาณความเข้มข้นของแก๊สไฮโดรเจนซัลไฟด์เท่ากัน (10 ppm) ณ อุณหภูมิในการทำงานของตัวตรวจจับแก๊สที่เหมาะสมที่สุด (350°C)

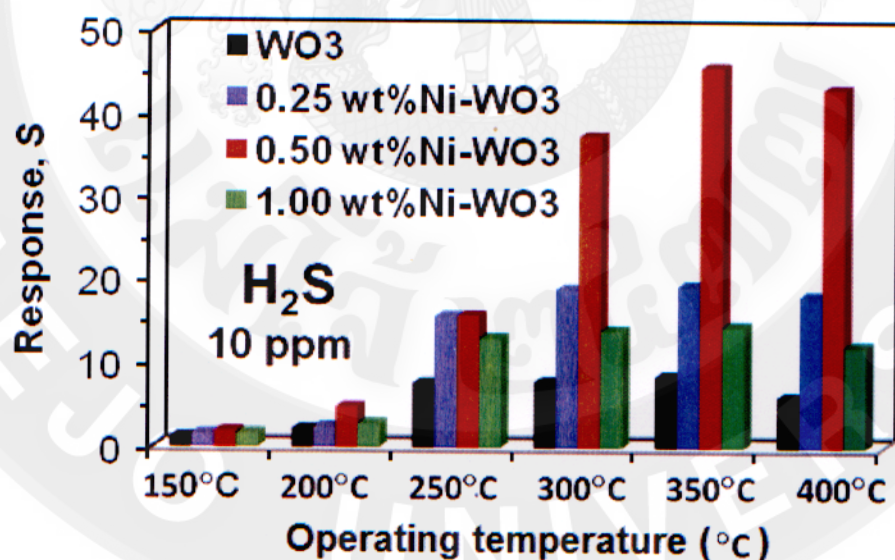
2.7 ศึกษาความเฉพาะเจาะจงต่อแก๊สไฮโดรเจนซัลไฟด์ เทียบกับแก๊สต่างๆ ดังนี้ แก๊สซัลเฟอร์ไดออกไซด์ (SO₂), แก๊สไฮโดรเจนซัลไฟด์ (H₂S), แก๊สไนโตรเจนไดออกไซด์ (NO₂), แก๊สแอมโมเนีย (NH₃) และไอของเอทานอล (C₂H₅OH) ของฟิล์มเซ็นเซอร์ทั้งสเดนออกไซด์บริสุทธิ์ เทียบกับฟิล์มเซ็นเซอร์ทั้งสเดนออกไซด์ที่เจือด้วยรูทีเนียม ที่ปริมาณความเข้มข้นของแก๊สไฮโดรเจนซัลไฟด์เท่ากัน (10 ppm) ณ อุณหภูมิในการทำงานของตัวตรวจจับแก๊สที่เหมาะสมที่สุด (350°C)

2.1 ศึกษาอุณหภูมิที่เหมาะสมในการทำงานของฟิล์มเซ็นเซอร์ทั้งสเดนออกไซด์บริสุทธิ์ และฟิล์มเซ็นเซอร์ทั้งสเดนออกไซด์ที่เจือด้วยรูทีเนียม และนิเกิลต่อแก๊สไฮโดรเจนซัลไฟด์

ศึกษาอุณหภูมิที่เหมาะสม (150-400°C) ในการทำงานของฟิล์มเซ็นเซอร์ทั้งสเดนออกไซด์บริสุทธิ์ และฟิล์มเซ็นเซอร์ทั้งสเดนออกไซด์ที่เจือด้วยรูทีเนียม และนิเกิล ที่ความเข้มข้น 0.25, 0.50 และ 1.00 wt% ที่อยู่ในช่วงความเข้มข้นของแก๊สไฮโดรเจนซัลไฟด์ ตั้งแต่ 0.2-10 ppm จากผลการทดลองดังแสดงในภาพที่ 26 และ 27 ซึ่งเป็นกราฟความสัมพันธ์ระหว่างค่าการตอบสนอง (Response) เทียบกับอุณหภูมิ พบว่าอุณหภูมิที่เหมาะสมในการทำงานของฟิล์มเซ็นเซอร์ทั้งสเดนออกไซด์บริสุทธิ์ และฟิล์มเซ็นเซอร์ทั้งสเดนออกไซด์ที่เจือด้วยรูทีเนียม และนิเกิล ที่ให้ค่าการตอบสนองต่อแก๊สไฮโดรเจนซัลไฟด์สูงที่สุด คือ ณ อุณหภูมิ 350°C ดังนั้นในการศึกษาในขั้นตอนต่อไป จึงเลือกใช้อุณหภูมิ 350°C ในการศึกษา



ภาพที่ 26 กราฟความสัมพันธ์ระหว่างค่าการตอบสนอง (Response) ต่อแก๊สไฮโดรเจนซัลไฟด์ เทียบกับอุณหภูมิ (150-400°C) ของฟิล์มทังสเตนออกไซด์บริสุทธิ์ และฟิล์มทังสเตนออกไซด์ที่เจือด้วยรูทีเนียม ที่ความเข้มข้นของแก๊สไฮโดรเจนซัลไฟด์ 10 ppm



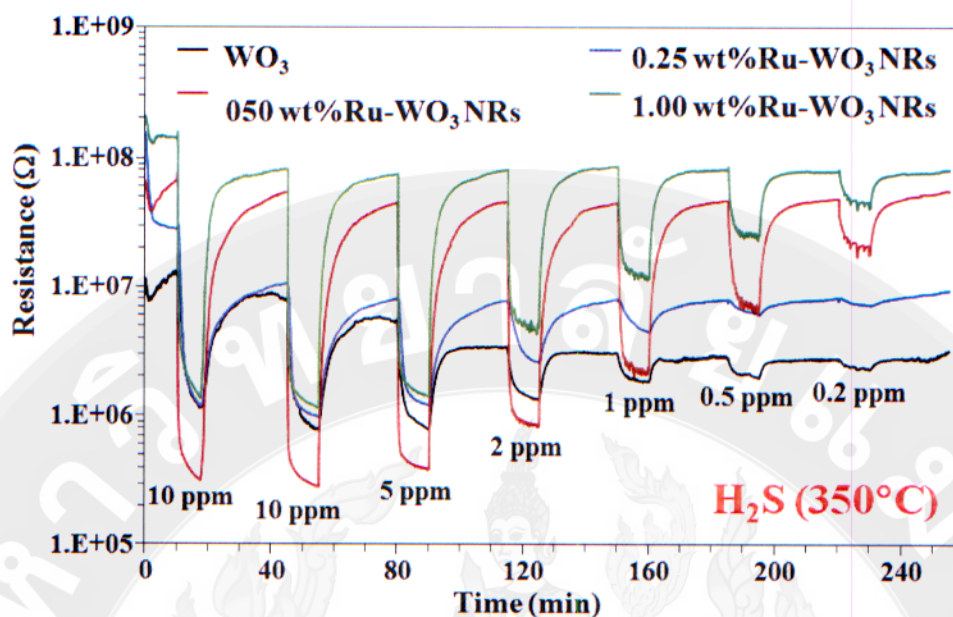
ภาพที่ 27 กราฟความสัมพันธ์ระหว่างค่าการตอบสนอง (Response) ต่อแก๊สไฮโดรเจนซัลไฟด์ เทียบกับอุณหภูมิ (150-400°C) ของฟิล์มทังสเตนออกไซด์บริสุทธิ์ และฟิล์มทังสเตนออกไซด์ที่เจือด้วยนิกเกิล ที่ความเข้มข้นของแก๊สไฮโดรเจนซัลไฟด์ 10 ppm

2.2 ค่าการตอบสนอง (Response) เทียบกับความเข้มข้นของแก๊สไฮโดรเจนซัลไฟด์ (0.2-10 ppm) ณ อุณหภูมิในการทำงานของตัวตรวจจับแก๊สที่เหมาะสมที่สุด (350°C)

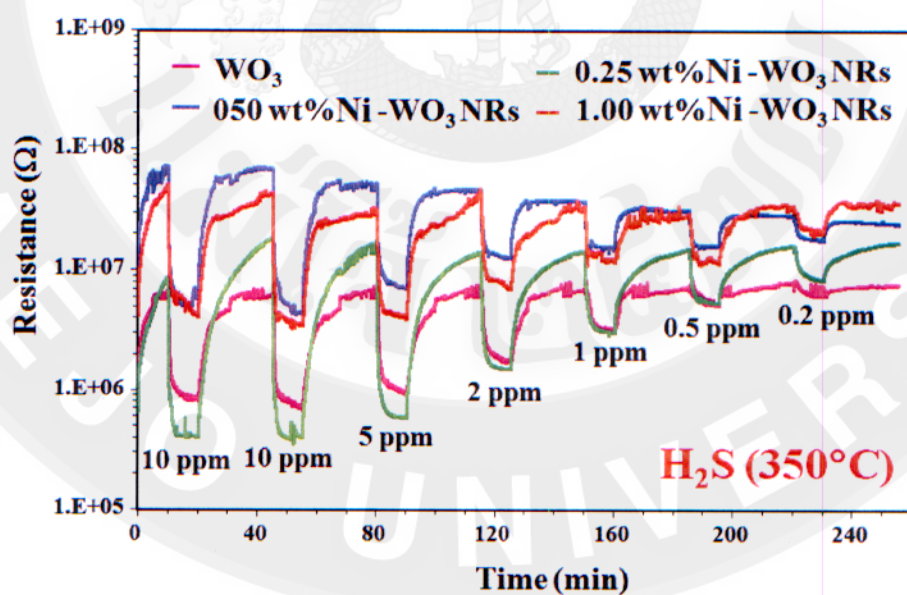
การตอบสนองต่อแก๊สไฮโดรเจนซัลไฟด์ ของฟิล์มเซ็นเซอร์ทั้งสเดนออกไซด์บริสุทธิ์ และฟิล์มเซ็นเซอร์ทั้งสเดนออกไซด์ที่เจือด้วยรูตินิยม และนิกล ที่ความเข้มข้น 0.25, 0.50 และ 1.00 wt% ที่อยู่ในช่วงความเข้มข้นของแก๊สไฮโดรเจนซัลไฟด์ ตั้งแต่ 0.2-10 ppm ภายใต้อุณหภูมิในการทำงานของฟิล์มเซ็นเซอร์ 350°C ซึ่งเมื่อแก๊สไฮโดรเจนซัลไฟด์เข้าทำปฏิกิริยากับฟิล์มเซ็นเซอร์จะส่งผลให้ค่าความต้านทานของฟิล์มเซ็นเซอร์ทั้งสเดนออกไซด์บริสุทธิ์ และฟิล์มเซ็นเซอร์ทั้งสเดนออกไซด์ที่เจือด้วยรูตินิยม และนิกล มีค่าความต้านทานลดลง ดังแสดงในภาพที่ 28 และ 29 ทั้งนี้เนื่องจาก ฟิล์มเซ็นเซอร์ทั้งสเดนออกไซด์บริสุทธิ์ และฟิล์มเซ็นเซอร์ทั้งสเดนออกไซด์ที่เจือด้วยรูตินิยม และนิกล มีสมบัติเป็นสารกึ่งตัวนำชนิดเอ็น (N-type) และแก๊สไฮโดรเจนซัลไฟด์ที่เข้ามาทำปฏิกิริยาเป็นแก๊สรีดิวซ์ (Reducing gases)

เมื่อพิจารณาความต้านทานที่เปลี่ยนแปลงไป เมื่อมีแก๊สไฮโดรเจนซัลไฟด์เข้ามาทำปฏิกิริยา แล้วทำให้เกิดการเปลี่ยนแปลงสมบัติทางไฟฟ้า และพบว่าฟิล์มเซ็นเซอร์มีการตอบสนองต่อแก๊สไฮโดรเจนซัลไฟด์ได้ดี พิจารณาจากการเปลี่ยนแปลงค่าความต้านทานของฟิล์มเซ็นเซอร์ค่อนข้างเสถียร สามารถกลับคืนสู่สภาพเดิมได้ค่อนข้างคงตัวที่ตำแหน่งความต้านทานมาตรฐานเริ่มต้น นอกจากนี้ยังพบว่าแนวโน้มของการเปลี่ยนแปลงค่าความต้านทานเป็นไปตามความเข้มข้นของแก๊สไฮโดรเจนซัลไฟด์ที่เข้ามาทำปฏิกิริยา กล่าวคือการเปลี่ยนแปลงค่าความต้านทานของฟิล์มเซ็นเซอร์มีค่าเพิ่มขึ้นเมื่อความเข้มข้นของแก๊สไฮโดรเจนซัลไฟด์ที่เข้ามาทำปฏิกิริยาสูงขึ้น

จากภาพที่ 28 แสดงผลของการทำงานของตัวตรวจจับแก๊สไฮโดรเจนซัลไฟด์ ที่ความเข้มข้น 0.2-10 ppm ณ อุณหภูมิ 350°C ของฟิล์มเซ็นเซอร์ทั้งสเดนออกไซด์บริสุทธิ์ และฟิล์มเซ็นเซอร์ทั้งสเดนออกไซด์ที่เจือด้วยรูตินิยม ซึ่งจะเห็นได้ว่าการเปลี่ยนแปลงของค่าความต้านทานในการตอบสนองต่อแก๊สไฮโดรเจนซัลไฟด์ มีค่าลดลงตามลำดับความเข้มข้นของแก๊สที่เข้ามาทำปฏิกิริยา เช่นเดียวกันกับ ภาพที่ 29 ซึ่งแสดงผลของการทำงานของตัวตรวจจับแก๊สไฮโดรเจนซัลไฟด์ ที่ความเข้มข้น 0.2-10 ppm ณ อุณหภูมิ 350°C ของฟิล์มเซ็นเซอร์ทั้งสเดนออกไซด์บริสุทธิ์ และฟิล์มเซ็นเซอร์ทั้งสเดนออกไซด์ที่เจือด้วยนิกล ค่าความต้านทานในการตอบสนองต่อแก๊สไฮโดรเจนซัลไฟด์ มีค่าลดลงตามลำดับความเข้มข้นของแก๊สที่เข้ามาทำปฏิกิริยา เช่นเดียวกัน ทั้งนี้เนื่องมาจากเมื่อปริมาณของแก๊สที่เข้ามาทำปฏิกิริยาเพิ่มมากขึ้น ย่อมส่งผลต่อค่าการเปลี่ยนแปลงค่าความต้านทานภายในฟิล์มเซ็นเซอร์สูงขึ้น ซึ่งค่าความต้านทานมีค่าลดลง แสดงว่าฟิล์มเซ็นเซอร์มีความเป็นตัวนำเพิ่มมากขึ้น เนื่องจากขณะเกิดปฏิกิริยามีอิเล็กตรอนอิสระเพิ่มมากขึ้นนั่นเอง

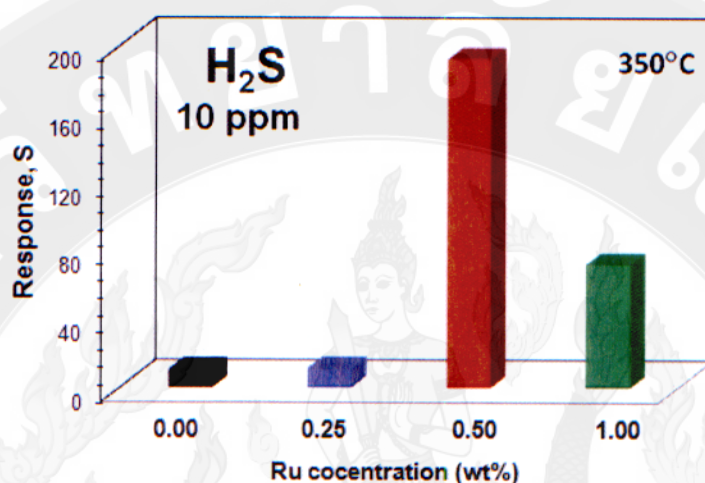


ภาพที่ 28 การเปลี่ยนแปลงของค่าความต้านทานในการตอบสนองต่อแก๊สไฮโดรเจนซัลไฟด์ ของฟิล์มทังสเตนออกไซด์ และฟิล์มทังสเตนออกไซด์ที่เจือด้วยรูทีเนียม ที่ความเข้มข้นของแก๊สไฮโดรเจนซัลไฟด์ 0.2-10 ppm ขณะอุณหภูมิในการทำงานของฟิล์มเซ็นเซอร์ 350°C

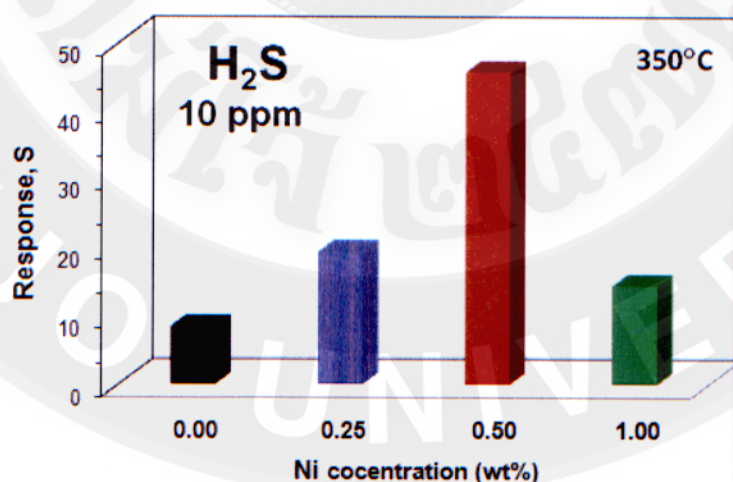


ภาพที่ 29 การเปลี่ยนแปลงของค่าความต้านทานในการตอบสนองต่อแก๊สไฮโดรเจนซัลไฟด์ ของฟิล์มทังสเตนออกไซด์ และฟิล์มทังสเตนออกไซด์ที่เจือด้วยนิกเกิล ที่ความเข้มข้นของแก๊สไฮโดรเจนซัลไฟด์ 0.2-10 ppm ขณะอุณหภูมิในการทำงานของฟิล์มเซ็นเซอร์ 350°C

2.3 ค่าการตอบสนอง (Response) เทียบกับปริมาณการเจือรูดิเนียม และนิกเกิลลงในฟิล์มทั้งสแตนออกไซด์ (0-1 wt%) ที่ปริมาณความเข้มข้นของแก๊สไฮโดรเจนซัลไฟด์ 10 ppm ณ อุณหภูมิในการทำงานของตัวตรวจจับแก๊สที่เหมาะสมที่สุด (350°C)



ภาพที่ 30 กราฟความสัมพันธ์ระหว่างค่าการตอบสนอง (Response) ต่อแก๊สไฮโดรเจนซัลไฟด์เทียบกับฟิล์มทั้งสแตนออกไซด์ที่เจือด้วยรูติเนียมในปริมาณการเจือ 0.00-1.00 wt% ที่ความเข้มข้นของแก๊สไฮโดรเจนซัลไฟด์ 10 ppm ณ อุณหภูมิ 350°C



ภาพที่ 31 กราฟความสัมพันธ์ระหว่างค่าการตอบสนอง (Response) ต่อแก๊สไฮโดรเจนซัลไฟด์เทียบกับฟิล์มทั้งสแตนออกไซด์ที่เจือด้วยนิกเกิลในปริมาณการเจือ 0.00-1.00 wt% ที่ความเข้มข้นของแก๊สไฮโดรเจนซัลไฟด์ 10 ppm ณ อุณหภูมิ 350°C

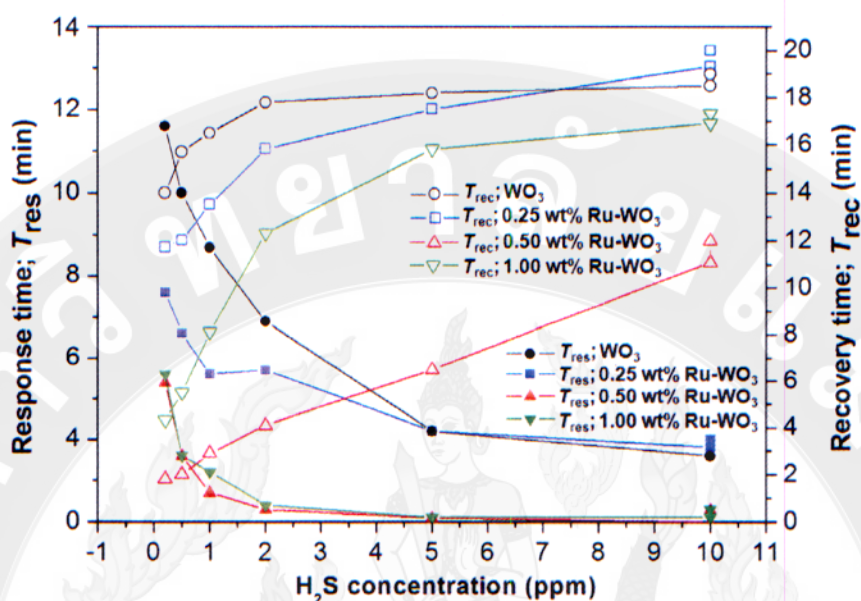
เปรียบเทียบความสามารถในการตอบสนองต่อแก๊สไฮโดรเจนซัลไฟด์ ระหว่างฟิล์ม เซ็นเซอร์ทั้งสเดนออกไซด์บริสุทธิ์ และฟิล์มเซ็นเซอร์ทั้งสเดนออกไซด์ที่เจือด้วยรูตินเนียม และ นิเกิล พบว่าฟิล์มเซ็นเซอร์ทั้งสเดนออกไซด์ที่เจือด้วยรูตินเนียม และนิเกิล มีการตอบสนองต่อแก๊ส ไฮโดรเจนซัลไฟด์ ได้ดีกว่าฟิล์มเซ็นเซอร์ทั้งสเดนออกไซด์บริสุทธิ์ และพบว่าฟิล์มเซ็นเซอร์ ทั้งสเดนออกไซด์ที่เจือด้วยรูตินเนียม และนิเกิล ในปริมาณการเจือ 0.50 wt% ให้ค่าการตอบสนองต่อ แก๊สไฮโดรเจนซัลไฟด์ได้ดีที่สุด ซึ่งสรุปได้ว่าสามารถพัฒนาฟิล์มฟิล์มเซ็นเซอร์ทั้งสเดนออกไซด์ ให้มีประสิทธิภาพในการตรวจจับแก๊สได้ดีขึ้นโดยการเจือด้วยรูตินเนียม และนิเกิลในปริมาณที่ เหมาะสม

ซึ่งจากภาพที่ 30 และ 31 แสดงผลการทำงานของฟิล์มเซ็นเซอร์ทั้งสเดนออกไซด์ บริสุทธิ์ และฟิล์มเซ็นเซอร์ทั้งสเดนออกไซด์ที่เจือด้วยรูตินเนียม และนิเกิล ที่อุณหภูมิ 350°C ขณะ การตรวจจับแก๊สไฮโดรเจนซัลไฟด์ที่ความเข้มข้น 10 ppm พบว่าฟิล์มทั้งสเดนออกไซด์ที่เจือด้วย รูตินเนียม และนิเกิล 0.50 wt% มีการตอบสนองต่อแก๊สไฮโดรเจนซัลไฟด์ได้ดีที่สุด โดยมีค่าการ ตอบสนองต่อแก๊สไฮโดรเจนซัลไฟด์ ประมาณ 192 และ 46 ตามลำดับ ซึ่งแสดงให้เห็นว่าฟิล์ม ทั้งสเดนออกไซด์ที่เจือด้วย รูตินเนียม และนิเกิล 0.50 wt% มีความสามารถในการตรวจจับแก๊ส ไฮโดรเจนซัลไฟด์ดีที่สุด เมื่อเปรียบเทียบกับฟิล์มทั้งสเดนออกไซด์บริสุทธิ์ และฟิล์มทั้งสเดน ออกไซด์ที่เจือด้วยรูตินเนียม และนิเกิล ในปริมาณ 0.25 และ 1.00 wt% ณ อุณหภูมิในการทำงานของ ตัวตรวจจับแก๊ส 350°C ดังนั้นจึงอาจกล่าวได้ว่าในการเจือรูตินเนียม และนิเกิล ในปริมาณที่ มากเกินไป ก็ไม่ช่วยเพิ่มประสิทธิภาพในการตรวจจับแก๊สให้ดีขึ้นได้ จึงควรเจือในปริมาณที่พอดี

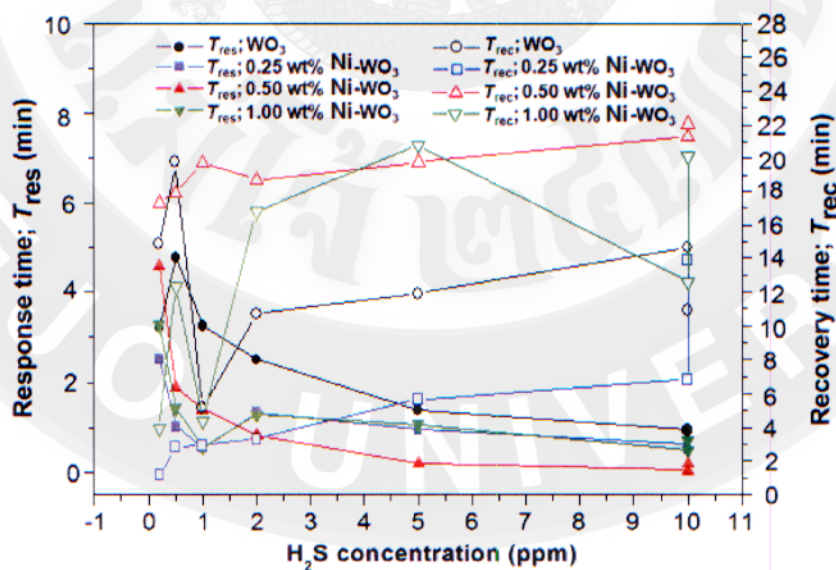
2.4 เวลาในการตอบสนอง (Response time) และเวลาในการกลับคืนสู่สภาพเดิม (Recovery time) ของฟิล์มเซ็นเซอร์ทั้งสเดนออกไซด์บริสุทธิ์ เทียบกับฟิล์มเซ็นเซอร์ทั้งสเดน ออกไซด์ที่เจือด้วยรูตินเนียม และนิเกิล ต่อแก๊สไฮโดรเจนซัลไฟด์

ในส่วนของการพิจารณาเวลาในการตอบสนอง (T_{res}) และเวลาในการกลับคืนสู่สภาพเดิม (T_{rec}) ของฟิล์มเซ็นเซอร์ทั้งสเดนออกไซด์บริสุทธิ์ และฟิล์มเซ็นเซอร์ทั้งสเดนออกไซด์ที่เจือด้วย รูตินเนียม และนิเกิล ที่ความเข้มข้น 0.25, 0.50 และ 1.00 wt% ต่อแก๊สไฮโดรเจนซัลไฟด์ที่ความ เข้มข้น 0.2-10 ppm ขณะอุณหภูมิในการทำงานของตัวตรวจจับแก๊ส 350°C ดังแสดงในภาพที่ 32 และ 33 พบว่าฟิล์มทั้งสเดนออกไซด์ที่เจือด้วยรูตินเนียม และนิเกิล ในปริมาณต่างๆ ใช้เวลาในการ ตอบสนองต่อแก๊สไฮโดรเจนซัลไฟด์ที่ความเข้มข้น 10 ppm ได้ดีกว่าทั้งสเดนออกไซด์ออกไซด์ บริสุทธิ์ และพบว่าโดยทั้งสเดนออกไซด์ที่เจือด้วยรูตินเนียม 0.50 wt% ใช้เวลาในการตอบสนองต่อ

แก๊สไฮโดรเจนซัลไฟด์เร็วที่สุด คือ 0.8 วินาที และใช้เวลาในการกลับคืนสู่สภาพเดิม ประมาณ 11 นาที



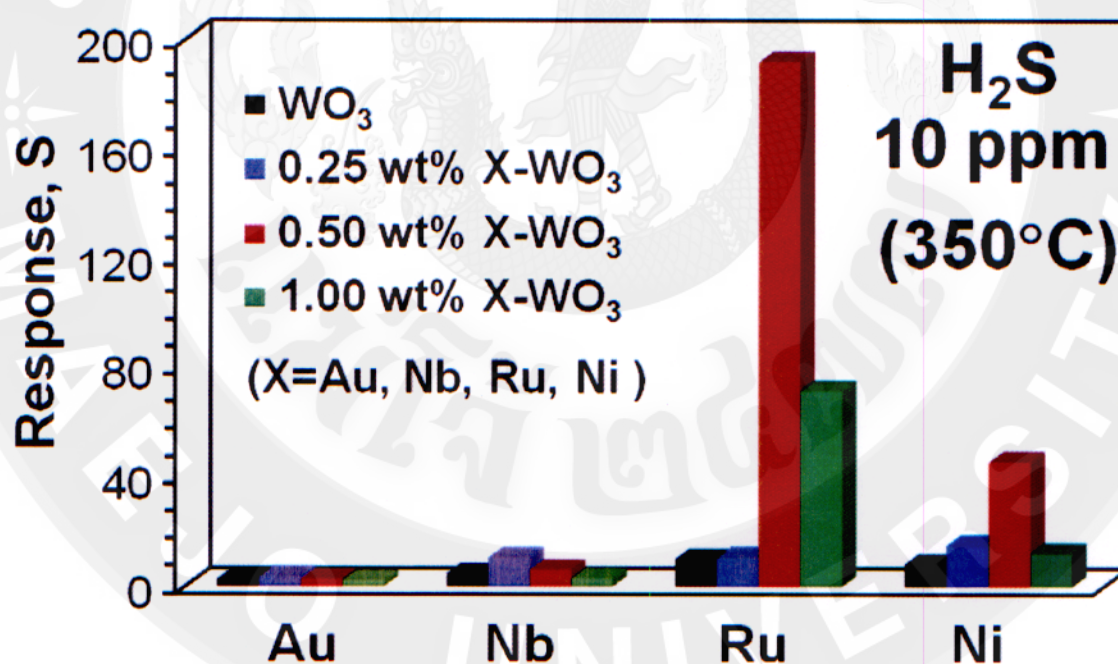
ภาพที่ 32 เวลาในการตอบสนอง และเวลาในการกลับคืนสู่สภาพเดิม ของฟิล์มทังสเตนออกไซด์บริสุทธิ์ และฟิล์มทังสเตนออกไซด์ที่เจือด้วยรูดีเนียม ต่อแก๊สไฮโดรเจนซัลไฟด์ ที่ความเข้มข้นของแก๊สไฮโดรเจนซัลไฟด์ 0.2-10 ppm ขณะอุณหภูมิในการทำงานของฟิล์มเซ็นเซอร์ 350°C



ภาพที่ 33 เวลาในการตอบสนอง และเวลาในการกลับคืนสู่สภาพเดิม ของฟิล์มทังสเตนออกไซด์บริสุทธิ์ และฟิล์มทังสเตนออกไซด์ที่เจือด้วยนิกเกิล ต่อแก๊สไฮโดรเจนซัลไฟด์ ที่ความเข้มข้นของแก๊สไฮโดรเจนซัลไฟด์ 0.2-10 ppm ขณะอุณหภูมิในการทำงานของฟิล์มเซ็นเซอร์ 350°C

2.5 เปรียบเทียบผลของการเจือโลหะ (Ru, Ni, Au และ Nb) ลงในทังสเตนออกไซด์ ต่อความสามารถในการตรวจจับแก๊สไฮโดรเจนซัลไฟด์ ที่ปริมาณความเข้มข้นของแก๊สไฮโดรเจนซัลไฟด์เท่ากัน (10 ppm) ณ อุณหภูมิในการทำงานของตัวตรวจจับแก๊สที่เหมาะสมที่สุด (350°C)

ภาพที่ 34 แสดงการเปลี่ยนแปลงของค่าความต้านทานในการตอบสนองต่อแก๊สไฮโดรเจนซัลไฟด์ ที่ความเข้มข้น 10 ppm ของฟิล์มทังสเตนออกไซด์บริสุทธิ์ และฟิล์มทังสเตนออกไซด์ที่เจือด้วยรูทีเนียม (Ru) นิกเกิล (Ni) ทอง (Au) และไนโอเบียม (Nb) ในปริมาณการเจือ 0.25-1.00 wt% ขณะอุณหภูมิในการทำงานของฟิล์มเซ็นเซอร์ 350°C เพื่อศึกษาผลของโลหะชนิดต่างๆ ที่เจือลงในทังสเตนออกไซด์ ต่อความสามารถในการตรวจจับแก๊สไฮโดรเจนซัลไฟด์ พบว่าฟิล์มเซ็นเซอร์ทังสเตนออกไซด์ที่เจือด้วยรูทีเนียม (Ru) ให้ค่าการตอบสนองที่สูงที่สุดเมื่อเทียบกับฟิล์มเซ็นเซอร์ทังสเตนออกไซด์ที่เจือด้วยโลหะอื่นๆ ดังนั้นจึงกล่าวได้ว่ารูทีเนียมเป็นตัวเร่งปฏิกิริยาที่ดีในการตรวจจับแก๊สไฮโดรเจนซัลไฟด์ของทังสเตนออกไซด์

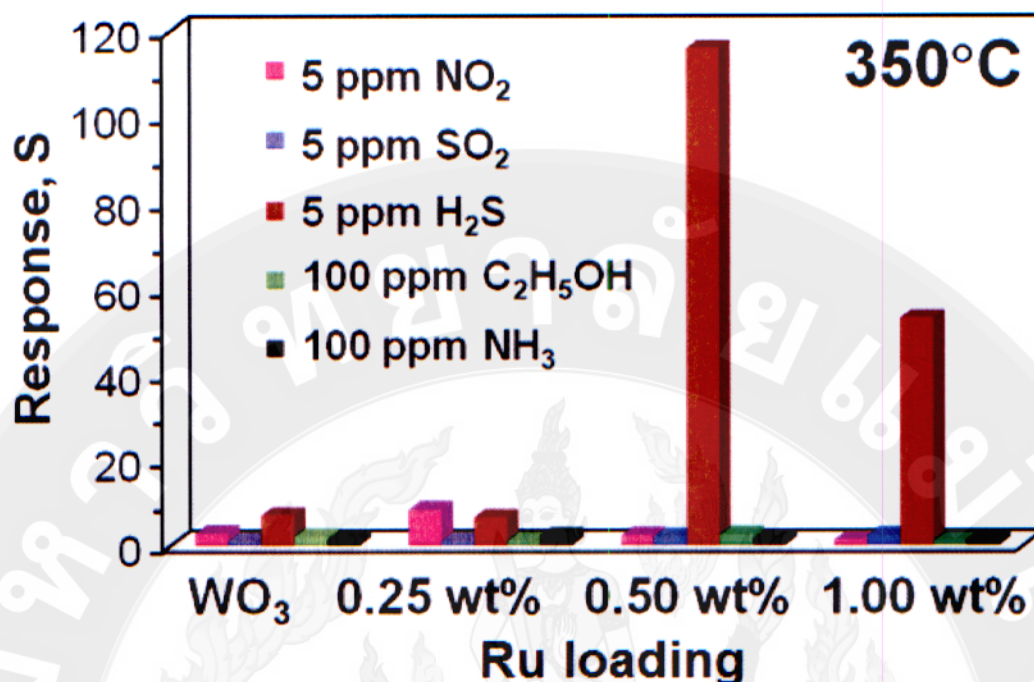


ภาพที่ 34 ค่าการตอบสนองต่อแก๊สไฮโดรเจนซัลไฟด์ ของฟิล์มทังสเตนออกไซด์ และฟิล์มทังสเตนออกไซด์ที่เจือด้วย ทอง, ไนโอเบียม, รูทีเนียม และนิกเกิล ตามลำดับ ที่ความเข้มข้นของแก๊สไฮโดรเจนซัลไฟด์ 10 ppm ขณะอุณหภูมิในการทำงานของฟิล์มเซ็นเซอร์ 350°C

2.6 ศึกษาความเฉพาะเจาะจงต่อแก๊สไฮโดรเจนซัลไฟด์ เทียบกับแก๊สต่างๆ ดังนี้ แก๊สซัลเฟอร์ไดออกไซด์ (SO_2), ไฮโดรเจนซัลไฟด์ (H_2S), แก๊สไนโตรเจนไดออกไซด์ (NO_2), แก๊สแอมโมเนีย (NH_3) และไอของเอทานอล ($\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$) ของฟิล์มเซ็นเซอร์ ทั้งสแตนออกไซด์บริสุทธิ์ เทียบกับฟิล์มเซ็นเซอร์ทั้งสแตนออกไซด์ที่เจือด้วยรูทีเนียม ที่ปริมาณความเข้มข้นของแก๊สไฮโดรเจนซัลไฟด์เท่ากัน (10 ppm) ณ อุณหภูมิในการทำงานของตัวตรวจจับแก๊สที่เหมาะสมที่สุด (350°C)

สำหรับการทดสอบสมบัติความเฉพาะเจาะจงในการตรวจจับแก๊ส ของฟิล์มทั้งสแตนออกไซด์บริสุทธิ์ และฟิล์มทั้งสแตนออกไซด์ที่เจือด้วยรูทีเนียม ต่อแก๊สไฮโดรเจนซัลไฟด์, แก๊สซัลเฟอร์ไดออกไซด์, แก๊สไนโตรเจนไดออกไซด์, แก๊สแอมโมเนีย และไอของเอทานอล ดังแสดงในภาพที่ 35 ซึ่งเป็นกราฟแสดงการเปลี่ยนแปลงของค่าความต้านทานในการตอบสนองต่อแก๊สต่างๆ ของฟิล์มทั้งสแตนออกไซด์บริสุทธิ์ และฟิล์มทั้งสแตนออกไซด์ที่เจือด้วยรูทีเนียม ที่ความเข้มข้น 0.25, 0.50 และ 1.00 wt% ที่อุณหภูมิการทำงานของตัวตรวจจับแก๊ส 350°C พบว่าฟิล์มทั้งสแตนออกไซด์ที่เจือด้วยรูทีเนียม ให้ค่าการตอบสนองต่อแก๊สไฮโดรเจนซัลไฟด์ได้สูงที่สุด เมื่อเปรียบเทียบกับในการตรวจจับแก๊สอื่นๆ รวมทั้งสามารถตรวจจับได้ดีเมื่อมีแก๊สเข้ามาทำปฏิกิริยาในปริมาณน้อย เมื่อเทียบกับปริมาณแก๊สแอมโมเนีย และไอของเอทานอล ที่มีปริมาณมากกว่า (100 ppm) ดังนั้นจึงกล่าวได้ว่า ฟิล์มทั้งสแตนออกไซด์ที่เจือด้วยรูทีเนียม มีความเฉพาะเจาะจง (Selectivity) ที่ดีต่อแก๊สไฮโดรเจนซัลไฟด์ และพบว่าปริมาณการเจือรูทีเนียม 0.50 wt% ลงไปในทั้งสแตนออกไซด์ มีผลทำให้ทั้งสแตนออกไซด์ มีความจำเพาะเจาะจงสำหรับการตรวจจับแก๊สไฮโดรเจนซัลไฟด์ ได้ดีที่สุด

จากผลการทดสอบฟิล์มเซ็นเซอร์ดังกล่าว ฟิล์มเซ็นเซอร์ที่ดีควรมีสมบัติความเฉพาะเจาะจงต่อแก๊ส คือ ความสามารถในการแยกแยะ ความแตกต่างระหว่างแก๊สที่ต้องการตรวจวัดกับแก๊สที่ไม่ต้องการวัด กล่าวคือ ควรมีความสามารถในการตอบสนองต่อแก๊สชนิดใดชนิดหนึ่งชนิดเดียวที่ต้องการวัด ไม่ควรตอบสนองต่อแก๊สชนิดอื่น เพราะจะทำให้เกิดสัญญาณรบกวนการวัดได้ ซึ่งในทางปฏิบัติต้องหาวัสดุที่เหมาะสม และไวเฉพาะต่อแก๊สแต่ละชนิด ที่ต้องการวัดมาใช้ทำเป็นฟิล์มเซ็นเซอร์ หรือมีการเติมสารเจือลงไปในวัสดุที่ใช้ทำเป็นฟิล์มเซ็นเซอร์ เพื่อให้ฟิล์มเซ็นเซอร์มีความไวในการตอบสนองต่อแก๊สที่ต้องการวัด และเนื่องต่อการตอบสนองต่อแก๊สที่ไม่ต้องการวัด



ภาพที่ 35 ค่าการตอบสนองต่อแก๊สไฮโดรเจนซัลไฟด์ (5 ppm), แก๊สซันเฟอร์ไดออกไซด์ (5 ppm), แก๊สไนโตรเจนไดออกไซด์ (5 ppm), แก๊สแอมโมเนีย (100 ppm) และไอของเอทานอล (100 ppm) ของฟิล์มทังสเตนออกไซด์ และฟิล์มทังสเตนออกไซด์ที่เจือด้วยรูทีเนียม 0.25-1.00 wt% ณ อุณหภูมิในการทำงานของฟิล์มเซ็นเซอร์ 350°C

3 ผลการศึกษาลักษณะเฉพาะของฟิล์มเซ็นเซอร์ของอนุภาคนาโนทังสเตนออกไซด์บริสุทธิ์ และฟิล์มเซ็นเซอร์ของอนุภาคนาโนทังสเตนออกไซด์ที่เจือด้วยรูทีเนียมภายหลังจากการทดสอบการตรวจจับแก๊ส

3.1 ผลการวิเคราะห์ด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด (Scanning electron microscopy; SEM)

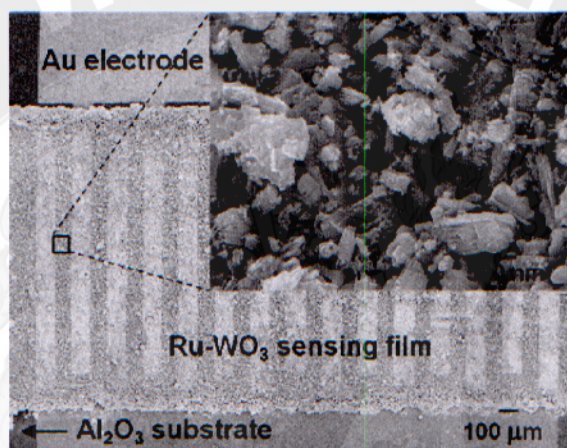
ในงานวิจัยนี้ได้ศึกษาลักษณะเฉพาะของฟิล์มเซ็นเซอร์ที่เตรียมได้จากภาพถ่ายจากกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด (SEM) เพื่อตรวจสอบลักษณะทางสัณฐานวิทยา และความหนาของฟิล์มเซ็นเซอร์ ตามรายละเอียดดังต่อไปนี้

3.1.1 วิเคราะห์ลักษณะทางสัณฐานวิทยาของพื้นผิวฟิล์มเซ็นเซอร์

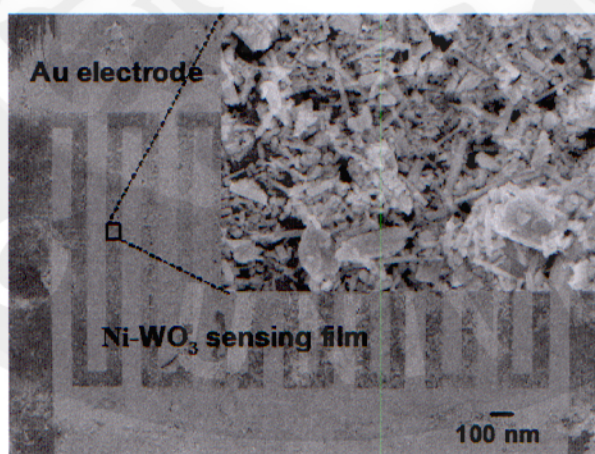
วิเคราะห์ลักษณะทางสัณฐานวิทยาของฟิล์มเซ็นเซอร์ทังสเตนออกไซด์ที่เจือด้วยรูทีเนียม และนิเกิล ที่ความเข้มข้น 0.50 wt% ตามลำดับ ที่เตรียมด้วยวิธีการหมุนเหวี่ยงบนอิเล็กโทรดที่ทำขั้วไฟฟ้าด้วยทอง ซึ่งขนาดโดยรวมของฐานรองรับ (Substrate) มีขนาดความกว้าง

ความยาว และความสูง ประมาณ $0.40\text{ cm} \times 0.55\text{ cm} \times 0.04\text{ cm}$ ตามลำดับ ซึ่งในหัวข้อนี้ได้วิเคราะห์ลักษณะทางสัณฐานวิทยาของพื้นผิวของฟิล์มเซ็นเซอร์ ดังแสดงในภาพที่ 36 และ 37

จากภาพที่ 36 และ 37 พบว่าลักษณะของพื้นผิวของฟิล์มเซ็นเซอร์ มีการกระจายตัวของฟิล์มที่ค่อนข้างสม่ำเสมอ จะมีลักษณะของอนุภาคที่เกาะกลุ่มกันเป็นก้อนในบางตำแหน่ง เมื่อทำการถ่ายภาพบริเวณพื้นผิวของฟิล์มด้วยกำลังขยายที่เพิ่มขึ้น (ภาพเล็ก) พบว่าอนุภาคมีลักษณะเกาะกันเป็นกลุ่มก้อนบ้างเล็กน้อย และแสดงให้เห็นว่ามีลักษณะรูปร่างเป็นรูปแท่ง



ภาพที่ 36 ภาพถ่ายจากกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด (SEM) แสดงลักษณะของพื้นผิวฟิล์มเซ็นเซอร์ทั้งสदनออกไซด์ที่เจือด้วยรูทีเนียม ที่ความเข้มข้น 0.50 wt% ที่กำลังขยาย 35 เท่า ($\times 35$) และภาพขยายที่บริเวณพื้นผิวของฟิล์ม ที่กำลังขยายภาพ $\times 5,000$ (ภาพเล็ก)

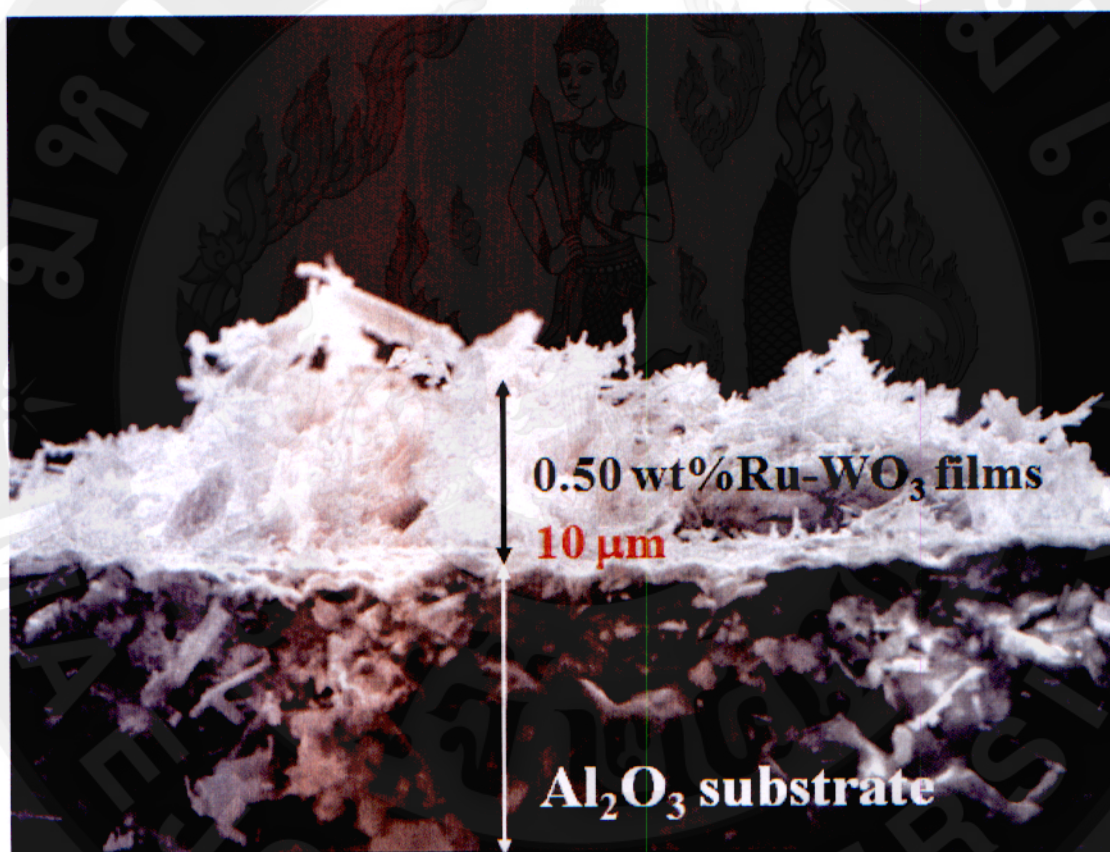


ภาพที่ 37 ภาพถ่ายจากกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด (SEM) แสดงลักษณะของพื้นผิวฟิล์มเซ็นเซอร์ทั้งสदनออกไซด์ที่เจือด้วยนิเกิล ที่ความเข้มข้น 0.50 wt% ที่กำลังขยาย 35 เท่า ($\times 35$) และภาพขยายที่บริเวณพื้นผิวของฟิล์ม ที่กำลังขยายภาพ $\times 5,000$ (ภาพเล็ก)

3.1.2 วิเคราะห์ความหนาของฟิล์มเซินเซอร์

หลังจากที่ได้วิเคราะห์ลักษณะสัณฐานวิทยาของพื้นผิวของฟิล์มเซินเซอร์แล้ว จากนั้นวิเคราะห์หาค่าความหนาของชั้นฟิล์มเซินเซอร์ ด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด ดังแสดงในภาพที่ 38

จากภาพที่ 38 พบว่าจากภาพถ่ายความหนาด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด (SEM) ของฟิล์มทั้งสแตนออกไซด์ที่เจือด้วยรูทีเนียม ความเข้มข้น 0.50 wt% ที่เตรียมด้วยวิธีการหมุนเหวี่ยง พบว่าฟิล์มทั้งสแตนออกไซด์ที่เจือด้วยรูทีเนียม มีความหนาประมาณ 10 μm



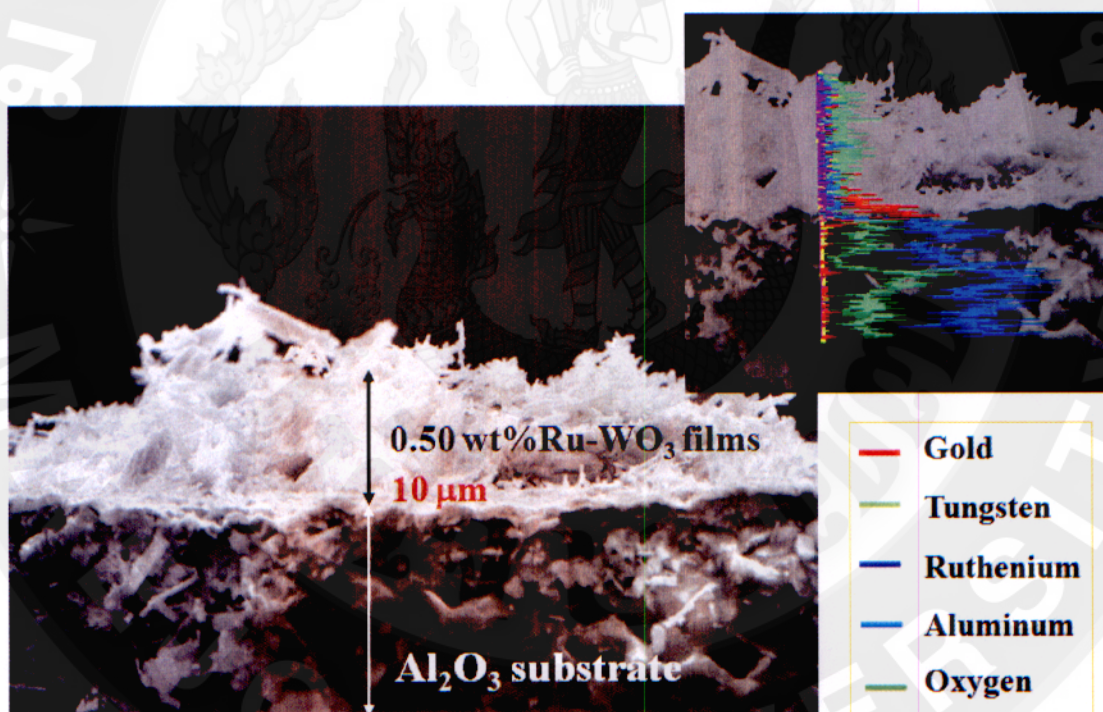
ภาพที่ 38 ภาพถ่ายจากกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด (SEM) แสดงความหนาของฟิล์มทั้งสแตนออกไซด์ที่เจือด้วยรูทีเนียม ที่ความเข้มข้น 0.50 wt% ที่กำลังขยาย ($\times 3000$)

3.2 ผลการวิเคราะห์ด้วยเทคนิคการกระจายพลังงานของรังสีเอกซ์ (Energy dispersive x-ray spectroscopy; EDS)

3.2.1 การกระจายพลังงานของรังสีเอกซ์แบบเส้น (EDS-line spectrum)

นอกจากการวิเคราะห์พื้นผิว และความหนาของฟิล์มแล้ว กล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด (SEM) ยังสามารถวิเคราะห์องค์ประกอบของธาตุ ในแนวภาคตัดขวาง โดยใช้เทคนิคการกระจายพลังงานของรังสีเอกซ์ชนิดแบบเส้น (EDS-line spectrum) ซึ่งแสดงดังภาพที่ 39

จากการวิเคราะห์องค์ประกอบฟิล์มทั้งสदनออกไซด์ที่เจือด้วยรูทีเนียมที่ความเข้มข้น 0.50 wt% (ภาพที่ 39) พบว่ามีองค์ประกอบของธาตุ W, O, Al, Au และ Ru ซึ่ง Au และ Al ที่ปรากฏมาจากฐานรองอลูมินาที่ทำขั้วไฟฟ้าด้วยทอง



ภาพที่ 39 ภาพถ่ายจากกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด (SEM) แสดงความหนาของฟิล์ม เซ็นเซอร์ทั้งสदनออกไซด์ที่เจือด้วยรูทีเนียมที่ความเข้มข้น 0.50 wt% ที่กำลังขยาย (×3000) ภาพเล็กแสดงการกระจายพลังงานของรังสีเอกซ์แบบเส้น (EDS-line spectrum) ของฟิล์มทั้งสदनออกไซด์ที่เจือด้วยรูทีเนียมที่ความเข้มข้น 0.50 wt%

จากภาพที่ 39 พบธาตุทังสเตน (Tungstane), รูทีเนียม (Ruthenium), ออกซิเจน (Oxygen), อลูมิเนียม (Aluminium) และ ทอง (Gold) และยังพบปริมาณของอลูมิเนียมมากเป็นพิเศษ สาเหตุมาจากใช้ฐานรองชนิดอลูมินา และทองที่เห็นเกิดจากอิเล็กโทรดที่ทำขั้วไฟฟ้าด้วยทองบนฐานรอง และที่พบอลูมิเนียม และทองที่เกิดบนบริเวณชั้นของฟิล์ม เนื่องมาจากในขั้นตอนการหักฟิล์ม ทำให้แผ่นฟิล์มไม่สม่ำเสมอ ผลการวิเคราะห์จึงเกิดความคลาดเคลื่อน การหลุดของฟิล์มที่เคลือบ และมุมมองของกล้องอาจไม่ใช่ 90 องศา ทำให้ในการวิเคราะห์ธาตุออกมาทำให้พบธาตุอลูมินา และทองบนบริเวณชั้นของฟิล์มด้วย

4. กลไกในการตรวจจับแก๊สไฮโดรเจนซัลไฟด์ของฟิล์มเซ็นเซอร์ของอนุภาคนาโนทังสเตนออกไซด์บริสุทธิ์ และ ฟิล์มเซ็นเซอร์ของอนุภาคนาโนทังสเตนออกไซด์ที่เจือด้วยรูทีเนียม

จากภาพที่ 40 (ก) แสดงกลไกการตรวจจับแก๊สไฮโดรเจนซัลไฟด์ ของฟิล์มเซ็นเซอร์ทังสเตนออกไซด์บริสุทธิ์ และภาพที่ 40 (ข) แสดงกลไกการตรวจจับแก๊สไฮโดรเจนซัลไฟด์ ของฟิล์มเซ็นเซอร์ทังสเตนออกไซด์ที่เจือด้วยรูทีเนียม

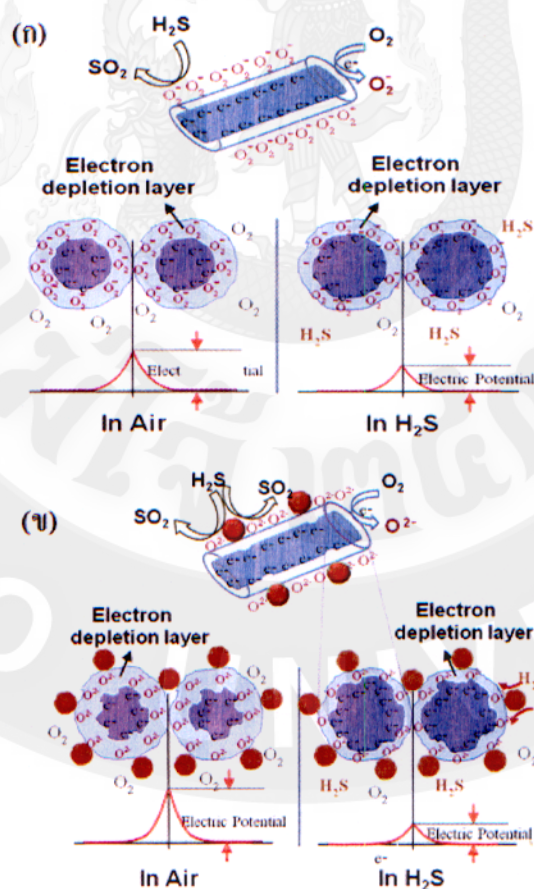
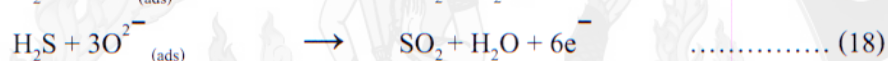
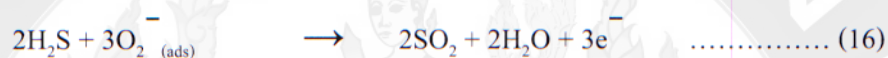
การตรวจจับแก๊สของตัวตรวจจับแก๊ส เกิดขึ้นจากการมีช่องว่างออกซิเจน เกิดในโครงสร้างผลึกเมื่อทังสเตนออกไซด์มีอุณหภูมิสูงขึ้น แก๊สออกซิเจนในอากาศเข้ามายึดติดกับช่องว่างออกซิเจน โดยการดึงอิเล็กตรอนจากบริเวณที่พื้นผิวของทังสเตนออกไซด์ แล้วแตกตัวเป็นไอออนลบ เช่น กลุ่มของซูเปอร์ออกไซด์ไอออน (Superoxide ion) (O_2^- หรือ O^- หรือ O^{2-}) ดังสมการที่ (12) ถึง (15)



จากนั้นไอออนลบ จะเข้ามายึดที่ติดผิวหน้าของทังสเตนออกไซด์ ในบริเวณที่มีช่องว่างออกซิเจน โดยกลไกการตรวจจับแก๊สจะเริ่มต้นจากกระบวนการดูดซับออกซิเจน (Oxygen-adsorption) ที่อุณหภูมิการทำงานในช่วง $200-400^\circ C$ โดยเมื่อฟิล์มเซ็นเซอร์สัมผัสกับอากาศที่อุณหภูมิสูงอิเล็กตรอนจะทำปฏิกิริยากับออกซิเจนกลายเป็นออกซิเจนไอออน เช่น O^{2-} หรือ O^- ซึ่งจะก่อตัวเป็นกำแพงศักย์ก่อดัชนีขวางการเคลื่อนที่ผ่านระหว่างเกรนของอิเล็กตรอนอิสระไม่ให้เป็นไปอย่างอิสระทำให้สภาพความนำไฟฟ้าของฟิล์มเซ็นเซอร์ลดลงโดย O^- จะมีผลต่อการเปลี่ยนแปลงค่าความนำไฟฟ้าให้มีค่าต่ำมากเมื่ออยู่ในสภาวะอากาศบริสุทธิ์และอุณหภูมิการทำงานปกติซึ่งจะมีผลทำให้กำแพงศักย์มีค่าสูง ผลของแก๊สรีดิวส์ (ไฮโดรเจนซัลไฟด์) เมื่อเข้ามาทำ

ปฏิกิริยา จะทำให้ปริมาณของออกซิเจนที่ถูกดูดซับบริเวณพื้นผิวของฟิล์มเซ็นเซอร์ลดลงซึ่งจะทำให้ค่าแรงศักย์ลดลงและมีผลต่อเนื่องทำให้ค่าความนำไฟฟ้าเพิ่มขึ้น ดังแสดงในภาพที่ 40 (ก)

สำหรับกลไกการตรวจจับแก๊สไฮโดรเจนซัลไฟด์ ของฟิล์มเซ็นเซอร์ทั้งสแตนออกไซด์ที่เจือด้วยรูตินิยม พบว่ารูตินิยมที่เกาะบริเวณผิวของทั้งสแตนออกไซด์จะช่วยเพิ่มปริมาณอิเล็กตรอนบริเวณพื้นผิวให้มากขึ้น ทำให้สามารถจับกับออกซิเจนและแตกตัวเป็นไอออนได้มากขึ้น รวมทั้งเมื่อเกิดปฏิกิริยากับแก๊สไฮโดรเจนซัลไฟด์ ดังแสดงในสมการที่ (16) ถึง (18) ทำให้เกิดอิเล็กตรอนอิสระเกิดขึ้น ส่งผลทำให้ค่าแรงศักย์ลดลงจากเดิมมากขึ้น ดังแสดงในภาพที่ 40 (ข) กล่าวคือค่าความนำไฟฟ้ามีค่าเพิ่มขึ้นนั่นเอง ดังนั้นจึงส่งผลต่อความสามารถในการตรวจจับแก๊สที่สูงขึ้นนั่นเอง



ภาพที่ 40 แผนภาพแสดงการตรวจจับแก๊สไฮโดรเจนซัลไฟด์ของ (ก) ฟิล์มทั้งสแตนออกไซด์ และ (ข) ฟิล์มทั้งสแตนออกไซด์ที่เจือด้วยรูตินิยม

สรุปผลการวิจัย

ในงานวิจัยนี้ได้ศึกษาการสังเคราะห์อนุภาคนาโนทังสเตนออกไซด์บริสุทธิ์ และอนุภาคนาโนทังสเตนออกไซด์ ที่เจือด้วยรูทีเนียม และนิกเกิล ความเข้มข้น 0.25, 0.50 และ 1.00 wt% ด้วยวิธีไฮโดรเทอร์มอล/อิมเพคเนชัน วิเคราะห์หาลักษณะเฉพาะของอนุภาคนาโนทังสเตนออกไซด์ที่เตรียมได้ ด้วยเทคนิคการเลี้ยวเบนพลังงานของรังสีเอ็กซ์ (XRD), กล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด (SEM), วิเคราะห์สเปกตรัมจากเทคนิคการกระจายพลังงานของรังสีเอ็กซ์ (EDS), กล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องผ่านกำลังขยายสูง (HRTEM) และวิเคราะห์หาพื้นที่ผิวจำเพาะด้วยเทคนิคบีอีที (BET) จากนั้นนำไปประยุกต์ใช้เป็นตัวตรวจจับแก๊ส (Gas sensor) โดยเตรียมเป็นฟิล์มเซ็นเซอร์ด้วยวิธีการหมุนเหวี่ยงบนฐานรองอลูมินา (Alumina substrate) ที่ขั้วไฟฟ้าทำด้วยทอง (Au) จากนั้นนำไปทดสอบความสามารถในการตรวจจับแก๊สไฮโดรเจนซัลไฟด์ (H_2S) และทดสอบความเฉพาะเจาะจงต่อแก๊สไฮโดรเจนซัลไฟด์ โดยทดสอบร่วมกับการตรวจจับแก๊สซันเฟอร์ไดออกไซด์ (SO_2), ไอของเอทานอล ($\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$) แก๊สแอมโมเนีย (NH_3) และแก๊สไนโตรเจนไดออกไซด์ (NO_2) นอกจากนี้ยังทดสอบผลการเจือโลหะรูทีเนียม เทียบกับการเจือโลหะ นิกเกิล ทอง และในโอเบียม ลงในทังสเตนออกไซด์ ต่อความสามารถในการตรวจจับแก๊สไฮโดรเจนซัลไฟด์ รวมทั้งได้วิเคราะห์หาลักษณะเฉพาะของฟิล์มเซ็นเซอร์ ด้วยเทคนิคการกระจายพลังงานของรังสีเอ็กซ์ และกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด

จากการวิเคราะห์หาลักษณะเฉพาะ ของอนุภาคนาโนทังสเตนออกไซด์บริสุทธิ์ และอนุภาคนาโนทังสเตนออกไซด์ ที่เจือด้วยรูทีเนียม และนิกเกิล พบว่า อนุภาคที่สังเคราะห์ได้มีลักษณะเป็นรูปแท่ง และมีขนาดเส้นผ่านศูนย์กลาง ประมาณ 50-250 nm และมีความยาวในระดับไมโครเมตร นอกจากนี้ยังพบว่าทังสเตนออกไซด์ที่เจือด้วยรูทีเนียม และนิกเกิล มีอนุภาคที่มีลักษณะคล้ายทรงกลมเกาะอยู่บริเวณผิวของทังสเตนออกไซด์ ซึ่งคาดว่าจะป็นรูทีเนียม และนิกเกิล ที่มีขนาดประมาณ 20-200 nm ซึ่งทำให้ทราบว่าอนุภาคนาโนทังสเตนออกไซด์ที่เจือด้วยรูทีเนียม และนิกเกิล นั้น มีรูทีเนียม และนิกเกิล เจืออยู่จริง

จากการวิเคราะห์ลักษณะเฉพาะของฟิล์มทังสเตนออกไซด์บริสุทธิ์ และฟิล์มทังสเตนออกไซด์ที่เจือด้วยรูทีเนียม และนิกเกิล พบว่าพื้นผิวของฟิล์มเซ็นเซอร์ มีการกระจายตัวของฟิล์มที่ค่อนข้างสม่ำเสมอ และมีลักษณะของอนุภาคที่เกาะกลุ่มกันเป็นก้อนบ้างเล็กน้อย ฟิล์มที่ได้มีความหนาเฉลี่ยประมาณ 10 μm

ผลการศึกษาอุณหภูมิที่เหมาะสม (150-400 $^{\circ}\text{C}$) ในการทำงานของฟิล์มเซ็นเซอร์ทังสเตนออกไซด์บริสุทธิ์ และฟิล์มเซ็นเซอร์ทังสเตนออกไซด์ที่เจือด้วยรูทีเนียม และนิกเกิล ที่ความเข้มข้น

0.25, 0.50 และ 1.00 wt% ที่อยู่ในช่วงความเข้มข้นของแก๊สไฮโดรเจนซัลไฟด์ ตั้งแต่ 0.2-10 ppm จากผลการทดลอง พบว่าอุณหภูมิที่เหมาะสมในการทำงานของฟิล์มเซ็นเซอร์ทั้งสเดนออกไซด์บริสุทธิ์ และฟิล์มเซ็นเซอร์ทั้งสเดนออกไซด์ที่เจือด้วยรูทีเนียม และนิเกิล ที่ให้ค่าการตอบสนองต่อแก๊สไฮโดรเจนซัลไฟด์สูงที่สุด คือ ณ อุณหภูมิ 350°C

ผลการทำงานของฟิล์มเซ็นเซอร์ทั้งสเดนออกไซด์บริสุทธิ์ และฟิล์มเซ็นเซอร์ทั้งสเดนออกไซด์ที่เจือด้วยรูทีเนียม และนิเกิล 0.25-1.00 wt% ขณะการตรวจจับแก๊สไฮโดรเจนซัลไฟด์ที่ความเข้มข้น 10 ppm ณ อุณหภูมิ 350°C พบว่าฟิล์มทั้งสเดนออกไซด์ที่เจือด้วยรูทีเนียมและนิเกิล ในปริมาณ 0.50 wt% ให้ค่าการตอบสนองต่อแก๊สไฮโดรเจนซัลไฟด์ได้ดีที่สุด คือมีค่าประมาณ 192 และ 46 ตามลำดับ เมื่อเทียบกับการเจือรูทีเนียม และนิเกิลในปริมาณอื่นๆ นอกจากนี้ยังพบว่าฟิล์มทั้งสเดนออกไซด์ที่เจือด้วยรูทีเนียมในปริมาณ 0.50 wt% ใช้เวลาในการตอบสนองต่อแก๊สไฮโดรเจนซัลไฟด์ที่รวดเร็วเพียง 0.8 วินาที และใช้เวลาในการกลับคืนสู่สภาพเดิม ประมาณ 11 นาที

ผลของโลหะชนิดต่างๆ ที่เจือลงในทั้งสเดนออกไซด์ ต่อความสามารถในการตรวจจับแก๊สไฮโดรเจนซัลไฟด์ พบว่าฟิล์มเซ็นเซอร์ทั้งสเดนออกไซด์ที่เจือด้วยรูทีเนียม (Ru) ให้ค่าการตอบสนองที่สูงที่สุดเมื่อเทียบกับฟิล์มเซ็นเซอร์ทั้งสเดนออกไซด์ที่เจือด้วยโลหะนิเกิล (Ni) ทอง (Au) และไนโอเบียม (Nb) ดังนั้นจึงกล่าวได้ว่ารูทีเนียมเป็นตัวเร่งปฏิกิริยาที่ดีในการตรวจจับแก๊สไฮโดรเจนซัลไฟด์ของทั้งสเดนออกไซด์

สำหรับการทดสอบสมบัติความจำเพาะเจาะจงในการตรวจจับแก๊สไฮโดรเจนซัลไฟด์ของฟิล์มทั้งสเดนออกไซด์บริสุทธิ์ และฟิล์มทั้งสเดนออกไซด์ที่เจือด้วยรูทีเนียมในปริมาณ 0.50 wt% พบว่าฟิล์มทั้งสเดนออกไซด์ที่เจือด้วยรูทีเนียม 0.50 wt% ให้ค่าการตอบสนองต่อแก๊สไฮโดรเจนซัลไฟด์ได้สูงที่สุด เมื่อเปรียบเทียบกับ การตรวจจับแก๊สแก๊สซันเฟอร์ไดออกไซด์, แก๊สไนโตรเจนไดออกไซด์, แก๊สแอมโมเนีย และไอของเอทานอล ดังนั้นจึงกล่าวได้ว่า ฟิล์มทั้งสเดนออกไซด์ที่เจือด้วยรูทีเนียม 0.50 wt% มีความเฉพาะเจาะจง (Selectivity) ที่ดีต่อแก๊สไฮโดรเจนซัลไฟด์ กล่าวคือรูทีเนียมที่เจือลงไปมีผลทำให้ทั้งสเดนออกไซด์ มีความจำเพาะเจาะจงสำหรับการตรวจจับแก๊สไฮโดรเจนซัลไฟด์

เอกสารอ้างอิง

- [1] S. Hahn, SnO₂ thick film sensors at the ultimate limits. Ph.D. Thesis, University Tübingen, 2002.
- [2] L. Promsong, Fabrication of thin film tin oxide alcohol gas sensor. M.Sc. thesis, Chulalongkorn University. 1993.
- [3] Y. Wang, G. Ouyang, L.L. Wang, L.M. Tang, D.S. Tang, Q.S. Chang, Size-and composition-induced band-gap change of nanostructured compound of II-IV semiconductors, *Chem. Phys. Lett.* 2008; 463: 383–386.
- [4] E. Comini, M. Ferroni, V. Guidi, A. Vomiero, P.G. Merli, V. Morandi, M. Sacerdoti, G. Della Mea, Sberveglieri G., Effects of Ta/Nb-doping on titania-based thin films for gas sensing, *Sens. Actuator B:chem.*, 2005; 108: 21–28.
- [5] Kolen'Ko และคณะ. (มปป). งานวิจัยที่เกี่ยวข้องกับทฤษฎีกระบวนการไฮโดรเทอร์มอล. วันที่ค้นข้อมูล 8 พฤษภาคม 2556. จากเว็บไซต์ : <http://www.chemtrack.org/Board-Detail.asp?TID=0&ID=3307>.
- [6] X.C. Song, Y.F. Zheng, E. Yang, Y. Wang, Large-scale hydrothermal synthesis of WO₃ nanowires in the presence of K₂SO₄. *Mater. Lett.* 2007; 61: 3904–3908.
- [7] M. Akiyama, Z. Zhang, J. Tamaki, N. Miura, N. Yamazoe, Tungsten oxide based semiconductor sensor for detection of nitrogen oxide in combustion exhaust, *Sens. Actuator B:chem.*, 1993;13–14: 619–620.
- [8] R.A. Huirache, F.D. Paraguay, M.A. Albitar, J.R. Lara, R.S. Martínez, Synthesis and characterization of WO₃ nanostructures prepared by an aged-hydrothermal method. *Mater. Charact.* 2009; 60: 932–937.
- [9] Y.H. Park, Y.J. Kim, C.S. Lee., Development of a detection sensor for lethal H₂S gas, *J Nanosci Nanotechnol.* 2012; 7: 5283–5289.
- [10] G. Heiland, Homogeneous semiconducting gas sensor. *Sens. Actuator B:chem.*, 1982; 2: 343–361.
- [11] K. Takahata, Tin dioxide sensors-development and applications, *Chemical Sensor Technology*, 1988; 1: 39–55.

- [12] X. Vilanova, E. Llobet, J. Brezmes, J. Calderer, X. Correig, Numerical simulation of the electrode geometry and position effects on semiconductor gas sensor response. *Sens. Actuator B:chem.*, 1998:78: 425–431.
- [13] สถาบันดับเพลิงและกู้ภัยชั้นสูง ทาฟต้า. 2556. สารพิษต่างๆที่อยู่ในควันไฟที่อาจเกิดขึ้นในขณะที่เกิดเพลิงไหม้. [ระบบออนไลน์]. แหล่งที่มา <http://www.thaifire.com/Topics/Informations/BuildingSMOKE5.htm> (15 กุมภาพันธ์ 2556)
- [14] M. Sriyudthsak, 2003. The development and applications of sensors for environmental monitoring. **Proceedings of national metal and materials technology center conference.** Thailand, May. 18-19: 1–10.
- [15] S. Hahn, 2002. **SnO₂ thick film sensors at the ultimate limits.** Ph.D. Thesis, University Tübingen. Germany.
- [16] “รูทีเนียม” [ระบบออนไลน์] แหล่งที่มา <http://th.wikipedia.org/wiki/%E0%B8%A3%E0%B8%B9%E0%B8%97%E0%B8%B5%E0%B9%80%E0%B8%99%E0%B8%B5%E0%B8%A2%E0%B8%A1> (2 ตุลาคม 2557)
- [17] “นิเกิล” [ระบบออนไลน์] แหล่งที่มา <http://www.coezinc.com/index.php?lay=show&ac=article&Id=539712714&Ntype=5> (2 ตุลาคม 2557)
- [18] G. Heiland, Homogeneous semiconducting gas sensor. *Sens. Actuator B:chem.*, 1982: 2: 343–361.
- [19] K. Takahata, Tin dioxide sensors-development and applications, *Chemical Sensor Technology*, 1988: 1: 39–55.
- [20] X. Vilanova, E. Llobet, J. Brezmes, J. Calderer, X. Correig, Numerical simulation of the electrode geometry and position effects on semiconductor gas sensor response. *Sens. Actuator B:chem.*, 1998:78: 425–431.
- [21] X.C. Song, Y.F. Zheng, E. Yang, Y. Wang, Large-scale hydrothermal synthesis of WO₃ nanowires in the presence of K₂SO₄. *Mater. Lett.* 2007: 61: 3904–3908.
- [22] M. Akiyama, Z. Zhang, J. Tamaki, N. Miura, N. Yamazoe, Tungsten oxide based semiconductor sensor for detection of nitrogen oxide in combustion exhaust, *Sens. Actuator B:chem.*, 1993:13–14: 619–620.

- [23] R.A. Huirache, F.D. Paraguay, M.A. Albiter, J.R. Lara, R.S. Martínez, Synthesis and characterization of WO₃ nanostructures prepared by an aged-hydrothermal method. *Mater. Charact.* 2009; 60: 932–937.
- [24] Y.H. Park, Y.J. Kim, C.S. Lee., Development of a detection sensor for lethal H₂S gas, *J Nanosci Nanotechnol.* 2012; 7: 5283–5289.
- [25] S.J. Kim, I.S. Hwang, Y.C. Kang, J.H. Lee, Design of selectivity gas sensors using additive-loaded In₂O₃ hollow spheres prepared by combinatorial hydrothermal reactions, *Sensor*, 2011; 11: 10603–10614.
- [26] V.M. Aroutiounian, Semiconductor NOX sensors, *International Scientific Journal for Alternative Energy and Ecology ISJAE*, 2007; 48: 63–76.



Ultra-sensitive H₂S sensors based on hydrothermal/impregnation-made Ru-functionalized WO₃ nanorods[☆]

V. Kruefu^{a,*}, A. Wisitsoraat^b, A. Tuantranont^b, S. Phanichphant^c

^a Program in Materials Science, Faculty of Science, Maejo University, Chiang Mai 50290, Thailand

^b National Electronics and Computer Technology Center, National Science and Technology Development Agency, Pathumthani 12120, Thailand

^c Materials Science Research Center, Faculty of Science, Chiang Mai University, Chiang Mai 50200, Thailand

ARTICLE INFO

Article history:
Available online 30 March 2015

Keywords:
Gas sensor
Hydrogen sulfide (H₂S)
Hydrothermal/impregnation syntheses
One-dimensional (1D) nanostructures
Ru-WO₃ nanorods

ABSTRACT

Ultra-sensitive H₂S gas sensors based on the hydrothermal/impregnation-synthesized WO₃ one-dimensional (1D) nanostructures functionalized with Ru are presented. The particle properties were characterized by XRD, BET, SEM, TEM and EDS analyses. The H₂S-sensing performances in terms of sensor response, response/recovery times and selectivity were optimized by varying Ru concentration. The optimal sensing film (0.50 wt% Ru-WO₃) showed an ultra-high sensor response of ~192 and short response time of ~0.8 s to 10 ppm of H₂S at 350 °C. In addition, 0.50 wt% Ru-WO₃ nanorods (NRs) exhibited much higher H₂S selectivity against NO₂, SO₂, C₂H₅OH and NH₃ compared with unloaded WO₃ NRs. Furthermore, the catalyst selectivity of Ru toward H₂S was found to be significantly higher than those of three other metals including Ni, Nb and Au, respectively. Therefore, 0.50 wt% Ru-WO₃ sensor is one of the most promising candidates for highly sensitive and selective detection of H₂S.

© 2015 Elsevier B.V. All rights reserved.

1. Introduction

Hydrogen sulfide (H₂S) is one of the noxious, odorous, colorless and flammable gases produced widely from various industrial processes. Its strong rotten-egg smell will paralyze the sense of smell and can cause instant paralysis and death when the concentration exceeds the threshold limit value (TLV) of 10 ppm [1]. It is, therefore, important to develop a reliable low-cost sensor that can effectively detect H₂S at a low concentration with high response and selectivity.

Tungsten oxide (WO₃) is a promising metal oxide gas-sensing material because of its excellent chemical/thermal stability and good response to a wide variety of gases [2,3]. In addition, WO₃ nanostructures including nanorods (NRs), nanowires (NWs) and nanoparticles (NPs) can be practically produced to attain high specific surface area, high electron mobility via dimensionality confined transport phenomena and superior gas-sensing properties [2–9]. Moreover, the gas-sensing performances of WO₃ nanostructures toward various gases such as H₂S [4], acetone [4,9], toluene [3,4], H₂ [5], NO₂ [5,6], CO [6], N₂O [5], NH₃ [5], C₂H₅OH [8,10],

methanol [8], CH₄ [2], C₂H₄ [2] and SO₂ [2] can be substantially enhanced by surface functionalization or doping with metal catalyst such as Ag [2], Pd [3], Au [2,4], Fe [5] and Pt [6–8].

WO₃ nanostructures can be synthesized and processed by many synthetic methods such as thermal evaporation, sputtering, chemical precipitation, spray pyrolysis, electrostatic spray deposition and hydrothermal [4–29]. Table 1 shows a summary of sensor responses to H₂S of WO₃-based nanomaterials prepared by various methods. The sensor response (*S*) is defined as the ratio of the electrical resistance in the test gas (*R_g*) to that in air (*R_a*) (*S* = *R_a*/*R_g* for reducing gas or *R_g*/*R_a* for oxidizing gas). It can be seen that H₂S sensing performances of unloaded WO₃ nanostructures considerably depend on morphology, crystal structure and metal loading. Firstly, porous WO₃ nanocrystalline thick film sensors prepared by spray pyrolysis displayed a fair H₂S response of 1.3 at an optimal operating temperature of 200 °C with short response and recovery times of 22 s and 4.1 min, respectively [14]. In addition, WO₃ NPs prepared by drop coating/annealing with hexagonal structure showed higher response and better selectivity to H₂S (10 ppm, 200 °C) in the presence of CH₄, CO, H₂ and NO compared to WO₃ NPs with monoclinic structure [12]. Moreover, WO_{2.72} nanowires fabricated by hydrothermal and paste coating methods exhibited very high response of 3313 to 1000 ppm of H₂S and 121 to 10 ppm of H₂S at 250 °C, which are substantially better than those of WO₃ nanoparticles and nanoplatelets [13]. Furthermore, 0.03 wt% Au-doped WO₃ sensors prepared by screen printing of commercial powder

[☆] Selected papers presented at EUROSENSORS 2014, the XXVIII edition of the conference series, Brescia, Italy, September 7–10, 2014.

* Corresponding author. Tel.: +66 86 9203399; fax: +66 53878225.

E-mail address: v.viruntachar@hotmail.com (V. Kruefu).

Table 1A summary of the gas sensing properties of unloaded and metal or metal oxide-loaded WO₃ sensors for H₂S sensing.

Authors/ref.	Method	Materials	H ₂ S concentration	H ₂ S sensing performances
Stankova et al., 2013, [2]	RF sputtering	WO ₃ /Ag	100 ppb	Response: 6.92 to 100 ppb at 260 °C
Lee et al., 2014, [4]	Screen printing of commercial powder	0.03 wt% Au-doped WO ₃	0.2–5 ppm	Response: ~12.40 to 2 ppm at 300 °C
Tao et al., 2002, [7]	RF sputtering	Pt-doped WO ₃	1–500 ppm	Response: 23 to 1 ppm at 220 °C
Ionescu et al., 2005, [10]	Advanced gas deposition/evaporation	WO ₃ nanoparticles	150–250 ppm	Response: ~3.5 to 1 ppm at 250 °C
Datta et al., 2012, [11]	Vacuum deposition	2.31 at.% Au-incorporated WO ₃	0.1–1 ppm	Response: 16 to 1 ppm at 250 °C
Szilágyi et al., 2010, [12]	Drop casting/annealing	Hexagonal WO ₃ nanoparticles	10 ppm	Response: 30 to 10 ppm at 200 °C
Rout et al., 2008, [13]	Hydrothermal/solvothermal/paste coating	WO ₃ nanowires	1–1000 ppm	Response: ~121 to 10 ppm at 250 °C
Nisha et al., 2014, [14]	Spray pyrolysis	WO ₃ nanoparticles	100–225 ppm	Response: 1.3 to 18 ppm at 200 °C
Ramgir et al., 2013, [27]	RF sputtering	2.25 at.% CuO modified WO ₃	2–15 ppm	Response: 530 to 10 ppm at 300 °C
Zhang et al., 2004, [28]	Chemical precipitation/paste coating	WO ₃ film	10–1000 ppm	Response: ~1900 to 100 ppm at 360 °C
Gui et al., 2013, [29]	Co-precipitation/paste coating	WO ₃ /3% SnO ₂ composites	5–100 ppm	Response: 71.27 to 100 ppm at 300 °C
This work	Hydrothermal/impregnation/spin coating	0.5 wt% Ru-WO ₃	0.2–10 ppm	Response: ~192 to 10 ppm at 350 °C

exhibited relatively high H₂S response of 12.40 at 2 ppm compared with that of undoped WO₃ one (4.85) [4]. Likewise, functionalizations of WO₃ surface with Pt, Au and Ag by sputtering were demonstrated to improve the sensing performance of WO₃ toward H₂S [2,7,11].

Among these results, WO₃ nanowire sensors prepared by hydrothermal showed particularly attractive performances with high response at low H₂S concentration. Hydrothermal synthesis is thus a promising chemical route for synthesis of anisotropic nanomaterial for gas sensing. In addition, it possesses several other advantages including low process temperature, low cost, simplicity, ease of control and ease of diversification. Moreover, it can conveniently combine with the impregnation method to add catalyst on surface of metal oxide nanostructures [26]. The combination of the two methods offers some particular advantages including the reduction of filtering, forming and washing steps. These processes should thus be applied to form new functionalized WO₃ nanomaterial for gas sensing. Ruthenium (Ru) is a relatively new noble metal catalyst and has been relatively less studied in combination with WO₃ nanostructures. In particular, there has been no report of Ru-functionalized WO₃ NRs prepared by hydrothermal and impregnation methods for H₂S sensing. In this work, hydrothermal process is applied to synthesize 1D WO₃ NRs and impregnation method is used to functionalized the NRs with 0.25, 0.50 and 1.00 wt% Ru in order to improve H₂S-sensing properties. In addition, the catalyst performances of Ru for H₂S sensing are compared with three other metal catalyst including Nb, Ni and Au.

2. Experimental

2.1. Synthesis and characterization of Ru NPs-functionalized WO₃ NRs

Unloaded and Ru NPs-functionalized WO₃ nanorods (Ru-WO₃ NRs) were synthesized by hydrothermal and impregnation techniques. Sodium tungstate dihydrate (Na₂WO₄·2H₂O; Merck KGaA, Darmstadt, Del.) and sodium chloride (NaCl; Merck KGaA, Darmstadt, Del.) were used as precursors. Typically, 0.05 M (mol/L) of Na₂WO₄·2H₂O and 0.4 M of NaCl were dissolved in deionized (DI) water under stirring. The pH value of the solution was adjusted to 2.0 using 3 M HCl solution. The obtained solution was transferred into a 1000 mL Teflon-lined autoclave (Hydriion Scientific Instruments Co., Ltd, China) and kept at 200 °C for 6 h. After cooling down, the white WO₃ NRs were washed several times with DI water by centrifugation. The obtained powders were dried subsequently at 60 °C for 24 h in air. The WO₃ NRs were then loaded with Ru 0.25, 0.50 and 1.00 wt% by impregnation process. Ruthenium (III) acetylacetonate (Ru(acac)₃; Sigma–Aldrich, St. Louis, MO, USA; 97%) was dissolved in toluene (Sigma–Aldrich; ≥99.5%) and methanol (Sigma–Aldrich; ≥99.5%) solution at a ratio of 70:30 under stirring. The red solution was then added to WO₃ NRs. After

stirring for about 30 min, the precipitate was dried at 80 °C for 2 h in an oven. Finally, the product was calcined at 200 °C for 6 h. X-ray diffraction (XRD; TTRAXIII diffractometer, Rigaku Corporation, Tokyo, Japan) was employed to confirm the phase and crystallinity of obtained nanoparticles using CuKα radiation at 2θ = 20°–80° with a step size of 0.06° and a scanning speed of 0.72°/min. Brunauer–Emmett–Teller (BET; Micromeritics Tristar 3000, Micromeritics Instrument Co., Norcross, GA, USA) analysis by nitrogen absorption at liquid nitrogen temperature (77.4 K) was performed to obtain the specific surface area of the nanoparticles. The field-emission scanning electron microscopy (FE-SEM; Model JEOL JSM-6310F) and the high-resolution transmission electron microscopy (HR-TEM; Model JEOL JEM-2010) were employed to examine the morphology and size of nanoparticles. The elemental composition of nanoparticles was analyzed by energy dispersive X-ray spectroscopy (EDS) in mapping mode to confirm Ru content in the resultant powders.

2.2. Sensor fabrication and sensing film characterization

Paste for sensing film preparation was made by mixing the nanorods (60 mg) in an organic paste (0.28 mL) composed of ethyl cellulose (Sigma–Aldrich; 80–120 mPa s) and α-terpineol (Sigma–Aldrich; 90%), which acted as vehicle binder and solvent, respectively. The mixture was ground in a mortar for 20 min to obtain homogeneous paste. The resulting paste was spin-coated onto prefabricated Cr/Au interdigitized electrodes. Cr (50 nm thick) and Au (200 nm thick) layers were deposited by DC sputtering in argon gas at a pressure of 3 × 10^{−3} mbar on an alumina substrate (0.40 cm × 0.55 cm × 0.04 cm). The interdigit spacing, width and length were 100 μm, 100 μm and 0.24 cm, respectively. The sensing films were annealed at 400 °C for 2 h in air (with a heating rate of 2 °C/min) for binder removal and finally cooled down to room temperature. After completion, the surface morphologies, elemental composition and cross section of the sensing layers were verified by field-emission scanning electron microscopy (FE-SEM) equipped with an EDS analysis system. Finally, the devices were transferred to a stainless steel chamber for gas-sensing measurement.

2.3. Gas-sensing measurement

Gas-sensing measurements were conducted toward H₂S in the concentration range of 0.2–10 ppm. The flow-through technique was used to measure the gas-sensing properties of the sensors. A flux of synthetic air as gas carrier was flowed to mix with the target gas source at different flow rate ratios to desired concentrations with a constant total gas flow rate of 2 L/min. The gas flow rates were precisely manipulated using a computer controlled multi-channel mass flow controllers (Brook Instruments). All measurements were conducted in a temperature-stabilized

sealed stainless chamber at 20 °C under a flux of dry air. The background relative humidity (RH) under a flux of dry air was measured to be around 10%. The external NiCr heater was heated by a regulated DC power supply to different operating temperatures ranging from 150 to 400 °C. The resistances of the various sensors were continuously monitored with a computer-controlled system by using a voltage-amperometric technique with 10 V DC bias and current measurement through a picoammeter. A high DC bias of 10 V was used because the baseline resistances of Ru-loaded sensors especially at low operating temperatures and resistances under exposure to oxidizing gases were very high ($\sim 10^8$ – $10^{10} \Omega$). The sensor was exposed to a gas sample for 10 min for each gas concentration testing and then the air flux was restored for 25 min. The sensing behaviors are analyzed in terms of the sensor response (S), response time (T_{res}) and recovery time (T_{rec}). The sensor response (S) was defined in the previous section. The response time and recovery time was defined as the time for the sensor resistance takes to reach 90% of its steady-state value and the recovery time was defined as the time for the sensor resistance takes to recover the 90% of its baseline value. For the gas sensing selectivity, the sensors were tested toward NO_2 , SO_2 , $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ and NH_3 . The effects of noble metal catalysts (Au, Nb and Ni) on H_2S sensing characteristics of WO_3 NRs were also investigated.

3. Results and discussion

3.1. Particles and sensing film properties

The crystalline phase of hydrothermal/impregnation-synthesized WO_3 product was analyzed by XRD as illustrated in Fig. 1. It is seen that all samples are highly crystalline and all XRD peaks are well matched with the JCPDS file no. 85-2459, corresponding to the hexagonal phase of WO_3 . However, it is noteworthy that the diffraction patterns of all samples do not contain signals ascribed to the presence of Ru. The absence of peaks pertaining to Ru could be due to very low Ru content and ultra fine dispersion of Ru NPs on WO_3 NRs as very small clusters.

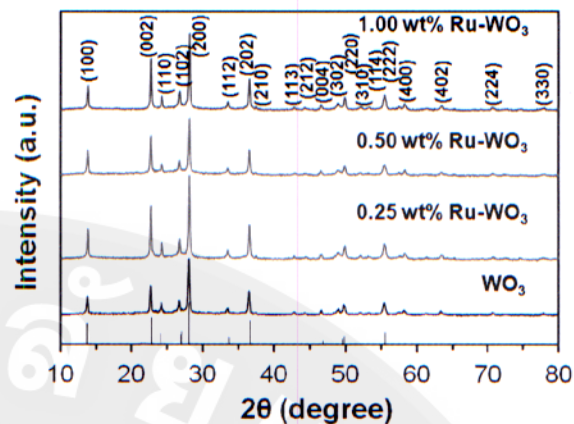


Fig. 1. XRD patterns of unloaded WO_3 and 0.25–1.00 wt% Ru- WO_3 NRs.

Thus, the presence of Ru in the composite will have to be verified by SEM, EDS and TEM.

The surface morphology and elemental composition of 0.50 wt% Ru- WO_3 NRs was examined by SEM and EDS as shown in Fig. 2. The typical SEM images (Fig. 2a and b) of the 0.50 wt% Ru- WO_3 1D nanostructures show that they are rod-like with rectangular side section having rod diameters in the range of 50–250 nm and rod lengths on the order of microns. A typical EDS spectrum (Fig. 2c) taken from the square-marked area on Ru- WO_3 NRs (Fig. 2b) contains the characteristic peaks for O, W and Ru, confirming the presence of Ru impregnated on WO_3 NRs. The average Ru concentration of 0.50 wt% Ru- WO_3 structure estimated by EDS quantitative analysis software (Oxford Instrument) is 0.59 wt%, which is in good agreement with the intended concentration of 0.50 wt%. The detailed morphologies of 0.50 wt% Ru- WO_3 NRs were further investigated by TEM analysis as presented in Fig. 3a–c. It is seen that there are a number of small oval Ru particles with mean diameters of 20–200 nm uniformly distributed on the surface of larger WO_3 nanorods. High resolution TEM image and

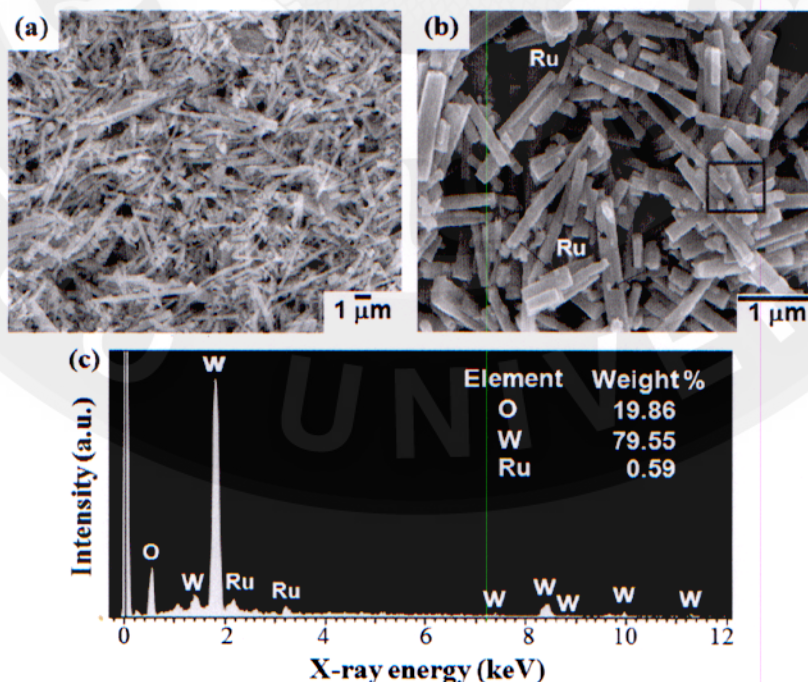


Fig. 2. (a) FE-SEM images, (b) enlarged FE-SEM images and (c) EDS spectrum of 0.50 wt% Ru- WO_3 NRs.

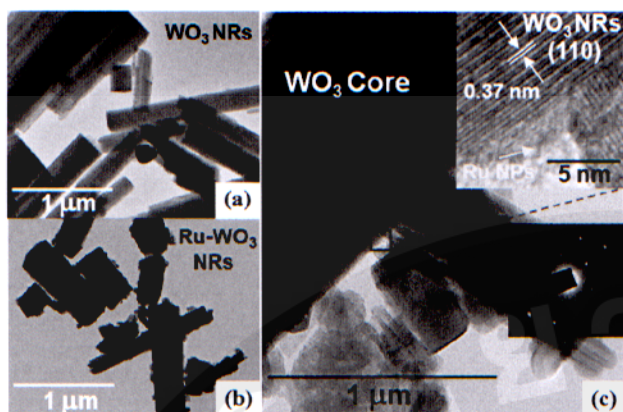


Fig. 3. Bright-field TEM images of (a) WO_3 NRs, (b) 0.50 wt% Ru- WO_3 NRs and (c) 0.50 wt% Ru- WO_3 NRs with local HR-TEM image of nanostructure at the interface region between WO_3 NRs and Ru NPs and corresponding SAED pattern (insets).

corresponding selected area diffraction (SAED) pattern (inset of Fig. 3c) demonstrate lattice fringes and a sharp spot pattern indicating that hydrothermal/impregnation-synthesized WO_3 NRs are nearly single crystal. The average spacing of lattice fringes is determined to be ~ 0.37 nm well matched to the (1 1 0) plane of WO_3 . The main diffraction spots are confirmed by indexing to correspond to hexagonal structure of WO_3 , which is in complete agreement with XRD results.

The BET specific surface areas (SSA_{BET}) of Ru- WO_3 NRs containing 0.00–1.00 wt% Ru were determined to be 67.7, 78.4, 107.8 and 96.1 m^2/g , respectively (Fig. 4). Thus, the specific surface area of Ru- WO_3 NRs increases substantially as Ru concentration increases from 0.00 to 0.50 wt% and then slightly decreases as the Ru concentration increases further. The increase of SSA_{BET} with increasing Ru loading may be attributed to the effect and direct contribution of smaller Ru nanoparticles observed in TEM and SEM images. The Ru nanoparticles attached on surfaces of WO_3 NRs as seen in Fig. 3b may act as spacers or intercalators to effectively prevent WO_3 NRs from self agglomeration (Fig. 3a), leading to a significant increase of specific surface area of WO_3 NRs. The subsequent reduction of SSA_{BET} as the Ru loading level further increases to 1.00 wt% may be due to the agglomeration among Ru nanoparticles on WO_3 surface, resulting in less effective intercalation effect of Ru nanoparticles.

Fig. 5 shows SEM (inset, high-resolution) images of 0.5 wt% Ru- WO_3 NRs sensing films on an Al_2O_3 substrate with interdigitated Cr/Au electrodes. It can be seen that WO_3 nanorods with sharp surfaces and rectangular side sections are randomly distributed and loosely aggregated on the substrate. In addition, there are quite

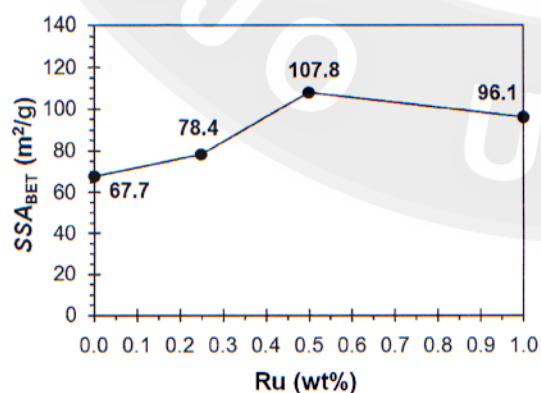


Fig. 4. Specific surface area (SSA_{BET}) of unloaded WO_3 and 0.25–1.00 wt% Ru- WO_3 NRs.

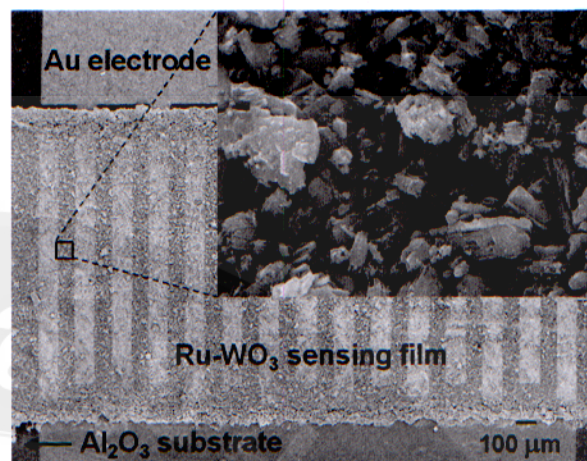


Fig. 5. FE-SEM (inset, high resolution) images of the 0.50 wt% Ru- WO_3 NRs sensing films on an alumina substrate with interdigitated Cr/Au electrode.

high density of voids or cavities, indicating a high film porosity. The corresponding cross-sectional SEM images with EDS line scan are shown in Fig. 6. It illustrates a fluffy film of loosely entangled WO_3 nanorods with an average thickness of $10 \mu\text{m}$ on a granular alumina substrate. It can also be noticed that the appearance of nanorods shown in Fig. 6 are quite different from that of the NRs in Fig. 2. The observed difference should be due to the result of grinding during paste preparation process that could considerably alter the morphology and arrangement of nanorods. The EDS line scan across the sensing film confirms the presence of all expect elements of the film and substrate.

3.2. Gas sensing properties

Fig. 7 shows the change in resistance of the sensing films with 0–1.00 wt% Ru- WO_3 under exposure to various H_2S pulses at different concentrations ranging from 0.2 to 10 ppm at an operating temperature of 350°C . It is seen that the baseline resistance of WO_3 NRs increases monotonically with increasing Ru concentration from 0 to 1.00 wt%. A possible explanation is that Ru NPs deposited on WO_3 NRs form metal–semiconductor junctions near the surface, resulting in the enhancement of electron depletion regions and the increase in resistance as depicted in Fig. 8. In addition, Ru NPs may enhance chemisorption of oxygen species (O_2^- , O^- and O^{2-}) via

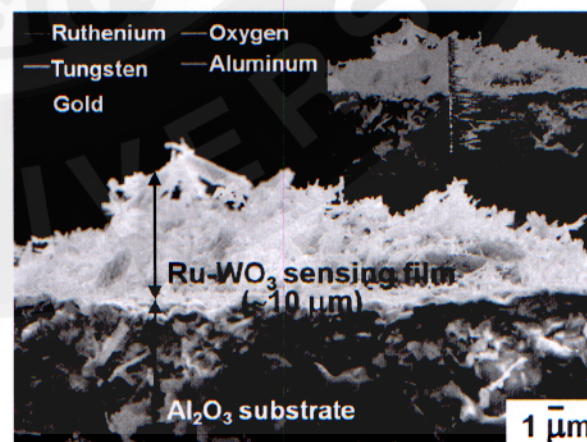


Fig. 6. FE-SEM images of the cross sectional structure of 0.50 wt% Ru- WO_3 NRs sensing films on an alumina substrate with interdigitated Cr/Au electrode and corresponding EDS elemental line-scan analysis (inset).

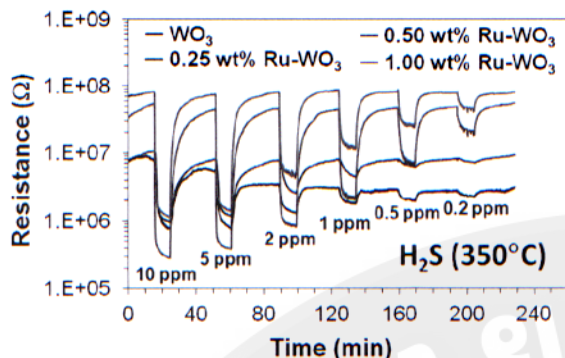


Fig. 7. Dynamic response of unloaded WO_3 and 0.25–1.00 wt% Ru- WO_3 NRs sensors toward 0.2–10 ppm H_2S at 350 °C.

spill-over mechanism to be further discussed below leading to the additional increase of electron depletion regions. Upon exposure to H_2S , the resistance of all sensors abruptly decreases, confirming a typical n-type semiconducting behavior toward a reducing gas. When exposing the WO_3 NRs to H_2S , H_2S molecules will adsorb on the sensor surface and react with the preadsorbed oxygen species according to the following reaction paths [13]:

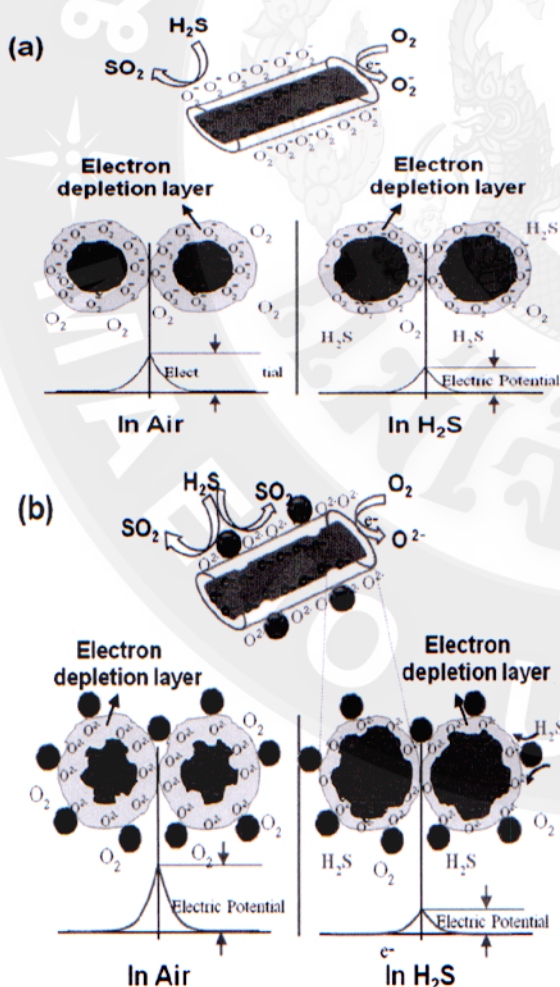
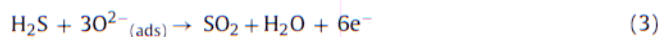
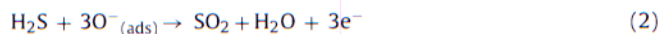


Fig. 8. H_2S sensing mechanisms for (a) unloaded WO_3 NRs and (b) Ru- WO_3 NRs.



As a result of the surface reactions, the electrons trapped by the surface oxygen species will be fed back into WO_3 conduction band, resulting in the reduction of electron depletion layer and electrical resistance of WO_3 NRs (Fig. 8a).

With Ru loading in the range between 0.25 and 1.00 wt%, it is seen that the change in resistance dramatically increases with increasing Ru concentration up to 0.50 wt% but then decrease as Ru concentration increases further. The role of Ru in the enhanced H_2S response may be explained by the catalytic spillover mechanism, in which Ru may increase the adsorption of oxygen species and favor adsorption of H_2S molecules that will spillover to react with oxygen species on WO_3 NR support as schematically illustrated in Fig. 8b. With increasing Ru concentration from 0 to 0.50 wt%, there are more well-dispersed Ru NPs present at interparticle contacts between nanorods allowing Ru NPs to take better control of sensor resistance and thus the efficiency of spillover mechanism is high. As Ru concentration increases further to 1.00 wt%, Ru NPs may begin to be significantly agglomerated into larger particles and become poorly dispersed so that the spillover effect becomes less effective, leading the decrease in response.

From Fig. 7, it can also be noticed that the resistance especially at high H_2S concentration does not fully reach the steady state within the exposure time of 10 min due partly to long gas mixing stabilization time in our large chamber. Nevertheless, the final resistance value is quite close to the steady-state value since the final slope of resistance versus time is very small so that their difference is less than 10% and it should be practically acceptable to assume the final resistance value as the steady-state value. This assumption will cause small loss of accuracy for the calculated sensor response but can lead to considerable deviation of response time. Thus, the following response time values estimated here should only be used to compare different sensors within these operating conditions.

The estimated response and recovery time versus H_2S concentrations ranging from 0.2 to 10 ppm of WO_3 NRs with different Ru loading levels at 350 °C are shown in Fig. 9. It can be seen that both response and recovery times of WO_3 NRs decrease correspondingly as Ru loading concentrations increases from 0 to 0.50 wt% but later increase as Ru concentration increases further to 1.00 wt%. The 0.5 wt% Ru-loaded WO_3 sensor show relatively short response and recovery times ($t_{\text{res}} \sim 0.8$ s and $t_{\text{rec}} \sim 11$ min) to 10 ppm H_2S at 350 °C compared with those of unloaded WO_3 sensor ($t_{\text{res}} \sim 2.6$ min and $t_{\text{rec}} \sim 18.5$ min). The significant decrease of response and recovery times by Ru suggests that Ru could provide catalytic effect

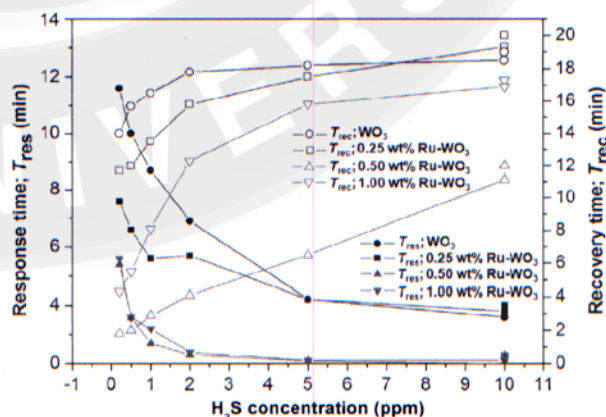


Fig. 9. Response and recovery time versus H_2S concentration (0.2–10 ppm) of unloaded WO_3 and 0.25–1.00 wt% Ru- WO_3 NRs at 350 °C.

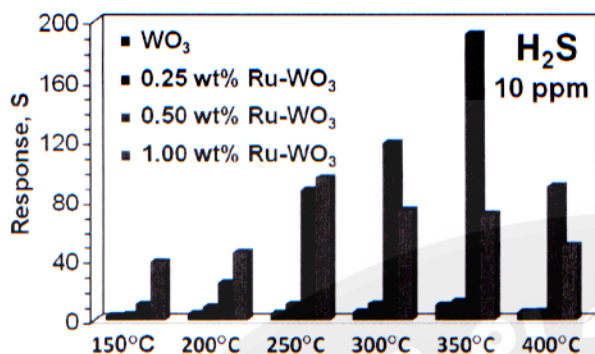


Fig. 10. The response of unloaded WO₃ and 0.25–1.00 wt% Ru-WO₃ NRs toward 10 ppm H₂S versus the operating temperature.

that effectively accelerates H₂S interaction and chemisorption of oxygen species.

Fig. 10 shows the response of WO₃ and 0.25–1.00 wt% Ru-WO₃ films to 10 ppm H₂S at various operating temperatures from 150 to 400 °C. It is seen that the response of 0.50 wt% Ru-WO₃ films increases as the operating temperature increases up to 350 °C and then decreases as the temperature increases further. Thus, the optimal operating temperature of the optimally loaded Ru-WO₃ film is 350 °C. In addition, the sensor response of 0.50 wt% Ru-WO₃ film is higher than that of unloaded WO₃ film at any operating temperature. Specifically, 0.50 wt% Ru-WO₃ film exhibits the optimal response of 192, which is notably higher than those of other sensors at 350 °C. The optimal operating temperature of 350 °C could be ascribed to the temperature that chemisorption and desorption rates on Ru-WO₃ surface are optimized. At higher temperature, desorption rate will become higher than adsorption rate, leading to a decrease in response [30]. Moreover, the optimum operating temperatures of unloaded and 0.25 wt% Ru-WO₃ films are similarly at 350 °C while that of 1.00 wt% Ru-WO₃ one becomes lower at 250 °C. The lower optimal operating temperature at high Ru-loading level may be related to the effect of catalyst size. The size of Ru particles tend to increase with increasing Ru loading level and the larger Ru particles may exhibit better catalytic activity at lower working temperature. However, its low surface area results in poor spillover effect and relatively low gas response.

The gas sensing selectivity of WO₃ gas sensors were characterized toward various toxic/flammable gases including NO₂, SO₂, NH₃ and C₂H₅OH as shown in Fig. 11. It is evident that 0.50 wt% Ru-WO₃ gas sensor has high H₂S selectivity against these four gases. The result indicates that Ru is a selective catalyst that specifically enhances reaction toward H₂S. To further verify the effectiveness of Ru catalyst on H₂S oxidation, the response to 10 ppm H₂S at 350 °C of Ru-WO₃ NRs is compared with WO₃ NRs equally impregnated

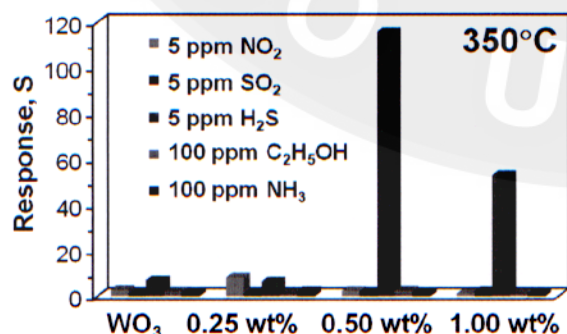


Fig. 11. Relative response to H₂S (5 ppm), NO₂ (5 ppm), SO₂ (5 ppm), C₂H₅OH (100 ppm) and NH₃ (100 ppm) of unloaded WO₃ and Ru-WO₃ sensor at 350 °C.

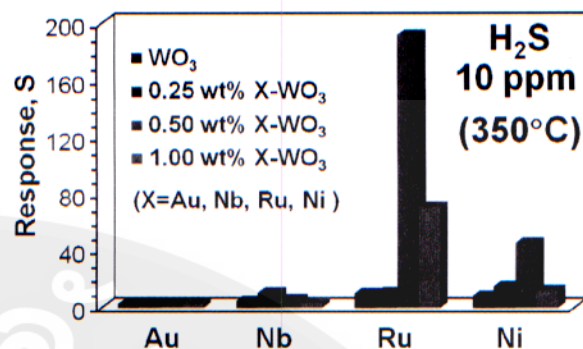


Fig. 12. The sensor response of WO₃ NRs with different Nb, Au, Ru and Ni loadings to 10 ppm H₂S at 350 °C.

with other metal catalysts including Ni, Nb and Au as demonstrated in Fig. 12. It can be clearly seen that the Ru-WO₃ sensor shows much higher H₂S response compared with WO₃ sensor loaded with Ni, Nb and Au, respectively. Thus, Ru is confirmed to be highly effective catalyst for H₂S oxidation on WO₃ support. In addition, the H₂S response of Ru-WO₃ sensor is still almost five times as high as the nearest candidate, Ni-WO₃ NRs, which could otherwise be selected as a low-cost alternative.

Finally, the stability, repeatability and reproducibility of Ru-WO₃ sensors were evaluated from four samples produced in the same batch. All sensors exhibited good stability with less than 18% drift in sensor response over 1 month under the same operating conditions. In addition, each sensor showed good repeatability with less than 13% response variation from 10 repeated measurements. Moreover, four sensors from the same batch were found to have fair response variation of less than 28% evaluated under the same test condition.

4. Conclusions

In conclusion, WO₃ 1D nanostructure functionalized with 0.25–1.00 wt% Ru were successfully synthesized by hydrothermal/impregnation methods with low calcination temperature (200 °C) and short heating time (6 h). As-prepared materials (0.50 wt% Ru-WO₃ sensor) can be used for detect low ppm levels of H₂S with high response, short response time and good selectivity. The attained H₂S-sensing performances may be attributed to high surface-to-volume ratio, high electron mobility of the 1D WO₃ nanostructures and highly effective catalytic activity of impregnated Ru catalyst.

Acknowledgements

The authors gratefully acknowledge the financial support from the National Research Council of Thailand (NRCT); Program in Materials Science, Faculty of Science, Maejo University; The National Research University Project under Thailand's Office of the Higher Education Commission; the Graduate School and Department of Chemistry, Faculty of Science, Chiang Mai University, Thailand and National Electronics and Computer Technology Center, Pathumthani, Thailand.

References

- [1] H. Kim, C. Jin, S. Park, S. Kim, C. Lee, H₂S gas sensing properties of bare and Pd-functionalized CuO nanorods, *Sens. Actuators B: Chem.* 161 (2012) 594–599.
- [2] M. Stankova, X. Vilanova, E. Llobet, J. Calderer, M. Vinaixa, I. Gracia, C. Canec, X. Correig, On-line monitoring of CO₂ quality using doped WO₃ thin film sensor, *Thin Solid Films* 500 (2006) 302–308.
- [3] N.H. Kima, S.J. Choia, D.J. Yangb, J. Baeb, J. Parkb, I.D. Kima, Highly sensitive and selective hydrogen sulfide and toluene sensors using Pd functionalized WO₃

- nanofibers for potential diagnosis of halitosis and lung cancer, *Sens. Actuators B: Chem.* 193 (2014) 574–581.
- [4] I. Lee, S.J. Choi, K.M. Park, S.S. Lee, S. Choi, I.D. Kim, C.O. Park, The stability, sensitivity and response transients of ZnO, SnO₂ and WO₃ sensors under acetone, toluene and H₂S environments, *Sens. Actuators B: Chem.* 197 (2014) 300–307.
 - [5] T. Tesfamichael, A. Ponzoni, M. Ahsan, G. Faglia, Gas sensing characteristics of Fe-doped tungsten oxide thin films, *Sens. Actuators B: Chem.* 168 (2012) 345–353.
 - [6] S. Park, H. Kim, C. Jin, S.W. Choi, S.S. Kim, C. Lee, Enhanced CO gas sensing properties of Pt-functionalized WO₃ nanorods, *Thermochim. Acta* 542 (2012) 69–73.
 - [7] W.H. Tao, C.H. Tsai, H₂S sensing properties of noble metal doped WO₃ thin film sensor fabricated by micromachining, *Sens. Actuators B: Chem.* 81 (2002) 237–247.
 - [8] X. Liu, J. Zhang, T. Yang, X. Guo, S. Wu, S. Wang, Synthesis of Pt nanoparticles functionalized WO₃ nanorods and their gas sensing properties, *Sens. Actuators B: Chem.* 156 (2011) 918–923.
 - [9] Y. Zhang, W. He, H. Zhao, P. Li, Template-free to fabricate highly sensitive and selective acetone gas sensor based on WO₃ microspheres, *Vacuum* 95 (2013) 30–34.
 - [10] R. Ionescu, A. Hoel, C.G. Granqvist, E. Llobet, P. Heszler, Low-level detection of ethanol and H₂S with temperature-modulated WO₃ nanoparticle gas sensors, *Sens. Actuators B: Chem.* 104 (2005) 132–139.
 - [11] N. Datta, N. Ramgir, M. Kaur, M. Roy, R. Bhatt, S. Kailasaganapathi, A.K. Debnath, D.K. Aswal, S.K. Gupta, Vacuum deposited WO₃ thin films based sub-ppm H₂S sensor, *Mater. Chem. Phys.* 134 (2012) 851–857.
 - [12] I.M. Szilágyi, S. Saukko, J. Mizsei, A.L. Toáth, J. Madarász, G. Pokol, Gas sensing selectivity of hexagonal and monoclinic WO₃ to H₂S, *Solid State Sci.* 12 (2010) 1857–1860.
 - [13] C.S. Rout, M. Hegde, C.N.R. Rao, H₂S sensors based on tungsten oxide nanostructures, *Sens. Actuators B: Chem.* 128 (2008) 488–493.
 - [14] R. Nisha, K.N. Madhusoodanan, V.S. Prasad, Nanocrystalline tungsten oxide thick film sensor for the detection of H₂S gas, *Int. J. Environ. Sci. Toxicol.* 2 (2014) 55–63.
 - [15] D. Wu, J. Liu, X.N. Zhao, A.D. Li, Y.F. Chen, N.B. Ming, Sequence of events for the formation of titanate nanotubes, nanofibers, nanowires, and nanobelts, *Chem. Mater.* 18 (2006) 547–553.
 - [16] H.X. Mai, L.D. Sun, Y.W. Zhang, Y. Si, W. Feng, H.P. Zhang, H.C. Liu, C.H. Yan, Shape-selective synthesis and oxygen storage behavior of ceria nanopolyhedra, nanorods, and nanocubes, *J. Phys. Chem. B* 109 (2005) 24380–24385.
 - [17] J.G. Yu, J.C. Yu, W.H. Ho, L. Wu, X.C. Wang, A simple and general method for the synthesis of multicomponent Na₂V₆O₁₆·3H₂O single-crystal nanobelts, *J. Am. Chem. Soc.* 126 (2004) 3422–3423.
 - [18] Y. Xia, P. Yang, Chemistry and physics of nanowires, *Adv. Mater.* 15 (2003) 351–352.
 - [19] Z.F. Liu, M. Miyachi, T. Yamazaki, Y.B. Shen, Facile synthesis and NO₂ gas sensing of tungsten oxide nanorods assembled microspheres, *Sens. Actuators B: Chem.* 140 (2009) 514–519.
 - [20] J.M. Wang, E. Khoo, P.S. Lee, J. Ma, Controlled synthesis of WO₃ nanorods and their electrochromic properties in H₂SO₄ electrolyte, *J. Phys. Chem. C* 113 (2009) 9655–9658.
 - [21] J.M. Wang, E. Khoo, P.S. Lee, J. Ma, Synthesis assembly, and electrochromic properties of uniform crystalline WO₃ nanorods, *J. Phys. Chem. C* 112 (2008) 14306–14312.
 - [22] X.P. Shen, G.X. Wang, D. Wexler, Large-scale synthesis and gas sensing application of vertically aligned and double-sided tungsten oxide nanorod arrays, *Sens. Actuators B: Chem.* 143 (2009) 325–332.
 - [23] L. Zhifu, M. Miyachi, T. Yamazaki, S. Yanbai, Facile synthesis and NO₂ gas sensing of tungsten oxide nanorods assembled microspheres, *Sens. Actuators B: Chem.* (2009) 514–519.
 - [24] A. Phuruangrat, D.J. Ham, S.J. Hong, S. Thongtem, J.S. Lee, Synthesis of hexagonal WO₃ nanowires by microwave-assisted hydrothermal method and their electrocatalytic activities for hydrogen evolution reaction, *J. Mater. Chem.* 20 (2010) 1683–1690.
 - [25] Y. Baek, K. Yong, Controlled growth and characterization of tungsten oxide nanowires using thermal evaporation of WO₃ powder, *J. Phys. Chem. C* 111 (2007) 1213–1218.
 - [26] A. Dieguez, A. Vila, A. Cabot, A.R. Rodriguez, J.R. Morante, J. Kappler, N. Barsan, U. Weimar, W. Gopel, Influence on the gas sensor performances of the metal chemical states introduced by impregnation of calcinated sol–gel nanocrystals, *Sens. Actuators B: Chem.* 68 (2000) 94–99, 9.
 - [27] N.S. Ramgir, C.P. Goyal, P.K. Sharma, U.K. Goutam, S. Bhattacharya, N. Datta, M. Kaur, A.K. Debnath, D.K. Aswal, S.K. Gupta, Selective H₂S sensing characteristics of CuO modified WO₃ thin films, *Sens. Actuators B: Chem.* 188 (2013) 525–532.
 - [28] Z. Zhang, H. Jiang, Z. Xing, X. Zhang, A highly selective chemiluminescent H₂S sensor, *Sens. Actuators B: Chem.* 102 (2004) 155–161.
 - [29] Y. Gui, F. Dong, Y. Zhang, Y. Zhang, J. Tian, Preparation and gas sensitivity of WO₃ hollow microspheres and SnO₂ doped heterojunction sensors, *Mater. Sci. Semicond. Process.* 16 (2013) 1531–1537.
 - [30] T.V. Belysheva, L.P. Bogovtseva, E.A. Kazachkov, N.V. Serebryakova, Gas-sensing properties of doped In₂O₃ films as sensors for NO₂ in air, *J. Anal. Chem.* 58 (2003) 583–587.

Biographies



Viruntachar Kruefu received B.Sc. from Kasetsart University in 2002 on Physics; M.S. degree on Materials Science from Chiang Mai University in 2004; Ph.D. degree on Nanoscience and Nanotechnology from Chiang Mai University in 2011. Her research focuses on the Nanoscience and Nanotechnology, the fundamentals of nanoscaled synthesis and characterization of metal oxide for application in gas sensor, photocatalytic activity and characterization of conducting polymer for solar cell devices.



Anurat Wisitsoraat received his Ph.D., M.S. degrees from Vanderbilt University, TN, USA, and B.Eng. degree in Electrical Engineering from Chulalongkorn University, Bangkok, Thailand in 2002, 1997, and 1993, respectively. His research interests include microelectronic fabrication, semiconductor devices, electronic and optical thin film coating, gas sensors, and micro-electromechanical systems (MEMS).



the Foundation for the Promotion of Science and Technology under the patronage of H.M. the King, Thailand.



Sukon Phanichphant is an associate professor in Chemistry at Department of Chemistry, Faculty of Science, Chiang Mai University, since 1977. Currently she is the senior researcher at the Materials Science Research Center, Faculty of Science, Chiang Mai University. Her research interests include synthesis and characterization of nanomaterials for use in medical and sensor applications as well as synthesis and characterization of conducting polymer for light-emitting devices and biosensor.



The 28th European Conference on Solid-State Transducers

EUROSENSORS 2014

PROGRAM

B3L-A Metal Oxides for Chemical Sensing II

Time: Tuesday, September 9, 2014, 14:00 - 16:00

Place: 'Aula MAGNA' Hall

Chair(s): Udo Weimar, *University of Tübingen, Tübingen (Germany)*
Pietro Siciliano, *CNR (National Research Council), Lecce (Italy)*

14:00

B3L-A01 Optimization of CMOS Integrated Nanocrystalline SnO₂ Gas Sensor Devices with Bimetallic Nanoparticles

Giorgio Mutinati¹, Elise Brunet¹, Anton Köck⁴, Stephan Steinhauer⁴, Olena Yurchenko², Elmar Laubender², Gerald Urban², Joerg Siegert³, Karl Rohrer³, Franz Schrank³, Martin Schrems³

¹AIT Austrian Institute of Technology GmbH, Austria; ²Albert-Ludwigs-Universität Freiburg, Germany; ³ams AG, Austria; ⁴Materials Center Leoben Forschung GmbH, Austria

14:15

B3L-A02 Ultra-Sensitive H₂S Sensors Based on Hydrothermal/Impregnation-Made Ru-functionalized WO₃ nanorods

Viruntachar Kruefu³, Anurat Wisitsoraat², Sukon Phanichphant¹

¹Materials Science Research Center, Faculty of Science, Chiang Mai University, Thailand; ²National Electronics and Computer Technology Center, Thailand; ³Program in Materials Science, Faculty of Science, Maejo University, Thailand

14:30

Invited Talk

B3L-A03 Semiconductor Metal Oxides As Hydrogen Gas Sensors

Sukon Phanichphant

Chiang Mai University, Thailand

15:00

B3L-A05 Acetone Sensing with TiO₂-WO₃ Nanocomposites: an Example of Response Enhancement by Inter-Oxide Cooperative Effects

Mauro Epifani¹, Elisabetta Comini², Raul Diaz⁵, Teresa Andreu⁶, Aziz Genç³, Jordi Arbiol⁴, Pietro Siciliano¹, Guido Faglia², Joan Ramon Morante⁷

¹CNR-IMM, Italy; ²CNR-INO and Università di Brescia, Italy; ³ICMAB-CSIC, Spain; ⁴ICMAB-CSIC and ICREA, Spain; ⁵IMDEA Energia, Spain; ⁶IREC, Spain; ⁷IREC and Universidad de Barcelona, Spain

15:15

B3L-A06 Niobium Oxide Nanostructures for Chemical Sensing

Angela Bertuna, Elisabetta Comini, Nicola Poli, Dario Zappa, Giorgio Sberveglieri

Università di Brescia, Italy

15:30

B3L-A07 Fast Response Hydrogen Microsensor Based on Semiconductor Niobium-Oxide Nanostructures via Smart Anodizing of Al/Nb Metal Layers

Rosa Maria Vázquez², Alexander Mozalev¹, Eduard Llobet²

¹Brno University of Technology, Czech Rep.; ²Universitat Rovira i Virgili, Spain

Ultra-sensitive H₂S sensors based on hydrothermal/impregnation-made Ru-functionalized WO₃ nanorods

V. Kruefu¹, A. Wisitsoraat², S. Phanichphant³

¹Program in Materials Science, Faculty of Science, Maejo University, Chiang Mai, Thailand

²National Electronics and Computer Technology Center, Pathumthani, Thailand

³Materials Science Research Center, Faculty of Science, Chiang Mai University, Chiang Mai, Thailand

Summary

Ultra-sensitive H₂S gas sensors based on hydrothermal/impregnation synthesis WO₃ one-dimensional (1D) nanostructures functionalized with 0.25, 0.5 and 1wt%Ru is presented. The particle properties were characterized by XRD, BET, SEM, TEM and EDS analyses. The H₂S-sensing performances in terms of sensor response, response time and selectivity were optimized by varying Ru concentration. The optimal sensing film (0.5 wt%Ru/WO₃) showed an ultra-high sensor response of ~192 to 10 ppm of H₂S at 350°C and very short response time (~0.8 s). In addition, 0.5 wt% Ru/WO₃ nanorods shows much higher H₂S selectivity against NO₂, SO₂, C₂H₅OH and NH₃ compared with WO₃ nanorods with higher loading levels as well as unloaded one. Furthermore, the catalyst selectivity of Ru toward H₂S was found to be significantly higher than those of three other noble metals including Ni, Nb and Au respectively. Therefore, 0.5wt% Ru/WO₃ sensors are one of the most promising candidates for highly sensitive and selective detection of H₂S.

Motivation and results

Hydrogen sulfide (H₂S) is one of the noxious, colorless and flammable gases produced widely from industrial activities [1]. The concentration of H₂S is higher than 10 ppm, it is dangerous to the human health and environment [1]. Therefore, the development of a reliable sensor that can effectively detect H₂S at a concentration as low as a few tens of ppm to protect humans with high response, selectivity and low cost is highly desirable. Recently, there are many reports on the enhancement of sensing performance and detection limit of WO₃ 1D nanostructure sensors by surface functionalizing or doping the nanostructures with noble metal catalyst such as Pt, Pd, Ag and Au in sensing various gases/vapors such as H₂, NO₂, CO and NH₃ [1], but there have been very few reports on the H₂S gas sensing properties. In particular, there have been almost no reports on the enhancement of the gas sensing properties of the other noble metal catalyst-functionalized WO₃ nanorods such as Ru, Ni and Nb. This paper investigates the improving of H₂S gas sensing properties of WO₃ based sensors, from redesign of materials synthesis system. Hydrothermal/impregnation methods have been applied to synthesis WO₃ 1D nanostructure functionalized with 0.25, 0.50 and 1.00wt%Ru, Ni, Nb and Au catalysts.

TEM and XRD observations confirm that the WO₃ and Ru/WO₃ nanorods are highly crystalline with a typical hexagonal WO₃ structure. TEM and SEM images (Fig.1, 2) of 1D nanostructure of 0.5wt%Ru/WO₃ shows that they are of rod-like morphology with 10 to 100 nm in width and 1 to 5 μm in length. In addition, the cross-section film thickness of the sensing film was about 10 μm and the line scan across the agglomerate for sensing films is also indicated in Figure 3. Figure 4 show the dynamic changes of resistance versus the H₂S concentrations ranging from 0.2 to 10 ppm concentration based on WO₃ nanorods at operating temperature of 350°C. It was found that the optimum Ru concentration is 0.5 wt% shows the highest response to 10 ppm H₂S (~192) at 350°C (Fig 5.). The gas sensing selectivity of WO₃ gas sensors were characterized towards various toxic gases such as NO₂, SO₂ and NH₃ and flammable gases such as C₂H₅OH as shown in Fig. 6. It was found that 0.5wt%Ru/WO₃ gas sensor has good gas selectivity to H₂S. Therefore, 0.5wt% Ru/WO₃ gas sensor can be used for selective detection of these five gases. To investigated the effect of noble metal catalyst on WO₃ toward H₂S gas, other noble metals particularly Ni, Nb and Au have also been used as the catalyst for H₂S oxidation. Figure 7 shows the response change of samples under exposure to 10 ppm concentrations of H₂S at 350°C. It can be clearly seen that the Ru/WO₃ sensor shows the highest response compared with WO₃ sensor loaded with Ni, Nb and Au. Therefore, Ru is confirmed to be the most effective catalyst for H₂S oxidation on WO₃ support.

References

[1] H.Kim, C. Jin, S. Park, S. Kim, C. Lee, *H₂S gas sensing properties of bare and Pd-functionalized CuO nanorods*, Sens. Actuators B: Chem. 161 (2012) 594-599.

Word count: 482

Corresponding author: Viruntachar Kruefu, Phone +668 6 9203399, E-mail: v_viruntachar@hotmail.com