

การสังเคราะห์อนุภาคระดับนาโนของทังสเตนออกไซด์-ทินออกไซด์สำหรับอุปกรณ์รับรู้แก๊สเอทีลิน



นายอุทธนา พิมพ์ทองงาม

วิทยานิพนธ์นี้เป็นส่วนหนึ่งของการศึกษาตามหลักสูตรปริญญาวิทยาศาสตรมหาบัณฑิต

สาขาวิชาเทคโนโลยีเซรามิก ภาควิชาวัสดุศาสตร์

คณะวิทยาศาสตร์ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

ปีการศึกษา 2548

ISBN 974-17-4565-6

ลิขสิทธิ์ของจุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

I 25197733

SYNTHESIS OF $\text{WO}_3\text{-SnO}_2$ NANOPARTICLES FOR ETHYLENE GAS SENSOR

Mr. Yootana Pimtong-ngam

A Thesis Submitted in Partial Fulfillment of the Requirements
for the Degree of Master of Science Program in Ceramic Technology

Department of Materials Science

Chulalongkorn University

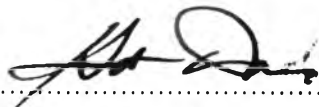
Academic Year 2005

ISBN 974-17-4565-6

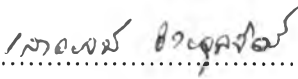
481929


หัวข้อวิทยานิพนธ์	การสังเคราะห์อนุภาคระดับนาโนของทังสเตनออกไซด์-ทินออกไซด์ สำหรับอุปกรณ์รับรู้แก๊สเอทิลีน
โดย	นายยุทธนา พิมพ์ทองงาม
สาขาวิชา	เทคโนโลยีเซรามิก
อาจารย์ที่ปรึกษา	อาจารย์.ดร.ศิริฉันทน์ เจียมศิริเลิศ
อาจารย์ที่ปรึกษาร่วม	ดร.สิทธิสุนทร สุโพธิณะ


คณะวิทยาศาสตร์ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย อนุมัติให้ให้นักศึกษานี้
เป็นส่วนหนึ่งของการศึกษาตามหลักสูตรปริญญาวิทยาศาสตรบัณฑิต

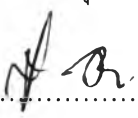

..... คณบดีคณะวิทยาศาสตร์
(ศาสตราจารย์ ดร.เปี่ยมศักดิ์ เมนะเศวต)

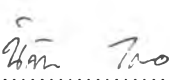
คณะกรรมการสอบวิทยานิพนธ์


..... ประธานกรรมการ
(รองศาสตราจารย์ เสาวรจณี ช่วยจุลจิตร)


..... อาจารย์ที่ปรึกษา
(อาจารย์ ดร.ศิริฉันทน์ เจียมศิริเลิศ)


..... อาจารย์ที่ปรึกษาร่วม
(ดร.สิทธิสุนทร สุโพธิณะ)


..... กรรมการ
(รองศาสตราจารย์ ดร.สุพัทธรา จินาวัดมน)


..... กรรมการ
(อาจารย์ ดร.นิตานาด ไตรผล)

ยุทธนา พิมพ์ทองงาม: การสังเคราะห์อนุภาคนาโนทังสเตนออกไซด์-ทินออกไซด์ สำหรับ
 อุปกรณ์รับรู้แก๊สเอทิลีน (SYNTHESIS OF WO_3-SnO_2 NANOPARTICLES FOR
 ETHYLENE GAS SENSOR) อ.ที่ปรึกษา: อ.ดร.ศิริพันธ์ เจียมศิริเลิศ.
 อ.ที่ปรึกษาร่วม: ดร.สิทธิสุนทร สุโพธิณะ. 80 หน้า. ISBN 974-17-4565-6.

ในงานวิจัยนี้ได้ทำการประดิษฐ์หัววัดแก๊สทังสเตนออกไซด์ - ทินออกไซด์ แบบฟิล์มหนที่ทำการขึ้นรูปด้วยวิธีพิมพ์สกรีนโดยแผ่นฟิล์มที่ได้จะถูกประดิษฐ์จากผงอนุภาคนาโน ทังสเตนออกไซด์ - ทินออกไซด์ ซึ่งถูกเตรียมโดยวิธีการตกตะกอนของสารทินออกไซด์ ในสารละลายของแอมโมเนียมทังสเตนพาราเพนตะไฮเดรต กับกรดไนตริก ในงานวิจัยนี้ได้ทำการศึกษาผลของปริมาณ ทังสเตนออกไซด์ที่เติมลงในโครงสร้างของ ทินออกไซด์ที่มีต่อสมบัติทางกายภาพและค่าความไวในการตอบสนองต่อแก๊สเอทิลีน โดยโครงสร้างทางจุลภาคและการเปลี่ยนแปลงโครงสร้างผลึกจะถูกวิเคราะห์โดยใช้กล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด และ เทคนิคการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ จากการวิเคราะห์โดยเครื่องเอกซเรย์ดิฟแฟรคชันพบว่าทินออกไซด์จะมีเฟสอยู่ในรูปของ แคสซิเทอร์ไรท์ และ ทังสเตนออกไซด์จะมีเฟสอยู่ในรูปโครงสร้างแบบโมโนคลินิก จากการวิเคราะห์ด้วยเครื่อง กล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราดพบว่าลักษณะการเรียงตัวของตัวอย่าง ซึ่งจะเห็นโครงสร้างที่เรียงตัวกันของกลุ่มอนุภาคที่เกาะตัวกันมีขนาดเล็กโดยมีขนาดประมาณ 50-200 นาโนเมตร จากการพิจารณาค่าความไวในการตอบสนองต่อแก๊สเอทิลีนจะพบว่าหัววัดแก๊สที่เตรียมจากตัวอย่างที่ทำการเติม ทังสเตนออกไซด์ 0.01เปอร์เซ็นต์โดยปริมาณลงไป ในโครงสร้างของทินออกไซด์ และทำการเผาที่อุณหภูมิ 500 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 6 ชั่วโมงจะให้ค่าความไวในการตอบสนองต่อแก๊สเอทิลีนสูงที่สุดโดยจะมีอุณหภูมิใช้งานเท่ากับ 300 องศาเซลเซียส

ภาควิชา วัสดุศาสตร์
 สาขาวิชา เทคโนโลยีเซรามิก
 ปีการศึกษา 2548

ลายมือชื่อนิติศ.....
 ลายมือชื่ออาจารย์ที่ปรึกษา.....
 ลายมือชื่ออาจารย์ที่ปรึกษาร่วม.....

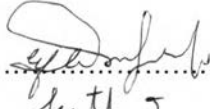
#4672380023 : MAJOR CERAMIC TECHNOLOGY

KEY WORD: TIN OXIDE / GAS SENSOR / TUNGSTEN OXIDE / NANOPARTICLES

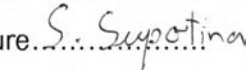
YOOTANA PIMTONG-NGAM : SYNTHESIS OF WO₃-SnO₂ NANOPARTICLES FOR ETHYLENE GAS SENSOR. THESIS ADVISOR : SIRITHAN JIEMSIRILERS

THESIS COADVISOR : SITTISUNTORN SUPOTHINA, 80 pp. ISBN 974-17-4565-6.

WO₃-SnO₂ thick films gas sensor were fabricated by using screen printing technique. The films were composed of WO₃-SnO₂ nanoparticle powder which was prepared by precipitated of tin oxide from aqueous solution of ammonium tungstate parapentahydrate ((NH₄)₁₀ W₁₂O₄₁·5H₂O) and nitric acid (HNO₃). In this study, influences of WO₃ concentration in SnO₂-base gas sensor on the physical properties and sensitivity to ethylene of sintered SnO₂ gas sensor are investigated. Microstructures and morphological changes of the sample were characterized by X- ray diffraction (XRD) , Scanning electron microscope (SEM). XRD study reveals that sintered SnO₂ contains a cassiterite phase and WO₃ contains a monoclinic phases. SEM investigations of the samples show porous polystalline structure with grain size ranging from 50-200 nm. The sensing films prepared from 0.01% WO₃ addition in SnO₂ nanoparticle calcined air at 500°C for 6 h exhibited highest sensitivity at operating temperature of 300°C

Department..... MATERIALS SCIENCE.....Student's signature 

Field of study...CERAMIC TECHNOLOGY....Advisor's signature 

Academic year ...2005.....Co-advisor's signature 

กิตติกรรมประกาศ

วิทยานิพนธ์ฉบับนี้สำเร็จลุล่วงได้ด้วยดีด้วยความช่วยเหลือและสนับสนุนจากผู้เกี่ยวข้อง ในโอกาสนี้ข้าพเจ้าขอขอบพระคุณท่าน อ.ดร.ศิริธันว์ เจียมศิริเลิศ อาจารย์ที่ปรึกษาวิทยานิพนธ์ ที่คอยให้คำแนะนำแนวทางในการทำวิทยานิพนธ์ และขอขอบพระคุณเป็นอย่างสูงสำหรับ ท่าน ดร.สิทธิสุนทร สุโพธิณะ อาจารย์ที่ปรึกษาวิทยานิพนธ์ร่วมที่คอยให้คำแนะนำ แก้ไขปัญหา เอื้อเฟื้อเครื่องมือ สารเคมี รวมทั้งแก้ไขรายละเอียดต่างๆของวิทยานิพนธ์จนสำเร็จได้ และขอขอบพระคุณ อ.ดร.นิตานาด ไตรผล ที่คอยแก้ไขรายละเอียดต่างๆของวิทยานิพนธ์จนมีความสมบูรณ์

ขอกราบขอบพระคุณ รศ.เสาวรจน์ ช่วยจุลจิตร ประธานกรรมการสอบวิทยานิพนธ์ รศ.ดร.สุพัตรา จินาวัฒน์ และ ดร.นิตานาด ไตรผล กรรมการสอบวิทยานิพนธ์ ผู้ให้คำแนะนำ และกรุณาสละเวลาเพื่อเป็นกรรมการสอบและแก้ไขวิทยานิพนธ์ฉบับนี้ให้สมบูรณ์ยิ่งขึ้น

สุดท้ายนี้ ผู้วิจัยขอกราบขอบพระคุณพ่อและแม่ รวมทั้งครอบครัวและเพื่อนๆ ที่ให้การสนับสนุนและเป็นกำลังใจที่ดีซึ่งเสมอมาจนสำเร็จการศึกษา

สารบัญ

		หน้า
	บทคัดย่อภาษาไทย.....	ง
	บทคัดย่อภาษาอังกฤษ.....	จ
	กิตติกรรมประกาศ.....	ฉ
	สารบัญตาราง.....	ฅ
	สารบัญรูป.....	ฉ
	บทที่	
1	บทนำ	1
1.1	ความสำคัญและการประยุกต์ใช้แก๊สเอทิลีน.....	1
1.2	หัววัดแก๊สเอทิลีน.....	1
1.3	วัสดุที่ใช้ประดิษฐ์หัววัดแก๊ส.....	2
1.4	วัตถุประสงค์ของงานวิจัย.....	2
2	ทฤษฎีและวารสารปริทรรศน์.....	3
2.1	หัววัดแก๊สชนิดสารกึ่งตัวนำ	3
2.2	คุณสมบัติพื้นฐานของทั้งสแตนออกไซด์และทินออกไซด์.....	5
2.2.1	โครงสร้างผลึกของทินออกไซด์.....	5
2.2.2	โครงสร้างผลึกของทั้งสแตนออกไซด์.....	6
2.3	การสังเคราะห์อนุภาคนาโน WO ₃ -SnO ₂	7
2.4	การปรับปรุงคุณสมบัติของหัววัดแก๊ส.....	9
2.5	กระบวนการขึ้นรูปหัววัดแก๊ส.....	12
2.6	กลไกการตรวจวัดแก๊ส.....	15
2.6.1	แบบจำลอง.....	16
2.7	การวิเคราะห์สมบัติทางกายภาพของวัสดุ.....	20
2.7.1	การวิเคราะห์โครงสร้างทางจุลภาค.....	20
2.7.1.1	หลักการของกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด(SEM)....	21
2.7.1.2	หลักการของ energy dispersive x-ray Spectrophotometry	24
2.7.2	การวิเคราะห์เฟส.....	25
2.7.2.1	หลักการของ X- ray diffraction.....	25
2.7.3	การวิเคราะห์พื้นที่ผิว.....	26
2.8	วงจรวัดสัญญาณ.....	27

	2.9 ลักษณะสมบัติที่สำคัญของหัววัดแก๊ส.....	28
3	วิธีดำเนินการวิจัย.....	28
	3.1 สารเคมี และเครื่องมือที่ใช้ในการวิจัย.....	30
	3.2 การสังเคราะห์อนุภาคนาโน WO ₃ -SnO ₂	30
	3.3 การวิเคราะห์สมบัติทางกายภาพ.....	31
	3.3.1 รายละเอียดการวิเคราะห์โดยใช้เทคนิค SEM-EDS.....	31
	3.3.2 รายละเอียดการวิเคราะห์โดยใช้เทคนิคการเลี้ยวเบนด้วยรังสีเอกซ์.....	31
	3.3.3 รายละเอียดการวิเคราะห์โดยใช้เครื่องวิเคราะห์พื้นผิว.....	32
	3.4 การพิมพ์สกรีน.....	32
	3.5 การตรวจวัดการตอบสนองต่อแก๊ส.....	34
4	ผลและการวิเคราะห์ผลการทดลอง.....	36
	4.1 การสังเคราะห์อนุภาคนาโน WO ₃ -SnO ₂	37
	4.1.1 เฟสและองค์ประกอบทางเคมี.....	37
	4.1.2 ลักษณะโครงสร้างทางจุลภาคของอนุภาคนาโน WO ₃ -SnO ₂	42
	4.1.3 ผลของปริมาณ WO ₃ ในโครงสร้างของ SnO ₂ ที่มีต่อค่าพื้นที่ผิว จำเพาะของวัสดุที่ใช้ ประดิษฐ์หัววัดแก๊ส.....	50
	4.1.4 ผลของเงื่อนไขในการเผาที่มีต่อลักษณะโครงสร้างทางจุลภาคของ อนุภาคนาโน WO ₃ -SnO ₂	52
	4.2 ลักษณะการตอบสนองของหัววัดแก๊สที่ประดิษฐ์จากอนุภาคนาโน WO ₃ -SnO ₂	59
	4.2.1 ลักษณะการตอบสนองของหัววัดแก๊สเอทิลีน.....	59
	4.2.2 ผลของปริมาณ WO ₃ ในโครงสร้างของ SnO ₂ ที่มีผลต่อค่าความ ไวในการตอบสนองต่อแก๊สเอทิลีน.....	67
	4.2.3 อุณหภูมิการใช้งาน.....	69
	4.2.4 ผลของอุณหภูมิการเผาที่มีต่อค่าความไวในการตอบสนองต่อแก๊สเอทิลีน	70
	4.2.5 ผลของความเข้มข้นของแก๊สเอทิลีนที่มีผลต่อค่าความนำไฟฟ้าของหัววัด แก๊ส	71
5	สรุปผลการวิจัย.....	73
	รายการอ้างอิง.....	75
	ประวัติผู้เขียนวิทยานิพนธ์.....	80

สารบัญตาราง

ตารางที่	หน้า
ตารางที่ 2.1 สารกึ่งตัวนำที่ใช้ในการประดิษฐ์หัววัดแก๊สสำหรับแก๊สชนิดต่างๆ.....	4
ตารางที่ 2.2 แสดงการเปลี่ยนโครงสร้างผลึกของทั้งสแตโนออกไซด์ที่อุณหภูมิต่างๆ.....	7
ตารางที่ 2.3 เปรียบเทียบคุณสมบัติของแก๊สเซนเซอร์ที่ขึ้นรูปแบบต่างๆ.....	14
ตารางที่ 3.1 สารเคมีที่ใช้ในการประดิษฐ์หัววัดแก๊ส.....	31
ตารางที่ 3.2 เครื่องมือที่ใช้ในการวิเคราะห์สมบัติของหัววัดแก๊ส.....	31
ตารางที่ 4.1 แสดงองค์ประกอบ WO_3 เป็นเปอร์เซ็นต์น้ำหนักที่ได้จากการวิเคราะห์ EDS ของตัวอย่างที่ทำการเตรียมด้วยเงื่อนไขต่างๆเปรียบเทียบกับปริมาณที่เติมลงไปในช่วงตอนการสังเคราะห์.....	41
ตารางที่ 4.2 ผลของปริมาณ WO_3 ที่เติมลงไปโครงสร้าง SnO_2 ที่มีต่อค่าพื้นที่ผิวจำเพาะของสาร.....	51

สารบัญภาพ

ภาพประกอบ	หน้า
รูปที่ 2.1 แสดงการเปรียบเทียบปริมาณงานวิจัยเกี่ยวกับวัสดุที่ใช้ในการประดิษฐ์หัววัดแก๊ส.....	5
รูปที่ 2.2 แสดงโครงสร้างผลึกของทินออกไซด์.....	6
รูปที่ 2.3 แสดงโครงสร้างผลึกของทังสเทนออกไซด์.....	6
รูปที่ 2.4 แสดงลักษณะหัววัดแก๊สที่ขึ้นรูปด้วยวิธีต่างๆ (a) หัววัดแก๊สแบบเซรามิกดั้งเดิม (b) หัววัดแก๊สแบบฟิล์มหนา (c) หัววัดแก๊สแบบฟิล์มบาง.....	13
รูปที่ 2.5 แสดงความสัมพันธ์ระหว่างความสูงของกำแพงศักย์ขอตศกี อันเนื่องมาจากผลของการดัก จับ อิเล็กตรอนของออกซิเจน.....	16
รูปที่ 2.6 แผนภาพแถบพลังงานของ SnO _{2-x}	17
รูปที่ 2.7 แสดงลักษณะของเครื่อง SEM.....	20
รูปที่ 2.8 แสดงส่วนประกอบและหลักการทำงานเบื้องต้นของ SEM.....	22
รูปที่ 2.9 แสดงการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์.....	24
รูปที่ 2.10 วงจรวัดสัญญาณของหัววัดแก๊ส.....	27
รูปที่ 3.1 แผนภาพแสดงขั้นตอนการดำเนินการวิจัย.....	29
รูปที่ 3.1 ก) แสดงขั้นตอนการพิมพ์สกรีน ข) ลักษณะของหัววัดที่ได้จากการพิมพ์สกรีน.....	34
รูปที่ 3.2 แสดงระบบวัดที่ใช้ทดสอบหัววัดแก๊ส.....	36
รูปที่ 4.1 แถบการเลี้ยวเบนจากรังสีเอกซ์ ของสาร WO ₃ -SnO ₂ ที่ทำการเปลี่ยนแปลงปริมาณ WO ₃ โดยทำการเผาที่อุณหภูมิ 500°C เป็นเวลา 6 ชั่วโมง.....	39
รูปที่ 4.2 เส้นสเปกตรัม EDS ของ SnO ₂ เจือด้วย 0.1 % WO ₃ ,เผาที่อุณหภูมิ 500°C เป็นเวลา 6 ชั่วโมง.....	40
รูปที่ 4.3 รูปถ่าย SEM ของสาร SnO ₂ บริสุทธิ์และสารที่ได้จากการสังเคราะห์โดยการกำหนด เงื่อนไขให้มีการเปลี่ยนแปลงปริมาณของ WO ₃ ที่เติมลงไปโครงสร้างของ SnO ₂ เผาที่อุณหภูมิ 500(°C).....	46
รูปที่ 4.4 ก) ภาพถ่าย SEM ของ O ข) ภาพถ่าย Mapping แสดงการกระจายตัวของสาร Sn ค) ภาพถ่าย Mapping แสดงการกระจายตัวของสาร W ง) ภาพถ่าย Mapping แสดงการ กระจายตัวของสาร O.....	49
รูปที่ 4.5 แผนภูมิแสดงความสัมพันธ์ระหว่าง % WO ₃ และพื้นที่ผิวจำเพาะของสาร.....	51

ภาพประกอบ	หน้า
รูปที่ 4.6 แถบการเลี้ยวเบนจากรังสีเอกซ์ ของ 3%WO ₃ -SnO ₂ ที่ทำการเผาในช่วง อุณหภูมิ 500- 900°C เป็นเวลา 6 ชั่วโมง.....	53
รูปที่ 4.7 รูปถ่าย SEM ของตัวอย่าง 3%WO ₃ -SnO ₂ ที่เผาในช่วงอุณหภูมิ 500-900° C.....	56
รูปที่ 4.8 แผนภาพแสดงการเปรียบเทียบขนาดของเกรนที่ทำการเผาในช่วง อุณหภูมิ 600-900°C.....	56
รูปที่ 4.9 ก) แถบการเลี้ยวเบนจากรังสีเอกซ์ ของ20%WO ₃ -SnO ₂ ที่ทำการเผาในช่วง อุณหภูมิ 500 และ1,000°C เป็นเวลา 6 ชั่วโมง ข) แสดงรูปถ่าย SEM ของ 20%WO ₃ -SnO ₂ เผาที่ อุณหภูมิ 1,000°C	58
รูปที่ 4.10 หัววัด WO ₃ -SnO ₂ ที่ทำการขึ้นรูปโดยวิธีพิมพ์สกรีน.....	59
รูปที่ 4.11 ก)-ข) แสดงแผนภาพลักษณะการตอบสนองต่อแก๊สเอทิลีนและ ค) แผนภูมิเปรียบเทียบค่าความไวระหว่าง SnO ₂ และ WO ₃	62
รูปที่ 4.12 การตอบสนองของหัววัดแก๊สเอทิลีนที่เติม WO ₃ ในปริมาณ 0.01-5% โดยน้ำหนัก (ความเข้มข้นของแก๊สเอทิลีนเท่ากับ 6 ppm และอุณหภูมิใช้งาน เท่ากับ 300°C).....	65
รูปที่ 4.13 แสดงการเปรียบเทียบค่าความนำไฟฟ้าของตัวอย่างหัววัดที่ทำการเปลี่ยนแปลง ปริมาณการเจือ WO ₃ ลงไปในโครงสร้างของ SnO ₂ ,เผาที่อุณหภูมิ 500°C และที่ อุณหภูมิใช้งานเท่ากับ 300°C.....	65
รูปที่ 4.14 แสดงความสัมพันธ์ระหว่างปริมาณWO ₃ ในโครงสร้างของ SnO ₂ ที่มีผลต่อค่า ความไวในการตอบสนองต่อแก๊สเอทิลีน.....	68
รูปที่ 4.15 แสดงผลของอุณหภูมิการใช้งานที่มีต่อค่าความไวในการตอบสนองต่อแก๊สเอทิลีน....	69
รูปที่ 4.16 แสดงการเปรียบเทียบค่าอุณหภูมิการเผาที่มีผลต่อค่าความไวในการตอบสนองต่อ แก๊สเอทิลีน 3% WO ₃ -SnO ₂	70
รูป 4.17 แสดงค่าการเปรียบเทียบผลของความเข้มข้นของแก๊สเอทิลีนที่มีต่อการเปลี่ยนแปลงค่า สภาพความนำไฟฟ้าของ 5% WO ₃ -SnO ₂	71