สำนักงานวิทยทรัพยากร
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

บทที่ 3

วิธีดำเนินการวิจัย

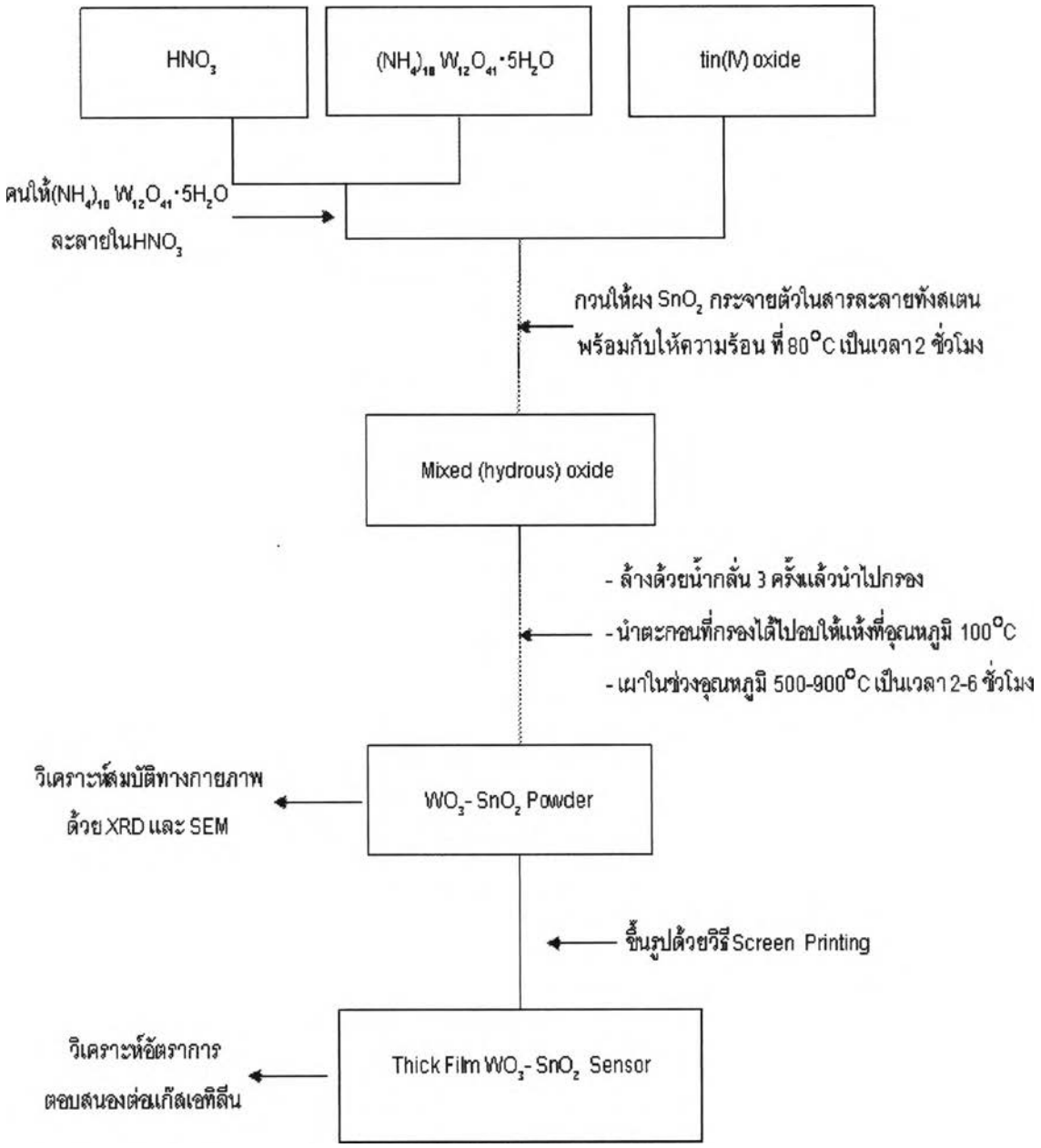
ในการประดิษฐ์หัววัดแก๊สจากเซรามิกกึ่งตัวนำโดยทั่วไปจะมุ่งเน้นในการปรับปรุงลักษณะสมบัติ 2 ประการคือ ความไว และ ความจำเพาะ ซึ่งจะสามารถกระทำได้โดยการใช้สารเจือ (doping material) ชนิดต่างๆเติมลงในโครง สร้างของวัสดุพื้นฐานที่ใช้ในการประดิษฐ์หัววัด อย่างไรก็ตามยังคงมีลักษณะสมบัติอื่นอีกที่ควรนำมาพิจารณาเมื่อนำหัววัดแก๊สไปใช้งาน อาทิเช่น เวลาการตอบสนอง (response time) เวลาคืนตัว (recovery time) ความเป็นเส้นตรงของการตรวจวัด (linearity)และช่วงการตรวจวัด (dynamic range) เป็นต้น [21]

หัววัดแก๊สที่ใช้ตรวจวัดแก๊สเอทิลีนจะประดิษฐ์จากสารทินออกไซด์และจะทำการปรับปรุงคุณสมบัติโดยการเติมสารทังสเตนออกไซด์เพื่อให้หัววัดที่ประดิษฐ์มีค่าความไวในการตอบสนองต่อแก๊สสูง ผลของปริมาณทังสเตนออกไซด์ที่เติมลงในโครงสร้างของทินออกไซด์และอุณหภูมิที่ใช้ในการสังเคราะห์จะมีผลต่อสมบัติทางไฟฟ้าของหัววัด นอกจากนี้การวิเคราะห์ลักษณะโครงสร้างทางจุลภาคของวัสดุที่ใช้ในการประดิษฐ์หัววัดจะช่วยให้เข้าใจถึงความสัมพันธ์ระหว่างลักษณะโครงสร้างทางจุลภาคต่อการเปลี่ยนแปลงสมบัติทางไฟฟ้าของหัววัด และในขั้นตอนสุดท้ายจะทำการทดสอบเพื่อหาค่าการเปลี่ยนแปลงและค่าความไวในการตอบสนองต่อแก๊สเอทิลีนของหัววัดโดยใช้ระบบวัดที่ตั้งไว้

ในการวิธีดำเนินการวิจัยจะแบ่งงานออกเป็น 3 ส่วนคือ การหาเงื่อนไขที่เหมาะสมในการสังเคราะห์วัสดุที่ใช้ในการประดิษฐ์หัววัดแก๊ส การศึกษาสมบัติทางกายภาพและทางเคมีของวัสดุที่ใช้ประดิษฐ์หัววัดแก๊ส และการนำหัววัดแก๊สที่ขึ้นรูปไปทดสอบการตอบสนองต่อแก๊สเอทิลีน

รายละเอียดวิธีดำเนินการวิจัยจะแสดงดังแผนภาพที่ 3.1 โดยเริ่มจากการเตรียมสารละลาย HNO_3ความเข้มข้น 0.25M ชั่งผง แอมโมเนียมทังสเตต พาราเพนตะไฮเดรต ($(NH_4)_{10}W_{12}O_{41}\cdot 5H_2O$) และ tin(IV)oxide ตามสัดส่วนและเงื่อนไขที่ใช้ในการทดลอง ใส่ผง แอมโมเนียมทังสเตต พาราเพนตะไฮเดรต ลงในสารละลาย HNO_3 คนให้ละลาย หลังจากนั้นเติมผง tin(IV)oxide ลงไป คนให้ละลายนำไปกวนให้เข้ากัน พร้อมกับให้ความร้อน ที่ อุณหภูมิ 80°C เป็นเวลา 2 ชั่วโมง นำสารละลายที่ได้ทิ้งไว้เพื่อให้ผง WO_3- SnO_2 ตกตะกอนแล้วดูดน้ำที่แยกชั้นจากตะกอนออกแล้วล้างด้วยน้ำกลั่น 3 ครั้ง นำไปกรองแล้วนำตะกอนที่กรองได้ไปอบให้แห้งที่อุณหภูมิ 100°C นำตะกอนที่อบแห้งแล้วไปเผา ที่ช่วงอุณหภูมิ 500-900°C เป็นเวลา 6 ชั่วโมง แล้วนำตะกอนที่ได้หลังจากเผาไปบดให้เป็นผง นำผงที่ได้ไปวิเคราะห์สมบัติทางกายภาพ วิเคราะห์โครงสร้างจุลภาคโดยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด (SEM) วิเคราะห์เฟสโดยใช้เครื่องเอกซเรย์ดิฟแฟรกชัน

(XRD) นำผง WO_3- SnO_2 ที่ได้ไปทำการขึ้นรูปหัววัดแบบฟิล์มหนาด้วยวิธีการพิมพ์สกรีนนำหัววัดแก๊สที่ได้ไปวัดอัตราการตอบสนองต่อแก๊สเอทิลีน



รูปที่ 3.1 แผนภาพแสดงขั้นตอนการดำเนินการวิจัย

3.1 สารเคมี และเครื่องมือที่ใช้ในการวิจัย

สารเคมีและเครื่องมือที่ใช้ในการวิจัยแสดงไว้ในตารางที่ 3.1 และ 3.2

ตารางที่ 3.1 สารเคมีที่ใช้ในการประดิษฐ์หัววัดแก๊ส

สารเคมี	ความบริสุทธิ์	ผู้ผลิต
Tin(IV)oxide (SnO_2)	99.9%	Aldrich
Ammonium tungstate parapentahydrate $((NH_4)_{10}W_{12}O_{41}\cdot 5H_2O)$	Reagent grade	Wako
Ethyl cellulose	Reagent grade	Fluka Chemicals
Terpineol anhydrous	Reagent grade	Fluka Chemicals
Nitric acid 15.55 M	69%	BDH

ตารางที่ 3.2 เครื่องมือที่ใช้ในการวิเคราะห์สมบัติของหัววัดแก๊ส

เครื่องมือ	รุ่น
scanning electron microscope (SEM)	JSM-6301F
surface area analyzer	SA 3100
X- ray diffraction (XRD)	JSM-3503

3.2 การสังเคราะห์อนุภาคนาโน WO_3- SnO_2

วัสดุที่ต้องการในงานวิจัยนี้เป็นอนุภาคนาโน SnO_2 ที่มีอนุภาค WO_3 เกาะอยู่ที่ผิวหรือระหว่างเกรน ดังนั้นในการสังเคราะห์อนุภาคนาโนของ WO_3-SnO_2จะเริ่มต้นโดยการเตรียมสารละลายของเกลือทังสเตนโดยนำผง แอมโมเนียมทังสเตต พาราเพนตะไฮเดรต ที่เตรียมตามสัดส่วนและเงื่อนไขที่ใช้ในการทดลองเติมลงในสารละลายกรดไนตริก ความเข้มข้น 0.25 M คนให้เข้ากัน หลังจากนั้นเติมผง SnO_2 ลงไปแล้วนำไปกวนพร้อมกับให้ความร้อนที่อุณหภูมิ 80°C เป็นเวลา 2 ชั่วโมงเพื่อให้อนุภาคของ WO_3 ตกตะกอนลงบนอนุภาค SnO_2 แล้วนำสารละลายที่ได้ทิ้งไว้เพื่อให้ผง WO_3- SnO_2 ตกตะกอนแยกชั้น ต่อมาดูดน้ำที่แยกชั้นจากตะกอนออกแล้วล้างด้วยน้ำกลั่น 3 ครั้งแล้วนำไปกรองโดยตะกอนที่กรองได้จะถูกนำไปอบให้แห้งที่อุณหภูมิ 100°C ตะกอนที่อบแห้งแล้วจะถูกนำไปเผาในช่วงอุณหภูมิ 500-900°C เป็นเวลา 6 ชั่วโมง โดยตะกอนที่ได้หลังจากการเผาจะถูกนำ ไปบดให้เป็นผงแล้วนำไปวิเคราะห์สมบัติทางกายภาพและนำไปพิมพ์สกรีนขึ้นรูปเป็นฟิล์มหนาเพื่อใช้ทดสอบการตอบสนองต่อแก๊สเอทิลีน

3.3 การวิเคราะห์สมบัติทางกายภาพ

3.3.1 รายละเอียดการวิเคราะห์โดยใช้เทคนิค SEM-EDS

เนื่องจากเทคนิค EDS เป็นส่วนหนึ่งของเทคนิค SEM ดังนั้นการเตรียมตัวอย่างเพื่อการวิเคราะห์จึงสามารถเตรียมจากตัวอย่างเดียวกันได้ ในการวิเคราะห์โดยใช้ SEM เพื่อให้ได้ภาพที่ดีนั้น นอกจากจะขึ้นกับคุณภาพของตัวเครื่องแล้วยังขึ้นกับชนิดของตัวอย่างและเทคนิคการเตรียมตัวอย่างอีกด้วย สำหรับตัวอย่างของวัสดุที่ใช้ประดิษฐ์หัววัดแก๊สมีลักษณะเป็นผง โดยขั้นตอนในการเตรียมตัวอย่างมีขั้นตอนดังต่อไปนี้

1. ใช้เทปกาวคาร์บอนติดที่ด้านบนของก้านวางตัวอย่าง (specimen stub) แล้วโรยผงตัวอย่างให้กระจายลงบนผิวด้านหน้าของก้านวางตัวอย่างที่มีเทปกาวติดอยู่ หลังจากนั้นใช้ลูกยางเป่าลมให้เศษของผงตัวอย่างที่ไม่ยึดติดบนก้านวางตัวอย่างออก จากนั้นจึงนำเข้าเครื่อง SEM เพื่อทำการวิเคราะห์ ในกรณีที่ตัวอย่างไม่นำไฟฟ้าต้องนำตัวอย่างนั้นไปผ่านขั้นตอนการฉาบผิวด้วยโลหะก่อนนำไปวิเคราะห์

2. การเคลือบผิวชิ้นงาน (coating) นิยมใช้สารตัวนำไฟฟ้าจำพวกโลหะหนักที่มีโมเลกุลขนาดเล็กเช่น คาร์บอน, ทอง และอัลลอยของทองและแพลทินัม เป็นต้น โดยการเคลือบจะมีจุดประสงค์เพื่อเพิ่มสมบัติการนำไฟฟ้าให้กับตัวอย่าง โดยในขั้นตอนการเคลือบต้องกระทำภายใต้ภาวะสุญญากาศ และให้กระแสไฟฟ้าที่เหมาะสมเพื่อให้โลหะเปลี่ยนสภาพจากแท่งโลหะเป็นโมเลกุลและตกลงบนผิวตัวอย่างได้เป็นเนื้อเดียวกัน

3.3.2 รายละเอียดการวิเคราะห์โดยใช้เทคนิคการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์

เครื่องเอกซเรย์ดิฟแฟรกชัน (JEOL, model JDX-3503) จะถูกนำมาใช้สำหรับศึกษาโครงสร้างผลึกและเฟสของวัสดุที่ใช้ประดิษฐ์หัววัดแก๊ส

เฟสของทินออกไซด์และทังสเตนออกไซด์จะถูกตรวจสอบด้วยเทคนิค การเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์โดยการวิเคราะห์จะเริ่มต้นจากการเตรียมตัวอย่างโดยการการใส่ผงตัวอย่างลงไปในแท่นใส่ตัวอย่างแล้วทำการเกลี่ยผิวหน้าของตัวอย่างให้สม่ำเสมอในระดับเดียวกับแท่นใส่ตัวอย่าง ต่อจากนั้นนำแท่นใส่ตัวอย่างที่เตรียม เสร็จไปใส่ในช่องใส่ตัวอย่างของเครื่อง XRD แล้วทำการวิเคราะห์ โดยจะใช้รังสีเอกซ์ CuK_{α} (λ = 1.54056 Å) โดยใช้ค่าความต่างศักย์ 45.0 kV และกระแส 35.0 mA โดยจะเก็บข้อมูลโดยใช้ค่า 2θ อยู่ในช่วง 5-90° โดยจะทำการสแกนระดับขั้นละ 0.04° ทุก 1 นาที

3.3.3 รายละเอียดการทดลองโดยใช้เครื่องวิเคราะห์พื้นที่ผิว

เครื่องวิเคราะห์พื้นที่ผิว (model SA 3100) จะถูกนำมาใช้ศึกษาพื้นที่ผิวจำเพาะของวัสดุที่ใช้ประดิษฐ์หัววัดแก๊สโดยอาศัยหลักการวัดการเปลี่ยนแปลงปริมาตรของแก๊สในขณะที่แก๊สมีการเคลื่อนที่โดยก่อนที่จะทำการวัดพื้นที่ผิวของสารจะต้องทำการชั่งสารตัวอย่างน้ำหนัก 0.15 g ใส่ลงในหลอดใส่ตัวอย่าง สิ่งสำคัญที่ควรคำนึงถึง คือสารที่ใช้ในการวัดต้องแห้งและปราศจากสิ่งปนเปื้อนที่อาจเป็นสาเหตุที่ทำให้ค่าพื้นที่ผิวของสารที่ได้นั้นเปลี่ยนแปลงไป ดังนั้นจึงต้องทำการไล่แก๊ส ออกจากสารก่อนทุกครั้งที่จะนำมาวัด โดยใช้อุณหภูมิและเวลาที่เหมาะสมกับสารตัวอย่างนั้น นั่นคือต้องไม่ทำให้โครงสร้างของสารเปลี่ยนไป เมื่อเริ่มต้นทำการวิเคราะห์จะใช้ภาชนะบรรจุไนโตรเจนเหลวหล่อหลอดใส่สารตัวอย่างซึ่งขณะนี้สารตัวอย่างจะอยู่ภายใต้อุณหภูมิของไนโตรเจนเหลว (-196 $^{\circ}$C) โดยแก๊สไนโตรเจนในแก๊สผสมจะควบแน่นแล้วถูกดูดซับลงบนพื้นผิวของสารตัวอย่าง โดยการวัดปริมาตรของแก๊สไนโตรเจนที่ถูกดูดซับบนผิวของสารจะอาศัยความแตกต่างของสมบัติการนำความร้อนของแก๊สแต่ละชนิด ทั้งนี้เพราะปริมาณการนำความร้อนของแก๊สแปรผันโดยตรงกับปริมาตรของแก๊สที่ไหลผ่านเซลล์นำความร้อน

3.4 การพิมพ์สกรีน

เดิมการพิมพ์สกรีนจะถูกนำไปใช้ในงานเกี่ยวกับศิลปะ แต่ในปัจจุบันการพิมพ์สกรีนได้ถูกนำไปใช้ในงานด้านวิทยาศาสตร์โดยเฉพาะในงานเกี่ยวกับเทคโนโลยีการขึ้นรูปฟิล์มหนา

หัววัดแบบฟิล์มหนาที่ใช้ตรวจวัดแก๊สจะถูกประดิษฐ์โดยเริ่มต้นจากการนำเอาผง WO_3-SnO_2 ที่ถูกเตรียมโดยใช้เงื่อนไขต่างๆ มาทำให้อยู่ในรูปของหมึกพิมพ์โดยการผสมผงของ WO_3-SnO_2 กับสารตัวพา (vehicle) ซึ่งเตรียมจากสารเอทิลเซลลูโลส (ethylcellulose) ในตัวทำละลายเทอร์พินอล (terpineol) ในอัตราส่วน 1:9 โดยอัตราส่วนของผง WO_3-SnO_2 ต่อสารตัวพาจะเท่ากัน 2:1 โดยสารที่ได้จะถูกนำมาบดผสมให้เข้ากันโดยต้องมีการควบคุมตัวแปรต่างๆให้เหมาะสม โดยเฉพาะการไหลตัว (rheology) ของหมึกพิมพ์ซึ่งสำหรับสมบัติของหมึกพิมพ์ตามอุดมคติในการขึ้นรูปด้วยเทคนิคนี้ควรมีพฤติกรรมการไหลเหมือนพลาสติก (psudoplastic behavior) ค่าความหนืดอยู่ในช่วง 250-1000 Nsm^{-2} และค่าอัตราการเฉือนเป็นศูนย์ (zero shear rate) โดยหมึกพิมพ์ที่ได้จะถูกนำไปพิมพ์สกรีนลงบนแผ่นแก้วที่ถูกเคลือบด้วย แพลทินัม (Pt) ซึ่งแพลทินัมที่เคลือบอยู่บนผิวแก้วจะทำหน้าที่เป็นขั้วไฟฟ้านอกจากนี้หมึกพิมพ์ที่ใช้สกรีนยังต้องมีการยึดติดกับแผ่นรองได้ดีและมีการหดตัวที่เที่ยงตรง (precision shrinkage) เพื่อให้ได้แผ่นฟิล์มที่มีคุณภาพ[3] สำหรับแผ่นฟิล์มที่ถูกเคลือบบนขั้วไฟฟ้าเรียบร้อยแล้วจะถูกนำไปเผาเพื่อไล่สารตัวพาที่อุณหภูมิ 500°C

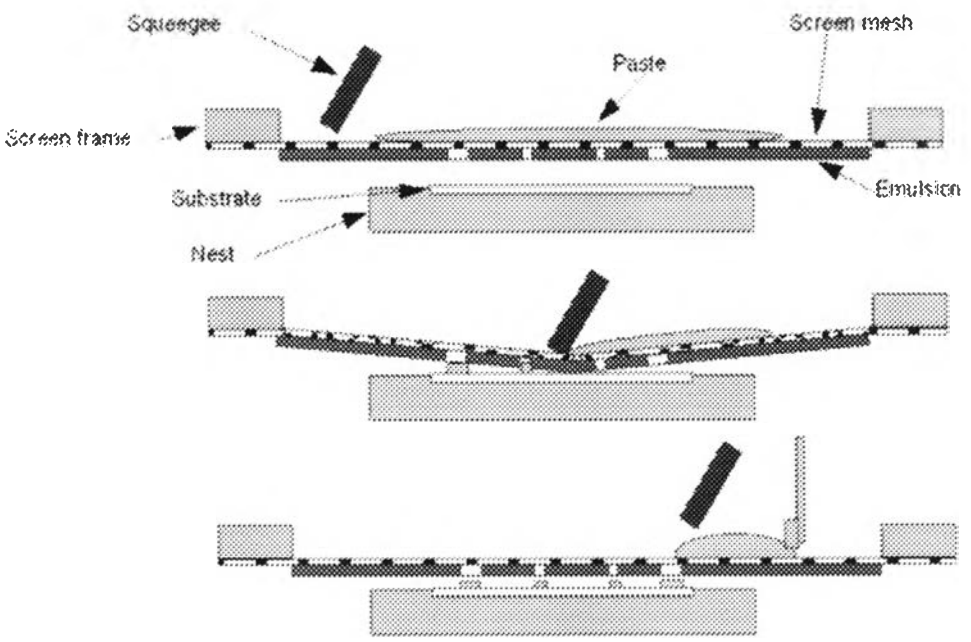
วิธีการพิมพ์สกรีน

1. นำแผ่นเฟรมสำหรับสกรีน (screen frame) วางทาบลงบนฐานรอง (substrate) โดยจัดตำแหน่งแผ่นเฟรมให้ตรงกับตำแหน่งที่ต้องการสกรีนลงบนฐานรอง

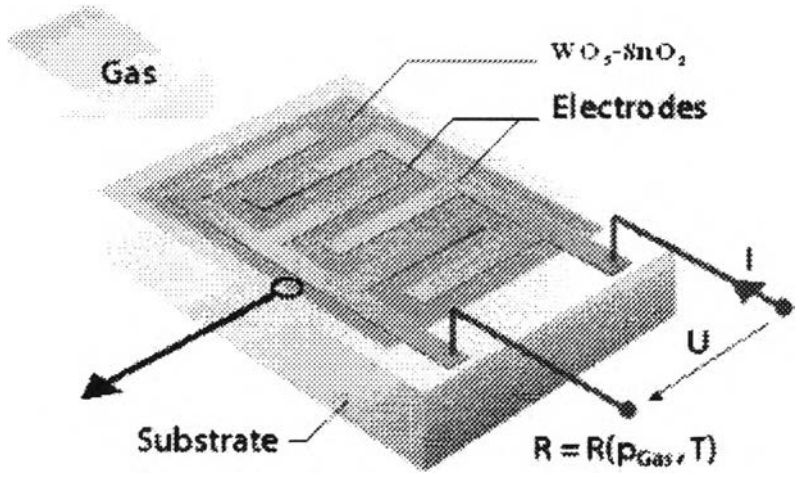
2. นำหมึกพิมพ์ที่เตรียมเสร็จทาลงบนแผ่นเฟรมเหนือตำแหน่งที่ต้องการสกรีนหลังจากนั้นนำยางปาด (squeegee) ปาดหมึกพิมพ์ให้กระจายตัวอย่างสม่ำเสมอบนแผ่นเฟรม

3. ยกแผ่นเฟรมขึ้นตรวจความเรียบร้อยของแผ่นฟิล์มบนฐานรองหลังจากนั้นนำแผ่นฟิล์มที่ได้ไปเผาเพื่อไล่สารตัวพาที่อุณหภูมิ 500°C

ซึ่งรายละเอียดสำหรับขั้นตอนการพิมพ์สกรีนและลักษณะของหัววัดที่ได้จากการสกรีนจะแสดงไว้ดังรูปที่รูปที่ 3.1



ก)



ข)

รูปที่ 3.2 ก) แสดงขั้นตอนการพิมพ์สกรีน ข) ลักษณะของหัววัดที่ได้จากการพิมพ์สกรีน

3.5 การตรวจวัดการตอบสนองต่อแก๊ส

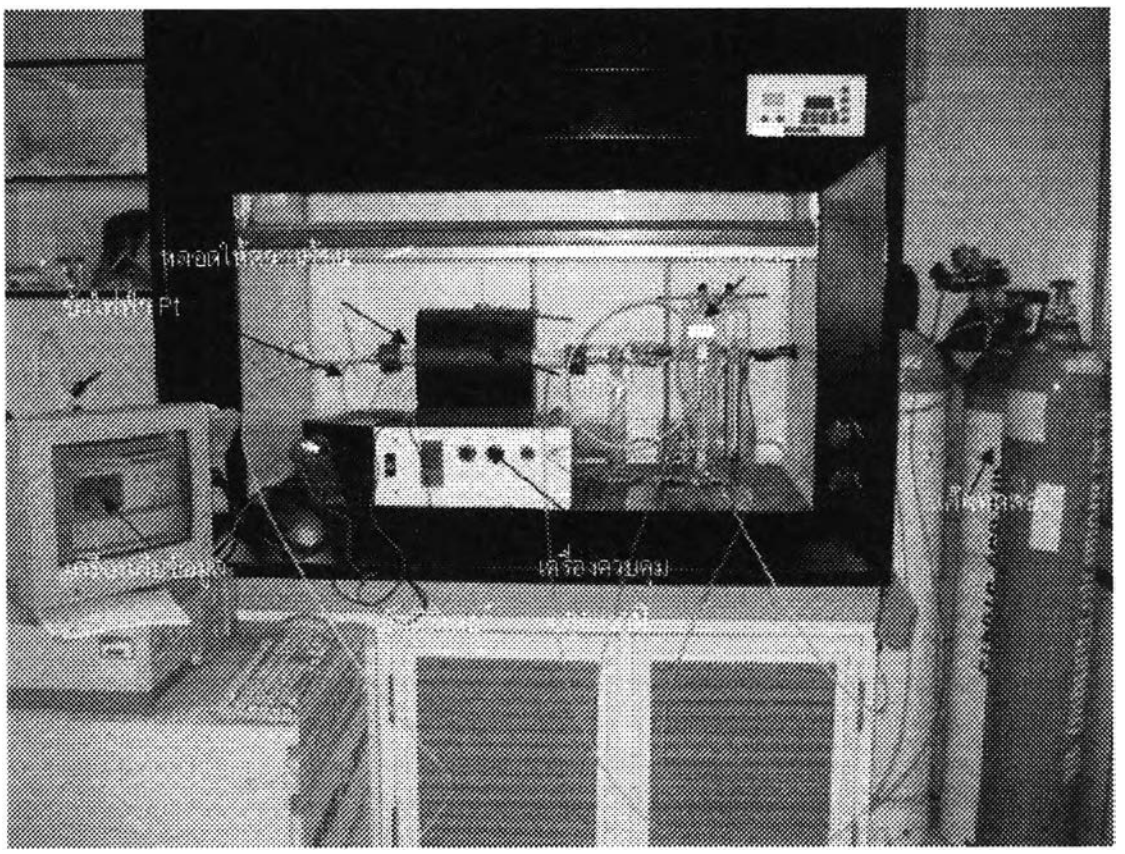
หัววัดที่ประดิษฐ์จาก WO_3-SnO_2 จะถูกทดสอบการตอบสนองต่อแก๊สเอทิลีน โดยจะทำการศึกษาจากการเปลี่ยนแปลงค่าสภาพความนำไฟฟ้าที่ตกคล่อมหัววัด ในสภาวะบรรยากาศปกติและสภาวะบรรยากาศของแก๊สเอทิลีน โดยหัววัดที่ใช้ทดสอบจะถูกนำไปยึดติดกับแผ่นรองให้ความร้อนของระบบวัดหลังจากนั้นจะถูกสอดเข้าไปในท่อให้ความร้อนของระบบวัดแล้วทำการเปิดเครื่องควบคุมอุณหภูมิเพื่อให้ความร้อนกับหัววัดแล้วทำการ ไหลแก๊สทดสอบเข้าไปในท่อให้ความร้อน โดยแก๊สทดสอบจะถูกควบคุมอัตราการไหลโดย flow meter ซึ่งจะถูกปรับให้มีอัตราการไหลเท่ากับ 300 ml/min โดยจะทำการเปลี่ยนแปลงอุณหภูมิการใช้งานอยู่ในช่วง 275-400°C แล้วทำการพิจารณาหาค่าความไวในการตอบสนองต่อแก๊สเอทิลีนซึ่งจะสามารถหาได้จากความสัมพันธ์

$$S = \frac{R_a - R_g}{R_a} \qquad (3.1)$$

เมื่อ R_a คือค่าความต้านทานไฟฟ้าของหัววัดในสภาวะบรรยากาศปกติ และ R_g คือค่าความต้านทานไฟฟ้าในสภาวะบรรยากาศของแก๊สตัวอย่าง

I25197733

ระบบวัดแก๊สจะแสดงดัง รูปที่ 3.2 โดยทุกครั้งก่อนทำการวัดการตอบสนองของหัววัดแก๊สจะต้องทำการเปิดระบบวัดไว้ที่อุณหภูมิการใช้งานที่ต้องการตรวจวัดเป็นเวลาอย่างน้อย 2 ชั่วโมง เพื่อให้หัววัดเกิดความเสถียรภาพก่อนที่จะทำการวัดโดยในการตรวจวัดจะทำการไหลอากาศปกติและแก๊สที่ต้องการทดสอบสลับกันไปแล้วทำการวัดการเปลี่ยนแปลงของค่าความต้านทานและนำค่าที่ได้ไปเขียนกราฟเพื่อหาค่าความไวในการตอบสนองของแก๊สและลักษณะการตอบสนองต่อแก๊สของหัววัด



รูปที่ 3.3 แสดงระบบวัดที่ใช้ทดสอบหัววัดแก๊ส