

การปรับปรุงสมบัติการตรวจวัดอะเซทิลีน
ของเส้นลวดนาโนซิงก์ออกไซด์ด้วยการเติมอนุภาคนาโนทองคำ
IMPROVEMENT IN ACETYLENE SENSING PROPERTIES OF
ZINC OXIDE NANOWIRES EMBEDDED WITH GOLD
NANOPARTICLES

พิชิตชัย ปิมแปง^{1*}, วีระศักดิ์ ทองอ่อน¹ และสุภาพ ชูพันธ์²

Pichitchai Pimpang^{1*}, Werasuk Thong-on¹ and Supab Chooon²

¹คณะวิทยาศาสตร์และเทคโนโลยี มหาวิทยาลัยราชภัฏพิบูลสงคราม

²คณะวิทยาศาสตร์ มหาวิทยาลัยเชียงใหม่

* corresponding author e-mail: p.pimpang@gmail.com

บทคัดย่อ

งานวิจัยนี้ได้ทำการศึกษาสมบัติการตรวจวัดก๊าซอะเซทิลีนของเส้นลวดนาโนซิงก์ออกไซด์และเปรียบเทียบกับเส้นลวดนาโนซิงก์ออกไซด์ที่เติมอนุภาคนาโนทองคำ ขั้นตอนแรกทำการออกซิเดชันทางความร้อนฟิล์มซิงก์ที่ 700 องศาเซลเซียส นาน 10 ชั่วโมง จะได้เส้นลวดนาโนซิงก์ออกไซด์ ขั้นตอนต่อมาทำการเติมอนุภาคนาโนทองคำลงบนเส้นลวดนาโนซิงก์ออกไซด์ วิธีการโพธิ์ดักชั้นของสารละลายกรดเตตระคลอโรอริกและฉายแสงความยาวคลื่น 365 นาโนเมตร นาน 10 นาที หลังจากนั้นนำสารที่สังเคราะห์ได้ไปประดิษฐ์เป็นเซ็นเซอร์ตรวจวัดก๊าซอะเซทิลีนโดยมีพื้นที่ตรวจวัดก๊าซขนาด 9 ตารางมิลลิเมตร และทำขั้วอิเล็กโทรดทองคำที่ปลายสองด้านของฟิล์ม ขั้นตอนสุดท้ายทำการทดสอบสมบัติการตรวจวัดก๊าซอะเซทิลีนที่ความเข้มข้นร้อยละ 0.1–2.5 ผสมกับอากาศปกติและทดสอบที่อุณหภูมิดำเนินการ 250–450 องศาเซลเซียส จากการทดลองพบว่าเส้นลวดนาโนมีเส้นผ่านศูนย์กลาง 50–200 นาโนเมตร โดยมีการโตขึ้นจากฐานซิงก์ออกไซด์ และหลังจากกระบวนการโพธิ์ดักชั้นพบว่าอนุภาคนาโนทองคำถูกเติมลงบนผิวเส้นลวดนาโนซิงก์ออกไซด์ร้อยละ 1.53 โดยอะตอม ผลการทดสอบสมบัติการตรวจวัดก๊าซอะเซทิลีนพบว่าการเติมอนุภาคนาโนทองคำลงบนเส้นลวดนาโนซิงก์ออกไซด์สามารถเพิ่มการตอบสนองต่อก๊าซได้ 1.7088 เท่า เมื่อเทียบกับเส้นลวดนาโนซิงก์ออกไซด์ที่ทำได้เพียง 1.0201 เท่า ดังนั้น การเพิ่มการตอบสนองต่อก๊าซสามารถอธิบายในเทอมของค่าคงที่อัตรา การเกิดปฏิกิริยาโดยพิจารณาผลของตัวเร่งของทองคำ

คำสำคัญ: เซนเซอร์อะเซทิลีน เส้นลวดนาโนซิงก์ออกไซด์ อนุภาคนาโนทองคำ

Abstract

In this work, acetylene sensing properties of ZnO nanostructures were investigated and compared to ZnO nanowires embedded with gold nanoparticles. Firstly, zinc films were thermally oxidized to form ZnO nanowires (ZnO NWs) at 700°C for 10 hours. Next, gold nanoparticles (Au NPs) were embedded onto the surface of ZnO NWs by photoreduction of HAuCl₄ under UVA irradiation (wavelength of 365 nm) for 10 minutes. ZnO NWs and ZnO NWs/Au NPs were then fabricated as acetylene sensor with active area of 9 mm². Au electrodes were patterned on the sensing layer by screen printing of electrical conductive gold paste. Finally, sensing properties were investigated at 0.1–2.5 Vol.% acetylene mixed normal atmospheric air and observed at operating temperature of 250–450 °C. It was found that the morphology of ZnO nanostructures were comprised of nanowires branched into their ZnO bases. The cylindrical diameter of ZnO nanowires was 50–200 nm. After photodeposition, 1.53 atom% of Au NPs were embedded onto their ZnO nanowires. The result of acetylene sensing investigation showed that an embedding Au NPs onto ZnO NWs caused to increase the sensor response of about 1.7088, whereas ZnO NWs had the sensor response of about 1.0201. Accordingly, the improvement of sensor response can be explained in terms of the reaction rate constant by considering the catalytic effect of Au.

Keywords: acetylene sensor, ZnO nanowires, gold nanoparticles

บทนำ

ปัจจุบันมีความนิยมใช้ก๊าซอะเซทิลีนในอุตสาหกรรมงานตัด งานเชื่อม งานทำความสะอาด สะอาดด้วยเปลวไฟ งานเคลือบผิวแข็งที่ผิวหน้าโลหะ และยังใช้เป็นวัตถุดิบในกระบวนการสังเคราะห์ทางอุตสาหกรรม นอกจากนี้เกษตรกรในประเทศไทยนิยมใช้ก๊าซอะเซทิลีนในการบ่มผลไม้แทนก๊าซเอทิลีน (พีรเดช, 2557) ซึ่งสามารถเตรียมจากถ่านก๊าซ (calcium carbide) ห่อกระดาษ แล้ววางไว้กลางช่องที่บรรจุผลไม้ เมื่อผลไม้คายน้ำออกมาไอน้ำจะทำปฏิกิริยาเคมีกับถ่านก๊าซจนเกิดเป็นก๊าซอะเซทิลีน ก๊าซอะเซทิลีนยังมีคุณสมบัติคล้ายก๊าซเอทิลีนจึงทำให้ผลไม้สุกได้เช่นกัน (Medlicott, 2008) ผลไม้ที่บ่มด้วยก๊าซอะเซทิลีนและได้ผลดีคือ มะม่วง กัลยัม ละมุด เป็นต้น แต่ก็ยังไม่เป็นที่รู้จักกันแน่นอนถึงปริมาณก๊าซอะเซทิลีนที่มีผลต่อการสุกของผลไม้แต่อย่างไรก็ตามก๊าซ

อะเซทิลีนเป็นก๊าซที่มีความไวไฟมาก ไม่มีสี มีกลิ่น (อนุคล้ายกระเทียม) สามารถติดไฟได้จนก่อให้เกิดการลุกไหม้ได้หากก๊าซอะเซทิลีนมีความเข้มข้นตั้งแต่ร้อยละ 2.5 ในอากาศปกติ (Potela, 2017) ดังนั้นเซนเซอร์ตรวจวัดก๊าซอะเซทิลีนจึงมีความสำคัญที่จะช่วยเตือนภัยในกรณีที่มีการรั่วไหลของก๊าซอะเซทิลีนในกิจกรรมอุตสาหกรรม และช่วยตรวจสอบปริมาณก๊าซอะเซทิลีนที่ใช้ในการบ่มผลไม้ ซึ่งจะเป็นการประยุกต์ความรู้ด้านวิทยาศาสตร์และเทคโนโลยีกับการพัฒนาด้านการเกษตร

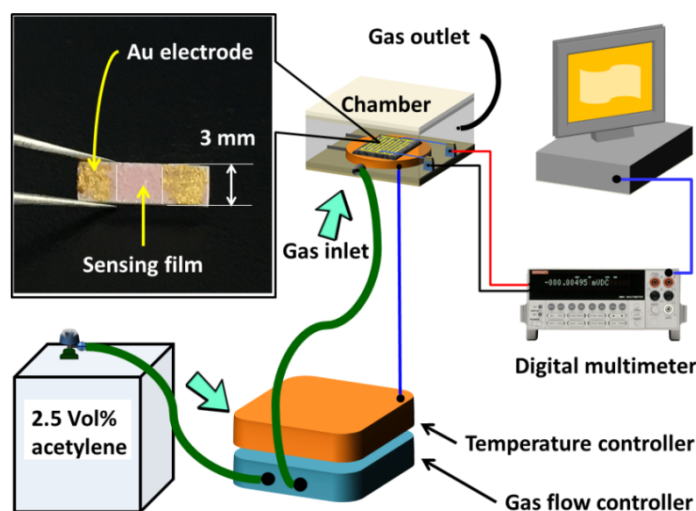
ในงานวิจัยนี้มีวัตถุประสงค์เพื่อสังเคราะห์และเปรียบเทียบสมบัติการตรวจวัดก๊าซอะเซทิลีนของเส้นลวดนาโนซิงก์ออกไซด์และเส้นลวดนาโนซิงก์ออกไซด์ที่เติมอนุภาคนาโนทองคำ ซึ่งเส้นลวดนาโนซิงก์ออกไซด์จะถูกเตรียมด้วยกระบวนการออกซิเดชันด้วยความร้อน และเส้นลวดนาโนซิงก์ออกไซด์ที่เติมอนุภาคนาโนทองคำจะถูกเตรียมด้วยกระบวนการโฟโตเดโพสิชันหลังจากนำสารที่สังเคราะห์ได้ประดิษฐ์เป็นแผ่นเซนเซอร์ตรวจวัดก๊าซอะเซทิลีนขนาด 9 mm^2 แล้วจึงนำไปศึกษาสมบัติการตรวจวัดก๊าซอะเซทิลีนโดยวัดการเปลี่ยนแปลงความต้านทานไฟฟ้าของเซนเซอร์ภายใต้อากาศปกติและภายใต้ก๊าซอะเซทิลีนที่มีความเข้มข้นร้อยละ 0.1–2.5 ผสมกับอากาศปกติ

วิธีดำเนินการวิจัย

ขั้นตอนเตรียมเส้นลวดนาโนซิงก์ออกไซด์ (ZnO nanowires) เริ่มจากการบดผงซิงก์ (zinc, Ajax Finechem) 9.5 กรัม ผสมกับสารละลายโพลีเอทิลีนไกลคอล (PEG, ศรีจันทร์โอสม) จากนั้นไปสกรีนลงบนฐานรองรับอะลูมินา จะได้ฟิล์มซิงก์ที่เตรียมบนฐานรองรับอะลูมินาซึ่งมีสีเทาและมีความหนาของฟิล์มประมาณ 50 ไมโครเมตร จากนั้นนำฟิล์มซิงก์ไปเผาในเตาเผาสารชนิดทรงกระบอกภายใต้เงื่อนไขบรรยากาศปกติที่ 700 องศาเซลเซียสเป็นเวลา 10 ชั่วโมง จึงได้เส้นลวดนาโนซิงก์ออกไซด์ ขั้นตอนถัดไปเป็นการเติมอนุภาคนาโนทองคำลงบนเส้นลวดนาโนซิงก์ออกไซด์ด้วยกระบวนการโฟโตเดโพสิชัน (Pimpang, 2013) โดยเริ่มจากบรรจุฟิล์มเส้นลวดนาโนซิงก์ออกไซด์ลงในจานแก้วแล้วเติมสารละลายกรดเตตระคลอโรอริก (HAuCl_4) ที่เตรียมจากทองคำบริสุทธิ์ละลายในกรดกัดทอง (Pimpang, 2011) โดยใช้สารละลายที่มีความเข้มข้น 1×10^{-4} โมลาร์ ปริมาณ 10 มิลลิลิตร แล้วจึงฉายด้วยแสงอัลตราไวโอเลตชนิดเอ (ความยาวคลื่น 365 นาโนเมตร) ความเข้มแสง 1 มิลลิวัตต์ต่อตารางเซนติเมตร ที่เวลาเดโพสิชัน 10 นาที หลังจากเสร็จสิ้นกระบวนการโฟโตเดโพสิชันจะได้ฟิล์มสีแดงซึ่งเกิดจากอนุภาคนาโนทองคำที่เกาะบนเส้นลวดนาโนซิงก์ออกไซด์ (Pimpang, 2013)

ขั้นตอนการทดสอบสมบัติการตรวจวัดก๊าซอะเซทิลีนของเส้นลวดนาโนซิงก์ออกไซด์และเส้นลวดนาโนซิงก์ออกไซด์ที่เติมอนุภาคนาโนทองคำ เริ่มจากการนำสารที่สังเคราะห์ได้ประดิษฐ์

เป็นแผ่นเซนเซอร์ตรวจจับก๊าซอะเซทิลีนขนาด 9 ตารางมิลลิเมตร และทำขั้วอิเล็กโทรดทองคำ (Au electrodes) ด้วยตัวเชื่อมประสานนำไฟฟ้าจากทองคำ (electrical conductive adhesive) ที่ปลายสองด้านของฟิล์ม (ดังภาพที่ 1) จากนั้นนำแผ่นเซนเซอร์ตรวจจับก๊าซบรรจุในกล่องทดสอบสมบัติการตอบสนองต่อก๊าซของสาร (chamber) โดยเชื่อมต่อหัววัดแพลทินัม (Pt probes) กับขั้วอิเล็กโทรดเพื่อทำการบันทึกค่าความต้านทานไฟฟ้าลงในคอมพิวเตอร์ทุกๆ 1 วินาทีและให้อากาศปกติเข้าไปในกล่อง 1,800 วินาที (30 นาที) สลับกับก๊าซอะเซทิลีนที่ความเข้มข้นร้อยละ 2.5 ผสมกับอากาศปกติ 100 วินาที แล้วจึงให้อากาศปกติเข้าไปในกล่องจนค่าความต้านทานไฟฟ้ากลับสู่สถานะเดิม ดังนั้น วิธีการนี้จึงเป็นวิธีการทดสอบสมบัติการตอบสนองต่อก๊าซแบบพลวัต (dynamic response testing) และในงานวิจัยนี้ มีการทดสอบสมบัติการตอบสนองต่อก๊าซอะเซทิลีนของเส้นลวดนาโนซิงก์ออกไซด์และเส้นลวดนาโนซิงก์ออกไซด์ที่เติมอนุภาคนาโนทองคำ โดยศึกษาที่อุณหภูมิดำเนินการ 250, 300, 350, 400 และ 450 องศาเซลเซียส เนื่องจากซิงก์ออกไซด์มีความสามารถตอบสนองต่อก๊าซที่อุณหภูมิต่างๆ ได้ไม่เท่ากัน และยังทดสอบสมบัติการตอบสนองต่อก๊าซอะเซทิลีนที่ความเข้มข้นร้อยละ 0.10, 0.25, 0.5, 1.00 และ 2.5 ผสมกับอากาศปกติ



ภาพที่ 1 เครื่องทดสอบสมบัติการตอบสนองต่อก๊าซอะเซทิลีน

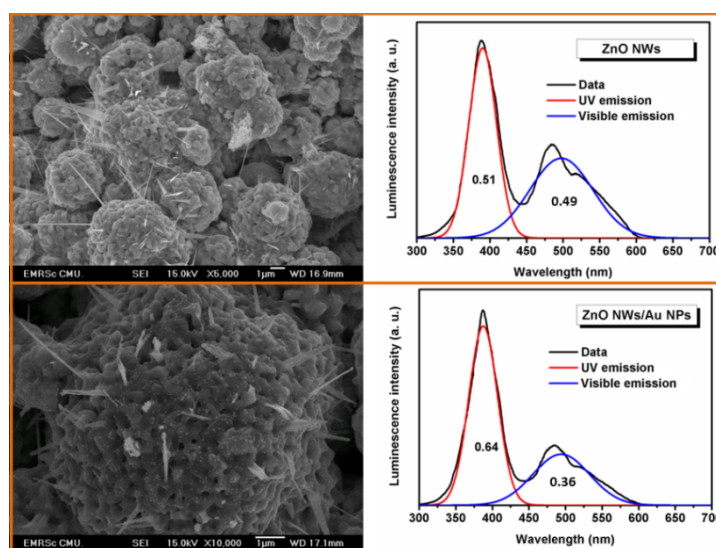
ผลการวิจัย

จากภาพที่ 2 แสดงภาพถ่ายจุลทรรศน์ศาสตร์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด (scanning electron microscopy; SEM) และโฟโตลูมิเนสเซนส์สเปกโตรสโคปี (photoluminescence spectroscopy ; PL spectroscopy) ของเส้นลวดนาโนซิงก์ออกไซด์และเส้นลวดนาโนซิงก์ออกไซด์ที่เติมอนุภาคนาโนทองคำ พบว่า เส้นลวดนาโนมีเส้นผ่านศูนย์กลาง 50–200 นาโนเมตร มีการโตขึ้นจากฐาน

ซิงก์ออกไซด์และหลังจากกระบวนการโฟโตเดโพสิชันพบว่าอนุภาคนาโนทองคำถูกเติมลงบนผิวเส้นลวดนาโนซิงก์ออกไซด์และฐานซิงก์ออกไซด์ปริมาณร้อยละ 1.53 โดยอะตอม ซึ่งผลการวิเคราะห์เชิงปริมาณทองคำได้จากเทคนิคเอกซเรย์สเปกโตรสโคปีแบบกระจายพลังงาน (energy dispersive spectroscopy; EDS) และจากผลการวิเคราะห์สมบัติทางแสงด้วย PL spectroscopy พบว่าเส้นลวดนาโนซิงก์ออกไซด์และเส้นลวดนาโนซิงก์ออกไซด์ที่เติมอนุภาคนาโนทองคำ เกิดโฟโตลูมิเนสเซนส์ขึ้น 2 ช่วง โดยโฟโตลูมิเนสเซนส์ช่วงความยาวคลื่นสั้น (UV emission) สัมพันธ์กับจำนวนประจุพาหะ (อิเล็กตรอน) ในแถบนำ (conduction band) ส่วนโฟโตลูมิเนสเซนส์ช่วงความยาวคลื่นแสงขาว (Visible emission) สัมพันธ์กับจำนวนประจุพาหะในระดับพลังงานบกพร่อง (defect level) ในโครงสร้างซิงก์ออกไซด์ดังนั้น photoluminescence yield สามารถหาได้จากสมการ (1) ซึ่งเป็นปริมาณที่สัมพันธ์กับจำนวนอิเล็กตรอนที่ระดับพลังงาน conduction band ของซิงก์ออกไซด์

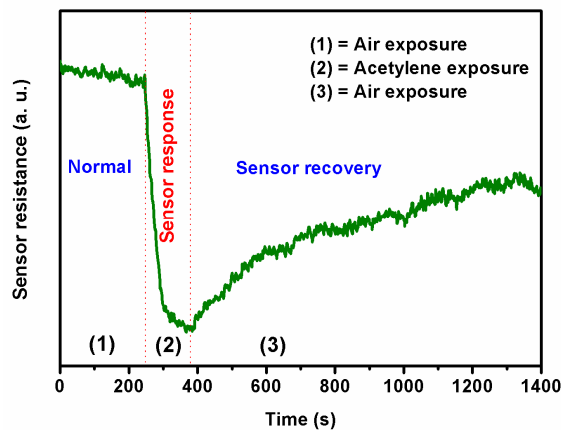
$$\text{UV emission yield} = \text{UV emission} / (\text{UV emission} + \text{Vis emission}) \quad (1)$$

ซึ่งจากภาพที่ 2 พบว่าเส้นลวดนาโนซิงก์ออกไซด์ที่เติมอนุภาคนาโนทองคำมี UV emission yield เท่ากับ 0.64 ซึ่งสูงกว่าเส้นลวดนาโนซิงก์ออกไซด์ (0.51) ดังนั้น ผลโฟโตลูมิเนสเซนส์บ่งบอกว่าการเติมอนุภาคนาโนทองคำมีผลให้ปริมาณประจุพาหะในแถบนำเพิ่มมากขึ้น (Guidelli, 2015 and Cheng, 2010) และอาจจะมีผลที่ดีต่อการปรับปรุงสมบัติการตรวจตรวจวัดก๊าซ



ภาพที่ 2 แสดงภาพถ่ายจุลทรรศน์ศาสตร์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด (SEM) และโฟโตลูมิเนสเซนส์สเปกตรัม (PL spectra) ของเส้นลวดนาโนซิงก์ออกไซด์และของเส้นลวดนาโนซิงก์ออกไซด์ที่เติมอนุภาคนาโนทองคำ

จากภาพที่ 3 แสดงการเปลี่ยนแปลงความต้านทานไฟฟ้าแบบพลวัตของเซนเซอร์ตรวจวัดก๊าซขณะอุณหภูมิคงที่ค่าหนึ่งพบว่าในช่วงเวลาประมาณ 200 วินาทีแรกเซนเซอร์อยู่ในสภาวะอากาศปกติ หลังจากให้ก๊าซอะเซทิลีนเข้าไปทำให้ความต้านทานไฟฟ้าของเซนเซอร์ตรวจวัดก๊าซลดลง เนื่องจากก๊าซอะเซทิลีนทำปฏิกิริยากับสารตรวจวัดก๊าซซึ่งก็คือเส้นลวดนาโนซิงก์ออกไซด์ (ในช่วงเวลาประมาณ 200–400 วินาที) สถานะสุดท้ายคือการให้อากาศปกติเข้าไปแทนที่ก๊าซอะเซทิลีนในกล่องทดสอบ (chamber) ซึ่งจะเห็นว่าความต้านทานไฟฟ้าของเซนเซอร์ตรวจวัดก๊าซจะค่อยๆ เพิ่มขึ้นกลับสู่สถานะเดิม กระบวนการนี้เรียกว่า sensor recovery จากผลดังกล่าวจึงทำการทดสอบสมบัติการตอบสนองต่อก๊าซอะเซทิลีนของเส้นลวดนาโนซิงก์ออกไซด์และเส้นลวดนาโนซิงก์ออกไซด์ที่เติมอนุภาคนาโนทองคำที่อุณหภูมิดำเนินการ 250, 300, 350, 400 และ 450 องศาเซลเซียส ดังภาพที่ 4

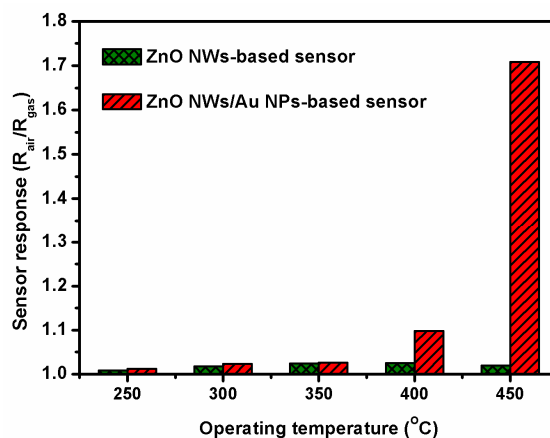


ภาพที่ 3 การเปลี่ยนแปลงความต้านทานไฟฟ้าแบบพลวัตของเซนเซอร์ตรวจวัดก๊าซขณะอุณหภูมิคงที่ค่าหนึ่ง

ภาพที่ 4 แสดงค่าการตอบสนองต่อก๊าซอะเซทิลีนของเซนเซอร์ตรวจวัดก๊าซที่เตรียมจากเส้นลวดนาโนซิงก์ออกไซด์และเส้นลวดนาโนซิงก์ออกไซด์ที่เติมอนุภาคนาโนทองคำที่อุณหภูมิดำเนินการ 250, 300, 350, 400 และ 450 องศาเซลเซียส ซึ่งค่าการตอบสนองต่อก๊าซ (sensor response) สามารถคำนวณได้จากอัตราส่วนความต้านทานไฟฟ้าของเซนเซอร์ตรวจวัดก๊าซขณะอยู่ในอากาศปกติ (R_{air}) ต่อความต้านทานไฟฟ้าของเซนเซอร์ตรวจวัดก๊าซขณะอยู่ในก๊าซอะเซทิลีน (R_{gas}) ซึ่งสามารถคำนวณได้จากสมการ (2)

$$\text{sensor response} = \frac{R_{air}}{R_{gas}} \quad (2)$$

จากการทดสอบการตอบสนองต่อก๊าซอะเซทิลีนของเซนเซอร์ตรวจวัดก๊าซทั้งสองชนิดพบว่า ค่าการตอบสนองต่อก๊าซอะเซทิลีนของเซนเซอร์ตรวจวัดก๊าซทั้งสองชนิดมีค่าเพิ่มขึ้นตามอุณหภูมิดำเนินการ แต่จะเห็นว่าค่าการตอบสนองต่อก๊าซอะเซทิลีนของเซนเซอร์ตรวจวัดก๊าซที่เตรียมจากเส้นลวดนาโนซิงก์ออกไซด์ที่เติมอนุภาคนาโนทองคำมีค่าสูงกว่าในทุกๆ อุณหภูมิดำเนินการ และที่อุณหภูมิดำเนินการ 450 องศาเซลเซียส เซนเซอร์ตรวจวัดก๊าซที่เตรียมจากเส้นลวดนาโนซิงก์ออกไซด์ที่เติมอนุภาคนาโนทองคำมีค่าสูงสุด 1.7088 เท่า ดังนั้น จึงทำการเปรียบเทียบความต้านทานไฟฟ้าของเซนเซอร์ตรวจวัดก๊าซที่เตรียมจากเส้นลวดนาโนซิงก์ออกไซด์และความต้านทานไฟฟ้าของเซนเซอร์ตรวจวัดก๊าซที่เตรียมจากเส้นลวดนาโนซิงก์ออกไซด์ที่เติมอนุภาคนาโนทองคำที่อุณหภูมิดำเนินการ 450 องศาเซลเซียส ขณะอยู่ในอากาศปกติ (R_{air}) และอยู่ในก๊าซอะเซทิลีน (R_{gas}) ดังตารางที่ 1



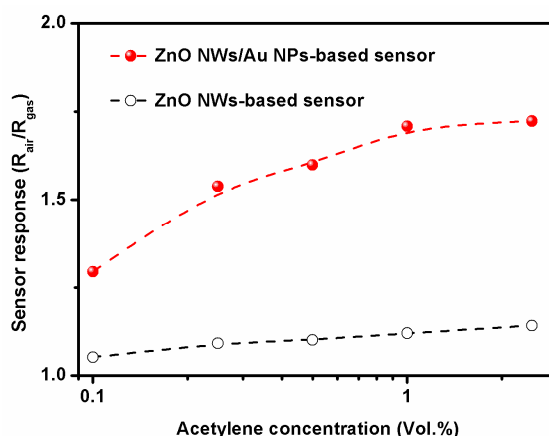
ภาพที่ 4 ค่าการตอบสนองต่อก๊าซอะเซทิลีนของเซนเซอร์ตรวจวัดก๊าซที่เตรียมจากเส้นลวดนาโนซิงก์ออกไซด์ (ZnO NWs) และเส้นลวดนาโนซิงก์ออกไซด์ที่เติมอนุภาคนาโนทองคำ (ZnO NWs/Au NPs) โดยทดสอบที่อุณหภูมิดำเนินการ 250–450 องศาเซลเซียส และควบคุมความเข้มข้นก๊าซอะเซทิลีนที่ร้อยละ 2.5 ในอากาศ

ตารางที่ 1 สมบัติการตรวจวัดก๊าซอะเซทิลีนของเส้นลวดนาโนซิงก์ออกไซด์และเส้นลวดนาโนซิงก์ออกไซด์ที่เติมอนุภาคนาโนทองคำที่อุณหภูมิดำเนินการ 450 องศาเซลเซียส

Sensor type	UV emission	Sensor response	Resistance in air	Resistance in
	yield		(R_{air})	gas (R_{gas})
ZnO NWs	0.51	1.0201	7,006 Ω	6,862 Ω
ZnO NWs/Au	0.64	1.7088	20,507 Ω	12,001 Ω

จากตารางที่ 1 จะเห็นว่า R_{air} ของเส้นลวดนาโนซิงก์ออกไซด์ที่เติมอนุภาคนาโนทองคำเท่ากับ 20,507 Ω ซึ่งสูงกว่า R_{air} ของเส้นลวดนาโนซิงก์ออกไซด์ (7,006 Ω) ทั้งนี้เนื่องจากการเติมอนุภาคนาโนทองคำซึ่งมีหน้าที่เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาเคมีมีผลให้ออกซิเจนในอากาศสามารถจับเส้นลวดนาโนซิงก์ออกไซด์ได้ดีกว่า (k_{Oxy}) และผลที่ได้ยังสอดคล้องกับงานวิจัยที่ผ่านมา (Pimpang, 2017) ส่วน R_{gas} ของเส้นลวดนาโนซิงก์ออกไซด์ที่เติมอนุภาคนาโนทองคำขณะอยู่ในก๊าซอะเซทิลีนไม่ได้ต่ำกว่าแสดงว่าการเติมอนุภาคนาโนทองคำมีผลต่ออัตราการเกิดปฏิกิริยาระหว่างออกซิเจนกับอะเซทิลีนในสัดส่วนที่น้อย

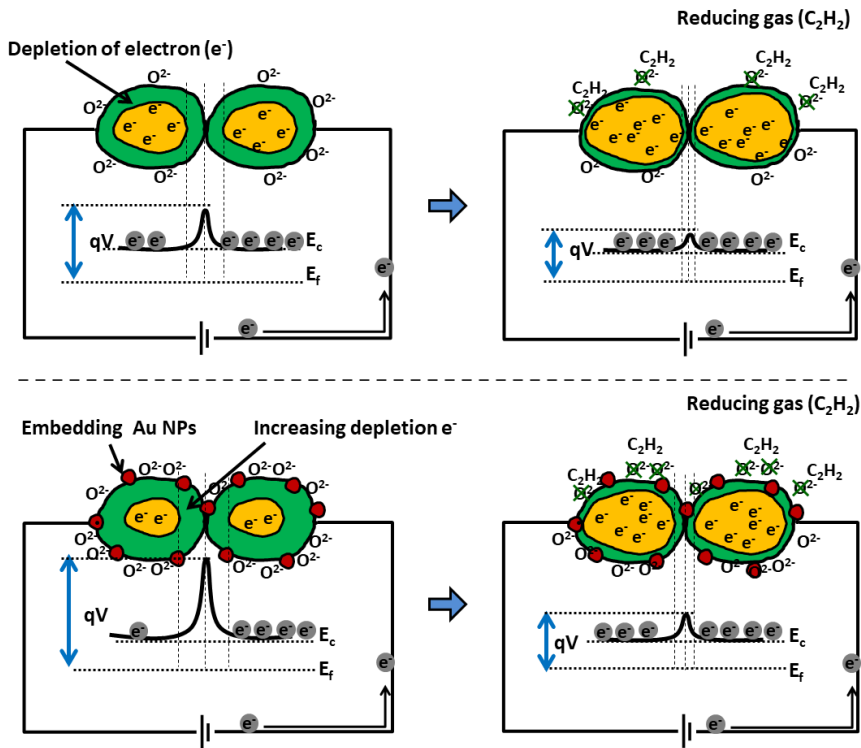
จากการทดสอบค่าการตอบสนองต่อก๊าซอะเซทิลีนของเซนเซอร์ตรวจวัดก๊าซทั้งสองชนิด ที่ความเข้มข้นก๊าซอะเซทิลีนร้อยละ 0.10, 0.25, 0.5, 1.00 และ 2.5 ผสมกับอากาศปกติที่อุณหภูมิดำเนินการ 450 องศาเซลเซียส (ภาพที่ 5) พบว่าค่าการตอบสนองต่อก๊าซอะเซทิลีนของเซนเซอร์ตรวจวัดก๊าซทั้งสองชนิดมีค่าเพิ่มขึ้นตามความเข้มข้นก๊าซอะเซทิลีน แต่จะเห็นว่าค่าการตอบสนองต่อก๊าซอะเซทิลีนของเซนเซอร์ตรวจวัดก๊าซที่เตรียมจากเส้นลวดนาโนซิงก์ออกไซด์ที่เติมอนุภาคนาโนทองคำมีค่าสูงกว่าในทุกๆ ความเข้มข้น ซึ่งบ่งบอกว่าการเติมอนุภาคนาโนทองคำเข้าไปในเส้นลวดนาโนซิงก์ออกไซด์ช่วยปรับปรุงค่าการตอบสนองต่อก๊าซอะเซทิลีนของเส้นลวดนาโนซิงก์ออกไซด์ดี อีกทั้งเซนเซอร์ตรวจวัดก๊าซสามารถตอบสนองต่อก๊าซอะเซทิลีนที่ความเข้มข้นต่างๆ ในช่วงร้อยละ 0.10–2.5 ผสมกับอากาศปกติ



ภาพที่ 5 ค่าการตอบสนองต่อก๊าซอะเซทิลีนของเซนเซอร์ตรวจวัดก๊าซที่เตรียมจากเส้นลวดนาโนซิงก์ออกไซด์ (ZnO NWs) และเส้นลวดนาโนซิงก์ออกไซด์ที่เติมอนุภาคนาโนทองคำ (ZnO NWs/Au NPs) โดยทดสอบที่ความเข้มข้นก๊าซอะเซทิลีนร้อยละ 0.10–2.5 ผสมกับอากาศปกติ และควบคุมอุณหภูมิดำเนินการ 450 องศาเซลเซียส

อภิปรายผล

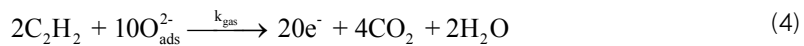
จากผลการทดลองพบว่าค่าการตอบสนองต่อก๊าซอะเซทิลีนของเซนเซอร์ตรวจวัดก๊าซที่เตรียมจากเส้นลวดนาโนซิงก์ออกไซด์ที่เติมอนุภาคนาโนทองคำ (ZnO NWs/Au NPs) มีค่าสูงกว่าเซนเซอร์ตรวจวัดก๊าซที่เตรียมจากเส้นลวดนาโนซิงก์ออกไซด์ (ZnO NWs) และ R_{air} ของ ZnO NWs/Au NPs ยังสูงกว่า R_{air} ของ ZnO NWs ทั้งนี้เนื่องจากการเติมอนุภาคนาโนทองคำซึ่งมีหน้าที่เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาเคมีมีผลให้ออกซิเจนในอากาศสามารถจับเส้นลวดนาโนซิงก์ออกไซด์ได้ดีกว่า (k_{Oxy}) ดังนั้นกลไกการตรวจวัดก๊าซของเส้นลวดนาโนซิงก์ออกไซด์และการปรับปรุงสมบัติการตรวจวัดก๊าซของเส้นลวดนาโนซิงก์ออกไซด์ด้วยอนุภาคนาโนทองคำ แสดงดังภาพที่ 6



ภาพที่ 6 แผนภาพกลไกการตรวจวัดก๊าซอะเซทิลีนของเส้นลวดนาโนซิงก์ออกไซด์และเส้นลวดนาโนซิงก์ออกไซด์ที่เติมอนุภาคนาโนทองคำ (embedding Au NPs)

กลไกการตรวจวัดก๊าซของซิงก์ออกไซด์ซึ่งซิงก์ออกไซด์จัดอยู่ในกลุ่มโลหะออกไซด์ประเภท n-type semiconductor การตรวจวัดก๊าซเริ่มจากก๊าซออกซิเจน (O₂) ถูกดูดซับ (physisorption) บนซิงก์ออกไซด์และดึงอิเล็กตรอนที่ผิวซิงก์ออกไซด์จากนั้นแตกตัวเป็นออกซิเจนชนิดต่างๆ ในสถานะก๊าซด้วยการดูดซับทางเคมี (chemisorption) ในกรณีที่อุณหภูมิสูงออกซิเจนจะอยู่ในรูป O²⁻ อะตอม (Wongrat, 2009, Hongsith, 2010 and Yamazoe, 2008) ดังแสดงในสมการ (3) และเป็นผลให้

ความต้านทานไฟฟ้าของเซนเซอร์ตรวจวัดก๊าซ (R_{air}) เพิ่มขึ้นเนื่องจากปริมาณความหนาแน่นของอิเล็กตรอนที่ผิวซิงก์ออกไซด์ลดลงเป็นผลจากการเพิ่มกำแพงศักย์ที่เกิดขึ้นระหว่างเกรน (grain boundary) และมีเขตปลอดประจุพาหะ (depletion of electron) เพิ่มมากขึ้น (แสดงในภาพที่ 6) เมื่อให้ก๊าซอะเซทิลีนแก๊ซซิงก์ออกไซด์จากนั้นก๊าซอะเซทิลีนทำปฏิกิริยากับ O^{2-} แล้วคืนอิเล็กตรอนกลับไปยังซิงก์ออกไซด์ดังสมการ (4) นำไปสู่การลดความต้านทานไฟฟ้าของเซนเซอร์ตรวจวัดก๊าซ (R_{gas}) เนื่องจากปริมาณความหนาแน่นของอิเล็กตรอนที่ผิวซิงก์ออกไซด์เพิ่มขึ้น เป็นผลจากการลดกำแพงศักย์ที่เกิดขึ้นระหว่างเกรน (grain boundary) และมีเขตปลอดประจุพาหะ (depletion of electron) ลดลงซึ่งสามารถเขียนความสัมพันธ์ระหว่างความหนาแน่นของอิเล็กตรอนที่ผิวซิงก์ออกไซด์เพิ่มขึ้น $[e^-]$ กับกำแพงศักย์ (potential barrier; V) ได้ดังสมการ (5)



$$[e^-] = n_0 e^{-qV/k_B T} \quad (5)$$

เมื่อ n_0 คือ ความหนาแน่นประจุพาหะ (อิเล็กตรอนที่ระดับพลังงาน conduction band) และ $[e^-]$ คือ ความหนาแน่นของอิเล็กตรอนที่ผิวซิงก์ออกไซด์ ซึ่งปริมาณ $[e^-]$ จะขึ้นอยู่กับความหนาแน่นประจุพาหะเริ่มต้น (n_0) ค่าประจุ (q) กำแพงศักย์ (V) ค่าคงที่เดฟาน-โบลทซ์มานน์ (k_B) และ อุณหภูมิสัมบูรณ์ (T)

ความต้านทานไฟฟ้ายังเป็นสัดส่วนผกผันกับความหนาแน่นของอิเล็กตรอนที่ผิวซิงก์ออกไซด์คือ $R \propto 1/[e^-]$ (Choopun, 2012) ดังนั้นสามารถจัดสมการค่าความต้านทานไฟฟ้าในเทอมของกำแพงศักย์ ดังสมการ (6)

$$R \propto \frac{1}{n_0 e^{-qV/k_B T}} \quad (6)$$

จากการทดลองพบว่า R_{air} ของเซนเซอร์ตรวจวัดก๊าซที่เตรียมจาก ZnO NWs/Au NPs สูงกว่าเซนเซอร์ตรวจวัดก๊าซที่เตรียมจาก ZnO NWs แสดงว่าอนุภาคนาโนทองคำมีผลต่อค่าคงที่อัตราการเกิดปฏิกิริยา k_{Oxy} ตามสมการที่ (3) เนื่องจากการเพิ่มทองคำที่เติมลงบนเส้นลวดนาโนซิงก์ออกไซด์ช่วยให้ออกซิเจนสามารถจับกับอิเล็กตรอนได้ดีขึ้นและยังสอดคล้องกับ UV emission yield ซึ่งแสดงให้เห็นว่า การเติมอนุภาคนาโนทองคำลงบนซิงก์ออกไซด์เป็นการเพิ่มความหนาแน่นของอิเล็กตรอนในแถบนำ (conduction band) ดังนั้น การเพิ่มการตอบสนองต่อก๊าซอะเซทิลีนของเส้นลวดนาโนซิงก์ออกไซด์สามารถอธิบายในเทอมของค่าคงที่อัตราการเกิดปฏิกิริยา (k_{Oxy}) โดยพิจารณาผลของตัวเร่งของทองคำ

สรุปผลการวิจัย

การเติมอนุภาคนาโนทองคำลงบนเส้นลวดนาโนซิงก์ออกไซด์สามารถเพิ่มการตอบสนองต่อก๊าซอะเซทิลีนได้ 1.7088 เท่า เมื่อเทียบกับเงื่อนไขที่ดีที่สุดของเส้นลวดนาโนซิงก์ออกไซด์ที่ทำได้เพียง 1.0201 เท่าและผลการทดสอบความต้านทานไฟฟ้าของเซนเซอร์ตรวจวัดก๊าซขณะอยู่ในอากาศปกติ (R_{air}) พบว่า R_{air} ของเส้นลวดนาโนซิงก์ออกไซด์ที่เติมอนุภาคนาโนทองคำ เท่ากับ 20,507 Ω ซึ่งสูงกว่า R_{air} ของเส้นลวดนาโนซิงก์ออกไซด์ (7,006 Ω) จึงยืนยันว่าการเติมอนุภาคนาโนทองคำสามารถปรับปรุงสมบัติการตรวจวัดก๊าซอะเซทิลีนโดยอนุภาคนาโนทองคำที่เติมลงบนเส้นลวดนาโนซิงก์ออกไซด์ช่วยให้ออกซิเจนสามารถจับกับอิเล็กตรอนได้ดีขึ้นดังนั้น การเพิ่มการตอบสนองต่อก๊าซอะเซทิลีนสามารถอธิบายในเทอมของค่าคงที่อัตราการเกิดปฏิกิริยา (k_{Oxy}) โดยพิจารณาผลของตัวเร่งของทองคำ

กิตติกรรมประกาศ

งานวิจัยนี้ได้รับทุนอุดหนุนจากมหาวิทยาลัยราชภัฏพิบูลสงคราม (สัญญาเลขที่ RDI-1-60-6-8) ขอขอบคุณศูนย์วิทยาศาสตร์ และคณะวิทยาศาสตร์และเทคโนโลยี มหาวิทยาลัยราชภัฏพิบูลสงคราม ที่ให้การสนับสนุนเครื่องมือและสถานที่ทำงานวิจัย

เอกสารอ้างอิง

- พีรเดช ทองอำไพ. (2557). **เอทิลีนและสารปลดปล่อยเอทิลีน**. สืบค้นเมื่อ 8 มิถุนายน 2561, จาก <http://www.thaikasetsart.com/เอทิลีน/>.
- Cheng, C.W., Sie, E.J., Liu, B., Huan, C.H.A., Sum, T.C., Sun, H.D., and Fan, H.J. (2010). Surface plasmon enhanced band edge luminescence of ZnO nanorods by capping Au nanoparticles. **Applied Physics Letter**, 96(7), 1–3. DOI: 10.1063/1.3323091.
- Choopun, S., Hongsith, N. and Wongrat, E. (2012). Metal-oxide Nanowires for Gas Sensors. In K. Maaz (Ed.). **Nanowires** (pp. 3–24). London: IntechOpen.
- Guidelli, E.J., Baffa, O. and Clarke, D.R. (2015). Enhanced UV emission from silver/ZnO and gold/ZnO core-shell nanoparticles: photoluminescence, radioluminescence, and optically stimulated luminescence. **Scientific Reports**, 5(1), 1–11. DOI: 10.1038/srep14004.
- Hongsith, N. Wongrat, E. Kerdcharoen, T. and Choopun, S. (2010). Sensor response formula for sensor based on ZnO nanostructures. **Sensor and Actuator B**, 144(1), 67–72.
- Medlicott, A.P., Sigrist, J.M.M., Reynolds, S.B., and Thompson, A.K. (2008). Effects of ethylene and acetylene on mango fruit ripening. **Annals of Applied Biology**, 111(2): 439–444.
- Patela, S. and Zakrzewski, A. (2017). Investigation of the laser acetylene sensor based on two-dimensional photonic crystal. **Sensors and Actuators A: Physical**, 256: 51–58.

- Pimpang, P., Zoolfakar, A.S., Rani, R.A., Kadir, R.Ab., Wongratanaphisan, D., Gardchareon, A., Kalantar-zadeh, K and Choopun, S. (2017). Hydrogen sensors based on gold nanoclusters assembled onto ZnO nanostructures at low operating temperature. **Ceramics International**, 43(1), S511–S515.
- Pimpang, P., Zoolfakar, A.S., Wongratanaphisan, D., Gardchareon, A., Nguyen, E.P., Zhuiykov, S., Choopun, S. and Kalantar-zadeh, K. (2013). Atomic force microscopy adhesion mapping: Revealing assembly process in inorganic systems. **Journal of Physical Chemistry C**, 117, 19984–19990.
- Pimpang, P. and Choopun, S. (2011). Monodispersity and stability of gold nanoparticles stabilized by using polyvinyl alcohol. **Chiang Mai Journal of Science**, 38(1), 31–38.
- Wongrat, E. Pimpang, P. and Choopun, S. (2009). Comparative study of ethanol sensor based on gold nanoparticles: ZnO nanostructure and gold: ZnO nanostructure. **Applied Surface Science**, 256(4), 968–971.
- Yamazoe, N., and Shimanoe, K. (2008). Theory of power laws for semiconductor gas sensors. **Sensor and Actuator B**, 128(2), 566–573.