

1. บทสรุป (Executive Summary)

มนุษย์ส่วนใหญ่จะใช้เวลามากกว่า 80% อาศัยอยู่ภายในตัวอาคาร หรือสถานที่ร่ม ซึ่งเป็นสถานที่ปิด อย่างเช่น ที่ทำงาน, โรงงาน, ห้างสรรพสินค้า, บ้าน, หรือ ภายในรถยนต์ เป็นต้น โดยทั่วไปในสถานที่ดังกล่าวอาจพบก๊าซ หรือสารปนเปื้อนหลายร้อยชนิดที่อาจทำอันตรายต่อร่างกายมนุษย์ได้ เช่น คาร์บอนมอนอกไซด์, ก๊าซจากการเผาไหม้ (CO , CO_2), ยาฆ่าแมลง, แบคทีเรีย, ไวรัส, รา ฯลฯ ในสารเคมีหรือก๊าซบางชนิด เพียงปริมาณความเข้มข้นเล็กน้อย ก็สามารถส่งผลให้เกิดอันตรายถึงชีวิต ตัวอย่างเช่น ก๊าซคาร์บอนมอนอกไซด์ (CO) ซึ่งเป็นก๊าซที่ไม่มีสี ไม่มีกลิ่น ไม่มีรส เพียงความเข้มข้น 667 ppm เป็นสาเหตุให้ 50% ของ เฮโมโกลบิน (Hemoglobin) ในเม็ดเลือดแดง เปลี่ยนเป็น Carboxyhemoglobin ซึ่งทำให้ไม่สามารถลำเลียงออกซิเจนไปยังเลี้ยงเนื้อเยื่อ องค์ประกอบของร่างกายได้ หรือ ก๊าซไนโตรเจนไดออกไซด์ (NO_2) เพียง 100 ppm ก็สามารถทำให้เกิด ภาวะปอดบวมน้ำ (Pulmonary Edema) ซึ่งอาจส่งผลให้เสียชีวิตอย่างฉับพลัน จากตัวอย่างดังกล่าวจะเห็นได้ว่า การตรวจสอบคุณภาพอากาศภายในตัวอาคาร (Indoor Air Quality) เป็นสิ่งจำเป็นอย่างยิ่งสำหรับมนุษย์ อีกทั้งคุณภาพอากาศยังส่งผลในด้านสภาวะอารมณ์ และการทำงานของมนุษย์อีกด้วย ในช่วงสิบปีที่ผ่านมา มนุษย์ได้เล็งเห็นความสำคัญในการตรวจสอบคุณภาพของอากาศ จึงพยายามพัฒนาก๊าซเซนเซอร์ เพื่อให้ตรวจจับก๊าซอันตรายชนิดต่างๆ ก๊าซเซนเซอร์แบบโลหะออกไซด์เป็นหนึ่งในหลากหลายชนิดของก๊าซเซนเซอร์ที่นิยมใช้ อย่างไรก็ตามก๊าซเซนเซอร์ดังกล่าวยังใช้พลังงานที่มากในการทำงาน (high power consumption) ถึงแม้ว่าจะมีการพัฒนาก๊าซเซนเซอร์แบบโลหะออกไซด์โดยการใช้เทคโนโลยี เพื่อให้ทำงานที่อุณหภูมิต่ำ ตอบสนองและเลือกตอบสนองกับก๊าซที่ต้องการได้สูง (high sensitivity and selectivity) แต่นาโนก๊าซเซนเซอร์ส่วนใหญ่ยังทำงานได้ดี เพียงในห้องปฏิบัติการเท่านั้น เพราะฉะนั้นวิธีการผลิตนาโนก๊าซเซนเซอร์ซึ่งทำงานได้ที่อุณหภูมิต่ำและสามารถผลิตในระดับอุตสาหกรรมได้ ยังคงจำเป็นอย่างยิ่ง ในงานวิจัยนี้จึงเป็นการนำเสนอ วิธีประดิษฐ์ ก๊าซเซนเซอร์ที่มีโครงสร้างแบบทั้ง Nanowires, Nanorods และ Core-shell nanowires โดยใช้วิธีต่างๆเช่น Glancing Angle RF Sputtering, Chemical vapor deposition (CVD), Atomic layer deposition โดยผลการวิจัยพบว่าก๊าซเซนเซอร์ที่ผลิตขึ้น สามารถนำไปตรวจวัดก๊าซพิษต่างๆเช่น NO_2 , CO , H_2S ทั้งที่อุณหภูมิต่ำ (150°C) และที่อุณหภูมิห้อง อีกทั้งวิธีดังกล่าวยังสามารถใช้ในการผลิตก๊าซเซนเซอร์ในระดับอุตสาหกรรมได้อีกด้วย โดยการรวมกันของก๊าซเซนเซอร์ที่ผลิตขึ้นจากงานวิจัยชิ้นนี้ เช่น ZnO nanowires, WO_3 nanorods, C-doped WO_3 nanorods, $\text{ZnO-ZnAl}_2\text{O}_4$ core-shell nanowires และ $\text{ZnO-Zn}_2\text{TiO}_4$ core-shell nanowires สามารถที่จะใช้เป็นเครื่องมือในการตรวจสอบคุณภาพอากาศโดยมีประสิทธิภาพในการแยกแยะและบ่งบอกค่าความเข้มข้นของก๊าซทั้งที่มีพิษ และไม่มีพิษได้ในระดับน้อย (ระดับ ppb ถึง ppm)

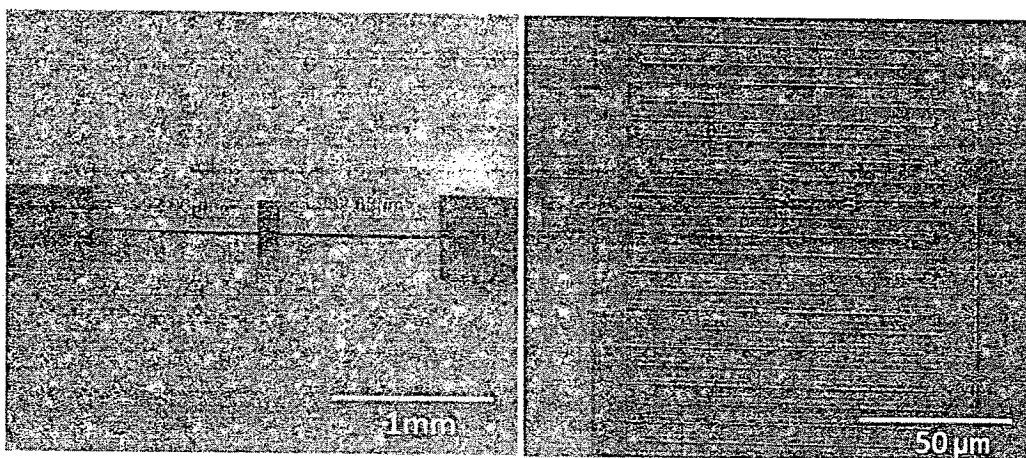
2. วัตถุประสงค์งานวิจัย

- ประดิษฐ์ก๊าซเซนเซอร์ที่มีโครงสร้างแบบแท่งนาโน (nanorods) ลวดนาโน (nanowires) และแบบ core-shell ลวดนาโน (core-shell nanowires)
- ตรวจจับก๊าซพิษเช่น CO และ NO₂ ในปริมาณน้อยๆ (ระดับตั้งแต่ ppb ถึง ppm) โดยใช้ก๊าซเซนเซอร์ที่ผลิตขึ้น
- สร้างชุดทดสอบหัววัดก๊าซเซนเซอร์ (เครื่องจุ่มกิโลอิเล็กทรอนิกส์)
- ค้นหาคุณสมบัติการตอบสนองและกลไกการตอบสนองของเซนเซอร์ที่ผลิตขึ้นกับก๊าซพิษต่างๆ

3. ระเบียบวิธีวิจัย

3.1 วิธีผลิตอิเล็กโทรด (Interdigitated Electrodes)

วิธีแรกเป็นการใช้วิธีโฟโตลิโทกราฟี (photolithography) เริ่มด้วยการนำแผ่นซิลิกอนมาทำความสะอาด โดยกระบวนการล้างด้วยวิธีมาตรฐาน (RCA cleaning) หลังจากนั้น แผ่นซิลิกอนจะถูกเคลือบด้วยชั้นของโลหะออกไซด์ (SiO₂) ด้วยความหนา 100 nm เพื่อให้เป็นชั้นของฉนวน โดยการ Heat ด้วยความร้อน 1200 °C หลังจากนั้นนำแผ่น Si wafer ที่มีชั้น SiO₂ ไปทำกระบวนการ photolithography เริ่มจากการนำ photoresist มา spin coat บนแผ่นชั้น SiO₂ และนำไปฉายแสง UV โดยมี mask ที่มีรูปร่างคล้ายหัวเป็นตัวเลือกฉายแสง หลังจากนั้นนำเข้าสู่กระบวนการ developing คือการ remove ของ photoresist ส่วนที่ไม่ได้โดยแสงออกไป และนำไป Sputtering กับ Cr และ Au เมื่อทำการ Sputtering เสร็จจะทำการ Etching ส่วนที่เป็น photoresist ที่มี Cr และ Au หลังจากนั้นจะได้อิเล็กโทรดที่มีลวดลายคล้ายหัวบนแผ่นซิลิกอน ดังแสดงอยู่ในรูปที่ 1

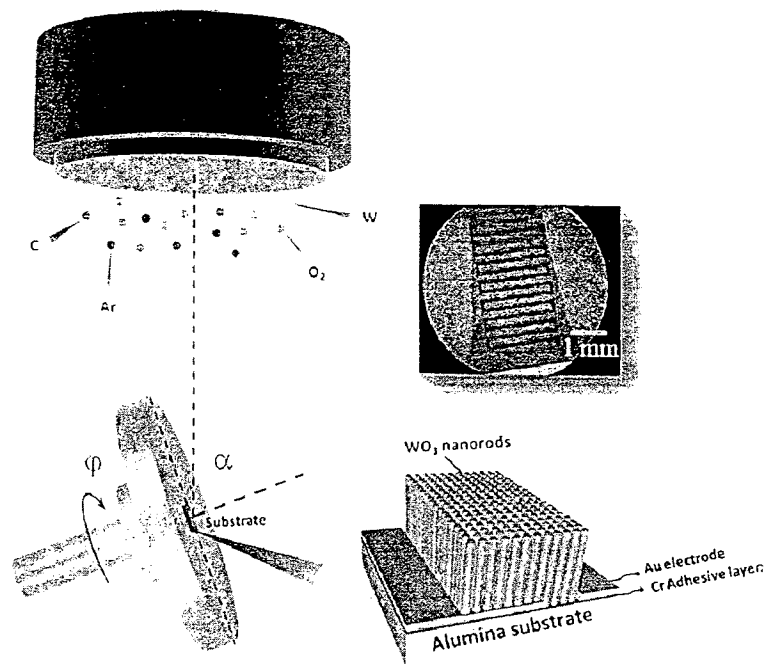


รูปที่ 1: รูปแสดงอิเล็กโทรดบนแผ่นซิลิกอน

วิธีที่สองในการสร้างอิเล็กทรอนิกส์ คือการใช้เครื่อง Sputtering ทำการ Sputtering โลหะ Cr และ Au โดยตรง โดยใช้ mask เป็นตัวสร้างรูปแบบ โดยขั้นตอน จะนำเอา substrate เช่น silicon wafers หรือ alumina ล้างด้วย acetone และ isopropanol โดยใช้ ultrasonication แล้วนำไปทำให้แห้งด้วย nitrogen ก่อนนำเข้า Chamber วาง mask ที่เป็นรูปลักษณะคล้ายหวีทับลงบน substrate และปั๊มให้อยู่ในสุญญากาศ 5.0×10^{-6} mbar และทำการ DC Sputtering โลหะ Cr และ Au ก็จะได้อิเล็กทรอนิกส์สำหรับนำไปทำก๊าซเซนเซอร์ต่อไป ซึ่งวิธีที่หนึ่งจะให้ค่า Gap ของอิเล็กทรอนิกส์ให้แคบกว่าวิธีแรก แต่มีความยุ่งยากกว่าวิธีที่สอง ในโครงการวิจัยนี้จะมีการผลิต Interdigitated Electrodes ทั้งสองวิธี

3.2 วิธีการผลิตก๊าซเซนเซอร์ที่มีโครงสร้างแบบแท่งนาโน

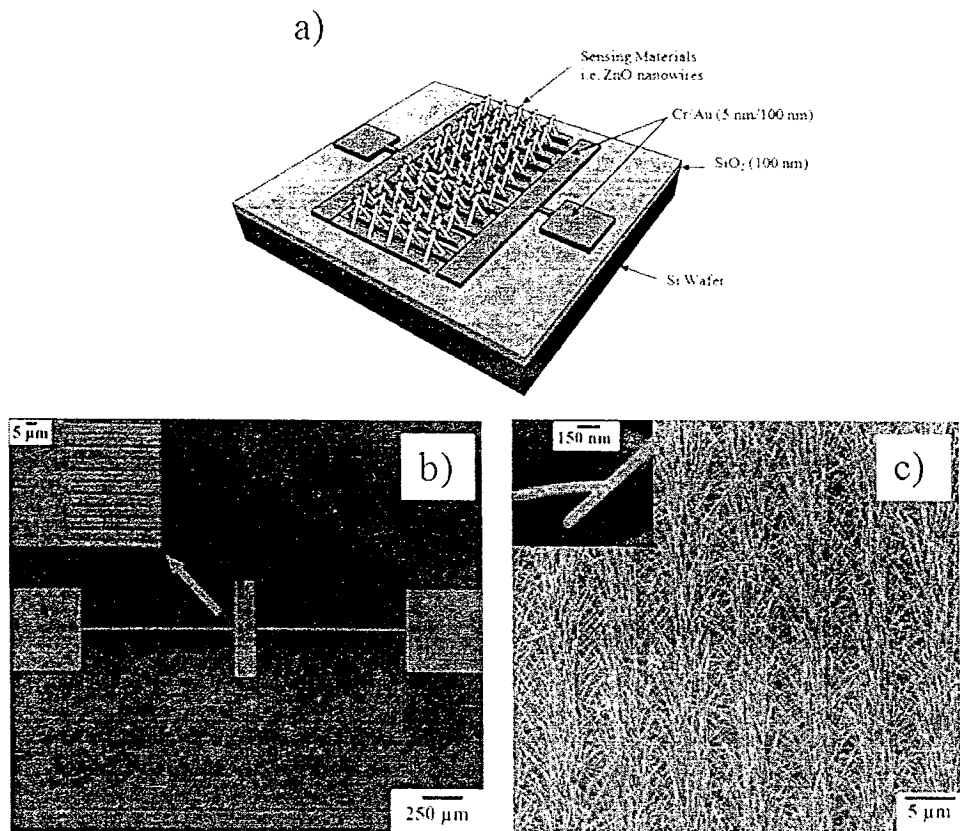
WO_3 nanorods และ C-doped WO_3 nanorods gas sensors ได้ถูกผลิตขึ้นสำหรับตรวจจับก๊าซพิษ สำหรับการปลูก WO_3 nanorods จะอาศัยเทคนิค Glancing Angle RF Sputtering ดังแสดงในรูปที่ 2 วิธีการปลูกจะเริ่มต้นจากการนำ Interdigitated Electrodes ที่ผลิตได้ใส่ใน Chamber และนำ 3-inch tungsten disc ความบริสุทธิ์ 99.995% มาใช้เป็น Target สำหรับ Sputtering โดย Interdigitated Electrodes จะอยู่ห่างจากเป้า tungsten 7 cm และ Interdigitated Electrodes จะหมุนด้วยอัตรา 60 rpm และวางเอียงด้วยมุม $\alpha = 85^\circ$ tungsten Target ถูก Sputtering ในบรรยากาศของ อาร์กอนและออกซิเจน อัตราส่วนการไหลของอาร์กอนและออกซิเจนเข้าสู่ Chamber คือ 9.6 และ 11.0 sccm ตามลำดับ Plasma discharge ถูกสร้างขึ้นโดยใช้ RF ที่กำลัง 200 W การสักระยะจะใช้เวลา 3 ชั่วโมง สำหรับ C-doped ก๊าซ acetylene จะเข้าสู่ Chamber ด้วยอัตราไหล 1.1 sccm ระหว่าง Plasma discharge เหมือนได้ก๊าซเซนเซอร์ที่มีโครงสร้างแบบแท่งนาโนจะถูกนำไป heat ด้วยความร้อน 400°C เพื่อให้ crystalline structure มีความเสถียร



รูปที่ 2: แสดงการผลิตก๊าซเซนเซอร์ที่มีโครงสร้างแบบแท่งนาโนโดยตรง

3.3 วิธีการผลิตก๊าซเซนเซอร์ที่มีโครงสร้างแบบลวดนาโน

หลังจากได้อิเล็กโทรดบนแผ่นซิลิกอนแล้วตามวิธีข้อ 3.1 อิเล็กโทรดจะถูกทำความสะอาดด้วยสาร acetone, isopropanol, deionized water และเป่าให้แห้งด้วยก๊าซ N_2 หลังจากนั้นอิเล็กโทรดบนแผ่นซิลิกอน จะถูกวางอยู่ในเครื่อง Chemical vapor deposition (CVD) เพื่อปลูก ZnO nanowire สำหรับเป็นวัสดุตอบสนอง (sensing materials) โดยกระบวนการปลูกอาศัยผง ZnO และ ผง graphite ซึ่งผสมคลุกเคล้ากันในอัตราส่วน 1:1 โดยน้ำหนัก ผงที่ถูกผสมแล้วนี้จะถูกให้อยู่ในเครื่อง CVD โดยให้ความร้อนอยู่ที่ $950\text{ }^{\circ}\text{C}$ ในขณะที่แผ่นอิเล็กโทรดบนแผ่นซิลิกอน จะถูกให้ความร้อนอยู่ที่ $750\text{ }^{\circ}\text{C}$ โดยอยู่ในสภาพบรรยากาศที่ความดัน 30 mbar กับก๊าซ N_2 และ ก๊าซ O_2 รูปที่ 3 เป็นรูปแสดง ZnO nanowire บนอิเล็กโทรดบนแผ่นซิลิกอน หลังจากการปลูก ZnO บนอิเล็กโทรดจะสังเกตได้ว่า ZnO nanowire จะสามารถเชื่อมติดกันได้ซึ่งทำให้กระแสเคลื่อนที่ผ่านได้จาก รอยต่อของ ZnO เหล่านี้



รูปที่ 3: (a) โครงสร้างของก๊าซเซนเซอร์ (b) รูปอิเล็กโตรดที่ใช้ปลูก ZnO ลวดนาโน (c) รูปแสดง
ภายหลังการปลูก ZnO ลวดนาโนบนอิเล็กโตรด

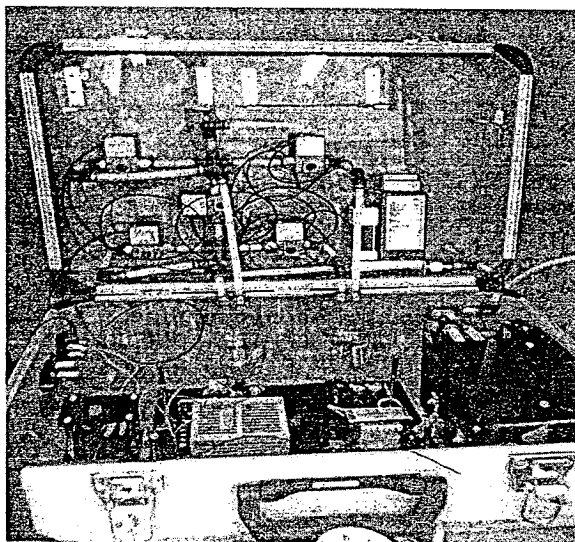
3.4 วิธีการผลิตก๊าซเซนเซอร์ที่มีโครงสร้างแบบ core-shell ลวดนาโน

การผลิตก๊าซเซนเซอร์ที่มีโครงสร้างแบบ core-shell ลวดนาโน จะอาศัยโครงสร้าง Core ของ ZnO ที่ผลิตขึ้นตามข้อ 3.3 จะนำเอาก๊าซเซนเซอร์ที่มีโครงสร้างแบบลวดนาโนมาเคลือบด้วย Al_2O_3 and TiO_2 โดยใช้วิธี atomic layer deposition (ALD) ให้มีความหนา 5 nm โดย Al_2O_3 และ TiO_2 ถูก form ที่อุณหภูมิ 115 °C โดยอันติกริยาของ trimethylaluminum และ titanium isopropoxide ตามลำดับ และ water vapor อยู่ในเตาแบบ vertical flow type reactor (OpAL, Oxford Instruments) เมื่อ Al_2O_3 และ TiO_2 เคลือบลงบน ZnO แล้ว Sensors จะถูกนำไปอบที่อุณหภูมิ 700 °C เวลา 3 เพื่อให้เกิด solid-state reactions เพื่อได้ shell เป็น ZnAl_2O_4 และ Zn_2TiO_4 บนพื้นผิวของ ZnO ลวดนาโน

3.5 วิธีสร้างเครื่องจมูกอิเล็กทรอนิกส์ (Electronic nose) และวิธีการทดสอบก๊าซ

เครื่องจมูกอิเล็กทรอนิกส์ได้ถูกผลิตขึ้น เพื่อใช้สำหรับการทดสอบก๊าซเซนเซอร์ต่างๆ โดยการสร้างเครื่องจมูกอิเล็กทรอนิกส์ประกอบด้วย 3 ส่วนสำคัญคือส่วน (I) ระบบการนำกลิ่นเข้าสู่ห้อง

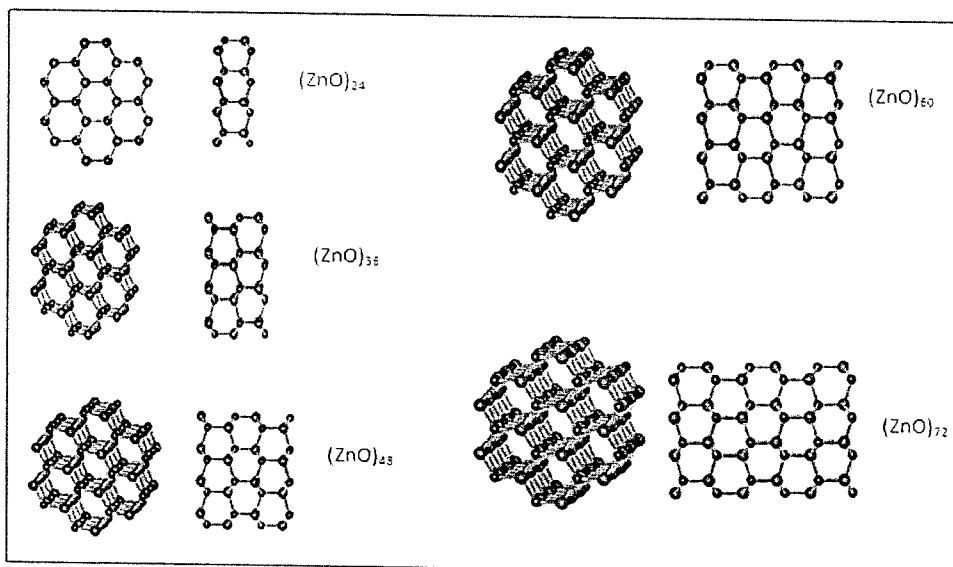
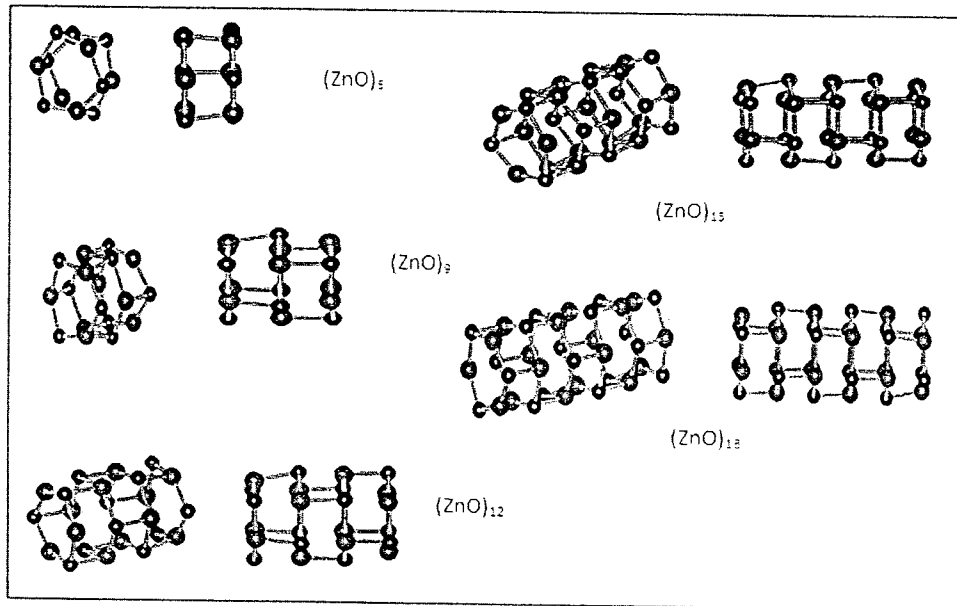
วัดกลิ่น โดยระบบที่สร้างขึ้นจะอาศัยโซลินอยด์วาล์วเป็นตัวเลือกเปิด ปิดของกลิ่นซึ่งจะมี 2 เส้นทาง คือ ทางให้ลมเป่าไปยัง Reference และ ลมเลือกไปทาง Sample ที่สนใจ (II) ส่วนของห้องวัดกลิ่น โดยให้ห้องวัดกลิ่นจะประกอบด้วย Gas sensor แบบต่างๆ โดยในเครื่องที่สร้างขึ้นนี้จะมีทั้งอาศัย Sensor ที่สร้างขึ้น และ Metal oxide ที่วางขายตามท้องตลาด (TGS sensor) มาเป็นตัวตรวจจับกลิ่น (III) ส่วนประมวลผล จะอาศัยโปรแกรม LabVIEW ร่วมกับ USB DAQ เป็นตัวรับหรือส่งค่า สื่อสาร ต่างไปควบคุมเครื่อง E-nose กับ Computer ด้วยผ่านทางพอร์ต USB เครื่องจุ่มกิโลอิเล็กตรอนิกส์ที่ สร้างขึ้นถูกแสดงในรูปที่ 4



รูปที่ 4: เครื่องจุ่มกิโลอิเล็กตรอนิกส์

3.6 วิธีการแบบจำลองโมเลกุลโดยใช้การคำนวณแบบควอนตัม

ออกแบบและจำลองโครงสร้างของเส้นลวดนาโนซิงก์ออกไซด์ ขึ้นมาเส้นผ่านศูนย์กลาง 2 แบบ โดยแต่ละแบบจะมีขนาดความยาวที่แตกต่างกัน คือ ขนาดเล็ก $(\text{ZnO})_6$, $(\text{ZnO})_9$, $(\text{ZnO})_{12}$, $(\text{ZnO})_{15}$ และ $(\text{ZnO})_{18}$ และ ขนาดใหญ่ $(\text{ZnO})_{24}$, $(\text{ZnO})_{36}$, $(\text{ZnO})_{48}$, $(\text{ZnO})_{60}$ และ $(\text{ZnO})_{72}$ ดังแสดง อยู่ในรูปที่ 5 เมื่อสร้างเรียบร้อยแล้วจะมีการ Pre-Optimization โดย Classical method ก่อนโดย MM method หลังจากนั้นจะทำการ Full Geometry Optimization โดยใช้ Semi-empirical quantum chemistry method based on Austin Model 1 (AM1) และจะมีการหา electronic properties เช่น Highest Occupied Molecular Orbital (HOMO) Lowest Unoccupied Molecular Orbital (LUMO) และ Energy Gap เป็นต้น



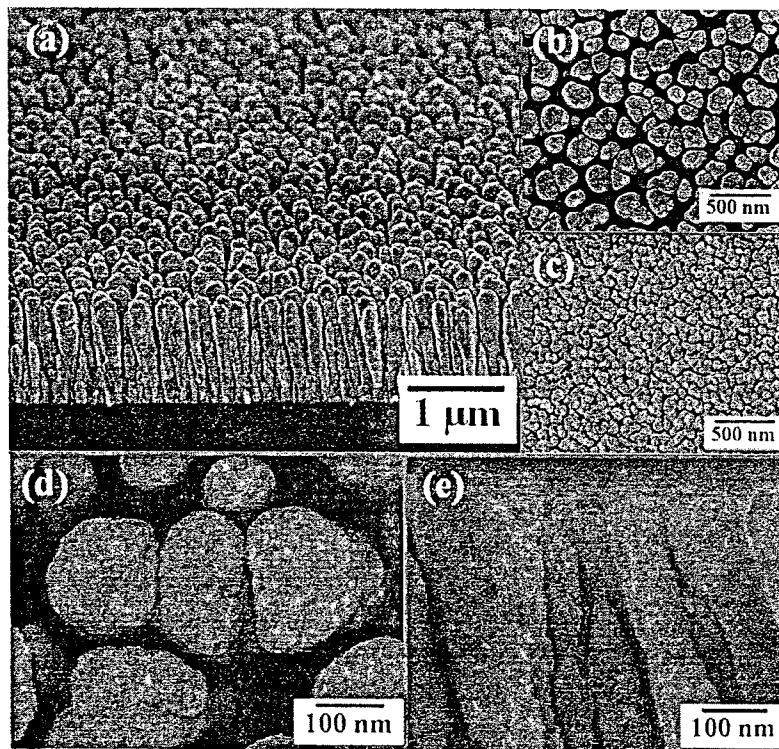
รูปที่ 5: โครงสร้างของเส้นลวดนาโนซิงก์ออกไซด์ที่จำลองขึ้น

4. ผลการวิจัยและอภิปรายผล

4.1 ก๊าซเซนเซอร์ C-doped WO₃ แบบแท่งนาโนสำหรับตรวจจับ NO₂

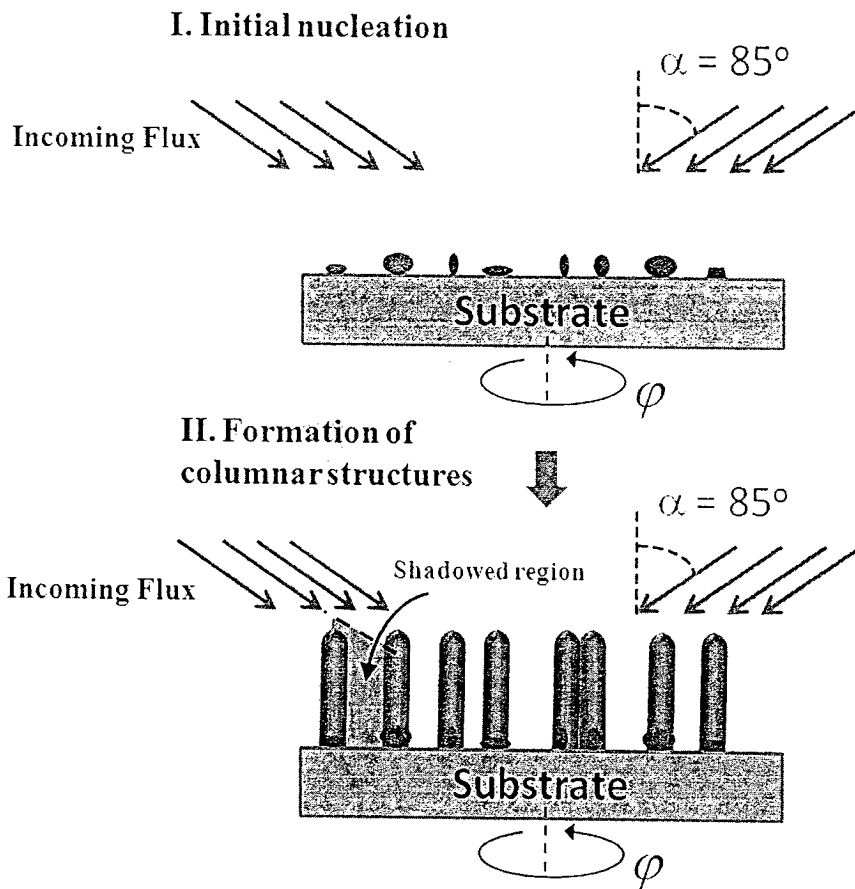
โครงสร้างและลักษณะพื้นผิวของ C-doped WO₃ nanorods ที่สังเคราะห์ขึ้นสำหรับเป็น Sensing Materials ถูกวิเคราะห์ด้วย field emission scanning electron microscopy (FE-SEM) ดังแสดงอยู่ในรูปที่ 6 จากรูปที่ 6 จะสังเกตได้ว่า C-doped WO₃ nanorods ที่สังเคราะห์ขึ้นด้วยวิธี Glancing Angle RF Sputtering สามารถให้แท่งนาโนที่มีลักษณะตั้งตรง และมีความเป็นระเบียบสูง โดยพื้นผิวของ C-doped WO₃ nanorods มีลักษณะขรุขระซึ่งจะเป็นการเพิ่ม specific surface area สามารถส่งผลต่อการตอบสนองต่อก๊าซได้สูง เส้นผ่านศูนย์กลางและความยาวของ C-doped WO₃ nanorods

ประมาณ 174 nm และ $\sim 1.1 \mu\text{m}$ ลำดับ (แสดงในรูป 6a และ 6b) ซึ่งมีค่า aspect ratio ~ 6.3 เมื่อเปรียบเทียบกับ undoped WO_3 nanorods ที่มีเส้นผ่านศูนย์กลาง $\sim 74 \text{ nm}$ และความยาว $\sim 235 \text{ nm}$ (แสดงในรูป 6c) มีค่า aspect ratio ~ 3.2 จากผล FE-SEM ดังกล่าวแสดงให้เห็นว่าเมื่อใส่ก๊าซ acetylene เข้าไปขณะทำการ Sputtering จะทำให้ช่วยการเร่งของการปลูก WO_3 nanorods เนื่องจากการเพิ่มของ local combustive oxidation และ temperature gradients ให้กับระบบ ซึ่ง WO_3 nanorods ที่ปลูกขึ้นมาสำหรับเป็นตัวตอบสนองก๊าซเหล่านี้จะมีบางส่วนที่เชื่อมต่อกันสำหรับให้กระแสเคลื่อนที่ผ่านได้ดังรูปที่ 6d และ 6e.



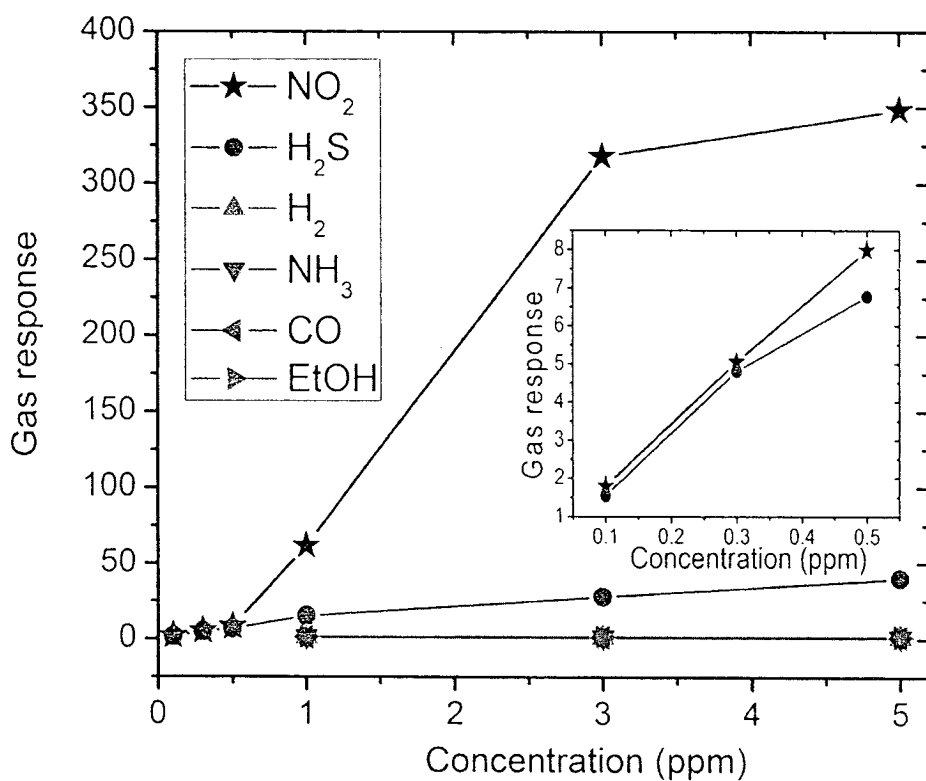
รูปที่ 6: รูป FE-SEM แสดงโครงสร้าง (a,b) C-doped WO_3 nanorods (c) pristine WO_3 nanorods และ (d,e) การเชื่อมต่อของ nanorods ที่สังเคราะห์ขึ้นสำหรับเป็น Sensing Materials

กลไกการเกิด nanorods แบบตั้งตรงถูกแสดงอยู่ในรูปที่ 7 การตรงตั้งเกิดมาจาก strong atomic self-shadowing ภายใต้เงื่อนไขของ limited adatom mobility ชั้นแรกเริ่มการเกิด nucleation เพื่อการก่อตัวของ shadowing centers โดยอะตอมจะถูก deposit แบบสุ่มรอบๆ พื้นผิวของ substrate หลังจากนั้นตรงบริเวณของ nucleation อะตอมจะค่อยๆ add เข้าไปในแกนตั้งเท่านั้น เนื่องจากมุมเอียงค่าหนึ่ง และ substrate หมุนทำให้ผลรวมแกนนอนเป็นศูนย์ จึงทำให้เกิด nanorods แบบตั้งตรงขึ้น



รูปที่ 7: กลไกการก่อตัว (Formation mechanism) เป็น Nanorods แบบตั้งตรง

ค่าการตอบสนอง (sensor response) และเลือกการตอบสนอง (selectivity) ของ C-doped WO_3 nanorods ก๊าซเซนเซอร์ถูกแสดงอยู่ในรูปที่ 8 ก๊าซหลากหลายชนิดเช่น NO_2 , H_2S , H_2 , NH_3 , CO , และ EtOH ที่ความเข้มข้นต่างๆถูกไหลเข้าสู่ก๊าซเซนเซอร์ โดยการทดสอบก๊าซเซนเซอร์จะทำงานที่อุณหภูมิ 250°C จากกราฟจะเห็นได้ว่า C-doped WO_3 nanorods เซนเซอร์มีค่าการตอบสนองต่อ NO_2 ที่สูงและไม่ตอบสนองต่อ H_2 , NH_3 , CO , และ EtOH ที่ความเข้มข้น จาก 1 ppm ถึง 5 ppm โดยที่ความเข้มข้นที่ 5 ppm ค่าการตอบสนองต่อ NO_2 และ H_2S อยู่ที่ ~ 348 และ ~ 40 เพราะฉะนั้นก๊าซเซนเซอร์ที่ผลิตขึ้นสามารถใช้ในการตรวจสอบก๊าซพิษ อย่างเช่น NO_2 ที่ปริมาณน้อยๆได้เป็นอย่างดี



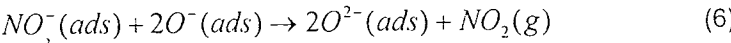
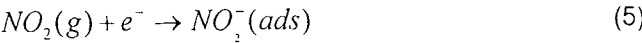
รูปที่ 8: แสดงการตอบสนองของ C-doped WO₃ nanorods Gas Sensor กับก๊าซต่างๆ

กลไกการตอบสนองของก๊าซเซนเซอร์ C-doped WO₃ nanorods ต่อก๊าซ NO₂ ถูกแสดงอยู่ในรูปที่ 9 เริ่มต้นโมเลกุลจากอากาศ adsorb บนพื้นผิวของ C-doped WO₃ nanorods และสามารถ transform เป็น chemisorbed oxygen species (O²⁻, O₂⁻, O⁻) โดยการ trapping อิเล็กตรอนที่พื้นผิวสอดคล้องกับสมการด้านล่าง

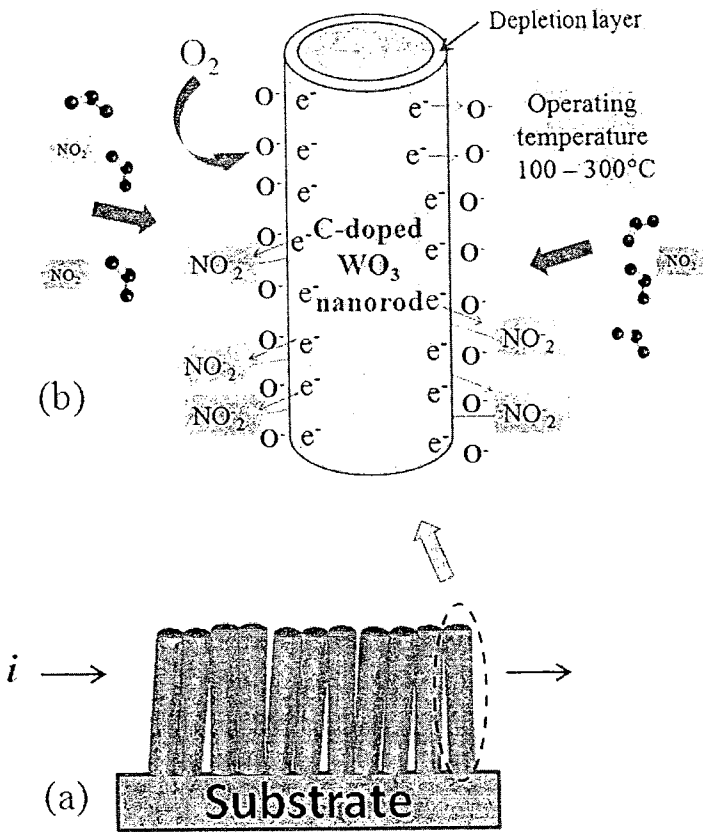


เมื่ออุณหภูมิการทำงานของก๊าซเซนเซอร์ที่ 100–300 °C ตัว chemisorbed oxygen specie ส่วนใหญ่คือ O⁻ เมื่อ O⁻ species เริ่ม adsorb บนพื้นผิว space charge layer จะกีดตัวที่ grain boundaries และเมื่อ carbon-doped WO₃ nanorod สัมผัสกับโมเลกุล NO₂ ตัวโมเลกุล NO₂ จะ

สามารถ adsorb โดยตรงบนพื้นผิว และตัว O^- species ที่มา adsorb ก็ยังสามารถทำปฏิกิริยากับก๊าซได้ส่งผลให้เกิดการแลกเปลี่ยนอิเล็กตรอนดังสมการ



จากปฏิกิริยาด้านบนจะช่วยเพิ่ม thickness ของ depletion layer ซึ่งนำไปสู่การเพิ่มของค่าความต้านทานของ carbon-doped WO_3 nanorods เซนเซอร์ จึงสามารถทำให้รู้การเปลี่ยนแปลงค่าความต้านทานต่อความเข้มข้นของก๊าซมีมาจับได้

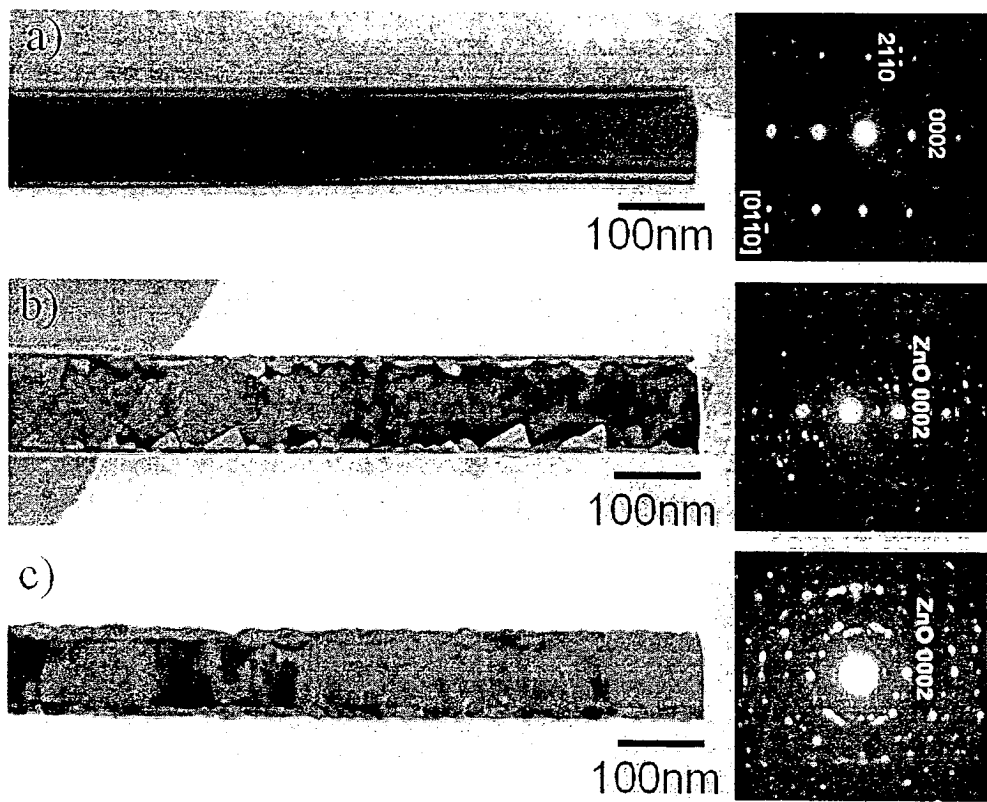


รูปที่ 9: แสดงกลไกการตอบสนองของ C-doped WO_3 nanorods Gas Sensor กับก๊าซ NO_2

4.2 ก๊าซเซนเซอร์แบบ core-shell ลวดนาโนสำหรับก๊าซพิษ

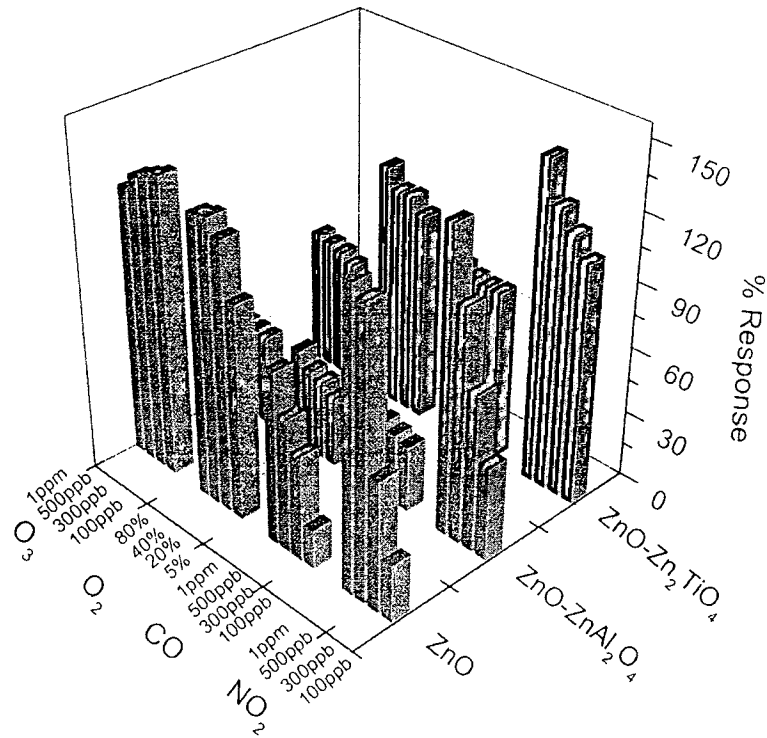
โครงสร้างของ ZnO nanowire และ core-shell nanowire ถูกศึกษาโดย Transmission electron microscopy (TEM) ดังแสดงอยู่ในรูปที่ 10 จากรูปจะสังเกตเห็นได้ว่า ZnO จะมีโครงสร้างผลึกแบบ single-crystalline กับ [0002] elongation (c-oriented) และเมื่อเคลือบด้วยโลหะออกไซด์ ZnO

ยังรักษาคุณสมบัติ single-crystalline กับการล้อมรอบด้วย polycrystalline ของโลหะออกไซด์โดยการแปลงจาก ZnO-Al₂O₃ เป็น ZnO-ZnAl₂O₄ เกิดจาก Kirkendall effect ในขณะที่ ZnO-TiO₂ nanowires เปลี่ยนเป็น ZnO-Zn₂TiO₄ core-shell nanowires เกิดมาจาก interdiffusion ระหว่าง ZnO and TiO₂

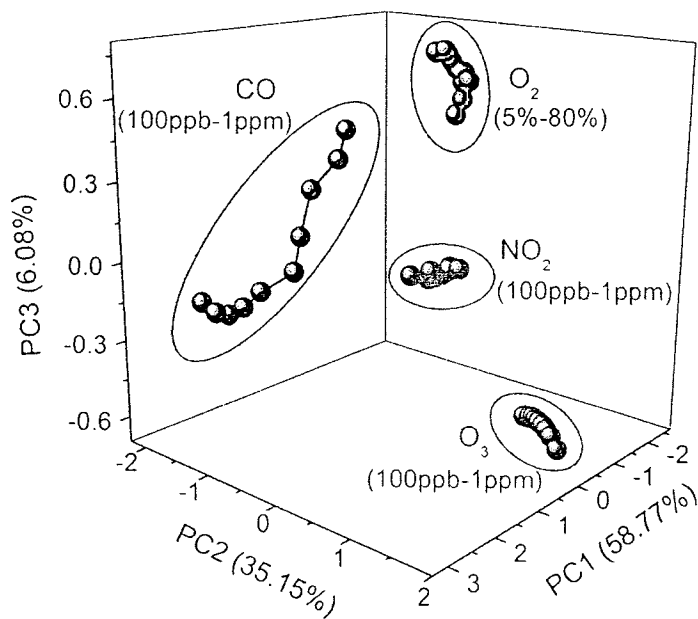


รูปที่ 10: TEM และ ED patterns ของ (a) ZnO nanowire, (b) ZnO-ZnAl₂O₄ core-shell nanowire, and (c) ZnO-Zn₂TiO₄ core-shell nanowire.

ค่าการตอบสนองของก๊าซเซนเซอร์ ZnO nanowires, ZnO-ZnAl₂O₄ core-shell nanowires และ ZnO-Zn₂TiO₄ core-shell nanowires ต่อก๊าซต่างๆที่อุณหภูมิห้องถูกแสดงอยู่ในรูปที่ 11 ที่ค่าเข้มข้น 100-300 ppb ของ NO₂ ก๊าซเซนเซอร์ ZnO-Zn₂TiO₄ core-shell nanowire แสดงค่าการตอบสนองที่สูงมากกว่าก๊าซเซนเซอร์อื่นๆถึง 50% เนื่องจากการมี surface roughness ที่มากที่สุดสำหรับก๊าซเซนเซอร์ ZnO nanowires แสดงการตอบสนองต่อก๊าซหลากหลายจึงไม่เหมาะการนำไปใช้เป็นก๊าซเซนเซอร์ก๊าซใดก๊าซหนึ่ง สำหรับก๊าซเซนเซอร์ ZnO-ZnAl₂O₄ core-shell nanowires มีค่าการเลือกตอบสนองและค่าการตอบสนองต่อ NO₂ ดีมาก การที่คุณสมบัติของ Core-shell ดีกว่าเป็นเพราะการช่วยเหลือของ n-n heterojunction สำหรับช่วยเรื่องของ charge transfer



รูปที่ 11: ค่าการตอบสนองของก๊าซเซนเซอร์ ZnO nanowires, ZnO-ZnAl₂O₄ core-shell nanowires และ ZnO-Zn₂TiO₄ core-shell nanowires ต่อก๊าซชนิดต่างๆที่อุณหภูมิห้อง

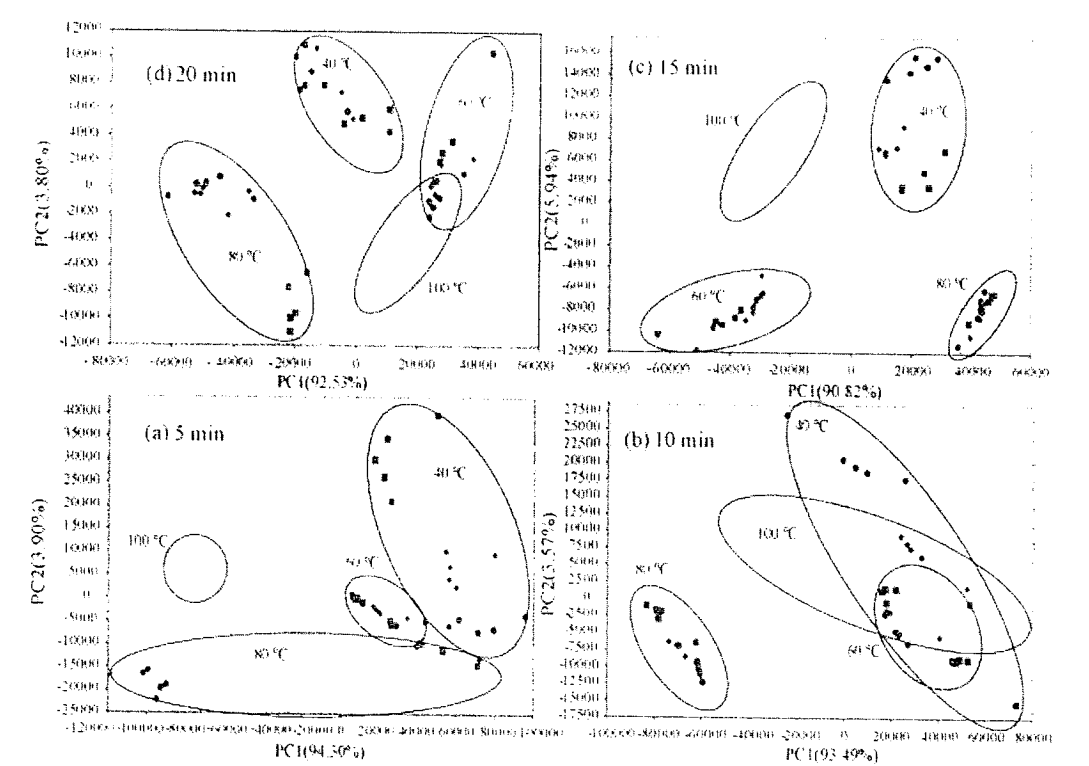


รูปที่ 12: 3D-PCA ของการแยกแยะก๊าซชนิดต่างๆที่อุณหภูมิห้อง

โดยการวิเคราะห์โดยใช้องค์ประกอบหลัก (Principal component analysis, PCA) เพื่อดูประสิทธิภาพการแยกแยะของก๊าซเซนเซอร์ จะสังเกตได้ว่า Gas sensor ที่ผลิตขึ้นทั้ง nanowire และ Core-shell nanowire เมื่อนำมาใช้ตรวจวัดก๊าซพร้อมกัน จะมีประสิทธิภาพการจำแนกชนิดก๊าซได้ดีมาก (ดังรูปที่ 12) จากผลของ PCA ไม่มีก๊าซใดก๊าซหนึ่งที่ซ้อนทับกันเลย ทำให้สรุปได้ว่าก๊าซเซนเซอร์ดังกล่าวมีประสิทธิภาพสูงในการตรวจวัดชนิดของก๊าซและความเข้มข้นของก๊าซในระดับ ppb ได้ที่อุณหภูมิห้อง อีกทั้งแยกแยะก๊าซไม่มีพิษและก๊าซมีพิษออกจากกันได้

4.3 การประยุกต์ใช้ Electronic Nose ที่สร้างขึ้นกับการใช้งานด้านอื่น ๆ

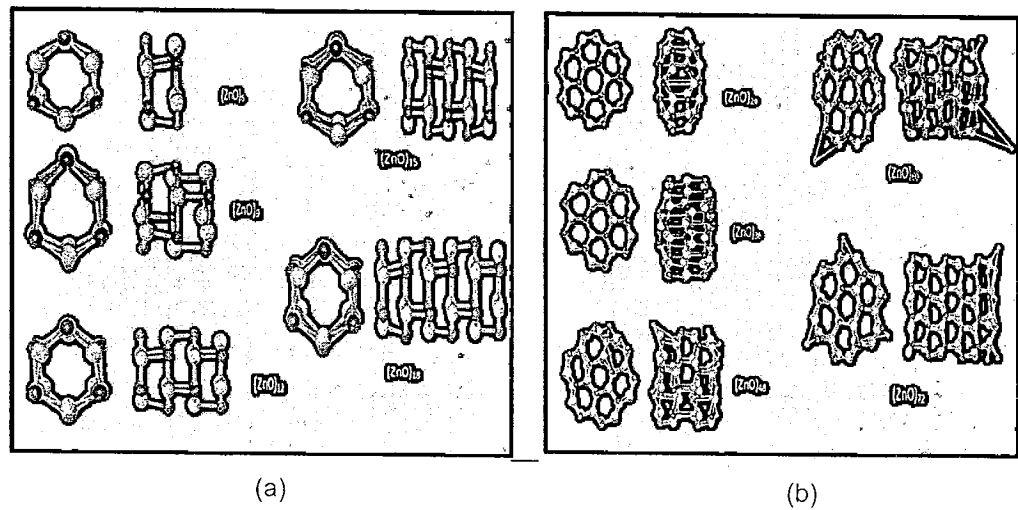
ไม่เพียงใช้ Electronic Nose ที่สร้างขึ้นกับการทดสอบก๊าซเซนเซอร์ ยังนำ Electronic Nose ไปใช้งานด้านอื่นๆอีก เช่น การตรวจโรคเบาหวาน หรือ การตรวจกลิ่นขนมปังเป็นต้น ตัวอย่างผลการแยกแยะกลิ่นขนมปังเมื่อใช้เวลาบึ่งที่อุณหภูมิและเวลาที่แตกต่างกันถูกแสดงอยู่ในรูปที่ ผลต่างๆชี้ให้เห็นถึงประสิทธิภาพของเครื่อง Electronic Nose ที่สร้างขึ้น สามารถแยกแยะกลิ่นขนมปังได้โดยเมื่อบึ่งขนมปังที่ 15 นาทีจะทำให้เกิดกลิ่นที่มีลักษณะเฉพาะกันของแต่ละอุณหภูมิในการบึ่งได้ดังแสดงอยู่ในรูปที่ 13 เป็นต้น



รูปที่ 13: ผล PCA สำหรับการแยกแยะขนมปังที่บึ่งด้วยเวลาและอุณหภูมิแตกต่างกัน

4.4 แบบจำลองโมเลกุล ZnO และคุณสมบัติการนำไฟฟ้าโดยใช้การคำนวณแบบควอนตัม

โครงสร้างของ ZnO ที่ใช้เป็นหนึ่งในวัสดุตอบสนองได้ถูกออกแบบในระดับโมเลกุลและถูกศึกษาคุณสมบัติทางโครงสร้างและการนำไฟฟ้าโดยใช้วิธี AM1 method ผลภายหลังการทำ Geometry Optimization ถูกแสดงอยู่ในรูปที่ 14 จะสังเกตได้ว่าภายหลังจาก Optimization พันธะมีการเคลื่อนที่ออกจากตำแหน่งเดิม แต่ยังคงรักษาคุณสมบัติ hexagonal wurtzite structure อยู่ โดยที่โครงสร้างที่มี diameter ที่ใหญ่จะสังเกตได้ว่าจะเกิด Vacancy defect ได้อะตอมออกซิเจนมีโอกาสที่หลุดออก



รูปที่ 14: โครงสร้างของ ZnO หลังจาก Geometry Optimization ด้วย AM1 method

คุณสมบัติทางโครงสร้างและการนำไฟฟ้าของ ZnO nanowire หลังจาก Geometry Optimization ด้วย AM1 method ถูกสรุปอยู่ในตารางที่ 1 และ 2 จากตารางจะสังเกตได้ว่าการนำไฟฟ้า (Energy Gap) จะมีค่าการนำไฟฟ้าดีขึ้น ถ้า ZnO มีขนาดที่ใหญ่ขึ้นและยาวขึ้น อย่างไรก็ตามการคำนวณด้วยวิธี AM1 ยังไม่สามารถให้ค่าการนำไฟฟ้าที่แท้จริง แต่สามารถนำค่าต่าง ๆ มาทำการเปรียบเทียบในเชิงคุณภาพได้เท่านั้น ซึ่งการศึกษาก่อนกำเนิดเป็น Core-shell ของ ZnO กับโลหะกึ่งตัวนำอื่นๆอาจจะต้องใช้ method อื่นๆ แทน เช่น DFTB แต่เนื่องด้วยข้อจำกัดทางทรัพยากรคอมพิวเตอร์ในการคำนวณ และข้อจำกัดของ force field สำหรับโลหะออกไซด์ที่ใช้ทำการผลิตเซนเซอร์ครั้งนี้ จึงไม่สามารถทำการคำนวณได้ในการวิจัยครั้งนี้ อย่างไรก็ตามการคำนวณต่างๆ เช่นโมเลกุลอาจจะไม่มีผลจำเป็นสำหรับงานด้านก๊าซเซนเซอร์นี้ต่อไป เนื่องจากผู้วิจัยสามารถอธิบายกลไกการรวมตัว และกลไกการตอบสนองของก๊าซเซนเซอร์ต่อก๊าซพิษด้วยวิธีอื่นๆ เป็นที่เรียบร้อยแล้วจึงสมบูรณ์ดังที่แสดงอยู่ในการอธิบายด้านบน

ตารางที่ 1: แสดงคุณสมบัติต่างๆของ ZnO ที่อยู่ในรูปที่ 10a โดยใช้ AM1 method

	(ZnO) ₆	(ZnO) ₉	(ZnO) ₁₂	(ZnO) ₁₅	(ZnO) ₁₈
Total Energy /Number of Atoms (kcal/mol)	-4029.784	-4031.646	-4032.276	-4032.662	-4032.922
LUMO (eV)	-0.702	-0.791	-0.738	-0.796	-0.808
HOMO (eV)	-10.704	-10.606	-10.584	-10.637	-10.610
Energy Gap (eV)	10.002	9.815	9.846	9.841	9.802
Diameter (A ^o)	3.998	3.981	3.976	3.976	3.976
Length (A ^o)	2.132	4.217	6.249	8.387	10.423
Zn-O Bond Length (A ^o)	2.040	2.076	2.088	2.095	2.099

ตารางที่ 2: แสดงคุณสมบัติต่างๆของ ZnO ที่อยู่ในรูปที่ 10b โดยใช้ AM1 method

	(ZnO) ₂₄	(ZnO) ₃₆	(ZnO) ₄₈	(ZnO) ₆₀	(ZnO) ₇₂
Total Energy /Number of Atoms (kcal/mol)	-4034.823	-4033.268	-4032.734	-4031.025	-4030.211
LUMO (eV)	-1.147	-1.249	-2.248	-4.727	-4.632
HOMO (eV)	-10.875	-10.662	-8.909	-6.819	-7.070
Energy Gap (eV)	9.728	9.413	6.661	2.092	2.438
Diameter (A ^o)	9.175	9.735	9.548	10.003	9.952
Length (A ^o)	2.706	4.492	8.416	10.759	13.639
Zn-O Bond Length (A ^o)	2.632	2.294	2.176	2.208	2.119

5. สรุปผล

ก๊าซเซโนเซอร์ที่มีโครงสร้างแบบ Nanorods แบบ Nanowires และ แบบ Core-shell nanowires ได้ถูกผลิตขึ้นโดยใช้หลากหลายวิธีเช่น CVD, ALD และ Glancing Angle RF Sputtering โดยแต่ละโครงสร้างและแต่ละวิธีจะมีข้อดีที่แตกต่างกัน เช่น Core-shell nanowires

Sensors สามารถตรวจจับก๊าซพิษต่างๆได้ที่อุณหภูมิห้อง ในขณะที่ C-doped WO₃ Nanorods Gas sensors ก็สามารถตรวจจับ NO₂ ได้ดี มีวิธีการผลิตที่ง่ายกว่าแต่ทำงานที่อุณหภูมิค่อนข้างสูง (> 150 °C) เป็นต้น อย่างไรก็ตามวิธีทั้งหมดที่นำเสนอในโครงการวิจัยครั้งนี้ เป็นวิธีที่สามารถผลิตก๊าซเซนเซอร์ที่มีคุณภาพสูง มีความเป็นระเบียบของโครงสร้างวัสดุนาโนตอบสนองสูง สามารถนำไปประยุกต์ใช้ในกระบวนการผลิตได้ในระดับอุตสาหกรรม โดยการรวมกันของก๊าซเซนเซอร์เหล่านี้สามารถที่จะใช้เป็นเครื่องมือในการตรวจสอบคุณภาพอากาศโดยมีสามารถแยกแยะและบ่งบอกค่าความเข้มข้นของก๊าซที่มีพิษ และไม่มีพิษได้ในระดับ ppb

6. Output ที่ได้จากโครงการ (Acknowledge the Thailand Research Fund: MRG 5580229)

6.1 International Journal Publications

- C. Wongchoosuk, A. Wisitsoraat, D. Phokharatkul, M. Horprathum, A. Tuantranont, T. Kerdcharoen, "Carbon Doped Tungsten Oxide Nanorods NO₂ Sensor Prepared by Glancing Angle RF Sputtering", *Sensors and Actuators B: Chemical*, Vol. 181, 2013, pp. 388-394. (Impact factor (2012) = 3.535)
- C. Wongchoosuk, K.Subannajui, C. Wang, Y. Yang, F.Güder, T. Kerdcharoen, V. Cimalla, M. Zacharias, "Electronic Nose for Toxic Gas Detection based on Photostimulated Core-Shell Nanowires", Submitted to Lab on a Chip (Impact factor (2012) = 5.697).

6.2 International Conference Proceeding

- M. Lutz, C. Wongchoosuk*, A. Tuantranont, S. Choopun, P. Singjai, T. Kerdcharoen, Development of Networked Electronic Nose Based on Multi-walled Carbon Nanotubes/Polymer Composite Gas Sensor Array, The 5th IEEE International Nanoelectronics Conference, (IEEE INEC 2013), 2 – 4 January 2013, Resorts World Sentosa, Singapore. (IEEE Explore & Scopus Databases)
- S. Siyang, T. Kerdcharoen, C. Wongchoosuk*, Diabetes Diagnosis by Direct Measurement from Urine Odor Using Electronic Nose , The 5th Biomedical Engineering International Conference (BMEiCON2012), 5-7 December 2012, Ubon Ratchthani, Thailand & Champasak, Laos. (IEEE Explore & Scopus Databases)

6.3 National Conference Proceeding

- K. Timsorn, C. Khunarak, P. Nipakul, T. Pogfay, **C. Wongchoosuk***, "Bread Baking Aroma Analysis by an Intelligent Electronic Nose System for Future Robotic Chef", Proceeding of Siam Physics Congress 2013 (SPC2013), 21-23 March 2013, Chaing Mai, Thailand.
- Y. Seekaew, W. Klanritt, S. Promchaem, and **C. Wongchoosuk***, Invention of Stereo Electronic Nose for Mobile Robot, the 10th Asian Conference on Chemical Sensors: Chemical Sensors for the Sustainable Society (ACCS 2013), November 11-14, 2013, The Empress Hotel, Chiang Mai, Thailand.