

Thesis Title Characteristics and Gas Sensing Properties of Zinc Titanate Nanostructures Synthesized by Thermal Oxidation Method

Author Mr. Theerapong Santhaveesuk

Degree Doctor of Philosophy (Materials Science)

Thesis Advisory Committee

Asst. Prof. Dr. Supab Choopun

Advisor

Asst. Prof. Dr. Duangmanee Wongratanaphisan

Co-advisor

Dr. Atchrawon Gardchareon

Co-advisor

ABSTRACT

In this work, ZnO tetrapods and nanowires with and without TiO₂ additive are synthesized by thermal oxidation method. For the tetrapods, the synthesized temperature is 1,000°C under normal atmosphere. The TiO₂ contents are varying as 0, 10, 20, and 30 mol.% denoted by *T*-ZnO, *T*-TiZnO-10, *T*-TiZnO-20, and *T*-TiZnO-30. Regarding to SEM, TEM, SEAD results, the tetrapods exhibit a four-symmetry legs with a sharp tip owning a single crystal property of wurtzite ZnO structure with a growth direction along the [0002]. The size is varying from about 1-10 μm in length and 120-500 nm in width. The *fcc*- Zn₂TiO₄ forms together with ZnO in the *T*-TiZnO-20 and *T*-TiZnO-30. The crystal defect knowing as oxygen vacancy (V_o), and/or zinc

interstitial (Zn_i) is observed. The ethanol sensing response of the T -ZnO, T -TiZnO-20, T -TiZnO-30, and Au-coated T -TiZnO-30 (Au/ T -TiZnO-30) sensors is examined. It is found that the sensing response of the Au/ T -TiZnO-30 > T -TiZnO-30 > T -TiZnO-20 > T -ZnO. TiO_2 mixing results in alloying with the T -ZnO lowering the electron concentration, n_0 , while Au coating results in higher the reaction rate constant, k_{Eth} . Lower n_0 and higher k_{Eth} give the higher sensor response as given by the sensor response formula.

The T -TiZnO-30 is selected to study with H_2 and CO gases compared with T -ZnO, ZnO powder (P -ZnO), and ZnO nanopowders (NPs -ZnO). It is found that the T -ZnO sensor exhibits the highest H_2 sensing response, above $250^\circ C$. In contrast, the T -TiZnO-30 sensor shows a massive sensing response toward CO gas, above $300^\circ C$. Both the T -ZnO and T -TiZnO-30 sensors exhibit higher sensing response than the P -ZnO, and NPs -ZnO sensors at high temperature. The highest H_2 sensing response of the T -ZnO sensor can be explained by the highest diffusion process. Moreover, high free electrons donated by V_o or Zn_i in the T -ZnO induced the more oxygen species coverage the sensor surface resulting in decreasing of sensor resistance. As a result, the T -ZnO sensor shows the highest H_2 sensing response. The huge CO sensing response of the T -TiZnO-30 sensor can be explained by the addition phase of Zn_2TiO_4 . It should be noted that, at high operating temperature, the T -ZnO sensor is suitable for the H_2 gas; in contrast, the T -TiZnO-30 sensor provides an excellent property for detecting the CO gas sensor even though the size and dimension of the tetrapods are larger than the P -ZnO and NPs -ZnO.

For the nanowires, the synthesized temperatures are 600, 700, and 800°C. It should be noted that the synthesized temperature affects the size, morphology, phase formation, and population of the nanowires. The size of the nanowires decreases with increasing of the synthesized temperature. Though, the effect TiO_2 content on the size and morphology is not clearly observed. The sensing response of nanowires sensor towards ethanol gas is low for all TiO_2 contents. This might be effect of a low sensor resistance in air. Since the sensing response is directly proportional to R_{air} and inversely proportional to n_0 , the nanowires sensors exhibit a low sensing response under ethanol ambient.

ชื่อเรื่องวิทยานิพนธ์	ลักษณะเฉพาะและสมบัติการตรวจจับแก๊สของโครงสร้างนาโนซิงก์ไทเทเนต สังเคราะห์โดยวิธีออกซิเดชันด้วยความร้อน	
ผู้เขียน	นายธีระพงษ์ แสนทวีสุข	
ปริญญา	วิทยาศาสตรดุษฎีบัณฑิต (วัสดุศาสตร์)	
คณะกรรมการที่ปรึกษาวิทยานิพนธ์		
	ผู้ช่วยศาสตราจารย์ ดร. สุภาพ พุพันธ์	อาจารย์ที่ปรึกษาหลัก
	ผู้ช่วยศาสตราจารย์ ดร. ดวงมณี ว่องรัตนะไพศาล	อาจารย์ที่ปรึกษาร่วม
	ดร. อัจฉราวรรณ กาศเจริญ	อาจารย์ที่ปรึกษาร่วม

บทคัดย่อ

ในงานวิจัยนี้ ได้ทำการสังเคราะห์ซิงก์ออกไซด์เตตระพอดและเส้นลวดนาโนทั้งเดิมและไม่เติมไททานเนียมไดออกไซด์ถูกสังเคราะห์ด้วยวิธีการออกซิเดชันด้วยความร้อน กรณีของเตตระพอด อุณหภูมิที่ใช้สังเคราะห์เท่ากับ $1,000^{\circ}\text{C}$ ในบรรยากาศปกติ องค์ประกอบของไททานเนียมไดออกไซด์มีค่า 0 10 20 และ 30% โดยโมล กำหนดเป็น $T\text{-ZnO}$ $T\text{-TiZnO-10}$ $T\text{-TiZnO-20}$ และ $T\text{-TiZnO-30}$ เมื่อพิจารณาผล SEM TEM และ SAED พบว่าเตตระพอดมีสี่เหลี่ยมผืนผ้าบริเวณปลายมีลักษณะแหลม เตตระพอดมีสมบัติของผลึกเชิงเดี่ยวแบบ wurtzite ZnO ซึ่งการงอกของขาทั้งสองอยู่ในทิศทาง $[0002]$ ความยาวมีค่าในช่วง $1\text{-}10\text{ }\mu\text{m}$ และความกว้างมีค่าในช่วง $120\text{-}500\text{ nm}$ เฟส $\text{fcc-Zn}_2\text{TiO}_4$ จะเกิดขึ้นพร้อมกับ ZnO ใน $T\text{-TiZnO-20}$ และ $T\text{-TiZnO-30}$ ความบกพร่องของผลึก อาทิ การขาดหายออกซิเจน (V_{O}) และ/หรือการแทรกตำแหน่งซิงค์ (Zn_i) ถูกพบในโครงสร้างของเตตระพอด หัววัดก๊าซ $T\text{-ZnO}$ $T\text{-TiZnO-20}$ $T\text{-TiZnO-30}$ และ $T\text{-TiZnO-30}$ ที่เคลือบทองบนผิว (Au/ $T\text{-TiZnO-30}$) ได้นำไปทดสอบสมบัติการตอบสนองต่อเอทานอล พบว่าค่าการตอบสนองต่อเอทานอลมีลำดับดังนี้คือ $\text{Au}/T\text{-TiZnO-30} > T\text{-TiZnO-30} > T\text{-TiZnO-20} > T\text{-ZnO}$ ซึ่งในการเติมไททานเนียมไดออกไซด์จะเกิดการอัลลอยใน $T\text{-ZnO}$

ทำให้ความหนาแน่นของอิเล็กตรอน (n_0) ลดลง ขณะที่การเคลือบด้วยทองจะเพิ่มอัตราการเกิดปฏิกิริยา (k_{Eth}) เมื่อ n_0 ต่ำ และ k_{Eth} สูง ส่งผลให้ค่าการตอบสนองต่อก๊าซสูงขึ้นซึ่งอธิบายได้ด้วยสมการการตอบสนองของก๊าซ

$T\text{-TiZnO-30}$ ถูกเลือกเพื่อทดสอบการตอบสนองต่อ H_2 และ CO โดยเปรียบเทียบกับ $T\text{-ZnO}$ ZnO powder ($P\text{-ZnO}$) และ ZnO nanopowders ($NPs\text{-ZnO}$) โดยพบว่า หัววัดก๊าซ $T\text{-ZnO}$ มีค่าการตอบสนองต่อ H_2 ดีที่สุดที่อุณหภูมิสูงกว่า 250°C ในทางกลับกันหัววัดก๊าซ $T\text{-TiZnO-30}$ มีค่าการตอบสนองต่อ CO ดีที่สุดที่อุณหภูมิสูงกว่า 300°C ทั้งหัววัดก๊าซ $T\text{-ZnO}$ และ $T\text{-TiZnO-30}$ มีค่าการตอบสนองต่อ H_2 และ CO ดีว่าหัววัดก๊าซ $P\text{-ZnO}$ และ $NPs\text{-ZnO}$ ที่อุณหภูมิสูง เหตุที่หัววัดก๊าซ $T\text{-ZnO}$ มีค่าการตอบสนองต่อ H_2 ดีที่สุดเพราะเกิดกระบวนการแพร่สูงสุด การที่ $T\text{-ZnO}$ มี V_O หรือ Zn_i สูง เป็นเหตุให้ออกซิเจนไอออนดูดซับที่ผิวของหัววัดก๊าซมากขึ้นส่งผลให้ค่าความต้านทานไฟฟ้าลดลง ด้วยเหตุนี้ค่าการตอบสนองต่อก๊าซจึงสูงขึ้น เหตุที่หัววัดก๊าซ $T\text{-TiZnO-30}$ มีค่าการตอบสนองต่อ CO ดีที่สุด เป็นผลมาจากเพิ่มเข้ามาของเฟส Zn_2TiO_4 โดยสรุปแล้วหัววัดก๊าซ $T\text{-ZnO}$ เหมาะสมสำหรับใช้ตรวจวัด H_2 ที่อุณหภูมิสูง ในทางกลับกันหัววัดก๊าซ $T\text{-TiZnO-30}$ เหมาะสมสำหรับใช้ตรวจวัด CO ที่อุณหภูมิสูงเช่นกัน แม้ว่าขนาดของเตตระพอดจะใหญ่กว่า $P\text{-ZnO}$ และ $NPs\text{-ZnO}$

กรณีของเส้นลวดนาโนสังเคราะห์ขึ้นที่อุณหภูมิ 600 700 และ 800°C พบว่า อุณหภูมิสังเคราะห์ส่งผลต่อขนาด รูปร่าง การสร้างเฟส และปริมาณของเส้นลวดนาโน ขนาดของเส้นลวดนาโนจะสั้นลงเมื่ออุณหภูมิสังเคราะห์สูงขึ้น อย่างไรก็ตามไม่พบหลักฐานที่ชัดเจนว่าปริมาณของไททานเนียมไดออกไซด์ส่งผลต่อขนาดและรูปร่างของเส้นลวดนาโน การตอบสนองต่อเอทานอลของหัววัดก๊าซเส้นลวดนาโนมีค่าต่ำทุกเงื่อนไขการเติมไททานเนียมไดออกไซด์อาจเป็นผลมาจากค่าความต้านทานของหัววัดก๊าซในอากาศต่ำ เนื่องจากค่าการตอบสนองของก๊าซเป็นสัดส่วนโดยตรงกับ R_{air} และเป็นสัดส่วนผกผันกับ n_0 ดังนั้นหัววัดก๊าซเส้นลวดนาโนจึงมีค่าการตอบสนองต่อเอทานอลต่ำ