

บทที่ 1

บทนำ

หัวตรวจจับก๊าซ หรือ หัววัดก๊าซ (gas sensor) เป็นอุปกรณ์ที่ใช้วัดความเข้มข้นของก๊าซหรือไอของสารเคมี เพื่อใช้ในการตรวจวัดมลภาวะในอากาศ ควบคุมการเผาไหม้ของเชื้อเพลิงหรือใช้งานในการควบคุมปริมาณของก๊าซในอุตสาหกรรมที่เกี่ยวข้องกับการผลิตสารเคมี โดยการวัดความเข้มข้นของก๊าซจากการเปลี่ยนแปลงของตัวแปรทางกายภาพของตัวตรวจวัดซึ่งมีความสัมพันธ์กับความเข้มข้นของก๊าซ เช่น ความต้านทานไฟฟ้า และ ความต่างศักย์ไฟฟ้า สารที่นำมาทำเป็นตัวตรวจวัดนั้นจะต้องมีการตอบสนองกับก๊าซสูงเพียงพอที่จะแยกแยะความเข้มข้นของก๊าซได้

โมลิบดีนัมไดรอกไซด์(MoO_3)เป็นสารกึ่งตัวนำชนิดแถบพลังงานกว้าง (wide-band gap semiconductor)⁽¹⁾ ในปัจจุบันได้มีการนำไปใช้งานอย่างกว้างขวาง เช่น ใช้เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาเคมีในหลายปฏิกิริยา เช่น ปฏิกิริยาลดกำมะถันออกจากปิโตรเลียม⁽²⁾ ใช้ทำอุปกรณ์ทางแสง⁽³⁾ และใช้เป็นหัววัดก๊าซได้^(1,4-5)

1.1 ชนิดของหัววัดก๊าซ⁽⁶⁾

การจำแนกชนิดของหัววัดก๊าซนั้นจำแนกได้จากชนิดของตัวแปรทางกายภาพที่มีการเปลี่ยนแปลงเมื่อมีการตอบสนองกับก๊าซดังตารางที่ 1.1

ตารางที่ 1.1 แสดงการจำแนกชนิดของหัววัดก๊าซตามชนิดของตัวแปรทางกายภาพ
ที่มีการเปลี่ยนแปลงเมื่อมีการตอบสนองกับก๊าซ

ชนิดของหัววัดก๊าซ	ตัวแปรที่เปลี่ยนแปลง	ตัวอย่าง
Conductometry	สภาพนำ หรือ สภาพต้านทานไฟฟ้า	Tin oxide gas sensor
Potentiometry	ความต่างศักย์ไฟฟ้า	Zirconia sensor
Amperometry	กระแสไฟฟ้า	Electrochemical cell
Calorimetry	ความร้อนจากการเผาไหม้	Pellistor based sensor
Optical	path length/absorption	Infrared detector of CH ₄

1.2 วัสดุที่นำมาทำเป็นตัวตรวจวัดก๊าซ^(๑)

วัสดุที่นำมาใช้เป็นตัวตรวจวัดก๊าซอาจจะมีการเปลี่ยนแปลงของตัวแปรทางกายภาพได้หลายแบบ เช่น

- 1) Liquid state electrolyte sensor เช่น สารละลายกรด หรือ เกลือ ซึ่งจะมีการเปลี่ยนแปลงของสภาพนำ หรือ สภาพต้านทานไฟฟ้า ความต่างศักย์ไฟฟ้า และ กระแสไฟฟ้า เมื่อมีการตอบสนองกับก๊าซ
- 2) Solid state electrolyte sensor เช่น λ -probe ที่ใช้สาร $ZrO_2(Y_2O_3)$ เป็นตัวตรวจวัด ซึ่งจะมีการเปลี่ยนแปลงของ ความต่างศักย์ไฟฟ้า และ กระแสไฟฟ้า เมื่อมีการตอบสนองกับก๊าซ
- 3) Electronic conductance and Capacitance sensor เช่น สารประกอบโลหะออกไซด์ จะมีการเปลี่ยนแปลงของ สภาพนำไฟฟ้า และ ความจุประจุไฟฟ้า เมื่อได้รับก๊าซ
- 4) Field effect sensor เป็น Field effect transistor (FET) ที่ทำจากวัสดุที่มีการตอบสนองกับก๊าซ จะมีการเปลี่ยนแปลงของ ความต่างศักย์ไฟฟ้า, work function
- 5) Optochemical and photometric sensor เช่น แสงเลเซอร์ จะมีการเปลี่ยนแปลงของ ความเข้มแสง ความยาวคลื่น และ optical constant

1.3 ประวัติความเป็นมา

ได้มีการวิเคราะห์สมบัติการตรวจวัดก๊าซของสาร เช่น สารประกอบโลหะออกไซด์ และสารละลายอิเล็กโทรไลต์ เพื่อนำมาใช้เป็นตัวตรวจวัดก๊าซดังนี้

ในปี ค.ศ.1888 W. Nernst ⁽⁷⁾ ได้ทำหัววัดก๊าซแบบ potentiometry โดยทำมาจากขั้วโลหะที่แช่อยู่ในสารละลายเกลือของตัวเองซึ่งสารละลายเกลือจะเป็นตัวตรวจจับและทำปฏิกิริยาคูกลิ้นก๊าซและแตกตัวเป็นไอออนมากขึ้นก่อให้เกิดการเปลี่ยนแปลงของความต่างศักย์ไฟฟ้าระหว่างขั้วโลหะและเขาสามารถสร้างสมการเพื่อแสดงความสัมพันธ์ระหว่างความต่างศักย์ไฟฟ้าและความเข้มข้นของก๊าซ เรียกว่า สมการ Nernst

ในปี ค.ศ. 1904 บริษัท MAN ⁽⁸⁾ ได้ทำหัววัดก๊าซชนิด resistance sensor โดยมีลักษณะเป็นสายไฟที่ร้อนจัดเมื่อเกิดปฏิกิริยาคูกลิ้นก๊าซจะทำให้สภาพต้านทานไฟฟ้าเปลี่ยนแปลงไป

ในปี ค.ศ.1923 Jonson ⁽⁶⁾ ได้ทำหัววัดก๊าซชนิด calorimetry ซึ่งเป็นหัววัดก๊าซที่ใช้กับก๊าซที่เผาไหม้ได้ โดยจะให้ความร้อนแก่ก๊าซจนเกิดการเผาไหม้แล้ววัดความเข้มข้นของก๊าซจากความร้อนที่เกิดจากการเผาไหม้ของก๊าซ

ในปี ค.ศ. 1962 Seiyama Taguchi ⁽⁹⁾ ได้ค้นพบและเสนอทฤษฎีเกี่ยวกับ หัววัดก๊าซที่ทำด้วยสารกึ่งตัวนำประเภทสารประกอบออกไซด์ว่า กระบวนการตรวจจับก๊าซจะเกิดที่บริเวณ oxygen vacancy ใน grain boundary ซึ่งเป็นความบกพร่องที่เกิดขึ้นในโครงสร้างของผลึกของตัวเซ็นเซอร์เมื่อสารประกอบโลหะออกไซด์มีอุณหภูมิสูงขึ้นจะทำให้เกิดการยึดติดของออกซิเจนในอากาศตรงบริเวณ grain boundary แล้วเมื่อมีก๊าซเข้ามาก๊าซจะทำปฏิกิริยาออกซิเดชัน หรือ ปฏิกิริยารีดักชันกับออกซิเจนที่ยึดติดและเกิดการคูกลิ้นและปลดปล่อยอิเล็กตรอนทำให้ความต้านทานไฟฟ้าของ สารประกอบ โลหะออกไซด์เปลี่ยนแปลงไปตามความเข้มข้นของก๊าซ

หลังจากนั้นมาสารกึ่งตัวนำประเภทออกไซด์ได้ถูกนำมาศึกษาเพื่อใช้เป็นหัวตรวจจับก๊าซอีกหลายรูปแบบ เช่น

ในปี ค.ศ. 1989 M. Egashira และคณะ ⁽¹⁰⁾ ได้ทำการปลูกวิสกเกอร์ ZnO โดยวิธี Vapor phase reaction โดยการ ออกซิเดชัน ผง ZnO ที่ผสมกับผงคาร์บอนในบรรยากาศของอากาศที่มีอัตราการไหล 10 ml/min ที่อุณหภูมิ 950 °C แล้วนำไปวัดการตอบสนองทางไฟฟ้ากับก๊าซคาร์บอนมอนอกไซด์ก๊าซไฮโดรเจน และ ก๊าซมีเทน พบว่าสภาพไว(อัตราส่วนระหว่างความต้านทานเริ่มต้น ต่อ ความต้านทานเมื่อได้รับก๊าซ) อยู่ระหว่าง 1-1.1 แต่เมื่อเติมธาตุลิเทียมเป็นสารเจือลงไปทำให้สภาพไวเพิ่มขึ้นเป็น 1-4

ในปี ค.ศ.1998 M. Di Giulio และคณะ ⁽¹¹⁾ ได้ทำการวิจัยเตรียมฟิล์มบาง MoO₃ เพื่อใช้ในการตรวจจับก๊าซไนโตรเจนมอนอกไซด์ นำฟิล์มบางที่เตรียมได้ไป หาค่า Energy gap โดยใช้วิธีตรวจสอบสมบัติการส่งผ่านและดูดกลืนแสงในย่าน NIR-UV พบว่า MoO₃ มี Energy gap ประมาณ 2.89 eV และได้ทำการตรวจสอบสมบัติการตรวจวัดก๊าซไนโตรเจนมอนอกไซด์ที่อุณหภูมิ 200 °C โดยแปรค่าความเข้มข้นของก๊าซพบว่า ความสัมพันธ์ระหว่างสภาพไวและความเข้มข้นของก๊าซเป็นแบบเชิงเส้น

ในปี ค.ศ.1999 E. Comini และคณะ ⁽⁵⁾ ได้ทำการเตรียมฟิล์มบาง MoO₃ จากเป่าโมลิบดีนัมขนาดเส้นผ่าศูนย์กลาง 2 นิ้วที่มีความบริสุทธิ์ 99.95% ลงบนแผ่นอลูมินาในบรรยากาศผสมระหว่างก๊าซอาร์กอนและออกซิเจนโดยวิธี RF sputtering ได้ความหนาประมาณ 600 nm แล้วทำขั้วไฟฟ้าด้วยการ sputtering ทองแดงทับบนแผ่นฟิล์มบาง MoO₃ บางส่วนให้ได้ความหนาประมาณ 200 nm. แล้วนำไปตรวจสอบสมบัติการตรวจวัดก๊าซกับก๊าซออกซิเจนที่มีความเข้มข้น 100 ppm โดยที่แปรค่าอุณหภูมิของระบบจาก 250-500 °C ปรากฏว่าสภาพไวของฟิล์มบางมีค่าเพิ่มขึ้นตามอุณหภูมิและได้ตรวจสอบสมบัติการตรวจวัดก๊าซกับก๊าซคาร์บอนมอนอกไซด์ที่อุณหภูมิ 300°C ปรากฏว่าสภาพไวของฟิล์มบางเพิ่มขึ้นตามความเข้มข้นของก๊าซแบบเชิงเส้น

ในปี ค.ศ.2001 Cuk Imawan และคณะ ⁽⁴⁾ ได้เตรียมฟิล์มบาง MoO₃ 10 ชั้นลงบน SiO₂ โดยวิธี RF sputtering จากเป่าโมลิบดีนัมเส้นผ่าศูนย์กลาง 20 cm.ที่มีความบริสุทธิ์ 99.95% ในบรรยากาศผสมที่เกิดจากการปล่อยก๊าซอาร์กอนในอัตรา 80 cc/min และก๊าซออกซิเจนในอัตรา 20 cm³/min ความดัน 0.009 mbarโดยใช้กำลังไฟฟ้า 350 W สำหรับชั้นแรก และ 750 W สำหรับชั้นที่ 2-10 ให้ได้ความหนาโดยรวมประมาณ 450 nm แล้วจึงนำฟิล์มบางที่ได้ไป annealing ที่อุณหภูมิ 500 องศาเซลเซียสเป็นเวลา 5 ชั่วโมง และทำขั้วไฟฟ้าโดยใช้ Pt-IDC structure แล้วทำการตรวจ

สอบสมบัติการตรวจวัดก๊าซฟิล์มบางที่เตรียมได้โดยใช้ก๊าซไฮโดรเจนและก๊าซแอมโมเนียปรากฏว่า ความสัมพันธ์ระหว่างความเข้มข้นของก๊าซกับสภาพการตอบสนองเป็นแบบเชิงเส้น

สำหรับการปลูกผลึกเชิงเดี่ยว และ วิสเกอร์ ของ MoO_3 นั้นมีประวัติความเป็นมาดังนี้

ในปี ค.ศ. 1999 H.C. Zeng ⁽²⁾ ได้ปลูกผลึก MoO_3 ได้เป็นครั้งแรกโดยใช้วิธี wall-heated sublimation เพื่อใช้เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาเคมีในการทำจัดกามะถันในปิโตรเลียม ภายในท่อควอทซ์ที่ใช้เตาไฟฟ้าแบบตั้ง เมื่อตรวจสอบโครงสร้างโดยวิธี XRD พบว่ามีการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์จากชุดระนาบของผลึก (0k0) โดยที่ $k = 2,4,6$ มากกว่า ระนาบ (011) และ (021) และวิสเกอร์งอกในทิศทาง (001)

การเตรียมวิสเกอร์ MoO_3 นั้นสำเร็จเป็นครั้งแรกในปี ค.ศ. 2002 โดย Li Jianqiang และ คณะ ⁽¹¹⁾ ได้เตรียมวิสเกอร์ MoO_3 จากการ oxidation เส้นใยโมลิตินัมที่อุณหภูมิ 973, 1023 และ 1173 K พบว่าวิสเกอร์มี prefer orientation ในทิศทาง (0k0) โดยที่ $k = 2,4,6$ และวิสเกอร์งอกในทิศทาง (001)

1.4 วัตถุประสงค์ของการวิจัย

ในการวิจัยนี้ จะหาเงื่อนไขในการเตรียมวิสเกอร์ MoO_3 เพื่อให้ได้วิสเกอร์ที่เหมาะสมสำหรับสร้างเป็นหัววัดก๊าซเพื่อใช้ในการตรวจจับไอของเอริลแอลกอฮอล์ และ ไอของอะซีโตน โดยการหาอุณหภูมิที่เหมาะสมในการใช้หัววัดในการตรวจจับไอของเอริลแอลกอฮอล์ และ ไอของอะซีโตน และหาความสัมพันธ์ระหว่างสภาพไวกับความเข้มข้นของไอของเอริลแอลกอฮอล์ และ ไอของอะซีโตน