

บทที่ 1

บทนำ

1.1 ความสำคัญและที่มาของงานวิจัย

เอทานอล (Ethanol) หรือเอทิลแอลกอฮอล์ (Ethyl alcohol) ใช้เป็นส่วนผสมในเครื่องดื่มแอลกอฮอล์ และจากข้อมูลของสำนักงานสถิติแห่งชาติได้สำรวจพบว่า ปัจจุบันคนไทยมีปริมาณการบริโภคแอลกอฮอล์เพิ่มขึ้น ผลของการดื่มสุราอาจทำให้เกิดผลเสียต่อสุขภาพดังนี้ มีปัจจัยเสี่ยงต่อโรคหัวใจ ความดันโลหิตสูง โรคเบาหวาน โรคกระดูกงอก กล้ามเนื้อลีบ โรคกระเพาะอาหารอักเสบ โรคตับ มีผลต่อการนอนหลับ เกิดการสร้างฮอร์โมนเอสโตรเจนสูง และมีผลต่อการทำงานของสมอง เรื่องความทรงจำและความคิดอ่าน เสียการทรงตัว ขาดสติ ไม่สามารถควบคุมตัวเองได้ ทำให้เกิดอุบัติเหตุทั้งที่บ้าน ที่ทำงานและ ความสามารถในการขับขี่ลดลง เป็นสาเหตุทำให้เกิดอุบัติเหตุบนท้องถนน สร้างความเสียหายแก่ตัวเองและผู้เกี่ยวข้อง ทำให้เกิดปัญหาต่อสังคมและประเทศชาติ ดังนั้นเครื่องดื่มแอลกอฮอล์ เอทานอลจึงมีความจำเป็นอย่างยิ่งไปพร้อมๆกับการพัฒนาตรวจจับเอทานอล

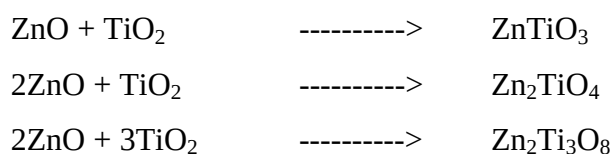
สารกึ่งตัวนำโลหะออกไซด์เป็นวัสดุที่เมื่อทำปฏิกิริยากับก๊าซเช่นเอทานอล ในเงื่อนไขที่เหมาะสม ทำให้ค่าความต้านทานของสารเปลี่ยนแปลงไป โดยสัมพันธ์กับความเข้มข้นของก๊าซ ดังนั้นจึงได้รับความสนใจและศึกษาเป็นอย่างมากในการพัฒนาตัวตรวจจับก๊าซ เนื่องจากมีขนาดเล็ก พกพาง่าย ต้นทุนต่ำ สามารถเข้ากับ microelectronic processing [1] ได้สูง โดยสารที่นำมาทำเป็นเซนเซอร์ก๊าซต้องมีการตอบสนองก๊าซได้สูงเพียงพอที่จะแยกแยะความเข้มข้นของก๊าซ ซึ่งพบว่าสารกึ่งตัวนำโลหะออกไซด์บางตัว เช่น ZnO และ SnO₂ มีความสามารถในการตรวจจับก๊าซได้[2]

สารซิงก์ออกไซด์ (ZnO) เป็นสารกึ่งตัวนำที่นิยมใช้เป็นตัวตรวจจับก๊าซ[3] เนื่องจากอิเล็กตรอนมีสภาพคล่องในการเคลื่อนที่สูง (high mobility of conduction electron) มีความเสถียรต่อสารเคมีและความร้อน (thermal stability) ภายใต้สภาวะแวดล้อมในการใช้งานสูง[4] เป็นสารที่สามารถนำมาใช้ได้อย่างแพร่หลายในชีวิตประจำวัน เช่นเป็นส่วนประกอบสำคัญอยู่ในแปรงเด็ก แปรงทาหน้าหรือครีมกันแดด [5] ZnO เป็นธาตุในกลุ่ม II-V ที่อุณหภูมิห้องจะมีช่องว่างแถบพลังงาน (wide bandgap semiconductor) เท่ากับ 3.3 eV และเป็นช่องว่างแถบพลังงานเป็นแบบ direct band gap มีโครงสร้างเป็นแบบ wurtzite hexagonal structure ค่าคงที่ของแลตทิซ (lattice constant) $a = b = 3.24 \text{ \AA}$ และ $c = 5.20 \text{ \AA}$

ปกติซิงก์ออกไซด์จะตรวจจับก๊าซได้ดีที่อุณหภูมิ 400-500°C แต่มี Sensitivity ที่ค่อนข้างต่ำ และมีความจำเพาะต่อก๊าซ (selectivity) ที่ไม่ค่อยดี จึงได้มีการพัฒนาตัวตรวจจับก๊าซ เพื่อให้มีประสิทธิภาพที่ดีขึ้นโดยมีการเจือสารชนิดต่าง ๆ ลงไป เช่น สารจำพวกโลหะ (Au, Ag, Pd, Pt, Ru หรือ Rh) [6] และสารที่เป็นออกไซด์อื่น ๆ ที่ไม่ใช่โลหะเพื่อทำเป็นสารประกอบออกไซด์ และเป็นการเพิ่ม sensitivity ของก๊าซเซนเซอร์ อีกด้วย ดังนั้นในงานวิจัยนี้จะเป็นการศึกษาซิงก์ออกไซด์ที่เจือด้วยไทเทเนียมไดออกไซด์โดยจะเป็นการหาเงื่อนไขที่เหมาะสมในการเกิดซิงก์ไทเทเนตเฟส $\text{Zn}_2\text{Ti}_3\text{O}_8$ เพื่อนำไปประยุกต์ใช้เป็นตัวตรวจจับไอเอทานอลต่อไป

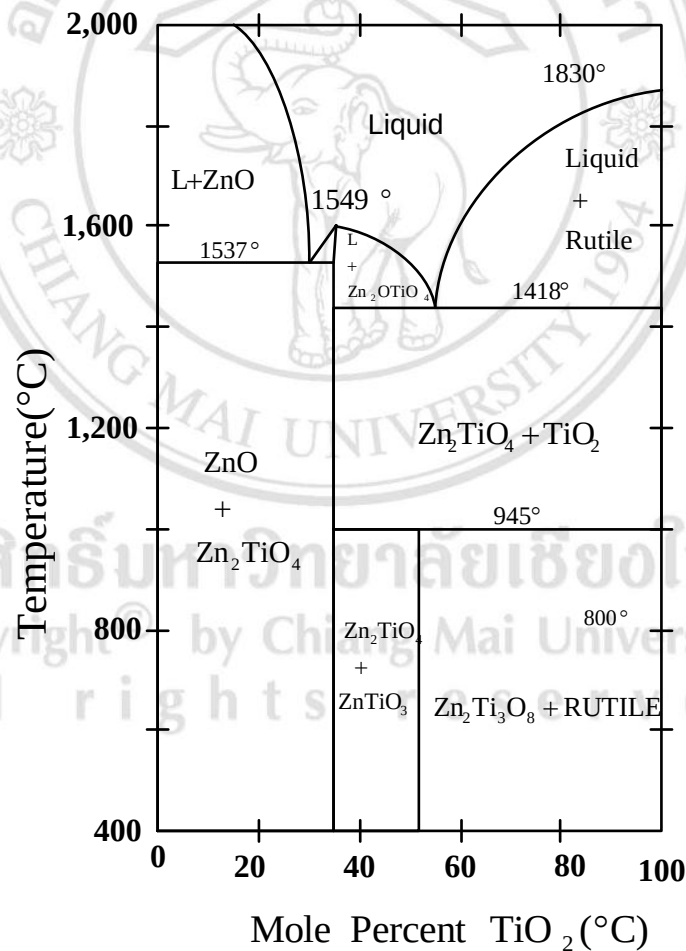
1.2 ความเป็นมาของซิงก์ไทเทเนต

สารประกอบซิงก์ไทเทเนต (Zinc titanate compounds) หรือ ซิงก์ไทเทเนียมออกไซด์ (Zinc titanium oxide) เป็นสารประกอบที่สังเคราะห์จากการนำสารประกอบ TiO_2 เจือลงไป ในสารประกอบ ZnO ด้วยวิธีการต่างๆ เป็นสารประกอบที่สามารถนำไปใช้ประโยชน์ในด้านต่างๆ ได้มากมาย ยกตัวอย่างเช่น เป็น microwave resonator, เป็นแก๊สเซนเซอร์, ใช้ในกระบวนการ oxidation ของ hydrocarbon, เป็นตัวลดสาร CO และ NO, เป็นสารกึ่งตัวนำ และ สาร photocatalytic เป็นต้น [7] จากรายงานโครงสร้างและเฟสไดอะแกรม (phase diagram) ของสารประกอบซิงก์ไทเทเนตที่สังเคราะห์ได้พบว่าสารประกอบซิงก์ไทเทเนตมีอยู่ 3 เฟส คือ perovskite type ZnTiO_3 (hexagonal), spinel type Zn_2TiO_4 (cubic) และ $\text{Zn}_2\text{Ti}_3\text{O}_8$ (cubic) สามารถเขียนสมการการเกิดปฏิกิริยาทางเคมีของสารประกอบทั้ง 3 ได้ดังนี้ คือ

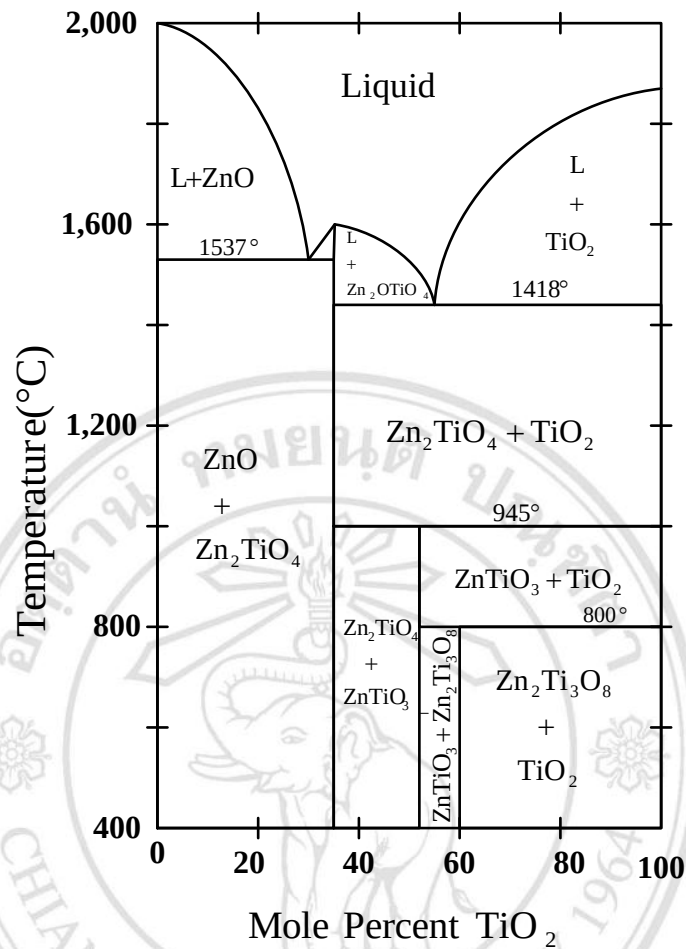


จากการศึกษาพบว่ามีการประกอบซิงก์ไทเทเนตในเฟส $\text{Zn}_2\text{Ti}_3\text{O}_8$ เกิดขึ้นที่อุณหภูมิต่ำกว่า 1000°C

การเตรียมสารประกอบซิงก์ไทเทเนต เริ่มต้นจากปี 1960 Dulin และ Rase[8] ได้ทดลองหาเฟสไดอะแกรม (phase diagram) ของระบบ ZnO-TiO_2 ดังแสดงในรูปที่ 1.1 และในปี 1996 เฟสไดอะแกรม ได้ถูกพัฒนาโดย J.Yang และคณะ[9] ดังแสดงในรูปที่ 1.2 ด้วยเทคนิค solid state reaction พบว่าที่อุณหภูมิต่ำกว่า 1000°C จะมีเฟสที่มีความเสถียรเพิ่มขึ้นมาคือ $\text{Zn}_2\text{Ti}_3\text{O}_8$ โดยที่อุณหภูมิสูงกว่า 1000°C จะได้เฟสไดอะแกรมที่ไม่เปลี่ยนแปลงจากเฟสไดอะแกรมของของ Dulin และ Rase ดังแสดงในรูปที่ 1.1 และ รูปที่ 1.2 พบว่าการเปลี่ยนเฟสขึ้นอยู่กับอัตราส่วนความเข้มข้นของ ZnO และ TiO_2 ที่ใช้ในการเตรียมสารประกอบซิงก์ไทเทเนต โดยเมื่อเพิ่ม TiO_2 มากขึ้น จะได้เฟส $\text{Zn}_2\text{Ti}_3\text{O}_8$ เพิ่มขึ้น ซึ่งจะขึ้นอยู่กับอุณหภูมิที่ใช้ด้วย

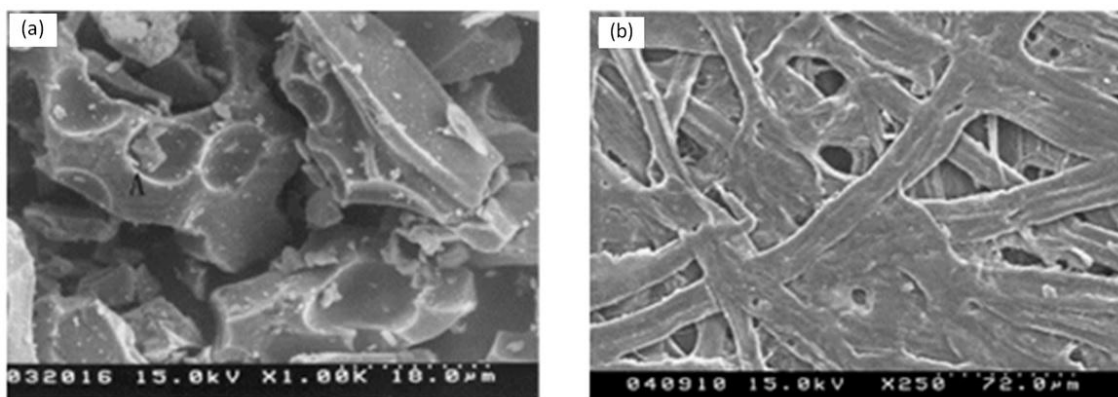


รูปที่ 1.1 แสดงเฟสไดอะแกรมของสารประกอบซิงก์ไทเทเนตจากการทดลองของ Dulin และ Rase [8]



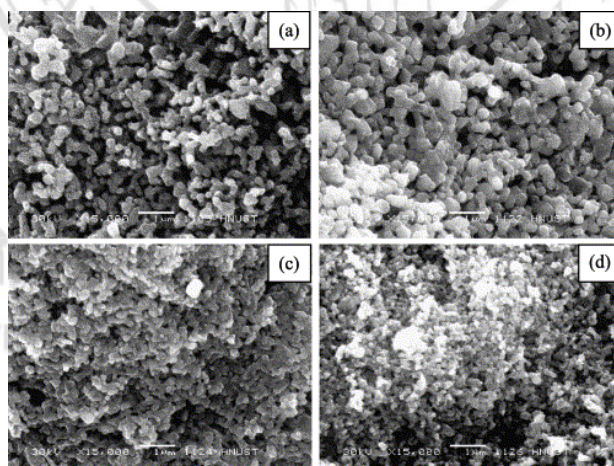
รูปที่ 1.2 แสดงเฟสไดอะแกรมของสารประกอบซิงก์ไทเทเนตจากการทดลองของ Yang และคณะ[9]

สำหรับการเตรียมสารประกอบซิงก์ไทเทเนตด้วยเทคนิค sol-gel นั้นในปี 2002 Chang และคณะ[10]ได้ทำการศึกษาโดยนำผงของสารประกอบซิงก์ไทเทเนตไปเผาที่อุณหภูมิ $500 - 1000^\circ\text{C}$ พบว่าสารประกอบซิงก์ไทเทเนตจะเปลี่ยนรูปร่างจากแบบเม็ด (granular) ไปเป็นแบบไฟเบอร์ที่อุณหภูมิตั้งแต่ $800 - 1000^\circ\text{C}$ ดังแสดงในรูปที่ 1.3 และได้สารประกอบซิงก์ไทเทเนตที่มีโครงสร้างนาโนในเฟส ZnTiO_3



รูปที่ 1.3 (a) และ (b) แสดงสารประกอบซิงก์ไทเทเนตที่ได้จากการทดลองของ Chang และคณะ[10]

ส่วนในปี 2004 Zhu และคณะ[7] ได้เติมไทเทเนียมไดออกไซด์ลงในซิงก์ออกไซด์เพื่อทำ การพัฒนาสภาพผิวของเซนเซอร์ต่อสารพวก volatile organic compound (VOCs) โดยทำการเติม ไททาเนียมเป็นเปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนักเป็น 1,5, และ 10 เปอร์เซ็นต์ พบว่าที่อุณหภูมิการผสมที่ 650°C จะได้สารประกอบซิงก์ไทเทเนตที่เป็นเฟส Zn_2TiO_4 และยังพบว่าขนาดของเกรนจะลดลงเมื่อเติม ไทเทเนียมไดออกไซด์ในปริมาณที่น้อย ดังแสดงในรูปที่ 1.4 พบว่าค่าสภาพผิวจะเพิ่มขึ้นเมื่อเติม ไทเทเนียมไดออกไซด์ในปริมาณที่มาก



รูปที่ 1.4 (a) -(d) แสดงสารประกอบซิงก์ไทเทเนตที่ได้จากการทดลองของ Zhu และคณะ[7]

Cheng-Li Wang และคณะ [11] ได้ทำการสังเคราะห์และวิเคราะห์โครงสร้างของ $\text{Zn}_2\text{Ti}_3\text{O}_8$ โดยใช้วิธีไฮโดรเทอร์มอล โดยใช้ TiCl_4 และ $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ พบว่าผลึกนาโน (nanocrystalline) ของ $\text{Zn}_2\text{Ti}_3\text{O}_8$ ซึ่งมีขนาด 5.0-8.0 นาโนเมตร จะเกิดขึ้นเมื่อนำสารตั้งต้นไปเผาที่อุณหภูมิ 500°C

เป็นเวลา 1 ชั่วโมง, และเมื่อนำซิงก์ไทเทเนตไปเผาที่อุณหภูมิ 800°C เป็นเวลา 1 ชั่วโมง จะเกิด $\text{Zn}_2\text{Ti}_3\text{O}_8$ ซึ่งมีขนาด $a_0=0.8399\pm0.0003$ ซึ่งยังมีโครงสร้างเป็นผลึก และเมื่อเผาที่อุณหภูมิ 800°C เป็นเวลา 9 ชั่วโมงขนาดของผลึก $\text{Zn}_2\text{Ti}_3\text{O}_8$ จะขยายไปจนถึงขนาด 80 นาโนเมตร

Budigi Lokesh และคณะ [12] ได้ทำการสังเคราะห์ ZnTiO_3 , Zn_2TiO_4 , และ $\text{Zn}_2\text{Ti}_3\text{O}_8$ โดยใช้วิธีปฏิกิริยาในสถานะของแข็ง แล้วทำการวิเคราะห์การเกิดเฟส โครงสร้างผลึกและสมบัติทางแสงที่อุณหภูมิต่าง ๆ พบว่าโครงสร้างของผลึกของไทเทเนียมไดออกไซด์และอุณหภูมิที่ใช้ มีผลต่อการเกิดเฟสของซิงก์ไทเทเนียม นอกจากนั้นยังพบว่า เมื่อเพิ่มอุณหภูมิที่เผา จะทำให้ค่าแถบพลังงาน (optical band gap) ของสารประกอบลดลง

นอกจากนี้เทคนิคออกซิเดชันเชิงความร้อนเป็นอีกเทคนิคที่ได้รับความนิยม เนื่องจากเป็นเทคนิคที่ราคาถูก ง่ายและไม่ต้องใช้เครื่องมือราคาแพง ได้มีผู้ใช้เทคนิคนี้ในการทดลองสังเคราะห์โครงสร้างนาโนของสารประกอบซิงก์ไทเทเนต ดังนี้ ปี 2007 สุรัตน์ เศษโพธิ์ [13–14] ใช้ Zn กับ TiO_2 เป็นสารตั้งต้น ในอัตราส่วน 20-80 mol% ของ TiO_2 เผาที่อุณหภูมิ 500, 600, 700 และ 800°C นาน 6 ชั่วโมง พบว่าการเติมไททาเนียมไดออกไซด์ 20% และ 40% เผาที่อุณหภูมิ 700°C และ 800°C สารประกอบซิงก์ไทเทเนตในเฟส Zn_2TiO_4 โดยโครงสร้างนาโนที่สังเคราะห์ได้มีลักษณะเป็นเส้นเกิดขึ้นบริเวณที่มีลักษณะเป็นก้อน เมื่อนำไปใช้เป็นเซ็นเซอร์เอทานอล พบว่าสารประกอบซิงก์ไทเทเนตสามารถเพิ่มประสิทธิภาพการตรวจวัดเอทานอลในสารซิงก์ออกไซด์ โดยเป็นการเพิ่มสภาพไวให้มากขึ้น และสารประกอบซิงก์ไทเทเนตมีเวลาการคืนตัวที่เร็วกว่าสารซิงก์ออกไซด์อยู่ประมาณ 2 เท่าที่อุณหภูมิทดสอบ 350 องศาเซลเซียส และในปี 2011 วรุตม์ คุณสุทธิและคณะ [15] ใช้ Zn กับ TiO_2 เป็นสารตั้งต้น โดยใช้อัตราส่วน 0 - 30 mol% ของ TiO_2 เผาที่อุณหภูมิ 400 – 600 °C นาน 12 ชั่วโมง พบว่าโครงสร้างนาโนที่ได้มีลักษณะแบน (belt – like) ปลายแหลม และโครงสร้างนาโนที่ได้เป็นสารประกอบซิงก์ไทเทเนตในเฟส Zn_2TiO_4 จากการศึกษาสมบัติทางแสงด้วย UV – vis พบว่าช่องว่างแถบพลังงาน (E_g) จะขึ้นกับปริมาณไทเทเนียมไดออกไซด์ที่เติม โดย E_g จะมีค่ามากขึ้นตามปริมาณไทเทเนียมไดออกไซด์ที่มากขึ้นนอกจากนี้ ในปี 2008 T.Santhaveesuk และคณะ [16– 18] ได้เตรียมโครงสร้างนาโนของสารประกอบซิงก์ไทเทเนตโดยเทคนิคออกซิเดชันเชิงความร้อน โดยใช้ Zn กับ TiO_2 เป็นสารตั้งต้น โดยใช้อัตราส่วน 0-30 mol% ของ TiO_2 เผาที่อุณหภูมิ 600,700,800 และ 1000°C นาน 24 ชั่วโมง ได้ซิงก์ออกไซด์เตตระพอดที่อุณหภูมิ 1000°C พบว่าเตตระพอดมีสี่เหลี่ยมมุมฉากกัน บริเวณปลายมีลักษณะแหลม มีความยาว 1-10 μm ความกว้างในช่วง 120-500 nm และพบว่าโครงสร้างนาโนที่สังเคราะห์ได้มีลักษณะเป็นเข็มขัดนาโน (belt-like nanostructures) ที่อุณหภูมิ 600-800°C ซึ่งเฟสที่ได้เป็น Zn_2TiO_4 เมื่อนำไปประยุกต์เป็นหัววัดก๊าซแล้วทำการทดสอบการตอบสนองต่อก๊าซ พบว่า sensitivity ไอเอทานอล

30 wt.%TiO₂ เคลือบทอง > 30 wt.%TiO₂ > 20 wt.%TiO₂ > pure ZnO ซึ่งก๊าซออกไซด์เตตระพอดมีค่าการตอบสนองต่อ H₂ ดี และซึ่งก๊าซออกไซด์เตตระพอด 30 wt.%TiO₂ มีค่าการตอบสนองต่อ CO ได้ดีและให้ค่าการตอบสนองต่อก๊าซดีกว่าสารประกอบซึ่งก๊าซออกไซด์

1.3 ความสำคัญและที่มาของงานวิจัย

1.3.1 เพื่อหาเงื่อนไขในการเตรียมและศึกษาลักษณะเฉพาะสารประกอบซึ่งก๊าซไทเทเนตเฟส Zn₂Ti₃O₈ โดยเทคนิคออกซิเดชันเชิงความร้อน

1.3.2 เพื่อนำสารประกอบซึ่งก๊าซไทเทเนตเฟส Zn₂Ti₃O₈ ไปประยุกต์ใช้เป็นตัวตรวจจับไอเอทานอล

1.3.3 เพื่อศึกษาการตอบสนองต่อไอเอทานอล

1.4 ประโยชน์ที่จะได้รับจากการศึกษาเชิงทฤษฎีและ/หรือเชิงประยุกต์

1.3.4 ได้เงื่อนไขในการสังเคราะห์สารประกอบซึ่งก๊าซไทเทเนตเฟส Zn₂Ti₃O₈ โดยเทคนิคออกซิเดชันเชิงความร้อน

1.3.5 ได้ลักษณะเฉพาะของสารประกอบซึ่งก๊าซไทเทเนตเฟส Zn₂Ti₃O₈

1.3.6 ได้สมบัติการตรวจจับก๊าซของสารประกอบซึ่งก๊าซไทเทเนตเฟส Zn₂Ti₃O₈