

เพิ่มประสิทธิภาพการตรวจจับเอทิลีนของเซ็นเซอร์ผสมซีเรียมออกไซด์  
กับทินออกไซด์สำหรับประยุกต์ใช้ตรวจสอบความสุกแก่ของผลไม้



ปริญญาวิทยาศาสตรมหาบัณฑิต  
สาขาวิชาวิทยาศาสตร์และเทคโนโลยีนาโน  
มหาวิทยาลัยแม่โจ้  
พ.ศ. 2563

เพิ่มประสิทธิภาพการตรวจจับเอทิลีนของเซ็นเซอร์ผสมซีเรียมออกไซด์  
กับทินออกไซด์สำหรับประยุกต์ใช้ตรวจสอบความสุกแก่ของผลไม้



วิทยานิพนธ์นี้เป็นส่วนหนึ่งของความสมบูรณ์ของการศึกษาตามหลักสูตร

ปริญญาวิทยาศาสตรมหาบัณฑิต

สาขาวิชาวิทยาศาสตร์และเทคโนโลยีนาโน

สำนักบริหารและพัฒนาระบบสารสนเทศ มหาวิทยาลัยแม่โจ้

พ.ศ. 2563

ลิขสิทธิ์ของมหาวิทยาลัยแม่โจ้

เพิ่มประสิทธิภาพการตรวจจับเอทิลีนของเซ็นเซอร์ผสมซีเรียมออกไซด์  
กับทินออกไซด์สำหรับประยุกต์ใช้ตรวจสอบความสุกแก่ของผลไม้

พิมพ์พรรณ เลี้ยงถนอม

วิทยานิพนธ์นี้ได้รับการพิจารณาอนุมัติให้เป็นส่วนหนึ่งของความสมบูรณ์ของการศึกษา  
ตามหลักสูตรปริญญาวิทยาศาสตรมหาบัณฑิต  
สาขาวิชาวิทยาศาสตร์และเทคโนโลยีนาโน

พิจารณาเห็นชอบโดย

อาจารย์ที่ปรึกษา

อาจารย์ที่ปรึกษาหลัก

(ผู้ช่วยศาสตราจารย์ ดร.วิรัชชา เครือฟู)

วันที่.....เดือน.....พ.ศ. ....

อาจารย์ที่ปรึกษาร่วม

(อาจารย์ ดร.สุรีย์พร สราภิรมย์)

วันที่.....เดือน.....พ.ศ. ....

อาจารย์ที่ปรึกษาร่วม

(อาจารย์ ดร.พัชรี กองภาค)

วันที่.....เดือน.....พ.ศ. ....

ประธานอาจารย์ผู้รับผิดชอบหลักสูตร

(ผู้ช่วยศาสตราจารย์ ดร.วิรัชชา เครือฟู)

วันที่.....เดือน.....พ.ศ. ....

สำนักบริหารและพัฒนาวิชาการรับรองแล้ว

(รองศาสตราจารย์ ดร.ญาณิน โอภาสพัฒนกิจ)

รักษาการแทนรองอธิการบดี ปฏิบัติการแทน

อธิการบดีมหาวิทยาลัยแม่โจ้

วันที่.....เดือน.....พ.ศ. ....

ชื่อเรื่อง	เพิ่มประสิทธิภาพการตรวจจับเอทิลีนของเซ็นเซอร์ผสมซีเรียมออกไซด์กับทินออกไซด์สำหรับประยุกต์ใช้ตรวจสอบความสุกแก่ของผลไม้
ชื่อผู้เขียน	นางสาวพิมพ์พรรณ เลี้ยงถนอม
ชื่อปริญญา	วิทยาศาสตรมหาบัณฑิต สาขาวิชาวิทยาศาสตร์และเทคโนโลยีนาโน
อาจารย์ที่ปรึกษาหลัก	ผู้ช่วยศาสตราจารย์ ดร.วิรัชชา เครือฟู

### บทคัดย่อ

อนุภาคนาโนผสมซีเรียมออกไซด์กับทินออกไซด์ ( $CeO_x-SnO_2$ ) ที่อัตราส่วนผสมต่าง ๆ ระหว่างซีเรียมออกไซด์ต่อทินออกไซด์ 0:100, 20:80, 25:75, 33:67 และ 50:50 สังเคราะห์โดยวิธีการตกตะกอนร่วม จากนั้นศึกษาวัฏภาค ลักษณะสัญญาณ และขนาดอนุภาค ของอนุภาคนาโนซีเรียมออกไซด์กับทินออกไซด์ด้วยเครื่องเอ็กซเรย์ดิฟแฟร็กโตมิเตอร์ กล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราดชนิดฟิวส์อิมิชชัน และกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องผ่าน พบว่าอนุภาค  $CeO_x-SnO_2$  ที่สังเคราะห์ได้มีลักษณะทรงกลม ขนาด 10 นาโนเมตร นอกจากนี้ ได้ทำการวิเคราะห์ธาตุองค์ประกอบและสถานะออกซิเดชันโดยใช้เทคนิคเอกซ์เรย์โฟโตอิเล็กตรอนสเปกโทสโกปี และเทคนิคการกระจายพลังงานของรังสีเอกซ์ และทำการศึกษาประสิทธิภาพในการตรวจจับแก๊สเอทิลีน โดยการศึกษาจากอุณหภูมิที่เหมาะสมต่อการใช้งาน เวลาที่ใช้ในการตอบสนอง ความมีเสถียรภาพ และความจำเพาะเจาะจงต่อแก๊สเอทิลีน จากการทดลองพบว่าฟิล์มเซ็นเซอร์ของอนุภาคผสมที่อัตราส่วนผสมซีเรียมออกไซด์ 33 เปอร์เซ็นต์ต่อทินออกไซด์ 67 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนัก ( $CeO_x:SnO_2$ , 33:67 หรือตัวอย่าง CS3) ตอบสนองต่อแก๊สเอทิลีนสูงที่สุดเท่ากับ 3.88 โดยใช้เวลาในการตอบสนอง 12 วินาที ที่ความเข้มข้นของเอทิลีน 10 พีพีเอ็ม ณ อุณหภูมิใช้งาน 350 องศาเซลเซียส และยังพบว่าเซ็นเซอร์อนุภาคผสมมีการตอบสนองต่อแก๊สที่ความเข้มข้นต่ำในช่วง 0.3 – 10 พีพีเอ็ม และมีเสถียรภาพสูงในการตรวจจับแก๊สเอทิลีน นอกจากนี้อนุภาคผสมซีเรียมออกไซด์กับทินออกไซด์ (CS3) ยังมีความจำเพาะเจาะจงต่อแก๊สเอทิลีน เมื่อเปรียบเทียบกับ  $H_2$ ,  $C_2H_2$ ,  $CH_4$ ,  $H_2S$ ,  $NO_2$ ,  $C_2H_5OH$  และ  $C_3H_6O$  ซึ่งแสดงให้เห็นว่าอนุภาคผสมขนาดนาโนซีเรียมออกไซด์กับทินออกไซด์ สามารถนำไปประยุกต์ใช้ในการตรวจวัดความสุกแก่ของผลไม้โดยการตรวจจับแก๊สเอทิลีนได้

คำสำคัญ : การสุกของผลไม้, ซีเรียมออกไซด์, ทินออกไซด์, วัสดุผสมขนาดนาโน, ตัวตรวจจับแก๊ส

<b>Title</b>	ENHANCED ETHYLENE SENSING PERFORMANCE OF CeO <sub>2</sub> -SnO <sub>2</sub> COMPOSITE SENSOR FOR FRUIT RIPENING APPLICATIONS
<b>Author</b>	Miss Pimpan Leangtanom
<b>Degree</b>	Master of Science in Nano Science and Technology
<b>Advisory Committee Chairperson</b>	Assistant Professor Dr. Viruntachar Kruefu

### ABSTRACT

Cerium oxide and tin oxide nanocomposite (CeO<sub>x</sub>-SnO<sub>2</sub>) with different compositions (CeO<sub>x</sub>:SnO<sub>2</sub>) of 0:100, 20:80, 25:75, 33:67 and 50:50 were synthesized via co-precipitation method. The phase, morphology and particles size of as-prepared CeO<sub>x</sub>-SnO<sub>2</sub> nanoparticles (NPs) were characterized by X-ray diffraction, field emission scanning electron microscopy and high-resolution transmission electron microscopy. The result revealed the CeO<sub>x</sub>-SnO<sub>2</sub> formed exhibited spherical-like morphology with an average particles size of 10 nm. In addition, the elemental composition and chemical states of CeO<sub>x</sub>-SnO<sub>2</sub> (NPs) were investigated using X-ray photoelectron spectroscopy and electron dispersive spectroscopy. The sensor properties towards ethylene gas were characterized in terms of response, response times stability and selectivity. Gas sensing data showed that the CeO<sub>x</sub>-SnO<sub>2</sub> NPs (CeO<sub>x</sub>:SnO<sub>2</sub> 33:67, CS3) exhibited the maximum response of 3.88 with a short response time of 12 s to 10 ppm ethylene at 350 °C. The sensor exhibited response down to the sub-ppm range of 0.3–10 ppm and high stability towards ethylene. In addition, CS3 exhibited much higher C<sub>2</sub>H<sub>4</sub> selectivity against H<sub>2</sub>, C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>, CH<sub>4</sub>, H<sub>2</sub>S, NO<sub>2</sub>, C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH and C<sub>3</sub>H<sub>6</sub>O. Therefore, the sensor based on CeO<sub>x</sub>-SnO<sub>2</sub> NPs can be a promising candidate for detection of ethylene gas in the fruit ripening monitoring application.

Keywords : Fruit ripening, Cerium oxide, Tin oxide, Nanocomposite, Gas sensor



## กิตติกรรมประกาศ

วิทยานิพนธ์ฉบับนี้สำเร็จลุล่วงไปได้ด้วยการให้ความช่วยเหลือแนะนำของ ผู้ช่วยศาสตราจารย์ ดร.วิรัชชา เครือฟู ที่ให้ข้อมูล ให้คำปรึกษา ชี้แนะแนวทาง และคำแนะนำ ตลอดจนข้อสังเกตต่าง ๆ ทำให้ผู้เขียนได้พัฒนาแนวความคิด และไตร่ตรองปัญหาต่าง ๆ ได้อย่างรอบคอบมากยิ่งขึ้น ซึ่งเป็นประโยชน์ต่อผู้เขียน โดยเฉพาะการวางแผนการศึกษา การนำเสนอผลงาน ตลอดจนการกำหนดกรอบเวลาในการเสนอความก้าวหน้าของงาน ซึ่งถือเป็นแรงกระตุ้นให้แก่ผู้เขียนได้อย่างดียิ่ง

ขอขอบคุณ ดร.อนุรัตน์ วิสิทธิ์สรอรรรถ นักวิจัยศูนย์เทคโนโลยีอิเล็กทรอนิกส์และคอมพิวเตอร์แห่งชาติ สำนักงานพัฒนาวิทยาศาสตร์และเทคโนโลยีแห่งชาติ (สวทช.) ที่ให้ความอนุเคราะห์ในการเป็นผู้ทรงคุณวุฒิในการสอบวิทยานิพนธ์ และเป็นนักวิจัยที่ปรึกษาโครงการทุน TGIST ที่ให้ความกรุณาในการให้คำปรึกษา และคำแนะนำ รวมไปถึงการตรวจแก้ไขรูปเล่ม จนทำให้วิทยานิพนธ์ฉบับนี้สมบูรณ์ยิ่งขึ้น

ขอขอบพระคุณ ดร.คทา จารวงค์รังสี นักวิจัยศูนย์เทคโนโลยีอิเล็กทรอนิกส์และคอมพิวเตอร์แห่งชาติ สำนักงานพัฒนาวิทยาศาสตร์และเทคโนโลยีแห่งชาติ (สวทช.) ที่ให้ความกรุณา ให้คำปรึกษา และให้ความช่วยเหลือในการทำวิจัย จนงานวิจัยสำเร็จลุล่วงไปด้วยดี

ขอขอบคุณ อาจารย์ ดร.พัชรี กองภาค และอาจารย์ ดร.สุรีย์พร สราภิรมย์ อาจารย์ที่ปรึกษา ร่วม ที่ให้ความอนุเคราะห์ในการเป็นกรรมการสอบวิทยานิพนธ์ และให้แนะนำในการทำงานวิจัย รวมไปถึงการตรวจแก้ไขรูปเล่มวิทยานิพนธ์ครั้งนี้ให้สมบูรณ์ยิ่งขึ้น

ขอขอบคุณคณาจารย์ และบุคลากรอันผู้เขียนมิได้เอ่ยนาม ที่ได้อบรมสั่งสอนให้ความรู้ทางด้านวิชาการแก่ผู้เขียน ทำให้ผู้เขียนสามารถนำความรู้ที่ได้ไปประยุกต์ใช้ ทำให้งานวิจัยมีประสิทธิผลมากยิ่งขึ้น

ผู้วิจัยขอขอบคุณ สาขาวิชาวิทยาศาสตร์และเทคโนโลยีนาโน คณะวิทยาศาสตร์ มหาวิทยาลัยแม่โจ้ สำหรับความอนุเคราะห์การใช้เครื่องมือวิทยาศาสตร์ อุปกรณ์ และสถานที่ ตลอดระยะเวลาการทำงานวิจัยนี้

ขอขอบคุณบัณฑิตวิทยาลัย มหาวิทยาลัยแม่โจ้ ที่ให้ความอนุเคราะห์ตรวจรูปเล่มวิทยานิพนธ์ครั้งนี้ให้สมบูรณ์ยิ่งขึ้น

ขอขอบคุณทุนสถาบันบัณฑิตวิทยาศาสตร์และเทคโนโลยีไทย (TGIST) จากสำนักงานพัฒนาวิทยาศาสตร์และเทคโนโลยีแห่งชาติ (สวทช.) ที่สนับสนุนทุนการศึกษาเพื่อวิทยานิพนธ์ ตามรหัสผู้รับทุน TG-44-23-61-073M

งานวิจัยนี้ได้รับทุนอุดหนุนการทำกิจกรรมส่งเสริมและสนับสนุนการวิจัยประเภททุน

บัณฑิตศึกษาจากสำนักงานคณะกรรมการวิจัยแห่งชาติ ประจำปี 2562

ขอขอบคุณไรซ์ชินทร์พรรณ ที่ให้ความอนุเคราะห์ร่วมมือในการทำงานวิจัย รวมไปถึงการให้คำแนะนำ คำปรึกษา และข้อมูลเกี่ยวกับแมลง นงานวิจัยประสบผลสำเร็จ

สุดท้ายนี้ขอขอบคุณครอบครัว และกัลยาณมิตรของผู้เขียนทุกท่านที่ได้ให้ความช่วยเหลือ และเป็นกำลังใจให้ผู้เขียนตลอดมา ตลอดจนผู้เขียนหนังสือ และบทความต่าง ๆ ที่ให้ความรู้แก่ผู้เขียนจนสามารถให้วิทยานิพนธ์ฉบับนี้สำเร็จลุล่วงไปได้ด้วยดี

พิมพ์พรรณ เลี้ยงถนอม



## สารบัญ

	หน้า
บทคัดย่อภาษาไทย.....	ค
บทคัดย่อภาษาอังกฤษ.....	ง
กิตติกรรมประกาศ.....	ฉ
สารบัญ.....	ช
สารบัญรูปภาพ.....	ฅ
สารบัญตาราง.....	ด
อักษรย่อและสัญลักษณ์.....	1
บทที่ 1 บทนำ.....	3
1.1 ความเป็นมาและความสำคัญของปัญหา.....	3
1.2 วัตถุประสงค์ของการวิจัย.....	9
1.3 ประโยชน์ที่คาดว่าจะได้รับ.....	10
1.3.1 บุคคลทั่วไป/สาธารณชน.....	10
1.3.2 ต่อผู้วิจัย.....	10
บทที่ 2 ทฤษฎีและการตรวจเอกสาร.....	12
2.1 การสุกของผลไม้ (Fruit ripening).....	12
2.1.1 การหายใจ (Respiration).....	12
2.1.2 การสูญเสียน้ำ (Transpiration).....	12
2.1.3 การเปลี่ยนแปลงสีของผล (Color change).....	13
2.1.4 การสลายตัวขององค์ประกอบในผนังเซลล์.....	13
2.1.5 การเปลี่ยนแปลงของรสชาติ.....	14
2.2 เอทิลีน.....	15

2.3	วิธีการตรวจจับเอทิลีน.....	17
2.3.1	แก๊สโครมาโทกราฟี (Gas chromatography).....	17
2.3.2	เซ็นเซอร์ชนิดแสง (Optical sensors).....	20
2.3.3	เซ็นเซอร์ตรวจวัดความเข้มของสี (Colorimetric sensors).....	22
2.3.4	แอมเพอโรเมตริกเซ็นเซอร์ (Amperometric sensors) .....	24
2.3.5	โฟโตลูมิเนสเซนซ์เซ็นเซอร์ (Photoluminescence Sensors) .....	25
2.3.6	เซ็นเซอร์ทางไฟฟ้าเคมี (Electrochemical sensors).....	27
2.4	แก๊สเซ็นเซอร์ชนิดสารกึ่งตัวนำโลหะออกไซด์ (Metal oxide semiconductor gas sensor) .....	27
2.4.1	สารกึ่งตัวนำโลหะออกไซด์ (Metal oxide semiconductor) .....	28
2.4.2	กลไกการตรวจจับแก๊สของสารกึ่งตัวนำโลหะออกไซด์ (Gas sensing mechanism of metal oxide semiconductor).....	29
2.4.3	ประสิทธิภาพของแก๊สเซ็นเซอร์.....	31
2.5	ทินออกไซด์.....	33
2.6	ซีเรียมออกไซด์.....	34
2.7	การสังเคราะห์วัสดุนาโนด้วยเทคนิคการตกตะกอนร่วม.....	35
2.8	เทคนิคการวิเคราะห์วัสดุผสมขนาดนาโน .....	38
2.8.1	การเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ (X-ray Diffraction; XRD) .....	38
2.8.2	กล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราดกำลังขยายสูง (Field Emission Scanning Electron Microscope, FESEM).....	40
2.8.3	กล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องผ่าน (Transmission Electron Microscope, HRTEM).....	45
2.8.4	เอ็กซ์เรย์โฟโตอิเล็กตรอนสเปกโทรสโกปี (X-ray photoelectron spectroscopy, XPS) .....	48
2.9	วิธีการเตรียมฟิล์มเซ็นเซอร์โดยการเคลือบแบบหมุนเหวี่ยง (Spin coating) .....	50

2.9.1	ประเภทของการเคลือบแบบหมุนเหวี่ยง .....	50
2.9.2	ปัจจัยที่มีผลต่อความหนา และสมบัติของฟิล์ม .....	51
2.9.3	จุดบกพร่องต่าง ๆ ที่เกิดขึ้นในกระบวนการเคลือบโดยการหมุนเหวี่ยง .....	51
2.10	การตรวจเอกสาร .....	54
บทที่ 3	วิธีการวิจัย .....	58
3.1	สารเคมี .....	58
3.2	เครื่องมือและอุปกรณ์ .....	59
3.3	การสังเคราะห์อนุภาค .....	60
3.3.1	การสังเคราะห์อนุภาคทินออกไซด์บริสุทธิ์ .....	60
3.3.2	การสังเคราะห์อนุภาคผสมซีเรียมออกไซด์กับอนุภาคทินออกไซด์ .....	61
3.4	การศึกษาลักษณะทางกายภาพ และทางเคมีของอนุภาคทินออกไซด์บริสุทธิ์ และอนุภาคผสมซีเรียมออกไซด์กับทินออกไซด์ที่ความเข้มข้นต่าง ๆ (CS0 – CS4) .....	61
3.4.1	วิเคราะห์โครงสร้างผลึกของตัวอย่าง CS0 – CS4 โดยใช้เครื่องเอกซเรย์ดิฟแฟร็กโตมิเตอร์ (XRD) .....	61
3.4.2	ศึกษาลักษณะสัณฐานวิทยา และองค์ประกอบทางเคมีของตัวอย่าง CS0 – CS4 โดยใช้กล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราดสมรรถนะสูง ชนิดฟิวส์อิมิชชัน (FESEM) และเทคนิคการกระจายพลังงานของรังสีเอกซ์ (EDS) .....	62
3.4.3	ศึกษาลักษณะสัณฐานวิทยา และโครงสร้างผลึกของตัวอย่าง CS0 – CS4 โดยใช้กล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องผ่าน (Transmission Electron Microscope) .....	64
3.4.4	ศึกษาชนิดและสถานะทางเคมีของธาตุองค์ประกอบโดยใช้เทคนิคเอกซเรย์โฟโตอิเล็กตรอนสเปกโทสโกปี (X-ray photoelectron spectroscopy) .....	64
3.5	ศึกษาประสิทธิภาพในการตรวจจับแก๊สของตัวอย่าง CS0 – CS4 .....	64
3.5.1	การเตรียมฟิล์มเซินเซอร์ .....	64
3.5.2	ทดสอบความสามารถในการตอบสนองต่อแก๊สของฟิล์มเซินเซอร์ CS0 – CS4 .....	68
3.6	ศึกษาลักษณะทางสัณฐานวิทยาของฟิล์มเซินเซอร์ภายหลังจากการทดสอบการตรวจจับแก๊ส .....	72

3.6.1 วิเคราะห์ลักษณะสัณฐานวิทยา และองค์ประกอบทางเคมีของ CS0 – CS4 พิล์ม เซินเซอร์ โดยใช้กล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราดสมรรถนะสูงชนิดฟิวส์อิมิช ชัน (FESEM) และเทคนิควัดการกระจายพลังงานของรังสีเอกซ์ (EDS) .....	72
3.7 สร้างตัวตรวจจับแก๊สเอทิลีน .....	73
3.8 สถานที่ดำเนินงานวิจัย .....	74
บทที่ 4 ผลการวิจัยและวิจารณ์ .....	75
4.1 เปรียบเทียบผลผลิตของอนุภาคทินออกไซด์บริสุทธิ์ และอนุภาคผสมซีเรียมออกไซด์กับอนุภาค ทินออกไซด์ .....	75
4.2 ลักษณะทางกายภาพของอนุภาคทินออกไซด์บริสุทธิ์ และอนุภาคผสมซีเรียมออกไซด์กับ อนุภาคทินออกไซด์.....	76
4.2.1 ลักษณะทางกายภาพของทินออกไซด์ .....	76
4.2.2 ลักษณะทางกายภาพของอนุภาคผสมซีเรียมออกไซด์กับอนุภาคทินออกไซด์ .....	78
4.3 การวิเคราะห์โครงสร้างของอนุภาคทินออกไซด์บริสุทธิ์ และอนุภาคผสมซีเรียมออกไซด์กับ อนุภาคทินออกไซด์ โดยเครื่องเอกซเรย์ดิฟแฟรคโตมิเตอร์ (X-ray diffractometer, XRD)	80
4.4 ศึกษาลักษณะสัณฐานวิทยา และองค์ประกอบทางเคมีของอนุภาคทินออกไซด์บริสุทธิ์ และ อนุภาคผสมซีเรียมออกไซด์กับอนุภาคทินออกไซด์ โดยใช้กล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่อง กราดสมรรถนะสูง ชนิดฟิวส์อิมิชชัน (FESEM) และเทคนิคการกระจายพลังงานของรังสีเอกซ์ (EDS).....	81
4.4.1 ลักษณะสัณฐานวิทยา และองค์ประกอบทางเคมีของอนุภาคทินออกไซด์บริสุทธิ์ .....	81
4.4.2 ลักษณะสัณฐานวิทยา องค์ประกอบทางเคมี และการกระจายตัวของธาตุองค์ประกอบ ของอนุภาคผสมซีเรียมออกไซด์กับอนุภาคทินออกไซด์ (ตัวอย่าง CS3) .....	83
4.5 ศึกษาลักษณะสัณฐานวิทยา และโครงสร้างผลึกโดยใช้กล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่อง ผ่าน (Transmission Electron Microscope).....	86
4.5.1 ศึกษาลักษณะสัณฐานวิทยา และโครงสร้างผลึกของทินออกไซด์บริสุทธิ์ .....	87
4.5.2 ศึกษาลักษณะสัณฐานวิทยา และโครงสร้างผลึกของอนุภาคผสมซีเรียมออกไซด์กับ อนุภาคทินออกไซด์ .....	88

4.6	ศึกษาชนิดและสถานะทางเคมีของธาตุองค์ประกอบโดยใช้เทคนิคเอ็กซ์เรย์โฟโตอิเล็กตรอนสเปกโทรสโกปี (X-ray photoelectron spectroscopy).....	89
4.7	ศึกษาอุณหภูมิที่เหมาะสมต่อการทำงาน (Operating temperature) ของฟิล์มเซินเซอร์ และศึกษาอัตราส่วนของฟิล์มเซินเซอร์ผสมในอัตราส่วนต่าง ๆ ที่เหมาะสมต่อการตรวจจับแก๊สเอทิลีน .....	93
4.8	ศึกษาสมบัติของการเป็นตัวตรวจจับแก๊สของฟิล์มเซินเซอร์ โดยทดสอบกับแก๊ส เอทิลีนที่ความเข้มข้นต่าง ๆ ในระดับพีพีเอ็ม (ppm).....	95
4.9	ศึกษาเวลาที่ใช้การตอบสนอง และเวลาในการกลับคืนสู่สภาวะเดิมของฟิล์มเซินเซอร์ CS0-CS4.....	98
4.10	ศึกษาเสถียรภาพของฟิล์มเซินเซอร์ CS1-CS4 .....	99
4.11	ศึกษาความจำเพาะต่อแก๊สเอทิลีนของฟิล์มเซินเซอร์ CS0 – CS4.....	100
4.12	ศึกษาลักษณะสัณฐานวิทยา และองค์ประกอบทางเคมีของฟิล์มเซินเซอร์ CS3 โดยใช้กล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราดสมรรถนะสูงชนิดฟิวส์อิมิชชัน (FESEM) และเทคนิคการกระจายพลังงานของรังสีเอกซ์ (EDS).....	102
4.14	การประดิษฐ์อุปกรณ์ตรวจวัดแก๊สเอทิลีน.....	105
4.14.1	ศึกษากำลังไฟฟ้าที่เหมาะสมต่อการทำงานของตัวตรวจจับแก๊ส ต่อการตรวจจับแก๊สเอทิลีน .....	105
4.14.2	ศึกษาสมบัติของการเป็นตัวตรวจจับแก๊สของฟิล์มเซินเซอร์ โดยทดสอบกับแก๊สเอทิลีนที่ความเข้มข้นต่าง ๆ ในระดับพีพีเอ็ม (ppm).....	106
บทที่ 5	สรุปและข้อเสนอแนะ .....	107
5.1	สรุปผลการวิจัย .....	107
5.2	ข้อเสนอแนะ .....	108
บรรณานุกรม	.....	109
ภาคผนวก	.....	113
ภาคผนวก ก	การคำนวณ .....	114
ภาคผนวก ข	ข้อมูล Diffraction Standards, JCPDS .....	124

ภาคผนวก ค ผลงานการตีพิมพ์ .....	128
ภาคผนวก ง การนำเสนอผลงานและรางวัลที่ได้รับ.....	140
ประวัติผู้วิจัย.....	143



## สารบัญรูปภาพ

ภาพที่ 1	มูลค่าการส่งออกสินค้าของประเทศไทยประเภทผลไม้สดและแช่แข็ง ปี 2557 – 2560.....	3
ภาพที่ 2	ปริมาณเอทิลีนที่เกิดขึ้นในระหว่างการเจริญเติบโตของเมล่อน .....	6
ภาพที่ 3	กลไกการตรวจจับแก๊สเอทิลีนของสารกึ่งตัวนำโลหะออกไซด์ (MOS) फिल्मเซ็นเซอร์ .....	7
ภาพที่ 4	โครงสร้างทางเคมีของเพคติน .....	14
ภาพที่ 5	โครงสร้างทางเคมีของเอทิลีน .....	15
ภาพที่ 6	กระบวนการสังเคราะห์เอทิลีนในพืช .....	17
ภาพที่ 7	แผนภาพแสดงส่วนประกอบของเครื่องแก๊สโครมาโทกราฟี .....	18
ภาพที่ 8	ลักษณะของโครมาโทแกรมที่ได้จากการวิเคราะห์แก๊สเอทิลีนด้วยเครื่องบันทึกข้อมูลของเครื่องแก๊สโครมาโทกราฟี.....	18
ภาพที่ 9	แผนภาพการเคลื่อนที่ของคลื่นแม่เหล็กไฟฟ้าทะลุผ่านสารที่ดูดกลืนแสงได้.....	20
ภาพที่ 10	แผนภาพส่วนประกอบของเซ็นเซอร์ชนิดแสง .....	22
ภาพที่ 11	L-a-b chart .....	22
ภาพที่ 12	การเปลี่ยนสีของแผ่นซิลิกาที่เคลือบด้วย a) PdCl <sub>2</sub> และ b) PtCl <sub>2</sub> เมื่อสัมผัสกับแก๊สเอทิลีน .....	24
ภาพที่ 13	แผนภาพส่วนประกอบของแอมเพอโรเมตริกเซ็นเซอร์.....	25
ภาพที่ 14	แผนภาพ Jablonski diagram .....	26
ภาพที่ 15	การเปล่งแสงของ Poly(p-phenylene butadiynylene) เมื่อทำปฏิกิริยากับเอทิลีน ...	27
ภาพที่ 16	แผนภาพแถบพลังงานแสดงอิเล็กทรอนิกส์ในแถบนำไฟฟ้าและโฮลในแถบเวเลนซ์ .....	28
ภาพที่ 17	กราฟความสัมพันธ์ระหว่างความต้านทานไฟฟ้าของฟิล์มเซ็นเซอร์เทียบกับเวลาพบว่าค่าความต้านทานไฟฟ้าของฟิล์มเซ็นเซอร์สารกึ่งตัวนำโลหะออกไซด์ชนิดเอ็น .....	32
ภาพที่ 18	โครงสร้างผลึกของทินออกไซด์.....	34
ภาพที่ 19	โครงสร้างผลึกของซีเรียมออกไซด์ (ก) CeO <sub>2</sub> และ (ข) Ce <sub>2</sub> O <sub>3</sub> แสดงตำแหน่งว่างของออกซิเจนในโครงสร้าง .....	35

ภาพที่ 20	ภาพที่ได้จากกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราดในโหมด (ก) อิเล็กตรอนทุติยภูมิ และ (ข) อิเล็กตรอนกระเจิงกลับของนิกเกิล (Ni) กับทอง.....	41
ภาพที่ 21	ตัวอย่างการวิเคราะห์โดยเทคนิค EDS (ก) Spectrum (ข) line scan และ (ค) element mapping .....	42
ภาพที่ 22	อันตรกิริยาระหว่างอิเล็กตรอนกับตัวอย่างวิเคราะห์.....	43
ภาพที่ 23	ภาพ FESEM ของ CaF <sub>2</sub> ที่ปรับ accelerating voltages: (ก) 1 kV และ (ข) 20 kV.....	44
ภาพที่ 24	แผนภาพแสดงการเคลื่อนที่ของอิเล็กตรอนผ่านเลนส์รวบรวมรังสีและ condenser aperture .....	45
ภาพที่ 25	แสดง (ก) ภาพ TEM และ (ข) HRTEM ของ อนุภาค 3wt% Pd-loaded Ce-doped SnO <sub>2</sub> .....	47
ภาพที่ 26	SAED patterns ของวัสดุโครงสร้าง (a) อสัณฐาน (b) พหุผลึก และ (c) ผลึกเดี่ยว.....	48
ภาพที่ 27	แผนภาพขั้นตอนการเตรียมฟิล์มเซ็นเซอร์โดยการเคลือบแบบหมุนเหวี่ยง .....	50
ภาพที่ 28	แผนภาพฟองอากาศที่เกิดขึ้นในกระบวนการเคลือบโดยการหมุนเหวี่ยง .....	52
ภาพที่ 29	แผนภาพริ้วแบบดาวหางที่เกิดขึ้นในกระบวนการเคลือบโดยการหมุนเหวี่ยง .....	52
ภาพที่ 30	แผนภาพริ้วแบบก้นหอยที่เกิดขึ้นในกระบวนการเคลือบโดยการหมุนเหวี่ยง .....	53
ภาพที่ 31	แผนภาพรอยวงกลมตรงกลางที่เกิดขึ้นในกระบวนการเคลือบโดยการหมุนเหวี่ยง .....	53
ภาพที่ 32	ฟิล์มที่เคลือบได้ไม่เต็มพื้นที่ผิวขั้วสเตรทที่เกิดขึ้นในกระบวนการเคลือบโดยการหมุนเหวี่ยง.....	53
ภาพที่ 33	ลักษณะรูเข็มที่เกิดขึ้นในกระบวนการเคลือบโดยการหมุนเหวี่ยง.....	54
ภาพที่ 34	แผนภาพแสดงขั้นตอนสังเคราะห์ (ก) อนุภาคทินออกไซด์บริสุทธิ์ และ (ข) อนุภาคผสมซีเรียมออกไซด์ กับทินออกไซด์ ด้วยวิธีการตกตะกอน.....	62
ภาพที่ 35	ตัวอย่างที่เตรียมสำหรับวิเคราะห์ด้วยเครื่อง FESEM .....	63
ภาพที่ 36	เครื่องสเปกโตรริง.....	63
ภาพที่ 37	ตัวอย่างที่เตรียมสำหรับวิเคราะห์ด้วยเครื่อง TEM.....	64
ภาพที่ 38	ภาพจำลองอิเล็กโทรดซึ่งทำจากอลูมินาที่ทำขั้วไฟฟ้าด้วยทอง ดิตเทปกาวด้านข้างบนกระจกสไลด์ สำหรับเตรียมฟิล์มเซ็นเซอร์ด้วยเทคนิคการหมุนเหวี่ยง .....	65

ภาพที่ 39	ผสมสารตัวอย่างกับตัวประสานด้วยโรงแบบสาร	65
ภาพที่ 40	อิเล็กทรอนิกส์บนเครื่องเคลือบสารแบบหมุนเหวี่ยง	66
ภาพที่ 41	ปุ่มควบคุมการทำงานของเครื่องสปินโค้ด	67
ภาพที่ 42	เครื่องกวนสารให้ความร้อน (Hotplate)	67
ภาพที่ 43	เตาเผาสำหรับเผาไล่ตัวประสานออกจากฟิล์มเซินเซอร์	68
ภาพที่ 44	ภาพจำลองฟิล์มเซินเซอร์บนทองอิเล็กทรอนิกส์	68
ภาพที่ 45	แผนภาพแสดงระบบสำหรับทดสอบประสิทธิภาพในการตรวจจับแก๊สของฟิล์มเซินเซอร์	69
ภาพที่ 46	ฟิล์มเซินเซอร์ที่ติดกับหัวโพรบที่อยู่ภายในแชมเบอร์	70
ภาพที่ 47	จอแสดงผลจากโปรแกรม Lab View 8.2	72
ภาพที่ 48	แผนภาพแสดงระบบสำหรับทดสอบประสิทธิภาพในการตรวจจับแก๊สของตัวตรวจจับแก๊ส	73
ภาพที่ 49	ลักษณะตะกอนที่ได้เกิดจากกระบวนการสังเคราะห์ทินออกไซด์ โดยเทคนิคการตกตะกอน	76
ภาพที่ 50	ลักษณะตะกอนหลังจากล้างตะกอนด้วยเครื่องปั่นเหวี่ยง	77
ภาพที่ 51	ลักษณะตะกอนหลังจากอบให้แห้งที่อุณหภูมิ 80°C เป็นเวลา 10 ชั่วโมง	77
ภาพที่ 52	ลักษณะของอนุภาคทินออกไซด์ที่สังเคราะห์ได้จากเทคนิคการตกตะกอน	77
ภาพที่ 53	ลักษณะตะกอนที่ได้เกิดจากกระบวนการสังเคราะห์อนุภาคผสมซีเรียมออกไซด์กับอนุภาคทินออกไซด์ โดยเทคนิคการตกตะกอนร่วม	78
ภาพที่ 54	ลักษณะตะกอนหลังจากล้างตะกอนด้วยเครื่องปั่นเหวี่ยง	79
ภาพที่ 55	ลักษณะตะกอนหลังจากอบให้แห้งที่อุณหภูมิ 80°C เป็นเวลา 10 ชั่วโมง	79
ภาพที่ 56	ลักษณะของอนุภาคผสมซีเรียมออกไซด์กับอนุภาคทินออกไซด์ที่อัตราส่วนผสมต่าง ๆ (CS1 – CS4) ที่สังเคราะห์ได้จากเทคนิคการตกตะกอน	79
ภาพที่ 57	รูปแบบการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์	80
ภาพที่ 58	ภาพถ่ายจาก FESEM ของอนุภาคทินออกไซด์บริสุทธิ์	82

ภาพที่ 59 ผลการวิเคราะห์องค์ประกอบทางเคมีด้วยเทคนิคการกระจายพลังงานรังสีเอกซ์ของทินออกไซด์บริสุทธิ์.....	82
ภาพที่ 60 ภาพถ่ายจาก FESEM ของอนุภาคผสมซีเรียมออกไซด์กับอนุภาคทินออกไซด์.....	83
ภาพที่ 61 ผลการวิเคราะห์องค์ประกอบทางเคมีด้วยเทคนิคการกระจายพลังงานรังสีเอกซ์ของตัวอย่าง CS1.....	84
ภาพที่ 62 ผลการวิเคราะห์องค์ประกอบทางเคมีด้วยเทคนิคการกระจายพลังงานรังสีเอกซ์ของตัวอย่าง CS2.....	84
ภาพที่ 63 ผลการวิเคราะห์องค์ประกอบทางเคมีด้วยเทคนิคการกระจายพลังงานรังสีเอกซ์ของตัวอย่าง CS3.....	85
ภาพที่ 64 ผลการวิเคราะห์องค์ประกอบทางเคมีด้วยเทคนิคการกระจายพลังงานรังสีเอกซ์ของตัวอย่าง CS4.....	85
ภาพที่ 65 (ก) ภาพถ่ายจากกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราดของอนุภาคผสมซีเรียมออกไซด์กับอนุภาคทินออกไซด์ (CS3) และ (ข-ง) ผลการวิเคราะห์การกระจายตัวของธาตุองค์ประกอบด้วยเทคนิคการกระจายพลังงานรังสีเอกซ์ของอนุภาคผสมซีเรียมออกไซด์กับอนุภาคทินออกไซด์ (CS3).....	86
ภาพที่ 66 ภาพถ่ายจากกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องผ่านของทินออกไซด์.....	87
ภาพที่ 67 รูปแบบการเลี้ยวเบนอิเล็กตรอน (SAED pattern) ของทินออกไซด์บริสุทธิ์.....	88
ภาพที่ 68 ภาพถ่ายจากกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องผ่านของอนุภาคผสมซีเรียมออกไซด์กับทินออกไซด์.....	89
ภาพที่ 69 รูปแบบการเลี้ยวเบนอิเล็กตรอน (SAED pattern) ของอนุภาคผสมซีเรียมออกไซด์กับอนุภาคทินออกไซด์ (CS3).....	89
ภาพที่ 70 สเปกตรัมจากการวิเคราะห์ตัวอย่าง CS0 – CS4 ด้วยเทคนิค XPS.....	91
ภาพที่ 71 ค่าการตอบสนองต่อแก๊สเอทิลีน ความเข้มข้น 10 พีพีเอ็ม ของฟิล์มเซ็นเซอร์ CS0 – CS4 ณ อุณหภูมิทำการทดสอบ 200 250 300 350 และ 400°C.....	94
ภาพที่ 72 การเปลี่ยนแปลงค่าความต้านทานของฟิล์มเซ็นเซอร์ CS0-CS4 ขณะตรวจจับเอทิลีน ความเข้มข้น 0.3–10 พีพีเอ็ม ณ อุณหภูมิทำการทดสอบ 350°C.....	96
ภาพที่ 73 กราฟมาตรฐานระหว่างค่าการตอบสนองกับความเข้มข้นของแก๊สเอทิลีน.....	97

ภาพที่ 74	แผนภาพแถบพลังงานของ (a) ทिनออกไซด์บริสุทธิ์ และซีเรียมออกไซด์บริสุทธิ์ และ (b) วัสดุผสมซีเรียมออกไซด์กับทिनออกไซด์ .....	98
ภาพที่ 75	เวลาการตอบสนองและเวลาการกลับคืนสู่สภาพเดิมของฟิล์มเซ็นเซอร์ CS0-CS4 ขณะตรวจจับเอทิลีน ความเข้มข้น 10 พีพีเอ็ม ณ อุณหภูมิทำการทดสอบ 350°C .....	99
ภาพที่ 76	การเปลี่ยนแปลงค่าความต้านทานของฟิล์มเซ็นเซอร์ CS1-CS4 ขณะตรวจจับแก๊สเอทิลีน ความเข้มข้น 10 พีพีเอ็ม 3 ครั้ง ณ อุณหภูมิทำการทดสอบ 350°C.....	100
ภาพที่ 77	แสดงการตอบสนองของฟิล์มเซ็นเซอร์ CS0 – CS4 ขณะตรวจจับแก๊สเอทิลีนเทียบกับแก๊สอื่น ๆ ( $H_2$ , $C_2H_2$ , $CH_4$ , $H_2S$ , $NO_2$ , $C_2H_5OH$ และ $C_3H_6O$ ) ที่ความเข้มข้น 10 พีพีเอ็ม ณ อุณหภูมิทำการทดสอบ 350°C.....	102
ภาพที่ 78	ภาพถ่ายลักษณะรูปร่างภาคตัดขวางจากกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราดและการวิเคราะห์ธาตุองค์ประกอบด้วยเทคนิค EDS ของฟิล์มเซ็นเซอร์ทिनออกไซด์บริสุทธิ์ (CS0).....	103
ภาพที่ 79	ภาพถ่ายลักษณะรูปร่างภาคตัดขวางจากกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราดและการวิเคราะห์ธาตุองค์ประกอบด้วยเทคนิค EDS ของฟิล์มเซ็นเซอร์ CS3 .....	104
ภาพที่ 80	ตัวตรวจจับแก๊ส .....	105
ภาพที่ 81	ค่าการตอบสนองต่อแก๊สเอทิลีน ความเข้มข้น 20 พีพีเอ็ม ของตัวตรวจจับแก๊ส CS3 ที่กำลังไฟฟ้าสำหรับการให้ความร้อนที่ 70 80 90 และ 100 มิลลิวัตต์ .....	105
ภาพที่ 82	การเปลี่ยนแปลงค่าความต้านทานของตัวตรวจจับแก๊ส ขณะตรวจจับเอทิลีน ความเข้มข้น 1-30 พีพีเอ็ม ณ กำลังไฟฟ้าสำหรับการให้ความร้อนที่ 100 มิลลิวัตต์ .....	106

## สารบัญตาราง

ตารางที่ 1	คุณลักษณะของเอทิลีน.....	15
ตารางที่ 2	คุณลักษณะของทินออกไซด์ .....	33
ตารางที่ 3	คุณลักษณะของซีเรียมออกไซด์ .....	34
ตารางที่ 4	สารเคมี .....	58
ตารางที่ 5	เครื่องมือและอุปกรณ์.....	59
ตารางที่ 6	อัตราส่วนผสมโดยน้ำหนักของอนุภาคผสมซีเรียมออกไซด์กับทินออกไซด์ .....	61
ตารางที่ 7	สภาวะที่ใช้ในการทดสอบอุณหภูมิที่เหมาะสมต่อการทำงาน .....	70
ตารางที่ 8	สภาวะที่ใช้ในการทดสอบความสามารถในการตรวจจับแก๊สเอทิลีนที่ความเข้มข้นต่าง ๆ .....	71
ตารางที่ 9	สภาวะที่ใช้ในการทดสอบความมีเสถียรภาพ .....	71
ตารางที่ 10	เปอร์เซ็นต์ผลผลิตอนุภาคทินออกไซด์บริสุทธิ์ และอนุภาคผสมซีเรียมออกไซด์กับอนุภาคทินออกไซด์ .....	75
ตารางที่ 11	ขนาดผลึกของอนุภาคทินออกไซด์บริสุทธิ์ และอนุภาคผสมซีเรียมออกไซด์กับอนุภาคทินออกไซด์ .....	81
ตารางที่ 12	ปริมาณธาตุองค์ประกอบที่วิเคราะห์ได้จากเทคนิค EDS.....	84
ตารางที่ 13	The Ce <sup>3+</sup> content (Ce <sup>3+</sup> /(Ce <sup>3+</sup> + Ce <sup>4+</sup> )) estimated by XPS.....	92
ตารางที่ 14	ค่าการตอบสนองต่อแก๊สเอทิลีนของฟิล์มเซ็นเซอร์ CS0 – CS4 ที่อุณหภูมิต่าง ๆ .....	93
ตารางที่ 15	ค่าการตอบสนองต่อแก๊สเอทิลีนที่ความเข้มข้น 0.3 – 10 พีพีเอ็ม .....	97
ตารางที่ 16	ค่าการตอบสนองต่อแก๊สชนิดต่าง ๆ ที่ความเข้มข้น 10 พีพีเอ็ม .....	101

## อักษรย่อและสัญลักษณ์

สัญลักษณ์	ความหมาย
MOS	สารกึ่งตัวนำโลหะออกไซด์
C <sub>2</sub> H <sub>4</sub>	เอทิลีน
CO <sub>2</sub>	คาร์บอนไดออกไซด์
e <sup>-</sup>	อิเล็กตรอน
O <sub>2</sub> <sup>-</sup> , O <sup>-</sup> , O <sup>2-</sup>	ออกซิเจนไอออน
SnO <sub>2</sub>	ทินออกไซด์
CeO <sub>2</sub>	ซีเรียมออกไซด์
NCs	วัสดุผสมขนาดนาโน
UV	อัลตราไวโอเล็ต
Cr	โครเมียม
Au	ทอง
DI	น้ำปราศจากไอออน
FESEM	กล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราดสมรรถนะสูง ชนิดฟิวส์อิมิชชัน
EDS	เครื่องวัดการกระจายพลังงานของรังสีเอกซ์ทางสเปกโทรมิเตอร์
XRD	เครื่องเอกซเรย์ดิฟแฟร็กโตมิเตอร์
TEM	กล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด
XPS	เครื่องเอกซเรย์โฟโตอิเล็กตรอนสเปกโทสโกปี
pH	ค่าความเป็นกรด-ด่าง
JCPDS	ข้อมูลมาตรฐาน Joint Committee on Powder Diffraction Standards
sccm	Standard Cubic Centimeters per Minute
ppm	หนึ่งในล้านส่วน
n	จำนวนโมลของสาร
g	น้ำหนักของสาร
MW	น้ำหนักโมเลกุล
t'R(x)	เวลาที่ปรับค่าแล้วของพีคสารตัวอย่าง
t'R(z)	เวลารีเทนชันที่ปรับค่าแล้วของพีคอัลเคนปกติที่มีจำนวนคาร์บอน z ซึ่งเป็นพีคที่ออกก่อนสารตัวอย่าง

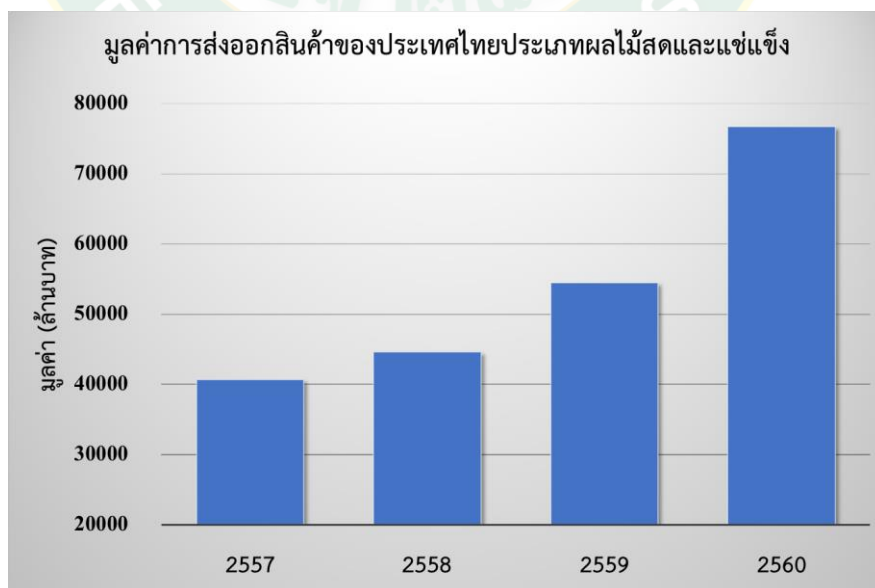
สัญลักษณ์	ความหมาย
$t'R(z+1)$	เวลารีเทนชันที่ปรับค่าแล้วของพีคอัลเคนปกติที่มีจำนวนคาร์บอน $z$ ซึ่งเป็นพีคที่ออกหลังสารตัวอย่าง
$P_0$	พลังงานเริ่มต้น
$P$	พลังงานที่ทะลุผ่าน
$a$	ค่าคงที่ของการดูดกลืนแสง
$b$	ความยาวของสสารที่ดูดกลืนแสง
$c$	ความเข้มข้นของสสารที่ดูดกลืนแสง
$\epsilon$	Molar extinction coefficients
DIR	อินฟราเรดสเปกโทรสโกปีชนิดทำลายชิ้นงาน
NDIR	อินฟราเรดสเปกโทรสโกปีชนิดไม่ทำลายชิ้นงาน
$\Delta E$	ค่าการเปลี่ยนแปลงของสี
eV	อิเล็กตรอนโวลต์
$E_v$	พลังงานแถบวาเลนซ์
$E_c$	พลังงานแถบการนำ
kV	กิโลโวลต์
$E_k$	พลังงานจลน์
$E_B$	พลังงานยึดเหนี่ยวของอิเล็กตรอน
$\Phi$	Work function

# บทที่ 1

## บทนำ

### 1.1 ความเป็นมาและความสำคัญของปัญหา

ประเทศไทยเป็นประเทศเกษตรกรรม ประชากรประมาณสองในสามมีอาชีพทางการเกษตร ดังนั้นการพัฒนาการเกษตรจึงเป็นเป้าหมายที่สำคัญของการพัฒนาประเทศ เพราะจะส่งผลให้ประชากรส่วนใหญ่ของประเทศมีรายได้สูงขึ้น และมีความเป็นอยู่ที่ดีขึ้น ผลผลิตทางการเกษตรเป็นอีกหนึ่งสินค้าส่งออกของประเทศ เช่น ข้าว ยางพารา มันสำปะหลัง และผลไม้สด เป็นต้น จากข้อมูลของกรมการค้าระหว่างประเทศ เรื่องโครงสร้างสินค้าส่งออกโลก พบว่าสินค้าทางการเกษตรประเภทผลไม้สด มีแนวโน้มเพิ่มขึ้นเรื่อย ๆ จากปี พ.ศ. 2557 ถึง 2560 ดังภาพที่ 1 (โครงสร้างสินค้าส่งออกโลก, 2017) แต่สินค้า ประเภทผลไม้สดมักจะประสบปัญหาทางด้านความสดใหม่เมื่อถึงมือผู้บริโภค ดังนั้นเพื่อการควบคุมคุณภาพของผลไม้ให้ได้มาตรฐานการส่งออกตามกำหนดเวลาที่แน่นอน การควบคุมและตรวจวัดความสุกแก่ของผลไม้จึงมีส่วนสำคัญ ทั้งสามารถลดต้นทุนเนื่องจากการตรวจวัดความสุกของผลไม้แบบเดิมต้องทำลายผลไม้ รวมทั้งยังสามารถควบคุมและกำหนดระยะเวลาการเกี่ยวเกี่ยวได้อย่างแม่นยำซึ่งจะส่งผลให้ได้ผลไม้ที่มีคุณภาพ และราคาที่สูงขึ้น เป็นการเพิ่มรายได้ให้กับเกษตรกร



ภาพที่ 1 มูลค่าการส่งออกสินค้าของประเทศไทยประเภทผลไม้สดและแช่แข็ง ปี 2557 – 2560

จากปัญหาส่วนใหญ่ที่พบ คือ เกษตรกรและผู้ส่งออกผลไม้ไม่สามารถทราบได้ชัดเจนแม่นยำว่าผลไม้ลูกไหนแก่หรืออ่อนเพียงใด เนื่องจากผลไม้บางชนิดเป็นพืชที่ค่อนข้างตอบสนองต่อสภาพแวดล้อมง่าย จึงต้องมีระยะเวลาการเก็บเกี่ยวที่แม่นยำแน่นอน เกษตรกรจะต้องแน่ใจว่าเก็บเกี่ยวได้ตรงตามกำหนดเวลาที่ผลไม้สุกพร้อมส่งออกได้อย่างแม่นยำ ไม่ก่อให้เกิดความเสียหายจากการเน่าเสียก่อนกำหนด หรือเก็บเกี่ยวผลอ่อนเกินกว่าที่จะสุกพร้อมรับประทานได้ รวมทั้งเกษตรกรจะต้องแน่ใจว่า ผลไม้มีรสชาติที่มากพอที่จะสามารถเก็บเกี่ยวได้ ซึ่งวิธีการตรวจสอบแบบต่าง ๆ มีข้อจำกัดหลายประการ ที่อาจทำให้เกิดความเสียหายขึ้นหากระยะเวลาการเก็บเกี่ยวผิดพลาด รวมทั้งสูญเสียผลิตภัณฑ์ในการทดสอบความสุกแก่

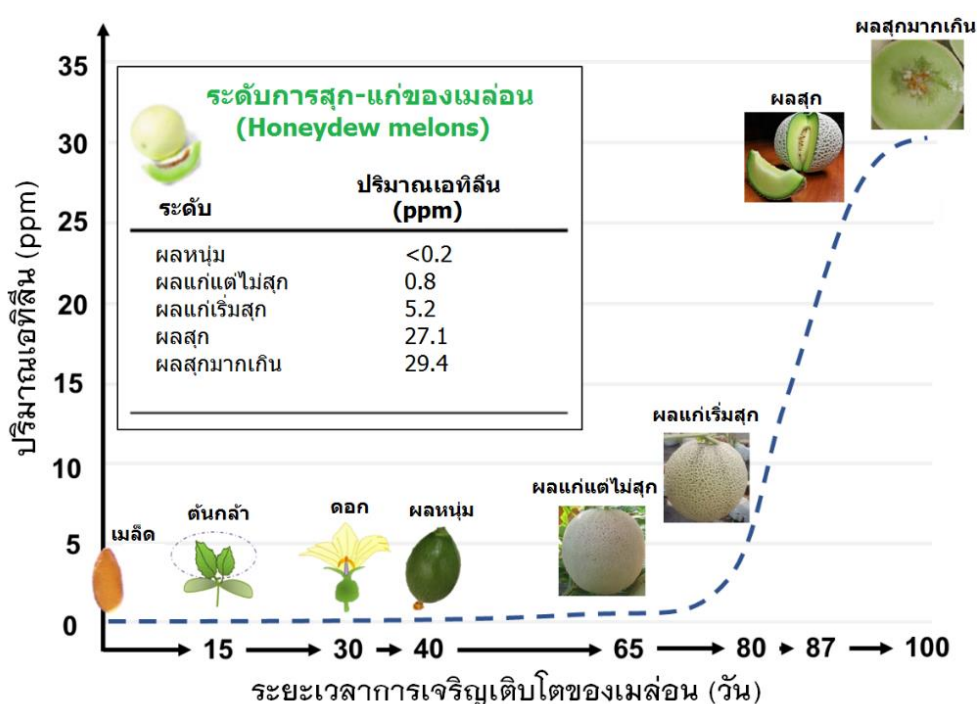
แตงเทศ หรือ เมล่อน เป็นหนึ่งในผลไม้เศรษฐกิจ มีถิ่นกำเนิดอยู่ในทวีปแอฟริกา เป็นผลไม้ที่อยู่ในตระกูล (Family) Cucurbitaceae (Bianchi และคณะ, 2016) มีคุณค่าทางอาหารสูง รับประทานผลสุก มีกลิ่นหอม รสหวาน เจริญเติบโตได้ดีในสภาพร้อนแห้ง แสงแดดจัด เติบโตได้ในดินแทบทุกชนิด และสามารถปลูกได้มากถึง 4 ครั้งต่อปี โดยเมล่อนแบ่งตามลักษณะผล ออกเป็น 3 กลุ่มใหญ่ ๆ ได้ดังนี้คือ ร็อคเมล่อน คือ เมล่อนที่มีลักษณะของเปลือกภายนอกแข็ง มีลายขรุขระเล็กน้อย เนื้อเมล่อน คือ เมล่อนที่มีลักษณะของเปลือกภายนอกมีลายร่างแหแผ่นคลุมเปลือกด้านนอกไว้ และเมล่อนผิวเรียบ หรือที่นิยมเรียกกันว่า แคนตาลูป

ในการเก็บเกี่ยวเมล่อนนั้น เกษตรกรจะต้องมีความเข้าใจเกี่ยวกับการเปลี่ยนแปลงของเมล่อนแต่ละสายพันธุ์ เมล่อนบางสายพันธุ์มีกลิ่นเมื่อแก่ ในขณะที่เมล่อนบางสายพันธุ์ไม่มีกลิ่นเมื่อแก่ แต่เมล่อนจะมีการเปลี่ยนแปลงทางกายภาพที่เห็นชัดเจนในบางสายพันธุ์ เช่น สีผิวที่เปลี่ยนแปลงไป หรือลายร่างแหบนผิวเปลี่ยนแปลงไป เป็นต้น เมื่อเก็บเกี่ยวแล้วอาจนำมาบ่มก่อนการบริโภค ดังนั้นในการเก็บเกี่ยวเมล่อน เกษตรกรจะใช้วิธีการทดสอบความสุกแก่ของเมล่อนที่พร้อมเก็บเกี่ยวหลายวิธี ประกอบกันในการตัดสินใจก่อนการเก็บเกี่ยว โดยมีวิธีการสังเกตและการทดสอบหลายวิธี ดังนี้

1. การวัดค่าความหวาน โดยใช้เครื่อง Refractometer ซึ่งค่าความหวานจะต้องมีค่ามากกว่า 12 องศาบริกซ์ จึงจะสามารถเก็บเกี่ยวได้ ซึ่งวิธีการนี้เป็นวิธีการวัดค่าความหวานแบบสุ่มตัวอย่าง เป็นวิธีที่ให้ค่าที่ค่อนข้างแน่นอนพอสมควร แต่มีข้อเสียคือ เป็นวิธีการที่ทำให้ตัวอย่างเกิดความเสียหายเพราะต้องใช้นิ้วบริเวณตรงกลางผลในการทดสอบ ซึ่งในการทดสอบแต่ละครั้งจะใช้เมล่อนในปริมาณมากพอสมควรในการสุ่มตรวจต่อ 1 โรงเรือน จึงถือเป็นข้อจำกัดของเกษตรกรที่ปลูกเมล่อนที่มีราคาสูง ทำให้ปริมาณผลผลิตต่อโรงเรือนในการส่งออกจำหน่ายลดลง ทั้งยังไม่สามารถวัดความสุกแก่ได้ทุกผลด้วยวิธีนี้

2. การสังเกต โดยสังเกตรอยแยกระหว่างซั้วกับผล ถ้ามีรอยร้าวสีน้ำตาลเกิดขึ้นแสดงว่าสามารถเก็บเกี่ยวได้ หรือสังเกตสีของผล โดยผลจะเปลี่ยนจากสีเขียว เป็นสีครีม สีเหลือง สีส้ม สีขาว ชุ่นปนเหลือง หรือสีนวล นอกจากนี้ยังสังเกตจากรอยนูนร่างแห (Net) บนผิวเปลือกเมล็ดอ่อน โดยเมล็ดอ่อนที่สุก รอยนูนร่างแหจะคลุมทั่วทั้งผล และแข็งนูนเห็นชัดเจน แต่วิธีการนี้มีข้อจำกัดคือ ไม่สามารถสังเกตได้กับสายพันธุ์เมล็ดอ่อนที่ไม่เปลี่ยนสี และไม่มีลายร่างแหบนเปลือก
3. การดมกลิ่น บางสายพันธุ์เมื่อสุกจะมีกลิ่นหอม ซึ่งสามารถเก็บเกี่ยวได้ แต่ข้อจำกัดคือ บางสายพันธุ์ไม่มีกลิ่นหอม
4. การนับอายุ โดยนับตั้งแต่ช่วงผสมเกสรตามอายุของเมล็ดอ่อนพันธุ์นั้น ๆ แต่เนื่องจากสภาพอากาศในแต่ละฤดูกาลมีผลต่อการเจริญเติบโตของเมล็ดอ่อน ดังนั้นการปลูกเมล็ดอ่อนในแต่ละช่วงฤดูจะใช้ระยะเวลาในการปลูกไม่เท่ากัน จึงทำให้เกิดข้อจำกัดที่ไม่สามารถระบุระยะเวลาการเก็บเกี่ยวที่แน่นอนชัดเจนได้

โดยรวมแล้วในกระบวนการสุกของผลไม้จะเกิดขึ้นเมื่อเอทิลีน (Ethylene) ซึ่งเป็นฮอร์โมนของพืชที่ควบคุมกระบวนการเปลี่ยนแปลงทางสรีรวิทยาต่าง ๆ (Alexander และ Grierson, 2002) เช่น การสุกของผลไม้ การงอกของเมล็ด และการบานหรือการเหี่ยวเฉาของดอกไม้ จับกับตัวรับ (Receptor) ที่เฉพาะเจาะจง และตลอดช่วงเวลาการสุก พืชจะหลั่งฮอร์โมนนี้ในปริมาณต่าง ๆ กัน ดังแสดงในภาพที่ 2 เช่น เมล็ดอ่อนจะยังคงมีสีเขียวจนกระทั่งมันหลั่งเอทิลีนออกมาในระดับที่เพียงพอต่อกระบวนการสุกก็จะเปลี่ยนเป็นสีเหลือง หรือสีส้ม หรือไม่เปลี่ยนสีเลย ทั้งนี้ขึ้นอยู่กับชนิดของสายพันธุ์เมล็ดอ่อนที่ปลูก ทันทีที่เริ่มสุกเมล็ดอ่อนจะหลั่งเอทิลีนมากขึ้น การสุกก็จะถูกเร่งให้เร็วขึ้น และเมื่อเมล็ดอ่อนสุกเต็มที่และยังไม่ถูกบริโภค เอทิลีนจะเปลี่ยนเนื้อเมล็ดอ่อนให้นุ่มมากขึ้น ด้วยเหตุนี้ผู้ประกอบการจึงพยายามยืดกระบวนการสุกของเมล็ดอ่อนด้วยการทำให้โกดังเก็บเมล็ดอ่อนหรือตู้ขนส่งเมล็ดอ่อนมีปริมาณแก๊สเอทิลีนในระดับต่ำที่สุด โดยทำการติดตั้งระบบตรวจสอบแก๊สเอทิลีนด้วยแก๊สโครมาโทกราฟี (Gas Chromatography) หรือแมสสเปกโตรสโกปี (Mass Spectroscopy) ที่มีราคาสูงถึงประมาณ 50,000-100,000 บาท และต้องเก็บเมล็ดอ่อนภายใต้บรรยากาศแก๊สไนโตรเจนในระหว่างการขนส่งอีกด้วย แก๊สเอทิลีนเป็นแก๊สที่ตรวจวัดได้ยาก อีกทั้งเครื่องมือที่ใช้ตรวจวัดในปัจจุบันยังมีราคาสูงและมีความซับซ้อน จึงไม่เหมาะที่จะนำไปใช้ในภาคสนามหรือในสวนผลไม้

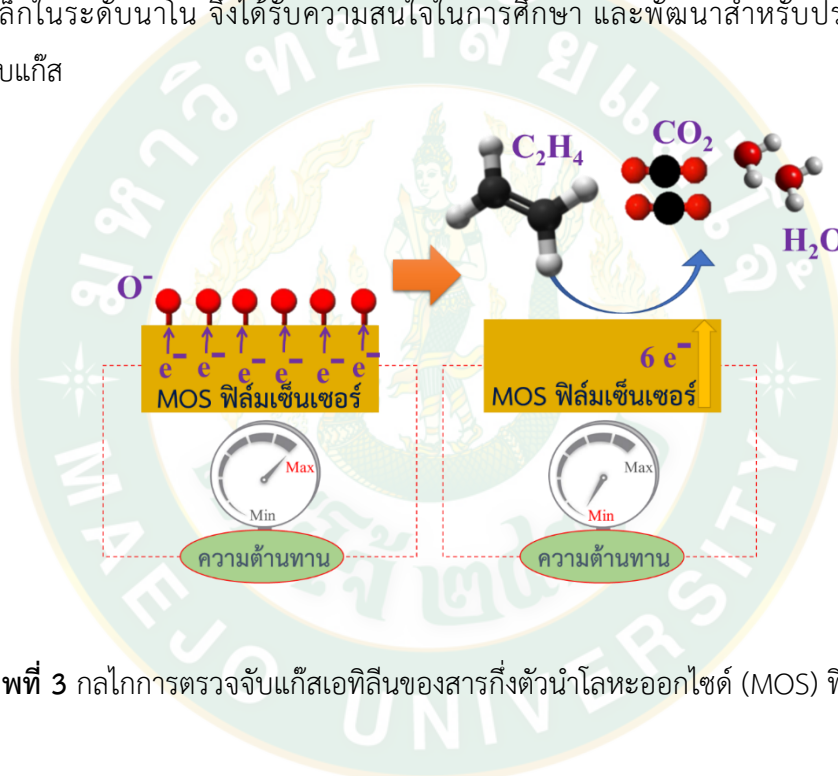


ภาพที่ 2 ปริมาณเอทิลีนที่เกิดขึ้นในระหว่างการเจริญเติบโตของเมล่อน

ดังนั้นงานวิจัยนี้จึงสนใจพัฒนาเครื่องมือที่สามารถตรวจวัดปริมาณแก๊สเอทิลีนในระดับต่ำที่ผลไม้หลังออกมา ที่ให้ผลวิเคราะห์ที่น่าเชื่อถือ ใช้งานง่าย และมีราคาถูกลง รวมทั้งสามารถพัฒนาต่อยอดเป็นเซ็นเซอร์ราคาถูกที่ติดกับกล่องบรรจุภัณฑ์ และสามารถแสดงให้เห็นให้ผู้ประกอบการรู้ความสุกแก่ของผลไม้ที่บรรจุอยู่ภายใน เพื่อที่จะสามารถจัดการนำผลไม้ไปวางจำหน่ายก่อนที่จะสุกเกินไป โดยเครื่องนี้จะสามารถช่วยผู้ประกอบการให้สามารถบริหารจัดการได้อย่างถูกต้อง ซึ่งจะสามารถลดความเสียหายจากผลไม้เน่าเสียเป็นจำนวนมากได้ รวมทั้งช่วยลดปัญหาของเกษตรกรและผู้ส่งออกคัดเมล่อนอ่อนจำหน่าย หรือแก่เกินไปจนไม่สามารถเก็บรักษาได้นานและถูกตีกลับจากลูกค้า ก่อให้เกิดความเสียหายได้ และจากการสนับสนุนของภาครัฐในการผลักดันเศรษฐกิจแบบเดิมไปสู่เศรษฐกิจที่ขับเคลื่อนด้วยนวัตกรรม เข้าสู่ยุคไทยแลนด์ 4.0 ทางด้านการเกษตรจำเป็นต้องเปลี่ยนจากการเกษตรแบบดั้งเดิม ไปสู่การเกษตรสมัยใหม่ ที่เน้นการบริหารจัดการและการใช้เทคโนโลยี ทำให้เทคโนโลยีเข้ามามีบทบาทในการพัฒนาคุณภาพสินค้าทางการเกษตรมากยิ่งขึ้น ผู้ประกอบการหลายรายเลือกปลูกเมล่อน เพราะมองเห็นว่ายังไม่ล้นตลาด ใช้พื้นที่ปลูกไม่มาก รายได้ดี ทั้งยังสามารถทำเป็นธุรกิจเกษตรเชิงท่องเที่ยวสร้างรายได้อีกทาง ด้วยระบบการปลูกที่ได้คุณภาพ และมีตลาดแน่นอน ตลอดจนการทำตลาดผ่านโลกออนไลน์หรืออินเทอร์เน็ต อย่างไรก็ตามการปลูกเมล่อนญี่ปุ่น ต้องอาศัยการ

ดูแลอย่างใกล้ชิดเพื่อสมควร และพบปัญหาด้านการเก็บเกี่ยวผลผลิตดังที่ได้กล่าวมาข้างต้น ดังนั้นความร่วมมือในงานวิจัยนี้ ระหว่างนักศึกษา นักวิจัย อาจารย์ และผู้ประกอบการ จึงเกิดขึ้น

อุปกรณ์ตรวจจับแก๊สเอทิลีนแบบสารกึ่งตัวนำโลหะออกไซด์ (Metal oxide semiconductor; MOS) (Sharma และคณะ, 2018) ทำหน้าที่ตรวจจับปริมาณแก๊สแล้วทำให้เกิดการเปลี่ยนแปลงค่าการนำไฟฟ้าหรือความต้านทานไฟฟ้าที่ผิว ดังแสดงในภาพที่ 3 ซึ่งตัวตรวจจับแก๊สชนิดนี้เป็นที่นิยมมากขึ้น เนื่องจากใช้ต้นทุนในการผลิตต่ำ มีความไวในการตอบสนอง (Response) และมีค่าการคืนสภาพ (Recovery) ที่ดี และนอกจากนี้โลหะออกไซด์ที่มีอนุภาคขนาดเล็กจะทำให้มีพื้นที่ผิวสัมผัสเพิ่มขึ้น ส่งผลต่อความไวในการตรวจจับแก๊สที่สูงขึ้นตามไปด้วย ดังนั้นโลหะออกไซด์ที่มีขนาดเล็กในระดับนาโน จึงได้รับความสนใจในการศึกษา และพัฒนาสำหรับประยุกต์ใช้เป็นตัวตรวจจับแก๊ส



ภาพที่ 3 กลไกการตรวจจับแก๊สเอทิลีนของสารกึ่งตัวนำโลหะออกไซด์ (MOS) พิล์มเซินเซอร์

ทินออกไซด์ ( $\text{SnO}_2$ ) เป็นสารกึ่งตัวนำโลหะออกไซด์ชนิดเอ็นที่นิยมนำมาใช้เป็นตัวตรวจจับแก๊ส เนื่องจากมีต้นทุนต่ำ และมีค่าการตอบสนองสูง สามารถนำมาใช้เป็นตัวตรวจจับแก๊สได้หลากหลาย เช่น แก๊สเอทิลีน แก๊สไฮโดรเจน แก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์ แก๊สซัลเฟอร์ไดออกไซด์ ไอระเหยเอทานอล (Marikutsa และคณะ, 2017) เป็นต้น แต่มักจะมีข้อเสียคือ การใช้งานที่อุณหภูมิสูงมีความจำเพาะต่อแก๊สค่อนข้างต่ำ และไม่สามารถตรวจจับแก๊สที่ความเข้มข้นต่ำได้ จึงมีการพัฒนาและปรับปรุงประสิทธิภาพของตัวตรวจจับที่ทำจากทินออกไซด์โดยการเจือด้วยตัวเร่งปฏิกิริยาต่าง ๆ เช่น การศึกษาการเจือทินออกไซด์ด้วยซีเรียม (Dejun Liu และคณะ, 2012) ทำให้มีค่าการตอบสนองต่อแก๊สเอทานอลสูงขึ้นเมื่อเทียบกับทินออกไซด์บริสุทธิ์ แต่ในปัจจุบันพบว่าการปรับปรุงประสิทธิภาพในการตอบสนองต่อแก๊สของโลหะออกไซด์ที่ปรับปรุงประสิทธิภาพด้วยการผสมกัน

ระหว่างโลหะออกไซด์สองชนิด (Composite materials) สามารถปรับปรุงประสิทธิภาพในการตรวจจับแก๊สได้ดีขึ้น เช่น วัสดุผสมซีเรียมออกไซด์กับทินออกไซด์ ( $\text{CeO}_2\text{-SnO}_2$  nanocomposite, NCs) (Kotchak และคณะ, 2018) ทำให้ตัวตรวจจับมีค่าการตอบสนองต่อแก๊สเอทานอลสูงกว่าการเจือทินออกไซด์ด้วยซีเรียม (Ce - doped  $\text{SnO}_2$ )

ซีเรียมออกไซด์หรือซีเรีย (CeO<sub>2</sub>) มีการใช้งานอย่างกว้างขวาง เช่น ประยุกต์ใช้เป็นตัวเร่งปฏิกิริยา เซลล์เชื้อเพลิง วัสดุดูดซับรังสี UV และแก๊สเซ็นเซอร์ (Lin และคณะ, 2012) เนื่องจากโครงสร้างของซีเรียมออกไซด์เป็นโครงสร้างในรูปแบบของเฟอไรท์ (Fluorite) ทำให้เกิดการถ่ายเทออกซิเจนได้ง่ายและรวดเร็ว นอกจากนี้ซีเรียมออกไซด์สามารถถูกรีดิวซ์กลายเป็นซีเรียมออกไซด์ที่มีเลขออกซิเดชันจาก 4+ เป็น 3+ ได้ ซึ่งเป็นคุณสมบัติที่ดีต่อการตรวจจับแก๊ส

การสังเคราะห์วัสดุผสมซีเรียมออกไซด์กับทินออกไซด์สามารถสังเคราะห์ได้หลายวิธี เช่น วิธีโซล-เจล (Pourfayaz และคณะ, 2005) วิธีอิเล็กโทรสปินนิง (Y. Liu และคณะ, 2015) วิธีไฮโดรเทอร์มอล (Motaung และคณะ, 2018) และวิธีการตกตะกอนร่วม (Gambhire และคณะ, 2008) เป็นต้น ซึ่งแต่ละวิธีมีข้อดีข้อเสียที่ต่างกัน วิธีการตกตะกอนร่วมเป็นวิธีที่สามารถสังเคราะห์สารกึ่งตัวนำโลหะออกไซด์ให้มีขนาดเล็กระดับนาโน ซึ่งเป็นวิธีการของการแยกไอออนหรือโมเลกุลของสารที่อยู่ในเฟสของสารละลาย ทำให้เกิดเป็นเฟสของแข็งหรือเรียกว่าตะกอน โดยการควบคุมปัจจัยที่เหมาะสมสำหรับการตกตะกอน เช่น ค่าความเป็นกรด-เบส ความเข้มข้น อุณหภูมิ และอัตราผสมของสารละลาย เป็นต้น วิธีการตกตะกอนเป็นวิธีที่ทำได้ง่าย ไม่ซับซ้อน และใช้ต้นทุนที่ไม่สูงมากนัก จึงเป็นที่นิยมใช้ในการสังเคราะห์สารกึ่งตัวนำโลหะออกไซด์

ด้วยเหตุนี้ผู้วิจัยจึงสนใจประยุกต์ใช้สารกึ่งตัวนำทินออกไซด์ (Tin oxide;  $\text{SnO}_2$ ) ที่ปรับปรุงประสิทธิภาพด้วยสารกึ่งตัวนำซีเรียมออกไซด์ (Cerium oxide;  $\text{CeO}_2$ ) สำหรับเป็นตัวเร่งปฏิกิริยา โดยสังเคราะห์ด้วยกระบวนการทางเคมีแบบง่ายเพื่อให้ได้เป็นวัสดุผสม (Composite materials) ที่มีขนาดเล็กในระดับนาโน สำหรับเป็นฟิล์มนาโนเซ็นเซอร์ผสม (Nanocomposite sensing films) บนอิเล็กโทรด (โครเมียม/ทอง; Cr/Au) สำหรับประยุกต์ใช้เป็นเซ็นเซอร์ตรวจวัดแก๊สเอทิลีนที่ปล่อยออกมาจากเมล่อนก่อนและหลังการเก็บเกี่ยว โดยศึกษาค่าการตอบสนอง (Response) เวลาในการตอบสนอง (Response time) และเวลาในการกลับคืนสู่สภาพเดิม (Recovery time) ค่าความเฉพาะเจาะจง (Selectivity) และความมีเสถียรภาพ (Stability) ของฟิล์มเซ็นเซอร์ นอกจากนี้ยังศึกษาความสัมพันธ์ของปริมาณแก๊สเอทิลีนที่ปล่อยออกมาจากเมล่อนในช่วงระยะเวลาต่าง ๆ กับค่าความหวานของเมล่อน สำหรับกำหนดระยะเวลาการเก็บเกี่ยวที่แม่นยำ รวมไปถึงการควบคุมคุณภาพระหว่างการขนส่ง และการตรวจจับเอทิลีนภายในบรรจุภัณฑ์ขณะจำหน่าย เพื่อให้ได้เมล่อนที่สุกได้มาตรฐานและมีความหวานที่เหมาะสมแก่การบริโภคได้อย่างพอดี

## 1.2 วัตถุประสงค์ของการวิจัย

1. เพื่อศึกษาการสังเคราะห์อนุภาคนาโนวัสดุผสมซีเรียมออกไซด์กับทินออกไซด์ และการประดิษฐ์ฟิล์มเซ็นเซอร์ของอนุภาคนาโนวัสดุผสมซีเรียมออกไซด์กับทินออกไซด์
2. เพื่อศึกษาสมบัติทางกายภาพและสมบัติทางเคมีของอนุภาคนาโนวัสดุผสมซีเรียมออกไซด์กับทินออกไซด์
3. เพื่อศึกษาสมบัติในการตรวจจับแก๊สเอทิลีนของฟิล์มเซ็นเซอร์ของอนุภาคนาโนวัสดุผสมซีเรียมออกไซด์กับทินออกไซด์
  - ศึกษาค่าการตอบสนอง (Response)
  - ศึกษาเวลาในการตอบสนอง (Response time)
  - ศึกษาเวลาการกลับคืนสู่สภาพเดิม (Recovery time)
  - ศึกษาความจำเพาะ (Selectivity)
  - ศึกษาความมีเสถียรภาพ (Stability)
4. เพื่อศึกษาลักษณะทางสัณฐานวิทยาของฟิล์มเซ็นเซอร์ ภายหลังจากการทดสอบการตรวจจับแก๊ส
5. เพื่อศึกษากลไกการตรวจจับ (Sensing mechanism) แก๊สเอทิลีนของฟิล์มเซ็นเซอร์
6. เพื่อเป็นแนวทางในการศึกษาการเตรียมอนุภาคนาโนวัสดุผสมซีเรียมออกไซด์กับทินออกไซด์ สำหรับใช้ประโยชน์ในด้านการเกษตร และในอนาคตต่อไป
7. เพื่อสร้างต้นแบบตัวตรวจจับแก๊สเอทิลีน เพื่อนำไปประยุกต์ใช้ในการตรวจวัดความสุขของผลไม้
8. ส่งเสริมผู้ประกอบการโดยให้คำปรึกษาและบริการเกี่ยวกับเทคโนโลยีการเกษตรขั้นสูงในการใช้ระบบเครื่องรับรู้ (Sensors) ในการตรวจวัดความสุขของผลไม้เพื่อให้ได้ข้อมูลทางการเกษตรสำหรับการประเมินระยะเวลาที่แน่นอนในการเก็บผลผลิต เพื่อให้เหมาะสมกับระยะเวลาการเก็บรักษา หรือการขนส่ง โดยการใช้ระบบเซ็นเซอร์ตรวจวัดความสุขของผลไม้
9. เพื่อเป็นแนวทางในการพัฒนาต้นแบบตัวตรวจจับแก๊สเอทิลีน สำหรับใช้ประโยชน์ทางการเกษตรในเชิงพาณิชย์ต่อไป
10. เพื่อเพิ่มมูลค่าผลิตผลด้านการเกษตร

### 1.3 ประโยชน์ที่คาดว่าจะได้รับ

#### 1.3.1 บุคคลทั่วไป/สาธารณชน

##### เชิงเศรษฐกิจ

1. สามารถสร้างต้นแบบตัวตรวจจับแก๊สเอทิลีนเพื่อวัดความสุขของผลไม้แบบไม่ทำลายผลิตภัณฑ์
2. เพื่อใช้ประโยชน์ทางการค้า การเพิ่มมูลค่าสินค้าทางการเกษตร และการประกันความพอใจของผู้บริโภค

##### เชิงวิชาการ

1. สามารถตีพิมพ์ผลงานวิจัยในวารสารทางวิชาการระดับนานาชาติ จำนวน 2 เรื่อง
2. สามารถนำเสนอผลงานวิจัยในที่ประชุมวิชาการระดับนานาชาติ จำนวน 2 ครั้ง
3. สามารถผลิตนักศึกษาระดับบัณฑิตศึกษาและสร้างนักวิจัยรุ่นใหม่ที่มีคุณภาพสูงทางด้านวิทยาศาสตร์และเทคโนโลยีจำนวน 1 คน
4. ผลิตบัณฑิตสาขาวิชาวิทยาศาสตรนาโนและเทคโนโลยีนาโน จำนวน 1 คน
5. หน่วยงานภาคการเกษตร ภาครัฐ รวมทั้งบริษัทเอกชน ที่สนใจสามารถนำเอาผลงานวิจัยนี้ไปพัฒนาทั้งในเชิงของงานวิจัยหรือพัฒนาให้สามารถนำไปใช้ประโยชน์ในเชิงพาณิชย์ได้อย่างมีประสิทธิภาพต่อไป

##### เชิงสังคม

1. สามารถสร้างเครือข่ายการทำงานวิจัยร่วมกันระหว่างอาจารย์ในสถาบันการศึกษานักวิจัยจากสถาบันวิจัย และผู้ประกอบการภาคการเกษตร
2. สามารถเผยแพร่ความรู้และเทคโนโลยีที่ได้รับจากงานวิจัยสู่ชุมชน เกษตรกร หรือผู้สนใจ

#### 1.3.2 ต่อผู้วิจัย

1. มีความรู้ความเข้าใจถึงอิทธิพลของเงื่อนไขการเตรียมอนุภาคผสมซีเรียมออกไซด์กับทินออกไซด์สำหรับเพิ่มประสิทธิภาพการตรวจจับแก๊สเอทิลีน
2. สามารถนำองค์ความรู้ที่ได้รับจากการศึกษาและพัฒนางานวิจัยทางด้านวัสดุตรวจจับและวัสดุทางด้านอิเล็กทรอนิกส์ไปประยุกต์ใช้ในการเรียนในระดับการศึกษาที่สูงขึ้นหรือการทำงานในภาคอุตสาหกรรมในอนาคตต่อไปได้

3. สามารถสร้างกระบวนการเรียนรู้ทางวิชาการ และเทคโนโลยีสมัยใหม่ รวมทั้งได้รับองค์ความรู้พื้นฐานที่สามารถนำไปใช้ประโยชน์ในประเด็นวิจัยต่าง ๆ ตามกรอบวิจัยได้
4. ฝึกความอดทน มีความเพียรพยายามต่อการทำงาน เพื่อให้งานวิจัยสำเร็จลุล่วงตามระยะเวลาที่กำหนด



## บทที่ 2

### ทฤษฎีและการตรวจเอกสาร

#### 2.1 การสุกของผลไม้ (Fruit ripening)

การสุกของผลไม้ หมายถึง ระยะเวลาที่ผลไม้มีการเจริญเติบโตเต็มที่ มีการเปลี่ยนแปลงทางสรีรวิทยา ทางกายภาพ และทางเคมีเกิดขึ้น ซึ่งการเปลี่ยนแปลงทางกายภาพ และทางเคมีรวมกันเรียกว่า "Physico-chemical changes" ซึ่งจะแตกต่างกันขึ้นอยู่กับชนิดของผลไม้ การเปลี่ยนแปลงที่เกิดขึ้นในกระบวนการสุก ได้แก่

##### 2.1.1 การหายใจ (Respiration)

การหายใจ คือกระบวนการเปลี่ยนสารอินทรีย์ที่สะสมไว้เพื่อสร้างพลังงาน และสารตั้งต้นในการสังเคราะห์สารประกอบต่าง ๆ ที่จำเป็นต่อการเจริญเติบโต ในขณะที่ผลยังอยู่บนต้น ยังไม่ถูกเก็บเกี่ยว การหายใจจะเป็นการสลายอาหารที่ได้จากการสังเคราะห์แสง ซึ่งอาหารจากการสังเคราะห์แสงที่เหลือจากการสลายโดยการหายใจ เช่น แป้ง น้ำตาล ไขมัน กรดอินทรีย์ ฯลฯ จะถูกเก็บสะสมไว้ในส่วนสะสมอาหารของพืช เช่น ในเมล็ด หรือ ในเนื้อผล เมื่อผลถูกเก็บเกี่ยว การหายใจจะเป็นการสลายอาหารสะสมโดยที่ผลไม่สามารถสังเคราะห์ทดแทนใหม่ได้ หากอาหารสะสมถูกใช้ไปจนหมดความมีชีวิตของผลก็จะสิ้นสุดลง

ปัจจัยที่มีผลต่อการหายใจ ได้แก่

1. อุณหภูมิ
2. เอทิลีน
3. แก๊สออกซิเจน
4. แก๊สคาร์บอนไดออกไซด์
5. สารควบคุมการเจริญเติบโต
6. การเกิดบาดแผล

##### 2.1.2 การสูญเสียน้ำ (Transpiration)

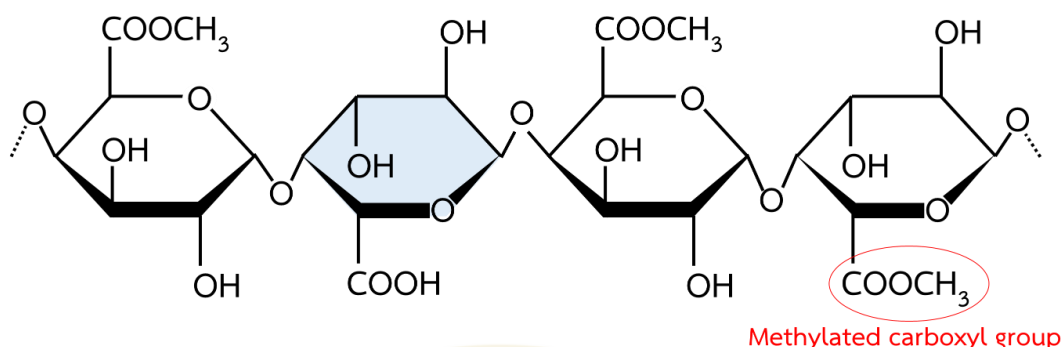
เมื่อผลไม้ถูกเก็บเกี่ยว ภายในผลจะมีอุณหภูมิที่สูงขึ้น ผลไม้จึงระบายความร้อนโดยการคายน้ำผ่านทางปากใบ (Stomata) ผลไม้ที่มีโครงสร้างที่สูญเสียน้ำง่าย เช่น มีขนมาก หรือมีขนนวลปกคลุม ปริมาณการคายน้ำขึ้นอยู่กับชนิดของผลไม้ และสภาพแวดล้อมที่จัดเก็บ การสูญเสียน้ำ ผลไม้จะเกิดการสูญเสียน้ำหนัก ส่งผลทำให้ผู้ผลิต ผู้ค้า ตลอดจนผู้บริโภค สูญเสียผลประโยชน์ ทั้งในปริมาณและมูลค่า อีกทั้งยังทำให้ผลเหี่ยวแห้ง

### 2.1.3 การเปลี่ยนแปลงสีของผล (Color change)

การเปลี่ยนสีของผลไม้เป็นการเปลี่ยนแปลงของผลไม้ที่เกิดขึ้นในระหว่างการสุกที่เห็นได้อย่างชัดเจนในผลไม้ ส่วนใหญ่การเปลี่ยนสีจะเริ่มจากการสลายตัวของคลอโรฟิลล์ (Chlorophyll) ทำให้สีเขียวหายไป ต่อจากนั้นจะเกิดสีเหลือง ส้ม แดง น้ำเงิน หรือสีอื่น ๆ ขึ้น เนื้อผลไม้ก็เกิดการเปลี่ยนแปลงของสีเช่นกัน ผลไม้ที่ยังอ่อนอยู่ส่วนใหญ่จะมีสีเขียวจากคลอโรฟิลล์ ซึ่งจะหายไปในช่วงระยะแรกของการสุก ในผลกล้วยและสาลี่พบว่า การหายไปของคลอโรฟิลล์จะเกิดขึ้นพร้อม ๆ กับการสลายตัวของคลอโรพลาสต์ (Chloroplast) ส่วนในผลไม้เช่น มะเขือเทศ และส้ม คลอโรพลาสต์จะเปลี่ยนไปเป็นโครโมพลาสต์ (Chromoplast) ซึ่งมีรงควัตถุแคโรทีนอยด์ ในเนื้อเยื่อสีเขียวทั่วไปมักจะมีแคโรทีนอยด์ (Carotenoid) ปะปนอยู่ แต่สีของคาร์โรทีนอยด์จะถูกสีเขียวของคลอโรฟิลล์บังไว้ เมื่อคลอโรฟิลล์สลายตัวไป สีของแคโรทีนอยด์จึงแสดงออกมาได้ ซึ่งกรณีนี้เกิดขึ้นเมื่อกล้วยและสาลี่สุกในผลไม้บางชนิด เช่น ท้อ มะเขือเทศ พริกหวานสีแดง และส้มจะเกิดรงควัตถุแคโรทีนอยด์ใหม่ขึ้นมา ซึ่งประกอบด้วยแคโรทีนและแซนโทฟิลล์ซึ่งเป็นรงควัตถุที่อยู่ในโครโมพลาสต์ แอนโทไซยานิน (Anthocyanin) เป็นรงควัตถุในกลุ่มสารประกอบฟีนอล ซึ่งให้สีแดงและน้ำเงิน แอนโทไซยานินละลายน้ำและอยู่ในแวคคิวโอ (Vacuole) อาจจะอยู่โดยรวมกับน้ำตาลหรือเป็นอิสระก็ได้ สีของแอนโทไซยานินจะผันแปรไปตาม pH ของสารละลายและเมื่อรวมกับโลหะหรือรงควัตถุร่วม (Co-pigment) การเกิดสีของผลแอปเปิลถูกควบคุมโดยแสงและไฟโตโครม (Phytochrome) เอทิลีน และสารประกอบที่ให้เอทิลีนสามารถกระตุ้นให้เนื้อเยื่อสร้างแอนโทไซยานินได้

### 2.1.4 การสลายตัวขององค์ประกอบในผนังเซลล์

เมื่อผลไม้มีอายุมากขึ้น ความแน่นเนื้อจะลดลง เนื่องจากเกิดจากการสลายตัวของเพคติน (Pectin) บริเวณผนังเซลล์ (Middle lamella) และผนังเซลล์ชั้นแรก (Primary cell wall) ในผลดิบจะมีเพคตินที่ไม่ละลายน้ำ (Insoluble pectin) อยู่มาก เมื่อผลไม้สุกเพคตินที่ไม่ละลายน้ำจะลดลง และเพคตินที่ละลายน้ำ (Soluble pectin) เพิ่มขึ้น การเปลี่ยนแปลงนี้เกิดขึ้นโดยเอนไซม์ Pectin methylesterase (PME) และ Polygalacturonase (PG) เอนไซม์สองชนิดนี้อ่อนตัวลงด้วยการแยก Methyl group ออกจากเพคติน และตัดให้สายโซ่พอลิเมอร์สั้นลง ทำให้เปลี่ยนรูปจากเพคตินที่ไม่ละลายน้ำ เป็นเพคตินที่ละลายน้ำ เซลล์ที่เกาะกันแน่นในขณะที่ผลไม่ดิบ ก็จะเกาะกับแบบหลวม ๆ ทำให้ผลไม่อ่อนตัวลง



ภาพที่ 4 โครงสร้างทางเคมีของเพคติน

### 2.1.5 การเปลี่ยนแปลงของรสชาติ

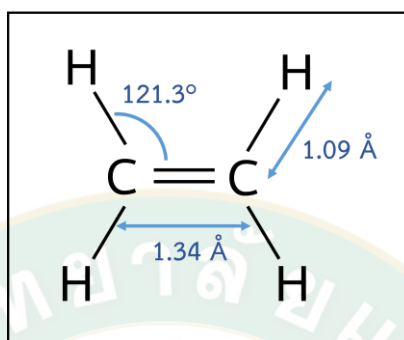
รสชาติของผลไม้เกิดจากการผสมผสานระหว่างองค์ประกอบของแข็งที่สามารถละลายน้ำได้ (Total soluble solid: TSS) หรือมักจะเรียกว่าเป็นปริมาณน้ำตาลหรือความหวาน ปริมาณแป้ง ปริมาณกรดอินทรีย์ หรือปริมาณแทนนิน ผลไม้แต่ละชนิดจะมีสัดส่วนระหว่างองค์ประกอบที่ต่างกักัน ทำให้รสชาติมีความแตกต่างกัน โดยปกติแล้วเมื่อผลไม้ผลนุ่มจะมีรสเปรี้ยว ฝาด และขม จะลดลงเมื่อผลมีอายุมากขึ้น แปรผกผันกับความหวานที่เพิ่มขึ้น

การเปลี่ยนแปลงของน้ำตาลและกรดอินทรีย์ในผลไม้ชนิด Nonclimacteric ที่สุกเฉพาะในระหว่างที่ยังติดอยู่ที่ต้น ปริมาณน้ำตาลที่ผลจะเพิ่มขึ้นจากการได้รับน้ำตาลซูโครสจากการสังเคราะห์แสงที่ใบ น้ำตาลซูโครสจะถูกย่อยโดยเอนไซม์ Invertase กลายเป็นน้ำตาลกลูโคสและน้ำตาลฟรุคโตส เมื่อเข้าสู่ระยะการสุกปริมาณน้ำตาลจะเพิ่มสูงขึ้น ในผลไม้ชนิด Climacteric ปริมาณน้ำตาลที่เพิ่มขึ้นจะมาจากการย่อยสลายอาหารสะสมจากแป้งหรือคาร์โบไฮเดรตที่อยู่ภายในเนื้อเยื่อ โดยเอนไซม์  $\alpha$ -amylase และเอนไซม์  $\beta$ -amylase หรือ Starch phosphorylase

ผลไม้ชนิด เมล่อน (Honey dew) ถึงแม้จะไม่ได้เก็บสะสมอาหารในรูปคาร์โบไฮเดรต แต่สามารถสุกได้เนื่องจากน้ำตาลภายในเนื้อเมล่อนเกิดจากการสะสมน้ำตาลก่อนการเก็บเกี่ยว ดังนั้นในการเก็บเกี่ยวเมล่อนจึงต้องเก็บเกี่ยวผลที่มีความหวานของเนื้อที่พอดี ไม่เก็บเกี่ยวเร็วจนเกินไป ผลที่ได้หลังการเก็บเกี่ยวจึงสามารถรับประทานได้ทันที

## 2.2 เอทิลีน

เอทิลีน (Ethylene) เป็นสารประกอบไฮโดรคาร์บอนชนิดไม่อิ่มตัว มีสูตรโมเลกุลคือ  $C_2H_4$  และโครงสร้างโมเลกุลดังภาพที่ 5




ภาพที่ 5 โครงสร้างทางเคมีของเอทิลีน

เอทิลีนเป็นแก๊สไม่มีสี มีกลิ่นหอมอ่อน ๆ และมีรสหวาน ละลายน้ำได้เล็กน้อย ละลายได้ดีในสารประกอบไฮโดรคาร์บอนที่เป็นของเหลว มีความว่องไวต่อการเกิดปฏิกิริยาสูงเนื่องจากมีพันธะคู่ในโมเลกุล เอทิลีนติดไฟได้ง่าย เมื่อผสมกับอากาศในสัดส่วนที่เหมาะสมและอาจเกิดระเบิดได้ กระบวนการที่ใช้ผลิตเอทิลีน คือ กระบวนการแตกตัวด้วยไอน้ำของสารประกอบไฮโดรคาร์บอนเบา เช่น อีเทน โพรเพน หรือจากกระบวนการแตกตัวของสารประกอบไฮโดรคาร์บอนหนักด้วยตัวเร่งปฏิกิริยาซีโอไลต์ เอทิลีนเป็นมอนอเมอร์ในอุตสาหกรรมปิโตรเคมีสำหรับผลิตพอลิเอทิลีน และใช้ผลิตสารเคมีชนิดต่าง ๆ เช่น เอทิลีนออกไซด์ เอทิลแอลกอฮอล์ เอทิลเบนซีน เอทิลีนไกลคอล ไดคลอโรอีเทน ไวนิลคลอไรด์ เป็นต้น

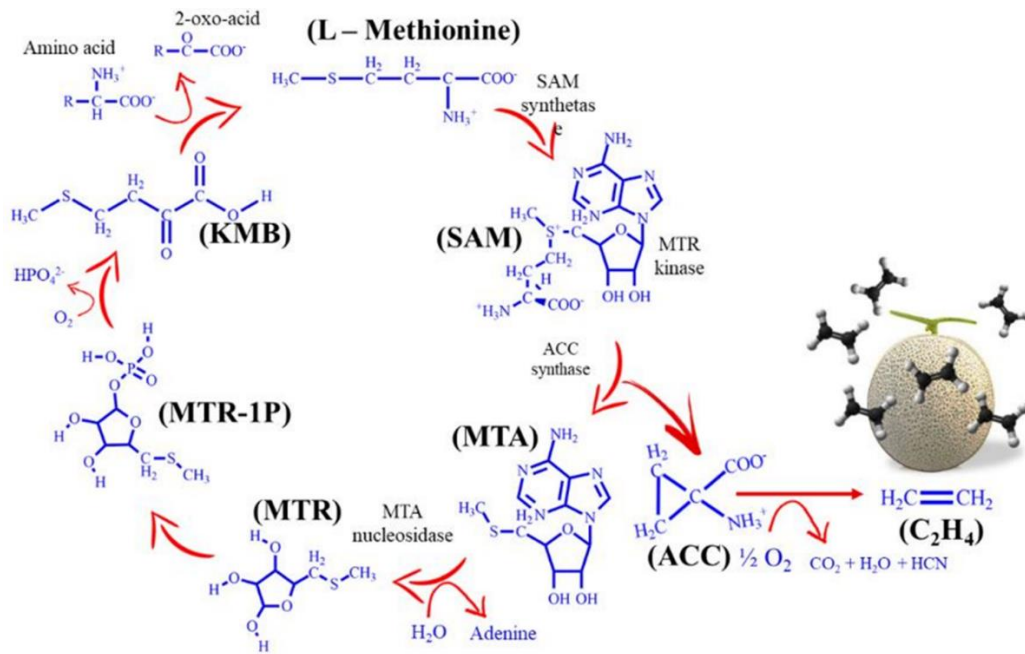
### ตารางที่ 1 คุณลักษณะของเอทิลีน

ประเภท	คุณลักษณะ
สูตรโมเลกุล	$C_2H_4$
ชื่อทางการค้า	เอทิลีน (Ethylene)
IUPAC	Ethene
ความหนาแน่น	1.178 กิโลกรัมต่อตารางเมตร ที่อุณหภูมิ 15 องศาเซลเซียส
น้ำหนักโมเลกุล	28.05 กรัมต่อโมล
สี	ใสไม่มีสี

### ตารางที่ 1 (ต่อ) คุณลักษณะของเอทิลีน

ประเภท	คุณลักษณะ
ความหนาแน่น	1.178 กิโลกรัมต่อตารางเมตร ที่อุณหภูมิ 15 องศาเซลเซียส
จุดหลอมเหลว	-169.2 องศาเซลเซียส
จุดเดือด	-103.7 องศาเซลเซียส
จุดวิกฤติ	9.2 องศาเซลเซียส ที่ความดัน 5.04 เมกะปาสคาล
NFPA	

ทางด้านเภสัชวิทยา เอทิลีนเป็นฮอร์โมนพืชชนิดเดียวที่อยู่ในสถานะแก๊ส ทำหน้าที่เร่งการเจริญ และพัฒนาการของพืช ได้แก่ การพักตัว การชรา ออกดอก และการสุกของผลไม้ โดยผลไม้ประเภท Climacteric จะตอบสนองต่อแก๊สเอทิลีน เอทิลีนในพืช สังเคราะห์จากเมทไธโอนีน (Methionine) ในขั้นแรกเมทไธโอนีนจะถูกกระตุ้นด้วย ATP และเปลี่ยนไปเป็น S-adenosyl methionine (SAM) และ Adenosine ถูกสังเคราะห์เป็น 1-amino-cyclopropane-1- carboxylic acid (McDonagh และคณะ) โดยเอ็นไซม์ ACC synthase ระหว่างการเปลี่ยนไปเป็น ACC ส่วนที่มีกำมะถันเป็นองค์ประกอบของโมเลกุล คือ 5-methylthioadenosine (MTA) จะย้อนกลับไปสร้างเป็นเมทไธโอนีนอีก โดยผ่านทาง การสร้างเป็น 5-methylthioribose (MTR) และรวมกับ Homoserine สุดท้ายคือ ACC ถูกออกซิไดซ์ (Oxidized) ไปเป็นเอทิลีน โดยเอ็นไซม์ ACC oxidase (ดังภาพที่ 6) โดยที่คาร์บอนอะตอมที่ 3 และ 4 ของเมทไธโอนีนจะกลายเป็นคาร์บอนของเอทิลีน ในการสังเคราะห์นี้จะให้แก๊สคาร์บอนไดออกไซด์ออกมาด้วย ปฏิกิริยานี้เป็นปฏิกิริยาที่ต้องใช้ออกซิเจน ดังนั้นกระบวนการสังเคราะห์เอทิลีนจะถูกยับยั้งหากในสภาพแวดล้อมปราศจากออกซิเจน อีกปัจจัยหนึ่งคืออุณหภูมิที่มีผลต่อการสังเคราะห์เอทิลีน นอกจากนี้การสังเคราะห์เอทิลีน อาจถูกยับยั้งโดยสารประกอบบางชนิด เช่น Rhizobitoxine, AVG และ AOA เป็นต้น



ภาพที่ 6 กระบวนการสังเคราะห์เอทิลีนในพืช

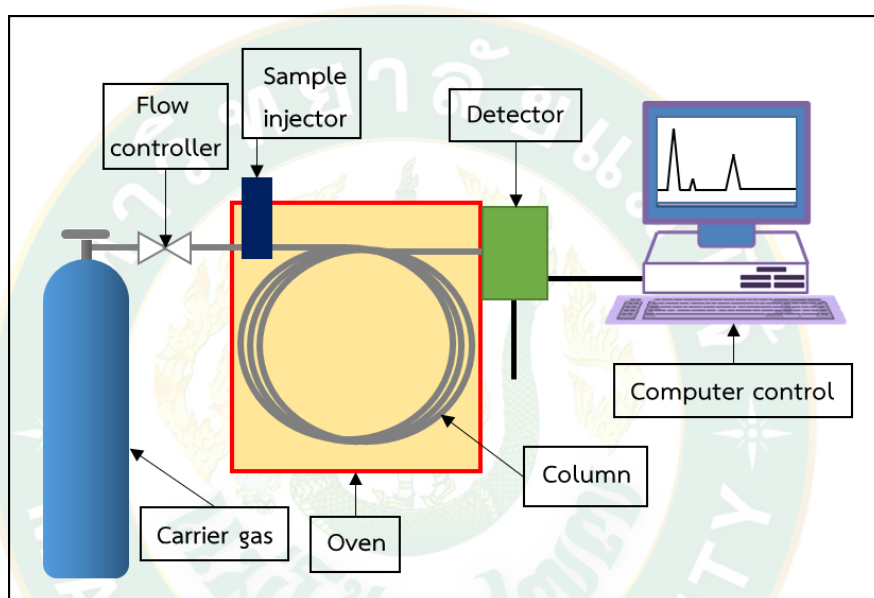
## 2.3 วิธีการตรวจจับเอทิลีน

### 2.3.1 แก๊สโครมาโทกราฟี (Gas chromatography)

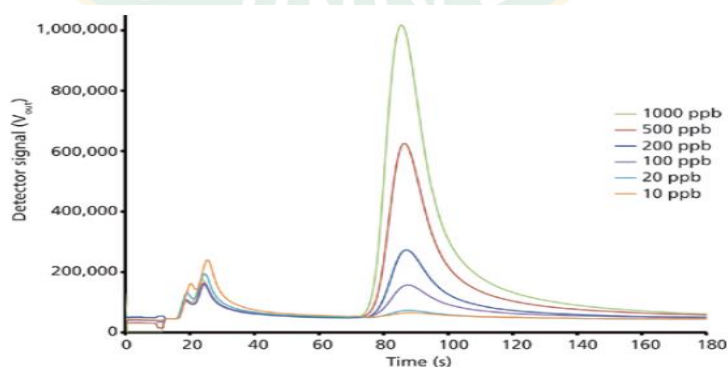
โครมาโทกราฟี (Chromatography) เป็นเทคนิคการแยกสารขององค์ประกอบต่าง ๆ ในตัวอย่างระหว่างวัฏภาค (Phase) 2 ชนิด คือวัฏภาคเคลื่อนที่ (Mobile phase) ซึ่งทำหน้าที่พาสารตัวอย่างให้เคลื่อนที่ผ่านวัฏภาคคงที่ (Stationary phase) ซึ่งทำหน้าที่แยกสารผสมออกจากกัน โดยใช้หลักการแยกความแตกต่างของแรงที่เกิดขึ้นจากการเกิดอันตรกิริยา (Interaction) ระหว่างองค์ประกอบของสารตัวอย่างกับวัฏภาคคงที่ ความแตกต่างของแรงดังกล่าว เกิดจากความแตกต่างทางคุณสมบัติทางเคมีของสารตัวอย่าง ทำให้สารแต่ละชนิดมีอัตราการเคลื่อนที่ (Migration rate) ผ่านวัฏภาคคงที่ที่แตกต่างกัน นำไปสู่การแยกองค์ประกอบของสารตัวอย่าง

แก๊สโครมาโทกราฟี (Gas chromatography) หรือเรียกย่อ ๆ ว่า GC เป็นเทคนิคหนึ่งในโครมาโทกราฟีที่ใช้งานในระดับห้องปฏิบัติการ โดยองค์ประกอบภายในอุปกรณ์แก๊สโครมาโทกราฟี ดังภาพที่ 7 ในการวิเคราะห์สารผสม ตัวอย่างจะถูกฉีดเข้าที่จุดฉีดสาร (Sample injection) สารผสมจะถูกให้ความร้อนจนกลายเป็นไอแล้วถูกพาเข้าไปในคอลัมน์ (Column) ด้วยวัฏภาคเคลื่อนที่ องค์ประกอบของสารผสมจะแยกออกจากกันเมื่อเคลื่อนที่ผ่านวัฏภาคคงที่ และถูกตรวจวัดโดยดีเทคเตอร์ (Detector) สัญญาณการตรวจวัดที่ได้จากดีเทคเตอร์จะถูกบันทึกและแสดงออกมาในรูปของ Chromatogram ดังภาพที่ 8 (Zainab Yunusa, 2014) ซึ่งในการวิเคราะห์ด้วยแก๊สโครมาโทกราฟี

สามารถตรวจวัดได้ทั้งเชิงคุณภาพและเชิงปริมาณ โดยในเชิงคุณภาพสามารถหาชนิดของสารได้จากการเปรียบเทียบกับค่ารีเทนชันไทม์ (Retention time คือ เวลาที่สารแต่ละชนิดใช้ในการเคลื่อนที่ผ่านคอลัมน์นับจากเวลาเริ่มต้นของการวิเคราะห์ถึงตำแหน่งเวลาที่ดีเทคเตอร์อ่านค่าสัญญาณสูงสุด (peak) จากการตรวจวัดของสาร) ของสารละลายมาตรฐานที่ศึกษา ส่วนในเชิงปริมาณสามารถคำนวณปริมาณความเข้มข้นสารได้จากการเปรียบเทียบพื้นที่หรือความสูงของพีคกับพีคของสารละลายมาตรฐานที่ศึกษา



ภาพที่ 7 แผนภาพแสดงส่วนประกอบของเครื่องแก๊สโครมาโทกราฟี



ภาพที่ 8 ลักษณะของโครมาโทแกรมที่ได้จากการวิเคราะห์แก๊สเอทิลีนด้วยเครื่องบันทึกข้อมูลของเครื่องแก๊สโครมาโทกราฟี

การพิสูจน์เอกลักษณ์ของสารใด ๆ มักต้องทำการฉีดยาตัวอย่างเทียบกับสารมาตรฐานทุกครั้ง ค่ารีเทนชันของสารสองชนิดจะมีค่าเท่ากัน ที่สภาวะเดียวกันเท่านั้น ถ้าหากสภาวะมีการเปลี่ยนแปลงเพียงเล็กน้อยจะมีผลต่อเวลารีเทนชันด้วย นอกจากนี้ยังมีการพิสูจน์เอกลักษณ์ของสารโดยการเปรียบเทียบกับค่ารีเทนชันที่ปรับแล้ว (Adjusted retention time) แต่ทั้งนี้ต้องมีการฉีดยามาตรฐานและสารตัวอย่างในสภาวะเดียวกัน

ค่ารีเทนชัน เป็นการเปรียบเทียบดัชนีรีเทนชันกับเวลาของสารมาตรฐานก่อน และหลังสารตัวอย่างของพีคเดียวกัน แม้สภาวะการทดลองจะเปลี่ยนแปลงไปบ้างเล็กน้อย เวลารีเทนชันอาจเปลี่ยนแปลงไปด้วย แต่ทั้งเวลาของสารตัวอย่าง และเวลาของสารมาตรฐาน ก็จะเคลื่อนไปในลักษณะเดียวกัน ค่าดัชนีรีเทนชันที่จะคำนวณก็ยังคงอยู่ที่สภาวะอุณหภูมิคงที่ ดัชนีรีเทนชันโคเวอรัลสามารถคำนวณได้ดังสมการที่ 1

$$I = 100z + 100 \left[ \frac{\log t'R(x) - \log t'R(z)}{\log t'R(z+1) - \log t'R(z)} \right] \quad (1)$$

เมื่อ  $t'R(x)$  คือ เวลาที่ปรับค่าแล้วของพีคสารตัวอย่าง

$t'R(z)$  คือ เวลารีเทนชันที่ปรับค่าแล้วของพีคอัลเคนปกติที่มีจำนวนคาร์บอน  $z$  ซึ่งเป็นพีคที่ออกก่อนสารตัวอย่าง

$t'R(z+1)$  คือ เวลารีเทนชันที่ปรับค่าแล้วของพีคอัลเคนปกติที่มีจำนวนคาร์บอน  $z$  ซึ่งเป็นพีคที่ออกหลังสารตัวอย่าง

#### การวิเคราะห์เอทิลีนในผลไม้โดยใช้แก๊สโครมาโทกราฟี

มีขั้นตอนการพิจารณา 2 ขั้นตอน คือ

##### 1. การวิเคราะห์เพื่อหาเอทิลีนในตัวอย่าง

เป็นขั้นตอนการวิเคราะห์เชิงคุณภาพที่สำคัญมาก เป็นขั้นตอนที่ต้องหาเอทิลีนในตัวอย่าง โดยทั่วไปมักอาศัยการเทียบเวลาที่เคลื่อนที่ออกจากคอลัมน์ ที่เรียกว่า “เวลารีเทนชัน” ระหว่างสารตัวอย่างกับสารมาตรฐาน

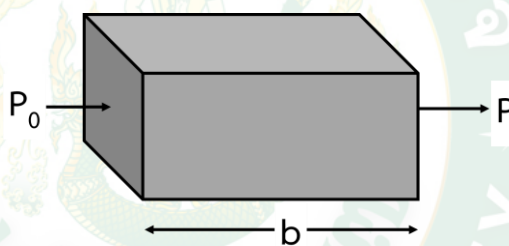
##### 2. การหาปริมาณเอทิลีนในสารตัวอย่าง เมื่อทราบว่าเอทิลีนคือพีคที่เวลารีเทนชันใด ก็ สามารถหาปริมาณเอทิลีนได้ โดยเปรียบเทียบจากพื้นที่ใต้พีค

### 2.3.2 เซ็นเซอร์ชนิดแสง (Optical sensors)

เซ็นเซอร์ชนิดแสงใช้หลักการดูดกลืนแสง (Adsorption) ในการตรวจจับเอทิลีน เมื่อคลื่นแม่เหล็กไฟฟ้าที่มีพลังงานพอเหมาะ (Quantize) กับพลังงานที่ทำให้สสารเปลี่ยนระดับชั้นพลังงาน ทำปฏิกิริยากับสสาร จะเกิดกระบวนการดูดกลืน ในการทำปริมาณวิเคราะห์จะอาศัยหลักการดูดกลืน ความเข้มของแสง จึงทำให้แสง (หรือคลื่นแม่เหล็กไฟฟ้า) พุ่งตรง และผ่านเข้าไปยังตัวอย่าง จากนั้นจึงวัดความเข้มแสงที่ถูกดูดกลืน ซึ่งการดูดกลืนแสงของสสารใด ๆ อาจเป็นไปตามกฎของแลมเบิร์ตและเบียร์ (Lambert and Beer's law)

#### 2.3.2.1 กฎของแลมเบิร์ต และเบียร์ (Lambert and Beer's law)

เมื่อผ่านแสงที่มีความยาวคลื่นค่าเดียว (Monochromatic light) ไปยังสารตัวอย่าง ที่มีอนุภาคที่ดูดกลืนแสงได้ ดังภาพที่ 9 เมื่อ  $P_0$  คือพลังงานที่ผ่านเข้าไปยังตัวอย่าง และ  $P$  คือ พลังงานที่ทะลุผ่านตัวอย่าง



ภาพที่ 9 แผนภาพการเคลื่อนที่ของคลื่นแม่เหล็กไฟฟ้าทะลุผ่านสสารที่ดูดกลืนแสงได้

จากภาพที่ 9 พบว่าอัตราการดูดกลืนแสงขึ้นกับความเข้มข้นหรือปริมาณของอนุภาคที่ดูดกลืนแสงได้ และความยาวของสสารที่ถูกดูดกลืนแสงไว้ สามารถเขียนความสัมพันธ์ในรูปทางคณิตศาสตร์ ได้ดังสมการที่ 2 และสมการที่ 3

$$\log \frac{P_0}{P} = abc \quad (2)$$

$$A = -\log T = \log \frac{P_0}{P} = abc \quad (3)$$

เมื่อ  $P/P_0$  คือ ค่าการทะลุผ่าน (Transmittance, T)

$\log P_0/P$  คือ ค่าการดูดกลืนแสง (Absorbance, A)

a คือ ค่าค่าคงที่ของการดูดกลืนแสง (Absorptivity) หน่วย L/g.cm

b คือ ความยาวของสารที่ดูดกลืนแสง หน่วย cm

c คือ ความเข้มข้นของสารที่ดูดกลืนแสง หน่วย g/L

ค่าค่าคงที่ของการดูดกลืนแสง (Absorptivity) ขึ้นอยู่กับความยาวของคลื่นแม่เหล็กไฟฟ้า และชนิดของตัวทำละลาย ถ้าใช้หน่วยความเข้มข้นเป็น โมลต่อลิตร จะได้ค่าคงที่ใหม่ คือ Molar absorptivity หรือ Molar extinction coefficients ( $\epsilon$ ) ดังนั้น จะได้สมการของเบียร์เป็น

$$A = -\log T = \epsilon bc \quad (4)$$

$$A = 2 - \log \%T = \epsilon bc \quad (5)$$

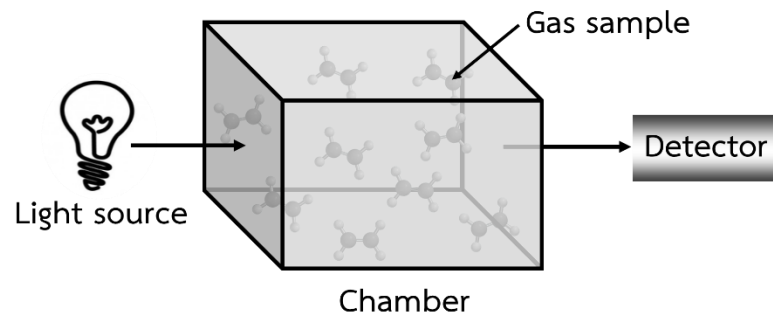
กฎของเบียร์มีข้ออนุมาน 5 ประการ คือ

1. คลื่นแสงที่ตกกระทบสารเป็นคลื่นเดียว
2. สารที่ดูดกลืนแสงมีความประพฤติเป็นอิสระซึ่งกันและกัน
3. การดูดกลืนแสงเกิดขึ้นในปริมาตรที่มีหน้าตัดคงที่
4. การลดลงของพลังงานเกิดขึ้นอย่างรวดเร็ว ไม่เกิดแสงฟลูออเรสเซนซ์
5. ดัชนีหักเหของตัวกลางไม่ขึ้นอยู่กับความเข้มข้นของสาร

#### 2.3.2.2 ส่วนประกอบของเซ็นเซอร์ชนิดแสง

เซ็นเซอร์ชนิดแสงประกอบด้วย แหล่งกำเนิดแสงคลื่นอินฟราเรด (Infrared) มีความยาวคลื่นอยู่ในช่วง 1 – 1,000 ไมโครเมตร ภาชนะบรรจุแก๊สตัวอย่าง และ ดีเทคเตอร์ (Detector) ภาพที่ 10 อินฟราเรดสเปกโตรสโกปี ถูกใช้งานอย่างแพร่หลายในการตรวจจับแก๊ส เช่น แก๊สคาร์บอนไดออกไซด์ แก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์ แก๊สไนโตรเจนไดออกไซด์ แก๊สแอมโมเนีย และแก๊สมีเทน (McDonagh และคณะ, 2008)

เซ็นเซอร์ชนิดแสงอินฟราเรดมี 2 ประเภท โดยบางตามลักษณะการวิเคราะห์ตัวอย่าง คือ แบบทำลายชิ้นงาน (Dispersive infrared spectroscopy, DIR) และแบบไม่ทำลายชิ้นงาน (Non-dispersive infrared spectroscopy, NDIR) ในการตรวจจับเอทิลีนจะนิยมใช้แบบไม่ทำลายชิ้นงานเนื่องจากสามารถนำไปประยุกต์ใช้ทางเทคโนโลยีหลังจากเก็บเกี่ยวได้ เซ็นเซอร์ชนิดแสงอินฟราเรดสำหรับตรวจจับแก๊สเอทิลีนใช้ความยาวคลื่น ประมาณ 10.5 ไมโครเมตร (Sklorz และคณะ, 2012)

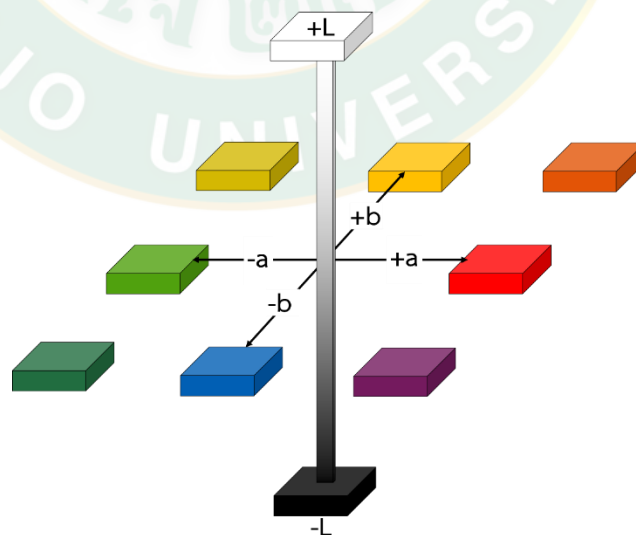


ภาพที่ 10 แผนภาพส่วนประกอบของเซ็นเซอร์ชนิดแสง

### 2.3.3 เซ็นเซอร์ตรวจวัดความเข้มของสี (Colorimetric sensors)

#### 2.3.3.1 หลักการวัดสี

มาตรฐานสีถูกกำหนดโดย Commission International de l'Eclairage (CIE) ประเทศฝรั่งเศส โดยองค์การได้กำหนดมาตรฐานในการวัดสี คือระบบ CIE Lab scale ในระยะเริ่มแรก CIE ได้กำหนดสเกลการวัดเป็น X-Y-Z ซึ่งใช้บรรยายสีแดง (Red) สีเขียว (Green) และสีน้ำเงิน (Blue) แต่ไม่สามารถบรรยายถึงระดับความมืดและความสว่างได้ ดังนั้นจึงต้องใช้  $L^*a^*b^*$  ที่สามารถบรรยายสีได้ ทั้ง 3 มิติ โดย  $L^*$  บรรยายถึงความมืด ความสว่าง แกน  $a^*$  และ  $b^*$  บรรยายถึงระดับสี ดังภาพที่ 11



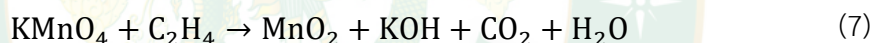
ภาพที่ 11 L-a-b chart

โดยค่าการเปลี่ยนแปลงของเอนทัลปี ( $\Delta E$ ) สามารถคำนวณได้จากสมการที่ 6 (Francis, 1983)

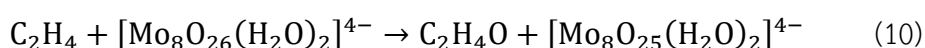
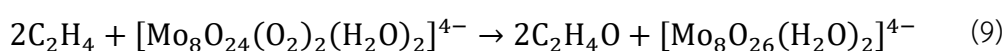
$$\Delta E = [(\Delta L^*)^2 + (\Delta a^*)^2 + (\Delta b^*)^2]^{\frac{1}{2}} \quad (6)$$

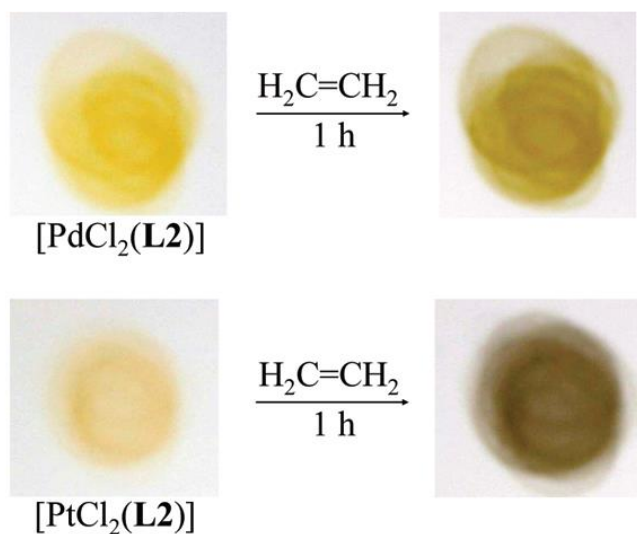
### 2.3.3.2 การประยุกต์ใช้การวัดสีในการตรวจจับเอทิลีน

วิธีดั้งเดิมในการตรวจจับเอทิลีน หรือการกำจัดเอทิลีน คือการใช้โพแทสเซียมเปอร์แมงกาเนต (Potassium permanganate,  $\text{KMnO}_4$ ) ในรูปของสารละลาย หรือเคลือบบนผิววัสดุฉนวนที่มีพื้นที่ผิวสูง (Turney และคณะ, 1993) เนื่องจากเปอร์แมงกาเนตไอออนเป็นตัวออกซิไดซ์ที่มีความว่องไวในการทำปฏิกิริยากับเอทิลีนเกิดเป็นแมงกานีสไดออกไซด์ (Manganese dioxide) ซึ่งมีสีน้ำตาล ดังสมการที่ 7 และเอทิลีนไกลคอลดังสมการที่ 8 ทำให้เมื่อโพแทสเซียมเปอร์แมงกาเนตทำปฏิกิริยากับแก๊สเอทิลีนจะเกิดการเปลี่ยนสีจากสีม่วงเป็นสีน้ำตาล แต่วิธีการนี้ไม่เป็นที่นิยมเนื่องจากโพแทสเซียมเปอร์แมงกาเนตสามารถทำปฏิกิริยากับแอลกอฮอล์ และอัลดีไฮด์ ดังนั้นในการใช้งานจึงไม่สามารถระบุได้ชัดเจนว่าการเปลี่ยนแปลงสีดังกล่าวเกิดจากการทำปฏิกิริยากับแก๊สชนิดใด



ปัจจุบันมีงานวิจัยที่ค้นคว้าเกี่ยวกับการตรวจจับเอทิลีนบนผลแอปเปิ้ลด้วยเทคนิคการวัดสีโดยใช้โพลีโมลลิบดีเนต และตะกั่วซัลเฟต ( $\text{PdSO}_4$ ) (Kim และ Shiratori, 2006; Lang และ Hübert, 2011) ผลการวิจัยพบว่า โมลลิบดีนัมจะเปลี่ยนสีจากสีเหลือง ( $\text{Mo(VI)}$ ) กลายเป็นสีน้ำเงินเข้ม ( $\text{Mo(V)}$ ) เมื่อทำปฏิกิริยากับเอทิลีน ดังสมการที่ 9 และนอกจากนี้แพลเลเดียมไอออนก็เกิดปฏิกิริยาออกซิเดชันทำให้เพิ่มความเข้มของสีที่วัดได้ด้วย ดังนั้นจึงมีการศึกษาเพิ่มเติมโดยการเติม แพลเลเดียม ( $\text{Pd}$ ) และ แพลททินัม ( $\text{Pt}$ ) ทำให้เซ็นเซอร์มีความจำเพาะต่อแก๊สเอทิลีนมากยิ่งขึ้น (2008 Patricia Cabanillas-Galán) ตัวอย่างผลการวิจัยการตรวจวัดเอทิลีนโดยการเปลี่ยนสีแสดงดังภาพที่ 12





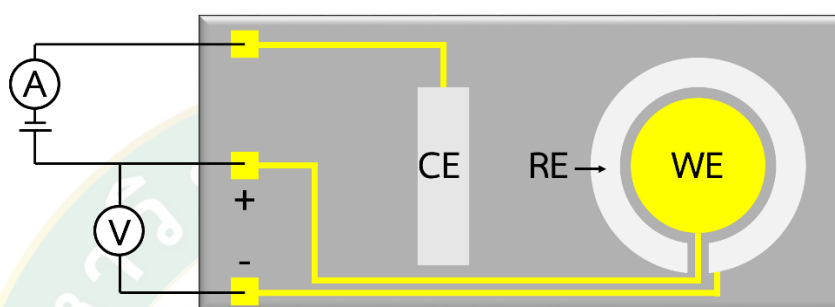
ภาพที่ 12 การเปลี่ยนสีของแผ่นซิลิกาที่เคลือบด้วย a) PdCl<sub>2</sub> และ b) PtCl<sub>2</sub> เมื่อสัมผัสกับแก๊สเอทิลีน

### 2.3.4 แอมเพอโรเมตริกเซ็นเซอร์ (Amperometric sensors)

แอมเพอโรเมตริกเซ็นเซอร์ (Amperometric sensors) เป็นวิธีการวิเคราะห์โดยอาศัยหลักการทางเคมี คือ การให้ศักย์ไฟฟ้าคงที่ (Stetter และ Li, 2008) กับขั้วทำงานเทียบกับขั้วอ้างอิงเพื่อให้เกิดปฏิกิริยารีดอกซ์หรือออกซิเดชันในบริเวณพื้นผิวสัมผัสของขั้วไฟฟ้า และวิเคราะห์ผลจากการเปลี่ยนแปลงกระแสไฟฟ้าจากปฏิกิริยาดังกล่าว เป็นวิธีการวิเคราะห์ที่สามารถตรวจจับแก๊สได้ที่มีความเข้มข้นต่ำกว่า 1 พีพีเอ็ม แต่มีข้อเสียเรื่องความจำเพาะต่อแก๊สเป้าหมาย แอมเพอโรเมตริกเซ็นเซอร์ประกอบด้วยแหล่งจ่ายพลังงาน (Power supply) แอมเพอโรมิเตอร์ (Amperometer) และอิเล็กโทรด 3 ขั้ว คือ

1. ขั้วไฟฟ้าทำงาน (Working electrode, WE) เป็นขั้วไฟฟ้าที่ทำปฏิกิริยากับสารที่ต้องการวิเคราะห์ โดยทั่วไปทำด้วยวัสดุที่มีความเสถียรสูง เช่น แพลททินัม (Pt) ทอง (Motaung และคณะ) หรือคาร์บอนอสัณฐาน (Glassy carbon) เป็นต้น
2. ขั้วไฟฟ้าอ้างอิง (Reference electrode, RE) เป็นขั้วไฟฟ้ามาตรฐานที่มีความต่างศักย์คงที่ ทำหน้าที่เป็นขั้วเปรียบเทียบกับขั้วทำงาน
3. ขั้วไฟฟ้าช่วย (Counter electrode, CE) เป็นขั้วไฟฟ้าที่ทำให้ระบบครบวงจร ดังภาพที่

ในการตรวจนับเอทีลินโดยใช้แอมเพอโรเมตริกเซ็นเซอร์ กระแสที่วัดได้สัมพันธ์กับปฏิกิริยาออกซิเดชัน โลหะที่นำมาใช้งานเป็นขั้วไฟฟ้าสำหรับตรวจนับเอทีลินคือ แพลททินัม (Pt) อินเดียม (In) และโรเดียม (Rh) ซึ่งเป็นสารอิเล็กโทรไลต์ที่ดีที่สุดสำหรับการเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชันของเอทีลิน กลายเป็นคาร์บอนไดออกไซด์ ( $\text{CO}_2$ ) (Dahms และ Bockris, 1964) ที่อุณหภูมิใช้งาน 80 องศาเซลเซียส



ภาพที่ 13 แผนภาพส่วนประกอบของแอมเพอโรเมตริกเซ็นเซอร์

## 2.3.5 โฟโตลูมิเนสเซนซ์เซ็นเซอร์ (Photoluminescence Sensors)

### 2.3.5.1 โฟโตลูมิเนสเซนซ์ (Photoluminescence)

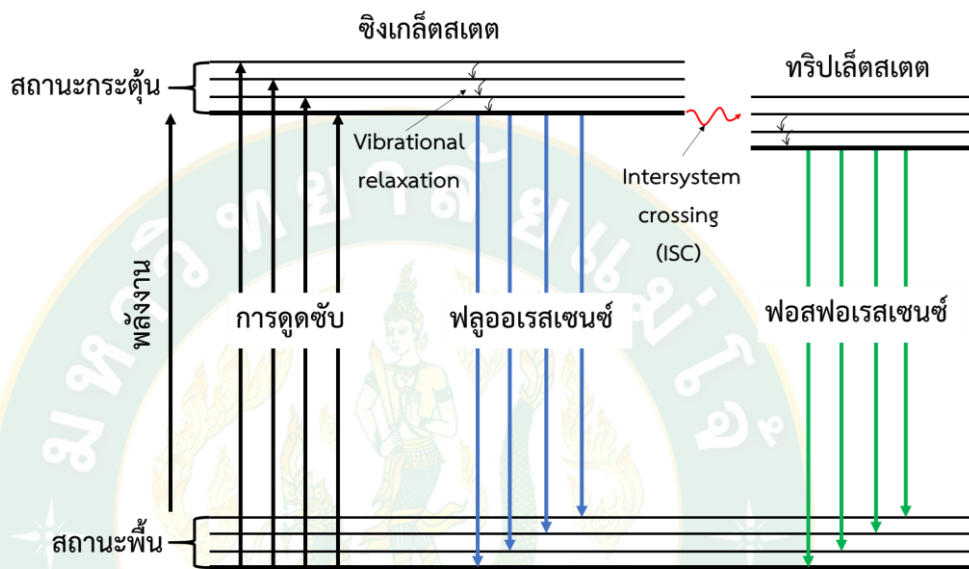
โฟโตลูมิเนสเซนซ์ เป็นพลังงานของรังสีแม่เหล็กไฟฟ้าที่คายออกมา เมื่ออะตอมหรือโมเลกุลเกิดเปลี่ยนแปลงระดับพลังงาน (Transition) จากสถานะกระตุ้น (Excited state) ไปสู่สถานะพื้น (Ground state) โดยปรากฏการณ์โฟโตลูมิเนสเซนซ์สามารถแบ่งได้เป็น 2 ประเภท ได้แก่

1. ฟลูออเรสเซนซ์ (Fluorescence) เป็นการรวมแสง สามารถเปล่งแสงออกมาได้ในช่วงเวลาสั้นๆ (ระดับ นาโนวินาที) และการเรืองแสงจะหยุดลง เกิดขึ้นเมื่ออิเล็กตรอนซึ่งอยู่ในสถานะพื้น ที่เป็นซิงเกิลต์สเตต (Singlet state) ได้รับพลังงานก็จะถูกกระตุ้นไปสู่สถานะกระตุ้นที่เป็นซิงเกิลต์สเตตเช่นกัน และจะกลับสู่สถานะพื้นทันที โดยจะทำการคายพลังงานออกมาในรูปของแสง

2. ฟอสฟอเรสเซนซ์ (Phosphorescence) เป็นการเรืองแสงชนิดหนึ่งที่จะเรืองแสงหลังจากได้รับแสงไปแล้วช่วงระยะเวลาหนึ่ง (ระดับ มิลลิวินาที ถึง ชั่วโมง) และจะเรืองแสงได้อย่างต่อเนื่องยาวนาน เกิดขึ้นเมื่ออิเล็กตรอนที่กระโดดไปสู่สถานะกระตุ้นไม่ได้กลับสู่

สภาวะพื้นในทันที แต่จะย้ายไปสู่ระดับพลังงานที่ต่ำกว่า แต่มีค่าสปินมัลติพลิตี (Spin multiplicity) สูงขึ้น ที่เรียกว่าทริปเล็ตสเตต (Triplet state) แล้วจึงกลับสู่สถานะพื้นโดยคายพลังงานในรูปของแสงออกมา ซึ่งทำให้ใช้เวลาในการตกกลับสู่สถานะพื้นนานขึ้น

ซึ่งกลไกการเกิด ฟลูออเรสเซนซ์ และ ฟอสฟอเรสเซนซ์ นั้นสามารถอธิบายได้จาก Jablonski diagram ดังภาพที่ 14

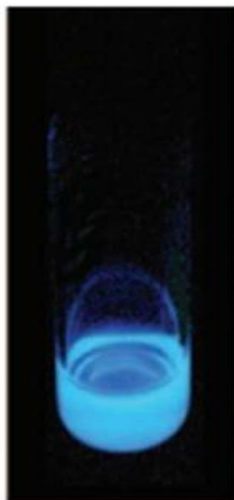


ภาพที่ 14 แผนภาพ Jablonski diagram

### 2.3.5.2 โฟโตลูมิเนสเซนซ์เซ็นเซอร์แก๊สเอทิลีน

ในการตรวจจับเอทิลีนโดยใช้โฟโตลูมิเนสเซนซ์เซ็นเซอร์ อาศัยการเปล่งแสงของ พอลิเมอร์อินทรีย์หรือโครงข่ายโลหะ-สารอินทรีย์ (Metal–Organic Frameworks, MOFs) ที่ปรับปรุขงหมู่ฟังก์ชัน (Functionalized) ด้วยทองแดง (Copper, Cu) หรือเงิน (Silver, Ag) การตรวจจับเอทิลีนโดยวิธีนี้ ส่วนใหญ่จะมีการตอบสนองต่อกลุ่มโอเลฟินส์ (Olefins) และโลหะทรานสิชัน  $d^9$  (Cu, Ag, Au) อันตรกิริยาขึ้นอยู่กับการซ้อนทับกันของ  $\pi$  ออร์บิทัล ของเอทิลีนกับออร์บิทัลโลหะที่ว่างอยู่ และการให้อิเล็กตรอนกลับพร้อมกันไปยัง Antibonding  $\pi^*$  ออร์บิทัลของเอทิลีนจาก  $d$  ออร์บิทัลของโลหะที่ถูกเติม

ตัวอย่างการตรวจจับเอทิลีนโดยใช้โฟโตลูมิเนสเซนซ์เซ็นเซอร์ แสดงดังภาพที่ 15 (Esser และSwager, 2010)



ภาพที่ 15 การเปล่งแสงของ Poly(p-phenylene butadiynylene) เมื่อทำปฏิกิริยากับเอทิลีน

### 2.3.6 เซ็นเซอร์ทางไฟฟ้าเคมี (Electrochemical sensors)

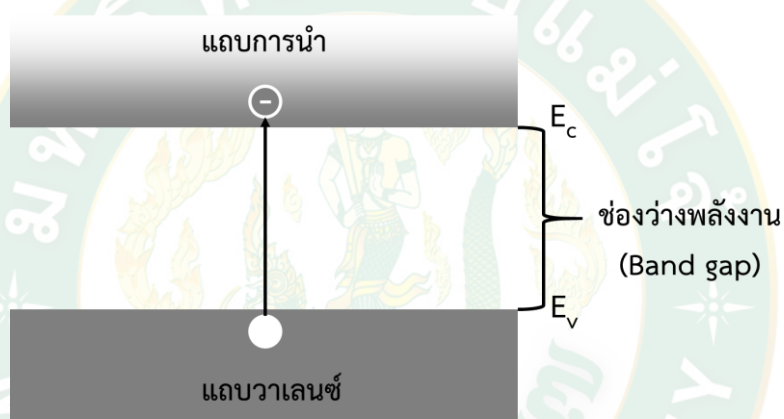
เซ็นเซอร์ทางไฟฟ้าเคมี (Electrochemical sensors) คือเซ็นเซอร์ทางเคมีที่สามารถใช้เพื่อตรวจจับแก๊สเอทิลีน หลักการทำงานของเซ็นเซอร์ทางไฟฟ้าเคมี คือ เมื่อมีโมเลกุลของเอทิลีนสัมผัสกับสารอิเล็กโทรไลต์ที่เป็นองค์ประกอบของตัวเซ็นเซอร์ จะมีปฏิกิริยาทางเคมีเกิดขึ้น และทำให้เกิดกระแสไฟฟ้าไหลระหว่างขั้วอิเล็กโทรดของตัวเซ็นเซอร์ จากขั้วหนึ่งไปยังอีกขั้วหนึ่ง โดยข้อมูลที่วิเคราะห์ได้ขึ้นอยู่กับความเข้มข้นของแก๊สที่เข้ามาทำปฏิกิริยา เซ็นเซอร์ไฟฟ้าเคมีประกอบด้วยอิเล็กโทรดตรวจจับ (Sensing electrode) ที่ประดิษฐ์จากวัสดุที่สามารถทำปฏิกิริยากับแก๊สเป้าหมายได้ ได้แก่ สารกึ่งตัวนำโลหะออกไซด์ พอลิเมอร์นำไฟฟ้า อนุภาคโลหะขนาดนาโน และวัสดุคาร์บอน

### 2.4 แก๊สเซ็นเซอร์ชนิดสารกึ่งตัวนำโลหะออกไซด์ (Metal oxide semiconductor gas sensor)

แก๊สเซ็นเซอร์ชนิดสารกึ่งตัวนำโลหะออกไซด์ (Metal oxide gas sensor) จัดเป็นเซ็นเซอร์ทางไฟฟ้าเคมี (Electrochemical sensors) ชนิดหนึ่ง โดยหลักการการตรวจจับอาศัยอาศัยการวัดค่าความต้านทานบริเวณผิวของฟิล์มเซ็นเซอร์โลหะออกไซด์ที่เพิ่มขึ้นหรือลดลง เป็นผลจากปฏิกิริยาระหว่าง (Interaction) ที่เกิดขึ้นระหว่างแก๊สรีดิวซิง (Reducing gases) หรือแก๊สออกซิไดซ์ซิง (Oxidizing gases) กับออกซิเจนที่อบบนผิวของฟิล์มเซ็นเซอร์โลหะออกไซด์

### 2.4.1 สารกึ่งตัวนำโลหะออกไซด์ (Metal oxide semiconductor)

สารกึ่งตัวนำโลหะออกไซด์ (Metal oxide semiconductor) ถูกนำมาประยุกต์เป็นอุปกรณ์อย่างแพร่หลาย เนื่องจากสมบัติเชิงไฟฟ้าของสารกึ่งตัวนำโดยเฉพาะสภาพนำ และสภาพต้านทานสามารถควบคุมให้เปลี่ยนแปลงได้ในช่วงกว้าง และโดยหลายปัจจัย สภาพนำของสารกึ่งตัวนำและอุปกรณ์ถูกกำหนดโดยความเข้มข้นพาหะ (อิเล็กตรอน และโฮล) ซึ่งสามารถควบคุมได้ตั้งแต่ขั้นตอนการสังเคราะห์สาร ความเข้มข้นพาหะจะแปรตามสภาวะแวดล้อม เช่น อุณหภูมิ ความเข้มแสง สนามไฟฟ้า ทำให้สภาพนำของสารกึ่งตัวนำเกิดการเปลี่ยนแปลง นำไปสู่การใช้ประโยชน์ในการทำปริมาณวิเคราะห์ และคุณภาพวิเคราะห์จากผลการเปลี่ยนสภาพการนำไฟฟ้า



ภาพที่ 16 แผนภาพแถบพลังงานแสดงอิเล็กตรอนในแถบนำไฟฟ้าและโฮลในแถบเวเลนซ์

แถบพลังงานของสารกึ่งตัวนำประกอบด้วย แถบนำไฟฟ้า (Conduction band) และแถบวาเลนซ์ (Valence band) ดังภาพที่ 16 อิเล็กตรอนในแถบการนำจัดเป็นอิเล็กตรอนเสมือนอิสระ (Quasi-free) เกือบอิสระ (Nearly-free) ไม่เป็นอิสระโดยแท้ เนื่องจากแม้จะนำไฟฟ้าได้ แต่ก็อยู่ภายใต้กำแพงศักย์ที่พยายามจำกัดอิสระภาพ ซึ่งแตกต่างจากอิเล็กตรอนอิสระในสุญญากาศซึ่งเคลื่อนที่ด้วยพลังงานจลน์คงตัว อิเล็กตรอนในแถบการนำส่วนใหญ่ครอบครองสถานะพลังงานใกล้กับขอบล่างของแถบการนำ (Conduction band) โฮลในแถบเวเลนซ์มีพฤติกรรมคล้ายกับอิเล็กตรอนในแถบการนำ โฮลจะออกันอยู่ที่ขอบบนของแถบเวเลนซ์ (Valence band) เนื่องจากบริเวณดังกล่าวมีพลังงานต่ำสุด สมบัติทางอิเล็กทรอนิกส์ของสารกึ่งตัวนำจึงขึ้นกับขนาดหรือระยะห่างระหว่างแถบทั้งสอง (Band gap) สารกึ่งตัวนำโลหะออกไซด์แบ่งออกได้ 2 ชนิดคือ

#### 2.4.1.1 สารกึ่งตัวนำโลหะออกไซด์ชนิดเอ็น (N-type)

สารกึ่งตัวนำโลหะออกไซด์ชนิดเอ็นจะมีอิเล็กตรอน (Electron) เป็นประจุพาหะ เช่น  $\text{SnO}_2$ ,  $\text{ZnO}$ ,  $\text{CeO}_2$ ,  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{V}_2\text{O}_5$ ,  $\text{WO}_3$ ,  $\text{MgO}$  และ  $\text{MoO}_3$  เป็นต้น เมื่อสารกึ่งตัวนำโลหะออกไซด์ชนิดเอ็นอยู่ภายใต้สภาวะที่ถูกให้ความร้อนและภายใต้บรรยากาศที่ล้อมรอบไปด้วยแก๊สออกซิเจน จากสภาวะดังกล่าวทำให้เกิดกระบวนการดูดซับออกซิเจน กล่าวคือ โมเลกุลของแก๊สออกซิเจนจะเข้ามาดูดซับ (Adsorbed) โดยการจับกับอิเล็กตรอนจากแถบการนำ (Conduction band) ซึ่งอยู่บริเวณผิวหน้าของสารกึ่งตัวนำโลหะออกไซด์ชนิดเอ็น เกิดเป็นออกซิเจนไอออนและกลายเป็นชั้นออกไซด์ (Oxide layer) บาง ๆ ที่ผิวหน้า ส่งผลให้เกิดกำแพงศักย์ชอตกี (Schottky potential barriers) บริเวณรอยต่อระหว่างเกรนขึ้น หรือเกิดเขตปลอดประจุพาหะ (Depletion layer) ในแถบการนำ จะทำให้ความหนาของเขตปลอดพาหะ (Depletion layer) ในแต่ละเกรนมีค่าเพิ่มขึ้น เนื่องจากความหนาแน่นของประจุพาหะ (อิเล็กตรอน) บนผิวฟิล์มมีค่าลดลง ซึ่งส่งผลให้กำแพงศักย์บริเวณรอยต่อระหว่างเกรนมีค่าสูงขึ้น

#### 2.4.1.2 แก๊สเซ็นเซอร์ชนิดสารกึ่งตัวนำโลหะออกไซด์ชนิดพี (P-type)

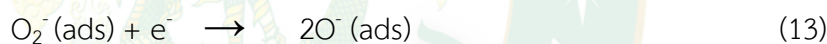
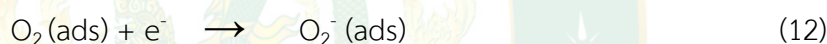
สารกึ่งตัวนำโลหะออกไซด์ชนิดพีมีโฮล (Holes) เป็นประจุพาหะ เช่น  $\text{NiO}$ ,  $\text{CuO}$  และ  $\text{Co}_3\text{O}_4$  เป็นต้น ดังนั้นเมื่อสารกึ่งตัวนำโลหะออกไซด์ชนิดพี อยู่ภายใต้สภาวะที่ถูกให้ความร้อนและภายใต้บรรยากาศที่ล้อมรอบไปด้วยแก๊สออกซิเจน จากสภาวะดังกล่าวทำให้เกิดกระบวนการดูดซับออกซิเจน เช่นเดียวกับสารกึ่งตัวนำโลหะออกไซด์ชนิดเอ็น กล่าวคือโมเลกุลของแก๊สออกซิเจนจะเข้ามาดูดซับ (Adsorbed) โดยการจับกับอิเล็กตรอนจากแถบการนำ (Conduction band) ซึ่งอยู่บริเวณผิวหน้าของสารกึ่งตัวนำโลหะออกไซด์ชนิดพี เกิดเป็นออกซิเจนไอออนและกลายเป็นชั้นออกไซด์ (Oxide layer) บาง ๆ ที่ผิวหน้า ส่งผลให้เกิดกำแพงศักย์ชอตกี (Schottky potential barriers) บริเวณรอยต่อระหว่างเกรนขึ้น หรือเกิดเขตปลอดประจุพาหะ (Depletion layer) ขึ้น อิเล็กตรอนที่ถูกดึงออกจากแถบการนำ จะทำให้ความหนาของเขตปลอดพาหะ (Depletion layer) ในแต่ละเกรนมีค่าลดลง เนื่องจากความหนาแน่นของประจุพาหะ (Holes) บนผิวฟิล์มมีค่าเพิ่มขึ้น ซึ่งส่งผลให้กำแพงศักย์บริเวณรอยต่อระหว่างเกรนมีค่าต่ำลง

### 2.4.2 กลไกการตรวจจับแก๊สของสารกึ่งตัวนำโลหะออกไซด์ (Gas sensing mechanism of metal oxide semiconductor)

กลไกพื้นฐานของตัวตรวจจับแก๊สชนิดสารกึ่งตัวนำโลหะออกไซด์ (Metal oxide semiconductor; MOS) อาศัยการวัดค่าความต้านทานบริเวณผิวของฟิล์มเซ็นเซอร์โลหะออกไซด์ที่เพิ่มขึ้นหรือลดลง เป็นผลจากปฏิกิริยาระหว่างแก๊สรีดิวซิง (Reducing gases) หรือแก๊สออกซิไดซ์ซิง (Oxidizing gases) กับออกซิเจนไอออนบนผิวของฟิล์มเซ็นเซอร์โลหะ

ออกไซด์ชนิดเอ็น (N-type) หรือชนิดพี (P-type) ซึ่งออกซิเจนไอออนเกิดเมื่อฟิล์มเซินเซอร์โลหะออกไซด์สัมผัสกับโมเลกุลออกซิเจนในอากาศแล้วถูกดูดซับไว้ที่ผิวของฟิล์มเซินเซอร์โลหะออกไซด์ซึ่งเข้าไปจับกับอิเล็กตรอนอิสระจากแถบการนำเกิดเป็นออกซิเจนไอออน

การเกิดออกซิเจนไอออนจะขึ้นอยู่กับอุณหภูมิบนพื้นผิวฟิล์ม ในระหว่างการดูดซับทางเคมีนั้นออกซิเจนจะเปลี่ยนเป็นออกซิเจนไอออน และอาจแยกตัวออกจากกันและสร้างพันธะกับอิเล็กตรอนบริเวณพื้นผิวของสารกึ่งตัวนำโลหะออกไซด์ ในขณะที่ดึงอิเล็กตรอนจากสารกึ่งตัวนำเพื่อเป็นออกซิเจนไอออนที่ถูกดูดซับ ออกซิเจนจะดูดซับ และเกิดโมเลกุล  $O_2^-$   $O^-$  และ  $O_2^{2-}$  โดยที่ ณ อุณหภูมิต่ำ 100-200 °C โมเลกุลของแก๊สออกซิเจนจะจับกับอิเล็กตรอนกลายเป็น  $O_2^-$  ตามสมการที่ 12 หากอุณหภูมิสูงขึ้นมากกว่า 300 °C โมเลกุลของแก๊สออกซิเจนจะแตกตัวกลายเป็น  $O^-$  ตามสมการที่ 13 และเมื่ออุณหภูมิสูงขึ้นมากกว่า 350 °C โมเลกุลของแก๊สออกซิเจนจะแตกตัวเพิ่มได้เป็น  $O^{2-}$  ดังสมการที่ 14



#### 2.4.2.1 กลไกการตรวจจับแก๊สของสารกึ่งตัวนำโลหะออกไซด์ชนิดเอ็น

เนื่องจากตัวตรวจจับแก๊สชนิดเอ็น (N-type) มีค่าความต้านทานของเซินเซอร์ลดลงเมื่ออุณหภูมิเพิ่มขึ้น เนื่องจากคุณสมบัติของสารกึ่งตัวนำ โดยการดึงอิเล็กตรอนจากแถบการนำ (Conduction band) จะทำให้ปริมาณของออกซิเจนที่ถูกดูดซับบริเวณพื้นผิวของฟิล์มลดลง และค่าความต้านทานเพิ่มขึ้น เมื่อทำการทดสอบ การตรวจจับแก๊สที่อุณหภูมิในการทำงาน อยู่ภายใต้แก๊สที่นำมาทดสอบเป็นแก๊สชนิดรีดิวซิงแก๊ส (Reducing gas) ค่าความต้านทานของฟิล์มเซินเซอร์จะลดลง

#### 2.4.2.1 กลไกการตรวจจับแก๊สของสารกึ่งตัวนำโลหะออกไซด์ชนิดพี

ในตัวตรวจจับแก๊สชนิดพี (P-type) เป็นช่องว่าง (Hole) คล้ายกับตัวตรวจจับแก๊สชนิดเอ็น ซึ่งความต้านทานของตัวตรวจจับแก๊ส ชนิดพีลดลงเมื่ออุณหภูมิเพิ่มขึ้น อย่างไรก็ตามภายใต้ออกซิเจนโดยรอบของตัวตรวจจับแก๊ส ชนิดพี เกิดช่องว่าง (hole) เมื่อออกซิเจนไอออนจะถูกดูดซับบนพื้นผิวที่ผ่านอิเล็กตรอนจากแถบการนำ (Conduction band) ส่งผลให้ความต้านทานของตัวตรวจจับแก๊ส

ลดลง (ตรงข้ามกับชนิดเอ็น) เมื่อตัวตรวจจับแก๊สชนิดพี อยู่ภายใต้แก๊สที่นำมาทดสอบเป็นแก๊สรีดิวซิ่งแก๊ส (Reducing gas) อิเล็กตรอนที่อยู่ในแถบวาเลนซ์ (Valance band) เกิดการรวมตัวกับช่องว่าง (Hole) และกระบวนการนี้มีผลทำให้จำนวนของช่องว่างลดลง ซึ่งนำไปสู่การเพิ่มขึ้นของค่าความต้านทานในฟิล์มเซ็นเซอร์ (ตรงข้ามกับชนิดเอ็น)

### 2.4.3 ประสิทธิภาพของแก๊สเซ็นเซอร์

ประสิทธิภาพของแก๊สเซ็นเซอร์สามารถวัดได้จากสมบัติหลัก ๆ 5 ด้าน ดังนี้

#### 1) ค่าการตอบสนอง (Sensitivity)

คำนวณได้จากตัวแปร 2 ชนิด ได้แก่ ความต้านทานไฟฟ้าของฟิล์มเซ็นเซอร์เมื่ออยู่ในอากาศ ( $R_{air}$ ) และความต้านทานไฟฟ้าของฟิล์มเซ็นเซอร์เมื่ออยู่ในบรรยากาศของแก๊สเอทิลีน ( $R_{gas}$ ) ทั้งนี้ขึ้นอยู่กับชนิดของสารกึ่งตัวนำโลหะออกไซด์ โดยฟิล์มเซ็นเซอร์แก๊สสารกึ่งตัวนำโลหะออกไซด์ชนิดเอ็นทดสอบในบรรยากาศของแก๊สเอทิลีน สามารถคำนวณหาค่าการตอบสนองได้จากอัตราส่วนของความต้านทานไฟฟ้าในอากาศต่อความต้านทานไฟฟ้าในบรรยากาศของแก๊สเอทิลีนตามสมการที่ 15 และฟิล์มเซ็นเซอร์สารกึ่งตัวนำโลหะออกไซด์ชนิดพีทดสอบในบรรยากาศของแก๊สเอทิลีนสามารถคำนวณหาค่าการตอบสนองได้จากอัตราส่วนของความต้านทานไฟฟ้าในบรรยากาศของแก๊สเอทิลีนต่อความต้านทานไฟฟ้าในอากาศตามสมการที่ 16 ตามลำดับ

$$\frac{R_{air}}{R_{gas}} \quad (15)$$

$$\frac{R_{gas}}{R_{air}} \quad (16)$$

#### 2) เวลาการตอบสนอง (Response time)

จากภาพที่ 17 แสดงกราฟความสัมพันธ์ระหว่างความต้านทานไฟฟ้าของฟิล์มเซ็นเซอร์เทียบกับเวลาพบว่าค่าความต้านทานไฟฟ้าของฟิล์มเซ็นเซอร์สารกึ่งตัวนำโลหะออกไซด์ชนิดเอ็นในอากาศมีค่าเท่ากับ  $R_{Air}$  (ตำแหน่ง A) และค่าความต้านทานไฟฟ้าของฟิล์มเซ็นเซอร์สารกึ่งตัวนำโลหะออกไซด์ชนิดเอ็นในบรรยากาศของแก๊สรีดิวซิ่งมีค่าเท่ากับ  $R_{Gas}$  ตรงกับตำแหน่ง C โดยผลต่างของค่าความต้านทานไฟฟ้าทั้งสองนี้เท่ากับ  $\Delta R = |R_{Air} - R_{Gas}|$  ดังนั้นค่าเวลาการตอบสนองจะมีค่าเท่ากับเวลาที่ใช้ในการ

เปลี่ยนแปลงค่าความต้านทานไฟฟ้าจากจุด A จนมีค่าเท่ากับ 90% ของ  $\Delta R$  ซึ่งตรงกับตำแหน่ง B

3) ค่าเวลาการคืนตัว (Recovery time)

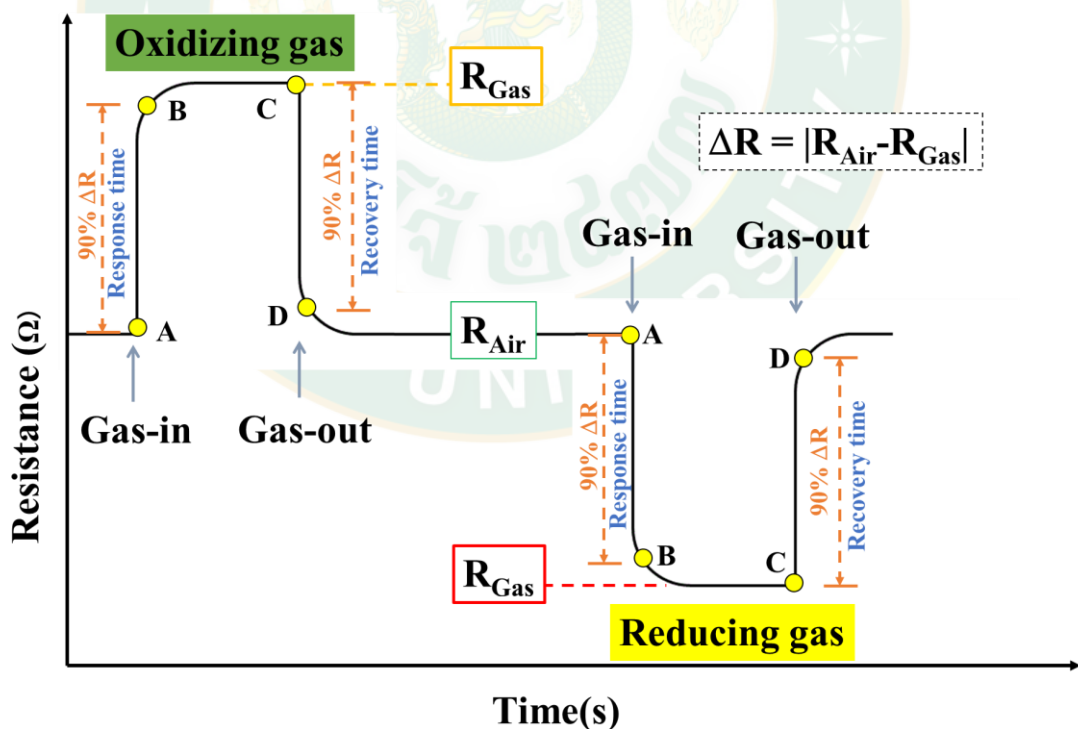
ค่าเวลาการตอบสนองจะมีค่าเท่ากับเวลาที่ใช้ในการเปลี่ยนแปลงค่าความต้านทานไฟฟ้าจากจุด C จนมีค่าเท่ากับ 90% ของ  $\Delta R$  ซึ่งตรงกับตำแหน่ง D

4) ความเสถียร (Stability)

เป็นค่าที่แสดงความสามารถในการตรวจจับแก๊สซ้ำโดยที่ค่าการตอบสนอง ค่าเวลาการตอบสนองและค่าเวลาการคืนตัว ที่วัดได้นั้นจะต้องมีค่าเท่าเดิมหรือใกล้เคียงกับค่าเดิมแม้ว่าจะใช้งานหลายครั้ง

5) ความจำเพาะในการตรวจจับแก๊ส (Selectivity)

เป็นค่าที่แสดงความสามารถในการตรวจจับแก๊สโดยฟิล์มเซ็นเซอร์จะมีค่าการตอบสนองสูงเพียงแก๊สเป้าหมายชนิดเดียว เมื่อทำการตรวจจับแก๊สชนิดอื่นจะต้องให้ค่าการตอบสนองที่ต่ำ



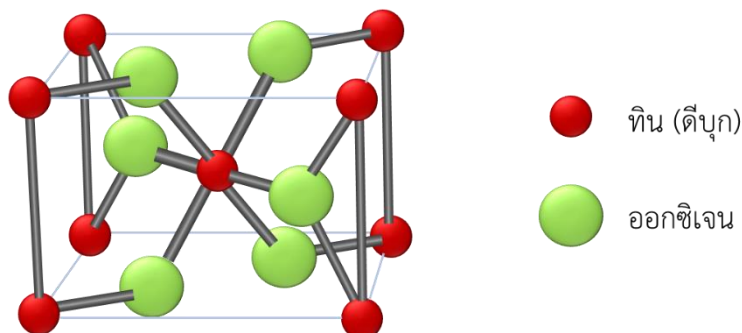
ภาพที่ 17 กราฟความสัมพันธ์ระหว่างความต้านทานไฟฟ้าของฟิล์มเซ็นเซอร์เทียบกับเวลาพบว่าค่าความต้านทานไฟฟ้าของฟิล์มเซ็นเซอร์สารกึ่งตัวนำโลหะออกไซด์ชนิดเอ็น

## 2.5 ทินออกไซด์

ทินออกไซด์ ( $\text{SnO}_2$ ) เป็นสารกึ่งตัวนำโลหะออกไซด์ชนิดเอ็น ที่มีแถบพลังงานเท่ากับ 3.6 eV อยู่ในรูปของผลึกแบบรูไทล์ (Rutile) แสดงดังภาพที่ 18 ทินออกไซด์สามารถสังเคราะห์ได้โดยวิธีต่างๆ ทำให้ได้โครงสร้างต่างกัน เช่น นาโนรูปแท่ง (Nanorods) เข็มชัตนาโน (Nanobelts) รูปดอกไม้ (Flower like) เส้นลวดนาโน (Nanowires) เป็นต้น ทินออกไซด์เป็นที่นิยมนำมาใช้เป็นตัวตรวจจับแก๊ส เนื่องจากมีต้นทุนต่ำ และมีค่าการตอบสนองสูง สามารถนำมาใช้เป็นตัวตรวจจับแก๊สได้หลากหลาย เช่น แก๊สเอทิลีน แก๊สไฮโดรเจน แก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์ แก๊สซัลเฟอร์ไดออกไซด์ แก๊สแอลกอฮอล์ เป็นต้น ซึ่งทินออกไซด์ที่มีขนาดอนุภาคระดับนาโนเมตร มีประสิทธิภาพในการตรวจจับแก๊สที่ดี แต่มักจะมีข้อเสียคือ การใช้งานที่อุณหภูมิสูง และมีความจำเพาะต่อแก๊สค่อนข้างต่ำ จึงได้มีการพัฒนาและปรับปรุงประสิทธิภาพของตัวตรวจจับที่ทำจากทินออกไซด์โดยการเจือด้วยวัสดุต่าง ๆ

ตารางที่ 2 คุณลักษณะของทินออกไซด์

ประเภท	คุณลักษณะ
ชื่อตาม IUPAC	Tin (IV) oxide
ชื่ออื่นๆ	Stannic oxide, Tin (IV) oxide, Flowers of tin
สูตรเคมี	$\text{SnO}_2$
น้ำหนักโมเลกุล	150.708 กรัมต่อโมล
ความหนาแน่น	6.95 กรัมต่อตารางเซนติเมตร ที่อุณหภูมิ 20 °C
จุดหลอมเหลว	1,630 °C
จุดเดือด	1,800 – 1,900 °C
การละลายน้ำ	ไม่ละลายน้ำ
ดัชนีหักเห	2.006
โครงสร้างผลึก	รูไทล์ เตตระโกนอล
ความยาวแลตทิซ	$a = b = 4.737 \text{ \AA}$ , $c = 3.185 \text{ \AA}$



ภาพที่ 18 โครงสร้างผลึกของทินออกไซด์

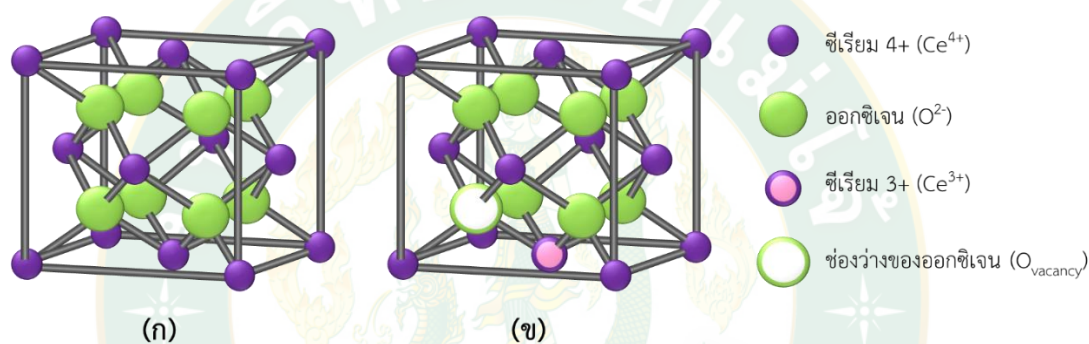
## 2.6 ซีเรียมออกไซด์

ซีเรียมออกไซด์ (Cerium oxide) หรือซีเรีย เป็นสารกึ่งตัวนำโลหะออกไซด์ชนิดเอ็น ที่มีแถบพลังงานเท่ากับ 3.2 eV ลักษณะ สมบัติเฉพาะที่สำคัญของซีเรียมออกไซด์คือ สารที่ทนความร้อนได้สูง และมีออกซิเจนในโครงสร้างผลึกและสามารถถ่ายเทออกซิเจนออกไปสู่ปฏิกิริยาที่เกิดขึ้นได้ง่าย (High oxygen ion conductivity) ซีเรียมออกไซด์จึงเป็นที่รู้จักในฐานะเป็นสารเชื้อเพลิงในรูปของแข็ง (Solid oxide fuel cell, SOFC) ซีเรียมออกไซด์จึงสามารถให้ออกซิเจนกับปฏิกิริยาเผาไหม้ทำให้เกิดปฏิกิริยาการเผาไหม้ที่สมบูรณ์

### ตารางที่ 3 คุณสมบัติของซีเรียมออกไซด์

ประเภท	คุณลักษณะ
ชื่อตาม IUPAC	Cerium (IV) oxide
ชื่ออื่นๆ	Ceric oxide, Ceria, Cerium dioxide
สูตรเคมี	CeO <sub>2</sub>
น้ำหนักโมเลกุล	172.115 กรัมต่อโมล
ความหนาแน่น	7.215 กรัมต่อตารางเซนติเมตร ที่อุณหภูมิ 20 °C
จุดหลอมเหลว	2,400 °C
จุดเดือด	3,500 °C
การละลายน้ำ	ไม่ละลายน้ำ
โครงสร้างผลึก	เฟอไรต์ คิวบิก
ความยาวแลตทิซ	a = b = c = 5.410 Å

จากการที่ผลึกโครงสร้างของซีเรียมออกไซด์ (ดังภาพที่ 19) เป็นโครงสร้างเฟอร์ไรท์ ทำให้อะตอมของออกซิเจนอยู่ในทุกระนาบของโครงสร้างผลึก จึงทำให้เกิดการถ่ายเทออกซิเจนได้ง่ายและรวดเร็ว ทำให้เกิดช่องว่างของอะตอมออกซิเจนเกิดขึ้นในโครงสร้างที่จะสามารถหมุนเวียน ออกซิเจนไปตามช่องว่างต่าง ๆ และนำไปใช้งานเป็นตัวเร่งปฏิกิริยาได้ดี โดยซีเรียมออกไซด์สามารถถูกรีดิวซ์กลายเป็นซีเรียมออกไซด์ที่มีเลขออกซิเดชันเป็น  $3+$  ได้ จากลักษณะสมบัติเฉพาะดังกล่าวของซีเรียมออกไซด์ จึงได้มีการนำซีเรียมออกไซด์นำมาใช้เป็นตัวเร่งปฏิกิริยา เซลล์เชื้อเพลิง และสารอิเล็กทรอนิกส์ในการใช้งานอุตสาหกรรม (สถานวิจัยเพื่อความเป็นเลิศทางวิชาการด้านวิจัยและนวัตกรรมเพื่อสิ่งแวดล้อม)



ภาพที่ 19 โครงสร้างผลึกของซีเรียมออกไซด์ (ก)  $CeO_2$  และ (ข)  $Ce_2O_3$  แสดงตำแหน่งว่างของออกซิเจนในโครงสร้าง

## 2.7 การสังเคราะห์วัสดุนาโนด้วยเทคนิคการตกตะกอนร่วม

การตกตะกอน เป็นการทำให้โมเลกุลหรือไอออนที่ละลายอยู่ในสารละลายแยกตัวออกมาจากสารละลายอย่างช้า ๆ เป็นวิธีที่นิยมใช้ในการสังเคราะห์อนุภาคนาโนอย่างแพร่หลาย เนื่องจากสามารถทำให้เกิดอนุภาคที่มีความบริสุทธิ์สูง และสามารถควบคุมสัณฐานวิทยา และการกระจายตัวของอนุภาคได้เป็นอย่างดี แต่วิธีการนี้มีข้อเสียคือ จะต้องมีการแยกตะกอนออกจากสารละลายโดยการเผา ซึ่งในการเผาอาจทำให้อนุภาคเกิดการรวมตัวกัน ส่งผลทำให้อนุภาคมีขนาดใหญ่ขึ้น รวมไปถึงการรวมกันเป็นกลุ่มก้อน กลไกของการตกตะกอน คือ

1. สารละลายอิมัลชันตัวยวดยิ่ง เป็นขั้นตอนที่ทำให้เกิดการตกตะกอนขึ้นได้โดยที่สารละลายอิมัลชันตัวยวดยิ่งนี้เป็นสารละลายที่เกิดจากการตกตะกอนละลายเข้าไปอยู่ในวัฏภาคที่เป็นของเหลวจนความเข้มข้นของสารที่เป็นตะกอน มากกว่าความ

เข้มข้นของสารนั้นที่อยู่ในสภาวะสมดุล สารละลายนี้จะมีค่าการอิ่มตัวด้วยยิ่งสัมพันธ์มากขึ้นเมื่อค่าความเข้มข้นของทั้งสองปริมาณนี้แตกต่างกันมากขึ้น

2. การเกิดนิวเคลียส เป็นขั้นตอนที่เกิดขึ้นหลังจากที่สารละลายอยู่ในสภาวะอิ่มตัวด้วย โดยเริ่มจากการเกิดไอออนหรือโมเลกุลที่น้อยที่สุดรวมกันจนเกิดเป็นอนุภาคที่เล็กที่สุดของวัฏภาคที่เป็นตะกอนของแข็ง
3. การเติบโตของผลึก เกิดหลังจากที่ขั้นตอนการเกิดนิวเคลียส โดยไอออนต่าง ๆ ที่เป็นองค์ประกอบของตะกอนจะมาจับ เกาะกันที่ผิวของอนุภาคที่เล็กที่สุด จนมีขนาดใหญ่ขึ้น ทำให้นิวเคลียสแยกออกมาจากสารละลายเกิดเป็นตะกอน

ปัจจัยที่ส่งผลต่อการตกตะกอน ได้แก่

1. อุณหภูมิ
2. ไอออนร่วม
3. Salt effect
4. ค่าความเป็น กรด-เบส (pH)
5. สมดุลของไอออนเชิงซ้อน

เทคนิคการตกตะกอนร่วม (Co-precipitation) เป็นกระบวนการที่จะนำสารโลหะมากกว่าสองชนิดเข้าไปอยู่ตำแหน่งแลตทิซภายในโครงสร้างสารโลหะฟอสเฟตทำให้เกิดสารประกอบตัวใหม่ที่เรียกว่า ทวิโลหะฟอสเฟต (Binary metal phosphates) ซึ่งหลักการจะคล้ายกับวิธีตกตะกอนแบบธรรมดา คือ เตรียมสารละลายโลหะสองชนิดแล้วนำไปผสมกับแหล่งฟอสฟอรัสพร้อมกับปรับความเป็นกรดหรือเบสให้เหมาะสมเพื่อจะทำให้เกิดตะกอน (ศรีโสภา, 2005) การตกตะกอนร่วมแบ่งเป็น 3 แบบ คือ

#### 1) การตกตะกอนร่วมแบบแทนที่ในแลตทิซผลึก

เป็นการตกตะกอนร่วมที่เกิดขึ้นโดยตะกอนที่เกิดขึ้นมีสารปนเปื้อนเข้าไปอยู่ในแลตทิซผลึกของตะกอนโดยไม่ทำให้รูปร่างของผลึกเปลี่ยนไปการตกตะกอนร่วมแบบนี้ ตะกอนและสารปนเปื้อนจะต้องมีสูตรโครงสร้างหรือโครงสร้างของผลึกเหมือนกันไอออนของสารประกอบชนิดหนึ่งสามารถไปแทนที่ไอออนของสารประกอบอีกชนิดหนึ่งที่อยู่ในโครงผลึกได้โดยไม่ทำให้รูปร่างของผลึกเปลี่ยนไปเราเรียกสารประกอบที่มีโครงสร้างผลึกเหมือนกันว่า ไอโซมอร์ฟัส (Isomorphous) และเรียกปรากฏการณ์ดังกล่าวว่า ภาวะรูปร่างเหมือนกัน (Isomorphism) ในการแก้ไขปัญหการตกตะกอนร่วมแบบแทนที่ในแลตทิซผลึกสามารถทำได้ โดยแยกไอออนที่เป็นสารปนเปื้อนออกไปก่อน หรือไม่ใช้สารละลายที่มีไอออนเหล่านี้

## 2) การตกตะกอนร่วมแบบดูดซับที่ผิว

การตกตะกอนร่วมแบบนี้ที่ผิวของตะกอนจะมีชั้นดูดซับปฏิกิริยาที่มีไอออนที่เป็นไอออนร่วมของตะกอนและไอออนที่ถูกดูดซับไว้ในชั้นที่สองหรือชั้นทุดิยุมิจะเป็นเคาน์เตอร์ไอออน ซึ่งสามารถรวมเป็นสารประกอบที่มีสภาพการละลายได้น้อยที่สุดกับไอออนในชั้นดูดซับปฏิกิริยาสารปนเปื้อนที่ถูกดูดซับไว้จะมีปริมาณมากหรือน้อยขึ้นอยู่กับสิ่งต่อไปนี้ คือ

- พื้นที่ผิวของตะกอน สารปนเปื้อนที่ถูกดูดซับไว้ที่ผิวของตะกอนจะมีมากถ้าตะกอนมีพื้นที่ผิวมากและถ้าตะกอนมีพื้นที่ผิวน้อยสารปนเปื้อนจะถูกดูดซับไว้ได้น้อยสำหรับตะกอนที่มีขนาดใหญ่จะมีพื้นที่ผิวน้อยกว่าตะกอนที่มีขนาดเล็กต่อจำนวนน้ำหนักของตะกอนเท่ากัน ดังนั้นตะกอนที่มีขนาดใหญ่จะดูดซับสารปนเปื้อนไว้ได้น้อยกว่าตะกอนที่มีขนาดเล็ก
- ประจุของตะกอน ตะกอนที่มีประจุบวกสารปนเปื้อนที่ถูกดูดซับเป็นแอนไอออน แต่ตะกอนจะมีประจุลบสารปนเปื้อนที่ถูกดูดซับเป็นแคตไอออน ทั้งนี้ตะกอนจะเลือกดูดซับไอออนที่ให้สารประกอบที่มีสภาพละลายต่ำได้
- ionic strength ของแลตทิซ ไอออนกับไอออนของสารปนเปื้อนถ้ามีค่ามากจะทำให้เกิดการปนเปื้อนน้อย แต่ถ้ามีค่าน้อยจะทำให้เกิดการปนเปื้อนมาก
- ความเข้มข้นของสารที่ถูกดูดซับ ถ้าความเข้มข้นของสารที่ถูกดูดซับมีค่าน้อยปริมาณสารที่ถูกดูดซับไว้ด้วยตะกอนจะมีค่าน้อย แต่ถ้าความเข้มข้นของสารที่ถูกดูดซับมีค่ามากปริมาณสารที่ถูกดูดซับไว้ด้วยตะกอนจะมีค่ามากแต่เมื่อความเข้มข้นของสารที่ถูกดูดซับถึงจุด ๆ หนึ่งปริมาณสารที่ถูกดูดซับไว้ด้วยตะกอนจะมีค่าคงตัว เพราะไม่มีพื้นที่ผิวในการดูดซับอีก

## 3) การตกตะกอนร่วมแบบจับสิ่งอื่นไว้ในผลึก

การตกตะกอนร่วมแบบนี้เกิดจากสารปนเปื้อนเข้าไปสอดแทรกภายในผลึกของตะกอนในกระบวนการตกตะกอนเนื่องจากข้างในผลึกมีโพรงมากผลึกโตเร็วเกินไปหรือตกตะกอนเร็วเกินไปการย่อยตะกอนจะช่วยให้สารปนเปื้อนหลุดออกมาได้บ้างส่วนการล้างตะกอนไม่สามารถกำจัดสิ่งปนเปื้อนออกได้ แต่การตกตะกอนซ้ำโดยการละลายตะกอนแล้วให้ตกตะกอนใหม่ ซ้ำอีกครั้งหนึ่งจะทำให้ตะกอนมีความบริสุทธิ์มากขึ้น

## 2.8 เทคนิคการวิเคราะห์วัสดุผสมขนาดนาโน

### 2.8.1 การเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ (X-ray Diffraction; XRD)

เทคนิคการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ (X-ray Diffraction; XRD) เป็นเทคนิคการวิเคราะห์หาโครงสร้างผลึกของสารต่าง ๆ ทั้งในเชิงคุณภาพ (Qualitative) และเชิงปริมาณ (Quantitative) ซึ่งจะถูกวัดความเข้มของกำลัง (Power) ด้วยการสแกน (Scan) ของตัวรับสัญญาณ (Detector) สัญญาณที่วัดได้จะถูกถ่ายถอดมาเป็นสเปกตรัมแล้วถูกประมวลผลออกมาทั้งในเชิงคุณภาพ และปริมาณ

#### 2.8.1.1 ส่วนประกอบของเครื่องเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ (สตรีรัตน์ กำแพงแก้ว ไฮดัก, 2015)

##### 1. แหล่งกำเนิดรังสีเอกซ์ (X-ray source)

หลอดกำเนิดรังสีเอกซ์ (X-ray tube) ทำหน้าที่เป็นแหล่งกำเนิดรังสีเอกซ์ที่ใช้ส่องกระทบตัวอย่างที่ต้องการทดสอบ ประกอบด้วยส่วนประกอบพื้นฐาน 4 ส่วน คือ

- หลอดแก้วสุญญากาศ (Vacuum tube) ภายในเป็นระบบสุญญากาศ เพื่อป้องกันการสูญเสียพลังงานของอิเล็กตรอนจากการชนกันของโมเลกุลของอากาศ ในขณะที่อิเล็กตรอนวิ่งจากขั้วแคโทดเข้าชนเป้าที่ขั้วแอโนด
- ขั้วแคโทด (Cathode) เป็นแหล่งกำเนิดอิเล็กตรอน ประกอบด้วย 2 ส่วนหลัก คือ ขดลวดโลหะ (Filament) และถ้วยโลหะบังคับอิเล็กตรอน (Metallic focusing cup) เมื่อกระแสไฟฟ้าผ่านขดลวด จะทำให้เกิดความร้อน จนกระทั่งพลังงานที่อิเล็กตรอนได้รับมีค่ามากกว่าแรงยึดเหนี่ยวระหว่างอิเล็กตรอนกับอะตอม ทำให้อิเล็กตรอนหลุดออกจากอะตอมเป็นอิสระ เรียกปรากฏการณ์นี้ว่าการปลดปล่อยอิเล็กตรอนแบบเทอร์มิออนิก (Thermionic emission) เมื่อถ้วยโลหะมีศักย์ไฟฟ้าเป็นลบ จึงผลักอิเล็กตรอนที่เกิดจากขดลวดให้เป็นลำอิเล็กตรอนแคบ ๆ วิ่งไปยังแอโนด
- แหล่งจ่ายความต่างศักย์สูง (High voltage) ระดับ kV เป็นส่วนที่ใช้ในการเร่งอิเล็กตรอนที่หลุดออกจากขั้วแคโทดเพื่อเข้าชนกับขั้วแอโนด ความต่างศักย์จะอยู่ในช่วง 10 – 80 kV
- ขั้วแอโนด (Anode) ทำหน้าที่เป็นเป้ารับอิเล็กตรอนจากขั้วแคโทด ซึ่งปกติจะประกอบด้วยเป้าโลหะ (Target) ที่มีเลขอะตอม (Atomic number) สูง เช่น ทองแดง โมลิบดีนัม และทังสเตน เป็นต้น เนื่องจากกำลังของรังสีเอกซ์จะแปรผันตรงกับเลขอะตอม เมื่ออิเล็กตรอนวิ่งจากขั้วแคโทดเข้าชนขั้วแอโนดจะปลดปล่อยรังสีเอกซ์ออกมา 2 ประเภท คือรังสีเอกซ์แบบต่อเนื่อง (Continuous X-ray) และรังสีเอกซ์ลักษณะเฉพาะ (Characteristic X-ray)

## 2. วัสดุที่ต้องการตรวจสอบ (Sample)

ลักษณะของวัสดุที่สามารถทำการวิเคราะห์โครงสร้างของผลึกด้วยเทคนิค XRD ต้องมีสมบัติเป็นของแข็ง อาจอยู่ในรูปแบบได้หลากหลาย เช่น ผง ของแข็ง พิล์มพอลิเมอร์ พิล์มบางระดับนาโนเมตร หรือของเหลวที่มีความเป็นผลึก เป็นต้น ในกรณีของฟิล์มบางจะต้องเตรียมลงบนแผ่นรองรับโครงสร้างแบบอสัณฐาน

## 3. ดีเทคเตอร์ (X-ray detector)

เมื่อรังสีเอกซ์ไปกระทบที่ตัวอย่าง ทำให้เกิดการเลี้ยวเบน และสะท้อนออกมาที่มุมต่าง ๆ กันโดยมีหวัตสัญญาณ (Detector) เป็นตัวรับค่าของรังสีเอกซ์ที่เกิดจากการเลี้ยวเบนที่ตัวอย่าง และบันทึกเป็นความเข้มของสัญญาณที่เป็นไปตามกฎของแบรกก์

ค่าที่ ดีเทคเตอร์บันทึกได้ จะนำมาบันทึกเป็นกราฟความสัมพันธ์ระหว่างความเข้มของสัญญาณ (I) กับ 2 เท่าของมุมตกกระทบ ( $2\theta$ ) กราฟที่ได้จะนำมาเปรียบเทียบกับฐานข้อมูลมาตรฐานที่ทำการตรวจวัดโดยองค์กร JCPDs (Joint Committee on Powder Diffraction Standard) เพื่อหาชนิดของสาร และโครงสร้างผลึกของสารนั้น

องค์ประกอบและโครงสร้างของสารจะมีองค์การในการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ ในมุมที่แตกต่างกันออกไปขึ้นกับองค์ประกอบ รูปร่าง และลักษณะผลึกซึ่งผลที่ได้จึงสามารถบ่งชี้ชนิดของสารประกอบที่มีอยู่ในสารตัวอย่างและสามารถนำมาใช้ใช้ศึกษารายละเอียดเกี่ยวกับโครงสร้างของผลึกของสารตัวอย่างนั้น ๆ ได้

### 2.8.1.2 ความเข้มที่ได้จากระนาบการเลี้ยวเบน

ความเข้มสัมพัทธ์ (Relative intensity) ที่ได้จากระนาบการเลี้ยวเบนของแต่ละสารจะเป็นลักษณะเฉพาะของสารนั้น ๆ ความเข้มรวม (Integrated intensity) ของพีคที่มาจากระนาบ (hkl) สามารถคำนวณได้จากความสัมพันธ์ ดังนี้

$$I = |F_{hkl}|^2 p \left( \frac{1 + \cos^2 2\theta}{\sin^2 \cos\theta} \right) A(\theta) e^{-2M(\theta)} \quad (17)$$

โดยมี 5 ปัจจัยหลัก ๆ ที่มีอิทธิพลต่อความเข้มรวมของพีค

1. แฟกเตอร์เชิงอะตอม (f) และแฟกเตอร์เชิงโครงสร้าง (F)
2. แฟกเตอร์จำนวนซ้ำ (p) (Multiplicity factor)
3. แฟกเตอร์ลอเรนซ์-โพลาไรเซชัน (LP)
4. แฟกเตอร์อุณหภูมิ (M)
5. แฟกเตอร์การดูดกลืน (A)

## 2.8.2 กล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราดกำลังขยายสูง (Field Emission Scanning Electron Microscope, FESEM)

กล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราดกำลังขยายสูง (FESEM) เป็นเครื่องมือที่มีประโยชน์ในการศึกษาลักษณะพื้นฐานของวัสดุผสมขนาดนาโน และเป็นอุปกรณ์ที่ใช้กันอย่างแพร่หลายทั้งในการวิจัย และการผลิตภาคอุตสาหกรรม FESEM เป็นกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนที่มีกำลังขยายสูงถึงระดับ 1,000,000 เท่า ทำให้สามารถศึกษาวัสดุที่มีโครงสร้างเล็กถึงระดับ 0.1 นาโนเมตรได้ FESEM ยังสามารถเชื่อมต่อกับอุปกรณ์วิเคราะห์ธาตุเชิงพลังงาน (Energy Dispersive X-Ray Spectrometer ; EDS) ซึ่งช่วยในการศึกษาชนิด ปริมาณ และการกระจายขององค์ประกอบธาตุของวัสดุผสมที่ศึกษาได้ (ศูนย์ความเป็นเลิศด้านฟิสิกส์)

### 2.8.2.1 อันตรกิริยาระหว่างอิเล็กตรอนกับตัวอย่างวิเคราะห์

เมื่ออิเล็กตรอนจาก Electron gun ถูกควบคุมเป็นลำอิเล็กตรอนและโฟกัสด้วยเลนส์แม่เหล็กลงบนผิวของตัวอย่างและลำอิเล็กตรอน จะถูกควบคุมโดยชุด Scanning coils ซึ่งเป็นขดลวดที่สร้างสนามแม่เหล็กเพื่อควบคุมการกราดของลำอิเล็กตรอนไปบนผิวของตัวอย่าง ซึ่งการกราดบนผิวของตัวอย่างนี้จะทำให้ได้สัญญาณต่าง ๆ ดังนี้

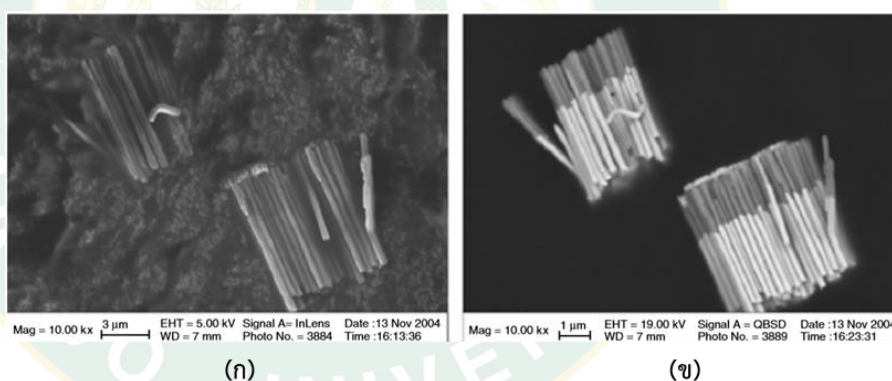
#### 1. อิเล็กตรอนกระเจิงกลับ (Backscattered electron)

อิเล็กตรอนกระเจิงกลับเกิดขึ้นเมื่ออิเล็กตรอนจากแหล่งกำเนิดหรือเรียกว่าอิเล็กตรอนปฐมภูมิ (Primary electron) ทะลุเข้ายังผิวตัวอย่าง และเกิดอันตรกิริยาการชนแบบยืดหยุ่น (Elastic scattering) กับอะตอมในตัวอย่าง จึงเกิดการเปลี่ยนทิศทางการเคลื่อนที่ และกระเจิงออกจากตัวอย่าง พลังงานของอิเล็กตรอนที่กระเจิงจะมีค่าใกล้เคียงกับอิเล็กตรอนปฐมภูมิ (ระดับ keV) นอกจากนี้อิเล็กตรอนกระเจิงกลับที่วัดได้จะแปรผันตรงกับเลขอะตอมของตัวอย่าง เนื่องจากธาตุหนักจะมีนิวเคลียสขนาดใหญ่ ทำให้เกิดการชนแบบยืดหยุ่นมากขึ้น สัญญาณอิเล็กตรอนกระเจิงกลับจึงมีประโยชน์ในการนำไปศึกษาโครงสร้างพื้นฐานนิเวศวิทยา และความต่างเฟสของบริเวณผิวชิ้นงานของตัวอย่างที่มีหลายองค์ประกอบ และแต่ละองค์ประกอบมีค่าเลขอะตอมที่ต่างกัน เช่น ภาพที่ 20 (ข) แสดงภาพที่ได้จากกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราดในโหมดอิเล็กตรอนกระเจิงกลับของนิกเกิล (Ni) กับทอง (Motaung และคณะ) (Zhou และคณะ, 2006) จะเห็นว่าภาพที่ได้สามารถแยกเฟสได้อย่างชัดเจน เมื่อพิจารณาจากเลขอะตอม (Ni = 28, Au = 79)

จึงสามารถระบุได้ว่าเฟสที่สว่างมากกว่าคือทอง เพราะมีเลขอะตอมมากกว่า และเฟสที่สว่างน้อยกว่าคือนิกเกิล

## 2. อิเล็กตรอนทุติยภูมิ (Secondary electron)

อิเล็กตรอนทุติยภูมิเกิดจากการชนกันระหว่างอิเล็กตรอนปฐมภูมิกับอะตอมของสารตัวอย่างแบบไม่ยืดหยุ่น (Inelastic scattering) ทำให้อะตอมของสารตัวอย่างหลุดออกมา แต่อิเล็กตรอนที่หลุดออกมามีพลังงานต่ำมาก (ระดับ eV) เมื่อเทียบกับอิเล็กตรอนกระเจิงกลับ ดังนั้นสัญญาณที่เข้าสู่ดีเทคเตอร์ส่วนใหญ่จะมาจากบริเวณพื้นผิวของตัวอย่าง จึงให้ภาพที่มีรายละเอียดและความชัดลึกของสภาพพื้นผิวได้ดี ดังภาพที่ 21 (ก) กล่าวคือ บริเวณที่อยู่ใกล้ดีเทคเตอร์จะมีอิเล็กตรอนทุติยภูมิเข้าหาดีเทคเตอร์เยอะภาพที่ได้จะสว่าง บริเวณที่อยู่ห่างจากดีเทคเตอร์จะมีอิเล็กตรอนทุติยภูมิเข้าหาดีเทคเตอร์น้อยภาพที่ได้จะมีมืด จึงนำสัญญาณที่ได้ไปสร้างเป็นภาพสามมิติที่สามารถศึกษาลักษณะทางกายภาพได้



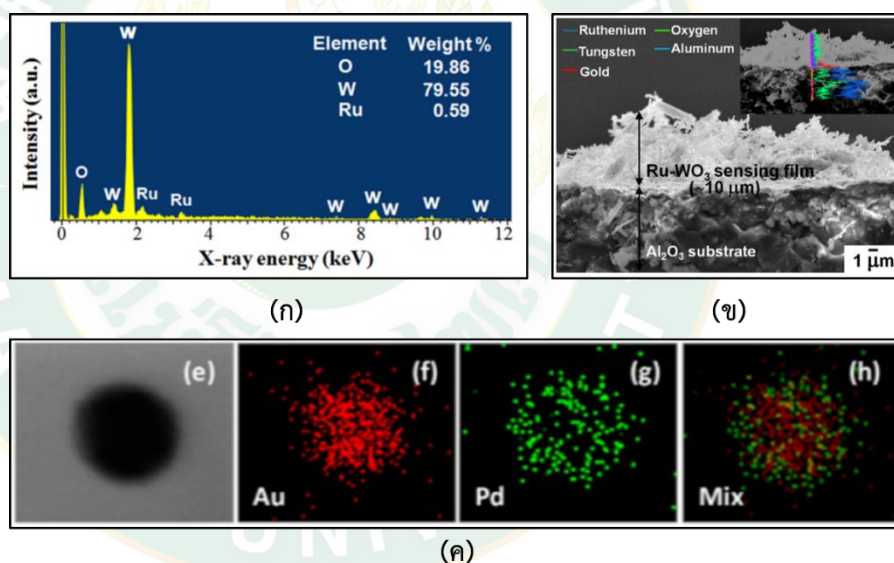
ภาพที่ 20 ภาพที่ได้จากกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราดในโหมด (ก) อิเล็กตรอนทุติยภูมิ และ (ข) อิเล็กตรอนกระเจิงกลับของนิกเกิล (Ni) กับทอง

## 3. รังสีเอกซ์ (X-ray)

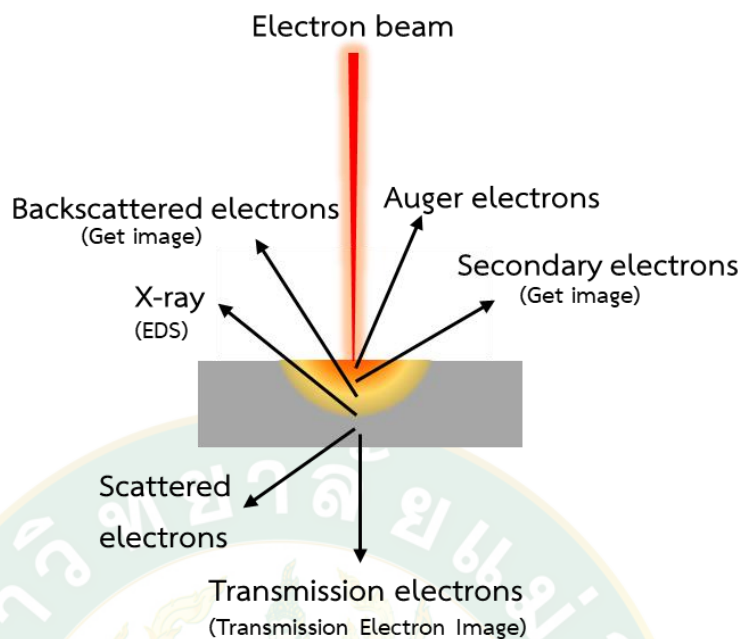
รังสีเอกซ์เกิดจากการชนกันระหว่างอิเล็กตรอนปฐมภูมิกับอะตอมของสารตัวอย่าง ทำให้อะตอมหลุดออกไปทำให้เกิดช่องว่าง อิเล็กตรอนที่อยู่ในระดับชั้นพลังงานถัดไปจึงคายพลังงานเพื่อลดระดับมาแทนที่ช่องว่างดังกล่าว ซึ่งพลังงานที่คายออกมาจะอยู่ในรูปของรังสีเอกซ์ สำหรับอะตอมแต่ละชนิด รังสีเอกซ์จะมี

พลังงานเป็นเลขค่าเฉพาะของแต่ละธาตุ เรียกว่า Characteristic X-ray จึงสามารถนำสัญญาณที่ได้ไปวิเคราะห์หาชนิดของธาตุได้ เรียกเทคนิคนี้ว่า Energy Dispersive X-ray (EDS) ดังภาพที่ 21 (ก) (Kruefu และคณะ, 2015)

นอกจากนี้ยังสามารถวิเคราะห์รอยต่อพื้นผิวของสสารต่างชนิดกัน (Interfacial profile) โดยการจับสัญญาณรังสีเอกซ์ด้วยเทคนิคการสแกนเชิงเส้นตรง (X-ray line scan technique) ดังภาพที่ 21 (ข) (Kruefu และคณะ, 2015) ซึ่งจะวิเคราะห์สัญญาณตามแนวเส้นตรงที่ลากผ่านพื้นผิวของตัวอย่าง และในปัจจุบันมีการประยุกต์ใช้เทคโนโลยีการสร้างภาพจากการตรวจจับรังสีเอกซ์ เกิดเป็นสัญญาณภาพที่แสดงให้เห็นการกระจายตัวของธาตุองค์ประกอบ ด้วยเทคนิค X-ray element mapping ดังภาพที่ 21 (ค) (Yang และคณะ, 2016)



ภาพที่ 21 ตัวอย่างการวิเคราะห์โดยเทคนิค EDS (ก) Spectrum (ข) line scan และ (ค) element mapping



ภาพที่ 22 อันตรกิริยาระหว่างอิเล็กตรอนกับตัวอย่างวิเคราะห์

#### 4. อิเล็กตรอนอื่น ๆ

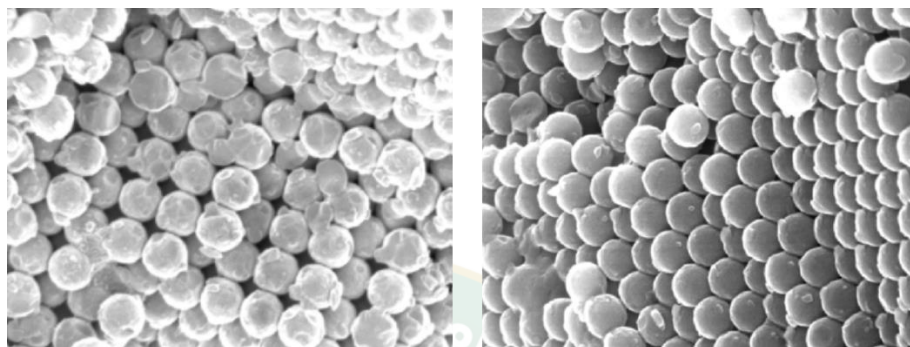
- Auger electron
- Transmitted electron
- Specimen current

### 2.8.2.2 ส่วนประกอบพื้นฐานของกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราดกำลังขยายสูง

#### 1. Electron gun

Electron gun เป็นแหล่งกำเนิดอิเล็กตรอน อิเล็กตรอนจาก Electron gun จะถูกเร่งให้เคลื่อนที่ลงมาตามคอลัมน์ซึ่งมีสภาพสุญญากาศ ด้วยความเร่ง (Accelerating voltage) ในช่วง 0 – 50 kV เนื่องจากภาพที่ได้เกิดจากอันตรกิริยาระหว่างอิเล็กตรอนกับสารตัวอย่าง ดังนั้น Accelerating voltage จึงมีผลต่อระยะที่อิเล็กตรอนสามารถผ่านเข้าไปยังพื้นผิวตัวอย่างได้ เช่นภาพที่ได้จากเทคนิค FESEM ที่ทำการวิเคราะห์ลักษณะทางกายภาพของอนุภาคแคลเซียมฟลูออไรด์ ด้วยความเร่ง 1 kV (Zhou และคณะ, 2006) ดังภาพที่ 23 (ก) และ 20 kV ดังภาพ

ที่ 23 (ข) พบว่าความแยกชัดของภาพพื้นผิวของตัวอย่างจะลดลงเมื่อเร่งดันสูงขึ้น ทำให้พื้นผิวมีลักษณะทรงกลมเกลี้ยง



(ก)

(ข)

ภาพที่ 23 ภาพ FESEM ของ  $\text{CaF}_2$  ที่ปรับ accelerating voltages: (ก) 1 kV และ (ข) 20 kV.

## 2. เลนส์อิเล็กตรอน (Electron lens)

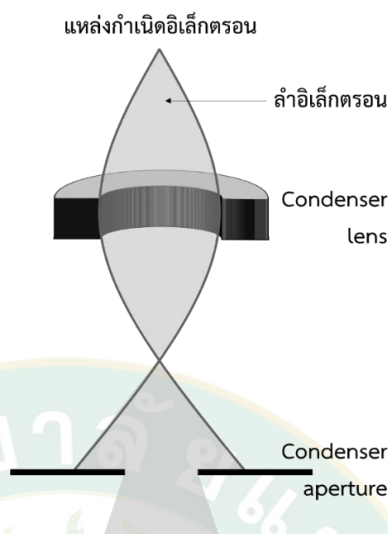
เลนส์อิเล็กตรอน ทำหน้าที่ปรับลำอิเล็กตรอนให้มีขนาดเล็กลงเพื่อเพิ่มความเข้มให้กับลำอิเล็กตรอน ลำอิเล็กตรอนจะวิ่งลงด้านล่างผ่านเลนส์วัตถุที่ทำหน้าที่ปรับลำอิเล็กตรอนปฐมภูมิให้มีจุดโฟกัสบนผิววัตถุ

### 2.1 เลนส์รวบรวมรังสี (Condenser Lens)

จากภาพที่ 24 อิเล็กตรอนที่ออกจากแหล่งกำเนิดอิเล็กตรอน จะกระจัดกระจายเป็นกลุ่มอิเล็กตรอน ดังนั้น Condenser lens ที่เป็นเลนส์แม่เหล็ก จึงทำหน้าที่ทำให้กลุ่มอิเล็กตรอนกลายเป็นลำอิเล็กตรอน และปรับขนาดของลำอิเล็กตรอนโดยใช้ Condenser aperture หากต้องการภาพที่มีความคมชัดจะปรับให้ลำอิเล็กตรอนมีขนาดเล็ก

### 2.2 เลนส์ใกล้วัตถุ (Objective Lens)

เมื่อเกิดลำอิเล็กตรอนจาก Condenser lens ลำอิเล็กตรอนจะถูกปรับขนาดโดยใช้ Objective lens ให้ลำอิเล็กตรอนมีขนาดเล็กและโฟกัสลงบนตัวอย่าง มี Aperture สำหรับควบคุม Spot size ซึ่งหาก Spot size มีขนาดยิ่งเล็กลง การแยกชัด (Resolution) ก็ยิ่งสูง นอกจากนี้ Aperture ยังทำหน้าที่ควบคุมให้ ลำอิเล็กตรอนเกิดเป็นวงกลม ไม่บิดเบี้ยว



ภาพที่ 24 แผนภาพแสดงการเคลื่อนที่ของอิเล็กตรอนผ่านเลนส์รวมรังสีและ condenser aperture

### 3. ดีเทคเตอร์ (Detector)

ทำหน้าที่เปลี่ยนสัญญาณอิเล็กตรอนกลายเป็นสัญญาณภาพ ภาพถ่ายที่เกิดจากอิเล็กตรอนแบบส่องกราดจะมีลักษณะเป็นภาพ 3 มิติ

## 2.8.3 กล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องผ่าน (Transmission Electron Microscope, HRTEM)

กล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องผ่าน Transmission electron microscope (TEM) เป็นกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนที่ใช้ศึกษาตัวอย่างชนิดบาง เพื่อให้ลำอนุภาคอิเล็กตรอนผ่านทะลุได้ การสร้างภาพจาก TEM จะทำได้โดยการตรวจวัดอิเล็กตรอนที่ทะลุผ่านตัวอย่าง เครื่อง TEM เหมาะสำหรับศึกษารายละเอียดขององค์ประกอบภายในของตัวอย่าง ซึ่งจะให้รายละเอียดสูงกว่ากล้องจุลทรรศน์ชนิดอื่น ๆ เนื่องจากมีกำลังขยายและประสิทธิภาพในการแจกแจงรายละเอียดสูงมาก

TEM ประกอบด้วยแหล่งกำเนิดอิเล็กตรอน หรือปืนอิเล็กตรอน (Electron gun) ซึ่งทำหน้าที่ผลิตอิเล็กตรอน โดยกลุ่มอิเล็กตรอนที่ได้จากแหล่งกำเนิดจะถูกเร่งด้วยสนามไฟฟ้าสูงถึง 100 – 400 kV จากนั้นกลุ่มอิเล็กตรอนจะผ่านเลนส์รวมรังสี (Condenser lens) เพื่อทำให้กลุ่มอิเล็กตรอนกลายเป็นลำอิเล็กตรอน ซึ่งสามารถปรับให้ขนาดของลำอิเล็กตรอนใหญ่หรือเล็กได้ตามต้องการ

จากนั้นลำอิเล็กตรอนจะเคลื่อนที่ผ่านตัวอย่างที่จะศึกษา (Specimen) ไป ซึ่งตัวอย่างที่จะศึกษาจะต้องมีลักษณะที่แบนและบางมาก (ระหว่าง 1 - 100 นาโนเมตร) เมื่ออิเล็กตรอนทะลุผ่านตัวอย่างจะเกิดการกระเจิงของอิเล็กตรอน และอิเล็กตรอนที่ทะลุผ่านตัวอย่างนี้ก็จะถูกปรับโฟกัสของภาพโดยเลนส์ใกล้วัตถุ (Objective lens) ซึ่งเป็นเลนส์ที่ทำหน้าที่ขยายภาพให้ได้รายละเอียดมากที่สุด จากนั้นจะได้รับการขยายด้วยเลนส์ทอดภาพไปสู่จอรับ (Projector lens) และปรับโฟกัสของลำอนุภาคอิเล็กตรอนให้ยาวพอดีที่จะปรากฏบนฉากเรืองแสง

### 2.8.3.1 ข้อมูลที่ได้จากเทคนิค TEM

#### 1. ภาพ (Image)

ภาพที่ได้จาก TEM สร้างจากอิเล็กตรอนระนาบภาพแรก (First image plane) เป็นระนาบแรกที่เกิดการสร้างภาพหลังจากลำอิเล็กตรอนวิ่งทะลุผ่านชิ้นงาน ลงมาจะถูกโฟกัสและเพิ่มกำลังขยายให้มากขึ้นด้วยชุดเลนส์แม่เหล็กถัดไปด้านล่าง และฉายเป็นภาพไบรต์ฟิลด์ (Bright field) ลงบนฉาก ภาพไบรต์ฟิลด์ที่ได้จากเทคนิค TEM เป็นภาพจริง 2 มิติ ซึ่งเป็นภาพขาว-ดำ

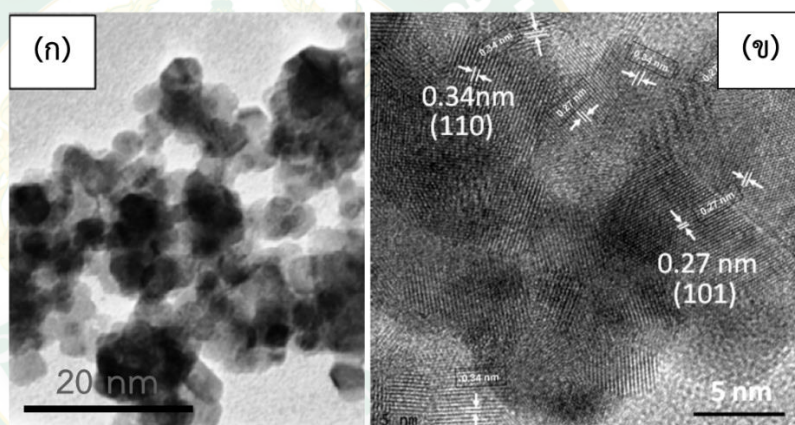
การสร้างภาพ TEM มี 2 ชนิด คือ

#### 1. แอมพลิจูดคอนทราสต์ (Amplitude contrast)

- คอนทราสต์มวล-ความหนา (Mass-Thickness contrast): เป็นปัจจัยหลักที่ใช้แยกแยะรูปร่างของภาพที่ได้จาก TEM โดยวัสดุที่มีมวลอะตอมมากกว่าจะเกิดการเลี้ยวเบนของอิเล็กตรอนที่พุ่งทะลุตัวอย่างมากกว่า ส่งผลให้อิเล็กตรอนที่ทะลุลงไปสร้างภาพด้านล่างมีปริมาณน้อย ภาพจึงสว่างน้อยกว่า กรณีที่ตัวอย่างเป็นวัสดุชนิดเดียวกันแต่มีความหนาแตกต่างกัน ภาพที่ได้ก็จะแตกต่างกันด้วย โดยบริเวณที่ตัวอย่างซ้อนทับกัน หรือหนากว่าจะเกิดการเลี้ยวเบนของอิเล็กตรอนที่ทะลุผ่านมากกว่า ทำให้ภาพบริเวณที่หนากว่าจะมีความสว่างน้อยกว่า ตัวอย่างดังภาพที่ 25 (ก) (Bagal และคณะ, 2015)
- ดิฟแฟรกชันคอนทราสต์ (Diffraction Contrast): ส่วนใหญ่เกิดขึ้นกับวัสดุที่มีความเป็นผลึก หรือมีการจัดเรียงตัวของอะตอมอย่างเป็นระเบียบ ทั้งประเภทผลึกเดี่ยว (Single crystal) หรือพหุผลึก (Polycrystalline) โดยปรากฏการณ์ที่เกิดขึ้นเกิดจากการใช้

Objective aperture กั้นลำอิเล็กตรอนบางส่วนที่เกิดการเลี้ยวเบน หลังจากทะลุผ่านตัวอย่างก่อนจะนำมาสร้างภาพ ความแตกต่างของคอนทราสต์จากบริเวณที่อิเล็กตรอนมีการเลี้ยวเบนในมุมที่ต่างกันทำให้แยกแยะความแตกต่างของภาพได้มากยิ่งขึ้น (ศูนย์เทคโนโลยีโลหะและวัสดุแห่งชาติ, 2016)

2. เฟสคอนทราสต์ (Phase Contrast) ใช้หลักการแทรกสอดของ ลำอิเล็กตรอนที่เกิดการเลี้ยวเบนหลังจากทะลุผ่านตัวอย่าง เป็นการวิเคราะห์ผลจากภาพที่กำลังแยกแยะสูง (High resolution) ดังตัวอย่างที่แสดงในภาพที่ 25 (ข)



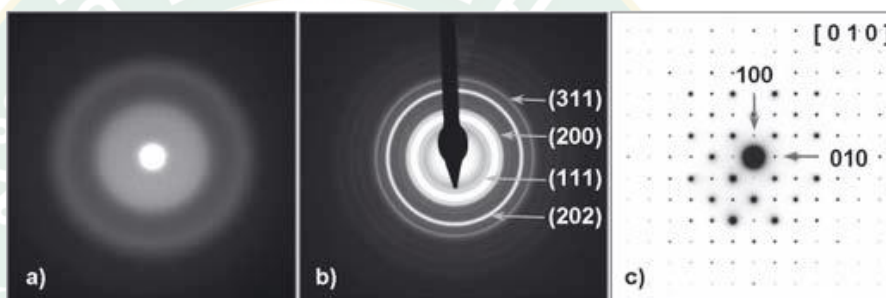
ภาพที่ 25 แสดง (ก) ภาพ TEM และ (ข) HRTEM ของ อนุภาค 3wt% Pd-loaded Ce-doped SnO<sub>2</sub>

2. รูปแบบการเลี้ยวเบน (Diffraction pattern)

เกิดจากอิเล็กตรอนระนาบแบกโฟคัล (Back focal plane): เป็นระนาบที่เกิดการรวมกันของลำอิเล็กตรอนที่เลี้ยวเบนหลังจากทะลุผ่านชิ้นงานและฉายลงบนฉาก ภาพที่ได้จากระนาบนี้คือ รูปแบบการเลี้ยวเบนอิเล็กตรอน (Selected area electron diffraction (SAED) pattern) ซึ่งบ่งถึงโครงสร้างผลึกของตัวอย่าง ณ บริเวณที่ลำอิเล็กตรอนตกกระทบ

จากภาพที่ 26 แสดงรูปแบบการเลี้ยวเบนของตัวอย่าง สามารถอธิบายความสัมพันธ์ระหว่างรูปแบบการเลี้ยวเบนกับลักษณะผลึก ได้ดังนี้

- ถ้ารูปแบบการเลี้ยวเบนเป็นแถบวงกลมกว้าง และไม่ชัดเจน (Vary broad and diffused ring) ดังภาพที่ 26 (a) แสดงว่ามีโครงสร้างแบบอสัณฐาน
- ถ้ารูปแบบการเลี้ยวเบนเป็นแบบวงกลม (Ring pattern) แสดงว่าเป็นโครงสร้างแบบพหุผลึก โดยถ้าเป็นเส้นคมชัด ประกอบด้วยจุดเล็ก ๆ เรียงกันเป็นวง แสดงว่าผลึกมีขนาดใหญ่ แต่ถ้าเป็นเส้นแบบวงกลมแต่ไม่มีจุดเล็ก ๆ ดังภาพที่ 26 (b) แสดงว่ามีพหุผลึกขนาดเล็ก
- ถ้ารูปแบบการเลี้ยวเบนเป็นจุด (Spot pattern) ดังภาพที่ 25 (c) แสดงว่าตัวอย่างเป็นโครงสร้างแบบผลึกเดี่ยว (สตรีรัตน์ กำแพงแก้ว โฮตค, 2015)



ภาพที่ 26 SAED patterns ของวัสดุโครงสร้าง (a) อสัณฐาน (b) พหุผลึก และ (c) ผลึกเดี่ยว

### 3. อื่นๆ

TEM สามารถใช้ร่วมกับเทคนิคสเปกโทรสโกปี (Spectroscopy) อื่นๆ เช่น Energy dispersive spectrometry (EDS) เพื่อใช้สำหรับการศึกษาร่องรอยประกอบทางเคมี

## 2.8.4 เอ็กซ์เรย์โฟโตอิเล็กตรอนสเปกโทรสโกปี (X-ray photoelectron spectroscopy, XPS)

เอ็กซ์เรย์โฟโตอิเล็กตรอนสเปกโทรสโกปี หรือ XPS เป็นเทคนิควิเคราะห์ทั้งเชิงคุณภาพและเชิงปริมาณ ใช้หลักการพื้นฐานของปรากฏการณ์โฟโตอิเล็กตริก คือ เมื่อฉายรังสีเอกซ์แก่สารตัวอย่าง จะทำให้เกิดการถ่ายโอนพลังงานของรังสีเอกซ์ให้กับอิเล็กตรอนที่อยู่ระดับชั้นพลังงานต่าง ๆ ของธาตุที่เป็นองค์ประกอบ โดยอิเล็กตรอนที่ได้รับพลังงานเพียงพอก็จะสามารถหลุดออกมาจากอะตอมได้

โดยที่พลังงานจลน์ของอิเล็กตรอน ( $E_k$ ) ที่หลุดออกมานั้น มีค่าเท่ากับความแตกต่างระหว่างพลังงานของรังสีเอกซ์ ( $hf$ ) กับ พลังงานยึดเหนี่ยว (Binding energy) ของอิเล็กตรอน ( $E_B$ ) และค่า Work function ( $\phi$ ) ดังสมการที่ 18

$$E_k = hf - E_B - \phi \quad (18)$$

เนื่องจากค่าพลังงานยึดเหนี่ยวของอิเล็กตรอน เป็นค่าเฉพาะของอะตอมในแต่ละธาตุและขึ้นอยู่กับสถานะทางเคมีของอะตอมนั้น การวิเคราะห์โดยเทคนิค XPS จึงสามารถระบุชนิดและสถานะทางเคมีของธาตุที่เป็นองค์ประกอบบริเวณพื้นผิวของสารที่ต้องการวิเคราะห์ได้

ถึงแม้ว่ารังสีเอกซ์จะมีอำนาจในการทะลุทะลวงสูง แต่ XPS เป็นเทคนิคการวิเคราะห์เชิงพื้นผิวของสารตัวอย่างเท่านั้น (ประมาณ 10 นาโนเมตร) เนื่องจากอิเล็กตรอนที่ถูกปลดปล่อยบริเวณพื้นผิวของสารตัวอย่าง โดยอาศัยหลักการที่ว่า โฟโตอิเล็กตรอนที่ถูกปลดปล่อยออกจากสารตัวอย่าง โดยไม่มีการสูญเสียพลังงานจลน์นั้นจะต้องเป็นโฟโตอิเล็กตรอนที่เกิดที่ผิวของสารตัวอย่างเท่านั้น ถึงแม้ว่าจะมีโฟโตอิเล็กตรอนเกิดขึ้นที่บริเวณลึกจากพื้นผิว แต่โฟโตอิเล็กตรอนดังกล่าวจะเกิดการสูญเสียพลังงานจลน์ก่อนที่จะหลุดออกมากจากพื้นผิว โดยอาจสูญเสียพลังงานจลน์เมื่อชนกับอะตอมอื่น ๆ ในสารตัวอย่าง

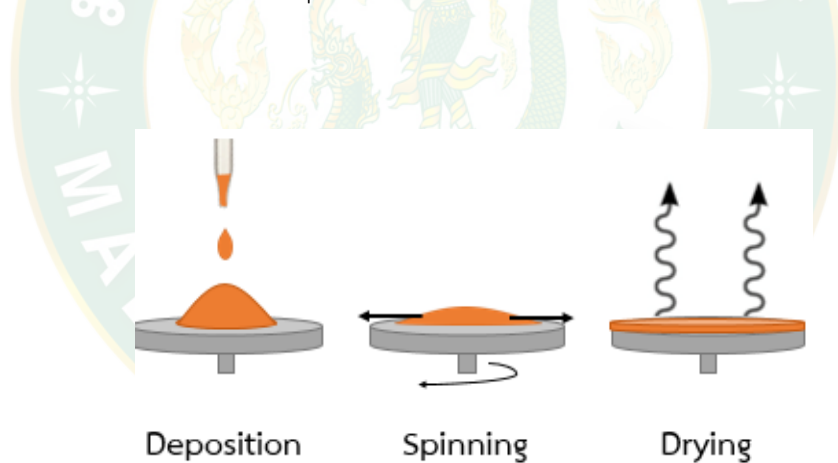
#### 2.8.4.1 ข้อมูลและลักษณะเฉพาะของเทคนิค XPS

- สามารถระบุชนิดของธาตุ (ตั้งแต่ Li ถึง U) ที่เป็นองค์ประกอบบนพื้นผิวของวัสดุ
- สามารถระบุสถานะทางเคมี (Chemical state) เช่น สถานะทางออกซิเดชัน (oxidation state) หรือ พันธะทางเคมีระหว่างอะตอม ของธาตุที่เป็นองค์ประกอบได้ ตัวอย่างเช่น สามารถระบุหรือแยก Ru-metal ออกจาก Ru-oxide ได้
- สามารถระบุร้อยละที่มีอยู่ของธาตุที่สนใจเทียบกับธาตุอื่นที่เป็นองค์ประกอบ
- เป็นเทคนิคที่วัดคุณสมบัติของสารในระดับพื้นผิว (Surface sensitive) ที่ระดับ 5 – 100 อังสตรอม (Angstroms) เหมาะสำหรับสารตัวอย่างที่มีลักษณะเป็นฟิล์มบาง
- ไม่ทำลายคุณสมบัติของสารในการวัด
- สามารถตรวจวิเคราะห์สารที่มีปริมาณน้อย ๆ หรือความเข้มข้นต่ำในระดับร้อยละ 0.1 (Parts per thousand range)

- การทดลองทำในระบบสุญญากาศความดันต่ำกว่า  $10^{-9}$  mbar
- สามารถระบุการกระจายตัวของธาตุที่เป็นองค์ประกอบบนพื้นผิว การกระจายตัวของธาตุตัวด้านข้างจากการปรับตำแหน่งของการวัดและการกระจายตัวของธาตุตัวในแนวลึกจากการใช้เทคนิค Depth profile

## 2.9 วิธีการเตรียมฟิล์มเซินเซอร์โดยการเคลือบแบบหมุนเหวี่ยง (Spin coating)

การเคลือบแบบหมุนเหวี่ยง (Spin coating) เป็นหนึ่งในเทคนิคที่นิยมนำมาเตรียมฟิล์มบาง โดยการหยดตัวอย่างลงบนตรงกลางซึบสเตรทและทำการหมุนเหวี่ยงที่ความเร็วสูง (ปกติอยู่ที่ประมาณ 3000 รอบต่อนาที) จากนั้นให้ความร้อนเพื่อกำจัดตัวเชื่อมประสานหรือตัวทำละลาย ดังแสดงในภาพที่ 27 แรงหนีศูนย์กลางที่เกิดจากการหมุนจะทำให้อนุภาคเกิดการกระจายตัว ซึ่งความหนาของฟิล์ม และสมบัติอื่น ๆ จะขึ้นอยู่กับลักษณะของตัวอย่างที่หยดลงบนซึบสเตรท (ความหนืด อัตราการอบแห้ง เปอร์เซนต์ของแข็ง แรงตึงผิว ฯลฯ) นอกจากนี้ยังสามารถควบคุมความหนาและสมบัติของฟิล์ม โดยใช้ตัวแปรต่าง ๆ ของเครื่อง



ภาพที่ 27 แผนภาพขั้นตอนการเตรียมฟิล์มเซินเซอร์โดยการเคลือบแบบหมุนเหวี่ยง

### 2.9.1 ประเภทของการเคลือบแบบหมุนเหวี่ยง

การเคลือบแบบหมุนเหวี่ยง มี 2 วิธี คือ

#### 1. การหมุนด้วยความเร็วคงที่

การหมุนแบบคงที่เป็นกระบวนการอย่างง่ายที่ทำให้ตัวอย่างเกิดการกระจายตัว โดยทำการหยดตัวอย่างลงบนซึบสเตรทในตำแหน่งตรงกลาง ประมาณ 1 - 10 ลูกบาศก์เซนติเมตร ขึ้นอยู่กับความหนืดของสารละลายตัวอย่าง และขนาดของซึบสเตรทที่เตรียม

ตัวอย่างที่มีความหนืดสูง หรือใช้ชั้นสเตรทขนาดใหญ่ ทำให้การเคลือบบนผิวอาจเกิดการกระจายตัวได้ไม่เต็มพื้นผิว จากนั้นทำการหมุนเหวี่ยงด้วยความเร็วคงที่

## 2. การหมุนด้วยความเร็วไม่คงที่

การหมุนแบบความเร็วไม่คงที่ คือการหมุนในความเร็วที่ต่ำ (ประมาณ 500 รอบต่อนาที) ในขณะที่ทำการหยดตัวอย่างลงบนชั้นสเตรท จากนั้นค่อยเพิ่มความเร็วในการหมุน (1500-6000 รอบต่อนาที) ทำให้เกิดการกระจายตัวได้เต็มพื้นที่ชั้นสเตรท และเป็นการกำหนดความหนาของฟิล์มตามที่ต้องการโดยทั่วไปการหมุนที่ความเร็วสูง และใช้เวลานานในการหมุน ทำให้ฟิล์มมีความบาง

### 2.9.2 ปัจจัยที่มีผลต่อความหนา และสมบัติของฟิล์ม

#### 1. ความเร็วในการหมุน (Spin Speed)

ความเร็วในการหมุน เป็นปัจจัยสำคัญของการเคลือบแบบหมุนเหวี่ยง ความเร็วของการหมุนชั้นสเตรท (รอบต่อนาที) ส่งผลต่อแรงเหวี่ยงที่กระทำต่อตัวอย่างโดยเฉพาะอย่างยิ่งขั้นตอนการหมุนความเร็วสูงโดยทั่วไปจะกำหนดความหนาของฟิล์มชั้นสุดท้าย ความผันแปรของความเร็วการหมุน  $\pm 50$  รอบต่อนาทีในขั้นตอนนี้อาจทำให้เกิดการเปลี่ยนแปลงความหนาได้ถึง 10%

#### 2. เวลาในการอบให้ความร้อน

อัตราการระเหยของตัวเชื่อมประสาน และตัวทำละลาย จะขึ้นอยู่กับสมบัติของตัวเชื่อมประสาน และตัวทำละลาย รวมทั้งสถานะในการอบ ได้แก่ อุณหภูมิที่ใช้ในการอบ ความชื้น และการไหลเวียนอากาศที่อยู่รอบ ๆ พื้นผิวในระหว่างการอบ

### 2.9.3 จุดบกพร่องต่าง ๆ ที่เกิดขึ้นในกระบวนการเคลือบโดยการหมุนเหวี่ยง

#### 1. ฟิล์มบางเกินไป

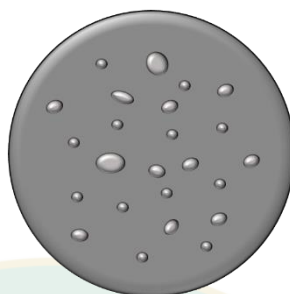
- เกิดจากความเร็วในการหมุนเหวี่ยงเร็วเกินไป
- เกิดจากการใช้เวลาในการหมุนเหวี่ยงนานเกินไป
- ใช้ตัวเชื่อมประสาน และตัวทำละลายไม่เหมาะสม

#### 2. ฟิล์มหนาเกินไป

- เกิดจากความเร็วในการหมุนเหวี่ยงช้าเกินไป
- เกิดจากการใช้เวลาในการหมุนเหวี่ยงน้อยเกินไป
- ใช้ตัวเชื่อมประสาน และตัวทำละลายไม่เหมาะสม

### 3. ฟองอากาศ

ฟองอากาศเกิดภายในตัวอย่าง เกิดขึ้นจากหัวทิปที่ใช้หยดสาร ไม่สม่ำเสมอ ขรุขระ หรือมีตำหนิ



ภาพที่ 28 แผนภาพฟองอากาศที่เกิดขึ้นในกระบวนการเคลือบโดยการหมุนเหวี่ยง

### 4. เกิดริ้วลักษณะเหมือนดาวหาง

- เกิดจากการหมุนที่ความเร็วมากเกินไป
- อัตราการระเหยของตัวทำละลายเร็วเกินไป
- หยดตัวอย่างลงบนซึบสเตรทไวนานเกินไปก่อนเริ่มทำการหมุนเหวี่ยง
- ใช้ความแรงในการเหวี่ยงสูงเกินไป
- ผิวซึบสเตรทมีตำหนิ
- หยดตัวอย่างลงไม่ตรงกลางซึบสเตรท



ภาพที่ 29 แผนภาพริ้วแบบดาวหางที่เกิดขึ้นในกระบวนการเคลือบโดยการหมุนเหวี่ยง

### 5. เกิดริ้วรอยแบบก้นหอย

- เกิดจากตัวเชื่อมประสานมีความหนืดมากเกินไป
- เกิดจากอัตราการระเหยของตัวทำละลายเร็วเกินไป
- หยดตัวอย่างลงบนซึบสเตรทไม่ตรงตำแหน่งตรงกลาง
- ใช้ความเร็ว และความแรงในการปั่นสูงเกินไป

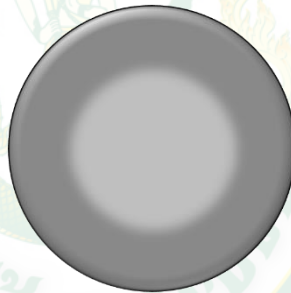
- ใช้เวลาในการหมุนน้อยเกินไป



ภาพที่ 30 แผนภาพริ้วแบบก้นหอยที่เกิดขึ้นในกระบวนการเคลือบโดยการหมุนเหวี่ยง

6. เกิดรอยวงกลมตรงกลาง

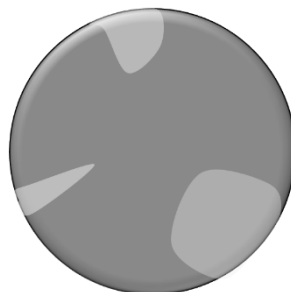
เกิดจากพื้นที่ผิวสัมผัสที่เกิดจากแกนหมุน ถ้ารอยที่เกิดขึ้นมีขนาดเท่ากับแกนหมุนให้เปลี่ยนแกนหมุน



ภาพที่ 31 แผนภาพรอยวงกลมตรงกลางที่เกิดขึ้นในกระบวนการเคลือบโดยการหมุนเหวี่ยง

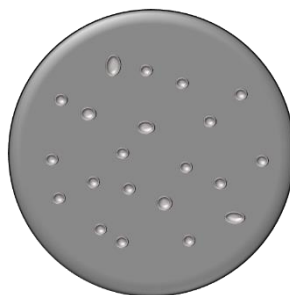
7. फिल्मที่เคลือบได้ไม่เต็มพื้นที่ผิวซับสเตรท

เกิดจากปริมาณตัวอย่างที่หยดลงบนซับสเตรทน้อยเกินไป



ภาพที่ 32 फिल्मที่เคลือบได้ไม่เต็มพื้นที่ผิวซับสเตรทที่เกิดขึ้นในกระบวนการเคลือบโดยการหมุนเหวี่ยง

## 8. เกิดลักษณะรูเข็ม (Pinholes)



ภาพที่ 33 ลักษณะรูเข็มที่เกิดขึ้นในกระบวนการเคลือบโดยการหมุนเหวี่ยง

### 2.10 การตรวจเอกสาร

ในหลายปีที่ผ่านมา มีงานวิจัยมากมายที่พยายามพัฒนาตัวตรวจจับแก๊สเอทิลีนให้มีสมบัติที่ดียิ่งขึ้น โดยส่วนใหญ่การวิจัยเกี่ยวกับตัวตรวจจับแก๊สจะมุ่งเน้นพัฒนาให้สามารถใช้งานที่อุณหภูมิต่ำ เพื่อเป็นการลดพลังงานในระบบตรวจจับแก๊ส เช่น ในงานวิจัยของ P. Pattananuwat และคณะ (Pattananuwat และ Aht-Ong, 2010) ที่ได้ศึกษาการตรวจจับแก๊สเอทิลีนโดยใช้พอลิเมอร์ชนิดพอลิอะนิลีน พบว่าสามารถตรวจจับแก๊สเอทิลีนได้ที่อุณหภูมิห้อง มีค่าการตอบสนองที่ 8% ที่ความเข้มข้นของแก๊สเอทิลีน 200 พีพีเอ็ม แต่เมื่อทำการทดสอบการตรวจจับแก๊สซ้ำ 10 15 20 และ 25 ครั้ง พบว่าน้ำหนักของฟิล์มเซ็นเซอร์เพิ่มขึ้นตามจำนวนการใช้งานซ้ำ เนื่องจากเมื่อใช้งานซ้ำจะทำให้พอลิอะนิลีนเกิดการย่อยสลายและรวมตัวกลายเป็นผลึกทรงกลม ทำให้ความสามารถในการตรวจจับแก๊สลดลง มีความไม่เสถียร และในการศึกษาของ J. Kathirvelan และคณะ (J. Kathirvelan และ Vijayaraghavan, 2014) ที่ทำการตรวจจับแก๊สเอทิลีนโดยใช้คาร์บอนนาโนทิวป์เป็นฟิล์มเซ็นเซอร์ ที่เคลือบอยู่บนอลูมินาซัสเตรทที่มีเงินเป็นขั้วอิเล็กโทรด เมื่อเปรียบเทียบประสิทธิภาพระหว่างท่อคาร์บอนผนังหลายชั้น (Multi-Walled Carbon Nanotubes; MWCNT) กับ ท่อคาร์บอนผนังเดี่ยว (Single-Walled Carbon Nanotubes; SWCNT) พบว่าให้ค่าการตอบสนอง 8.3% และ 0.9% ตามลำดับ ที่ความเข้มข้นของแก๊สเอทิลีน 20 พีพีเอ็ม ณ อุณหภูมิห้อง จะเห็นได้ว่าข้อดีของการใช้ฟิล์มเซ็นเซอร์ที่ทำจากคาร์บอนนาโนทิวป์ คือสามารถใช้งานได้ที่อุณหภูมิห้อง แต่ให้ค่าการตอบสนองที่ต่ำ การพัฒนาตัวตรวจจับแก๊สเอทิลีนให้สามารถใช้งานได้ดีที่อุณหภูมิต่ำลง จึงมีข้อจำกัดในการใช้งาน เนื่องจากให้ค่าการตอบสนองที่ลดลง ทั้งยังส่งผลทำให้ขาดความแม่นยำในการตรวจจับด้วย

ต่อมามีงานวิจัยอื่น ๆ ที่พยายามปรับปรุงประสิทธิภาพของตัวตรวจจับให้มีค่าการตอบสนองที่สูงขึ้น เช่น งานวิจัยของ P. Ivanov และคณะ (Ivanov และคณะ, 2005) ที่ทำการปรับปรุงค่าการตอบสนองของฟิล์มเซ็นเซอร์ชนิดทินออกไซด์ โดยการเจือด้วยโลหะที่ทำหน้าที่เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาพบว่าฟิล์มเซ็นเซอร์ที่ผลิตจากทินออกไซด์บริสุทธิ์ ทินออกไซด์ที่เจือด้วย ทอง (Motaung และคณะ) แพลเลเดียม (Pd) และแพลทินัม (Pt) ให้ค่าการตอบสนองต่อแก๊สเอทิลีนที่ความเข้มข้น 10 พีพีเอ็ม เท่ากับ 1.39 3.55 3.34 และ 3.54 ตามลำดับ ณ อุณหภูมิใช้งานที่ 250 องศาเซลเซียส พบว่าการเจือด้วยโลหะตัวเร่งสามารถเพิ่มประสิทธิภาพในการตรวจจับแก๊สได้ และเมื่อเปรียบเทียบความสามารถในการตอบสนองของโลหะที่เจือทั้ง 3 ชนิด พบว่าให้ค่าการตอบสนองที่ใกล้เคียงกัน

J. Kathirvelan และคณะ (Jayaraman Kathirvelan, 2017) ทำการศึกษาการตรวจจับแก๊สเอทิลีน โดยใช้วัสดุผสมไทเทเนียมไดออกไซด์กับทังสเตนออกไซด์ ที่อัตราส่วนผสม 5% 10% และ 15% ของทังสเตนออกไซด์ พบว่าที่ 5% ของทังสเตนออกไซด์ที่ผสมกับไทเทเนียมไดออกไซด์ มีค่าการตอบสนองที่สูงที่สุด อยู่ที่ 3.8% ที่ความเข้มข้นของแก๊สเอทิลีน 20 พีพีเอ็ม ณ อุณหภูมิใช้งาน 250 องศาเซลเซียส อย่างไรก็ตามการใช้วัสดุผสมไทเทเนียมไดออกไซด์กับทังสเตนออกไซด์ ยังคงให้ค่าการตอบสนองที่ต่ำเมื่อเทียบกับการใช้คาร์บอนนาโนทิวป์ (J. Kathirvelan และ Vijayaraghavan, 2014)

Y. Pimtong-Ngam และคณะ (Pimtong-Ngam และคณะ, 2007) ศึกษาความสามารถในการตรวจจับแก๊สเอทิลีนของฟิล์มเซ็นเซอร์ผสม (Composite sensing films) ระหว่างทังสเตนออกไซด์กับทินออกไซด์ ในปริมาณ 0.3 – 10.0% โดยน้ำหนักของทังสเตนออกไซด์ โดยเตรียมฟิล์มด้วยเทคนิคสกรีนปริ้นท์ ผลการศึกษาพบว่าที่อัตราส่วนผสม 0.3% โดยน้ำหนักของทังสเตนออกไซด์ผสมกับทินออกไซด์ฟิล์มเซ็นเซอร์มีค่าการตอบสนองสูงสุดเท่ากับ 1.6 ที่ความเข้มข้นของแก๊สเอทิลีน 6 พีพีเอ็ม ณ อุณหภูมิใช้งาน 300 องศาเซลเซียส เมื่อเพิ่มความเข้มข้นของทังสเตนพบว่ายิ่งทำให้ค่าการตอบสนองต่อแก๊สเอทิลีนลดลง แสดงให้เห็นว่าการผสมทังสเตนในปริมาณที่มากเกินไปจะลดประสิทธิภาพในการตรวจจับแก๊สเอทิลีน

จากรายงานวิจัยข้างต้น จะเห็นได้ว่าโลหะออกไซด์ที่ให้ค่าการตอบสนองต่อแก๊สเอทิลีนสูง คือ ทินออกไซด์ และยังพบว่าการผสมโลหะที่เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาจะช่วยเพิ่มค่าการตอบสนองของทินออกไซด์ให้สูงขึ้นได้ แต่ข้อจำกัดของการใช้ทินออกไซด์ คือยังไม่สามารถตรวจจับเอทิลีนที่ความเข้มข้นของแก๊สเอทิลีนต่ำ ๆ ได้

M. Krivec และคณะ (Krivec และคณะ, 2015) ศึกษาอุณหภูมิใช้งานของทินออกไซด์ฟิล์ม เซ็นเซอร์ในการตรวจจับแก๊สเอทิลีน เตรียมฟิล์มโดยเทคนิคสปินโค้ด พบว่าทินออกไซด์ฟิล์มเซ็นเซอร์ มีค่าการตอบสนองสูงขึ้น เมื่ออุณหภูมิใช้งานเพิ่มขึ้นจาก 300 องศาเซลเซียส จนถึง 350 องศาเซลเซียส แต่ค่าการตอบสนองลดลง เมื่ออุณหภูมิ 400 องศาเซลเซียส และมีแนวโน้มว่าจะลดลงอย่างต่อเนื่อง เมื่ออุณหภูมิสูงกว่า 400 องศาเซลเซียส จากการศึกษาจึงสามารถระบุได้ว่าอุณหภูมิที่เหมาะสมในการใช้งานทินออกไซด์ฟิล์มเซ็นเซอร์ในการตรวจจับแก๊สเอทิลีน อยู่ที่ 350 องศาเซลเซียส

H. Ahn และคณะ (Ahn และคณะ, 2010) ศึกษาการเตรียมทินออกไซด์ฟิล์มเซ็นเซอร์ที่ใช้ตรวจจับแก๊สเอทิลีน โดยใช้เทคนิคสปัตเตอร์ริง ภายใต้บรรยากาศแก๊สอาร์กอนผสมกับแก๊สออกซิเจน ที่อัตราส่วน 15:15 ถึง 27.3:2.7 หลังจากนั้นนำมาเผาที่อุณหภูมิ 650 องศาเซลเซียส ภายใต้อากาศปกติ เมื่อนำมาทดสอบความสามารถในการตรวจจับแก๊ส พบว่าทินออกไซด์ฟิล์มเซ็นเซอร์ที่ไม่เผา มีค่าการตอบสนองเท่ากับ 2.74 และทินออกไซด์ฟิล์มเซ็นเซอร์ที่เผาด้วยอุณหภูมิ 650 องศาเซลเซียส มีค่าการตอบสนองเท่ากับ 6.5 ที่ความเข้มข้นของแก๊สเอทิลีน 25 พีพีเอ็ม เนื่องจากการเตรียมโดยเทคนิคนี้สามารถสังเคราะห์ได้อนุภาคขนาดเล็ก จึงทำให้มีค่าการตอบสนองที่สูงกว่าการเตรียมฟิล์มโดยเทคนิคสปินโค้ด แต่ข้อจำกัดของเทคนิคสปัตเตอร์ริงคือ การเตรียมฟิล์มทินออกไซด์โดยการเจือด้วยโลหะชนิดอื่น ทำได้ยาก มีขั้นตอนซับซ้อน จึงไม่เป็นที่นิยม

A.B. Gambhire และคณะ (Gambhire และคณะ, 2008) ทำการสังเคราะห์วัสดุผสมซีเรียมออกไซด์กับทินออกไซด์ด้วยวิธีการตกตะกอน ในอัตราส่วนผสม 1-11 % โดยน้ำหนักของซีเรียม พบว่าที่อัตราส่วนผสม 7% โดยน้ำหนักของซีเรียม สามารถสังเคราะห์ได้ขนาดอนุภาคที่เล็กที่สุด สามารถสังเคราะห์ได้ขนาดอนุภาค 10-16 นาโนเมตร พื้นที่ผิวสัมผัส 40 ตารางเมตร ต่อ กรัม ใช้อุณหภูมิในการเผา 600 องศาเซลเซียส แต่เมื่อเผาที่อุณหภูมิ 700-800 องศาเซลเซียส จะมีขนาดอนุภาค 25-27 นาโนเมตร เมื่อนำมาวิเคราะห์โครงสร้างด้วยเทคนิคการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ พบว่าการเผาที่ 600-800 องศาเซลเซียส พบพีคของซีเรียมออกไซด์ กับทินออกไซด์ เหมือนกันทุกอุณหภูมิ แสดงว่าการเผาที่ 600-800 ไม่มีผลต่อการเปลี่ยนแปลงโครงสร้างของสาร แต่จะมีผลต่อขนาดอนุภาค

S. Usharani และ V. Rajendran (Usharani และ Rajendran, 2017) ศึกษาวิธีการสังเคราะห์วัสดุผสมซีเรียมออกไซด์กับทินออกไซด์ด้วยวิธีการตกตะกอน ซึ่งได้ทำการศึกษาเกี่ยวกับการเติมสารลดแรงตึงผิวลงในสารละลายที่ใช้ทำการตกตะกอน เพื่อปรับปรุงประสิทธิภาพในการสังเคราะห์ ในงานวิจัยนี้ได้ทำการศึกษาสารลดแรงตึงผิว 3 ชนิด คือ SDS, CTAB, และ triton-x- 100

สามารถสังเคราะห์ได้อนุภาคเป็นรูปทรงรี รูปแท่ง และรูปทรงกลมผสมกับเฮกซะโกนอล ตามลำดับ ซึ่งการสังเคราะห์ที่ใช้ triton-x-100 เกิดอนุภาคที่มีขนาดผลึกน้อยที่สุดเท่ากับ 30.8 นาโนเมตร

F. Pourfayaz และคณะ (Pourfayaz และคณะ, 2005) ได้ทำการสังเคราะห์วัสดุผสมซีเรียมออกไซด์กับทินออกไซด์ด้วยวิธีโซล-เจล โดยใช้สารตั้งต้นเป็น  $\text{SnCl}_4$  และ  $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3$  ใช้ไอโซโพรพิลแอลกอฮอล์ (IPA) เป็นตัวทำละลาย เมาแคลไซน์ที่ 450 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 3 ชั่วโมง สามารถสังเคราะห์ได้อนุภาคนาโนวัสดุผสมซีเรียมออกไซด์กับทินออกไซด์ที่มีพื้นที่ผิวสัมผัส 40 ตารางเมตรต่อกรัมได้

Y. Liu และคณะ (Y. Liu และคณะ, 2015) ได้ทำการสังเคราะห์วัสดุผสมซีเรียมออกไซด์กับทินออกไซด์ด้วยวิธี อิเล็กโทรสปินนิ่ง สามารถสังเคราะห์ได้อนุภาคนาโนที่มีรูปร่างค่อนข้างหลากหลายตามตัวแปรต่าง ๆ เช่น อัตราการขึ้นของอุณหภูมิ (Heating rate) และอัตราส่วนผสมของสารตั้งต้น เป็นต้น สามารถสังเคราะห์ได้อนุภาคนาโนรูปเส้นใย (Nanofiber; NFs), อนุภาคนาโนทิวป์ (Nanotubes; NTs), อนุภาคนาโนรูปเส้นที่อยู่ในอนุภาคนาโนรูปท่อ (Nanowire-in-tubes; WTs), อนุภาคเข็มขัดนาโน (Nanobelt; NBs) ในงานวิจัยได้ทำการศึกษาค่าแถบพลังงาน (band gap) พบว่าอนุภาคเข็มขัดนาโน ที่อัตราส่วนผสมทินออกไซด์ต่อซีเรียมออกไซด์ 1 ต่อ 1 มีแถบพลังงานน้อยที่สุด ที่ 2.91 อิเล็กตรอนโวลต์ แต่ขนาดอนุภาคมีขนาดใหญ่ถึง 500 นาโนเมตร จากงานวิจัยนี้จึงสามารถอธิบายได้ว่าการผสมซีเรียมออกไซด์ลงในทินออกไซด์ทำให้แถบพลังงานลดลง

ด้วยเหตุนี้ผู้วิจัยจึงสนใจประยุกต์ใช้สารกึ่งตัวนำทินออกไซด์ (Tin oxide;  $\text{SnO}_2$ ) ที่ปรับปรุงประสิทธิภาพด้วยสารกึ่งตัวนำซีเรียมออกไซด์ (Cerium oxide;  $\text{CeO}_2$ ) สำหรับเป็นตัวเร่งปฏิกิริยา (ซีเรียมออกไซด์เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาที่ดี) ทำการสังเคราะห์ด้วยกระบวนการทางเคมีแบบง่าย ให้ได้เป็นวัสดุผสม (Composite materials) ที่มีขนาดเล็กในระดับนาโน สำหรับเป็นฟิล์มนาโนเซ็นเซอร์ผสม (Nanocomposite sensing films) บนอิเล็กโทรด (โครเมียม/ทอง; Cr/Au) สำหรับประยุกต์ใช้เป็นเซ็นเซอร์ตรวจวัดแก๊สเอทิลีน โดยศึกษาค่าการตอบสนอง (Response) เวลาในการตอบสนอง (Response time) และเวลาในการกลับคืนสู่สภาพเดิม (Recovery time) ค่าความเฉพาะเจาะจง (Selectivity) และความมีเสถียรภาพ (Stability) ของฟิล์มเซ็นเซอร์

## บทที่ 3 วิธีการวิจัย

### 3.1 สารเคมี

ตารางที่ 4 สารเคมี

ชื่อสารเคมี	ความบริสุทธิ์	บริษัทผู้ผลิต	ประเทศ
1. โซเดียมสแตนนเนทไตรไฮเดรต (Sodium stannate trihydrate, $\text{Na}_2\text{SnO}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ )	95%	Aldrich	USA
2. ซีเรียมไนเตรทเฮกซะไฮเดรต (Cerium (III) nitrate hexahydrate, $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ )	99%	Aldrich	USA
3. ทินคลอไรด์เพนตะไฮเดรต (Tin (IV) chloride pentahydrate, $\text{SnCl}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ )	95%	Aldrich	USA
4. โซเดียมไฮดรอกไซด์ (Sodium hydroxide, NaOH)	97%	RCI Labscan	Thailand
5. น้ำปราศจากไอออน (DI water)			
6. เอทิลเซลลูโลส (Ethyl cellulose)	99%	Aldrich	USA
7. แอลฟาเทอไพเนอล ( $\alpha$ -Terpineol)	90%	Aldrich	USA
8. แก๊สเอทิลีน (Ethylene gas, $\text{C}_2\text{H}_4$ )	0.2%	Linde	Thailand
9. อากาศสะอาด (Air zero)	-	Praxair	Thailand
10. แก๊สไนโตรเจนไดออกไซด์ (Nitrogen dioxide, $\text{NO}_2$ )	-	Linde	Thailand
11. แก๊สแอมโมเนีย (Ammonia gas, $\text{NH}_3$ )	-	Linde	Thailand
12. แก๊สไฮโดรเจน (Hydrogen gas, $\text{H}_2$ )	-	-	-
13. แก๊สมีเทน (Methane gas, $\text{CH}_4$ )	-	-	-
14. แก๊สอะเซทิลีน (Acetylene gas, $\text{C}_2\text{H}_2$ )	-	-	-
15. ไอรอะเหยเอทานอล (Ethanol vapor, $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ )	99.99%	RCI Labscan	Thailand
16. ไอรอะเหยอะซิโตน (Acetone vapor, $\text{C}_3\text{H}_5\text{OH}$ )	99.99%	RCI Labscan	Thailand

### 3.2 เครื่องมือและอุปกรณ์

#### ตารางที่ 5 เครื่องมือและอุปกรณ์

เครื่องมือและอุปกรณ์	บริษัทผู้ผลิต/ รุ่น	ประเทศ
1. กล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด ชนิดฟิวส์อิมิชชัน (Field Emission Scanning Electron Microscope)	JEOL/ 6335F-FE	Japan
2. เครื่องวัดการกระจายพลังงานของรังสีเอกซ์ ทางสเปกโทรมิเตอร์ (Energy dispersive X- ray Spectrometer)	Oxford/ IncaPentaFETx3	USA
3. เครื่องเอกซเรย์ดิฟแฟรคโตมิเตอร์ (X-ray diffractometer)	Bruker/ D8 Advance	Germany
4. กล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องผ่าน (Transmission Electron Microscope)	JEOL/ JEM-2010	Japan
5. เครื่องเอกซเรย์โฟโตอิเล็กตรอนสเปกโทรสโกปี (X-ray photoelectron spectroscopy)	ULVAC-PHI/ PHI5000 Versa Probe II,	Japan
6. เครื่องปั่นเหวี่ยง (Centrifuge)	Hermle/ 2206A	Germany
7. เครื่องอัลตราโซนิก (Ultrasonic bath)	Siripanya/ KS-80D	Thailand
8. เครื่องชั่ง 4 ตำแหน่ง (Analytical Balance)	Ohaus/ Pioneer	USA
9. เตาอบ (Oven)	Binder	USA
10. เตาเผา (Furnace)	Siripanya/ FN1200L	Thailand
11. โกร่งบด (Mortar)	Aldrich/ size 75 mm.	USA
12. เครื่องสปินโค้ต (Spin coat)	Specialty coating/ G3P-8	USA
13. เครื่องควบคุมการไหลของแก๊ส (Mass flow controller)	Brook, model 0154	Holland
14. พิโคแอมมิเตอร์ (Picoammeter)	Keithley, model 6487	USA
15. มัลติมิเตอร์ (Digital multimeter)	Kyositsu, model 1009	Japan
16. ปีกเกอร์ (Beaker)	-	-
17. ช้อนตักสาร (Spatula)	-	-
18. กระจกนาฬิกา (Watch glass)	-	-
19. ขวดใส่สารเคมี (Reagent bottle)	-	-

## ตารางที่ 2 (ต่อ)

เครื่องมือและอุปกรณ์	บริษัทผู้ผลิต/ รุ่น	ประเทศ
20. ตะแกรงร่อนสาร (Sieve)	Shanghai/ 100 mesh	China
21. แท่งแม่เหล็กคนสาร (Magnetic bar)	-	-
22. ไมโครปิเปตต์ (Micropipette)	Brand/ 20-200 ul	Germany
23. อิเล็กโทรด (Electrode)	-	-
24. บิวเรต (Burette)	-	-
25. กระบอกตวง (Graduated Cylinder)	-	-
26. หลอดหยด (Dropper)	-	-
27. แท่งแก้วคนสาร (Glass rod)	-	-
28. กระจกซับสเตรท (Glass substrate)	-	-
29. รีแฟรกโตมิเตอร์ (Refractometer)	ATC	China
19. ไมโครปิเปตต์ (Micropipette)	Brand/ 20-200 ul	Germany

### 3.3 การสังเคราะห์อนุภาค

#### 3.3.1 การสังเคราะห์อนุภาคทินออกไซด์บริสุทธิ์

ละลายทิน (IV) คลอไรด์เพนตะไฮเดรต ( $\text{SnCl}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ ) ในน้ำปราศจากไอออนที่ความเข้มข้น 0.1 โมลาร์ ด้วยเครื่องผสมสารเป็นเวลา 30 นาที พร้อมกับละลายโซเดียมไฮดรอกไซด์ ( $\text{NaOH}$ ) ในน้ำปราศจากไอออน ที่ความเข้มข้น 0.1 โมลาร์ ด้วยเครื่องผสมสารเป็นเวลา 30 นาที จากนั้นเทสารละลายโซเดียมไฮดรอกไซด์ลงในบิวเรต ค่อย ๆ หยดสารละลายในบิวเรตอย่างช้า ๆ (ประมาณ 1 หยด/15 วินาที) ลงในสารละลายทิน (IV) คลอไรด์เพนตะไฮเดรต แสดงดังภาพที่ 34 (ก) เมื่อหยดสารละลายในบิวเรตจนหมด จะได้ตะกอนสีขาว จากนั้นล้างตะกอนด้วยน้ำปราศจากไอออนหลาย ๆ ครั้ง จนกระทั่งค่า pH มีค่าเป็นกลาง นำตะกอนอบให้แห้งที่อุณหภูมิ  $80^\circ\text{C}$  เป็นเวลา 10 ชั่วโมง แล้วนำมาบดละเอียดด้วยโกร่งบดสารพร้อมทั้งร่อนด้วยตะแกรงร่อนสาร (150 mesh) สุดท้ายนำไปเผาแคลไซน์ที่อุณหภูมิ  $600^\circ\text{C}$  เป็นเวลา 2 ชั่วโมง เมื่อครบกำหนดปล่อยให้เย็นตัวลงที่อุณหภูมิห้อง แล้วนำมาร่อนด้วยตะแกรงอีกหนึ่งครั้ง จะได้อนุภาคทินออกไซด์บริสุทธิ์

### 3.3.2 การสังเคราะห์อนุภาคผสมซีเรียมออกไซด์กับอนุภาคทินออกไซด์

ละลายซีเรียม (III) ไนเตรทเฮกซะไฮเดรตในน้ำปราศจากไอออนด้วยเครื่องผสมสารเป็นเวลา 30 นาที ที่ความเข้มข้น 0.10, 0.05, 0.03 และ 0.025 โมลาร์ เพื่อสังเคราะห์อนุภาคผสมซีเรียมออกไซด์กับทินออกไซด์ที่ความเข้มข้นต่าง ๆ ดังตารางที่ 6 พร้อมกับละลายโซเดียมสแตนเนทไตรไฮเดรต ( $\text{Na}_2\text{SnO}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ ) ในน้ำปราศจากไอออน ที่ความเข้มข้น 0.1 โมลาร์ ด้วยเครื่องผสมสารเป็นเวลา 30 นาที จากนั้นเทสารละลายโซเดียมสแตนเนทไตรไฮเดรตลงในบิวเรต ค่อย ๆ หยดสารละลายในบิวเรตอย่างช้า ๆ (ประมาณ 1 หยด/15 วินาที) ลงในสารละลายซีเรียม (III) ไนเตรทเฮกซะไฮเดรต ( $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ) แต่ความเข้มข้น แสดงดังภาพที่ 34 (ข) เมื่อหยดสารละลายในบิวเรตจนหมด จะได้ตะกอนสีน้ำตาลอ่อน ล้างตะกอนด้วยน้ำปราศจากไอออนหลาย ๆ ครั้ง จนกระทั่งค่า pH มีค่าเป็นกลาง นำตะกอนอบแห้งที่อุณหภูมิ  $80^\circ\text{C}$  เป็นเวลา 10 ชั่วโมง แล้วนำมาบดละเอียดด้วยโกร่งบดสารพร้อมทั้งร่อนด้วยตะแกรงร่อนสาร (150 mesh) สุดท้ายนำไปเผาแคลไซน์ที่อุณหภูมิ  $600^\circ\text{C}$  เป็นเวลา 2 ชั่วโมง เมื่อครบกำหนดปล่อยให้เย็นตัวลงที่อุณหภูมิห้อง นำมาร่อนด้วยตะแกรงอีกหนึ่งครั้ง จะได้อนุภาคผสมซีเรียมออกไซด์กับอนุภาคทินออกไซด์ที่ความเข้มข้นต่าง ๆ

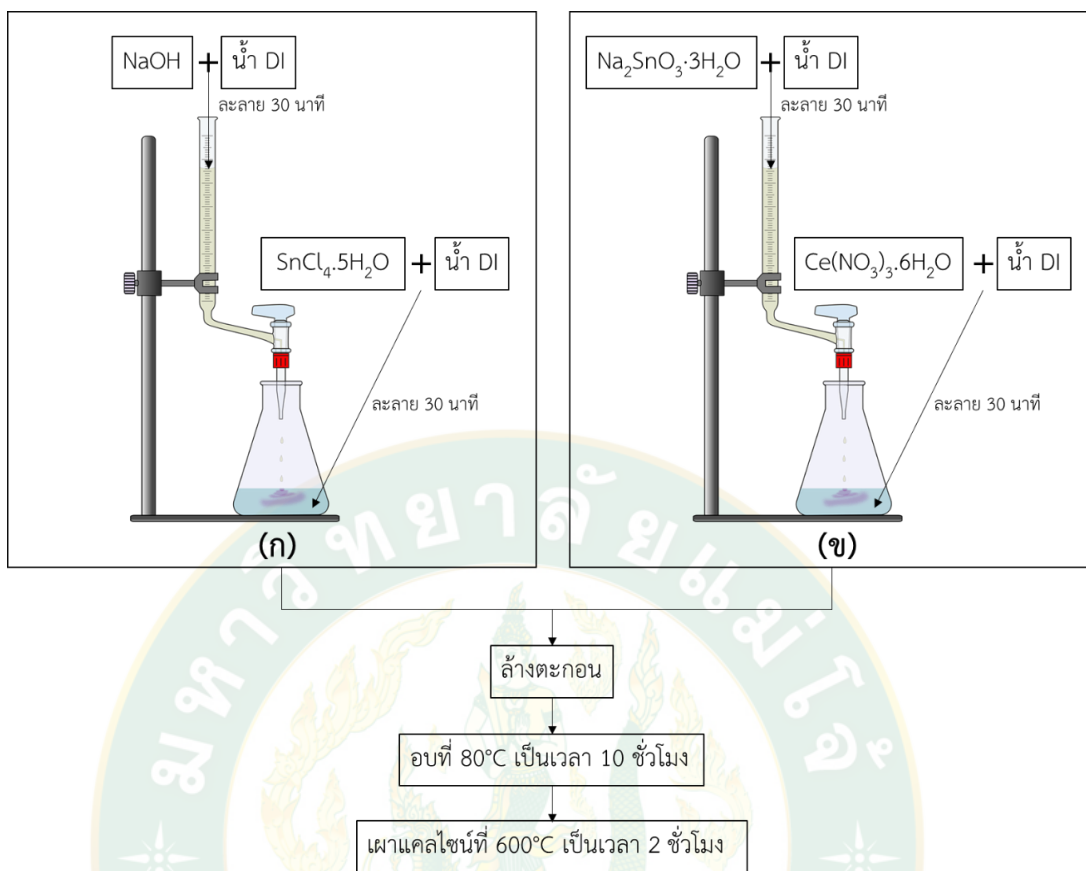
ตารางที่ 6 อัตราส่วนผสมโดยน้ำหนักของอนุภาคผสมซีเรียมออกไซด์กับทินออกไซด์

ตัวอย่างที่	CS0	CS1	CS2	CS3	CS4
เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนักของ $\text{CeO}_2$	0	20	25	33	50
เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนักของ $\text{SnO}_2$	100	80	75	66	50

### 3.4 การศึกษาลักษณะทางกายภาพ และทางเคมีของอนุภาคทินออกไซด์บริสุทธิ์ และอนุภาคผสมซีเรียมออกไซด์กับทินออกไซด์ที่ความเข้มข้นต่าง ๆ (CS0 – CS4)

#### 3.4.1 วิเคราะห์โครงสร้างผลึกของตัวอย่าง CS0 – CS4 โดยใช้เครื่องเอกซเรย์ดิฟแฟร็กโตมิเตอร์ (XRD)

- นำอนุภาคตัวอย่าง CS0 – CS4 ที่สังเคราะห์ได้มาอัดให้แน่นบนช่องใส่ตัวอย่าง (Sample holder) ให้ได้ระนาบพื้นผิวเรียบเสมอกัน
- นำไปวิเคราะห์โดยใช้เครื่องเอกซเรย์ดิฟแฟร็กโตมิเตอร์



ภาพที่ 34 แผนภาพแสดงขั้นตอนสังเคราะห์ (ก) อนุภาคทินออกไซด์บริสุทธิ์ และ (ข) อนุภาคผสมซีเรียมออกไซด์ กับทินออกไซด์ ด้วยวิธีการตกตะกอน

3. นำผลที่ได้ไปวิเคราะห์หาโครงสร้างผลึก โดยการเปรียบเทียบกับข้อมูลมาตรฐาน (Joint Committee on Powder Diffraction Standards, JCPDS)

### 3.4.2 ศึกษาลักษณะสัณฐานวิทยา และองค์ประกอบทางเคมีของตัวอย่าง CS0 – CS4 โดยใช้กล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราดสมรรถนะสูง ชนิดฟิวส์อิมิชชัน (FESEM) และเทคนิคการกระจายพลังงานของรังสีเอกซ์ (EDS)

1. ชั่งอนุภาค CS0 – CS4 ตัวอย่างละ 5 มิลลิกรัม จากนั้นเติมเอทานอลบริสุทธิ์ลงในแต่ละตัวอย่าง 5 มิลลิลิตร
2. ทำให้อนุภาคเกิดการกระจายตัวด้วยเครื่องอัลตราโซนิค เป็นเวลา 20 นาที
3. นำคอปเปอร์เทปมาติดลงบนแท่นวางตัวอย่าง (Stub)

4. นำสารละลายแต่ละตัวอย่าง หยดลงบนคอปเปอร์เทป 1 หยด ตัวอย่างที่เตรียมได้แสดงดังภาพที่ 35



ภาพที่ 35 ตัวอย่างที่เตรียมสำหรับวิเคราะห์ด้วยเครื่อง FESEM

5. เคลือบทองลงบนตัวอย่างโดยใช้เทคนิคสปัตเตอร์ริง (ดังภาพที่ 36) เพื่อให้ตัวอย่างเกิดการนำไฟฟ้า



ภาพที่ 36 เครื่องสปัตเตอร์ริง

6. นำไปวิเคราะห์ลักษณะสัณฐานด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด สมรรถนะสูงชนิดฟิวส์อิมิชชัน

7. วิเคราะห์องค์ประกอบทางเคมีโดยใช้เทคนิควัดการกระจายพลังงานของรังสีเอกซ์ ซึ่งเป็นเทคนิคที่เข้าร่วมกับเครื่อง FESEM จึงใช้ตัวอย่างเดียวกัน

### 3.4.3 ศึกษาลักษณะพื้นฐานวิทยา และโครงสร้างผลึกของตัวอย่าง CS0 – CS4 โดยใช้กล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องผ่าน (Transmission Electron Microscope)

1. ชั่งอนุภาค CS0 – CS4 ตัวอย่างละ 5 มิลลิกรัม จากนั้นเติมเอทานอลบริสุทธิ์ลงในแต่ละตัวอย่าง 5 มิลลิลิตร
2. ทำให้อนุภาคเกิดการกระจายตัวด้วยเครื่องอัลตราโซนิก เป็นเวลา 20 นาที
3. นำสารที่เตรียมได้หยดลงบนกริดทองแดง (Copper grid) แล้วทิ้งไว้ให้แห้ง

ภาพที่ 37



ภาพที่ 37 ตัวอย่างที่เตรียมสำหรับวิเคราะห์ด้วยเครื่อง TEM

4. นำตัวอย่างไปวิเคราะห์ด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องผ่าน

### 3.4.4 ศึกษาชนิดและสถานะทางเคมีของธาตุองค์ประกอบโดยใช้เทคนิคเอกซ์เรย์โฟโตอิเล็กตรอนสเปกโทรสโกปี (X-ray photoelectron spectroscopy)

นำตัวอย่างไปสถานะออกซิเดชันด้วยเทคนิค XPS โดยใช้  $AlK\alpha$  เป็นแหล่งกำเนิดรังสีเอกซ์พลังงาน 1486.6 อิเล็กตรอนโวลต์

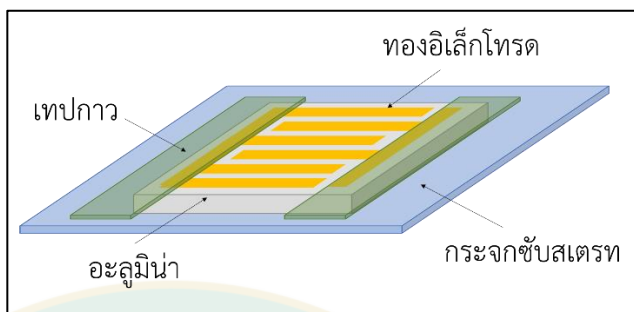
## 3.5 ศึกษาประสิทธิภาพในการตรวจจับแก๊สของตัวอย่าง CS0 – CS4

### 3.5.1 การเตรียมฟิล์มเซ็นเซอร์

1. การเตรียมขั้วอิเล็กโทรด

1.1 เตรียมขั้วอิเล็กโทรดทองโดยใช้วิธีสปัตเตอร์รีงลงบนแผ่นรองรับที่ทำจากอลูมินา

1.2 ใช้เทปกาวติดด้านข้างของขั้วอิเล็กโทรดทั้งสองข้างให้ยึดติดกับกระจกสไลด์  
 ดังภาพที่ 38



ภาพที่ 38 ภาพจำลองอิเล็กโทรดซึ่งทำจากอลูมินาที่ทำขั้วไฟฟ้าด้วยทอง ติดเทปกาวด้านข้างบนกระจกสไลด์ สำหรับเตรียมฟิล์มเซ็นเซอร์ด้วยเทคนิคการหมุนเหวี่ยง

## 2. วิธีการเตรียมตัวประสาน (Binder)

- 2.1 ชั่งเอทิลเซลลูโลส 430 มิลลิกรัม ละลายในแอลฟาเทอไพนิออล 18 กรัม
- 2.2 ผสมให้เข้ากันโดยใช้เครื่องกวนสารให้ความร้อน (Hotplate stirrer) โดยให้ความร้อนที่อุณหภูมิ 80 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 12 ชั่วโมง จนกระทั่งสารละลายเป็นเนื้อเดียวกัน ใสไม่มีสี และมีความหนืดเพิ่มขึ้น
- 2.3 ทิ้งไว้ให้เย็นตัวลงที่อุณหภูมิห้อง

3. การเคลือบสารตัวอย่างลงบนขั้วอิเล็กโทรดโดยใช้เทคนิคการหมุนเหวี่ยง (Spin coat technique)

- 3.1 หยดตัวประสานลงในโถรงบดสาร 150 มิลลิลิตร โดยใช้ไมโครปิเปตขนาด 20 – 200 ไมโครลิตร
- 3.2 ชั่งสารตัวอย่าง 35 มิลลิกรัม เกลงในโถรงบดสารที่มีตัวประสาน ผสมให้เข้ากันโดยใช้โถรงบดสาร ดังภาพที่ 39 เป็นเวลา 20 นาที ดังภาพที่ 39



ภาพที่ 39 ผสมสารตัวอย่างกับตัวประสานด้วยโถรงบดสาร

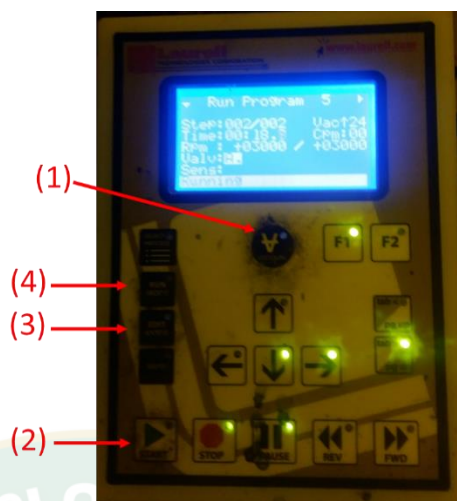
3.3 นำสารละลายที่เตรียมได้หยดลงบนอิเล็กโทรด ซึ่งอิเล็กโทรดจะถูกยึดติดบนเครื่องเคลือบสารแบบหมุนเหวี่ยงด้วยปั๊มสุญญากาศ



ภาพที่ 40 อิเล็กโทรดบนเครื่องเคลือบสารแบบหมุนเหวี่ยง

3.4 เริ่มทำการหมุนเหวี่ยง โดยใช้อัตราเร็วในการหมุน 700 รอบต่อนาที เป็นเวลา 10 วินาที 3,000 รอบต่อนาที เป็นเวลา 30 วินาที ตามลำดับ โดยมีขั้นตอน ดังนี้

1. เปิดวาล์วท่อลม
2. กดปุ่ม Vacuum (1) ที่เครื่องสปินโค้ด ดังภาพที่ 41
3. กดปุ่ม Start (2) เครื่องจะทำการปั่นเหวี่ยงตามความเร็วรอบ และเวลาตามที่ตั้งค่า
4. เมื่อเครื่องปั่นเหวี่ยงจนครบเวลาที่กำหนด กดปุ่ม EDIT (3) และกดปุ่ม RUN (4)
5. ปิดวาล์วท่อลม
6. นำตัวอย่างออก



ภาพที่ 41 ปุ่มควบคุมการทำงานของเครื่องสปินโค้ด

3.5 ทำให้แห้งโดยการนำไปอบที่อุณหภูมิ 90 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 5 นาที โดยใช้เครื่องกวนสารให้ความร้อน (Hotplate)



ภาพที่ 42 เครื่องกวนสารให้ความร้อน (Hotplate)

3.6 ทำซ้ำข้อ 3.3 – 3.5 เพื่อทำเตรียมฟิล์มอีก 1 รอบ เพื่อให้ได้ความหนาตามที่ต้องการ

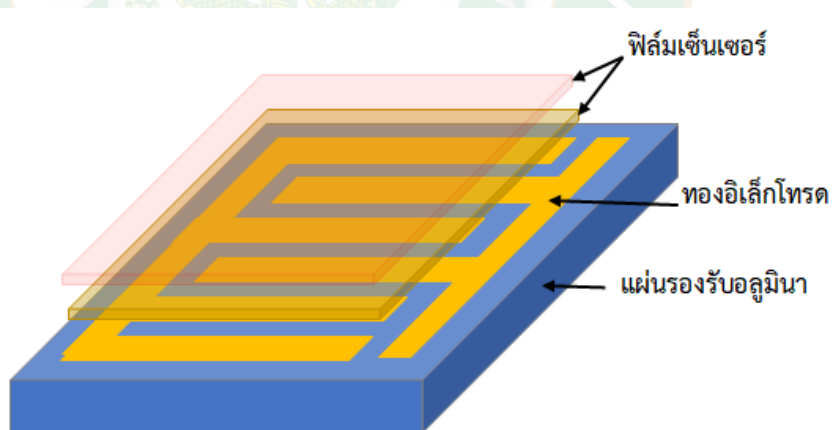
3.7 เมื่อเคลือบสารตัวอย่างบนอิเล็กทรอนิกส์ 2 รอบแล้วนำสารตัวอย่างที่เตรียมได้ไปเผาไล่ตัวประสานออกที่อุณหภูมิ 450 องศาเซลเซียส เป็นเวลา

3 ชั่วโมง โดยมีอัตราการเพิ่มอุณหภูมิ 4 องศาเซลเซียสต่อนาที โดยใช้เตาเผา (ภาพที่ 43)



ภาพที่ 43 เตาเผาสำหรับเผาไล่ตัวประสานออกจากฟิล์มเซ็นเซอร์

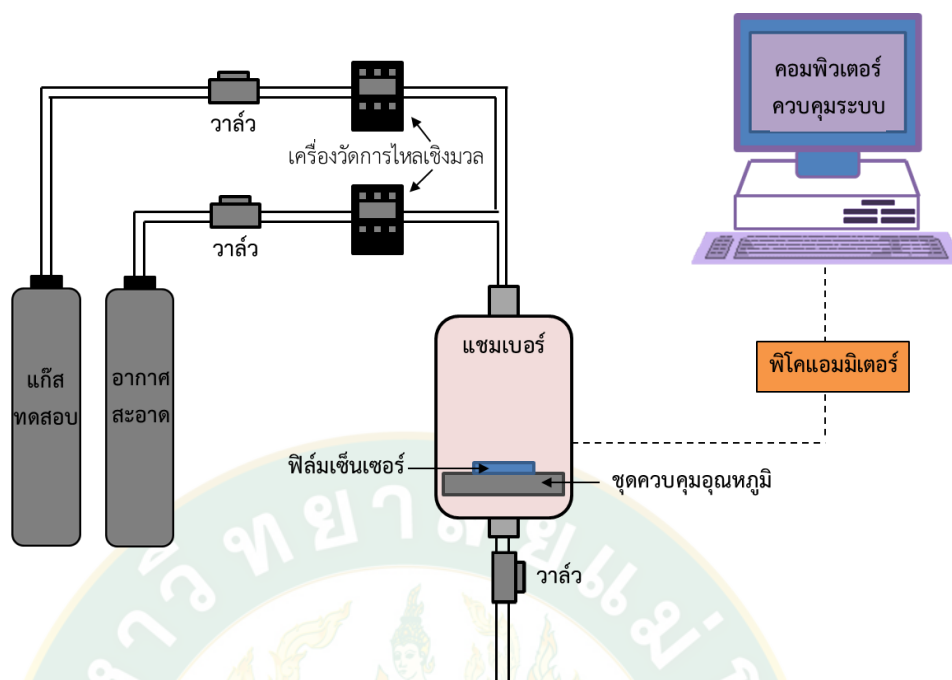
3.8 จากนั้นจะได้ฟิล์มของสารตัวอย่างเพื่อไปทดสอบสมบัติในการตรวจจับแก๊สต่อไป



ภาพที่ 44 ภาพจำลองฟิล์มเซ็นเซอร์บนทองอิเล็กโทรด

### 3.5.2 ทดสอบความสามารถในการตอบสนองต่อแก๊สของฟิล์มเซ็นเซอร์ CS0 – CS4

1. ติดตั้งระบบสำหรับทดสอบประสิทธิภาพในการตรวจจับแก๊ส ดังภาพที่ 45



ภาพที่ 45 แผนภาพแสดงระบบสำหรับทดสอบประสิทธิภาพในการตรวจจับแก๊สของฟิล์มเซ็นเซอร์

2. นำฟิล์มเซ็นเซอร์ยึดติดกับหัวโพรบที่อยู่ภายในแชมเบอร์เพื่อยึดติดกับขั้วของอิเล็กทรอนิกส์ ดังภาพที่ 46
3. ทดสอบการเชื่อมต่อกันทางไฟฟ้าของฟิล์มเซ็นเซอร์และหัวโพรบมีการเชื่อมต่อกัน โดยการใช้มัลติมิเตอร์วัดค่าความต้านทานระหว่างขั้วไฟฟ้าของฟิล์มเซ็นเซอร์กับขั้วไฟฟ้าของเครื่องทดสอบเซ็นเซอร์แก๊ส หากมีค่าความต้านทานไม่เกิน 5 โอห์ม แสดงว่ามีการเชื่อมต่อกันอย่างสมบูรณ์
4. เปิดโปรแกรม Labview ที่ใช้สำหรับควบคุมการทำงาน และบันทึกผลการทดสอบการตรวจจับแก๊ส
5. เปิดวาล์วถังแก๊ส Air zero และแก๊สที่ต้องการทดสอบ



ภาพที่ 46 फिल्मเซ็นเซอร์ที่ติดกับหัวโพรบที่อยู่ภายในแชมเบอร์

6. ศึกษาอุณหภูมิที่เหมาะสมต่อการทำงาน (Operating temperature) ของฟิล์มเซ็นเซอร์ และศึกษาอัตราส่วนของฟิล์มเซ็นเซอร์ผสมในอัตราส่วนต่าง ๆ ที่เหมาะสมต่อการตรวจจับแก๊สเอทิลีน โดยการตั้งสภาวะทดสอบดังตารางที่ 7

ตารางที่ 7 สภาวะที่ใช้ในการทดสอบอุณหภูมิที่เหมาะสมต่อการทำงาน

ปัจจัย	สภาวะ
ศักย์ไฟระหว่างขั้วอิเล็กโทรด	10 โวลต์
อุณหภูมิ	400, 350, 300, 250 องศาเซลเซียส
Mass flow	20 sccm
ความเข้มข้นของแก๊ส	10 พีพีเอ็ม
เวลาที่ flow แก๊สทดสอบ	10 นาที
เวลาที่ flow แก๊ส air zero	25 นาที

7. ทดสอบสมบัติของการเป็นตัวตรวจจับแก๊สของฟิล์มเซ็นเซอร์ โดยทดสอบกับแก๊สเอทิลีนที่ความเข้มข้นต่าง ๆ ในระดับพีพีเอ็ม (ppm) โดยการตั้งสภาวะทดสอบดังตารางที่ 8

**ตารางที่ 8** สภาวะที่ใช้ในการทดสอบความสามารถในการตรวจจับแก๊สเอทิลีนที่  
ความเข้มข้นต่าง ๆ

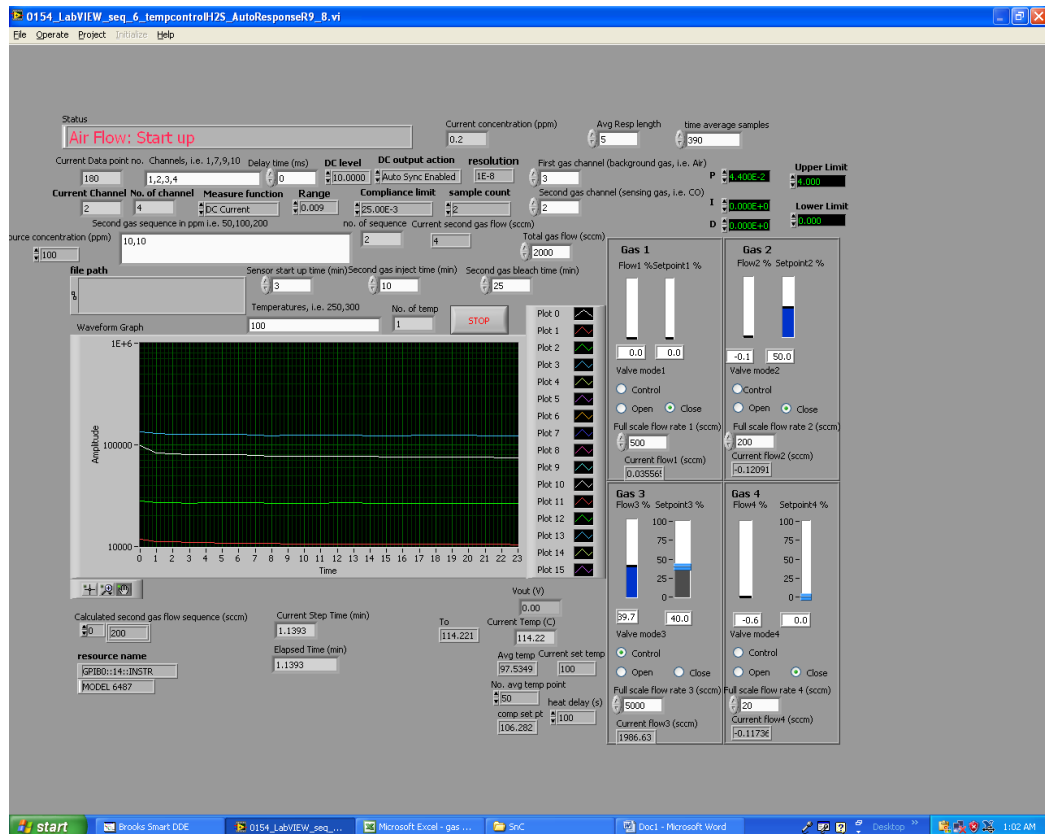
ปัจจัย	สภาวะ
ศักย์ไฟฟ้าระหว่างขั้วอิเล็กโทรด	10 โวลต์
อุณหภูมิ	350 องศาเซลเซียส
Mass flow	20 sccm
ความเข้มข้นของแก๊ส	10, 5, 2, 1, 0.5, 0.3 พีพีเอ็ม
เวลาที่ flow แก๊สทดสอบ	10 นาที
เวลาที่ flow แก๊ส air zero	25 นาที

8. ศึกษาความมีเสถียรภาพ (Stability) ของฟิล์มเซ็นเซอร์โดยการตั้งสภาวะทดสอบ  
ดังตารางที่ 9

**ตารางที่ 9** สภาวะที่ใช้ในการทดสอบความมีเสถียรภาพ

ปัจจัย	สภาวะ
ศักย์ไฟฟ้าระหว่างขั้วอิเล็กโทรด	10 โวลต์
อุณหภูมิ	350 องศาเซลเซียส
Mass flow	20 sccm
ความเข้มข้นของแก๊ส	10, 10, 10 พีพีเอ็ม
เวลาที่ flow แก๊สทดสอบ	10 นาที
เวลาที่ flow แก๊ส air zero	25 นาที

9. เมื่อตั้งสภาวะทดสอบเสร็จ กด run เพื่อเริ่มการทำงานของโปรแกรม



ภาพที่ 47 จอแสดงผลจากโปรแกรม Lab View 8.2

### 3.6 ศึกษาลักษณะทางสัณฐานวิทยาของฟิล์มเซินเซอร์หลังจากการทดสอบการตรวจจับแก๊ส

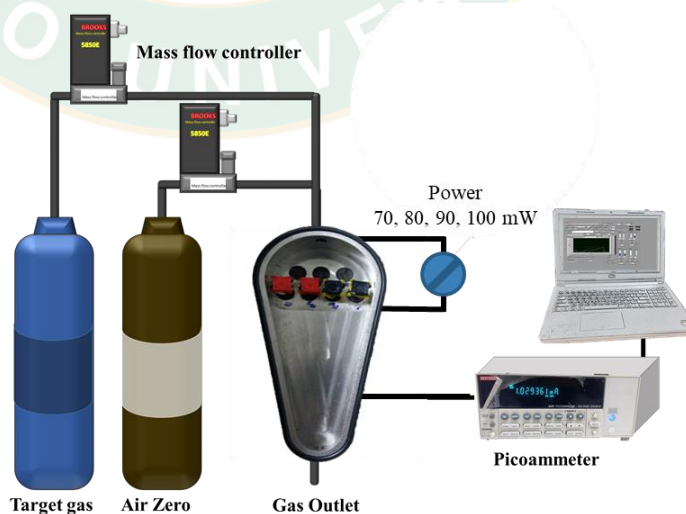
#### 3.6.1 วิเคราะห์ลักษณะสัณฐานวิทยา และองค์ประกอบทางเคมีของ CS0 – CS4 ฟิล์มเซินเซอร์ โดยใช้กล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราดสมรรถนะสูงชนิดฟิวส์อิมิชัน (FESEM) และเทคนิควัดการกระจายพลังงานของรังสีเอกซ์ (EDS)

- นำฟิล์มเซินเซอร์ติดลงบนแท่นวางตัวอย่าง (Stub) โดยใช้เทปคาร์บอน โดยให้ด้านหน้าฟิล์มอยู่ด้านบนเพื่อถ่ายภาพ Top view
- ใช้คีมตัดกระจกตัดบริเวณขอบตรงกลางฟิล์ม เพื่อให้เกิดรอยร้าว จากนั้นใช้คีมหักฟิล์มให้แยกออกจากกัน นำฟิล์มติดบริเวณด้านข้างแท่นวางตัวอย่าง โดยให้ฟิล์มอยู่ด้านบนเพื่อถ่ายภาพ Cross section สำหรับวัดความหนาของฟิล์ม
- เคลือบทองลงบนตัวอย่างโดยใช้เทคนิคสปัตเตอร์ริง (ดังภาพที่ 36) เพื่อให้ชิ้นงานเป็นตัวนำไฟฟ้า

4. นำไปวิเคราะห์ลักษณะสัญญาณด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด สมรรถนะสูงชนิดฟิวส์อิมิชชัน
5. วิเคราะห์องค์ประกอบทางเคมีโดยใช้เทคนิคการกระจายพลังงานของรังสีเอกซ์ (EDS) ในโหมด Line scan X-ray line scan technique และ X-ray element mapping

### 3.7 สร้างตัวตรวจจับแก๊สเอทิลีน

1. หยดตัวประสานลงในโถงบดสาร 150 มิลลิลิตร โดยใช้ไมโครปิเปตขนาด 20 – 200 ไมโครลิตร
2. ชั่งสารตัวอย่าง 35 มิลลิกรัม เติลงในโถงบดสารที่มีตัวประสาน ผสมให้เข้ากัน โดยใช้โถงบดสารเป็นเวลา 20 นาที เพื่อให้สารผสมเป็นเนื้อเดียวกัน
3. นำสารผสมที่เตรียมได้หยดลงบนอิเล็กโทรด
4. ทำให้แห้งโดยการนำไปอบที่อุณหภูมิ 80 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 10 นาที
5. นำฟิล์มที่เตรียมได้ เฝ้าที่อุณหภูมิ 450 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 3 ชั่วโมง เพื่อกำจัดตัวประสาน โดยให้อัตราการเพิ่มอุณหภูมิ 4 องศาเซลเซียสต่อนาที
6. เชื่อมสายไฟเข้ากับอิเล็กโทรดสำหรับวัดความต้านทาน 2 เส้น และต่อเข้ากับฟิล์มให้ความร้อน 2 เส้น
7. นำกรอบพลาสติก (Case) ครอบฟิล์มเซ็นเซอร์ เพื่อป้องกันการแตกหัก
8. ทดสอบสมบัติการตรวจจับแก๊สเอทิลีนของตัวตรวจจับแก๊ส



ภาพที่ 48 แผนภาพแสดงระบบสำหรับทดสอบประสิทธิภาพในการตรวจจับแก๊สของตัวตรวจจับแก๊ส

### 3.8 สถานที่ดำเนินงานวิจัย

- ห้องปฏิบัติการสาขาวิชาวิทยาศาสตร์และเทคโนโลยีนาโน อาคาร 60 ปี คณะวิทยาศาสตร์ มหาวิทยาลัยแม่โจ้ จังหวัดเชียงใหม่
- ห้องปฏิบัติการเคมี สาขาวิชาเคมี อาคาร 60 ปี คณะวิทยาศาสตร์ มหาวิทยาลัยแม่โจ้ จังหวัดเชียงใหม่
- ศูนย์เทคโนโลยีอิเล็กทรอนิกส์และคอมพิวเตอร์แห่งชาติ อาคารอุทยานวิทยาศาสตร์ จังหวัดปทุมธานี
- ศูนย์บริการวิทยาศาสตร์และเทคโนโลยี มหาวิทยาลัยเชียงใหม่
- สถาบันวิจัยแสงซินโครตรอน
- สถาบันบริการตรวจสอบคุณภาพและมาตรฐานผลิตภัณฑ์ มหาวิทยาลัยแม่โจ้
- หน่วยบริการ XRD/XRF ภาควิชาฟิสิกส์ คณะวิทยาศาสตร์ มหาวิทยาลัยอุบลราชธานี



## บทที่ 4

### ผลการวิจัยและวิจารณ์

ในบทนี้ได้กล่าวถึงผลการสังเคราะห์อนุภาคทินออกไซด์บริสุทธิ์ และอนุภาคผสมซีเรียมออกไซด์กับอนุภาคทินออกไซด์ ที่เตรียมด้วยเทคนิคการตกตะกอน (Precipitation) โดยการหา ลักษณะเฉพาะของอนุภาคที่เตรียมได้ โดยใช้เทคนิคต่าง ๆ รวมถึงรายงานผลการศึกษาความสามารถ ในการตรวจจับแก๊สของอนุภาคที่สังเคราะห์ได้ เพื่อเป็นแนวทางในการประยุกต์ใช้เป็นอุปกรณ์ ตรวจจับแก๊สต่อไป โดยมีผลการทดลองและวิเคราะห์ผลการทดลองดังต่อไปนี้

#### 4.1 เปอร์เซ็นต์ผลผลิตของอนุภาคทินออกไซด์บริสุทธิ์ และอนุภาคผสมซีเรียมออกไซด์กับอนุภาคทินออกไซด์

การคำนวณเปอร์เซ็นต์ผลผลิตของอนุภาคทินออกไซด์บริสุทธิ์ (CS0) และอนุภาคผสมซีเรียมออกไซด์กับอนุภาคทินออกไซด์ที่ความเข้มข้นต่าง ๆ (CS1-CS4) ที่เตรียมโดยเทคนิคการตกตะกอน แสดงดัง

ตารางที่ 10

ตารางที่ 10 เปอร์เซ็นต์ผลผลิตอนุภาคทินออกไซด์บริสุทธิ์ และอนุภาคผสมซีเรียมออกไซด์กับอนุภาคทินออกไซด์

อนุภาค	น้ำหนักทางทฤษฎี (กรัม)	น้ำหนักที่ได้จริง (กรัม)	เปอร์เซ็นต์ผลผลิต
CS0	1.51	0.85	56.29
CS1	1.94	1.13	58.24
CS2	2.03	1.16	57.14
CS3	2.37	1.47	59.49
CS4	3.23	1.92	59.44

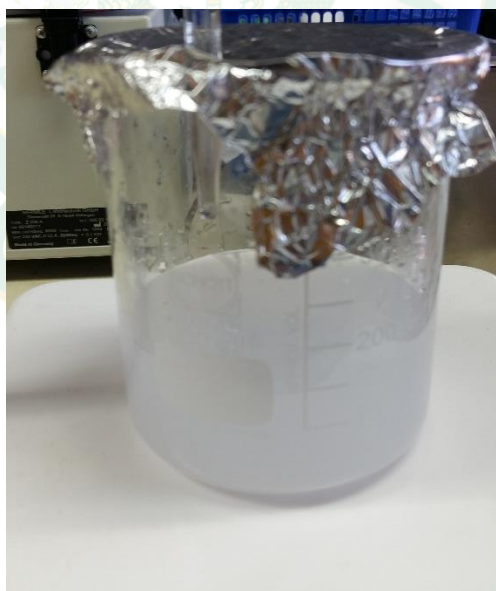
(วิธีการคำนวณแสดงในภาคผนวกหน้าที่ 112)

อนุภาคทินออกไซด์บริสุทธิ์ และอนุภาคผสมซีเรียมออกไซด์กับอนุภาคทินออกไซด์ที่ความเข้มข้นต่าง ๆ (CS1 – CS4) ที่สังเคราะห์ด้วยเทคนิคการตกตะกอน มีเปอร์เซ็นต์ผลผลิตอยู่ในระหว่าง 56.29 – 59.49 เปอร์เซ็นต์ ซึ่งเป็นเปอร์เซ็นต์ผลผลิตที่สูงเมื่อเทียบกับการสังเคราะห์โดยเทคนิคอื่น ๆ เช่น เทคนิคไฮโดรเทอร์มอล และเทคนิคโซลโวเทอร์มอล เป็นต้น

## 4.2 ลักษณะทางกายภาพของอนุภาคทินออกไซด์บริสุทธิ์ และอนุภาคผสมซีเรียมออกไซด์กับอนุภาคทินออกไซด์

### 4.2.1 ลักษณะทางกายภาพของทินออกไซด์

ภาพที่ 49 แสดงลักษณะของตะกอนที่เกิดขึ้นในกระบวนการสังเคราะห์ด้วยเทคนิคการตกตะกอน พบว่าตะกอนที่ได้มีสีขาว และเมื่อทำการเปรียบเทียบสีของตะกอนกับงานวิจัยของ Dan Liu และคณะ ที่ทำการสังเคราะห์ทินออกไซด์ด้วยเทคนิคไฮโดรเทอร์มอล พบว่าตะกอนที่ได้มีลักษณะสีขาวเช่นกัน (Dan Liu และคณะ, 2019) จึงสามารถระบุได้เบื้องต้นว่าตะกอนที่สังเคราะห์ได้จากการทดลองนี้เป็นตะกอนของทินออกไซด์ หลังจากการเผาแคลไซน์ที่อุณหภูมิ 600 องศาเซลเซียสเป็นเวลา 2 ชั่วโมง พบว่าอนุภาคที่ได้มีลักษณะเป็นผงสีขาว (ดังภาพที่ 52) ข้อดีของการสังเคราะห์ทินออกไซด์ด้วยเทคนิคการตกตะกอนคือสามารถทำให้เกิดตะกอนได้ที่อุณหภูมิห้อง ในขณะที่การสังเคราะห์ทินออกไซด์ด้วยเทคนิคไฮโดรเทอร์มอล (Dan Liu และคณะ, 2019) ต้องใช้อุณหภูมิในการทำให้เกิดตะกอนสูงถึง 200 องศาเซลเซียส ดังนั้นการสังเคราะห์ทินออกไซด์ในงานวิจัยนี้จึงเป็นวิธีที่เหมาะสม และมีขั้นตอนไม่ยุ่งยาก



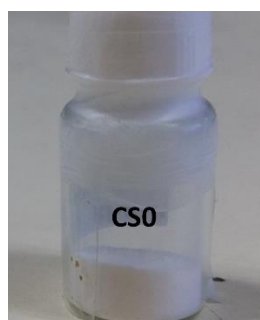
ภาพที่ 49 ลักษณะตะกอนที่ได้เกิดจากกระบวนการสังเคราะห์ทินออกไซด์ โดยเทคนิคการตกตะกอน



ภาพที่ 50 ลักษณะตะกอนหลังจากล้างตะกอนด้วยเครื่องปั่นเหวี่ยง



ภาพที่ 51 ลักษณะตะกอนหลังจากอบให้แห้งที่อุณหภูมิ 80°C เป็นเวลา 10 ชั่วโมง

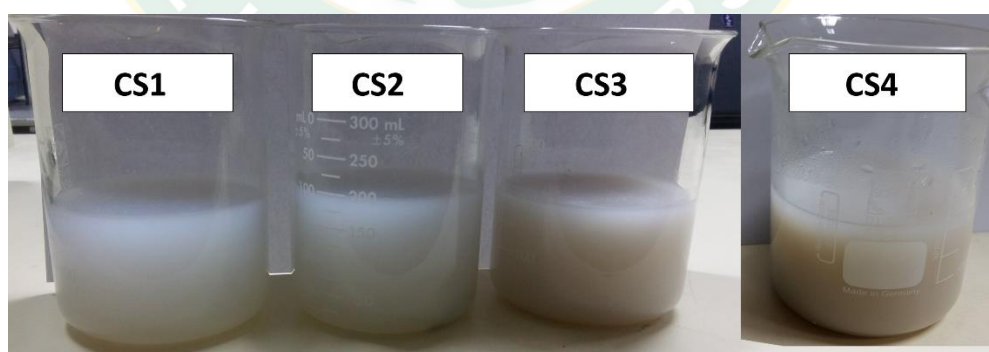


ภาพที่ 52 ลักษณะของอนุภาคทินออกไซด์ที่สังเคราะห์ได้จากเทคนิคการตกตะกอน

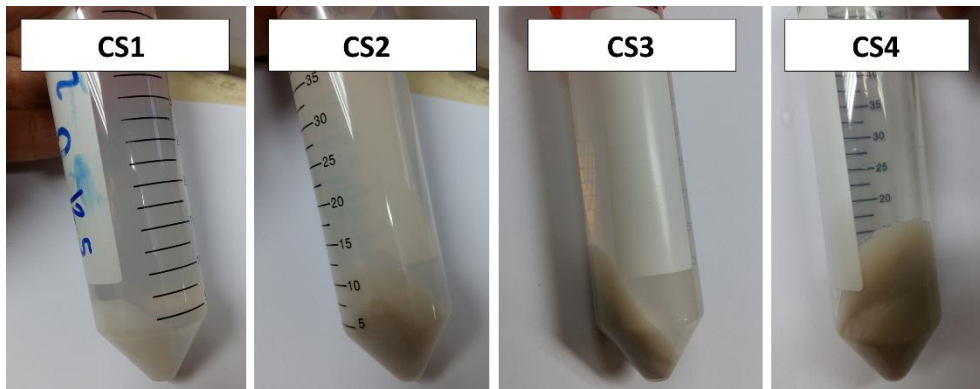
#### 4.2.2 ลักษณะทางกายภาพของอนุภาคผสมซีเรียมออกไซด์กับอนุภาคทินออกไซด์

ภาพที่ 53 แสดงลักษณะตะกอนที่ได้เกิดจากกระบวนการสังเคราะห์อนุภาคผสมซีเรียมออกไซด์กับอนุภาคทินออกไซด์ โดยเทคนิคการตกตะกอนร่วม ตะกอนที่ได้มีสีขาวผสมกับสีน้ำตาล และมีสีน้ำตาลเข้มขึ้นเมื่ออัตราส่วนผสมซีเรียมที่เพิ่มขึ้น จากการสังเคราะห์อนุภาคทินออกไซด์บริสุทธิ์ที่กล่าวมาข้างต้นที่ได้ตะกอนสีขาว จึงสันนิษฐานได้ว่าสีขาวคือตะกอนของทินออกไซด์ นอกจากนี้เมื่อเปรียบเทียบกับงานวิจัยของ Lin และคณะ (Lin และคณะ, 2012) ที่ทำการสังเคราะห์ซีเรียมออกไซด์ด้วยเทคนิคไฮโดรเทอร์มอล พบว่าตะกอนที่ได้มีลักษณะสีน้ำตาล ดังนั้นจึงสามารถระบุได้เบื้องต้นว่าตะกอนที่สังเคราะห์ได้คือตะกอนของทินออกไซด์ที่มีสีขาวผสมกับซีเรียมออกไซด์ที่มีสีน้ำตาล

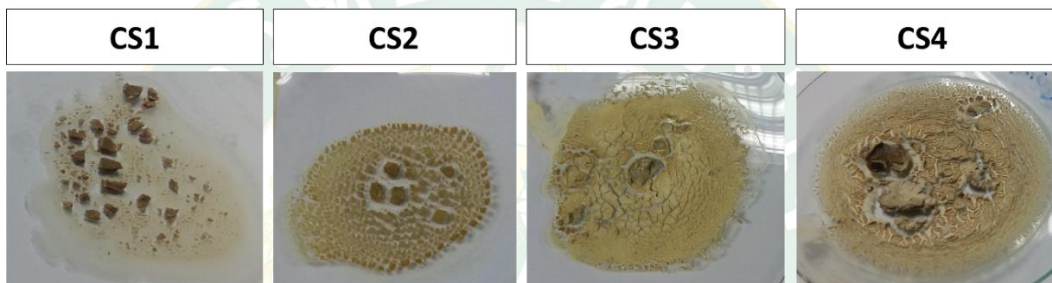
หลังจากขั้นตอนการล้างตะกอนด้วยน้ำ DI และแยกตะกอนด้วยเครื่องปั่นเหวี่ยง ดังภาพที่ 54 พบว่าลักษณะตะกอนที่ได้เกิดการแยกชั้นระหว่างสีขาวและสีน้ำตาล จึงสันนิษฐานได้ว่าตะกอนที่เกิดขึ้นคือวัสดุผสมกัน 2 ชนิด นอกจากนี้ยังพบว่าตะกอนที่แยกชั้น ตะกอนสีขาวจะอยู่ด้านบน ส่วนตะกอนสีน้ำตาลอยู่ด้านล่าง ถ้าหากพิจารณาจากน้ำหนักโมเลกุลของทินออกไซด์ที่เท่ากับ 150.71 กรัมต่อโมล ซึ่งเบากว่าน้ำหนักโมเลกุลของซีเรียมออกไซด์ที่เท่ากับ 172.12 กรัมต่อโมล จึงสามารถยืนยันผลการสันนิษฐานจากสีของตะกอนได้ว่าตะกอนสีขาวคือทินออกไซด์ และตะกอนสีน้ำตาลคือซีเรียมออกไซด์ เมื่อทำการเผาแคลไซต์ได้อนุภาคสีเหลือง ดังภาพที่ 56 เมื่อทำการเปรียบเทียบกับงานวิจัยของ Lin และคณะ (Lin และคณะ, 2012) พบว่าอนุภาคที่ได้มีลักษณะสีเหลืองเช่นกัน



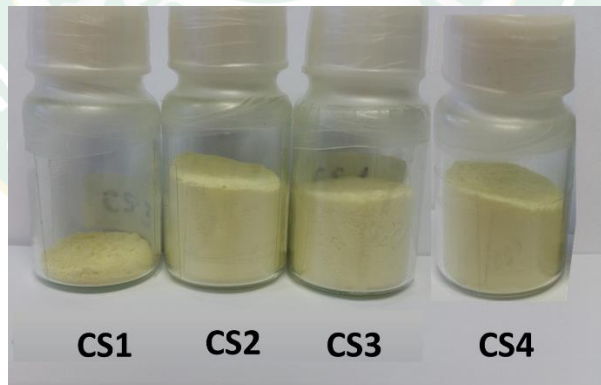
ภาพที่ 53 ลักษณะตะกอนที่ได้เกิดจากกระบวนการสังเคราะห์อนุภาคผสมซีเรียมออกไซด์กับอนุภาคทินออกไซด์ โดยเทคนิคการตกตะกอนร่วม



ภาพที่ 54 ลักษณะตะกอนหลังจากล้างตะกอนด้วยเครื่องปั่นเหวี่ยง



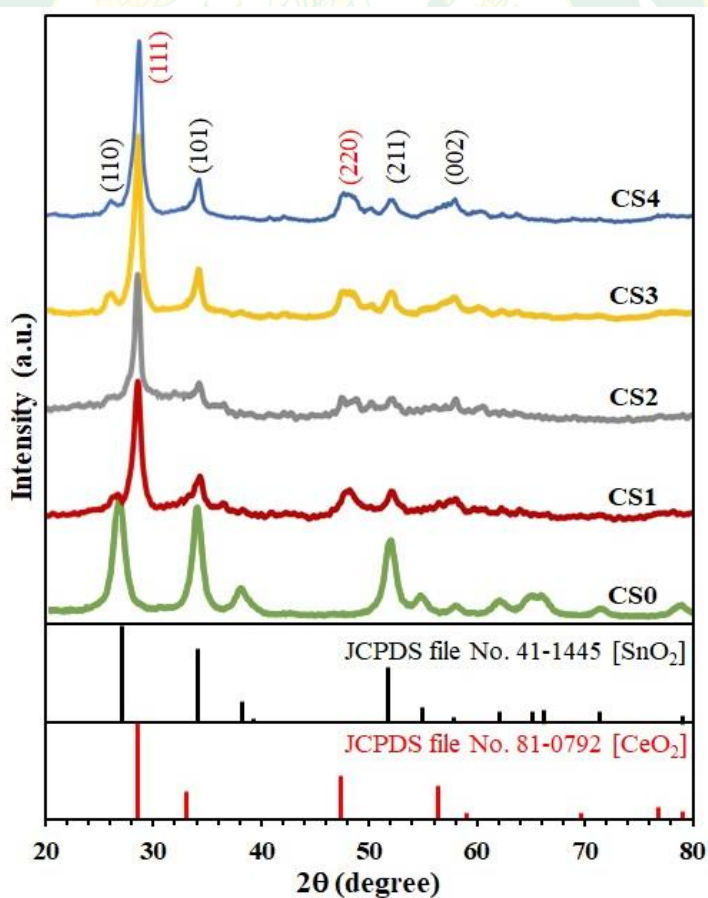
ภาพที่ 55 ลักษณะตะกอนหลังจากอบให้แห้งที่อุณหภูมิ 80°C เป็นเวลา 10 ชั่วโมง



ภาพที่ 56 ลักษณะของอนุภาคผสมซีเรียมออกไซด์กับอนุภาคทินออกไซด์ที่อัตราส่วนผสมต่าง ๆ (CS1 – CS4) ที่สังเคราะห์ได้จากเทคนิคการตกตะกอน

#### 4.3 การวิเคราะห์โครงสร้างของอนุภาคทินออกไซด์บริสุทธิ์ และอนุภาคผสมซีเรียมออกไซด์กับอนุภาคทินออกไซด์ โดยเครื่องเอกซเรย์ดิฟแฟรคโตมิเตอร์ (X-ray diffractometer, XRD)

การวิเคราะห์โครงสร้างของอนุภาคทินออกไซด์บริสุทธิ์และอนุภาคผสมซีเรียมออกไซด์กับอนุภาคทินออกไซด์ ที่เตรียมโดยเทคนิคการตกตะกอน โดยเครื่องเอกซเรย์ดิฟแฟรคโตมิเตอร์ พบว่ารูปแบบการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ (แสดงดังภาพที่ 57) ของอนุภาคทินออกไซด์บริสุทธิ์ (CS0) แสดงมุม  $2\theta$  เท่ากับ 26.61, 33.89, 51.78 และ 57.82° ซึ่งตรงกับข้อมูล JCPDS เลขที่ 041-1445 คือโครงสร้างเตตระโกนอลของอนุภาคทินออกไซด์ ( $\text{SnO}_2$ ) ระนาบ (110), (101), (211) และ (002) ตามลำดับ แต่ในขณะที่เมื่อผสมอนุภาคทินออกไซด์ด้วยอนุภาคซีเรียมออกไซด์ (CS1-CS4) จะแสดงมุม  $2\theta$  เพิ่มขึ้นที่ 28.5 และ 47.4° คือโครงสร้างคิวบิกของอนุภาคซีเรียมออกไซด์ ( $\text{CeO}_2$ , JCPDS 81-0792) ระนาบ (111) และ (220) แสดงว่าอนุภาคผสมซีเรียมออกไซด์กับทินออกไซด์ที่สังเคราะห์ได้ มีโครงสร้างเตตระโกนอลของทินออกไซด์ และคิวบิกของซีเรียมออกไซด์เป็นส่วนประกอบ



ภาพที่ 57 รูปแบบการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์

**ตารางที่ 11** ขนาดผลึกของอนุภาคทินออกไซด์บริสุทธิ์ และอนุภาคผสมซีเรียมออกไซด์กับอนุภาคทินออกไซด์

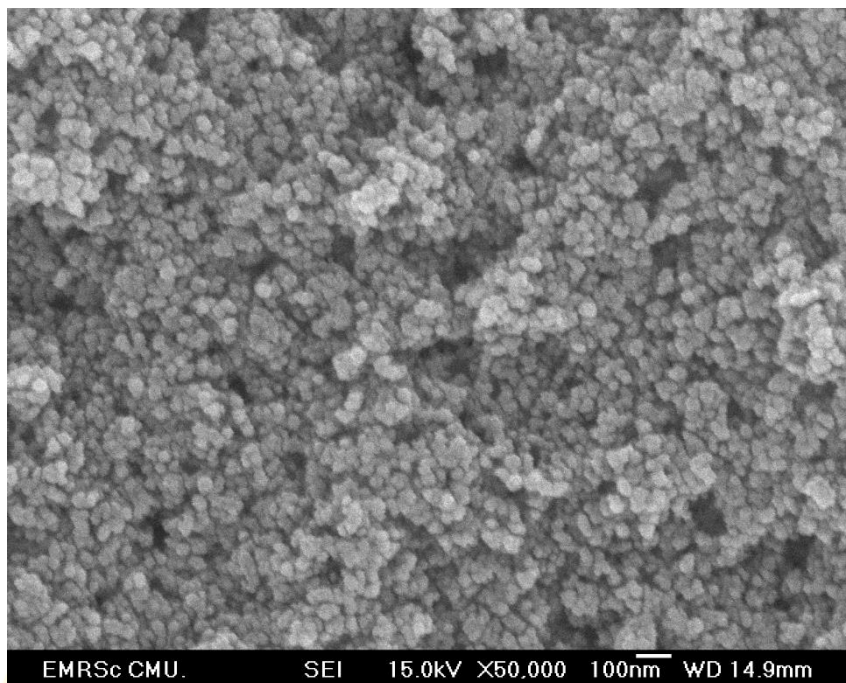
ตัวอย่าง	$\beta$ (องศา)		$\beta$ (เรเดียน)		$\theta$		ขนาดผลึก (Dejun Liu และคณะ)	
	Ce	Sn	Ce	Sn	Ce	Sn	Ce	Sn
CS0	-	1.0	-	0.017	-	16.80	-	8.21
CS1	0.4	0.9	0.007	0.016	14.10	16.85	20.26	9.12
CS2	0.5	0.8	0.009	0.014	14.05	16.85	16.20	10.26
CS3	0.6	0.7	0.010	0.012	14.00	16.85	13.50	11.73
CS4	0.8	0.7	0.014	0.012	14.10	16.80	10.13	11.73

**4.4 ศึกษาลักษณะสัณฐานวิทยา และองค์ประกอบทางเคมีของอนุภาคทินออกไซด์บริสุทธิ์ และอนุภาคผสมซีเรียมออกไซด์กับอนุภาคทินออกไซด์ โดยใช้กล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราดสมรรถนะสูง ชนิดฟิวส์อิมิชชัน (FESEM) และเทคนิคการกระจายพลังงานของรังสีเอกซ์ (EDS)**

#### 4.4.1 ลักษณะสัณฐานวิทยา และองค์ประกอบทางเคมีของอนุภาคทินออกไซด์บริสุทธิ์

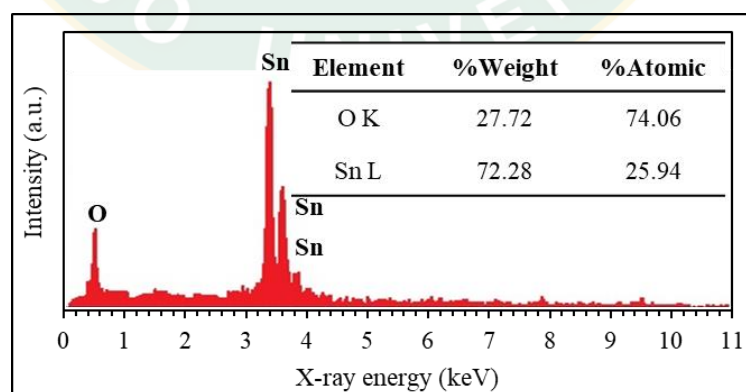
ลักษณะสัณฐานวิทยาของอนุภาคทินออกไซด์ตรวจสอบโดยใช้กล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราดสมรรถนะสูงชนิดฟิวส์อิมิชชัน จากภาพที่ 58 พบว่าทินออกไซด์ที่สังเคราะห์ได้มีลักษณะทรงกลม มีการกระจายตัวของขนาดอนุภาคที่ใกล้เคียงกัน ขนาดอนุภาคอยู่ในช่วง 25-48 นาโนเมตร แสดงให้เห็นว่าเทคนิคการตกตะกอนสามารถสังเคราะห์ทินออกไซด์ให้มีขนาดเล็กในระดับนาโนเมตรได้ ทำให้มีอัตราส่วนระหว่างพื้นผิวต่อปริมาตรสูง ซึ่งส่งผลดีต่อประสิทธิภาพในการตรวจจับแก๊ส

จากภาพที่ 52 สามารถวิเคราะห์เบื้องต้นด้วยการสังเกตสีของอนุภาคที่มีสีขาวได้ว่าอนุภาคที่สังเคราะห์ได้ มีความเป็นไปได้ที่จะเป็นทินออกไซด์ แต่เพื่อความชัดเจนมากยิ่งขึ้นสามารถตรวจสอบได้จากการวิเคราะห์ด้วยเทคนิคการกระจายพลังงานของรังสีเอกซ์ (Energy dispersive x-ray spectroscopy; EDS) ซึ่งแสดงให้เห็นองค์ประกอบ และปริมาณของธาตุอย่างชัดเจน และแม่นยำมากยิ่งขึ้น ดังแสดงภาพที่ 59



ภาพที่ 58 ภาพถ่ายจาก FESEM ของอนุภาคทินออกไซด์บริสุทธิ์

ภาพที่ 59 แสดงผลการวิเคราะห์องค์ประกอบทางเคมีด้วยเทคนิคการกระจายพลังงานรังสีเอกซ์ของทินออกไซด์ พบว่ามีองค์ประกอบของธาตุทิน (Sn) กับออกซิเจน (O) ซึ่งเป็นธาตุองค์ประกอบหลักของทินออกไซด์ แสดงให้เห็นว่าอนุภาคที่สังเคราะห์ได้ประกอบด้วยทิน 72.28 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนัก และออกซิเจน 25.94 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนัก

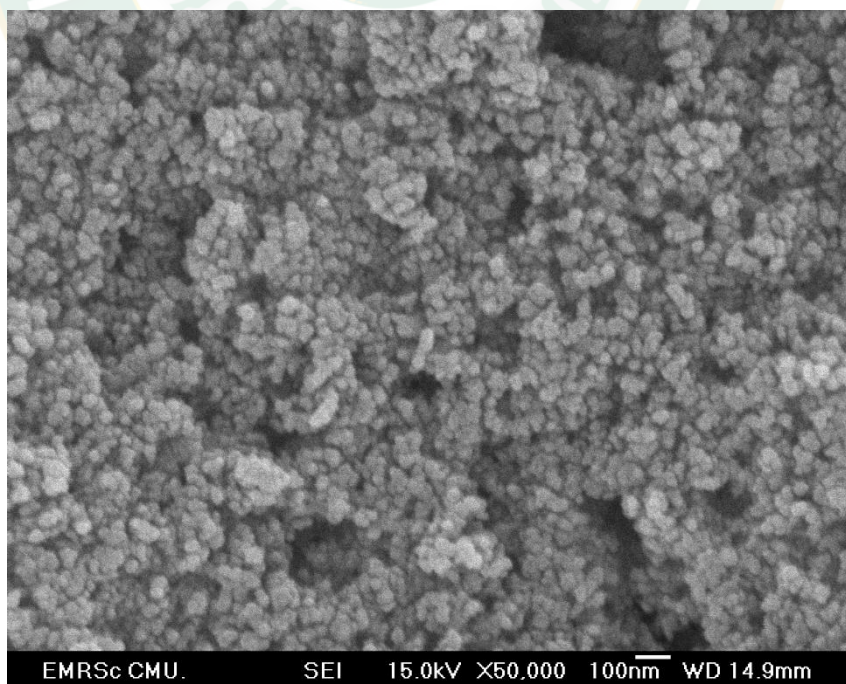


ภาพที่ 59 ผลการวิเคราะห์องค์ประกอบทางเคมีด้วยเทคนิคการกระจายพลังงานรังสีเอกซ์ของทินออกไซด์บริสุทธิ์

#### 4.4.2 ลักษณะสัณฐานวิทยา องค์ประกอบทางเคมี และการกระจายตัวของธาตุ องค์ประกอบของอนุภาคผสมซีเรียมออกไซด์กับอนุภาคทินออกไซด์ (ตัวอย่าง CS3)

ลักษณะสัณฐานวิทยาของอนุภาคผสมซีเรียมออกไซด์กับอนุภาคทินออกไซด์ (ตัวอย่าง CS3) ตรวจสอบโดยใช้กล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราดสมรรถนะสูงชนิดฟิวส์อิมิชชัน จากภาพที่ 60 พบว่าอนุภาคที่สังเคราะห์ได้มีลักษณะทรงกลม มีการกระจายตัวของขนาดอนุภาคที่ใกล้เคียงกัน ขนาดอนุภาคอยู่ในช่วง 22-45 นาโนเมตร แสดงให้เห็นว่าเทคนิคการตกตะกอนร่วมสามารถสังเคราะห์อนุภาคผสมให้มีขนาดเล็กในระดับนาโนเมตร ทำให้มีอัตราส่วนระหว่างพื้นผิวต่อปริมาตรสูง ซึ่งส่งผลดีต่อประสิทธิภาพในการตรวจจับแก๊ส แต่เทคนิคนี้ไม่สามารถระบุได้ว่าอนุภาคใดคืออนุภาคของทินออกไซด์หรือซีเรียมออกไซด์ จึงต้องศึกษาเพิ่มเติมโดยใช้เทคนิคการกระจายพลังงานของรังสีเอกซ์

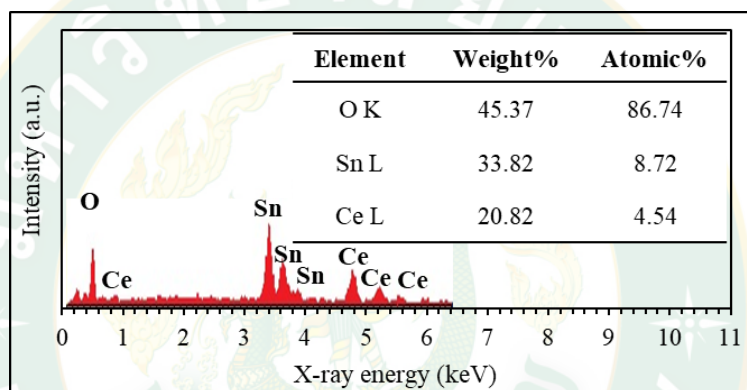
ภาพที่ 61 - ภาพที่ 64 แสดงผลการวิเคราะห์องค์ประกอบทางเคมีด้วยเทคนิคการกระจายพลังงานรังสีเอกซ์ของอนุภาคผสมซีเรียมออกไซด์กับอนุภาคทินออกไซด์ (ตัวอย่าง CS1-CS3) พบว่ามีองค์ประกอบของธาตุทิน (Sn) ซีเรียม (Ce) กับออกซิเจน (O) ซึ่งเป็นธาตุองค์ประกอบหลักของทินออกไซด์และซีเรียมออกไซด์ แสดงให้เห็นว่าอนุภาคที่สังเคราะห์ได้ประกอบด้วยทิน ซีเรียม กับออกซิเจน ในปริมาณต่าง ๆ แสดงดังตารางที่ 12



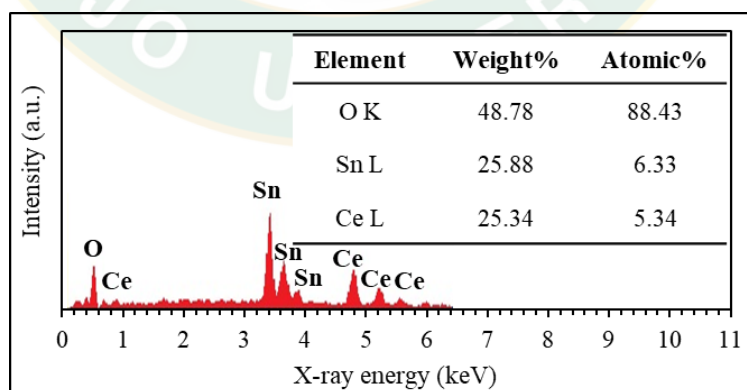
ภาพที่ 60 ภาพถ่ายจาก FESEM ของอนุภาคผสมซีเรียมออกไซด์กับอนุภาคทินออกไซด์

ตารางที่ 12 ปริมาณธาตุองค์ประกอบที่วิเคราะห์ได้จากเทคนิค EDS

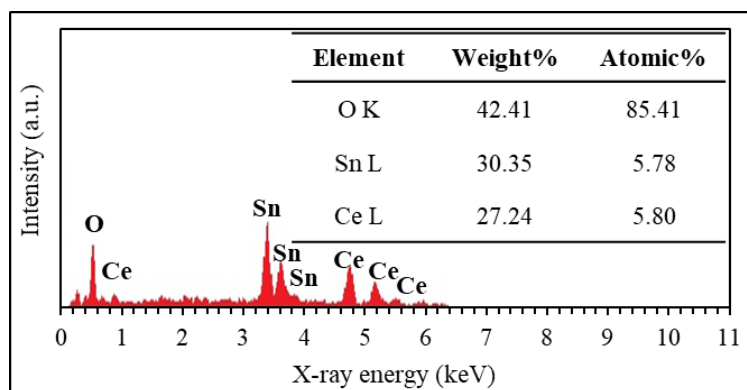
ธาตุ	ปริมาณ (เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนัก)			
	CS1	CS2	CS3	CS4
ทิน (Sn)	33.82	25.88	30.35	36.54
ซีเรียม (Ce)	20.82	25.34	27.24	31.91
ออกซิเจน (O)	45.37	48.78	42.41	31.54



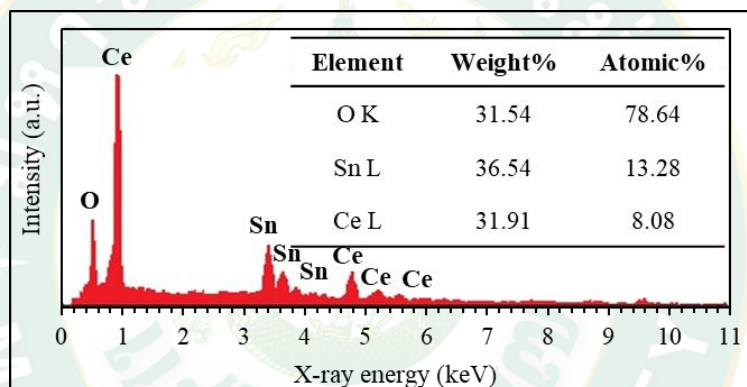
ภาพที่ 61 ผลการวิเคราะห์องค์ประกอบทางเคมีด้วยเทคนิคการกระจายพลังงานรังสีเอกซ์ของตัวอย่าง CS1



ภาพที่ 62 ผลการวิเคราะห์องค์ประกอบทางเคมีด้วยเทคนิคการกระจายพลังงานรังสีเอกซ์ของตัวอย่าง CS2

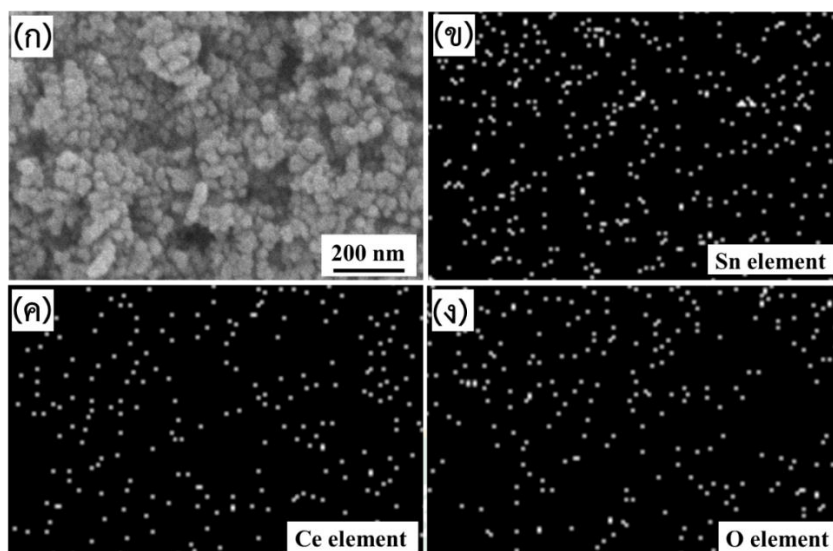


ภาพที่ 63 ผลการวิเคราะห์องค์ประกอบทางเคมีด้วยเทคนิคการกระจายพลังงานรังสีเอกซ์ของตัวอย่าง CS3



ภาพที่ 64 ผลการวิเคราะห์องค์ประกอบทางเคมีด้วยเทคนิคการกระจายพลังงานรังสีเอกซ์ของตัวอย่าง CS4

เนื่องจากการสังเกตจากภาพถ่ายด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราดชนิดฟิวส์อิมิชชันไม่สามารถยืนยันการกระจายตัวของอนุภาคผสมได้ การวิเคราะห์การกระจายตัวของธาตุองค์ประกอบของตัวอย่าง CS3 ด้วยเทคนิค X-ray element mapping จึงเป็นเทคนิคที่มีความจำเป็นอย่างยิ่ง ในการยืนยันการกระจายตัวของธาตุองค์ประกอบ ผลการศึกษาพบว่าธาตุองค์ประกอบทั้ง 3 ชนิด มีการกระจายตัวอย่างสม่ำเสมอ จึงสามารถยืนยันได้ว่าเทคนิคการตกตะกอนร่วมเป็นเทคนิคที่สามารถสังเคราะห์อนุภาคผสมให้มีการกระจายตัวที่ดีและสม่ำเสมอ

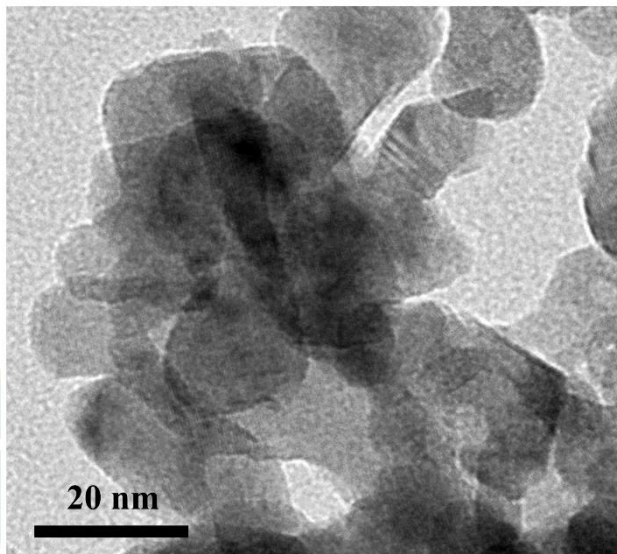


ภาพที่ 65 (ก) ภาพถ่ายจากกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราดของอนุภาคผสมซีเรียมออกไซด์กับอนุภาคทินออกไซด์ (CS3) และ (ข-ง) ผลการวิเคราะห์การกระจายตัวของธาตุองค์ประกอบด้วยเทคนิคการกระจายพลังงานรังสีเอกซ์ของอนุภาคผสมซีเรียมออกไซด์กับอนุภาคทินออกไซด์ (CS3)

#### 4.5 ศึกษาลักษณะพื้นฐานวิทยา และโครงสร้างผลึกโดยใช้กล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องผ่าน (Transmission Electron Microscope)

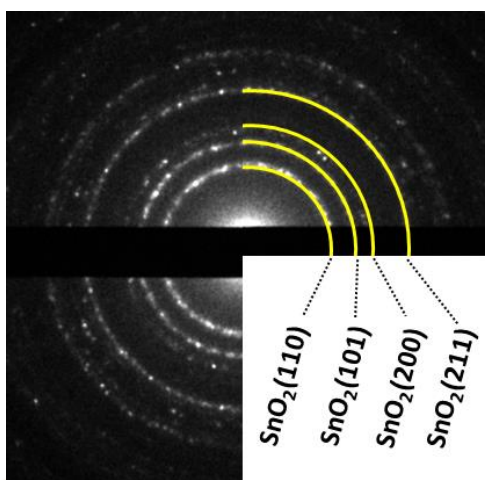
ในงานวิจัยนี้ ได้นำอนุภาคสารตัวอย่างที่สังเคราะห์ได้มาศึกษาลักษณะเฉพาะด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องผ่าน เพื่อตรวจสอบขนาด รูปร่าง และโครงสร้างผลึกของอนุภาคทินออกไซด์ และอนุภาคผสมซีเรียมออกไซด์กับอนุภาคทินออกไซด์ที่สังเคราะห์ด้วยวิธีการตกตะกอน

#### 4.5.1 ศึกษาลักษณะสัณฐานวิทยา และโครงสร้างผลึกของทินออกไซด์บริสุทธิ์



ภาพที่ 66 ภาพถ่ายจากกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องผ่านของทินออกไซด์

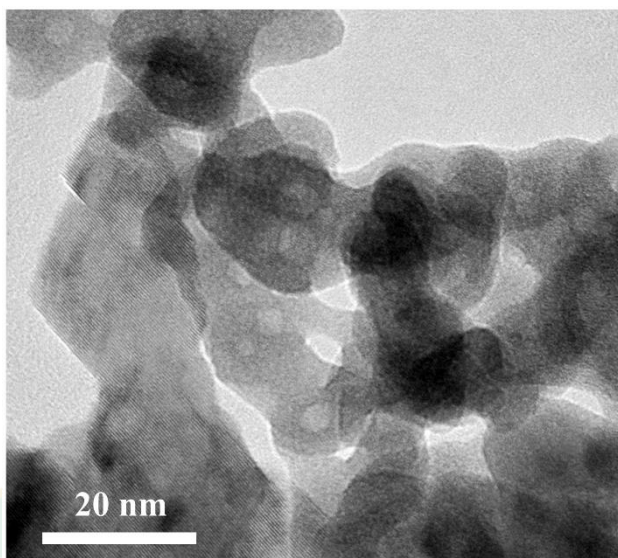
จากภาพที่ 66 พบว่าอนุภาคที่สังเคราะห์ได้มีลักษณะหลายรูปทรง (ทรงกลม ทรงรี และทรงหลายเหลี่ยม) ขนาดประมาณ 10-18 นาโนเมตร และศึกษาโครงสร้างผลึกของทินออกไซด์เพิ่มเติมโดยใช้ TEM ในโหมดรูปแบบการเลี้ยวเบนอิเล็กตรอน (SAED pattern) ดังภาพที่ 67 ปรากฏภาพในรูปแบบวง (Ring pattern) ซึ่งระบุได้ว่าเป็นโครงสร้างแบบพหุผลึก (Polycrystal) เมื่อทำการคำนวณระยะห่างระหว่างระนาบเทียบกับฐานข้อมูล JCPDS เลขที่ 041-1445 พบว่าประกอบด้วยระนาบ (110) (101) (200) และ (211) ผลการวิเคราะห์ที่ได้มีความสอดคล้องกับผลจากการวิเคราะห์ด้วยเทคนิค XRD จึงสามารถยืนยันผล และสรุปได้ว่าอนุภาคที่สังเคราะห์ได้คือทินออกไซด์บริสุทธิ์ โครงสร้างรูไทน์



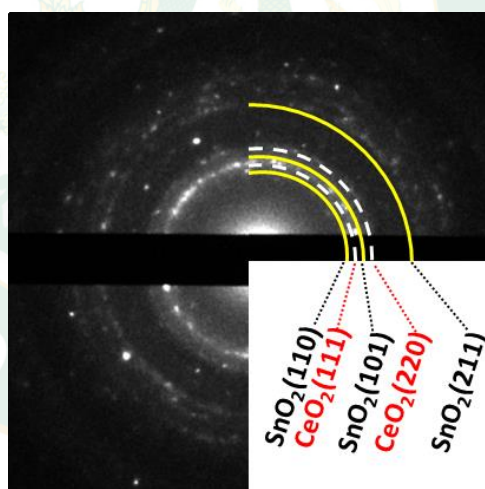
ภาพที่ 67 รูปแบบการเลี้ยวเบนอิเล็กตรอน (SAED pattern) ของทินออกไซด์บริสุทธิ์

#### 4.5.2 ศึกษาลักษณะสัณฐานวิทยา และโครงสร้างผลึกของอนุภาคผสมซีเรียมออกไซด์กับอนุภาคทินออกไซด์

จากภาพที่ 68 (ก) พบว่าอนุภาคที่สังเคราะห์ได้มีลักษณะหลายรูปทรง (ทรงกลม ทรงรี และไว้รูปทรง) ขนาดอนุภาค 8–12 นาโนเมตร และเมื่อทำการศึกษาโครงสร้างผลึกของทินออกไซด์เพิ่มเติม โดยใช้ TEM ในโหมดรูปแบบการเลี้ยวเบนอิเล็กตรอน (SAED pattern) ดังภาพที่ 69 ปรากฏภาพในรูปแบบวง (Ring pattern) ซึ่งระบุได้ว่าเป็นโครงสร้างแบบพหุผลึก (Polycrystal) เมื่อทำการคำนวณระยะห่างระหว่างระนาบเทียบกับฐานข้อมูล JCPDS เลขที่ 041-1445 พบว่าประกอบด้วยระนาบ (110) (101) และ (211) ผลการวิเคราะห์ที่ได้มีความสอดคล้องกับผลจากการวิเคราะห์ของทินออกไซด์บริสุทธิ์ (ภาพที่ 67) จึงสามารถยืนยันผลได้ว่าอนุภาคทินออกไซด์ที่สังเคราะห์ในวัสดุผสม มีโครงสร้างเดียวกันกับทินออกไซด์บริสุทธิ์ นอกจากนี้ยังพบว่ามีการเลี้ยวเบนเพิ่มขึ้นจากทินออกไซด์บริสุทธิ์ 2 วง เมื่อคำนวณระยะห่างระหว่างระนาบเทียบกับฐานข้อมูล JCPDS เลขที่ 81-0792 พบว่าประกอบด้วยระนาบ (111) และ (220) ของซีเรียมออกไซด์สามารถสรุปได้ว่าอนุภาคที่สังเคราะห์ได้คืออนุภาคผสมของทินออกไซด์โครงสร้างรูไทน์กับซีเรียมออกไซด์โครงสร้างเฟอร์ไรท์



ภาพที่ 68 ภาพถ่ายจากกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องผ่านของอนุภาคผสมซีเรียมออกไซด์กับทินออกไซด์



ภาพที่ 69 รูปแบบการเลี้ยวเบนอิเล็กตรอน (SAED pattern) ของอนุภาคผสมซีเรียมออกไซด์กับอนุภาคทินออกไซด์ (CS3)

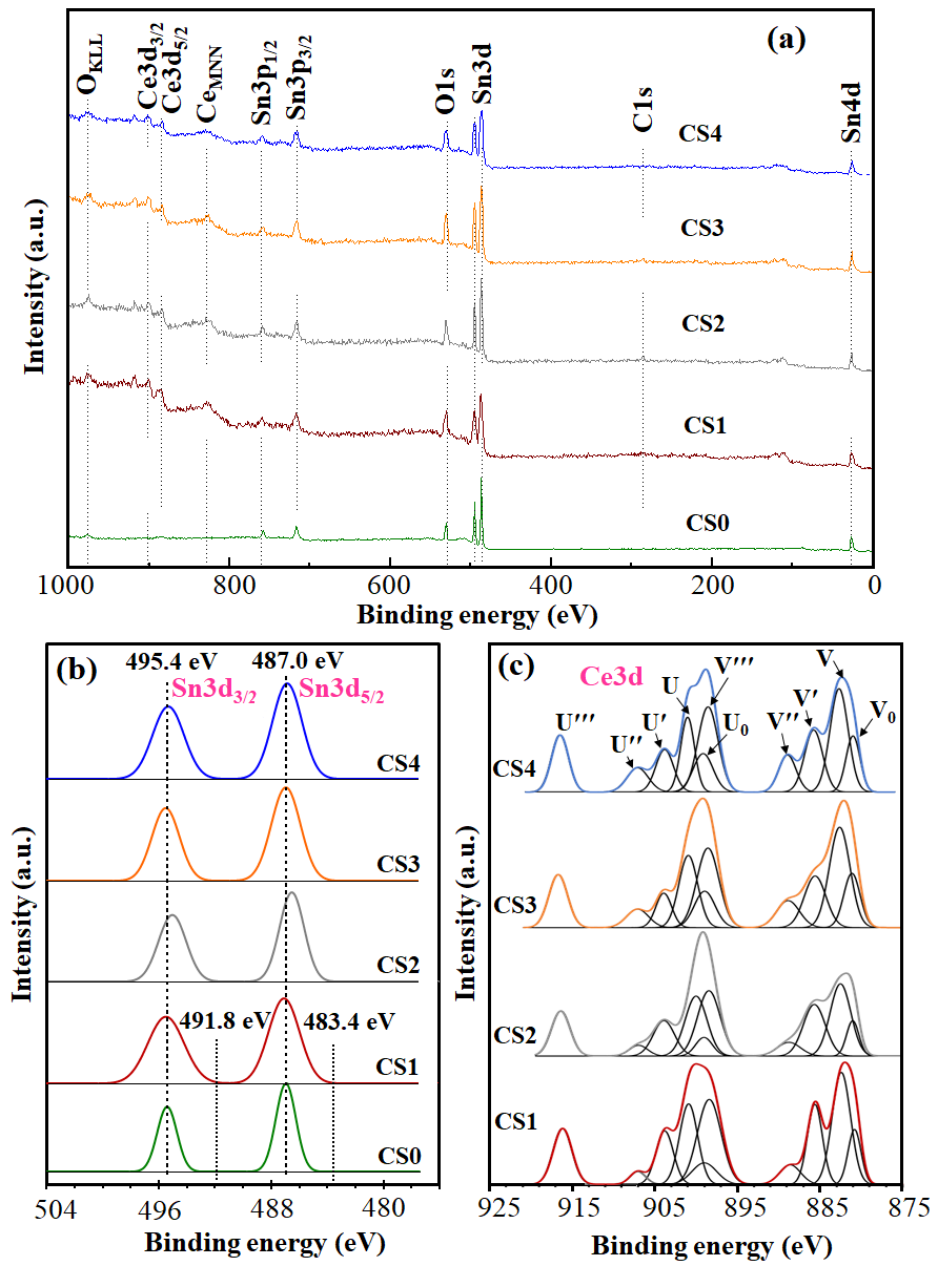
#### 4.6 ศึกษาชนิดและสถานะทางเคมีของธาตุองค์ประกอบโดยใช้เทคนิคเอ็กซ์เรย์โฟโตอิเล็กตรอนสเปกโทสโกปี (X-ray photoelectron spectroscopy)

ศึกษาธาตุองค์ประกอบระดับพื้นผิวและสถานะทางเคมีของธาตุองค์ประกอบ ของตัวอย่าง CS0–CS4 โดยใช้เทคนิคการวิเคราะห์สเปกโตรสโคปีของอนุภาคอิเล็กตรอนที่ถูกปลดปล่อยด้วยรังสี

เอกซ์ เป็นเทคนิคที่ศึกษาเฉพาะที่พื้นผิวของโมลิบดีนัมไดรอกไซด์ (ระดับความลึกจากพื้นผิว ประมาณ 10 นาโนเมตร) ซึ่งอิเล็กตรอนสามารถถูกกระตุ้นด้วยพลังงานโฟตอน การวัดพลังงานของ โฟโตอิเล็กตรอนที่หลุดออกไปสามารถนำมาวาดเป็นกราฟความสัมพันธ์ระหว่างความเข้มของ สัญญาณที่วัดได้กับค่าพลังงานยึดเหนี่ยวของอิเล็กตรอน

สเปกตรัมจากการวิเคราะห์ตัวอย่าง CS0 – CS4 แสดงดังภาพที่ 1a แสดงให้เห็นว่ายอดของ สเปกตรัมจากการวิเคราะห์ระบุถึงธาตุ ทิน (Sn), ออกซิเจน (O), ซีเรียม (Ce) และ คาร์บอน (C) ซึ่ง คาร์บอนที่พบที่ระดับชั้นพลังงาน 1s มีเท่ากับ 284.5 อิเล็กตรอนโวลต์ เป็นสัญญาณที่วัดได้จาก สารอินทรีย์ที่พบได้ทั่วไปบนพื้นผิวของวัสดุ สเปกตรัม Sn3d ในภาพที่ 5b ประกอบด้วย Sn3d5/2 และ Sn3d3/2 ที่ตำแหน่งพลังงานยึดเหนี่ยวของอิเล็กตรอนเท่ากับ 487.0 และ 495.4 อิเล็กตรอน โวลต์ ตามลำดับ สามารถยืนยันได้ว่าตัวอย่างทุกอัตราส่วนผสมประกอบด้วยอนุภาค SnO<sub>2</sub>

สเปกตรัมจากการวิเคราะห์ตัวอย่าง CS1 – CS4 แสดงดังภาพที่ 1c แสดงยอดของสเปกตรัม ของ Ce3d ที่ประกอบด้วย U<sub>0</sub>(898.8 eV), U(900.8 eV), U'(903.5 eV), U''(907.0 eV), U'''(916.2 eV), V<sub>0</sub>(880.4 eV), V(882.4 eV), V'(885.1 eV), V''(888.6 eV) และ V'''(897.5 eV) ซึ่งสเปกตรัม U, U'', U''', V, V'' และ V''' สอดคล้องกับ สถานะออกซิเดชัน Ce<sup>4+</sup> ในขณะที่สเปกตรัม U<sub>0</sub>, U', V<sub>0</sub>, V' สอดคล้องกับสถานะออกซิเดชัน Ce<sup>3+</sup> จากผลการวิเคราะห์ด้วยเทคนิค XPS พบว่าซีเรียมออกไซด์ ที่สังเคราะห์ได้มีสถานะออกซิเดชัน 2 สถานะ ซึ่งเป็นผลมาจากโครงสร้างของซีเรียมออกไซด์แบบ เพอร์ไรท์ที่ประกอบไปด้วยอะตอมของออกซิเจนในทุกๆระนาบ สามารถสูญเสียอะตอมของออกซิเจน ได้ง่าย ทำให้ภายในโครงสร้างมีทั้ง Ce<sup>4+</sup> และ Ce<sup>3+</sup>



ภาพที่ 70 สเปกตรัมจากการวิเคราะห์ตัวอย่าง CS0 – CS4 ด้วยเทคนิค XPS

จากสเปกตรัมที่ได้จากการวิเคราะห์ด้วยเทคนิค XPS สามารถทำปริมาณวิเคราะห์เพื่อคำนวณหาปริมาณของซีเรียมแต่ละสถานะออกซิเดชันได้จากพื้นที่ใต้กราฟ ดังสมการที่ 19

$$\frac{Ce^{3+}}{(Ce^{3+} + Ce^{4+})} = \frac{U^0 + V^0 + U' + V'}{U^0 + V^0 + \sum_{n'} U^{n'} + V^{n'}} \quad (19)$$

ตารางที่ 13 The Ce<sup>3+</sup> content (Ce<sup>3+</sup>/(Ce<sup>3+</sup>+ Ce<sup>4+</sup>)) estimated by XPS

Sample No	CS1	CS2	CS3	CS4
Ce <sup>3+</sup> /(Ce <sup>3+</sup> + Ce <sup>4+</sup> )	26.64	31.32	24.91	27.45

จากภาพ TEM (ภาพที่ 68) แสดงถึงขนาดและรูปร่างของอนุภาคผสมซีเรียมออกไซด์กับอนุภาคทินออกไซด์ (CS3) ที่มีอนุภาคเกาะกันระหว่างซีเรียมออกไซด์ และทินออกไซด์ โดยไม่เกิดเป็นสารละลายของแข็งแบบแทนที่ (Solid solution) แต่เกิดเป็นอนุภาคผสม (Composite) และเพื่อเป็นการยืนยันผลการวิเคราะห์ จึงใช้ทฤษฎีการเกิดสารละลายของแข็งแบบแทนที่ตามกฎของฮูม-โรเทอร์รี่ (Hume-Rothery) มาอธิบายได้ ดังนี้

1. พิจารณาจากโครงสร้างผลึกทางสัณฐานวิทยา พบว่าทินออกไซด์มีโครงสร้างแบบเตตระโกนอล ในขณะที่ซีเรียมออกไซด์มีโครงสร้างแบบคิวบิก ซึ่งมีโครงสร้างที่ต่างกัน ตามทฤษฎีนั้น ต้องเป็นสารละลายที่มีโครงสร้างเหมือนกันจึงจะมีการเข้าไปแทนที่ในตำแหน่งอะตอมนั้น ๆ ได้
2. พิจารณาจากรัศมีของอะตอม พบว่าอนุภาคทิน (Sn) มีรัศมีอะตอมเท่ากับ 145 พิโคเมตร ในขณะที่อนุภาคซีเรียม (Ce) มีรัศมีอะตอมเท่ากับ 185 พิโคเมตร ซึ่งมีขนาดใหญ่กว่าทินถึง 23 เปอร์เซ็นต์ ตามทฤษฎีนั้น ต้องมีค่ารัศมีของอะตอมที่ใกล้เคียงกัน หรือเท่ากันจึงจะเข้าไปแทนที่ในโครงสร้างผลึกได้
3. พิจารณาอิเล็กตรอนวงนอกและสถานะออกซิเดชัน ซึ่งตามทฤษฎีนั้นถ้ามีค่าเท่ากันก็สามารถที่จะเข้าไปแทนที่ได้ ซึ่งอนุภาคทินมีอิเล็กตรอนวงนอกเท่ากับ 4 มีเลขออกซิเดชัน +2 และ +4 ในขณะที่อนุภาคซีเรียมมีอิเล็กตรอนวงนอกเท่ากับ 2 มีเลขออกซิเดชัน +3 และ +4
4. ค่าสัมพรรคภาพอิเล็กตรอน (Electronegativity, EN) ตามทฤษฎีต้องมีค่าเท่ากัน หรือใกล้เคียงกันมาก โดยที่ทินมีค่า EN เท่ากับ 1.96 ในขณะที่ซีเรียมมีค่า EN เท่ากับ 1.12 ซึ่งแตกต่างกันอย่างชัดเจน

จากการวิเคราะห์การเกิดสารละลายของแข็งแบบแทนที่ ซึ่งไม่สอดคล้องตามกฎของฮูม-โรเทอร์รี่ (Hume-Rothery) จึงถือได้ว่าอนุภาคผสมซีเรียมออกไซด์กับทินออกไซด์ที่สังเคราะห์ได้ ไม่เกิดการก่อตัวเป็นสารละลายของแข็งแทนที่ ดังนั้นจากการวิเคราะห์ที่กล่าวมาทั้งหมด จึงสามารถระบุขนาด สัณฐานวิทยา ความเป็นผลึก เฟสที่แท้จริง และลักษณะการก่อตัวของอนุภาคที่สังเคราะห์ได้ จากเทคนิคการตกตะกอนร่วมได้เป็นอย่างดี

#### 4.7 ศึกษาอุณหภูมิที่เหมาะสมต่อการทำงาน (Operating temperature) ของฟิล์ม เซ็นเซอร์ และศึกษาอัตราส่วนของฟิล์มเซ็นเซอร์ผสมในอัตราส่วนต่าง ๆ ที่เหมาะสมต่อการตรวจจับแก๊สเอทิลีน

ในการทดสอบการตอบสนองต่อแก๊สเอทิลีนนั้น ปัจจัยสำคัญที่ต้องควบคุมเพื่อทราบค่าที่เหมาะสมในการตอบสนอง คือ อุณหภูมิในการทดสอบ เซ็นเซอร์แต่ละชนิดจะมีการตอบสนองที่อุณหภูมิที่ต่างกันไป จึงมีความจำเป็นอย่างยิ่งที่จะทราบถึงความสามารถในการตอบสนองของฟิล์มเซ็นเซอร์ CS0 – CS4 ที่ดีที่สุดต่ออุณหภูมิค่าหนึ่ง จากการทดลอง ได้ทำการทดสอบความสามารถในการตรวจจับแก๊สเอทิลีนที่ความเข้มข้น 10 พีพีเอ็ม ทั้งหมด 5 สภาวะ คืออุณหภูมิ 200 250 300 350 และ 400 องศาเซลเซียส จากผลการทดสอบ ดังภาพที่ 71 พบว่าการตอบสนองของฟิล์มเซ็นเซอร์ CS0 – CS4 มีค่าการตอบสนองเพิ่มขึ้นตามอุณหภูมิที่เพิ่มขึ้นในช่วง 200 – 350 องศาเซลเซียส เนื่องจากสมบัติของสารกึ่งตัวนำที่อุณหภูมิต่ำจะมีสมบัติเป็นฉนวนที่ค่อนข้างดี เมื่ออุณหภูมิสูงขึ้นจะกระตุ้นให้อิเล็กตรอนภายในวัสดุเคลื่อนที่มายังบริเวณขอบเกรน (Grain boundary) ทำให้สารกึ่งตัวนำ นำไฟฟ้าได้ดีขึ้น หรือสภาพต้านทานมีค่าลดลง (เครีองาม, 1992) ออกซิเจนในบรรยากาศจะจับกับอิเล็กตรอนบริเวณขอบเกรนกลายเป็นออกซิเจนไอออนสปีชีส์  $O_2^-$   $O^-$  และ  $O^{2-}$  ตามลำดับ เกาะอยู่บนพื้นผิวของฟิล์มเซ็นเซอร์ ซึ่งออกซิเจนไอออนบนพื้นผิวนี้นี้ จะดูดซับแก๊สเอทิลีนที่เข้ามาทำปฏิกิริยา ทำให้อัตราการดูดซับออกซิเจนที่ผิวเพิ่มขึ้น แต่ ณ อุณหภูมิ 400 องศาเซลเซียส พบว่ามีค่าการตอบสนองที่ลดลง ทั้งนี้เนื่องมาจากเมื่ออุณหภูมิสูงขึ้นเป็น 400 องศาเซลเซียส อัตราการคายการดูดซับเอทิลีนมีค่าต่ำกว่าการดูดซับ จึงทำให้ค่าการตอบสนองมีค่าลดลง

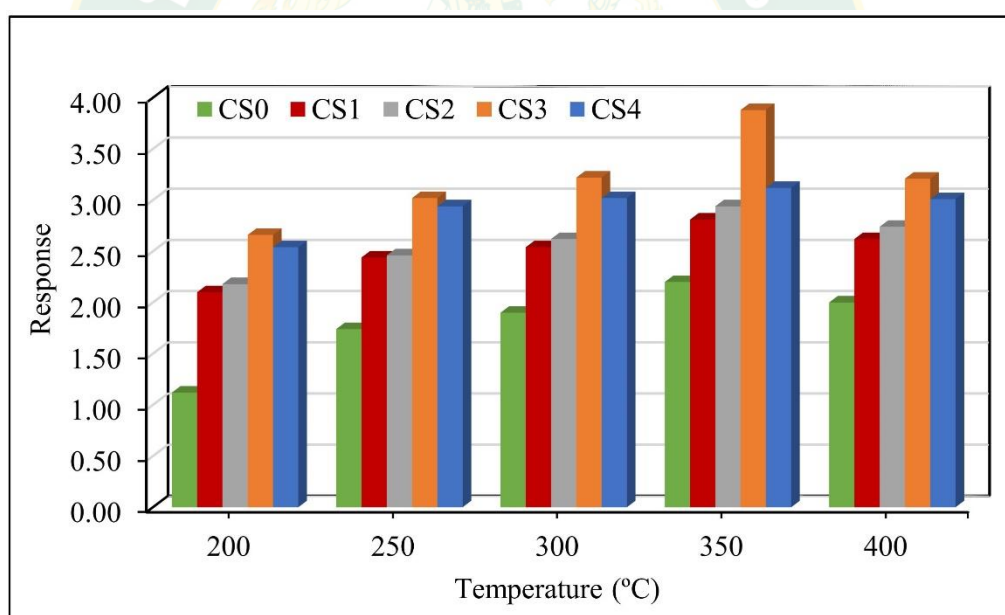
ตารางที่ 14 ค่าการตอบสนองต่อแก๊สเอทิลีนของฟิล์มเซ็นเซอร์ CS0 – CS4 ที่อุณหภูมิต่าง ๆ

อุณหภูมิทดสอบ (องศาเซลเซียส)	ค่าการตอบสนอง ( $R_{air}/R_{gas}$ )				
	CS0	CS1	CS2	CS3	CS4
200	1.12	2.10	2.18	2.66	2.54
250	1.74	2.44	2.46	3.02	2.94
300	1.90	2.54	2.62	3.22	3.02
350	2.20	2.81	2.94	3.88	3.12
400	2.00	2.62	2.74	3.21	3.01

จากตารางที่ 14 แสดงค่าการตอบสนองต่อแก๊สเอทิลีนที่ความเข้มข้น 10 พีพีเอ็ม ที่อุณหภูมิต่าง ๆ เมื่อพิจารณาที่อุณหภูมิ 350 องศาเซลเซียส พบว่าค่าการตอบสนองของ CS0 – CS4 เท่ากับ

2.20 2.81 2.94 3.88 และ 3.12 ตามลำดับ เมื่อเปรียบเทียบระหว่างทินออกไซด์บริสุทธิ์ (CS0) และอนุภาคผสมซีเรียมออกไซด์กับทินออกไซด์ (CS1 – CS4) พบว่าอนุภาคผสมมีค่าการตอบสนองต่อแก๊สเอทิลีนสูงกว่าทินออกไซด์บริสุทธิ์ แสดงว่าซีเรียมสามารถปรับปรุงค่าการตอบสนองของทินออกไซด์ต่อแก๊สเอทิลีน และในอัตราส่วนผสม ซีเรียมออกไซด์ 33 เปอร์เซ็นต์ ต่อทินออกไซด์ 67 เปอร์เซ็นต์ (CS3) ให้ค่าการตอบสนองต่อแก๊สเอทิลีนที่สูงที่สุด ณ อุณหภูมิ 350 องศาเซลเซียส ซึ่งบทบาทของซีเรียมออกไซด์ในกลไกการตรวจจับแก๊สเอทิลีนจะกล่าวถึงในภายหลัง

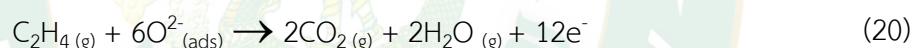
นอกจากนี้เมื่อเปรียบเทียบกับงานวิจัยอื่น ๆ เช่น งานวิจัยของ Krivec และคณะ (Krivec และคณะ, 2015) ที่ทำการศึกษาประสิทธิภาพในการตรวจจับแก๊สเอทิลีนของทินออกไซด์ พบว่าอุณหภูมิที่มีค่าการตอบสนองสูงที่สุดคือ 350 องศาเซลเซียส เช่นกัน แสดงว่าฟิล์มเซ็นเซอร์ CS0 – CS4 ที่ประดิษฐ์จากทินออกไซด์บริสุทธิ์ และอนุภาคผสมซีเรียมออกไซด์กับทินออกไซด์ โดยเทคนิคการตกตะกอน จะสามารถตอบสนองต่อแก๊สเอทิลีนได้ดีที่สุดที่อุณหภูมิ 350 องศาเซลเซียส



ภาพที่ 71 ค่าการตอบสนองต่อแก๊สเอทิลีน ความเข้มข้น 10 พีพีเอ็ม ของฟิล์มเซ็นเซอร์ CS0 – CS4 ณ อุณหภูมิทำการทดสอบ 200 250 300 350 และ 400°C

#### 4.8 ศึกษาสมบัติของการเป็นตัวตรวจจับแก๊สของฟิล์มเซินเซอร์ โดยทดสอบกับแก๊สเอทิลีนที่ความเข้มข้นต่าง ๆ ในระดับพีพีเอ็ม (ppm)

ในการทดสอบการตอบสนองของเซินเซอร์ ได้ทำการทดสอบกับแก๊สเอทิลีน ที่ความเข้มข้นต่ำมากในช่วง 0.3-10 พีพีเอ็ม ดังภาพที่ 72 แสดงการเปลี่ยนแปลงค่าความต้านทานของฟิล์มเซินเซอร์ CS0 – CS4 ขณะตรวจจับเอทิลีน ณ อุณหภูมิทำการทดสอบ 350 องศาเซลเซียส ซึ่งเป็นอุณหภูมิในการตอบสนองที่ดีที่สุดของเซินเซอร์ CS0 – CS4 ดังที่ได้อธิบายไว้ในหัวข้อที่ 4.7 ข้างต้น จากภาพที่ 72 รูปแบบการเปลี่ยนแปลงของค่าความต้านทาน พบว่าเมื่อฟิล์มเซินเซอร์ทั้ง 5 ตัวอย่างสัมผัสกับแก๊สเอทิลีน ทำให้ค่าความต้านทานลดลง เนื่องจากทินออกไซด์ และซีเรียมออกไซด์เป็นสารกึ่งตัวนำชนิดเอ็น (N-type) เมื่อทำการทดสอบการตรวจจับแก๊สเอทิลีนที่เป็นแก๊สชนิดรีดิวซิ่งแก๊ส (Reducing gas) แก๊สเอทิลีนจะถูกดูดซับโดยการทำปฏิกิริยากับชั้นออกไซด์ที่เกิดจากโมเลกุลออกซิเจนไอออนหรือออกซิเจนไอออนบนผิวของสารกึ่งตัวนำโลหะออกไซด์ชนิดเอ็น ดังสมการที่ 20 ปฏิกิริยาดังกล่าว ทำให้ค่าความต้านทานไฟฟ้าของฟิล์มเซินเซอร์ลดลง นอกจากนี้ยังพบว่า มีการเปลี่ยนแปลงค่าความต้านทานโดยมีค่าสูงขึ้นเมื่อความเข้มข้นของแก๊สเอทิลีนที่เข้ามาทำปฏิกิริยาเพิ่มขึ้น มีแนวโน้มเป็นแบบเชิงเส้น ดังภาพที่ 73



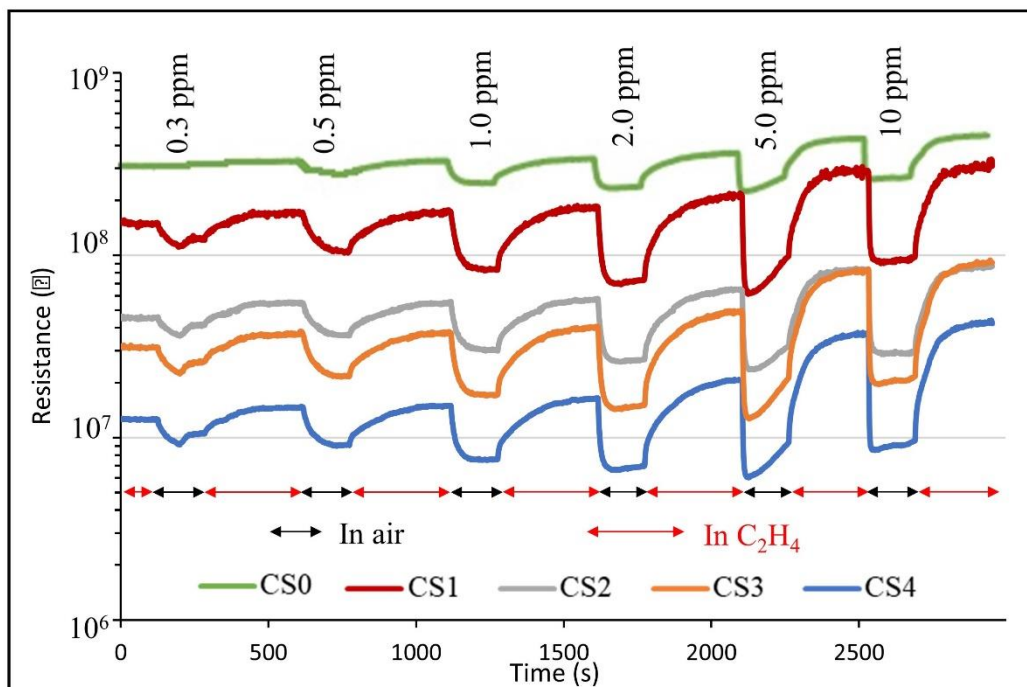
นอกจากนี้ พบว่าฟิล์มเซินเซอร์ที่เตรียมจากทินออกไซด์บริสุทธิ์ (CS0) มีค่าความต้านทานเริ่มต้นประมาณ 200 เมกะโอห์ม และฟิล์มเซินเซอร์ผสมซีเรียมออกไซด์กับทินออกไซด์ CS1 CS2 CS3 และ CS4 มีค่าความต้านทานเริ่มต้นประมาณ 150 45 30 และ 15 เมกะโอห์ม ตามลำดับ แสดงว่าค่าความต้านทานของฟิล์มเซินเซอร์แปรผกผันกับปริมาณซีเรียม กล่าวคือ เมื่อมีการผสมซีเรียมในอัตราส่วนที่มากขึ้น ทำให้ค่าความต้านทานลดลง และยังพบว่าฟิล์มเซินเซอร์ทินออกไซด์บริสุทธิ์สามารถตรวจจับแก๊สเอทิลีนที่ความเข้มข้นต่ำสุด 1.0 พีพีเอ็ม ในขณะที่ฟิล์มเซินเซอร์ที่เตรียมจากอนุภาคผสมซีเรียมออกไซด์กับทินออกไซด์ (CS1-CS4) สามารถตรวจจับแก๊สเอทิลีนได้ที่ความเข้มข้น 0.3 พีพีเอ็ม

เนื่องจากวัสดุผสม  $\text{CeO}_x\text{-SnO}_2$  ทำให้เกิด  $\text{Ce}^{3+}$  และช่องว่างของออกซิเจน (Oxygen vacancies) ดังสมการที่ 21 ดังนั้นการเกิดปฏิกิริยากับแก๊สเอทิลีนของอนุภาคผสม  $\text{CeO}_x\text{-SnO}_2$  จึงได้รับการปรับปรุงประสิทธิภาพ โดยการเร่งปฏิกิริยาของซีเรียมไอออน จากการวิเคราะห์โดยเทคนิค XPS ดังตารางที่ 13 พบว่าตัวอย่าง CS3 ที่มีค่าการตอบสนองสูงที่สุด มีปริมาณ  $\text{Ce}^{3+}$  ที่น้อยที่สุด อย่างไรก็ตามปริมาณ  $\text{Ce}^{3+}$  ที่วิเคราะห์ได้จากเทคนิค XPS ผลที่ได้ไม่สอดคล้องกับปริมาณอัตรา

ส่วนผสมของอนุภาคผสม นอกจากนี้การเกิดปฏิกิริยาระหว่างซีเรียมและทินของ  $CeO_x-SnO_2$  สามารถอธิบายได้โดยการพิจารณาจากแถบพลังงานของทินออกไซด์และซีเรียมออกไซด์ ดังภาพที่ 74



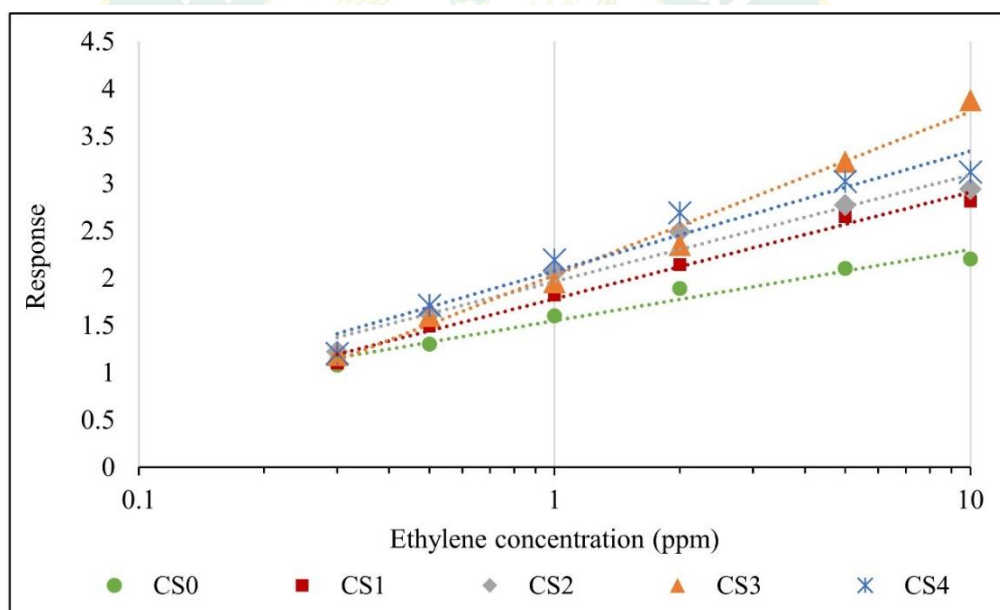
ภาพที่ 74 (a) ทินออกไซด์มีช่องว่างพลังงาน (Turney และคณะ) เท่ากับ 3.6 อิเล็กตรอนโวลต์ (Marikutsa และคณะ) สัมพรรคภาพอิเล็กตรอน (Electron affinity,  $\chi$ ) เท่ากับ 4.5 eV และฟังก์ชันงาน (Work function,  $W$ ) เท่ากับ 5.2 eV ซึ่งมีค่าค่อนข้างสูงเมื่อเทียบกับซีเรียมออกไซด์ที่มีช่องว่างพลังงาน (Turney และคณะ) เท่ากับ 3.2 อิเล็กตรอนโวลต์ (Marikutsa และคณะ) สัมพรรคภาพอิเล็กตรอน (Electron affinity,  $\chi$ ) เท่ากับ 3.5 eV และฟังก์ชันงาน (Work function,  $W$ ) เท่ากับ 4.9 eV และเมื่อเกิดเป็นอนุภาคผสมทำให้อิเล็กตรอนในแถบการนำไฟฟ้าของซีเรียมออกไซด์ ถูกถ่ายเทไปยังทินออกไซด์ เกิดระดับพลังงานแฟร์มี (Fermi level) ดังภาพที่ 74 (b) การเพิ่มขึ้นของอิเล็กตรอน ทำให้การเกิดออกซิเจนไอออนที่ผิวมากขึ้น และส่งผลทำให้ประสิทธิภาพการตรวจจับแก๊สเอทิลีนเพิ่มขึ้น



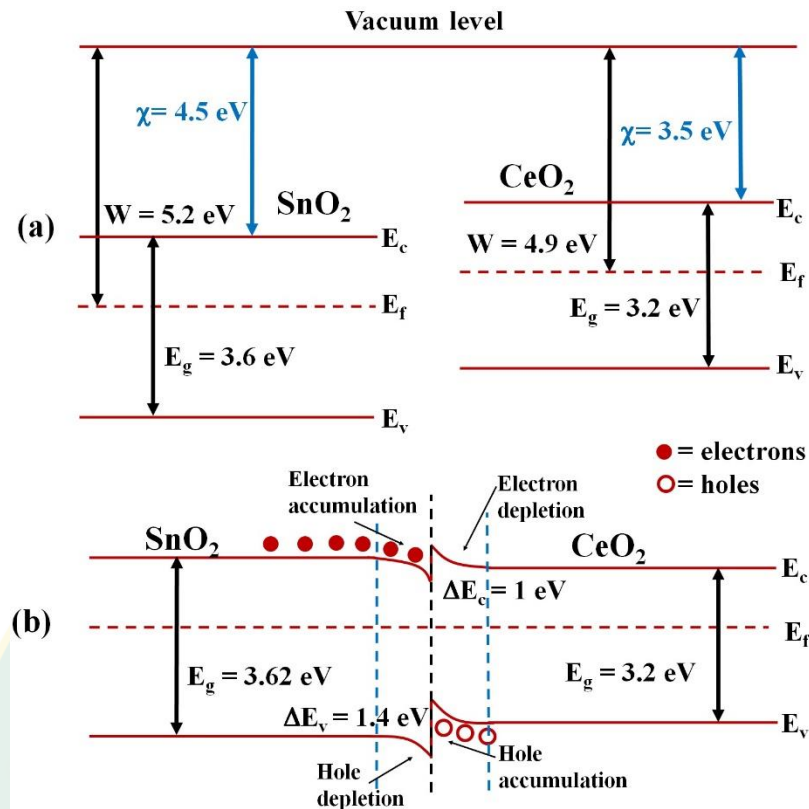
ภาพที่ 72 การเปลี่ยนแปลงค่าความต้านทานของฟิล์มเซ็นเซอร์ CS0-CS4 ขณะตรวจจับเอทิลีน ความเข้มข้น 0.3–10 พีพีเอ็ม ณ อุณหภูมิทำการทดสอบ 350°C

ตารางที่ 15 ค่าการตอบสนองต่อแก๊สเอทิลีนที่ความเข้มข้น 0.3 – 10 พีพีเอ็ม

ความเข้มข้น (ppm)	ค่าการตอบสนอง ( $R_{air}/R_{gas}$ )				
	CS0	CS1	CS2	CS3	CS4
0.3	1.08	1.1	1.22	1.19	1.2
0.5	1.3	1.49	1.62	1.6	1.71
1	1.6	1.82	2.06	1.96	2.19
2	1.89	2.14	2.49	2.35	2.69
5	2.1	2.65	2.77	3.23	3.02
10	2.2	2.81	2.94	3.88	3.12



ภาพที่ 73 กราฟมาตรฐานระหว่างค่าการตอบสนองกับความเข้มข้นของแก๊สเอทิลีน

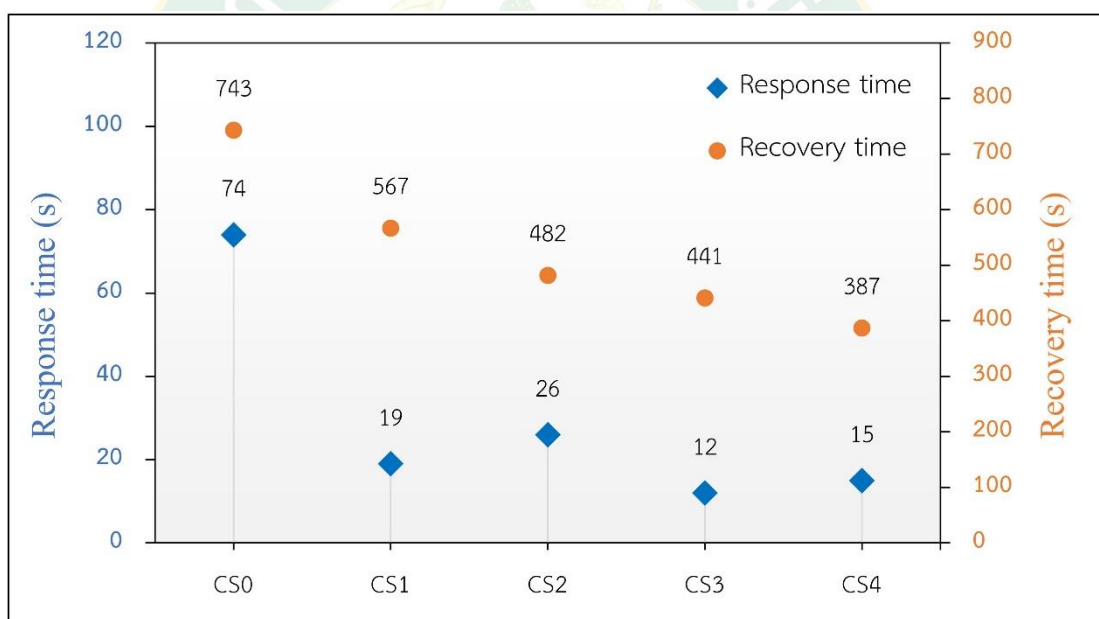


ภาพที่ 74 แผนภาพแถบพลังงานของ (a) ทินออกไซด์บริสุทธิ์ และซีเรียมออกไซด์บริสุทธิ์ และ (b) วัสดุผสมซีเรียมออกไซด์กับทินออกไซด์

#### 4.9 ศึกษาเวลาที่ใช้การตอบสนอง และเวลาในการกลับคืนสู่สภาวะเดิมของฟิล์มเซ็นเซอร์ CS0-CS4

ภาพที่ 75 แสดงเวลาการตอบสนองและเวลาการกลับคืนสู่สภาวะเดิมของฟิล์มเซ็นเซอร์ CS0-CS4 ขณะตรวจจับแก๊สเอทิลีน ความเข้มข้น 10 พีพีเอ็ม ณ อุณหภูมิทำการทดสอบ 350°C พบว่าฟิล์มเซ็นเซอร์ที่เตรียมจากทินออกไซด์บริสุทธิ์ (CS0) ใช้เวลาในการตรวจจับแก๊สเอทิลีน 74 วินาที ในขณะที่ฟิล์มเซ็นเซอร์ที่เตรียมจากอนุภาคผสมซีเรียมออกไซด์กับทินออกไซด์ (CS1-CS4) ใช้เวลาในการตรวจจับแก๊สเอทิลีนในช่วง 12 – 26 วินาทีเท่านั้น แสดงว่าซีเรียมออกไซด์สามารถปรับปรุงเวลาที่ใช้ในการตอบสนองได้ดีขึ้นอย่างมาก และในปริมาณอัตราส่วนผสมซีเรียมออกไซด์ 33 เปอร์เซ็นต์ต่อทินออกไซด์ 67 เปอร์เซ็นต์ (CS3) ใช้การตอบสนองเร็วที่สุดคือ 12 วินาที เมื่อพิจารณาเวลาที่ใช้ในการกลับคืนสู่สภาวะ พบว่าเซ็นเซอร์ผสมกลับคืนสู่สภาวะเดิมได้รวดเร็วกว่าฟิล์มเซ็นเซอร์ทินออกไซด์บริสุทธิ์เช่นเดียวกัน กล่าวคือยิ่งผสมซีเรียมในปริมาณมาก ยิ่งช่วยลดเวลาในการคืนสู่สภาวะ ทั้งนี้อาจเนื่องมาจากพื้นที่ผิวในการตรวจจับแก๊สของอนุภาคที่มีขนาดเล็กกว่าของฟิล์มเซ็นเซอร์จากอนุภาค

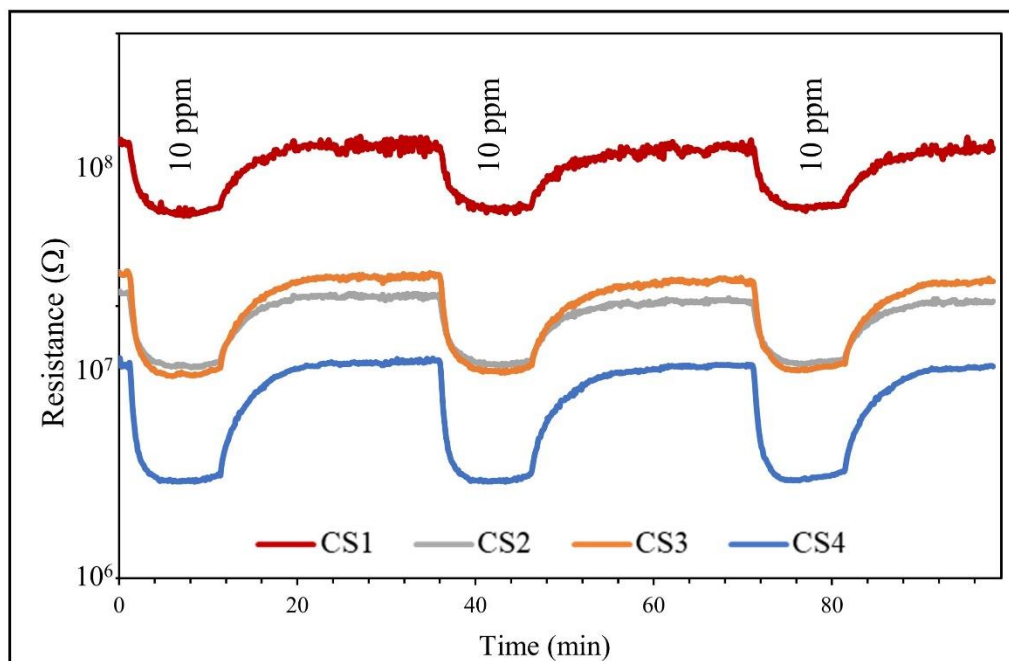
ผสม ทั้งนี้จากการวิเคราะห์ขนาดอนุภาคโดยใช้เทคนิค TEM พบว่าขนาดอนุภาคของวัสดุผสมซีเรียม ออกไซด์กับทินออกไซด์มีขนาดเล็กกว่าอนุภาคทินออกไซด์บริสุทธิ์ เนื่องจากปฏิกิริยาการตอบสนอง ต่อแก๊สจะเกิดขึ้นบริเวณพื้นผิวของฟิล์มเซ็นเซอร์เป็นบริเวณแรก ดังนั้น อนุภาคที่เล็กกว่าจึงมีพื้นที่ผิว จำเพาะที่มีค่าสูงกว่า จึงตรวจจับปริมาณโมเลกุลของแก๊สได้มากกว่า ส่งผลทำให้เกิดปฏิกิริยาในการ ตอบสนองต่อแก๊สเอทิลีนเร็วมากกว่านั้นเอง กล่าวคือ ซีเรียมออกไซด์ที่ผสมลงไป ทำหน้าที่เป็นตัวเร่ง ปฏิกิริยาที่ดี จึงช่วยเพิ่มความสามารถ และความเร็วในการตอบสนอง ซึ่งถือเป็นปัจจัยที่สำคัญในการ นำไปประยุกต์ใช้ในการวัดความสุกของผลไม้ เพราะถ้าหากใช้เวลาในการตอบสนองมาก เกิดความ สูญเสียเนื่องจากการรอคอย (Delay) เกิดต้นทุนที่สูงเปล่านั้นของกระบวนการผลิต เป็นเหตุให้ ประสิทธิภาพและประสิทธิผลของกระบวนการต่ำกว่าที่ควรจะเป็น ดังนั้น ฟิล์มเซ็นเซอร์ที่ใช้เวลาใน การตรวจวัดน้อยจึงเป็นการลดต้นทุนให้แก่เกษตรกร



ภาพที่ 75 เวลาการตอบสนองและเวลาการกลับคืนสู่สภาพเดิมของฟิล์มเซ็นเซอร์ CS0-CS4 ขณะ ตรวจจับเอทิลีน ความเข้มข้น 10 พีพีเอ็ม ณ อุณหภูมิทำการทดสอบ 350°C

#### 4.10 ศึกษาเสถียรภาพของฟิล์มเซ็นเซอร์ CS1-CS4

เมื่อทำการทดสอบเสถียรภาพของฟิล์มเซ็นเซอร์ CS1-CS4 โดยการทดสอบการตรวจจับแก๊ส เอทิลีนเข้มข้น 10 พีพีเอ็ม ซ้ำกัน 3 ครั้ง ณ อุณหภูมิ 350 องศาเซลเซียส ดังภาพที่ 76 พบว่ามีค่าการ ตอบสนองที่ใกล้เคียงกัน จึงกล่าวได้ว่า ฟิล์มเซ็นเซอร์ผสมที่เตรียมได้มีเสถียรภาพในการตรวจจับแก๊ส เอทิลีน ซึ่งสามารถทดสอบซ้ำได้อย่างแม่นยำ



ภาพที่ 76 การเปลี่ยนแปลงค่าความต้านทานของฟิล์มเซ็นเซอร์ CS1-CS4 ขณะตรวจจับแก๊สเอทิลีน ความเข้มข้น 10 พีพีเอ็ม 3 ครั้ง ณ อุณหภูมิทำการทดสอบ 350°C

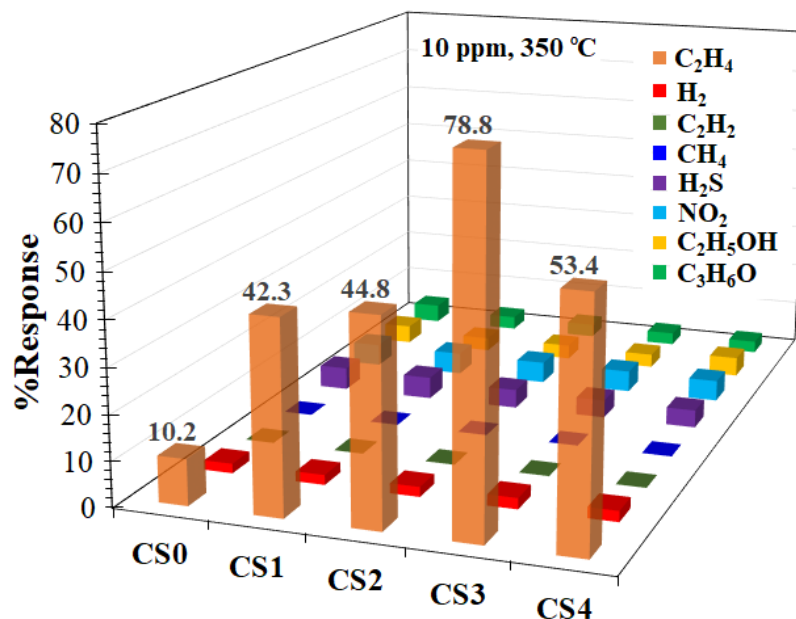
#### 4.11 ศึกษาความจำเพาะต่อแก๊สเอทิลีนของฟิล์มเซ็นเซอร์ CS0 – CS4

สำหรับการศึกษาความจำเพาะต่อแก๊สเอทิลีนของฟิล์มเซ็นเซอร์ CS0 – CS4 ได้มีการวิเคราะห์ความสามารถในการตรวจจับแก๊สทั้งหมด 8 ชนิด ได้แก่ เอทิลีน ไฮโดรเจน อะเซทิลีน มีเทน ไฮโดรเจนซัลไฟด์ ไนโตรเจนไดออกไซด์ อะซิโตน และเอทานอล ที่ความเข้มข้น 10 พีพีเอ็ม ภายใต้ อุณหภูมิทดสอบ 350 องศาเซลเซียส ดังแสดงในตารางที่ 16 พบว่าฟิล์มเซ็นเซอร์ที่เตรียมจากทิน ออกไซด์บริสุทธิ์ (CS0) มีค่าการตอบสนองต่อแก๊สเอทิลีนและไฮโดรเจนซัลไฟด์ที่ใกล้เคียงกัน คือ 2.20 และ 2.10 ตามลำดับ แสดงว่าฟิล์มเซ็นเซอร์ CS0 มีความสามารถในการตรวจจับแก๊สได้ทั้ง 2 ชนิด ได้แก่ เอทิลีนและไฮโดรเจนซัลไฟด์ แต่เมื่อทำการผสมซีเรียมออกไซด์พบว่ามีการตอบสนองต่อแก๊สเอทิลีนเพิ่มขึ้น และมีค่าการตอบสนองต่อไฮโดรเจนซัลไฟด์ที่ลดลง ยิ่งอัตราส่วนผสมซีเรียมออกไซด์เพิ่มขึ้นก็ยิ่งลดค่าการตอบสนองต่อแก๊สไฮโดรเจนซัลไฟด์ ซึ่งฟิล์มเซ็นเซอร์ CS3 ที่มีค่าการตอบสนองต่อแก๊สเอทิลีนสูงสุดเท่ากับ 3.88 แต่มีค่าการตอบสนองต่อแก๊สไฮโดรเจนซัลไฟด์เพียง 1.50 นอกจากนี้ยังมีค่าการตอบสนองต่อแก๊สอื่น ๆ ต่ำ ดังแสดงในภาพที่ 77 นั่นคือ ฟิล์มเซ็นเซอร์ ผสม CS3 มีความจำเพาะเจาะจงสูงต่อแก๊สเอทิลีน

ในกระบวนการสุกนอกจากผลไม้จะมีการผลิตแก๊สเอทิลีนแล้ว ยังสามารถผลิตแก๊สเอทานอล ซึ่งเป็นแก๊สผลผลิตมาจากกระบวนการหายใจโดยไม่ใช้ออกซิเจนของผลไม้ นอกจากนี้ยังสามารถเกิดแก๊สไฮโดรเจนซัลไฟด์ ถ้าหากผลไม้เกิดบาดแผล หรือเกิดการเน่าเสีย ดังนั้นการวัดความสุกของผลไม้ในบรรยากาศอาจจะมีแก๊สอื่นปะปนอยู่กับแก๊สเอทิลีน จากสมบัติความจำเพาะเจาะจงต่อแก๊สเอทิลีน จึงเป็นคุณสมบัติที่มีความจำเป็นอย่างมาก ในการนำไปประยุกต์ใช้ในการตรวจวัดความสุกของผลไม้ ดังนั้นเซ็นเซอร์ CS3 จึงมีความเหมาะสมอย่างมากในการตรวจจับแก๊สเอทิลีนสำหรับประยุกต์ใช้ในการตรวจวัดความสุกของผลไม้

**ตารางที่ 16** ค่าการตอบสนองต่อแก๊สชนิดต่าง ๆ ที่ความเข้มข้น 10 พีพีเอ็ม

แก๊สทดสอบ (10 ppm)	ค่าการตอบสนอง ( $R_{air}/R_{gas}$ )				
	CS0	CS1	CS2	CS3	CS4
เอทิลีน ( $C_2H_4$ )	2.20	2.81	2.94	3.88	3.12
ไฮโดรเจน ( $H_2$ )	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00
อะเซทิลีน ( $C_2H_2$ )	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00
มีเทน ( $CH_4$ )	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00
ไฮโดรเจนซัลไฟด์ ( $H_2S$ )	2.10	2.09	1.89	1.50	1.48
ไนโตรเจนไดออกไซด์ ( $NO_2$ )	1.24	1.14	1.43	1.12	1.20
เอทานอล ( $C_2H_5OH$ )	1.15	1.12	1.08	1.07	1.07
อะซีโตน ( $C_3H_6O$ )	1.20	1.13	1.07	1.06	1.06



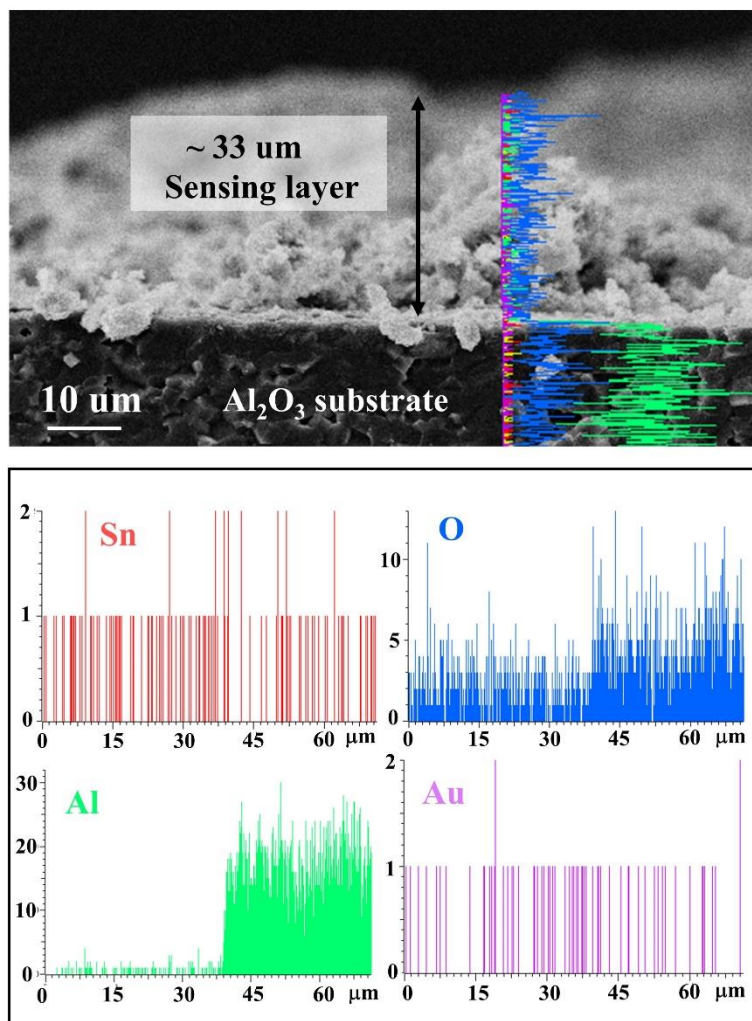
ภาพที่ 77 แสดงการตอบสนองของฟิล์มเซินเซอร์ CS0 – CS4 ขณะตรวจจับแก๊สเอทิลีนเทียบกับแก๊สอื่น ๆ (H<sub>2</sub>, C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>, CH<sub>4</sub>, H<sub>2</sub>S, NO<sub>2</sub>, C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH และ C<sub>3</sub>H<sub>6</sub>O) ที่ความเข้มข้น 10 พีพีเอ็ม ณ อุณหภูมิทำการทดสอบ 350°C

#### 4.12 ศึกษาลักษณะสัณฐานวิทยา และองค์ประกอบทางเคมีของฟิล์มเซินเซอร์ CS3 โดยใช้กล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราดสมรรถนะสูงชนิดฟิวส์อิมิชชัน (FESEM) และเทคนิคการกระจายพลังงานของรังสีเอกซ์ (EDS)

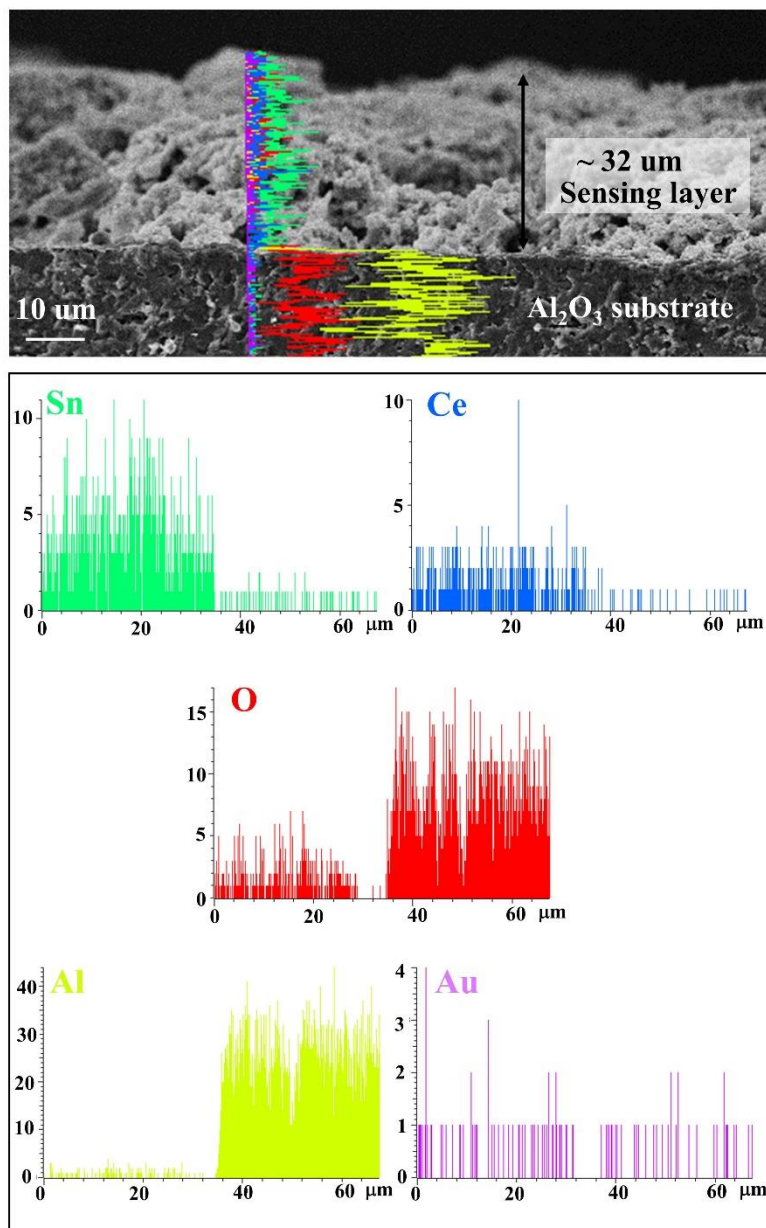
จากการศึกษาลักษณะรูปร่างภาคตัดขวางของฟิล์มเซินเซอร์ทินออกไซด์บริสุทธิ์ (CS0) และฟิล์มเซินเซอร์ที่มีการตอบสนองที่ดีที่สุด (CS3) ที่ผ่านการทดสอบการตรวจจับแก๊ส ด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราดและการวิเคราะห์ธาตุองค์ประกอบด้วยเทคนิคการกระจายพลังงานของรังสีเอกซ์ในโหมดการสแกนเชิงเส้นตรง (X-ray line scan mode) ผลการศึกษาลักษณะรูปร่างภาคตัดขวาง (ภาพที่ 78 และภาพที่ 79) พบว่าฟิล์มเซินเซอร์ CS0 และ CS3 มีความหนาประมาณ 33 และ 32 ไมโครเมตร ตามลำดับ อนุภาคที่เคลือบบนชั้นสเตรทมีการกระจายตัวที่ดี แสดงให้เห็นว่าการเตรียมฟิล์มด้วยเทคนิคการหมุนเหวี่ยงสามารถเตรียมฟิล์มเซินเซอร์ให้มีการกระจายตัวที่ดี มีความหนาที่ค่อนข้างสม่ำเสมอ ไม่เกาะกันเป็นกลุ่มก้อน นอกจากนี้ลักษณะอนุภาคภายหลังการทดสอบการตรวจจับแก๊ส ไม่เกิดการหลอมรวมกัน แสดงว่าอนุภาคที่เตรียมได้ สามารถใช้งานได้ที่อุณหภูมิ 200 – 400 องศาเซลเซียส โดยไม่เกิดการเปลี่ยนแปลงลักษณะทางกายภาพ

ผลการวิเคราะห์องค์ประกอบทางเคมีของฟิล์มเซินเซอร์ CS0 พบธาตุ Sn O Al และ Au เป็นธาตุองค์ประกอบ ซึ่งธาตุ Sn และ O คือธาตุองค์ประกอบของอนุภาคทินออกไซด์ Al คือธาตุ

องค์ประกอบของอะลูมินา ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) ชั้นสเตรท และ Au คือธาตุองค์ประกอบของอิเล็กโทรด และอนุภาคของ Au ที่เคลือบบนผิวฟิล์มก่อนทำการวิเคราะห์ด้วย FESEM และฟิล์มเซ็นเซอร์ CS3 พบธาตุ Sn Ce O Al และ Au เป็นธาตุองค์ประกอบ ซึ่งธาตุ Sn Ce และ O คือธาตุองค์ประกอบของอนุภาคผสมซีเรียออกไซด์กับทินออกไซด์

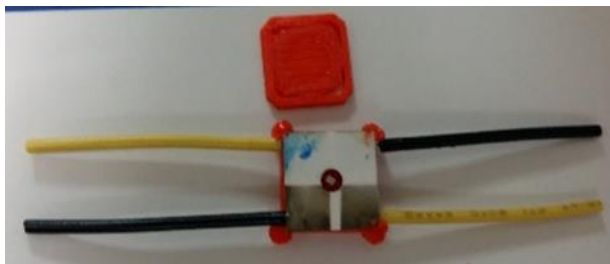


ภาพที่ 78 ภาพถ่ายลักษณะรูปร่างภาคตัดขวางจากกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราดและการวิเคราะห์ธาตุองค์ประกอบด้วยเทคนิค EDS ของฟิล์มเซ็นเซอร์ทินออกไซด์บริสุทธิ์ (CS0)



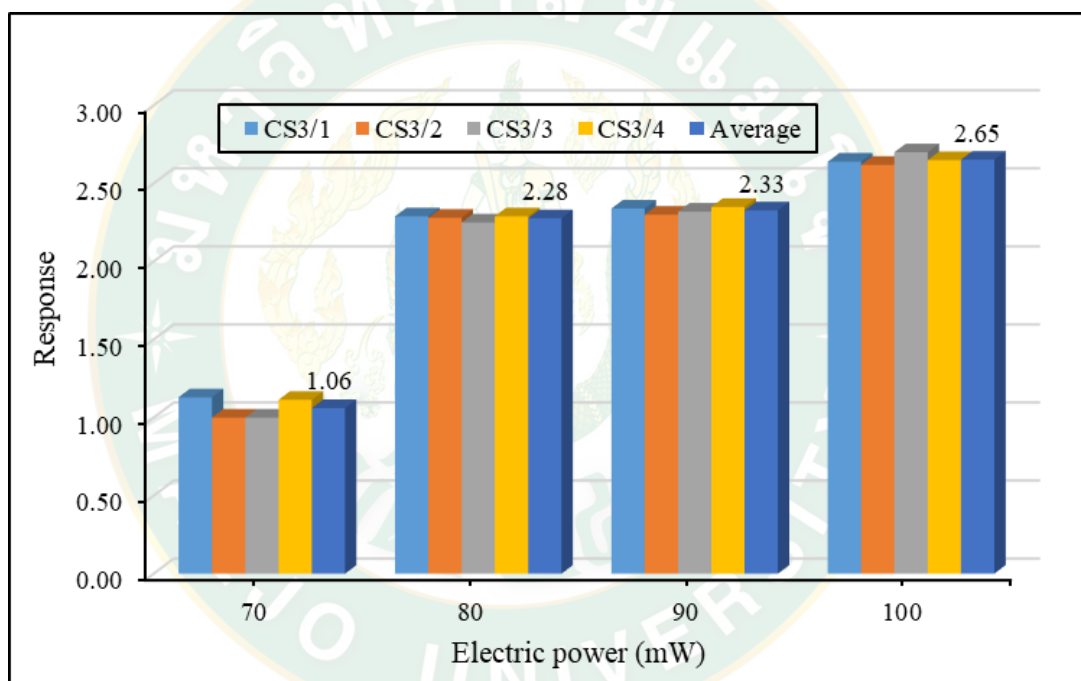
ภาพที่ 79 ภาพถ่ายลักษณะรูปร่างภาคตัดขวางจากกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราดและการวิเคราะห์ธาตุองค์ประกอบด้วยเทคนิค EDS ของฟิล์มเซ็นเซอร์ CS3

#### 4.14 การประดิษฐ์อุปกรณ์ตรวจวัดแก๊สเอทิลีน



ภาพที่ 80 ตัวตรวจจับแก๊ส

##### 4.14.1 ศึกษากำลังไฟฟ้าที่เหมาะสมต่อการทำงานของตัวตรวจจับแก๊ส ต่อการตรวจจับแก๊สเอทิลีน



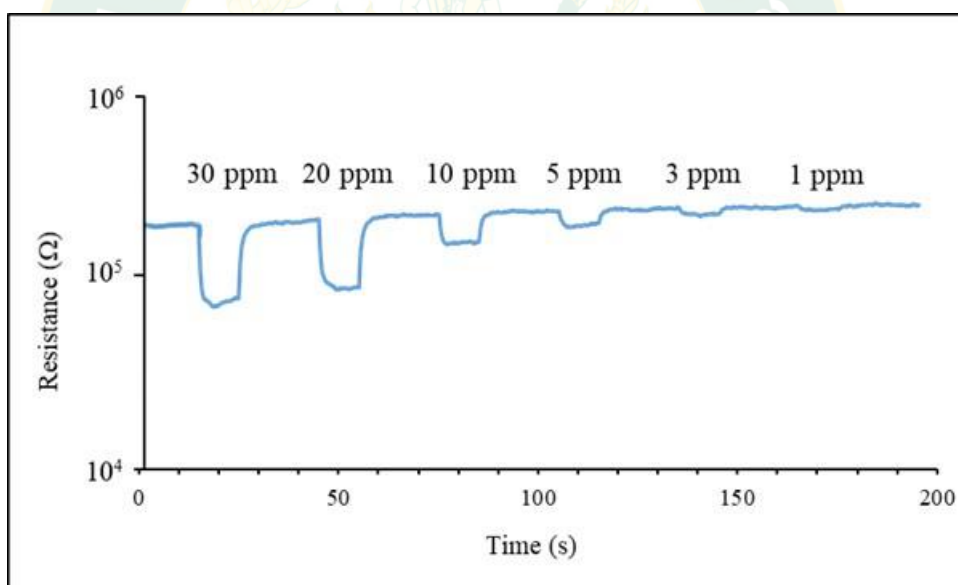
ภาพที่ 81 ค่าการตอบสนองต่อแก๊สเอทิลีน ความเข้มข้น 20 พีพีเอ็ม ของตัวตรวจจับแก๊ส CS3 ที่กำลังไฟฟ้าสำหรับการให้ความร้อนที่ 70 80 90 และ 100 มิลลิวัตต์

เมื่อทำการทดสอบการตรวจจับแก๊สของตัวตรวจจับแก๊สชนิด CS3 ที่ประดิษฐ์ได้ทั้งหมด 4 ตัวอย่าง จากภาพที่ 81 แสดงค่าการตอบสนองต่อแก๊สเอทิลีนที่ความเข้มข้น 20 พีพีเอ็ม ที่กำลังไฟฟ้าสำหรับการให้ความร้อนที่ 70 80 90 และ 100 มิลลิวัตต์ พบว่าตัวตรวจจับแก๊สทั้ง 4 ที่ประดิษฐ์ได้ มีค่าการตอบสนองที่ใกล้เคียงกัน ซึ่งแสดงถึงความเที่ยงตรงของตัวตรวจจับที่ประดิษฐ์ และที่ กำลังไฟฟ้า 100 มิลลิวัตต์ มีค่าการตอบสนองของตัวตรวจจับแก๊สสูงที่สุด เท่ากับ 2.65 แต่เนื่องจาก

ขีดจำกัดของฟิล์มให้ความร้อนที่สามารถใช้งานได้ที่กำลังไฟฟ้าไม่เกิน 100 มิลลิวัตต์ ดังนั้นกำลังไฟฟ้าที่ 100 มิลลิ-วัตต์ จึงเป็นเงื่อนไขที่ดีที่สุดสำหรับตัวตรวจจับแก๊สที่ประดิษฐ์ได้

#### 4.14.2 ศึกษาสมบัติของการเป็นตัวตรวจจับแก๊สของฟิล์มเซ็นเซอร์ โดยทดสอบกับแก๊สเอทิลีนที่ความเข้มข้นต่าง ๆ ในระดับพีพีเอ็ม (ppm)

ในการทดสอบการตอบสนองของตัวตรวจจับแก๊ส ได้ทำการทดสอบกับแก๊สเอทิลีน ที่ความเข้มข้นต่ำมากในช่วง 1 – 30 พีพีเอ็ม ดังภาพที่ 82 แสดงการเปลี่ยนแปลงค่าความต้านทานของตัวตรวจจับแก๊สขณะตรวจจับเอทิลีน กำลังไฟฟ้าสำหรับการให้ความร้อนที่ 100 มิลลิวัตต์ ซึ่งเป็นกำลังไฟฟ้าที่เหมาะสมที่สุดของตัวตรวจจับแก๊ส ดังที่ได้อธิบายไว้ในหัวข้อที่ 4.14.2 ข้างต้น จากภาพที่ 82 รูปแบบการเปลี่ยนแปลงของค่าความต้านทาน พบว่าเมื่อตัวตรวจจับแก๊สสามารถตรวจวัดแก๊สได้ในช่วงความเข้มข้น 1 – 30 พีพีเอ็ม ซึ่งในกระบวนการสุกของเมล่อน จะปล่อยฮอร์โมนเอทิลีนในปริมาณ 5 – 29.4 พีพีเอ็ม ดังภาพที่ 2 แสดงให้เห็นว่าตัวตรวจจับแก๊สที่ประดิษฐ์ได้ สามารถนำไปตรวจวัดระดับความสุกของเมล่อนได้



ภาพที่ 82 การเปลี่ยนแปลงค่าความต้านทานของตัวตรวจจับแก๊ส ขณะตรวจจับเอทิลีน ความเข้มข้น 1–30 พีพีเอ็ม ณ กำลังไฟฟ้าสำหรับการให้ความร้อนที่ 100 มิลลิวัตต์

## บทที่ 5

### สรุปและข้อเสนอแนะ

#### 5.1 สรุปผลการวิจัย

งานวิจัยนี้สังเคราะห์อนุภาคทินออกไซด์ ( $\text{SnO}_2$ ) และอนุภาคผสมซีเรียมออกไซด์กับทินออกไซด์ที่อัตราส่วนผสม 20:80, 25:75, 33:67 และ 50:50 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนัก โดยใช้เทคนิคการตกตะกอน และเผาแคลไซต์ที่อุณหภูมิ 600 องศาเซลเซียส ตะกอนของทินออกไซด์ที่สังเคราะห์ได้มีสีขาว และเมื่อผ่านการเผาแคลไซต์ตะกอนมีสีเหลือง ในส่วนของอนุภาคผสม ตะกอนที่ได้มีสีขาวปนอยู่กับตะกอนสีน้ำตาล เมื่อผ่านการเผาแคลไซต์ตะกอนมีสีเหลือง

การศึกษาลักษณะเฉพาะ ได้ทำการยืนยันโครงสร้างผลึกโดยใช้เทคนิคการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ (X-ray Diffractometer หรือ XRD) พบว่ารูปแบบการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ของทินออกไซด์ตรงกับฐานข้อมูล JCPDS หมายเลข 41-1445 คือโครงสร้างรูไทน์ และพบว่ารูปแบบการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ของอนุภาคผสมทั้ง 4 ตัวอย่าง ตรงกับฐานข้อมูล JCPDS หมายเลข 41-1445 และหมายเลข 81-0792 คือโครงสร้างรูไทน์ของทินออกไซด์และเฟอร์ไรท์ของซีเรียมออกไซด์ ตามลำดับ และจากการวิเคราะห์โดยใช้กล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราดชนิดพิวส์อิมิชชัน (FESEM) และการวิเคราะห์การกระจายพลังงานของรังสีเอกซ์ (EDS) เพื่อศึกษาลักษณะทางสัณฐานวิทยาเบื้องต้น รวมทั้งศึกษาธาตุที่เป็นองค์ประกอบของสารที่สังเคราะห์ได้ พบว่าอนุภาคทินออกไซด์บริสุทธิ์ และอนุภาคผสม มีขนาดอนุภาคเล็กประมาณ 40 นาโนเมตร อนุภาคมีลักษณะคล้ายทรงกลม ไม่มีการเกาะกลุ่มกัน มีการกระจายตัวอย่างสม่ำเสมอ และจากการวิเคราะห์การกระจายพลังงานของรังสีเอกซ์สามารถยืนยันได้ว่าอนุภาคทินออกไซด์บริสุทธิ์ ประกอบด้วยธาตุทิน (Sn) และออกซิเจน (O) และอนุภาคผสมซีเรียมออกไซด์กับทินออกไซด์ พบธาตุองค์ประกอบคือ ทิน (Sn) ซีเรียม (Ce) และออกซิเจน (O) โดยปราศจากธาตุแปลกปลอมอื่น จากผลการวิเคราะห์รูปแบบการกระจายพลังงานของรังสีเอกซ์ในโหมด X-ray element mapping ของ CS3 พบว่ามีการกระจายตัวของธาตุองค์ประกอบอย่างสม่ำเสมอ สำหรับการวิเคราะห์ขนาดอนุภาคโดยเทคนิค FESEM นั้นไม่เพียงพอต่อการยืนยันขนาดและรูปร่างที่แท้จริงของอนุภาคได้ จึงได้มีการวิเคราะห์โดยใช้กล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด (TEM) และรูปแบบการเลี้ยวเบนของอิเล็กตรอน (Diffraction pattern) เพื่อยืนยันผลที่แท้จริง พบว่าลักษณะทางสัณฐานของทินออกไซด์มีหลายรูปร่าง บางตำแหน่งมีลักษณะทรงกลม ทรงรี และทรง 6 เหลี่ยม อย่างชัดเจน ขนาดอนุภาคเฉลี่ย 10 – 18 นาโนเมตร และอนุภาคผสม CS3 มีลักษณะอนุภาคเป็นแบบหลายรูปร่าง (ทรงกลม ทรงรี ทรง 6 เหลี่ยม และไร้รูปร่าง) ขนาดอนุภาคเฉลี่ย 8 – 12 นาโนเมตร พบว่าอนุภาคผสมมีขนาดอนุภาคเล็กกว่าทินออกไซด์

บริสุทธิ์ นั่นคืออนุภาคผสมมีพื้นที่ผิวจำเพาะสูงกว่าทินออกไซด์บริสุทธิ์ นอกจากนี้ จากการวิเคราะห์สมบัติทางเคมีที่ระดับผิว (ชนิดและจำนวนธาตุองค์ประกอบ สถานะออกซิเดชันของอะตอม) ของทั้ง 5 ตัวอย่าง ด้วยเทคนิคทางสเปกโตรสโกปีของอนุภาคอิเล็กทรอนิกส์ (XPS) พบว่า ทินมีเลขออกซิเดชัน 2+ ซีเรียมมีเลขออกซิเดชัน 2 ค่า คือ 3+ และ 4+ นั่นคือ ซีเรียมออกไซด์ที่สังเคราะห์ได้คือ  $\text{CeO}_2$  และ  $\text{Ce}_2\text{O}_3$  ดังนั้นจึงใช้สูตรโมเลกุลของซีเรียมออกไซด์ที่สังเคราะห์ได้ คือ  $\text{CeO}_x$

ในการศึกษาสมบัติการตรวจจับแก๊ส พบว่าเซ็นเซอร์ที่เตรียมจากทินออกไซด์บริสุทธิ์มีค่าการตอบสนองต่อแก๊สเอทิลีนเท่ากับ 2.20 ที่ความเข้มข้น 10 พีพีเอ็ม ใช้เวลาในการตอบสนองนานถึง 74 วินาที และสามารถตอบสนองต่อแก๊สเอทิลีนได้ที่ความเข้มข้นต่ำที่สุดที่ 1 พีพีเอ็ม นอกจากนี้ฟิล์มเซ็นเซอร์ยังสามารถตรวจจับแก๊สไฮโดรเจนซัลไฟด์ความเข้มข้น 10 พีพีเอ็ม ได้โดยมีค่าการตอบสนอง 2.10 ซึ่งมีค่าใกล้เคียงกับการตรวจจับแก๊สเอทิลีน กล่าวคือไม่มีความจำเพาะเจาะจงต่อแก๊สเอทิลีน จึงไม่เหมาะที่นำไปใช้สำหรับประดิษฐ์เป็นเซ็นเซอร์ตรวจจับแก๊สเอทิลีน ในขณะที่ ฟิล์มเซ็นเซอร์ผสม  $\text{CS}_3$  มีค่าการตอบสนองต่อแก๊สเอทิลีนสูงที่สุดเท่ากับ 3.88 ที่ความเข้มข้น 10 พีพีเอ็ม ใช้เวลาในการตอบสนองเพียง 12 วินาที และสามารถตอบสนองต่อแก๊สเอทิลีนได้ที่ความเข้มข้นต่ำที่สุดที่ 0.3 พีพีเอ็ม นอกจากนี้ฟิล์มเซ็นเซอร์ยังมีความจำเพาะเจาะจงต่อแก๊สเอทิลีน ดังนั้นฟิล์มเซ็นเซอร์ที่ประดิษฐ์จากอนุภาคผสมซีเรียมออกไซด์กับทินออกไซด์ในอัตราส่วน 33 ต่อ 67 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนักนั้น มีความเหมาะสมที่จะนำไปประยุกต์ใช้เป็นเซ็นเซอร์ตรวจจับเอทิลีนในการตรวจวัดความสุกของผลไม้ เนื่องจากมีการตอบสนองที่ดี มีความจำเพาะต่อแก๊สเอทิลีน มีความเสถียร และสามารถตรวจจับแก๊สที่ความเข้มข้นต่ำ

## 5.2 ข้อเสนอแนะ

เซ็นเซอร์ที่ประดิษฐ์ได้จากงานวิจัยนี้ ยังให้ค่าการตอบสนองที่สูงไม่มากนัก รวมทั้งต้องใช้งานที่อุณหภูมิสูงถึง 350 องศาเซลเซียส ทำให้ต้องใช้ฟิล์มให้ความร้อนที่สามารถให้ความร้อนสูง ถือเป็น การสิ้นเปลืองพลังงาน ดังนั้นเพื่อเป็นการปรับปรุงสมบัติในการตรวจจับแก๊สเอทิลีนที่ดียิ่งขึ้นอาจผสมคาร์บอนนาโนทิวป์หรือกราฟีนลงไปเพื่อช่วยลดอุณหภูมิในการทำงานของเซ็นเซอร์ เพื่อเพิ่มการตอบสนองให้สูงขึ้น เนื่องจากอนุภาคทั้งสองมีสมบัติเป็นตัวนำที่ดี อย่างไรก็ตามยังต้องพิจารณาปัจจัยอื่น ๆ ที่เกี่ยวข้องด้วยเช่นกัน ดังเช่น วิธีการสังเคราะห์ ชนิดของสารตั้งต้น และอัตราส่วนผสม เป็นต้น

## บรรณานุกรม

- Ahn, Hosang, Noh, Joo Hyon, Kim, Seon-Bae, Overfelt, Ruel A., Yoon, Young Soo และ Kim, Dong-Joo. 2010. Effect of annealing and argon-to-oxygen ratio on sputtered SnO<sub>2</sub> thin film sensor for ethylene gas detection. **Materials Chemistry and Physics**,124(1), 563-568.
- Alexander, Lucille และ Grierson, Don. 2002. Ethylene biosynthesis and action in tomato: a model for climacteric fruit ripening. **Journal of Experimental Botany**,53(377), 2039-2055.
- Bagal, L. K., Patil, J. Y., Vaishampayan, M. V., Mulla, I. S. และ Suryavanshi, S. S. 2015. Effect of Pd and Ce on the enhancement of ethanol vapor response of SnO<sub>2</sub> thick films. **Sensors and Actuators B: Chemical**,207(383-390).
- Bianchi, Tiago, Guerrero, Luis, Gratacós-Cubarsi, Marta, Claret, Anna, Argyris, Jason, Garcia-Mas, Jordi และ Hortós, Maria. 2016. Textural properties of different melon (*Cucumis melo* L.) fruit types: Sensory and physical-chemical evaluation. **Scientia Horticulturae**,201(46-56).
- Dahms, Harald และ Bockris, J.O.M. . 1964. The relative electrocatalytic activity of noble metals in the oxidation of ethylene. **Journal of the electrochemical society**,111(6), 728-736.
- Esser, B. และ Swager, T. M. 2010. Detection of ethylene gas by fluorescence turn-on of a conjugated polymer. **Angew Chem Int Ed Engl**,49(47), 8872-8875.
- Francis, F. J. 1983. **Colorimetry of foods**, in m. Peleg & e. B. Bagley (eds.), **colorimetry of foods. Physical properties of food**. England: AVI publishing co., westport.
- Gambhire, A. B., Lande, M. K., Kalokhe, S. B., Shirsat, M. D., Patil, K. R., Gholap, R. S. และ Arbad, B. R. 2008. Synthesis and characterization of high surface area CeO<sub>2</sub>-doped SnO<sub>2</sub> nanomaterial. **Materials Chemistry and Physics**,112(3), 719-722.
- Ivanov, P., Llobet, E., Vergara, A., Stankova, M., Vilanova, X., Hubalek, J., Gracia, I., Cané, C. และ Correig, X. 2005. Towards a micro-system for monitoring ethylene in warehouses. **Sensors and Actuators B: Chemical**,111-112(63-70).

- Kathirvelan, J. และ Vijayaraghavan, R. 2014. Development of Prototype Laboratory Setup for Selective Detection of Ethylene Based on Multiwalled Carbon Nanotubes. **Journal of Sensors**,2014(1-6).
- Kathirvelan, Jayaraman. 2017. Ethylene detection using TiO<sub>2</sub>-WO<sub>3</sub> composite sensor for fruit ripening applications. **Sensor Review**,37(2), 147-154.
- Kim, Jin-Ho และ Shiratori, Seimei. 2006. Fabrication of color changeable film to detect ethylene gas. **Japanese Journal of Applied Physics**,45(5A), 4274-4278.
- Kotchusak, N., Wisitsoraat, A., Tuantranont, A., Phanichphant, S., Yordsri, V. และ Liewhiran, C. 2018. Highly sensitive and selective detection of ethanol vapor using flame-spray-made CeO<sub>x</sub>-doped SnO<sub>2</sub> nanoparticulate thick films. **Sensors and Actuators B: Chemical**,255(8-21).
- Krivec, M., Mc Gunnigle, G., Abram, A., Maier, D., Waldner, R., Gostner, J. M., Uberall, F. และ Leitner, R. 2015. Quantitative Ethylene Measurements with MO<sub>x</sub> Chemiresistive Sensors at Different Relative Air Humidities. **Sensors (Basel)**,15(11), 28088-28098.
- Kruefu, V., Wisitsoraat, A., Tuantranont, A. และ Phanichphant, S. 2015. Ultra-sensitive H<sub>2</sub>S sensors based on hydrothermal/impregnation-made Ru-functionalized WO<sub>3</sub> nanorods. **Sensors and Actuators B: Chemical**,215(630-636).
- Lang, C. และ Hübert, T. 2011. A Colour Ripeness Indicator for Apples. **Food and Bioprocess Technology**,5(8), 3244-3249.
- Lin, Ming, Fu, Zi Yuan, Tan, Hui Ru, Tan, Joyce Pei Ying, Ng, Seng Chee และ Teo, Eric. 2012. Hydrothermal synthesis of CeO<sub>2</sub> nanocrystals: ostwald ripening or oriented attachment. **Crystal Growth & Design**,12(6), 3296-3303.
- Liu, Dan, Pan, Junli, Tang, Jianghong, Liu, Weiqiao, Bai, Shouli และ Luo, Ruixian. 2019. Ag decorated SnO<sub>2</sub> nanoparticles to enhance formaldehyde sensing properties. **Journal of Physics and Chemistry of Solids**,124(36-43).
- Liu, Dejun, Liu, Tianmo, Zhang, Hejing, Lv, Chengling, Zeng, Wen และ Zhang, Jianyue. 2012. Gas sensing mechanism and properties of Ce-doped SnO<sub>2</sub> sensors for volatile organic compounds. **Materials Science in Semiconductor Processing**,15(4), 438-444.
- Liu, Yunshi, Yang, Ping, Li, Jia, Matras-Postolek, Katarzyna, Yue, Yunlong และ Huang,

- Baibiao. 2015. Morphology adjustment of SnO<sub>2</sub> and SnO<sub>2</sub>/CeO<sub>2</sub> one dimensional nanostructures towards applications in gas sensing and CO oxidation. **RSC Advances**,5(119), 98500-98507.
- Marikutsa, A. V. , Vorob'eva, N. A. , Rumyantseva, M. N. และ Gas'kov, A. M. . 2017. Active sites on the surface of nanocrystalline semiconductor oxides ZnO and SnO<sub>2</sub> and gas sensitivity. **Russian Chemical Bulletin International Edition**,66(10), 1728—1764.
- McDonagh, Colette, Burke, Conor S. และ MacCraith, Brian D. 2008. Optical Chemical Sensors. **Chemical Reviews**,108(2), 400-422.
- Motaung, David E., Mhlongo, Gugu H., Makgwane, Peter R., Dhonge, Baban P., Cummings, Franscious R., Swart, Hendrik C. และ Ray, Suprakas Sinha. 2018. Ultra-high sensitive and selective H<sub>2</sub> gas sensor manifested by interface of n-n heterostructure of CeO<sub>2</sub>-SnO<sub>2</sub> nanoparticles. **Sensors and Actuators B: Chemical**,254(984-995).
- Pattananuwat, Prasit และ Aht-Ong, Duangdao. 2010. Electrochemical Synthesis of Polyaniline as Ethylene Gas Sensor. **Advanced Materials Research**,93-94(459-462).
- Pimtong-Ngam, Yootana, Jiemsirilers, Sirithan และ Supothina, Sitthisuntorn. 2007. Preparation of tungsten oxide-tin oxide nanocomposites and their ethylene sensing characteristics. **Sensors and Actuators A: Physical**,139(1), 7-11.
- Pourfayaz, F., Khodadadi, A., Mortazavi, Y. และ Mohajerzadeh, S. S. 2005. CeO<sub>2</sub> doped SnO<sub>2</sub> sensor selective to ethanol in presence of CO, LPG and CH<sub>4</sub>. **Sensors and Actuators B: Chemical**,108(1-2), 172-176.
- Sharma, Bharat, Sharma, Ashutosh และ Kim, Jung-Sik. 2018. Recent advances on H<sub>2</sub> sensor technologies based on MOX and FET devices: A review. **Sensors and Actuators B: Chemical**,262(758-770).
- Sklorz, Adam, Janßen, Steffen และ Lang, Walter. 2012. Detection limit improvement for NDIR ethylene gas detectors using passive approaches. **Sensors and Actuators B: Chemical**,175(246-254).
- Stetter, Joseph R. และ Li, Jing. 2008. Amperometric gas sensors a review. **Chemical Reviews**,108(2), 352-366.

- Turney, Terence, William, Christie, Gregor Bruce Yeo, Hardin, Simon, Gerard และ Corrigan, Penelope. 1993. 0532613A1.
- Usharani, S. และ Rajendran, V. 2017. Morphologically controlled synthesis, structural and optical properties of CeO<sub>2</sub>/SnO<sub>2</sub> nanocomposites. **Journal of Science: Advanced Materials and Devices**,2(3), 333-339.
- Yang, G., Chen, D., Lv, P., Kong, X., Sun, Y., Wang, Z., Yuan, Z., Liu, H. และ Yang, J. 2016. Core-shell Au-Pd nanoparticles as cathode catalysts for microbial fuel cell applications. **Sci Rep**,6(35252).
- Zainab Yunusa, Mohd. Nizar Hamidon, Ahsanul Kaiser, Zaiki Awang. 2014. Gas sensors: A review. **Sensors & Transducers**,168(4), 61-75.
- Zhou, Weilie, Apkarian, Robert P. , Wang, Zhong Lin และ Joy, David 2006 . **Fundamentals of scanning electron microscopy**. New York: Springer.
- เครื่องาม, ดุสิต. 1992. โพลิตสเททฟิสิกส์ =Solid state physics. กรุงเทพฯ ซีเอ็ดดูเคชั่น.
- โครงสร้างสินค้าส่งออกโลก. 2017. [ระบบออนไลน์]. แหล่งที่มา [http://www.ops3.moc.go.th/export/export\\_topn\\_5y/report.asp](http://www.ops3.moc.go.th/export/export_topn_5y/report.asp)
- ศรีโสภณ, อนงค์. 2005. เคมีวิเคราะห์. [ระบบออนไลน์]. แหล่งที่มา [http://science.psu.ac.th/pdf/teaching/Analyze\\_chem9.pdf](http://science.psu.ac.th/pdf/teaching/Analyze_chem9.pdf)
- ศูนย์เทคโนโลยีโลหะและวัสดุแห่งชาติ. 2016. TEM. [ระบบออนไลน์]. แหล่งที่มา [https://www2.mtec.or.th/th/e-magazine/admin/upload/292\\_67.pdf](https://www2.mtec.or.th/th/e-magazine/admin/upload/292_67.pdf)
- ศูนย์ความเป็นเลิศด้านฟิสิกส์. **Field Emission Scanning Electron Microscope** [ระบบออนไลน์]. แหล่งที่มา <http://thep-center.org/src2/files/eq/fesem.pdf>
- สตรีรัตน์ กำแพงแก้ว โฮดัก. 2015. เทคนิคการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์เบื้องต้น. กรุงเทพมหานคร: สำนักพิมพ์จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย.
- สถานวิจัยเพื่อความเป็นเลิศทางวิชาการด้านวิจัยและนวัตกรรมเพื่อสิ่งแวดล้อม. ฐานข้อมูลความปลอดภัยวัสดุนาโน. [ระบบออนไลน์]. แหล่งที่มา [http://web.eng.nu.ac.th/eng2012/cei/nanodatabase/info\\_index.php?cat\\_id=4](http://web.eng.nu.ac.th/eng2012/cei/nanodatabase/info_index.php?cat_id=4)



ภาคผนวก



ภาคผนวก ก  
การคำนวณ

### 1. การคำนวณการเตรียมสารละลายทีนคลอไรด์เพนตะไฮเดรต เข้มข้น (n) 0.100 โมลาร์

$$\text{น้ำหนักโมเลกุล (MW)} = 350.600 \text{ กรัมต่อโมล}$$

$$\text{ความบริสุทธิ์} = 98 \text{ เปอร์เซ็นต์}$$

$$n = g/MW$$

$$g = n \times MW$$

$$g = 0.100 \text{ โมลาร์} \times 350.600 \text{ กรัมต่อโมล}$$

$$g = 35.060 \text{ กรัมต่อลิตร}$$

ถ้าต้องการเตรียมสารละลาย 100 มิลลิลิตร ต้องชั่งสาร

$$g = (100 \text{ มิลลิลิตร} \times 35.060 \text{ กรัม}) / 1000 \text{ มิลลิลิตร}$$

$$g = 3.506 \text{ กรัม}$$

สารมีค่าความบริสุทธิ์ 98 เปอร์เซ็นต์ แสดงว่าสาร 100 กรัม มีเนื้อสารอยู่ 98 กรัม

$$\text{ถ้าต้องการสารบริสุทธิ์ 3.506 กรัม ต้องชั่งสาร} = (100 \text{ กรัม} \times 3.506 \text{ กรัม}) / 98 \text{ กรัม}$$

$$= 3.578 \text{ กรัม}$$

ชั่งทีนคลอไรด์เพนตะไฮเดรต 3.578 กรัม ใส่ลงในปิอกเกอร์ขนาด 300 มิลลิลิตร ละลายด้วยน้ำ DI 90 มิลลิลิตร จากนั้นเทสารละลายลงในขวดปรับปริมาตรขนาด 100 มิลลิลิตร และปรับปริมาตรด้วยน้ำ DI จนเท่ากับ 100 มิลลิลิตร

### 2. การคำนวณการเตรียมสารละลายโซเดียมไฮดรอกไซด์ เข้มข้น 0.100 โมลาร์

$$\text{น้ำหนักโมเลกุล (MW)} = 40.000 \text{ กรัมต่อโมล}$$

$$\text{ความบริสุทธิ์} = 97 \text{ เปอร์เซ็นต์}$$

$$n = g/MW$$

$$g = n \times MW$$

$$g = 0.100 \text{ โมลาร์} \times 40.000 \text{ กรัมต่อโมล}$$

$$g = 4.000 \text{ กรัมต่อลิตร}$$

ถ้าต้องการเตรียมสารละลาย 100 มิลลิลิตร ต้องชั่งสาร

$$g = (100 \text{ มิลลิลิตร} \times 4.000 \text{ กรัม}) / 1000 \text{ มิลลิลิตร}$$

$$g = 0.400 \text{ กรัม}$$

สารมีค่าความบริสุทธิ์ 97 เปอร์เซ็นต์ แสดงว่าสาร 100 กรัม มีเนื้อสารอยู่ 97 กรัม

$$\begin{aligned} \text{ถ้าต้องการสารบริสุทธิ์ 0.400 กรัม ต้องชั่งสาร} &= (100 \text{ กรัม} \times 0.400 \text{ กรัม}) / 97 \text{ กรัม} \\ &= 0.412 \text{ กรัม} \end{aligned}$$

ชั่งโซเดียมไฮดรอกไซด์ 0.412 กรัม ใส่ลงในบีกเกอร์ขนาด 300 มิลลิลิตร ละลายด้วยน้ำ DI 90 มิลลิลิตร จากนั้นเทสารละลายลงในขวดปรับปริมาตรขนาด 100 มิลลิลิตร และปรับปริมาตรด้วยน้ำ DI จนเท่ากับ 100 มิลลิลิตร

### 3. การคำนวณการเตรียมสารละลายโซเดียมสแตนเนทไตรไฮเดรต เข้มข้น 0.100 โมลาร์

$$\text{น้ำหนักโมเลกุล (MW)} = 266.730 \text{ กรัมต่อโมล}$$

$$\text{ความบริสุทธิ์} = 95 \text{ เปอร์เซ็นต์}$$

$$n = g/MW$$

$$g = n \times MW$$

$$g = 0.100 \text{ โมลาร์} \times 266.730 \text{ กรัมต่อโมล}$$

$$g = 26.673 \text{ กรัมต่อลิตร}$$

ถ้าต้องการเตรียมสารละลาย 100 มิลลิลิตร ต้องชั่งสาร

$$g = (100 \text{ มิลลิลิตร} \times 26.673 \text{ กรัม}) / 1000 \text{ มิลลิลิตร}$$

$$g = 2.667 \text{ กรัม}$$

สารมีค่าความบริสุทธิ์ 95 เปอร์เซ็นต์ แสดงว่าสาร 100 กรัม มีเนื้อสารอยู่ 95 กรัม

$$\begin{aligned} \text{ถ้าต้องการสารบริสุทธิ์ 2.667 กรัม ต้องชั่งสาร} &= (100 \text{ กรัม} \times 2.667 \text{ กรัม}) / 95 \text{ กรัม} \\ &= 2.808 \text{ กรัม} \end{aligned}$$

ชั่งโซเดียมสแตนเนทไตรไฮเดรต 2.808 กรัม ใส่ลงในบีกเกอร์ขนาด 300 มิลลิลิตร ละลายด้วยน้ำ DI 90 มิลลิลิตร จากนั้นเทสารละลายลงในขวดปรับปริมาตรขนาด 100 มิลลิลิตร และปรับปริมาตรด้วยน้ำ DI จนเท่ากับ 100 มิลลิลิตร

### 4. การคำนวณการเตรียมสารละลายซีเรียมไนเตรทเฮกซะไฮเดรต

4.1 การคำนวณการเตรียมสารละลายซีเรียมไนเตรทเฮกซะไฮเดรต เข้มข้น 0.100 โมลาร์

$$\begin{aligned} \text{น้ำหนักโมเลกุล (MW)} &= 434.220 \text{ กรัมต่อโมล} \\ \text{ความบริสุทธิ์} &= 99 \text{ เปอร์เซ็นต์} \\ n &= g/MW \\ g &= n \times MW \\ g &= 0.100 \text{ โมลาร์} \times 434.220 \text{ กรัมต่อโมล} \\ g &= 43.422 \text{ กรัมต่อลิตร} \end{aligned}$$

ถ้าต้องการเตรียมสารละลาย 100 มิลลิลิตร ต้องชั่งสาร

$$\begin{aligned} g &= (100 \text{ มิลลิลิตร} \times 43.422 \text{ กรัม}) / 1000 \text{ มิลลิลิตร} \\ g &= 4.342 \text{ กรัม} \end{aligned}$$

สารมีความบริสุทธิ์ 99 เปอร์เซ็นต์ แสดงว่าสาร 100 กรัม มีเนื้อสารอยู่ 99 กรัม

$$\begin{aligned} \text{ถ้าต้องการสารบริสุทธิ์ 2.667 กรัม ต้องชั่งสาร} &= (100 \text{ กรัม} \times 4.342 \text{ กรัม}) / 99 \text{ กรัม} \\ &= 4.386 \text{ กรัม} \end{aligned}$$

ซึ่งซีเรียมไนเตรทเฮกซะไฮเดรต 4.386 กรัม ใส่ลงในปิเกอร์ขนาด 300 มิลลิลิตร ละลายด้วยน้ำ DI 90 มิลลิลิตร จากนั้นเทสารละลายลงในขวดปรับปริมาตรขนาด 100 มิลลิลิตร และปรับปริมาตรด้วยน้ำ DI จนเท่ากับ 100 มิลลิลิตร

4.2 การคำนวณการเตรียมสารละลายซีเรียมไนเตรทเฮกซะไฮเดรต เข้มข้น 0.050 โมลาร์

$$\begin{aligned} \text{น้ำหนักโมเลกุล (MW)} &= 434.220 \text{ กรัมต่อโมล} \\ \text{ความบริสุทธิ์} &= 99 \text{ เปอร์เซ็นต์} \\ n &= g/MW \\ g &= n \times MW \\ g &= 0.050 \text{ โมลาร์} \times 434.220 \text{ กรัมต่อโมล} \\ g &= 21.711 \text{ กรัมต่อลิตร} \end{aligned}$$

ถ้าต้องการเตรียมสารละลาย 100 มิลลิลิตร ต้องชั่งสาร

$$\begin{aligned} g &= (100 \text{ มิลลิลิตร} \times 21.711 \text{ กรัม}) / 1000 \text{ มิลลิลิตร} \\ g &= 2.171 \text{ กรัม} \end{aligned}$$

สารมีความบริสุทธิ์ 99 เปอร์เซ็นต์ แสดงว่าสาร 100 กรัม มีเนื้อสารอยู่ 99 กรัม

$$\begin{aligned} \text{ถ้าต้องการสารบริสุทธิ์ 2.667 กรัม ต้องชั่งสาร} &= (100 \text{ กรัม} \times 2.171 \text{ กรัม}) / 99 \text{ กรัม} \\ &= 2.193 \text{ กรัม} \end{aligned}$$

ชั่งซีเรียมันเตรทเฮกซะไฮเดรต 2.193 กรัม ใส่ลงในบีกเกอร์ขนาด 300 มิลลิลิตร ละลายด้วยน้ำ DI 90 มิลลิลิตร จากนั้นเทสารละลายลงในขวดปรับปริมาตรขนาด 100 มิลลิลิตร และปรับปริมาตรด้วยน้ำ DI จนเท่ากับ 100 มิลลิลิตร

4.3 การคำนวณการเตรียมสารละลายซีเรียมันเตรทเฮกซะไฮเดรต เข้มข้น 0.033 โมลาร์

$$\text{น้ำหนักโมเลกุล (MW)} = 434.220 \text{ กรัมต่อโมล}$$

$$\text{ความบริสุทธิ์} = 99 \text{ เปอร์เซ็นต์}$$

$$n = g/MW$$

$$g = n \times MW$$

$$g = 0.033 \text{ โมลาร์} \times 434.220 \text{ กรัมต่อโมล}$$

$$g = 14.329 \text{ กรัมต่อลิตร}$$

ถ้าต้องการเตรียมสารละลาย 100 มิลลิลิตร ต้องชั่งสาร

$$g = (100 \text{ มิลลิลิตร} \times 14.329 \text{ กรัม}) / 1000 \text{ มิลลิลิตร}$$

$$g = 1.433 \text{ กรัม}$$

สารมีค่าความบริสุทธิ์ 99 เปอร์เซ็นต์ แสดงว่าสาร 100 กรัม มีเนื้อสารอยู่ 99 กรัม

$$\begin{aligned} \text{ถ้าต้องการสารบริสุทธิ์ 1.433 กรัม ต้องชั่งสาร} &= (100 \text{ กรัม} \times 4.342 \text{ กรัม}) / 99 \text{ กรัม} \\ &= 1.447 \text{ กรัม} \end{aligned}$$

ชั่งซีเรียมันเตรทเฮกซะไฮเดรต 1.447 กรัม ใส่ลงในบีกเกอร์ขนาด 300 มิลลิลิตร ละลายด้วยน้ำ DI 90 มิลลิลิตร จากนั้นเทสารละลายลงในขวดปรับปริมาตรขนาด 100 มิลลิลิตร และปรับปริมาตรด้วยน้ำ DI จนเท่ากับ 100 มิลลิลิตร

4.4 การคำนวณการเตรียมสารละลายซีเรียมันเตรทเฮกซะไฮเดรต เข้มข้น 0.025 โมลาร์

$$\text{น้ำหนักโมเลกุล (MW)} = 434.220 \text{ กรัมต่อโมล}$$

$$\text{ความบริสุทธิ์} = 99 \text{ เปอร์เซ็นต์}$$

$$n = g/MW$$

$$g = n \times MW$$

$$g = 0.025 \text{ โมลาร์} \times 434.220 \text{ กรัมต่อโมล}$$

$$g = 10.856 \text{ กรัมต่อลิตร}$$

ถ้าต้องการเตรียมสารละลาย 100 มิลลิลิตร ต้องชั่งสาร

$$g = (100 \text{ มิลลิลิตร} \times 10.856 \text{ กรัม}) / 1000 \text{ มิลลิลิตร}$$

$$g = 1.086 \text{ กรัม}$$

สารมีค่าความบริสุทธิ์ 99 เปอร์เซ็นต์ แสดงว่าสาร 100 กรัม มีเนื้อสารอยู่ 99 กรัม

$$\begin{aligned} \text{ถ้าต้องการสารบริสุทธิ์ } 1.086 \text{ กรัม ต้องชั่งสาร} &= (100 \text{ กรัม} \times 1.086 \text{ กรัม}) / 99 \text{ กรัม} \\ &= 1.097 \text{ กรัม} \end{aligned}$$

ชั่งซีเรียมไนเตรทเฮกซะไฮเดรต 1.097 กรัม ใส่ลงในบีกเกอร์ขนาด 300 มิลลิลิตร ละลายด้วยน้ำ DI 90 มิลลิลิตร จากนั้นเทสารละลายลงในขวดปรับปริมาตรขนาด 100 มิลลิลิตร และปรับปริมาตรด้วยน้ำ DI จนเท่ากับ 100 มิลลิลิตร

## 5. การคำนวณหาเปอร์เซ็นต์ผลผลิตของอนุภาคทินออกไซด์บริสุทธิ์ และอนุภาคผสมซีเรียมออกไซด์กับอนุภาคทินออกไซด์

### 5.1 การคำนวณหาเปอร์เซ็นต์ผลผลิตของอนุภาคทินออกไซด์บริสุทธิ์

สมการปฏิกิริยาการสังเคราะห์  $\text{SnO}_2$



ผลผลิตทางทฤษฎี

ใช้  $\text{SnCl}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  เท่ากับ 1 โมล เกิดเป็น  $\text{SnO}_2$  1 โมล

ในการสังเคราะห์ใช้  $\text{SnCl}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  เท่ากับ 0.01 โมล เกิดเป็น  $\text{SnO}_2$  0.01 โมล

จากสมการ

$$n = g / MW$$

$$0.01 = g / 150.71 \text{ กรัม}$$

$$g = 1.51 \text{ กรัม}$$

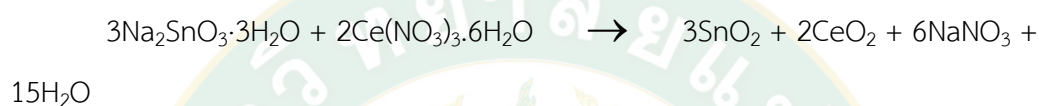
น้ำหนักที่ได้จากการสังเคราะห์ เท่ากับ 0.85 กรัม

ดังนั้น

$$\begin{aligned} \text{เปอร์เซ็นต์ผลผลิตของอนุภาคทินออกไซด์บริสุทธิ์} &= (\text{น้ำหนักจริง/น้ำหนักทฤษฎี}) \times 100 \\ &= (0.85/1.51) \times 100 \\ &= 56.29 \text{ เปอร์เซ็นต์} \end{aligned}$$

## 5.2 การคำนวณหาเปอร์เซ็นต์ผลผลิตของอนุภาคผสมซีเรียมออกไซด์กับอนุภาคทินออกไซด์

สมการปฏิกิริยาการสังเคราะห์  $\text{CeO}_2\text{-SnO}_2$



### 5.2.1 คำนวณหาเปอร์เซ็นต์ผลผลิตของ CS1

มีอัตราส่วนผสมระหว่าง  $\text{SnO}_2$  80% กับ  $\text{CeO}_2$  20%

ผลผลิตทางทฤษฎี

ใช้ $\text{Na}_2\text{SnO}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$	เท่ากับ 3 โมล	เกิดเป็น $\text{SnO}_2$ 3 โมล
ในการสังเคราะห์ที่ใช้ $\text{SnCl}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$	เท่ากับ 0.01 โมล	เกิดเป็น $\text{SnO}_2$ 0.01 โมล
ใช้ $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	เท่ากับ 2 โมล	เกิดเป็น $\text{CeO}_2$ 2 โมล
ในการสังเคราะห์ที่ใช้ $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	เท่ากับ 0.0025 โมล	เกิดเป็น $\text{CeO}_2$ 0.0025 โมล

$$\text{จากสมการ} \quad n = g / \text{MW}$$

$$\text{SnO}_2 \text{ เท่ากับ} \quad 0.01 = g / 150.71 \text{ กรัม}$$

$$g = 1.51 \text{ กรัม}$$

$$\text{CeO}_2 \text{ เท่ากับ} \quad 0.0025 = g / 172.12 \text{ กรัม}$$

$$g = 0.43 \text{ กรัม}$$

$$\text{วัสดุผสม CS1 เท่ากับ} \quad g = 1.51 + 0.43 \text{ กรัม}$$

$$g = 1.94 \text{ กรัม}$$

น้ำหนักที่ได้จากการสังเคราะห์ เท่ากับ 1.13 กรัม

ดังนั้น

$$\begin{aligned} \text{เปอร์เซ็นต์ผลผลิตของอนุภาคทินออกไซด์บริสุทธิ์} &= (\text{น้ำหนักจริง/น้ำหนักทฤษฎี}) \times 100 \\ &= (1.13/1.94) \times 100 \\ &= 58.24 \text{ เปอร์เซ็นต์} \end{aligned}$$

### 5.2.2 คำนวณหาเปอร์เซ็นต์ผลผลิตของ CS2

มีอัตราส่วนผสมระหว่าง SnO<sub>2</sub> 75% กับ CeO<sub>2</sub> 25%

ผลผลิตทางทฤษฎี

ใช้ Na <sub>2</sub> SnO <sub>3</sub> ·3H <sub>2</sub> O	เท่ากับ 3 โมล	เกิดเป็น SnO <sub>2</sub> 3 โมล
ในการสังเคราะห์ใช้ SnCl <sub>4</sub> ·5H <sub>2</sub> O	เท่ากับ 0.01 โมล	เกิดเป็น SnO <sub>2</sub> 0.01 โมล
ใช้ Ce(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> ·6H <sub>2</sub> O	เท่ากับ 2 โมล	เกิดเป็น CeO <sub>2</sub> 2 โมล
ในการสังเคราะห์ใช้ Ce(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> ·6H <sub>2</sub> O	เท่ากับ 0.003 โมล	เกิดเป็น CeO <sub>2</sub> 0.003 โมล

จากสมการ

$$n = g / MW$$

$$\begin{aligned} \text{SnO}_2 \text{ เท่ากับ} & 0.01 = g / 150.71 \text{ กรัม} \\ & g = 1.51 \text{ กรัม} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \text{CeO}_2 \text{ เท่ากับ} & 0.003 = g / 172.12 \text{ กรัม} \\ & g = 0.52 \text{ กรัม} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \text{วัสดุผสม CS}_2 \text{ เท่ากับ} & g = 1.51 + 0.52 \text{ กรัม} \\ & g = 2.03 \text{ กรัม} \end{aligned}$$

น้ำหนักที่ได้จากการสังเคราะห์ เท่ากับ 1.16 กรัม

ดังนั้น

$$\begin{aligned} \text{เปอร์เซ็นต์ผลผลิตของอนุภาคทินออกไซด์บริสุทธิ์} &= (\text{น้ำหนักจริง/น้ำหนักทฤษฎี}) \times 100 \\ &= (1.16/2.03) \times 100 \\ &= 57.14 \text{ เปอร์เซ็นต์} \end{aligned}$$

## 5.2.3 คำนวณหาเปอร์เซ็นต์ผลผลิตของ CS3

มีอัตราส่วนผสมระหว่าง SnO<sub>2</sub> 66% กับ CeO<sub>2</sub> 33%

ผลผลิตทางทฤษฎี

ใช้ Na <sub>2</sub> SnO <sub>3</sub> ·3H <sub>2</sub> O	เท่ากับ 3 โมล	เกิดเป็น SnO <sub>2</sub> 3 โมล
ในการสังเคราะห์ใช้ SnCl <sub>4</sub> ·5H <sub>2</sub> O	เท่ากับ 0.01 โมล	เกิดเป็น SnO <sub>2</sub> 0.01 โมล
ใช้ Ce(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> ·6H <sub>2</sub> O	เท่ากับ 2 โมล	เกิดเป็น CeO <sub>2</sub> 2 โมล
ในการสังเคราะห์ใช้ Ce(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> ·6H <sub>2</sub> O	เท่ากับ 0.005 โมล	เกิดเป็น CeO <sub>2</sub> 0.005 โมล

จากสมการ

$$n = g / MW$$

SnO<sub>2</sub> เท่ากับ

$$0.01 = g / 150.71 \text{ กรัม}$$

$$g = 1.51 \text{ กรัม}$$

CeO<sub>2</sub> เท่ากับ

$$0.005 = g / 172.12 \text{ กรัม}$$

$$g = 0.86 \text{ กรัม}$$

วัสดุผสม CS3 เท่ากับ

$$g = 1.51 + 0.86 \text{ กรัม}$$

$$g = 2.37 \text{ กรัม}$$

น้ำหนักที่ได้จากการสังเคราะห์ เท่ากับ 1.41 กรัม

ดังนั้น

$$\begin{aligned} \text{เปอร์เซ็นต์ผลผลิตของอนุภาคทินออกไซด์บริสุทธิ์} &= (\text{น้ำหนักจริง} / \text{น้ำหนักทฤษฎี}) \times 100 \\ &= (1.41 / 2.37) \times 100 \\ &= 59.49 \text{ เปอร์เซ็นต์} \end{aligned}$$

## 5.2.4 คำนวณหาเปอร์เซ็นต์ผลผลิตของ CS4

มีอัตราส่วนผสมระหว่าง SnO<sub>2</sub> 50% กับ CeO<sub>2</sub> 50%

ผลผลิตทางทฤษฎี

ใช้ $\text{Na}_2\text{SnO}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$	เท่ากับ 3 โมล	เกิดเป็น $\text{SnO}_2$ 3 โมล
ในการสังเคราะห์ใช้ $\text{SnCl}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$	เท่ากับ 0.01 โมล	เกิดเป็น $\text{SnO}_2$ 0.01 โมล
ใช้ $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	เท่ากับ 2 โมล	เกิดเป็น $\text{CeO}_2$ 2 โมล
ในการสังเคราะห์ใช้ $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	เท่ากับ 0.01 โมล	เกิดเป็น $\text{CeO}_2$ 0.01 โมล

จากสมการ  $n = g / \text{MW}$

$$\begin{aligned} \text{SnO}_2 \text{ เท่ากับ} \quad 0.01 &= g / 150.71 \text{ กรัม} \\ g &= 1.51 \text{ กรัม} \end{aligned}$$

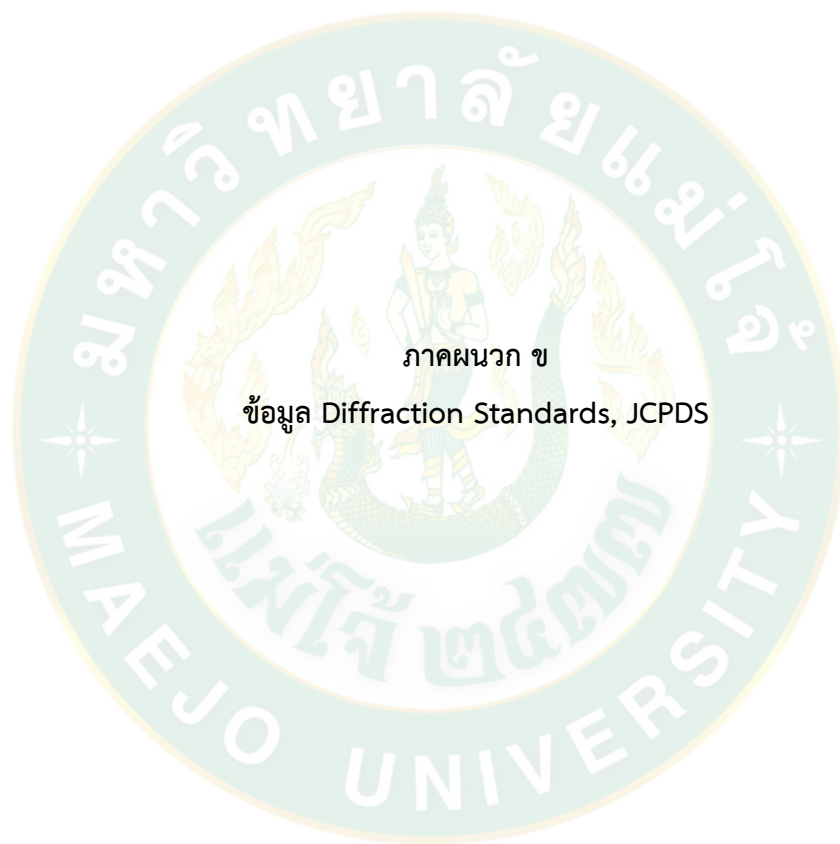
$$\begin{aligned} \text{CeO}_2 \text{ เท่ากับ} \quad 0.01 &= g / 172.12 \text{ กรัม} \\ g &= 1.72 \text{ กรัม} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \text{วัสดุผสม CS4 เท่ากับ} \quad g &= 1.51 + 1.72 \text{ กรัม} \\ g &= 3.23 \text{ กรัม} \end{aligned}$$

น้ำหนักที่ได้จากการสังเคราะห์ เท่ากับ 1.92 กรัม

ดังนั้น

$$\begin{aligned} \text{เปอร์เซ็นต์ผลผลิตของอนุภาคทินออกไซด์บริสุทธิ์} &= (\text{น้ำหนักจริง} / \text{น้ำหนักทฤษฎี}) \times 100 \\ &= (1.92 / 3.23) \times 100 \\ &= 59.44 \text{ เปอร์เซ็นต์} \end{aligned}$$



ภาคผนวก ข

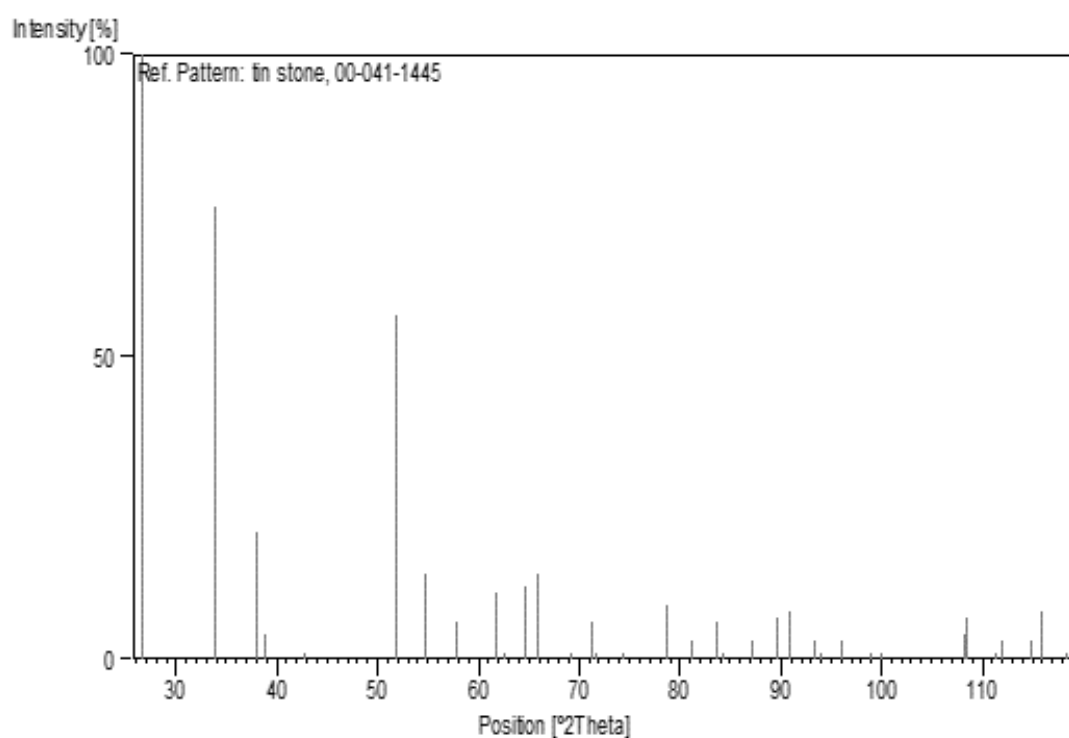
ข้อมูล Diffraction Standards, JCPDS

ตารางผนวกที่ 1 ข้อมูลมาตรฐาน (Joint Committee on Powder Diffraction Standards, JCPDS) ของหินออกไซด์ เลขที่ 041-1445 ที่มีโครงสร้างแบบเตตระโกนอล

h	k	l	d (Å)	2θ (degree)	I (%)
1	1	0	3.347	26.611	100
1	0	1	2.6427	33.893	75
2	0	0	2.369	37.95	21
1	1	1	2.3094	38.969	4
2	1	0	2.1189	42.635	1
2	1	1	1.7641	51.781	57
2	2	0	1.675	54.759	14
0	0	2	1.593	57.82	6
3	1	0	1.4984	61.872	11
2	2	1	1.4829	62.591	1
1	1	2	1.4392	64.719	12
3	0	1	1.4155	65.939	14
3	1	1	1.356	69.231	1
2	0	2	1.322	71.278	6
3	2	0	1.311	71.773	1
2	1	2	1.2147	74.452	1
3	2	1	1.1844	78.714	9
4	0	0	1.1544	81.139	3
2	2	2	1.1492	83.714	6
4	1	0	1.1167	84.179	1
3	3	0	1.0916	87.229	3
3	1	2	1.0810	89.766	7
4	1	1	1.0596	90.891	8
4	2	0	1.0539	93.266	3
3	3	1	1.0539	93.925	1
1	0	3	1.0367	95.98	3

ตารางผนวกที่ 1 (ต่อ)

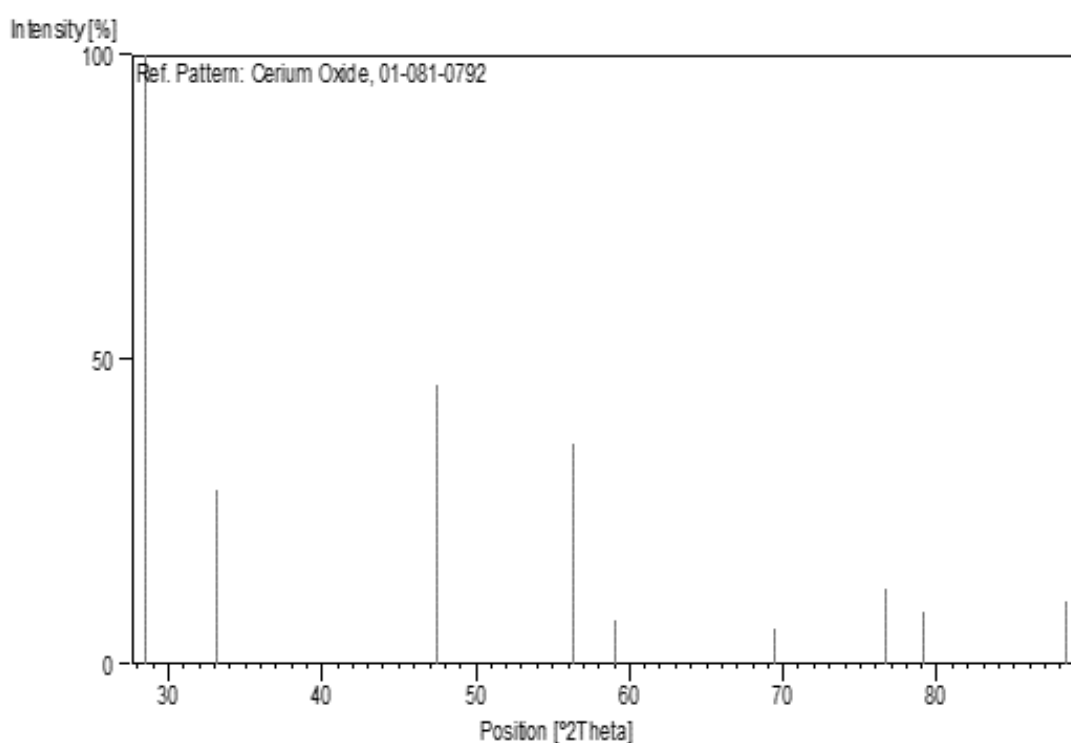
h	k	l	d (Å)	2θ (degree)	I (%)
3	2	2	1.0138	98.896	1
1	1	3	1.0127	99.041	1
4	2	1	1.0055	100.008	1
4	0	2	0.9506	108.256	4
2	1	3	0.9497	108.407	7
4	1	2	0.9321	111.464	1
5	1	0	0.9293	111.973	3
3	3	2	0.9146	114.752	3
5	0	1	0.9084	115.984	8
2	2	3	0.8972	118.311	1



ภาพผนวกที่ 1 รูปแบบของ XRD จากข้อมูลมาตรฐาน Joint Committee on Powder Diffraction Standards ของทินออกไซด์ เลขที่ 041-1445 ที่มีโครงสร้างแบบเตตระโกนอล

ตารางผนวกที่ 2 ข้อมูลมาตรฐาน (Joint Committee on Powder Diffraction Standards, JCPDS) ของซีเรียมออกไซด์ เลขที่ 081-0792 ที่มีโครงสร้างแบบคิวบิก

h	k	l	d (Å)	2θ (degree)	I (%)
1	1	1	3.12485	28.542	100
2	0	0	2.70620	33.075	28.5
2	2	0	1.91357	47.475	45.8
3	1	1	1.63190	56.332	36.1
2	2	2	1.56243	59.078	7.1
4	0	0	1.35310	69.401	5.8
3	3	1	1.24169	76.685	12.5
4	2	0	1.21025	79.06	8.7
4	2	2	1.10480	88.41	10.3



ภาพผนวกที่ 2 รูปแบบของ XRD จากข้อมูลมาตรฐาน Joint Committee on Powder Diffraction Standards ของซีเรียมออกไซด์ เลขที่ 081-0792 ที่มีโครงสร้างแบบคิวบิก



ภาคผนวก ค  
ผลงานการตีพิมพ์

การตีพิมพ์ผลงานทางวิชาการ:

ตีพิมพ์ผลงานทางวิชาการระดับนานาชาติ:

1. P. Leangtanom, N. Charoenrat, V. Kruefu and S. Phanichphant, Facile synthesis of  $\text{CeO}_2/\text{SnO}_2$  N-N heterostructure, Applied Mechanics and Materials, 891, 200 – 205, 2019.



## Facile Synthesis of CeO<sub>2</sub>/SnO<sub>2</sub> N-N Heterostructure

Pimpan Leangtanom<sup>1,a</sup>, Nattharinee Charoenrat<sup>1,b</sup>,  
 Sukon Phanichphant<sup>3,c</sup> and Viruntachar Kruefu<sup>1,2,d\*</sup>

<sup>1</sup>Nanoscience and Nanotechnology Program, Faculty of Science, Maejo University, Chiang Mai, 50290, Thailand

<sup>2</sup>Program in Applied Physics, Faculty of Science, Maejo University, Chiang Mai, 50290, Thailand

<sup>3</sup>Materials Science Research Center, Faculty of Science, Chiang Mai University, Chiang Mai, 50200, Thailand

<sup>a</sup>preawleangtanom@gmail.com, <sup>b</sup>nattharinch1991@gmail.com, <sup>c</sup>sphanichphant@yahoo.com, <sup>d</sup>v\_viruntachar@hotmail.com

**Keywords:** co-precipitate, nanocomposite, heterostructure, cerium oxide

**Abstract.** Cerium oxide and tin oxide nanocomposites (CeO<sub>2</sub>-SnO<sub>2</sub> NCs) were successfully synthesized via a simple co-precipitation method. The structure and properties of the synthesized materials were characterized using several X-ray and electron-based techniques including XRD, FE-SEM, TEM, EDS and BET to unravel the structure, morphology, element composition and specific surface area. The XRD and BET results showed that the NCs have the characteristic crystalline structures of SnO<sub>2</sub> and CeO<sub>2</sub>-SnO<sub>2</sub> NCs, and high specific surface area (66.45 and 86.29 m<sup>2</sup>/g), respectively. Amorphous phase of CeO<sub>2</sub> and SnO<sub>2</sub> were not found in XRD patterns. EDS analysis confirms the absence of all element composition and the FE-SEM and TEM analysis observed as particles having the clear spherical morphologies with the average particle size of of SnO<sub>2</sub> and CeO<sub>2</sub>-SnO<sub>2</sub> NCs was about 13 and 10 nm, respectively.

### Introduction

Tin oxide (SnO<sub>2</sub>), an important semiconductor, has been intensively explored for various applications. SnO<sub>2</sub> as an excellent n-type semiconductor, with a wide band gap of ~3.6 eV [1] and is well-known for potential application to detect flammable, toxic and pollutant gases [2-6] due to its high sensitivity, low cost, moderate conductivity and simple design. However, the pure SnO<sub>2</sub> as sensing material has the following problems: high operating temperature, cannot detect low-level gas and worse selectivity. Therefore, for the purpose of improving the operating temperature, sensitivity and selectivity, several approaches such as elemental doping [7-9] and heterostructure formation [10, 11] have been developed. Recently, the construction of heterostructures by composition with different metals oxide has been found out that the composites have an excellent sensing property more than a single oxide.

Cerium oxide (CeO<sub>2</sub>), as an important kind of n-type semiconductor materials with a direct band gap of 3.2 eV, has a wide-area application such as catalysis [12], fuel cells [13,14] UV blocking, shielding materials, and gas sensors [15-17] because of the electron configuration of cerium is 4f<sup>2</sup> 6s<sup>2</sup> with two common valence states, cerium (III) and cerium (IV), easy reduction of Ce<sup>4+</sup> to Ce<sup>3+</sup> and high oxygen ion conductivity. Both SnO<sub>2</sub> and CeO<sub>2</sub> are gas sensing materials but their conductance is different. While CeO<sub>2</sub> is an ion conductor, SnO<sub>2</sub> is a semiconductor. It is well known that the composition of two individual components between CeO<sub>2</sub> and SnO<sub>2</sub> could remarkably enhance the performance due to the strong surface interactions.

CeO<sub>2</sub> and SnO<sub>2</sub> nanocomposite can be synthesized and processed by many synthetic methods such as sol-gel method, hydrothermal, sputtering, spray pyrolysis, electrospinning, and co-precipitation [18-22]. A co-precipitation technique is one of the excellent choice for synthesizing high purity of nanocomposite materials having narrow particle size distribution and definite morphology. In addition, it is low process temperature, low cost, simplicity, ease of control and wide variability.

The purpose of this study was to synthesis SnO<sub>2</sub> and CeO<sub>2</sub>-SnO<sub>2</sub> NCs via co-precipitation method in one step process at low annealing temperature to obtain high crystalline dispersed NCs with low-cost and without pollution. Another aspect of this work is to study the effect of CeO<sub>2</sub> nanoparticles on the structure of CeO<sub>2</sub>-SnO<sub>2</sub> NCs in the co-precipitation method for application in gas sensors.

## Experimental

### 1. Synthesis

Tin oxide nanoparticles (SnO<sub>2</sub> NPs) were synthesized by precipitation methods. 0.1 mol/L precursor solution was prepared from tin (IV) chloride pentahydrate (SnCl<sub>4</sub>·5H<sub>2</sub>O; Sigma., ≥98%) dissolved in deionized (DI) water under constant stirring and 0.1 mol/L sodium hydroxide (NaOH; RCI Labscan, 97%) solution as a precipitator was added drop wise while white precipitates were gradually formed. The precipitates were washed with DI water several times, separated using centrifugation and then dried in an oven at 80°C for 10 h. The obtained powder was subsequently heated to 600°C for 2 h in air to obtain stable yellow powders.

Cerium oxide and tin oxide nanocomposite (CeO<sub>2</sub>-SnO<sub>2</sub> NCs) were synthesized by co-precipitation methods. 0.1 mol/L precursor solution was prepared from cerium (III) nitrate hexahydrate (Ce(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>·6H<sub>2</sub>O; Sigma., ≥99.99%) dissolved in deionized (DI) water under constant stirring and 0.1 mol/L sodium hydroxide sodium stannate trihydrate (Na<sub>2</sub>SnO<sub>3</sub>·3H<sub>2</sub>O; Sigma., 95%) solution as a precipitator was added drop wise while brown precipitates were gradually formed. The precipitates were washed with DI water several times, separated using centrifugation and then dried in an oven at 80°C for 10 h. The obtained powder was subsequently heated to 600°C for 2 h in air to obtain stable yellow powders.

### 2. Characterization

The phases of the unloaded SnO<sub>2</sub> and 1:1 CeO<sub>2</sub>-SnO<sub>2</sub> NCs were investigated by X-ray diffraction (XRD, Shimadzu, JDX-8030) equipped with Cu K $\alpha$  X-ray source operated at 20 kV and 20 mA. The scan rate of 6 degree/min and step size of 0.06 degree were used. The structural morphologies and chemical composition of nanoparticles were examined by field-emission scanning electron microscopy (FE-SEM; Model JEOL JSM-6335F) analyses were performed at 15 kV with a working distance of 14.9 mm, the energy dispersive X-ray spectrometer (EDS) and elemental mapping studies were performed at 15 kV under the FE-SEM and transmission electron microscopy (TEM; Model JEM-2010, JEOL). Moreover, the specific surface areas ( $SSA_{BET}$ ) of nanocomposites were evaluated using the nitrogen absorption (BET-N<sub>2</sub>) technique in the  $P/P_0$  range of 0.09–0.3 and outgas temperature of 200°C.

## Results and Discussion

The XRD patterns of SnO<sub>2</sub> and 1:1 CeO<sub>2</sub>-SnO<sub>2</sub> NCs are presented in Fig. 1. As can be seen, SnO<sub>2</sub> peaks positions appeared at  $2\theta$  of 26.61, 33.89, 51.78, and 57.82° correspond to (110), (101), (211), and (002) planes of SnO<sub>2</sub> structure in form of tetragonal rutile (JCPDS 41-1445), respectively. While, the diffraction peaks of CeO<sub>2</sub>-SnO<sub>2</sub> NCs are perfectly indexed to the mixture of tetragonal SnO<sub>2</sub> and cubic fluorite structure of CeO<sub>2</sub> (JCPDS 43-1002) at  $2\theta$  values 28.5 and 47.4, that correspond to (111) and (220), respectively. Besides, the relative intensity of the dominant diffraction peak of CeO<sub>2</sub> is higher than that of SnO<sub>2</sub> in CeO<sub>2</sub>-SnO<sub>2</sub> NCs, suggesting the better crystallinity of CeO<sub>2</sub> in hierarchical sample. For CeO<sub>2</sub>-SnO<sub>2</sub> NCs, there are no obvious peak shifts or any trace of other phases besides cubic CeO<sub>2</sub> and tetragonal SnO<sub>2</sub>, indicating the well-crystallized composite structures.

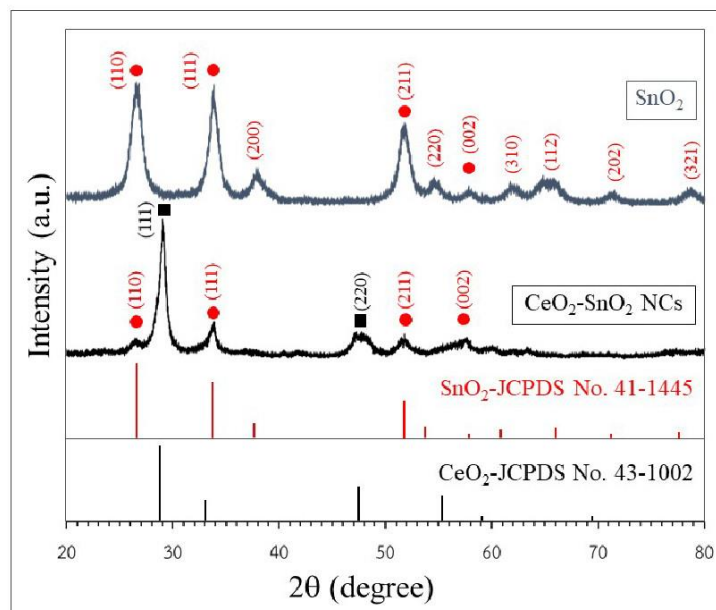


Fig. 1. XRD patterns of SnO<sub>2</sub> and CeO<sub>2</sub>-SnO<sub>2</sub> NCs.

The calculated crystallite size (*D*) of SnO<sub>2</sub> and CeO<sub>2</sub>-SnO<sub>2</sub> NCs using the Scherrer equation as shown in Eq. 1 was about 10.09 nm and 3.07 nm, respectively. It seems that the crystallite size of CeO<sub>2</sub>-SnO<sub>2</sub> NCs is significantly smaller than that of SnO<sub>2</sub>. However, the accurate particle size and morphology of SnO<sub>2</sub> and CeO<sub>2</sub>-SnO<sub>2</sub> NCs were further confirmed by FE-SEM and TEM images.

$$D = k\lambda / \beta \cos \theta \quad (1)$$

Where *k* is a constant related to crystallite shape, normally taken as 0.89,  $\lambda$  is the X-ray wavelength in nanometer (0.1541 nm),  $\beta$  is peak width of the diffraction peak profile at half maximum height resulting from small crystallite size in radians, and  $\theta$  is the diffraction angle.

The morphology and elemental composition of the SnO<sub>2</sub> and CeO<sub>2</sub>-SnO<sub>2</sub> were characterized by FE-SEM and EDS analysis. The FE-SEM images of the particles (Fig. 2 (a) and (b)) have spherical shape with uniform distribution unlike the strong agglomeration and varied size of samples. The chemical elements of SnO<sub>2</sub> and CeO<sub>2</sub>-SnO<sub>2</sub> NCs (Fig. 2 (c) and (d)) were analyzed from EDS spectra. The signal of EDS spectra corresponded to Sn, Ce and O elements. The Sn, Ce and O compositions calculated from the spectrum are 10.73 at%, 9.01 at% and 80.25 at%, respectively, which are in good agreement with the intended Ce:Sn ratio.

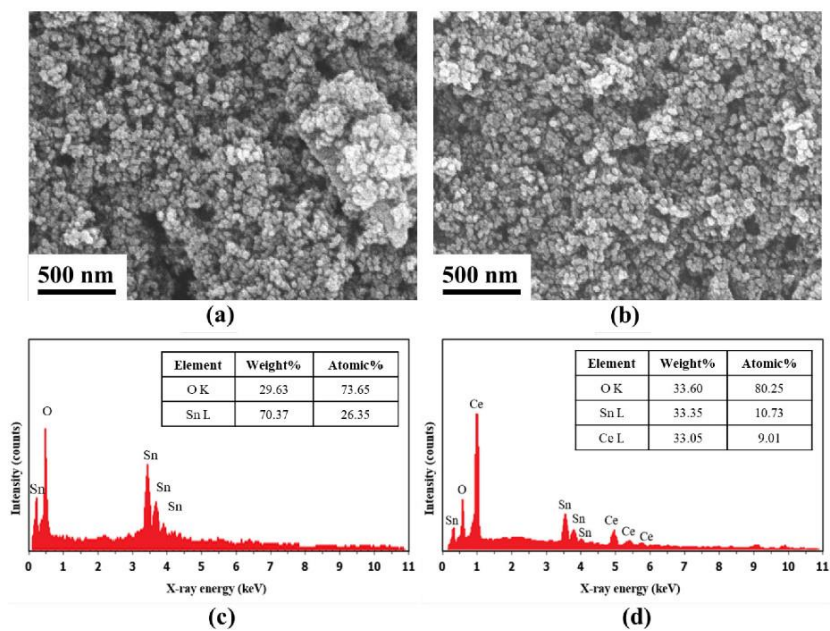


Fig. 2. FE-SEM images (a), (b) and EDS spectrum (c), (d) of  $\text{SnO}_2$  and  $\text{CeO}_2\text{-SnO}_2$  NCs.

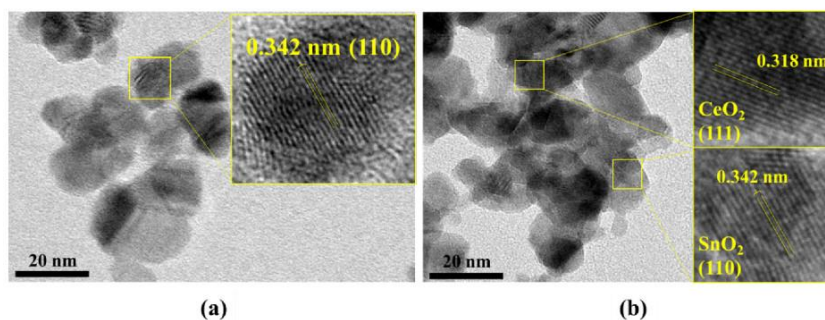


Fig. 3. Bright-field TEM images of (a)  $\text{SnO}_2$  and (b)  $\text{CeO}_2\text{-SnO}_2$  NCs.

The structural analysis is further complemented by TEM and the results show in Fig. 3. The micrograph in Fig. 3(a) shows  $\text{SnO}_2$  nanoparticles with an average size of 13 nm. Uniform lattice fringes with a d-spacing of 0.342 nm, corresponding to the (110) plane of  $\text{SnO}_2$ . Fig. 2(b) shows the TEM image of  $\text{CeO}_2\text{-SnO}_2$  heterojunction with an average size of 10 nm., where the bond interfaces occur between the particles of  $\text{SnO}_2$  with  $\text{CeO}_2$  particles. Moreover, the result shows 0.342 nm and 0.318 nm, which corresponded to the distance between the (110) plane of the tetragonal rutile structure  $\text{SnO}_2$  (JCPDS.41-1445) and (111) plan of the fluorite cubic  $\text{CeO}_2$  (JCPDS.43-1002), respectively. This apparent fall in the particle size effect to the BET specific surface areas ( $SS_{\text{BET}}$ ) of  $\text{SnO}_2$  and (b)  $\text{CeO}_2\text{-SnO}_2$  NCs were determined to be 66.45 and 86.29  $\text{m}^2/\text{g}$ , respectively (Fig. 4).

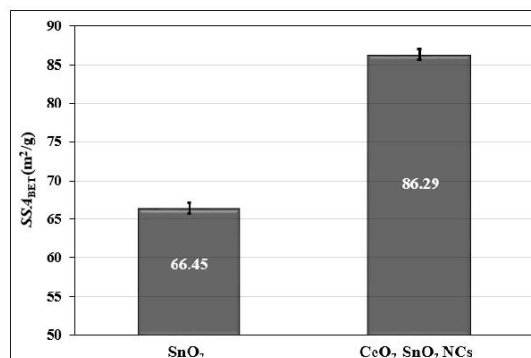


Fig. 4 Specific surface area ( $SSA_{BET}$ ) of SnO<sub>2</sub> and (b) CeO<sub>2</sub>-SnO<sub>2</sub> NCs.

### Conclusion

The present work, CeO<sub>2</sub>-SnO<sub>2</sub> nanocomposite were successfully synthesized by a simple co-precipitate method which can be attributed to the spherical nanoparticles (10 nm), good crystallinity and higher specific surface area (86.29 m<sup>2</sup>/g). The XRD result confirmed the formation of SnO<sub>2</sub> tetragonal and CeO<sub>2</sub> cubic structures. Additionally, at the nanoscale, the specific surface area of CeO<sub>2</sub>-SnO<sub>2</sub> nanocomposite is dramatically increased, which not only increases oxygen exchange but also makes it easy for redox reactions and their potential applications for gas sensor can benefit from their N-N heterostructures. So, in our future work we will study the sensor characteristic of CeO<sub>2</sub>-SnO<sub>2</sub> nanocomposite in terms of sensor response, response/recovery times, selectivity and stability.

### Acknowledgements

The Authors Gratefully Acknowledge the Financial Support from the National Research Council of Thailand (NRCT); the National Science and Technology Department Agency (NSTDA); the Science Technology Engineering and Mathematics workforce (STEM), the Thailand Graduate Institute of Science and Technology (TGIST) (TG-44-23-61-073M), Nanoscience and Nanotechnology Program, Faculty of Science, Maejo University, Thailand; Program in Applied Physics, Faculty of Science, Maejo University, Thailand; Materials Science Research Center, Faculty of Science, Chiang Mai University, Thailand and Nanoscience and Nanotechnology Research Laboratory (NNRL), Maejo University, Thailand.

### References

- [1] Z. Zhang, M. Xu, L. Liu, X. Ruan, J. Yan, W. Zhao, J. Yun, Y. Wang, S. Qin, T. Zhang, Novel SnO<sub>2</sub>@ZnO hierarchical nanostructures for highly sensitive and selective NO<sub>2</sub> gas sensing, *Sens. Actuators B.*, 257 (2018) 714–727.
- [2] B. Babu, M. Cho, C. Byon, J. Shim, One pot synthesis of Ag-SnO<sub>2</sub> quantum dots for highly enhanced sunlight-driven photocatalytic activity, *J. Alloys Compd.*, 731 (2018) 162–171.
- [3] S. Keshkar, A. Rashidi, M. Kooti, Development of tin dioxide quantum dots/multi-walled carbon nanotubes and tin dioxide quantum dots/carbon nanohorns nanohybrids as low temperatures natural gas sensors, *Ceram. Int.*, 43 (2017) 14326–14333.
- [4] S. Das, V. Jayaraman, SnO<sub>2</sub>: A comprehensive review on structures and gas sensors, *Prog. Mater. Sci.*, 66 (2014) 112–255.
- [5] J. Rebholz, C. Dee, U. Weimar, N. Barsan, A self-doping surface effect and its influence on the sensor performance of undoped SnO<sub>2</sub> based gas sensors, *Procedia Eng.*, 120 (2015) 83–87.

- [6] Q. Wang, X. Kou, C. Liu, L. Zhao, T. Lin, F. Liu, X. Yang, J. Lin, G. Lu, Hydrothermal synthesis of hierarchical CoO/SnO<sub>2</sub> nanostructures for ethanol gas sensor, *J. Colloid Interface Sci.*, 513 (2018) 760–766.
- [7] P.S. Kolhe, P.M. Koinkar, N. Maiti, K.M. Sonawane, Synthesis of Ag doped SnO<sub>2</sub> thin films for the evaluation of H<sub>2</sub>S gas sensing properties, *Physica. B. Condens. Matter.*, 524 (2017) 90–96.
- [8] X. Kou, N. Xie, F. Chen, T. Wang, L. Guo, C. Wang, Q. Wang, J. Ma, Y. Sun, H. Zhang, G. Lu, Superior acetone gas sensor based on electrospun SnO<sub>2</sub> nanofibers by Rh doping, *Sens. Actuators B.*, 256 (2018) 861–869.
- [9] Q. Zhou, W. Chen, L. Xu, R. Kumar, Y. Gui, Z. Zhao, C. Tang, S. Zhu, Highly sensitive carbon monoxide (CO) gas sensors based on Ni and Zn doped SnO<sub>2</sub> nanomaterials, *Ceram Int.*, 44 (2018) 4392–4399.
- [10] S.H. Yan, S.Y. Ma, W.Q. Li, X.L. Xu, L. Cheng, H.S. Song, X.Y. Liang, Synthesis of SnO<sub>2</sub>-ZnO heterostructured nanofibers for enhanced ethanol gas sensing performance, *Sens. Actuators B.*, 221 (2015) 88–95.
- [11] S.H. Yan, S.Y. Ma, X.L. Xu, W.Q. Li, J. Luo, W.X. Jin, T.T. Wang, X.H. Jiang, Y. Lu, H.S. Song, Preparation of SnO<sub>2</sub>-ZnO hetero-nanofibers and their application in acetone sensing performance, *Mater. Lett.*, 159 (2015) 447–450.
- [12] Nguyen, T. B.; Deloume, J. P.; Perrichon, V. Study of the redox behaviour of high surface Area CeO<sub>2</sub>-SnO<sub>2</sub> solid solutions, *Appl. Catal. A.*, 249 (2003), 273–284.
- [13] S. Omar, E.D. Wachsman, J.C. Nino, Higher ionic conductive ceria-based electrolytes for solid oxide fuel cells, *Appl. Phys. Lett.*, 91 (2007) 144106–144106-3.
- [14] A. Karthikeyan, M. Tsuchiya, C.L. Chang, S. Ramanathan, Tunable electrical conductivity in nanoscale Gd-doped ceria thin films, *Appl. Phys. Lett.*, 90 (2007) 263108–263108-3.
- [15] Y.L. Xuan, J. Hu, K.L. Xua, X.D. Hou, Y. Lv, Development of sensitive carbon disulfide sensor by using its cataluminescence on nanosized-CeO<sub>2</sub>, *Sens. Actuators B.*, 136 (2009) 218–223.
- [16] N. Izu, W. Shin, I. Matsubara, N. Murayama, Evaluation of response characteristics of resistive oxygen sensors based on porous cerium oxide thick film using pressure modulation method, *Sens. Actuators B.*, 113 (2006) 207–213.
- [17] N. Izu, S. Nishizaki, T. Itoh, M. Nishibori, W. Shin, I. Matsubara, Gas response, response time and selectivity of a resistive CO sensor based on two connected CeO<sub>2</sub> thick films with various particle sizes, *Sens. Actuators B.*, 136 (2009) 364–370.
- [18] A.B. Gambhire, M.K. Lande, S.B. Kalokhe, M.D. Shirsat, K.R. Patil, R.S. Gholap, B.R. Arbad, Synthesis and characterization of high surface area CeO<sub>2</sub>-doped SnO<sub>2</sub> nanomaterial, *Matter. Chem. Phys.*, 112 (2008) 719–722.
- [19] J. Liu, M. Dai, T. Wang, P. Sun, X. Liang, G. Lu, K. Shimanoe, N. Yamazoe, Enhanced gas sensing properties of SnO<sub>2</sub> hollow spheres decorated with CeO<sub>2</sub> nanoparticles heterostructure composite materials, *ACS Appl. Mater. Interfaces*, 8 (2016) 6669–6677.
- [20] Y. Liu, P. Yang, J. Li, K. Matras-Postolek, Y. Yue, B. Huang, Morphology adjustment of SnO<sub>2</sub> and SnO<sub>2</sub>/CeO<sub>2</sub> one dimensional nanostructures towards applications in gas sensing and CO oxidation, *RSC Advances*, 5 (2015) 98500–98507.
- [21] D.E. Motaung, G.H. Mhlongo, P.R. Makgwane, B.P. Dhonge, F.R. Cummings, H.C. Swart, S.S. Ray, Ultra-high sensitive and selective H<sub>2</sub> gas sensor manifested by interface of n-n heterostructure of CeO<sub>2</sub>-SnO<sub>2</sub> nanoparticles, *Sens. Actuators B.*, 254 (2018) 984–995.
- [22] F. Pourfayaz, A. Khodadadi, Y. Mortazavi, S.S. Mohajezadeh, CeO<sub>2</sub> doped SnO<sub>2</sub> sensor selective to ethanol in presence of CO, LPG and CH<sub>4</sub>, *Sens. Actuators B.*, 108 (2005) 172–176.

**ตีพิมพ์ผลงานทางวิชาการระดับชาติ:**

1. **P. Leangtanom**, U. Inpan, P. Kongpark, C. Arkarvipath, A. Wisitsoraat, S. Phanichphant, V. Kruefu, Superior Sensitive and Selective Detection of NO<sub>2</sub> Gas Sensor Based on Ni-WO<sub>3</sub> Nanorods, Proceeding of the 35<sup>th</sup> MST International Conference, 2018, 212-214.



## Superior Sensitive and Selective Detection of NO<sub>2</sub> Gas Sensor Based on Ni-WO<sub>3</sub> Nanorods

P. Leangtanom<sup>1</sup>, U. Inpan<sup>1</sup>, P. Kongpark<sup>1,2</sup>, C. Arkarvipath<sup>3</sup>, A. Wisitsoraat<sup>4</sup>, S. Phanichphant<sup>5</sup>, V. Kruefu<sup>1,2,\*</sup>

<sup>1</sup> Nanoscience and Nanotechnology Program, Faculty of Science, Maejo University, Chiang Mai, 50290, Thailand

<sup>2</sup> Program in Applied Physics, Faculty of Science, Maejo University, Chiang Mai, 50290, Thailand

<sup>3</sup> Materials science Program, Faculty of Science, Maejo University, Chiang Mai, 50290, Thailand

<sup>4</sup> National Electronics and Computer Technology Center, National Science and Technology Development Agency, Pathumthani, 12120, Thailand

<sup>5</sup> Materials Science Research Center, Faculty of Science, Chiang Mai University, Chiang Mai, 50200, Thailand

\*Corresponding author e-mail address: v\_viruntachar@hotmail.com

### Abstract

In the present work, WO<sub>3</sub> nanorods loaded with nickel nanoparticles (Ni-WO<sub>3</sub> NRs) were successfully synthesized overlays using the hydrothermal/impregnation process. The thermoanalytical, crystallinity, morphology and elemental composition were investigated by TG/DSC, XRD and TEM. The specific surface area of the nanorods were measured by nitrogen adsorption (BET) analysis. The TG/DSC result showed phase of WO<sub>3</sub> change from supermetastable WO<sub>3</sub> to metastable hexagonal WO<sub>3</sub> peak at 400°C. The XRD observations confirmed that all samples are highly crystalline with a typical hexagonal WO<sub>3</sub> nanorods structure. TEM images showed clear rodlike morphologies of WO<sub>3</sub> with crystallite sizes of 50–250 nm in width and 1–4 μm in length. The NO<sub>2</sub> sensing performances were optimized in terms of sensor response and selectivity. The optimal sensing film of Ni-WO<sub>3</sub> NRs showed a high sensor response of ~35 to 5 ppm of NO<sub>2</sub> at low operating temperature (250°C). In addition, Ni-WO<sub>3</sub> NRs showed much higher NO<sub>2</sub> selectivity against H<sub>2</sub>S, H<sub>2</sub>, NH<sub>3</sub> and C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH compared with WO<sub>3</sub> nanorods. Therefore, Ni-WO<sub>3</sub> NRs sensor is one of the most promising candidates for highly sensitive and selective detection of NO<sub>2</sub>.

**Keywords:** Hydrothermal impregnation; Ni-WO<sub>3</sub> nanorods; Response; Nitrogen dioxide (NO<sub>2</sub>)

### Background

NO<sub>2</sub> is a common air pollutant in many urban environments produced during combustion in automotive engines, industrial factories, and power plants [1]. It is dangerous to human body and is thought to cause asthma at significantly lower levels when the concentration of NO<sub>2</sub> exceeds the threshold limit value (>3 ppm) [2]. Therefore, the development of a reliable sensor that can detect low concentration of toxic gases with high response and selectivity is highly desirable. Tungsten oxide (WO<sub>3</sub>) is an n-type semiconducting for gas sensor application because of its excellent thermal/chemical stability and good response to a wide variety of gases [3].

The applications based on WO<sub>3</sub> nanostructures have been reported for the synthesis by many synthetic methods such as hydrothermal, precipitation, flame spray pyrolysis, sol-gel, electrostatic spray deposition, spray pyrolysis, sputtering, thermal evaporation and chemical precipitation [4-6]. Hydrothermal synthesis is thus a promising chemical route for synthesis of anisotropic nanomaterial because of low cost, simplicity, low process temperature, ease of diversification and ease of control. Moreover, it can

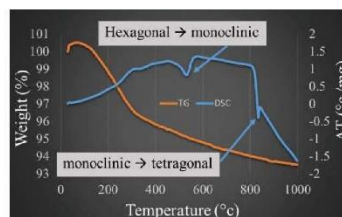


Figure 1 TG/DSC pattern of 0.25 wt% Ni-WO<sub>3</sub> NRs.

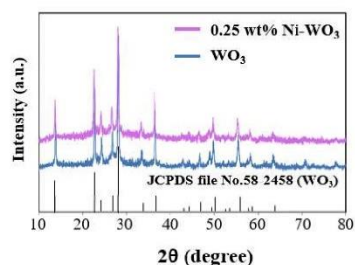
combine with the impregnation method to add catalyst of metal oxide nanostructures [7]. In this research hydrothermal process is applied to synthesize WO<sub>3</sub> NRs and impregnation method is used to dope the NRs with 0.25wt.% Ni in order for application in NO<sub>2</sub> gas sensor

### Materials and Methods

#### Synthesis and characterization of Ni-WO<sub>3</sub> NRs.

The hydrothermal and impregnation process were used to synthesize WO<sub>3</sub> and 0.25 wt% Ni-WO<sub>3</sub> NRs [8]. Sodium tungstate dihydrate (Na<sub>2</sub>WO<sub>4</sub>·2H<sub>2</sub>O) and sodium chloride (NaCl) were used as precursors. Typically, 0.05 M

$\text{Na}_2\text{WO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  and 0.4 M NaCl were dissolved in deionized (DI) water under stirring. The pH value of the solution was adjusted to 2.0 using 3M HCl solution. The obtained solution was transferred into a Teflon-lined autoclave and kept at 200°C for 6 h. After cooling down, the  $\text{WO}_3$  NRs precipitate were collected by centrifugation and washed several times with deionized water and then dried in an oven at 60°C for 24 h to get dry powder. Then, the  $\text{WO}_3$  NRs were loaded with Ni 0.25 wt% by impregnation process. In addition, Nickel (II) chloride hexahydrate ( $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ) was dissolved in ethanol solution under stirring. The solution was then added to  $\text{WO}_3$  NRs. After stirring for about 30 minutes, the precipitate was dried at 80°C for 2 h in an oven. Finally, the product was calcined at 300°C for 2 h. The thermoanalytical, crystallinity, morphology and elemental composition were investigated by TG/DSC, XRD and TEM. The specific surface area of the nanorods was measured by nitrogen adsorption (BET) analysis.

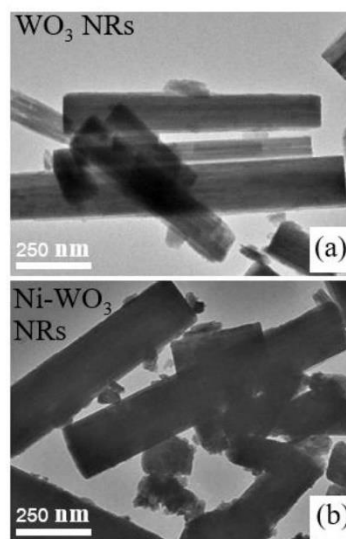


**Figure 2** XRD patterns of  $\text{WO}_3$  NRs and 0.25 wt% Ni- $\text{WO}_3$  NRs.

Paste for sensing film preparation was made by spin coat technique [9]. Gas sensing measurements were conducted toward  $\text{NO}_2$  in the concentration 5 ppm at operating temperatures 250°C compare between unloaded  $\text{WO}_3$  and 0.25 wt% Ni- $\text{WO}_3$  NRs.

### Results and Discussion

0.25 wt%Ni- $\text{WO}_3$  NRs shows remarkable weight loss from room temperature to 350°C, which is due to the loss of water (**Figure 1**). The total weight loss for Ni- $\text{WO}_3$  NRs corresponded to the value of 4.0 wt%. The first exothermic peak at 400°C was ascribed to the supermetastable  $\text{WO}_3$  change to metastable hexagonal  $\text{WO}_3$  transformation, whereas a second exothermic peak at 550°C was ascribed to the transformation of hexagonal  $\text{WO}_3$  into monoclinic  $\text{WO}_3$  [9]. The third exothermic peak at 850°C was indicated- to the monoclinic  $\text{WO}_3$  change to tetragonal  $\text{WO}_3$  [10]. The crystalline phase of  $\text{WO}_3$  and 0.25wt%



**Figure 3** TEM images of (a)  $\text{WO}_3$  NRs, (b) 0.25 wt% Ni- $\text{WO}_3$  NRs

**Figure 2.** It can be seen that pure  $\text{WO}_3$  displays the distinctive diffraction peaks of (200), (100), (002), (202), (110), (222), (220) and (204) which are in good accordance with the crystalline phase of monoclinic  $\text{WO}_3$  (JCPDS Card No. 85-2459), corresponding to the hexagonal phase of  $\text{WO}_3$

Ni-  $\text{WO}_3$  NRs were analyzed by XRD as illustrated in sensor fabrication and gas-sensing measurement

The detailed morphologies of  $\text{WO}_3$  and 0.25 wt%Ni- $\text{WO}_3$  NRs were further investigated by TEM show that they are rod-like with rectangular side section having rod diameters in the range of 50–250 nm and rod lengths on the order of microns and TEM analysis as presented in **Figure 3**. It is seen that there are a number of small oval Ni particles with mean diameters of 10–40 nm uniformly distributed on the surface of larger  $\text{WO}_3$  NRs (**Figure 3(b)**). The BET specific surface areas ( $\text{SSA}_{\text{BET}}$ ) of  $\text{WO}_3$  and 0.25wt%Ni- $\text{WO}_3$  NRs were determined to be 89 and 103  $\text{m}^2/\text{g}$ , respectively

The response of  $\text{WO}_3$  and 0.25wt% Ni- $\text{WO}_3$  sensors to 5 ppm  $\text{NO}_2$  at operating temperatures 250°C are shown in **Figure 4**. In addition, the sensor response of 0.25 wt%Ni- $\text{WO}_3$  sensor exhibits the optimal response of 35, which is notably higher than those of  $\text{WO}_3$  sensors and shows the gas sensing selectivity of  $\text{WO}_3$  gas sensors toward various gases including  $\text{NO}_2$ ,  $\text{H}_2\text{S}$ ,  $\text{NH}_3$ ,  $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$  and  $\text{H}_2$ . It is evident that 0.25 wt%Ni- $\text{WO}_3$  sensor has high  $\text{NO}_2$  selectivity against these four gases. The result indicates that

Ni is a selective catalyst that specifically enhances reaction toward NO<sub>2</sub>.

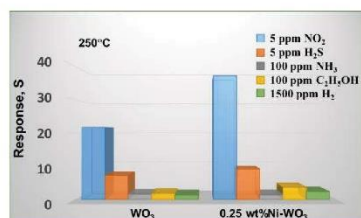


Figure 4 Relative response to NO<sub>2</sub> (5 ppm), H<sub>2</sub>S (5 ppm), NH<sub>3</sub> (100 ppm), C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH (100 ppm) and H<sub>2</sub> (1500 ppm) of WO<sub>3</sub> and 0.25 wt%Ni-WO<sub>3</sub> sensor at 250°C.

#### Conclusion

WO<sub>3</sub> NRs and WO<sub>3</sub> NRs doped with 0.25 wt%Ni were successfully synthesized by hydrothermal and impregnation method and characterized for gas sensing applications. The gas-sensing results indicate that 0.25 wt% Ni-WO<sub>3</sub> NRs can be used for detect to low ppm levels of NO<sub>2</sub> with high response and good selectivity. The attained NO<sub>2</sub> sensing performances may be attributed to high surface to volume ratio, high electron mobility of the WO<sub>3</sub> nanostructures and highly effective catalytic activity of impregnated Ni catalyst.

#### Acknowledgements

The authors gratefully acknowledge the financial support from the National Research Council of Thailand (NRCT);

Program in Nanoscience and Nanotechnology, Faculty of Science, Maejo University;

the National Electronics and Computer Technology Center (NECTEC), Pathumthani;

the Graduate School, Program in Applied Physics and Program in Applied Chemistry, Faculty of Science, Maejo University;

the National Research University Project under Thailand's Office of the Higher Education Commission;

The National Science and Technology Development Agency (NSTDA), Pathumthani.

#### References

1. Y. Shimizu, M. Egashira, Basic Aspects and Challenges of Semiconductor Gas Sensors, *MRS Bull.*, Vol. 24, 18–24 (1999).
2. A. Richters, K. Kuraitis, Inhalation of NO<sub>2</sub> and blood borne cancer cell spread to the lungs, *Arch. Environ. Occup. H.*, Vol. 36, 36–39 (1981).

3. T. Siciliano, A. Tepore, G. Micocci, A. Serra, D. Manno, E. Filippo, WO<sub>3</sub> gas sensors prepared by thermal oxidation of tungsten, *Sens. Actuators B: Chem.*, Vol. 133, 321–326 (2008).
4. J. Yu, J. Yu, W. Ho, L. Wu, X. Wang, A simple and general method for the synthesis of multicomponent Na<sub>2</sub>V<sub>6</sub>O<sub>16</sub>·3H<sub>2</sub>O single-crystal nanobelts, *J. Am. Chem. Soc.*, Vol. 126, 3422–3423 (2004).
5. Y. Xia, P. Yang, Guest editorial: chemistry and physics of nanowires, *Adv. Mater.*, Vol. 15, 351–352 (2003).
6. Z. Liua, M. Miyauchi, T. Yamazaki, Y. Shen, Facile synthesis and NO<sub>2</sub> gas sensing of tungsten oxide nanorods assembled microspheres, *Sens. Actuators B: Chem.*, Vol. 140, 514–519 (2009).
7. A. Dieguez, A. Vila, A. Cabot, A. Rodriguez, J. R. Morante, J. Kappler, N. Barsan, U. Weimar, W. Gopel, Influence on the gas sensor performances of the metal chemical states introduced by impregnation of calcinated SnO<sub>2</sub> sol-gel nanocrystals, *Sens. Actuators B: Chem.*, Vol. 68, 94–99 (2000).
8. V. Kruefi, A. Wisitsoraat, A. Tuantranont, S. Phanichphant, Ultra-sensitive H<sub>2</sub>S sensors based on hydrothermal/impregnation-made Ru-functionalized WO<sub>3</sub> nanorods, *Sens. Actuators B: Chem.*, Vol. 215, 630–636 (2015).
9. M. Figlarz, New oxides in the WO<sub>3</sub>-MoO<sub>3</sub> system, *Prog. Solid State Chem.*, Vol. 19, 1–46 (1989).
10. P. Woodward, A. Sleight, T. Vogt, Ferroelectric tungsten trioxide, *J. Solid State Chem.*, Vol. 131, 9–17 (1997).



ภาคผนวก ง  
การนำเสนอผลงานและรางวัลที่ได้รับ

**การนำเสนอผลงาน:**

1. P. Leangtanom, U. Inpan, P. Kongpark, C. Arkarvipath, A. Wisitsoraat, S. Phanichphant and V. Kruefu, Superior Sensitive and Selective Detection of NO<sub>2</sub> Gas Sensor Based on Ni-WO<sub>3</sub> Nanorods, The 35<sup>th</sup> International Conference of The Microscopy Society of Thailand (MST35), Thailand, 30 January-2 February 2018. [Poster]
2. P. Leangtanom, N. Chanlek, A. Wisitsoraat, S. Phanichphant and V. Kruefu, Enhanced Ethylene Sensing Performance of CeO<sub>x</sub>-SnO<sub>2</sub> Sensor for Fruit Ripening Application, The 19<sup>th</sup> International Union of Materials Research Society – International Conference in Asia (IUMRS-ICA), Indonesia, 31 October – 2 November 2018. [Poster]
3. P. Leangtanom, N. Chanlek, A. Wisitsoraat, K. Jaruwongrungrunsee and V. Kruefu, High selectivity ethylene gas sensor for fruit ripening application, The 2<sup>nd</sup> International Conference on Materials Research and Innovation (ICMARI), Thailand, 16 – 18 December 2019. [Oral]

**รางวัลที่ได้รับ:**

1. 3<sup>rd</sup> Poster presentation award, The 35<sup>th</sup> International Conference of The Microscopy Society of Thailand (MST35<sup>th</sup>), 30 January-2 February, 2018, Thailand. Title: Superior Sensitive and Selective Detection of NO<sub>2</sub> Gas Sensor Based on Ni-WO<sub>3</sub> Nanorods.
2. Young research award, The 19<sup>th</sup> International Union of Materials Research Society – International Conference in Asia (IUMRS-ICA), 31 October – 2 November, 2018, Indonesia. Title: Enhanced Ethylene Sensing Performance of CeO<sub>x</sub>-SnO<sub>2</sub> Sensor for Fruit Ripening Application.

**ทุนที่ได้รับ:**

- 2560                    ทุนโครงการพัฒนาศักยภาพบุคลากร STEM (Science, Technology, Engineering, Mathematics) เพื่อการวิจัยและพัฒนาสำหรับภาคอุตสาหกรรม: STEM Workforce ประจำปี 2560 จากสำนักงานพัฒนาวิทยาศาสตร์และเทคโนโลยีแห่งชาติ (สวทช.)
- 2560                    ทุนสนับสนุนวัสดุในการทำวิจัยเบื้องต้นโครงการพัฒนาหน่วยวิจัยระดับบัณฑิตศึกษาเพื่อการสร้างนวัตกรรมด้านการเกษตรจากบัณฑิตวิทยาลัย มหาวิทยาลัยแม่โจ้
- 2560 – 2561           ทุนสนับสนุนวัสดุสำหรับการพัฒนาผลิตภัณฑ์นวัตกรรมโครงการพัฒนาหน่วยวิจัยระดับบัณฑิตศึกษาเพื่อการสร้างนวัตกรรมด้านการเกษตรจากบัณฑิตวิทยาลัย มหาวิทยาลัยแม่โจ้
- 2560 – 2562           ทุนสนับสนุนเงินวิจัย ตามความร่วมมือทางการวิจัย จากศูนย์ความเป็นเลิศทางวัสดุศาสตร์ มหาวิทยาลัยเชียงใหม่
- 2561 – 2562           ทุนอุดหนุนการทำกิจกรรมส่งเสริมและสนับสนุนการวิจัย แผนพัฒนาศักยภาพบัณฑิตวิจัยรุ่นใหม่ประจำปีงบประมาณ 2562 จากสำนักงานคณะกรรมการการวิจัยแห่งชาติ (วช.)
- 2561 – 2562           โครงการทุนสถาบันบัณฑิตวิทยาศาสตร์และเทคโนโลยีไทย (Thailand Graduate Institute of Science and Technology: TGIST) จากสำนักงานพัฒนาวิทยาศาสตร์และเทคโนโลยีแห่งชาติ (สวทช)

## ประวัติผู้วิจัย

ชื่อ-สกุล	พิมพ์พรรณ เลี้ยงถนนอม
เกิดเมื่อ	8 เมษายน 2535
ประวัติการศึกษา	ปี พ.ศ. 2560 - 2562 วิทยาศาสตรมหาบัณฑิต สาขาวิทยาศาสตร์และเทคโนโลยีนาโน คณะวิทยาศาสตร์ มหาวิทยาลัยแม่โจ้ จังหวัดเชียงใหม่ ประเทศไทย 50290 ปี พ.ศ. 2553 - 2557 วิทยาศาสตรบัณฑิต สาขาวัสดุศาสตร์ คณะวิทยาศาสตร์ มหาวิทยาลัยแม่โจ้ จังหวัดเชียงใหม่ ประเทศไทย 50290
ประวัติการทำงาน	ปี พ.ศ. 2557-2560 ตำแหน่งนักวิจัยและพัฒนาผลิตภัณฑ์ บริษัท Electro Ceramics (Thailand) Co., Ltd., จังหวัดลำพูน ประเทศไทย

