# บทที่ 3

## การประดิษฐ์หัววัดก๊าซชนิดดีบุกออกไซด์และชนิดทิทาเนียมออกไซด์

ในการประดิษฐ์หัววัดก๊าซแบบฟิล์มหนาของดีบุกออกไซด์และทิทาเนียมออกไซด์เริ่มจากกระบวนการเตรียมผงดีบุกออกไซด์และผงทิทาเนียมออกไซด์ กระบวนการเตรียมสามารถแบ่งออกเป็น 2 ส่วนหลัก ได้ดังนี้

1. กระบวนการเตรียมผงดีบุกไฮดรอกไซด์และผงทิทาเนียมไฮดรอกไซด์

2. กระบวนการเผาผงดีบุกไฮดรอกไซด์และผงทิทาเนียมไฮดรอกไซด์

ซึ่งกระบวนการที่ 2 เป็นกระบวนการควบคุมการเผาผงดีบุกไฮดรอกไซด์และผงทิทาเนียมไฮดรอกไซด์ โดยจะมีการตั้งเงื่อนไขในการเผา เพื่อควบคุมขนาดเกรนของผงดีบุกออกไซด์ หรือผงทิทาเนียมออกไซด์ที่เกิดขึ้น

**กระบวนการเตรียมผงดีบุกไฮดรอกไซด์และทิทาเนียมไฮดรอกไซด์**

ในการเตรียมผงดีบุกไฮดรอกไซด์หรือผงทิทาเนียมไฮดรอกไซด์นั้น เป็นไปตามปฏิกิริยาเคมีดังสมการที่ (3.1) และ(3.2)

$$SnCl_4 + 4NH_4OH \rightarrow SnOH + 4NH_4Cl \qquad (3.1)$$

หรือ

$$TiCl_4 + 4NH_4OH \rightarrow TiOH + 4NH_4Cl \qquad (3.2)$$

รายละเอียดของขั้นตอนการเตรียมผงดีบุกไฮดรอกไซด์และผงทิทาเนียมไฮดรอกไซด์สามารถอธิบายได้ดังนี้

1. คำนวณปริมาณ $SnCl_4$ หรือ $TiCl_4$ $H_2O$ และ $NH_4OH$ ที่ต้องใช้ในปฏิกิริยาเคมี โดยเริ่มพิจารณาสาร SnOH หรือ TiOH ว่าต้องการในปริมาณเท่าใด

2. วางบีกเกอร์ลงในภาชนะซึ่งมีน้ำแข็งบรรจุ และทำการเทน้ำปลอดไอออน (deionize water) ในปริมาณที่ได้คำนวณมาลงในกระบอกตวง โดยในการทำปฏิกิริยาเคมีของสารต้องทำในสภาวะอุณหภูมิต่ำ เนื่องจากปฏิกิริยาดังกล่าวเป็นปฏิกิริยาคายความร้อน จึงต้องมีการระบายความร้อนออกจากระบบให้ได้เร็ว

3. เมื่อน้ำมีอุณหภูมิที่ค่อนข้างต่ำประมาณ 10 - 15 $^{o}C$ ทำการตวง $SnCl_4$ หรือ $TiCl_4$ ใส่ในกระบอกตวงที่แห้งอีกใบหนึ่ง ถ้ากระบอกตวงที่ใส่ $SnCl_4$ หรือ $TiCl_4$ ไม่แห้งจะทำให้ $SnCl_4$ หรือ $TiCl_4$ ทำปฏิกิริยากับน้ำ แล้วกลายเป็น $Sn(OH)_x$ ก่อนที่จะทำปฏิกิริยา

4. ค่อย ๆ เท $SnCl_4$ หรือ $TiCl_4$ ลงในกระบอกตวงที่บรรจุน้ำปลอดประจุที่มีอุณหภูมิต่ำและทำการกวนสารเพื่อให้ $SnCl_4$ หรือ $TiCl_4$ ทำปฏิกิริยากับน้ำได้สม่ำเสมอ จากปฏิกิริยานี้จะเกิดความร้อนและควันขึ้น และสารละลายที่ได้จะมีความเป็นกรด

5. เตรียม $NH_4OH$ ใส่ในกระบอกตวงอีกใบ ค่อย ๆ เทลงในกระบอกตวงที่บรรจุสารละลายในข้อ 4. ขั้นตอนนี้จะได้ตะกอนขุ่นขาวเกิดขึ้น

6. วัดความเป็นกรด-เบส (pH) ของสารละลายที่ได้ ปรับ pH ของสารละลายโดยใช้ HCl หรือ $NH_4OH$ ในการปรับความเป็นกรด-เบสของสารละลายต้องค่อย ๆ เติมสารลงไป มิฉะนั้นสารที่ได้อาจเปลี่ยนสภาพ

7. เมื่อได้สารละลายที่มีความเป็นกลาง คือ ค่า pH ที่ได้อยู่ในช่วง 7 ถึง 8 ทำการล้างเกลือแอมโมเนีย ($NH_4Cl$) ออกจากตะกอนที่ได้ โดยการเติมน้ำปลอดไอออนลงไป และทำการ กวนให้ตะกอนแขวนลอยในน้ำ แล้วรอจนตกตะกอน และทำการเทน้ำออก

8. ตรวจสอบเกลือแอมโมเนียในตะกอน โดยการทำการหยดซิลเวอร์ไนเตรด ($AgNO_3$) ลงในน้ำที่เทออกมาจากการล้างเกลือแอมโมเนีย ถ้าหยดซิลเวอร์ไนเตรดลงไปแล้วเกิด

ตะกอนขึ้น แสดงว่ายังมีเกลือแอมโมเนียเหลืออยู่ในสารละลาย กระบวนการตรวจสอบเกลือแอมโมเนียในตะกอน สามารถเขียนปฏิกิริยาเคมีได้ดังสมการที่ (3.3) คือ

$$NH_4Cl + AgNO_3 \rightarrow AgCl + NH_4NO_3 \quad (3.3)$$

ตะกอนที่ได้จากการตรวจสอบเกลือแอมโมเนีย ก็คือ ตะกอนของ AgCl ในกระบวนการเตรียมจำเป็นต้องทำการล้างเกลือแอมโมเนียออกให้หมด หากยังมีเกลือแอมโมเนียเหลืออยู่เมื่อนำ SnOH หรือ TiOH ที่ได้ไปผ่านกระบวนการเผา ผลึกที่ได้จะมีขนาดใหญ่ ซึ่งจะไม่เป็นการดีต่อความไวในการตอบสนองของหัววัดก๊าซ

9. เมื่อทำการล้างเกลือแอมโมเนียออกจากตะกอนหมดแล้ว ทิ้งตะกอนขาวที่ได้ให้แห้ง แล้วทำการบดให้ละเอียด และนำไปอบแห้ง (calcination) ที่ 100 °C เป็นเวลา 24 ชั่วโมง เพื่อทำการไล่น้ำออก ผลที่ได้จากการอบก็คือ ผงของดีบุกไฮดรอกไซด์ หรือ ผงทิทาเนียมไฮดรอกไซด์ ทั้งนี้แล้วแต่กรณี

รูปที่ 3.1 แสดงผงของดีบุกไฮดรอกไซด์และทิทาเนียมไฮดรอกไซด์ที่ได้จากกระบวนการข้างต้น

**รูปที่ 3.1 ผงดีบุกไฮดรอกไซด์และผงทิทาเนียมไฮดรอกไซด์**

**กระบวนการเผาผงดีบุกไฮดรอกไซด์และผงทิทาเนียมไฮดรอกไซด์**

ผงดีบุกไฮดรอกไซด์และผงทิทาเนียมไฮดรอกไซด์ที่ได้จะถูกนำมาเข้าในกระบวนการเผา ซึ่งในการเผาได้ทำการตั้งเงื่อนไขการเผา 5 เงื่อนไข คือ ทำการเผาที่อุณหภูมิ 200, 300, 400, 500 และ600 °C เป็นเวลา 3 ชั่วโมง

เครื่องที่ใช้ในการเผา คือ เตาไฟฟ้า (electrical furnace) รุ่น KDF P80 ดังแสดงในรูปที่ 3.2 ก และ 3.2 ข ซึ่งเครื่องที่ใช้นี้สามารถตั้งโปรแกรมในการเผาได้ และสามารถควบคุมอุณหภูมิได้ตั้งแต่ 100 ถึง 1150 °C ดังนั้นในการเผาจึงได้มีการตั้งโปรแกรมเพื่อควบคุมลำดับขั้นในการเผาดังนี้

| | |
|---|---|
| ลำดับที่ 1 | ควบคุมอุณหภูมิเตาที่ 45 °C เป็นเวลา 2 นาที |
| ลำดับที่ 2 | เพิ่มอุณหภูมิเตาไปที่ 120 °C โดยใช้เวลา 3 นาที<br>อัตราการเพิ่มอุณหภูมิ 25 °C /นาที |
| ลำดับที่ 3 | ควบคุมอุณหภูมิเตาที่ 120 °C เป็นเวลา 10 นาที |
| ลำดับที่ 4 | เพิ่มอุณหภูมิเตาไปที่อุณหภูมิที่ต้องการเผา<br>โดยใช้อัตราการเพิ่มอุณหภูมิ 5 °C /นาที |
| ลำดับที่ 5 | ควบคุมอุณหภูมิเตาที่อุณหภูมิที่ต้องการเผา เป็นเวลา 3 ชั่วโมง |
| ลำดับที่ 6 | ลดอุณหภูมิเตามาที่ 100 °C โดยใช้เวลา 2 ชั่วโมง |

**รูปที่ 3.2ก** เตาเผาสาร(ภายนอก)

**รูปที่ 3.2ข** เตาเผาสาร(ภายใน)

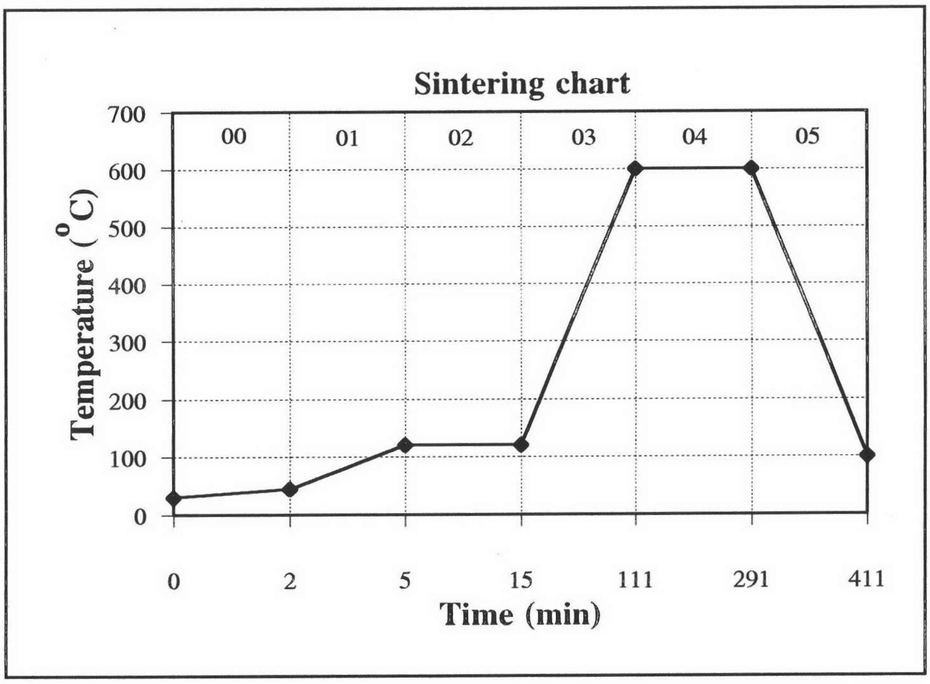
จากลำดับขั้นในการเผาข้างต้น แสดงตัวอย่างโปรแกรมที่ป้อนเข้าไปในเครื่องดังนี้

**ตารางที่ 3.1** โปรแกรมการเผาผงดีบุกไฮดรอกไซด์และผงทิทาเนียมไฮดรอกไซด์ที่อุณหภูมิ 600° C เป็นเวลา 3 ชั่วโมง

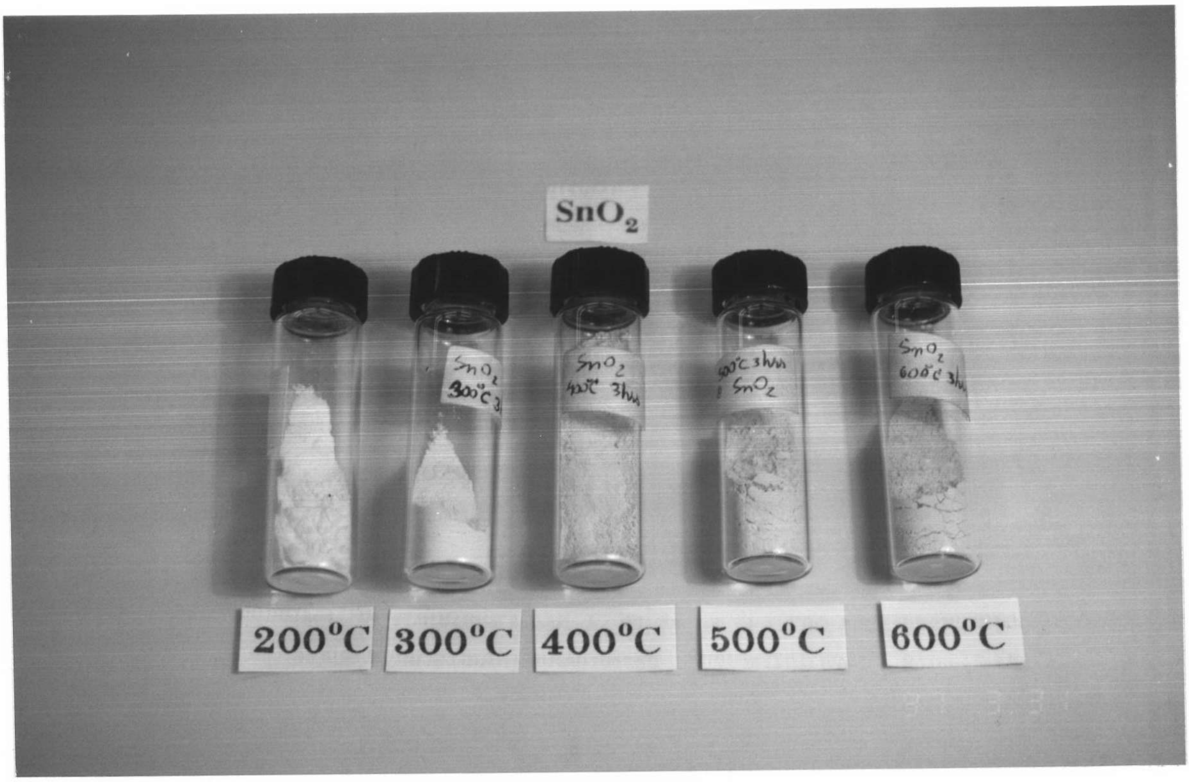
Pattern 01

| Segment | Temperature | Hr : min |
|---|---|---|
| 00 | 45 | 00 : 02 |
| 01 | 120 | 00 : 03 |
| 02 | 120 | 00 : 10 |
| 03 | 600 | 01 : 36 |
| 04 | 600 | 03 : 00 |
| 05 | 100 | 02 : 00 |

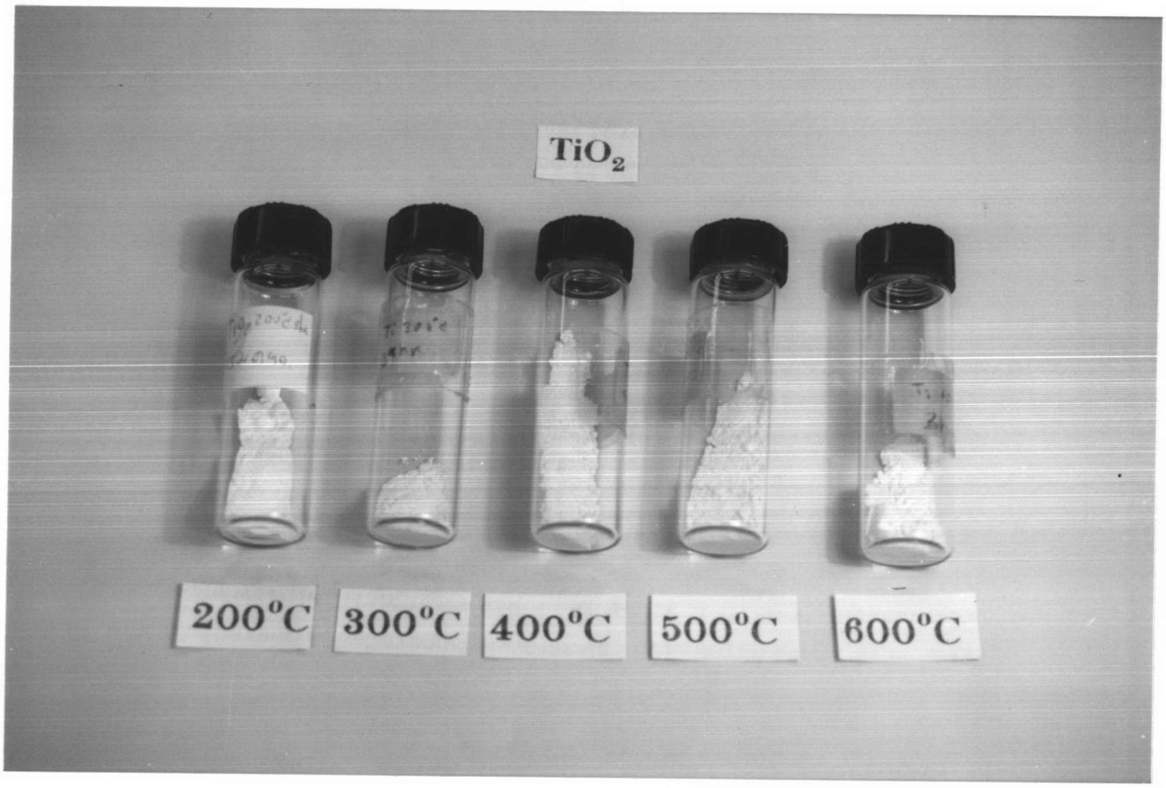
และกราฟแสดงลำดับขั้นในการเผาสารที่อุณหภูมิ 600° C เป็นเวลา 3 ชั่วโมงคือ




**รูปที่ 3.3** ขั้นตอนการเผาสารที่อุณหภูมิ 600° C เป็นเวลา 3 ชั่วโมง

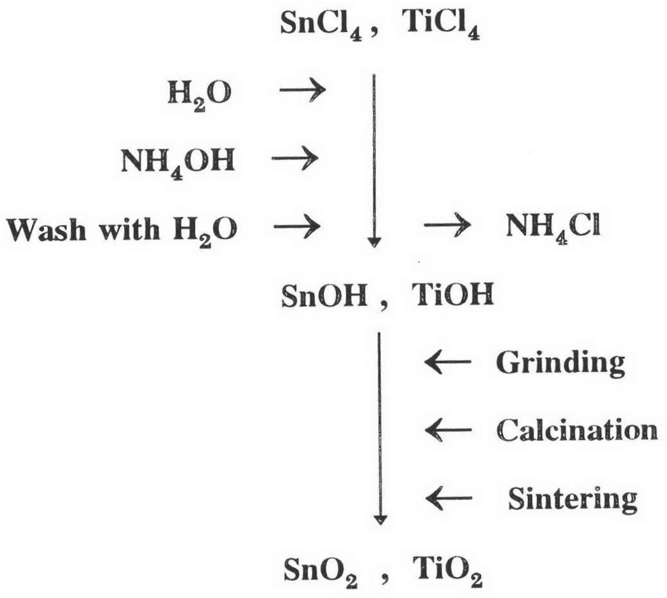



**รูปที่ 3.4** ผงดีบุกออกไซด์ที่ได้จากการเผาผงดีบุกไฮดรอกไซด์ ที่อุณหภูมิการเผา 200, 300, 400, 500 และ 600° C เป็นเวลา 3 ชั่วโมง




**รูปที่ 3.5** ผงทิทาเนียมออกไซด์ที่ได้จากการเผาผงทิทาเนียมไฮดรอกไซด์ ที่อุณหภูมิการเผา 200, 300, 400, 500 และ 600° C เป็นเวลา 3 ชั่วโมง

กระบวนการเตรียมผงดีบุกไฮดรอกไซด์หรือผงทิทาเนียมไฮดรอกไซด์และกระบวนการเผาดีบุกไฮดรอกไซด์และทิทาเนียมไฮดรอกไซด์สามารถเขียนแผนผังสรุปกระบวนการทั้งสองได้ดังนี้




**รูปที่ 3.6** แผนผังสรุปกระบวนการเตรียมผงดีบุกออกไซด์และทิทาเนียมออกไซด์

**ผลของเงื่อนไขการเผาต่อพื้นที่ผิวของดีบุกออกไซด์และทิทาเนียมออกไซด์**

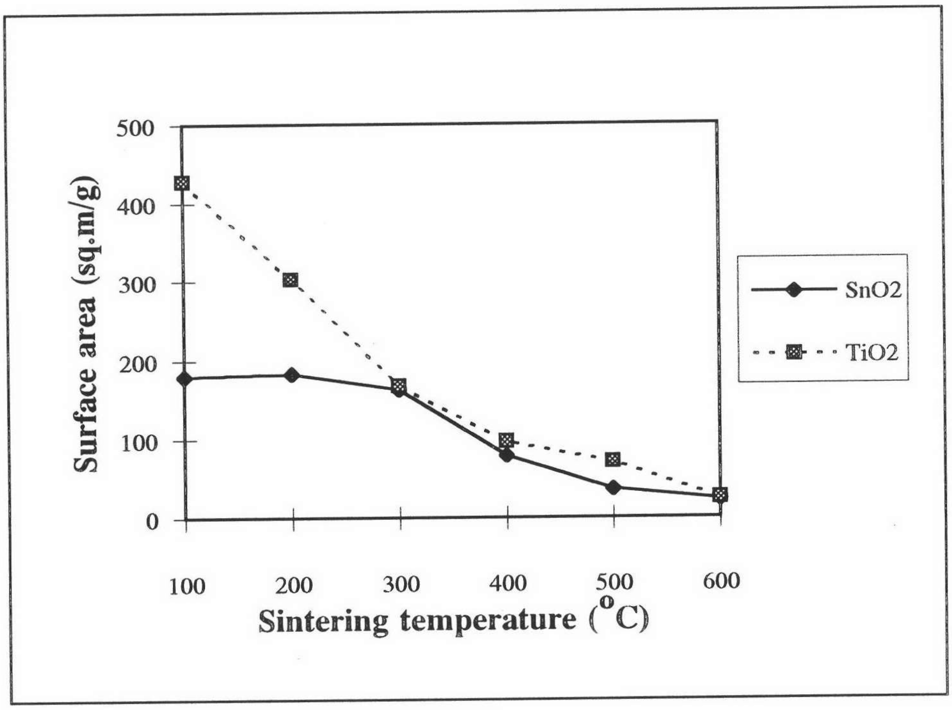
ผงของดีบุกออกไซด์และผงทิทาเนียมออกไซด์ที่ได้จากการเผาที่อุณหภูมิต่างๆ เป็นเวลา 3 ชั่วโมง ถูกนำไปทำการวัดพื้นที่ผิวของสาร ด้วยเครื่อง BET ผลการวัดที่ได้แสดงในตารางที่ 3.2 รูปที่ 3.7 แสดงกราฟความสัมพันธ์ของพื้นที่ผิวผงดีบุกออกไซด์และผงทิทาเนียมออกไซด์กับอุณหภูมิที่ใช้ในการเผาเป็นเวลา 3 ชั่วโมง จากผลการวัดพบว่า เมื่อทำการเผาที่อุณหภูมิสูงขึ้น พื้นที่ผิวของผงดีบุกออกไซด์และผงทิทาเนียมออกไซด์จะลดลง

หอสมุดกลาง สถาบันวิทยบริการ
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย



**ตารางที่ 3.2** พื้นที่ผิวผงดีบุกออกไซด์และผงทิทาเนียมออกไซด์ที่ได้จากการเผาที่อุณหภูมิต่างๆ เป็นเวลา 3 ชั่วโมง

| อุณหภูมิการเผา (°C) | พื้นที่ผิวดีบุกออกไซด์ (sq.m/g) | พื้นที่ผิวทิทาเนียมออกไซด์(sq.m/g) |
|---|---|---|
| 100 | 179.68 | 427.66 |
| 200 | 183.33 | 302.83 |
| 300 | 162.60 | 167.68 |
| 400 | 78.49 | 96.43 |
| 500 | 36.01 | 70.93 |
| 600 | 22.86 | 24.16 |




**รูปที่ 3.7** กราฟความสัมพันธ์ของพื้นที่ผิวผงดีบุกออกไซด์และผงทิทาเนียมออกไซด์กับอุณหภูมิที่ใช้ในการเผาเป็นเวลา 3 ชั่วโมง

**กระบวนการเตรียมฟิล์มหนาของดีบุกออกไซด์และทิทาเนียมออกไซด์**

ก่อนที่จะทำการเตรียมฟิล์ม ต้องเตรียมอิเล็กโตรดก่อน โดยได้ใช้แผ่นกระจกสไลด์ขนาด 25.4 x 76.2 ตารางมิลลิเมตร หนา 1 - 1.2 มิลลิเมตร ขั้นตอนการเตรียมขั้วอิเล็กโตรดเป็นดังนี้

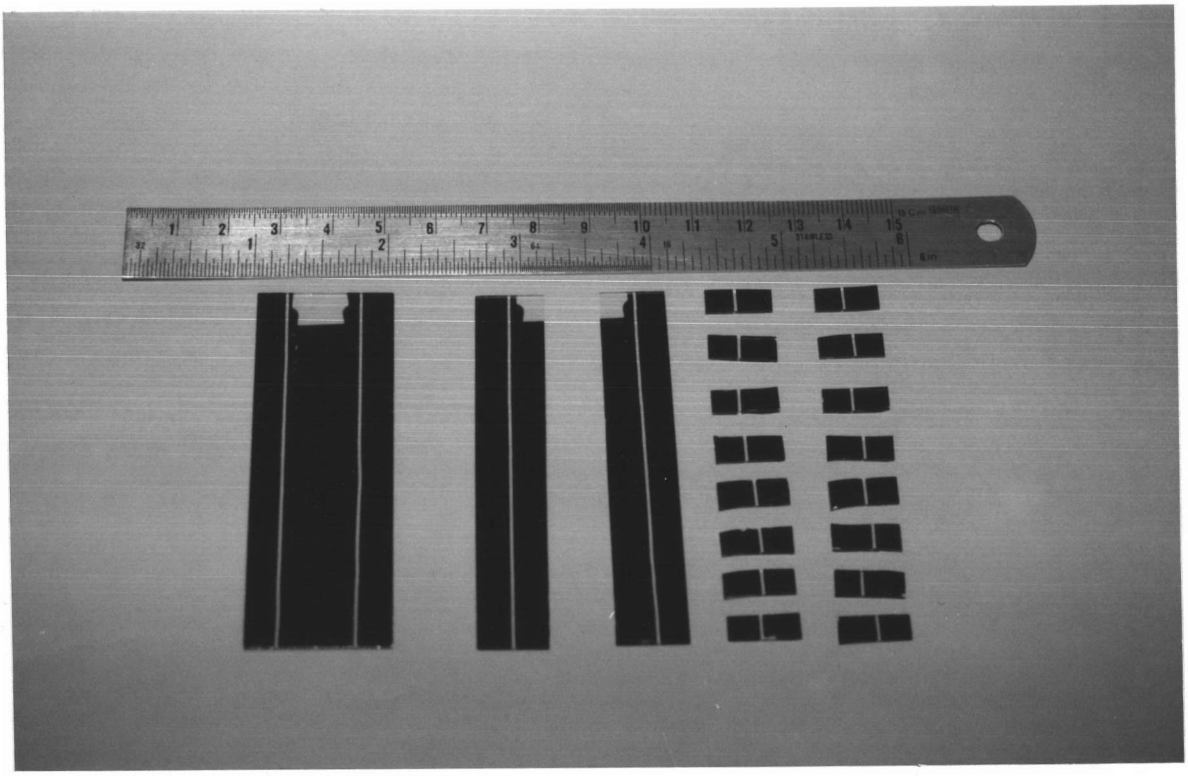
1. ทำความสะอาดแผ่นกระจกสไลด์
2. ทำการระเหย พลาตินัม/ทิทาเนียม (Pt/Ti) ด้วยเครื่องระเหยโลหะแบบลำอิเล็กตรอนลงบนแผ่นกระจกสไลด์ โดยความหนาของพลาตินัมเท่ากับ 1000 Å และความหนาของทิทาเนียมเท่ากับ 500 Å ระยะระหว่างขั้วโลหะเท่ากับ 1 มิลลิเมตร
3. ทำการตัดแผ่นกระจกสไลด์ที่ผ่านการระเหยขั้วโลหะให้มีขนาด 5 x 13 ตารางมิลลิเมตร

รูปที่ 3.8 แสดงเครื่องระเหยโลหะแบบลำอิเล็กตรอน และรูปที่ 3.9 แสดงแผ่นกระจกสไลด์ที่ผ่านการระเหยขั้วโลหะ พลาตินัม/ทิทาเนียม และที่ผ่านการตัดแล้ว

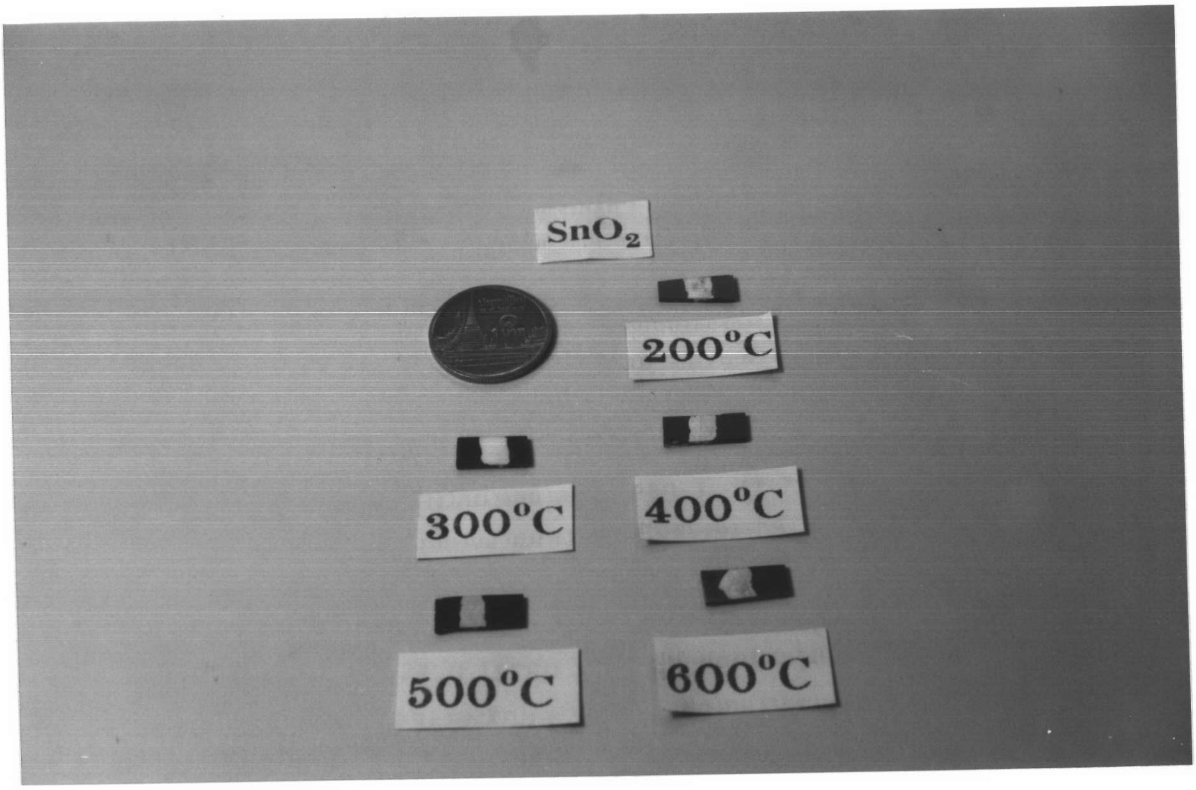
เมื่อเตรียมอิเล็กโตรดแล้ว นำผงดีบุกออกไซด์หรือผงทิทาเนียมออกไซด์ที่จะใช้ในการทำฟิล์มมาผสมด้วยน้ำปลอดไอออนและแอลกอฮอลล์ โดยใช้น้ำปลอดไอออนและแอลกอ-ฮอลล์ ในอัตราส่วนผสมเท่ากัน จากนั้นทำการทา (paint) สารที่ได้ลงบนอิเล็กโตรด รอให้ฟิล์มที่ทาแห้ง ก็จะได้หัววัดก๊าซชนิดดีบุกออกไซด์หรือชนิดทิทาเนียมออกไซด์ดังรูปที่ 3.10 และ 3.11

ความหนาของฟิล์มของหัววัดก๊าซที่เตรียมขึ้นสามารถวัดได้โดยใช้ เครื่องวัดไมโครมิเตอร์ โดยได้นำหัววัดก๊าซดีบุกออกไซด์มาทำการวัดความหนาของดีบุกออกไซด์ที่เกาะบนกระจก ผลการวัดพบว่า ความหนาของฟิล์มที่ได้ด้วยวิธีการเตรียมแบบทา จะให้ความหนาของฟิล์มประมาณ 100 ไมโครเมตร

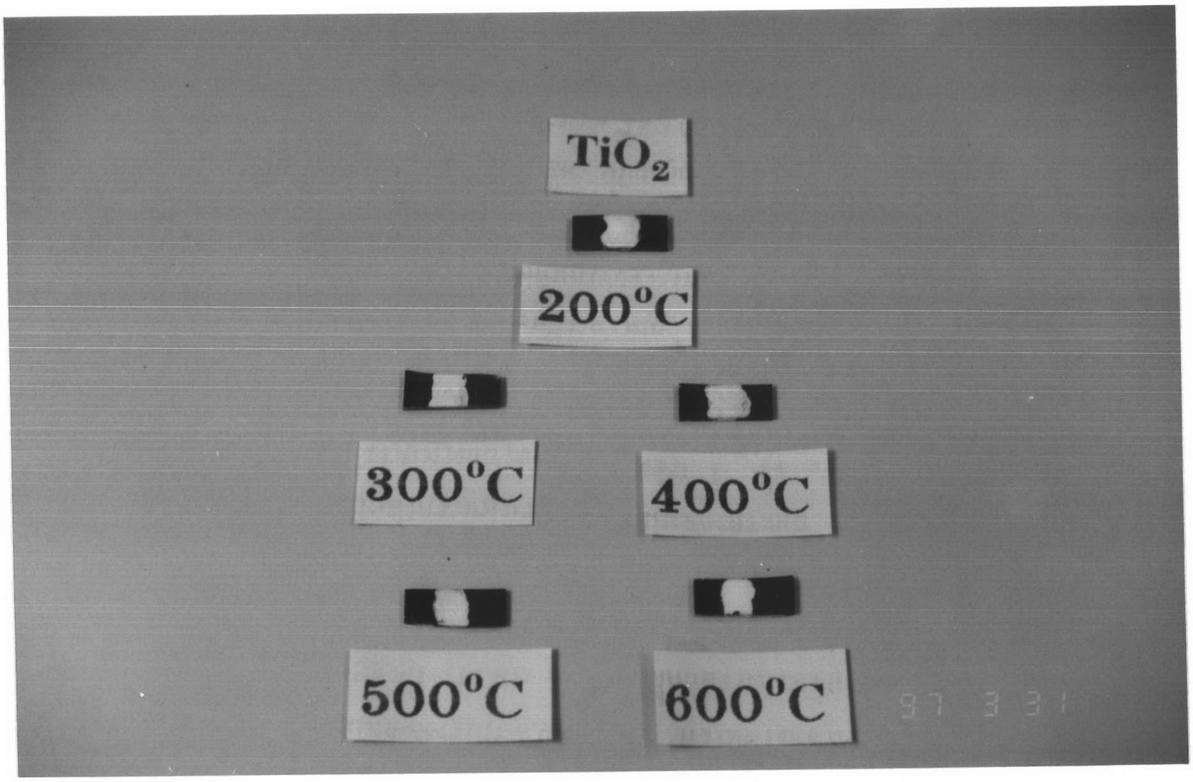
**รูปที่ 3.8** เครื่องระเหยโลหะแบบลำอิเล็กตรอน



**รูปที่ 3.9** แผ่นกระจกสไลด์ที่ผ่านการระเหยขั้วโลหะ  พลาตินัม/ทิทาเนียม และที่ผ่านการตัดแล้ว




รูปที่ 3.10 หัววัดก๊าซชนิดดีบุกออกไซด์




**รูปที่ 3.11 หัววัดก๊าซชนิดทิทาเนียมออกไซด์**