การประดิษฐ์อุปกรณ์รับรู้แก๊สจากไทเทเนียมไดออกไซด์นาโนไฟเบอร์ที่ทำงานโดยการกระตุ้นด้วย รังสียูวี



นายธเนศพงษ์ ไพสุนทรสุข

วิทยานิพนธ์นี้เป็นส่วนหนึ่งของการศึกษาตามหลักสูตรปริญญาวิทยาศาสตรมหาบัณฑิต
สาขาวิชาปิโตรเคมีและวิทยาศาสตร์พอลิเมอร์
คณะวิทยาศาสตร์ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย
ปีการศึกษา 2556
ลิขสิทธิ์ของจุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย



FABRICATION OF UV-ACTIVATED GAS SENSOR FROM TiO2 NANOFIBER

Mr. Thanetpong Paisunthornsook

A Thesis Submitted in Partial Fulfillment of the Requirements

for the Degree of Master of Science Program in Petrochemistry and Polymer

Science

Faculty of Science

Chulalongkorn University

Academic Year 2013

Copyright of Chulalongkorn University



:		
×		
ė		
ä		
i		
ä		
ú		
=		

Thesis Title	FABRICATION OF UV-ACTIVATED GAS SENSOR
	FROM TiO2 NANOFIBER
Ву	Mr. Thanetpong Paisunthornsook
Field of Study	Petrochemistry and Polymer Science
Thesis Advisor	Assistant Professor Boonchoat Paosawatyanyong,
	Ph.D.
Thesis Co-Advisor	Assistant Professor Worawan Bhanthumnavin,
	Ph.D.
Accepted by the Faculty	y of Science, Chulalongkorn University in Partial
Fulfillment of the Requiremen	,
r diminient of the nequiremen	ts for the Master's Degree
11	A
J. Hann	Dean of the Faculty of Science
(Professor Supot Hanr	nongbua, Dr.rer.nat.)
THESIS COMMITTEE	
T. V.	
	Chairman
(Professor Tharapong	Vitidsant, Ph.D.)
Falty	Thesis Advisor
(Assistant Professor Bo	oonchoat Paosawatyanyong, Ph.D.)
W. Plake-	Thesis Co-Advisor
(Assistant Professor W	orawan Bhanthumnavin, Ph.D.)
flight St.	Examiner Examiner
(Associate Professor M	Nongkol Sukwattanasinitt, Ph.D.)
	External Examiner
(Sirapat Pratontep, Ph	.D.)

ธเนศพงษ์ ไพสุนทรสุข: การประดิษฐ์อุปกรณ์รับรู้แก๊สจากไทเทเนียมไดออกไซด์นาโน ไฟเบอร์ที่ทำงานโดยการกระตุ้นด้วยรังสียูวี. (FABRICATION OF UV-ACTIVATED GAS SENSOR FROM TiO2 NANOFIBER) อ.ที่ปรึกษาวิทยานิพนธ์หลัก: ผศ. ดร.บุญ โชติ เผ่าสวัสดิ์ยรรยง, อ.ที่ปรึกษาวิทยานิพนธ์ร่วม: ผศ. ดร.วรวรรณ พันธุมนาวิน, 68 หน้า

ไทเทเนียมไดออกไซด์นาโนไฟเบอร์ถูกเตรียมจากเทคนิคการปั่นเส้นใยด้วยไฟฟ้าสถิต (electrospinning) โดยสารละลายสำหรับการปั่นเส้นใยด้วยไฟฟ้าสถิตประกอบไปด้วยไทเทเนียม ไอโซโพรพรอกไซด์ (titanium isopropoxide) พอลีไวนิลไพโรลิโดน (polyvinylpyrrolidone) 2-บิวทาโนน (2-butanone) ไดเมทิลฟอร์มามายด์ (N,N'-dimethylformamide) และเอทานอล (ethanol) จากนั้นเส้นใยที่เตรียมได้จากเทคนิคการปั่นเส้นใยด้วยไฟฟ้าสถิตไปผ่านกระบวนการ hot-pressing ที่ 180 องศาเซลเซียส เป็นระยะเวลา 10 นาทีและสุดท้ายนำไปอบที่อุณหภูมิ 600 องศาเชลเชียส เป็นระยะเวลา 1 ชั่วโมงก็จะได้ไทเทเนียมไดออกไซด์นาโนไฟเบอร์สำหรับการ ตรวจวัดแก๊ส สัณฐานวิทยาของเส้นใยไทเทเนียมไดออกไซด์นาโนไฟเบอร์ได้ศึกษาจากเทคนิค กล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด ซึ่งขนาดของเส้นใยไทเทเนียมไดออกไซด์นาโนไฟเบอร์ ้มีขนาดอยู่ที่ 467±138 นาโนเมตร สำหรับโครงสร้างผลึกของไทเทเนียมไดออกไซด์นาโนไฟเบอร์ ได้ศึกษาจากเทคนิควิเคราะห์จากการเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์ พบว่าโครงสร้างผลึกของไทเทเนียม ไดออกไซด์นาโนไฟเบอร์นั้นประกอบไปด้วยอะนาเทสเฟส (anatase phase) เป็นส่วนใหญ่และ บางส่วนที่เป็นรูไทล์เฟส (rutile phase) พื้นที่ผิวของไทเทเนียมไดออกไซด์นาโนไฟเบอร์มีค่าอยู่ที่ 55.84 ตารางเมตรต่อกรับ นอกจากนี้การวัดมุมสัมผัสน้ำของไทเทเนียมไดออกไซด์นาโนไฟเบอร์ แสดงว่าพื้นผิวของไทเทเนียมไดออกไซด์นาโนไฟเบอร์มีความสม่ำเสมอกันอีกด้วย ไทเทเนียมได ออกไซด์นาโนไฟเบอร์ได้ถูกทดสอบการตรวจวัดแก๊สด้วยแอซิโตน (acetone) มีเทน (methane) และเมทานอล (methanol) ที่ปริมาณต่างๆ ปริมาณที่มากที่สุดของแก๊สแอซิโตน มีเทน และเมทา นอลที่สามารถตรวจวัดได้นั้น มีค่าอยู่ที่ประมาณ 14 10 และ 12 มิลลิโมล (mmol) ตามลำดับ นอกจากนี้อุปกรณ์รับรู้แก๊สชนิดนี้ยังแสดงให้เห็นถึงศักยภาพในการผลิตชิ้นงานซ้ำที่คงสมบัติเดิม ขึ้นมาได้อีกด้วย

สาขาวิชา ปิโตรเคมีและวิทยาศาสตร์พอลิเมอร์ ลายมือชื่อนิสิต โไษฟาร์ ไปรุ่งกร์รุ่ง

ลายมือชื่อ อ.ที่ปรึกษาวิทยานิพนธ์หลัก

ลายมือชื่อ อ.ที่ปรึกษาวิทยานิพนธ์ร่วม 44.16

ปีการศึกษา 2556

5372255223 : MAJOR PETROCHEMISTRY AND POLYMER SCIENCE KEYWORDS: TITANIUM DIOXIDE / GAS SENSOR / ELECTROSPINNING

> THANETPONG PAISUNTHORNSOOK: FABRICATION OF UV-ACTIVATED GAS SENSOR FROM TIO2 NANOFIBER. ADVISOR: ASST. PROF. BOONCHOAT PAOSAWATYANYONG, Ph.D., CO-ADVISOR: ASST. PROF. WORAWAN BHANTHUMNAVIN, Ph.D., 68 pp.

Titanium dioxide nanofibers have been fabricated through electrospinning process. Mixtures of titanium isopropoxide, polyvinylpyrrolidone, 2-butanone, N,N'dimethylformamide, and ethanol were mixed into homogeneous solution for electrospinning. Thereafter, electrospun nanofibers were hot-pressed at 180 °C for 10 minutes. Hot-pressed electrospun titanium dioxide nanofibers were calcined at 600 °C for 1 hour. Finally, titanium dioxide nanofibers as sensing materials were obtained. The morphology of titanium dioxide nanofibers was investigated via SEM technique. The diameter of titanium dioxide nanofibers was 467±138 nm. The crystal structure of titanium dioxide nanofibers was analyzed by XRD analysis. It has been found that titanium dioxide nanofibers majorly consisted of anatase phase along with a small degree of rutile phase. The surface area of titanium dioxide nanofibers was 55.84 m²/g. Moreover, contact angle measurement of titanium dioxide nanofibers also showed uniform surface of sensing materials. The sensing performance of titanium dioxide nanofibers was tested with acetone, methane, and methanol vapor at various contents. The saturation limit acetone, methane, and methanol vapor was observed about 14, 10, and 12 mmol respectively. Moreover, the gas sensors also show good reproducibility.

Field of Study: Petrochemistry and

Polymer Science

Academic Year: 2013

Student's Signature Normal Advisor's Signature

Co-Advisor's Signature

ACKNOWLEDGEMENTS

First of all, I would like to sincerely acknowledge my thesis advisor, Assistant Professor Dr. Boonchoat Paosawatyanyong, and my thesis co-advisor, Assistant Professor Dr. Worawan Bhanthumnavin for their great guidance, kindness, and financial support for this research.

I am sincerely grateful to members of thesis committee, Professor Dr. Tharapong Vitidsant, Associate Professor Dr. Mongkol Sukwattanasinitt, and Dr. Sirapat Pratontep for reviewing, suggestion, and valuable comments on this thesis.

This thesis would not have been possible without the supports, help, patience, and motivation of my colleagues. Furthermore, the great financial support provides by ThEP center. I would like to thank the program of Petrochemistry and Polymer Science, Faculty of Science, Chulalongkorn University.

I would like to special thank Dr. Dusit Ngamrungroj and Dr. Kanchaya Honglertkongsakul for their enormous helping support, advice, and kindness. Moreover, many thanks go to many friends and all members of Plasma lab for their friendship, discussion, and encouragement during this thesis work.

Finally, I am most thankful to my family for all of their support, greatest love, and encouragement for the period of this education.

CONTENTS

	Page
Thai abstract	iv
ENGLISH ABSTRACT	V
ACKNOWLEDGEMENTS	vi
CONTENTS	vii
List of table	×
List of figure	xi
CHAPTER I	1
INTRODUCTION	1
1.1 Statement of purpose	1
1.2 Research objective	2
1.3 Research scope	2
CHAPTER II	3
THEORECTICAL BACKGROUND	3
2.1 Type of gas sensors	3
2.1.1 Catalytic and electrocatalytic gas detector	3
2.1.2 Electrochemical cell sensor	3
2.1.3 Solid state sensor	3
2.1.4 Infrared gas detection	3
2.1.5 Ultrasonic gas detection	3
2.1.6 IR gas cloud imaging	3
2.2 Metal oxide semiconductors	5
2.3 Activation of metal oxide semiconductors for gas sensor application	8
2.3.1 Activation by heat	8
2.3.2 Activation by UV	8
2.4 Titanium dioxide (TiO ₂)	9
2.5 Electrospinning process	12
2.6 Hot-pressing process	15

	Page
2.7 Sensing materials characterization techniques	16
2.7.1 Scanning electron microscopy (SEM)	16
2.7.2 X-ray diffraction analysis (XRD)	16
2.7.3 Brunauer-Emmett-Teller surface area analysis (BET)	17
2.7.4 Contact angle measurement	17
2.7.5 Sensing performance	18
2.7.5.1 Surface area	18
2.7.5.2 Morphology of sensing materials	18
2.7.5.3 Humidity	19
2.7.5.4 Dopant	19
CHAPTER III	21
EXPERIMENTAL METHOD	21
3.1 Chemical and materials	21
3.2 Experimental procedure	21
3.2.1 Substrate preparation	21
3.2.2 Preparation of TiO_2 nanofibers	21
3.2.2.1 Preparation of TiO ₂ solution for electrospinning	21
3.2.2.2 Fabrication of TiO ₂ nanofibers	22
3.2.2.3 Fabrication of TiO ₂ nanofibers for gas sensor	23
3.3 Characterization of TiO ₂ nanofibers	23
3.3.1 Scanning electron microscopy (SEM)	23
3.3.2 X-ray diffraction analysis (XRD)	23
3.3.3 Brunauer-Emmett-Teller surface area analysis (BET)	23
3.3.4 Contact angle measurement	23
3.3.5 Sensing performance of gas sensor	23
CHAPTER IV	26
RESULTS AND DISCUSSIONS	26

	Page
4.1 Morphology of TiO ₂ nanofibers	26
4.1.1 Effect of polyvinylpyrrolidone (PVP) content in TiO_2 electrospinning solution	
4.1.2 Effect of titanium isopropoxide content in TiO ₂ electrospinning solu	ıtion27
4.1.3 Parameters of electrospinning method	29
4.1.3.1 Effect of feeding rate on fiber characteristics	29
4.1.3.2 Effect of distances from needle tip to collector on fiber characteristics	30
4.1.3.3 Effect of the applied voltages on fiber characteristics	31
4.1.4 Hot-pressing followed by calcination of TiO ₂ nanofibers	33
4.2 Crystal structure of sensing materials	35
4.3 Surface area and contact angle of TiO ₂ as sensing materials	36
4.4 Sensing performance of TiO ₂ nanofibers as gas sensor	40
4.4.1 Gas sensing behavior of TiO ₂ nanofiber gas sensor	40
4.4.2 Sensitivity of gas sensor	42
4.4.2.1 Acetone detection	42
4.4.2.2 Methane detection	46
4.4.2.3 Methanol detection	48
4.4.3 Selectivity of TiO ₂ nanofiber gas sensor	50
4.4.4 Stability of TiO ₂ nanofiber gas sensor	54
4.4.5 Reproducibility of TiO ₂ nanofiber gas sensor	55
CHAPTER V	57
CONCLUSION AND SUGGESTION	57
5.1 Conclusion	57
5.2 Suggestion	57
REFERENCES	58
\//_\	60

List of table

	P	age
Table 2.1	Advantages and disadvantages of each type of gas sensor	4
Table 2.2	Advantage and disadvantage of sensing materials	5
Table 2.3	Metal oxide semiconductors as gas sensing application	7
Table 2.4	Comparison between TiO ₂ and ZnO as sensing materials for gas	
	sensing application	9
Table 2.5	Sensitivity of TiO ₂ film with different annealing temperature	. 10
Table 3.1	Studied parameters of electrospinning process	. 22
Table 4.1	Diameter of PVP-TiO₂ fibers at 0.4 and 0.8 g of PVP content	. 27
Table 4.2	Diameter of PVP-TiO ₂ fibers at 28%, 43%, and 57% (w/w) of titanium	
	isopropoxide content	. 28
Table 4.3	Diameter of PVP-TiO ₂ fibers at 0.6, 0.9, and 1.2 mL/h of feeding rate	
	(18 kV and 20 cm)	. 29
Table 4.4	Diameter of PVP-TiO ₂ fibers at distances from needle tip to collector	of
	20, 25, and 30 cm (18 kV and 0.6 mL/h)	. 30
Table 4.5	Diameter of PVP-TiO $_2$ fibers at 12, 15, and 18 kV of voltages (25 cm are	nd
	0.6 mL/h)	. 32
Table 4.6	Electrospinning parameters of fabricated PVP-TiO ₂ nanofibers	. 33
Table 4.7	Diameter of electrospun nanofibers at each processing steps	. 34
Table 4.8	Crystal structure of obtained TiO ₂ nanofibers as sensing materials	. 36
Table 4.9	Contact angle of unpressed and hot-pressed electrospun ${\rm TiO_2}$	
	nanofibers	. 37
Table 4.10	Contact angle of unpressed and hot-pressed electrospun TiO ₂	
	nanofibers after leaving for 5 minutes	. 39
Table 4.11	Acetone detection of hot-pressed electrospun TiO ₂ nanofibers at	
	various contents	. 44
Table 4.12	Acetone detection of unpressed electrospun TiO ₂ nanofibers at various	JS
	contents	. 45
Table 4.13	Methane detection of TiO ₂ nanofiber gas sensor at various contents	. 48
Table 4.14	Methanol detection of ${\rm TiO_2}$ nanofiber gas sensor at various contents .	. 50
Table 4.15	Half reaction potential of some organic substances	. 51

List of figure

	Page
Figure 2.1	Band gap energy of metal, semiconductor, and insulator 5
Figure 2.2	Electrical response of the sensor at operating temperature of 250 °C
	under 400 ppm of ethanol concentration
Figure 2.3	Sensor response of ZnO nanoline and ZnO thin film 11
Figure 2.4	Sensor signal of ZnO a) nanoparticle and b) polycrystalline film
	exposed to 1-80% O ₂ at 450 °C
Figure 2.5	Schematic of electrospinning process
Figure 2.6	Diameter of nanofibers calcined in O_2 and N_2 atmosphere as a
	function of the Ti tetraisoproxide content
Figure 2.7	A histogram of hollow TiO ₂ nanofibers at various solution viscosity 14
Figure 2.8	Effect of applied voltages a) 7.5, b) 10.5, and c) 15.0 kV to diameter
	of PPV nanofibers 14
Figure 2.9	Effect of distance between needle tip and collector a) 15, b) 25, and c)
	35 cm to diameter of PPV nanofibers
Figure 2.10	(a) SEM image TiO ₂ /PVAc composite fibers fabricated by
	electrospinning from a DMF solution. (b) SEM image of TiO ₂ /PVAc
	composite fibers after hot pressing at 120 $^{\circ}$ C for 10 min. (c) SEM
	image of unpressed TiO $_2$ nanofibers after calcination at 450 $^{\circ}$ C.
	(d) SEM image of hot pressed TiO ₂ nanofibers after calcinations at
	450 °C
Figure 2.11	SEM image of ZnO nanorods that synthesized at 150 $^{\circ}$ C over
	4 hours
Figure 2.12	XRD pattern of ZnO nanorods synthesized at 150 $^{\circ}$ C for 4 hours17
Figure 2.13	Characteristic of contact angle
Figure 3.1	Assembly of electrospinning system
Figure 3.2	Gas detection system of this research
Figure 4.1	PVP-TiO $_2$ fibers a) at 11% (w/w) and b) at 6% (w/w) g of PVP content 26
Figure 4.2	Morphology of PVP-TiO $_2$ fibers at a) 28%, b) 43%, and c) 57% (w/w) of
	titanium isopropoxide content
Figure 4.3	Fabricated PVP-TiO ₂ fibers at 18 kV of voltages, 1.2 mL/h of feeding rate,
	20 cm of distances between needle tip and collector, 23% (w/w) of
	titanium isopropoxide, 6% (w/w) of PVP, and 0.4 mm of needle size 28

	F	^D age
Figure 4.4	Diameter of PVP-TiO ₂ fibers at feeding rate of 0.6, 0.9, and 1.2 mL/h	
	(18 kV and 20 cm)	29
Figure 4.5	Diameter of PVP-TiO ₂ fibers at 20, 25, and 30 cm of distances from	
	needle tip to collector (18 kV and 0.6 mL/h)	30
Figure 4.6	Density of PVP-TiO $_2$ nanofibers at a) 20 cm, b) 25 cm, and c) 30 cm $_2$	of
	distances between needle tip and collector (18 kV and 0.6 mL/h)	31
Figure 4.7	Diameter of PVP-TiO $_2$ fibers at 12, 15, and 18 kV of voltages (25 cm a	ind
	0.6 mL/h)	32
Figure 4.8	SEM micrographs of a) electrospun PVP-TiO ₂ nanofibers, b) hot-press	ed
	electrospun PVP-Ti O_2 nanofibers, c) calcined electrospun Ti O_2	
	nanofibers, and d) calcined electrospun TiO ₂ nanofibers after hot-	
	pressed	34
Figure 4.9	XRD pattern of TiO_2 nanofibers as sensing materials calcined at 600 $^\circ$	C)C
	for 1 hour	35
Figure 4.10	Adsorption isotherm of electrospun TiO ₂ nanofibers	37
Figure 4.11	Contact angle of unpressed and hot-pressed electrospun TiO ₂	
	nanofibers	38
Figure 4.12	Contact angle of unpressed and hot-pressed electrospun ${\rm TiO_2}$	
	nanofibers after leaving for 5 minutes	39
Figure 4.13	A water droplet on a) unpressed electrospun TiO ₂ nanofibers, b)	
	unpressed electrospun TiO ₂ nanofibers after leaving for 5 minutes, c)
	hot-pressed electrospun TiO ₂ nanofibers at 10 minutes, and d) hot-	
	pressed electrospun TiO ₂ nanofibers at 10 minutes after leaving for 5	5
	minutes	40
Figure 4.14	Conductance response of TiO ₂ nanofiber gas sensor under UV	
	illumination	41
Figure 4.15	Changes in conductance responses of acetone detection using TiO ₂	
	nanofiber gas sensor at 1.36 and 13.62 mmol of contents	42
Figure 4.16	Sensing behavior of acetone detection at 6.81 mmol of TiO ₂ nanofib	er
	gas sensor	42
Figure 4.17	Response of acetone detection at 6.81 mmol of hot-pressed	
	electrospun TiO ₂ nanofibers	43

	Pa	ge
Figure 4.18	Acetone detection of hot-pressed electrospun TiO ₂ nanofibers at	
	various contents	44
Figure 4.19	Acetone detection of unpressed electrospun TiO ₂ nanofibers at variou	S
	contents	45
Figure 4.20	Acetone detection of unpressed and hot-pressed electrospun TiO ₂	
	nanofibers at various contents	46
Figure 4.21	Methane detection of TiO ₂ nanofiber gas sensor at 5.11 mmol	47
Figure 4.22	Methane detection utilizing TiO ₂ nanofibers gas sensor at various	
	contents	48
Figure 4.23	Methanol detection by ${\rm TiO_2}$ nanofibers gas sensor at 19.77 mmol	49
Figure 4.24	Methanol detection of TiO_2 nanofiber gas sensor at various contents	50
Figure 4.25	Response of acetone, methane, and methanol detection at 3 mmol o	f
	content	51
Figure 4.26	A plot of redox potential to response of various gases detection	52
Figure 4.27	Response of TiO ₂ nanofiber gas sensor under acetone, methane, and	
	methanol detection at various contents	53
Figure 4.28	Response of TiO ₂ nanofiber gas sensor under acetone, methane, and	
	mix gases detection at 4 mmol of content	54
Figure 4.29	Life time of TiO ₂ nanofiber gas sensor	55
Figure 4.30	Reproducibility of gas sensor based on TiO ₂ nanofibers	56