

Thesis Title Synthesis of Pure and Palladium-doped Zinc Oxide Nanoparticles by Flame Spray Pyrolysis for Use as an Ethanol Vapor Sensor

Author Mr. Chaikarn Liewhiran

Degree Doctor of Philosophy (Materials Science)

Thesis Advisory Committee Assoc. Prof. Dr. Sukon Phanichphant Chairperson

Asst. Prof. Dr. Teerapol Wongchanapiboon Member

Dr. Udom Sriyotha Member

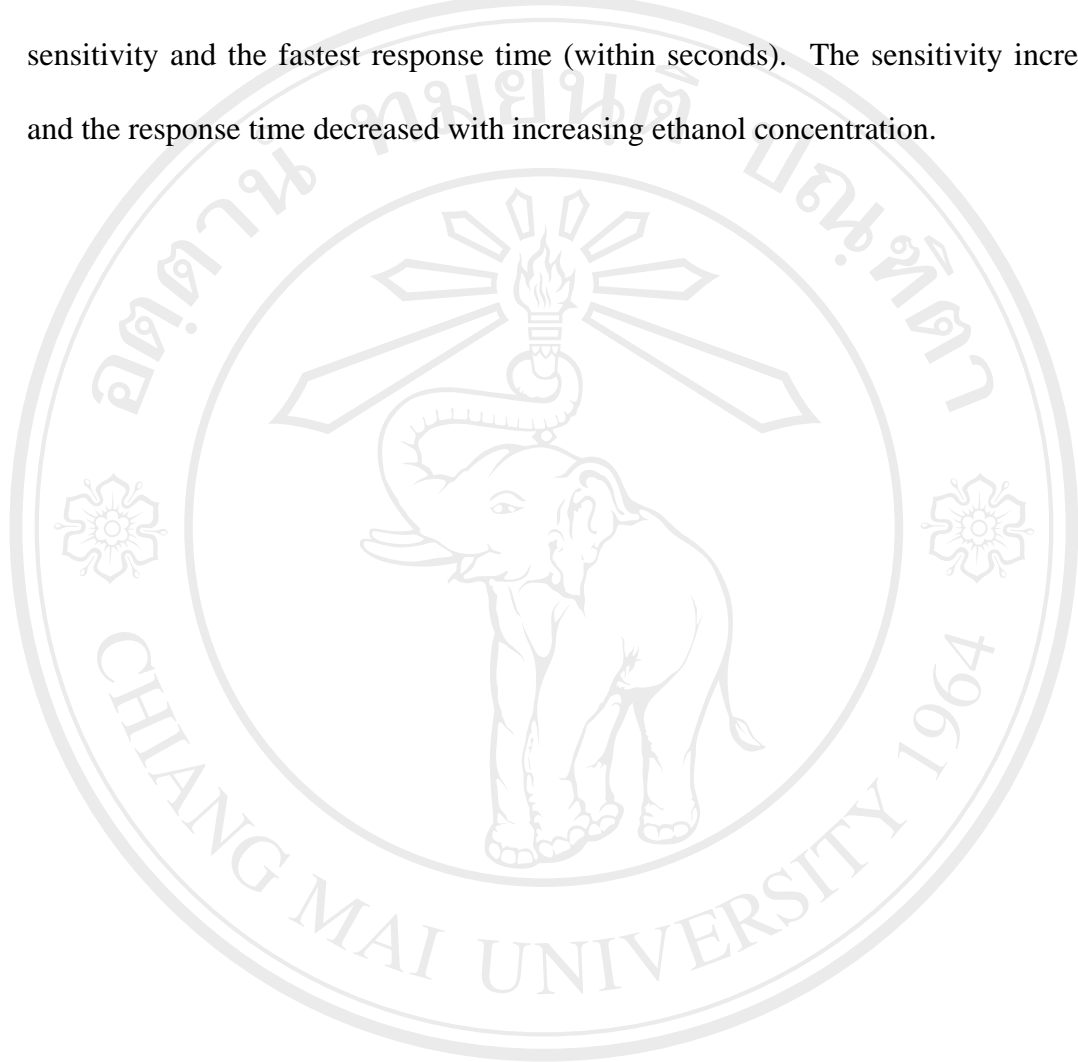
ABSTRACT

The pure ZnO nanoparticles and ZnO nanoparticles doped with 1-5 mol% Pd were successfully produced by flame spray pyrolysis (FSP) in a single step using zinc naphthenate and palladium (II) acetylacetonate as precursors dissolved in toluene/acetonitrile (80/20 vol%). The phase, the crystallinity, and crystallite size were analyzed by X-ray diffraction (XRD). The specific surface area (SSA_{BET}) of the nanoparticles was measured by nitrogen adsorption (BET analysis). A trend of specific surface area of the samples increased and the d_{BET} decreased with increasing Pd concentrations. The surface morphology (RMS roughness) and elemental composition were further investigated by Atomic Force Microscopy (AFM), Scanning

Electron Microscopy (SEM), and Energy Dispersive X-ray Spectroscopy (EDS) in terms of the line scan and dot-mapping modes. The accurate size and morphologies of the ZnO nanoparticles were further investigated by High Resolution Transmission Electron Microscopy (HRTEM) revealing spheroidal, hexagonal, and rod-like morphologies. ZnO nanoparticles were observed as particles having the clear spheroidal, hexagonal, and rod-like morphologies. The crystallite sizes of ZnO spheroidal and hexagonal particles were in the range of 10-20 nm. ZnO nanorods were in the range of 10-20 nm in width and 20-50 nm in length. The Pd-dispersion was determined by CO-pulse chemisorption. The size of Pd nanoparticles increased and Pd-dispersion% decreased with increasing Pd concentrations. The dispersed-Pd nanoparticles (2-12 nm) deposited on ZnO nanoparticles was confirmed by Scanning Transmission Electron Microscopy (STEM) and EDS analyzes.

Prior to the sensing test, the morphology of the sensing films was analyzed by Optical Microscopy (OM). For the sensor test, the influence of cracking on sensing surface, the film thickness, and the effect of Pd loading on ethanol gas sensing behaviours were also discussed here. Cracking of the sensing films during annealing process was improved by varying the heating conditions. The sensing films were produced by mixing the particles into an organic paste composed of terpineol and ethyl cellulose as a vehicle binder. The paste was doctor-bladed onto Al_2O_3 substrates interdigitated with Au electrodes. The film morphology was analyzed by SEM and EDS analyses. The gas sensing of ethanol (25-250 ppm) was studied at 400°C in dry air. The oxidation of ethanol on the sensing surface of the semiconductor was confirmed by Mass Spectrometry (MS). In addition, a crack free sensor, the thinnest

in thick film, and a well-dispersed of 1mol%Pd/ZnO films also showed the highest sensitivity and the fastest response time (within seconds). The sensitivity increased and the response time decreased with increasing ethanol concentration.



ลิขสิทธิ์มหาวิทยาลัยเชียงใหม่
Copyright© by Chiang Mai University
All rights reserved

ชื่อเรื่องวิทยานิพนธ์

การสังเคราะห์อนุภาคนาโนซิงก์ออกไซด์บริสุทธิ์ และ

ซิงก์ออกไซด์เจือด้วยแพลเลเดียมโดย เฟลมสเปรย์ไฟโร

ลิซิส เพื่อใช้เป็นเซ็นเซอร์สำหรับไอเอทานอล

ผู้เขียน

นายชัยกานต์ เลียวหิรัญ

ปริญญา

วิทยาศาสตรดุษฎีบัณฑิต (วัสดุศาสตร์)

คณะกรรมการที่ปรึกษาวิทยานิพนธ์

รศ.ดร. สุคนธ์ พานิชพันธ์

ประธานกรรมการ

ผศ.ดร. วีระพล วงศ์ชนะพิบูลย์

กรรมการ

ดร. อุดม ศรีโยธา

กรรมการ

บทคัดย่อ

อนุภาคนาโนซิงก์ออกไซด์บริสุทธิ์ และ อนุภาคนาโนซิงก์ออกไซด์เจือด้วยแพลเลเดียมด้วย

ความเข้มข้น 1-5 เปอร์เซ็นต์โดยโมล ได้ทำการสังเคราะห์ด้วยวิธีเฟลมสเปรย์ไฟโรลิซิส โดยการใช้

ซิงก์แนฟทีเนต และ แพลเลเดียมอะเซตทิลอะซิโตนละลายในตัวทำละลายโทลูอิน และ อะซิโตร

ไนไตรต์ด้วยอัตราส่วน 80 ต่อ 20 โดยเปอร์เซ็นต์ปริมาตร เป็นสารตั้งต้นในการสังเคราะห์ ในส่วน

ของเฟส, ความเป็นผลึก และขนาดอนุภาค ได้ทำการวิเคราะห์โดยใช้เทคนิคการเลี้ยวเบนของรังสี

เอกซ์ ค่าพื้นที่ผิวจำเพาะของอนุภาคนาโนได้ทำการวัดโดยการดูดซึมของแก๊สไนโตรเจน (เทคนิค

ของบีอีที) แนวโน้มของพื้นที่ผิวจำเพาะเพิ่มขึ้นและขนาดอนุภาคที่คำนวณได้โดยวิธีบีอีทีลดลงเมื่อ

ความเข้มข้นของแพลเลเดียมมีค่าเพิ่มขึ้น ลักษณะพื้นฐานวิทยาของพื้นผิว (ค่าความขรุขระอาร์เอ็ม

เอต) และ องค์ประกอบธาตุ ได้ทำการวิเคราะห์โดยกล้องจุลทรรศน์ชนิดแรงอะตอม, กล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด และ เทคนิควิเคราะห์การกระจายตัวของพลังงานรังสีเอกซ์ ใน ชนิดของการวิเคราะห์ทั้งแบบเส้นและแบบกระจายแบบจุด ขนาดอนุภาคที่แท้จริงได้วิเคราะห์โดยใช้กล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องผ่านความละเอียดสูง พบว่าลักษณะพื้นฐานวิทยาของ อนุภาคนาโนซิงก์ออกไซด์นั้นมีลักษณะเป็นรูปทรงกลม, รูปทรงหกเหลี่ยม และ รูปแท่งโดยขนาด ของอนุภาคนาโนซิงก์ออกไซด์ที่มีรูปทรงแบบกลมและหกเหลี่ยมนั้น มีขนาดที่อยู่ในช่วงเดียวกัน คือ 10-20 นาโนเมตร และ รูปทรงแบบแท่ง มีขนาดอยู่ในช่วงความกว้าง 10-20 นาโนเมตร และ ความยาว 20-50 นาโนเมตร ค่าการกระจายตัวของแพลเลเดียมได้ทำการวิเคราะห์ด้วยเทคนิคการดูด ซึมทางเคมีในช่วงแก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์ พบว่าขนาดของอนุภาคนาโนแพลเลเดียมมีค่าเพิ่มขึ้น และ เปอร์เซ็นต์การกระจายตัวของแพลเลเดียมมีค่าลดลง เมื่อปริมาณการเจือของแพลเลเดียมมีค่า เพิ่มขึ้น ลักษณะการกระจายตัวของอนุภาคนาโนแพลเลเดียม (ขนาด 2-12 นาโนเมตร) ที่เกาะบน อนุภาคนาโนซิงก์ออกไซด์ได้ทำการวิเคราะห์โดยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด และ ส่องผ่าน และ เทคนิควิเคราะห์การกระจายตัวของพลังงานรังสีเอกซ์

ก่อนทำการทดสอบเซนเซอร์ ลักษณะพื้นฐานวิทยาของชั้นฟิล์มเซนเซอร์ได้ทำการ วิเคราะห์โดยกล้องจุลทรรศน์ชนิดแสง สำหรับการทดสอบเซนเซอร์ อิทธิพลของการแตกหักของ พื้นผิวฟิล์มเซนเซอร์, ความหนาของชั้นฟิล์ม และ ผลของการเจือแพลเลเดียมในปริมาณที่ต่างกัน มี ผลต่อคุณลักษณะของเซนเซอร์ที่ไวต่อไอเอทานอล ในส่วนของการแตกหักของพื้นผิวเซนเซอร์ที่ เกิดขึ้นระหว่างกระบวนการการเผา ได้ทำการปรับปรุงโดยใช้การแปรเปลี่ยนเงื่อนไขของการให้ ความร้อน ในการเตรียมเซนเซอร์แบบชั้นฟิล์มหนา ทำได้โดยผสมผงตัวอย่างกับตัวยึดเหนี่ยว

อินทรีย์ชนิดเอทิลเซลลูโลสและตัวทำละลายชนิดเทอโพนีออล สารผสมที่ได้มีลักษณะที่ขุ่นเหนียว แล้วนำไปเคลือบ โดยวิธีใช้กระจกปาดหน้าผิวเรียบบนพื้นผิวของชั้นเซตวรรษินอะลูมินา ที่ถูกพิมพ์ แบบตัวอิเล็กทรอนิกส์ ลักษณะของสัณฐานวิทยาชั้นฟิล์มได้ทำการวิเคราะห์โดยใช้ กล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด และ เทคนิควิเคราะห์การกระจายตัวของพลังงานรังสีเอกซ์ สภาพความไวของเซนเซอร์ต่อไอเอทานอลที่มีความเข้มข้นในช่วง 25-250 หนึ่งในหนึ่งล้าน ส่วน ได้ทำการทดสอบที่อุณหภูมิ 400 องศาเซลเซียส ภายใต้สภาวะอากาศ ปฏิกริยาออกซิเดชันของ ไอเอทานอลบนพื้นผิวของเซนเซอร์ ได้ทำการวิเคราะห์โดยแมสสเปกโตรเมตรีที่ทำการเชื่อมต่อกับเครื่องเซนเซอร์ จากผลงานวิจัยแสดงว่า พื้นผิวของชั้นฟิล์มที่ราบเรียบ, ความหนาของชั้นฟิล์ม ซึ่งค้อออกไซด์บางที่สุด และ ปริมาณสารเจือที่มีการกระจายตัวดีที่สุดของค่าความเข้มข้น แพลเลียม 1 เปอร์เซนต์โดยโมล ได้แสดงค่าความไวต่อแก๊สที่สูงที่สุด และ ผลการตอบสนองต่อ ไอเอทานอลที่ไวที่สุดในช่วงวินาที ค่าความไวของเซนเซอร์มีค่าสูงขึ้น และ เวลาในการตอบสนอง มีค่าลดลง เมื่อ ปริมาณความเข้มข้นของไอเอทานอลมีค่าสูงขึ้น