



มหาวิทยาลัยฟาฏอนี ร่วมกับ เครือข่ายความร่วมมือ
มหาวิทยาลัยนเรศวรราชชนครินทร์ และมหาวิทยาลัยราชภัฏยะลา

Proceedings

การประชุมวิชาการระดับชาติ ครั้งที่ 6

เรื่อง

สร้างสรรคงานวิจัยเพื่อขับเคลื่อนประเทศ
สู่ความมั่นคง มั่งคั่ง และยั่งยืนในยุค

Thailand 4.0

(วิทยาศาสตร์เทคโนโลยีและการเกษตรนวัตกรรม)

18 ตุลาคม 2017

ณ อาคารเรียนรวมเฉลิมพระเกียรติ

มหาวิทยาลัยฟาฏอนี

การเปรียบเทียบวิธีการเตรียมฟิล์มแบบธรรมดาและสปีนโคทติ้งของ LaMO_3 ($M=\text{Al}, \text{Co}$) สำหรับนำไปประยุกต์ใช้เป็นตัวตรวจวัดแก๊สเอทานอล

วรรณกษมา ฮารณ¹, อนุรัตน์ วิศิษฎ์สรอรรถ², สัมพันธ์ วงศ์นาวา³

¹ ดร. (เคมีอนินทรีย์), อาจารย์สาขาเคมี คณะวิทยาศาสตร์เทคโนโลยีและการเกษตร มหาวิทยาลัยราชภัฏยะลา

² ดร. (วิศวกรรมไฟฟ้า), นักวิจัย ศูนย์เทคโนโลยีอิเล็กทรอนิกส์และคอมพิวเตอร์ สำนักงานพัฒนาวิทยาศาสตร์และเทคโนโลยีแห่งชาติ

³ ดร. (เคมีอนินทรีย์), รองศาสตราจารย์, อาจารย์ภาควิชาเคมี คณะวิทยาศาสตร์ มหาวิทยาลัยสงขลานครินทร์ วิทยาเขตหาดใหญ่

บทคัดย่อ

งานวิจัยนี้ทำการศึกษาการเตรียมฟิล์มของ LaMO_3 ($M=\text{Al}, \text{Co}$) โดยวิธีธรรมดาและวิธีสปีนโคทติ้ง เพื่อนำไปประยุกต์ใช้เป็นตัวตรวจวัดแก๊สเอทานอล สารประกอบเพอโรฟสไกต์ของ LaAlO_3 และ LaCoO_3 ที่นำมาใช้ในงานวิจัยนี้ เตรียมด้วยการตกตะกอนร่วมทางเคมี โดยใช้สารตั้งต้นของเกลือไนเตรทของโลหะและเกลือคาร์บอเนต จากนั้นนำพรีเคอร์เซอร์ไปแคลไซน์ที่อุณหภูมิ 600 – 900 °C จนได้สารประกอบ LaMO_3 ($M=\text{Al}, \text{Co}$) ที่มีเฟสเพอโรฟสไกต์บริสุทธิ์ นำผง LaMO_3 ($M=\text{Al}, \text{Co}$) ไปวิเคราะห์สมบัติทางกายภาพด้วยเทคนิค เอกซ์เรย์ดิฟแฟรกชัน (XRD), เอกซ์เรย์ฟลูออเรสเซนซ์ (XRF), กล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอน (SEM) และ เครื่องหาพื้นที่ผิวจำเพาะ (BET)

สำหรับการเตรียมฟิล์มของ LaMO_3 ($M=\text{Al}, \text{Co}$) เตรียมโดยวิธีธรรมดา และวิธีสปีนโคทติ้ง โดยใช้ตัวประสานตัวเดียวกัน คือ แอลฟา-เทอพินิอัล อัตราส่วนของตัวประสาน : ผงตัวอย่าง เท่ากับ 7 : 3 นักวิจัยได้ทำการเปรียบเทียบสมบัติของฟิล์มโดยใช้เทคนิค SEM ซึ่งผลที่ได้จากการทดลองนี้จะนำไปใช้เพื่อศึกษาหาวิธีที่ดีที่สุดในการเตรียมฟิล์ม สำหรับการประยุกต์ใช้เป็นฟิล์มตรวจวัดแก๊สเอทานอลต่อไป

คำสำคัญ: สารประกอบเพอโรฟสไกต์, LaAlO_3 , LaCoO_3 , วิธีสปีนโคทติ้ง, ตัวตรวจวัดแก๊สเอทานอล

The comparison of the method for prepared LaMO_3 (M = Al, Co) films by using the general and the spin coating method for application films as ethanol gas sensor

Wankassama Haron¹, Anurat Wisitsoraat², Sumpun Wongnawa³

¹ Dr. (Inorganic Chemistry), Lecturer of Chemistry, Faculty of Science Technology and agriculture, Yala Rajabhat University.

² Dr. (Electronic Engineering), Researcher, National Electronics and Computer Technology Center, [National Science and Technology Development Agency](#)

³ Dr. (Inorganic Chemistry), Assoc. Prof., Lecturer of Chemistry, Faculty of Science, Prince of Songkhla University, Hatyai Campus.

Abstract

This research was studied the preparation of LaMO_3 (M=Al, Co) by using the general method and the spin coating method. The LaAlO_3 and LaCoO_3 perovskite from this research prepared by the chemical co-precipitation method by using the starting material of metal-nitrate salts and carbonate salt then calcined the precursor at 600 – 900 °C till can get the pure phase of perovskite. The LaMO_3 (M=Al, Co) powders were characterized by techniques of X-ray diffraction (XRD), X-ray fluorescence (XRF), Scanning electron microscope (SEM) and Brunauer, Emmett and Teller measurement (BET).

For the preparation of LaMO_3 (M=Al, Co) films, it was prepared by two different method of the general method and the spin coating method using the same binder of α -terpinol. The ratio of binder : sample powder was equal to 7 : 3. The properties of films were compared by SEM technique. The experiment results from this work will use for selection the best method to prepared LaMO_3 (M=Al, Co) films for later studying the application as ethanol gas sensor.

Keyword: Perovskite compound, LaAlO_3 , LaCoO_3 , Spin coating method, Ethanol gas sensor

บทนำ (Introduction)

สารประกอบเพอโรฟสไกต์เป็นสารประกอบของโลหะทรานซิชันออกไซด์ ที่มีสูตรโมเลกุลเป็น ABO_3 เมื่อ A และ B เป็นแคทไอออนของโลหะต่างชนิดกัน และ O คือแอนไอออนของออกซิเจน สารประกอบกลุ่มนี้มีสมบัติที่น่าสนใจ เมื่อมีผู้วิจัยและพบว่าสามารถนำไปใช้ประโยชน์ได้หลากหลาย เช่น ใช้เป็นตัวเร่งปฏิกิริยา เป็นตัวตรวจวัดแก๊ส เป็นสารไดอิเล็กทริก และเป็นวัสดุแม่เหล็ก เป็นต้น [1-3] สำหรับสารประกอบเพอโรฟสไกต์กลุ่มไททานาต $ATiO_3$ เมื่อ A คือ Sr, Ca, Ba เป็นต้น และกลุ่มแลนทานัม - เพอโรฟสไกต์ $LaMO_3$ เมื่อ M คือ Fe, Co, Ni เป็นต้น พบว่า มีความสามารถในการตรวจวัดแก๊สออกซิเจน คาร์บอนมอนอกไซด์ คาร์บอนไดออกไซด์ และเอทานอลได้ดี โดยมีค่าความไวต่อการวัดสูงมาก [1, 4-6] อย่างไรก็ตาม ยังคงมีการศึกษาและค้นหาตัวตรวจวัดชนิดใหม่ๆ อย่างต่อเนื่อง เพื่อนำมาใช้ประโยชน์ในกระบวนการผลิตของอุตสาหกรรมอาหาร ในการใช้วัดปริมาณแอลกอฮอล์ที่เกิดขึ้นในอาหาร และนำมาใช้ในหน่วยงานของจรรยา โดยใช้ตรวจวัดปริมาณแอลกอฮอล์ในตัวผู้ขับขี่ยานพาหนะ เพื่อการควบคุมอุบัติเหตุบนท้องถนน

งานวิจัยนี้ได้ทำการศึกษาระยะแรกและการวิเคราะห์สมบัติทางกายภาพของ $LaMO_3$ เมื่อ M คือ Al และ Co เพื่อนำไปใช้เป็นตัวตรวจวัดแก๊สเอทานอล โดยประสิทธิภาพของการตรวจวัดแก๊สจะขึ้นกับวิธีที่ใช้ในการสังเคราะห์สาร สารที่มีความบริสุทธิ์สูง มีพื้นผิวเป็นรูพรุน มีพื้นที่ผิวมาก และมีสมบัติทางไฟฟ้าเป็นสารกึ่งตัวนำ จะมีประสิทธิภาพการตรวจวัดแก๊สสูงมาก [2, 7-8]

วัสดุ $LaMO_3$ สามารถสังเคราะห์ได้หลายวิธี อาทิเช่น วิธีรีเวิร์สอิมัลชัน [6, 8-9] วิธีการเผาโดยตรง [2, 8, 11-14] วิธีคอมบิวชัน [14-15] วิธีอิเล็กโตรสปินนิง [16-17] วิธีไกลซิน-ไนเตรท [18] วิธีนาโนแคสตีง [19] วิธีซีเตรท [20] วิธีไฮโดรเทอร์มัล [21] และวิธีการตกตะกอนร่วมทางเคมี [22-23] จากวิธีทั้งหมดที่ได้ยกตัวอย่างนี้ พบว่า วิธีการตกตะกอนร่วมทางเคมีใช้ต้นทุนของกระบวนการสังเคราะห์ต่ำที่สุด อีกทั้งมีกระบวนการไม่ซับซ้อน และสามารถควบคุมสภาวะได้ง่าย ดังนั้นงานวิจัยนี้จึงเลือกสังเคราะห์ $LaMO_3$ (M = Al, Co) โดยใช้วิธีการตกตะกอนร่วมทางเคมี โดยสารตั้งต้นของเกลือไนเตรทของแลนทานัม อะลูมิเนียม และโคบอลต์ และใช้เกลือคาร์บอเนตเป็นตัวตกตะกอน ภายหลังจากได้ตะกอนพรีเคอร์เซอร์แล้ว จึงนำไปแคลไซน์ที่อุณหภูมิ 600-900 °C เพื่อให้ได้ผลิตภัณฑ์เป็นสารประกอบเพอโรฟสไกต์ที่มีเฟสบริสุทธิ์และไม่มีเฟสอื่นๆ เจือปน

การเตรียมฟิล์มเพื่อนำไปใช้ตรวจวัดแก๊ส เป็นอีกขั้นตอนหนึ่งที่สำคัญ โดยฟิล์มที่ใช้ศึกษาและตรวจวัดแก๊สเอทานอลในงานวิจัยนี้ เตรียมได้จากวิธีธรรมดา หรือดีป โคทติ้ง กับวิธีสปิน โคทติ้ง โดยฟิล์มที่ดี ที่สามารถนำไปใช้ตรวจวัดแก๊สได้นั้น ต้องมีลักษณะเกาะติดกับตัวซับสเตรทอย่างดี โดยผงตัวอย่างไม่หลุดร่อน และฟิล์มมีความหนาเหมาะสม รวมถึงมีผิวฟิล์มเรียบ ไม่ขรุขระ หากไม่เป็นดังที่กล่าวนี้แล้ว จะไม่สามารถนำฟิล์มไปตรวจวัดแก๊สเอทานอลหรือแก๊สชนิดอื่นๆได้ ดังนั้นกระบวนการเตรียมฟิล์มจึงมีความสำคัญมาก ผลของการเตรียมฟิล์มทั้ง 2 วิธีนี้ ผู้วิจัยจะได้กล่าวถึงอีกครั้งและทำการเปรียบเทียบความแตกต่าง อย่างละเอียดในหัวข้อของผลการทดลองและอภิปรายผล

งานวิจัยนี้เป็นการทดลองขั้นต้น เพื่อศึกษาการเตรียมสารประกอบเพอโรฟสไกต์ของ $LaMO_3$ (M = Al, Co) และทำการศึกษาสมบัติทางกายภาพของสารประกอบที่เตรียมได้ รวมถึงศึกษาความแตกต่างของการเตรียมฟิล์มของ $LaMO_3$ (M = Al, Co) โดยวิธีธรรมดาและสปิน โคทติ้ง ซึ่งจะเป็นประโยชน์ต่อการนำไปประยุกต์ใช้เป็นตัวตรวจวัดแก๊สเอทานอลต่อไป



วัตถุประสงค์การวิจัย (Objectives)

1. เพื่อศึกษาการเตรียมฟิล์มหนาของ LaAlO_3 และ LaCoO_3 ด้วยวิธีธรรมดา
2. เพื่อศึกษาการเตรียมฟิล์มบางของ LaAlO_3 และ LaCoO_3 ด้วยวิธีสปินโคทติ้ง
3. เพื่อศึกษาลักษณะทางกายภาพ (พื้นผิวและความหนา) ของฟิล์มที่เตรียมได้

เอกสารและงานวิจัยที่เกี่ยวข้อง (Literature Reviews)

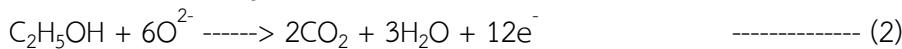
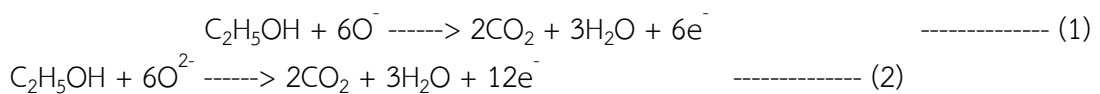
1.แนวคิด/หลักการ

กลไกสำหรับการตรวจวัดแก๊สเอทานอลของตัวตรวจวัดที่เป็นสารกึ่งตัวนำ มี 2 ขั้นตอน ดังนี้

ขั้นที่ 1. การปล่อยแก๊สออกซิเจนเข้าสู่ระบบ เพื่อให้แก๊สออกซิเจนดูดซับลงบนผิวฟิล์มของตัวตรวจวัด ในขั้นตอนนี้ ออกซิเจนจะรับอิเล็กตรอนจากแถบนำไฟฟ้าของฟิล์ม เกิดเป็นออกซิเจนไอออน O^- และ O^{2-} ดังนั้นจำนวนอิเล็กตรอนในฟิล์มจะลดลง ทำให้เกิดการเปลี่ยนแปลงความต้านทานไฟฟ้า

ตัวตรวจวัดสารกึ่งตัวนำชนิดเอ็น (n-type semiconductor) จะมีค่าความต้านทานไฟฟ้าเพิ่มขึ้น แต่หากเป็นสารกึ่งตัวนำชนิดพี (p-type semiconductor) จะมีค่าความต้านทานไฟฟ้าลดลง

ขั้นที่ 2. การปล่อยแก๊สเอทานอลเข้าสู่ระบบ จะทำให้เอทานอลถูกดูดซับบนผิวฟิล์มและเกิดปฏิกิริยากับออกซิเจนไอออน ให้ผลิตภัณฑ์เป็นแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์ ไอน้ำ และให้อิเล็กตรอนคืนสู่ฟิล์ม ปฏิกิริยาที่เกิดขึ้นแสดงในสมการปฏิกิริยาที่ 1 และ 2



ปฏิกิริยาที่เกิดขึ้นในขั้นที่ 2 ทำให้เกิดการเปลี่ยนแปลงค่าความต้านทานไฟฟ้า ไปเป็นอีกค่าหนึ่ง ซึ่งความต่างของค่าความต้านทานไฟฟ้าในขั้นที่ 1 และขั้นที่ 2 จะนำมาใช้คำนวณหาความว่องไวในการตรวจวัดแก๊สของฟิล์ม โดยความว่องไวในการตรวจวัดแก๊ส (S) คำนวณจากผลหารระหว่าง ค่าความต้านทานไฟฟ้าภายใต้สภาวะแก๊สออกซิเจน (R_0) กับ ค่าความต้านทานไฟฟ้าภายใต้สภาวะแก๊สเอทานอล (R_0)

2.ทฤษฎีที่เกี่ยวข้อง

การเตรียมฟิล์มเป็นขั้นตอนที่สำคัญ ขั้นตอนแรกสำหรับการศึกษาการตรวจวัดแก๊ส เนื่องจากฟิล์มที่มีลักษณะเกาะติดกับตัวซับสเตรทอย่างดี โดยผงตัวอย่างไม่หลุดร่อน มีผิวฟิล์มเรียบ ไม่ขรุขระเท่านั้นที่สามารถนำไปใช้ตรวจวัดแก๊สได้ หากไม่เป็นดังนี้แล้ว จะไม่สามารถนำฟิล์มไปใช้ศึกษาการตรวจวัดแก๊สเอทานอลหรือแก๊สชนิดอื่นๆได้เลย

วิธีที่ใช้ในการเตรียมฟิล์มมีหลายวิธี เช่น วิธีดีซี สปัตเตอริง (D.C. sputtering method), วิธีดีซี แมกนีตรอนสปัตเตอริง (D.C. magnetron sputtering method), วิธีอาร์เอฟ สปัตเตอริง ไอออนแพลตติ้ง (R.F. sputtering ion plating), วิธีสปินโคทติ้ง (Spin coating method), วิธีดิปโคทติ้ง (Dip coating method), วิธีไฮโดรเทอร์มัล (Hydrothermal method), วิธีโซโนเคมีคอล (sonochemical method), วิธีสเปรย์ไพโรไลซิสแบบเคมี (chemical spray pyrolysis) และวิธีดอกเตอร์เบลด์ (Doctor-blade method) [24-25]

ตัวอย่างของงานวิจัยที่ศึกษาด้านการเตรียมฟิล์มเพื่อนำไปใช้เป็นวัสดุตรวจวัดแก๊ส มีดังนี้

ในปี ค.ศ. 2011 Q.G. Al-zaidi และคณะได้ศึกษาการเตรียมฟิล์มบางของโลหะออกไซด์ที่เจือพลาเดียม เพื่อนำไปใช้เป็นตัวตรวจวัดแก๊สไฮโดรเจน งานวิจัยนี้ได้เลือกวิธีสเปรย์ไพโรลิซิสแบบเคมี บนซับสเตรทแก้ว มาใช้เพื่อการเตรียมฟิล์ม ผลการทดลองในครั้งนี้พบว่า ตัวตรวจวัดที่เตรียมได้มีค่าการตรวจวัดแก๊สดีกว่า ZnO และยังเป็นตัวตรวจวัดที่ใช้เวลาตรวจวัดเร็วมาก โดยเร็วกว่า ZnO ถึง 5 เท่าโดยประมาณ (ใช้เวลาในการตรวจวัดเพียง 2-3 วินาที) [26].

ในปี ค.ศ. 2008 Y. J. Chen และคณะ ได้ศึกษาการเตรียมฟิล์มที่สร้างจากท่อนาโนซิงก์ออกไซด์ด้วยวิธีโซโนเคมีคอล เพื่อนำไปตรวจวัดเอทานอล ฟิล์มที่เตรียมได้นี้ให้ค่าความไวต่อแก๊สสูงที่สุดที่สภาวะอุณหภูมิ 3000 °C โดยสามารถตรวจวัดแก๊สเอทานอลได้ แม้แก๊สจะมีความเข้มข้นต่ำมากถึง คือ 1 ppm [27].

ในปี ค.ศ. 2007 C. Liewhiran และคณะ ได้ศึกษาการเตรียมฟิล์ม ZnO โดยใช้เทคนิคดอกเตอร์เบลด (doctor-blade technique) และศึกษาผลของความหนาของฟิล์มต่อประสิทธิภาพการตรวจวัดแก๊สเอทานอล โดยศึกษาในฟิล์มที่มีความหนา 5 10 และ 15 ไมโครเมตร จากการทดลองพบว่าฟิล์มที่มีความหนาต่ำที่สุด (ความหนา = 5 ไมโครเมตร) ให้ค่าการตรวจวัดแก๊สเอทานอลสูงที่สุด และค่าการตรวจวัดแก๊สจะลดลงเมื่อความหนาของฟิล์มเพิ่มขึ้น นอกจากนี้งานวิจัยนี้ยังทำการศึกษาการปรับปรุงคุณภาพของฟิล์มโดยการเจือด้วย Mn และ Co และพบว่า การเจือโลหะทั้งสองลงไป ZnO ทำให้สามารถนำไปตรวจวัดแก๊สไฮโดรเจนที่มีความเข้มข้น 1000 ppm ได้ดี โดยใช้เวลาในการตรวจวัดน้อยมาก (เวลาที่ตรวจวัดน้อยกว่า 10 วินาที) [28].

ในปี ค.ศ. 2006, J. X. Wang และคณะ ได้ศึกษาการเตรียมฟิล์มบางของ ZnO ด้วยวิธีไฮโดรเทอร์มอล เพื่อจะนำฟิล์มที่เตรียมได้ไปใช้ในการตรวจวัดแก๊สไฮโดรเจน จากงานวิจัยพบว่า ฟิล์มที่เตรียมได้ด้วยวิธีนี้สามารถตอบสนองต่อแก๊สที่อุณหภูมิห้องได้ดี และมีค่าการตอบสนองที่สูงที่สุดเมื่อตรวจวัดในสภาวะอุณหภูมิสูง (2500°C) แม้ว่าฟิล์ม ZnO จะสามารถนำไปใช้ได้จริง แต่ก็ยังมีข้อจำกัดอยู่ คือ สามารถตรวจวัดแก๊สได้ที่มีความเข้มข้นต่ำ คือไม่เกิน 20 ppm [29].

3.กรอบแนวคิดการวิจัย

สารประกอบเพอโรฟสไกต์ของ LaAlO_3 และ LaCoO_3 มีลักษณะพื้นผิวเป็นรูพรุนซึ่งคาดว่า จะมีพื้นผิวมาก อีกทั้งมีสมบัติทางไฟฟ้าเป็นสารกึ่งตัวนำ ดังนั้นจึงมีความเป็นไปได้ว่า วัสดุทั้ง 2 ชนิดนี้จะนำไปประยุกต์ใช้เป็นตัวตรวจวัดแก๊สเอทานอลได้ ความสามารถในการตรวจวัดแก๊สนอกจากจะขึ้นอยู่กับลักษณะทางกายภาพและสมบัติทางไฟฟ้าของสารตัวอย่างแล้ว ยังขึ้นอยู่กับลักษณะของแผ่นฟิล์มที่เตรียมได้อีกด้วย ดังนั้นการศึกษากการเตรียมสารประกอบ LaMO_3 ($M=\text{Al}, \text{Co}$) และการเตรียมฟิล์มจึงมีความน่าสนใจ เพื่ออนาคตจะนำแผ่นฟิล์มที่เตรียมได้นี้ ไปศึกษาความเป็นไปได้ในการประยุกต์ใช้เป็นตัวตรวจวัดแก๊สเอทานอลต่อไป

วิธีดำเนินการวิจัย (Research Methodology)

1. การเตรียมสารประกอบของ LaMO_3 ($M = \text{Al}, \text{Co}$) โดยวิธีการตกตะกอนร่วมทางเคมี

เตรียมสารตั้งต้นให้มีความเข้มข้น 1 โมลาร์ โดยใช้สารตั้งต้น $\text{La}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ กับ $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ สำหรับการเตรียม LaAlO_3 และ $\text{La}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ กับ $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ สำหรับการเตรียม LaCoO_3 จากนั้นนำมาผสมกัน และคนต่อเนื่องตลอดเวลา จากนั้นเติมสารละลายตัวตกตะกอนของ $\text{K}_2\text{CO}_3 \cdot 1.5\text{H}_2\text{O}$ ความเข้มข้น 2 โมลาร์ ปริเคอร์เซอร์ตกตะกอนลงมา ให้ทดสอบการตกตะกอน โดยหยด NaOH ความเข้มข้น 1 โมลาร์ลงไปเล็กน้อย เมื่อตะกอนสมบูรณ์แล้ว จึงกรองตะกอนและล้างตะกอนด้วยน้ำสะอาดหลายครั้ง เพื่อให้ตะกอนสะอาดขึ้น อบตะกอนปริเคอร์เซอร์ที่เตรียมได้ในเตาอบอุณหภูมิ $60-80^\circ\text{C}$ เป็นเวลา 4 ชั่วโมง ปริเคอร์เซอร์ของสารประกอบ LaAlO_3 และ LaCoO_3 ที่ได้ในขั้นตอนนี้จะมีสีแตกต่างกัน

นำปริเคอร์เซอร์ของ LaMO_3 ไปแคลไซน์ที่อุณหภูมิ $600 - 900^\circ\text{C}$ เพื่อให้ได้เฟสของสารประกอบเพอโรฟสไกต์ของ LaAlO_3 และ LaCoO_3 ความบริสุทธิ์สูงและไม่มีเฟสอื่นๆ เจือปน

2. การวิเคราะห์สมบัติทางกายภาพของสารประกอบที่เตรียมได้

นำผงของสารประกอบ LaMO_3 ($M=\text{Al}, \text{Co}$) ที่เตรียมได้จากวิธีตกตะกอนร่วมทางเคมี ไปวิเคราะห์สมบัติทางกายภาพ โดยวิเคราะห์โครงสร้างด้วยเทคนิคเอกซ์เรย์ดิฟแฟรกชัน (XRD) และเอกซ์เรย์ฟลูออเรสเซนซ์ (XRF) ทำการวิเคราะห์ลักษณะพื้นผิวผงตัวอย่างด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอน (SEM) และ ตรวจสอบพื้นที่ผิวด้วยเครื่องหาพื้นที่ผิวจำเพาะ (BET)

3. การเตรียมฟิล์มของ LaMO_3 ($M=\text{Al}, \text{Co}$)

3.1 การเตรียมฟิล์มแบบธรรมดา

การเตรียมฟิล์มแบบธรรมดา มีขั้นตอนดังนี้

- 1) เตรียมซับสเตรต โดยโคทอิเล็กโทรดลงบนปลายทั้งสองด้านของแผ่นอะลูมินา ในการทดลองนี้ใช้ทองคำเป็นอิเล็กโทรด
- 2) ซับสเตรตลงบนแผ่นกระจก ดังภาพ โดยให้เทปพลาสติกใสปิดปลายอิเล็กโทรดทั้ง 2 ข้าง



- 3) เตรียมตัวประสาน โดยบด Ethyl cellulose (0.15 g) ให้ผสมเข้ากันกับ α -terpineol (200 μl) และ 2(2-butoxyethoxy ethyl acetate (800 μl)
- 4) นำตัวประสานจาก ข้อ 3) ผสมกับผงตัวอย่าง LaAlO_3 (และ LaCoO_3) ในอัตราส่วน 7 : 3 และนำไปหยดที่บริเวณกึ่งกลางของแผ่นซับสเตรต ปาดให้ผิวตัวอย่างเรียบด้วยสपाตุลล่า



- 5) ดึงเทปพลาสติกใสและกระจกออก
- 6) นำไปแคลไซน์ที่อุณหภูมิ 450 °C เป็นเวลา 2 ชั่วโมง
- 7) สังเกตการเกาะติดของฟิล์มที่ได้
- 8) นำไปวิเคราะห์พื้นผิวของฟิล์มด้วยกล้อง SEM

3.2 การเตรียมฟิล์มแบบสปินโคตติง

การเตรียมฟิล์มแบบสปินโคตติง มีขั้นตอนดังนี้

- 1) ให้ทำขั้นตอนที่ 1) – 3) เหมือนการเตรียมฟิล์มแบบธรรมดา
- 2) นำตัวอย่างและสารเคมีทั้งหมดเข้าห้องสปินโคตติง แต่เนื่องจากห้องดังกล่าว มีการควบคุมอุณหภูมิและความสะอาดสูง ดังนั้นก่อนเข้าห้อง ต้องเปลี่ยนชุดเฉพาะสำหรับห้องปฏิบัติการก่อน ลักษณะชุดที่ต้องใส่แสดงในภาพ



- 3) นำตัวประสานจาก ข้อ 3) ผสมกับผงตัวอย่าง LaAlO_3 (และ LaCoO_3) ในอัตราส่วน 7 : 3
- 4) ตั้งแผ่นซับสเตรตลงบนสปินเนอร์ แล้วค่อยๆหยดตัวอย่างที่ผสมเข้ากันกับตัวประสานแล้ว ลงบนซับสเตรต การเตรียมฟิล์มด้วยวิธีนี้อาจปาดสารตัวอย่างให้เรียบ เนื่องจากผิวตัวอย่างจะถูกทำให้เรียบด้วยการหมุนเหวี่ยงความเร็วสูง



- 5) บันทึกความถี่ในการหมุนเหวี่ยง โดยบันทึกเป็น 2 ช่วง : ช่วงที่ 1 ใช้ความถี่หมุนเหวี่ยง 700 รอบต่อ 10 วินาที (700 rpm/10s) และช่วงที่ 2 ใช้ความถี่หมุนเหวี่ยง 3,000 รอบต่อ 30 วินาที (3,000 rpm/30s)
- 6) นำฟิล์มออกจากเครื่องสปินเนอร์ และแคลไซน์ฟิล์มที่อุณหภูมิ 450 °C เป็นเวลา 2 ชั่วโมง
- 7) สังเกตการเกาะติดของฟิล์มที่ได้
- 8) นำไปวิเคราะห์พื้นผิวของฟิล์มด้วยกล้อง SEM

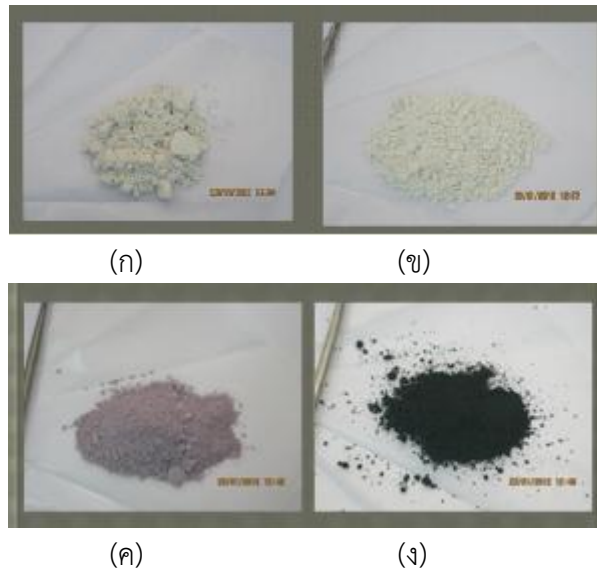
4. การวิเคราะห์สมบัติทางกายภาพของฟิล์ม LaMO_3 (M=Al, Co)

นำฟิล์ม LaMO_3 (M=Al, Co) มาหักออก แล้วดูพื้นผิวบริเวณรอยแตกของฟิล์มด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอน (SEM)

ผลการวิจัยและอภิปรายผล (Results and Discussion)

1. การเตรียมผงตัวอย่าง LaMO_3 ($M=\text{Al}, \text{Co}$)

พรีเคอร์เซอร์ของ LaAlO_3 และ LaCoO_3 ที่เตรียมจากกระบวนการตกตะกอนร่วมทางเคมีมีสีแตกต่างกัน โดยพรีเคอร์เซอร์ของ LaAlO_3 มีสีขาว (ภาพที่ 1(ก)) ขณะที่ LaCoO_3 มีสีม่วง (ภาพที่ 1(ข)) เมื่อแคลไซน์พรีเคอร์เซอร์ LaAlO_3 ที่ 900°C และ LaCoO_3 ที่ 600°C จะทำให้ได้ผงเพอรอฟสไกต์ของแลนทานัมอะลูมินาที่มีสีขาว ลักษณะของสีคล้ายสีของพรีเคอร์เซอร์ (ภาพที่ 1(ค)) ส่วนแลนทานัมโคบอลไทต์นั้นจะมีสีดำ แตกต่างจากสีของพรีเคอร์เซอร์อย่างเห็นได้ชัดเจน (ภาพที่ 1(ง))



ภาพที่ 1 ลักษณะของผงพรีเคอร์เซอร์และผงเพอรอฟสไกต์ของ LaAlO_3 และ LaCoO_3 เมื่อแคลไซน์ที่อุณหภูมิ 900°C และ 600°C ตามลำดับ

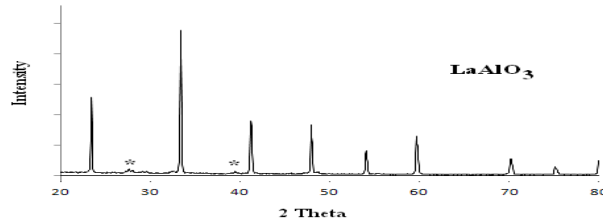
2. การวิเคราะห์สมบัติทางกายภาพ โดยเทคนิค XRD, XRF, SEM และ BET

การวิเคราะห์โครงสร้างของผงสารประกอบ LaAlO_3 และ LaCoO_3 ด้วยเทคนิค XRD พบว่า LaAlO_3 ที่แคลไซน์ที่อุณหภูมิ 900°C มีเฟสตรงกับเฟสอ้างอิงที่ JCPDS card 37-1493 ซึ่งเป็นเฟสของเพอรอฟสไกต์ที่มีโครงสร้างแบบอโรทอมบิก (ภาพ 2(ก)) ขณะที่สารประกอบของ LaCoO_3 ที่ผ่านการแคลไซน์ที่อุณหภูมิ 600°C มีเฟสตรงกับเฟสอ้างอิงที่ JCPDS card 48-0123 ซึ่งเป็นสารประกอบเพอรอฟสไกต์ของ LaCoO_3 ที่มีโครงสร้างแบบรอมโบอีดรัล (ภาพ 2(ข)) การคำนวณหาขนาดผลึกโดยเฉลี่ยโดยใช้สมการของเชอร์เรอร์ พบว่า สารประกอบเพอรอฟสไกต์ของ LaAlO_3 และ LaCoO_3 มีขนาดผลึกโดยเฉลี่ยเท่ากับ 75 และ 69 นาโนเมตร ตามลำดับ

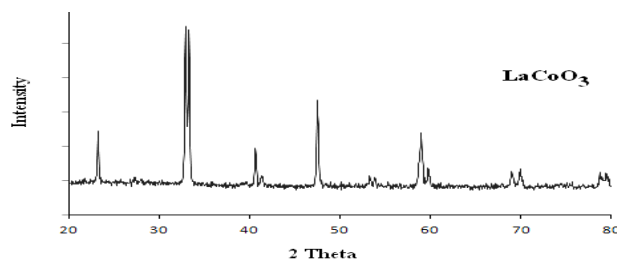
การตรวจสอบยืนยันโครงสร้างของสารประกอบที่สังเคราะห์ได้ ด้วยเทคนิค XRF พบว่าให้ผลที่สอดคล้องกับการตรวจวิเคราะห์ด้วย XRD โดยใน LaAlO_3 สเปกตรัมแสดงพีกของ La (L line) ที่ตำแหน่งพลังงาน $\sim 5.42\text{ kV}$ (ภาพที่ 2(ค)) ขณะที่พบพีกของ Co ที่ตำแหน่งพลังงาน $\sim 8.16\text{ kV}$ และ La (L line) ที่ตำแหน่งพลังงาน $\sim 5.42\text{ kV}$ ในสเปกตรัมของ LaCoO_3 (ภาพที่ 2(ง))

ลักษณะพื้นผิวที่ตรวจวิเคราะห์ด้วยกล้อง SEM ที่กำลังขยาย 10,000 เท่า พบพื้นผิวของ LaAlO_3 ประกอบด้วยเกรนที่มีลักษณะเป็นแท่งและเป็นแบบคิวบิกผสมกัน (ภาพที่ 3(ก)) ส่วนพื้นผิวของ LaCoO_3 ประกอบด้วยเกรนเป็นเม็ดกลมขนาดเล็กเกาะกลุ่มกัน (ภาพที่ 3(ข)) แม้พื้นผิวของ LaAlO_3 และ LaCoO_3

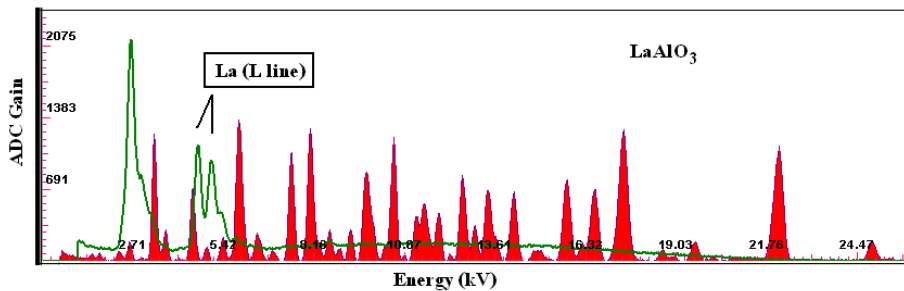
จะมีลักษณะของเกรนแตกต่างกัน แต่พื้นผิวของสารประกอบทั้งสอง ก็มีรูพรุนที่เกิดจากช่องว่างระหว่างเกรนอยู่มาก เมื่อวัดพื้นที่ผิวด้วยเทคนิค BET พบว่า LaAlO_3 และ LaCoO_3 มีพื้นที่ผิว 61.7 และ 23.1 m^2/g ตามลำดับ จึงมีความเป็นไปได้สูงที่จะสามารถนำไปประยุกต์ใช้เป็นวัสดุตรวจวัดแก๊สได้



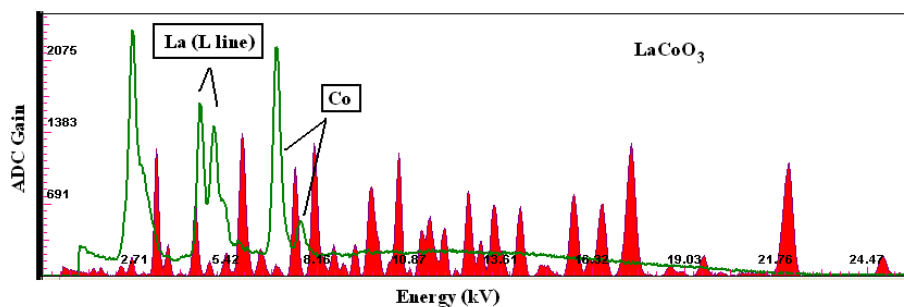
(ก)



(ข)

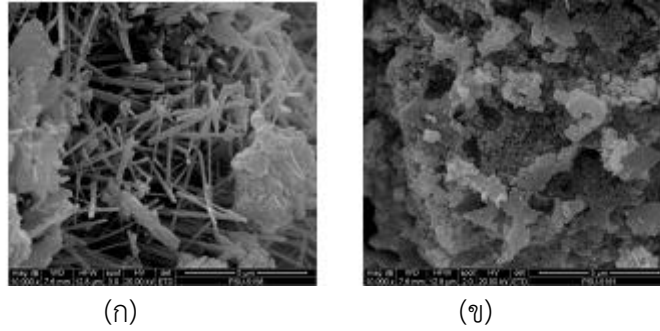


(ค)



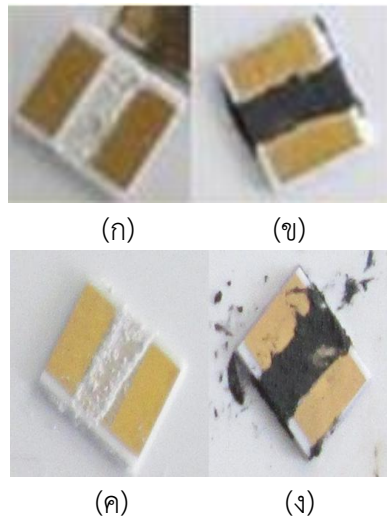
(ง)

ภาพที่ 2 สเปกตรัมที่ได้จากตรวจวัดด้วยเทคนิค XRD และ XRF (ก) สเปกตรัม XRD ของ LaAlO_3 (ข) สเปกตรัม XRD ของ LaCoO_3 (ค) สเปกตรัม XRF ของ LaAlO_3 และ (ง) สเปกตรัม XRF ของ LaCoO_3 (เมื่อแคลไซน์ LaAlO_3 และ LaCoO_3 ที่อุณหภูมิ 900 °C และ 600 °C ตามลำดับ



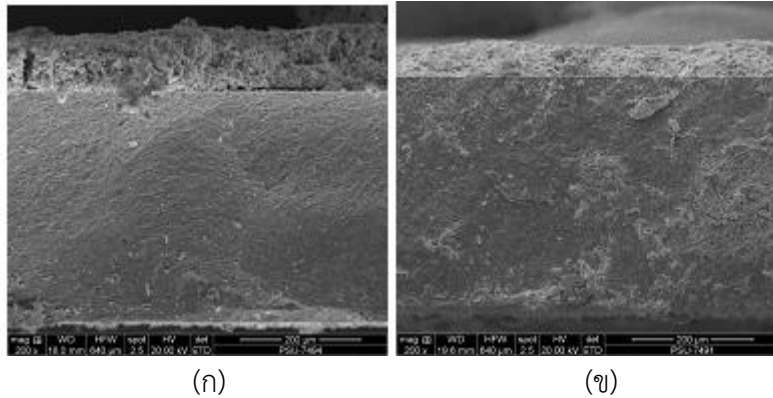
ภาพที่ 3 ลักษณะพื้นผิวที่ตรวจวัดด้วยกล้อง SEM ที่กำลังขยาย 10,000 เท่า (ก) LaAlO_3 และ(ข) LaCoO_3

1. การวิเคราะห์ฟิล์ม LaMO_3 ($M = \text{Al}, \text{Co}$) ที่เตรียมด้วยวิธีธรรมดาและวิธีสปินโคทติ้ง ฟิล์มของ LaAlO_3 และ LaCoO_3 สามารถเตรียมได้ด้วยวิธีธรรมดามีลักษณะเป็นผิวเรียบ เนื้อฟิล์มเป็นแผ่น มีลักษณะเกาะติดกับซับสเตรตได้ดี 4(ก-ข) ขณะที่การเตรียมฟิล์มด้วยวิธีสปินโคทติ้ง ไม่ประสบความสำเร็จเนื่องจากภายหลังแคลไซน์เพื่อนำตัวประสานออก ตัวฟิล์มเกิดการหลุดร่อน ไม่สามารถเกาะบนตัวซับสเตรตได้ และไม่มีลักษณะเป็นแผ่น ฟิล์มยังคงเป็นผงที่เกาะบนตัวซับสเตรตเป็นจุดๆ และเกิดการหลุดออกในเวลาต่อมา ดังแสดงในภาพที่ 4(ค-ง)



ภาพที่ 4 ลักษณะของฟิล์ม (ก) LaAlO_3 -วิธีธรรมดา, (ข) LaCoO_3 -วิธีธรรมดา, (ค) LaAlO_3 -วิธีสปินโคทติ้ง และ (ง) LaCoO_3 -วิธีสปินโคทติ้ง

การวิเคราะห์ลักษณะพื้นผิวของฟิล์มด้วยเทคนิค SEM นั้นสามารถทำได้เฉพาะฟิล์มของ LaAlO_3 และ LaCoO_3 ที่เตรียมได้ด้วยวิธีธรรมดาเท่านั้น โดยทำการหักกึ่งกลางของฟิล์มแล้วตรวจวัดบริเวณรอยแตก ทั้งนี้เนื่องจากการต้องการดูลักษณะการเกาะติดของฟิล์มบนซับสเตรตและดูความหนาของฟิล์ม จากภาพถ่าย SEM ทำให้ทราบว่าฟิล์มทั้งสองนี้เกาะติดบนซับสเตรตได้ดี แต่ความหนาของฟิล์มค่อนข้างแตกต่างกัน โดยฟิล์มของ LaCoO_3 จะมีความหนาน้อยกว่า LaAlO_3 ซึ่งหากมองด้วยตาเปล่า จะไม่เห็นความแตกต่างใดๆระหว่างฟิล์มทั้งสองนี้เลย (ภาพที่ 5)



(ก)

(ข)

ภาพที่ 5 ลักษณะพื้นผิวบริเวณรอยแตกของฟิล์ม (ก) LaAlO_3 -วิธีธรรมดา และ (ข) LaCoO_3 -วิธีธรรมดา (ใช้กล้อง SEM ที่กำลังขยาย 200 เท่า)

การทดสอบฟิล์ม โดยการนำไปใช้ตรวจวัดแก๊สเอทานอลพบว่า ฟิล์มที่ได้ด้วยวิธีธรรมดานั้นสามารถนำไปใช้ตรวจวัดได้จริง

เมื่อพิจารณาข้อดีของการเตรียมฟิล์มแบบธรรมดา พบว่า ขั้นตอนการเตรียมสามารถทำได้ง่าย ไม่ซับซ้อน ควบคุมสภาวะได้ง่าย ค่าใช้จ่ายเพื่อการเตรียมฟิล์มไม่สูง รวมถึงใช้ระยะเวลาในการเตรียมฟิล์มไม่นาน อย่างไรก็ตาม วิธีนี้ยังพบข้อเสียอยู่บ้างคือ ฟิล์มที่เตรียมได้มีลักษณะเป็นฟิล์มหนา และไม่สามารถควบคุมความหนาของฟิล์มได้ ซึ่งมีงานวิจัยก่อนหน้านี้ได้ศึกษาและพบว่า การใช้ฟิล์มหนาทตรวจวัดแก๊สนั้นจะให้ประสิทธิภาพการตรวจวัดที่ไม่ค่อยดี จะได้ค่าต่ำกว่าการใช้ฟิล์มบาง [28] ขณะที่วิธีสปีนโคทติ้ง มีข้อดีกว่าวิธีธรรมดามาก เนื่องจากสามารถควบคุมความหนาของฟิล์มได้ และฟิล์มที่เตรียมได้ด้วยวิธีสปีนโคทติ้งจะเป็นฟิล์มบาง โดยสามารถทำให้บางได้ถึงระดับนาโนเมตร

แต่งานวิจัยนี้ได้แสดงให้เห็นแล้วว่า แม้วิธีสปีนโคทติ้งจะดีกว่า แต่ก็ไม่สามารถใช้วิธีนี้เตรียมฟิล์มได้เสมอไป (งานวิจัยนี้ได้ศึกษาการควบคุมการใช้ผงตัวอย่าง ปริมาณตัวประสาน และสภาวะการหมุนแล้ว) ทั้งนี้อาจเกิดเนื่องจากธรรมชาติของสารประกอบทั้งสองชนิดนี้ ที่มีสมบัติการเกาะติดไม่ดี สภาวะการหมุนเหวี่ยงไม่เหมาะสม ส่งผลให้การเตรียมเป็นฟิล์มบางไม่สามารถทำได้ อย่างไรก็ตาม ปัจจุบันยังคงมีนักวิจัยจำนวนมากศึกษาการตรวจวัดแก๊สด้วยฟิล์มหนา เพื่อการพัฒนาตัวตรวจวัดแก๊สชนิดต่างๆ ซึ่งหมายความว่า ฟิล์มหนายังคงสามารถนำไปใช้ประโยชน์ได้ ดังนั้นวิธีการเตรียมฟิล์มจึงต้องเลือกให้เหมาะสมกับลักษณะของผงตัวอย่าง และต้องคำนึงถึงประสิทธิภาพในการนำไปใช้ร่วมด้วย

สรุปผลการวิจัย (Conclusion)

การเตรียมฟิล์มของ LaMO_3 ($M=\text{Al}, \text{Co}$) ทำได้โดยใช้วิธีธรรมดาและวิธีสปีนโคทติ้ง โดยนำสารประกอบเพอรอฟสไกต์ของ LaAlO_3 และ LaCoO_3 ที่เตรียมจากการตกตะกอนร่วมทางเคมี มาผสมกับตัวประสานแอลฟา-เทอพินิอัล ในอัตราส่วนของตัวประสาน : ผงตัวอย่าง เท่ากับ 7 : 3 จากนั้นแคลไซน์ที่อุณหภูมิ 450 °C เพื่อตั้งตัวประสานออก จากการทดลองพบว่า มีเพียงวิธีธรรมดาเท่านั้นที่สามารถเตรียมฟิล์มได้ ส่วนวิธีสปีนโคทติ้งทำให้ผงตัวอย่างหลุดลอก ไม่เกิดการเกาะติดเป็นแผ่นเดียวกัน จึงไม่สามารถนำไปใช้ได้ การนำฟิล์มที่เตรียมโดยวิธีธรรมดา ไปทดสอบการวัดแก๊สเอทานอล พบว่า ฟิล์มของ LaAlO_3

และ LaCoO_3 มีประสิทธิภาพการตรวจวัดแก๊สเอทานอล ที่สภาวะความเข้มข้นแก๊ส 50–1000 ppm และ อุณหภูมิ 350 °C

เอกสารอ้างอิง (References)

- [1] M. Ghasdi, H. Alamdari. (2010). “CO sensitive nanocrystalline LaCoO_3 perovskite sensor Prepared by high energy ball milling”. **Sensor Actuat. B-Chem.** Vol.148. pages. 478–485.
- [2] S. Farhadi, S. Sepahvand. (2010). “Microwave-assisted solid-state decomposition of $\text{La}[\text{Co}(\text{CN})_6] \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ precursor: A simple and fast route for the synthesis of single-phase perovskite-type LaCoO_3 nanoparticles”. **J. Alloys Compd.** Vol. 489. pages. 586–591.
- [3] J. Yang, R. Li, J. Zhou, X. Li, Y. Zhang, Y. Long, Y. Li. (2010). “Synthesis of LaMO_3 (M = Fe, Co, Ni) using nitrate or nitrite molten salts”. **J. Alloys Compd.** Vol. 508 pages. 301–308.
- [4] J. W. Fergus. (2007). “Perovskite oxides for semiconductor-based gas sensors”. **Sensor Actuat. B- Chem.** Vol. 123. pages. 1169–1179.
- [5] X. H. Wu, Y. D. Wang, H. L. Liu, Y. F. Li, Z. L. Zhou. (2002). “Preparation and gas-sensing properties of perovskite-type MSnO_3 (M=Zn, Cd, Ni)”. **Mater. Lett.** Vol. 56 pages. 732–736.
- [6] X. Wang, H. Qin, L. Sun, J. Hu. (2013). “ CO_2 sensing properties and mechanism of nanocrystalline LaFeO_3 sensor”. **J. Sensor Actuat. B-Chem.** Vol. 188. pages. 965–971.
- [7] X. Chu, S. Zhou, W. Zhang, H. Shui. (2009). “Trimethylamine sensing properties of nano- LaFeO_3 prepared using solid-state reaction in the presence of PEG400”. **Mater. Sci. Eng. B.** Vol. 164. pages. 65–69.
- [8] Z. Tian, W. Huang, Y. Liang. (2009). “Preparation of spherical nanoparticles of LaAlO_3 via the reverse microemulsion process” **Ceram. Int.** Vol. 35. pages. 661–664.
- [9] R. Abazari, S. Sanati. (2013). “Perovskite LaFeO_3 nanoparticles synthesized by the Reverse microemulsion nanoreactors in the presence of aerosol-OT: morphology, crystal structure, and their optical properties”. **SuperlatticeMicrost.** Vol. 64. pages. 148–157.
- [11] W. Kaituo, W. Xuehang, W. Wenxue, L. Yongni, L. Sen. (2014). “Synthesis of perovskite LaCoO_3 by thermal decomposition of oxalates : Phase evolution and kinetics of the thermal transformation of the precursor”. **Ceram. Int.** Vol. 40. pages. 5997–6004.
- [12] M.C. Carotta, M.A. Butturri, G. Martinelli, Y. Sadaoka, P. Nunziante, E. Traversa. (1997). “Microstructural evolution of nanosized LaFeO_3 powders from the thermal decomposition of a cyano-complex for thick film gas sensors”. **Sensor Actuat. B-Chem.** Vol. 44. pages. 590–594.
- [13] Z. Kaiwen, W. Xuehang, W. Wenwei, X. Jun, T. Sijq, L. Sen. (2013). “Nanocrystalline



- LaFeO₃ preparation and thermal process of precursor”. **Adv. Powder Technol.** Vol. 24. pages. 359-363.
- [14] S. Zhao, J.K.O. Sin, B. Xu, M. Zhao, Z. Peng, H. Cai. (2000). “A high performance Ethanol sensor based on field-effect transistor using a LaFeO₃ nanocrystalline thin-film as a gate electrode”. **Sensor Actuat. B-Chem.** Vol. 64. pages. 83-87.
- [14] R. Ianos, R. Lazau, S. Borcanescu, R. Babuta. (2014). “Single-step combustion synthesis of LaAlO₃ powders and their sintering behavior”. **Ceram. Int.** Vol. 40. pages. 7561-7565.
- [15] Z.Q. Tian, H.T. Yu, Z.L. Wang. (2007). “Combustion synthesis and characterization of nanocrystalline LaAlO₃ powders”. **Mater. Chem. Phys.** Vol. 106. pages. 126-129.
- [16] W.Y. Lee, H.J. Yun, J.W. Yoon. (2014). “Characterization and magnetic properties of LaFeO₃ nanofibers synthesized by electrospinning”. **J. Alloys Compd.** Vol. 583. pages. 320-324.
- [17] S. E. Moon, J.W. Lee, N.J. Choi, H.K. Lee, W. S. Yang, J. Kim, Y. Park. (2012). “High-response and low-power-consumption CO micro gas sensor based on nano-powders and a micro-heater”. **J. Korean Phys. Soc.** Vol. 60. pages. 235-239.
- [18] K. Kleveland, M.A. Einarsrud. (2000). “T. Grande, Sintering of LaCoO₃ based ceramics”. **J. Eur. Ceram. Soc.** Vol. 20. page. 185-193.
- [19] J. Zhao, Y. Liu, X. Li, G. Lu, L. You, X. Liang, F. Liu, T. Zhang, Y. Du. (2013). “Highly sensitive humidity sensor based on high surface area mesoporous LaFeO₃ prepared by a nanocasting route”. **Sensor Actuat. B-Chem.** Vol. 181. pages. 802-809.
- [20] K. Li, D. Wang, F. Wu, T. Xie, T. Li. (2000). “Surface electronic states and photovoltage gas-sensitive characters of nanocrystalline LaFeO₃”. **Mater. Chem. Phys.** Vol. 64. pages. 269-272.
- [21] K. Kanie, Y. Seino, M. Matsubara, M. Nakaya and A. Muramatsu. (2014). “Hydrothermal synthesis of BaZrO₃ fine particles controlled in size and shape and fluorescence behavior by europium doping”. **New J. Chem.** Vol. 38. pages. 3548-3555.
- [22] S. Tao, F. Gao, X. Liu, O. T. Surenson. (2000). “Ethanol-sensing characteristics of Barium stannate prepared by chemical precipitation”. **Sensor Actuat. B-Chem.** Vol. 71. pages. 223-227.
- [23] Z. Junwu, S. Xiaojie, W. Yanping, W. Xin, Y. Xujie, L. Lude. (2007). “Solution-phase synthesis and characterization of perovskite LaCoO₃ nanocrystals via a co-precipitation route”. **J. Rare Earths.** Vol. 25. pages. 601-604.
- [24] จินตพร ยิ้มช้อย, ขวรัตน์ ศิริวงษ์, แสงเทียน นนบสนิท, อนุรัตน์ วิศิษฐ์สรอรรถ, สุคนธ์ พานิชพันธ์. (2559). “การศึกษาสมบัติการตรวจวัดแก๊สไฮโดรเจนและเอทานอลของฟิล์มเซนเซอร์ซิงก์

ออกไซด์ที่เจือด้วยแพลเลเดียม”. การประชุมวิชาการและนำเสนอผลงานวิจัยระดับชาติ และนานาชาติ ครั้งที่ 7 มหาวิทยาลัยราชภัฏสวนสุนันทา. หน้า 2651-2662.

กรุงเทพฯ : สำนักพิมพ์มหาวิทยาลัยราชภัฏสวนสุนันทา.

[25] ไชยยันต์ โอรส, มติ ห่อประทุม. (2557). “การเตรียมโลหะออกไซด์โครงสร้างระดับนาโนสำหรับการประยุกต์ใช้เป็น หัววัด” ออนไลน์ <http://www.repository.rmutr.ac.th/bitstream/handle/123456789/552/Fulltext.pdf?sequence=1> สืบค้นเมื่อวันที่ (4 สิงหาคม 2560)

[26] Q.G. Al-zaidi, A. M. Suhail, W. R. Al-Azawi. (2011). “Palladium –doped ZnO thin film hydrogen gas sensor”. **Appl. Phys. Res.** Vol. 3. pages. 89-99.

[27] K.J. Chen, T.H. Fang, F.Y. Hung, L.W. Ji, S.J. Chang, S.J. Young, Y.J. Hsiao. (2008). “The crystallization and physical properties of Al-doped ZnO nanoparticles”. **Applied Surface Science.** Vol. 254. pages. 5791-5795

[28] C. Liewhiran, S. Phanichphant. (2007). “Influence of thickness on ethanol sensing characteristics of doctor-bladed thick film from flame-made ZnO Nanoparticles”. **Sensors.** Vol. 7. pages. 185-201.

[29] J.X. Wang, X.W. Sun, Y. Yang, H. Huang, Y.C. Lee, O.K. Tan, L. Vayssieres. (2006). “Hydrothermally grown oriented ZnO nanorod arrays for gas sensing applications”. **INSTITUTE OF PHYSICS PUBLISHING.** Vol. 17. Pages. 4995-4998.