สำนักหอสมุดกลาง พระจอมเกล้าลาดกระบัง

การสังเคราะห์และพิสูจน์เอกลักษณ์ของผงผลึกแบเรียมไททาเนต โดยกระบวนการโซโวเทอมอล

SYSTHESIS AND CHARACTERISATION OF BARIUM TITANATE POWDER BY SOLVOTHERMAL METHOD

T117155

นิติวุฒิ บุญหนุน
สุพจน์ พลหาญ
ไอยรา คุณากรรังสิมันต์

ตรหู.....
เลขทะเบียน...117155
วัน,เดือน,ปี...19 ก.ค. 2554

b.....12312557
i.....

โครงงานนี้เป็นส่วนหนึ่งของการศึกษาตามหลักสูตรวิทยาศาสตรบัณฑิต
สาขาเคมีอุตสาหกรรม
คณะวิทยาศาสตร์
สถาบันเทคโนโลยีพระจอมเกล้าเจ้าคุณทหารลาดกระบัง
ปีการศึกษา 2553

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

SYSTHESIS AND CHARACTERISATION OF BARIUM TITANATE POWDER BY SOLVOTHERMAL METHOD

NITIVUT BOONNOON

SUPOT PONHAN

IYARA KUNAKONRANGSIMAN

A SPECIAL PROJECT SUBMITTED IN PRATIAL FULFILLMENT

OF THE REQUIRMENT FOR THE DEGREE OF BACHELOR OF SCIENCE

IN INDUSTRIAL CHEMISTRY

FACULTY OF SCIENCE

KING MONKUT'S INSTITUTE OF TECHNOLOGY LADKRABANG

ACADEMIC YEAR 2010

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

โครงงานพิเศษเรื่อง	การสังเคราะห์และพิสูจน์เอกลักษณ์ผงผลึกแบเรียมไททาเนต โดยวิธีโซโวเทอร์มอล Synthesis and Characterisation of Barium Titanate Powder by Solvothermal Methode
นักศึกษา	นายนิติวุฒิ บุญหนุน นายสุพจน์ พลหาญ นายไอยรา คุณากรรังสิมันต์
ปริญญา	วิทยาศาสตรบัณฑิต
สาขาวิชา	เคมีอุตสาหกรรม
ปีการศึกษา	2553
อาจารย์ที่ปรึกษา	ผศ.ดร. นราธิป วิทยากร

ภาควิชาเคมี คณะวิทยาศาสตร์ สถาบันเทคโนโลยีพระจอมเกล้าเจ้าคุณทหารลาดกระบัง อนุมัติให้โครงงานพิเศษนี้เป็นส่วนหนึ่งของการศึกษาตามหลักสูตรวิทยาศาสตรบัณฑิต สาขาวิชาเคมีอุตสาหกรรม

คณะกรรมการการตรวจสอบ		ลายมือชื่อ
ประธานกรรมการ	ดร.ปานไพลิน สีหาราช	.....
กรรมการ	ดร.บรรจง บุญชม	.....
กรรมการ	ผศ.ดร.นราธิปวิทยากร	.....

ลิขสิทธิ์ของภาควิชาเคมี คณะวิทยาศาสตร์
สถาบันเทคโนโลยีพระจอมเกล้าเจ้าคุณทหารลาดกระบัง
เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

หัวข้อโครงงานพิเศษ การสังเคราะห์และพิสูจน์เอกลักษณ์ของผงผลึกแบเรียมไททาเนต โดยวิธีโซโวเทอร์มอล

นักศึกษา นายนิติวุฒิ บุญหนุน
นายสุพจน์ พลหาญ
นายไอยรา คุณากรรังสิมันต์

ปริญญา วิทยาศาสตรบัณฑิต

สาขาวิชา เคมีอุตสาหกรรม

ปีการศึกษา 2553

อาจารย์ที่ปรึกษา ผศ.ดร. นราธิป วิทยากร

บทคัดย่อ

งานวิจัยนี้เป็นการศึกษาการสังเคราะห์ผงผลึกแบเรียมไททาเนต ($BaTiO_3$) ให้มีรูปร่างของผลึกเป็นรูปลูกบาศก์ อนุภาคขนาดเล็กอยู่ในระดับนาโนเมตร และมีการกระจายตัวของขนาดอนุภาคต่ำโดยใช้เทคนิคโซโวเทอร์มอล (Solvothermal) ในการสังเคราะห์ผงผลึกแบเรียมไททาเนตนี้ นำแบเรียมไฮดรอกไซด์ ออกตระไฮเดต ($Ba(OH)_2.8H_2O$) ความบริสุทธิ์ร้อยละ 98 เตตตระบิวทิลไททาเนต ($Ti(OC_4H_9)_4$) ความบริสุทธิ์ร้อยละ 97 เป็นสารตั้งต้นในการเกิดปฏิกิริยา โดยมีนอร์มอลบิวทานอล (C_4H_9OH) ความบริสุทธิ์ร้อยละ 99.8 เป็นตัวทำละลายอินทรีย์ การสังเคราะห์นี้ใช้เวลาในการสังเคราะห์เท่ากับ 24 ชั่วโมง โดยทำการศึกษาอิทธิพลของอุณหภูมิ คือที่ 120-240 องศาเซลเซียส และศึกษาผลของอัตราส่วนโดยโมลระหว่างแบเรียมต่อไททาเนียมเป็น 1.0:1.0-1.3:1.0 โมล แล้วทำการตรวจสอบโครงสร้างผลึกโดยใช้เทคนิคการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ (XRD) ตรวจสอบเอกลักษณ์ด้วยเครื่องอินฟราเรดสเปกโทรมิเตอร์ (FT-IR) ศึกษาสัณฐานวิทยาด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด (SEM) และกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องผ่าน (TEM) จากการตรวจสอบโครงสร้างผลึกด้วยเทคนิคการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ (XRD) พบว่าแบเรียมไททาเนต ($BaTiO_3$) มีโครงสร้างเพอรอฟสไกต์ ที่อุณหภูมิตั้งแต่ 180 องศาเซลเซียส ขึ้นไป และอัตราส่วนระหว่างแบเรียมต่อไททาเนียมตั้งแต่ 1.0:1.0-1.3:1.0 จากการตรวจสอบเอกลักษณ์ด้วยเครื่องอินฟราเรดสเปกโทรมิเตอร์ (FT-IR) พบว่าพบพีคการสั่นของ Ti-O ที่ความยาวคลื่นประมาณ 540 เซนติเมตร$^{-1}$ การตรวจสอบสัณฐานวิทยาด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด (SEM) และกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องผ่าน (TEM) พบว่าสัณฐานวิทยาของแบเรียมไททาเนตมีขนาดอนุภาคใกล้เคียงกัน และมีการกระจายตัวอนุภาคต่ำ สามารถคำนวณหาขนาดอนุภาคเฉลี่ยได้ซึ่งมีเท่ากับ 10.6612±5.2742-23.5256±7.3063 นาโนเมตร

คำสำคัญ : โซโวเทอร์มอล, แบเรียมไททาเนต, เพอรอฟสไกต์

เอกสารนี้มีลิขสิทธิ์ ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

Title	Synthesis and Characterisation of Barium Titanate Powder by Solvothermal Methode
Students	Mr. Nitivut Boonnoon
	Mr. Supot Ponhan
	Mr. Iyara Kunakonrangsiman
Degree	Bachelor of Science
Program	Industrial Chemistry
Academic Year	2010
Advisor	Assist.Prof.Dr. Naratip Vittayakorn

ABSTRACT

The aim of this research is to study the synthesis and characterization of Barium Titanate powder transition into cubic morphology with nanoscale particle size and lower particle distribution by solvothemal method. In the synthesis of Barium Titanate, Bariumhydroxide octahydrate purity 98 % and Tetrabuthlytitanate purity 97 % were used as the substrate and normal butanol purity 99.8 % was organic solvent in process. Solvothemal synthesis at the temperature range of 120-240^{o}C, Barium/Titanium molar ratio is range of 1.0:1.0-1.3:1.0 for 24 hours. The crystal structure was performed by using X-ray diffractometer (XRD), fourier transform infrared (FT-IR) spectrometer, scanning electron microscope (SEM) and transmission electron microscope (TEM). The XRD results suggested that a typical perovskite structure of $BaTiO_3$ was obtained at 180^{o}C or above, and at 1.0:1.0-1.3:1.0 of Barium/Titanium molar ratio, pure phase of perovskite structure were found. Fourier transform infrared (FT-IR) spectra found peaks of Ti-O vibrations at a wavelength of about 540 cm^{-1}. Morphology monitored by scanning electron microscopy (SEM) showed that the morphology of Barium Titanate particles size was in nanoscale with low particle distribution and transmission electron microscopy (TEM). The average particle size can be calculated by transmission electron microscopy (TEM) as 10.6612 ± 5.2742-23.5256 ± 7.3063 nm.

Keywords : Solvothemal, Bariumtitanate, Perovskite

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

กิตติกรรมประกาศ

โครงงานพิเศษฉบับนี้สำเร็จได้ก็เพราะความกรุณาจาก ผศ.ดร.นราธิป วิทยากร ที่ให้โอกาสในการเป็นอาจารย์ที่ปรึกษาโครงงานพิเศษ เป็นผู้ให้ความรู้ สอนทักษะในการทำงาน จึงขอขอบพระคุณอย่างสูงมา ณ ที่นี้ด้วย

ขอขอบพระคุณอย่างสูงสำหรับ ดร.ปานไพลิน สีหาราช และดร.บรรจง บุญชม ที่ช่วยเป็นคณะกรรมการในการสอบและตรวจทาน แก้ไข ให้โครงงานพิเศษฉบับนี้สำเร็จไปได้

ขอบคุณอาจารย์ สาขาวิชาเคมี และเจ้าหน้าที่คณะวิทยาศาสตร์ สถาบันเทคโนโลยีพระจอมเกล้าเจ้าคุณทหารลาดกระบัง ทุกท่านที่ให้ความรู้และคำแนะนำต่างๆ

ขอบคุณพี่ๆ โดยเฉพาะพี่อุษา พี่ลี่ พี่น้อยหน่า พี่ออน พี่บอย พี่อ๊อฟ ที่คอยให้คำแนะนำ ให้ความรู้ และคอยดูแลในเรื่องต่างๆที่เกี่ยวกับงานวิจัยในครั้งนี้ จนสามารถทำงานชิ้นนี้ได้สำเร็จ

ขอบคุณเพื่อนที่คอยเป็นกำลังใจเวลาขาดกำลังใจ เป็นที่ปรึกษาเวลาเกิดปัญหา รวมทั้งบุคคลรอบข้างที่ให้กำลังใจตลอดเวลาที่ต้องการ ขอบคุณบุคคลที่ไม่อาจกล่าวชื่อได้สำหรับความปรารถนาดีที่มีให้มาตลอด ขอบคุณที่คอยให้ที่พักในยามเหนื่อยล้า คอยกระตุ้นให้ทำงานและคำแนะนำที่ช่วยให้ผ่านพ้นเรื่องราวต่างๆมาได้

ขอบคุณบุคคลที่ไม่อาจกล่าวชื่อได้ ที่คอยกดดันให้ทำทุกอย่างจนสำเร็จมาได้ เป็นตัวเร่งให้ทุกอย่างผ่านไปได้ และคอยโทรมาให้กำลังใจอยู่บ่อยครั้ง

ขอบคุณความพยายาม ความรับผิดชอบ ความอดทนอดกลั้น และความกล้า ที่เป็นแรงผลักดันให้โครงงานพิเศษนี้สำเร็จลุล่วงได้ด้วยดี

ขอกราบขอบพระคุณ คุณพ่อ คุณแม่ และทุกคนในครอบครัว ที่ให้โอกาสในการศึกษาและเรียนรู้ทุกสิ่งทุกอย่าง และกำลังใจในการทำทุกสิ่งทุกอย่างให้ผ่านมาได้ด้วยดี

นิติวุฒิ บุญหนุน
สุพจน์ พลหาญ
ไอยรา คุณากรรังสิมันต์

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

สารบัญ

	หน้า
บทคัดย่อภาษาไทย	I
บทคัดย่อภาษาอังกฤษ	II
กิตติกรรมประกาศ	III
สารบัญ	IV
สารบัญตาราง	VII
สารบัญรูป	VIII

บทที่ 1 บทนำ

1.1 ความเป็นมาของโครงงานพิเศษ	1
1.2 วัตถุประสงค์	2
1.3 ขอบเขตงานวิจัย	2
1.4 ขั้นตอนของการวิจัยและวิธีการดำเนินงาน	2
1.5 ผลที่คาดว่าจะได้รับ	3

บทที่ 2 ทฤษฎีและหลักการ

2.1 แบเรียมไททาเนต (Barium titanate ; $BaTiO_3$)	4
2.2 การสังเคราะห์ผงผลึกแบเรียมไททาเนต	10
2.2.1 การสังเคราะห์ผงผลึกแบเรียมไททาเนตด้วยวิธีสถานะของแข็ง	10
2.2.2 การสังเคราะห์ผงผลึกแบเรียมไททาเนตด้วยวิธีเชิงกล	13
2.2.3 การสังเคราะห์ผงผลึกแบเรียมไททาเนตด้วยวิธีการตกตะกอน	16
2.2.3.1 วิธีเอสเทอริฟิเคชั่น (Esterification method)	16
2.2.3.2 วิธีการเกิดสารเชิงซ้อน (Complexation method)	17
2.2.4 การสังเคราะห์ผงผลึกแบเรียมไททาเนตด้วยเทคนิคไฮโดรเทอร์มอล	19
2.2.4.1 การเตรียมสารละลาย	20
2.2.4.2 การสังเคราะห์ไทเทเนียมไดออกไซด์ที่มีขนาดเล็กกลม	20
2.2.4.3 การสังเคราะห์แบเรียมไททาเนตให้มีอนุภาคขนาดเล็กกลม	21
2.2.5 การสังเคราะห์ผงผลึกแบเรียทไททาเนตด้วยวิธีโซล-เจล	25
2.2.6 การสังเคราะห์ผงผลึกแบเรียมไททาเนตโดยเทคนิคโซโนเคมิคอล	30

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

สารบัญ (ต่อ)

หน้า

2.2.7 การสังเคราะห์ผงผลึกแบเรียมไททาเนตโดยวิธีคอมบัสชั่น 32

2.2.8 การสังเคราะห์ผงผลึกแบเรียมไททาเนตโดยวิธีโซโวเทอร์มอล 37

บทที่ 3 วิธีดำเนินงานวิจัย

3.1 สารเคมีที่ใช้ในการทดลอง 44

3.2 อุปกรณ์และเครื่องมือที่ใช้ในการทดลอง 44

3.3 กระบวนการสังเคราะห์แบเรียมไททาเนต 45

3.4 การตรวจสอบการเกิดเฟส 47
ด้วยเทคนิคการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ (XRD)

3.5 การตรวจสอบสัณฐานวิทยา 49
ด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด (SEM)

3.6 การตรวจสอบสัณฐานวิทยาด้วย 50
กล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องผ่าน (TEM)

3.7 การศึกษาและวิเคราะห์เกี่ยวกับโมเลกุลของแบเรียมไททาเนต 51
ด้วยเครื่องฟูเรียร์ทรานฟอร์มอินฟราเรดสเปกโทรมิเตอร์ (FT-IR)

บทที่ 4 ผลการวิจัยและอภิปรายผล

4.1 ผลการตรวจสอบโครงสร้างผลึกด้วยเทคนิคการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ 52
(X-ray diffraction; XRD) ของผงผลึกแบเรียมไททาเนต ($BaTiO_3$)

4.2 ผลการศึกษาและวิเคราะห์เกี่ยวกับโมเลกุลของผงผลึกแบเรียมไททาเนต ($BaTiO_3$) 60
ด้วยเครื่องฟูเรียร์ทรานฟอร์มอินฟราเรดสเปกโทรมิเตอร์
(Fourier transform infrared spectrometer; FT-IR)

4.3 ผลการตรวจสอบสัณฐานวิทยาด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด 64
(SEM) ของผงผลึกแบเรียมไททาเนต ($BaTiO_3$)

4.4 ผลการตรวจสอบสัณฐานวิทยาด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องผ่าน 66
(TEM) ของผงผลึกแบเรียมไททาเนต ($BaTiO_3$)

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

สารบัญ (ต่อ)

หน้า

บทที่ 5 สรุปผลวิจัยและข้อเสนอแนะ

5.1 สรุปผลวิจัย 70

5.1.1.จากผลของการเปลี่ยนแปลงอุณหภูมิ 70

5.1.2.จากผลของการเปลี่ยนแปลงอัตราส่วนระหว่างแบเรียมต่อไททาเนียม 71

5.2 ข้อเสนอแนะ 71

เอกสารอ้างอิง 72

ภาคผนวก 73

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

สารบัญตาราง

หน้า

ตารางที่ 2.1 แสดงสมบัติของแบเรียมไททาเนต 6

ตารางที่ 2.2 ขนาดอนุภาคของแบเรียมไททาเนต 29
ที่คำนวณได้จากข้อมูลการทดสอบ XRD และ TEM

ตารางที่ 2.3 อัตราส่วนที่ของ Ba:Ti:CA: NH_4NO_3 และ NO_3^-:CA 34
ที่ใช้ในการสังเคราะห์

ตารางที่ 3.1 แสดงปริมาณของสารตั้งต้น 46
และอุณหภูมิที่ใช้ในการสังเคราะห์แบเรียมไททาเนต

ตารางที่ 4.1 แสดงความสัมพันธ์ระหว่างค่าแลตทิสพารามิเตอร์และขนาดผลึก 55
กับอุณหภูมิของผงผลึกแบเรียมไททาเนต ($BaTiO_3$) เมื่อใช้เวลาในการ
สังเคราะห์ 24 ชั่วโมง ที่อัตราส่วนระหว่างแบเรียมต่อไททาเนียม เท่ากับ
1.2:1.0 ซึ่งมีโครงสร้างแบบลูกบาศก์ (Cubic)

ตารางที่ 4.2 แสดงความสัมพันธ์ระหว่างค่าแลตทิสพารามิเตอร์และขนาดผลึก 59
กับอัตราส่วนระหว่างแบเรียมต่อไททาเนียม ที่อุณหภูมิ 200 °ซ เมื่อใช้เวลา
ในการสังเคราะห์ 24 ชั่วโมงของผงผลึกแบเรียมไททาเนต ($BaTiO_3$) ซึ่งมี
โครงสร้างแบบลูกบาศก์ (Cubic)

ตารางที่ 4.3 แสดงความสัมพันธ์ระหว่างขนาดอนุภาคเฉลี่ย กับอุณหภูมิ 68
เมื่อใช้เวลาในการสังเคราะห์ 24 ชั่วโมงและอัตราส่วนต่างระหว่างแบเรียม
ต่อไททาเนียมเท่ากับ 1.2:1.0 ของผงผลึกแบเรียมไททาเนต ($BaTiO_3$)
ซึ่งมีโครงสร้างแบบลูกบาศก์ (Cubic)

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

สารบัญรูป

หน้า

รูปที่ 2.1 แสดงโครงสร้างพื้นฐานของโครงผลึกแบเรียมไททาเนต โดยมีแบเรียมไอออนอยู่บริเวณกึ่งกลางของลูกบาศก์ มีไททาเนียมไอออนล้อมรอบ และมีออกไซด์ไอออนล้อมรอบบริเวณทรงแปดหน้า 5

รูปที่ 2.2 แผนภาพแสดงวัฏภาคในระบบของ $BaO-TiO_2$ 7

รูปที่ 2.3 แสดงภาพการเปลี่ยนเฟสของแบเรียมไททาเนต 9

รูปที่ 2.4 แสดง XRD pattern ของผงผลึกที่แห้งโดยใช้อัตราการการเกิดปฏิกิริยาเท่ากับ 30 ที่อุณหภูมิ 90°ซ เป็นเวลา 36 ชั่วโมง 11

รูปที่ 2.5 แสดง XRD pattern ของผงผลึกที่ได้จาการแคลไซน์ที่อุณหภูมิต่างๆ 12

รูปที่ 2.6 แสดงสัณฐานวิทยาโดยเทคนิค TEM ของผงผลึก BaTiO3 แคลไซน์ที่อุณหภูมิ 1000 °ซ เป็นเวลา 1 ชั่วโมง 12

รูปที่ 2.7 แสดงสัณฐานวิทยาโดยเทคนิค SEM และ การกระจายตัวของขนาดอนุภาคของผงผลึกแบรียมไททาเนต แคลไซน์ที่อุณหภูมิ 1000 °ซ เป็นเวลา 1 ชั่วโมง 13

รูปที่ 2.8 แสดงอุปกรณ์ที่ใช้ในการสังเคราะห์โดยวิธีไฮโดรเทอร์มอล (Hydrothemal) และการบดย่อยด้วยลูกบอล (Ball milling) 14

รูปที่ 2.9 แสดงภาพผงผลึกแบเรียมไททาเนตทำการสังเคราะห์ที่อุณหภูมิ 100 °ซ เป็นเวลา 5 ชั่วโมง: ภาพ (a) และ (c) แสดงตัวอย่างที่ผ่านการบดย่อยด้วยลูกบอล (Ball-milled samples) และใช้ไททาเนตไดออกไซด์ขนาด 0.2 ไมโครเมตร ; ภาพ (b) และ (d) แสดงตัวอย่างที่ไม่ผ่านการบดย่อยด้วยลูกบอล (un-milled samples) ใช้ไททาเนตไดออกไซด์ขนาด 20 นาโนเมตร 15

รูปที่ 2.10 แสดงภาพสัณฐานวิทยา (SEM) ทำการสังเคราะห์โดยวิธีการตกผลึกผ่านวิธีเอสเทอริฟิเคชั่น 18

รูปที่ 2.11 แสดงภาพสัณฐานวิทยา (SEM) ทำการสังเคราะห์โดยวิธีการตกผลึกผ่านวิธีการเกิดสารเชิงซ้อน 18

รูปที่ 2.12 แสดงสัณฐานวิทยาโดยเทคนิค SEM ของ ไทเทเนียมไดออกไซด์เนียมไดออกไซด์ 21

รูปที่ 2.13 แสดงสัณฐานวิทยาโดยเทคนิค SEM ของแบเรียมไททาเนตที่สังเคราะห์ด้วยปฏิกิริยาไฮโดรเทอร์มอล 22

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

สารบัญรูป (ต่อ)

หน้า

รูปที่ 2.14 ภาพแสดงสัณฐานวิทยาโดยเทคนิค SEM 24
ของการสังเคราะห์ผงผลึกแบเรียมไททาเนต ที่ Ba/Ti=3 ซึ่งทำการเจือเหล็ก
ในปริมาณที่แตกต่างกัน (a) Fe 0% (b) Fe 2% (c) Fe 4% และ (d) Fe 8%.
การกระจายตัวของอนุภาคเฉลี่ยของผงผลึกดูได้จากแผนภูมิแท่งแสดงการกระจาย
(Histograms)

รูปที่ 2.15 ภาพแสดงสัณฐานวิทยาโดยเทคนิค TEM 24
ของการสังเคราะห์ผงผลึกแบเรียมไททาเนต โดยใช้ตัวทำละลายคือ น้ำบริสุทธิ์
และทำการเปลี่ยนแปลงอัตราส่วนโดยโมลของ Ba/Ti (a) Ba/Ti=1 และ (b)
Ba/Ti=3 ส่วนภาพ c และ d นั้นให้อัตราส่วนโดยโมลของ Ba/Ti=3 และทำการ
เปลี่ยนแปลงสัดส่วนโดยปริมาตรของตัวทำละลายระหว่าง เอทิลีนไกลคอล โมโน
เมทิลอีเทอร์/น้ำ (en/H_2O) โดยที่ (c) en/H_2O=0.5 และ (d) en/H_2O=2 การกระจาย
ตัวของอนุภาคเฉลี่ยของผงผลึกดูได้จากแผนภูมิแท่งแสดงการกระจาย
(Histograms)

รูปที่ 2.16 แสดงสัณฐานวิทยาโดยเทคนิค SEM 26
ของผงแบเรียมไททาเนตที่เผาด้วยอุณหภูมิ 700 °ซ และ 800 °ซ

รูปที่ 2.17 สัณฐานวิทยาของแบเรียมไททาเนต 27
ซินเตอร์ที่อุณหภูมิ 1100 1200 1300 และ1400°ซ

รูปที่ 2.18 แสดง XRD patterns ของผงผลึก $BaTiO_3$ ที่ถูกเตรียมโดยใช้กรดอินทรีย์ 28
2 ชนิด โดยที่ (a) ใช้ hexanedioic acid (b) ใช้ hexanoic acid

รูปที่ 2.19 แสดงสัณฐานวิทยาโดยเทคนิค TEM ของผงผลึก $BaTiO_3$ 29
ที่ถูกเตรียมโดยใช้กรดอินทรีย์ 2 ชนิด (a) ใช้ hexanedioic acid
(b) ใช้ hexanoic acid

รูปที่ 2.20 แสดงสัณฐานวิทยาของแบเรียมไททาเนต 31
โดยอัตราส่วนระหว่างแบเรียมต่อไทเทเนียม a)1.1:1.0 b)1.2:1.0 และc)1.5:1.0

รูปที่ 2.21 แสดงสัณฐานวิทยาของแบเรียมไททาเนต 32
โดยความเข้มข้น a) 0.1 b) 0.2 c) 0.45 และd) 0.72 โมลาร์

รูปที่ 2.22 แสดงแผนภูมิของกระบวนการสังเคราะห์แบเรียมไททาเนต 33
โดยใช้วิธี Low-temperature combustion synthesis process (LCS)

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

สารบัญรูป (ต่อ)

หน้า

รูปที่ 2.23 ภาพแสดงสัณฐานวิทยาโดยเทคนิค TEM ของผงผลึก $BaTiO_3$ 35
โดยที่ (a) S1 (NO_3^-:CA 12:2) (b) S2 (NO_3^-:CA 21:3)
และ (c) S3(NO_3^-:CA 30:4)

รูปที่ 2.24 XRD pattern ของ (a) as-prepared BaTiO3 (b) $BaTiO_3$ annealed ที่ 500 °ซ 36

รูปที่ 2.25 แสดงสัณฐานวิทยาโดยเทคนิค TEM ของตัวอย่างผงผลึกแบเรียมไททาเนต 37
ที่สังเคราะห์ได้

รูปที่ 2.26 แสดงแผนผังการเตรียมแบเรียมสตรอนเซียมไททาเนต 39

รูปที่ 2.27 แสดงสัณฐานวิทยาของผงผลึกแบเรียมไททาเนตโดยเทคนิค TEM 40
(a) S-0 (b) S-0.2 (c) S-0.5 (d) S-0.75

รูปที่ 2.28 แสดงภาพ HRTEM ของตัวอย่าง S-0.25 40

รูปที่ 2.29 แสดงการเกิดผลึกของแบเรียมไททาเนตโดยใช้น้ำ 41
และเอทานอลเป็นตัวทำละลาย

รูปที่ 2.30 แสดงสัณฐานวิทยาของผงผลึกแบเรียมไททาเนต โดยเทคนิค SEM 42

รูปที่ 2.31 แสดงสัณฐานวิทยาของผงผลึกแบเรียมไททาเนต โดยเทคนิค TEM 43

รูปที่ 3.1 แผนผังกระบวนการการสังเคราะห์แบเรียมไททาเนต 46
โดยวิธีโซลโวเทอร์มอล

รูปที่ 3.2 การเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์จากระนาบของอะตอม 48

รูปที่ 3.3 เครื่อง X-Ray Diffractometer 48

รูปที่ 3.4 เครื่อง Scanning Electron Microscope 49

รูปที่ 3.5 แสดงส่วนประกอบในเครื่อง Scanning Electron Microscope 49

รูปที่ 3.6 เครื่อง Transmission Electron Microscope 50

รูปที่ 3.7 แสดงส่วนประกอบในเครื่อง Transmission Electron Microscope 50

รูปที่ 3.8 เครื่องฟูเรียร์ทรานฟอร์มอินฟราเรดสเปกโทรมิเตอร์ 51

รูปที่ 4.1 แสดงรูปแบบการเลี้ยงเบนรังสีเอกซ์ของผงผลึกแบเรียมไททาเนต ($BaTiO_3$) 54
เมื่อใช้เวลาในการสังเคราะห์ 24 ชั่วโมง ที่อัตราส่วนระหว่างแบเรียมต่อ
ไททาเนียม เท่ากับ 1.2:1.0 ที่อุณหภูมิต่างๆ

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

สารบัญรูป (ต่อ)

หน้า

รูปที่ 4.2 แสดงความสัมพันธ์ระหว่างค่าแลตทิสพารามิเตอร์ (Å) กับอุณหภูมิ (°ซ) ของผงผลึกแบเรียมไททาเนต ($BaTiO_3$) เมื่อใช้เวลาในการสังเคราะห์ 24 ชั่วโมง ที่อัตราส่วนระหว่างแบเรียมต่อไททาเนียม เท่ากับ 1.2:1.0 55

รูปที่ 4.3 แสดงความสัมพันธ์ระหว่างค่าขนาดผลึก (nm) กับอุณหภูมิ (°ซ) ของผงผลึกแบเรียมไททาเนต ($BaTiO_3$) เมื่อใช้เวลาในการสังเคราะห์ 24 ชั่วโมง ที่อัตราส่วนระหว่างแบเรียมต่อไททาเนียม เท่ากับ 1.2:1.0 56

รูปที่ 4.4 แสดงรูปแบบการเลี้ยงเบนรังสีเอกซ์ของผงผลึกแบเรียมไททาเนต ($BaTiO_3$) เมื่ออุณหภูมิ 200 °ซ และใช้เวลาในการสังเคราะห์ 24 ชั่วโมง ที่อัตราส่วนระหว่างแบเรียมต่อไททาเนียมต่างๆ 58

รูปที่ 4.5 แสดงความสัมพันธ์ระหว่างค่าแลตทิสพารามิเตอร์ (Å) กับอัตราส่วนระหว่างแบเรียมต่อไททาเนียม ของผงผลึกแบเรียมไททาเนต ($BaTiO_3$) เมื่อใช้เวลาในการสังเคราะห์ 24 ชั่วโมง และอุณหภูมิ 200 °ซ 59

รูปที่ 4.6 แสดงความสัมพันธ์ระหว่างค่าขนาดผลึก (nm) กับกับอัตราส่วนระหว่างแบเรียม ต่อไททาเนียมต่างๆ ของผงผลึกแบเรียมไททาเนต ($BaTiO_3$) เมื่อใช้เวลาในการสังเคราะห์ 24 ชั่วโมง และอุณหภูมิ 200 °ซ 60

รูปที่ 4.7 แสดงผลจาก IR spectra ของผงผลึกแบเรียมไททาเนต ($BaTiO_3$) เมื่อใช้เวลาในการสังเคราะห์ 24 ชั่วโมง และอัตราส่วนระหว่างแบเรียมต่อไททาเนียมเท่ากับ 1.2:1.0 ที่อุณหภูมิ 120 °ซ 150 °ซ 180 °ซ 200 °ซ 220 °ซ และ240 °ซ 62

รูปที่ 4.8 แสดงผลจาก IR spectra ของผงผลึกแบเรียมไททาเนต ($BaTiO_3$) เมื่อใช้เวลาในการสังเคราะห์ 24 ชั่วโมง และอัตราส่วนระหว่างแบเรียมต่อไททาเนียมเท่ากับ 1.2:1.0 โดยขยายที่ช่วงเลขคลื่นเท่ากับ 1860-1180 ซม$^{-1}$ ที่อุณหภูมิ 120 °ซ และ 150 °ซ 62

รูปที่ 4.9 แสดงผลจาก IR spectra ของผงผลึกแบเรียมไททาเนต ($BaTiO_3$) เมื่อใช้เวลาในการสังเคราะห์ 24 ชั่วโมงและอัตราส่วนระหว่างแบเรียมต่อไททาเนียมเท่ากับ 1.2:1.0 ที่อุณหภูมิ (ก) 180 °ซ (ข) 200 °ซ (ค) 220 °ซ (ง) 240 °ซ 63

รูปที่ 4.10 แสดงสัณฐานวิทยาของผงผลึกแบเรียมไททาเนต ($BaTiO_3$) เมื่อใช้เวลาในการสังเคราะห์ 24 ชั่วโมง และอัตราส่วนระหว่างแบเรียมต่อไททาเนียมเท่ากับ 1.2:1.0 ที่อุณหภูมิ (ก) 180 °ซ (ข) 200 °ซ (ค) 220 °ซ (ง) 240 °ซ 64

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

สารบัญรูป (ต่อ)

หน้า

รูปที่ 4.11 แสดงสัณฐานวิทยาของผงผลึกแบเรียมไททาเนต ($BaTiO_3$) 65
เมื่อใช้เวลาในการสังเคราะห์ 200 °ซ และเวลา 24 ชั่วโมง ที่อัตราส่วน
ระหว่างแบเรียมต่อไททาเนียม (ก) 1.0:1.0 (ข) 1.1:1.0 (ค) 1.2:1.0 (ง) 1.3:1.0
รูปที่ 4.12 แสดงสัณฐานวิทยาของผงผลึกแบเรียมไททาเนต ($BaTiO_3$) 67
เมื่อใช้เวลาในการสังเคราะห์ 24 ชั่วโมงและอัตราส่วนระหว่างแบเรียมต่อ
ไททาเนียมเท่ากับ 1.2:1.0 ที่อุณหภูมิ (ก) 180 °ซ (ข) 200 °ซ (ค) 220 °ซ (ง) 240 °ซ
รูปที่ 4.13 แสดงขนาดอนุภาคเฉลี่ย (nm) กับอุณหภูมิต่างๆ (°ซ) 68
ของผงผลึกแบเรียมไททาเนต ($BaTiO_3$) เมื่อใช้เวลาในการสังเคราะห์ 24 ชั่วโมง
ที่อัตราส่วนระหว่างแบเรียมต่อไททาเนียม เท่ากับ 1.2:1.0

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

บทที่ 1
บทนำ

1.1 ความเป็นมาของโครงงานพิเศษ

ปัจจุบันสินค้าอิเล็กทรอนิกส์ได้รับการพัฒนาอย่างมาก มีสินค้าแปลกใหม่ซึ่งมีประสิทธิภาพการทำงานสูงใช้ในอุตสาหกรรมและครัวเรือนทั่วไป การที่อุตสาหกรรมอิเล็กทรอนิกส์พัฒนาก้าวหน้าอย่างรวดเร็วส่วนหนึ่งเป็นผลมาจากการค้นพบวัสดุที่มีสมบัติด้านอิเล็กทรอนิกส์ใหม่ๆหลายชนิด โดยเฉพาะอย่างยิ่งวัสดุประเภทเซรามิกใหม่ (New ceramic) ที่เรียกว่าอิเล็กทรอนิกส์เซรามิก (Electronics ceramic) ซึ่งทำให้อุปกรณ์อิเล็กทรอนิกส์ต่างๆมีประสิทธิภาพการทำงานสูงขึ้น ตัวอย่างเช่น ตัวเก็บประจุ ตัวเก็บประจุนั้นประกอบด้วยขั้วไฟฟ้า (หรือเพลต) 2 ขั้ว แต่ละขั้วจะเก็บประจุชนิดตรงกันข้ามกัน ทั้งสองขั้วมีสภาพความจุ และมีฉนวนหรือไดอิเล็กตริกเป็นตัวแยกคั่นกลาง ประจุนั้นถูกเก็บไว้ที่ผิวหน้าของเพลต โดยมีไดอิเล็กตริกกั้นเอาไว้ เนื่องจากแต่ละเพลตจะเก็บประจุชนิดตรงกันข้าม และมีปริมาณประจุเท่ากันเสมอ นักวิทยาศาสตร์ได้ค้นพบวัสดุไดอิเล็กทริกเซรามิกชนิดใหม่ซึ่งมีค่าความเก็บประจุสูงมาก คือ แบเรียมไททาเนต ($BaTiO_3$) การศึกษาในระยะแรกพบว่าแบเรียมไททาเนตบริสุทธิ์มีค่าความเก็บประจุสูงประมาณ 1100 ซึ่งนับว่าสูงมากในขณะนั้น การศึกษาในระยะต่อมาจึงพบว่าการเติมสารบางชนิดเข้าไปจะทำให้ค่าความเก็บประจุสูงมากขึ้น การที่วัสดุแบเรียมไททาเนตมีค่าความเก็บประจุสูงเพราะเป็นวัสดุเฟอร์โรอิเล็กทริก (Ferroeletric) สามารถเกิดขั้วขึ้นได้เอง แบเรียมไททาเนตไม่สามารถเกิดขึ้นเองตามธรรมชาติได้ ส่งผลให้นักวิทยาศาสตร์จึงได้ทำการศึกษากระบวนการสังเคราะห์แบเรียมไททาเนต โดยแบเรียมไททาเนตสามารถสังเคราะห์ได้ในหลายวิธีเช่น วิธีโซลโวเทอร์มอล (Solvothermal) วิธีการโซล-เจล (Sol-gel) และวิธีการไฮโดรทอร์มอล (Hydrothermal) เป็นต้น

จากงานวิจัยที่ผ่านมามีผู้คิดค้นการสังเคราะห์แบเรียมไททาเนตโดยวิธีโซลโวเทอร์มอล พบว่าได้อนุภาคผงแบเรียมไททาเนตมีรูปทรงที่ไม่เป็นระเบียบ มีขนาดใหญ่ ดังนั้นในงานวิจัยนี้จึงทำการสังเคราะห์แบเรียมไททาเนตให้มีรูปทรงลูกบาศก์ มีขนาดเล็กกว่า 20 นาโนเมตรและมีการกระจายตัวของขนาดอนุภาคต่ำ เนื่องจาก เมื่อนำแบเรียมไททาเนตที่มีรูปทรงเป็นรูปลูกบาศก์ มีขนาดเล็กและมีการกระจายตัวของขนาดอนุภาคต่ำ ไปทำการแคลไซน์จะทำให้เกิดการกระจายตัวในทิศทางเดียวกันและมีการจัดเรียงตัวอย่างเป็นระเบียบ ส่งผลให้ไม่มีจุดบกพร่องบนชิ้นงาน และเมื่อผงผลึกแบเรียมไททาเนตมีขนาดอยู่ในระดับนาโนเมตรและมีสัณฐานวิทยาเป็นรูปลูกบากศ์นั้น สมบัติเฟอร์โรอิเล็กตริกของแบเรียมไททาเนตไม่เปลี่ยนไปจากเดิม เมื่อเทียบกับแบเรียมไททาเนตที่มีสัณฐานวิทยาเป็นทรงกลมซึ่งถ้ามีขนาดอยู่ในระดับนาโนเมตรจะเสียสมบัติเฟอร์โรอิเล็กตริกของ

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

แบเรียมไททาเนตไปจากเดิม วิธีการสังเคราะห์ด้วยวิธีโซลโวลเทอร์มอลนี้จะใช้อุณหภูมิในการสังเคราะห์ที่ต่ำ ซึ่งจะได้แบเรียมไททาเนตที่มีความบริสุทธิ์ และความเป็นผลึกสูง โครงงานพิเศษนี้จึงได้มุ่งเน้นที่จะศึกษาและพัฒนาวิธีการสังเคราะห์แบเรียมไททาเนตด้วยวิธีโซโวเทอร์มอลให้มีสมบัติที่โดดเด่นมากขึ้น โดยทำการปรับเปลี่ยนสภาวะต่างๆที่ใช้ในสังเคราะห์ เช่น อัตราส่วนโดยโมลของสารตั้งต้น อุณหภูมิที่ใช้ในการสังเคราะห์ เพื่อหาสภาวะที่เหมาะสมในการสังเคราะห์แบเรียมไททาเนตให้มีความบริสุทธิ์สูง ขนาดเล็ก พร้อมทั้งมีรูปทรงเป็นรูปลูกบาศก์

1.2 วัตถุประสงค์

1.2.1 ศึกษากระบวนการสังเคราะห์แบเรียมไททาเนต ด้วยวิธีโซโวเทอร์มอล

1.2.2 ศึกษาปัจจัยที่มีผลต่อการเกิดเฟสบริสุทธิ์ด้วยเทคนิคโซโวเทอร์มอล

1.2.3 ศึกษาสัณฐานวิทยา โครงสร้างผลึก สมบัติทางกายภาพ ของแบเรียมไททาเนต

1.3 ขอบเขตงานวิจัย

1.3.1 สังเคราะห์ผงผลึกแบเรียมไททาเนตที่อัตราส่วนโดยโมลของแบเรียมต่อไทเทเนียม เท่ากับ 1.2:1.0 โดยที่ปรับเปลี่ยนอุณหภูมิในการสังเคราะห์เป็น 120°ซ 150°ซ 180°ซ 200°ซ 220°ซ และ 240°ซ

1.3.2 สังเคราะห์ผงผลึกแบเรียมไททาเนตที่อุณหภูมิ 200°ซ โดยที่ปรับเปลี่ยนอัตราส่วนโดยโมลของแบเรียมต่อไททาเนียมเป็น 1.0:1.0 1.1:1.0 และ 1.3:1.0

1.3.3 ตรวจสอบสัณฐานวิทยา โครงสร้างผลึก สมบัติทางกายภาพ ของผลึกแบเรียมไททาเนตที่เตรียมได้จากสภาวะการสังเคราะห์ต่างๆ

1.4 ขั้นตอนของการวิจัยและวิธีการดำเนินงาน

1.4.1 ศึกษาค้นคว้าข้อมูลและทบทวนเอกสารทางวิชาการที่เกี่ยวข้อง

1.4.2 จัดซื้อวัสดุ อุปกรณ์ และสารเคมี

1.4.3 สังเคราะห์ผงผลึกแบเรียมไททาเนตที่อัตราส่วนโดยโมลของแบเรียมต่อไททาเนียม เท่ากับ 1.2:1.0 โดยที่ปรับเปลี่ยนอุณหภูมิในการสังเคราะห์เป็น 120°ซ 150°ซ 180°ซ 200°ซ 220°ซ และ 240°ซ

1.4.4 สังเคราะห์ผงผลึกแบเรียมไททาเนตที่อุณหภูมิ 200°ซ โดยที่ปรับเปลี่ยนอัตราส่วนโดยโมลของแบเรียมต่อไททาเนียมเป็น 1.0:1.0 1.1:1.0 และ 1.3:1.0

1.4.5 ตรวจสอบโครงสร้างผลึกด้วยเทคนิคการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ (XRD)

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

1.4.6 ตรวจสอบสัณฐานวิทยาของโครงผลึกด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด (SEM) และกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องผ่าน (TEM)

1.4.7 ตรวจสอบและวิเคราะห์เกี่ยวกับโมเลกุลด้วยเครื่องฟูเรียทรานฟอร์มอินฟราเรดสเปกโทรมิเตอร์ (FT-IR)

1.5 ผลที่คาดว่าจะได้รับ

1.5.1 สามารถเข้าใจถึงหลักการ และวิธีการสังเคราะห์แบเรียมไททาเนต ด้วยวิธีโซลโวเทอร์มอล

1.5.2 ทราบถึงปัจจัยที่มีผลต่อการเกิดเฟสบริสุทธิ์ด้วยเทคนิคโซโวเทอร์มอล

1.5.3 ทราบถึงสภาวะที่เหมาะสมสำหรับการสังเคราะห์แบเรียมไททาเนตด้วยวิธีโซลโวเทอร์มอล โครงผลึก ขนาด และรูปร่างของผลึกแบเรียมไททาเนตที่สังเคราะห์ได้

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

บทที่ 2
ทฤษฎีและหลักการ

ในบทนี้กล่าวถึงข้อมูลทางวิชาการที่เกี่ยวข้องกับแบเรียมไททาเนต ($BaTiO_3$) หรือ BT การสังเคราะห์แบเรียมไททาเนตด้วยวิธีการต่างๆ โดยมีรายละเอียดดังต่อไปนี้

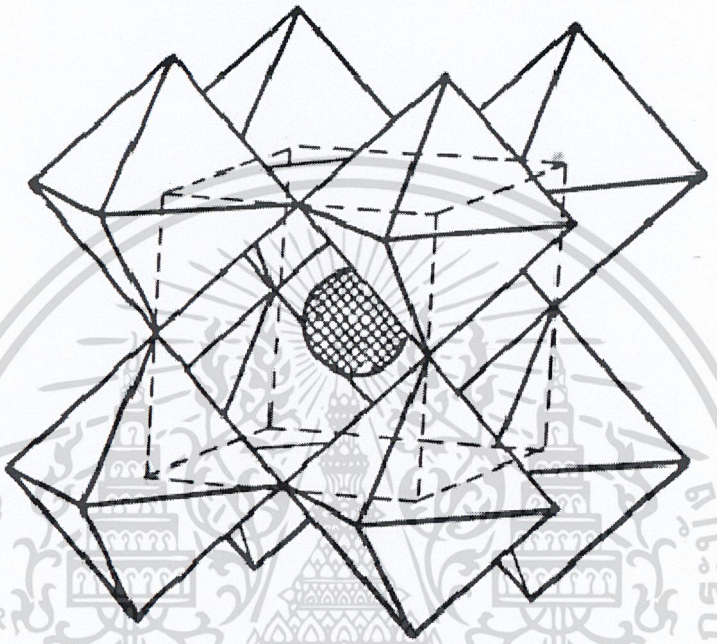
2.1 แบเรียมไททาเนต (Barium titanate ; $BaTiO_3$)

แบเรียมไททาเนต (Barium titanate ; $BaTiO_3$ หรือ BT) เป็นวัสดุที่ใช้กันอย่างกว้างขวางในนามวัสดุเฟอร์โรอิเล็กทริก (Ferroelectric) มีการค้นพบมาแล้วมากกว่า 60 ปีที่ผ่านมา โดยแบเรียมไททาเนตนั้นเป็นวัสดุเซรามิกที่ใช้ในตัวเก็บประจุ (Capacitor) ตัวแปลงสัญญาณ (Transducers) เป็นต้น ซึ่งถูกค้นพบในช่วงระหว่างสงครามโลกครั้งที่ 2 ในปีคริสต์ศักราช 1941 และ 1944 ในประเทศสหรัฐอเมริกา ประเทศรัสเซีย และประเทศญี่ปุ่น ตามลำดับ โดยในประเทศสหรัฐอเมริกานั้นได้เร่งทำการวิจัยและสังเคราะห์ผงผลึกแบเรียมไททาเนต เนื่องมาจากสภาวะสงคราม ในเวลานั้น ไมก้า (mica) ที่ถูกใช้เป็นส่วนสำคัญในตัวเก็บประจุ (Capacitor) ขาดแคลน โดยในระยะแรกนั้นได้ทำการศึกษา ไททาเนียมไดออกไซด์ (TiO_2) และ แบเรียมออกไซด์ (BaO) ซึ่งพบได้ตามธรรมชาติ และมีสมบัติไดอิเล็กทริก การผสมกันระหว่างไททาเนียมไดออกไซด์ และ แบเรียมออกไซด์นั้น ถูกศึกษาโดย Thurnaurer และ Deaderick ที่ บริษัท American Lava ในปีคริสต์ศักราช 1941 ซึ่งพบว่าสารผสมที่ได้นี้มีค่าไดอิเล็กทริกอยู่ประมาณ 1000 ซึ่งมีค่ามากกว่าสมบัติไดอิเล็กทริกของเซรามิกที่เรารู้จักกันดี เช่น ไททาเนียมไดออกไซด์ ประมาณ 10 เท่า ในเวลาต่อมา Wainer และ Solomon ในประเทศสหรัฐอเมริกา Ogawa และ Waku ในประเทศญี่ปุ่น พร้อมทั้ง Wul และ Goldman ในประเทศรัสเซียได้ทำการศึกษาการผสมกันระหว่างไททาเนียมออกไซด์ (TiO_2) และแบเรียมออกไซด์ (BaO) อีกด้วย

ในปีคริสต์ศักราช 1945 และ 1946 โดย Von Hippel นักวิทยาศาสตร์ชาวสหรัฐอเมริกา Wul และ Goldman นักวิทยาศาสตร์ชาวรัสเซีย นักวิทยาศาสตร์เหล่านี้ได้ทำการอธิบายการเปลี่ยนแปลงสมบัติเฟอร์โรอิเล็กทริก (Ferroelectric)ในวัสดุเซรามิกไว้ด้วย การค้นพบสมบัติเฟอร์โรอิเล็กทริก (Ferroelectric) นี้มีความสำคัญอย่างมากต่อวงการเซรามิก โดยที่สามารถอธิบายเป็นครั้งแรกได้ว่า โครงสร้างของเฟอร์โรอิเล็กทริก (Ferroelectric) นั้นจะประกอบไปด้วยวัสดุที่มีออกไซด์ พร้อมทั้งเกิดการรวมตัวกันด้วยซึ่งไม่ได้เกิดจากการรวมตัวของพันธะไฮโดรเจนเสมอ แบเรียมไททาเนต ($BaTiO_3$) เป็นวัสดุเซรามิก ที่มีสมบัติทางไฟฟ้าที่ดี เช่น เพียโซอิเล็กทริก ไดอิเล็กตริก เป็นต้น โดยมีโครงสร้างเฟอร์โรอิเล็กทริก (Ferroelectric) เช่นเดียวกับ แคลเซียมไททาเนต ($CaTiO_3$) ซึ่งอธิบายได้จากหลักการทางเคมีในเรื่องของโครงสร้างของผลึกขั้นพื้นฐานของ

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งไม่อนุญาตให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของผลงานนี้ทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

Goldschmidt ในปีคริสต์ศักราช 1926 สำหรับการอธิบายรายละเอียดทางด้านโครงสร้างผลึกของแบเรียมไททาเนตในครั้งแรกนั้นถูกอธิบายโดย Helen D. Megaw ในปีคริสต์ศักราช 1945 ที่ประเทศอังกฤษ พบว่าโครงผลึกของแบเรียมไททาเนตมีเฟสเฟอร์โรอิเล็กทริก (Ferroelectric) ที่อุณหภูมิสูง จากนั้นได้มีการศึกษาเพื่อยืนยันข้อมูลที่ถูกต้องโดย Miyake และ Ueda ในปีคริสต์ศักราช 1946 ดังแสดงไว้ในรูปที่ 2.1 แสดงโครงสร้างพื้นฐานของโครงผลึกแบเรียมไททาเนต



รูปที่ 2.1 แสดงโครงสร้างพื้นฐานของโครงผลึกแบเรียมไททาเนต โดยมีแบเรียมไอออนอยู่บริเวณกึ่งกลางของลูกบาศก์ มีไททาเนียมไอออนล้อมรอบ และมีออกไซด์ไอออนล้อมรอบบริเวณทรงแปดหน้า [1]

การค้นพบในครั้งแรกนั้นพบว่าแบเรียมไททาเนตมีสมบัติเฟอร์โรอิเล็กทริก (Ferroelectric) แต่ไม่พบสมบัติที่เป็นเพียโซอิเล็กทริก (Piezoelectric) อย่างไรก็ตามในคริสต์ศักราช 1947 S. Roberts ได้ทำการค้นพบสมบัติที่เป็นเป็นเพียโซอิเล็กทริก (Piezoelectric) ของแบเรียมไททาเนต ซึ่งได้นำแบเรียมไททาเนตต่อเข้ากับศักย์ไฟฟ้าแรงสูงกระแสตรง ในปีคริสต์ศักราช 1950 W.P.Mason ได้ทำการศึกษาสมบัติเพียโซอิเล็กทริก (Piezoelectric) อีกครั้งหนึ่ง เมื่อมาถึงยุคของอิเล็กทรอนิกส์ วัสดุใหม่ที่มีค่าไดอิเล็กตริกลอส (Dielectric loss) ต่ำ จำเป็นต้องได้รับการพัฒนาเพื่อให้เหมาะสมกับวงจรไฟฟ้าที่มีค่าความถี่สูง รวมถึงค่าความต่างศักย์สูง ซึ่งสารประกอบสเตียไทต์ (Magnesium aluminium silicate) เข้ามาแทนที่พอร์ซเลนสำหรับการใช้เป็นฉนวน วัสดุอีกชนิดหนึ่งที่เหมาะแก่การใช้เป็นตัวเก็บประจุ (Capacitor) คือ ไททาเนียมไดออกไซด์ ในรูปทรงแบบแผ่นกลมและแบบท่อ หลังจากนั้นหลายปีมีความต้องการใช้สารที่ค่าคงที่ไดอิเล็กตริก (Dielectric

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

constant) สูงด้วย ดังนั้นแบเรียมไททาเนตนับเป็นคู่แข่งที่ดี เนื่องจากค่าคงที่ไดอิเล็กตริกสูงกว่าไทเทเนียมออกไซด์ เพียงแต่ยังอยู่ช่วงอุณหภูมิและความต่างศักย์ที่แคบ แบเรียมไททาเนตเป็นสารที่ต้องสังเคราะห์ขึ้น เนื่องจากไม่พบในธรรมชาติ การเตรียมทำได้หลายวิธี วิธีการเตรียมที่ง่ายที่สุดคือทำปฏิกิริยาระหว่างแบเรียมคาร์บอเนตและไทเทเนียมไดออกไซด์โดยการเผาที่อุณหภูมิสูง อีกวิธีการหนึ่งคือกระบวนการที่เกี่ยวข้องกับการเตรียมในระบบสารละลายของสารประกอบแบเรียมและไทเทเนียมโดยการตกตะกอนลงมาแล้วนำไปเผา ตั้งแต่อดีตจนถึงปัจจุบันแบเรียมไททาเนตส่วนใหญ่ใช้เป็นตัวเก็บประจุ โดยมีปริมาณการใช้ถึงประมาณ 14 ล้านปอนด์ต่อปี ซึ่งเท่ากับประมาณ 30 พันล้านตัวเก็บประจุ ทั้งในรูปแบบของตัวเก็บประจุแบบแผ่นกลมและแบบมัลติเลเยอร์เซรามิก หรือ MLCC ซึ่งแบบ MLCC นั้นมีจำนวนชั้นของแบเรียมไททาเนตอยู่ถึง 250 ชั้น โดยแต่ละชั้นหนาประมาณ 4-7 ไมครอน เคลือบด้วยโลหะเป็นขั้วไฟฟ้า ซึ่งแบเรียมไททาเนตถูกใช้เป็น สื่อนำไฟฟ้าของวัสดุเซรามิก ตัวเก็บประจุ (Capacitor) และเป็นวัสดุเพียโซอิเล็กทริก (Piezoelectric) สำหรับ ไมโครโฟน และอุปกรณ์อื่นๆ เช่น อุปกรณ์ในการแปลงสัญญาณ (Transducer) เป็นต้น โดยค่าโพลาไรซ์ธรรมชาติของแบเรียมไททาเนตมีค่าประมาณ 0.15 คูลอมต่อตารางเมตร ที่อุณหภูมิห้อง และสมบัติของแบเรียมไททาเนตดังแสดงในตารางที่ 2.1

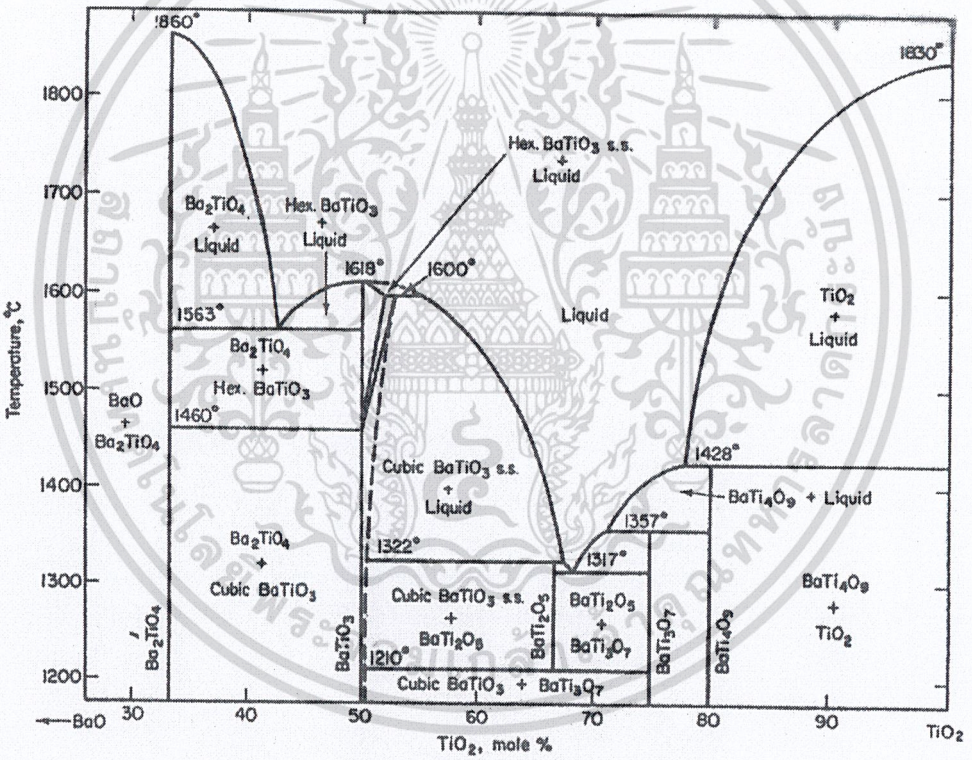
ตารางที่ 2.1 แสดงสมบัติของแบเรียมไททาเนต [2]

สมบัติ	
สูตรโมเลกุล	$BaTiO_3$
มวลโมเลกุล	224.192 กรัมต่อโมล
ลักษณะทางกายภาพ	ผงสีขาว
ความหนาแน่น	6.02 กรัมต่อลูกบาศก์เซนติเมตร
จุดหลอมเหลว	1625 °ซ
การละลายในน้ำ	ไม่ละลาย
ความสามารถในการละลาย	ละลายได้ในสารละลายกำมะถัน และกรดไฮโดรฟลูออริก

ประเภทของโครงสร้างผลึกรูปแบบต่างๆของ แบเรียมไททาเนต ($BaTiO_3$) แบเรียมไททาเนต มีโครงสร้างผลึกพื้นฐานอยู่ 2 แบบ คือ 1. โครงสร้างผลึกแบบเพอร์รอพสไกด์ (Perovskite) ซึ่งมีสมบัติเฟอร์โรอิเล็กทริก (Ferroelectric) โดยสมบัติเฟอร์โรอิเล็กทริก (Ferroelectric) นี้จะขึ้นกับอุณหภูมิ 2. โครงสร้างผลึกแบบเฮกซะโกนอล (Hexagonal) ซึ่งมีไม่มีสมบัติเฟอร์โรอิเล็กทริก

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

(Non-Ferroelectric Hexagonal) นี้ไม่เสถียรที่อุณหภูมิห้อง แต่จะเสถียรได้ที่อุณหภูมิสูงกว่า 1460 °ซ และยังสามารถทนต่อการเปลี่ยนแปลงที่อุณหภูมิห้องได้อีกด้วย โดยปกติแล้วการเปลี่ยนแปลงรูปร่างที่สร้างขึ้นใหม่ไปเป็นรูปลูกบาศก์โครงสร้างผลึกแบบเพอร์รอพสไกด์ (Perovskite) นั้นจะเกิดได้ที่อุณหภูมิต่ำกว่า 1460°ซ รูปร่างแบบลูกบาศก์จะถูกนำมาใช้ในการผลิตวัสดุเซรามิก การสังเคราะห์แบเรียมไททาเนตที่มีความสมบูรณ์ ในทางปฏิบัติกระบวนการทางเคมีที่ใช้ในการผลิตนั้นมีความสำคัญมาก แผนภาพแสดงวัฏภาคของ $BaO\text{-}TiO_2$ นั้นจะแสดงในรูปที่ 2.2 ซึ่งจะเห็นว่าโครงสร้างผลึกแบบเฮกซะโกนอล (Hexagonal) จะเสถียรที่อุณหภูมิสูงกว่า 1460°ซ แต่ในรูปลูกบาศก์จะเสถียรที่อุณหภูมิต่ำกว่านั้น อย่างไรก็ตามวัสดุเซรามิคที่มีโครงสร้างผลึกแบบเฮกซะโกนอล (Hexagonal) มักจะเกิดปัญหาอันเนื่องมาจากผลของความไม่บริสุทธิ์ (ตัวอย่างเช่น โลหะ) หรือจากการเสียดุลยภาพ (เสถียรภาพของวัสดุเซรามิกนั้นไม่แน่นอน)



รูปที่ 2.2 แผนภาพแสดงวัฏภาคในระบบของ $BaO\text{-}TiO_2$ [3]

โดยปกติแล้ว การเตรียมแบเรียมไททาเนตที่นิยมนั้น ทำได้โดยการนำ $BaCO_3$ และ TiO_2 ที่อยู่ในสภาวะที่เป็นของแข็งมาทำปฏิกิริยากัน โดยทำการแคลไซน์ เพื่อทำให้สารตั้งต้นเกิดปฏิกิริยา แล้วเกิดเป็นของแข็งชนิดใหม่ คือ แบเรียมไททาเนต ($BaTiO_3$) และจะได้ผลิตภัณฑ์ร่วมคือ คาร์บอนไดออกไซด์ (CO_2) ความเป็นไปได้ ในการเตรียมผงแบเรียมไททาเนตที่เกิดจากการ

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับใช้ในการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้ทำซ้ำ ดัดแปลง เผยแพร่ หรือนำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

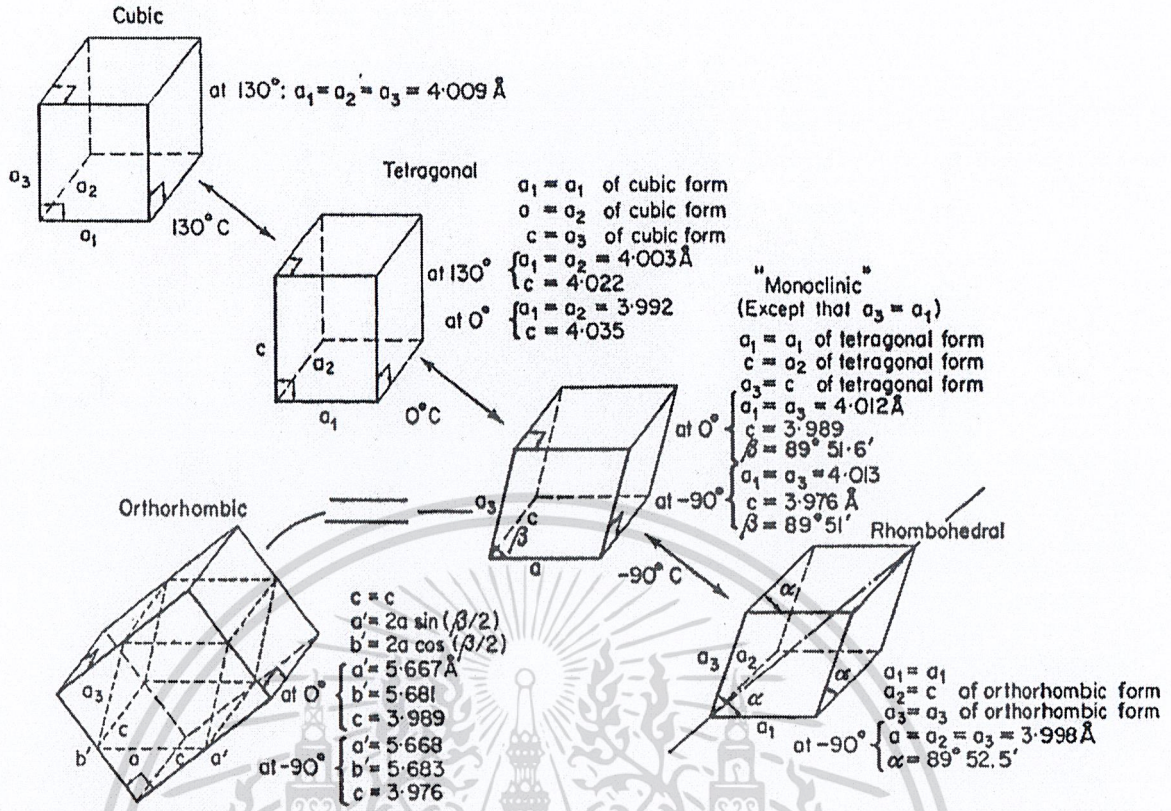
ตกตะกอนของสารละลายนั้น มีงานวิจัยมากมายที่อธิบายถึงวิธีการเตรียมแบเรียมไททาเนต โดยงานวิจัยส่วนใหญ่มุ่งเน้นที่จะสังเคราะห์ผงผลึกแบเรียมไททาเนตให้มีความบริสุทธิ์สูง สารละลายผสมที่บริสุทธิ์ของคลอไรด์ (Clorides) ถูกทำให้ตกตะกอนเป็นแบเรียมไททานิ่วออกซาเลตเตตระไฮเดรต (Barium titanyl oxalate tetrahydrate) อัตราส่วนความเข้มข้นของสารละลายจะถูกวิเคราะห์อย่างดีก่อนที่จะทำการตกตะกอน $BaCl_2$ที่มากเกินพอจะถูกควบคุมอย่างแน่นอน ส่วนในวิธีการอื่นๆนั้นจะใช้ไททาเนียมเอสเทอร์ (Titanium ester) กับเกลือของแบเรียม (Barium salt) ที่ถูกละลายในสารละลายด่าง เพื่อที่จะให้เกิดการตกตะกอนและนำตะกอนไปทำการแคลไซน์ เพื่อให้ได้แบเรียมไททาเนต นอกจากนี้แบเรียมไททาเนตนั้น ยังสามารถถูกเตรียมได้โดยวิธี ไฮโดรเทอร์มอล (Hydrothermal) โดยสารตั้งต้นที่ใช้อาจจะเป็นแบเรียมไฮดรอกไซด์ ($Ba(OH)_2$) และ ไททาเนียมไดออกไซด์ (TiO_2) โดยใช้อุณหภูมิ 200-370°ซ และความดัน 20-500 atm สารละลายผสมของแบเรียม (Ba) และ ไททาเนียม(Ti) อาจจะถูกเผาไหม้ได้ด้วยการทำการฉีดไปในห้องเผาไหม้ (Combustion Chamber) เพื่อที่จะเตรียมผงของแบเรียมไททาเนตที่มีความบริสุทธิ์

วิธีการสังเคราะห์แบบการตกตะกอนร่วม (Co-precipitation) จะนำไปสู่การผลิตแบเรียมไททาเนตที่มีความบริสุทธิ์กว่าวิธีเตรียมโดยแบเรียมไททาเนตโดยวิธีสถานะของแข็ง (Solid state) แต่วีธีการสังเคราะห์แบบการตกตะกอนร่วม (Co-precipitation) นั้นจะมีค่าใช้จ่ายที่สูงและไม่สามารถให้สมบัติเพียโซอิเล็กทริก (Piezoelectric) ที่ดีได้ และในวิธีการตกตะกอนร่วม (Co-precipitation) นี้ผงผลึกแบเรียมไททาเนตที่ได้ออกมานั้นจะทำการการซินเตอร์ (Sintering) ได้ยากเพราะมีความบริสุทธิ์มาก

มีสาเหตุมากมายที่ทำให้เกิดการปรากฏเฟสของเฮกซะโกนอล (Hexagonal) ในแบเรียมไททาเนตซึ่งเราไม่ต้องการให้มี เหตุผลแรกนั้นอาจเกิดจากการที่ใช้อุณหภูมิสูงกว่า 1460 °ซ การขาดแคลนออกซิเจน หรือการมีตัวลดออกซิเจน (Reducing agent) อยู่ก็จะมีผลด้วย ซึ่งการที่จะให้กลับไปสู่สภาพเดิมที่เป็นเฟสของลูกบาศก์นั้น สามารถทำได้โดยการให้ความเย็นเข้าไป แต่จะทำให้การเกิดปฏิกิริยาไม่สมบูรณ์ โดยเฉพาะถ้าทำการให้ความเย็นอย่างรวดเร็ว

การเปลี่ยนเฟสของแบเรียมไททาเนตนั้น สามารถอธิบายได้จากรูปที่ 2.3

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้



รูปที่ 2.3 แสดงภาพการเปลี่ยนเฟสของแบเรียมไททาเนต [3]

จากรูปที่ 2.3 แสดงให้เห็นว่าอุณหภูมิ 130 °ซ โครงสร้างผลึกของแบเรียมไททาเนตมีลักษณะเป็นรูปลูกบาศก์ (Cubic) โดยมีแกนทั้ง 3 แกนยาวเท่ากัน (a=b=c) และตั้งฉากซึ่งกันและกัน ($\alpha = \beta = \gamma = 90^{\circ}$)มีสมมาตรผ่านจุดศูนย์กลาง (Centro-symmetry) ทำให้ไม่แสดงสมบัติเฟอร์โรอิเล็กทริก แต่เมื่อทำการลดอุณหภูมิลงจาก 130 °ซ ไปที่ 0 °ซ ส่งผลให้เกิดการเปลี่ยนโครงสร้างผลึกจากรูปลูกบาศก์ (Cubic) กลายไปเป็นโครงสร้างผลึกที่เป็นรูปทรงสี่หน้า (Tetragonal) โดยจะมีแกน 2 แกนยาวเท่ากันแต่อีกแกนหนึ่งยาวกว่าแกนทั้งสอง ($a = b \neq c$) และแกนทั้ง 3 แกนทำมุมตั้งฉากกันและกัน ($\alpha = \beta = \gamma = 90^{\circ}$) หรือทำให้เริ่มแสดงสมบัติเฟอร์โรอิเล็กทริก อุณหภูมิในช่วงนี้เรียกว่า อุณหภูมิคูลี่ (Curie temperature) จากนั้นเมื่อทำการลดอุณหภูมิจาก 0 °ซ ไปที่ -90 °ซ ส่งผลให้เกิดการเปลี่ยนโครงสร้างผลึกจากรูปทรงสี่หน้า (Tetragonal) กลายไปเป็นโครงสร้างผลึกแบบโมโนคลินิกเทียม (Pseudomonoclinic) แต่ในความเป็นจริงแล้วโครงสร้างที่แท้จริงจะมีโครงผลึกแบบออร์โทรอมบิก (Orthorhombic) โดยจะมีแกนทั้ง 3 แกนยาวไม่เท่ากัน ($a \neq b \neq c$) ทุกแกนจะทำมุมตั้งฉากซึ่งกันและกัน($\alpha = \beta = \gamma = 90^{\circ}$) แต่สามารถแสดงสมบัติเฟอร์โรอิเล็กทริกไว้ได้ อุณหภูมิในช่วงนี้เรียกว่า อุณหภูมิการเปลี่ยนเฟส (Phase transition temperature) จากนั้นเมื่อทำการลดอุณหภูมิลงไปต่ำกว่า -90 °ซ จะส่งผลให้เกิด

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

การเปลี่ยนโครงสร้างของผลึก กลายเป็นโครงสร้างผลึกแบบรอมโบฮีดรอล (Rhombohedral) โดยจะมีแกนทั้ง 3 แกนยาวเท่ากัน (a=b=c) แกนทั้ง 3 แกนทำมุมเท่ากันแต่ทั้ง 3 มุมไม่เป็น 90 องศา ($\alpha = \beta = \gamma \neq 90^{\circ}$) และยังสามารถแสดงสมบัติเฟอร์โรอิเล็กทริกไว้ได้อีกด้วย

2.2 การสังเคราะห์แบเรียมไททาเนต

2.2.1 การสังเคราะห์ผงผลึกแบเรียมไททาเนตด้วยวิธีสถานะของแข็ง (Solids state) [4]

การเตรียมผงผลึกแบเรียมไททาเนตด้วยวิธีสถานะของแข็ง (Solids state) เป็นที่นิยมกันมากที่สุดคือ การสังเคราะห์ผงผลึกแบเรียมไททาเนตจากการใช้ผง (Powder) เป็นวัตถุดิบ คุณภาพของผงที่นำมาใช้นั้นเป็นสิ่งสำคัญที่จะกำหนดคุณภาพของผงผลึกแบเรียมไททาเนตที่ได้ วิธีการนี้จะอาศัยการเกิดปฏิกิริยาที่มีการสลายตัวของตัวทำปฏิกิริยา ที่มีสถานะเป็นของแข็งด้วยความร้อนแล้วได้เป็นของแข็งชนิดใหม่กับก๊าซ ซึ่งนิยมใช้กับพวกสารประกอบออกไซด์อย่างง่ายๆ เช่น การนำแบเรียมคาร์บอเนต ($BaCO_3$) และไททาเนียมไดออกไซด์ (TiO_2) ดังแสดงในสมการที่ 2.1

$$BaCO_3\,(s) + TiO_2\,(s) \longrightarrow BaTiO_3\,(s) + CO_2\,(g) \qquad (2.1)$$

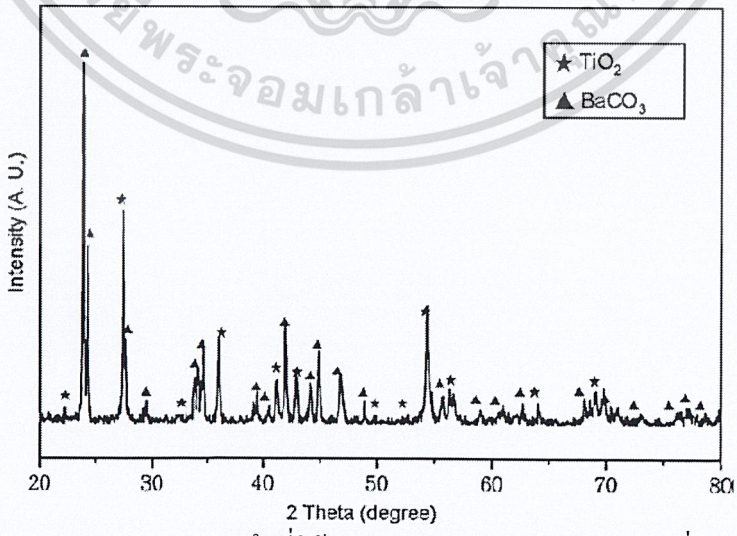
การให้ความร้อนแก่สารตั้งต้นที่มีสถานะเป็นของแข็ง เพื่อทำให้เกิดการสลายตัว หรือเกิดปฏิกิริยากันระหว่างสารตั้งต้นต่างชนิดกัน แล้วเกิดเป็นของแข็งชนิดใหม่ เรียกว่าแคลไซน์ (Calcination) และการเตรียมผงผลึกจากวิธีการนี้มีข้อดีคือ สามารถสังเคราะห์ผงผลึกแบเรียมไททาเนตได้ง่าย มีค่าใช้จ่ายน้อย แต่จะได้ผงผลึกแบเรียมไททาเนตที่ไม่บริสุทธิ์อันเนื่องมาจากการบดย่อย (Ball milling) และมักจะมีปัญหาเรื่องการเกาะกลุ่มกันเป็นก้อนโต จึงต้องมีการนำมาบดย่อยและคัดขนาดอนุภาค

ในปีคริสต์ศักราช 2010 Che-Yuan Chang, C.-Y.H., Yu-Chun Wu, Che-Yi Su, Cheng-Liang Huang ศึกษาการเตรียมผงผลึกของแบเรียมไททาเนต ($BaTiO_3$) โดยใช้วิธี Solid-state [4] ซึ่งวิธีนี้เป็นวิธีหนึ่งนี้นิยมนำมาใช้ในการสังเคราะห์แบเรียมไททาเนตที่บริสุทธิ์ได้ แต่จะต้องใช้อุณหภูมิในการแคลไซน์ที่สูงเพื่อให้ได้แบเรียมไททาเนตที่มีความบริสุทธิ์ ซึ่งในงานวิจัยนี้จะทำการดัดแปลงวิธี Solid-state ซึ่งงานวิจัยที่ผ่านมาได้ใช้ไททาเนียมไดออกไซด์ (TiO_2) ที่มีขนาดอนุภาค 100-150 นาโนเมตร และ แบเรียมคาร์บอเนต ($BaCO_3$) จะถูกเคลือบไปบนพื้นผิวของไทเทเนียมไดออกไซด์ ส่วนยูเรีย (Urea) ที่มีฤทธิ์เป็นด่างนั้นจะช่วยเปลี่ยนแปลงค่า pH ของสารละลายที่ถูกเตรียมขึ้นซึ่งจะทำให้เกิดการตกตะกอนของสารละลาย โดยตะกอนที่ตกลงมานั้นเป็นแบเรียมไททาเนต

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

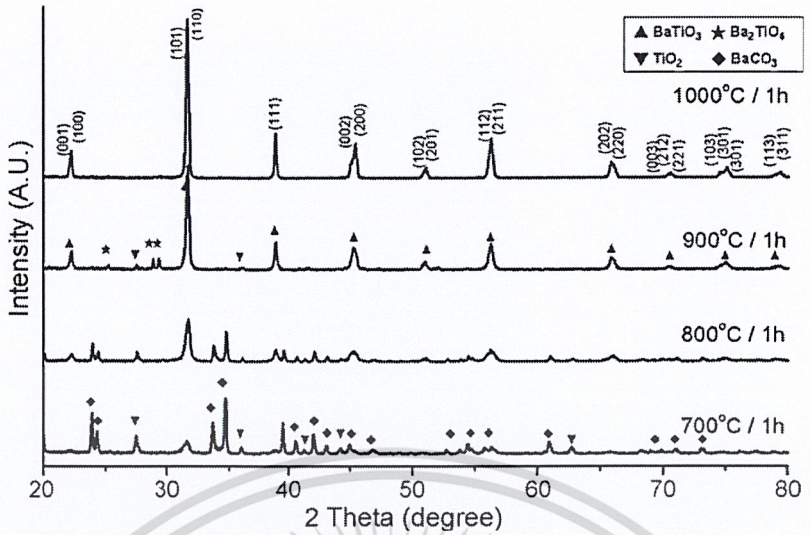
ขั้นตอนในการทำการสังเคราะห์ในงานวิจัยนี้ใช้ ไททาเนียมไดออกไซด์ (TiO_2) แบเรียมไนเตรต($Ba(NO_3)_2$) และยูเรียเป็นสารตั้งต้นในการเกิดปฏิกิริยา ผงของไททาเนียมไดออกไซด์จะถูกบดเป็นเวลา 4 ชั่วโมง ในน้ำปราศจากไอออน หลังจากทำการบดแล้วจะได้ไททาเนียมไดออกไซด์ที่มีอนุภาค 100-150 นาโนเมตร สารละลายของยูเรียและแบเรียมไนเตรต จะถูกเตรียมโดยการใช้อัตราส่วนระหว่างยูเรียต่อแบเรียม ตั้งแต่ 5 ไปถึง 40 สารละลายที่เตรียมได้นั้นจะถูกใส่ลงไปในไททาเนียมไดออกไซด์ โดยใช้อัตราในการป้อนเป็น 2.5 มิลลิลิตร/นาที จากนั้นนำของผสมที่ได้ไปทำการปั่นกวนที่อุณหภูมิ 90 °ซ โดยจะใช้เวลาตั้งแต่ 8 ไปถึง 48 ชั่วโมง ตะกอนของแบเรียมไททาเนตที่ได้จะถูกกรองเพื่อที่จะเอาสิ่งที่ไม่ต้องการออกไป ตะกอนที่ผ่านการกรองแล้วจะถูกทำให้แห้งในเตาอบโดยใช้อุณหภูมิ 100 °ซ เป็นเวลา 24 ชั่วโมง และหลังจากนั้นจะทำการให้ความร้อนอีกครั้งโดยใช้อุณหภูมิ 700-1000 °ซ เป็นเวลา 1 ชั่วโมง หลังจากนั้นนำแบเรียมไททาเนตที่สังเคราะห์ได้ไปทำการทดสอบดูลักษณะต่างๆด้วยเครื่อง X-Ray Diffraction (XRD) , Scanning Electron Microscope (SEM) และ Transmission Electron Microscopy (TEM)

จากผลของ XRD ที่ปรากฏในรูปที่ 2.4 ซึ่งแสดงให้เห็นว่ามีเฟสของผลึกไททาเนียมไดออกไซด์ที่มีโครงสร้างผลึกแบบรูไทล์ (Rutile) และแบเรียมคาร์บอเนตที่แสดงออกมาได้ชัดเจน แต่ในกรณีของตะกอนแบเรียมไททาเนตที่นำไปทำการแคลไซน์ อุณหภูมิ 700-1000 °ซ เป็นเวลา 1 ชั่วโมง ที่แสดงได้ดังรูปที่ 2.5 เราจะพบว่ามีพีคที่ 31.60° ปรากฏขึ้นซึ่งเป็นพีคของแบเรียมไททาเนต โดยจะเริ่มปรากฏขึ้นเมื่อใช้อุณหภูมิในการแคลไซน์ 700 °ซ และพีคนี้จะค่อยๆสูงขึ้นเมื่อใช้อุณหภูมิในการแคลไซน์ 800 °ซ แต่ในขณะที่พีคของไทเทเนียมไดออกไซด์ และแบเรียมคาร์บอเนตก็ยังคงมีอยู่ ในการใช้อุณหภูมิในการแคลไซน์ 900 °ซ จะปรากฏพีคของ Ba_2TiO_4 เกิดขึ้นส่วนพีคของแบเรียมคาร์บอเนตนั้นจะไม่ปรากฏแล้ว แต่ถ้าเราใช้อุณหภูมิในการแคลไซน์ 1000 °ซ จะพบว่าจะได้แบเรียมไททาเนตที่มีความบริสุทธิ์และไม่ปรากฏพีคอื่นๆเลย



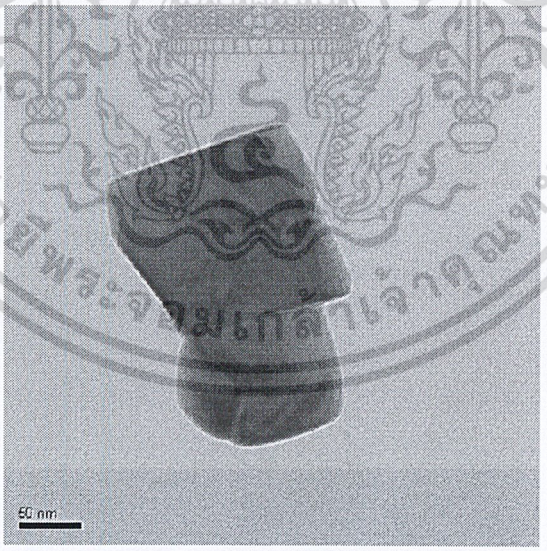
รูปที่2.4 แสดง XRD ของผงผลึกที่ใช้อัตราการการเกิดปฏิกิริยา = 30 ที่อุณหภูมิ 90 °ซ เป็นเวลา 36 ชั่วโมง [4]

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้



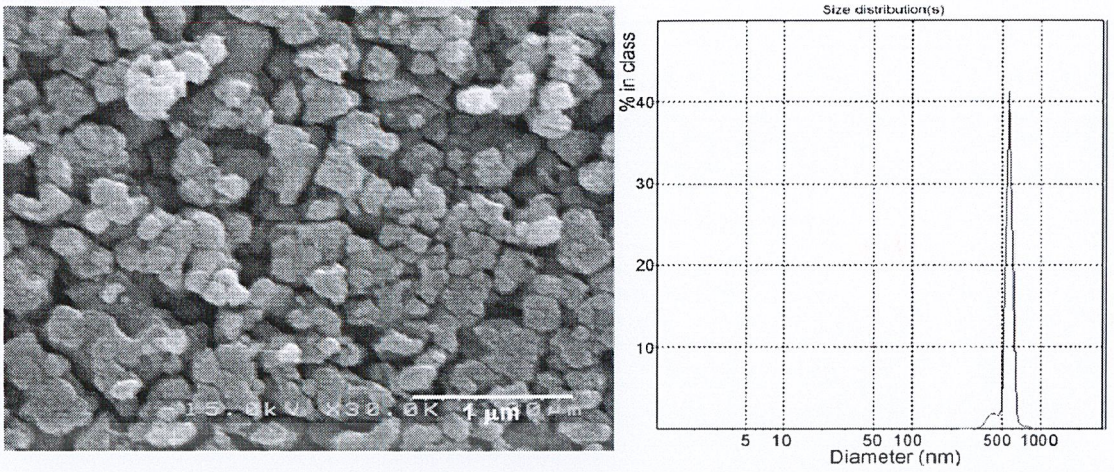
รูปที่2.5 แสดงผล XRD ของผงผลึกที่ได้จากการแคลไซน์ (Calcined) ที่อุณหภูมิต่างๆ [4]

จากภาพถ่าย TEM และ SEM ของตัวอย่างที่ผ่านการแคลไซน์ 1000°ซ เป็นเวลา 1 ชั่วโมง ที่แสดงในรูปที่2.6 และรูปที่ 2.7 ตามลำดับนั้น พบว่าแบเรียมไททาเนตจะมีขนานอนุภาค 150-200 นาโนเมตร และมีการกระจายตัวของอนุภาค 560 นาโนเมตร



รูปที่2.6 แสดงสัณฐานวิทยาโดยเทคนิค TEM ของผงผลึก BaTiO3 แคลไซน์ที่อุณหภูมิ 1000 °ซ เป็นเวลา 1 ชั่วโมง [4]

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้



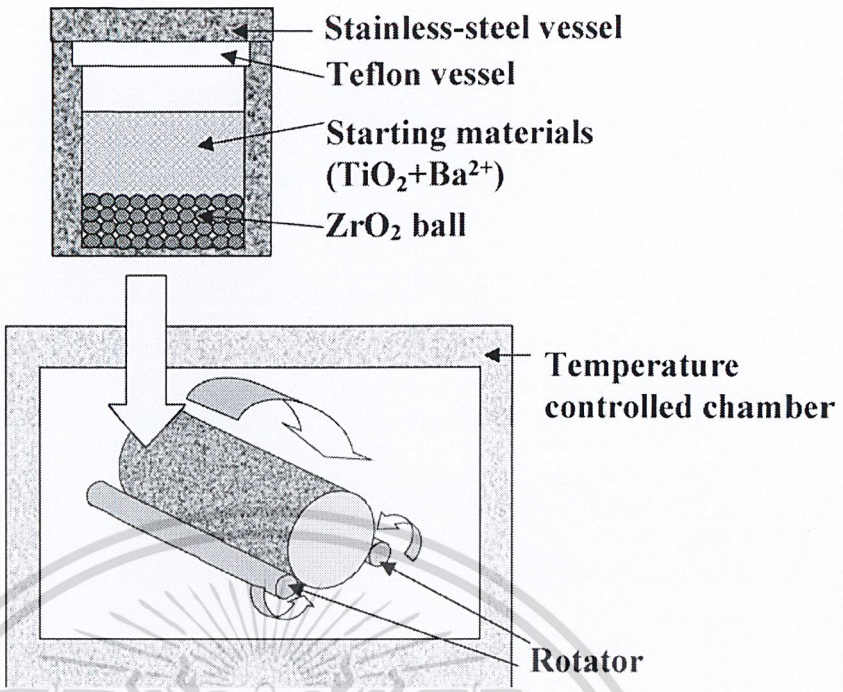
รูปที่ 2.7 แสดงสัณฐานวิทยาโดยเทคนิค SEM และ การกระจายตัวของขนาดอนุภาคของผงผลึกแบรียมไททาเนตที่แคลไซน์ที่อุณหภูมิ 1000 °ซ เป็นเวลา 1 ชั่วโมง [4]

งานวิจัยนี้เป็นการดัดแปลงวิธี Solid-state เพื่อที่จะสังเคราะห์แบเรียมไททาเนต โดยใช้ยูเรียและแบเรียมไนเตรตเป็นตัวริเริ่มในการผลิตตะกอนของแบเรียมคาร์บอเนต ที่จะถูกเคลือบไปบนพื้นผิวของไททาเนียมไดออกไซด์ โดยใช้อัตราส่วนระหว่างยูเรียต่อแบเรียม เท่ากับ 30 และใช้เวลาที่ทำให้เกิดปฏิกิริยาเป็นเวลา 36 ชั่วโมง เพราะที่สภาวะทั้ง 2 นี้เราจะได้ตะกอนออกมามากที่สุด จากนั้นนำตะกอนที่ได้หลังจากอบแห้งไปทำการให้ความร้อนอีกครั้งโดยใช้อุณหภูมิ 1000 °ซ เป็นเวลา 1 ชั่วโมง เพื่อให้ได้แบเรียมไททาเนตที่มีความบริสุทธิ์

2.2.2 การสังเคราะห์ผงผลึกแบเรียมไททาเนตด้วยวิธีเชิงกล [5]

การสังเคราะห์ผงผลึกแบเรียมไททาเนตด้วยวิธีการเชิงกล จะอาศัยการให้แรงทางเชิงกล เช่น การบดย่อย ซึ่งกระบวนการเหล่านี้นิยมนำมาใช้เป็นส่วนหนึ่งของขั้นตอนการผลิตเซรามิก โดยจะได้ผงผลึกที่มีขนาดอนุภาคเฉลี่ยที่เล็กในระดับไมโครเมตร แต่ผลเสียของกระบวนการนี้ ผงผลึกที่ได้นั้นไม่บริสุทธิ์อาจเป็นผลเนื่องมาจากการบดย่อย ซึ่งอาจเกิดจากการที่มีอนุภาคของลูกบอลปะปนกับผงผลึกที่ได้ และขนาดของผงผลึกที่ได้มีขนาดไม่อยู่ในระดับนาโนเมตร โดยในปีคริสต์ศักราช 2000 Yuji Hotta , Kiyoka Tsunekawa, Toshihiro Isobe, Kimiysu Sato, Koji Watari ได้ศึกษาการสังเคราะห์แบเรียมไททาเนตโดยวิธีการไฮโดรเทอร์มอล (Hydrothemal) กับการบดย่อยด้วยลูกบอล (Ball milling) [5] โดยการสังเคราะห์แบเรียมไททาเนตนี้ถูกเตรียมโดยใช้วิธีการสังเคราะห์แบบไฮโดรเทอร์มอลวิธีใหม่ (Novel hydrothermal) กับการบดย่อยด้วยลูกบอล (Ball milling) ดังรูปที่ 2.8

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้



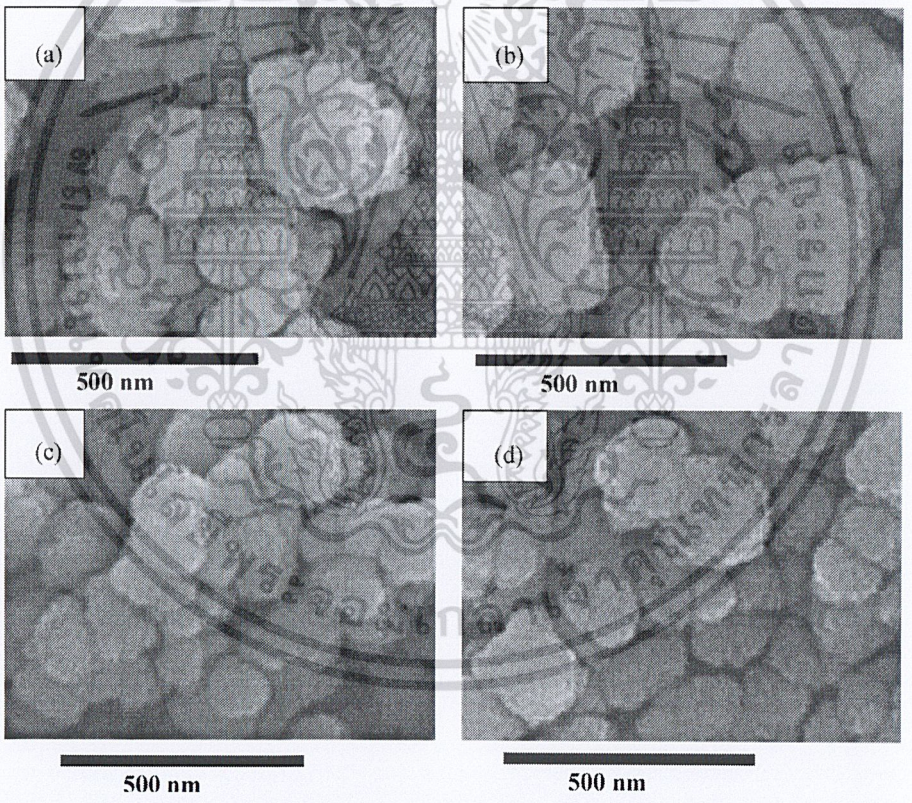
รูปที่ 2.8 แสดงอุปกรณ์ที่ใช้ในการสังเคราะห์โดยวิธีไฮโดรเทอร์มอล (Hydrothemal) และการบดย่อยด้วยลูกบอล(Ball milling) [5]

โดยใช้ผงไททาเนียมไดออกไซด์ (TiO_2) ที่มีขนาดอนุภาคเฉลี่ย 0.2 ไมโครเมตร (Kanto chemical, Japan) หรือ 20 นาโนเมตร (Nanometric Technology Inc, Japan) และ ใช้แบเรียมไฮดรอกไซด์ออกตระไฮเดรต ($Ba(OH)_2.8H_2O$) จำนวน 6 กรัม (Wako Pure Chemical Industries, Japan) ทำการผสมในเทฟรอนโดยมีน้ำกลั่นจำนวน 40 มิลลิลิตร อัตราส่วนโดยโมลของแบเรียมต่อไททาเนียมอยู่ที่ 1.5 ค่า pH ของสารแขวนลอยมีค่าอยู่ที่ 14 โดยทำการเติมสารละลายโซเดียมไฮดรอกไซด์ (NaOH) (Wako Pure Chemical Industries, Japan) ทำการปรับเปลี่ยนเวลาในการเกิดปฏิกิริยาที่ 85-200 °ซ ตั้งแต่ 5 นาที – 8 ชั่วโมง อัตราการหมุนของเทฟรอน (Teflon) อยู่ที่ 150 รอบต่อนาที ซึ่งภายในเทฟรอน (Teflon) จะทำการบรรจุลูกบอลที่ทำมาจากเซอร์เคอร์เนียมไดออกไซด์ (ZrO_2) ที่มีขนาดเส้นผ่านศูนย์กลาง 5 มิลลิเมตร เมื่อปฏิกิริยาสิ้นสุดลง นำสารละลายที่ได้ทำการกรองและล้างตะกอนด้วยน้ำกลั่น จากนั้นนำไประเหยน้ำออกโดยการอบ เมื่อได้ผงผลึกแล้วนำผงผลึกที่ได้ทำการตรวจสอบการเกิดเฟสด้วยเทคนิคการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ (XRD, RINT-2550, Rigaku, Japan) เพื่อศึกษาโครงผลึกที่ได้ และนำไปตรวจสอบการปนเปื้อนของเซอร์เคอร์เนียมไดออกไซด์ โดยใช้เครื่อง Inductively coupled plasma atomic emission spectrometer (ICP-AES) (IRIS Intrepid II, Thermo Electron, United States) ขนาดอนุภาคเฉลี่ย และรูปร่างนั้นตรวจสอบโดยใช้กล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด (SEM) โดยจากการสังเคราะห์พบว่าขนาดอนุภาคเฉลี่ยที่ได้นั้น ถ้ามีการใช้ไททาเนียมไดออกไซด์ขนาด 0.2 ไมโครเมตร พร้อมทั้งบด

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

ย่อยด้วยลูกบอล (Ball milling) และไม่บดย่อยด้วยลูกบอล พบว่าขนาดผลึกที่ได้นั้นจะอยู่ในช่วงระหว่าง 152±42 นาโนเมตร และ 259±26 นาโนเมตร ตามลำดับ แต่ถ้าใช้ไททาเนียมไดออกไซด์ขนาด 20 นาโนเมตร พร้อมทั้งบดย่อยด้วยลูกบอล (Ball milling) พบว่าขนาดของผงผลึกที่ได้นั้นจะอยู่ในช่วงระหว่าง 148±21 นาโนเมตร จึงสามารถสรุปได้ว่าขนาดอนุภาคของไททาเนียมไดออกไซด์ และการบดย่อยด้วยลูกบอลนั้นมีผลต่อขนาดของผลึกแบเรียมไททาเนตที่ได้ โดยในการสังเคราะห์ผงผลึกแบเรียมไททาเนตนี้มีปฏิกิริยาเกิดขึ้นดังแสดงในสมการที่ 2.2 และพบว่าผงผลึกแบเรียมไททาเนตที่ได้นี้ มีรูปร่างเป็นทรงกลมดังแสดงในรูปที่ 2.9 ข้อดีของวิธีนี้นั้นสามารถสังเคราะห์ได้ง่าย และใช้อุณหภูมิในการสังเคราะห์ที่ต่ำ แต่ข้อเสียของหลักการนี้นั้นได้ผงผลึกแบเรียมไททาเนตที่ไม่บริสุทธิ์ และได้ขนาดอนุภาคที่ใหญ่กว่า 100 นาโนเมตร ดังรูปที่ 2.9

$$Ba(OH)_2 + TiO_2 \longrightarrow BaTiO_3 + H_2O \qquad (2.2)$$



รูปที่ 2.9 แสดงภาพผงผลึกแบเรียมไททาเนตทำการสังเคราะห์ที่อุณหภูมิ 100 °ซ เป็นเวลา 5 ชั่วโมง ภาพ (a) และ (c) แสดงตัวอย่างที่ผ่านการบดย่อยด้วยลูกบอล (Ball-milled samples) และใช้ไททาเนียมไดออกไซด์ขนาด 0.2 ไมโครเมตร ภาพ (b) และ (d) แสดงตัวอย่างที่ไม่ผ่านการบดย่อยด้วยลูกบอล (Un-milled samples) ใช้ไททาเนียมไดออกไซด์ขนาด 20 นาโนเมตร [5]

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

2.2.3 การสังเคราะห์ผงผลึกแบเรียมไททาเนตด้วยวิธีการตกตะกอน [6]

การตกตะกอน (Precipitation) เป็นเทคนิคเชิงเคมีประเภทปริมาณวิเคราะห์ (Quantitative analysis) แบบเปียกประเภทหนึ่งที่มีมานาน และถูกนำมาใช้ในการเตรียมสารประกอบของเกลืออนินทรีย์ต่างๆได้อย่างมากมาย การตกตะกอนเป็นการทำให้โมเลกุล หรือไอออนที่ละลายอยู่ในสารละลายแยกตัวออกจากสารละลาย โดยอาศัยการเติมสารเคมีที่เหมาะสมที่เรียกว่า พริซิพพิทันท์ (Precipitant) หรือ การตกตะกอน อย่างช้าๆ ในปริมาณที่พอเหมาะ หรือมีการเปลี่ยนแปลงอุณหภูมิ ความดัน เพื่อลดขีดความสามารถในการละลายของระบบลดลง ทำให้ระบบมีการตกตะกอนเกิดขึ้น การตกตะกอนประกอบไปด้วยกลไกสำคัญคือ การเกิดนิวเคลียส (Nucleation) และการเติบโต (Growth) โมเลกุลหรือไอออนของสารแปลกปลอมที่ปะปนอยู่ในสารละลายโดยการเกาะแน่นอยู่กับพื้นผิวบางส่วนของอนุภาคอะตอม สามารถที่จะทำให้กลไกการเติบโตของระบบเปลี่ยนแปลงได้เสมอ นอกจากนี้การเติบโตของตะกอนจะเติบโตตามแนวแกนของผลึกด้วยอัตราการเติมโตที่แตกต่างกันยังเป็นสาเหตุสำคัญที่ทำให้ตะกอนที่ได้มีรูปร่างเป็นแบบแอนไอโซทรอปี (Anisotropy) โดยในปีคริสต์ศักราช 1998 S. van der Gijp, M. H. J. Emond, A. J. A. Winnubst และ H. Verweij ได้ทำการศึกษาการเตรียมผงแบเรียมไททาเนตโดยการตกตะกอน โดยศึกษาการตกตะกอนของแบเรียมไททาเนตอยู่ 2 วิธีดังนี้

2.2.3.1. วิธีเอสเทอริฟิเคชั่น (Esterification Method) [6]

นำแบเรียม ไอโซโพรพรอกไซด์ ที่ถูกเตรียมจากการเติม Na-dried isopropanol (Merck,p.a.) ลงในโลหะแบเรียม (Ba metal ,Merck) ในปริมาณที่มากเกินพอ โดยมีอัตราส่วนโดยโมลเป็น 30:1 และทำการเติมก๊าซไนโตรเจนอีกด้วย เมื่อทำการผสมกันแล้วจะทำการรีฟลักซ์จนกระทั่งโลหะเกิดปฏิกิริยา จากนั้นนำแบเรียมไอโซโพรพรอกไซด์ต่อไอโซโพรพานอล ผสมกับไททาเนียมไอโซโพรพานอล (Aldrich 97%) และใส่ 2-เมทอลซีเอทานอล (2-methoxy ethanol ,Merck p.a)ในปริมาณที่มากเกินพอ ทำการรีฟลักซ์เป็นเวลา 2 ชั่วโมงภายใต้บรรยากาศของไนโตรเจน โดยมีอัตราส่วนโดยโมลระหว่างแบเรียมต่อไททาเนียมต่อไอโซโพรพานอลต่อกรดอะซิติก เป็น 1:1:15:5:10 เมื่อรีฟลักซ์เสร็จแล้ว นำสารละลายที่ได้ทำการเย็นตัวที่อุณหภูมิ 0 °ซ จากนั้นทำการเติมกรดอะซีติก (Merck p.a.,100%) อย่างช้าๆ และนำสารละลายที่ได้ไปทำการรีฟลักซ์อีกครั้งหนึ่งเป็นเวลา 8 ชั่วโมง หลังจากนั้นนำมากรองและล้างตะกอน จากนั้นนำผงที่ได้ไปทำการเผาที่อุณหภูมิ 800 °ซ เป็นเวลา 10 ชั่วโมง โดยใช้อัตราการให้ความร้อนและอัตราการเย็นตัวที่ 4°ซ ต่อนาที ผงที่ได้จากการเผาแล้วจะนำไปทำการบดด้วยลูกบอลเป็นเวลา 12 ชั่วโมง ในสารละลายไอโซโพรพานอล โดยปฏิกิริยาข้างต้นนั้นกรดคาร์บอกซิลิกจะเข้าทำปฏิกิริยากับแอลกอฮอล์ ดังสมการที่ 2.3 และในสมการที่ 2.4 เป็นขั้นตอนการเตรียมแบเรียมไททาเนต

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

สำนักหอสมุดกลาง พระจอมเกล้าลาดกระบัง

$$R'COOH + R''OH \longrightarrow R'COO''R + H_2O \qquad (2.3)$$

$$Ba(OR''')_2 + Ti(OR''')_4 + 3H_2O \longrightarrow BaTiO_3 2R'''OH + 4R'''OH \qquad (2.4)$$

2.2.3.2 วิธีการเกิดสารเชิงซ้อน (Complexation method) [6]

จะใช้ ไททาเนียมเพอร์รอโซ คอมเพล็กซ์ (Titanium peroxo complex) โดยถูกเตรียมจากการผสมของไททาเนียม ไอโซโพรพรอกไซด์ (Aldrich 97%) ไฮโดเจนเปอร์ออกไซด์ (H_2O_2 30%,Merck, medical extra pure) และกรดไฮโดรคลอริก (HCl ,Merck, p.a.,37%) โดยค่า pH ของสารละลายจะเปลี่ยนจาก 1 ไปเป็น 9 โดยทำการเติมสารละลายแอมโมเนีย จากนั้นจะทำการเติมสารละลายส่วนที่ 2 ลงไปซึ่งในสารละลายส่วนนี้จะประกอบไปด้วย แบเรียมคลอไรด์ ($BaCl_2$) และเอทิลีนไดเอมีนเตตระอะซิตริกแอซิก (EDTA) โดยมีอัตราส่วนโดยโมลระหว่าง แบเรียมต่อไททาเนียมต่อไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์ต่อเอทิลีนไดเอมีนเตตระอะซิตริกแอซิกต่อน้ำ เป็น 1:1:10:2:11 ซึ่งความเข้มข้นของแบเรียมในสารผสมมีค่าเท่ากับ 0.01 โมลลาร์ อุณหภูมิที่ใช้ในการเกิดปฏิกิริยาถ้าใช้แผ่นให้ความร้อน (Hot plate) อยู่ที่ 50 °ซ เป็นเวลา 5 ชั่วโมง หรือถ้าใช้เครื่อง Microwave ที่ 350 วัตถ์ ใช้เวลา 2 ชั่วโมง เมื่อปฏิกิริยาสิ้นสุดลงนำผงที่ได้เผาที่อุณหภูมิ 700 °ซ เป็นเวลา 10 ชั่วโมงโดยใช้อัตราการให้ความร้อนและอัตราการเย็นตัวที่ 4°ซ ต่อนาที โดยในขั้นตอนแรกจะเป็นการเตรียมแบเรียมไอออน ดังแสดงในปฏิกิริยาที่ 2.5 และจากนั้นจะนำแบเรียมไอออนมาทำปฏิกิริยากับไททาเนียมดังสมการที่ 2.6

$$Ba(EDTA)^{2} \xrightarrow{T>40\,^{\circ}C} Ba^{2+} + EDTA^{4-} \qquad (2.5)$$

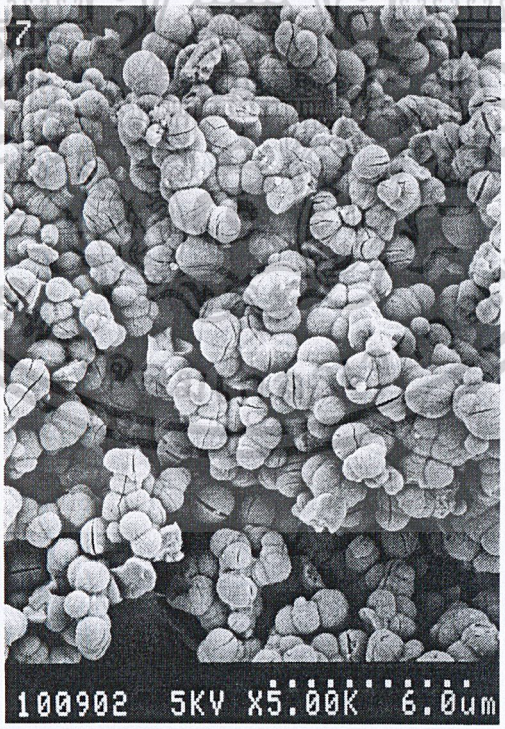
$$Ba_2^{+} + TiO_2(OH)_4^{2-} \xrightarrow{PH=9} BaTiO_2(OH)_4 \qquad (2.6)$$

และเมื่อได้ผงผลึกในทั้ง 2 วิธีนี้แล้วจะนำไปตรวจสอบการเกิดเฟสด้วยเทคนิคการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ (XRD) เพื่อศึกษาโครงผลึกที่ได้ ขนาดอนุภาคเฉลี่ย และรูปร่างนั้น ตรวจสอบโดยใช้กล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด (SEM) และใช้กล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องผ่าน (TEM) ทำการวิเคราะห์องค์ประกอบของธาตุโดยวิเคราะห์จากการกระจายพลังงานของรังสีเอกซ์ (XRF) และนำผงผลึกไปตรวจสอบวิเคราะห์ทางความร้อนด้วยเครื่อง Thermogravimetric analysis (TGA) พบว่าผงผลึกที่ได้ในวิธีการวิธีเอสเทอริฟิเคชั่น นั้นได้ผงผลึกที่มีขนาดอนุภาคเฉลี่ยประมาณ 3 ไมโครเมตร ดังแสดงในรูปที่ 2.10 ผงผลึกที่ได้ในวิธีการวิธีการเกิดสารเชิงซ้อน นั้นได้ผงผลึกที่มีขนาดอนุภาคเฉลี่ยประมาณ 1 ไมโครเมตรดังแสดงในรูปที่ 2.11 และ วิธีการใช้ยูเรียพบว่าไม่เหมาะสมในการนำมาสังเคราะห์แบเรียมไททาเนตเนื่องจากเกิดความไม่เสถียร

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

117155

รูปที่ 2.10 แสดงภาพสัณฐานวิทยา (SEM) ของผงผลึกแบเรียมไททาเนตที่ทำการสังเคราะห์โดยวิธีการตกผลึกผ่านวิธีเอสเทอริฟิเคชั่น [6]



รูปที่ 2.11 แสดงภาพสัณฐานวิทยา (SEM) ของผงผลึกแบเรียมไททาเนตที่ทำการสังเคราะห์โดยวิธีการตกผลึกผ่านการเกิดสารเชิงซ้อน [6]

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

โดยในการสังเคราะห์ผงผลึกโดยวิธีการตกตะกอนนี้ถูกนำมาใช้ในการเตรียมผงของสารประกอบออกไซด์กันอย่างแพร่หลาย เนื่องจากสามารถให้ผงที่มีความบริสุทธิ์สูงสารเคมีที่ใช้เป็นสารตั้งต้นมีราคาถูก แต่พบว่าผงผลึกที่เตรียมได้นั้นมีขั้นตอนการเตรียมหลายขั้นตอน เตรียมผงผลึกแบเรียมไททาเนตได้ยุ่งยาก ขนาดผลึกมีขนาดใหญ่ในระดับไมโครเมตร

2.2.4 การสังเคราะห์ผงผลึกแบเรียมไททาเนตด้วยเทคนิคไฮโดรเทอร์มอล [7,8]

ไฮโดรเทอร์มอล (Hydrothermal) เป็นกระบวนการที่เกี่ยวข้องกับการให้ความร้อนแก่ตัวทำปฏิกิริยาพวกเกลือของโลหะ ออกไซด์ ไฮดรอกไซด์ หรือผงโลหะต่างๆ ที่อยู่ในรูปของสารละลายหรือสารแขวนลอย (ปกติจะใช้น้ำ) ด้วยอุณหภูมิและความดันที่สูง ซึ่งการตกตะกอนภายใต้สภาวะดังกล่าวจะทำให้เกิดผงที่ปราศจากน้ำ (Anhydrous powders) ที่มีลักษณะเฉพาะค่อนข้างโดดเด่นเป็นพิเศษ นอกจากนี้ผงที่ได้ยังมีขนาดอนุภาคที่เล็กมาก (โดยทั่วๆ ไปจะมีขนาดประมาณ 10 ถึง 12 นาโนเมตร) มีการกระจายตัวของอนุภาคต่ำ ส่วนใหญ่เป็นอนุภาคของผลึกเชิงเดี่ยว มีความบริสุทธิ์สูง และเป็นเนื้อเดียวกัน เทคนิคไฮโดรเทอร์มอล (Hydrothermal) มีการใช้อุณหภูมิและความดันสูงในการเกิดปฏิกิริยา ซึ่งอุณหภูมิที่ใช้งานก็มักจะอยู่ใกล้กับบริเวณจุดเดือด กับอุณหภูมิวิกฤติของน้ำ และความดันที่ใช้จะอยู่ในช่วงประมาณ 20 เมกะพาสคัล (MPa) จึงต้องทำการเตรียมในหม้อความดัน (Autoclave) ทำด้วยเหล็กกล้าที่มีความแข็งแกร่งทนทานและสามารถทนอุณหภูมิได้สูง โดยปกติแล้วจะมีการบุผนังภายในของหม้อความดันด้วยเทฟลอน (Teflon) อีกทีเพื่อลดปัญหาเรื่องการกัดกร่อนของผนังหม้อความดันจากสารละลาย โดยในปีคริสต์ศักราช 2000 Michael Z.-C. Hu, Vino Kurian, E. Andrew Payzant, Claudia J. Rawn ได้ศึกษากระบวนการสังเคราะห์แบเรียมไททาเนตด้วยเทคนิคไฮโดรเทอร์มอล ปฏิกิริยาไฮโดรเทอร์มอลถูกพัฒนามาเพื่อให้ได้ผลิตภัณฑ์ที่มีความบริสุทธิ์สูง ได้รูปร่างที่มีระเบียบและให้มีขนาดเล็ก แบเรียมไททาเนตได้จากสารทางอนินทรีย์ 2 ชนิด คือ ไททาเนียมไดออกไซด์ (TiO_2) และสารละลายแบเรียมไฮดรอกไซด์ ($Ba(OH)_2$) ขนาดและสัณฐานวิทยาของไททาเนียมไดออกไซด์ควบคุมโดยใช้ไอโซโพรพานอลผสมกับน้ำเป็นตัวทำละลาย การกระจายตัวในลักษณะเดียวกันของไทเทเนียมไดออกไซด์มีขนาดระหว่าง 0.1 ถึง 1.0 ไมโครเมตร โดยทำการตรวจสอบสัณฐานวิทยาด้วยกล้องจุลทรรศน์แบบส่องกราด (SEM) และเครื่องเอกซเรย์ดิฟแฟรกชัน (XRD) เครื่องเอกซเรย์ดิฟแฟรกชัน (XRD) ที่อุณหภูมิสูงจะบอกถึงการเปลี่ยนเฟสและการเปลี่ยนแปลงขนาดของผลึกด้วยอุณหภูมิแคลไซน์ (Calcined) ไททาเนียมไดออกไซด์ที่มีลักษณะเป็นทรงกลมเล็กจะมีผลอย่างมากที่อุณหภูมิห้องและเปลี่ยนอุณหภูมิแคลไซน์เพิ่มขึ้นจาก 650 °ซ ถึง 900°ซ การกระจายตัวในลักษณะเดียวของแบเรียมไททาเนตที่มีขนาดเล็กสามารถทำได้ด้วยวิธีไฮโดรเทอร์มอลที่อุณหภูมิไม่เกิน 100°ซ ในสารละลายแบเรียมไฮดรอกไซด์ มีการพบแบเรียมคาร์บอเนตในแบเรียมไททาเนต โดยเฉพาะเมื่ออยู่ภายใต้สภาวะที่มีอัตราส่วนระหว่างแบเรียมต่อไททาเนียมสูงๆ แต่กรดฟอร์มิก

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งไม่อนุญาตให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

สามารถกำจัดสิ่งเจือปนในแบเรียมไททาเนตได้โดยขั้นตอนการเตรียมแบเรียมไททาเนตจะแบ่งออกเป็น 3 ขั้นตอนดังนี้

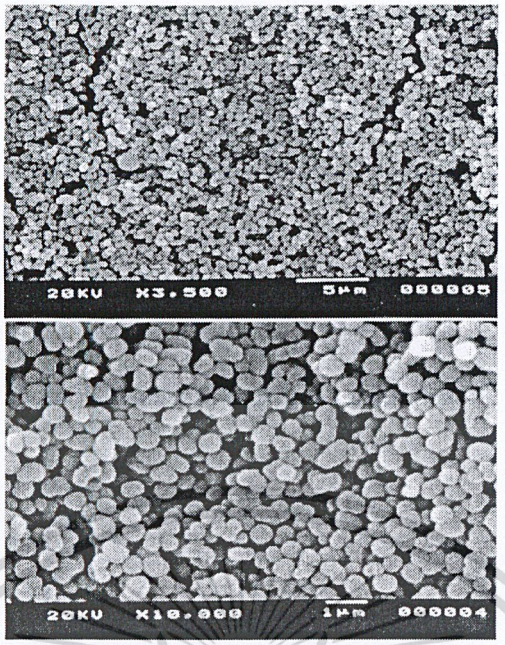
2.2.4.1 การเตรียมสารละลาย [7]

นำไททาเนียมเตตระคลอไรด์ ($TiCl_4$ 99.6%) ปริมาณ 5.55 มิลลิลิตร เติมลงไปในสารละลายกรดไฮโดรคลอริก (HCl) อย่างช้าๆ ซึ่งในสารละลายกรดไฮโดรคลอริกประกอบด้วยกรดไฮโดรคลอริกเข้มข้น 1 นอร์มอล ปริมาตร 2.85 มิลลิลิตรและน้ำกลั่น 20 มิลลิลิตรแล้วปั่นกวน โดยที่ความเป็นกรดจะช่วยลดช่วงการระเบิดของกรดออโทไททานิก ($Ti(OH)_4$) ดังนั้นจึงไม่สามารถควบคุมการตกตะกอนในระหว่างที่ไททาเนียมเตตระคลอไรด์สลายตัวในสารละลาย สารละลายจะค่อนข้างขุ่นในช่วงขั้นตอนการสลายตัว แต่ก็ค่อยๆ ใสในเวลา 30 นาทีต่อมา ซึ่งในขณะนั้นอุณหภูมิอยู่ที่อุณหภูมิห้องประมาณ 23 °ซ ความเข้มข้นสุดท้ายของไททาเนียมเตตระคลอไรด์ต้องเป็น 1 โมลาร์

2.2.4.2 การสังเคราะห์ไททาเนียมไดออกไซด์ที่มีขนาดอนุภาคเล็ก และกลม [7]

การสังเคราะห์อนุภาคออกไซด์ที่มีการกระจายตัวอย่างสม่ำเสมอด้วยเทคนิคการตกตะกอนดีทีเอส (DTS precipitation) ของเกลืออนินทรีย์ในสารละลายผสม ไอโซโพรพานอลเป็นที่นิยมสุดในบรรดาแอลกอฮอล์ และกรดสเตียริกกระจายอยู่ในไฮดรอกซีโพรพิลเซลลูโลส (Hydroxypropylcellulose, HPC) จึงช่วยให้ผลิตภัณฑ์ที่ได้มีการกระจายตัวในลักษณะเดียวและมีขนาดกลมเล็ก การทำให้อยู่ในช่วงอัตราส่วนระหว่างแอลกอฮอล์ต่อปริมาณสารละลาย (RH ratio) เท่ากับ 2 ต่อ 4 เป็นช่วงที่ดีที่สุดในการเกิดนิวเคลียสและการเติบโต จะได้การกระจายตัวในลักษณะเดียวกันของอนุภาคไททาเนียมไดออกไซด์ สารละลายผสมปริมาตร 30 มิลลิลิตรประกอบไปด้วยไททาเนียมเตตระคลอไรด์ ไฮดรอกซีโพรพิลเซลลูโลส น้ำ และไอโซโพรพานอลซึ่งใส่ไว้ในไวออลขนาดบรรจุ 40 มิลลิลิตรแล้วนำไปอบ ความเข้มข้นของไททาเนียมเตตระคลอไรด์ และอัตราส่วนระหว่างแอลกอฮอล์ต่อสารละลายต้องควบคุมให้เป็นแบบเดียวกันจึงทำให้ไททาเนียมไดออกไซด์มีการกระจายตัวอย่างสม่ำเสมอ สภาวะที่ใช้คือ ไททาเนียมเตตระคลอไรด์เข้มข้น 0.2 โมลาร์ อัตราส่วนระหว่างแอลกอฮอล์ต่อสารละลายเท่ากับ 2 ไฮดรอกซีโพรพิลเซลลูโลสเท่ากับ 0.002 กรัมต่อลูกบาศก์เซนติเมตร และอบที่อุณหภูมิ 100 °ซ เป็นเวลา 24 ชั่วโมง จะได้อนุภาคที่มีลักษณะทรงกลมขนาดเล็กสีขาวอยู่ที่ก้นไวออลแต่สามารถแขวนลอยขึ้นใหม่ได้ง่ายเมื่อเขย่าไวออล ไวออลที่มีสารแขวนลอยอยู่ทำให้เย็นจนถึงอุณหภูมิห้องด้วยการจุ่มน้ำ เมื่อถึงอุณหภูมิห้องให้นำไปไทเทรตกับแอมโมเนียมไฮดรอกไซด์ (NH_4OH) เข้มข้น 5 นอร์มอลทันที เพื่อให้เป็นกลางแล้วนำไปเหวี่ยงตะกอน ล้างด้วยน้ำปราศจากไอออนปริมาตร 30 มิลลิลิตรจำนวน 2 ครั้ง เพื่อกำจัดสิ่งเจือปนเช่น คลอไรด์หรือแอมโมเนีย แล้วทำการตรวจสอบสัณฐานวิทยาโดยเทคนิค SEM ของไททาเนียมไดออกไซด์ ดังแสดงไว้ในรูปที่ 2.12

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้



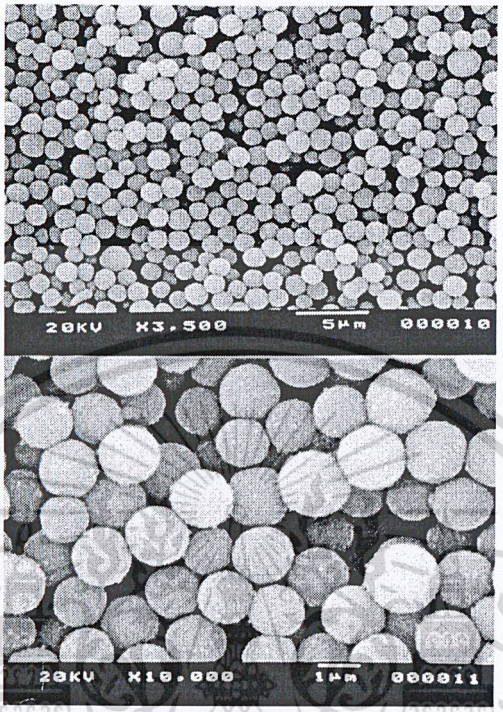
รูปที่ 2.12 แสดงสัณฐานวิทยาโดยเทคนิค SEM ของ ไททาเนียมไดออกไซด์ [7]

2.2.4.3 การสังเคราะห์แบเรียมไททาเนตให้ได้ขนาดอนุภาคเล็ก และอยู่ในระดับนาโน ด้วยเทคไฮโดรเทอมอล [7]

การกำหนดปริมาณผลึกแบเรียมไฮดรอกไซด์ออกตระไฮเดรต (98% $Ba(OH)_2 \cdot 8H_2O$) นั้นทำได้โดยการเติมแบเรียมไฮดรอกไซด์ออกตระไฮเดรต (98% $Ba(OH)_2 \cdot 8H_2O$ ลงใน 30 มิลลิลิตรของไททาเนียมไดออกไซด์ที่แขวนลอยในน้ำปราศจากไอออน ในขั้นเริ่มต้นต้องละลายแบเรียมไฮดรอกไซด์ในน้ำให้หมดที่อุณหภูมิห้องหรือละลายหมดที่อุณหภูมิ 100 °ซ พอดี อย่างไรก็ตามการละลายที่ไม่สมบูรณ์ก็ไม่ส่งผลถึงการสังเคราะห์แบเรียมไททาเนต การใช้แบเรียมไอออนในการสังเคราะห์แบเรียมไททาเนตมีส่วนช่วยในการละลายแบเรียมไฮดรอกไซด์ซึ่งเป็นผลึกที่เหลืออยู่หลังการเติมแบเรียมไฮดรอกไซด์แล้ว pH ของสารละลายจะอยู่ในช่วง 10 ถึง 12 เพื่อให้สูงพอที่จะเกิดเป็นแบเรียมไททาเนต โดยใช้โพแทสเซียมไฮดรอกไซด์ (KOH) เพิ่มปรับค่า pH ของสารละลาย หลังจากนั้นทำการเปลี่ยนแปลงความเข้มข้นของไททาเนียมไดออกไซด์เป็น 0.2 โมลาร์ที่อุณหภูมิ 100 °ซ เป็นเวลา 24 ชั่วโมง สารที่แขวนลอยจะตกลงสู่ก้นไวออลแล้วนำไปล้างด้วยน้ำปราศจากไอออน จากนั้นนำตัวอย่างที่ได้ไปตรวจสอบด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด (SEM) เครื่องตรวจสอบการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ (XRD) จากการสังเคราะห์พบว่ามีปริมาณของแบเรียมคาร์บอเนตมาก ซึ่งในการลดปริมาณแบเรียมคาร์บอเนตในแบเรียมไททาเนตที่แขวนลอยอยู่นั้นทำได้โดยการเติมกรดฟอร์มิกปริมาตร 10 มิลลิลิตรลงในแบเรียมไททาเนตที่แขวนลอยอยู่ ตั้งทิ้งไว้เป็นเวลา 15 นาทีที่อุณหภูมิห้อง แล้วนำไปปั่นเหวี่ยงตะกอน ต่อจากนั้นล้าง

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

ด้วยน้ำที่ปราศจากไอออนอีก 1 ครั้ง พร้อมทั้งกำจัดน้ำโดยการดูดน้ำออกและนำไปอบให้แห้ง นำตัวอย่างที่ได้ไปตรวจสอบด้วยกล้องจุลทรรศน์แบบส่องกราด (SEM) ดังแสดงไว้ในรูปที่ 2.13



รูปที่ 2.13 แสดงสัณฐานวิทยาโดยเทคนิค SEM ของแบเรียมไททาเนตที่สังเคราะห์ด้วยปฏิกิริยาไฮโดรเทอร์มอล [7]

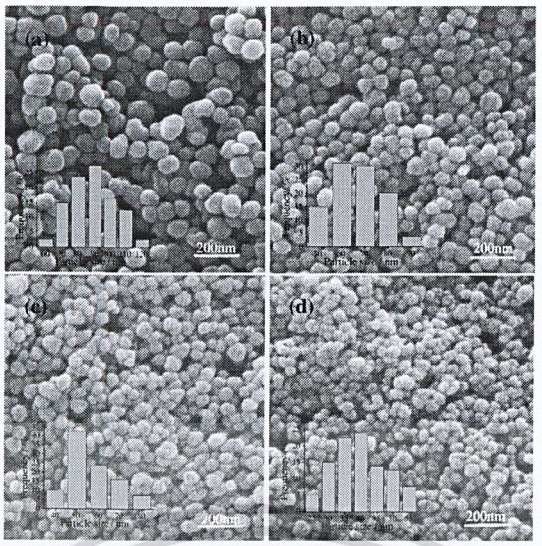
จากรูปพบว่า ขนาดผงผลึกของแบเรียมไททาเนตที่ได้มีค่าประมาณอยู่ในระดับไมโครเมตร มีการกระจายตัวของผงผลึกที่สม่ำเสมอกัน และรูปร่างของผลึกมีลักษณะเป็นทรงกลม จากการศึกษาพบว่ามีการพัฒนาและทดลองปฏิกิริยาไฮโดรเทอร์มอลที่อุณหภูมิต่ำ ผลที่ได้คือผลิตภัณฑ์มีขนาดเล็กลักษณะกลมที่มีการกระจายตัวในลักษณะเดียว การใช้เทคนิคไฮโดรเทอร์มอลแบบอุณหภูมิต่ำมี 2 ขั้นตอนคือ 1. การตกตะกอนแบบดีทีเอสของไททาเนียมไดออกไซด์ที่มีการกระจายตัวในลักษณะเดียวมีขนาดกลมลักษณะเล็ก และ 2. ใช้ปฏิกิริยาไฮโดรเทอร์มอลโดยการใช้ไททาเนียมไดออกไซด์ที่สังเคราะห์ในขั้นตอนแรกมาทำการสังเคราะห์แบเรียมไททาเนตในขั้นตอนที่ 2 ต่อ โดยเฉพาะการใช้ไททาเนียมไดออกไซด์ที่มีขนาดเล็กลักษณะกลม จากการศึกษาผลของไททาเนียมไดออกไซด์ต่อแบเรียมไททาเนตในการสังเคราะห์โดยจะตรวจสอบด้วยเครื่องตรวจสอบการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ (XRD) ผลที่แสดงให้เห็นพบว่ากระบวนการไฮโดรเทอร์มอลที่สังเคราะห์แบเรียมไททาเนตมีความบริสุทธิ์สูง เนื่องจากมีขั้นตอนการล้างตะกอนด้วยกรดฟอร์มิก

ต่อมาในปีคริสต์ศักราช 2008 Xiao Wei, Gang Xu, Zhaohui Ren, Yonggang Wang, Ge Shen, Gaorong Hanได้ศึกษางานวิจัยโดยทำการควบคุมขนาดอนุภาคผลึกระดับนาโนเมตร ในการ

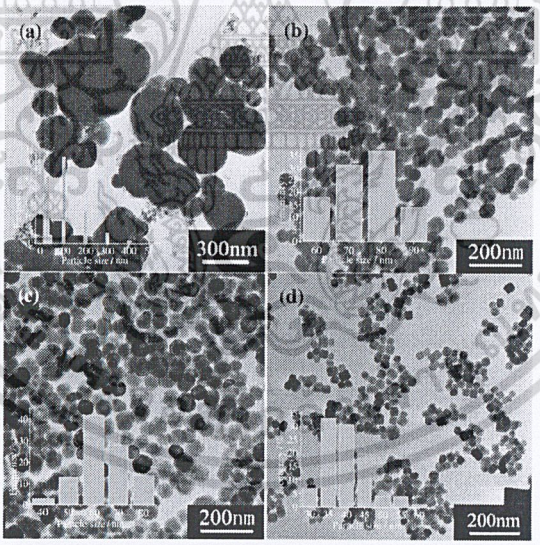
เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งไม่อนุญาตให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการใช้

สังเคราะห์แบเรียมไททาเนตโดยวิธีไฮโดรเทอร์มอล [8] งานวิจัยนี้ทำการสังเคราะห์แบเรียมไททาเนตโดยทำการผสมเหล็กในสัดส่วน $BaTi_{1-x}Fe_xO_3$ โดยที่ค่า x จะเท่ากับ 0 0.02 0.04 0.08 โมล ถ้า x มีค่าเท่ากับ 0 หมายความว่าเป็นแบเรียมไททาเนตที่ปราศจากการผสมเหล็ก ในการสังเคราะห์จะใช้เตตตระบิวทิลไททาเนต ($Ti(OC_4H_9)_4$) และ เฟอริกไนเตรตโนนะไฮเดรต ($Fe(NO_3)_3.9H_2O$) ละลายในเอทิลีนไกลคอล โมโนเมทิลอีเทอร์ จากนั้น 0.15 โมลาร์ของสารละลายแอมโมเนียถูกเติมลงในสารละลายผสมซึ่งจะเกิดการตกตะกอนร่วมกับไฮดรอกไซด์ ซึ่งการกำจัดแอมโมเนียมไอออนและเอทิลีนไกลคอล โมโนเมทิลอีเทอร์ โดยอาศัยการตกตะกอนร่วมกับไฮดรอกไซด์ทำการกรองและล้างตะกอนด้วยน้ำกลั่น จำนวน 6 ครั้ง เมื่อล้างตะกอนเสร็จเรียบร้อยนำตะกอนที่ได้ไปกระจายตัวอยู่ในน้ำกลั่นด้วยแท่งแม่เหล็กคนสาร จากนั้นทำการเติมสารละลายแบเรียมอะซิเตด ($Ba(CH_3COO)_2$) และสารละลายโพแทสเซียมไฮดรอกไซด์ (KOH) ลงไป โดยจะได้เป็นสารแขวนลอย มีความเข้มข้นของไททาเนตและเหล็กอยู่ที่ 0.1 โมลาร์ และอัตราส่วนโดยโมลระหว่างแบเรียมต่อไททาเนียมและเหล็กอยู่ที่ 3:1 ความเข้มข้นเริ่มต้นของโพแทสเซียมไฮดรอกไซด์เท่ากับ 1 โมลาร์ สุดท้ายนำสารแขวนลอยที่ได้ใส่ลงในหม้อความดันปริมาตร 50 มิลลิลิตร และทำการให้ความร้อนกับหม้อความดันที่ 200 °ซ เป็นเวลา 12 ชั่วโมง และทำให้เย็นที่อุณหภูมิห้อง เมื่อปฏิกิริยาสิ้นสุดลงนำสารละลายที่ได้ทำการกรอง และล้างตะกอนด้วยน้ำกลั่นจำนวน 6 ครั้ง และทำให้แห้งโดยการอบที่ 90 °ซ เป็นเวลา 24 ชั่วโมง จากนั้นนำผงผลึกที่ได้ทำการตรวจสอบการเกิดเฟสด้วยเครื่องตรวจสอบการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ (XRD) เพื่อศึกษาโครงผลึกที่ได้ ขนาดอนุภาคเฉลี่ยและรูปร่างนั้น ตรวจสอบโดยใช้กล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด (SEM) และกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องผ่าน (TEM) ซึ่งจากการสังเคราะห์จะเห็นได้ว่า เมื่อทำการผสมเหล็กในปริมาณที่เพิ่มขึ้นพบว่าขนาดผลึกเฉลี่ยมีขนาดลดลงตามลำดับและพบว่าถ้าอัตราส่วนโดยโมลระหว่างแบเรียมต่อไททาเนียมมีค่าเพิ่มมากขึ้น พบว่าขนาดอนุภาคจะมีค่าลดลง ซึ่งเป็นผลเช่นเดียวกับการเพิ่มอัตราส่วนของตัวละลายระหว่าง เอทิลีนไกลคอล โมโนเมทิลอีเทอร์กับน้ำ ดังแสดงในรูปที่ 2.14

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้



รูปที่ 2.14 ภาพแสดงสัณฐานวิทยาโดยเทคนิค SEM ของการสังเคราะห์ผงผลึกแบเรียมไททาเนต ที่ แบเรียมต่อไททาเนียมเท่ากับ 3 ซึ่งทำการเจือเหล็กในปริมาณที่แตกต่างกัน (a) Fe 0% (b) Fe 2% (c) Fe 4% and (d) Fe 8% การกระจายตัวของอนุภาคเฉลี่ยของผงผลึกดูได้จากแผนภูมิแท่งแสดงการกระจาย (Histograms) [8]



รูปที่ 2.15 ภาพแสดงสัณฐานวิทยาโดยเทคนิค TEM โดยในการสังเคราะห์ใช้ตัวทำละลาย คือ น้ำบริสุทธิ์ และทำการเปลี่ยนแปลงอัตราส่วนโดยโมลของแบเรียมต่อไททาเนียม (a) แบเรียมต่อไททาเนียมเท่ากับ 1 และ (b) แบเรียมต่อไททาเนียมเท่ากับ 3 ส่วนภาพ c และ d นั้นอัตราส่วนโดยโมลของแบเรียมต่อไททาเนียมเท่ากับ 3 เปลี่ยนแปลงสัดส่วนโดยปริมาตรของตัวทำละลายระหว่าง เอทิลีนไกลคอล โมโนเมทิลอีเทอร์ต่อน้ำ (en/H_2O) โดยที่ (c) en/H_2O = 0.5 และ (d) en/H_2O = 2 การกระจายตัวของอนุภาคเฉลี่ยของผงผลึกดูได้จากแผนภูมิแท่งแสดงการกระจาย (Histograms) [8]

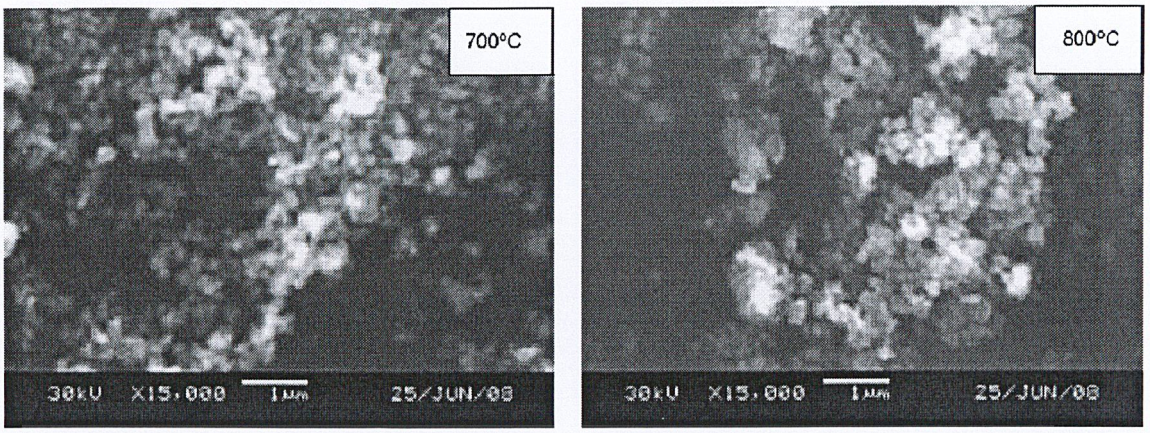
เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

2.2.5 การสังเคราะห์ผงผลึกแบเรียมไททาเนตด้วยวิธีโซล-เจล [9,10]

กระบวนการเตรียมแบบโซล-เจล (Sol-gel) เป็นกระบวนการเตรียมเชิงเคมีประเภทหนึ่งที่ได้รับความนิยมสูง เนื่องจากเป็นเทคนิคที่มีประสิทธิภาพสูงในการผลิตชิ้นงานที่มีคุณภาพ และนอกจากนี้ยังสามารถนำไปดัดแปลงประยุกต์ใช้งานในการผลิตวัสดุได้หลายรูปแบบ เช่น การผลิตสารเร่งปฏิกิริยา (Catalysts) ตัวดูดซับ (Adsorbents) แผ่นฟิล์มบาง (Thin films) การฉาบผิววัสดุ (Coatings) เชื้อเพลิงนิวเคลียร์ (Nuclear fuel) แผ่นกรองและเส้นใยเซรามิกแก้วชนิดพิเศษ ผงขัด และวัสดุชีวภาพ (Biomaterials) ต่างๆ คำว่า "โซล-เจล" เป็นเทอมที่มีลักษณะเฉพาะตัวและเกี่ยวโยงกับเทคนิคต่างๆ มากมายที่สามารถนำมาใช้เพื่อเตรียมสารที่มีความบริสุทธิ์สูง และมีความสม่ำเสมอเป็นเนื้อเดียวกันในระดับโมเลกุล__โดยทั่วไปกระบวนการโซลเจลคือ กระบวนการเปลี่ยนแปลงสถานะจากของเหลวที่เรียกว่า "โซล" ซึ่งอยู่ในรูปคอลลอยด์ที่มีขนาดอนุภาคประมาณ 0.1-1 ไมโครเมตรไปเป็นสารที่จับตัวกันแข็งเป็นวุ้นมีความหนืดสูง ซึ่งเรียกว่า "เจล" ข้อดีของเทคนิคโซลเจลคือ มีการรวมตัวกันของทุกโมเลกุลเป็นเนื้อเดียวกัน สารประกอบที่ได้จะมีความบริสุทธิ์สูง อนุภาคขนาดเล็กละเอียดมาก อยู่ในช่วง 20 ถึง 50 นาโนเมตร ส่งผลให้มีพื้นที่ผิวมาก การเผาผนึกเพื่อให้เกิดการแน่นตัวจึงสามารถทำได้ที่อุณหภูมิต่ำ

ในปีค.ศ.2009 Wei Li, Zhijun Xu, Ruiqing Chu, Peng Fu, Jigong Hao ทำการสังเคราะห์ผงผลึกขนาดเล็กของแบเรียมไททาเนตสามารถเตรียมได้ด้วยเทคนิคโซล-เจล แล้วทำการตรวจสอบด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด (SEM) และเครื่องตรวจสอบการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ (XRD) ซึ่งแสดงถึงผงแบเรียมไททาเนตการแคลไซน์ที่อุณหภูมิ 700°ซ เป็นเวลา 2 ชั่วโมง ได้ขนาดอนุภาคเฉลี่ย 25 นาโนเมตร จากผลชี้ให้เห็นว่าการเกิดผลึกขนาดเล็ก และความสัมพันธ์ของความหนาแน่นของเซรามิกเพิ่มขึ้นจะทำให้ใช้อุณหภูมิซินเตอร์สูงขึ้นด้วย ดังแสดงไว้ในรูปที่ 2.16

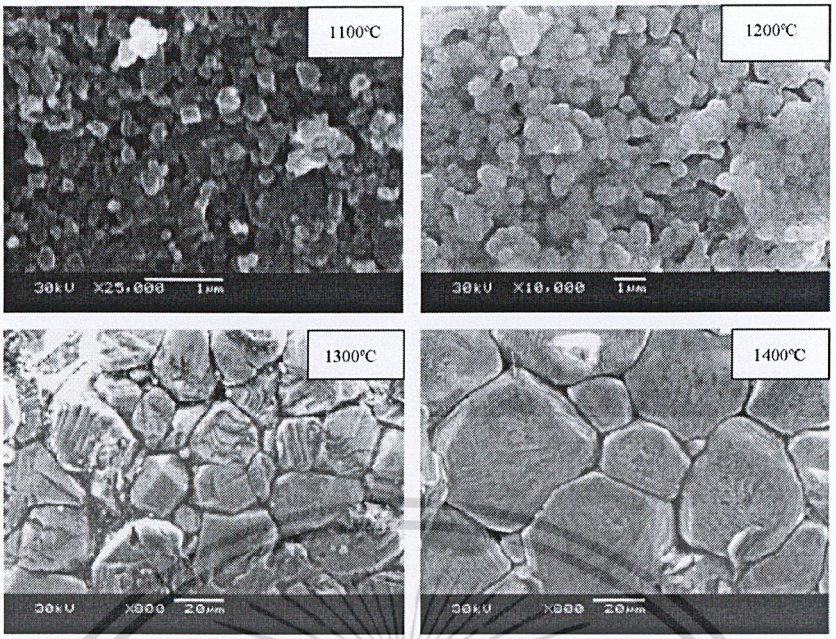
เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้



รูปที่ 2.16 แสดงสัณฐานวิทยาโดยเทคนิค SEM ของผงแบเรียมไททาเนตที่เผาด้วยอุณหภูมิ 700 °ซ และ 800 °ซ [9]

การสังเคราะห์ผงผลึกแบเรียมไททาเนตด้วยเทคนิคโซล-เจลโดยใช้เตตระบิวทิลไททาเนต ($Ti(OC_4H_9)_4$ 99.0%) และใช้แบเรียมอะซิเตด ($Ba(CH_3COO)_2$ 99.7%) เป็นวัตถุดิบเริ่มต้น ทำการเตรียมสารละลายผสม A และสารละลายผสม B โดยที่สารละลายผสม A ประกอบด้วยเตตระบิวทิลไททาเนต 0.1 โมล เอทานอล 0.6 โมลและกรดอะซิติก 0.3 โมล ปั่นกวนที่อุณหภูมิห้องให้เข้ากัน และสารละลายผสม B เตรียมโดยละลายแบเรียมอะซิเตด 0.1 โมลใน 90 มิลลิลิตรของ 36% กรดอะซิติก สำหรับการเตรียมผงแบเรียมไททาเนต โดยใช้สารละลายผสม B เติมลงในสารละลายผสม A ด้วยอัตราส่วนระหว่างแบเรียมต่อไททาเนียมเท่ากับ 1 ต่อ 1 ทำการปั่นกวน 1 ชั่วโมงในขั้นตอนการทำโซล หลังจากนั้น 4 ชั่วโมงจะได้เจลที่สะอาดที่อุณหภูมิห้องแล้วทำให้แห้งที่อุณหภูมิ 120 °ซ เป็นเวลา 8 ชั่วโมง จากนั้นนำไปแคลไซน์ที่อุณหภูมิ 500 °ซ 600 °ซ 700 °ซ 800 °ซ และ 900 °ซ เป็นเวลา 2 ชั่วโมง หลังจากนั้นผสมกับ PVB แล้วกดอัดให้ได้ลักษณะเป็นแผ่นที่มีเส้นผ่านศูนย์กลาง 10 มิลลิเมตรแล้วซินเตอร์ที่อุณหภูมิต่างๆ เป็นเวลา 6 ชั่วโมง หลังจากนั้นขัดแล้วนำแผ่นเงินเคลือบบนผิวทั้ง 2 ข้างแล้วซินเตอร์ที่อุณหภูมิ 740 °ซ เป็นเวลา 20 นาที นำตัวอย่างที่ได้มาวิเคราะห์ด้วยเครื่อง TGA และ DSC ที่ช่วงอุณหภูมิ 30 °ซ ถึง 900°ซ (10 °ซ ต่อนาที) ตรวจสอบโครงสร้างผลึกของแบเรียมไททาเนตด้วยเครื่องตรวจสอบการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ (XRD) ตรวจสอบสัณฐานวิทยาด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด (SEM) ดังแสดงในรูปที่ 2.17

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

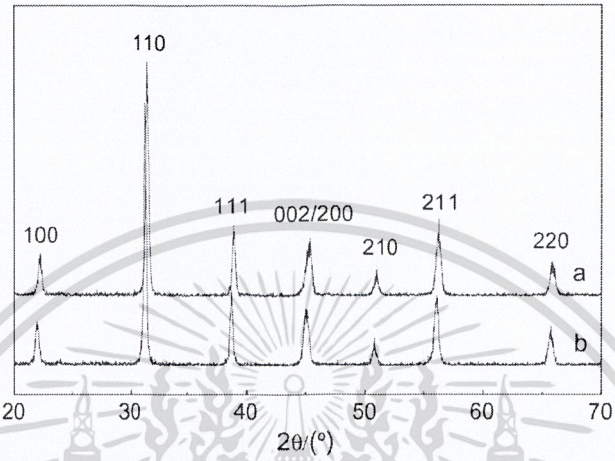


รูปที่ 2.17 สัณฐานวิทยาของแบเรียมไททาเนตซินเตอร์ที่อุณหภูมิ 1100°ซ 1200°ซ 1300°ซ และ1400°ซ [9]

ต่อมาในปีเดียวกัน Bin Cui, P.Y., Xue Wang ได้ศึกษาการเตรียมแบเรียมไททาเนต ($BaTiO_3$) โดยผ่านกระบวนการโซล-เจล (Sol-gel process) ซึ่งใช้กรดอะดิพิก(Adipic acid) และกรดเฮกซาโนอิก (Hexanoic acid) ทำหน้าที่เป็นสารลดแรงตึงผิว [10] แล้วจากนั้นนำผลจากการทดสอบทั้งสองมาเปรียบเทียบกัน สารเคมีที่จะนำมาใช้ในการทดลองคือ $Ti(OBu)_4$ $Ba(Ac)_2$ กรดเฮกซาโนอิก ($CH_3(CH_2)_4COOH$) และกรดอะดิพิก ($HOOC(CH_2)_4COOH$) ขั้นตอนในการเตรียมแบเรียมไททาเนตโดยผ่านกระบวนการโซล-เจล ที่จะใช้กรดอินทรีย์ในการทำหน้าที่เป็นสารลดแรงตึงผิวนั้น $Ti(OBu)_4$ และ $Ba(Ac)_2$ จะถูกใช้เป็นสารตั้งต้น สารละลายผสมของ $Ti(OBu)_4$ และ กรดน้ำส้มเข้มข้น (Glacial Acetic Acid) จะได้มาจากการปั่นกวนที่อุณหภูมิห้อง หลังจากนั้นกรดเฮกซาโนอิกจะถูกละลายในเอทานอล (ส่วนกรดอะดิพิกจะถูกละลายในเอทานอลที่ร้อน) แล้วจะถูกใส่ตามลงไปสารละลายผสม อัตราส่วนโดยโมลของกรดอินทรีย์ และไททาเนียม จะถูกควบคุมไว้ที่ 1:1 ส่วนสารละลาย $Ba(Ac)_2$ จะถูกเตรียมโดยละลาย $Ba(Ac)_2$ ในน้ำกลั่น จากนั้นจะใส่สารละลาย $Ba(Ac)_2$ ลงไปในสารละลายผสมที่ผสมไว้ก่อนหน้านี้ และนำไปปั่นกวนเป็นเวลา 1 ชั่วโมง ซึ่งอัตราส่วนโดยโมลของ แบเรียม และไททาเนียมจะถูกควบคุมไว้ที่ 1:1 เราจะได้สารที่มีลักษณะเป็นเจลที่อุณหภูมิ 70-80 °ซ ผงของแบเรียมไททาเนตจะได้มาจากการให้ความร้อนอีกครั้งที่อุณหภูมิ 900°ซ เป็นเวลา 2 ชั่วโมง หลังจากนั้นนำผงแบเรียมไททาเนตที่ได้ไปทำการทดสอบดูลักษณะต่างๆด้วยเครื่องตรวจสอบการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ (XRD) และ กล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องผ่าน (TEM)

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

ผลที่ได้จากการทดสอบ XRD นั้นสามารถบอกได้ว่าผงของแบเรียมไททาเนตที่ได้จากการใช้กรดเฮกซาโนอิกและกรดอะดิพิกทำหน้าที่เป็นสารลดแรงตึงผิวนั้น จะไม่ปรากฏเฟสอื่นๆที่ไม่ต้องการ และปรากฏเฟสของโครงสร้างเตตระฮีดรอน (Tetrahedral) ของแบเรียมไททาเนตในทั้ง 2 กรณี ดังแสดงในรูปที่ 2.18

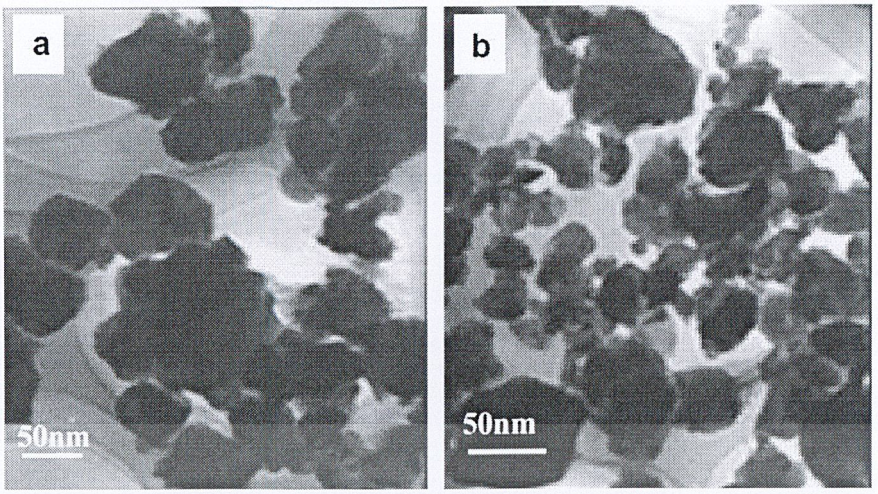


รูปที่ 2.18 แสดงผล XRD ของผงผลึก $BaTiO_3$ ที่ถูกเตรียมโดยใช้กรดอินทรีย์ 2 ชนิดโดยที่ (a) ใช้กรดอะดิพิก (b) ใช้กรดเฮกซาโนอิก เป็นสารลดแรงตึงผิว [10]

จากรูปที่ 2.18 โครงสร้างของผลึกเมื่อใช้กรดอะดิพิก และกรดเฮกซาโนอิก เป็นสารลดแรงตึงผิวพบว่าโครงสร้างของผลึกไม่เกิดการเปลี่ยนแปลง ดังนั้นการใช้สารลดแรงตึงผิวนั้นสามารถใช้ได้ทั้งสองชนิด

ส่วนภาพถ่ายการทดสอบ TEM นั้นจะสามารถแสดงได้ดังรูปที่ 2.19

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้



รูปที่ 2.19 แสดงสัณฐานวิทยาโดยเทคนิค TEM ของผงผลึก $BaTiO_3$ ที่ถูกเตรียมโดยใช้กรดอินทรีย์ 2 ชนิดโดยที่ (a) ใช้กรดอะดิพิก (b) ใช้กรดเฮกซาโนอิก เป็นสารลดแรงตึงผิว [10]

จากรูปที่ 2.18 และ 2.19 นั้น สามารถนำมาคำนวณหาขนาดอนุภาค และขนาดอนุภาคเฉลี่ยของแบเรียมไททาเนตได้ ซึ่งแสดงไว้ในตารางที่ 2.2

ตารางที่ 2.2 ขนาดอนุภาคของแบเรียมไททาเนตที่คำนวณได้จากจากข้อมูลการทดสอบ XRD และ TEM [10]

สารลดแรงตึงผิว	จำนวนหมู่คาร์บอกซิล	ขนาดอนุภาค/นาโนเมตร (โดย XRD)	ขนาดอนุภาคเฉลี่ย/นาโนเมตร (โดยTEM)
กรดอะดิพิก	1	14.0 ±0.5	55 ±3
กรดเฮกซาโนอิก	2	20.0 ±.0.5	65 ±5

จากตารางที่ 2.2 จะเห็นได้ว่าเมื่อมีหมู่คาร์บอกซิลเพิ่มขึ้นก็จะทำให้ขนาดอนุภาคนั้นเพิ่มขึ้นไปด้วย จากการทำการศึกษาการเตรียมแบเรียมไททาเนต ($BaTiO_3$) โดยผ่านกระบวนการโซล-เจล (Sol-gel process) ซึ่งจะใช้กรดอะดิพิก และกรดเฮกซาโนอิก ทำหน้าที่เป็นสารลดแรงตึงผิว เมื่อนำผลการทดลองมาเปรียบเทียบกัน พบว่าในการใช้สารลดแรงตึงผิวทั้งสองชนิดนั้นจะสามารถสังเคราะห์ได้แบเรียมไททาเนตที่มีความบริสุทธิ์ และมีโครงสร้างแบบเตตระฮีดรอน แต่การใช้กรดอะดิพิกเป็นสารลดแรงตึงผิวนั้น จะทำให้ขนาดอนุภาคของแบเรียมไททาเนตมีขนาดใหญ่ขึ้นกว่าการใช้กรดเฮกซาโนอิก

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

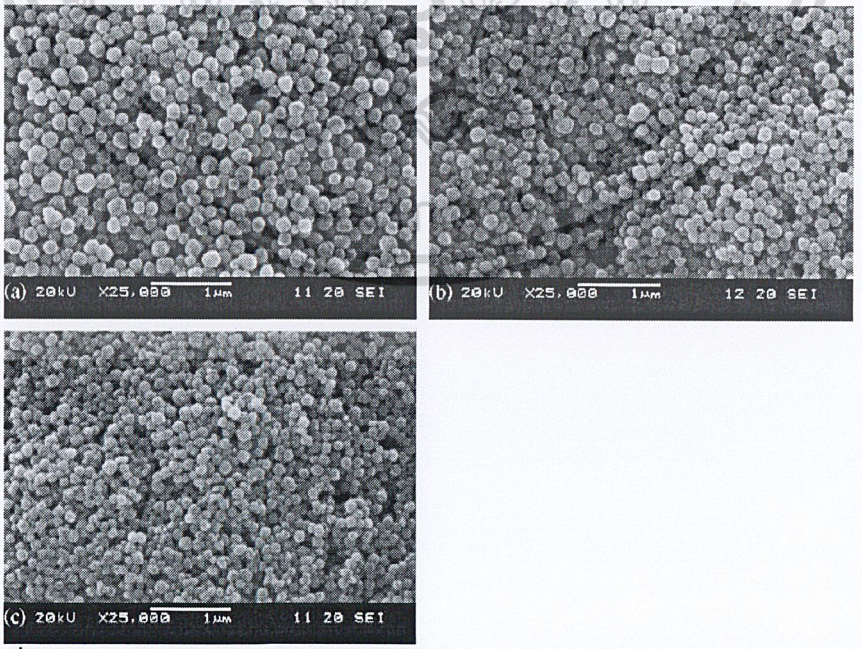
2.2.6 การสังเคราะห์ผงผลึกแบเรียมไททาเนตโดยเทคนิคโซโนเคมิคอล [11]

เทคนิคโซโนเคมิคอลจะว่าด้วยการใช้อุลตร้าซาวด์กับปฏิกิริยาและกระบวนการทางเคมี กลไกการเกิดปฏิกิริยาที่เกิดขึ้นนี้ ทำให้เกิดปรากฏการณ์อคูสติคคาวิเตชั่น คาวิเตชั่น (Cavitation) คือการเกิดการชนกันอย่างรุนแรงของฟองในของเหลว ทำให้เกิดความร้อนถึงประมาณ 5000 องศาเคลวิน ก่อให้เกิดความดันประมาณ 1000 บรรยากาศ ก่อให้เกิดการเพิ่มความร้อน (หรือการลด) ด้วยอัตรามหาศาลมากกว่า 109 องศาเคลวินต่อวินาที และเกิดไมโครเจ็ต ที่ความเร็ว 400 กิโลเมตรต่อชั่วโมง ฟองที่เกิดคาวิเตชั่นเป็นฟองของสุญญากาศ สุญญากาศจะเกิดจากการที่พื้นผิวที่เคลื่อนที่เร็ว (A fast moving surface) ด้านหนึ่งสวนทางกับของเหลวที่เฉื่อย (Inert liquid) ทำให้เกิดผลต่างของความดันที่มหาศาลที่สามารถเอาชนะแรงดึงดูดภายในโมเลกุลของของเหลวคาวิเตชั่น (Cavitation) อาจเกิดจาก น้อซเซิ่ลเว็นจูรี่ (Nozzles venturi) จากหัวฉีดความดันสูง จากการหมุนอย่างรวดเร็ว หรือจากการเหนี่ยวนำด้วย อุลตร้าซาวด์ ในระบบที่กล่าวมาทั้งหมดนี้ พลังงานที่ถูกใช้ (เป็นพลังงานอินพุท) จะถูกเปลี่ยนเป็น ความเสียดทาน ความปั่นป่วน คลื่น และคาวิเตชั่น (Cavitation) สัดส่วนของพลังงานอินพุทที่ถูกเปลี่ยนเป็นคาวิเตชั่น (Cavitation) จะขึ้นอยู่กับหลายๆแฟคเตอร์ที่อธิบายการเคลื่อนที่ของอุปกรณ์ที่ทำให้เกิดคาวิเตชั่น (Cavitation) ความเข้มของความเร่งเป็นปัจจัยหนึ่งที่มีความสำคัญมากอันหนึ่งที่มีผลต่อการเปลี่ยนแปลงพลังงานเป็นคาวิเตชั่น (Cavitation) อย่างมีประสิทธิภาพ ความเร่งที่สูงจะก่อให้เกิดผลต่างของความดันที่มากมาย สิ่งนี้จะไปทำให้เกิดฟองสุญญากาศที่มากขึ้นแทนที่จะเกิดการเคลื่อนที่ผ่านของเหลวของคลื่นอุลตร้าซาวด์ ดังนั้นยิ่งมีความเร่งสูงๆ ก็จะมีสัดส่วนที่สูงของ (พลังงานที่จะเปลี่ยนเป็น) คาวิเตชั่น (Cavitation)

ในปีคริสต์ศักราช 2005 Ming Xu, Yi-nong Lu, Yun-fei Liu, Shu-zhe Shi, Tong-sheng Qian, Dou-you Lu ทำการสังเคราะห์แบเรียมไททาเนต ($BaTiO_3$) ให้มีรูปร่างลักษณะเดียวกันโดยใช้เทคนิคโซโนเคมิคอล (Sonochemical) ซึ่งใช้แบเรียมคลอไรด์ ($BaCl_2{\cdot}2H_2O$) และใช้ไททาเนียมคลอไรด์ ($TiCl_4$)ในสภาวะพีเอช (pH) = 14 โดยศึกษาอิทธิพลของความเข้มข้นแบเรียม (Ba) กับไททาเนียม (Ti) และอัตราส่วนโดยโมลระหว่างแบเรียมต่อไททาเนียมจาก 0.9 ถึง 1.5 เมื่อสังเคราะห์แบเรียมไททาเนตในข้างต้นแล้ว สามารถตรวจสอบลักษณะโครงสร้างผลึก ด้วยเครื่องตรวจสอบการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ (XRD) กล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด (SEM) และเครื่องวิเคราะห์การกระจายพลังงานด้วยรังสีเอกซ์ (X-rays) จากการศึกษาผลของความเข้มข้นแบเรียมกับไททาเนียม พบว่าเมื่อเพิ่มความเข้มข้นขึ้นจะทำให้ขนาดของอนุภาคแบเรียมไททาเนตมีขนาดเล็กลง และจากการศึกษาผลของอัตราส่วนระหว่างแบเรียมต่อไททาเนียมพบว่า เมื่ออัตราส่วนระหว่างแบเรียมต่อไททาเนียม มีค่าน้อยกว่า 1 ผงผลึกแบเรียมไททาเนตจะมีการปนเปื้อนด้วยไททาเนียมไดออกไซด์ (TiO_2) เนื่องจากมีไททาเนียมมากเกินไป แต่ถ้าอัตราส่วน

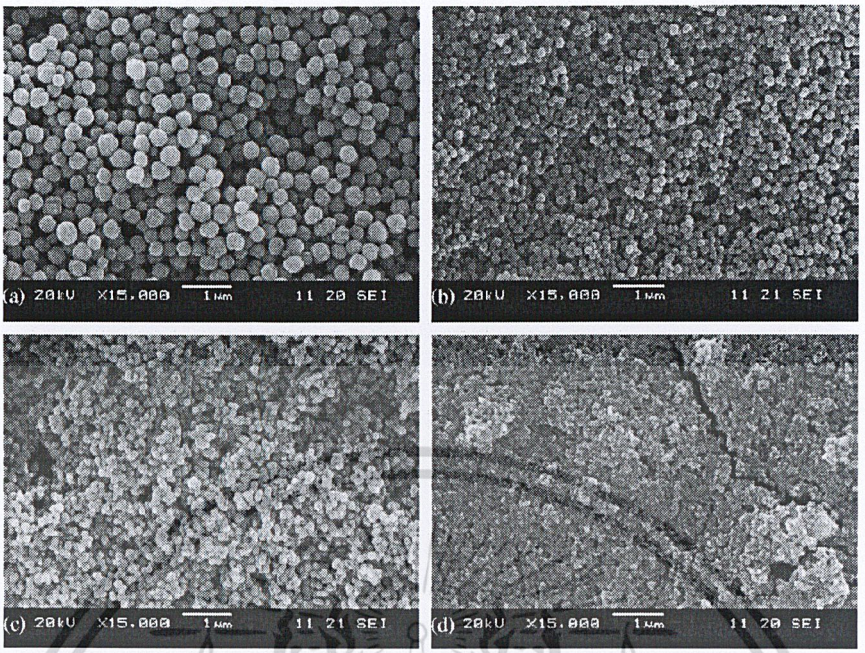
เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

ระหว่างแบเรียมต่อไททาเนียมมีค่ามากกว่า 1 ทำให้สามารถสังเคราะห์ผงผลึกแบเรียมไททาเนตได้อย่างสมบูรณ์ สารเคมีที่ใช้ในการสังเคราะห์คือ แบเรียมไฮดรอกไซด์ไดไฮเดรต ความบริสุทธิ์ 99.5% ($BaCl_2 \cdot 2H_2O$) ไททาเนียมเตตระคลอไรด์ ความบริสุทธิ์ 99% ($TiCl_4$) โซเดียมไฮดรอกไซด์ ความบริสุทธิ์ 96% (NaOH) น้ำปราศจากไอออนที่ใช้จะต้องนำไปต้มที่อุณหภูมิ 100 °ซ เป็นเวลา 15 นาที เพื่อกำจัดคาร์บอนไดออกไซด์ในน้ำ ในการคำนวณจะต้องคำนวณอัตราส่วนระหว่างแบเรียมต่อไททาเนียมตามความต้องการ โดยกำหนดความเข้มข้นของไททาเนียมเท่ากับ 0.2 โมลต่อลิตร การทดลองเริ่มทำโดยการเติมน้ำปราศจากไอออน 100 มิลลิลิตรลงในภาชนะปริมาตร 250 มิลลิลิตร เติมแบเรียมคลอไรด์และไททาเนียมเตตระคลอไรด์ลงไปละลายในน้ำปราศจากไอออน จากนั้นเติมโซเดียมไฮดรอกไซด์จน pH เท่ากับ 14 แล้วทำการปั่นกวนให้เท่ากัน จากนั้นให้คลื่นความถี่สูงเหนือเสียง (20 กิโลเฮิร์ต 150 วัตต์ต่อตารางเซนติเมตร) เป็นเวลา 40 นาทีแล้วทำให้เย็นจนถึงอุณหภูมิห้อง แยกตะกอนและล้างด้วยสารละลายแอมโมเนียจนปริมาณคลอไรด์หมดไป ทดสอบปริมาณคลอไรด์ที่เหลือด้วยซิลเวอร์ไนเตรดจากนั้นนำแบเรียมไททาเนตที่ได้ไปทำการอบที่อุณหภูมิ 100 °ซ เพื่อให้แห้ง แล้วทำการตรวจสอบผลึกที่ได้ด้วยตรวจสอบการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ (XRD) ทำการตรวจสอบสัณฐานวิทยาด้วยกล้องจุลทรรศน์แบบส่องกราด (SEM) จากการทดลองพบว่าการสังเคราะห์ด้วยวิธีโซโนเคมิคอลจะได้ขนาดผลึกที่ใกล้เคียงกันและมีการกระจายตัวในลักษณะเดียวกัน เมื่อเพิ่มอัตราส่วนระหว่างแบเรียมต่อไททาเนียม ผลึกจะมีขนาดเล็กลง ในทำนองเดียวกันเมื่อเพิ่มความเข้มข้นของสารตั้งต้น ผลึกจะมีขนาดเล็กลงเช่นกัน ดังแสดงในรูปที่ 2.20 และ 2.21



รูปที่ 2.20 แสดงสัณฐานวิทยาของแบเรียมไททาเนตโดยอัตราส่วนระหว่างแบเรียมต่อไททาเนียม a) 1.1:1.0 b) 1.2:1.0 และ c) 1.5:1.0 [11]

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งไม่อนุญาตให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้



รูปที่ 2.21 แสดงสัณฐานวิทยาของแบเรียมไททาเนตโดยความเข้มข้น a) 0.1, b) 0.2, c) 0.45 และd) 0.72 โมลาร์ ตามลำดับ [11]

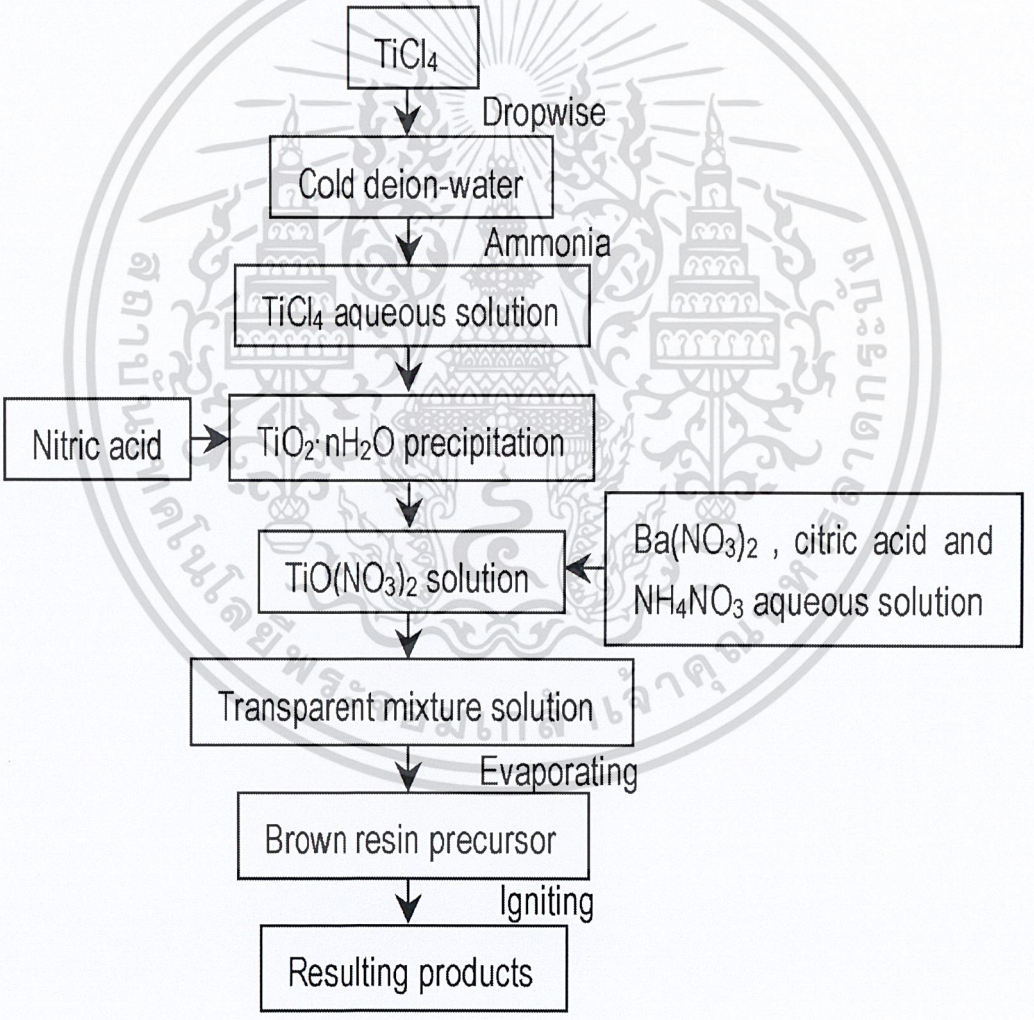
2.2.7 **การสังเคราะห์ผงผลึกแบเรียมไททาเนตโดยวิธีคอมบัสชั่น** [12,13]

วิธีการคอมบัสชั่น (Combustion) หลักการทำงานนั้นจะอาศัยการเกิดปฏิกิริยารีดอกซ์ โดยจะมีการใช้สารจำพวกไนเตรด และเชื้อเพลิงที่เป็นสารอินทรีย์ในการเกิดปฏิกิริยา ในการใช้เชื้อเพลิงที่เป็นสารอินทรีย์นั้นเมื่อเกิดการสลายตัวแล้วจะคายความร้อนออกมาในปริมาณที่สูง ซึ่งความร้อนที่ได้นี้ จะนำมาใช้เป็นพลังงานในการเกิดปฏิกิริยาในเทคนิคคอมบัสชั่น ซึ่งข้อดีของการสังเคราะห์ผงผลึกแบเรียมไททาเนตโดยวิธีคอมบัสชั่นนี้คือ ไม่ต้องอาศัยแหล่งพลังงานจากภายนอกและเกิดปฏิกิริยาได้เร็วอันเป็นผลเนื่องมาจากพลังงานความร้อนที่สูง ส่วนข้อเสียของเทคนิคนี้นั้นมีความอันตรายสูงเนื่องจากเกิดการสลายตัวของเชื้อเพลิงซึ่งจะปลดปล่อยพลังงานความร้อนออกมามาก และปฏิกิริยาที่เกิดขึ้นนั้นได้สารผลิตภัณฑ์ในปริมาณที่น้อย โดยในปีคริสต์ศักราช 2003 Shaohua Luo, Z.T., Weihua Yao, Zhongtai Zhang ได้ศึกษาโครงสร้างผลึกของแบเรียมไททาเนตที่มีอนุภาคระดับนาโนนั้นสามารถสังเคราะห์ได้โดยใช้วิธี Low-temperature combustion synthesis process (LCS) ซึ่งถูกพัฒนามาจากวิธี Self-propagating High-temperature synthesis (SHS) รวมกับกระบวนการเคมีแบบเปียก (Wet process) โดยกระบวนนี้จะเป็นการรวมข้อดีของ SHS ที่สามารถทำให้เกิดการคายความร้อนได้เองในระหว่างที่ระบบเกิดปฏิกิริยาและจะได้วัสดุที่ต้องการสังเคราะห์ออกมา และยังนำเอาข้อดีของเทคนิคการสังเคราะห์กระบวนการเคมีแบบเปียก (Wet

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งไม่อนุญาตให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารนี้ทุกครั้งที่มีการใช้

process) ที่สามารถทำให้องค์ประกอบต่างๆของๆผสมนั้นรวมเป็นเนื้อเดียวกัน ซึ่งจะทำให้ทั้งอุณหภูมิที่ริเริ่มการเผาไหม้ และอุณหภูมิที่ใช้ในการเผาไหม้นั้นน้อยกว่าวิธี SHS

ขั้นตอนในการสังเคราะห์แบเรียมไททาเนตโดยใช้วิธี Low-temperature combustion synthesis process (LCS) สามารถทำได้โดยเริ่มจากเลือกสารต่างๆที่นำมาใช้ซึ่งจะใช้ $TiCl_4$ $Ba(NO_3)_2$ กรดซิตริก (Citric acid:CA) และNH_4NO_3 ซึ่งกรดซิตริกจะถูกนำมาใช้เชื้อเพลิงเพราะว่ากรดซิตริกจะช่วยทำให้เกิดน้ำในปฏิกิริยา ช่วยทำให้สารประกอบเชิงซ้อนของไททาเนียมและแบเรียมอยู่อย่างเสถียร และยังมีสมบัติการเป็นเชื้อเพลิงอย่างดีอีกด้วย ส่วน NH_4NO_3 จะทำหน้าที่เป็นสารออกซิไดซ์ และ $TiO(NO_3)_2$ นั้นสามารถเตรียมได้ดังแสดงในรูปที่2.22 โดย $TiO(NO_3)_2$ จะนำไปใช้เป็นที่มาของไททาเนียม



รูปที่ 2.22 แสดงแผนภูมิของกระบวนการสังเคราะห์แบเรียมไททาเนตโดยใช้วิธี Low-temperature combustion synthesis process (LCS) [12]

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

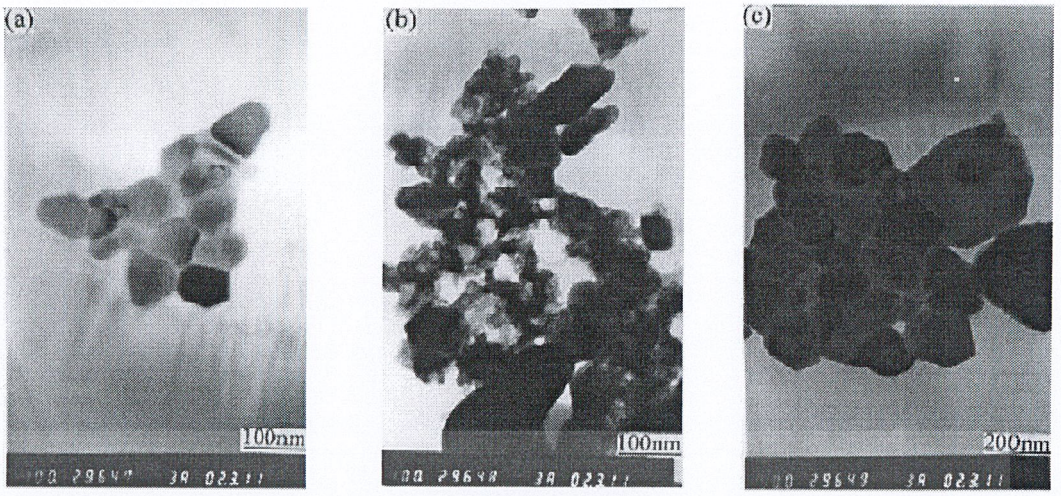
จากแผนภูมิที่แสดงในรูปที่ 2.22 นั้น $Ba(NO_3)_2$ กรดซิตริก และ NH_4NO_3 จะถูกละลายในน้ำกลั่น และจะผสมกับ $TiO(NO_3)_2$ โดยอัตราส่วนที่ใช้ Ba:Ti:CA ต่อ NH_4NO_3 และ NO_3^-ต่อ CA นั้นจะแสดงอยู่ในตารางที่ 2.3 ซึ่งค่าของความเป็นกรด-ด่างนั้นจะถูกปรับให้อยู่ในช่วง 6-7 โดยใช้สารละลายแอมโมเนีย สารละลายผสมนี้จะถูกทำให้ระเหยที่อุณหภูมิประมาณ 95 °ซ เพื่อที่จะค่อยๆ ทำให้เกิดเป็นเรซินสีน้ำตาลที่มีความใส หลังจากนั้นเรซินจะบวมตัวและจะค่อยๆกลายไปเป็นลักษณะคล้ายโฟม และจะทำการเริ่มทำการเผาไหม้ที่อุณหภูมิประมาณ 300 °ซ ที่บรรยากาศปกติ เปลวไฟสีเหลืองก็จะเกิดการแพร่กระจายและเผาไหม้เป็นเวลาประมาณ 2-3 นาที ส่งผลให้ได้ผงที่มีรูพรุนของแบเรียมไททาเนตเมื่อปฏิกิริยาสิ้นสุดลง

ตารางที่ 2.3 อัตราส่วนที่ของ Ba:Ti:CA ต่อ NH_4NO_3 และ NO_3^-ต่อ CA ที่ใช้ในการสังเคราะห์ [12]

ตัวอย่าง	อัตราส่วนของ (Ba:Ti:CA: NH_4NO_3)	อัตราส่วนของ NO_3^-:CA	กระบวนการที่เกิดขึ้น
S1	**1:1:2:8**	**12:2**	**Puffy and grayish white**
S2	**1:1:3:17**	**21:3**	**Puffy and snowy white**
S3	**1:1:4:26**	**30:4**	**Puffy and grayish white**

หลังจากนั้นนำผงแบเรียมไททาเนตที่ได้ไปทำการทดสอบดูลักษณะต่างๆด้วยเครื่องตรวจสอบการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ (XRD) กล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด (SEM) และกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องผ่าน (TEM) ซึ่งผลที่ได้จากการทดสอบ XRD นั้นสามารถบอกได้ว่าผงที่ได้นั้นเป็นของแบเรียมไททาเนตที่มีโครงสร้างผลึกแบบเตตระโกนอล (Tetragonal) ส่วนในการตรวจ TEM นั้นจะเห็นว่าในตัวอย่าง S2 จะมีขนาดอนุภาคเฉลี่ยประมาณ 50 นาโนเมตร แต่ในกรณีของตัวอย่าง S1 จะมีขนาดอนุภาคเฉลี่ยประมาณ 80-100 นาโนเมตร และในตัวอย่าง S3 จะมีขนาดอนุภาคเฉลี่ยประมาณ 100-150 นาโนเมตร ซึ่งเป็นผลมาจากอัตราส่วนของ NO_3^-ต่อ CA ที่ต่างกันนั้นเองดังแสดงในรูปที่ 2.23

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้



รูปที่2.23 ภาพแสดงสัณฐานวิทยาโดยเทคนิค TEM ของผงผลึก $BaTiO_3$ โดยที่ (a) S1 (NO_3^-:CA, 12:2) (b) S2 (NO_3^-:CA, 21:3) และ (c) S3(NO_3^-:CA, 30:4) [12]

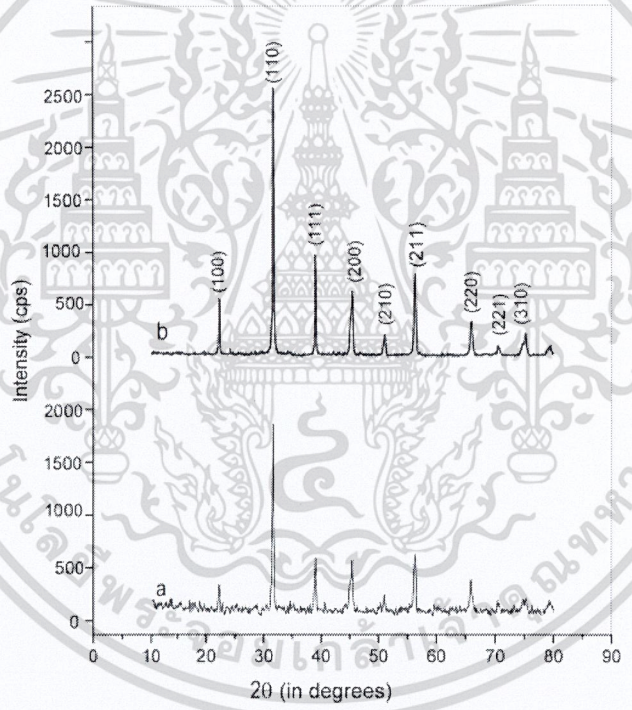
จากการทำการทดลองการสังเคราะห์แบเรียมไททาเนตโดยใช้วิธี Low-temperature combustion synthesis process (LCS) นั้นเราสามารถสังเคราะห์แบเรียมไททาเนต ที่มีโครงสร้างผลึกแบบเตตระโกนอล (Tetragonal) และมีความบริสุทธิ์สูงได้ด้วยวิธี วิธี Low-temperature combustion synthesis process (LCS)

ต่อมาในปีคริสต์ศักราช 2009 C.N. George, J.K.T., H.P. Kumar, M.K. Suresh, V.R. Kumar, P.R.S. Wariar, R. Jose, J. Koshy ได้ศึกษาการสังเคราะห์แบเรียมไททาเนตอนุภาคระดับนาโน โดยผ่านวิธี combustion [13] ซึ่งปกตินั้นวิธีคอมบัสชั่น (Combustion) สามารถทำได้ง่ายโดยใช้โพลิไวนิลแอลกอฮอล์ (Poly (vinyl alcohol))ที่จะไปทำหน้าที่เป็นสารที่สามารถทำให้เกิดสารประกอบเชิงซ้อน และ ยูเรีย (Urea) ที่จะทำหน้าที่เป็นเชื้อเพลิง ในการสังเคราะห์ผงแบเรียมไททาเนตที่มีความบริสุทธิ์ แต่ในการศึกษาครั้งนี้จะทำการปรับเปลี่ยนวิธีการสังเคราะห์โดยจะใช้ กรดซิตริก (Citric acid) เป็นสารที่ทำให้เกิดสารประกอบเชิงซ้อนแทนโพลิไวนิลแอลกอฮอล์ และยูเรียนั้นจะถูกแทนโดยใช้แอมโมเนียแทน ซึ่งจากการที่เปลี่ยนสารที่ทำให้เกิดสารประกอบเชิงซ้อน และสารที่จะทำหน้าที่เป็นเชื้อเพลิงนั้น มีความเป็นไปได้ว่าที่จะได้แบเรียมไททาเนตอนุภาคระดับนาโนในขั้นตอนแรกของเผาไหม้เลย โดยจะไม่ต้องทำการเผาแคลไซด์ ที่จะใช้ระยะเวลาและอุณหภูมิที่สูง ขั้นตอนการสังเคราะห์นั้นสามารถทำได้โดยเริ่มจากการเตรียมสารละลายที่มีไอออนของแบเรียม และไททาเนียมอยู่ ซึ่งไอออนของแบเรียมจะใช้เป็น $Ba(NO_3)_2$ส่วนไอออนของ ไททาเนียมจะใช้เป็น $C_{12}H_{28}O_4Ti$ ซึ่งจะถูกละลายอยู่ในเอทิลแอลกอฮอล์ (Ethyl alcohol) และ แอมโมเนียมไนเตรท (Ammonium nitrate) หลังจากนั้นนำเอาสารละลายที่มีไอออนของแบเรียม และไททาเนียมอยู่ นั้นมาผสมกับกรดซิตริก นำกรดไนตริกเข้มข้นมาใส่ตามลงไป หลังจากนั้นเราจะนำสารที่

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

เตรียมได้ไปทำการปั่นกวนเพื่อที่จะให้ของผสมนั้นใส และไม่มีการตกตะกอนหรือมีตะกอนอยู่ จากนั้นทำการใส่แอมโมเนียลงไปเพื่อที่จะเป็นเชื้อเพลิงในการเผาไหม้ จากนั้นทำการให้ความร้อนแก่สารละลายอุณหภูมิประมาณ 250 °ซ ในขณะที่มีการให้ความร้อนนั้น สารละลายจะเดือดและเกิดการระเหยน้ำออก ตามมาด้วยการสลายตัวหดเล็กลงเกิดเป็นลักษณะคล้ายโฟมที่มีสีดำ เมื่อมีการให้ความร้อนไปเรื่อยๆ โฟมที่เกิดขึ้นก็จะเกิดการเผาไหม้ขึ้นเอง หลังจากนั้นก็จะทำให้เกิดผงสีขาวของแบเรียมไททาเนตจำนวนมากเกิดขึ้นในขณะที่ทำการถ่ายทอดการเผาไหม้ไปเรื่อยๆ

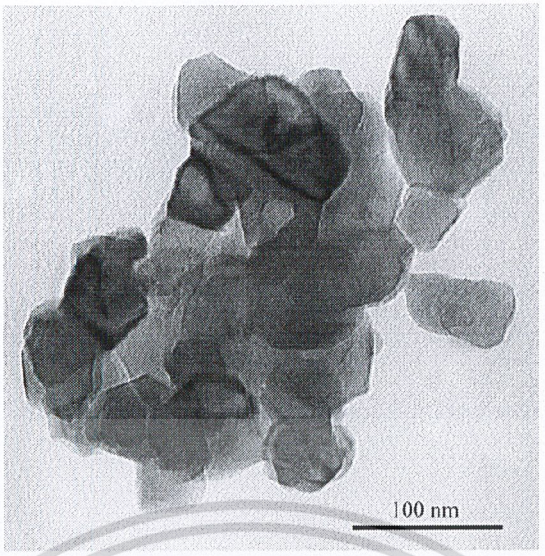
หลังจากนั้นนำผงแบเรียมไททาเนตที่ได้ไปทำการทดสอบดูลักษณะต่างๆด้วยเครื่องตรวจสอบการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ (XRD) และกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องผ่าน (TEM) ซึ่งผลที่ได้จาก XRD นั้นจากรูปที่ 2.24 สามารถบอกได้ว่าตัวอย่างของที่สังเคราะห์ขึ้นโดยไม่ได้ทำการแอนนีลก็สามารถเกิดเป็นแบเรียมไททาเนตที่มีลักษณะเหมือนกับตัวอย่างที่ผ่านการแอนนีลที่อุณหภูมิ 500 °ซ



รูปที่2.24 แสดง XRD pattern ของ (a) การเตรียมแบเรียมไททาเนตที่ไม่ผ่านการแอนนีล (b) การเตรียมแบเรียมไททาเนตที่ผ่านการแอนนีล ที่ 500 °ซ [13]

รูปที่2.25 แสดงภาพแสดงสัณฐานวิทยาโดยเทคนิคกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องผ่าน (TEM) ของตัวอย่างที่สังเคราะห์ขึ้น ซึ่งแสดงให้เห็นว่าขนาดอนุภาคของแบเรียมไททาเนตที่ได้นั้นมีขนาดประมาณ 20-40 นาโนเมตร

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้



รูปที่2.25 แสดงสัณฐานวิทยาโดยเทคนิค TEM ของตัวอย่างผงผลึกแบเรียมไททาเนตที่สังเคราะห์ได้ [13]

จากทำการทดลองการสังเคราะห์แบเรียมไททาเนตโดยทำการปรับปรุงวิธีคอมบัสชั่น (combustion) ให้ดีขึ้นโดยจะไม่ต้องทำการเผาแคลไซด์ ที่จะใช้ระยะเวลาและอุณหภูมิที่สูง ทำให้สามารถสังเคราะห์แบเรียมไททาเนตได้รวดเร็วและง่าย ซึ่งจากผลการทดลองที่ได้นั้นจะได้แบเรียมไททาเนตที่มีที่มีลักษณะเหมือนกับตัวอย่างที่ผ่านการแอนนีลที่อุณหภูมิ 500 °ซ และมีขนาดของอนุภาคประมาณ 20-30 นาโนเมตร

2.2.8 **การสังเคราะห์ผงผลึกแบเรียมไททาเนตโดยวิธีโซโวเทอร์มอล** [14,15]

วิธีโซโวเทอร์มอล คือการเตรียมแบเรียมไททาเนตโดยอาศัยการเกิดปฏิกิริยาในผลึกของสารอินทรีย์ และใช้ตัวทำละลายที่เป็นสารอินทรีย์ เป็นตัวทำปฏิกิริยา ภายใต้สภาวะอุณหภูมิในการสังเคราะห์ที่ต่ำ ใช้ความดันในการสังเคราะห์สูง ซึ่งปฏิกิริยานี้สามารถเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาที่ให้ค่าความว่องไวได้เอง และแสดงสมบัติในการจำเพาะเจาะจงมากกว่าตัวเร่งปฏิกิริยาที่ใช้ในอุตสาหกรรม เนื่องจากการใช้ความดันที่สูงในการทดลอง จึงจำเป็นต้องทำการสังเคราะห์ในหม้อความดัน (Autoclave) ทำด้วยเหล็กกล้าที่มีความแข็งแกร่งทนทานและสามารถทนอุณหภูมิได้สูง โดยปกติแล้วจะมีการบุผนังภายในของหม้อความดันด้วยเทฟลอน (Teflon) อีกทีเพื่อลดปัญหาเรื่องการกัดกร่อนของผนังหม้อความดันจากสารละลาย ซึ่งผลึกที่ได้จะมีความเป็นผลึกสูง มีรูปร่างที่เหมือนกัน และมีการกระจายตัวใกล้เคียงกัน

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

ในปีคริสต์ศักราช 2006 Bo Hou, Y.X., Dong Wu,Yuhan Sun ทำการเตรียมและตรวจสอบโครงผลึกเดียว แบเรียมสตรอมเทียมไททาเนต ให้มีขนาดอยู่ในระดับนาโนเมตร และมีรูปร่างเป็นทรงลูกบาศก์ โดยวิธีโซโวเทอร์มอล [14] โดยในงานวิจัยนี้ทำการเตรียมแบเรียมสตรอนเทียมไททาเนต โดย สารตั้งต้นทั้งหมดมาจากบริษัท Shanghai chemical reagent ในการสังเคราะห์นั้นจะทำการเตรียมสารตั้งต้น 2 ขวด โดยขวดที่ 1 ให้เป็นสารละลาย A จะใช้ ไททาเนียมเตตระคลอไรด์ ($TiCl_4$) เป็นแหล่งให้ ไททาเนียม และเมื่อเติมเอทานอลสัมบูรณ์ ลงไปจะได้สารละลายสีเหลืองเกิดขึ้น จากนั้นในขวดที่ 2 ให้เป็นสารละลาย B จะใช้ สตรอนเทียมคลอไรด์ ($SrCl_2$) และแบเรียมคลอไรด์ ($BaCl_2$) ทำการผสมกันโดยมีน้ำ และเอทิลีนไกลคอล โมโนเมทิลอีเทอร์ เป็นตัวทำละลาย การเตรียมตัวอย่างจะใช้อัตราส่วนโดยโมลของสตรอนเซียมต่ออัตราส่วนโดยโมลของสตรอนเซียมกับแบเรียม ($\frac{Sr}{Sr+Ba}$) เท่ากับ 0 0.25 0.5 และ 0.75 อัตราส่วนโดยโมลของแบเรียมกับสตรอนเซียม ต่อไททาเนียม ($\frac{Ba+Sr}{Ti}$) ในสารตั้งต้นเท่ากับ 1.6 และอัตราส่วนโดยปริมาตรของเอทานอล น้ำ และเอทิลีนไกลคอล โมโนเมทิลอีเทอร์ คือ 20:40:20 จากนั้นเติมสารในขวดที่ 1 (สารละลาย A) อย่างช้าๆลงในสารขวดที่ 2 (สารละลาย B) และทำการเติมสารละลายโซเดียมไฮดรอกไซด์ (NaOH) ลงในสารละลายผสม (สารละลาย A+B) ในปริมาณที่มากเกินพอ ซึ่งจะได้ส่วนผสมของของแข็งกับของเหลวที่มีสีขาว (White slurry) จากนั้นนำไปปั่นกวนเป็นเวลา 10 นาที เมื่อทำการปั่นกวนเสร็จนำของผสมที่ได้เทใส่ในหม้อความดันสูงที่มีปริมาตร 100 มิลลิลิตร และนำไปทำปฏิกิริยาที่อุณหภูมิ 240 °ซ เป็นเวลา 24 ชั่วโมง เมื่อปฏิกิริยาสิ้นสุดลงทำการแยกตะกอนที่ได้โดยการกรอง และล้างตะกอนด้วยน้ำ จากนั้นนำไปอบที่อุณหภูมิ 110 °ซ เป็นเวลา 24 ชั่วโมง ดังรูปที่ 2.26 จากนั้นนำผงผลึกที่ได้ทำการตรวจสอบการเกิดเฟสด้วยเทคนิคการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ (XRD) เพื่อศึกษาโครงผลึกที่ได้ และขนาดผลึกถูกประมาณโดยใช้สมการของเชียร์เรอร์ (Scherrer's equation) ดังสมการที่ 2.7 ขนาดอนุภาคเฉลี่ย และรูปร่างนั้น ตรวจสอบโดยใช้กล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด (SEM) และกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องผ่าน (TEM) และทำการวิเคราะห์องค์ประกอบของธาตุโดยวิเคราะห์จากการกระจายพลังงานของรังสีเอกซ์ (XRF) ซึ่งจากการสังเคราะห์ที่ได้นั้น ได้อนุภาคของแบเรียมสตรอนเทียมไททาเนต ที่รูปร่างเป็นลูกบาศก์ และมีขนาดประมาณ 40 นาโนเมตรดังรูปที่ 2.27 และ 2.28 โดยในการสังเคราะห์นั้นจะต้องทำการสังเคราะห์ที่อุณหภูมิมากกว่าหรือเท่ากับ 240 °ซ และมีอัตราส่วนโดยโมลของสารตั้งต้นมากกว่าหรือเท่ากับ 1.6

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

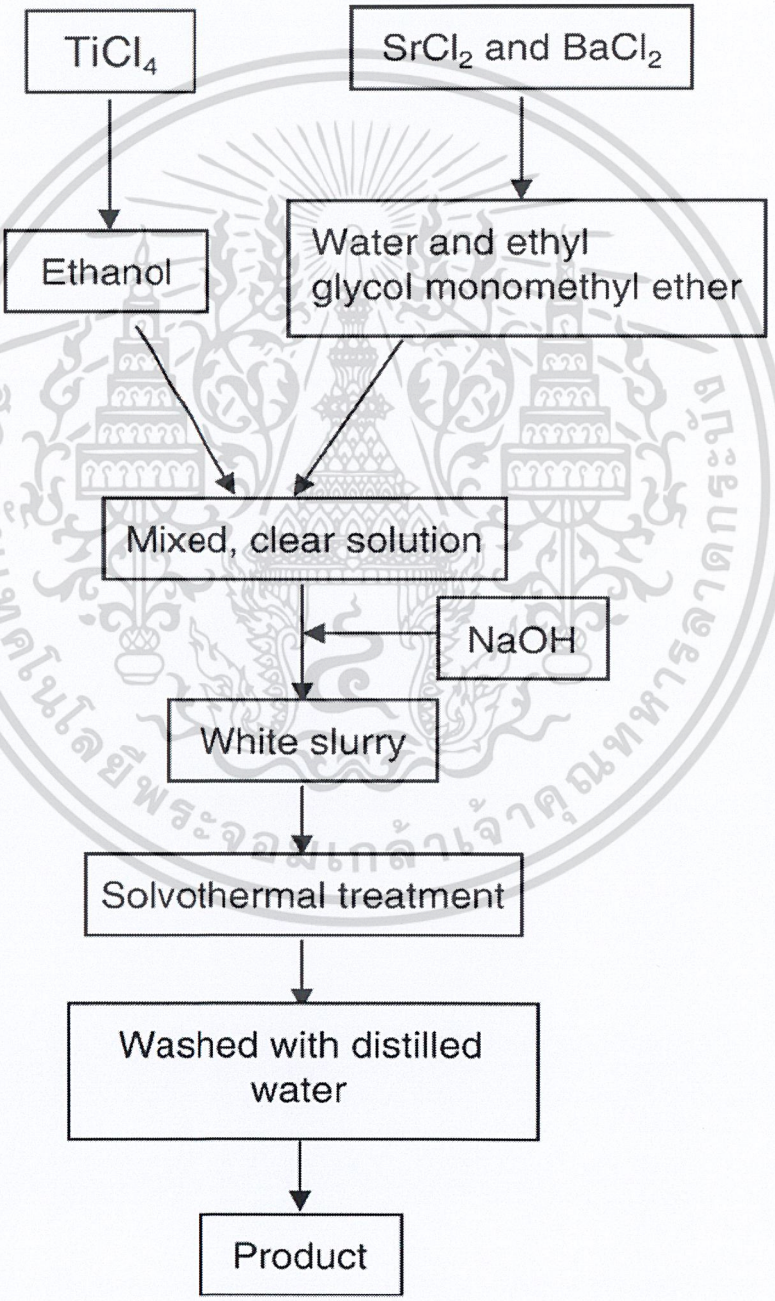
$$d = \frac{0.94\lambda}{\beta \cos\theta} \qquad (2.7)$$

เมื่อ d คือ ขนาดผลึก (Crystalline size)

λ คือ ความยาวคลื่นของรังสีเอกซ์ที่ได้จากเป้าทองแดงมีค่า 1.54056 อังสตรอม

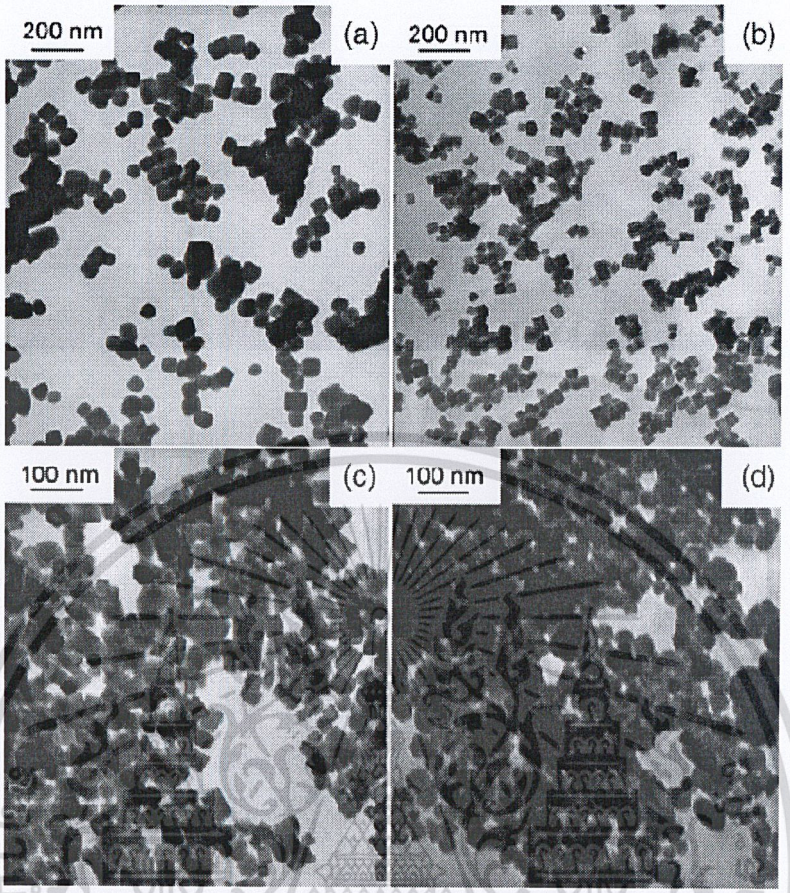
β คือความกว้างของพีคที่จุดกึ่งกลางของความสูง

θ คือ ตำแหน่งของมุมที่เกิดการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์

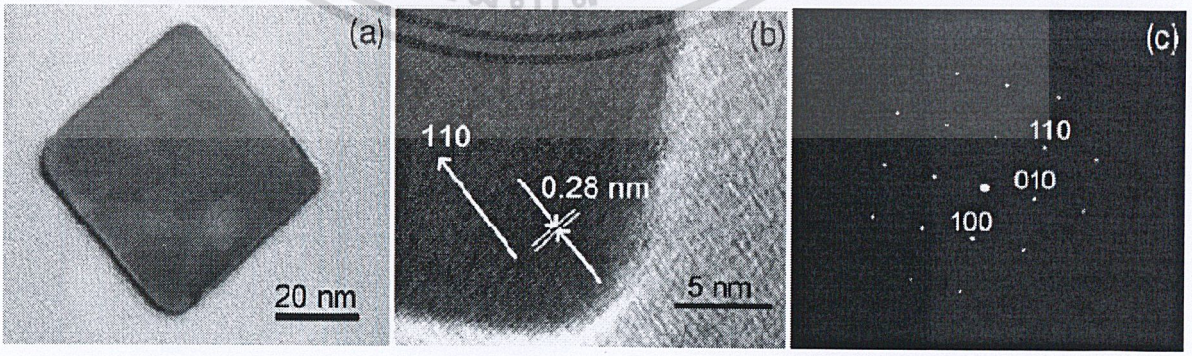


รูปที่ 2.26 แสดงแผนผังการเตรียมแบเรียมสตรอนเซียมไททาเนต [14]

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้



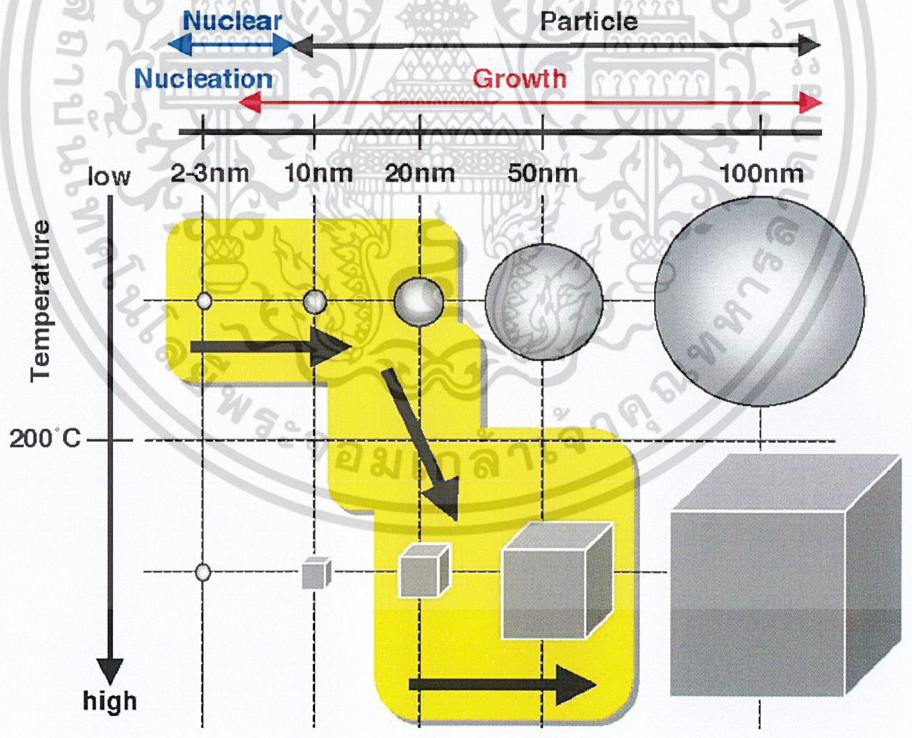
รูปที่ 2.27 แสดงสัณฐานวิทยาของผงผลึกแบเรียมไททาเนตโดยเทคนิค TEM (a) S-0 (b) S-0.25 (c) S-0.5 (d) S-0.75 [14]



รูปที่ 2.28 แสดงภาพ HRTEM ของตัวอย่าง S-0.25 [14]

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

ต่อมาในปีคริสต์ศักราช 2009 Satoshi Wada, A.nozawa, M.Ohno, H.Kakemoto, T.Tsurumi Y.Kameshima, Y.Ohba ได้ศึกษาการเตรียมแบเรียมไททาเนตให้มีขนาดอยู่ในระดับนาโน และมีรูปร่างเป็นทรงลูกบาศก์ โดยเตรียมผ่านวิธีโซโวเทอร์มอล [15] ซึ่งมีตัวแปร เช่น ตัวทำละลาย สารตั้งต้น และความดัน ในกระบวนการวิเคราะห์ตัวแปรที่จะศึกษาคือ ขนาด รูปร่าง ของแบเรียมไททาเนตระดับอนุภาคนาโนเมตร ในตัวทำละลาย และสารตั้งต้น โดยตัวทำละลายที่ใช้ คือ น้ำ เอทานอล และ 2-เมทอกซี-เอทานอล ใช้ไททาเนียมไดออกไซด์ ขนาด 7 นาโนเมตร (TiO_2 , Ishihara;Ltd) เป็นแหล่งให้ ไททาเนียม และ ใช้ แบเรียมไฮดรอกไซด์ ($Ba(OH)_2$,Strem chemicals ;Ltd) เป็นแหล่งให้แบเรียม ทำการผสมที่สภาวะของอัตราส่วนจำนวนอะตอมระหว่างแบเรียมต่อไททาเนียม เท่ากับ 1.5 และ จำนวนโมลของแบเรียมไอออนเท่ากับ 0.015 โมล อุณหภูมิที่ใช้ในการทดลองจะเปลี่ยนอุณหภูมิจาก 100 °ซ ถึง 280 °ซ จากนั้นทำการกรอง ล้าง และทำให้แห้ง โดยร้อยละจำนวนที่ได้จากการสังเคราะห์นั้น จะขึ้นกับจำนวนโมลของไททาเนียมไดออกไซด์ โดยการเกิดผลึกดังแสดงในรูปที่ 2.29

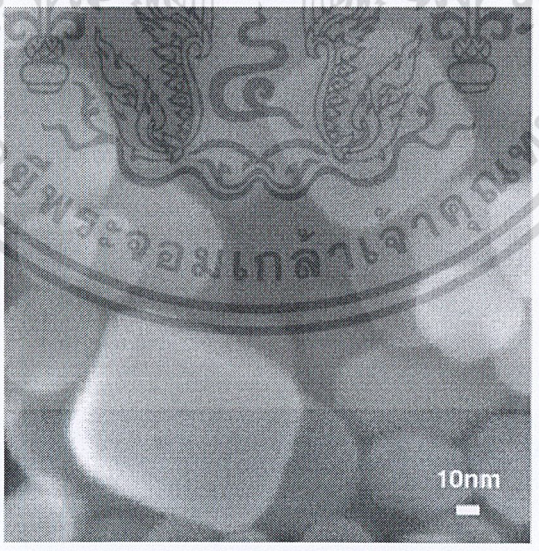


รูปที่ 2.29 แสดงการเกิดผลึกของแบเรียมไททาเนตโดยใช้น้ำและเอทานอลเป็นตัวทำละลาย [15]

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

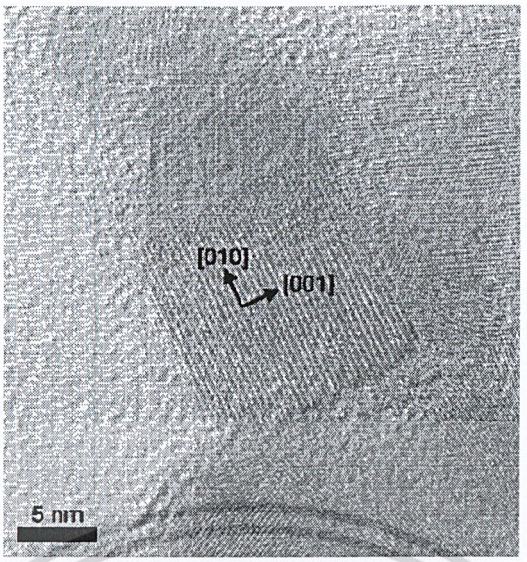
จากรูปที่ 2.9 นั้นพบว่าในการสังเคราะห์ผงผลึกแบเรียมไททาเนตให้มีขนาดเล็ก และได้รูปทรงเป็นรูปลูกบาศก์นั้น จะต้องใช้อุณหภูมิในการสังเคราะห์ที่มากกว่า 200 °ซ และได้ขนาดอยู่ในช่วง 10-50 นาโนเมตร โดยแสดงให้เห็นว่า อุณหภูมิมีผลต่อการเกิดรูปร่างที่แตกต่างกันของผงผลึก โดยในขั้นตอนการเกิดผลึก (Nucleation) นั้น จะได้ขนาดอนุภาคของผงผลึกอยู่ที่ 2-3 นาโนเมตร และมีรูปร่างเป็นทรงกลม เมื่อเข้าสู่ขั้นตอนการเติบโตของผลึก (Growth) ผลึกจะมีขนาดที่ใหญ่ขึ้นเล็กน้อย มีรูปร่างของผลึกที่เปลี่ยนไปเมื่อใช้อุณหภูมิในการสังเคราะห์ที่มากกว่า 200 °ซ

ผงผลึกที่ได้จะถูกตรวจสอบการเกิดเฟสด้วยเทคนิคการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ (XRD) เพื่อศึกษาโครงผลึกที่ได้ และขนาดผลึกถูกประมาณจากแบเรียมไททาเนตระนาบ (111) โดยใช้สมการของเชียร์เรอร์ (Scherrer's equation) ดังสมการที่ 2.7 ขนาดอนุภาคเฉลี่ย และรูปร่างนั้น ตรวจสอบโดยใช้กล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด (SEM) และกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องผ่าน (TEM) ซึ่งผลการสังเคราะห์ที่ได้นั้นพบว่า การก่อเกิดผลึก (Nucleation) และการเติบโตของผลึกนั้นสามารถควบคุมโดยใช้อุณหภูมิในการสังเคราะห์มากกว่า 200 °ซ ซึ่งจะได้ขนาดอนุภาคประมาณ 10 นาโนเมตร โดยตัวทำละลายที่ใช้นั้นจะใช้การผสมระหว่าง 2-เมทอกซี-เอทานอล 40 เปอร์เซ็นต์โดยปริมาตร และ ใช้เอทานอล 60 เปอร์เซ็นต์โดยปริมาตร อนุภาคแบเรียมไททาเนตที่ได้มีรูปร่างทรงลูกบาศก์ ขนาดอนุภาค 12-15 นาโนเมตร และได้เป็นรูปเหลี่ยมมุมดังแสดงในรูปที่ 2.30 และ 2.31



รูปที่ 2.30 แสดงสัณฐานวิทยาของผงผลึกแบเรียมไททาเนต โดยเทคนิค SEM [15]

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้



รูปที่ 2.31 แสดงสัณฐานวิทยาของผงผลึกแบเรียมไททาเนต โดยเทคนิค TEM [15]

นอกจากนี้กลไกการเกิดอนุภาคแบเรียมไททาเนตนี้สามารถประยุกต์ได้เช่น เลดไททาเนต สตรอนเทียมไททาเนต แคลเซียมไททาเนต เป็นต้น โดยจะทำการศึกษาความสัมพันธ์ในการเกิดผลึกที่มีรูปร่างลูกบาศก์ และ พัฒนาเป็นเป็นเซรามิกใหม่ได้ในอนาคต

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

บทที่ 3
วิธีดำเนินงานวิจัย

บทนี้จะกล่าวถึงขั้นตอนการดำเนินโครงงานพิเศษโดยมีขั้นตอนดังต่อไปนี้ ขั้นแรกเป็นการสังเคราะห์แบเรียมไททาเนตที่มีสัดส่วนโมลของแบเรียมต่อไททาเนียมเท่ากับ 1.2:1.0 โดยทำการปรับเปลี่ยนอุณหภูมิที่ใช้ในการสังเคราะห์ อุณหภูมิที่ใช้ในการสังเคราะห์ คือ 120°ซ 150°ซ 180°ซ 200°ซ 220°ซ และ 240 °ซ จากนั้นทำการสังเคราะห์แบเรียมไททาเนตโดยอุณหภูมิที่ใช้ในการทดลอง เท่ากับ 200°ซ และทำการปรับเปลี่ยนสัดส่วนโมลของแบเรียมต่อไททาเนียม เป็น 1.0:1.0 1.1:1.0 1.3:1.0 ตามลำดับ ซึ่งสังเคราะห์ด้วยวิธีโซโวเทอร์มอล และกล่าวถึงขั้นตอนการตรวจสอบโครงผลึก (Crystal structure) สมบัติทางกายภาพ (Physical properties) และการตรวจสอบสัณฐานวิทยา (Morphology) ของผงผลึกแบเรียมไททาเนตที่สังเคราะห์ได้ โดยมีรายละเอียดตามลำดับต่อไปนี้

3.1 สารเคมีที่ใช้ในการทดลอง

3.1.1 แบเรียมไฮดรอกไซด์ ออกตระไฮเดด ($Ba(OH)_2.8H_2O$) ความบริสุทธิ์ร้อยละ 98 ผลิตโดย บริษัท Sigma-aldrich ประเทศสหรัฐอเมริกา

3.1.2 เตตตระบิวทิล ไททาเนต ($Ti(OC_4H_9)_4$) ความบริสุทธิ์ร้อยละ 97 ผลิตโดยบริษัท Sigma-aldrich ประเทศสหรัฐอเมริกา

3.1.3 นอร์มอลบิวทานอล (C_4H_9OH) ความบริสุทธิ์ร้อยละ 99.8 ผลิตโดยบริษัท Sigma-aldrich ประเทศสหรัฐอเมริกา

3.1.4 กรดฟอร์มิก (HCOOH) ความบริสุทธิ์ร้อยละ 85 ผลิตโดยบริษัท Sigma-aldrich ประเทศสหรัฐอเมริกา

3.2 อุปกรณ์และเครื่องมือที่ใช้ในการทดลอง

3.2.1 เครื่องชั่งดิจิตอลความละเอียด 0.0001 กรัมผลิตโดยบริษัท Sartorius

3.2.2 หม้อความดัน (Autoclave)

3.2.3 กระดาษฟอยล์ (Foil)

3.2.4 ช้อนตักสาร

3.2.5 บีกเกอร์ขนาด 25 50 100 และ 250 มิลลิลิตร

3.2.6 ขวดวัดปริมาตรขนาด 100 มิลลิลิตร

3.2.7 ปิเปตขนาด 1 10 และ 20 มิลลิลิตร

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

3.2.8 ตู้อบสาร

3.2.9 เครื่องเหวี่ยงตะกอน (Centrifuge)

3.2.10 หลอดเหวี่ยงตะกอน

3.2.11 ครกบดสาร

3.2.12 เครื่องตรวจสอบการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ (X-ray difractometer หรือ XRD)

3.2.13 กล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด (Scanning electron microscope หรือ SEM)

3.2.14 กล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องผ่าน (Transmission electron microscope หรือ TEM)

3.2.15 เครื่องอัลตราโซนิก

3.2.16 เครื่องฟูเรียร์ทรานฟอร์มอินฟราเรดสเปกโทรมิเตอร์ (Fourier transform infrared spectrometer หรือ FT-IR)

3.3 กระบวนการสังเคราะห์แบเรียมไททาเนต

ในการสังเคราะห์แบเรียมไททาเนตนั้น สามารถเตรียมได้โดยใช้ แบเรียมไฮดรอกไซด์ออกตระไฮเดต ($Ba(OH)_2.8H_2O$) และเตตตระบิวทิล ไททาเนต ($Ti(OC_4H_9)_4$) เป็นสารตั้งต้นในการสังเคราะห์ ซึ่งมีนอร์มอลบิวทานอล (C_4H_9OH) เป็นตัวทำละลายอินทรีย์[16] โดยปฏิกิริยาจะเกิดตามสมการที่ 3.1 3.2 และ 3.3 ตามลำดับ

$$Ti(OC_4H_9)_4 + Ba(OH)_2.8H_2O + C_4H_9OH \longrightarrow Ti(OH)_6^{2-} + Ba^{2+} + 4C_4H_9OH + 4H_2O \quad (3.1)$$

$$Ti(OH)_6^{2-} + Ba^{2+} + 4C_4H_9OH + 4H_2O \longrightarrow BaTi(OH)_6 + 4C_4H_9OH + 4H_2O \quad (3.2)$$

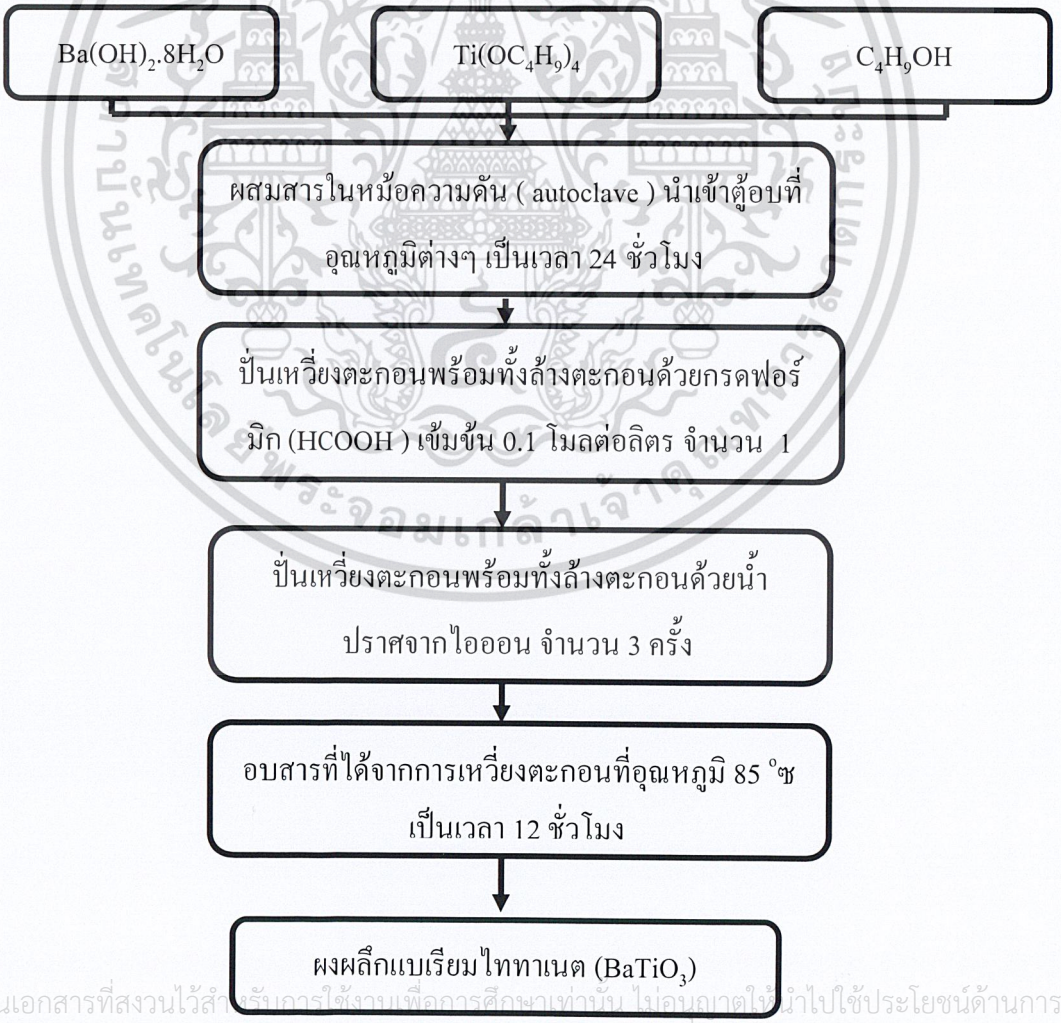
$$BaTi(OH)_6 \longrightarrow BaTiO_3 + 3H_2O \quad (3.3)$$

ชั่งสารตั้งต้นตามสัดส่วนที่ต้องการ (ตามตารางที่ 3.1) ใส่ลงในหม้อความดัน จากนั้นเติมนอร์มอลบิวทานอล (C_4H_9OH) ลงไป 20 มิลลิลิตร ปิดฝาให้สนิท แล้วนำไปเข้าตู้อบที่อุณหภูมิต่างๆกัน เป็นเวลานาน 24 ชั่วโมง นำของผสมที่ได้ทำการเหวี่ยงล้างตะกอนด้วยสารละลายกรดฟอร์มิกเข้มข้น 0.1 โมล จำนวน 1 ครั้ง จากนั้นล้างตะกอนด้วยน้ำปราศจากไอออนจำนวน 3 ครั้ง ทำการแยกตะกอนโดยใช้เครื่องเหวี่ยงตะกอน ความเร็วรอบในการหมุนเท่ากับ 3000 รอบต่อนาที เป็นเวลา 1 นาที และนำไปอบแห้งที่อุณหภูมิ 85 ^{o}ซ เป็นเวลา 12 ชั่วโมง จากนั้นนำมาบดด้วยครกบดสาร แล้วนำผงผลึกที่ได้ไปตรวจเอกลักษณ์ด้วยเทคนิคการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ (XRD)

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

ตารางที่ 3.1 แสดงปริมาณของสารตั้งต้น และอุณหภูมิที่ใช้ในการสังเคราะห์แบเรียมไททาเนต [16]

อัตราส่วนโดยโมลของแบเรียมไฮดรอกไซด์ ออกตระไฮเดด:เตตตระบิวทิล ไททาเนต	ปริมาณของแบเรียมไฮดรอกไซด์ออกตระไฮเดด (กรัม)	ปริมาณของเตตตระบิวทิล ไททาเนต (มิลลิลิตร)	อุณหภูมิที่ใช้ในการสังเคราะห์ (°ซ)
1.0 : 1.0	1.6096	1.7542	200
1.1: 1.0	1.7706	1.7542	200
1.2: 1.0	1.9315	1.7542	120 150 180 200 220 และ 240
1.3: 1.0	2.0925	1.7542	200



รูปที่ 3.1 แผนผังกระบวนการการสังเคราะห์แบเรียมไททาเนตโดยวิธีโซลโวเทอร์มอล [16]

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งไม่อนุญาตให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

3.4 การตรวจสอบการเกิดเฟสด้วยเทคนิคการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ (XRD)

เทคนิคการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ เป็นเทคนิคที่อาศัยหลักในการกระเจิงและการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ และเป็นเทคนิคที่สามารถใช้ศึกษาและวิเคราะห์โครงผลึก (Crystal structure) องค์ประกอบของสารประกอบการจัดเรียงตัวของอะตอมในโมเลกุลของสารประกอบทั้งในด้านคุณภาพ (Qualitative) และทางด้านปริมาณ (Quantitative) เมื่อรังสีตกกระทบกับวัตถุหรืออนุภาคจะเกิดการหักเหของรังสีสะท้อนออกมาทำมุมกับระนาบของอนุภาคเท่ากับมุมของลำรังสีตกกระทบ โดยเป็นไปตามกฎของแบรก (Bragg's law) ซึ่งสามารถหาระยะห่างระหว่างระนาบได้ โดยอาศัยสมการที่ 3.4

$$2d\sin\theta = n\lambda \qquad (3.4)$$

เมื่อ d คือ ระยะห่างระหว่างระนาบของผลึก h k l

θ คือ มุมที่เกิดการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์

n คือ เลขจำนวนเต็มใดๆ (n = 1, 2, 3, ...)

λ คือ ความยาวคลื่นของรังสีเอกซ์ที่ได้จากเป้าทองแดงมีค่า 1.54056 อังสตรอม

โดยงานวิจัยนี้นำสารตัวอย่างที่ได้จากการสังเคราะห์มาทำการตรวจพิสูจน์เอกลักษณ์ ซึ่งสภาวะในการวิเคราะห์ที่ใช้ในงานวิจัยนี้ คือ

อุณหภูมิในการวิเคราะห์	25 °ซ
มุม 2θ เริ่มต้น – สิ้นสุด	20°-80°
Step size	0.02 องศา
Time step	1 วินาที

ซึ่งรูปแบบการเลี้ยวแบนของรังสีเอกซ์ที่ได้นั้น จะแสดงความสัมพันธ์ระหว่างมุม 2θ และความเข้มข้นของรังสีเอกซ์ จากนั้นนำข้อมูลที่ได้มาเปรียบเทียบกับข้อมูลมาตรฐาน JCPDS (Joint committee on powder Diffraction Standard) เพื่อระบุวัฏภาคองค์ประกอบของสารตัวอย่าง และสามารถคำนวณหาค่าแลคทิสพารามิเตอร์ ของโครงสร้างได้จากสมการที่ 3.5

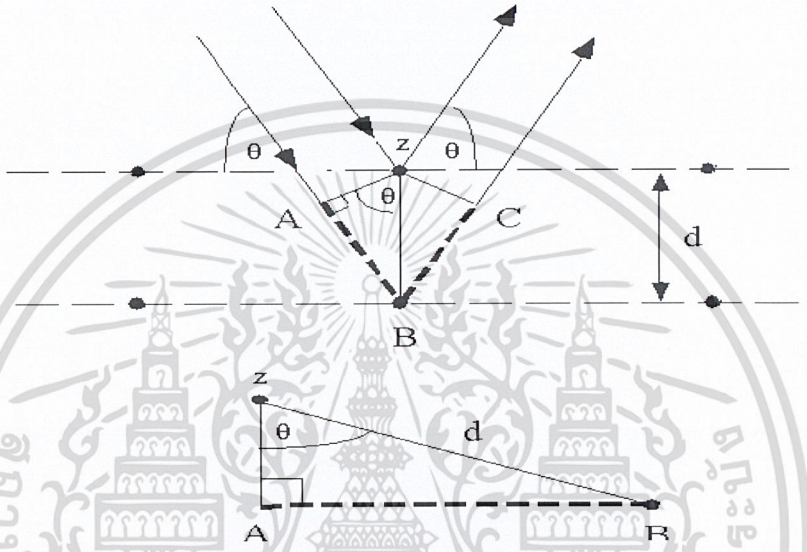
เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

Cubic

$$d_{hkl} = \frac{a}{\sqrt{h^2 + k^2 + l^2}} \qquad (3.5)$$

โดยที่ a คือ แลตทิสพารามิเตอร์ ซึ่งอยู่ในระนาบผลึกแบบลูกบาศก์ Cubic มีลักษณะ ของหน่วยเซลล์ (Unit cell) ดังนั้น a=b=c และ $\alpha = \beta = \gamma = 90^{\circ}$

h k l คือ ระนาบของการเลี้ยวเบน



รูปที่ 3.2 การเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์จากระนาบของอะตอม [17]

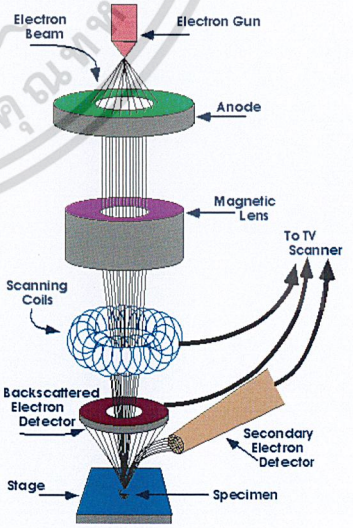
รูปที่ 3.3 เครื่องตรวจสอบการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ (X-ray diffractometer ,XRD) [18]

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

3.5 การตรวจสอบสัณฐานวิทยาด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด (SEM)

ทำการตรวจสอบสัณฐานวิทยาของผงแบเรียมไททาเนตที่สังเคราะห์ได้ ซึ่งผ่านการตรวจสอบการเกิดเฟสด้วยเทคนิคการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ (XRD) มาแล้วข้างต้น โดยใช้กล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด (SEM) ซึ่งเป็นระบบที่ภาพเกิดจากการสแกนด้วยลำอิเล็กตรอนตกกระทบชิ้นงานตัวอย่าง ทำให้เกิดอันตรกิริยากับอะตอมของโครงสร้างในชิ้นงานตัวอย่าง ได้เป็นสัญญาณอิเล็กตรอน ส่วนใหญ่ทำการวัดสัญญาณอิเล็กตรอน 2 แบบคือสัญญาณอิเล็กตรอนกระเจิงกลับ (Backscattered electrons) และสัญญาณอิเล็กตรอนทุติยภูมิ (Secondary electrons) ซึ่งสัญญาณอิเล็กตรอนทั้งสองแตกต่างกันที่สัญญาณอิเล็กตรอนทุติยภูมิมีค่าพลังงานต่ำกว่าอิเล็กตรอนกระเจิงกลับ และพบว่าสัญญาณอิเล็กตรอนทุติยภูมิมาจากพื้นผิวของชิ้นงานตัวอย่างที่ระดับนาโนเมตร ส่วนในสัญญาณอิเล็กตรอนกระเจิงกลับมาจากพื้นผิวของชิ้นงานที่ระดับลึกกว่า ทำให้สัญญาณอิเล็กตรอนกระเจิงกลับมีความสามารถในการแจกแจงต่ำกว่าสัญญาณอิเล็กตรอนทุติยภูมิ โดยในการเตรียมตัวอย่างในการตรวจวิเคราะห์นั้น นำผงผลึกแบเรียมไททาเนตที่สังเคราะห์ได้ ทำการเตรียมให้อยู่ในรูปของสารละลายโดยใช้เอทานอลเป็นตัวทำละลายจากนั้นใช้เครื่องอัลตราโซนิกช่วยในการกระจายตัวของอนุภาคเป็นเวลา 30 นาที เมื่อครบเวลาที่กำหนด นำสารละลายที่ได้มาตั้งทิ้งไว้เพื่อให้สารละลายใส จากนั้นนำหลอดหยดสารดูดสารละลายที่ผิวด้านบนจำนวนเล็กน้อย และนำไปหยดใส่กระดาษฟอยล์ที่เตรียมไว้โดยกระดาษฟอยล์จะมีรูปทรงเป็นสี่เหลี่ยมจัตุรัส ขนาด 0.3x0.3 เซนติเมตร รอให้สารละลายระเหยจนฟอยล์แห้ง จากนั้นนำเข้าเครื่องตรวจวัด โดยใช้เครื่องตรวจวัดดังรูปที่ 3.4 และ 3.5

รูปที่ 3.4 กล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด (Scanning electron microscope) [19]

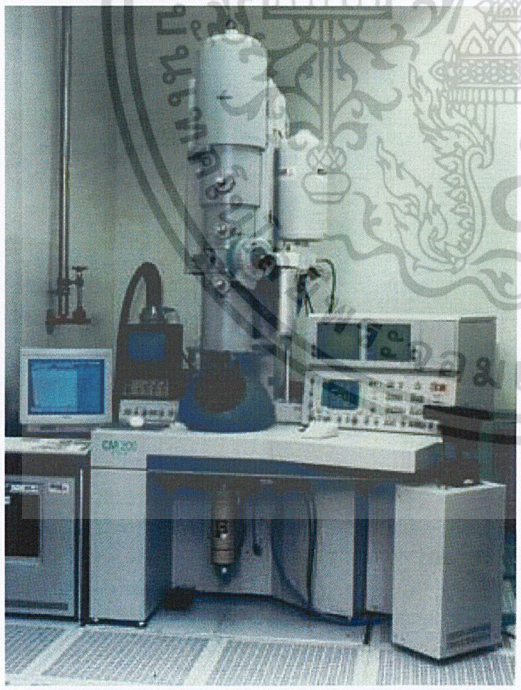


รูปที่ 3.5 แสดงส่วนประกอบในจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด [20]

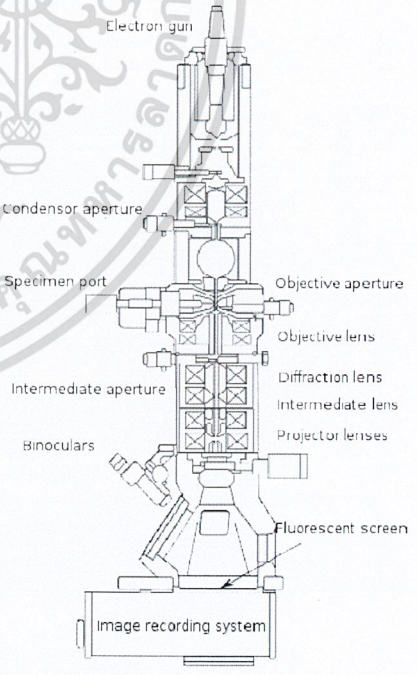
เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

3.6 การตรวจสอบสัณฐานวิทยาด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องผ่าน (TEM)

ทำการตรวจสอบสัณฐานวิทยาของผงผลึกแบเรียมไททาเนตที่สังเคราะห์ได้นี้ ด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องผ่าน สามารถใช้ศึกษาโครงสร้างขนาดเล็กได้ถึงระดับอะตอม มีความสามารถในการแจกแจงประมาณ 0.1 นาโนเมตร สามารถใช้ศึกษาได้ทั้งในระบบส่องผ่าน ทำให้เห็นโครงสร้างภายในหรือในระบบแบบเลี้ยวเบนซึ่งใช้ศึกษาโครงสร้างผลึก และหาค่าระยะห่างระหว่างผลึกได้ นอกจากนั้นยังสามารถใช้ศึกษาการจัดเรียงตัวได้อีกด้วย ในการทำงานนั้นจะอาศัยอิเล็กตรอนเป็นแหล่งกำเนิดแสง ซึ่งต้องทำงานในคอลัมน์สุญญากาศ และใช้สนามแม่เหล็กในการสร้างอิเล็กตรอน ทำให้สามารถปรับเปลี่ยนกำลังขยายได้มาก โดยที่ชิ้นงานตัวอย่างควรมีความหนาอยู่ในระดับนาโนเมตร ในการเตรียมตัวอย่างของชิ้นงานนั้น นำผงผลึกแบเรียมไททาเนตที่สังเคราะห์ ทำการเตรียมให้อยู่ในรูปของสารละลายโดยใช้เอทานอลเป็นตัวทำละลายจากนั้นใช้เครื่องอัลตราโซนิกช่วยในการกระจายตัวของอนุภาคเป็นเวลา 30 นาที เมื่อครบเวลาที่กำหนดนำสารละลายที่ได้มาตั้งทิ้งไว้เพื่อให้สารละลายใส จากนั้นนำหลอดหยดสารดูดสารละลายที่ใสด้านบนจำนวนเล็กน้อย และนำไปหยดใส่ลวดตาข่ายทองแดง (Copper grid) รอให้สารละลายระเหยแห้ง จากนั้นนำเข้าเครื่องตรวจวัด โดยใช้เครื่องตรวจวัดดังแสดงในรูปที่ 3.6 และ 3.7



รูปที่ 3.6 กล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราดกล้อง (Transmission electron microscope) [21]



รูปที่ 3.7 แสดงส่วนประกอบของจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด [21]

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

3.7 การศึกษาและวิเคราะห์เกี่ยวกับโมเลกุลของแบเรียมไททาเนตด้วยเครื่องฟูเรียร์ทรานฟอร์มอินฟราเรดสเปกโทรมิเตอร์ (Fourier transform infrared spectrometer; FT-IR)

อินฟราเรดสเปกโทรสโกปีหรือ IR สเปกโทรสโกปี เป็นเทคนิคที่ใช้ศึกษาพลังงานของรังสีแม่เหล็กไฟฟ้าที่มีความยาวคลื่นช่วง 0.8-200 ไมโครเมตร (μm) ซึ่งมีผลต่อการสั่นของพันธะโมเลกุล นิยมใช้ในหน่วยเลขคลื่น (Wave number) มีหน่วยเป็น ซม.$^{-1}$ มากกว่า ซึ่งได้จากความสัมพันธ์ระหว่างความยาวคลื่นและความถี่ของคลื่นโดยเขียนเป็นสมการได้ว่า

$$\frac{\bar{\nu}}{\lambda} = 1 = \frac{\nu}{c}$$

เมื่อ ν เป็นความถี่ (รอบ/วินาที หรือ เฮิรตซ์)

λ เป็นความยาวคลื่น (ซม.)

c เป็นความเร็วแสง ($3x10^{10}$ ซม./วินาที)

โมเลกุลของสารอินทรีย์ซึ่งประกอบด้วยอะตอมที่ยึดเกาะกันด้วยพันธะเคมี ซึ่งโดยปกติแล้วอะตอมเหล่านี้จะมีการเคลื่อนไหวหรือสั่น (vibration) อยู่ตลอดเวลา การสั่นแบบพื้นฐานของพันธะเคมีมีอยู่ 2 แบบ คือ การยืด (stretching) และการงอ (bending) พลังงานในช่วงของ IR ระหว่าง 4000-400 ซม.$^{-1}$ จะมีผลต่อการสั่นของพันธะเคมีแต่ละชนิดแตกต่างกันไป จากความแตกต่างกันของพลังงานที่มีผลต่อการสั่นของพันธะเคมีแต่ละชนิด ทำให้สามารถจำแนกชนิดของหมู่ฟังก์ชันในองค์ประกอบได้ ในการเตรียมตัวอย่างนั้นทำได้โดยการนำผงแบเรียมไททาเนตอัดสารตัวอย่างผสมกับโพแทสเซียมโบไมด์ (KBr) และอัดให้เป็นแผ่นที่ความดันสูงประมาณ 10 MPa

รูปที่ 3.8 เครื่องฟูเรียร์ทรานฟอร์มอินฟราเรดสเปกโทรมิเตอร์ [22]

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

บทที่ 4
ผลการวิจัยและอภิปรายผล

ในบทนี้จะเสนอผลการทดลองที่ได้จากสังเคราะห์ผงผลึกแบเรียมไททาเนต ($BaTiO_3$) โดยวิธีการโซโวเทอร์มอล (Solvothermal) โดยทำการศึกษาสภาวะของอุณหภูมิและอัตราส่วนของแบเรียมต่อไททาเนียมที่เหมาะสมในการสังเคราะห์ผงผลึก เพื่อให้ได้อนุภาคขนาดเล็กอยู่ในระดับนาโนเมตร หลังจากนั้นจะทำการศึกษาสมบัติทางกายภาพ สัณฐานวิทยาและเอกลักษณ์ของผงผลึกแบเรียมไททาเนต ($BaTiO_3$) ตามลำดับ

4.1 ผลการตรวจสอบโครงสร้างผลึกด้วยเทคนิคการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ (X-ray diffraction; XRD) ของผงผลึกแบเรียมไททาเนต ($BaTiO_3$)

หลังจากทำการสังเคราะห์ผงผลึกแบเรียมไททาเนต ($BaTiO_3$) แล้ว นำผงผลึกที่ได้มาทำการตรวจสอบชนิดของเฟสที่เกิดขึ้นและลักษณะโครงสร้างของสารตัวอย่างด้วยเทคนิคการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ (XRD) เพื่อศึกษาสภาวะของอุณหภูมิในการเกิดปฏิกิริยาที่เหมาะสมและอัตราส่วนในการสังเคราะห์ผงผลึกให้ได้เฟสบริสุทธิ์ของผงผลึกแบเรียมไททาเนต ($BaTiO_3$)

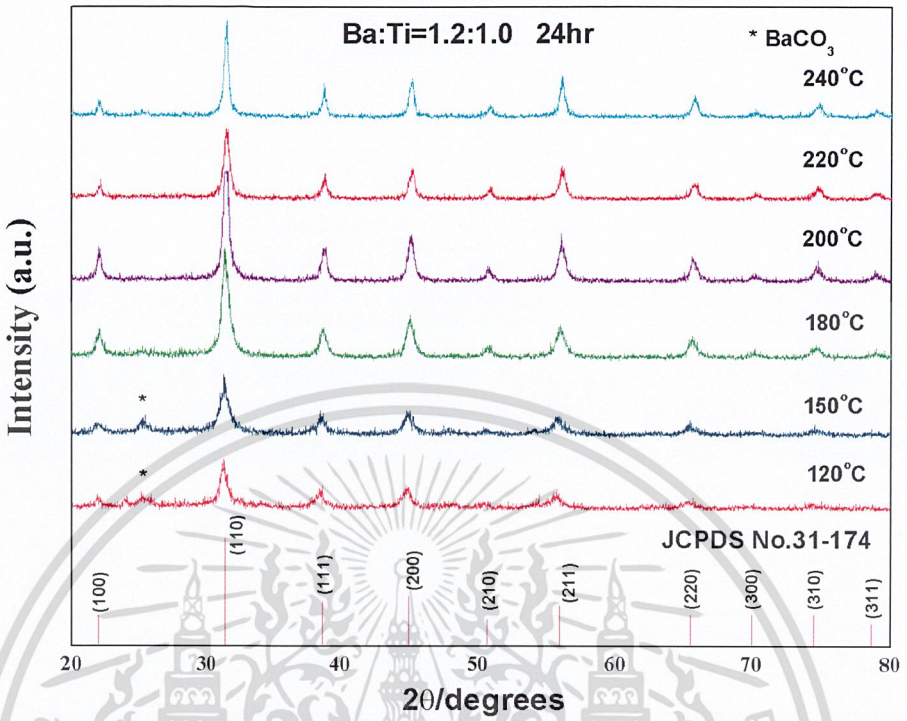
ในการสังเคราะห์ผงผลึกแบเรียมไททาเนต ($BaTiO_3$) นั้น จะทำการสังเคราะห์เป็นเวลา 24 ชั่วโมง แล้วทำการเปลี่ยนแปลงอุณหภูมิจาก 120-240 °ซ ที่อัตราส่วนระหว่างแบเรียมต่อไททาเนียมเท่ากับ 1.2:1.0 จากรูปที่ 4.1 พบว่าที่อุณหภูมิ 120 °ซ และ 150 °ซ รูปแบบการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์มีลักษณะตรงกับรูปแบบการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ของสารประกอบเพอรอฟสไกต์แบเรียมไททาเนต ($BaTiO_3$) จากแฟ้มข้อมูลมาตรฐาน JCPDS เลขที่ 31-174 แต่ยังไม่เกิดเป็นเฟสบริสุทธิ์ของสารประกอบเพอรอฟสไกต์แบเรียมไททาเนต ($BaTiO_3$) ที่สมบูรณ์ เพราะที่อุณหภูมิ 120 °ซ พบเฟสแปลกปลอมขึ้น ณ ตำแหน่ง $2\theta = 25.59$ ส่วนที่อุณหภูมิ 150 °ซ พบว่าเกิดเฟสแปลกปลอมขึ้น ณ ตำแหน่ง และ $2\theta = 25.44$ ตามลำดับ ซึ่งตรงกับรูปแบบการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ของสารประกอบแบเรียมคาร์บอเนต ($BaCO_3$) จากแฟ้มข้อมูลมาตรฐาน JCPDS เลขที่ 05-0378 โดยสารประกอบแบเรียมคาร์บอเนต ($BaCO_3$) ที่เกิดขึ้นนี้อาจเกิดเนื่องมาจากผลของปฏิกิริยาระหว่างก๊าซคาร์บอนไดออกไซด์ (CO_2) ที่อยู่ภายในหม้อความดันสัมผัสกับผิวหน้าของสารละลายแบเรียมไฮดรอกไซด์ ออกตระไฮเดต ($Ba(OH)_2.8H_2O$) กับเตตตระบิวทิลไททาเนต ($Ti(OC_4H_9)_4$) ในระหว่างกระบวนการสังเคราะห์ได้ จากนั้นเมื่ออุณหภูมิเพิ่มขึ้นเป็น 180°ซ-240°ซ พบว่าเฟสแปลกปลอมของสารประกอบแบเรียมคาร์บอเนต ($BaCO_3$) ได้หายไป และเกิดเป็นเฟสบริสุทธิ์ของสารประกอบเพอรอฟสไกต์แบเรียมไททาเนต ($BaTiO_3$) ได้อย่างสมบูรณ์ จากแฟ้มข้อมูลมาตรฐาน

เอกสารนี้ ... ไม่ว่ากรณีใดๆ ... ไม่อนุญาตให้ ... ใช้

JCPDS เลขที่ 31-174 ซึ่งมีโครงสร้างแบบลูกบาศก์ (Cubic) มีค่าแลตทิสพารามิเตอร์ที่ a = 4.0256 ± 0.0032 Å ดังแสดงในรูปที่ 4.1 จากผลการทดลองที่ได้นี้สอดคล้องกับงานวิจัยของ Ming Xu และคณะ [11] ที่ได้ทำการศึกษาการสังเคราะห์แบเรียมไททาเนต ($BaTiO_3$) ให้มีรูปร่างลักษณะเดียวกัน โดยใช้เทคนิคโซโนเคมิคอล (Sonochemical) ซึ่งใช้แบเรียมคลอไรด์ ($BaCl_2 \cdot 2H_2O$) และใช้ไทเทเนียมคลอไรด์ ($TiCl_4$) เป็นสารตั้งต้นในการเกิดปฏิกิริยา พบว่าเมื่อนำผงผลึกที่ได้จากการสังเคราะห์โดยมีอัตราส่วนระหว่างแบเรียมต่อไททาเนียมเท่ากับ 1.0:1.0 อุณหภูมิในการสังเคราะห์ 80 °ซ ไปทำการตรวจสอบด้วยเทคนิคการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ (XRD) พบรูปแบบการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ของสารประกอบแบเรียมคาร์บอเนต ($BaCO_3$) จากแฟ้มข้อมูลมาตรฐาน JCPDS เลขที่ 05-0378 แปลกปลอมอยู่ นอกเหนือจากนี้งานวิจัยของ Che-Yuan Chang และคณะ [4] ศึกษาการเตรียมผงผลึกของแบเรียมไททาเนต ($BaTiO_3$) โดยใช้วิธีโซลิดสเตต (Solid-state) โดยใช้ไทเทเนียมไดออกไซด์ (TiO_2) แบเรียมคาร์บอเนต ($BaCO_3$) เป็นสารตั้งต้นในการเกิดปฏิกิริยา พบว่าเมื่อนำผงผลึกที่ได้จากการสังเคราะห์โดยมี อุณหภูมิในแคลไซน์ 700 °ซ เป็นเวลา 1 ชั่วโมงไปทำการตรวจสอบด้วยเทคนิคการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ (XRD) พบรูปแบบการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ของสารประกอบแบเรียมคาร์บอเนต ($BaCO_3$) จากแฟ้มข้อมูลมาตรฐาน JCPDS เลขที่ 05-0378 แปลกปลอมอยู่ แต่เมื่อทำการเพิ่มอุณหภูมิในการแคลไซน์ให้สูงเป็น 800-900 °ซ ไปตรวจสอบพบว่าเฟสแปลกปลอมของสารประกอบแบเรียมคาร์บอเนต ($BaCO_3$) ได้หายไป เกิดเป็นเฟสบริสุทธิ์ของสารประกอบเพอรอฟสไกต์แบเรียมไททาเนต ($BaTiO_3$) ได้อย่างสมบูรณ์

ในงานวิจัยนี้ทำการสังเคราะห์ผงผลึกแบเรียมไททาเนตได้โครงสร้างเป็นแบบลูกบาศก์ (Cubic) ซึ่งอ้างมาจากแฟ้มข้อมูลมาตรฐาน JCPDS เลขที่ 31-174 เนื่องจากในการสังเคราะห์โดยใช้เทคนิคโซโวเทอมอล (Solvothermal) นั้นตัวทำละลายที่ใช้เป็นตัวทำละลายอินทรีย์ จัดอยู่ในพวกของสารประกอบแอลกอฮอล์ (Alcohol) ซึ่งในงานวิจัยนี้ใช้ นอร์มอลบิวทานอล (C_4H_9OH) โดยในงานวิจัยของ Qiang Liu และคณะ [16] ได้ศึกษาการเตรียมและพิสูจน์เอกลักษณ์ของแบเรียมไททาเนตทรงลูกบาศก์ระดับนาโน ซึ่งเตรียมผ่านวิธีโซโวเทอร์มอลได้อธิบายไว้ว่าเหตุผลที่สังเคราะห์แบเรียมไททาเนตได้โครงสร้างเป็นแบบลูกบาศก์นั้น อาจจะเกี่ยวข้องกับความสามารถในการละลาย (Solubility) ของแบเรียมและไททาเนียมซึ่งจะมีความสามารถในการละลายที่ต่ำมากๆในตัวทำละลายที่เป็นสารอินทรีย์ (แอลกอฮอล์) ซึ่งพบว่าการก่อเกิดผลึก (Nucleation) และการเติบโตของผลึกจะเกิดเป็นแบเรียมไททาเนตที่มีรูปร่างเป็นรูปลูกบาศก์ที่อุณหภูมิตั้งแต่ 200 °ซ ขึ้นไป และถ้าใช้ตัวทำละลายที่เป็นน้ำความสามารถในการละลาย (Solubility) ของแบเรียมและไททาเนียมที่สูงอุณหภูมิในการสังเคราะห์จะต่ำกว่า 200 °ซ ซึ่งจะได้แบเรียมไททาเนตที่มีรูปร่างเป็นทรงกลม แต่กลไกในการเกิดปฏิกิริยานั้นยังไม่สามารถสามารถอธิบายการเกิดได้อย่างชัดเจน

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้



รูปที่ 4.1 แสดงรูปแบบการเลี้ยงเบนรังสีเอกซ์ของผงผลึกแบเรียมไททาเนต ($BaTiO_3$) เมื่อใช้เวลาในการสังเคราะห์ 24 ชั่วโมง ที่อัตราส่วนระหว่างแบเรียมต่อไททาเนียม เท่ากับ 1.2:1.0 ที่อุณหภูมิต่างๆ

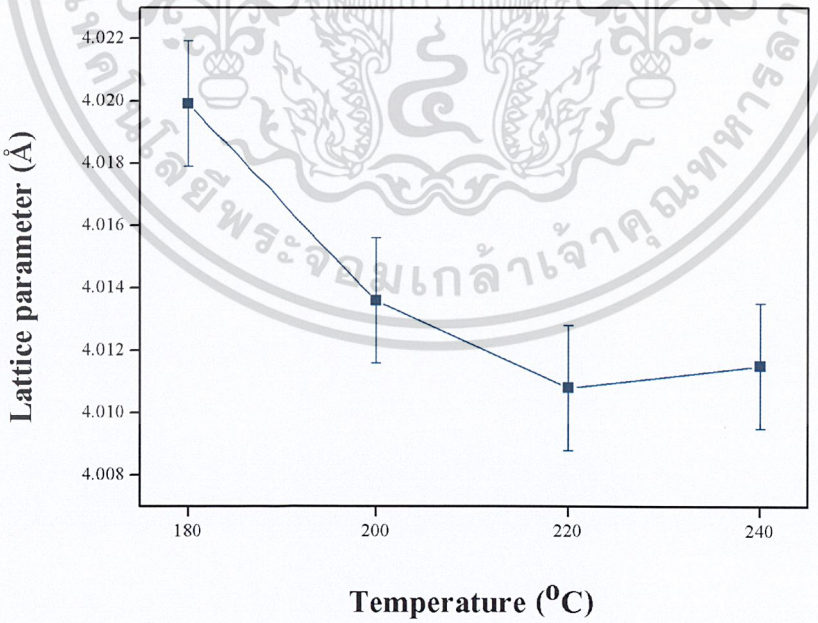
ซึ่งจากรูปที่ 4.1 นำมาคำนวณหาค่าขนาดผลึก (Crystalline size) โดยใช้สมการของเชียร์เรอร์ (Scherrer's equation) ดังที่ได้กล่าวไว้ข้างต้นในบทที่ 2 สมการที่ 2.7 พร้อมทั้งหาค่าแลตทิสพารามิเตอร์ โดยใช้สมการที่ 3.5 ใช้ระนาบการเลี้ยวเบนที่ (100) (110) (111) (200) (210) (211) (220) (300) (310) ตามลำดับ และใช้กฎของแบรก (Bragg's low) เข้ามาช่วยในการคำนวณด้วย ดังที่ได้กล่าวไว้ในหัวข้อที่ 3.4 ผลการคำนวณที่ได้นั้นดังแสดงไว้ในตารางที่ 4.1 จากนั้นนำค่าแลตทิสพารามิเตอร์ และค่าขนาดผลึกที่คำนวณได้นั้น มาสร้างกราฟแสดงความสัมพันธ์กับอุณหภูมิ ดังแสดงในรูปภาพที่ 4.2 และ 4.3 ตามลำดับ

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

ตารางที่ 4.1 แสดงความสัมพันธ์ระหว่างค่าแลตทิสพารามิเตอร์และขนาดผลึก กับอุณหภูมิของผงผลึกแบเรียมไททาเนต ($BaTiO_3$) เมื่อใช้เวลาในการสังเคราะห์ 24 ชั่วโมงที่อัตราส่วนระหว่างแบเรียมต่อไททาเนียม เท่ากับ 1.2:1.0 ซึ่งมีโครงสร้างแบบลูกบาศก์ (Cubic)

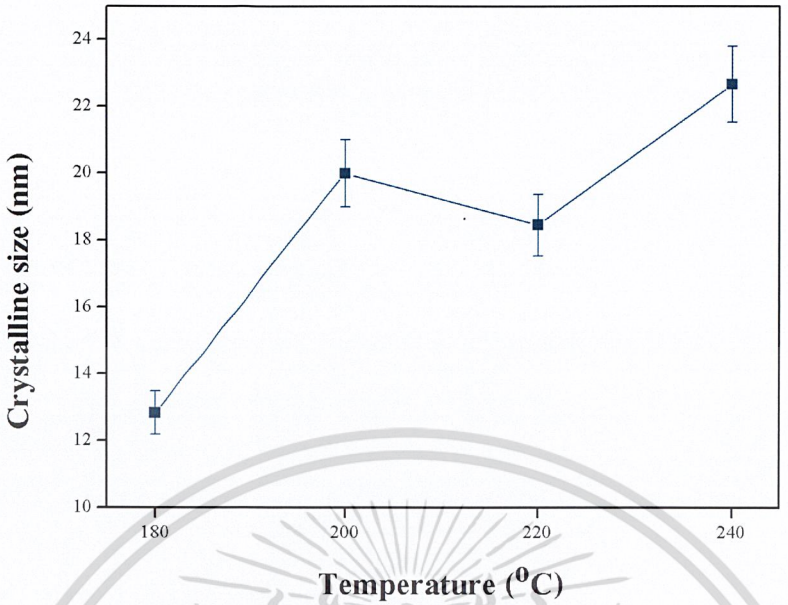
อุณหภูมิ (°ซ)	ขนาดผลึก (nm) (Crystalline size)	แลตทิสพารามิเตอร์ (Å) a
180	12.8354 ± 2.6738	4.0199 ± 0.0050
200	19.9945 ± 2.9807	4.0136 ± 0.0043
220	18.4502 ± 1.7357	4.0108 ± 0.0043
240	22.6579 ± 2.0467	4.0115 ± 0.0065

หมายเหตุ ค่าแลตทิสพารามิเตอร์ของแบเรียมไททาเนต จากแฟ้มข้อมูล JCPDS เลขที่ 31-174 ซึ่งมีโครงสร้างแบบลูกบาศก์ (Cubic) มีค่าแลตทิสพารามิเตอร์ที่ a = 4.0256 ± 0.0032 Å



รูปที่ 4.2 แสดงความสัมพันธ์ระหว่างค่าแลตทิสพารามิเตอร์ (Å) กับอุณหภูมิ (°ซ) ของผงผลึกแบเรียมไททาเนต ($BaTiO_3$) เมื่อเวลา 24 ชั่วโมง ที่อัตราส่วนระหว่างแบเรียมต่อไททาเนียม เท่ากับ 1.2:1.0

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้



รูปที่ 4.3 แสดงความสัมพันธ์ระหว่างค่าขนาดผลึก (nm) กับอุณหภูมิ (°ซ) ของผงผลึกแบเรียมไททาเนต ($BaTiO_3$) เมื่อใช้เวลาในการสังเคราะห์ 24 ชั่วโมง ที่อัตราส่วนระหว่างแบเรียมต่อไททาเนียม เท่ากับ 1.2:1.0

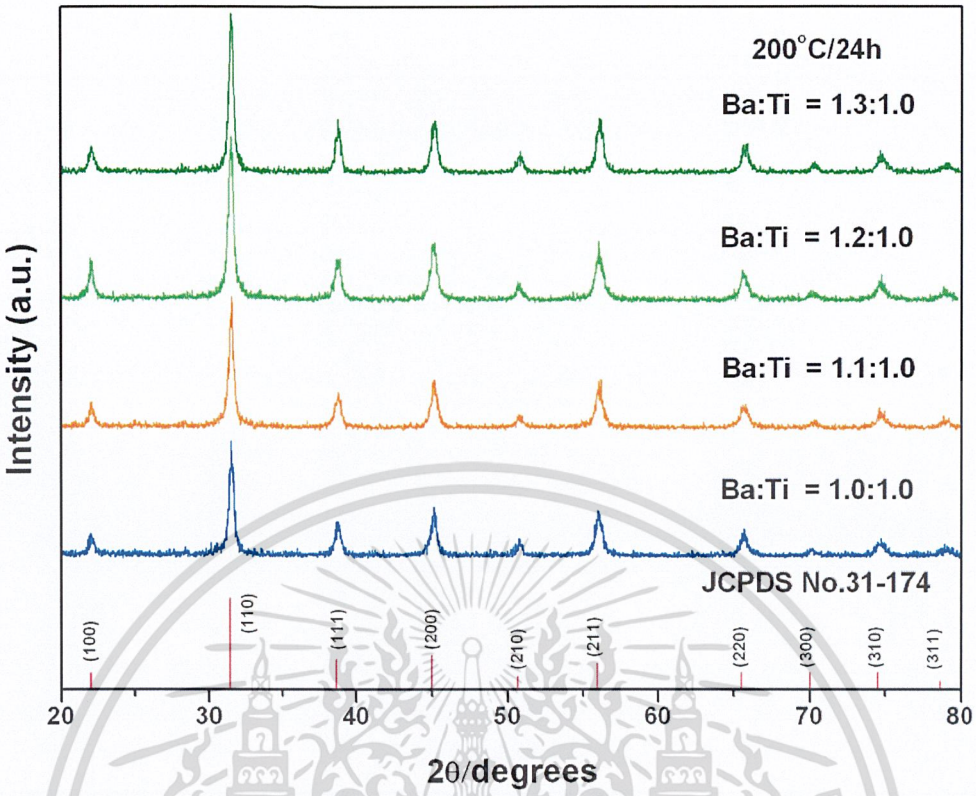
จากตารางที่ 4.1 และรูปที่ 4.2 พบว่าค่าแลตทิสพารามิเตอร์จะมีแนวโน้มลดลงเมื่อเพิ่มอุณหภูมิในการสังเคราะห์จาก 180-240 °ซ ส่วนผลของขนาดผลึกนั้นพบว่าขนาดผลึกของแบเรียมไททาเนต ($BaTiO_3$) มีแนวโน้มเพิ่มขึ้นเมื่ออุณหภูมิเพิ่มขึ้น (ดังรูปที่ 4.3) โดยสามารถอธิบายได้ดังนี้ เมื่ออุณหภูมิที่ให้ในระหว่างการสังเคราะห์มีอุณหภูมิที่สูงกว่าอุณหภูมิที่ใช้ในการสังเคราะห์สารอย่างสมบูรณ์แล้ว จะทำให้เกิดส่วนต่างของพลังงานขึ้น ซึ่งส่วนต่างของพลังงานนี้จะมีโอกาสทำให้ผลึกมีขนาดที่ใหญ่ขึ้น แต่ยังพบว่าที่อุณหภูมิ 220 °ซ นั้นขนาดผลึกแบเรียมไททาเนต ($BaTiO_3$) นั้นมีค่าต่ำกว่าที่อุณหภูมิ 200 °ซ อาจเกิดเนื่องจากว่าในระหว่างการสังเคราะห์นั้นอุณหภูมิที่ใช้ในการสังเคราะห์มีค่าไม่คงที่ จึงอาจเป็นสาเหตุให้ขนาดผลึกที่ได้นั้นมีค่าที่คลาดเคลื่อนจากผลที่น่าจะได้ ในงานวิจัยของ Wei Li และคณะ [9] ได้ทำการสังเคราะห์ผงผลึกขนาดเล็กของแบเรียมไททาเนตที่ถูกเตรียมด้วยเทคนิคโซล-เจล พบว่าเมื่ออุณหภูมิเพิ่มขึ้นจาก 1100-1400 °ซ จะทำให้ขนาดของแบเรียมไททาเนตเพิ่มขึ้นตามไปด้วยซึ่งผลการทดลองนี้มีความสอดคล้องกันกับผลการทดลองที่ได้

ต่อมาจึงทำการเตรียมแบเรียมไททาเนต ($BaTiO_3$) ที่อุณหภูมิ 200°ซ แต่เปลี่ยนแปลงอัตราส่วนระหว่างแบเรียมต่อไททาเนียมจาก 1.0:1.0-1.3:1.0 ดังแสดงในรูปที่ 4.4 พบว่าที่อัตราส่วนระหว่างแบเรียมต่อไททาเนียมเท่ากับ 1.0:1.0 รูปแบบการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์เกิดเป็นเฟสบริสุทธิ์ของสารประกอบเพอรอฟสไกต์แบเรียมไททาเนต ($BaTiO_3$) มีโครงสร้างแบบลูกบาศก์

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

(Cubic) ได้อย่างสมบูรณ์ โดยอ้างอิงได้จากรูปแบบการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ของสารประกอบเพอรอฟสไกต์แบเรียมไททาเนต ($BaTiO_3$) จากแฟ้มข้อมูลมาตรฐาน JCPDS เลขที่ 31-174 และเมื่อทำการเพิ่มอัตราส่วนระหว่างแบเรียมต่อไททาเนียมเป็น 1.1:1.0-1.3:1.0 พบว่ายังคงเกิดเป็นเฟสบริสุทธิ์ของสารประกอบเพอรอฟสไกต์แบเรียมไททาเนต ($BaTiO_3$) อยู่ มีโครงสร้างแบบลูกบาศก์ (Cubic) แต่เมื่ออัตราส่วนระหว่างแบเรียมต่อไททาเนียมเพิ่มขึ้น พีคที่ได้จากการตรวจวิเคราะห์จะมีพีคที่แหลมขึ้น ซึ่งบ่งบอกได้ว่ามีความเป็นผลึกมากขึ้น เมื่ออัตราส่วนระหว่างแบเรียมต่อไททาเนียมมีค่าเพิ่มขึ้นจาก 1.0:1.0-1.3:1.0 ส่งผลให้ค่าแลตทิสพารามิเตอร์และขนาดผลึกของแบเรียมไททาเนตนั้นจะมีค่าลดลงลดลงตามลำดับ ซึ่งสามารถอธิบายผลที่เกิดขึ้นนี้ได้ว่า การที่อัตราส่วนของแบเรียมต่อไททาเนียมมีปริมาณที่มากขึ้น เสมือนกับเป็นการเพิ่มค่า pH ในสารละลายให้มีค่าเพิ่มมากขึ้น เนื่องจากแบเรียมไอออนที่ใช้ในการสังเคราะห์นั้นได้มาจาก แบเรียมไฮดรอกไซด์ออกตระไฮเดรต ($Ba(OH)_2.8H_2O$) ซึ่งมีความเป็นเบสสูง จึงส่งผลให้อัตราการตกผลึกของแบเรียมไททาเนตสูงขึ้น และการเติบโตของผลึกลดต่ำลง เนื่องจากมีความหนาแน่นของการก่อตัวเป็นผลึกมากขึ้น (Nuclei) จึงทำให้ขนาดของแบเรียมไททาเนตลดลง [16] โดยผลการทดลองมีความสอดคล้องกับงานวิจัยของ Ming Xu และคณะ [11] ที่ได้ทำการศึกษาการสังเคราะห์แบเรียมไททาเนต ($BaTiO_3$) ให้มีรูปร่างลักษณะเดียวกันด้วยใช้เทคนิคโซโนเคมิคอล (Sonochemical) ซึ่งใช้แบเรียมคลอไรด์ ($BaCl_2{\cdot}2H_2O$) และใช้ไททาเนียมคลอไรด์ ($TiCl_4$) งานวิจัยนี้ศึกษาอิทธิพลของอัตราส่วนโดยระหว่างแบเรียมต่อไททาเนียมจาก 0.9-1.5 พบว่า เมื่อเพิ่มอัตราส่วนระหว่างแบเรียมต่อไททาเนียม ผลึกของแบเรียมไททาเนตที่ได้จะมีขนาดลดลงตามลำดับ แต่มากกว่านั้นพบว่าที่อัตราส่วนระหว่างแบเรียมต่อไททาเนียมเท่ากับ 1.2:1.0 นั้น ขนาดผลึกที่ได้มีค่ามากที่สุด อาจเกิดเนื่องจากว่าในระหว่างการสังเคราะห์นั้นอุณหภูมิที่ใช้ในการสังเคราะห์มีค่าไม่คงที่ จึงอาจเป็นสาเหตุให้ขนาดผลึกที่ได้นั้นมีค่าที่คลาดเคลื่อนจากผลที่น่าจะได้ ดังแสดงไว้ในรูปที่ 4.6

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้



รูปที่ 4.4 แสดงรูปแบบการเลี้ยงเบนรังสีเอกซ์ของผงผลึกแบเรียมไททาเนต ($BaTiO_3$) เมื่ออุณหภูมิ 200 °ซ และใช้เวลาในการสังเคราะห์ 24 ชั่วโมง ที่อัตราส่วนระหว่างแบเรียมต่อไททาเนียมต่างๆ

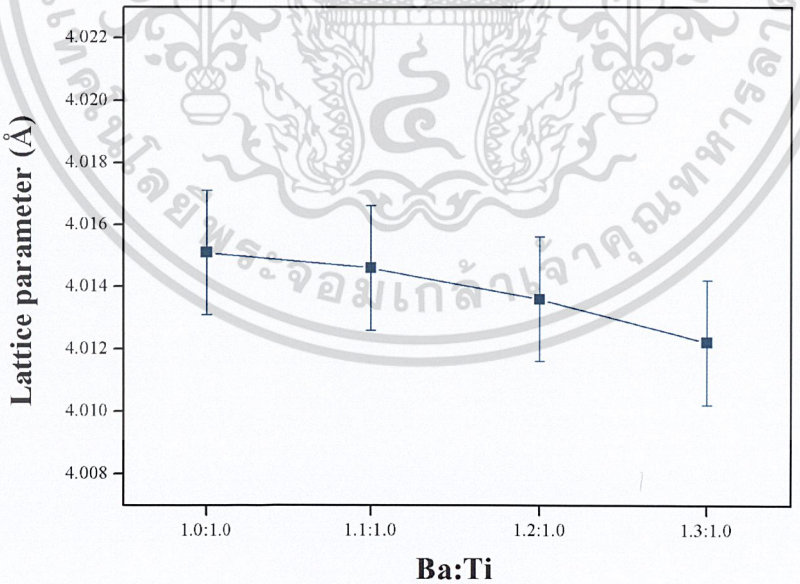
ซึ่งจากรูปที่ 4.4 นำมาคำนวณหาขนาดผลึกโดยใช้สมการของเชียร์เรอร์ (Scherrer's equation) ดังที่ได้กล่าวไว้ข้างต้นในบทที่ 2 สมการที่ 2.7 พร้อมทั้งหาค่าแลตทิสพารามิเตอร์ โดยใช้สมการที่ 3.5 ใช้ระนาบการเลี้ยวเบนที่ (100) (110) (111) (200) (210) (211) (220) (300) (310) ตามลำดับ และใช้กฎของแบรก (Bragg's low) เข้ามาช่วยในการคำนวณ ดังที่ได้กล่าวไว้ในหัวข้อที่ 3.4 ผลการคำนวณที่ได้นั้นดังแสดงไว้ในตารางที่ 4.2 จากนั้นนำค่าแลตทิสพารามิเตอร์และ ค่าขนาดผลึกที่คำนวณได้ มาสร้างกราฟแสดงความสัมพันธ์กับอุณหภูมิ ดังแสดงในรูปภาพที่ 4.5 และ 4.6 ตามลำดับ

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

ตารางที่ 4.2 แสดงความสัมพันธ์ระหว่างค่าแลตทิสพารามิเตอร์และขนาดผลึก กับอัตราส่วนระหว่างแบเรียมต่อไททาเนียม ที่อุณหภูมิ 200°ซ ใช้เวลาในการสังเคราะห์ 24 ชั่วโมงของผงผลึกแบเรียมไททาเนต ($BaTiO_3$) ซึ่งมีโครงสร้างแบบลูกบาศก์ (Cubic)

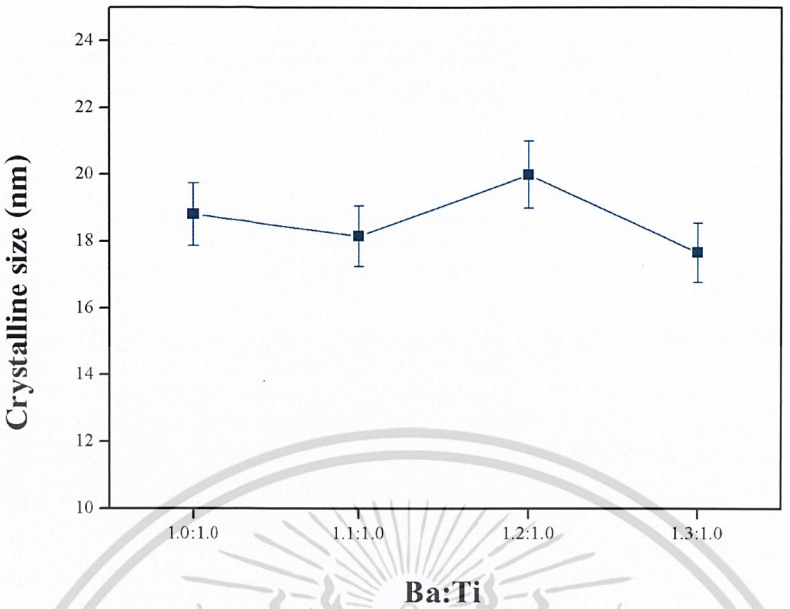
อัตราส่วนระหว่างแบเรียมต่อไททาเนียม	ขนาดผลึก (nm)	แลตทิสพารามิเตอร์ (Å) a
1.0:1.0	18.8036 ± 1.9314	4.0151 ± 0.0051
1.1:1.0	18.1567 ± 1.35202	4.0146 ± 0.0144
1.2:1.0	19.9945 ± 2.9807	4.0136 ± 0.0043
1.3:1.0	17.6568 ± 1.8881	4.0122 ± 0.0010

หมายเหตุ ค่าแลตทิสพารามิเตอร์ของแบเรียมไททาเนต จากแฟ้มข้อมูล JCPDS เลขที่ 31-174 ซึ่งมีโครงสร้างแบบลูกบาศก์ (Cubic) มีค่าแลตทิสพารามิเตอร์ที่ a = 4.0256 ± 0.0032 Å



รูปที่ 4.5 แสดงความสัมพันธ์ระหว่างค่าแลตทิสพารามิเตอร์ (Å) กับอัตราส่วนระหว่างแบเรียมต่อไททาเนียม ของผงผลึกแบเรียมไททาเนต ($BaTiO_3$) เมื่อใช้เวลาในการสังเคราะห์ 24 ชั่วโมง และอุณหภูมิ 200 °ซ

เอกสารนี้สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้



รูปที่ 4.6 แสดงความสัมพันธ์ระหว่างค่าขนาดผลึก (nm) กับกับอัตราส่วนระหว่างแบเรียมต่อไททาเนียมต่างๆ ของผงผลึกแบเรียมไททาเนต ($BaTiO_3$) เมื่อใช้เวลาในการสังเคราะห์ 24 ชั่วโมง และอุณหภูมิ 200 °ซ

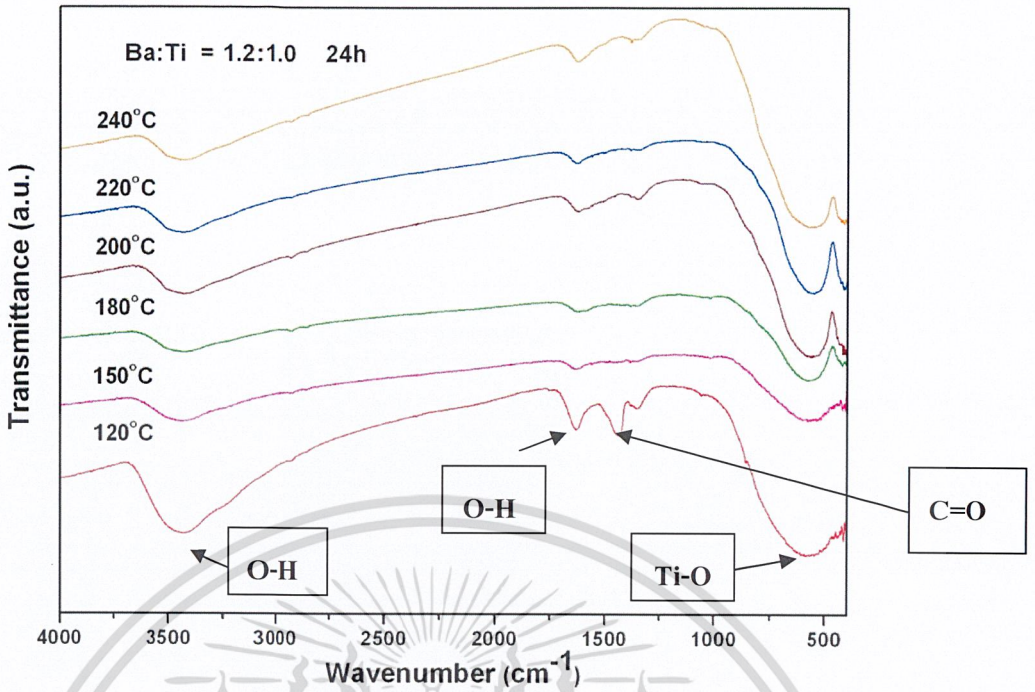
4.2 ผลการศึกษาและวิเคราะห์เกี่ยวกับโมเลกุลของผงผลึกแบเรียมไททาเนต ($BaTiO_3$) ด้วยเครื่องฟูเรียร์ทรานฟอร์มอินฟราเรดสเปกโทรมิเตอร์ (Fourier transform infrared spectrometer; FT-IR)

หลังจากทำการสังเคราะห์ผงผลึกแบเรียมไททาเนต ($BaTiO_3$) ด้วยเทคนิคโซโวเทอร์มอล แล้ว จากนั้นนำไปศึกษาและวิเคราะห์เกี่ยวกับโมเลกุล โดยใช้เครื่องฟูเรียร์ทรานฟอร์มอินฟราเรดสเปกโทรมิเตอร์ (Fourier transform infrared spectrometer; FT-IR) โดยที่ในการสังเคราะห์ผงผลึกแบเรียมไททาเนต ($BaTiO_3$) นั้น จะทำการสังเคราะห์เป็นเวลา 24 ชั่วโมง แล้วทำการเปลี่ยนแปลงอุณหภูมิจาก 120-240 °ซ ที่อัตราส่วนระหว่างแบเรียมต่อไททาเนียมเท่ากับ 1.2:1.0 จากรูปที่ 4.7 สามารถอธิบายผลที่เกิดได้ดังนี้ที่อุณหภูมิ 120 °ซ พบพีคการยืดของหมู่ไฮดรอกซิล (-OH) ที่เลขคลื่นประมาณ 3435 ซม$^{-1}$ และเลขคลื่นพบพีคการงอของหมู่ไฮดรอกซิล (-OH) พีคประมาณ 1630 ซม$^{-1}$ ซึ่งพีคทั้งสองนี้อาจเป็นผลมาจากการดูดความชื้นในแบเรียมไททาเนตหรือความชื้นที่อยู่ในเกลือโพแทสเซียมโบรไมด์ [13,25] ที่เลขคลื่นประมาณ 1450 ซม$^{-1}$ อาจจะเป็นพีคการยืดของหมู่คาร์บอนิล (C=O) ของแบเรียมคาร์บอเนต ($BaCO_3$) ที่อยู่ในโครงสร้างของแบเรียมไททาเนต [25] ที่เลขคลื่นประมาณ 1350 ซม$^{-1}$ เป็นพีคที่เกี่ยวข้องกับงอของพันธะระหว่างคาร์บอนกับไฮโดรเจน

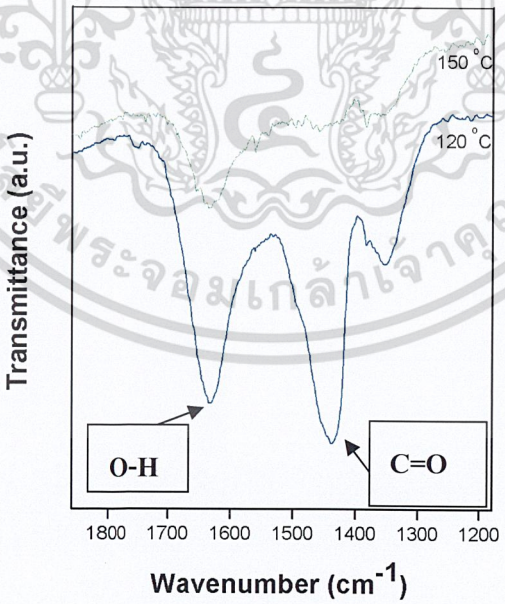
เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

[26] ส่วนที่เลขคลื่นประมาณ 540 ซม$^{-1}$ เป็นพีคการสั่นของ Ti-O [25] ที่อุณหภูมิ 150 °ซ พบพีคการยืดของหมู่ไฮดรอกซิล (-OH) ที่เลขคลื่นประมาณ 3435 ซม$^{-1}$ และเลขคลื่นพบพีคการงอของหมู่ไฮดรอกซิล (-OH) พีคประมาณ 1630 ซม$^{-1}$ [13,25] ซึ่งพีคทั้งสองนี้อาจเป็นผลมาจากการดูดความชื้นในแบเรียมไททาเนตหรือความชื้นที่อยู่ในเกลือโพแทสเซียมโบรไมด์ ซึ่งพีคที่ได้นี้มีความคมชัดของพีคน้อยกว่าที่อุณหภูมิ 120 °ซ ซึ่งอาจแสดงว่ามีปริมาณของน้ำที่หลงเหลืออยู่ในปริมาณที่น้อย พบพีคการยืดของหมู่คาร์บอนิล (C=O) ของแบเรียมคาร์บอเนต ($BaCO_3$) ที่เลขคลื่นประมาณ 1450 ซม$^{-1}$ [25] ดังแสดงในรูปที่ 4.8 ส่วนผลการทดลองที่อุณหภูมิ 180-240 °ซ พบพีคการยืดของหมู่ไฮดรอกซิล (-OH) ที่เลขคลื่นประมาณ 3435 ซม$^{-1}$ และเลขคลื่นพบพีคการงอของหมู่ไฮดรอกซิล (-OH) พีคประมาณ 1630 ซม$^{-1}$ [13,25] ซึ่งพีคทั้งสองนี้อาจเป็นผลมาจากการดูดความชื้นในแบเรียมไททาเนตหรือความชื้นที่อยู่ในเกลือโพแทสเซียมโบรไมด์ [13,25] ส่วนที่เลขคลื่นประมาณ 540 ซม$^{-1}$ เป็นพีคการสั่นของ Ti-O ดังแสดงไว้ในรูปที่ 4.7 ซึ่งผลการทดลองที่ได้นี้สอดคล้องกันกับผลการตรวจสอบด้วยเทคนิคการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ (XRD) ซึ่งพบว่าที่อุณหภูมิ 120 °ซ และ 150 °ซ รูปแบบการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์มีลักษณะคล้ายคลึงกับรูปแบบการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ของสารประกอบเพอรอฟสไกต์แบเรียมไททาเนต ($BaTiO_3$) จากแฟ้มข้อมูลมาตรฐาน JCPDS เลขที่ 30-174 แต่ยังพบว่าเกิดเฟสแปลกปลอมขึ้น ณ ตำแหน่ง $2\theta = 25.20$ และ $2\theta = 25.46$ ตามลำดับ ซึ่งตรงกับรูปแบบการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ของสารประกอบแบเรียมคาร์บอเนต ($BaCO_3$) จึงทำให้พบพีคการยืดของหมู่คาร์บอนิล (C=O) ของแบเรียมคาร์บอเนต ($BaCO_3$) อยู่ในโครงสร้างด้วย จากงานวิจัยของ C.N. George และคณะ [13] ได้ศึกษาการสังเคราะห์แบเรียมไททาเนตอนุภาคระดับนาโน โดยผ่านวิธี Combustion โดยใช้แบเรียมไนเตรด ($Ba(NO_3)_2$) ไอโซโพรพิวไททาเนต ($C_{12}H_{28}O_4Ti$) เป็นสารตั้งต้นในการเกิดปฏิกิริยา เมื่อสังเคราะห์แบเรียมไททาเนตได้แล้ว นำมาศึกษาและวิเคราะห์เกี่ยวกับโมเลกุล โดยใช้เครื่องฟูเรียร์ทรานฟอร์มอินฟราเรดสเปกโทรมิเตอร์ (Fourier transform infrared spectrometer; FT-IR) พบว่า พบพีคของหมู่ไฮดรอกซิล (-OH) ที่เลขคลื่นประมาณ 3400 ซม$^{-1}$ และเลขคลื่นพบพีคประมาณ 1630 ซม$^{-1}$ พบพีคที่เกี่ยวข้องกับแบเรียมไททาเนตที่เลขคลื่นประมาณ 1384 ซม$^{-1}$ และที่เลขคลื่นประมาณ 539 ซม$^{-1}$ เป็นพีคการสั่นของ Ti-O ส่วนในอีกงานวิจัยหนึ่ง Pedro Duran และคณะ [25] ได้ทำการสังเคราะห์แบเรียมไททาเนตและศึกษาวิเคราะห์เกี่ยวกับโมเลกุลของแบเรียมไททาเนต โดยใช้เครื่องฟูเรียร์ทรานฟอร์มอินฟราเรดสเปกโทรมิเตอร์ (Fourier transform infrared spectrometer; FT-IR) พบว่าเมื่อทำการวิเคราะห์แล้ว พบพีคที่เลขคลื่นประมาณ 3435 ซม$^{-1}$ และที่เลขคลื่นประมาณ 1650 ซม$^{-1}$ เป็นพีคของหมู่ไฮดรอกซิล (-OH) ส่วนที่เลขคลื่นประมาณ 1429 ซม$^{-1}$ เป็นพีคการยืดของหมู่คาร์บอนิล (C=O) ของแบเรียมคาร์บอเนต ($BaCO_3$) ที่อยู่ในโครงสร้างของแบเรียมไททาเนต และที่เลขคลื่นประมาณ 570 ซม$^{-1}$ เป็นพีคการสั่นของ Ti-O

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้



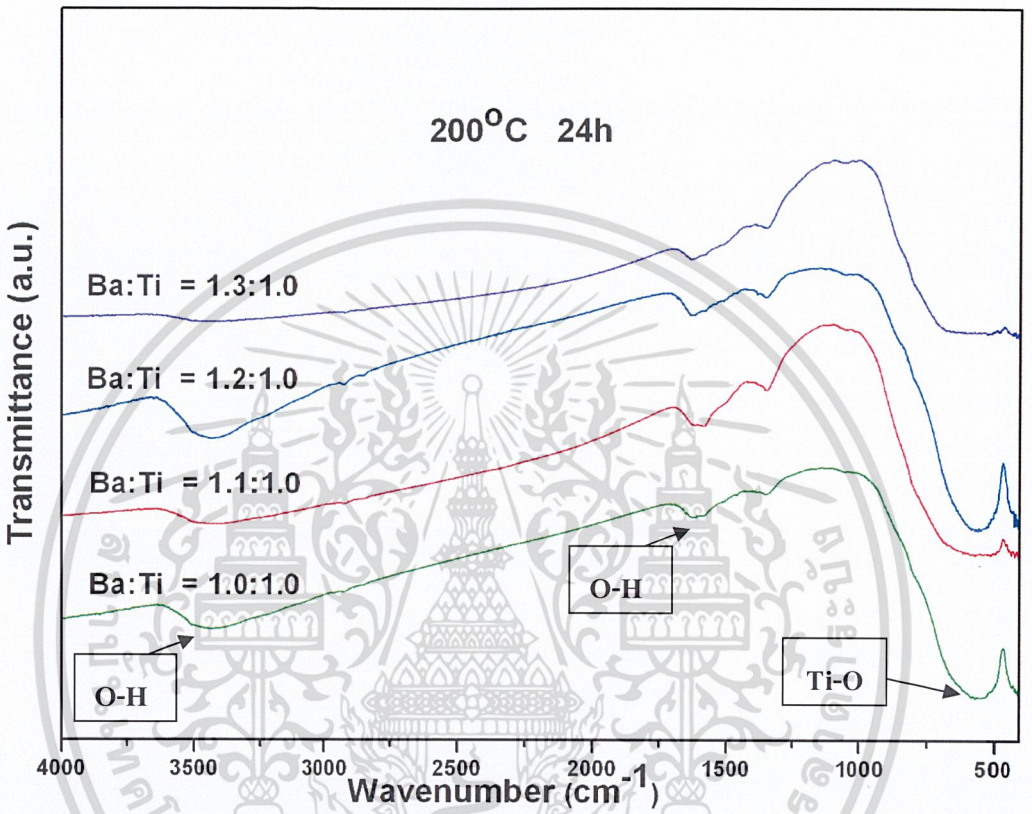
รูปที่ 4.7 แสดงผลจาก IR spectra ของผงผลึกแบเรียมไททาเนต ($BaTiO_3$) เมื่อใช้เวลาในการสังเคราะห์ 24 ชั่วโมง และอัตราส่วนระหว่างแบเรียมต่อไททาเนียมเท่ากับ 1.2:1.0 ที่อุณหภูมิ 120 °ซ 150 °ซ 180 °ซ 200 °ซ 220 °ซ และ240 °ซ



รูปที่ 4.8 แสดงผลจาก IR spectra ของผงผลึกแบเรียมไททาเนต ($BaTiO_3$) เมื่อใช้เวลาในการสังเคราะห์ 24 ชั่วโมง และอัตราส่วนระหว่างแบเรียมต่อไททาเนียมเท่ากับ 1.2:1.0 โดยขยายที่ช่วงเลขคลื่นเท่ากับ 1860-1180 ซม$^{-1}$ ที่อุณหภูมิ 120 °ซ และ 150 °ซ

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

จากนั้นทำการตรวจสอบผงผลึกแบเรียมไททาเนต ($BaTiO_3$) เตรียมที่อุณหภูมิ 200 °ซ แต่เปลี่ยนแปลงอัตราส่วนระหว่างแบเรียมต่อไททาเนียม จากรูปที่ 4.9 พบว่าที่อัตราส่วนระหว่างแบเรียมต่อไททาเนียมเท่ากับ 1.1:1.0-1.3:1.0 ได้ผลการทดลองตามการปรับเปลี่ยนอุณหภูมิดังกล่าวไว้แล้วข้างต้น และสอดคล้องกับงานวิจัยของ Pedro Duran และคณะ [25]

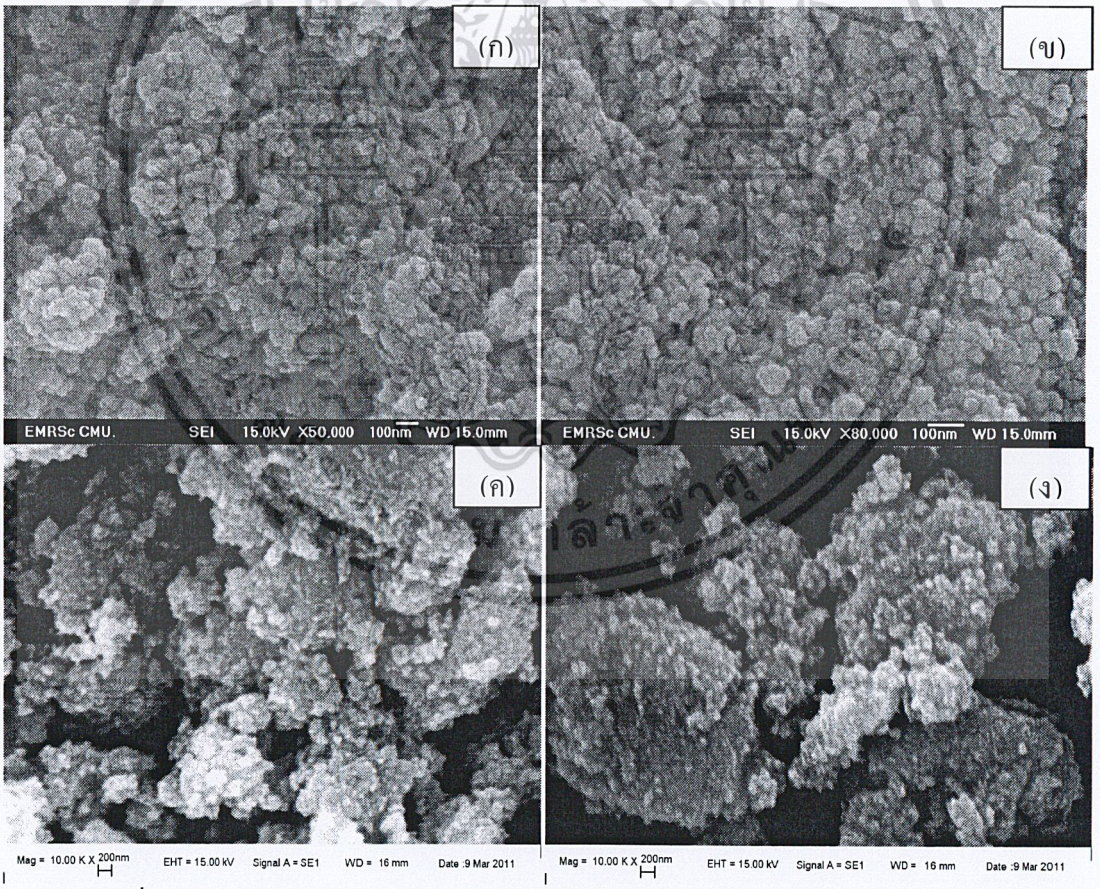


รูปที่ 4.9 แสดงผลจาก IR spectra ของผงผลึกแบเรียมไททาเนต ($BaTiO_3$) เมื่อใช้เวลาในการสังเคราะห์ 24 ชั่วโมงและอัตราส่วนระหว่างแบเรียมต่อไททาเนียมเท่ากับ 1.2:1.0 ที่อุณหภูมิ (ก) 180 °ซ (ข) 200 °ซ (ค) 220 °ซ (ง) 240 °ซ

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

4.3 ผลการตรวจสอบสัณฐานวิทยาด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด (SEM) ของผงผลึกแบเรียมไททาเนต ($BaTiO_3$)

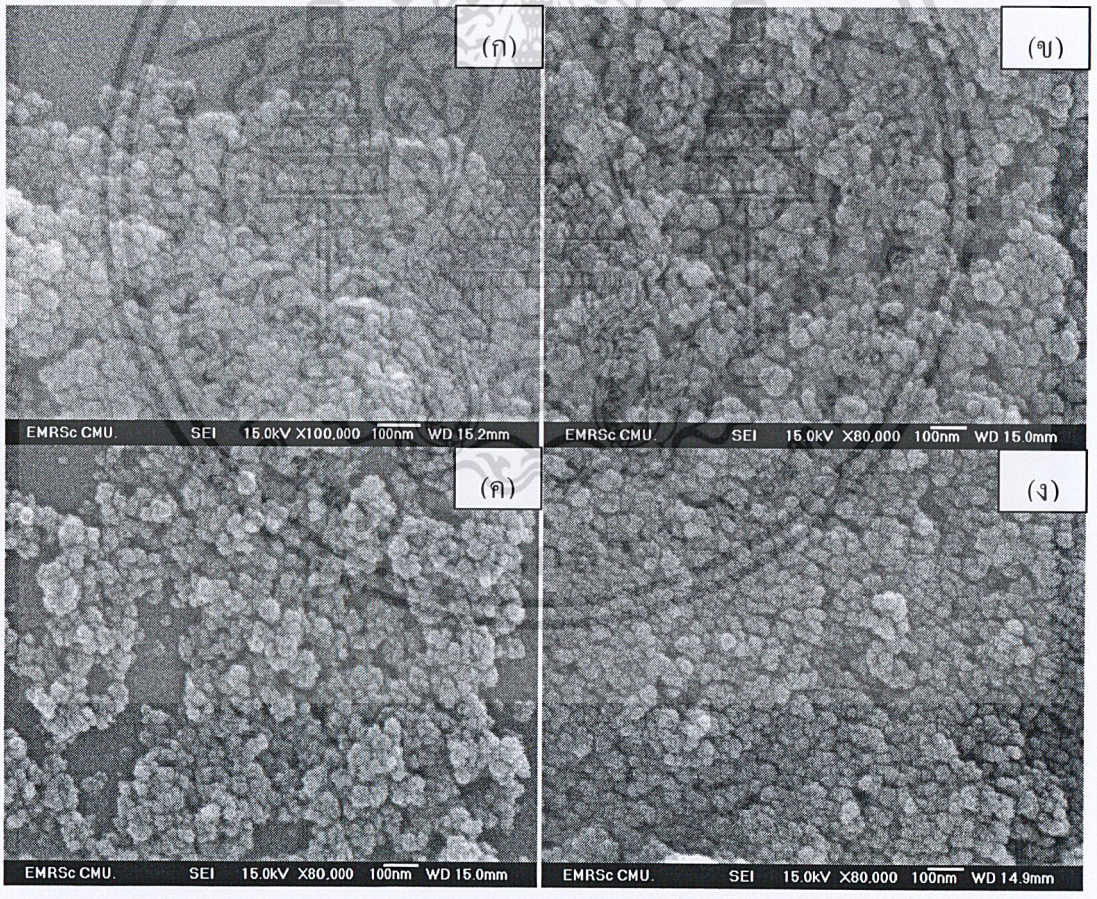
หลังจากทำการสังเคราะห์ผงผลึกแบเรียมไททาเนต ($BaTiO_3$) ได้ผงผลึกที่มีความบริสุทธิ์แล้ว จากนั้นนำไปตรวจสอบสัณฐานวิทยาด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด (SEM) โดยทำการเตรียมที่อุณหภูมิ 180-240 °ซ เป็นเวลา 24 ชั่วโมง ตามลำดับ จากรูปที่ 4.10 พบว่าสัณฐานวิทยาเบื้องต้นของผงผลึกแบเรียมไททาเนต ($BaTiO_3$) ที่อุณหภูมิ 180 °ซ มีการกระจายตัวของอนุภาคอย่างสม่ำเสมอ และมีขนาดของอนุภาคใกล้เคียงกัน คล้ายกันกับผลที่อุณหภูมิ 200-240 °ซ เนื่องจากในการตรวจสอบสัณฐานวิทยาด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด (SEM) นั้นมีข้อจำกัดในการตรวจวัดทำให้ไม่สามารถอธิบายความแตกต่างของผลึกได้ เนื่องจากแบเรียมไททาเนตที่ได้นั้นมีขนาดเล็กประมาณ 12-20 นาโนเมตรซึ่งสามารถวัดได้จากผลการตรวจสอบสัณฐานวิทยาด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องผ่าน (TEM)



รูปที่ 4.10 แสดงสัณฐานวิทยาของผงผลึกแบเรียมไททาเนต ($BaTiO_3$) เมื่อใช้เวลา 24 ชั่วโมง และอัตราส่วนระหว่างแบเรียมต่อไททาเนียมเท่ากับ 1.2:1.0 ที่อุณหภูมิ (ก) 180 °ซ (ข) 200 °ซ (ค) 220 °ซ (ง) 240 °ซ

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

จากนั้นทำการตรวจสอบสัณฐานวิทยาด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด (SEM) ของผงผลึกแบเรียมไททาเนต ($BaTiO_3$) ที่ถูกเตรียมที่อุณหภูมิ 200°ซ แต่ทำการเปลี่ยนแปลงอัตราส่วนระหว่างแบเรียมต่อไททาเนียมที่อัตราส่วนระหว่างแบเรียมต่อไททาเนียมเท่ากับ 1.0:1.0-1.3:1.0 จากรูปที่ 4.11 พบว่าที่อัตราส่วนระหว่างแบเรียมต่อไททาเนียมเท่ากับ 1.0:1.0 นั้นสัณฐานวิทยาเบื้องต้นของผงผลึกแบเรียมไททาเนต ($BaTiO_3$) มีการกระจายตัวของอนุภาคอย่างสม่ำเสมอ และมีขนาดของอนุภาคใกล้เคียงกัน คล้ายกันกับผลที่อัตราส่วนระหว่างแบเรียมต่อไททาเนียมเท่ากับ 1.1:1.0- 1.3:1.0 ซึ่งผลที่ได้นี้สอดคล้องกับงานวิจัยของ Michael Z.-C และคณะ [7] ได้ศึกษากระบวนการสังเคราะห์แบเรียมไททาเนตด้วยเทคนิคไฮโดรเทอร์มอล ใช้ไทเทเนียมไดออกไซด์ (TiO_2) และสารละลายแบเรียมไฮดรอกไซด์ ($Ba(OH)_2$) เป็นสารตั้งต้นในการเกิดปฏิกิริยาพบว่าพบว่าสัณฐานวิทยาที่ได้นั้นมีการกระจายตัวของอนุภาคอย่างสม่ำเสมอ และมีขนาดอนุภาคใกล้เคียงกัน โดยมีขนาดอนุภาคประมาณ 1 ไมโครเมตร และยังสอดคล้องกับงานวิจัยอีกหลายๆ งานวิจัยที่ได้ทำการศึกษาการเตรียมแบเรียมไททาเนต ด้วยเทคนิคต่างๆ เช่น เทคนิคโซโนเคมิคอล เป็นต้น



รูปที่ 4.11 แสดงสัณฐานวิทยาของผงผลึกแบเรียมไททาเนต ($BaTiO_3$) เมื่ออุณหภูมิ 200 °ซ และเวลา 24 ชั่วโมง ที่อัตราส่วนระหว่างแบเรียมต่อไททาเนียม (ก) 1.0:1.0 (ข) 1.1:1.0 (ค) 1.2:1.0 (ง) 1.3:1.0

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

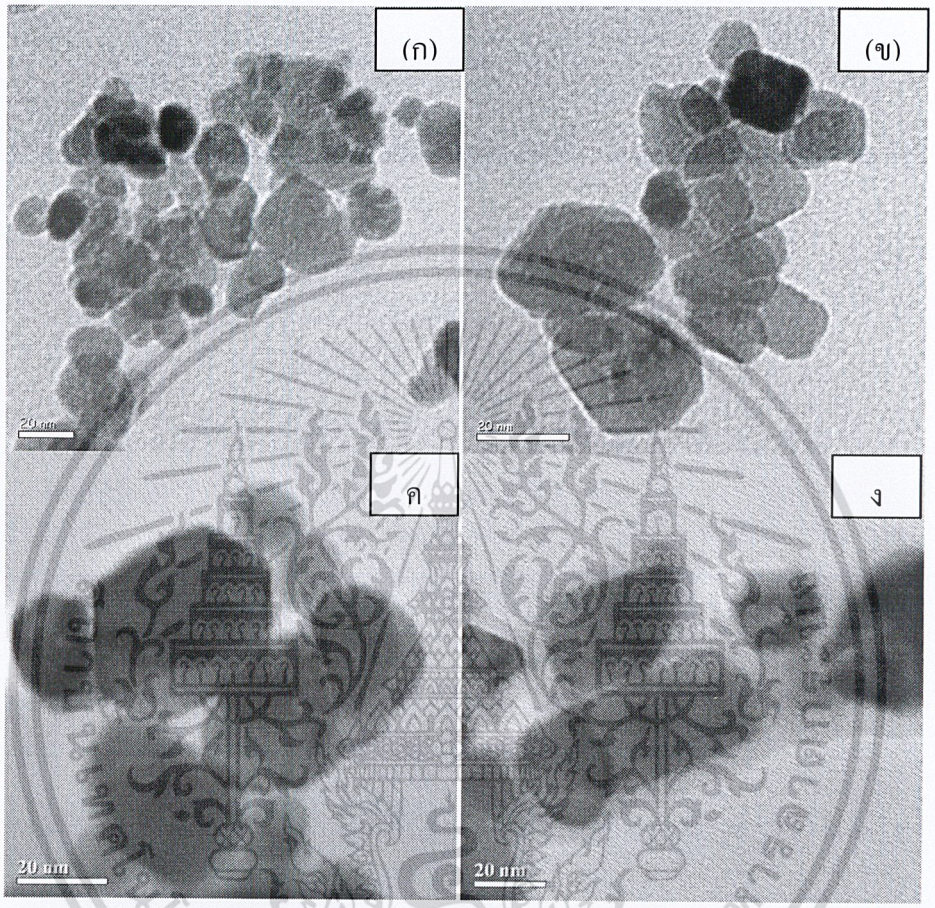
จากรูปที่ 4.10 และ 4.11 จะเห็นได้ว่าการตรวจสอบสัณฐานวิทยาด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด (SEM) นั้นไม่สามารถแสดงให้เห็นถึงความแตกต่างของอนุภาคแบเรียมไททาเนตที่สังเคราะห์ได้ เนื่องจากแบเรียมไททาเนตที่สังเคราะห์ได้นั้นมีขนาดเล็กอยู่ในระดับประมาณ 10-20 nm

4.4 ผลการตรวจสอบสัณฐานวิทยาด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องผ่าน (TEM) ของผงผลึกแบเรียมไททาเนต ($BaTiO_3$)

หลังจากทำการสังเคราะห์ผงผลึกแบเรียมไททาเนต ($BaTiO_3$) ได้ผงผลึกที่มีความบริสุทธิ์แล้ว เมื่อนำตรวจสอบสัณฐานวิทยาด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด (SEM) ไม่สามารถแสดงให้เห็นถึงความแตกต่างของอนุภาคแบเรียมไททาเนตที่สังเคราะห์ได้ จึงนำผงผลึกแบเรียมไททาเนตไปตรวจสอบสัณฐานวิทยาด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบผ่าน (TEM) โดยนำผงผลึกแบเรียมไททาเนตที่ทำการเตรียมที่อุณหภูมิ 180-240 °ซ เป็นเวลา 24 ชั่วโมง ใช้อัตราส่วนระหว่างแบเรียมต่อไททาเนียมเท่ากับ 1.2:1.0 จากรูปที่ 4.12 พบว่าที่อุณหภูมิ 180 °ซ สัณฐานวิทยาเบื้องต้นของผงผลึกแบเรียมไททาเนตที่ได้นั้นมีรูปร่างเป็นทรงกลม หรือมีรูปร่างที่เป็นทรงบิดเบี้ยวเสมือนว่าอนุภาคถูกบังคับให้จัดตัวเข้าสู่รูปร่างที่เป็นรูปลูกบาศก์ (Cubic) หรืออาจจะมีรูปร่างเป็นรูปลูกบาศก์เกิดขึ้นแล้ว ที่อุณหภูมิ 200 °ซ พบว่า สัณฐานวิทยาเบื้องต้นของผงผลึกแบเรียมไททาเนตนั้นเริ่มมีรูปร่างเป็นลูกบาศก์ (Cubic) เกิดขึ้น ซึ่งคล้ายกันกับที่อุณหภูมิ 220 °ซ และ 240 °ซ ซึ่งผงผลึกแบเรียมไททาเนตที่ได้นี้มีความสอดคล้องกับงานวิจัยของ Bo Hou, Y.X. และคณะ [14] ได้ศึกษาการเตรียมและตรวจสอบโครงผลึกเดียว แบเรียมสตรอมเทียมไททาเนต ให้มีขนาดอยู่ในระดับนาโนเมตรและมีรูปร่างเป็นทรงลูกบาศก์ โดยวิธีโซโวเทอร์มอลโดยใช้ไททาเนียมเตตระคลอไรด์ ($TiCl_4$) สตรอนเทียมคลอไรด์ ($SrCl_2$) และแบเรียมคลอไรด์ ($BaCl_2$) เป็นสารตั้งต้นในการเกิดปฏิกิริยาเมื่อทำการสังเคราะห์ผงผลึกแบเรียมสตรอนเทียมไททาเนตเรียบร้อยแล้ว นำไปตรวจสัณฐานวิทยาเบื้องต้นของผงผลึกแบเรียมสตรอนเทียมไททาเนตด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบผ่าน (TEM) พบว่าผงผลึกแบเรียมสตรอนเทียมไททาเนต ที่ได้นั้นมีรูปร่างเป็นรูปลูกบาศก์ และในงานวิจัยของ Satoshi Wada และคณะ [15] ได้ศึกษาการเตรียมแบเรียมไททาเนตให้มีขนาดอยู่ในระดับนาโน และมีรูปร่างเป็นทรงลูกบาศก์ โดยเตรียมผ่านวิธีโซโวเทอร์มอล ใช้ไททาเนียมไดออกไซด์ (TiO_2) แบเรียมไฮดรอกไซด์ ($Ba(OH)_2$ เป็นสารตั้งต้นในการเกิดปฏิกิริยา อัตราส่วนจำนวนอะตอมระหว่างแบเรียมต่อไททาเนียม เท่ากับ 1.5:1.0 และจำนวนโมลของแบเรียมไอออนเท่ากับ 0.015 โมล อุณหภูมิที่ใช้ในการทดลองจะเปลี่ยนอุณหภูมิจาก 100 °ซ ถึง 280 °ซ พบว่า เมื่อทำการสังเคราะห์ผงผลึกแบเรียมไททาเนตเรียบร้อยแล้ว นำไปตรวจสัณฐานวิทยาเบื้องต้นของผง

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

ผลึกแบเรียมไททาเนตด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบผ่าน (TEM) พบว่าผงผลึกแบเรียมไททาเนต ที่ได้นั้นมีรูปร่างเป็นรูปลูกบาศก์และมีขนาดอนุภาคประมาณ 20 nm [15]



รูปที่ 4.12 แสดงสัณฐานวิทยาของผงผลึกแบเรียมไททาเนต ($BaTiO_3$) เมื่อใช้เวลาในการสังเคราะห์ 24 ชั่วโมงและอัตราส่วนระหว่างแบเรียมต่อไททาเนียมเท่ากับ 1.2:1.0 ที่อุณหภูมิ (ก) 180 °ซ (ข) 200 °ซ (ค) 220 °ซ (ง) 240 °ซ

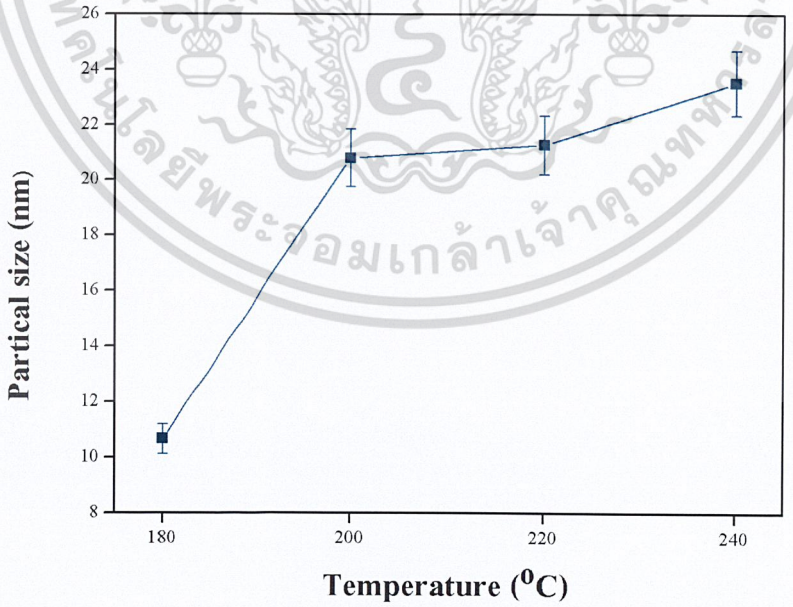
จากรูปที่ 4.12 นั้นสามารถนำมาคำนวณหาขนาดอนุภาคเฉลี่ยของผงผลึกแบเรียมไททาเนต ($BaTiO_3$) ที่สังเคราะห์ได้ โดยพบว่าแบเรียมไททาเนตที่ได้นั้นมีขนาดอนุภาคเฉลี่ยประมาณ 10.6612 ± 5.2742 - 23.5256 ± 7.3063 นาโนเมตร ดังแสดงในตารางที่ 4.3

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

ตารางที่ 4.3 แสดงความสัมพันธ์ระหว่างขนาดอนุภาคเฉลี่ย กับอุณหภูมิ โดยใช้เวลาในการสังเคราะห์ 24 ชั่วโมงและอัตราส่วนต่างระหว่างแบเรียมต่อไททาเนียมเท่ากับ 1.2:1.0 ของผงผลึกแบเรียมไททาเนต ($BaTiO_3$) ซึ่งมีโครงสร้างแบบลูกบาศก์ (Cubic)

อุณหภูมิ (°ซ)	ขนาดอนุภาคเฉลี่ย (nm) (Partical size)
180	10.6612 ± 5.2742
200	20.8036 ± 4.7436
220	21.2748 ± 3.3599
240	23.5256 ± 7.3063

จากนั้นนำค่าขนาดอนุภาคเฉลี่ย มาสร้างกราฟแสดงความสัมพันธ์กับอุณหภูมิ ดังแสดงในรูปภาพที่ 4.13



รูปที่ 4.13 แสดงขนาดอนุภาคเฉลี่ย (nm) กับอุณหภูมิต่างๆ (°ซ) ของผงผลึกแบเรียมไททาเนต ($BaTiO_3$) เมื่อใช้เวลาในการสังเคราะห์ 24 ชั่วโมง ที่อัตราส่วนระหว่างแบเรียมต่อไททาเนียม เท่ากับ 1.2:1.0

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

จากตารางที่ 4.3 และรูปภาพที่ 4.13 พบว่าขนาดอนุภาคเฉลี่ยของผลึกแบเรียมไททาเนต ($BaTiO_3$) มีแนวโน้มเพิ่มขึ้นเมื่ออุณหภูมิเพิ่มขึ้น ซึ่งสามารถอธิบายได้ดังนี้ เมื่ออุณหภูมิที่ให้ในระหว่างการสังเคราะห์มีอุณหภูมิที่สูงกว่าอุณหภูมิที่ใช้ในการสังเคราะห์สารอย่างสมบูรณ์แล้ว จะทำให้เกิดส่วนต่างของพลังงานขึ้น ซึ่งส่วนต่างของพลังงานนี้จะมีโอกาสทำให้ผลึกมีขนาดที่ใหญ่ขึ้น ซึ่งผลที่ได้นี้สอดคล้องกับผลการคำนวณของขนาดผลึก ซึ่งได้ข้อมูลจากผลการทดลองจากการเลี้ยงเบนของรังสีเอกซ์ (XRD) ในงานวิจัยของ Satoshi Wada และคณะ [15] ได้ศึกษาการเตรียมแบเรียมไททาเนตให้มีขนาดอยู่ในระดับนาโน และมีรูปร่างเป็นทรงลูกบาศก์ โดยเตรียมผ่านวิธีโซโวเทอร์มอล [15] ใช้ไททาเนียมไดออกไซด์ (TiO_2) แบเรียมไฮดรอกไซด์ ($Ba(OH)_2$ เป็นสารตั้งต้นในการเกิดปฏิกิริยา อุณหภูมิที่ใช้ในการทดลองจะเปลี่ยนอุณหภูมิจาก 100°ซ ถึง 280°ซ พบว่าเมื่ออุณหภูมิในการทดลองเพิ่มมากขึ้น ขนาดของอนุภาคแบเรียมไททาเนตจะมากขึ้น

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

บทที่5
สรุปผลวิจัยและข้อเสนอแนะ

5.1 สรุปผลวิจัย

จากการศึกษาการสังเคราะห์ผงผลึกแบเรียมไททาเนต ($BaTiO_3$) ด้วยเทคนิคโซโวเทอร์มอล (Solvothermal) โดยการเปลี่ยนแปลงสภาวะของอุณหภูมิในการสังเคราะห์และอัตราส่วนระหว่างแบเรียมต่อไทเทเนียม สามารถสรุปได้ดังนี้

5.1.1.จากผลของการเปลี่ยนแปลงอุณหภูมิ

(1) จากการตรวจสอบโครงสร้างผงผลึกแบเรียมไททาเนตด้วยเทคนิคการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ (XRD) พบว่าสามารถเตรียมผงผลึกแบเรียมไททาเนต ($BaTiO_3$) ด้วยเทคนิคโซโวเทอร์มอลได้ ที่อุณหภูมิตั้งแต่ 180-240 °ซ ทำให้เกิดเฟสบริสุทธิ์ ซึ่งสอดคล้องกับโครงสร้างเพอรอฟไกส์ของผงผลึกแบเรียมไททาเนต ($BaTiO_3$) ที่ฐานข้อมูลมาตรฐาน JCPDS No.31-174

(2) จากการตรวจสอบเอกลักษณ์ด้วยเครื่องฟูเรียร์ทรานฟอร์มอินฟราเรดสเปกโทรมิเตอร์ (FT-IR) พบว่าการเตรียมผงผลึกแบเรียมไททาเนต ($BaTiO_3$) ด้วยเทคนิคโซโวเทอร์มอลที่อุณหภูมิตั้งแต่ 180-240°ซ พบพีคการสั่นของ Ti-O ที่เลขคลื่นประมาณ 540 $ซม^{-1}$

(3) จากผลการตรวจสอบสัณฐานวิทยาด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องผ่าน (SEM) พบว่าสัณฐานวิทยาของผงผลึกแบเรียมไททาเนต ($BaTiO_3$) ที่อุณหภูมิ 180-240 °ซ มีการกระจายตัวของอนุภาคต่ำ สม่ำเสมอ และมีขนาดใกล้เคียงกัน

(4) จากผลการตรวจสอบสัณฐานวิทยาด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องผ่าน (TEM) พบว่า

(4.1) การสังเคราะห์ผงผลึกแบเรียมไททาเนต ($BaTiO_3$) ที่อุณหภูมิ 180 °ซ พบว่ามีขนาดอนุภาคเฉลี่ยประมาณ 10.6612±5.2742 nm

(4.2) การสังเคราะห์ผงผลึกแบเรียมไททาเนต ($BaTiO_3$) ที่อุณหภูมิ 200 °ซ พบว่ามีขนาดอนุภาคเฉลี่ยประมาณ 20.8036±4.7436 nm

(4.3) การสังเคราะห์ผงผลึกแบเรียมไททาเนต ($BaTiO_3$) ที่อุณหภูมิ 220 °ซ พบว่ามีขนาดอนุภาคเฉลี่ยประมาณ 21.2748±3.3599 nm

(4.4) การสังเคราะห์ผงผลึกแบเรียมไททาเนต ($BaTiO_3$) ที่อุณหภูมิ 240 °ซ พบว่ามีขนาดอนุภาคเฉลี่ยประมาณ 23.5256±7.3036 nm

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

5.1.2.จากผลของการเปลี่ยนแปลงอัตราส่วนระหว่างแบเรียมต่อไททาเนียม

(1) จากการตรวจสอบโครงสร้างผงผลึกแบเรียมไททาเนตด้วยเทคนิคการเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์ (XRD) พบว่าสามารถเตรียมผงผลึกแบเรียมไททาเนต ($BaTiO_3$) ด้วยเทคนิคโซโวเทอร์มอลได้ ที่อัตราส่วนระหว่างแบเรียมต่อไททาเนียม 1.0:1.0-1.3:1.0 เกิดเฟสบริสุทธิ์ของแบเรียมไททาเนต ซึ่งสอดคล้องกับโครงสร้างเพอรอฟไกส์ของผงผลึกแบเรียมไททาเนต ($BaTiO_3$) ที่ฐานข้อมูลมาตรฐาน JCPDS No.31-174

(2) จากการตรวจสอบเอกลักษณ์ด้วยเครื่องฟูเรียร์ทรานฟอร์มอินฟราเรดสเปกโทรมิเตอร์ (FT-IR) พบว่าการเตรียมผงผลึกแบเรียมไททาเนต ($BaTiO_3$) ด้วยเทคนิคโซโวเทอร์มอลที่อัตราส่วนระหว่างแบเรียมต่อไททาเนียม 1.0:1.0-1.3:1.0 พบพีคการสั่นของ Ti-O ที่เลขคลื่นประมาณ 540 ซม$^{-1}$

(3) จากผลการตรวจสอบสัณฐานวิทยาด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องผ่าน (SEM) พบว่าสัณฐานวิทยาของผงผลึกแบเรียมไททาเนต ($BaTiO_3$) ที่อัตราส่วนระหว่างแบเรียมต่อไททาเนียม 1.0:1.0-1.3:1.0 มีการกระจายตัวของอนุภาคต่ำ สม่ำเสมอ และมีขนาดอนุภาคใกล้เคียงกัน

5.2 ข้อเสนอแนะ

1. ควรทำการศึกษาสภาวะของอุณหภูมิ และเวลาที่เหมาะสมในการสังเคราะห์ผงผลึกแบเรียมไททาเนต ($BaTiO_3$) ให้ละเอียดขึ้น

2. ในผลของการเปลี่ยนแปลงอัตราส่วนของแบเรียมต่อไททาเนียมนั้น ควรทำการตรวจสอบด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องผ่าน (TEM) เพื่อที่จะได้ทราบถึงความแตกต่างของรูปร่างอนุภาคได้

3. ควรทำการศึกษาผลของการเพิ่มอัตราส่วนโดยโมลของแบเรียมต่อไททาเนียมให้มีจำนวนโมลของแบเรียมมีค่ามากกว่านี้ เช่น 1.5:1.0 และ3.0:1.0 เพื่อที่จะทราบแนวโน้มของขนาดอนุภาคที่ชัดเจนขึ้น เมื่อทำการเพิ่มอัตราส่วนของแบเรียมให้มากขึ้น

4. ควรทำการปรับเปลี่ยนตัวทำละลายอินทรีย์ชนิดใหม่ เพื่อที่จะได้ทราบว่าตัวทำละลายนั้นมีผลต่อการสังเคราะห์ผงผลึกแบเรียมไททาเนตผ่านกระบวนการโซโวเทอร์มอลจริง

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

เอกสารอ้างอิง

[1] C.A.Randall, R.E.N., and L.E.Cross. History of the first ferroelectric oxide,$BaTiO_3$.

[2] [Online]. Available from: http://en.wikipedia.org/wiki/$BaTiO_3$.

[3] B.Jaffe , W.R.Cook, and H. Jaffe.1971.USA : Piezoelectric ceramics.

[4] Che-Yuan Chang, C.-Y.H., Yu-Chun Wu, Che-Yi Su, Cheng-Liang Huang. Synthesis of submicron $BaTiO_3$ particles by modified solid-state reaction method. Journal of Alloys and Compounds. 495, 108-112.

[5] Yuji Hotta , K.T., Toshihiro Isobe, Kimiysu Sato, Koji Watari. Synthesis of $BaTiO_3$ powders by a ball milling-assisted hydrothermal reaction. Materials Science and Engineering A. 475, 12-16.

[6] S. van der Gijp, M.H.J.E., A. J. A. Winnubst and H. Verweij. Preparation of $BaTiO_3$ by Homogeneous Precipitation. Journal of the European Ceramic Society. 19, 1683-1690.

[7] Michael Z.-C. Hu , V.K., E. Andrew Payzant , Claudia J. Rawn ,Rodney D. Hunt Wet-chemical .Synthesis of monodispersed barium titanate particles hydrothermal conversion of TiO_2 microspheres to nanocrystalline $BaTiO_3$. Powder Technology. 110, 2-14.

[8] Xiao Wei, G.X., Zhaohui Ren, Yonggang Wang, Ge Shen, Gaorong Han. Size-controlled synthesis of $BaTiO_3$ nanocrystals via a hydrothermal route. Materials Letters. 62, 3666-3669.

[9] Wei Li, Z.X., Ruiqing Chu, Peng Fu, Jigong Hao. Structure and electrical properties of $BaTiO_3$ prepared by sol–gel process. Journal of Alloys and Compounds. 482, 137–140.

[10] Bin Cui, P.Y., Xue Wang. Preparation and characterization of $BaTiO_3$ powders and ceramics by sol–gel process using hexanoic and hexanedioic acid as surfactant. Microelectronic Engineering. 86, 352-356.

[11] Ming Xu, Y.-n.L., Yun-fei Liu, Shu-zhe Shi, Tong-sheng Qian, Dou-you Lu. Sonochemical synthesis of monosized spherical $BaTiO_3$ particles. Powder Technology. 161, 185-189.

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

[12] Shaohua Luo, Z.T., Weihua Yao, Zhongtai Zhang. Low-temperature combustion synthesis and characterization of nanosized tetragonal barium titanate powders. Microelectronic Engineering. 66, 147-15.

[13] C.N. George, J.K.T., H.P. Kumar, M.K. Suresh, V.R. Kumar, P.R.S. Wariar, R. Jose, J. Koshy. Characterization, sintering and dielectric properties of nanocrystalline barium titanate synthesized through a modified combustion process". Materials Characterization. 60, 322-326.

[14] Bo Hou, Y.X., Dong Wu,Yuhan Sun. Preparation and characterization of single-crystalline barium strontium titanate nanocubues via solvothermal method. Powder technology. 170, 26-30.

[15] Satoshi Wada, A.n., M.Ohno,H.Kakemoto,T.Tsurumi,Y.Kameshima,Y.Ohba. Preparation of barium titanate nanocube particles by solvothermal method and their characterization. J Mater Sci. 44, 5161-5166.

[16] Qiang Liu, Z.Y., Guixiang sun,and Wenjun Zheng. Solvothermal Preparation and Characterization of Barium Titanate Nanocubes. Chemistry letters. 36, 458-459.

[17] [Online]. Available from: http://serc.carleton.edu.

[18] [Online]. Available from: http://www.xrd.co.za.

[19] [Online]. Available from: http://fizz.phys.dal.ca/~dahn/labTour.html.

[20] [Online]. Available from: http://www.nanocenter.umd.edu.

[21] [Online]. Available from: http://www.purdue.edu/rem/rs/tem.htm.

[22] [Online]. Available from: http://www.ptb.de/en/org/.

[23] [Online]. Available from: http://www.worldoftest.com/ftir.htm

[24] Andrea Testino, Maria Teresa Buscaglia, Massimo Viviani, Vincenzo Buscaglia and Paolo Nanni. Synthesis of BaTiO, Particles with Tailored Size by Precipitation from Aqueous Solutions. J.Am.Cerom. Sor. 87, 79-83.

[25] Pedro Duran, Dionisio Gutierrez, Jesus Tartaj, Miguel A. Banares, Carlos Moure. On the formation of an oxycarbonate intermediate phase in the synthesis of BaTiO3 from (Ba,Ti)-polymeric organic precursors. Journal of the European Ceramic Society.22, 797–807.

[26] Bernhard Schrader. 1995. Infrared and Raman spectroscopy.VCH publishers.

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

ภาคผนวก

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

การคำนวณหาปริมาณสารต้นต้นที่ใช้ในการสังเคราะห์

-$Ti(OC_4H_9)_4$ มีความบริสุทธิ์ร้อยละ 97 มีน้ำหนักโมเลกุล (Mw) เท่ากับ 340.32
มีความหนาแน่นเท่ากับ 1 g / cm^{-3}

ถ้าต้องการใช้ $Ti(OC_4H_9)_4$ ความเข้มข้น 0.005 โมล จะต้องเตรียม $Ti(OC_4H_9)_4$ เท่ากับ

จากสูตร mol = จำนวนกรัม (g) / มวลโมเลกุล (Mw)

0.005 mol = จำนวนกรัม (g) / 340.32

จำนวนกรัม (g) ของ $Ti(OC_4H_9)_4$ = 0.005 X 340.32

= 1.7016 g

$Ti(OC_4H_9)_4$ อยู่ในสถานะเป็นของเหลวไม่สามารถชั่งได้ จึงต้องแปลงให้อยู่หน่วยของปริมาตรซึ่งสามารถแปลงได้ดังนี้

จากสูตร ความหนาแน่น (D) = น้ำหนักที่ใช้ (M) / ปริมาตร (V)

1 (g / cm^{-3}) = 1.7016 (g) / ปริมาตร (V)

ปริมาตร (V) ของ $Ti(OC_4H_9)_4$ = 1.7016 g / 1 (g / cm^{-3})

= 1.7016 cm^{-3}

เนื่องจาก $Ti(OC_4H_9)_4$ มีความบริสุทธิ์ร้อยละ 97 ดังนั้นจึงต้องเตรียมสารให้เสมือนว่าใช้ $Ti(OC_4H_9)_4$ มีความบริสุทธิ์ร้อยละ100 ซึ่งสามารถทำได้ดังนี้

ปริมาตร (V) ของ $Ti(OC_4H_9)_4$ = (1.7016 cm^{-3} X 100) / 97

= 1.7542 cm^{-3}

ดังนั้นในการเตรียม $Ti(OC_4H_9)_4$ ที่มีความบริสุทธิ์ร้อยละ 97 ให้มีความเข้มข้น 0.005 โมล จะต้องทำการปิเปต $Ti(OC_4H_9)_4$ มาทั้งหมด 1.7542 cm^{-3}

- $Ba(OH)_2.8H_2O$ มีความบริสุทธิ์ร้อยละ 98 มีน้ำหนักโมเลกุล (Mw) เท่ากับ 315.48
มีความหนาแน่นเท่ากับ 2.18 g / cm^{-3}

ถ้าต้องการใช้ $Ba(OH)_2.8H_2O$ ความเข้มข้น 0.006 โมล จะต้องเตรียม $Ba(OH)_2.8H_2O$ เท่ากับ

จากสูตร mol = จำนวนกรัม (g) / มวลโมเลกุล (Mw)

0.006 mol = จำนวนกรัม (g) / 315.48

จำนวนกรัม (g) ของ $Ba(OH)_2.8H_2O$ = 0.006 X 315.48

= 1.8929 g

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

เนื่องจาก $Ba(OH)_2.8H_2O$ มีความบริสุทธิ์ร้อยละ 98 ดังนั้นจึงชั่งสารให้เสมือนว่าใช้ $Ba(OH)_2.8H_2O$ มีความบริสุทธิ์ร้อยละ100 ซึ่งสามารถทำได้ดังนี้

จำนวนกรัม (g) ของ $Ba(OH)_2.8H_2O$ = (1.8929 g X 100) / 98

= 1.9315 g

ดังนั้นในการเตรียม $Ba(OH)_2.8H_2O$ มีความบริสุทธิ์ร้อยละ 98 ให้มีความเข้มข้น 0.006 โมล จะต้องทำชั่ง $Ba(OH)_2.8H_2O$ มาทั้งหมด 1.9315 g

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้