



## รายงานการวิจัยฉบับสมบูรณ์

แบเรียมไททาเนตโครงสร้างนาโนแบบ 1 มิติ สำหรับประยุกต์ใช้

เป็นอุปกรณ์ตรวจจับความชื้น

Barium Titanate ( $BaTiO_3$ ) one-dimensional  
nanostructure for application as humidity sensors

นายสุรศักดิ์ เนียมเจริญ

นายรังสรรค์ เมืองเหลือ

นายนราธิป วิทยากร

ได้รับทุนสนับสนุนงานวิจัยจากเงินงบประมาณแผ่นดิน ประจำปีงบประมาณ 2559

คณะวิศวกรรมศาสตร์

สถาบันเทคโนโลยีพระจอมเกล้าเจ้าคุณทหารลาดกระบัง

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า  
ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้



รายงานการวิจัยฉบับสมบูรณ์

แบเรียมไททาเนตโครงสร้างนาโนแบบ 1 มิติ สำหรับประยุกต์ใช้

เป็นอุปกรณ์ตรวจจับความชื้น

Barium Titanate ( $\text{BaTiO}_3$ ) one-dimensional  
nanostructure for application as humidity sensors

นายสุรศักดิ์ เนียมเจริญ

นายรังสรรค์ เมืองเหลือ

นายนราธิป วิทยากร

600270465

RC00173

ได้รับทุนสนับสนุนงานวิจัยจากเงินงบประมาณแผ่นดิน ประจำปีงบประมาณ 2559

คณะวิศวกรรมศาสตร์

สถาบันเทคโนโลยีพระจอมเกล้าเจ้าคุณทหารลาดกระบัง

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า  
ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

## กิตติกรรมประกาศ

งานวิจัยนี้เป็น แบบเรียนไททานิตโครงสร้างนาโนแบบ 1 มิติ สำหรับประยุกต์ใช้เป็นอุปกรณ์ตรวจจับ  
ความชื้น นี้ประสบความสำเร็จได้ ต้องขอกราบขอบพระคุณ จากบุคคลดังต่อไปนี้

การวิจัยนี้ได้รับทุนสนับสนุนการวิจัยจาก สถาบันเทคโนโลยีพระจอมเกล้าเจ้าคุณทหารลาดกระบัง และ  
สำนักงานคณะกรรมการวิจัยแห่งชาติ ด้วยเงินงบประมาณแผ่นดิน ประจำปีงบประมาณ พ.ศ. 2559

คณะผู้วิจัยขอขอบพระคุณ คณะวิศวกรรมศาสตร์ สถาบันเทคโนโลยีพระจอมเกล้าเจ้าคุณทหาร  
ลาดกระบัง ที่ให้สถานที่และเครื่องมือในการทำวิจัย

คณะผู้วิจัยขอขอบพระคุณ คณะวิทยาศาสตร์ สถาบันเทคโนโลยีพระจอมเกล้าเจ้าคุณทหารลาดกระบัง ที่  
ให้สถานที่และเครื่องมือในการทำวิจัย

คณะผู้วิจัยขอขอบพระคุณ ห้องปฏิบัติการอิเล็กทรอนิกส์เซรามิก วิทยาลัยนาโนเทคโนโลยี สถาบันเทคโนโลยี  
พระจอมเกล้าเจ้าคุณทหารลาดกระบัง ที่ให้สถานที่และเครื่องมือในการทำวิจัย รวมไปถึงการช่วยเหลือที่ดีจากผู้  
ร่วมวิจัยทุกท่าน และนักศึกษาทั้งปริญญาตรี โท และเอก ที่ช่วยกันสร้างห้องวิจัยให้เป็นรูปเล่มสมบูรณ์

นายสุรศักดิ์ เนียมเจริญ  
นายรังสรรค์ เมืองเหลือ  
นายนราธิป วิทยากร

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า  
ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

ชื่อโครงการ : แบเรียมไททาเนตโครงสร้างนาโนแบบ 1 มิติ สำหรับประยุกต์ใช้เป็นอุปกรณ์ตรวจจับความชื้น  
 แหล่งเงิน งบประมาณแผ่นดิน ประเมินประมาณ 2559  
 ประจำปีงบประมาณ 2559 จำนวนเงินที่ได้รับการสนับสนุน 599,000 บาท  
 ระยะเวลาทำการวิจัย 1 ปี ตั้งแต่ 1 ตุลาคม 2558 ถึง 30 กันยายน 2559

หัวหน้าโครงการวิจัย นายสุรศักดิ์ เนียมเจริญ

ผู้ร่วมโครงการวิจัย นายรังสรรค์ เมืองเหลือ

ผู้ร่วมโครงการวิจัย นายนราธิป วิทยาการ

ภาควิชาวิศวกรรมอิเล็กทรอนิกส์ คณะวิศวกรรมศาสตร์

สถาบันเทคโนโลยีพระจอมเกล้าเจ้าคุณทหารลาดกระบัง

บทคัดย่อ

ในงานวิจัยนี้ได้ทำการศึกษการสังเคราะห์ผลึกเตตระโกนอลแบเรียมไททาเนต (Barium titanate,  $\text{BaTiO}_3$ ) ที่มีลักษณะทางสัณฐานวิทยาเป็นรูปทรงแบบ 1 มิติ ด้วยวิธีการใช้การหลอมเหลวของเกลือ และทำการหาเงื่อนไขที่เหมาะสมต่อการสังเคราะห์ผงคุณภาพสูง รวมทั้งการเตรียมเป็นวัสดุผสมกับโพลีเมอร์และทำการตรวจสอบสมบัติเพียโซอิเล็กทริกทางตรงเพื่อการนำไปประยุกต์ใช้งาน โดยผลการวิจัยพบว่า สามารถสังเคราะห์ผงผลึกแบเรียมไททาเนตจากกระบวนการดังกล่าวได้ที่อุณหภูมิ  $800^\circ\text{C}$  ระยะเวลาการทำปฏิกิริยาที่ 3 ชั่วโมง โดยการใช้การหลอมเหลวระหว่างเกลือผสมโซเดียมคลอไรด์และโพแทสเซียมคลอไรด์ในอัตราสัดส่วนโมลที่เหมาะสม โดยทำการตรวจสอบโครงสร้างผลึกและยืนยันเฟสที่เกิดขึ้นด้วยเทคนิคการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ (X-ray diffraction technique; XRD) และเทคนิคการกระเจิงแสงในย่านรามาน (Raman spectroscopy) ซึ่งพบว่าผลที่ได้สอดคล้องกัน โดยผงผลึก  $\text{BaTiO}_3$  ที่ได้มีความบริสุทธิ์และมีโครงสร้างผลึกแบบเตตระโกนอล สามารถคำนวณค่าความเป็นเตตระโกนอล ( $c/a$ ) ได้เท่ากับ 1.0087 และทำการคำนวณค่าความมีขั้วธรรมชาติ (spontaneous polarization) ของผงผลึก  $\text{BaTiO}_3$  โครงสร้างนาโนเส้นลวด ที่สังเคราะห์ได้ที่อุณหภูมิ  $800^\circ\text{C}$  พบว่ามีค่าเท่ากับ  $49.7 \mu\text{C}/\text{cm}^2$  จากนั้น ทำการวิเคราะห์พื้นผิววัสดุด้วยเทคนิคเอ็กซ์เรย์โฟโตอิเล็กตรอน สเปกโตรสโคปี (X-ray photoelectron spectroscopy, XPS) เพื่อยืนยันเลขออกซิเดชัน พบว่าเลขออกซิเดชันของ Ti คือ 4+ จากนั้นทำการตรวจสอบลักษณะทางสัณฐานวิทยาของผงผลึกที่เตรียมได้ด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด (Scanning electron microscope; SEM) และกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องผ่าน (transmission electron microscope; TEM) พบว่า อนุภาค  $\text{BaTiO}_3$  ที่สังเคราะห์ได้นั้นมีลักษณะรูปร่างเป็นแบบเส้นลวดที่มี

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า  
 ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

ขนาดเส้นผ่านศูนย์กลางระดับนาโนเมตร (nanowires) ซึ่งรูปทรงเส้นลวดที่ได้นั้นมีพื้นผิวเรียบและมีความสม่ำเสมอทั้งรูปร่างและขนาด โดยมีขนาดเส้นผ่านศูนย์กลางของรูปทรงนาโนเส้นลวดอยู่ที่ ~70 nm และมีความยาวอยู่ที่มากกว่า 5  $\mu\text{m}$  และจากการตรวจสอบสมบัติเพียโซอิเล็กทริกด้วยชุดวัดแรงดัน พบว่า ความถี่ 10 Hz วัสดุคอมโพสิตที่เตรียมจากผงผลึก  $\text{BaTiO}_3$  โครงสร้างแบบนาโนเส้นลวด (nanowires) และพอลิเมอร์ชนิดโพลีไดเมทิลไซล๊อกเซน (PDMS) สามารถตอบสนองโดยการให้กระแสไฟฟ้าสูงสุดที่ 2.6 volt



เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

**Research Title :** Barium Titanate ( $\text{BaTiO}_3$ ) one-dimensional nanostructure for application as humidity sensors

**Researcher :** Mr. Surasak Niemcharoen

: Mr. Rangson Muanghlua

: Mr. Naratip Vittayakorn

**Department :** Electronics Engineering **Faculty :** Engineering

King Mongkut's Institute of Technology Ladkrabang

### Abstract

The 1D-nanostructure of  $\text{BaTiO}_3$  was successfully synthesis via the molten salt method. To obtain the high-quality nanostructure, several synthesis parameters have been considered in this work. The results indicated that the pure phase of perovskite was observed at calcination condition of  $800^\circ\text{C}$  for 3 hours. The morphology of synthesized powder exhibited 1D structure with a diameter of 70nm and the length is about 5 micron. The NaCl and KCl ratio plays an important role for control the 1D structure of  $\text{BaTiO}_3$ . XRD and Raman results indicated that the 1D nanostructure of  $\text{BaTiO}_3$  has a tetragonal structure with  $c/a = 1.0087$ . The calculated spontaneous polarization of the synthesized nanostructure is about  $49.7 \mu\text{C}/\text{cm}^2$ . The oxidation state of Ti is  $4+$  which confirmed by X-ray photoelectron spectroscopy, XPS. Synthesized nanostructure was composited with the PDMS polymer to fabricate a flexible nanocomposite. The flexible nanocomposite generated the maximum power output of 2.6 voltage.

## สารบัญ

	หน้า
กิตติกรรมประกาศ	II
บทคัดย่อ	III
สารบัญ	V
สารบัญรูปภาพ	VI
สารบัญตาราง	XI
บทที่ 1 บทนำ	1
1.1 ที่มาและความสำคัญของงานวิจัย	1
1.2 วัตถุประสงค์ของโครงการวิจัย	3
1.3 ขอบเขตของโครงการวิจัย	3
1.4 ประโยชน์ที่คาดว่าจะได้รับ	3
บทที่ 2 ทฤษฎีและงานวิจัยที่เกี่ยวข้อง	4
2.1 อุปกรณ์ตรวจจับความชื้น (Humidity sensors)	4
2.2 แบเรียมไททาเนต (Barium titanate; $\text{BaTiO}_3$ )	7
2.3 กระบวนการเกลือหลอมเหลว (molten salt synthesis)	10
2.4 การทบทวนวรรณกรรม/สารสนเทศ (information) ที่เกี่ยวข้อง	12
2.4.1 การศึกษางานวิจัยเกี่ยวกับการพัฒนาการสังเคราะห์สารประกอบออกไซด์และออกไซด์เชิงซ้อนเพื่อประยุกต์ใช้เป็นอุปกรณ์ตรวจจับความชื้น	12
2.4.2 การศึกษางานวิจัยเกี่ยวกับการพัฒนาการสังเคราะห์สารประกอบเพอร์รอฟสไกต์แบเรียมไททาเนตเพื่อประยุกต์ใช้เป็นอุปกรณ์ตรวจจับความชื้น	15
2.4.3 การศึกษางานวิจัยเกี่ยวกับการสังเคราะห์สารประกอบนาโนโครงสร้างแบบ 1 มิติ	18
2.4.4 การศึกษางานวิจัยที่เกี่ยวข้องกับกระบวนการเกลือหลอมเหลว	21
บทที่ 3 วิธีการดำเนินงานวิจัย	26
3.1 สารเคมี	
3.1.1 สารเคมีที่ใช้ในการเตรียมแบเรียมไททาเนต	26
3.1.2 สารเคมีที่ใช้ในการเตรียมคอมโพสิตของแบเรียมไททาเนต (BT) กับพอลิไดเมทิลไซลอกเซน (PDMS) และปรับปรุงสมบัติด้วยแท่งนาโนคาร์บอน (BT-PDMS-CNT)	26
3.2 อุปกรณ์และเครื่องมือ	26
3.2.1 อุปกรณ์และเครื่องมือที่ใช้ในการเตรียมแบเรียมไททาเนต	26

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

## สารบัญ (ต่อ)

	หน้า
3.2.2 อุปกรณ์ที่ใช้ในการเตรียมคอมโพสิตของแบเรียมไททาเนต (BT) กับพอลิไธเมทิล-ไฮลอกเซน (PDMS) และปรับปรุงสมบัติด้วยแท่งนาโนคาร์บอน (BT-PDMS-CNT)	27
3.2.3 เครื่องมือวิเคราะห์ลักษณะเฉพาะและสมบัติของวัสดุ	27
3.3 กระบวนการเตรียมสารประกอบแบเรียมไททาเนต (BaTiO <sub>3</sub> ; BT)	28
3.4 การเตรียมคอมโพสิตของแบเรียมไททาเนตที่ปรับปรุงพื้นผิวกับพอลิไธเมทิลไฮลอกเซน (BT-PDMS) และการปรับปรุงสมบัติด้วยแท่งนาโนคาร์บอน (BT-PDMS-CNT)	28
3.5 การตรวจสอบเอกลักษณ์	29
3.5.1 การตรวจสอบเอกลักษณ์ด้วยเทคนิคการเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์ (X-Ray Diffraction Analysis; XRD)	30
3.5.2 การตรวจสอบเอกลักษณ์เฉพาะด้วยเทคนิคการดูดกลืนแสงในย่านรามาน (Raman spectroscopy)	30
3.5.3 การตรวจสอบสัณฐานวิทยาด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด	30
3.5.4 การตรวจสอบสมบัติทางไฟฟ้า	32
<b>บทที่ 4 ผลและอภิปรายผลการวิจัย</b>	<b>34</b>
4.1 การศึกษาผลของอุณหภูมิที่มีต่อการเกิดเฟสบริสุทธิ์ โครงสร้างผลึก และลักษณะทางสัณฐานวิทยาของผงผลึก BaTiO <sub>3</sub> โครงสร้างนาโนเส้นลวดที่ได้จากการสังเคราะห์ด้วยกระบวนการเกลือหลอมเหลวโดยไม่ใช้สารลดแรงตึงผิว	34
4.1.1 ผลการตรวจสอบเฟสบริสุทธิ์และโครงสร้างผลึกของผงผลึก BaTiO <sub>3</sub> โครงสร้างนาโนเส้นลวด (nanowires) ด้วยเทคนิคการเลี้ยวเบนรังสีเอ็กซ์ (X-ray diffraction technique; XRD)	34
4.1.2 ผลการตรวจสอบเฟสบริสุทธิ์และโครงสร้างผลึกของผงผลึก BaTiO <sub>3</sub> ที่อุณหภูมิ 600-800 °C ด้วยเทคนิครามานสเปกโตรสโคปี	38
4.1.3 ผลการวิเคราะห์พื้นผิววัสดุด้วยเทคนิคเอ็กซ์เรย์โฟโตอิเล็กตรอน สเปกโตรสโคปี (X-ray photoelectron spectroscopy, XPS)	39
4.1.4 ผลการตรวจสอบลักษณะทางสัณฐานวิทยาด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด (Scanning electron microscope; SEM) ของผงผลึก BaTiO <sub>3</sub> เมื่อทำการสังเคราะห์ด้วยกระบวนการเกลือหลอมเหลวที่อุณหภูมิ 600-900 °C	41

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

## สารบัญ (ต่อ)

หน้า

4.1.5 ผลการตรวจสอบลักษณะทางสัณฐานวิทยาด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องผ่าน (Transmission electron microscope; TEM) ของผงผลึก BaTiO <sub>3</sub> โครงสร้างแบบนาโนเส้นลวด (nanowires) เมื่อทำการสังเคราะห์ด้วยกระบวนการเกลือหลอมเหลวที่อุณหภูมิ 800 °C	42
4.1.6 การเตรียมคอมโพสิตของแบเรียมไททานตกับโพลีไคเมทิลไซลอกเซน (BT-PDMS) และการตรวจวัดสมบัติเพียโซอิเล็กทริกด้วยชุดอุปกรณ์ตรวจวัดกระแสไฟฟ้าจากการให้แรงกล	43
4.1.6.1 การเตรียมคอมโพสิตของแบเรียมไททานตกับโพลีไคเมทิลไซลอกเซน (BT-PDMS) และการปรับปรุงสมบัติด้วยแท่งนาโนคาร์บอน (CNT)	43
4.1.6.2 การตรวจวัดสมบัติเพียโซอิเล็กทริกทางตรงของวัสดุคอมโพสิตระหว่าง BaTiO <sub>3</sub> โครงสร้างนาโนเส้นลวด (nanowires) และพอลิเมอร์ชนิดโพลีไคเมทิลไซลอกเซน (PDMS) ด้วยชุดอุปกรณ์การตรวจวัดกระแสไฟฟ้าจากการให้แรงกล	44
บทที่ 5 สรุปผลการวิจัย	46
เอกสารอ้างอิง	47

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

## สารบัญรูป

	หน้า
รูปที่ 2.1 กลไกของ Grotthuss หรือ Grotthuss mechanism	4
รูปที่ 2.2 ความสัมพันธ์ระหว่างค่าอิมพีแดนซ์และค่าความชื้นสัมพัทธ์ที่อุณหภูมิต่างกัน	5
รูปที่ 2.3 ความสัมพันธ์ระหว่างค่าอิมพีแดนซ์และค่าความชื้นสัมพัทธ์ที่ความถี่ต่างกัน	6
รูปที่ 2.4 แสดงความสามารถในการคืนสภาพ (recovery property) ของวัสดุตรวจจับความชื้น	6
รูปที่ 2.5 การตรวจวัดความชื้นของวัสดุ $TiO_2$ ในระยะเวลา 60 วัน	7
รูปที่ 2.6 แสดงความสัมพันธ์ระหว่างแลตทิซพารามิเตอร์ซึ่งบอกถึงโครงสร้างของ $BaTiO_3$ เทียบกับอุณหภูมิ	8
รูปที่ 2.7 แสดงแผนภาพการแนวโน้มนำการสังเคราะห์วัสดุ $BaTiO_3$	8
รูปที่ 2.8 แสดงลักษณะทางสัณฐานวิทยาของวัสดุนาโนที่มีโครงสร้างแบบ 1 มิติเมื่อ (A) คือโครงสร้างแบบเส้น (nanowires) (B) โครงสร้างแบบแท่ง (nanorods) (C) โครงสร้างแบบท่อ (nanotubes) (D) โครงสร้างแบบเข็มขัด (nanobelts) (E) โครงสร้างแบบริบบิ้น (nanoribbons) และ (F) โครงสร้างแบบเรียงตัวเป็นชั้น (hierachica nanostructures)	9
รูปที่ 2.9 แสดงแผนภาพกลไกการเกิดอนุภาคผ่านกระบวนการหลอมเหลวของเกลือ	11
รูปที่ 2.10 แสดงแผนวิภูภาคของ La Mer	12
รูปที่ 2.11 แสดงความสามารถในการตอบสนองและการคืนสภาพ (recovery property) ของวัสดุ $\alpha-Al_2O_3$	13
รูปที่ 2.12 แสดงช่วงการตรวจวัดค่าความชื้นสัมพัทธ์ของวัสดุ ZnO (a) และ วัสดุนาโนโครงสร้างแบบ 1 มิติ (b)	14
รูปที่ 2.13 แสดงเสถียรภาพในการตรวจวัดความชื้นของวัสดุ ZnO โครงสร้างนาโนแบบเส้นลวด	14
รูปที่ 2.14 ความไวในการตอบสนองต่อความชื้นและการคืนสภาพของวัสดุนาโนแบบเรียบไททานิต แสดงในรูปของความสัมพันธ์ระหว่างความต้านทานและระยะเวลา	15
รูปที่ 2.15 เสถียรภาพในการตอบสนองต่อความชื้นของวัสดุนาโนแบบเรียบไททานิต แสดงในรูปของความสัมพันธ์ระหว่างความต้านทานและระยะเวลา (เดือน)	15
รูปที่ 2.16 ความแม่นยำในการตรวจวัดความชื้นของวัสดุนาโน $BaTiO_3$ แสดงเป็นความสัมพันธ์ระหว่างค่าอิมพีแดนซ์และปริมาณความชื้นสัมพัทธ์	16

## สารบัญรูป (ต่อ)

	หน้า
รูปที่ 2.17 แสดงวงวนฮิสเทอรีซิสของการดูดซับ (adsorption) และปลดปล่อย (desorption) ของวัสดุ $\text{BaTiO}_3$	16
รูปที่ 2.18 (a) แสดงความแม่นยำในการตรวจวัดความชื้นของวัสดุนาโน $\text{BaTiO}_3$ และ PSS และ (b) ความแม่นยำในการตรวจวัดความชื้นของวัสดุนาโน $\text{BaTiO}_3$ ผสมกับ PSS	17
รูปที่ 2.19 ความสัมพันธ์ระหว่างค่าการสูญเสียทางไดอิเล็กทริกกับความถี่เมื่อเปลี่ยนแปลงปริมาณของค่าความชื้นสัมพัทธ์	17
รูปที่ 2.20 ความสัมพันธ์ระหว่างค่าการสูญเสียทางไดอิเล็กทริกกับความถี่ที่ปริมาณของค่าความชื้นสัมพัทธ์ 54 %RH เปลี่ยนแปลงอุณหภูมิ	18
รูปที่ 2.21 (a) และ (b) แสดงภาพถ่าย SEM ส่วน (c) แสดงภาพถ่าย TEM และ (d) แสดงภาพที่ได้จาก TEM สมรรถนะสูงแสดงจุดการเลี้ยวเบน (diffraction pattern) ของอนุภาค $\text{SrTiO}_3$	22
รูปที่ 2.22 (a) และ (b) แสดงภาพถ่าย SEM ส่วน (c) แสดงภาพถ่าย TEM และ (d) แสดงภาพที่ได้จาก TEM สมรรถนะสูงแสดงจุดการเลี้ยวเบน (diffraction pattern) ของอนุภาค $\text{PbTiO}_3$	23
รูปที่ 3.1 แสดงแผนภาพโดยย่อของการสังเคราะห์สารประกอบแบเรียมไททานเตดด้วยกระบวนการเกลือหลอมเหลว เมื่อ A และ B คือสารประกอบแบเรียมคาร์บอเนตและไททานเนียมไดออกไซด์ตามลำดับ	28
รูปที่ 3.2 แบบจำลองการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์	29
รูปที่ 3.3 แสดงส่วนประกอบของกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด	31
รูปที่ 3.4 ชุดวัดแรงดันและเครื่อง Tektronix digital oscilloscope (รุ่น TDS 420A)	33
รูปที่ 4.1 รูปแบบการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ของผงผลึก $\text{BaTiO}_3$ หลังผ่านกระบวนการเกลือหลอมเหลวที่อุณหภูมิ $600-900^\circ\text{C}$ เป็นระยะเวลา 3 ชั่วโมง	37
รูปที่ 4.2 รูปแบบการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์หลังผ่านการวิเคราะห์โครงสร้างด้วยวิธีริทเวล (Rietveld analysis method) ของผงผลึก $\text{BaTiO}_3$ หลังผ่านกระบวนการเกลือหลอมเหลวที่อุณหภูมิ $800^\circ\text{C}$ เป็นระยะเวลา 3 ชั่วโมง	37
รูปที่ 4.3 รูปแบบรามานสเปกตรัม (Raman spectrum) ของสารประกอบ $\text{BaTiO}_3$ สังเคราะห์ด้วยกระบวนการเกลือหลอมเหลวที่อุณหภูมิการเผา $600-800^\circ\text{C}$ เป็นระยะเวลา 3 ชั่วโมง	38
รูปที่ 4.4 ผลการวิเคราะห์พื้นผิววัสดุด้วยเทคนิคเอ็กซ์เรย์โฟโตอิเล็กตรอน (XPS) ของผงผลึก $\text{BaTiO}_3$ โครงสร้างแบบนาโนเส้นลวด (nanowires) เมื่อผ่านกระบวนการเกลือหลอมเหลวที่อุณหภูมิ $800^\circ\text{C}$ เป็นระยะเวลา 3 ชั่วโมง	40

## สารบัญรูป (ต่อ)

	หน้า
รูปที่ 4.5 ภาคนำ FE-SEM ของผงผลึก BaTiO <sub>3</sub> โครงสร้างนาโนเส้นลวดเมื่อผ่านกระบวนการ เกลือหลอมเหลวที่อุณหภูมิ 600 (a) 700 (b) 800 (c) และ 900°C (d) เป็นระยะเวลา 3 ชั่วโมง	41
รูปที่ 4.6 ภาพถ่าย TEM แสดงลักษณะของอนุภาคโดยรวม ภาพถ่าย TEM (a) พร้อมลักษณะ การจัดเรียงหน่วยเซลล์ (lattice fringes) (b) และภาพถ่ายการเลี้ยวเบนอิเล็กตรอนแบบเลือกพื้นที่ (selected area electron diffraction; SAED) (c) ของผงผลึก BaTiO <sub>3</sub> โครงสร้างแบบ นาโนเส้นลวด (nanowires) หลังการสังเคราะห์ด้วยกระบวนการเกลือหลอมเหลวที่ อุณหภูมิ 800°C เป็นระยะเวลา 3 ชั่วโมง	43
รูปที่ 4.7 (a) – (c) ภาพถ่าย วัสดุคอมโพสิตที่เตรียมจากผงผลึก BaTiO <sub>3</sub> โครงสร้างแบบ นาโนเส้นลวด (nanowires) และพอลิเมอร์ชนิดโพลีไดเมทิลซิล็อกเซน (PDMS) (d) กราฟความสัมพันธ์ระหว่างกระแสไฟฟ้าและระยะเวลาในการตอบสนองของคอมโพสิตระหว่าง ผงผลึก BaTiO <sub>3</sub> โครงสร้างแบบนาโนเส้นลวด (nanowires) และพอลิเมอร์ชนิดโพลีไดเมทิล- ซิล็อกเซน (PDMS) และ (e) กราฟความสัมพันธ์ระหว่างกระแสไฟฟ้าและระยะเวลาในการ ตอบสนองของคอมโพสิตระหว่างผงผลึก BaTiO <sub>3</sub> โครงสร้างแบบนาโนทรงกลม (nanospheres) และพอลิเมอร์ชนิดโพลีไดเมทิลซิล็อกเซน (PDMS)	45

## สารบัญตาราง

หน้า

ตารางที่ 2.1 แสดงการเปรียบเทียบสภาวะในการสังเคราะห์ ข้อดีและข้อด้อยของวิธีการสังเคราะห์ ต่างๆ ในการสังเคราะห์วัสดุนาโนโครงสร้างแบบ 1 มิติ	24
ตารางที่ 4.1 แสดงผลของตัวแปร (parameters) ที่ได้จากการวิเคราะห์โครงสร้างเชิงลึกด้วยวิธีทเวล	36



เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า  
ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

## บทที่ 1

### บทนำ

#### 1.1 ที่มาและความสำคัญของงานวิจัย

ในช่วงกว่าทศวรรษที่ผ่านมา การพัฒนาอุปกรณ์ตรวจจับความชื้น (Humidity sensors) เกิดขึ้นอย่างรวดเร็วเป็นประวัติการณ์ โดยเฉพาะอย่างยิ่งการพัฒนาการสังเคราะห์วัสดุเพื่อให้ได้มาซึ่งอุปกรณ์ตรวจจับความชื้นที่มีประสิทธิภาพ ซึ่งนอกจากวัสดุชนิดนี้จะมีความสำคัญในงานด้านสิ่งแวดล้อมหรือเพื่อตรวจจับความชื้นในอากาศแล้ว ยังสามารถนำไปใช้งานในด้านอื่นๆ ได้อย่างกว้างขวาง อาทิเช่น งานด้านยานยนต์ งานด้านการก่อสร้าง ทางการแพทย์ ทางการเกษตรหรือแม้แต่กระทั่งในด้านอาหารและโภชนาการ เป็นต้น โดยทั่วไปแล้ว การตรวจจับความชื้นของวัสดุแทบทุกชนิดนั้นจะอาศัยการเปลี่ยนแปลงไปของค่าการเก็บประจุและค่าความต้านทานของแต่ละวัสดุเมื่อเกิดปฏิกิริยาระหว่างโมเลกุลของน้ำและพื้นผิวของวัสดุ ซึ่งในกรณีที่วัสดุมีปริมาตรเท่ากัน พบว่า วัสดุนาโนโครงสร้างแบบ 1 มิติ (one-dimensional nanostructures) อาทิเช่น โครงสร้างจำพวกเส้นลวด (wire) แท่ง (rod) ท่อ (tube) และเส้นใย (fiber) จะสามารถตอบสนองได้รวดเร็วและมีประสิทธิภาพมากกว่าที่เกิดในวัสดุขนาดใหญ่ (bulk) และฟิล์มบาง (thin-film) อันเนื่องมาจากมีสัดส่วนระหว่างพื้นที่ผิวต่อปริมาตร (surface-to-volume ratio) มากกว่า จึงส่งผลให้วัสดุเหล่านี้มีความไวต่อการเกิดปฏิกิริยาต่างๆภายในเนื้อวัสดุสูง นอกจากนี้การที่วัสดุโครงสร้างแบบ 1 มิตินั้นมีรูปร่างเป็นแบบแอนไอโซเมตริก (anisometric shape) คือขนาดอนุภาคมีเพียงด้านกว้างและด้านยาวซึ่งสมมาตรกันทำให้เมื่อนำไปทำเป็นวัสดุผสม (composite) จะช่วยให้วัสดุผสมดังกล่าวมีความแข็งแรงเชิงกลสูงมากยิ่งขึ้น [1] ด้วยเหตุนี้จึงทำให้การสังเคราะห์วัสดุนาโนโครงสร้างแบบ 1 มิติ นั้นได้รับความสนใจเป็นพิเศษในกลุ่มวงการวิทยาศาสตร์และกลุ่มวิศวกรรมในปัจจุบัน ซึ่งงานวิจัยส่วนใหญ่ที่ผ่านมาจะเป็นการพัฒนาการสังเคราะห์สารประกอบออกไซด์และออกไซด์เชิงซ้อนต่างๆ อาทิเช่น ZnO [2] SnO<sub>2</sub> [3] TiO<sub>2</sub> [4] In<sub>2</sub>O<sub>3</sub> [5] และ WO<sub>3</sub> [6] โดยเฉพาะอย่างยิ่งการพัฒนาการสังเคราะห์สารประกอบออกไซด์ในกลุ่มโครงสร้างแบบเพอโรฟสไกต์ (ABO<sub>3</sub>) ซึ่งได้แก่วัสดุไร้สารตะกั่ว BaTiO<sub>3</sub> และ Ba<sub>1-x</sub>Sr<sub>x</sub>TiO<sub>3</sub> โดยพบว่าเป็นวัสดุที่มีความเสถียรทางเคมีและความร้อนสูง มีค่าคงที่ไดอิเล็กทริกสูง มีการเปลี่ยนแปลงค่าการเก็บประจุและความต้านทานชัดเจน อีกทั้งยังมีความไวในการตรวจจับสัญญาณมากกว่าสารประกอบออกไซด์ทั่วไปอีกด้วย [7-9] ด้วยเหตุนี้จึงทำให้การสังเคราะห์สารประกอบออกไซด์โครงสร้างแบบเพอโรฟสไกต์นั้นเป็นที่ได้รับความสนใจในกลุ่มนักวิจัยเพิ่มมากขึ้น และจากงานวิจัยที่ผ่านมาชี้ให้เห็นว่า แม้การสังเคราะห์วัสดุ BaTiO<sub>3</sub> อนุภาคขนาดใหญ่ (bulk) สำหรับอุปกรณ์ตรวจจับความชื้นนั้นจะมีออกมาอย่างแพร่หลาย [9-12] แต่ถึงอย่างไรก็ตามสมบัติในการตรวจจับความชื้นที่ไต่ยังคงมีข้อบกพร่องอยู่ ยกตัวอย่างเช่น รูปแบบวงวนฮิสเทอรีซิส (humidity hysteresis loop) มีลักษณะกว้างเกินกว่า 15% ของความชื้นสัมพัทธ์ (%RH) อีกทั้งการตอบสนอง (response) และระยะเวลาการคืนสภาพ (recovery time) ยังคงใช้เวลานานเกินไป เป็นต้น ดังนั้นการศึกษาและการพัฒนาการสังเคราะห์วัสดุ BaTiO<sub>3</sub> สำหรับใช้เป็นอุปกรณ์ตรวจจับความชื้นที่มีประสิทธิภาพยังคงเป็นที่สนใจและมีการ

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

แข่งขันกันอยู่ในกลุ่มผู้วิจัยในปัจจุบันโดยเฉพาะอย่างยิ่งการสังเคราะห์วัสดุนาโน  $\text{BaTiO}_3$  โครงสร้างแบบ 1 มิติ สำหรับอุปกรณ์ตรวจจับความชื้นนั้นยังไม่มีงานวิจัยที่เคยทำการศึกษามาก่อน ดังนั้นในงานวิจัยนี้จึงสนใจที่จะศึกษาการสังเคราะห์วัสดุนาโนเพอโรฟสไกต์แบบเรียมไททาเนต ( $\text{BaTiO}_3$ ; BT) ที่มีโครงสร้างแบบ 1 มิติ ซึ่งวิธีการสังเคราะห์ให้ได้มาซึ่งวัสดุนาโน  $\text{BaTiO}_3$  โครงสร้างแบบ 1 มิติ นั้น โดยทั่วไปสามารถทำได้ด้วยวิธีการทางเคมี อาทิเช่น วิธีไฮโดรเทอร์มอล (hydrothermal method) และโซล-เจล (sol-gel method) ซึ่งกระบวนการทางเคมีนั้นให้ผลผลิตที่มีคุณภาพแต่ส่วนใหญ่ต้องมีการใช้แม่แบบเข้าร่วมในการสังเคราะห์จึงจะสามารถควบคุมลักษณะทางสัณฐานวิทยาของผลิตภัณฑ์ได้ อีกทั้งกระบวนการทางเคมีมีข้อจำกัดหลายด้าน อาทิเช่น กระบวนการมีความยุ่งยากซับซ้อนมาก ต้องมีการควบคุมสภาวะในการสังเคราะห์อย่างละเอียดทำให้ต้องใช้เวลาในการเตรียมการสังเคราะห์นาน สารตั้งต้นมีราคาแพง อีกทั้งผลิตภัณฑ์ที่ได้ออกมายังมีปริมาณน้อย (น้อยกว่า 0.5 กรัมต่อการสังเคราะห์ 1 ครั้ง) ทำให้เป็นการยากที่จะพัฒนาไปในระดับหน่วยที่ใหญ่ขึ้น (large scale) หรือในระดับอุตสาหกรรม ทำให้การมองหากระบวนการสังเคราะห์ที่สามารถให้ผลิตภัณฑ์ที่มีคุณภาพประกอบกับเป็นวิธีการที่ทำได้ง่าย ไม่ซับซ้อน และมีราคาถูกกว่ากระบวนการทางเคมียังคงมีความสำคัญ และเป็นที่แข่งขันกันอยู่ในปัจจุบัน ซึ่งจากการศึกษางานวิจัยที่ผ่านมาพบว่ามีกระบวนการอีกทางหนึ่งซึ่งสามารถใช้สังเคราะห์สารประกอบออกไซด์เชิงซ้อนได้อย่างมากมายและมีคุณภาพไม่แพ้กับการสังเคราะห์ทางเคมี นั่นคือ กระบวนการเกลือหลอมเหลว (molten-salt synthesis) ซึ่งจะอาศัยการผสมสารตั้งต้นเข้ากับเกลือจำพวก คลอไรด์ ซัลเฟต ไนเตรท แล้วอาศัยการให้ความร้อนให้มากเกินกว่าจุดหลอมเหลวของเกลือนั้นๆเพื่อช่วยให้เป็นตัวกลางในการทำให้เกิดนิวเคลียสของสารใหม่เกิดขึ้น โดยกระบวนการเกลือหลอมเหลวนั้นสามารถทำได้โดยง่าย ใช้เวลาน้อยและสารตั้งต้นยังเป็นสารตั้งต้นทั่วไปที่หาได้ง่ายและมีราคาถูก อุณหภูมิที่ใช้ในการสังเคราะห์ต่ำ ให้ผลผลิตออกมาในปริมาณ (ในระดับกรัม) ที่สูงกว่าวิธีการทางเคมี และที่สำคัญสามารถสังเคราะห์วัสดุนาโนโครงสร้างแบบ 1 มิติได้โดยไม่ต้องใช้แม่แบบ

ดังนั้นในงานวิจัยนี้จึงสนใจที่จะทำการศึกษาศาสตร์การสังเคราะห์วัสดุนาโนแบบเรียมไททาเนต ( $\text{BaTiO}_3$ ; BT) โครงสร้างแบบ 1 มิติสำหรับพัฒนาเป็นอุปกรณ์ตรวจจับความชื้น โดยใช้วิธีการหลอมเหลวของเกลือ (molten-salt synthesis) ซึ่งจะทำการศึกษาดังกล่าวที่เหมาะสมในการสังเคราะห์ให้เกิดเฟสบริสุทธิ์และหาปัจจัยในการควบคุมลักษณะทางสัณฐานวิทยาให้เป็นไปตามที่ต้องการ รวมทั้งศึกษาสมบัติเฉพาะ อาทิเช่น สมบัติไดอิเล็กทริกและสมบัติการตรวจจับความชื้นต่างๆ เป็นต้น

## 1.2 วัตถุประสงค์ของโครงการวิจัย

- 1.2.1 เพื่อศึกษากระบวนการสังเคราะห์วัสดุนาโนแบบเรียมไททาเนต ( $\text{BaTiO}_3$ ; BT) ที่มีโครงสร้างแบบ 1 มิติ โดยกระบวนการเกลือหลอมเหลว (molten-salt synthesis) ให้ได้ความบริสุทธิ์สูง
- 1.2.2 เพื่อศึกษาปัจจัยที่มีต่อกระบวนการสังเคราะห์วัสดุนาโนแบบเรียมไททาเนต ( $\text{BaTiO}_3$ ; BT) ให้ได้โครงสร้างแบบ 1 มิติ
- 1.2.3 เพื่อศึกษาปัจจัยในสังเคราะห์แบบอาศัยการหลอมเหลวของเกลือ ในการควบคุมลักษณะสัณฐานวิทยาของวัสดุนาโนเพอโรฟสไกต์แบบเรียมไททาเนต ( $\text{BaTiO}_3$ ; BT)

- 1.2.4 เพื่อศึกษาถึงอิทธิพลของตัวแปรสำคัญ เช่น การเปลี่ยนแปลงสารตั้งต้น อุณหภูมิ ระยะเวลา และชนิดของเกลือ ซึ่งจะมีผลต่อการเกิดเฟสบริสุทธิ์และลักษณะทางสัณฐานวิทยาของอนุภาคที่ได้
- 1.2.5 เพื่อศึกษาสมบัติเฉพาะเช่นสมบัติไดอิเล็กทริกและสมบัติการตรวจจับความชื้นเพื่อให้ได้ต้นแบบของอุปกรณ์ตรวจจับความชื้นที่มีประสิทธิภาพ
- 1.2.6 เพื่อหาความสัมพันธ์ระหว่างกระบวนการสังเคราะห์ โครงสร้าง และสมบัติของวัสดุ เพื่อเป็นแนวทางในการควบคุมวัสดุให้ได้สมบัติตามที่ต้องการ

### 1.3 ขอบเขตของโครงการวิจัย

- 1.3.1 ทำการสังเคราะห์วัสดุนาโนเฟอร์โรอิเล็กทริกแบบเรียมไททาเนต ( $\text{BaTiO}_3$ ; BT) ที่มีโครงสร้างแบบ 1 มิติโดยวิธีการสังเคราะห์แบบอาศัยการหลอมเหลวของเกลือ (molten-salt synthesis)
- 1.3.2 ทำการศึกษาชนิดของสารตั้งต้น อุณหภูมิ ระยะเวลา และชนิดของเกลือที่ใช้ในการสังเคราะห์ด้วยกระบวนการหลอมเหลวของเกลือที่มีผลต่อการเกิดเฟสบริสุทธิ์ของ  $\text{BaTiO}_3$
- 1.3.3 ทำการศึกษาชนิดของสารตั้งต้น อุณหภูมิ ระยะเวลา และชนิดของเกลือที่ใช้ในการสังเคราะห์ด้วยกระบวนการหลอมเหลวของเกลือที่มีผลต่อลักษณะทางสัณฐานวิทยาของอนุภาค  $\text{BaTiO}_3$
- 1.3.4 ทำการศึกษาสมบัติเฉพาะ เช่น สมบัติไดอิเล็กทริกและสมบัติการตรวจจับความชื้นของวัสดุ  $\text{BaTiO}_3$  ที่สังเคราะห์ได้เพื่อพัฒนาเป็นต้นแบบของอุปกรณ์ตรวจจับความชื้น

### 1.4 ประโยชน์ที่คาดว่าจะได้รับ

- 1.4.1 มีความรู้ความเข้าใจเทคนิคในการสังเคราะห์วัสดุนาโนแบบเรียมไททาเนตโครงสร้างแบบ 1 มิติด้วยวิธีการหลอมเหลวของเกลือ (molten salt) ซึ่งจะเป็นข้อมูลพื้นฐานสำหรับการทำงานวิจัยในส่วนของวัสดุเฟอร์โรอิเล็กทริกในกลุ่มอื่นๆต่อไป
- 1.4.2 เกิดองค์ความรู้ใหม่ในเชิงวิชาการรวมถึงเทคนิคต่างๆที่เกี่ยวกับกระบวนการสังเคราะห์วัสดุนาโนโครงสร้างแบบ 1 มิติ
- 1.4.3 ได้ต้นแบบของการสังเคราะห์วัสดุเฟอร์โรอิเล็กทริกโครงสร้างนาโนแบบ 1 มิติ รวมไปถึงได้ความรู้และข้อมูลพื้นฐานเพียงพอที่จะสามารถต่อยอดองค์ความรู้เพื่อพัฒนาการศึกษาและการทำวิจัยเกี่ยวกับวัสดุนาโนโครงสร้างแบบ 1 มิติในระดับสูงต่อไป
- 1.4.4 สามารถนำเสนอผลงานวิจัยในที่ประชุมวิชาการและตีพิมพ์เผยแพร่ผลงานในวารสารทางวิชาการระดับชาติและนานาชาติ เพื่อเป็นกรณีศึกษาและให้ข้อมูลสำหรับบุคลากรรุ่นใหม่ที่มีความสนใจรวมไปถึงผู้ทำงานวิจัยในด้านที่เกี่ยวข้องสืบไป

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

## บทที่ 2

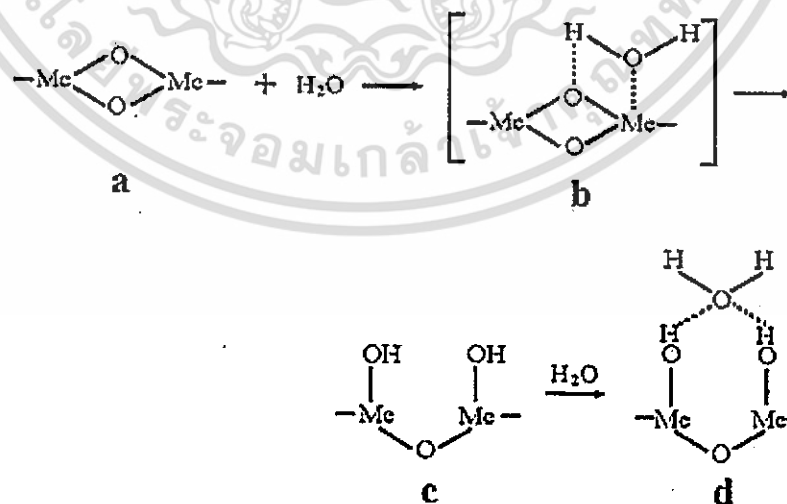
### ทฤษฎีและงานวิจัยที่เกี่ยวข้อง

#### 2.1 อุปกรณ์ตรวจจับความชื้น (Humidity sensors) [13-16]

อุปกรณ์ตรวจจับความชื้น (Humidity sensors) คืออุปกรณ์สำหรับวัดปริมาณของไอน้ำที่อยู่ในแก๊สเดี่ยวหรือแก๊สผสม เช่น อากาศ หรือแก๊สชนิดอื่นๆ เช่น ไนโตรเจนและอาร์กอน เป็นต้น ซึ่งส่วนใหญ่การวัดจะให้ผลออกมาเป็นค่าความชื้นสัมพัทธ์ (Relative Humidity; RH) จุดติวและโฟรสต์ (Dew/Frost point; D/F PT) และปริมาณความเข้มข้นส่วนในล้านส่วน (PPM) ความชื้นสัมพัทธ์คืออัตราส่วนมวลไอน้ำในอากาศเทียบกับมวลไอน้ำสูงสุดที่อุณหภูมิเดียวกัน มีหน่วยเป็น %RH ซึ่งค่าความชื้นสัมพัทธ์ที่ได้จะขึ้นอยู่กับอุณหภูมิ ส่วนจุดติว หรือ Dew point ก็คืออุณหภูมิที่น้ำซึ่งอยู่ในสถานะแก๊สเปลี่ยนสถานะมาเป็นของเหลว ส่วนจุดโฟรสต์ หรือ Frost point ก็คืออุณหภูมิที่น้ำซึ่งอยู่ในสถานะของเหลวเปลี่ยนสถานะเป็นของแข็ง ซึ่งจุดติวและโฟรสต์นี้จะขึ้นอยู่กับความดัน ณ ขณะนั้นแต่ไม่ขึ้นอยู่กับอุณหภูมิ ส่วนค่าความเข้มข้นส่วนในล้านส่วนนั้นเป็นค่าสำหรับบอกปริมาณไอน้ำที่มีอยู่ในแก๊สผสม ซึ่งโดยทั่วไปแล้วการบ่งบอกเป็นค่าความชื้นสัมพัทธ์นั้นเป็นที่นิยมมากที่สุดเนื่องจากทำการศึกษาได้ง่ายโดยทั่วไป

##### 2.1.1 กลไกในการตรวจจับความชื้น (humidity sensing mechanism)

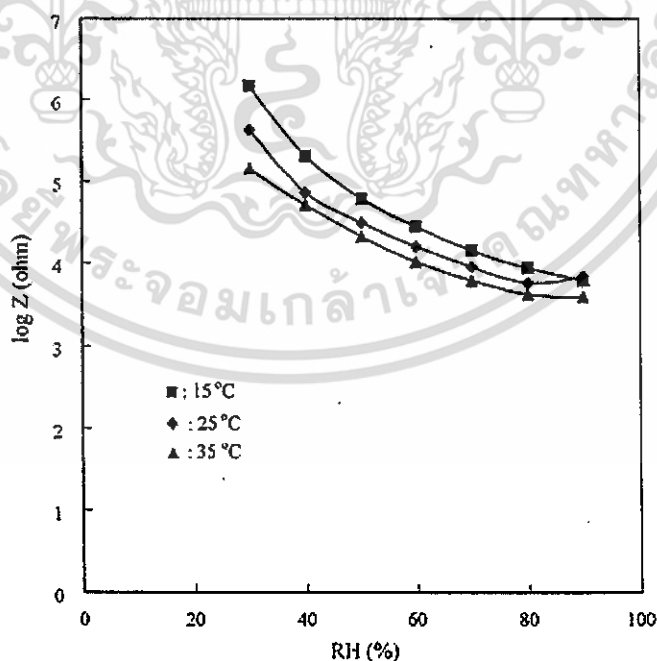
กลไกในการตรวจจับความชื้นจะเกิดจากการที่โมเลกุลน้ำถูกดูดซับและควบแน่นติดอยู่บนพื้นผิวของตัววัสดุ จากนั้นโปรตอนจะถูกส่งผ่านไปเป็นทอดๆในชั้นน้ำ ก่อให้เกิดการเปลี่ยนแปลงค่าการนำไฟฟ้า ซึ่งสำหรับวัสดุตรวจจับที่เป็นไอออนิก ถ้าความชื้นเพิ่มขึ้น ค่าการนำไฟฟ้าจะลดลงและจะมีค่าคงที่ไดอิเล็กทริกสูงมากขึ้น ยิ่งปริมาณไอน้ำมีมาก โปรตอนก็ตอบสนองได้รวดเร็วและให้การเปลี่ยนแปลงที่ชัดเจนมากยิ่งขึ้น ซึ่งอธิบายการส่งผ่านโปรตอนได้ดังกลไกที่มีชื่อว่า Grotthuss หรือ Grotthuss mechanism แสดงในรูปที่ 2.1



รูปที่ 2.1 กลไกของ Grotthuss หรือ Grotthuss mechanism [14]

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

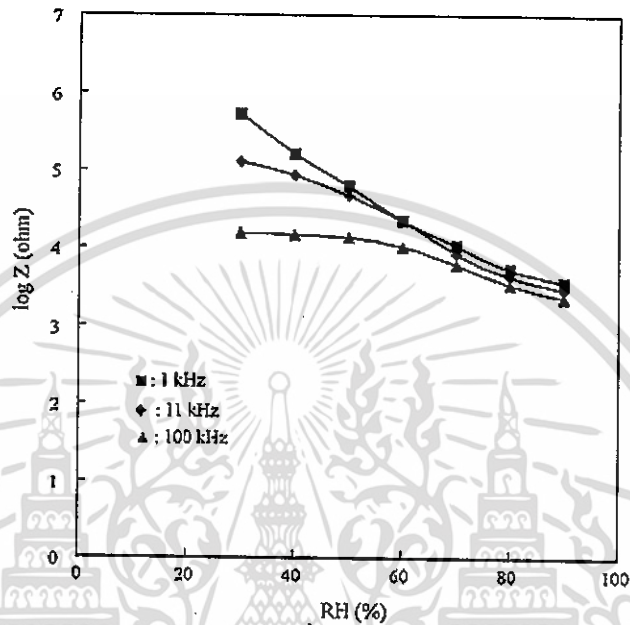
จากรูปที่ 2.1 กลไกดังกล่าวเกิดขึ้นภายในชั้น (layers) ของน้ำที่ดูดซับอยู่บนพื้นผิวของวัสดุที่นำมาใช้ตรวจวัด ซึ่ง T. Moromoto และคณะค้นพบเมื่อทำการศึกษาการตรวจวัดความชื้นของสารประกอบ  $\text{TiO}_2$  และ  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  [15] ในชั้นแรกในบรรยากาศไอน้ำ โมเลกุลของน้ำจะถูกดูดซับไว้บนพื้นผิวของวัสดุ (a) จากนั้นจะเกิดการฟอร์มตัวกับโมเลกุลของน้ำอื่นๆที่เข้าใกล้ (b) จากนั้นก็จะส่งต่อโปรตอนเพื่อไปเกิดเป็นพันธะไฮโดรเจนเกิดเป็นกลุ่มไฮดรอกซิล (c) จากนั้นโปรตอนที่อยู่ในโมเลกุลของกลุ่มไฮดรอกซิลก็จะเกิดพันธะไฮโดรเจนกับโมเลกุลของน้ำที่อยู่ล้อมรอบ (d) ซึ่งนั่นหมายความว่า การที่วัสดุมีการสัมผัสโมเลกุลของน้ำและเกิดการฟอร์มพันธะไฮโดรเจนส่งถ่ายไปอย่างต่อเนื่องนี้ จะส่งผลให้เกิดการนำไฟฟ้าและทำให้ค่าการนำไฟฟ้าเปลี่ยนไปจากวัสดุดั้งเดิม ดังนั้นจึงสามารถวัดการการตรวจวัดความชื้นของวัสดุได้จากการวัดค่าการนำไฟฟ้า โดยอุปกรณ์ตรวจวัดความชื้นแบ่งออกเป็น 2 ประเภท คือ ตัวตรวจวัดความชื้นสัมพัทธ์และตัวตรวจวัดความชื้นสัมบูรณ์ ซึ่งที่ใช้กันในอุตสาหกรรมแทบทั้งหมดเป็นชนิดตัวตรวจวัดความชื้นสัมพัทธ์ (Relative humidity sensors) ซึ่งสามารถแบ่งประเภทตามวัสดุที่ใช้ได้เป็น 3 ประเภท คือ เซรามิก (ceramics) วัสดุกึ่งตัวนำ (semiconductors) และพอลิเมอร์ (Polymers) ซึ่งผู้วิจัยสนใจอุปกรณ์ตรวจวัดความชื้นประเภทเซรามิก (ceramics sensing materials) โดยตัวแปรที่เป็นตัวบ่งบอกถึงประสิทธิภาพของตัวตรวจวัดความชื้นชนิดเซรามิกที่สำคัญได้แก่ ความไวและการตอบสนอง (Responsibility or Sensitivity) เสถียรภาพในช่วงระยะเวลายาว (stability) และความสามารถในการกลับคืนสภาพ (recovery property) เป็นต้น ยกตัวอย่างสมบัติการตรวจวัดความชื้นได้ดังแสดงในรูป 2.2-2.5 ซึ่งเป็นการตรวจวัดจากวัสดุ  $\text{TiO}_2$  [16]



รูปที่ 2.2 ความสัมพันธ์ระหว่างค่าอิมพีแดนซ์และค่าความชื้นสัมพัทธ์ที่อุณหภูมิต่างกัน [16]

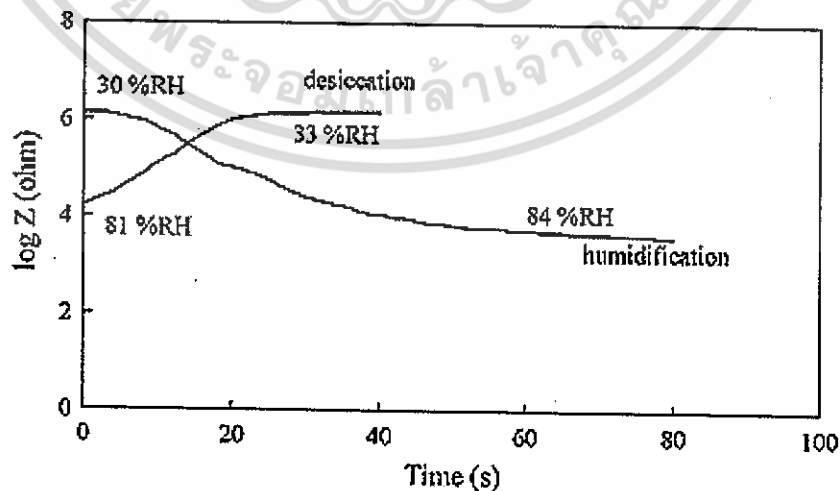
เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

จากรูปที่ 2.2 แสดงให้เห็นถึงความไวในการตรวจจับความชื้นซึ่งมีความเป็นเส้นตรงมากที่สุดที่ อุณหภูมิ 35°C ( $Y = -0.0306X + 6.84$ ;  $R^2 = 0.9491$ ) และเมื่อทำการเปลี่ยนแปลงความถี่พบว่าความถี่ ส่งผลต่อความไวในการตรวจวัดมากกว่าอุณหภูมิ ดังแสดงในรูปที่ 2.3



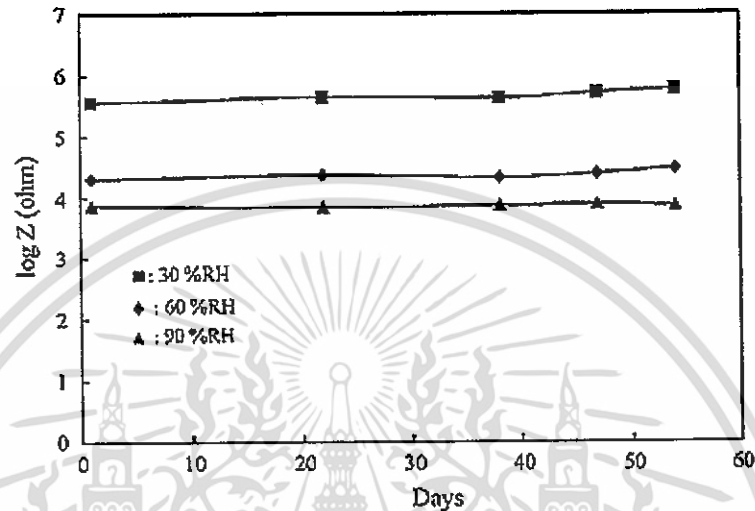
รูปที่ 2.3 ความสัมพันธ์ระหว่างค่าอิมพีแดนซ์และค่าความชื้นสัมพัทธ์ที่ความถี่ต่างกัน [16]

ส่วนความสามารถในการคืนสภาพ (recovery property) นั้นทำได้โดยการวัดระยะเวลาในการตอบสนองเมื่อมีการเปลี่ยนแปลงความชื้นโดยฉับพลันจากน้อยไปมากและเปลี่ยนกลับจากมากไปน้อย แสดงเป็นกราฟความสัมพันธ์ได้ดังรูปที่ 2.4



รูปที่ 2.4 แสดงความสามารถในการคืนสภาพ (recovery property) ของวัสดุตรวจจับความชื้น [16] เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่นับญาติเห็นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

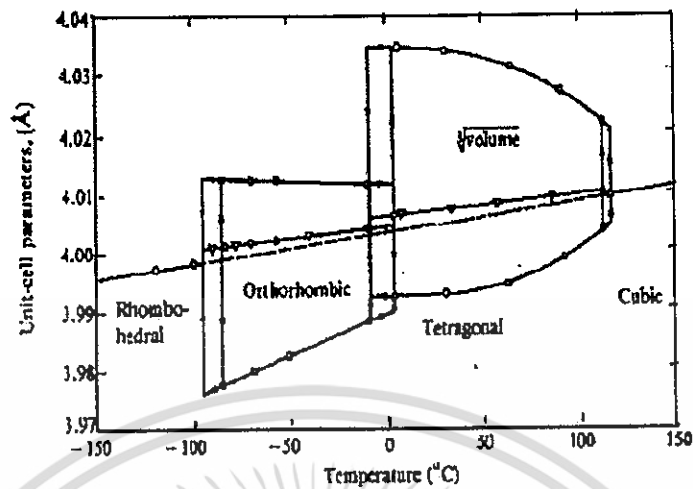
จากรูปพบว่าระยะเวลาในการตอบสนองเมื่อเปลี่ยนค่าความชื้นสัมพัทธ์จาก 30 เป็น 81 %RH เท่ากับ 40 วินาทีและระยะเวลาในการคืนกลับ (เมื่อเปลี่ยนจาก 81 เป็น 30 %RH) ที่ระยะเวลา 20 วินาที โดยพบว่า วัสดุ  $\text{TiO}_2$  ที่นำมาใช้เป็นวัสดุนี้สามารถวัดได้อย่างมีเสถียรภาพในช่วงระยะเวลา 60 วัน ดังแสดงในรูปที่ 2.5



รูปที่ 2.5 การตรวจวัดความชื้นของวัสดุ  $\text{TiO}_2$  ในระยะเวลา 60 วัน [16]

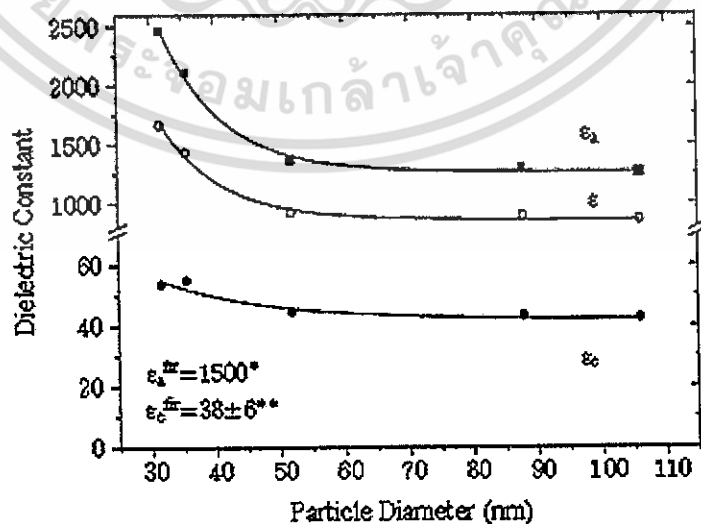
## 2.2 แบเรียมไททาเนต (Barium titanate; $\text{BaTiO}_3$ )

แบเรียมไททาเนต (Barium titanate;  $\text{BaTiO}_3$ ) เป็นวัสดุเฟอร์โรอิเล็กทริกชนิดหนึ่งซึ่งสามารถเกิดโพลาไรเซชันได้เองแม้ไม่ได้ถูกเหนี่ยวนำจากสนามไฟฟ้าภายนอก และโพลาไรเซชันดังกล่าวนี้สามารถกลับทิศทางได้เมื่อได้รับสนามไฟฟ้าภายนอกที่เหมาะสม โดย  $\text{BaTiO}_3$  นั้นมีโครงสร้างเป็นแบบเพอโรฟสไกต์ ซึ่งมีไอออนของแบเรียม ( $\text{Ba}^{2+}$ ) อยู่ที่มุมทั้งแปดของโครงสร้าง มีไอออนของออกซิเจน ( $\text{O}^{2-}$ ) อยู่ที่บริเวณหน้าทั้งหกของลูกบาศก์และมีไอออนของไททาเนียม ( $\text{Ti}^{4+}$ ) อยู่บริเวณกึ่งกลางของลูกบาศก์ภายในออกตะฮีดรอลของออกซิเจน  $\text{BaTiO}_3$  นั้นมีอุณหภูมิคูรีอยู่ที่  $130^\circ\text{C}$  โดยที่อุณหภูมิสูงกว่าอุณหภูมิคูรี  $\text{BaTiO}_3$  จะมีโครงสร้างเป็นแบบคิวบิก ที่อุณหภูมิต่ำกว่าอุณหภูมิคูรีจะมีโครงสร้างเป็นแบบเตตระโกนอล จากนั้นเมื่ออุณหภูมิลดลงจนต่ำกว่า  $0^\circ\text{C}$  จะเปลี่ยนจากโครงสร้างเตตระโกนอลเป็นออร์โธอมบิก และเมื่ออุณหภูมิต่ำลงจนน้อยกว่า  $-80^\circ\text{C}$  โครงสร้างของ  $\text{BaTiO}_3$  จะเปลี่ยนเป็นแบบรอมโบฮีดรอล ดังแสดงในแผนภาพในรูปที่ 2.6



รูปที่ 2.6 แสดงความสัมพันธ์ระหว่างแลตทิซพารามิเตอร์ซึ่งบอกถึงโครงสร้างของ BaTiO<sub>3</sub> เทียบกับอุณหภูมิ [17]

BaTiO<sub>3</sub> นั้นถูกนำไปประยุกต์ใช้เป็นทรานสดิวเซอร์ (transducers) หน่วยความจำ (memory) และตัวเก็บประจุ (capacitors) โดยเฉพาะตัวเก็บประจุแบบหลายชั้น (multilayer ceramic capacitors; MLCCs) เนื่องจากเป็นวัสดุที่มีค่าคงที่ไดอิเล็กทริกสูงเมื่อเทียบกับวัสดุไร้สารตะกั่วไททานเดชนิดอื่นๆ และเนื่องจากในปัจจุบันการพัฒนาอุปกรณ์อิเล็กทรอนิกส์ต่างๆ นั้นเป็นไปในแนวทางของการลดขนาดของอุปกรณ์อิเล็กทรอนิกส์ลง ทำให้วัสดุที่จะสามารถนำไปใช้งานกับอุปกรณ์อิเล็กทรอนิกส์เหล่านั้นได้จำเป็นต้องมีขนาดเล็กลงในขณะที่ยังคงประสิทธิภาพเท่าเดิม ดังนั้นการพัฒนาในส่วนของกระบวนการเตรียม BaTiO<sub>3</sub> จึงมีการพัฒนาไปเพื่อการลดขนาดของอนุภาคให้เล็กลงเพื่อให้สามารถนำไปประยุกต์ใช้งานได้อย่างเหมาะสม โดยในปี ค.ศ. 2010 สามารถลดขนาดอนุภาคของ BaTiO<sub>3</sub> ให้เล็กลงได้ถึงระดับนาโนเมตรและพบว่าเมื่อ BaTiO<sub>3</sub> มีขนาดอนุภาคเล็กลงอยู่ในระดับนาโนเมตรแล้วจะส่งผลให้มีค่าคงที่ไดอิเล็กทริกเพียงสูงขึ้นดังแสดงในรูปที่ 2.7



รูปที่ 2.7 แสดงแผนภาพการแนวโน้มการสังเคราะห์วัสดุ BaTiO<sub>3</sub> [17]

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

ซึ่งวัสดุที่มีโครงสร้างอยู่ในระดับนาโนเมตรนั้นคือวัสดุที่มีขนาดในทิศทางใดอย่างน้อย 1 ทิศทาง อยู่ในช่วงตั้งแต่ 1 ถึง 100 nm โดยทั่วไปแล้ววัสดุที่มีโครงสร้างจุลภาคอยู่ในระดับนาโนเมตรนั้นจะถูกแบ่งออกเป็น 4 ประเภท ได้แก่ วัสดุโครงสร้างนาโนแบบ 0 มิติ (0D nanostructure) โครงสร้างนาโนแบบ 1 มิติ (1D nanostructure) โครงสร้างนาโนแบบ 2 มิติ (2D nanostructure) และโครงสร้างนาโนแบบ 3 มิติ (3D nanostructure) โดยที่วัสดุที่มีโครงสร้างอยู่ในระดับนาโนเมตรนั้นจะแสดงสมบัติแตกต่างไปจากที่พบในวัสดุขนาดใหญ่ (bulk materials) อาทิเช่น สมบัติทางแสง สมบัติไฟฟ้า และสมบัติแม่เหล็ก เป็นต้น ซึ่งในงานวิจัยนี้สนใจศึกษาวัสดุนาโนที่มีโครงสร้างแบบ 1 มิติ ซึ่งหมายถึงวัสดุที่มีการโตของอนุภาคยาวมากกว่าในช่วงระดับนาโนเมตรเพียง 1 ทิศทาง ได้แก่วัสดุที่มีโครงสร้างเป็นแบบเส้นลวด (nanowires) แบบแท่ง (nanorods) แบบท่อ (nanotubes) แบบรูปทรงเข็มขัด (nanobelts) แบบรูปทรงริบบิ้น (nanoribbons) และโครงสร้างแบบเรียงตัวเป็นชั้น (hierarchical nanostructures) ดังแสดงในรูปที่ 2.8 (A-F) [18]



รูปที่ 2.8 แสดงลักษณะทางสัณฐานวิทยาของวัสดุนาโนที่มีโครงสร้างแบบ 1 มิติเมื่อ (A) คือโครงสร้างแบบเส้น (nanowires) (B) โครงสร้างแบบแท่ง (nanorods) (C) โครงสร้างแบบท่อ (nanotubes) (D) โครงสร้างแบบเข็มขัด (nanobelts) (E) โครงสร้างแบบริบบิ้น (nanoribbons) และ (F) โครงสร้างแบบเรียงตัวเป็นชั้น (hierarchical nanostructures) [18]

โดยสำหรับวัสดุนาโนเฟอร์โรอิเล็กทริกที่มีโครงสร้างแบบ 0 มิติ (spheres) นั้นเป็นที่ทราบกันดีอยู่แล้วว่าขนาดของอนุภาคนั้นส่งผลต่อสมบัติและโครงสร้างของวัสดุ ซึ่งสำหรับ  $\text{BaTiO}_3$  นั้นพบว่า เมื่ออนุภาคมีขนาดเล็กจะส่งผลให้ค่า  $c/a$  ของโครงสร้างผลึกนั้นลดลง ความเป็นเตตระโกนอลลดลง ดังนั้นโครงสร้างผลึกของ  $\text{BaTiO}_3$  ก็จะเริ่มเปลี่ยนจากเตตระโกนอลมาเป็นคิวบิกในที่สุด ในขณะที่เดียวกัน เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่นุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

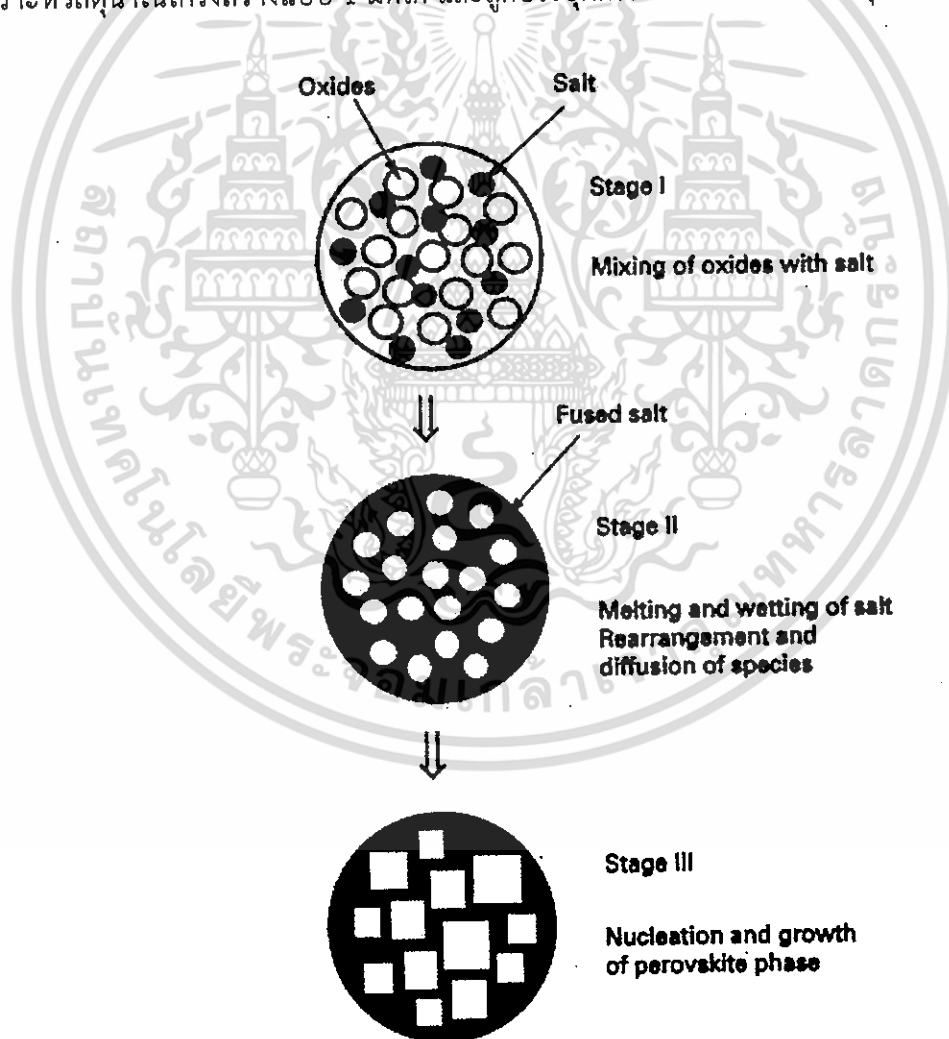
อุณหภูมิคูรีก็จะมีค่าลดลงเมื่อขนาดของอนุภาคลดลงและจะหายไปในที่สุดเมื่อขนาดอนุภาคลดลงถึงจุดวิกฤติ (10-50 nm แล้วแต่งานวิจัย) ซึ่งส่งผลให้สมบัติเฟอร์โรอิเล็กทริกในวัสดุขนาดอนุภาคนาโนเมตรดังกล่าวนี้หายไปด้วยเช่นกัน [19] แต่สำหรับในวัสดุ  $\text{BaTiO}_3$  ที่มีโครงสร้างแบบ 1 มิติ (nanowires) นั้น กลับพบว่าขนาดของเส้นผ่านศูนย์กลางนั้นไม่ส่งผลต่อสมบัติและโครงสร้างของวัสดุ โดยพบว่าสามารถสังเคราะห์  $\text{BaTiO}_3$  โครงสร้างแบบเส้นลวดนาโนให้มีขนาดเส้นผ่านศูนย์กลางขนาดเล็กได้ถึง 1.2 nm โดยที่ยังคงมีโครงสร้างผลึกเป็นแบบเตตระโกนอลและอุณหภูมิคูรียังคงปรากฏให้เห็นอยู่อย่างชัดเจน แสดงให้เห็นว่าที่อุณหภูมิห้องนั้นวัสดุดังกล่าวยังคงแสดงสมบัติเฟอร์โรอิเล็กทริก [20] ดังนั้นการศึกษาการสังเคราะห์วัสดุ BT โครงสร้างแบบ 1 มิติ จึงเป็นที่น่าสนใจ โดยกระบวนการสังเคราะห์วัสดุโครงสร้างนาโนแบบ 1 มิติ นั้นมีหลากหลายกระบวนการด้วยกัน ซึ่งในงานวิจัยนี้สนใจกระบวนการเกลือหลอมเหลว (molten-salt synthesis)

### 2.3 กระบวนการเกลือหลอมเหลว (molten salt synthesis)

กระบวนการเกลือหลอมเหลว (molten salt synthesis) เป็นวิธีการหนึ่งในการสังเคราะห์วัสดุระดับนาโนเมตรและวัสดุนาโนที่มีโครงสร้างเป็นแบบ 1 มิติ โดยไม่ต้องอาศัยแม่แบบของโครงสร้าง (template) โดยปฏิกิริยาการสังเคราะห์นั้นเป็นการอาศัยการสลายตัวหรือการหลอมเหลวของเกลือ เช่น เกลือคลอไรด์ ซัลเฟต ไนเตรท และไฮดรอกไซด์ ทำหน้าที่เป็นตัวกลางให้สารตั้งต้นสามารถทำปฏิกิริยากันได้ง่าย ซึ่งกลไกของกระบวนการดังกล่าวนี้จะอาศัยความสัมพันธ์ของพลังงานที่บริเวณพื้นผิวและภายใน (surface-interface energies) ซึ่งเกิดผ่านตัวกลาง ระหว่างสารตั้งต้นและเกลือ โดยมีจุดประสงค์พิเศษเพื่อลดพลังงานในการเกิดอนุภาคต่างๆและเพื่อให้ได้รูปร่างทางสัณฐานวิทยาที่เฉพาะเจาะจงมากยิ่งขึ้น ซึ่งเกลือที่ใช้ในกระบวนการนี้นั้นต้องเป็นเกลือที่มีจุดหลอมเหลวต่ำ โดยเกลือดังกล่าวจะทำหน้าที่คล้ายกันกับตัวทำละลาย เมื่อนำไปให้ความร้อนที่จุดหลอมเหลวสูงกว่าเกลือแล้วจะส่งผลให้เกลือดังกล่าวหลอมเหลว ในขณะที่เดียวกันกับการที่สารตั้งต้นเริ่มเกิดปฏิกิริยากันเป็นสารที่ต้องการ ซึ่งเกลือที่เติมลงไปนั้นสามารถกำจัดได้ในภายหลังโดยการล้างด้วยน้ำปราศจากไอออน โดยกลไกการเกิดอนุภาคสามารถสรุปได้เป็นแผนภาพอย่างง่ายดังรูปที่ 2.9 ซึ่งจากรูปแสดงกลไกการเกิดอนุภาคซึ่งใกล้เคียงกับการเกิดอนุภาคของกระบวนการตกตะกอนจากสารละลาย (solution precipitation) โดยเริ่มจากในขั้นที่ 1 เป็นการผสมกันระหว่างเกลือและสารตั้งต้นโดยมีสถานะเป็นของแข็ง จากนั้นเมื่อผ่านกระบวนการให้ความร้อน เกลือจะเกิดการหลอมเหลวเป็นของเหลวมาเคลือบอยู่บนผิวของสารตั้งต้น และเหนียวน้ำทำให้สารตั้งต้นเกิดการสลายพันธะออกแล้วละลายกลายเป็นไอออนของสารตั้งต้นอยู่ในเกลือหลอมเหลวนั้น จากนั้นกระบวนการเกิดผลึก (crystallization) จะเกิดขึ้นเมื่อการละลายอยู่ในสถานะอิ่มตัวยิ่งยวด (supersaturation) กล่าวคือ หากความเข้มข้น (concentration) ของสารประกอบหรือสารละลายมากเกินไปกว่าความสามารถในการละลาย (solubility) ตัวอย่างเช่น เมื่อสารผสมระหว่างเกลือ (ตัวทำละลาย) และตัวถูกละลายหนึ่งเมื่อถูกตั้งทิ้งไว้ในระยะเวลาอันสั้นหรือมีการให้อุณหภูมิสูงขึ้น จะส่งผลให้ความสามารถในการละลายของตัวถูกละลายลดลง ทำให้ความเข้มข้นของตัวถูกละลายเพิ่มมากขึ้น เมื่อความเข้มข้นของตัวถูกละลายเกินขีดความสามารถในการละลายของตัวทำละลายแล้ว จะเกิดการตกตะกอนของตัวถูกละลายเป็นอนุภาคขนาดเล็กออกมา

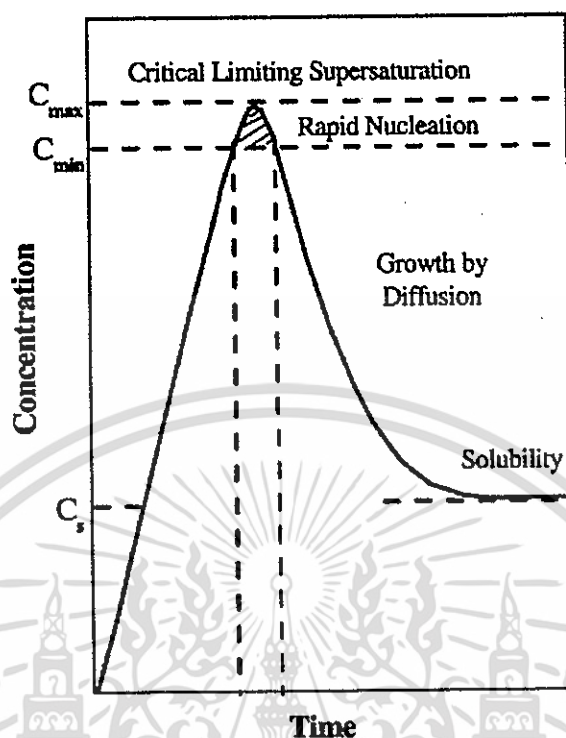
เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่นิยมนำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า  
ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

ละลายค่อยๆเพิ่มสูงขึ้นมากเพียงพอ จะทำให้เกิดสารละลายอิ่มตัวยิ่งยวด (supersaturated solution) และเมื่อตัวถูกละลายมีความสามารถในการละลายลดลงจนถึงขีดสุดหลังจากสถานะอิ่มตัวยิ่งยวดแล้ว จะก่อให้เกิดนิวคลีไอต์ (nuclei) ของสารใหม่จำนวนมากเกิดขึ้น ซึ่งอนุภาคนิวคลีไอต์ที่เกิดขึ้นนี้จะมีพลังงานพื้นผิว (surface energy) สูงมาก และเพื่อที่จะทำการลดพลังงานดังกล่าวลงเพื่อให้ตัวมันเองมีความเสถียรมากยิ่งขึ้น อนุภาคนิวคลีไอต์เหล่านี้จึงเกิดการรวมตัวกันแล้วเติบโตอย่างรวดเร็ว จับตัวกันเกิดเป็นของแข็งแยกออกมา [21, 22] ซึ่งกลไกการเกิดอนุภาคนิวคลีไอต์นี้เป็นไปตามกฎของ La Mer เรียกแผนวิภูภาคกระบวนการนี้ว่าแผนวิภูภาคของ La Mer (La Mer diagram) [22] ซึ่งเป็นกราฟความสัมพันธ์ระหว่างความเข้มข้นของตัวถูกละลาย (concentration) เทียบกับเวลา (time) ซึ่งแสดงดังรูปที่ 2.10 โดยในกรณีที่ใช้เกลือคลอไรด์นั้น คลอไรด์ไอออน ( $Cl^-$ ) จะทำหน้าที่คล้ายกับกำแพง (building blocks) เพื่อบังคับควบคุมการเติบโตของผลึกให้เป็นไปในทิศทางที่ต้องการ ฉะนั้นกระบวนการหลอมเหลวด้วยเกลือนี้จึงสามารถสังเคราะห์วัสดุนาโนโครงสร้างแบบ 1 มิติได้ และถูกประยุกต์ใช้ในการสังเคราะห์วัสดุที่หลากหลาย



รูปที่ 2.9 แสดงแผนภาพกลไกการเกิดอนุภาคผ่านกระบวนการหลอมเหลวของเกลือ [23]

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้



รูปที่ 2.10 แสดงแผนวัฏภาคของ La Mer [22]

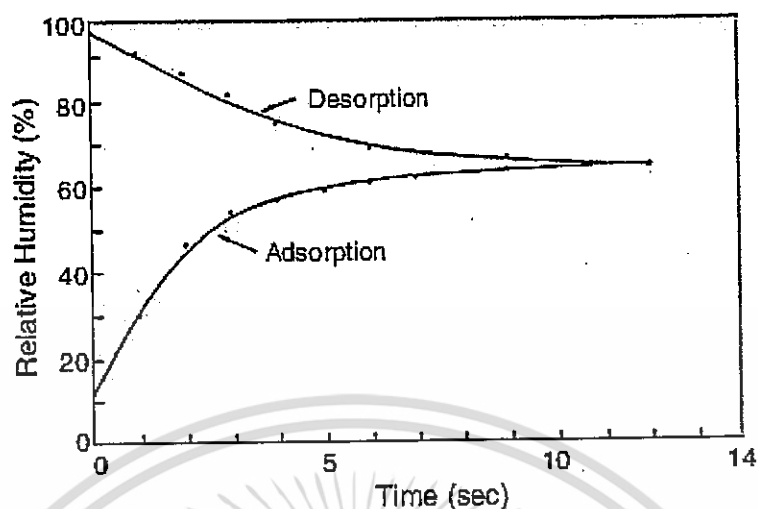
อย่างไรก็ตาม ในกระบวนการสังเคราะห์ด้วยวิธีการหลอมเหลวด้วยเกลือ (molten-salt synthesis) นั้นยังมีตัวแปรหลากหลายตัวแปรเข้ามาเกี่ยวข้องที่มีผลต่อลักษณะอนุภาคที่ได้ ซึ่งมีความจำเป็นต้องทำการศึกษาเพิ่มเติมสรุปได้ดังตารางที่ 1 [23]

#### 2.4 การทบทวนวรรณกรรม/สารสนเทศ (information) ที่เกี่ยวข้อง

##### 2.4.1 การศึกษางานวิจัยเกี่ยวกับการพัฒนาการสังเคราะห์สารประกอบออกไซด์และออกไซด์เชิงซ้อนเพื่อประยุกต์ใช้เป็นอุปกรณ์ตรวจวัดความชื้น

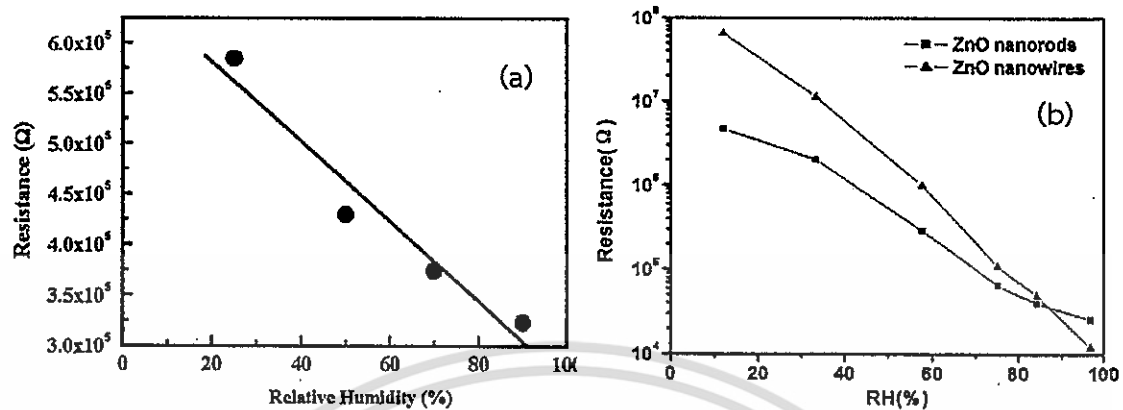
จากการศึกษางานวิจัยที่ผ่านมาพบว่า ในช่วงสิบปีที่ผ่านมาการสังเคราะห์สารที่นำมาใช้เป็นอุปกรณ์ตรวจวัดความชื้นแพร่หลายและเป็นที่ยอมรับมากในกลุ่มของสารประกอบออกไซด์และออกไซด์เชิงซ้อน โดย S. Chakraborty และคณะ [24] พบว่าสารประกอบ  $Al_2O_3$  ที่เสถียรในเฟส  $\gamma Al_2O_3$  และ  $\alpha Al_2O_3$  นั้นมีความสามารถในการตรวจวัดความชื้นเมื่อมีการเปลี่ยนแปลงอุณหภูมิจาก 20 ถึง 80 °C เนื่องจากการมีช่องว่าง (porous) ขนาดเล็กอยู่ในโครงสร้างทำให้  $Al_2O_3$  สามารถดูดซับน้ำได้และทำให้มีความว่องไวต่อความชื้น ซึ่งต่อมา Z. chen และคณะ [25] ได้ทำการตรวจวัดสมบัติต่างๆเพิ่มมากขึ้นพบว่าให้ค่าการเปลี่ยนแปลงการเก็บประจุและความต้านทานเป็นเส้นตรง มีความไวในการตรวจวัดและการคืนสภาพ อยู่ที่ระยะเวลาไม่เกิน 12 วินาที เมื่อเปลี่ยนแปลงความชื้นระหว่าง 12 ถึง 65 %RH ดังแสดงในรูปที่ 2.11 และมีเสถียรภาพในการตรวจวัดอยู่ในช่วงระยะเวลาเพียงสั้นๆเพียง 350 วินาที ซึ่งในงานวิจัยดังกล่าวรายงานว่สมบัติการตรวจวัดความชื้นของสารประกอบ  $Al_2O_3$  นั้นขึ้นกับปริมาณรูพรุนของโครงสร้างที่ตรวจพบ

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

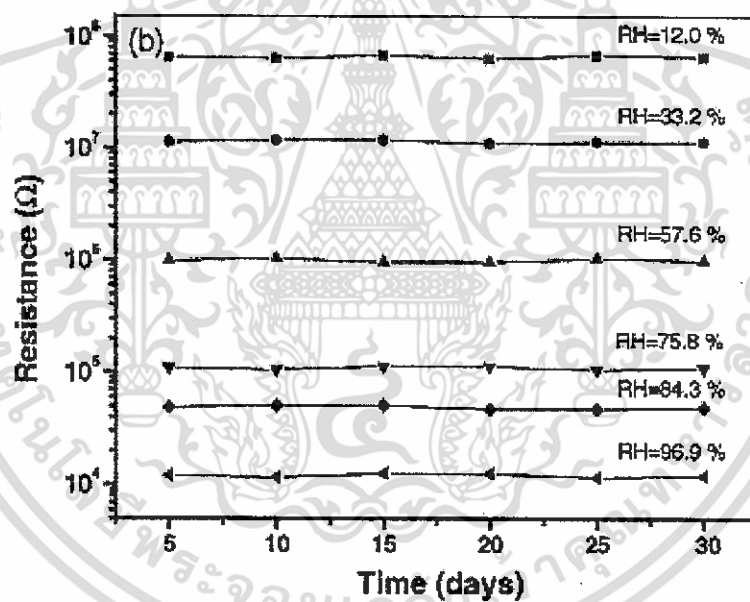


รูปที่ 2.11 แสดงความสามารถในการตอบสนองและการคืนสภาพ (recovery property) ของวัสดุ  $\alpha\text{Al}_2\text{O}_3$  [25]

อย่างไรก็ตาม การที่วัสดุ  $\alpha\text{Al}_2\text{O}_3$  มีเสถียรภาพในการตรวจวัดอยู่ในช่วงระยะเวลาเพียงสั้นๆ เพียง 350 วินาที ทำให้วัสดุชนิดดังกล่าวได้รับความสนใจน้อยลง โดยกลุ่มผู้วิจัยส่วนใหญ่จึงเริ่มมีการพัฒนาวัสดุชนิดอื่นๆเพิ่มมากขึ้น อาทิเช่น การสังเคราะห์วัสดุ  $\text{TiO}_2$  โดย L. L. Cow และคณะ [26] ทำการสังเคราะห์  $\text{TiO}_2$  ขนาดอนุภาคนาโนเมตรผ่านกระบวนการโซล-เจล แล้วพบว่าอนุภาคนาโน  $\text{TiO}_2$  ที่สังเคราะห์ได้มีสมบัติในการตรวจวัดความชื้นเนื่องจากสามารถวัดค่าการเก็บประจุที่เปลี่ยนแปลงไปได้ นอกจากนี้ยังเป็นต้นแบบให้มีความวิจัยต่อมาที่ทำการศึกษาในวัสดุ  $\text{TiO}_2$  โดยทำการเจือไอออนต่างๆลงไปเพื่อเพิ่มประสิทธิภาพด้วย อาทิเช่น  $\text{SnO}_2$  และ  $\text{ZrO}_2$  พบว่าสามารถเพิ่มความไวในการตรวจวัดในช่วงที่ความชื้นสัมพัทธ์มากกว่า 70 %RH [27] การสังเคราะห์สารประกอบออกไซด์ในการใช้เป็นอุปกรณ์ตรวจวัดความชื้นยังคงได้รับความสนใจอย่างต่อเนื่อง และมีวัสดุที่หลากหลายมากขึ้น อาทิเช่น  $\text{ZnO}$  [28]  $\text{TiO}_2\text{-Fe}_2\text{O}_3$  [29]  $\text{SiO}_2$  [30]  $\text{MnWO}_4$  [31] นอกจากนี้ยังรวมถึงการศึกษาการสังเคราะห์สารประกอบออกไซด์เชิงซ้อนต่างๆเช่น สารประกอบโครงสร้างสปิเนล ( $\text{AB}_2\text{O}_4$ ) [32] เป็นต้น จนกระทั่งในช่วงปลายปี 2005 ได้เกิดงานวิจัยที่มีความน่าสนใจเป็นอย่างยิ่งในการสังเคราะห์สารประกอบออกไซด์  $\text{ZnO}$  เพื่อใช้เป็นตัวตรวจวัดความชื้น โดย Y. Zhang และคณะ [33] ได้ทำการสังเคราะห์วัสดุนาโน  $\text{ZnO}$  ที่มีโครงสร้างแบบ 1 มิติและนำไปตรวจการวัดสมบัติทางความชื้น พบสิ่งที่น่าสนใจคือ ในงานวิจัยที่ผ่านมานาโน  $\text{ZnO}$  สามารถตรวจวัดความชื้นได้ที่ปริมาณ 25-90 %RH แต่เมื่อมีโครงสร้างนาโนแบบเส้นลวด (nanowires) กลับพบว่า สามารถตอบสนองต่อค่าความชื้นสัมพัทธ์ได้ในช่วงตั้งแต่ 8-98 %RH ดังแสดงในรูปที่ 2.12 (a) และ (b) อีกทั้งยังพบว่าเสถียรภาพในการตรวจวัดความชื้นให้แม่นยำนั้น วัสดุโครงสร้างนาโนแบบ 1 มิติสามารถทำได้เป็นระยะเวลานานถึง 30 วัน ดังแสดงในรูปที่ 2.13 ซึ่งงานวิจัยดังกล่าวรายงานว่า การที่สมบัติด้านการตรวจวัดความชื้นของวัสดุนาโนโครงสร้างแบบ 1 มิติมีประสิทธิภาพทั้งด้านความไว (sensitivity) และเสถียรภาพ (stability) ที่ดีกว่าเนื่องจากโครงสร้างนาโนแบบ 1 มิติ นั้นมีสัดส่วนระหว่างพื้นที่ผิวต่อปริมาตร (surface-to-volume ratio) มากกว่าวัสดุโครงสร้างแบบ 0 มิติ โดยทั่วไป ทำให้การพัฒนาการสังเคราะห์สารประกอบออกไซด์โครงสร้างนาโนแบบ 1 มิติ ได้รับความสนใจและแพร่หลายเป็นจำนวนมากในช่วงกว่า 6 ปีที่ผ่านมา เช่น  $\text{ZnO}$  [2,]  $\text{SnO}_2$  [3]  $\text{TiO}_2$  [4]  $\text{In}_2\text{O}_3$  [5] และ  $\text{WO}_3$  [6] และพบว่าให้ผลสอดคล้องกับงานวิจัยของ Y. Zhang แทบทั้งสิ้น



รูปที่ 2.12 แสดงช่วงการตรวจวัดค่าความชื้นสัมพัทธ์ของวัสดุ ZnO (a) และวัสดุนาโนโครงสร้างแบบ 1 มิติ (b) [33]



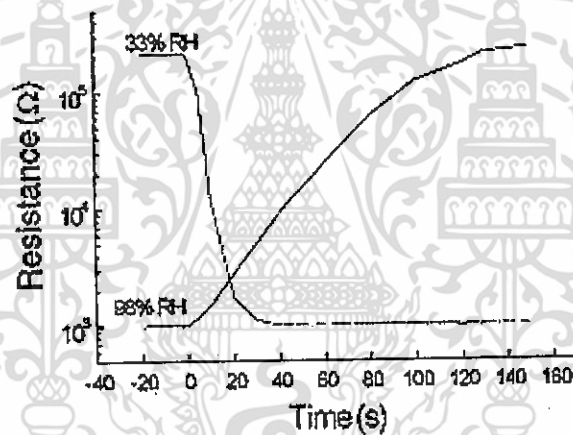
รูปที่ 2.13 แสดงเสถียรภาพในการตรวจวัดความชื้นของวัสดุ ZnO โครงสร้างนาโนแบบเส้นลวด (nanowires) [33]

อย่างไรก็ตามในระหว่างการพัฒนาการสังเคราะห์ในกลุ่มของสารประกอบออกไซด์โดยทั่วไปนั้น สารประกอบออกไซด์โครงสร้างแบบเพอโรฟสไกต์ก็เป็นอีกหนึ่งกลุ่มที่ได้รับความสนใจเป็นอย่างมากไม่แพ้กัน โดยเฉพาะสารประกอบไร้สารตะกั่ว  $BaTiO_3$  และ  $Ba_{1-x}Sr_xTiO_3$  โดยพบว่าเป็นวัสดุที่มีความเสถียรทางเคมีและความร้อนสูง มีค่าคงที่ไดอิเล็กทริกสูง มีการเปลี่ยนแปลงค่าการเก็บประจุและความต้านทานชัดเจน อีกทั้งยังมีความไวในการตรวจจับสัญญาณมากกว่าสารประกอบออกไซด์ทั่วไป

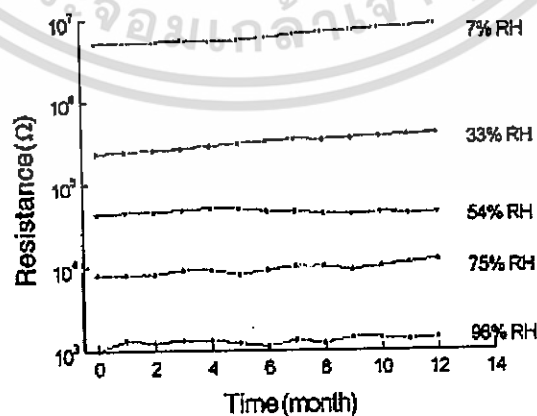
เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

## 2.4.2 การศึกษางานวิจัยเกี่ยวกับการพัฒนาการสังเคราะห์สารประกอบเพอร์รอฟสไกต์แบบเรียมไททานิตเพื่อประยุกต์ใช้เป็นอุปกรณ์ตรวจจับความชื้น

ในปี 1989 โดย Y. Yeh และคณะ [34] พบว่าสารประกอบออกไซด์โครงสร้างแบบเพอร์รอฟสไกต์  $\text{BaTiO}_3$  ที่มีอนุภาคขนาดใหญ่ (bulk) สามารถที่จะตอบสนองต่อความชื้นและประยุกต์ใช้เป็นอุปกรณ์ตรวจจับความชื้นได้ดี โดยมีความไวในการตอบสนองและตอบสนองได้อย่างแม่นยำในช่วง 20-80 %RH ซึ่งเป็นช่วงกว้างมากกว่าการตอบสนองในวัสดุออกไซด์ทั่วไป อีกทั้งยังมีความเร็วในการตอบสนองมากกว่าออกไซด์ทั่วไปอีกด้วย ทำให้การศึกษาในกลุ่มเพอร์รอฟสไกต์  $\text{BaTiO}_3$  ได้รับความสนใจและแพร่หลายมากขึ้น การพัฒนาการสังเคราะห์วัสดุดังกล่าวยังคงมีมาอย่างต่อเนื่องจนกระทั่งในปี 2002 [35] พบว่าการลดขนาดอนุภาคของสารประกอบ  $\text{BaTiO}_3$  ลงให้อยู่ในระดับนาโนเมตรก็สามารถนำไปประยุกต์ใช้เป็นตัวตรวจจับความชื้นได้เช่นกัน โดยสามารถตอบสนองต่อความชื้นได้แม้จะมีปริมาณความชื้นสัมพัทธ์น้อยเพียง 7 %RH อีกทั้งยังมีความไวในการตอบสนองและคืนสภาพเพียงแค่ 20 วินาที เมื่อมีการเปลี่ยนแปลงความชื้นสัมพัทธ์จาก 33 เป็น 98 %RH ดังแสดงได้ดังรูปที่ 2.13 นอกจากนี้ยังมีเสถียรภาพในการตรวจวัดได้อย่างแม่นยำเป็นระยะเวลาจนถึง 2.14 เดือนดังแสดงในรูปที่ 2.15

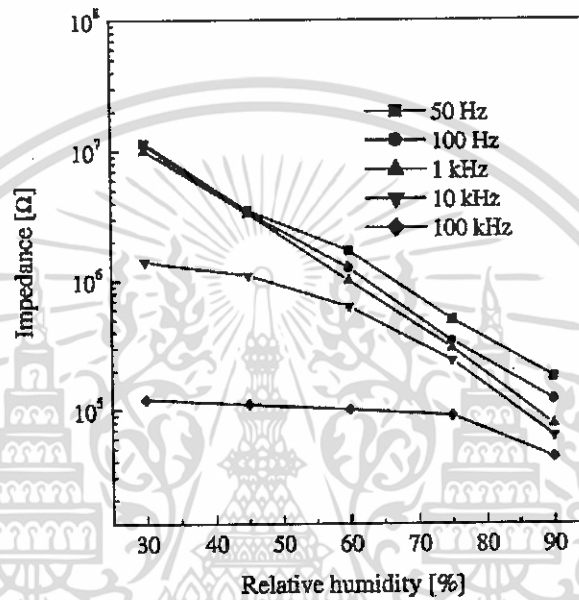


รูปที่ 2.14 ความไวในการตอบสนองต่อความชื้นและการคืนสภาพของวัสดุนาโนแบบเรียมไททานิต แสดงในรูปของความสัมพันธ์ระหว่างความต้านทานและระยะเวลา [35]

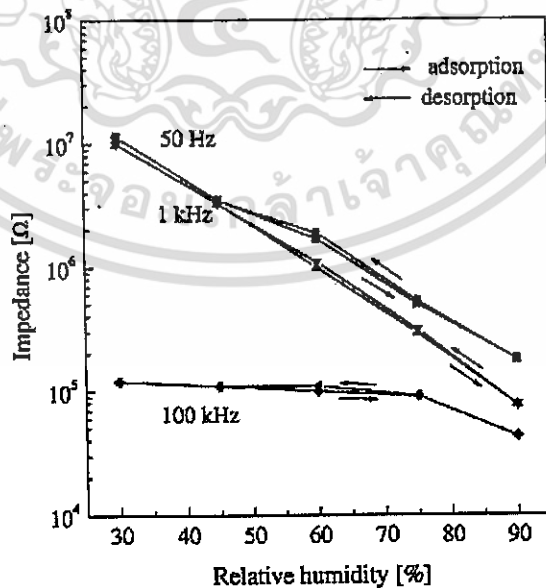


รูปที่ 2.15 เสถียรภาพในการตอบสนองต่อความชื้นของวัสดุนาโนแบบเรียมไททานิต แสดงในรูปของเอกสารความสัมพันธ์ระหว่างความต้านทานและระยะเวลา (เดือน) [35] ไม่นุญาติให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

ต่อมาในปี 2003 J. Yuk และคณะ [36] ทำการสังเคราะห์วัสดุ  $\text{BaTiO}_3$  ด้วยกระบวนการโซล-เจล เพื่อให้ได้อนุภาคขนาดนาโนเมตร แล้วนำไปตรวจสอบสมบัติการตรวจวัดความชื้น พบว่า สามารถตรวจวัดความชื้นได้ที่ปริมาณความชื้นสัมพัทธ์ตั้งแต่ 30-60 %RH และพบว่าความถี่นั้นส่งผลต่อความแม่นยำในการตรวจวัด โดยพบว่าที่ความถี่ 1 kHz นั้นมีความแม่นยำในการวัดสูงที่สุดเนื่องจากให้กราฟที่เป็นเส้นตรงมากที่สุด แสดงดังรูปที่ 2.16 และมีวงวนฮิสเทอรีซิสของการดูดซับ (adsorption) และปลดปล่อย (desorption) ในช่วงกว้าง 15 %RH [36] ดังแสดงในรูปที่ 2.17

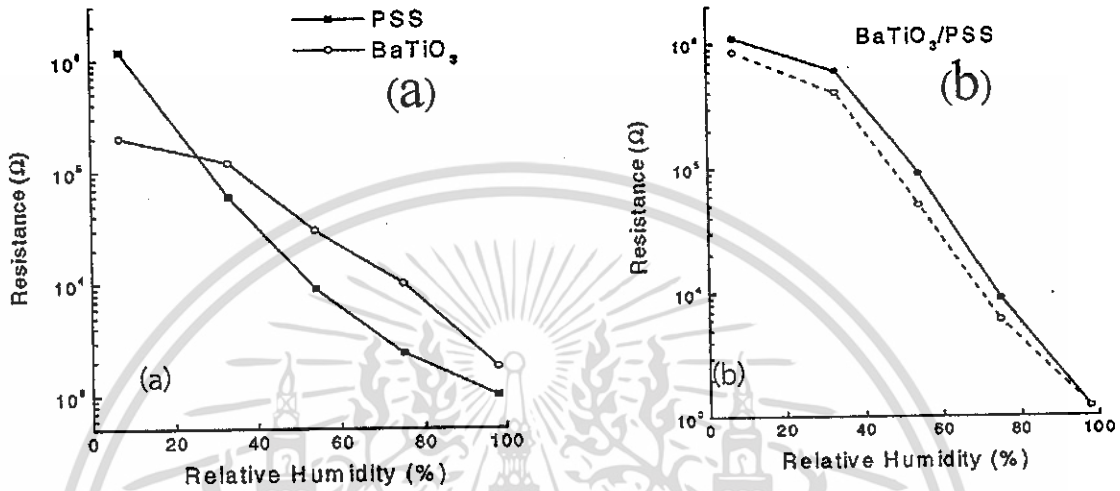


รูปที่ 2.16 ความแม่นยำในการตรวจวัดความชื้นของวัสดุนาโน  $\text{BaTiO}_3$  แสดงเป็นความสัมพันธ์ระหว่างค่าอิมพีแดนซ์และปริมาณความชื้นสัมพัทธ์ [30]



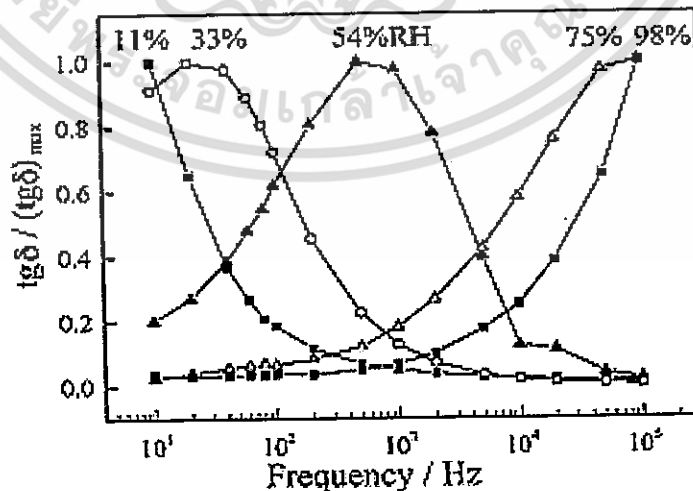
รูปที่ 2.17 แสดงวงวนฮิสเทอรีซิสของการดูดซับ (adsorption) และปลดปล่อย (desorption) ของวัสดุ  $\text{BaTiO}_3$  [30] ที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

และในปีเดียวกันได้มีการปรับปรุงการสังเคราะห์  $\text{BaTiO}_3$  โดยใช้วัสดุนาโน  $\text{BaTiO}_3$  ที่เตรียมได้มาทำการผสมเกลือของสารประกอบโพลีสตริน ซัลโฟนิค โซเดียม (polystyrene sulfonic sodium; PSS) พบว่าสามารถเพิ่มความแม่นยำในการตรวจวัดโดยได้กราฟที่มีความเป็นเส้นตรงเพิ่มขึ้นดังแสดงในรูปที่ 2.18 (a) และ (b) [37]



รูปที่ 2.18 (a) แสดงความแม่นยำในการตรวจวัดความชื้นของวัสดุนาโน  $\text{BaTiO}_3$  และ PSS และ (b) ความแม่นยำในการตรวจวัดความชื้นของวัสดุนาโน  $\text{BaTiO}_3$  ผสมกับ PSS [37]

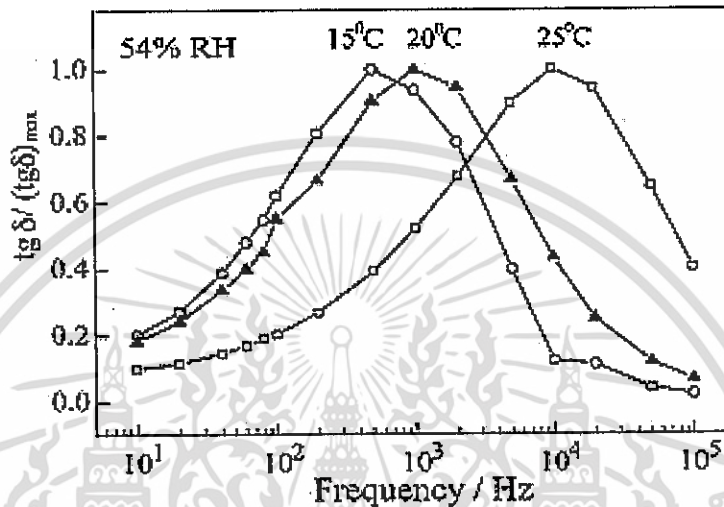
ต่อมาในปี 2005 J. Wang และคณะ [38] พบว่าเมื่อความชื้นสัมพัทธ์มีค่าเปลี่ยนไปจะส่งผลให้ค่าการสูญเสียทางไดอิเล็กทริก (dielectric loss) ของวัสดุแบเรียมไททานเตเปลี่ยนแปลงไปด้วยเช่นกัน โดยสามารถใช้ตรวจสอบได้ที่ปริมาณความชื้นสัมพัทธ์ระหว่าง 11 ถึง 98 %RH ดังแสดงในรูปที่ 2.19 นอกจากนี้ยังพบว่าที่ความชื้นสัมพัทธ์เดียวกัน อุณหภูมิที่เปลี่ยนแปลงไปจะส่งผลต่อค่าการสูญเสียทางความร้อนด้วยเช่นกันดังแสดงในรูปที่ 2.20



รูปที่ 2.19 ความสัมพันธ์ระหว่างค่าการสูญเสียทางไดอิเล็กทริกกับความถี่เมื่อเปลี่ยนแปลงปริมาณของค่าความชื้นสัมพัทธ์ [38]

เอกสารนี้เป็นทรัพย์สินของมหาวิทยาลัยเทคโนโลยีพระจอมเกล้าธนบุรี ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

และล่าสุดในปี 2007 [39] ได้มีการสังเคราะห์วัสดุผสมระหว่างแบเรียมไททานเนตและควอเทอนารีโอไซด์ไฮดรอกไซด์เพื่อปรับปรุงสมบัติทางการตรวจวัดความชื้น พบว่าสามารถตรวจวัดความชื้นได้ที่ปริมาณความชื้นสัมพัทธ์ระหว่าง 11 – 98 %RH และพบว่าผลค่าการสูญเสียทางไดอิเล็กทริกสอดคล้องกับงานวิจัยที่ผ่านมา และพบว่าสามารถตอบสนองต่อความชื้นด้วยความเร็ว 20 นาที



รูปที่ 2.20 ความสัมพันธ์ระหว่างค่าการสูญเสียทางไดอิเล็กทริกกับความถี่ที่ปริมาณของค่าความชื้นสัมพัทธ์ 54 %RH เปลี่ยนแปลงอุณหภูมิ [39]

อย่างไรก็ตามแม้การพัฒนาการสังเคราะห์วัสดุ  $BaTiO_3$  สำหรับอุปกรณ์ตรวจวัดความชื้นนั้นจะมีออกมาอย่างแพร่หลาย แต่สมบัติในการตรวจวัดความชื้นที่ได้ยังคงมีข้อบกพร่องอยู่ ยกตัวอย่างเช่น รูปแบบวงวนฮิสเทอรีซิส (humidity hysteresis loop) มีลักษณะกว้างเกินกว่า 15% ของความชื้นสัมพัทธ์ (%RH) อีกทั้งการตอบสนอง (response) และระยะเวลาการคืนสภาพ (recovery time) ยังคงใช้เวลานานเกินไป เป็นต้น ดังนั้นการศึกษาและการพัฒนาการสังเคราะห์วัสดุ  $BaTiO_3$  สำหรับใช้เป็นอุปกรณ์ตรวจวัดความชื้นที่มีประสิทธิภาพยังคงเป็นที่สนใจและมีการแข่งขันกันอยู่ในกลุ่มผู้วิจัยในปัจจุบันโดยเฉพาะอย่างยิ่งการสังเคราะห์วัสดุนาโน  $BaTiO_3$  โครงสร้างแบบ 1 มิติ เพื่อเป็นต้นแบบของอุปกรณ์ตรวจวัดความชื้นนั้นยังไม่มีผู้วิจัยใดทำการศึกษามาก่อน ดังนั้น วัตถุประสงค์หลักในงานวิจัยชิ้นนี้ก็คือการศึกษาการสังเคราะห์วัสดุนาโน  $BaTiO_3$  โครงสร้างแบบ 1 มิติ โดยมุ่งเน้นที่จะนำไปประยุกต์ใช้เป็นตัวตรวจวัดความชื้น เพื่อให้ได้สมบัติการตรวจวัดความชื้นที่มีประสิทธิภาพ

#### 2.4.3 การศึกษางานวิจัยเกี่ยวกับการสังเคราะห์สารประกอบนาโนโครงสร้างแบบ 1 มิติ

จากการศึกษางานวิจัยที่เกี่ยวข้องพบว่า กระบวนการสังเคราะห์สารประกอบนาโนโครงสร้างแบบ 1 มิติ (1-dimensional nanostructures) นั้นถูกแบ่งออกเป็น 2 กลุ่มใหญ่ คือ กระบวนการ “top-down” และกระบวนการ “bottom-up” โดยกระบวนการ “top-down” จะเป็นการสังเคราะห์โดยเน้นไปที่การลดขนาดอนุภาคจากอนุภาคขนาดใหญ่ให้ได้เป็นอนุภาคขนาดเล็ก เช่น กระบวนการลิโทกราฟี (lithography process) กระบวนการกัดฟิล์ม (etching process) ซึ่งมักใช้ในการผลิตสารประกอบเพื่อเคลือบเป็นแผ่นฟิล์ม ส่วนวิธีการที่ใช้ในการสังเคราะห์สารประกอบที่มีลักษณะเป็นอนุภาคคือกระบวนการบดย่อย (milling process) และกระบวนการบดย่อยกำลังสูง (vibro-milling) ยกตัวอย่างเช่น ในปี 2005 B. D. Stojanovic

และคณะ [40] ได้นำวิธีการดังกล่าวมาใช้ในการสังเคราะห์ผงผลึกนาโน  $\text{BaTiO}_3$  ได้สำเร็จเป็นครั้งแรก ต่อมาในปี 2006 R. Wongmaneerunt [41] และคณะ ก็ได้นำวิธีการดังกล่าวเข้ามาใช้ในการสังเคราะห์ผงผลึก  $\text{PbTiO}_3$  ขนาดอนุภาคนาโนเมตรได้สำเร็จเช่นกัน จนกระทั่งในปี 2009 ได้มีการศึกษาผลของระยะเวลาในการบดย่อยที่มีต่อขนาดอนุภาค  $\text{BaTiO}_3$  โดย W. Chaisan และคณะนักวิจัยชาวไทย [42] พบว่า ระยะเวลาบดขึ้นส่งผลให้อนุภาค  $\text{BaTiO}_3$  ที่ได้มีขนาดลดลงและสามารถสังเคราะห์ให้มีขนาดเล็กที่สุดได้ที่ระยะเวลา 30 ชั่วโมง โดยผ่านการแคลไซน์ที่อุณหภูมิ  $1200^\circ\text{C}$  ซึ่งอนุภาค  $\text{BaTiO}_3$  ที่ได้มีลักษณะเป็นทรงกลม ขนาดเส้นผ่านศูนย์กลาง 250 nm [42] อย่างไรก็ตาม แม้ว่ากระบวนการบดย่อยกำลังสูงนั้นจะสามารถสังเคราะห์ผงผลึกให้มีขนาดเล็กได้แต่ก็เป็นวิธีการที่ให้ผงผลึกที่มีความบริสุทธิ์ต่ำจึงจำเป็นต้องใช้อุณหภูมิในการเผาสูง การควบคุมลักษณะทางสัณฐานวิทยาของอนุภาคนั้นทำได้ยาก อีกทั้งอนุภาคที่ได้อาจยังมีการกระจายตัวของขนาดอนุภาคมากอีกด้วย ดังนั้นจึงเกิดการให้ความสนใจในกระบวนการซึ่งเป็นอีกแนวทางหนึ่ง นั่นคือ กระบวนการ “bottom-up” โดยกระบวนการในกลุ่มดังกล่าวจะเริ่มจากการเกิดเป็นอนุภาคขนาดเล็กแล้วเติบโตกลายเป็นอนุภาคที่มีขนาดใหญ่ขึ้น นั่นคือกระบวนการที่ว่าด้วยการใช้วิธีการสังเคราะห์ทางเคมี (chemical process) อาทิเช่น กระบวนการโซล-เจล (sol-gel method) กระบวนการไฮโดรเทอร์มอล (hydrothermal method) กระบวนการโซลโวเทอร์มอล (solvothermal method) และกระบวนการสลายตัวของสารประกอบอัลคอกไซด์ (Decomposition of bimetallic alkoxide precursors method) เป็นต้น ซึ่งวิธีการทางเคมีเป็นกระบวนการที่สามารถให้ผลผลิตที่มีคุณภาพ มีความบริสุทธิ์สูง สามารถควบคุมลักษณะของอนุภาคได้ อีกทั้งวิธีการส่วนใหญ่ยังสามารถสังเคราะห์สารประกอบที่ต้องการได้ที่อุณหภูมิต่ำซึ่งเป็นการประหยัดพลังงานอีกด้วย โดยผู้วิจัยศึกษาพบว่าในช่วงกว่า 10 ปีที่ผ่านมา หลายกลุ่มงานวิจัยได้ให้ความสนใจในการศึกษาการสังเคราะห์สารประกอบต่างๆผ่านกระบวนการทางเคมีเป็นอย่างมาก โดยกระบวนการทางเคมีที่สามารถสังเคราะห์สารประกอบนาโนโครงสร้างแบบ 1 มิติได้ง่ายที่สุดและเป็นที่สนใจมากที่สุดนั้นคือกระบวนการที่ใช้แม่แบบ ไม่ว่าจะเป็นการใช้แม่แบบมาตรฐาน เช่น แม่แบบอะลูมินา (anodic aluminium oxide : AAO template) แม่แบบเยื่อพอลิคาร์บอเนต (polycarbonate template) และแม่แบบชนิดพอลิเมอร์ (polymer template) เป็นต้น และการใช้แม่แบบที่สังเคราะห์ขึ้นเอง โดยวิธีการสังเคราะห์ทางเคมีโดยใช้แม่แบบเริ่มเป็นที่นิยมตั้งแต่ในปี 2002 B. A. Hernandez และคณะ [43] ได้ทำการสังเคราะห์สารประกอบ  $\text{BaTiO}_3$  และ  $\text{PbTiO}_3$  โครงสร้างแบบท่อนาโน (nanotubes) จากสารตั้งต้นในกลุ่มของโลหะอะซิเตท ด้วยวิธีการโซล-เจล โดยใช้อะลูมินา (AAO) เป็นแม่แบบ ซึ่งผลที่ได้พบว่าอนุภาคนาโนแบบท่อของสารประกอบทั้งสองสามารถสังเคราะห์ได้ที่อุณหภูมิ  $700^\circ\text{C}$  เวลา 6 ชั่วโมง โดยการกำหนดขนาดของเส้นผ่านศูนย์กลางของอนุภาคที่สังเคราะห์ได้ทำได้โดยการควบคุมขนาดของรูพรุนของแม่แบบที่ใช้ โดย Zhao และคณะ [44] รายงานว่าในกรณีที่มีโครงสร้างแบบท่อ ความหนาของผนัง (wall thickness) จะเพิ่มขึ้นเมื่อมีการเพิ่มขนาดของรูพรุนของแม่แบบ [44] และในปีเดียวกันกลุ่มงานวิจัยของ S. J. Limmer [19] ก็ได้รายงานการศึกษาการสังเคราะห์อนุภาคนาโน  $\text{BaTiO}_3$  โครงสร้างแบบแท่งนาโนโดยวิธีการโซล-เจลโดยใช้อะลูมินา (AAO) เป็นแม่แบบเช่นกัน แต่ใช้ระยะเวลาการแช่สารตั้งต้นในแม่แบบยาวนานมากกว่างานวิจัยของ Hernandez พบว่าแท่งนาโน  $\text{BaTiO}_3$  ที่สังเคราะห์ได้มีลักษณะเป็นแบบแท่งนาโน (nanorods) ขนาดเส้นผ่านศูนย์กลาง 125-200 nm และยาวมากกว่า  $10\ \mu\text{m}$  [45] ต่อมาในปี 2004 Zhang และคณะ [46] ได้ทำการสังเคราะห์สารประกอบ PZT โครงสร้างแบบเส้นลวดนาโนผ่านกระบวนการโซล-เจลโดยใช้อะลูมินา (AAO) เป็นแม่แบบ โดยในงานวิจัยดังกล่าวนี้พบว่า ระยะเวลาการแช่สารตั้งต้นในสถานะ “sol” ลงในแม่แบบนี้ส่งผลต่อขนาดของเส้นผ่านศูนย์กลางที่ได้ โดยพบว่าเมื่อแช่เป็นเวลา 5 ชั่วโมงจะได้ขนาดเล็กถึง 45 nm และในปี 2005 B. A. Hernandez และคณะ [47] ยังคงศึกษาการสังเคราะห์  $\text{BaTiO}_3$  และ  $\text{PbTiO}_3$  ด้วยวิธีโซล-เจลโดย

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาค้นคว้าเท่านั้น เมื่อนำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า

ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

ใช้แม่แบบมาอย่างต่อเนื่อง และทำการรายงานว่าการใช้ชนิดของแม่แบบต่างกันจะส่งผลให้ได้ลักษณะโครงสร้างที่ต่างกัน โดยเมื่อใช้อะลูมินารูพรุนเป็นแม่แบบจะสังเคราะห์ได้โครงสร้างแบบท่อนาโน (nanotubes) ขนาดเส้นผ่านศูนย์กลางประมาณ 200 nm และได้โครงสร้างแบบเส้นลวดนาโน (nanowires) ขนาด 50-100 nm เมื่อใช้เยื่อพอลิคาร์บอเนตเป็นแม่แบบ โดยแม่แบบทั้งสองชนิดสามารถกำจัดได้โดยการแช่ในสารละลายโซเดียมไฮดรอกไซด์ [47] วิธีการสังเคราะห์สารประกอบโครงสร้างแบบ 1 มิติ ยังคงได้รับความสนใจอย่างต่อเนื่อง และในปี 2011 K. Zagar และคณะ [48] ก็ได้ทำการสังเคราะห์  $BaTiO_3$  ด้วยวิธีการโซล-เจลโดยใช้อะลูมินารูพรุนเป็นแม่แบบเช่นเดียวกับงานวิจัยที่ผ่านมาโดยเปลี่ยนสัดส่วนความเข้มข้นของสารตั้งต้นจำพวกอะซิเตท โดยพบว่าที่สัดส่วนความเข้มข้น  $Ba/Ti = 1.00$  โครงสร้างของสารประกอบ  $BaTiO_3$  ที่ได้จะมีลักษณะเป็นแบบแท่ง (nanorods) มีขนาดตั้งแต่ 150 ถึง 200 nm และมีความยาวตั้งแต่ 10 ถึง 50  $\mu m$  [48]

จากงานวิจัยดังกล่าวข้างต้นจะเห็นได้ว่ากระบวนการสังเคราะห์ทางเคมีโดยใช้แม่แบบมาตรฐานนั้น เป็นกระบวนการที่ได้รับความสนใจเป็นอย่างมากและมีการอธิบายกระบวนการและตัวแปรในการสังเคราะห์ที่ไว้ชัดเจนแล้ว อีกทั้งทั้งหมดนั้นเป็นการสังเคราะห์ด้วยวิธีการโซล-เจล ซึ่งวิธีการโซล-เจลโดยใช้แม่แบบนี้ถือเป็นกระบวนการที่ประสบความสำเร็จเป็นอย่างมากในการสังเคราะห์วัสดุนาโนเพอร์โรอิเล็กทริกแบบ 1 มิติ (ก) โครงสร้างของแท่งนาโนหรือลวดนาโนนั้นสามารถควบคุมได้จากโครงสร้างของแม่แบบซึ่งวัสดุที่กลุ่มงานวิจัยสนใจในการทำสังเคราะห์นั้นสามารถที่จะเข้าไปก่อตัวในช่อง (channels) หรือรู (pores) ของแม่แบบได้ (ข) การเกาะกลุ่มกันของอนุภาคนั้นจะถูกขัดขวางหรือป้องกันโดยผนังของรู และ (ค) อนุภาคโครงสร้างแบบ 1 มิติที่เตรียมได้นั้นมีรูปร่างสม่ำเสมอ แต่อย่างไรก็ตาม กระบวนการโซล-เจลโดยใช้แม่แบบมาตรฐานดังกล่าวนี้มีข้อจำกัดในส่วนของการเตรียมที่ย่างยากซับซ้อนเป็นอย่างมาก อีกทั้งการที่ต้องควบคุมสถานะในการสังเคราะห์รวมไปกับการควบคุมความเข้มข้นของสารละลายตั้งต้นนั้นทำได้ยาก ซึ่งหากควบคุมไม่ได้ในกรณีที่ตั้งต้นมีความเข้มข้นสูง การที่จะเติมสารเหล่านั้นลงไปแม่แบบทำได้ยาก โดยเฉพาะกับแม่แบบที่มีรูพรุนขนาดเล็ก และในทางกลับกันถ้าใช้ความเข้มข้นต่ำเกินไปก็จะไม่สามารถเตรียมวัสดุนาโนเพอร์โรอิเล็กทริกแบบ 1 มิติได้ เนื่องจากกระบวนการดังกล่าวต้องมีการเผาเพื่อทำลายแม่แบบ และสารตั้งต้นที่มีความเข้มข้นต่ำ จะก่อให้เกิดการหดตัว (shrinkage) และการแตกหัก (cracking) ได้สูงมากในขณะที่ทำการเผา [49] อีกทั้งสารตั้งต้นที่ใช้ยังมีราคาแพง และให้ผลผลิตออกมาในปริมาณน้อย (น้อยกว่า 1 กรัมต่อการสังเคราะห์ 1 ครั้ง) จึงไม่เหมาะในการนำไปพัฒนาในเชิงอุตสาหกรรม จึงทำให้การคิดหาวิธีหรือกระบวนการสังเคราะห์อื่นๆ ที่สามารถสังเคราะห์สารประกอบ  $BaTiO_3$  ได้ภายในขั้นตอนเดียวง่าย ไม่ต้องใช้แม่แบบ และให้ปริมาณผลผลิตที่เหมาะสมกับการพัฒนาไปยังหน่วยการสังเคราะห์ขนาดใหญ่ (large scale) นั้นยังคงเป็นที่ต้องการและมีการแข่งขันกันอยู่สูงมากในปัจจุบัน ในงานวิจัยนี้จึงมีความสนใจและต้องการที่จะนำเสนอกระบวนการสังเคราะห์อีกกระบวนการหนึ่งซึ่งเป็นวิธีการที่ทำได้ง่าย รวดเร็ว ประหยัดพลังงานและเสียค่าใช้จ่ายน้อย แต่สามารถที่จะใช้สังเคราะห์วัสดุหรือสารประกอบนาโนโครงสร้างแบบ 1 มิติได้เช่นเดียวกับกระบวนการทางเคมีที่มีการใช้แม่แบบ นั่นคือ “กระบวนการเกลือหลอมเหลว (molten salt synthesis)”

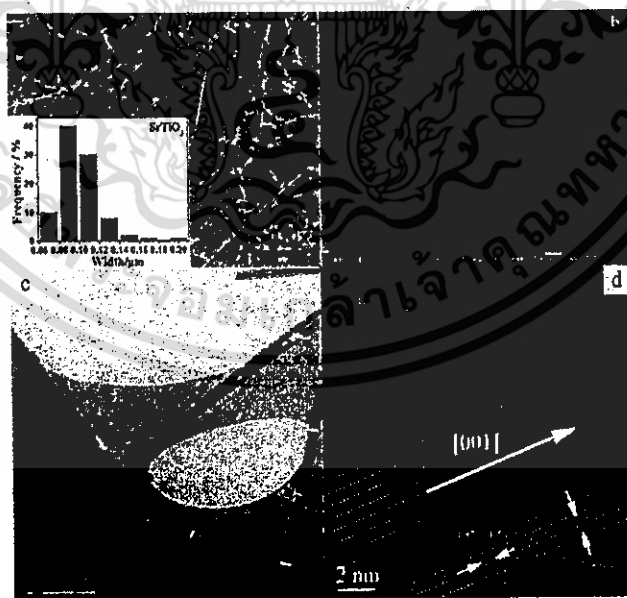
เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

#### 2.4.4 การศึกษางานวิจัยที่เกี่ยวข้องกับกระบวนการเกลือหลอมเหลว (molten-salt synthesis)

กระบวนการสังเคราะห์สารโดยอาศัยการหลอมเหลวของเกลือ (molten-salt synthesis) เป็นกระบวนการที่ง่าย มีขั้นตอนไม่ซับซ้อน ไม่ต้องใช้แม่แบบในการสังเคราะห์และใช้อุณหภูมิต่ำ โดยจะอาศัยการผสมสารตั้งต้นเข้ากับเกลือ และอาศัยการให้ความร้อนให้มากเกินกว่าจุดหลอมเหลวของเกลือนั้นๆ เพื่อช่วยให้เป็นตัวกลางในการทำให้เกิดนิวคลีโอไซด์ของสารใหม่เกิดขึ้น โดยในปี 1975 เป็นปีแรกที่กระบวนการเกลือหลอมเหลวได้ถูกนำมาใช้ในการสังเคราะห์สารประกอบออกไซด์อย่างง่าย เพื่อจุดประสงค์ในการต้องการลดขนาดอนุภาคลงและต้องการประหยัดพลังงาน โดย L. Li และคณะ [50] ได้ทำการสังเคราะห์สารประกอบโมโนคลินิก  $ZrO_2$  โครงสร้างแบบแท่งนาโนผ่านกระบวนการหลอมเหลวด้วยเกลือ NaCl ที่อุณหภูมิ  $760^\circ C$  เป็นเวลา 2 ชั่วโมง ต่อมาในปี 1986 Y. Hayashi [39] ได้ทำการสังเคราะห์  $BaTiO_3$  ขึ้นเป็นครั้งแรกจากการเปลี่ยนแปลงแหล่งของไททานเนียมคือ  $TiO_2$  และ  $K_2Ti_4O_9$  ซึ่งมีโครงสร้างแบบแท่งอยู่แล้ว โดยใช้เกลือ NaCl ในการสังเคราะห์ พบว่าสามารถสังเคราะห์  $BaTiO_3$  จากการใช้สารตั้งต้น  $TiO_2$  ได้ที่อุณหภูมิ  $900^\circ C$  และที่  $700^\circ C$  เมื่อใช้  $K_2Ti_4O_9$  เป็นสารตั้งต้นโดยพบว่าโครงสร้างจุลภาคของ  $BaTiO_3$  เป็นแบบแท่งเช่นเดียวกับแหล่งกำเนิดไททานเนียมทั้งสองชนิด [51] ต่อมาในปี 1996 การใช้กระบวนการหลอมเหลวในการสังเคราะห์สารประกอบออกไซด์เชิงซ้อนก็ได้รับความนิยมเข้าไปในกลุ่มของสารประกอบแม่เหล็ก โดย J. H. Park และคณะ [52] ได้ทำการสังเคราะห์สารประกอบ  $SrFe_2O_3$  โดยใช้กระบวนการหลอมเหลวของเกลือ KCl โดยสามารถสังเคราะห์สารประกอบดังกล่าวได้ที่อุณหภูมิ  $800^\circ C$  ซึ่งน้อยกว่าวิธีการแบบดั้งเดิมถึง  $500^\circ C$  นอกจากนี้ยังพบว่าอนุภาคที่ได้จากกระบวนการหลอมเหลวด้วยเกลือนั้นมีพื้นที่ผิว (surface area) มากกว่าการสังเคราะห์ด้วยวิธีการดั้งเดิมถึงสามเท่า ต่อมาในปี 1998 K. H. Yoon [53] ได้นำกระบวนการเกลือหลอมเหลวเข้ามาใช้ในการสังเคราะห์สารประกอบเพอร์รอฟสไกต์ในกลุ่มของตะกั่ว เช่น  $Pb(Mg_{1/3}Nb_{2/3})O_3$ ,  $Pb(Fe_{1/2}Nb_{1/2})O_3$  และ  $Pb(Zn_{1/3}Nb_{2/3})O_3$  โดยพบว่าที่อุณหภูมิเดียวกัน ชนิดของเกลือส่งผลต่อการเกิดเฟสเพอร์รอฟสไกต์ของสารประกอบ ซึ่งการใช้เกลือซัลเฟตให้ผลเปอร์เซ็นต์เฟสเพอร์-รอฟสไกต์มากกว่าเกลือคลอไรด์ และกระบวนการเกลือหลอมเหลวยังให้ผลเปอร์เซ็นต์เพอร์รอฟสไกต์มากกว่าการสังเคราะห์ด้วยกระบวนการปฏิกิริยาสถานะของแข็งแบบดั้งเดิมถึง 25-30% [53] ต่อมาในปี 2003 Y. Mao [54] ได้ทำการสังเคราะห์  $BaTiO_3$  โครงสร้างแบบแท่งนาโนได้จากสารตั้งต้น  $BaCO_3$  และ  $TiO_2$  โครงสร้างแบบอะนาเทส โดยใช้กระบวนการหลอมเหลวของเกลือ NaCl และใช้สารลดแรงตึงผิวชนิด NP9 เพื่อช่วยในการควบคุมลักษณะของอนุภาคให้เป็นแบบแท่งตามต้องการ โดยพบว่าสามารถสังเคราะห์ได้ที่อุณหภูมิ  $820^\circ C$  ที่เวลา 4 ชั่วโมง ขนาดของโครงสร้างที่ได้มีเส้นผ่านศูนย์กลาง 80-100 nm และยาวประมาณ  $1 \mu m$  นอกจากนี้ยังใช้สภาวะเดียวกันในการสังเคราะห์สารประกอบ  $SrTiO_3$  แต่พบว่าอนุภาคของ  $SrTiO_3$  ไม่ได้มีโครงสร้างจุลภาคเป็นแบบแท่งตามต้องการแต่มีลักษณะเป็นแบบรูปทรงคิวบิก [54] ในปี 2007 Z. Cai และคณะ [55] ได้ทำการสังเคราะห์สารประกอบ  $PbTiO_3$  ด้วยกระบวนการหลอมเหลวของเกลือผสมระหว่าง NaCl และ KCl พร้อมทั้งทำการศึกษาอิทธิพลของลักษณะทางสัณฐานวิทยาของสารตั้งต้น  $TiO_2$  (แบบทรงกลมและแบบแท่ง) ที่มีต่อลักษณะทางสัณฐานวิทยาของผลิตภัณฑ์ โดยสามารถสังเคราะห์เฟสบริสุทธิ์  $PbTiO_3$  ได้ที่อุณหภูมิ  $900^\circ C$  ที่

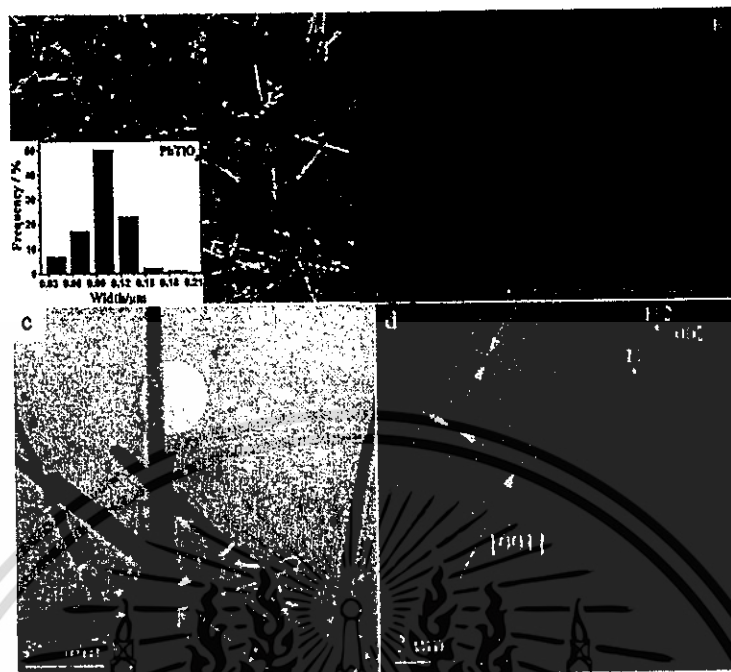
เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า  
ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

เวลา 2 ชั่วโมง และพบว่าลักษณะรูปร่างของผงผลึก  $\text{PbTiO}_3$  ที่ได้จะขึ้นอยู่กับลักษณะรูปร่างของสารตั้งต้น  $\text{TiO}_2$  และในปีเดียวกันสารประกอบรีเล็กเซอร์เฟอร์โรอิเล็กทริก  $(\text{K}_{0.5}\text{Bi}_{0.5})\text{TiO}_3$  ก็ได้ถูกสังเคราะห์ขึ้นผ่านกระบวนการหลอมเหลวของเกลือ KCl ที่อุณหภูมิ  $900^\circ\text{C}$  ที่เวลา 2 ชั่วโมง พบว่าสารประกอบที่สังเคราะห์ได้มีลักษณะรูปร่างเป็นแบบเส้นลวดนาโน จากนั้นเมื่อนำไปขึ้นรูปเป็นเซรามิกพบว่าเซรามิกที่ได้มีความหนาแน่นสูงถึง 98.8% และเมื่อนำไปตรวจสอบสมบัติไออิเล็กทริกพบว่ามีค่าสูงถึง 4000 นับเป็นงานวิจัยแรกที่มีการขึ้นรูปและวัดสมบัติของเซรามิกที่เตรียมได้จากผงผลึกโครงสร้างแบบ 1 มิติ ต่อมาในปี 2008 J. Yu [56] และคณะทำการสังเคราะห์ผลึกเดี่ยว  $\text{BaTiO}_3$  ด้วยกระบวนการหลอมเหลวของเกลือ NaCl ผสมกับ KCl ในอัตราส่วน 1:1 ที่อุณหภูมิ  $950^\circ\text{C}$  เป็นเวลา 5 ชั่วโมง พบว่าสามารถเตรียม  $\text{BaTiO}_3$  โครงสร้างแบบเข็มชัटनाโน (nanobelts) และพบว่าการใช้เกลือผสมนั้นส่งผลต่อขนาดเส้นผ่านศูนย์กลางของอนุภาค โดยเมื่อทำการเปรียบเทียบกับงานวิจัยที่ผ่านมาพบว่า การผสมกับของเกลือสองชนิดในอัตราที่เหมาะสมทำให้อนุภาคที่สังเคราะห์ได้นั้นมีเส้นผ่านศูนย์กลางเล็กกว่าการสังเคราะห์โดยใช้เกลือเพียงชนิดเดียว [56] ทำให้ในปี 2009 Deng และคณะ [57] ได้ใช้กระบวนการเกลือหลอมเหลวในการสังเคราะห์วัสดุนาโนเฟอร์โรอิเล็กทริกอีกสองชนิดคือ  $\text{SrTiO}_3$  และ  $\text{PbTiO}_3$  โครงสร้างแบบเส้นลวดนาโน โดยใช้เกลือผสมระหว่าง NaCl และ KCl อัตราส่วน 1:1 พบว่าจากการใช้เกลือผสมในอัตราส่วนดังกล่าวทำให้อนุภาคของ  $\text{SrTiO}_3$  และ  $\text{PbTiO}_3$  ที่ได้มีลักษณะเด่นกว่างานวิจัยที่ผ่านมา โดยมีลักษณะเป็นแบบเส้นลวดโดยสมบูรณ์ พื้นผิวเรียบ ปราศจากข้อบกพร่อง ไม่มีเฟสแปลกปลอมเกิดขึ้น มีขนาดเส้นผ่านศูนย์กลาง 100 nm ยาวมากกว่า  $10 \mu\text{m}$  และมีการกระจายตัวแบบแคบ ดังแสดงในรูปที่ 2.21 และ 2.22 ตามลำดับ



รูปที่ 2.21 (a) และ (b) แสดงภาพถ่าย SEM ส่วน (c) แสดงภาพถ่าย TEM และ (d) แสดงภาพที่ได้จาก TEM สมรรถนะสูงแสดงจุดการเลี้ยวเบน (diffraction pattern) ของอนุภาค  $\text{SrTiO}_3$  [57]

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้



รูปที่ 2.22 (a) และ (b) แสดงภาพถ่าย SEM ส่วน (c) แสดงภาพถ่าย TEM และ (d) แสดงภาพที่ได้จาก TEM สมรรถนะสูงแสดงจุดการเลี้ยวเบน (diffraction pattern) ของอนุภาค  $\text{PbTiO}_3$  [57]

จากงานวิจัยที่ผ่านมาตั้งแต่ปี 1975 มาจนถึงปัจจุบันจะเห็นได้ว่าการสังเคราะห์สารประกอบออกไซด์เชิงซ้อนในกลุ่มเพอโรฟสไกต์ด้วยกระบวนการหลอมเหลวยังคงได้รับความสนใจจากกลุ่มผู้วิจัยหลายกลุ่มมาจนถึงปัจจุบัน สามารถสรุปข้อดีและข้อด้อยของวิธีการสังเคราะห์แบบเกลือหลอมเหลวเปรียบเทียบกับวิธีการอื่นๆทางเคมีได้ดังแสดงในตารางที่ 2.1

ตารางที่ 2.1 แสดงการเปรียบเทียบสภาวะในการสังเคราะห์ ข้อดีและข้อด้อยของวิธีการสังเคราะห์ต่างๆ ในการสังเคราะห์วัสดุนาโนโครงสร้างแบบ 1 มิติ

กระบวนการ	แม่แบบ	ระยะเวลาในการเตรียมสารตั้งต้นหรือแม่แบบ	ความยุ่งยากซับซ้อน	ราคาสารตั้งต้น	อุณหภูมิเผาแคลไซน์/เวลา	ปริมาณสารที่สังเคราะห์ได้	ลักษณะทางสัณฐานวิทยา
โซล-เจล	-AAO - polycarbonate -สังเคราะห์เอง	24-72 ชม.	ยุ่งยาก	แพง	200-800°C /2-8 ชม.	<0.5 g	นาโน 1 มิติ
ไฮโดรเทอร์มอล	-สังเคราะห์เอง	6-48 ชม.	ยุ่งยาก	แพง	120-700°C /6-72 ชม.	<0.5 g	นาโน 1 มิติ
การสลายตัวของสารประกอบอัลคอกไซด์	-สังเคราะห์เอง -ไม่ใช้ (บางกรณี)	6-48 ชม.	ยุ่งยาก	แพง	500-900°C /4-8 ชม.	<1 g	นาโน 1 มิติ
รีฟลักซ์	-AAO - polycarbonate -สังเคราะห์เอง	6-48 ชม.	ยุ่งยาก	แพง	70-120°C /24-72 ชม.	<0.5 g	นาโน 1 มิติ
เกลือหลอมเหลว	ไม่ใช้	30-60 นาที	ไม่ยุ่งยาก	ถูก	650-900 °C /3-6 ชม.	5-10 g	นาโน 1 มิติ

จากตารางสรุปข้างต้นชี้ให้เห็นว่ากระบวนการเกลือหลอมเหลวเป็นกระบวนการสังเคราะห์ที่ทำได้ง่าย สะดวก รวดเร็ว ใช้เวลาน้อย ประหยัดพลังงาน ประหยัดค่าใช้จ่าย อีกทั้งยังสามารถควบคุมลักษณะทางสัณฐานวิทยาให้มีลักษณะโครงสร้างเป็นแบบ 1 มิติ ได้เช่นเดียวกับกระบวนการทางเคมีอื่นๆ โดยที่กระบวนการหลอมเหลวของเกลือ นั้นไม่จำเป็นต้องใช้แม่แบบ จึงเหมาะแก่การนำไปประยุกต์ใช้ในการสังเคราะห์วัสดุกลุ่มเอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

ต่างๆได้อย่างหลากหลาย อีกทั้งกระบวนการเกลือหลอมเหลวนั้นให้ปริมาณผลิตภัณฑ์ที่สังเคราะห์ได้มากกว่า การสังเคราะห์ผ่านกระบวนการทางเคมีตั้งนั้นจึงสามารถที่จะพัฒนาไปในการสังเคราะห์ในระดับหน่วยขนาดใหญ่ หรือในระดับอุตสาหกรรมได้ ฉะนั้น ในงานวิจัยนี้ ผู้วิจัยจึงสนใจในการนำกระบวนการหลอมเหลวมาใช้ ในการสังเคราะห์วัสดุเฟอร์โรอิเล็กทริก  $BaTiO_3$  โครงสร้างนาโนแบบ 1 มิติ โดยจะทำการศึกษาสภาวะในการสังเคราะห์และตัวแปรต่างๆที่เกี่ยวข้องที่ส่งผลต่อการเกิดเฟสบริสุทธิ์และลักษณะทางสัณฐานวิทยาของอนุภาคที่สังเคราะห์ได้ และยังไม่มียงานวิจัยใดทำการศึกษามาก่อน รวมไปถึงการนำวัสดุนาโน  $BaTiO_3$  แบบ 1 มิติที่สังเคราะห์ได้ไปทำการศึกษสมบัติด้านการตรวจวัดความชื้น เพื่อให้ได้องค์ความรู้พื้นฐานใหม่ที่มีความชัดเจน และเพื่อให้เกิดเป็นต้นแบบของอุปกรณ์ตรวจวัดความชื้นที่ทำจากสารประกอบออกไซด์เพอรอฟสไกต์ต่อไป



เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

## บทที่ 3

### วิธีการดำเนินการวิจัย

#### 3.1 สารเคมี

##### 3.1.1 สารเคมีที่ใช้ในการเตรียมแบเรียมไททาเนต

- แบเรียมคาร์บอเนต (Barium Carbonate; BaCO<sub>3</sub>) ความบริสุทธิ์ 99.9% ผลิตโดยบริษัท Advanced Materials ประเทศสหรัฐอเมริกา
- ไทเทเนียมไดออกไซด์ (Titanium (Anatase) Oxide; TiO<sub>2</sub>) ความบริสุทธิ์ 99.9% ผลิตโดยบริษัท Advanced Materials ประเทศสหรัฐอเมริกา
- โซเดียมคลอไรด์ (Sodium Chloride; NaCl) ความบริสุทธิ์ 99.98% ผลิตโดยบริษัท Fisfer Chemical ประเทศเบลเยียม
- โพแทสเซียมคลอไรด์ (Potassium Chloride; KCl) ความบริสุทธิ์ 99.8% ผลิตโดยบริษัท Ajax Finechem Pty ประเทศออสเตรเลีย

##### 3.1.2 สารเคมีที่ใช้ในการเตรียมคอมโพสิตของแบเรียมไททาเนต (BT) กับพอลิไดเมทิลซิลลอกเซน (PDMS) และการปรับปรุงสมบัติด้วยแท่งนาโนคาร์บอน (BT-PDMS-CNT)

- แบเรียมไททาเนตชนิดคอร์เซลล์ที่เตรียมได้
- ผงแบเรียมไททาเนตนาโน (Barium Titanate Nano Powder; BaTiO<sub>3</sub>) ผลิตโดยบริษัท Advanced Materials ประเทศสหรัฐอเมริกา
- แท่งนาโนคาร์บอน (Carbon nanotube) ผลิตโดย มหาวิทยาลัยเชียงใหม่
- ซิลิโคนอีลาสโตเมอร์ เบส หรือ พอลิไดเมทิลซิลลอกเซน (C<sub>2</sub>H<sub>6</sub>O<sub>2</sub>Si)<sub>n</sub> ผลิตโดยบริษัท DOWN-CORNING ประเทศสหรัฐอเมริกา
- ซิลิโคน อีลาสโตเมอร์ เคียวริง เอเจนท์ (SILICONE ELASTOMER CURING AGENT) ผลิตโดยบริษัท DOWN-CORNING ประเทศสหรัฐอเมริกา
- (carbinol functional) Methyl-siloxane dimethylsiloxane copolymer
- กรดไนตริก (HNO<sub>3</sub>) ความเข้มข้น 65% ผลิตโดยบริษัท RCI Labscan Limited ประเทศไทย
- เอทานอล (CH<sub>3</sub>CH<sub>2</sub>OH) Analytical Reagent A.R. ผลิตโดยบริษัท RCI Labscan Limited ประเทศไทย

#### 3.2 อุปกรณ์และเครื่องมือ

##### 3.2.1 อุปกรณ์และเครื่องมือที่ใช้ในการเตรียมแบเรียมไททาเนต

- บีกเกอร์ ขนาด 25 50 และ 100 มิลลิลิตร
- ช้อนตักสาร
- ปีเปตขนาด 5 และ 10 มิลลิลิตร
- กระบอกวัดปริมาตร ขนาด 100 มิลลิลิตร

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น เมื่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

- ขวดรูปชมพู่ขนาด 250 มิลลิลิตร
- กระดาษฟอยล์ (Foil)
- หลอดหยด
- ขวดก้นกลมขนาด 500 มิลลิลิตร
- ชุดรีฟลักซ์
- หลอดบรรจุสารละลายขนาด 50 มิลลิลิตร
- เข็มฉีดยาเบอร์ 24
- เครื่องชั่งดิจิตอลความละเอียด 0.0001 กรัม ผลิตโดยบริษัท Fisher Scientific
- เครื่องโซโนเคมี ผลิตโดยบริษัท Sonics Vibra Cell
- เตาอบสารผลิตโดยบริษัท Fisher Scientific

### 3.2.2 อุปกรณ์และเครื่องมือที่ใช้ในการเตรียมคอมโพสิตของแบเรียมไททาเนต (BT) กับพอลิไดเมทิลไซลลอกเซน (PDMS) และการปรับปรุงสมบัติด้วยแท่งนาโนคาร์บอน (BT-PDMS-CNT)

- บีกเกอร์ ขนาด 25 มิลลิลิตร
- เข็มฉีดยาขนาด 1 และ 10 มิลลิลิตร
- แก้วพลาสติก
- กล่องพลาสติก 6 ช่อง ขนาด 3 × 3 นิ้ว
- กระจกเอทานอล
- ซ้อนตักสาร
- อลูมิเนียมฟอยล์ (aluminum foil)
- แท่งแก้วคนสาร
- แท่งแม่เหล็กคนสาร
- หลอดหยด
- โกร่งบดสาร
- ขวดก้นกลมขนาด 500 มิลลิลิตร
- ชุดรีฟลักซ์
- เครื่องชั่งดิจิตอล ความละเอียด 0.0001 กรัม ผลิตโดยบริษัท Sartorius
- เครื่องอัลตราโซนิกส์ ผลิตโดยบริษัท NDI รุ่น 136 H
- เตาอบสาร ผลิตโดยบริษัท Fisher Scientific

### 3.2.3 เครื่องมือวิเคราะห์ลักษณะเฉพาะและสมบัติของวัสดุ

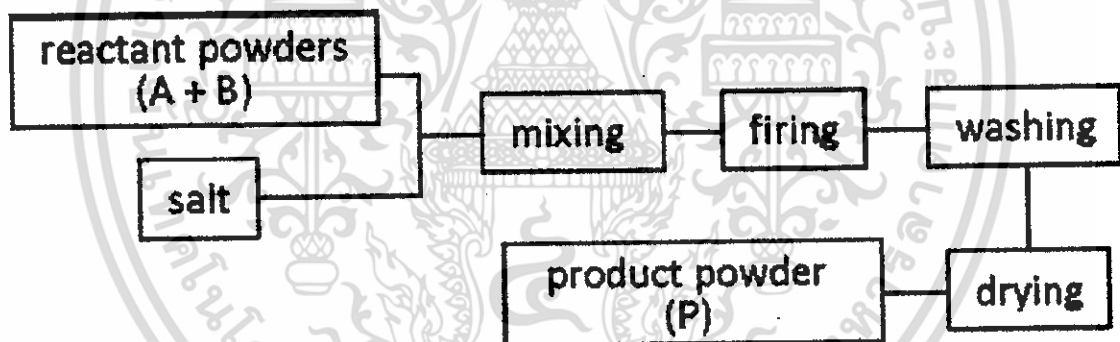
- กล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด (Scanning Electron Microscope) ยี่ห้อ Zeiss รุ่น EVO MA 10
- เครื่องอินฟราเรดสเปกโทรมิเตอร์ (Infrared Spectrometer; IR) ผลิตโดยบริษัท PerkinElmer
- เครื่องตรวจการเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์ (X-ray diffractometer: XRD) ผลิตโดยบริษัท Siemens รุ่น D8 Advance

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

- เครื่อง LCZ มิเตอร์ รุ่น Agilent E4980A ใช้วัดค่าความจุไฟฟ้า และค่าการสูญเสียไดอิเล็กทริก (dielectric loss) ในช่วงความถี่ 20 Hz ถึง 2 MHz

### 3.3 กระบวนการเตรียมสารประกอบแบเรียมไททาเนต ( $\text{BaTiO}_3$ ; BT)

นำสารตั้งต้นที่มีความบริสุทธิ์สูง มาซึ่งตามสัดส่วนที่คำนวณได้ คือ แบเรียมคาร์บอเนต ( $\text{BaCO}_3$ ) 2.5319 กรัม ไททาเนียมไดออกไซด์ ( $\text{TiO}_2$ ) 3.0328 กรัม โซเดียมคลอไรด์ ( $\text{NaCl}$ ) 29.2200 กรัม และโพแทสเซียมคลอไรด์ 37.2740 กรัม จากนั้นนำมาผสมกับสารประกอบเกลือ โดยจะทำการศึกษาสัดส่วนที่เหมาะสมในการเตรียมเพื่อให้เกิดเฟสบริสุทธิ์และได้โครงสร้างจุลภาคเป็นแบบ 1 มิติ จากนั้นนำสารประกอบที่ได้มาบดผสมกันในขวดพลาสติกสำหรับการบดย่อย ซึ่งภายในขวดจะบรรจุลูกบดขนาดต่างๆ ไว้ในปริมาณที่เหมาะสม นำมาทำการบดด้วยเครื่องบดย่อยเป็นเวลา 25 นาที จากนั้นนำสารผสมที่ได้มาผ่านกระบวนการเผาแคลไซน์โดยจะทำการเปลี่ยนแปลงอุณหภูมิในการเผาแคลไซน์ ระยะเวลา และอัตราการขึ้น-ลงของอุณหภูมิที่ใช้ในการเผาแคลไซน์ เพื่อทำการศึกษาหาช่วงอุณหภูมิ ระยะเวลา และอัตราการขึ้น-ลงของอุณหภูมิที่เหมาะสมในการเกิดเฟสบริสุทธิ์ของสารประกอบ  $\text{BaTiO}_3$  เมื่อเสร็จสิ้นกระบวนการให้ความร้อนแล้วจึงนำสารประกอบที่ได้มาทำการล้างด้วยน้ำปราศจากไอออน จากนั้นทำการอบที่อุณหภูมิ  $120^\circ\text{C}$  เป็นระยะเวลา 1 วัน จะได้สารประกอบ  $\text{BaTiO}_3$  ต้องการ สรุปแผนภาพโดยย่อได้ดังรูปที่ 3.1



รูปที่ 3.1 แสดงแผนภาพโดยย่อของการสังเคราะห์สารประกอบแบเรียมไททาเนตด้วยกระบวนการเกลือหลอมเหลว เมื่อ A และ B คือสารประกอบแบเรียมคาร์บอเนตและไททาเนียมไดออกไซด์ตามลำดับ

### 3.4 การเตรียมคอมโพสิตของแบเรียมไททาเนตที่ปรับปรุงพื้นผิวกับพอลิไดเมทิลซิลอกเซน (BT-PDMS) และการปรับปรุงสมบัติด้วยแท่งนาโนคาร์บอน (BT-PDMS-CNT)

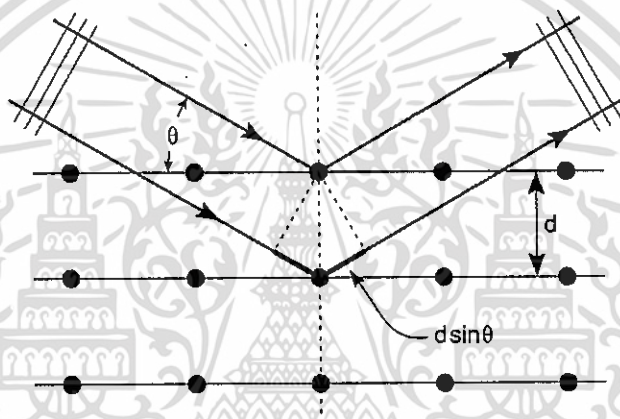
ซึ่งแบเรียมไททาเนต ( $\text{BaTiO}_3$ ) อนุภาคนาโน ปริมาณ 50% โดยน้ำหนักและแท่งนาโนคาร์บอน ปริมาณ 10% โดยน้ำหนักใส่ในบีกเกอร์ นำไปปั่นจนเพื่อให้ส่วนผสมกระจายตัวในเอทานอลเป็นเวลา 30 นาที และทำการอัลตราโซนิกต่อเป็นเวลา 15 นาที นำไปอบให้แห้งหลังจากของผสมแห้งนำมาบดด้วยโกร่งให้ละเอียด เติมพอลิไดเมทิลซิลอกเซน ( $\text{C}_2\text{H}_6\text{OSi}$ )<sub>n</sub> 10 ml และซิลิโคน อีลาสโตเมอร์ เคียวริงเอเจนท์ 1 ml ทำการกวนส่วนผสมให้เข้ากัน 10 นาที จากนั้นเทของผสมที่ได้ลงแม่พิมพ์ แล้วเกลี่ยให้เสมอกัน ทิ้งไว้ เป็นเวลา 24 ชั่วโมง ที่อุณหภูมิห้อง จากนั้นทำการลอกชิ้นงานออกจากแม่พิมพ์ ทำเช่นเดียวกันกับแบเรียมไททาเนตคอร์เชลล์ (BT-coreshell) และแท่งนาโนแบเรียมไททาเนต

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

### 3.5 การตรวจสอบเอกลักษณ์

#### 3.5.1 การตรวจสอบเอกลักษณ์ด้วยเทคนิคการเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์ (X-Ray Diffraction Analysis; XRD)

เทคนิคเอ็กซ์เรย์ดิฟแฟรกชันเป็นเทคนิคพื้นฐานของการวิเคราะห์ทดสอบวัสดุ โดยอาศัย หลักการเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์ เมื่อลำรังสีตกกระทบวัตถุหรืออนุภาคจะเกิดการหักเหของลำรังสี สะท้อนออกมาทำมุมกับระนาบของอนุภาคเท่ากับมุมของลำรังสีตกกระทบและทำการวัดค่าความเข้มของรังสี ที่สะท้อนออกมาที่มุมต่างๆ เปรียบเทียบกับข้อมูลมาตรฐานที่ทำการตรวจวัดโดยองค์กร JCPDS (Joint Committee on Powder Diffraction Standard) เนื่องจากสารประกอบแต่ละชนิด มีรูปแบบโครงสร้างผลึกแตกต่างกัน และระยะห่างระหว่างระนาบของอะตอม ที่จัดเรียงกันอย่างเป็นระเบียบ ก็แตกต่างกันไปด้วย ขึ้นอยู่กับขนาดและประจุของอะตอม สารประกอบแต่ละชนิด จะมีรูปแบบเฉพาะตัวหรือก็คือ (XRD pattern)



รูปที่ 3.2 แบบจำลองการเลี้ยวเบนรังสีเอ็กซ์ [33]

จากกฎของแบร็ก (Bragg's law) จะสามารถคำนวณหาระยะห่างระหว่างระนาบได้ โดยปกติแล้วของแข็งที่เป็นผลึกจะมีโครงสร้างที่แน่นอน โดยผลึกจะประกอบด้วยอะตอม ไอออน หรือโมเลกุล ที่เรียงตัวกันอย่างเป็นระเบียบมีการซ้ำกันเกิดขึ้นในทิศทางระยะไกลในทุกทิศทาง มีมุมและระยะห่างระหว่างอะตอมที่แน่นอนดังรูปที่ 3.2 โดยจะศึกษาในรูปแบบโครงข่าย (Lattice) ที่มีรูปร่างที่แน่นอน โดยงานวิจัยนี้จะนำผลตัวอย่างที่ได้จากการเตรียมได้ ไปทำการศึกษาพฤติกรรมการเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์ (X-ray diffractometer หรือ XRD) เพื่อหาเฟสของโครงสร้างผลึก (Crystal phase identification) ซึ่งจะอาศัยการบังคับคลื่นเอ็กซ์เรย์ที่มีความยาวคลื่นเดียวตกกระทบตัวอย่าง เพื่อศึกษาชั้น (Layer) หรือระนาบ (Plane) ของอะตอมในผลึกที่มุมต่างๆกัน นำผลการวิเคราะห์เทียบกับฐานข้อมูลมาตรฐาน (JCPDS) เพื่อระบุวิฤภาคของสารตัวอย่าง การกระเจิงของรังสีเอ็กซ์ โดยเป็นไปตามกฎของแบร็ก (Bragg's law) ซึ่งสามารถหาระยะห่างระหว่างระนาบได้ ดังสมการที่ 3.1

$$2d \sin \theta = n\lambda \tag{3.1}$$

เมื่อ  $d$  คือ ระยะห่างระหว่างระนาบของผลึก  $hkl$

$\theta$  คือ มุมที่เกิดการเลี้ยวเบนรังสีเอ็กซ์

$n$  คือ เลขจำนวนเต็มใดๆ ( $n = 1, 2, 3, \dots$ )

$\lambda$  คือ ความยาวคลื่นของรังสีเอ็กซ์ที่ได้จากเป่าทองแดงมีค่า  $1.54056 \text{ \AA}$

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

ซึ่งรูปแบบการเลี้ยวเบนของลำรังสีเอ็กซ์ที่ได้จะแสดงความสัมพันธ์ระหว่างมุม  $2\theta$  และความเข้มของรังสีเอ็กซ์ จากนั้นนำข้อมูลที่ได้มาเปรียบเทียบกับข้อมูลมาตรฐาน JCPDS (Joint Committee on Powder Diffraction Standard) เพื่อระบุวัฏภาคองค์ประกอบของสารตัวอย่าง และสามารถคำนวณหาขนาดผลึกจากรูปแบบการเลี้ยวเบนรังสีเอ็กซ์ได้จากสมการที่ 3.2

$$D = \frac{k\lambda}{\beta \cos \theta} \quad (3.2)$$

เมื่อ D คือ ขนาดของผลึก (Å)

k คือ ค่าคงที่มีค่าเท่ากับ 0.89

$\lambda$  คือ ความยาวคลื่นของรังสีเอ็กซ์ที่ได้จากเป้าทองแดงมีค่า 1.54056 Å

$\theta$  คือ มุมที่เกิดการเลี้ยวเบนรังสีเอ็กซ์ (Degree)

$\beta$  คือ มุมที่เกิดการเลี้ยวเบนรังสีเอ็กซ์ (Radian)

โดยมีวิธีการเตรียมตัวอย่างมีดังนี้คือ ทำการบดผงผลึกที่ต้องการนำไปตรวจสอบให้ละเอียด จากนั้นนำไปใส่บนแท่นบรรจุตัวอย่าง (sample holder) พร้อมทั้งปิดตัวอย่างให้ผิวหน้ามีลักษณะเรียบ จากนั้นนำไปตรวจวัดด้วยเครื่อง X-ray diffractometer รุ่น D8 Advance โดยค่าตัวแปรที่ใช้ตรวจวัดผงผลึกสำหรับงานวิจัยมีดังนี้คือ

สภาวะที่ใช้ในการวิเคราะห์ในงานวิจัยนี้ คือ

อุณหภูมิ	25	องศาเซลเซียส
มุม $2\theta$ เริ่มต้น - สิ้นสุด	20 - 80	องศา
Step size	0.02	องศา
Time step	1	วินาที

### 3.5.2 การตรวจสอบเอกลักษณ์เฉพาะด้วยเทคนิคการดูดกลืนแสงในย่านรามาน (Raman spectroscopy)

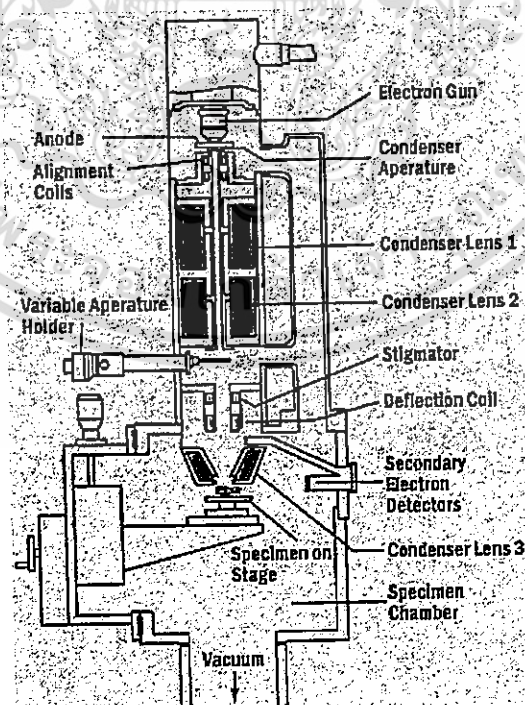
เทคนิครามานเป็นอีกวิธีหนึ่งที่ใช้ในการตรวจสอบเอกลักษณ์ของสาร ซึ่งอาศัยหลักการกระเจิงแสงของโมเลกุลย่านรามาน ที่บริเวณช่วงคลื่นต่างๆ ซึ่งแสงที่กระเจิงออกมาจะมีพลังงานหรือความยาวคลื่นเปลี่ยนแปลงไป เมื่อเทียบกับความยาวคลื่นเริ่มต้นของแสงที่ตกกระทบ ทำให้เกิดเป็นสัญญาณรามาน ในงานวิจัยนี้ทำการทดสอบเอกลักษณ์ของผงผลึกที่สังเคราะห์ได้โดยการนำตัวอย่างประมาณ 0.5 กรัม นำไปใส่ในชุดอุปกรณ์การอัดตัวอย่าง ก่อนนำเข้าเครื่องตรวจวิเคราะห์รามาน (raman spectrometer) เพื่อทำการวัดต่อไป

### 3.5.3 การตรวจสอบสัณฐานวิทยาด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด (SEM)

กล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราดเป็นเครื่องมือที่มีความสามารถในการตรวจวิเคราะห์ลักษณะสัณฐานวิทยา (Morphology) โครงสร้างระดับจุลผลึก (Microstructure) และ พื้นผิวของวัสดุ เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

ตัวอย่างได้ ซึ่งมีความละเอียดสูงมากและมีกำลังขยายภาพที่สูง โดยได้รับสัญญาณจากการเกิดอันตรกิริยาระหว่างลำอิเล็กตรอนจากแหล่งกำเนิดและอะตอมของวัสดุตัวอย่างเพื่อนำมาใช้ในการสร้างภาพ กล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนจะใช้ระบบเลนส์ที่เป็นแม่เหล็กไฟฟ้า (Electromagnetic lens) ในการรวมและโฟกัสลำอิเล็กตรอนเพื่อใช้ในการสร้างภาพ ดังรูปที่ (3.3) แสดงส่วนประกอบของกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด โดยลำอิเล็กตรอนมีความยาวคลื่นที่สั้นมากกว่าความยาวคลื่นแสงที่ตามองเห็น โดยสัญญาณที่ตรวจวัดได้มีอยู่ 5 ประเภท

- อิเล็กตรอนทุติยภูมิ (Secondary electrons) เป็นอิเล็กตรอนที่หลุดออกจากอะตอม เนื่องจากอิเล็กตรอนปฐมภูมิ (Primary electrons) มาชนทำให้เกิดการหลุดออกจากวงโคจร ซึ่งอิเล็กตรอนทุติยภูมิมีค่าพลังงานต่ำ และเกิดได้ดีกับธาตุที่มีเลขอะตอมค่อนข้างต่ำ
- อิเล็กตรอนกระเจิงกลับ (Backscattering electrons) เกิดจากอิเล็กตรอนปฐมภูมิไม่ชนกับอิเล็กตรอนในวงโคจร แต่เกิดการสูญเสียพลังงานบางส่วนให้กับอะตอมแล้วเกิดการกระเจิงกลับออกมา เกิดได้ดีกับธาตุที่มีเลขอะตอมสูง
- อิเล็กตรอนทะลุผ่าน (Transmitted electrons) อิเล็กตรอนปฐมภูมิที่ไม่เกิดอันตรกิริยาใดๆกับอะตอมและอิเล็กตรอนในวงโคจร ทำให้อิเล็กตรอนสามารถทะลุผ่านออกมาได้
- รังสีเอ็กซ์ (X-rays) เกิดจากอิเล็กตรอนในวงโคจรถูกชนหลุดออกโดยอิเล็กตรอนปฐมภูมิ แล้วเกิดการแทนที่ของอิเล็กตรอนในชั้นวงโคจรที่สูงกว่าทำให้เกิดการปลดปล่อยรังสีเอ็กซ์ออกมาบ้าง ซึ่งเป็นค่าจำเพาะขึ้นกับชนิดวัสดุ
- อิเล็กตรอนที่ถูกดูดกลืนในชิ้นงานตัวอย่าง (Absorbed electrons) เป็นอิเล็กตรอนที่สูญเสียพลังงานให้กับอะตอมในชิ้นงานตัวอย่างหมด



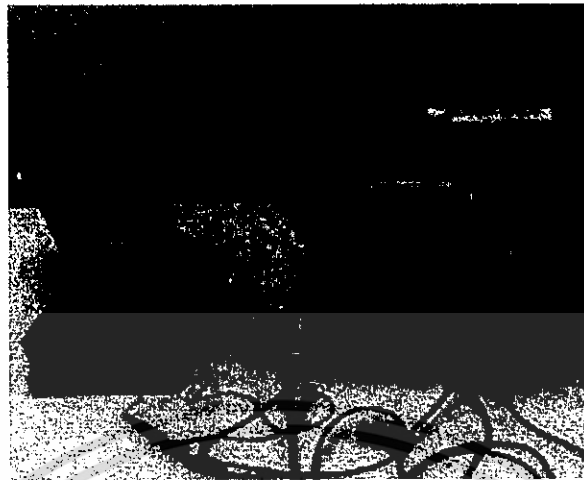
รูปที่ 3.3 แสดงส่วนประกอบของกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้าไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

ในงานวิจัยนี้จะทำการตรวจสอบสัณฐานวิทยาโดยใช้กล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด (SEM) โดยเลือกการตรวจวัดสัญญาณ 2 ประเภท คือ 1. อิเล็กตรอนทุติยภูมิ (Secondary electrons) โดยสัญญาณที่ได้จากอิเล็กตรอนทุติยภูมิจะให้ภาพบริเวณพื้นผิวระดับนาโนเมตร ซึ่งต่างจาก 2. อิเล็กตรอนกระเจิงกลับ (Backscattering electrons) โดยสัญญาณที่ได้จากอิเล็กตรอนกระเจิงกลับ จะได้พื้นผิวของชิ้นงานที่มีความลึกกว่าซึ่งเหมาะในการดูองค์ประกอบ และชนิดของธาตุที่ต่างกัน ดังนั้นจึงได้ทำการศึกษาลักษณะรูปร่างและขนาดของผงตัวอย่าง คอลลอยด์ของสารตัวอย่างและวัสดุประกอบที่เตรียมได้ นำมาอธิบายความสัมพันธ์ที่มีต่อเงื่อนไขต่างๆ เริ่มจากติดผงตัวอย่างและวัสดุประกอบลงบนคาร์บอนเทปและหยดคอลลอยด์ของสารตัวอย่างลงบนเทปทองแดงที่ให้ความร้อน แล้วจึงนำแผ่นคาร์บอนและแผ่นเทปทองแดงที่มีสารตัวอย่างติดอยู่นั้นไปติดลงบนแผ่นอะลูมิเนียม (Stub) จากนั้นเคลือบผิวหน้าชิ้นงานที่เตรียมได้ด้วยทองคำบริสุทธิ์ โดยใช้เทคนิคสปัตเตอร์ริง (Sputtering) เป็นเวลา 1 นาที แล้วนำไปตรวจสอบสัณฐานวิทยาด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด (SEM)

#### 3.5.4 การตรวจสอบสมบัติทางไฟฟ้า

ในการตรวจสอบสมบัติทางไฟฟ้าของวัสดุผสม โดยทั่วไปจะใช้เครื่องมือในการทดสอบร่วมกันของเครื่องให้แรงกระทำ LF Plus Universal Test Machine กับเครื่องตรวจวัดการส่งออกของกระแสไฟฟ้า Tektronix digital oscilloscope จากวัสดุผสม โดยที่หลักการการทำงานของเครื่องให้แรงกด หรือเครื่อง LF Plus Universal Test Machine จะทำการให้แรงกระทำกับวัสดุผสมที่ติดอยู่กับขั้วไฟฟ้า โดยความถี่ของแรงที่ให้กับขนาดของแรงให้เป็นค่าคงที่ ซึ่งเมื่อแรงมากระทำต่อวัสดุผสมจะทำให้เกิดการไหลของกระแสไฟฟ้าเกิดขึ้น จากนั้นจะใช้เครื่อง Tektronix digital oscilloscope ในการวัดกระแสไฟฟ้าที่ไหลออกมาแสดงผลออกมาเป็นกราฟ ในการตรวจวัดสมบัติทางไฟฟ้าของวัสดุผสม เริ่มจากนำวัสดุที่เตรียมได้ มาให้แรงกด 000 N เพื่อจะได้เปรียบเทียบความแตกต่างของการส่งออกแรงดันไฟฟ้าของวัสดุผสมแต่ละชนิด ด้วยเครื่อง LF Plus Universal Test Machine (AMETEK, Inc. รุ่น LF PLUS โดยความถี่ทางกลในการเคาะอยู่ในช่วง 0.5-0.8 Hz (เนื่องจากข้อจำกัดของเครื่องมือจึงไม่สามารถปรับความถี่ในการทดสอบได้) แล้ววัดแรงดันไฟฟ้าที่ได้จากวัสดุผสมในแต่ละชนิดที่แรงกดขนาดเท่ากัน ด้วยเครื่อง Tektronix digital oscilloscope (รุ่น TDS 420A) ตัวอย่างของชุดวัดแสดงในรูปที่ 3.4 และหลังจากวัดแรงดันไฟฟ้าที่ได้จากวัสดุในแต่ละครั้งต้องชื้อวัสดุทุกครั้ง โดยนำสายไฟขั้วบวกและขั้วลบสายไฟขั้วลบสลับระยะหนึ่งเพื่อทำให้แรงดันไฟฟ้าที่ตกค้างในวัสดุลดลงได้เร็วขึ้นหรือไม่ก็ปล่อยทิ้งไว้ระยะหนึ่งแรงดันไฟฟ้าที่ตกค้างก็จะลดได้เช่นกันทำให้ค่าแรงดันไฟฟ้าที่ได้จากการวัดเป็นค่าแท้จริง ดังแสดงวงจรการวัดแรงดันไฟฟ้าและการติดตั้งชุดอุปกรณ์วัดแรงดันไฟฟ้าในรูปที่ 3.5 และ 3.5 ตามลำดับ



รูปที่ 3.4 ชุดวัดแรงดันและเครื่อง Tektronix digital oscilloscope (รุ่น TDS 420A)



เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า  
ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

## บทที่ 4 ผลและอภิปรายผลการวิจัย

### 4.1 การศึกษาผลของอุณหภูมิที่มีต่อการเกิดเฟสบริสุทธิ์ โครงสร้างผลึก และลักษณะทางสัณฐานวิทยาของผงผลึก $\text{BaTiO}_3$ โครงสร้างนาโนเส้นลวดที่ได้จากการสังเคราะห์ด้วยกระบวนการเกลือหลอมเหลวโดยไม่ใช้สารลดแรงตึงผิว

ในส่วนนี้จะเป็นการศึกษาถึงผลของอุณหภูมิที่ใช้ในการเผา ที่มีต่อการเกิดเฟสบริสุทธิ์ (purity) โครงสร้างผลึก (crystal structure) และลักษณะทางสัณฐานวิทยา (morphology) ของอนุภาคที่ได้หลังเกิดปฏิกิริยา ซึ่งอุณหภูมิที่ใช้ในการศึกษาได้แก่ 600 700 800 และ 900°C ตามลำดับ

#### 4.1.1 ผลการตรวจสอบเฟสบริสุทธิ์และโครงสร้างผลึกของผงผลึก $\text{BaTiO}_3$ โครงสร้างนาโนเส้นลวด (nanowires) ด้วยเทคนิคการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ (X-ray diffraction technique; XRD)

ในการวิเคราะห์ผลเบื้องต้น เมื่อผู้วิจัยได้ผลของรูปแบบการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ของผงผลึก  $\text{BaTiO}_3$  ที่สังเคราะห์ได้ พีครูปแบบการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ดังกล่าวทั้งหมด จะถูกนำมาทำการเปรียบเทียบกับรูปแบบการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์จากข้อมูลมาตรฐาน โดยในงานวิจัยนี้ใช้ข้อมูลมาตรฐานชุด JCPDS หมายเลข 05-0626 ซึ่งเป็นข้อมูลมาตรฐานของสารประกอบเพอโรฟสไกต์  $\text{BaTiO}_3$  ที่มีโครงสร้างผลึกแบบเตตระโกนอล (tetragonal crystal structure) โดยรูปแบบการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ของผงผลึก  $\text{BaTiO}_3$  ที่อุณหภูมิการสังเคราะห์ 600 700 800 และ 900°C แสดงดังรูปที่ 4.1 พบว่า รูปแบบการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ของผงผลึก  $\text{BaTiO}_3$  ที่สังเคราะห์ได้สำหรับอุณหภูมิ 600 700 และ 800°C ปรากฏรูปแบบการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ขององค์ประกอบหลักสอดคล้องกับรูปแบบการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ของสารประกอบเพอโรฟสไกต์  $\text{BaTiO}_3$  ที่มีโครงสร้างแบบเตตระโกนอล โดยไม่พบองค์ประกอบของเฟสอื่นเจือปน โดยเฉพาะสารประกอบแบเรียมคาร์บอเนต (barium carbonate,  $\text{BaCO}_3$ ) ซึ่งมักพบเป็นเฟสเจือปนเมื่อทำการสังเคราะห์สารประกอบ  $\text{BaTiO}_3$  ด้วยกระบวนการปฏิกิริยาสถานะของแข็ง (solid state reaction method) กระบวนการโซล-เจล (sol-gel method) และกระบวนการไฮโดรเทอร์มอล (hydrothermal method) ดังนั้น จากรูปแบบการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ที่ได้จึงแสดงให้เห็นว่าสารตั้งต้น  $\text{BaCO}_3$  และ  $\text{TiO}_2$  สามารถเกิดปฏิกิริยากันเป็นสารประกอบ  $\text{BaTiO}_3$  ที่สมบูรณ์ได้ที่ช่วงอุณหภูมิ 600-800°C แต่อย่างไรก็ตาม นอกจากจะพบเฟสหลักของสารประกอบ  $\text{BaTiO}_3$  แล้ว สำหรับรูปแบบการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ที่ได้จากผงผลึกที่ผ่านการสังเคราะห์ที่อุณหภูมิ 900°C นั้น ยังปรากฏพีคการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ของเฟสแปลกปลอมอื่นเจือปนด้วย ซึ่งเมื่อทำการตรวจสอบพบว่า พีคการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์แปลกปลอมดังกล่าวสอดคล้องกับพีครูปแบบการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ของสารประกอบแบเรียมไดไททาเนียมเพนตะออกไซด์ ( $\text{BaTi}_2\text{O}_5$ ) ซึ่งเป็นผลมาจากการที่สัดส่วนองค์ประกอบของสารประกอบแบเรียมไททาเนียมออกไซด์ที่อุณหภูมิดังกล่าวมีไททาเนียมเกินพอดี (Ti-rich composition) ซึ่งพีคการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ของสารประกอบ  $\text{BaTi}_2\text{O}_5$  ดังกล่าวนี้นี้ตรงตามข้อมูลมาตรฐาน JCPDS หมายเลข 34-0133 ซึ่งเฟสแปลกปลอมในลักษณะดังกล่าวที่เกิดขึ้นนั้น มีความเป็นไปได้ที่จะเกิดจากการให้อุณหภูมิที่สูงเกินกว่าความต้องการของระบบ ทำให้เกิดการสลายตัวของแบเรียม จึงส่งผลกระทบต่อให้เกิดปฏิกิริยาการเกิดเป็น  $\text{BaTiO}_3$  ไม่สมบูรณ์ นอกจากนี้ เมื่อทำการวิเคราะห์เพิ่มเติมจากรูปแบบการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ที่ได้

ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

พบว่า เมื่ออุณหภูมิเพิ่มสูงขึ้น จะส่งผลให้สารประกอบ  $\text{BaTiO}_3$  ที่สังเคราะห์ได้ แสดงโครงสร้างผลึกเป็นแบบเตตระโกนอลได้ชัดเจนมากขึ้นหรือมีความเป็นเตตระโกนอล (tetragonality) มากขึ้น โดยวิเคราะห์ได้จาก การที่พีครูปแบบการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ที่บริเวณมุม  $45^\circ$  เกิดการแตกออกเป็นพีคของระนาบ (200) และ (002) อย่างเห็นได้ชัด (แสดงดังรูปที่ 4.1, กรอบเส้นประสีน้ำเงิน) ซึ่งการแตกออกของพีคที่มุมดังกล่าวเป็นพีค การเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ที่เป็นเอกลักษณ์เฉพาะของสารประกอบ  $\text{BaTiO}_3$  โครงสร้างแบบเตตระโกนอล ดังนั้น เมื่อพิจารณาจากรูปแบบการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์จากทุกอุณหภูมิ พบว่า อุณหภูมิ  $800^\circ\text{C}$  เป็นอุณหภูมิที่มีความ เป็นเตตระโกนอลมากที่สุดและยังคงแสดงเฟสเดี่ยวของสารประกอบ  $\text{BaTiO}_3$  ดังนั้น อุณหภูมิ  $800^\circ\text{C}$  จึงเป็น อุณหภูมิที่เหมาะสมที่สุดสำหรับการสังเคราะห์  $\text{BaTiO}_3$  ในงานวิจัยนี้ จากนั้น เมื่อพิจารณารูปแบบการ เลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ของสารประกอบ  $\text{BaTiO}_3$  ที่อุณหภูมิ  $600\text{-}900^\circ\text{C}$  พบสิ่งที่น่าสังเกตว่า พีคที่ปรากฏที่ ตำแหน่งซึ่งตรงกับระนาบ (111) มีความเข้มเพิ่มขึ้นเมื่ออุณหภูมิสูงขึ้น เมื่อนำมาวิเคราะห์ประกอบกับลักษณะ ทางสัณฐานวิทยาที่มีลักษณะเป็นแบบนาโนเส้นลวด (nanowires) ดังแสดงในรูปที่ 4.5 แล้ว จึงมีความเป็นไปได้ว่า โครงสร้างนาโนเส้นลวดของ  $\text{BaTiO}_3$  ที่สังเคราะห์ได้นี้ มีความชอบในการเติบโตของเส้นลวดนาโนไปใน ทิศทางของระนาบ (111)

จากรูปแบบการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์โดยรวมที่ได้มานั้น ผู้วิจัยได้ทำการศึกษาและวิเคราะห์ข้อมูลทาง โครงสร้างเชิงลึกของรูปแบบการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ของผลึก  $\text{BaTiO}_3$  สังเคราะห์ที่อุณหภูมิ  $800^\circ\text{C}$  ด้วย วิธีวิเคราะห์แบบริทเวลด์ (Rietveld analysis method) โดยการเทียบกับข้อมูลมาตรฐานจากฐานข้อมูล มาตรฐาน Crystallographic Information หมายเลข 73643 ด้วยซอฟต์แวร์ชื่อ JANA2006 เพื่อยืนยัน โครงสร้างผลึกที่ได้ ซึ่งกราฟที่ได้จากการวิเคราะห์แสดงดังรูปที่ 4.2 จากรูป เส้นสีดำแสดงรูปแบบการเลี้ยวเบน รังสีเอกซ์ที่ได้จากเครื่องมือ สัญลักษณ์ “+” สีน้ำเงินแสดงถึงรูปแบบการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ที่ได้จากการ คำนวณด้วยซอฟต์แวร์ เส้นในแนวตั้งสีแดงแสดงระนาบ ( $h\ k\ l$ ) และเส้นสีเขียวแสดงให้เห็นถึงความแตกต่าง ของรูปแบบการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ที่ได้จากการวิเคราะห์ด้วยเครื่องมือและจากการคำนวณด้วยซอฟต์แวร์ ผลที่ ได้พบว่า รูปแบบการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ของผลึกที่ผ่านการเผาที่อุณหภูมิ  $800^\circ\text{C}/3\text{h}$  สอดคล้องกับรูปแบบ การเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ของสารประกอบเพอโรฟสไกต์  $\text{BaTiO}_3$  ที่มีโครงสร้างผลึกแบบเตตระโกนอล (tetragonal crystal structure) มีระบบผลึกคือ  $P4mm$  ซึ่งตรงตามไฟล์ข้อมูลมาตรฐาน Crystallographic Information หมายเลข 73643 โดยไม่พบเฟสแปลกปลอมชนิดอื่นเจือปน ซึ่งพบว่าผลึก  $\text{BaTiO}_3$  ดังกล่าว มีค่าแลตทิซพารามิเตอร์ ( $a = b \neq c$ ) ใกล้เคียง (ภายใต้ส่วนเบี่ยงเบนมาตรฐานเท่ากับ  $\pm 0.001$ ) กับค่าแลตทิซพารามิเตอร์จากข้อมูลมาตรฐาน โดยมีค่า  $a$  เท่ากับ  $3.9959(1)$  และ  $c$  เท่ากับ  $4.0305(2)$  Å โดยมีค่าความ เป็นเตตระโกนอล (tetragonality,  $c/a$ ) เท่ากับ  $1.0087$  ซึ่งมีค่ามากกว่าค่าความเป็นเตตระโกนอลของ สารประกอบ  $\text{BaTiO}_3$  โครงสร้างนาโนเส้นลวดที่สังเคราะห์ได้จากกระบวนการไฮโดรเทอร์มอล (hydrothermal method) คือ  $1.0076$  และกระบวนการโทโปเคมี (topochemical method) คือ  $1.0045$  ดังแสดงในตารางที่ 4.1 โดยค่าความน่าเชื่อถือที่ได้จากการวิเคราะห์โครงสร้างผลึกเชิงลึกด้วยวิธี Rietveld จะ แสดงด้วยค่า R (R-value;  $R_{\text{obs}}$ ,  $R_p$ ,  $R_{\text{wp}}$ ) ในงานวิจัยนี้ พบว่าค่า  $R_{\text{obs}} = 7.79$   $R_{\text{wp}} = 10.60\%$ ,  $R_p = 7.83\%$  และค่าความแม่นยำในการวิเคราะห์แสดงด้วยค่า GOF = 1.36 ซึ่งมีค่าเข้าใกล้ 1 ถือว่าการวิเคราะห์โครงสร้าง เชิงลึกในงานวิจัยนี้เป็นที่ยอมรับ โดยตัวแปรที่ได้จากการวิเคราะห์โครงสร้างเชิงลึกด้วยวิธีริทเวลด์สรุปได้ดัง ตารางที่ 4.1

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

ตารางที่ 4.1 แสดงผลของตัวแปร (parameters) ที่ได้จากการวิเคราะห์โครงสร้างเชิงลึกด้วยวิธีริวเอล

	This work	Hydrothermal Ref: J. Phys. Chem. B, 110 (2006) 12249- 12256	Topochemical Chem. Mater. 21 (2009) 5058-5065
Crystal structure	tetragonal	tetragonal	tetragonal
Space group	<i>P4mm</i>	<i>P4mm</i>	<i>P4mm</i>
<i>a</i> (Å)	3.9959(1)	3.9998(4)	4.0049(1)
<i>c</i> (Å)	4.0305(2)	4.0303(3)	4.0230(2)
<i>c/a</i>	1.0087	1.0076	1.0045
<i>V</i> (Å <sup>3</sup> )	64.64	64.73	64.53
$\Delta z_{Ti}$	0.52521(1)	0.475(5)	0.153(3)
$\Delta z_{O1}$	-0.03921(1)	0.029(1)	-0.0274(7)
$\Delta z_{O2}$	-0.50288(3)	0.528(2)	-0.0112(9)
<i>R</i> <sub>obs</sub> (%)	7.79	5.19	-
<i>R</i> <sub>p</sub> (%)	7.85	-	7.38
<i>R</i> <sub>wp</sub> (%)	10.60	6.75	10.06
GOF	1.36	1.30	11.86

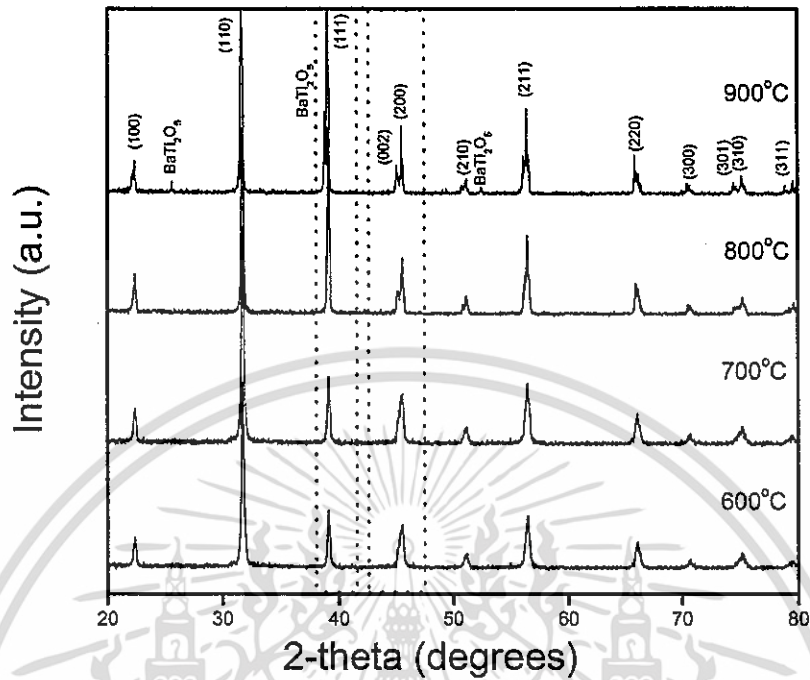
(Rietveld analysis method)

นอกจากนี้ ผลการวิเคราะห์หาค่าตำแหน่งอะตอมในหน่วยเซลล์ (unit cell) ของผงผลึก BaTiO<sub>3</sub> ที่ได้จากการวิเคราะห์โครงสร้างผลึกด้วยซอฟต์แวร์ JANA2006 ดังแสดงในตารางที่ 4.1 ยังสามารถใช้ในการสร้างแบบจำลองโครงสร้างผลึกของ BaTiO<sub>3</sub> ใน 1 หน่วยเซลล์ โดยในงานวิจัยนี้ใช้ซอฟต์แวร์ Visualization for Electronic and Structural Analysis (VESTA) ซึ่งแสดงแบบจำลองโครงสร้างผลึกของ BaTiO<sub>3</sub> ที่อุณหภูมิ 800°C ได้ดังรูปที่ 4.2 (รูปเล็ก) และนอกจากนี้ ค่าตำแหน่งอะตอมที่คำนวณได้จากซอฟต์แวร์ JANA2006 ยังสามารถนำมาใช้ในการคำนวณหาค่าสภาพขั้วธรรมชาติ (spontaneous polarization) ได้ดังสมการที่ 4.1

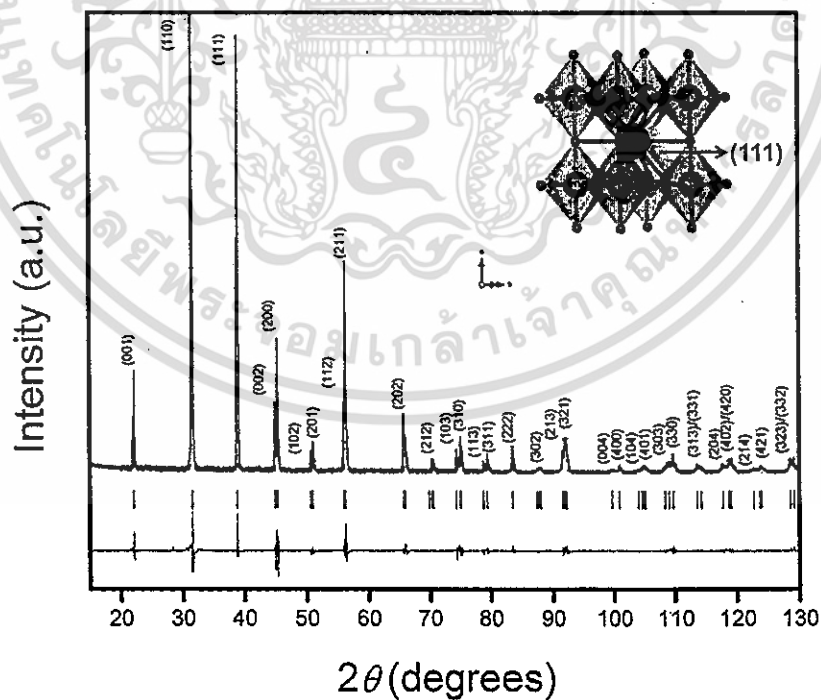
$$P_s = \frac{e}{V} \sum Z''_i \Delta_i \quad (4.2)$$

เมื่อ  $P_s$  คือ ค่าสภาพขั้วธรรมชาติที่คำนวณได้  $e$  คือค่าประจุอิเล็กตรอน ( $\mu\text{C}$ )  $V$  คือ ปริมาตรหน่วยเซลล์ ( $\text{cm}^3$ )  $Z''_i$  คือค่าประจุไอออนของไอออน  $i$  (ใช้อ้างอิงจากงานวิจัยของ A. W. Hewat [44]) และ  $\Delta_i$  คือค่า displacement ของไอออน  $i$  ซึ่งผลการคำนวณพบว่าค่าความมีขั้วธรรมชาติ (spontaneous polarization) ของผงผลึก BaTiO<sub>3</sub> โครงสร้างนาโนเส้นลวด ที่สังเคราะห์ได้ที่อุณหภูมิ 800°C มีค่าเท่ากับ  $49.7 \mu\text{C}/\text{cm}^2$

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้



รูปที่ 4.1 รูปแบบการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ของผงผลึก  $\text{BaTiO}_3$  หลังจากกระบวนการกลี้อหลอมเหลว ที่อุณหภูมิ 600-900°C เป็นระยะเวลา 3 ชั่วโมง



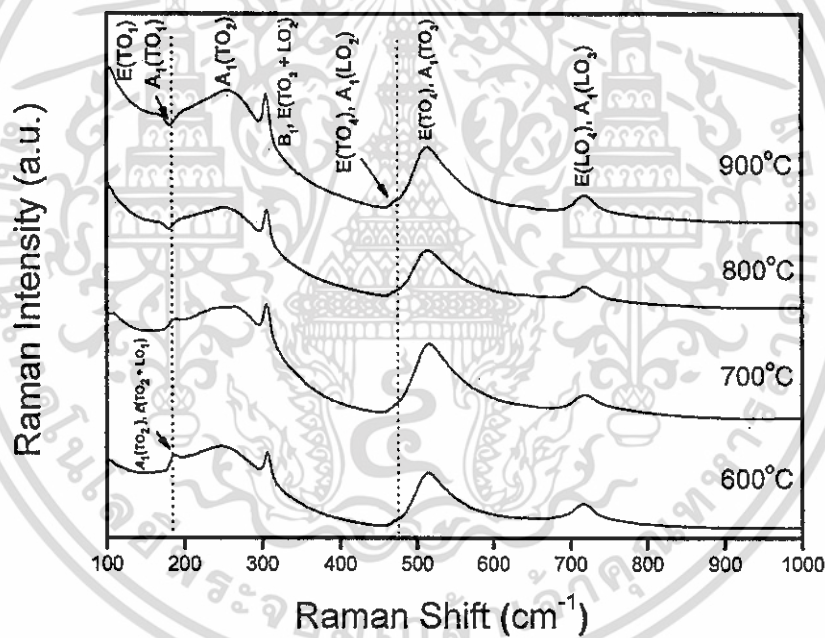
รูปที่ 4.2 รูปแบบการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์หลังผ่านการวิเคราะห์โครงสร้างด้วยวิธีริทเวล (Rietveld analysis method) ของผงผลึก  $\text{BaTiO}_3$  หลังจากกระบวนการกลี้อหลอมเหลว ที่อุณหภูมิ 800°C เป็นระยะเวลา 3 ชั่วโมง

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

อย่างไรก็ตามด้วยข้อจำกัดบางประการของเทคนิคการวิเคราะห์ลักษณะเฉพาะด้วยรังสีเอกซ์ ซึ่งไม่สามารถตรวจวัดสารประกอบที่ไม่มีความเป็นผลึกหรือมีความเป็นผลึกต่ำได้ รวมไปถึงสารที่มีปริมาณน้อยมากกว่า 5% โดยน้ำหนักได้ การนำเทคนิคอื่นเข้ามาพิจารณาร่วมกับเทคนิค XRD จึงมีความจำเป็นและได้รับความสนใจ ซึ่งก็คือ เทคนิครามาน สเปกโตรสโคปี (Raman spectroscopy)

#### 4.1.2 ผลการตรวจสอบเฟสบริสุทธิ์และโครงสร้างผลึกของผงผลึก $\text{BaTiO}_3$ ที่อุณหภูมิ 600-800°C ด้วยเทคนิครามานสเปกโตรสโคปี (Raman spectroscopy)

เทคนิครามานเป็นอีกเทคนิคหนึ่งซึ่งมีความเฉพาะเจาะจงของพลังงานที่ทำให้เกิดการสั่นในโหมดต่างๆเมื่อมีการเปลี่ยนแปลงความสามารถในการเกิดขั้ว (polarizability) ของแต่ละพันธะเคมีในระดับโมเลกุล โดยจะแสดงผลออกมาเป็นรูปแบบสเปกตรัมรามาน ซึ่งผลสเปกตรัมรามาน (Raman spectra) ของผงผลึก  $\text{BaTiO}_3$  ที่ผ่านการสังเคราะห์ด้วยกระบวนการเกลือหลอมเหลวที่อุณหภูมิ 600 700 800 และ 900°C แสดงดังรูปที่ 4.3



รูปที่ 4.3 รูปแบบรามานสเปกตรัม (Raman spectrum) ของสารประกอบ  $\text{BaTiO}_3$  สังเคราะห์ด้วยกระบวนการเกลือหลอมเหลวที่อุณหภูมิการเผา 600-800°C เป็นระยะเวลา 3 ชั่วโมง

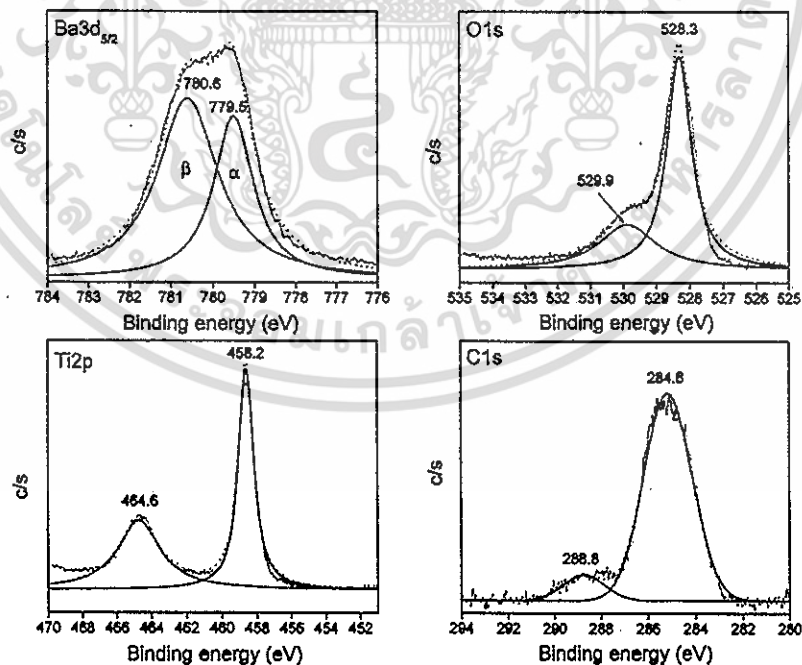
จากรูปแบบรามานสเปกตรัมของผงผลึก  $\text{BaTiO}_3$  ที่แสดงในรูปที่ 4.3 พบว่าพิกที่ปรากฏทั้งหมดสอดคล้องกับรูปแบบรามานสเปกตรัมของสารประกอบ  $\text{BaTiO}_3$  ที่มีโครงสร้างผลึกเป็นแบบเตตระโกนอล ซึ่งการวิเคราะห์เชิงลึกจะอาศัยหลักการวิเคราะห์โดยพิจารณาจากทฤษฎีระบบสมมาตร (point group theory) ของผลึก ซึ่งสำหรับผลึก  $\text{BaTiO}_3$  นั้น ในระบบสมมาตรของโครงสร้างแบบคิวบิก ( $Pm\bar{3}m; Oh^h$ ) จะตอบสนองต่อการกระตุ้นด้วยความยาวคลื่นย่านอินฟราเรด หรือเรียกว่า IR-active ( $3F_{1u}$  (IR) +  $F_2$ ) แต่ไม่สามารถตอบสนองต่อการกระตุ้นด้วย laser ในเทคนิครามาน หรือที่เรียกว่า Raman inactive ดังนั้น หากโครงสร้างเอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่นุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

ผลึกของ  $\text{BaTiO}_3$  ที่สังเคราะห์ได้เป็นแบบคิวบิก ก็จะไม่ปรากฏพีครามานสเปกตรัมใดๆ แต่ในขณะที่  $\text{BaTiO}_3$  ที่มีโครงสร้างผลึกเป็นแบบเตตระโกนอล ( $P4mm$ ;  $C4_v$ ) ซึ่งมีการเลื่อนออกจากตำแหน่งสมมาตรของอะตอม Ti ในตำแหน่งออกตรอะซีตรอลของออกซิเจน ( $\text{TiO}_6$ ) ส่งผลให้เกิดการเปลี่ยนแปลงของสภาพขั้ว (polarization) จึงเกิดการตอบสนองต่อเทคนิครามานแบ่งออกเป็น 8 โหมด คือ  $4[E(\text{TO}) + E(\text{LO})]$  (IR & R) +  $3[A_1(\text{TO}) + A_1(\text{LO})]$  (IR & R) +  $B_1$  (R) ซึ่งสอดคล้องกับรูปแบบรามานสเปกตรัมที่แสดงในรูปที่ 4.3 โดยพีคที่บริเวณ  $28\text{-}150\text{ cm}^{-1}$  สอดคล้องกับโหมดการสั่นแบบไม่แข็งแรงของโหมด  $E(\text{TO}_1)$  พีคหัวลง (dip) ที่บริเวณ  $180\text{ cm}^{-1}$  สอดคล้องกับโหมดการสั่น  $A_1(\text{TO}_1)$  ซึ่งพีคที่ตำแหน่งนี้เป็นเอกลักษณ์เฉพาะของวัสดุเฟอร์โรอิเล็กทริกทุกชนิด ซึ่งเกิดจากการสั่นแบบ anti-resonance ส่วนพีคฐานกว้าง (broad peak) ที่บริเวณช่วง  $269\text{ cm}^{-1}$  สอดคล้องกับการสั่นแบบ transverse ของโหมด  $A_1(\text{TO}_2)$  ส่วนพีคที่ตำแหน่ง  $305\text{ cm}^{-1}$  และพีคขนาดเล็กที่ตำแหน่ง  $473\text{ cm}^{-1}$  สอดคล้องกับพีคการสั่นของโหมด  $[B_1, E(\text{TO}_3 + \text{LO}_2)]$  และ  $[E(\text{TO}_4) + A_1(\text{LO}_2)]$  ตามลำดับ โดยที่ที่บริเวณตำแหน่ง  $305\text{ cm}^{-1}$  นั้นเป็นพีคการสั่นในระดับอะตอมแบบไม่สมมาตร (asymmetric vibration) ของพันธะระหว่าง Ti-O ในตำแหน่งออกตรอะซีตรอล ( $\text{TiO}_6$ ) ซึ่งพีคที่ตำแหน่งนี้ถือเป็นเอกลักษณ์เฉพาะของโครงสร้างแบบเตตระโกนอล และจะไม่ปรากฏเมื่อ  $\text{BaTiO}_3$  มีโครงสร้างเป็นคิวบิกหรือเกิดการเปลี่ยนโครงสร้างไปเป็นแบบคิวบิกเมื่อถูกให้ความร้อนจนเกินกว่าอุณหภูมิคูรี (Curie temperature;  $T_c$ ) นอกจากนี้ พีคที่ตำแหน่ง  $521$  และ  $702\text{ cm}^{-1}$  สอดคล้องกับการสั่นของโหมด  $[E(\text{TO}_4), A_1(\text{TO}_3)]$  และ  $[E(\text{LO}_4) + A_1(\text{LO}_3)]$  ส่วนความแตกต่างของรูปแบบสเปกตรัมรามานที่เกิดขึ้นอย่างชัดเจนในช่วงตำแหน่ง  $170\text{-}280\text{ cm}^{-1}$  ที่เกิดขึ้นที่อุณหภูมิในการสังเคราะห์  $600$  และ  $800^\circ\text{C}$  นั้นเกิดจากสาเหตุของการจัดเรียงตัวตามความชอบของอะตอม หรือที่เรียกว่า preferential orientation ซึ่งอาจมีสาเหตุมาจากความแตกต่างของรูปร่างและขนาดของโครงสร้างนาโนที่สังเคราะห์ได้ ซึ่งพฤติกรรมดังกล่าวโดยเฉพาะการสั่นของโหมด  $A_1(\text{TO}_1)$  ที่ตำแหน่ง  $180\text{ cm}^{-1}$  นั้นจะขึ้นโดยตรงกับความชอบในการจัดเรียงตัวของอะตอมเมื่อถูกกระตุ้นด้วยรามาน และในอีกกรณีหนึ่งคือการที่พีคในแนวตั้งหรือพีคหัวกลับ (dip) ของการสั่นในโหมด  $A_1(\text{TO}_1)$  สามารถเปลี่ยนไปเป็นพีคในแนวตั้งของโหมดการสั่น  $[A_1(\text{TO}_1), E(\text{TO}_1 + \text{LO}_1)]$  ได้นั้นเนื่องมาจากความเค้นภายในวัสดุ (internal stress) ดังนั้นจากการวิเคราะห์เฟสบริสุทธิ์และโครงสร้างผลึกด้วยเทคนิคการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์และเทคนิครามาน สามารถยืนยันได้ว่า ผลผลิตภัณฑ์ที่สังเคราะห์ได้จากกระบวนการเคลือบเหลวดังกล่าวเป็นสารประกอบเพอร์รอฟสไกต์  $\text{BaTiO}_3$  และมีโครงสร้างผลึกเป็นแบบเตตระโกนอล (tetragonal crystal structure)

#### 4.1.3 ผลการวิเคราะห์พื้นผิววัสดุด้วยเทคนิคเอกซเรย์โฟโตอิเล็กตรอน สเปกโตรสโคปี (X-ray photoelectron spectroscopy, XPS)

กราฟแสดงผลการวิเคราะห์พื้นผิววัสดุด้วยเทคนิค XPS แสดงดังรูปที่ 4.4 ซึ่งทำการตรวจวิเคราะห์ด้วยเครื่อง XPS รุ่น PHI5000VersaProbell (ULVAC-Phi. Inc.) ใช้แหล่งกำเนิดอิเล็กตรอนเป็นของแมกนีเซียม ( $\text{MgK}\alpha$ ) และทำการเทียบมาตรฐานของผลที่ได้ด้วยการกำหนดค่าพลังงานพันธะ (binding energy, BE) ของคาร์บอนไว้ที่  $284.8\text{ eV}$  และพีคการดูดกลืนรังสีเอกซ์ที่ปรากฏทุกพีคได้ผ่านการ deconvolute โดยใช้ฟังก์ชันผสมของ Lorentzian และ Gaussian (Lorentzian-Gaussian mixed function) ซึ่งรูปที่ 4.4 แสดงพีคการดูดกลืนรังสีเอกซ์ของอะตอม  $\text{Ba}_{3d5/2}$   $\text{Ti}_{2p}$   $\text{O}_{1s}$  และ  $\text{C}_{1s}$  จากบริเวณพื้นผิวของผลึก  $\text{BaTiO}_3$  โครงสร้างแบบนาโนเส้นลวด (nanowires) สังเคราะห์ที่อุณหภูมิ  $800^\circ\text{C}$  พบว่า พีคของ  $\text{Ba}_{3d5/2}$  ปรากฏที่บริเวณ BE เท่ากับ  $780.6\text{ eV}$  (เครื่องหมาย  $\beta$ ) และ  $779.5\text{ eV}$  (เครื่องหมาย  $\alpha$ ) ซึ่งเอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

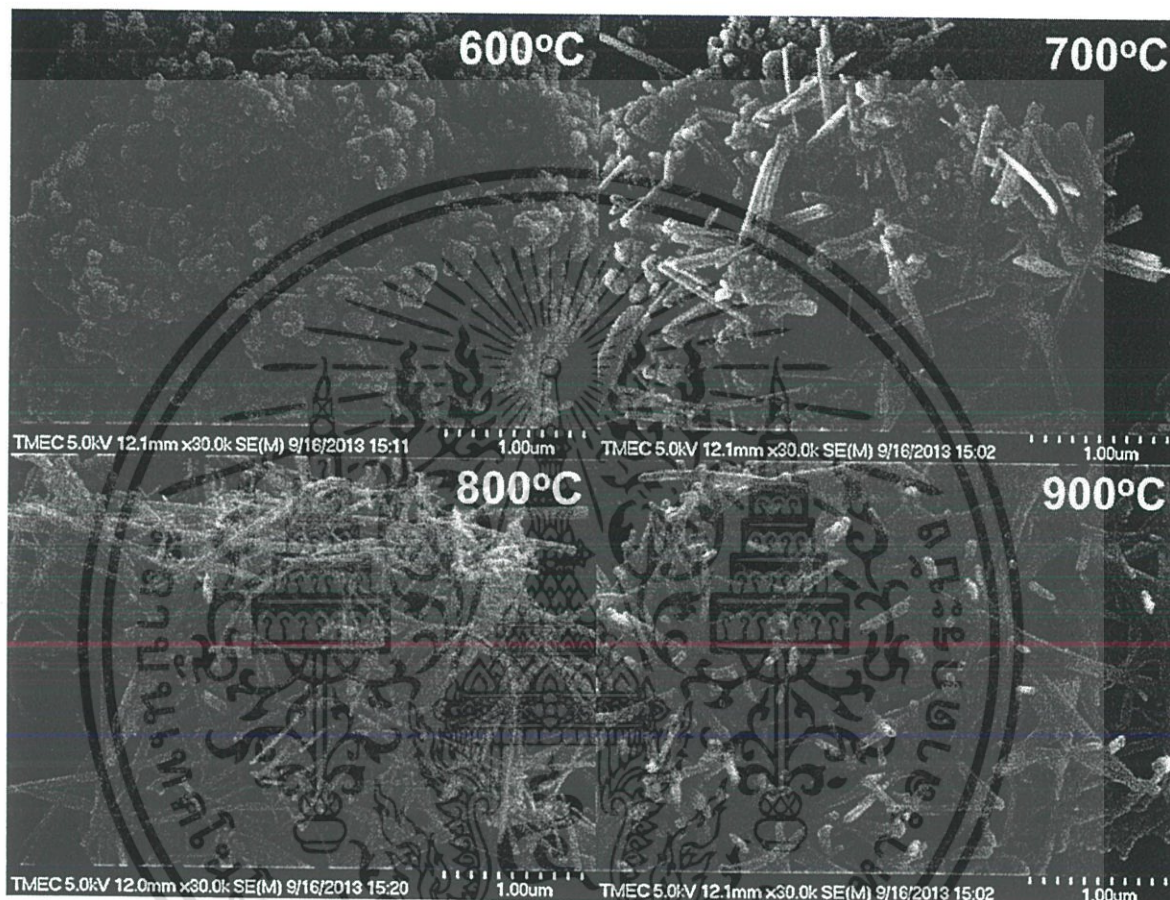
สอดคล้องกับพีคการดูดกลืนของอะตอมแบเรียมที่มีเลขออกซิเดชันเป็น +2 ในสารประกอบแบเรียมคาร์บอเนต ( $\text{BaCO}_3$ ) และอะตอมแบเรียมที่มีเลขออกซิเดชันเป็น +2 ในสารประกอบเพอโรฟสไกต์  $\text{BaTiO}_3$  ตามลำดับ พีคของ  $\text{O}_{1s}$  เมื่อทำการตีคอนไวลูทแล้วปรากฏพีคที่ 2 ตำแหน่งคือที่พีคหลักบริเวณพลังงานพันธะ 528.3 eV สอดคล้องกับออกซิเจนที่อยู่ในสารประกอบเพอโรฟสไกต์  $\text{BaTiO}_3$  ส่วนที่บริเวณ BE สูงกว่าซึ่งมีลักษณะเป็นไหล่ของพีคหลัก สอดคล้องกับออกซิเจนในกลุ่มของสารประกอบคาร์บอเนต ( $-\text{CO}_3^{2-}$ ) ส่วนพีคของอะตอมคาร์บอน ( $\text{C}_{1s}$ ) ก็ปรากฏที่ 2 ตำแหน่งเช่นเดียวกัน โดยที่บริเวณ 284.8 eV คือพีคของพันธะ C-H ที่มาจากสารประกอบไฮโดรคาร์บอน ซึ่งเป็นบริเวณที่ใช้ในการเทียบมาตรฐาน ส่วนพีคที่บริเวณ BE เท่ากับ 288.8 eV มาจากอะตอมคาร์บอนเกิดพันธะกับออกซิเจนเกิดเป็น  $\text{O}-\text{C}=\text{O}$  ซึ่งเป็นลักษณะเฉพาะของสารประกอบในกลุ่มคาร์บอเนต ซึ่งผลที่ได้สอดคล้องกับพีคการดูดกลืนของอะตอมแบเรียม ( $\text{Ba}_{3d}$ ) และออกซิเจน ( $\text{O}_{1s}$ ) จึงสรุปได้ว่าบริเวณพื้นผิวของผงผลึก  $\text{BaTiO}_3$  โครงสร้างแบบนาโนเส้นลวดที่สังเคราะห์ได้มีเฟสแปลกปลอมของ  $\text{BaCO}_3$  เกิดขึ้น ส่วนพีคของอะตอมไททาเนียม ( $\text{Ti}_{2p}$ ) ในที่นี้ปรากฏที่ 2 ตำแหน่งคือ 464.6 และ 458.2 eV สอดคล้องกับพีคของอะตอมไททาเนียมที่ออร์บิทัลที่เป็นคู่กันคือ  $\text{Ti}_{2p_{3/2}}$  และ  $\text{Ti}_{2p_{1/2}}$  ซึ่งทั้งสองตำแหน่งเป็นตำแหน่งของ BE ที่เป็นลักษณะเฉพาะของอะตอมไททาเนียมที่มีเลขออกซิเดชันเท่ากับ +4 ในสารประกอบเพอโรฟสไกต์  $\text{BaTiO}_3$  จากการวิเคราะห์ด้วยเทคนิค XPS จึงสามารถยืนยันเลขออกซิเดชันของอะตอมไททาเนียมในสารประกอบ  $\text{BaTiO}_3$  ได้ แต่อย่างไรก็ตาม จากผลที่ได้พบว่าบริเวณพื้นผิวของผงผลึก  $\text{BaTiO}_3$  ปรากฏเฟสแปลกปลอมของ  $\text{BaCO}_3$  แสดงให้เห็นว่าบริเวณพื้นผิวนี้อาจเกิดสารประกอบแบเรียมไททาเนียมออกไซด์ในสัดส่วนองค์ประกอบที่มีไททาเนียมเกินพอดี (Ti-rich phase) ซึ่งมีความเป็นไปได้ที่จะอยู่ในรูปของสารประกอบ  $\text{BaTi}_2\text{O}_5$   $\text{BaTi}_3\text{O}_7$  หรือ  $\text{BaTi}_4\text{O}_9$  แต่เฟสแปลกปลอมดังกล่าวที่เกิดขึ้นนั้นมีปริมาณน้อยกว่าขีดจำกัดในการตรวจวัดด้วยเทคนิค XRD จึงไม่ปรากฏพีคในรูปแบบการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์



รูปที่ 4.4 ผลการวิเคราะห์พื้นผิววัสดุด้วยเทคนิคเอ็กซ์เรย์โฟโตอิเล็กตรอน (XPS) ของผงผลึก  $\text{BaTiO}_3$  โครงสร้างแบบนาโนเส้นลวด (nanowires) เมื่อผ่านกระบวนการกลี้อหลอมเหลวที่อุณหภูมิ  $800^\circ\text{C}$  เป็นระยะเวลา 3 ชั่วโมง

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

4.1.4 ผลการตรวจสอบลักษณะทางสัณฐานวิทยาด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด (Scanning electron microscope; SEM) ของผงผลึก  $\text{BaTiO}_3$  เมื่อทำการสังเคราะห์ด้วยกระบวนการเกลือหลอมเหลวที่อุณหภูมิ 600-900 °C



รูปที่ 4.5 ภาคนำ FE-SEM ของผงผลึก  $\text{BaTiO}_3$  โครงสร้างนาโนเส้นลวดเมื่อผ่านกระบวนการเกลือหลอมเหลวที่อุณหภูมิ 600 (a) 700 (b) 800 (c) และ 900°C (d) เป็นระยะเวลา 3 ชั่วโมง

งานวิจัยนี้ได้ทำการศึกษาผลของอุณหภูมิที่มีผลต่อลักษณะทางสัณฐานวิทยาของผงผลึก  $\text{BaTiO}_3$  ที่สังเคราะห์ได้จากกระบวนการเกลือหลอมเหลวที่อุณหภูมิ 600-900°C ด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด (Field-emission scanning electron microscope, FE-SEM) ซึ่งภาพลักษณะทางสัณฐานวิทยาของผงผลึก  $\text{BaTiO}_3$  ที่ได้แสดงดังรูปที่ 4.5 โดยจากรูป พบว่า ที่อุณหภูมิ 600°C ผงผลึก  $\text{BaTiO}_3$  มีรูปร่างเป็นแบบกึ่งทรงกลม (quasi-spherical) ปะปนกันอยู่กับรูปทรงลูกบาศก์ (cubic) ในลักษณะของการเกาะกลุ่มกัน มีการกระจายตัวของขนาดและรูปร่างแบบไม่เป็นระเบียบ โดยมีขนาดของอนุภาคอยู่ในระดับไมโครเมตร จากนั้นเมื่ออุณหภูมิเพิ่มขึ้นเป็น 700°C จำนวนอนุภาคที่มีลักษณะทางสัณฐานวิทยาเป็นแบบทรงกึ่งวงกลม (quasi-spherical shape) มีปริมาณลดลง ในขณะที่เริ่มมีการปรากฏของลักษณะทางสัณฐานวิทยารูปทรงแบบแท่งนาโน (nanorods) ปะปนอยู่ด้วย แต่ยังคงมีการกระจายตัวของรูปร่างและขนาดไม่สม่ำเสมอกัน จากนั้นเมื่ออุณหภูมิเพิ่มขึ้นเป็น 800°C ลักษณะทางสัณฐานวิทยาของ  $\text{BaTiO}_3$  เปลี่ยนแปลงไปอย่างเห็นได้ชัด

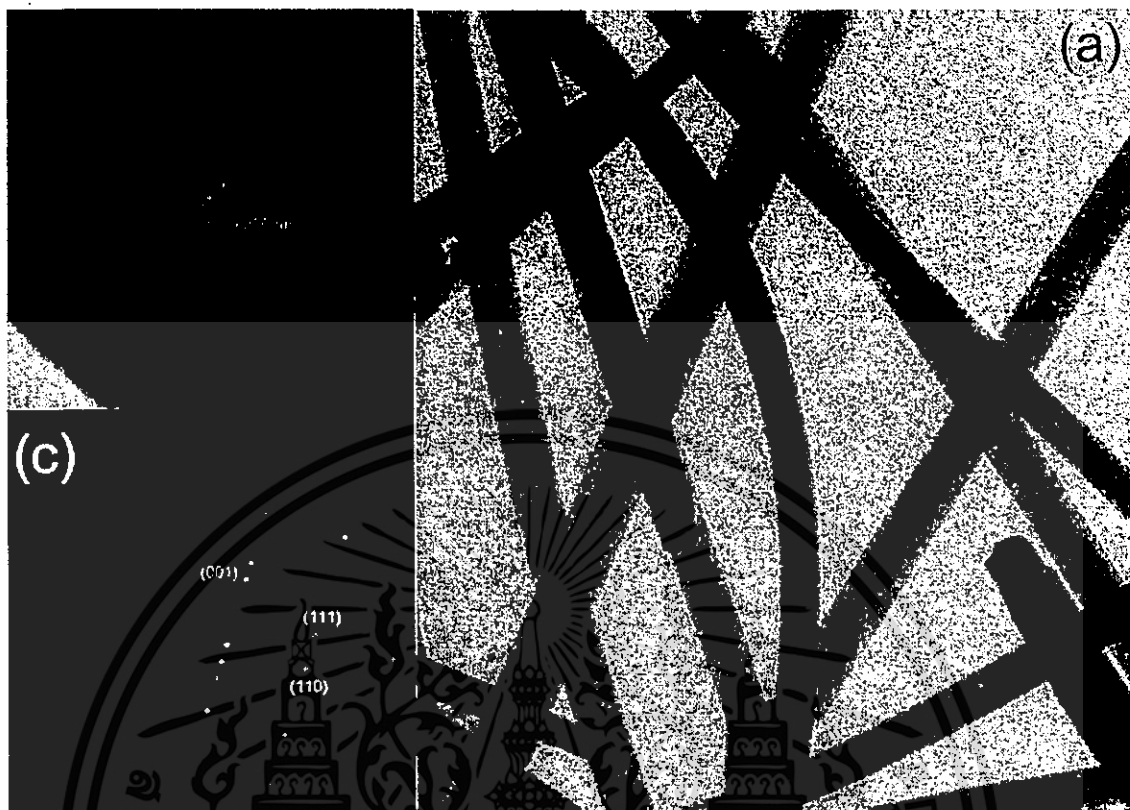
ไม่ว่าการณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

โดยเปลี่ยนจากการที่มีรูปร่างหลากหลายรูปแบบ มีการกระจายตัวของขนาดและรูปร่างไม่สม่ำเสมอ เป็นรูปทรงแบบเส้นลวดที่มีขนาดอยู่ในระดับนาโนเมตรหรือโครงสร้างแบบนาโนเส้นลวด (nanowires) ซึ่งรูปทรงเส้นลวดที่ได้นั้นมีพื้นผิวเรียบและมีความสม่ำเสมอทั้งรูปร่างและขนาด โดยมีขนาดเส้นผ่านศูนย์กลางของรูปทรงนาโนเส้นลวดอยู่ที่  $\sim 70$  nm และมีความยาวอยู่ที่มากกว่า  $5 \mu\text{m}$  จากนั้นเมื่ออุณหภูมิเพิ่มสูงขึ้นเป็น  $900^\circ\text{C}$  พบความแตกต่างของลักษณะทางสัณฐานวิทยาและขนาดอย่างไม่มีนัยสำคัญ โดยลักษณะทางสัณฐานวิทยาที่ได้ยังคงเป็นแบบนาโนเส้นลวด (nanowires) และขนาดใกล้เคียงกับอุณหภูมิ  $800^\circ\text{C}$  ซึ่งจากผลการศึกษาลักษณะทางสัณฐานวิทยาที่ได้นั้นสามารถยืนยันได้ว่า  $\text{BaTiO}_3$  โครงสร้างนาโนเส้นลวด (nanowires) สามารถสังเคราะห์ได้ด้วยวิธีการอย่างง่ายผ่านกระบวนการเกลือหลอมเหลว โดยอุณหภูมิที่ใช้ในการสังเคราะห์นั้นมีความสำคัญและส่งผลกระทบต่อลักษณะทางสัณฐานวิทยาของผลึก  $\text{BaTiO}_3$  ที่ได้อย่างเห็นได้ชัด

#### 4.1.5 ผลการตรวจสอบลักษณะทางสัณฐานวิทยาด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องผ่าน (Transmission electron microscope; TEM) ของผลึก $\text{BaTiO}_3$ โครงสร้างแบบนาโนเส้นลวด (nanowires) เมื่อทำการสังเคราะห์ด้วยกระบวนการเกลือหลอมเหลวที่อุณหภูมิ $800^\circ\text{C}$

ภาพถ่าย TEM แสดงลักษณะทางสัณฐานวิทยาโดยรวม ภาพถ่าย TEM เดี่ยวของโครงสร้างนาโนเส้นลวดพร้อมลักษณะการจัดเรียงหน่วยเซลล์ (lattice fringes) และภาพถ่ายการเลี้ยวเบนอิเล็กตรอนแบบเลือกพื้นที่ (selected area electron diffraction; SAED) ของผลึก  $\text{BaTiO}_3$  หลังผ่านการสังเคราะห์ด้วยกระบวนการเกลือหลอมเหลวที่อุณหภูมิ  $800^\circ\text{C}$  เป็นระยะเวลา 3 ชั่วโมงแสดงดังรูปที่ 4.6 ซึ่งภาพถ่าย TEM ของอนุภาคโดยรวม (รูปที่ 4.6 (a)) แสดงให้เห็นว่า ผลึก  $\text{BaTiO}_3$  ที่สังเคราะห์ด้วยกระบวนการเกลือหลอมเหลวมีลักษณะรูปร่างเป็นแบบเส้นลวดที่มีขนาดเส้นผ่านศูนย์กลางอยู่ในระดับนาโนเมตร หรือที่เรียกว่าโครงสร้างแบบนาโนเส้นลวด (nanowires) ที่มีความสม่ำเสมอเป็นไปในลักษณะเดียวกันทั้งหมด โดยที่ขนาดเส้นผ่านศูนย์กลางและความยาวสอดคล้องกับขนาดที่วัดได้จากเทคนิค SEM ดังกล่าวไปแล้วข้างต้น ส่วนจากภาพถ่าย 4.6 (b) แสดงให้เห็นการจัดเรียงของ lattice fringes โดยพบว่าระยะห่างระหว่างระนาบที่วัดได้โดยใช้ซอฟต์แวร์ชื่อ image J นั้นมีค่าเท่ากับ  $0.236$  nm สอดคล้องกับระยะห่างระหว่างระนาบ (d-spacing) ของระนาบ (111) ซึ่งเป็นลักษณะเฉพาะของสารประกอบ  $\text{BaTiO}_3$  โครงสร้างแบบเตตระโกนอล นอกจากนี้ รูปแบบการเลี้ยวเบนของอิเล็กตรอนในบริเวณเลือกเฉพาะ (SAED pattern) ในรูปที่ 4.6 (c) แสดงให้เห็นลักษณะเป็นจุดส่องสว่างอย่างชัดเจน ซึ่งเป็นลักษณะรูปแบบการเลี้ยวเบนอิเล็กตรอนของผลึกที่มีลักษณะผลึกเป็นแบบผลึกเดี่ยว (single crystal) โดยเมื่อทำการวิเคราะห์จุดส่องสว่างที่ตำแหน่งต่างๆ ดังรูปแล้วพบ การเลี้ยวเบนที่สอดคล้องกับระนาบ (001) (110) และ (111) ซึ่งเป็นลักษณะเฉพาะของโครงสร้างแบบเตตระโกนอลของสารประกอบ  $\text{BaTiO}_3$  เช่นเดียวกัน ดังนั้น จึงสามารถสรุปได้ว่า ผลึก  $\text{BaTiO}_3$  โครงสร้างแบบนาโนเส้นลวด (nanowires) มีขนาดเส้นผ่านศูนย์กลางของเส้นลวด  $\sim 70$  nm และมีความยาวมากกว่า  $5 \mu\text{m}$  นั้นมีโครงสร้างผลึกเป็นแบบเตตระโกนอล โดยผลที่ได้จาก lattice fringes และ SAED นั้นสอดคล้องกับผลที่ได้จากเทคนิคการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ (XRD) และเทคนิครามาน (Raman spectroscopy) ดังกล่าวไปแล้วข้างต้น

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้



รูปที่ 4.6 ภาพถ่าย TEM แสดงลักษณะของอนุภาคโดยรวม ภาพถ่าย TEM (a) พร้อมลักษณะการจัดเรียงหน่วยเซลล์ (lattice fringes) (b) และภาพถ่ายการเลี้ยวเบนอิเล็กตรอนแบบเลือกพื้นที่ (selected area electron diffraction; SAED) (c) ของผลึก  $\text{BaTiO}_3$  โครงสร้างแบบนาโนเส้นลวด (nanowires) หลังการสังเคราะห์ด้วยกระบวนการเกลือหลอมเหลวที่อุณหภูมิ  $800^\circ\text{C}$  เป็นระยะเวลา 3 ชั่วโมง

#### 4.1.6 การเตรียมคอมโพสิตของแบเรียมไททานเนตกับโพลีไดเมทิลซิลอกเซน (BT-PDMS) และการตรวจวัดสมบัติเพียโซอิเล็กทริกด้วยชุดอุปกรณ์ตรวจวัดกระแสไฟฟ้จากการให้แรงกล

ในงานวิจัยนี้ นอกจากผู้วิจัยจะทำการศึกษาลักษณะที่เหมาะสมในการสังเคราะห์ผลึก  $\text{BaTiO}_3$  โครงสร้างแบบนาโนเส้นลวด (nanowires) ด้วยกระบวนการเกลือหลอมเหลวแล้ว ผู้วิจัยยังได้ประยุกต์ใช้ผลึก  $\text{BaTiO}_3$  โครงสร้างแบบนาโนเส้นลวดที่สังเคราะห์ได้มาเตรียมเป็นคอมโพสิตกับพอลิเมอร์ชนิดโพลีไดเมทิลซิลอกเซน (Polydimethylsiloxane, PDMS) และทำการศึกษสมบัติเพียโซอิเล็กทริกทางตรงของคอมโพสิตที่เตรียมขึ้นด้วย

##### 4.1.6.1 การเตรียมคอมโพสิตของแบเรียมไททานเนตกับโพลีไดเมทิลซิลอกเซน (BT-PDMS) และการปรับปรุงสมบัติด้วยแท่งนาโนคาร์บอน (carbon nanotube, CNT)

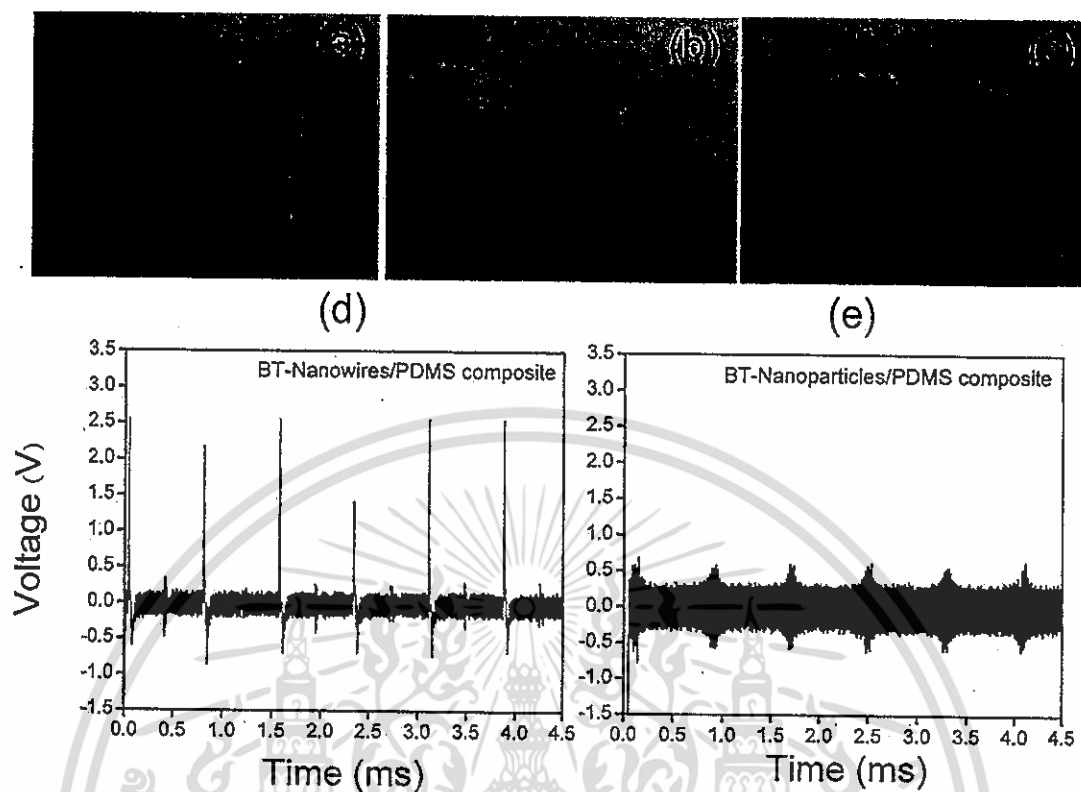
ซึ่งแบเรียมไททานเนต ( $\text{BaTiO}_3$ ) อนุภาคนาโน ปริมาณ 50% โดยน้ำหนักและผงของแท่งนาโนคาร์บอน (CNT) ปริมาณ 10% โดยน้ำหนักใส่ในบีกเกอร์ จากนั้นนำไปปั่นกวนเพื่อให้ส่วนผสมกระจายตัวในตัวทำละลายเอทานอล (ethanol) เป็นเวลา 30 นาที นำไปอบที่อุณหภูมิ  $90^\circ\text{C}$  เป็นระยะเวลา 24 ชั่วโมง จนของเอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่นิยมนำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

ผสมที่ได้แห้งสนิท จากนั้นนำมาบดด้วยมือโดยใช้โกรงบดสารเป็นเวลา 5 นาที ของผสมที่ได้จะมีลักษณะเป็นผงละเอียด นำผงที่ได้มาทำการเติมสารละลายพอลิเมอร์ชนิดโพลีไดเมทิลซิลอกเซน ( $C_2H_6OSi$ )<sub>n</sub> ปริมาณ 10 ml และซิลิโคน อีลาสโตเมอร์ เคียวริงเอเจนท์ปริมาณ 1 ml เพื่อช่วยให้ของผสมมีความเข้ากันได้ง่าย ทำการกวนส่วนผสมทั้งหมดให้เป็นเนื้อเดียวกันเป็นเวลา 20 นาที จากนั้นเทของผสมที่ผ่านการกวนลงในแม่พิมพ์ โดยแม่พิมพ์ที่เตรียมไว้นี้เป็นแม่พิมพ์สี่เหลี่ยมด้านเท่ามีด้านกว้าง x ยาว เท่ากับ 3 x 3 เซนติเมตร โดยข้อควรระวังคือ ในระหว่างการเทของผสมลงแม่พิมพ์ ควรทำการเทอย่างช้าๆ เพื่อให้ของผสมมีความหนาสม่ำเสมอทุกบริเวณ เมื่อเทของผสมลงแม่พิมพ์แล้ว ให้ตั้งทิ้งไว้ที่อุณหภูมิห้อง เป็นเวลา 24 ชั่วโมง เพื่อทิ้งให้วัสดุคอมโพสิตนั้นแห้ง จากนั้นทำการลอกชิ้นงานออกจากแม่พิมพ์ จะได้ชิ้นงานเป็นแผ่นคอมโพสิตที่มีด้านกว้าง x ยาว เท่ากับ 3 x 3 เซนติเมตร และมีความหนาเท่ากับ 5 มิลลิเมตร สม่ำเสมอกันทั้งแผ่นและมีความยืดหยุ่น ดังรูปที่ 4.7 (a) – (c)

4.1.6.2 การตรวจวัดสมบัติเพียโซอิเล็กทริกทางตรงของวัสดุคอมโพสิตระหว่าง  $BaTiO_3$  โครงสร้างนาโนเส้นลวด (nanowires) และพอลิเมอร์ชนิดโพลีไดเมทิลซิลอกเซน (PDMS) โดยการใช้ชุดอุปกรณ์การตรวจวัดกระแสไฟฟ้าจากการให้แรงกล

ในการตรวจสอบสมบัติเพียโซอิเล็กทริกนั้น ในที่นี้ผู้วิจัยทำการตรวจวัดสมบัติเพียโซอิเล็กทริกแบบทางตรง คือการให้แรงกลกับชิ้นงานคอมโพสิตที่ต้องการตรวจวัด หากชิ้นงานดังกล่าวสามารถแสดงสมบัติเพียโซอิเล็กทริกได้ ชิ้นงานนั้นก็จะตอบสนองต่อแรงกลที่ให้ด้วยการแปลงเป็นกระแสไฟฟ้า แล้วให้สัญญาณทางไฟฟ้าออกมา ซึ่งการตรวจวัดสมบัติเพียโซอิเล็กทริกในงานวิจัยนี้ใช้เครื่องมือในการตรวจวัดร่วมกันของเครื่องให้แรงกระทำคือ LF Plus Universal Test Machine กับเครื่องตรวจวัดการส่งออกของกระแสไฟฟ้าหรือออสซิลโลสโคปรุ่น Tektronix digital oscilloscope โดยหลักการทำงานของเครื่องให้แรงกด หรือเครื่อง LF Plus Universal Test Machine จะทำการให้แรงกระทำกับวัสดุคอมโพสิตที่ติดอยู่กับขั้วไฟฟ้า โดยความถี่ของแรงที่ให้กับขนาดของแรงให้เป็นค่าคงที่ (ในที่นี้ใช้ความถี่ที่ 10 Hz) ซึ่งเมื่อแรงมากระทำต่อวัสดุคอมโพสิต ก็จะทำให้เกิดการไหลของกระแสไฟฟ้าเกิดขึ้น จากนั้นจะใช้เครื่องออสซิลโลสโคปรุ่น Tektronix digital oscilloscope ในการวัดกระแสไฟฟ้าที่เกิดขึ้นและแปรผลเป็นสัญญาณไฟฟ้าออกมาออกมาเป็นกราฟความสัมพันธ์ระหว่างกระแสไฟฟ้า (current) และระยะเวลา (time) ซึ่งผลการตรวจวัดแสดงดังรูปที่ 4.7 (d) พบว่าที่ความถี่ 10 Hz วัสดุคอมโพสิตที่เตรียมจากผงผลึก  $BaTiO_3$  โครงสร้างแบบนาโนเส้นลวด (nanowires) และพอลิเมอร์ชนิดโพลีไดเมทิลซิลอกเซน (PDMS) สามารถตอบสนองโดยการให้กระแสไฟฟ้าสูงสุดที่ 2.6 volt ซึ่งมีค่ามากกว่าค่ากระแสไฟฟ้าที่ได้จากวัสดุคอมโพสิตระหว่าง  $BaTiO_3$  อนุภาคนาโนทรงกลมและพอลิเมอร์ PDMS ซึ่งให้กระแสไฟฟ้าเพียง 0.5 volt แสดงดังรูปที่ 4.7 (d) เป็นผลมาจากแบเรียมไททาเนตโครงสร้างแบบนาโนเส้นลวดมีความเป็นเตตะโกนอลมากกว่า แบเรียมไททาเนตที่มีลักษณะเป็นอนุภาคทรงกลม ซึ่งสังเกตได้จากค่าอัตราส่วนแลตทิทพารามิเตอร์ (c/a) ทำให้แบเรียมไททาเนตโครงสร้างแบบนาโนเส้นลวดแสดงสมบัติเพอร์โรอิเล็กทริกและสมบัติโพลาริเซชันแบบเกิดขึ้นเองได้ดีกว่าอนุภาคนาโนแบเรียมไททาเนต ซึ่งสมบัติเหล่านี้สัมพันธ์กับสมบัติทางไฟฟ้า ดังนั้นแบเรียมไททาเนตโครงสร้างแบบนาโนเส้นลวดจึงมีสมบัติทางไฟฟ้าที่สูง นอกจากนี้การเตรียมในรูปแบบของเส้นลวดระดับนาโนยังส่งผลให้วัสดุมีพื้นที่ผิวเพิ่มขึ้น จึงมีความไวในการเกิดอันตรกิริยาและการส่งออกพลังงานเพิ่มขึ้น และลักษณะที่เป็นแท่งทำให้เกิดการเกี่ยวพันกับท่อนาโนคาร์บอน ซึ่งทำหน้าที่เป็นเส้นทาง การเหนี่ยวนำไฟฟ้า (Conduction path) ส่งผลให้เกิดการกระจายตัวได้ดี วัสดุจึงมีประสิทธิภาพในการส่งออกพลังงานได้ดีขึ้น

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้



รูปที่ 4.7 (a) – (c) ภาพถ่าย วัสดุคอมโพสิตที่เตรียมจากผงผลึก BaTiO<sub>3</sub> โครงสร้างแบบนาโนเส้นลวด (nanowires) และพอลิเมอร์ชนิดโพลีไดเมทิลไซล๊อกเซน (PDMS) (d) กราฟความสัมพันธ์ระหว่างกระแสไฟฟ้าและระยะเวลาในการตอบสนองของคอมโพสิตระหว่างผงผลึก BaTiO<sub>3</sub> โครงสร้างแบบนาโนเส้นลวด (nanowires) และพอลิเมอร์ชนิดโพลีไดเมทิลไซล๊อกเซน (PDMS) และ (e) กราฟความสัมพันธ์ระหว่างกระแสไฟฟ้าและระยะเวลาในการตอบสนองของคอมโพสิตระหว่างผงผลึก BaTiO<sub>3</sub> โครงสร้างแบบนาโนทรงกลม (nanospheres) และพอลิเมอร์ชนิดโพลีไดเมทิลไซล๊อกเซน (PDMS)

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

## บทที่ 5

### สรุปผลการวิจัย

#### 5.1 สรุปผลการทดลอง .

จากการศึกษาการสังเคราะห์อนุภาคแบเรียมไททาเนตโครงสร้างแบบนาโนเส้นลวดและทำการศึกษาสมบัติของวัสดุผสมเพียโซอิเล็กทริกที่ยืดหยุ่นได้ สำหรับประยุกต์ใช้เป็นตัวกักเก็บพลังงานขนาดเล็ก ซึ่งในงานวิจัยนี้ได้ทำการศึกษาผลของอุณหภูมิที่ใช้ในการสังเคราะห์อนุภาคแบเรียมไททาเนต ให้มีโครงสร้างแบบเส้นลวดขนาดนาโนเมตรตามต้องการ โดยทำการสังเคราะห์ผงผลึกแบเรียมไททาเนตจากกระบวนการเกลือหลอมเหลว จากนั้นนำมาเตรียมเป็นวัสดุผสมร่วมกับวัสดุภาคหลักพอลิไคเมทิลไซลอกเซน และมีการปรับปรุงพื้นผิวของแบเรียมไททาเนตและท่อนาโนคาร์บอนเพื่อเพิ่มสมบัติ โดยในการตรวจวิเคราะห์ผลของสารตัวอย่างที่เตรียมได้ คณะผู้วิจัยได้ทำการตรวจวิเคราะห์ความบริสุทธิ์และโครงสร้างผลึก ด้วยเทคนิคการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ (X-Ray diffraction spectroscopy) ร่วมกับการวิเคราะห์โครงสร้างเชิงลึกด้วยเทคนิคแบบบริทเวล (Rietveld refinement analysis) และเทคนิครามานสเปกโตรสโคปี (Raman spectroscopy) จากนั้นตรวจวิเคราะห์ลักษณะทางสัณฐานวิทยาด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด (Scanning electron microscope, SEM) และกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องผ่าน (Transmission electron microscope, TEM) และทำการตรวจวิเคราะห์การส่งออกศักย์ไฟฟ้า (Output Voltage) ด้วยชุดอุปกรณ์วัดแรงดัน ซึ่งเป็นสมบัติหนึ่งของ direct piezoelectric properties โดยผลการวิจัยที่ได้ทั้งหมด สามารถสรุปได้ดังนี้

- 5.1.1 งานวิจัยนี้สามารถทำการสังเคราะห์วัสดุนาโนเฟอร์โรอิเล็กทริกแบเรียมไททาเนต ( $\text{BaTiO}_3$ ; BT) ที่มีโครงสร้างแบบ 1 มิติ (โครงสร้างแบบเส้นลวดนาโน) ด้วยวิธีการสังเคราะห์โดยอาศัยการหลอมเหลวของเกลือ (molten-salt synthesis)
- 5.1.2 จากการศึกษาชนิดของสารตั้งต้น อุณหภูมิ ระยะเวลา และชนิดของเกลือที่ใช้ในการสังเคราะห์ด้วยกระบวนการเกลือหลอมเหลวพบว่า สามารถสังเคราะห์ผงผลึกแบเรียมไททาเนตที่มีความบริสุทธิ์ได้ด้วยเกลือผสมระหว่างโซเดียมคลอไรด์และโพแทสเซียมคลอไรด์ ที่อุณหภูมิการสังเคราะห์  $800^\circ\text{C}$  เป็นระยะเวลา 3 ชั่วโมง โดยอนุภาคแบเรียมไททาเนตที่ได้มีโครงสร้างผลึกเป็นแบบเตตระโกนอล
- 5.1.3 จากการตรวจสอบลักษณะทางสัณฐานวิทยาด้วยเทคนิค SEM และ TEM พบว่า อนุภาคแบเรียมไททาเนตที่ได้มีรูปร่างเป็นแบบเส้นลวดขนาดนาโน (nanowires) โดยมีขนาดเส้นผ่านศูนย์กลางของรูปทรงนาโนเส้นลวดอยู่ที่  $\sim 70$  nm มีความยาวอยู่ที่มากกว่า  $5 \mu\text{m}$  และมีการกระจายตัวอย่างสม่ำเสมอ
- 5.1.4 จากการตรวจสอบสมบัติเพียโซอิเล็กทริกด้วยชุดวัดแรงดัน พบว่า ความถี่ 10 Hz วัสดุคอมโพสิตที่เตรียมจากผงผลึก  $\text{BaTiO}_3$  โครงสร้างแบบนาโนเส้นลวด (nanowires) และพอลิเมอร์ชนิดโพลีไคเมทิลไซลอกเซน (PDMS) สามารถตอบสนองโดยการให้กระแสไฟฟ้าสูงสุดที่ 2.6 volt ซึ่งมีค่ามากกว่าค่ากระแสไฟฟ้าที่ได้จากวัสดุคอมโพสิตระหว่าง  $\text{BaTiO}_3$  อนุภาคนาโนทรงกลมและพอลิเมอร์ PDMS ซึ่งให้กระแสไฟฟ้าเพียง 0.5 volt

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

## เอกสารอ้างอิง

- [1] P. M. Rorvik, T. Grande, M. A. Einarsrud, Adv. Mater. 23 (2011) 4007-4034
- [2] Q. Wan, Q. H. Li, Y. J. Chen, et al. Appl. Phys. Lett.84 (2004) 3654-3656
- [3] E. Comini, G. Faglia, G. Sberveglieri, et al. Appl. Phys. Lett.81 (2002) 1869-1871
- [4] R. J. Wu, Y. J. Sun, C. c. Lin, Sensors. Actuators B 115 (2006) 198-204
- [5] A. Vomiero, S. Bianchi, E. Comini, Thin Solid Films 515 (2007) 8356-8359
- [6] K. M. Sawicka, A. K. Prasad, P. I. Gouma, Sensors Lett. 3 (2005) 31-35
- [7] Y. Shimizu, M. Shimabukuro, H. Arai, Chem. Lett. (1985) 917-920
- [8] T. J. Huang, G. M. Choi, J. Am. Ceram. Soc. 76 (1993) 766-768
- [9] J. Wang, Q. Lin, R. Zhou, Sensors. Actuators B 81 (2002) 248-253
- [10] J. Wang, B. K. Su, S. P. Ruan, Mater. Chem. Phys. 78 (2003) 746-750
- [11] J. wang, G. Song, Thin Solid Films 515 (2007) 8776-8779
- [12] J. Wang, G. Song, J. Q. Qi, Ferroelectrics 355 (2007) 165-170
- [13] B. M. Kulwick J. Am. Ceram. Soc. 74 (1991) 697-708
- [14] Z. Chen, C. Lu, Sensors. Lett. 3 (2005) 274-295
- [15] T. Moromoto, M. Nagao, F. Yokuda, J. Phys. Chem. 73 (1969) 243
- [16] P. G. Su, L. N. Huang, Sensors. Actuators B 123 (2007) 501-507
- [17] F. Jona, G. Shirane, Ferroelectric Crystal, Dover Publications, New York, (1993)
- [18] J. N. Tiwari, R. N. Tiwari, K. S. Kim, Prog. Mater. Sci. 57 (2012) 724-803
- [19] K. Uchino, Am. Ceram. Soc. 72 (1989) 1555
- [20] J. Hong, D. Fang, Appl. Phys. Lett. 92 (2008) 012906
- [21] H. He, W. Yao, C. Wang Am. Chem. Soc. 52 (2013) 15034-15040
- [22] C. Destrée, S. George, B. Champagne, Colloid Polym. Sci. 286 (2008) 15-30
- [23] K. H. Yoon, Y. S. Cho, D. H. Kang, J. Mater. Sci. 33 (1998) 2977-2984
- [24] S. Chakraborty, K. Nemoto, K. Hara, Smart Mater. Structure 8 (1999) 274
- [25] Z. Chen, M. C. Jin, J. Am. Ceram. Soc. 74 (1991) 1325
- [26] L. L. Cow, M. M. Yuen, P. C. H. Chan, Sensors. Actuator B 76 (2001) 310
- [27] W. Tai, J. Oh, Sensors Actuator B 85 (2002) 154
- [28] R. S. Niranjana, S. D. Sathaye, I. S. Mulla, Sensors Actuator B 81 (2001) 64
- [29] B. C. Yadav, P. K. Shula, J. Pure Appl. Phys. 41 (2003) 681
- [30] S. A. Krutovertsev, A. E. Tarasova, Sensors Actuator A 62 (1997) 582
- [31] U. Dellwo, P. Keller, J. U. Meter, Sensors Actuator A 61 (1997) 298
- [32] K. Arshaka, K. Twomey, D. Egan, Sensors 2 (2002) 50

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น มิอนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า  
ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

- [33] Y. Zhang, K. Yu, D. Jiang, *Appl. Surface Sci.* 242 (2005) 212
- [34] Y. Yeh, T. Tseng, D. Chang, *J. Am. Ceram. Soc.* 72 (1989) 1472
- [35] J. Wang, Q. Liu, R. Zhou, *Sensors Actuator B* 81 (2002) 248
- [36] J. Yuk, T. Troczynski, *Sensors Actuator B* 94 (2003) 290
- [37] J. Wang, B. K. Xu, S. P. Ruan, *Mater. Chem. Phys.* 78 (2003) 746
- [38] J. Wang, X. H. Wang, X. D. Wang, *Sensors Actuator B* 108 (2005) 445
- [39] J. Wang, G. Song, *Thin Solid Films* 515 (2007) 8776
- [40] B. D. Stojanovic, C. Jovalekic, V. Vukotic, *Ferroelectrics* 319 (2005) 65
- [41] R. Wongmaneerunt, R. Yimnirun, S. Ananta, *Mater. Lett.* 60 (2006) 1447
- [42] W. Chaisan, R. Yimnirun, S. Ananta, *Ceram. Int.* 35 (2009) 173
- [43] B. A. Hernandez, K. S. Chang, E. R. Fisher, P. K. Dorhout, *Chem. Mater.* 14 (2002) 480-482
- [44] L. Zhao, M. Steinhart, J. Yu, U. Gosele, *J. Mater. Res.* 21 (2006) 685
- [45] S. J. Limmer, S. Seraji, Y. Wu, T. P. Chou, *Adv. Funct. Mater.* 12 (2002) 59
- [46] X. Y. Zhang, X. Zhao, C. W. Lai, J. Wang, *Appl. Phys. Lett.* 85 (2004) 4190
- [47] B. A. Hernandez, K. S. Chang, M. T. Scancella, J. L. Burris, S. Kohli, E. R. Fisher, P. K. Dorhout, *Chem. Mater.* 17 (2005) 5909
- [48] K. Zagar, A. Recnik, S. Sturn, A. Gajovic, M. Ceh, *Mater. Res. Bull.* 46 (2011) 366-371
- [49] S. J. Limmer, S. Seraji, M. J. Forbess, *Adv. Mater.* 13 (2001) 1269
- [50] L. Li, W. Wang, *Sol. State Comm.* 127 (2003) 639-643
- [51] Y. Hayashi, T. Kimura, T. Yamaguchi, *J. Mater. Sci.* 21 (1986) 757-762
- [52] J. H. Park, D. H. Lee, H. S. Shin, B. K. Lee, *J. Am. Ceram. Soc.* 79 (1996) 1130-1132
- [53] K. H. Yoon, Y. S. Cho, D. H. Kang, *J. Mater. Sci.* 33 (1998) 2977-2984
- [54] Y. Mao, S. Banerjee, S. S. Wong, *J. Am. Chem. Soc.* 125 (2003) 15718
- [55] Z. Cai, X. Xing, R. Yu, X. Sun, G. Liu, *Inorg. Chem.* 46 (2007) 7243-7247
- [56] J. Yu, S. Tang, R. Wang, *Cryst. Growth.Des.* 8 (2008) 1481
- [57] H. Deng, Y. C. Qiu, S. H. Yang, *J. Mater. Chem.* 19 (2009) 976

## บทที่ 5

### สรุปผลการวิจัย

#### 5.1 สรุปผลการทดลอง .

จากการศึกษาการสังเคราะห์อนุภาคแบเรียมไททาเนตโครงสร้างแบบนาโนเส้นลวดและทำการศึกษาสมบัติของวัสดุผสมเพียโซอิเล็กทริกที่ยืดหยุ่นได้ สำหรับประยุกต์ใช้เป็นตัวกักเก็บพลังงานขนาดเล็ก ซึ่งในงานวิจัยนี้ได้ทำการศึกษาผลของอุณหภูมิที่ใช้ในการสังเคราะห์อนุภาคแบเรียมไททาเนต ให้มีโครงสร้างแบบเส้นลวดขนาดนาโนเมตรตามต้องการ โดยทำการสังเคราะห์ผงผลึกแบเรียมไททาเนตจากกระบวนการเกลือหลอมเหลว จากนั้นนำมาเตรียมเป็นวัสดุผสมร่วมกับวัสดุหลักพอลิไดเมทิลไซลอกเซน และมีการปรับปรุงพื้นผิวของแบเรียมไททาเนตและท่อนาโนคาร์บอนเพื่อเพิ่มสมบัติ โดยในการตรวจวิเคราะห์ผลของสารตัวอย่างที่เตรียมได้ คณะผู้วิจัยได้ทำการตรวจวิเคราะห์ความบริสุทธิ์และโครงสร้างผลึก ด้วยเทคนิคการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ (X-Ray diffraction spectroscopy) ร่วมกับการวิเคราะห์โครงสร้างเชิงลึกด้วยเทคนิคแบบบริทเวล (Rietveld refinement analysis) และเทคนิครามานสเปกโตรสโคปี (Raman spectroscopy) จากนั้นตรวจวิเคราะห์ลักษณะทางสัณฐานวิทยาด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด (Scanning electron microscope, SEM) และกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องผ่าน (Transmission electron microscope, TEM) และทำการตรวจวิเคราะห์การส่งออกศักย์ไฟฟ้า (Output Voltage) ด้วยชุดอุปกรณ์วัดแรงดัน ซึ่งเป็นสมบัติหนึ่งของ direct piezoelectric properties โดยผลการวิจัยที่ได้ทั้งหมด สามารถสรุปได้ดังนี้

- 5.1.1 งานวิจัยนี้สามารถทำการสังเคราะห์วัสดุนาโนเฟอร์โรอิเล็กทริกแบเรียมไททาเนต ( $\text{BaTiO}_3$ ; BT) ที่มีโครงสร้างแบบ 1 มิติ (โครงสร้างแบบเส้นลวดนาโน) ด้วยวิธีการสังเคราะห์โดยอาศัยการหลอมเหลวของเกลือ (molten-salt synthesis)
- 5.1.2 จากการศึกษาชนิดของสารตั้งต้น อุณหภูมิ ระยะเวลา และชนิดของเกลือที่ใช้ในการสังเคราะห์ด้วยกระบวนการเกลือหลอมเหลวพบว่า สามารถสังเคราะห์ผงผลึกแบเรียมไททาเนตที่มีความบริสุทธิ์ได้ด้วยเกลือผสมระหว่างโซเดียมคลอไรด์และโพแทสเซียมคลอไรด์ ที่อุณหภูมิการสังเคราะห์  $800^\circ\text{C}$  เป็นระยะเวลา 3 ชั่วโมง โดยอนุภาคแบเรียมไททาเนตที่ได้มีโครงสร้างผลึกเป็นแบบเตตระโกนอล
- 5.1.3 จากการตรวจสอบลักษณะทางสัณฐานวิทยาด้วยเทคนิค SEM และ TEM พบว่า อนุภาคแบเรียมไททาเนตที่ได้มีรูปร่างเป็นแบบเส้นลวดขนาดนาโน (nanowires) โดยมีขนาดเส้นผ่านศูนย์กลางของรูปทรงนาโนเส้นลวดอยู่ที่  $\sim 70$  nm มีความยาวอยู่ที่มากกว่า  $5 \mu\text{m}$  และมีการกระจายตัวอย่างสม่ำเสมอ
- 5.1.4 จากการตรวจสอบสมบัติเพียโซอิเล็กทริกด้วยชุดวัดแรงดัน พบว่า ความถี่ 10 Hz วัสดุคอมโพสิตที่เตรียมจากผงผลึก  $\text{BaTiO}_3$  โครงสร้างแบบนาโนเส้นลวด (nanowires) และพอลิเมอร์ชนิดพอลิไดเมทิลไซลอกเซน (PDMS) สามารถตอบสนองโดยการให้กระแสไฟฟ้าสูงสุดที่ 2.6 volt ซึ่งมีค่ามากกว่าค่ากระแสไฟฟ้าที่ได้จากวัสดุคอมโพสิตระหว่าง  $\text{BaTiO}_3$  อนุภาคนาโนทรงกลมและพอลิเมอร์ PDMS ซึ่งให้กระแสไฟฟ้าเพียง 0.5 volt

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

## เอกสารอ้างอิง

- [1] P. M. Rorvik, T. Grande, M. A. Einarsrud, *Adv. Mater.* 23 (2011) 4007-4034
- [2] Q. Wan, Q. H. Li, Y. J. Chen, et al. *Appl. Phys. Lett.* 84 (2004) 3654-3656
- [3] E. Comini, G. Faglia, G. Sberveglieri, et al. *Appl. Phys. Lett.* 81 (2002) 1869-1871
- [4] R. J. Wu, Y. J. Sun, C. c. Lin, *Sensors. Actuators B* 115 (2006) 198-204
- [5] A. Vomiero, S. Bianchi, E. Comini, *Thin Solid Films* 515 (2007) 8356-8359
- [6] K. M. Sawicka, A. K. Prasad, P. I. Gouma, *Sensors Lett.* 3 (2005) 31-35
- [7] Y. Shimizu, M. Shimabukuro, H. Arai, *Chem. Lett.* (1985) 917-920
- [8] T. J. Huang, G. M. Choi, *J. Am. Ceram. Soc.* 76 (1993) 766-768
- [9] J. Wang, Q. Lin, R. Zhou, *Sensors. Actuators B* 81 (2002) 248-253
- [10] J. Wang, B. K. Su, S. P. Ruan, *Mater. Chem. Phys.* 78 (2003) 746-750
- [11] J. wang, G. Song, *Thin Solid Films* 515 (2007) 8776-8779
- [12] J. Wang, G. Song, J. Q. Qi, *Ferroelectrics* 355 (2007) 165-170
- [13] B. M. Kulwick *J. Am. Ceram. Soc.* 74 (1991) 697-708
- [14] Z. Chen, C. Lu, *Sensors. Lett.* 3 (2005) 274-295
- [15] T. Moromoto, M. Nagao, F. Yokuda, *J. Phys. Chem.* 73 (1969) 243
- [16] P. G. Su, L. N. Huang, *Sensors. Actuators B* 123 (2007) 501-507
- [17] F. Jona, G. Shirane, *Ferroelectric Crystal*, Dover Publications, New York, (1993)
- [18] J. N. Tiwari, R. N. Tiwari, K. S. Kim, *Prog. Mater. Sci.* 57 (2012) 724-803
- [19] K. Uchino, *Am. Ceram. Soc.* 72 (1989) 1555
- [20] J. Hong, D. Fang, *Appl. Phys. Lett.* 92 (2008) 012906
- [21] H. He, W. Yao, C. Wang *Am. Chem. Soc.* 52 (2013) 15034-15040
- [22] C. Destrée, S. George, B. Champagne, *Colloid Polym. Sci.* 286 (2008) 15-30
- [23] K. H. Yoon, Y. S. Cho, D. H. Kang, *J. Mater. Sci.* 33 (1998) 2977-2984
- [24] S. Chakraborty, K. Nemoto, K. Hara, *Smart Mater. Structure* 8 (1999) 274
- [25] Z. Chen, M. C. Jin, *J. Am. Ceram. Soc.* 74 (1991) 1325
- [26] L. L. Cow, M. M. Yuen, P. C. H. Chan, *Sensors. Actuator B* 76 (2001) 310
- [27] W. Tai, J. Oh, *Sensors Actuator B* 85 (2002) 154
- [28] R. S. Niranjana, S. D. Sathaye, I. S. Mulla, *Sensors Actuator B* 81 (2001) 64
- [29] B. C. Yadav, P. K. Shula, *J. Pure Appl. Phys.* 41 (2003) 681
- [30] S. A. Krutovertsev, A. E. Tarasova, *Sensors Actuator A* 62 (1997) 582
- [31] U. Dellwo, P. Keller, *J. U. Meter, Sensors Actuator A* 61 (1997) 298
- [32] K. Arshaka, K. Twomey, D. Egan, *Sensors* 2 (2002) 50

เอกสารนี้เป็นลิขสิทธิ์ของมหาวิทยาลัยเทคโนโลยีพระจอมเกล้าธนบุรี อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า  
ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

- [33] Y. Zhang, K. Yu, D. Jiang, *Appl. Surface Sci.* 242 (2005) 212
- [34] Y. Yeh, T. Tseng, D. Chang, *J. Am. Ceram. Soc.* 72 (1989) 1472
- [35] J. Wang, Q. Liu, R. Zhou, *Sensors Actuator B* 81 (2002) 248
- [36] J. Yuk, T. Troczynski, *Sensors Actuator B* 94 (2003) 290
- [37] J. Wang, B. K. Xu, S. P. Ruan, *Mater. Chem. Phys.* 78 (2003) 746
- [38] J. Wang, X. H. Wang, X. D. Wang, *Sensors Actuator B* 108 (2005) 445
- [39] J. Wang, G. Song, *Thin Solid Films* 515 (2007) 8776
- [40] B. D. Stojanovic, C. Jovalekic, V. Vukotic, *Ferroelectrics* 319 (2005) 65
- [41] R. Wongmaneerunt, R. Yimnirun, S. Ananta, *Mater. Lett.* 60 (2006) 1447
- [42] W. Chaisan, R. Yimnirun, S. Ananta, *Ceram. Int.* 35 (2009) 173
- [43] B. A. Hernandez, K. S. Chang, E. R. Fisher, P. K. Dorhout, *Chem. Mater.* 14 (2002) 480-482
- [44] L. Zhao, M. Steinhart, J. Yu, U. Gosele, *J. Mater. Res.* 21 (2006) 685
- [45] S. J. Limmer, S. Seraji, Y. Wu, T. P. Chou, *Adv. Funct. Mater.* 12 (2002) 59
- [46] X. Y. Zhang, X. Zhao, C. W. Lai, J. Wang, *Appl. Phys. Lett.* 85 (2004) 4190
- [47] B. A. Hernandez, K. S. Chang, M. T. Scancella, J. L. Burris, S. Kohli, E. R. Fisher, P. K. Dorhout, *Chem. Mater.* 17 (2005) 5909
- [48] K. Zagar, A. Rečnik, S. Sturn, A. Gajovic, M. Ceh, *Mater. Res. Bull.* 46 (2011) 366-371
- [49] S. J. Limmer, S. Seraji, M. J. Forbess, *Adv. Mater.* 13 (2001) 1269
- [50] L. Li, W. Wang, *Sol. State Comm.* 127 (2003) 639-643
- [51] Y. Hayashi, T. Kimura, T. Yamaguchi, *J. Mater. Sci.* 21 (1986) 757-762
- [52] J. H. Park, D. H. Lee, H. S. Shin, B. K. Lee, *J. Am. Ceram. Soc.* 79 (1996) 1130-1132
- [53] K. H. Yoon, Y. S. Cho, D. H. Kang, *J. Mater. Sci.* 33 (1998) 2977-2984
- [54] Y. Mao, S. Banerjee, S. S. Wong, *J. Am. Chem. Soc.* 125 (2003) 15718
- [55] Z. Cai, X. Xing, R. Yu, X. Sun, G. Liu, *Inorg. Chem.* 46 (2007) 7243-7247
- [56] J. Yu, S. Tang, R. Wang, *Cryst. Growth. Des.* 8 (2008) 1481
- [57] H. Deng, Y. C. Qiu, S. H. Yang, *J. Mater. Chem.* 19 (2009) 976