สำนักหอสมุดกลาง พระจอมเกล้าลาดกระบัง

รายงานการวิจัยฉบับสมบูรณ์

การสังเคราะห์เยื่อเลือกผ่านเซรามิกส์แบเรียมเซอร์โคเนตและแบเรียมอิตเทรต เซอร์โคเนต ด้วยกระบวนการเคมีเชิงกลเพื่อประยุกต์ใช้สำหรับแยกไฮโดรเจน

Synthesis of $BaZrO_3$ and $BaZr_{0.9}Y_{0.1}O_3$ membranes by mechanochemical method for hydrogen separation

นาย นราธิป วิทยากร
นางสาว ปานไพลิน สีหาราช
นาย รังสรรค์ เมืองเหลือ
นาย สุรศักดิ์ เนียมเจริญ

b 12827129
i
เลขหมู่
เลขทะเบียน 145195
รับ เดือน ปี 31 ส.ค. 2560

ได้รับทุนสนับสนุนงานวิจัยจาก เงินงบประมาณแผ่นดิน ประจำปีงบประมาณ 2559
คณะวิทยาศาสตร์
สถาบันเทคโนโลยีพระจอมเกล้าเจ้าคุณทหารลาดกระบัง

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

ชื่อโครงการ การสังเคราะห์เยื่อเลือกผ่านเซรามิกส์แบเรียมเซอร์โคเนตและแบเรียมอิตเทรตเซอร์โคเนตด้วยกระบวนการเคมีเชิงกลเพื่อประยุกต์ใช้สำหรับแยกไฮโดรเจน

แหล่งเงิน เงินงบประมาณแผ่นดิน ประจำปีงบประมาณ พ.ศ. 2559

ประจำปีงบประมาณ 2559 **จำนวนเงินที่ได้รับการสนับสนุน** 713,600 **บาท**

ระยะเวลาทำการวิจัย 1 **ปี ตั้งแต่** 1 ตุลาคม 2558 **ถึง** 30 กันยายน 2559

หัวหน้าโครงการ รศ. ดร. นราธิป วิทยากร
สาขาวิชาเคมี คณะวิทยาศาสตร์ สถาบันเทคโนโลยีพระจอมเกล้าเจ้าคุณทหารลาดกระบัง

ผู้ร่วมวิจัย ผศ. ดร. ปานไพลิน สีหาราช
สาขาวิชาเคมี คณะวิทยาศาสตร์ สถาบันเทคโนโลยีพระจอมเกล้าเจ้าคุณทหารลาดกระบัง

ดร. รังสรรค์ เมืองเหลือ
ภาควิชาอิเล็กทรอนิกส์ คณะวิศวกรรมศาสตร์ สถาบันเทคโนโลยีพระจอมเกล้าเจ้าคุณ-ทหารลาดกระบัง

รศ. ดร. สุรศักดิ์ เนียมเจริญ
ภาควิชาอิเล็กทรอนิกส์ คณะวิศวกรรมศาสตร์ สถาบันเทคโนโลยีพระจอมเกล้าเจ้าคุณ-ทหารลาดกระบัง

บทคัดย่อ

ในปัจจุบันการมองหากระบวนการสังเคราะห์สารประกอบออกไซด์เชิงซ้อนที่มีคุณภาพ สามารถควบคุมลักษณะรูปร่างและขนาดของอนุภาคได้โดยที่ตัวกระบวนการนั้นไม่มีความยุ่งยากซับซ้อน นั้นได้รับความสนใจอย่างแพร่หลาย งานวิจัยนี้ได้นำเสนอกระบวนการสังเคราะห์ที่ตอบสนองต่อความต้องการดังกล่าว จึงได้ทำการสังเคราะห์ผงผลึกแบเรียมเซอร์โคเนต ($BaZrO_3$; BZ) และ แบเรียมอิตเทรตเซอร์โคเนต ($BaZr_{0.9}Y_{0.1}O_3$: BZY) ด้วยกระบวนการโซโนเคมี กระบวนการตกตะกอน และกระบวนการเคมีเชิงกล จากนั้นทำการตรวจสอบเฟสบริสุทธิ์และโครงสร้างผลึกด้วยเทคนิคการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ เทคนิคฟลูเรียร์ทรานสฟอร์ม อินฟราเรด สเปกโตรสโครปี และเทคนิครามาน จากนั้นทำการศึกษาลักษณะทางสัณฐานวิทยาด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด และกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องผ่านตามลำดับ

ซึ่งในระบบ แบเรียมอิตเทรตเซอร์โคเนต ($BaZr_{0.9}Y_{0.1}O_3$: BZY) พบว่า การเตรียมด้วยกระบวนการตกตะกอนและโซโนเคมีนั้นสามารถสังเคราะห์ผงผลึกบริสุทธิ์ $BaZr_{0.9}Y_{0.1}O_3$ ได้โดยผ่านอุณหภูมิการเผาแคลไซน์ที่ 1400 $^{\circ}C$ เป็นระยะเวลา 4 ชั่วโมง โดยอนุภาคที่ได้มีลักษณะเป็นทรงกลมมีการกระจายตัวของขนาดอนุภาคแบบแคบ และเมื่อผ่านคลื่นอัลตราโซนิคเป็นเวลานานขึ้นจะส่งผลทำให้อนุภาคของ $BaZr_{0.9}Y_{0.1}O_3$ มีขนาดใหญ่ขึ้น และเมื่อทำการเผาแคลไซน์ที่อุณหภูมิ 1400 องศาเซลเซียส 4 ชั่วโมง ทำให้อนุภาคเกิดการรวมตัวกันได้ดีจึงเกิดเป็นเกรนขนาดใหญ่ขึ้นอีกทั้งยังพบว่าเมื่อเพิ่มความเข้มข้นของสารตั้งต้นที่ใช้ในการสังเคราะห์ จาก 0.5 เป็น 1 และ 2 โมล/ลิตร จะส่งผลให้สารที่สังเคราะห์ได้มีขนาดอนุภาคที่ลดลง ซึ่งเกิดจากที่ความเข้มข้นสูงกระบวนการเกิดผลึกจะเกิดขึ้นได้ดีกว่ากระบวนการเติบโตของผลึก

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

ในระบบแบเรียมเซอร์โคเนต ($BaZrO_3$) พบว่า กระบวนการเคมีเชิงกลนั้นสามารถสังเคราะห์ผงผลึก $BaZrO_3$ บริสุทธิ์ได้ที่ระยะเวลา 60 นาที โดยไม่มีการให้อุณหภูมิหลังจากกระบวนการเคมีเชิงกลหรือกระบวนการเผาแคลไซน์เพิ่มเติม โดยผงผลึก $BaZrO_3$ ที่สังเคราะห์ได้มีโครงสร้างผลึกเป็นแบบคิวบิก และมีลักษณะรูปร่างของอนุภาคเป็นทรงกลม มีขนาดเล็กอยู่ในระดับไมโครเมตรขนาดย่อม (sub-micrometer) นอกจากนี้ยังพบว่า ระยะเวลาในการสังเคราะห์จะส่งผลต่อการเกิดเฟสบริสุทธิ์และขนาดของอนุภาค โดยเมื่อระยะเวลาในการสังเคราะห์มากขึ้นจะส่งผลให้เกิดเฟส $BaZrO_3$ ที่มีบริสุทธิ์มากขึ้นและอนุภาคมีความเป็นผลึกสูงขึ้น นอกจากนี้ยังส่งผลให้อนุภาคมีขนาดใหญ่ขึ้น รวมไปถึงมีลักษณะการกระจายตัวของอนุภาคเป็นแบบแคบมากขึ้นอีกด้วย นอกจากนี้จากการศึกษาด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องผ่านยังพบว่าอนุภาคเดี่ยวของผงผลึก $BaZrO_3$ มีลักษณะของการเป็นผลึกแบบเดี่ยว (single crystalline) อีกด้วย

คำสำคัญ : สารประกอบออกไซด์, กระบวนการใช้คลื่นเสียง, โซโนเคมี

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

Research Title: Synthesis of $BaZrO_3$ and $BaZr_{0.9}Y_{0.1}O_3$ membranes by mechanochemical method for hydrogen separation
Researcher: Assoc. Prof. Naratip Vittayakorn
Faculty: Science Department: Chemistry

ABSTRACT

Since the simple method for producing the high performance complex oxide materials with well-controlled shape and size have been attracted much attention. This work proposes the synthetic method for produce the Barium zirconate ($BaZrO_3$; BZ) and Barium Yittrate zirconate ($BaZr_{0.9}Y_{0.1}O_3$: BZY) *via* sonochemical, precipitation and mechanochemical synthesis method, respectively. The characterization of product powders was performed by X-ray diffraction (XRD), Fourier transformed infrared spectroscopy (FT-IR), Raman spectroscopy, Scanning electron microscope (SEM) and Transmission electron microscope (TEM).

For the $BaZr_{0.9}Y_{0.1}O_3$ powders, the single phase of BYZ product powders could be synthesized *via* the precipitation and sonochemical method with calcination temperature of 1400°C. The shpherical shape is observed. The particle size is increased and the size distribution becomes narrow with increasing reaction time. In addition, the particle size could be decreased when the concentration of precursor is increased.

For the $BaZrO_3$ product powders, the perovskite barium zirconate ($BaZrO_3$) product powders could be synthesized by an easy and efficient way *via* mechanochemical synthesis method. The interesting results are reported that the single phase with high crystallinity and uniform morphology is obtained at 60 minutes without calcination process. The particle shape, size and size distribution were precisely controlled by changing reaction time. The resulting of individual $BaZrO_3$ particle by TEM suggested that the particle had a basically single crystalline nature.

Keywords: $BaZrO_3$, mechanochemical synthesis, sub-micrometer particle

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

กิตติกรรมประกาศ

งานวิจัยนี้ได้รับการสนับสนุนทุนวิจัยจากสำนักงานคณะกรรมการวิจัยแห่งชาติ ขอขอบคุณ คณะวิทยาศาสตร์ สถาบันเทคโนโลยีพระจอมเกล้าเจ้าคุณทหารลาดกระบังที่อำนวยความสะดวกในการใช้เครื่องมือ สถานที่ ขอขอบคุณห้องปฏิบัติการวัสดุขั้นสูงคณะวิทยาศาสตร์ สถาบันเทคโนโลยีพระจอมเกล้าเจ้าคุณทหารลาดกระบัง ที่อำนวยความสะดวกในการใช้ห้องปฏิบัติการและเครื่องมือบางส่วน รวมไปถึงการช่วยเหลือที่ดีจากนักศึกษาทั้งปริญญาตรี โท และเอก ที่ช่วยกันสร้างห้องวิจัยให้เป็นรูปเป็นร่าง

รศ. ดร. นราธิป วิทยากร
ผศ. ดร. ปานไพลิน สีหาราช
ดร. รังสรรค์ เมืองเหลือ
รศ. ดร. สุรศักดิ์ เนียมเจริญ

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

สารบัญ

หน้า

บทคัดย่อภาษาไทย I
บทคัดย่อภาษาอังกฤษ III
กิตติกรรมประกาศ IV
สารบัญ V
สารบัญตาราง VIII
สารบัญภาพ IX
บทที่ 1 บทนำ
1.1 ความสำคัญและที่มาของปัญหาที่ทำการวิจัย 1
1.2 วัตถุประสงค์ของโครงการวิจัย 4
1.3 ขอบเขตของโครงการวิจัย 5
1.4 ทฤษฎี สมมุติฐาน (ถ้ามี) และกรอบแนวความคิดของโครงการวิจัย 5
1.5 ขั้นตอนของการวิจัยและวิธีการดำเนินงาน 7
1.6 ผลที่คาดว่าจะได้รับ 8
บทที่ 2 ทฤษฎีและหลักการ
2.1 โครงสร้างและสมบัติการนำโปรตอน 9
2.1.1 โครงสร้างแบเรียมอิตเทรตเซอร์โคเนต ($BaY_{0.1}Zr_{0.9}O_3$, BYZ) 9
2.1.2 สมบัติการนำโปรตอนของแบเรียมอิตเทรตเซอร์โคเนต (BYZ) 9
2.2 วัสดุตัวนำโปรตอน (Proton conducting materials) 10
2.2.1 การนำแบเรียมอิตเทรตเซอร์โคเนต (BYZ) มาใช้เป็นวัตถุนำโปรตอน 10
2.3 การสังเคราะห์และสมบัติของแบเรียมอิตเทรตเซอร์โคเนต (BYZ) 14
2.3.1 ปฏิกิริยาวิธีสถานะของแข็ง (Solid-state reaction) 14
2.3.2 การสังเคราะห์เซรามิกส์ด้วยวิธีการเผาไหม้ (Combustion) 19
2.3.3 การสังเคราะห์เซรามิกส์ด้วยวิธีโซลเจล (Sol-gel process) 21
2.3.4 การสังเคราะห์เซรามิกส์ด้วยวิธีตกตะกอน (Precipitation) 22
2.3.5 หลักการพื้นฐานและการสังเคราะห์ด้วยวิธีโซโนเคมี (Sonochemical process) 25
บทที่ 3 วิธีการดำเนินโครงงาน
3.1 สารเคมี อุปกรณ์ และ เครื่องมือที่ใช้ในการทดลอง 31
3.2 การเตรียมสารละลาย (Stock solution) 32
3.3 วิธีการทดลอง 33
3.3.1 กระบวนการสังเคราะห์ $BaZr_{0.9}Y_{0.1}O_3$ ด้วยวิธีการตกตะกอน 33

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

สารบัญ (ต่อ)

	หน้า
3.3.2 กระบวนการสังเคราะห์ $BaZr_{0.9}Y_{0.1}O_3$ ด้วยวิธีโซโนเคมี	33
3.3.3 กระบวนการเตรียมสารประกอบแบเรียมเซอร์โคเนต ($BaZrO_3$; BZ) ด้วยกระบวนการเคมีเชิงกล	34
3.3.4 กระบวนการเตรียมสารประกอบแบเรียมอิทเทรียมเซอร์โคเนต ($Ba(Y_{0.1}Zr_{0.9})O_3$; BYZ) ด้วยกระบวนการเคมีเชิงกล	35
3.4 การตรวจสอบโครงสร้างและสมบัติของ BYZ	35
3.4.1 การวิเคราะห์ด้วยเครื่องอินฟราเรดสเปกโตรโฟโตมิเตอร์ (Fourier transform infrared spectrometer –FT-IR spectrometer)	35
3.4.2 การวิเคราะห์ด้วยเทคนิคการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ (X-ray diffractometer, XRD)	37
3.4.3 การตรวจสอบสัณฐานด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด (Scanning electron microscope)	38
3.4.4 การตรวจสอบเอกลักษณ์เฉพาะด้วยเทคนิคการดูดกลืนแสงในย่านรามาน (Raman spectroscopy)	39
บทที่ 4 ผลการวิจัยและอภิปราย	
4.1 การศึกษาการสังเคราะห์แบเรียมอิตเทรตเซอร์โคเนตสังเคราะห์โดยโซโนเคมี	40
4.1.1 การตรวจสอบเอกลักษณ์ของสารด้วยเครื่องฟูเรียทรานส์ฟอร์มอินฟราเรด-สเปกโตมิเตอร์ (FT-IR)	42
4.1.2 การตรวจสอบเอกลักษณ์โดยเทคนิคการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ (X-ray diffraction, XRD)	45
4.1.3 การตรวจสอบสัณฐานวิทยาโดยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด (Scanningelectron microscope, SEM)	49
4.1.3.1 การศึกษาผลของเวลาที่ใช้ในการสังเคราะห์ที่มีต่อโครงสร้างจุลภาค	49
4.1.3.2 การศึกษาผลของความเข้มข้นของสารตั้งต้นที่ใช้ในการสังเคราะห์ซึ่งส่งผลต่อขนาดอนุภาค	52
4.2 การศึกษาการสังเคราะห์ผงผลึกแบเรียมเซอร์โคเนตโดยวิธีเคมีเชิงกล	55
4.2.1 การตรวจสอบเอกลักษณ์เฉพาะด้วยเทคนิคการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ (X-ray diffraction spectroscopy, XRD)	55
4.2.2 การตรวจสอบเอกลักษณ์เฉพาะของหมู่ฟังก์ชันด้วยเทคนิคฟลูเรียร์-ทรานฟอร์ม อินฟราเรด สเปคโตรสโคปี (Fourier transform infrared spectroscopy; FT-IR)	57
4.2.3 การตรวจสอบเอกลักษณ์เฉพาะด้วยเทคนิครามาน (Raman spectroscopy)	61

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

สารบัญ (ต่อ)

	หน้า
4.2.4 การตรวจสอบลักษณะทางสัณฐานวิทยาด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด (Scanning electron microscope, SEM)	62
4.2.5 การตรวจสอบลักษณะทางสัณฐานวิทยาด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องผ่าน (Transmission electron microscope, TEM)	63
4.2.6 ผลของตรวจสอบสมบัติการคายแสง (Photoluminescence; PL) ด้วยเครื่องสเปกโตรฟลูออโรมิเตอร์ (spectrofluorometer)	64
บทที่ 5 สรุปผลงานวิจัยและข้อเสนอแนะ	
5.1 สรุปผลงานวิจัย	66
5.1.1 การสังเคราะห์ผงผลึกแบเรียมอิตเทรตเซอร์โคเนต ($BaY_{0.1}Zr_{0.9}O_3$, BYZ)	66
5.1.2 การสังเคราะห์ผงผลึกแบเรียมเซอร์โคเนต ($BaZrO_3$, BZ)	67
5.2 ข้อเสนอแนะ	68
บทที่ 6 สรุปผลผลิตงานวิจัย	69
เอกสารอ้างอิง	70
ภาคผนวก	

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

สารบัญตาราง

ตารางที่		หน้า
1.1	เปรียบเทียบการทำงานของเมมเบรนสำหรับแยกไฮโดรเจนที่ทำจากวัสดุชนิดต่างๆ	6
2.1	เปรียบเทียบความสามารถของเพอรอฟสไกต์ของสารที่แตกต่างและอัตราส่วนที่ต่างกันของ BYZ	13
4.1	แสดงแลตทิซพารามิเตอร์ (Lattice parameter) และขนาดผลึก (Crystalline size) ของผลึกแบเรียมอิตเทรตเซอร์โคเนตที่สังเคราะห์ด้วยวิธีโซโนเคมี	48
4.2	แสดงขนาดอนุภาคของแบเรียมอิตเทรตเซอร์โคเนตที่สังเคราะห์ด้วยวิธีโซโนเคมีที่มีความเข้มข้นของสารตั้งต้น 1 โมล/ลิตร ซึ่งได้จากการตรวจสัณฐานวิทยา	49
4.3	แสดงขนาดอนุภาคแบเรียมอิตเทรตเซอร์โคเนตที่สังเคราะห์ด้วยวิธีโซโนเคมีที่มีความเข้มข้นของสารตั้งต้น 1 โมล/ลิตร และเผาแคลไซน์ที่อุณหภูมิ 1400°C ซึ่งได้จากการตรวจสัณฐานวิทยา	51
4.4	แสดงขนาดอนุภาคของสารที่สังเคราะห์ได้ ที่มีความเข้มข้นของสารตั้งต้น 0.5, 1 และ 2 โมล/ลิตร โดยใช้เวลาในการผ่านคลื่นอัลตราโซนิค 30 นาที ซึ่งได้จากการตรวจสัณฐานวิทยา	54
4.5	แสดงขนาดอนุภาคของแบเรียมอิตเทรตเซอร์โคเนต ด้วยวิธีโซโนเคมี โดยผ่านคลื่นอัลตราโซนิค 30 นาทีและเผาแคลไซน์ที่อุณหภูมิ 1400 °C ซึ่งได้จากการตรวจสัณฐานวิทยา	55
4.6	แสดงข้อมูลการวิเคราะห์โครงสร้างแบบ Rietveld (Rietveld refinement parameters) ที่ได้จากการใช้โปรแกรม JANA2006 ของผงผลึกที่สังเคราะห์ที่ระยะเวลาต่างๆ	58
4.7	แสดงปริมาณ (mol %) การเกิดเฟส $BaZrO_3$ $mZrO_2$ และ $BaCO_3$ ของผงผลึกที่สังเคราะห์ได้ที่ระยะเวลาต่างๆ	58
4.8	แสดงตำแหน่งอะตอมในโครงสร้างเพอรอฟสไกต์แบบคิวบิกของสารประกอบ $BaZrO_3$ ที่สังเคราะห์ได้ที่ระยะเวลา 60 นาที	58

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

สารบัญภาพ

ภาพที่	หน้า
1.1 แสดงการทำงานของเซลล์ไฟฟ้าเคมี	2
1.2 แสดงค่าการนำโปรตอนของ BYZ ที่อัตราส่วนต่างกันกับวัสดุเพอรอฟสไกต์ตัวอื่น	3
1.3 แสดงกลไกการซึมผ่านของแก๊สไฮโดรเจนของเมมเบรนความหนาแน่นสูงโดยเมมเบรนโลหะจะเกิดการแพร่ของอะตอมไฮโดรเจนส่วนเมมเบรนเซรามิกส์จะเกิดการแพร่ของไฮโดรเจนไอออน (โปรตอน)	6
2.1 แสดงโครงสร้างแบบเพอรอฟสไกต์ (Perovskite) ของ BYZ	9
2.2 แสดงการทำงานของเซลล์ไฟฟ้าเคมี	11
2.3 แสดงความสัมพันธ์ระหว่างค่าการนำโปรตอนและอุณหภูมิของวัสดุเพอรอฟสไกต์ชนิดต่างๆ	12
2.4 แสดงความสัมพันธ์ระหว่างค่าการนำโปรตอนและอุณหภูมิของวัสดุเพอรอฟสไกต์	12
2.5 แสดงค่าการนำโปรตอนของ BYZ ที่อัตราส่วนต่างกันกับวัสดุเพอรอฟสไกต์ตัวอื่น	13
2.6 จากการวัดภาพถ่าย SEM ที่พื้นผิวหลังการเผาซินเทอร์ของ BYZ ที่อุณหภูมิ 1500°C	14
2.7 ภาพถ่าย SEM ที่พื้นผิวของ BYZ เมื่อผสมกับคาร์บอเนตหลังจากทำการเผาแคลไซน์ที่อุณหภูมิ 600°C	15
2.8 ผล XRD ของ BYZ และ BYZ ที่ผสมสารประกอคาร์บอเนต	15
2.9 ผลของ FT-IR ของ BYZ ของอัตราส่วน x=0.148 เมื่อสังเคราะห์และนำมาตั้งทิ้งไว้เพื่อศึกษาปริมาณ $BaCO_3$ ที่เกิดขึ้น	16
2.10 ผล XRD ของสาร $BaZr_{1-x}Y_xO_3$โดยกราฟ a) อัตราส่วนของ x=0, b) อัตราส่วนของ x= 0.058, c) อัตราส่วนของ x=0.148 โดยทั้งสามกราฟมีเวลาในการบดดังนี้ 0, 60, 120, 180, 240, 300 นาที	17
2.11 แสดงผล XRD ของสาร $BaZr_{1-x}Y_xO_3$ โดยกราฟ a) เปรียบเทียบอัตราส่วนที่ x=0 และ x=0.148 โดยใช้เวลาในการบด 420 นาที b) สารที่อัตราส่วน x=0 และเผาแคลไซน์ที่อุณหภูมิ 1250°C	17
2.12 แสดงรูป TEM ของ BYZ ที่อัตราส่วน x=0, 0.058, 0.148 ที่เวลาในการบดผสม 420, 300, 420 นาทีตามลำดับ	18
2.13 ผลความหนาแน่นของเม็ด BYZ20 และ $BYZ20NiO_2$ ที่อุณหภูมิเผาซินเทอร์ 1200 – 1500 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 10 ชั่วโมง	18
2.14 ผลการวัดค่า XRD ของแบเรียมอิตเทรตเซอร์โคเนตที่อัตราส่วนโดยโมลของสารตั้งต้นกรดไนตริต่างกัน	19
2.15 แสดงการถ่ายด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด (SEM) ของ $BaY_{0.2}Zr_{0.8}O_3$ เมื่อเผาซินเทอร์ที่อุณหภูมิ 1600 °C เวลา 24 ชั่วโมง	19
2.16 a) เปรียบเทียบการนำโปรตอนของ $BaY_{0.2}Zr_{0.8}O_3$, $BaY_{0.1}Zr_{0.9}O_3$, $BaCe_{0.85}Gd_{0.15}O_3$ b) เปรียบเทียบการนำโปรตอนที่บริเวณขอบเกรนของ $BaY_{0.2}Zr_{0.8}O_3$, $BaY_{0.15}Zr_{0.85}O_3$, $BaCe_{0.85}Gd_{0.15}O_3$ c) เปรียบเทียบการนำโปรตอนที่บริเวณเนื้อเกรนขอบเกรนและผลรวมของ $BaY_{0.2}Zr_{0.8}O_3$ d) เปรียบเทียบการนำโปรตอนเมื่อทำการเผาแคลไซน์แล้ว “c” และยังไม่เผาแคลไซน์ “uc” ที่การเผาซินเทอร์ที่เวลาต่างๆ	20

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

สารบัญภาพ (ต่อ)

ภาพที่ **หน้า**

2.17 ผล XRD ของ $BaZr_{1-x}Y_xO_3$ โดยที่ x = 0.2, 0.4, 0.5 และ 0.6 ที่เผาซินเทอร์ที่อุณหภูมิ 1600 °C เป็นเวลา 8 ชั่วโมง ลูกศรชี้ไปที่ตำแหน่งของ Y_2O_3 วงกลมสีดำแสดงเฟสของเพอรอฟสไกต์ และกากบาทสีดำแสดงถึงวัสดุวัฏภาคแปลกปลอมอื่นๆ 21

2.18 แสดงภาพ FE-SEM ของ BYZ หลังจากเผาซินเทอร์ที่อุณหภูมิ 1600 °C เป็นเวลา 8 ชั่วโมง BYZ20 คือ $BaY_{0.2}Zr_{0.8}O_3$, BYZ30 คือ $BaY_{0.3}Zr_{0.7}O_3$, BYZ40 คือ $BaY_{0.4}Zr_{0.6}O_3$, BYZ50 คือ $BaY_{0.5}Zr_{0.5}O_3$, BYZ60 คือ $BaY_{0.6}Zr_{0.4}O_3$ 22

2.19 ผล FT-IR พบ $BaCO_3$ เมื่อใช้ NaOH ความเข้มข้นน้อยกว่า 12.5 โมล/ลิตร ที่ 1440 ซม$^{-1}$ แสดงถึงหมู่ $BaCO_3$ และที่ 560 ซม$^{-1}$ แสดงถึงพันธะระหว่างโลหะออกไซด์ของสารประกอบเพอรอฟสไกต์..... 23

2.20 แสดงผล XRD ของ $BaZrO_3$ที่ตะตะกอนในสารละลาย NaOH ที่ความเข้มข้นต่างกัน..... 24

2.21 ภาพถ่าย SEM เพื่อเปรียบเทียบขนาดโดยสารตั้งต้นคือ $ZrOCl_3{\cdot}8H_2O$ และ $BaCl_2 \cdot 2H_2O$ ที่มีความเข้มข้นเท่ากับ 0.2 , 0.5 และ 1โมล/ลิตร โดยความเข้มข้นของ NaOH เท่ากับ 20 โมล/ลิตร a) 0.2 โมล/ลิตร b) 0.5 โมล/ลิตร c) 1 โมล/ลิตร..... 24

2.22 ภาพถ่าย SEM เพื่อเปรียบเทียบขนาดของผลึก $BaZrO_3$ เมื่อทำการเผาซินเทอร์a) เผาซินเทอร์ที่อุณหภูมิ 1500 °C เป็นเวลา 2 ชั่วโมง b) เผาซินเทอร์ที่อุณหภูมิ 1500 °C เป็นเวลา 15 ชั่วโมง c) เผาซินเทอร์ที่อุณหภูมิ 1500 °C เป็นเวลา 24 ชั่วโมง d) เผาซินเทอร์ที่อุณหภูมิ 1650 °C เป็นเวลา 13 ชั่วโมง..... 25

2.23 แสดงการสั่นของฟองที่เกิดจากการผ่านคลื่นอัลตราโซนิคไปที่สารละลาย..... 26

2.24 เครื่องกำเนิดคลื่นอัลตราโซนิค..... 26

2.25 ผล XRD ของ แบเรียมไททาเนตที่สังเคราะห์ด้วยวิธีโซโนเคมีที่เวลา 20 นาที..... 27

2.26 ผลจากภาพถ่าย SEM ที่พื้นผิวของแบเรียมไททาเนต ที่ทำการสังเคราะห์ โดยผ่านคลื่นอัลตราโซนิคเป็นเวลา 3, 7.5, 20 และ 120 นาที..... 27

2.27 กราฟแสดงการกระจายตัวของขนาดผลึกแบเรียมไททาเนต..... 28

2.28 ผลจากภาพถ่าย SEM ที่พื้นผิวของแบเรียมไททาเนตที่ความเข้มข้นต่างๆ a) 0.1 b) 0.2 c) 0.45 d) 0.72 โมล/ลิตร..... 28

2.29 กราฟแสดงการกระจายตัวของขนาดผลึกแบเรียมไททาเนต..... 29

2.30 รูปแบบ XRD ของ แบเรียมไททาเนตที่ได้จากการสังเคราะห์โดยวิธีโซโนเคมี..... 29

2.31 ภาพถ่าย SEM ของผงผลึกแบเรียมไททาเนตที่สังเคราะห์โดยวิธีโซโนเคมีโดยใช้ตัวกลางชนิดต่างๆ 30

3.1 แสดงแผนภูมิระบบ The Michelson Interferometer..... 36

3.2 แสดงการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ตามทฤษฎี Bragg' Law..... 37

3.4 แสดงการทำงานของเครื่อง SEM..... 38

4.1 แสดงสัณฐานวิทยาของสารที่สังเคราะห์ด้วยวิธีตกตะกอนที่ไม่ได้ผ่านการเผาแคลไซน์โดยใช้ความเข้มข้นของสารตั้งต้น 1 โมล/ลิตร..... 40

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

สารบัญภาพ (ต่อ)

ภาพที่		หน้า
4.2	แสดงสัณฐานวิทยาของสารที่สังเคราะห์ได้ด้วยวิธีผ่านคลื่นอัลตราโซนิค 30 นาที ได้ผ่านการเผาแคลไซน์ โดยใช้ความเข้มข้นของสารตั้งต้น 1โมล/ลิตร A) การสังเคราะห์ด้วยวิธีการหยดสาร B) การสังเคราะห์ด้วยวิธีการเทสาร (กำลังขยายภาพในด้านบนและด้านล่างไม่เท่ากัน)	41
4.3	แสดงผลการวิเคราะห์ด้วยเครื่อง XRD ของสารสังเคราะห์ได้ด้วยวิธีโซโนเคมีด้วยวิธีการหยด (drop) และการเทสารผสม (add) โดยใช้เวลาในการผ่านคลื่นอัลตราโซนิค 30 นาที ความเข้มข้นของสารตั้งต้น 1โมล/ลิตร	41
4.4	แสดงผลการวิเคราะห์ด้วยเครื่อง FT-IR ของสารสังเคราะห์ด้วยวิธีโซโนเคมีที่ไม่ได้ผ่านการเผาแคลไซน์ จากการใช้สารตั้งต้นความเข้มข้น 1 โมล/ลิตร โดยผ่านคลื่นอัลตราโซนิคเป็นเวลา 5, 10, 15, 20 และ 30 นาที	43
4.5	แสดงผลการวิเคราะห์ด้วยเครื่อง FT-IR ของแบเรียมอิตเทรตเซอร์โคเนตที่สังเคราะห์ด้วยวิธีโซโนเคมีที่ความเข้มข้นของสารตั้งต้น 1 โมล/ลิตร โดยผ่านคลื่นอัลตราโซนิคเป็นเวลา 30 นาที และเผาแคลไซน์ที่อุณหภูมิ 700, 1000, 1200, 1300 และ 1400 องศาเซลเซียส	43
4.6	แสดงผลการวิเคราะห์ด้วยเครื่อง FT-IR ของแบเรียมอิตเทรตเซอร์โคเนตที่สังเคราะห์ด้วยวิธีโซโนเคมี ที่ความเข้มข้นของสารตั้งต้น 0.5, 1 และ 2 โมล/ลิตร โดยผ่านคลื่นอัลตราโซนิคเป็นเวลา 30 นาที และเผาแคลไซน์ที่อุณหภูมิ 1400 องศาเซลเซียส เวลา 4 ชั่วโมง	45
4.7	แสดงผลการจิเคราะห์ด้วยเครื่อง XRD ของสารสังเคราะห์ด้วยวิธีโซโนเคมี ที่ไม่ได้ผ่านการเผาแคลไซน์ ที่ความเข้มข้นของสารตั้งต้น 1โมล/ลิตร โดยผ่านคลื่นอัลตราโซนิคเป็นเวลา 5, 10, 15, 20 และ 30 นาที	46
4.8	แสดงผลการวิเคราะห์ด้วยเครื่อง XRD ของแบเรียมอิตเทรตเซอร์โคเนตที่สังเคราะห์ด้วยวิธีโซโนเคมี ที่ความเข้มข้นของสารตั้งต้น 1 โมล/ลิตร โดยผ่านคลื่นอัลตราโซนิคเป็นเวลา 30 นาที และเผาแคลไซน์ที่อุณหภูมิ 700, 1200, 1300 และ 1400 องศาเซลเซียส	47
4.9	แสดงผลการวิเคราะห์ด้วยเครื่อง XRD ของแบเรียมอิตเทรตเซอร์โคเนตที่สังเคราะห์ด้วยวิธีโซโนเคมี ที่ความเข้มข้นของสารตั้งต้น 0.5, 1และ 2 โมล/ลิตร โดยผ่านคลื่นอัลตราโซนิคเป็นเวลา 30 นาที และเผาแคลไซน์ที่อุณหภูมิ 1400 องศาเซลเซียส	48
4.10	แสดงสัณฐานวิทยาของสารที่สังเคราะห์ได้จากวิธีการโซโนเคมี ที่ไม่ได้ผ่านการเผาแคลไซน์ที่มีความเข้มข้นของสารตั้งต้น 1 โมล/ลิตรA) ผ่านคลื่นอัลตราโซนิคเวลา 5 นาที B) ผ่านคลื่นอัลตราโซนิคเวลา 10 นาที C) ผ่านคลื่นอัลตราโซนิคเวลา 15 นาที D) ผ่านคลื่นอัลตราโซนิคเวลา 20 นาที E) ผ่านคลื่นอัลตราโซนิคเวลา 30 นาที (กำลังขยายในแต่ละภาพไม่เท่ากัน)	50

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

สารบัญภาพ (ต่อ)

ภาพที่		หน้า
4.11	แสดงสัณฐานวิทยาของสารที่สังเคราะห์ได้จากวิธีการโซโนเคมีที่ไม่ได้ผ่านการเผาแคลไซน์ ที่มีความเข้มข้นของสารตั้งต้น 1 โมล/ลิตร โดยผ่านคลื่นอัลตราโซนิคเวลา 30 นาที	51
4.12	แสดงสัณฐานวิทยาของแบเรียมอิตเทรตเซอร์โคเนตที่สังเคราะห์ได้จากวิธีการโซโนเคมี ที่ความเข้มข้นของสารตั้งต้น 1 โมล/ลิตร โดยเผาแคลไซน์ที่อุณหภูมิ 1400 °C A) ผ่านคลื่นอัลตราโซนิคเวลา 15 นาที B) ผ่านคลื่นอัลตราโซนิคเวลา20 นาที C) ผ่านคลื่นอัลตราโซนิคเวลา 30 นาที	52
4.13	แสดงสัณฐานวิทยาของสารที่สังเคราะห์ได้โดยวิธีการโซโนเคมี ที่มีความเข้มข้นของสารตั้งต้น 0.5, 1 และ 2 โมล/ลิตร โดยผ่านคลื่นอัลตราโซนิคเป็นเวลา 30 นาที A) ความเข้มข้นสารตั้งต้น 0.5 โมล/ลิตร B) ความเข้มข้นสารตั้งต้น 1 โมล/ลิตร C) ความเข้มข้นสารตั้งต้น 2 โมล/ลิตร	53
4.14	แสดงสัณฐานวิทยาของแบเรียมอิตเทรตเซอร์โคเนตที่สังเคราะห์ด้วยวิธีการโซโนเคมี ที่มีความเข้มข้นของสารตั้งต้น 0.5, 1 และ 2 โมล/ลิตร โดยผ่านคลื่นอัลตราโซนิคเป็นเวลา 30 นาที และเผาแคลไซน์ที่อุณหภูมิ 1400 °C A) ความเข้มข้นสารตั้งต้น 0.5 โมล/ลิตร B) ความเข้มข้นสารตั้งต้น 1 โมล/ลิตร C) ความเข้มข้นสารตั้งต้น 2 โมล/ลิตร	54
4.15	รูปแบบการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ของผงผลึกที่สังเคราะห์ได้ที่ระยะเวลา 5 15 30 และ 60 นาที (เส้นสีดำ) เทียบกับรูปแบบการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์จากข้อมูลมาตรฐาน (เส้นสีแดง) โดยเส้นตรงแนวตั้งสีน้ำเงินแสดงตำแหน่ง h k l ของรูปแบบการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ของข้อมูลมาตรฐาน ICSD หมายเลข 97460	56
4.16	แสดงรูปแบบพีกการดูดกลืนรังสีอินฟราเรดของผงผลึก $BaZrO_3$ ที่สังเคราะห์ได้ที่ระยะเวลา 5 15 30 และ 60 นาที	58
4.17	แสดงรูปแบบสเปกตรารามานของผงผลึก $BaZrO_3$ ที่สังเคราะห์ได้ที่ระยะเวลา 5 15 30 และ 60 นาที	61
4.18	แสดงภาพถ่าย SEM ของผงผลึก $BaZrO_3$ที่สังเคราะห์ได้ที่ระยะเวลา 5 15 30 และ 60 นาที	62
4.19	แสดงภาพถ่าย TEM โดยรวม (a) โดยแยกเป็นอนุภาคเดี่ยว (b) และ รูปแบบการเลี้ยวเบนของอิเล็กตรอน (electron diffraction pattern) ของผงผลึก $BaZrO_3$ ที่สังเคราะห์ได้ที่ระยะเวลา 60 นาที	63
4.20	แสดงสเปกตรัมการคายแสงของผงผลึก $BaZrO_3$สังเคราะห์ที่ระยะเวลา 5 15 30 และ 60 นาที	64
4.21	แสดงแผนภาพอิเล็กทรอนิกส์ของการเกิดการคายแสงของอนุภาค $BaZrO_3$ (copyright from Ceramic International, 38 (2012) 2129-2138)	65

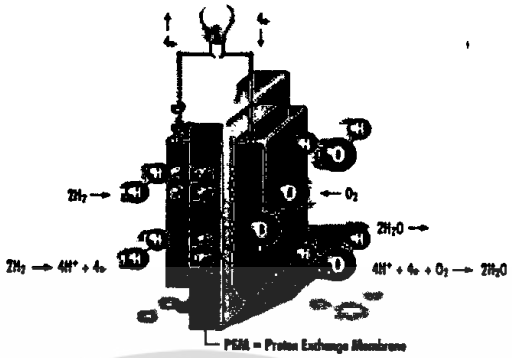
เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

บทที่ 1
บทนำ

1.1 ความสำคัญและที่มาของปัญหาที่ทำการวิจัย

ในปัจจุบันมีความต้องการใช้พลังงานเพิ่มมากขึ้นการหาแหล่งพลังงานทดแทนเพื่อเป็นแหล่งพลังงานใหม่ หรือ พลังงานทางเลือกจึงมีความสำคัญเป็นอย่างมากพลังงานจากไฮโดรเจน (Hydrogen, H_2) เป็นอีกทางเลือกหนึ่งที่มีความพยายามนำมาใช้เป็นพลังงานทดแทนพลังงานดั้งเดิมเนื่องจากไฮโดรเจนเป็นเชื้อเพลิงสำหรับการเผาไหม้ที่มีประสิทธิภาพสูงสะอาดและเป็นมิตรกับสิ่งแวดล้อมอีกทั้งเนื่องจากเมื่อไฮโดรเจนเกิดการเผาไหม้กับแก๊สออกซิเจนจะได้เพียงไอน้ำเป็นผลพลอยได้เท่านั้นซึ่งแตกต่างจากเชื้อเพลิงอื่นๆที่ให้แก๊สคาร์บอนไดออกไซด์เป็นผลพลอยได้ซึ่งก่อให้เกิดแก๊สเรือนกระจก (Greenhouse gases) ส่งผลกระทบโดยตรงต่อการทำให้โลกร้อนขึ้น (Global warming) ด้วยเหตุนี้แก๊สไฮโดรเจนจึงได้รับการคาดหมายและยอมรับว่าจะเป็นแหล่งของพลังงานเชื้อเพลิงที่สำคัญอย่างมากในอนาคตเชื้อเพลิงแก๊สไฮโดรเจนถูกนำไปใช้ในการผลิตกระแสไฟฟ้าโดยป้อนเข้าเซลล์เชื้อเพลิง (Fuel cells) เพื่อให้พลังงานกับอุปกรณ์อิเล็กโทรนิกส์รถไฟฟ้าหรือใช้ในการขับเคลื่อนยานอวกาศและมีศักยภาพที่จะถูกผลิตในเชิงพาณิชย์เพื่อใช้กับการขนส่งทั้งภาคพื้นดินและทางอากาศต่อไปได้ [1-2] ซึ่งแก๊สไฮโดรเจนสามารถผลิตได้จากการแยกออกจากแก๊สผสมโดยการใช้เยื่อเลือกผ่านเซรามิกส์ (Separation membranes) ที่ทำจากวัสดุตัวนำโปรตอน (Proton conducting materials) ที่มีความสามารถในการแยกโปรตอนออกจากแก๊สผสมได้วัสดุตัวนำโปรตอนสามารถนำไปประยุกต์ใช้งานในเซลล์เชื้อเพลิงและใช้เป็นเยื่อเลือกผ่านโปรตอน (Hydrogen separation membrane) โดยเซลล์เชื้อเพลิง (Fuel cell) เป็นเซลล์พลังงานชนิดหนึ่งที่ใช้ในการผลิตพลังงานไฟฟ้า โดยอาศัยปฏิกิริยาของไฟฟ้าเคมี (Electrochemical reaction) โดยอิเล็กตรอนจะเคลื่อนที่จากฝั่งที่เกิดปฏิกิริยาออกซิเดชั่น (Oxidation) ไปยังฝั่งที่เกิดปฏิกิริยารีดักชั่น (Reduction) โดยจะมีอิเล็กโตรไลต์ (Electrolyte) เป็นส่วนที่ทำให้โปรตอนเคลื่อนที่ครบวงจร โดยคุณสมบัติของอิเล็กโตรไลต์ที่ต้องการคือไม่สร้างมลพิษ มีประสิทธิภาพสูงและทนต่อสภาวะได้หลากหลาย การนำเยื่อเลือกผ่านมาใช้ในเซลล์เชื้อเพลิงอยู่ในช่วงกำลังพัฒนาอย่างต่อเนื่อง เพื่อประยุกต์ใช้สำหรับเป็นแหล่งจ่ายไฟฟ้าแก่ยานพาหนะ หรือตามสถานที่ต่างๆ โดยเซลล์เชื้อเพลิงมีหลายแบบแบ่งตามชนิดของอิเล็กโตรไลต์ยกตัวอย่างเช่น อิเล็กโตรไลต์ที่ทำจากวัสดุเซรามิกส์จำพวกโลหะออกไซด์เยื่อเลือกผ่าน จะยอมให้ประจุโปรตอนผ่านมันไปได้โดยการแพร่ (Diffusion) โดยอัตราการแพร่ผ่านเยื่อชนิดนี้ ขึ้นอยู่กับอุณหภูมิ ความดันและความเข้มข้นของไอออนของตัวถูกละลายทั้งสองด้าน ซึ่งการมีอุณหภูมิในการใช้งานสูงเพื่อเป็นการเร่งให้ผลึกเกิดการนำโปรตอนได้ โดยทั่วไปอุณหภูมิการใช้งานของอิเล็กโตรไลต์ที่เข้าหาวัสดุโลหะออกไซน์จะอยู่ที่ 400-1000°C [1-2]

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้



รูปที่ 1.1 แสดงการทำงานของเซลล์ไฟฟ้าเคมี [3]

อิเล็กโตรไลต์ที่ได้รับความสนใจเป็นอย่างมากในปัจจุบันคือ เยื่อเลือกผ่านโปรตอนในสถานะของแข็ง (Proton-exchange membrane fuel cell, PEMFC) [1-3] เนื่องจากสามารถทำงานได้ที่อุณหภูมิสูง ความหนาแน่นสูงและความดันสูง ทำให้ป้องกันการรั่วซึมของแก๊สได้ เกิดการกัดกร่อนหรือสึกกร่อนน้อย มีความคงทนและอายุการใช้งานนาน หลักการทำงานของเซลล์เชื้อเพลิงได้แสดงไว้ใน รูปที่ 1.1 เซลล์เชื้อเพลิงชนิดนี้จะใช้แก๊สไฮโดรเจนเป็นเชื้อเพลิงและทำหน้าที่เป็นตัวรีดิวส์ และใช้แก๊สออกซิเจนเป็นตัวออกซิไดซ์ ซึ่งนอกจากจะได้พลังงานไฟฟ้าจากปฏิกิริยาในเซลล์เชื้อเพลิงแล้ว ยังมีน้ำเกิดขึ้นเป็นผลพลอยได้ซึ่งมีความบริสุทธิ์สูงจนสามารถใช้เป็นน้ำดื่มได้ ส่วนประกอบหลักของเซลล์เชื้อเพลิงประกอบด้วยขั้วอิเล็กโทรดสองขั้ว คือ แคโทดและแอโนด คั่นด้วยเมมเบรนที่เป็นอิเล็กโตรไลต์ โดยจะมีการเติมเชื้อเพลิง เช่น แก๊สไฮโดรเจนเข้าไปที่ฝั่งแอโนด ในขณะที่แก๊สออกซิเจนจากอากาศ จะผ่านเข้าไปในเซลล์เชื้อเพลิงที่ต้นแคโทด เพื่อให้เกิดการแพร่ของไฮโดรเจนผ่านอิเล็กโตรไลต์ ซึ่งเมื่อมีตัวเร่งปฏิกิริยาแก๊สไฮโดรเจน จะถูกออกซิไดซ์ให้แตกตัวออกเป็นโปรตอนและอิเล็กตรอน ซึ่งโปรตอนจะเคลื่อนที่ผ่านเมมแบรนอิเล็กโตรไลต์ไปยังแคโทด ในขณะที่อิเล็กตรอนเคลื่อนที่ผ่านวงจรภายนอกให้กระแสไฟฟ้าออกมาและวิ่งไปยังแคโทดเพื่อรีดิวซ์แก๊สออกซิเจนให้เป็นออกซิเจนไอออน ในที่สุดเมื่อโปรตอนและออกซิเจนไอออนรวมตัวกันจะได้ผลผลิตเป็นน้ำบริสุทธิ์ที่แคโทดพร้อมกับให้ความร้อนออกมาด้วยดัง รูปที่ 1.1 [3]

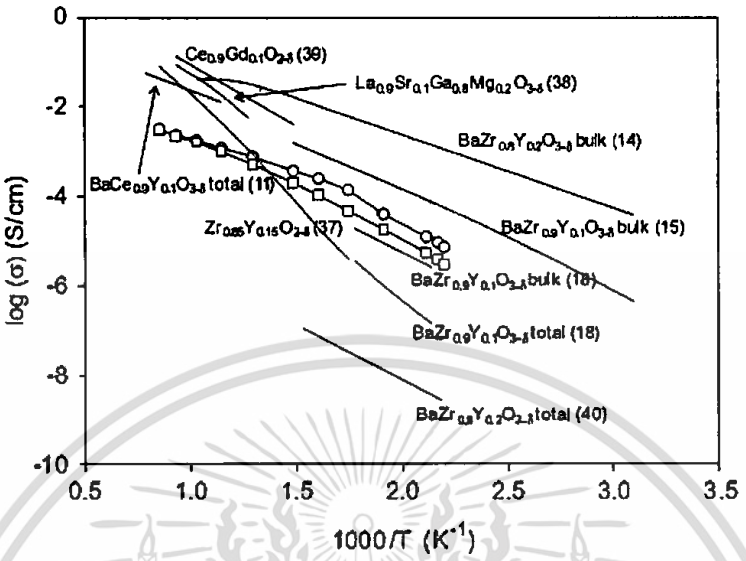
$$\text{Anode: } 2H_2 \longrightarrow 4H^+ + 4e^- \qquad \text{สมการที่ 1.1}$$

$$\text{Cathode: } O_2 + 4H^+ + 4e^- \longrightarrow 2H_2O \qquad \text{สมการที่ 1.2}$$

$$\text{Overall: } 2H_2 + O_2 \longrightarrow 2H_2O \qquad \text{สมการที่ 1.3}$$

โดยทั่วไปการทำงานของ PEMFC จะใช้สารตั้งต้น คือ น้ำบริสุทธิ์ (H_2O) หรือ แก๊สไฮโดรเจนบริสุทธิ์ (H_2) และใช้คู่กับแก๊สออกซิเจน (O_2) โดยแก๊สไฮโดรเจนที่ใช้ส่วนมากจะได้จากกระบวนการรีฟอร์มแอลกอฮอล์หรือสารประกอบไฮโดรคาร์บอนทำให้มี CO_2ปนเปื้อนเข้ามาในระบบซึ่งอาจทำให้เกิดปฏิกิริยากับวัสดุเป็นส่วนประกอบในเซลล์เชื้อเพลิง เช่น แบเรียมในอิเล็กโตรไลต์ ทำให้เกิดเป็นแบเรียมคาร์บอเนต ($BaCO_3$)ซึ่งทำให้มีประสิทธิภาพการทำงานของอิเล็กโตรไลต์ลดลง ดังนั้นการพัฒนาวัสดุอิเล็กโตรไลต์ที่มีความเสถียรทางเคมีสูง (Chemical stability) จึงมีความสำคัญมาก [2-3]

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้



รูปที่ 1.2 แสดงค่าการนำโปรตอนของ BYZ ที่อัตราส่วนต่างกันกับวัสดุเพอรอฟสไกต์ตัวอื่น [3]

วัสดุที่นำมาทำเยื่อเลือกผ่านโปรตอนนั้นมีหลายชนิดทั้งที่เป็นเซรามิกส์ออกไซด์ที่มีโครงสร้างแบบเพอรอฟสไกต์ (Perovskite structure) หรือวัสดุที่สังเคราะห์จากพอลิเมอร์ โดยวัสดุที่สังเคราะห์จากพอลิเมอร์จะใช้งานได้ดีเมื่ออุณหภูมิประมาณ 220°C ตัวอย่างของเยื้อเลือกผ่านโปรตอนพอลิเมอร์ เช่น แนฟฟิออน (Nafion) ซึ่งเป็นพอลิเมอร์ชนิดกรดเพอร์ฟลูออโรซัลโฟนิก (Perfluorosulfonic acid) ที่มีการเติม ซีโอไลต์ เป็นสารตัวเติมเพื่อเพิ่มประสิทธิภาพในการนำโปรตอน โดยวัสดุเพอรอฟสไกต์ (Perovskite) ที่มีการสังเคราะห์ขึ้นเพื่อเป็นเยื่อเลือกผ่านโปรตอนได้แก่ $BaTiO_3$, $SrCeO_3$, $BaCeO_3$, $BaZrO_3$, $BaCe_{x-1}Y_xO_3$ และอื่นๆเป็นต้น โดยในงานวิจัยนี้มีความสนใจในการศึกษาวัสดุแบเรียมเซอร์โคเนต ($BaZrO_3$;BZ) และแบเรียมอิตเทรตเซอร์โคเนต ($BaZr_{0.9}Y_{0.1}O_3$:BZ) เพื่อประยุกต์ใช้สำหรับแยกไฮโดรเจนเนื่องจากเป็นวัสดุประเภทเซรามิกส์จึงมีข้อได้เปรียบกว่าวัสดุประเภทโลหะและพอลิเมอร์คือไม่ส่งผ่านความร้อนเหมือนโลหะ แต่ทนความร้อนกว่าพอลิเมอร์และที่สำคัญเซรามิกส์มีความทนต่อสภาพความเป็นกรดและสภาพความเป็นเบสที่ดีกว่าพอลิเมอร์และโลหะ นอกจากนั้นวัสดุ BYZ นี้ยังมีความคงทนต่อแก๊สที่มีความเป็นกรดเช่น กรดไฮโดรเจนซัลไฟด์ (H_2S) ทำให้สามารถนำไปประยุกต์ใช้ในการส่งผ่านโปรตอนในงานต่างๆได้ดีโดยการเปรียบเทียบความสามารถในการนำโปรตอนของ BYZ กับโลหะออกไซด์ชนิดอื่น ได้แสดงไว้ในรูปที่ 1.2

และเมื่อพิจารณาการสังเคราะห์สารในกลุ่ม แบเรียมเซอร์โคเนต และ แบเรียมอิตเทรตเซอร์โคเนต สังเคราะห์ได้หลายวิธี เช่น วิธีปฏิกิริยาสถานะของแข็ง (Solid state reaction) วิธีการเผาไหม้ (Combustion) วิธีการตกตะกอน (Precipitation) และวิธีโซโนเคมี (Sonochemical method) ซึ่งแต่ละวิธีจะให้สมบัติและลักษณะทางกายภาพของ แบเรียมเซอร์โคเนต และ แบเรียมอิตเทรตเซอร์โคเนต ที่แตกต่างกัน สำหรับวิธีการที่นิยมมากที่สุด คือ การสังเคราะห์โดยวิธีปฏิกิริยาสถานะของแข็ง ซึ่งจะประกอบไปด้วยขั้นตอนในการบดสารให้เข้ากันซึ่งใช้เวลานานและต้องทำการเผาแคลไซน์ (Calcination) ที่อุณหภูมิสูง ซึ่งอุณหภูมิที่ใช้สูงมากถึง 1500 °C เพื่อให้เกิดปฏิกิริยาเป็นผงผลึกออกมา และหากต้องการให้ได้เซรามิกที่มีคุณภาพสูงจำเป็นต้องเผาที่อุณหภูมิสูงกว่า 1700-1800 °C และแช่อุณหภูมิยาวนานกว่า 24-48 ชั่วโมง ซึ่งมีข้อจำกัดสูงมากในกระบวนการเตรียมดังกล่าว เนื่องจากเตาเผาอุณหภูมิสูง มีราคาสูงมาก

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

และ เงื่อนไขการเตรียมดังกล่าวมีอัตราการสิ้นเปลืองพลังงานที่สูงมาก สำหรับวิธีการอื่นๆเช่น กระบวนการเผาไหม้จะเป็นการเผาสารตั้งต้นรวมกับสารเชื้อเพลิงที่เป็นสารอินทรีย์ โดยในการเผาไหม้ให้เกิดปฏิกิริยานั้นจะมีเปลวไฟเกิดขึ้นในระยะสั้นๆ ซึ่งเป็นวิธีที่อันตรายหากทำการเตรียมในปริมาณที่สูงและอาจได้สารผลิตภัณฑ์ที่มีความบริสุทธิ์น้อย ในงานวิจัยนี้จึงเลือกสังเคราะห์โดยวิธีการบดย่อยด้วยเครื่องบดพลังงานสูง ซึ่งวิธีการดังกล่าวเป็นกระบวนการใช้แรงเชิงกลสั่นให้อนุภาคของสารตั้งต้นชนกันเกิดปฏิกิริยาเคมีกันเป็นผลิตภัณฑ์ที่ต้องการโดยไม่จำเป็นต้องทำการเผา หรือให้ความร้อนเพิ่มเติม โดยวิธีการดังกล่าวสามารถเตรียมสารที่มีความบริสุทธ์สูงและมีอนุภาคขนาดเล็กระดับนาโนเมตร โดยวิธีการดังกล่าวจากข้อมูลวิจัยที่ผ่านมายังไม่มีการประยุกต์ใช้กับสารในกลุ่ม แบเรียมเซอร์โคเนต และ แบเรียมอิตเทรตเซอร์โคเนต ซึ่งหากสามารถประยุกต์ใช้กับสารกลุ่มดังกล่าวก็สามารถแก้ไขปัญหาในกระบวนการเตรียมผงแบบเดิมได้ และหากสามารถสังเคราะห์ได้อนุภาคขนาดเล็กก็จะลดปัญหาของการเผาซินเตอร์ที่อุณหภูมิสูงได้ด้วยเช่นกัน

จากที่ได้กล่าวมาและจากงานวิจัยที่ผ่านมาพบว่ายังไม่มีการประยุกต์ใช้เทคนิคเคมีเชิงกลกับเยื่อเลือกผ่านเซรามิกแบเรียมเซอร์โคเนต ($BaZrO_3$; BZ) และ แบเรียมอิตเทรตเซอร์โคเนต ($BaZr_{0.9}Y_{0.1}O_3$: BZY) ดังนั้นในงานวิจัยนี้จึงได้ศึกษาการสังเคราะห์วัสดุแบเรียมเซอร์โคเนต ($BaZrO_3$; BZ) และ แบเรียมอิตเทรตเซอร์โคเนต ($BaZr_{0.9}Y_{0.1}O_3$: BZY) ด้วยกระบวนการเคมีเชิงกล และทดสอบความสามารถในการแยกไฮโดรเจนของเยื่อเลือกผ่าน เนื่องจากเยื่อเลือกผ่านดังกล่าวมีความสามารถในการนำโปรตอนที่มีประสิทธิภาพสูง อีกทั้งยังมีข้อดีในการลดปัญหาการเกิดแบเรียมคาร์บอเนต ($BaCO_3$)ของเยื่อเลือกผ่านหลังจากผ่านกระบวนการใช้งานเป็นเวลานานทำให้มีอายุการใช้งานที่ยาวนานขึ้น และเมื่อนำไปใช้งานแล้วมีความแข็งแรงคงทนกับอุณหภูมิสูงและความดันที่สูง ไม่เกิดปฏิกิริยากับกรดหรือเบส และสามารถนำไปประยุกต์ใช้กับวงจรอิเล็กทรอนิกส์อื่นๆ ได้ โดยงานวิจัยนี้ต้องการสังเคราะห์ แบเรียมเซอร์โคเนต ($BaZrO_3$; BZ) และ แบเรียมอิตเทรตเซอร์โคเนต ($BaZr_{0.9}Y_{0.1}O_3$: BZY) ด้วยกระบวนการเคมีเชิงกล ที่อุณหภูมิห้องโดยไม่มีการให้อุณหภูมิหลังจากกระบวนการเคมีเชิงกลเพิ่มเติม เพื่อลดปัญหาการสิ้นเปลืองพลังงานจากการเผาที่อุณหภูมิสูงในกระบวนการแคลไซด์ และเนื่องจากกระบวนการดังกล่าวสามารถเตรียมได้ในปริมาณที่มากจึงเหมาะสำหรับกระบวนการเตรียมเชิงอุตสาหกรรม รวมไปถึงหากได้ ผงผลึกของแบเรียมเซอร์โคเนต ($BaZrO_3$; BZ) และ แบเรียมอิตเทรตเซอร์โคเนต ($BaZr_{0.9}Y_{0.1}O_3$: BZY) ในระดับนาโนเมตรก็จะเป็นการช่วยลดอุณหภูมิซินเตอร์ที่สูงของเซรามิกดังกล่าวด้วย และเมื่อได้เซรามิกที่มีคุณภาพสูง (ความหนาแน่นสูงกว่า 97%) งานวิจัยนี้จะตรวจสอบสมบัติทางไฟฟ้า โดยเฉพาะอย่างยิ่งสมบัติการนำโปรตอนซึ่งเป็นสมบัติที่สำคัญในการประยุกต์ใช้เป็นเยื่อเลือกผ่านสำหรับแยกไฮโดรเจน โดยงานวิจัยหวังจะได้วิธีการเตรียมและเงื่อนไขที่เหมาะสม รวมถึง ต้นแบบเยื่อเลือกผ่านเซรามิกของแบเรียมเซอร์โคเนต ($BaZrO_3$; BZ) และ แบเรียมอิตเทรตเซอร์โคเนต ($BaZr_{0.9}Y_{0.1}O_3$: BZY)

1.2 วัตถุประสงค์ของโครงการวิจัย

1. เพื่อศึกษากระบวนการสังเคราะห์เยื่อเลือกผ่านเซรามิกส์แบเรียมเซอร์โคเนตและแบเรียมอิตเทรตเซอร์โคเนต ด้วยกระบวนการเคมีเชิงกล โซโนเคมี และการตกตะกอน
2. เพื่อศึกษาปัจจัยกระบวนการสังเคราะห์ที่มีต่อ ความบริสุทธ์ ขนาด ของเยื่อเลือกผ่านเซรามิกส์แบเรียมเซอร์โคเนตและแบเรียมอิตเทรตเซอร์โคเนต
3. เพื่อหาความสัมพันธ์ระหว่างกระบวนการสังเคราะห์ โครงสร้าง และสมบัติของวัสดุเพื่อเป็นแนวทางในการควบคุมวัสดุให้ได้สมบัติตามที่ต้องการ

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

4. ศึกษาสมบัติไฟฟ้า ศึกษาสมบัติทางกายภาพ และ สมบัติทางไฟฟ้า เข้าใจกลไกในการเกิดโครงสร้างเพอร์รอฟสไกด์ด้วยวิธีการเตรียมแบบต่างๆ

1.3 ขอบเขตของโครงการวิจัย

1. ทำการสังเคราะห์เยื่อเลือกผ่านเซรามิกส์แบเรียมเซอร์โคเนตและแบเรียมอิตเทรตเซอร์โคเนตด้วยกระบวนการเคมีเชิงกลโซโนเคมี และ ตกตะกอน
2. ทำการศึกษาชนิดของสารตั้งต้น อุณหภูมิ เวลา ในการสังเคราะห์ แบเรียมเซอร์โคเนตและแบเรียมอิตเทรตเซอร์โคเนตกระบวนการเคมีเชิงกล
3. ศึกษาอุณหภูมิซินเตอร์ที่เหมาะสมเพื่อให้ได้เซรามิกแบเรียมเซอร์โคเนตและแบเรียมอิตเทรตเซอร์โคเนต ที่มีคุณภาพสูง
4. ศึกษาสมบัติทางกายภาพ และ สมบัติทางไฟฟ้า เข้าใจกลไกในการเกิดโครงสร้างเพอร์รอฟสไกด์ด้วยวิธีการเตรียมแบบต่างๆ

1.4 ทฤษฎี สมมุติฐาน (ถ้ามี) และกรอบแนวความคิดของโครงการวิจัย

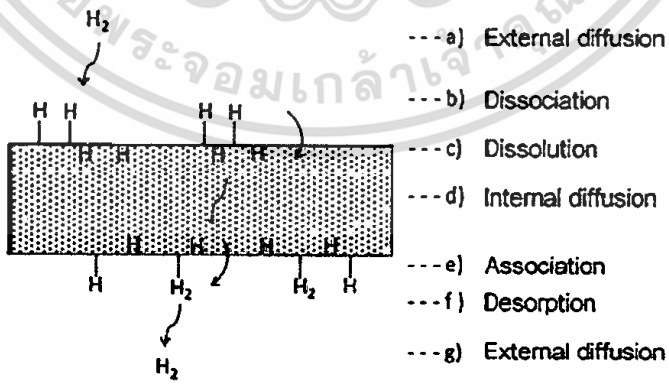
การผลิตไฮโดรเจนเป็นกระบวนการสร้างหรือแยกไฮโดรเจนจากปฏิกิริยาเคมีหรือสารเคมีอื่นๆโดยเทคโนโลยีการผลิตที่ใช้กันอย่างแพร่หลายในปัจจุบันคือการนำสารไฮโดรคาร์บอนมาทำการเปลี่ยนแปลงโครงสร้างโมเลกุลด้วยไอน้ำ (Steam reforming) นอกจากนั้นก็ยังมีวิธีการแยกสลายสารที่อยู่ในสถานะของเหลวด้วยไฟฟ้า (Electrolysis) การแยกสลายสารด้วยความร้อน (Thermolysis) การแยกโดยเทคนิคความดันแกว่งการดูดซับ (Pressure swing adsorption, PSA) และการกลั่นแช่แข็ง(Cryogenic distillation) โดยในปัจจุบันได้มีการพัฒนาเยื่อเลือกผ่านไฮโดรเจน (Hydrogen separation membrane) ซึ่งเป็นเมมเบรนที่ใช้แยกไฮโดรเจนนั้นสามารถผลิตไฮโดรเจนที่มีความบริสุทธิ์สูงและใช้พลังงานน้อยกว่าเทคนิคที่กล่าวมาสำหรับเมมเบรนแยกแก๊สไฮโดรเจนนั้นสามารถแบ่งออกได้ตามชนิดของวัสดุที่นำมาใช้ทำเป็นเยื่อเลือกผ่านออกเป็น 4 ประเภทคือพอลิเมอร์โลหะคาร์บอนและเซรามิกส์[1-4] โดยวัสดุที่สังเคราะห์จากพอลิเมอร์จะใช้งานได้ดีเมื่ออุณหภูมิประมาณ 220°C ตัวอย่างของเยื้อเลือกผ่านโปรตอนพอลิเมอร์ เช่น แนฟฟิออน (Nafion) ซึ่งเป็นพอลิเมอร์ชนิดกรดเพอร์ฟลูออโรซัลโฟนิก (Perfluorosulfonic acid) ที่มีการเติม ซีโอไลต์ เป็นสารตัวเติมเพื่อเพิ่มประสิทธิภาพในการนำโปรตอน โดยวัสดุเพอรอฟสไกต์ (Perovskite) ที่มีการสังเคราะห์ขึ้นเพื่อเป็นเยื่อเลือกผ่านโปรตอนได้แก่ $BaTiO_3$, $SrCeO_3$, $BaCeO_3$, $BaZrO_3$, $BaCe_{x-1}Y_xO_3$และอื่นๆเป็นต้น[2-4] นอกจากนี้ยังสามารถแบ่งตามลักษณะกายภาพออกเป็นเมมเบรนที่มีรูพรุน (Porous membranes) และไม่มีรูพรุน (Dense membranes) โดยเมมเบรนที่มีรูพรุนมีเส้นผ่านศูนย์กลางของรูพรุนน้อยกว่า 2 นาโนเมตรเรียกว่าเมมเบรนอนินทรีย์ที่มีรูพรุนขนาดไมโคร (Microporous inorganic membrane) ซึ่งสามารถประกอบขึ้นจากเมมเบรนเซรามิกส์ที่เป็นอสัณฐาน (Amorphous) และผลึก (Crystalline) ส่วนเมมเบรนวัสดุอนินทรีย์ที่มีความหนาแน่นสูงโดยทั่วไปสามารถเตรียมได้จากเซรามิกส์ที่เป็นผลึกและโลหะเมื่อพิจารณาจากตารางที่ 1.1

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

ตารางที่ 1.1 เปรียบเทียบการทำงานของเมมเบรนสำหรับแยกไฮโดรเจนที่ทำจากวัสดุชนิดต่างๆ [2-3]

	Dense Polymer	Microporous Ceramic	Dense Ceramic	Porous Carbon	Dense Metallic
Temperature Range	<100°C	200°–600°C	600°–900°C	500°–900°C	300°–600°C
[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]
[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]
Known Poisoning Issues	HCl, SO_x, CO_2		H_2S	Strong vapors, organics	H_2S, HCl, CO
Example Materials	Polymers	Silica, alumina, zirconia, titania, zeolites	$SrCeO_{3-\delta}$, $BaCeO_{3-\delta}$	Carbon	Palladium alloys, Pd–Cu, Pd–Au
Transport Mechanism	Solution/ diffusion	Molecular sieving	Solution/ diffusion	Surface diffusion, molecular sieving	Solution/ diffusion

จะเห็นได้ว่า เมมเบรนเซรามิกส์ชนิดความหนาแน่นสูงนั้นมีค่าSelectivity ที่สูง อีกทั้งยังมีช่วงอุณหภูมิใช้งานที่สูงเช่นเดียวกัน ส่งผลให้เมมเบรนชนิดนี้สามารถใช้ในการผลิตไฮโดรเจนให้มีความบริสุทธิ์สูงกว่าเมมเบรนชนิดอื่นๆ [2-3] โดยกลไกการแยกไฮโดรเจนของเมมเบรนแบบความหนาแน่นสูงคือใช้การละลายร่วมกับการแพร่ (Solution/Diffusion) มีขั้นตอนดังแสดงในรูปที่ 3คือ a). จะเกิดการแพร่ของโมเลกุลไฮโดรเจน บนพื้นผิวของเมมเบรนโลหะ b). เกิดการแตกตัวของโมเลกุลไฮโดรเจนที่ผิวเยื่อเลือกผ่าน c). เกิดการละลายของอะตอมไฮโดรเจนในกรณีของเมมเบรนโลหะหรือไฮโดรเจนไอออน (โปรตอน) ในกรณีของเมมเบรนเซรามิกส์เข้าไปในเยื่อเลือกผ่าน d). เกิดการแพร่ของอะตอมไฮโดรเจนหรือไฮโดรเจนไอออนภายในเยื่อเลือกผ่าน e). เกิดการรวมตัวกันของอะตอมไฮโดรเจนหรือไฮโดรเจนไอออนเช่นโมเลกุลของไฮโดรเจนที่ผิวเมมเบรนภายในอีกด้านของเยื่อเลือกผ่าน f). โมเลกุลของไฮโดรเจนจะเคลื่อนที่ออกจากผิวเยื่อเลือกผ่านg). เกิดการแพร่ของโมเลกุลไฮโดรเจนออกจากผิวเยื่อเลือกผ่าน



รูปที่ 1.3 แสดงกลไกการซึมผ่านของแก๊สไฮโดรเจนของเมมเบรนความหนาแน่นสูงโดยเมมเบรนโลหะจะเกิดการแพร่ของอะตอมไฮโดรเจนส่วนเมมเบรนเซรามิกส์จะเกิดการแพร่ของไฮโดรเจนไอออน (โปรตอน) [5]

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

โดยในงานวิจัยนี้มีความสนใจในการศึกษาวัสดุแบเรียนมเซอร์โคเนต ($BaZrO_3$;BZ) และ แบเรียมอิตเทรตเซอร์โคเนต ($BaZr_{0.9}Y_{0.1}O_3$:BZ) เพื่อประยุกต์ใช้สำหรับแยกไฮโดรเจนเนื่องจากเป็นวัสดุประเภทเซรามิกส์จึงมีข้อได้เปรียบกว่าวัสดุประเภทโลหะและพอลิเมอร์คือไม่ส่งผ่านความร้อนเหมือนโลหะ [1-4] แต่ทนความร้อนกว่าพอลิเมอร์และที่สำคัญเซรามิกส์มีความทนต่อสภาพความเป็นกรดและสภาพความเป็นเบสที่ดีกว่าพอลิเมอร์และโลหะ นอกจากนั้นวัสดุ BYZ นี้ยังมีความคงทนต่อแก๊สที่มีความเป็นกรดเช่น กรดไฮโดรเจนซัลไฟด์ (H_2S) **(ตารางที่ 1)**ทำให้สามารถนำไปประยุกต์ใช้ในการส่งผ่านโปรตอนในงานต่างๆได้ดี โดยการเปรียบเทียบความสามารถในการนำโปรตอนของ BYZ กับโลหะออกไซด์ชนิดอื่น [5-6] ได้แสดงไว้ในรูปที่ 2โดยความสามารถในการนำโปรตอนของ BYZ เกิดขึ้นเนื่องจาก เมื่อเจือสารที่มีเลขออกซิเดชั่นต่างกันลงไปในโครงสร้างผลึกคือการใส่อิตเทียมมีเลขออกซิเดชั่น 3^+ เพื่อแทนที่เซอร์โคเนียมที่มีเลขออกซิเดชั่น 4^+ ทำให้โครงสร้างผลึกในส่วนที่มีอิตเทียม มีช่องว่าง (Vacancies, V) ซึ่งเป็นส่วนที่ทำให้ผลึกมีความไม่เสถียรทางไฟฟ้าซึ่งสามารถส่งผ่านโปรตรอนได้ โดยการเคลื่อนที่ของโปรตอนเกิดจากไฮดรอกไซด์เคลื่อนที่เข้ามาแทนที่ที่ตำแหน่งของออกซิเจน การเคลื่อนที่ของไอออนในโครงผลึกของ BYZ จากการเกิดความไม่สมบูรณ์ของผลึกดังสมการที่ 4 และ 5 [4]

$$2Zr_{Zr}^{x} + O_O^x + Y_2O_3 \leftrightarrow 2V_O^{\cdot\cdot} + 2ZrO_2 \quad \text{สมการที่ 4}$$

$$H_2O + V_O^{\cdot\cdot} + O_O^x \leftrightarrow 2(OH)_O^{\cdot} \quad \text{สมการที่ 5}$$

การสังเคราะห์วัสดุที่มีโครงสร้างพื้นฐานเป็นแบเรียมอิตเทรตเซอร์โคเนต (BYZ) สามารถทำได้หลายวิธี ตามรายงานการวิจัยที่เกี่ยวข้องดังนี้ เช่น ปฏิกิริยาวิธีสถานะของแข็ง (Solid-state reaction)ใน งานวิจัยของ XueLic และคณะ [7] ได้ทำการศึกษาการสังเคราะห์แบเรียมอิตเทรตเซอร์โคเนต (BYZ) ด้วยวิธีปฏิกิริยาสถานะของแข็งและเติม สารประกอบคาร์บอเนตเพื่อลดอุณหภูมิในการซินเตอร์ลง รวมถึงเพื่อเพิ่มสมบัติการนำโปรตอน โดยใช้ สารตั้งต้นเป็น $BaCO_3$, ZrO_2, Y_2O_3 และ $(Li_{0.62}K_{0.38})_2CO_3$ โดยทำการเผาแคลไซด์ที่อุณหภูมิ 1300°C เป็นเวลา 5 ชั่วโมง จากนั้นนำไปเผาซินเตอร์ที่อุณหภูมิ 600°C และ 1500°C เป็นเวลา 5 ชั่วโมง จากนั้นนำไปตรวจวัดการเลี้ยงเบนของรังสีเอกซ์ (XRD) พบว่าไม่เกิดปฏิกิริยาเคมีขึ้นระหว่างสารประกอบคาร์บอเนตและ BYZ อย่างไรก็ตามกระบวนการดังกล่าวไม่สามารถลดอุณหภูมิในการซินเตอร์ได้อย่างมีนัยสำคัญ และยังจำเป็นต้องเผาที่อุณหภูมิสูงส่งผลให้ขนาดเกรนที่ได้มีขนาดใหญ่

1.5 ขั้นตอนของการวิจัยและวิธีการดำเนินงาน

1. ศึกษาค้นคว้าข้อมูลและทบทวนเอกสารทางวิชาการที่เกี่ยวข้อง
2. จัดเตรียมวัสดุ อุปกรณ์ และสารเคมี
3. สังเคราะห์ผงผลึกแบเรียมอิตเทรตเซอร์โคเนต ($BaY_{0.1}Zr_{0.9}O_3$,BYZ) โดยวิธีโซโนเคมีและวิธีตกตะกอน
4. สังเคราะห์ผงผลึกแบเรียมอิตเทรตเซอร์โคเนต ($BaZrO_3$,BZ) โดยวิธีเคมีเชิงกล
5. ตรวจสอบและวิเคราะห์เกี่ยวกับโครงสร้างโมเลกุลเครื่องฟูเรียร์ทรานฟอร์มอินฟราเรดสเปกโทรมิเตอร์ (FT-IR)
6. ตรวจสอบโครงสร้างผลึกด้วยเทคนิคการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์(X-ray diffractometer, XRD)
7. ตรวจสอบสัณฐานวิทยาโครงผลึกด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด (Scanning Electron Microscopy, SEM)

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

1.6 ผลที่คาดว่าจะได้รับ

1 สามารถเข้าใจถึงหลักการและวิธีการสังเคราะห์แบเรียมอิตเทรตเซอร์โคเนต ($BaY_{0.1}Zr_{0.9}O_3$,BYZ) ด้วยวิธีการตกตะกอนและวิธีโซโนเคมี

2 สามารถสังเคราะห์แบเรียมอิตเทรตเซอร์โคเนต ($BaY_{0.1}Zr_{0.9}O_3$,BYZ) ด้วยวิธีการตกตะกอนและวิธีโซโนเคมี เพื่อให้ได้ผลึกที่มีความบริสุทธิ์สูงและมีขนาดอนุภาคนาโนที่มีขนาดใกล้เคียงกัน

3 สามารถเข้าใจถึงหลักการและวิธีการสังเคราะห์ผงผลึกแบเรียมเซอร์โคเนต ($BaZrO_3$, BZ) ด้วยกระบวนการเคมีเชิงกล

4 สามารถสังเคราะห์ผงผลึกแบเรียมเซอร์โคเนต ($BaZrO_3$, BZ) ด้วยกระบวนการเคมีเชิงกลเพื่อให้ได้ผลึกที่มีความบริสุทธิ์สูงและมีขนาดอนุภาคนาโนที่มีขนาดใกล้เคียงกัน

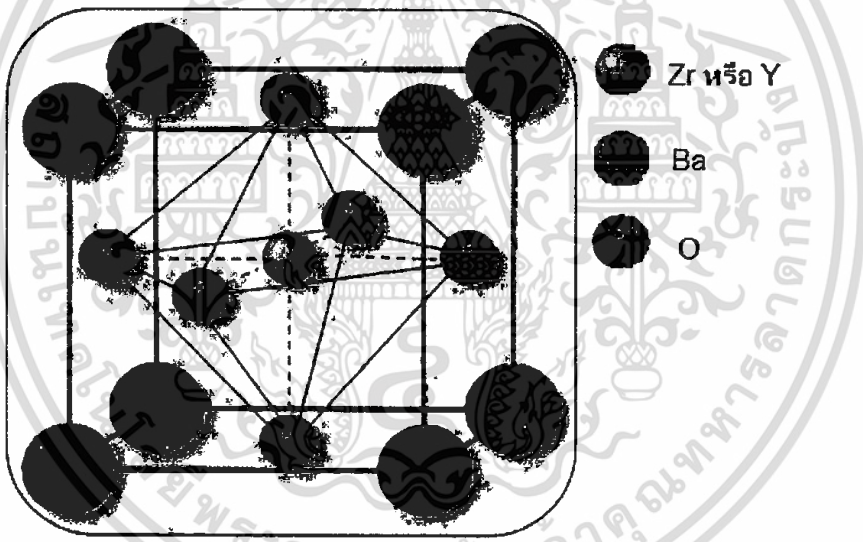
เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

บทที่ 2
ทฤษฎีและหลักการ

2.1 โครงสร้างและสมบัติการนำโปรตอน

2.1.1 โครงสร้างแบเรียมอิตเทรตเซอร์โคเนต ($BaY_{0.1}Zr_{0.9}O_3$, BYZ)

BYZ มีโครงสร้างแบบเพอรอฟสไกต์ (Perovskite) โดยมีสูตรโครงสร้างเป็น ABO_3 โดยสามารถนำธาตุหลายตัวมาประกอบเป็นเพอรอฟสไกต์ได้ โดยที่ตำแหน่ง A เป็นอะตอมไอออนบวกที่มีรัศมีอะตอมขนาดใหญ่ (Large A-site cation) และมีประจุต่ำ (Low valency) เช่น K^+ , Na^+ , Ca^{2+} , Sr^{2+} , Ba^{2+} และ Pb^{2+} จะบรรจุอยู่ที่มุมของหน่วยเซลล์ (unit cell) ส่วนในตำแหน่ง B ของหน่วยเซลล์ จะประกอบด้วยอะตอมของไอออนบวกขนาดเล็กที่มีประจุสูง เช่น Zr^{4+} และ Y^{3+} ซึ่งจะบรรจุอยู่ตรงกลางของหน่วยเซลล์ที่ถูกล้อมด้วยอะตอมของออกซิเจนที่จัดเรียงกันแบบออกตระฮีดรัล (Octrahedral) อยู่ตรงกลางระหว่างหน้าทั้ง 6 ของหน่วยเซลล์ โดยที่ตำแหน่ง A และ B สามารถบรรจุไอออนบวกที่แตกต่างกันได้มากกว่า 1 ตัว ซึ่งจะเรียกว่า โครงสร้างเพอรอฟสไกต์เชิงซ้อน ดังแสดงในรูปที่ 2.1



รูปที่ 2.1 แสดงโครงสร้างแบบเพอรอฟสไกต์ (Perovskite) ของ BYZ [1]

2.1.2 สมบัติการนำโปรตอนของแบเรียมอิตเทรตเซอร์โคเนต (BYZ)

· โดยความสามารถในการนำโปรตอนของ BYZ เกิดขึ้นเนื่องจาก เมื่อเจือสารที่มีเลขออกซิเดชั่นต่างกันลงไปในโครงสร้างผลึกคือการใส่อิตเทียมมีเลขออกซิเดชั่น 3+ เพื่อแทนที่เซอร์โคเนียมที่มีเลขออกซิเดชั่น 4+ ทำให้โครงสร้างผลึกในส่วนที่มีอิตเทียม มีช่องว่าง (Vacancies, V) ซึ่งเป็นส่วนที่ทำให้ผลึกมีความไม่เสถียรทางไฟฟ้าซึ่งสามารถส่งผ่านโปรตรอนได้ โดยการเคลื่อนที่ของโปรตอนเกิดจากไฮดรอกไซด์เคลื่อนที่เข้ามาแทนที่ที่ตำแหน่งของออกซิเจน การเคลื่อนที่ของไอออนในโครงผลึกของ BYZ จากการเกิดความไม่สมบูรณ์ของผลึกดังสมการที่ 2.1 และ 2.2 [1]

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

$$2Zr_{Zr}^{x} + O_{O}^{x} + Y_2O_3 \leftrightarrow 2V_{O}^{\cdot\cdot} + 2ZrO_2 \quad \text{สมการที่ 2.1}$$

$$H_2O + V_{O}^{\bullet\bullet} + O_{O}^{x} \leftrightarrow 2(OH)_{O}^{\bullet} \quad \text{สมการที่ 2.2}$$

2.2 วัสดุตัวนำโปรตอน (Proton conducting materials)

วัสดุตัวนำโปรตอนสามารถนำไปประยุกต์ใช้งานในเซลล์เชื้อเพลิงและใช้เป็นเยื่อเลือกผ่านโปรตอน (Hydrogen separation membrane) โดยเซลล์เชื้อเพลิง (Fuel cell) เป็นเซลล์พลังงานชนิดหนึ่งที่ใช้ในการผลิตพลังงานไฟฟ้า โดยอาศัยปฏิกิริยาของไฟฟ้าเคมี (Electrochemical reaction) โดยอิเล็กตรอนจะเคลื่อนที่จากฝั่งที่เกิดปฏิกิริยาออกซิเดชั่น (Oxidation) ไปยังฝั่งที่เกิดปฏิกิริยารีดักชั่น (Reduction) โดยจะมีอิเล็กโตรไลต์ (Electrolyte) เป็นส่วนที่ทำให้โปรตอนเคลื่อนที่ครบวงจร โดยคุณสมบัติของอิเล็กโตรไลต์ที่ต้องการคือไม่สร้างมลพิษ มีประสิทธิภาพสูงและทนต่อสภาวะได้หลากหลาย การนำเยื่อเลือกผ่านมาใช้ในเซลล์เชื้อเพลิงอยู่ในช่วงกำลังพัฒนาอย่างต่อเนื่อง เพื่อประยุกต์ใช้สำหรับเป็นแหล่งจ่ายไฟฟ้าแก่ยานพาหนะ หรือตามสถานที่ต่าง ๆ โดยเซลล์เชื้อเพลิงมีหลายแบบแบ่งตามชนิดของอิเล็กโตรไลต์ ยกตัวอย่างเช่น อิเล็กโตรไลต์ที่ทำจากวัสดุเซรามิกส์จำพวกโลหะออกไซด์เยื่อเลือกผ่าน จะยอมให้ประจุโปรตอนผ่านมันไปได้โดยการแพร่ (Diffusion) โดยอัตราการแพร่ผ่านเยื่อชนิดนี้ ขึ้นอยู่กับอุณหภูมิ ความดันและความเข้มข้นของไอออนของตัวถูกละลายทั้งสองด้าน ซึ่งการมีอุณหภูมิในการใช้งานสูงเพื่อเป็นการเร่งให้ผลึกเกิดการนำโปรตอนได้ โดยทั่วไปอุณหภูมิการใช้งานของอิเล็กโตรไลต์ที่เข้าหาวัสดุโลหะออกไซน์จะอยู่ที่ 400-1000°C

2.2.1 การนำแบเรียมอิตเทรตเซอร์โคเนต (BYZ) มาใช้เป็นวัตถุนำโปรตอน

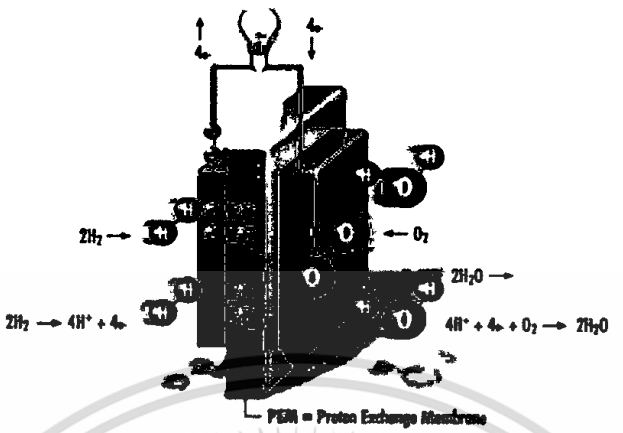
อิเล็กโตรไลต์ที่ได้รับความสนใจเป็นอย่างมากในปัจจุบันคือ เยื่อเลือกผ่านโปรตอนในสถานะของแข็ง (Proton-exchange membrane fuel cell, PEMFC) เนื่องจากสามารถทำงานได้ที่อุณหภูมิสูง ความหนาแน่นสูงและความดันสูง ทำให้ป้องกันการรั่วซึมของแก๊สได้ เกิดการกัดกร่อนหรือสึกกร่อนน้อย มีความคงทนและอายุการใช้งานนาน หลักการทำงานของเซลล์เชื้อเพลิงได้แสดงไว้ในรูปที่ 2.2 เซลล์เชื้อเพลิงชนิดนี้จะใช้แก๊สไฮโดรเจนเป็นเชื้อเพลิงและทำหน้าที่เป็นตัวรีดิวส์ และใช้แก๊สออกซิเจนเป็นตัวออกซิไดซ์ ซึ่งนอกจากจะได้พลังงานไฟฟ้าจากปฏิกิริยาในเซลล์เชื้อเพลิงแล้ว ยังมีน้ำเกิดขึ้นเป็นผลพลอยได้ซึ่งมีความบริสุทธิ์สูงจนสามารถใช้เป็นน้ำดื่มได้ ส่วนประกอบหลักของเซลล์เชื้อเพลิงประกอบด้วยขั้วอิเล็กโทรดสองขั้ว คือ แคโทดและแอโนด คั่นด้วยเมมเบรนที่เป็นอิเล็กโตรไลต์ โดยจะมีการเติมเชื้อเพลิง เช่น แก๊สไฮโดรเจนเข้าไปที่ฝั่งแอโนด ในขณะที่แก๊สออกซิเจนจากอากาศ จะผ่านเข้าไปในเซลล์เชื้อเพลิงที่ต้นแคโทด เพื่อให้เกิดการแพร่ของไฮโดรเจนผ่านอิเล็กโตรไลต์ ซึ่งเมื่อมีตัวเร่งปฏิกิริยาแก๊สไฮโดรเจน จะถูกออกซิไดซ์ให้แตกตัวออกเป็นโปรตอนและอิเล็กตรอน ซึ่งโปรตอนจะเคลื่อนที่ผ่านเมมแบรนอิเล็กโตรไลต์ไปยังแคโทด ในขณะที่อิเล็กตรอนเคลื่อนที่ผ่านวงจรภายนอกให้กระแสไฟฟ้าออกมาและวิ่งไปยังแคโทดเพื่อรีดิวซ์แก๊สออกซิเจนให้เป็นออกซิเจนไอออน ในที่สุดเมื่อโปรตอนและออกซิเจนไอออนรวมตัวกันจะได้ผลผลิตเป็นน้ำบริสุทธิ์ที่แคโทดพร้อมกับให้ความร้อนออกมาด้วยดังรูปที่ 2.2

$$\text{Anode: } 2H_2 \longrightarrow 4H^+ + 4e^- \quad \text{สมการที่ 2.3 [2]}$$

$$\text{Cathode: } O_2 + 4H^+ + 4e^- \longrightarrow 2H_2O \quad \text{สมการที่ 2.4 [2]}$$

$$\text{Overall: } 2H_2 + O_2 \longrightarrow 2H_2O \quad \text{สมการที่ 2.5 [2]}$$

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

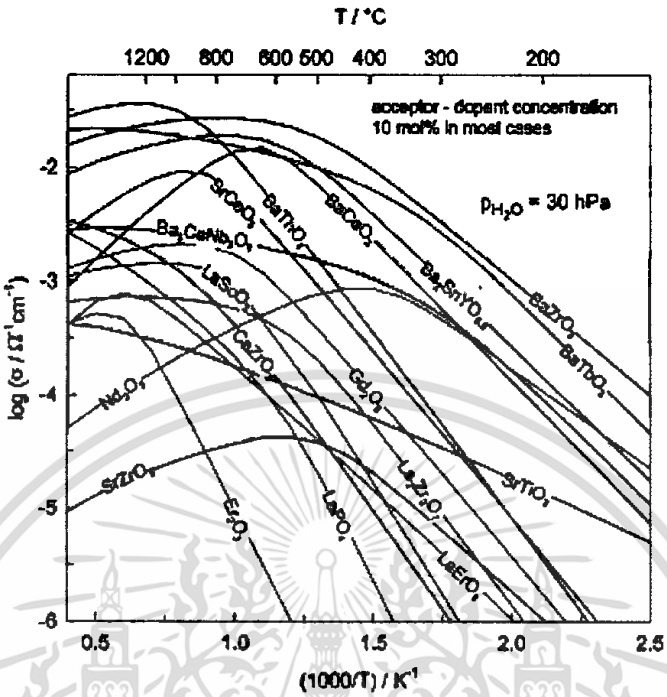


รูปที่ 2.2 แสดงการทำงานของเซลล์ไฟฟ้าเคมี [2]

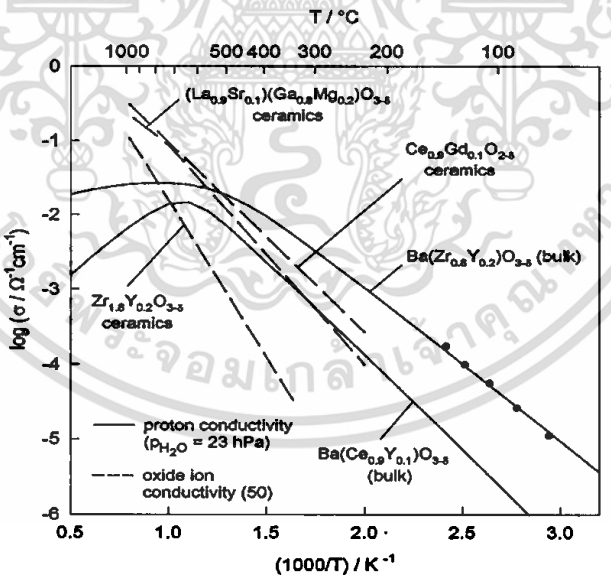
โดยทั่วไปการทำงานของ PEMFC จะใช้สารตั้งต้น คือ น้ำบริสุทธิ์ (H_2O) หรือ แก๊สไฮโดรเจนบริสุทธิ์ (H_2) และใช้คู่กับแก๊สออกซิเจน (O_2) โดยแก๊สไฮโดรเจนที่ใช้ส่วนมากจะได้จากกระบวนการรีฟอร์มแอลกอฮอล์หรือสารประกอบไฮโดรคาร์บอนทำให้มี CO_2ปนเปื้อนเขามาในระบบซึ่งอาจทำให้เกิดปฏิกิริยากับวัสดุเป็นส่วนประกอบในเซลล์เชื้อเพลิง เช่น แบเรียมในอิเล็กโตรไลต์ ทำให้เกิดเป็นแบเรียมคาร์บอเนต ($BaCO_3$) ซึ่งทำให้มีประสิทธิภาพการทำงานของอิเล็กโตรไลต์ลดลง ดังนั้นการพัฒนาวัสดุอิเล็กโตรไลต์ที่มีความเสถียรทางเคมีสูง (Chemical stability) จึงมีความสำคัญมาก

วัสดุที่นำมาทำเยื่อเลือกผ่านโปรตอนนั้นมีหลายชนิดทั้งที่เป็นวัสดุโลหะออกไซด์ที่มีโครงสร้างแบบเพอรอฟสไกต์ (Perovskite) หรือวัสดุที่สังเคราะห์จากพอลิเมอร์ โดยวัสดุที่สังเคราะห์จากพอลิเมอร์จะใช้งานได้ดีเมื่ออุณหภูมิประมาณ 220°C ตัวอย่างของเยื่อเลือกผ่านโปรตอนพอลิเมอร์ เช่น แนฟฟิออน (Nafion) ซึ่งเป็นพอลิเมอร์ชนิดกรดเพอร์ฟลูออโรซัลโฟนิก (Perfluorosulfonic acid) ที่มีการเติม ซีโอไลต์เป็นสารตัวเติมเพื่อเพิ่มประสิทธิภาพในการนำโปรตอน โดยวัสดุเพอรอฟสไกต์ (Perovskite) ที่มีการสังเคราะห์ขึ้นเพื่อเป็นเยื่อเลือกผ่านโปรตอนได้แก่ $BaTiO_3$, $SrCeO_3$, $BaCeO_3$,$BaZrO_3$, $BaCe_{x-1}Y_xO_3$ [3] และอื่น ๆ เป็นต้น โดยรูปที่ 2.3 แสดงค่าการนำโปรตอนของวัสดุเพอรอฟสไกต์ที่อุณหภูมิต่างๆ แต่สารที่ได้นั้นอาจมีสมบัติที่ยังไม่ดีนัก จึงมีการเจือสารเพิ่มเช่น การเจือซิงออกไซด์ (ZnO)[3] เพื่อลดขนาดของขอบเกรนจึงเป็นการเพิ่มประสิทธิภาพในการนำโปรตอนดีขึ้นหรือ การเจือลิเทียมออกไซด์ (Li_2O)[3] เพื่อเพิ่มประสิทธิภาพทางความร้อนของสาร เป็นต้น โดยในโครงงานวิจัยนี้มีความสนใจในการศึกษาวัสดุ แบเรียมอิตเทรตเซอร์โคเนต (BYZ) เนื่องจากเป็นวัสดุประเภทเซรามิกส์จึงมีข้อได้เปรียบกว่าวัสดุประเภทโลหะและพอลิเมอร์คือไม่ส่งผ่านความร้อนเหมือนโลหะ แต่ทนความร้อนกว่าพอลิเมอร์ และที่สำคัญเซรามิกส์มีความทนต่อสภาพความเป็นกรดและสภาพความเป็นเบสที่ดีกว่าพอลิเมอร์และโลหะ นอกจากนั้นวัสดุ BYZ นี้ยังมีความคงทนต่อแก๊สที่มีความเป็นกรดเช่น กรดไฮโดรเจนซัลไฟด์ (H_2S) ทำให้สามารถนำไปประยุกต์ใช้ในการส่งผ่านโปรตอนในงานต่างๆได้ดีโดยการเปรียบเทียบความสามารถในการนำโปรตอนของ BYZ กับโลหะออกไซด์ชนิดอื่น ได้แสดงไว้ในรูปที่ 2.4 และตารางที่ 2.1

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

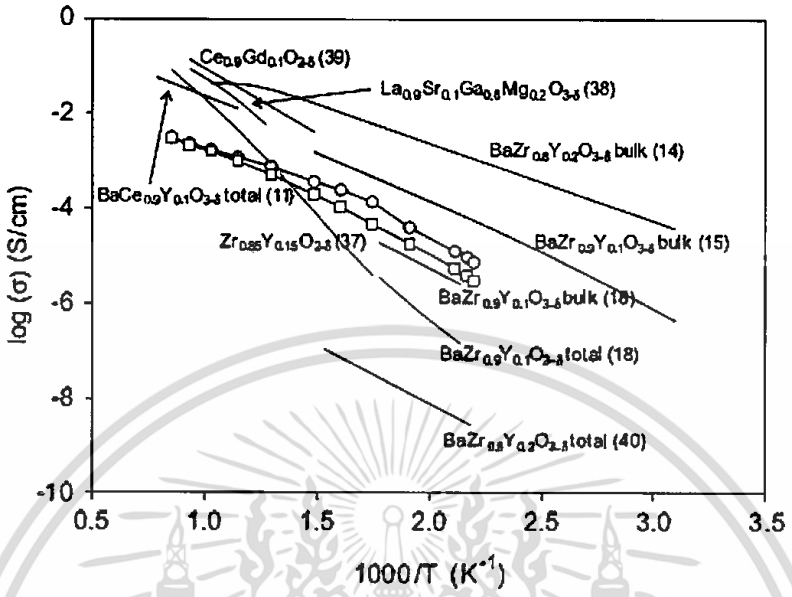


รูปที่ 2.3 แสดงความสัมพันธ์ระหว่างค่าการนำโปรตอนและอุณหภูมิของวัสดุเพอรอฟสไกต์ ชนิดต่าง ๆ [3]



รูปที่ 2.4 แสดงความสัมพันธ์ระหว่างค่าการนำโปรตอนและอุณหภูมิของวัสดุเพอรอฟสไกต์ [3]

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้



รูปที่ 2.5 แสดงค่าการนำโปรตอนของ BYZ ที่อัตราส่วนต่างกันกับวัสดุเพอรอฟสไกต์ตัวอื่น [3]

ตารางที่ 2.1 เปรียบเทียบความสามารถของเพอรอฟสไกต์ของสารที่แตกต่างและอัตราส่วนที่ต่างกันของ BYZ [3]

Composition	Sintering conditions	Conductivity (bulk or total)[a]	Conductivity measurement conditions
$BaZr_{0.95}In_{0.05}O_{3-\epsilon}$	1500–1650 °C for 10 h in air	1.2×10^{-4} S/cm (total) at 600 °C	H_2 (wet)
$BaZr_{0.9}In_{0.1}O_{3-\epsilon}$	1350 °C for 40 h	5.0×10^{-5} S/cm (bulk) at 600 °C	Wet N_2
$BaZr_{0.9}Y_{0.1}O_{3-\epsilon}$	1400 °C for 10 h in air	1.3×10^{-6} S/cm (bulk) at 605 °C	Wet N_2 (room temperature water)
$BaZr_{0.9}Y_{0.1}O_{3-\epsilon}$	1715 °C for 30 h in air	3.0×10^{-3} S/cm (bulk) at 600 °C	Wet air
$BaZr_{0.9}Y_{0.1}O_{3-\epsilon}$	1800 °C for 5 h in air	1.1×10^{-3} S/cm (total) at 600 °C	Wet H_2 (p_{H_2O} = 0.017 atm)
$BaZr_{0.93}Y_{0.07}O_{3-\epsilon}$	1700 °C for 1 h	5×10^{-4} S/cm (total) at 600 °C	Wet air (room temperature water)
$BaZr_{0.95}Y_{0.05}O_{3-\epsilon}$	1350–1400 °C for 20–40 h in air	1.8×10^{-6} S/cm (bulk) at 605 °C	Wet N_2 (p_{H_2O} = 0.031 atm)
$BaZr_{0.85}Y_{0.15}O_{3-\epsilon}$	1700 °C for 20 h	1.6×10^{-3} S/cm (total) at 600 °C	Wet N_2 (p_{H_2O} = 0.023 atm)
$Ba_{1.1}Zr_{0.9}Y_{0.1}O_{3-\epsilon}$ (10% excess BaO before sintering)	1500 °C for 24 h	9×10^{-4} S/cm (total) at 500 °C	Wet air
$BaZr_{0.93}Y_{0.07}O_{3-\epsilon}$	1650 °C for 10 h in air	3.8×10^{-3} S/cm (total) at 600 °C	Wet N_2 (p_{H_2O} = 0.025 atm)
		4.2×10^{-3} S/cm (total) at 600 °C	Wet air (p_{H_2O} = 0.025 atm)
$BaZr_{0.9}Y_{0.1}O_{3-\epsilon}$	1400 °C	2.8×10^{-4} S/cm (bulk) at 600 °C	Wet Ar–5%H_2 (p_{H_2O} = 0.03 atm)
$BaZr_{0.95}Y_{0.05}O_{3-\epsilon}$	1800 °C for 20 h in air	1.0×10^{-2} S/cm at 600 °C	Wet Ar + O_2 (p_{H_2O} = 0.023 atm)
$BaCe_{0.9}Y_{0.1}O_{3-\epsilon}$	1700 °C for 10 h in air	1.1×10^{-2} (total) at 600 °C	Wet H_2 (p_{H_2O} = 0.017 atm)

จากรูป 2.4 จะเห็นว่าการนำโปรตอนของวัสดุ BYZ นั้นจะทำงานได้ดีที่อุณหภูมิ 600-800°C โดยมีค่าในการนำโปรตอนอยู่ที่ 1×10^{-2} S/cm ซึ่งมีความสามารถในการนำโปรตอนที่ดีกว่าเมื่อเทียบกับวัสดุบางชนิดที่อุณหภูมิเดียวกัน วัสดุส่วนใหญ่จะต้องให้อุณหภูมิที่สูงขึ้นเพื่อจะทำให้ประสิทธิภาพเท่าเทียมกันกับ BYZ

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

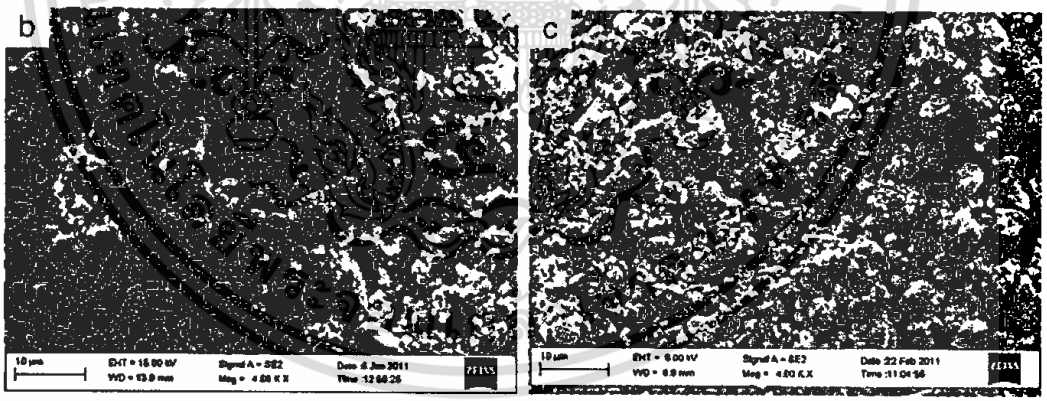
ดังนั้นในโครงงานวิจัยนี้จึงได้ศึกษาการสังเคราะห์วัสดุแบเรียมอิตเทรียมเซอร์โคเนต(BYZ) เนื่องจากเป็นวัสดุที่มีความสามารถในการนำโปรตอนที่มีประสิทธิภาพสูง อีกทั้งยังมีข้อดีในการลดปัญหาการเกิดแบเรียมคาร์บอเนต ($BaCO_3$) ทำให้มีอายุการใช้งานที่ยาวนาน โดยมุ่งหวังให้ได้วัสดุที่มีขนาดนาโนเมตรที่มีลักษณะรูปร่างและขนาดอนุภาคที่ใกล้เคียงกัน และเมื่อนำไปใช้งานแล้วมีความแข็งแรงคงทนกับอุณหภูมิสูงและความดันที่สูง ไม่เกิดปฏิกิริยากับกรดหรือเบส และสามารถนำไปประยุกต์ใช้กับวงจรอิเล็กทรอนิกส์อื่น ๆ ได้

2.3 การสังเคราะห์และสมบัติของแบเรียมอิตเทรตเซอร์โคเนต (BYZ)

การสังเคราะห์วัสดุที่มีโครงสร้างพื้นฐานเป็นแบเรียมอิตเทรตเซอร์โคเนต (BYZ) สามารถทำได้หลายวิธี ตามรายงานการวิจัยที่เกี่ยวข้องดังนี้

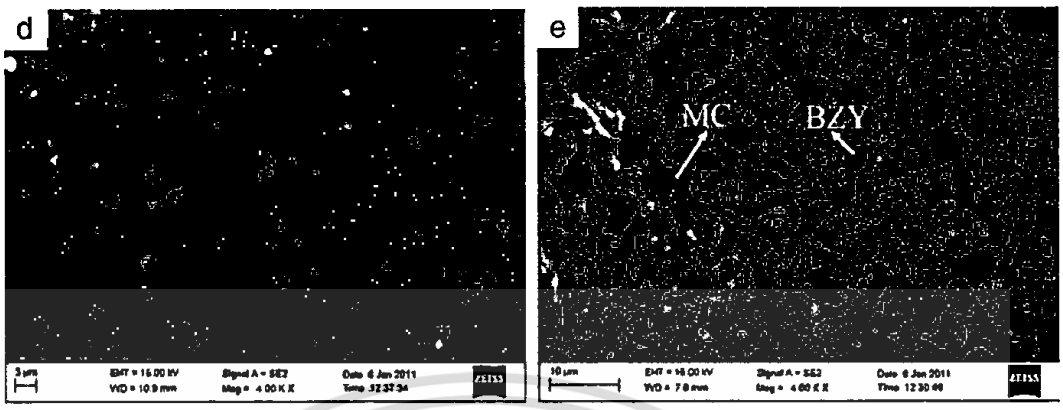
2.3.1 ปฏิกิริยาวิธีสถานะของแข็ง (Solid-state reaction)

งานวิจัยของ XueLic และคณะ [1] ได้ทำการศึกษาการสังเคราะห์แบเรียมอิตเทรตเซอร์โคเนต (BYZ)ผสมกับสารประกอบคาร์บอเนต เพื่อเพิ่มสมบัติการนำโปรตอน ด้วยวิธีปฏิกิริยาสถานะของแข็ง โดยใช้ สารตั้งต้นเป็น $BaCO_3$, ZrO_2, Y_2O_3 และ $(Li_{0.62}K_{0.38})_2CO_3$ โดยทำการสังเคราะห์ที่อุณหภูมิ 1300°C เป็นเวลา 5 ชั่วโมง จากนั้นนำไปเผาแคลไซน์ที่อุณหภูมิ 600°C และ 1500°C เป็นเวลา 5 ชั่วโมง และนำไปทดสอบขนาดอนุภาคด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด พบว่าได้ผลึก BYZ ที่มีขนาดอนุภาคระดับนาโน ดังแสดงไว้ในรูปที่ 2.6 และ 2.7



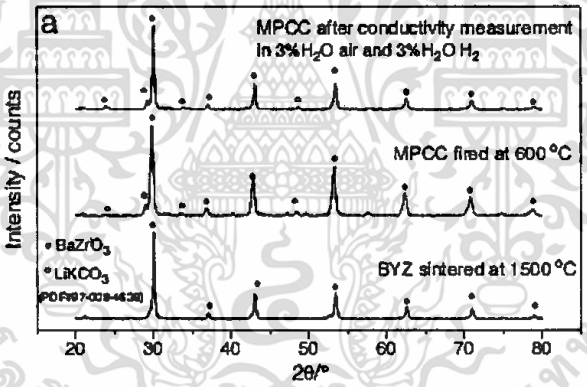
รูปที่ 2.6 จากการวัดภาพถ่าย SEM ที่พื้นผิวหลังการเผาซินเทอร์ของ BYZ ที่อุณหภูมิ 1500°C [4]

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้



รูปที่ 2.7 ภาพถ่าย SEM ที่พื้นผิวของ BYZ เมื่อผสมกับคาร์บอเนตหลังจากทำการเผาแคลไซน์ที่อุณหภูมิ 600°C [4]

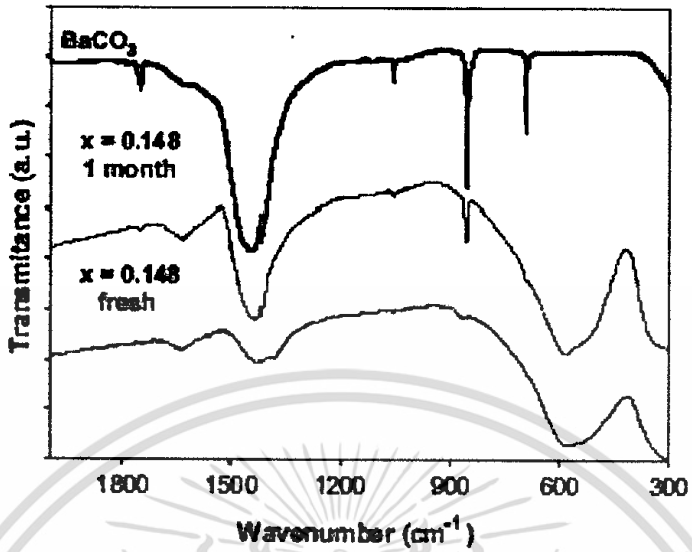
จากนั้นนำไปตรวจวัดการเลี้ยงเบนของรังสีเอกซ์ (XRD)พบว่าไม่เกิดปฏิกิริยาเคมีขึ้นระหว่างสารประกอบคาร์บอเนตและ BYZ ดังแสดงไว้ในรูปที่ 2.8



รูปที่ 2.8 ผล XRD ของ BYZ และ BYZ ที่ผสมสารประกอบคาร์บอเนต [4]

งานวิจัยของ I. Antunes และคณะ [2] ได้ทำการสังเคราะห์ แบเรียมอิตเทรตเซอร์โคเนต (BYZ) เมื่อ x มีค่า 0, 0.058, 0.148 โดยวิธีการเกิดปฏิกิริยาสถานะของแข็งที่ความดันสูง (Mechano synthesis) โดยใช้สารตั้งต้นคือแบเรียมเปอร์ออกไซด์ เซอร์โคเนียมออกไซด์ และอิตเทรตออกไซด์ โดยทำการบดสารเบื้องต้นทั้งสามชนิดก่อนให้มีขนาด 200 นาโนเมตรแล้วนำมาผสมกันด้วยวิธีปฏิกิริยาของแข็งที่ความดันสูง โดยทำการผสมโดยใช้ความเร็วรอบการหมุนบดที่ 650 รอบ/นาที เพื่อเพิ่มความดันในหม้อบดเป็น 200MPa ที่เวลาต่าง ๆ โดยใช้เม็ดบอลขนาด 60 และ 80 มิลลิเมตรแล้วนำสารที่ได้ไปเผาที่อุณหภูมิ 1300, 1400, 1500 และ 1600°C เวลาในการให้ความร้อนคือ 5 และ 10 ชั่วโมง โดยให้อัตราการให้ความร้อน 5°C/min โดยผลของ FT-IR ของ BYZ แสดงไว้ที่รูป 2.9

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

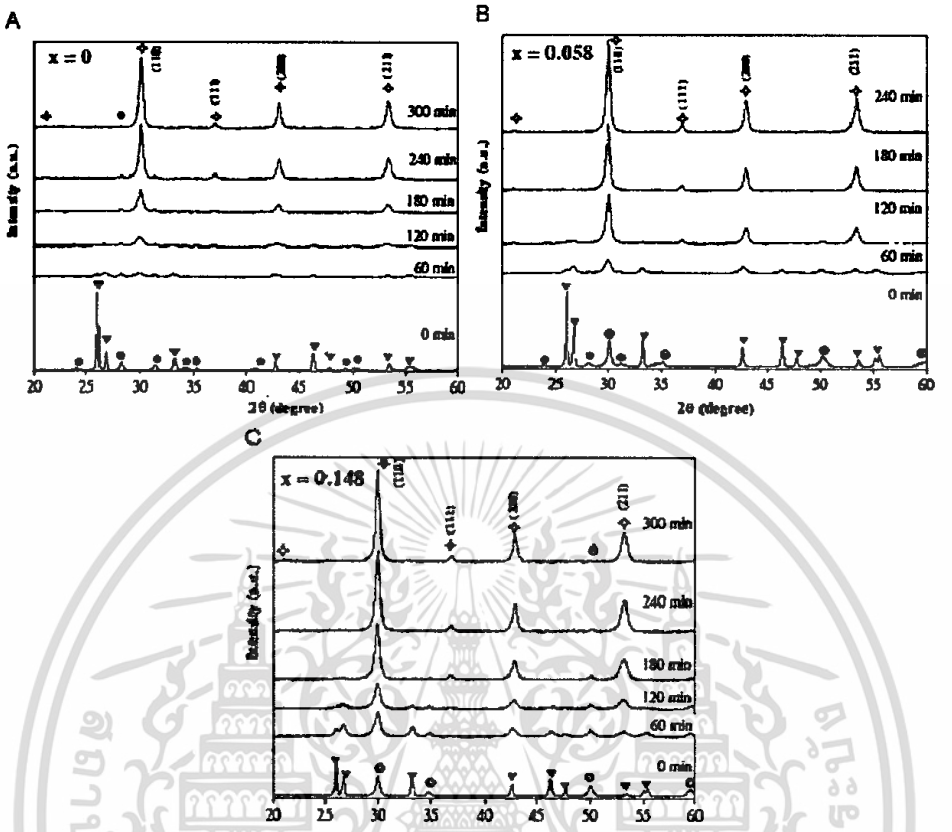


รูปที่ 2.9 ผลของ FT-IR ของ BYZ ของอัตราส่วน x=0.148 เมื่อสังเคราะห์และนำมาตั้งทิ้งไว้ เพื่อศึกษาปริมาณ $BaCO_3$ ที่เกิดขึ้น [5]

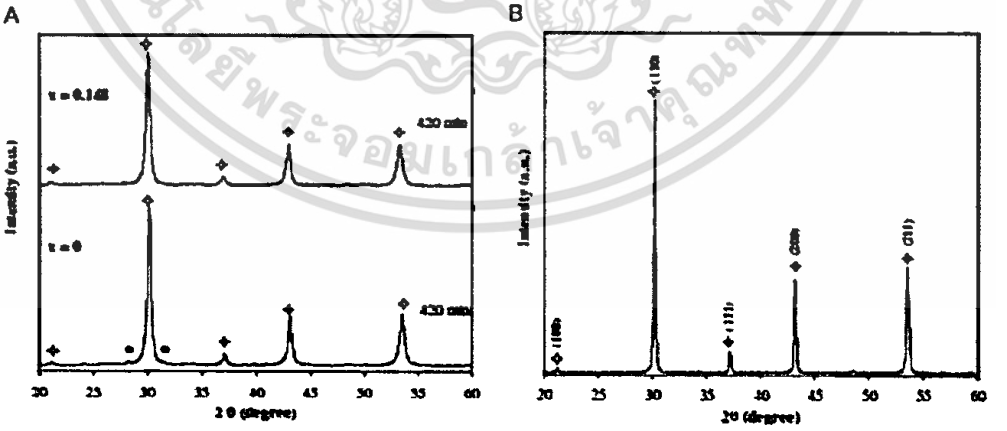
ผล XRD ที่ได้จากการสังเคราะห์โดยวิธีการเกิดปฏิกิริยาสถานะของแข็งที่ความดันสูง ที่เวลาต่างๆ และอัตราส่วน x = 0, 0.58, 0.148 ได้แสดงไว้ที่รูป 2.11 และ 2.12โดยงานวิจัยนี้พบว่าการสังเคราะห์ BYZ โดยวิธีการเกิดปฏิกิริยาสถานะของแข็งที่ความดันสูง มีข้อดีคือทำให้ได้ผลึกที่มีขนาดนาโนเมตรที่มีความสม่ำเสมอดังแสดงในรูปที่ 2.10

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

สำนักหอสมุดกลาง พระจอมเกล้าลาดกระบัง



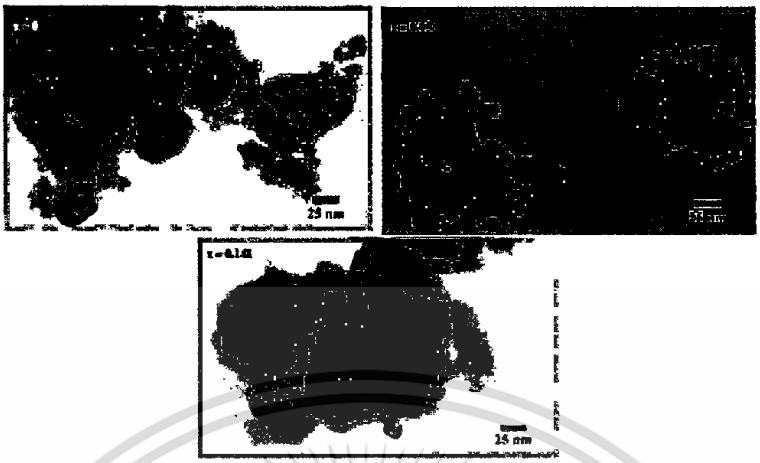
รูปที่ 2.10 ผล XRD ของสาร $BaZr_{1-x}Y_xO_3$โดยกราฟ a) อัตราส่วนของ x=0, b) อัตราส่วนของ x= 0.058, c) อัตราส่วนของ x=0.148 โดยทั้งสามกราฟมีเวลาในการบดดังนี้ 0, 60, 120, 180, 240, 300 นาที [5]



รูปที่ 2.11 แสดงผล XRD ของสาร $BaZr_{1-x}Y_xO_3$ โดยกราฟ a) เปรียบเทียบอัตราส่วนที่ x=0 และ x=0.148 โดยใช้เวลาในการบด 420 นาที b) สารที่อัตราส่วน x=0 และเผาแคลไซน์ที่อุณหภูมิ 1250°C[5]

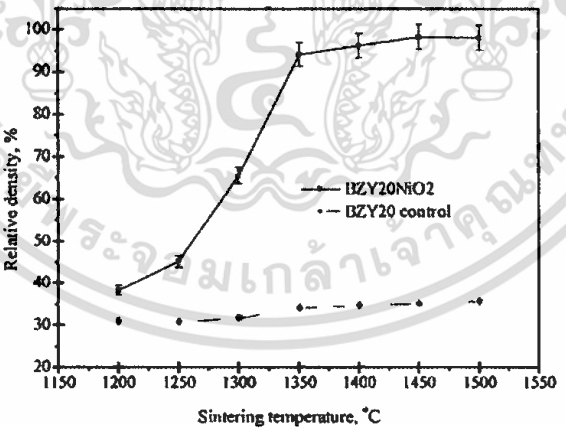
เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

145195



รูปที่ 2.12 แสดงรูป TEM ของ BYZ ที่อัตราส่วน x=0, 0.058, 0.148 ที่เวลาในการบดผสม 420,300, 420 นาที ตามลำดับ [5]

งานวิจัยของ Jianhua Tong และคณะ [11] ได้ทำการสังเคราะห์ แบเรียมอิตเทรตเซอร์โคเนต $BaY_{0.2}Zr_{0.8}O_3$ ด้วยวิธีปฏิกิริยาสถานะของแข็ง โดยใช้สารตั้งต้นคือ $BaCO_3$, ZrO_2 และ Y_2O_3 ทำการเตรียมโดยบดผสมด้วยเครื่องบดแบบลูกบอล (Ball mill) โดยใช้สารละลายคือ 2-propanol จากนั้นนำไปอบที่อุณหภูมิ 80 องศาเซลเซียส แบ่งสารเป็นสองส่วนโดยส่วนแรกนำไปอัดเม็ด และส่วนที่สองเจือด้วย NiO_2 แล้วทำการอัดเม็ด นำไปเผาซินเทอร์ที่อุณหภูมิ 1000 – 1500 องศาเซลเซียส 10 ชั่วโมง นำเม็ดสารทั้งสองชนิดมาวัดความหนาแน่น



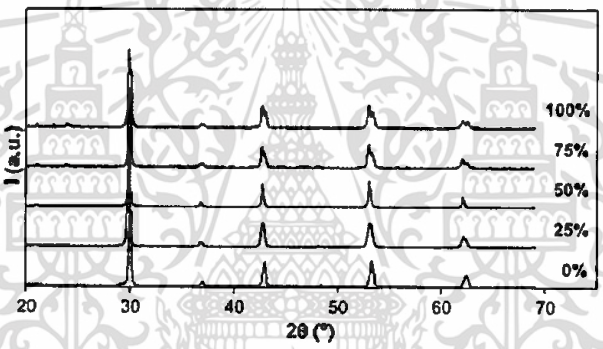
รูปที่ 2.13 ผลความหนาแน่นของเม็ด BYZ20 และ BYZ20 NiO_2 ที่อุณหภูมิเผาซินเทอร์ 1200 – 1500 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 10 ชั่วโมง [22]

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

2.3.2 การสังเคราะห์เซรามิกส์ด้วยวิธีการเผาไหม้ (Combustion)

วิธีการเผาไหม้ หลักการทำงานนั้นจะอาศัยการเกิดปฏิกิริยารีดอกซ์ โดยจะใช้สารจำพวกไนเตรดและสารเชื้อเพลิงที่เป็นสารอินทรีย์ในการเกิดปฏิกิริยา เพราะว่าสารอินทรีย์นั้นเมื่อเกิดการสลายตัวแล้วจะคายความร้อนออกมาในปริมาณสูง ซึ่งความร้อนที่ได้นี้จะนำมาใช้เป็นพลังงานในการเกิดปฏิกิริยาเผาไหม้ ข้อดีของการสังเคราะห์ด้วยวิธีการเผาไหม้คือ ไม่ต้องอาศัยแหล่งพลังงานจากภายนอกและเกิดปฏิกิริยาได้เร็วเนื่องมาจากเกิดปฏิกิริยาที่มีพลังงานความร้อนสูง ส่วนข้อเสียของเทคนิคนี้คือเป็นวิธีที่มีอันตรายเนื่องจากเกิดการสลายตัวของสารเชื้อเพลิงซึ่งปลดปล่อยพลังงานความร้อนออกมามาก โดยปฏิกิริยาที่เกิดขึ้นนั้นทำให้ได้สารผลิตภัณฑ์ในปริมาณที่น้อย และอาจไม่บริสุทธิ์

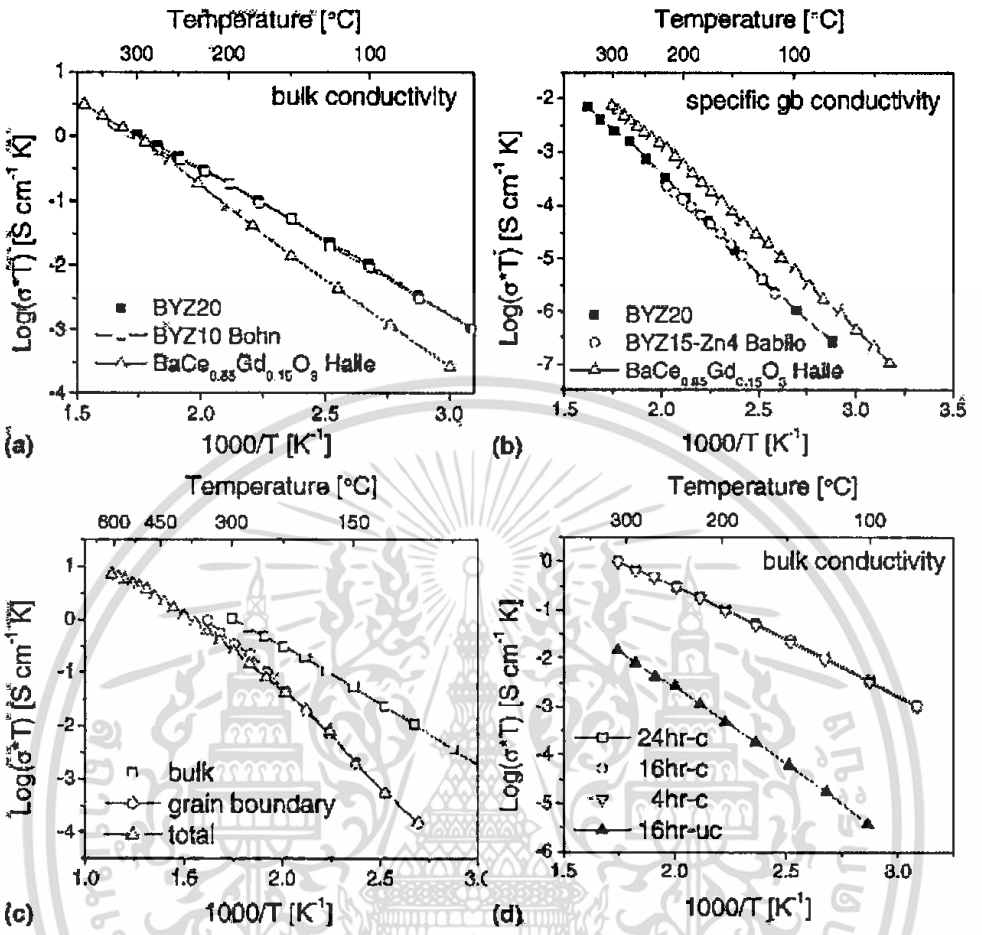
งานวิจัยของ A.Magrez และคณะ [3] ได้ศึกษาการเตรียมแบเรียมอิตเทรตเซอร์โคเนต โดยวิธีการเผาไหม้แบบอัตโนมัติ เตรียมโดยใช้สารตั้งต้น $BaCO_3$,Y_2O_3, $ZrO(NO_3)_2 \cdot nH_2O$ และกรดไนตริก โดยทำการผสมสารตั้งต้นให้เข้ากันและให้ความร้อนจนเกิดการเผาไหม้แบบอัตโนมัติ ได้ผลิตภัณฑ์เป็นเถ้าสีดำ จากนั้นนำไปเผาที่อุณหภูมิ 1250°C เป็นเวลา 10 ชั่วโมง และนำไปทำการตรวจวัดการเลี้ยงเบนของรังสีเอกซ์ (XRD) โดยผลที่ได้แสดงไว้ในรูปที่2. 14



รูปที่ 2.14 ผลการวัดค่า XRD ของแบเรียมอิตเทรตเซอร์โคเนตที่อัตราส่วนโดยโมลของสารตั้งต้นกรดไนตริกต่างกัน [6]

รูปที่ 2.15 แสดงการถ่ายด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด (SEM) ของ $BaY_{0.2}Zr_{0.8}O_3$เมื่อเผาซินเทอร์ที่อุณหภูมิ 1600 °C เวลา 24 ชั่วโมง [8]

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้



รูปที่ 2.16 a) เปรียบเทียบการนำโปรตอนของ $BaY_{0.2}Zr_{0.8}O_3$,$BaY_{0.1}Zr_{0.9}O_3$, $BaCe_{0.85}Gd_{0.15}O_3$ b) เปรียบเทียบการนำโปรตอนที่บริเวณขอบเกรนของ$BaY_{0.2}Zr_{0.8}O_3$, $BaY_{0.15}Zr_{0.85}O_3$, $BaCe_{0.85}Gd_{0.15}O_3$ c) เปรียบเทียบการนำโปรตอนที่บริเวณเนื้อเกรน ขอบเกรนและผลรวมของ $BaY_{0.2}Zr_{0.8}O_3$ d) เปรียบเทียบการนำโปรตอนเมื่อทำการเผาแคลไซน์แล้ว "c" และยังไม่เผาแคลไซน์ "uc" ที่การเผาซินเทอร์ที่เวลาต่าง ๆ [8]

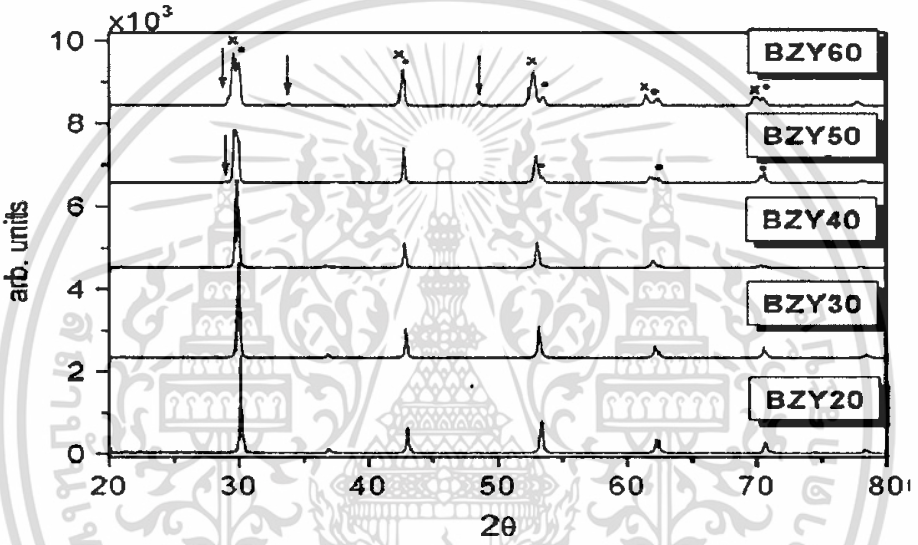
งานวิจัยของ Peter Babilo และคณะ [5] ได้ทำการสังเคราะห์ (BYZ) โดยใช้สารตั้งต้น $Ba(NO_3)_2Y(NO_3)_3{\cdot}6H_2O$ และ $ZrO(NO_3)_2{\cdot}2.3H_2O$ ใช้สารละลายมี่เหมาะสมคือส่วนผสมของไนเตรตและไกลซีน (NH_2CH_2COOH) ในอัตราส่วนโดยโมล 1 ต่อ 2 ซึ่งสารทั้งสองละลายในน้ำปริมาณเล็กน้อยเมื่อผสมเสร็จจะทำการอบเอาน้ำออกที่อุณหภูมิ 150°C จนได้ของเหลวลักษณะหนืดข้น นำไปเผาแคลไซน์ที่ 1250°C เวลา 5 ชั่วโมง และนำไปบดด้วยเครื่องบด (ball-mill) ด้วยความเร็วรอบ 500 rpm เวลา 5 ชั่วโมง พบว่าเมื่อนำวัสดุที่สังเคราะห์ได้ไปเผาซินเทอร์ที่ 1600°C มีความหนาแน่นถึง 93-99% ซึ่งมีความสามารถในการนำโปรตอนได้ถึง 7.9×10^{-3} S/cmที่อุณหภูมิที่ใช้งานที่ 600°C โดยผลของภาพถ่าย SEM และการวัดการนำโปรตอนแสดงไว้รูปที่ 2.15 และ 2.16

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

2.3.3การสังเคราะห์เซรามิกส์ด้วยวิธีโซลเจล (Sol-gel process)

งานวิจัยของ Emiliana Fabbri และคณะ [4] ได้ทำการสังเคราะห์แบเรียมอิตเทรตเซอร์โคเนต โดยมีอัตราส่วน $BaZr_{1-x}Y_xO_{3-\delta}$ โดยกำหนดอัตราส่วน x มีค่าตั้งแต่ 0.2-0.6 ด้วยวิธีโซลเจล สารตั้งต้นที่ใช้ คือ $Ba(NO_3)_2$, $Zr(CH_3CO_2CHCOCH_3)_2$ และ $Y(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$ ทำปฏิกิริยาในกรดซิตริกและเอทิลีนไกลคอล ที่อุณหภูมิ 180 °C ภายใต้สภาวะการผ่านแก๊สไนโตรเจน เพื่อให้ได้สารตัวอย่างที่เกิดการสลายตัวของน้ำสมบูรณ์ BYZ แล้วทำให้แห้งโดยการเผาที่อุณหภูมิ 1000 °C เป็นเวลา 1 ชั่วโมง เพื่อให้น้ำหนักคงที่

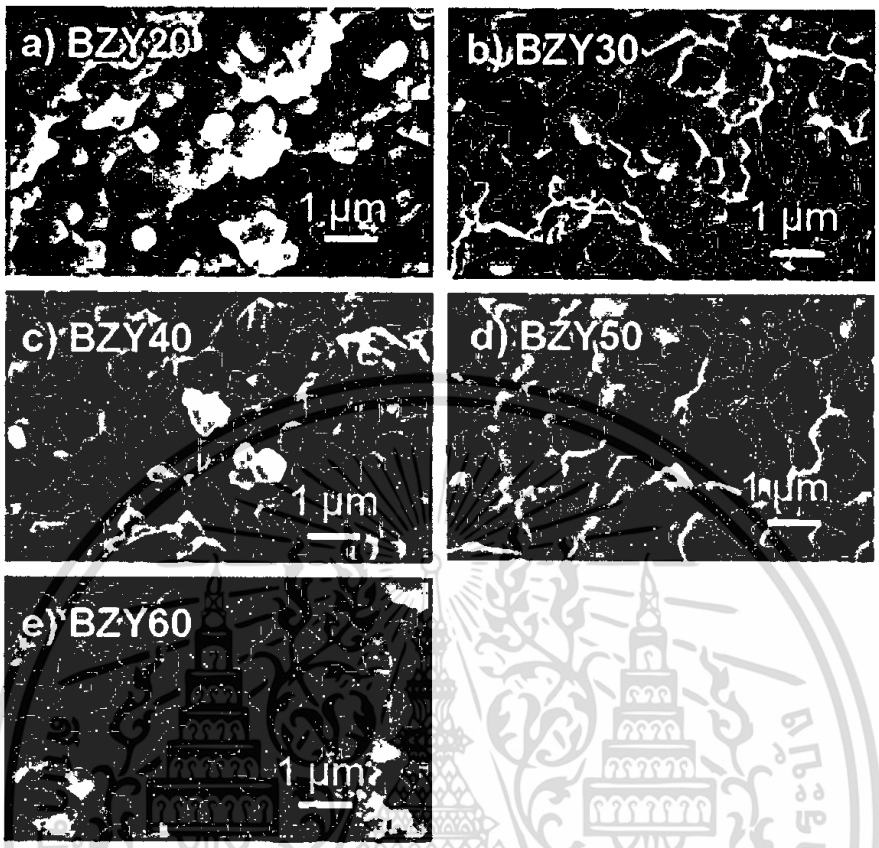
จากนั้นนำไปตรวจสอบสมบัติต่าง ๆ โดยผล XRD และ SEM ที่ได้จากการเผาชินเทอร์ BYZ ที่อัตราส่วนต่าง ๆ ที่อุณหภูมิ 1600 °C เป็นเวลา 8 ชั่วโมง ได้แสดงไว้ในรูปที่2.17 และ 2.18



รูปที่ 2.17 ผล XRD ของ $BaZr_{1-x}Y_xO_3$โดยที่ x = 0.2, 0.4, 0.5 และ 0.6 ที่เผาชินเทอร์ที่อุณหภูมิ 1600 °C เป็นเวลา 8 ชั่วโมง ลูกศรชี้ไปที่ตำแหน่งของ Y_2O_3 วงกลมสีดำ แสดงเฟสของเพอรอฟสไกต์และกากบาทสีดำแสดงถึงวัสดุวัฏภาคแปลกปลอมอื่น ๆ [7]

จากผล XRD พบว่าเมื่อเจืออิตเทรียมที่มีอัตราส่วนมากกว่าหรือเท่ากับ 0.5 มีการแยกเฟสของอิตเทรียมออกไซด์ (Y_2O_3) และเฟสแปลกปลอม

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้



รูปที่ 2.18 แสดงภาพ FE-SEM ของ BYZ หลังจากเผาซินเทอร์ที่อุณหภูมิ 1600 °Cเป็นเวลา 8 ชั่วโมงโดย BYZ20 คือ $BaY_{0.2}Zr_{0.8}O_3$, BYZ30 คือ $BaY_{0.3}Zr_{0.7}O_3$, BYZ40 คือ $BaY_{0.4}Zr_{0.6}O_3$, BYZ50 คือ $BaY_{0.5}Zr_{0.5}O_3$, BYZ60 คือ $BaY_{0.6}Zr_{0.4}O_3$[7]

2.3.4 การสังเคราะห์เซรามิกส์ด้วยวิธีตกตะกอน (Precipitation)

การตกตะกอนเป็นวิธีที่นำมาใช้ในการเตรียมสารประกอบของเกลืออนินทรีย์ต่าง ๆ อย่างมากมาก การตกตะกอนเป็นการทำให้ไอออนที่ละลายอยู่ในสารละลายแยกตัวออกจากสารละลาย โดยการเติมสารเคมีเพื่อให้ระบบเกิดการตกตะกอนอย่างช้า ๆ ในปริมาณที่พอเหมาะหรือเกิดจากการเปลี่ยนแปลงอุณหภูมิ ความดันของระบบเพื่อลดขีดความสามารถในการละลายของระบบลดลง ทำให้เกิดตกตะกอนขึ้น การตกตะกอนประกอบไปด้วยกลไกสำคัญ คือ การเกิดนิวเคลียสและการเติบโตของนิวเคลียส โดยเมื่อกลไกการเติบโตสามารถเปลี่ยนแปลงได้เสมอ เมื่อโมเลกุลหรือไอออนของสารแปลกปลอมที่ปะปนอยู่ในสารละลายและเกิดการเกาะแน่นอยู่กับผิวบางส่วนของอนุภาคอะตอมของสารตั้งต้น

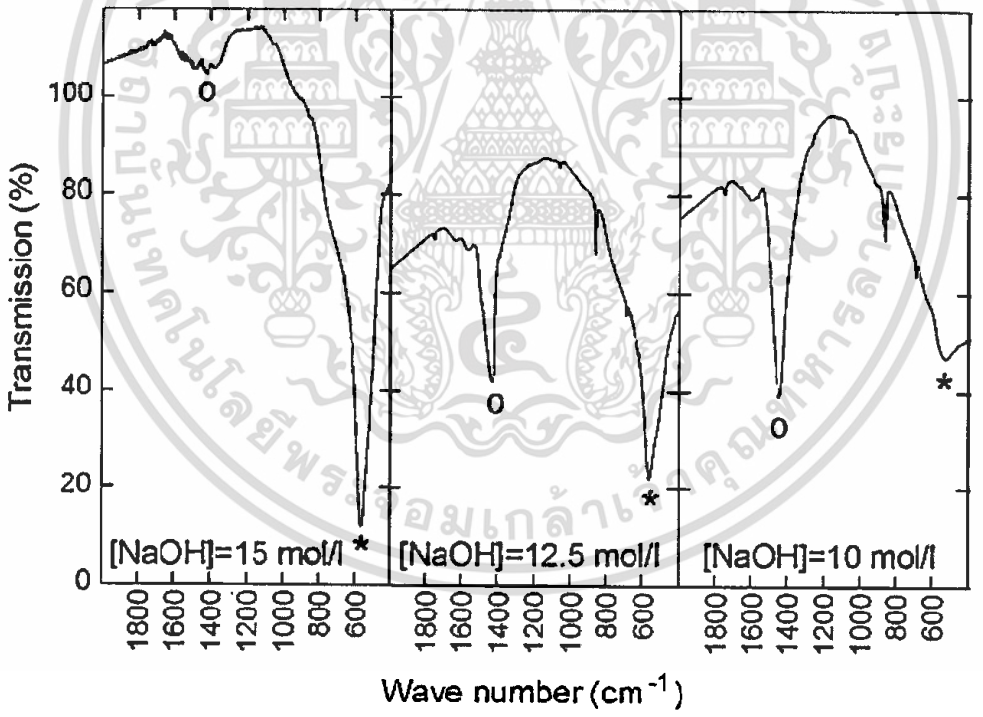
งานวิจัยของ Frédéric Boschini และคณะ [6] ได้ทำการเตรียม $BaZrO_3$ด้วยวิธีตกตะกอนพบว่าสามารถทำการสังเคราะห์ $BaZrO_3$ ที่มีความบริสุทธิ์สูงเมื่อทำการตกตะกอนในสารละลายโซเดียมไฮดรอกไซด์ (NaOH)ความเข้มข้นสูงตั้งแต่ 15 ถึง 20 โมล/ลิตร โดยใช้ $ZrOCl_3{\cdot}8H_2O$ และ $BaCl_2{\cdot}\ 2H_2O$ เป็นสารตั้งต้น เมื่อผสม NaOH ลงในสารละลายผสม ทำให้ $ZrOCl_3{\cdot}8H_2O$ เกิดปฏิกิริยากับ NaOHเป็น $Zr(OH)_5^-$

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

และ $BaCl_2 \cdot 2H_2O$ เกิดปฏิกิริยากับ NaOHเป็น $Ba(OH)^+$โดย $BaCl_2 \cdot 2H_2O$ จะทำปฏิกิริยากับ NaOH มากกว่า CO_2จึงทำให้เกิดตะกอนของ $BaCO_3$น้อยมาก ซึ่งการตกตะกอนของ $BaZrO_3$ในเบสเข้มข้นสูง จะเป็นไปตามสมการที่ 2.6

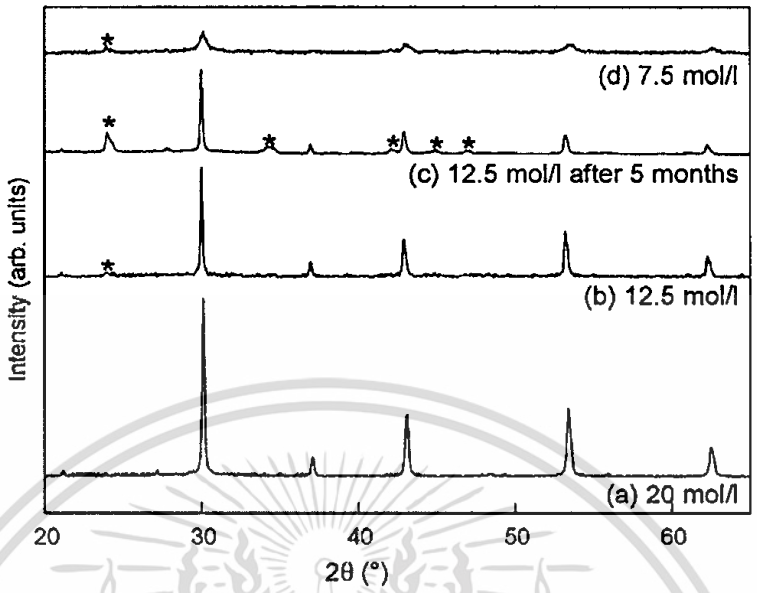
$$Ba(OH)^+_{(aq)} + Zr(OH)^-_{5(aq)} \rightarrow BaZrO_{3(s)} + 3H_2O \qquad \text{สมการที่ 2.6}$$

วิธีการเตรียมเริ่มจากการนำสารตั้งต้นไปละลายในน้ำ 50 มิลลิลิตร แล้วค่อย ๆ หยดสารละลายนี้ลงไปใน NaOH 100 มิลลิลิตร ที่ความเข้มข้นต่าง ๆ โดยควบคุมอัตราการไหลที่ 25 ml/min และทำปฏิกิริยาที่ 80 °C และปั่นกวนตลอดเวลา จากนั้นนำตะกอนที่ได้ล้างด้วยน้ำ 300 มิลลิลิตร 2 ครั้ง แล้วอบแห้งที่ 110°C โดยทำการทดลองที่ NaOH หลายความเข้มข้น (7.5, 10, 12.5, 15, 20 โมล/ลิตร) ที่เวลาการเกิดปฏิกิริยา 1, 5, 10, 15 และ 30 นาที และความเข้มข้นรวมของสารตั้งต้น $ZrOCl_3 \cdot 8H_2O$ และ $BaCl_2 \cdot 2H_2O$ เท่ากับ 0.2, 0.5, 1 โมล/ลิตร การทดลองแรกเป็นการเปลี่ยนความเข้มข้นของ NaOH จาก 7.5 – 20โมล/ลิตร โดยผล FT-IR เมื่อใช้สารผสมของ $ZrOCl_3 \cdot 8H_2O$ และ $BaCl_2 \cdot 2H_2O$ ที่ความเข้มข้น 0.5 โมล/ลิตร โดยทำปฏิกิริยากับ NaOHความเข้มข้น 10, 12.5 และ 15 โมล/ลิตร ผลที่ได้สรุปได้ว่า เมื่อใช้ปริมาณความเข้มข้นของเบสที่สูงขึ้น จะพบความเข้มของพีคคาร์บอเนตลดลงซึ่งแสดงไว้ที่รูป 2.19

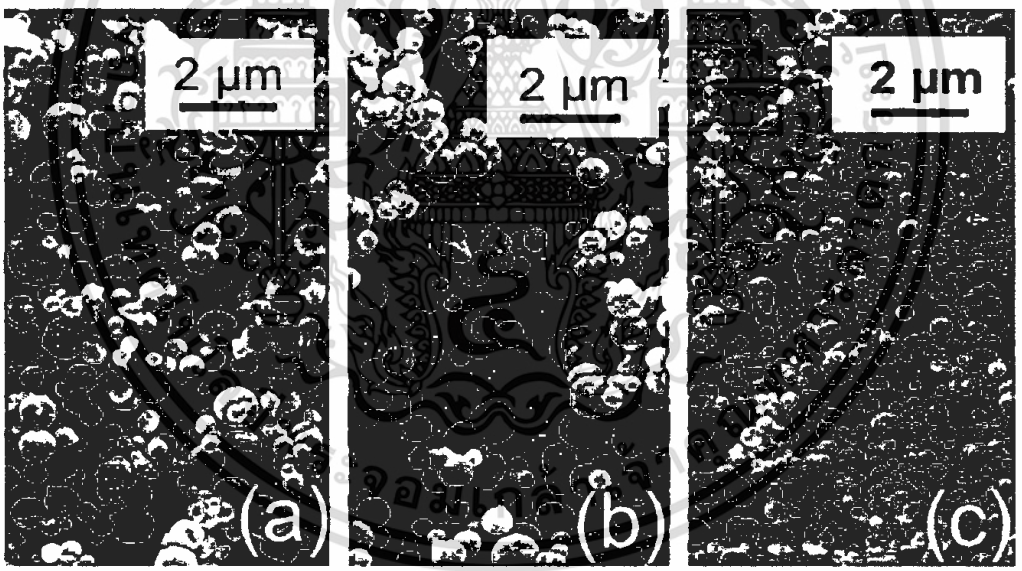


รูปที่ 2.19 ผล FT-IR พบ $BaCO_3$เมื่อใช้ NaOH ความเข้มข้นน้อยกว่า 12.5 โมล/ลิตร ที่ 1440 ซม$^{-1}$ แสดงถึงหมู่ $BaCO_3$และที่ 560 ซม$^{-1}$ แสดงถึงพันธะระหว่างโลหะออกไซด์ของสารประกอบเพอรอฟสไกต์ [9]

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

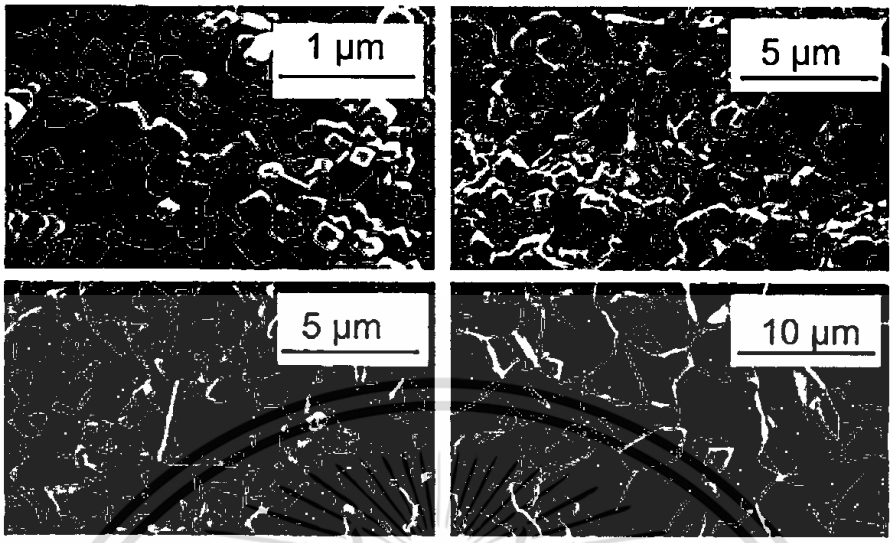


รูปที่ 2.20 แสดงผล XRD ของ $BaZrO_3$ที่ตะตะกอนในสารละลาย NaOH ที่ความเข้มข้นต่างกัน [9]



รูปที่ 2.21 ภาพถ่าย SEM เพื่อเปรียบเทียบขนาดโดยสารตั้งต้นคือ $ZrOCl_3 \cdot 8H_2O$ และ $BaCl_2 \cdot 2H_2O$ ที่มีความเข้มข้นเท่ากับ 0.2 , 0.5 และ 1โมล/ลิตร โดยความเข้มข้นของ NaOH เท่ากับ 20 โมล/ลิตร a) 0.2 โมล/ลิตร b) 0.5 โมล/ลิตร c) 1 โมล/ลิตร [9]

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

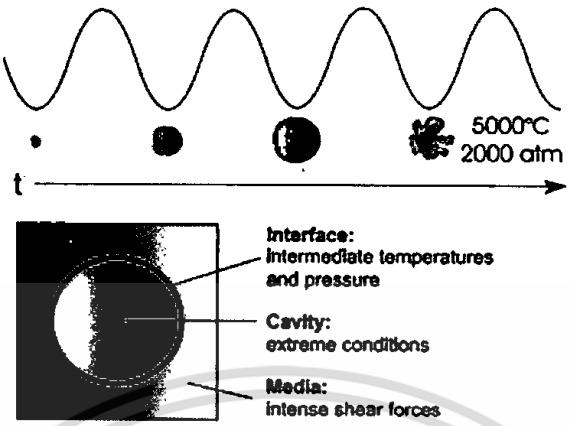


รูป 2.22 ภาพถ่าย SEM เพื่อเปรียบเทียบขนาดของผลึก $BaZrO_3$ เมื่อทำการเผาซินเทอร์a) เผาซินเทอร์ที่อุณหภูมิ 1500 °C เป็นเวลา 2 ชั่วโมง b) เผาซินเทอร์ที่อุณหภูมิ 1500 °C เป็นเวลา 15 ชั่วโมง c) เผาซินเทอร์ที่อุณหภูมิ 1500 °C เป็นเวลา 24 ชั่วโมง และ d)เผาซินเทอร์ที่อุณหภูมิ 1650 °C เป็นเวลา 13 ชั่วโมง [9]

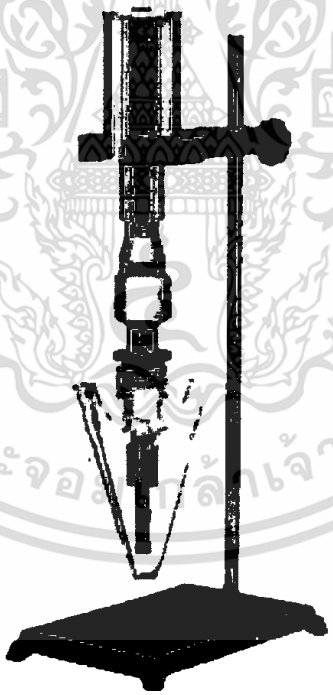
2.3.5 หลักการพื้นฐานและการสังเคราะห์ด้วยวิธีโซโนเคมี (Sonochemical process)

วิธีโซโนเคมี เกี่ยวข้องกับการใช้คลื่นอัลตราโซนิคเพื่อให้เกิดปฏิกิริยาเคมีโดยกลไกการเกิดปฏิกิริยาที่เกิดขึ้นนี้ทำให้เกิดปรากฏการณ์อคูสติคคาวิเตชั่น (Acoustic cavitation) คือการเกิดฟองอากาศแล้วเกิดการชนกันอย่างรุนแรงของฟองอากาศในของเหลวซึ่งแสดงไว้ในรูปที่ 2.23 ทำให้เกิดความร้อนที่มีอุณหภูมิสูงถึงประมาณ 5000 องศาเซลเซียส และความดันประมาณ 1000 บรรยากาศ แล้วก่อให้เกิดการเพิ่มความร้อน (หรือการลด) ด้วยอัตรามหาศาลกว่า 100 องศาเซลเซียสต่อวินาทีและการเกิดไมโครเจ็ทที่ความเร็วประมาณ 400 กิโลเมตรต่อชั่วโมง ซึ่งปรากฏการณ์นี้ทำให้เกิดผลต่างของอุณหภูมิและความดันที่มหาศาลที่สามารถเอาชนะแรงดึงดูดภายในโมเลกุลของสารได้ ส่งผลให้เกิดปฏิกิริยาเคมีขึ้น คาวิเตชั่นอาจเกิดจากการเหนี่ยวนำด้วยเวนจูรี่นอซเซิล (Venture nozzles) ซึ่งเป็นหัวฉีดความดันสูง หรือจากการเหนี่ยวนำด้วยอัลตราซาวด์ (Ultrasound wave 20 kHz – 10 MHz) ซึ่งในระบบที่กล่าวมาทั้งหมดนี้พลังงานที่ถูกใช้ (เป็นพลังงานที่ให้ไป) จะถูกเปลี่ยนเป็นความเสียดทานความปั่นป่วนคลื่นและคาวิเตชั่น ซึ่งสัดส่วนของพลังงานที่ให้ไปที่ถูกเปลี่ยนเป็นคาวิเตชั่นจะขึ้นอยู่กับหลายปัจจัย เช่น ความเข้มของความเร่งของพลังงานที่ให้แก่ระบบ ซึ่งเป็นปัจจัยหนึ่งที่มีความสำคัญต่อการเปลี่ยนแปลงพลังงานเป็นคาวิเตชั่นอย่างมีประสิทธิภาพ โดยความเร่งที่สูงจะก่อให้เกิดผลต่างของความดันที่มาก ซึ่งจะส่งผลให้เกิดฟองอากาศที่มากขึ้นแทนที่จะเกิดเพียงการเคลื่อนตัวผ่านของเหลวของคลื่นอัลตราซาวด์เท่านั้น ดังนั้นยิ่งมีความเร่งสูงก็จะส่งผลให้มีสัดส่วนของพลังงานที่จะเปลี่ยนเป็นคาวิเตชั่นได้มากยิ่งขึ้น โดยเครื่องกำเนิดคลื่นอัลตราโซนิคแสดงไว้ที่รูปที่ 2.24

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้



รูปที่ 2.23 แสดงการสั่นของฟองที่เกิดจากการผ่านคลื่นอัลตราโซนิคไปที่สารละลาย [10]

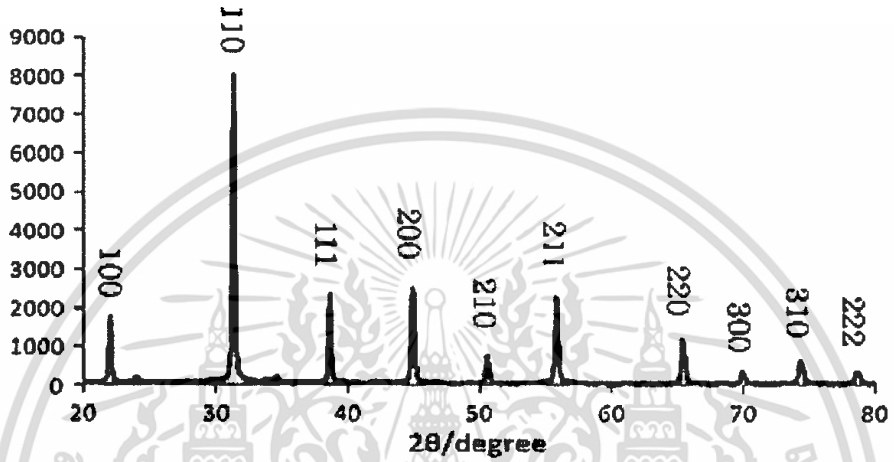


รูปที่ 2.24 เครื่องกำเนิดคลื่นอัลตราโซนิค [11]

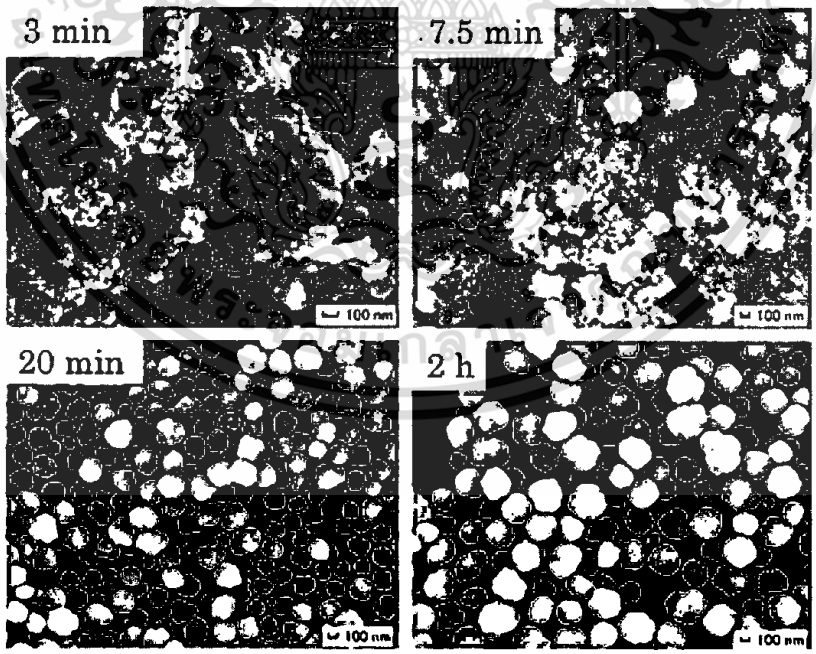
งานวิจัยของ Feng Dang และคณะ [7] ได้ทำการ สังเคราะห์แบเรียมไททาเนต ($BaTiO_3$; BT) ด้วยวิธีโซโนเคมี โดยใช้คลื่นอัลตราซาวด์ทำให้เกิดปฏิกิริยาเคมี โดยทำการสังเคราะห์ที่เวลาในการผ่าน

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

คลื่นอัลตราโซนิค 3 นาที 7.5 นาที 20 นาที และ 2 ชั่วโมง ผล XRD ที่ได้จากการสังเคราะห์แสดงไว้ในรูปที่ 2.25 และภาพถ่าย SEM ของ BT ที่สังเคราะห์ที่เวลาต่างๆ แสดงไว้ในรูปที่ 2.26โดยพบว่าผลึก BT ที่ได้จะมีรูปร่างเป็นทรงกลมมีขนาดใกล้เคียงกันมากกว่าการสังเคราะห์ด้วยวิธีตกตะกอน และมีจะขนาดใหญ่ขึ้นเมื่อใช้ในการผ่านคลื่นอัลตราโซนิคเวลามากขึ้น ผลแสดงการกระจายตัวของอนุภาค BT ที่ได้จากการสังเคราะห์โดยวิธีโซโนเคมีอยู่ในช่วง 180-200 นาโนเมตรแสดงไว้ในรูปที่ 2.27

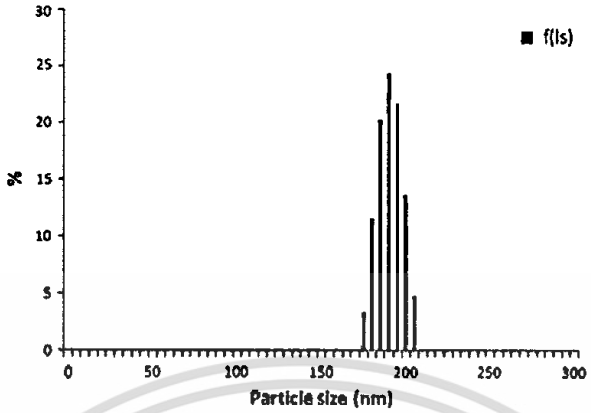


รูปที่ 2.25 ผล XRD ของ แบเรียมไททาเนตที่สังเคราะห์ด้วยวิธีโซโนเคมีที่เวลา 20 นาที [12]

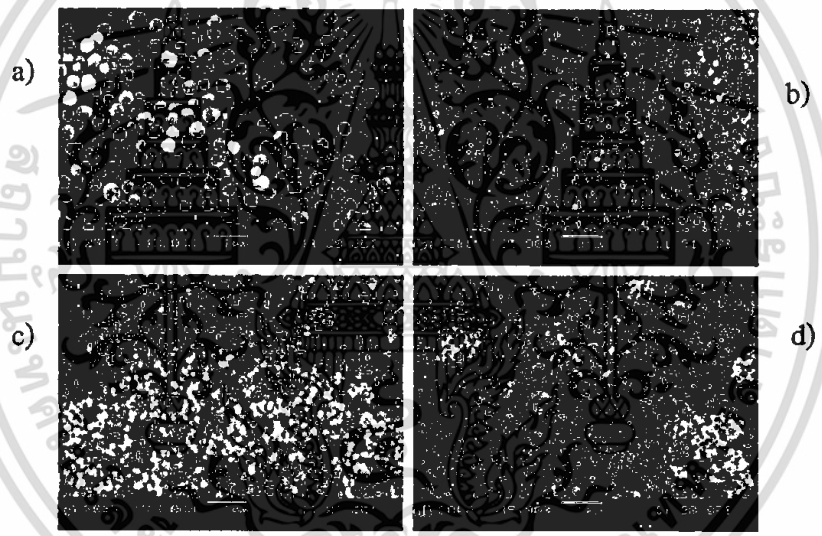


รูปที่ 2.26 ผลจากภาพถ่าย SEM ที่พื้นผิวของแบรียมไททาเนต ที่ทำการสังเคราะห์โดยผ่านคลื่นอัลตราโซนิคเป็นเวลา 3, 7.5, 20 และ 120 นาที [12]

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้



รูปที่ 2.27 กราฟแสดงการกระจายตัวของขนาดผลึกแบเรียมไททาเนต [12]

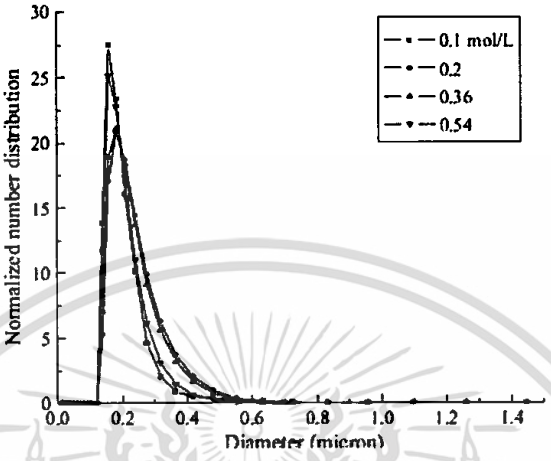


รูปที่ 2.28 ผลจากภาพถ่าย SEM ที่พื้นผิวของแบรียมไททาเนตที่ความเข้มข้นต่าง ๆ a) 0.1 b) 0.2 c) 0.45 d) 0.72 โมล/ลิตร [13]

งานวิจัยของ Ming Xu และคณะ [7] ได้ทำการศึกษาการสังเคราะห์แบเรียมไททาเนต ($BaTiO_3$) ด้วยวิธีโซโนเคมี โดยเตรียมจากสารตั้งต้น $BaCl_2 \cdot 2H_2O$, $TiCl_4$และ NaOH โดยใช้อัตราส่วน Ba/Ti โดยโมลดังนี้ 0.90, 0.95, 1.1, 1.2, 1.5 และใช้ปริมาณไททาเนียมคงที่คือ 0.2 โมล/ลิตร และใช้เวลาในการผ่านคลื่นอัลตราโซนิค 40 นาที จากนั้นนำไปทดสอบหาขนาดอนุภาคด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด พบว่าขนาดอนุภาคเป็นทรงกลมมากกว่าวิธีการเตรียมวิธีอื่น ผลของภาพถ่าย SEM ขนาดของอนุภาค $BaTiO_3$ที่ได้จะอยู่ในช่วง 600–800 นาโนเมตร เมื่อใช้สารตั้งต้นความเข้มข้น 0.1 โมล/ลิตร และขนาดของอนุภาคจะอยู่ในช่วง 60–70 นาโนเมตร เมื่อใช้สารตั้งต้นความเข้มข้น 0.72 โมล/ลิตร ซึ่งพบว่าขนาดอนุภาคลดไปเนื่องมาจากการเพิ่มความเข้มข้นของสารตั้งต้น ซึ่งแสดงไว้ที่รูป 2.28 จากการศึกษาการ

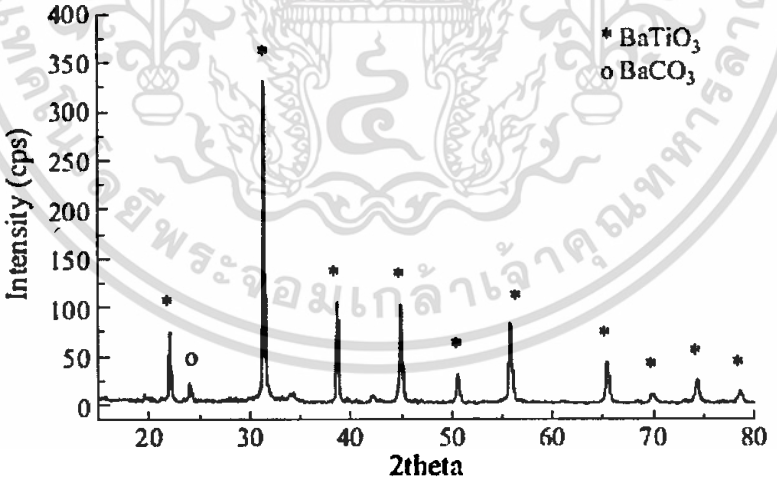
เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

กระจายตัวของขนาดผลึกแบเรียมไททาเนตที่ได้ พบว่ามีการกระจายตัวของอนุภาคในช่วงแคบ ดังแสดงไว้ในรูปที่ 2.29



รูปที่ 2.29 กราฟแสดงการกระจายตัวของขนาดผลึกแบเรียมไททาเนต [13]

จากนั้นนำไปตรวจวัดการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ พบว่าได้ผลึกแบเรียมไททาเนตที่คุณสมบัติที่ดี แต่พบว่ามีวัฏภาคไม่ทราบชนิดและ $BaCO_3$ปนเปื้อนเล็กน้อย ซึ่งการลดการเกิด $BaCO_3$ สามารถทำได้โดยการทำการสังเคราะห์ในระบบปิด

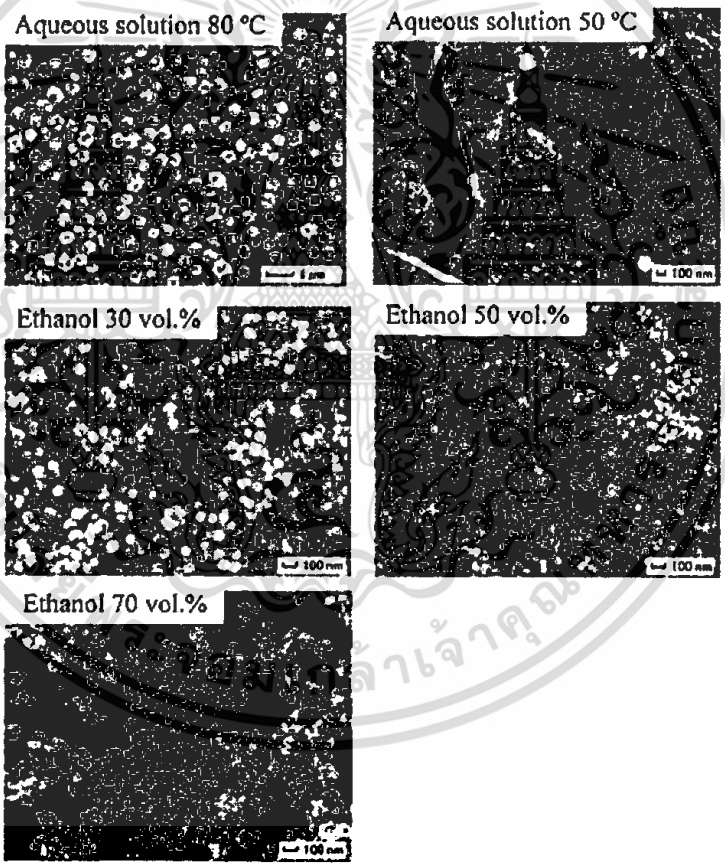


รูปที่ 2.30 รูปแบบ XRD ของ แบเรียมไททาเนตที่ได้จากการสังเคราะห์โดยวิธีโซโนเคมี [13]

งานวิจัยของ Feng Dang และคณะ [8] ได้ทำการศึกษาการเติบโตของผลึกแบเรียมไททาเนตโดยใช้สารตั้งต้นคือ $BaCl_2$ และ $TiCl_4$ โดยทำการสังเคราะห์โดยวิธีโซโนเคมีและใช้ เอทานอลและน้ำเป็นตัวกลางในการทำปฏิกิริยา โดยทำการทดลองที่ความเข้มข้นของตัวกลางในการตกตะกอนต่างกันดังนี้ เอ

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

ทานอล 30 % -น้ำ 70 % โดยมวล, เอทานอล 50 % -น้ำ 50 % โดยมวลและ เอทานอล 70 % -น้ำ 30% โดยมวลแล้วทำการผ่านแก๊สอาร์กอนเข้าไปเป็นเวลา 30 นาที การเกิดปฏิกิริยาจะเกิดได้จากการที่ $BaCl_2$ และ $TiCl_4$ แตกตัวกลายเป็นไอออน และจะเข้าทำปฏิกิริยาอย่างรวดเร็ว จากนั้นทำการเติม NaOH เข้มข้น 5 โมล/ลิตร ลงไป เพื่อควบคุม pH ให้อยู่ที่ 14 จากนั้นนำไปผ่านคลื่นอัลตราโซนิค ที่อุณหภูมิต่าง ๆ ที่ 50°C เป็นเวลา 40 นาที และที่อุณหภูมิ 80°C เป็นเวลา 40 นาที หลังการสังเคราะห์ นำผลึกแบเรียมไททาเนตที่ได้มาหมุนเหวี่ยงด้วยความเร็วสูงเพื่อแยกตะกอน และล้างตะกอนที่ได้ด้วยน้ำปราศจากไอออน และนำไปอบแห้ง จากนั้นนำไปทดสอบหาขนาดอนุภาคด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด พบว่าในตัวกลางที่มีเอทานอล 30 % และน้ำ 70 %โดยมวล ผลึกแบเรียมไททาเนตที่ได้นั้นมีขนาดอนุภาคประมาณ 70นาโนเมตรและบางส่วนมีขนาดเล็กกว่า 50 นาโนเมตรแต่เมื่อใช้ตัวกลางที่มีปริมาณเอทานอลเพิ่มขึ้นเป็น 50 %โดยมวล และ 70%โดยมวล พบว่ามี $BaTiO_3$ ที่ได้มีขนาดอนุภาคประมาณ 40 นาโนเมตร และ 20 นาโนเมตร ตามลำดับ



รูปที่ 2.31 ภาพถ่าย SEM ของผงผลึกแบเรียมไททาเนตที่สังเคราะห์โดยวิธีโซโนเคมีโดยใช้ตัวกลางชนิดต่างๆ [14]

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

บทที่ 3
วิธีดำเนินโครงงาน

ในหัวข้อนี้จะกล่าวถึงการเตรียมสารแบเรียมเซอร์โคเนต (BZ) และ แบเรียมอิตเทรียมเซอร์โครเนต (BYZ) และรายละเอียดเกี่ยวกับอุปกรณ์, สารเคมี และกระบวนการในการเตรียมด้วยวิธีโซโนเคมีและเคมีเชิงกล

3.1 สารเคมี อุปกรณ์และ เครื่องมือที่ใช้ในการทดลอง

1. แบเรียมคลอไรด์ไดไฮเดรต (Barium chloride : $BaCl_2 \cdot 2H_2O$) : ความบริสุทธิ์ 99% จากบริษัท Fluka
2. เซอร์โครเนียมออกซีคลอไรด์ออกตะไฮเดรต (Zirconium oxychloride : $ZrOCl_2 \cdot 8H_2O$) : ความบริสุทธิ์ 99.5% จากบริษัท Sigma-Aldrich
3. อิตเทรียมคลอไรด์เฮกซะไฮเดรต (Yittriam chloride : $YCl_3 \cdot 6\ H_2O$) : ความบริสุทธิ์ 99.9%จากบริษัท Sigma-Aldrich
4. โซเดียมไฮดรอกไซด์ (Sodium hydroxide : NaOH) : ความบริสุทธิ์ 97 % จากบริษัท Carlaerda Reagents
5. น้ำปราศจากไอออน (Deionised water)
6. ปิเปต
7. บิวเรต
8. กระบอกน้ำกลั่น
9. แท่งคนสาร
10. ช้อนตักสาร
11. ลูกยาง
12. กระจกนาฬิกา
13. กรวย
14. กระบอกตวง
15. ขวดวัดปริมาตร
16. บีกเกอร์
17. หลอดหยด
18. กระดาษยูนิเวอร์แซลอินดิเคเตอร์
19. อะลูมิเนียมฟอยล์
20. ขันหล่อน้ำ
21. เครื่องชั่งดิจิตอล 4 ตำแหน่งรุ่น GR-200, บริษัท Diethelm Limited
22. เครื่องปั่นกวน
23. เครื่องหมุนเหวี่ยงรุ่น 1000Series,บริษัท Centurion
24. เตาเผาบริษัท Chavachote

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

25. เทอร์โมมิเตอร์
26. เครื่องอัดไฮโดรลิครุ่น Hydraulic shop press, บริษัท Sangthai interteade
27. หลอดเซนติฟิวส์
28. ตู้อบ บริษัท Fish Scientific U.S.A
29. แก๊สอาร์กอน (Ar-gas) ความบริสุทธิ์ 99.97% บริษัท Praxair. INC Thailand
30. เครื่องโซนิเคเตอร์รุ่น VC 750,บริษัท Sonics & Material.INC U.S.A
31. เครื่องฟูเรียร์ทรานสฟอร์มอินฟราเรดสเปคโตรมิเตอร์ (Fourier Transform Infrared Spectrometer, FT-IR) รุ่น 8900, บริษัท Perkin Elmer
32. เครื่องตรวจสอบการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ (X-ray Diffractometer, XRD) รุ่น D8 Advance, บริษัท Bruker AG Thailand
33. กล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด (Scanning Electron Microscopy, SEM) รุ่น JSM 5200 บริษัท Philips

3.2 การเตรียมสารละลาย(Stock solution)

1. การเตรียมสารละลาย $BaCl_2 \cdot 2H_2O$ เข้มข้น 1 โมล/ลิตร ปริมาตร 100 มิลลิลิตร

   ชั่ง $BaCl_2 \cdot 2H_2O$ 24.6732 กรัม ใส่บีกเกอร์ขนาด 50 มิลลิลิตรจากนั้นละลายด้วยน้ำปราศจากไอออน ถ่ายใส่ขวดวัดปริมาตรขนาด 100 ml แล้วปรับปริมาตรด้วยน้ำปราศจากไอออน
2. การเตรียมสารละลาย $ZrOCl_2 \cdot 8H_2O$ เข้มข้น 1 โมล/ลิตร ปริมาตร 100 มิลลิลิตร

   ชั่ง $ZrOCl_2 \cdot 8H_2O$ 32.3872 กรัมใส่บีกเกอร์ขนาด 50 มิลลิลิตร จากนั้นละลายด้วยน้ำปราศจากไอออน ถ่ายใส่ขวดวัดปริมาตรขนาด 100 มิลลิลิตรแล้วปรับปริมาตรด้วยน้ำปราศจากไอออน
3. การเตรียมสารละลาย $YCl_3 \cdot 6H_2O$ เข้มข้น 1 โมล/ลิตร ปริมาตร 25 มิลลิลิตร

   ชั่ง $YCl_3 \cdot 6H_2O$ 7.5892 กรัมใส่บีกเกอร์ขนาด 25 มิลลิลิตรจากนั้นละลายด้วยน้ำปราศจากไอออน ถ่ายใส่ขวดวัดปริมาตรขนาด 25 มิลลิลิตรแล้วปรับปริมาตรด้วยน้ำปราศจากไอออน
4. การเตรียมสารละลาย NaOH เข้มข้น 20 โมล/ลิตร ปริมาตร 100 มิลลิลิตร

   ชั่ง NaOH 82.4742 กรัมใส่บีกเกอร์ขนาด 50 มิลลิลิตรนำบีกเกอร์ไปหล่อเย็นไว้ในอ่างน้ำ จากนั้นละลายด้วยน้ำปราศจากไอออนทีละนิด ถ่ายใส่ขวดวัดปริมาตรขนาด 100 มิลลิลิตร แล้วปรับปริมาตรด้วยน้ำปราศจากไอออน

สำหรับการศึกษาผลของความเข้มข้นของสารตั้งต้นที่มีต่อการสังเคราะห์ BYZ จะทำการเตรียมสารละลาย $BaCl_2 \cdot 2H_2O$, $ZrOCl_2 \cdot 8H_2O$ และ $YCl_3 \cdot 6H_2O$ โดยปรับความเข้มข้นเป็น 0.5 โมล/ลิตร และ 2 โมล/ลิตร

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

3.3 วิธีการทดลอง

3.3.1 กระบวนการสังเคราะห์ $BaZr_{0.9}Y_{0.1}O_3$ ด้วยวิธีการตกตะกอน

1. ปิเปต $BaCl_2 \cdot 2H_2O$ เข้มข้น 1โมล/ลิตร, $ZrOCl_2 \cdot 8H_2O$ เข้มข้น 1โมล/ลิตร และ $YCl_3 \cdot 6H_2O$ เข้มข้น 1โมล/ลิตร ตามอัตราส่วนที่ต้องการ ลงในบีกเกอร์ขนาด 50 มิลลิลิตร ผสมสารทั้งหมดให้เข้ากันและถ่ายลงในบิวเรตขนาด 50 มิลลิลิตร
2. นำสารละลายโซเดียมไฮดรอกไซด์ (NaOH) เข้มข้น 20 โมล/ลิตร มา 40 มิลลิลิตรใส่ลงในบีกเกอร์ ขนาด 100 มิลลิลิตรและนำไปอุ่นที่อุณหภูมิ 75°C (ปิดปากบีกเกอร์ด้วยกระจกนาฬิกาและทำในตู้ดูดควัน) พร้อมใส่แท่งคนแม่เหล็กและทำการปั่นกวน
3. ผ่านแก๊สอาร์กอนลงไปในสารละลายตลอดการทดลองเพื่อกำจัดแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์
4. หยดสารละลายผสมลงในสารละลาย NaOH โดยมีอัตราเร็ว 1.3 มิลลิลิตร/นาที โดยรักษาให้ค่า pH ของสารละลายตลอดการทดลองให้ได้ค่า pH เท่ากับ 14 (ตรวจสอบค่า pHโดยใช้ Universal indicator)
5. เมื่อหยดสารละลายจากบิวเรตจนหมดทำการปั่นกวนต่อเป็นเวลา 5 นาที นำสารละลายในบีกเกอร์มาตั้งไว้ให้เย็นที่อุณหภูมิห้อง เพื่อให้เกิดการตกตะกอน
6. เทสารชั้นที่เป็นสารละลาย NaOH ออก โดยต้องระวังไม่ให้ตะกอนไหลออกมา
7. ทำการล้างตะกอนที่ได้ด้วยน้ำปราศจากไอออน จนกระทั่งสารละลายที่ได้จากการล้างมีค่าเป็นกลาง (pH ~ 7) แล้วนำไปเหวี่ยงแยกตะกอนด้วยเครื่องหมุนเหวี่ยง
8. นำตะกอนที่ได้ไปอบที่อุณหภูมิให้แห้ง 100 °C เป็นเวลา 24 ชั่วโมง
9. นำตะกอนที่ได้ไปเผาแคลไซน์ที่อุณหภูมิ 500 °C เป็นเวลา 4 ชั่วโมง
10. นำสารที่สังเคราะห์ได้ไปตรวจสอบโครงสร้างและสมบัติต่างๆด้วยเครื่อง FT-IR , XRD , SEM

3.3.2 กระบวนการสังเคราะห์ $BaZr_{0.9}Y_{0.1}O_3$ ด้วยวิธีโซโนเคมี

1. ปิเปต $BaCl_2 \cdot 2H_2O$ เข้มข้น 1โมล/ลิตร, $ZrOCl_2 \cdot 8H_2O$ เข้มข้น 1โมล/ลิตร อัตราส่วนที่ต้องการ และ $YCl_3 \cdot 6H_2O$ เข้มข้น 1โมล/ลิตร ตามอัตราส่วนที่ต้องการ ลงในบีกเกอร์ขนาด 50 มิลลิลิตร ผสมสารทั้งหมดให้เข้ากันและถ่ายลงในบิวเรตขนาด 50 มิลลิลิตร
2. นำ NaOH เข้มข้น 20 โมล/ลิตร มา 70 มิลลิลิตร ใส่ในแชมเบอร์สำหรับใส่สารตัวอย่างของเครื่องโซนิเคเตอร์
3. นำแชมเบอร์เข้าเครื่องโซนิเคเตอร์พร้อมทั้งผ่านแก๊สอาร์กอน ลงไปเพื่อกำจัดแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์ หยดสารผสมลงในบีกเกอร์โดยในการทดลองจะแยกออกเป็นสองแบบคือ การเทสารผสมทั้งหมดลงในแชมเบอร์ และการหยดสารผสมด้วยอัตราเร็ว 1.3 มิลลิลิตร/นาที และทำการผ่านคลื่นอัลตราโซนิคเป็นเวลา 5,10,15, 20 และ 30 นาที

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

4. เทสารชั้นที่เป็น NaOH ออก โดยต้องระวังไม่ให้ตะกอนไหลออกมา
5. นำตะกอนที่ได้ล้างด้วยน้ำปราศจากไอออน แล้วนำไปเหวี่ยงแยกตะกอนด้วยเครื่องหมุนเหวี่ยง แล้วนำตะกอนมาวัด pH ด้วยกระดาษยูนิเวอร์เซลอินดิเคเตอร์ จนกระทั่งมี pH เท่ากับ 7
6. นำตะกอนที่ได้ไปอบให้แห้งที่อุณหภูมิ 100 °C
7. นำตะกอนที่ได้ไปเผาแคลไซน์ที่อุณหภูมิ 700-1400 °C เป็นเวลา 4 ชั่วโมง
8. นำสารที่สังเคราะห์ได้ไปตรวจสอบโครงสร้างและสมบัติต่างๆด้วยเครื่อง FT-IR, XRD, SEM

3.3.3 กระบวนการเตรียมสารประกอบแบเรียมเซอร์โคเนต ($BaZrO_3$; BZ) ด้วยเคมีเชิงกล

ในการสังเคราะห์ผงผลึกแบเรียมเซอร์โคเนตด้วยวิธีการบดย่อยแบบไวโบรมิลลิ่ง (vibro-milling method) นั้นใช้สารประกอบแบเรียมคลอไรด์ไดไฮเดรต ($BaCl_2 \cdot 2H_2O$) และเซอร์โคเนียมออกซีคลอไรด์ออกตะไฮเดรท ($ZrOCl_2 \cdot 8H_2O$) เป็นสารตั้งต้น ซึ่งในที่นี่จะกระทำภายใต้สภาวะเบสโซเดียมไฮดรอกไซด์ (NaOH) ปฏิกิริยาที่เกิดขึ้นแสดงดังสมการที่ 3.1

$$BaCl_2 \cdot 2H_2O + ZrOCl_2 \cdot 8H_2O + 4NaOH \rightarrow BaZrO_3 + 4Nacl + 12H_2O \qquad (3.1)$$

ในขั้นตอนแรกจะนำน้ำปราศจากไอออน (DI water) ที่จะใช้ในกระบวนการทดลองนำมาต้มที่อุณหภูมิ 100 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 15 นาที เพื่อทำการกำจัดก๊าซคาร์บอนไดออกไซด์ (CO_2) ออกไป เนื่องจากอาจเกิดการรวมตัวกัน (Formed) เป็นแบเรียมคาร์บอเนต ($BaCO_3$) ซึ่งเป็นเฟสแปลกปลอมเกิดขึ้นได้ต่อมาทำการเตรียมสารละลายแบเรียม (Ba^{2+} solution) เข้มข้น 0.01 mol/dm^3 โดยทำการชั่งแบเรียมคลอไรด์ไดไฮเดรตตามปริมาณที่คำนวณได้ ใส่ลงไปในน้ำปราศจากไอออน (DI water) และเตรียมสารละลายเซอร์โคเนียม (Zr^{4+} solution) เข้มข้น 0.01 mol/dm^3 โดยการชั่งเซอร์โคเนียมออกซีคลอไรด์ออกตะไฮเดรทใส่ลงไปในน้ำปราศจากไอออน จากนั้นนำสารละลายทั้งสองเทผสมเข้าด้วยกันพร้อมปั่นกวนจนเป็นเวลา 5 นาที จะได้สารละลายใส หลังจากนั้นทำการเทสารละลายผสมที่ได้นี้ลงในขวดพลาสติกซึ่งได้ทำการบรรจุลูกบดไว้ในอัตราส่วน ¾ ของขวดเป็นที่เรียบร้อยแล้ว ต่อมา ทำการตวงสารละลาย 14 mol/dm^3 NaOH ใส่ลงไปในปริมาณที่มากเกินพอเพื่อปรับให้สภาวะในการสังเคราะห์เป็นเบสเข้มข้น มี pH = 14 หลังจากนั้นนำไปทำการบดย่อยด้วยเครื่องบดย่อยแบบอาศัยการสั่นสะเทือน (vibration mill) ต่อจากนั้นทำการเปิดเครื่องบดเป็นเวลา 5 15 30 และ 60 นาที จะได้ตะกอนสีขาวขุ่นจากนั้นนำสารตัวอย่างที่ได้มาทำการกรอง (filtation) โดยใช้เครื่องกรองชนิดลดความดันและล้างตะกอนด้วยน้ำปราศจากไอออนจนกว่าจะได้สารละลายที่เป็นกลาง (พีเอช (pH) ประมาณ 7) หลังจากนั้นนำสารตัวอย่างที่ได้ไปอบให้แห้งในตู้อบที่อุณหภูมิ 90 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 5 ชั่วโมง ก็จะได้ผลิตภัณฑ์ (Product) ที่มีลักษณะเป็นผงผลึกสีขาว

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

3.3.4 กระบวนการเตรียมสารประกอบแบเรียมอิทเทรียมเซอร์โคเนต ($Ba(Y_{0.1}Zr_{0.9})O_3$; BYZ) ด้วยเคมีเชิงกล

การสังเคราะห์ผงผลึกแบเรียมอิทเทรียมเซอร์โคเนตในงานวิจัยนี้ใช้สารประกอบ แบเรียมคลอไรด์ไดไฮเดรต ($BaCl_2 \cdot 2H_2O$) อิทเทรียมคลอไรด์เฮกซะไฮเดรต ($YCl_3 \cdot 6H_2O$) และเซอร์โคเนียมออกซีคลอไรด์ออกตะไฮเดรท ($ZrOCl_2 \cdot 8H_2O$) เป็นสารตั้งต้น ปฏิกิริยาเป็นไปตามสมการที่ 3.2

$$BaCl_2 \cdot 2H_2O + 0.1YCl_3 \cdot 6H_2O + 0.9ZrOCl_2 \cdot 8H_2O + 4.1NaOH$$

$$\rightarrow Ba(Y_{0.1}Zr_{0.9})O_3 + 4.1Nacl + 11.8H_2O \qquad (3.2)$$

ในขั้นตอนนี้ ทำการเตรียมทำการเตรียมสารละลายแบเรียม (Ba^{2+} solution) โดยทำการชั่งแบเรียมคลอไรด์ไดไฮเดรตตามปริมาณที่คำนวณได้ ใส่ลงไปในน้ำปราศจากไอออน (DI water) และเตรียมสารละลายเซอร์โคเนียม (Zr^{4+} solution) โดยการชั่งเซอร์โคเนียมออกซีคลอไรด์ออกตะไฮเดรทใส่ลงไปในน้ำปราศจากไอออน จากนั้นทำการเตรียมสารละลายอิทเทรียมคลอไรด์เฮกซะไฮเดรตโดยการชั่งมาตามปริมาณที่คำนวณได้จากสมการ จากนั้นนำไปละลานในน้ำปราศจากไอออน จะได้สารละลายใส จากนั้นนำสารละลายใสทั้ง 3 ชนิดมาทำการผสมกัน จากนั้นทำการเทสารละลายผสมที่ได้นี้ลงในขวดพลาสติกซึ่งได้ทำการบรรจุลูกบดไว้ในอัตราส่วน ¾ ของขวดเป็นที่เรียบร้อยแล้ว ต่อมา ทำการตวงสารละลาย 14 mol/dm^3 NaOH ใส่ลงไปในปริมาณที่มากเกินพอเพื่อปรับให้สภาวะในการสังเคราะห์เป็นเบสเข้มข้น มี pH = 14 หลังจากนั้นนำไปทำการบดย่อยด้วยเครื่องบดย่อยแบบอาศัยการสั่นสะเทือน (vibration mill) ต่อจากนั้นทำการเปิดเครื่องบดเป็นเวลา 5 15 30 และ 60 นาที จะได้ตะกอนสีขาวขุ่นนำสารตัวอย่างที่ได้มาทำการกรอง (filtation) โดยใช้เครื่องกรองชนิดลดความดันและล้างตะกอนด้วยน้ำปราศจากไอออนจนกว่าจะได้สารละลายที่เป็นกลาง (พีเอช (pH) ประมาณ 7) หลังจากนั้นนำสารตัวอย่างที่ได้ไปอบให้แห้งในตู้อบที่อุณหภูมิ 90 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 5 ชั่วโมง ก็จะได้ผลิตภัณฑ์ (Product) ที่มีลักษณะเป็นผงผลึกสีขาว

3.4 การตรวจสอบโครงสร้างและสมบัติของ BYZ

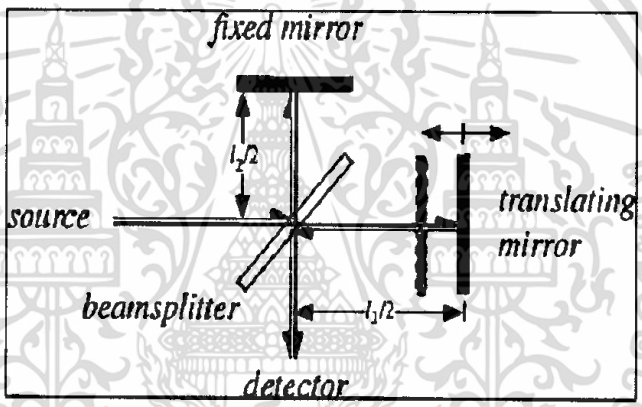
3.4.1 การวิเคราะห์ด้วยเครื่องอินฟราเรดสเปกโตรโฟโตมิเตอร์ (Fourier transform infrared spectrometer –FT-IR spectrometer)

คลื่นรังสีอินฟราเรดเป็นคลื่นแม่เหล็กไฟฟ้าที่มองไม่เห็นด้วยตาเปล่า แต่จะให้ความร้อนที่สัมผัสได้ โดยคลื่นความถี่ที่ใช้อยู่ระหว่างย่านที่มองเห็น (Visible region) กับย่านไมโครเวฟ ความยาวของคลื่นอินฟราเรดแบ่งเป็นช่วงๆ คือ ช่วงเลขคลื่น 4,000-12,800 $ซม^{-1}$ (2.5-0.78 ไมโครเมตร)เป็นย่านอินฟราเรดใกล้ (Near infrared region) ช่วงเลขคลื่น 200 - 4,000 $ซม^{-1}$ (50– 2.5ไมโครเมตร) เป็นช่วงอินฟราเรดกลาง (Middle infrared region) และช่วงเลขคลื่น 10 - 200 $ซม^{-1}$ (1,000 - 50ไมโครเมตร) เป็นย่านอินฟราเรดไกล (Far infrared region) นักเคมีวิเคราะห์จะมีความสนใจและใช้ประโยชน์คลื่นรังสีอินฟราเรดช่วงกลาง (Middle IR) มากกว่าช่วงอื่นคือช่วงเลขคลื่น 4,000 - 400 $ซม^{-1}$ มีความถี่ซึ่งตรงกับความถี่ของการสั่นของพันธะโควาเลนซ์ในโมเลกุลของสาร เมื่อสารตัวอย่างได้รับพลังงานจากคลื่นรังสีอินฟราเรดที่พอเหมาะจะเกิดการสั่นหรือการหมุนพันธะของโมเลกุลทำให้เกิดการเปลี่ยนแปลงค่าโมเมนต์

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

ขั้วคู่ของโมเลกุล ทำให้โมเลกุลเกิดการดูดกลืนแสงแล้วทำการวัดแสงที่ผ่านออกมา แสดงผลเป็นความสัมพันธ์ของความถี่หรือเลขคลื่นกับค่าการส่งผ่านของแสงเรียกว่า อินฟราเรดสเปคตรัม (Infrared spectrum – IR spectrum)

Fourier transforms infrared spectrometer (FT-IR spectrometer) เป็นเครื่องมือวิเคราะห์ขั้นสูง ที่พัฒนามาจากเครื่อง IR Spectrometer เพื่อให้สามารถทำงานได้รวดเร็วขึ้น มีความสามารถในการแยกสูงและมีสภาพไวสูง (Sensitivity) ทำให้สามารถวิเคราะห์สารตัวอย่างที่มีปริมาณน้อยๆ ได้ โดยหลักการทำงานคือ ภายในเครื่องจะมีแหล่งกำเนิดคลื่นอินฟราเรดทำให้เกิดรังสีอินฟราเรดผ่านเข้าสู่กระจกเงาที่ทำด้วยโลหะขัดมันสะท้อนคลื่นแสงไปยังตัวแยกแสง (Beam splitter) เพื่อแยกคลื่นแสงออกเป็นสองส่วนเท่าๆ กัน โดยส่วนหนึ่งจะผ่านทะลุออกไป อีกส่วนหนึ่งจะสะท้อนกลับสู่กระจกเงา โดยมีแสงเลเซอร์ปรับระยะการเคลื่อนที่ของกระจก ให้มีระยะและทิศทางที่แสงเคลื่อนที่ทั้งสองส่วนมารวมกันเป็นลำแสงเดียวผ่านไปยังสารตัวอย่าง ซึ่งเรียกกระบวนการนี้ว่า The Michelson interferometer ซึ่งอาศัยหลักการแทรกสอดของคลื่นแสง 2 ลำ ดังแสดงในรูปที่ 3.1



รูปที่ 3.1 แสดงแผนภูมิระบบ The Michelson Interferometer [15]

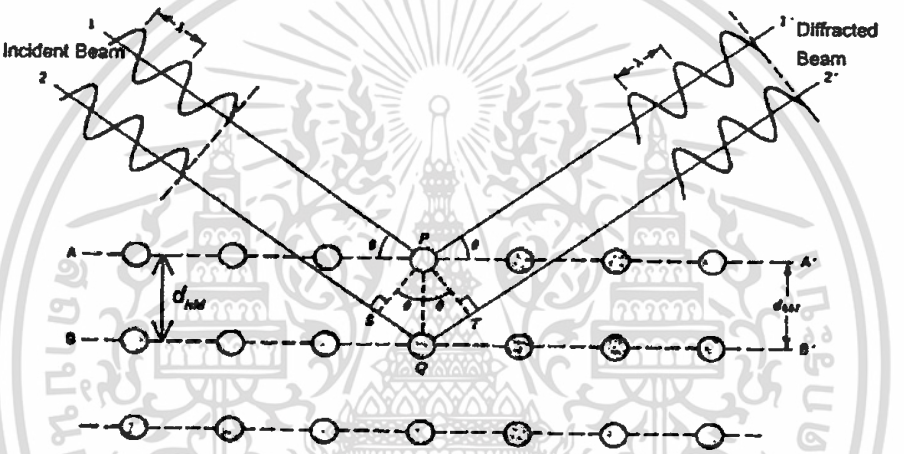
การใช้เครื่อง FT-IR spectrometer ในการวิเคราะห์ตัวอย่างใช้เวลาน้อยมากและไม่สิ้นเปลืองสารเคมีจึงนิยมนำมาใช้ประโยชน์ในด้านควรวิเคราะห์ เพื่อการตรวจสอบสารในเชิงคุณภาพ หรือเพื่อยืนยันสูตรโครงสร้างของสารตัวอย่าง โดยการพิจารณาเปรียบเทียบจากอินฟราเรดสเปคตรัมของสารประกอบมาตรฐานกับสารตัวอย่าง ที่วัดในตัวกลางชนิดเดียวกัน โดยทั่วไปการเตรียมสารตัวอย่างในการทดลองนี้จะทำได้โดยการนำสารตัวอย่างมาอัดรวมเป็นเม็ดรวมกับโพแทสเซียมโบรไมด์ (Potessium bromide, KBr) ซึ่งโพแทสเซียมโบรไมด์จัดเป็นสารเฉื่อยยอมให้รังสีอินฟราเรดผ่านได้และมีช่วงคลื่นอินฟราเรดที่กว้างกว่าสารอื่นๆ ที่มีสมบัติเดียวกัน

ในการตรวจสอบผลึกด้วยเครื่อง FT-IR ควรอบ KBr ก่อนทุกครั้ง และเมื่อเตรียมสารสำหรับทดการทดสอบเรียบร้อยแล้วควรทำการทดสอบทันที เนื่องจากความชื้นมีผลทำให้ KBr เกิดการขุ่นมัวและดูดกลืนแสง IR มากขึ้นทำให้ระดับสัญญาณที่ผ่านเข้าสู่เครื่องตรวจวัดลดลงและก่อนทำการตรวจสอบด้วยเครื่อง FT-IR ควรทำการผ่านแก๊สไนโตรเจนในระบบเพื่อไล่ความชื้น และคาร์บอนไดออกไซด์ออกจากระบบ จากนั้นทำการสแกนแบ็คกราวน์ก่อนทำทุกครั้งเพื่อหักล้างช่วงการดูดกลืนแสงของน้ำและคาร์บอนไดออกไซด์ออกไป

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

3.4.2 การวิเคราะห์ด้วยเทคนิคการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ (X-ray diffractometer, XRD)

รังสีเอกซ์ (X-ray) มีความยาวคลื่นในช่วง 10 ถึง 0.01 นาโนเมตร ในเบื้องต้นมีการใช้รังสีเอกซ์ในการวินิจฉัยโรค และการวิเคราะห์ลักษณะของอะตอมและผลึกโดยอาศัยการเบี่ยงเบนของรังสีเอกซ์ (X-ray crystallography) ซึ่งเป็นวิธีที่ใช้พิสูจน์เอกลักษณ์โดยไม่ทำลายสารตัวอย่าง โดยใช้หลักการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ที่ตกกระทบบนผิวผลึกของสารตัวอย่างที่มุมต่างกัน (Bragg's Law) โดยที่มุมตกกระทบเท่ากับมุมสะท้อน ดังแสดงในรูปที่ 3.4 ซึ่งความสัมพันธ์ของค่าตัวแปรต่างๆ ถูกแสดงในสมการที่ 3.3 ซึ่งสมการดังกล่าวเรียกว่า "Bragg's law" และผลการวิเคราะห์ที่ได้จะถูกนำไปเปรียบเทียบกับฐานข้อมูลมาตรฐานเพื่อระบุวัฏภาคองค์ประกอบของสารตัวอย่าง



รูปที่ 3.2 แสดงการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ตามทฤษฎี Bragg' Law [17]

$$2d \sin\theta = n\lambda \qquad \text{สมการที่ 3.3}$$

โดยที่

d คือ ระยะห่างระหว่างระนาบ

θ คือ มุมสะท้อนจากระนาบแบรกก์ของรังสีเอกซ์ซึ่งจะเท่ากับมุมตกกระทบ

n คือ อันดับการเลี้ยวเบนมีค่าตั้งแต่ 1,2,3....

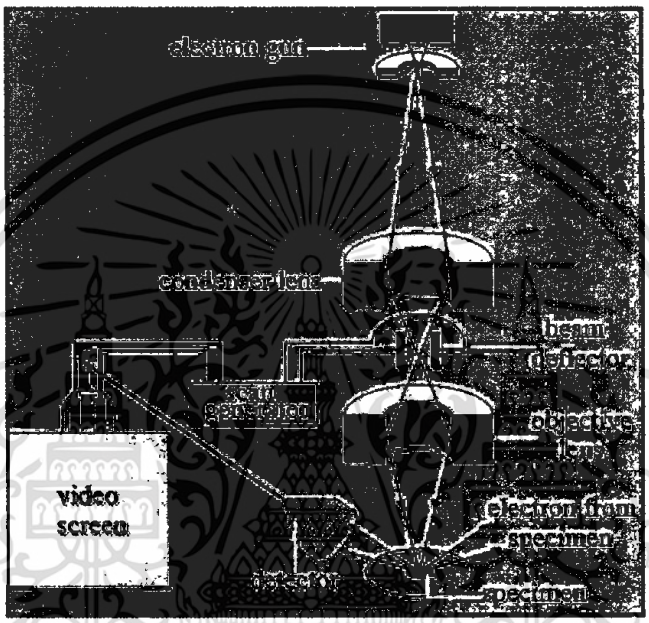
λ คือ ความยาวคลื่นของรังสีเอกซ์ (0.534 นาโนเมตร)

โดยเทคนิคการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ สามารถใช้ในการวิเคราะห์วัฏภาคโครงสร้างผลึกในสารตัวอย่างโดยการเทียบมาตรฐานกับข้อมูลมาตรฐาน (Phase analysis) เนื่องจากรูปแบบการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ของวัฏภาคที่เป็นผลึกจะมีลักษณะแตกต่างกัน ขึ้นกับการจัดเรียงตัวของอะตอมภายในผลึก จึงสามารถใช้ค่าการเลี้ยวเบนใช้เป็นค่าที่บอกได้ว่าสารตัวอย่างมีวัฏภาคที่เป็นผลึกเป็นสารใด และยังใช้การวิเคราะห์วัฏภาคองค์ประกอบในสารตัวอย่างเชิงปริมาณ (Quantitative analysis) เนื่องจากความเข้มของพีคและการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์เป็นค่าที่แปรผันตามปริมาณของวัฏภาคที่เป็นผลึกภายในสารตัวอย่าง ดังนั้นจึงสามารถใช้ความเข้มของพีคคำนวณหาปริมาณของวัฏภาคองค์ประกอบต่าง ๆ ในสารตัวอย่างได้

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

3.4.3 การตรวจสอบสัณฐานด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด (Scanning electron microscopy, SEM)

กล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด มีกำลังขยายสูงสุดประมาณ 10 นาโนเมตร ซึ่งการสร้างภาพทำได้โดยการตรวจวัดอิเล็กตรอนที่สะท้อนจากพื้นผิวหน้าของตัวอย่าง ซึ่งภาพที่ได้จากเครื่อง SEM เป็นภาพลักษณะ 3 มิติ จึงได้มีการนำมาใช้อย่างกว้างขวางในการศึกษาสัณฐานและรายละเอียดของลักษณะพื้นผิวของสารตัวอย่าง



รูปที่ 3.4 แสดงการทำงานของเครื่อง SEM [19]

หลักการทำงานของเครื่อง SEM ดังแสดงไว้ในรูปที่ 3.4จะประกอบด้วยแหล่งกำเนิดอิเล็กตรอน ซึ่งทำหน้าที่ผลิตอิเล็กตรอนและนำอิเล็กตรอนที่ได้มาเร่งด้วยสนามไฟฟ้า จากนั้นกลุ่มอิเล็กตรอนพลังงานสูงจะผ่านเลนส์รวบรวมรังสี (Condenser lens) เพื่อทำให้กลุ่มอิเล็กตรอนกลายเป็นลำอิเล็กตรอน ซึ่งสามารถปรับขนาดของลำอิเล็กตรอนให้ขนาดใหญ่หรือขนาดเล็กได้ เมื่อปรับขนาดลำอิเล็กตรอนเล็กจะได้ภาพที่คมชัดกว่าภาพที่ใช้ลำอิเล็กตรอนขนาดใหญ่ หลังจากนั้นลำอิเล็กตรอนจะถูกปรับระยะโฟกัสโดยเลนส์ใกล้วัตถุ (Objective lens) แล้วยิงลำอิเล็กตรอนกราดลงบนผิวชิ้นงาน เมื่ออิเล็กตรอนถูกยิงไปที่ผิวชิ้นงานทำให้เกิดอิเล็กตรอนทุติยภูมิ (Secondary electron) ซึ่งสัญญาณจากอิเล็กตรอนทุติยภูมิจะถูกบันทึกและแปลงเป็นสัญญาณทางอิเล็กทรอนิกส์ ซึ่งนำค่าที่ได้ไปสร้างเป็นภาพที่แสดงถึงลักษณะพื้นผิวของชิ้นงานที่ทดสอบ

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

3.4.4 การตรวจสอบเอกลักษณ์เฉพาะด้วยเทคนิคการดูดกลืนแสงในย่านรามาน (Raman spectroscopy)

เทคนิครามานเป็นอีกวิธีหนึ่งที่ใช้ในการตรวจสอบเอกลักษณ์ของสาร ซึ่งอาศัยหลักการกระเจิงแสงของโมเลกุลย่านรามาน ที่บริเวณช่วงคลื่นต่างๆ ซึ่งแสงที่กระเจิงออกมาจะมีพลังงานหรือความยาวคลื่นเปลี่ยนแปลงไปเมื่อเทียบกับความยาวคลื่นเริ่มต้นของแสงที่ตกกระทบ ทำให้เกิดเป็นสัญญาณรามาน ในงานวิจัยนี้ทำการทดสอบเอกลักษณ์ของผงผลึกที่สังเคราะห์ได้โดยการนำตัวอย่างประมาณ 0.5 กรัม นำไปใส่ในชุดอุปกรณ์การอัดตัวอย่างก่อนนำเข้าเครื่องตรวจวิเคราะห์รามาน (raman spectrometer) เพื่อทำการวัดต่อไป

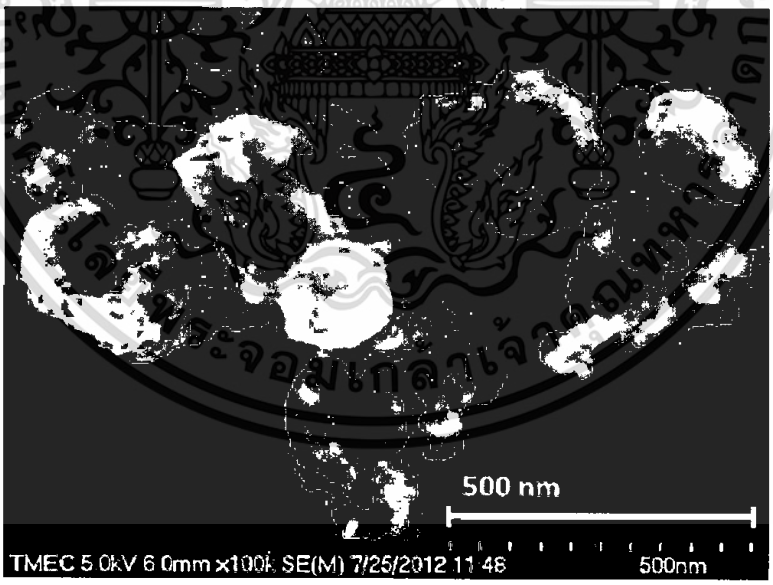
เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

บทที่ 4
ผลการวิจัยและอภิปราย

ในส่วนนี้ขอนำเสนอผลการทดลองจากการเตรียมแบเรียมอิตเทรตเซอร์โคเนต ($Ba(Y_{0.1}Zr_{0.9})O_3$, BYZ) ด้วยวิธีการตกตะกอนและวิธีโซโนเคมี รวมไปถึงผลการทดลองจากการสังเคราะห์ผงผลึกแบเรียมเซอร์โคเนต ($BaZrO_3$, BZ) ด้วยวิธีเคมีเชิงกล ซึ่งจะแสดงผลการศึกษาการตรวจสอบเอกลักษณ์โดยอินฟราเรดสเปกโทรสโกปี (FT-IR) รามานสเปกโตรสโครปี และผลการตรวจพิสูจน์เอกลักษณ์โดยเทคนิคการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ (XRD) ผลของการศึกษาสัณฐานวิทยาโดยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด (SEM) พร้อมทั้งอภิปรายผลการทดลองที่ได้ตามลำดับ

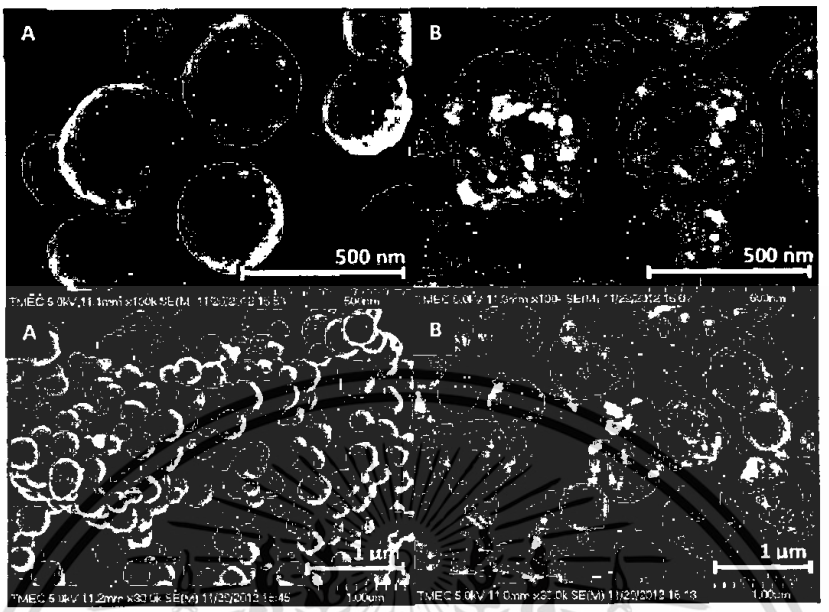
4.1 การศึกษาการสังเคราะห์แบเรียมอิตเทรตเซอร์โคเนตสังเคราะห์โดยโซโนเคมี

ในงานวิจัยนี้ได้ทำการสังเคราะห์ $Ba(Y_{0.1}Zr_{0.9})O_3$โดยวิธีตกตะกอน จากภาพ SEM แสดงสัณฐานวิทยาของสารที่สังเคราะห์ได้ โดยเตรียมจากวิธีตกตะกอนและไม่ได้ผ่านการเผาแคลไซน์ได้แสดงไว้ในรูป 4.1 ในการสังเคราะห์โดยวิธีโซโนเคมีด้วยวิธีการหยดสารละลายผสมลงในสารละลายเบสขณะทำการผ่านคลื่นอัลตราโซนิคและวิธีการเทสารละลายผสมลงในสารละลายเบสแล้วจึงทำการผ่านคลื่นอัลตราโซนิค แสดงไว้ในรูปที่ 4.1 และ 4.2 ตามลำดับ ผลจากการตรวจสอบเอกลักษณ์โดยเทคนิคการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ได้แสดงไว้ในรูป 4.3 และ ผลภาพ SEM แสดงสัณฐานวิทยาของสารที่สังเคราะห์ได้แสดงไว้ในรูป 4.2

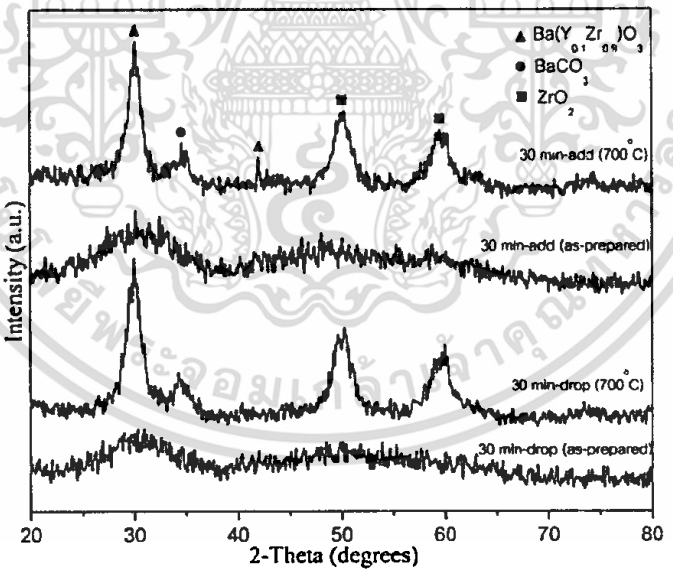


รูปที่ 4.1 แสดงสัณฐานวิทยาของสารที่สังเคราะห์ด้วยวิธีตกตะกอนที่ไม่ได้ผ่านการเผาแคลไซน์โดยใช้ความเข้มข้นของสารตั้งต้น 1 โมล/ลิตร

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้



รูปที่ 4.2 แสดงสัณฐานวิทยาของสารที่สังเคราะห์ได้ด้วยวิธีผ่านคลื่นอัลตราโซนิค 30 นาที ที่ไม่ได้ผ่านการเผาแคลไซน์ โดยใช้ความเข้มข้นของสารตั้งต้น 1โมล/ลิตร A) การสังเคราะห์ด้วยวิธีการหยดสาร B) การสังเคราะห์ด้วยวิธีการเทสาร (กำลังขยายภาพในด้านบนและด้านล่างไม่เท่ากัน)



รูปที่ 4.3 แสดงผลการวิเคราะห์ด้วยเครื่อง XRD ของสารสังเคราะห์ได้ด้วยวิธีโซโนเคมีด้วยวิธีการหยด (drop)และการเทสารผสม (add) โดยใช้เวลาในการผ่านคลื่นอัลตราโซนิค 30 นาที ความเข้มข้นของสารตั้งต้น 1โมล/ลิตร

จากรูป 4.1 พบว่าสารที่สังเคราะห์ได้ด้วยวิธีการตกตะกอน มีลักษณะรูปร่างทรงกลม อีกทั้งยังมีอนุภาคขนาดเล็กกระจายตัวอยู่รอบๆ โดยมีขนาดอนุภาคตั้งแต่ 170 - 270 นาโนเมตรและมีค่าเฉลี่ยของ

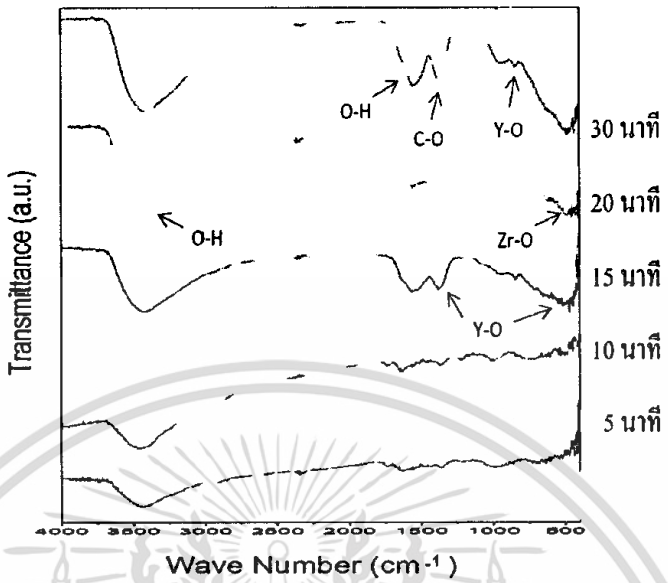
เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

ขนาดอนุภาคเท่ากับ 180 นาโนเมตร ภาพ SEM แสดงสัณฐานวิทยาของสารที่สังเคราะห์ได้ด้วยวิธีการโซโนเคมีแบบหยดสารผสม (รูปที่ 4.2A)รูปร่างเป็นทรงกลมแบบเดียวกันทั้งหมด โดยมีขนาดอนุภาคตั้งแต่ 190-240นาโนเมตร มีค่าเฉลี่ยของขนาดอนุภาคมีค่าเท่ากับ 210 นาโนเมตรซึ่งแตกต่างจากการสังเคราะห์ด้วยวิธีการโซโนเคมีแบบเทสารผสม(รูปที่ 4.2B) สารที่ได้จะประกอบไปด้วยอนุภาคที่มีลักษณะเป็นทรงกลมและมีอนุภาครูปร่างอื่นปะปนอยู่ จากรูป 4.3 พบว่าสารที่สังเคราะห์ได้ด้วยวิธีโซโนเคมีด้วยวิธีการหยดสารและ วิธีการเทสาร เมื่อนำไปวิเคราะห์ด้วยเครื่อง XRD พบว่ามีผลที่ในลักษณะเดียวกัน คือเป็นอสัญฐาน เมื่อไม่ผ่านการเผาแคลไซน์และเปลี่ยนเป็นสารประกอบออกไซด์ที่ประกอบไปด้วยเฟสของแบเรียมอิตเทรตเซอร์โคเนต, เซอร์โคเนียมออกไซด์ และสารประกอบตาร์บอเนตคือ แบเรียมคาร์บอเนต เมื่อผ่านการเผาแคลไซน์ที่อุณหภูมิ 700°C เวลา 4 ชั่วโมง ซึ่งความแตกต่างของลักษณะอนุภาคของสารที่ได้จากการสังเคราะห์โดยวิธีตกตะกอน และ วิธีโซโนเคมีแบบเท กับ วิธีโซโนเคมีแบบหยดน่าจะเป็นผลมาจาก ในการสังเคราะห์โดยวิธีตกตะกอนและวิธีโซโนเคมีแบบเทนั้น เมื่อเทสารผสมตั้งต้นลงไปในสารละลาย 20 โมล/ลิตร โซเดียมไฮดรอกไซด์ จะพบว่ามีสารที่มีลักษณะคล้ายเจลเกิดขึ้น ซึ่งน่าจะเป็นเจลของสารประกอบเซอร์โคเนียมออกซีไฮดรอกไซด์ ($ZrO(OH)_2$) เป็นผลให้สารบางส่วนไม่แตกตัวเป็นสารประกอบไฮดรอกไซด์ส่งผลให้ไม่สามารถเกิดปฏิกิริยาได้อย่างสมบูรณ์ จึงเกิดเป็นอนุภาคลักษณะอื่นขึ้น [6] ดังนั้นในงานวิจัยนี้จึงได้เลือกใช้วิธีโซโนเคมีแบบหยดสารในการสังเคราะห์แบเรียมอิตเทรตเซอร์โคเนตเนื่องจากได้อนุภาคที่มีรูปร่างคล้ายคลึงกัน และค่าการกระจายตัวของขนาดอนุภาคต่ำ

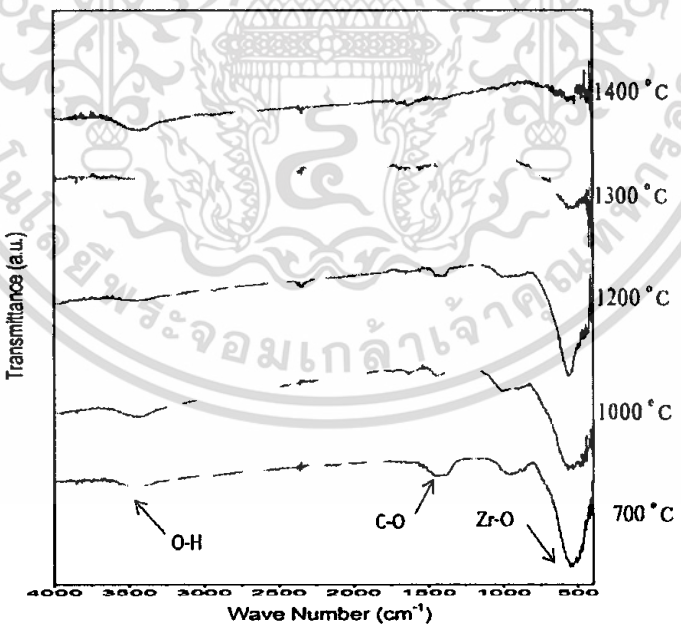
4.1.1 การตรวจสอบเอกลักษณ์ของสารด้วยเครื่องฟูเรียทรานส์ฟอร์มอินฟราเรดสเปกโตมิเตอร์ (FT-IR)

เมื่อทำการสังเคราะห์แบเรียมอิตเทรตเซอร์โคเนต $Ba(Y_{0.1}Zr_{0.9})O_3$ ด้วยวิธีโซโนเคมี จากนั้นนำสารไปเผาแคลไซน์ที่อุณหภูมิ 700, 1000, 1200, 1300 และ 1400 องศาเซลเซียส แล้วนำไปตรวจสอบ ด้วยเทคนิค FT-IR โดยเริ่มจากนำสารตัวอย่างผสมโพแทสเซียมโบรไมด์ (KBr) ซึ่งเป็นสารเฉื่อยยอมให้คลื่นรังสีอินฟาเรดผ่านได้และมีช่วงอินฟาเรดที่ไม่อยู่ในช่วงที่ต้องการใช้งาน โดยผสมในอัตราส่วนของสารตัวอย่างต่อ KBr เป็นหนึ่งต่อสิบแล้วนำสารผสมที่ได้ไปอัดเม็ด จากนั้นวัดค่าโดยกำหนดแกนตั้งคือเปอร์เซ็นต์การส่องผ่าน(%Transmittance)และแกนนอนคือเลขคลื่น (Wave Number)ซึ่งผลที่ได้ดังแสดงในรูปที่ 4.4 จากรูปที่ 4.4 แสดงอินฟราเรดสเปกตรัมของสารที่สังเคราะห์ได้ด้วยวิธีโซโนเคมีโดยใช้ NaOH เข้มข้น 20 โมล/ลิตร และใช้เวลาในการผ่านคลื่นอัลตราโซนิคเป็นเวลา 5 10 15 20 และ 30 นาที ตามลำดับ อินฟราเรดสเปคตรัมของสารที่สังเคราะห์ได้ที่เวลาต่างๆแสดงช่วงการดูดกลืนแสงซึ่งตรงกับเลขคลื่นดังนี้คือ ที่เลขคลื่นเท่ากับ 3553 ซม$^{-1}$

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้



รูปที่ 4.4 แสดงผลการวิเคราะห์ด้วยเครื่อง FT-IR ของสารสังเคราะห์ด้วยวิธีโซโนเคมีที่ไม่ได้ผ่านการเผาแคลไซน์ จากการใช้สารตั้งต้นความเข้มข้น 1โมล/ลิตร โดยผ่านคลื่นอัลตราโซนิคเป็นเวลา 5, 10, 15, 20 และ 30 นาที

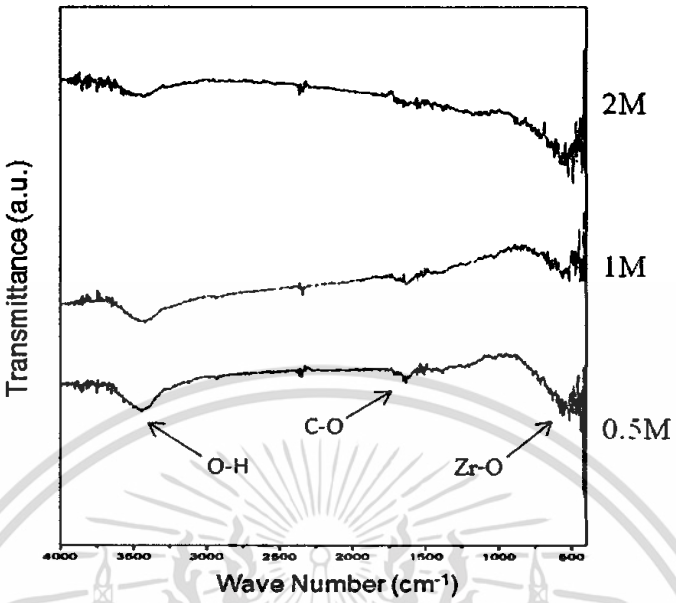


รูปที่ 4.5 แสดงผลการวิเคราะห์ด้วยเครื่อง FT-IR ของแบเรียมอิตเทรตเซอร์โคเนตที่สังเคราะห์ด้วยวิธีโซโนเคมีที่ความเข้มข้นของสารตั้งต้น 1 โมล/ลิตร โดยผ่านคลื่นอัลตราโซนิคเป็นเวลา 30 นาที และเผาแคลไซน์ที่อุณหภูมิ 700, 1000, 1200, 1300และ 1400 องศาเซลเซียส

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

ซึ่งตรงกับพันธะของ O-Hstretching ที่เลขคลื่นเท่ากับ 1635 ซม$^{-1}$ซึ่งตรงกับ พันธะของ O-H bending ที่เลขคลื่นเท่ากับ 1445 ซม$^{-1}$ ซึ่งตรงกับพันธะ C-O และที่เลขคลื่นเท่ากับ 560 ซม$^{-1}$ ซึ่งตรงกับพันธะของ Zr-O ในโครงสร้างแบบเพอรอฟสไกต์ และที่เลขคลื่น1340 ซม$^{-1}$, 725 ซม$^{-1}$และ 565 ซม$^{-1}$ ซึ่งตรงกับสารอิตเทรียมออกไซด์ (Y_2O_3)จากผลที่ได้พบว่าสเปคตรัมของสารที่สังเคราะห์ได้เมื่อใช้เวลาในการให้คลื่นอัลตราโซนิคเพิ่มขึ้น สเปคตรัมของสารที่ได้จะมีการดูดกลืนแสงอินฟราเรดมากขึ้น ซึ่งน่าจะเป็นผลมาจาก เมื่อใช้เวลาในการทำปฏิกิริยามากขึ้นจะส่งผลให้การเกิดเป็นสารประกอบไฮดรอกไซด์ ออกไซด์และคาร์บอเนตเพิ่มมากขึ้น สำหรับผลของการเกิดสารประกอบคาร์บอเนตที่มากขึ้นเมื่อใช้เวลาในการสังเคราะห์เพิ่มมากขึ้น สอดคล้องกับงานวิจัยของ I. Antunes[2] ที่ได้รายงานในลักษณะเดียวกันในเรื่องปริมาณแบเรียมคาร์บอเนตที่มากขึ้น หากทำการสังเคราะห์โดยใช้เวลาผ่านในการผ่านคลื่นอัลตราโซนิคนานขึ้น ซึ่งการเกิดสารประกอบบคาร์บอเนตที่มากขึ้นน่าจะเป็นผลมากจากเมื่อใช้เวลาในการทำปฏิกิริยาเป็นเวลานานขึ้นจะมีแก๊สคาร์บอนไดออกไซน์ในอากาศเข้าไปในระบบมากขึ้น จึงส่งผลให้เกิดเป็นสารประกอบแบเรียมคาร์บอเนตได้มากขึ้นจากรูปที่ 4.5 พบว่าที่อินฟราเรดสเปคตรัมของสารที่สังเคราะห์ได้และผ่านการเผาที่อุณหภูมิต่างๆ แสดงช่วงการดูดกลืนแสงของพันธะของ O-Hstretching ซึ่งเกิดจากความชื้นของ KBr ในขั้นตอนการเตรียมตัวอย่าง และช่วงการดูดกลืนแสงของพันธะ C-O ที่เลขคลื่นเท่ากับ 1445 ซม$^{-1}$ ซึ่งจะมีความเข้มลดลงและหายไปเมื่อให้อุณหภูมิเผาแคลไซน์สูงขึ้นโดยเกิดจากการสลายตัวของแบเรียมคาร์บอเนต สำหรับความเข้มของช่วงการดูดกลืนแสงของพันธะ Zr-O ของเพอรอฟสไกต์ ที่เลขคลื่น 565 ซม$^{-1}$ และ Y-O ของเพอรอฟสไกต์ ที่เลขคลื่น 1340 ซม$^{-1}$, 725 ซม$^{-1}$และ 565 ซม$^{-1}$ นั้นพบว่าจะลดลงเมื่ออุณหภูมิเผาแคลไซน์เพิ่มขึ้น ซึ่งน่าจะเป็นผลมาจากเกิดจากเฟสแปลกปลอมของ ZrO_2 ที่ไม่แสดงช่วงการดูดกลืนแสงในช่วงความยาวคลื่นของรังสีอินฟราเรดผลที่ได้จากเทคนิค FT-IR ของสารที่ไม่ได้ผ่านการเผาแคลไซน์และทำการเผาแคลไซน์ ทำให้สรุปในเบื้องต้นได้ว่าสารที่สังเคราะห์ได้ที่ยังไม่ได้เผาแคลไซน์จะอยู่ในรูปของสารประกอบไฮดรอกไซด์ ซึ่งอาจเป็นไปได้ว่าเป็นแบเรียมไฮดรอกไซด์ เซอร์โคเนียมไฮดรอกไซด์แบเรียมเซอร์โคเนียมไฮดรอกไซด์หรือ อิตเทรียมไฮดรอกไซด์จากการสังเคราะห์แบเรียมอิตเทรตเซอร์โคเนตด้วยวิธีโซโนเคมี โดยใช้ความเข้มข้นของโซเดียมไฮดรอกไซด์ 20 โมล/ลิตร และสารละลายแบเรียมอิตเทรตเซอร์โคเนต ที่ความเข้มข้น 0.5, 1และ 2 โมล/ลิตร จากนั้นนำไปเผาแคลไซน์ที่อุณหภูมิ 1400 องศาเซลเซียส ผลจากการวิเคราะห์ด้วยเทคนิค FT-IR แสดงในรูปที่ 4.6

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้



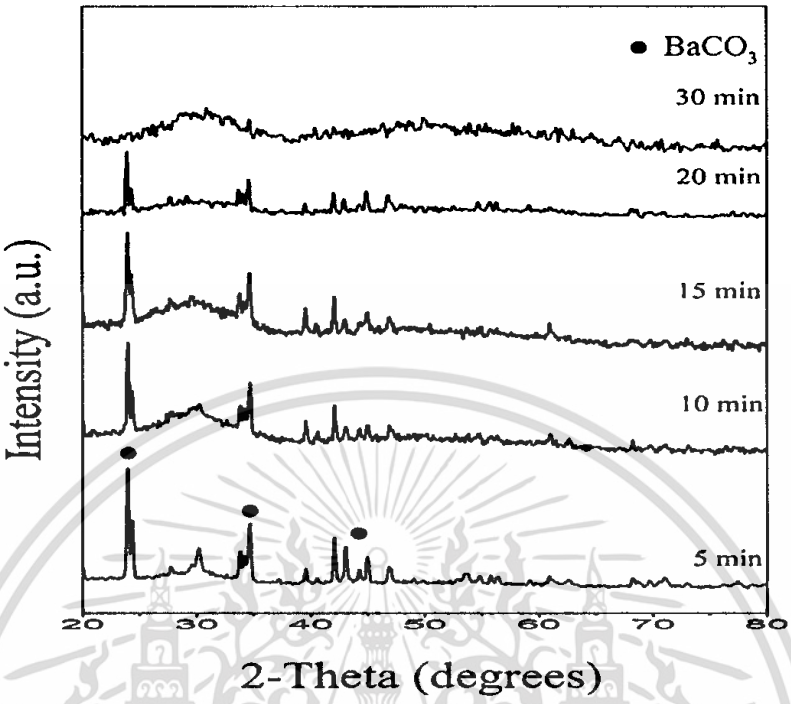
รูปที่ 4.6 แสดงผลการวิเคราะห์ด้วยเครื่อง FT-IR ของแบเรียมอิตเทรตเซอร์โคเนตที่สังเคราะห์ด้วยวิธีโซโนเคมี ที่ความเข้มข้นของสารตั้งต้น 0.5, 1และ 2 โมล/ลิตร โดยผ่านคลื่นอัลตราโซนิคเป็นเวลา 30 นาที และเผาแคลไซน์ที่อุณหภูมิ 1400 องศาเซลเซียส เวลา 4 ชั่วโมง

FT-IR สเปคตรัมของสารที่สังเคราะห์ได้จากการใช้สารตั้งต้นที่ความเข้มข้นต่างกันที่ 0.5, 1 และ 2 โมล/ลิตร และเผาแคลไซน์ที่ 1400 องศาเซลเซียส เวลา 4 ชั่วโมง แสดงช่วงการดูดกลืนแสงลักษณะเดียวกัน คือ พบ O-Hstretching ซึ่งเกิดจากความชื้นของ KBr และช่วงการดูดกลืนแสงที่ 560 ซม$^{-1}$ตรงกับพันธะ Zr-O และ Y-O ของเพอรอฟสไกต์ซึ่งมีความเข้มของค่าการดูกกลืนแสงต่ำ เป็นผลมาจากเกิดจากเฟสแปลกปลอมของ ZrO_2

4.1.2 การตรวจสอบเอกลักษณ์โดยเทคนิคการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ (X-ray diffraction,XRD)

เมื่อทำการสังเคราะห์แบเรียมอิตเทรตเซอร์โคเนต $(BaY_{0.1}Zr_{0.9})O_3$ ด้วยวิธีโซโนเคมีโดยผ่านคลื่นอัลตราโซนิคเป็นเวลา 5, 10, 15, 20 และ 30 นาที จากนั้นนำสารไปเผาแคลไซน์ที่อุณหภูมิ 700, 1200, 1300 และ 1400 องศาเซลเซียสเป็นเวลา 4 ชั่วโมง แล้วนำไปตรวจสอบการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์

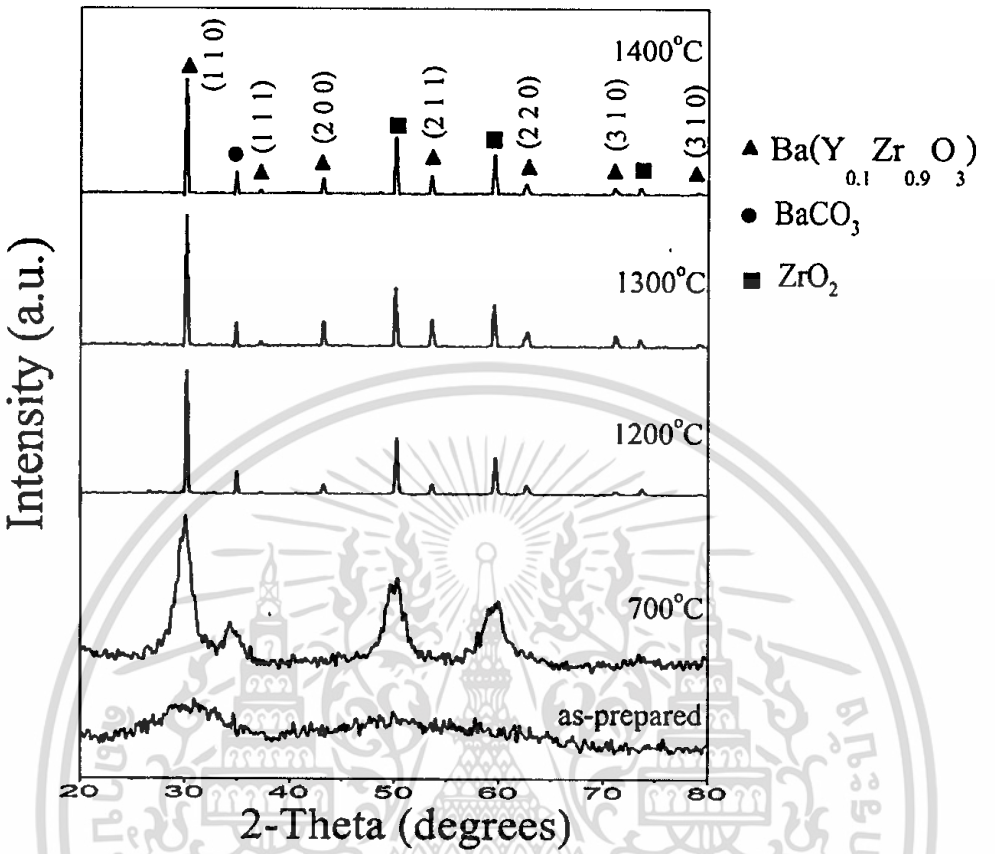
เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้



รูปที่ 4.7 แสดงผลการวิเคราะห์ด้วยเครื่อง XRD ของสารสังเคราะห์ด้วยวิธีโซโนเคมี ที่ไม่ได้ผ่านการเผาแคลไซน์ ที่ความเข้มข้นของสารตั้งต้น 1โมล/ลิตร โดยผ่านคลื่นอัลตราโซนิคเป็นเวลา 5, 10, 15, 20 และ 30 นาที

จากรูปที่ 4.7 แสดงการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ของสารที่สังเคราะห์ได้ ด้วยวิธีโซโนเคมีที่ความเข้มข้นของสารตั้งต้น 1 โมล/ลิตรโดยผ่านคลื่นอัลตราโซนิคเป็นเวลา 5, 10, 15, 20 และ 30 นาที ที่ไม่ได้ผ่านการเผาแคลไซน์ พบว่าผลึกที่เกิดขึ้นคือ แบเรียมคาร์บอเนต ($BaCO_3$) โดยพบว่า เมื่อเวลาในการผ่านคลื่นอัลตราโซนิคมากขึ้น พีค XRD ที่ตรงกับเฟส $BaCO_3$ มีความเข้มลดลงแต่ปรากฏเฟสที่เป็นอสัณฐานที่คาดว่าจะเป็นสารประกอบไฮดรอกไซด์ซึ่งอาจอยู่ในรูปของแบเรียมไฮดรอกไซด์ ($Ba(OH)_2$), เซอร์โคเนียมไฮดรอกไซด์ ($Zr(OH)_4$) และอิตเทียมไฮดรอกไซด์ ($Y(OH)_3$) อีกทั้งยังพบว่าเมื่อเพิ่มอุณหภูมิในการเผาเพิ่มสูงขึ้นสารที่ได้มีแนวโน้มว่าจะเกิดเป็นสารประกอบเฟอร์รอฟสไกด์มากขึ้นดูได้จากที่ตำแหน่ง 2-Theta ที่ 30 องศามีแนวโน้มที่มีความเข้มเพิ่มสูงขึ้น

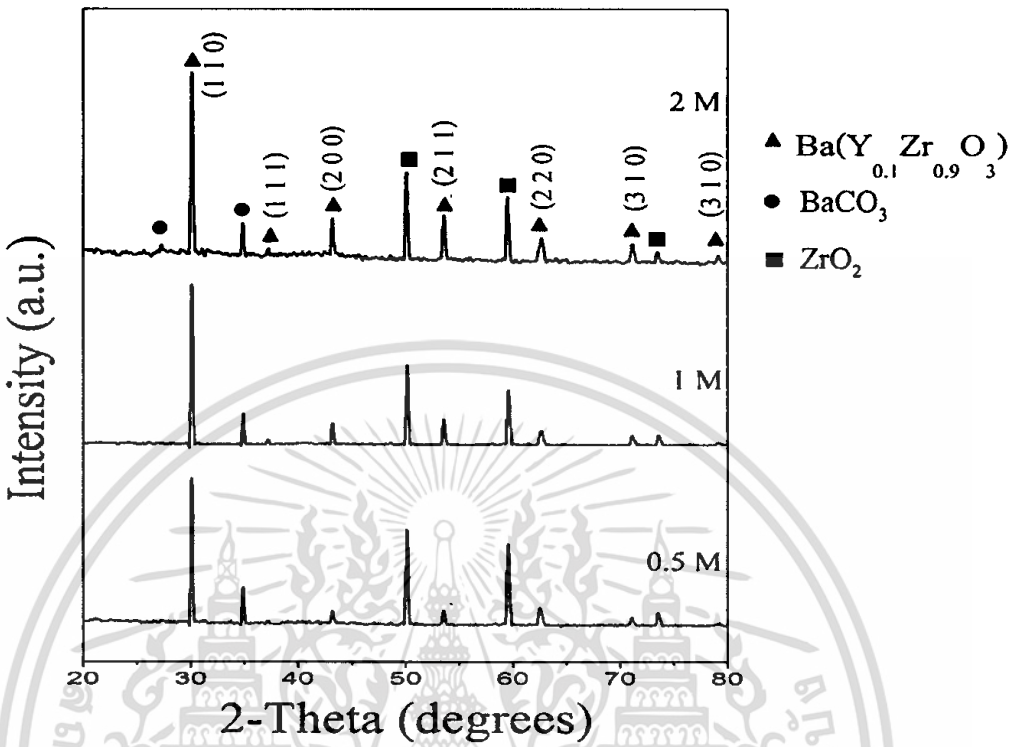
เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้



รูปที่ 4.8 แสดงผลการวิเคราะห์ด้วยเครื่อง XRD ของแบเรียมอิตเทรตเซอร์โคเนตที่สังเคราะห์ด้วยวิธีโซโนเคมี ที่ความเข้มข้นของสารตั้งต้น 1 โมล/ลิตร โดยผ่านคลื่นอัลตราโซนิคเป็นเวลา 30 นาที และเผาแคลไซน์ที่อุณหภูมิ 700, 1200, 1300และ 1400 องศาเซลเซียส

จากรูปที่ 4.8 แสดงการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ของผงผลึกแบเรียมอิตเทรตเซอร์โคเนต $Ba(Y_{0.1}Zr_{0.9})O_3$ ด้วยวิธีโซโนเคมีที่ความเข้มข้นของสารตั้งต้น 1 โมล/ลิตร และเผาแคลไซน์ที่อุณหภูมิ 700, 1000, 1200,1300 และ 1400 องศาเซลเซียส พบว่าสารที่ยังไม่ได้เผาแคลไซน์เป็นอสัญฐานที่ยังไม่เป็นผลึก และเมื่อทำการเผาแคลไซน์ที่อุณหภูมิสูงขึ้นพบว่าสารเริ่มเกิดการจัดเรียงตัวเป็นผลึกซึ่งประกอบด้วยเฟสหลักคือ แบเรียมอิตเทรตเซอร์โคเนต $Ba(Y_{0.1}Zr_{0.9})O_3$ มีโครงสร้างลูกบาศก์ (Cubic) โดยสอดคล้องกับรูปแบบการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ ของผลึกแบเรียมอิตเทรตเซอร์โคเนตจาก JCPDS file No.06-0399 และเกิดเฟสแปลกปลอม คือ แบเรียมคาร์บอเนต ($BaCO_3$) และ เซอร์โคเนียมออกไซด์ (ZrO_2) ที่มีโครงสร้างแบบเตตระโกนอล โดยพบว่าความเข้มของพีคที่แสดงถึงเฟสแปลกปลอมจะไม่มีการเปลี่ยนแปลงแม้จะทำการเผาแคลไซน์ที่อุณหภูมิสูงถึง 1400 องศาเซลเซียส

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้



รูปที่ 4.9 แสดงผลการวิเคราะห์ด้วยเครื่อง XRD ของแบเรียมอิตเทรตเซอร์โคเนตที่สังเคราะห์ด้วยวิธีโซโนเคมี ที่ความเข้มข้นของสารตั้งต้น 0.5, 1และ 2 โมล/ลิตร โดยผ่านคลื่นอัลตราโซนิคเป็นเวลา 30 นาที และเผาแคลไซน์ที่อุณหภูมิ 1400 องศาเซลเซียส

ตารางที่ 4.1 แสดงค่าแลตทิซพารามิเตอร์ (Lattice parameter) และขนาดผลึก (Crystalline size) ของผลึกแบเรียมอิตเทรตเซอร์โคเนตที่สังเคราะห์ด้วยวิธีโซโนเคมี

อุณหภูมิ (°C)	ความเข้มข้นของสารตั้งต้น					
	0.5 โมล/ลิตร		1 โมล/ลิตร		2 โมล/ลิตร	
	Lattice parameter (a)	Crystalline size (nm)	Lattice parameter (a)	Crystalline size (nm)	Lattice parameter (a)	Crystalline size (nm)
1200	-	-	4.132	29.45	-	-
1300	4.126	33.60	4.176	40.15	4.119	57.22
1400	4.142	62.98	4.136	60.87	4.122	52.17

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

จากรูปที่ 4.9 แสดงการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ของผงผลึกแบเรียมอิตเทรตเซอร์โคเนต $Ba(Y_{0.1}Zr_{0.9})O_3$ ด้วยวิธีโซโนเคมีที่ความเข้มข้นของสารตั้งต้น 0.5, 1 และ 2 โมล/ลิตร และเผาแคลไซน์ที่อุณหภูมิ 1400 องศาเซลเซียส โดยผลที่ได้พบว่าผลึกที่เกิดขึ้นจากการเตรียมโดยใช้สารตั้งต้นที่มีความเข้มข้นต่างๆ มีเฟสหลักแบเรียมอิตเทรตเซอร์โคเนต $Ba(Y_{0.1}Zr_{0.9})O_3$ ที่ประกอบด้วยเฟสปนเปื้อนของ แบเรียมคาร์บอเนต ($BaCO_3$) และ เซอร์โคเนียมออกไซด์ (ZrO_2)จากผลของการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์สามารถนำไปคำนวณหาขนาดผลึกและแลตทิซพารามิเตอร์ดังแสดงไว้ในตารางที่ 4.1

4.1.3 การตรวจสอบสัณฐานวิทยาโดยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด(Scanningelectron microscope, SEM)

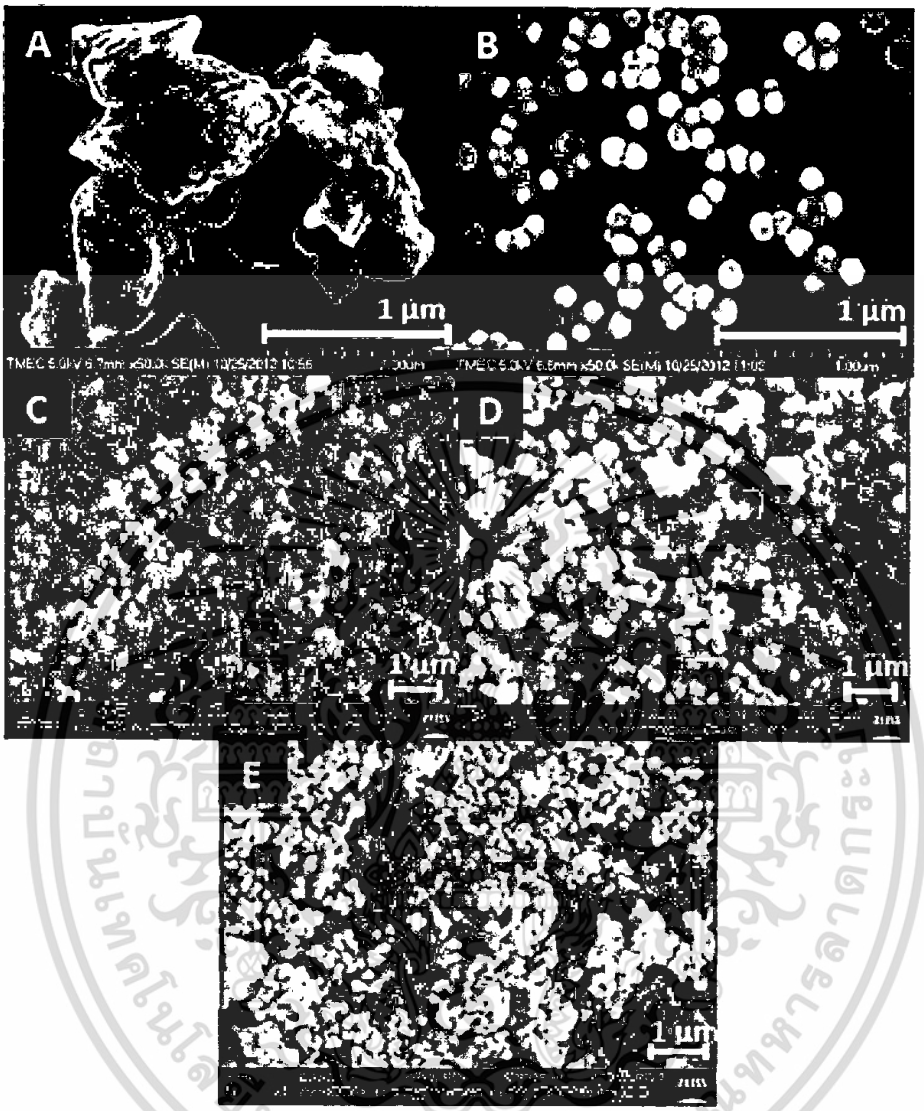
4.1.3.1การศึกษาผลของเวลาที่ใช้ในการสังเคราะห์ที่มีต่อโครงสร้างจุลภาค

รูปที่ 4.10 แสดงผลสัณฐานวิทยาโดยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราดของสารที่สังเคราะห์ด้วยวิธีโซโนเคมีในสภาวะเบสที่มีความเข้มข้น 20 โมล/ลิตร โดยใช้สารตั้งต้น 1 โมล/ลิตร และมีเวลาในการผ่านคลื่นอัลตราโซนิค 5, 10, 15, 20 และ 30 นาที และยังไม่ได้ผ่านการเผาแคลไซน์ โดยจากรูป 4.10(A) แสดงสัณฐานวิทยาของสารที่สังเคราะห์ได้จากวิธีการโซโนเคมีใช้เวลาในการผ่านคลื่นอัลตราโซนิค 5 นาทีพบว่าสารที่ได้มีลักษณะและรูปร่างที่ไม่แน่นอน และมีขนาดใหญ่ ซึ่งน่าจะเป็นผลจากเวลาที่ใช้ในการผ่านคลื่นอัลตราโซนิค 5 นาที ยังไม่เพียงพอที่จะทำให้เกิดการก่อตัวของอนุภาคอย่างสมบูรณ์เมื่อให้เวลาในการผ่านคลื่นอัลตราโซนิคมากขึ้น พบว่าอนุภาคมีลักษณะเป็นทรงกลมโดยมีขนาดใกล้เคียงกันอีกทั้งยังมีขนาดที่ใหญ่ขึ้น เมื่อเพิ่มเวลาในการผ่านคลื่นอัลตราโซนิคให้นานขึ้นเป็น 10, 15, 20 และ 30 นาที ซึ่งเป็นผลมาจากการรวมตัวกันของอนุภาคที่ได้รับพลังงานจากคลื่นอัลตราโซนิคเป็นเวลานานขึ้น โดยขนาดอนุภาคของสารที่สังเคราะห์ได้แสดงไว้ใน ตารางที่ 4.2

ตารางที่ 4.2 แสดงขนาดอนุภาคของแบเรียมอิตเทรตเซอร์โคเนตที่สังเคราะห์ด้วยวิธีโซโนเคมี ที่มีความเข้มข้นของสารตั้งต้น 1 โมล/ลิตร ซึ่งได้จากการตรวจสัณฐานวิทยา

ความเข้มข้นของสารตั้งต้น	เวลา (นาที)	ขนาดอนุภาค (นาโนเมตร)	ขนาดอนุภาคเฉลี่ย ±SD (นาโนเมตร)
1 โมล/ลิตร	5	300-1000	690±144
	10	80-130	90±24
	15	140-180	125±29
	20	180-230	194±19
	30	190-240	216±19

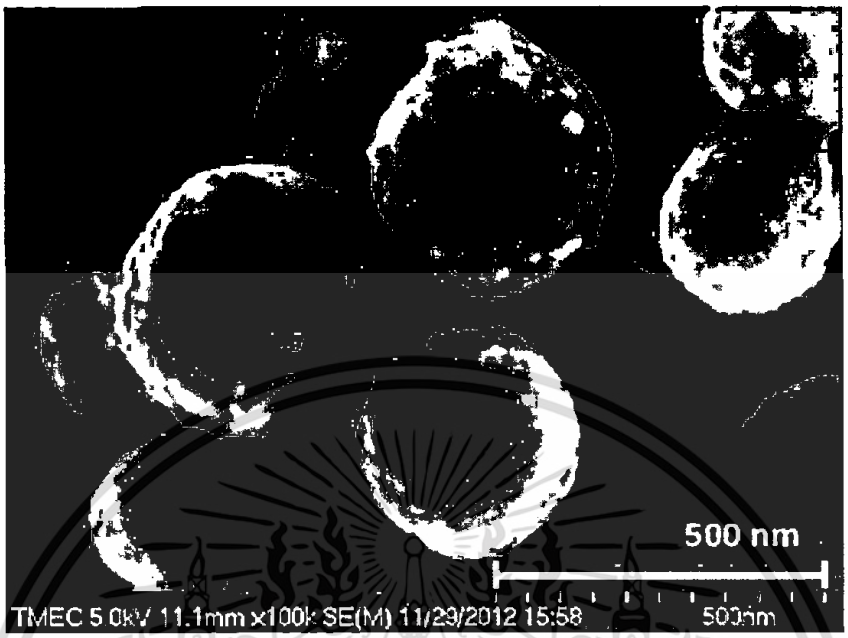
เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้



รูปที่ 4.10 แสดงสัณฐานวิทยาของสารที่สังเคราะห์ได้จากวิธีการโซโนเคมี ที่ไม่ได้ผ่านการเผาแคลไซน์ ที่มีความเข้มข้นของสารตั้งต้น 1 โมล/ลิตรA) ผ่านคลื่นอัลตราโซนิคเวลา 5 นาที B) ผ่านคลื่นอัลตราโซนิคเวลา 10 นาที C) ผ่านคลื่นอัลตราโซนิคเวลา 15 นาที D) ผ่านคลื่นอัลตราโซนิคเวลา 20 นาที E) ผ่านคลื่นอัลตราโซนิคเวลา 30 นาที(กำลังขยายในแต่ละภาพไม่เท่ากัน)

รูปที่ 4.12 แสดงผลสัณฐานวิทยาโดยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราดของสารที่สังเคราะห์ด้วยวิธีโซโนเคมีในสภาวะเบสที่มีความเข้มข้น 20 โมล/ลิตรโดยใช้สารสารตั้งต้น 1 โมล/ลิตร และมีเวลาในการผ่านคลื่นอัลตราโซนิค 15, 20 และ 30 นาทีจากนั้นทำการเผาแคลไซน์ที่อุณหภูมิ 1400 ℃

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

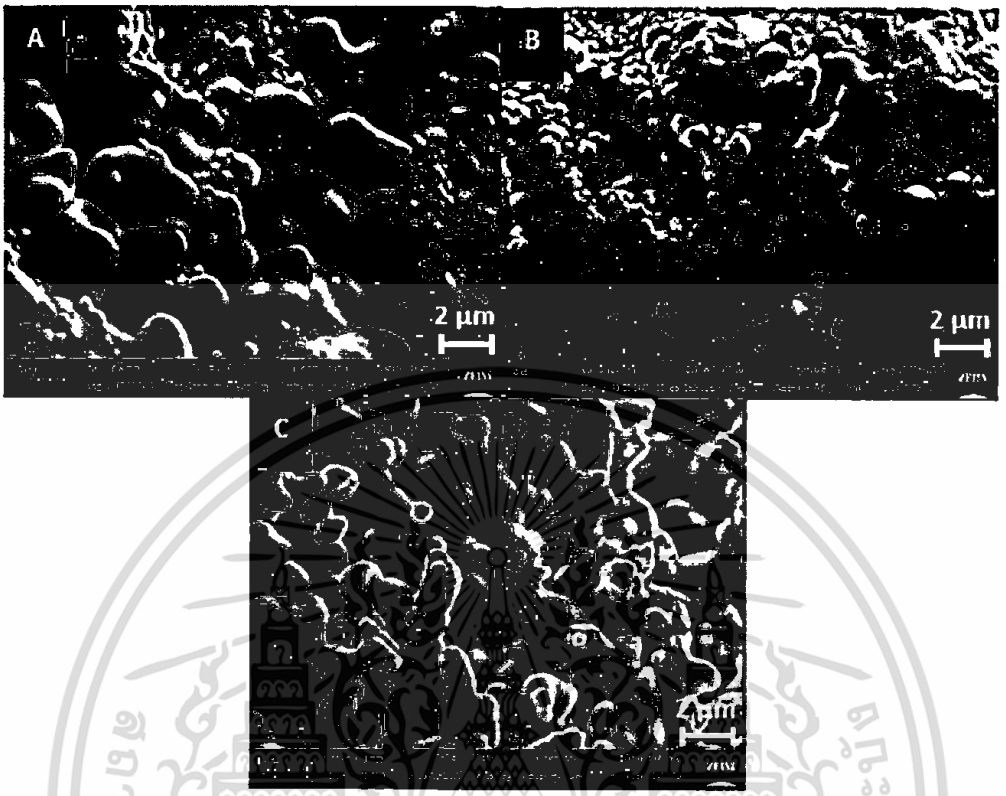


รูปที่ 4.11 แสดงสัณฐานวิทยาของสารที่สังเคราะห์ได้จากวิธีการโซโนเคมี ที่ไม่ได้ผ่านการเผาแคลไซน์ ที่มีความเข้มข้นของสารตั้งต้น 1 โมล/ลิตร โดยผ่านคลื่นอัลตราโซนิคเวลา 30 นาที

ตารางที่ 4.3 แสดงขนาดอนุภาคแบเรียมอิตเทรตเซอร์โคเนตที่สังเคราะห์ด้วยวิธีโซโนเคมี ที่มีความเข้มข้นของสารตั้งต้น 1 โมล/ลิตร และเผาแคลไซน์ที่อุณหภูมิ 1400°C ซึ่งได้จากการตรวจสัณฐานวิทยา

ความเข้มข้นของสารตั้งต้น	เวลา (นาที)	ขนาดอนุภาค (ไมโครเมตร)	ขนาดอนุภาคเฉลี่ย ±SD (ไมโครเมตร)
1 โมล/ลิตร	15	0.4-3.1	1.6±0.2
	20	0.4-2.5	1.4±0.1
	30	0.5-2.7	1.0±0.2

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้



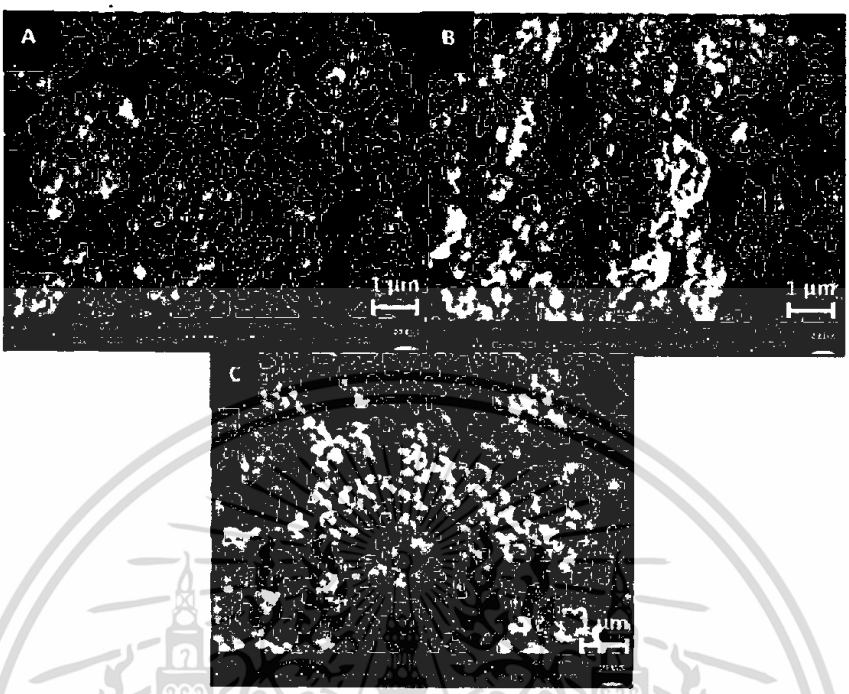
รูปที่ 4.12 แสดงสัณฐานวิทยาของแบเรียมอิตเทรตเซอร์โคเนตที่สังเคราะห์ได้จากวิธีการโซโนเคมี ที่ความเข้มข้นของสารตั้งต้น 1 โมล/ลิตร โดยเผาแคลไซน์ที่อุณหภูมิ 1400 °C A) ผ่านคลื่นอัลตราโซนิคเวลา 15 นาที B) ผ่านคลื่นอัลตราโซนิคเวลา 20 นาที C) ผ่านคลื่นอัลตราโซนิคเวลา 30 นาที

จากผลที่ได้พบว่า เมื่อเผาแคลไซน์ที่อุณหภูมิ 1400 °C ผลึกขนาดเล็กๆ จะเกิดการรวมตัวกันเป็นเกรนขนาดใหญ่และมีลักษณะที่แตกต่างกันซึ่งเกิดจากการเผาโดยใช้อุณหภูมิแคลไซน์ที่สูง โดยอนุภาคที่มีขนาดเล็กกว่าเมื่อทำการเผาจะเกิดการรวมตัวกันได้ดีกว่าอนุภาคขนาดใหญ่ เนื่องจากสารอนุภาคเล็กมีพื้นที่ผิวสัมผัสมากกว่าสารอนุภาคใหญ่ เมื่อให้อุณหภูมิเผาแคลไซน์จะเกิดการรวมตัวกันได้ดีขึ้น ทำให้ค่าเฉลี่ยของสารอนุภาคเล็กเมื่อเผาแคลไซน์แล้วมีค่าเฉลี่ยของขนาดมากกว่าสารที่มีอนุภาคขนาดใหญ่

4.1.3.2 การศึกษาผลของความเข้มข้นของสารตั้งต้นที่ใช้ในการสังเคราะห์ซึ่งส่งผลต่อขนาดอนุภาค

ทำการสังเคราะห์แบเรียมอิตเทรตเซอร์โคเนต $Ba(Y_{0.1}Zr_{0.9}O_3)$, (BYZ) ที่ความเข้มข้นของสารตั้งต้น 0.5,1 และ 2 โมล/ลิตร ด้วยวิธีการโซโนเคมีเป็นเวลา 30 นาที ในสภาวะเบสที่มีความเข้มข้น 20 โมล/ลิตร ของโซเดียมไฮดรอกไซด์ ซึ่งผลของสัณฐานวิทยาของสารที่ยังไม่ได้เผาแคลไซน์ เป็นไปดังรูปที่ 4.13 และขนาดของอนุภาคเป็นไปดังตารางที่ 4.4

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้



รูปที่ 4.13 แสดงสัณฐานวิทยาของสารที่สังเคราะห์ได้โดยวิธีการโซโนเคมี ที่มีความเข้มข้นของสารตั้งต้น 0.5, 1 และ 2 โมล/ลิตร โดยผ่านคลื่นอัลตราโซนิคเป็นเวลา 30 นาที A) ความเข้มข้นสารตั้งต้น 0.5 โมล/ลิตร B) ความเข้มข้นสารตั้งต้น 1 โมล/ลิตร C) ความเข้มข้นสารตั้งต้น 2 โมล/ลิตร

พบว่าสารที่ได้มีลักษณะทรงกลมและมีขนาดใกล้เคียงกัน และพบว่าที่ความเข้มข้นของสารตั้งต้น 0.5 โมล/ลิตร สารที่ได้มีอนุภาคขนาดใหญ่กว่าอนุภาคของสารที่สังเคราะห์ด้วยความเข้มข้น 1 และ 2 โมล/ลิตร ซึ่งน่าจะเกิดจากการที่ปริมาณของนิวคลีไอ (Nuclei) ที่ความเข้มข้น 0.5 โมล/ลิตร มีปริมาณน้อยกว่า จึงเกิดตัวริเริ่มปฏิกิริยาจำนวนน้อยส่งผลให้กระบวนการเติบโต (Growth) ของผลึกเกิดขึ้นมากกว่ากระบวนการเกิดผลึก(Nucleation) ทำให้สารที่ได้มีอนุภาคขนาดใหญ่ ซึ่งตรงข้ามกับการเพิ่มความเข้มข้นของสารตั้งต้น 2 โมล/ลิตร ที่มีปริมาณนิวคลีไอมาก ทำให้กระบวนการการเกิดผลึกเกิดได้มากกว่ากระบวนการการเติบโตของผลึก ทำให้อนุภาคของสารที่ได้มีขนาดเล็กลง จากนั้นนำสารที่ได้ไปเผาแคลไซน์ที่อุณหภูมิ 1400 °C แล้วนำไปตรวจสอบสัณฐานวิทยาดังแสดงในรูปที่ 4.14 และขนาดของอนุภาคเป็นไปดังตารางที่ 4.5 โดยจากลักษณะของสารก่อนเผาแคลไซน์รูปที่ 4.13 และเผาแคลไซน์ที่อุณหภูมิ 1400 องศาเซลเซียส เวลา 4 ชั่วโมง รูปที่ 4.14 เป็นสารคนละชนิดกัน ทำให้ลักษณะเมื่อเผาแล้วมีความแตกต่างกัน

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

ตารางที่ 4.4 แสดงขนาดอนุภาคของสารที่สังเคราะห์ได้ ที่มีความเข้มข้นของสารตั้งต้น 0.5, 1 และ 2 โมล/ลิตร โดยใช้เวลาในการผ่านคลื่นอัลตราโซนิค 30 นาที ซึ่งได้จากการตรวจสัณฐานวิทยา

ความเข้มข้นของสารตั้งต้น (โมล/ลิตร)	ขนาดอนุภาค (นาโนเมตร)	ขนาดอนุภาคเฉลี่ย ±SD (นาโนเมตร)
0.5	145-280	232±21
1	190-240	216±19
2	180-260	200±21

รูปที่ 4.14 แสดงสัณฐานวิทยาของแบเรียมอิตเทรตเซอร์โคเนตที่สังเคราะห์ด้วยวิธีการโซโนเคมี ที่มีความเข้มข้นของสารตั้งต้น 0.5, 1 และ 2 โมล/ลิตร โดยผ่านคลื่นอัลตราโซนิคเป็นเวลา 30 นาที และเผาแคลไซน์ที่อุณหภูมิ 1400 °C A) ความเข้มข้นสารตั้งต้น 0.5 โมล/ลิตร B) ความเข้มข้นสารตั้งต้น 1 โมล/ลิตร C) ความเข้มข้นสารตั้งต้น 2 โมล/ลิตร

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

ตารางที่ 4.5 แสดงขนาดอนุภาคของแบเรียมอิตเทรตเซอร์โคเนต ด้วยวิธีโซโนเคมี โดยผ่านคลื่นอัลตราโซนิค 30 นาทีและเผาแคลไซน์ที่อุณหภูมิ 1400 °C ซึ่งได้จากการตรวจสัณฐานวิทยา

ความเข้มข้นของสารตั้งต้น (โมล/ลิตร)	ขนาดอนุภาค (ไมโครเมตร)	ขนาดอนุภาคเฉลี่ย ±SD (ไมโครเมตร)
0.5	0.7-3.4	2.2±0.1
1	0.5-2.7	1.0±0.2
2	0.4-2.2	0.5±0.1

เมื่อนำสารที่ได้ทำการเผาแคลไซน์ที่อุณหภูมิ 1400 °C พบว่าสารที่สังเคราะห์ได้โดยใช้ความเข้มข้น 0.5 โมล/ลิตร ที่มีอนุภาคขนาดเล็กจะเกิดการรวมตัวกันได้ดีกว่าขนาดอนุภาคใหญ่ที่สังเคราะห์ได้จากการใช้สารตั้งต้นที่ความเข้มข้นสูงกว่า ทำให้ค่าเฉลี่ยของสารอนุภาคเล็กเมื่อเผาแล้วสูงกว่าสารอนุภาคใหญ่ ซึ่งผลที่ได้น่าจะเป็นผลมาจากสารที่มีอนุภาคเล็กมีพื้นที่ผิวสัมผัสมากกว่าสารอนุภาคใหญ่ ทำให้เมื่อให้อุณหภูมิเผาจะเกิดการรวมตัวกันเกิดเป็นเกรนที่มีขนาดใหญ่ขึ้น

4.2 การศึกษาการสังเคราะห์ผงผลึกแบเรียมเซอร์โคเนตโดยวิธีเคมีเชิงกล

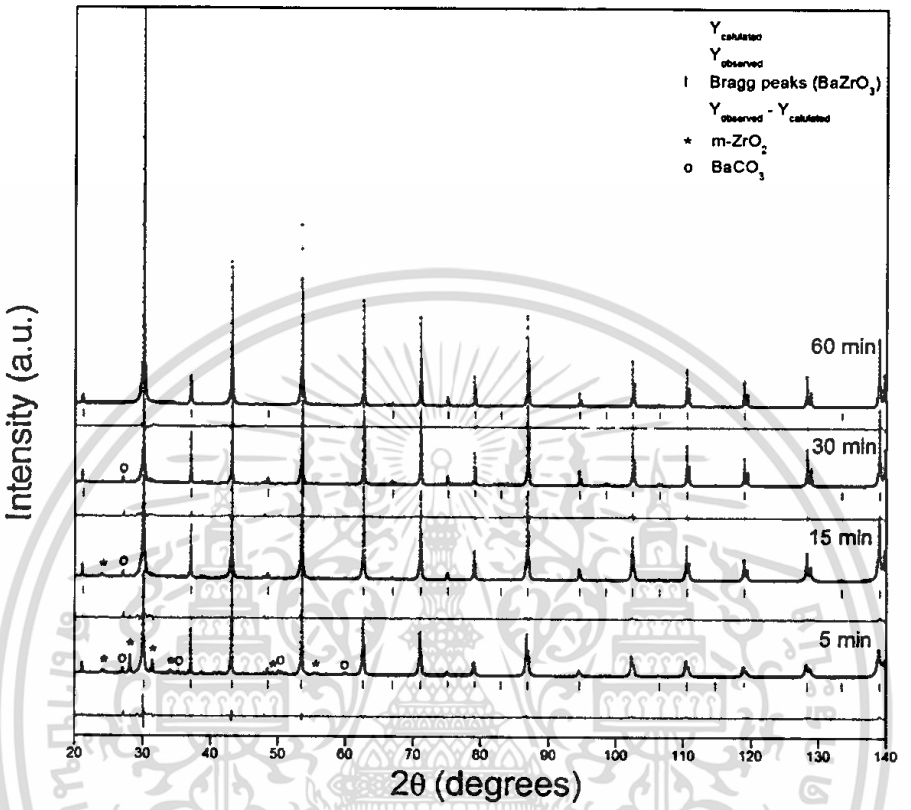
ในส่วนนี้จะเป็นการศึกษาการสังเคราะห์ผงผลึกแบเรียมเซอร์โคเนต ($BaZrO_3$) ด้วยวิธีเชิงกลร่วมกันวิธีการตกตะกอน โดยจะทำการศึกษาผลของระยะเวลาที่มีต่อการเกิดเฟสบริสุทธิ์และโครงสร้างด้วยเทคนิคการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ (X-ray diffraction spectroscopy; XRD) เทคนิคฟลูเรียร์ทรานฟอร์มอินฟราเรด สเปคโตรสโคปี (Fourier transform infrared spectroscopy; FT-IR) และเทคนิครามาน (Raman spectroscopy) จากนั้นทำการศึกษาผลของระยะเวลาที่มีต่อลักษณะทางสัณฐานวิทยาของอนุภาคที่เตรียมได้ด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด (Scanning electron microscope; SEM) และกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องผ่าน (Transmission electron microscope; TEM)

4.2.1 การตรวจสอบเอกลักษณ์เฉพาะด้วยเทคนิคการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ (X-ray diffraction spectroscopy,XRD)

รูปที่ 4.15 แสดงรูปแบบการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ที่ได้จากเครื่องXRD เปรียบเทียบกับรูปแบบการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ของเฟสบริสุทธิ์แบเรียมเซอร์โคเนต ($BaZrO_3$) จากข้อมูลมาตรฐาน Inorganic Crystal Structure Database (ICSD) หมายเลข 97460 โดยผู้วิจัยได้ทำการตรวจสอบความตรงกันของรูปแบบการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ที่ได้จากเครื่องมือวัดกับรูปแบบการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์จากข้อมูลมาตรฐาน และทำการวิเคราะห์โครงสร้างด้วยเทคนิคการวิเคราะห์แบบ Rietveld หรือเรียกว่า Rietveld refinement analysis[15]ซึ่งในที่นี้ผู้วิจัยได้ทำ Rietveld refinement analysis ด้วยการใช้โปรแกรม JANA2006 [16]และในกระบวนการวิเคราะห์โครงสร้างนั้นจะมีการระบุความน่าเชื่อถือของการวิเคราะห์ไว้ด้วยค่า R หรือ R-Value ซึ่งจะประกอบไปด้วย R_{obs} R_p R_{wp}และค่าความตรงกันของการวิเคราะห์ หรือ เรียกว่า Goodness of fitting (GOF) ตามลำดับ ซึ่งพบว่า ค่าความน่าเชื่อถือผ่านตัวแปร GOF มีค่าเข้าใกล้ 1 ซึ่ง

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

เป็นระดับความน่าเชื่อถืออยู่ในเกณฑ์มาตรฐานที่ยอมรับได้ [15] แสดงผลข้อมูลการทำ Reitveld refinement analysis ของผงผลึกที่สังเคราะห์ได้ที่ระยะเวลา 5 15 30 และ 60 นาที ไว้ดังตารางที่ 4.6



รูปที่ 4.15 รูปแบบการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ของผงผลึกที่สังเคราะห์ได้ที่ระยะเวลา 5 15 30 และ 60 นาที (เส้นสีดำ) เทียบกับรูปแบบการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์จากข้อมูลมาตรฐาน (เส้นสีแดง) โดยเส้นตรงแนวตั้งสีน้ำเงินแสดงตำแหน่ง h k l ของรูปแบบการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ของข้อมูลมาตรฐาน ICSD หมายเลข 97460

จากรูปแบบการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ที่ได้พบว่า รูปแบบการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์หลักของผงผลึกที่สังเคราะห์ได้ทั้งหมดนั้นสอดคล้องกับรูปแบบการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ของแบเรียมเซอร์โคเนตจากรูปแบบการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ตามข้อมูลมาตรฐาน ICSD หมายเลข 97460 แต่อย่างไรก็ตาม ที่ระยะเวลา 5 15 และ 30 นาทีพบพีกของเฟสแปลกปลอมอื่นเกิดขึ้นด้วย ซึ่งเมื่อใช้โปรแกรม JANA2006 ทำการตรวจสอบพีคที่เกิดขึ้นแล้ว พบว่า ในส่วนของพีกเล็กที่แสดงไว้ด้วยสัญลักษณ์รูปดาว สอดคล้องกับพีกการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ของสารประกอบเซอร์โคเนียมออกไซด์ (zirconium oxide) ที่มีโครงสร้างเป็นแบบโมโนคลินิก หรือต่อไปนี้จะใช้แทนเฟสดังกล่าวว่า m-ZrO_2 ซึ่งมีความตรงกันกับรูปแบบการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์จากข้อมูลมาตรฐาน ICSD หมายเลข 18190 และพีกเล็กที่แสดงไว้ด้วยสัญลักษณ์วงกลม สอดคล้องกับพีกการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ของสารประกอบแบเรียมคาร์บอเนต (barium carbonate) ที่มีโครงสร้างแบบออโธรอมบิก ซึ่งมีความตรงกันกับรูปแบบการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ของข้อมูลมาตรฐาน ICSD หมายเลข 15196 โดยที่เฟสแปลกปลอมสองเฟสที่เกิดขึ้นที่ระยะเวลาดังกล่าวแสดงให้เห็นว่า การเกิดสารประกอบแบเรียมเซอร์โค

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

เนตนั้นยังเกิดขึ้นได้ไม่สมบูรณ์ หรืออีกกรณีหนึ่ง เฟสของสารประกอบ $BaCO_3$ ที่เกิดขึ้นนั้นอาจมาจากการที่ระบบมีการสัมผัสกับอากาศในช่วงก่อนนำไปเข้าเครื่องสั่นพลังงานสูง (vibrotery mill machine) หรือไอออนของสารตั้งต้นแบเรียมทำปฏิกิริยากันอย่างรวดเร็วกับคาร์บอนไดออกไซด์ที่ละลายอยู่ในน้ำ จากผลการทดลองที่แสดงดังรูปที่ 4.15 นี้แสดงให้เห็นว่า เริ่มเกิดเฟสของสารประกอบเพอร์รอฟสไกต์ $BaZrO_3$ ตั้งแต่เวลา 5 นาทีแต่ปฏิกิริยายังไม่สมบูรณ์ที่ระยะเวลาดังกล่าวจากนั้นเมื่อเพิ่มระยะเวลาในการสังเคราะห์ให้มากขึ้น พบว่าความเข้มพีกของเฟสแปลกปลอม m-ZrO_2 และ $BaCO_3$ ค่อยๆลดลงอย่างเห็นได้ชัด โดยปริมาณ (mol %) ของเฟส m-ZrO_2 และ $BaCO_3$ ลดลงตามระยะเวลาแสดงดังตารางที่ 4.7ในขณะที่ความเข้มพีกของเฟส $BaZrO_3$ค่อยๆเพิ่มขึ้นแสดงให้เห็นถึงความเป็นผลึกที่เพิ่มมากขึ้น จนกระทั่งที่ระยะเวลา 60 นาที จึงสามารถเกิดเฟสของสารประกอบ $BaZrO_3$ ได้อย่างสมบูรณ์ โดยพบพีคการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ของสารประกอบ $BaZrO_3$เพียงเฟสเดียว และไม่พบรูปแบบการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ของเฟสแปลกปลอมอื่นเจือปนซึ่งเมื่อทำการวิเคราะห์โครงสร้างผลึกแล้วพบว่า ผงผลึก $BaZrO_3$ ที่สังเคราะห์ได้นี้มีโครงสร้างเป็นแบบคิวบิก เมื่อทำการคำนวณค่าแลตทิซพารามิเตอร์ พบว่าค่าแลตทิซพารามิเตอร์ ($a = b = c$) ที่ได้เท่ากับ 4.193501 ± 0.000015 Å ซึ่งมีค่าใกล้เคียงกับค่าแลตทิซพารามิเตอร์ (= $b = c$= 4.19430 Å) ของข้อมูลมาตรฐาน $BaZrO_3$ (ICSC 97460) และพบว่าค่าแลตทิซพารามิเตอร์ที่ได้จากผงผลึกแบเรียมเซอร์โคเนตไม่แตกต่างกันแบบมีนัยสำคัญเมื่อระยะเวลาต่างกัน แสดงค่าแลตทิซพารามิเตอร์ของผงผลึกที่สังเคราะห์ได้ที่ระยะเวลาต่างๆ ดังตารางที่ 4.6 และทำการคำนวณตำแหน่งของอะตอมในโครงสร้างเพอรอฟสไกต์แบบคิวบิกของผงผลึก $BaZrO_3$ที่สังเคราะห์ได้ที่ระยะเวลา 60 นาที แสดงผลดังตารางที่ 4.8

ในเบื้องต้นจึงสามารถสรุปได้ว่า กระบวนการเคมีเชิงกลสามารถใช้ในการสังเคราะห์ผงผลึกเพอรอฟสไกต์ $BaZrO_3$ได้ที่ระยะเวลา 60 นาที โดยไม่จำเป็นต้องผ่านกระบวนการเผาแคลไซน์หรือการผ่านกระบวนการให้ความร้อนอื่น และระยะเวลาในการสังเคราะห์จะส่งผลต่อการเกิดเฟสบริสุทธิ์ซึ่งถือว่าเป็นข้อได้เปรียบเมื่อเปรียบเทียบกับงานวิจัยที่ได้ทำการสังเคราะห์ผงผลึก $BaZrO_3$ด้วยกระบวนการตกตะกอนที่จำเป็นต้องให้ความร้อนด้วยกระบวนการเผาแคลไซน์จึงจะเกิดเฟส $BaZrO_3$บริสุทธิ์ [6]อีกทั้ง เมื่อเปรียบเทียบกับงานวิจัยของกลุ่มผู้วิจัยเองในปี ค.ศ.2013 [17] และ ค.ศ. 2016 [18] ที่ได้ทำการสังเคราะห์ผงผลึก $BaZrO_3$จากวิธีโซโนเคมีได้ที่ระยะเวลา 60 นาทีเท่ากันแต่พบว่า กระบวนการเคมีเชิงกลมีข้อได้เปรียบมากกว่า เนื่องจากเป็นวิธีการที่สามารถกระทำได้โดยง่าย ไม่มีความซับซ้อน และใช้เครื่องมือราคาถูกกว่ากระบวนการโซโนเคมี

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

ตารางที่ 4.6 แสดงข้อมูลการวิเคราะห์โครงสร้างแบบ Rietveld (Rietveld refinement parameters) ที่ได้จากการใช้โปรแกรม JANA2006 ของผงผลึกที่สังเคราะห์ที่ระยะเวลาต่างๆ

	5 min	15 min	30 min	60 min
Crystal structure	Cubic	Cubic	Cubic	Cubic
Space group	*Pm3m*	*Pm3m*	*Pm3m*	*Pm3m*
$a = b = c$ (Å)	4.193484 ±0.000020	4.192995 ±0.000080	4.192875 ± 0.000005	4.193501 ± 0.000015
$V(Å)^3$	73.74370 ± 0.00035	73.71792 ± 0.00140	73.71158 ± 0.00009	73.74461 ± 0.00026
R_{obs}(%)	4.28	4.37	4.43	4.34
R_p (%)	4.59	8.52	5.48	4.53
R_{wp} (%)	6.60	12.19	7.62	6.43
GOF	1.54	2.79	1.72	1.48

ตารางที่ 4.7 แสดงปริมาณ (mol%) การเกิดเฟส $BaZrO_3$ $mZrO_2$และ $BaCO_3$ของผงผลึกที่สังเคราะห์ได้ที่ระยะเวลาต่างๆ

Reaction time (min)	$BaZrO_3$ (%)	m-ZrO_2 (%)	$BaCO_3$ (%)
5	93.7	4.2	2.1
15	97.2	1.2	1.6
30	98.4	0.0	1.6
60	100	0.0	0.0

ตารางที่ 4.8 แสดงตำแหน่งอะตอมในโครงสร้างเพอรอฟสไกต์แบบคิวบิกของสารประกอบ $BaZrO_3$ ที่สังเคราะห์ได้ที่ระยะเวลา 60 นาที

Atoms	Wyckoff	Site	x	y	z	U_{iso}	Occupancy
Ba	1a	*m-3m*	0.5	0.5	0.5	0.009841	1
Zr	1b	*4/mn . m*	0	0	0	0.006884	1
O1	3b	*mm2 . .*	0.5	0	0	0.013131	1

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

นอกจากนี้ จากรูปแบบการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ที่ได้ สามารถนำมาทำการคำนวณขนาดผลึก (crystalline size) โดยใช้วิธีการคำนวณตามแบบของสมการ Sherrer หรือ Sherrer's Equation ดังสมการที่ 4.1

$$D_{XRD} = \frac{k\lambda}{\beta_{hkl}\cos\theta} \qquad 4.1$$

เมื่อ D_{XRD} คือ ขนาดผลึก (crystalline size, nm)

k คือ ค่าคงที่ ซึ่งขึ้นกับรูปร่างของอนุภาค (ในที่นี้มีค่าเท่ากับ 0.89 เนื่องจากมีรูปร่างแบบทรงกลม)

λ คือ ความยาวคลื่น (1.54 Å)

β_{hkl} คือ ความกว้างของพีกที่บริเวณครึ่งหนึ่งของความเข้มพีก (Full width at half maximum, FWHM)

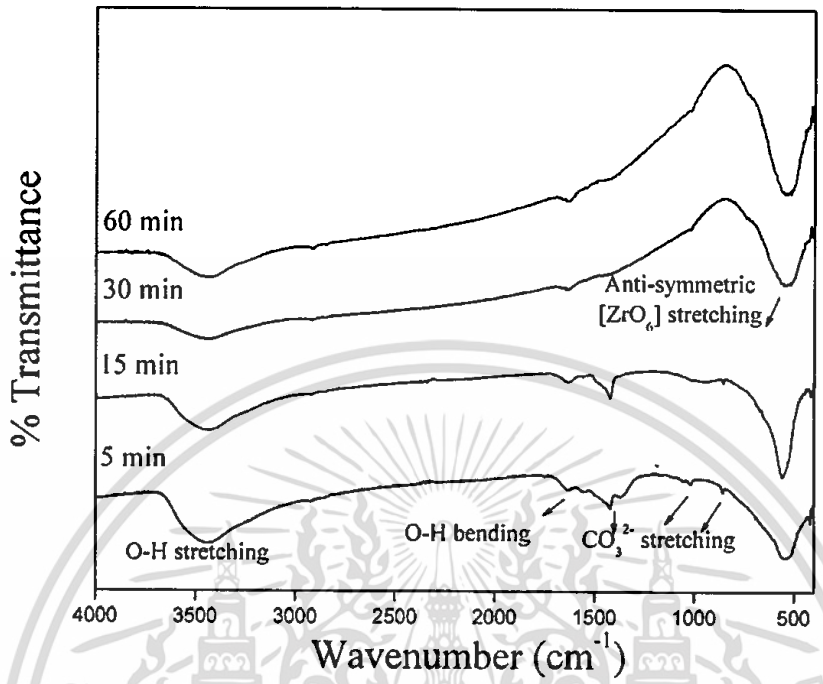
θ คือ มุมการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ของพีกที่ใช้ในการคำนวณ

พบว่า ระยะเวลาในการสังเคราะห์ส่งผลเพียงเล็กน้อยกับขนาดผลึก โดยขนาดผลึกที่คำนวณได้มีค่าเท่ากับ 67.2 77.5 81.5 และ 79.8 นาโนเมตร สำหรับผงผลึกที่สังเคราะห์ได้ที่ระยะเวลา 5 15 30 และ 60 นาที ตามลำดับ

4.2.2 การตรวจสอบเอกลักษณ์เฉพาะของหมู่ฟังก์ชันด้วยเทคนิคฟูลเรียร์ทรานฟอร์มอินฟราเรด สเปคโตรสโคปี (Fourier transform infrared spectroscopy; FT-IR)

เนื่องจากกระบวนการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์มีข้อจำกัดบางประการ อาทิ เช่น สารประกอบที่ทำการตรวจวัดจะต้องมีความเป็นผลึก และสารประกอบที่มีองค์ประกอบอยู่ในสารตัวอย่างที่นำมาตรวจวัดต้องมีปริมาณมากกว่า 5 % โดยโมล จึงจะทำการตรวจวัดได้ ดังนั้น เพื่อให้การยืนยันการเกิดเฟสบริสุทธิ์ของผงผลึกที่สังเคราะห์ได้มีความถูกต้องและน่าเชื่อถือมากยิ่งขึ้น เทคนิค FT-IR จึงถูกนำมาใช้ในการตรวจสอบเฟสบริสุทธ์ แสดงรูปแบบพีกการดูดกลืนดังรูปที่ 4.16

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

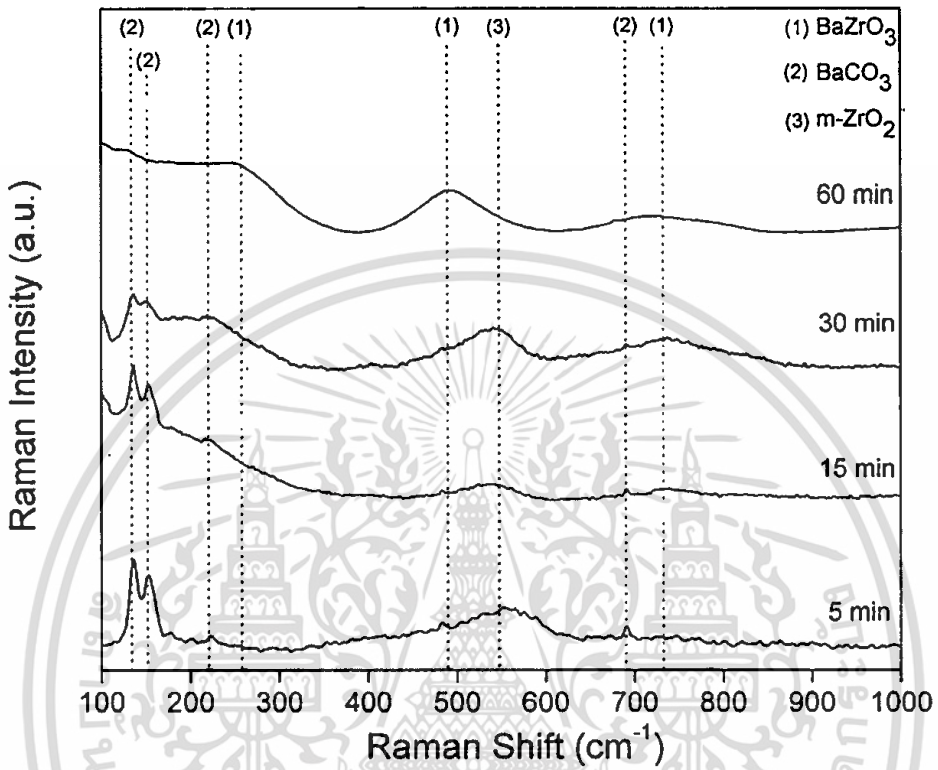


รูปที่ 4.16 แสดงรูปแบบพีกการดูดกลืนรังสีอินฟราเรดของผงผลึก $BaZrO_3$ที่สังเคราะห์ได้ที่ระยะเวลา 5 15 30 และ 60 นาที

จากรูปแบบการดูดกลืนแสงในช่วงอินฟราเรดดังรูปที่ 4.16พบแถบการสั่นแบบกว้าง (broad band) ในช่วงเลขคลื่น 3000-3500 cm^{-1}ซึ่งเป็นแถบการสั่นที่สอดคล้องกับการสั่นแบบยืดหดของพันธะ O-H(O-H stretching vibration band, v_1และ v_3)และพีกการสั่นที่เลขคลื่น 1644cm^{-1}สอดคล้องกับพีกการสั่นแบบงอของกันธะ H-O-H (H-O-H bending band, v_1)[19] ซึ่งเป็นพีกที่เกิดจากความชื้น จากนั้นเมื่อระยะเวลาในการทำปฏิกิริยาเพิ่มขึ้น ความเข้มของพีกในช่วงคลื่นดังกล่าวลดลง ส่วนพีกที่บริเวณเลขคลื่นที่ 1414 1100 และ 860 cm^{-1}นั้นสอดคล้องกับพีกการสั่นของโมเลกุลในกลุ่มสารประกอบคาร์บอเนต ซึ่งเป็นการสั่นแบบยืดหดสมมาตร (symmetric stretching vibration) ยืดหดไม่สมมาตร (asymmetric stretching vibration) และการสั่นแบบงอ (bending vibration) ของพันธะ C-O ในกลุ่มโมเลกุล CO_3^{2-}ตามลำดับ [20] ซึ่งความเข้มของพีกดังกล่าวนี้จะลดลงเมื่อระยะเวลาในการทำปฏิกิริยาเพิ่มมากขึ้นและหายไปที่ระยะเวลา 60 นาที ซึ่งสอดคล้องกับการหายไปของเฟสแปลกปลอม $BaCO_3$จากผลการตรวจสอบด้วยเทคนิคการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ในหัวข้อ 4.2.1 และพีกการสั่นที่บริเวณเลขคลื่น 546 cm^{-1}นั้นเป็นลักษณะพีกเฉพาะของสารประกอบที่มีโครงสร้างแบบเพอรอฟสไกต์ (ABO_3) โดยสอดคล้องกับโหมดการสั่นของพันธะของอะตอมในตำแหน่ง B กับอะตอมออกซิเจน ซึ่งเกิดอยู่ในโครงสร้างออกตระฮีดรอลของออกซิเจน (BO_6) ซึ่งในที่นี้คือการสั่นของพันธะ Zr-O ในออกตระฮีดรอลของ [ZrO_6] [21] จากรูปแบบการดูดกลืนแสงในย่านอินฟราเรดดังรูปที่ 4.16 กล่าวได้ว่า เฟสแบเรียมเซอร์โนเคต ($BaZrO_3$) สามารถเกิดได้ตั้งแต่ที่ระยะเวลาการสังเคราะห์5 นาทีและเกิดขึ้นได้อย่างสมบูรณ์โดยไม่มีเฟสแปลกปลอมอื่นเจือปนที่ระยะเวลาการสังเคราะห์60 นาทีซึ่งผลที่ได้จากการตรวจสอบด้วยเทคนิค FT-IR นี้สอดคล้องและสนับสนุนให้กับผลที่ได้จากรูปแบบการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ในรูปที่ 4.15

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

4.2.3 การตรวจสอบเอกลักษณ์เฉพาะด้วยเทคนิครามาน (Raman spectroscopy)



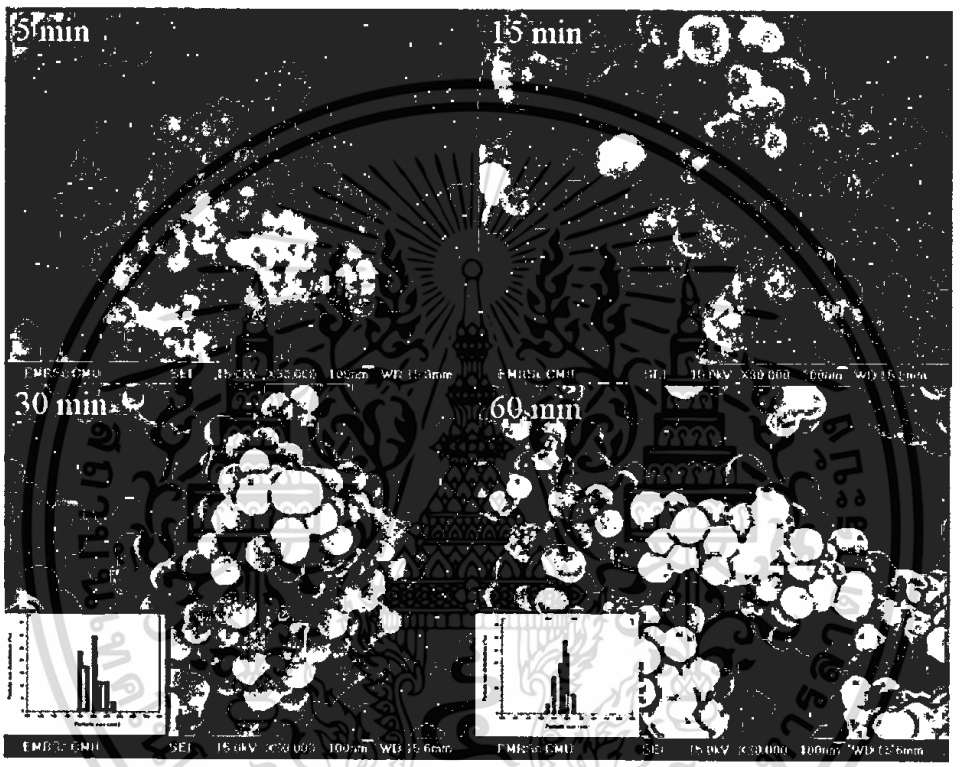
รูปที่ 4.17 แสดงรูปแบบสเปกตรารามานของผงผลึก $BaZrO_3$ ที่สังเคราะห์ได้ที่ระยะเวลา 5 15 30 และ 60 นาที

จากรูปแบบสเปคตรารามานแสดงดังรูปที่ 4.17 พบว่ารูปแบบสเปคตรารามานที่พบในตัวอย่างผงผลึกที่สังเคราะห์ได้ที่ระยะเวลา 5 15 และ 30 นาทีนั้นสอดคล้องกับรูปแบบรามานสเปคตราของสารประกอบ $BaCO_3$ [20] โดยที่ไม่พบรูปแบบสเปคตรารามานของสารประกอบ $BaZrO_3$ ที่ระยะเวลาดังกล่าว ทั้งนี้ การที่ไม่สามารถเห็นลักษณะสเปคตรารามานของสารประกอบ $BaZrO_3$ ได้นั้น อาจเป็นผลมาจากการที่สารประกอบแบเรียมคาร์บอเนตนั้นมีความว่องไวต่อการตรวจสอบด้วยเทคนิครามานมากกว่าเฟสของสารประกอบ $BaZrO_3$ และจะสังเกตเห็นว่า เมื่อระยะเวลาการสังเคราะห์เพิ่มขึ้นไปจนถึง 60 นาที รูปแบบการเกิดสเปคตรารามานเปลี่ยนไปเป็นรูปแบบการเกิดสเปคตรารามานของสารประกอบแบเรียมเซอร์โคเนต ($BaZrO_3$) [6] ทั้งหมด จึงกล่าวได้ว่า ที่ระยะเวลา 60 นาทีนี้ เป็นระยะเวลาที่สามารถเกิดเฟสบริสุทธิ์ของสารประกอบเพอรอฟสไกต์แบเรียมเซอร์โคเนตได้อย่างสมบูรณ์โดยที่ไม่มีเฟสแปลกปลอมอื่น ซึ่งผลที่ได้จากเทคนิครามานนี้สอดคล้องกับผลที่ได้จากเทคนิคการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์และเทคนิคฟลูเรียร์ทรานสฟอร์มอินฟราเรด สเปกโตรสโครปี ดังได้กล่าวไว้แล้วข้างต้น

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

4.2.4 การตรวจสอบลักษณะทางสัณฐานวิทยาด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด (Scanning electron microscope, SEM)

หลังจากตรวจสอบเฟสบริสุทธิ์และโครงสร้างผลึกแล้ว คณะผู้วิจัยได้ทำการศึกษาระยะเวลาในการสังเคราะห์สารประกอบ $BaZrO_3$ ด้วยวิธีเคมีเชิงกล ที่ส่งผลต่อขนาดและรูปร่างของอนุภาคที่สังเคราะห์ได้ โดยแสดงภาพถ่ายทางลักษณะทางสัณฐานวิทยาของผงผลึก $BaZrO_3$ ที่สังเคราะห์ได้ที่ระยะเวลา 5 15 30 และ 60 นาทีที่ตรวจสอบด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราดดังรูปที่ 4.18



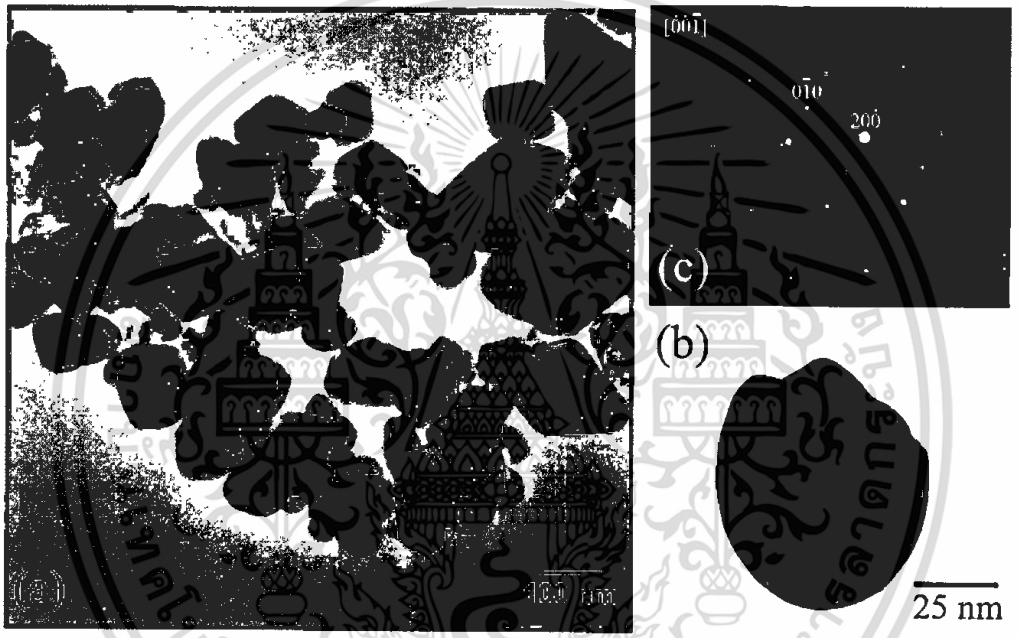
รูปที่ 4.18 แสดงภาพถ่าย SEM ของผงผลึก $BaZrO_3$ ที่สังเคราะห์ได้ที่ระยะเวลา 5 15 30 และ 60 นาที

จากรูปที่ 4.18 พบว่า ที่ระยะเวลา 5 นาที อนุภาคที่ได้มีลักษณะเป็นทรงกลม (Spherical shape) มีขนาดอนุภาคเล็กและมีการจับกลุ่มกันเป็นก้อน เมื่อทำการหาขนาดอนุภาคโดยเฉลี่ยพบว่า ที่ระยะเวลา 5 นาทีนั้น ผงผลึก $BaZrO_3$ มีขนาดอนุภาคโดยเฉลี่ยอยู่ที่ 94.2 ± 10.2 nm จากนั้นเมื่อระยะเวลาในการสังเคราะห์เพิ่มขึ้นเป็น 15 นาที แรงเชิงกลจะส่งผลให้อนุภาคเกิดการรวมตัวกัน (agglomerate) ของอนุภาค โดยอนุภาคขนาดเล็กเริ่มเกิดการรวมตัวกันกลายเป็นอนุภาคที่มีขนาดใหญ่ขึ้นเพื่อลดพลังงานพื้นผิว (surface energy) ของอนุภาค โดยมีการเกาะกลุ่มกันในทุกทิศทางจึงยังคงส่งผลให้ลักษณะรูปร่างของอนุภาคเป็นทรงกลม เมื่อทำการหาขนาดอนุภาคโดยเฉลี่ยพบว่า มีขนาดอนุภาคโดยเฉลี่ยเท่ากับ 127.2 ±50.4 nmจากนั้นเมื่อเพิ่มระยะเวลาการสังเคราะห์เป็น 30 และ 60 นาที พบว่า อนุภาคมีขนาดใหญ่ขึ้นและเริ่มปรับตัวให้มีขนาดอนุภาคใกล้เคียงกันเพิ่มมากขึ้น ส่งผลให้การกระจายตัวของขนาดอนุภาคเป็นแบบแคบ (narrow size distribution) และมีขนาดอนุภาคใกล้เคียงกัน โดยพบว่า ขนาดอนุภาคเฉลี่ยของ

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

อนุภาคที่สังเคราะห์ได้ที่ระยะเวลา 30 และ 60 นาทีมีค่าเท่ากับ 197.7 ±52.4 nm และ 174.6 ±14.7 nm ตามลำดับ อย่างไรก็ตาม การใช้เวลาการสังเคราะห์ที่ 60 นาทีนั้น ส่งผลให้อนุภาคมีการกระจายตัวกันเป็นแบบแคบมากที่สุด จึงกล่าวโดยสรุปได้กว่า การสังเคราะห์ด้วยวิธีเคมีเชิงกลนั้นสามารถสังเคราะห์อนุภาค $BaZrO_3$ให้มีลักษณะเป็นทรงกลม มีขนาดอนุภาคอยู่ในช่วงนาโนเมตร (nanometer) และไมโครเมตร ขนาดย่อม (sub-micrometer) โดยที่ระยะเวลาในการสังเคราะห์จะส่งผลต่อการเพิ่มขึ้นของขนาดและการกระจายตัวของขนาดอนุภาค

4.2.5 การตรวจสอบลักษณะทางสัณฐานวิทยาด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องผ่าน (Transmission electron microscope, TEM)



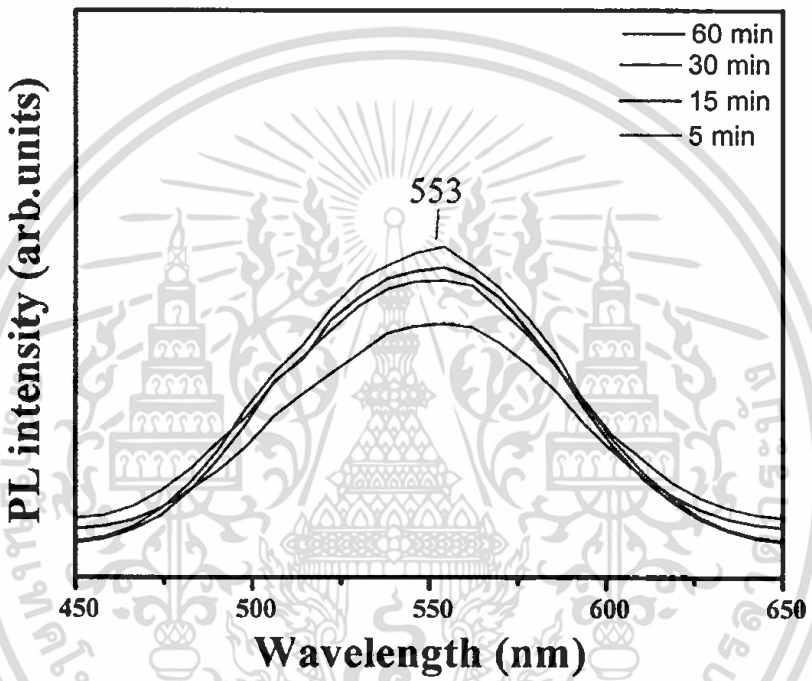
รูปที่ 4.19 แสดงภาพถ่าย TEM โดยรวม (a) โดยแยกเป็นอนุภาคเดี่ยว (b) และ รูปแบบการเลี้ยวเบนของอิเล็กตรอน (electron diffraction pattern) ของผงผลึก $BaZrO_3$ที่สังเคราะห์ได้ที่ระยะเวลา 60 นาที

เมื่อทราบถึงระยะเวลาในการสังเคราะห์ที่ดีที่สุดในการสังเคราะห์อนุภาคทรงกลม $BaZrO_3$แล้ว จึงได้นำผงผลึกที่สังเคราะห์ได้ที่ระยะเวลา 60 นาที มาทำการตรวจสอบลักษณะทางสัณฐานวิทยาด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องผ่าน จากนั้นใช้เทคนิคการวิเคราะห์ด้วย electron diffraction spectroscopy ซึ่งเป็นส่วนหนึ่งของเทคนิค TEM ทำการตรวจสอบลักษณะการเลี้ยวเบน ได้เป็นรูปแบบของจุดส่องสว่างหรือเรียกว่า electron diffraction pattern แสดงภาพถ่าย TEM และ electron diffraction pattern ดังรูปที่ 4.19 โดยพบว่า อนุภาค $BaZrO_3$ที่สังเคราะห์ได้มีขนาดใกล้เคียงกับทรงกลม และมีขนาดอนุภาคโดยเฉลี่ยอยู่ที่ 124.2 ± 14.5 nm ดังแสดงในภาพ 4.19 (a) และ (b) ส่วนการศึกษารูปแบบการเลี้ยวเบนของอิเล็กตรอน พบว่า อนุภาค $BaZrO_3$ที่สังเคราะห์ได้แสดงรูปแบบการเลี้ยวเบนเป็นลักษณะของจุดส่องสว่าง ซึ่งเป็นลักษณะเฉพาะของการเลี้ยวเบนของอนุภาคที่เป็นผลึกแบบเดี่ยว (single

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

crystalline) ซึ่งเมื่อทำการวิเคราะห์เชิงลึกของรูปแบบการเลี้ยวเบนที่ได้นี้ พบว่าเป็นของระนาบ 010 และ 200 ซึ่งสอดคล้องกับระนาบของโครงสร้างแบบคิวบิกเพอรอฟสไกต์แบเรียมเซอร์โคเนต ($BaZrO_3$) ซึ่งนอกจากภาพถ่าย TEM จะช่วยตรวจสอบลักษณะของอนุภาคให้ละเอียดมากยิ่งขึ้นแล้ว ยังช่วยสนับสนุนผลการตรวจสอบโครงสร้างผลึกที่ได้จากรูปแบบการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์อีกด้วย

4.2.6 ผลของตรวจสอบสมบัติการคายแสง (photoluminescence) ด้วยเครื่องสเปกโตรฟลูออโรมิเตอร์ (spectrofluorometer)



รูปที่ 4.20 แสดงสเปกตรัมการคายแสงของผงผลึก $BaZrO_3$สังเคราะห์ที่ระยะเวลา 5 15 30 และ 60 นาที

จากรูปที่ 4.20 ซึ่งแสดงสเปกตรัมการคายแสงของผงผลึก $BaZrO_3$ สังเคราะห์ได้ด้วยวิธีเคมีเชิงกลที่ระยะเวลาต่างๆ โดยใช้ความยาวคลื่นกระตุ้น ($\lambda_{ex.}$) อยู่ที่ 257 นาโนเมตร พบว่าอนุภาค $BaZrO_3$ มีการคายแสงในช่วงสีเขียวที่ความยาวคลื่นประมาณ 553 นาโนเมตร ซึ่งเป็นช่วงที่ตาคนเราสามารถมองเห็นได้ ซึ่งสอดคล้องกับผลการวิจัยของ Mario L Moreira [22] และ S. Parida [23] ซึ่งการลดลงของความเข้มพีคที่คายออกมานั้น เป็นผลเพราะขนาดอนุภาค โดยเมื่ออนุภาคมีขนาดใหญ่ขึ้นจะส่งผลให้ความเข้มของการคายแสงสีฟ้าในช่วงความยาวคลื่นดังกล่าวของอนุภาค $BaZrO_3$นั้นมีค่าลดลง [22] โดยในงานวิจัยที่ผ่านมานั้นรายงานว่า ในขณะที่สารประกอบ $BaZrO_3$ ซึ่งมีโครงสร้างแบบคิวบิกนั้นสามารถเกิดพีกการคายแสงที่ช่วงความยาวคลื่นดังกล่าวได้ เนื่องมาจาก การเกิดการบิดเบี้ยวของโครงสร้างหรือการเลื่อนขึ้นของอะตอมในตำแหน่ง B หรือในออกตระฮีดรอลของโครงสร้างที่มีความซับซ้อน เกิดเป็นความบกพร่องทางเคมีใน

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

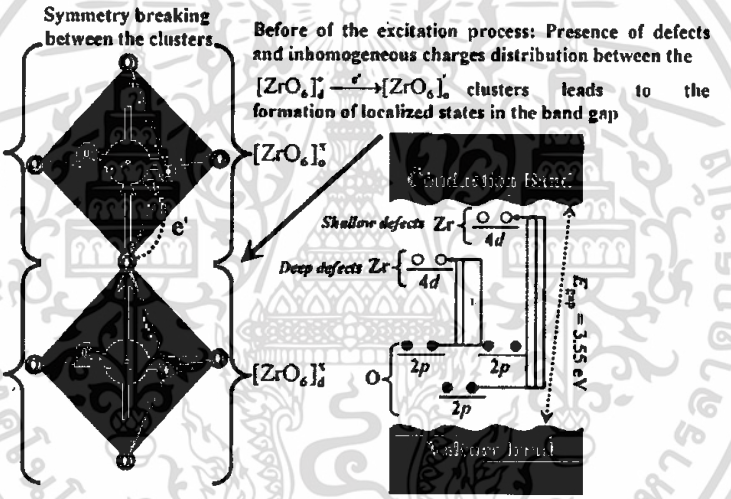
ระดับ Local structure เกิดขึ้น ซึ่งในที่นี้ เกิดขึ้นที่ตำแหน่งออกตะฮีดรอลของ $[ZrO_6]$ โดยที่สามารถอธิบายได้ดังสมการเคมีดังต่อไปนี้

$$[ZrO_6] + [ZrO_6V_O^x] \rightarrow [ZrO_6]' + [ZrO_6V_O^{\cdot}] \quad 4.2$$

$$[ZrO_6]^x + [ZrO_6V_O^{\cdot}] \rightarrow [ZrO_6]' + [ZrO_6V_O^{\cdot\cdot}] \quad 4.3$$

$$[ZrO_6V_O^{\cdot\cdot}] + 1/2O_2 \rightarrow [ZrO_6] \quad 4.4$$

โดยเมื่อ ปริมาณการเกิดของ $[ZrO_6]^x$>>$[ZrO_6V_O^{\cdot}]$การเกิดการคายแสงจะลดลงและเมื่อความบกพร่องของโครงสร้างในส่วนของ $[ZrO_6V_O^{\cdot}]$ = 0 อนุภาคจะไม่เกิดการคายแสง ซึ่งความสัมพันธ์ของ $[ZrO_6]^x$ และ $[ZrO_6V_O^{\cdot}]$ นั้นจะส่งผลต่อการเกิดความเป็นขั้ว (polarization) ของอะตอมในระดับ local structure โดยสามารถอธิบายโดยสรุปได้จากแผนภาพแสดงดังรูปที่ 4.21 ซึ่งเป็นการอธิบายสมบัติอิเล็กทรอนิกส์ดังกล่าวของ $BaZrO_3$ จากงานวิจัยที่ผ่านมาของ S. Parida และคณะ [23] นักวิจัยชาวอินเดีย



รูปที่ 4.21 แสดงแผนภาพอิเล็กทรอนิกส์ของการเกิดการคายแสงของอนุภาค $BaZrO_3$(copyright from Ceramic International, 38 (2012) 2129-2138)

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

บทที่ 5
สรุปผลงานวิจัยและข้อเสนอแนะ

5.1 สรุปผลงานวิจัย

5.1.1 การสังเคราะห์ผงผลึกแบเรียมอิตเทรตเซอร์โคเนต ($BaY_{0.1}Zr_{0.9}O_3$, BYZ)

จากการศึกษาการสังเคราะห์ผงผลึกแบเรียมอิตเทรตเซอร์โคเนต ($BaY_{0.1}Zr_{0.9}O_3$, BYZ) ด้วยวิธีการตกตะกอนและวิธีโซโนเคมี ในสภาวะเบสที่มีความเข้มข้น 20 โมล/ลิตร ของโซเดียมไฮดรอกไซด์ เพื่อศึกษาวิธีการสังเคราะห์ผงผลึกให้มีความบริสุทธิ์และมีขนาดอนุภาคนาโนเมตร ผลที่สามารถสรุปไว้ได้ดังนี้

(1) จากศึกษาการสังเคราะห์ผงผลึกแบเรียมอิตเทรตเซอร์โคเนต ($BaY_{0.1}Zr_{0.9}O_3$, BYZ) ด้วยวิธีการตกตะกอนและวิธีโซโนเคมี โดยวิธีโซโนเคมีได้แบ่งการสังเคราะห์ออกเป็นสองวิธีคือ วิธีการหยดสารและวิธีการเทสารผสม พบว่าวิธีที่ดีที่สุดในงานวิจัยนี้คือการสังเคราะห์ด้วยวิธีโซโนเคมีแบบหยดสาร เนื่องจากพบว่าสารที่ได้จากการสังเคราะห์ด้วยวิธีนี้จะมีลักษณะอนุภาคเป็นทรงกลมที่มีขนาดเล็กที่มีขนาดอนุภาคและรูปร่างใกล้เคียงกัน ส่วนสารที่ได้จากการสังเคราะห์ด้วยวิธีตกตะกอนและวิธีโซโนเคมีแบบวิธีการเทสารผสม จะได้สารที่ประกอบไปด้วยอนุภาคทรงกลมขนาดใหญ่กว่าและเกิดอนุภาคขนาดเล็กกระจายตัวอยู่รอบๆ

(2) จากการสังเคราะห์แบเรียมอิตเทรตเซอร์โคเนต ($BaY_{0.1}Zr_{0.9}O_3$,BYZ) ด้วยวิธีการวิธีโซโนเคมี แล้วทำการตรวจสอบเอกลักษณ์ของสารด้วยเครื่องฟูเรียทรานส์ฟอร์มอินฟราเรดสเปกโตมิเตอร์ (FT-IR) พบว่าเมื่อให้เวลาผ่านคลื่นอัลตราโซนิคสูงขึ้นที่ช่วงการดูดกลืนแสงของ O-Hstretching, O-H bending, C-O และ Zr-O มีแนวโน้มสูงขึ้น เนื่องจากมีปริมาณของอิตเทรียมไฮดรอกไซด์, แบเรียมไฮดรอกไซด์, เซอร์โคเนียมไฮดรอกไซด์ และ แบเรียมคาร์บอเนต เพิ่มสูงขึ้นตามเวลาในการผ่านคลื่นอัลตราโซนิคเพิ่มสูงขึ้น จากนั้นเมื่อนำไปเผาแคลไซน์ที่อุณหภูมิ 700 – 1400 องศาเซลเซียส 4 ชั่วโมง พบว่าสารประกอบไฮดรอกไซด์ และคาร์บอเนตได้เปลี่ยนไปอยู่ในรูปของสารประกอบออกไซด์ มีโครงสร้างแบบเพอรอฟสไกต์

(3) จากการสังเคราะห์แบเรียมอิตเทรตเซอร์โคเนต ($BaY_{0.1}Zr_{0.9}O_3$,BYZ) ด้วยวิธีการวิธีโซโนเคมี ทำการตรวจสอบเอกลักษณ์โดยเทคนิคการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ (X-ray diffraction,XRD) พบว่าเมื่อไม่เผาแคลไซน์สารที่ได้มีทั้งส่วนที่เป็นผลึกและส่วนที่เป็นอสัณฐาน โดยส่วนที่เป็นผลึกคือ แบเรียมคาร์บอเนต ส่วนที่เป็นอสัณฐานคือ สารประกอบไฮดรอกไซด์ ซึ่งสอดคล้องกับผลของ FT-IR ผลจากสารที่สังเคราะห์ได้แล้วเผาแคลไซน์ที่อุณหภูมิ 700 – 1400 องศาเซลเซียส 4 ชั่วโมง พบว่าเกิดผลึก BYZ ตั้งแต่อุณหภูมิ 1200 องศาเซลเซียส โดยผลึกที่เกิดขึ้นมีสิ่งปนเปื้อนจาก แบเรียมคาร์บอเนต และ เซอร์โคเนียมออกไซด์ แม้ทำการเผาที่อุณหภูมิถึง 1400 องศาเซลเซียส แต่ยังพบสิ่งปนเปื้อนอยู่ในผลึก และเมื่อทำการปรับเปลี่ยนความเข้มข้นของสารตั้งต้นเป็น 0.5, 1 และ 2 โมล/ลิตร เผาแคลไซน์ที่อุณหภูมิ 1400 องศาเซลเซียส พบว่าผล XRD ที่ได้มีลักษณะเดียวกัน

(4) จากการสังเคราะห์แบเรียมอิตเทรตเซอร์โคเนต ($BaY_{0.1}Zr_{0.9}O_3$,BYZ) ด้วยวิธีการวิธีโซโนเคมี และทำการตรวจสอบลักษณะทางสัณฐานวิทยาโดยใช้กล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด (Scanningelectron microscopy, SEM) จากผลการตรวจสอบพบว่าสารที่ได้มีลักษณะอนุภาคเป็นทรงกลมเมื่อผ่านคลื่นอัลตราโซนิคเป็นเวลาตั้งแต่ 10 นาทีเมื่อให้เวลาในการผ่านคลื่นอัลตราโซนิคนานขึ้นเป็น

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

15, 20 และ 30 นาที พบว่าอนุภาคของสารที่สังเคราะห์ได้จะมีขนาดใหญ่ขึ้น โดยสารที่มีอนุภาคขนาดเล็กจะมีพื้นที่ผิวสัมผัสสูง เมื่อทำการเผาแคลไซน์ที่อุณหภูมิ 1400 องศาเซลเซียส 4 ชั่วโมง ทำให้อนุภาคเกิดการรวมตัวกันได้ดีจึงเกิดเป็นเกรนขนาดใหญ่ขึ้น อีกทั้งยังพบว่าเมื่อเพิ่มความเข้มข้นของสารตั้งต้นที่ใช้ในการสังเคราะห์ จาก 0.5 เป็น 1 และ 2 โมล/ลิตร จะส่งผลให้สารที่สังเคราะห์ได้มีขนาดอนุภาคที่ลดลง ซึ่งเกิดจากที่ความเข้มข้นสูงกระบวนการเกิดผลึกจะเกิดขึ้นได้ดีกว่ากระบวนการเติบโตของผลึก เมื่อให้เวลาผ่านคลื่นอัลตราโซนิคเดียวกันที่ 30 นาที พบว่าเมื่อความเข้มข้นของสารตั้งต้นสูงขึ้น ขนาดอนุภาคของสารที่สังเคราะห์ได้จะมีขนาดเล็กลง

5.1.2 การสังเคราะห์ผงผลึกแบเรียมเซอร์โคเนต ($BaZrO_3$, BZ)

จากการศึกษาการสังเคราะห์ผงผลึกแบเรียมเซอร์โคเนต ($BaZrO_3$, BZ) ด้วยวิธีการเคมีเชิงกล สามารถสรุปผลได้ดังนี้

(1) จากการศึกษาถึงปัจจัยในเรื่องของระยะเวลาการสังเคราะห์ที่มีต่อเฟสบริสุทธิ์และโครงสร้างผลึกโดยการตรวจสอบเฟสที่เกิดขึ้นด้วยเทคนิคการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ (X-ray diffraction technique, XRD) และการตรวจสอบโครงสร้างแบบ Rietveld refinement ด้วยโปรแกรม JANA2006 พบว่าทุกช่วงระยะเวลาการสังเคราะห์นั้นสารประกอบเกิดเฟสหลักซึ่งเป็นเฟสของ $BaZrO_3$ แต่ที่ช่วงระยะเวลาแรก (5-30 นาที) สารตั้งต้นยังไม่สามารถเปลี่ยนเป็นสารประกอบ $BaZrO_3$ ได้อย่างสมบูรณ์ โดยพบเฟสแปลกปลอมของ $BaCO_3$และ m-ZrO_2 อยู่ด้วย จากนั้นเมื่อทำการสังเคราะห์ที่ระยะเวลานานขึ้น จะส่งผลให้เกิดเฟสบริสุทธิ์ของ $BaZrO_3$ เพิ่มมากขึ้นและมีความเป็นผลึกมากยิ่งขึ้น จนท้ายที่สุดสามารถสังเคราะห์ผงผลึกบริสุทธิ์ $BaZrO_3$ ได้ที่เวลา 60 นาที

(2) จากการศึกษาถึงปัจจัยในเรื่องของระยะเวลาการสังเคราะห์ที่มีต่อการเกิดเฟสบริสุทธิ์โดยการตรวจสอบโหมดการสั่นของหมู่ฟังก์ชันด้วยเครื่องฟูเรียทรานส์ฟอร์มอินฟราเรดสเปกโตมิเตอร์ (FT-IR) พบว่าเมื่อทำการสังเคราะห์ที่ระยะเวลานานขึ้นช่วงการดูดกลืนแสงของ O-Hstretching, O-H bending, C-O มีแนวโน้มลดลงเนื่องจากมีปริมาณเฟสของน้ำและ $BaCO_3$ และช่วงการดูดกลืนแสงของ Zr-O ในออกตะฮีดรอล [ZrO_6] มีแนวโน้มสูงขึ้น เนื่องจากมีปริมาณของเฟส $BaZrO_3$ เพิ่มสูงขึ้นจนท้ายที่สุด สารตั้งต้นสามารถเปลี่ยนไปอยู่ในรูปของสารประกอบออกไซด์เชิงซ้อน $BaZrO_3$ ที่มีโครงสร้างแบบเพอรอฟสไกต์ที่ระยะเวลา 60 นาทีโดยผลที่ได้สอดคล้องกับผลที่ได้จากเทคนิค XRD

(3) จากการศึกษาถึงปัจจัยในเรื่องของระยะเวลาการสังเคราะห์ที่มีต่อการเกิดเฟสบริสุทธิ์ด้วยเทคนิครามาน (Raman spectroscopy) พบว่า ที่ระยะเวลา 5-30 นาที นั้น รูปแบบการเกิดสเปคตรารามานนั้นสอดคล้องกับเฟส $BaCO_3$ เนื่องมาจากเฟสดังกล่าวมีความว่องไวต่อการกระเจิงแสงรามาน จากนั้นที่ระยะเวลา 60 นาที รูปแบบของสเปคตรารามานเปลี่ยนไปเป็นของสารประกอบ $BaZrO_3$ซึ่งผลที่ได้นั้นช่วยสนับสนุนการเกิดเฟสบริสุทธิ์ของสารประกอบ $BaZrO_3$ และสอดคล้องกับผลที่ได้จากเทคนิค XRD และ FT-IR

(4) จากการสังเคราะห์แบเรียมอิตเทรตเซอร์โคเนต ($BaY_{0.1}Zr_{0.9}O_3$,BYZ) ด้วยวิธีการวิธีโซโนเคมี และทำการตรวจสอบลักษณะทางสัณฐานวิทยาโดยใช้กล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด (Scanningelectron microscopy, SEM) จากผลการตรวจสอบพบว่าสารที่ได้มีลักษณะอนุภาคเป็นทรงกลมเมื่อใช้เวลาในการสังเคราะห์ตั้งแต่ 5 นาทีจากนั้นเมื่อให้เวลาในการสังเคราะห์นานขึ้นเป็น 15, 30 และ

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

60 นาที พบว่าอนุภาคของสารที่สังเคราะห์ได้จะมีขนาดใหญ่ขึ้น โดยสารที่มีอนุภาคขนาดเล็กจะเป็นอนุภาคที่มีพื้นที่ผิวสัมผัสและพลังงานพื้นผิวสูง เมื่อให้พลังงานเข้าไปด้วยแรงเชิงกลจึงทำให้อนุภาคเกิดการรวมตัวกันได้ดีจึงเกิดเป็นอนุภาคขนาดใหญ่ขึ้น อีกทั้งยังพบว่าระยะเวลาการสังเคราะห์ที่นานขึ้นจะส่งผลต่อลักษณะการกระจายตัวของอนุภาคซึ่งจะมีการกระจายตัวเป็นแบบแคบมากขึ้น

(5) จากการตรวจสอบสมบัติการคายแสงด้วยเครื่องสเปกโตรฟลูออโรมิเตอร์ พบว่า อนุภาคแบเรียมเซอร์โคเนตที่สังเคราะห์ได้สามารถเกิดสเปคตรัมการคายแสงที่ความยาวคลื่นประมาณ 553 นาโนเมตร ซึ่งเป็นการคายแสงในช่วงแสงสีเขียว โดยเมื่ออนุภาคมีขนาดใหญ่ขึ้นจะส่งผลให้ความเข้มของการคายแสงลดลง ซึ่งสาเหตุที่อนุภาค $BaZrO_3$ สามารถคายแสงได้นั้น เกิดจากความบนพร่องทางเคมี ของการเกิดออกตระฮีดรอลในตำแหน่ง B ในที่นี้คือตำแหน่งของ $[ZrO_6]$

5.2 ข้อเสนอแนะ

(1) ควรศึกษาผลของอุณหภูมิและเวลาที่ใช้ในการเผาแคลไซน์ เพื่อให้ทราบอุณหภูมิและเวลาที่ทำให้แบเรียมอิตเทรตเซอร์โคเนตที่ได้มีความบริสุทธิ์สูง

(2) ในขั้นตอนการสังเคราะห์โดยวิธีโซโนเคมี ต้องให้มีปริมาณของสารละลายในแชมเบอร์ อยู่ในช่วงระดับความสูง 3 ใน 4 ของความสูงเวนจูรี่นอซเซิล (Venture nozzles) เพื่อให้สารละลายผสมได้รับพลังงานสูงสุด และ ช่วยให้เกิดปฏิกิริยาเป็นสารที่ต้องการได้ดีขึ้น

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

บทที่ 6
สรุปผลผลิตงานวิจัย

การนำเสนอผลงานในงานประชุมวิชาการระดับนานาชาติทั้งสิ้น 1 เรื่อง

1. Thitirat Charoonsuk, Wanwilai Vittayakorn, Rangson Muanghlua, Theerachai Bongkarn, Naratip Vittayakorn "Mechanochemical-Assisted Precipitation of Monodispersed-$BaZrO_3$ Sub-Micrometer Particles" The 10th Asian Meeting on Electroceramics December, 04-07, 2016, Taipei, Taiwan (accepted for oral presentation)

บทความวิชาการที่ส่งตีพิมพ์ในวารสารวิชาการระดับนานาชาติ 1เรื่อง

1. Thitirat Charoonsuk and Naratip Vittayakorn, Mechanochemical synthesis of monodispersed $BaZrO_3$ sub-micron sized particles: Phase formation and properties. (Manuscript for Journal of Materials Science)

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

เอกสารอ้างอิง

[1] N. G. Nelson, J. G. Skinner, Journal of Chemical Physics 48 (1968) 2240

[2] A. M. Azad, S. Subramaniam, T. W. Dung Journal of Alloys and Compound 334 (2002) 118-130

[3] B. Robertz, F. Boschini, R. Cloots, and Rulmont, International journal of inorganic materials 3 (2001) 1185-1187

[4] R. B. Cervara, Y. Oyama, S. Yamaguchi, Solid State Ionics 178 (2007) 569

[5] F. Boschini, B. Robertz, A. Rulmont, R. Cloots Journal of European Ceramic Society 23 (2003) 3035-3042

[6] S. Agusti, B. E. Montaser, O. Philippe Journal of American Ceramic Society 85 (2002) 1928-1932.

[7] G. Talieri, M. Tersigni, P. L. Villa, C. Mondelli. International Journal of Inorganic Materials 1 (1999) 103-110

[8] B. Robertz, F. Boschini, R. Cloots, A. Rulmont International Journal Inorganic Materials 3 (2001) 1185-1187

[9] A. Gedanken Ultrasonics Sonochemistry 11.(2004) 47-55

[10] M. Xu, Y. Lu, Y. Liu, S. Shi, T. Qian, D. Lu Powder Technology 161 (2006) 185-189

[11] F. Dang, K. Kato, H. Lmai, S. Wada, H. Haneda, M. Kuwabara Ultrasonics Sonochemistry Ultrasonics Sonochemistry 17 (2010) 310-314

[12] F. Dang, K. Kamada, N. Enomoto, J. Hojo, K. Enpuku, Journal of Ceramics Society of Japan 115 (2007) 867-873

[13] F. Dang, N. Enomoto, J. Hojo, K. Enpuku, Ultrasonics Sonochemistry 16 (2009) 649-654

[14] P. Pinceloup, C. Courtois, J. Vicens, A. Leriche, B. Thiery, Journal of European Ceramic Society 19 (1999) 973-977

[15] Chen and X. Jiao, Journal of American Ceramic Society 83 (2000) 2637-2639

[16] F. Dang, K. Kato, H. Lmai, S. Wada, H. Haneda, M. Kuwabara Chemistry Engineering 170 (2011) 333-337

[17] F. Deng, N. Enomoto, J. Hojo, K. Enpuku, Ultrasonics Sonochemistry 16 (2009) 649-654

[18] J. Q. Qi, L. T. Li, Y. L. Wang, Z. I. Gui, Journal of crystal Growth 260 (2004) 551

[19] P. Charoonsuk, W. Vittayakorn, N. Atiwongsangthong, P. Seeharaj, N. Vittayakorn Ferroelectrics 453 (2013) 54-61

[20] S. Parida, S. K. Rout, L. S. Cavalante, E. Sinha, L. M. Siu, V. Subramanian, N. Gupta, V. R. Gupta, J. A. Varela Ceramic International 38 (2012) 2129-2138

[21] L. R. Macario, M. L. Moreira, J. Andres, E. Longo, Crystal Engineering Communication 12 (2010) 3612-3619

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

เอกสารอ้างอิง (ต่อ)

[22] M. L Moreira, J. Andres, J. A. Verela, E. Longo, Crystal Growth and Design 9 (2009) 833-839

[23] S. Parida, S. K. Rout, L. S. Cavalcante, et al. Ceramics International 38 (2012) 2129-2138

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

ภาคผนวก

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

Mechanochemical Synthesis of Monodispersed $BaZrO_3$ Sub-micron Sized Particles: Phase Formation and Properties

Thitirat Charoonsuk[1,2] and Naratip Vittayakorn[1,2,3,4]*

[1]Electroceramic Research Laboratory, College of Nanotechnology, King Mongkut's Institute of Technology Ladkrabang, Bangkok 10520, Thailand
[2]Advanced Material Research Unit, Faculty of Science, King Mongkut's Institute of Technology Ladkrabang, Bangkok 10520, Thailand
[3]Department of Chemistry, Faculty of Science, King Mongkut's Institute of Technology Ladkrabang, Bangkok 10520, Thailand
[4]Nano-KMITL Center of Excellence on Nanoelectronic Devices, King Mongkut's Institute of Technology Ladkrabang, Bangkok, 10520, Thailand
*naratipcmu@yahoo.com

Abstract

Since the current technological and scientific challenges have encouraged a search for simple and energy-efficient synthetic routes of fine product powders. Accordingly, this work presents an easy and efficient way *via* mechanochemical synthesis method to produce the perovskite barium zirconate ($BaZrO_3$) product powders. The interesting results are reported that the single phase with high crystallinity and uniform morphology is obtained at 60 minutes without calcination process. The particle shape, size and size distribution were precisely controlled by changing reaction time. The resulting of individual $BaZrO_3$ particle by TEM suggested that the particle had a basically single crystalline nature. Moreover, by lattice defect formation, the as-prepared $BaZrO_3$ powders were also exhibited the photoluminescence (PL) properties with green emission. The microwave dielectric properties and quality ($Q \times f$) factor are also measured and calculated using the QWED software.

Keyworks: $BaZrO_3$, mechanochemical synthesis, sub-micrometer particle

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

1. Introduction

Since enhancing the final activities and properties of complex metal oxide materials lies in the exposed structure and morphology of source particles.[1,2] The controlled synthesis over appropriate composition, crystal structure, uniform shape, size and size distribution of particles become a primary requirement in diversified areas for the realization of their application probable. Several researches have provided their new ideas with the development in both processing and operation for scale of applications ranging from common uses to advanced technologies.

Particularly, ABO_3 perovskite-type materials have been the subject of a main crucial point of interest in material science because of their technological importance and fundamental interest.[3,4] Recently, many studies have been performed on the perovskite Barium zirconate ($BaZrO_3$) and $BaZrO_3$-based ceramics, which regarded as proton conducting electrolytic material for electrochemical devices,[5,6] including solid oxide fuel cells, steam electrolysis, ceramic membranes, hydrogen separations and hydrogen gas sensors.[7,8,9] Additionally, the $BaZrO_3$ fine particles has been attracted interest as the dielectric filler for hybrid-ceramics/polymer nanocomposites.[10,11] In general, $BaZrO_3$ particles synthesized *via* solid-state reaction contains most aggregated particles with randomly shape, size and broad size distribution, leading to badly defined in dense ceramics and poor distribution in polymer matrices. In this regard, extensive synthetic strategies have been provided for achieving the $BaZrO_3$ fine product particles with well-controlled shape and size *via* wet-chemical methods, including simple reflux,[12] co-precipitation,[13,14] solution combustion,[6,15] oxidant-peroxo,[16] spray pyrololysis,[17,18] hydrothermal,[19, 20] solvothermal,[21] sol-gel[22,23] and *et.al.* However, all of these synthetic methods require subsequent heat treatment or calcination process to achieve the single phase, due to the low crystallinity and the formation of intermediate ZrO_2 and $BaCO_3$ during synthetic procedure. The poor stability

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

of their crystal structure and stoichiometric composition at high temperature will inflict drastic limitations on directly demonstrating the optical properties and proton conductivity.[24] The modified solution techniques were also investigated to synthesize $BaZrO_3$ powder without calcination step such as microwave-assisted hydrothermal and sonochemical method. The evolution of dodecahedron $BaZrO_3$ to sphere is obtained *via* assisting by microwave heating, resulting in reactivity on photoluminescence emission.[25] The single $BaZrO_3$ phase with monodispersed particles are obtained in 60 minute of ultrasonic irradiation time.[26] The decreasing size of product particle is also achieved by increasing ethanol content in water.[27] Nevertheless, the experimental procedures are difficult with using expensive and complicated equipments. In contrast, high energy ball-milling[28,29] is a simple way to provides notable synthetic advantages to produce the complex oxide with reactive, sub-micron sized and single phase powders at room temperature by chemical reaction and transformations of solid oxide precursors.[28-30] Although the investigation of high energy milling has been successfully resulted in the $BaZrO_3$ particles. It still have a less effective over a stoichiometric composition, due to the occurrence of ZrO_2 from solid oxide precursor, even after extended milling times to 7 hours.[30] Therefore, the experimentally changing to synthesize the single phase $BaZrO_3$ at room temperature along with simultaneous control over the uniform product particle with shape and size is also open.

Herein, the non-conventional mechanochemical synthesis by using the aqueous solution precursors is proposed for the first time to synthesize the $BaZrO_3$ product powders. The monodispersed particles of single phase $BaZrO_3$ is obtain in a simple way after 60 minutes of reaction time. The corresponding structural properties and morphology are investigated and confirmed by various techniques, including X-ray diffraction (XRD) along with Rietveld refinement, FT-IR, Raman spectroscopy, FE-SEM, and TEM. In addition, the

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

photoluminescence (PL) emission behavior and microwave dielectric property is also performed.

2. Experimental procedure

2.1 Solution preparation

All reagents in this work were used without further purification. Barium chloride dihydrate ($BaCl_2 \cdot 2H_2O$, Sigma-Aldrich 99.90% purity) and zirconyl chloride octahydrate ($ZrOCl_2 \cdot 8H_2O$, Advanced Materials 99.50% purity) were chosen as the starting materials. De-ionized water was used as solvent. Sodium hydroxide pellet (NaOH, Fluka 99.50% purity) was used as the precipitating agent. Silver nitrate ($AgNO_3$, Sigma Aldrich 99.99% purity) was used for testing residue of chloride ion.

In order to prepare the stock of Ba^{2+} and Zr^{4+} precursor solution, the $BaCl_2 \cdot 2H_2O$ and $ZrOCl_2 \cdot 8H_2O$ were weighed in stoichiometric quantities and dissolved separately in 100 ml of de-ionized water. Continuously stirred until the precursor dissolved completely and the transparent solutions were obtained. The total concentration was fixed at 0.1 $mol \cdot L^{-1}$. The stoichiometric amount of sodium hydroxide pellet was weight and dissolved in 100 ml of de-ionized water to obtain the 15 $mol \cdot L^{-1}$ stock solution. The silver nitrate was weight and dissolved in 50 ml of de-ionized water to prepare the stock of 0.01 $mol \cdot L^{-1}$ solution.

2.2 Powder synthesis

The barium zirconate ($BaZrO_3$) product powders were synthesized by mechanochemical synthesis method. The synthetic reaction was occurred as follows:

$$BaCl_2 \cdot 2H_2O + ZrOCl_2 \cdot 8H_2O + 4NaOH \rightarrow BaZrO_3 + 4NaCl + 12H_2O \quad (1)$$

The appropriate proportions of Ba^{2+} and Zr^{4+} precursor solution were mixed together. Then, an excess amount of NaOH solution was added quickly into the mixed solution. The

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

precipitation was occurred simultaneously and the white suspensions were formed. After that, the mechanochemical process was maintained by loading the suspensions into a plastic bottle, which included the yttrium–stabilized zirconia balls inside. The plastic bottle was brought to the vibratery mill machine (Sweco, model; GM/MC). The high energy milling was carried out at 650 rpm in a series of 5, 15, 30 and 60 minutes. After the end of time, the white precipitate was separated by centrifugation at 3,000 rpm and washed several times with de-ionized water until pH ~7. The residue of chloride ion was checked by dropping the filtrate in the small amount of silver nitrate ($AgNO_3$) solution until the $AgCl_2$ (white) precipitate was not found. Then, the product powders were dried at 80°C for overnight.

2.3 Characterizations

The phase purity were examined by powder X-ray diffraction (Rigaku, Miniflex600 model) with CuKα radiation source in the 2θ range from 20-140°. The scanning rate of interval was used at 0.02° per seconds. The structural refinement by Rietveld analysis method was performed using crystallographic computing system of JANA2006 software in order to refine the crystal structure, lattice parameter and atomic position.[31] The crystalline size was also calculated by applying the full-width at half-maximum (FWHM) of the characteristic peak to the Scherrer's equation as follows:

$$D_{XRD} = \frac{k\lambda}{\beta_{hkl}\cos\theta} \quad (2)$$

Where D_{XRD} is crystalline size (nm), k is the constant value (0.89), λ is the X-ray wavelength (0.154 nm), β_{hkl} is the full-width at half-maximum intensity, and θ is the diffraction angle. The phase identification was also supported by Fourier transform infrared (FT-IR) spectroscopy and Raman spectroscopy. The FT-IR spectrometer of a Perkin-Elmer, Model GX FT-IR was used to identify the IR active functional groups. The DXR Raman microscope, the model of Thermo Scientific was taken with the excitation light from a laser

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

operating at 532 nm, 100X objective, nominal 10 μm laser spot size in the 4 cm^{-1} of spectral resolution. The morphological and micro-structural characterization was performed by field-emission scanning electron microscope (FE-SEM, Hitachi 54700 model). The electron diffraction patterns were investigated by the transmission electron microscope (TEM; JEOL-JEM 2010, 80-200 kV).The photoluminescence (PL) spectra was collected at room temperature with a fluorescence spectrophotometer (Cary Eclipse model of Agilent Technologies, USA). The 350.7 nm of excitation wavelength of a Krypton ion laser was used. The product powder at 60 minutes was shaped and sintered at 1450°C with 2 %wt of IMNG-100(N) of Sintering aid. The as-sintered ceramic had 5.50 mm and 2.58 mm. of diameter and thickness, respectively. The microwave dielectric measurement was performed using HP 8719C Vector Network Analyzer in TE01δ- type. The dielectric constant (ε_r), dielectric loss (tanδ) and unloaded Q-factor were calculated using the QWED software.

3. Results and Discussion

3.1 $BaZrO_3$ phase formation and crystal structure

The Rietveld refinement plot between experimental observation and theoretical calculation of XRD patterns for the powder products formed with different time are shown in Figure 1. The quality of refinement data is checked by *R*-value (R_{obs}, R_p, R_{wp}) and goodness of fitting (*GOF*), which are listed in Table 1.The lattice parameter and unit cell volume are also refined and presented in Table 1.According to Figure 1, All powder products show the XRD patterns of the perovskite $BaZrO_3$ as the predominant phase, which corresponded to the standard data of Inorganic Crystal Structure Database (ICSD) number 97460.[32] The characteristic peak of the structural long range order at around 30° was observed, which corresponded to the periodic ordination of BaO_{12} dodecahedral and ZrO_6 octahedral clusters.[33] However, the small traces of monoclinic ZrO_2 (indicated by star) and orthorhombic $BaCO_3$

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

(indicated by open circle) were also found in powder products at 5, 15 and 30 minutes. The XRD peaks of the ZrO_2 and $BaCO_3$were corresponded to the ICSD number 18190 and 15196, respectively. This indicates that the $BaZrO_3$ phase formation and crystallization remain incomplete during these times. The monoclinic ZrO_2 phase is ascribed as a natural reaction of complex hydroxide in aqueous medium, and $BaCO_3$ phase may be resulted from high reactivity of barium ion with the dissolution of CO_2in water. During the mechanochemical process, intensity of XRD peaks marked as *m*-ZrO_2 and $BaCO_3$ phases was slightly decreased with increasing reaction time, which related to the amount of ZrO_2 (%wt) and $BaCO_3$ (%wt) estimated by employing the data analysis from Rietveld refinement as reported in Table 1. The results suggest that the increasing time lead to a production of higher percentage of $BaZrO_3$ phase. Until 60 minutes, the single phase of $BaZrO_3$ was formed completely and no ZrO_2 and $BaCO_3$ phase can be observed. All the diffraction peaks could be fitted well with $BaZrO_3$ phase from the standard data of ICSD number 97460, which related to the cubic symmetry with P*m*3*m* space group and O_h point–group. Among all samples, the product powder at 60 minutes showed more ordered because of great refinement parameters, GOF = 1.48 and R_{wp} = 6.43% besides the smallest value of R_p. The refined lattice parameter was found to be 4.193501 ± 0.000015Å, which very closed to 4.19430 Å of lattice parameter from the standard database (ICSD: 97460). The atomic position was also refined and listed in Table 2. The structural refinement analysis is based on metal–metal distances, in which the metal positions are dependable on X-ray diffraction. The unit cell was model related to the lattice parameter and atomic position. Generally, a perovskite $BaZrO_3$ contained zirconium (Zr) atom in a centro symmetric position (constant of x, y and z axes), and bonded with 6 oxygens (O) to form octahedral clusters of [ZrO_6] while barium (Ba) atoms are located in a corner and bonded with 12 oxygens (O) from other unit cell to form [BaO_{12}]. This related model is presented in an inset of Figure 1. One should also note that the mechanical

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

activation in the current work leads directly to the chemical synthesis without other heat treatment process. The changing of reaction time greatly affected the formation of single $BaZrO_3$ phase. The higher intensity and narrower diffraction peaks, indicating the crystallinity improvement, which directly related to reaction time. The average crystalline size was not significantly different from 70.02, 72.01, 77.10 and 78.21 nm of product powders at 5, 15, 30 and 60 minutes, respectively. However, it is well known that only X-ray diffraction technique is not enough to claim the pure phase because an amorphous and low intensity of secondary phase, especially with X-ray peak broadening effect and a small quantity (5%wt), cannot be detected. FT-IR and Raman were considered as the complimentary technique for ensuing the phase formation and crystal structure. The results were shown in Figure 2 and 3, respectively.

In Figure 2, the FT-IR spectra of powder products with different reaction time were illustrated. A broad band at around 3,300 cm^{-1} and a small peak at 1,600 cm^{-1} are assigned to the characteristic vibration peak of O-H stretching and O-H bending for adsorbed water or moisture.[27,34] The peak at around 1,450 cm^{-1} along with the peaks at 860 cm^{-1} are attributed to the symmetric and asymmetric stretching vibration of carboxyl group (CO_3^{2-}),[34,35] arising from $BaCO_3$ phase containing which decreased as the reaction time was increased. The one stronger vibrational mode at 572 cm^{-1} is identified as an anti-symmetric stretching of zirconium-oxygen (→O→Zr→O→) in octahedral [ZrO_6] clusters, which agree well with the literature.[27-36] It's worth to note that the stronger vibrational peak of (→O→Zr→O→) can be observed for all samples, which means that the $BaZrO_3$ phase could be formed even in 5 minutes. However, it was not formed completely until 60 minutes of reaction time.

Figure 3 shows the Raman spectra (ranging from 100-1,000 cm^{-1}) at room temperature of $BaZrO_3$ powder products at 5, 15, 30 and 60 minutes. The powder products at 5, 15 and 30 minutes show the same Raman active modes that the four bands at around 134,

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

150, 221, and 695 $cm^{-1}$are corresponded to the Raman active vibration of orthorhombic $BaCO_3$.[33,25]Also, the wide peak at around549 $cm^{-1}$is attributed to the Raman active vibration of monoclinic zirconia (m-ZrO_2) phase.[33] Until the reaction time is increased to 60 minutes, the Raman spectra report three new bands at around 261, 492 and 736 cm^{-1}, which correspond to the local tetragonal structure of $BaZrO_3$.[37]The peak at 736 cm^{-1} is the characteristic vibrational mode exhibited from the distorted [ZrO_6] octahedron.[38] Normally, an ideal cubic perovskite (ABO_3) should not exhibit any first-order Raman active modes because their zone center phonons are of Centro-symmetric position.[25,39] However, first-order Raman active modes can be observed in case of their Centro-symmetry is broken or slightly distorted due to the presence of some defects such as oxygen vacancies ($V_O^{\cdot\cdot}$), strain, impurities, and *et. al.*, according to the literature for $SrTiO_3$[39] and $KTaO_3$.[39,40]Therefore, it is possible that the Raman spectra observed for $BaZrO_3$at 60 minutes is obtained from lower symmetry in cubic lattice or local distortions of [ZrO_2] octahedral into tetragonal structure. On the other hand, under strong basic condition, the OH^-residues could be incorporated into the oxygen sub-lattice, resulting in the creation of other point defects such as cation vacancies, intrinsic defects or vacancy pairs to maintain the electroneutrality. So, the symmetry disappears and polarization is induced.[37] These polarization changing are active in Raman technique.[25-40] So, it worth observing that the reactants can react to form the $BaZrO_3$ phase even in 5 minutes but the reaction was not complete. Longer reaction times are encouraged to the production of relatively pure $BaZrO_3$ phase. Until 60 minutes, the secondary phase of $BaCO_3$ and m-ZrO_2 were contributed instead to the single phase of $BaZrO_3$. The results show corresponding well with XRD and FT-IR results.

3.2Morphology study

The effect of reaction time on particle morphology of the powder products at 5, 15, 30 and 60 minutes were also studied by FE-SEM. The corresponding SEM micrographs are

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

illustrated in Figure 4. Initially, the powder product at 5 minutes contains the agglomerated nanoparticles (~90 nm) occurred by self-assembly of smaller nanoparticles (~5-10 nm). However, the particle morphology is difficult to predict because of their highly oriented connection with each other. The particle size is increased with increasing the reaction time to 15 minutes. The aggregated nanoparticles tend to grow with badly defined in size distribution. The noticeable difference in particle size may be obtained from an inhomogeneous dispersion of precursors in aqueous solution during the reaction process. Upon exposure, the particle morphology tune into a nearly spherical shape with the specific size of about 197.7 ± 52.4 nm. The size distribution becomes narrower than in 15 minutes. After the reaction time reached to 60 minutes, $BaZrO_3$ powder the monodispersed of spherical morphology is present. The powder product entirely contains the spherical particles with an average particle size of 174.6 ± 14.7 nm. It can be concluded that the particles size of $BaZrO_3$ particles obviously increase with increasing time as well as the particle size distribution becomes narrow.

The TEM micrograph (Figure 5a) clearly presents the uniform of product particles with an average particle size of about 142.42 ± 6.51 nm. From a typical individual particle in Figure 5b, the corresponded electron diffraction pattern was also investigated and showed in Figure 5c. The well-shaped of bright circular spots in the corresponded SAED pattern indicates a single crystalline nature of individual sub-micrometer particle. The correlative lattice planes are indexed to [0$\bar{1}$0] and [200], which related to the cubic crystal structure of $BaZrO_3$.

3.3 Optical property

The optical property was investigated by photoluminescence (PL) measurement with excitation wavelength at 350.7 nm. The PL spectrum gave an intensive green light emission centered near 553 nm for all powder products. According to the literature,[41] the observation of PL emission at room temperature is related to the structural order-disorder degree in

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

$BaZrO_3$ lattice, which stemmed from oxygen vacancies ($V_O^{\cdot\cdot}$) and structural defects of $[ZrO_5{\cdot}V_O^{\cdot}]$ and $[ZrO_6]$ clusters, according to the equation as follows:[41]

$$[ZrO_6]^x + [ZrO_5{\cdot}V_O^x] \rightarrow [ZrO_6]' + [ZrO_5{\cdot}V_O^{\cdot}] \quad (3)$$

$$[ZrO_6]^x + [ZrO_5{\cdot}V_O^{\cdot}] \rightarrow [ZrO_6]' + [ZrO_5{\cdot}V_O^{\cdot\cdot}] \quad (4)$$

$$[ZrO_5{\cdot}V_O^{\cdot}] + \tfrac{1}{2}O_2 \rightarrow [ZrO_6] \quad (5)$$

The ordered model can be assigned as $[ZrO_6]$- $[ZrO_6]$, which each Zr atom is surrounded by 6 oxygen atoms. The intense green PL emission comes from the local disordered structure of $[ZrO_5{\cdot}V_O^{\cdot}]$ with the simultaneous occurrence of electron (e') and hole ($h^{\cdot}$) during the excitation process.[41] From the determination of local structure by Raman spectroscopy, we assumed that the disordered $BaZrO_3$ is formed by the atomic displacement of one Zr in [011] direction, which is the simplest way to present the $[ZrO_5{\cdot}V_O^{\cdot}]$ clusters. On the other hand, according to Figure 6, the PL intensity is decreased with increasing time, related to the particles size decreasing with increasing time (FE-SEM, Figure 5). This demonstrating is corresponded to the literatures.[19,42] Z. Dong and *et. al.*[19] reported that the PL intensity would be increased by reducing the particle size because of their defects increasing comes from the enhancement of surface areas. On the other hand, the poorly crystallized powder (at shorter reaction time) contained more oxygen vacancies, resulting in the enhancement of PL emission while highly crystallized powders (at longer reaction time) supplied a few oxygen vacancies to enhance PL emission.[19] Meng and *et. al.*[42] proposed that the intensity of PL emission band was increased with decreasing of the particle size, which is correlated with nanocrystallite (<100 nm) interfaces and *d*-surface states in the forbidden gap by the octahedra $[BO_6]$ distortion.

3.4 Microwave dielectric property

The microwave dielectric property of $BaZrO_3$ ceramic sintered at 1450°C was investigated using HP 8719C Vector Network Analyzer in TE01δ-type. The dielectric

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

constant (ε_r), dielectric loss (tanδ) and quality factor ($Q \times f$) value were calculated using the QWED software, and were found to be 37.42, 1.8047×10^{-3} and 5096.91, respectively. The high dielectric constant and low dielectric loss could be made the $BaZrO_3$ ceramics promising candidates for various microwave applications. However, the quality factor ($Q \times f$) is quite smaller than the Q-factor reported by V. Sivasubramanyan and *et al.*[43] and S. Parida and *et al.*[36] The small Q-factor might be because of their low density and insertion-loss of ceramic.

4. Conclusions

The single phase and monodisperse of $BaZrO_3$ sub-micron size powder could be synthesized in a simple way *via* mechanochemical synthesis method without heat treatment and calcination process. The uniform shape, size and size distribution are obtained in short period time to 60 minutes with average particle size of about 142.42 ± 6.51 nm. The individual product particle also shows the single crystalline nature, investigating by TEM. In addition, the PL emission was enhanced for all product powders and found to be decrease with increasing the reaction time. The microwave dielectric property was also investigated. The dielectric constant (ε_r), dielectric loss (tanδ) and quality factor ($Q \times f$) value were calculated using the QWED software and were found to be 37.42, 1.8047×10^{-3} and 5096.91, respectively.

Acknowledgement

This work was supported by King Mongkut's Institute of Technology Ladkrabang [grant number A118-59-041]

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

References

1. Y. Lu and W. Chen, in *Functional Nanometer-Sized Clusters of Transition Metals: Synthesis, Properties and Applications*, The Royal Society of Chemistry, 2014, DOI: 10.1039/9781782628514-00261, pp. 261-290.
2. T. Charoonsuk and N. Vittayakorn, *Materials & Design*, 2016, **110**, 233-241.
3. H. Iwahara, T. Esaka, H. Uchida and N. Maeda, *Solid State Ionics*, 1981, **3**, 359-363.
4. T. Norby, *Proton conductivity in perovskite oxides, in perovskite oxides for solid oxide fuel cells*, Springer, 2009.
5. N. Kochetova, I. Animitsa, D. Medvedev, A. Demin and P. Tsiakaras, *RSC Advances*, 2016, **6**, 73222-73268.
6. E. Fabbri, L. Bi, H. Tanaka, D. Pergolesi and E. Traversa, *Advanced Functional Materials*, 2011, **21**, 158-166.
7. E. Kendrick and P. Slater, *Annual Reports Section "A" (Inorganic Chemistry)*, 2012, **108**, 424-448.
8. Y. Yamazaki, R. Hernandez-Sanchez and S. M. Haile, *Chemistry of Materials*, 2009, **21**, 2755-2762.
9. C. Duan, J. Tong, M. Shang, S. Nikodemski, M. Sanders, S. Ricote, A. Almansoori and R. O'Hayre, *Science*, 2015, **349**, 1321.
10. A. B. Morgan and S. Putthanarat, *Polymer Degradation and Stability*, 2011, **96**, 23-32.
11. M. Enhessari, M. Shaterian, K. Ozaee and E. Karamali, *Polymer-Plastics Technology and Engineering*, 2012, **51**, 345-349.
12. Y. Zou, Y. Luo, N. Wen, T. Ye, C. Xu, R. Yu, F. Wang, G. Li and Y. Zhao, *New Journal of Chemistry*, 2014, **38**, 2548-2553.
13. J. Brzezińska-Miecznik, K. Haberko and M. M. Bucko, *Materials Letters*, 2002, **56**, 273-278.
14. F. Boschini, B. Robertz, A. Rulmont and R. Cloots, *Journal of the European Ceramic Society*, 2003, **23**, 3035-3042.
15. P. Babilo and S. M. Haile, *Journal of the American Ceramic Society*, 2005, **88**, 2362-2368.
16. M. D. Gonçalves and R. Muccillo, *Ceramics International*, 2014, **40**, 911-917.
17. M. M. Bućko and J. Obłąkowski, *Journal of the European Ceramic Society*, 2007, **27**, 3625-3628.
18. P. A. Stuart, T. Unno, R. Ayres-Rocha, E. Djurado and S. J. Skinner, *Journal of the European Ceramic Society*, 2009, **29**, 697-702.
19. Z. Dong, T. Ye, Y. Zhao, J. Yu, F. Wang, L. Zhang, X. Wang and S. Guo, *Journal of Materials Chemistry*, 2011, **21**, 5978-5984.
20. K. Kanie, Y. Seino, M. Matsubara, M. Nakaya and A. Muramatsu, *New Journal of Chemistry*, 2014, **38**, 3548-3555.
21. Z. Lu, Y. Tang, L. Chen and Y. Li, *Journal of Crystal Growth*, 2004, **266**, 539-544.
22. N. Prastomo, N. H. b. Zakaria, G. Kawamura, H. Muto, M. Sakai and A. Matsuda, *Journal of the European Ceramic Society*, 2011, **31**, 2699-2705.
23. M. Veith, S. Mathur, N. Lecerf, V. Huch, T. Decker, H. P. Beck, W. Eiser and R. Haberkorn, *Journal of Sol-Gel Science and Technology*, 2000, **17**, 145-158.
24. G. Liu, J. Pan, L. Yin, J. T. S. Irvine, F. Li, J. Tan, P. Wormald and H.-M. Cheng, *Advanced Functional Materials*, 2012, **22**, 3233-3238.
25. L. R. Macario, M. L. Moreira, J. Andres and E. Longo, *CrystEngComm*, 2010, **12**, 3612-3619.

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

26. P. Charoonsuk, R. Baitahe, W. Vittayakorn, N. Atiwongsangthong, R. Muanghua, P. Seeharaj and N. Vittayakorn, *Ferroelectrics*, 2013, **453**, 54-61.
27. T. Charoonsuk, W. Vittayakorn, N. Vittayakorn, P. Seeharaj and S. Maensiri, *Ceramics International*, 2015, **41, Supplement 1**, S87-S94.
28. V. Sepelak, S. Begin-Colin and G. Le Caer, *Dalton Transactions*, 2012, **41**, 11927-11948.
29. T. Friščić, I. Halasz, P. J. Beldon, A. M. Belenguer, F. Adams, S. A.J. Kimber, V. Honkimäki and R. E. Dinnebier, *Nat Chem*, 2013, **5**, 66-73.
30. Z. Sherafat, I. Antunes, C. Almeida, J. R. Frade, M. H. Paydar, G. C. Mather and D. P. Fagg, *Dalton Transactions*, 2014, **43**, 9324-9333.
31. V. Petříček, M. Dušek and L. Palatinus, *Journal*, 2014, **229**, 345.
32. I. Levin, T. G. Amos, S. M. Bell, L. Farber, T. A. Vanderah, R. S. Roth and B. H. Toby, *Journal of Solid State Chemistry*, 2003, **175**, 170-181.
33. M. L. Moreira, J. Andrés, J. A. Varela and E. Longo, *Crystal Growth & Design*, 2009, **9**, 833-839.
34. B. Su and K. L. Choy, *Journal of Materials Chemistry*, 1999, **9**, 1629-1633.
35. C. Ostos, L. Mestres, M. L. Martínez-Sarrión, J. E. García, A. Albareda and R. Perez, *Solid State Sciences*, 2009, **11**, 1016-1022.
36. S. Parida, S. K. Rout, L. S. Cavalcante, E. Sinha, M. S. Li, V. Subramanian, N. Gupta, V. R. Gupta, J. A. Varela and E. Longo, *Ceramics International*, 2012, **38**, 2129-2138.
37. S. C. Middleburgh, I. Karatchevtseva, B. J. Kennedy, P. A. Burr, Z. Zhang, E. Reynolds, R. W. Grimes and G. R. Lumpkin, *Journal of Materials Chemistry A*, 2014, **2**, 15883-15888.
38. P. S. Dobal, A. Dixit, R. S. Katiyar, Z. Yu, R. Guo and A. S. Bhalla, *Journal of Applied Physics*, 2001, **89**, 8085.
39. F. A. Rabuffetti, H.-S. Kim, J. A. Enterkin, Y. Wang, C. H. Lanier, L. D. Marks, K. R. Poeppelmeier and P. C. Stair, *Chemistry of Materials*, 2008, **20**, 5628-5635.
40. P. A. Fleury and J. M. Worlock, *Physical Review*, 1968, **174**, 613-623.
41. L. S. Cavalcante, V. M. Longo, M. Zampieri, J. W. M. Espinosa, P. S. Pizani, J. R. Sambrano, J. A. Varela, E. Longo, M. L. Simões and C. A. Paskocimas, *Journal of Applied Physics*, 2008, **103**, 063527.
42. J. Meng, Y. Huang, W. Zhang, Z. Du, Z. Zhu and G. Zou, *Physics Letters A*, 1995, **205**, 72-76.
43. V. Sivasubramanian, V. R. K. Murthy and B. Viswanathan, *Japanese Journal of Applied Physics*, 1997, **36**, 194.

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

Figures

Figure 1. X-ray diffraction patterns with the Rietveld refinement plot of $BaZrO_3$ powder products synthesized at 5, 15, 30 and 60 minutes. The vertical blue lines indicate the respective *hkl* of $BaZrO_3$from ICSD card number 97460

Figure 2. FT-IR spectra of $BaZrO_3$ powder products synthesized at 5, 15, 30 and 60 minutes, and inset illustrates the $[ZrO_6]$ octahedral clusters with vibrational anti-symmetric stretching

Figure 3. Raman spectra of $BaZrO_3$ powder products synthesized at 5, 15, 30 and 60 minutes

Figure 4. FE-SEM micrograph of $BaZrO_3$ powder products synthesized at 5, 15, 30 and 60 minutes

Figure 5. a) TEM micrograph, b) a typical individual particle and c) the electron diffraction pattern of $BaZrO_3$ powder products synthesized at 60 minutes

Figure 6. Photoluminescence (PL) emission spectrum of $BaZrO_3$ powder products synthesized at 5, 15, 30 and 60 minutes

Tables

Table 1. The Rietveld refinement parameters of $BaZrO_3$ product powders according to reaction time variation

Table 2. The atomic position for the $BaZrO_3$ product powders synthesized at60 minutes of reaction time

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

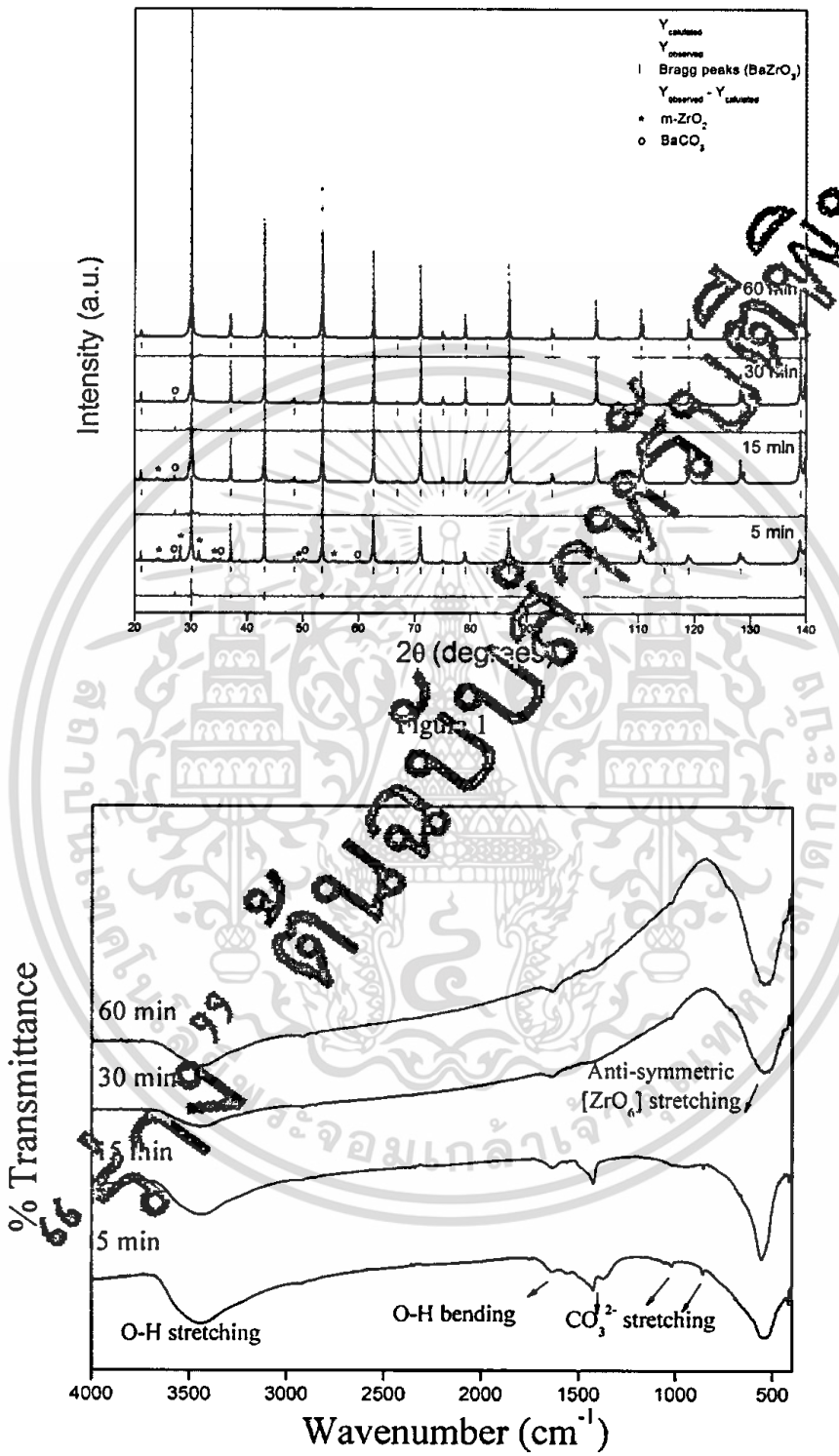


Figure 2

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

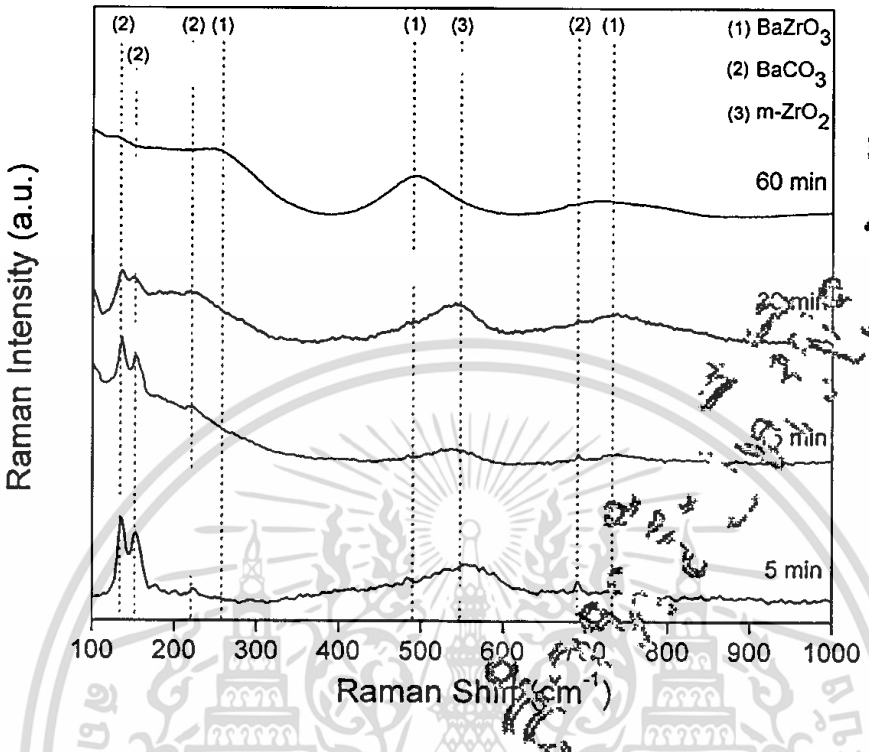


Figure 3

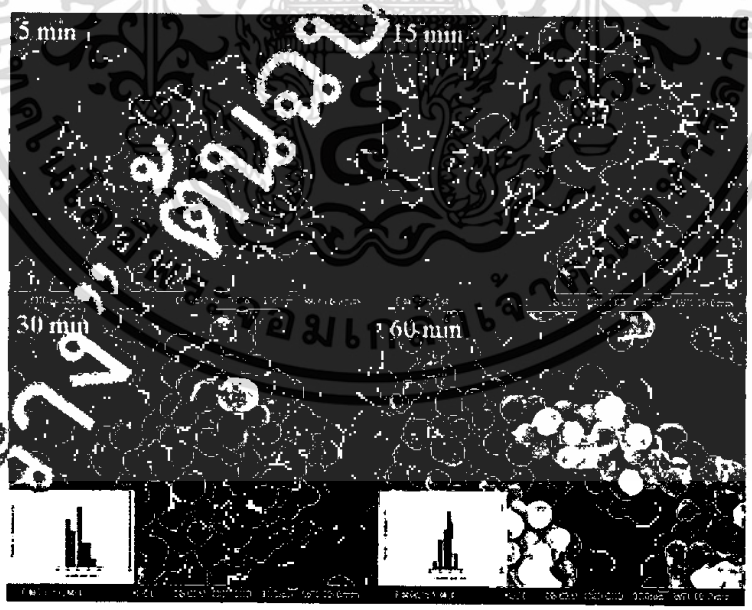
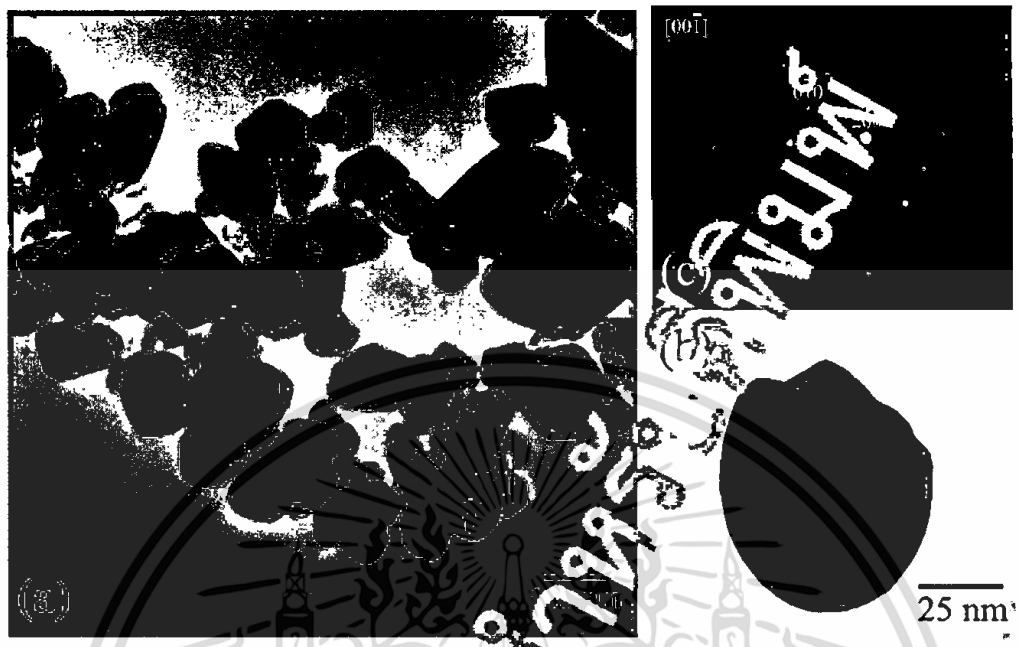


Figure 4

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้



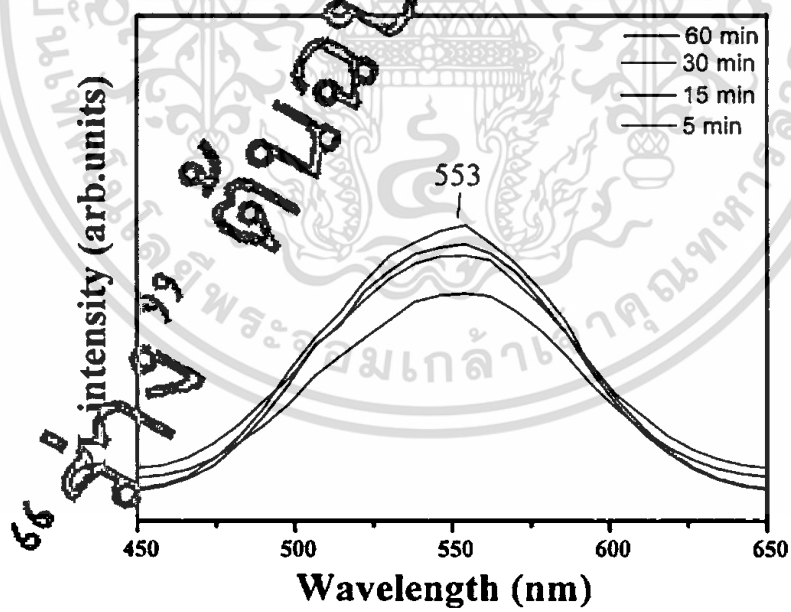


Figure 6

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

Table 1

	5 min	15 min	30 min	60 min
Crystal structure	Cubic	Cubic	Cubic	Cubic
Space group	*Pm3m*	*Pm3m*	*Pm3m*	*Pm3m*
***a* = b = c (Å)**	4.193484 ±0.000020	4.192995 ±0.000080	4.192875 ± 0.000005	4.193501 ± 0.000015
***V*(Å)^3**	73.74370 ± 0.00035	73.71792 ± 0.00140	73.71158 ± 0.00009	73.74461 ± 0.00026
$BaZrO_3$ (%)	93.7	97.4	98.9	100
m-ZrO_2 (%)	4.2	1.2	0.0	0
$BaCO_3$ (%)	2.1	1.2	1.1	0
R_{obs}(%)	4.28	4.37	4.43	4.34
R_p(%)	4.59	8.52	5.48	4.53
R_{wp}(%)	6.60	12.19	7.62	6.43
GOF	1.54	2.79	1.72	1.48

Table 2

Atoms	Wyckoff	Site	x	y	z	U_{iso}	Occupancy
Ba	1a	*m*-3*m*	0.5	0.5	0.5	0.009841	1
Zr	1b	4/*mn* *m*.	0	0	0	0.006884	1
O1	3b	*mm*2 .	0.5	0	0	0.013131	1

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้