

การปรับปรุงโครงสร้างแบบชั้นของซีเซียมไทเทเนตผ่านเทคนิคการบดย่อยแบบสั่น

MODIFYING LAYERED STRUCTURE OF CESIUM TITANATES VIA
VIBRATORY MILLING TECHNIQUE



โครงการพิเศษนี้เป็นส่วนหนึ่งของการศึกษาตามหลักสูตรวิศวกรรมศาสตรบัณฑิต

สาขาวิชาวิศวกรรมวัสดุนาโน

วิทยาลัยนาโนเทคโนโลยีพระจอมเกล้าลาดกระบัง

สถาบันเทคโนโลยีพระจอมเกล้าเจ้าคุณทหารลาดกระบัง

พ.ศ. 2561

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

MODIFYING LAYERED STRUCTURE OF CESIUM TITANATES VIA
VIBRATORY MILLING TECHNIQUE



A SPECIAL PROJECT SUBMITTED IN PARTIAL FULFILMENT
OF THE REQUIREMENT FOR THE DEGREE OF
BACHELOR OF ENGINEERING
IN NANOMATERIAL ENGINEERING
COLLEGE OF NANOTECHNOLOGY
KING MONGKUT'S INSTITUTE OF TECHNOLOGY LADKRABANG

2018

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้



COPYRIGHT 2018

COLLEGE OF NANOTECHNOLOGY

KING MONGKUT'S INSTITUTE OF TECHNOLOGY LADKRABANG

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

ภาควิชานาโนวิทยาและนาโนเทคโนโลยี
วิทยาลัยนาโนเทคโนโลยีพระจอมเกล้าลาดกระบัง
สถาบันเทคโนโลยีพระจอมเกล้าเจ้าคุณทหารลาดกระบัง
โครงการพิเศษ

หัวข้อโครงการพิเศษ การปรับปรุงโครงสร้างแบบชั้นของซีเซียมไทเทเนตผ่านเทคนิคการบดย่อยแบบสั่น

Special Project Title Modifying layered structure of cesium titanates via vibratory milling technique

นักศึกษา นาย ธีชนนท์ ขุนทอง

รหัสประจำตัว 58110024

ปริญญา วิศวกรรมศาสตรบัณฑิต

ภาควิชา นาโนวิทยาและนาโนเทคโนโลยี

สาขาวิชา วิศวกรรมวัสดุนาโน

ปีการศึกษา 2561

อาจารย์ที่ปรึกษา รศ.ดร. วรณวิทย์ วิทยาการ

อาจารย์ที่ปรึกษาร่วม ผศ.ดร. ทศพล เมลืองนนท์

คณะกรรมการสอบโครงการพิเศษ	ลายมือชื่อ
รศ.ดร. เบญจพล ตันอู๋	เบญจพล ตันอู๋
ผศ.ดร. กนกนันท์ ภาชีรักษ์	กนกนันท์ ภาชีรักษ์
รศ.ดร. วรณวิทย์ วิทยาการ	วรณวิทย์ วิทยาการ
ผศ.ดร. ทศพล เมลืองนนท์	ทศพล เมลืองนนท์

ภาควิชานาโนวิทยาและนาโนเทคโนโลยี วิทยาลัยนาโนเทคโนโลยีพระจอมเกล้าลาดกระบังอนุมัติให้
โครงการพิเศษนี้เป็นส่วนหนึ่งของการศึกษา หลักสูตรวิศวกรรมศาสตรบัณฑิต สาขาวิศวกรรมวัสดุนาโน
KING MONKUT'S INSTITUTE OF TECHNOLOGY LADKRABANG

(ผู้ช่วยศาสตราจารย์ ดร.ดารินี พรหมโยธิน)

หัวหน้าภาควิชานาโนวิทยาและนาโนเทคโนโลยี

วันที่ 20 เดือน มิถุนายน พ.ศ. 2562

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่นิยมนำไปเผยแพร่โดยไม่ได้รับอนุญาต
ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

โครงการพิเศษเรื่อง	การปรับปรุงโครงสร้างแบบชั้นของซีเซียมไทเทเนต ผ่านเทคนิคการบดย่อยแบบสั้น
นักศึกษา	นายธัชชนท์ ชุนทอง
รหัสประจำตัว	58110024
ปริญญา	วิศวกรรมศาสตรบัณฑิต
สาขาวิชา	วิศวกรรมวัสดุนาโน
พ.ศ.	2561
อาจารย์ที่ปรึกษา	รศ.ดร. วรณวิสัย วิทยากร
อาจารย์ที่ปรึกษาร่วม	ผศ.ดร.ทศพล เมลืองนนท์

บทคัดย่อ

งานวิจัยนี้จะทำการปรับปรุงโครงสร้างแบบชั้นของสารในระบบซีเซียมไทเทเนตด้วยเทคนิคการบดย่อยแบบสั้นโดยจะเริ่มจากการเตรียมสารในระบบ $Cs_2Ti_6O_{13}$ ด้วยเทคนิคการผสมออกไซด์โดยใช้สารตั้งต้นเป็น Cs_2CO_3 และ TiO_2 จากนั้นนำผงผสมไปเผาแคลไซน์ที่อุณหภูมิ 800 องศาเซลเซียสเป็นเวลานาน 20 ชั่วโมง ด้วยอัตราการขึ้นของอุณหภูมิ 10 องศาเซลเซียสต่อนาที และอัตราการลงของอุณหภูมิเป็น 20 องศาเซลเซียสต่อนาที จากนั้นผง $Cs_2Ti_6O_{13}$ จะก่อตัวขึ้นหลังจากกระบวนการเผาแคลไซน์นี้ ในขั้นตอนถัดไปจะนำผงที่ได้นี้ไปบดย่อยซ้ำที่เวลาต่างๆ กันจากนั้นผงทั้งหมดจะถูกนำไปวิเคราะห์การเกิดเฟสด้วยเครื่องวิเคราะห์การเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ (XRD) และเมื่อได้รับพีค XRD แล้วจะนำไปคำนวณค่าแลตทิซพารามิเตอร์และขนาดผลึกของสารทั้งหมดรวมถึงคำนวณหาระยะห่างระหว่างชั้นของสารในระบบซีเซียมไทเทเนตนี้ด้วย โดยความสัมพันธ์ระหว่างระยะห่างระหว่างชั้นกับเวลาในการบดย่อยของสารในระบบนี้จะถูกวิเคราะห์ต่อไป นอกจากนี้จะทำการเตรียมสารในระบบ $Cs_{0.7}Ti_{1.825}O_4$, $K_{0.8}Zn_{0.4}Ti_{1.6}O_4$, $Cs_2Ti_5O_{11}$ และ $Cs_{0.7}Zn_{0.35}Ti_{1.65}O_4$ ด้วยขั้นตอนเดียวกัน โดยพบว่าผลของการบดย่อยซ้ำเป็นเวลานาน 2 ชั่วโมง ให้ค่าระยะห่างระหว่างชั้นที่มากที่สุดและก็พบว่าระบบ $Cs_2Ti_6O_{13}$, $Cs_{0.7}Zn_{0.35}Ti_{1.65}O_4$ และ ระบบ $K_{0.8}Zn_{0.4}Ti_{1.6}O_4$ มีค่าระยะห่างระหว่างชั้นเท่ากับ 8.68304 Å, 8.58455 Å และ 7.819285 Å ตามลำดับ

Special Project Title	Modifying layered structure of cesium titanates via vibratory milling technique
Student	Mr. Tachanon Khunthong
Student ID	58110024
Degree	Bachelor of Engineering
Program	Nanomaterial Engineering
Year	2018
Special Project Advisor	Assoc. Prof. Dr. Wanwilai Vittayakorn
Special Project Co-Advisor	Asst. Prof. Dr. Tosapol Maluangnont

Abstract

In this work, the layered structure of cesium titanates is modified via vibratory milling technique. Firstly, $\text{Cs}_2\text{Ti}_6\text{O}_{13}$ system is prepared by mixed oxide method using Cs_2CO_3 and TiO_2 as precursors. The mixed powder is calcined at 800°C for 20 hours with heating rate of $10^\circ\text{C}/\text{min}$ and cooling rate of $20^\circ\text{C}/\text{min}$. The $\text{Cs}_2\text{Ti}_6\text{O}_{13}$ powder is formed after this calcination. After that, this powder is re-milled by vibratory milling for various times. The phase formation of all powders is determined by using X-ray diffractometer (XRD). Moreover, lattice parameters and crystallite size of all samples are calculated from XRD peaks. The distance between layers of this cesium titanates is also calculated. The relationship between layered distance and milling time of this system is discussed. After that, the systems of $\text{Cs}_{0.7}\text{Ti}_{1.825}\text{O}_4$, $\text{K}_{0.8}\text{Zn}_{0.4}\text{Ti}_{1.6}\text{O}_4$, $\text{Cs}_2\text{Ti}_5\text{O}_{11}$ and $\text{Cs}_{0.7}\text{Zn}_{0.35}\text{Ti}_{1.65}\text{O}_4$ are also performed in the same procedure, The result shows that re-milled for 2 hours exhibit the longest layer distance and the result show that $\text{Cs}_2\text{Ti}_6\text{O}_{13}$, $\text{Cs}_{0.7}\text{Zn}_{0.35}\text{Ti}_{1.65}\text{O}_4$ and $\text{K}_{0.8}\text{Zn}_{0.4}\text{Ti}_{1.6}\text{O}_4$ have distance between layers equal to 8.68304 \AA , 8.58455 \AA and 7.819285 \AA , respectively

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

กิติกรรมประกาศ

การที่โครงการวิจัยเล่มนี้สามารถสำเร็จลุล่วงไปได้ด้วยดี เนื่องมาจากความกรุณาจากอาจารย์ที่ปรึกษา รศ.ดร.วรรณวิไล วิทยากร ที่คอยให้คำปรึกษา ชี้แนะแนวทางแก้ปัญหาตลอดจนความช่วยเหลือ ความรู้ และประสบการณ์อันดีแก่ข้าพเจ้า ขอขอบพระคุณ ผศ.ดร.ทศพล เมลืองนนท์ อาจารย์ที่ปรึกษาร่วม ขอขอบพระคุณ รศ.ดร. เบญจพล ต้นอู่ และ ผศ.ดร. กนกนันทน์ ภาชีรักษ์ ประธานและกรรมการในการสอบหัวข้อและโครงร่างงานวิจัย ที่ได้ให้คำแนะนำและข้อเสนอแนะสำหรับโครงการชิ้นนี้ รวมไปถึงการชี้แนะให้เห็นถึงข้อบกพร่องต่างๆ ที่เมื่อข้าพเจ้าได้นำไปปรับปรุงแก้ไขแล้วจะทำให้โครงการวิจัยเล่มนี้สำเร็จและมีความถูกต้องสมบูรณ์มากยิ่งขึ้น

ขอขอบคุณรุ่นพี่ทุกท่านที่เป็นสมาชิกในหน่วยวิจัยวัสดุขั้นสูงของคณะวิทยาศาสตร์ ที่คอยให้คำปรึกษา แนะนำแนวทางแก้ปัญหา ตลอดจนการช่วยเหลือในการวัดสมบัติของวัสดุ และขอขอบคุณสมาชิกทุกท่านในห้องปฏิบัติการอิเล็กทรอนิกส์โทรเซรามิกและผู้ที่คอยอยู่เคียงข้างข้าพเจ้าที่วิทยาลัยนาโนเทคโนโลยีฯแห่งนี้ ที่เป็นกำลังสำคัญในการก้าวผ่านทุกอุปสรรคของข้าพเจ้า รวมไปถึงการให้ความช่วยเหลือและคอยช่วยแก้ปัญหาต่างๆที่เกิดขึ้น ตลอดจนมิตรภาพที่ดีที่ข้าพเจ้าได้รับตลอดการศึกษาในระดับปริญญาตรีนี้

สุดท้ายนี้ ขอขอบพระคุณ สมาชิกในครอบครัวทุกท่านที่คอยส่งเสริม ผลักดัน และเป็นกำลังใจหลักให้ข้าพเจ้าสำเร็จการศึกษาครั้งนี้

ธัชชนท์ ชุนทอง

สารบัญ

หน้า

บทคัดย่อ.....	i
Abstract.....	ii
กิตติกรรมประกาศ.....	iii
สารบัญ.....	iv
สารบัญภาพ.....	vii
สารบัญตาราง.....	xi
บทที่ 1.....	1
บทนำ.....	1
1.1 ความเป็นมาและความสำคัญของงานวิจัย.....	1
1.2 วัตถุประสงค์ของงานวิจัย.....	3
1.3 ขอบเขตและแผนการดำเนินงานวิจัย.....	3
บทที่ 2.....	6
ทฤษฎีและงานวิจัยที่เกี่ยวข้อง.....	6
2.1 สารไทเทเนตที่มีโครงสร้างแบบชั้น.....	6
2.1.1 แผ่นนาโนไทเทเนต (titanate nanosheet) [1].....	6
2.1.2 ไทเทเนตที่มีโครงสร้างแบบชั้นในระดับนาโน (layered titanate nanomaterial).....	7
2.2 ซีเซียมไทเทเนต (Cesium Titanate).....	13
2.3 งานวิจัยที่เกี่ยวข้อง.....	15
2.4 เทคนิคที่ใช้ในการช่วยเตรียม.....	18
2.4.1 เทคนิคการบดย่อยด้วยลูกบอล.....	18
2.4.2 ปฏิกิริยาสถานะของแข็ง.....	19

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

2.4.3 การแคลไซน์ (Calcination).....	20
2.5 เทคนิคที่ใช้ในการวิเคราะห์	21
2.5.1 เครื่องวิเคราะห์การเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์	21
บทที่ 3	23
วิธีการทดลอง.....	23
3.1 สารเคมีที่ใช้	23
3.2 วัสดุและอุปกรณ์ที่ใช้	23
3.3 กระบวนการเตรียมผง.....	24
3.4 การตรวจสอบเฟสของสาร.....	27
3.4.1 การคำนวณหาค่าคงที่ของแลตทิซ (lattice parameter).....	28
3.4.2 การคำนวณหาขนาดผลึก (crystallite size).....	29
บทที่ 4	30
ผลและการอภิปรายผลการทดลอง	30
4.1 ผลของการบดย่อยซ้ำภายหลังกระบวนการเตรียมของสารในระบบ $Cs_2Ti_6O_{13}$	30
4.1.1 ผลการตรวจสอบผง $Cs_2Ti_6O_{13}$ ก่อนการบดย่อยซ้ำ	30
4.1.2 ผลการตรวจสอบผง $Cs_2Ti_6O_{13}$ หลังการบดย่อยซ้ำ.....	32
4.2 ผลของการบดย่อยซ้ำภายหลังกระบวนการเตรียมของสารในระบบ $Cs_{0.7}Zn_{0.35}Ti_{1.65}O_4$	37
4.2.1 ผลการตรวจสอบผง $Cs_{0.7}Zn_{0.35}Ti_{1.65}O_4$ ก่อนการบดย่อยซ้ำ	37
4.2.2 ผลการตรวจสอบผง $Cs_{0.7}Zn_{0.35}Ti_{1.65}O_4$ หลังการบดย่อยซ้ำ.....	39
4.3 ผลของการบดย่อยซ้ำภายหลังกระบวนการเตรียมของสารในระบบ $K_{0.8}Zn_{0.4}Ti_{1.6}O_4$	44
4.3.1 ผลการตรวจสอบผง $K_{0.8}Zn_{0.4}Ti_{1.6}O_4$ ก่อนการบดย่อยซ้ำ	44
4.3.2 ผลการตรวจสอบผง $K_{0.8}Zn_{0.4}Ti_{1.6}O_4$ หลังการบดย่อยซ้ำ.....	46
4.4 ผลของชนิดอะตอม	51
บทที่ 5	53

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

สรุปผลการทดลองและข้อเสนอแนะ.....	53
5.1 สรุปผลการทดลอง.....	53
5.2 ข้อเสนอแนะ.....	55
บรรณานุกรม.....	57
ประวัติผู้เขียน.....	57



เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

สารบัญภาพ

ภาพที่	หน้า
1.1 TiO_6 Octahedral.....	1
1.2 ภาพจำลองโครงสร้างของแผ่นนาโน (nanosheet).....	2
1.3 ภาพระยะห่างระหว่างชั้นของไทเทเนตที่มีโครงสร้างแบบชั้น	2
2.2 แสดงช่องว่างระหว่างชั้นที่มีไอออน.....	7
2.3 แสดงโครงสร้าง (ก) อนาเทส (ข) รูไทล์ และ (ค) บรูคไคท์.....	8
2.4 แสดงโครงสร้างแบบชั้นของโพแทสเซียมเตตระไทเทเนต หรือ TiO_2	8
2.5 แสดงโครงสร้างแบบชั้นของโซเดียมไตรไทเทเนต ($\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$).....	10
2.6 แสดงลักษณะรูปร่างพื้นฐานวิทยาของไทเทเนตแบบชั้น	11
2.7 แผนผังเฟสของสารในระบบ $\text{Cs}_2\text{O-TiO}_2$	14
2.8 โครงสร้างผลึกของ $\text{Cs}_2\text{Ti}_5\text{O}_{11}$	14
2.9 โครงสร้างผลึกของ $\text{Cs}_2\text{Ti}_6\text{O}_{13}$	15
2.10 โครงสร้างผลึกของไทเทเนตที่มีโครงสร้างแบบชั้นในงานวิจัยของ Kudo และ Kondo[1].....	16
2.11 แผนภาพจำลองกระบวนการเกิดโฟโตลูมิเนสเซนส์ในโครงสร้างแบบชั้น	17
2.12 แสดงโครงสร้างผลึกแบบเลพิโดโครไซต์ (lepidocrocite) ที่มีไอออนโลหะกระจายตัวอยู่ บริเวณช่องว่างของแต่ละชั้น.....	18
2.13 แสดงการตกกระทบของลูกบอลในกระบวนการบดย่อย	19
2.14 แผนผังการเผาแคลไซน์ โดยมีตัวแปรคือ (1) อุณหภูมิที่ใช้ (2) อัตราการขึ้น/ลงของอุณหภูมิ และ (3) เวลาเผาแช่.....	21
2.15 แผนภาพแสดงการตกกระทบของรังสีเอกซ์โดยอาศัยกฎของแบรกก์ (Bragg's law).....	22
3.2 เตาไฟฟ้าสำหรับเผาสาร.....	26
3.3 แผนผังการเผาแคลไซน์ โดยมีตัวแปรคือ (1) อุณหภูมิที่ใช้ (2) อัตราการขึ้น/ลงของอุณหภูมิ และ (3) เวลาเผาแช่.....	26

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้คัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

สารบัญภาพ(ต่อ)

ภาพที่	หน้า
3.4 หลักการตรวจสอบเฟสด้วยเทคนิค XRD และตัวอย่างรูปแบบการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์.....	27
3.5 เครื่อง X-Ray diffractometer	28
3.6 พีคการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์แบบมาตรฐานแสดง FWHM (full width at half maximum).....	29
4.1 ลักษณะทางกายภาพของผง $Cs_2Ti_6O_{13}$ เมื่อผ่านการแคลไซน์ที่อุณหภูมิ 800 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 20 ชั่วโมงโดยมีอัตราการขึ้นของอุณหภูมิเป็น 10 องศาเซลเซียส/นาที่และอัตราการลดลงของอุณหภูมิ 20 องศาเซลเซียส/นาที่	30
4.2 ผลการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ (XRD) ของผง $Cs_2Ti_6O_{13}$ เมื่อผ่านการแคลไซน์ที่อุณหภูมิ 800 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 20 ชั่วโมงโดยมีอัตราการขึ้นของอุณหภูมิเป็น 10 องศาเซลเซียส ต่อ นาที่และอัตราการลดลงของอุณหภูมิ 20 องศาเซลเซียส ต่อนาที เมื่อเทียบกับแฟ้มข้อมูล JCPDS file no. 38-0170	31
4.3 ลักษณะกายภาพของผง $Cs_2Ti_6O_{13}$ ที่ผ่านการบดย่อยช้าเป็นเวลาต่างๆ	32
4.4 ผลการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ (XRD) ของผง $Cs_2Ti_6O_{13}$ เมื่อผ่านการแคลไซน์ที่อุณหภูมิ 800 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 20 ชั่วโมงโดยมีอัตราการขึ้นของอุณหภูมิเป็น 10 องศาเซลเซียส ต่อ นาที่และอัตราการลดลงของอุณหภูมิ 20 องศาเซลเซียส ต่อนาที และบดย่อยช้าเป็นเวลาต่างๆ เมื่อเทียบกับแฟ้มข้อมูล JCPDS file no. 38-0170	33
4.5 ค่าคงที่แลททิซของ $Cs_2Ti_6O_{13}$ ที่ผ่านการบดย่อยช้าเป็นเวลาต่างๆ	34
4.6 ระยะห่างระหว่างชั้นของโครงสร้างแบบชั้นของ $Cs_2Ti_6O_{13}$ ที่ผ่านการบดย่อยช้าเป็นเวลาต่างๆ.....	35
4.7 ขนาดผลึกและความเครียดผลึกของ $Cs_2Ti_6O_{13}$ ที่ผ่านการบดย่อยช้าเป็นเวลาต่างๆ.....	36
4.8 ลักษณะทางกายภาพของผง $Cs_{0.7}Zn_{0.35}Ti_{1.65}O_4$ เมื่อผ่านการแคลไซน์ที่อุณหภูมิ 800 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 20 ชั่วโมงโดยมีอัตราการขึ้นของอุณหภูมิเป็น 10 องศาเซลเซียส/นาที่และอัตราการลดลงของ อุณหภูมิ 20 องศาเซลเซียส/นาที่	37

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

สารบัญญภาพ(ต่อ)

ภาพที่	หน้า
4.9 ผลการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ (XRD) ของผง $Cs_{0.7}Zn_{0.35}Ti_{1.65}O_4$ เมื่อผ่านการแคลไซน์ที่อุณหภูมิ 800 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 20 ชั่วโมงโดยมีอัตราการขึ้นของอุณหภูมิเป็น 10 องศาเซลเซียส ต่อนาทีและอัตราการลดลงของอุณหภูมิ 20 องศาเซลเซียส ต่อนาที เมื่อเทียบกับแฟ้มข้อมูล JCPDS file no. 38-0170	38
4.10 ลักษณะกายภาพของผง $Cs_{0.7}Zn_{0.35}Ti_{1.65}O_4$ ที่ผ่านการบดย่อยช้าเป็นเวลาต่างๆ	39
4.11 ผลการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ (XRD) ของผง $Cs_{0.7}Zn_{0.35}Ti_{1.65}O_4$ เมื่อผ่านการแคลไซน์ที่อุณหภูมิ 800 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 20 ชั่วโมงโดยมีอัตราการขึ้นของอุณหภูมิเป็น 10 องศาเซลเซียส ต่อนาทีและอัตราการลดลงของอุณหภูมิ 20 องศาเซลเซียส ต่อนาที และบดย่อยช้าเป็นเวลาต่างๆ เมื่อเทียบกับแฟ้มข้อมูล	40
4.12 ค่าคงที่แลทธิซของ $Cs_{0.7}Zn_{0.35}Ti_{1.65}O_4$ ที่ผ่านการบดย่อยช้าเป็นเวลาต่างๆ	41
4.13 ระยะห่างระหว่างชั้นของโครงสร้างแบบชั้นของ $Cs_{0.7}Zn_{0.35}Ti_{1.65}O_4$ ที่ผ่านการบดย่อยช้าเป็นเวลาต่างๆ	42
4.14 ขนาดผลึกและความเครียดผลึกของ $Cs_{0.7}Zn_{0.35}Ti_{1.65}O_4$ ที่ผ่านการบดย่อยช้า เป็นเวลาต่างๆ	43
4.15 ลักษณะทางกายภาพของผง $K_{0.8}Zn_{0.4}Ti_{1.6}O_4$ เมื่อผ่านการแคลไซน์ที่อุณหภูมิ 800 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 20 ชั่วโมงโดยมีอัตราการขึ้นของอุณหภูมิเป็น 10 องศาเซลเซียส/นาทีและอัตราการลดลงของ อุณหภูมิ 20 องศาเซลเซียส/นาที	44
4.16 ผลการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ (XRD) ของผง $K_{0.8}Zn_{0.4}Ti_{1.6}O_4$ เมื่อผ่านการแคลไซน์ที่อุณหภูมิ 800 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 20 ชั่วโมงโดยมีอัตราการขึ้นของอุณหภูมิเป็น 10 องศาเซลเซียส ต่อนาทีและอัตราการลดลงของอุณหภูมิ 20 องศาเซลเซียส ต่อนาที.....	45
4.17 ลักษณะกายภาพของผง $K_{0.8}Zn_{0.4}Ti_{1.6}O_4$ ที่ผ่านการบดย่อยช้าเป็นเวลาต่างๆ	46

สารบัญภาพ(ต่อ)

ภาพที่

หน้า

- 4.18 ผลการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ (XRD) ของผง $K_{0.8}Zn_{0.4}Ti_{1.6}O_4$ เมื่อผ่านการแคลไซน์ที่อุณหภูมิ 800 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 20 ชั่วโมงโดยมีอัตราการขึ้นของอุณหภูมิเป็น 10 องศาเซลเซียส ต่อนาทีและอัตราการลดลงของอุณหภูมิ 20 องศาเซลเซียส ต่อนาที และบดย่อยซ้ำเป็นเวลา ต่างๆ (โดย * แสดงถึงเฟสแปลกปลอมที่เกิดขึ้น)..... 47
- 4.19 ค่าคงที่แลททิซของ $K_{0.8}Zn_{0.4}Ti_{1.6}O_4$ ที่ผ่านการบดย่อยซ้ำเป็นเวลาต่างๆ..... 48
- 4.20 ระยะห่างระหว่างชั้นของโครงสร้างแบบชั้นของ $K_{0.8}Zn_{0.4}Ti_{1.6}O_4$ ที่ผ่านการบดย่อยซ้ำ เป็นเวลา ต่างๆ..... 49
- 4.21 ขนาดผลึกและความเครียดผลึกของ $K_{0.8}Zn_{0.4}Ti_{1.6}O_4$ ที่ผ่านการบดย่อยซ้ำ เป็นเวลาต่างๆ..... 50
- 4.22 ภาพจำลองการวางตัวของอะตอมระหว่างชั้นของไทเทเนตที่มีโครงสร้างแบบชั้น..... 52

สารบัญตาราง

ตารางที่	หน้า
1.1 แผนการวิจัย.....	4
2.1 แสดงภาพรวมสมบัติต่างๆของไทเทเนตที่มีโครงสร้างระดับนาโน.....	12
4.1 ค่าคงที่แลททิซ ระยะห่างระหว่างชั้น และ ปริมาตรเซลล์ ของ $Cs_2Ti_6O_{13}$ ที่ผ่านการบดย่อยซ้ำ เป็นเวลาต่างๆ	34
4.2 ค่าคงที่แลททิซ ระยะห่างระหว่างชั้น และ ปริมาตรเซลล์ ของ $Cs_{0.7}Zn_{0.35}Ti_{1.65}O_4$ ที่ผ่านการบดย่อยซ้ำเป็นเวลาต่างๆ	41
4.3 ค่าคงที่แลททิซ ระยะห่างระหว่างชั้น และ ปริมาตรเซลล์ ของ $K_{0.8}Zn_{0.4}Ti_{1.6}O_4$ ที่ผ่านการบดย่อยซ้ำเป็นเวลาต่างๆ	48
4.4 ระยะห่างระหว่างชั้น ขนาดผลึก และความเครียดของสารในระบบไทเทเนตที่มีโครงสร้างแบบชั้น ก่อนและหลังการบดย่อยซ้ำ.....	51

บทที่ 1

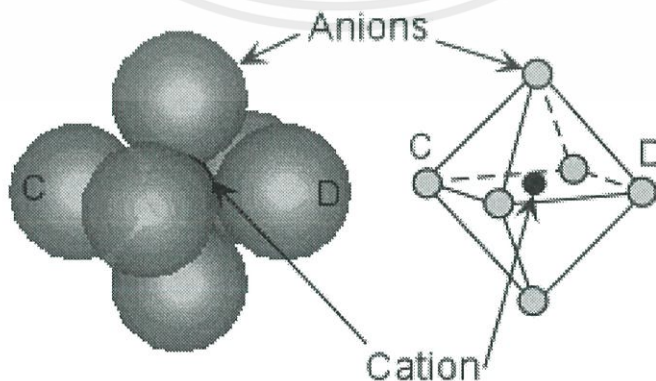
บทนำ

ในบทนี้จะกล่าวถึง ความเป็นมาและความสำคัญของงานวิจัย วัตถุประสงค์ของงานวิจัย ขอบเขต และแผนการดำเนินงานวิจัย ซึ่งมีรายละเอียดตามลำดับดังนี้

1.1 ความเป็นมาและความสำคัญของงานวิจัย

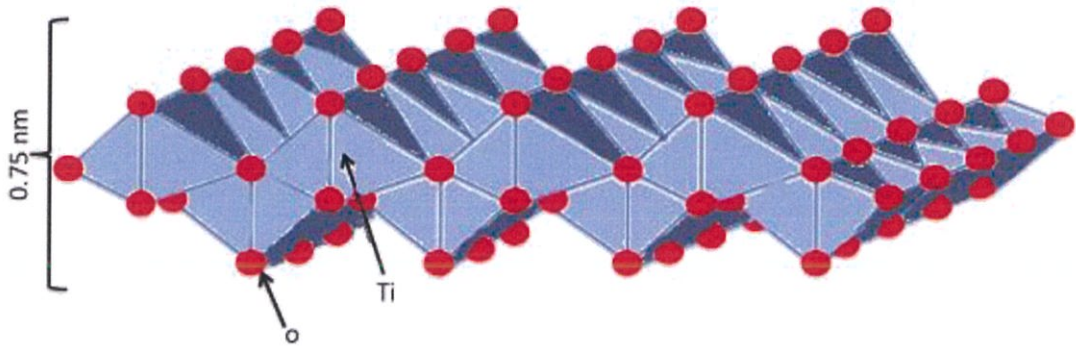
ปัญหาที่เกี่ยวข้องกับมลพิษทางอากาศและน้ำได้กลายมาเป็นประเด็นสำคัญของโลกในช่วงหลายสิบปีนี้ เนื่องจากความต้องการในการใช้เชื้อเพลิงจากฟอสซิลที่พุ่งสูงขึ้นเรื่อยๆที่จะทำให้เกิดก๊าซคาร์บอนไดออกไซด์ลอยขึ้นไปในชั้นบรรยากาศเป็นจำนวนมาก ก่อให้เกิดภาวะโลกร้อน สภาพอากาศที่เลวร้ายและน้ำที่เน่าเสีย ทั้งนี้เชื้อเพลิงจากฟอสซิลได้กลายมาเป็นปัญหาหลักในปัจจุบันเนื่องจากความเจริญในปัจจุบันถูกขับเคลื่อนด้วยน้ำมัน นอกจากนี้แหล่งน้ำส่วนใหญ่ถูกพบว่าปนเปื้อนด้วยสีย้อมที่เป็นสารโลหะหนัก จึงทำให้ปัจจุบันมีงานวิจัยจำนวนมากที่พยายามหาวิธีบำบัดน้ำเสียจากมลพิษเหล่านี้ให้กลับมาดีขึ้น ซึ่งวิธีการใช้ศาสตร์ของวัสดุเข้ามาช่วยก็ถือเป็นวิธีหนึ่งที่ได้รับนิยมนิยม โดยจะอาศัยหลักการของกลไกของเคมีและกลไกเชิงโครงสร้างของวัสดุแต่ละชนิดเข้ามาช่วยในการบำบัดน้ำเสียและมลพิษจากสิ่งแวดล้อม

ไทเทเนตที่มีโครงสร้างแบบชั้น (Layered titanate) ก็เป็นวัสดุหนึ่งที่มีความสามารถในการเป็นตัวเร่งปฏิกิริยาในกระบวนการบำบัดน้ำเสีย โดยอาศัยข้อได้เปรียบเชิงโครงสร้างของวัสดุนี้ โดยไทเทเนตโครงสร้างแบบชั้นนี้จะมีลักษณะโครงสร้างผลึกสามมิติเป็นแบบปิรามิดคู่ฐานสี่เหลี่ยม (Octahedral) ของ TiO_6 ดังแสดงในภาพที่ 1.1 โดยมีแคตไอออนของ Ti วางตัวอยู่ตรงกลางของปิรามิดคู่ฐานสี่เหลี่ยมและมีแอนไอออนของ O วางตัวอยู่ที่มุมทั้งหกของปิรามิดนี้และ TiO_6 ปิรามิดคู่ฐานสี่เหลี่ยมนี้เรียงตัวต่อกัน โดยใช้ขอบร่วมกัน (edge-sharing) ดังแสดงในภาพที่ 1.2



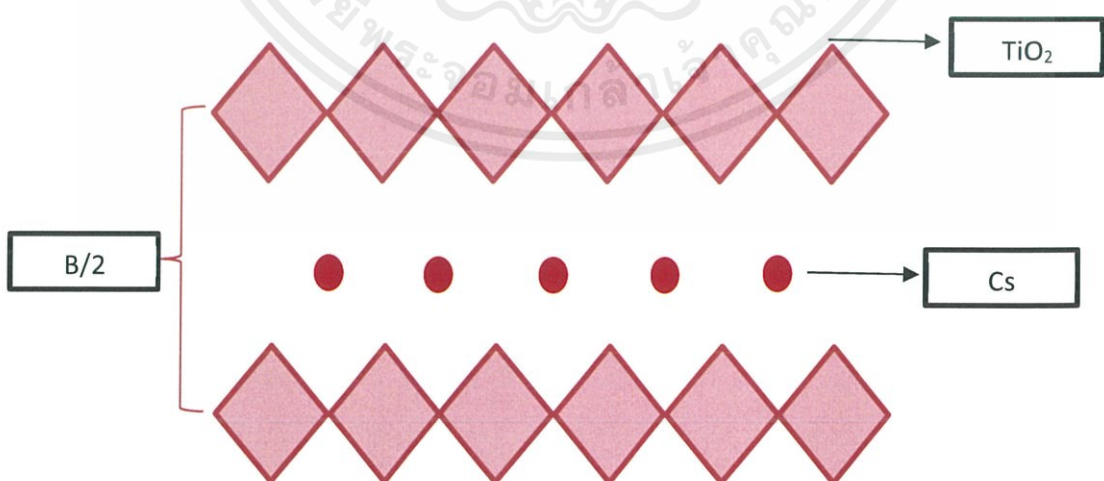
ภาพที่ 1.1 TiO_6 Octahedral

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้



ภาพที่ 1.2 ภาพจำลองโครงสร้างของแผ่นนาโน (nanosheet)

เรียกโครงสร้างแบบนี้ว่า เลพิโดโครไซต์ (Lepidocrocite type) ซึ่งมีลักษณะที่แผ่เป็นแผ่นและในบางครั้งเรียกว่า แผ่นนาโน หรือ นาโนชีท โครงสร้างแบบนี้นิยมนำไปประยุกต์ใช้ในงาน ดูดซับ (Adsorbents) และเป็นตัวเร่งปฏิกิริยาทางแสง (Photocatalysts) เนื่องจากนาโนชีทแต่ละแผ่นจะมีคุณสมบัติที่เฉพาะตัวอยู่แล้ว หากมีการปรับปรุงโครงสร้าง ระหว่างชั้นของนาโนชีทให้หลากหลายก็จะมีคุณสมบัติพิเศษที่วัสดุจะแสดงออกมาได้ และในการนำไปใช้งานจริงจะเป็นการวางตัวของนาโนชีทหลายๆชั้นรวมกัน ซึ่งวิธีการปรับปรุงหรือพัฒนาสมบัติให้หลากหลายมากยิ่งขึ้นนั้นสามารถทำได้โดยการปรับโครงสร้างผลึกและระยะห่างระหว่างชั้นนาโนชีทเหล่านี้ ซึ่งวิธีการปรับปรุงโครงสร้างของนาโนชีทนี้สามารถทำได้หลายวิธีไม่ว่าจะเป็นการเลือกสารที่มีขนาดและชนิดของไอออนในโพรงตัวแทรกกลางไปในระหว่างชั้นของนาโนชีทดังแสดงในภาพที่ 1.3 หรือการใช้เทคนิคในระหว่างกระบวนการเตรียมช่วยในการปรับปรุงโครงสร้าง



ภาพที่ 1.3 ภาพระยะห่างระหว่างชั้นของไทเทเนตที่มีโครงสร้างแบบชั้น

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้าไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

ดังนั้นโครงการงานวิจัยนี้จะมุ่งความสนใจไปที่การพยายามปรับปรุงโครงสร้างผลึกและโครงสร้างแบบชั้นของสารในระบบไทเทเนตโดยการปรับเปลี่ยนตัวแปรในระหว่างกระบวนการเตรียมและชนิดของไอออนในองค์ประกอบที่เกี่ยวข้องซึ่งเชื่อว่าจะทำให้สมบัติของวัสดุในระบบนี้เกิดการเปลี่ยนแปลง

1.2 วัตถุประสงค์ของงานวิจัย

- 1.2.1 เพื่อศึกษาผลของตัวแปรในระหว่างกระบวนการเตรียมที่มีต่อโครงสร้างผลึกของสารในระบบไทเทเนตที่มีโครงสร้างแบบชั้น
- 1.2.2 เพื่อศึกษาความสัมพันธ์ระหว่างสัดส่วนองค์ประกอบ กระบวนการเตรียม และสมบัติของสารในระบบไทเทเนตที่มีโครงสร้างแบบชั้น

1.3 ขอบเขตและแผนการดำเนินงานวิจัย

งานวิจัยนี้จะมุ่งเน้นไปที่การปรับปรุงโครงสร้างผลึกและระยะห่างระหว่างชั้นของสารในระบบไทเทเนตที่มีโครงสร้างแบบชั้น (Layered titanate) ด้วยวิธีการเชิงเคมีและฟิสิกส์ โดยวิธีการทางเคมีจะเป็นการเปลี่ยนแปลงชนิดของอะตอมของธาตุในโครงสร้าง ส่วนวิธีการทางฟิสิกส์จะเป็นการใช้เทคนิคบดย่อยด้วยลูกบอล (ball-milling) เข้ามาช่วยซึ่งจะทำการเปลี่ยนแปลงระยะเวลาในการบดย่อยให้แตกต่างกัน จากนั้นจะทำการตรวจสอบเฟสที่เกิดขึ้นด้วยเทคนิคการเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์ (XRD) พร้อมทำการคำนวณโครงสร้างผลึกและระยะห่างระหว่างชั้นโดยแผนการทำวิจัยทั้งหมดได้แสดงเป็นตารางดังนี้

ตารางที่ 1.1 แผนการวิจัย

ขั้นตอน	ระยะเวลาการทำวิจัย									
	ปี 2561					ปี 2562				
	ส.ค.	ก.ย.	ต.ค.	พ.ย.	ธ.ค.	ม.ค.	ก.พ.	มี.ค.	เม.ย.	พ.ค.
1. ทบทวนวรรณกรรมและออกแบบการทดลองเกี่ยวกับไทเทเนตที่มีโครงสร้างแบบชั้น										
2. จัดเตรียมและจัดซื้อวัสดุอุปกรณ์										
3. สังเคราะห์ไทเทเนตที่มีโครงสร้างแบบชั้นด้วยเทคนิคบดย่อยด้วยลูกบอล										
4. สังเคราะห์ไทเทเนตที่มีโครงสร้างแบบชั้นด้วยการเปลี่ยนแปลงชนิดของอะตอมของธาตุในโครงสร้าง										
5. นำไทเทเนตที่มีโครงสร้างแบบชั้นที่เตรียมมาทำการแคลไซน์เนชัน										

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้าไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

ขั้นตอน	ระยะเวลาการทำวิจัย									
	ปี 2561					ปี 2562				
	ส.ค.	ก.ย.	ต.ค.	พ.ย.	ธ.ค.	ม.ค.	ก.พ.	มี.ค.	เม.ย.	พ.ค.
6.ตรวจสอบสมบัติทางกายภาพเฟสที่เกิดขึ้นของไทเทเนตที่มีโครงสร้างแบบชั้น					➔					
7.ตรวจสอบสมบัติที่เกี่ยวข้องทั้งหมด						➔				
8.วิเคราะห์และสรุปผล พร้อมศึกษาความสัมพันธ์ทั้งหมด							➔			
9.จัดพิมพ์สมบูรณ์								➔		

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้าไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

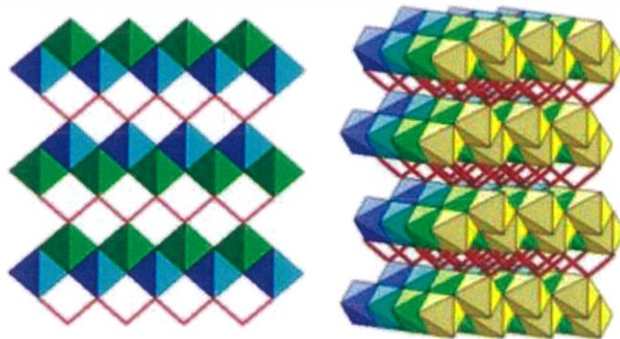
ทฤษฎีและงานวิจัยที่เกี่ยวข้อง

ในบทนี้จะกล่าวถึงทฤษฎี และงานวิจัยที่เกี่ยวข้อง ประกอบไปด้วยวัสดุชนิดต่างๆ ที่มีโครงสร้างแบบชั้น สมบัติทางไฟฟ้า กระบวนการเตรียมผสม กระบวนการขึ้นรูป รวมถึงกระบวนการซินเตอร์ และเทคนิคการตรวจวัดสมบัติต่างๆของวัสดุ โดยมีรายละเอียดดังนี้

2.1 สารไทเทเนตที่มีโครงสร้างแบบชั้น

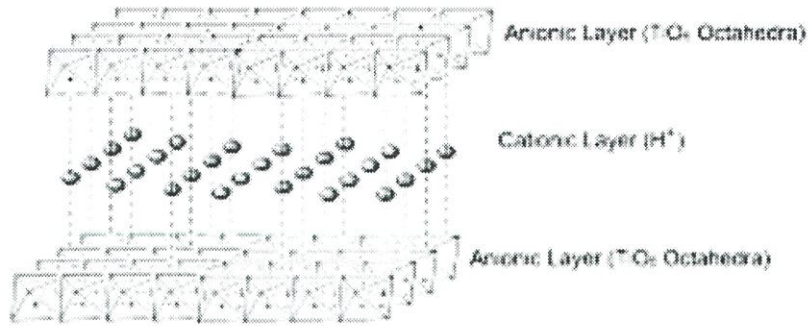
2.1.1 แผ่นนาโนไทเทเนต (titanate nanosheet) [1]

ไทเทเนตหรือแผ่นนาโนไทเทเนตมีโครงสร้างเป็นแบบเลพิโดโครไซต์ (lepidocrocite) (ภาพที่ 2.1) และมีลักษณะขอบเชื่อมต่อของหน่วยไทเทเนต (TiO_6) ออกตะฮีดรัล (octahedral) ที่เป็นโครงสร้างผลึกแบบ 2 มิติ โดยมีสูตรทางเคมีคือ $\text{H}_7\text{Ti}_{2-x/4}\text{O}_{x/4}\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ($x \sim 0.7$) แผ่นนาโนไทเทเนตจะมีความหนาของโมเลกุลและมีมิติระนาบที่เป็นอนันต์มักเกิดจากเฟสของเหลวที่สกัดได้จากโปรโทนิคไทเทเนต (protonic titanate) ซึ่งเป็นวัสดุแบบชั้นที่สังเคราะห์มาจากสารอนินทรีย์แต่ละชั้นจะมีแรงดึงดูดแบบอ่อนๆที่ตรงกลางระหว่างชั้น ถ้าเพิ่มแรงคูลอมบ์ในกระบวนการสกัดแต่ละชั้นจะมีขั้วที่ตรงข้ามกัน ซึ่งชั้นของวัสดุสามารถแยกออกจากกันได้ ด้วยวิธีการใส่ สารประกอบคอลลอยด์เพียงชั้นเดียว ซึ่งใน 1 ชั้น สารละลายจะมีพลังงานการเกิดปฏิกิริยาที่มากกว่าพลังงานที่กระทำระหว่าง 2 ชั้นในการตรวจสอบด้วยเทคนิคการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ (XRD) ได้ข้อมูลว่าแผ่นไทเทเนตเป็นโมเลกุลขนาดแมโคร (macromolecules) ด้วยสารละลายที่เพียงพอระหว่างชั้นทำให้แผ่นไทเทเนตสามารถประพฤติตัวเป็นโครงสร้างแบบชั้นได้



ภาพที่ 2.1 แสดงลักษณะโครงสร้างของเลพิโดโครไซต์

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

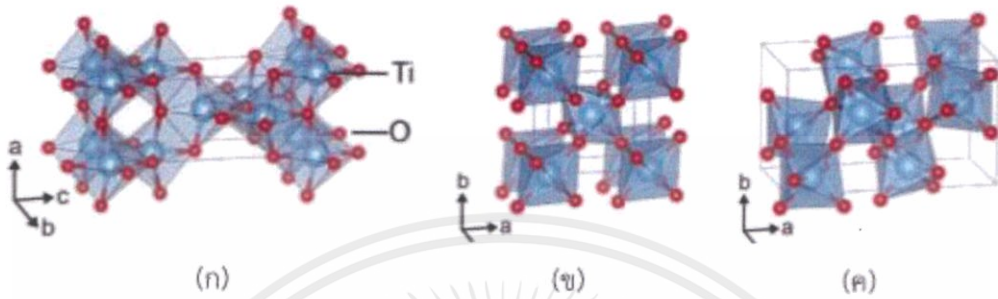


ภาพที่ 2.2 แสดงช่องว่างระหว่างชั้นที่มีไอออน

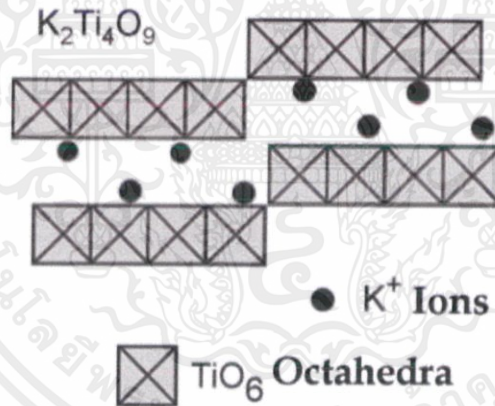
2.1.2 ไทเทเนตที่มีโครงสร้างแบบชั้นในระดับนาโน (layered titanate nanomaterial)

2.1.2.1) เฟสไทเทเนีย ในส่วนนี้จะแนะนำวัสดุนาโนแบบชั้นของไทเทเนต โดยจะกล่าวถึงโครงสร้างและสมบัติพื้นฐาน เฟสไทเทเนียในธรรมชาติไทเทเนียมไดออกไซด์ (TiO_2) จะมีโครงสร้าง 3 แบบด้วยกันคือ แบบอนาเทสิที่มีโครงสร้างผลึกเป็นแบบเตตระโกนอล (tetragonal) แบบรูไทล์ที่มีโครงสร้างผลึกแบบเตตระโกนอล (tetragonal) และแบบบรูคไคท์ที่มีโครงสร้างผลึกแบบออร์โธฮอมบิก (orthorhombic) นอกจากนี้ไทเทเนียมไดออกไซด์ (TiO_2) ยังมีโครงสร้างมากกว่า 3 แบบ ซึ่งจะอยู่ในรูปของ TiO_2 (B) (ภาพที่ 2.4) TiO_2 (H) และ TiO_2 (R) โครงสร้างทั้ง 5 เฟสนี้เกิดขึ้นได้ในความดันบรรยากาศที่สูงเท่านั้น ซึ่ง ไทเทเนียมไดออกไซด์ (TiO_2) เป็นวัสดุนาโนที่พบมากที่สุดไน

แต่ละวัน และมักจะเปลี่ยนไปอยู่ในรูปอนุภาคนาโนแบบไอโซโทรปิก (isotropic) โดยจะนำไปประยุกต์ใช้สำหรับโฟโตแคตตาไลซิส โฟโตโวลตาอิก การเคลือบ และตัวตรวจจับ



ภาพที่ 2.3 แสดงโครงสร้าง (ก) อนาเทส (ข) รูไทล์ และ (ค) บรูคโคทท์



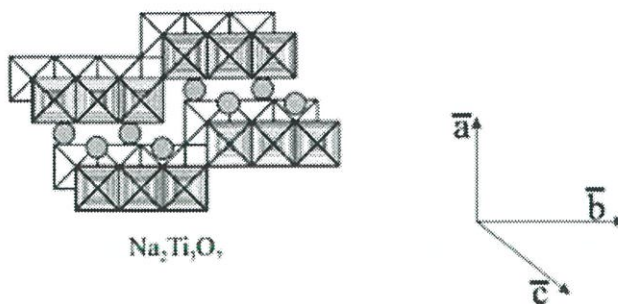
ภาพที่ 2.4 แสดงโครงสร้างแบบชั้นของโพแทสเซียมเตตระไทเทเนต หรือ TiO_2

ถ้าไม่คำนึงถึงโครงสร้างผลึกที่แน่นอน ไทเทเนียมไดออกไซด์ (TiO_2) เป็นสารที่สำคัญที่ทำให้ความแตกต่างได้อย่างชัดเจนระหว่างไทเทเนียมไดออกไซด์ (TiO_2) และไทเทเนตซึ่งจะเป็นไอออนิกผสม 70 เปอร์เซ็นต์ ต่อ พันธะโควาเลนต์ 30 เปอร์เซ็นต์ (ionic 70% : covalent 30%) และมีช่องว่างของแถบพลังงานของสารกึ่งตัวนำเป็นแบบทางอ้อม โดยมีโครงสร้างที่ยืดหยุ่นเพียงเล็กน้อย และมีสัดส่วน Ti:O คือ 1:2 แม้ว่าออกซิเจนจะเป็นธาตุที่หาได้ง่ายก็ตาม ในขณะที่ไทเทเนตเป็นเกลือของกรดโพลีไทเทนิค (polytitanic acids) คุณสมบัติของไทเทเนตมีประจุเป็นลบและโครงสร้างเอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้คัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

หลักจะประกอบไปด้วยหน่วยไทเทเนต (TiO_6) ออกตะฮีดรัล (octahedral) มีการเชื่อมต่อกันระวาง ขอบหรือระนาบมีช่องว่างที่กว้างและโครงสร้างหลักให้อิออนบวก (cations) นั้นสามารถแลกเปลี่ยน โดยกระบวนการแลกเปลี่ยนไอออนและอัตราส่วนของไทเทเนตต่อออกซิเจน (Ti:O) ก็สามารถเปลี่ยนแปลงได้ขึ้นอยู่กับสภาพเงื่อนไขของการรวมตัวกัน

ไทเทเนตที่โดดเด่นที่สุดคือ เพอร์รอฟสไกต์ (perovskites) และวัสดุไทเทเนตซึ่ง เพอร์รอฟสไกต์ คือผลึกที่มีโครงสร้างคล้ายคลึงกับ แคลเซียมไทเทเนต (CaTiO_3) แบเรียมไทเทเนต (BaTiO_3) และเพียโซอิเล็กทริก (piezoelectric) หรือ PZT ($\text{Pb}[\text{Zr}_x\text{Ti}_{1-x}]\text{O}_3$) ซึ่งแคลเซียมไทเทเนต (CaTiO_3) จะมีโครงสร้างแบบ ABX_3 โดยที่ A และ B คือไอออนบวก (ซึ่งไอออนของ A ใหญ่กว่า ไอออนของ B) และ X คือ ไอออนลบ) ที่สำคัญในทางอุตสาหกรรมได้ใช้เพอร์รอฟสไกต์กันอย่าง แพร่หลายเพราะมีสมบัติทางเฟอร์โรอิเล็กทริก (ferroelectric) และที่โดดเด่นอีกอย่างหนึ่งก็คือไทเทเนตแบบชั้นเป็นวัสดุที่มีโครงสร้างชั้นบางๆ ซึ่งให้ค่าแอนไอโซทรอปิก (anisotropic) ที่สูงมากด้วยเหตุนี้จึงสนใจไทเทเนตแบบชั้นและศึกษาคูข้อมูลที่อ้างอิงถึงไทเทเนตไดออกไซด์ (TiO_2) และไทเทเนตที่มีโครงสร้างแบบชั้น สูตรสมการทางเคมีโดยทั่วไปของไทเทเนตที่มีโครงสร้างแบบชั้น คือ $\text{M}_2\text{nTi}_m\text{O}_{2m+n}\cdot\text{H}_2\text{O}$ โดยที่ M เป็นประจุบวกชนิดไอออนอัลคาไลด์ (Na^+ หรือ K^+) หลังจากการสังเคราะห์ด้วยวิธีไฮโดรเทอร์มอล (hydrothermal) H^+ จะเกิดการแลกเปลี่ยนไอออน ซึ่งหลังจากการทำความสะอาดแล้วจะทำให้ได้ผลเป็นประจุบวกทั้งหมดด้วยเหตุนี้ไทเทเนตที่มีโครงสร้างแบบชั้น ถือว่าเป็นไทเทเนตที่ดีที่สุดในการบรรดาที่มาจากเกลือของกรดโพลีไทเทนิค (polytitanic acids) ตัวอย่างเกลือของกรดโพลีไทเทนิค เช่น โซเดียมไตรไทเทเนต ($\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$) (ภาพที่ 2.5) กรดเตตระไทเทนิค ($\text{H}_2\text{Ti}_4\text{O}_9$) และโพแทสเซียมเพนตะไทเทเนต ($\text{K}_2\text{Ti}_5\text{O}_{11}$) โครงสร้างเหล่านี้เป็นโครงสร้างแบบโมโนคลินิก (monoclinic) ตัวอย่างที่กล่าวไปข้างต้นนั้นจะมีลักษณะที่เหมือนกันคือ (1) แผ่นจะมีการเชื่อมต่อกันที่ขอบระหว่างชั้นของหน่วยไทเทเนต (TiO_6) โครงสร้างแบบออกตะฮีดรัล (octahedral) และ (2) ชั้นแต่ละชั้นจะมีลักษณะที่คล้ายกันมาก ซึ่งการวัดเฟสด้วยเทคนิคการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ (XRD) ได้ระบุไว้อย่างชัดเจนว่ามีโครงสร้างอื่นเพิ่มมา คือ กรดไทเทนิค ($\text{H}_2\text{Ti}_2\text{O}_4$) และเลพิโดโครไซต์ (lepidocrocite) $\text{H}_x\text{Ti}_{2-x/4} []_{x/4}\text{O}_4 (\text{OH})_2$ โดยที่ [] คือ ตำแหน่งช่องว่าง โครงสร้างทั่วไปที่กล่าวมานี้ เป็นโครงสร้างแบบออร์โธโรมบิก (orthorhombic) ที่มีการสร้างระนาบซึ่งประกอบด้วยหน่วย ไทเทเนตออกตะฮีดรัล (TiO_6 octahedral) ที่เชื่อมกันทางขอบและประกอบขึ้นเป็นแผ่นต่อเนื่องเรื่อยๆ

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้าไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้คัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

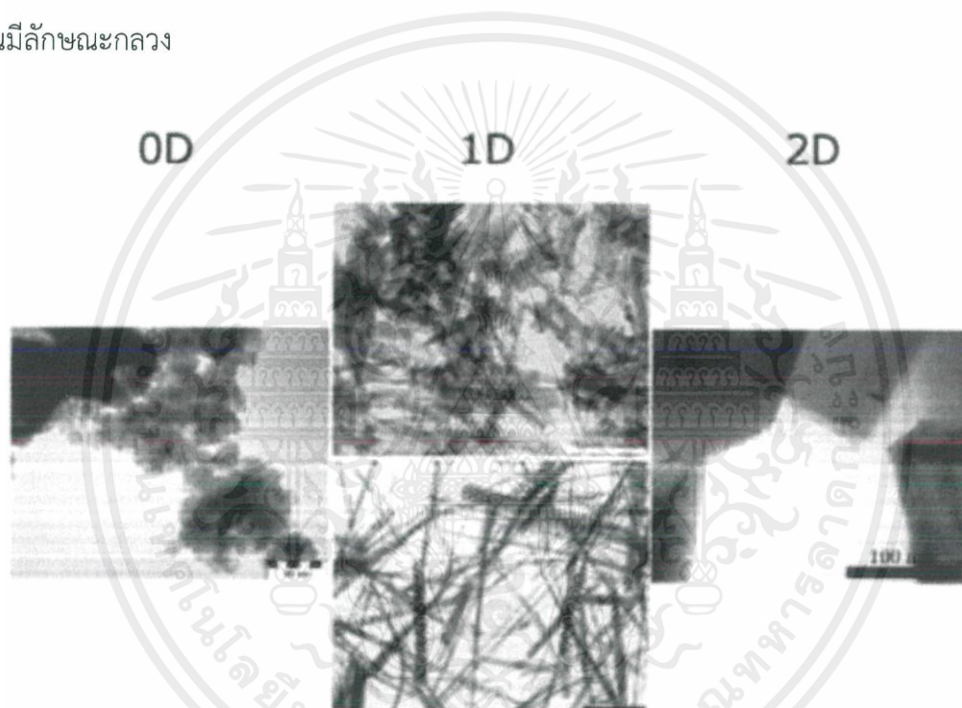


ภาพที่ 2.5 แสดงโครงสร้างแบบชั้นของโซเดียมไตรไทเทเนต ($\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$)

2.1.2.2) ไทเทเนตที่มีโครงสร้างแบบชั้น ลักษณะทางสัณฐานวิทยาโครงสร้างผลึกที่แน่นอนของวัสดุนาโนไทเทเนต ได้ถูกนำมาทำการตรวจวัดด้วยเทคนิคเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ (XRD) ได้ข้อมูลว่าเมื่อทำการขยายภาพการตรวจวัด ก็พบว่าอนุภาคมีขนาดเล็กมาก และผลการตรวจวัดนี้ได้คล้ายคลึงกับ ภาพการตรวจวัด XRD ของไทเทเนตที่ต่างชนิดกัน เช่น ไตรไทเทเนต (tritanate) เพนตะไทเทเนต (pentatitanate) โนนะไทเทเนต (nonatitanate) และเลพิโดโครไซต์ (lepidocrocite) ซึ่งวัสดุนาโนไทเทเนตได้มีดัชนีที่แม่นยำและใกล้เคียงกัน ทำให้การระบุเฟส และโครงสร้างผลึกทำได้ยาก ยิ่งไปกว่านั้นคือไทเทเนตที่มีโครงสร้างแบบชั้นสามารถ เปลี่ยนแปลงรูปร่างอื่นได้ทันที และเปรียบเสมือนเป็นวัสดุเริ่มแรกที่สามารถให้ค่าที่สภาวะเมทาเสเตเบิล (metastable state) ที่หลากหลาย ผลิตภัณฑ์จะสิ้นสุดก็ต่อเมื่อให้ความร้อน (thermal annealing) โดยอัตราการควบคุมอุณหภูมิขึ้นอยู่กับไอออนบวกของวัสดุเริ่มแรก และเวลาทั้งหมดที่ให้ความร้อนรวมถึงอุณหภูมิแม้สิ่งเหล่านี้จะน่าสงสัยแต่มันคือวัสดุเริ่มแรกที่จะทำการสังเคราะห์อัลคาไลไฮโดรเทอร์มอล (alkaline hydrothermal) ปฏิกริยานี้จะทำให้ได้ไทเทเนตที่มีโครงสร้างนาโนแบบชั้น ซึ่งวัสดุที่ คาดว่าจะสามารถสังเคราะห์ได้โครงสร้างที่ดีที่สุดคือ โซเดียมไตรไทเทเนต ($\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$) โครงสร้างนี้ส่วนใหญ่จะเก็บรักษาด้วยการทำความสะอาดที่ค่าพีเอช (pH) ที่เป็นกลาง ภายหลังได้เก็บรักษาด้วย กระบวนการทางเคมี (chemical treatment) หรือจะเก็บได้เป็นเวลานานเมื่อผสมเฟสของไทเทเนตโครงสร้างแบบชั้นของกรดเมทาไทเทนิค (metatitanic acids) เป็นอนุภาคนาโนที่มีรูปร่าง 0 1 และ 2 มิติ ซึ่งลักษณะรูปร่างได้แสดงไว้ (ภาพที่ 2.6) มี 2 รูปร่างที่สำคัญคือ (1) ไทเทเนตที่มี รูปร่าง 1 มิติ ก็คือ ท่อนาโน (nanotubes) และลวดนาโน (nanowires) ซึ่งท่อนาโนคล้ายกับพรมที่ ม้วนขึ้นไป มีความยาวประมาณ 50-200 นาโนเมตร ภายในมีเส้นผ่านศูนย์กลางประมาณ 4-8 นาโนเมตร และภายนอกมีเส้นผ่านศูนย์กลางประมาณ 8-15 นาโนเมตร ซึ่งประกอบด้วยผนังที่ ซ้อนทับกันประมาณ 4-7 ชั้น แต่

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้คัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

ละชั้นห่างกันประมาณ 1 นาโนเมตร ซึ่งใกล้เคียงกับโซเดียมไตรไทเทเนต ($\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$) ที่มีระยะห่างของชั้นประมาณ 0.96 นาโนเมตร ที่ระนาบ (100) และลักษณะสัณฐานวิทยาอันที่ (2) ความแตกต่างกันระหว่างท่อนาโนไทเทเนต (titanate nanotubes) และเป็นที่รู้จักกันดีว่า ท่อนาโนที่มีผนังที่มากที่สุดคือ ท่อนาโนคาร์บอน (carbon nanotubes) นั่นคือ (i) ส่วนที่ตัดขวางจะมีลักษณะเป็นเกลียวหมุน (ii) ช่องภายในของท่อนาโนไทเทเนตสามารถเข้าถึงได้อย่างรวดเร็ว ในขณะที่ท่อนาโนคาร์บอนมีแท่งฟูลเลอร์รีน (fullerene) ปิดครึ่งหนึ่งไว้ และยังมีลวดนาโนไทเทเนต (titanate nanowires) ที่เกิดขึ้นระหว่างการเตรียมโซเดียมไตรไทเทเนต ($\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$) จัดเตรียมไว้เป็นแบบแผ่นที่มีความยาว 300-1500 นาโนเมตร ความหนา 30-60 นาโนเมตร โครงสร้างเป็นรูปสี่เหลี่ยมพื้นผ้าที่ตัดขวาง และช่องภายในมีลักษณะกลวง



ภาพที่ 2.6 แสดงลักษณะรูปร่างสัณฐานวิทยาของไทเทเนตแบบชั้น

2.1.2.3) สมบัติของวัสดุไทเทเนต วัสดุไทเทเนตแบบชั้นเมื่อผ่านกระบวนการสังเคราะห์อย่างถูกวิธีจะมีลักษณะเป็นผงสีขาว ซึ่งถ้าผงมีลักษณะเปลี่ยนเป็นสีอื่นอาจจะเกิดจากการปนเปื้อนของโลหะเช่น ไอออนของเหล็ก ที่ผนังของโลหะของการสังเคราะห์ท่อหรือจะเป็นการเป่าและขาดออกซิเจน ซึ่งภายหลังสามารถเกิดขึ้นเองได้เมื่อให้ความร้อนกับวัสดุในบรรยากาศที่ต่ำหรือในที่เฉื่อย โดยความหนาแน่นของท่อนาโนไทเทเนต (titanate nanotubes) นี้มีค่า 3.12 กรัม/ลูกบาศก์เซนติเมตร ($\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$) สิ่งที่แตกต่างกันอย่างชัดเจนระหว่างกลุ่มก้อน (bulk) กับ ไทเทเนตที่มีโครงสร้าง

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้คัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

ระดับนาโนคือ ภายในของกลุ่มก้อน (bulk) ไม่สามารถเข้าถึงได้ด้วยเหตุนี้ทำให้ไม่สามารถเกิดการแยกออกเป็นชั้นๆ และก็จะไม่เกิดการเลื่อนของชั้น ความแตกต่างที่น่าสนใจอื่นๆ คือมีพลังงานช่องว่าง (energy band gap) ระหว่างชั้นที่ลดลง มีพื้นที่ผิวเฉพาะที่เพิ่มมากขึ้น และจุดหลอมเหลวในวัสดุนาโนมีค่าลดลง ตามที่แสดงในตารางที่ 2.1 โดยที่ข้อแตกต่างระหว่างโครงสร้างแบบโมโนคลินิก (monoclinic) และ ออร์โธโรมบิก (orthorhombic) ไทเทเนตคือ การเรียงตัวของขอบระนาบที่เชื่อมต่อกันในรูปแบบไทเทเนตออกตะฮีดรัล (TiO_2 Octahedral) ตามแกน c มีการเรียงที่แตกต่างกัน เช่น ในโครงสร้าง แบบโมโนคลินิก (monoclinic) เป็นการล้อมรอบประมาณ 3-4 ครั้ง จนกลายเป็นท่อนาโน (nanotubes) ซึ่งอยู่รูปแบบของโครงสร้างแบบหน่วยออกตะฮีดรัล (octahedral units) มันคือการเชื่อมต่อแบบล้อมรอบซ้ำๆ ของหน่วยที่อยู่ติดกันในรูปแบบเส้นตรง ดังนั้นพื้นที่ผิวของโมโนคลินิกที่ล้อมรอบเป็นท่อนาโน คือ แผ่นที่ต่อกันโดยขอบจะมีการเชื่อมต่อกันไปเรื่อยๆ เป็นชั้นๆ มีความแบนเรียบบริเวณพื้นที่ผิวที่เป็นโครงสร้างของออร์โธโรมบิกซึ่งพื้นที่ผิวที่มีขอบเชื่อมต่อกันเป็นชั้นๆ ไปตามแนวแกนท่อจะมีเป็นโครงสร้างผลึกทั้ง 2 แบบ

ตารางที่ 2.1 แสดงภาพรวมสมบัติต่างๆของไทเทเนตที่มีโครงสร้างระดับนาโน

ลักษณะ และสมบัติ ต่างๆ	ท่อนาโน (Nanotube)	ลวดนาโน (Nanowire)	แผ่นนาโน (Nanosheet)
เส้นผ่านศูนย์กลาง ความหนา ความยาว	8-15 nm หรือ มากกว่าไมโครเมตร	5-300 nm	<10 nm >100 nm
ช่องว่าง (band gap)	3.3-3.9 eV	3.4-3.6 eV	3.8 eV
พื้นที่ผิว	50-400 m^2/g	18-300 m^2/g	240-380 m^2/g
ยัง มอดูลัส การนำไฟฟ้า	1.5×10^{-6} - 7.9×10^{-6} J/cm	14-16 Gpa $\sim 10^{-7}$ c/m $\sim 10^{-1}$ c/m	10^{-10} Sc/m

การตรวจสอบพื้นที่ผิวเฉพาะด้วยเทคนิค (BET) ทำการตรวจสอบท่อนาโนไทเทเนต (titanate nanotubes) มีพื้นที่ผิวประมาณ $200\text{-}300 \text{ m}^2\cdot\text{g}^{-1}$ เมื่อคำนวณจากการดูดซับที่พบไนโตรเจนมากที่สุด โดยการลากเส้นตรงผ่านจุดที่มีอุณหภูมิเท่ากันในการดูดซับของไอโซเทอม ซึ่งจากการวัดผลโดยเอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้าไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้คัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

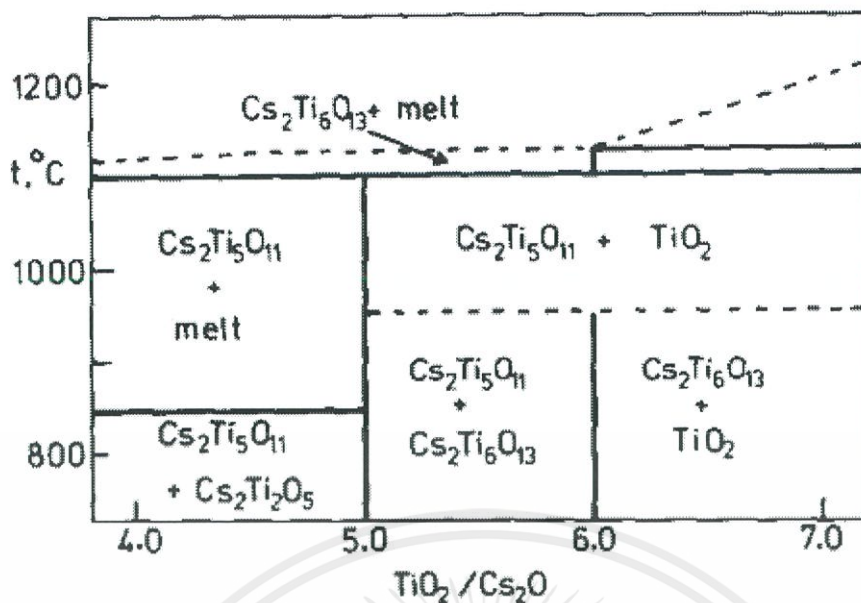
สมการของ Guggenheim-Anderson-de Borer หรือ GAB ทำให้ได้ค่าพื้นที่ผิวประมาณ $350 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ แต่วิธีนี้มีแนวโน้มทำให้ค่าพื้นที่ผิวจะมากเกินไปเพราะการดูดซับมีความซับซ้อนมาก โดยที่บริเวณพื้นที่ผิวของไทเทเนตมี สมบัติความชอบน้ำ (hydrophilic) มากกว่าการดูดซับไนโตรเจน ซึ่งจะพบว่าการคำนวณพื้นที่ผิวด้วยวิธีทางเรขาคณิตจะได้ค่าที่ใกล้เคียงกับเทคนิค BET ค่าที่ได้จากสมการของ GAB โดยเฉพาะพื้นที่ผิวของลวดนาโนไทเทเนตมีค่าที่ต่ำกว่า $50 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ ซึ่งค่าพื้นที่ผิวที่แม่นยำนี้จะขึ้นอยู่กับอัตราส่วนรูปร่างของลวดนาโน

การหลุดออกเป็นแผ่นของชั้นโปรโทนิคไทเทเนต (protonic titanate) ที่เป็นเลพิโดโครไซต์ (lepidocrocite) แผ่นนาโนไทเทเนตไดออกไซด์ แบบ 2 มิติ ซึ่งช่องว่างแถบพลังงานมีค่า 3.84 eV บลูชิฟ (blue shifted) เปรียบเทียบกับไทเทเนตไดออกไซด์ (TiO_2) แบบอนาเทส ช่องว่างแถบพลังงาน มีค่า 3.2 eV เมื่อหมุนแผ่นเหล่านี้จะกลายเป็นท่อนาโน (nanotubes) ซึ่งจะมีประจุที่มากขึ้นในโครงสร้างอิเล็กทรอนิกส์ จากการศึกษาได้ทำการทดลองโดยวัดการดูดกลืนแสงในช่วงยูวี (uv-vis) พบว่าท่อนาโนไทเทเนตมีสมบัติเป็นสารแขวนลอยนี้เป็นอนุภาคของลวดนาโน ที่ช่องว่างแถบพลังงานมีค่า 3.87 eV ซึ่งข้างในของท่อนาโนเป็นช่องว่างแถบพลังงานที่มีค่าเป็นกลาง

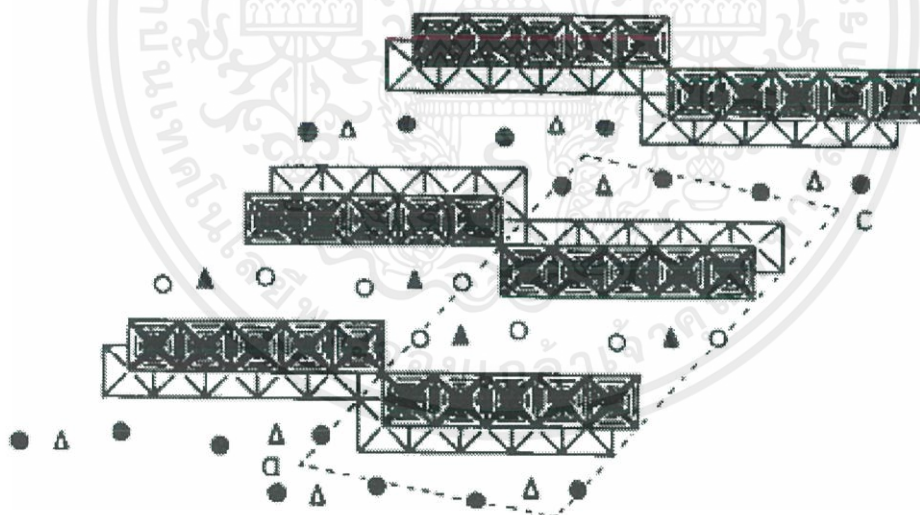
2.2 ซีเซียมไทเทเนต (Cesium Titanate)

ซีเซียมไทเทเนตเกิดจากการเข้าไปรวมกันของซีเซียม (Cs) ในโครงสร้างผลึกของเฟสไทเทเนตโดยสามารถเขียนแผนผังเฟสได้ดังภาพที่ 2.7 ซึ่งเป็นการประกอบกันระหว่างเฟส Cs_2O กับ TiO_2 โดยหากสัดส่วนระหว่างซีเซียมกับไทเทเนตเปลี่ยนแปลงไปก็จะเกิดสารประกอบที่แตกต่างกัน ดังแสดงในแผนผังเฟสดังกล่าว ตัวอย่างเช่น หากสัดส่วนของ $\text{Cs}_2\text{O}:\text{TiO}_2$ เป็น 1:5 ก็จะเกิดเฟสของสารประกอบ $\text{Cs}_2\text{Ti}_5\text{O}_{11}$ ซึ่งมีโครงสร้างผลึกเป็นดังแสดงในภาพที่ 2.8 แต่หากสัดส่วนของ $\text{Cs}_2\text{O}:\text{TiO}_2$ เป็น 1:6 ก็จะเกิดเฟสของสารประกอบ $\text{Cs}_2\text{Ti}_6\text{O}_{13}$ ซึ่งมีโครงสร้างผลึกเป็นดังแสดงในภาพที่ 2.9 โดยจากภาพจะเห็นว่าองค์ประกอบหลักของโครงสร้างผลึกจะเป็นชั้นของไทเทเนตเรียงตัวเป็นแผ่นหลายๆ ชั้นจากนั้นอะตอมของซีเซียม (Cs) จะไปวางตัวแทรกอยู่ในช่องว่างระหว่างชั้น โดยในภาพที่ 2.8 ซึ่งเป็นโครงสร้างผลึกของซีเซียมไทเทเนตสูตร $\text{Cs}_2\text{Ti}_5\text{O}_{11} \cdot (1 + x)\text{H}_2\text{O}$ โดยวงกลมสีขาว (○) คืออะตอม Cs ส่วนรูปสามเหลี่ยม (Δ) คืออะตอมของน้ำ (H_2O) สำหรับโครงสร้างผลึกของซีเซียมไทเทเนตสูตร $\text{Cs}_2\text{Ti}_6\text{O}_{13}$ ตามภาพที่ 2.9 นั้น วงกลมสีขาว (○) แสดงถึงอะตอม Cs ที่ตำแหน่ง $x = 0$ ส่วนวงกลมสีดำ (●) แสดงถึงอะตอม Cs ที่ตำแหน่ง $x = \frac{1}{2}$ ซึ่งคู่อะตอม Cs สีขาวและสีดำนี้จะอยู่ห่างกันประมาณ 0.8 อังสตรอม ตามแกน c

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้คัดลอกเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

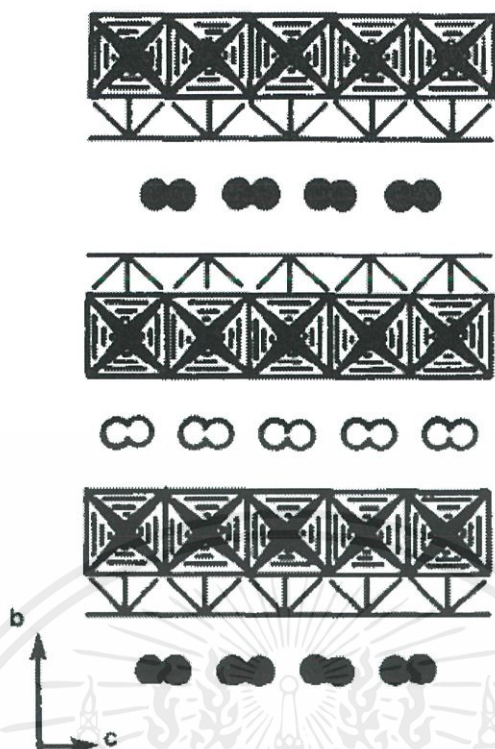


ภาพที่ 2.7 แผนผังเฟสของสารในระบบ $\text{Cs}_2\text{O}-\text{TiO}_2$



ภาพที่ 2.8 โครงสร้างผลึกของ $\text{Cs}_2\text{Ti}_5\text{O}_{11}$

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

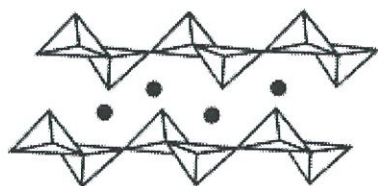
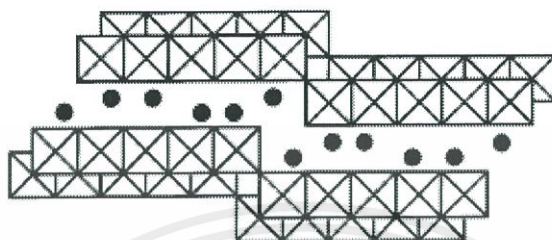
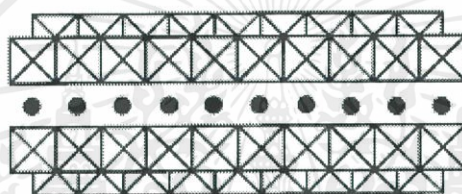


ภาพที่ 2.9 โครงสร้างผลึกของ $\text{Cs}_2\text{Ti}_6\text{O}_{13}$

2.3 งานวิจัยที่เกี่ยวข้อง

ในการศึกษาระบบซีเซียมไทเทเนตนั้นพบว่าม้งานวิจัยอยู่จำนวนหนึ่งที่น่าสนใจศึกษา โดยจะมุ่งไปที่การนำไปใช้งานเป็นตัวเร่งปฏิกิริยาเชิงแสงดังเช่นงานวิจัยของ Kudo และ Kondo [3] ที่ได้ศึกษาซีเซียมไทเทเนตที่มีโครงสร้างแบบชั้นที่มีสูตรเคมีเป็น $\text{Cs}_2\text{Ti}_n\text{O}_{2n+1}$ โดยที่ $n = 2, 5$ และ 6 พร้อมกับทดสอบสมบัติโฟโตลูมิเนสเซนซ์และโฟโตแคตาไลติกของสารในระบบนี้ ซึ่งจากผลการทดลองพบว่า $\text{Cs}_2\text{Ti}_2\text{O}_5$ แสดงการเปล่งแสงในช่วงความยาวคลื่นประมาณ 420 นาโนเมตร และเมื่อได้รับการกระตุ้นที่ 77 เคลวินก็จะเกิดการเปล่งแสงที่ 270 นาโนเมตรในขณะที่สารในระบบ $\text{Cs}_2\text{Ti}_5\text{O}_{11}$ และ $\text{Cs}_2\text{Ti}_6\text{O}_{13}$ เกิดการเปล่งแสงที่ความยาวคลื่นประมาณ 490 นาโนเมตรและที่ 290 นาโนเมตรเมื่อได้รับการกระตุ้น นอกจากนี้ผลของการทดสอบลูมิเนสเซนซ์และสเปกตรัมของรามาน แสดงให้เห็นว่า $\text{Cs}_2\text{Ti}_2\text{O}_5$ มีองค์ประกอบของโครงสร้างแบบชั้นของ TiO_5 ซึ่งโครงสร้างแบบนี้มีปฏิกิริยาโฟโตแคตาไลติกสูงกว่า $\text{Cs}_2\text{Ti}_5\text{O}_{11}$ และ $\text{Cs}_2\text{Ti}_6\text{O}_{13}$ ในบรรยากาศของ H_2O โดยภาพจำลองโครงสร้างผลึกของสารทั้งสามระบบแสดงไว้ในภาพที่ 2.10

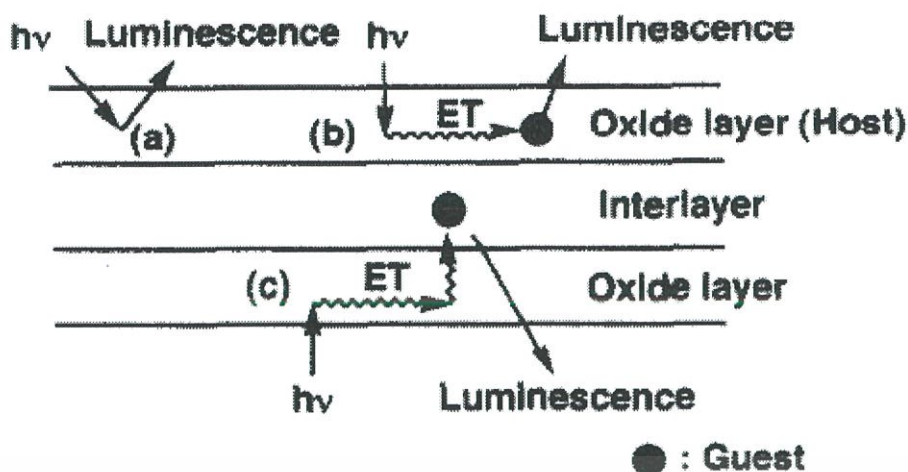
เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

(a) $K_2Ti_2O_5$ ($Cs_2Ti_2O_5$)(b) $Cs_2Ti_5O_{11}$ (c) $Cs_2Ti_6O_{13}$

ภาพที่ 2.10 โครงสร้างผลึกของไทเทเนตที่มีโครงสร้างแบบชั้นในงานวิจัยของ Kudo และ Kondo

นอกจากนี้ยังมีงานวิจัยของ Kudo และ Kaneko[4] ที่ได้ศึกษาสมบัติโฟโตลูมิเนสเซนซ์ของโครงสร้างแบบชั้นเพิ่มเติมเช่นกัน โดยเขาได้เลือกศึกษาสารในระบบ $Cs_2Ti_2O_5$ $K_4Nb_6O_{17}$ และ KNb_3O_8 ซึ่งพบว่าสารกลุ่มนี้แสดงสมบัติลูมิเนสเซนซ์สีฟ้าในช่วงความยาวคลื่นประมาณ 420 – 450 นาโนเมตร ในขณะที่สารในระบบ $KTiNbO_5$ $CsTi_2NbO_7$ $K_2Ti_4O_9$ Cs_2Ti_5O และ $Cs_2Ti_6O_{13}$ แสดงสมบัตินี้ในช่วงความยาวคลื่นราว 500 นาโนเมตร ซึ่งจากระบบทั้งหมดพบว่าโครงสร้างผลึกมีลักษณะของแผ่นนาโน (Nanosheet) แบบสองมิติของไทเทเนตและไนโอเบตเป็นโครงสร้างหลักในการตอบสนองต่อแสงที่ความยาวต่างๆ โดยภาพที่ 2.11 เป็นภาพจำลองกระบวนการเกิดโฟโตลูมิเนสเซนซ์ภายในโครงสร้างแบบชั้นของสารในระบบเหล่านี้

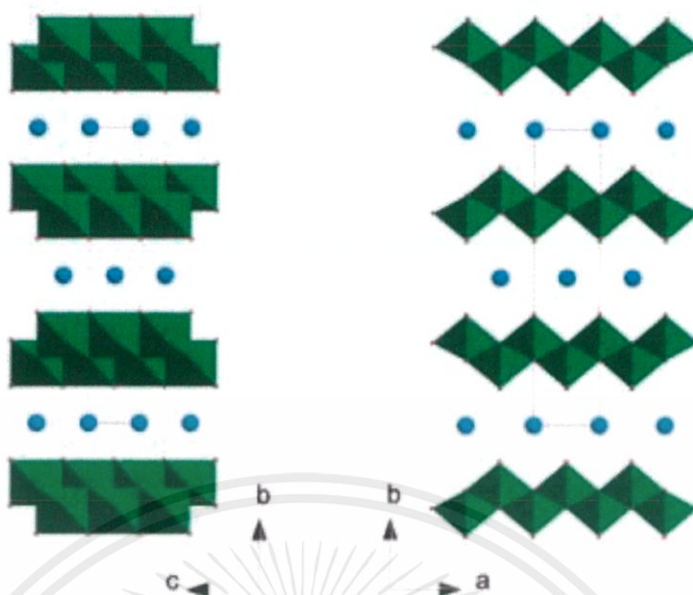
เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้



ภาพที่ 2.11 แผนภาพจำลองกระบวนการเกิดโฟโตลูมิเนสเซนตในโครงสร้างแบบชั้น

นอกจากนี้ยังมีงานวิจัยของ Tao และคณะ[5] ได้นำผงซิงค์ออกไซด์ (TiO_2) มาเจือกับไททาเนตที่มีโครงสร้างแบบชั้นในระบบ $\text{Cs}_x\text{Ti}_{2-x}/2\text{Zn}_x/2\text{O}_4$ ($x = 0.7$) ที่มีโครงสร้างเป็นแบบเลพิโดโครไซต์ (lepidocrocite) ซึ่งเขาได้สังเคราะห์โครงสร้างแบบชั้นด้วยเทคนิคการเผาแบบเฟสของแข็ง (solid state) เมื่อทำการสังเคราะห์เสร็จเรียบร้อยแล้วจะได้แลตทิซของอะตอมซิงค์ออกไซด์ (ZnO) แต่เมื่อได้ทำการใส่สารละลายที่เป็นกรดลงไปในระบบ จะพบว่าไอออนของซีเซียมจะอยู่ระหว่างชั้น และมีการสร้างโปรตอนชนิด $\text{H}_{2x}\text{Ti}_{2-x/2}\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ เกิดขึ้น ซึ่งโปรตอนชนิดนี้จะคล้ายกับโครงสร้างแบบชั้นเลพิโดโครไซต์ (lepidocrocite) โดยเฟสใหม่ที่เกิดขึ้นนี้จะมีความแตกต่างระหว่างสารประกอบที่มีเฟสเป็นแบบไอโซมอร์ฟัส (isomorphous) และในส่วนของปริมาณโปรตอนที่สูง และมีความหนาแน่นของประจุที่สูง เป็นผลมาจากซิงค์ออกไซด์ (ZnO) ไปกระจายตัวอยู่บริเวณขอบของโครงสร้าง โดยที่โปรตอนโพแทสเซียมไททาเนต (protonic titanate) $\text{H}_{2x}\text{Ti}_{2-x/2}\text{O}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ สามารถแยกออกไปเป็นแผ่นโมเลกุลเดี่ยวในรูปแบบ $\text{Ti}_{1-\delta}\text{O}_2 \cdot \delta$ (โดยที่ δ คือ 0.175) ซึ่งมี

ความโดดเด่นของรูปร่างพื้นฐานวิทยาเป็นแบบ 2 มิติ และมีความหนาที่น้อยประมาณ 1 นาโนเมตร และงานวิจัยนี้เป็นการใช้สารประกอบที่มีโครงสร้างระดับนาโน



ภาพที่ 2.12 แสดงโครงสร้างผลึกแบบเลพิโดโครไซต์ (lepidocrocite) ที่มีไอออนโลหะกระจายตัวอยู่ บริเวณช่องว่างของแต่ละชั้น

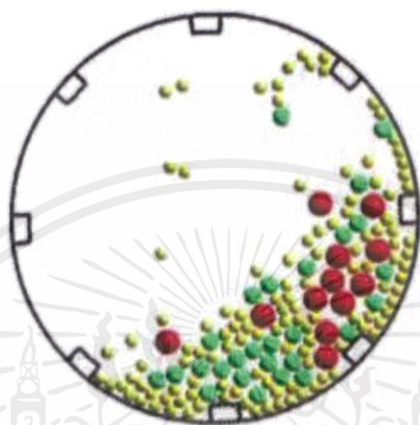
2.4 เทคนิคที่ใช้ในการช่วยเตรียม

2.4.1 เทคนิคการบดย่อยด้วยลูกบอล

เทคนิคหรือวิธีการในการบดย่อยที่นิยมใช้กันเป็นอย่างมาก คือ เทคนิคการบดย่อยด้วยลูกบอล (ball-milling technique) เป็นเครื่องมือลดขนาด (size reduction) ที่ใช้บดของแข็งชนิดหนึ่ง ประกอบด้วยภาชนะปิด หรือหม้อบด (shell liner) หมุนอย่างช้าๆ ในแนวนอน ภายในมีลูกบด เป็นบอลโลหะ ซึ่งเม็ดบอลดังกล่าวต้องทำมาจากวัสดุที่มีความแข็งสูง เช่น ลูกเหล็กทรงกลม หรือทำมาจากเซรามิก เช่น อลูมินา (Al_2O_3) หรือเซอร์โคเนีย (ZrO_2) เพื่อป้องกันการหลุดกร่อนของเม็ดบดขนาดบดย่อย เพราะอาจจะเกิดการปนเปื้อนไปกับสารที่ผสม นอกจากนี้ขนาดของเม็ดบดก็มีความสำคัญ ถ้ามีเม็ดบดที่ขนาดใหญ่อย่างเดียวยังจะเกิดการผสมกันไม่ดี หรือสารจะไม่ถูกลบด ซึ่งอาจจะมีแต่สารใหญ่ที่เกิดจากการการบดและแตกง่ายแต่เมื่อสารเล็กลงเรื่อยๆ ลูกบดจะไม่สามารถบดสารขนาดเล็กอีกต่อไปได้ และถ้าใช้เพียงแต่ลูกบดขนาดเล็กสารอาจจะมีขนาดที่ต้องการแต่อาจจะใช้ระยะเวลาในการบดที่มาก ดังนั้นควรใช้ลูกบดขนาดเล็กและขนาดใหญ่ผสมกันไป รวมไปถึงความเร็วในการหมุนควรเหมาะสม เพื่อส่งผลให้มีประสิทธิภาพในการบดย่อยที่ดี การบดเกิดจากการกระแทกของลูกบอลกับวัสดุที่ต้องการบด เมื่อหม้อบดเริ่มหมุนตัวลูกบดจะเคลื่อนที่ขึ้นไปตามผนังของหม้อบดจนถึงจุดจุด

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

หนึ่งแล้วจะตกลงมา ซึ่งจะมีการตกระทบเป็นรูปตัว D การบดจะเกิดจากแรง 2 แรงด้วยกัน คือ (1) แรงเหวี่ยง (centrifugal force) ซึ่งจะทำให้วัสดุและลูกบดกลิ้งตัวเกาะติดกับผนังหม้อบด รวมกับแรงดึงดูดของโลกจะทำให้ตกลงมาตรงส่วนล่างของหม้อบด ซึ่งจะทำให้เกิดแรงกระแทก (shear impact) (2) การกระแทกกันของลูกบดภายในหม้อบด เทคนิคการบดย่อยด้วยลูกบอล เป็นเทคนิคที่ทำงานง่ายและต้นทุนต่ำ อีกทั้งยังสามารถบดสารได้ช่วงขนาดที่เล็กกว่า 10 ไมโครเมตร



ภาพที่ 2.13 แสดงการตกระทบของลูกบอลในกระบวนการบดย่อย

2.4.2 ปฏิกริยาสถานะของแข็ง

ปฏิกริยาสถานะของแข็ง (Solid state reaction) เป็นการนำสารตั้งต้นที่มีสถานะเป็นของแข็งมาทำปฏิกริยากันแล้วเกิดเป็นสารที่เรียกว่าสารละลายของแข็ง (Solid solution) สารละลายของแข็งคือการทำอะตอมหรือกลุ่มของอะตอมเข้าไปแทนที่ในโครงสร้างผลึกของอะตอมหรือกลุ่มของอะตอมตัวอื่น โดยที่ไม่เกิดการรวมตัวกันของโครงสร้างของอะตอมทั้งสองตัวนี้แสดงว่าจะสามารถตรวจพบโครงสร้างผลึกได้เพียงชนิดเดียวในสารละลายของแข็งโดยทั่วไปแล้วสมบัติของสารละลายของแข็งไม่ได้เกิดจากการรวมกันของสมบัติของสารประกอบทั้งสองตัวที่แตกต่างกัน แต่จะมีสมบัติใหม่ที่เกิดขึ้นจากการรวมตัวกันของสารประกอบ ซึ่งแตกต่างจากวัสดุผสมคือวัสดุผสมจะมีองค์ประกอบสองชนิดหรือมากกว่านั้น และจะคงไว้ซึ่งลักษณะเฉพาะและโครงสร้างผลึกของตัวเอง ซึ่งข้อจำกัดของการละลายในสารละลายของแข็งคือจะต้องมีโครงสร้างผลึกที่คล้ายคลึงกัน รวมทั้งมีขนาดของไอออนหรือขนาดอะตอมที่ใกล้เคียงกันโดยพื้นฐานแล้วสารละลายของแข็งจะมีองค์ประกอบหนึ่งหรือสองชนิดเข้าไปแทนที่ในโครงสร้างโดยที่อะตอมหรือไอออนที่เข้าไปแทนที่นั้นจะต้องมีประจุเหมือนกัน ส่วนการเข้าไปแทรกตัวในโครงสร้างคือการทำอะตอมหรือไอออนเข้าไปอยู่ในตำแหน่งว่าง

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

โดยที่ไม่มีอะตอมหรือไอออนหลุดออกไป การแทนที่ของอะตอมหรือไอออนในเซรามิก โดยส่วนใหญ่ จะมีข้อจำกัดจำนวนของอะตอมที่เข้าไปแทนที่ ซึ่งถ้าหากอะตอมเข้าไปเกินข้อจำกัดหรือความสามารถในการละลายจะส่งผลทำให้เกิดการรวมตัวกันของเฟสที่สองเกิดขึ้น โดยมีปัจจัยหลายปัจจัยที่จะบอกถึงขอบเขตของการแทนที่ในสารละลายของแข็งได้แก่

1. ปัจจัยทางด้านขนาด ถ้าขนาดของไอออนทั้งสองชนิดมีความแตกต่างกันน้อยกว่า 15% ก็จะทำให้สามารถเกิดการแทนที่ของไอออนหรืออะตอมขึ้น แต่ถ้าขนาดของไอออนแตกต่างกันมากกว่า 15% การเข้าไปแทนที่ที่มีข้อจำกัดและจะมีโอกาสเกิดขึ้นได้น้อยกว่า 1% ปัจจัยนี้เป็นปัจจัยที่สำคัญที่สุดสำหรับสารประกอบไอออนิก

2. ถ้าเวเลนซ์อิเล็กตรอนของตัวถูกละลายแตกต่างกับเวเลนซ์อิเล็กตรอนของตัวทำละลาย จะทำให้เกิดข้อจำกัดของการแทนที่ แต่ในกรณีที่เกิดการเปลี่ยนแปลงของโครงสร้างไปเป็นโครงสร้างชนิดอื่น ระบบก็จะรักษาประจุโดยรวมให้มีความเป็นกลางทางไฟฟ้าเอาไว้

3. ปฏิกริยาทางเคมี ปฏิกริยาทางเคมีส่วนใหญ่ของโครงสร้างผลึกสองชนิดจะถูกกำหนดโดยของแข็งที่มีความสามารถในการละลายมากกว่าซึ่งเฟสใหม่ที่เกิดขึ้นโดยปกติแล้วจะมีความเสถียรมากกว่า สำหรับการเกิดออกไซด์นี้โดยปกติจะขึ้นอยู่กับเวเลนซ์และขนาดของไอออนเป็นหลัก

4. ประเภทของโครงสร้าง ความสามารถในการละลายของแข็งอย่างสมบูรณ์ขององค์ประกอบสองชนิดจะต้องมีโครงสร้างผลึกชนิดเดียวกันเช่น TiO_2 จะไม่สามารถรวมตัวเป็นสารละลายของแข็งกับ SiO_2 ได้อย่างสมบูรณ์เนื่องจากเป็นข้อจำกัดของสารละลายของแข็ง

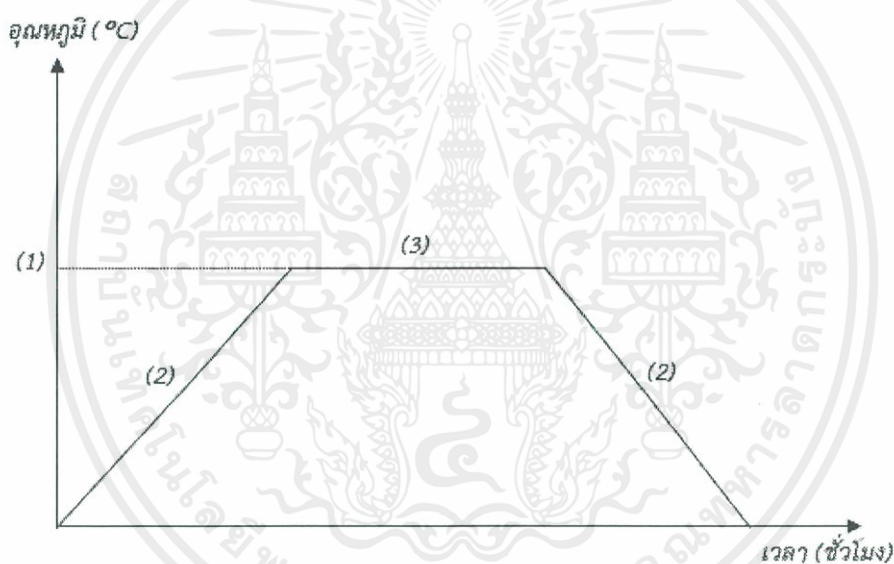
ปัจจัยพื้นฐานเหล่านี้เป็นปัจจัยที่กำหนดขอบเขตความสามารถในการแทนที่ของไอออนหรืออะตอมในสารละลายของแข็งอย่างคร่าวๆ สำหรับสารประเภทออกไซด์ปัจจัยหลักจะขึ้นอยู่กับความสัมพันธ์ของขนาดไอออนและเวเลนซ์อิเล็กตรอน ถึงแม้ว่าขนาดไอออนจะมีความแตกต่างกันกันอย่างชัดเจน ซึ่งทำให้ไม่สามารถเกิดการรวมตัวกันเป็นสารละลายของแข็งได้ แต่ถ้าเวเลนซ์อิเล็กตรอนแตกต่างกันก็มีโอกาสที่จะเกิดสารละลายของแข็งขึ้นได้

2.4.3 การแคลไซน์ (Calcination)

หลังจากที่ทำการผสมและบดย่อยเป็นผงจนได้ขนาดอนุภาคตามที่ต้องการแล้ว ในบางครั้งอาจต้องนำผงที่ได้ไปผ่านกระบวนการให้ความร้อนเพื่อให้สารผสมได้รับพลังงานมากพอที่จะเกิดปฏิกิริยาเพื่อเกิดเป็นสารตามองค์ประกอบที่ต้องการต่อไป โดยขั้นตอนการให้ความร้อนส่วนนี้เรียกว่า การแคลไซน์ (calcination) ซึ่งถือเป็นกระบวนการทางความร้อนที่ทำให้ส่วนประกอบต่าง ๆ เกิดมีอันตรกิริยาต่อกันเกิดเป็นสารใหม่ตามที่ต้องการ โดยอาศัยกลไกการแพร่ระหว่างกันของพวกไอออน จึงเป็นวิธีการช่วยลดขอบเขตของการแพร่ที่จะต้องทำให้เกิดขึ้นในช่วงของขั้นตอนการซินเตอร์ลง

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้คัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

เพื่อให้ได้ตัววัสดุที่มีความเป็นเนื้อเดียวกัน โดยเงื่อนไขในการเผาแคลไซน์นั้นเป็นปัจจัยที่มีความสำคัญอย่างมากต่อการควบคุมพฤติกรรมทรานส์ฟอร์มของวัสดุในช่วงของการซินเตอร์ เฟสสุดท้ายที่เราต้องการนั้นอาจจะยังไม่เกิดขึ้นอย่างสมบูรณ์ในตอนี้แต่การเปลี่ยนแปลงทางเคมีที่ยังหลงเหลืออยู่ภายในสารก็อาจจะไปช่วยเสริมกระบวนการซินเตอร์ได้ในภายหลัง ทั้งนี้ตัวแปรที่สำคัญในระหว่างกระบวนการแคลไซน์มีด้วยกัน 3 ตัวแปร คือ (1) อุณหภูมิที่ใช้ (2) อัตราการขึ้น/ลงของอุณหภูมิ และ (3) เวลาเผาแช่ ดังแสดงในแผนภาพในภาพที่ 2.14 โดยสิ่งสำคัญที่สุดในการแคลไซน์นั้นก็คือ ต้องได้รับผลผลิตที่มีองค์ประกอบทางเคมีตามที่ต้องการมากที่สุด ซึ่งวิธีในการแคลไซน์นั้นสามารถทำได้โดยการใส่อนุภาคผงที่ผ่านกระบวนการผสมสารมาแล้วลงไปในภาชนะสำหรับเผาสารที่มีฝาปิดเพื่อป้องกันการระเหิดของส่วนประกอบทางเคมีที่ระเหยได้ง่าย เช่น ตะกั่วออกไซด์ ซึ่งมักจะส่งผลต่อพื้นผิวของถ้วยเผาสารที่มีการสัมผัสกับอนุภาคผงโดยตรงเนื่องจากอาจเกิดการทำปฏิกิริยาเคมีกันและป้องกันการปัญหาเรื่องการปนเปื้อน อีกทั้งยังสามารถนำถ้วยเผาสารกลับมาใช้ใหม่ได้อีกด้วย



ภาพที่ 2.14 แผนผังการเผาแคลไซน์ โดยมีตัวแปรคือ (1) อุณหภูมิที่ใช้ (2) อัตราการขึ้น/ลงของอุณหภูมิ และ (3) เวลาเผาแช่

2.5 เทคนิคที่ใช้ในการวิเคราะห์

2.5.1 เครื่องวิเคราะห์การเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์

เครื่องวิเคราะห์การเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ หรือเทคนิค (X-Ray Diffractometer หรือ XRD) เป็นเทคนิคที่นำรังสีเอกซ์ (X) มาใช้วิเคราะห์สารประกอบที่มีอยู่ในสารตัวอย่าง และนำมาใช้ศึกษารายละเอียดเกี่ยวกับโครงสร้างผลึกของสารตัวอย่าง เทคนิค XRD อาศัยหลักการของการยิงรังสีเอกซ์

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้คัดลอกเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

(X) ที่ทราบความยาวคลื่น (λ) ไปกระทบชั้นงาน ทำให้เกิดการเลี้ยวเบนของรังสีที่มุมต่างๆกันโดยมีหัววัดเป็นตัวรับข้อมูล เนื่องจากองค์ประกอบในการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ (X) จะขึ้นอยู่กับองค์ประกอบและโครงสร้างของสารที่มีอยู่ในตัวอย่าง ข้อมูลที่ได้รับจึงสามารถบ่งบอกชนิดของสารประกอบที่มีอยู่ในสารตัวอย่างและสามารถนำมาใช้ศึกษารายละเอียดเกี่ยวกับโครงสร้างของผลึกของสารตัวอย่างนั้นๆได้ นอกจากนี้ข้อมูลที่ได้ยังสามารถนำมาหาปริมาณของสารประกอบแต่ละชนิดในสารตัวอย่าง ปริมาณความเป็นผลึก ขนาดของผลึก ความสมบูรณ์ของผลึก และความเค้นของสารประกอบในสารตัวอย่าง อีกทั้งความหนาของฟิล์มได้อีกด้วย โดยเทคนิคการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์นี้อาศัยกฎของแบรกก์(Bragg's Law) ดังสมการที่ 2.1

$$n\lambda = 2d \sin\theta \quad (2.1)$$

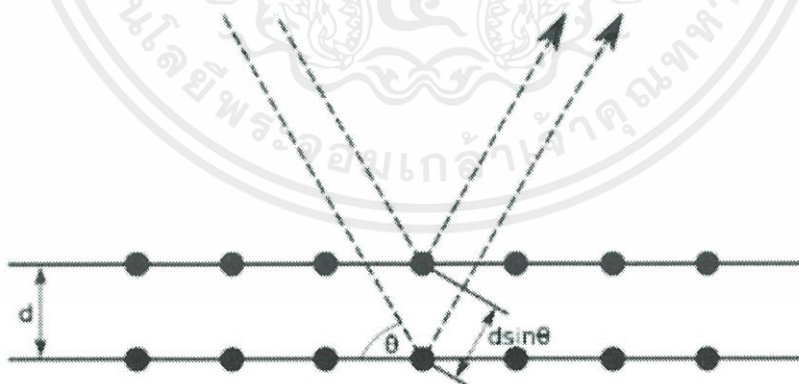
โดยค่า n คือ จำนวนเต็มใดๆ

λ คือ ความยาวคลื่นของรังสีเอกซ์ มีค่าเท่ากับ 1.54 อังสตรอม

d คือ ระยะห่างระหว่างระนาบของผลึก

θ คือ มุมของรังสีเอกซ์ที่ตกกระทบ

เมื่อรังสีเอกซ์ตกกระทบที่บริเวณพื้นที่ผิวจะเกิดการหักเหของรังสีสะท้อนออกมาทำมุมกับ ระนาบของอนุภาคเท่ากับมุมของลำรังสีตกกระทบดังภาพที่ 2.15



ภาพที่ 2.15 แผนภาพแสดงการตกกระทบของรังสีเอกซ์โดยอาศัยกฎของแบรกก์ (Bragg's law)

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้าไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

บทที่ 3

วิธีการทดลอง

ในบทนี้จะกล่าวถึงสารเคมีวัสดุอุปกรณ์ที่ใช้กระบวนการเตรียมผงที่กระบวนการเตรียมสารนาโนไทเทเนตที่มีโครงสร้างแบบชั้น รวมไปถึงการตรวจสอบเฟสที่เกิดขึ้น โครงสร้างจุลภาค และสมบัติต่างๆ ที่เกี่ยวข้องโดยขั้นตอนการทดลองทั้งหมดได้แสดงไว้เป็นแผนผังในภาพที่ 3.1 ซึ่งมีรายละเอียดดังนี้

3.1 สารเคมีที่ใช้

- 3.1.1 ผงซีเซียมคาร์บอเนต (Cs_2CO_3)
- 3.1.2 ผงไทเทเนียมไดออกไซด์ (TiO_2)
- 3.1.3 ผงโพแทสเซียมไบคาร์บอเนต (KHCO_3)
- 3.1.4 ผงซิงค์ออกไซด์ (ZnO)
- 3.1.5 น้ำปราศจากไอออน (DI water)
- 3.1.6 เอทานอล ($\text{C}_2\text{H}_6\text{O}$) ความบริสุทธิ์ 95 %

3.2 วัสดุและอุปกรณ์ที่ใช้

- 3.2.1 เครื่องวิเคราะห์การเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ (X-Ray Diffractometer หรือ XRD)
- 3.2.2 กล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด (scanning electron microscope)
- 3.2.3 ครกหยกสำหรับบดสาร (mortar)
- 3.2.4 ขวดฉีดเอทานอล
- 3.2.5 ถ้วยอะลูมินาสำหรับเผาสาร (alumina crucible)
- 3.2.6 ตู้ดูดความชื้น
- 3.2.7 เต้าไฟฟ้าสำหรับเผาสารที่อุณหภูมิสูง
- 3.2.8 ซ้อนตักสาร
- 3.2.9 เทปพันท่อน้ำ
- 3.2.10 เครื่องชั่งดิจิตอลความละเอียด 0.0001 กรัม

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้าไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

- 3.2.11 กระดาษหิซซู
- 3.2.12 ตะแกรงร่อน
- 3.2.13 เครื่องกวนสารละลายพร้อมให้ความร้อน
- 3.2.14 ปีกเกอร์
- 3.2.15 ตู้อบสารอุณหภูมิ 100°ซ

3.3 กระบวนการเตรียมผง

ในงานวิจัยนี้เลือกใช้การเตรียมผงของสารด้วยวิธีมิกซ์ออกไซด์ (mixed oxide) โดยผสมสารด้วยเทคนิคการบดย่อยด้วยลูกบอล (ball-milling) ซึ่งเป็นเทคนิคการเตรียมผงของสารเชิงฟิสิกส์ที่ได้รับความนิยม เนื่องจากเป็นเทคนิคที่ง่าย ไม่ยุ่งยากซับซ้อน มีค่าใช้จ่ายน้อย และเตรียมได้ปริมาณมากในแต่ละครั้งแต่ผงที่ได้จะมีขนาดอนุภาคอยู่ในระดับไมโครเมตร มีความบริสุทธิ์ต่ำ และต้องการอุณหภูมิในการเผาแคลไซน์สูง ซึ่งมีรายละเอียดดังนี้ เริ่มจากการสังเคราะห์ตั้งต้นตามสัดส่วนที่เหมาะสมโดยที่

- ผงซีเซียมไทเทเนตออกไซด์ในสูตร $Cs_2Ti_6O_{13}$ จะใช้สารตั้งต้นคือ Cs_2CO_3 และ TiO_2 ซึ่งมีสมการเคมีคือ



- ผงซีเซียมไทเทเนตออกไซด์ในสูตร $Cs_{0.7}Ti_{1.825}O_4$ จะใช้สารตั้งต้นคือ $0.35Cs_2CO_3$ และ $1.825TiO_2$ ซึ่งมีสมการเคมีคือ



- ผงโพแทสเซียมซิงค์ไทเทเนตออกไซด์ในสูตร $K_{0.8}Zn_{0.4}Ti_{1.6}O_4$ จะใช้สารตั้งต้นคือ $0.8KHCO_3$, $0.4ZnO$ และ $1.6TiO_2$ ซึ่งมีสมการเคมีคือ

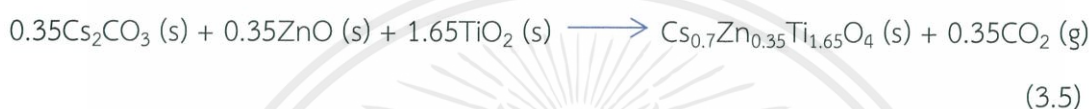


เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้าไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

- ผงซีเซียมไทเทเนตออกไซด์ในสูตร $Cs_2Ti_5O_{11}$ จะใช้สารตั้งต้นคือ Cs_2CO_3 และ $5TiO_2$ ซึ่งมีสมการเคมีคือ



- ผงซีเซียมซิงค์ไทเทเนตออกไซด์ในสูตร $Cs_{0.7}Zn_{0.35}Ti_{1.65}O_4$ จะใช้สารตั้งต้นคือ $0.35Cs_2CO_3$, $0.35ZnO$ และ $1.65TiO_2$ ซึ่งมีสมการเคมีคือ



จากนั้นนำสารมาใส่ในกระป๋องพลาสติกที่บรรจุลูกบอลลูมินา แล้วเติมเอทานอลผสมกับน้ำปราศจากไอออนในอัตราส่วน 1:1 ลงไปเพื่อเป็นตัวช่วยในการหล่อลื่น ปิดฝาให้สนิทแล้วนำไปทำการบดย่อยผสมสารด้วยเครื่องบดย่อยแบบลูกบอล (ball-milling) ดังแสดงในภาพที่ 3.1 เป็นเวลานาน 2 ชั่วโมง แล้วนำไปอบให้แห้ง จากนั้นนำผงที่ผสมได้ใส่ในถ้วยอลูมินา ปิดฝาให้สนิท แล้วนำไปเผาแคลไซน์ด้วยเตาไฟฟ้า ดังภาพที่ 3.2 ที่อุณหภูมิที่กำหนด โดยมีแผนผังจำลองขั้นตอนการเผาแคลไซน์ดังภาพที่ 3.3 ซึ่งอุณหภูมิที่ใช้ในการแคลไซน์อยู่ในช่วง 800 – 1000 องศาเซลเซียสขึ้นอยู่กับสัดส่วนองค์ประกอบที่เกี่ยวข้อง โดยใช้เวลาเผาแห้งเป็นเวลา 20 ชั่วโมงด้วยอัตราการขึ้นของอุณหภูมิเป็น 10 องศาเซลเซียสต่อนาที และอัตราการลดลงของอุณหภูมิเป็น 20 องศาเซลเซียสต่อนาที

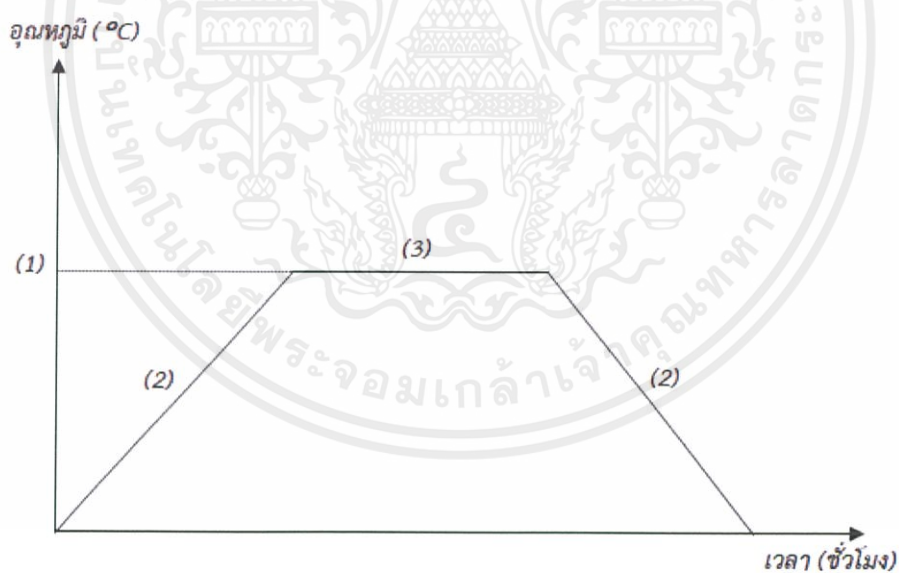


ภาพที่ 3.1 เครื่อง high energy ball milling

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้



ภาพที่ 3.2 เตาไฟฟ้าสำหรับเผาสาร

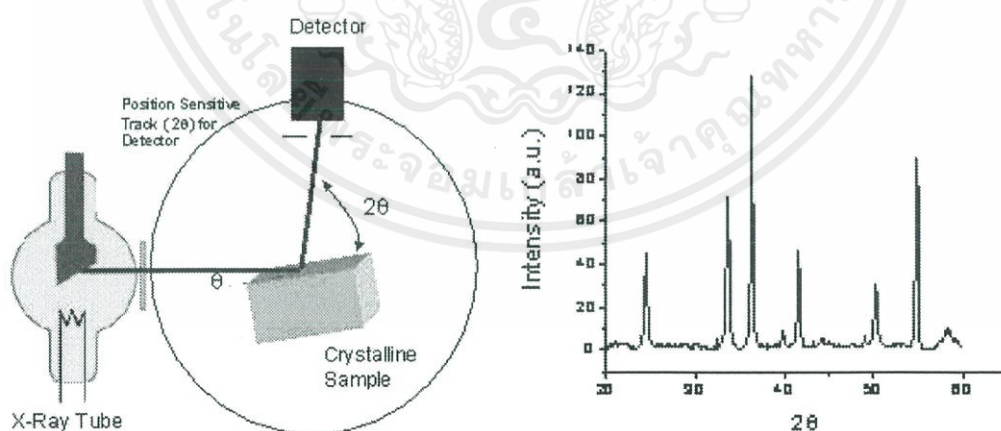


ภาพที่ 3.3 แผนผังการเผาแคลไซต์ โดยมีตัวแปรคือ (1) อุณหภูมิที่ใช้ (2) อัตราการขึ้น/ลงของอุณหภูมิ และ (3) เวลาเผาแซ่

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

3.4 การตรวจสอบเฟสของสาร

ในงานวิจัยนี้ได้ใช้เทคนิคการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ (X-ray diffracton technique) ในการตรวจสอบหาชนิดและปริมาณของเฟสที่เกิดขึ้นโดยอาศัยหลักการตกกระทบของรังสีเอกซ์ลงบนผิววัสดุแล้วเกิดการกระเจิง (Scattering) และเลี้ยวเบนโดยมีมุมในการเลี้ยวเบนแตกต่างกันไปขึ้นอยู่กับโครงสร้างผลึกและระนาบ (hkl) ที่รังสีตกกระทบภายในวัสดุ โดยที่รูปแบบของการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ของวัสดุแต่ละชนิดนั้นก็จะมีเฉพาะเจาะจงสำหรับวัสดุนั้นๆ ดังนั้นเมื่อนำเครื่องมือสำหรับตรวจ (detector) มารองรับรังสีเอกซ์ที่กระเจิงออกมาจากวัสดุในตำแหน่งต่างๆ ก็จะสามารถตรวจสอบได้ว่าวัสดุนั้นเป็นวัสดุหรือสารชนิดใด โดยพิจารณาจากข้อมูลของความสัมพันธ์ระหว่างค่ามุมของแบรกก์ (Bragg's angle) และความเข้มของพีครังสีเอกซ์ของรูปแบบการเลี้ยวเบนที่ปรากฏ ซึ่งสารแต่ละชนิดจะมีรูปแบบของการเลี้ยวเบนที่เป็นลักษณะเฉพาะแตกต่างกันไปจึงสามารถนำรูปแบบของการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ที่ตรวจสอบได้มาเปรียบเทียบกับข้อมูลของสารชนิดต่างๆ ที่มีอยู่ในฐานข้อมูลมาตรฐาน (JCPDS files) เพื่อตรวจสอบชนิดของเฟสที่เกิดขึ้นได้ โดยเริ่มจากการนำผงที่เตรียมได้มาแพคใส่ใน holder จากนั้นนำไปวางที่บริเวณช่องสำหรับวางชิ้นงานในเครื่อง X-ray diffractometer ดังแสดงในภาพที่ 3.4 แล้วจึงเดินเครื่องโดยใช้เป้าทองแดง ($\text{CuK}\alpha$) ที่ให้รังสีเอกซ์ค่าความยาวคลื่นประมาณ 1.54 \AA ออกมาด้วย step ประมาณ 0.02 องศาต่อนาที จากค่ามุม 2θ ที่ 10 องศาไปจนถึงที่ค่ามุม 2θ ที่ 70 องศา



ภาพที่ 3.4 หลักการตรวจสอบเฟสด้วยเทคนิค XRD และตัวอย่างรูปแบบการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้



ภาพที่ 3.5 เครื่อง X-Ray diffractometer

3.4.1 การคำนวณหาค่าคงที่ของแลตทิซ (lattice parameter)

เมื่อได้กราฟความสัมพันธ์ระหว่างความเข้มกับมุม 2θ แล้วนำค่ามุม 2θ ที่ได้มาหาค่า d-spacing จากกฎของแบรกก์ตามสมการที่ 3.6

$$d = \frac{\lambda}{2\sin\theta} \quad (3.6)$$

เมื่อ d คือ ระยะห่างระหว่างระนาบ (d-spacing)

λ คือ ความยาวคลื่นของรังสีเอกซ์มีค่าเท่ากับ 1.54 Å

ซึ่งสารในระบบนี้มีโครงสร้างผลึกเป็นแบบออร์โธโรมบิก จะสามารถหาค่าคงที่ของแลตทิซได้ตามสมการที่ 3.7

$$\frac{1}{d^2} = \frac{h^2}{a^2} + \frac{k^2}{b^2} + \frac{l^2}{c^2} \quad (3.7)$$

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้คัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

3.4.2 การคำนวณหาขนาดผลึก (crystallite size)

เมื่อได้กราฟความสัมพันธ์ระหว่างความเข้มกับมุม 2θ แล้วนำค่ามุม 2θ ที่ได้มาคำนวณหาขนาดผลึกจากสมการของเซอร์เรอตามสมการที่ 3.8

$$B_{crystallite} = \frac{k\lambda}{L \cos \theta} \quad (3.8)$$

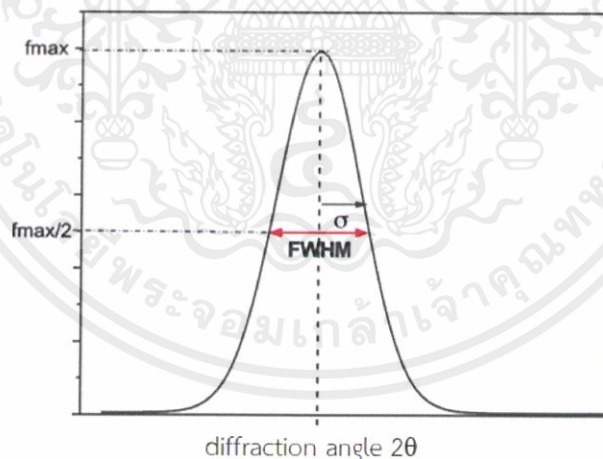
เมื่อ $B_{crystallite}$ คือ ความกว้างเชิงรัศมีที่ความเข้มเท่ากับครึ่งหนึ่งของ FWHM (full width at half maximum)

λ คือ ความยาวคลื่นของรังสีเอกซ์

θ คือ มุมของแบรกก์

L คือ ขนาดผลึกเฉลี่ยที่วัดในทิศตั้งฉากกับผิวของตัวอย่าง

k คือ ค่าคงที่ ซึ่งเมื่อพิสูจน์ด้วยสมการของเซอร์เรอจากเส้นกราฟแบบ Gaussian และผลึกเป็นแบบคิวบิกมีขนาดสม่ำเสมอจะได้ว่า $k = 0.94$ อย่างไรก็ตามค่า k สามารถเปลี่ยนแปลงได้ในช่วง $0.89 - 1.39$ ขึ้นอยู่กับลักษณะของผลึก ทั้งนี้เนื่องจากการวิเคราะห์ด้วยวิธีนี้มีความคลาดเคลื่อนอยู่ที่ $\pm 10\%$ ดังนั้นจึงอนุโลมให้ใช้ $k = 1$ ได้เช่นกัน



ภาพที่ 3.6 พีคการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์แบบมาตรฐานแสดง FWHM (full width at half maximum)

สำหรับค่าความเครียดของแลตทิซก็สามารถเขียนสมการความสัมพันธ์ได้ ดังนี้

$$\beta_{strain} = \eta \tan \theta \quad (3.9)$$

เมื่อ η คือ ความเครียด (strain) ภายในวัสดุ

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้คัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

บทที่ 4

ผลและการอภิปรายผลการทดลอง

ในบทนี้จะนำเสนอผลการทดลองที่ได้จากการเตรียมผงของสารในระบบไทเทเนตที่มีโครงสร้างแบบชั้น โดยจะแสดงถึงผลการตรวจสอบเฟสและสัณฐานของผง และ ผลจากการตรวจสอบเฟส สมบัติกายภาพ โครงสร้างจุลภาค พร้อมทั้งอภิปรายผลการทดลองที่ได้ ดังต่อไปนี้

4.1 ผลของการบดย่อยซ้ำภายหลังกระบวนการเตรียมของสารในระบบ $\text{Cs}_2\text{Ti}_6\text{O}_{13}$

ในการศึกษาผลของการบดย่อยด้วยลูกบอลซ้ำ ภายหลังกระบวนการเตรียมสารนั้นจะเลือกใช้สารในระบบซีเซียมไทเทเนตที่มีสูตรเคมีเป็น $\text{Cs}_2\text{Ti}_6\text{O}_{13}$ มาเป็นตัวแทนสารในระบบไทเทเนตที่มีโครงสร้างแบบชั้นเพื่อศึกษาอิทธิพลของกระบวนการเตรียมที่มีต่อระยะห่างระหว่างชั้นของโครงสร้างในระบบนี้ นอกจากนี้ยังได้ศึกษาเฟสที่เกิดขึ้น ค่าคงที่แลททิซ ขนาดผลึก และความเครียดในผลึกควบคู่ไปด้วย

4.1.1 ผลการตรวจสอบผง $\text{Cs}_2\text{Ti}_6\text{O}_{13}$ ก่อนการบดย่อยซ้ำ

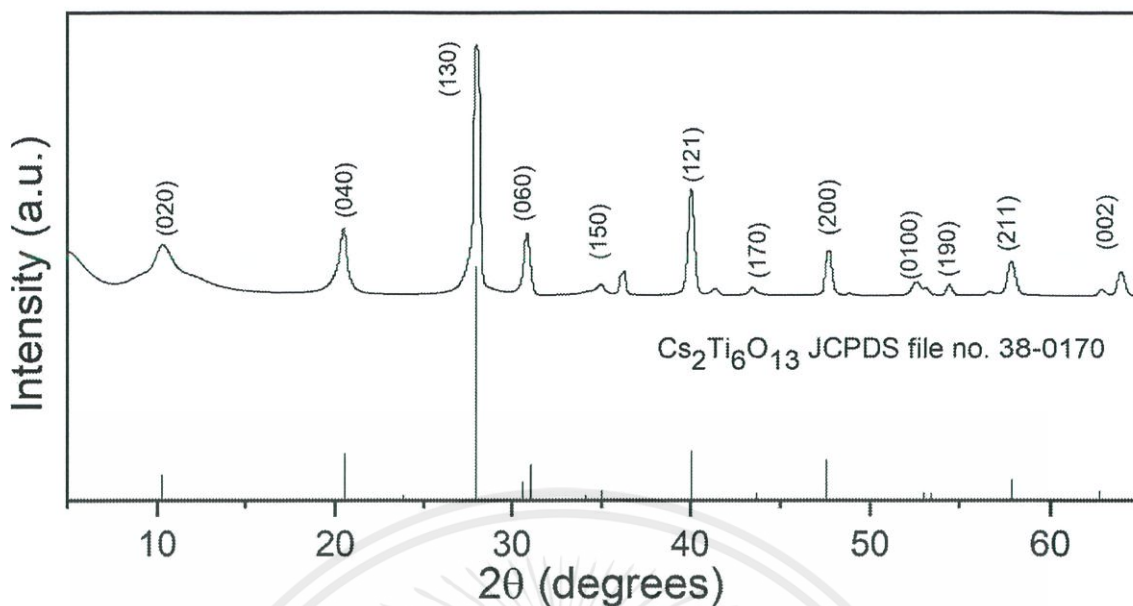
โดยเมื่อทำการเตรียมผงซีเซียมไทเทเนต ($\text{Cs}_2\text{Ti}_6\text{O}_{13}$) ด้วยวิธีมิกส์ออกไซด์ และนำไปเผาแคลไซน์ที่อุณหภูมิ 800 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 20 ชั่วโมงโดยมีอัตราการขึ้นของอุณหภูมิเป็น 10 องศาเซลเซียส ต่อนาทีและอัตราการลดลงของอุณหภูมิ 20 องศาเซลเซียส ต่อนาที จากนั้นนำผงที่ผ่านการแคลไซน์ในขั้นตอนนี้ไปตรวจสอบลักษณะทางกายภาพและเฟสที่เกิดขึ้น พบว่า ได้ผลดังภาพที่ 4.1

และ 4.2



ภาพที่ 4.1 ลักษณะทางกายภาพของผง $\text{Cs}_2\text{Ti}_6\text{O}_{13}$ เมื่อผ่านการแคลไซน์ที่อุณหภูมิ 800 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 20 ชั่วโมงโดยมีอัตราการขึ้นของอุณหภูมิเป็น 10 องศาเซลเซียส/นาทีและอัตราการลดลงของอุณหภูมิ 20 องศาเซลเซียส/นาที

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้



ภาพที่ 4.2 ผลการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ (XRD) ของผง $\text{Cs}_2\text{Ti}_6\text{O}_{13}$ เมื่อผ่านการแคลไซน์ที่อุณหภูมิ 800 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 20 ชั่วโมงโดยมีอัตราการขึ้นของอุณหภูมิเป็น 10 องศาเซลเซียส ต่อ นาทีและอัตราการลดลงของอุณหภูมิ 20 องศาเซลเซียส ต่อ นาที เมื่อเทียบกับแฟ้มข้อมูล JCPDS file no. 38-0170

ในภาพที่ 4.1 จะเห็นว่าผง $\text{Cs}_2\text{Ti}_6\text{O}_{13}$ ที่ผ่านการแคลไซน์แล้วนั้นมีลักษณะเป็นสีขาวขุ่น มีเนื้อละเอียด และเมื่อตรวจสอบด้วยเทคนิค XRD ได้ผลดังภาพที่ 4.2 พบว่าผง $\text{Cs}_2\text{Ti}_6\text{O}_{13}$ ที่เตรียมได้ไม่มีเฟสแปลกปลอมเกิดขึ้น มีรูปแบบการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์สอดคล้องกับข้อมูลของ $\text{Cs}_2\text{Ti}_6\text{O}_{13}$ ในแฟ้มข้อมูล JCPDS file no. 38-0170 ซึ่งมีโครงสร้างเป็นแบบอโรโรรมบิกและมีขนาดแลตทิซ $a = 3.825 \text{ \AA}$ $b = 17.27 \text{ \AA}$ และ $c = 2.961 \text{ \AA}$ ใน space group I ซึ่งเมื่อทำการคำนวณค่าคงที่แลตทิซจากกราฟ XRD นี้ พบว่าได้ค่า $a = 3.809 \text{ \AA}$ $b = 17.366 \text{ \AA}$ และ $c = 2.944 \text{ \AA}$ ซึ่งสอดคล้องกับข้อมูลมาตรฐานนี้ อีกทั้งยังได้ทำการคำนวณค่าขนาดผลึก และความเครียดผลึกด้วยสมการ Scherrer ซึ่งขนาดผลึกมีค่า = 22.405 nm และ ความเครียดผลึก = 0.000416

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

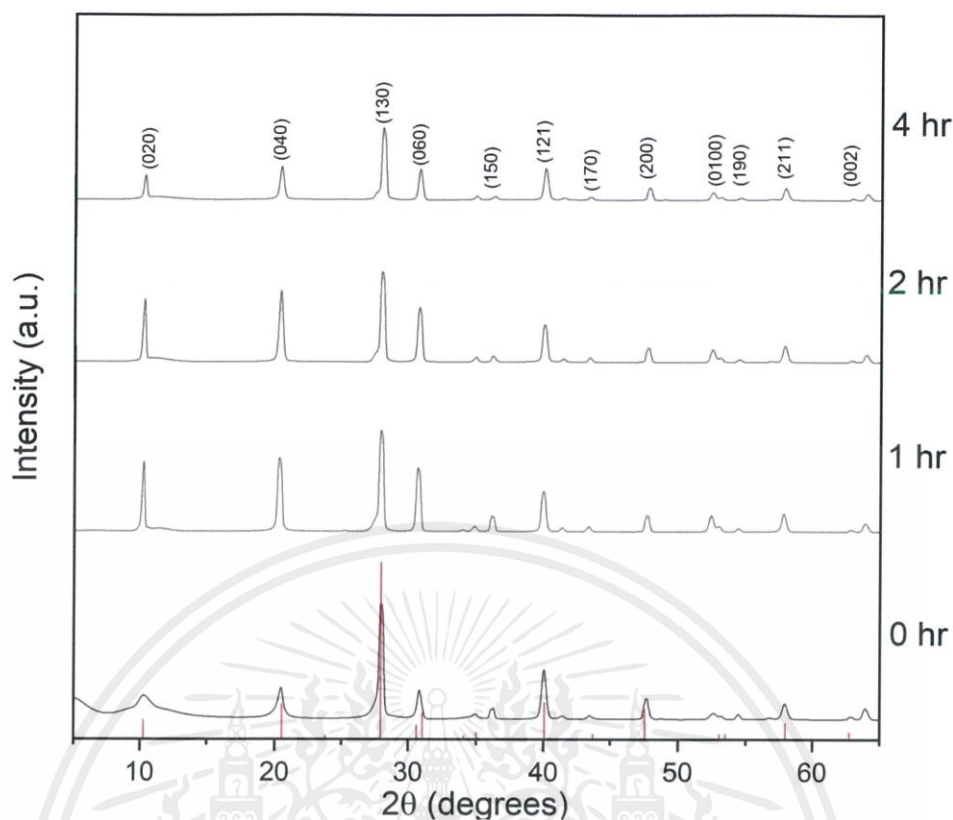
4.1.2 ผลการตรวจสอบผง $\text{Cs}_2\text{Ti}_6\text{O}_{13}$ หลังการบดย่อยซ้ำ

นำผงซีเซียมไทเทเนต ($\text{Cs}_2\text{Ti}_6\text{O}_{13}$) ที่เตรียมด้วยวิธีมิกส์ออกไซด์ และเผาแคลไซน์ที่อุณหภูมิ 800 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 20 ชั่วโมงโดยมีอัตราการขึ้นของอุณหภูมิเป็น 10 องศาเซลเซียส/นาทีก และอัตราการลดลงของอุณหภูมิ 20 องศาเซลเซียส/นาทีก แล้วมาบดย่อยซ้ำด้วยลูกบอล เป็นเวลานาน 1 2 และ 4 ชั่วโมง จากนั้นตรวจสอบลักษณะทางกายภาพและเฟสที่เกิดขึ้นเมื่อบดย่อยเป็นเวลานาน ต่างๆกัน ได้ผลดังภาพที่ 4.3 และ 4.4



ภาพที่ 4.3 ลักษณะกายภาพของผง $\text{Cs}_2\text{Ti}_6\text{O}_{13}$ ที่ผ่านการบดย่อยซ้ำเป็นเวลานานต่างๆ

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

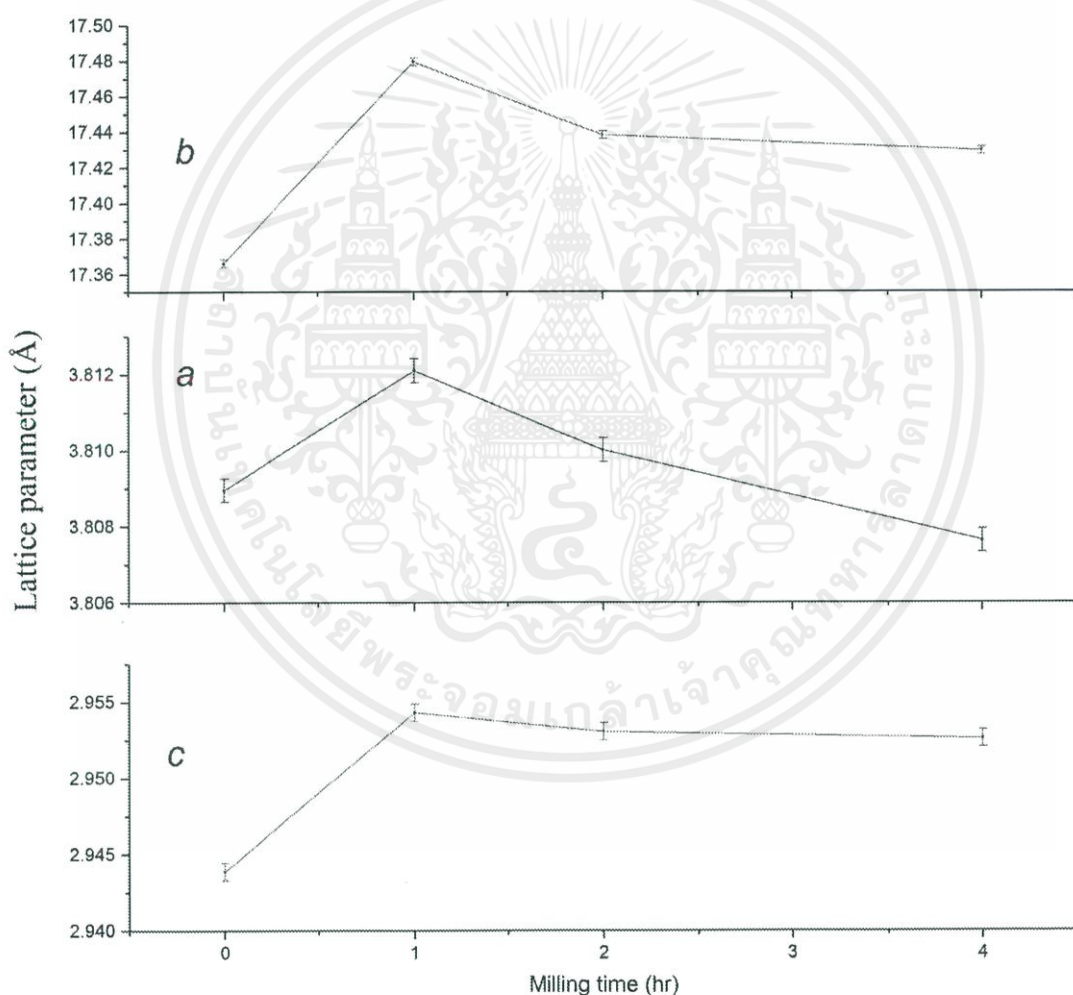


ภาพที่ 4.4 ผลการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ (XRD) ของผง $\text{Cs}_2\text{Ti}_6\text{O}_{13}$ เมื่อผ่านการแคลไซน์ที่อุณหภูมิ 800 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 20 ชั่วโมงโดยมีอัตราการขึ้นของอุณหภูมิเป็น 10 องศาเซลเซียส ต่อ นาทีและอัตราการลดลงของอุณหภูมิ 20 องศาเซลเซียส ต่อ นาที และบดย่อยซ้ำเป็นเวลาต่างๆ เมื่อเทียบกับแฟ้มข้อมูล JCPDS file no. 38-0170

ในภาพที่ 4.3 จะเห็นว่าผง $\text{Cs}_2\text{Ti}_6\text{O}_{13}$ ที่ผ่านการบดย่อยซ้ำทั้งหมดนั้นมีลักษณะเป็นสีขาวขุ่น มีเนื้อละเอียดคล้ายคลึงกัน และเมื่อตรวจสอบด้วยเทคนิค XRD ได้ผลดังภาพที่ 4.4 ซึ่งพบว่าผง $\text{Cs}_2\text{Ti}_6\text{O}_{13}$ ที่ผ่านการบดย่อยซ้ำเป็นเวลานาน 1 2 และ 4 ชั่วโมงนั้น มีลักษณะเฟสที่เกิดขึ้นไม่แตกต่างจากก่อนการบดย่อยซ้ำเลย (0 ชั่วโมง) โดยรูปแบบการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ของสารทั้งหมดสอดคล้องกับข้อมูลของ $\text{Cs}_2\text{Ti}_6\text{O}_{13}$ ในแฟ้มข้อมูล JCPDS file no. 38-0170 ซึ่งมีโครงสร้างเป็นแบบ ออโรรมบิกและมีขนาดแลตทิซ $a = 3.825 \text{ \AA}$ $b = 17.27 \text{ \AA}$ และ $c = 2.961 \text{ \AA}$ ใน space group I และเมื่อทำการคำนวณค่าคงที่แลตทิซจากกราฟ XRD นี้ พบว่าค่าที่ได้แสดงไว้ดังตารางที่ 4.1 ซึ่งจากข้อมูลเมื่อนำค่าคงที่แลตทิซทั้งหมดไปพล็อตเป็นกราฟพบว่า แสดงดังภาพที่ 4.5

ตารางที่ 4.1 ค่าคงที่แลตทิซ ระยะห่างระหว่างชั้น และ ปริมาตรเซลล์ ของ $\text{Cs}_2\text{Ti}_6\text{O}_{13}$ ที่ผ่านการบด ย่อยซ้ำเป็นเวลาต่างๆ

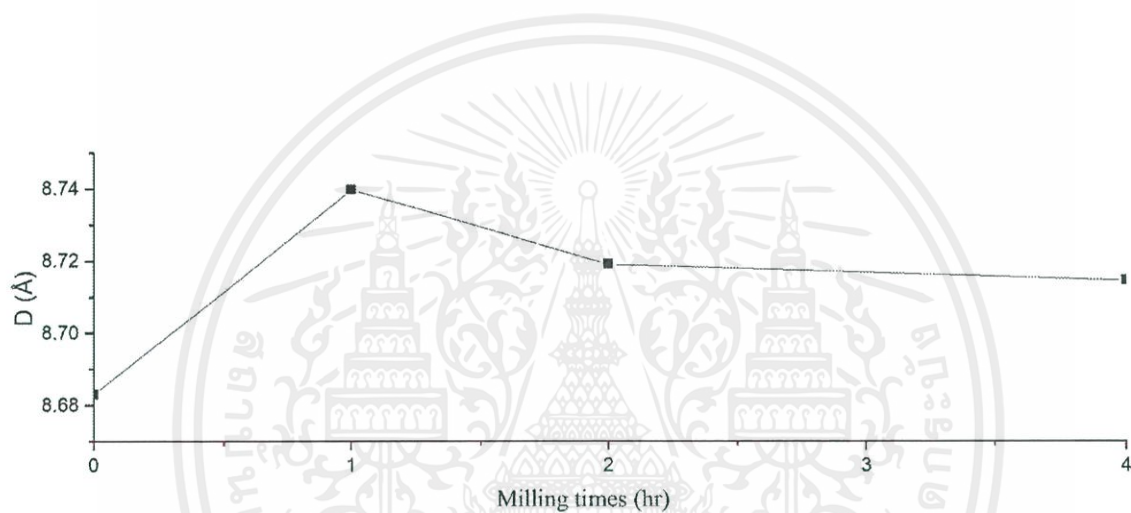
เวลาในการบด ย่อยซ้ำ (ชั่วโมง)	ค่าคงที่แลตทิซ (Å)			ระยะห่างระหว่างชั้น (D) (Å)	ปริมาตรเซลล์ (Å ³)
	a	b	c		
0	3.8089	17.3661	2.9439	8.6830	194.7272
1	3.8121	17.4795	2.9543	8.7398	196.8570
2	3.8100	17.4382	2.9531	8.7191	196.1997
4	3.8076	17.4294	2.9526	8.7147	195.9480



ภาพที่ 4.5 ค่าคงที่แลตทิซของ $\text{Cs}_2\text{Ti}_6\text{O}_{13}$ ที่ผ่านการบดย่อยซ้ำเป็นเวลาต่างๆ

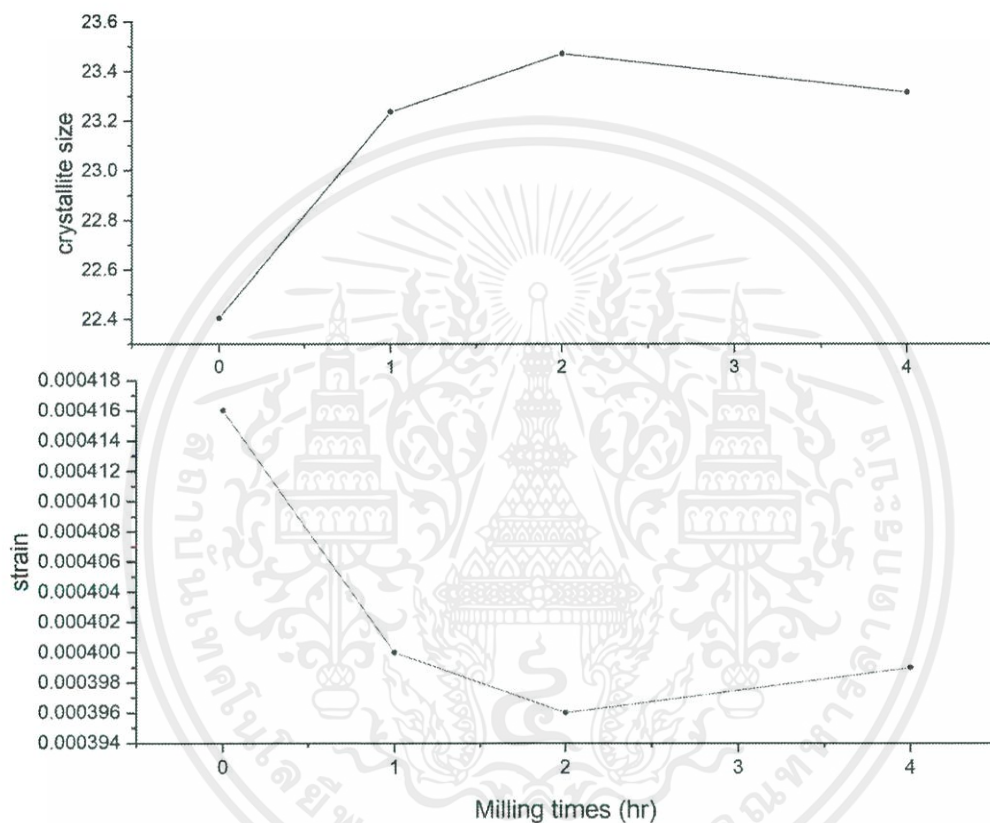
เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

จากภาพที่ 4.5 จะเห็นว่าเมื่อทำการบดย่อยซ้ำเป็นเวลา 1 ชั่วโมง ค่าคงที่แลททิซมีค่าเพิ่มขึ้นอย่างเห็นได้ชัด แต่เมื่อบดย่อยเพิ่มขึ้นอีกเป็น 2 และ 4 ชั่วโมง พบว่าค่ากลับลดลงนั้นหมายถึงการบดย่อยทำให้ผลึกเกิดการเปลี่ยนแปลงรูปร่างไป โดยจากข้อมูลในตารางที่ 4.1 จะเห็นว่าค่าปริมาตรหน่วยเซลล์มีการเปลี่ยนแปลงเมื่อทำการบดย่อยซ้ำในเวลาต่างๆ จากนั้นนำค่าแลททิซพารามิเตอร์ในแกน b มาคำนวณหาระยะห่างระหว่างชั้น (D) ของโครงสร้างแบบชั้นของ $\text{Cs}_2\text{Ti}_6\text{O}_{13}$ ได้ผลดังแสดงในตารางที่ 4.1 ซึ่งพบว่าค่าระยะห่างมีค่าเพิ่มขึ้น เมื่อเริ่มบดย่อยที่ 1 ชั่วโมงแต่เมื่อบดย่อยเพิ่มเข้าไปอีกเป็น 2 ชั่วโมง ค่ากลับลดลง และค่อยๆคงที่เมื่อเวลาบดย่อยผ่านไป 4 ชั่วโมง โดยสามารถเขียนเป็นกราฟได้ดังภาพที่ 4.6



ภาพที่ 4.6 ระยะห่างระหว่างชั้นของโครงสร้างแบบชั้นของ $\text{Cs}_2\text{Ti}_6\text{O}_{13}$ ที่ผ่านการบดย่อยซ้ำเป็นเวลาต่างๆ

จากนั้นได้ทำการคำนวณค่าขนาดผลึก และความเครียดผลึกด้วยสมการ Scherrer จากกราฟ XRD ในภาพที่ 4.4 พบว่าได้ผลดังแสดงในภาพที่ 4.7 ซึ่งจากผลที่ได้จะเห็นว่าค่าขนาดผลึกเพิ่มขึ้นเมื่อทำการบดย่อยซ้ำและมีค่าสูงสุดเมื่อบดย่อยเป็นเวลา 2 ชั่วโมง จากนั้นเมื่อเพิ่มเวลาในการบดย่อยไปอีกพบว่า ค่าขนาดผลึกกลับลดลง ในขณะที่ค่าความเครียดในผลึกลดลงอย่างตามลำดับและเพิ่มขึ้นเล็กน้อยที่ 4 ชั่วโมง



ภาพที่ 4.7 ขนาดผลึกและความเครียดผลึกของ $\text{Cs}_2\text{Ti}_6\text{O}_{13}$ ที่ผ่านการบดย่อยซ้ำเป็นเวลาต่างๆ

4.2 ผลของการบดย่อยซ้ำภายหลังกระบวนการเตรียมของสารในระบบ



ในการศึกษาผลของการบดย่อยด้วยลูกบอลซ้ำ ภายหลังจากกระบวนการเตรียมสารนั้นจะเลือกใช้สารในระบบซีเซียมไทเทเนตที่มีสูตรเคมีเป็น $\text{Cs}_{0.7}\text{Zn}_{0.35}\text{Ti}_{1.65}\text{O}_4$ มาเป็นตัวแทนสารในระบบไทเทเนตที่มีโครงสร้างแบบชั้นเพื่อศึกษาอิทธิพลของกระบวนการเตรียมที่มีต่อระยะห่างระหว่างชั้นของโครงสร้างในระบบนี้ นอกจากนี้ยังได้ศึกษาเฟสที่เกิดขึ้น ค่าคงที่แลททิซ ขนาดผลึก และความเครียดในผลึกควบคู่ไปด้วย

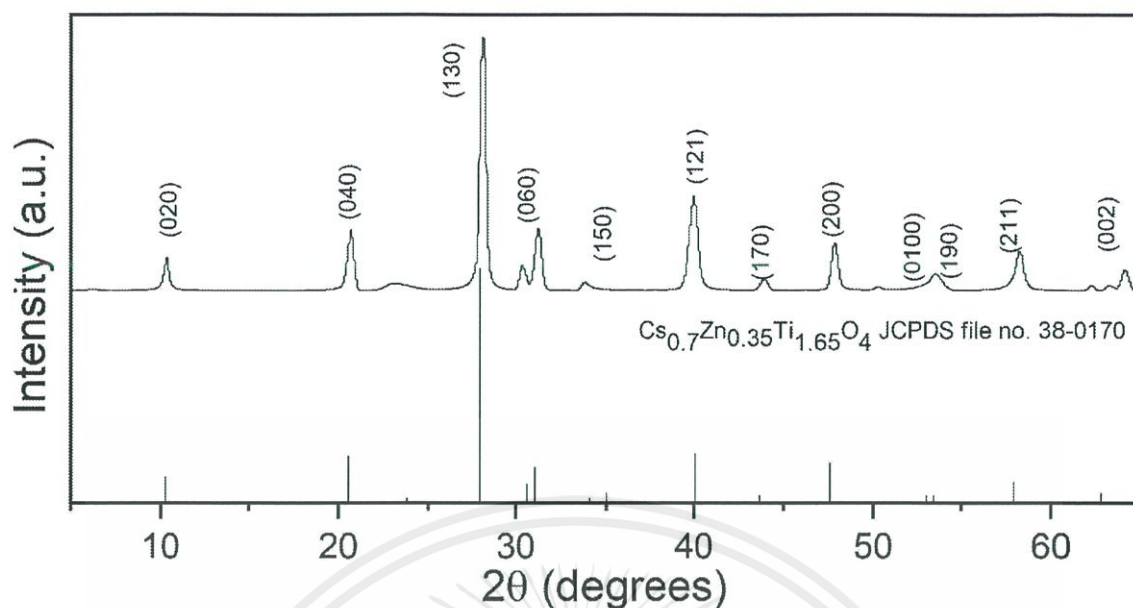
4.2.1 ผลการตรวจสอบผง $\text{Cs}_{0.7}\text{Zn}_{0.35}\text{Ti}_{1.65}\text{O}_4$ ก่อนการบดย่อยซ้ำ

โดยเมื่อทำการเตรียมผงซีเซียมไทเทเนต ($\text{Cs}_{0.7}\text{Zn}_{0.35}\text{Ti}_{1.65}\text{O}_4$) ด้วยวิธีมิกส์ออกไซด์ และนำไปเผาแคลไซน์ที่อุณหภูมิ 800 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 20 ชั่วโมงโดยมีอัตราการขึ้นของอุณหภูมิเป็น 10 องศาเซลเซียส ต่อนาทีและอัตราการลดลงของอุณหภูมิ 20 องศาเซลเซียส ต่อนาที จากนั้นนำผงที่ผ่านการแคลไซน์ในขั้นตอนนี้ไปตรวจสอบลักษณะทางกายภาพและเฟสที่เกิดขึ้น พบว่า ได้ผลดังภาพที่ 4.8 และ 4.10



ภาพที่ 4.8 ลักษณะทางกายภาพของผง $\text{Cs}_{0.7}\text{Zn}_{0.35}\text{Ti}_{1.65}\text{O}_4$ เมื่อผ่านการแคลไซน์ที่อุณหภูมิ 800 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 20 ชั่วโมงโดยมีอัตราการขึ้นของอุณหภูมิเป็น 10 องศาเซลเซียส/นาทีและอัตราการลดลงของอุณหภูมิ 20 องศาเซลเซียส/นาที

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้



ภาพที่ 4.9 ผลการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ (XRD) ของผง $\text{Cs}_{0.7}\text{Zn}_{0.35}\text{Ti}_{1.65}\text{O}_4$ เมื่อผ่านการแคลไซน์ที่อุณหภูมิ 800 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 20 ชั่วโมงโดยมีอัตราการขึ้นของอุณหภูมิเป็น 10 องศาเซลเซียส ต่อนาทีและอัตราการลดลงของอุณหภูมิ 20 องศาเซลเซียส ต่อนาที เมื่อเทียบกับแฟ้มข้อมูล JCPDS file no. 38-0170

ในภาพที่ 4.8 จะเห็นว่าผง $\text{Cs}_{0.7}\text{Zn}_{0.35}\text{Ti}_{1.65}\text{O}_4$ ที่ผ่านการแคลไซน์แล้วนั้นมีลักษณะเป็นสีขาวขุ่น มีเนื้อละเอียด และเมื่อตรวจสอบด้วยเทคนิค XRD ได้ผลดังภาพที่ 4.9 พบว่าผง $\text{Cs}_{0.7}\text{Zn}_{0.35}\text{Ti}_{1.65}\text{O}_4$ ที่เตรียมได้ไม่มีเฟสแปลกปลอมเกิดขึ้น มีรูปแบบการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์สอดคล้องกับข้อมูลของ $\text{Cs}_{0.7}\text{Zn}_{0.35}\text{Ti}_{1.65}\text{O}_4$ ในแฟ้มข้อมูล JCPDS file no. 38-0170 ซึ่งมีโครงสร้างเป็นแบบอโรธอมบิกและมีขนาดแลตทิซ $a = 3.825 \text{ \AA}$ $b = 17.27 \text{ \AA}$ และ $c = 2.961 \text{ \AA}$ ใน space group I ซึ่งเมื่อทำการคำนวณค่าคงที่แลตทิซจากกราฟ XRD นี้ พบว่าได้ค่า $a = 3.7932 \text{ \AA}$ $b = 17.1691 \text{ \AA}$ และ $c = 2.9454 \text{ \AA}$ ซึ่งสอดคล้องกับข้อมูลมาตรฐานนี้ อีกทั้งยังได้ทำการคำนวณค่าขนาดผลึก และความเครียดผลึกด้วยสมการ Scherrer ซึ่งขนาดผลึกมีค่า $= 21.879 \text{ nm}$ และความเครียดผลึก $= 0.000427$

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้คัดลอกเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

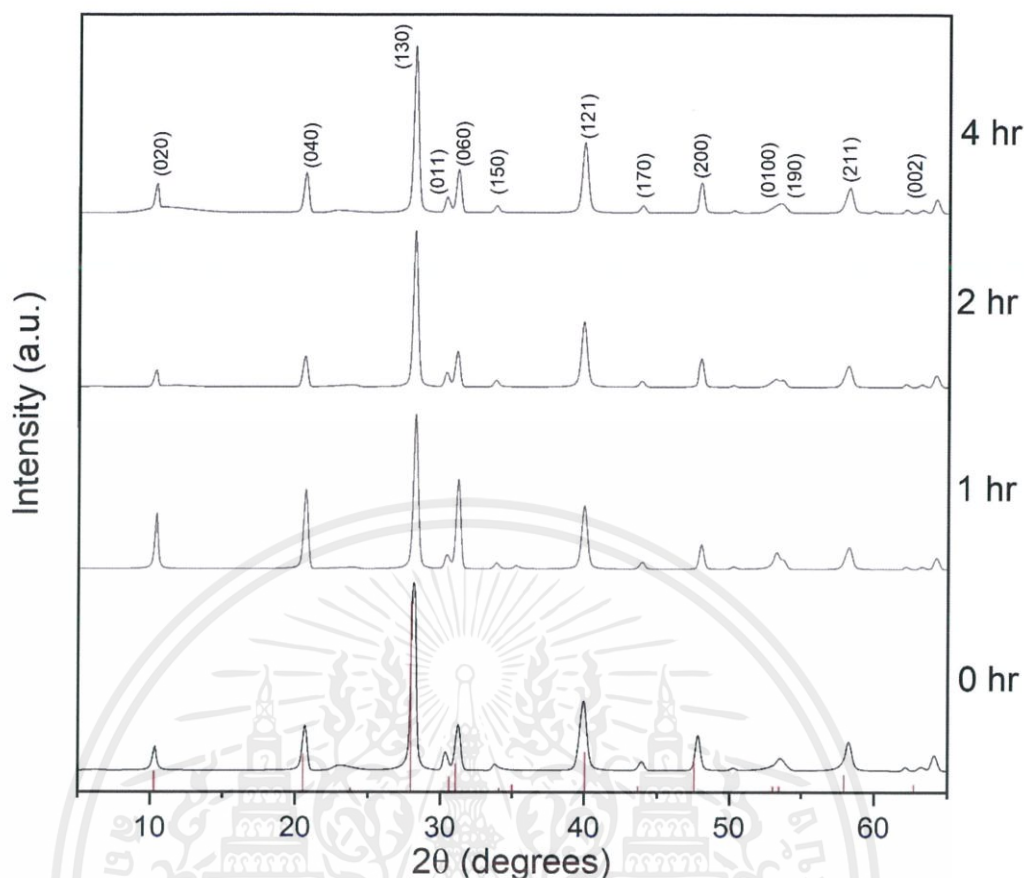
4.2.2 ผลการตรวจสอบผง $\text{Cs}_{0.7}\text{Zn}_{0.35}\text{Ti}_{1.65}\text{O}_4$ หลังการบดย่อยซ้ำ

นำผงซีเซียมไทเทเนต ($\text{Cs}_{0.7}\text{Zn}_{0.35}\text{Ti}_{1.65}\text{O}_4$) ที่เตรียมด้วยวิธีมิกส์ออกไซด์ และเผาแคลไซน์ที่อุณหภูมิ 800 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 20 ชั่วโมงโดยมีอัตราการขึ้นของอุณหภูมิเป็น 10 องศาเซลเซียส/นาที่ และอัตราการลดลงของอุณหภูมิ 20 องศาเซลเซียส/นาที่ แล้วมาบดย่อยซ้ำด้วยลูกบอล เป็นเวลานาน 1 2 และ 4 ชั่วโมง จากนั้นตรวจสอบลักษณะทางกายภาพและเฟสที่เกิดขึ้นเมื่อบดย่อยเป็นเวลานานต่างกัน ได้ผลดังภาพที่ 4.10 และ 4.11



ภาพที่ 4.10 ลักษณะกายภาพของผง $\text{Cs}_{0.7}\text{Zn}_{0.35}\text{Ti}_{1.65}\text{O}_4$ ที่ผ่านการบดย่อยซ้ำเป็นเวลาที่ต่างๆ

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

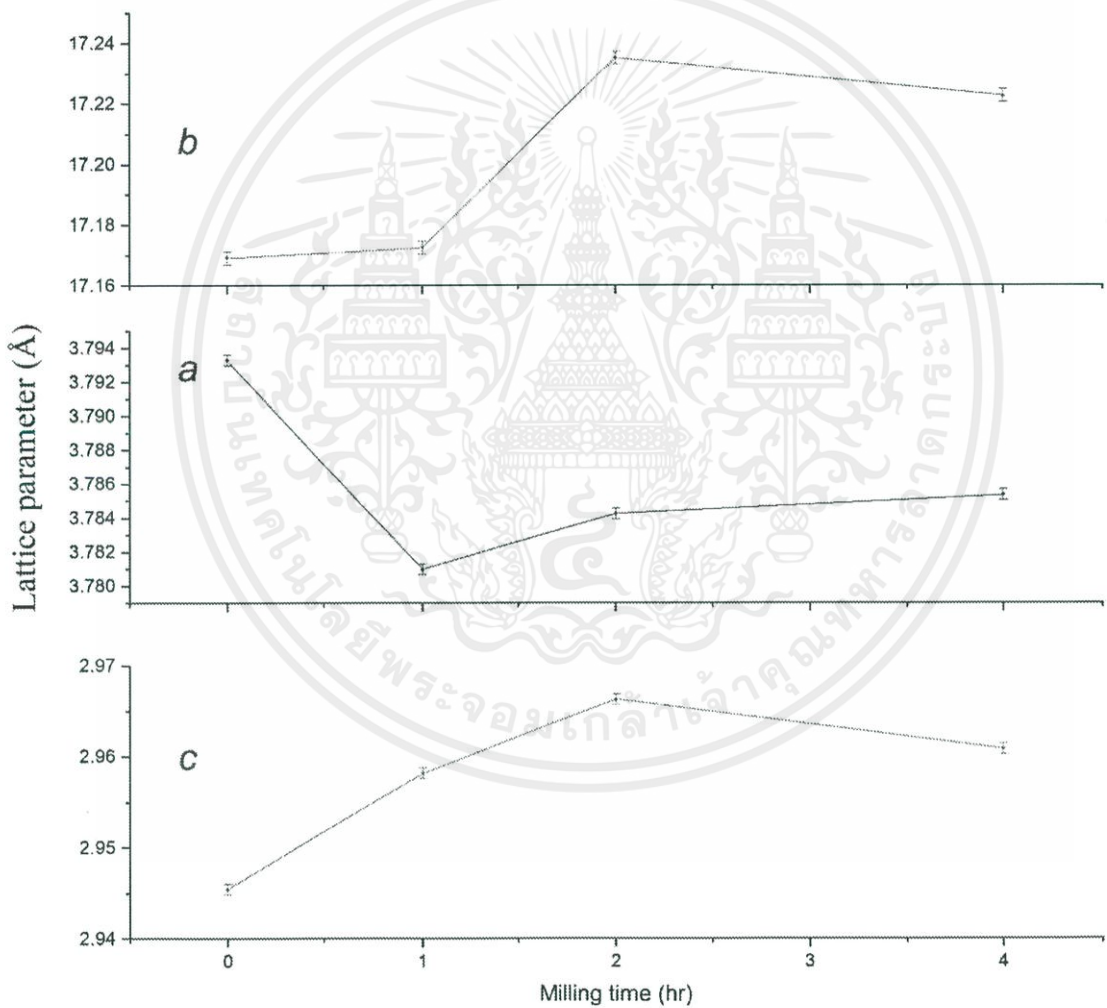


ภาพที่ 4.11 ผลการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ (XRD) ของผง $\text{Cs}_{0.7}\text{Zn}_{0.35}\text{Ti}_{1.65}\text{O}_4$ เมื่อผ่านการแคลไซน์ที่อุณหภูมิ 800 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 20 ชั่วโมงโดยมีอัตราการขึ้นของอุณหภูมิเป็น 10 องศาเซลเซียส ต่อนาทีและอัตราการลดลงของอุณหภูมิ 20 องศาเซลเซียส ต่อนาที และบดย่อยซ้ำเป็นเวลาต่างๆ เมื่อเทียบกับแฟ้มข้อมูล JCPDS file no. 38-0170

ในภาพที่ 4.3 จะเห็นว่าผง $\text{Cs}_{0.7}\text{Zn}_{0.35}\text{Ti}_{1.65}\text{O}_4$ ที่ผ่านการบดย่อยซ้ำทั้งหมดนั้นมีลักษณะเป็นสีขาวขุ่น มีเนื้อละเอียดคล้ายคลึงกัน และเมื่อตรวจสอบด้วยเทคนิค XRD ได้ผลดังภาพที่ 4.4 ซึ่งพบว่าผง $\text{Cs}_{0.7}\text{Zn}_{0.35}\text{Ti}_{1.65}\text{O}_4$ ที่ผ่านการบดย่อยซ้ำเป็นเวลานาน 1 2 และ 4 ชั่วโมงนั้น มีลักษณะเฟสที่เกิดขึ้นไม่แตกต่างจากก่อนการบดย่อยซ้ำเลย (0 ชั่วโมง) โดยรูปแบบการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ของสารทั้งหมดสอดคล้องกับข้อมูลของ $\text{Cs}_{0.7}\text{Zn}_{0.35}\text{Ti}_{1.65}\text{O}_4$ ในแฟ้มข้อมูล JCPDS file no. 38-0170 ซึ่งมีโครงสร้างเป็นแบบอโรธโรมบิกและมีขนาดแลตทิซ $a = 3.825 \text{ \AA}$ $b = 17.27 \text{ \AA}$ และ $c = 2.961 \text{ \AA}$ ใน space group I และเมื่อทำการคำนวณค่าคงที่แลตทิซจากกราฟ XRD นี้ ได้ผลดังแสดงในตารางที่ 4.2 ซึ่งจากข้อมูลเมื่อนำค่าคงที่แลตทิซทั้งหมดไปพล็อตเป็นกราฟดังแสดงในภาพที่ 4.12

ตารางที่ 4.2 ค่าคงที่แลตทิซ ระยะห่างระหว่างชั้น และ ปริมาตรเซลล์ ของ $\text{Cs}_{0.7}\text{Zn}_{0.35}\text{Ti}_{1.65}\text{O}_4$ ที่ผ่านการบดย่อยซ้ำเป็นเวลาต่างๆ

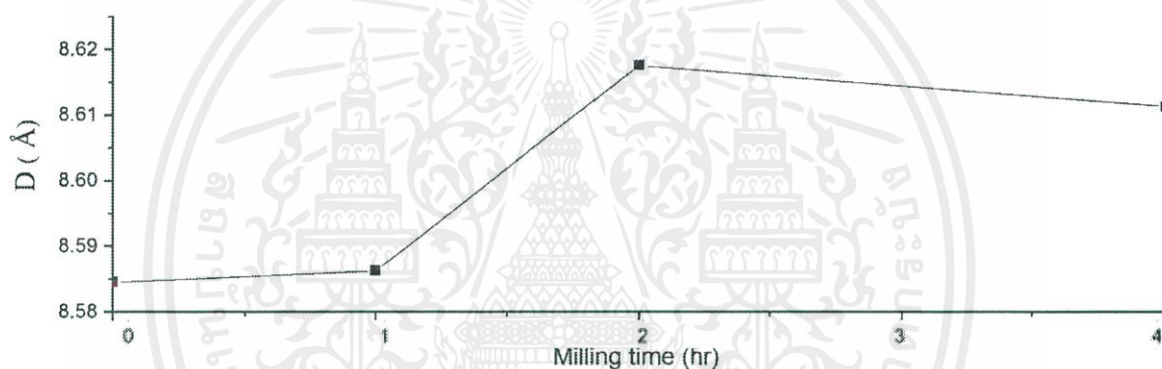
เวลาในการบด ย่อยซ้ำ (ชั่วโมง)	ค่าคงที่แลตทิซ (Å)			ระยะห่างระหว่างชั้น (D) (Å)	ปริมาตรเซลล์ (Å ³)
	<i>a</i>	<i>b</i>	<i>c</i>		
0	3.7933	17.1691	2.9455	8.5846	191.8288
1	3.7810	17.1726	2.9582	8.5863	192.0738
2	3.7843	17.2352	2.9664	8.6176	193.4719
4	3.7854	17.2226	2.9609	8.6113	193.0320



ภาพที่ 4.12 ค่าคงที่แลตทิซของ $\text{Cs}_{0.7}\text{Zn}_{0.35}\text{Ti}_{1.65}\text{O}_4$ ที่ผ่านการบดย่อยซ้ำเป็นเวลาต่างๆ

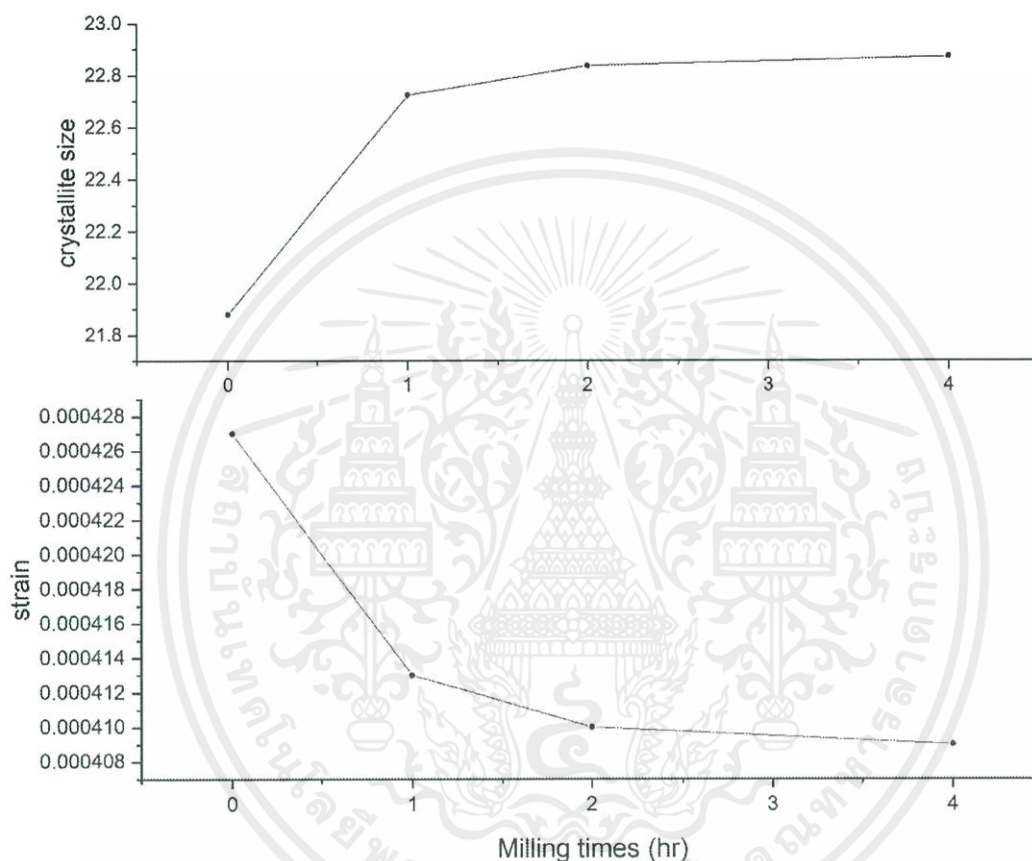
เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

จากภาพที่ 4.12 จะเห็นว่าเมื่อทำการบดย่อยช้าเป็นเวลา 1 ชั่วโมง ค่าคงที่แลททิซมีค่าเพิ่มขึ้นเพียงเล็กน้อยและเมื่อบดย่อยเพิ่มขึ้นอีกเป็น 2 ชั่วโมงค่าคงที่แลททิซมีค่าเพิ่มขึ้นอย่างเห็นได้ชัดแต่ที่ 4 ชั่วโมง กลับพบว่าค่าลดลงนั้นหมายถึงการบดย่อยทำให้ผลึกเกิดการเปลี่ยนแปลงรูปร่างไป โดยจากข้อมูลในตารางที่ 4.2 จะเห็นว่าค่าปริมาตรหน่วยเซลล์มีการเปลี่ยนแปลงเมื่อทำการบดย่อยช้าในเวลาต่างๆ จากนั้นนำค่าแลททิซพารามิเตอร์ในแกน b มาคำนวณหาระยะห่างระหว่างชั้น (D) ของโครงสร้างแบบชั้นของ $\text{Cs}_{0.7}\text{Zn}_{0.35}\text{Ti}_{1.65}\text{O}_4$ ได้ผลดังแสดงในตารางที่ 4.2 ซึ่งพบว่าค่าระยะห่างมีค่าเพิ่มขึ้นเพียงเล็กน้อย เมื่อเริ่มบดย่อยที่ 1 ชั่วโมงและเมื่อบดย่อยเพิ่มเข้าไปอีกเป็น 2 ชั่วโมง ค่าเพิ่มขึ้นอย่างเห็นได้ชัด และค่อยๆลดลงจนคงที่เมื่อเวลาบดย่อยผ่านไป 4 ชั่วโมง โดยสามารถเขียนเป็นกราฟได้ดังภาพที่ 4.13



ภาพที่ 4.13 ระยะห่างระหว่างชั้นของโครงสร้างแบบชั้นของ $\text{Cs}_{0.7}\text{Zn}_{0.35}\text{Ti}_{1.65}\text{O}_4$ ที่ผ่านการบดย่อยช้าเป็นเวลาต่างๆ

จากนั้นได้ทำการคำนวณค่าขนาดผลึก และความเครียดผลึกด้วยสมการ Scherrer จากกราฟ XRD ในภาพที่ 4.11 พบว่าได้ผลดังแสดงในภาพที่ 4.14 ซึ่งจากผลที่ได้จะเห็นว่าค่าขนาดผลึกค่อยๆเพิ่มขึ้นเมื่อทำการบดย่อยซ้ำและมีค่าสูงสุดเมื่อบดย่อยเป็นเวลา 4 ชั่วโมง ในขณะที่ค่าความเครียดในผลึกลดลงอย่างเห็นได้ชัด เมื่อทำการบดย่อยซ้ำ



ภาพที่ 4.14 ขนาดผลึกและความเครียดผลึกของ $\text{Cs}_{0.7}\text{Zn}_{0.35}\text{Ti}_{1.65}\text{O}_4$ ที่ผ่านการบดย่อยซ้ำเป็นเวลาต่างๆ

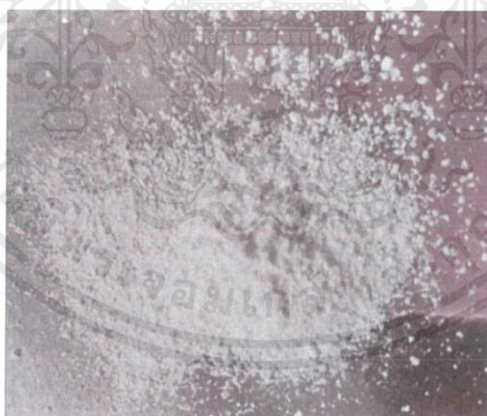
4.3 ผลของการบดย่อยซ้ำภายหลังกระบวนการเตรียมของสารในระบบ



ในการศึกษาผลของการบดย่อยด้วยลูกบอลซ้ำ ภายหลังจากกระบวนการเตรียมสารนั้นจะเลือกใช้สารในระบบซีเซียมไทเทเนตที่มีสูตรเคมีเป็น $K_{0.8}Zn_{0.4}Ti_{1.6}O_4$ มาเป็นตัวแทนสารในระบบไทเทเนตที่มีโครงสร้างแบบชั้นเพื่อศึกษาอิทธิพลของกระบวนการเตรียมที่มีต่อระยะห่างระหว่างชั้นของโครงสร้างในระบบนี้ นอกจากนี้ยังได้ศึกษาเฟสที่เกิดขึ้น ค่าคงที่แลททิซ ขนาดผลึก และ ความเครียดในผลึกควบคู่ไปด้วย

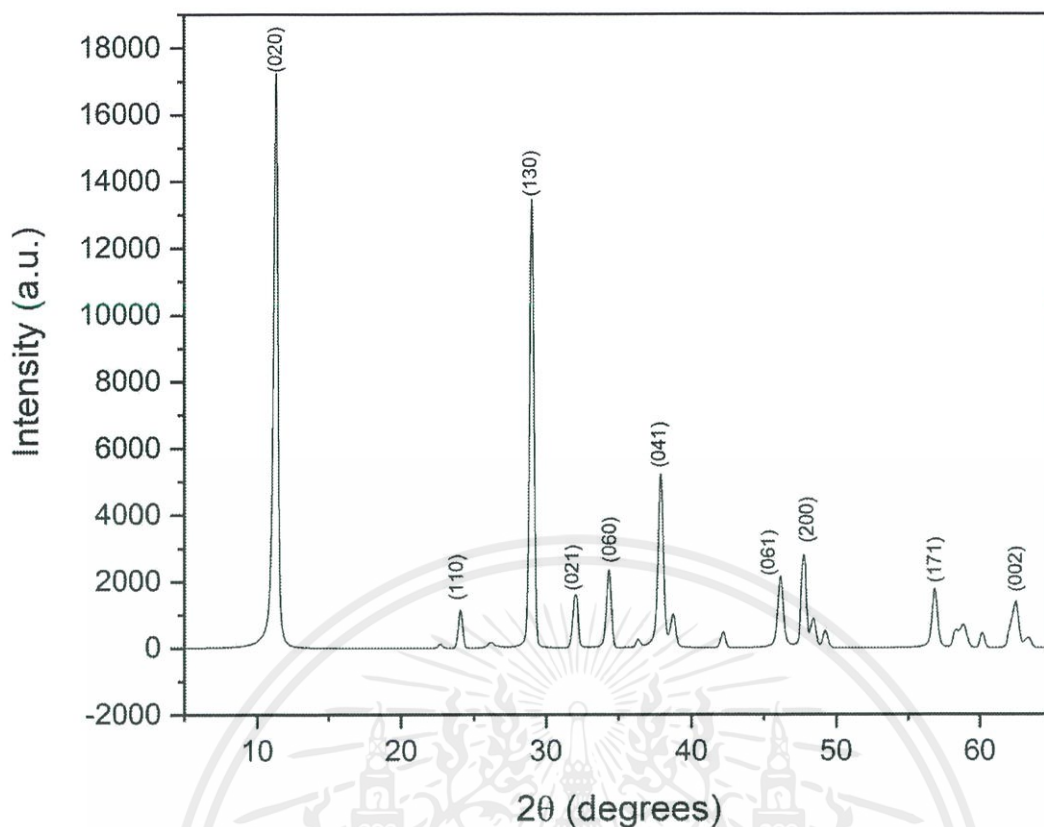
4.3.1 ผลการตรวจสอบผง $K_{0.8}Zn_{0.4}Ti_{1.6}O_4$ ก่อนการบดย่อยซ้ำ

โดยเมื่อทำการเตรียมผงซีเซียมไทเทเนต ($K_{0.8}Zn_{0.4}Ti_{1.6}O_4$) ด้วยวิธีมิสออกไซด์ และนำไปเผาแคลไซน์ที่อุณหภูมิ 800 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 20 ชั่วโมงโดยมีอัตราการขึ้นของอุณหภูมิเป็น 10 องศาเซลเซียส ต่อนาทีและอัตราการลดลงของอุณหภูมิ 20 องศาเซลเซียส ต่อนาที จากนั้นนำผงที่ผ่านการแคลไซน์ในขั้นตอนนี้ไปตรวจสอบลักษณะทางกายภาพและเฟสที่เกิดขึ้น พบว่า ได้ผลดังภาพที่ 4.15 และ 4.17



ภาพที่ 4.15 ลักษณะทางกายภาพของผง $K_{0.8}Zn_{0.4}Ti_{1.6}O_4$ เมื่อผ่านการแคลไซน์ที่อุณหภูมิ 800 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 20 ชั่วโมงโดยมีอัตราการขึ้นของอุณหภูมิเป็น 10 องศาเซลเซียส/นาทีและอัตราการลดลงของอุณหภูมิ 20 องศาเซลเซียส/นาที

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้



ภาพที่ 4.16 ผลการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ (XRD) ของผง $K_{0.8}Zn_{0.4}Ti_{1.6}O_4$ เมื่อผ่านการแคลไซน์ที่อุณหภูมิ 800 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 20 ชั่วโมงโดยมีอัตราการขึ้นของอุณหภูมิเป็น 10 องศาเซลเซียส ต่อนาทีและอัตราการลดลงของอุณหภูมิ 20 องศาเซลเซียส ต่อนาที

ในภาพที่ 4.15 จะเห็นว่าผง $K_{0.8}Zn_{0.4}Ti_{1.6}O_4$ ที่ผ่านการแคลไซน์แล้วนั้นมีลักษณะเป็นสีขาวขุ่น มีเนื้อละเอียด และเมื่อตรวจสอบด้วยเทคนิค XRD ได้ผลดังภาพที่ 4.16 พบว่าผง $K_{0.8}Zn_{0.4}Ti_{1.6}O_4$ ที่เตรียมได้ไม่มีเฟสแปลกปลอมเกิดขึ้น มีรูปแบบการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์สอดคล้องกับข้อมูลของ $K_{0.8}Zn_{0.4}Ti_{1.6}O_4$ ในงานวิจัยของ Groult และคณะ[6] ซึ่งเมื่อทำการคำนวณค่าคงที่แลททิซจากกราฟ XRD นี้ พบว่าได้ค่า $a = 3.8025 \text{ \AA}$, $b = 15.6385 \text{ \AA}$ และ $c = 2.9851 \text{ \AA}$ ซึ่งสอดคล้องกับข้อมูลมาตรฐานนี้ อีกทั้งยังได้ทำการคำนวณค่าขนาดผลึก และความเครียดผลึกด้วยสมการ Scherrer ซึ่งขนาดผลึกมีค่า = 21.879 nm และ ความเครียดผลึก = 0.000427

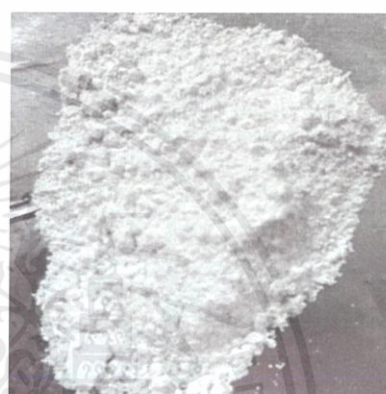
เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

4.3.2 ผลการตรวจสอบผง $K_{0.8}Zn_{0.4}Ti_{1.6}O_4$ หลังการบดย่อยซ้ำ

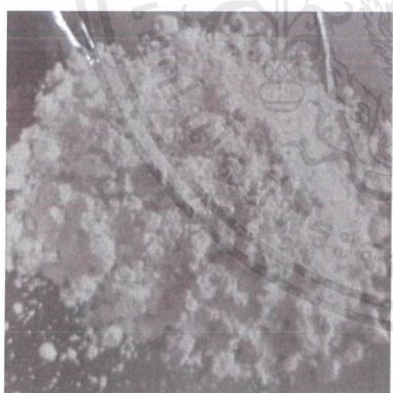
นำผงซีเซียมไทเทเนต ($K_{0.8}Zn_{0.4}Ti_{1.6}O_4$) ที่เตรียมด้วยวิธีมิกส์ออกไซด์ และเผาแคลไซน์ที่อุณหภูมิ 800 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 20 ชั่วโมงโดยมีอัตราการขึ้นของอุณหภูมิเป็น 10 องศาเซลเซียส/นาที่ และอัตราการลดลงของอุณหภูมิ 20 องศาเซลเซียส/นาที่ แล้วมาบดย่อยซ้ำด้วยลูกบอล เป็นเวลานาน 1 2 และ 4 ชั่วโมง จากนั้นตรวจสอบลักษณะทางกายภาพและเฟสที่เกิดขึ้นเมื่อบดย่อยเป็นเวลานานต่าง ๆ กัน ได้ผลดังภาพที่ 4.17 และ 4.18



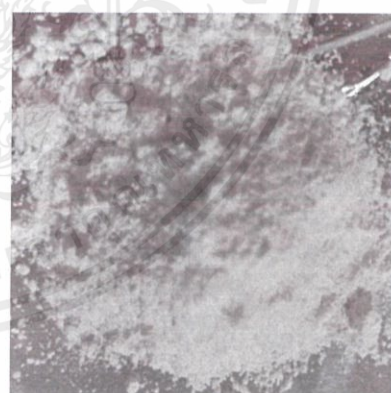
ไม่ทำการบดย่อยซ้ำ



บดย่อยซ้ำ 1 ชั่วโมง



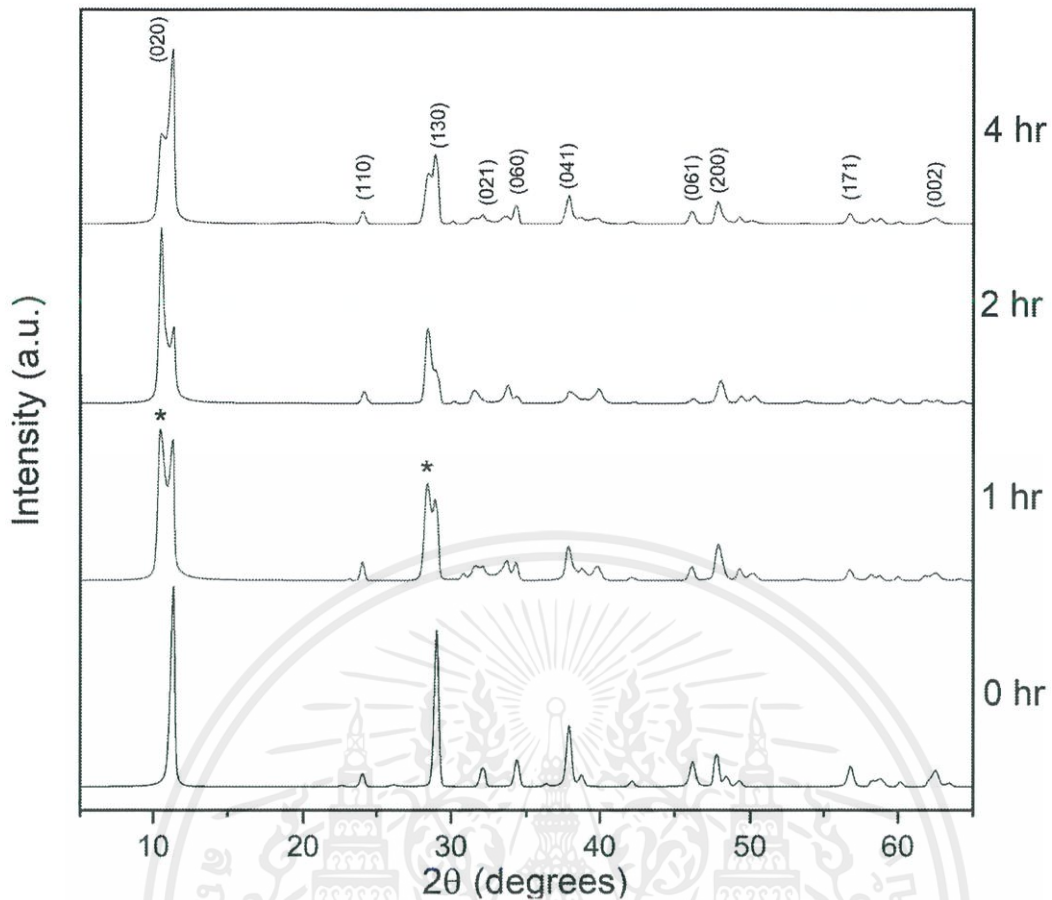
บดย่อยซ้ำ 2 ชั่วโมง



บดย่อยซ้ำ 4 ชั่วโมง

ภาพที่ 4.17 ลักษณะกายภาพของผง $K_{0.8}Zn_{0.4}Ti_{1.6}O_4$ ที่ผ่านการบดย่อยซ้ำเป็นเวลาที่ต่างๆ

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้



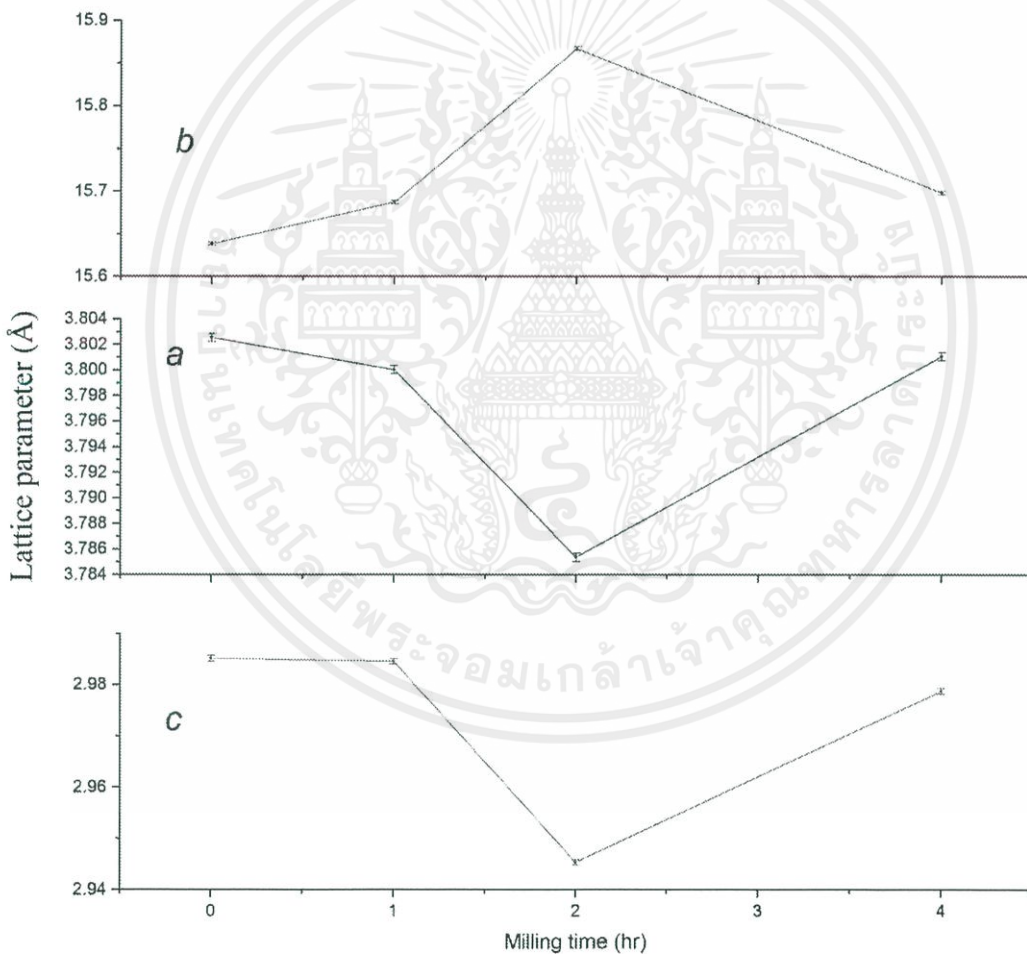
ภาพที่ 4.18 ผลการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ (XRD) ของผง $K_{0.8}Zn_{0.4}Ti_{1.6}O_4$ เมื่อผ่านการแคลไซน์ที่อุณหภูมิ 800 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 20 ชั่วโมงโดยมีอัตราการขึ้นของอุณหภูมิเป็น 10 องศาเซลเซียส ต่อนาทีและอัตราการลดลงของอุณหภูมิ 20 องศาเซลเซียส ต่อนาที และบดย่อยซ้ำเป็นเวลาที่ต่างๆ (โดย * แสดงถึงเฟสแปลกปลอมที่เกิดขึ้น)

ในภาพที่ 4.17 จะเห็นว่าผง $K_{0.8}Zn_{0.4}Ti_{1.6}O_4$ ที่ผ่านการบดย่อยซ้ำทั้งหมดนั้นมีลักษณะเป็นสีขาวขุ่น มีเนื้อละเอียดคล้ายคลึงกัน และเมื่อตรวจสอบด้วยเทคนิค XRD ได้ผลดังภาพที่ 4.18 ซึ่งพบว่าผง $K_{0.8}Zn_{0.4}Ti_{1.6}O_4$ ที่ผ่านการบดย่อยซ้ำเป็นเวลานาน 1 2 และ 4 ชั่วโมงนั้น โดยที่ 2 และ 4 ชั่วโมง นั้นมีลักษณะเฟสที่เกิดขึ้นไม่แตกต่างจากก่อนการบดย่อยซ้ำเลย (0 ชั่วโมง) แต่ที่ 1 ชั่วโมงเกิดเฟสแปลกปลอมขึ้นที่มุม 10.46 และ 28.42 โดยรูปแบบการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ของสารทั้งหมดสอดคล้องกับข้อมูลของ $K_{0.8}Zn_{0.4}Ti_{1.6}O_4$ ในงานวิจัยของ Groult และคณะ และเมื่อทำการคำนวณค่าคงที่แลททิซจากกราฟ XRD นี้ พบว่าค่าที่ได้แสดงไว้ดังตารางที่ 4.3 ซึ่งจากข้อมูลเมื่อนำค่าคงที่แลททิซทั้งหมดไปพล็อตเป็นกราฟดังแสดงในภาพที่ 4.19

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้คัดลอกเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

ตารางที่ 4.3 ค่าคงที่แลตทิซ ระยะห่างระหว่างชั้น และ ปริมาตรเซลล์ ของ $K_{0.8}Zn_{0.4}Ti_{1.6}O_4$ ที่ผ่านการบดย่อยซ้ำเป็นเวลาต่างๆ

เวลาในการบด ย่อยซ้ำ (ชั่วโมง)	ค่าคงที่แลตทิซ (Å)			ระยะห่างระหว่างชั้น (D) (Å)	ปริมาตรเซลล์ (Å ³)
	a	b	c		
0	3.8026	15.6386	2.9852	7.8193	177.5167
1	3.8000	15.6872	2.9846	7.8436	177.9163
2	3.7854	15.8674	2.9453	7.9337	176.9089
4	3.8011	15.6980	2.9788	7.8490	177.7429



ภาพที่ 4.19 ค่าคงที่แลตทิซของ $K_{0.8}Zn_{0.4}Ti_{1.6}O_4$ ที่ผ่านการบดย่อยซ้ำเป็นเวลาต่างๆ

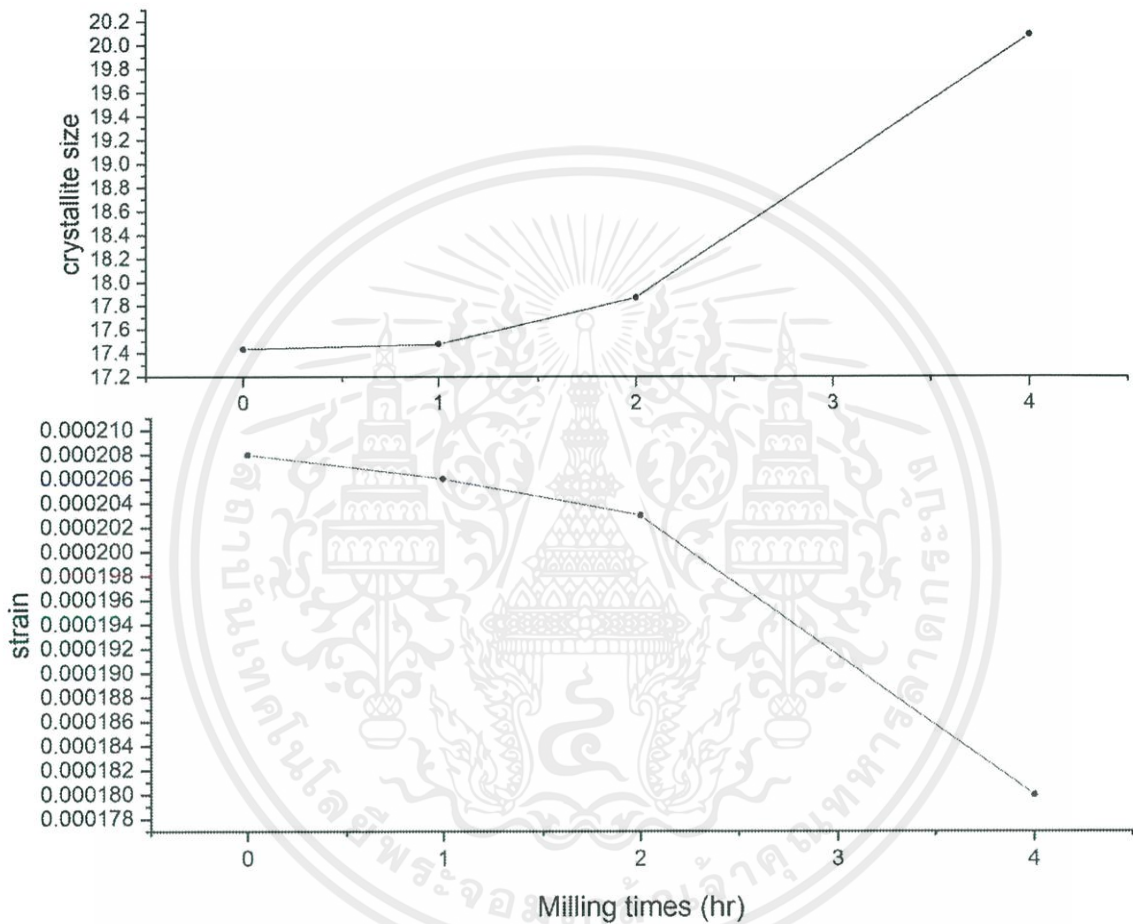
เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

จากภาพที่ 4.19 จะเห็นว่าเมื่อทำการบดย่อยช้าเป็นเวลา 1 ชั่วโมง ค่าคงที่แลททิซมีค่าเพิ่มขึ้นเล็กน้อย และมีค่าเพิ่มขึ้นอย่างเห็นได้ชัดเจนเมื่อบดย่อยเพิ่มขึ้นเป็นเวลา 2 ชั่วโมง แต่ที่ 4 ชั่วโมง กลับพบว่าค่าลดลงนั้นหมายถึงการบดย่อยทำให้ผลึกเกิดการเปลี่ยนแปลงรูปร่างไป โดยจากข้อมูลในตารางที่ 4.3 จะเห็นว่าค่าปริมาตรหน่วยเซลล์มีการเปลี่ยนแปลงเมื่อทำการบดย่อยช้าในเวลาต่างๆ จากนั้นนำค่าแลททิซพารามิเตอร์ในแกน b มาคำนวณหาระยะห่างระหว่างชั้น (D) ของโครงสร้างแบบชั้นของ $K_{0.8}Zn_{0.4}Ti_{1.6}O_4$ ได้ผลดังแสดงในตารางที่ 4.3 ซึ่งพบว่าค่าระยะห่างค่อยๆมีค่าเพิ่มขึ้นเมื่อเริ่มบดย่อยที่ 1 ชั่วโมง และเพิ่มขึ้นสูงสุดเมื่อบดย่อยที่ 2 ชั่วโมง แต่ค่าค่อยๆลดลงจนคงที่เมื่อเวลาบดย่อยผ่านไป 4 ชั่วโมง โดยสามารถเขียนเป็นกราฟได้ดังภาพที่ 4.20



ภาพที่ 4.20 ระยะห่างระหว่างชั้นของโครงสร้างแบบชั้นของ $K_{0.8}Zn_{0.4}Ti_{1.6}O_4$ ที่ผ่านการบดย่อยช้าเป็นเวลาต่างๆ

จากนั้นได้ทำการคำนวณค่าขนาดผลึก และความเครียดผลึกด้วยสมการ Scherrer จากกราฟ XRD ในภาพที่ 4.18 พบว่าได้ผลดังแสดงในภาพที่ 4.21 ซึ่งจากผลที่ได้จะเห็นว่าค่าขนาดผลึกค่อยๆเพิ่มขึ้นเมื่อทำการบดย่อยซ้ำและมีค่าสูงสุดเมื่อบดย่อยเป็นเวลา 4 ชั่วโมงตามลำดับ ในขณะที่ค่าความเครียดในผลึกลดลงอย่างเห็นได้ชัด เมื่อทำการบดย่อยซ้ำ



ภาพที่ 4.21 ขนาดผลึกและความเครียดผลึกของ $K_{0.8}Zn_{0.4}Ti_{1.6}O_4$ ที่ผ่านการบดย่อยซ้ำเป็นเวลาที่ต่างๆ

4.4 ผลของชนิดอะตอม

ในส่วนนี้จะทำการพิจารณาผลของชนิดอะตอมที่มีต่อระยะห่างระหว่างชั้นของโครงสร้างแบบชั้นของสารในระบบไทเทเนต โดยจะทำการเลือกอะตอมที่มีขนาดอะตอมแตกต่างกันได้แก่ ซีเซียม (Cs) ซึ่งมีขนาดอะตอมเท่ากับ 265 พิโกเมตร โพแทสเซียม (K) ซึ่งมีขนาดอะตอมเท่ากับ 227 พิโกเมตร และ ซิงค์ (Zn) ซึ่งมีขนาดอะตอมเท่ากับ 134 พิโกเมตร และทำการเตรียมสารในระบบเหล่านี้ด้วยเทคนิคมิวสออกไซด์แล้วเผาแคลไซน์ด้วยเงื่อนไขที่เหมาะสมของแต่ละระบบ เกิดเป็นสารที่มีสูตรเคมีดังนี้ $Cs_2Ti_6O_{13}$, $Cs_{0.7}Zn_{0.35}Ti_{1.65}O_4$ และ $K_{0.8}Zn_{0.4}Ti_{1.6}O_4$ โดยจากผลการทดลองในตอนๆ 4.1 - 4.3 ที่ได้ศึกษาผลของการบดย่อยซ้ำนั้นพบว่าที่การบดย่อยซ้ำเป็นเวลานาน 2 ชั่วโมงให้ผลที่ดีที่สุด ดังนั้นในส่วนนี้จะทำการเปรียบเทียบสารทั้งสามระบบที่กล่าวข้างต้นก่อนการบดย่อยซ้ำและหลังการบดย่อยซ้ำเป็นเวลานาน 2 ชั่วโมงเท่านั้น ซึ่งเมื่อทำการพิจารณาโครงสร้างผลึกจากผล XRD และคำนวณหาระยะห่างระหว่างชั้นขนาดผลึก และความเครียดของสารในระบบไทเทเนตที่มีโครงสร้างแบบชั้นก่อนและหลังการบดย่อยซ้ำ ได้ผลดังแสดงในตารางที่ 4.4

ตารางที่ 4.4 ระยะห่างระหว่างชั้น ขนาดผลึก และความเครียดของสารในระบบไทเทเนตที่มีโครงสร้างแบบชั้นก่อนและหลังการบดย่อยซ้ำ

ระบบ	ก่อนการบดย่อยซ้ำ			หลังการบดย่อยซ้ำ		
	ระยะห่างระหว่างชั้น(Å)	ขนาดผลึก (nm)	ความเครียดผลึก	ระยะห่างระหว่างชั้น(Å)	ขนาดผลึก (nm)	ความเครียดผลึก
$Cs_2Ti_6O_{13}$	8.6830	22.4050	0.000416	8.7191	23.47145	0.000396
$Cs_{0.7}Zn_{0.35}Ti_{1.65}O_4$	8.5846	21.8792	0.000427	8.6176	22.8365	0.000410
$K_{0.8}Zn_{0.4}Ti_{1.6}O_4$	7.81929	17.4370	0.000208	7.9337	17.8709	0.000203

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้คัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

จากข้อมูลในตารางจะเห็นว่าระบบ $\text{Cs}_2\text{Ti}_6\text{O}_{13}$ มีค่าระยะห่างระหว่างชั้นมากที่สุด รองลงมาคือระบบ $\text{Cs}_{0.7}\text{Zn}_{0.35}\text{Ti}_{1.65}\text{O}_4$ และ ระบบ $\text{K}_{0.8}\text{Zn}_{0.4}\text{Ti}_{1.6}\text{O}_4$ มีค่าน้อยที่สุด ทั้งก่อนและหลังการบดย่อยซ้ำ ซึ่งเมื่อพิจารณาขนาดของอะตอมร่วมด้วย พบว่าอะตอมซีเซียม (Cs) มีขนาดใหญ่ที่สุด ซึ่งเมื่อพิจารณาภาพจำลองโครงสร้างระหว่างชั้นในภาพที่ 4.22 อะตอมซีเซียม (Cs) นี้จะไปวางตัวอยู่ตรงตำแหน่งกลางระหว่างแต่ละชั้นของ TiO_2 ซึ่งสามารถประมาณค่าได้ว่าระยะห่างระหว่างชั้นจะสอดคล้องกับขนาดอะตอมนี้ โดยเมื่อทำการเติมอะตอมอื่นเข้าไปอีกในสูตรเคมี $\text{Cs}_{0.7}\text{Zn}_{0.35}\text{Ti}_{1.65}\text{O}_4$ ก็พบว่าระยะห่างระหว่างชั้นมีค่าลดลงเล็กน้อย เนื่องจากอะตอมซิงค์ (Zn) มีขนาดอะตอมที่เล็กกว่าอะตอมซีเซียม (Cs) และเมื่อเปลี่ยนอะตอมที่อยู่ในตำแหน่งระหว่างชั้นนี้เป็นอะตอมโพแทสเซียม (K) และอะตอมซิงค์ (Zn) ที่มีสูตรเคมีเป็น $\text{K}_{0.8}\text{Zn}_{0.4}\text{Ti}_{1.6}\text{O}_4$ ก็พบว่าค่าระยะห่างระหว่างชั้นนี้ลดลงไปอีก ซึ่งคาดว่าเป็นผลมาจากขนาดอะตอมของสารที่เติมลงไปมีค่าน้อยกว่าขนาดอะตอมของ Cs นั่นเอง นอกจากนี้ค่าขนาดผลึกและความเครียดของผลึกก็มีแนวโน้มเป็นไปในทิศทางเดียวกัน



ภาพที่ 4.22 ภาพจำลองการวางตัวของอะตอมระหว่างชั้นของไทเทเนตที่มีโครงสร้างแบบชั้น

สรุปผลการทดลองและข้อเสนอแนะ

ในบทนี้จะนำเสนอสรุปผลการทดลองที่ได้จากการเตรียมผงของสารในระบบไทเทเนตที่มีโครงสร้างแบบชั้น โดยมีรายละเอียดของผลของการบดย่อยซ้ำภายหลังกระบวนการเตรียมของสารในระบบ $Cs_2Ti_6O_{13}$, $Cs_{0.7}Zn_{0.35}Ti_{1.65}O_4$ และ $K_{0.8}Zn_{0.4}Ti_{1.6}O_4$ รวมถึงผลของชนิดอะตอมที่มีต่อโครงสร้างในระบบนี้

5.1 สรุปผลการทดลอง

5.1.1 เมื่อนำสารในระบบ $Cs_2Ti_6O_{13}$ ที่ผ่านการแคลไซน์ที่อุณหภูมิ 800 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 20 ชั่วโมงโดยมีอัตราการขึ้นของอุณหภูมิเป็น 10 องศาเซลเซียส/นาที่และอัตราการลดของอุณหภูมิ 20 องศาเซลเซียส/นาที่ และผ่านการบดย่อยซ้ำเป็นเวลานาน 1 2 และ 4 ชั่วโมง ไปตรวจสอบเฟสที่เกิดขึ้นด้วยเทคนิค XRD พบว่ามีลักษณะเฟสที่เกิดขึ้นไม่แตกต่างจากก่อนการบดย่อยซ้ำเลยโดยรูปแบบการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ของสารทั้งหมดสอดคล้องกับข้อมูลของ $Cs_2Ti_6O_{13}$ ในแฟ้มข้อมูล JCPDS file no. 38-0170 ซึ่งมีโครงสร้างเป็นแบบออร์โธโรมบิก และเมื่อทำการคำนวณค่าคงที่แลททิซพบว่าที่การบดย่อยซ้ำเป็นเวลา 1 ชั่วโมง ค่าคงที่แลททิซมีค่าเพิ่มขึ้นอย่างเห็นได้ชัด แต่เมื่อบดย่อยเพิ่มขึ้นอีกเป็น 2 และ 4 ชั่วโมง พบว่าค่ากลับลดลงนั้นหมายถึงการบดย่อยทำให้ผลึกเกิดการเปลี่ยนแปลงรูปร่างไป ส่วนค่าระยะห่างระหว่างชั้น (D) นั้นพบว่าค่าระยะห่างมีค่าเพิ่มขึ้นเมื่อเริ่มบดย่อยที่ 1 ชั่วโมงแต่เมื่อบดย่อยเพิ่มเข้าไปอีกเป็น 2 ชั่วโมง ค่ากลับลดลงและค่อยๆคงที่เมื่อเวลาบดย่อยผ่านไป 4 ชั่วโมง

5.1.2 เมื่อนำสารในระบบ $Cs_{0.7}Zn_{0.35}Ti_{1.65}O_4$ ที่ผ่านการแคลไซน์ที่อุณหภูมิ 800 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 20 ชั่วโมงโดยมีอัตราการขึ้นของอุณหภูมิเป็น 10 องศาเซลเซียส/นาที่และอัตราการลดของอุณหภูมิ 20 องศาเซลเซียส/นาที่ และผ่านการบดย่อยซ้ำเป็นเวลานาน 1 2 และ 4 ชั่วโมง ไปตรวจสอบเฟสที่เกิดขึ้นด้วยเทคนิค XRD พบว่ามีลักษณะเฟสที่เกิดขึ้นไม่แตกต่างจากก่อนการบดย่อยซ้ำเลยโดยรูปแบบการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ของสารทั้งหมดสอดคล้องกับข้อมูลของ $Cs_2Ti_6O_{13}$ ในแฟ้มข้อมูล JCPDS file no. 38-0170 ซึ่งมีโครงสร้างเป็นแบบออร์โธโรมบิก และเมื่อทำการคำนวณค่าคงที่แลททิซพบว่าที่การบดย่อยซ้ำเป็นเวลา 1 ชั่วโมง ค่าคงที่แลททิซมีค่าเพิ่มขึ้นเพียง

เล็กน้อยและเมื่อบดย่อยเพิ่มขึ้นอีกเป็น 2 ชั่วโมงค่าคงที่แลททิซมีค่าเพิ่มขึ้นอย่างเห็นได้ชัดแต่ที่ 4 ชั่วโมง กลับพบว่าค่าลดลงนั้นหมายถึงการบดย่อยทำให้ผลึกเกิดการเปลี่ยนแปลงรูปร่างไป ส่วนค่าระยะห่างระหว่างชั้น (D) นั้นพบว่าค่าระยะห่างมีค่าเพิ่มขึ้นเพียงเล็กน้อย เมื่อเริ่มบดย่อยที่ 1 ชั่วโมง และเมื่อบดย่อยเพิ่มเข้าไปอีกเป็น 2 ชั่วโมง ค่าเพิ่มขึ้นอย่างเห็นได้ชัด และค่อยๆลดลงจนคงที่เมื่อเวลาบดย่อยผ่านไป 4 ชั่วโมง

5.1.3 เมื่อนำสารในระบบ $K_{0.8}Zn_{0.4}Ti_{1.6}O_4$ ที่ผ่านการแคลไซน์ที่อุณหภูมิ 800 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 20 ชั่วโมงโดยมีอัตราการขึ้นของอุณหภูมิเป็น 10 องศาเซลเซียส/นาทิจำและอัตราการลดลงของอุณหภูมิ 20 องศาเซลเซียส/นาทิจำ และผ่านการบดย่อยเข้าเป็นเวลานาน 1 2 และ 4 ชั่วโมง และตรวจสอบเฟสที่เกิดขึ้นด้วยเทคนิค XRD โดยที่ 2 และ 4 ชั่วโมง นั้นมีลักษณะเฟสที่เกิดขึ้นไม่แตกต่างจากก่อนการบดย่อยเข้าเลย แต่ที่ 1 ชั่วโมงเกิดเฟสแปลกปลอมขึ้นโดยรูปแบบการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ของสารทั้งหมดสอดคล้องกับข้อมูลของ $K_{0.8}Zn_{0.4}Ti_{1.6}O_4$ ในงานวิจัยของ Groult และคณะ ซึ่งมีโครงสร้างเป็นแบบออร์โธโรมบิก และเมื่อทำการคำนวณค่าคงที่แลททิซพบว่าที่การบดย่อยเข้าเป็นเวลา 1 ชั่วโมง ค่าคงที่แลททิซมีค่าเพิ่มขึ้นเล็กน้อย และมีค่าเพิ่มขึ้นอย่างเห็นได้ชัดเจนเมื่อบดย่อยเพิ่มขึ้นเป็นเวลา 2 ชั่วโมง แต่ที่ 4 ชั่วโมง กลับพบว่าค่าลดลงนั้นหมายถึงการบดย่อยทำให้ผลึกเกิดการเปลี่ยนแปลงรูปร่างไป ส่วนค่าระยะห่างระหว่างชั้น (D) ของโครงสร้างแบบชั้นของ $K_{0.8}Zn_{0.4}Ti_{1.6}O_4$ นั้นพบว่าค่าระยะห่างค่อยๆมีค่าเพิ่มขึ้น เมื่อเริ่มบดย่อยที่ 1 ชั่วโมง และเพิ่มขึ้นสูงสุดเมื่อบดย่อยที่ 2 ชั่วโมง แต่ค่าค่อยๆลดลงจนคงที่เมื่อเวลาบดย่อยผ่านไป 4 ชั่วโมง

5.1.4 เมื่อพิจารณาผลของชนิดอะตอมที่มีต่อระยะห่างระหว่างชั้นของโครงสร้างแบบชั้นของสารในระบบไทเทเนต โดยได้เลือกอะตอมที่มีขนาดอะตอมแตกต่างกันได้แก่ ซีเซียม (Cs) ซึ่งมีขนาดอะตอมเท่ากับ 265 พิโกเมตร โพแทสเซียม (K) ซึ่งมีขนาดอะตอมเท่ากับ 227 พิโกเมตร และ ซิงค์ (Zn) ซึ่งมีขนาดอะตอมเท่ากับ 134 พิโกเมตร และทำการเตรียมสารในระบบเหล่านี้ด้วยเทคนิคมิกซ์ออกไซด์แล้วเผาแคลไซน์ด้วยเงื่อนไขที่เหมาะสมของแต่ละระบบ เกิดเป็นสารที่มีสูตรเคมีดังนี้ $Cs_2Ti_6O_{13}$, $Cs_{0.7}Zn_{0.35}Ti_{1.65}O_4$ และ $K_{0.8}Zn_{0.4}Ti_{1.6}O_4$ จากนั้นทำการบดย่อยเข้าเป็นเวลานาน 2 ชั่วโมง ก็พบว่าระบบ $Cs_2Ti_6O_{13}$ มีค่าระยะห่างระหว่างชั้นมากที่สุด รองลงมาคือระบบ $Cs_{0.7}Zn_{0.35}Ti_{1.65}O_4$ และ ระบบ $K_{0.8}Zn_{0.4}Ti_{1.6}O_4$ มีค่าน้อยที่สุด ทั้งก่อนและหลังการบดย่อยเข้า ซึ่งเมื่อพิจารณาขนาดของอะตอมร่วมด้วย พบว่าอะตอมซีเซียม (Cs) มีขนาดใหญ่ที่สุด ซึ่งเมื่อพิจารณาภาพจำลองโครงสร้างระหว่างชั้นประกอบกันจะเห็นว่าอะตอมซีเซียม (Cs) นี้จะไปวางตัวอยู่ตรงตำแหน่งกลางระหว่างแต่ละชั้นของ TiO_2 ซึ่งสามารถประมาณค่าได้ว่าระยะห่างระหว่างชั้นจะ

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้คัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

สอดคล้องกับขนาดอะตอมนี้ โดยเมื่อทำการเติมอะตอมอื่นเข้าไปอีกในสูตรเคมี $\text{Cs}_{0.7}\text{Zn}_{0.35}\text{Ti}_{1.65}\text{O}_4$ ก็พบว่าระยะห่างระหว่างชั้นมีค่าลดลงเล็กน้อย เนื่องจากอะตอมซิงค์ (Zn) มีขนาดอะตอมที่เล็กกว่าอะตอมซีเซียม (Cs) และเมื่อเปลี่ยนอะตอมที่อยู่ในตำแหน่งระหว่างชั้นนี้เป็นอะตอมโพแทสเซียม (K) และอะตอมซิงค์ (Zn) ที่มีสูตรเคมีเป็น $\text{K}_{0.8}\text{Zn}_{0.4}\text{Ti}_{1.6}\text{O}_4$ ก็พบว่าค่าระยะห่างระหว่างชั้นนี้ลดลงไปอีก ซึ่งคาดว่าเป็นผลมาจากขนาดอะตอมของสารที่เติมลงไปมีค่าน้อยกว่าขนาดอะตอมของ Cs นั้นเอง นอกจากนี้ค่าขนาดผลึกและความเครียดของผลึกก็มีแนวโน้มเป็นไปในทิศทางเดียวกัน

5.2 ข้อเสนอแนะ

5.2.1 ควรเพิ่มตัวแปรในกระบวนการบดย่อยซ้ำเพิ่มเติม เช่น ทดลองเปลี่ยนแก๊สในกระป๋องบด เพื่อศึกษาผลของบรรยากาศในระหว่างกระบวนการบดย่อยซ้ำ

5.2.2 ควรเพิ่มชนิดของอะตอมที่จะเข้าไปแทนที่ในระยะห่างระหว่างชั้นให้หลากหลายมากขึ้น



บรรณานุกรม

- [1] Zhang, Yanyan, et al. "Titanate and titania nanostructured materials for environmental and energy applications: a review." *RSC Advances* 5.97 (2015): 79479-79510.
- [2] Kordás, Krisztián, et al. "Layered titanate nanostructures: perspectives for industrial exploitation." *Translational Materials Research* 2.1 (2015): 015003.
- [3] Kudo, Akihiko, and Takeshi Kondo. "Photoluminescent and photocatalytic properties of layered caesium titanates, $Cs_2Ti_nO_{2n+1}$ ($n= 2, 5, 6$)." *Journal of Materials Chemistry* 7.5 (1997): 777-780.
- [4] Kudo, Akihiko, and Eichi Kaneko. "Photoluminescent properties of ion-exchangeable layered oxides." *Microporous and mesoporous materials* 21.4-6 (1998): 615-620.
- [5] Gao, Tao, Helmer Fjellvag, and Poul Norby. "Defect Chemistry of a Zinc-Doped Lepidocrocite Titanate $Cs_xTi_{2-x/2}Zn_{x/2}O_4$ ($x= 0.7$) and its Protonic Form." *Chemistry of Materials* 21.15 (2009): 3503-3513.
- [6] Groult, D., C. Mercey, and B. Raveau. "Nouveaux oxydes à structure en feuillets: Les titanates de potassium non-stoechiométriques $K_x(M_yTi_{2-y})O_4$." *Journal of Solid State Chemistry France* 32 (1980): 289-296.

ประวัติผู้เขียน

ชื่อ นายธัชชนท์ ขุนทอง
วันเกิด 27 กันยายน 2539
ภูมิลำเนา จังหวัดสุพรรณบุรี
ที่อยู่ปัจจุบัน 57 หมู่ 9 ตำบลวังยาง อำเภอศรีประจันต์ จังหวัดสุพรรณบุรี 72140

ประวัติการศึกษา

พ.ศ. 2557 หลักสูตรโรงเรียนวิทยาศาสตร์ภูมิภาค ระดับชั้นมัธยมศึกษา
ตอนปลายโรงเรียนจุฬาภรณราชวิทยาลัย เพชรบุรี
พ.ศ. 2561 หลักสูตรวิศวกรรมศาสตรบัณฑิต สาขาวิศวกรรมวัสดุ
วิทยาลัยนาโนเทคโนโลยีพระจอมเกล้าลาดกระบัง
สถาบันเทคโนโลยีพระจอมเกล้าเจ้าคุณทหารลาดกระบัง

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหาและต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้