

วิธีการสังเคราะห์แบบเผาไหม้

Combustion Synthesis

นพสิริ ไชโย¹ และ นราธิป วิทยากร^{1,2*}

Nopsiri Chaiyo¹ and Naratip Vittayakorn^{1,2*}

- 1) วิทยาลัยนาโนเทคโนโลยีพระจอมเกล้าลาดกระบัง สถาบันเทคโนโลยีพระจอมเกล้าเจ้าคุณทหารลาดกระบัง
- 2) ภาควิชาเคมี คณะวิทยาศาสตร์ สถาบันเทคโนโลยีพระจอมเกล้าเจ้าคุณทหารลาดกระบัง

บทคัดย่อ

วิธีการสังเคราะห์แบบเผาไหม้ (Combustion synthesis) เป็นวิธีการสังเคราะห์ทางเคมีที่ได้รับความสนใจ ในการผลิตผงละเอียดของสารประกอบออกไซด์หลายประเภท เช่น เซรามิกส์ชั้นสูง วัสดุทนไฟ ตัวเร่ง วัสดุประกอบ อัลลอย สารประกอบเชิงโลหะและวัสดุนาโนกว่า 500 ชนิด วิธีการข้างต้นสามารถเกิดปฏิกิริยาอย่างต่อเนื่องได้เองที่อุณหภูมิสูง (Self-propagating high-temperature synthesis; SHS) โดยไม่อาศัยแหล่งพลังงานภายนอก ซึ่งอาศัยพื้นฐานของการเกิดปฏิกิริยารีดอกซ์ (Redox reaction) แล้วคายความร้อนสูงออกมา โดยมีอัตราการเพิ่มขึ้นของอุณหภูมิที่รวดเร็ว ใช้เวลาในการเกิดปฏิกิริยาค่อนข้างสั้นมาก (ในหน่วยของวินาทีหรือนาที) สามารถเตรียมผงละเอียดของสารผลิตภัณฑ์ โดยไม่จำเป็นต้องผ่านกระบวนการบดขยี้ลดขนาด หรือกระบวนการเผาแคลไซน์ จากสาเหตุข้างต้นทำให้วิธีนี้เป็นวิธีที่ประหยัดค่าใช้จ่าย โดยสามารถสังเคราะห์ผงละเอียดที่มีความเป็นเนื้อเดียวกันของสัดส่วนองค์ประกอบอนุภาคไม่จับตัวกัน สามารถเตรียมอนุภาคที่มีขนาดในระดับนาโนเมตรได้ ซึ่งวิธีการสังเคราะห์แบบเผาไหม้นั้นสามารถจำแนกออกได้หลายประเภทตามลักษณะของสารตั้งต้น คือสารประกอบที่สามารถเกิดปฏิกิริยารีดอกซ์ได้ (redox compound) และอีกประเภทคือใช้สารตั้งต้นที่เป็นของผสม (redox mixture) ระหว่างตัวออกซิไดซ์ (Oxidizer) กับสารเชื้อเพลิง (Fuel) ซึ่งประเภทหลังยังถูกแบ่งประเภทไปตามสถานะของสารตั้งต้นได้อีก ประกอบด้วย ปฏิกิริยาการเผาไหม้สถานะของแข็ง (solid state combustion; SSC) ปฏิกิริยาการเผาไหม้สถานะก๊าซ (gas-phase (flame) combustion) และปฏิกิริยาการเผาไหม้จากสารละลาย (solution combustion; SC)

คำสำคัญ: วิธีการสังเคราะห์แบบเผาไหม้ การสังเคราะห์ผงผลึก ผงผลึก

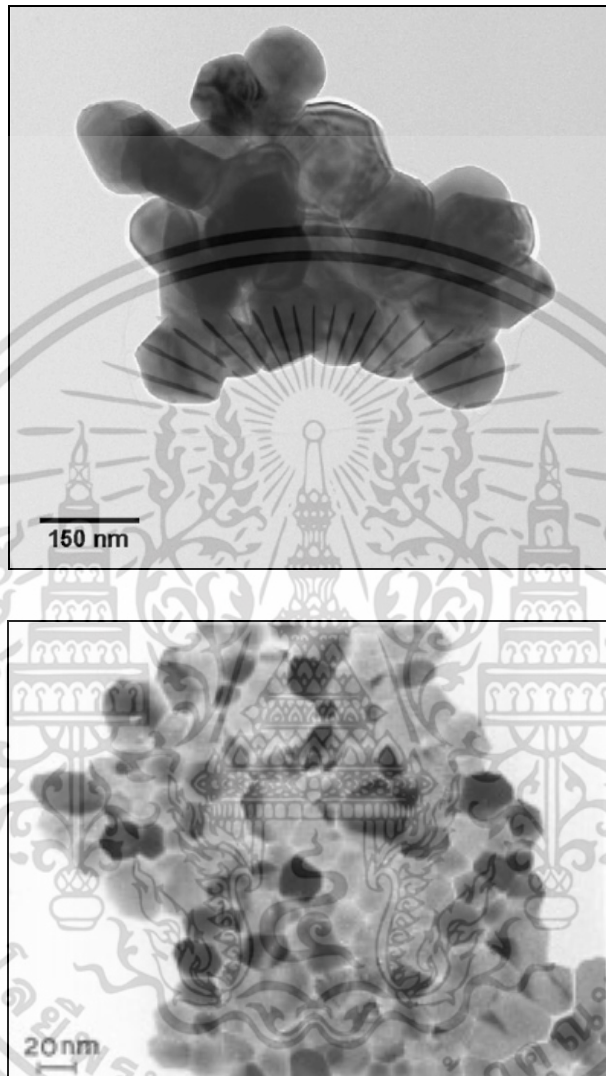
วิธีการสังเคราะห์แบบเผาไหม้ (Combustion Synthesis)

การสังเคราะห์ผงละเอียดหลากหลายประเภทในทางอุตสาหกรรมนั้น ส่วนใหญ่ใช้วิธีปฏิกิริยาสถานะของแข็ง (Solid-state reaction method) [1] เนื่องจากเป็นวิธีที่ง่าย ประหยัดค่าใช้จ่าย แต่เนื่องจากการสังเคราะห์สารจากวิธีดังกล่าว มีกระบวนการบดผสม (intermediate milling) เพื่อใช้ในการผสมสารตั้งต้นจำพวกสารประกอบออกไซด์ หรือคาร์บอนเข้าด้วยกัน และทำการเผาแคลไซน์ (calcination) ที่อุณหภูมิสูง เป็นระยะเวลานาน ซึ่งก่อให้เกิดผลเสียต่างๆ อาทิเช่น อนุภาคมีการจับตัวกัน (agglomerate) ความสามารถในการเผาซินเตอร์ต่ำ (poor sinterability) ปัญหาการปนเปื้อน (จากกระบวนการบดผสม) หรือความบริสุทธิ์ของผงที่สังเคราะห์ได้ รวมทั้งปัญหาความเป็นเนื้อเดียวกันของสัดส่วนองค์ประกอบ เป็นต้น ดังนั้นจึงมีการพัฒนาวิธีการสังเคราะห์ทางเคมีหลายวิธี เพื่อแก้ไขปัญหาเหล่านี้ อาทิเช่น วิธีโซล-เจล (Sol-gel process) [2-3] วิธีซิเตรทเจล (Citrate-gel method) [4] การตกตะกอนร่วม (co-precipitation) [5] วิธีไฮโดรเทอร์มอล (hydrothermal) [6] และอื่นๆ วิธีทางเคมีดังกล่าวเริ่มกระบวนการสังเคราะห์จากการเตรียมสารละลายของสารตั้งต้น ที่มีความเป็นเนื้อเดียวกัน ซึ่งพบว่าประสบความสำเร็จในการสังเคราะห์ผงละเอียดที่มีความสามารถในการเผาซินเตอร์สูง (high sinterability) ค่าพื้นที่ผิวจำเพาะสูง (high specific surface area) มีองค์ประกอบทางเคมีที่ต้องการ ธาตุองค์ประกอบมีการกระจายตัวอย่างเป็นเนื้อเดียวกัน นอกจากนี้ ยังสามารถเตรียมผงผลึกได้ที่อุณหภูมิต่ำ (ซึ่งเป็นผลดี) อีกด้วย แต่อย่างไรก็ตามวิธีทางเคมียังมีข้อจำกัดในเรื่องของความซับซ้อน ความยุ่งยากของกระบวนการเตรียม โดยมีค่าใช้จ่ายสูงจากสาเหตุทั้งสารตั้งต้นที่ต้องมีความบริสุทธิ์สูง และความซับซ้อนของวัสดุอุปกรณ์ นอกจากนี้ยังต้องมีการควบคุมสภาวะให้มีความแน่นอน เช่น ค่าความเป็นกรด-ด่าง ความเข้มข้นของสารละลาย เป็นต้น

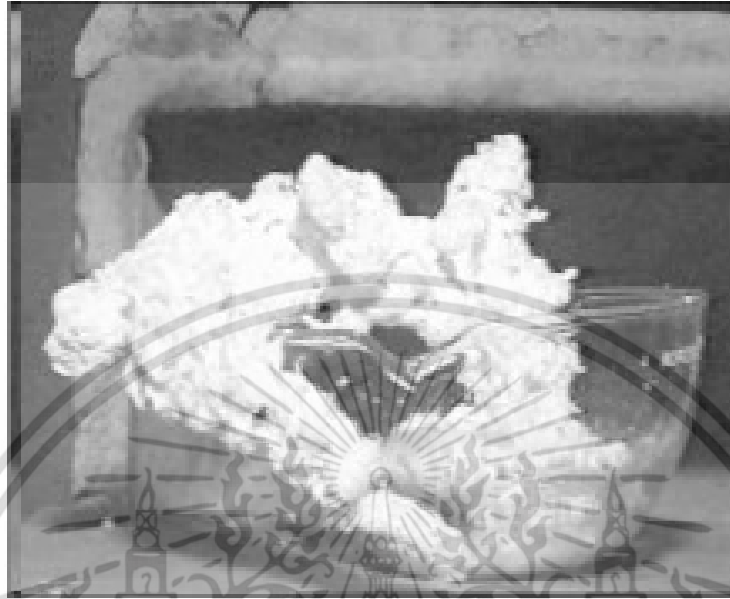
ไม่นานมานี้ “วิธีการสังเคราะห์แบบเผาไหม้” (Combustion synthesis) ถูกพัฒนาขึ้นและใช้ในการสังเคราะห์และเตรียมเซรามิกส์ขั้นสูง ตัวเร่ง วัสดุประกอบ อัลลอย สารประกอบเชิงโลหะและวัสดุนาโนมาแล้วกว่า 500 ชนิด [7-9] ซึ่งวิธีนี้เป็นที่รู้จักกันในชื่อของระบบที่สามารถเกิดปฏิกิริยาอย่างต่อเนื่องได้เองที่อุณหภูมิสูง (Self-propagating high-temperature synthesis; SHS) โดยไม่อาศัยแหล่งพลังงานภายนอก ซึ่งวิธีการสังเคราะห์แบบเผาไหม้นี้ อาศัยพื้นฐานของการเกิดปฏิกิริยารีดอกซ์ (Redox reaction) หรือปฏิกิริยาออกซิเดชัน-รีดักชัน (Oxidation-reduction reaction) ของสารตั้งต้น ที่เป็นปฏิกิริยาการคายความร้อนสูง (high exothermic reaction) และมีอัตราการเพิ่มขึ้นของอุณหภูมิที่รวดเร็ว เวลาที่ใช้ในการเกิดปฏิกิริยาสั้นมาก (ในหน่วยของวินาทีหรือนาที) สามารถเตรียมผงละเอียดของสารผลิตภัณฑ์โดยไม่จำเป็นต้องผ่านกระบวนการบดย่อยลดขนาด หรือกระบวนการเผาแคลไซน์ดังเช่นในกระบวนการ

เตรียมแบบดั้งเดิม ทำให้วิธีนี้เป็นวิธีที่สามารถประหยัดค่าใช้จ่าย โดยสามารถสังเคราะห์ผงละเอียด ที่มีความเป็นเนื้อเดียวกันของสัดส่วนองค์ประกอบ อนุภาคไม่จับตัวกัน สามารถเตรียมอนุภาคที่มีขนาดในระดับนาโนเมตรได้โดยใช้เวลาน้อยกว่า [10] ดังรูปที่ 1 แสดงอนุภาค $\text{La}_{0.75}\text{Sr}_{0.25}\text{Ca}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{O}_{3-\delta}$ (LSCM) [11] และ ZnO_2 [12] ตามลำดับ ซึ่งเตรียมจากวิธีการสังเคราะห์แบบเผาไหม้ ยิ่งไปกว่านั้นเมื่อมีการรายงานถึงสมบัติทางเคมี สมบัติทางกายภาพ สมบัติทางแสงและสมบัติเชิงกลของวัสดุนาโน (nanomaterials) ที่มีขนาด 1-100 นาโนเมตร ซึ่งมีการแสดงสมบัติพิเศษแตกต่างจากสมบัติเมื่อมีขนาดใหญ่กว่า ทำให้ความสนใจและมีความตื่นตัวกับเทคโนโลยีการผลิตผงละเอียดในระดับนาโนเมตรมากขึ้น ทั้งนี้จากสมบัติที่โดดเด่น จึงเป็นข้อดีของผงละเอียดที่มีขนาดในระดับนาโนเมตรที่เหมาะสมในการผลิต เซอร์โคเนีย ตัวเร่ง วัสดุสำหรับเคลือบผิว หรือในการลดขนาดของอุปกรณ์อิเล็กทรอนิกส์ [12]

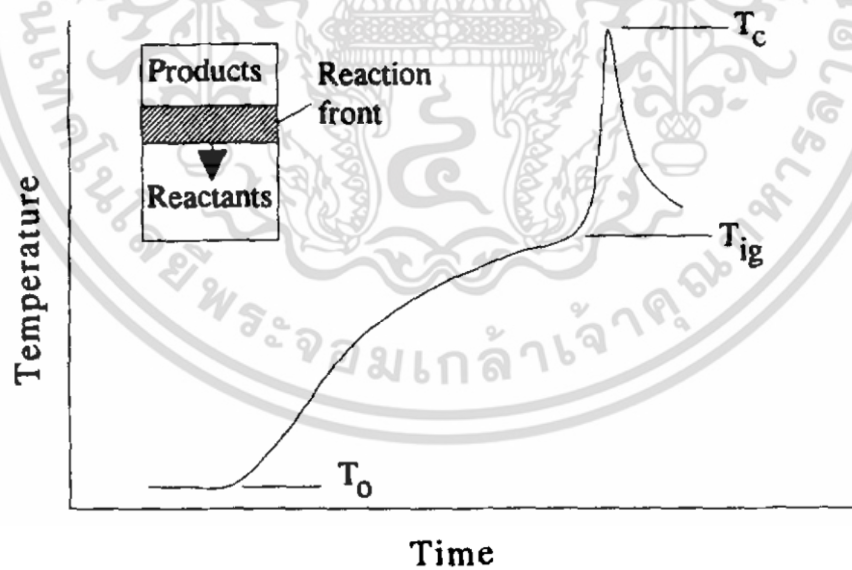
หลักการพื้นฐานของวิธีการสังเคราะห์แบบเผาไหม้ คือการให้ความร้อนแก่สารตั้งต้นที่อาจเป็นสารประกอบหรือของผสมระหว่างตัวออกซิไดส์กับสารเชื้อเพลิง จากที่สารตั้งต้นมีความสามารถในการเกิดปฏิกิริยารีดอกซ์ที่มีการคายความร้อน พลังงานที่ระบบคายออกมาจะถูกนำไปใช้ในการดำเนินไปของปฏิกิริยา และเนื่องจากในปฏิกิริยาเกิดผลิตภัณฑ์ที่มีสถานะแก๊สในปริมาณมาก ทั้งนี้จึงเป็นการป้องกันการจับตัวกันของอนุภาคไว้ ทำให้ได้ผลิตภัณฑ์เป็นผงละเอียดที่มีขนาดเล็ก ดังรูปที่ 2 แสดงเซอร์โคเนียที่สังเคราะห์จากวิธีการสังเคราะห์แบบเผาไหม้จากสารละลาย โดยความสัมพันธ์ระหว่างอุณหภูมิกับระยะเวลาในการดำเนินไปของปฏิกิริยาการคายความร้อนจากการเผาไหม้ แสดงในรูปที่ 3 โดยเริ่มให้ความร้อนแก่สารตั้งต้น ณ อุณหภูมิเริ่มต้น (initial temperature; T_0) อุณหภูมิของสารตั้งต้นจะเพิ่มขึ้นจนกระทั่งถึงอุณหภูมิที่เกิดการจุดระเบิด (ignition temperature; T_{ig}) จึงเกิดปฏิกิริยารีดอกซ์ที่มีการคายความร้อนอย่างรุนแรง อุณหภูมิของระบบมีการเพิ่มสูงขึ้นและลดลงอย่างรวดเร็ว ณ อุณหภูมิการเผาไหม้ (combustion temperature; T_c) เป็นจุดที่อุณหภูมิสูงที่สุด ซึ่งอาจมีอุณหภูมิสูงถึง 700 ถึง 6000 องศาเซลเซียส ทำให้สามารถกำจัดสารประกอบอินทรีย์หรือสารปนเปื้อนอื่นที่มีจุดเดือดต่ำออกไปได้ (ในสถานะแก๊ส) ดังนั้นผลผลิตที่ได้จากกระบวนการสังเคราะห์แบบเผาไหม้จึงมีความบริสุทธิ์สูงและอนุภาคมีขนาดเล็ก



รูปที่ 1. โครงสร้างจุลภาคของผงละเอียด $\text{La}_{0.75}\text{Sr}_{0.25}\text{Cr}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{O}_{3-\delta}$ (LSCM) [11] และ ZnO_2 [12] ตามลำดับ ซึ่งเตรียมจากวิธีการสังเคราะห์แบบเผาไหม้



รูปที่ 2. เซอร์โคเนียที่สังเคราะห์จากวิธีการสังเคราะห์แบบเผาไหม้ในสารละลายเซอร์โคเนียมออกไซด์ในเตรท แอมโมเนียมไนเตรทและไกลซีน [12]



รูปที่ 3. ความสัมพันธ์ระหว่างอุณหภูมิกับเวลาในการเกิดปฏิกิริยาการเผาไหม้ [13]

ลักษณะของวิธีการสังเคราะห์แบบเผาไหม้ มีดังนี้

- อุณหภูมิเริ่มต้นที่ก่อให้เกิดการดำเนินไปของปฏิกิริยาค่ากว่า 500 องศาเซลเซียส
- ปฏิกิริยาการเผาไหม้เป็นปฏิกิริยาคายความร้อนสูง (highly exothermic)
- เมื่อจุดระเบิด ระบบต้องสามารถเกิดปฏิกิริยาต่อเนื่องขยายตัวออกไปได้เอง (self-propagating)
- ผลิตภัณฑ์จากปฏิกิริยาอยู่ในสถานะแก๊สมีจำนวนมาก

จุดเด่นและข้อดีของวิธีการสังเคราะห์แบบเผาไหม้ มีดังนี้

- ความสามารถในการทำให้อุณหภูมิในการเกิดปฏิกิริยามีค่าสูงกว่า 6000 องศาเซลเซียส
- ระยะเวลาในการเกิดปฏิกิริยาแบบคายความร้อนสั้นมาก ในหน่วยวินาทีหรือนาที
- สามารถสังเคราะห์สารที่มีความบริสุทธิ์สูงได้
- ความง่ายและความสะดวก เนื่องจากการใช้อุปกรณ์พื้นฐานที่มีอยู่ในห้องปฏิบัติการ
- ประหยัดและมีประสิทธิภาพเทียบเท่ากับวิธีการสังเคราะห์แบบดั้งเดิม
- สามารถสังเคราะห์วัสดุภาคกึ่งเสถียรได้ เนื่องจากมีอัตราการลดลงของอุณหภูมิอย่างรวดเร็ว
- สามารถสังเคราะห์สารอนินทรีย์ได้ในการเกิดปฏิกิริยาเพียงขั้นตอนเดียว

ประเภทของวิธีการสังเคราะห์แบบเผาไหม้

วิธีการสังเคราะห์แบบเผาไหม้นั้นสามารถจำแนกออกได้หลายประเภท ซึ่งเกณฑ์ในการแบ่งประเภทของวิธีนี้อาจแบ่งออกตามลักษณะของสารตั้งต้น คือสารประกอบที่สามารถเกิดปฏิกิริยารีดอกซ์ได้ (redox compound) และอีกประเภทคือใช้สารตั้งต้นที่เป็นของผสม (redox mixture) ระหว่างตัวออกซิไดซ์กับสารเชื้อเพลิง ซึ่งประเภทหลังยังถูกแบ่งประเภทไปตามสถานะของสารตั้งต้นได้อีกประกอบด้วย ปฏิกิริยาการเผาไหม้สถานะของแข็ง (solid state combustion; SSC) ปฏิกิริยาการเผาไหม้สถานะแก๊ส (gas-phase (flame) combustion) และปฏิกิริยาการเผาไหม้จากสารละลาย (solution combustion; SC)

สารประกอบที่สามารถเกิดปฏิกิริยารีดอกซ์ได้ (redox compound)

สารประกอบที่สามารถเกิดปฏิกิริยารีดอกซ์ได้ (redox compound) หรือสารประกอบโลหะเชิงซ้อนที่ประกอบด้วยหมู่ที่ทำหน้าที่เป็นสารเชื้อเพลิง (fuel rich metal complex) ซึ่งประกอบด้วยทั้งส่วนที่ทำหน้าที่เป็นตัวออกซิไดซ์และตัวรีดิวซ์ สารประกอบเหล่านี้ใช้คุณสมบัติในการจุดระเบิดต่ำ โดยปกติไม่เกิน 500 องศาเซลเซียส ตัวอย่างเช่น แอมโมเนียมไดโครเมต ((NH₄)₂Cr₂O₇) ประกอบด้วยหมู่ที่ทำหน้าที่เป็นตัวออกซิไดซ์คือ Cr₂O₇²⁻ และตัวรีดิวซ์คือ NH₄⁺ เมื่อทำการจุดระเบิดแล้วสารประกอบจะเกิดการสลายตัวแล้วให้ผลิตภัณฑ์เป็น Cr₂O₃ ที่มีสีเขียว [14] ดังสมการที่ 1



การคายความร้อนของปฏิกิริยาข้างต้นนี้ เกิดจากปฏิกิริยาออกซิเดชันของ NH₄⁺ เป็น N₂ และ H₂O โดยไอออนไดโครเมต (Cr₂O₇²⁻) ซึ่งในขณะเดียวกันไดโครเมตที่ถูกรีดิวซ์กลายเป็น Cr³⁺ ปฏิกิริยาการเผาไหม้เป็นแบบไม่เกิดเปลวไฟ (smouldering)

แม้ว่าผลละเอียดของสารประกอบโลหะออกไซด์หลายประเภท สามารถสังเคราะห์ได้โดยใช้วิธีการสังเคราะห์แบบเผาไหม้จากสารประกอบที่สามารถเกิดปฏิกิริยารีดอกซ์ได้ ซึ่งเป็นวิธีที่ง่ายและน่าสนใจ แต่อย่างไรก็ตามยังมีข้อจำกัดดังนี้

- ขั้นตอนการเตรียมสารตั้งต้นใช้เวลานาน
- ร้อยละของผลิตภัณฑ์เทียบกับสารตั้งต้นมีค่าประมาณร้อยละ 20
- ไม่สามารถเตรียมสารประกอบออกไซด์ที่ใช้คุณสมบัติสูง เช่น โครโมไทต์หรืออะลูมินาได้
- ไอออนของโลหะบางตัวไม่สามารถเกิดสารประกอบเชิงซ้อนกับลิแกนด์จำพวกไฮดรอกซิคาร์บอกซิเลทได้

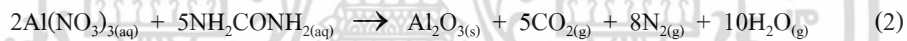
สารตั้งต้นที่เป็นของผสม (redox mixture)

ภายหลังจากการสังเคราะห์โลหะออกไซด์จากสารประกอบอย่างเดียวนั้นมีข้อจำกัด ทำให้เกิดการปรับปรุงวิธีการสังเคราะห์แบบเผาไหม้ขึ้นใหม่ โดยใช้ของผสมระหว่างตัวออกซิไดซ์ (โดยทั่วไปนิยมใช้สารประกอบไนเตรท) และสารเชื้อเพลิงที่เกิดปฏิกิริยารีดอกซ์ได้ ตัวอย่างเช่น ดินปืนที่ประกอบด้วยโพแทสเซียมไนเตรท (KNO₃) คาร์บอนและซัลเฟอร์ หรือสารประกอบโลหะไนเตรท

(ทำหน้าที่เป็นตัวออกซิไดซ์) กับยูเรีย ไกลซีนหรือไฮดราไซด์ (ทำหน้าที่เป็นสารเชื้อเพลิงหรือตัวรีดิวซ์) เป็นต้น [7]

อัตราส่วนระหว่างตัวออกซิไดซ์ (สารประกอบโลหะไนเตรท) กับสารเชื้อเพลิงนั้นเป็นสิ่งสำคัญที่สุดในการสังเคราะห์ เนื่องจากปฏิกิริยาการเผาไหม้นั้นอาจไม่เกิดขึ้น หากสัดส่วนดังกล่าวไม่เหมาะสม ทั้งนี้สามารถคำนวณจากผลรวมเลขออกซิเดชันหรือวาเลนซ์ของตัวออกซิไดซ์ (O) และตัวรีดิวซ์ (F) ในปฏิกิริยา เนื่องจากผลิตภัณฑ์ส่วนใหญ่ที่เกิดจากปฏิกิริยาการเผาไหม้นั้น ประกอบด้วยก๊าซคาร์บอนไดออกไซด์ (CO₂) น้ำ (H₂O) และก๊าซไนโตรเจน (N₂) จึงมีการพิจารณาให้คาร์บอน (C) และไฮโดรเจน (H) เป็นตัวรีดิวซ์ที่มีเลขออกซิเดชันเท่ากับ +4 และ +1 ตามลำดับ ส่วนออกซิเจน (O) เป็นตัวออกซิไดซ์มีเลขออกซิเดชันเท่ากับ -2 และไนโตรเจน (N) มีเลขออกซิเดชันเท่ากับ 0 โดยสัดส่วนระหว่างตัวออกซิไดซ์กับสารเชื้อเพลิงที่เหมาะสม (equivalence ratio; ϕ_c หรือ O/F) คือ สัดส่วนที่เท่ากัน หรือ O/F เท่ากับ 1 เพื่อให้เกิดการคายพลังงานที่มีค่าใกล้เคียงกับพลังงานที่ใช้ในการเกิดปฏิกิริยา (ให้ได้สารผลิตภัณฑ์) มากที่สุด

ตัวอย่างการคำนวณสัดส่วนระหว่างตัวออกซิไดซ์กับสารเชื้อเพลิงของปฏิกิริยาการเผาไหม้ สำหรับการสังเคราะห์อะลูมินา สามารถเขียนได้ดังสมการที่ 2 [15]



สัดส่วนระหว่างตัวออกซิไดซ์กับสารเชื้อเพลิง (equivalence ratio; ϕ_c หรือ O/F) ที่เท่ากับ 1 สามารถคำนวณได้ ดังนี้

- ผลรวมของเลขออกซิเดชันของตัวออกซิไดซ์ $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$

$$1\text{Al} = +3 \quad 3\text{N} = 0 \quad 9\text{O} = -18 \quad \text{รวมเท่ากับ} \quad -15$$

- ผลรวมของเลขออกซิเดชันของตัวรีดิวซ์ NH_2CONH_2

$$1\text{C} = +4 \quad 4\text{H} = +4 \quad 2\text{N} = 0 \quad 1\text{O} = -2 \quad \text{รวมเท่ากับ} \quad +6$$

เมื่อต้องการสัดส่วนที่เท่ากัน

$$(-15) + n(+6) = 0$$

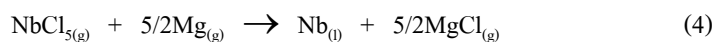
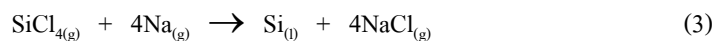
ดังนั้น ϕ_c เท่ากับ 15/6 หรือ 2.5 นั่นคือ 1 โมลของ $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$ ต่อ 2.5 โมลของยูเรีย (NH_2CONH_2)

ปฏิกิริยาการเผาไหม้สถานะของแข็ง (solid state combustion; SSC)

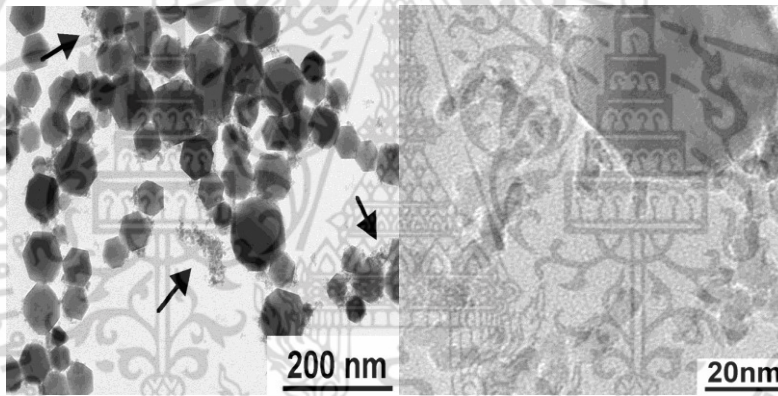
ปฏิกิริยาการเผาไหม้ในสถานะของแข็ง (solid state combustion; SSC) เป็นวิธีการสังเคราะห์แบบเผาไหม้ที่สารตั้งต้นและผลิตภัณฑ์อยู่ในสถานะของแข็งทั้งหมด ซึ่งปฏิกิริยาการเผาไหม้สามารถเกิดขึ้นได้ 2 จำพวก จำพวกแรกคือปฏิกิริยาการเผาไหม้ที่มีทิศทางเกิดปฏิกิริยาเป็นเส้นตรง (linear) หรือเรียกว่าการสังเคราะห์ที่ปฏิกิริยาเกิดขึ้นเองอย่างต่อเนื่องที่อุณหภูมิสูง (self-propagating high temperature synthesis; SHS) [16-17] และอีกประเภทหนึ่ง คือ ปฏิกิริยาการเผาไหม้ที่เกิดทั่วระบบ (volume combustion synthesis; VCS) [18] อย่างไรก็ตามไม่ว่าจะทำการสังเคราะห์โดยเกิดปฏิกิริยาแบบใด ส่วนใหญ่สารตั้งต้นถูกขึ้นรูปเป็นเม็ดทรงกระบอกก่อนเสมอ จากนั้นแหล่งความร้อนภายนอก อาทิเช่น ขดลวดทั้งสแตนเลส หรือไมโครเวฟ ถูกนำมาใช้ในการจุดระเบิด กรณีการเกิดปฏิกิริยาที่เกิดขึ้นเองอย่างต่อเนื่อง (SHS) นั้น จะเกิดจากการจุดระเบิด ณ จุดใดจุดหนึ่ง จากนั้นคลื่นความร้อนอุณหภูมิ 1727 ถึง 3727 องศาเซลเซียส จะกระจายตัวผ่านของผสมของสารตั้งต้น ในส่วนปฏิกิริยาการเผาไหม้ที่เกิดทั่วระบบ (VCS) เม็ดทรงกระบอกของสารตั้งต้นจะถูกให้ความร้อนอย่างทั่วถึงและสม่ำเสมอในเตาที่สามารถควบคุมอุณหภูมิได้ จากนั้นปฏิกิริยาการเผาไหม้จะเกิดขึ้นพร้อมกันทั่วทั้งระบบ วิธีนี้เหมาะสมกับการสังเคราะห์ที่ใช้สารตั้งต้นที่เกิดปฏิกิริยาคายความร้อนต่ำ ทำให้ต้องอาศัยการกระตุ้นจากการให้แหล่งความร้อนจากภายนอก

ปฏิกิริยาการเผาไหม้สถานะแก๊ส (gas-phase combustion)

ปฏิกิริยาการเผาไหม้ที่เกิดเปลวไฟ (flame synthesis) หรือปฏิกิริยาการเผาไหม้สถานะแก๊ส (gas phase reaction) มีความแตกต่างจากกระบวนการเผาไหม้วิธีอื่น เนื่องจากทุกขั้นตอนในปฏิกิริยานั้นเกิดในสถานะแก๊สและให้ผลละเอียดของผลิตภัณฑ์ในสถานะของแข็ง (เกิดผลละเอียดที่มีขนาดเล็กในระดับนาโนเมตร เช่น คาร์บอน ซิลิกา และไทเทเนียม เป็นต้น) ข้อดีของวิธีนี้เมื่อเทียบกับการเกิดปฏิกิริยาในสถานะของแข็งหรือของเหลว คือกระบวนการผลิตมีความต่อเนื่องมากกว่า ผลิตภัณฑ์ที่มีความบริสุทธิ์มากกว่า วัสดุที่เป็นที่รู้จักดี คือสารประกอบโลหะเฮไลด์ ซึ่งปฏิกิริยาสามารถเกิดได้เองเมื่อไอของสารดังกล่าวสัมผัสกับสารประกอบโลหะ (ในสถานะแก๊สหรือของเหลว) ที่มีความแรงในการเกิดปฏิกิริยา เช่น โซเดียมหรือแมกนีเซียม [19] ซึ่งสามารถเขียนปฏิกิริยาได้ดังสมการที่ 3-4



เหล็กออกไซด์เป็นตัวอย่างหนึ่งของการสังเคราะห์ผลละเอียดที่มีขนาดในระดับนาโนเมตร โดยใช้ปฏิกิริยาการเผาไหม้ที่เกิดเปลวไฟ (flame synthesis) โดยใช้สารประกอบเหล็กเพนตะคาร์บอนิล ($\text{Fe}(\text{CO})_5$) เป็นสารตั้งต้น เมื่อเกิดการเผาไหม้โดยมีแก๊สไฮโดรเจนเป็นสารเชื้อเพลิง ผลิตภัณฑ์ที่เกิดขึ้นคือ แม็กนีไซต์ ($\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$) ซึ่งมีขนาดในระดับนาโนเมตร โดยขนาดอนุภาคมี 2 กลุ่ม คือกลุ่มผงผลึกขนาดใหญ่ที่มีขนาดเฉลี่ย 45 นาโนเมตร ไม่จับตัวกัน (non-agglomerate) ส่วนกลุ่มอนุภาคขนาดเล็กที่เป็นวัฏภาคอสัญฐาน มีขนาดประมาณ 3 ถึง 8 นาโนเมตรซึ่งตรวจสอบจากภาพถ่ายด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องผ่าน (Transmission electron microscope; TEM) ดังแสดงในรูปที่ 4 (ก) ซึ่งทางผู้วิจัยเชื่อว่ากลุ่มอนุภาคขนาดเล็กนั้น ได้มาจากปฏิกิริยาของเหล็กในสถานะแก๊ส โดยกลุ่มของอนุภาคที่มีขนาดแตกต่างกันนั้น สามารถสังเกตเห็นได้อย่างชัดเจนเมื่อใช้โหมดความสามารถในการแจกแจงรายละเอียดของภาพสูงขึ้น ดังแสดงในรูปที่ 4 (ข)



รูปที่ 4. (ก) โครงสร้างจุลภาคของผลละเอียดเหล็กออกไซด์ที่เตรียมโดยวิธีการสังเคราะห์แบบเผาไหม้ที่เกิดเปลวไฟ จากกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องผ่าน (TEM) (ข) โหมดประสิทธิภาพสูง (High-resolution TEM) [20]

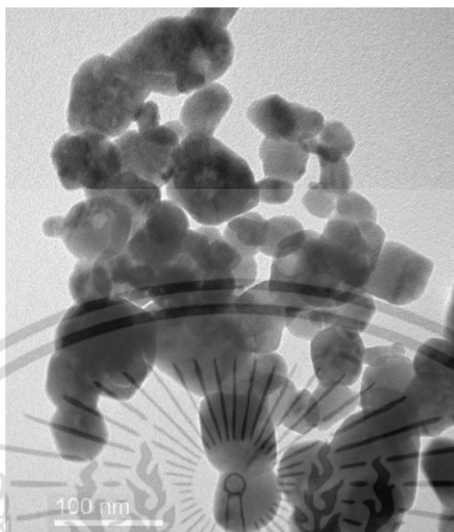
ปฏิกิริยาการเผาไหม้จากสารละลาย (solution combustion; SC)

ปฏิกิริยาการเผาไหม้จากสารละลาย (solution combustion; SC) นับว่าเป็นเทคนิคที่ได้มีการปรับปรุงขึ้นมาใหม่เมื่อเทียบกับเทคนิคอื่นที่กล่าวมาแล้ว กระบวนการสังเคราะห์จากสารละลายนี้ เริ่มจากสารละลายที่มีความเป็นเนื้อเดียวกัน ซึ่งประกอบด้วยตัวออกซิไดซ์ที่มักเป็นสารประกอบโลหะไนเตรท ซึ่งได้รับความนิยม เนื่องจากมีจุดหลอมเหลวต่ำและมีความสามารถในการละลายน้ำสูง ทำให้เกิดความเป็นเนื้อเดียวกันของสารละลายได้เป็นอย่างดี อีกทั้งสารประกอบโลหะไนเตรทที่มีน้ำในโมเลกุลก็เป็นที่น่าสนใจ เนื่องจากโมเลกุลน้ำนั้นไม่มีผลต่อความแรงในการเกิดปฏิกิริยารีดอกซ์ ส่วนสารเชื้อเพลิง

(ยูเรีย ไกลซีน ไฮดรอกไซด์) โดยทั่วไปเลือกใช้สารอินทรีย์ที่ประกอบด้วยไนโตรเจน รากาถูก และสามารถนำมาใช้งานโดยไม่ต้องผ่านกระบวนการเตรียม ทั้งนี้สารเชื้อเพลิงที่เติมลงไปจะทำหน้าที่สองส่วน ส่วนที่หนึ่งเป็นแหล่งให้คาร์บอนและไฮโดรเจน เพื่อใช้ในการเกิดปฏิกิริยาเผาไหม้แล้วให้เกิดคาร์บอนมอนอกไซด์และน้ำออกมาเป็นผลิตภัณฑ์ ส่วนที่สองสารเชื้อเพลิงทำหน้าที่ก่อให้เกิดสารประกอบเชิงซ้อนกับไอออนของโลหะ เพื่อก่อให้เกิดความเป็นเนื้อเดียวกันของสารละลายมากขึ้น จากหน้าที่ของสารเชื้อเพลิงดังกล่าวนี้เอง ที่ทำให้วิธีนี้นอกจากจะสามารถสังเคราะห์วัสดุที่มีขนาดอนุภาคในระดับนาโนเมตรได้แล้ว ยังสามารถเตรียมวัสดุในสัดส่วนองค์ประกอบที่ต้องการและมีความเป็นเนื้อเดียวกันสูงได้อีกด้วย รูปที่ 5 แสดงผลซีเรียจากการสังเคราะห์แบบเผาไหม้จากสารละลายซีเรียในเตรทกับไกลซีน ซึ่งแสดงถึงขนาดอนุภาค 2.5 ถึง 12 นาโนเมตร และอีกตัวอย่างหนึ่งคือแบเรียมแมกนีเซียมไนโอเบต ($Ba(Mg_{1/3}Nb_{2/3})O_3$) ซึ่งภายหลังจากการเผาเคลือบที่อุณหภูมิ 800 องศาเซลเซียส พบว่ามีขนาดอนุภาค 40 นาโนเมตร ดังแสดงในรูปที่ 6



รูปที่ 5. ผลซีเรีย (CeO_2) จากการสังเคราะห์แบบเผาไหม้จากสารละลายซีเรียในเตรทกับไกลซีน [21]



รูปที่ 6. ผงแบเรียมแมกนีเซียมใน โอไบต ($Ba(Mg_{1/3}Nb_{2/3})O_6$) หลังการเผาแคลไซน์ที่อุณหภูมิ 800 องศาเซลเซียส [22]

ชนิดของสารเชื้อเพลิงที่ใช้พบว่ามีอิทธิพลต่ออุณหภูมิในปฏิกิริยารีดอกซ์ที่เกิดขึ้น ส่งผลให้การเกิดปฏิกิริยาการเผาไหม้มีทั้งที่เกิดเปลวไฟ (flaming) และ ไม่เกิดเปลวไฟ (smouldering) ซึ่งจากการรวบรวมข้อมูลพบว่าวัสดุที่สามารถสังเคราะห์ได้จากวิธีการเผาไหม้มีสมบัติและการประยุกต์ใช้งานหลากหลาย ดังแสดงในตารางที่ 1 แสดงตัวอย่างสารประกอบออกไซด์ที่สังเคราะห์ได้จากปฏิกิริยาการเผาไหม้จากสารละลาย (solution combustion) ซึ่งประกอบด้วยวัสดุที่เป็นตัวเร่ง สี สารเรืองแสง เซลล์เชื้อเพลิง เซนเซอร์ วัสดุเพียโซอิเล็กทริกและส่วนประกอบของแบตเตอรี่ เป็นต้น

ข้อดีของปฏิกิริยาการเผาไหม้ในสารละลาย (solution combustion)

- ปฏิกิริยาเกิดในสารละลายทำให้สามารถควบคุมความเป็นเนื้อเดียวกันและควบคุมสัดส่วนองค์ประกอบของผลิตภัณฑ์ได้เป็นอย่างดี
- สามารถสังเคราะห์สารประกอบที่มีการเจือธาตุในปริมาณที่ต้องการลงไป ทำให้สามารถสร้างวัสดุชนิดใหม่ที่มีประโยชน์ทางด้านอุตสาหกรรมเพิ่มขึ้นได้ เช่น สี สารเรืองแสงที่ใช้ได้ในช่วงอุณหภูมิกว้างและวัสดุในเซลล์เชื้อเพลิง เป็นต้น
- เป็นเทคนิคที่ง่าย สะดวก รวดเร็ว ไม่ต้องการอุปกรณ์หายาก

ตารางที่ 1. ตัวอย่างสารประกอบออกไซด์ที่สังเคราะห์จากกระบวนการเผาไหม้จากสารละลาย (solution combustion) ระหว่างตัวออกซิไดซ์กับสารเชื้อเพลิงชนิดต่างๆ [9]

Material	Fuel	Particle size	Application
Al ₂ O ₃	U	4 μm	Abrasive
Al ₂ O ₃	U	19 nm	Catalyst support
Al ₂ O ₃ -ZrO ₂	U	20-45 nm	Cutting tool
MAl ₂ O ₄ (M=Mn and Zn)	MA+U/CH/ ODH/GLY	15-28 nm	Catalytic support
MgAl ₂ O ₄	U	13-20 nm	Structural material
M/MgAl ₂ O ₄ , M=Fe-Co/Ni	U	10 nm	Catalyst
Co ²⁺ /Al ₂ O ₃	U	0.2-0.3 μm	Pigment
Eu ³⁺ /Y ₃ Al ₅ O ₁₂	U	60-90 nm	Red phosphor
Ce _{1-x} Tb _x MgAl ₁₁ O ₁₉	CH	10-20 μm	Green phosphor
M/Al ₂ O ₃ , M=Pt, Pd, Ag and Au	U	7-10 nm	Catalyst
Pd/Al ₂ O ₃	U	10-18 nm	Catalyst
CeO ₂ -ZrO ₂	ODH	18 nm	Oxygen storage capacitor
	GLY	100 μm	Oxygen storage capacitor
M/CeO ₂ , M=Pt, Pd, Ag and Au	ODH	1-2 nm	Catalyst
Ce _{1-x} Pr _x O ₂	CH	4-6 nm	H ₂ -O ₂ combination catalyst
Ce _{1-x} Pr _x O ₂	CH	3-40 nm	Red pigment
Ni-YSZ, (Ni _{0.5} Co _{0.5} /Fe/Cu)- YSZ.	U	~40 nm	SOFC anode materials
Ln(Sr)MO ₃ , M=Fe, Mn and Co	CH/ODH	20-30 nm	SOFC cathode material
LaCrO ₃	U	20 nm	Interconnect for SOFC
Y ₂ O ₃ -ZrO ₂ /YSZ	CH	59-65 nm	SOFC electrolyte
LiCo _{0.5} M _{0.5} O ₂ (M=Ni, Mg, Mn and Zn)	U	5-10 μm	Cathode material for lithium batteries
MFe ₂ O ₄ /BaFe ₁₂ O ₁₉	ODH	60-100 nm	Magnetic oxides
BaTiO ₃	GLY/CA	18-25 nm	Dielectric material
Pb(Zr,Ti)O ₃	CA	~60 nm	Piezoelectric material
ZrO ₂	GLY	23 nm	Oxygen sensor
ZnO	U	<100 nm	Varistor
ZrW ₂ O ₈	U	38 nm	Negative thermal expansion
Eu ³⁺ /Y ₂ O ₃	GLY	20-30 nm	Red phosphor
	CA	25 nm	Red phosphor
LiMn ₂ O ₄	PAA	30-60 nm	Lithium battery
In _x Ga _{1-x} O ₃	HY	54-160 nm	Optical coating for sensors

U, urea; CH, carbonylhydrazide; ODH, oxalyldihydrazide; GLY, glycine; CA, citric acid; PAA, poly acrylic acid; HY, hydrazine;

เอกสารอ้างอิง

- [1] Rojac, T., Masson, O., Guinebretière, R., Kosec, M., Malič, B. and Hol, J., 2007. A study of the mechanochemical synthesis of NaNbO₃. *Journal of the European Ceramic Society*, 27, 2265-2271.
- [2] Tanaka, K., Kakimoto, K. and Ohsato, H., 2007. Morphology and crystallinity of KNbO₃-based nano powder fabricated by sol-gel process. *Journal of the European Ceramic Society*, 27, 3591-3595.

- [3] Su, C., Lin, K.F. and Lin, Y.H., 2006. Preparation and characterization of high-surface-area titanium dioxide by sol-gel process. *Journal of Porous Materials*, 13, 251–258.
- [4] Yu, X., He, X., Yang, S., Yang, X. and Xu, X., 2004. Synthesis and luminescence of Sr₂CeO₄ superfine particles by citrate-gel method. *Materials Letters*, 58, 48–50.
- [5] Gang, X. and Gaorong, H., 2004. The low temperature synthesis and characterization of Bi_{3.25}La_{0.75}Ti₃O₁₂ powder by hydroxide coprecipitation in aqueous medium. *Material Research Bulletin*, 39(12), 1909–1915.
- [6] Sōmiya S. and Roy, R., 2000. Hydrothermal synthesis of fine oxide powders. *Bulletin of Materials Science*, 23(6), 453–460.
- [7] Patil, K.C., Aruna, S.T. and Ekambaram, S., 1997. Combustion synthesis. *Current Opinion in Solid State and Materails Science*, 2, 156-165.
- [8] Patil, K.C., Aruna, S.T. and Mimani, T., 2002. Combustion synthesis: an update. *Current Opinion in Solid State and Materails Science*, 6, 507–512.
- [9] Aruna, S.T. and Mukasyan, A.S., 2008. Combustion synthesis and nanomaterails. *Current Opinion in Solid State and Materails Science*, 12, 44–50.
- [10] Bhaduri, S., Bhaduri, S.B. and Zhou, E., 1998. Auto ignition synthesis and consolidation of Al₂O₃–ZrO₂ nano/nano composite powders. *Journal of Materials Research*, 13, 156–165.
- [11] Razaa, M.A., Rahmana, I.Z. and Beloshapkinb, S., 2009. Synthesis of nanoparticles of La_{0.75}Sr_{0.25}Cr_{0.5}Mn_{0.5}O_{3-δ} (LSCM) perovskite by solution combustion method for solid oxide fuel cell application. *Journal of Alloys and Compounds*, 485, 593–597.
- [12] Mimani, T. and Patil, K.C., 2001. Solution combustion synthesis of nanoscale oxides and their composite. *Materials Physics and Mechanics*, 4, 134-137.
- [13] Moore, J.J. and Feng, H.J., 1995. Combustion synthesis of advanced materials: Part I, reaction parameters. *Progress in Moterids Science*, 39, 243-273.
- [14] Patil, K.C. and Soundararajan, R., 1979. Pyrotechniques for entertainment. *Indian Journal of Chemical Education*, 6, 29-30.
- [15] Mimani, T., 2000. Fire synthesis. *Resonance*, 5, 50-57.

- [16] Anselmi-Tamurini, U., Maglia, F., Spinolo, G., and Munir, Z.A., 1998. Nickel/Yttria-stabilized zirconia cermets from combustion synthesis: effect of process parameters on product microstructure. *Journal of the American Ceramic Society*, 81(7), 1765-1772.
- [17] Ming, Q., Nersesyan, M.D., Richardson, J.T., Luss, D. and Shiryaev, A.A., 2000. *The Journal of Materials Science*, 35, 3599-3606.
- [18] Li, Y., Rong, L. and Li, Y., 2001. A new route to synthesize $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$. *Journal of Alloys and Compounds*, 325, 259-262.
- [19] Glassman, I., Davis, K.A. and Brezinsky, K., 1992. A gas-phase combustion synthesis process for non-oxide ceramics. *Twenty-Fourth Symposium (International) on Combustion/The Combustion Institute*, 1877-1882.
- [20] Guo, B. and Kennedy, I.M., 2007. Gas-Phase Flame Synthesis and Characterization of Iron Oxide Nanoparticles for Use in a Health Effects Study. *Aerosol Science and Technology*, 41(10), 944-951.
- [21] Purohita, R.D., Sharma, B.P., Pillaib, K.T. and Tyagi, A.K., 2001. Ultrafine ceria powders via glycine-nitrate combustion. *Materials Research Bulletin*, 36, 2711-2721.
- [22] Tian, Z., Lin, L., Meng, F. and Huang, W., 2009. Combustion synthesis and characterization of nanocrystalline $\text{Ba}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$ powders. *Materials Science and Engineering: B*, 158, 88-91.