



รายงานการวิจัยฉบับสมบูรณ์

การสังเคราะห์และการศึกษาโครงสร้างอย่างละเอียดของวัสดุประกอบออกไซด์เชิงซ้อน
M-Zn-O โครงสร้างสปิเนล (M=Sn, Al)

Synthesis and Fine Structure Study of Spinel M-Zn-O Complex
Compounds (M=Sn, Al)

รองศาสตราจารย์ ดร. วิษณุ เพชรภา

ดร. วณิชยา เมฆประสาท

ได้รับทุนสนับสนุนงานวิจัยจากเงินรายได้ ประจำปีงบประมาณ 2558

วิทยาลัยนาโนเทคโนโลยีพระจอมเกล้าลาดกระบัง

สถาบันเทคโนโลยีพระจอมเกล้าเจ้าคุณทหารลาดกระบัง

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้



รายงานการวิจัยฉบับสมบูรณ์

การสังเคราะห์และการศึกษาโครงสร้างอย่างละเอียดของวัสดุประกอบออกไซด์เชิงซ้อน
M-Zn-O โครงสร้างสปิเนล (M=Sn, Al)

Synthesis and Fine Structure Study of Spinel M-Zn-O Complex
Compounds (M=Sn, Al)

รองศาสตราจารย์ ดร. วิษณุ เพชรภา

ดร. วณิชยา เมฆประสาธ

RCH

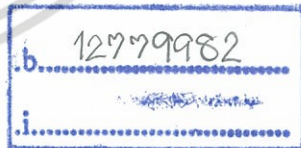
๖๗๖๘๗

๙๕๕๘

เลขหมู่.....

เลขทะเบียน 142698

รับเดือน.ปี 23 มี.ค. 2559



ได้รับทุนสนับสนุนงานวิจัยจากเงินรายได้ ประจำปีงบประมาณ 2558

วิทยาลัยนาเทคโนโลยีพระจอมเกล้าลาดกระบัง

สถาบันเทคโนโลยีพระจอมเกล้าเจ้าคุณทหารลาดกระบัง

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
ไม่ว่ากรรมใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

ชื่อโครงการ การสังเคราะห์และการศึกษาโครงสร้างอย่างละเอียดของวัสดุประกอบออกไซด์เชิงซ้อน M-Zn-O โครงสร้างสปีเนล (M=Sn, Al)

ประจำปีงบประมาณ 2558 จำนวนเงินที่ได้รับการสนับสนุน 500,000 บาท

ระยะเวลาทำการวิจัย 1 ปี ตั้งแต่ 2 ธันวาคม พ.ศ. 2557 ถึง 1 ธันวาคม พ.ศ. 2558

หัวหน้าโครงการ รศ. ดร. วิษณุ เพชรภา วิทยาลัยนาโนเทคโนโลยีพระจอมเกล้าลาดกระบัง

ผู้ร่วมโครงการ ดร. วณิชยา เมฆประสาท วิทยาลัยนาโนเทคโนโลยีพระจอมเกล้าลาดกระบัง

บทคัดย่อ

งานวิจัยนี้มุ่งเน้นที่การสังเคราะห์วัสดุประกอบออกไซด์เชิงซ้อน M-Zn-O โครงสร้างสปีเนล (M=Sn, Al) ประกอบด้วยสารกลุ่ม Zn_2SnO_4 และกลุ่ม $ZnAl_2O_4$ ด้วยกระบวนการตกตะกอนร่วม ร่วมกับกระบวนการเผา เพื่อให้ได้ผลิตภัณฑ์ที่มีความบริสุทธิ์ มีความเป็นผลึกที่ดี โดยจะทำการศึกษาปัจจัยที่ใช้ในการสังเคราะห์ต่างๆ ได้แก่ ค่า pH ของสารละลายในปฏิกิริยา อุณหภูมิการเผา และความเข้มข้นของสารตั้งต้นทั้งสองชนิด โดยใช้ซิงค์คลอไรด์ ($ZnCl_2$) และทินคลอไรด์เพนตะไฮเดรต ($SnCl_4 \cdot H_2O$) และอะลูมิเนียมคลอไรด์เฮกซะไฮเดรต ($AlCl_3 \cdot 6H_2O$) เป็นสารตั้งต้นของซิงค์ ทินและอะลูมิเนียมในรูปของสารละลาย ตามลำดับ หลังจากนั้นจะนำอนุภาคที่ได้จากการตกตะกอนร่วมและผลิตภัณฑ์หลังจากการเผาไปศึกษาเชิงโครงสร้างด้วยเทคนิคการเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์ (XRD) สังเกตลักษณะทางสัณฐานวิทยาด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด (SEM) ศึกษาสภาวะออกซิเดชันของไอออนบวกด้วยสเปกตรัมใกล้ขอบการดูดกลืนรังสีเอ็กซ์ (XANES) และศึกษาสมบัติทางความร้อนด้วยการวิเคราะห์การเปลี่ยนแปลงน้ำหนักของสารที่อุณหภูมิต่างๆ พบว่าสารประกอบทั้งสองมีความเป็นผลึกที่ดีและมีโครงสร้างผลึกแบบสปีเนล ส่วนภาพที่ได้จาก SEM แสดงให้เห็นว่าอนุภาค Zn_2SnO_4 มีความเสถียรทางความร้อน และผลิตภัณฑ์ที่ใช้เงื่อนไขค่า pH ของปฏิกิริยาเท่ากับ 14 และความเข้มข้นของสารตั้งต้นเท่ากับ 0.3-0.4 M มีลักษณะทางสัณฐานวิทยาล้ำกับลูกบาศก์สำหรับสเปกตรัม XANES แสดงให้เห็นว่าไอออนของ Zn และ Sn ในอนุภาค Zn_2SnO_4 ที่สังเคราะห์ได้ มีสภาวะออกซิเดชันเป็น 2+ และ 4+ ตามลำดับ โดยยังคงเป็นสภาวะออกซิเดชันเดิมเช่นเดียวกับสภาวะออกซิเดชันของสารตั้งต้นที่นำมาใช้ สำหรับสารประกอบ $ZnAl_2O_4$ พบว่า อัตราส่วนโดยโมลที่เหมาะสมของซิงค์ต่ออะลูมิเนียมเท่ากับ 1:2 ทำให้ผลิตภัณฑ์มีลักษณะรูปร่างของอนุภาคนาโนเป็นทรงกลม และไม่มีการปนเปื้อนของสารอื่น ในขณะที่เดียวกันการเพิ่มอุณหภูมิในการเผาสารตั้งแต่ 600 900 และ 1,000 องศาเซลเซียส พบว่า ขนาดของผลึกจะเพิ่มขึ้นเมื่ออุณหภูมิในการเผาเพิ่มขึ้น และอุณหภูมิการเผาที่เหมาะสมต่อการเกิดผลึกคืออุณหภูมิตั้งแต่ 900 องศาเซลเซียสขึ้นไป

คำสำคัญ : วัสดุประกอบออกไซด์เชิงซ้อน M-Zn-O (M=Sn, Al) โครงสร้างสปีเนล กระบวนการตกตะกอนร่วม

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้คัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

Research Title: Synthesis and Fine Structure Study of Spinel M-Zn-O Complex Compounds
(M=Sn, Al)

Year: 2015

Funding: 500,000 Baht

Period: 1 year from December 2, 2014 to December 1, 2015

Researcher: Assoc. Prof. Dr. Wisanu Pecharapa College of Nanotechnology

Co-researcher: Dr. Wanichaya Mekprasart College of Nanotechnology

ABSTRACT

This research focuses on the synthesis of Spinel M-Zn-O Complex Compounds (M=Sn, Al)

Including Zn_2SnO_4 and $ZnAl_2O_4$ structures via co-precipitation method combined with calcination process to acquire high purity and high crystallinity. In this work, the effects of synthesis factors including pH value, calcination temperature, and precursors concentration using zinc chloride ($ZnCl_2$), tin(IV) chloride pentahydrate ($SnCl_4 \cdot 5H_2O$) and aluminium chloride hexahydrate ($AlCl_3 \cdot 6H_2O$) as starting precursors of Zn, Sn and Al, respectively on relevant properties of synthesized products. The as-precipitated and the after-calcined powders were characterized by X-ray diffraction (XRD), scanning electron microscope (SEM), X-ray absorption near edge structure (XANES) at Zn K-edge and Sn L3-edge, and Thermogravimetric analysis (TGA). XRD results indicated that the after-calcined powders at 900 - 1100 °C can be identified as a spinel structure and have a good crystallinity. The SEM images exhibited that Zn_2SnO_4 particles had thermal stability and the products obtained at pH value equal to 14 and precursor concentration of 0.3 - 0.4 M had cube-like morphology and homogenous dispersion. Meanwhile, the analyses of oxidation state XANES spectra showed that the oxidation state of Zn ion was +2 and Sn ion was +4 in all Zn_2SnO_4 products, which well corresponded to the theoretical values. For $ZnAl_2O_4$ structure, the result indicated that spinel $ZnAl_2O_4$ powder in spherical particles with high crystallinity could be obtained at optimized precursor ratio 1:2 assisted with calcination process at 900 °C. Meanwhile, the calcination temperature was varied at 600, 900 and 1,000 °C. It was found that high crystallinity with greater in grain size of the compound could be obtained by increasing calcination temperature beyond 900 °C.

Keywords: M-Zn-O Complex Compounds (M=Sn, Al), Spinel structure, Co-precipitation process

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้คัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

กิตติกรรมประกาศ

งานวิจัยนี้ได้รับทุนสนับสนุนงานวิจัย สัญญาเลขที่ KREF045711 จากกองทุนวิจัยสถาบันเทคโนโลยีพระจอมเกล้าเจ้าคุณทหารลาดกระบัง ทางทีมผู้วิจัยขอขอบคุณกองทุนฯ ผู้ให้การสนับสนุนแหล่งทุนในการทำวิจัย นอกจากนี้ทางทีมผู้วิจัยใคร่ขอขอบคุณ วิทยาลัยนาโนเทคโนโลยีพระจอมเกล้าลาดกระบังและสถาบันวิจัยแสงซินโครตรอน (องค์การมหาชน) ที่อำนวยความสะดวกในการใช้เครื่องมือและสถานที่ในการทำงานวิจัยตลอดมา รวมทั้งผู้ที่เกี่ยวข้องในงานวิจัยนี้ทุกท่าน ได้แก่ นายภูริทัต นาคะนิเวศน์ นางสาว สุชาดา วรสวาท ที่มีส่วนร่วมในการดำเนินงานวิจัย จนสำเร็จลุล่วงไปด้วยดี

รศ.ดร. วิษณุ เพชรภา

ดร. วณิชยา เมฆประสาท



เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

สารบัญ

	หน้า
บทคัดย่อภาษาไทย.....	ก
บทคัดย่อภาษาอังกฤษ.....	ข
กิตติกรรมประกาศ.....	ค
สารบัญ.....	ง
สารบัญตาราง.....	จ
สารบัญภาพ.....	ฉ
บทที่ 1 บทนำ.....	1
1.1 ความเป็นมาและความสำคัญ.....	1
1.2 วัตถุประสงค์ของการวิจัย.....	2
1.3 ขอบเขตการวิจัย.....	2
1.4 วิธีการดำเนินการวิจัย.....	3
1.5 ประโยชน์ที่คาดว่าจะได้รับ.....	4
บทที่ 2 ทฤษฎีและงานวิจัยที่เกี่ยวข้อง.....	5
2.1 โครงสร้างผลึกแบบสปีเนล.....	5
2.2 สมบัติของซิงค์ออกไซด์ (Zinc Oxide).....	6
2.3 สารประกอบซิงค์-ทิน-ออกไซด์ (Zn-Sn-O compound).....	6
2.4 สารประกอบ ซิงค์-ทิน-ออกไซด์ (Zn-Sn-O compound).....	7
2.5 วิธีการโซลเจล (Sol-gel method).....	9
2.6 กระบวนการตกตะกอนร่วม (co-precipitation process).....	9
2.7 การทบทวนวรรณกรรมที่เกี่ยวข้อง.....	10
2.8 เทคนิคการดูดกลืนรังสีเอกซ์ (X-ray absorption spectroscopy, XAS).....	18
บทที่ 3 วิธีการดำเนินการวิจัย.....	24
3.1 อุปกรณ์ที่ใช้ในการทดลอง.....	24
3.2 เครื่องมือที่ใช้ในการศึกษาลักษณะเฉพาะ.....	25
3.3 ขั้นตอนการทดลอง.....	25
3.3.1 ขั้นตอนการเตรียมอนุภาค Zn_2SnO_4 ภายใต้ค่า pH ของปฏิกิริยาที่แตกต่างกัน โดยวิธีการตกตะกอนร่วม.....	25
3.3.2 ขั้นตอนการเตรียมอนุภาค Zn_2SnO_4 ภายใต้อุณหภูมิการเผาที่แตกต่างกัน โดยวิธีการตกตะกอนร่วม.....	26
3.3.3 ขั้นตอนการเตรียมอนุภาค Zn_2SnO_4 ภายใต้ความเข้มข้นของสารตั้งต้นที่แตกต่างกัน โดยวิธีการตกตะกอนร่วม.....	27

สารบัญ (ต่อ)

	หน้า
3.4 สรุปขั้นตอนการทดลองการเตรียมอนุภาค Zn_2SnO_4	28
3.4.1 ขั้นตอนการเตรียมอนุภาค Zn_2SnO_4 ภายใต้ค่า pH ของปฏิกิริยาที่แตกต่างกัน โดยวิธีการตกตะกอนร่วม.....	28
3.4.2 ขั้นตอนการเตรียมอนุภาค Zn_2SnO_4 ภายใต้อุณหภูมิการเผาที่แตกต่างกัน โดยวิธีการตกตะกอนร่วม.....	29
3.4.3 ขั้นตอนการเตรียมอนุภาค Zn_2SnO_4 ภายใต้ความเข้มข้นของสารตั้งต้นที่แตกต่างกัน โดยวิธีการตกตะกอนร่วม.....	30
3.5 ขั้นตอนการเตรียมสารละลายเพื่อสังเคราะห์วัสดุ $ZnAl_2O_4$	31
บทที่ 4 ผลการวิจัย.....	32
4.1 การวิเคราะห์สมบัติทางความร้อนของตะกอนด้วยเทคนิคการวิเคราะห์การเปลี่ยนแปลง ทางความร้อน (Thermogravimetric Analysis, TGA)	32
4.2 การวิเคราะห์เชิงโครงสร้างของอนุภาค Zn_2SnO_4 ที่สังเคราะห์ภายใต้ค่า pH ของปฏิกิริยาที่แตกต่างกัน.....	36
4.3 การวิเคราะห์เชิงโครงสร้างของอนุภาค Zn_2SnO_4 ที่สังเคราะห์ภายใต้อุณหภูมิการเผา ที่แตกต่างกัน.....	42
4.4 การวิเคราะห์เชิงโครงสร้างของอนุภาค Zn_2SnO_4 ที่สังเคราะห์ภายใต้ความเข้มข้น ของสารตั้งต้นที่แตกต่างกัน.....	49
4.5 การวิเคราะห์ผลของอัตราส่วนโดยโมลของสารตั้งต้นระหว่างซิงค์ต่ออะลูมิเนียม (Zn:Al) ในการสังเคราะห์อนุภาคซิงค์อะลูมิเนียม ($ZnAl_2O_4$)	57
4.6 การวิเคราะห์ผลของอุณหภูมิการเผาที่มีผลต่อสมบัติของอนุภาคซิงค์อะลูมิเนียม.....	62
บทที่ 5 สรุปผลการวิจัยและข้อเสนอแนะ.....	68
บทที่ 6 สรุปผลผลิตงานวิจัย.....	71
เอกสารอ้างอิง.....	73
ข้อมูลประวัติคณบดีนักวิจัย.....	75
ภาคผนวก.....	92
ภาคผนวก ก บทความที่ตีพิมพ์งานวิจัย.....	93

สารบัญตาราง

ตารางที่	หน้า
3.1 ปริมาณสารตั้งต้นที่ใช้ในการเตรียมอนุภาค Zn_2SnO_4 ภายใต้ค่า pH ปฏิกริยา และอุณหภูมิการเผาที่แตกต่างกันโดยวิธีการตกตะกอนร่วม.....	27
3.2 ปริมาณสารตั้งต้นที่ใช้ในการเตรียมอนุภาคลูกบาศก์ Zn_2SnO_4 ภายใต้ความเข้มข้นของสารตั้งต้น ที่แตกต่างกันโดยวิธีการตกตะกอนร่วม.....	28
4.1 ขนาดผลึกเฉลี่ยของอนุภาค Zn_2SnO_4 ที่สังเคราะห์ภายใต้ค่า pH ของปฏิกริยาที่แตกต่างกัน (เผาที่ 1000 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 7 ชั่วโมงและความเข้มข้นของสารตั้งต้นทั้งสองเท่ากับ 0.25 โมลาร์).....	35
4.2 ขนาดผลึกเฉลี่ยของอนุภาค Zn_2SnO_4 เผาที่อุณหภูมิต่างๆ เป็นเวลา 7 ชั่วโมง (ค่า pH ของปฏิกริยาเท่ากับ 14 และความเข้มข้นของสารตั้งต้นทั้งสองเท่ากับ 0.25 โมลาร์).....	45
4.3 ขนาดผลึกเฉลี่ยของอนุภาค Zn_2SnO_4 ที่สังเคราะห์ภายใต้ภายใต้ความเข้มข้นของสารตั้งต้น ที่แตกต่างกัน (ค่า pH ของปฏิกริยาเท่ากับ 14 และเผาที่ 1000 องศาเซลเซียส เป็นเวลาชั่วโมง).....	50
4.4 ขนาดผลึกของผงซิงค์อะลูมินา ที่อัตราส่วนของอะลูมิเนียมที่ต่างกัน.....	58
4.5 ขนาดผลึกของผงซิงค์อะลูมินา ที่อุณหภูมิการเผาที่แตกต่างกัน.....	62

สารบัญรูปภาพ

รูปที่	หน้า
2.1 โครงสร้างสปีเนล (After A.R. von Hippel, Dielectrics and Waves, John Wiley & Sons, New York, 1954).....	5
2.2 โครงสร้างผลึกของซิงค์ออกไซด์ (ก) Wurtzite และ (ข) Zincblende.....	6
2.3 โครงสร้างผลึกของซิงค์สแตนเนตทั้งสองชนิด ได้แก่ ซิงค์เมทาสแตนเนตซึ่งมีโครงสร้างเพอโรฟสไกต์ และซิงค์ออโทสแตนเนตซึ่งมีโครงสร้างอินเวอร์สสปีเนลโดยอะตอมในแต่ละโครงสร้าง (Zn, Sn, O) ได้ระบุไว้ในรูป [4].....	7
2.4 โครงสร้างผลึกของซิงค์ ออโทสแตนเนต (Zn_2SnO_4) ซึ่งมีโครงสร้างแบบอินเวอร์สสปีเนล โดยที่ไอออนของซิงค์ (Zn^{2+}) และทิน (Sn^{4+}) จะกระจายอยู่ในตำแหน่งแลตทิซย่อยเตตระฮีดรอล และออกเตฮีดรอล โดยที่ครึ่งหนึ่งของ Zn^{2+} จะปรากฏอยู่ในแลตทิซย่อยเตตระฮีดรอล ในขณะที่ Zn^{2+} อีกครึ่งหนึ่งและ Sn^{4+} จะปรากฏอยู่ในแลตทิซย่อยออกเตฮีดรอล ดังนั้นจึงสามารถเขียนสูตรเคมีในรูปทั่วไปเพื่อบ่งบอกการปรากฏของไอออนของโลหะได้เป็น $(Zn^{2+})[Sn^{4+}Zn^{2+}]O_4$ [5].....	8
2.5 วิธีการเตรียมสารละลายด้วยวิธีการละลายโซลเจล.....	9
2.6 สารละลายเปลี่ยนจากสารละลายเป็นตะกอนจากการแลกเปลี่ยนไอออน ด้วยกระบวนการตกตะกอนร่วม.....	10
2.7 ภาพ TEM ของวัสดุโครงสร้างสปีเนลของแมกนีเซียมออกไซด์ที่สังเคราะห์จากสารตั้งต้น มีหมู่คลอไรด์ สารตั้งต้นที่มีหมู่ไนเตรต และหมู่ออกไซด์ [7].....	11
2.8 ค่าการทะลุผ่านของแสงจากวัสดุโครงสร้างสปีเนลของแมกนีเซียมออกไซด์ที่สังเคราะห์จากสารตั้งต้นที่มีหมู่คลอไรด์ (เส้นทึบ) สารตั้งต้นที่มีหมู่ไนเตรต (เส้นประ) และหมู่ออกไซด์ (เส้นจุด) ส่วนภาพแทรกคือภาพของชิ้นงานจริงที่สังเคราะห์จากสารตั้งต้นที่มีหมู่คลอไรด์ที่ผ่านกระบวนการเผา [7].....	11
2.9 ผลการวิเคราะห์โครงสร้างผลึกด้วยวิธีการเลี้ยวเบนของอิเล็กตรอนของวัสดุสปีเนล Co_2SnO_4 ที่ผ่านการเผา ณ อุณหภูมิ 900 และ 1500 องศาเซลเซียส [8].....	12
2.10 ผลการวิเคราะห์ทางพื้นผิวของวัสดุสปีเนล Co_2SnO_4 ที่ผ่านการเผา ณ อุณหภูมิ (ก) 900 และ (ข) 1500 องศาเซลเซียส [8].....	13
2.11 ผลการวิเคราะห์การสลายตัวทางความร้อนของสารตั้งต้นที่ประกอบด้วยโคบอลต์และดีบุก ที่อัตราการเพิ่มความร้อน 10 องศาเซลเซียสต่อนาที [8].....	13
2.12 ผลการคำนวณค่าคงที่ของผลึกทางทฤษฎีของผลึกสปีเนลของ (ก) Mg_2SnO_4 และ (ข) Mg_2TiO_4 [9]....	14
2.13 ผลการวิเคราะห์ทางพื้นผิวของวัสดุสปีเนล (ก) $MgAlO_4$ (ข) Mg_2SnO_4 และ (ค) Mg_2TiO_4 [9].....	15
2.14 ผลการวิเคราะห์ทางพื้นผิวของวัสดุสปีเนล $ZnFe_2O_4$ [10].....	16

ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้คัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

สารบัญรูปภาพ (ต่อ)

รูปที่	หน้า
2.15 (ก) ผลการวิเคราะห์โครงสร้างผลึกด้วยวิธีการเลี้ยวเบนของอิเล็กตรอนของวัสดุสปีเนล $ZnFe_2O_4$ และ (ข) ผลการวิเคราะห์ทางพันธะเคมีด้วยวิธี FTIR ของวัสดุสปีเนล $ZnFe_2O_4$ [10].....	16
2.16 ผลการวิเคราะห์ทางพื้นผิวของวัสดุสังเคราะห์ Sn:ZnO โดยที่ปริมาณการเจือ Sn เท่ากับ (ก) 0.7 และ (ข) 12.3 เปอร์เซ็นต์อะตอม [11].....	17
2.17 ผลการวิเคราะห์โครงสร้างผลึกด้วยวิธีการเลี้ยวเบนของอิเล็กตรอนของวัสดุสังเคราะห์ Sn:ZnO ด้วยปริมาณการเจือ Sn ที่แตกต่างกัน [11].....	17
2.18 ผลการเปล่งแสงของวัสดุสังเคราะห์ Sn:ZnO ที่ปริมาณการเจือ Sn ที่แตกต่างกัน [11].....	18
2.19 อันตรกิริยาระหว่างรังสีเอกซ์กับอะตอมในวัสดุในเทคนิค XAS [13,14]	19
2.20 โครงสร้าง XANES และ EXAFS ที่เกิดจากการเปลี่ยนสถานะพลังงานของอิเล็กตรอน จากการดูดกลืนรังสีเอกซ์และพฤติกรรมการแทรกสอดของอิเล็กตรอนกับอะตอมรอบข้าง [12].....	20
2.21 การทดลองสามเทคนิคการทดลองการดูดกลืนรังสีเอกซ์ (a) การวัดค่าการทะลุผ่านของรังสีเอกซ์ (b) การวัดความเข้มของรังสีเอ็กซ์ฟลูออเรสเซนส์และ (c) การวัดค่ากระแส อิเล็กตรอน [14].....	20
2.22 การทดลองการดูดกลืนรังสีเอกซ์ในโหมดการทะลุผ่านของรังสีเอกซ์ และการแปรค่าสัญญาณที่ได้เป็นกราฟการดูดกลืนรังสีเอ็กซ์ [14].....	21
2.23 ภาพรวมของกราฟ XAS ที่ประกอบด้วยช่วงสัญญาณต่างๆ [13].....	22
2.24 ห้องปฏิบัติการ beam line ที่ 8 (BL8) ณ สถาบันวิจัยแสงซินโครตรอน ซึ่งใช้ในการทดสอบ XAS [14].....	22
2.25 เส้นทางการนำส่งรังสีเอกซ์ เพื่อใช้ในการทดสอบ XAS ณ ห้องปฏิบัติการ BL8 [14].....	23
2.26 สถานที่ทดสอบ XAS ณ ห้องปฏิบัติการ BL8 [14]	23
3.1 อุปกรณ์ที่ใช้ในการทดลอง	24
3.2 ตะกอนสีขาวที่เกิดขึ้นในกระบวนการตกตะกอนร่วม.....	26
3.3 แผนภาพการเตรียมอนุภาคลูกบาศก์ Zn_2SnO_4 ภายใต้ค่า pH ของปฏิกิริยา ที่แตกต่างกันโดยวิธีการตกตะกอนร่วม.....	28
3.4 แผนภาพเตรียมอนุภาคลูกบาศก์ Zn_2SnO_4 ภายใต้อุณหภูมิการเผาที่แตกต่างกัน โดยวิธีการตกตะกอนร่วม.....	29
3.5 แผนภาพการเตรียมอนุภาคลูกบาศก์ Zn_2SnO_4 ภายใต้ความเข้มข้นของสารตั้งต้น ที่แตกต่างกันโดยวิธีการตกตะกอนร่วม.....	30

สารบัญรูปภาพ (ต่อ)

รูปที่	หน้า
4.1	กราฟการเปลี่ยนแปลงน้ำหนักที่อุณหภูมิต่างๆของตะกอนของ $ZnSn(OH)_6$ และ $Zn(OH)_2$ ที่ได้จากปฏิกิริยาการตกตะกอนโดยใช้ค่า pH ของปฏิกิริยาเท่ากับ 14 และความเข้มข้นของสารตั้งต้นทั้งสองเท่ากับ 0.25 โมลาร์.....33
4.2	รูปแบบการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ของอนุภาค Zn_2SnO_4 ที่สังเคราะห์ภายใต้ค่า pH ของปฏิกิริยาที่แตกต่างกัน (เผาที่ 1000 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 7 ชั่วโมง ความเข้มข้นของสารตั้งต้นทั้งสองเท่ากับ 0.25 โมลาร์).....34
4.3	กราฟขนาดผลึกเฉลี่ยของอนุภาค Zn_2SnO_4 ที่สังเคราะห์ภายใต้ค่า pH ของปฏิกิริยาที่แตกต่างกัน (เผาที่ 1000 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 7 ชั่วโมง, ความเข้มข้นของสารตั้งต้นทั้งสองเท่ากับ 0.25 โมลาร์).....35
4.4	ลักษณะทางสัณฐานวิทยาของพื้นผิวของตะกอนและอนุภาค Zn_2SnO_4 ที่สังเคราะห์ภายใต้ค่า pH ของปฏิกิริยาเท่ากับ 10(a-b), 11(c-d), 12(e-f), 13(g-h), และ 14(i-j) ในการสังเคราะห์ (เผาที่ 1000 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 7 ชั่วโมง ความเข้มข้นของสารตั้งต้นทั้งสองเท่ากับ 0.25 โมลาร์)...36-40
4.5	สเปกตรัมใกล้ขอบการดูดกลืนรังสีเอกซ์ที่ Zn K-edge(a) และ Sn L3-edge(b) ของอนุภาค Zn_2SnO_4 ที่สังเคราะห์ภายใต้ค่า pH ของปฏิกิริยาที่แตกต่างกัน (pH 10 - 14) (เผาที่1000 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 7 ชั่วโมง ความเข้มข้นของสารตั้งต้นทั้งสองเท่ากับ 0.25 โมลาร์) รูปวาดแสดงไอออนของ Sn ที่ถูกล้อมรอบด้วยอะตอมของออกซิเจน 6 อะตอมเป็นรูปทรงแปดหน้า (octahedron coordinate).....41
4.6	รูปแบบการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ของผลิตภัณฑ์หลังการเผาที่อุณหภูมิต่างๆ (400-800 องศาเซลเซียส) เป็นเวลา 7 ชั่วโมง และตะกอนที่ได้จากการสังเคราะห์ (ค่า pH ของปฏิกิริยาเท่ากับ 14 และ ความเข้มข้นของสารตั้งต้นทั้งสองเท่ากับ 0.25 โมลาร์).....43
4.7	รูปแบบการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ของผลิตภัณฑ์หลังการเผาที่อุณหภูมิต่างๆ (900-1100 องศาเซลเซียส) เป็นเวลา 7 ชั่วโมง และตะกอนที่ได้จากการสังเคราะห์ (ค่า pH ของปฏิกิริยาเท่ากับ 14 และ ความเข้มข้นของสารตั้งต้นทั้งสองเท่ากับ 0.25 โมลาร์).....43
4.8	รูปแบบการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ของผลิตภัณฑ์หลังการเผาที่อุณหภูมิต่างๆ (400-1100 องศาเซลเซียส) เป็นเวลา 7 ชั่วโมง (ค่า pH ของปฏิกิริยาเท่ากับ 14 และ ความเข้มข้นของสารตั้งต้นทั้งสองเท่ากับ 0.25 โมลาร์).....44
4.9	กราฟขนาดผลึกเฉลี่ยของอนุภาค Zn_2SnO_4 เผาที่อุณหภูมิต่างๆ เป็นเวลา 7 ชั่วโมง (ค่า pH ของปฏิกิริยาเท่ากับ 14 และความเข้มข้นของสารตั้งต้นทั้งสองเท่ากับ 0.25 โมลาร์)44

สารบัญรูปรูปภาพ (ต่อ)

รูปที่	หน้า
4.10 ลักษณะทางสัณฐานวิทยาของพื้นผิวของตะกอน(a) และอนุภาค Zn_2SnO_4 เผาที่ 900(b), 1000(c), และ 1100(d) องศาเซลเซียส (ค่า pH ของปฏิกิริยาเท่ากับ 14 และความเข้มข้นของสารตั้งต้นทั้งสองเท่ากับ 0.25 โมลาร์)	46-47
4.11 สเปกตรัมใกล้ขอบการดูดกลืนรังสีเอกซ์ที่ Zn K-edge(a) และ Sn L3-edge(b) ของผลิตภัณฑ์หลังการเผาที่อุณหภูมิต่างๆ (900 - 1100 องศาเซลเซียส) เป็นเวลา 7 ชั่วโมง (ค่า pH ของปฏิกิริยาเท่ากับ 14, ความเข้มข้นของสารตั้งต้นทั้งสองเท่ากับ 0.25 โมลาร์).....	48
4.12 รูปแบบการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ของอนุภาค Zn_2SnO_4 ที่สังเคราะห์ภายใต้ความเข้มข้นของสารตั้งต้นที่แตกต่างกัน (ค่า pH ของปฏิกิริยาเท่ากับ 14 เผาที่ 1000 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 7 ชั่วโมง).....	49
4.13 กราฟขนาดผลึกเฉลี่ยของอนุภาค Zn_2SnO_4 ที่สังเคราะห์ภายใต้ความเข้มข้นของสารตั้งต้นที่แตกต่างกัน (ค่า pH ของปฏิกิริยาเท่ากับ 14, เผาที่ 1000 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 7 ชั่วโมง).....	50
4.14 ลักษณะทางสัณฐานวิทยาของพื้นผิวของอนุภาค Zn_2SnO_4 ที่สังเคราะห์ภายใต้ความเข้มข้นของสารตั้งต้นทั้งสองเท่ากับ 0.1(a-b), 0.2(c-d), 0.3(e-f), และ 0.4(g-h) โมลาร์ (ค่า pH ของปฏิกิริยาเท่ากับ 14 และเผาที่ 1000 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 7 ชั่วโมง).....	52-55
4.15 สเปกตรัมใกล้ขอบการดูดกลืนรังสีเอกซ์ที่ Zn K-edge(a) และ Sn L3-edge(b) ของอนุภาค Zn_2SnO_4 ที่สังเคราะห์ภายใต้ความเข้มข้นของสารตั้งต้นที่แตกต่างกัน (0.1 - 0.4 โมลาร์) (ค่า pH ของปฏิกิริยาเท่ากับ 14 และเผาที่ 1000 องศาเซลเซียสเป็นเวลา 7 ชั่วโมง).....	56
4.16 รูปแบบการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ของอัตราส่วนโดยโมลของสารตั้งต้นระหว่างซิงค์ต่ออะลูมิเนียม เผาที่อุณหภูมิ 900 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 4 ชั่วโมง.....	57
4.17 การวิเคราะห์โครงสร้างทางเคมีของซิงค์อะลูมิเนียมที่อัตราส่วนสารตั้งต้นที่ต่างกันเผาที่อุณหภูมิ 900 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 4 ชั่วโมง.....	59
4.18 ลักษณะพื้นผิวของผงซิงค์อะลูมิเนียมที่อัตราส่วนสารตั้งต้นที่ต่างกัน โดย Zn : Al เท่ากับ (ก) 2:1 (ข) 1:1 (ค) 1:2 และ (ง) 1:4	60-61
4.19 รูปแบบการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ของซิงค์อะลูมิเนียมที่เงื่อนไขการสังเคราะห์ค่ากรด-เบสขณะเกิดปฏิกิริยา เท่ากับ 8 ในเงื่อนไขสารก่อนและหลังการเผาที่อุณหภูมิ 600 900 และ 1,000 องศา-เซลเซียส.....	62
4.20 การวิเคราะห์โครงสร้างทางเคมีของซิงค์อะลูมิเนียมที่ที่เงื่อนไขการสังเคราะห์ค่ากรด-เบสขณะเกิดปฏิกิริยา เท่ากับ 8 และเผาที่อุณหภูมิ 600 900 และ 1,000 องศาเซลเซียส.....	63
4.21 ลักษณะพื้นผิวของผงซิงค์อะลูมิเนียมที่เงื่อนไขการสังเคราะห์ต่างกัน โดย (ก) ก่อนเผาและหลังเผาที่อุณหภูมิ (ข) 600 (ค) 900 และ (ง) 1000 องศาเซลเซียส.....	64-65
4.22 XANES สเปกตรัมที่พลังงานที่ได้จากการทดลองในย่านพลังงาน Zn K-edge ของ (a) ZnO และ $ZnAl_2O_4$ เผาที่อุณหภูมิ (b) 600 (c) 900 และ (d) 1000 องศาเซลเซียส.....	66

บทที่ 1

บทนำ

1.1 ความเป็นมาและความสำคัญ

ในปัจจุบันการพัฒนาด้านวิทยาศาสตร์และเทคโนโลยีได้มีความก้าวหน้าไปอย่างมาก ทั้งนี้เพื่อตอบสนองความต้องการของมนุษย์ให้มากยิ่งขึ้น ทำให้เกิดนวัตกรรมเพื่ออำนวยความสะดวกต่าง ๆ มากมาย นอกจากจะต้องตอบสนองความต้องการของมนุษย์แล้ว นวัตกรรมสมัยใหม่ยังต้องคำนึงถึงความคุ้มค่าในกระบวนการผลิต ประสิทธิภาพที่ดีขึ้น และผลที่ตามมาที่มีต่อสิ่งแวดล้อมด้วย จากเงื่อนไขดังกล่าวการคิดค้นนวัตกรรมใหม่ๆ จึงหนีไม่พ้นงานวิจัยทางด้านวัสดุศาสตร์ ซึ่งในปัจจุบันได้มีการพัฒนาไปอย่างต่อเนื่อง และนาโนเทคโนโลยีก็ได้เข้ามามีบทบาทสำคัญในการขับเคลื่อนงานวิจัยดังกล่าว ถือเป็น การเปิดมิติใหม่ให้กับเทคโนโลยีด้านวัสดุ ทำให้เกิดวัสดุชนิดใหม่ขึ้นมาเรื่อยๆ และมีการประยุกต์ใช้งานวัสดุอย่างแพร่หลาย โดยวัสดุที่ได้รับความสนใจอย่างมากในเชิงอุตสาหกรรมและเชิงวิชาการ ได้แก่ วัสดุที่มีโครงสร้างอยู่ในระดับนาโน กล่าวคือมีขนาดอยู่ในระดับ 1-100 นาโนเมตร โดยผ่านกระบวนการสังเคราะห์และการประดิษฐ์ต่างๆ ทำให้ได้วัสดุที่มีขนาดเล็กลงแต่มีประสิทธิภาพที่โดดเด่นกว่าเดิม สมบัติพิเศษต่างๆ ของวัสดุเหล่านี้จะแสดงออกมาเมื่อขนาดของวัสดุอยู่ในระดับนาโนเมตร

วัสดุซิงค์ออกไซด์เป็นวัสดุที่ได้รับความสนใจและนำมาใช้งานอย่างแพร่หลาย เนื่องจากเป็นวัสดุที่มีสมบัติเป็นสารกึ่งตัวนำชนิดเอ็น (n-type semiconductor) และมีแถบพลังงานต้องห้ามกว้างประมาณ 3.37 eV ดังนั้นจึงนำมาประยุกต์ใช้ในงานหลายๆ ด้าน อาทิเช่น อุปกรณ์ตัวนำไฟฟ้า (conducting material) ส่วนผสมในสีทาบ้าน พลาสติก เป็นต้น [1] โครงสร้างของซิงค์ออกไซด์ที่นำไปใช้งานนั้นโดยส่วนใหญ่จะอยู่ในโครงสร้างแบบ Hexagonal wurtzite และ Cubic zincblende ซึ่งมีการศึกษาสมบัติและการนำไปประยุกต์เป็นจำนวนมาก แต่จากการศึกษาได้พบว่า มีอีกหนึ่งโครงสร้างของซิงค์ออกไซด์ที่น่าสนใจและนำมาศึกษาทางโครงสร้างโดยละเอียด นั่นคือ โครงสร้างแบบสปิเนล (Spinel) โดยโครงสร้างนี้จะเป็นโครงสร้างของวัสดุประกอบออกไซด์เชิงซ้อน M-Zn-O เมื่อทำการวิเคราะห์ผลของวัสดุประกอบเชิงซ้อนในโครงสร้างสปิเนลจะพบว่า สามารถเพิ่มสมบัติทางไฟฟ้าและแม่เหล็กให้เพิ่มขึ้นได้ ซึ่งส่งผลให้ประสิทธิภาพของซิงค์ออกไซด์ดีขึ้น [2] วิธีการสังเคราะห์สารประกอบของวัสดุประกอบออกไซด์เชิงซ้อน M-Zn-O มีวิธีการสังเคราะห์หลายวิธี อาทิเช่น วิธีไฮโดรเทอร์มอลและโซลโวเทอร์มอล (Hydrothermal and Solvothermal) เป็นวิธีที่ใช้อุณหภูมิและความดันสูง ใช้ตัวทำละลายที่เป็นน้ำหรือสารอินทรีย์ วิธีการเผาไหม้ (Combustion method) เป็นการสังเคราะห์และเผาสารตั้งต้นในกระบวนการเดียวกัน ส่วนวิธีทางโซลเจล (Sol-gel process) เป็นวิธีการที่มีต้นทุนการผลิตต่ำ ใช้อุปกรณ์และเครื่องมือที่ไม่ซับซ้อนสามารถทำในระบบเปิดและปริมาณผลิตภัณฑ์ที่สังเคราะห์ได้มีจำนวนมากต่อการผลิตหนึ่งครั้ง นอกจากนั้นยังเป็นกระบวนการสังเคราะห์สารที่เป็นมิตรกับสิ่งแวดล้อม ซึ่งนับว่าเป็นอีกแนวทางเลือกหนึ่งในการไม่ทำลายสิ่งแวดล้อม ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้คัดลอกเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

สังเคราะห์สารที่ได้รับความสนใจเป็นอย่างมากในปัจจุบัน โดยจะสามารถทดแทนการนำเข้า ลดต้นทุน และ ช่วยลดปัญหาด้านมลพิษต่อสิ่งแวดล้อมได้เป็นอย่างดี

ในงานวิจัยครั้งนี้จึงสนใจที่จะสังเคราะห์วัสดุประกอบออกไซด์เชิงซ้อนโครงสร้างสปีเนลของ M-Zn-O (โดย M หมายถึง อะตอมของโลหะ Al และ Sn) ด้วยกระบวนการพื้นฐานโซล-เจล เนื่องจากวัสดุ ประกอบออกไซด์เชิงซ้อน M-Zn-O เป็นวัสดุที่มีความเสถียรต่ออุณหภูมิ ความร้อน และสารเคมี รวมถึง สามารถเพิ่มประสิทธิภาพทางไฟฟ้าและแม่เหล็กได้ดีเมื่อเทียบกับสารตัวอื่นๆ ซึ่งคาดว่าจะการพัฒนา ผลิตภัณฑ์ที่ได้ในรูปของโครงสร้างสปีเนลของสารประกอบออกไซด์เชิงซ้อน M-Zn-O จะสามารถนำมา ประยุกต์ใช้งานและมีประสิทธิภาพที่สูงขึ้นเมื่อเทียบกับวัสดุเดิมได้

1.2 วัตถุประสงค์ของการวิจัย

- 1.2.1 เพื่อศึกษาวิธีการสังเคราะห์ สมบัติทางกายภาพและทางเคมี รวมถึงศึกษาวิธีการวิเคราะห์ โครงสร้างโดยละเอียดของวัสดุประกอบออกไซด์เชิงซ้อนโครงสร้างสปีเนลของ M-Zn-O
- 1.2.2 เพื่อศึกษาผลกระทบของชนิดของโลหะ อัตราส่วนของสารตั้งต้น เวลาในการสังเคราะห์ ที่มีต่อโครงสร้างสปีเนลของวัสดุประกอบออกไซด์เชิงซ้อนของ M-Zn-O
- 1.2.3 เพื่อศึกษาผลกระทบของอุณหภูมิและเวลาที่ใช้ในการเผาที่มีต่อโครงสร้างสปีเนลของวัสดุ ประกอบออกไซด์เชิงซ้อนของ M-Zn-O
- 1.2.4 เพื่อศึกษาสมบัติทางโครงสร้าง สัณฐานวิทยา และการวิเคราะห์โครงสร้างเชิงลึกของ โครงสร้าง สปีเนลของวัสดุประกอบออกไซด์เชิงซ้อนของ M-Zn-O โดยเทคนิคการดุกกลืน รังสีเอ็กซ์
- 1.2.5 เพื่อนำผลการวิจัยที่ได้ไปตีพิมพ์ในวารสารวิชาการระดับชาติ และนานาชาติ รวมทั้งการ เสนอผลงานแก่นักวิชาการทั้งในและต่างประเทศ

1.3 ขอบเขตของการวิจัย

- 1.3.1 ศึกษาวิธีการสังเคราะห์และการวิเคราะห์ทางโครงสร้างของวัสดุประกอบออกไซด์เชิงซ้อน ของ M-Zn-O
- 1.3.2 เตรียมระบบการสังเคราะห์และทำการสังเคราะห์โครงสร้างสปีเนลของวัสดุประกอบ ออกไซด์เชิงซ้อนของ M-Zn-O
- 1.3.3 ศึกษาผลของอัตราส่วนของสารตั้งต้นของสารประกอบเชิงซ้อนออกไซด์ที่มีผลต่อสมบัติทาง กาย- ภาพ สมบัติทางโครงสร้างเชิงลึก และสมบัติอื่นๆ ของวัสดุประกอบออกไซด์เชิงซ้อน ของ M-Zn-O
- 1.3.4 ตรวจสอบสมบัติทางพื้นผิว สัณฐานวิทยา และการวิเคราะห์ทางโครงสร้างโดยละเอียดโดย เทคนิคการดุกกลืนรังสีเอ็กซ์ของโครงสร้างสปีเนลของวัสดุประกอบออกไซด์เชิงซ้อนของ M-Zn-O
- 1.3.5 ศึกษาผลของอุณหภูมิ และเวลาที่ใช้ในการเผา ที่ส่งผลต่อสมบัติที่สำคัญของวัสดุประกอบ ออกไซด์เชิงซ้อนของ M-Zn-O

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนลิขสิทธิ์ไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้คัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

1.4 วิธีดำเนินการวิจัย

1.4.1 การสังเคราะห์สารด้วยวิธีต่าง ๆ

A. วิธีการโซลเจล

วิธีการโซลเจล (sol-gel method) เป็นวิธีที่ได้รับความนิยมเนื่องจากได้สารที่มีความบริสุทธิ์สูง สามารถเตรียมที่อุณหภูมิต่ำ ใช้ต้นทุนต่ำ มีระเบียบวิธีการสังเคราะห์ที่ไม่ซับซ้อน และเป็นอีกหนึ่งวิธีที่ทำให้เกิดอนุภาคขนาดเล็กในระดับนาโนได้ รวมทั้งเป็นวิธีพื้นฐานที่สามารถนำไปรวมกับวิธีอื่นๆ เพื่อทำให้เกิดการสังเคราะห์โครงสร้างอื่นๆ ในระดับนาโนได้ สารตั้งต้นที่ใช้ทั่วไปอาจเป็นสารตั้งต้นที่เป็นหมู่คลอไรด์และไนเตรต อาทิเช่น ซิงค์คลอไรด์ ทินคลอไรด์ ซิงค์ไนเตรต เป็นต้น เนื่องจากเป็นสารตั้งต้นที่ราคาไม่สูงมาก และทำปฏิกิริยาได้ไวกว่าสารตั้งต้นชนิดอื่น

B. วิธีการตกตะกอน

วิธีที่ใช้สารตั้งต้นเป็น $ZnCl_2$ $SnCl_4$ และ $AlCl_3$ ทำปฏิกิริยากับโซเดียมไฮดรอกไซด์ (NaOH) หรือสารละลายแอมโมเนีย (NH_4OH) เพื่อให้ได้ผลิตภัณฑ์เป็นจำนวนมากจากกระบวนการตกตะกอน จากนั้นนำไปเผาที่อุณหภูมิสูงเพื่อให้เกิดการก่อตัวเป็นผลึกโครงสร้างสปีเนลเกิดขึ้น จากกระบวนการนี้จะพบว่า มีความบริสุทธิ์ของสารสูง ผลิตภัณฑ์ที่สังเคราะห์ได้มีปริมาณมาก สารที่ได้มีอนุภาคขนาดเล็กในระดับนาโน [9] และอาจจะสังเคราะห์ร่วมกับกระบวนการอื่นเพื่อให้ได้โครงสร้างชนิดต่างๆ อาทิเช่น การสั่นด้วยความถี่สูง

1.4.2 การศึกษาสมบัติพื้นฐานของวัสดุ

การศึกษาสมบัติทางโครงสร้างของวัสดุสปีเนลของสารประกอบซิงค์ออกไซด์ที่เจือด้วยโลหะ ที่เตรียมได้จากชั้นที่ 1 ไปตรวจวิเคราะห์เพื่อศึกษาสมบัติทางโครงสร้าง สันฐานวิทยาด้วยเครื่อง X-ray diffractometer (XRD) เครื่อง Scanning electron microscope (SEM) และเครื่อง Transmission electron microscope (TEM) จากนั้นทำการวิเคราะห์โครงสร้างเชิงลึกด้วยเครื่อง X-ray absorption spectroscopy (XAS) และ X-ray photoelectron spectroscopy (XPS) เพื่อศึกษาอิทธิพลของการเจือโลหะลงในโครงสร้างสปีเนลของซิงค์ออกไซด์ว่ามีผลต่อโครงสร้างโดยรวมอย่างไร รวมทั้งศึกษาผลกระทบของตัวแปรที่ใช้ในการเตรียม เช่น อัตราส่วนของสารตั้งต้น องค์ประกอบของสารละลาย อุณหภูมิที่ใช้ในการเผา และค่าความเป็นกรด-ด่าง (pH) ที่มีผลต่อสมบัติของสารประกอบออกไซด์ที่เตรียมขึ้นได้

สถานที่ทำการทดลอง: การเตรียมวัสดุทุกขั้นตอนทดลองที่วิทยาลัยนาโนเทคโนโลยีพระจอมเกล้าลาดกระบัง สถาบันเทคโนโลยีพระจอมเกล้าเจ้าคุณทหารลาดกระบัง

1.5 ประโยชน์ที่คาดว่าจะได้รับ

- 1.5.1 เข้าใจถึงหลักการและวิธีการสังเคราะห์วัสดุประกอบออกไซด์เชิงซ้อนโครงสร้างสปีเนลของ M-Zn-O
- 1.5.2 สามารถทราบถึงสมบัติทางโครงสร้างโดยละเอียด และสมบัติอื่นที่เกี่ยวข้องของวัสดุประกอบออกไซด์เชิงซ้อนโครงสร้างสปีเนลของ M-Zn-O โดยเทคนิคการดุกกลืนรังสีเอ็กซ์
- 1.5.3 สามารถทราบถึงองค์ประกอบที่เหมาะสมในการเตรียมสารประกอบออกไซด์ของโครงสร้างสปีเนลของสารประกอบเชิงซ้อนของ M-Zn-O
- 1.5.4 ได้ผลงานวิจัยที่ได้ตีพิมพ์เผยแพร่ผลงานในวารสารวิชาการระดับนานาชาติ รวมทั้งการนำเสนอผลงานแก่นักวิชาการทั้งในและต่างประเทศ
- 1.5.5 เพื่อถ่ายทอดความรู้เทคนิคต่าง ๆ และฝึกทักษะการวิจัยให้กับบุคลากรรุ่นใหม่ เพื่อให้มีความรู้ความสามารถในการวิจัย ซึ่งจะ เป็นกำลังสำคัญในการพัฒนางานทางวิทยาศาสตร์และเทคโนโลยีของประเทศ



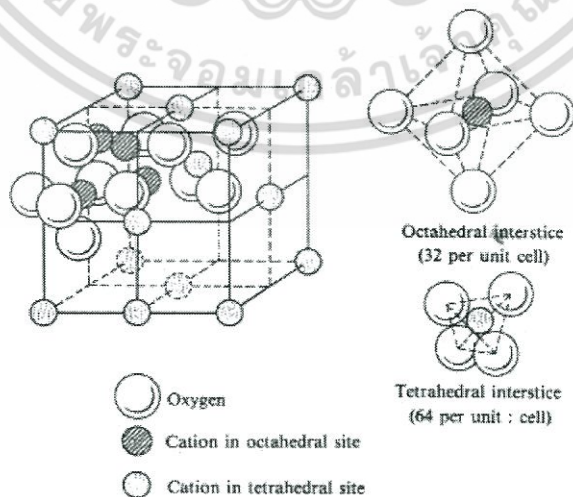
บทที่ 2

ทฤษฎีและงานวิจัยที่เกี่ยวข้อง

2.1 โครงสร้างผลึกแบบสปินเนล [3]

โครงสร้างผลึกแบบสปินเนล (Spinel structure) เป็นโครงสร้างของสารประกอบออกไซด์จำพวกหนึ่ง มีสูตรทั่วไปทางเคมีแบบ AB_2O_4 โดยที่ A คือ ไอออนของโลหะที่มีค่าเวเลนซ์เท่ากับ +2 หรือเรียกว่า divalent cation ส่วน B คือ ไอออนของโลหะที่มีค่าเวเลนซ์เท่ากับ +3 หรือเรียกว่า trivalent cation โครงสร้างสปินเนลมีโครงสร้างแบบลูกบาศก์ ซึ่งอาจมองได้ว่าเป็นการผสมผสานกัน ระหว่างโครงสร้างร็อคซอล (Rock Salt) กับซิงค์เบลน (Zinc Blend) อะตอมของออกซิเจน (O^{2-}) จะอยู่ตรงกลางหน้าของรูปลูกบาศก์ หน่วยเซลล์พื้นฐานจะมี 4 O^{2-} 4 ช่องออกเตฮีดรอล และ 8 ช่องเตตระฮีดรอล จะเห็นว่าโครงสร้างนี้มี 12 ช่องว่าง ซึ่งจะเป็นที่อยู่ของ 1 อนุมูลบวกสอง กับ 2 อนุมูลบวกสามในโครงสร้าง พื้นฐานช่องออกเตฮีดรอล 2 ช่องกับเตตระฮีดรอล 1 ช่อง จะมีอนุมูลบวกแทรกอยู่ โครงสร้างพื้นฐานนี้จำนวน 8 เซลล์ จะจัดเรียงตัวกันเป็นหน่วยเซลล์ใหม่ซึ่งมี 32 O^{2-} 16 อนุมูลบวก ในช่องออกเตฮีดรอลและ 8 อนุมูลบวกในเตตระฮีดรอลดังแสดงในรูปที่ 2.1 ตัวอย่างของสารประกอบที่มีโครงสร้างผลึกแบบสปินเนล ได้แก่ วัสดุแม่เหล็กที่ไม่ใช่โลหะ

โครงสร้างสปินเนลเกิดขึ้น 2 แบบ คือ สปินเนลทั่วไปในช่องเตตระฮีดรอลจะมี A^{+2} และในช่องออกเตฮีดรอลมี B^{+3} อยู่ สารประกอบกลุ่มนี้ได้แก่ $ZnFe_2O_4$, $CdFe_2O_4$, $MgAl_2O_4$, $CoAl_2O_4$, $NiAl_2O_4$, $MnAl_2O_4$ และ $ZnAl_2O_4$ ส่วนโครงสร้างสปินเนลอีกชนิดหนึ่งได้แก่ อนุมูล A^{+2} แทรกอยู่ในช่องออกเตฮีดรอล และอีกครึ่งหนึ่งของอนุมูล B^{+3} แทรกอยู่ในช่องออกเตฮีดรอล $B(AB)O_4$ โครงสร้างแบบนี้พบมาก และพบในสารประกอบ $FeMgFeO_4$, $FeTiFeO_4$, Fe_3O_4 , $ZnSnZnO_4$, $FeNiFeO_4$ และสารที่มีสมบัติเป็นแม่เหล็กชนิดเฟอร์ไรต์ (Ferrite)

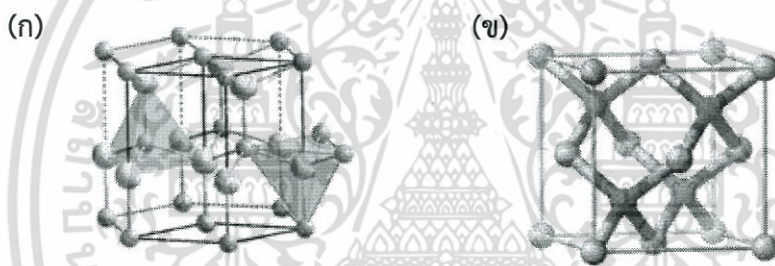


รูปที่ 2.1 โครงสร้างสปินเนล (After A.R. von Hippel, Dielectrics and Waves, John Wiley & Sons, เอกสารนี้เป็น New York, 1954) สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

2.2 สมบัติของซิงค์ออกไซด์ (Zinc Oxide)

ซิงค์ออกไซด์ (Zinc oxide; ZnO) หรือเป็นที่รู้จักในนาม “คาลาไมล์” ซึ่งเป็นภาษาอียิปต์โบราณ เป็นธาตุธรรมชาติจากสินแร่สมิธโซไนต์ (Smithsonite) มนุษย์ใช้ซิงค์ออกไซด์ในการรักษาโรคตั้งแต่ในยุคอียิปต์โบราณ ซิงค์ออกไซด์มีลักษณะเป็นผงอนุภาคละเอียดสีขาว เป็นสารที่ใช้ยับยั้งแบคทีเรีย (Anti-bacteria) ไม่มีความเป็นพิษต่อร่างกาย นอกจากฆ่าแบคทีเรียแล้วยังช่วยป้องกันและยับยั้งการแบ่งเซลล์ของแบคทีเรีย ด้วยเหตุผลนี้ซิงค์ออกไซด์จึงเป็นหนึ่งในสารที่สำคัญในการเป็นยาด้านแบคทีเรีย และยังสามารถป้องกันรังสี UV-A และ UV-B ระงับกลิ่นอันไม่พึงประสงค์

ในทางวัสดุศาสตร์ ซิงค์ออกไซด์จัดว่าเป็นสารกึ่งตัวนำประเภทเอ็น มีโครงสร้างผลึกแบบเวิตไซต์ (Wurtzite) และซิงค์เบลน (Zincblende) ดังรูปที่ 2.2 (ก) และ (ข) เมื่ออยู่ในรูปสารกึ่งตัวนำซิงค์ ออกไซด์ จะมีสมบัติเด่น อาทิเช่น มีสมบัติทะลุผ่านแสงได้ดี แถบพลังงานต้องห้ามกว้าง มีการเคลื่อนที่ของอิเล็กตรอนดี และสามารถเปล่งได้ ณ อุณหภูมิห้อง เป็นต้น ด้วยสมบัติเด่นเหล่านี้จึงนำซิงค์ออกไซด์นำมาใช้งานทางด้านอิเล็กทรอนิกส์ อาทิเช่น ขั้วไฟฟ้าโปร่งแสง ทรานซิสเตอร์ชนิดฟิล์มบาง และไดโอดเปล่งแสง

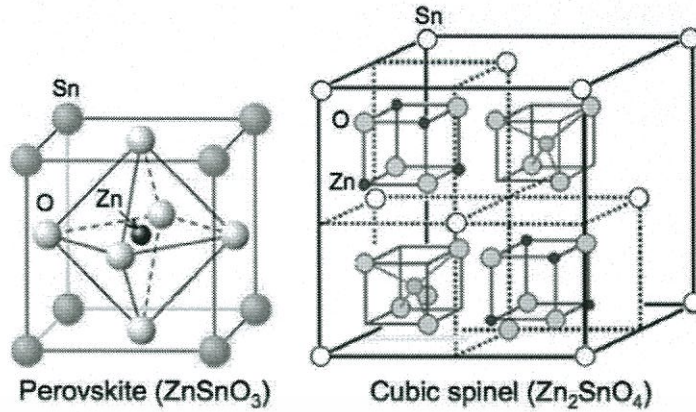


รูปที่ 2.2 โครงสร้างผลึกของซิงค์ออกไซด์ (ก) Wurtzite และ (ข) Zincblende

2.3 สารประกอบ ซิงค์-ทิน-ออกไซด์ (Zn-Sn-O compound)

โดยทั่วไปสารประกอบเทอานารีออกไซด์ของ Sn-Zn-O ซึ่งมีชื่อเรียกคือ ซิงค์สแตนเนต (Zinc stannate) มีอยู่ 2 ชนิดด้วยกัน คือ $ZnSnO_3$ มีชื่อเรียกคือ ซิงค์เมทาสแตนเนต (Zinc metastannate) และ Zn_2SnO_4 มีชื่อเรียกคือ ซิงค์ออร์ทอสแตนเนต (Zinc orthostannate) โดย $ZnSnO_3$ เป็นโครงสร้างกึ่งเสถียรที่มีโครงสร้างผลึกแบบเพอโรฟสไกต์ (Perovskite: ABO_3) ส่วน Zn_2SnO_4 มีโครงสร้างที่เสถียรแบบอินเวอร์สสปินเนล (inverse spinel: A_2BO_4 , Spinel: AB_2O_4) ในหน่วยเซลล์แบบ fcc (face-centered cubic) $ZnSnO_3$ สามารถสังเคราะห์ได้จากการสลายตัวทางความร้อนของซิงค์ไฮดรอกไซด์สแตนเนต ($ZnSn(OH)_6$) ในช่วงอุณหภูมิ 300-500 °C และเมื่ออุณหภูมิเพิ่มขึ้นถึง 600 °C จะเริ่มเกิดการสลายตัวและเปลี่ยนเป็นโครงสร้างของ Zn_2SnO_4 และการสลายตัวทางความร้อนเพื่อให้ได้โครงสร้างนี้จะสมบูรณ์ที่อุณหภูมิ 900 °C ขึ้นไป ดังนั้นผลิตภัณฑ์ที่ต้องสังเคราะห์ให้ได้ก่อนในโครงการนี้คือ อนุภาคของ $ZnSn(OH)_6$ แล้วจึงนำไปผ่านกระบวนการเพื่อเปลี่ยนเป็นอนุภาคของ Zn_2SnO_4 ในลำดับถัดไป

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้คัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

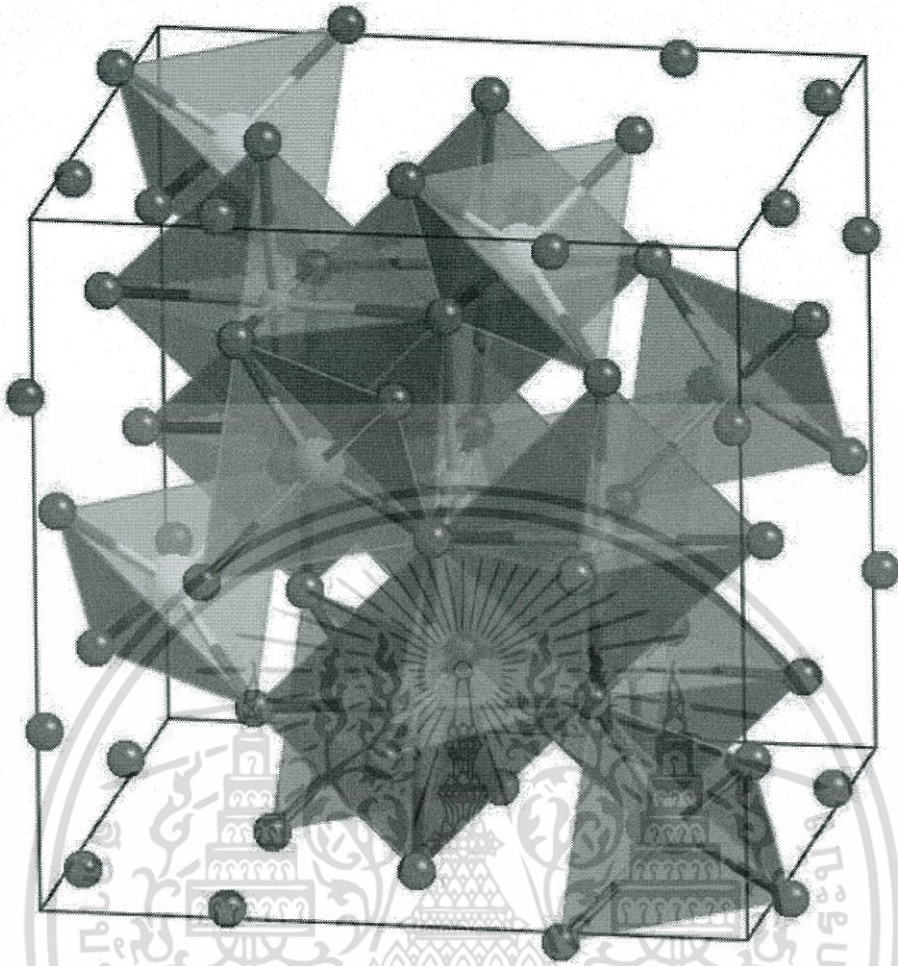


รูปที่ 2.3 โครงสร้างผลึกของซิงค์สแตนนเนตทั้งสองชนิด ได้แก่ ซิงค์เมทาสแตนนเนตซึ่งมีโครงสร้างเพอโรฟสไกต์ และซิงค์ออร์โทสแตนนเนตซึ่งมีโครงสร้างอินเวอร์สสปินเนลโดยอะตอมในแต่ละโครงสร้าง (Zn, Sn, O) ได้ระบุไว้ในรูป [4]

2.4 สมบัติของซิงค์ออร์โทสแตนนเนต (Zinc orthostannate, Zn_2SnO_4)

Zn_2SnO_4 เป็นวัสดุสารกึ่งตัวนำชนิดเอ็น (N-type semiconductor) ซึ่งมีค่าแถบพลังงานต้องห้าม (E_g) เท่ากับ 3.6 อิเล็กตรอนโวลต์ มีความคล่องของอิเล็กตรอนสูงประมาณ 10–15 ตารางเซนติเมตรต่อโวลต์วินาที ($\text{cm}^2/\text{V}\cdot\text{s}$) ทำให้มีค่าการนำไฟฟ้าสูง ในสภาวะทั่วไป (bulk state) Zn_2SnO_4 มีโครงสร้างที่เสถียรแบบ อินเวอร์สสปินเนล (inverse spinel: A_2BO_4) โดยมีพารามิเตอร์ของหน่วยเซลล์ (unit cell parameter, a) เท่ากับ 8.6574 อังตรอง (Å) และ space group คือ Fd3m (JCPDS PDF 24-1470) เพื่อที่จะอธิบายการปรากฏของไอออนของโลหะในแต่ละแลตทิซย่อยของโครงสร้างสปินเนล เราสามารถเขียนสูตรเคมีในรูปแบบทั่วไปให้จำเพาะเจาะจงมากขึ้นได้เป็น $(\text{Zn}^{2+})[\text{Sn}^{4+}\text{Zn}^{2+}]\text{O}_4$ โดยที่วงเล็บเล็ก (parentheses) และวงเล็บใหญ่ (square brackets) หมายถึงแลตทิซย่อยเตตระฮีดรอล (A) และแลตทิซย่อยออกตะฮีดรอล [B] ตามลำดับ โดยที่ไอออนของซิงค์ (Zn^{2+}) จะกระจายอยู่ในตำแหน่งแลตทิซย่อยเตตระฮีดรอลและออกตะฮีดรอล ส่วนไอออนของทิน (Sn^{4+}) จะกระจายอยู่ในตำแหน่งแลตทิซย่อยออกตะฮีดรอลเพียงอย่างเดียว โครงสร้างสปินเนลส่วนใหญ่สามารถเกิดปรากฏการณ์ย้ายตำแหน่งหรือผันกลับของไอออนของโลหะได้ อันจะทำให้เกิดความไม่เป็นระเบียบในโครงสร้าง และทำให้สมบัติของวัสดุเปลี่ยนไปได้ ซึ่งการผันกลับนี้จะเกิดไปมาระหว่างแลตทิซย่อยเตตระฮีดรอล (A) และแลตทิซย่อยออกตะฮีดรอล [B] [5] โดยการผันกลับนี้ขึ้นอยู่กับจากกระบวนการเตรียมวัสดุ มิติที่ถูกจำกัดอยู่ในระดับนาโน และขนาดของไอออนของโลหะ [6]

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้



รูปที่ 2.4 โครงสร้างผลึกของซิงค์ ออโทสแตนเนต (Zn_2SnO_4) ซึ่งมีโครงสร้างแบบอินเวอร์สสปินเนล โดยที่ไอออนของซิงค์ (Zn^{2+}) และทิน (Sn^{4+}) จะกระจายอยู่ในตำแหน่งแลตทิสย่อยเตตระฮีดรอลและออกตะฮีดรอล โดยที่ครึ่งหนึ่งของ Zn^{2+} จะปรากฏอยู่ในแลตทิสย่อยเตตระฮีดรอล ในขณะที่ Zn^{2+} อีกครึ่งหนึ่งและ Sn^{4+} จะปรากฏอยู่ในแลตทิสย่อยออกตะฮีดรอล ดังนั้นจึงสามารถเขียนสูตรเคมีในรูปทั่วไปเพื่อบ่งบอกการปรากฏของไอออนของโลหะได้เป็น $(Zn^{2+})[Sn^{4+}Zn^{2+}]O_4$ [5]

สรุปสมบัติทางกายภาพของซิงค์ ออโทสแตนเนต

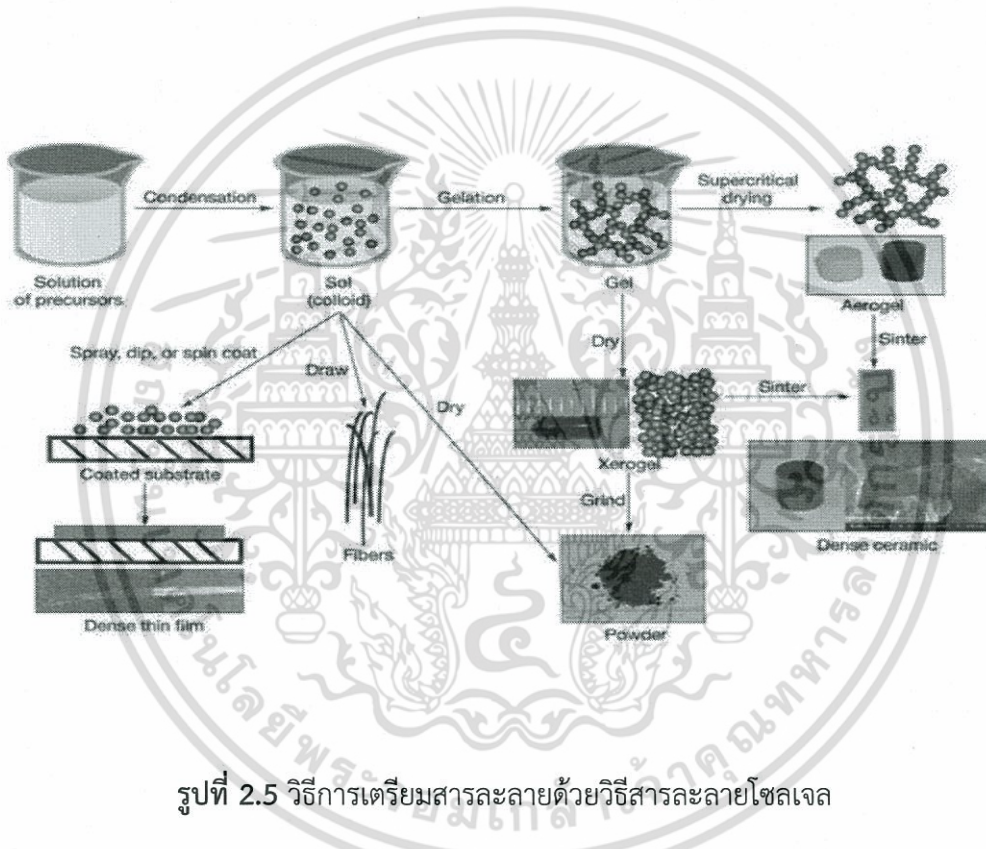
สูตรโมเลกุล	Zn_2SnO_4
ชื่อ	ซิงค์ ออโทสแตนเนต (Zinc orthostannate)
โครงสร้างผลึก	Inverse spinel
Space group	Fd3m
Lattice parameter	8.6574 อังตรอง (Å)
สี	ขาว, ขาว-ชมพู

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

2.5 วิธีการโซลเจล (Sol-gel method)

การเตรียมสารละลายโซลเจลจะเป็นการเตรียมสารที่ต้องการและกวนให้เข้ากันโดยใช้เครื่องกวนสารพร้อมทั้งให้ความร้อนเพื่อที่จะทำให้สารแตกตัวและเกิดการรวมตัวเป็นพันธะ เพื่อให้เป็นสารตัวใหม่ตามที่ต้องการ ซึ่งวิธีสารละลายโซลเจลนี้มีขั้นตอนในการเตรียมสารที่ไม่ยุ่งยาก สามารถทำในระบบที่ไม่ใช่ระบบสุญญากาศได้ สามารถควบคุมปริมาณการเจือสารและใช้ต้นทุนต่ำเมื่อเตรียมสารเรียบร้อยแล้วจะมีเทคนิคที่นำสารที่เตรียมได้เป็นสารตั้งต้นในการเตรียมฟิล์มบาง อาทิเช่น การหมุนเคลือบ การจุ่มเคลือบ และการพ่นเคลือบ เป็นต้น หรือเป็นสารตั้งต้นในการสังเคราะห์ให้อยู่ในรูปของผงหรืออนุภาคในระดับเล็กที่มีความสม่ำเสมอทางโครงสร้างได้อีกด้วย โดยปฏิกิริยากระบวนการโซล-เจลในขั้นตอนต่าง ๆ แสดงในรูปที่

2.3



รูปที่ 2.5 วิธีการเตรียมสารละลายด้วยวิธีสารละลายโซลเจล

2.6 กระบวนการตกตะกอนร่วม (co-precipitation process)

กระบวนการนี้อาจเรียกได้อีกชื่อหนึ่งว่า กระบวนการแลกเปลี่ยนไอออน (ion exchange) กระบวนการนี้เป็นการทำให้โมเลกุลหรือไอออนที่ละลายอยู่ในสารละลายเกิดการแยกตัวออกมาจากสารละลายโดยอาศัยการเติมสารเคมีที่เหมาะสมที่เรียกว่า ปริไซพิแทนต์ (precipitant) อย่างช้าๆ ในปริมาณที่พอเหมาะ หรือมีการเปลี่ยนแปลงอุณหภูมิ หรือความดัน เพื่อลดขีดความสามารถในการละลายของระบบลดลงทำให้ระบบมีการตกตะกอนเกิดขึ้น โดยความสามารถในการละลายสามารถสรุปเป็นกฎการละลายได้ดังนี้

- สารประกอบไอออนิกที่ละลายน้ำได้
 - สารประกอบของโลหะหมู่ 1 ทุกตัว เช่น NaCl Li_2CO_3 K_2SO_4
 - สารประกอบของแอมโมเนียมไอออนทุกตัว เช่น NH_4Cl $(\text{NH}_4)_3\text{PO}_4$

เอกสารนี้เป็นเอกสารลิขสิทธิ์ของไนเตรตไอออนทุกตัว เช่น $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$ ไปใช้ประโยชน์ด้านการค้าไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้คัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

- สารประกอบของคลอไรด์ไอออนทุกตัว เช่น LiClO_3 $\text{Mg}(\text{ClO}_3)_2$
- สารประกอบของเปอร์คลอไรด์ไอออนทุกตัว ยกเว้น KClO_4
- สารประกอบแอสซิเตตไอออนทุกตัว ยกเว้น CH_3COOAg
- สารประกอบไอออนิกที่ไม่ละลายน้ำ
 - สารประกอบของโลหะหมู่ 2 กับ CO_3^{2-} PO_4^{3-} SO_4^{2-} ยกเว้น MgSO_4
 - สารประกอบของโลหะหมู่ 7 กับ Ag^+ Hg_2^{2+} และ Pb^{2+} เช่น AgCl PbI_2
 - สารประกอบออกไซด์ ซัลไฟด์ และ ไฮดรอกไซด์ของโลหะทุกชนิด ยกเว้นโลหะหมู่ 1 และ หมู่ 2 บางตัว เช่น Ca^{2+} Sr^{2+} Ba^{2+} (*ไม่ละลายในน้ำ แต่ละลายได้ดีใน NH_3)

ปัจจัยที่มีผลต่อกระบวนการนี้

- (1) ค่า pH ของปฏิกิริยา
- (2) อุณหภูมิในกระบวนการเผา
- (3) ความเข้มข้นของสารตั้งต้น
- (4) อัตราส่วนของสารตั้งต้น (กรณีใช้สารตั้งต้นตั้งแต่สองชนิดขึ้นไป)
- (5) ชนิดของสารตั้งต้น



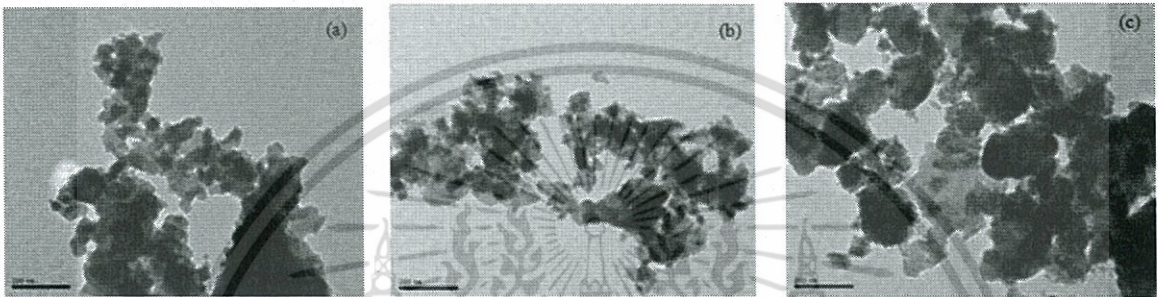
รูปที่ 2.6 สารละลายเปลี่ยนจากสารละลายเป็นตะกอนจากการแลกเปลี่ยนไอออนด้วยกระบวนการตกตะกอนร่วม

2.7 การทบทวนวรรณกรรมที่เกี่ยวข้อง

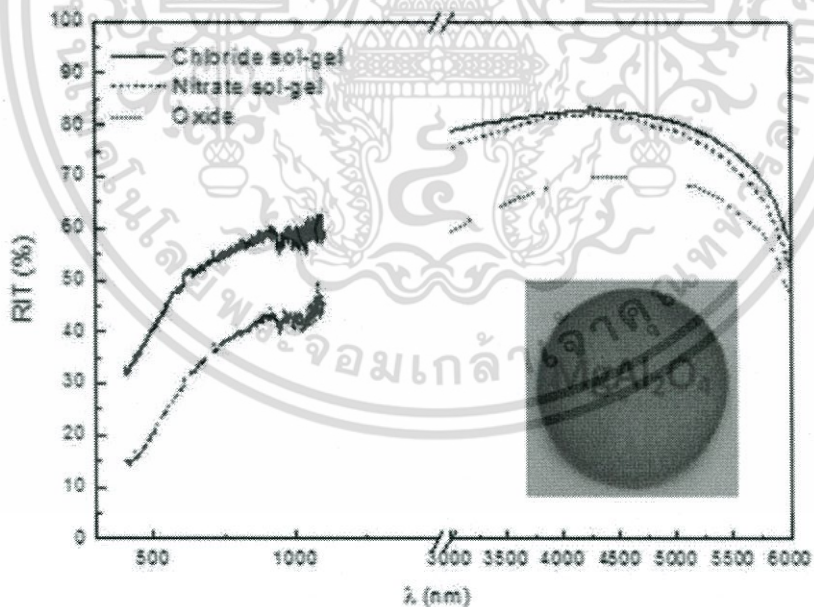
งานวิจัยในปัจจุบันได้มีการสังเคราะห์วัสดุประกอบออกไซด์เชิงซ้อนอยู่เป็นจำนวนมาก แต่ในกรณีของการศึกษาโครงสร้างโดยละเอียดนั้นยังไม่ค่อยแพร่หลายมาก ดังนั้นในงานวิจัยนี้จึงได้รวบรวมงานวิจัยอื่นๆ ที่ได้มีการศึกษาวิธีการสังเคราะห์ รวมไปถึงการนำไปประยุกต์ใช้ เพื่อเป็นการศึกษาขั้นต้นประกอบในการทำงานวิจัยนี้ รวมถึงความเป็นไปได้และประโยชน์ในการใช้งานจากโครงสร้างที่ต้องการศึกษา ซึ่งจากการทบทวนบทความวิจัยพบว่า การพัฒนาประสิทธิภาพของวัสดุประกอบออกไซด์เชิงซ้อนโครงสร้าง สปิเนลจะสามารถเพิ่มประสิทธิภาพการทำงานของวัสดุได้ และยังเป็นมิตรกับสิ่งแวดล้อมอีกด้วย อาทิเช่น

M. Suarez และคณะวิจัย [7] ได้ทำการสังเคราะห์วัสดุประกอบโครงสร้างสปิเนลของแมกนีเซียมอลูมิเนต (Magnesium Aluminate; MgAl_2O_4) ด้วยกระบวนการโซล-เจล โดยใช้สารตั้งต้นที่มีหมู่คลอไรด์ หมู่ไนเตรต และโลหะออกไซด์ พบว่า สารแมกนีเซียมอลูมิเนต จะมีลักษณะเป็นอนุภาคนาโน มีจุดหลอมเหลวสูง ความแข็งแรงสูง ความหนาแน่นต่ำ อีกทั้งยังเป็นวัสดุเซรามิกโปร่งแสงได้อีกด้วย ซึ่งสามารถเอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้คัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

นำมาประยุกต์ใช้ในการทำอุปกรณ์ทางแสงเนื่องจากมีค่าการทะลุผ่านของแสงสูง และเมื่อทำการเปรียบเทียบการสังเคราะห์ด้วยสารตั้งต้นที่แตกต่างกัน พบว่าการสังเคราะห์สารแมกนีเซียมออกไซด์ที่ใช้สารตั้งต้นที่มีหมู่คลอไรด์จะได้ผลิตภัณฑ์ที่มีขนาดเล็กที่สุดประมาณ 20 นาโนเมตร ดังแสดงในรูปที่ 2.7 และยังเกิดการรวมตัวของสารน้อยกว่าเมื่อเปรียบเทียบกับสารตั้งต้นที่มีหมู่ไนเตรตและโลหะออกไซด์ โดยค่าการทะลุผ่านของแสงที่สูงที่สุดได้จากการสังเคราะห์แมกนีเซียมออกไซด์ที่ใช้สารตั้งต้นที่มีหมู่ของคลอไรด์ ดังแสดงในรูปที่ 2.8



รูปที่ 2.7 ภาพ TEM ของวัสดุโครงสร้างสปีเนลของแมกนีเซียมออกไซด์ที่สังเคราะห์จากสารตั้งต้นมีหมู่คลอไรด์ สารตั้งต้นที่มีหมู่ไนเตรต และหมู่ออกไซด์ [7]



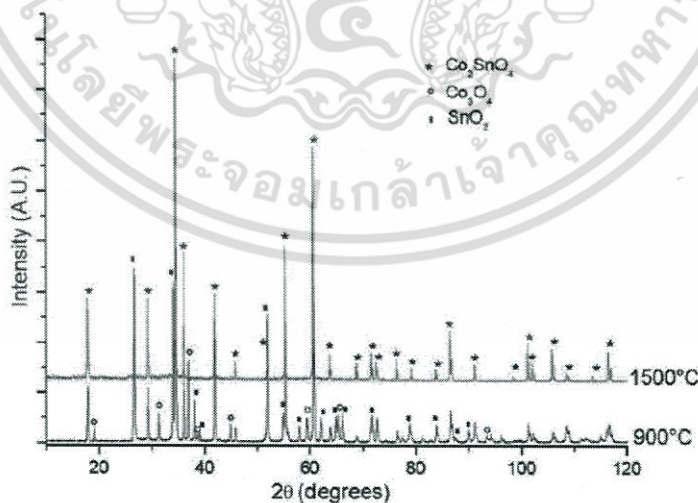
รูปที่ 2.8 ค่าการทะลุผ่านของแสงจากวัสดุโครงสร้างสปีเนลของแมกนีเซียมออกไซด์ที่สังเคราะห์จากสารตั้งต้นที่มีหมู่คลอไรด์ (เส้นทึบ) สารตั้งต้นที่มีหมู่ไนเตรต (เส้นประ) และหมู่ออกไซด์ (เส้นจุด) ส่วนภาพแทรกคือภาพของชิ้นงานจริงที่สังเคราะห์จากสารตั้งต้นที่มีหมู่คลอไรด์ที่ผ่านกระบวนการเผา [7]

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

J.A. Aguilar-Martinez และคณะวิจัย [8] ได้ทำการสังเคราะห์และศึกษาสมบัติทางโครงสร้างของวัสดุสปีเนล Co_2SnO_4 ด้วยกระบวนการโซล-เจล จากการศึกษาพบว่า วัสดุสปีเนลของ Co_2SnO_4 สามารถเกิดขึ้นได้เมื่อผ่านการเผาที่อุณหภูมิประมาณ 900 องศาเซลเซียส แต่ยังไม่สามารถเกิดขึ้นเป็นโครงสร้างสปีเนลได้ หากทำการเพิ่มอุณหภูมิในการเผาสารเพิ่มเป็น 1500 องศาเซลเซียส จะได้โครงสร้างผลึกสปีเนลของ Co_2SnO_4 ออกมาทั้งหมด สอดคล้องกับผลการวิเคราะห์ XRD ดังแสดงในรูปที่ 2.9 และเมื่อพิจารณาผลของ SEM ในรูปที่ 2.10 (ก) การเผาสารตั้งต้นที่อุณหภูมิ 900 องศาเซลเซียส ยังคงพบการเกิดสารตั้งต้นที่เป็น SnO_2 และ Co_3O_4 ยังคงหลงเหลืออยู่แต่เมื่อทำการพิจารณาการเผาสารที่อุณหภูมิ 1500 องศาเซลเซียส จะพบขอบเกรนของผลึกชัดเจน และขนาดของผลึกสปีเนลเท่ากับ 8.464 ± 0.005 อังสตรอม เพราะฉะนั้นการเผาที่อุณหภูมิ 1500 องศาเซลเซียส จึงเป็นอุณหภูมิที่เหมาะสมที่สุดในการเกิดผลึกสปีเนลของ Co_2SnO_4 ซึ่งจัดเป็นวัสดุที่นิยมใช้งานเซรามิก และผลึกนี้จะเกิดขึ้นใกล้กับบริเวณขอบของทินออกไซด์ ส่วนสมการในการเกิดผลึกสปีเนลของ Co_2SnO_4 เกิดขึ้นได้ดังสมการที่ 1 ดังนี้

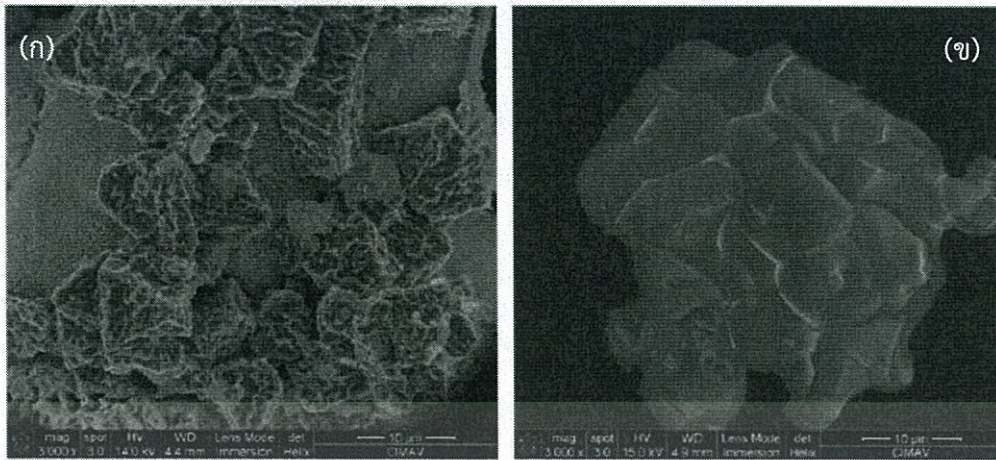


ซึ่งสอดคล้องกับผลการวิเคราะห์การสลายตัวทางความร้อนที่ระบุไว้ว่า การเพิ่มอุณหภูมิหรือให้ความร้อนแก่สารตั้งต้นระหว่างโคบอลต์และดีบุกที่อุณหภูมิตั้งแต่ 900 องศาเซลเซียส จะทำให้เกิดเป็นผลึกสปีเนลของ Co_2SnO_4 ดังแสดงผลในรูปที่ 2.11

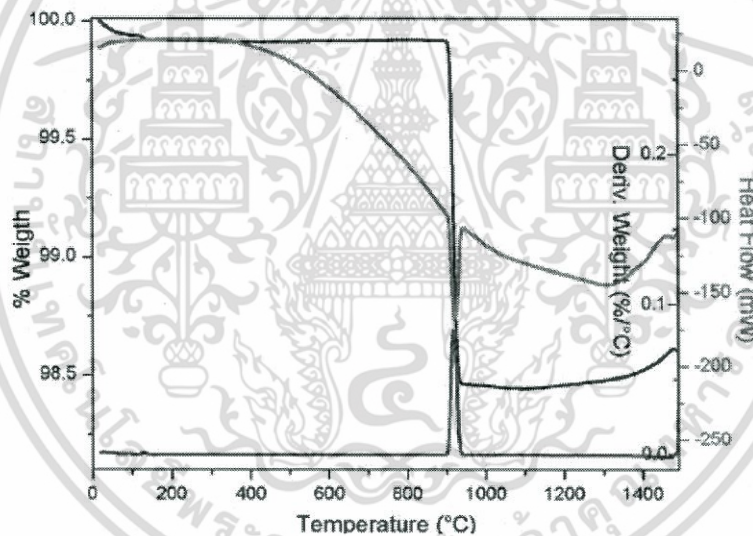


รูปที่ 2.9 ผลการวิเคราะห์โครงสร้างผลึกด้วยวิธีการเลี้ยวเบนของอิเล็กตรอนของวัสดุสปีเนล Co_2SnO_4 ที่ผ่านการเผา ณ อุณหภูมิ 900 และ 1500 องศาเซลเซียส [8]

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้



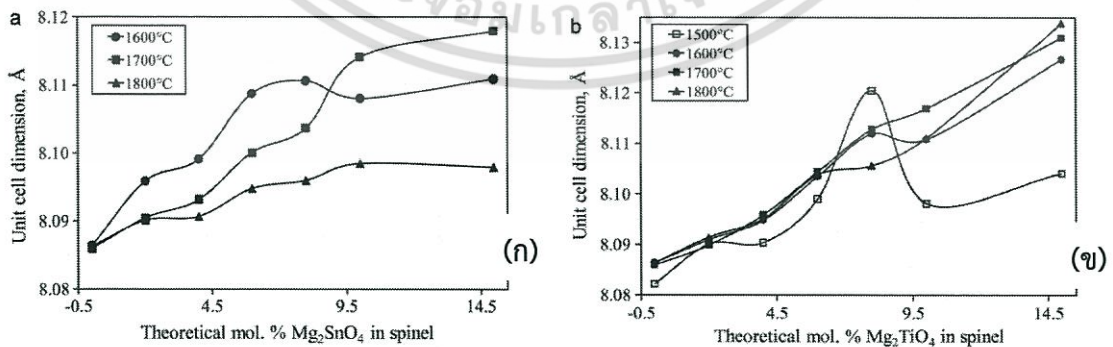
รูปที่ 2.10 ผลการวิเคราะห์ทางพื้นผิวของวัสดุสปีเนล Co_2SnO_4 ที่ผ่านการเผา ณ อุณหภูมิ (ก) 900 และ (ข) 1500 องศาเซลเซียส [8]



รูปที่ 2.11 ผลการวิเคราะห์การสลายตัวทางความร้อนของสารตั้งต้นที่ประกอบด้วยโคบอลต์และดีบุกที่อัตราการเพิ่มความร้อน 10 องศาเซลเซียสต่อนาที [8]

R. Lodha และคณะวิจัย [9] ได้ทำการศึกษาผลกระทบในการเจือไอออนที่มีประจุ +4 อาทิเช่น Ti^{4+} และ Sn^{4+} ลงในวัสดุ MgAl_2O_4 พร้อมทั้งทำการวิเคราะห์ว่าสารที่เจือมีผลต่อโครงสร้างและอุณหภูมิต่อการเกิดผลึกโครงสร้างสปีเนลเชิงซ้อนได้อย่างไร กระบวนการเตรียมผลิตภัณฑ์เริ่มจากนำสารตั้งต้นที่ประกอบด้วยแมกนีเซีย (Magnesia; MgO) อลูมินา (Aluminate; Al_2O_3) ผ่านกระบวนการบดด้วยลูกบดที่ความเร็วรอบ 50 รอบต่อนาทีด้วยสารเจือไททาเนียมไดออกไซด์ (TiO_2) และทินไดออกไซด์ (SnO_2) ที่กำหนดตามเงื่อนไขต่างๆ เพื่อให้ได้ผลิตภัณฑ์เป็นผลึกสปีเนลของ MgAl_2O_4 ที่ถูกแทนที่ด้วยสารเจือจนกลายเป็น Mg_2TiO_4 หรือ Mg_2SnO_4 จากการทดลองของผู้วิจัยพบว่า เมื่อยังไม่มีการเจือไอออนที่มีประจุ +4 ลงในวัสดุ MgAl_2O_4 ผลิตภัณฑ์ที่ได้จะยังเป็นเฟสของ MgO และผลึกสปีเนลของ MgAl_2O_4 มีค่าคงที่ไม่ว่ากรรมใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

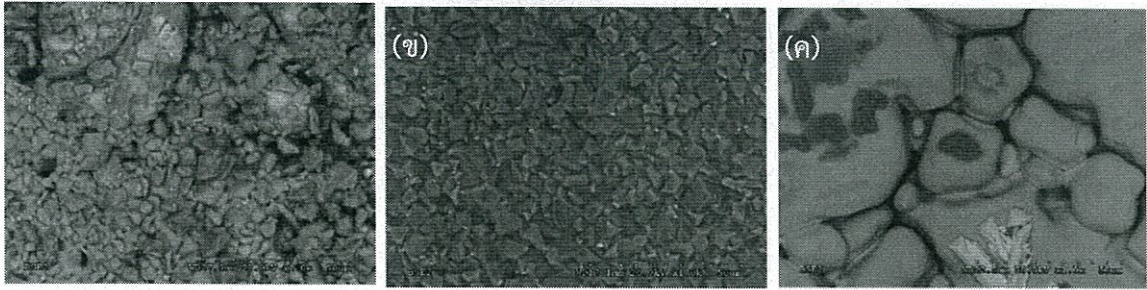
ของผลึกประมาณ 8.082 อังสตรอม เมื่อทำการเผา ณ อุณหภูมิ 1500 องศาเซลเซียส แต่เมื่อเพิ่มอุณหภูมิในการเผาเป็น 1600 และ 1800 องศาเซลเซียส ค่าคงที่ของผลึกสปิเนลเพิ่มขึ้นเป็น 8.086 อังสตรอม ซึ่งคาดว่าเกิดจากการที่อะตอมของแมกนีเซียมได้มีการแพร่เข้ามาในผลึกสปิเนล จึงส่งผลให้ผลึกมีขนาดใหญ่ขึ้น แต่ถ้ามีการเจือไอออนของ Ti^{4+} หรือ Sn^{4+} ลงในวัสดุ $MgAl_2O_4$ จะพบว่า มีการก่อตัวเป็นผลึกสปิเนลของ Mg_2TiO_4 หรือ Mg_2SnO_4 เมื่อมีการเพิ่มเปอร์เซ็นต์ของสารเจือ ส่งผลให้ค่าคงที่ของผลึกของผลิตภัณฑ์ที่ได้มีค่าเพิ่มขึ้นด้วย ซึ่งได้คำนวณจากค่าทางทฤษฎีดังแสดงในรูปที่ 2.12 โดยปริมาณการเจือ SnO_2 ที่ 10 ถึง 15 % จะให้ค่าคงที่ของผลึกใหญ่กว่า (ประมาณ 8.5-8.6 อังสตรอม) เมื่อเทียบกับผลึกของ $MgAl_2O_4$ เนื่องจากการขนาดอะตอมของ Sn มีขนาดใหญ่กว่า ดังนั้นเมื่อเผาที่อุณหภูมิจึงส่งผลให้มีการแทรกตัวอะตอมของสารเจือลงในโครงสร้างสปิเนลจึงส่งผลให้ผลึกของ Mg_2SnO_4 มีขนาดใหญ่กว่าผลึกของ $MgAl_2O_4$ ส่วนการเจือ TiO_2 ลงในโครงสร้างของ $MgAl_2O_4$ จะได้ผลการทดลองเช่นเดียวกับการเจือ SnO_2 ลงในโครงสร้างของ $MgAl_2O_4$ คือมีค่าคงที่ของผลึกสูงกว่า แต่ยังคงมีค่าน้อยกว่าค่าคงที่ของผลึกของโครงสร้าง Mg_2SnO_4 โดยผลการวิเคราะห์ทางพื้นผิวในรูปที่ 2.13 แสดงให้เห็นว่า การเกิดเป็นผลึกของ $MgAl_2O_4$ (รูป 2.13 (ก)) ขนาดของผลึกที่ไม่สม่ำเสมอ มีการรวมตัวของสารในบางบริเวณ เกิดรูพรุนบ้าง การเจือ TiO_2 ลงในโครงสร้างของ $MgAl_2O_4$ (รูป 2.13 (ข)) จะได้โครงสร้างของสารที่เกาะตัวค่อนข้างแน่น มีรูพรุนน้อย มีความเป็นเนื้อเดียวกันสูง นั้นแสดงว่า อนุภาคของ TiO_2 ช่วยให้การเชื่อมต่อกันระหว่างสารเกิดขึ้นได้ดี ส่วนการเจือ SnO_2 ลงในโครงสร้างของ $MgAl_2O_4$ พบว่ามีการเกิดโครงสร้างสปิเนลบริเวณขอบเกรนของสาร มีการเกิดรูพรุนเล็กน้อย นั้นแสดงว่า การเจือ SnO_2 จะช่วยให้โครงสร้างของสารมีความเป็นรูพรุนเพิ่มมากขึ้น (รูป 2.13 (ค)) ทางคณะวิจัยได้รายงานเพิ่มเติมว่า ถ้าต้องการเพิ่มค่าคงที่ของผลึกให้มีค่าเพิ่มขึ้น ยังคงเลือกสารเจือ TiO_2 ลงในวัสดุโครงสร้างสปิเนล เนื่องจากโครงสร้างสปิเนลของ Mg_2TiO_4 มีขนาดเล็กกว่า อีกทั้ง อนุภาคของ TiO_2 สามารถแทรกตัวหรือแทรกตัวลงในโครงสร้างที่เป็นจุดบกพร่องในโครงผลึก และยังสามารถนำไอออนเข้าไปในโครงสร้างได้มากกว่าอีกด้วย



รูปที่ 2.12 ผลการคำนวณค่าคงที่ของผลึกทางทฤษฎีของผลึกสปิเนลของ (ก) Mg_2SnO_4 และ (ข) Mg_2TiO_4

[9]

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้



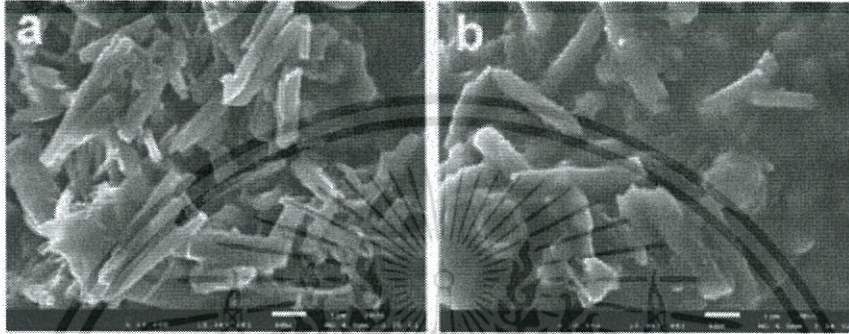
รูปที่ 2.13 ผลการวิเคราะห์ทางพื้นผิวของวัสดุสปินเนล (ก) $MgAlO_4$ (ข) Mg_2SnO_4 และ (ค) Mg_2TiO_4 [9]

Mohammed M. Rahman และคณะวิจัย [10] ได้ทำการสังเคราะห์และพัฒนาวัสดุสปินเนลซิงค์เฟอร์ไรต์ (Spinel zinc ferrite; $ZnFe_2O_4$) ด้วยกระบวนการไฮโดรเทอร์มอล ณ อุณหภูมิ 150 องศาเซลเซียส จากการทดลองพบว่า วัสดุ $ZnFe_2O_4$ ที่สังเคราะห์ได้จะมีโครงสร้างแท่งนาโน (Nanorod) ซึ่งเกาะตัวกันอย่างหนาแน่น มีขนาดเส้นผ่านศูนย์กลางเท่ากับ 210 นาโนเมตร ดังแสดงรูปที่ 2.14 การก่อตัวเป็นผลึก $ZnFe_2O_4$ โครงสร้างสปินเนลเกิดขึ้นตามสมการ 2-5 ดังนี้

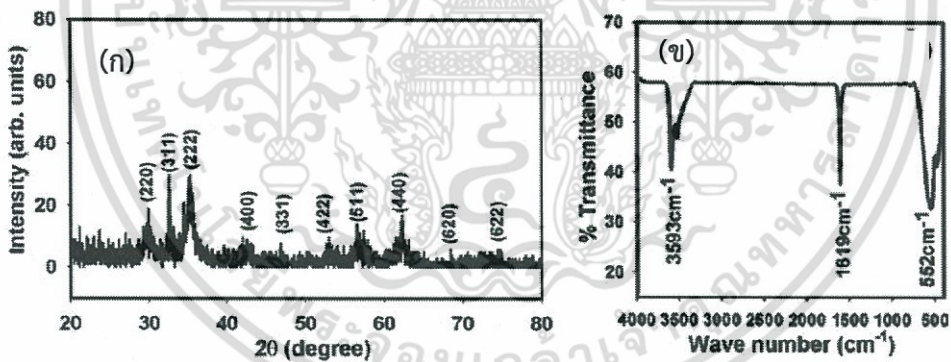


จากสมการที่ 2 และ 3 เป็นสมการแสดงถึงการใช้น้ำเริ่มต้นของซิงค์และเฟอร์ไรต์ที่ประกอบด้วยหมู่คลอไรด์ ส่วนสมการที่ 4 เป็นสมการการแตกตัวของเบสหรือตัวที่ทำให้เกิดการตกตะกอน เมื่อนำสารละลายมาผสมกันและผ่านกระบวนการไฮโดรเทอร์มอลจะทำให้เกิดการก่อตัวเป็นผลึกสปินเนล $ZnFe_2O_4$ โครงสร้างแท่งนาโนออกมาดังสมการที่ 5 ซึ่งสามารถยืนยันการเป็นผลึกนี้ด้วยผลการวิเคราะห์ทางโครงสร้างด้วยการเลี้ยวเบนของอิเล็กตรอนดังรูปที่ 2.15(ก) โดยระนาบผลึกสปินเนลของ $ZnFe_2O_4$ ตรงกับมุม 2θ เท่ากับ (220), (311), (222), (400), (331), (422), (511), (440), (620) และ (622) ส่วนรูปที่ 2.15(ข) แสดงให้เห็นว่าการก่อตัวของผลึกสปินเนลของ $ZnFe_2O_4$ ด้วยกระบวนการนี้สามารถเกิดขึ้นได้จริง โดยที่เลขคลื่นเท่ากับ 538 และ 552 cm^{-1} เป็นการเกิดพันธะระหว่างโลหะกับออกซิเจน นั่นคือ พันธะระหว่างซิงค์กับออกซิเจน (Zn-O) และเฟอร์ไรต์กับออกซิเจน (Fe-O) เพราะฉะนั้นจึงสรุปได้ว่า ด้วยกระบวนการไฮโดรเทอร์มอลจากสารตั้งต้นของซิงค์และเฟอร์ไรต์คลอไรด์ สามารถทำให้การเกิดการก่อตัวผลึกสปินเนลของ $ZnFe_2O_4$ ได้ จากนั้นคณะผู้วิจัยได้นำวัสดุสปินเนล $ZnFe_2O_4$ ที่สังเคราะห์ได้มาประยุกต์ใช้ในการทำตัวตรวจจับสารเคมี (Chemical sensor) โดยในงานวิจัยนี้ได้นำมาตรวจจับสารเคมีฟอร์มัลดีไฮด์ (Formaldehyde) ซึ่งพบว่าเมื่อนำวัสดุสปินเนลโครงสร้างแท่งนาโนของ $ZnFe_2O_4$ ไปประกอบเป็นอุปกรณ์ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้คัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

ตรวจจับสารเคมี จะช่วยเพิ่มประสิทธิภาพในการตรวจจับสารเคมีฟอร์มาดีไฮด์ได้ดีขึ้น โดยค่า sensitivity มีค่าประมาณ $4.10 \pm 0.05 \mu\text{A cm}^{-2} \text{mM}^{-1}$ และสามารถตรวจจับความเข้มข้นของสารเคมีฟอร์มาดีไฮด์ได้ต่ำที่สุดที่ความเข้มข้นประมาณ $0.0089 \mu\text{M}$ หากความเข้มข้นของสารเคมีฟอร์มาดีไฮด์เกิน 0.1 M การตรวจจับสารเคมีจะเข้าสู่สภาวะคงตัว เนื่องจากที่ความเข้มข้นสูงมาก โครงสร้างแท่งนาโนของ ZnFe_2O_4 ไม่สามารถที่จะดูดซับอนุภาคของฟอร์มาดีไฮด์ได้ดี จึงส่งผลให้ประสิทธิภาพของตัวตรวจจับลดลง



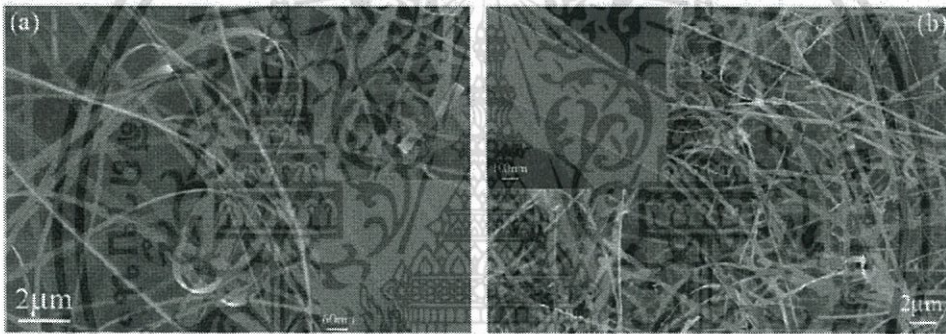
รูปที่ 2.14 ผลการวิเคราะห์ทางพื้นผิวของวัสดุสปีเนล ZnFe_2O_4 [10]



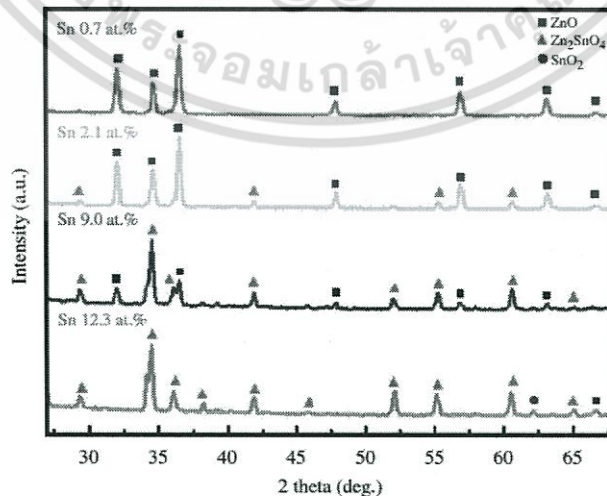
รูปที่ 2.15 (ก) ผลการวิเคราะห์โครงสร้างผลึกด้วยวิธีการเลี้ยวเบนของอิเล็กตรอนของวัสดุสปีเนล ZnFe_2O_4 และ (ข) ผลการวิเคราะห์ทางพื้นระเคมีด้วยวิธี FTIR ของวัสดุสปีเนล ZnFe_2O_4 [10]

R. Deng และคณะผู้วิจัย [11] ได้ทำการศึกษาอิทธิพลของปริมาณการเจือติบุก (Tin; Sn) ที่มีผลต่อโครงสร้างเข็มชัตนาโน (Nanobelts) ของซิงค์ออกไซด์ด้วยกระบวนการไอระเหยสารเคมี (Chemical vapor deposition; CVD) จากการทดลองพบว่า การสังเคราะห์สารที่เจือ Sn ลงใน ZnO ด้วยกระบวนการนี้ ทำให้ได้สารที่มีโครงสร้างแบบเข็มชัตนาโน มีความยาวของเส้นในระดับไมโครเมตร กว้างประมาณ 180-600 นาโนเมตร ดังแสดงในรูปที่ 2.16 โดยการเจือปริมาณของ Sn จะไม่ส่งผลทำให้โครงสร้างของสารเปลี่ยนแปลงไป ยังคงมีลักษณะของเส้นใยคงเดิม แต่เมื่อทำการวิเคราะห์ลักษณะทางโครงสร้างด้วยวิธีการเลี้ยวเบนของอิเล็กตรอนพบว่า การเจือ Sn ในปริมาณน้อย (ต่ำกว่า 0.7 เปอร์เซ็นต์) โครงสร้างผลึกของสารที่ค่าไม่ต่ำกว่า 0.7 เปอร์เซ็นต์ ทั้งสิ้น อีกทั้งยังมีให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

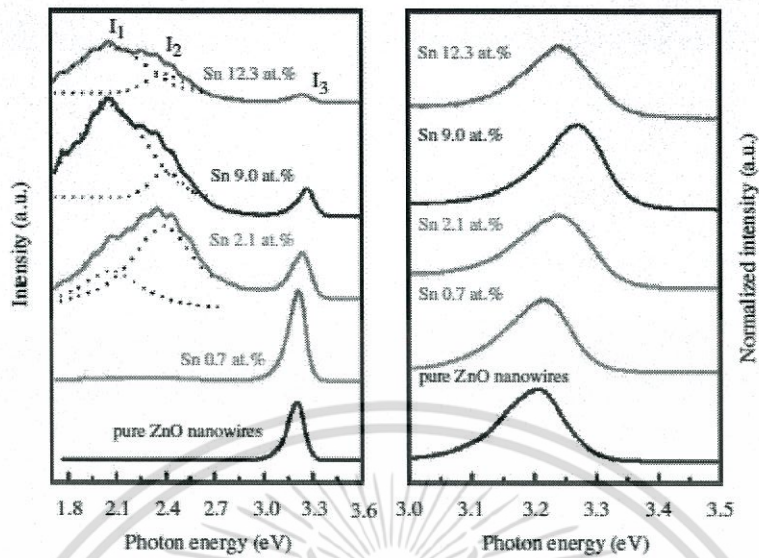
สังเคราะห์ได้ยังคงเป็นโครงสร้าง wurtzite ของซิงค์ออกไซด์ แต่ถ้าเพิ่มปริมาณการเจือ Sn เท่ากับ 2.1 เปอร์เซ็นต์ จะเกิดผลึกสปิเนลส่วนกลับ (Inverse spinel structure) ของ Zn_2SnO_4 และเมื่อทำการเจือสารจนถึงปริมาณ 12.3 เปอร์เซ็นต์ จะเกิดการเปลี่ยนโครงสร้างของผลึก wurtzite ไปเป็นผลึกสปิเนลส่วนกลับทั้งหมด มีสารที่คงค้างเป็นทินออกไซด์และซิงค์ออกไซด์เท่านั้น โดยแสดงผลไว้ในรูปที่ 2.17 จากนั้นคณะผู้วิจัยได้ศึกษาเพิ่มเติมถึงอิทธิพลของการเจือ Sn ว่าผลมีอย่างไรต่อการเปล่งแสงของวัสดุสังเคราะห์ Sn:ZnO ซึ่งพบว่า การเพิ่มการเจือปริมาณของ Sn ตั้งแต่ 0.7-9.0 เปอร์เซ็นต์จะส่งผลให้การเปล่งแสงของซิงค์ออกไซด์ในช่วง 3.25 อิเล็กตรอนโวลต์ เลื่อนไปทางพลังงานที่สูงขึ้นหรือ Blue shift เนื่องมาจากอิทธิพลของปรากฏการณ์ Burstein-Moss effect ซึ่งจะเกิดขึ้นได้เมื่อมีการเจือปริมาณสารที่มากในวัสดุสารกึ่งตัวนำดังแสดงในรูปที่ 2.18 แต่ถ้าเพิ่มปริมาณการเจือ Sn ที่เจือไนซ์ 12.3 เปอร์เซ็นต์จะส่งผลให้การเปล่งแสงเลื่อนไปทางพลังงานที่ต่ำลง หรือ Red shift ในช่วง 3.25 อิเล็กตรอนโวลต์ และยังส่งผลต่อการเปล่งแสงในช่วง 1.7-2.7 อิเล็กตรอนโวลต์ เนื่องมาจากการก่อตัวเป็นผลึกของ Zn_2SnO_4 มากขึ้น



รูปที่ 2.16 ผลการวิเคราะห์ทางพื้นผิวของวัสดุสังเคราะห์ Sn:ZnO โดยที่ปริมาณการเจือ Sn เท่ากับ (ก) 0.7 และ (ข) 12.3 เปอร์เซ็นต์ต่ออะตอม [11]



รูปที่ 2.17 ผลการวิเคราะห์โครงสร้างผลึกด้วยวิธีการเลี้ยวเบนของอิเล็กตรอนของวัสดุสังเคราะห์ Sn:ZnO เอกสารนี้เป็น ด้วยปริมาณการเจือ Sn ที่แตกต่างกัน [11] ศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้



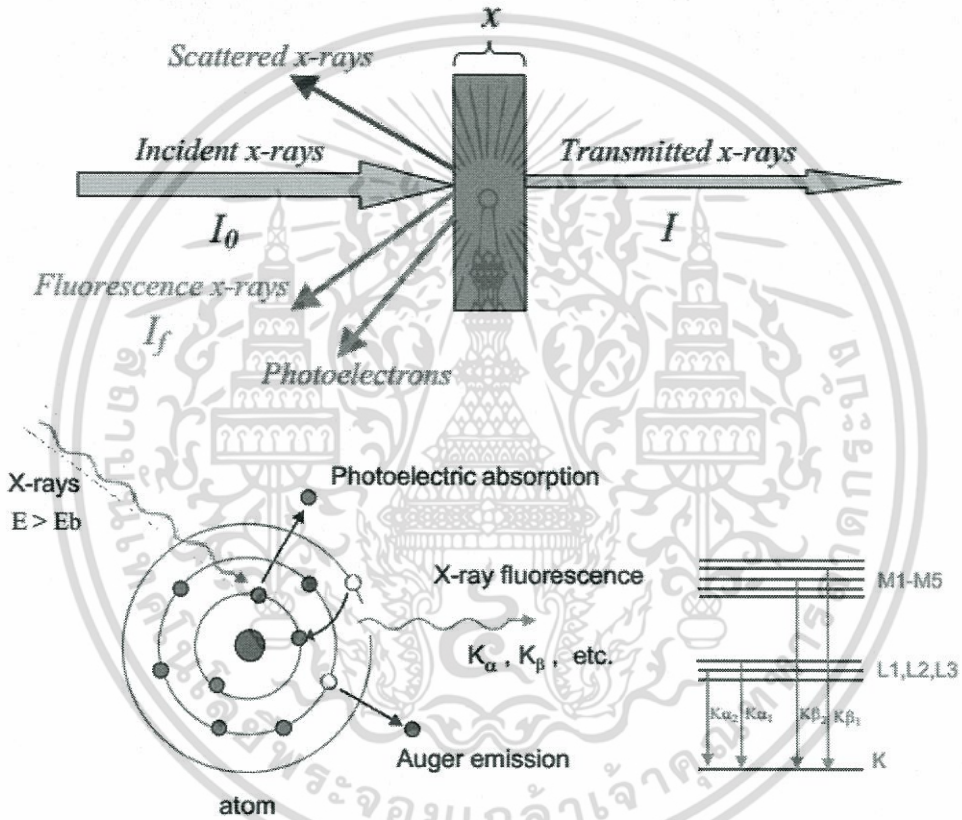
รูปที่ 2.18 ผลการเปล่งแสงของวัสดุสังเคราะห์ Sn:ZnO ที่ปริมาณการเจือ Sn ที่แตกต่างกัน [11]

จากงานวิจัยที่เกี่ยวข้องกับการทำวัสดุออกไซด์เชิงซ้อนให้มีความเป็นผลึกสปีเนลที่ได้ นำเสนอนั้น นับว่าก่อให้เกิดประโยชน์ในหลายด้าน ไม่ว่าจะเป็นการนำไปใช้เพื่ออุปกรณ์ตรวจจับสารเคมี วัสดุเปล่งแสง เป็นต้น ในขณะที่วัสดุประกอบออกไซด์เชิงซ้อน M-Zn-O ที่มีซิงค์เป็นองค์ประกอบยัง มีการสังเคราะห์ไม่มากนัก รวมถึงการศึกษาทางโครงสร้างโดยละเอียดยังไม่มีการศึกษาอย่างชัดเจน ซึ่งในงานวิจัยนี้จะเป็นการศึกษาผลของการเจือโลหะแต่ละชนิดลงในวัสดุประกอบออกไซด์เชิงซ้อน M-Zn-O ว่า ส่งผลต่อสมบัติทางโครงสร้างและสมบัติอื่นๆ ของสารอย่างไร รวมถึงปัจจัยอื่นๆ อาทิเช่น ความเข้มข้นของ สารตั้งต้น อุณหภูมิในการเผาไหม้ เป็นต้น โดยจะศึกษาว่าปัจจัยเหล่านั้นจะส่งผลต่อขนาด พื้นที่ผิว และ สมบัติของสาร ซึ่งการศึกษาในงานวิจัยนี้คาดว่าจะเป็นการเผยแพร่และศึกษาโครงสร้างโดยละเอียดของ วัสดุโดยเทคนิคการดูดกลืนรังสีเอ็กซ์ เพื่อเป็นการค้นพบความรู้ใหม่ ต่อดังกล่าวโดยรวม และรวมถึงเป็น การเพิ่มประสิทธิภาพของอุปกรณ์ต่างๆ เมื่อนำวัสดุโครงสร้างสปีเนลไปประยุกต์ใช้งานต่อไป

2.8 เทคนิคการดูดกลืนรังสีเอ็กซ์ (X-ray absorption spectroscopy, XAS)

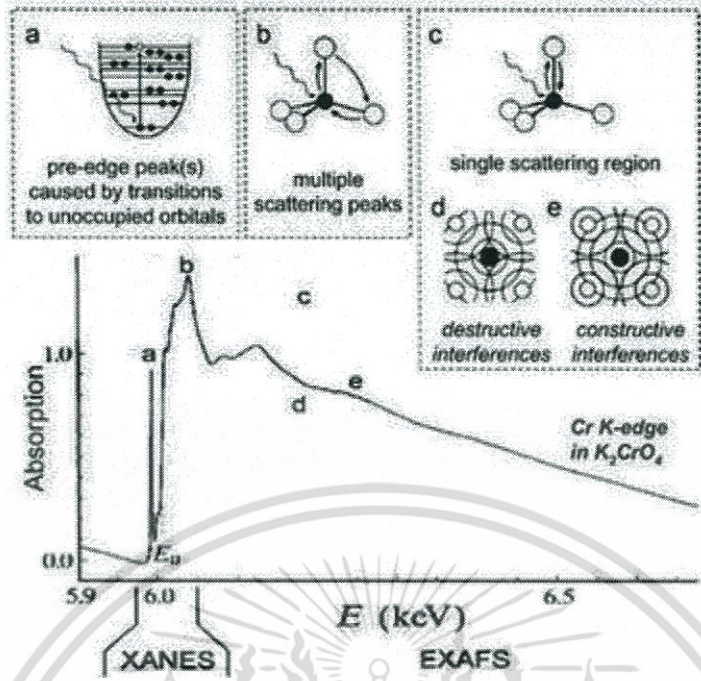
เทคนิคการดูดกลืนรังสีเอ็กซ์ อาศัยหลักการเมื่ออะตอมของสารได้รับรังสีเอ็กซ์ที่มีพลังงาน มากกว่าค่าพลังงานยึดเหนี่ยวของอิเล็กตรอนในอะตอมนั้น อะตอมจะดูดกลืนรังสีเอ็กซ์ทำให้อิเล็กตรอน ของอะตอมในชั้นพลังงานระดับลึกเปลี่ยนระดับชั้นพลังงานไปอยู่ในชั้นบนสุดที่ยังว่าง อยู่หากรังสีเอ็กซ์มีค่า มากกว่าพลังงานยึดเหนี่ยวเพียงเล็กน้อย หรือจนกระทั่งอิเล็กตรอนหลุดออกมาจากอะตอมหากพลังงาน รังสีเอ็กซ์มีค่ามากขึ้น การดูดกลืนรังสีเอ็กซ์ของอะตอมที่เปลี่ยนแปลงไปกับพลังงานของรังสีเอ็กซ์นี้เองที่ ปรากฏเป็นโครงสร้างที่เรียกว่า X-ray absorption near edge structure (XANES) และ Extended X-ray absorption fine structure (EXAFS) ดังรูปที่ 2.19 แสดงถึงที่มาของโครงสร้างการดูดกลืนรังสีเอ็กซ์ ที่เกิดจากการเปลี่ยนสถานะพลังงานของอิเล็กตรอนและพฤติกรรมการแทรกสอดของอิเล็กตรอนกับอะตอม เรอบข้าง การวิเคราะห์โครงสร้าง XANES จะบอกถึงสภาพแวดล้อมโดยรอบอะตอมบริเวณใกล้เคียง สถานะค่า ไม่ว่างกรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

ทางเคมีของอะตอม โดยเฉพาะอย่างยิ่งสถานะออกซิเดชันนอกจากนี้ยังมีรูปแบบของการดูดกลืนรังสีเอกซ์ที่เป็นเอกลักษณ์ตามองค์ประกอบทางเคมี จึงสามารถใช้จำแนกชนิดของโมเลกุลหรือสารประกอบได้ สำหรับโครงสร้าง EXAFS นั้นเกิดจากอิเล็กตรอนที่มีพลังงานจลน์สูงซึ่งมีพฤติกรรมเป็นแบบคลื่นซึ่งจะถูกสะท้อนกลับโดยอะตอมตัวอื่นๆ ที่อยู่โดยรอบ ดังนั้นการวิเคราะห์โครงสร้าง EXAFS จึงบอกเราเกี่ยวกับการจัดเรียงตัวของอะตอมตัวอื่นๆ ที่อยู่ล้อมรอบอะตอมที่ดูดกลืนรังสีเอกซ์ เช่น ระยะห่างระหว่างอะตอม ชนิดของอะตอม และจำนวนของอะตอมที่อยู่ล้อมรอบ การทดลอง EXAFS จึงมีประโยชน์อย่างยิ่งกับการวิเคราะห์โครงสร้างที่เป็นผลึกในระยะสั้น รวมทั้งโครงสร้างที่ไม่เป็นผลึกได้อีกด้วย [12]

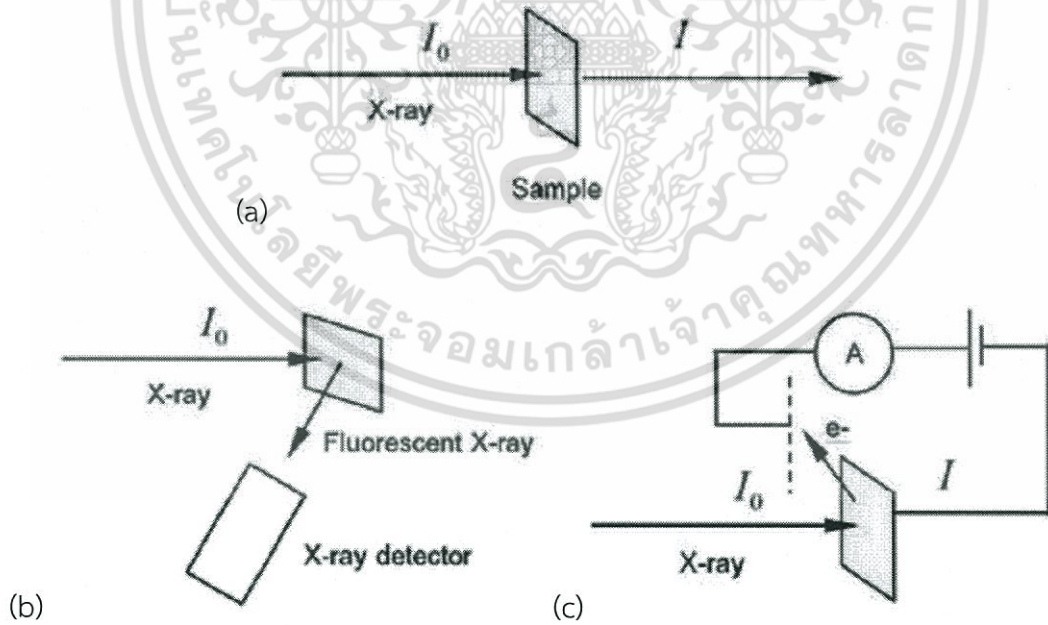


รูปที่ 2.19 อันตรกิริยาระหว่างรังสีเอกซ์กับอะตอมในวัสดุในเทคนิค XAS [13,14]

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้าไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้



รูปที่ 2.20 โครงสร้าง XANES และ EXAFS ที่เกิดจากการเปลี่ยนสถานะพลังงานของอิเล็กตรอนจากการดูดกลืนรังสีเอ็กซ์และพฤติกรรมแทรกสอดของอิเล็กตรอนกับอะตอมรอบข้าง [12]

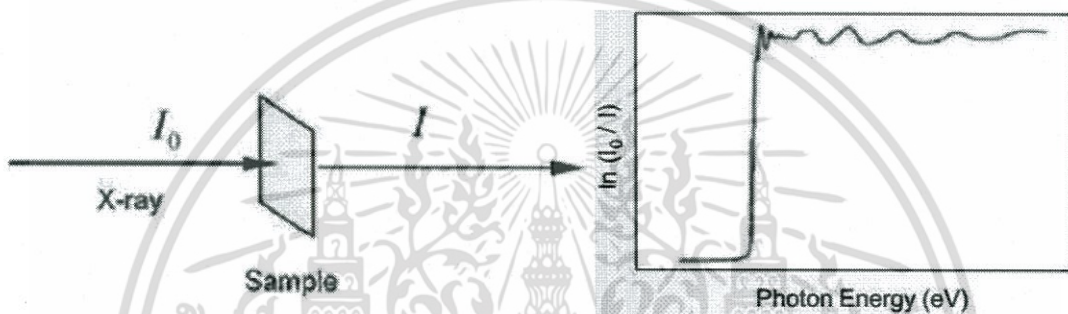


รูปที่ 2.21 การทดลองสามเทคนิคการทดลองการดูดกลืนรังสีเอ็กซ์ (a) การวัดค่าการทะลุผ่านของรังสีเอ็กซ์ (b) การวัดความเข้มของรังสีเอ็กซ์ฟลูออเรสเซนส์และ (c) การวัดค่ากระแสอิเล็กตรอน [14]

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

เนื่องจากการทดสอบด้วยเทคนิค XAS นี้ต้องอาศัยการเปลี่ยนความยาวคลื่นของรังสีเอกซ์จึงสามารถกระทำได้โดยการใช้แสงซินโครตรอนเท่านั้น การใช้เทคนิค XAS เพื่อหาโครงสร้างอะตอมนี้เหมาะกับการนำไปใช้ในการวิเคราะห์วัสดุโบราณเนื่องจากเราสามารถทำการทดลองได้กับสารที่ไม่มีโครงสร้างผลึก ซึ่งเป็นข้อดี ที่เหนือกว่าการทดลอง XRD

สำหรับโหมดการทำงานด้วยเทคนิค XAS สามารถแบ่งออกได้เป็น 3 เทคนิค ได้แก่ (1) การวัดค่าการทะลุผ่านของรังสีเอกซ์ (2) การวัดความเข้มของรังสีเอกซ์ฟลูออเรสเซนส์และ (3) การวัดค่ากระแสอิเล็กตรอน ซึ่งโหมดการทะลุผ่านได้รับความนิยมมากที่สุด โดยโหมดการทะลุผ่านนี้จะต้องอาศัยสัมประสิทธิ์ค่าหนึ่งซึ่งอธิบายถึงความสามารถในการทะลุผ่านของรังสีเอกซ์ผ่านวัสดุที่มีความหนาค่าหนึ่งซึ่งเรียกว่า สัมประสิทธิ์การดูดกลืนรังสีเอกซ์ [14]



รูปที่ 2.22 การทดลองการดูดกลืนรังสีเอกซ์ในโหมดการทะลุผ่านของรังสีเอกซ์ และการแปรค่าสัญญาณที่ได้เป็นกราฟการดูดกลืนรังสีเอกซ์ [14]

$$I = I_0 e^{-\mu x} \quad \text{จะได้} \quad \mu x = \ln(I_0/I) \quad (6)$$

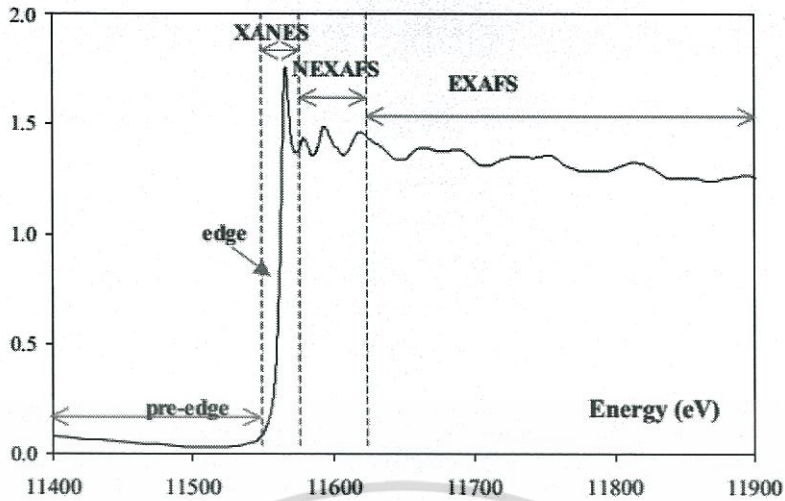
โดยที่

I = ความเข้มของรังสีเอกซ์ที่ทะลุผ่านวัสดุออกมา

I_0 = ความเข้มของรังสีเอกซ์ก่อนทะลุผ่านวัสดุ

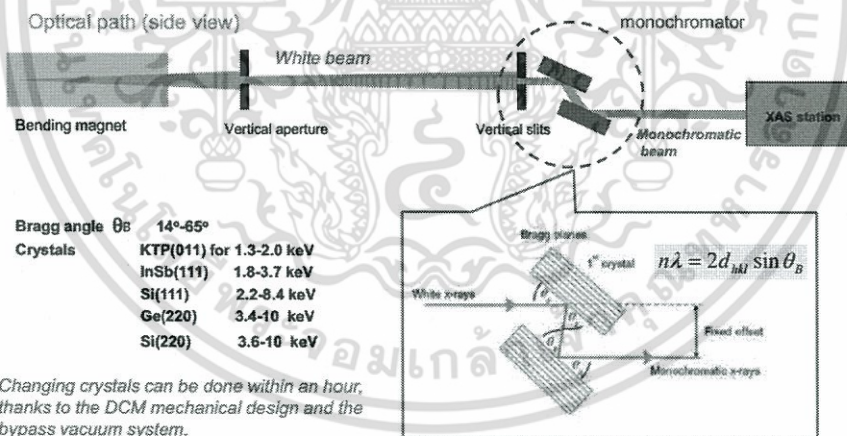
μ = สัมประสิทธิ์การดูดกลืนรังสีเอกซ์

X = ความหนาของวัสดุที่รังสีเอกซ์ทะลุผ่าน



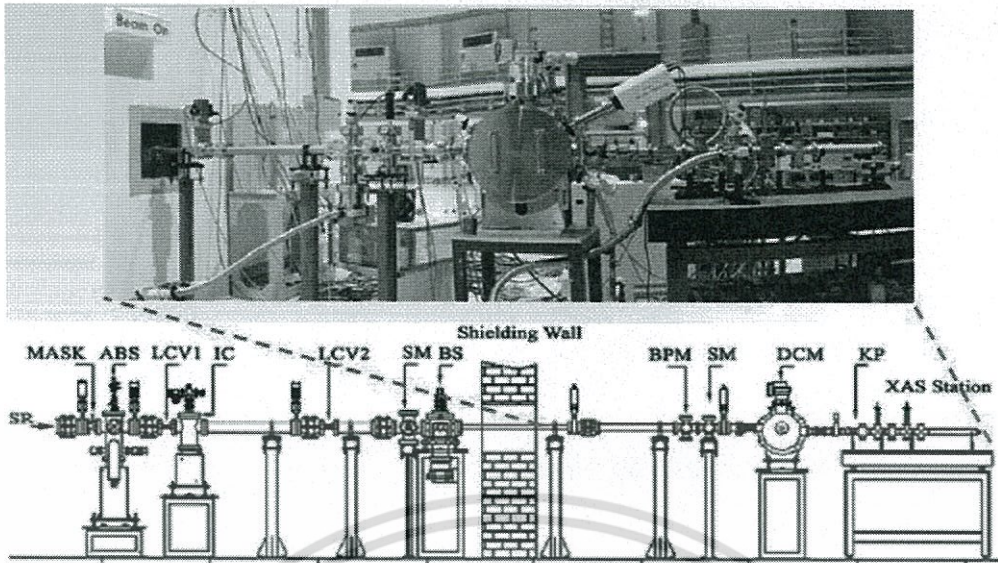
รูปที่ 2.23 ภาพรวมของกราฟ XAS ที่ประกอบด้วยช่วงสัญญาณต่างๆ [13]

ดังที่ได้กล่าวมาแล้ว สำหรับเครื่องมือในการวิเคราะห์ดังกล่าวจำเป็นต้องใช้รังสีเอกซ์จากเครื่องกำเนิดแสงซินโครตรอน ซึ่งมีความเข้มสูง และพลังงานโฟตอนที่ต่อเนื่อง ฉะนั้นการทดลองในประเทศไทยจะต้องใช้เครื่องกำเนิดแสงซินโครตรอน (แสงสยาม) ณ สถาบันวิจัยแสงซินโครตรอน (Synchrotron Light Research Institute, SLRI) จังหวัดนครราชสีมา [15]

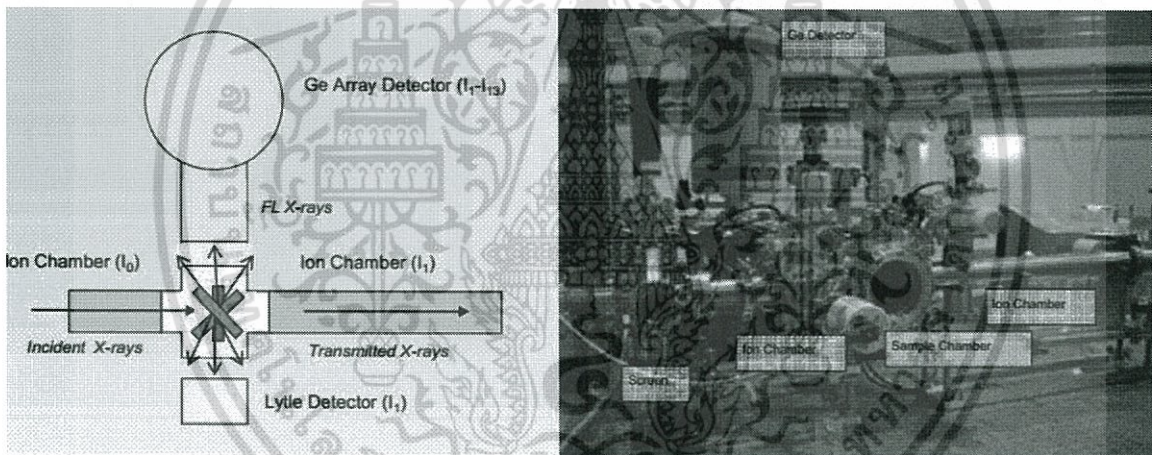


รูปที่ 2.24 ห้องปฏิบัติการ beam line ที่ 8 (BL8) ณ สถาบันวิจัยแสงซินโครตรอน ซึ่งใช้ในการทดสอบ XAS [14]

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้



รูปที่ 2.25 เส้นทางนำรังสีเอกซ์ เพื่อใช้ในการทดสอบ XAS ณ ห้องปฏิบัติการ BL8 [14]



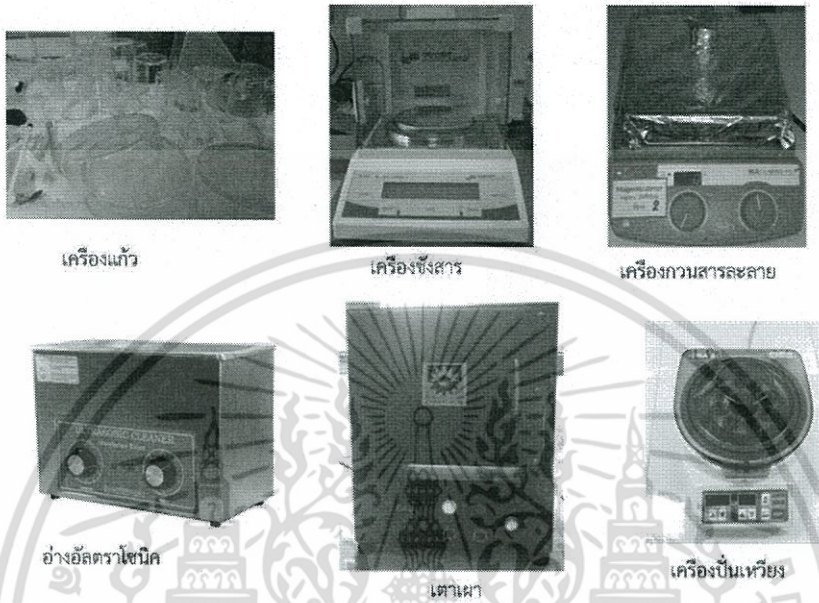
รูปที่ 2.26 สถานที่ทดสอบ XAS ณ ห้องปฏิบัติการ BL8 [14]

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

บทที่ 3

วิธีดำเนินการวิจัย

3.1 อุปกรณ์ที่ใช้ในการทดลอง



รูปที่ 3.1 อุปกรณ์ที่ใช้ในการทดลอง

3.1.1 สารเคมีที่ใช้

- ซิงค์คลอไรด์ ($ZnCl_2$; Ajax)
- อะลูมิเนียมคลอไรด์เฮกซะไฮเดรต ($AlCl_3 \cdot 6H_2O$; Ajax)
- ทินคลอไรด์เพนตะไฮเดรต (Tin Chloride pentahydrate, $SnCl_4 \cdot 5H_2O$: Sigma-Aldrich)
- โซเดียมไฮดรอกไซด์ (Sodium hydroxide, NaOH: Ajax Finechem)
- น้ำปลอดประจุ (DI-ionized water)

3.1.2 อุปกรณ์ที่ใช้ในการทดลอง

- เครื่องกวนสารโดยใช้แท่งแม่เหล็ก (magnetic stirrer) (IKA C-MAG HS 7)
- เครื่องชั่งละเอียด 3 ตำแหน่ง (Denver instrument TB-403)
- กระดาษวัดค่ากรด-เบส (universal indicator)
- เครื่องแก้ว (Schott Duran)
- บิวเรต (buret) (Schott Duran)
- กระดาษกรองสาร (Whatman)
- ป้อนลม (ULVAC DAH-60)

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สําคัญของบัณฑิตวิทยาลัย มหาวิทยาลัยเทคโนโลยีพระจอมเกล้าธนบุรี (Pyrex) ศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

- ครูซิเบิล (crucible)
- เตาอบ (oven) (Yamato ND300)
- เตาเผา (furnace) (Chavachote)
- ขวดเก็บผลิตภัณฑ์ ป้องกันแสงและความชื้น

3.2 เครื่องมือที่ใช้ในการศึกษาลักษณะเฉพาะ

- Thermogravimetric Analysis (TGA)

Netzsch TG 209F3 ทดสอบภายใต้บรรยากาศก๊าซออกซิเจน-ไนโตรเจน ช่วงอุณหภูมิ 32 – 900 องศาเซลเซียส อัตราการให้ความร้อน 10 องศาเซลเซียสต่อนาที

- X-ray Diffraction (XRD)

PANalytical X'Pert PRO เก็บข้อมูลในช่วง $2\theta = 20^\circ - 80^\circ$ โดยใช้ $\text{CuK}\alpha$ เป็นแหล่งกำเนิดรังสีเอ็กซ์ความยาวคลื่น 1.5406 Å

- Scanning Electron Microscope (SEM)

Zeiss evo ma10 และ Jeol jsm-6510 สังกะสีที่กำลังขยาย 5000 และ 10000 เท่า

- X-ray Absorption Near Edge Structure (XANES)

วัดที่ Zn K-edge (9659 อิเล็กตรอนโวลต์) และ Sn L3-edge (3929 อิเล็กตรอนโวลต์) ในโหมดการทะลุผ่าน โดยใช้ผลึกคู่ Ge (220) (Germanium) เป็นโมโนโครมาเตอร์ (monochromator) ณ ระบบลำแสงที่ 8 (beamline 8) สถาบันวิจัยแสงซินโครตรอน (Synchrotron Light Research Institute, SLRI) จังหวัดนครราชสีมา ประเทศไทย

3.3 ขั้นตอนการทดลอง

3.3.1 ขั้นตอนการเตรียมอนุภาค Zn_2SnO_4 ภายใต้ค่า pH ของปฏิกิริยาที่แตกต่างกัน โดยวิธีการตกตะกอนร่วม

1. เตรียมสารละลาย ZnCl_2 และ $\text{SnCl}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ เพื่อเป็นสารตั้งต้นของซิงค์ (Zn) และทิน (Sn) ตามลำดับ ที่ความเข้มข้นอย่างละ 0.25 โมลาร์ โดยสารละลายทั้งสองมีปริมาตร 100 มิลลิลิตร
2. ผสมสารละลายตั้งต้นทั้งสองชนิดเข้าด้วยกันและปั่นกวน 15 นาที
3. เตรียมสารละลาย NaOH ความเข้มข้น 0.5 โมลาร์
4. ค่อยๆหยดสารละลาย NaOH ลงในสารละลายตั้งต้นที่ผสมไว้ในข้อ 2. จนกระทั่งสารละลายดังกล่าวมีค่า pH = 10, 11, 12, 13, และ 14 โดยปั่นกวนในขณะหยดด้วย ซึ่งในขั้นตอนนี้จะเห็นตะกอนสีขาวปรากฏขึ้น ดังรูปที่ 3.2 จากนั้นปั่นกวนต่อเป็นเวลา 20 นาที และปล่อยให้ตะกอนที่อุณหภูมิต้องเป็นเวลาประมาณ 1 ชั่วโมง เพื่อให้สารเกิดการตกตะกอน โดยจะเกิดการแยกชั้นระหว่างสารละลายของเหลวกับตะกอน

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้คัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

5. ดูดน้ำที่อยู่ชั้นบนออกให้มากที่สุด โดยให้เหลือแต่ตะกอนด้านล่าง แล้วนำตะกอนที่ได้มาล้างด้วยน้ำปลอดประจุ โดยใช้ชุดกรองที่ต่อกับปั๊มลมและมีกระดาษกรองทำหน้าที่กรองตะกอนเอาไว้ ทำการล้างตะกอนจนกระทั่งค่า pH ของสารละลายที่ปนอยู่กับตะกอนมีค่าประมาณ 7
6. นำตะกอนที่ได้จากการล้างไปอบที่อุณหภูมิ 100 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 24 ชั่วโมง เพื่อไล่ความชื้น
7. นำตะกอนที่แห้งแล้วมาบดในครกบดสาร แล้วนำไปเผาที่อุณหภูมิ 1000 องศาเซลเซียส ในเตาเผาเป็นเวลา 7 ชั่วโมง
8. นำผลิตภัณฑ์สุดท้ายไปเก็บไว้ในขวดเก็บผลิตภัณฑ์ เพื่อป้องกันแสงและความชื้น

รูปที่ 3.2 ตะกอนสีขาวที่เกิดขึ้นในกระบวนการตกตะกอนร่วม

3.3.2 ขั้นตอนการเตรียมอนุภาค Zn_2SnO_4 ภายใต้อุณหภูมิการเผาที่แตกต่างกัน โดยวิธีการตกตะกอนร่วม

1. เตรียมสารละลาย $ZnCl_2$ และ $SnCl_4 \cdot 5H_2O$ ที่ความเข้มข้นอย่างละ 0.25 โมลาร์ โดยสารละลายทั้งสองมีปริมาตร 100 มิลลิลิตร
2. ผสมสารละลายตั้งต้นทั้งสองชนิดเข้าด้วยกันและปั่นกวน 15 นาที
3. เตรียมสารละลาย NaOH ความเข้มข้น 0.5 โมลาร์
4. ค่อยๆหยดสารละลาย NaOH ลงในสารละลายตั้งต้นที่ผสมไว้ในข้อ 2. จนกระทั่งสารละลายดังกล่าวมีค่า pH = 14 โดยปั่นกวนในขณะที่หยดด้วย ซึ่งในขั้นตอนนี้จะเห็นตะกอนสีขาวปรากฏขึ้น จากนั้นปั่นกวนต่อเป็นเวลา 20 นาที และปล่อยให้ตกตะกอนที่อุณหภูมิห้องเป็นเวลาประมาณ 1 ชั่วโมง เพื่อให้สารเกิดการตกตะกอน โดยจะเกิดการแยกชั้นระหว่างสารละลายของเหลวกับตะกอน

5. ดูดน้ำที่อยู่ชั้นบนออกให้มากที่สุด โดยให้เหลือแต่ตะกอนด้านล่าง แล้วนำตะกอนที่ได้มาล้างด้วยน้ำปลอดประจุ โดยใช้ชุดกรองที่ต่อกับปั๊มลมและมีกระดาษกรองทำหน้าที่กรองตะกอนเอาไว้ ทำการล้างตะกอนจนกระทั่งค่า pH ของสารละลายที่ปนอยู่กับตะกอนมีค่าประมาณ 7

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้คัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

6. นำตะกอนที่ได้จากการล้างไปอบที่อุณหภูมิ 100 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 24 ชั่วโมง เพื่อไล่ความชื้น

7. นำตะกอนที่แห้งแล้วมาบดในครกบดสาร แล้วนำไปเผาที่อุณหภูมิ 900, 1000, และ 1100 องศาเซลเซียส ในเตาเผาเป็นเวลา 7 ชั่วโมง

8. นำผลิตภัณฑ์สุดท้ายไปเก็บไว้ในขวดเก็บผลิตภัณฑ์ เพื่อป้องกันแสงและความชื้น

ตารางที่ 3.1 ปริมาณสารตั้งต้นที่ใช้ในการเตรียมอนุภาค Zn_2SnO_4 ภายใต้ค่า pH ปฏิกริยาและอุณหภูมิการเผาที่แตกต่างกันโดยวิธีการตกตะกอนร่วม

ความเข้มข้น (โมลาร์) ในน้ำปลอดประจุ 100 มิลลิลิตร	ปริมาณ $ZnCl_2$ (กรัม)	ปริมาณ $SnCl_4 \cdot 5H_2O$ (กรัม)	ปริมาณ NaOH (กรัม)
0.25	6.816	8.756	-
0.5	-	-	16

3.3.3 ขั้นตอนการเตรียมอนุภาค Zn_2SnO_4 ภายใต้ความเข้มข้นของสารตั้งต้นที่แตกต่างกันโดยวิธีการตกตะกอนร่วม

1. เตรียมสารละลาย $ZnCl_2$ และ $SnCl_4 \cdot 5H_2O$ ที่ความเข้มข้นอย่างละ 0.1, 0.2, 0.3, และ 0.4 โมลาร์ โดยสารละลายทั้งหมดมีปริมาตร 100 มิลลิลิตร

2. ผสมสารละลายตั้งต้นทั้งสองชนิดที่มีความเข้มข้นเท่ากันเข้าด้วยกันและปั่นกวน 15 นาที

3. เตรียมสารละลาย NaOH ความเข้มข้น 0.5 โมลาร์

4. ค่อยๆหยดสารละลาย NaOH ลงในสารละลายตั้งต้นที่ผสมไว้ในข้อ 2. จนกระทั่งสารละลายดังกล่าวมีค่า pH = 14 โดยปั่นกวนในขณะหยดด้วย ซึ่งในขั้นตอนนี้จะเห็นตะกอนสีขาวปรากฏขึ้น จากนั้นปั่นกวนต่อเป็นเวลา 20 นาที และปล่อยให้ที่อุณหภูมิห้องเป็นเวลาประมาณ 1 ชั่วโมง เพื่อให้สารเกิดการตกตะกอน โดยจะเกิดการแยกชั้นระหว่างสารละลายของเหลวกับตะกอน

5. ดูดน้ำที่อยู่ชั้นบนออกให้มากที่สุด โดยให้เหลือแต่ตะกอนด้านล่าง แล้วนำตะกอนที่ได้มาล้างด้วยน้ำปลอดประจุ โดยใช้ชุดกรองที่ต่อกับปั๊มลมและมีกระดาษกรองทำหน้าที่กรองตะกอนเอาไว้ ทำการล้างตะกอนจนกระทั่งค่า pH ของสารละลายที่ปนอยู่กับตะกอนมีค่าประมาณ 7

6. นำตะกอนที่ได้จากการล้างไปอบที่อุณหภูมิ 100 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 24 ชั่วโมง เพื่อไล่ความชื้น

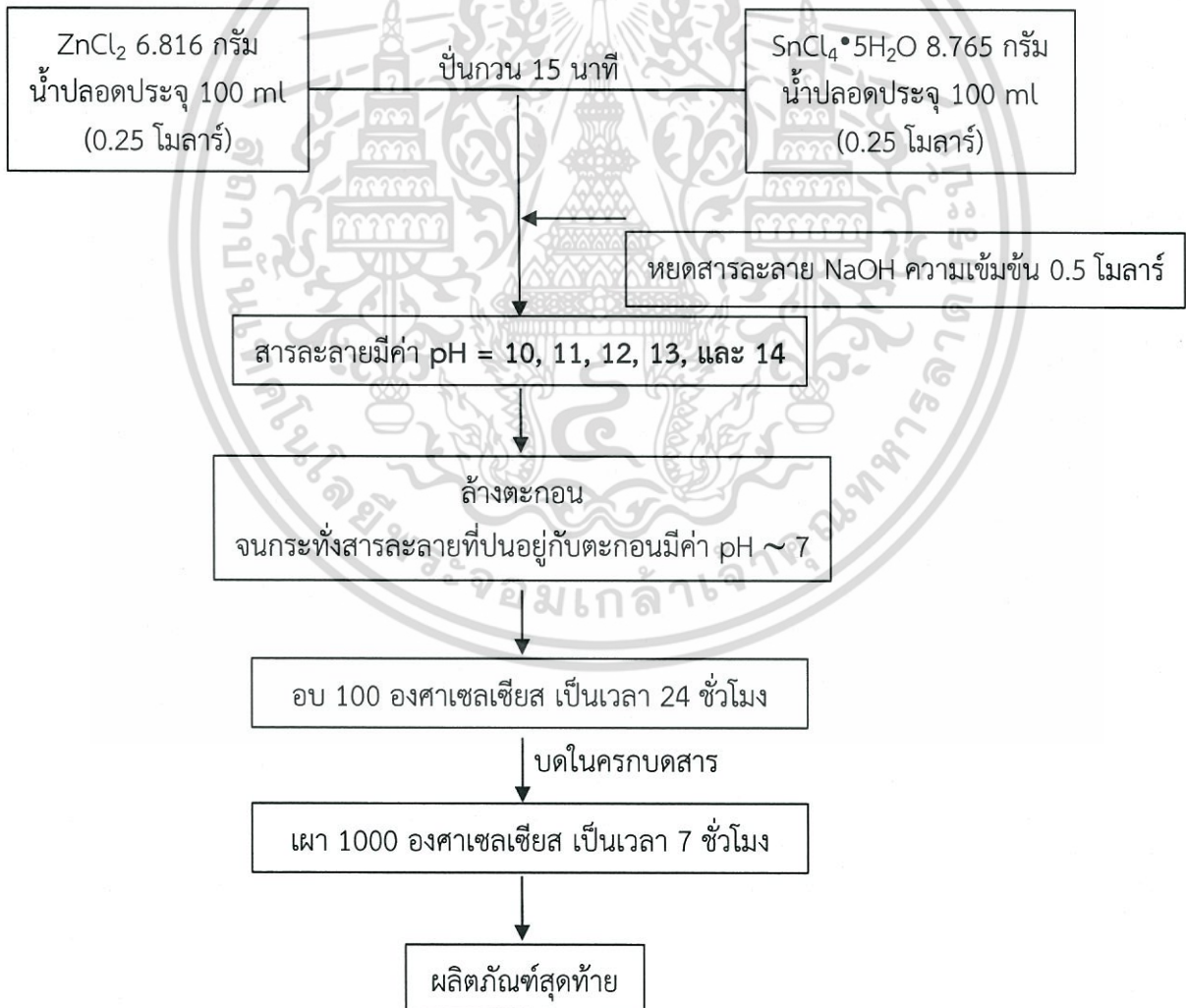
7. นำตะกอนที่แห้งแล้วมาบดในครกบดสาร แล้วนำไปเผาที่อุณหภูมิ 1000 องศาเซลเซียส ในเตาเผาเป็นเวลา 7 ชั่วโมง

ตารางที่ 3.2 ปริมาณสารตั้งต้นที่ใช้ในการเตรียมอนุภาคลูกบาศก์ Zn_2SnO_4 ภายใต้ความเข้มข้นของสารตั้งต้นที่แตกต่างกันโดยวิธีการตกตะกอนร่วม

ความเข้มข้น (โมลาร์) ในน้ำปลดประจุ 100 มิลลิลิตร	ปริมาณ $ZnCl_2$ (กรัม)	ปริมาณ $SnCl_4 \cdot 5H_2O$ (กรัม)	ปริมาณ NaOH (กรัม)
0.1	2.726	3.506	-
0.2	5.453	7.012	-
0.3	8.177	10.518	-
0.4	10.902	14.024	-
0.5	-	-	16

3.4 สรุปขั้นตอนการทดลองการเตรียมอนุภาค Zn_2SnO_4

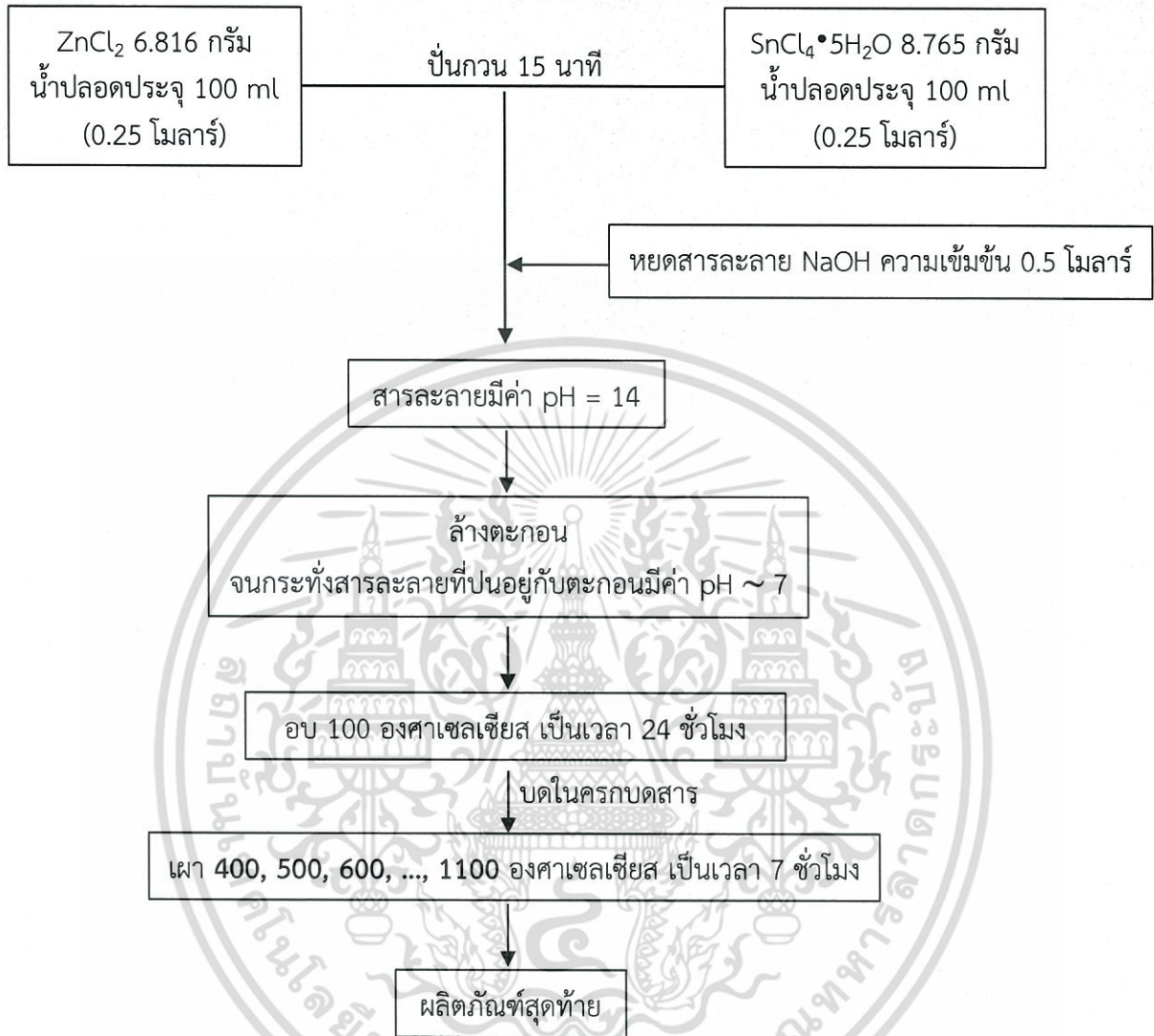
3.4.1 ขั้นตอนการเตรียมอนุภาค Zn_2SnO_4 ภายใต้ค่า pH ของปฏิกิริยาที่แตกต่างกันโดยวิธีการตกตะกอนร่วม



รูปที่ 3.3 แผนภาพการเตรียมอนุภาคลูกบาศก์ Zn_2SnO_4 ภายใต้ค่า pH ของปฏิกิริยาที่แตกต่างกันโดยวิธีการตกตะกอนร่วม

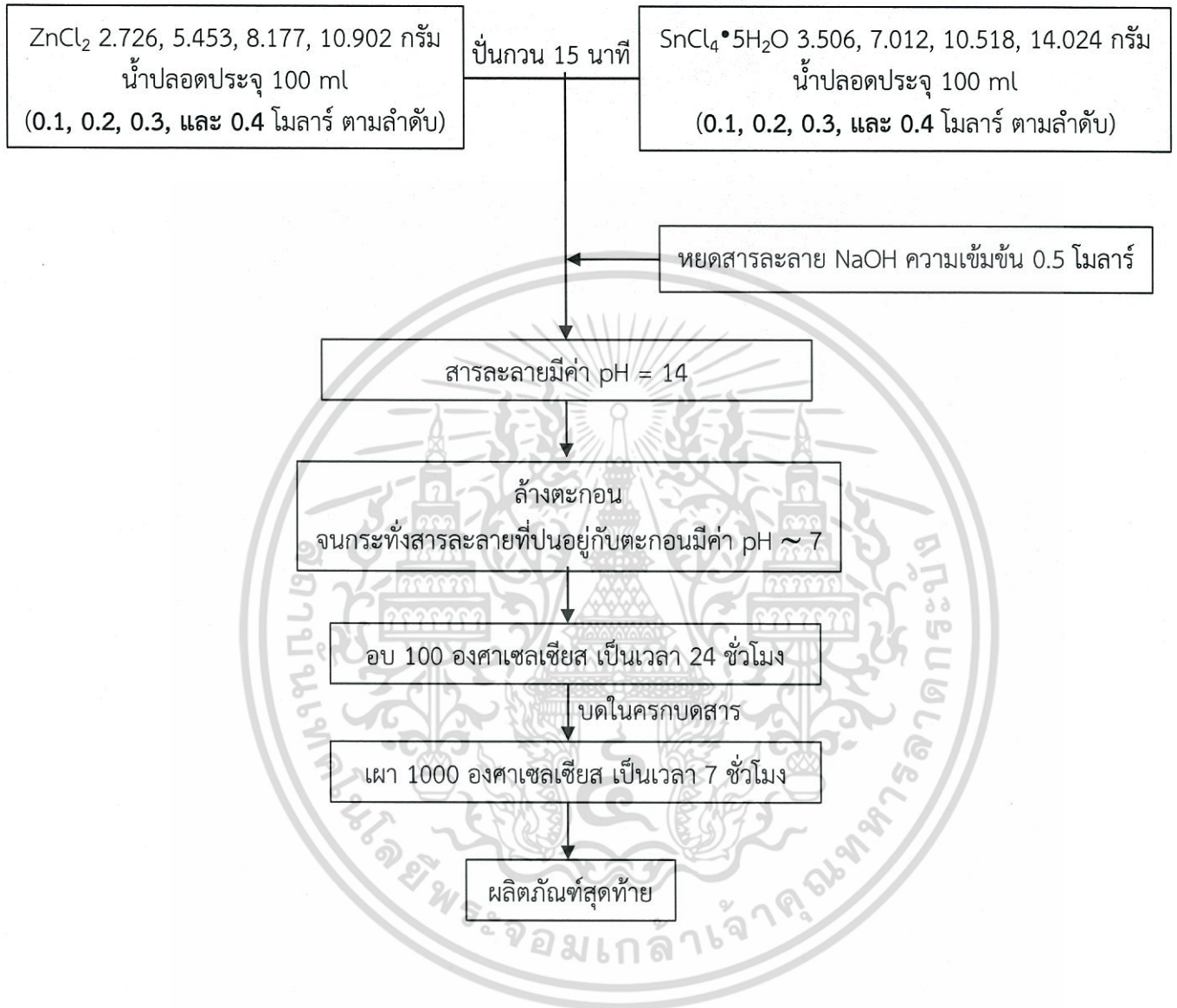
เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้าไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้คัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

3.4.2 ขั้นตอนการเตรียมอนุภาค Zn_2SnO_4 ภายใต้อุณหภูมิการเผาที่แตกต่างกันโดยวิธีการตกตะกอนร่วม



รูปที่ 3.4 แผนภาพเตรียมอนุภาคลูกบาศก์ Zn_2SnO_4 ภายใต้อุณหภูมิการเผาที่แตกต่างกันโดยวิธีการตกตะกอนร่วม

3.4.3 ขั้นตอนการเตรียมอนุภาคลูกบาศก์ Zn_2SnO_4 ภายใต้ความเข้มข้นของสารตั้งต้นที่แตกต่างกันโดยวิธีการตกตะกอนร่วม



รูปที่ 3.5 แผนภาพการเตรียมอนุภาคลูกบาศก์ Zn_2SnO_4 ภายใต้ความเข้มข้นของสารตั้งต้นที่แตกต่างกันโดยวิธีการตกตะกอนร่วม

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

3.5 ขั้นตอนการเตรียมสารละลายเพื่อสังเคราะห์วัสดุ $ZnAl_2O_4$

1) เตรียมสารละลายโดยซิงค์คลอไรด์ 0.1 โมลาร์ และอะลูมิเนียมคลอไรด์ 0.05 0.1 0.2 และ 0.4 โมลาร์ตามลำดับ คิดเป็นอัตราส่วนระหว่างซิงค์ต่ออะลูมิเนียมเท่ากับ 2:1, 1:1, 1:2 และ 1:4 ในน้ำปilot ประจุปริมาณ 500 มิลลิลิตร จากนั้นปั่นกวนสารละลายที่อุณหภูมิห้องเป็นเวลา 30 นาที

2) ทำการหยดแอมโมเนียมไฮดรอกไซด์ในสารละลายข้อที่ 1) เพื่อให้เกิดการตกตะกอน โดยหยดครั้งละ 5 มิลลิลิตร แล้วตรวจสอบค่ากรด-เบส (pH) จนกระทั่งสารละลายมีค่า pH เท่ากับ 8 จากนั้นทำการปั่นกวนที่อุณหภูมิห้องเป็นเวลา 30 นาที

3) นำผลิตภัณฑ์ที่ได้ไปล้างด้วยน้ำปilotประจุ โดยใช้ระบบสุญญากาศช่วยในการล้างตะกอน จนกระทั่งค่า pH เท่ากับ 7 หลังจากนั้นนำไปอบที่อุณหภูมิ 100 องศาเซลเซียส จนกระทั่งตะกอนแห้งและทำการบดตะกอนให้เป็นผงละเอียด

4) นำผงตะกอนที่ได้เผาที่อุณหภูมิ 900 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 4 ชั่วโมง

5) นำผลิตภัณฑ์ที่ได้วิเคราะห์โครงสร้างด้วยเทคนิคการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ (XRD) สัณฐานวิทยาด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด (SEM) และโครงสร้างเคมีด้วยเครื่องรามานสเปกโทรสโกปี (Raman spectroscopy)



บทที่ 4

ผลการวิจัย

4.1 การวิเคราะห์สมบัติทางความร้อนของตะกอน ด้วยเทคนิคการวิเคราะห์การเปลี่ยนแปลงทางความร้อน (Thermogravimetric Analysis, TGA)

การวิเคราะห์ทางความร้อนตั้งอยู่บนพื้นฐานที่ว่า สสารเมื่อสารได้รับความร้อน จะเกิดการดูดกลืนพลังงานความร้อนเพื่อใช้ในการสลายตัว หรือคายพลังงานความร้อนเพื่อเกิดโครงสร้างที่เปลี่ยนแปลงไปจากเดิม และอาจส่งผลกระทบต่อน้ำหนักของสสารให้เปลี่ยนแปลงไป สำหรับสมบัติทางความร้อนของผลิตภัณฑ์ที่ได้จากกระบวนการตกตะกอนซึ่งในที่นี้คือ $ZnSn(OH)_6$ และ $Zn(OH)_2$ โดยใช้เงื่อนไขการตกตะกอนภายใต้ค่า pH ของปฏิกิริยาเท่ากับ 14 อุณหภูมิการเผา 1000 องศาเซลเซียส และความเข้มข้นของสารตั้งต้นทั้งสองเท่ากับ 0.25 โมลาร์ สามารถวิเคราะห์ได้จากการเปลี่ยนแปลงน้ำหนักของสารเมื่อมีการเปลี่ยนแปลงอุณหภูมิ แสดงดังรูปที่ 4.1 โดยผลจากการใช้เทคนิค TGA วิเคราะห์พบว่า เกิดกระบวนการเปลี่ยนแปลงน้ำหนักของสาร 1 ช่วง โดยอยู่ที่ช่วงอุณหภูมิประมาณ 216 องศาเซลเซียส น้ำหนักของสารลดลงไปประมาณ 14.34% ซึ่งเป็นผลมาจากการโมเลกุลน้ำ (H_2O) ในสมการที่ 4.5 ระบายออกไป หลังจากนั้นไม่มีการเปลี่ยนแปลงน้ำหนักเกิดขึ้น ซึ่งหมายความว่าอุณหภูมิหลังจากช่วง 216 องศาเซลเซียสเป็นต้นไปไม่มีโมเลกุลใดสลายตัวออกไป แต่อาจมีการเปลี่ยนแปลงโครงสร้างหรือพันธะในวัสดุได้ ซึ่งสามารถยืนยันได้ด้วยเทคนิคการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ต่อไป

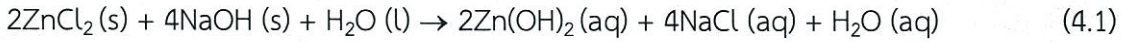
สำหรับกลไกในการเกิดปฏิกิริยาตั้งแต่กระบวนการการตกตะกอนไปจนถึงกระบวนการเผา จนกระทั่งเห็นการเปลี่ยนแปลงน้ำหนักของสารในช่วงอุณหภูมิประมาณ 216 องศาเซลเซียสสามารถอธิบายได้ด้วยสมการที่ 4.1 – 4.5 โดยสมการที่ 4.1 และ 4.2 แสดงกระบวนการของสารตั้งต้น $ZnCl_2$ และ $SnCl_4 \cdot 5H_2O$ ละลายในน้ำ ตามลำดับ โดยสารทั้งสองมี NaOH ทำหน้าที่แลกเปลี่ยนไอออน ซึ่งจากกระบวนการทั้งสองนี้จะทำให้ได้ผลิตภัณฑ์ออกมาคือ ซิงค์ไฮดรอกไซด์ ($Zn(OH)_2$) และทินไฮดรอกไซด์ ($Sn(OH)_4$) ตามลำดับ ร่วมกับ NaCl และน้ำ หลังจากนั้นในสมการที่ 4.3 แสดงกระบวนการของ $Zn(OH)_2$ และ $Sn(OH)_4$ ซึ่งเป็นผลิตภัณฑ์จากสมการก่อนหน้านี้ (4.1 และ 4.2) เกิดการแลกเปลี่ยนไอออนได้ผลิตภัณฑ์เป็น $ZnSn(OH)_6$ และ $Zn(OH)_2$ ซึ่งมีลักษณะเป็นตะกอนสีขาว หลังจากนั้นเมื่อทำการล้างและกรองตะกอนไว้ NaCl ก็จะถูกชะล้างออกไป (แสดงเป็นลูกศรชี้ลง, ↓) จากนั้นเมื่อนำตะกอนมาอบไล่ความชื้น จะเกิดเป็นสมการที่ 4.4 โดยน้ำจะเปลี่ยนจากสถานะของเหลวเป็นสถานะแก๊ส และสุดท้ายเมื่อนำ $ZnSn(OH)_6$ มาเผาที่อุณหภูมิสูง จนกระทั่งอยู่ในช่วงอุณหภูมิประมาณ 216 องศาเซลเซียส $ZnSn(OH)_6$ จะเกิดการเปลี่ยนแปลงโครงสร้างเป็นซิงค์เมทาซแตนเนต ($ZnSnO_3$) ซึ่งมีโครงสร้างแบบเพอร์รอฟสไกต์กับน้ำ 3 โมเลกุล ส่วน $Zn(OH)_2$ ยังคงโครงสร้างเดิมไม่มีการเปลี่ยนแปลงเป็นโครงสร้างอื่น เมื่อทำการคำนวณน้ำหนักของน้ำ 3 โมเลกุล ซึ่งมีสถานะเป็นแก๊สและหลุดออกไปนอกระบบ เทียบกับน้ำหนักของสารก่อนเผา พบว่ามีน้ำหนักลดลงไป 14% ซึ่งใกล้เคียงกับค่าที่ได้จากการเครื่องมือ แต่เมื่ออุณหภูมิสูงขึ้นอีก $ZnSnO_3$ กับ $Zn(OH)_2$ จะเกิดการเปลี่ยนแปลงเป็นโครงสร้างใหม่คือ ซิงค์ ออโทสแตนเนต (Zn_2SnO_4) ซึ่งมีโครงสร้างแบบสปิเนลกับน้ำ 1 โมเลกุล และที่อุณหภูมิดังกล่าวจึงทำ

เอ็กสแตนเนตหลังจากที่อุณหภูมิสูงขึ้นเพื่อให้เกิดการเผาไหม้ เมื่ออุณหภูมิสูงขึ้นเรื่อยๆ น้ำหนักจะลดลงเรื่อยๆ ไม่ว่างกรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้คัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

ให้น้ำมีสถานะเป็นแก๊สและหลุดออกไปนอกระบบ กลไกในกระบวนการเผาตะกอนของ $ZnSn(OH)_6$ ดังกล่าวได้แสดงไว้ในสมการที่ 4.5 และ 4.6

สมการแสดงกลไกในการเกิดปฏิกิริยาในกระบวนการตกตะกอนและเผาตะกอนของ $ZnSn(OH)_6$ และ $Zn(OH)_2$

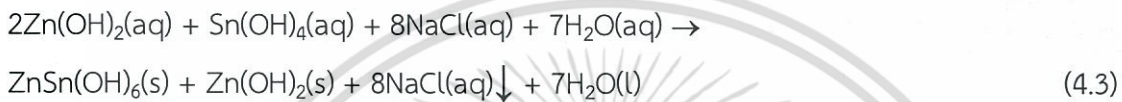
(1) การละลาย $ZnCl_2$



(2) การละลาย $SnCl_4 \cdot 5H_2O$



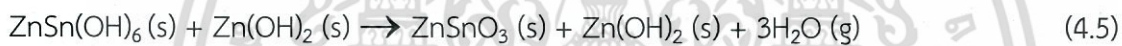
(3) การตกตะกอนและการล้างตะกอน



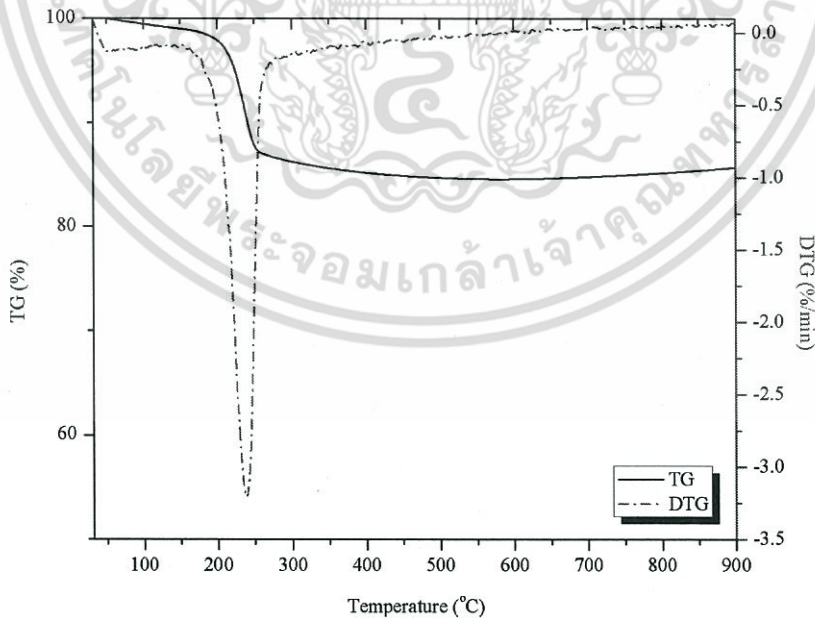
(4) การอบไล่ความชื้น



(5) การเผาที่อุณหภูมิสูง (~ 216 องศาเซลเซียส)



(6) การเผาที่อุณหภูมิสูง (ต่อ) (> 216 องศาเซลเซียส)



รูปที่ 4.1 กราฟการเปลี่ยนแปลงน้ำหนักที่อุณหภูมิต่างๆของตะกอนของ $ZnSn(OH)_6$ และ $Zn(OH)_2$

ที่ได้จากปฏิกิริยาการตกตะกอนโดยใช้ค่า pH ของปฏิกิริยาเท่ากับ 14 และความเข้มข้นของ

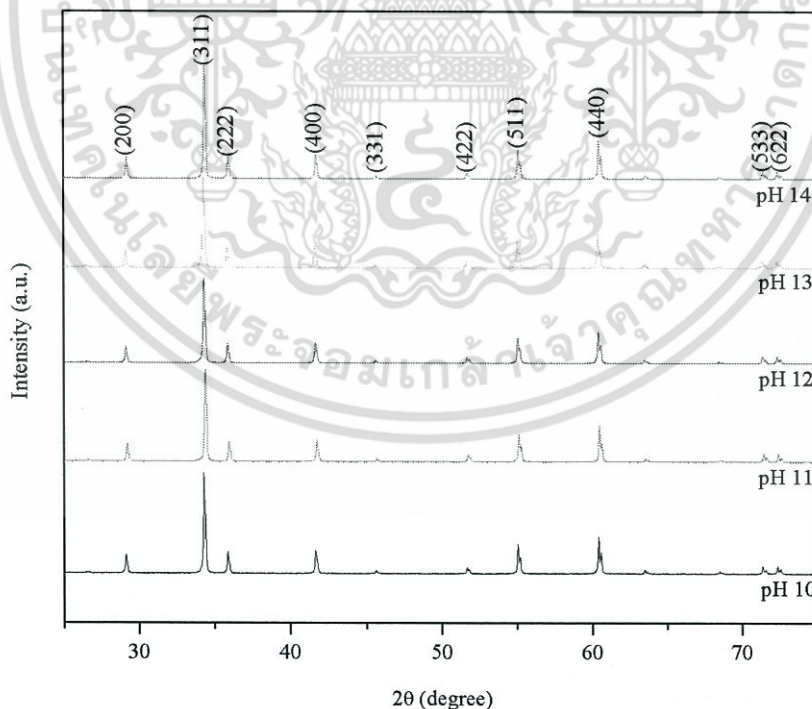
เอกสารนี้ เป็นสารตั้งต้นทั้งสองเท่ากับ 0.25 โมลาร์ เพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า

ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้คัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

4.2 การวิเคราะห์เชิงโครงสร้างของอนุภาค Zn_2SnO_4 ที่สังเคราะห์ภายใต้ค่า pH ของปฏิกิริยาที่แตกต่างกัน

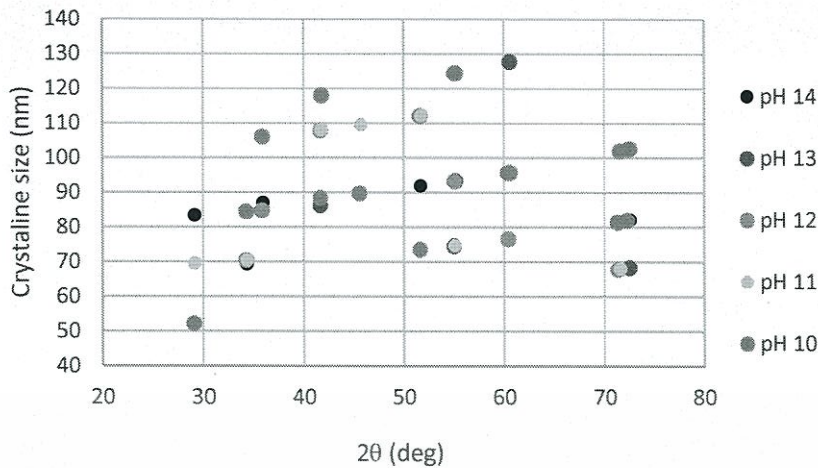
4.2.1 การวิเคราะห์เชิงโครงสร้างด้วยเทคนิคการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ (X-ray Diffraction, XRD)

การวิเคราะห์เชิงโครงสร้างด้วยเทคนิคการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ ของผลิตภัณฑ์หลังการเผาที่อุณหภูมิ 1000 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 7 ชั่วโมง ที่สังเคราะห์ด้วยกระบวนการตกตะกอนร่วมภายใต้ค่า pH ของปฏิกิริยาที่แตกต่างกัน โดยสารตั้งต้นทั้งสองมีความเข้มข้น 0.25 โมลาร์ แสดงดังรูปที่ 4.2 พบว่าผลิตภัณฑ์ของทุกๆเงื่อนไข (pH = 10 - 14) มีรูปแบบการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์เป็นของ Zn_2SnO_4 และไม่พบสารอื่นปนเปื้อน สำหรับยอดที่มุม $2\theta = 29.2^\circ, 34.4^\circ, 35.9^\circ, 42.7^\circ, 45.7^\circ, 51.7^\circ, 55.1^\circ, 60.5^\circ, 71.5^\circ$, และ 72.4° เป็นสัญญาณการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ผ่านระนาบ (200), (311), (222), (400), (331), (422), (511), (440), (533), และ (622) ตามลำดับ สอดคล้องกับฐานข้อมูลของ Zn_2SnO_4 อ้างอิง JCPDS card No. 74-2184 โดยระนาบดังกล่าวเป็นรูปแบบการเลี้ยวเบนของโครงสร้างสปีเนล เมื่อทำการคำนวณหาขนาดผลึกเฉลี่ยโดยใช้สมการของ Scherrer พบว่าขนาดผลึกเฉลี่ยมีค่าใกล้เคียงกันอยู่ในช่วง 80 - 90 นาโนเมตร กล่าวคือค่า pH ของปฏิกิริยาไม่มีผลต่อโครงสร้างสปีเนลของอนุภาคที่สังเคราะห์ได้ สำหรับขนาดผลึกเฉลี่ยของอนุภาคทุกเงื่อนไขที่คำนวณจากสมการของ Scherrer (2.10) ได้แสดงไว้ในรูปที่ 4.3 และตารางที่ 4.1



รูปที่ 4.2 รูปแบบการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ของอนุภาค Zn_2SnO_4 ที่สังเคราะห์ภายใต้ค่า pH ของปฏิกิริยาที่แตกต่างกัน (เผาที่ 1000 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 7 ชั่วโมง ความเข้มข้นของสารตั้งต้นทั้งสองเท่ากับ 0.25 โมลาร์)

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้



รูปที่ 4.3 กราฟขนาดผลึกเฉลี่ยของอนุภาค Zn_2SnO_4 ที่สังเคราะห์ภายใต้ค่า pH ของปฏิกิริยาที่แตกต่างกัน (เผาที่ 1000 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 7 ชั่วโมง, ความเข้มข้นของสารตั้งต้นทั้งสองเท่ากับ 0.25 โมลาร์)

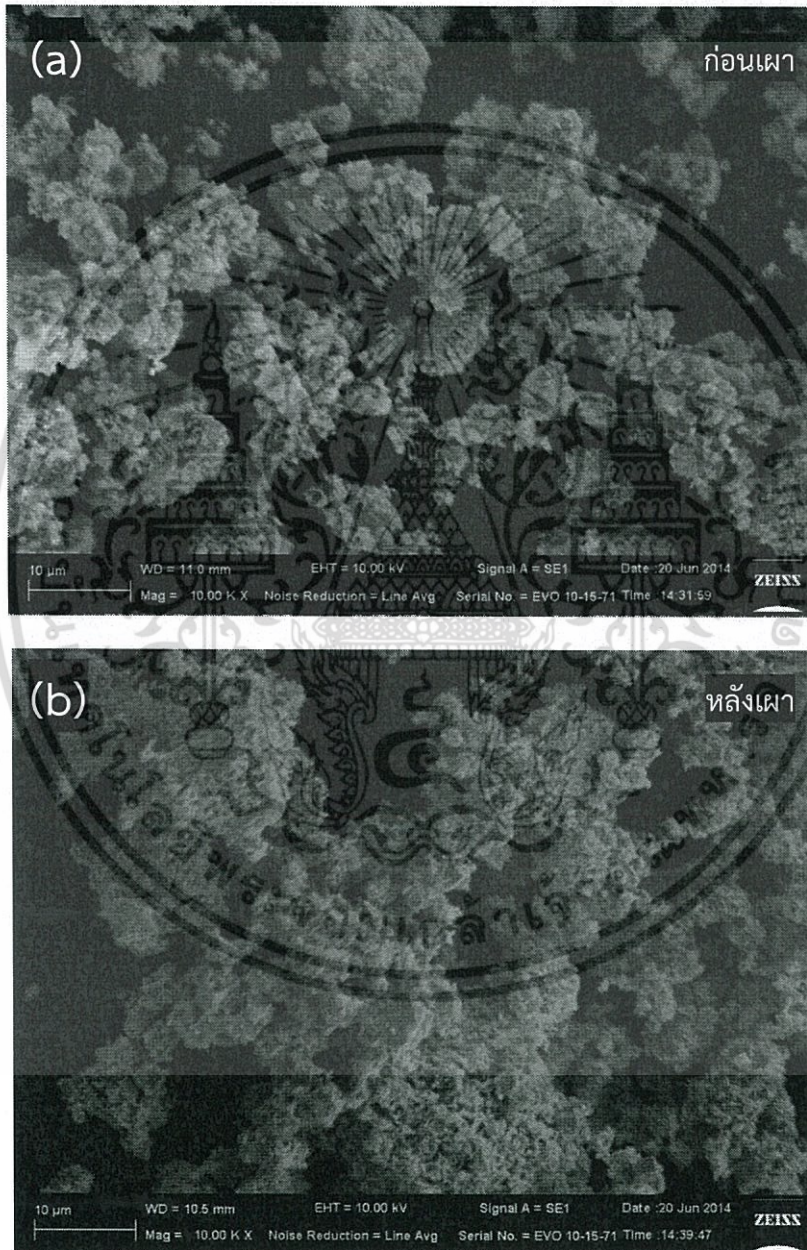
ตารางที่ 4.1 ขนาดผลึกเฉลี่ยของอนุภาค Zn_2SnO_4 ที่สังเคราะห์ภายใต้ค่า pH ของปฏิกิริยาที่แตกต่างกัน (เผาที่ 1000 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 7 ชั่วโมง, ความเข้มข้นของสารตั้งต้นทั้งสองเท่ากับ 0.25 โมลาร์)

ค่า pH ของปฏิกิริยา	ขนาดผลึกเฉลี่ย (นาโนเมตร)	d-spacing (อังสตรอม)	ค่าคงที่แลตทิส (อังสตรอม)
10	80	2.610	8.656
11	91	2.605	8.640
12	88	2.610	8.656
13	87	2.613	8.666
14	84	2.607	8.646

4.2.2 การวิเคราะห์ลักษณะทางสัณฐานวิทยาของพื้นผิวด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด (Scanning Electron Microscope, SEM)

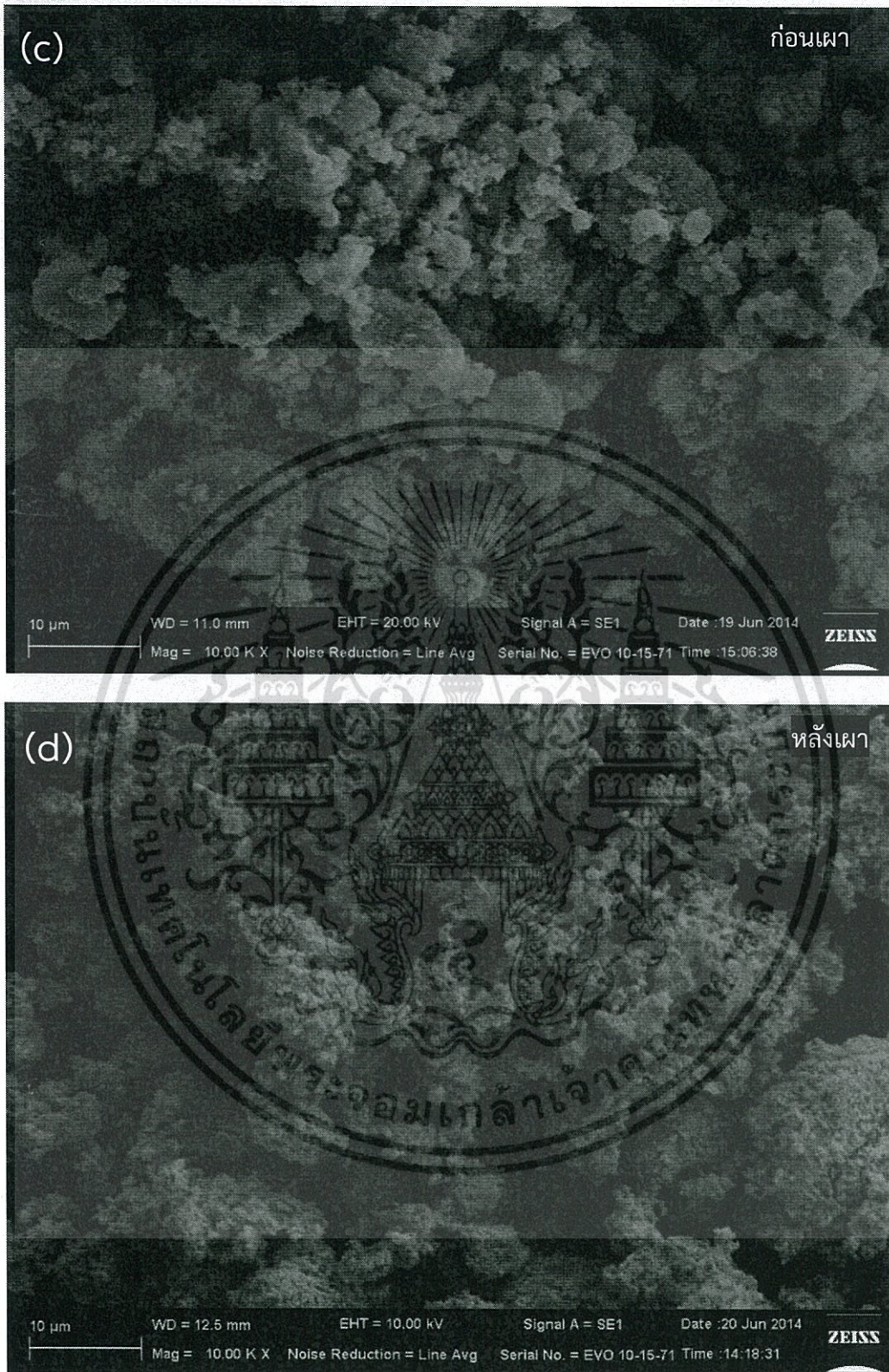
รูปที่ 4.4 แสดงลักษณะทางสัณฐานวิทยาของตะกอนและอนุภาค Zn_2SnO_4 ที่สังเคราะห์ภายใต้ค่า pH ของปฏิกิริยาที่แตกต่างกันและเผาที่ 1000 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 7 ชั่วโมง โดยสารตั้งต้นทั้งสองมีความเข้มข้น 0.25 โมลาร์ โดยจะเห็นว่าอนุภาคที่เตรียมที่ pH เท่ากับ 10 – 11 (รูปที่ 4.4(a), 4.4(b), 4.4(c), และ 4.4(d)) มีลักษณะเป็นกลุ่มก้อนของอนุภาคมาเกาะกัน ไม่สามารถระบุรูปลักษณะได้ชัดเจน แต่เมื่อค่า pH ของปฏิกิริยาเพิ่มขึ้นเป็น 12 จะเริ่มเห็นผลิตภัณฑ์เป็นก้อนๆ ชัดเจนขึ้น โดยมีลักษณะเกือบจะเป็นก้อนกลมๆ และพบว่าอนุภาคที่เตรียมที่ pH เท่ากับ 13 – 14 (รูปที่ 4.4(g), 4.4(h), 4.4(i), และ 4.4(j)) มีลักษณะคล้ายกับลูกบาศก์ขนาดประมาณ 3 μm จึงกล่าวได้ว่าการเพิ่มขึ้นของค่า pH ของปฏิกิริยา จะทำให้ผลิตภัณฑ์ที่ได้มีลักษณะคล้ายกับลูกบาศก์มากขึ้น ซึ่งจะช่วยให้อนุภาคมีการกระจายตัวที่ดีและเพิ่มเอกสรณเป็นเอกสรที่สมบูรณ์ไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาก็เป็นได้ เมื่อนำมาทดสอบในเครื่องวิเคราะห์ค่าไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้คัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

พื้นที่ผิวในการเกิดปฏิกิริยา ทั้งนี้เพราะค่า pH เท่ากับ 13 และ 14 ต้องใช้สารละลาย NaOH ในปริมาณที่มากกว่าเงื่อนไขที่ใช้ค่า pH ต่ำกว่า ทำให้เกิดการแลกเปลี่ยนไอออนได้สมบูรณ์มากกว่า เนื่องจากสารละลาย NaOH ทำหน้าที่เป็นตัวแลกเปลี่ยนไอออนในปฏิกิริยา ดังนั้นถ้าปริมาณ NaOH ที่มากเกินไปจะทำให้เกิดตะกอนของ $ZnSn(OH)_6$ ที่มีผลึกสมบูรณ์กว่านำมาซึ่งลักษณะที่คล้ายกับลูกบาศก์มากขึ้น นอกจากนี้การแลกเปลี่ยนไอออนที่สมบูรณ์จากการใช้ค่า pH ของปฏิกิริยาเท่ากับ 13-14 ยังทำให้ได้ปริมาณของตะกอนมากขึ้นอีกด้วย



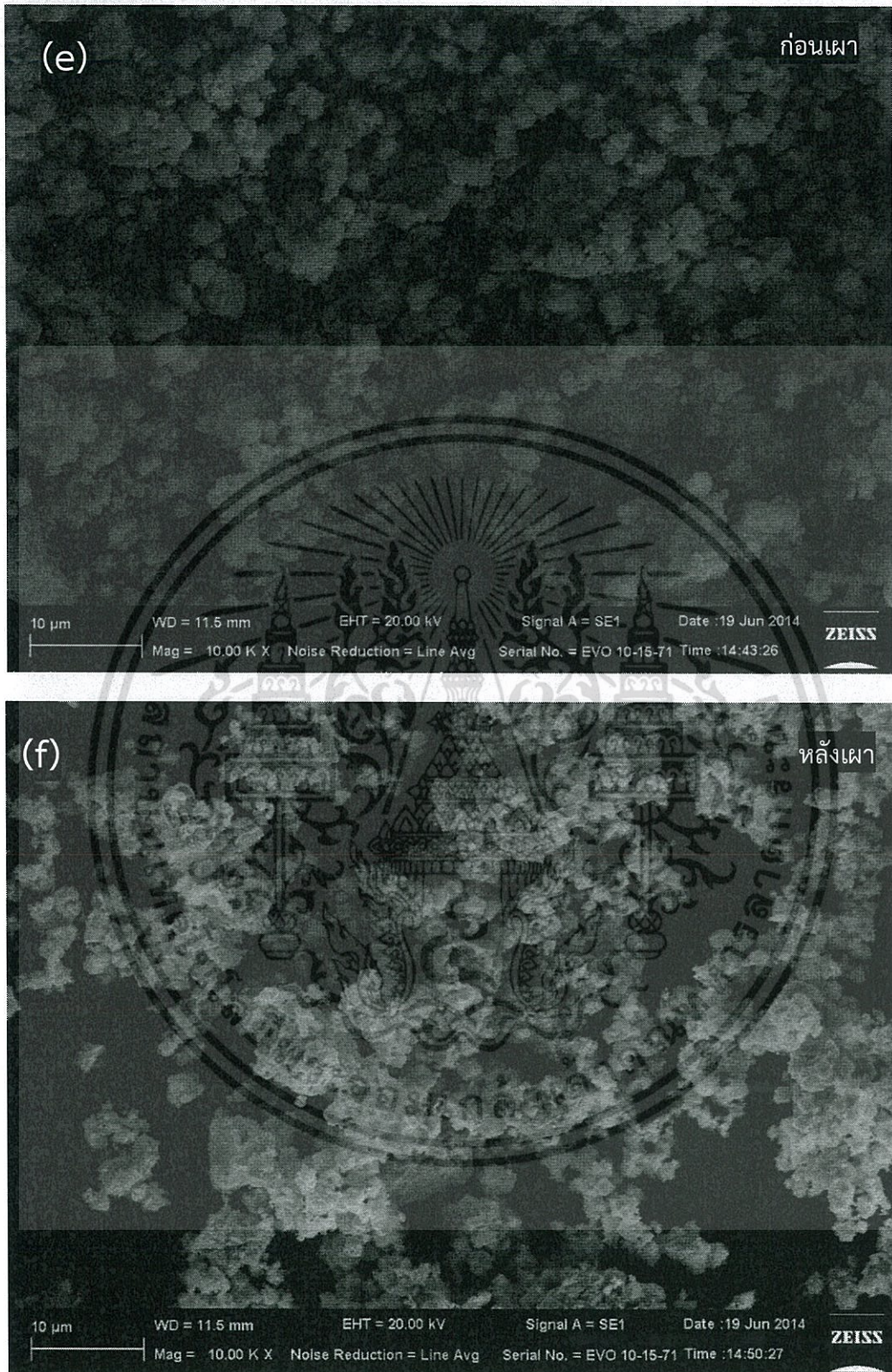
รูปที่ 4.4 ลักษณะทางสัณฐานวิทยาของพื้นผิวของตะกอนและอนุภาค Zn_2SnO_4 ที่สังเคราะห์ภายใต้ค่า pH ของปฏิกิริยาเท่ากับ 10(a-b), 11(c-d), 12(e-f), 13(g-h), และ 14(i-j) ในการสังเคราะห์ (เผาที่ 1000 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 7 ชั่วโมง, ความเข้มข้นของสารตั้งต้นทั้งสองเท่ากับ 0.25 โมลาร์)

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนลิขสิทธิ์การใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้าไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้คัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

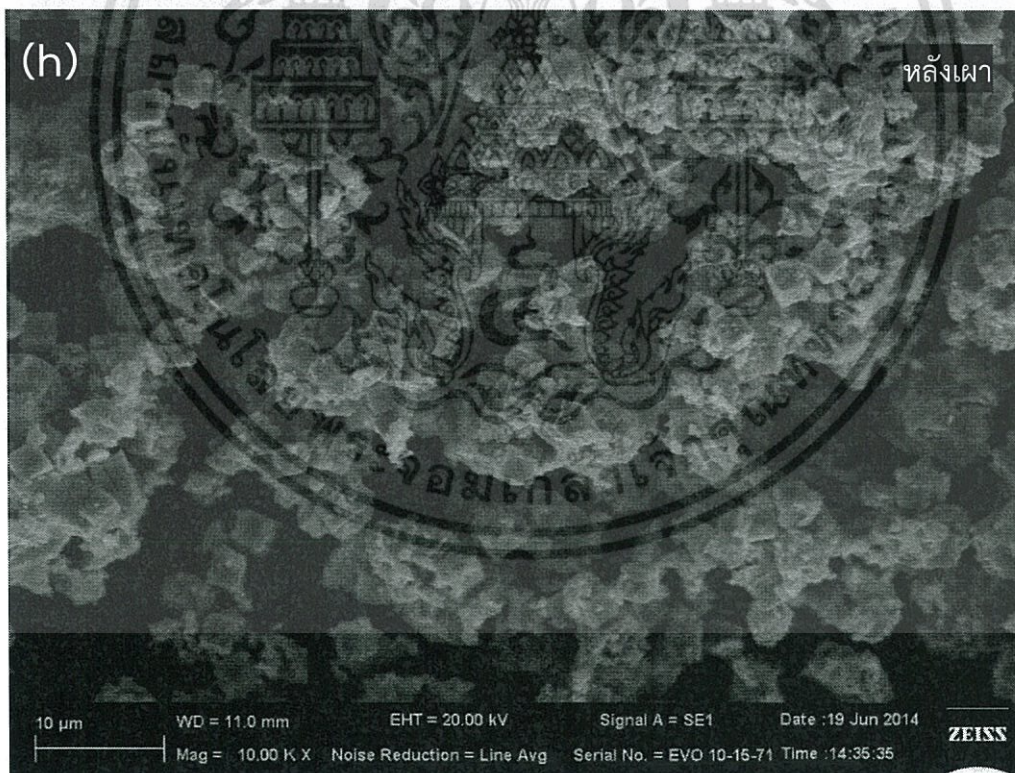
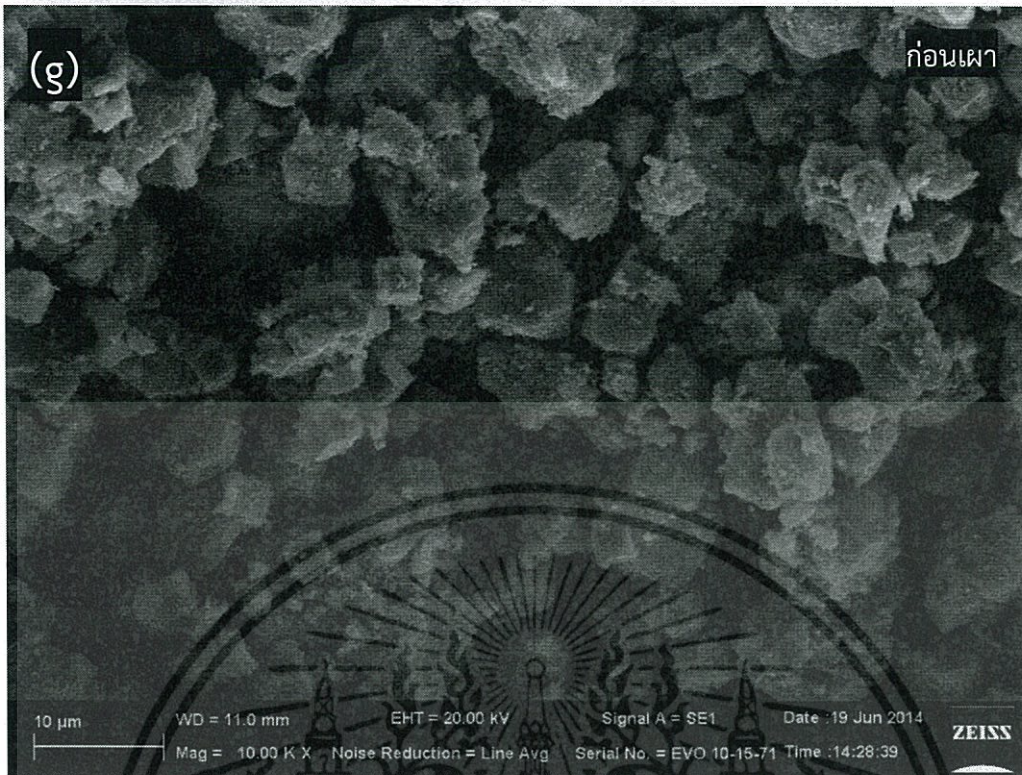


รูปที่ 4.4 (ต่อ) ลักษณะทางสัณฐานวิทยาของพื้นผิวของตะกอนและอนุภาค Zn_2SnO_4 ที่สังเคราะห์ภายใต้ค่า pH ของปฏิกิริยาเท่ากับ 10(a-b), 11(c-d), 12(e-f), 13(g-h), และ 14(i-j) ในการสังเคราะห์ (เผาที่ 1000 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 7 ชั่วโมง, ความเข้มข้นของสารตั้งต้นทั้งสองเท่ากับ 0.25 โมลาร์)

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่จัดทำขึ้นเพื่อใช้ในการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้าไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้คัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

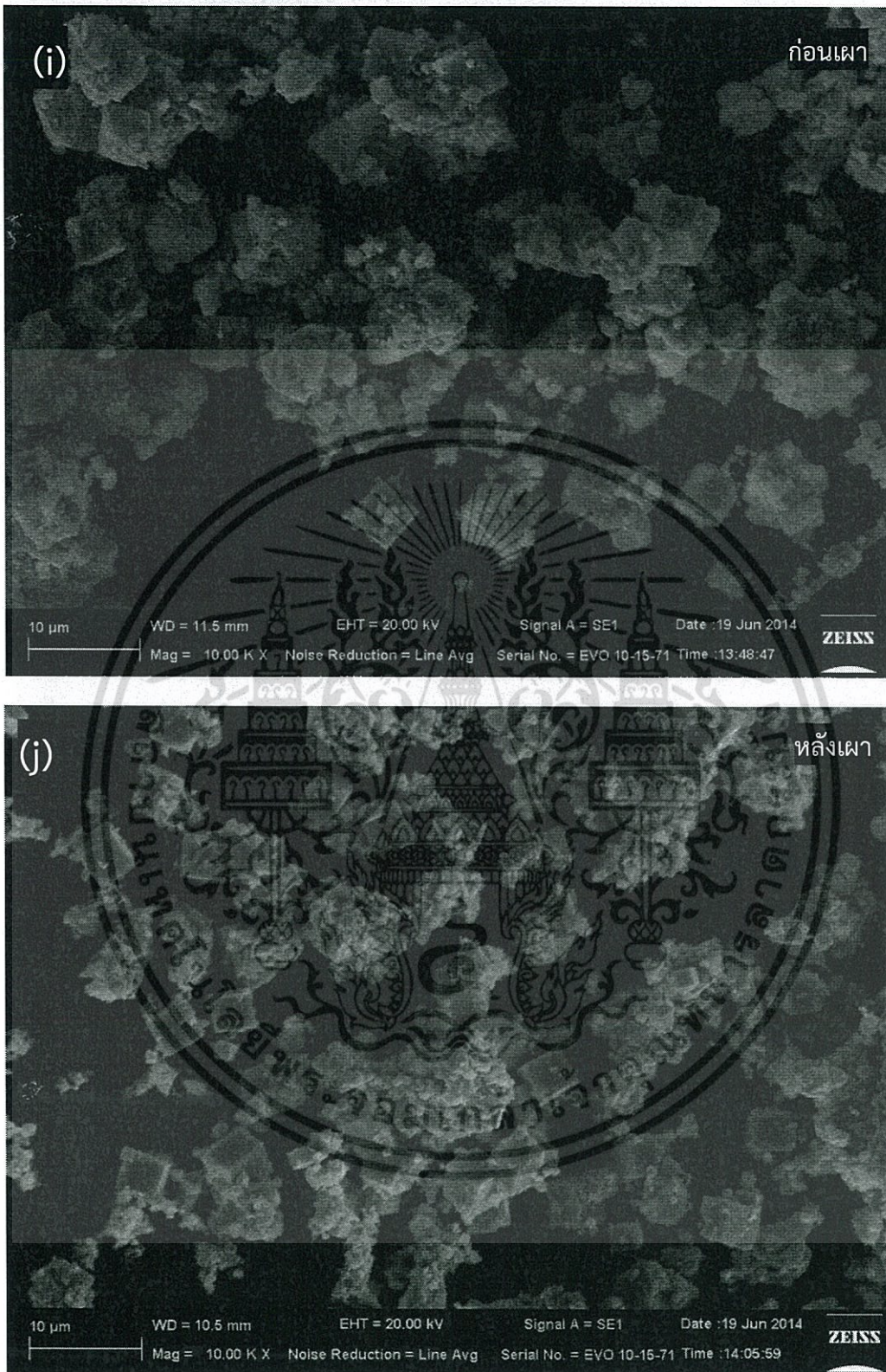


รูปที่ 4.4 (ต่อ) ลักษณะทางสัณฐานวิทยาของพื้นผิวของตะกอนและอนุภาค Zn_2SnO_4 ที่สังเคราะห์ภายใต้ค่า pH ของปฏิกิริยาเท่ากับ 10(a-b), 11(c-d), 12(e-f), 13(g-h), และ 14(i-j) ในการสังเคราะห์ (เผาที่ 1000 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 7 ชั่วโมง, ความเข้มข้นของเอกสารนี้เป็นเอกสารตั้งต้นทั้งสองเท่ากับ 0.25 โมลาร์) ศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้าไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้คัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้



รูปที่ 4.4 (ต่อ) ลักษณะทางสัณฐานวิทยาของพื้นผิวของตะกอนและอนุภาค Zn_2SnO_4 ที่สังเคราะห์ภายใต้ค่า pH ของปฏิกิริยาเท่ากับ 10(a-b), 11(c-d), 12(e-f), 13(g-h), และ 14(i-j) ในการสังเคราะห์ (เผาที่ 1000 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 7 ชั่วโมง, ความเข้มข้นของสารตั้งต้นทั้งสองเท่ากับ 0.25 โมลาร์)

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้าไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

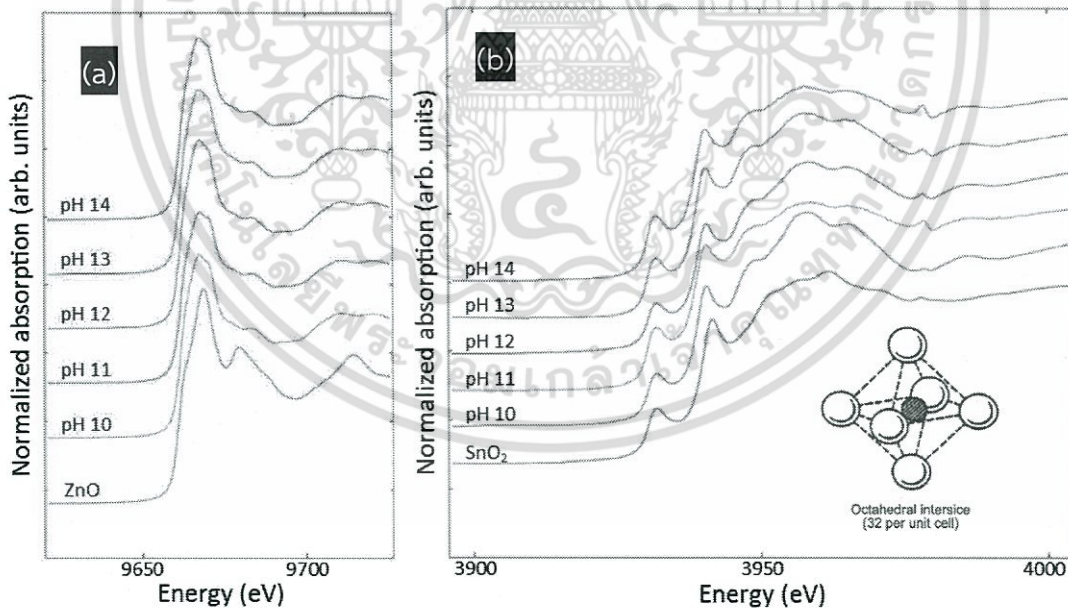


รูปที่ 4.4 (ต่อ) ลักษณะทางสัณฐานวิทยาของพื้นผิวของตะกอนและอนุภาค Zn_2SnO_4 ที่สังเคราะห์ภายใต้ค่า pH ของปฏิกิริยาเท่ากับ 10(a-b), 11(c-d), 12(e-f), 13(g-h), และ 14(i-j) ในการสังเคราะห์ (เผาที่ 1000 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 7 ชั่วโมง, ความเข้มข้นของสารตั้งต้นทั้งสองเท่ากับ 0.25 โมลาร์)

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

4.2.3 การวิเคราะห์สภาวะออกซิเดชันของไอออนบวกด้วยสเปกตรัมใกล้ขอบการดูดกลืนรังสีเอกซ์ (X-ray Absorption Near Edge Structure, XANES)

รูปที่ 4.5 แสดงสเปกตรัมใกล้ขอบการดูดกลืนรังสีเอกซ์ (XANES) ของอนุภาค Zn_2SnO_4 ที่สังเคราะห์ภายใต้ค่า pH ของปฏิกิริยาที่แตกต่างกัน โดยเผาที่ 1000 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 7 ชั่วโมง และสารตั้งต้นทั้งสองมีความเข้มข้น 0.25 โมลาร์ วัดที่ Zn K-edge (รูปที่ 4.5(a)) และ Sn L3-edge (รูปที่ 4.5(b)) ในโหมดการทะลุผ่าน ซึ่งได้ทำการเปรียบเทียบกับสารมาตรฐานอ้างอิง ในที่นี้คือ ZnO และ SnO_2 สำหรับ Zn K-edge และ Sn L3-edge ตามลำดับ จากสเปกตรัม XANES ของ Zn K-edge จะเห็นได้ว่าค่าการดูดกลืนพลังงานของรังสีเอกซ์ของอนุภาค Zn_2SnO_4 ทุกๆเงื่อนไข ($E_0 \sim 9659$ อิเล็กตรอนโวลต์) มีความใกล้เคียงกับสารมาตรฐาน ZnO ซึ่งยืนยันได้ว่าไอออนของ Zn ในอนุภาค Zn_2SnO_4 ทุกๆเงื่อนไขมีสภาวะออกซิเดชันเป็น $2+$ ในกรณีสเปกตรัม XANES ของ Sn L3-edge ค่าการดูดกลืนพลังงานของรังสีเอกซ์ของอนุภาค Zn_2SnO_4 ทุกๆเงื่อนไข ($E_0 \sim 3929$ อิเล็กตรอนโวลต์) มีความใกล้เคียงกับสารมาตรฐาน SnO_2 ซึ่งยืนยันได้ว่าไอออนของ Sn ในอนุภาค Zn_2SnO_4 ทุกๆเงื่อนไขมีสภาวะออกซิเดชันเป็น $4+$ นอกจากนี้สเปกตรัม XANES ของ Sn L3-edge ยังมีรูปแบบที่คล้ายคลึงกับสเปกตรัมของสารมาตรฐาน SnO_2 ซึ่งชี้ให้เห็นว่าไอออนของ Sn^{4+} ทั้งหมดในอนุภาค Zn_2SnO_4 ทุกๆเงื่อนไขถูกล้อมรอบด้วยอะตอมของออกซิเจน 6 อะตอม เป็นรูปทรงแปดหน้า (octahedron coordinate) ดังรูปวาดในรูปที่ 4.5(b)



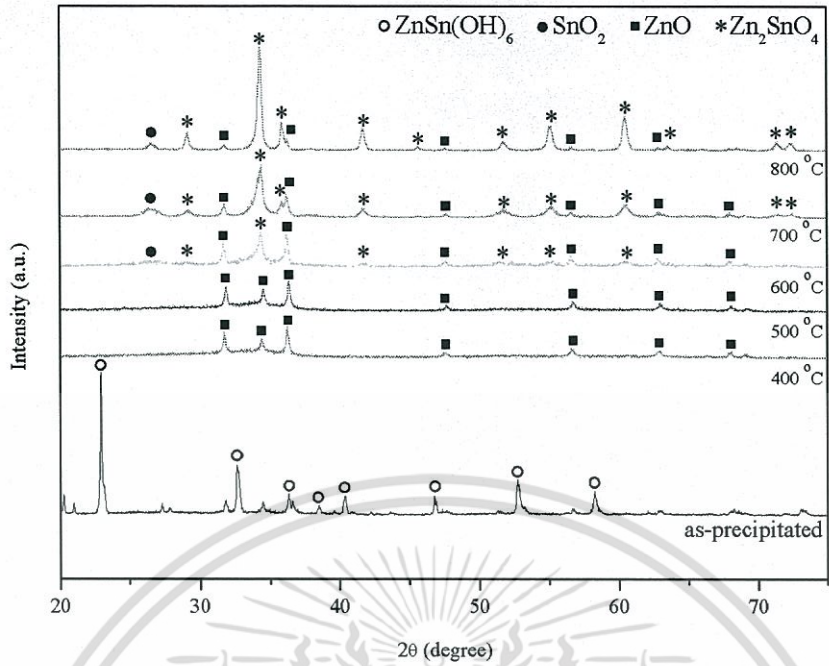
รูปที่ 4.5 สเปกตรัมใกล้ขอบการดูดกลืนรังสีเอกซ์ที่ Zn K-edge(a) และ Sn L3-edge(b) ของอนุภาค Zn_2SnO_4 ที่สังเคราะห์ภายใต้ค่า pH ของปฏิกิริยาที่แตกต่างกัน (pH 10 - 14) (เผาที่ 1000 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 7 ชั่วโมง ความเข้มข้นของสารตั้งต้นทั้งสองเท่ากับ 0.25 โมลาร์) รูปวาดแสดงไอออนของ Sn ที่ถูกล้อมรอบด้วยอะตอมของออกซิเจน 6 อะตอม เป็นรูปทรงแปดหน้า (octahedron coordinate)

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้คัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

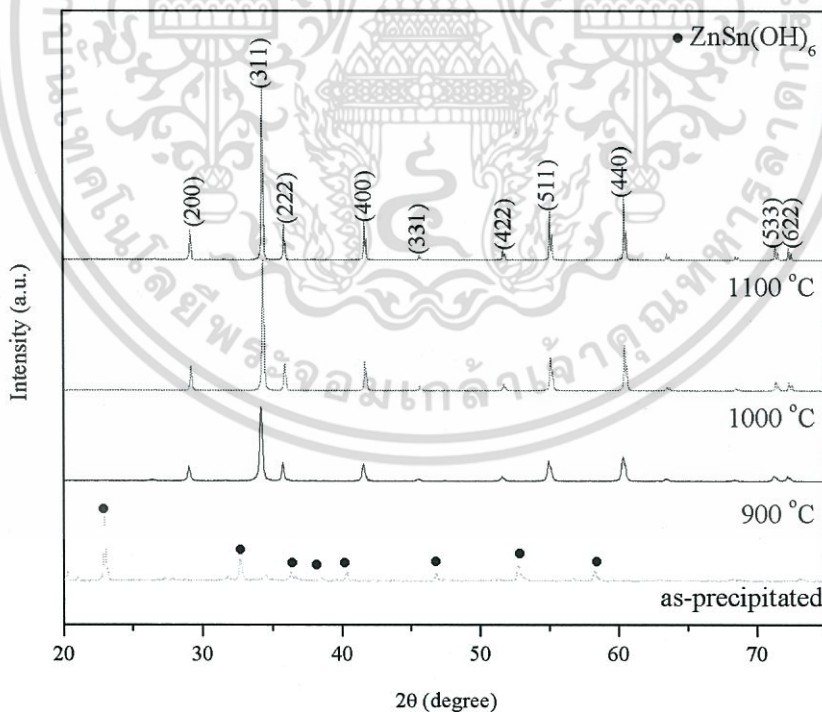
4.3 การวิเคราะห์เชิงโครงสร้างของอนุภาคลูกบาศก์ Zn_2SnO_4 ที่สังเคราะห์ภายใต้อุณหภูมิการเผาที่แตกต่างกัน

4.3.1 การวิเคราะห์เชิงโครงสร้างด้วยเทคนิคการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ (X-ray Diffraction, XRD)

การวิเคราะห์เชิงโครงสร้างด้วยเทคนิคการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ ของผลิตภัณฑ์หลังการเผาที่อุณหภูมิ 400 - 1100 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 7 ชั่วโมง ที่สังเคราะห์ด้วยกระบวนการตกตะกอนร่วมโดยมีค่า pH ของปฏิกิริยาเท่ากับ 14 และสารตั้งต้นทั้งสองมีความเข้มข้น 0.25 โมลาร์ แสดงดังรูปที่ 4.6 - 4.8 โดยในรูป 4.6 ได้แสดงรูปแบบการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ของอนุภาคที่ได้จากการตกตะกอนร่วม พบว่าเป็นรูปแบบการเลี้ยวเบนที่มาจาก $ZnSn(OH)_6$ ซึ่งมีโครงสร้างแบบลูกบาศก์ (cubic) สอดคล้องกับฐานข้อมูลของ $ZnSn(OH)_6$ อ้างอิง JCPDS card No. 73-2384 หลังจากนั้นเมื่ออนุภากดังกล่าวถูกเผาที่อุณหภูมิ 400 - 1100 องศาเซลเซียส พบว่าช่วงอุณหภูมิ 400 - 500 องศาเซลเซียส รูปแบบการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์เปลี่ยนเป็นของ ZnO ซึ่งน่าจะมาจากการสลายตัวของ $Zn(OH)_2$ และจะเริ่มปรากฏรูปแบบการเลี้ยวเบนที่มาจากโครงสร้างสปีเนลของ Zn_2SnO_4 ซึ่งยังคงมีความเข้มของสัญญาณในแต่ละยอดต่ำๆสมกับ ZnO อยู่ในช่วงอุณหภูมิ 600 - 800 องศาเซลเซียส จากนั้นเมื่ออุณหภูมิเพิ่มขึ้นเป็น 900 องศาเซลเซียส ดังแสดงในรูปที่ 4.7 พบว่ารูปแบบการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์เปลี่ยนเป็นของ Zn_2SnO_4 โดยไม่พบสารอื่นปนเปื้อน สอดคล้องกับฐานข้อมูลของ Zn_2SnO_4 อ้างอิง JCPDS card No. 74-2184 ทั้งนี้เนื่องมาจากการสลายของโมเลกุล $ZnSn(OH)_6$ ไปเป็นโมเลกุล Zn_2SnO_4 ได้อย่างสมบูรณ์ด้วยความร้อน [20] หลังจากนั้นเมื่ออุณหภูมิสูงขึ้นไปอีกเป็น 1000 - 1100 องศาเซลเซียส จะเกิดการขยายของเกรนทำให้ขนาดผลึกใหญ่ขึ้น ส่งผลให้อนุภาคมีความเป็นผลึกมากขึ้น อันจะเห็นได้จากความเข้มของสัญญาณในแต่ละยอดสูงมากขึ้น และค่า FWHM ในแต่ละยอดลดลง รูปที่ 4.8 แสดงรูปแบบการเลี้ยวเบนของผลิตภัณฑ์หลังการเผาทุกอุณหภูมิที่ได้ทำการทดลอง สำหรับขนาดผลึกเฉลี่ยของอนุภาคทุกเงื่อนไขที่คำนวณจากสมการของ Scherrer (2.10) ได้แสดงไว้ในรูปที่ 4.9 และตารางที่ 4.2

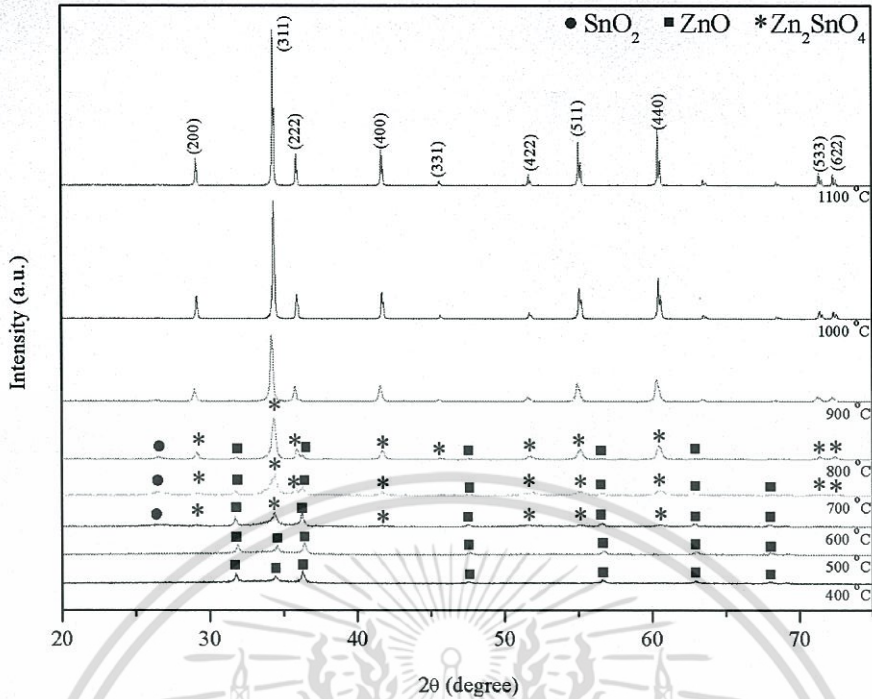


รูปที่ 4.6 รูปแบบการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ของผลิตภัณฑ์หลังการเผาที่อุณหภูมิต่างๆ (400-800 องศาเซลเซียส) เป็นเวลา 7 ชั่วโมง และตะกอนที่ได้จากการสังเคราะห์ (ค่า pH ของปฏิกิริยาเท่ากับ 14 และความเข้มข้นของสารตั้งต้นทั้งสองเท่ากับ 0.25 โมลาร์)

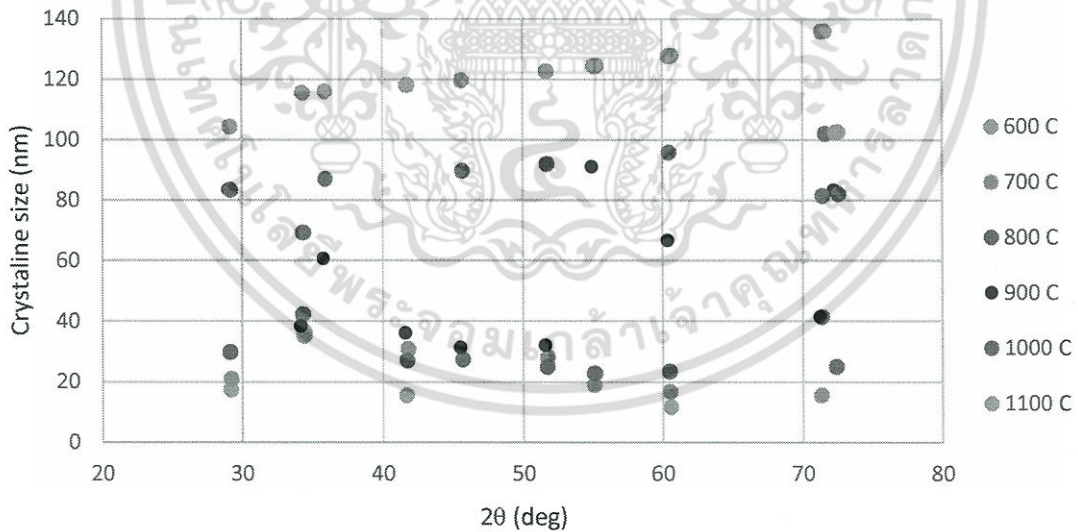


รูปที่ 4.7 รูปแบบการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ของผลิตภัณฑ์หลังการเผาที่อุณหภูมิต่างๆ (900-1100 องศาเซลเซียส) เป็นเวลา 7 ชั่วโมง และตะกอนที่ได้จากการสังเคราะห์ (ค่า pH ของปฏิกิริยาเท่ากับ 14 และความเข้มข้นของสารตั้งต้นทั้งสองเท่ากับ 0.25 โมลาร์)

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้



รูปที่ 4.8 รูปแบบการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ของผลิตภัณฑ์หลังการเผาที่อุณหภูมิต่างๆ (400-1100 องศาเซลเซียส) เป็นเวลา 7 ชั่วโมง (ค่า pH ของปฏิกิริยาเท่ากับ 14 และความเข้มข้นของสารตั้งต้นทั้งสองเท่ากับ 0.25 โมลาร์)



รูปที่ 4.9 กราฟขนาดผลึกเฉลี่ยของอนุภาค Zn₂SnO₄ เผาที่อุณหภูมิต่างๆ เป็นเวลา 7 ชั่วโมง (ค่า pH ของปฏิกิริยาเท่ากับ 14 และความเข้มข้นของสารตั้งต้นทั้งสองเท่ากับ 0.25 โมลาร์)

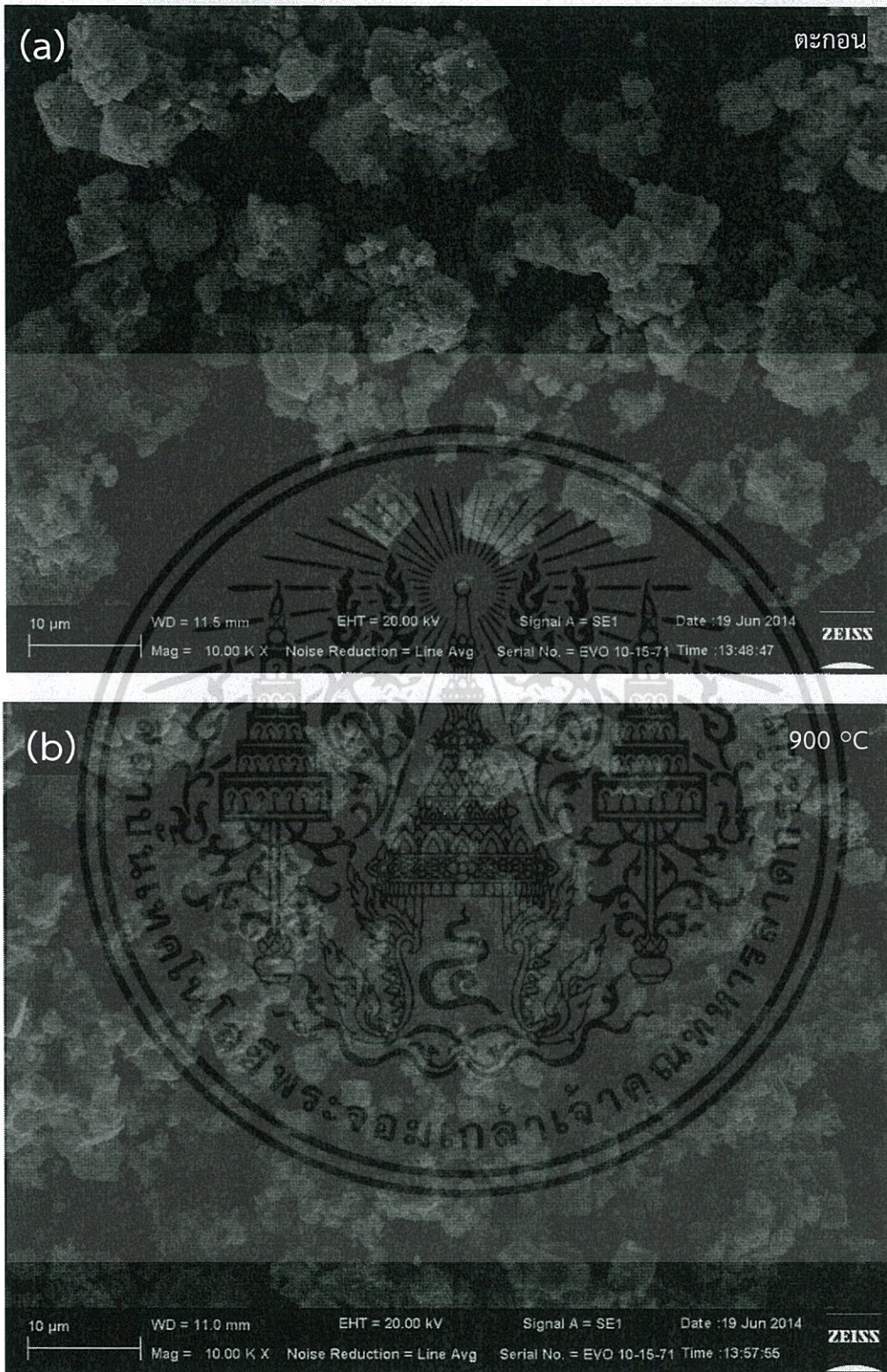
เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

ตารางที่ 4.2 ขนาดผลึกเฉลี่ยของอนุภาค Zn_2SnO_4 เเผที่อุณหภูมิต่างๆ เป็นเวลา 7 ชั่วโมง (ค่า pH ของปฏิกิริยาเท่ากับ 14 และความเข้มข้นของสารตั้งต้นทั้งสองเท่ากับ 0.25 โมลาร์)

อุณหภูมิการเผา (องศาเซลเซียส)	ขนาดผลึกเฉลี่ย (นาโนเมตร)	d-spacing (อังสตรอม)	ค่าคงที่แลตทิส (อังสตรอม)
400	-	-	-
500	-	-	-
600	36	2.604	8.636
700	36	2.602	8.630
800	33	2.610	8.656
900	45	2.620	8.700
1000	84	2.607	8.646
1100	109	2.610	8.656

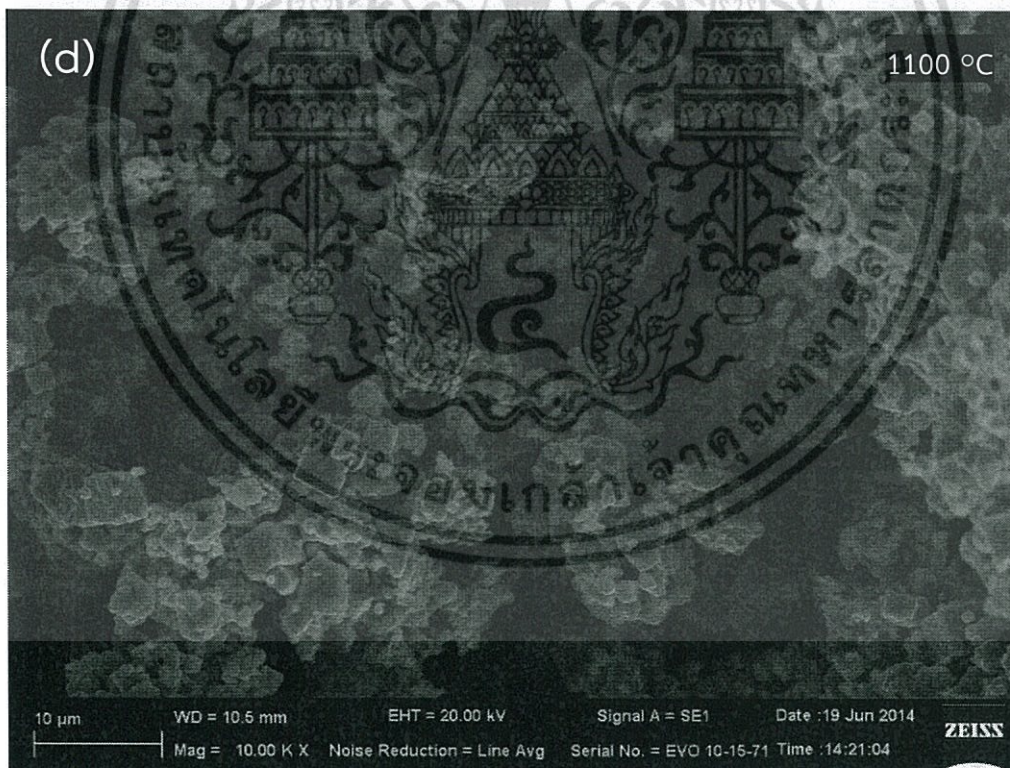
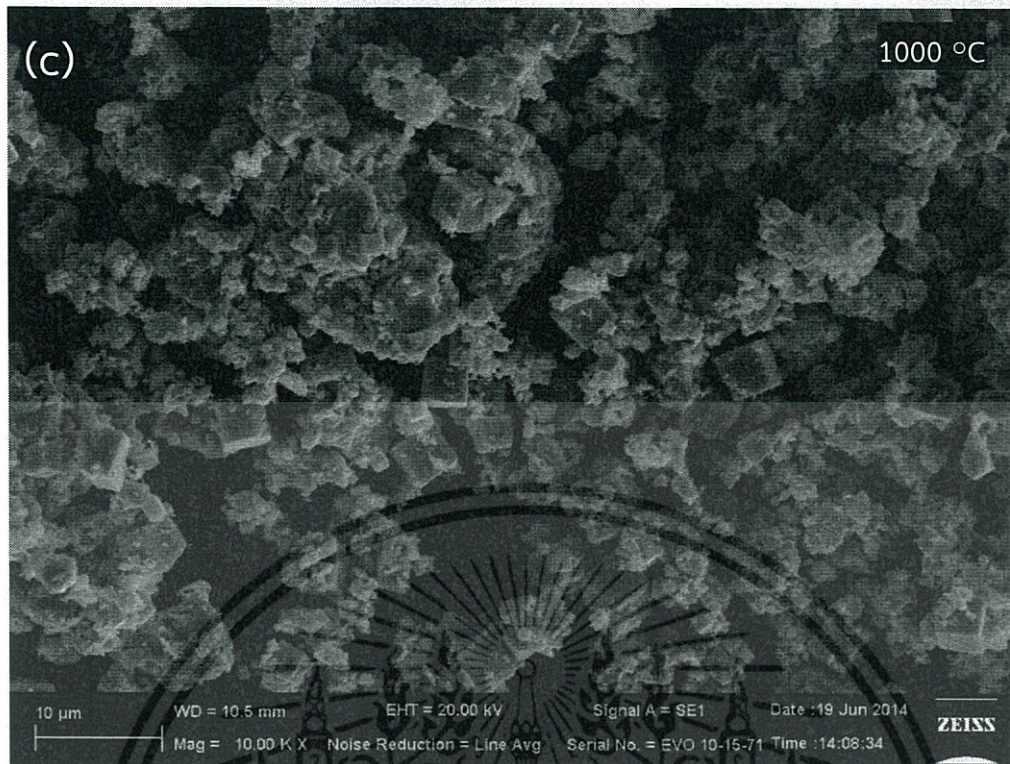
4.3.2 การวิเคราะห์ลักษณะทางสัณฐานวิทยาของพื้นผิวด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด (Scanning Electron Microscope, SEM)

รูปที่ 4.10 แสดงรูป SEM ของตะกอนและอนุภาค Zn_2SnO_4 เเผที่อุณหภูมิต่างๆ เป็นเวลา 7 ชั่วโมง โดยใช้ค่า pH ของปฏิกิริยาเท่ากับ 14 และสารตั้งต้นทั้งสองมีความเข้มข้น 0.25 โมลาร์ โดยจะเห็นว่าอนุภาคที่ยังไม่ผ่านกระบวนการเผามีลักษณะทางสัณฐานวิทยาคลายกับลูกบาศก์ขนาดประมาณ 4 μm จากนั้นเมื่อทำการศึกษาผลของอุณหภูมิการเผต่อลักษณะทางสัณฐานวิทยา พบว่าอนุภาคที่ถูกเผที่อุณหภูมิต่างๆยังคงมีลักษณะคล้ายกับลูกบาศก์ แสดงให้เห็นว่าอนุภาคดังกล่าวมีความเสถียรทางความร้อน โดยสามารถรักษาลักษณะทางสัณฐานวิทยาเดิมหลังจากถูกเผที่อุณหภูมิสูงได้ แต่จะสังเกตเห็นได้ว่าเมื่ออุณหภูมิการเผเพิ่มขึ้นถึง 1100 °C อนุภาคลูกบาศก์เริ่มมีการเกาะกลุ่มหลอมรวมกัน เนื่องจากการเติบโตของเกรนและความเป็นผลึกที่มากขึ้น ซึ่งการเกาะกลุ่มกันนี้จะทำให้พื้นที่ในการเกิดปฏิกิริยาลดลง



รูปที่ 4.10 ลักษณะทางสัณฐานวิทยาของพื้นผิวของตะกอน(a) และอนุภาค Zn_2SnO_4 เเผาที่ 900(b), 1000(c), และ 1100(d) องศาเซลเซียส (ค่า pH ของปฏิกิริยาเท่ากับ 14 และความเข้มข้นของสารตั้งต้นทั้งสองเท่ากับ 0.25 โมลาร์)

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

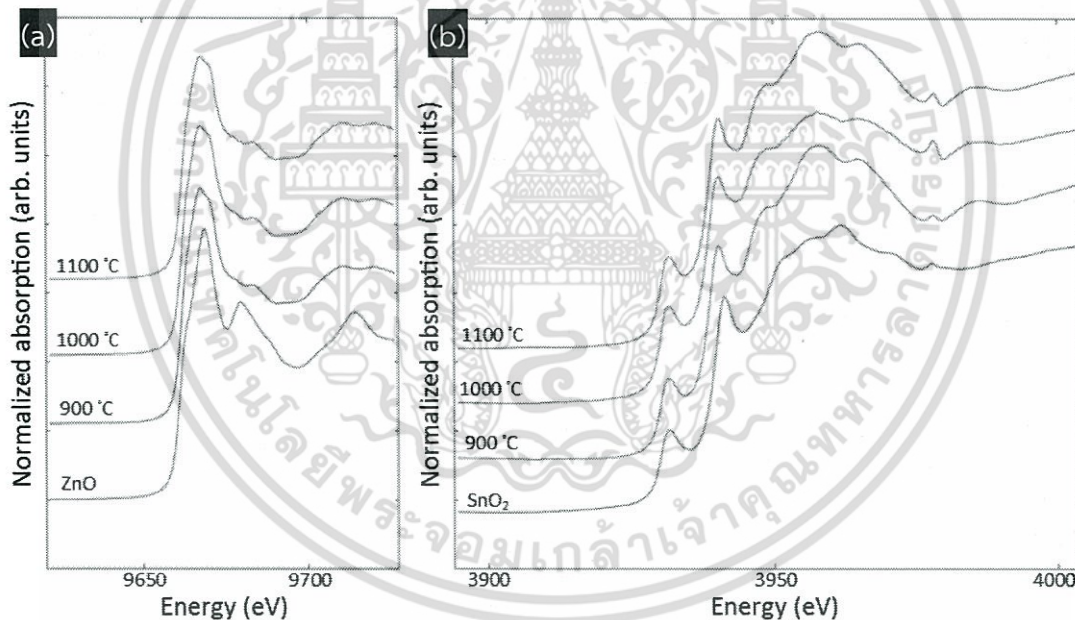


รูปที่ 4.10 (ต่อ) ลักษณะทางสัณฐานวิทยาของพื้นผิวของตะกอน(a) และอนุภาค Zn_2SnO_4 เพาที่ 900(b), 1000(c), และ 1100(d) องศาเซลเซียส (ค่า pH ของปฏิกิริยาเท่ากับ 14 และความเข้มข้นของสารตั้งต้นทั้งสองเท่ากับ 0.25 โมลาร์)

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้คัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

4.3.3 การวิเคราะห์สภาวะออกซิเดชันของไอออนบวกด้วยสเปกตรัมใกล้ขอบการดูดกลืนรังสีเอกซ์ (X-ray Absorption Near Edge Structure, XANES)

รูปที่ 4.11 แสดงสเปกตรัม XANES ของอนุภาค Zn_2SnO_4 เฝ้าที่อุณหภูมิต่างๆ เป็นเวลา 7 ชั่วโมง โดยใช้ค่า pH ของปฏิกิริยาเท่ากับ 14 และสารตั้งต้นทั้งสองมีความเข้มข้น 0.25 โมลาร์ วัดที่ Zn K-edge (รูปที่ 4.11(a)) และ Sn L3-edge (รูปที่ 4.11(b)) ในโหมดการทะลุผ่าน ซึ่งได้ทำการเปรียบเทียบกับสารมาตรฐานอ้างอิงเช่นเดียวกับผลของเงื่อนไขการใช้ค่า pH ของปฏิกิริยาที่แตกต่างกัน (หัวข้อ 4.2.3) จากสเปกตรัม XANES ของ Zn K-edge จะเห็นได้ว่าค่าการดูดกลืนพลังงานของรังสีเอกซ์ของอนุภาค Zn_2SnO_4 ทุกๆเงื่อนไข ($E_0 \sim 9659$ อิเล็กตรอนโวลต์) มีความใกล้เคียงกับสารมาตรฐาน ZnO ซึ่งยืนยันได้ว่าไอออนของ Zn ในอนุภาค Zn_2SnO_4 ทุกๆเงื่อนไขมีสภาวะออกซิเดชันเป็น $2+$ ส่วนในกรณีสเปกตรัม XANES ของ Sn L3-edge ก็เช่นกัน โดยมีค่าการดูดกลืนพลังงานของรังสีเอกซ์ของอนุภาค Zn_2SnO_4 ทุกๆเงื่อนไข ($E_0 \sim 3929$ อิเล็กตรอนโวลต์) ใกล้เคียงกับสารมาตรฐาน SnO_2 ซึ่งยืนยันได้ว่าไอออนของ Sn ในอนุภาค Zn_2SnO_4 ทุกๆเงื่อนไขมีสภาวะออกซิเดชันเป็น $4+$



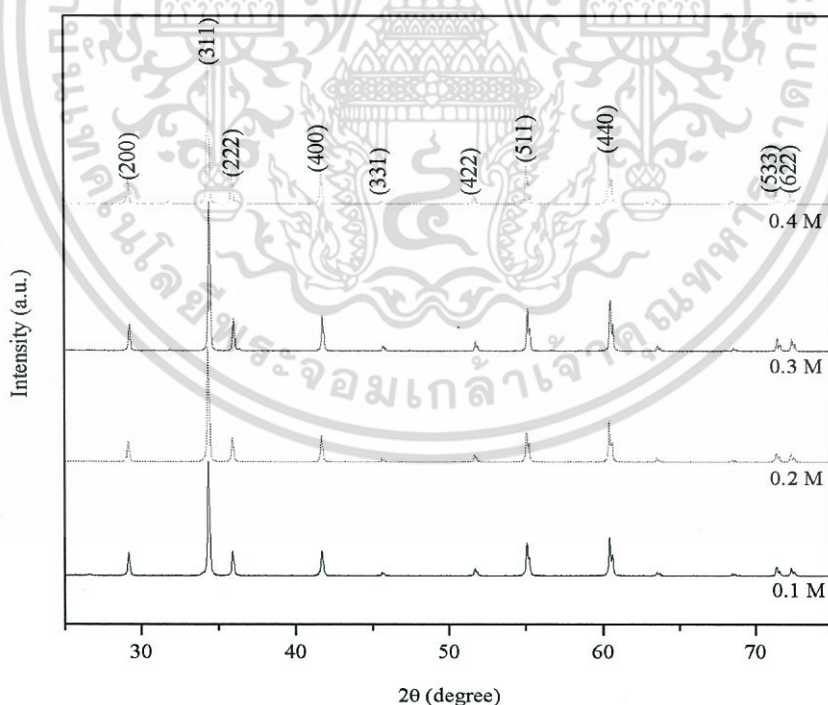
รูปที่ 4.11 สเปกตรัมใกล้ขอบการดูดกลืนรังสีเอกซ์ที่ Zn K-edge(a) และ Sn L3-edge(b) ของผลิตภัณฑ์หลังการเฝ้าที่อุณหภูมิต่างๆ (900 - 1100 องศาเซลเซียส) เป็นเวลา 7 ชั่วโมง (ค่า pH ของปฏิกิริยาเท่ากับ 14, ความเข้มข้นของสารตั้งต้นทั้งสองเท่ากับ 0.25 โมลาร์)

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

4.4 การวิเคราะห์เชิงโครงสร้างของอนุภาค Zn_2SnO_4 ที่สังเคราะห์ภายใต้ความเข้มข้นของสารตั้งต้นที่แตกต่างกัน

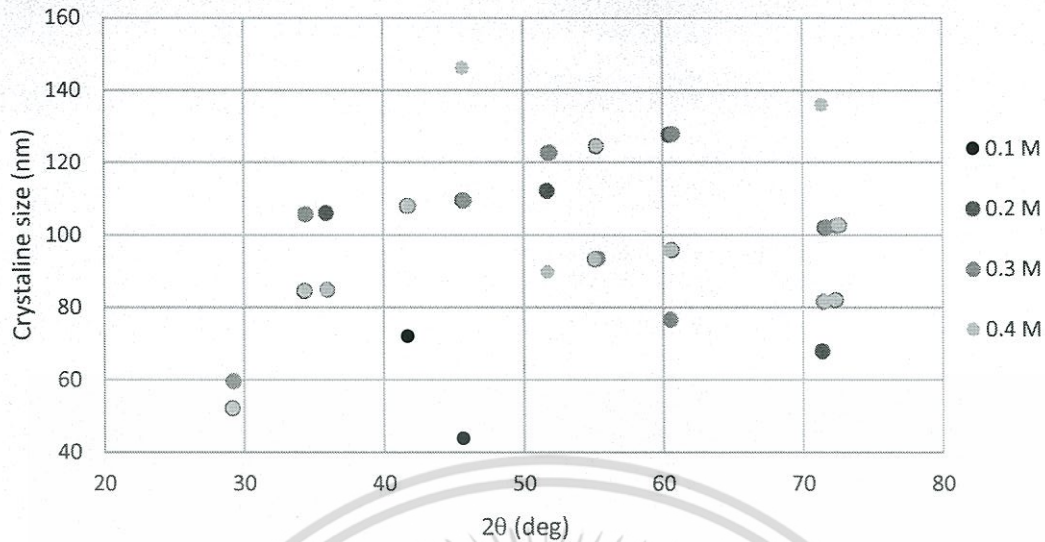
4.4.1 การวิเคราะห์เชิงโครงสร้างด้วยเทคนิคการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ (X-ray Diffraction, XRD)

การวิเคราะห์เชิงโครงสร้างด้วยเทคนิคการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ ของผลิตภัณฑ์หลังการเผาที่อุณหภูมิ 1000 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 7 ชั่วโมง ที่สังเคราะห์ด้วยกระบวนการตกตะกอนร่วมโดยมีค่า pH ของปฏิกิริยาเท่ากับ 14 โดยเปลี่ยนความเข้มข้นของสารตั้งต้นทั้งสองอัตราส่วน 1:1 แสดงดังรูปที่ 4.12 พบว่าผลิตภัณฑ์ของทุกๆเงื่อนไข (ความเข้มข้นของสารตั้งต้นทั้งสองเท่ากับ 0.1 – 0.4 โมลาร์) มีรูปแบบการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์เป็นของ Zn_2SnO_4 ซึ่งมีโครงสร้างสปีเนลและไม่พบสารอื่นปนเปื้อน สอดคล้องกับฐานข้อมูลของ Zn_2SnO_4 อ้างอิง JCPDS card No. 74-2184 เมื่อทำการคำนวณหาขนาดผลึกเฉลี่ยโดยใช้สมการของ Scherrer พบว่าขนาดผลึกเฉลี่ยมีค่าใกล้เคียงกันอยู่ในช่วง 60 – 90 นาโนเมตร กล่าวคือความเข้มข้นของสารตั้งต้นทั้งสองที่มีอัตราส่วน 1:1 ไม่มีผลต่อโครงสร้างสปีเนลของอนุภาคที่สังเคราะห์ได้ สำหรับขนาดผลึกเฉลี่ยของอนุภาคทุกเงื่อนไขที่คำนวณจากสมการของ Scherrer (2.10) ได้แสดงไว้ในรูปที่ 4.13 และตารางที่ 4.3



รูปที่ 4.12 รูปแบบการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ของอนุภาค Zn_2SnO_4 ที่สังเคราะห์ภายใต้ความเข้มข้นของสารตั้งต้นที่แตกต่างกัน (ค่า pH ของปฏิกิริยาเท่ากับ 14, เผาที่ 1000 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 7 ชั่วโมง)

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้



รูปที่ 4.13 กราฟขนาดผลึกเฉลี่ยของอนุภาค Zn_2SnO_4 ที่สังเคราะห์ภายใต้ความเข้มข้นของสารตั้งต้นที่แตกต่างกัน (ค่า pH ของปฏิกิริยาเท่ากับ 14, เตาที่ 1000 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 7 ชั่วโมง)

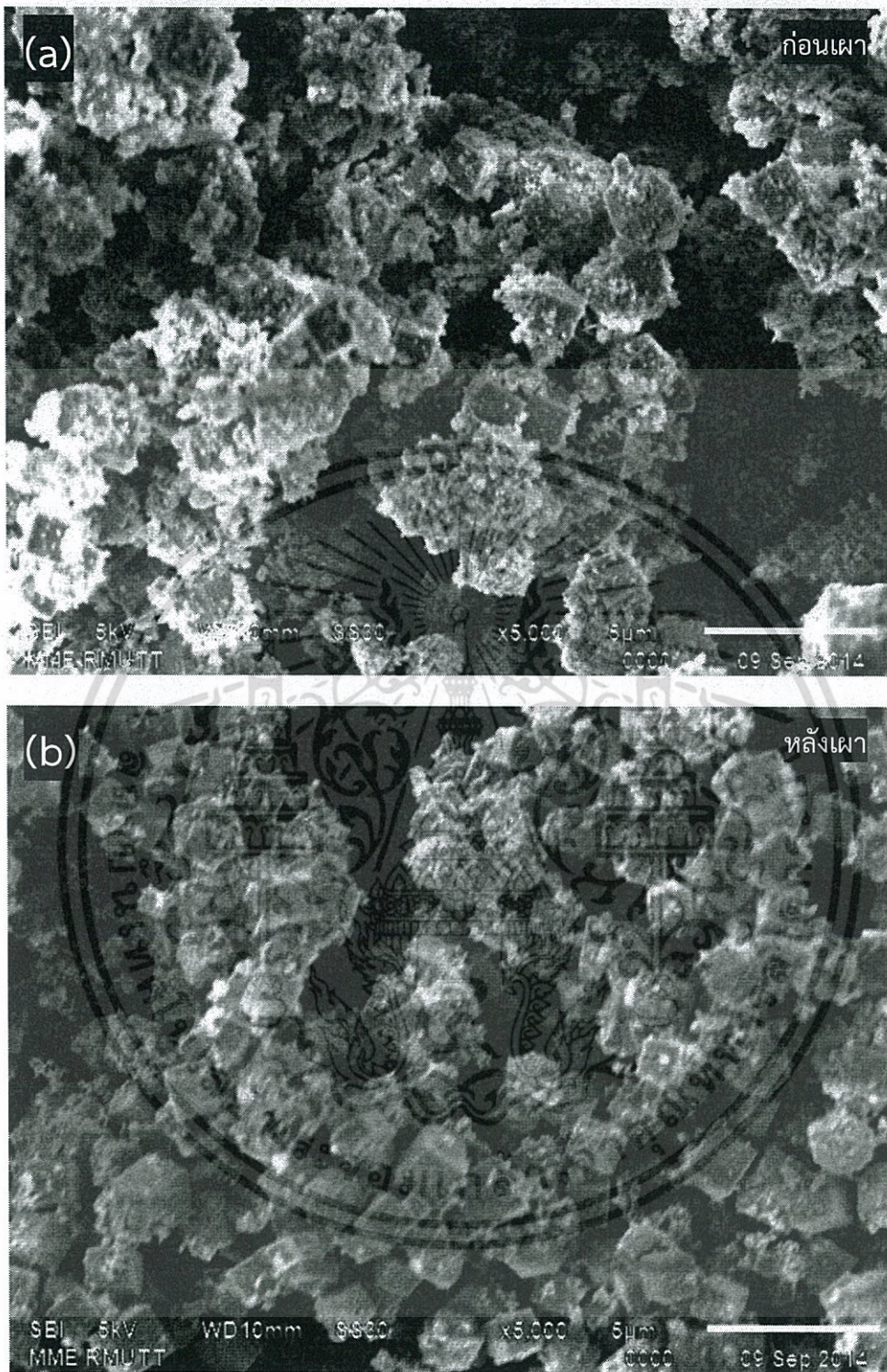
ตารางที่ 4.3 ขนาดผลึกเฉลี่ยของอนุภาค Zn_2SnO_4 ที่สังเคราะห์ภายใต้ความเข้มข้นของสารตั้งต้นที่แตกต่างกัน (ค่า pH ของปฏิกิริยาเท่ากับ 14, เตาที่ 1000 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 7 ชั่วโมง)

ความเข้มข้นของสารตั้งต้นทั้งสอง (โมลาร์)	ขนาดผลึกเฉลี่ย (นาโนเมตร)	d-spacing (อังสตรอม)	ค่าคงที่แลตทิส (อังสตรอม)
0.1	66	2.610	8.656
0.2	88	2.610	8.656
0.3	86	2.602	8.630
0.4	74	2.608	8.650

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

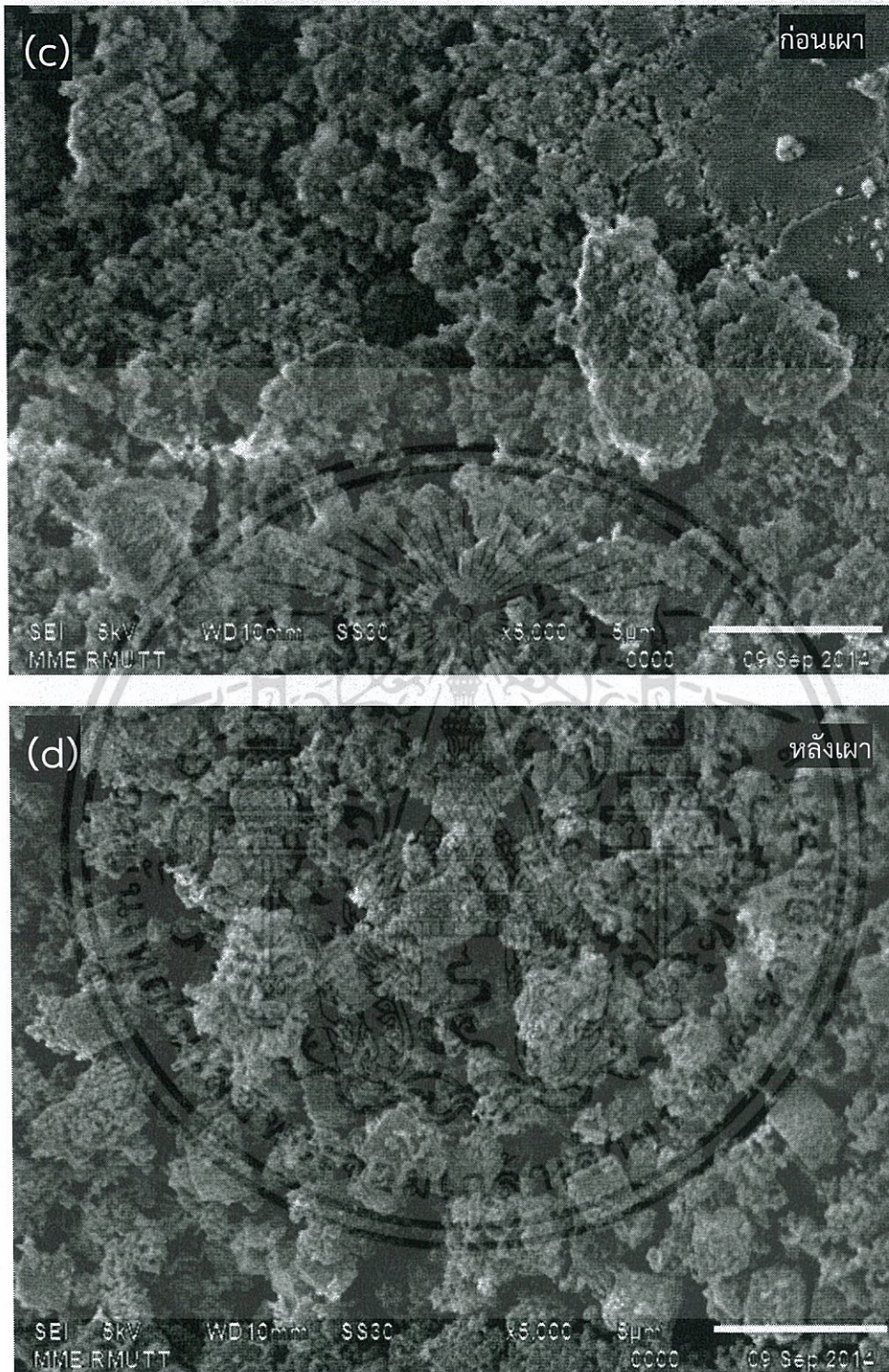
4.4.2 การวิเคราะห์ลักษณะทางสัณฐานวิทยาของพื้นผิวด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด (Scanning Electron Microscope, SEM)

รูปที่ 4.14 แสดงรูป SEM ของตะกอนและอนุภาค Zn_2SnO_4 ที่สังเคราะห์ภายใต้ความเข้มข้นของสารตั้งต้นทั้งสองที่แตกต่างกัน โดยใช้ค่า pH ของปฏิกิริยาเท่ากับ 14 และเผาที่ 1000 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 7 ชั่วโมง โดยจะเห็นว่าอนุภาคที่เตรียมโดยใช้ความเข้มข้นของสารตั้งต้นทั้งสองเท่ากับ 0.1 – 0.2 โมลาร์ (รูปที่ 4.14(a), 4.14(b), 4.14(c), และ 4.14(d)) มีลักษณะค่อนข้างคล้ายลูกบาศก์ แต่ยังคงมีอนุภาคที่ไม่สามารถระบุรูปลักษณะได้ชัดเจนมาเกาะอยู่บริเวณพื้นผิว ทำให้ไม่สามารถสังเกตลักษณะของลูกบาศก์ได้ชัดเจน แต่พบว่าอนุภาคที่เตรียมโดยใช้ความเข้มข้นของสารตั้งต้นทั้งสองเท่ากับ 0.3 – 0.4 โมลาร์ (รูปที่ 4.14(e), 4.14(f), 4.14(g), และ 4.14(h)) มีลักษณะคล้ายกับลูกบาศก์ชัดเจนขนาดประมาณ 2 μm จึงกล่าวได้ว่าการเพิ่มขึ้นของความเข้มข้นของสารตั้งต้นทั้งสอง จะทำให้ผลิตภัณฑ์ที่ได้มีลักษณะคล้ายกับลูกบาศก์มากขึ้น ซึ่งจะช่วยให้อนุภาคมีการกระจายตัวที่ดีและเพิ่มพื้นที่ผิวในการเกิดปฏิกิริยา ทั้งนี้เพราะความเข้มข้นของ $ZnCl_2$ และ $SnCl_4 \cdot 5H_2O$ เท่ากับ 0.3 และ 0.4 โมลาร์ จะมีใช้ปริมาณของสารมากกว่าเงื่อนไขที่ใช้ความเข้มข้น 0.1 และ 0.2 โมลาร์ ดังตารางที่ 3.2 ซึ่งเปรียบเสมือนเป็นการเพิ่มจำนวนไอออนในปฏิกิริยาให้มากขึ้น และเมื่อผสมกับสารละลาย NaOH ความเข้มข้น 0.5 โมลาร์ ก็จะเกิดการแลกเปลี่ยนไอออนมากมายและสมบูรณ์กว่า เนื่องจากสารละลาย NaOH ถูกใช้ไปในการแลกเปลี่ยนไอออนมากกว่าเงื่อนไขที่ใช้ความเข้มข้นน้อยๆที่เหลือสารละลาย NaOH มากเกินไป ดังนั้นความเข้มข้นของสารตั้งต้นทั้งสองที่เหมาะสมในการทดลองนี้จะอยู่ในช่วง 0.3 – 0.4 โมลาร์ นอกจากนี้การใช้ความเข้มข้นของสารตั้งต้นในปริมาณดังกล่าวยังทำให้ได้ปริมาณของตะกอนมากขึ้นอีกด้วย สำหรับรูปที่ 1(f) และ 1(h) ซึ่งเป็นของอนุภาค Zn_2SnO_4 ที่ผ่านกระบวนการเผาที่ 1000 องศาเซลเซียส จะสังเกตเห็นความขรุขระหรือรูพรุนบริเวณผิวของลูกบาศก์ ซึ่งช่วยเพิ่มพื้นที่ผิวในการเกิดปฏิกิริยาด้วยเช่นกัน



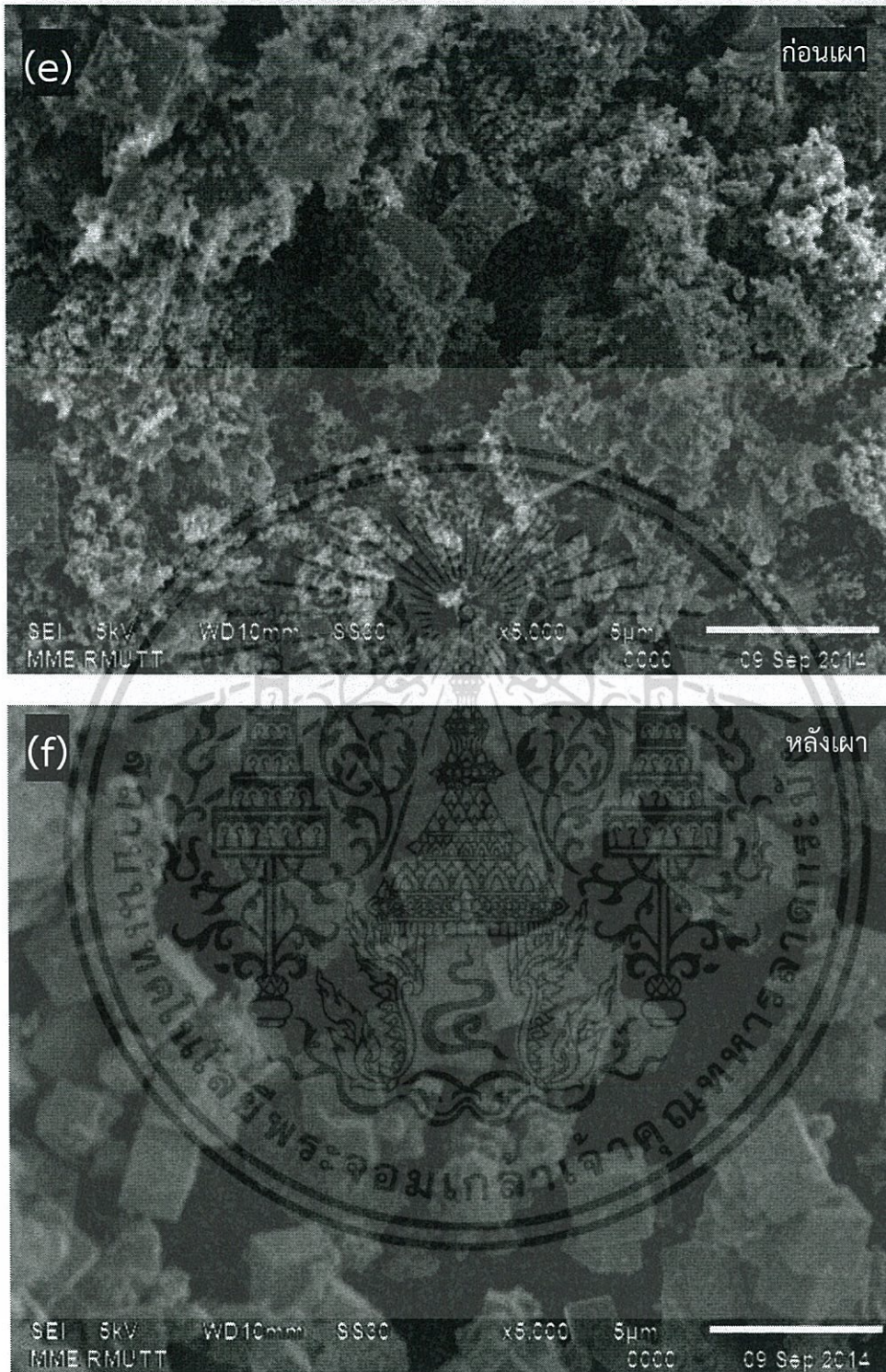
รูปที่ 4.14 ลักษณะทางสัณฐานวิทยาของพื้นผิวของอนุภาค Zn_2SnO_4 ที่สังเคราะห์ภายใต้ความเข้มข้นของสารตั้งต้นทั้งสองเท่ากับ 0.1(a-b), 0.2(c-d), 0.3(e-f), และ 0.4(g-h) โมลาร์ (ค่า pH ของปฏิกิริยาเท่ากับ 14 และเผาที่ 1000 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 7 ชั่วโมง)

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้



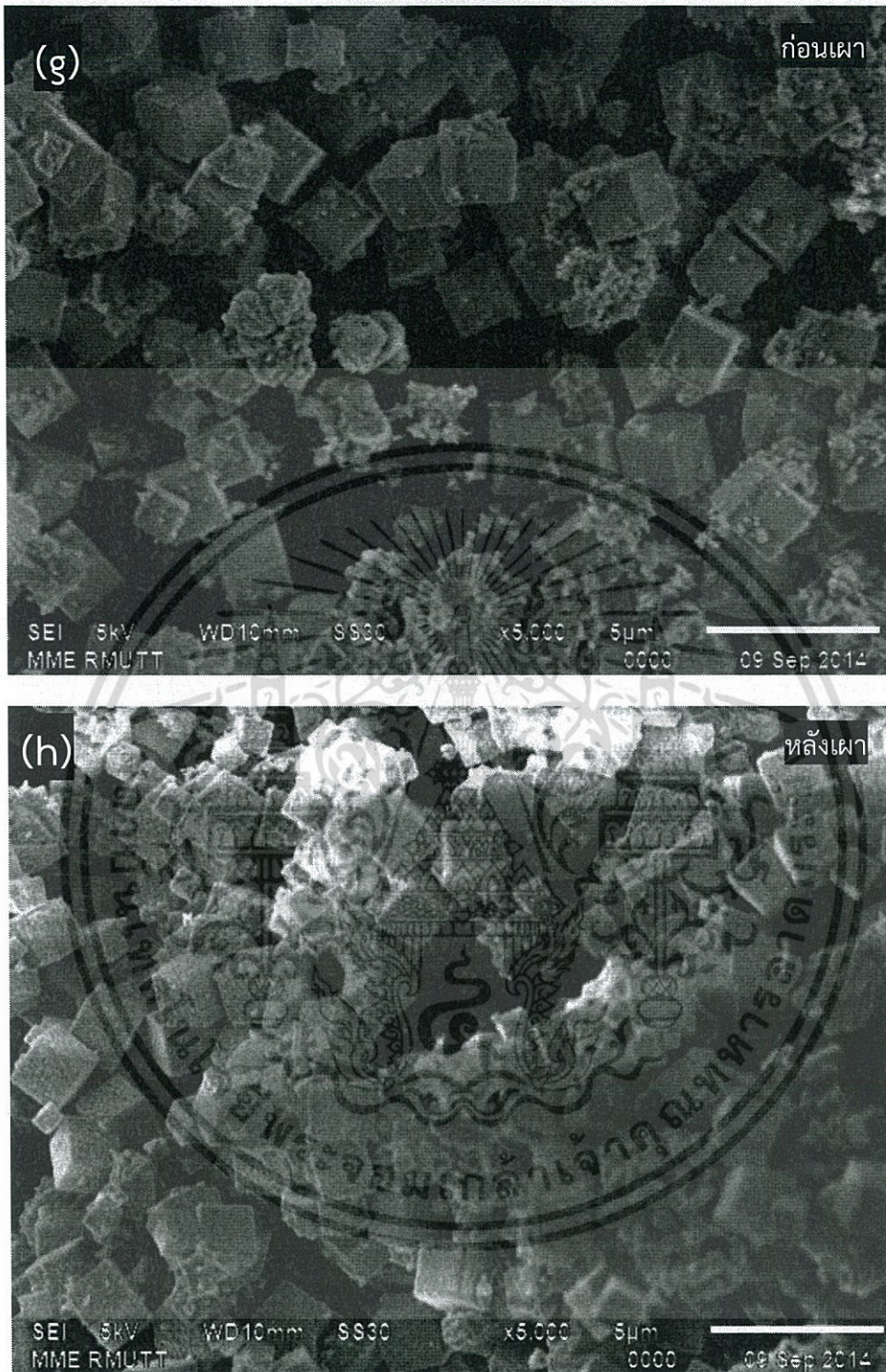
รูปที่ 4.14 (ต่อ) ลักษณะทางสัณฐานวิทยาของพื้นผิวของอนุภาค Zn_2SnO_4 ที่สังเคราะห์ภายใต้ความเข้มข้นของสารตั้งต้นทั้งสองเท่ากับ 0.1(a-b), 0.2(c-d), 0.3(e-f), และ 0.4(g-h) โมลาร์ (ค่า pH ของปฏิกิริยาเท่ากับ 14 และเผาที่ 1000 องศาเซลเซียสเป็นเวลา 7 ชั่วโมง)

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้าไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้



รูปที่ 4.14 (ต่อ) ลักษณะทางสัณฐานวิทยาของพื้นผิวของอนุภาค Zn_2SnO_4 ที่สังเคราะห์ภายใต้ความเข้มข้นของสารตั้งต้นทั้งสองเท่ากับ 0.1(a-b), 0.2(c-d), 0.3(e-f), และ 0.4(g-h) โมลาร์ (ค่า pH ของปฏิกิริยาเท่ากับ 14 และเผาที่ 1000 องศาเซลเซียสเป็นเวลา 7 ชั่วโมง)

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้าไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

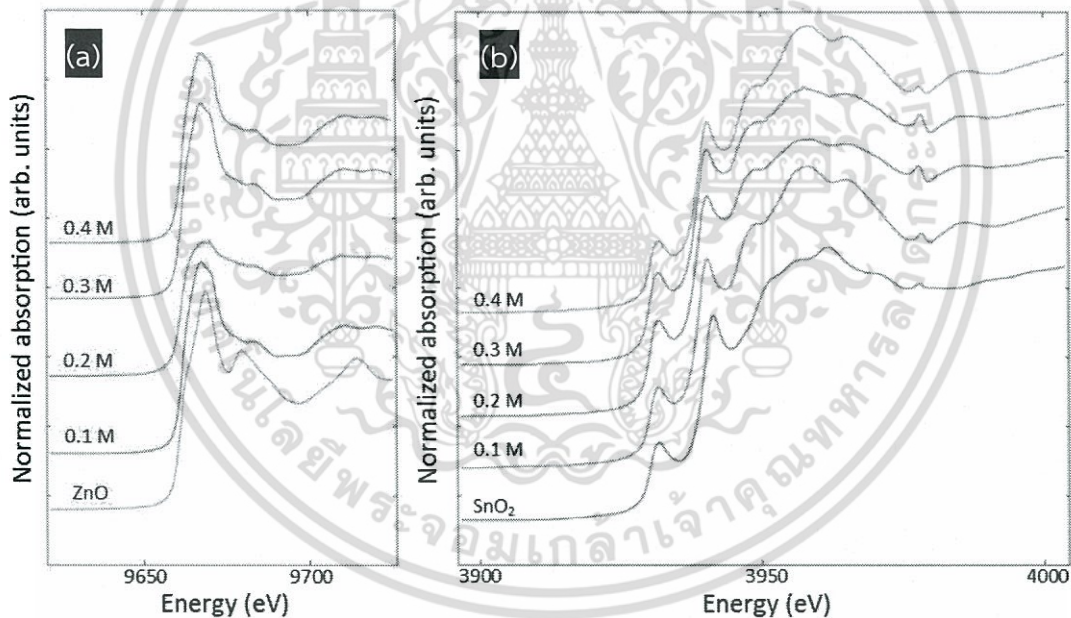


รูปที่ 4.14 (ต่อ) ลักษณะทางสัณฐานวิทยาของพื้นผิวของอนุภาค Zn_2SnO_4 ที่สังเคราะห์ภายใต้ความเข้มข้นของสารตั้งต้นทั้งสองเท่ากับ 0.1(a-b), 0.2(c-d), 0.3(e-f), และ 0.4(g-h) โมลาร์ (ค่า pH ของปฏิกิริยาเท่ากับ 14 และเผาที่ 1000 องศาเซลเซียสเป็นเวลา 7 ชั่วโมง)

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้าไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้คัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

4.4.3 การวิเคราะห์สภาวะออกซิเดชันของไอออนบวกด้วยสเปกตรัมใกล้ขอบการดูดกลืนรังสีเอกซ์ (X-ray Absorption Near Edge Structure, XANES)

รูปที่ 4.15 แสดงสเปกตรัม XANES ของอนุภาค Zn_2SnO_4 ที่สังเคราะห์ภายใต้ความเข้มข้นของสารตั้งต้นทั้งสองที่แตกต่างกัน โดยเผาที่อุณหภูมิ 1000 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 7 ชั่วโมง และใช้ค่า pH ของปฏิกิริยาเท่ากับ 14 วัดที่ Zn K-edge (รูปที่ 4.15(a)) และ Sn L3-edge (รูปที่ 4.15(b)) ในโหมดการทะลุผ่าน ซึ่งได้ทำการเปรียบเทียบกับสารมาตรฐานอ้างอิงเช่นกัน จากสเปกตรัม XANES ของ Zn K-edge จะเห็นได้ว่าค่าการดูดกลืนพลังงานของรังสีเอกซ์ของอนุภาค Zn_2SnO_4 ทุกๆเงื่อนไข ($E_0 \sim 9659$ อิเล็กตรอนโวลต์) มีความใกล้เคียงกับสารมาตรฐาน ZnO ซึ่งยืนยันได้ว่าไอออนของ Zn ในอนุภาค Zn_2SnO_4 ทุกๆเงื่อนไขมีสภาวะออกซิเดชันเป็น $2+$ ส่วนสเปกตรัม XANES ของ Sn L3-edge ก็เช่นกัน โดยมีค่าการดูดกลืนพลังงานของรังสีเอกซ์ของอนุภาค Zn_2SnO_4 ทุกๆเงื่อนไข ($E_0 \sim 3929$ อิเล็กตรอนโวลต์) ใกล้เคียงกับสารมาตรฐาน SnO_2 ซึ่งยืนยันได้ว่าไอออนของ Sn ในอนุภาค Zn_2SnO_4 ทุกๆเงื่อนไขมีสภาวะออกซิเดชันเป็น $4+$

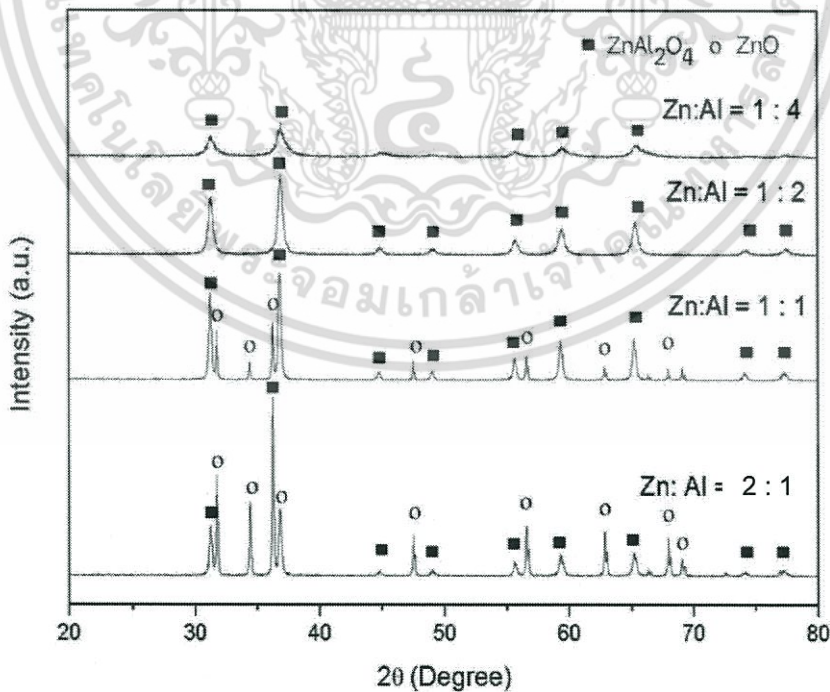


รูปที่ 4.15 สเปกตรัมใกล้ขอบการดูดกลืนรังสีเอกซ์ที่ Zn K-edge(a) และ Sn L3-edge(b) ของอนุภาค Zn_2SnO_4 ที่สังเคราะห์ภายใต้ความเข้มข้นของสารตั้งต้นที่ต่างกัน (0.1 - 0.4 โมลาร์) (ค่า pH ของปฏิกิริยาเท่ากับ 14 และเผาที่ 1000 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 7 ชั่วโมง)

4.5 การวิเคราะห์ผลของอัตราส่วนโดยโมลของสารตั้งต้นระหว่างซิงค์ต่ออะลูมิเนียม (Zn:Al) ในการสังเคราะห์อนุภาคซิงค์อะลูมิเนียม ($ZnAl_2O_4$)

4.5.1 การวิเคราะห์เชิงโครงสร้างด้วยเทคนิคการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์

การวิเคราะห์เชิงโครงสร้างของอนุภาคนาโนซิงค์อะลูมิเนียม ภายใต้เงื่อนไขการเตรียมที่อัตราส่วนของอะลูมิเนียมต่างกัน โดยทำการสังเคราะห์ที่ค่ากรด-เบสขณะเกิดปฏิกิริยาเท่ากับ 8 เหนืออุณหภูมิ 900 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 4 ชั่วโมง ด้วยเทคนิคการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ดังแสดงในภาพที่ 4.16 พบว่า ที่อัตราส่วนอะลูมิเนียมที่แตกต่างกันจะทำให้เกิดรูปแบบการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ที่ต่างกัน สามารถแบ่งผลิตภัณฑ์ที่เกิดขึ้นเป็น 3 รูปแบบ ได้แก่ ที่เงื่อนไขอัตราส่วนโดยโมลของอะลูมิเนียมในซิงค์เท่ากับ 0.5 และ 1 ในรูปแบบที่ 1 จะปรากฏสัญญาณซ้อนทับกันของสาร 2 วัฏภาค คือ สัญญาณที่ตำแหน่ง $2\theta = 31.7^\circ$ 34.5° 36.6° 47.5° 56.5° 62.7° 67.8° และ 69° สัมพันธ์กับวัฏภาคแรกในโครงสร้างเฮกซะโกนอล (Hexagonal) ของซิงค์ออกไซด์ระนาบ (110) (002) (101) (102) (110) (103) (112) และ (202) ตามลำดับ โดยอ้างอิงจากกราฟวิเคราะห์มาตรฐาน JCPDS หมายเลข 36-1451 และวัฏภาคที่สองปรากฏสัญญาณที่ตำแหน่ง $2\theta = 31.3^\circ$ 36.8° 45.0° 49.1° 55.6° 59.4° 65.3° 74.1° และ 77.4° สัมพันธ์กับโครงสร้างสปีเนลของซิงค์อะลูมิเนียมที่ตรงกับระนาบ (220) (311) (400) (311) (422) (511) (440) (620) และ (533) ตามลำดับ โดยอ้างอิงจากกราฟวิเคราะห์มาตรฐาน JCPDS หมายเลข 05-0669 แสดงให้เห็นว่า สารที่เงื่อนไขการเตรียมดังกล่าว จะเกิดเป็นสารประกอบระหว่างซิงค์ออกไซด์และซิงค์อะลูมิเนียม เป็นผลมาจากมีอัตราส่วนของอะลูมิเนียมน้อยเกินไป จึงทำให้มีไอออนของอะลูมิเนียม (Al^{3+}) ในสารละลายน้อยเกินไปกว่าจะเกิดเป็นซิงค์อะลูมิเนียมที่บริสุทธิ์ได้ และเนื่องจากอัตราส่วนของซิงค์มากจึงทำให้ไอออนของซิงค์ (Zn^{2+}) เกิด



รูปที่ 4.16 รูปแบบการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ของอัตราส่วนโดยโมลของสารตั้งต้นระหว่างซิงค์ต่ออะลูมิเนียมเหนืออุณหภูมิ 900 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 4 ชั่วโมง

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาค้นคว้าเท่านั้น เมื่อนำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

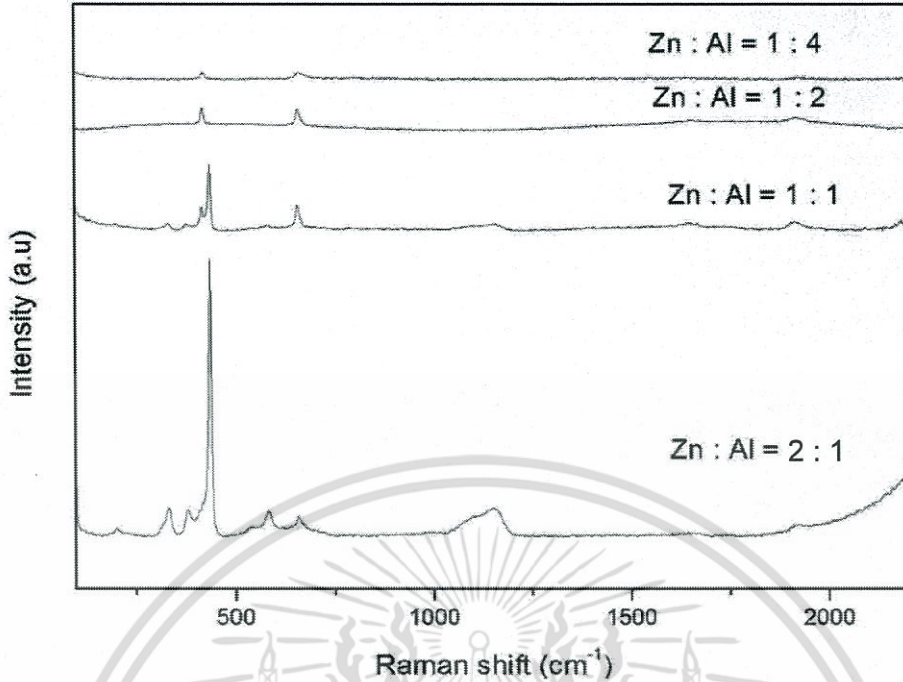
ตารางที่ 4.4 ขนาดผลึกของผงซิงค์อะลูมิเนียม ที่อัตราส่วนของอะลูมิเนียมที่ต่างกัน

อัตราส่วนของซิงค์ : อะลูมิเนียม	ขนาดของผลึก (นาโนเมตร)
Zn : Al => 1 : 0.5	106
Zn : Al => 1 : 1	174
Zn : Al => 1 : 2	42
Zn : Al => 1 : 4	70

การสร้างพันธะกับไฮดรอกไซด์ (OH) เมื่อเผาที่อุณหภูมิสูงจึงทำให้เกิดผลึกของซิงค์ออกไซด์ขึ้น ส่วนผลิตภัณฑ์ในรูปแบบที่ 2 ที่เงื่อนไขอัตราส่วนของอะลูมิเนียมในซิงค์เท่ากับ 2 จะปรากฏสัญญาณตรงกับตำแหน่งของ $2\theta = 31.3^\circ$ 36.8° 44.8° 36.8° 36.8° 49.1° 55.7° 59.3° 65.4° 74.1° และ 77.4° สัมพันธ์กับโครงสร้างของซิงค์อะลูมิเนียมในระนาบ (220) (311) (400) (311) (422) (511) (440) (620) และ (533) โดยอ้างอิงจากกราฟวิเคราะห์มาตรฐาน JCPDS หมายเลข 05-0669 โดยสัญญาณที่ได้ระบุถึงการเป็นผลึกของซิงค์อะลูมิเนียมโครงสร้างสปีเนลเพียงอย่างเดียว และยังไม่พบสารปนเปื้อนเกิดขึ้นจากการเตรียมด้วยเงื่อนไขนี้ จึงยืนยันได้ว่าที่อัตราส่วนของอะลูมิเนียมเท่ากับ 2 เป็นอัตราส่วนที่เตรียมซิงค์อะลูมิเนียมที่มีโครงสร้างสปีเนลที่สมบูรณ์และบริสุทธิ์ที่สุด และในรูปแบบที่ 3 ที่เงื่อนไขอัตราส่วนของอะลูมิเนียมเท่ากับ 4 ปรากฏสัญญาณที่ตรงกับตำแหน่งของ $2\theta = 31.3^\circ$ 36.8° 55.6° 59.4° และ 65.3° เท่านั้นซึ่งเป็นตำแหน่งที่ตรงกับระนาบโครงสร้างซิงค์อะลูมิเนียม (220) (311) (422) (511) และ (440) แสดงให้เห็นว่าเป็นโครงสร้างสปีเนลที่ไม่สมบูรณ์ เนื่องมาจากอัตราส่วนของอะลูมิเนียมมากเกินไป จึงทำให้เกิดวัฏภาคของอะลูมิเนียมออกไซด์ขึ้นในผลิตภัณฑ์ แต่ที่ไม่แสดงสัญญาณในกราฟเพราะเป็นวัฏภาคที่เป็นออสัญฐานขึ้นในสารตัวอย่าง ซึ่งเกิดจากอุณหภูมิในการเผาไม่เพียงพอที่จะทำให้เกิดผลึกของอะลูมิเนียมออกไซด์ และโครงสร้างสปีเนลของซิงค์อะลูมิเนียมที่ไม่สมบูรณ์ อีกทั้งขนาดของผลึกในส่วนของเฟสซิงค์อะลูมิเนียมสามารถคำนวณได้จากสมการเชอร์เรอร์ (Scherrer's equation) จากการคำนวณพบว่าขนาดของผลึกที่อัตราส่วนของอะลูมิเนียม เท่ากับ 0.5 และ 1 จะมีขนาดของผลึกจะเพิ่มมากขึ้นเมื่ออัตราส่วนของอะลูมิเนียมเพิ่มมากขึ้น แต่ที่อัตราส่วนของซิงค์ต่ออะลูมิเนียม เท่ากับ 1:2 ขนาดของผลึกจะลดลง และเมื่อเพิ่มอัตราส่วนเป็น 4 ขนาดของผลึกจะเพิ่มขึ้นแต่ก็ยังคงเล็กกว่าที่ 0.5 และ 1 ดังแสดงในตารางที่ 4.4 ซึ่งแสดงให้เห็นว่าอัตราส่วนของสารตั้งต้นมีผลต่อการเกิดผลึกและการเพิ่มขึ้นของผลึกซิงค์อะลูมิเนียมเป็นอย่างมาก โดยยืนยันจากสูตรทางเคมีของซิงค์อะลูมิเนียมคือ $ZnAl_2O_4$ จะเห็นว่าอัตราส่วนอะตอมของซิงค์ต่ออะลูมิเนียมเป็น 1:2 จะเกิดเป็นซิงค์อะลูมิเนียมที่สมบูรณ์และบริสุทธิ์ที่สุด

4.5.2 การวิเคราะห์โครงสร้างทางเคมีด้วยเทคนิครามานสเปกโทรสโกปี

การวิเคราะห์โครงสร้างทางเคมีของสารซิงค์อะลูมิเนียมที่สังเคราะห์ด้วยกระบวนการตกตะกอนร่วมที่ค่ากรด-เบสขณะเกิดปฏิกิริยาเท่ากับ 8 และเผาที่อุณหภูมิ 900 องศาเซลเซียส โดยศึกษาอัตราส่วนของอะลูมิเนียมที่ส่งผลต่อการเกิดโครงสร้างซิงค์อะลูมิเนียม จากรูปที่ 4.17 ลักษณะของกราฟจะแบ่งเป็น 2 รูปแบบอย่างชัดเจน โดยรูปแบบที่ 1 ที่อัตราส่วนของอะลูมิเนียมเท่ากับ 0.5 และ 1 จะปรากฏเลขคลื่นที่ตำแหน่ง 329 380 436 579 และ 654 ต่อเซนติเมตร ซึ่งสอดคล้องกับการสั่นของพันธะซิงค์และออกซิเจน (Zn-O bonding) ในวัฏภาคของซิงค์ออกไซด์ในพลังงานการสั่นของพันธะในโครงสร้างแบบ $M_2 A_1 E_2 E_1$ และ M_4 ตามลำดับ [16] โดยที่ลำดับเลขคลื่น 436 ต่อเซนติเมตร หรือการสั่นของพันธะเคมีแบบ E_2 จะมีไม่ว่องไวใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้



รูปที่ 4.17 การวิเคราะห์โครงสร้างทางเคมีของซิงค์อะลูมิเนียมที่อัตราส่วนสารตั้งต้นที่ต่างกันเผาที่อุณหภูมิ 900 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 4 ชั่วโมง

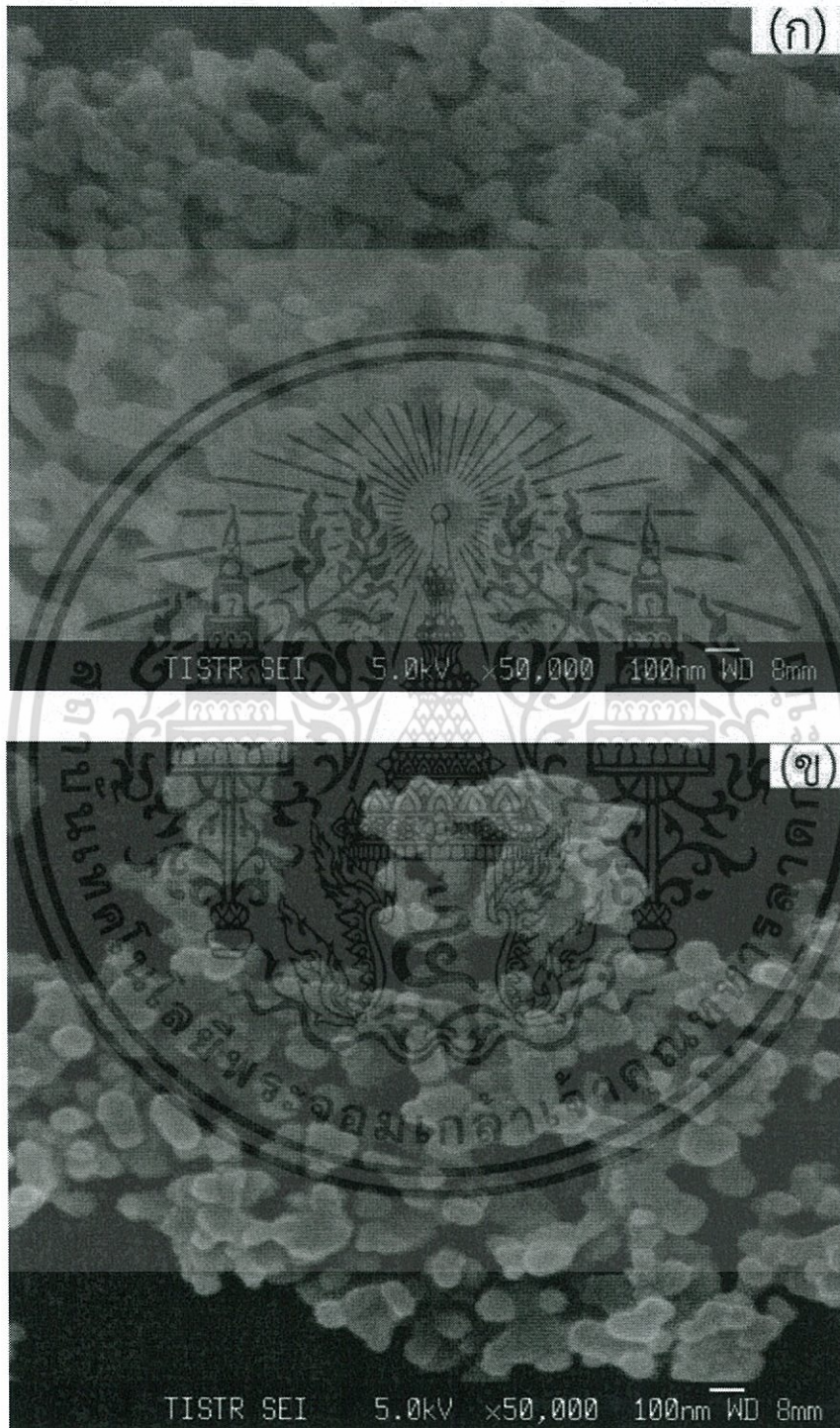
ความเข้มสูงสุด และในรูปแบบที่ 2 จะปรากฏเลขคลื่นที่เด่นชัดที่ตำแหน่ง 419 และ 659 ต่อเซนติเมตร ซึ่งสอดคล้องกับวิฤภาคของซิงค์อะลูมิเนียมในพลังงานการสั่นของพันธะในโครงสร้างแบบ E_g และ T_{2g} [17] จากผลการวิเคราะห์พบว่าเมื่อเพิ่มอัตราส่วนของอะลูมิเนียมขึ้น พลังงานการสั่นของพันธะในโครงสร้างเคมีของซิงค์อะลูมิเนียมมากขึ้น เนื่องจากการเพิ่มปริมาณของอะลูมิเนียมจะส่งผลให้มีการเกิดปฏิกิริยาระหว่างไอออนบวกของอะลูมิเนียมและไฮดรอกไซด์ไอออนมากขึ้น เมื่อผ่านกระบวนการเผาจึงเกิดเป็นวิฤภาคของอะลูมิเนียมออกไซด์ได้มากขึ้น ดังนั้นจึงพบสัญญาณพลังงานการสั่นของอะลูมิเนียมและออกซิเจนเพิ่มมากขึ้นตามไปด้วย แต่เมื่อลดอัตราส่วนของอะลูมิเนียมจะพบพลังงานการสั่นของพันธะในโครงสร้างเคมีของซิงค์ออกไซด์ขึ้น ซึ่งสอดคล้องกับปริมาณของสารตั้งต้นที่ใส่เข้าไปในระบบด้วย

4.5.3 การวิเคราะห์ทางสัณฐานวิทยาด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด

ภาพถ่ายลักษณะพื้นผิวทางกายภาพของอนุภาคซิงค์อะลูมิเนียมที่อัตราส่วนซิงค์ต่ออะลูมิเนียมที่ต่างกันดังแสดงในรูปที่ 4.18 โดยทำการสังเคราะห์ที่ค่ากรด-เบสขณะเกิดปฏิกิริยาเท่ากับ 8 และเผาที่อุณหภูมิ 900 องศาเซลเซียส โดยรูปที่ 4.18 (ก) และ (ข) แสดงลักษณะพื้นผิวของผงสารตัวอย่างที่อัตราส่วนของอะลูมิเนียมในซิงค์เท่ากับ 0.5 และ 1 พบว่าอนุภาคมีลักษณะเป็นทรงกลมอย่างชัดเจนซึ่งเป็นอนุภาคของสารประกอบของซิงค์ออกไซด์และซิงค์อะลูมิเนียม ดังแสดงในส่วนการวิเคราะห์ผลด้วยโครงสร้างด้วยเทคนิคการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ ส่วนรูปที่ 4.18 (ค) และ (ง) เป็นผงของสารตัวอย่างที่อัตราส่วนของอะลูมิเนียมในซิงค์เท่ากับ 2 และ 4 จะเห็นความแตกต่างอย่างเห็นได้ชัด โดยภาพที่ 4.18(ค) จะมีลักษณะอนุภาคเป็นทรงกลม ส่วนภาพที่ 4.18(ง) จะเป็นแสดงให้เห็นสองวิฤภาคอย่างชัดเจนระหว่างอนุภาคทรงกลมของซิงค์อะลูมิเนียมและผงสัณฐานของอะลูมิเนียมออกไซด์ที่มีลักษณะเป็นเกร็ด จากผลการทดลองนี้แสดงให้เห็นว่าอัตราส่วนของอะลูมิเนียมมีผลต่อการเกิดอนุภาคซิงค์อะลูมิเนียมอย่างเห็นได้ชัด เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่นิยนาให้มาไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า

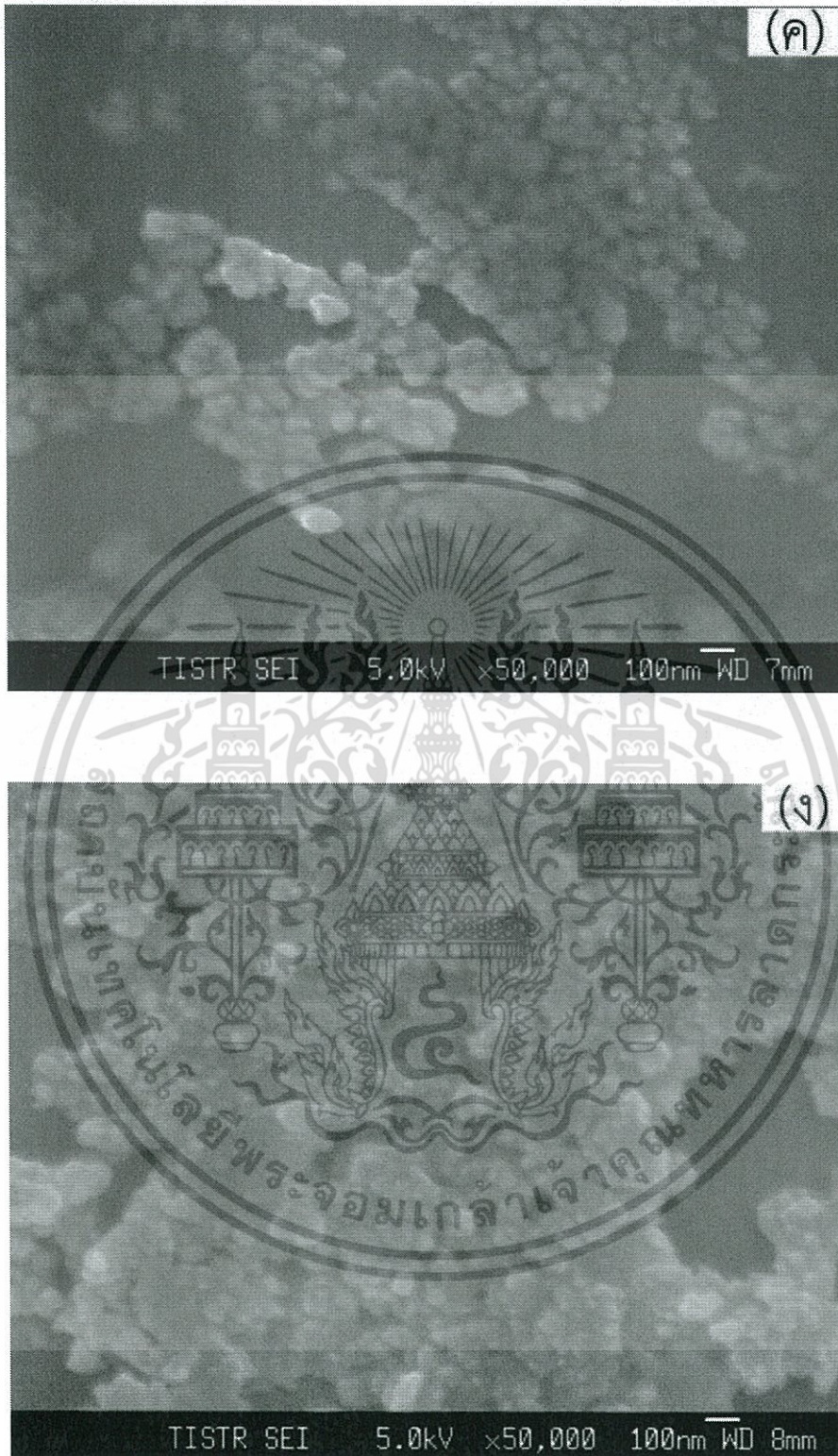
ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้คัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

โดยที่อัตราส่วน 1:2 เป็นอัตราส่วนที่เหมาะสมที่จะเกิดเป็นอนุภาคซิงค์อะลูมิเนียม ซึ่งสอดคล้องกับผลการวิเคราะห์การเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ในภาพที่ 4.16



รูปที่ 4.18 ลักษณะพื้นผิวของผงซิงค์อะลูมิเนียมที่อัตราส่วนสารตั้งต้นที่ต่างกัน โดย Zn : Al เท่ากับ (ก) 2:1 (ข) 1:1 (ค) 1:2 และ (ง) 1:4

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้คัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้



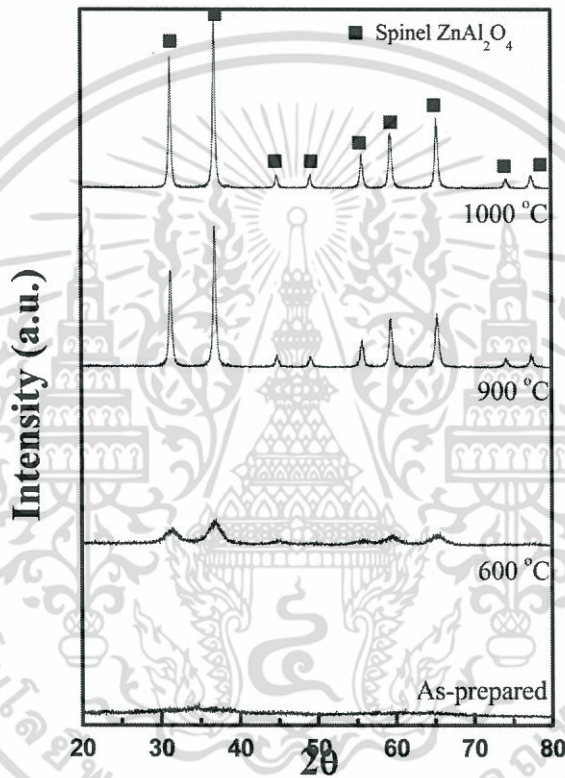
รูปที่ 4.18 (ต่อ) ลักษณะพื้นผิวของผงซิงค์อะลูมิเนียมที่อัตราส่วนสารตั้งต้นที่ต่างกัน โดย Zn : Al เท่ากับ (ก) 2:1 (ข) 1:1 (ค) 1:2 และ (ง) 1:4

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

4.6 การวิเคราะห์ผลของอุณหภูมิการเผาที่มีผลต่อสมบัติของอนุภาคซิงค์อะลูมินาต์

4.6.1 การวิเคราะห์เชิงโครงสร้างด้วยเทคนิคการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์

การศึกษาผลกระทบของอุณหภูมิในการเผาที่มีผลต่อโครงสร้างของซิงค์อะลูมินาต์ ดังแสดงในภาพที่ 4.19 จะเห็นได้ว่า โครงสร้างผลึกของซิงค์อะลูมินาต์จะเกิดขึ้นได้เมื่อผ่านกระบวนการเผาโดยที่อุณหภูมิ 600 องศาเซลเซียส นั้นสามารถเกิดโครงสร้างสปีเนลของซิงค์อะลูมินาต์ได้และเกิดผลึกในขนาดระดับนาโนเมตร มีความบริสุทธิ์ของสารค่อนข้างสูง ปราศจากสิ่งเจือปน แต่เมื่อเพิ่มอุณหภูมิในการเผาสูงขึ้นจนถึง 1,000 องศาเซลเซียส จะส่งผลให้ซิงค์อะลูมินาต์มีความเป็นผลึกที่สูงขึ้น และมีขนาดผลึกใหญ่ขึ้น เนื่องจากมีสัญญาณของพีคที่ชัดเจนและมีความเข้มสูง มีการก่อตัวเป็นผลึกที่ดีขึ้น



รูปที่ 4.19 รูปแบบการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ของซิงค์อะลูมินาต์ที่เงื่อนไขการสังเคราะห์ค่ากรด-เบสขณะเกิดปฏิกิริยา เท่ากับ 8 ในเงื่อนไขสารก่อนและหลังการเผาที่อุณหภูมิ 600 900 และ 1,000 องศาเซลเซียส

ตารางที่ 4.5 ขนาดผลึกของผงซิงค์อะลูมินาต์ ที่อุณหภูมิการเผาที่แตกต่างกัน

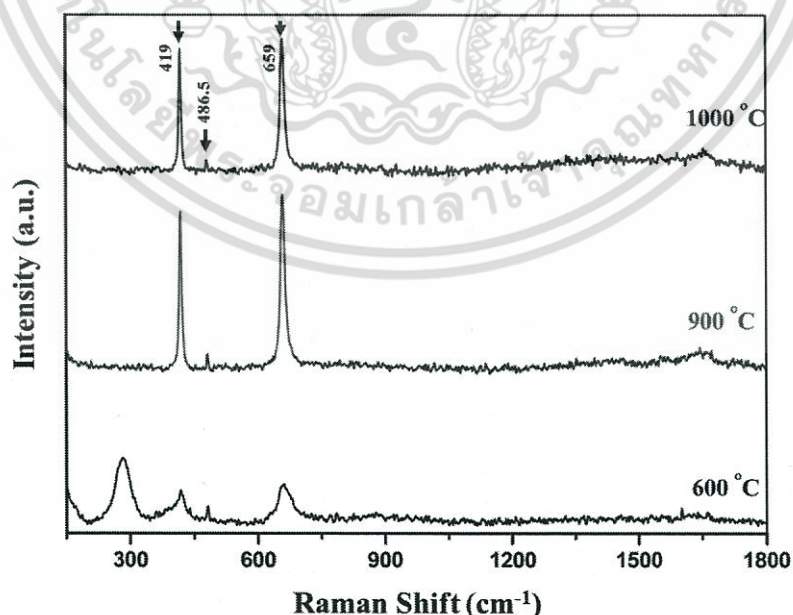
อุณหภูมิการเผา (องศาเซลเซียส)	ขนาดของผลึก (นาโนเมตร)
ก่อนเผา	ไม่สามารถคำนวณได้
600	8
900	37
1000	44

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

แต่ในขณะเดียวกันจะส่งผลทำให้สารก่อตัวรวมกันมากขึ้น ส่งผลให้มีขนาดผลึกและอนุภาคที่ใหญ่ขึ้นตามไปด้วยซึ่งผลที่ได้จะสอดคล้องกับการคำนวณหาขนาดผลึกของซิงค์อะลูมิเนียมเนตดังแสดงในตารางที่ 4.5 โดยขนาดของผลึกสามารถคำนวณได้จากสมการ Scherrer's equation พบว่าขนาดผลึกซิงค์อะลูมิเนียมเนตจะมีค่าเพิ่มขึ้นตามอุณหภูมิการเผาที่สูงขึ้น นั่นแสดงว่า เมื่อมีการเพิ่มอุณหภูมิในการเผาสูงขึ้น ทำให้มีความร้อนในระบบเพิ่มมากขึ้น ส่งผลให้การหลอมรวมตัวของผลึกง่ายขึ้น ขนาดของผลึกซิงค์อะลูมิเนียมเนตจึงมีค่าเพิ่มขึ้น ในขณะที่การเผาสารตัวอย่าง ที่อุณหภูมิ 600 องศาเซลเซียส ความร้อนในระบบยังไม่มากพอที่จะทำให้สารตัวอย่างมีการก่อตัวเป็นผลิตภัณฑ์ซิงค์อะลูมิเนียมเนตที่สมบูรณ์ได้ ดังนั้นจากผลสรุปทั้งหมดการเผาสารตัวอย่างที่อุณหภูมิ 900 องศาเซลเซียส ทำให้มีการสร้างโครงสร้างผลึกของซิงค์อะลูมิเนียมเนตอย่างชัดเจน และมีขนาดผลึกเล็ก โดยสัญญาณที่ได้ระบุถึงการเป็นผลึกของซิงค์อะลูมิเนียมเนตโครงสร้างสปีเนลเพียงอย่างเดียว และไม่มีสารปนเปื้อนเกิดขึ้นจากกระบวนการเผาที่อุณหภูมินี้

4.6.2 การวิเคราะห์โครงสร้างทางเคมีด้วยเทคนิครามานสเปกโทรสโกปี

การสังเคราะห์วัสดุซิงค์อะลูมิเนียมเนต ที่ค่าความเป็นกรด-เบสขณะเกิดปฏิกิริยาเท่ากับ 8 ซึ่งเมื่อทำการเปรียบเทียบการเผาที่อุณหภูมิต่างกัน ดังแสดงในรูปที่ 4.20 ซึ่งแสดงถึงผลิตภัณฑ์ที่ผ่านกระบวนการเผาที่อุณหภูมิ 600 900 และ 1,000 องศาเซลเซียส จะมีสัญญาณบ่งชี้ ณ ตำแหน่งเลขคลื่นเท่ากับ 419 และ 659 ต่อเซนติเมตร ซึ่งสอดคล้องกับวัฏภาคของซิงค์อะลูมิเนียมเนตในพลังงานการสั่นของพันธะในโครงสร้างแบบ E_g และ T_{2g} ในขณะที่สัญญาณ ณ ตำแหน่งเลขคลื่นเท่ากับ 281 ต่อเซนติเมตร เป็นการสั่นของพันธะ O-H ซึ่งเป็นการสั่นจากโครงสร้างโมเลกุลของไฮดรอกไซด์ เนื่องจากเกิดวัฏภาคของอูมิเนียมเนียมออกไซด์ในโครงสร้างแกมมา (γ - Al_2O_3) ส่วนการเพิ่มอุณหภูมิในการเผาวัสดุซิงค์อะลูมิเนียมเนตให้สูงขึ้นจะพบว่า ตำแหน่งที่แสดงวัฏภาคของซิงค์อะลูมิเนียมเนตยังคงเป็นที่ตำแหน่งเดิม แต่ความเข้มสัญญาณของพลังงานในการสั่นของพันธะนั้นมีค่าเพิ่มขึ้นตามอุณหภูมิในการเผาที่สูงขึ้น นั่นแสดงให้เห็นว่า ที่อุณหภูมิสูง จะส่งผลให้ความเป็นผลึกของซิงค์อะลูมิเนียมเนตมีค่าเพิ่มขึ้น ดังนั้นพลังงานในการสั่นของพันธะจึงมีค่าเพิ่มขึ้นด้วย



รูปที่ 4.20 การวิเคราะห์โครงสร้างทางเคมีของซิงค์อะลูมิเนียมเนตที่เงื่อนไขการสังเคราะห์ค่ากรด-เบสขณะเอกสารนี้เป็นเอ เกิดปฏิกิริยา เท่ากับ 8 และเผาที่อุณหภูมิ 600 900 และ 1,000 องศาเซลเซียส โยชนด้านการค้าไม่ว่ากรรมใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้คัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

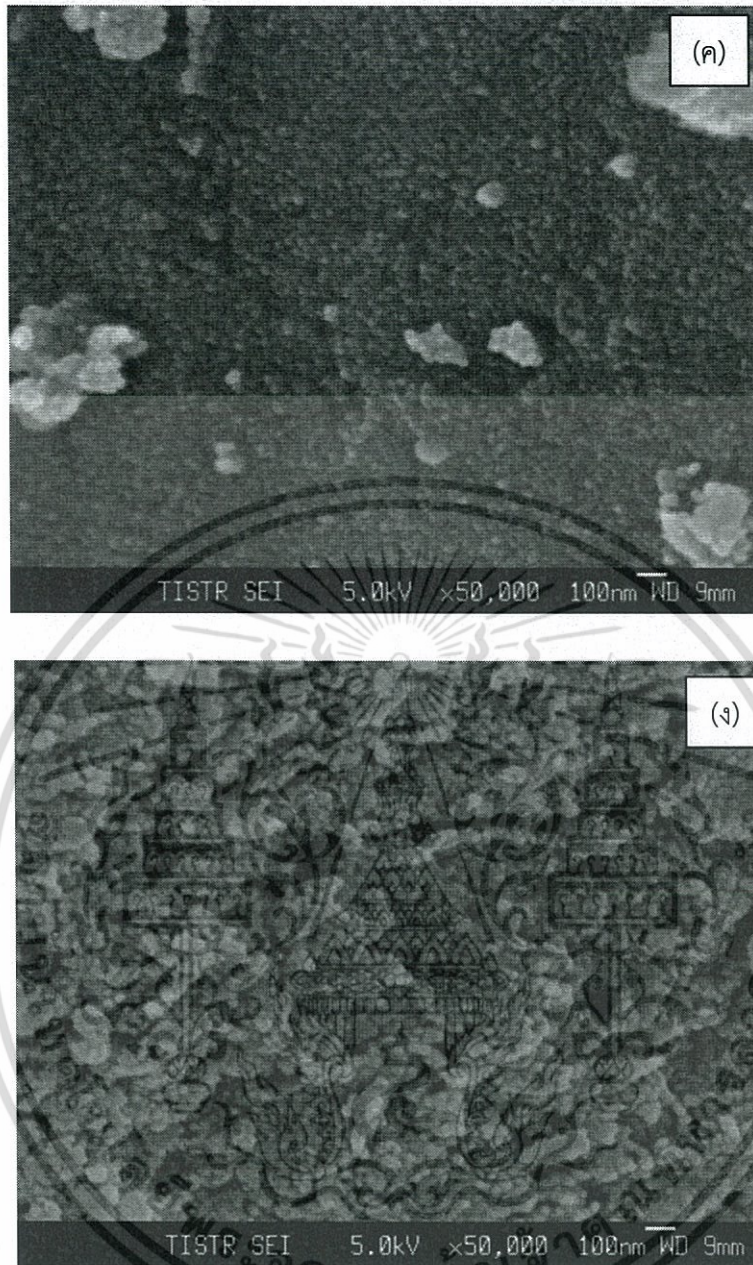
4.6.3 การวิเคราะห์ทางสัณฐานวิทยาด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด

ภาพถ่ายลักษณะพื้นผิวของผงซิงค์อะลูมิเนียมที่วิเคราะห์ด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราดในรูปที่ 4.21 โดยรูปที่ 4.21 (ก) แสดงลักษณะของผงซิงค์อะลูมิเนียมหลังจากการตกตะกอนและอบให้แห้งที่อุณหภูมิ 100 องศาเซลเซียสเป็นเวลา 24 ชั่วโมง ลักษณะของผงจะมีการรวมตัวกันอย่างหนาแน่น เป็นเกล็ดชัดเจน แต่หลังจากเผาที่อุณหภูมิ 600 องศาเซลเซียสจะเริ่มมีการก่อตัวของผลึกดังรูปที่ 4.21 (ข) แต่เมื่อเพิ่มอุณหภูมิในการเผาเท่ากับ 900 และ 1,000 องศาเซลเซียส ลักษณะของสารจะเกิดเป็นอนุภาคทรงกลม นั้นแสดงให้เห็นว่าอุณหภูมิมีผลต่อการสร้างผลึกของซิงค์อะลูมิเนียมรูปที่ 4.21 (ค) ถึง (ง)



รูปที่ 4.21 ลักษณะพื้นผิวของผงซิงค์อะลูมิเนียมที่เงื่อนไขการสังเคราะห์ต่างกัน โดย (ก) ก่อนเผา และหลังเผาที่อุณหภูมิ (ข) 600 (ค) 900 และ (ง) 1000 องศาเซลเซียส

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

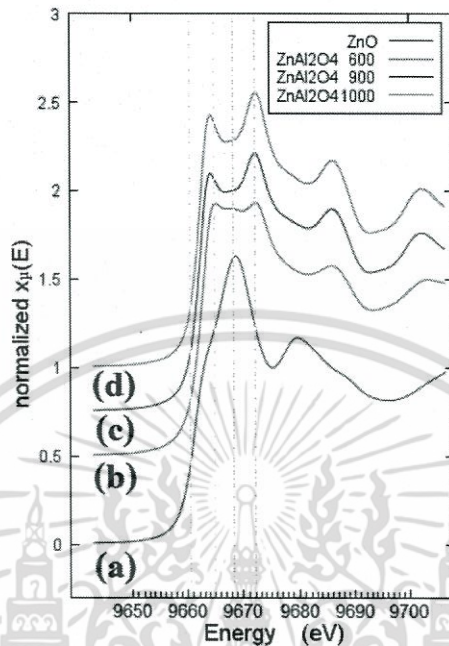


รูปที่ 4.21 (ต่อ) ลักษณะพื้นผิวของผงซิงค์อะลูมิเนียมที่เงื่อนไขการสังเคราะห์ต่างกัน โดย (ก) ก่อนเผา และ หลังเผาที่อุณหภูมิ (ข) 600 (ค) 900 และ (ง) 1000 องศาเซลเซียส

จะเห็นได้ว่าเมื่อเพิ่มอุณหภูมิให้มีค่าสูงขึ้น จะทำให้ขนาดอนุภาคและความเป็นผลึกของซิงค์อะลูมิเนียมมีค่าเพิ่มขึ้นซึ่งสอดคล้องกับผลการวิเคราะห์ด้วยวิธีการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์และการวิเคราะห์โครงสร้างทางเคมีด้วยเทคนิครามานสเปกโทรสโกปี

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้คัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

4.7 การวิเคราะห์โครงสร้างเชิงลึกของอนุภาคซิงค์อะลูมิเนียมในเงื่อนไขการเผาที่อุณหภูมิต่าง ๆ



รูปที่ 4.22 XANES สเปกตรัมที่พลังงานที่ได้จากการทดลองในย่านพลังงาน Zn K-edge ของ (a) ZnO และ ZnAl₂O₄ เผาที่อุณหภูมิ (b) 600 (c) 900 และ (d) 1000 องศาเซลเซียส

ในรูปที่ 4.22 เป็นการแสดงผลสเปกตรัมของวัสดุซิงค์อะลูมิเนียมในเงื่อนไขการเผาที่อุณหภูมิต่างๆ (600 ถึง 1000 องศาเซลเซียส) ด้วยการวิเคราะห์เทคนิค X-ray absorption near-edge structure (XANES) โดยมีการใช้สารอ้างอิงมาตรฐานเป็นซิงค์ออกไซด์ (ZnO) ในการวิเคราะห์ด้วยเทคนิคนี้จะเป็นวิธีในการหาสถานะออกซิเดชัน (Oxidation state) ของวัสดุแต่ละชนิด อีกทั้งยังเป็นวิธีที่เลือกวิเคราะห์โครงสร้างโดยรอบของอะตอมที่สนใจในสารตัวอย่างได้โดยการปรับค่าพลังงานของรังสีเอ็กซ์ให้เหมาะสมกับการดูดกลืนพลังงานในสารแต่ละชนิด ในเบื้องต้นนี้จากกราฟในรูปที่ 4.22 จะเห็นได้ว่า XANES สเปกตรัมที่ได้จากสารตัวอย่างซิงค์อะลูมิเนียมในทุก ๆ อุณหภูมิในการเผา มีลักษณะเหมือนกับ XANES สเปกตรัมที่ได้จากสารมาตรฐานซิงค์ออกไซด์เป็นอย่างมาก หรืออีกนัยหนึ่งสามารถพิจารณาขอบการดูดกลืนพลังงานในย่านพลังงานของซิงค์ในแต่ละสารตัวอย่างจะมีขอบการดูดกลืนที่พลังงาน 9662 อิเล็กตรอนโวลต์ ซึ่งมีการดูดกลืนพลังงานในตำแหน่งเดียวกันในทุกๆสารตัวอย่างซิงค์อะลูมิเนียมซึ่งตรงกับขอบการดูดกลืนพลังงานของสารอ้างอิง ดังนั้นจึงสามารถยืนยันได้ว่า อะตอมของซิงค์ในโครงสร้างสปีเนลยังคงมีค่าสถานะออกซิเดชันเท่ากับ 2+ เมื่อเทียบกับสารอ้างอิงซิงค์ออกไซด์ [18] เนื่องจากระดับพลังงานย่อยในชั้น 3d ของไอออน Zn²⁺ ซึ่งเป็นระดับชั้นที่มีการบรรจุอิเล็กตรอนไว้เต็ม จึงไม่มีการปรากฏของพีกอื่นๆ ในย่านก่อนขอบการดูดกลืนพลังงาน (Pre-edge region) ในแต่ละสเปกตรัมของทุกเงื่อนไข ดังนั้นจึงมีขอบการดูดกลืนพลังงานที่เกิดขึ้นแค่พีกเดียวซึ่งสัมพันธ์กับการส่งผ่านอิเล็กตรอนจากระดับพลังงานย่อยจาก 1s ไปยัง 4p ภายในอะตอมของซิงค์ อย่างไรก็ตามมีสิ่งที่น่าสนใจจากการวิเคราะห์สารตัวอย่างจากอิทธิพลของการเผาด้วยวิธีนี้คือ การปรากฏของพีกในย่าน white line region (พีกที่เกิดขึ้นถัดจากขอบการดูดกลืนพลังงาน) เมื่อทำการเปรียบเทียบ XANES สเปกตรัมของซิงค์ออกไซด์โครงสร้าง Wurtzite ในรูปที่ 4.22(a) ไม่ว้ากรรมใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้คัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

กับ XANES สเปกตรัมของซิงค์อะลูมิเนียมที่ผ่านการเผาที่อุณหภูมิ 600 องศาเซลเซียสในรูปที่ 4.7(b) จะมีการเกิดพีคย่อยอย่างชัดเจนจำนวน 3 พีคที่ตำแหน่งพลังงาน 9665 9668 และ 9672 อิเล็กตรอนโวลต์ในย่าน white line region สามารถวิเคราะห์ได้ว่า อะตอมของออกซิเจนที่อยู่ล้อมรอบอะตอมของ Zn^{2+} จะมีจำนวนอะตอมมากกว่า 4 อะตอมเป็นต้นไป [18] แต่เมื่อเพิ่มอุณหภูมิในการเผาซิงค์อะลูมิเนียมที่อุณหภูมิ 900 และ 1,000 องศาเซลเซียสในรูปที่ 4.22 (c) และ (d) ความเข้มของพีคย่อยในตำแหน่งที่ 2 จะปรากฏไม่ชัดเจน แต่จะมีความเข้มของพีคโดยเฉพาะที่พลังงาน 9668 อิเล็กตรอนโวลต์ จะเพิ่มขึ้นเรื่อยๆ เมื่อมีการเผาผลิตภัณฑ์ที่อุณหภูมิสูงขึ้น จากผลเหล่านี้สามารถนำไปสัมพันธ์ถึงปริมาณที่แตกต่างกันของอะตอม Zn^{2+} ในฝั่งเตตระฮีดรอล (A-site) และออกตระฮีดรอล (B-site) ภายในโครงสร้างของสารตัวอย่างซิงค์อะลูมิเนียมที่เงื่อนไขต่างๆ ซึ่งอาจจะส่งผลให้เกิดสมบัติใหม่ของวัสดุเมื่อมีการเปลี่ยนแปลงจำนวนอะตอมในแต่ละฝั่ง



เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

บทที่ 5

สรุปผลการวิจัยและข้อเสนอแนะ

งานวิจัยนี้มุ่งเน้นเพื่อสังเคราะห์ซิงค์ออโทสแตนเนต (Zn_2SnO_4) และ ซิงค์อะลูมิเนต ($ZnAl_2O_4$) โครงสร้างสปีเนลด้วยกระบวนการตกตะกอนร่วม ร่วมกับกระบวนการเผา เพื่อให้ได้ความเป็นผลึกที่ดีและเพิ่มการกระจายตัวของอนุภาค

สำหรับอนุภาคซิงค์ออโทสแตนเนต (Zn_2SnO_4) จะศึกษาเงื่อนไขทั้งหมด 3 เงื่อนไข คือการเปลี่ยนแปลงค่า pH ที่ใช้ในปฏิกิริยา การเปลี่ยนแปลงอุณหภูมิการเผา และการเปลี่ยนแปลงความเข้มข้นของสารตั้งต้นทั้งสองชนิดโดยที่สารตั้งต้นทั้งสองมีอัตราส่วนเท่ากับ 1:1 สำหรับในเงื่อนไขการเปลี่ยนแปลงค่า pH ในปฏิกิริยาได้ทำการศึกษาค่า pH ทั้งหมด 5 ค่า ได้แก่ 10 11 12 13 และ 14 เพื่อศึกษาผลกระทบของค่า pH ในปฏิกิริยาที่มีต่อสมบัติเชิงโครงสร้าง และลักษณะทางสัณฐานวิทยาของพื้นผิว เพื่อหาค่า pH ที่เหมาะสมในการนำไปสังเคราะห์อนุภาค Zn_2SnO_4 สำหรับเงื่อนไขการเปลี่ยนแปลงอุณหภูมิการเผาได้ทำการศึกษาอุณหภูมิทั้งหมด 8 อุณหภูมิ ได้แก่ 400 500 600 700 800 900 1000 และ 1100 องศาเซลเซียส และศึกษาผลกระทบของอุณหภูมิการเผาที่มีต่อสมบัติเชิงโครงสร้าง และลักษณะทางสัณฐานวิทยาของพื้นผิว เพื่อหาอุณหภูมิการเผาที่เหมาะสมเพื่อให้ได้ความเป็นผลึกที่ดีและไม่ทำลายโครงสร้างของอนุภาคดังกล่าว โดยในเงื่อนไขนี้ได้ใช้อุณหภูมิการเผาหลายค่าซึ่งจะทำให้สามารถศึกษาการเปลี่ยนแปลงเฟส (phase transformation) จาก $ZnSn(OH)_6$ ไปเป็น Zn_2SnO_4 ได้อีกด้วย เนื่องจากการทบทวนวรรณกรรมพบว่า การเปลี่ยนแปลงเฟสเพื่อให้เป็นโครงสร้างของ Zn_2SnO_4 จะสมบูรณ์ที่อุณหภูมิ 900 องศาเซลเซียสขึ้นไป ดังนั้นอุณหภูมิที่ต่ำกว่านี้จึงสามารถใช้ศึกษาการเปลี่ยนแปลงเฟสได้ ส่วนอุณหภูมิที่มากกว่านี้จะใช้ศึกษาเงื่อนไขที่เหมาะสมในการนำไปใช้สังเคราะห์อนุภาค Zn_2SnO_4 ต่อไป และสำหรับเงื่อนไขการเปลี่ยนแปลงความเข้มข้นของสารตั้งต้นทั้งสอง ได้ทำการศึกษาความเข้มข้นในอัตราส่วน 1:1 ทั้งหมด 4 ความเข้มข้น ได้แก่ 0.1 0.2 0.3 และ 0.4 โมลาร์ และศึกษาผลกระทบของอุณหภูมิการเผาที่มีต่อสมบัติเชิงโครงสร้าง และลักษณะทางสัณฐานวิทยาของพื้นผิว เพื่อหาความเข้มข้นที่เหมาะสมในการนำไปใช้สังเคราะห์อนุภาค Zn_2SnO_4 ผลการศึกษาค่า pH ของปฏิกิริยาที่แตกต่างกัน พบว่าผลิตภัณฑ์ของทุกๆเงื่อนไขที่ใช้ค่า pH ต่างๆมีรูปแบบการเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์สอดคล้องกับฐานข้อมูลของ Zn_2SnO_4 และไม่พบสารอื่นปนเปื้อน แต่เมื่อสังเกตภาพจาก SEM จะเห็นว่าผลิตภัณฑ์ที่ใช้ค่า pH เท่ากับ 13 - 14 มีลักษณะคล้ายกับลูกบาศก์ขนาดประมาณ 3 μm จากการศึกษาที่สรุปได้ว่าค่า pH ของปฏิกิริยาไม่มีผลต่อโครงสร้างสปีเนลของอนุภาคที่สังเคราะห์ได้ แต่หากใช้ค่า pH ของปฏิกิริยาสูงๆ (pH 13 - 14) จะทำให้ผลิตภัณฑ์ที่ได้มีลักษณะคล้ายกับลูกบาศก์มากขึ้น ซึ่งจะช่วยให้อนุภาคมีการกระจายตัวที่ดีและเพิ่มพื้นที่ผิวในการเกิดปฏิกิริยา ผลการศึกษาอุณหภูมิการเผาที่แตกต่างกัน พบว่าช่วงอุณหภูมิ 400 - 500 องศาเซลเซียส ผลิตภัณฑ์มีรูปแบบการเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์เป็นของ ZnO ส่วนช่วงอุณหภูมิ 600 - 800 องศาเซลเซียส จะเริ่มปรากฏรูปแบบการเลี้ยวเบนที่มาจากโครงสร้างสปีเนลของ Zn_2SnO_4 ซึ่งยังคงมีความเข้มของสัญญาณในแต่ละยอดต่ำๆผสมกับ ZnO อยู่นี้ และพบว่าจะได้ผลิตภัณฑ์ที่เป็น Zn_2SnO_4 บริสุทธิ์ที่ค่าไม่ต่ำกว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้คัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

อุณหภูมิ 900 องศาเซลเซียส ขึ้นไป และหากอุณหภูมิเพิ่มขึ้นจะทำให้ Zn_2SnO_4 มีความเป็นผลึกมากขึ้น เนื่องจากการขยายของเกรน จากที่ได้กล่าวไว้ข้างต้นว่าการศึกษาอุณหภูมิการเผาที่แตกต่างกันนี้ ทำให้สามารถศึกษาการเปลี่ยนแปลงเฟสได้อีกด้วย โดยพบว่าในขั้นตอนการตกตะกอนจะได้อนุภาคของ $ZnSn(OH)_6$ และ $Zn(OH)_2$ ออกมาและเมื่อนำไปเผาที่อุณหภูมิประมาณ 216 องศาเซลเซียส $ZnSn(OH)_6$ และ $Zn(OH)_2$ จะเปลี่ยนเฟสเป็น $ZnSnO_3$ และ ZnO ตามลำดับ และเมื่ออุณหภูมิเพิ่มขึ้นไปอีกจะทำให้ได้อนุภาคของ Zn_2SnO_4 ออกมาและบริสุทธิ์ที่ 900 องศาเซลเซียส ซึ่งสอดคล้องกับผล TGA และสมการที่ 4.6 จากนั้นเมื่อสังเกตภาพ SEM จะเห็นว่าอนุภาคก่อนเผาและหลังเผามีลักษณะคล้ายกับลูกบาศก์เหมือนกัน จากการศึกษาที่สรุปได้ว่าโครงสร้างของอนุภาค Zn_2SnO_4 มีความเสถียรทางความร้อน อุณหภูมิการเผาที่สูงขึ้นจะทำให้อนุภาคมีความเป็นผลึกมากขึ้น และสามารถสังเคราะห์อนุภาคดังกล่าวได้จากการสลายตัวทางความร้อนของ $ZnSn(OH)_6$ และ $Zn(OH)_2$ ผลการศึกษาความเข้มข้นของสารตั้งต้นที่แตกต่างกัน พบว่าผลิตภัณฑ์ของทุกๆเงื่อนไขที่ใช้ความเข้มข้นของสารตั้งต้นทั้งสองต่างๆมีรูปแบบการเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์สอดคล้องกับฐานข้อมูลของ Zn_2SnO_4 และไม่พบสารอื่นปนเปื้อน แต่เมื่อสังเกตภาพจาก SEM จะเห็นว่าผลิตภัณฑ์ที่ใช้ความเข้มข้นของสารตั้งต้นทั้งสองเท่ากับ 0.3 – 0.4 โมลาร์ มีลักษณะคล้ายกับลูกบาศก์ขนาดประมาณ 2 μm จากการศึกษาที่สรุปได้ว่าความเข้มข้นของสารตั้งต้นทั้งสองที่มีอัตราส่วน 1:1 ไม่มีผลต่อโครงสร้างสปีเนลของอนุภาคที่สังเคราะห์ได้ แต่หากใช้ความเข้มข้นสูงๆ (0.3 – 0.4 โมลาร์) ที่ไม่สูงกว่าความเข้มข้นของสารละลาย NaOH (0.5 โมลาร์) จะทำให้ผลิตภัณฑ์ที่ได้มีลักษณะคล้ายกับลูกบาศก์มากขึ้นเช่นเดียวกับเงื่อนไขที่ใช้ค่า pH ของปฏิกิริยาสูงๆ ซึ่งจะช่วยให้อนุภาคมีการกระจายตัวที่ดี และเพิ่มพื้นที่ผิวในการเกิดปฏิกิริยา สำหรับการศึกษาสภาวะออกซิเดชันด้วยสเปกตรัมใกล้เคียงของการดูดกลืนรังสีเอ็กซ์ (XANES) ของอนุภาค Zn_2SnO_4 ที่สังเคราะห์ภายใต้เงื่อนไขต่างๆ (ค่า pH ของปฏิกิริยาเท่ากับ 10 - 14 อุณหภูมิการเผา 900-1100 องศาเซลเซียส ความเข้มข้นของสารตั้งต้นทั้งสองเท่ากับ 0.1 – 0.4 โมลาร์) วัดที่ Zn K-edge และ Sn L3-edge ในโหมดการทะลุผ่าน พบว่าสเปกตรัม XANES ของ Zn K-edge สามารถยืนยันได้ว่าไอออนของ Zn ในอนุภาค Zn_2SnO_4 ทุกๆเงื่อนไขมีสภาวะออกซิเดชันเป็น 2+ ในกรณีสเปกตรัม XANES ของ Sn L3-edge ก็สามารถยืนยันได้เช่นกันว่าไอออนของ Sn ในอนุภาค Zn_2SnO_4 ทุกๆเงื่อนไขมีสภาวะออกซิเดชันเป็น 4+ จึงกล่าวได้ว่าผลิตภัณฑ์สุดท้ายที่สังเคราะห์ด้วยกระบวนการตกตะกอนร่วม ร่วมกับกระบวนการเผา มีสภาวะออกซิเดชันคงเดิมเช่นเดียวกับสภาวะออกซิเดชันของสารตั้งต้นที่นำมาใช้

สำหรับอนุภาคซิงค์อะลูมิเนียม (ZnAl₂O₄) อัตราส่วนของซิงค์ต่ออะลูมิเนียมนิยมด้วยอัตราส่วนโดยโมล ซึ่งมีผลต่อการเกิดโครงสร้างสปีเนลของซิงค์อะลูมิเนียม จากผลการทดลองพบการเปลี่ยนแปลงทางโครงสร้างอย่างเห็นได้ชัดเมื่อเปลี่ยนแปลงอัตราส่วนของสารตั้งต้น โดยซิงค์อะลูมิเนียมจะเกิดเป็นโครงสร้างสปีเนลที่สมบูรณ์และบริสุทธิ์ที่อัตราส่วนโดยโมลของซิงค์ต่ออะลูมิเนียมเท่ากับ 1:2 ส่วนที่อัตราส่วนอื่นๆ จะเกิดเป็นสารประกอบระหว่างซิงค์ออกไซด์และซิงค์อะลูมิเนียมเมื่อลดอัตราส่วนของอะลูมิเนียมลง และจะเกิดเป็นโครงสร้างสปีเนลที่ไม่สมบูรณ์เมื่อเพิ่มอัตราส่วนอะลูมิเนียมมากขึ้น จากนั้นนำซิงค์อะลูมิเนียมที่อัตราส่วนโดยโมลของซิงค์ต่ออะลูมิเนียมเท่ากับ 1:2 มาศึกษาผลของอุณหภูมิในการเผาไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้คัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

พบว่า ขนาดของผลึกจะเพิ่มขึ้นเมื่ออุณหภูมิในการเผาซึ่งเกิดจากการเพิ่มอุณหภูมิจะส่งผลให้มีพลังงานความร้อนในระบบเพิ่มมากขึ้นจึงส่งผลให้ผลึกมีการหลอมและรวมตัวได้ดีขึ้น จึงทำให้ขนาดของผลึกเพิ่มขึ้นเมื่อมีการเพิ่มอุณหภูมิในการเผา โดยการเผาผลิตภัณฑ์ที่ 600 องศาเซลเซียส ขนาดของผลึกในโครงสร้างสปีเนลมีขนาดเล็ก แต่ยังคงตัวเป็นผลึกที่ยังไม่สมบูรณ์ จึงปรากฏโครงสร้างสปีเนลที่ยังไม่ชัดเจน จากนั้นทำการเพิ่มอุณหภูมิการเผาไปที่ 900 และ 1,000 องศาเซลเซียส พบว่า โครงสร้างผลึกในรูปแบบสปีเนลที่มีความชัดเจนมากขึ้น และมีขนาดผลึกใหญ่เพิ่มขึ้น ดังนั้นอุณหภูมิที่เหมาะสมต่อการเกิดโครงสร้างที่อุณหภูมิตั้งแต่ 900 องศาเซลเซียสเป็นต้นไป จะเกิดวัฏภาคของซิงค์อะลูมิเนียมอย่างชัดเจนตามเงื่อนไขที่ได้กล่าวมายังขั้นต้น

ปัญหาและข้อเสนอแนะ

1. ในกระบวนการบดสารหลังจากที่อนุภาคถูกอบให้แห้งที่ 100 องศาเซลเซียสแล้ว หากมีตะแกรงร่อนผงหลังจากบดเสร็จ จะช่วยให้อนุภาคมีความสม่ำเสมอมากขึ้น
2. ผลิตภัณฑ์ที่ผ่านการเผาที่อุณหภูมิสูงแล้ว หากโดนความชื้นในอากาศจะทำให้อนุภาคเกาะกันเป็นก้อน และสูญเสียสมบัติต่างๆไป ซึ่งแก้ไขได้โดยเก็บผลิตภัณฑ์ใส่ขวดที่แห้งสนิทและสะอาด มีการป้องกันความชื้นด้วยจุกยาง ในทันทีที่เผาเสร็จ
3. การทดลองอาจเกิดความผิดพลาดหรือความคลาดเคลื่อนขึ้นได้ ซึ่งอาจเกิดจากปัจจัยหลายๆอย่าง เช่น เครื่องที่ใช้ในการทดลอง เครื่องมือวัด เป็นต้น ดังนั้นจึงควรทำการทดลองซ้ำ เพื่อลดปัญหาและข้อผิดพลาดดังกล่าว

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

บทที่ 6

สรุปผลผลิตงานวิจัย

6.1 วารสารระดับนานาชาติ

1. W. Mekprasart, P. Nakhanivej, T. Tangcharoen, W. Pecharapa, "Effect of precursor concentration on physical properties of cube-like Zn_2SnO_4 powders synthesized by co-precipitation method", *Integrated Ferroelectrics*, 165, issue 1 (2015) pp. 138-145. (IF: 0.357; 2014)
2. W. Mekprasart, T. Tangcharoen, P. Nakhanivej and W. Pecharapa, "Synthesis and characterization of cubic-like zinc stannate powders prepared by co-precipitation method", *Chiang Mai Journal of Science*, 43(2), (2016), pp 345-350. (IF: 0.371; 2014)
3. Wanichaya Mekprasart, Suchada Worasawat, Thanit Tangcharoen and Wisanu Pecharapa, "Effect of Zn:Al ratio and calcination time on structural properties of Zn-Al-O compound", *Key Engineering Materials*, 675-676 (2016) pp. 535-538. (Indexed by scopus and SJR IF= 0.19)
4. Puritut Nakhanivej, Thanit Tangcharoen, Wanichaya Mekprasart and Wisanu Pecharapa, "Effect of Zn:Sn Ratio and Calcination Temperature on Phase Transformation of Zn-Sn-O Compound", *Key Engineering Materials*, 675-676 (2016) pp. 539-543. (Indexed by scopus and SJR IF= 0.19)

6.2 งานประชุมวิชาการระดับชาติ

1. Puritut Nakhanivej, Krisana Chongsri, Wanichaya Mekprasart, Wisanu Pecharapa, "Synthesis, Characterization and Catalytic Activity of Sn-Zn-O Spinel Structure Compound", The 3rd Joint Conference on Renewable Energy and Nanotechnology, Dec 22-23, 2014, Mahidol University Kanchanaburi Campus, Kanchanaburi.

6.3 งานประชุมวิชาการระดับนานาชาติ

1. W. Mekprasart, P. Nakhanivej, T. Tangcharoen, W. Pecharapa, "Effect of precursor concentration on physical properties of cube-like Zn_2SnO_4 powders synthesized by co-precipitation method", The 3rd Southeast Asia Conference on Thermoelectrics (SACT2014), Dec 22-24, 2014, Pakse, Lao PDR.
2. Wanichaya Mekprasart, Suchada Worasawat, Thanit Tangcharoen and Wisanu Pecharapa, "Effect of Zn:Al ratio and calcination time on structural properties of Zn-Al-O compound", International Conference on Applied Physics and Materials Applications, ICAPMA 2015, May 28-30, 2015, Garden Cliff Beach Resort and Spa, Pattaya, Thailand
3. Puritut Nakhanivej, Thanit Tangcharoen, Wanichaya Mekprasart and **Wisanu Pecharapa**, "Effect of Zn:Sn Ratio and Calcination Temperature on Phase Transformation of Zn-Sn-O Compound", International Conference on Applied Physics and Materials Applications, ICAPMA 2015, May 28-30, 2015, Garden Cliff Beach Resort and Spa, Pattaya, Thailand
4. Thanit Tangcharoen, Puritat Nakhanivej, Wisanu Pecharapa and Wanichaya Mekprasart, "Characterization and X-ray absorption study of cubic-like zinc stannate powders prepared by co-precipitation method", 10th International Conference on the Physical Properties and Application of Advanced Materials (ICPMAT-2015), 17-20 November, 2015, Chiangmai, Thailand

เอกสารอ้างอิง

- [1] A.S. Lanje, S.J. Sharma, R.S. Ningthoujam, J.S. Ahn, R.B. Pode, “Low temperature dielectric studies of zinc oxide (ZnO) nanoparticles prepared by precipitation”, *Advanced Powder Technology*, 24, 331-335, (2013)
- [2] F. Ynineb, A. Hafdallah, M.S. Aida, N. Attaf, J.Bougdira, H.Rinnert, “Influence of Sn content on properties of ZnO:SnO₂ thin films deposited by ultrasonic spray pyrolysis”, *Materials Science in Semiconductor Processing*, 16, 2021–2027, (2013)
- [3] อ้างอิงจากเว็บไซต์ http://www.mne.eng.psu.ac.th/staff/lek_files/ceramic/u1-7.htm
- [4] S. Baruah and J. Dutta, “Zinc stannate nanostructures: hydrothermal synthesis”, *Science and Technology of Advanced materials* 12, 013004, (2011).
- [5] V. Sepelak, S.M. Becker, I. Bergmann, S. Indris, M. Scheuermann, A. Feldhoff, C. Kubel, M. Bruns, N. Sturzl, A.S. Ulrich, M. Ghafari, H. Hahn, C.P. Grey, K.D. Becker, and P. Heitjans, “Nonequilibrium structure of Zn₂SnO₄ spinel nanoparticles”, *Journal of Materials Chemistry* 22, 3117 (2012).
- [6] J.A. Gomes, G.M. Azevedo, J. Depeyrot, J. Mestnik-Filho, G.J. da Silva, F.A. Tourinho, R. Perzynski, “ZnFe₂O₄ nanoparticles for ferrofluids: A combined XANES and XRD study”, *Journal of Magnetism and Magnetic Materials* 323, 1203–1206 (2011).
- [7] M. Suarez, V. Rocha, A. Fernandez, J.L. Menendez, R. Torrecillas, “Synthesis and Processing of Spinel Powders for Transparent Ceramics”, *Ceramics International*, Accepted manuscript, (2013)
- [8] J.A. Aguilar-Martínez, M.I. Pech-Canul, M. Esneider, A. Toxqui, S. Shaji, “Synthesis, structure parameter and reaction pathway for spinel-type Co₂SnO₄”, *Materials Letters*, 78, 28–31, (2012)
- [9] R. Lodha, G. Oprea, T. Troczynski, “Role of Ti⁴⁺ and Sn⁴⁺ ions in spinel formation and reactive sintering of magnesia-rich ceramics”, *Ceramics International*, 37, 465–470, (2011)

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

- [10] M.M. Rahmana, S.B. Khan, M. Faisal, A.M. Asiri, K.A. Alamry, “Highly sensitive formaldehyde chemical sensor based on hydrothermally prepared spinel $ZnFe_2O_4$ nanorods”, *Sensors and Actuators B*, 171– 172, 932– 937, (2012)
- [11] R. Deng, X.T. Zhang, “Effect of Sn concentration on structural and optical properties of zinc oxide nanobelts”, *Journal of Luminescence*, 128, 1442–1446, (2008)
- [12] ดร.ประพงษ์ คล้ายสุบรรณ, แสงซินโครตรอนกับงานวิจัยทางโบราณคดี (ออนไลน์), (2014), สืบค้นจาก : http://www.slri.or.th/th/index.php?option=com_content&view=article&id=401:2011-03-15-03-57-51&catid=50:2010-11-02-00-08-36.
- [13] Farideh Jalilehvand, X-ray Absorption Spectroscopy (XAS), University of Calgary.
- [14] วันทนา คล้ายสุบรรณ, สเปกโตรสโคปีการดูดกลืนรังสีเอ็กซ์, Beamline 8: XAS, สถาบันวิจัยแสงซินโครตรอน (องค์การมหาชน) นครราชสีมา
- [15] ปิติพร ถนอมงาม, ห้องปฏิบัติการ High Performance Computing Laboratory (ออนไลน์), (2014), สืบค้นจาก: <http://www.nano.kmitl.ac.th/index.php/laboratory/324-ห้องปฏิบัติการ-high-performance-computing-laboratory.html>.
- [16] K. Samanta, A.K. Arora, R.S. Katiyar, “Local vibrational modes and Fano interaction in p-type ZnO:Sb system”, *Journal of Physics D: Applied Physics* 45, 185304, (2012) doi:10.1088/0022-3727/45/18/185304.
- [17] M.M. Sinha, J.S. Kim, “Analysis of vibrational mode and phonon density of state of aluminate spinel”, *Journal of Korean Physics Society* 43, 237-241, (2003).
- [18] A.S. Albuquerque, J.D. Ardisson, and W.A.A. Macedo, *Journal of Applied Physics*, **87**, 4352 (2000).

ข้อมูลประวัติคณณักวิจัย

1. หัวหน้าโครงการวิจัย

ชื่อ-สกุล รศ.ดร. วิษณุ เพชรภา

ตำแหน่งปัจจุบัน รองศาสตราจารย์

สถานที่ทำงาน วิทยาลัยนาโนเทคโนโลยีพระจอมเกล้าลาดกระบัง

สถาบันเทคโนโลยีพระจอมเกล้าเจ้าคุณทหารลาดกระบัง แขวงลำปลาทิว เขตลาดกระบัง

กรุงเทพฯ 10520

Email: kpewisan@gmail.com

ประวัติการศึกษา

ชื่อย่อปริญญา	สาขา	สถาบันที่จบ	ปีที่จบ
วท.บ.	ฟิสิกส์ (เกียรตินิยม)	มหาวิทยาลัยเชียงใหม่ ประเทศไทย	2535
M.S	Physics	University of Central Florida, USA	2540
ปร.ด.	ฟิสิกส์ประยุกต์	สถาบันเทคโนโลยีพระจอมเกล้าเจ้าคุณ ทหารลาดกระบัง	2550

สาขาวิจัยที่มีความชำนาญพิเศษ วัสดุพลังงาน วัสดุทางแสง นาโนเทคโนโลยี เทคโนโลยีฟิล์มบาง

ทุนการศึกษาและทุนวิจัยที่เคยได้รับ

ปี	ชื่องานวิจัย	รายละเอียด	ผู้ให้ทุน
2557-2558	การสังเคราะห์และการศึกษาโครงสร้างอย่างละเอียดของวัสดุประกอบออกไซด์เชิงซ้อน M-Zn-O โครงสร้างสปีเนล (M=Sn, Al)	หัวหน้าโครงการ	สำนักงานคณะกรรมการวิจัยแห่งชาติ
2556-2557	การสังเคราะห์ผงนาโนนำไฟฟ้า M-doped SnO ₂ (M=In, Sb, F) ด้วยวิธีพื้นฐานทางโซล-เจล เพื่อประยุกต์ใช้ในงานด้านออปโตอิเล็กทรอนิกส์	หัวหน้าโครงการ	สถาบันเทคโนโลยีพระจอมเกล้าเจ้าคุณทหารลาดกระบัง

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

2555-2556	การสังเคราะห์สารประกอบหลายหน้าที่ของ ZnO-CuO ระดับนาโนด้วยวิธีตกตะกอนร่วม	หัวหน้าโครงการ	สำนักงานคณะกรรมการวิจัยแห่งชาติ
2554-2555	การสังเคราะห์เส้นใยนาโนคอมโพสิต N-doped TiO ₂ /CuO ที่มีประสิทธิภาพการเร่งปฏิกิริยาดำรงแสงที่เพิ่มขึ้นภายใต้แสงที่มองเห็นเพื่อประยุกต์ใช้งานด้านสิ่งแวดล้อม	หัวหน้าโครงการ	สำนักงานคณะกรรมการวิจัยแห่งชาติ
2554-2556	การสังเคราะห์สารประกอบออกไซด์เชิงซ้อนที่มีอนุภาคระดับนาโนเมตรด้วยกระบวนการใช้คลื่นเสียง	ผู้ร่วมวิจัยในโครงการ	สถาบันเทคโนโลยีพระจอมเกล้าเจ้าคุณทหารลาดกระบัง (สจล.)
2553	เซ็นเซอร์จากวัสดุผสมไฮบริดนาโนสำหรับตรวจสอบพิษโลหะหนักในสิ่งแวดล้อม	ผู้ร่วมวิจัยในโครงการ	ศูนย์ความเป็นเลิศทางฟิสิกส์
2552	การพัฒนาวัสดุคอมโพสิตของโลหะออกไซด์กับวัสดุโครงสร้างนาโนเพื่อใช้งานด้านอิเล็กทรอนิกส์	หัวหน้าโครงการ	ศูนย์ความเป็นเลิศทางฟิสิกส์
2549-2551	การพัฒนาระบบการปลูกฟิล์มบางนำไฟฟ้าโปร่งใสและระบบวัดทางแสงเพื่อพิสูจน์เอกลักษณ์สมบัติฟิล์มบาง	หัวหน้าโครงการ	สำนักวิจัยนาโนเทคโนโลยีลาดกระบัง
2548-2549	การพัฒนาระบบต้นแบบลอจิกเกตทางแสงโดยใช้ฟิล์มบางสารอินทรีย์	หัวหน้าโครงการ	สจล.

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

ผลงานวิจัยที่ตีพิมพ์ในวารสารระดับนานาชาติ (2011-2016)

2011

1. K. Chongsri, S. Boonruang and **W. Pecharapa**, "N-doped MgZnO alloy thin film prepared by sol-gel method " *Material Letters*, 65 (2011), pp.1842-1845. (IF: 1.94)
2. Prayut Potirak, Chokchai Kahattha and **Wisanu Pecharapa**, "Microwave-Assisted Synthesis and Characterization of Carbon Nanotube/Zinc Oxide composites", *Journal of Nanoscience and Nanotechnology*, Vol.11, No. 9, (2011) pp. 11195-11199, (IF: 1.352)
3. Wanichaya Mekprasart, Russameeruk Noonuruk, Wirat Jareanboon and **Wisanu Pecharapa** "Quasi Solid-State Dye-Sensitized Solar Cells based on n-TiO₂/p-NiO Core-Shell Nanocomposites", *Journal of Nanoscience and Nanotechnology*, Vol.11, No. 7, (2011) pp. 6483-6489 (IF: 1.352)
4. K. Paipitak, T. Pornpra, P. Mongkotalang, W. Techitdheera and **W. Pecharapa**, "Characterization of PVA-Chitosan Nanofibers Prepared by Electrospinning", *Procedia Engineering*, 8 (2011), pp. 101-105.
5. R. Noonuruk, N. Wongpisutpaisan, P. Mukdacharoenchai, W. Techitdheera and **W. Pecharapa**, "Ozone-induced Optical Density Change of NiO Thin Films and Their Applicability as Neutral Optical Density Filter", *Procedia Engineering*, 8 (2011), pp. 212-216.
6. O. Thanomkiat, C. Kahattha, **W. Pecharapa** and W. Techitdheera, "Sol-gel based Deposition of Ti_xV_{1-x}O Films for Thermally Controlled Optical Switching Applications", *Procedia Engineering*, 8, (2011), pp. 232-236.
7. W. Mekprasart and **W. Pecharapa**, "Synthesis and Characterization of Nitrogen-doped TiO₂ and its Photocatalytic Activity Enhancement under Visible Light", *Energy Procedia*, 9, (2011), pp. 509-514.
8. B. Jandai, P. Wointranont, S. Chaiyasith, **W. Pecharapa**, "NiO/MWCNTs coated F-doped Tin Oxide Working Electrode for Hydrogen Peroxide Detection", *Energy Procedia*, 9, (2011), pp. 575-580.
9. K. Paipitak, C. Kahattha, W. Techitdheera, S. Porntheeraphat, **W. Pecharapa**, "Characterization of Sol-gel Derived Ti-doped Tungsten Oxide Electrochromic Thin Films", *Energy Procedia*, 9, (2011), pp. 446-451.
10. N. Wongpisutpaisan, P. Charoonsuk, N. Vittayakorn, W. Pecharapa, "Sonochemical Synthesis and Characterization of Copper Oxide Nanoparticles", *Energy Procedia*, 9, (2011), pp. 404-409.

2012

11. R. Noonuruk, W. Techitdheera, **W. Pecharapa**, “Characterization and ozone-induced coloration of $Zn_xNi_{1-x}O$ thin films prepared by sol-gel method”, *Thin Solid Films*, 520, (2012), pp. 2769-2775, (IF: 1.909; 2010)
12. W. Mekprasart, N. Vittayakorn and **W. Pecharapa**, “Ball-milled CuPc/TiO₂ hybrid nanocomposite and its photocatalytic degradation of aqueous Rhodamine B”, *Materials Research Bulletin*, 47, Issue 11, (2012), pp. 3114-3119 (IF: 2.105; 2011)
13. P. Mukdacharoenchai, W. Mekprasart, J. Sritharathikhun and **W. Pecharapa**, “Effect of TiO₂ compact layer on optical absorption and fluorescence performance of R6G/PMMA composite light-guided films”, *Advanced Materials Research*, 528 (2012) pp. 245-248.
14. K. Paipitak, J. Rattanak, D. Pakdeeyingyong, W. Techitdheera, S. Porntheeraphat and **W. Pecharapa**, “Enhanced electrochromic performance of sol-gel derived WO₃ thin films assisted by electrospun PVA nanofibers”, *Advanced Materials Research*, 528 (2012) pp. 249-253.

2013

15. C. Bangbai, K. Chongsri, **W. Pecharapa**, and W. Techidheera, “ Effect of Al and N Doping on Structural and Optical Properties of Sol-gel Derived ZnO Thin Films”, *Sains Malaysiana*, 42, No.2 (2013) pp. 239-246. (IF: 0.268; 2011)
16. Narongdet Wongpisutpaisan, Anucha Ruangphanit, Naratip Vittayakorn and **Wisanu Pecharapa**, “Cu-doped TiO₂ nanopowder synthesized by sonochemical-assisted process”, *Sains Malaysiana*, 42, No.2 (2013) pp. 175-181. (IF: 0.268; 2011)
17. Athapon Simpraditpan, Thanakorn Wirunmongkol, Sorapong Pavasupree, **Wisanu Pecharapa**, “Simple hydrothermal preparation of nanofibers from a natural ilmenite mineral”, *Ceramics International*, 39 (2013) pp. 2497-2502. (IF: 1.751; 2011)
18. C. Kahattha, N. Wongpisutpaisan, N. Vittayakorn and **W. Pecharapa**, “Physical properties of V-doped TiO₂ nanoparticles synthesized by sonochemical-assisted process”, *Ceramics International*, Vol. 39, supplement 1, (2013) pp. S389-S393. (IF: 1.751; 2011)
19. Thanit Tangcharoen, Anucha Ruangphanit, **Wisanu Pecharapa**, “Structural and magnetic properties of nanocrystalline zinc-doped metal ferrites (metal = Ni; Mn; Cu) prepared by sol-gel combustion method” *Ceramics International*, Vol. 39,

- supplement 1, (2013) pp. S239-S243. (IF: 1.751; 2011)
20. Athapon Simpraditpan, Thanakorn Wirunmongkol, Sorapong Pavasupree, **Wisanu Pecharapa**, “Effect of Calcination Temperature on Structural and Photocatalyst Properties of Nanofibers Prepared from Low-Cost Natural Ilmenite Mineral by Simple Hydrothermal Method”, *Materials Research Bulletin*, Vol. 48, Issue 9, September 2013, pp. 3211–3217, (IF: 1.913, 2012).
 21. Thanit Tangcharoen, Anucha Ruangphanit, Wantana Klysubun and **Wisanu Pecharapa**, “Characterization and enhanced photocatalytic performance of nanocrystalline Nisubstituted Zn ferrites synthesized by DEA-assisted sol-gel autocombustion method”, *Journal of Sol-gel Science and Technology*, Vol. 66, (2013), pp. 387-398. (IF: 1.660; 2012)
 22. Thanit Tangcharoen, Anucha Ruangphanit, Wantana Klysubun and **Wisanu Pecharapa**, “Synthesis, Characterization and Multiferroic Properties of $Ni_{0.5}Zn_{0.5}Fe_2O_4-K_{0.5}Na_{0.5}NbO_3$ Nanocomposites”, *Ferroelectrics*, Vol. 453, (2013), Issue 1, pp. 84-92 (IF: 0.415; 2012)
 23. Athapon Simpraditpan, Thanakorn Wirunmongkol, Sorapong Pavasupree and **Wisanu Pecharapa**, “Hydrothermal Synthesis of Nanofibers from Natural Ilmenite Mineral and Their Utilization for Dye-Sensitized Solar Cell” *Integrated Ferroelectrics*, Vol. 149, (2013), Issue 1, pp.135-142 (IF: 0.375; 2012)
 24. Chokchai Kahattha and **Wisanu Pecharapa**, “Effects of Reductant on Physical Properties and Formation of Vanadium Oxide Compounds Prepared by Hydrothermal Route”, *Integrated Ferroelectrics*, Vol. 149, (2013), Issue 1, pp.49-55 (IF: 0.375; 2012)
 25. Narongdet Wongpisutpaisan, Naratip Vittayakorn, Anucha Ruangphanit, and **Wisanu Pecharapa**, “ $CaCu_3Ti_4O_{12}$ ceramic synthesized by sonochemical-assisted process”, *Integrated Ferroelectrics*, Vol. 149, (2013), Issue 1, pp.56-60 (IF: 0.375; 2012)
 26. K. Chongsri, W. Techitdheera, W. Mekprasart and **W. Pecharapa**, “Al-doped ZnO Nanoparticles Synthesized by Sonochemical-assisted Method”, *Advanced Materials Research*, 770 (2013) pp. 354-357.
 27. R. Noonuruk, W. Mekprasart, N. Wongpisutpaisan, N. Vittayakorn and **W. Pecharapa**, “ SnO_2 Nanoparticle Synthesized by Ultrasonic-assisted Process”, *Advanced Materials Research*, 770 (2013) pp. 299-302.
 28. W. Mekprasart, T. Khumtong, J. Rattanak, W. Techitdheera and **W. Pecharapa**, “Effect of Nitrogen doping on Optical and Photocatalytic Properties in TiO_2 Thin films prepared by spin coating process”, *Energy Procedia*, Volume 34, 2013, Pages 746-750

29. Sineenart Suphankij, Wanichaya Mekprasart and **Wisanu Pecharapa**,

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้คัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

“Photocatalytic of N-doped TiO₂ Nanofibers prepared by electrospinning”, *Energy Procedia*, Volume 34, 2013, Pages 751-756.

30. Kankanit Phiwchang, Sininart Suphankij, Wanichaya Mekprasart and **Wisanu Pecharapa**, “Synthesis of CuO nanoparticles by precipitation method using different precursors”, *Energy Procedia*, Volume 34, 2013, Pages 740-745.
31. Kanokkorn Paipitak, Wicharn Techitdheera, Supanit Porntheeraphat and **Wisanu Pecharapa**, “Influence of Ti and Zn Dopants on Structural Properties and Electrochromic Performance of Sol-gel Derived WO₃ Thin Films”, *Energy Procedia*, Volume 34, 2013, Pages 689-696.
32. N. Thaweesaeng, S. Suphankij, W. Techitdheera and **W. Pecharapa**, Structural properties of Cu-doped ZnO nanopowder synthesized by co-precipitation method”, *Energy Procedia*, Volume 34, 2013, Pages 682-688.
33. K. Chongsri, C. Bangbai, W. Techitdheera and **W. Pecharapa**, “Characterization and Photoresponse properties of Sn-doped ZnO thin films”, *Energy Procedia*, Volume 34, 2013, Pages 721-727.
34. Sorapong Pavasupree, Kinji Onoda, Susumu Yoshikawa, Athapon Simpraditpan, **Wisanu Pecharapa**, “Characterization of Flower-like Titanate and Titania Nanowires on Titanium Plate Substrate” *Energy Procedia*, Volume 34, 2013, Pages 555-562.
35. Prasopporn Junlabhut, Sakoolkarn Boonruang, **Wisanu Pecharapa**, “Optical Absorptivity Enhancement of SiO₂ Thin Film by Ti and Ag Additive”, *Energy Procedia*, Volume 34, 2013, Pages 734-739.
36. C. Kahattha, N. Vittayakorn and **W. Pecharapa**, “Effect of sonication time and calcination temperature on physical properties of Titanium dioxide synthesized via sonochemical-assisted process”, *Advanced Materials Research*, 802 (2013) pp. 252-256.
37. K. Chongsri, S. Aunpang, W. Techitdheera and **W. Pecharapa**, “Preparation and characterization of Cu-doped ZnO sol-gel derived optical thin films”, *Advanced Materials Research*, 802 (2013) pp. 124-128.
38. S. Suphankij, W. Mekprasart and **W. Pecharapa**, “Effect of calcinations temperature on structural properties, phase transformation and photocatalytic activity of electrospun TiO₂ nanofibers”, *Advanced Materials Research*, 802 (2013) pp. 247-251.
39. K. Phiwchang, M. Phensajjai and **W. Pecharapa**, “Study of antifungal activities of CuO/ZnO nanocomposites synthesized by co-precipitation method”, *Advanced*

- Materials Research*, 802 (2013) pp. 89-93.
40. N. Pulphol, R. Muanglua, S. Niemcharoen, **W. Pecharapa**, W. Vittayakorn and N. Vittayakorn, "Magnetolectric properties of $\text{BaTiO}_3\text{-Co}_{0.5}\text{Ni}_{0.5}\text{Fe}_2\text{O}_4$ composites prepared by the conventional mixed oxide method", *Advanced Materials Research*, 802 (2013) pp. 22-26.
41. J. Rattanak, W. Mekprasart, **W. Pecharapa** and W. Techitdheera, "Photocatalytic activities under UV light of ball-milled TiO_2 photocatalysts", *Advanced Materials Research*, 802 (2013) pp. 237-241.
42. R. Noonuruk, K. Paipitak, M. Horprathum, W. Techitdheera, S. Porntheeraphat and **W. Pecharapa**, "Effect of sputtering power on physical properties and electrochromic performance of sputtered- WO_3 thin films", *Advanced Materials Research*, 802 (2013) pp. 69-73.
43. S. Kahatta, N. Chaiyo, C. Ruttanapun, W. Techitdheera, **W. Pecharapa** and N. Vittayakorn, "Microwave-assisted solution combustion synthesis and characterization of thermoelectric $\text{Ca}_3\text{Co}_2\text{O}_6$ powders", *Advanced Materials Research*, 802 (2013) pp. 84-88.
44. T. Tangcharoen, A. Ruangphanit, W. Klysubun and **W. Pecharapa**, "Sol-gel combustion synthesis and characterizations of nanocrystalline Zinc, Nickel and Nickel-Zinc ferrites", *Advanced Materials Research*, 802 (2013) pp. 64-68.

2014

45. P. Potirak, **W. Pecharapa** and W. Techitdheera, "Microwave-assisted synthesis of ZnO/MWCNT hybrid nanocomposites and their alcohol-sensing properties", *Journal of Experimental Nanoscience*, Vol.9 Issue 1, (2014) pp. 97-106, (IF: 0.875; 2012)
46. Sagulthai Kahatta, Wichan Techitdheera, Nopsiri Chaiyo, **Wisanu Pecharapa**, Banjong Boonchom & Naratip Vittayakorn, "Synthesis and Characterization of Thermochromic $\text{La}_{0.75}\text{Ca}_{0.25}\text{MnO}_3$ Perovskite Manganites Nano-powders by Microwave-assisted Solution Combustion Synthesis", *Integrated Ferroelectrics*, Vol. 150, Issue 1, pp. 96-106. (2014) (IF: 0.375; 2012).
47. N. Thaweesaeng, S. Suphankij, **W. Pecharapa** and W. Techitdheera, "Structural, optical and photo catalytic properties of Cu-doped ZnO nanoparticles synthesized by co-precipitation method", *International Journal of Nanotechnology*, Vol. 11, Issue 1-4, pp.274 -286 (2014) (IF: 1.087; 2012)
48. C. Kahattha, W. Techitdheera, N. Vittayakorn and **W. Pecharapa**, "Titanium dioxide/Vanadium oxide nanocomposites synthesized via sonochemical and

- hydrothermal process for energy storage application”, *International Journal of Nanotechnology*, Vol. 11, Issue 1-4, pp. 333-344 (2014) (IF: 1.087; 2012)
49. K. Chongsri, W. Techitdheera and **W. Pecharapa**, “Preparation, characterization and photocurrent study of sol-gel-derived Al, Mg-doped ZnO transparent thin films”, Vol. 11, Issue 1-4, pp. 263-273, *International Journal of Nanotechnology*, (2014) (IF: 1.087; 2012)
50. R. Noonuruk, W. Mekprasart, T. Supparattanasamai, T. Kanyapan, W. Techitdheera and **W. Pecharapa**, “Characterization and Phase Formation Study of ZnO:Sn Nanoparticles Synthesized by Co-precipitation Method”, *Integrated Ferroelectrics*, Vol. 156, Issue;1 pp. 209-217 (2014) (IF: 0.375; 2012).
51. T. Tangcharoen, W. Klysubun, A. Ruangphanit, and **W. Pecharapa**, “A Comparison of Cation Distribution and Valence State in Spinel Crystal Structure of Zinc and Nickel Ferrites using the Synchrotron X-ray Absorption Spectroscopy (XAS) Analysis”, *Integrated Ferroelectrics*, Vol. 155, Issue 1 pp. 80-90 (2014) (IF: 0.375; 2012).
52. T. Tangcharoen, Wantana Klysubun, Chanapa Kongmark, **Wisanu Pecharapa**, “Synchrotron X-ray Absorption Spectroscopy and Magnetic Characteristics Studies of Metal Ferrites (Metal = Ni, Mn, Cu) Synthesized by Sol-gel Auto-combustion Method”, *Physica Status Solidi:A*, Vol. 211, No. 8, pp. 1903-11 (2014) (IF: 1.525; 2013).
53. Sineenart Suphankij, Thanit Tangcharoen, Athapon Simpraditpan, Wanichaya Mekprasart, **Wisanu Pecharapa**, “Modification of Dye-sensitized Solar Cell Working Electrode using TiO₂ Nanoparticle/N-doped TiO₂ Nanofiber Composites”, *Physica Status Solidi:A*, Vol. 211, No. 8, pp. 1745-51 (2014) (IF: 1.525; 2013).
54. Russameeruk Noonuruk, Naratip Vittayakorn, Wanichaya Mekprasart and **Wisanu Pecharapa**, “Sb-doped SnO₂ nanoparticles synthesized by sonochemical-assisted precipitation process”, *Journal of Nanoscience and Nanotechnology*, 15, pp. 2564-2569 (2015) (IF: 1.339; 2013)
55. A. Simpraditpan, T. Wirunmongkol, S. Pavasupree, **W. Pecharapa**, “Efficiency Enhancement in Dye-Sensitized Solar Cell using TiO₂ /Ilmenite-derived Nanofiber Composite as Working Electrode”, *Advanced Materials Research*, 925 (2014) pp. 600-604.
56. K. Chongsri and **W. Pecharapa**, “UV Photodetector based on Al-doped ZnO Nanocrystalline Sol-gel Derived Thin Films”, *Energy Procedia*, Vol. 56, 2014, Pages 554-559. (Indexed by scopus and SJR IF= 0.39)
57. P. Junlabhut, W. Mekprasart, R. Noonuruk, K. Chongsri, **W. Pecharapa**, “Characterization of ZnO:Sn Nanopowders Synthesized by Co-precipitation Method”, *Energy Procedia*, Vol. 56, 2014, Pages 560-565. (Indexed by scopus and

SJR IF= 0.39)

58. W. Techitdheera, J. Rattanak, W. Mekprasart, **W. Pecharapa**, "Influence of Milling Time, NH₃ Additive and Annealing Temperature on Physical Properties of Modified Commercial TiO₂ Powders via Ball Milling Process", *Energy Procedia*, Vol. 56, 2014, Pages 667-672. (Indexed by scopus and SJR IF= 0.39)
59. C. Kahattha, K. Chongsri, R. Noonuruk, W. Mekprasart, W. Pecharapa, "Effect of Tin Loading on Physical Properties and Phase Transformation of As-synthesized Zn-Sn-O Compound Powder Synthesized by Co-precipitation Method", *Energy Procedia*, Vol. 56, 2014, Pages 667-672. (Indexed by scopus and SJR IF= 0.39)

2015

60. R. Noonuruk, W. Mekprasart and W. Pecharapa, "Effects of Zn-dopant on structural properties and electrochromic performance of sol-gel derived NiO thin films", *Phys. Status Solidi C*, 12, No. 6 (2015), pp. 560-563. (Indexed by scopus and SJR IF= 0.47)
61. W. Mekprasart, S. Worasawat, T. Tangcharoen and W. Pecharapa, "Characterization and effect of calcination temperature on structural Properties of spinel zinc aluminate synthesized via co-precipitation process", *Phys. Status Solidi C*, 12, No. 6 (2015), pp. 624-627 (Indexed by scopus and SJR IF= 0.47)
62. K. Chongsri and **W. Pecharapa**, "Structural Properties of Ga-doped ZnO Nanoparticles synthesized by co-precipitation process, *Integrated Ferroelectrics*, Vol. 165, issue 1, pp. 157-164 (IF: 0.357; 2014)
63. C. Wattanawikkam and **W. Pecharapa**, "Synthesis and characterization of Zn-doped TiO₂ nanoparticles via sonochemical method", *Integrated Ferroelectrics* Vol. 165, issue 1, pp. 165-173. (IF: 0.357; 2014)
64. W. Mekprasart, P. Nakhanivej, T. Tangcharoen, **W. Pecharapa**, "Effect of precursor concentration on physical properties of cube-like Zn₂SnO₄ powders synthesized by co-precipitation method", *Integrated Ferroelectrics*, Vol. 165, issue 1, pp. 136-143. (IF: 0.357; 2014)
65. Thanit Tangcharoen, Wisanu Pecharapa, Chanapa Kongmark, "Synchrotron X-ray absorption spectroscopy study of the local atomic structures and cation ordering in perovskite- and spinel-type zinc stannate synthesized by co-precipitation method", *Journal of Molecular Structure*, 1102, pp. 95-100, 2015 (IF: 1.602; 2014)
66. S. Santibenchakul, S. Chaiyasith and **W. Pecharapa**, "Fabrication and characterization of conducting PANI nanofibers via electrospinning", *Advanced Materials Research*, 1103 (2015) pp. 45-51. (Indexed by scopus and SJR IF= 0.14)

67. Wanichaya Mekprasart, Suchada Worasawat, **Wisnu Pecharapa**, “Effects of pH and temperature on physical properties of Zinc Aluminate based nanostructure synthesized via co-precipitation method”, *Advanced Materials Research*, 1103 (2015) pp. 53-59. (Indexed by scopus and SJR IF= 0.14)

2016

68. J. Kanoksinwuttipong, **W. Pecharapa**, R. Noonuruk, W. Techitdheera, “Physical and optical properties of indium oxide:tin nanoparticles synthesized by co-precipitation method”, *Key Engineering Materials*, 659 (2015) pp. 604-608. (Indexed by scopus and SJR IF= 0.19)
69. Nalita Sawangjit, Wichan Techitdheera, Wisnu Pecharapa, “Alcohol sensing properties of SnO₂/CNT nanocomposites synthesized by Microwave-assisted process”, *Key Engineering Materials*, 675-676 (2016) pp. 85-88. (Indexed by scopus and SJR IF= 0.19)
70. Wuttichai Sinornate, Krisana Chongsri and **Wisnu Pecharapa**, “Hydrothermal synthesis and characterization of ZnO:F nanorod structure”, *Key Engineering Materials* 675-676 (2016) pp. 49-52. (Indexed by scopus and SJR IF= 0.19)
71. Weerachon Phoohinkong, Wanichaya Mekprasart and **Wisnu Pecharapa**, “Photocatalytic Performance of Ball-milled Anatase/Rutile Mixed Phase TiO₂ Composite Powders”, *Key Engineering Materials*, 675-676 (2016) pp. 593-596. (Indexed by scopus and SJR IF= 0.19)
72. Krisana Chongsri, Wanichaya Mekprasart and **Wisnu Pecharapa**, Structural and optical Properties of Structural and optical Properties of F-doped ZnO nanoparticles synthesized by co-precipitation process”, *Key Engineering Materials*, 675-676 (2016) pp. 69-72. (Indexed by scopus and SJR IF= 0.19)
73. Prasopporn Junlabhut, Chakkaphan Wattanawikkam, Weerachon Phoohinkong, Wanichaya Mekprasart and **Wisnu Pecharapa**, “Effect of cobalt dopant on structural and optical properties of co-precipitated TiO₂ nanopowders”, *Key Engineering Materials*, 675-676 (2016) pp. 97-100. (Indexed by scopus and SJR IF= 0.19)
74. Somtop Santibenchakul, Suwan Chaiyasith and **Wisnu Pecharapa**, “PVP-assisted Sb-doped SnO₂ nanofibers synthesized by electrospinning process”, *Key Engineering Materials*, 675-676 (2016) pp. 150-153. (Indexed by scopus and SJR IF= 0.19)
75. W. Khamon and **W. Pecharapa**, “Acid Surface Treatment of Sol-gel derived ZnO Thin Films for Anti-reflection Coating Application”, *Key Engineering Materials*, 675-676 (2016) pp. 177-180. (Indexed by scopus and SJR IF= 0.19)

76. Wanichaya Mekprasart, Suchada Worasawat, Thanit Tangcharoen and **Wisanu Pecharapa**, "Effect of Zn:Al ratio and calcination time on structural properties of Zn-Al-O compound", *Key Engineering Materials*, 675-676 (2016) pp. 535-538. (Indexed by scopus and SJR IF= 0.19)
77. Puritut Nakhanivej, Thanit Tangcharoen, Wanichaya Mekprasart and **Wisanu Pecharapa**, "Effect of Zn:Sn Ratio and Calcination Temperature on Phase Transformation of Zn-Sn-O Compound", *Key Engineering Materials*, 675-676 (2016) pp. 539-543. (Indexed by scopus and SJR IF= 0.19)
78. Pongladda Panyajirawut, Kitiya Srithep, Chanatda Namsa, Rawiporn Kitcharoen and **Wisanu Pecharapa**, "Cobolt-doped ZnO powders by a Simple Solid-state Method", *Key Engineering Materials*, 675-676 (2016) pp. 486-489. (Indexed by scopus and SJR IF= 0.19)
79. R. Noonuruk, W. Meakprasart, N. Vittayakorn, J. Sritharathikhun, W. Pecharapa, "Physical, Electrical and Optical Properties of F/Sb Codoped SnO₂ Synthesized Via Sonochemical Process", *Ferroelectrics*, 490, Issue: 01(2016), pp. 136 –148. (IF: 0.469; 2014)
80. W. Mekprasart, T. Tangcharoen, P. Nakhanivej and W. Pecharapa, "Synthesis and characterization of cubic-like zinc stannate powders prepared by co-precipitation method", *Chiang Mai Journal of Science*, 43(2), (2016), pp 345-350. (IF: 0.371; 2014)
81. R. Noonuruk, J. Kanoksinwuttipong, W. Mekprasart, W. Techitdheera, J.Sritharathikhun and **W. Pecharapa**, "Indium Tin Oxide conductive nanoparticles synthesized by sonochemical method", *Integrated Ferroelectrics* (accepted). (IF: 0.357; 2014) being published in 2016
82. K. Chongsri J. Kanoksinwuttipong W. Techitdheera and **W. Pecharapa**, "Characterization of Ti-doped Indium Tin Oxide nanoparticles synthesized by co-precipitation process", *International Journal of Nanotechnology* (accepted), being published in 2016
83. Thanit Tangcharoen, Wantana Klysubun, Chanapa Kongmark and **Wisanu Pecharapa**, "The disordered cation distribution studies of nanosized zinc ferrite powders by synchrotron X-ray absorption spectroscopy", *International Journal of Nanotechnology* (accepted), being published in 2016
84. Somtop Santibenchakul, Suwan Chaiyasith, and **Wisanu Pecharapa**, "Sb/F-codoped SnO₂ Nanofibers synthesized by Electrospinning", *Journal of Nanoscience and Nanotechnology*, submitted. (IF: 1.556; 2014)
85. Krisana Chongsri, Wuttichai Sinornate, Kanokthip Boonyarattanakalin, and **Wisanu Pecharapa**, "Growth and characterizations of Ga/F codoped ZnO nanorods/nanodisks via hydrothermal process" *Journal of Nanoscience and*

- Nanotechnology*, submitted. (IF: 1.556; 2014)
86. Chakkaphan Wattanawikkam and Wisanu Pecharapa, “Structural, Optical and Magnetic properties of Diluted Magnetic Perovskite $ZnTiO_3$ doped with Co and Mn Prepared by Sonochemical Method”, *Journal of Nanoscience and Nanotechnology*, submitted. (IF: 1.556; 2014)
87. Chakkaphan Wattanawikkam and Wisanu Pecharapa, “Sonochemical synthesis, characterization and photocatalytic activity of perovskite $ZnTiO_3$ nanopowders”, *IEEE Transactions on Ultrasonics Ferroelectrics and Frequency Control*, submitted. (IF: 1.512; 2014)
88. Wanichaya Mekprasart and Wisanu Pecharapa, “Transparent light-guided plates based on TiO_2 /Rhodamine6G composite thin films”, *Surface and Coatings Technology*, major revision (IF: 1.998; 2014)
89. P. Junlabhut, S. Boonruang, W. Mekprasart and W. Pecharapa, “Ag nanoparticle-doped SiO_2/TiO_2 hybrid optical sensitive thin films for optical element applications”, *Surface and Coatings Technology*, Submitted. (IF: 1.998; 2014)
90. S. Santibenchakul, S. Chaayasith and W. Pecharapa. “Effect of PVP concentration on microstructure and physical properties of electrospun SnO_2 nanofibers”, *Integrated Ferroelectrics* (accepted). (IF: 0.357; 2014) being published in 2016
91. C. Kahattha, R. Noonuruk, and W. Pecharapa, “Influence of annealing temperature on optical properties of fluoride doped tin oxide films grown by the sol-gel spin-coating method”, *Integrated Ferroelectrics* (accepted). (IF: 0.357; 2014) being published in 2016

2. ผู้ร่วมวิจัย

ชื่อ-สกุล ดร. วณิชยา เมฆประสาท

ตำแหน่งปัจจุบัน อาจารย์และนักวิจัย

สถานที่ทำงาน วิทยาลัยนาโนเทคโนโลยีพระจอมเกล้าลาดกระบัง

สถาบันเทคโนโลยีพระจอมเกล้าเจ้าคุณทหารลาดกระบัง แขวงลำปลาทิว เขตลาดกระบัง
กรุงเทพฯ 10520

ประวัติการศึกษา

ชื่อย่อปริญญา	สาขา	สถาบันที่จบ	ปีที่จบ
วท.บ.	ฟิสิกส์ประยุกต์-เครื่องมือ วิทยาศาสตร์และอุตสาหกรรม	สถาบันเทคโนโลยีพระจอมเกล้า เจ้าคุณทหารลาดกระบัง	2551
ปร.ด.	นาโนวิทยาและนาโน เทคโนโลยี	สถาบันเทคโนโลยีพระจอมเกล้า เจ้าคุณทหารลาดกระบัง	2555

สาขาวิจัยที่มีความชำนาญพิเศษ (แตกต่างจากวุฒิการศึกษา)

ตัวเร่งปฏิกิริยาทางแสง ทัศนศาสตร์ วัสดุที่ใช้ในระบบบำบัดน้ำเสีย

ทุนการศึกษาและทุนวิจัยที่เคยได้รับ

ปี พ.ศ.	ทุนการศึกษาและทุนวิจัย	สถาบันที่ให้
2551	ทุนการศึกษาระดับโท-เอก	ศูนย์ความเป็นเลิศด้านฟิสิกส์
2559	ทุนวิจัย	สำนักงานคณะกรรมการวิจัยแห่งชาติ

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

ผลงานวิจัย/งานสร้างสรรค์

● ผลงานวิจัยที่ตีพิมพ์ในวารสารระดับนานาชาติ

1. **W. Mekprasart**, T. Khumtong, J. Rattanak, W. Techitdheera and W. Pecharapa, "Effect of Nitrogen Doping on Optical and Photocatalytic Properties of TiO₂ Thin Film Prepared by Spin Coating Process", Energy Procedia, (2013) 34, Pp. 746-750.
2. S. Suphankij, **W. Mekprasart**, W. Pecharapa, "Photocatalytic of N-doped TiO₂ Nanofibers Prepared by Electrospinning", Energy Procedia, (2013) 34, Pp. 751-756.
3. Russameeruk Noonuruk, **Wanichaya Mekprasart**, Narongdet Wongpisutpaisan, Naratip Vittayakorn and Wisanu Pecharapa, "SnO₂ Nanoparticle Synthesized by Ultrasonic-Assisted Process", Advanced Materials Research, (2013) 770, Pp. 299-302.
4. **Wanichaya Mekprasart**, Wirat Jarernboon, and Wicharn Techitdheera, "Modification of Working Electrode of Dye-Sensitized Solar Cell Using TiO₂ Nanoparticles/TiO₂ Nanofibers/CNT Composite", Advanced Materials Research, (2013) 802, Pp. 32-36.
5. Jiravat Rattanak, **Wanichaya Mekprasart**, Wisanu Pecharapa, and Wicharn Techitdheera, "Photocatalytic activities under UV light of ball-milled TiO₂ photocatalysts", Advanced Materials Research, (2013) 802, Pp. 237-241.
6. Sineenart Suphankij, **Wanichaya Mekprasart**, and Wisanu Pecharapa, "Effect of calcinations temperature on structural properties, phase transformation and photocatalytic activity of electrospun TiO₂ nanofibers", Advanced Materials Research, (2013) 802, Pp. 247-251.
7. R. Noonuruk, **W. Mekprasart**, N. Wongpisutpaisan, N. Vittayakorn, and W. Pecharapa, "SnO₂ Nanoparticle Synthesized by Ultrasonic-Assisted Process", Advanced Materials Research, (2013) 770, Pp. 299-302.
8. **Wanichaya Mekprasart**, Sineenart Suphankij, Thanit Tangcharoen, Athapon Simpraditpan, and Wisanu Pecharapa, "Modification of Dye-Sensitized Solar Cell Working Electrode Using TiO₂ Nanoparticle/N-doped TiO₂ Nanofiber Composites", Physica Status Solidi (a), (2014) 211, Pp. 1745-1751.
9. R. Noonuruk, **W. Mekprasart**, T. Supparattanasamai, T. Kanyapan, W. Techitdheera, and W. Pecharapa, "Characterization and Phase Formation Study of ZnO:Sn Nanoparticles Synthesized by Co-precipitation Method", Integrated Ferroelectrics, (2014) 156, Pp. 209-217.
10. **Wanichaya Mekprasart**, Suchada Worasawat, and Wisanu Pecharapa, "Effect of pH and Temperature on Physical Properties of Zinc Aluminate based

- Nanostructure Synthesized via Co-precipitation Method”, *Advanced Materials Research*, (2015) 1103, Pp. 53-59.
11. **W. Mekprasart**, S. Worasawat, T. Tangcharoen, and W. Pecharapa, “Characterization and Study Effect of Calcination Temperature on Structural Properties of Spinel Zinc Aluminate via Co-precipitation Process”, *Physica Status Solidi (c)*, (2015) 12, Pp. 624-627.
 12. **Wanichaya Mekprasart**, Puritat Nakhanivej, Thanit Tangcharoen, and Wisanu Pecharapa, “Effect of Precursor Concentration on Physical Properties of Cube-Like Zn_2SnO_4 Powders Synthesized by Co-Precipitation Method”, *Integrated Ferroelectrics*, (2015) 165, Pp. 138–145.
 13. **Wanichaya Mekprasart**, Suchada Worasawat, Thanit Tangcharoen, and Wisanu Pecharapa, “Effect of Zn:Al ratio and calcination time on structural properties of Zn-Al-O compound”, *Key Engineering Materials*, (2016) 675-676, Pp. 535-538.
 14. Puritut Nakhanivej, Thanit Tangcharoen, **Wanichaya Mekprasart**, and Wisanu Pecharapa, “Effect of Zn:Sn Ratio and Calcination Temperature on Phase Transformation of Zn-Sn-O Compound”, *Key Engineering Materials*, (2016) 675-676, Pp. 539-543.
 15. Weerachon Phoochinkong, **Wanichaya Mekprasart**, and Wisanu Pecharapa, “Photocatalytic Performance of Ball-milled Anatase/Rutile Mixed Phase TiO_2 Composite Powders”, *Key Engineering Materials*, (2016) 675-676, Pp. 593-596.
 16. **Wanichaya Mekprasart**, Thanit Tangcharoen, Puritat Nakhanivej and Wisanu Pecharapa, “Synthesis and Characterization of Cubic-like Zinc Stannate Powders Prepared by Co-precipitation Method”, *Chiang Mai Journal of Science*, article in press.

การเสนอผลงานวิชาการ

- การนำเสนอผลงานวิชาการระดับนานาชาติ

1. **W. Mekprasart**, T. Khumtong, J. Rattanak, W. Techitdheera and W. Pecharapa, “Effect of Nitrogen Doping on Optical and Photocatalytic Properties of TiO_2 Thin Film Prepared by Spin Coating Process”, *Eco-Energy and Materials Science and Engineering Symposium 2012*, 5-8 December 2012, Ubon Ratchatani, Thailand.
2. S. Suphankij, **W. Mekprasart**, W. Pecharapa, “Photocatalytic of N-doped TiO_2 Nanofibers Prepared by Electrospinning”, *Eco-Energy and Materials Science and Engineering Symposium 2012*, 5-8 December 2012, Ubon Ratchatani, Thailand.

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

3. J. Rattanak, **W. Mekprasart**, W. Pecharapa, W. Techitdheera, "Investigation of milling time on particle size reduction and photo-induced activity performance of commercial TiO_2 for optical energy harvesting applications", *The International Conference on Photonics Solutions (ICPS 2013)*, May 26-28, 2013, Pattaya City, Thailand.
4. **Wanichaya Mekprasart**, Wirat Jarebboon and Wicharn Techitdheera, "Modification of Working Electrode of Dye-Sensitized Solar Cell Using TiO_2 Nanoparticles/ TiO_2 Nanofibers/CNT Composite", *International Conference on Engineering, Applied Science, and Technology (ICEAST 2013)*, August 21-24, 2013, Bangkok, Thailand.
5. **Wanichaya Mekprasart**, Suchada Worasawat, and Wisanu Pecharapa, "Effect of pH and Temperature on Physical Properties of Zinc Aluminate based Nanostructure Synthesized via Co-precipitation Method", *Proceeding of International Conference on Safe and Sustainable Nanotechnology (in conjunction with 4th German-Thai Symposium on Nanoscience and Nanotechnology) (GTSNN2014)*, October 14-17, 2014, Phitsanulok, Thailand.
6. **W. Mekprasart**, S. Worasawat, T. Tangcharoen, and W. Pecharapa, "Characterization and Study Effect of Calcination Temperature on Structural Properties of Spinel Zinc Aluminate via Co-precipitation Process", *Proceeding of 19th International Conference on Ternary and Multinary Compounds (ICTMC-19)*, September 1-5, 2014, Niigata, Japan.
7. Thanaphon Kansa-ard, Somtop Santibenchakul, **Wanichaya Mekprasart**, and Wisanu Pechrapa, "Photo-induced Polymerization of Polyaniline and PVA/polyaniline Composite", *Proceeding of The 8th International Conference on Materials Science and Technology (MSAT 2014)*, December 15-16, 2014, Bangkok, Thailand.
8. Suchada Worasawat, **Wanichaya Mekprasart**, and Wisanu Pecharapa, "Synthesis of Zinc Aluminate nanoparticles via Co-precipitation process by Varied Annealing Temperatures for Dye Adsorbent Application", *Proceeding of Joint Conference in Renewable Energy and Nanotechnology (JCREN 2014)*, December 22-23, 2014, Kanchanaburi, Thailand.
9. **W. Mekprasart**, P. Nakhanivej, T. Tangcharoen, and W. Pecharapa, "Effect of precursor concentration on physical properties of cube-like Zn_2SnO_4 powders synthesized by co-precipitation method", *Proceeding of 3rd Southeast Asia Conference on Thermoelectrics (SACT 2014)*, December 22-24, 2014, Pakse, LAO PDR.
10. **Wanichaya Mekprasart**, Suchada Worasawat, Thanit Tangcharoen, and Wisanu Pecharapa, "Effect of Zn:Al ratio and calcination time on structural properties of

Zn-Al-O compound”, Proceeding of 2nd International Conference on Applied Physics and Material Applications (ICAPMA 2015), May 28-30, 2015, Pattaya City, Thailand.

11. Jiraporn Sosripa, Chockchai Kahattha, **Wanichaya Mekprasart**, and Wisanu Pecharapa, “Structural and optical properties of Sm-doped ZnAl₂O₄ prepared via solid state reaction process”, Sakon Nakhon Rajabhat University International Conference (SNRU-IC 2015), July 24, 2015, Sakon Nakhon, Thailand.
12. **Wanichaya Mekprasart**, Thanit Tangcharoen, Puritat Nakhnivej and Wisanu Pecharapa, “Synthesis and Characterization of Cubic-like Zinc Stannate Powders Prepared by Co-precipitation Method”, the 10th International Conference on the Physical Properties and Application of Advanced Materials (ICPMAT2015), November 28-30, 2015, Chiang Mai, Thailand.

- การนำเสนอผลงานวิชาการระดับชาติ

1. **W. Mekprasart**, C. Kahattha, R. Noonuruk, K. Chongsri, and W. Pecharapa, “Effect of Reducing Agent on Structural and Physical Properties of Tin Oxide Synthesized by Solvothermal Method”, Siam Physics Congress 2013, 20-22 March 2013, Chang Mai, Thailand.

ภาคผนวก

ก. บทความที่ตีพิมพ์จากงานวิจัย



เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

Effect of Precursor Concentration on Physical Properties of Cube-Like Zn_2SnO_4 Powders Synthesized by Co-Precipitation Method

Wanichaya Mekprasart, Puritat Nakhaviej, Thanit Tangcharoen & Wisanu Pecharapa

To cite this article: Wanichaya Mekprasart, Puritat Nakhaviej, Thanit Tangcharoen & Wisanu Pecharapa (2015) Effect of Precursor Concentration on Physical Properties of Cube-Like Zn_2SnO_4 Powders Synthesized by Co-Precipitation Method, *Integrated Ferroelectrics*, 165:1, 138-145, DOI: [10.1080/10584587.2015.1063917](https://doi.org/10.1080/10584587.2015.1063917)

To link to this article: <http://dx.doi.org/10.1080/10584587.2015.1063917>



Published online: 22 Oct 2015.



Submit your article to this journal [↗](#)



Article views: 9



View related articles [↗](#)



View Crossmark data [↗](#)

Effect of Precursor Concentration on Physical Properties of Cube-Like Zn_2SnO_4 Powders Synthesized by Co-Precipitation Method

WANICHAYA MEKPRASART, PURITAT NAKHANIVEJ,
THANIT TANGCHAROEN, AND WISANU PECHARAPA*

College of Nanotechnology, King Mongkut's Institute of Technology
Ladkrabang (KMITL), Bangkok 10520, Thailand

Cube-like Zinc stannate (Zn_2SnO_4) spinel powders were synthesized by co-precipitation method using chloride starting precursors of zinc and tin. The influence concentration of precursors on relevant physical properties of Zn_2SnO_4 was investigated by increasing concentration of precursor material at 0.1 to 0.4 M (Zn:Sn at ratio 1:1). Structural properties of as-synthesized and Zn_2SnO_4 crystal were characterized by X-ray diffraction (XRD), scanning electron microscope (SEM) and X-ray absorption spectroscopy (XAS). The results indicate that as-prepared material without calcination process is in cubic symmetry of zinc hydroxy stannate ($ZnSn(OH)_6$) affirmed by SEM and XRD results. Meanwhile, spinel phase of Zn_2SnO_4 with strong crystalline and eminent cubic structure can be achieved after calcination at 1000° C. Homogenous dispersion, high crystallinity and good cubic structure of Zn_2SnO_4 powders are occurred at higher concentration of precursors. Moreover, the oxidation state of these samples were investigated by the Zn K-edge and Sn L3-edge X-ray absorption near edge structure (XANES) using the synchrotron radiation light source. The analyses of XANES spectra revealed that the oxidation state of Zn was +2 and Sn valence was +4 in all Zn_2SnO_4 samples, which well corresponds to the theoretical values.

Keywords Cube-like structure; precursor concentration; Zn_2SnO_4

1. Introduction

Nowadays, the global energy resource is rapidly decreasing while the energy consumption is extremely expanded relating to the important worldwide problems. Therefore, new functional energy materials have been intensively researched for the compensation of traditional one. Among of energy materials, complex metal oxide is considerably explored due to its suitable properties in energy field. There are several reports on the unique performance of spinel-type oxide semiconductors such as high sensitivity in gas sensitive materials, good conductivity of alternative transition conducting oxide and excellent absorptivity in solar light [1–3]. The chemical formula of spinel structure is AB_2O_4 which A divalent cations located in tetrahedral plane (A-sites) and B trivalent or tetravalent cations occupied in octahedral plane (B-sites) surrounding with oxygen anions closed pack in face-centered cubic

Received December 22, 2014; in final form May 22, 2015.

*Corresponding author. E-mail: kpewisan@gmail.com

Color versions of one or more of the figures in the article can be found online at www.tandfonline.com/ginf.

with Fd3m space group [4]. Meanwhile, inverse spinel structure is an alternative arrangement by swapping divalent ions in half of trivalent ions hence divalent cations in A-site occupy in tetrahedral and octahedral sites [5]. One of attractive inverse spinel materials is zinc stannate (Zn₂SnO₄) because of its exceptional properties in photocatalytic activity, high electron mobility, high electrical conductivity and low visible absorption. Generally, Zn₂SnO₄ material is a wide band gap n-type semiconductor and stable in the inverse spinel structure with a face-centered cubic (fcc) unit cell. One half of Zn²⁺ anions occupy at one half of the octahedral B-sites and all of the tetrahedral A-sites, meanwhile, Sn⁴⁺ tetravalent anions locate at the other half of the octahedral sites [6]. Due to excellent potential of inverse spinel Zn₂SnO₄ properties, it can be utilized in energy applications including gas sensor [7], synergistic flame retardants [8], photoelectrode in dye-sensitized solar cell [9], luminescence materials [10], anode material for Li-ion batteries [11], and degradation of organic pollutant [12].

There are several methods to synthesize Zn₂SnO₄ powders such as hydrothermal [13], spray pyrolysis [14], solid state reaction [15], mechano-chemical grinding method [16], and supercritical water in a batch reactor [17]. X. Hou and co-worker reported that excellent cycling stability and reversibility of Zn₂SnO₄ material prepared by solid state reaction could be alternative as possible anode material in Li-ion batteries [18]. B. Li and research group synthesized Zn₂SnO₄ – SnO₂ heterojunction nanocomposites via co-precipitation method assisted by ultrasonic treatment for working electrode material in dye-sensitized solar cells. Device efficiency with Zn₂SnO₄ nanocomposite electrode could be increased up to 1.29% comparing to reference device with pure Zn₂SnO₄ [19]. Meanwhile, nanosized Zn₂SnO₄ particles reported by F.X. Wang and collaboration were synthesized via hydrothermal process in water/ethylene glycol mixed solution using different type of amines. Due to high surface area per volume in nano range, Zn₂SnO₄ nanoparticles had been utilized as photocatalyst in photocatalytic activity for H₂ evolution from ethanol aqueous solution [20]. From previous published works, high purity and strong crystallinity of inverse spinel Zn₂SnO₄ with high performance exhibited the feasibility in many fields of practical applications. Among of potential material synthesis, co-precipitation process is one of interesting technique for high yield and large scale of the production. The major advantages of this method include simplicity, low-cost, and rapid process time. Moreover, uniform powder, small particles and pure product can be obtained via this process. Moreover, the formation of Zn-Sn-O compound by varying Zn:Sn ratio via co-precipitation method had been researched in previous work [21]. Mostly, the crucial preparation factors in precipitation method are focused on pH and calcination temperature. However, the effect of chloride precursor concentration on physical properties of Zn₂SnO₄ has rarely been reported. In this work, the effort has been carried out to synthesize Zn₂SnO₄ by simple co-precipitation method at room temperature under the variation of precursor concentration.

2. Experimental Details

All reagents were analytical reagent grade and used without further purification. Mixed solution of ZnCl₂ (Ajax Finechem) and SnCl₄ · 5H₂O (Sigma-Aldrich) were prepared with distilled water and stirred under vigorous magnetic stirrer. The concentration of two chloride precursor materials were varied at 0.1, 0.2, 0.3, and 0.4 M (Zn:Sn at ratio 1:1). Clear solution was precipitated by adding dropwise of 0.5M NaOH until pH at 14. White precipitate was gradually occurred throughout colloid solution following by washed with distilled water for several times until pH reached to 7. The precipitate was dried in the oven at 100°C for

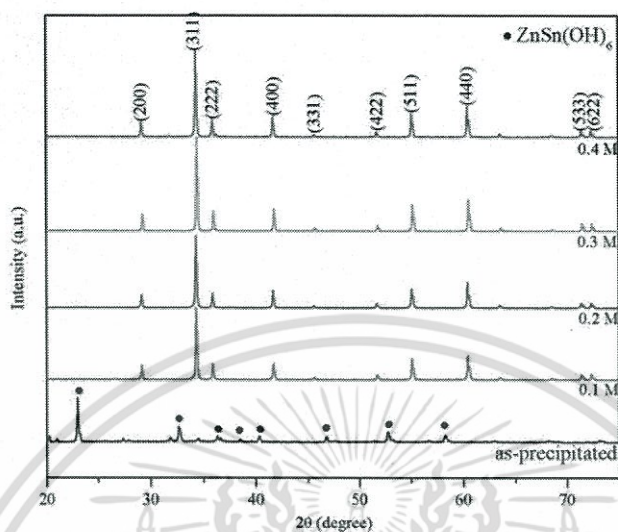


Figure 1. XRD patterns of Zn_2SnO_4 powders at pH 14 with different precursor concentration.

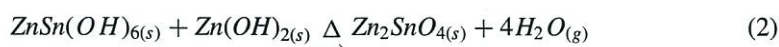
24 h before calcined at 1000°C in alumina crucible for 7 h to obtain stable phase material. Finally, Zn_2SnO_4 powder were kept in dry place to avoid the moisture. Structural properties of all samples were characterized by X-ray diffraction (XRD, PANalytical X'Pert PRO). Data was collected over 2θ in range of 20° to 80° using $\text{Cu-K}\alpha$ with wavelength 1.5406 \AA . Surface morphologies were monitored by scanning electron microscope (SEM, JEOL JSM-6510) with magnification at 5000x. Meanwhile, X-ray absorption near edge structure (XANES) of Zn K -edge (9659 eV) and Sn $L3$ -edge was recorded in the transmission mode using a Ge (220) double-crystal monochromator at the beamline 8 of the Synchrotron Light Research Institute (SLRI), Nakhon Ratchasima, Thailand.

3. Results and Discussion

XRD diffraction patterns of Zn_2SnO_4 powder prepared via co-precipitation method with different precursor concentration calcined at 1000°C are illustrated in Fig. 1. For as-prepared sample, XRD pattern is compatible with $ZnSn(OH)_6$ that developed by ion exchange between Zn-Sn cations from chloride precursor and OH^- anion from NaOH solution during co-precipitated reaction following by equation (1);



However, the product of $Zn(OH)_2$ is not detected in XRD pattern due to its naturally amorphous phase. The intermediate product of $ZnSn(OH)_6$ and $Zn(OH)_2$ could be further dehydrated and transformed to stable Zn_2SnO_4 phase following this reaction,



Therefore, calcination process is crucial for the decomposition of as-prepared sample to stable Zn_2SnO_4 ternary oxide material. After calcined powder at 1000°C , the characteristic peaks at 2θ of 29.2° , 34.4° , 36.0° , 41.7° , 45.7° , 52.5° , 55.2° , 60.5° , 71.6° , and 72.1°

Table 1Crystallite size of Zn₂SnO₄ powder with different precursor concentration from XRD data

Precursor concentration (M)	Crystallite size (nm)
0.1	66
0.2	88
0.3	86
0.4	74

are ascribed to (200), (311), (222), (400), (331), (422), (511), (440), (533) and (622) planes, respectively according to JCPDF reference pattern, No. 74–2184. All characteristic peaks indicate that Zn₂SnO₄ powder after calcination is mainly in pure spinel structure without contaminated composition. This result confirms that the intermediate products in hydroxide group are completely transformed to stable spinel oxide due to high thermal energy corresponding to previous work of B. Li and research group [19]. Moreover, good crystallinity and strong structure of Zn₂SnO₄ are evidently occurred by the increase of precursor concentration as shown in XRD patterns. For the confirmation of this assumption, Zn₂SnO₄ crystallite size can be interpreted from XRD peak width at 311 plane of spinel phase calculated by Scherrer equation;

$$D = \frac{\kappa\lambda}{\beta \cos \theta} \quad (3)$$

where D is average crystallite size, κ is the shape factor (0.9), λ is the wavelength of incident x-ray Cu K_{α} ($\lambda = 1.541 \text{ \AA}$), β is the full width at the half maximum (FWHM) on 2θ scale and θ is the Bragg's diffraction angle. The average of Zn₂SnO₄ crystallite size at different concentration is approximately 66–90 nm as informed in Table 1. From the calculation, it can be suggested that strong crystallinity and large crystallite size of Zn₂SnO₄ is significantly changed as precursor concentration increases.

Surface morphologies of as-prepared sample and calcined Zn₂SnO₄ powders at different concentration monitored by SEM images are illustrated in Fig. 2. For as-prepared sample depicted in Fig. 2(a), the formation of micro-cube ZnSn(OH)₆ is formed after complete precipitate reaction according to XRD pattern. Moreover, the agglomeration of Zn(OH)₂ amorphous phase surrounds on the cube structure. After calcination process in Fig. 2(b)–(e), fine micro-cube and uniform structure are evidently obtained in Zn₂SnO₄ crystalline due to the agglomeration of small polycrystalline in the matrix and the decomposition of anhydrous ZnSn(OH)₆ from precursor material. As concentration increased, Zn₂SnO₄ cube is insignificantly developed, however, the formation in strong cube structure and small crystalline and amorphous phase are evidently vanished under high precursor concentration. The effect of precursor concentration on Zn₂SnO₄ stable cube structures is depended on the amount of precursor ions in the solution. At lower concentration, Zn²⁺ and Sn⁴⁺ metal ions from precursor material are insufficient to the formation in cubic structure after saturated precipitation as depicted in SEM results. Meanwhile, large amount of starting ions is produced at higher precursor concentration resulting to good formation and perfect crystalline in cubic structure. It is observed that Zn₂SnO₄ formation in complete cube structure is obtained by the optimization of precursor concentration at 0.3 M according to XRD results.

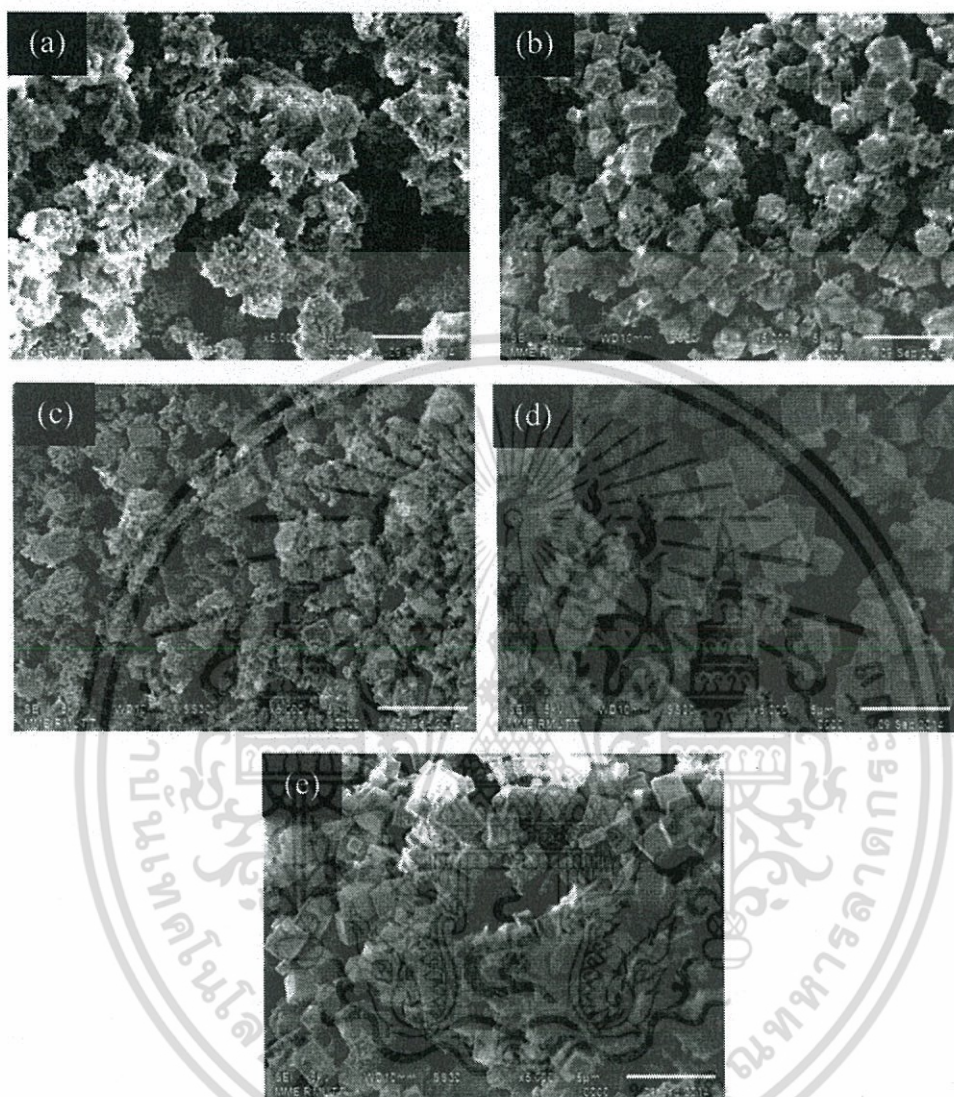


Figure 2. SEM images of Zn_2SnO_4 powders at pH 14 (a) as-prepared, after calcined at 1000°C with precursor concentration (b) 0.1 M, (c) 0.2 M, (d) 0.3 M and (e) 0.4 M.

The experimental X-ray absorption near-edge structure (XANES) spectra of Zn_2SnO_4 powders synthesized with different precursor concentrations (0.1 to 0.4 M) are illustrated in Fig. 3. All samples measured at Zn K-edge (Fig. 3a) and Sn L3-edge (Fig. 3b) in transmission mode including reference standard materials (ZnO and SnO_2). For Zn K-edge XANES spectra (Fig. 3a), it can be clearly seen that the absorption energy of all Zn_2SnO_4 powders (~ 9659 eV) is similar to a standard ZnO, which confirms the 2+ oxidation state of zinc ions for these samples [22]. In case of Sn L3-edge XANES spectra, the absorption energy of each sample (~ 3929 eV) is close to SnO_2 spectrum. This result suggests that oxidation states of Sn ions for these samples are 4+ [21]. Moreover, the Sn L3-edge XANES

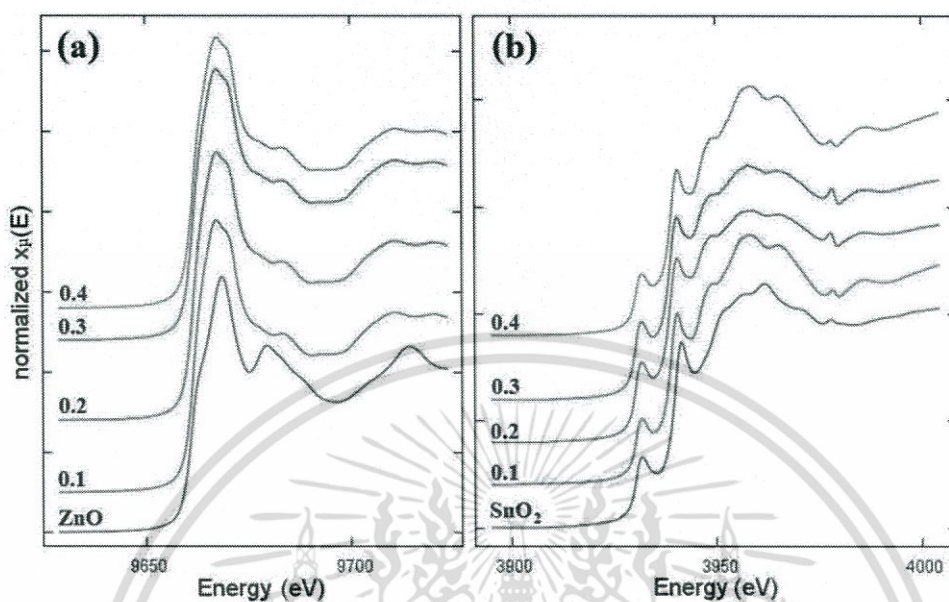


Figure 3. Experimental XANES spectra at (a) Zn K-edge and (b) Sn L₃-edge of Zn₂SnO₄ powders synthesized with different concentration of precursor material.

spectrum of all samples show identical feature as presented in SnO₂ spectrum. These results indicate that all Sn⁴⁺ cations in Zn₂SnO₄ compounds are in octahedrally coordinated by 6 oxygen atoms [22].

4. Conclusion

In summary, cube-spinel phase of Zn₂SnO₄ powder was successfully synthesized by co-precipitation process accompanying calcination at 1000°C. After co-precipitation process, the augmentation in cubic ZnSn(OH)₆ surrounding with Zn(OH)₂ amorphous was initially produced according to noticeable peaks in XRD and its morphology in SEM results. Therefore, complete inverted spinel Zn₂SnO₄ could be obtained after calcination process due to high thermal energy resulting to the decomposition of hydroxide group and the improvement of its crystallinity. After calcined at 1000°C, Zn₂SnO₄ powder is in dense and strong cubic structure following the increase of concentration. With increasing precursor concentration, strong Zn₂SnO₄ crystal was occurred accompanying with the averaged crystallite size of approximately 66–90 nm. The development of Zn₂SnO₄ structure was occurred by the influence of high precursor ions as increasing precursor concentration leading to stable and strong structure in the product. Moreover, Zn₂SnO₄ formation interpreting from the insignificant change in XANES spectra was designated as the 2+ oxidation state of zinc ions and 4+ oxidation state of tin ion in inverse spinel structure after calcination at different condition. Therefore, it could be deduced that the optimized condition for stable cubic structure of Zn₂SnO₄ powder is obtained at 0.3 M of precursor concentration.

Acknowledgments

Authors would like to express thanks for Rajamangala of Technology Thanyaburi (RMUTT) for XRD measurement and beamline 8 at the Synchrotron Light Research Institute (SLRI) for XANES measurement.

Funding

This work has been supported by King Mongkut's Institute of Technology Ladkrabang (KMUTL) research fund.

References

1. A. Jain, R. K. Baranwal, A. Bharti, Z. Vakil, and C. S. Prajapati, Study of Zn-Cu Ferrite Nanoparticles for LPG Sensing. *Sci. World J.*, 790359, (2013) doi: 10.1155/2013/790359
2. L. C. Nehru, and C. Sanjeeviraja, Controllable Growth of Zn_2SnO_4 Nanostructures by Urea Assisted Microwave-assisted Solution Combustion Process. *J. Ceram. Process Res.* **14** 606–609, (2013).
3. L. Kaluža, B. Orel, G. Dražič, and M. Kohl, Sol-gel Derived $CuCoMnO_x$ Spinel Coatings for Solar Absorbers: Structural and Optical Properties. *Sol. Energ. Mat. Sol. C* **70**, 187–201 (2001).
4. K.E. Sickafus, and J.M. Wills, Structure of Spinel. *J. Am. Ceram. Soc.* **82**, 3279–3292 (1999).
5. A. Kitajou, J. Yoshida, S. Nakanishi, S. Okada, and J. Yamaki, Cathode Properties of Mn-doped inverse spinels for Li-ion battery. *J. Power Sources* **244**, 658–662 (2013).
6. Y. Sato, J. Kiyohara, A. Hasegawa, T. Hattori, M. Ishida, N. Hamada, N. Oka, and Y. Shigesato, Study on Inverse Spinel Zinc Stannate, Zn_2SnO_4 , as Transparent Conductive Films Deposited by RF Magnetron Sputtering. *Thin Solid Films* **518**, 1304–1308 (2009).
7. Y. Q. Jiang, X. X. Chen, R. Sun, Z. Xiong, and L. S. Zheng, Hydrothermal Syntheses and Gas Sensing Properties of Cubic and Quasi-cubic Zn_2SnO_4 . *Mater. Chem. Phys.* **129**, 53–61 (2011).
8. A. Petsoma, S. Roengsumran, A. Ariyaphattanakul, and P. Sangvanich, An Oxygen Index Evaluation of Flammability for Zinc Hydroxystannate and Zinc Stannate as Synergistic Flame Retardants for Acrylonitrile-butadiene-styrene Copolymer. *Polym. Degrad. Stabil* **80**, 17–22 (2003).
9. M. Liu, J. Yang, S. Feng, H. Zhu, J. Zhang, G. Li, and J. Peng, Composite Photoanodes of Zn_2SnO_4 Nanoparticles Modified SnO_2 Hierarchical Microspheres for Dye-sensitized Solar Cells. *Mater. Lett.* **76**, 215–218 (2012).
10. L. Wang, X. Zhang, X. Liao, and W. Yang, A Simple Method to Synthesize Single-crystalline Zn_2SnO_4 (ZTO) Nanowires and their Photoluminescence Properties. *Nanotechnology* **16**, 2928–2931 (2005).
11. K. Kim, A. Annamalai, S. H. Park, T. H. Kwon, M. W. Pyeon, and M. J. Lee, Preparation and Electrochemical Properties of Surface-charge-modified Zn_2SnO_4 Nanoparticles as Anodes for Lithium-ion Batteries. *Electrochim. Acta* **76**, 192–200, (2012).
12. E. L. Foletto, J. M. Simões, M. A. Mazutti, S. L. Jahn, E. I. Muller, L. S. F. Pereira, and E. M. M. Flores, Application of Zn_2SnO_4 Photocatalyst Prepared by Microwave-assisted Hydrothermal Route in the Degradation of Organic Pollutant under Sunlight. *Ceram. Int.* **39**, 4569–4574 (2013).
13. K. Wang, Y. Huang, H. Huang, Y. Zhao, X. Qin, X. Sun, and Y. Wang, Hydrothermal Synthesis of Flower-like Zn_2SnO_4 Composites and their Performance as Anode Materials for Lithium-ion Batteries. *Ceram. Int.* **40**, 8021–8025 (2014).
14. I. Stambolova, K. Konstantinov, K. Kovacheva, P. Peshev, and T. Donchev, Spray Pyrolysis Preparation and Humidity Sensing Characteristics of Spinel Zinc Stannate Thin Films. *J. Solid State Chem.* **128**, 305–309, (1997).
15. Q. Ma, S. Wu, and Y. Fan, Synthesis and Microwave Dielectric Properties of Zn_2SnO_4 Ceramics. *Ceram. Int.* **40**, 1073–1080 (2014).

16. I. Stambolova, A. Toneva, V. Blaskov, D. Radev, Y. Tsvetanova, S. Vassilev, and P. Peshev, Preparation of Nanosized Spinel Stannate, Zn₂SnO₄, from a Hydroxide Precursor. *J. Alloy. Compd.* **391**, L1–L4 (2005).
17. J. W. Lee, and C. H. Lee, Synthesis of Zn₂SnO₄ Anode Material by Using Supercritical Water in a Batch Reactor. *J. Supercrit. Fluid.* **55**, 252–258 (2010).
18. X. Hou, Q. Cheng, Y. Bai, and W. F. Zhang, Preparation and Electrochemical Characterization of Zn₂SnO₄ as Anode Materials for Lithium Ion Batteries. *Solid State Ionics* **181**, 631–634 (2010).
19. B. Li, L. Luo, T. Xiao, X. Hu, L. Lu, J. Wang, and Y. Tang, Zn₂SnO₄–SnO₂ Heterojunction Nanocomposites for Dye-sensitized Solar Cells. *J. Alloy. Compd.* **509**, 2186–2191 (2011).
20. F. X. Wang, J. Long, Z. Ding, T. Yan, G. Zhang, Z. Zhang, H. Lin, and X. Xianzhi, Hydrothermal Synthesis, Characterization, and Photocatalytic Properties of Zn₂SnO₄. *J. Solid State Chem.* **182**, 517–514, (2009).
21. R. Noonuruk, W. Mekprasart, T. Supparattanasamai, T. Kanyapan, W. Techitdheera, and W. Pecharapa, Characterization and Phase Formation Study of ZnO:Sn Nanoparticles Synthesized by Co-precipitation Method. *Integr. Ferroelectr.* **156**, 58–66 (2014).
22. A. S. Albuquerque, J. D. Ardisson, and W. A. A. Macedo, Nanosized Powders of NiZn Ferrite: Synthesis, Structure, and Magnetism. *J. Appl. Phys.* **87**, 4352–4357 (2000).



Effect of Zn:Al ratio and calcination time on structural properties of Zn-Al-O compound

Wanichaya Mekprasart^{1,a*}, Suchada Worasawat^{1,b}, Thanit Tangcharoen^{1,c}
and Wisanu Pecharapa^{1,d}

¹College of Nanotechnology, King Mongkut's Institute of Technology Ladkrabang, Bangkok, 10520, Thailand

^awani.mek@gmail.com, ^bswoswat@gmail.com, ^cthanitt@hotmail.com, ^dkpewisan@gmail.com

Keywords: Zn-Al-O compound, Zn:Al ratio, Calcination time, Structural properties

Abstract. Zn-Al-O compounds were successfully synthesized via co-precipitation method at pH 8 followed by calcination process at 900 °C. Influence of different precursor (Zn:Al) ratio and calcination time on their structural properties and formation have been investigated. Varying Zn:Al ratio was conducted at 2:1, 1:1, 1:2 and 1:4 with different calcination time at 0, 2, 4, and 6 h. Phase transformation and morphologies were characterized by X-ray diffraction and field-emission scanning electron microscope. Moreover, chemical bonding of Zn-Al-O compound was analyzed by Raman spectroscopy. The results indicated that chemical bonding between Zn-Al oxide evidentially occurred in all samples in composite form and spinel structure. In addition, the amount of Al content considerably contributes to significant aggregation in zinc aluminate (ZnAl₂O₄) spinel crystalline phase affirmed by XRD result. Meanwhile, SEM images reveal high crystallinity and strong formation of the compound obtained by prolong calcined period.

Introduction

Zinc oxide (ZnO) is a well-recognized n-type metal oxide semiconductor with wide direct band gap (3.37 eV), good piezoelectric property and great exciton binding energy at room temperature [1]. Due to its outstanding structural, electrical, and optical properties, various applications have been created based on ZnO material, for example, piezoelectric transducers, gas sensor, and solar cells [2-4]. Meanwhile, ZnO-based compounds have been considered to be one of the efficient materials comparing to the others. There are several types of ZnO compounds offering the improvement its properties. ZnO alloying with suitable metal ion is an effective route to adjust its optical bandgap. The enhancement of piezoelectricity has been performed by doping with lithium or vanadium in ZnO because of lattice distortion in its structure [5]. Meanwhile, mechanical and optical properties can be enhanced by composite route with compatible compounds. Increasing absorptivity in the visible light region, promoting electron-hole pair separation, and activating in photocatalytic activity under sunlight can be accomplished by the incorporation of CuO on ZnO surface [6]. Most works with ZnO alloying and composite have been carried out on bulk materials or films. Alternatively, complex ZnO compound with other metal oxide is a kind of potential material due to nanoscale regime, symmetry structure, and high surface area per volume [7]. Several formula of ZnO compounds can be preferably oriented in spinel phase; ZnM₂O₄ (M = Al, Ga, Fe, In, Sn, Sb, Ti, Mn, V, Cr). Aluminum (Al) can be considered as one proper loading element for improving ZnO properties since the electrical conductivity of ZnO is significantly improved by the influence of Al doping resulting from extra electron after the modification [8]. Because of ion substitution by small Al ionic radius, the disorder locations created in the crystal host structure is important for the enhancement of ZnO properties [9]. Therefore, this research focuses on the effect of high Al concentration for ZnO compound formation synthesized via co-precipitation method. The several types of ZnO compound can be founded in different ratio of Al doping.

ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

Experiment

Zn-Al-O compounds were prepared by co-precipitation method using zinc chloride (ZnCl_2) and aluminum chloride ($\text{AlCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) purchased from Ajax. Zn:Al ratio was varied at 2:1, 1:1, 1:2 and 1:4 in distilled water (500 ml) stirring until clear solution was reached. After that aqueous ammonia solution (30% PA-ACS, UNILAB) as precipitating agent was dropped in the mixture at pH 8 followed by continuous stirring for 1 h. White precipitate was filtered and repeatedly washed with distilled water until neutral condition (pH 7) then dried overnight at 80 °C. Finally, the precipitates were calcined at 900 °C for differently designated periods of 0, 2, 4 and 6 h to obtain the Zn-Al-O compounds. Structural properties of Zn-Al-O compounds prepared at different conditions were analyzed by X-ray diffraction (XRD; X'Pert PRO PANalytical) and field-emission scanning electron microscope (FE-SEM; JSM-634DF). Meanwhile, chemical structure of the compounds was determined by Raman spectroscopy (Thermo SCIENTIFIC) in the region of 250-1800 cm^{-1} .

Results and Discussion

XRD diffraction patterns of Zn-Al-O compounds prepared via co-precipitation with different Zn:Al ratio and calcined time are shown in Fig. 1. At low Al precursor concentration at 2:1 (Zn:Al), the prominence of ZnO crystalline in hexagonal structure is identified in XRD pattern at 2θ of 31.7°, 34.5°, 36.6°, 47.5°, 56.5°, 62.7°, 67.8°, and 69.0° relating to (110) (002) (101) (102) (110) (103) (112) and (202) planes, respectively (JCPDS No. 36-1451). Meanwhile, the XRD patterns of secondary phase of spinel ZnAl_2O_4 located at $2\theta = 31.3^\circ, 36.8^\circ, 45.0^\circ, 49.1^\circ, 55.6^\circ, 59.4^\circ, 65.3^\circ, 74.1^\circ,$ and 77.4° corresponding to (220) (311) (400) (331) (422) (511) (440) (620) and (533) planes (JCPDF, No. 05-0669) are also observed indicating the complete formation in the composite form. However, ZnO phase is decreased by the addition of Al precursor concentration at Zn:Al ratio 1:1. It can be seen that broader peaks of the sample at higher Al concentration were obtained indicating to the formation of small crystalline of ZnAl_2O_4 as shown in Fig. 1(a). The mechanisms of the ZnO and ZnAl_2O_4 formation via co-precipitation method with ion exchange of Zn-Al cations and NH_3 precipitating agent accompanying with calcination process are proposed in our previous work [10]. Meanwhile, strong and large ZnAl_2O_4 crystalline can be obtained with increasing calcination time interpreting from the sharpness and narrowness of XRD peak due to the increase of thermal energy in the system as illustrated in Fig. 1(b).

Raman spectra of Zn-Al-O compounds prepared at different Zn:Al ratio and calcined period are shown in Fig. 2. At low Al loading, distinct Raman shifts positioned at 329, 380, 436, 579, and 654 cm^{-1} are ascribed to Zn-O bonding of ZnO main phase [11]. Additional Raman peaks located at 419 and 659 cm^{-1} are attributed to E_g and T_{2g} scattering mode of ZnAl_2O_4 in spinel structure [12]. As Al content increases, the Raman spectra relating to Raman-active modes of pure ZnAl_2O_4 phase are heightened. Further notice of the broadening in Raman peaks suggests that ZnAl_2O_4 is in small crystalline structure due to low excitation energy in the condition of higher Al concentration. As calcination time increases, Raman characteristic peak in all condition is found to be identical. This result suggests that ZnO compound is enduringly stable in its structure under high temperature situation.

FE-SEM images of surface morphology of as-prepared and calcined Zn-Al-O compounds at different Zn:Al ratios and calcined periods are displayed in Fig. 3. Nearly spherical particle shape is evidently occurred at low aluminum concentration due to prefer orientation in ZnO particles as illustrated in Fig. 3(a) and (b). At higher Al ratio as observed in Fig. 3(c) and (d), the rearrangement of small particles takes place because of high dispersion of Al ion. High agglomeration of as-prepared powder in micro range is initiated due to non-heat treatment resulting to uniform structure in form of hydroxide product as illustrated in Fig. 3(e). After calcination process in Fig. 3(f) and (g), the development of fine particles is evidently obtained in strong crystalline of Zn-Al-O compounds due to the evaporation of absorbed water molecule and decomposition of anhydrous $\text{Zn}(\text{OH})_2$ and $\text{Al}(\text{OH})_3$ from precursor materials. As calcined time increases, grain size of the compound is

developed to good spherical particles because of high energy for the formation of strong crystallized particles.

Summary

Zn-Al-O compounds were successfully carried out by co-precipitation process with different precursor ratios and calcined periods. XRD patterns suggest that the presence of ZnO and ZnAl₂O₄ phase in the composite form with spherical shape are detected at lower Al loading. With increasing Al concentration, ZnO phase is diminished while ZnAl₂O₄ phase in pure spinel structure is dominant. The augmentation, enlarged particles and strong crystallinity of ZnO compound were originated owing to long calcination periods according to FE-SEM results. The optimized condition for the ZnAl₂O₄ formation was obtained at Zn:Al ratio 1:2 after calcination process for

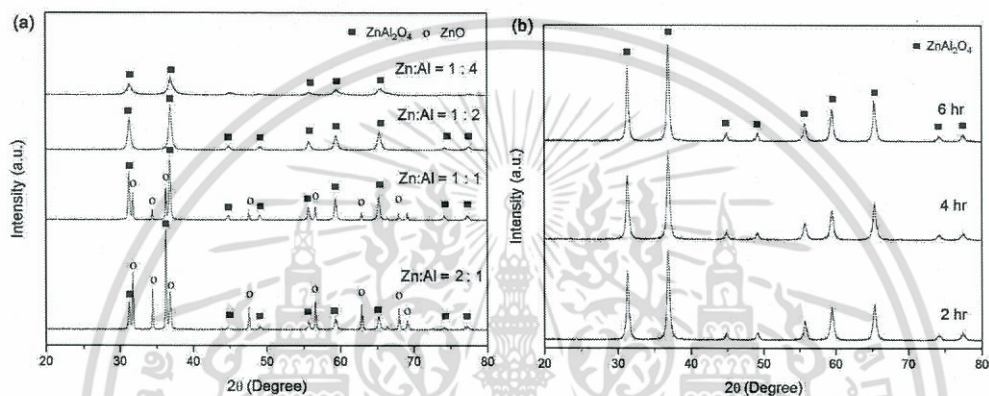


Fig. 1. XRD patterns of Zn-Al-O compounds (a) Zn:Al ratio and (b) calcined time at 900 °C.

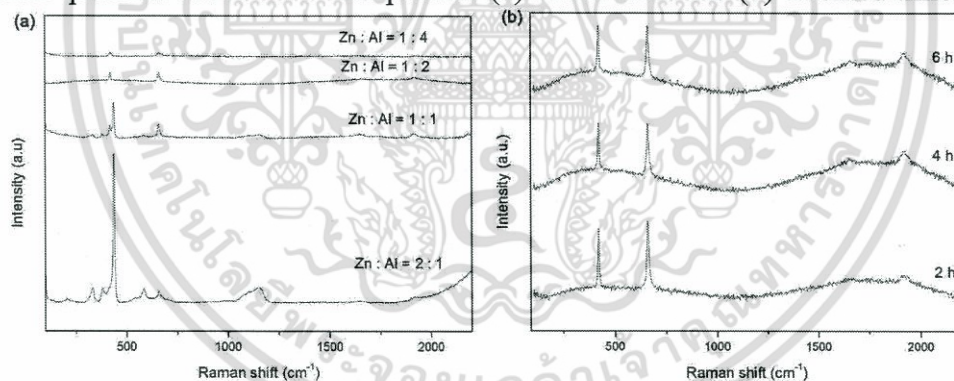


Fig. 2. Raman spectra of Zn-Al-O compounds (a) Zn:Al ratio and (b) calcined time at 900 °C.

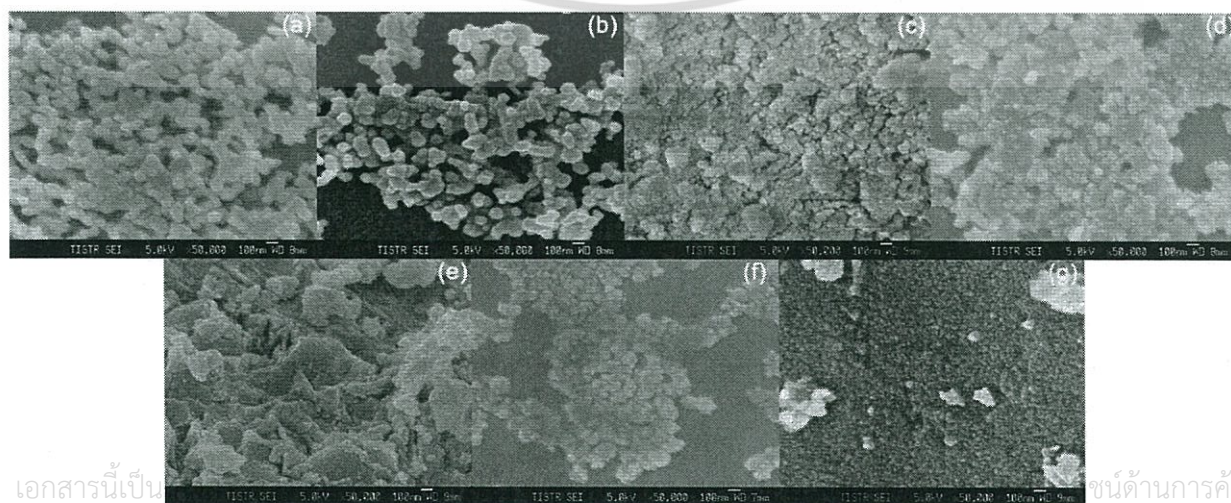


Fig. 3. FE-SEM images of Zn-Al-O compounds at different (a)-(d) Zn:Al ratio (2:1, 1:1, 1:2 and 1:4) and (e)-(g) calcination time at 0, 2 and 4 h.

4 h. Meanwhile, Raman results suggest that the formation of ZnO/ZnAl₂O₄ composite can be obtained after calcination process in this method accompanying the presence of Zn-O and Zn-O-Al bonds. As Al doping content increases, pure ZnAl₂O₄ phase is obtained in small crystallite size interpreting from the boarded peaks in Raman result.

Acknowledgement

This work has partially been supported by the National Nanotechnology Center (NANOTEC), NSTDA, Ministry of Science and Technology, Thailand, through its program of Center of Excellence Network. Authors would like to express deep thank to King Mongkut's Institute of Technology Ladkrabang Research Fund (KMIL) in contact No. KREF045711 for financial support and Rajamangala University of Technology Thanyaburi (RMUTT) for XRD measurement.

References

- [1] M. Karimi, M. Ezzati, S. Akbari, M.B. Lejbini, ZnO microparticles, ZnO nanoparticles and Zn_{0.9}Cu_{0.1}O nanoparticles toward ethanol vapor sensing: A comparative study, *Curr. Appl. Phys.* 13 (2013) 1758-1764.
- [2] C.T. Pan, Z.H. Liu, Y.C. Chen, C.F. Liu, Design and fabrication of flexible piezo-microgenerator by depositing ZnO thin films on PET substrates, *Sensor. Actuat. A-Phys.* 159 (2010) 96-104.
- [3] N. Han, X. Wu, L. Chai, H. Liu, Y. Chen, Counterintuitive sensing mechanism of ZnO nanoparticle based gas sensors, *Sensor. Actuat. B-Chem.* 150 (2010) 230-238.
- [4] T. Ganesh, J.H. Kim, S.J. Yoon, B.H. Kil, N.N. Maldar, J.W. Han, S.H. Han, Photoactive curcumin-derived dyes with surface anchoring moieties used in ZnO nanoparticle-based dye-sensitized solar cells, *Mater. Chem. Phys.* 123 (2010) 62-66.
- [5] A. Mhamdi, A. Boukhachem, M. Madani, H. Lachheb, K. Boubaker, A. Amlouk, M. Amlouk, Study of vanadium doping effects on structural, opto-thermal and optical properties of sprayed ZnO semiconductor layers, *Optik* 124 (2013) 3764-3770.
- [6] R. Saravanan, S. Karthikeyan, V.K. Gupta, G. Sekaran, V. Narayanan, A. Stephen, Enhanced photocatalytic activity of ZnO/CuO nanocomposite for the degradation of textile dye on visible light illumination, *Mater. Sci. Eng. C* 33 (2013) 91-98.
- [7] B. Xu, F. Wu, X. Zhao, H. Liao, Benzotriazole removal from water by Zn-Al-O binary metal oxide adsorbent: Behavior, kinetics and mechanism, *J. Hazard. Mater.* 184 (2010) 147-155.
- [8] O. Gürbüz, S. Güner, Role of annealing temperature on electrical and optical properties of Al-doped ZnO thin films, *Ceram. Inter.* 41 (2015) 3968-3974.
- [9] A. Alkahlout, N. Al Dahoudi, I. Grobelsek, M. Jilavi, P.W. de Oliveira, Synthesis and characterization of aluminum doped zinc oxide nanostructures via hydrothermal route, *J. Mater.* (2014) 235638, <http://dx.doi.org/10.1155/2014/235638>.
- [10] W. Mekprasart, S. Worasawat, W. Pecharapa, Effect of pH and temperature on physical properties of zinc aluminate based nanostructure synthesized via co-precipitation method, *Adv. Mater. Res.* 1103 (2015) 53-59.
- [11] K. Samanta, A.K. Arora, R.S. Katiyar, Local vibrational modes and Fano interaction in p-type ZnO:Sb system, *J. Phys. D: Appl. Phys.* 45 (2012) 185304, doi:10.1088/0022-3727/45/18/185304.
- [12] M.M. Sinha, J.S. Kim, Analysis of vibrational mode and phonon density of state of aluminate spinel, *J. Korean Phys. Soc.* 43 (2003) 237-241. และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

Effect of Zn:Sn Ratio and Calcination Temperature on Phase Transformation of Zn-Sn-O Compound

Puritut Nakhanivej^{1, a}, Thanit Tangcharoen^{1, b}, Wanichaya Mekprasart^{1, c}
and Wisanu Pecharapa^{1, d}

¹College of Nanotechnology, King Mongkut's Institute of Technology Ladkrabang,
Bangkok, 10520, Thailand

^ap.nakhanivej@outlook.com, ^bthanitt@hotmail.com, ^cwani.mek@gmail.com,
^dkpewisana@gmail.com

Keywords: Zn-Sn-O compound, precursor ratio, phase transformation

Abstract. Zn-Sn-O powders were synthesized by simple co-precipitation method combined with calcination process using zinc chloride ($ZnCl_2$) and tin (IV) chloride pentahydrate ($SnCl_4 \cdot 5H_2O$) as starting precursors of Zn and Sn in aqueous solution. The effect of precursors ratio on phase structure of Zn-Sn-O compound was investigated by varying ratio of Zn:Sn in the co-precipitation system. For the effect of calcination temperature, the as-precipitated product obtained at Zn:Sn ratio of 1:1 was calcined at different temperatures (400-900°C) to study phase transformation. Structural properties of as-precipitated and after-calcined powders were characterized by X-ray diffraction (XRD) while surface morphologies of final products were observed by scanning electron microscope (SEM), and thermogravimetric analysis (TGA) was used to study their thermal properties. The results indicate that the XRD pattern of Zn-Sn-O powders obtained at ratio of Zn greater than Sn can be assigned to mixed phase of ZnO and Zn_2SnO_4 . On the other hand the XRD patterns of products obtained at ratio of Sn greater than Zn confirm a mixture of SnO_2 and Zn_2SnO_4 . For the effect of calcination temperature, the rarely spinel phase of Zn_2SnO_4 begin occur with mixed phase of ZnO and SnO_2 at the calcination temperature of 600°C and pure spinel structure can be obtained at the temperature above 900°C.

Introduction

Interest in Zn-Sn-O compound has gradually increased in the recent years because of its attractive properties in great photocatalytic activity, high electron mobility, high electrical conductivity and attractive optical properties [1]. One of an important member in Zn-Sn-O compound is Zn_2SnO_4 (so-called zinc stannate) due to the stability of their structure. Normally, Zn_2SnO_4 is an n-type ternary semiconductor with wide band gap of 3.6 eV and electron mobility $10-15 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$ [2]. In the bulk state, Zn_2SnO_4 , is the stable phase in the system ZnO-SnO₂. It has a fully inverse spinel structure in face-centered cubic (fcc) unit cell with space group $Fd3m$ and there is $Z = 8$ formula units per cubic cell. Thus, Zn^{2+} ions occupy tetrahedral voids and Zn^{2+} and Sn^{4+} ions randomly occupy octahedral voids [3]. According to the Zn_2SnO_4 properties above, it can be applied in a widespread application fields including gas sensor [4], photoelectrodes in dye-sensitized solar cell [5], and photocatalyst to degrade organic pollutant [6].

There are several processing routes such as hydrothermal [7], co-precipitation [8], and mechanochemical grinding method [9] have been employed to synthesize various kinds of functional metal-oxide materials. Among these methods, the co-precipitation method combined with calcination process has been proven to be a simple and effective way to prepare well-crystallized of Zn_2SnO_4 . I. Stambolova *et al.* reported that Zn_2SnO_4 could be obtained by thermal decomposition of Zinc hydroxystannate ($ZnSn(OH)_6$) at the temperature above 900 °C [9]. The synthesis of Zn_2SnO_4 nanoparticles by hydrothermal using Na_2CO_3 as a new mineralizer was reported by A. Annamalai *et al.* The results showed that Zn_2SnO_4 products had the particle size in the range of

20 nm to 50 nm which can be applied for dye-sensitized solar cell [7]. From mentioned previous works, spinel structures can also create large deviations from stoichiometry. High point defect concentrations, such as oxygen vacancies are present in non-stoichiometric spinel structure. The metal ions disorder and stoichiometry have an influence on Zn_2SnO_4 properties. To the best of our knowledge, the effect of precursor ratio and calcination temperature on phase transformation and physical properties of Zn-Sn-O compound product have rarely been reported. In this work, we synthesized the Zn-Sn-O compound by simple co-precipitation method at room temperature under the variation of precursor ratios. In calcination process, the as-precipitated powders were calcined at different temperatures to investigate phase transformation in Zn-Sn-O system.

Experimental

Zinc chloride ($ZnCl_2$) (Ajax Finechem) and tin (IV) chloride pentahydrate ($SnCl_4 \cdot 5H_2O$) (Sigma-Aldrich) were used as the zinc and tin sources, respectively. 0.25 M 100 ml of both precursors (Zn:Sn at ratio 1:1) and 100 ml of various precursor ratios (Zn:Sn at ratio 2:1, 3:1, 4:1, 1:2, 1:3, and 1:4) were prepared and mixed under vigorous magnetic stirring. Clear solution was precipitated at room temperature by adding dropwise of 0.5 M NaOH until pH value in the system of 14 was reached. The precipitated product was washed with distilled water for several times until pH reached to 7. After that, the precipitate was dried in the oven at 100 °C for 24 h. The various precursor ratios samples were calcined at 1000°C for 7 h to obtain well-crystallization. Moreover, the ratio of 1:1 sample was calcined from 400°C to 900°C for 7 h to study phase transformation.

Structural properties of all samples were characterized by X-ray diffraction (XRD, PANalytical X'Pert PRO) using X-ray source is $CuK\alpha$ with wavelength 1.5406 Å. Surface morphologies of samples were observed by scanning electron microscope (SEM, JEOL JSM-6510). Thermal property of as-precipitated powder was investigated by thermogravimetric analysis technique (TGA, Netzsch TG 209F3) in oxygen-nitrogen atmosphere, ranging from 32°C to 900°C at heating rate of 10°C/min.

Results and Discussion

Effect of Zn:Sn Ratio

Zn-Sn-O compound synthesized by co-precipitation method with different precursor ratios calcined at 1000 °C were investigated by XRD and their corresponding diffraction patterns are shown in **Fig. 1**. The XRD patterns of samples obtained at ratio of Zn greater than Sn (Zn:Sn ratio at 2:1, 3:1, and 4:1) can be assigned to mixed phase of ZnO and Zn_2SnO_4 . This can be arisen from excessive Zn ion in the co-precipitation system. The peaks at 29.2°, 34.4°, 35.9°, 42.7°, 45.7°, 51.7°, 55.1°, 60.5°, 71.5°, and 72.4° are assigned to (200), (311), (222), (400), (331), (422), (511), (440), (533), and (622) diffraction planes of Zn_2SnO_4 , respectively. Meanwhile, the peaks at 31.8°, 36.3°, 47.6°, 56.7°, 62.9°, and 68.0° are ascribed to (100), (101), (102), (110), (103), and (112), diffraction planes of ZnO, respectively. These XRD patterns show that the structures are crystalline in spinel phase for Zn_2SnO_4 and wurtzite phase for ZnO. However, The XRD patterns of samples obtained at ratio of Sn greater than Zn (Zn:Sn ratio at 1:2, 1:3, and 1:4) can be identified as SnO_2 and Zn_2SnO_4 . This also attributes to excessive Sn ion in the reaction. The peaks at 26.6°, 34.0°, 38.0°, 55.1°, 57.9°, 61.9°, 64.8°, and 66.0° were assigned to (110), (101), (200), (220), (002), (310), (112), and (301) diffraction planes of SnO_2 rutile phase, respectively.

Surface morphologies were observed by SEM images as shown in **Fig. 2** (2:1 and 1:2 samples). It is clearly seen that both samples have a uniform distribution cube-like morphology due to the preferred orientation of hydroxide precursor, $ZnSn(OH)_6$. The cubic of 2:1 sample is more uniform and smaller than cubic of 1:2 sample. This is probably due to more complete ion exchange in the co-precipitation system.

ไม่มีกรณนี้ใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

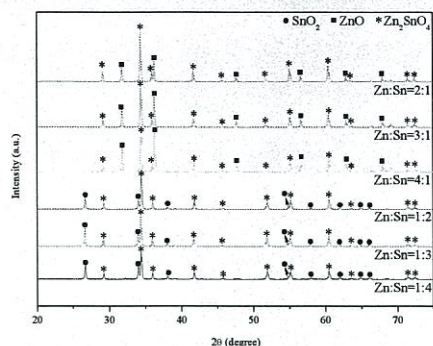


Fig. 1 XRD patterns of calcined Zn_2SnO_4 particles obtained at pH14 with different Zn:Sn ratios.

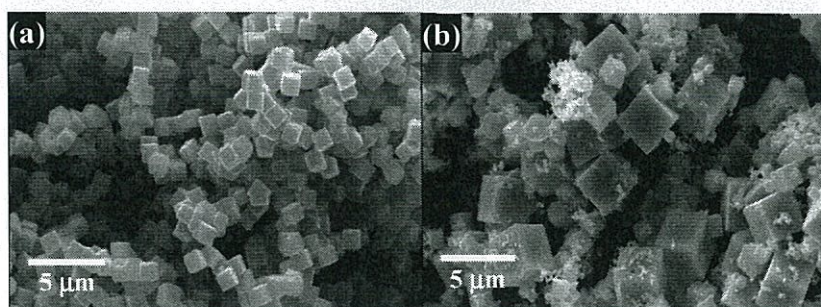


Fig. 2 SEM images of calcined Zn_2SnO_4 particles obtained at pH14 with Zn:Sn ratio of 2:1(a) and 1:2(b).

Effect of Calcination Temperature

Thermal analysis of the as-precipitated powders obtained at Zn:Sn ratio of 1:1 and dried at 100°C is shown in **Fig. 3**. One small mass loss could be observed on the TG curve at the temperature 216.2°C (mass loss 14.34%) that could be attributed to thermal decomposition from $ZnSn(OH)_6$ to metastable zinc stannate, $ZnSnO_3$, and the evaporation of three water molecules according to the equation Eq. 1. The calculated mass loss of water molecules is almost the same as experimental data.



Fig. 4 shows XRD patterns of the as-precipitated and calcined samples. For as-precipitated samples, all diffraction peaks can be indexed to $ZnSn(OH)_6$ that can be developed by ion exchange between Zn^{2+} and Sn^{4+} cations from chloride precursors and OH^- anion from NaOH in the co-precipitation system. Moreover, $Zn(OH)_2$ can be also developed in this reaction, but it is not found in diffraction peaks because in general, it has amorphous phase. The as-precipitated of $ZnSn(OH)_6$ and $Zn(OH)_2$ can be transformed to be stable Zn_2SnO_4 phase by thermal decomposition. After calcination at 400°C to 500°C , the results can be seen only XRD patterns of ZnO, but when the temperature increased to 600°C , the rare XRD patterns of spinel phase of Zn_2SnO_4 and SnO_2 began to occur while the patterns of ZnO gradually decreased. The diffraction peaks of Zn_2SnO_4 became sharp and suggested the high crystallinity of spinel phase at the temperature of 800°C while ZnO and SnO_2 phase are decreased and rarely found in XRD pattern. Therefore, it can be predicted that the pure spinel structure can be obtained at the temperature above 900°C [9].

SEM images of as-precipitated powders obtained at Zn:Sn ratio of 1:1 and calcined at different temperature are shown in **Fig. 5**. Surface morphology of samples before and after calcined differ slightly and can be observed in form of cube-like morphologies. It can be deduced that Zn-Sn-O compound is stable at high temperature and well-maintained morphologies after calcination process. However, when the calcination temperature is increased, the particles can be seen in form of cube-like agglomeration due to grain growth and higher crystallinity as seen in XRD results.

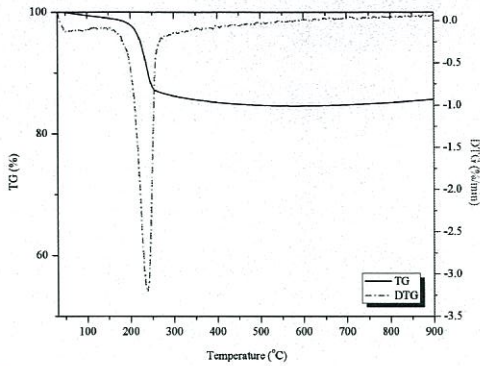


Fig. 3 TGA-DTG curve of the as-precipitated particles without calcination process.

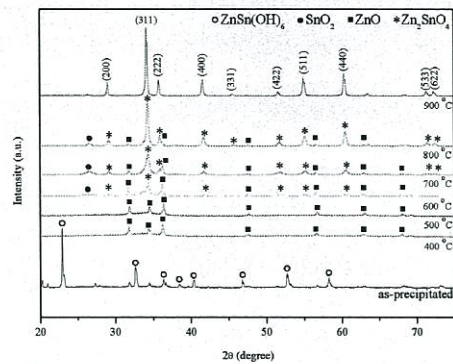


Fig. 4 XRD patterns of as-precipitated and after-calcined Zn_2SnO_4 particles at different calcination temperatures (400-900°C) obtained at pH14 with Zn:Sn ratio of 1:1.

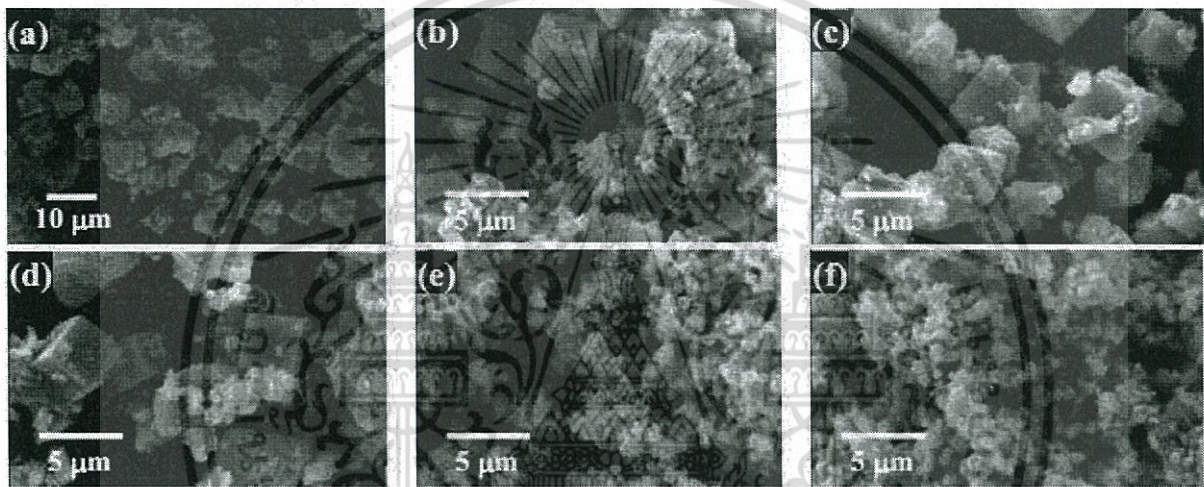


Fig. 5 SEM images of as-precipitated(a) and after-calcined Zn_2SnO_4 particles at 400(b), 500(c), 600(d), 700(e), and 800(f)°C obtained at pH14 with Zn:Sn ratio of 1:1.

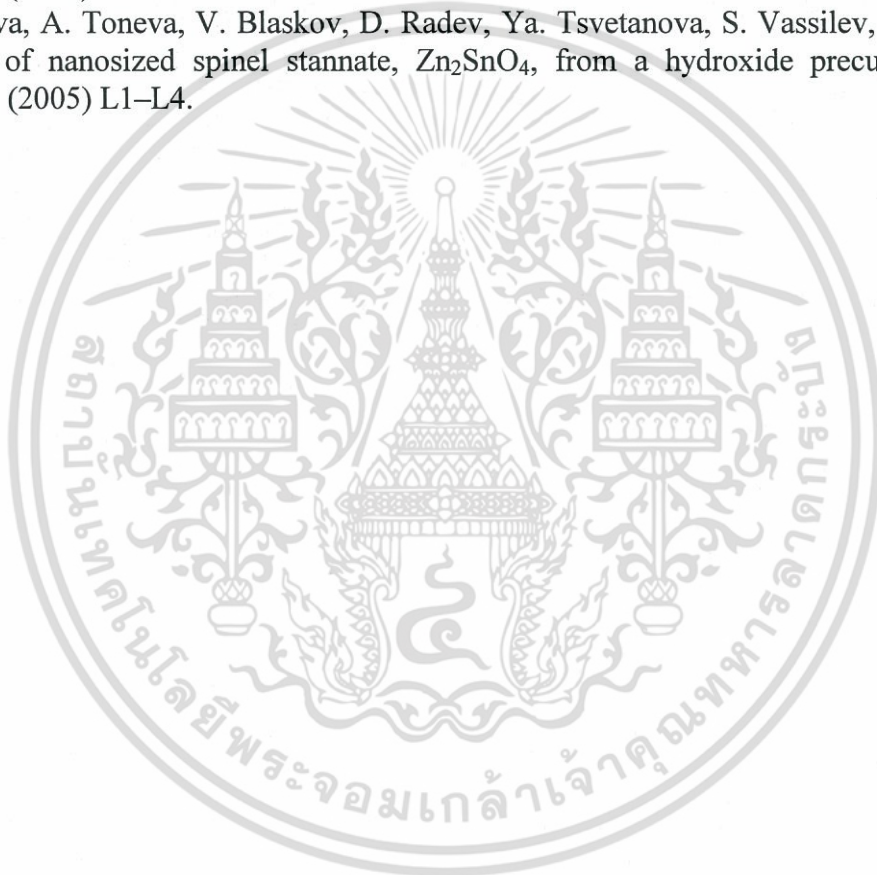
Summary

In this work, we reported the effect of precursors ratio in the reaction and calcination temperature on structural properties and phase transformation of uniform cube-like Zn-Sn-O compound synthesized by co-precipitation method combined with the calcination process. The results showed that ZnO and SnO₂ phase can be detected if Zn and Sn cations excess in the co-precipitation system, respectively. The surface morphologies are insignificantly changed by varying precursor ratio and calcination temperature due to thermal stability of products. Pure stable Zn_2SnO_4 in spinel structure can be obtained by thermal decomposition of ZnSn(OH)_6 and Zn(OH)_2 at the temperature above 900°C with Zn:Sn precursors ratio of 1:1.

References

- [1] X. Fu, X. Wang, J. Long, Z. Ding, T. Yan, G. Zhang, Z. Zhang, H. Lin, and X. Xianzhi Fu, Hydrothermal synthesis, characterization, and photocatalytic properties of Zn_2SnO_4 , *J. Solid State Chem.* 182 (2009) 517-514.
- [2] V. Sepelak, S.M. Becker, I. Bergmann, S. Indris, M. Scheuermann, A. Feldhoff, C. Kubel, M. Bruns, N. Sturzl, A.S. Ulrich, M. Ghafari, H. Hahn, C.P. Grey, K.D. Becker, and P. Heitjans, Nonequilibrium structure of Zn_2SnO_4 spinel nanoparticles, *J. Mater. Chem.* 22 (2012) 3117.
- [3] K.E. Sickafus and J.M. Wills, Structure of Spinel, *J. Am. Ceram. Soc.* 82 (1999) 3279-3292.

- [4] Y.Q. Jiang, X.X. Chen, R. Sun, Z. Xiong, L.S. Zheng, Hydrothermal syntheses and gas sensing properties of cubic and quasi-cubic Zn_2SnO_4 , *Mater. Chem. Phys.* 129 (2011) 53–61.
- [5] B. Li, L. Luo, T. Xiao, X. Hu, L. Lu, J. Wang, Y. Tang, Zn_2SnO_4 – SnO_2 heterojunction nanocomposites for dye-sensitized solar cells, *J. Alloys Compd.* 509 (2011) 2186–2191.
- [6] E.L. Foletto, J.M. Simões, M.A. Mazutti, S.L. Jahn, E.I. Muller, L.S.F. Pereira, and E.M.M. Flores, Application of Zn_2SnO_4 photocatalyst prepared by microwave-assisted hydrothermal route in the degradation of organic pollutant under sunlight, *Ceram. Int.* 39 (2013) 4569–4574.
- [7] A. Annamalai, D. Carvalho, K.C. Wilson, M.J. Lee, Properties of hydrothermally synthesized Zn_2SnO_4 nanoparticles using Na_2CO_3 as a novel mineralizer, *Mater. Charact.* 61 (2010) 873–881.
- [8] A.R. Babar, S.B. Kumbhar, S.S. Shinde, A.V. Moholkar, J.H. Kim, and K.Y. Rajpure, Structural, compositional and electrical properties of co-precipitated zinc stannate, *J. Alloys Compd.* 509 (2011) 7508–7514.
- [9] I. Stambolova, A. Toneva, V. Blaskov, D. Radev, Ya. Tsvetanova, S. Vassilev, and P. Peshev, Preparation of nanosized spinel stannate, Zn_2SnO_4 , from a hydroxide precursor, *J. Alloys Compd.* 391 (2005) L1–L4.



เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้



Synthesis and characterization of cubic-like zinc stannate powders prepared by co-precipitation method

Wanichaya Mekprasart, Thanit Tangcharoen, Puritat Nakhnivej and Wisanu Pecharapa*

College of Nanotechnology, King Mongkut's Institute of Technology Ladkrabang (KMITL), Bangkok, 10520, Thailand.

*Author for correspondence; e-mail: kpewisan@gmail.com

Received: 15 September 2015

Accepted: 12 November 2015

ABSTRACT

Spinel-type zinc stannate (Zn_2SnO_4) powders were synthesized by co-precipitation method using zinc chloride and tin chloride as the precursors for Zn and Sn sources, respectively. Co-precipitation process is one of effective techniques due to non-complex system, short process time, high yield, large scale production and cost-effectiveness comparing to other methods. The influence of calcination temperature in the range of 900 °C to 1100 °C on the structure, morphologies and cation distribution were studied using various characterization techniques. A single spinel structure phase formation after-calcined powders are confirmed by X-ray diffraction (XRD) results meanwhile scanning electron microscope (SEM) showed the appearance of cubic-like shape. The aggregation of particle and strong crystallinity was distinctly increased resulting to their greater size by the effect of high calcined temperature. Moreover, the non-equilibrium site occupancy of zinc (Zn^{2+}) and tin (Sn^{4+}) ions was investigated through Zn *K*-edge and Sn *L3*-edge investigated by X-ray absorption (XAS) spectra via the synchrotron radiation light source. Compared with the calcined temperature sample, XANES spectra revealed that the oxidation state of Zn was +2 and Sn valence was +4 in all spinel Zn_2SnO_4 samples which well corresponds to the theoretical values.

Keywords: Calcination, Co-precipitation, Cube-like structure, Zn_2SnO_4

1. INTRODUCTION

The ternary semiconducting oxide spinel-type zinc stannate, Zn_2SnO_4 , is an important member of stannate family. Interest in this kind of oxide has greatly increased in the last decade because of its fascinating properties in photocatalytic activity, high electrical conductivity and low visible absorption [1]. Generally, Zn_2SnO_4 is n-type semiconductor

with wide band gap of 3.6 eV and electron mobility of 10-15 $cm^2 V^{-1} s^{-1}$ [2]. In the bulk state, Zn_2SnO_4 is stable in the totally inverse spinel structure, which Zn^{2+} cations occupy in both tetrahedral (*A*) and octahedral (*B*) sites meanwhile Sn^{4+} cations occupy in octahedral (*B*) sites [3, 4]. To describe the cations distribution, the structural formula of spinel

can be written as $(\text{Zn}^{2+}) [\text{Sn}^{4+}\text{Zn}^{2+}] \text{O}_4$, where parentheses and square bracket are assigned to *A* and *B*-sites, respectively. According to the Zn_2SnO_4 properties, it can be applied in many fields of applications such as gas sensor, synergistic flame retardants, dye-sensitized solar cell, luminescence materials, anode electrode for Li-ion batteries, and degradation of organic pollutant [5-10].

To obtain Zn_2SnO_4 , many techniques have been proposed to synthesize this kind of oxide powders such as hydrothermal, spray pyrolysis, solid state reaction, supercritical water in a batch reactor, and mechano-chemical grinding method [11-15]. Stambolova *et al.* [15] reported that Zn_2SnO_4 could be obtained by thermal decomposition of zinc hydroxystannate, $\text{ZnSn}(\text{OH})_6$, at the temperature above 900 °C. Wang *et al.* [16] doped Dy^{3+} ion into Zn_2SnO_4 spheres by co-precipitation method and investigated the photoluminescence and photocatalytic properties of their products. Ali *et al.* [1] studied the effect of mineralizer concentration, hydrothermal temperature, solvent composition, and kind of amines in the simple hydrothermal system on the structural, surface morphology, optical, and photocatalytic activity properties of Zn_2SnO_4 powders. Due to the nanosize, Zn_2SnO_4 products could be utilized as photocatalyst in photodegradation of methyl orange and photocatalytic activity for H_2 evolution from ethanol aqueous solution. Annamalai *et al.* [17] synthesized Zn_2SnO_4 nanoparticles by hydrothermal process using Na_2CO_3 as a new mineralizer. The results showed that Zn_2SnO_4 products had the particle size in the range of 20 nm to 50 nm, which was considered to be ideal for dye-sensitized solar cell application. Zn-Sn-O compound nanopowders in the ternary (Zn_2SnO_4 ; spinel and ZnSnO_3 ; perovskite) and coupled binary (ZnO/SnO_2) forms synthesized via simple

solid-state mechanochemical method possessed the highly disordered in each structures were reported by Ivetic *et al.* [18]. From previous mentioned works, co-precipitation method combined with calcination process is one of effective technique due to many advantages including process simplicity, short process time, high yield, large scale of production, and cost-effectiveness. Moreover, the purity structure, uniform and small powders can be carried out by this process. One of the crucial process conditions in this technique is calcination temperature. Therefore, the purpose of this research is to synthesize pure Zn_2SnO_4 powders with unique cube-like morphology by simple co-precipitation method combined with calcination process and the influence of calcination temperature on their relevant physical properties is in our focus.

2. EXPERIMENTAL DETAILS

All reagents were analytical grade without further purification. Zinc chloride (ZnCl_2) (Ajax Finechem) and tin (IV) chloride pentahydrate ($\text{SnCl}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$) (Sigma-Aldrich) were used as the zinc and tin sources, respectively. 0.25M 100 ml of both materials were prepared and mixed under vigorous magnetic stirring. The solution was precipitated in room temperature by added dropwise of 0.5M NaOH until pH value in the system of 14 was reached. After that the white precipitate was washed for several times until pH value approximately equaled to 7, then dried in the oven at 100 °C for 24 h. Finally, dried powders were calcined at 100 °C intervals from 900 °C to 1100 °C from room temperature in air for 7 h to obtain spinel structure. The final products were kept in dry place to avoid the moisture.

Structural properties and phase identification of all samples were characterized

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่นิยมนำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

by X-ray diffraction (XRD) using Cu K_{α} irradiation ($\lambda = 1.5406 \text{ \AA}$) in the 2θ range of 20° to 80° with a scanning rate of $0.02^{\circ} \text{ s}^{-1}$. Scanning electron microscope (SEM) was used to investigate the surface morphology and microstructure of samples. The thermal property of as-precipitated powders was carried out by thermal gravimetric analysis technique (TGA) in oxygen-nitrogen atmosphere, ranging from 32° C to 900° C at heating rate of 10° C/min . The oxidation state was analyzed through Zn K -edge (9659 eV) and Sn $L3$ -edge (3929 eV) XANES spectra, measured at room temperature in the transmission mode.

3. RESULTS AND DISCUSSION

Figure 1 shows the thermal analysis of as-precipitated powders, $\text{ZnSn}(\text{OH})_6$, obtained after drying at 100° C . One small mass loss can be observed on the TG curve at the temperature about 190° C to 260° C (Percent mass loss from the experimental data is 14.34%). The DTG curve exhibits exothermic-endothermic peak at the temperature in the range of the same as mass loss temperature that could be attributed to phase transformation processes from zinc hydroxystannate, $\text{ZnSn}(\text{OH})_6$, to perovskite-zinc stannate, ZnSnO_3 , and the evaporation of water molecules according to equation (1). Mass loss of water molecules from equation (1), was calculated ($M_{\text{loss}} = 14\%$) and it was in good agreement to experimental data. At the higher temperature ($\sim 600^{\circ} \text{ C}$), ZnSnO_3 could be transformed to be spinel-zinc stannate, Zn_2SnO_4 .

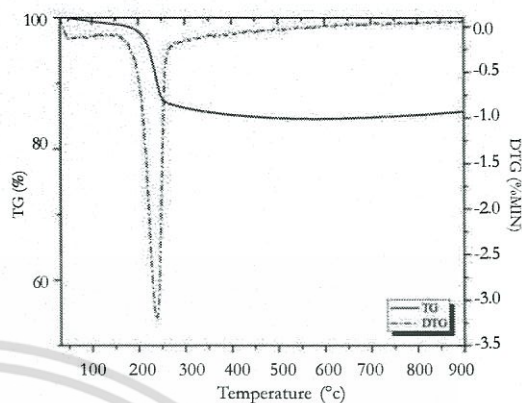
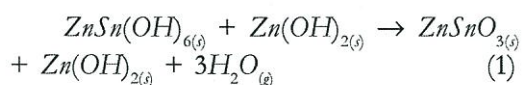


Figure 1. TG-DTG curve for as-precipitated powders, $\text{ZnSn}(\text{OH})_6$.

Figure 2 shows the XRD patterns of Zn_2SnO_4 powders calcined at the different temperatures. For as-prepared sample, XRD pattern is compatible with $\text{ZnSn}(\text{OH})_6$ that can be developed by ion exchange between Zn-Sn cations from chloride pre-cursor and OH^- anion from NaOH solution in co-precipitate reaction by following equation (2);

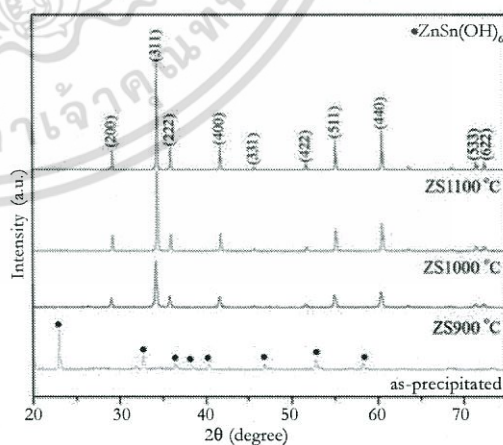
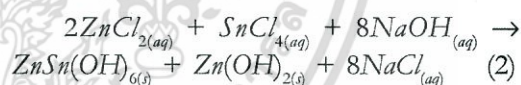
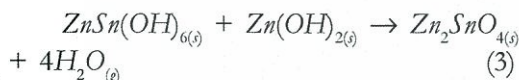


Figure 2. XRD patterns of Zn_2SnO_4 powders calcined at 900° C (ZS900), 1000° C (ZS1000), and 1100° C (ZS1100).

However, the product of $Zn(OH)_2$ is not detected in XRD pattern due to its naturally amorphous phase. The intermediate product of $ZnSn(OH)_6$ and $Zn(OH)_2$ could be further dehydrated and transformed to stable Zn_2SnO_4 phase following this reaction,



Therefore, calcination process is crucial for the decomposition of as-prepared sample to stable Zn_2SnO_4 ternary oxide material. It can be clearly seen that there is no any strange diffraction peak of any impurities in these after-calcined zinc stannate powders but exclusively remain the main diffraction peaks at about 29.2° , 34.4° , 36.0° , 41.7° , 45.7° , 52.5° , 55.2° , 60.5° , 71.6° , and 72.1° , which attribute to the (220), (311), (222), (400), (331), (422), (511), (440), (533) and (622) planes, respectively [7]. This occurrence indicates the completed formation of spinel structure and matches with the JCPDS card no. 74-2184 [1]. The obvious and strong diffraction peaks indicate that these zinc stannate powders exhibit well-formed crystalline structure. However, as calcination temperature increased to $1100^\circ C$, all diffraction peaks are gradually intense and sharpened. This feature is related to the significant increase of the particle size (D) from 45 nm for ZS900, to 84 nm for ZS1000, and 109 nm for ZS1100, which were estimated from the broadening of strongest diffraction peak by Scherrer's equation (4). It is noted that D is particle size, λ is wavelength of X-ray source, β is the full width at half-maximum (FWHM) of the (311) diffraction peak, and θ is its angular position.

$$D = \frac{0.9\lambda}{\beta \cos\theta} \quad (4)$$

Figure 3 shows the morphological characteristics and the microstructures of as-precipitated and after-calcined Zn_2SnO_4 powders. For as-precipitated sample (Figure 3a), the formation of micro-cube $ZnSn(OH)_6$ with the agglomeration of $Zn(OH)_2$ amorphous material surrounded on its cube structure was appeared after complete precipitate reaction according to XRD pattern [11]. After the calcination at $900^\circ C$ (Figure 3b), it is clearly seen that the finer micro-cube with uniform particle size and homogenous spherical shape were obtained [11]. However, after calcination at more than $1000^\circ C$ (Figure 3c and 3d), the aggregation of particle was distinctly increased and made their size greater than the estimated values from the XRD data.

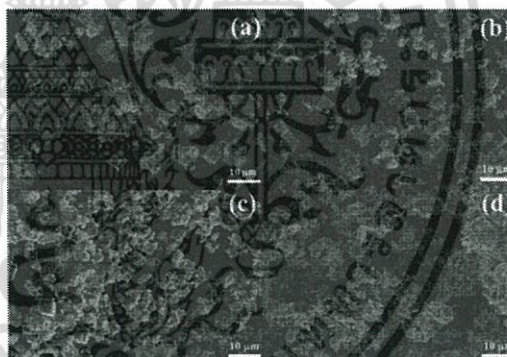


Figure 3. SEM photographs of (a) as-precipitated powders and Zn_2SnO_4 powders calcined at (b) $900^\circ C$, (c) $1000^\circ C$, and (d) $1100^\circ C$.

Figure 4 shows the experimental XANES spectra of Zn K -edge (Figure 4a) and Sn $L3$ -edge (Figure 4b) of Zn_2SnO_4 powders calcined at $900^\circ C$ (ZS900), $1000^\circ C$ (ZS1000) and $1100^\circ C$ (ZS1100) with ZnO and SnO_2 powders as reference standard materials. For Zn K -edge and Sn $L3$ -edge spectra, it can be clearly seen that the absorption edge energies (E_0) of all samples are similar to the standard ZnO (9661.5 eV) and SnO_2

(3930 eV), respectively, which confirm the 2+ and 4+ oxidation state of zinc and tin ions for these stannates [19]. Moreover, Sn L_3 -edge XANES spectra shows the same feature presented in the SnO_2 spectrum, indicating that Sn^{4+} ions in all samples are probably octahedrally coordinated by 6 oxygen atoms [20].

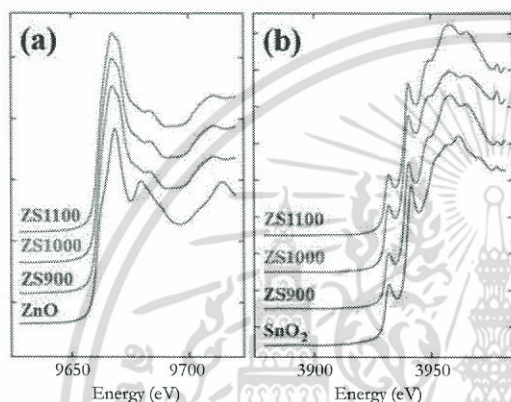


Figure 4. Experimental XANES spectra measured at (a) Zn K -edge and (b) Sn L_3 -edge of Zn_2SnO_4 powders calcined at 900 °C (ZS900), 1000 °C (ZS1000), and 1100 °C (ZS1100) with reference standard materials (ZnO and SnO_2).

4. CONCLUSION

From this research, cubic-like Zn_2SnO_4 powders calcined at different temperatures ranging from 900 °C to 1100 °C were successfully synthesized by co-precipitation method and calcination. XRD results disclose the formation of the single-phase spinel structure for all after-calcined samples. The calculation from diffraction data, including SEM images, reveals that the particle size and shape significantly change with the increase in calcination temperatures. Moreover, XANES spectra present the existence of accurate oxidation state for Zn^{2+} and Sn^{4+} in all spinel system.

ACKNOWLEDGEMENTS

This work is supported by King Mongkut's Institute of Technology Ladkrabang [KREF045711]. Authors would like to thank KMITL Research Fund, Rajamangala University of Technology Thanyaburi (RMUTT) for XRD measurement, and Beamline 8 (BL8) at Synchrotron Light Research Institute (SLRI), Thailand for XANES measurement.

REFERENCES

- [1] Ali M.B., Bouaifel F.B., Elhouichet H., Sieber B., Addad A., Boussekey L., Férid M. and Boukherroub R., *J. Colloid Interf. Sci.*, 2015; **457**: 360-369.
- [2] Sepelak V., Becker S.M., Bergmann I., Indris S., Scheuermann M., Feldhoff A., Kubel C., Bruns M., Sturzl N., Ulrich A.S., Ghafari M., Hahn H., Grey C.P., Becker K.D. and Heitjans P., *J. Mater. Chem.*, 2012; **22**: 3117-3126.
- [3] Tangcharoen T., Kongmark C. and Pecharapa W., *J. Molecular Structure*, 2015; **1102**: 95-100.
- [4] Kitajou A., Yoshida J., Nakanishi S., Okada S. and Yamaki J., *J. Power Sources*, 2013; **244**: 658-662.
- [5] An D., Wang Q., Tong X., Zhou Q., Li Z., Zou Y., Lian X., Li Y., *Sensor. Actuat. B*, 2015; **213**: 155-163.
- [6] Petsoma A., Roengsumran S., Ariyaphattanakul A. and Sangvanich P., *Polym. Degrad. Stabil.*, 2003; **80**: 17-22.
- [7] Liu M., Yang J., Feng S., Zhu H., Zhang J., Li G. and Peng J., *Mater. Lett.*, 2012; **76**: 215-218.
- [8] Park S., Kim S., Choi S., Lee S., Lee C., *Thin Solid Films*, 2015; **591**: 336-340.
- [9] Kim K., Annamalai A., Park S.H., Kwon T.H., Pyeon M.W. and Lee M.J., *Electrochim. Acta.*, 2012; **76**: 192-200.

- [10] Foletto E.L., Simões J.M., Mazutti M.A., Jahn S.L., Muller E.I., Pereira L.S.F. and Flores E.M.M., *Ceram. Int.*, 2013; **39**: 4569-4574.
- [11] Tunçolu I.G., Aciksari C., Suvaci E., Ozel E., Rembeza S.I., Rembeza E.S., Plotnikova E.Yu., Kosheleva N.N. and Svistova T.V., *J. Eur. Ceram. Soc.*, 2015; **35**: 3885-3892.
- [12] Ganbavle V.V., Patil M.A., Deshmukh H.P. and Rajpure K.Y., *J. Anal. App. Pyrol.*, 2014; **107**: 233-241.
- [13] Zhou Y., Li L., Zang G., Cao H. and Wang X., *J. Alloy. Compd.*, 2015; **637**: 339-342.
- [14] Lee W. and Lee C.H., *J. Supercrit. Fluids*, 2010; **55**: 252-258.
- [15] Stambolova I., Toneva A., Blaskov V., Radev D., Tsvetanova Y., Vassilev S. and Peshev P., *J. Alloy. Compd.*, 2005; **391**: L1-L4.
- [16] Wang S., Yang Z., Lu M., Zhou Y., Zhou G., Qiu Z., Wang S., Zhang H. and Zhang A., *Mater. Lett.*, 2007; **61**: 3005-3008.
- [17] Annamalai A., Carvalho D., Wilson K.C. and Lee M.J., *Mater. Charact.*, 2010; **61**: 873-881.
- [18] Ivetic T.B., Fincur N.L., Dacanin Lj.R., Abramovic B.F. and Lukic-Petrovic S.R., *Mater. Res. Bull.*, 2015; **62**: 114-121.
- [19] Sakurai S., Sasaki S., Okube M., Ohara H. and Toyoda T., *X-rays. Physica B.*, 2008; **403**: 3589-3595.
- [20] Albuquerque A.S., Ardisson J.D. and Macedo W.A.A., *J. Appl. Phys.*, 2000; **87**: 4352-4357.

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้



เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้