

การลดขนาดอนุภาคของสารประกอบออกไซด์เชิงซ้อน  
โดยใช้เกลือคลอไรด์

PARTICLE SIZE REDUCTION OF COMPLEX OXIDE  
COMPOUNDS BY CHLORIDE SALTS



โครงการพิเศษนี้เป็นส่วนหนึ่งของการศึกษาตามหลักสูตร  
ปริญญาวิทยาศาสตรบัณฑิต (เคมีอุตสาหกรรม)  
ภาควิชาเคมี คณะวิทยาศาสตร์  
สถาบันเทคโนโลยีพระจอมเกล้าเจ้าคุณทหารลาดกระบัง  
ปีการศึกษา 2558

การลดขนาดอนุภาคของสารประกอบออกไซด์เชิงซ้อน  
โดยการใช้เกลือคลอไรด์

PARTICLE SIZE REDUCTION OF COMPLEX OXIDE  
COMPOUNDS BY CHLORIDE SALTS



T149006

นิชาภา จินต์เสวต  
ณิชารีย์ จิรชีพ  
สุภาภรณ์ แผ่นทอง

เลขหมู่.....  
เลขทะเบียน..... 149006  
วัน,เดือน,ปี..... 18 S.ค. 2560

b. 10877906  
j. ....

โครงการพิเศษนี้เป็นส่วนหนึ่งของการศึกษาตามหลักสูตร  
ปริญญาวิทยาศาสตรบัณฑิต (เคมีอุตสาหกรรม)  
ภาควิชาเคมี คณะวิทยาศาสตร์  
สถาบันเทคโนโลยีพระจอมเกล้าเจ้าคุณทหารลาดกระบัง  
ปีการศึกษา 2558

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า  
ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

PARTICLE SIZE REDUCTION OF COMPLEX OXIDE  
COMPOUNDS BY CHLORIDE SALTS



A SPECIAL PROJECT SUBMITTED IN PARTIAL FULFILLMENT OF  
THE REQUIREMENT FOR  
THE DEGREE OF BACHELOR OF SCIENCE (INDUSTRIAL CHEMISTRY)  
DEPARTMENT OF CHEMISTRY, FACULTY OF SCIENCE  
KING MONGKUT'S INSTITUTE OF TECHNOLOGY LADKRABANG  
ACADEMIC YEAR 2015

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า  
ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

หัวข้อโครงการพิเศษ

การลดขนาดอนุภาคของสารประกอบออกไซด์เชิงซ้อนโดยใช้  
เกลือคลอไรด์

Particle Size Reduction of Complex Oxide Compounds  
by Chloride Salts

ชื่อนักศึกษา

นางสาวณิชาภา จินต์เศวต รหัสนักศึกษา 55050659

นางสาวณิชารีย์ จิรชีพ รหัสนักศึกษา 55050660

นางสาวสุภาภรณ์ แผ่นทอง รหัสนักศึกษา 55050844

ปริญญา

วิทยาศาสตร์บัณฑิต (เคมีอุตสาหกรรม)

ภาควิชา

เคมี

ปีการศึกษา

2558

อาจารย์ที่ปรึกษา

รศ.ดร.นราธิป วิทยากร

คณะวิทยาศาสตร์ สถาบันเทคโนโลยีพระจอมเกล้าเจ้าคุณทหารลาดกระบัง (สจล.) อนุมัติให้  
โครงการพิเศษนี้เป็นส่วนหนึ่งของการศึกษาตามหลักสูตรปริญญาวิทยาศาสตรบัณฑิต (เคมี-  
อุตสาหกรรม) ประจำปีการศึกษา 2558

คณะกรรมการสอบ	ลายมือชื่อ
ผศ.ดร. ปานไพลิน สีหาราช ประธานกรรมการ	ปานไพลิน สีหาราช
ดร.ทศพล เมลืองนนท์ กรรมการ	ทศพล เมลืองนนท์
รศ.ดร. นราธิป วิทยากร กรรมการและอาจารย์ที่ปรึกษา	นราธิป วิทยากร

ลิขสิทธิ์ของคณะวิทยาศาสตร์

สถาบันเทคโนโลยีพระจอมเกล้าเจ้าคุณทหารลาดกระบัง

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า  
ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

หัวข้อโครงการพิเศษ	การลดขนาดอนุภาคของสารประกอบออกไซด์เชิงซ้อนโดยใช้เกลือคลอไรด์		
ชื่อนักศึกษา	นางสาวณิชภา	จินต์เศวต	รหัสนักศึกษา 55050659
	นางสาวณิชารีย์	จิรชีพ	รหัสนักศึกษา 55050660
	นางสาวสุภาภรณ์	แผ่นทอง	รหัสนักศึกษา 55050844
ปริญญา	วิทยาศาสตร์บัณฑิต (เคมีอุตสาหกรรม)		
ภาควิชา	เคมี		
คณะ	วิทยาศาสตร์		
มหาวิทยาลัย	สถาบันเทคโนโลยีพระจอมเกล้าเจ้าคุณทหารลาดกระบัง (สจล.)		
ปีการศึกษา	2558		
อาจารย์ที่ปรึกษา	รศ.ดร.นราธิป	วิทยากร	

### บทคัดย่อ

โครงการพิเศษนี้เป็นการลดขนาดอนุภาคของสารประกอบออกไซด์เชิงซ้อนโดยใช้เกลือคลอไรด์ โดยการนำแบเรียมเซอร์โคเนต ( $BaZrO_3$ ) ที่เตรียมได้จากวิปฏิกิริยาสถานะของแข็ง (Solid state reaction) ไปทำการเผาพร้อมกับเกลือคลอไรด์ ได้แก่ โพแทสเซียมคลอไรด์ (KCl) และโซเดียมคลอไรด์ (NaCl) ที่อุณหภูมิ 800 900 1000 และ 1200 °C เพื่อศึกษาอิทธิพลของอุณหภูมิที่มีต่อขนาดอนุภาคของแบเรียมเซอร์โคเนต จากนั้นนำผงผลึกไปตรวจวิเคราะห์โครงสร้างผลึกด้วยเทคนิคการเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์ (X-ray diffraction) รวมไปถึงการตรวจสอบลักษณะทางสัณฐานวิทยาด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด (Scanning electron microscope) ตรวจสอบสมบัติทางแสงด้วยเทคนิคยูวี-วิสิเบิลสเปกโตรสโคปี (UV-VIS Spectroscopy) และตรวจสอบสถานะออกซิเดชันของอะตอมด้วยเทคนิคเอ็กซ์เรย์โฟโตอิเล็กตรอน สเปกโตรสโคปี (X-ray photoelectron spectroscopy) ซึ่งจากรูปแบบการเลี้ยวเบนรังสีเอ็กซ์พบว่าแบเรียมเซอร์โคเนตที่ผ่านการลดขนาดด้วยเกลือคลอไรด์มีเฟสบริสุทธิ์ และมีโครงสร้างผลึกแบบลูกบาศก์ แต่ที่อุณหภูมิการเผาที่ 1200 °C พบเฟสแปลกปลอมของเซอร์โคเนียมไดออกไซด์ ( $ZrO_2$ ) อันเนื่องมาจากอุณหภูมิการเผาที่สูงเกินไป ซึ่งจากภาพถ่ายทางสัณฐานวิทยาพบว่าที่ 1000 °C อนุภาคของแบเรียมเซอร์โคเนตเกิดการย่อยที่สมบูรณ์ที่สุดโดยมีขนาดอนุภาคเฉลี่ยเท่ากับ  $167.87 \pm 22.96$  นาโนเมตร จากเดิมที่ขนาด

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้าไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

อนุภาคอยู่ที่  $1.10 \pm 4.91$  ไมโครเมตร ในด้านของการตรวจวัดด้วยเทคนิคยูวี-วิสิเบิลสเปกโตรสโคปี พบว่าสารละลายแบเรียมเซอร์โคเนตที่ผ่านการเผาพร้อมกับเกลือคลอไรด์มีค่าช่องว่างแถบพลังงาน เท่ากับ 4.96 อิเล็กตรอนโวลต์ และจากเทคนิคเอ็กซ์เรย์ โฟโตอิเล็กตรอน สเปกโตรสโคปี พบว่า แบเรียมเซอร์โคเนตที่ผ่านการเผาพร้อมกับเกลือคลอไรด์มาแล้วนั้น ไม่ได้เกิดการเปลี่ยนแปลงสถานะ ออกซิเดชันบริเวณพื้นผิว และเพื่อศึกษากลไกของการลดขนาดอนุภาคของแบเรียมเซอร์โคเนต จึงนำผงผลึกแบเรียมเซอร์โคเนตเผาพร้อมกับเกลือคลอไรด์ที่อุณหภูมิ 1000 °C ในเวลาที่แตกต่างกัน ดังนี้ 3 5 10 15 30 60 นาที 2 3 12 24 และ 48 ชั่วโมง นอกจากนี้ได้มีการนำเกลือคลอไรด์ไปลดขนาดสารที่มีความซับซ้อนทางโครงสร้างมากขึ้น คือ แบเรียมไทเทเนตเพียโซอิเล็กทริกไร้สารตะกั่ว (BT-BZ-CT) โดยทำการเผาพร้อมกับเกลือคลอไรด์ที่อุณหภูมิ 800 850 900 และ 950 °C เป็นเวลา 4 ชั่วโมง รวมไปถึงสารเซรามิกทางชีวภาพ คือ สารไฮดรอกซีแอปาทิต โดยเผาพร้อมกับเกลือคลอไรด์ที่ อุณหภูมิ 800 900 และ 1000 °C เป็นเวลา 4 ชั่วโมง ซึ่งพบว่าสามารถลดขนาดอนุภาคของสาร แบเรียมไทเทเนตเพียโซอิเล็กทริกไร้สารตะกั่วและสารไฮดรอกซีแอปาทิตได้ โดยขนาดอนุภาคเฉลี่ย ของสารแบเรียมไทเทเนตเพียโซอิเล็กทริกไร้สารตะกั่วและสารไฮดรอกซีแอปาทิตเท่ากับ  $1.98 \pm 0.70$  และ  $1.90 \pm 0.48$  ไมโครเมตร ตามลำดับ

คำสำคัญ : การลดขนาดสารประกอบออกไซด์เชิงซ้อน เกลือคลอไรด์ โซเดียมคลอไรด์ แบเรียมเซอร์โคเนต โพแทสเซียมคลอไรด์ สารประกอบออกไซด์เชิงซ้อน

Title	Particle Size Reduction of Complex Oxide Compounds by Chloride Salts			
Students	Miss Nichapa	Jinsavet	Student ID	55050659
	Miss Nicharee	Jiracheep	Student ID	55050660
	Miss Supaporn	Pantong	Student ID	55050844
Degree	Bachelor of Science (Industrial Chemistry)			
Department	Chemistry			
Faculty	Science			
University	King Mongkut's Institute of Technology Ladkrabang (KMITL)			
Academic Year	2015			
Advisor	Assoc. Prof. Dr. Naratip Vittayakorn			

### Abstract

This special project is demonstrating to particle size reduction of complex oxide compounds by chloride salts which complex oxide that related to this special project is barium zirconate ( $\text{BaZrO}_3$ ), prepared by solid-state reactions method. These experimental are mixed barium zirconate with potassium chloride (KCl) and sodium chloride (NaCl) then heated at 800 900 1000 and 1200 °C for 4 hours. To study the parameter of temperature that affect to particle size of barium zirconate. Determination of the product crystalline phase was deduced from X-ray diffraction measurements. In addition to the particle size and morphology of the resulting as-prepared products were initially characterized using a scanning electron microscopy instrument. The optical property was characterized by UV-Vis spectroscopy technique and X-ray photoelectron spectroscopy technique was used for studies the oxidation state of barium zirconate with chloride compared to barium zirconate precursor. From XRD results we found that XRD patterns reported barium zirconate after heated with chloride salts has phase purity. Moreover, the XRD peaks can be readily indexed to the cubic phase of  $\text{BaZrO}_3$ . Whereas at 1200 °C found impurity phase of zirconium

dioxide. Considering to SEM result, at 1000 °C is the optimal temperature for reduce particle of barium zirconate and average particle size is  $167.87 \pm 22.96$  nm compared with precursor that has average particle size  $1.10 \pm 4.91$   $\mu\text{m}$ . The characterization of UV-Vis spectroscopy technique can calculate a band gap of barium zirconate 4.96 eV. And the oxidation state of barium zirconate was heated with chloride salts has been investigated with X-ray photoelectron spectroscopy technique, the results that the oxidation states of barium zirconate with chloride salts have not changed on the surface compared with precursor. Furthermore, to study how chloride salts reduce size of barium zirconate from micrometer size to nanometer size. We started from these various different time for heating (i.e. 3 5 10 15 30 60 min. 2 3 12 24 48 hours). In addition, more complex oxide was interested in this special project. Barium titanate lead free piezoelectric (BT-BZ-CT) was heated with chloride salts at 800 850 900 and 950 °C for 4 hours also hydroxyapatite that is biocompatible with the human organism which used in this experimental, with 800 900 and 1000 °C for 4 hours. As a result, BT-BZ-CT and hydroxyapatite were successfully size reduction and average particle sizes are  $1.98 \pm 0.70$   $\mu\text{m}$  and  $1.90 \pm 0.48$   $\mu\text{m}$

Keywords : Complex oxide compounds, Barium zirconate, Size reduction of complex oxide compounds, Chloride salts, Potassium chloride, Sodium chloride

## กิตติกรรมประกาศ

โครงการพิเศษเรื่องการลดขนาดอนุภาคของสารประกอบออกไซด์เชิงซ้อนโดยการใส่เกลือคลอไรด์สำเร็จลุล่วงได้เนื่องมาจากการสนับสนุนและอนุเคราะห์จากหลายฝ่าย โดยเฉพาะอย่างยิ่ง รศ.ดร.นราธิป วิทยากร อาจารย์ที่ปรึกษาในโครงการพิเศษนี้ อีกทั้งเป็นผู้ถ่ายทอดวิชาความรู้ทางวิชาการ ทักษะในการทำงานภาคปฏิบัติ ให้คำปรึกษา คำแนะนำ รวมทั้งชี้แนะแนวทางให้งานสำเร็จลุล่วงไปได้ด้วยดี จึงขอขอบพระคุณเป็นอย่างสูง

ขอขอบพระคุณเป็นอย่างสูงกับ ผศ.ดร. ปานไพลิน สีหาราช ที่ได้ให้ความกรุณาเป็นกรรมการตรวจสอบโครงการพิเศษ และช่วยให้ข้อคิดเห็นเพื่อปรับปรุงแก้ไขโครงการพิเศษนี้ให้มีเนื้อหาถูกต้องครบถ้วนสมบูรณ์ดียิ่งขึ้น

ขอขอบพระคุณเป็นอย่างสูงกับ ดร.ทศพล เมลืองนนท์ ที่ได้ให้ความกรุณาเป็นกรรมการตรวจสอบโครงการพิเศษ และช่วยให้ข้อเสนอแนะเพื่อปรับปรุงแก้ไขโครงการพิเศษนี้ให้มีเนื้อหาถูกต้องครบถ้วนสมบูรณ์ดียิ่งขึ้น

ขอขอบพระคุณอาจารย์ภาควิชาเคมี คณะวิทยาศาสตร์ สถาบันเทคโนโลยีพระจอมเกล้าเจ้าคุณทหารลาดกระบังทุกท่านที่ได้ถ่ายทอดวิชาความรู้ที่เป็นประโยชน์ต่อโครงการพิเศษนี้

ขอขอบพระคุณนักวิทยาศาสตร์ เจ้าหน้าที่ภาควิชาเคมี และศูนย์เครื่องมือคณะวิทยาศาสตร์ทุกท่านที่ได้ให้การเอื้อเฟื้ออำนวยความสะดวกต่อการทำงานในเรื่องอุปกรณ์และสารเคมี ตลอดจนเครื่องมือการทดลองต่างๆ

ขอขอบคุณพี่ๆ นักศึกษาปริญญาโทและปริญญาเอกทุกท่านที่ให้การช่วยเหลือจนโครงการพิเศษสำเร็จเสร็จสิ้นเป็นที่เรียบร้อย

หวังว่าโครงการพิเศษนี้จะเป็นประโยชน์ต่อผู้ที่สนใจศึกษาทางด้านนี้ต่อไป หากมีข้อผิดพลาดหรือขาดตกบกพร่อง ผู้จัดทำต้องขออภัยมา ณ โอกาสนี้

ณิชาภา                      จินต์เสวต

ณิชารีย์                    จิรัชชีพ

สุภาภรณ์                    แผ่นทอง

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

# สารบัญ

	หน้า
บทคัดย่อภาษาไทย .....	ก
บทคัดย่อภาษาอังกฤษ .....	ค
กิตติกรรมประกาศ .....	จ
สารบัญ.....	ฉ
สารบัญตาราง.....	ญ
สารบัญรูป.....	ฎ
คำย่อ/สัญลักษณ์ (ถ้ามี).....	ด
<b>บทที่ 1 บทนำ.....</b>	<b>1</b>
1.1 ความเป็นมาและความสำคัญ.....	1
1.2 วัตถุประสงค์.....	2
1.3 ขอบเขต.....	2
1.4 ประโยชน์ที่คาดว่าจะได้รับ.....	3
<b>บทที่ 2 ทฤษฎีและงานวิจัยที่เกี่ยวข้อง .....</b>	<b>4</b>
2.1 เซรามิกสมัยใหม่.....	4
2.1.1 เซรามิกด้านอิเล็กทรอนิกส์.....	5
2.1.1.1 สารประกอบออกไซด์เชิงซ้อนแบเรียมเซอร์โคเนต.....	5
2.1.1.2 การประยุกต์ใช้งานแบเรียมเซอร์โคเนต.....	7
2.1.2 เพียโซอิเล็กทริกไร้สารตะกั่ว.....	8
2.1.2.1 สมบัติเพียโซอิเล็กทริก.....	9
2.1.2.2 สมบัติไดอิเล็กทริก.....	10
2.1.2.3 แบเรียมไทเทเนตไร้สารตะกั่ว.....	11
2.1.3 เซรามิกด้านชีวภาพ.....	14
2.1.3.1 โครงสร้างไฮดรอกซีแอปพาไทต์.....	14
2.1.3.2 องค์ประกอบไฮดรอกซีแอปพาไทต์.....	15
2.1.3.3 การประยุกต์ใช้งานไฮดรอกซีแอปพาไทต์.....	15
2.2 วิธีการสังเคราะห์แบเรียมเซอร์โคเนต.....	16
2.2.1 กระบวนการสังเคราะห์จากบนลงล่าง.....	16
2.2.1.1 วิธีปฏิบัติโรงงานของแข็ง.....	16

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า  
ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

## สารบัญ (ต่อ)

	หน้า
2.2.1.2 งานวิจัยที่สังเคราะห์แบเรียมเซอร์โคเนตด้วยวิธีปฏิบัติกริยา.....	17
สถานะของแข็ง	
2.2.1.3 กระบวนการโซโนเคมี.....	18
2.2.1.4 งานวิจัยที่สังเคราะห์แบเรียมเซอร์โคเนตด้วยกระบวนการโซโนเคมี	18
2.2.2 กระบวนการสังเคราะห์จากล่างขึ้นบน .....	20
2.2.2.1 กระบวนการโซล-เจล .....	20
2.2.2.2 งานวิจัยที่สังเคราะห์แบเรียมเซอร์โคเนตด้วยกระบวนการโซล-เจล.....	20
2.2.2.3 กระบวนการตกตะกอน .....	21
2.2.2.4 งานวิจัยที่สังเคราะห์แบเรียมเซอร์โคเนตด้วยกระบวนการตกตะกอน .	22
2.2.2.5 กระบวนการไฮโดรเทอร์มอล .....	25
2.2.2.6 งานวิจัยที่สังเคราะห์แบเรียมเซอร์โคเนตด้วยกระบวนการ .....	27
ไฮโดรเทอร์มอล	
2.2.2.7 กระบวนการโซลโวเทอร์มอล .....	27
2.2.2.8 งานวิจัยที่สังเคราะห์แบเรียมเซอร์โคเนตด้วยกระบวนการ .....	29
โซลโวเทอร์มอล	
2.2.2.9 กระบวนการเฟลมสเปรย์ไพโรลิซิส .....	30
2.2.2.10 งานวิจัยที่สังเคราะห์แบเรียมเซอร์โคเนตด้วยกระบวนการ .....	31
เฟลมสเปรย์ไพโรลิซิส	
2.2.3 งานวิจัยที่สังเคราะห์แบเรียมเทเทเนตเพียโซอิเล็กทริกไร้สารตะกั่ว .....	31
ด้วยวิธีการชีเตรท	
2.2.4 งานวิจัยที่สังเคราะห์สารไฮดรอกซีแอมพาไทต์ด้วยกระบวนการ .....	33
ไฮโดรเทอร์มอล	
2.2.5 กระบวนการเกลือหลอมเหลว.....	36
2.2.5.1 โครงสร้างของโซเดียมคลอไรด์.....	37
2.2.5.2 สมบัติทางกายภาพของโซเดียมคลอไรด์.....	38
2.2.5.3 การประยุกต์ใช้งานโซเดียมคลอไรด์.....	39
2.2.5.4 โครงสร้างของโพแทสเซียมคลอไรด์ .....	39
2.2.5.5 สมบัติทางกายภาพของโพแทสเซียมคลอไรด์ .....	40
2.2.5.6 การประยุกต์ใช้งานโพแทสเซียมคลอไรด์.....	40
2.2.6 งานวิจัยที่เกี่ยวข้องกับกระบวนการเกลือหลอมเหลว .....	40

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า  
ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

## สารบัญ (ต่อ)

	หน้า
2.3 เครื่องมือวิเคราะห์สมบัติเฉพาะทาง.....	43
2.3.1 การวิเคราะห์โครงสร้างผลึกด้วยเทคนิคการเลี้ยวเบนรังสีเอ็กซ์.....	43
(X-ray Diffraction; XRD)	
2.3.1.1 การคำนวณขนาดของผลึก.....	45
2.3.2 การวิเคราะห์สมบัติทางพื้นผิวและโครงสร้างจุลภาคด้วยเทคนิค.....	45
กล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด (Scanning electron microscopy; SEM)	
2.3.2.1 หลักการทำงาน.....	45
2.3.3 การวิเคราะห์การดูดกลืนแสงด้วยเทคนิคยูวี-วิสิเบิลสเปกโตรสโคปี.....	47
(UV-VIS Spectroscopy)	
2.3.3.1 ส่วนประกอบของเครื่องสเปกโตรโฟโตมิเตอร์.....	47
2.3.4 การวิเคราะห์สถานะออกซิเดชันของอะตอมด้วยเทคนิคเอ็กซ์เรย์.....	48
โฟโตอิเล็กตรอน สเปกโตรสโคปี (X-ray Photoelectron Spectroscopy; XPS)	
2.3.4.1 หลักการทำงาน.....	49
<b>บทที่ 3 วิธีการดำเนินงานวิจัย.....</b>	<b>50</b>
3.1 สารเคมีที่ใช้ในการทดลอง.....	50
3.2 อุปกรณ์และเครื่องมือที่ใช้ในการทดลอง.....	51
3.3 การเตรียมสารแบเรียมเซอร์โคเนตด้วยวิธีปฏิกิริยาสถานะของแข็ง.....	53
3.3.1 ขั้นตอนในการเตรียมสารแบเรียมเซอร์โคเนตด้วยวิธี.....	54
ปฏิกิริยาสถานะของแข็ง	
3.4 การลดขนาดอนุภาคสารประกอบออกไซด์เชิงซ้อนแบเรียมเซอร์โคเนต.....	55
โดยใช้เกลือคลอไรด์	
3.4.1 ขั้นตอนในการลดขนาดอนุภาคแบเรียมเซอร์โคเนตด้วยเกลือคลอไรด์.....	55
3.5 การลดขนาดอนุภาคสารประกอบออกไซด์เชิงซ้อนแบเรียมไทเทเนตเพียโซ-.....	57
อิเล็กทริกไร้สารตะกั่วและสารไฮดรอกซีแอปาทาइटด้วยเกลือคลอไรด์	
3.5.1 ขั้นตอนในการลดขนาดอนุภาคสารประกอบออกไซด์เชิงซ้อนแบเรียม-.....	57
ไทเทเนตเพียโซอิเล็กทริกไร้สารตะกั่วและสารไฮดรอกซีแอปาทาइटด้วย เกลือคลอไรด์	

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า  
ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

## สารบัญ (ต่อ)

	หน้า
3.6 ศึกษากลไกในการลดขนาดอนุภาคของสารประกอบออกไซด์เชิงซ้อน ..... แบบเรียมเซอร์โคเนตด้วยเกลือคลอไรด์	59
3.6.1 ศึกษากลไกการลดขนาดอนุภาคของแบบเรียมเซอร์โคเนตด้วยเกลือ..... คลอไรด์	59
3.7 การวิเคราะห์โครงสร้างผลึก.....	60
3.8 การวิเคราะห์พื้นผิวและโครงสร้างจุลภาค.....	60
3.9 การวิเคราะห์การดูดกลืนแสง .....	60
3.10 การวิเคราะห์สถานะของอะตอมด้วยเครื่องเอ็กซ์เรย์ โฟโตอิเล็กตรอน..... สเปกโตรมิเตอร์	61
<b>บทที่ 4 ผลการวิจัยและการอภิปรายผล.....</b>	<b>62</b>
4.1 แบบเรียมเซอร์โคเนต.....	62
4.1.1 การตรวจสอบโครงสร้างผลึกด้วยเทคนิคการเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์.....	62
4.1.2 การตรวจสอบสัมพันธวิทยาโดยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด.....	70
4.1.3 การตรวจสอบสมบัติทางแสงและหาค่าแถบพลังงาน..... ด้วยเทคนิคยูวี-วิสิเบิล สเปกโตรสโคปี	81
4.1.4 การตรวจสอบสถานะออกซิเดชันของอะตอมด้วยเทคนิคเอ็กซ์เรย์..... โฟโตอิเล็กตรอน สเปกโตรสโคปี	85
4.2 แบบเรียมไทเทเนตเพียโซอิเล็กทริกไร้สารตะกั่ว.....	88
4.2.1 การตรวจสอบโครงสร้างผลึกด้วยเทคนิคการเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์.....	88
4.2.2 การตรวจสอบสัมพันธวิทยาโดยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด.....	91
4.3 ไฮดรอกซีแอปาทิต.....	92
4.3.1 การตรวจสอบโครงสร้างผลึกด้วยเทคนิคการเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์.....	92
4.3.2 การตรวจสอบสัมพันธวิทยาโดยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด.....	96
<b>บทที่ 5 สรุปผลการวิจัยและข้อเสนอแนะ.....</b>	<b>98</b>
5.1 สรุปผลงานวิจัย.....	98
5.2 ข้อเสนอแนะ .....	100
เอกสารอ้างอิง.....	101
ภาคผนวก.....	106
ภาคผนวก ก.....	107
ภาคผนวก ข.....	110

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า  
ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

## สารบัญตาราง

ตารางที่	หน้า
2.1 สมบัติทางกายภาพของโซเดียมคลอไรด์ .....	38
2.2 สมบัติทางกายภาพของโพแทสเซียมคลอไรด์ .....	40
3.1 แสดงเวลาที่ใช้ในการเผาแบเรียมเซอร์โคเนตกับเกลือคลอไรด์ที่อุณหภูมิ 1000 °C..... เพื่อศึกษากลไกในการลดขนาดของเกลือคลอไรด์ต่อแบเรียมเซอร์โคเนต	59
4.1 ค่าแลตทิซพารามิเตอร์และขนาดผลึกของผงผลึกแบเรียมเซอร์โคเนตของ .....	65
สารตั้งต้นและผงผลึกแบเรียมเซอร์โคเนตที่ผ่านการเผาพร้อมกับเกลือคลอไรด์ที่อุณหภูมิ แตกต่างกัน เป็นเวลา 4 ชั่วโมง โดยเปรียบเทียบค่าแลตทิซพารามิเตอร์ที่คำนวณได้ กับข้อมูลมาตรฐาน (ICDD หมายเลข 06-0399)	
4.2 ค่าแลตทิซพารามิเตอร์และขนาดผลึกของผงผลึกแบเรียมเซอร์โคเนตของ .....	69
สารตั้งต้นและผงผลึกแบเรียมเซอร์โคเนตที่ผ่านการเผาพร้อมกับเกลือคลอไรด์ที่อุณหภูมิ คงที่ 1000 °C ในเวลาแตกต่างกัน โดยเปรียบเทียบค่าแลตทิซพารามิเตอร์ที่คำนวณได้ กับข้อมูลมาตรฐาน (ICDD หมายเลข 06-0399)	
4.3 ขนาดอนุภาคเฉลี่ยและลักษณะทางสัณฐานวิทยาของแบเรียมเซอร์โคเนตที่ผ่านการ .....	74
สังเคราะห์ให้ได้อนุภาคในระดับนาโนเมตรด้วยกระบวนการที่แตกต่างกัน	
4.4 ค่าแลตทิซพารามิเตอร์และขนาดผลึกของผงผลึกไฮดรอกซีแอสปาทิตของ .....	95
สารตั้งต้นและผงผลึกไฮดรอกซีแอสปาทิตที่ผ่านการลดขนาดด้วยการเผาพร้อมกับเกลือ คลอไรด์ที่อุณหภูมิแตกต่างกัน เป็นเวลา 4 ชั่วโมง โดยเปรียบเทียบค่าแลตทิซพารามิเตอร์ที่คำนวณได้กับข้อมูลมาตรฐาน (ICDD หมายเลข 09-0432)	

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า  
ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

## สารบัญรูป

รูปที่	หน้า
2.1 โครงสร้างเพอโรฟสไกต์ของแบเรียมเซอร์โคเนต.....	6
2.2 การแบ่งประเภทสารประกอบของโครงสร้างเพอโรฟสไกต์ $A^{2+}B^{4+}O_3^{2-}$ ..... ด้วยรัศมีไอออนขององค์ประกอบ	7
2.3 แสดงหลักการทำงานของเซลล์เชื้อเพลิงแบบเยื่อแลกเปลี่ยนโปรตอน.....	8
2.4 แสดงปรากฏการณ์เพียโซอิเล็กทริก (a) ผลทางตรง (b) ผลทางอ้อม.....	9
2.5 โครงสร้างเพอโรฟสไกต์ของแบเรียมไทเทเนต.....	12
2.6 แสดงการเปลี่ยนแปลงโครงสร้างผลึกของแบเรียมไทเทเนตที่อุณหภูมิต่างๆ.....	13
2.7 โครงสร้างของไฮดรอกซีแอปาทิต.....	15
2.8 ภาพถ่าย SEM ของอนุภาคแบเรียมเซอร์โคเนต (a) ภาพของส่วนผสมเริ่มต้น..... (แบเรียมคาร์บอเนตและเซอร์โคเนียมไดออกไซด์) (b) แบเรียมเซอร์โคเนตที่สังเคราะห์ได้ จากการเผาแคลไซน์ที่อุณหภูมิ 1050 °C เป็นเวลา 2 ชั่วโมงในอากาศ	17
2.9 ภาพถ่ายจากกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราดของแบเรียมเซอร์โคเนตที่..... สังเคราะห์ได้จากการใช้คลื่นอัลตราโซนิกเป็นเวลา 3 นาที ในสารผสมของน้ำและเอทานอล โดยใช้เอทานอลที่ปริมาตร 0 30 50 และ 70 เปอร์เซ็นต์	19
2.10 ภาพถ่ายจากกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราดของแบเรียมเซอร์โคเนตที่..... ใช้เวลาในการสังเคราะห์ด้วยคลื่นอัลตราโซนิกที่ 3 5 และ 15 นาที โดยใช้เอทานอลที่ ปริมาตร 70 เปอร์เซ็นต์ ในสารละลายผสมระหว่างน้ำและเอทานอล	19
2.11 ผลจากการตรวจพิสูจน์เอกลักษณ์จากเทคนิคการเลี้ยวเบนรังสีเอ็กซ์ของแผ่นฟิล์ม..... แบเรียมเซอร์โคเนตที่มีความหนา 300 นาโนเมตรบนสตรอนเทียมไทเทเนียมออกไซด์ และแลนทานัมอะลูมิเนียมออกไซด์	21
2.12 ผลจากการตรวจพิสูจน์เอกลักษณ์ด้วยเทคนิคการเลี้ยวเบนรังสีเอ็กซ์ของ..... แบเรียมเซอร์โคเนตที่ตกตะกอนในสารละลายโซเดียมไฮดรอกไซด์ที่ความเข้มข้น แตกต่างกัน	23
2.13 ผลจากการวิเคราะห์ด้วยเครื่องฟูเรียร์ทรานสฟอร์มอินฟราเรด สเปกโตรโฟโตมิเตอร์..... โดยที่สเปกตรัม 400-2000 $\text{cm}^{-1}$ ของผงแบเรียมเซอร์โคเนตที่ละลายในสารละลาย โซเดียมไฮดรอกไซด์ที่ความเข้มข้นแตกต่างกัน	23
2.14 ภาพถ่ายจากกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราดของสารตั้งต้นที่มีความเข้มข้น..... เท่ากับ 0.2 0.5 และ 1 โมลต่อลิตร และที่ความเข้มข้นของโซเดียมไฮดรอกไซด์เท่ากับ 20 โมลต่อลิตร ซึ่งเวลาในการทำปฏิกิริยาเท่ากับ 15 นาที	24

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า  
ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

## สารบัญรูป (ต่อ)

รูปที่	หน้า
2.15 ค่าการกระจายตัวของขนาดอนุภาคของผงที่ตกตะกอนในสารละลาย.....	24
โดยที่ความเข้มข้นของแบเรียมรวมกับเซอร์โคเนียมคือ 0.2 0.5 และ 1 โมลต่อลิตร และที่ความเข้มข้นของโซเดียมไฮดรอกไซด์เท่ากับ 20 โมลต่อลิตร ส่วนเวลาในการทำปฏิกิริยาเท่ากับ 15 นาที	
2.16 ผลจากการตรวจพิสูจน์เอกลักษณ์ด้วยเทคนิคการเลี้ยวเบนรังสีเอ็กซ์ของ.....	26
แบเรียมเซอร์โคเนตที่ใช้สารตั้งต้นของแบเรียมที่แตกต่างกัน	
2.17 ภาพถ่ายจากกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราดของแบเรียมเซอร์โคเนต .....	26
โดยใช้แบเรียมไนเตรตเป็นสารตั้งต้น	
2.18 แสดงถึงขั้นตอนในการสังเคราะห์อนุภาคนาโนของแบเรียมเซอร์โคเนต.....	27
โดยแผนภาพทางด้านซ้ายคือการใช้หม้อนึ่งอัด ปริมาตร 500 มิลลิลิตร ส่วนทางด้านขวาคือการใช้หม้อนึ่งอัด ปริมาตร 25 มิลลิลิตร	
2.19 ผลจากเทคนิคการเลี้ยวเบนรังสีเอ็กซ์และภาพถ่ายจากกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอน .....	28
แบบส่องกราดของแบเรียมเซอร์โคเนตในหม้อนึ่งอัด ปริมาตร 500 มิลลิลิตรโดยใช้เอทานอล 150 มิลลิลิตร และ 2-เมทอกซีเอทานอล 100 มิลลิลิตร ที่อุณหภูมิ 240 เคลวิน เป็นเวลา 18 ชั่วโมง	
2.20 ผลจากเทคนิคการเลี้ยวเบนรังสีเอ็กซ์และภาพถ่ายจากกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอน .....	28
แบบส่องกราดของแบเรียมเซอร์โคเนตในหม้อนึ่งอัด ปริมาตร 25 มิลลิลิตร โดยใช้เอทานอล 6 มิลลิลิตร และ 2-เมทอกซีเอทานอล 4 มิลลิลิตร อุณหภูมิ 230 เคลวิน เป็นเวลา 18 ชั่วโมง	
2.21 ขั้นตอนของกระบวนการการผลิต และลักษณะเปลวไฟที่เกิดขึ้นจากการเตรียม .....	29
2.22 ภาพที่ได้จากกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบทรานสมิสชันของอนุภาค.....	30
แบเรียมเซอร์โคเนตที่เตรียมได้จากสารละลายที่มีความเข้มข้น (a) 0.1 โมลาร์ ณ อุณหภูมิ 800 °C (b) 0.01 โมลาร์ ณ อุณหภูมิ 1000 °C และ (c) 0.001 โมลาร์ ณ อุณหภูมิ 1200 °C	
2.23 แสดงถึงการกระจายตัวของขนาดอนุภาคของสารแบเรียมเซอร์โคเนตที่.....	31
เตรียมได้ด้วยวิธีการเฟลมสเปรย์ไพโรลิซิส	
2.24 ภาพถ่ายจากกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราดของอนุภาค .....	32
แบเรียมไทเทเนตเปียโซอิเล็กทริกไร้สารตะกั่วที่อุณหภูมิการเผา a) 600 °C b) 650 °C c) 700 °C	

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

## สารบัญรูป (ต่อ)

รูปที่	หน้า
2.25 แสดงผลจากการตรวจพิสูจน์เอกลักษณ์ด้วยเทคนิคการเลี้ยวเบนรังสีเอ็กซ์ของ..... ผงผลึกแบเรียมไทเทเนตเพียโซอิเล็กทริกไร้สารตะกั่วที่อุณหภูมิการเผาแตกต่างกัน	33
2.26 แสดงผลจากการตรวจพิสูจน์เอกลักษณ์ด้วยเทคนิคการเลี้ยวเบนรังสีเอ็กซ์ของ..... ผงผลึกไฮดรอกซีแอปพาไทต์ที่สังเคราะห์ที่อุณหภูมิแตกต่างกัน (a) 90 (b) 120 และ (c) 150 °C ที่พีเอช 9 และเวลาในการเกิดปฏิกิริยาเท่ากับ 20 ชั่วโมง	34
2.27 แสดงภาพถ่ายจากกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องผ่านของผงผลึก ..... สารไฮดรอกซีแอปพาไทต์ที่สังเคราะห์ได้ (control 1) ที่อุณหภูมิ 120 °C พีเอชเท่ากับ 9; (control2) คือภาพที่เพิ่มกำลังขยายจาก(control 1); (a) ที่อุณหภูมิ 90 °C พีเอช เท่ากับ 9 (b) ที่อุณหภูมิ 120 °C พีเอชเท่ากับ 9 (c) ที่อุณหภูมิ 150 °C พีเอชเท่ากับ 9 (d) ที่อุณหภูมิ 150 °C พีเอชเท่ากับ 13 โดยเวลาในการเกิดปฏิกิริยา คือ 20 ชั่วโมง	35
2.28 การกระจายตัวของขนาดอนุภาคของแบเรียมไทเทเนต เปรียบเทียบกันระหว่างวิธีการ ..... สังเคราะห์ด้วยกระบวนการเกลือหลอมเหลว (MSS) และกระบวนการปฏิกิริยาสถานะ ของแข็ง (SSR)	36
2.29 ภาพแสดงกลไกการเกิดปฏิกิริยาของกระบวนการเกลือหลอมเหลว .....	37
2.30 โครงสร้างทรงลูกบาศก์ของโซเดียมคลอไรด์.....	38
2.31 โครงสร้างทรงลูกบาศก์ของโพแทสเซียมคลอไรด์.....	39
2.32 a) ผลจากเทคนิคการเลี้ยวเบนรังสีเอ็กซ์ของสารตัวอย่าง A B C D ที่ใช้เกลือเป็น..... ตัวกลางในการสังเคราะห์ อันได้แก่ ไม่ใช่เกลือในการสังเคราะห์ ใช้เกลือผสม ระหว่างโซเดียมไฮดรอกไซด์และโพแทสเซียมไฮดรอกไซด์ ใช้เกลือผสมระหว่าง โซเดียมคลอไรด์และโพแทสเซียมคลอไรด์ และใช้เกลือโซเดียมคลอไรด์ ตามลำดับ (สัญลักษณ์ ★ ▲ และ • คือพีคของแบเรียมเซอร์โคเนต แบเรียมคาร์บอเนต และ เซอร์โคเนียมไดออกไซด์ ตามลำดับ) ส่วนภาพ b) c) d) e) เป็นภาพถ่ายจาก กล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราดของสารตัวอย่าง A B C D เช่นกัน	41
2.33 อุณหภูมิในการอบอ่อน a) ผลจากเทคนิคการเลี้ยวเบนรังสีเอ็กซ์ของสารตัวอย่าง..... G H และ I ที่อุณหภูมิในการอบอ่อน 520 620 และ 720 °C ตามลำดับ (สัญลักษณ์ ★ ▲ และ • คือพีคของแบเรียมเซอร์โคเนต แบเรียมคาร์บอเนต และ เซอร์โคเนียมไดออกไซด์ ตามลำดับ) ส่วนภาพ b) c) d) เป็นภาพถ่ายจาก กล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราดของสารตัวอย่าง G H I (แบ่งสเกลในภาพ เท่ากับ 1 ไมโครเมตร)	42

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า  
ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

## สารบัญรูป (ต่อ)

รูปที่	หน้า
2.34 อัตราการเย็นตัวในปฏิกิริยา a) และ b) คือภาพถ่ายจากกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอน ..... 43 แบบส่องกราดของสารตัวอย่าง Q และ J อัตราการเย็นตัวที่ 3.5 และ 100 °C ต่อนาที ตามลำดับ c) คือผลจากเทคนิคการเลี้ยวเบนรังสีเอ็กซ์ของสารตัวอย่าง Q และ J	43
2.35 การสะท้อนของรังสีเอ็กซ์..... 44	44
2.36 ปริมาตรอันตรกิริยาจากสัญญาณต่างๆ ..... 46	46
2.37 แผนภาพแสดงการทำงานของเครื่องเอ็กซ์เรย์ โฟโตอิเล็กตรอน สเปกโตรมิเตอร์..... 49	49
3.1 แสดงสารเคมีที่ใช้ในการทดลอง (a) แบเรียมคาร์บอเนต (b) เซอร์โคเนียมไดออกไซด์ ..... 52 (c) เอทิลแอลกอฮอล์ (d) โซเดียมคลอไรด์ และ (e) โพแทสเซียมคลอไรด์	52
3.2 แสดงอุปกรณ์ที่ใช้ในการทดลอง (a) เตาเผาสาร (b) เตาอบความร้อน ..... 53 (c) เครื่องกวนผสมแบบแม่เหล็กเหนี่ยวนำพร้อมแท่งแม่เหล็ก (d) เครื่องบดย่อยแบบกระแทก และ (e) เครื่องชั่งละเอียด 4 ตำแหน่ง	53
3.3 แสดงผงแบเรียมเซอร์โคเนตที่เตรียมได้จากวิธีปฏิกิริยาสถานะของแข็ง ..... 54 โดยการเผาที่อุณหภูมิ 1450 °C เป็นเวลา 12 ชั่วโมง	54
3.4 แสดงแผนผังเงื่อนไขอุณหภูมิที่ใช้ในการเผาแคลไซน์ของแบเรียมเซอร์โคเนต ..... 55	55
3.5 แสดงภาพแบเรียมเซอร์โคเนตที่ถูกบดผสมรวมกับเกลือคลอไรด์ (a) ก่อนนำไปเผา ..... 56 (b) หลังจากการเผา	56
3.6 แสดงภาพของ (a) ผงแบเรียมเซอร์โคเนตที่บดรวมกับเกลือคลอไรด์ ..... 56 (b) ผงแบเรียมเซอร์โคเนตหลังจากทำการลดขนาดร่วมกับเกลือคลอไรด์	56
3.7 แผนผังเงื่อนไขอุณหภูมิที่ใช้ในการเผาแบเรียมเซอร์โคเนตกับเกลือคลอไรด์ ..... 57 ที่อุณหภูมิ 800 900 1000 และ 1200 °C	57
3.8 แผนผังเงื่อนไขอุณหภูมิที่ใช้ในการเผาแบเรียมไทเทเนตเพียโซอิเล็กทริก..... 58 ไร้สารตะกั่วกับเกลือคลอไรด์ที่อุณหภูมิ 800 850 และ 900 °C	58
3.9 แผนผังเงื่อนไขอุณหภูมิที่ใช้ในการเผาสารไฮดรอกซีแอมพาไทต์ ..... 59 กับเกลือคลอไรด์ที่อุณหภูมิ 800 900 และ 1000 °C	59
4.1 แสดงรูปแบบการเลี้ยวเบนรังสีเอ็กซ์ของผลึกแบเรียมเซอร์โคเนตของสารตั้งต้น ..... 62 และผลึกแบเรียมเซอร์โคเนตที่ผ่านการเผาพร้อมกับเกลือคลอไรด์ที่อุณหภูมิ 800 900 1000 และ 1200 °C เป็นเวลา 4 ชั่วโมง รวมไปถึงรูปแบบการเลี้ยวเบน รังสีเอ็กซ์ที่ทำการขยายระนาบของผลึกแบเรียมเซอร์โคเนตที่ระนาบ (211) เพื่อพิจารณาถึงการเลื่อนตำแหน่งของพีค	62

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า  
ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

## สารบัญรูป (ต่อ)

รูปที่	หน้า
4.2	67
รูปแบบการเลี้ยวเบนรังสีเอ็กซ์ของผงผลึกแบเรียมเซอร์โคเนตของสารตั้งต้น ..... และผงผลึกแบเรียมเซอร์โคเนตที่ผ่านการเผาพร้อมกับเกลือคลอไรด์ที่อุณหภูมิคงที่ 1000 °C เป็นเวลา 3 5 10 15 30 60 นาที 2 3 12 24 และ 48 ชั่วโมง	
4.3	71
แสดงภาพถ่ายจากกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราดของผงผลึก..... อนุภาคแบเรียมเซอร์โคเนตที่สังเคราะห์ได้จากกระบวนการวิธีปฏิกิริยาสถานะของแข็ง โดยทำการเผาที่อุณหภูมิ 1450 °C เป็นเวลา 12 ชั่วโมง	
4.4	71
แสดงภาพถ่ายจากกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราดของผงผลึก..... แบเรียมเซอร์โคเนตที่ทำการเผาพร้อมกับเกลือคลอไรด์ ที่อุณหภูมิแตกต่างกัน เป็นเวลา 4 ชั่วโมง a) 800 °C b) 900 °C c) 1000 °C และ d) 1200 °C	
4.5	73
แสดงกราฟการกระจายตัวของขนาดอนุภาค (Particle size distribution)..... ของผงผลึกแบเรียมเซอร์โคเนตที่ทำการเผาพร้อมกับเกลือคลอไรด์ที่อุณหภูมิ a) 1000 °C b) 1200 °C	
4.6	73
แสดงภาพองค์ประกอบธาตุของอัตราส่วนระหว่างแบเรียมต่อเซอร์โคเนียม ..... ที่ตรวจสอบด้วยเทคนิควิเคราะห์ธาตุ (Energy Dispersive X-Ray Spectrometer; EDS) โดย a) แสดงอัตราส่วนของแบเรียมต่อเซอร์โคเนียมจากผงผลึกแบเรียม- เซอร์โคเนตที่สังเคราะห์ด้วยกระบวนการปฏิกิริยาสถานะของแข็ง b) แสดงอัตราส่วนของแบเรียมต่อเซอร์โคเนียมจากผงผลึกแบเรียมเซอร์โคเนต ผ่านการเผาพร้อมกับเกลือคลอไรด์ที่อุณหภูมิ 1000 °C	
4.7	78
แสดงภาพถ่ายจากกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราดของอนุภาค..... แบเรียมเซอร์โคเนตโดยทำการเผาในช่วงเวลาที่แตกต่างกันเพื่อทำการศึกษากลไก ในการลดขนาดของเกลือคลอไรด์ต่ออนุภาคของแบเรียมเซอร์โคเนต	
4.8	79
แสดงภาพองค์ประกอบธาตุของอัตราส่วนระหว่างแบเรียมต่อเซอร์โคเนียม ..... ที่ตรวจสอบด้วยเทคนิควิเคราะห์ธาตุ (Energy Dispersive X-Ray Spectrometer; EDS) ของแบเรียมเซอร์โคเนตที่นำมาเผาพร้อมกับเกลือคลอไรด์ที่อุณหภูมิ 1000 °C เป็นเวลา 48 ชั่วโมง	
4.9	80
แสดงกลไกในการลดขนาดแบเรียมเซอร์โคเนตโดยการใช้เกลือคลอไรด์ .....	
4.10	82
แสดงสเปกตรัมระหว่างความยาวคลื่นและการดูดกลืนแสงของผงผลึก ..... แบเรียมเซอร์โคเนตที่สังเคราะห์ได้จากวิธีปฏิกิริยาสถานะของแข็ง ดังรูป a) และที่ทำการเผาพร้อมกับเกลือคลอไรด์ที่อุณหภูมิแตกต่างกัน เป็นเวลา 4 ชั่วโมง b) 800 °C c) 900 °C d) 1000 °C ตามลำดับ	

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า  
 ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

## สารบัญรูป (ต่อ)

รูปที่	หน้า
4.11 ค่าแถบพลังงานของแบเรียมเซอร์โคเนตที่เป็นสารตั้งต้นที่สังเคราะห์ได้จาก ..... วิธีปฏิกิริยาสถานะของแข็งและที่ผ่านการเผาพร้อมกับเกลือคลอไรด์ที่อุณหภูมิต่างๆ เป็นเวลา 4 ชั่วโมง A) สารตั้งต้น B) 800 °C C) 900 °C D) 1000 °C	84
4.12 XPS สเปกตรัมของ Ba 3d ของผงผลึกแบเรียมเซอร์โคเนตที่ผ่านการเผา..... ร่วมกับเกลือคลอไรด์ที่อุณหภูมิ 1000 °C เป็นเวลา 4 ชั่วโมงเปรียบเทียบกับ ผงผลึกแบเรียมเซอร์โคเนตของสารตั้งต้น	85
4.13 XPS สเปกตรัมของ Zr 3d ของผงผลึกแบเรียมเซอร์โคเนตที่ผ่านการเผา ..... ร่วมกับเกลือคลอไรด์ที่อุณหภูมิ 1000 °C เป็นเวลา 4 ชั่วโมง เปรียบเทียบกับ ผงผลึกแบเรียมเซอร์โคเนตของสารตั้งต้น	86
4.14 แสดงรูปแบบการเลี้ยวเบนรังสีเอ็กซ์ของผงผลึกแบเรียมไทเทเนตเพียโซอิเล็กทริก- ..... ไร้สารตะกั่วของสารตั้งต้นและผงผลึกแบเรียมไทเทเนตเพียโซอิเล็กทริกไร้สารตะกั่ว ที่ผ่านการเผาพร้อมกับเกลือคลอไรด์ที่อุณหภูมิ 800 850 900 และ 950 °C เป็นเวลา 4 ชั่วโมง	89
4.15 แสดงรูปแบบการเลี้ยวเบนรังสีเอ็กซ์ของผงผลึกแบเรียมไทเทเนตเพียโซอิเล็กทริก..... ไร้สารตะกั่วของสารตั้งต้นและผงผลึกแบเรียมไทเทเนตเพียโซอิเล็กทริกไร้สารตะกั่ว ที่ผ่านการเผาพร้อมกับเกลือคลอไรด์ที่อุณหภูมิแตกต่างกัน โดยทำการขยายรูปแบบ การเลี้ยวเบนรังสีเอ็กซ์ที่ระนาบที่ (111) และ (200) เพื่อพิจารณาการเลื่อนตำแหน่ง ของพีค	89
4.16 แสดงภาพถ่ายจากกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราดของอนุภาค..... แบเรียมไทเทเนตเพียโซอิเล็กทริกไร้สารตะกั่วที่ได้จากการเตรียมด้วยวิธีปฏิกิริยา สถานะของแข็งและที่ทำการเผาพร้อมกับเกลือคลอไรด์ที่อุณหภูมิแตกต่างกัน ได้แก่ การเผาที่อุณหภูมิ 800 850 และ 900 °C ในเวลา 4 ชั่วโมง	92
4.17 รูปแบบการเลี้ยวเบนรังสีเอ็กซ์ของผงผลึกไฮดรอกซีแอปาทิตของสารตั้งต้น..... และผงผลึกไฮดรอกซีแอปาทิตที่ผ่านการเผาพร้อมกับเกลือคลอไรด์ที่อุณหภูมิ 800 900 และ 1000 °C เป็นเวลา 4 ชั่วโมง	93
4.18 แสดงภาพถ่ายจากกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราดของอนุภาค..... ของไฮดรอกซีแอปาทิตก่อนทำการลดขนาดโดยการใช้เกลือคลอไรด์และ หลังจากทำการเผาพร้อมกับเกลือคลอไรด์แล้วที่อุณหภูมิ 800 900 และ 1000 °C เป็นเวลา 4 ชั่วโมง	97

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า  
ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

## คำย่อ/สัญลักษณ์

คำย่อ/สัญลักษณ์	คำอธิบาย
BaZrO <sub>3</sub>	แบเรียมเซอร์โคเนต (Barium zirconate)
BT-BZ-CT	แบเรียมไทเทเนตเพียโซอิเล็กทริกไร้สารตะกั่ว (Barium titanate lead free piezoelectric)
HA	ไฮดรอกซีแอปาไทต์ (Hydroxyapatite)
BaCO <sub>3</sub>	แบเรียมคาร์บอเนต (Barium carbonate)
ZrO <sub>2</sub>	เซอร์โคเนียมไดออกไซด์ (Zirconiumdioxide)
C <sub>2</sub> H <sub>6</sub> O	เอทานอล (Ethanol)
KCl	โพแทสเซียมคลอไรด์ (Potassium chloride)
NaCl	โซเดียมคลอไรด์ (Sodium chloride)
XRD	การเลี้ยวเบนรังสีเอ็กซ์ (X-ray Diffraction)
SEM	กล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด (Scanning electron microscopy)
XPS	สเปกโตรสโคปีของอนุภาคอิเล็กตรอนที่ถูกปลดปล่อยด้วยรังสีเอ็กซ์ (X-ray Photoelectron Spectroscopy)
ICDD	The International Centre for Diffraction Data
FWHM	Full Width at Half Maximum
BEI	Backscattered electron image
SEI	Secondary electron image
XRI	X-ray electron image
PMT	Photomultiplier tube
$t$	ค่าทอลเลอแรนซ์แฟคเตอร์ (Tolerance factor)
$\epsilon_r$	ค่าคงที่ไดอิเล็กทริกหรือค่าสภาพยอมสัมพัทธ์ (Dielectric constant or Relative permittivity)
$\delta$	ค่าความสูญเสียไดอิเล็กทริก (Dielectric Loss)
$T_c$	อุณหภูมิคูรี (Curie temperature)

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า  
ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

# บทที่ 1

## บทนำ

### 1.1 ความเป็นมาและความสำคัญของงานวิจัย

ในปัจจุบันการผลิตวัสดุนาโนได้รับความสนใจในกลุ่มของวัสดุศาสตร์เป็นอย่างมาก จึงมีการใช้เทคโนโลยีในการคิดค้นและพัฒนาวัสดุให้มีความก้าวหน้า มีการสังเคราะห์วัสดุนิวชนิดใหม่ๆ ที่มีสมบัติโดดเด่นมากขึ้น รวมไปถึงการนำไปประยุกต์ใช้งานทางด้านวัสดุกันอย่างแพร่หลาย ซึ่งนาโนเทคโนโลยีเป็นเทคโนโลยีที่เกี่ยวข้องกับกระบวนการจัดการ การวิเคราะห์ รวมถึงการสังเคราะห์วัสดุ อุปกรณ์ให้มีขนาดเล็กในระดับนาโนเมตร (1-100 นาโนเมตร) ซึ่งจะทำให้โครงสร้างของวัสดุหรืออุปกรณ์มีสมบัติที่เปลี่ยนแปลงไป โดยมีสมบัติที่โดดเด่นมากขึ้นทั้งทางด้านฟิสิกส์ เคมี ชีวภาพ เป็นต้น และยังสามารถนำไปประยุกต์ใช้เพื่อให้เกิดประโยชน์ทั้งในด้านอิเล็กทรอนิกส์ ด้านการแพทย์ ใช้เป็นตัวรับ-ส่งสัญญาณ และอื่นๆ อีกมากมาย จึงเป็นจุดเริ่มต้นสำคัญในการศึกษาเกี่ยวกับการลดขนาดสารให้มีขนาดอยู่ในระดับนาโนเมตรขึ้น [1]

อนุภาคนาโนสามารถทำการสังเคราะห์ได้หลายวิธี เช่น วิธีปฏิกิริยาสถานะของแข็ง ได้แก่ การบดย่อยด้วยเครื่องบดความเร็วสูง กระบวนการสังเคราะห์ทางเคมี ได้แก่ กระบวนการตกตะกอน กระบวนการไฮโดรเทอร์มอล กระบวนการโซล-เจล และการใช้คลื่นเสียง ซึ่งการสังเคราะห์ในแต่ละวิธีมีข้อดีและข้อเสียที่แตกต่างกัน โดยในงานวิจัยนี้ได้มุ่งเน้นทำการศึกษาเกี่ยวกับการลดขนาดอนุภาค สารจากสารที่มีขนาดอยู่ในระดับไมโครเมตรให้มีขนาดเล็กลงโดยการใช้เกลือคลอไรด์ โดยสารที่นำมาลดขนาดนั้นเป็นสารจำพวกสารประกอบออกไซด์เชิงซ้อน ได้แก่ แบเรียมเซอร์โคเนต ซึ่งสารจำพวกนี้จะมีจุดหลอมเหลวสูง ถูกสังเคราะห์ขึ้นด้วยวิธีปฏิกิริยาสถานะของแข็ง (Solid state reaction) ซึ่งเป็นวิธีที่ทำได้ง่าย รวมไปถึงอุปกรณ์ที่ใช้ในการสังเคราะห์มีราคาไม่แพง ทั้งยังไม่ต้องใช้ความดันในการสังเคราะห์สารประกอบออกไซด์เชิงซ้อนหากเปรียบเทียบกับกระบวนการไฮโดรเทอร์มอล ซึ่งถือเป็นวิธีที่มีความอันตรายพอสมควร แต่อย่างไรก็ตามข้อเสียของวิธีปฏิกิริยาสถานะของแข็ง คือ ขนาดอนุภาคของสารที่สังเคราะห์ได้นั้นมีขนาดใหญ่ และมีการเกาะกลุ่มกันของอนุภาคสูง ทั้งยังมีรูปร่างอนุภาคที่ไม่แน่นอน โดยวิธีการนี้ไม่สามารถควบคุมขนาดหรือรูปร่างของอนุภาคได้อย่างแน่นอน หากเมื่อเปรียบเทียบกับวิธีการสังเคราะห์ทางเคมี

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

จากที่กล่าวมาข้างต้นจึงเป็นจุดเริ่มต้นของงานวิจัยในครั้งนี้ นั่นคือ ต้องการลดขนาดสารประกอบออกไซด์เชิงซ้อนให้อยู่ในระดับนาโนเมตรด้วยวิธีการที่ง่าย โดยในงานวิจัยนี้ใช้วิธีที่คล้ายคลึงกับวิธีเกลือหลอมเหลว (Molten salt) คือการใช้เกลือคลอไรด์มาร่วมในการทดลอง ได้แก่ โซเดียมคลอไรด์ (Sodium chloride; NaCl) และโพแทสเซียมคลอไรด์ (Potassium chloride; KCl) ข้อดีของเกลือคลอไรด์คือมีจุดหลอมเหลวต่ำ เมื่อทำปฏิกิริยาส่งผลให้จุดหลอมเหลวของสารนั้นลดลงด้วย ซึ่งเกลือจะไปกีดขวางบริเวณจุดบกพร่อง (Defect) และบริเวณรอบๆ ทั่วทุกอนุภาคของสารทำให้เกิดการย่อยและการลดขนาด จึงทำให้สารให้มีขนาดอนุภาคที่เล็กลง

นอกจากนี้เพื่อเป็นการยืนยันว่าการใช้เกลือคลอไรด์ในการลดขนาดสามารถทำได้ง่ายและลดขนาดอนุภาคของสารประกอบออกไซด์เชิงซ้อนได้จริง จึงมีการพัฒนานำเกลือคลอไรด์มาลดขนาดสารประกอบออกไซด์เชิงซ้อนที่มีความซับซ้อนมากขึ้น นั่นคือ แบเรียมไทเทเนตเพียโซอิเล็กทริกไร้สารตะกั่ว (Barium titanate lead free piezoelectric; BT-BZ-CT) และเซรามิกทางชีวภาพ คือ ไฮดรอกซีแอปาทิต (Hydroxyapatite; HA) ซึ่งเป็นวัสดุทดแทนกระดูก

## 1.2 วัตถุประสงค์ของงานวิจัย

- 1) เพื่อศึกษาความเป็นไปได้ในการใช้เกลือคลอไรด์ลดขนาดอนุภาคของแบเรียมเซอร์โคเนตรวมทั้งสารประกอบออกไซด์เชิงซ้อนที่มีความซับซ้อนทางโครงสร้างมากยิ่งขึ้น ได้แก่ แบเรียมไทเทเนตเพียโซอิเล็กทริกไร้สารตะกั่ว และไฮดรอกซีแอปาทิต
- 2) เพื่อศึกษาพื้นฐานวิทยาของแบเรียมเซอร์โคเนต แบเรียมไทเทเนตเพียโซอิเล็กทริกไร้สารตะกั่ว และไฮดรอกซีแอปาทิตเปรียบเทียบกับระหว่างสารที่มีขนาดอนุภาคอยู่ในระดับไมโครเมตรและสารที่มีขนาดอนุภาคอยู่ในระดับนาโนเมตร
- 3) เพื่อศึกษาหลักการลดขนาดอนุภาคจากขนาดในระดับไมโครเมตรให้อยู่ในระดับนาโนเมตร

## 1.3 ขอบเขตของงานวิจัย

- 1) สังเคราะห์ผงผลึกแบเรียมเซอร์โคเนตและผงผลึกแบเรียมไทเทเนตเพียโซอิเล็กทริกไร้สารตะกั่วด้วยวิธีปฏิกิริยาสถานะของแข็ง และนำมาทำการลดขนาดอนุภาคโดยการเผาพร้อมกับเกลือคลอไรด์

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้าไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

2) ศึกษาปัจจัยที่มีผลต่อการลดขนาดอนุภาค กำหนดปัจจัยต่างๆ ในการทดลอง เช่น เวลาในการเผา อุณหภูมิในการเผา

3) ศึกษาโครงสร้างผลึกและความบริสุทธิ์ของผงผลึกแบเรียมเซอร์โคเนต ผงผลึกแบเรียมไทเทเนตเพียโซอิเล็กทริกไร้สารตะกั่ว และผงผลึกไฮดรอกซีแอปาทาไทต์ ด้วยเทคนิคการเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์ (X-ray diffraction; XRD)

4) ศึกษาสัณฐานวิทยาของผงผลึกแบเรียมเซอร์โคเนต ผงผลึกแบเรียมไทเทเนตเพียโซอิเล็กทริกไร้สารตะกั่ว และผงผลึกไฮดรอกซีแอปาทาไทต์ด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด (Scanning Electron Microscope; SEM)

5) ตรวจสอบสมบัติทางแสงและหาค่าแถบพลังงานของผงผลึกแบเรียมเซอร์โคเนตด้วยเทคนิคยูวี-วิสิเบิล สเปกโตรสโคปี (UV-VIS Spectroscopy)

6) ตรวจสอบสถานะออกซิเดชันของอะตอมของผงผลึกแบเรียมเซอร์โคเนต ด้วยเทคนิคเอ็กซ์เรย์ โฟโตอิเล็กตรอน สเปกโตรสโคปี (X-ray photoelectron spectroscopy; XPS)

#### 1.4 ประโยชน์ที่คาดว่าจะได้รับ

1) สามารถลดขนาดอนุภาคสารประกอบออกไซด์เชิงซ้อนให้มีขนาดเล็กลงได้ โดยการนำไปเผาพร้อมกับเกลือคลอไรด์

2) ทราบถึงกลไกการลดขนาดอนุภาคของสารประกอบออกไซด์เชิงซ้อน

3) ทราบสภาวะที่เหมาะสม ทั้งเวลาในการเผาและอุณหภูมิในการเผา เพื่อให้ได้สารประกอบออกไซด์เชิงซ้อนที่มีขนาดอนุภาคเล็กในระดับนาโนและผลิตภัณฑ์ที่ได้มีความบริสุทธิ์

## บทที่ 2

# ทฤษฎีและงานวิจัยที่เกี่ยวข้อง

### 2.1 เซรามิกสมัยใหม่หรือเซรามิกชั้นสูง (Advanced Ceramics)

เมื่อเกิดการพัฒนาทางด้านเทคโนโลยี ทุกสิ่งจึงต้องมีการพัฒนา ปรับปรุงและเปลี่ยนแปลงตามไปด้วย เช่นเดียวกับเนื้อเซรามิก ซึ่งในอดีตเนื้อเซรามิกถูกเตรียมจากวัตถุดิบจำพวกดินเป็นองค์ประกอบหลักในส่วนผสม เพื่อใช้ผลิตเป็นเครื่องใช้งานต่างๆ ที่ตอบสนองความต้องการในชีวิตประจำวัน เช่น เครื่องสุขภัณฑ์ เป็นต้น แต่เมื่อเกิดการพัฒนาทางด้านเทคโนโลยี เนื้อเซรามิกจะถูกพัฒนาให้มีสมบัติที่สามารถตอบสนองความต้องการได้มากขึ้น เช่น มีความแข็งแรง ทนทาน มีสมบัติทางไฟฟ้า เป็นต้น โดยที่เนื้อเซรามิกที่ถูกพัฒนาขึ้นใหม่นี้ไม่ได้มีดินเป็นส่วนผสมหลัก แต่มีการพยายามที่จะพัฒนาเนื้อเซรามิกจากวัตถุดิบหรือสารเคมีที่มีความบริสุทธิ์เพียงหนึ่งหรือสองชนิด จึงเรียกเนื้อเซรามิกที่พัฒนาขึ้นใหม่นี้ว่าเซรามิกสมัยใหม่ (New ceramics or advanced ceramics) และเรียกเนื้อเซรามิกที่มีดินเป็นส่วนผสมหลักว่าเซรามิกสมัยดั้งเดิม (Traditional ceramics)

เนื่องจากเนื้อเซรามิกสมัยใหม่ถูกพัฒนาให้มีสมบัติพิเศษทางฟิสิกส์และทางเคมี เช่น มีสมบัติทางไฟฟ้า (Electrical properties) สมบัติทางแม่เหล็ก (Magnetic properties) สมบัติทางแสง (Optical properties) รวมทั้งสมบัติทางกล (Mechanical properties) จึงสามารถนำเนื้อเซรามิกสมัยใหม่มาใช้งานได้หลายลักษณะ ได้แก่

1) เนื้อเซรามิกใช้งานด้านอิเล็กทรอนิกส์ (Electroceramics) ผลิตภัณฑ์จำพวกนี้ เช่น กล่องวงจรไฟฟ้า อุปกรณ์ใช้งานเกี่ยวกับอัลตราโซนิก อุปกรณ์ตรวจจับออกซิเจน เป็นต้น

2) เนื้อเซรามิกใช้งานทางแสง (Optoceramics) ผลิตภัณฑ์ในด้านนี้ เช่น โยแก้วนำแสง สำหรับการสื่อสาร

3) เนื้อเซรามิกใช้งานทางด้านแม่เหล็ก (Magnetic ceramics) เช่น นำไปใช้เป็นแกนแม่เหล็กในหม้อแปลง แผ่นแม่เหล็ก และแถบแม่เหล็ก เป็นต้น

4) เนื้อเซรามิกใช้งานทางด้านวิศวกรรม (Engineering ceramics) เป็นเซรามิกที่ใช้กับงานทางวิศวกรรม รวมทั้งใช้งานเชิงอุตสาหกรรม ซึ่งต้องการเนื้อเซรามิกที่มีความแข็งแรงสูง และสามารถทนต่ออุณหภูมิสูงกว่า 2000 °C ได้ เช่น ฉนวนกันความร้อน ชิ้นส่วนเครื่องยนต์ ตัวถังเครื่องบิน จรวด และยานอวกาศ และเครื่องมือตัดประเภทต่างๆ เป็นต้น

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้าไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

5) เนื้อเซรามิกใช้งานทางด้านชีวภาพ (Bioceramics) การนำมาใช้งาน เช่น ทำฟันปลอม กระดูกเทียม และข้อต่อเทียม เป็นต้น

6) เนื้อเซรามิกผสมวัสดุอื่น (Composite ceramics) เป็นการนำเนื้อเซรามิกผสมกับโลหะ หรือพอลิเมอร์ เพื่อให้เนื้อวัสดุมีสมบัติเฉพาะตามที่ต้องการ เช่น เนื้อเซรามิกโดยปกติจะมีความแข็ง แต่เปราะ จึงเพิ่มความเหนียวโดยผสมกับพอลิเมอร์

การพัฒนาเนื้อเซรามิกสมัยใหม่เพื่องานทางวิศวกรรมจะมีการใช้งานมากที่สุด เนื่องจากต้องการสมบัติในการใช้งานสอดคล้องกับสมบัติเดิมของเนื้อเซรามิก นั่นคือความแข็งแรง ความแข็ง ทนการขีดสี ทนอุณหภูมิสูง รวมทั้งทนการกัดกร่อนของสิ่งแวดล้อมและสารเคมี ส่วนการใช้งานในลักษณะอื่นๆ เนื้อเซรามิกต้องมีการพัฒนาทั้งสมบัติทางฟิสิกส์และสมบัติทางเคมี เพื่อทดแทนวัสดุชนิดเดิม เช่น ทดแทนแก้ว พลาสติก ไม้ โลหะ พอลิเมอร์หรืออัลลอยด์ เป็นต้น [2]

### 2.1.1 เซรามิกด้านอิเล็กทรอนิกส์ (Electroceramics)

เซรามิกด้านอิเล็กทรอนิกส์หรืออิเล็กทรอนิกส์เซรามิกซึ่งอยู่ในกลุ่มเซรามิกชั้นสูงเป็นกลุ่มที่ใช้สมบัติทางไฟฟ้า สมบัติทางอิเล็กทรอนิกส์ สมบัติทางแม่เหล็ก และสมบัติทางแสง โดยวัสดุอิเล็กทรอนิกส์เซรามิกนั้นเป็นกลุ่มเซรามิกที่มีการประยุกต์ใช้งานอย่างแพร่หลาย ซึ่งสามารถสังเคราะห์ได้จากสารประกอบออกไซด์เชิงซ้อน เช่น แบเรียมไทเทเนต แบเรียมเซอร์โคเนต เป็นต้น

#### 2.1.1.1 สารประกอบออกไซด์เชิงซ้อนแบเรียมเซอร์โคเนต (Barium zirconate; BaZrO<sub>3</sub>)

แบเรียมเซอร์โคเนตมีจุดหลอมเหลวสูง สัมประสิทธิ์การขยายตัวทางความร้อนต่ำ สภาพการนำความร้อนต่ำ และมีโครงสร้างแบบเพอโรฟสไกต์ (Perovskite) มีสูตรโครงสร้างทั่วไปเป็น ABO<sub>3</sub> โดยที่ตำแหน่ง A เป็นอะตอมของไอออนบวกที่มีรัศมีไอออนขนาดใหญ่ และตำแหน่ง B เป็นอะตอมของไอออนบวกที่มีรัศมีไอออนขนาดเล็ก โครงสร้างแบบเพอโรฟสไกต์นี้มีพื้นฐานมาจากหน่วยเซลล์แบบเฟซเซ็นเตอร์คิวบิกโคลสแพคกิ้ง (Face-center cubic closed packing; FCC) โดยไอออนบวก A และออกซิเจนซึ่งเป็นไอออนลบ จะจัดเรียงโครงสร้างแบบ FCC ไอออนบวก A จะอยู่ที่มุมทั้ง 8 ของหน่วยเซลล์ ออกซิเจนจะอยู่ที่หน้าของหน่วยเซลล์ และไอออนบวก B จะแทรกอยู่ในช่องว่างตรงกลางของทรงแปดหน้า (Octahedral site)

เพอโรฟสไกต์เป็นแร่แคลเซียมไทเทเนต (CaTiO<sub>3</sub>) ซึ่งเซรามิกเพียโซอิเล็กทริกส่วนใหญ่ เช่น แบเรียมไทเทเนต แบเรียมเซอร์โคเนต เลดไทเทเนต เลดแลนทานัมเซอร์โคเนตไทเทเนต เลดเซอร์โคเนตไทเทเนต โพแทสเซียมไนโอเบต โพแทสเซียมโซเดียมไนโอเบต ล้วนแต่มีโครงสร้างแบบ

เพอโรฟสไกต์ทั้งสิ้น ดังแสดงในรูปที่ 2.1 ซึ่งเป็นโครงสร้างเพอโรฟสไกต์ของแบเรียมเซอร์โคเนต เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น เมื่อนักเรียนไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า

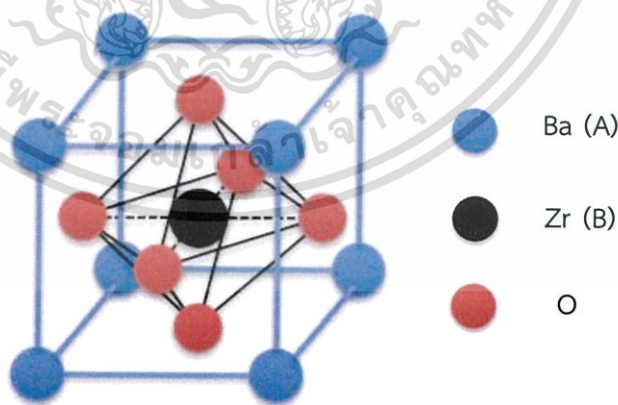
ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

โดยเซรามิกที่เป็นสารประกอบออกไซด์เหล่านี้จะมีสูตรเคมีทั่วไปเป็น  $ABO_3$  นอกจากนี้โครงสร้างของเพอรอฟสไกต์ยังสามารถเขียนสูตรทางเคมีเป็น  $A^{2+}B^{4+}O_3^{2-}$  หรือ  $A^{1+}B^{5+}O_3^{2-}$  ค่ารัศมีไอออนของ A และ B สามารถเปลี่ยนแปลงค่าได้ในช่วงกว้าง ทั้งนี้ความสามารถในการบรรจุอะตอมของโครงสร้างเพอรอฟสไกต์วิเคราะห์ด้วยค่า  $t$  หรือค่าทอเลอแรนซ์แฟคเตอร์ (Tolerance factor) ซึ่งสามารถนิยามเป็นสมการได้ดังนี้

$$R_A + R_O = t(2)^{1/2} (R_B + R_O)$$

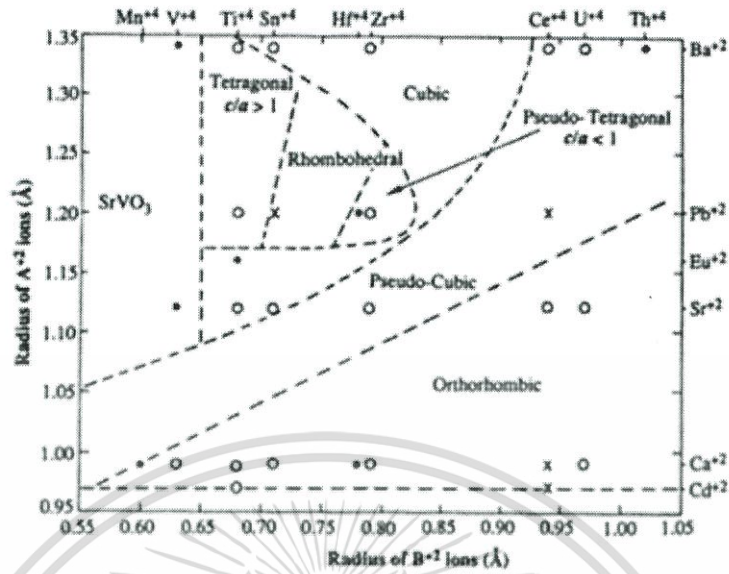
$$t = (R_A + R_O)/(2)^{1/2} (R_B + R_O) \quad (2.1)$$

เมื่อ  $R_A$   $R_B$  และ  $R_O$  คือรัศมีไอออนของ A B และออกซิเจน ตามลำดับ โดยการบรรจุไอออนในอุดมคติจะมีค่า  $t$  เท่ากับ 1 ซึ่งหากค่า  $t$  มีค่ามากกว่า 1 นั้นหมายถึง มีที่ว่างภายในช่องว่างของทรงแปดหน้าเหลี่ยมมากเกินไป ทำให้ไอออน B สามารถเคลื่อนที่ได้มาก ซึ่งโดยทั่วไปการเกิดโครงสร้างเพอรอฟสไกต์ที่เสถียรควรมีค่า  $t$  อยู่ในช่วง  $0.9 < t < 1.1$  ทั้งนี้นอกจากปัจจัยเรื่องขนาดของไอออนที่มีผลต่อการบรรจุอะตอมในโครงสร้างแล้ว ยังต้องพิจารณาปัจจัยร่วมด้วย เช่น ความสามารถในการเกิดขั้ว (Polarization) และลักษณะของพันธะ โดยในรูปที่ 2.2 จะแสดงการแบ่งประเภทของสารประกอบที่มีโครงสร้างแบบเพอรอฟสไกต์  $A^{2+}B^{4+}O_3^{2-}$



รูปที่ 2.1 โครงสร้างเพอรอฟสไกต์ของแบเรียมเซอร์โคเนต [3]

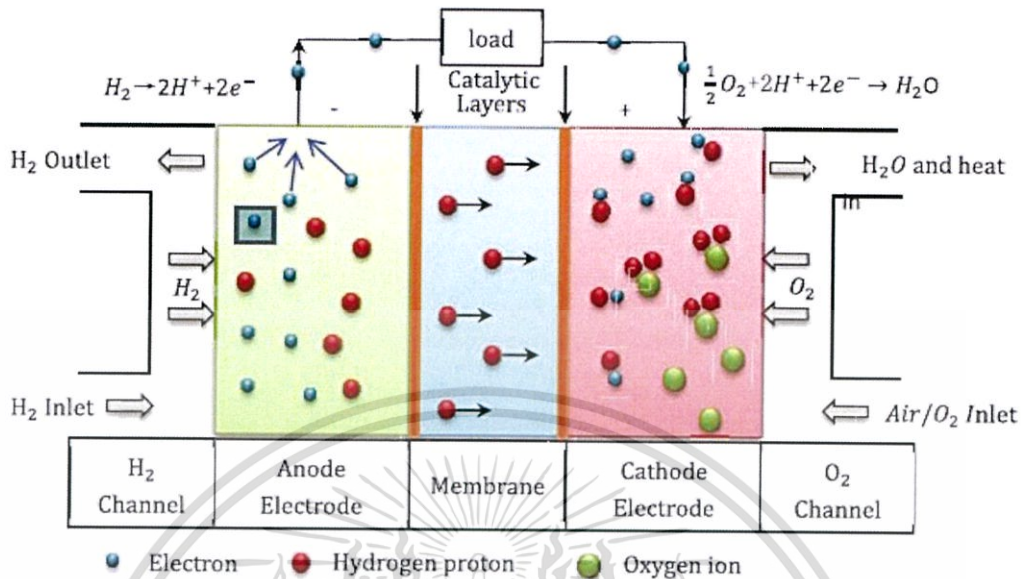
เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้



รูปที่ 2.2 การแบ่งประเภทสารประกอบของโครงสร้างเพอโรฟสไกต์  $A^{2+}B^{4+}O_3$  ด้วยรัศมีไอออนขององค์ประกอบ [4]

### 2.1.1.2 การประยุกต์ใช้งานแบเรียมเซอร์โคเนต (Application of barium zirconate)

วัสดุนำโปรตอน (Proton conducting materials) สามารถนำไปประยุกต์ใช้งานในเซลล์เชื้อเพลิงและใช้เป็นเยื่อเลือกผ่านโปรตอนได้ โดยเซลล์เชื้อเพลิง (Fuel cell) คืออุปกรณ์ที่เปลี่ยนพลังงานเคมีเป็นพลังงานไฟฟ้า เซลล์เชื้อเพลิงแต่ละเซลล์ประกอบด้วยขั้วไฟฟ้า 2 ขั้ว คือ ขั้วแอโนดและขั้วแคโทด และมีอิเล็กโตรไลต์กั้นตรงกลางระหว่างขั้วไฟฟ้า หลักการทำงานคือแก๊สไฮโดรเจนจะถูกปล่อยเข้าไปในด้านของขั้วแอโนดโดยใช้ความดัน เมื่อแก๊สไปสัมผัสกับตัวเร่งปฏิกิริยา จะเกิดการแตกตัวออกเป็นโปรตอนและอิเล็กตรอน โดยอิเล็กตรอนจะถูกส่งต่อไปยังวงจรรภายนอก ส่วนโปรตอนจะผ่านช่องของเยื่อแลกเปลี่ยนโปรตอนไปยังขั้วแคโทด ซึ่งจะไปรวมตัวกับอิเล็กตรอนที่รับมาจากวงจรรภายนอก รวมไปถึงอะตอมของออกซิเจนซึ่งแตกตัวโดยการเร่งของตัวเร่งปฏิกิริยา เกิดเป็นโมเลกุลของน้ำขึ้นมา ดังแสดงในรูปที่ 2.3



รูปที่ 2.3 แสดงหลักการทำงานของเซลล์เชื้อเพลิงแบบเยื่อแลกเปลี่ยนโปรตอน [5]

### 2.1.2 เพียโซอิเล็กทริกไร้สารตะกั่ว (Lead free piezoelectric)

ปัจจุบันประเทศต่างๆ ได้เล็งเห็นถึงความสำคัญในเรื่องของสิ่งแวดล้อมเป็นอย่างมากโดยในปี ค.ศ. 2006 สหภาพยุโรปได้ออกระเบียบว่าด้วยการกำจัดเศษซากผลิตภัณฑ์ไฟฟ้าและอิเล็กทรอนิกส์ (Waste of electrical and electronic equipment : WEEE) และระเบียบว่าด้วยการจัดการใช้สารอันตรายบางชนิดในผลิตภัณฑ์เครื่องใช้ไฟฟ้าและอิเล็กทรอนิกส์ (Restriction of the use of certain hazardous substance in electrical and electronic equipment : RoHS) จึงมีการคิดค้นพัฒนาและศึกษาวัสดุเพียโซอิเล็กทริกไร้สารตะกั่ว เพื่อมาทดแทนสารเพียโซอิเล็กทริกที่มีสารตะกั่วเป็นองค์ประกอบหลัก ซึ่งตะกั่วเป็นโลหะหนักที่ก่อให้เกิดมลภาวะต่อสิ่งแวดล้อม โดยเฉพาะอย่างยิ่งถ้ามีการกำจัดซากอุปกรณ์อิเล็กทรอนิกส์แบบไม่ถูกวิธี สารที่ได้รับความสนใจและได้ทำการศึกษาเป็นอย่างมาก คือ สารในระบบโพแทสเซียมไนโอเบต แบเรียมไทเทเนต และบิสมาท-โซเดียมไทเทเนต เนื่องจากสารระบบดังกล่าวมีสมบัติทางไฟฟ้าที่โดดเด่น อย่างไรก็ตามสมบัติของสารกลุ่มนี้ก็ยังคงด้อยกว่าสารเพียโซอิเล็กทริกที่มีตะกั่วเป็นองค์ประกอบหลัก

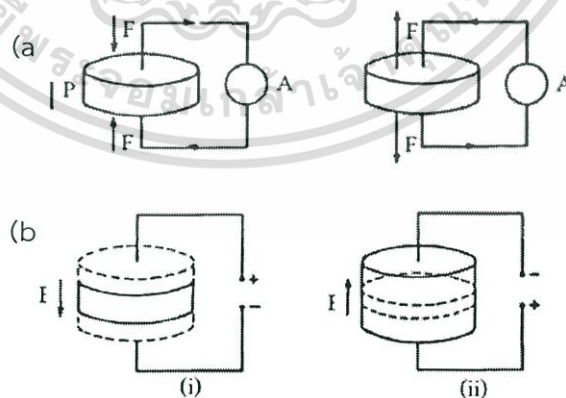
ในปัจจุบันอุปกรณ์อิเล็กทรอนิกส์ เช่น โทรศัพท์ วิทยุ โทรศัพท์มือถือ คอมพิวเตอร์ขนาดพกพา ได้เข้ามามีบทบาทสำคัญในชีวิตประจำวันเป็นอย่างมาก ซึ่งชิ้นส่วนภายในอุปกรณ์เหล่านี้ส่วนหนึ่งผลิตมาจากวัสดุเซรามิก โดยที่วัสดุเซรามิกแต่ละตัวจะทำหน้าที่แตกต่างกันออกไป เช่น ใช้ในการ

เก็บประจุไฟฟ้าหรือใช้เป็นแหล่งพลังงานให้กับอุปกรณ์อิเล็กทรอนิกส์ขณะใช้งาน เป็นต้น โดยวัสดุเอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้าไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

เซรามิกที่นิยมนำมาใช้ในงานทางด้านนี้มักจะอยู่ในกลุ่มของเซรามิกไดอิเล็กทริก (Dielectric ceramics) เนื่องจากมีค่าคงที่ไดอิเล็กทริกที่สูง ทำให้สามารถกักเก็บประจุไฟฟ้าได้เป็นอย่างดี

### 2.1.2.1 สมบัติเพียโซอิเล็กทริก (Piezoelectric property)

ปรากฏการณ์เพียโซอิเล็กทริก (Piezoelectric effect) [6] ถูกค้นพบในปี ค.ศ. 1880 โดย ปีแอร์ คูรีส์ (Pierre Curies) ซึ่งได้ศึกษาผลของความดันต่อการเกิดประจุไฟฟ้าของผลึกควอตซ์ อัญมณีและเกลือ ว่าสามารถให้กำเนิดไฟฟ้าได้เมื่อมีแรงกดกระทำต่อผลึก เรียกว่าปรากฏการณ์นี้ว่า เพียโซอิเล็กทริก (Piezoelectric) ดังแสดงในรูปที่ 2.4 ต่อมาในปี ค.ศ. 1881 กาเบรียล ลิปป์แมนน์ (Gabriel Lippmann) ได้ค้นพบปรากฏการณ์ย้อนกลับได้ โดยพิจารณาจากหลักเทอร์โมไดนามิกส์ คือ ถ้าให้ไฟฟ้าเข้าไปในผลึก ผลึกจะเกิดการสั้น วัสดุเพียโซอิเล็กทริกที่ได้รับแรงเค้นจะถูกเหี่ยวงอทำให้เกิดประจุไฟฟ้าหรือการเกิดขั้ว (Polarization) เรียกว่า ผลทางตรง (Direct effect) เมื่อนำวงจรต่อเข้ากับวัสดุเพียโซอิเล็กทริกภายใต้แรงอัดจึงมีกระแสไหลเข้าวงจร และหากเปลี่ยนเป็นแรงดึงจะเกิดกระแสไหลในทิศทางตรงข้าม การประยุกต์ใช้งานจากผลทางตรง เช่น ไมโครโฟนและสัญญาณโซนาร์ เป็นต้น วัสดุเพียโซอิเล็กทริกภายใต้สนามไฟฟ้าจะเกิดแรงเครียดอัดภายในผลึก (Compression strain) ทำให้วัสดุเกิดการบิดรูปไปจากเดิม และหากทำการกลับทิศทางของสนามจะเกิดแรงเครียดดึง (Tensile strain) ปรากฏการณ์นี้เรียกว่า ผลทางอ้อม (Indirect effect or Converse effect) การประยุกต์ใช้งานจากผลทางอ้อม เช่น เต้าจุดแก๊ส อุปกรณ์แปลงสัญญาณอัลตราโซนิก เป็นต้น



รูปที่ 2.4 แสดงปรากฏการณ์เพียโซอิเล็กทริก (a) ผลทางตรง (b) ผลทางอ้อม [7]

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

### 2.1.2.2 สมบัติไดอิเล็กทริก (Dielectric property)

วัสดุไดอิเล็กทริกเป็นฉนวนไฟฟ้าชนิดหนึ่ง ซึ่งไม่นำไฟฟ้าและยังสามารถเก็บประจุไฟฟ้าได้ ซึ่งค่าความสามารถในการ กักเก็บประจุไฟฟ้าของวัสดุไดอิเล็กทริก เรียกว่า ค่าความจุไฟฟ้า (Capacitance) เมื่อให้สนามไฟฟ้าแก่วัสดุไดอิเล็กทริก วัสดุไดอิเล็กทริกนั้นๆ จะเกิดโพลาริเซชันขึ้น ซึ่งเท่ากับค่าผลรวมของโพลาริเซชันต่อหนึ่งหน่วยปริมาตร (Net polarization/unit volume) ซึ่งถ้าค่าโพลาริเซชันสูง จะส่งผลให้วัสดุไดอิเล็กทริกมีค่าความจุทางไฟฟ้าที่สูงตามไปด้วย โดยสมบัติ ไดอิเล็กทริกจะเกี่ยวข้องกับตัวแปรทั้งหมด 3 ตัว ได้แก่

1) ค่าคงที่ไดอิเล็กทริกหรือค่าสภาพยอมสัมพัทธ์ (Dielectric constant or Relative permittivity;  $\epsilon_r$ )

พิจารณาตัวเก็บประจุอย่างง่าย คือ เป็นแผ่นขนานที่ทำด้วยโลหะโดยมีระยะห่างเท่ากับ  $d$  พื้นที่หน้าตัดของแผ่นขนานเท่ากับ  $A$  ระหว่างแผ่นขนานเป็นสุญญากาศ เมื่อมีศักย์ไฟฟ้า  $V$  คร่อมแผ่นขนานโดยที่แผ่นโลหะแผ่นหนึ่งจะเป็นแผ่นประจุ  $+Q$  และอีกแผ่นจะเป็นประจุ  $-Q$  ค่าประจุนี้จะเป็นสัดส่วนกับ  $V$  ดังสมการที่ 2.2

$$\begin{aligned} Q &= CV \\ C &= \frac{Q}{V} \end{aligned} \quad (2.2)$$

เมื่อ  $C$  คือ ค่าความจุไฟฟ้า (Capacitance) มีหน่วยเป็นคูลอมบ์ต่อโวลต์ (C/V) หรือฟารัด (F) ค่าความจุไฟฟ้าบ่งบอกถึงความสามารถในการกักเก็บประจุ ยิ่งมีค่าความจุไฟฟ้ามากยิ่งเก็บประจุได้มาก ถ้าหากตัวเก็บประจุมีขนาดพื้นที่ขนานมากกว่าระยะห่างระหว่างแผ่นขนานมาก จะได้ค่าความจุไฟฟ้ามากตามไปด้วย ดังสมการที่ 2.3

$$C = \frac{\epsilon_0 A}{d} \quad (2.3)$$

เมื่อ  $C$  = ค่าความจุไฟฟ้า มีหน่วยเป็นฟารัด (F)

$\epsilon_0$  = ค่าคงที่ไดอิเล็กทริกในสุญญากาศ มีค่า  $8.8544 \times 10^{-12}$  ฟารัดต่อเมตร (F/m)

$A$  = พื้นที่หน้าตัดของแผ่นไดอิเล็กทริก มีหน่วยเป็นตารางเมตร ( $m^2$ )

$d$  = ความหนาของวัสดุไดอิเล็กทริก มีหน่วยเป็นเมตร (m)

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

ในกรณีที่มีวัสดุไดอิเล็กทริกวางคั่นอยู่ระหว่างแผ่นขนาน ค่าความจุไฟฟ้าจะมีค่าเพิ่มขึ้นเท่ากับค่าคงที่ไดอิเล็กทริกของวัสดุนั้นๆ ดังสมการที่ 2.4

$$C = \frac{\epsilon_r \epsilon_0 A}{d} \quad (2.4)$$

## 2) ความคงทนไดอิเล็กทริก (Dielectric strength)

คือสมบัติสำคัญอย่างหนึ่งในการประเมินคุณภาพของวัสดุไดอิเล็กทริก ซึ่งความคงทนไดอิเล็กทริกนี้เป็นปริมาณที่บ่งบอกถึงความทนทานต่อความต่างศักย์ของวัสดุไดอิเล็กทริก โดยความคงทนไดอิเล็กทริกมีค่าเท่ากับศักย์ไฟฟ้าสูงสุดที่ไดอิเล็กทริกยังคงใช้งานได้โดยปราศจากความเสียหายต่อความยาวหนึ่งหน่วย ถ้าวัสดุไดอิเล็กทริกถูกบ่อนด้วยค่าความต่างศักย์ที่สูงมากๆ อาจทำให้ความเค้นของอิเล็กตรอนหรือไอออนในการพยายามไหลผ่านวัสดุไดอิเล็กทริกมีค่าเกินกว่าความคงทนไดอิเล็กทริก ซึ่งถ้ามีค่าเกินกว่าความคงทนไดอิเล็กทริก วัสดุไดอิเล็กทริกจะถูกทำลายและทำให้เกิดการไหลของกระแสไฟฟ้าสูงขึ้น

## 3) ค่าความสูญเสียไดอิเล็กทริก (Dielectric Loss; $\tan \delta$ )

สำหรับเซรามิกนั้นเป็นค่าความสูญเสียที่เกิดขึ้นจากการใช้พลังงานไฟฟ้าแล้วเกิดการเปลี่ยนแปลงพลังงานไปเป็นรูปแบบอื่นๆ เช่น เปลี่ยนแปลงเป็นพลังงานความร้อน เป็นต้น

### 2.1.2.3 แบเรียมไทเทเนตไร้สารตะกั่ว (Barium titanate lead free piezoelectric)

การค้นพบปรากฏการณ์เพอร์โรอิเล็กทริกและเพียโซอิเล็กทริก เริ่มได้รับความสนใจในช่วงกลางปี ค.ศ. 1940 ซึ่งมีความต้องการใช้งานตัวเก็บประจุที่มีค่าคงที่ไดอิเล็กทริกมากขึ้น วัสดุที่ใช้เป็นวัสดุประเภทสเตียไทต์ (Steatite) ไมก้า (Mica) ไทเทเนียมไดออกไซด์ ( $\text{TiO}_2$ ) และแมกนีเซียม-ไทเทเนต ( $\text{MgTiO}_3$ ) ซึ่งมีค่าไดอิเล็กทริกเท่ากับ 100 หรือน้อยกว่า โดยแบเรียมไทเทเนต ( $\text{BaTiO}_3$ ) มีค่าคงที่ไดอิเล็กทริกสูงกว่า 1100 ซึ่งมากกว่าวัสดุไดอิเล็กทริกชนิดอื่นๆ อีกทั้งยังมีคุณสมบัติเพอร์โรอิเล็กทริก เมื่อให้กระแสไฟฟ้าจากภายนอกสามารถจัดเรียงโดเมนภายในเกรน ซึ่งการจัดเรียงตัวด้วยกระแสไฟฟ้าเช่นนี้เรียกว่า โพลลิ่ง (Poling) ต่อมากระบวนการนี้จึงเป็นกุญแจสำคัญในการเปลี่ยนเซรามิกที่เฉื่อยต่อกระแสไฟฟ้าไปเป็นวัสดุที่ตอบสนองต่อเชิงกลไฟฟ้า (Electromechanical)

แบเรียมไทเทเนต ( $\text{BaTiO}_3$  หรือ BT) มีโครงสร้างอยู่ในกลุ่มเพอโรฟสไกต์ ซึ่งเป็นโครงสร้างที่พบมากในสารประกอบที่มีสูตรทางเคมีแบบ  $\text{ABO}_3$  ที่มีอะตอมของแบเรียมอยู่ตรงตำแหน่ง A ที่มุม

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้าไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

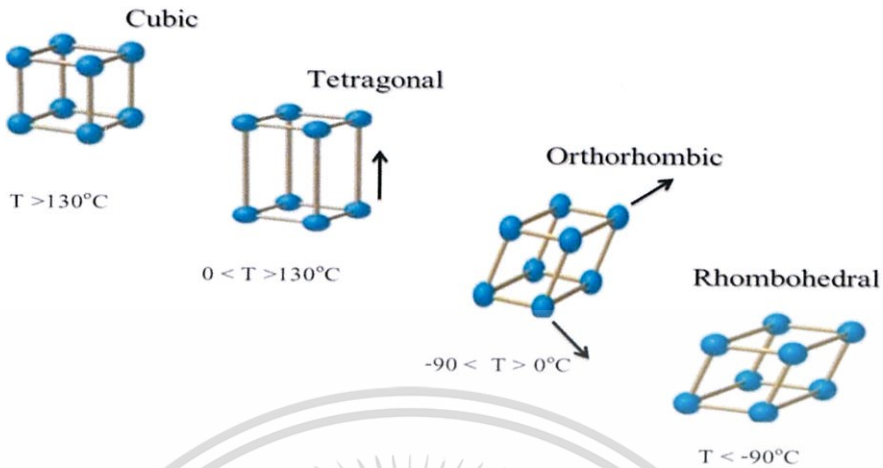
ของทรงลูกบาศก์ มีอะตอมของไทเทเนียมอยู่ตรงตำแหน่ง B ที่บริเวณกึ่งกลางของทรงลูกบาศก์ และมีอะตอมของออกซิเจนอยู่ที่หน้าของทรงลูกบาศก์ดังแสดงในรูปที่ 2.5



รูปที่ 2.5 โครงสร้างเพอโรฟสไกต์ของแบเรียมไทเทเนต (ดัดแปลงจาก[4])

แบเรียมไทเทเนตมีอุณหภูมิคูรีอยู่ที่  $130\text{ }^{\circ}\text{C}$  โดยพบว่าเมื่ออุณหภูมิสูงกว่าอุณหภูมิคูรี แบเรียมไทเทเนตจะมีโครงสร้างผลึกเป็นแบบลูกบาศก์ ซึ่งเป็นวัฏภาคที่ไม่มีขั้ว ดังนั้นที่อุณหภูมินี้ แบเรียมไทเทเนตจึงเป็นพาราอิเล็กทริก (Paraelectric) แต่เมื่อทำการลดอุณหภูมิลงมาในช่วงระหว่าง  $0$  ถึง  $130\text{ }^{\circ}\text{C}$  จะมีโครงสร้างผลึกเป็นแบบเตตระโกนอล (Tetragonal) ซึ่งเกิดจากการยืดตัวไปในทิศทางใดทิศทางหนึ่งของทรงลูกบาศก์ และการหดตัวในอีก 2 ทิศทางที่เหลือ โครงสร้างจึงมีทิศทางของโมเมนต์ขั้วคู่ (Dipole moment) ต่างกันในกลุ่ม (100) อยู่ทั้งหมด 6 ทิศทาง เพราะฉะนั้นที่อุณหภูมินี้จึงมีโพลาไรเซชันที่เกิดขึ้นเอง (Spontaneous polarization) ทั้งหมด 6 ทิศทาง และเมื่อลดอุณหภูมิลงมาในช่วงระหว่าง  $-90$  ถึง  $0\text{ }^{\circ}\text{C}$  จะมีโครงสร้างผลึกเป็นแบบออร์โธโรมบิก (Orthorhombic) เกิดจากการยืดตัวในทิศแยะมุมของด้านหน้าด้านหนึ่งของทรงลูกบาศก์และการหดตัวของด้านหน้าด้านหนึ่งในทิศแยะมุมของทรงลูกบาศก์ จึงมีทิศทางของโมเมนต์ขั้วคู่ที่ต่างกันในกลุ่ม (110) อยู่ทั้งหมด 12 ทิศทาง เพราะฉะนั้นที่อุณหภูมินี้จึงมีโพลาไรเซชันที่เกิดขึ้นเองทั้งหมด 12 ทิศทาง และเมื่อลดอุณหภูมิลงมาในช่วงที่ต่ำกว่า  $-90\text{ }^{\circ}\text{C}$  แบเรียมไทเทเนตจะมีโครงสร้างเป็นแบบรอมโบฮีดรอล (Rhombohedral) เกิดจากการยืดตัวในทิศแยะมุมของทรงลูกบาศก์และการหดตัวในทิศแยะมุมของทรงลูกบาศก์ จึงมีทิศทางของโมเมนต์ขั้วคู่ที่ต่างกันในกลุ่ม (111) อยู่ทั้งหมด 8 ทิศทาง เพราะฉะนั้นที่อุณหภูมินี้จึงมีโพลาไรเซชันที่เกิดขึ้นเองทั้งหมด 8 ทิศทาง ดังแสดงในรูปที่ 2.6

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้



รูปที่ 2.6 แสดงการเปลี่ยนแปลงโครงสร้างผลึกของแบเรียมไทเทเนตที่อุณหภูมิต่างๆ (ดัดแปลงจาก [8])

ปัจจุบันได้มีการนำแบเรียมไทเทเนตมาประยุกต์ใช้ในการผลิตอุปกรณ์ตรวจจับสัญญาณตัวเก็บประจุที่มีค่าคงที่ได้อิเล็กทรอนิกส์สูง และตัวเก็บประจุแบบหลายชั้น (Multilayer capacitor; MLC) เนื่องจากแบเรียมไทเทเนตมีสมบัติพื้นฐานที่สำคัญ 2 ประการดังนี้ [9]

1) อุณหภูมิคูรี (Curie temperature;  $T_c$ ) ของแบเรียมไทเทเนตมีค่าต่ำ คือ 130 °C

2) แפקเตอร์การเชื่อมต่อพลังงานกล-ไฟฟ้า (Electromechanical coupling factor)

มีค่าน้อยเมื่อเทียบกับเลดเซอร์โคเนตไทเทเนต (Lead zirconate titanate; PZT) โดยแบเรียมไทเทเนตมีค่าแפקเตอร์การเชื่อมต่อพลังงานกลไฟฟ้าเท่ากับ 0.35 แต่เลดเซอร์โคเนตไทเทเนตมีค่าเท่ากับ 0.65 โดยสิ่งที่ทำให้แบเรียมไทเทเนตแตกต่างกับระบบสารละลายของแข็ง (Solid solution) ของเลดเซอร์โคเนตไทเทเนตที่มีองค์ประกอบเป็นเลดออกไซด์ (PbO) ซึ่งระเหยได้นั้น เนื่องจากองค์ประกอบทางเคมีของแบเรียมไทเทเนตมีความเสถียรสูงทำให้ง่ายต่อการเผาซินเทอร์ โดยมีความแน่นอนทางองค์ประกอบเคมีที่ดีกว่า

อย่างไรก็ตามการใช้งานวัสดุดังกล่าวมักมีการใส่สารเติมแต่งบางอย่างลงไปเพื่อปรับปรุงและเปลี่ยนแปลงสมบัติพื้นฐาน โดยทั่วไปสารเติมสำหรับวัสดุทรานสดิวเซอร์แบเรียมไทเทเนตที่ใช้มีหลายชนิด เช่น สารเติมพวกสตรอนเทียมไอออน ( $\text{Sr}^{2+}$ ) สำหรับลดอุณหภูมิคูรี สารเติมพวกแคลเซียมไอออน ( $\text{Ca}^{2+}$ ) ช่วยในการเพิ่มช่วงอุณหภูมิเสถียรของเพสเตรอะโกนอล เป็นต้น

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

### 2.1.3 เซรามิกด้านชีวภาพ (Bioceramics)

ในปัจจุบันมีการพัฒนาวัสดุเซรามิกชีวภาพหลายชนิด เช่น ไฮดรอกซีแอปพาไทต์ เซอร์โคเนีย อะลูมินา ไตรแคลเซียมฟอสเฟต และแก้วชีวภาพ ซึ่งช่วยยกระดับอุตสาหกรรมการดูแลสุขภาพสมัยใหม่และคุณภาพชีวิตของมนุษย์ให้ดีขึ้น เซรามิกเหล่านี้สามารถนำไปใช้ได้กับร่างกายของสิ่งมีชีวิต อย่างไรก็ตามเซรามิกทางชีวภาพจะต้องมีสมบัติดังนี้

- 1) ไม่ก่อให้เกิดพิษ
- 2) ไม่เป็นสารที่ก่อให้เกิดโรคมะเร็ง
- 3) ไม่ก่อให้เกิดอาการภูมิแพ้
- 4) ไม่ก่อให้เกิดการอักเสบ
- 5) มีอายุการใช้งานทางชีวภาพในร่างกายได้นานตามสภาพอายุการใช้งาน

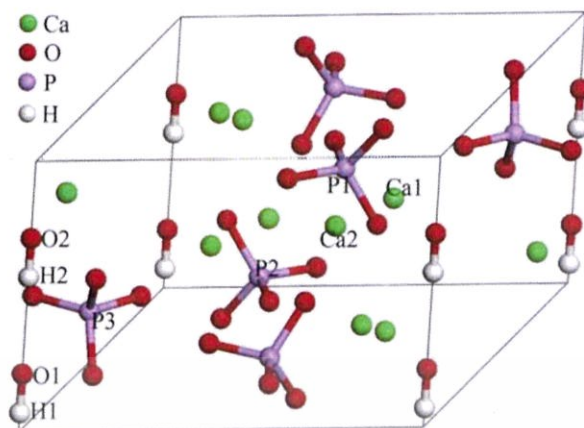
เซรามิกชีวภาพได้มีการนำไปประยุกต์ใช้งานอย่างมากมายและกว้างขวาง เช่น กระดูกเทียม ข้อต่อสะโพกเทียม รวมทั้งใช้ทำการซ่อมแซมอวัยวะ เช่น การฟันพุกากรรไกรบน ในการใช้งานทั่วไปนั้นจะใช้เป็นวัสดุสำหรับทดแทนกระดูก เนื่องจากมีความเข้ากันได้ทางชีวภาพ มีความเสถียรทางเคมี ทนต่อการเกิดรอยที่สูงมาก

สารประกอบส่วนใหญ่ในไฮดรอกซีแอปพาไทต์ มีส่วนประกอบทางเคมีเหมือนกระดูกมนุษย์ และมีความหนาแน่นต่ำ ไฮดรอกซีแอปพาไทต์นั้นไม่มีความสามารถในการดูดซึมหรือมีสภาพเฉื่อยสูง และมีความเข้ากันได้ทางชีวภาพสูง แต่มีข้อด้อยคือมีความแข็งแรงต่ำ และไฮดรอกซีแอปพาไทต์ยังมีลักษณะสำคัญที่เหมาะสมที่สุดในการทดแทนกระดูกมนุษย์ นั่นคือ มีรูพรุนเปิดเชื่อมต่อกันตลอดภายในโครงสร้าง เพื่อสนับสนุนการเจริญเติบโตของเนื้อเยื่อ โดยเนื้อเยื่อจะเติบโตได้เมื่อมีรูพรุนขนาดใหญ่กว่า 50-150 ไมโครเมตร และในปัจจุบันได้มีการสังเคราะห์ไฮดรอกซีแอปพาไทต์โดยใช้วิธีที่แตกต่างกันไป เช่น การสังเคราะห์โดยกระบวนการโซล-เจล การตกตะกอนร่วม กระบวนการไฮโดรเทอร์มอล เป็นต้น และยังมีการเติมวัสดุอื่นๆ เช่น แก้ว ออกไซด์ เส้นใยพอลิเมอร์ เพื่อปรับปรุงสมบัติต่างๆ ของไฮดรอกซีแอปพาไทต์ตามลักษณะการนำไปใช้งาน

#### 2.1.3.1 โครงสร้างไฮดรอกซีแอปพาไทต์ (Hydroxyapatite)

แอปพาไทต์ (Apatite) เป็นกลุ่มของสารประกอบที่มีโครงสร้างเหมือนกันแต่ไม่จำเป็นต้องมีองค์ประกอบเดียวกันกับไฮดรอกซีแอปพาไทต์ ไฮดรอกซีแอปพาไทต์มีสูตรเคมีคือ  $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$  หรือ  $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3(\text{OH})$  โครงสร้างของไฮดรอกซีแอปพาไทต์แสดงตำแหน่งที่แน่นอนในผลึก โดยโครงสร้างไฮดรอกซีแอปพาไทต์จะมีโครงสร้างผลึกแบบเฮกซะโกนอล ดังแสดงในรูปที่ 2.7

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้าไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้



รูปที่ 2.7 โครงสร้างของไฮดรอกซีแอสพาไทต์ [10]

### 2.1.3.2 องค์ประกอบของไฮดรอกซีแอสพาไทต์

ไฮดรอกซีแอสพาไทต์บริสุทธิ์มีองค์ประกอบทางทฤษฎีคือ มีธาตุแคลเซียม (Ca) อยู่ 39.68 %โดยน้ำหนัก และธาตุฟอสฟอรัส (P) 18.45 %โดยน้ำหนัก และมีอัตราส่วนระหว่างแคลเซียมต่อฟอสฟอรัส (Ca/P) คือ 2.151 โดยน้ำหนักหรือ 1.67 โดยโมล ถ้าอัตราส่วน Ca/P น้อยกว่า 1.67 โดยโมล จะได้ไฮดรอกซีแอสพาไทต์ที่มีเฟสของ TTCP (Tetracalcium phosphate;  $\text{Ca}_4\text{P}_2\text{O}_9$  หรือ  $\text{Ca}_4(\text{PO}_4)_2\text{O}$ ) ปนอยู่ ถ้าอัตราส่วน Ca/P มากกว่า 1.67 โดยโมล จะได้ของเฟสแคลเซียมออกไซด์ (CaO) ปนอยู่กับเฟสของไฮดรอกซีแอสพาไทต์ โดยในเชิงพาณิชย์อัตราส่วนโดยโมลระหว่าง Ca/P ของวัสดุไฮดรอกซีแอสพาไทต์จะอยู่ในช่วง 1.57-1.70

### 2.1.3.3 การประยุกต์ใช้งานไฮดรอกซีแอสพาไทต์

ไฮดรอกซีแอสพาไทต์จัดเป็นวัสดุที่มีโครงสร้างทางเคมีคล้ายกับโครงสร้างทางเคมีของกระดูกของสัตว์มีกระดูกสันหลังทั่วไป และเป็นวัสดุที่มีสมบัติความเข้ากันได้ทางชีวภาพอย่างดีเยี่ยมกับเนื้อเยื่อแข็งของมนุษย์ วัสดุนี้นี้จึงถูกนำมาศึกษาเพื่อที่จะถูกนำมาใช้ประโยชน์เป็นวัสดุแทนที่กระดูก อย่างไรก็ตามการใช้วัสดุไฮดรอกซีแอสพาไทต์ที่สังเคราะห์ขึ้นมาค่อนข้างจำกัดในเรื่องของการนำมาใช้ โดยไฮดรอกซีแอสพาไทต์เป็นวัสดุแบบไม่รองรับน้ำหนัก ทั้งนี้เพราะไฮดรอกซีแอสพาไทต์มีสมบัติเชิงกลที่ไม่ดี กล่าวคือ มีความแข็งแรง (Strength) และความต้านทานต่อการแตก (Fracture toughness) ต่ำ เมื่อเปรียบเทียบกับกระดูกจริงของมนุษย์ สืบเนื่องมาจากความแตกต่างทางด้านองค์ประกอบและโครงสร้างจุลภาคระหว่างกระดูกจริงกับวัสดุสังเคราะห์ไฮดรอกซีแอสพาไทต์ โดยทั่วไปแล้ววัสดุสังเคราะห์ไฮดรอกซีแอสพาไทต์จะเป็นแบบไอโซทรอปิก (Isotropic) คือสมบัติเอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่นุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้าไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

ไม่ขึ้นกับทิศทางหรือการจัดเรียงตัวของผลึกและส่วนใหญ่มีขนาดเกรนที่ใหญ่กว่ากระดูกจริง นอกจากนี้กระดูกจริงจะประกอบไปด้วยวัสดุผสมระหว่างสารอินทรีย์คอลลาเจนและสารอนินทรีย์ คือ แอพาไทต์ชีวภาพ (Biological apatite) ดังนั้นโครงสร้างของวัสดุสังเคราะห์ไฮดรอกซีแอพาไทต์ จึงต้องเข้ากันได้กับองค์ประกอบของกระดูกจริงและต้องมีสมบัติเชิงกลที่ดี

## 2.2 วิธีการสังเคราะห์แบบเรียมเซอร์โคเนต

ในปัจจุบันได้มีกระบวนการมากมายถูกพัฒนาขึ้นอย่างต่อเนื่อง เพื่อการสังเคราะห์วัสดุในระดับนาโน และมีความจำเป็นอย่างยิ่งที่ต้องมีการควบคุมสมบัติ รวมไปถึงความบริสุทธิ์ของวัสดุ โดยกระบวนการสังเคราะห์ต่างๆ นี้ มีทั้งกระบวนการเชิงกลและเชิงเคมี ซึ่งในแต่ละกระบวนการล้วนมีทั้งข้อดีและข้อจำกัดที่แตกต่างกันไป ซึ่งการสังเคราะห์วัสดุนาโนนี้สามารถจำแนกได้ 2 แนวทางหลักได้แก่ กระบวนการสังเคราะห์จากบนลงล่างและกระบวนการสังเคราะห์จากล่างขึ้นบน

### 2.2.1 กระบวนการสังเคราะห์จากบนลงล่าง (Top down approach)

การเตรียมวัสดุนาโนหรืออนุภาคนาโนด้วยเทคนิคบนลงล่างเป็นกระบวนการที่ทำได้ง่าย และใช้อุปกรณ์ที่ราคาไม่แพงจนเกินไป กระบวนการเตรียมอนุภาคนาโนด้วยเทคนิคเหล่านี้เป็นวิธีที่ทำให้วัสดุตั้งต้นจากที่มีขนาดใหญ่แตกออกเป็นชิ้นเล็กๆ หรือกลายเป็นอนุภาคที่มีขนาดเล็ก โดยเทคนิคที่นิยมใช้ในปัจจุบัน ได้แก่ การบดธรรมดาและการบดด้วยเครื่องบดพลังงานสูง

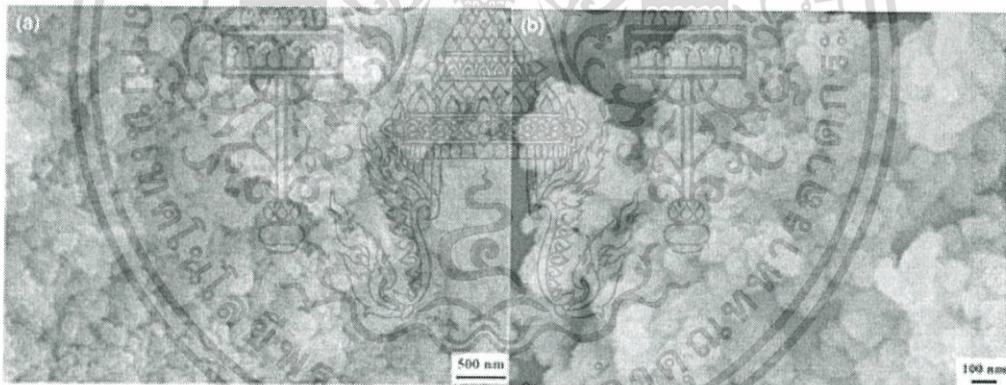
#### 2.2.1.1 วิธีปฏิกิริยาสถานะของแข็ง

เป็นกระบวนการเตรียมผงเซรามิกแบบดั้งเดิม ซึ่งเป็นวิธีที่นิยมใช้กันมากที่สุด โดยเฉพาะอย่างยิ่งในด้านอุตสาหกรรม และเป็นวิธีการที่อาศัยการเกิดปฏิกิริยาเคมีระหว่างสารตั้งต้นที่มีสถานะของแข็งผสมกันอยู่ ซึ่งเป็นวิธีการที่นิยมใช้ในการเตรียมผงพอกสารประกอบออกไซด์เชิงซ้อนโดยใช้สารตั้งต้น ในกลุ่มคาร์บอเนต ไนเตรต ซัลไฟด์ แอซิเตตและออกซาลेट เป็นต้น เนื่องจากสามารถเตรียมได้ง่าย มีค่าใช้จ่ายค่อนข้างน้อย ทั้งยังได้สารในปริมาณมาก โดยเริ่มจากนำสารตั้งต้นที่เป็นของแข็งในสัดส่วนที่ต้องการ นำมาบดผสมจนเป็นเนื้อเดียวกัน (โดยอาจมีการใช้เครื่องเขย่าหรือเครื่องบด) จากนั้นจึงนำไปอบให้แห้ง และนำไปเผาที่อุณหภูมิและเวลาตามที่ต้องการ โดยการให้ความร้อนแก่สารตั้งต้นที่มีสถานะเป็นของแข็งนี้ทำให้เกิดการสลายตัวหรือเกิดการทำปฏิกิริยาระหว่างสารตั้งต้นต่างชนิดกัน เพื่อให้เกิดเป็นสารชนิดใหม่ โดยการเผาให้ความร้อนแก่สารตั้งต้นนี้เรียกว่า การเผาแคลไซน์ [11]

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้คัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

2.2.1.2 งานวิจัยที่สังเคราะห์แบรียมเซอร์โคเนตด้วยวิธีปฏิกิริยาสถานะของแข็ง

ในปี ค.ศ. 2013 งานวิจัยของ Takahiro KOZAWA และคณะ [12] ได้เลือกใช้วิธีปฏิกิริยาสถานะของแข็งระหว่างแบรียมคาร์บอเนตและเซอร์โคเนียมไดออกไซด์ เนื่องจากเป็นวิธีการที่ง่ายสำหรับการเตรียมแบรียมเซอร์โคเนต ซึ่งในกระบวนการนี้ต้องใช้อุณหภูมิในการเผาแคลไซน์ที่สูงผลิตภัณฑ์ที่ได้จึงมีขนาดที่แตกต่างกันและไม่เสถียร ในงานวิจัยนี้จะใช้ผงเซอร์โคเนียมไดออกไซด์อย่างละเอียด (ขนาด 70 นาโนเมตร) และผงแบรียมคาร์บอเนต (ขนาด 1.5-5.7 ไมครอน) ซึ่งงานวิจัยนี้ได้ใช้อุณหภูมิในการเผาในอากาศที่อุณหภูมิ 1050 °C โดยมีการใช้อุณหภูมิเข้ามาช่วยในการสังเคราะห์ เพื่อให้เกิดปฏิกิริยาได้เร็วขึ้น และผลึกของแบรียมเซอร์โคเนตที่ได้มีขนาดอยู่ที่ 80 นาโนเมตร โดยวัดค่าพลังงานที่เกิดปฏิกิริยาได้  $323 \pm 21$  กิโลจูลต่อโมล และ  $263 \pm 46$  กิโลจูลต่อโมล ซึ่งในบรรยากาศที่ 1 ของไอน้ำ จะได้แบรียมเซอร์โคเนตในลักษณะที่เกือบจะเป็นเฟสเดียว โดยที่ทำการเผาแคลไซน์ที่อุณหภูมิ 750 °C เป็นเวลา 12 ชั่วโมง และลักษณะของอนุภาคแบรียมเซอร์โคเนตที่สังเคราะห์ได้ดังแสดงในรูปที่ 2.8



รูปที่ 2.8 ภาพถ่ายจากกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราดของอนุภาคแบรียมเซอร์โคเนต

- (a) ภาพของส่วนผสมเริ่มต้น (แบรียมคาร์บอเนตและเซอร์โคเนียมไดออกไซด์)
- (b) แบรียมเซอร์โคเนตที่สังเคราะห์ได้จากการเผาแคลไซน์ที่อุณหภูมิ 1050 °C เป็นเวลา 2 ชั่วโมงในอากาศ [12]

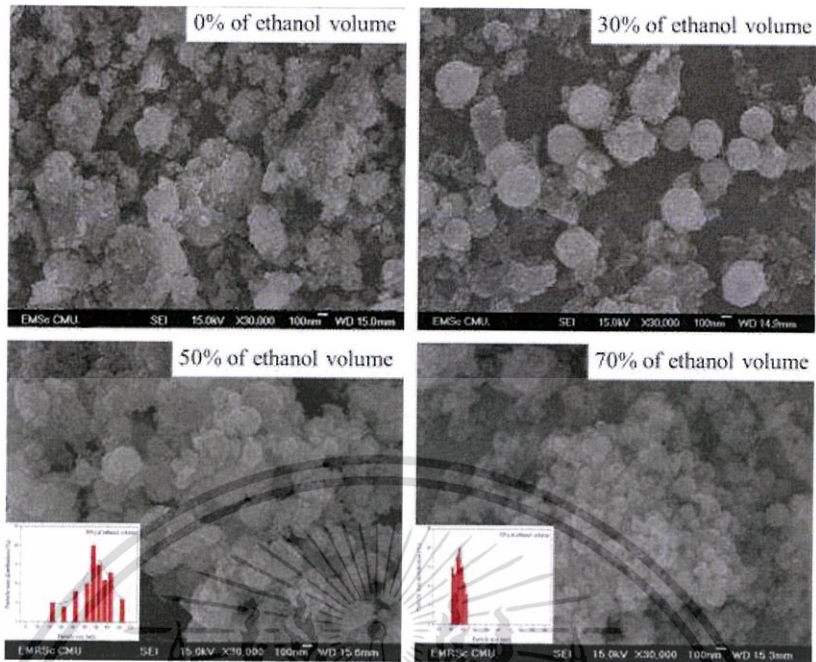
อย่างไรก็ตามจะเห็นได้ว่าการสังเคราะห์ด้วยวิธีปฏิกิริยาสถานะของแข็งนั้นจะได้อนุภาคที่ถือว่ายังมีขนาดที่ค่อนข้างใหญ่ และมีการเกาะกลุ่มกันของอนุภาคสูง เนื่องจากต้องใช้อุณหภูมิในการเผาแคลไซน์ที่สูง อีกทั้งรูปทรงของอนุภาคที่ได้ก็ไม่สามารถควบคุมให้เป็นไปในทิศทางเดียวกันได้ จึงได้มีการวิจัยและพัฒนาวิธีอื่นๆ ที่ให้ได้ซึ่งอนุภาคที่มีขนาดเล็กในระดับนาโนเมตร และพบว่าการสังเคราะห์ด้วยกระบวนการทางเคมีนั้น มีความน่าสนใจมากกว่าการสังเคราะห์ด้วยวิธีดังที่กล่าวมาข้างต้น

### 2.2.1.3 กระบวนการโซโนเคมี

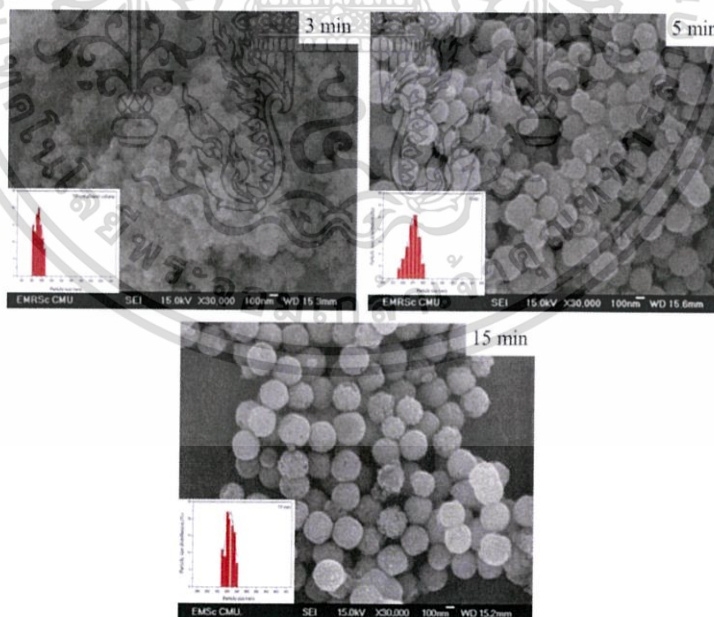
กระบวนการโซโนเคมีเป็นกระบวนการที่ใช้คลื่นอัลตราซาวด์ที่มีลักษณะเหมือนกับคลื่นเสียงเป็นตัวที่ทำให้อนุภาคเกิดการแตกตัวออก ซึ่งประกอบไปด้วยวัฏจักรของการบีบอัดและขยายตัว โดยในระหว่างการขยายตัวของคลื่นเสียงที่มีความเข้มเพียงพอจะส่งผลให้เกิดโพรงอากาศ (Cavity) ขึ้น และหลังจากการเกิดการบีบอัดและขยายตัวหลายๆ ครั้ง โพรงอากาศที่อยู่ในโพรงอากาศจะแตกออกและปลดปล่อยพลังงานจำนวนมากออกมาภายในสารละลาย [13]

### 2.2.1.4 งานวิจัยที่สังเคราะห์แบเรียมเซอร์โคเนตด้วยกระบวนการโซโนเคมี

ในปี ค.ศ. 2015 Thitirat Charoonsuk และคณะ [14] ได้ทำการสังเคราะห์แบเรียมเซอร์โคเนตด้วยกระบวนการโซโนเคมี โดยใช้ตัวทำละลายผสมระหว่างน้ำและเอทานอล ซึ่งผู้วิจัยได้ใช้สารละลายแบเรียมคลอไรด์ไดไฮเดรตและเซอร์โคเนียมออกไซด์ออกไซด์ไฮเดรตเป็นสารตั้งต้น และเอทานอลที่ใช้เป็นตัวทำละลายมีปริมาตร 0 30 50 และ 70 เปอร์เซ็นต์ ผลที่ได้พบว่าเฟสบริสุทธิ์ของแบเรียมเซอร์โคเนตก่อตัวขึ้นอย่างสมบูรณ์ที่การใช้คลื่นอัลตราโซนิกเป็นเวลา 15 นาที ในเอทานอลที่ปริมาตร 70 เปอร์เซ็นต์ โดยไม่ได้ผ่านขั้นตอนการเผาแคลไซน์ อีกทั้งขนาดอนุภาคเฉลี่ยของแบเรียมเซอร์โคเนตลดลงเท่ากับ  $91.53 \pm 11.61$  นาโนเมตร เมื่อเทียบกับเอทานอลที่ปริมาตร 50 เปอร์เซ็นต์ ที่มีขนาดอนุภาคเฉลี่ยเท่ากับ  $181.25 \pm 76.06$  นาโนเมตร และการกระจายตัวของขนาดอนุภาคมีแนวโน้มที่แคบลง เมื่อปริมาตรของเอทานอลเพิ่มขึ้น ดังแสดงในรูปที่ 2.9 ในทางกลับกันการกระจายตัวของขนาดอนุภาคมีความใกล้เคียงกันมากขึ้น เมื่อเพิ่มเวลาในการใช้คลื่นอัลตราโซนิก ดังแสดงในรูปที่ 2.10



รูปที่ 2.9 ภาพถ่ายจากกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราดของแบเรียมเซอร์โคเนตที่สังเคราะห์ได้จากการใช้คลีนอัลตราโซนิคเป็นเวลา 3 นาที ในสารผสมของน้ำและเอทานอล โดยใช้เอทานอลที่ปริมาตร 0 30 50 และ 70 เปอร์เซ็นต์ [14]



รูปที่ 2.10 ภาพถ่ายจากกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราดของแบเรียมเซอร์โคเนตที่ใช้เวลาในการสังเคราะห์ด้วยคลีนอัลตราโซนิคที่ 3 5 และ 15 นาที โดยใช้เอทานอลที่ปริมาตร 70 เปอร์เซ็นต์ ในสารละลายผสมระหว่างน้ำและเอทานอล [14]

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

## 2.2.2 กระบวนการสังเคราะห์จากล่างขึ้นบน (Bottom up approach)

ปัจจุบันการเตรียมอนุภาคนาโนด้วยวิธีจากล่างขึ้นบนได้รับความนิยมเป็นอย่างมากทั้งการสังเคราะห์อนุภาคนาโนด้วยการโตผ่านการเกิดนิวเคลียสแบบเอกพันธ์ (Homogeneous nucleation) จากระบบที่เป็นของเหลวและไอ และการสังเคราะห์อนุภาคนาโนผ่านการเกิดนิวเคลียสแบบวิวิธพันธ์ (Heterogeneous nucleation) บนผิวรองรับ [15] โดยกระบวนการจากล่างขึ้นบนเป็นการทำให้วัสดุที่มีขนาดเล็กในระดับอะตอมหรือโมเลกุลรวมตัวกันกลายเป็นวัสดุหรืออนุภาคนาโนใหญ่ขึ้น แต่ยังคงมีขนาดที่อยู่ในระดับนาโนเมตร ซึ่งจะนิยมใช้ในการเตรียมอนุภาคนาโนออกไซด์ของโลหะ และการเตรียมอนุภาคนาโนออกไซด์ของโลหะที่มีประสิทธิภาพและเป็นที่ยอมรับในปัจจุบัน ได้แก่ กระบวนการโซล-เจล การตกตะกอน กระบวนการไฮโดรเทอร์มอล เป็นต้น

### 2.2.2.1 กระบวนการโซล-เจล

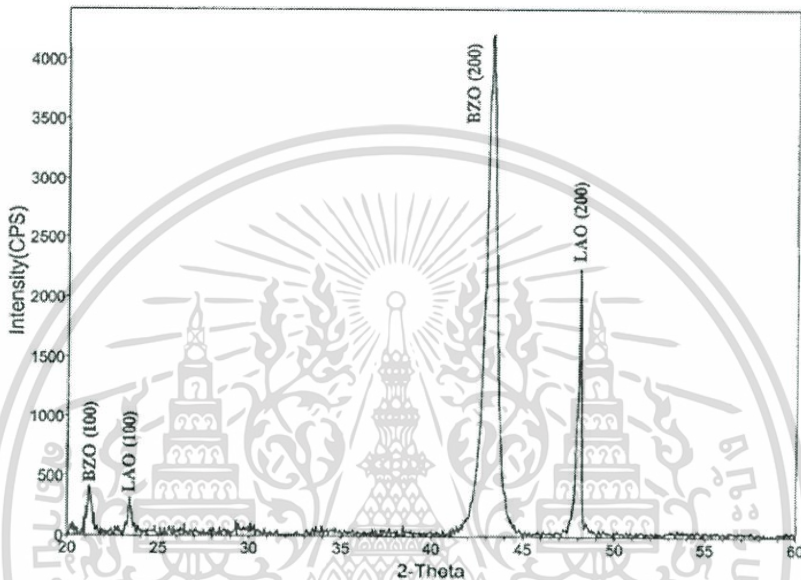
โดยทั่วไปกระบวนการโซล-เจล หมายถึงการสังเคราะห์โครงสร้างร่างแหอนินทรีย์ โดยกระบวนการปฏิกิริยาทางเคมีในสารละลาย ณ อุณหภูมิต่ำ ซึ่งคำว่ากระบวนการโซล-เจลมาจากการที่สารเปลี่ยนสถานะจากของเหลว (สารละลายหรือคอลลอยด์) เป็นของแข็ง (สารผสมที่มีมากกว่าสองวัฏภาคขึ้นไป) โดยไม่จำเป็นต้องเกิดในระบบที่มีน้ำเป็นองค์ประกอบ ซึ่งสารตั้งต้นที่ใช้ในกระบวนการโซล-เจล ต้องเป็นสารอนินทรีย์ประเภทโมโนเมอร์หรือโอลิโกเมอร์ที่สามารถเกิดปฏิกิริยาได้ [16]

ปฏิกิริยาที่สำคัญในการกระบวนการโซล-เจล มี 3 ปฏิกิริยา คือ ปฏิกิริยาไฮโดรไลซิส การควบแน่นด้วยน้ำ และการควบแน่นด้วยแอลกอฮอล์ โดยปัจจัยสำคัญที่มีผลต่ออัตราการเกิดปฏิกิริยา คือ พีเอช ตัวเร่งปฏิกิริยา อัตราส่วนของน้ำและโลหะ และอุณหภูมิ ดังนั้นการควบคุมปัจจัยเหล่านี้ในสภาวะที่ต่างกันจึงทำให้เกิดเป็นโซลและเจลที่มีสมบัติและโครงสร้างต่างกัน [16]

#### 2.2.2.2 งานวิจัยที่สังเคราะห์แบเรียมเซอร์โคเนตด้วยกระบวนการโซล-เจล

ในปีค.ศ. 1997 M. Paranthaman และคณะ [17] ได้ทำการสังเคราะห์แบเรียมเซอร์โคเนตด้วยกระบวนการโซล-เจล โดยให้ผลึกของแผ่นฟิล์มแบเรียมเซอร์โคเนตโตบนผลึกเดี่ยวของสารตั้งต้นโดยผู้วิจัยได้ใช้สารประเภทแอลกอฮอล์ทั้งหมดในการทดลอง โดยแบเรียมถูกเตรียมโดยโลหะแบเรียมทำปฏิกิริยากับ 2-เมทอกซีเอทานอล และเซอร์โคเนียมถูกเตรียมโดยให้เกิดการแลกเปลี่ยนลิแกนด์ระหว่างเซอร์โคเนียม เอ็น-โพรพิลออกไซด์ และ 2-เมทอกซีเอทานอล ซึ่งผลที่ได้คือแบเรียมเซอร์โคเนตส่วนหนึ่งถูกสลายพันธะด้วยน้ำและมีการหมุนเคลือบบนแซฟไฟร์ (Sapphire) (100) สตรอนเทียมไทเทเนียมออกไซด์ (100) และแลนทานัมอะลูมิเนียมออกไซด์ (100) จากนั้นนำฟิล์มที่สังเคราะห์ได้นี้ ไปอบให้ความร้อนที่อุณหภูมิ 800 °C เป็นเวลา 2 นาที การเคลือบบนสารตั้งต้นและเอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่นิยมนำไปใช้โดยไม่ผ่านการอนุญาตให้ไปใช้

การอบนี้ถูกทำซ้ำ 3 ครั้ง เพื่อให้ได้ความหนาของฟิล์มอยู่ที่ 300 นาโนเมตร ซึ่งผลของการตรวจพิสูจน์เอกลักษณ์จากเทคนิคการเลี้ยวเบนรังสีเอ็กซ์แสดงให้เห็นถึงระนาบผลึกเดี่ยว (100) ทรงลูกบาศก์ของแผ่นฟิล์มแบเรียมเซอร์โคเนตบนสตรอนเทียมไทเทเนียมออกไซด์และแลนทานัมอะลูมินัมออกไซด์ ดังแสดงในรูปที่ 2.11



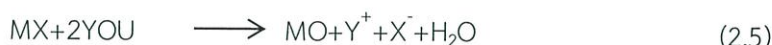
รูปที่ 2.11 ผลจากการตรวจพิสูจน์เอกลักษณ์จากเทคนิคการเลี้ยวเบนรังสีเอ็กซ์ของแผ่นฟิล์มแบเรียมเซอร์โคเนตที่มีความหนา 300 นาโนเมตร บนสตรอนเทียมไทเทเนียมออกไซด์และแลนทานัมอะลูมินัมออกไซด์ [17]

### 2.2.2.3 กระบวนการตกตะกอน

กระบวนการแยกสารที่เป็นของแข็งในสารแขวนลอยหรือสารละลาย เมื่อเติมสารที่ทำให้เกิดตะกอนลงในสารละลาย จะมีช่วงหนึ่งที่ยังไม่มีอะไรเกิดขึ้น เรียกช่วงระยะเวลานี้ว่าช่วงเวลานำ ซึ่งตะกอนแต่ละชนิดจะมีช่วงเวลานำต่างกัน กระบวนการขั้นแรกของการตกตะกอนจะเป็นการรวมกันของไอออน หรือโมเลกุลจำนวนน้อยๆ เรียกว่านิวคลีไอ ซึ่งเรียกกระบวนการเกิดขึ้นนี้ว่านิวคลีเอชัน ขนาดเริ่มต้นของนิวคลีไอจะมีขนาดเล็กมาก แต่ละนิวคลีไอประกอบด้วยโมเลกุลประมาณ 4 โมเลกุล ซึ่งไม่สามารถมองเห็นได้ด้วยตาเปล่า นิวคลีไอที่เกิดขึ้นจะขยายต่อไปเป็นอนุภาคคอลลอยด์ซึ่งมีขนาดใหญ่ขึ้น แต่ละอนุภาคจะมีเส้นผ่านศูนย์กลางระหว่างระหว่าง 1-100 นาโนเมตร โดยการเติบโตของนิวคลีไอเกิดจาก แคตไอออนหรือแอนไอออนของตะกอนที่อยู่ในสารละลายเข้าร่วมตัวกับเอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่นิยามให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้าไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

นิวคลีโอที่พื้นผิวด้วยพันธะเคมีในทุกทิศทาง เมื่อเกิดอนุภาคคอลลอยด์ขึ้นแล้วอนุภาคนี้อาจจะเติบโตขึ้นเป็นตะกอน [18]

การเตรียมออกไซด์ของโลหะด้วยวิธีตกตะกอนอาศัยการเกิดปฏิกิริยาระหว่างเกลือของโลหะที่ต้องการกับไอออนไฮดรอกไซด์ดังแสดงในสมการที่ 2.5



เมื่อ M คือ โลหะที่ต้องการเตรียมเป็นออกไซด์ เช่น สังกะสี ไทเทเนียม และดีบุก

X คือ ไอออนร่วม เช่น คลอไรด์ (Cl<sup>-</sup>) อะซิเตต (CH<sub>3</sub>COO<sup>-</sup>) และไนเตรต (NO<sub>3</sub><sup>-</sup>)

Y คือ โซเดียม (Na<sup>+</sup>) โพแทสเซียม (K<sup>+</sup>) แอมโมเนียม (NH<sub>4</sub><sup>+</sup>) และลิเทียม (Li<sup>+</sup>) เป็นต้น

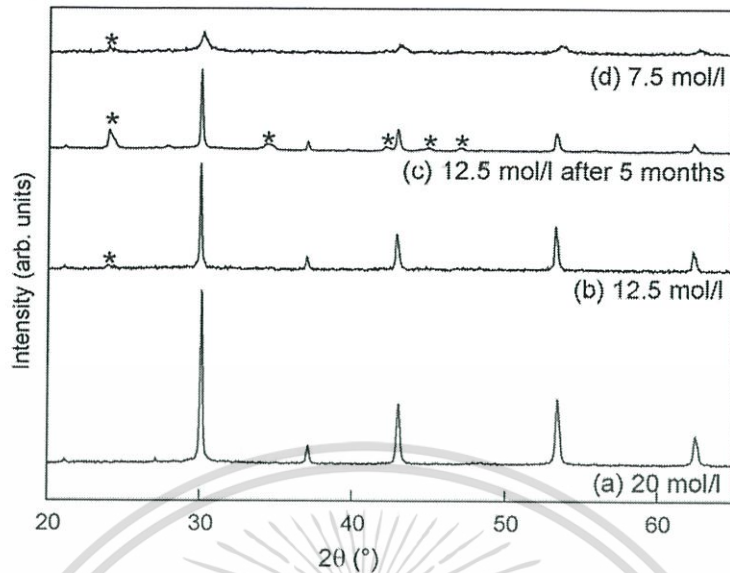
ซึ่งกระบวนการตกตะกอนแตกต่างจากกระบวนการโซล-เจลเล็กน้อย โดยกระบวนการตกตะกอนจะไม่เกิดขึ้นตอนของการเกิดเจล แต่อนุภาคที่เกิดขึ้นจะแยกตัวออกจากสารละลายเกิดเป็นเฟสของไฮดรอกไซด์ของโลหะหรือออกไซด์ของโลหะ [18]

#### 2.2.2.4 งานวิจัยที่สังเคราะห์แบเรียมเซอร์โคเนตด้วยกระบวนการตกตะกอน

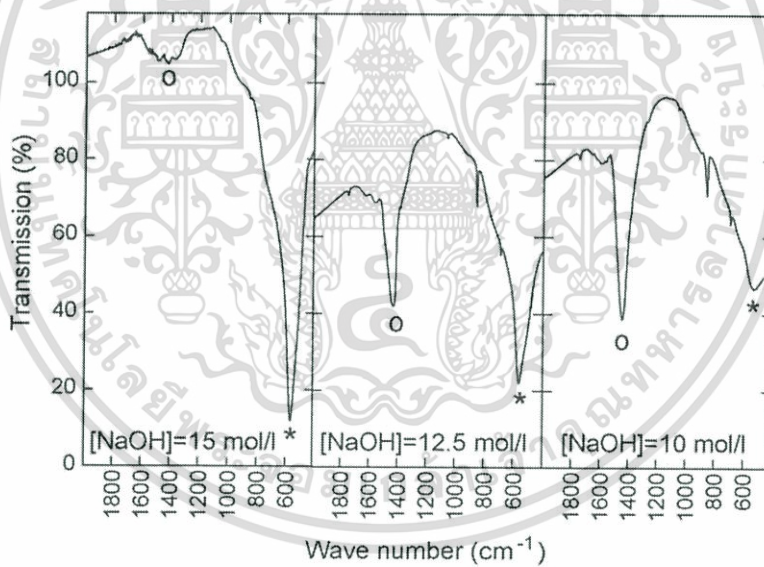
ในปีค.ศ. 2008 งานวิจัยของ Frédéric Boschini และคณะ [19] ได้ทำการสังเคราะห์แบเรียมเซอร์โคเนตโดยใช้กระบวนการตกตะกอน พบว่าสามารถสังเคราะห์แบเรียมเซอร์โคเนตที่มีความบริสุทธิ์เมื่อทำการตกตะกอนในสารละลายโซเดียมไฮดรอกไซด์ที่ความเข้มข้นต่างกัน โดยใช้แบเรียมคลอไรด์ไดไฮเดรตและเซอร์โคนิลคลอไรด์ออกตะไฮเดรตเป็นสารตั้งต้น วิธีการเตรียมเริ่มจากการนำสารตั้งต้นไปละลายในน้ำ 50 มิลลิลิตร แล้วค่อยๆ หยดสารละลายนั้นลงในโซเดียมไฮดรอกไซด์ 100 มิลลิลิตร ที่ความเข้มข้นต่างๆ โดยควบคุมอัตราการไหลที่ 25 มิลลิลิตรต่อนาที ทำปฏิกิริยาที่อุณหภูมิ 80 °C และทำการปั่นกวาดตลอดเวลา จากนั้นนำตะกอนที่ได้ล้างด้วยน้ำ 300 มิลลิลิตร 2 ครั้ง และทำการอบแห้งที่อุณหภูมิ 110 °C โดยทำการทดลองที่โซเดียมไฮดรอกไซด์ที่ความเข้มข้นแตกต่างกัน ได้แก่ 7.5 10 12.5 15 และ 20 โมลต่อลิตร ที่เวลาเกิดปฏิกิริยา 1 5 10 15 และ 30 นาที และความเข้มข้นของสารตั้งต้นแบเรียมคลอไรด์ไดไฮเดรตและเซอร์โคนิลคลอไรด์ออกตะไฮเดรตเท่ากับ 0.2 0.5 และ 1 โมลต่อลิตร โดยนำไปตรวจพิสูจน์เอกลักษณ์ด้วยเทคนิคการเลี้ยวเบนรังสีเอ็กซ์ ดังแสดงในรูปที่ 2.12 วิเคราะห์หาหมู่ฟังก์ชันด้วยเครื่องฟูเรียร์ทรานสฟอร์มอินฟราเรด สเปกโตรโฟโตมิเตอร์ ดังแสดงในรูปที่ 2.13 ตรวจสอบสัณฐานวิทยาด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด ดังแสดงในรูปที่ 2.14 และตรวจสอบการกระจายตัวของขนาดอนุภาคด้วยเครื่อง

วิเคราะห์การกระจายตัวของขนาดอนุภาค ดังแสดงในรูปที่ 2.15

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

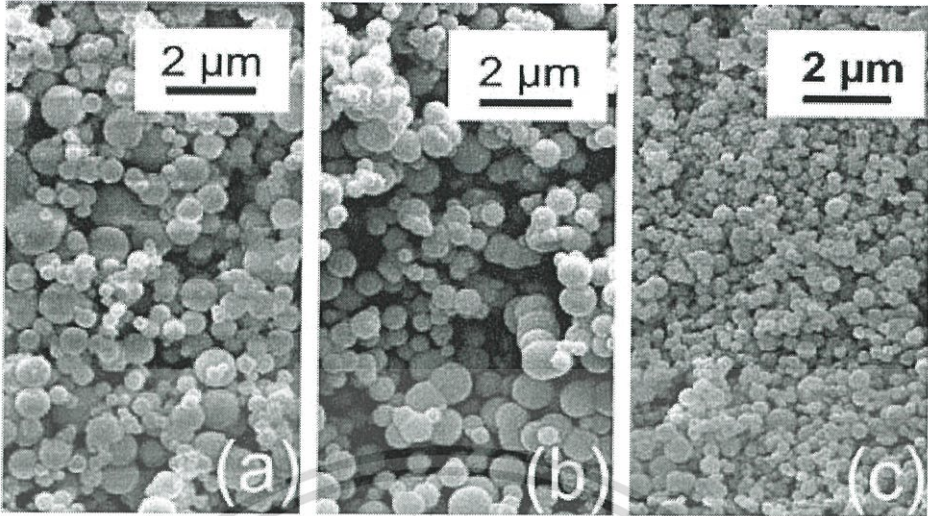


รูปที่ 2.12 ผลจากการตรวจพิสูจน์เอกลักษณ์ด้วยเทคนิคการเลี้ยวเบนรังสีเอ็กซ์ของแบเรียมเซอร์โคเนตที่ตกตะกอนในสารละลายโซเดียมไฮดรอกไซด์ที่ความเข้มข้นแตกต่างกัน [19]

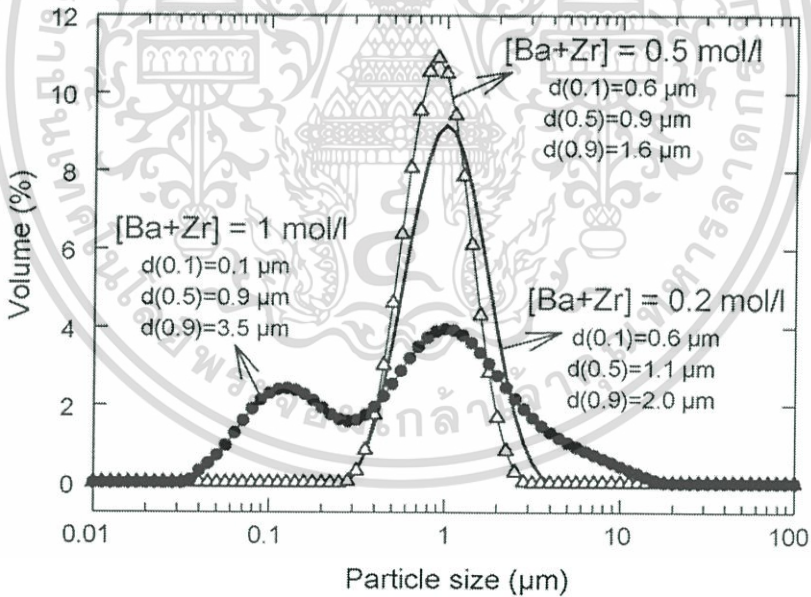


รูปที่ 2.13 ผลจากการวิเคราะห์ด้วยเครื่องฟูเรียร์ทรานสฟอร์มอินฟราเรด สเปกโตรโฟโตมิเตอร์ โดยที่สเปกตร้า 400-2000  $\text{cm}^{-1}$  ของผงแบเรียมเซอร์โคเนตที่ละลายในสารละลายโซเดียมไฮดรอกไซด์ที่ความเข้มข้นแตกต่างกัน ซึ่งพีคหลักของแบเรียมคาร์บอเนตแสดงในสัญลักษณ์ o ส่วนเฟสเพอโรฟสไกต์แสดงในสัญลักษณ์รูป \* [19]

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้



รูปที่ 2.14 ภาพถ่ายจากกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราดของสารตั้งต้นที่มีความเข้มข้นเท่ากับ 0.2 0.5 และ 1 โมลต่อลิตร และที่ความเข้มข้นของโซเดียมไฮดรอกไซด์เท่ากับ 20 โมลต่อลิตร ซึ่งเวลาในการทำปฏิกิริยาเท่ากับ 15 นาที [19]



รูปที่ 2.15 ค่าการกระจายตัวของขนาดอนุภาคของผงที่ตกตะกอนในสารละลาย โดยที่ความเข้มข้นของแบเรียมรวมกับเซอร์โคเนียมคือ 0.2 0.5 และ 1 โมลต่อลิตร และที่ความเข้มข้นของโซเดียมไฮดรอกไซด์เท่ากับ 20 โมลต่อลิตร ส่วนเวลาในการทำปฏิกิริยาเท่ากับ 15 นาที [19]

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

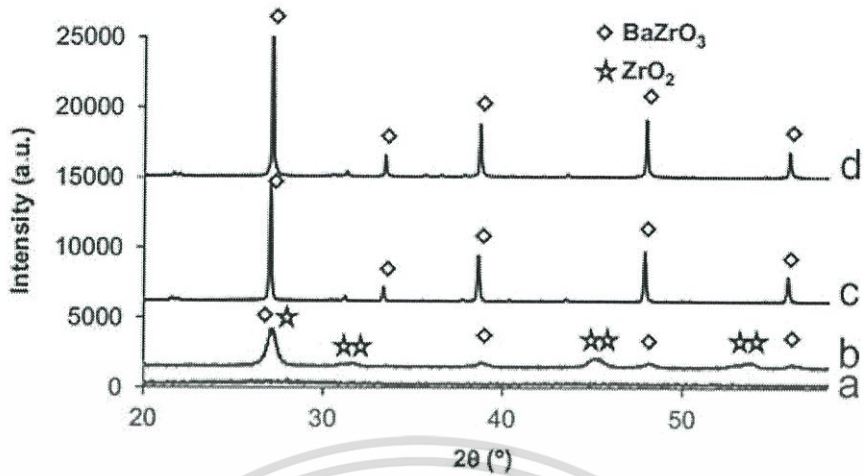
### 2.2.2.5 กระบวนการไฮโดรเทอร์มอล

การสังเคราะห์ด้วยกระบวนการไฮโดรเทอร์มอลเป็นกระบวนการที่สารละลายหรือสารแขวนลอยของสารตั้งต้นในน้ำเกิดปฏิกิริยาที่อุณหภูมิในภาชนะภายใต้ความดัน เป็นการสังเคราะห์ทางเคมีของผลึก หรือผงเซรามิกออกไซด์ที่ปราศจากน้ำที่แตกต่างจากกระบวนการโซล-เจลหรือกระบวนการตกตะกอนร่วม โดยอาศัยอุณหภูมิและความดันในการเกิดปฏิกิริยา ซึ่งอุณหภูมิที่ใช้อยู่ระหว่าง 100 °C จนถึงอุณหภูมิวิกฤติที่ 374 °C และใช้ความดัน 15 เมกะปาสคาล [20] ทำให้เกิดการเคลื่อนย้ายมวลสารเพื่อเกิดการเปลี่ยนเฟส และกลไกของกระบวนการเกิดอนุภาคของเซรามิกออกไซด์อธิบายได้เป็นกระบวนการการละลาย และกระบวนการตกตะกอนหรือกระบวนการเปลี่ยนแปลงภายในกลไกของการละลาย การตกตะกอนจะเกิดขึ้นเมื่ออนุภาคของสารตั้งต้นซึ่งเป็นออกไซด์หรือองค์ประกอบของออกไซด์สามารถละลายได้ส่งสู่สารละลายเกิดเป็นสารละลายอิ่มตัวเกิดปฏิกิริยาภายใต้สภาวะดังกล่าวข้างต้น และตกตะกอนเป็นอนุภาคของผลิตภัณฑ์ แรงกระตุ้นที่ทำให้เกิดปฏิกิริยามาจากความแตกต่างของการละลายได้ระหว่างเฟสออกไซด์และสารตั้งต้นที่ละลายได้น้อยที่สุด

### 2.2.2.6 งานวิจัยที่สังเคราะห์แบเรียมเซอร์โคเนตด้วยกระบวนการไฮโดรเทอร์มอล

มอล

ในปี ค.ศ. 2007 งานวิจัยของ A. Aimable และคณะ [21] ได้ทำการสังเคราะห์แบเรียม-เซอร์โคเนตโดยใช้วิธีการให้ความร้อนอย่างต่อเนื่อง ซึ่งใช้เซอร์โคเนียมออกไซด์ในเตรตเฮกซะไฮเดรตเป็นสารตั้งต้นของเซอร์โคเนียม และใช้แบเรียมไฮดรอกไซด์ แบเรียมอะซิเตดและแบเรียมไนเตรตเป็นสารตั้งต้นของแบเรียม โดยนำไปทำการหมუნเหวียงและล้างด้วยน้ำปราศจากไอออนจนมีค่าพีเอชเป็นกลาง และนำไปอบแห้ง เมื่อได้ผงออกมาจะนำไปให้ความร้อนที่อุณหภูมิ 900 °C เป็นเวลา 2 ชั่วโมง และนำไปตรวจพิสูจน์เอกลักษณ์ด้วยเทคนิคการเลี้ยวเบนรังสีเอ็กซ์ ดังแสดงในรูปที่ 2.16 และกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราดดังแสดงในรูปที่ 2.17 พบว่าแบเรียมเซอร์โคเนตที่สังเคราะห์ได้มีขนาดอนุภาคประมาณ 100 นาโนเมตร



รูปที่ 2.16 ผลจากการตรวจพิสูจน์เอกลักษณ์ด้วยเทคนิคการเลี้ยวเบนรังสีเอ็กซ์ของแบเรียมเซอร์โคเนตที่ใช้สารตั้งต้นของแบเรียมที่แตกต่างกัน [21]



รูปที่ 2.17 ภาพถ่ายจากกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราดของแบเรียมเซอร์โคเนตโดยใช้แบเรียมไนเตรตเป็นสารตั้งต้น [21]

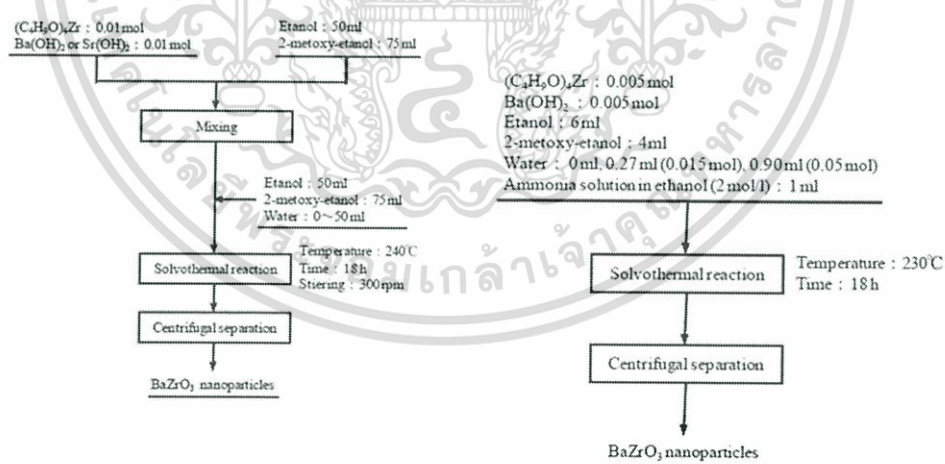
เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

### 2.2.2.7 กระบวนการโซลโวเทอร์มอล

การสังเคราะห์ด้วยกระบวนการโซลโวเทอร์มอลเป็นกระบวนการที่นำสารละลายหรือสารแขวนลอยของสารตั้งต้นในตัวทำละลายที่เป็นสารอินทรีย์ ซึ่งจะแตกต่างจากกระบวนการไฮโดรเทอร์มอลที่ใช้น้ำเป็นตัวทำละลาย ส่วนหลักการทำงานของกระบวนการทั้ง 2 กระบวนการนี้มีลักษณะเดียวกัน คือจะทำปฏิกิริยาที่อุณหภูมิในภาชนะภายใต้ความดันและอุณหภูมิที่ค่อนข้างสูง คืออุณหภูมิที่ใช้ในการทำปฏิกิริยาเป็นอุณหภูมิที่สูงเกินจุดหลอมเหลวของตัวทำละลายที่เลือกใช้

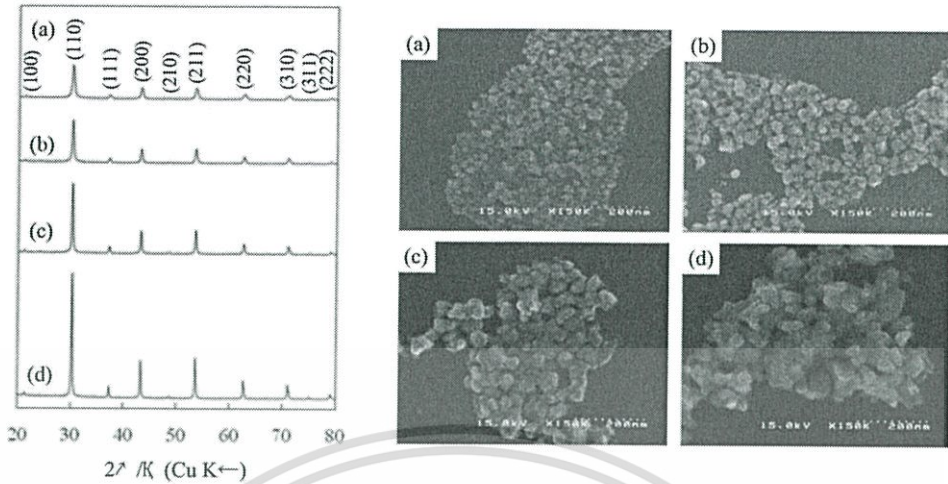
### 2.2.2.8 งานวิจัยที่สังเคราะห์แบเรียมเซอร์โคเนตด้วยกระบวนการโซลโว-เทอร์มอล

ในปี ค.ศ. 2011 งานวิจัยของ Kouichi Nakashima และคณะ [22] ได้ทำการสังเคราะห์แบเรียมเซอร์โคเนตโดยใช้วิธีโซลโวเทอร์มอล ซึ่งใช้เอทานอลและ 2-เมทอกซีเอทานอลเป็นตัวทำละลาย และใช้แบเรียมไฮดรอกไซด์และเซอร์โคเนียมเตตระ-ไฮดรอกไซด์เป็นสารตั้งต้น โดยดำเนินการในหม้อนึ่งอัด (Autoclave) ที่มีปริมาตร 500 และ 25 มิลลิลิตร ในช่วงอุณหภูมิ 230-240 เคลวิน เป็นเวลา 18 ชั่วโมง ดังแสดงในขั้นตอนรูปที่ 2.18 และนำไปตรวจสอบเอกลักษณ์ด้วยเทคนิคการเลี้ยวเบนรังสีเอ็กซ์และกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราดดังแสดงในรูปที่ 2.19 และ 2.20

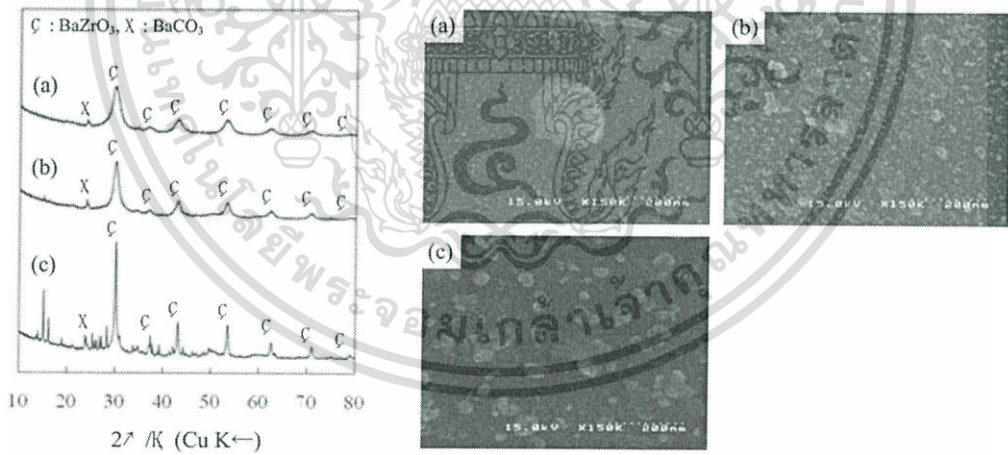


รูปที่ 2.18 แสดงถึงขั้นตอนในการสังเคราะห์อนุภาคนาโนของแบเรียมเซอร์โคเนต โดยแผนภาพทางด้านซ้ายคือการใช้หม้อนึ่งอัด ปริมาตร 500 มิลลิลิตร ส่วนทางด้านขวาคือการใช้หม้อนึ่งอัด ปริมาตร 25 มิลลิลิตร [22]

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้



รูปที่ 2.19 ผลจากเทคนิคการเลี้ยวเบนรังสีเอ็กซ์และภาพถ่ายจากกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราดของแบเรียมเซอร์โคเนตในหม้อนึ่งอัด ปริมาตร 500 มิลลิลิตร โดยใช้เอทานอล 150 มิลลิลิตร และ 2-เมทอกซีเอทานอล 100 มิลลิลิตร ที่อุณหภูมิ 240 เคลวิน เป็นเวลา 18 ชั่วโมง [22]

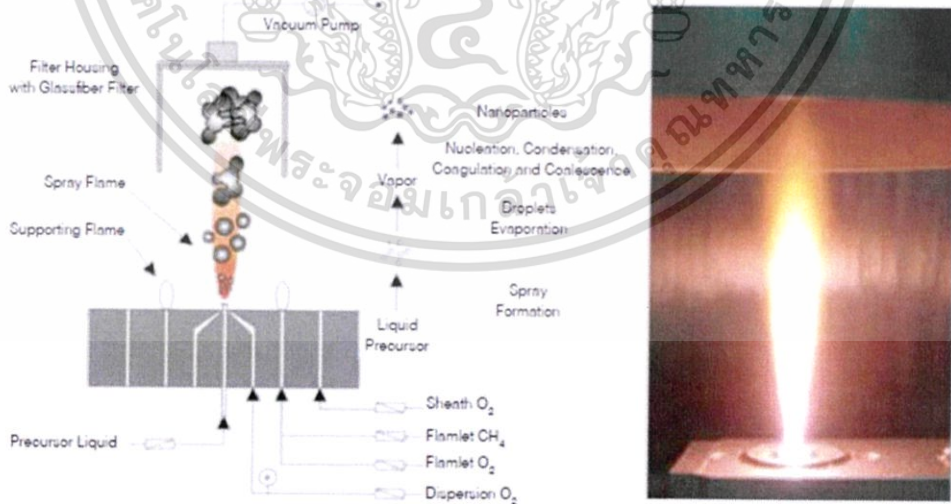


รูปที่ 2.20 ผลจากเทคนิคการเลี้ยวเบนรังสีเอ็กซ์และภาพถ่ายจากกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราดของแบเรียมเซอร์โคเนตในหม้อนึ่งอัด ปริมาตร 25 มิลลิลิตร โดยใช้เอทานอล 6 มิลลิลิตร และ 2-เมทอกซีเอทานอล 4 มิลลิลิตร อุณหภูมิ 230 เคลวิน เป็นเวลา 18 ชั่วโมง [22]

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

### 2.2.2.9 กระบวนการเฟลมสเปรย์ไพโรลิซิส

กระบวนการนี้นับได้ว่าเป็นกระบวนการที่สามารถผลิตอนุภาคระดับนาโนที่มีความบริสุทธิ์สูง และสามารถควบคุมขนาดอนุภาคได้ภายในขั้นตอนเดียว ดังแสดงในรูปที่ 2.21 ทั้งนี้เนื่องจากองค์ประกอบ เงื่อนไขที่เหมาะสมและสภาวะต่างกันในระบบการสังเคราะห์ ปัจจัยต่างๆ ที่ใช้ในการสังเคราะห์ เช่น การเลือกใช้ชนิดของสารเคมีตั้งต้น การใช้แก๊สที่มีความเหมาะสมในการเผาไหม้ ตัวทำละลายที่มีค่าเอนโทรปีของการเผาไหม้ที่ดี (Combustion entropy) การควบคุมสนามไฟฟ้า ระหว่างการสังเคราะห์ รวมไปถึงการเลือกเงื่อนไขของความเร็วในการไหลของสารละลาย ซึ่งจะมีผลต่อขนาดความสูงของเปลวไฟ เป็นต้น [23,24] โดยแต่ละปัจจัยล้วนแล้วแต่มีผลทำให้ได้ขนาดและลักษณะวิทยาของอนุภาคที่ต่างกันออกไป ซึ่งกระบวนการเผาไหม้ของสารละลายตั้งต้นเป็นแบบละอองหยด ซึ่งใช้เป็นหลักการพื้นฐานในการเตรียมผงละเอียดนาโนของสารประกอบออกไซด์ได้ และกระบวนการเฟลมสเปรย์ไพโรลิซิสสามารถที่จะผลิตผงละเอียดนาโนของสารประกอบออกไซด์ได้ในระดับ 1-200 นาโนเมตร ขั้นตอนของการก่อตัวเป็นอนุภาคนาโนนั้นสารละลายตั้งต้นจะถูกทำให้เป็นละอองภายในผนังที่มีความร้อนของรีแอกเตอร์ ซึ่งละอองหยดเหล่านี้จะผ่านระบบการระเหยให้กลายเป็นไอและมีกระบวนการที่เกี่ยวข้องหลายขั้นตอน โดยมีขั้นตอนหลักๆ คือการเกิดนิวเคลียส ผลึกและการควบแน่น [25]

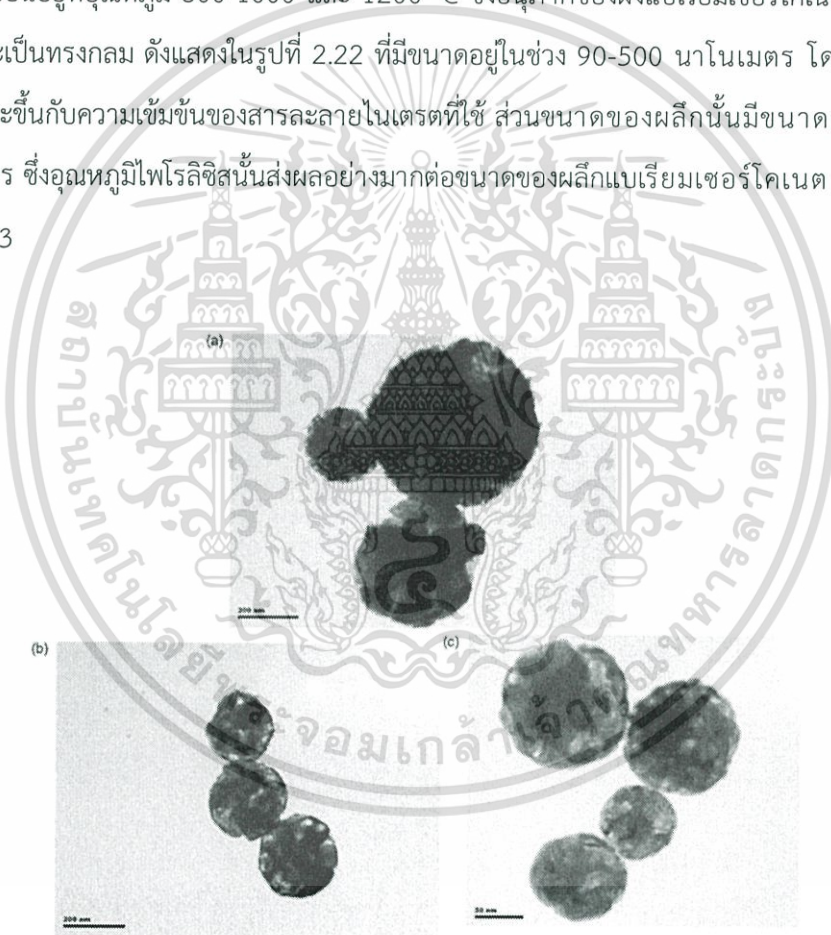


รูปที่ 2.21 ขั้นตอนของกระบวนการการผลิต และลักษณะเปลวไฟที่เกิดขึ้นจากการเตรียมวัสดุนาโน ความบริสุทธิ์สูง โดยกระบวนการเฟลมสเปรย์ไพโรลิซิส [25]

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

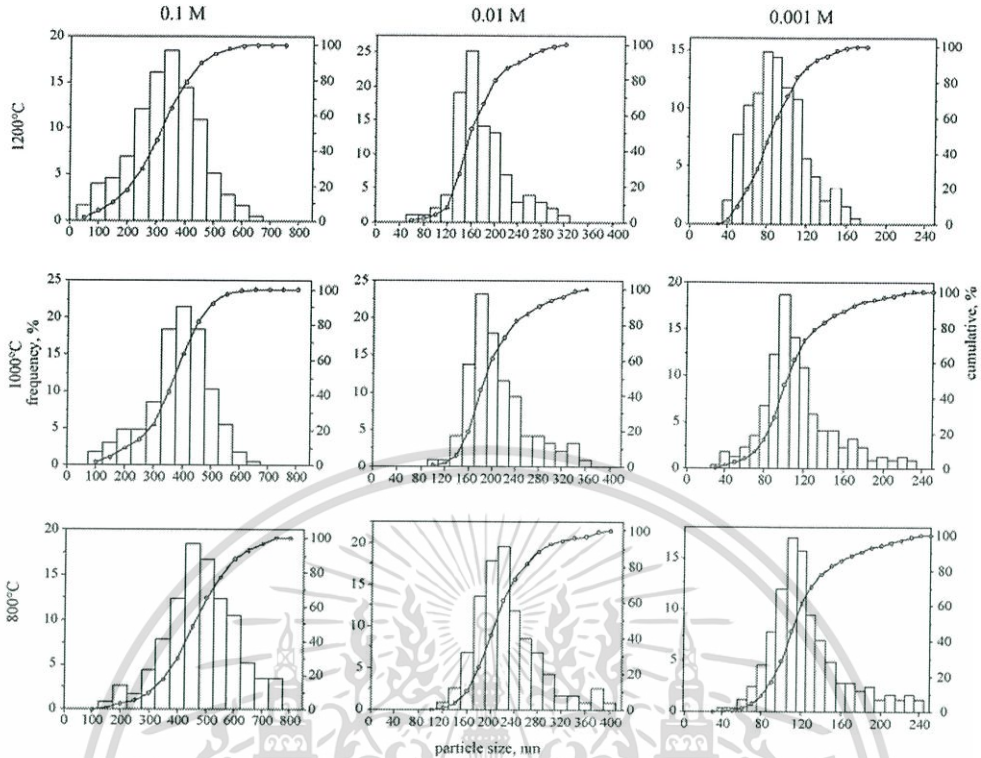
### 2.2.2.10 งานวิจัยที่สังเคราะห์แบเรียมเซอร์โคเนตด้วยกระบวนการเฟลมสเปรย์-ไพโรลิซิส

ในปี ค.ศ. 2007 Miroslaw M. Búcko และคณะ [26] ได้ทำการสังเคราะห์ผงนาโนของแบเรียมเซอร์โคเนตด้วยวิธีการเฟลมสเปรย์ไพโรลิซิส โดยใช้หลักการสลายตัวทางความร้อนของสารละลายแบเรียมและเซอร์โคเนียมไนเตรต สำหรับการเตรียมให้ได้ซึ่งผงของแบเรียมเซอร์โคเนตซึ่งละอองของสารละลายไนเตรตที่ทดลองในงานวิจัยนี้ ได้แก่ 0.1 0.01 และ 0.001 โมลาร์ และมีการให้ความร้อนอยู่ที่อุณหภูมิ 800 1000 และ 1200 °C ซึ่งอุณหภูมิของผงแบเรียมเซอร์โคเนตที่เตรียมได้มีลักษณะเป็นทรงกลม ดังแสดงในรูปที่ 2.22 ที่มีขนาดอยู่ในช่วง 90-500 นาโนเมตร โดยขนาดของอนุภาคจะขึ้นกับความเข้มข้นของสารละลายไนเตรตที่ใช้ ส่วนขนาดของผลึกนั้นมีขนาดอยู่ที่ 25-60 นาโนเมตร ซึ่งอุณหภูมิไพโรลิซิสนั้นส่งผลอย่างมากต่อขนาดของผลึกแบเรียมเซอร์โคเนต ดังแสดงในรูปที่ 2.23



รูปที่ 2.22 ภาพที่ได้จากกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบทรานสมิสชันของอนุภาคแบเรียมเซอร์โคเนตที่เตรียมได้จากสารละลายที่มีความเข้มข้น (a) 0.1 โมลาร์ ณ อุณหภูมิ 800 °C (b) 0.01 โมลาร์ ณ อุณหภูมิ 1000 °C และ (c) 0.001 โมลาร์ ณ อุณหภูมิ 1200 °C [26]

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้



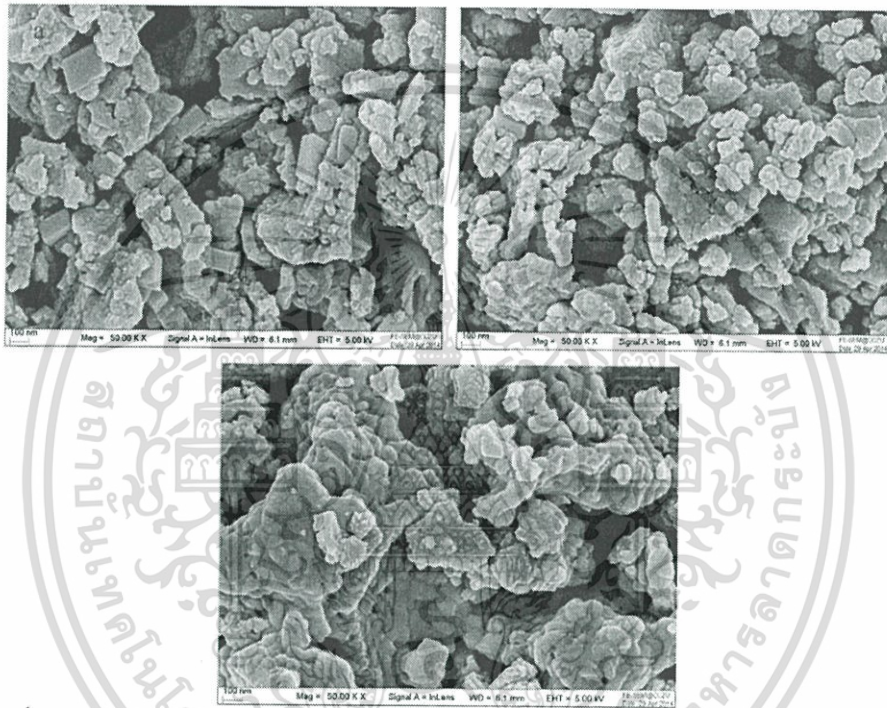
รูปที่ 2.23 แสดงถึงการกระจายตัวของขนาดอนุภาคของสารแบเรียมเซอร์โคเนตที่เตรียมได้ด้วยวิธีการเฟลมสเปรย์ไพโรลิซิส [26]

ยิ่งไปกว่านั้นในโครงการพิเศษเรื่องการลดขนาดอนุภาคสารประกอบออกไซด์เชิงซ้อนโดยการใช้เกลือคลอไรด์นี้ นอกจากจะทำการลดขนาดสารประกอบออกไซด์เชิงซ้อนแบเรียมเซอร์โคเนต ยังได้นำสารประกอบออกไซด์ที่มีความซับซ้อนของโครงสร้างมากยิ่งขึ้น อันได้แก่ แบเรียมไทเทเนตเพียโซอิเล็กทริกไร้สารตะกั่วมาทำการลดขนาดโดยใช้เกลือคลอไรด์เช่นกัน และต่อไปนี้จะเป็นการยกตัวอย่างวิธีที่ใช้ในการสังเคราะห์ให้ได้มาซึ่งแบเรียมไทเทเนตเพียโซอิเล็กทริกไร้สารตะกั่ว

### 2.2.3 งานวิจัยที่สังเคราะห์แบเรียมไทเทเนตเพียโซอิเล็กทริกไร้สารตะกั่วด้วยวิธีการซิเตรท

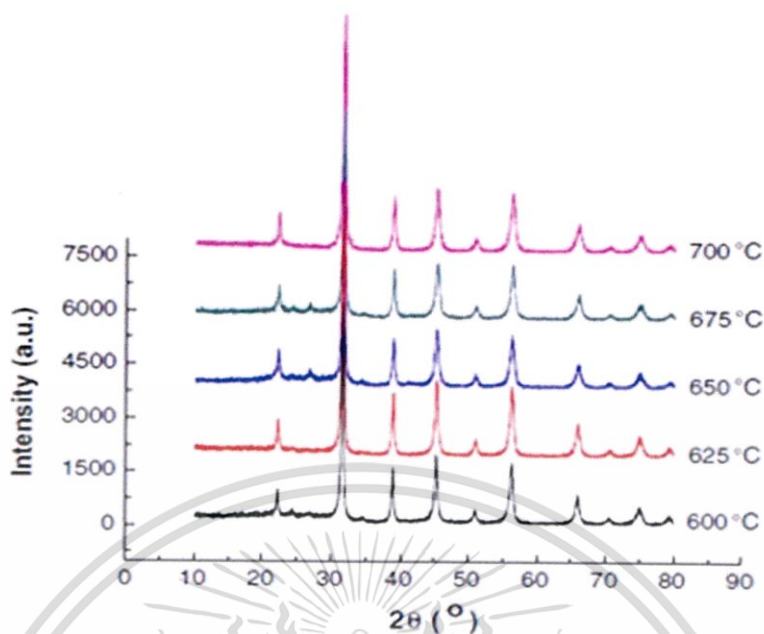
ในปี ค.ศ.2014 Xing Liu และคณะ [27] ได้ทำการสังเคราะห์แบเรียมไทเทเนตเพียโซอิเล็กทริกไร้สารตะกั่วด้วยวิธีการซิเตรท โดยใช้สารตั้งต้นในการเตรียมที่อยู่ในรูปของสารละลายซิเตรท อันได้แก่ แบเรียมไนเตรท แคลเซียมไนเตรทเตตระไฮเดรท เซอร์โคเนียมไนเตรท บิวทิล-ไทเทเนต และลิเทียมไนเตรท ซึ่งในงานวิจัยนี้อัตราส่วนโมลของกรดซิตริกต่อปริมาณไอออนของโลหะคือ 1:1 โดยที่ทำการละลายกรดซิตริกในน้ำปราศจากไอออน โดยควบคุมค่าพีเอชอยู่ในช่วง 7-9 ด้วยสารละลายแอมโมเนีย ซึ่งสารละลายตั้งต้นนี้จะถูกให้ความร้อนจนเกิดการฟอร์มตัวเป็นเจล เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้าไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

โดยเจลของสารละลายตั้งต้นนี้จะถูกนำไปให้ความร้อนเพื่อกำจัดน้ำ แอมโมเนีย กรดซิตริก และ สารอินทรีย์ต่างๆ ที่อุณหภูมิ 300 °C เป็นเวลา 2 ชั่วโมง จะได้ผงที่มีลักษณะเป็นสีน้ำตาลดำ จากนั้นนำไปเผาแคลไซน์ที่อุณหภูมิ 600-700 °C เป็นเวลา 2 ชั่วโมง เพื่อให้เกิดเป็นผลึกโครงสร้างแบบเพอรอฟสไกต์ของแบเรียมไทเทเนตเพียโซอิเล็กทริกไร้สารตะกั่ว ดังแสดงในรูปที่ 2.24 และผลจากการตรวจพิสูจน์เอกลักษณ์ด้วยเทคนิคการเลี้ยวเบนรังสีเอ็กซ์ ดังแสดงในรูปที่ 2.25



รูปที่ 2.24 ภาพถ่ายจากกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราดของอนุภาคแบเรียมไทเทเนต-เพียโซอิเล็กทริกไร้สารตะกั่วที่อุณหภูมิการเผา a) 600 °C b) 650 °C และ c) 700 °C [27]

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้



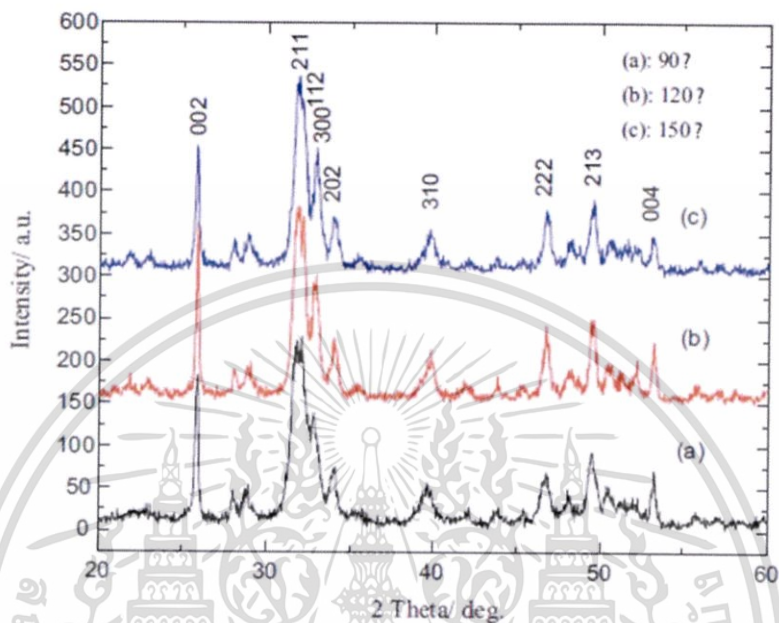
รูปที่ 2.25 แสดงผลจากการตรวจพิสูจน์เอกลักษณ์ด้วยเทคนิคการเลี้ยวเบนรังสีเอ็กซ์ของผงผลึก  
แบเรียมไทเทเนตเพียโซอิเล็กทริกไร้สารตะกั่วที่อุณหภูมิการเผาแตกต่างกัน [27]

นอกจากนี้ในโครงการพิเศษเรื่องการลดขนาดอนุภาคสารประกอบออกไซด์เชิงซ้อนโดยการ  
ใช้เกลือคลอไรด์ที่ทำการลดขนาดสารประกอบออกไซด์เชิงซ้อนแล้ว ยังได้นำวัสดุที่เป็นเซรามิกทาง  
ชีวภาพที่เกี่ยวข้องกับร่างกายของมนุษย์ [28] หรือสารไฮดรอกซีแอพาไทต์ ที่ถูกนำไปประยุกต์ใช้เป็น  
วัสดุทดแทนกระดูกมาทำการลดขนาดโดยใช้เกลือคลอไรด์เช่นกัน และต่อไปนี้จะเป็นการ  
ยกตัวอย่างวิธีในการสังเคราะห์สารไฮดรอกซีแอพาไทต์

#### 2.2.4 งานวิจัยที่สังเคราะห์สารไฮดรอกซีแอพาไทต์ด้วยกระบวนการไฮโดรเทอร์มอล

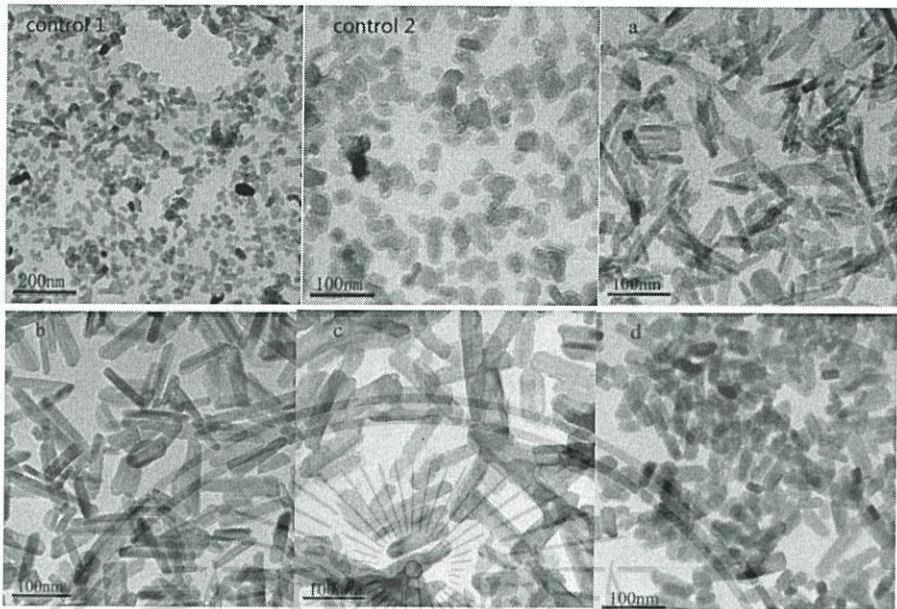
ในปีค.ศ. 2011 Aiping Zhu และคณะ [29] ได้ทำการสังเคราะห์ไฮดรอกซีแอพาไทต์ด้วย  
กระบวนการไฮโดรเทอร์มอล โดยสารตั้งต้นที่ใช้ได้แก่ เอ็น(2-ไฮดรอกซี-3-ไตรเมทิลแอมโมเนียม)  
โพรพิลโคโตซานคลอไรด์ 0.4 กรัม และกรดฟอสฟอริก โดยมีการปรับค่าความเป็นกรดต่างอยู่ที่ 9  
หรือ 13 โดยการเติมโซเดียมไฮดรอกไซด์ที่ความเข้มข้น 0.5 โมลาร์ ในปริมาณที่แตกต่างกัน เมื่อสาร  
ผสมทั้งหมดนี้เกิดการรวมตัวกันจึงเติมสารละลายแคลเซียมคลอไรด์ จากนั้นนำสารผสมที่ได้นี้ไปใส่ใน  
หม้อนิ่งอัดสำหรับกระบวนการไฮโดรเทอร์มอล และให้ความร้อนในเตาอบที่อุณหภูมิในช่วง  
90-150 °C เป็นเวลา 20 ชั่วโมง ซึ่งผลที่ได้คือสามารถสังเคราะห์สารไฮดรอกซีแอพาไทต์ได้จากการ  
ตรวจสอบโครงสร้างผลึกด้วยเทคนิคการเลี้ยวเบนรังสีเอ็กซ์ ดังแสดงในรูปที่ 2.26 รวมไปถึงขนาด

อนุภาคที่สังเคราะห์ได้อยู่ในช่วงระหว่าง 12-90 นาโนเมตร และมีรูปร่างลักษณะเป็นแท่ง ดังแสดงในรูปที่ 2.27



รูปที่ 2.26 แสดงผลจากการตรวจพิสูจน์เอกลักษณ์ด้วยเทคนิคการเลี้ยวเบนรังสีเอ็กซ์ของผงผลึกไฮดรอกไซด์แอมพาไทต์ที่สังเคราะห์ที่อุณหภูมิแตกต่างกัน (a) 90 °C (b) 120 °C และ(c) 150 °C ที่พีเอช 9 และเวลาในการเกิดปฏิกิริยาเท่ากับ 20 ชั่วโมง [29]

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

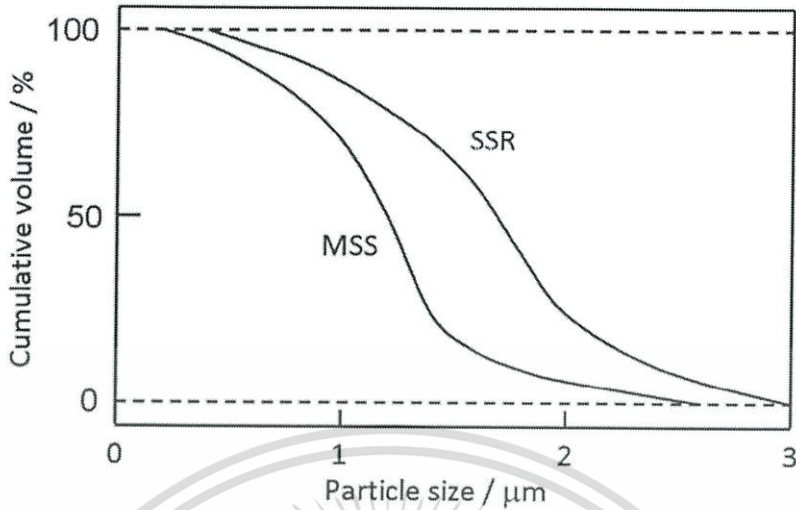


รูปที่ 2.27 แสดงภาพถ่ายจากกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องผ่านของผงผลึกสารไฮดรอกซีแอพาไทต์ที่สังเคราะห์ได้ (control 1) ที่อุณหภูมิ 120 °C พีเอชเท่ากับ 9; (control2) คือภาพที่เพิ่มกำลังขยายจาก(control 1); (a) ที่อุณหภูมิ 90 °C พีเอชเท่ากับ 9 (b) ที่อุณหภูมิ 120 °C พีเอชเท่ากับ 9 (c) ที่อุณหภูมิ 150 °C พีเอชเท่ากับ 9 (d) ที่อุณหภูมิ 150 °C พีเอชเท่ากับ 13 โดยเวลาในการเกิดปฏิกิริยา คือ 20 ชั่วโมง [29]

อย่างไรก็ตามกระบวนการทางเคมีหรือกระบวนการสังเคราะห์จากกลางชั้นบนที่กล่าวมาในข้างต้นทั้งหมดนั้น ส่วนใหญ่จะต้องใช้วัสดุหรืออุปกรณ์ที่มีราคาค่อนข้างสูง วิธีการมีความซับซ้อนและยุ่งยาก ยกตัวอย่างเช่น กระบวนการไฮโดรเทอร์มอลที่ต้องมีอุปกรณ์เฉพาะ (หม้อนิ่งอัด) ที่ใช้สำหรับเทคนิคนี้ โดยกระบวนการไฮโดรเทอร์มอลนั้นต้องมีการใช้ความดันเข้ามาเกี่ยวข้องด้วย ซึ่งหากพิจารณาแล้วจะพบว่าเป็นวิธีที่ค่อนข้างยุ่งยาก

ดังนั้นผู้วิจัยจึงสนใจในวิธีการสังเคราะห์สารที่ไม่ยุ่งยาก ซับซ้อน และสารตั้งต้นที่ใช้ในการทดลองมีราคาไม่แพง ทั้งยังไม่ต้องใช้อุปกรณ์เฉพาะในการทดลอง และอุณหภูมิที่ใช้ในการเผาสารตั้งต้นของกระบวนการกลือหลอมเหลวนี้นี้ยังต่ำกว่ากระบวนการสังเคราะห์ด้วยวิธีปฏิกิริยาสถานะของแข็ง และได้สารผลิตภัณฑ์ที่มีขนาดอนุภาคเล็กกว่ากระบวนการสังเคราะห์ด้วยวิธีปฏิกิริยาสถานะของแข็ง ดังแสดงในรูปที่ 2.28 ซึ่งผู้วิจัยได้เลือกวิธีการลดขนาดของสารประกอบออกไซด์โดยใช้เกลือ-คลอไรด์ที่มีวิธีการคล้ายคลึงกับกระบวนการกลือหลอมเหลว

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

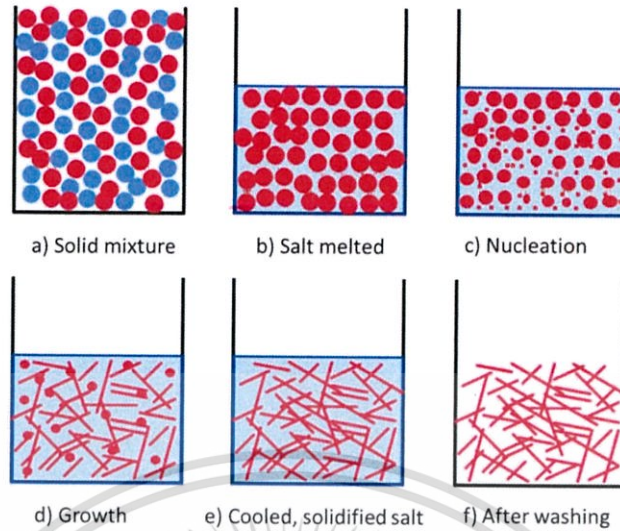


รูปที่ 2.28 การกระจายตัวของขนาดอนุภาคของแบเรียมไทเทเนตเปรียบเทียบกันระหว่างวิธีการสังเคราะห์ด้วยกระบวนการเกลือหลอมเหลว (MSS) และกระบวนการปฏิกิริยาสถานะของแข็ง (SSR) [30]

### 2.2.5 กระบวนการเกลือหลอมเหลว

กระบวนการเกลือหลอมเหลวเป็นเทคนิคที่สะดวก ไม่มีความยุ่งยากซับซ้อนในขั้นตอนการเตรียม ทั้งยังใช้ต้นทุนต่ำ และสามารถได้ผลิตภัณฑ์ตามสัดส่วนที่ต้องการ สารที่ได้จากกระบวนการนี้มีความบริสุทธิ์สูงและขนาดอนุภาคอยู่ในระดับนาโนเมตร อีกทั้งยังเป็นการลดปัญหาของการใช้อุณหภูมิในการเผาแคลไซน์ที่สูงและใช้ระยะเวลาในการเกิดปฏิกิริยาทั้งหมดน้อยกว่าวิธีปฏิกิริยาสถานะของแข็ง ซึ่งหลักการพื้นฐานของปฏิกิริยาเกลือหลอมเหลวนี้คือ การใช้เกลือซึ่งเป็นสารอนินทรีย์เป็นสารตัวกลางในการเกิดปฏิกิริยา ดังแสดงในรูปที่ 2.29 ทั้งยังสามารถเห็นยวนำให้สารประกอบเชิงซ้อนที่สังเคราะห์มีจุดหลอมเหลวที่ลดต่ำลงได้ โดยเกลือตัวกลางที่ใช้มาจากสารหลายๆ กลุ่มที่อยู่ในช่วงสารผสมยุคดึกที่มีจุดหลอมเหลวต่ำ และสามารถสังเคราะห์ให้ได้มาซึ่งอนุภาคที่อยู่ในระดับนาโนเมตรด้วยลักษณะเฉพาะของขนาดแอนไอออนที่รวมตัวกันของเกลือที่เลือกใช้ [31]

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

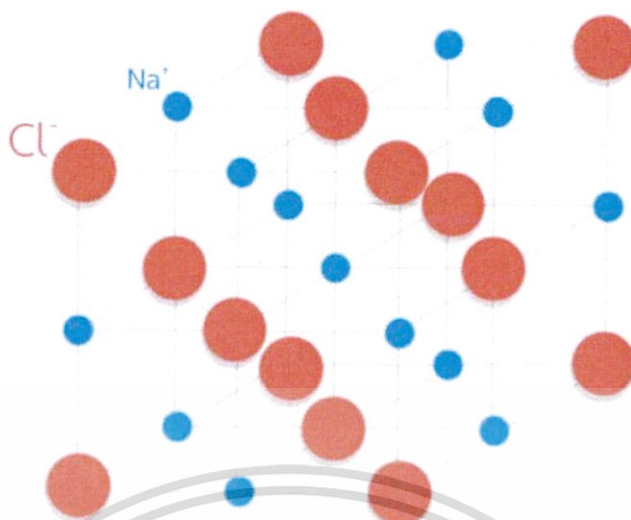


รูปที่ 2.29 ภาพแสดงกลไกการเกิดปฏิกิริยาของกระบวนการเกลือหลอมเหลว [32]

โดยในโครงการพิเศษเรื่องการลดขนาดอนุภาคสารประกอบออกไซด์เชิงซ้อนโดยการใช้เกลือคลอไรด์นี้ ผู้วิจัยได้เลือกใช้เกลือโซเดียมคลอไรด์และโพแทสเซียมคลอไรด์เป็นส่วนประกอบในงานวิจัย

#### 2.2.5.1 โครงสร้างของโซเดียมคลอไรด์

โซเดียมคลอไรด์มีโครงสร้างเป็นทรงลูกบาศก์ ดังแสดงในรูปที่ 2.30 คลอไรด์ไอออนซึ่งมีขนาดใหญ่จะถูกจัดเรียงในโครงสร้างผลึกแบบโคลสแพคทรงลูกบาศก์ (Cubic closed packing) ในขณะที่โซเดียมไอออนซึ่งมีขนาดเล็กกว่าจะถูกบรรจุในช่องว่างของออกตะฮีดรอล แต่ละไอออนจะถูกล้อมรอบด้วยไอออนชนิดอื่น 6 ตัว [33]



รูปที่ 2.30 โครงสร้างทรงลูกบาศก์ของโซเดียมคลอไรด์

#### 2.2.5.2 สมบัติทางกายภาพของโซเดียมคลอไรด์

โซเดียมคลอไรด์มีชื่อสามัญว่า เกลือแกงหรือเกลือหิน เป็นสารเคมีธรรมชาติตัวหนึ่งที่ถูกนำมาใช้อย่างแพร่หลายมานานนับพันปี เกลือแกงถูกนำมาใช้กันในหลายด้าน ทั้งด้านการประกอบอาหาร ถนอมอาหาร รวมถึงใช้เป็นสารตั้งต้นในอุตสาหกรรมหลายประเภท โซเดียมคลอไรด์มีลักษณะเป็นผลึกสีขาว สามารถละลายน้ำได้ดี ในธรรมชาติพบมากในน้ำทะเล [34]

ตารางที่ 2.1 สมบัติทางกายภาพของโซเดียมคลอไรด์ [35]

สมบัติทางกายภาพ	โซเดียมคลอไรด์
มวลโมเลกุล	58.44 g/mol
ความหนาแน่น	2.16 g/cm <sup>3</sup>
จุดหลอมเหลว	801 °C
จุดเดือด	1465 °C

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

### 2.2.5.3 การประยุกต์ใช้งานโซเดียมคลอไรด์

โซเดียมคลอไรด์ถูกนำไปใช้ในอุตสาหกรรมต่างๆ มากมาย โดยในอุตสาหกรรมอาหาร จะใช้เป็นเครื่องปรุงรส หรือใช้เพื่อการถนอมอาหาร เช่น นำไปใช้ในการหมักเกลือหรือหมักดองอาหาร ทำให้ยับยั้งการเจริญของจุลินทรีย์ที่ทำให้อาหารเสียและจุลินทรีย์ก่อโรค [36] และโซเดียมคลอไรด์ยังถูกนำไปใช้ในอุตสาหกรรมฟอกย้อมเสื้อผ้า อุตสาหกรรมผลิตสบู่ ผงซักฟอกและอุตสาหกรรมกระดาษ [37] รวมถึงนำไปใช้ทางการแพทย์ เช่น ใช้ในการทำน้ำเกลือ และใช้ผลิตยาเม็ดโซเดียมคลอไรด์ ซึ่งวงการแพทย์นำมาใช้ป้องกันและรักษาภาวะร่างกายขาดเกลือโซเดียม จากสาเหตุเหงื่อออกมากหรือภาวะร่างกายขาดน้ำ [38]

### 2.2.5.4 โครงสร้างของโพแทสเซียมคลอไรด์

โพแทสเซียมคลอไรด์มีโครงสร้างเป็นแบบทรงลูกบาศก์ ดังแสดงในรูปที่ 2.31 โดยคลอไรด์ไอออนซึ่งมีขนาดใหญ่จะถูกจัดเรียงในโครงสร้างผลึกแบบโคลสแพคทรงลูกบาศก์ (Cubic closed packing) ในขณะที่โพแทสเซียมไอออนซึ่งมีขนาดเล็กกว่าจะถูกบรรจุในช่องว่างของออกตะฮีดรอล แต่ละไอออนจะถูกล้อมรอบด้วยไอออนชนิดอื่น 6 ตัว [33]



รูปที่ 2.31 โครงสร้างทรงลูกบาศก์ของโพแทสเซียมคลอไรด์

### 2.2.5.5 สมบัติทางกายภาพของโพแทสเซียมคลอไรด์

โพแทสเซียมคลอไรด์เป็นสารเคมีประเภทโลหะเฮไลด์ โดยโพแทสเซียมเป็นแร่ธาตุที่สามารถพบได้ทั่วไปในอาหาร อีกทั้งยังมีความจำเป็นต่อร่างกาย โดยเฉพาะอย่างยิ่งเกี่ยวข้องกับการทำงานของหัวใจ และลักษณะของโพแทสเซียมคลอไรด์เป็นเม็ดผลึกของแข็งสีขาว [39]

ตารางที่ 2.2 สมบัติทางกายภาพของโพแทสเซียมคลอไรด์ [40]

สมบัติทางกายภาพ	โพแทสเซียมคลอไรด์
มวลโมเลกุล	74.55 g/mol
ความหนาแน่น	0.856 g/cm <sup>3</sup>
จุดหลอมเหลว	63.4 °C
จุดเดือด	1637 °C

### 2.2.5.6 การประยุกต์ใช้งานโพแทสเซียมคลอไรด์

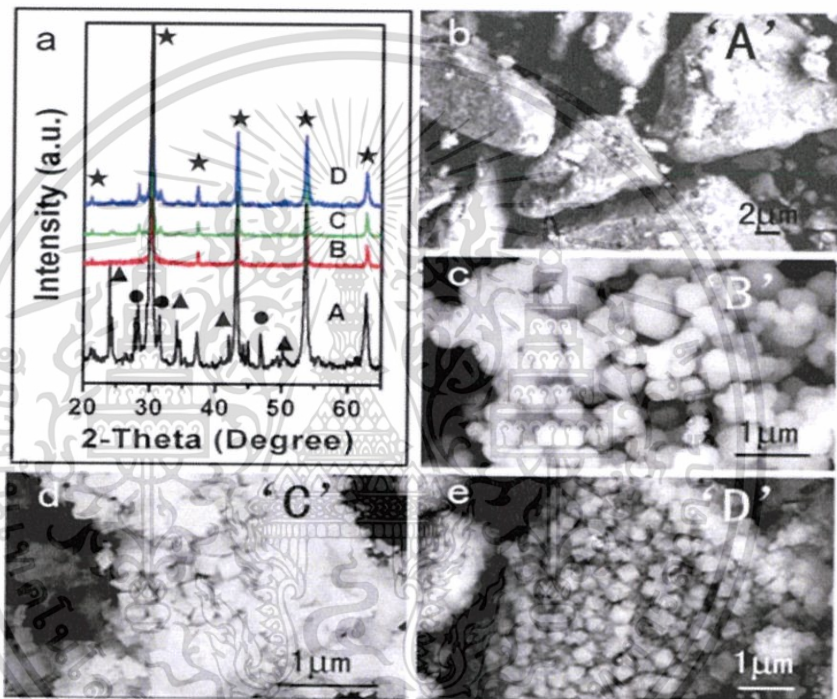
โพแทสเซียมคลอไรด์นำไปใช้ในอุตสาหกรรมเกษตร โดยใช้เป็นปุ๋ย การผลิตปุ๋ยโพแทสเซียม-คลอไรด์ทำได้โดยใช้แร่ซิลวาไนต์ มาบดให้ละเอียดแล้วละลายในน้ำที่มีอุณหภูมิประมาณ 90 °C จากนั้นเติมสารละลายโซเดียมคลอไรด์ที่อิ่มตัวลงไป แล้วทำการระเหยน้ำออก จนกระทั่งโพแทสเซียมคลอไรด์ตกผลึกออกมา หรืออาจจะผลิตจากน้ำทะเล โดยนำน้ำทะเลมาระเหยจนโซเดียมคลอไรด์ตกผลึกแยกโซเดียมคลอไรด์ออก จากนั้นระเหยน้ำต่อจนโพแทสเซียมคลอไรด์ตกผลึก [41]

### 2.2.6 งานวิจัยที่เกี่ยวข้องกับกระบวนการเกลือหลอมเหลว

ในปีค.ศ. 2007 Hongjun Zhou และคณะ [31] ได้ทำการสังเคราะห์แบเรียมเซอร์โคเนตด้วยกระบวนการเกลือหลอมเหลว ทั้งยังมีการศึกษาถึงผลกระทบขั้นต้นของอิทธิพลต่างๆ ในการทดลอง เช่น ลักษณะเฉพาะของเกลือที่เลือกใช้ อุณหภูมิในการอบอ่อน ระยะเวลาในการเกิดปฏิกิริยาทั้งหมด อัตราการเย็นตัว พฤติกรรมทางเคมีของสารตั้งต้น โดยปัจจัยที่กล่าวมาข้างต้นนี้ล้วนส่งผลต่อความบริสุทธิ์ ขนาด รูปร่าง และสัณฐานวิทยาของสารผลิตภัณฑ์อีกด้วย อีกทั้งผู้วิจัยยังมีตัวแปรที่ต้องควบคุม เช่น อัตราในการให้ความร้อน ปริมาณของเกลือที่ใช้ อัตราส่วนโมลาร์ของสารตั้งต้น รวมไปถึงการใช้สารลดแรงตึงผิว โดยขั้นตอนในการสังเคราะห์แบเรียมเซอร์โคเนตนี้จะเริ่มจากการใช้แบเรียมออกซาลาเท เซอร์โคเนียมไดออกไซด์ และเกลือหรือสารผสมของเกลือยูเทกติกในอัตราส่วน

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้าไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

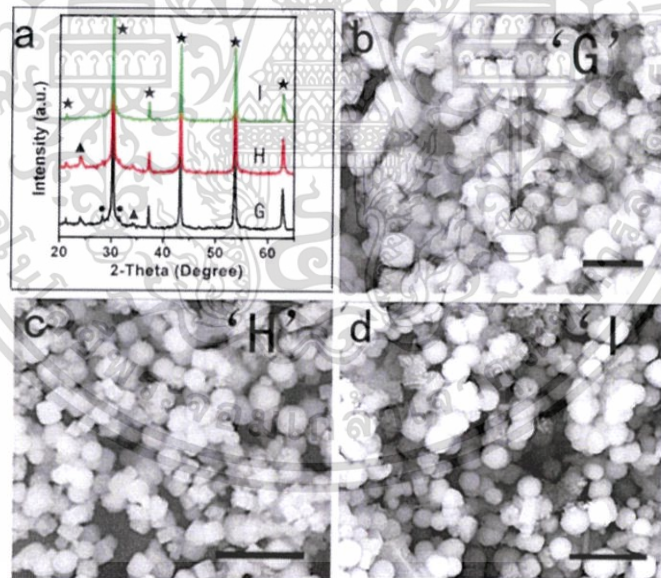
โมลาร์ 1:1:20 และบดเป็นเวลา 10 นาที จากนั้นนำสารผสมทั้งหมดนี้ไปใส่ในอ่างพอร์ซเลนสำหรับการเผาไหม้ (Porcelain combustion boat) และนำไปใส่ในท่อควอตซ์โดยให้ความร้อนถึงอุณหภูมิที่ต้องการ จากผลการทดลองผู้วิจัยพบว่าการเลือกใช้เกลือในกระบวนการสังเคราะห์ดูจะเป็นปัจจัยที่สำคัญที่สุด เพราะความสามารถในการละลายและความว่องไวต่อการเกิดปฏิกิริยาส่งผลที่เชื่อมโยงกับเกลือ ซึ่งเกลือเป็นตัวกลางที่สำคัญมากที่สามารถเปลี่ยนแปลงกระบวนการสังเคราะห์ รวมทั้งรูปทรงของขนาดที่ได้ ดังแสดงในรูปที่ 2.32



รูปที่ 2.32 แสดงผลจากภาพ a) ผลจากเทคนิคการเลี้ยวเบนรังสีเอ็กซ์ของสารตัวอย่าง A B C D ที่ใช้เกลือเป็นตัวกลางในการสังเคราะห์ อันได้แก่ ไม่ใช่เกลือในการสังเคราะห์ ใช้เกลือผสมระหว่างโซเดียมไฮดรอกไซด์และโพแทสเซียมไฮดรอกไซด์ ใช้เกลือผสมระหว่างโซเดียมคลอไรด์และโพแทสเซียมคลอไรด์ และใช้เกลือโซเดียมคลอไรด์ ตามลำดับ (สัญลักษณ์ ★ ▲ และ • คือพีคของแบเรียมเซอร์โคเนต แบเรียมคาร์บอเนต และเซอร์โคเนีย-ไดออกไซด์ ตามลำดับ) ส่วนภาพ b) c) d) และ e) เป็นภาพถ่ายจากกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราดของสารตัวอย่าง A B C D เช่นกัน [31]

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

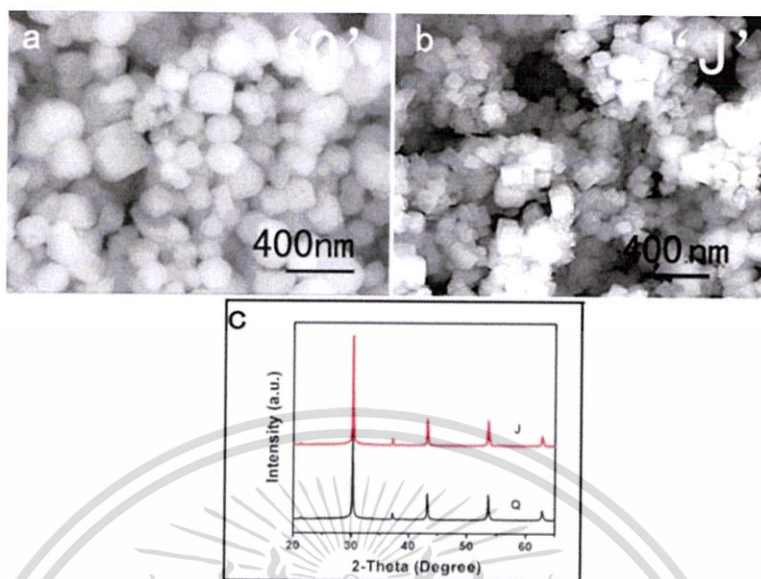
ในสภาวะที่เหมาะสมที่สุดสำหรับการเกิดปฏิกิริยาทั้งหมดนี้ หมายถึงการมีขนาดรูปร่างที่สม่ำเสมอทั้งหมด มีการกระจายตัวของผลึกที่ดีและมีลักษณะทางเคมีที่เหมือนกันทั้งชิ้นงาน ทั้งยังมีขนาดอนุภาคที่ต่ำกว่าระดับไมโครเมตร การใช้แบเรียมออกซาลาเลทและเซอร์โคเนียมไดออกไซด์เป็นสารตั้งต้น เลือกใช้โซเดียมไฮดรอกไซด์และโพแทสเซียมไฮดรอกไซด์เป็นตัวกลางหลอมเหลวในการเกิดปฏิกิริยา อัตราส่วนโมลาร์ของแบเรียมออกซาลาเลทต่อเซอร์โคเนียมไดออกไซด์ต่อเกลืออยู่ที่ 1:1:20 อัตราการให้ความร้อนคืออยู่ที่ 5 °C ต่อนาที และอุณหภูมิที่ใช้ในการเกิดปฏิกิริยาอยู่ที่ 720 °C ซึ่งเวลาที่ใช้ในการอบอ่อนที่สั้น (เช่น 30 นาที) ควบคู่กับอัตราการเย็นตัวที่เร็ว (เช่น 100 °C ต่อนาที) ผลที่ได้คืออนุภาคเป็นทรงลูกบาศก์ขนาดเล็ก แต่ในทางกลับกันเวลาในการอบอ่อนที่นาน (เช่น 60-210 นาที) หรืออัตราการเย็นตัวที่ช้า (5 °C ต่อนาที) จะเหนี่ยวนำให้อนุภาคเกิดการเปลี่ยนแปลงจากลูกบาศก์เป็นทรงกลม และบ่อยครั้งจะจบลงด้วยการมีโครงสร้างโมติฟผสมกันระหว่างอนุภาคทรงลูกบาศก์และทรงกลม ดังแสดงในรูปที่ 2.33 และ 2.34 ซึ่งสิ่งที่สำคัญที่สุดของงานวิจัยนี้คือได้แสดงถึงขนาด รูปร่างที่แน่นอน และการควบคุมองค์ประกอบสามารถทำให้ประสบผลสำเร็จได้ในการสังเคราะห์ด้วยวิธีเกลือหลอมเหลว



รูปที่ 2.33 อุณหภูมิในการอบอ่อน a) ผลจากเทคนิคการเลี้ยวเบนรังสีเอ็กซ์ของสารตัวอย่าง G H และ I ที่อุณหภูมิในการอบอ่อน 520 620 และ 720 °C ตามลำดับ (สัญลักษณ์ ★ ▲ และ ● คือพีคของแบเรียมเซอร์โคเนต แบเรียมคาร์บอเนต และเซอร์โคเนียมไดออกไซด์ ตามลำดับ) ส่วนภาพ b) c) d) เป็นภาพถ่ายจากกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราดของสารตัวอย่าง G H I (แท่งสเกลในภาพเท่ากับ 1 ไมโครเมตร) [31]

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปเผยแพร่โดยไม่ได้รับอนุญาต

ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้คัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้



รูปที่ 2.34 อัตราการเย็นตัวในปฏิกิริยา a) และ b) คือภาพถ่ายจากกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราดของสารตัวอย่าง Q และ J อัตราการเย็นตัวที่ 3.5 และ 100 °C ต่อหน้าที่ตามลำดับ c) คือผลจากเทคนิคการเลี้ยวเบนรังสีเอ็กซ์ของสารตัวอย่าง Q และ J [31]

## 2.3 เครื่องมือวิเคราะห์สมบัติเฉพาะทาง

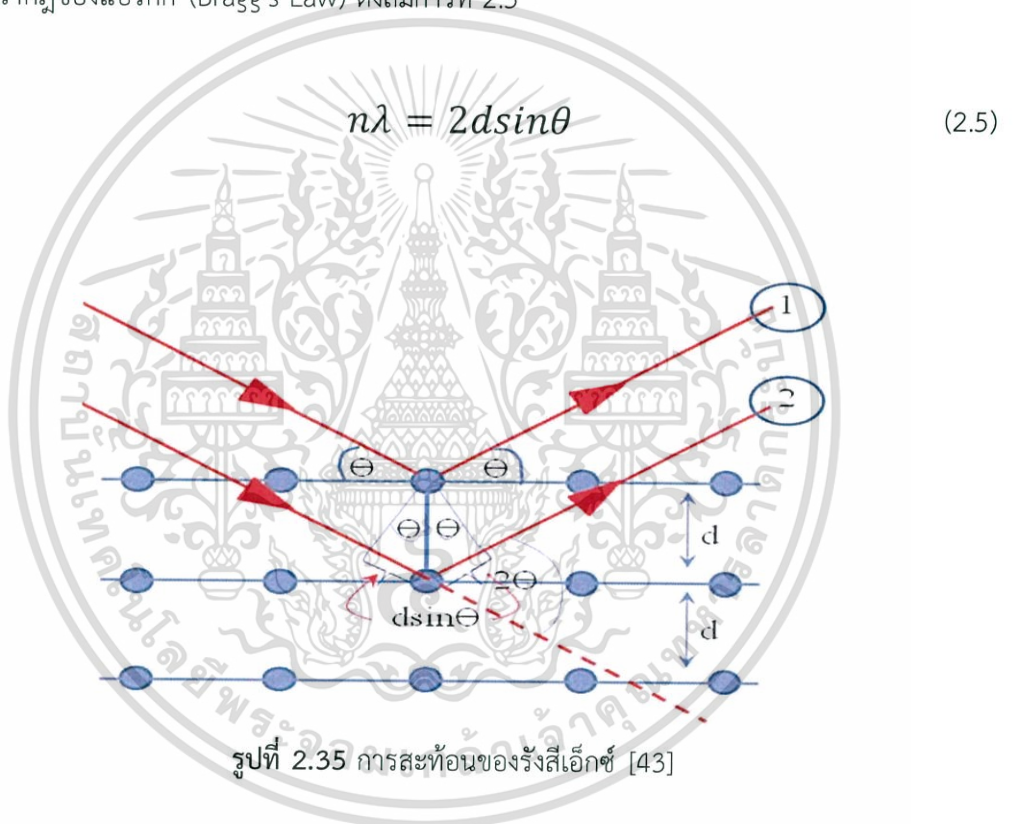
### 2.3.1 การวิเคราะห์โครงสร้างผลึกด้วยเทคนิคการเลี้ยวเบนรังสีเอ็กซ์ (X-ray Diffraction; XRD)

เป็นเครื่องมือที่ใช้ในการตรวจพิสูจน์เอกลักษณ์ที่ไม่ทำลายสารตัวอย่าง (Non-destructive method) โดยอาศัยหลักการเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์ ซึ่งเป็นคลื่นแม่เหล็กไฟฟ้าที่มีความยาวคลื่นสั้น พลังงานสูง และมีอำนาจทะลุทะลวงสูง เมื่อลำรังสีตกกระทบวัตถุหรืออนุภาคจะเกิดการสะท้อนของลำรังสีทำมุมกับระนาบของอนุภาคเท่ากับมุมของลำรังสีตกกระทบ ทำการวัดค่าความเข้มของรังสีสะท้อนที่มุมต่างๆ เปรียบเทียบกับข้อมูลมาตรฐานที่ตรวจวัดโดยองค์กร ICDD (The International Centre for Diffraction Data) เนื่องจากสารประกอบแต่ละชนิดมีรูปแบบโครงสร้างผลึกแตกต่างกัน ระยะห่างระหว่างระนาบของอะตอมที่จัดเรียงกันก็แตกต่างกัน สารประกอบแต่ละชนิดจึงมีรูปแบบการเลี้ยวเบนรังสีเอ็กซ์ที่เฉพาะตัว ข้อมูลที่ได้จากการตรวจวิเคราะห์ด้วยเทคนิคการเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์จะประกอบด้วยข้อมูลของชุดค่าตีสปেসซิ่ง (d-spacing) และความเข้มของรังสีที่ตรวจจับได้ ซึ่งสามารถนำไปใช้ในการคำนวณหาค่าแลตทิซพารามิเตอร์ (Lattice Parameter) โครงสร้างผลึกอย่างคร่าวๆ ชนิดของเฟสที่ปรากฏ ขนาดของเกรน (Grain Size) เป็นต้น [42]

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้าไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

วัสดุที่เป็นผลึกคือวัสดุที่มีการจัดเรียงตัวของอะตอมภายในโครงสร้างอย่างเป็นระเบียบ ซึ่งการจัดเรียงตัวของอะตอมภายในผลึกจะมีลักษณะเป็นระนาบเส้นตรงขนานกัน ซึ่งแต่ละระนาบอยู่ห่างกันเป็นระยะ  $d$  ดังแสดงในรูปที่ 2.35 ซึ่งค่าระยะห่าง  $d$  จะมีค่าแตกต่างกันไปขึ้นกับธรรมชาติของผลึก

ในปี ค.ศ. 1912 W.H. Bragg และ W.L. Bragg ได้เสนอแนวคิดที่ว่าเมื่อรังสีเอ็กซ์ตกกระทบระนาบของอะตอมภายในผลึกที่มุมตกกระทบ ( $\theta$ ) รังสีเอ็กซ์บางส่วนจะเกิดการสะท้อนกลับ (เลี้ยวเบน) ที่มุมสะท้อน ( $\theta$ ) เท่ากับมุมตกกระทบ ดังแสดงในรูปที่ 2.35 จากแนวคิดนี้ได้ความสัมพันธ์ที่เรียกว่ากฎของแบรกก์ (Bragg's Law) ดังสมการที่ 2.5



เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

### 2.3.1.1 การคำนวณขนาดของผลึก (Crystallite size)

จากพีครูปแบบการเลี้ยวเบนรังสีเอ็กซ์ สามารถนำมาคำนวณหาขนาดผลึกจากความกว้างของพีคการเลี้ยวเบนรังสีเอ็กซ์ได้ โดยใช้สมการของเชอร์เรอร์ (Scherrer's equation) ดังสมการที่ 2.6

$$D = \frac{K\lambda}{\beta \cos\theta} \quad (2.6)$$

เมื่อ	D	=	ขนาดเฉลี่ยของผลึก
	K	=	ค่าคงที่ในช่วง 0.87-1
	$\lambda$	=	ความยาวคลื่นของรังสีเอ็กซ์
	$\theta$	=	มุมของการเลี้ยวเบน
	$\beta$	=	ความกว้างของพีคที่ตำแหน่งครึ่งหนึ่งของความสูง (Full Width at Half Maximum; FWHM)

### 2.3.2 การวิเคราะห์สมบัติทางพื้นผิวและโครงสร้างจุลภาคด้วยเทคนิคกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด (Scanning electron microscopy; SEM)

กล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราดใช้สำหรับศึกษารายละเอียดของโครงสร้างภายนอกหรือผิวของตัวอย่าง ดังนั้นตัวอย่างไม่จำเป็นต้องตัดให้บาง สามารถใช้ศึกษาตัวอย่างที่มีขนาดใหญ่ได้ ภาพที่ได้จากกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราดจะเป็นภาพเสมือน 3 มิติ ที่มีความลึกและมีความสามารถในการแยกชัดของลักษณะพื้นผิวของชิ้นงานได้ดีอีกด้วย [44]

#### 2.3.2.1 หลักการทำงาน

อิเล็กตรอนปฐมภูมิ (Primary electron) จากแหล่งกำเนิดอิเล็กตรอน (Electron gun) ซึ่งเป็นขั้วแคโทดจะถูกเร่งด้วยศักย์ไฟฟ้าสูงที่สามารถปรับค่าได้ จากนั้นจึงถูกดึงดูดลงสู่ด้านล่างโดยแผ่นแอโนด (Anode plate) ภายใต้ภาวะความดันสุญญากาศ และมีชุดคอนเดนเซอร์เลนส์ (Condenser lens) ที่จะปรับลำอิเล็กตรอนให้มีขนาดเล็กลงเพื่อเป็นการเพิ่มความเข้มของลำอิเล็กตรอน จากนั้นลำอิเล็กตรอนจะวิ่งลงสู่ด้านล่างผ่านเลนส์วัตถุ (Objective lens) ซึ่งทำหน้าที่ในการปรับลำอิเล็กตรอนปฐมภูมิให้มีจุดโฟกัสบนผิวตัวอย่างพอดี และลำอิเล็กตรอนที่ตกกระทบผิววัตถุหรือตัวอย่างจะมีขนาดในช่วง 5–200 นาโนเมตร โดยมีชุดขดลวดควบคุมการกราด (Scanning coil) ทำหน้าที่ในการควบคุมทิศทางการเคลื่อนที่ของลำอิเล็กตรอนบนพื้นผิวตัวอย่าง ขณะที่ลำอิเล็กตรอนกระทบผิว

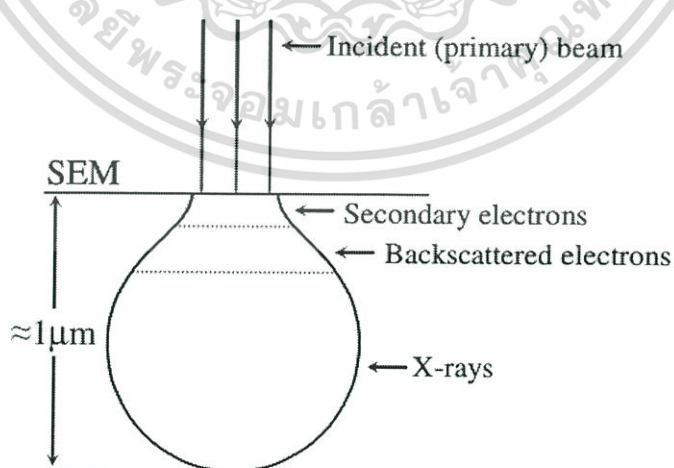
เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

ตัวอย่างจะเกิดอันตรกิริยาระหว่างอิเล็กตรอนปฐมภูมิกับอะตอมของธาตุในวัตถุหรือตัวอย่าง ทำให้เกิดอิเล็กตรอนทุติยภูมิ (Secondary electron) ซึ่งสัญญาณจากอิเล็กตรอนทุติยภูมินี้จะถูกบันทึกและแปลงไปเป็นสัญญาณทางอิเล็กทรอนิกส์ และถูกนำไปสร้างเป็นภาพบนจอภาพ โดยสัญญาณอิเล็กตรอนมีด้วยกัน 3 ประเภท [44]

1) สัญญาณภาพจากอิเล็กตรอนกระเจิงกลับ (Backscattered electron image; BEI) หรือเป็นกลุ่มอิเล็กตรอนที่เกิดการกระเจิงมุมสูง (มากกว่า 90 องศา) สูญเสียพลังงานให้กับอะตอมในชิ้นงานเพียงบางส่วน และกระเจิงกลับออกมา ซึ่งมีพลังงานสูงกว่าอิเล็กตรอนทุติยภูมิ เกิดที่พื้นผิวระดับลึกกว่า 10 นาโนเมตร

2) สัญญาณภาพจากอิเล็กตรอนทุติยภูมิ (Secondary electron image; SEI) เกิดที่พื้นผิวระดับไม่ลึก (ไม่เกิน 10 นาโนเมตร) โดยเกิดกับธาตุที่มีแรงยึดเหนี่ยวอิเล็กตรอนที่ผิวต่ำ ให้ข้อมูลลักษณะพื้นผิว และเป็นสัญญาณที่นำมาสร้างภาพที่ใช้งานแพร่หลายมากที่สุด

3) สัญญาณภาพจากรังสีเอ็กซ์ (X-ray image; XRI) รังสีเอ็กซ์มีลักษณะเฉพาะเป็นคลื่นแม่เหล็ก ไฟฟ้าที่เกิดจากอิเล็กตรอนในระดับชั้นโคจรต่างๆ ถูกกระตุ้นหรือได้รับพลังงานมากพอจนหลุดออกจากวงโคจร ทำให้อิเล็กตรอนจากชั้นโคจรถัดไปเข้ามาแทนที่ และต้องลดระดับพลังงานภายในลง เนื่องจากอิเล็กตรอนที่ถูกดึงมาแทนมีระดับพลังงานสูงกว่า โดยการปล่อยพลังงานส่วนเกินออกมาในรูปคลื่นแม่เหล็กไฟฟ้า ซึ่งคลื่นแม่เหล็กไฟฟ้านี้มีความยาวคลื่นเฉพาะในแต่ละธาตุ จึงสามารถนำมาใช้ประโยชน์ในการวิเคราะห์ธาตุตามระดับพลังงานของตัวอย่างได้ ปริมาตรอันตรกิริยาจากสัญญาณต่างๆ ในกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราดดังแสดงในรูป 2.36



รูปที่ 2.36 ปริมาตรอันตรกิริยาจากสัญญาณต่างๆ [45]

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

### 2.3.3 การวิเคราะห์การดูดกลืนแสงด้วยเทคนิคยูวี-วิสิเบิลสเปกโตรสโกปี (UV-VIS Spectroscopy)

การดูดกลืนแสงหรือรังสีที่อยู่ในช่วงอัลตราไวโอเล็ตและวิสิเบิล ซึ่งอยู่ในช่วงความยาวคลื่นประมาณ 190-800 นาโนเมตร ของสารเคมีนั้นส่วนใหญ่ได้แก่ สารอินทรีย์ สารประกอบเชิงซ้อน และสารอนินทรีย์ ทั้งที่มีสีและไม่มีสี สมบัติของสารดังกล่าวนี้ได้นำมาใช้วิเคราะห์ทั้งในเชิงคุณภาพและเชิงปริมาณอย่างกว้างขวาง เพราะวิธีนี้ให้ความเที่ยงตรงและแม่นยำ และมีสภาพไว (Sensitivity) สูง โดยอาจทำการวิเคราะห์อยู่ในรูปของธาตุหรือโมเลกุลก็ได้ แต่ในกรณีที่จะนำไปพิสูจน์ว่าสารตัวนั้นเป็นสารอะไร มีโครงสร้างอย่างไร อาจจะต้องใช้เทคนิคอย่างอื่นเข้าช่วยด้วย โดยทั่วไปเทคนิคการวิเคราะห์นี้บางครั้งนิยมเรียกว่า ยูวี-วิสิเบิลสเปกโตรสโกปี ถ้าสารที่ทำการวิเคราะห์มีสีหรือทำให้เกิดสีขึ้น สารที่มีสีนั้นจะดูดกลืนแสงในช่วงวิสิเบิล อาจเรียกว่า คัลเลอร์ิเมตรี (Colorimetry) เมื่อให้ลำแสงที่เคลื่อนที่อย่างต่อเนื่องกันผ่านเข้าไปในวัตถุใสจะพบว่าแสงบางส่วนถูกดูดกลืน บางส่วนเกิดการสะท้อน บางส่วนกระเจิง และบางส่วนทะลุออกไป ถ้าให้แสงทะลุออกไปนั้นผ่านเข้าเครื่องกระจายแสง (เช่น ปริซึมหรือเกรตติง) สเปกตรัมจะหายไปส่วนหนึ่ง ส่วนที่หายไปนี้เรียกว่า สเปกตรัมการดูดกลืน (Absorption spectrum) พลังงานที่ดูดกลืนไปนั้นจะทำให้โมเลกุลหรืออะตอมเปลี่ยนระดับพลังงานจากสถานะพื้น (Ground state) ไปยังสถานะกระตุ้น (Excited state)

คุณสมบัติในการดูดกลืนแสงของสารเมื่อโมเลกุลของตัวอย่างถูกฉายด้วยแสงที่มีพลังงานเหมาะสม จะทำให้อิเล็กตรอนภายในอะตอมเกิดการดูดกลืนแสงแล้วเปลี่ยนสถานะไปอยู่ในชั้นที่มีระดับพลังงานสูงกว่า เมื่อทำการวัดปริมาณของแสงที่ผ่านหรือสะท้อนมาจากตัวอย่างเทียบกับแสงจากแหล่งกำเนิดที่มีความยาวคลื่นค่าต่างๆ ตามกฎของเบียร์-แลมเบิร์ต (Beer-Lambert) ค่าการดูดกลืนแสง (Absorbance) ของสารจะแปรผันกับจำนวนโมเลกุลที่มีการดูดกลืนแสง ดังนั้นจึงสามารถใช้เทคนิคนี้ในการระบุชนิดและปริมาณของสารต่างๆ ที่มีอยู่ในตัวอย่างได้

#### 2.3.3.1 ส่วนประกอบของเครื่องสเปกโตรโฟโตมิเตอร์

1) แหล่งกำเนิดแสง (Light source) แหล่งกำเนิดแสงในเครื่องสเปกโตรโฟโตมิเตอร์จะต้องให้รังสีในช่วงความยาวคลื่นที่ต้องการอย่างต่อเนื่องและคงที่ตลอดเวลา รวมทั้งมีความเข้มแสงที่มากพอ สำหรับความยาวคลื่นในช่วงอัลตราไวโอเล็ตจะใช้หลอดดีวเทอเรียมเป็นแหล่งกำเนิดแสง ซึ่งให้แสงอยู่ในช่วง 185-375 นาโนเมตร ส่วนหลอดทั้งสแตนจะให้ความยาวคลื่นครอบคลุมช่วงแสงที่มองเห็นได้คือตั้งแต่ 320-2500 นาโนเมตร

2) ตัวแยกแสง (Monochromator) ส่วนประกอบนี้เป็นส่วนที่ใช้ควบคุมแสง โดยจะทำให้แสงที่ออกมาจากต้นกำเนิดแสง ซึ่งเป็นโพลีโครมาติกให้เป็นแสงโมโนโครมาติก ซึ่งเป็นแถบแสงแคบๆ หรือมีความยาวคลื่นเดียว ใช้ฟิลเตอร์ (กระจกสี) ปริซึม (Prism) หรือเกรตติง (Grating)

3) เซลล์ที่ใช้บรรจุสารละลายตัวอย่างหรือคิวเวทท์ (Cell or Cuvette) มีหลายแบบหลายขนาดขึ้นกับการใช้งาน หลักสำคัญในการเลือกใช้คือ การวัดในช่วงแสงอัลตราไวโอเล็ต จะต้องใช้เซลล์ที่ทำจากควอตซ์ (Quartz) เท่านั้น เนื่องจากสามารถดูดกลืนแสงในช่วงอัลตราไวโอเล็ตได้ ส่วนเซลล์ที่ทำจากแก้วจะใช้วัดในช่วงแสงที่มองเห็นได้

4) ตัวรับสัญญาณ (Detector) ทำหน้าที่ในการวัดความเข้มของรังสีที่ถูกดูดกลืนโดยการแปลงพลังงานคลื่นรังสีเป็นพลังงานไฟฟ้า เครื่องตรวจจับสัญญาณที่ดีต้องมีสภาพไวสูง นั่นคือ แม้ปริมาณแสงจะเปลี่ยนไปเล็กน้อยก็สามารถตรวจจับสัญญาณความแตกต่างได้ เครื่องวัดแสงที่ยังนิยมกันอยู่ในปัจจุบัน คือ หลอดโฟโตมัลติพลายเออร์ (Photomultiplier tube; PMT) และเครื่องวัดแสงชนิดซิลิกอนไดโอด (Silicon diode detector) [46]

#### 2.3.4 การวิเคราะห์สถานะออกซิเดชันของอะตอมด้วยเทคนิคเอ็กซ์เรย์ โฟโตอิเล็กตรอนสเปกโตรสโคปี (X-ray Photoelectron Spectroscopy; XPS)

เทคนิคเอ็กซ์เรย์ โฟโตอิเล็กตรอน สเปกโตรสโคปี เป็นเทคนิคที่วิเคราะห์ได้ทั้งเชิงคุณภาพและเชิงปริมาณ โดยสามารถให้ข้อมูลทางเคมีที่ระดับผิวของวัสดุในหลายแง่มุม เช่น ชนิดและจำนวนธาตุองค์ประกอบ โครงสร้างทางเคมี ชนิดพันธะทางเคมี และสถานะออกซิเดชันของอะตอม เป็นต้น โดยศึกษาจากค่าพลังงานยึดเหนี่ยว (Binding energy) ของโฟโตอิเล็กตรอนที่ปลดปล่อยออกมาจากอะตอมในสารตัวอย่าง นอกจากนี้เทคนิคเอ็กซ์เรย์ โฟโตอิเล็กตรอน สเปกโตรสโคปี ยังใช้วิเคราะห์วัสดุได้มากมายหลายชนิด ทั้งสารประกอบอินทรีย์และอนินทรีย์ โลหะผสม สารกึ่งตัวนำ แก้ว พลาสติก กระจก พอลิเมอร์ เซรามิก เป็นต้น

เทคนิคเอ็กซ์เรย์ โฟโตอิเล็กตรอน สเปกโตรสโคปี เป็นการศึกษาเฉพาะที่พื้นผิวของสารตัวอย่าง เนื่องจากอิเล็กตรอนที่ความลึกจากพื้นผิวประมาณ 10 นาโนเมตรเท่านั้นที่สามารถถูกกระตุ้นด้วยพลังงานโฟตอน การวัดพลังงานของโฟโตอิเล็กตรอนที่หลุดออกไปสามารถนำมาวาดเป็นกราฟในรูปของสเปกตรัมที่เป็นชุดของพีค โดยพลังงานยึดเหนี่ยวที่ปรากฏในพีคนั้นจะเป็นลักษณะเฉพาะของแต่ละธาตุ ทำให้สามารถบ่งบอกถึงชนิดของธาตุที่มีอยู่ในสารตัวอย่างใด ซึ่งสภาวะทางเคมีและเลขออกซิเดชันของอะตอมที่ปลดปล่อยโฟโตอิเล็กตรอนออกมาจะมีผลต่อรูปร่างของพีคและค่าพลังงานยึดเหนี่ยวในขณะที่ความสูงของพีคมีความสัมพันธ์โดยตรงกับปริมาณของธาตุที่มีอยู่ในสารตัวอย่าง [47]

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้าไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้คัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

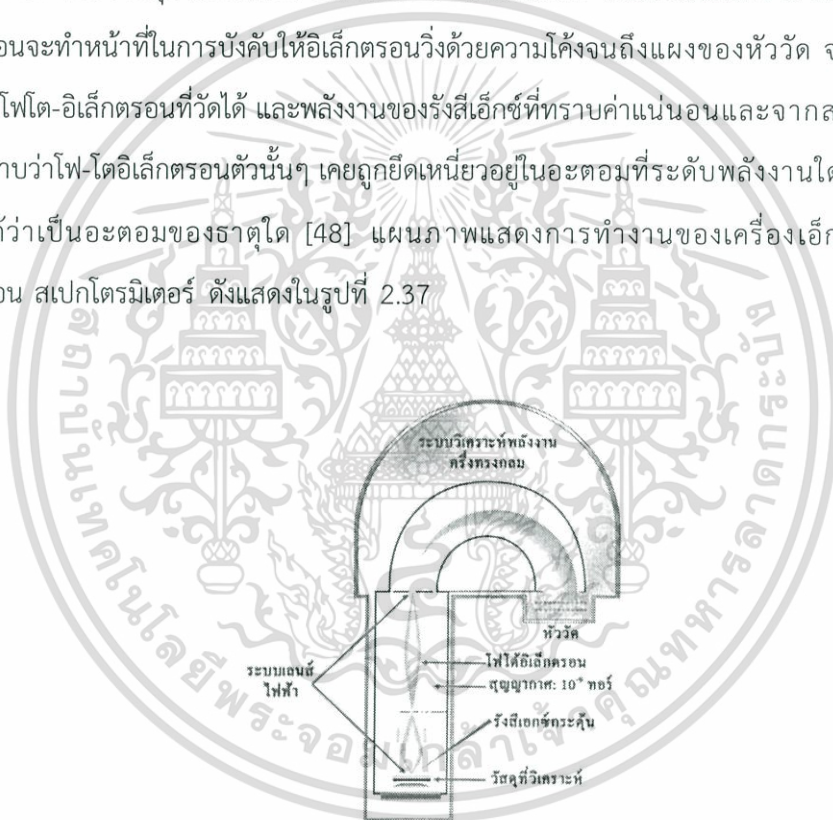
### 2.3.4.1 หลักการทำงาน

เริ่มจากการยิงรังสีเอ็กซ์พลังงานเดี่ยวไปที่วัสดุที่ต้องการวิเคราะห์ โดยรังสีเอ็กซ์นี้จะทราบค่าพลังงานที่แน่นอนและเป็นรังสีเอ็กซ์ที่อยู่ในกลุ่มซอฟต์แวร์เอ็กซ์เรย์ (Soft x-ray) เพื่อกระตุ้นให้เกิดโฟโตอิเล็กตรอน ซึ่งมีพลังงานจลน์เป็นไปตามสมการที่ 2.7

$$\text{พลังงานจลน์ของโฟโตอิเล็กตรอน} = \text{พลังงานของรังสีเอ็กซ์} - \text{พลังงานยึดเหนี่ยวของ} \quad (2.7)$$

อิเล็กตรอนในอะตอม

โฟโตอิเล็กตรอนที่เกิดขึ้นจากผิววัสดุจะถูกรวบรวมและโฟกัสไปที่รูปิดตรงปากทางเข้าของระบบวิเคราะห์พลังงานของอนุภาคอิเล็กตรอนด้วยระบบเลนส์ไฟฟ้า โดยระบบวิเคราะห์พลังงานของอิเล็กตรอนจะทำหน้าที่ในการบังคับให้อิเล็กตรอนวิ่งด้วยความโค้งจนถึงแผงของหัววัด จากพลังงานจลน์ของโฟโตอิเล็กตรอนที่วัดได้ และพลังงานของรังสีเอ็กซ์ที่ทราบค่าแน่นอนและจากสมการที่ 2.7 ทำให้ทราบว่าโฟโตอิเล็กตรอนตัวนั้นๆ เคยถูกยึดเหนี่ยวอยู่ในอะตอมที่ระดับพลังงานใด และทำให้ทราบได้ว่าเป็นอะตอมของธาตุใด [48] แผนภาพแสดงการทำงานของเครื่องเอ็กซ์เรย์ โฟโตอิเล็กตรอน สเปกโตรมิเตอร์ ดังแสดงในรูปที่ 2.37



รูปที่ 2.37 แผนภาพแสดงการทำงานของเครื่องเอ็กซ์เรย์ โฟโตอิเล็กตรอน สเปกโตรมิเตอร์ (ดัดแปลงจาก [48])

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

## บทที่ 3

### วิธีการดำเนินงานวิจัย

งานวิจัยนี้ได้ศึกษาถึงการลดขนาดอนุภาคของสารประกอบออกไซด์เชิงซ้อนให้มีขนาดระดับนาโนเมตรด้วยเกลือคลอไรด์ ซึ่งสารประกอบออกไซด์เชิงซ้อนที่งานวิจัยนี้ได้เลือกมาทำการทดลอง ได้แก่ แบเรียมเซอร์โคเนต ( $\text{BaZrO}_3$ ) และแบเรียมไทเทเนตเพียโซอิเล็กทริกไร้สารตะกั่ว (BT-BZ-CT) โดยขั้นแรกคือการเตรียมด้วยกระบวนการปฏิกิริยาสถานะของแข็ง จากนั้นจึงนำมาเผาให้ความร้อนร่วมกับเกลือคลอไรด์เพื่อทำการลดขนาดอนุภาค นอกจากนี้ยังมีการนำวัสดุที่เป็นเซรามิกทางชีวภาพ หรือสารไฮดรอกซีแอปพาไทต์มาทำการลดขนาดอนุภาคด้วยเกลือคลอไรด์เช่นกัน โดยจะเริ่มต้นอธิบายตั้งแต่ สารเคมีที่ใช้ในการทดลอง อุปกรณ์และเครื่องมือ การเตรียมผลึกด้วยวิธีปฏิกิริยาสถานะของแข็ง โดยทำการศึกษาสมบัติทางโครงสร้างของสารประกอบที่เตรียมได้ด้วยเครื่องวัดการเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์และศึกษารายละเอียดของลักษณะพื้นผิว รวมไปถึงกลไกในการเกิดปฏิกิริยาของสารประกอบที่เตรียมได้กับเกลือคลอไรด์ด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด ทั้งยังมีการวิเคราะห์การดูดกลืนแสงด้วยเครื่องยูวี-วิสิเบิล สเปกโตรโฟโตมิเตอร์ และวิเคราะห์สถานะออกซิเดชันของอะตอม ด้วยเครื่องเอ็กซ์เรย์ โฟโตอิเล็กตรอน สเปกโตรมิเตอร์

#### 3.1 สารเคมีที่ใช้ในการทดลอง

3.1.1 แบเรียมคาร์บอเนต (Barium carbonate;  $\text{BaCO}_3$ ) ความบริสุทธิ์ร้อยละ 99.9 ผลิตโดย บริษัท Inframat ประเทศสหรัฐอเมริกา

3.1.2 เซอร์โคเนียมไดออกไซด์ (Zirconium dioxide;  $\text{ZrO}_2$ ) ความบริสุทธิ์ร้อยละ 99.9 ผลิตโดยบริษัท Inframat ประเทศสหรัฐอเมริกา

3.1.3 เอทิลแอลกอฮอล์ (Ethyl alcohol;  $\text{C}_2\text{H}_6\text{O}$ )

3.1.4 โซเดียมคลอไรด์ (Sodium chloride;  $\text{NaCl}$ ) ความบริสุทธิ์ร้อยละ 99.5 ผลิตโดยบริษัท Loba Chemie ประเทศอินเดีย

3.1.5 โพแทสเซียมคลอไรด์ (Potassium chlorid;,  $\text{KCl}$ ) ความบริสุทธิ์ร้อยละ 99.5 ผลิตโดยบริษัท Univar ประเทศสหรัฐอเมริกา

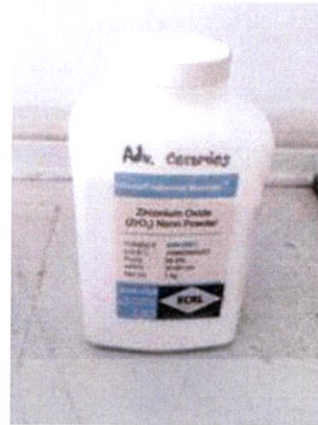
เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

## 3.2 อุปกรณ์และเครื่องมือที่ใช้ในการทดลอง

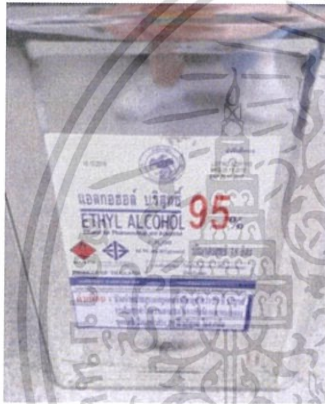
- 3.2.1 เตาเผาสาร ผลิตโดยบริษัท Nabertherm ประเทศเยอรมัน
- 3.2.2 เตาอบความร้อน ผลิตโดยบริษัท Fisher Scientific ประเทศอังกฤษ
- 3.2.3 ถ้วยอะลูมินา (Alumina crucible) พร้อมฝาปิด
- 3.2.4 ขวดพลาสติกสำหรับบดผสม
- 3.2.5 ลูกบดเซอร์โคเนียทรงกลม (Zirconia milling media)
- 3.2.6 เครื่องบดย่อยแบบกระแทก (Vibro-milling) ผลิตโดย SWECO ประเทศสหรัฐอเมริกา
- 3.2.7 บีกเกอร์ขนาดต่างๆ
- 3.2.8 ซ้อนตักสาร
- 3.2.9 เครื่องชั่งละเอียด 4 ตำแหน่ง รุ่น GR-200 ยี่ห้อ AND
- 3.2.10 เครื่องกวนผสมแบบแม่เหล็กเหนียวนำพร้อมแท่งแม่เหล็ก (Magnetic stirrer)
- 3.2.11 ครกบดสาร (Agate mortar)
- 3.2.12 เครื่องวิเคราะห์สมบัติทางโครงสร้าง (X-ray diffractometer; XRD) รุ่น D8 Advance ผลิตโดยบริษัท Bruker-AXS
- 3.2.13 เครื่องวิเคราะห์สมบัติทางพื้นผิว (Scanning electron microscope; SEM) รุ่น JEOL ผลิตโดยบริษัท JSM-6335F
- 3.2.14 เครื่องอัลตราไวโอเล็ต วิสิเบิลสเปกโตรโฟโตมิเตอร์ (UV-Vis spectrophotometer) รุ่น T60 ยี่ห้อ PG
- 3.2.15 เครื่องเอ็กซ์เรย์ โฟโตอิเล็กตรอน สเปกโตรมิเตอร์ (X-ray photoelectron spectrophotometer; XPS) รุ่น PHI500VersaProbl@Ulvac-PHI ผลิตโดยประเทศญี่ปุ่น



(a)



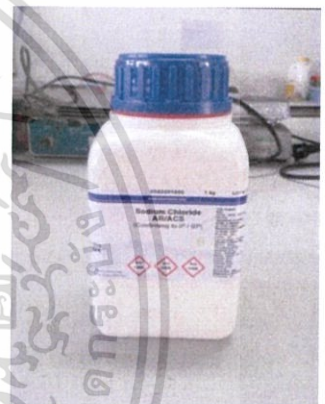
(b)



(c)



(d)



(e)

รูปที่ 3.1 แสดงสารเคมีที่ใช้ในการทดลอง (a) แบเรียมคาร์บอเนต (b) เซอร์โคเนียมไดออกไซด์ (c) เอทิลแอลกอฮอล์ (d) โซเดียมคลอไรด์ และ (e) โพแทสเซียมคลอไรด์

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้



รูปที่ 3.2 แสดงอุปกรณ์ที่ใช้ในการทดลอง (a) เตาเผาสาร (b) เตาอบความร้อน (c) เครื่องกวนผสมแบบแม่เหล็กเหนียวนำพร้อมแท่งแม่เหล็ก (d) เครื่องบดย่อยแบบกระแทก และ (e) เครื่องชั่งละเอียด 4 ตำแหน่ง

### 3.3 การเตรียมสารแบเรียมเซอร์โคเนตด้วยวิธีปฏิกิริยาสถานะของแข็ง

การเตรียมสารแบเรียมเซอร์โคเนตจากสารตั้งต้น แบเรียมคาร์บอเนต และเซอร์โคเนียมไดออกไซด์ด้วยการบดผสมด้วยลูกบดเซอร์โคเนียทรงกลม โดยใช้เครื่องบดย่อยแบบกระแทก เพื่อให้ได้สารแบเรียมเซอร์โคเนต โดยใช้เอทิลแอลกอฮอล์เป็นตัวกลางที่ช่วยให้สารเกิดการกระจายตัวได้ดี โดยผสมตั้งอัตราส่วนในสมการที่ 3.1



เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

จากนั้นนำสารผสมดังกล่าวมาทำให้แห้งโดยการปั่นกวนด้วยแท่งแม่เหล็กพร้อมกับให้ความร้อนจนกระทั่งสารเริ่มแห้งหมด จึงนำไปอบให้แห้งในตู้อบ และนำสารที่ได้มาให้ปฏิกิริยาความร้อนด้วยกระบวนการเผา มีการให้อุณหภูมิโดยมีอัตราการเพิ่มของอุณหภูมิที่  $10\text{ }^{\circ}\text{C}$  ต่อนาที หลังจากนั้นคงอุณหภูมิ  $1450\text{ }^{\circ}\text{C}$  เป็นเวลา 12 ชั่วโมง

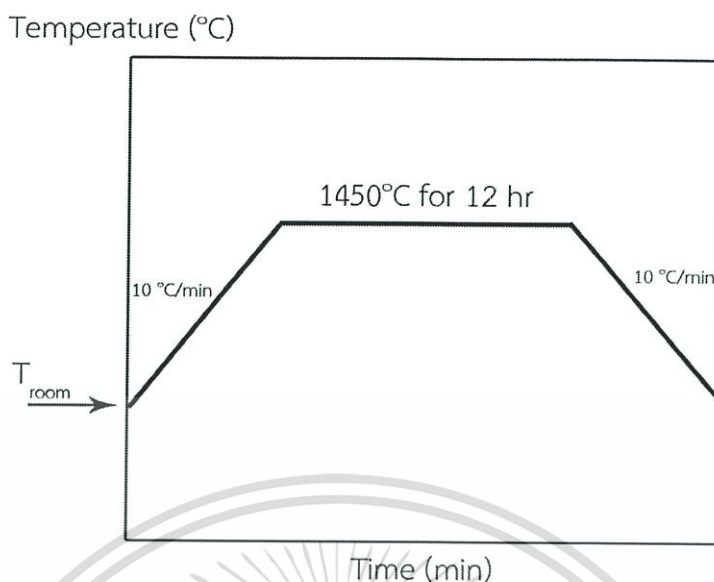
### 3.3.1 ขั้นตอนในการเตรียมสารแบเรียมเซอร์โคเนตด้วยวิธีปฏิกิริยาสถานะของแข็ง

- 1) เตรียมสารแบเรียมคาร์บอเนต (Barium carbonate;  $\text{BaCO}_3$ ) จำนวน 14.271 กรัม และสารเซอร์โคเนียมไดออกไซด์ (Zirconium dioxide;  $\text{ZrO}_2$ ) จำนวน 8.911 กรัม บรรจุลงในขวดพลาสติกสำหรับบดผสม
- 2) เติมเอทิลแอลกอฮอล์ให้ท่วมลูกบดที่อยู่ในขวดพลาสติก
- 3) นำขวดพลาสติกที่บรรจุสารละลายในข้อ 1 ไปเข้าเครื่องบดย่อยแบบกระแทก เป็นเวลา 2 ชั่วโมง
- 4) นำสารละลายมาทำให้แห้งด้วยการปั่นกวนด้วยแท่งแม่เหล็กพร้อมกับให้ความร้อนจนกระทั่งสารเริ่มแห้งหมด
- 5) จากนั้นนำสารที่ได้ไปทำการอบให้แห้งในตู้อบสารที่อุณหภูมิประมาณ  $100\text{ }^{\circ}\text{C}$  เป็นเวลา 12 ชั่วโมง
- 6) จากนั้นนำสารที่ได้ทั้งหมดไปเข้าสู่กระบวนการเผาที่อุณหภูมิ  $1450\text{ }^{\circ}\text{C}$  เป็นเวลา 12 ชั่วโมง จะได้สารแบเรียมเซอร์โคเนตที่มีลักษณะเป็นผงสีขาว ดังแสดงในรูปที่ 3.3



รูปที่ 3.3 แสดงผงแบเรียมเซอร์โคเนตที่เตรียมได้จากวิธีปฏิกิริยาสถานะของแข็ง โดยการเผาที่อุณหภูมิ  $1450\text{ }^{\circ}\text{C}$  เวลา 12 ชั่วโมง

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้



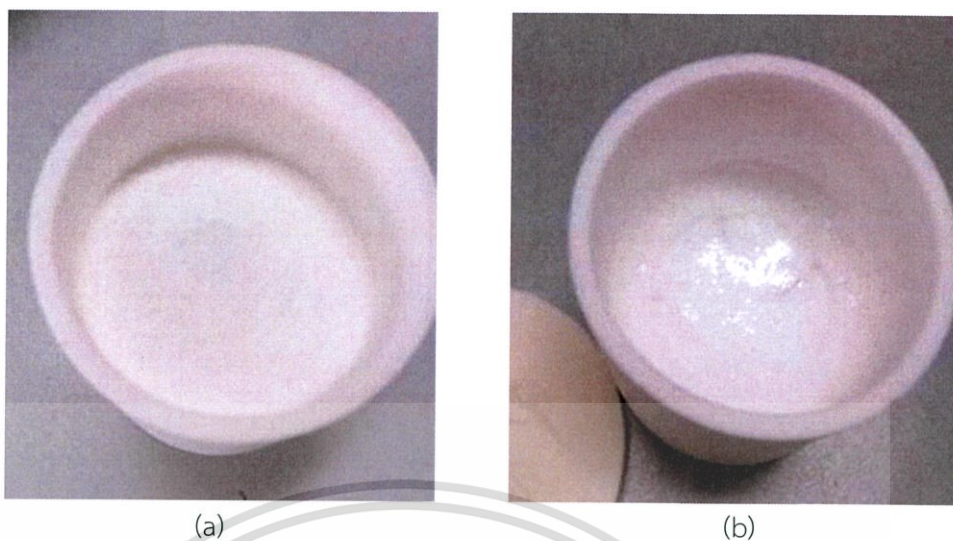
รูปที่ 3.4 แสดงแผนผังเงื่อนไขอุณหภูมิที่ใช้ในการเผาแคลไซน์ของแบเรียมเซอร์โคเนต

### 3.4 การลดขนาดอนุภาคของสารประกอบออกไซด์เชิงซ้อนแบเรียมเซอร์โคเนตโดยใช้เกลือคลอไรด์

#### 3.4.1 ขั้นตอนในการลดขนาดอนุภาคแบเรียมเซอร์โคเนตด้วยเกลือคลอไรด์

- 1) นำผงแบเรียมเซอร์โคเนต (Barium zirconate; BaZrO<sub>3</sub>) ที่เตรียมได้จากวิธีปฏิกิริยาสถานะของแข็งมาจำนวน 0.5 กรัม โซเดียมคลอไรด์ (Sodium chloride; NaCl) และโพแทสเซียมคลอไรด์ (Potassium chloride; KCl) อย่างละ 25 กรัม
- 2) นำสารทั้ง 3 ชนิดมาผสมรวมกันในครกบดสาร และบรรจุลงในถ้วยอะลูมินา
- 3) จากนั้นนำสารผสมในถ้วยอะลูมินาไปเข้าสู่กระบวนการเผาเป็นเวลา 4 ชั่วโมง ที่อุณหภูมิ 800 900 1000 และ 1200 °C ตามลำดับ
- 4) หลังจากผ่านขั้นตอนการเผา จึงนำสารในถ้วยอะลูมินามากรองด้วยชุดกรองลดความดัน และล้างสารด้วยน้ำกลั่นต้มสุกเพื่อล้างเกลือคลอไรด์ ตรวจสอบปริมาณคลอไรด์ว่าหลงเหลืออยู่ในสารแบเรียมเซอร์โคเนตหรือไม่ด้วยซิลเวอร์ไนเตรด จากนั้นนำสารไปอบให้แห้งที่อุณหภูมิ 100 °C เป็นเวลา 24 ชั่วโมง จะได้สารที่แห้งและเป็นผงละเอียดสีขาว

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้



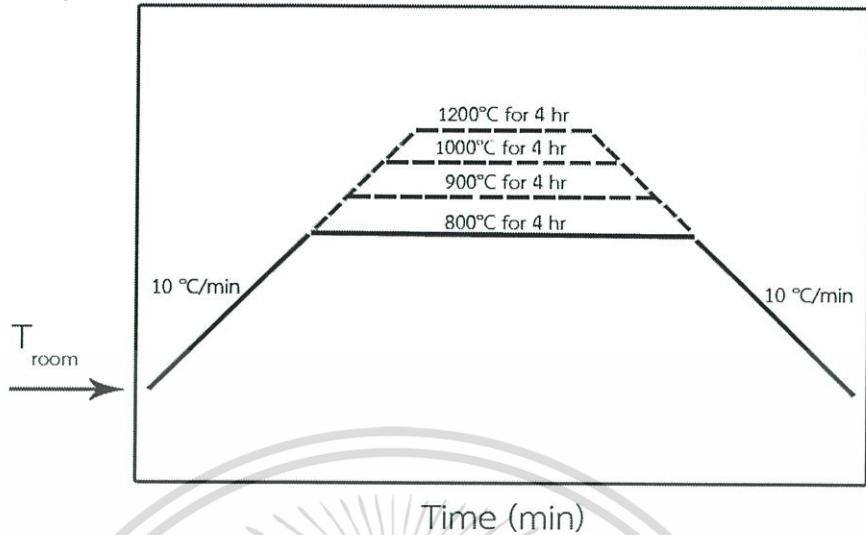
รูปที่ 3.5 แสดงภาพแบเรียมเซอร์โคเนตที่ถูกบดผสมรวมกับเกลือคลอไรด์ (a) ก่อนนำไปเผา (b) หลังจากการเผา



รูปที่ 3.6 แสดงภาพของ (a) ผงแบเรียมเซอร์โคเนตที่บดรวมกับเกลือคลอไรด์ และ (b) ผงแบเรียม-เซอร์โคเนตหลังจากทำการลดขนาดรวมกับเกลือคลอไรด์

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

Temperature (°C)



รูปที่ 3.7 แผนผังเงื่อนไขอุณหภูมิที่ใช้ในการเผาแบบเรียงเซอร์โคเนตกับเกลือคลอไรด์ที่อุณหภูมิ 800 900 1000 และ  $1200\text{ }^{\circ}\text{C}$

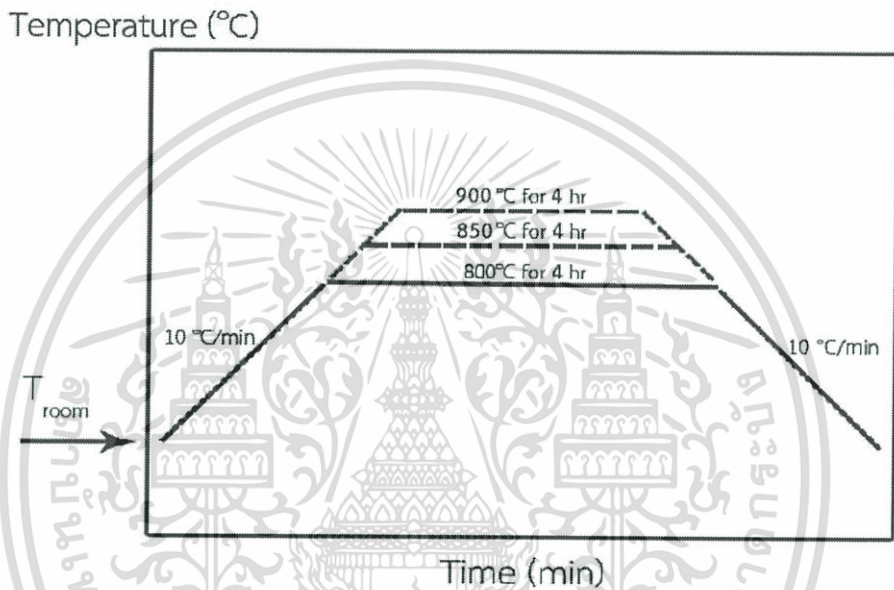
### 3.5 การลดขนาดอนุภาคของสารประกอบออกไซด์เชิงซ้อนแบเรียมไทเทเนตเพียโซอิเล็กทริกไร้สารตะกั่วและสารไฮดรอกซีแอสปาไทต์ด้วยเกลือคลอไรด์

#### 3.5.1 ขั้นตอนในการลดขนาดอนุภาคของแบเรียมไทเทเนตเพียโซอิเล็กทริกไร้สารตะกั่วและสารไฮดรอกซีแอสปาไทต์ด้วยเกลือคลอไรด์

- 1) นำผงแบเรียมไทเทเนตเพียโซอิเล็กทริกไร้สารตะกั่ว (BT-BZ-CT) ที่สังเคราะห์มาจากวิธีปฏิกิริยาสถานะของแข็ง เช่นเดียวกับกับสารไฮดรอกซีแอสปาไทต์ ( $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3(\text{OH})$ ) จำนวน 0.5 กรัม โซเดียมคลอไรด์ (Sodium chloride; NaCl) และโพแทสเซียมคลอไรด์ (Potassium chloride; KCl) อย่างละ 25 กรัม
- 2) นำสารทั้ง 3 ชนิดมาผสมรวมกันในครกบดสาร และบรรจุลงในถ้วยอะลูมินา
- 3) จากนั้นนำสารผสมในถ้วยอะลูมินาไปเข้าสู่กระบวนการเผาเป็นเวลา 4 ชั่วโมง ที่อุณหภูมิ 800 850 และ  $900\text{ }^{\circ}\text{C}$  ตามลำดับ ส่วนสารผสมระหว่างสารไฮดรอกซีแอสปาไทต์และเกลือคลอไรด์จะนำเข้าสู่กระบวนการเผาเป็นเวลา 4 ชั่วโมง ที่อุณหภูมิ 800 900 และ  $1000\text{ }^{\circ}\text{C}$

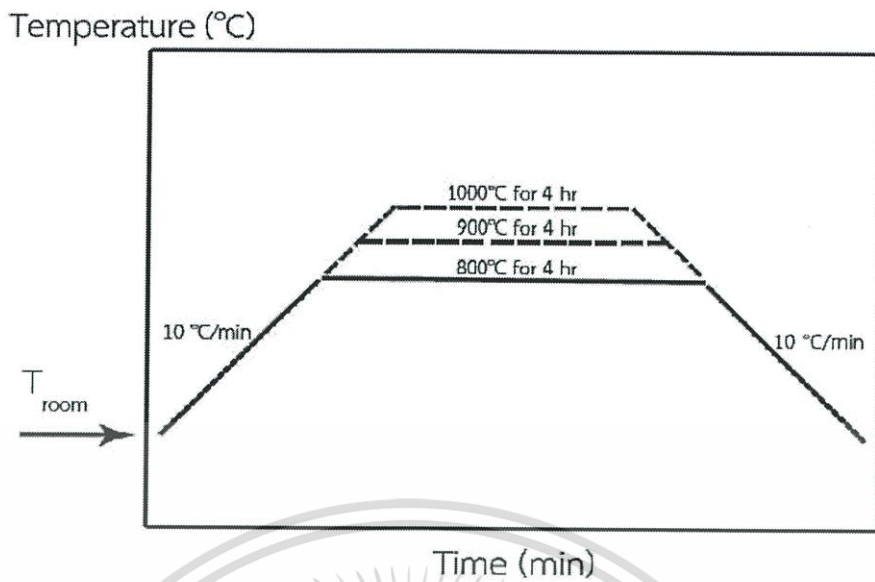
เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้าไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

- 4) หลังจากผ่านขั้นตอนการเผา จึงนำสารผสมในถ้วยอะลูมินามากรองด้วยชุดกรองลดความดันและล้างด้วยน้ำกลั่นต้มสุกเพื่อล้างเกลือคลอไรด์ ตรวจสอบปริมาณคลอไรด์ว่าหลงเหลืออยู่ในแบเรียมไทเทเนตเพียโซอิเล็กทริกไร้สารตะกั่ว และสารไฮดรอกซีแอปาทิตหรือไม่ด้วยซิลเวอร์ไนเตรต จากนั้นนำสารไปอบให้แห้งที่อุณหภูมิ 100 °C เป็นเวลา 24 ชั่วโมง จะได้สารที่แห้งและเป็นผงละเอียดสีขาว



รูปที่ 3.8 แผนผังเงื่อนไขอุณหภูมิที่ใช้ในการเผาแบเรียมไทเทเนตเพียโซอิเล็กทริกไร้สารตะกั่วกับเกลือคลอไรด์ที่อุณหภูมิ 800-850 และ 900 °C

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้าไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้



รูปที่ 3.9 แผนผังเงื่อนไขอุณหภูมิที่ใช้ในการเผาสารไฮดรอกซีแอกไซด์กับเกลือคลอไรด์ที่อุณหภูมิ 800 900 และ 1000 °C

### 3.6 ศึกษาผลึกในการลดขนาดอนุภาคของสารประกอบออกไซด์เชิงซ้อนแบเรียม-เซอร์โคเนตด้วยเกลือคลอไรด์

#### 3.6.1 ศึกษาผลึกการลดขนาดอนุภาคของแบเรียมเซอร์โคเนตด้วยเกลือคลอไรด์

นำแบเรียมเซอร์โคเนตที่เตรียมได้จากวิธีปฏิกิริยาสถานะของแข็ง 0.5 กรัม ผสมรวมกับ โซเดียมคลอไรด์ (Sodium chloride; NaCl) และโพแทสเซียมคลอไรด์ (Potassium chloride; KCl) อย่างละ 25 กรัม เช่นเดียวกับกับวิธีการในข้อ 3.4 โดยจะทำการเผาที่อุณหภูมิ 1000 °C โดยใช้เวลาในการเผาที่แตกต่างกันดังตาราง 3.1

ตารางที่ 3.1 แสดงเวลาที่ใช้ในการเผาแบเรียมเซอร์โคเนตกับเกลือคลอไรด์ที่อุณหภูมิ 1000 °C เพื่อศึกษาผลึกในการลดขนาดของเกลือคลอไรด์ต่อแบเรียมเซอร์โคเนต

เวลา	3	5	10	15	30	60	90	2	3	12	24	48
	นาที	นาที	นาที	นาที	นาที	นาที	นาที	ชม.	ชม.	ชม.	ชม.	ชม.

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

### 3.7 การวิเคราะห์โครงสร้างผลึก

การวิเคราะห์โครงสร้างผลึกด้วยเครื่องเอ็กซ์ เรย์ ดิฟแฟร็กโตมิเตอร์ (X-ray Diffractometer) โดยอาศัยหลักการเลี้ยวเบนและการกระเจิงของรังสีเอ็กซ์ โดยเมื่อรังสีเอ็กซ์ตกกระทบบนพื้นผิวของสารตัวอย่างจะเกิดการกระเจิงและเลี้ยวเบน โดยมุมเลี้ยวเบนจะขึ้นอยู่กับโครงสร้างของผลึกและระนาบที่รังสีเอ็กซ์ตกกระทบบ ดังนั้นเมื่อทราบมุมที่กระเจิงออกมาจะสามารถตรวจสอบได้ว่ามีรูปร่างโครงสร้างผลึกแบบใด โดยทำการวัดค่าความเข้มของรังสีที่สะท้อนออกมาที่มุมต่างๆ เปรียบเทียบกับข้อมูลมาตรฐานที่ทำการตรวจวัดโดยองค์กร ICDD

### 3.8 การวิเคราะห์พื้นผิวและโครงสร้างจุลภาค

การวิเคราะห์พื้นผิวและโครงสร้างจุลภาคเพื่อตรวจสอบโครงสร้างจุลภาคด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด (Scanning electron microscope) เพื่อเป็นข้อมูลในการอธิบายถึงลักษณะโครงสร้างจุลภาคและขนาดของสารที่สังเคราะห์ได้จากวิธีปฏิบัติวิธานของแข็งและสารที่ผ่านการนำไปเผาพร้อมกับเกลือคลอไรด์ โดยอาศัยลำอิเล็กตรอนส่องกราดลงบนพื้นผิวของสารตัวอย่างที่ต้องการทดสอบ เตรียมสารตัวอย่างโดยใช้เทปกาวแบบคาร์บอนเทป (Carbon tape) นำสารตัวอย่างปริมาณ เล็กน้อยโรยลงบนเทปกาวคาร์บอนกระจายให้ทั่วทั้งแผ่น และเกลี่ยให้บางที่สุด เตรียมสตั๊ป (Stub) หรือที่รองรับสารตัวอย่าง แล้วนำเทปกาวคาร์บอนติดลงบนสตั๊ป จากนั้นทำการเคลือบทองให้แพร่กระจายติดกับสารตัวอย่าง แล้วนำไปวิเคราะห์ด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด

### 3.9 การวิเคราะห์การดูดกลืนแสง

การวิเคราะห์การดูดกลืนแสงด้วยเครื่องยูวี-วิสิเบิล สเปกโตรโฟโตมิเตอร์ (UV-VIS spectrophotometer) โดยอาศัยการตรวจวัดปริมาณแสงและค่าความเข้มในช่วงรังสียูวีและช่วงแสงขาวที่ทะลุผ่านหรือถูกดูดกลืนโดยตัวอย่างที่วางอยู่ในเครื่องมือ โดยที่ความยาวคลื่นแสงจะมีความสัมพันธ์กับปริมาณและชนิดของสารที่อยู่ในตัวอย่าง เตรียมตัวอย่างโดยการละลายสารแบเรียมเซอร์โคเนต 0.00553 กรัม โดยใช้น้ำปราศจากไอออนเป็นตัวทำละลาย บรรจุสารละลายแบเรียมเซอร์โคเนตลงในเซลล์บรรจุสารตัวอย่าง แล้วนำไปวิเคราะห์ด้วยเครื่องยูวี-วิสิเบิล สเปกโตรโฟโตมิเตอร์

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้าไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

### 3.10 การวิเคราะห์สถานะออกซิเดชันของอะตอมด้วยเครื่องเอ็กซ์เรย์ โฟโตอิเล็กตรอน สเปกโตรมิเตอร์

การวิเคราะห์สถานะออกซิเดชันของอะตอมด้วยเครื่องเอ็กซ์เรย์ โฟโตอิเล็กตรอน สเปกโตรมิเตอร์ สามารถใช้ศึกษาองค์ประกอบและสถานะทางเคมีของธาตุที่เป็นองค์ประกอบในสารตัวอย่าง โดยศึกษาจากค่าพลังงานยึดเหนี่ยว (Binding energy) ของโฟโตอิเล็กตรอนที่ปลดปล่อยออกมาจากอะตอมในสารตัวอย่าง



เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

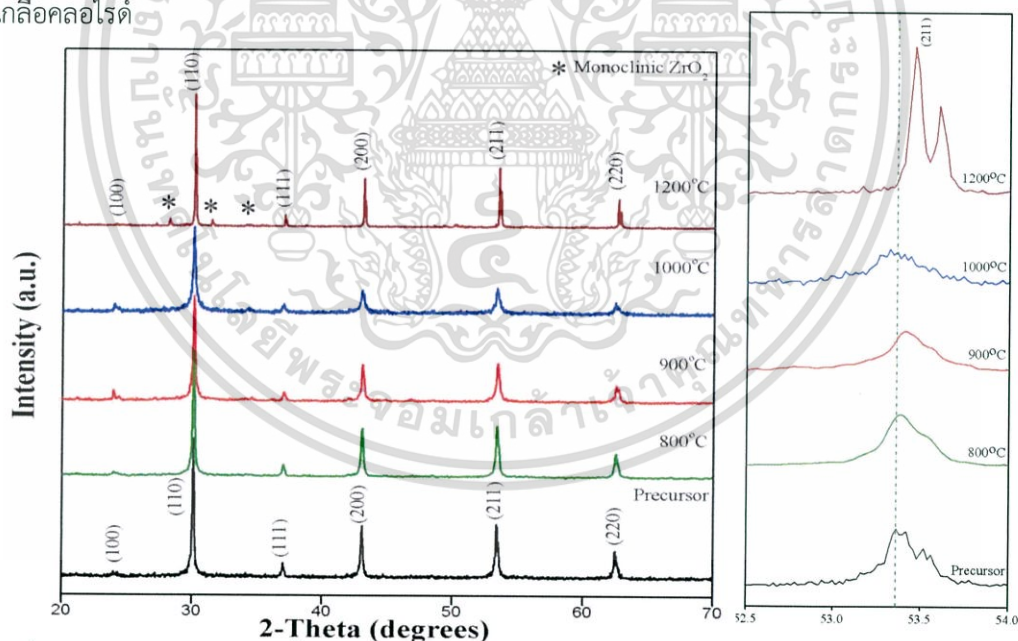
## บทที่ 4

### ผลการวิจัยและการอภิปรายผล

#### 4.1 แบเรียมเซอร์โคเนต ( $\text{BaZrO}_3$ )

##### 4.1.1 การตรวจสอบโครงสร้างผลึกด้วยเทคนิคการเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์ (X-ray diffraction; XRD)

หลังจากทำการสังเคราะห์ผงผลึกแบเรียมเซอร์โคเนตโดยวิธีปฏิกิริยาสถานะของแข็งรวมถึงการนำผงผลึกแบเรียมเซอร์โคเนตไปเผาพร้อมกับเกลือคลอไรด์ และนำไปตรวจสอบโครงสร้างผลึก รวมถึงตรวจสอบความบริสุทธิ์ของผงผลึกแบเรียมเซอร์โคเนตที่นำไปเผาพร้อมกับเกลือคลอไรด์ในอุณหภูมิที่ต่างกันเปรียบเทียบกับผงผลึกแบเรียมเซอร์โคเนตที่สังเคราะห์ได้จากวิธีปฏิกิริยาสถานะของแข็ง ด้วยเทคนิคการเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์ เพื่อศึกษาผลของอุณหภูมิต่อขนาดของผงผลึกแบเรียมเซอร์โคเนต รวมทั้งศึกษากลไกการลดขนาดของผงผลึกแบเรียมเซอร์โคเนตโดยการใช้เกลือคลอไรด์



รูปที่ 4.1 แสดงรูปแบบการเลี้ยวเบนรังสีเอ็กซ์ของผงผลึกแบเรียมเซอร์โคเนตของสารตั้งต้นและผงผลึกแบเรียมเซอร์โคเนตที่ผ่านการเผาพร้อมกับเกลือคลอไรด์ที่อุณหภูมิ 800 900 1000 และ 1200 °C เป็นเวลา 4 ชั่วโมง รวมไปถึงรูปแบบการเลี้ยวเบนรังสีเอ็กซ์ที่ทำการขยายระนาบของผงผลึกแบเรียมเซอร์โคเนตที่ระนาบ (211) เพื่อพิจารณาถึงการเลื่อนตำแหน่งของพีค

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

จากรูปที่ 4.1 รูปแบบการเลี้ยวเบนรังสีเอ็กซ์ของผงผลึกแบเรียมเซอร์โคเนตของสารตั้งต้นที่สังเคราะห์ขึ้น เมื่อนำไปเปรียบเทียบกับข้อมูลมาตรฐาน ICDD หมายเลข 06-0399 ซึ่งเป็นข้อมูลมาตรฐานของแบเรียมเซอร์โคเนต ที่มีโครงสร้างแบบเพอโรฟสไกต์ (Perovskite) และมีโครงสร้างผลึกแบบลูกบาศก์ (Cubic) มีค่าแลตทิซพารามิเตอร์  $a=b=c$  เท่ากับ 4.1930 Å และมีกลุ่มปริภูมิ (Space group) คือ Pm3m พบว่า พีคสำคัญทั้งหมดที่เกิดขึ้นนั้นมีความสอดคล้องกันและผงผลึกแบเรียมเซอร์โคเนตที่สังเคราะห์ขึ้นมีโครงสร้างผลึกแบบลูกบาศก์ โดยแสดงพีคสำคัญทั้งหมด 6 ตำแหน่ง ที่ระนาบ (100) (110) (111) (200) (211) และ (220) ตามลำดับ เมื่อนำผงผลึกแบเรียมเซอร์โคเนตที่ผ่านการเผาพร้อมกับเกลือคลอไรด์ที่อุณหภูมิ 800 900 และ 1000 °C เป็นเวลา 4 ชั่วโมงไปทำการตรวจสอบด้วยเทคนิคการเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์ พบว่าเมื่อเปลี่ยนแปลงอุณหภูมิในการเผาผงผลึกแบเรียมเซอร์โคเนตพร้อมกับเกลือคลอไรด์ รูปแบบการเลี้ยวเบนรังสีเอ็กซ์ของผงผลึกแบเรียมเซอร์โคเนตที่ผ่านการเผาพร้อมกับเกลือคลอไรด์ที่อุณหภูมิ 800 900 และ 1000 °C เป็นเวลา 4 ชั่วโมง มีพีคสำคัญ 6 พีค เช่นเดียวกับกับผงผลึกแบเรียมเซอร์โคเนตที่สังเคราะห์ขึ้น ไม่พบพีคของเฟสแปลกปลอมเกิดขึ้นและไม่เกิดการเลื่อนตำแหน่ง (Shift) ของพีค ดังแสดงในรูปที่ 4.1 ซึ่งสามารถยืนยันได้ว่าโครงสร้างของผงผลึกแบเรียมเซอร์โคเนตที่ผ่านการเผาพร้อมกับเกลือคลอไรด์ที่อุณหภูมิ 800 900 และ 1000 °C เป็นเวลา 4 ชั่วโมง ยังคงมีโครงสร้างผลึกเป็นโครงสร้างแบบลูกบาศก์ แต่เมื่อนำผงผลึกแบเรียมเซอร์โคเนตที่ผ่านการเผาพร้อมกับเกลือคลอไรด์ที่อุณหภูมิ 1200 °C เป็นเวลา 4 ชั่วโมง ไปตรวจสอบด้วยเทคนิคการเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์ ผลปรากฏว่ารูปแบบการเลี้ยวเบนรังสีเอ็กซ์ของผงผลึกแบเรียมเซอร์โคเนตที่ผ่านการเผาพร้อมกับเกลือคลอไรด์ที่อุณหภูมิ 1200 °C เป็นเวลา 4 ชั่วโมงนั้นเปลี่ยนแปลงไป เนื่องจากพบพีคของเฟสแปลกปลอม 3 พีค แสดงด้วยสัญลักษณ์ดอกจัน (\*) ซึ่งพีคของเฟสแปลกปลอมที่เกิดขึ้นเป็นเฟสของเซอร์โคเนียมไดออกไซด์ ( $ZrO_2$ ) ที่มีโครงสร้างผลึกเป็นแบบโมโนคลินิก (Monoclinic) นอกจากนี้ยังพบการเลื่อนตำแหน่งของพีคที่อุณหภูมิ 1200 °C เกิดขึ้นดังแสดงในรูปที่ 4.1 ซึ่งสอดคล้องกับการรายงานผลที่กล่าวมาในตอนต้นที่พบพีคของเฟสแปลกปลอม ณ อุณหภูมิที่ 1200 °C โดยเฟสแปลกปลอมเหล่านี้ส่งผลต่อการเลื่อนตำแหน่งของพีคผงผลึกแบเรียมเซอร์โคเนต อย่างไรก็ตามโครงสร้างผลึกของผงผลึกแบเรียมเซอร์โคเนตของสารตั้งต้นและผงผลึกแบเรียมเซอร์โคเนตที่ผ่านการเผาพร้อมกับเกลือคลอไรด์ที่อุณหภูมิ 800 900 และ 1000 °C เป็นเวลา 4 ชั่วโมงนั้นไม่เกิดการเปลี่ยนแปลง แต่สิ่งที่เปลี่ยนแปลงคือค่าความเข้ม (Intensity) ของพีค โดยจากรูปที่ 4.1 สังเกตเห็นได้อย่างชัดเจนว่าค่าความเข้มของผงผลึกแบเรียมเซอร์โคเนตของสารตั้งต้นนั้นมีค่าสูงกว่าผงผลึกแบเรียมเซอร์โคเนตที่ผ่านการเผาพร้อมกับเกลือคลอไรด์ แต่ค่าความเข้มของพีคจากผงผลึกแบเรียมเซอร์โคเนตที่ผ่านการเผาพร้อมกับเกลือคลอไรด์

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้าไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

ไรต์ ที่อุณหภูมิ 800 900 และ 1000 °C เป็นเวลา 4 ชั่วโมง มีค่าลดลงตามลำดับ อาจกล่าวได้ว่าค่าความเข้มของพีคที่ลดลงนั้น เนื่องมาจากการใช้อุณหภูมิในการเผาผงผลึกแบเรียมเซอร์โคเนตร่วมกับเกลือคลอไรด์ที่เพิ่มขึ้น

จากข้อมูลที่ได้จากรูปแบบการเลี้ยวเบนรังสีเอ็กซ์ของผงผลึกแบเรียมเซอร์โคเนต สามารถคำนวณค่าแลตทิซพารามิเตอร์ (a b และ c) โดยการคำนวณค่าแลตทิซพารามิเตอร์เป็นไปตามสูตรการคำนวณค่าแลตทิซพารามิเตอร์ของโครงสร้างผลึกแบบลูกบาศก์ ดังสมการที่ 4.1

$$\frac{1}{d_{hkl}^2} = (h^2 + k^2 + l^2) \frac{1}{a^2} \quad (4.1)$$

เมื่อ h k l คือ ระนาบการเลี้ยวเบนรังสีเอ็กซ์ ที่ปรากฏในรูปแบบการเลี้ยวเบน

a b c คือ ความยาวของแกน a b และ c ในโครงสร้างผลึก รวมเรียกว่าค่าแลตทิซพารามิเตอร์

d คือ ระยะห่างระหว่างระนาบ

นอกจากนี้จากข้อมูลที่ได้จากรูปแบบการเลี้ยวเบนรังสีเอ็กซ์ของผงผลึกแบเรียมเซอร์โคเนต สามารถคำนวณขนาดผลึกได้จากสมการของเชอร์เรอร์ (Scherrer's equation) ดังสมการที่ 4.2

$$D = \frac{K\lambda}{\beta \cos\theta} \quad (4.2)$$

เมื่อ D คือ ขนาดเฉลี่ยของผลึก

K คือ ค่าคงที่ในช่วง 0.87-1

$\lambda$  คือ ความยาวคลื่นของรังสีเอ็กซ์

$\theta$  คือ มุมของการเลี้ยวเบน

$\beta$  คือ ความกว้างของพีคที่ตำแหน่งครึ่งหนึ่งของความสูง  
(Full Width at Half Maximum; FWHM)

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

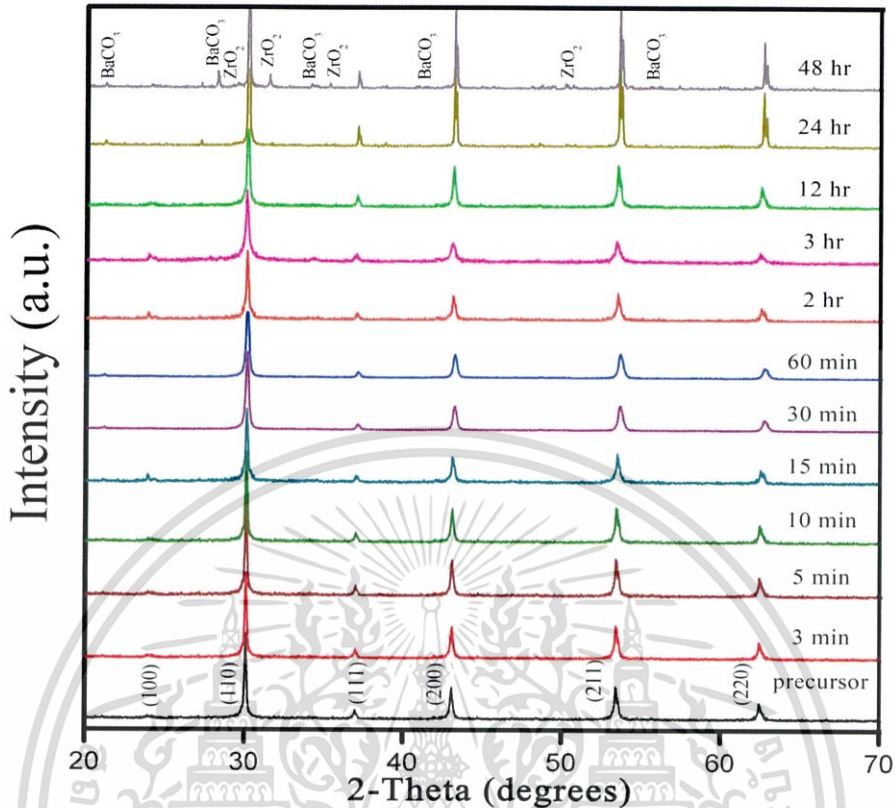
ตารางที่ 4.1 แสดงค่าแลตทิซพารามิเตอร์และขนาดผลึกของผงผลึกแบเรียมเซอร์โคเนตของสารตั้งต้นและผงผลึกแบเรียมเซอร์โคเนตที่ผ่านการเผาพร้อมกับเกลือคลอไรด์ที่อุณหภูมิแตกต่างกัน เป็นเวลา 4 ชั่วโมง โดยเปรียบเทียบค่าแลตทิซพารามิเตอร์ที่คำนวณได้จากข้อมูลมาตรฐาน (ICDD หมายเลข 06-0399)

อุณหภูมิที่ใช้ ในการเผา (°C)	แลตทิซพารามิเตอร์ (Å)		ขนาดผลึก (nm)
	a=b=c		
สารตั้งต้น	4.1941		113.2
800	4.1943		77.6
900	4.1942		67.3
1000	4.1909		49.5
1200	4.1922		172.6
ICDD 06-0399	4.1930		

จากผลค่าแลตทิซพารามิเตอร์และขนาดผลึกที่คำนวณได้จากรูปแบบการเลี้ยวเบนรังสีเอ็กซ์ของผงผลึกแบเรียมเซอร์โคเนตของสารตั้งต้นและผงผลึกแบเรียมเซอร์โคเนตที่ผ่านการเผาพร้อมกับเกลือคลอไรด์ที่อุณหภูมิแตกต่างกัน เป็นเวลา 4 ชั่วโมง ดังแสดงในตารางที่ 4.1 พบว่าค่าแลตทิซพารามิเตอร์ที่คำนวณได้ใกล้เคียงกันกับค่าแลตทิซพารามิเตอร์ของข้อมูลมาตรฐาน ICDD หมายเลข 06-0399 นอกจากนี้ค่าแลตทิซพารามิเตอร์ที่คำนวณได้ของผงผลึกแบเรียมเซอร์โคเนตที่สังเคราะห์ด้วยวิธีปฏิบัติวิธานของแข็งและผงผลึกแบเรียมเซอร์โคเนตที่ผ่านการเผาพร้อมกับเกลือคลอไรด์ที่อุณหภูมิ 800 900 และ 1000 °C เป็นเวลา 4 ชั่วโมง มีค่าใกล้เคียงกันมาก ซึ่งบ่งบอกได้ว่าผงผลึกแบเรียมเซอร์โคเนตที่สังเคราะห์ด้วยวิธีปฏิบัติวิธานของแข็งและผงผลึกแบเรียมเซอร์โคเนตที่ผ่านการเผาพร้อมกับเกลือคลอไรด์ที่อุณหภูมิ 800 900 และ 1000 °C ไม่เกิดการเปลี่ยนแปลงโครงสร้าง โดยยังคงมีโครงสร้างแบบเพอโรฟสไกต์ที่มีโครงสร้างผลึกแบบลูกบาศก์ และจากโครงสร้างที่ไม่เปลี่ยนแปลงนี้แสดงให้เห็นว่าผงผลึกแบเรียมเซอร์โคเนตที่ผ่านการเผาพร้อมกับเกลือคลอไรด์ไม่มีไอออนของเกลือคลอไรด์ ( $\text{Na}^+$   $\text{K}^+$   $\text{Cl}^-$ ) เข้าไปแทนที่ในโครงสร้างผลึกแบบลูกบาศก์ และพบว่าขนาดผลึกของผงผลึกแบเรียมเซอร์โคเนตที่สังเคราะห์ด้วยวิธีปฏิบัติวิธานของแข็งและผงผลึกแบเรียมเซอร์โคเนตที่ผ่านการเผาพร้อมกับเกลือคลอไรด์ที่อุณหภูมิ 800 900 และ 1000 °C เป็นเวลา 4 ชั่วโมง เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้าไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

มีขนาดเล็กลงตามลำดับของอุณหภูมิที่ใช้ในการเผา ซึ่งบ่งบอกถึงความเป็นผลึกที่ลดลงของผงผลึกแบบเรียมเซอร์โคเนต นอกจากนี้รูปแบบการเลี้ยวเบนรังสีเอ็กซ์ในผงผลึกแบบเรียมเซอร์โคเนตของสารตั้งต้นและผงผลึกแบบเรียมเซอร์โคเนตที่ผ่านการเผาพร้อมกับเกลือคลอไรด์ที่อุณหภูมิแตกต่างกัน เป็นเวลา 4 ชั่วโมงนั้น เมื่อทำการเปรียบเทียบค่าแลตทิซพารามิเตอร์ที่คำนวณกับงานวิจัยของ A.Aimable และคณะ [21] ที่ทำการสังเคราะห์แบบเรียมเซอร์โคเนตด้วยกระบวนการทางความร้อน (Hydrothermal) โดยการนำสารตั้งต้นสองชนิด คือ เซอร์โคเนียมออกไซด์ในเตรทเฮกซะไฮเดรตและแบบเรียมไฮดรอกไซด์ไปทำการปั่นเหวี่ยง ล้างด้วยน้ำปราศจากไอออนจนมีพีเอชเป็นกลาง อบแห้งและเผาที่อุณหภูมิ 900 °C เป็นเวลา 2 ชั่วโมง โดยค่าแลตทิซพารามิเตอร์จากงานวิจัยนี้เท่ากับ 4.1983 Å และใกล้เคียงกับงานวิจัยของ Thitirat Charoonsuk และคณะ [14] ซึ่งทำการสังเคราะห์แบบเรียมเซอร์โคเนตด้วยวิธีโซโนเคมี โดยการนำสารตั้งต้นสองชนิด คือ แบบเรียมคลอไรด์ไดไฮเดรตและเซอร์โคเนียมออกไซด์คลอไรด์มาผสมกัน ทำการปั่นจนเป็นเวลา 20 นาที ให้คลื่นอัลตราโซนิคส์เป็นเวลา 3 นาที ปั่นเหวี่ยงจนเกิดการตกตะกอน ล้างด้วยน้ำปราศจากไอออน อบแห้งที่อุณหภูมิ 80 °C ซึ่งค่าแลตทิซพารามิเตอร์ที่ได้จากงานวิจัยนี้เท่ากับ 4.1800 Å นอกจากนี้ในงานวิจัยของ H. Padma Kumar และคณะ [49] ได้ทำการสังเคราะห์แบบเรียมเซอร์โคเนตด้วยกระบวนการเผาแบบขั้นตอนเดียว โดยสารตั้งต้นที่ใช้ในการสังเคราะห์แบบเรียมเซอร์โคเนต เตรียมจากกรดซัลฟิวริกที่มีสัดส่วนของแบบเรียมไอออนและเซอร์โคเนียมไอออนอยู่ในสารละลาย และเติมกรดไนตริกเข้มข้นลงไป จากนั้นนำสารผสมทั้งหมดไปทำการให้ความร้อนที่อุณหภูมิ 250 °C โดยค่าแลตทิซพารามิเตอร์ที่งานวิจัยคำนวณได้นั้นเท่ากับ 4.1940 Å ซึ่งจากการเปรียบเทียบงานวิจัยทั้งหมดที่กล่าวมาในข้างต้น พบว่าค่าแลตทิซพารามิเตอร์ในโครงการพิเศษนี้ มีความสอดคล้องกันกับงานวิจัยที่ได้นำมาเปรียบเทียบทั้งหมด ทำให้ทราบว่ากระบวนการที่เลือกใช้ในโครงการพิเศษนี้ สามารถสังเคราะห์แบบเรียมเซอร์โคเนตได้ และโครงสร้างของแบบเรียมเซอร์โคเนตไม่มีการเปลี่ยนแปลงแต่อย่างใด

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้าไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้



รูปที่ 4.2 รูปแบบการเลี้ยวเบนรังสีเอ็กซ์ของผลึกแบเรียมเซอร์โคเนตของสารตั้งต้นและผลึกแบเรียมเซอร์โคเนตที่ผ่านการเผาพร้อมกับเกลือคลอไรด์ที่อุณหภูมิคงที่ 1000 °C เป็นเวลา 3 5 10 15 30 60 นาที 2 3 12 24 และ 48 ชั่วโมง

ในการควบคุมอุณหภูมิการเผาผลึกแบเรียมเซอร์โคเนตร่วมกับเกลือคลอไรด์ที่อุณหภูมิคงที่ 1000 °C และเปลี่ยนแปลงเวลาในการเผา คือ 3 5 10 15 30 60 นาที 2 3 12 24 และ 48 ชั่วโมง เพื่อศึกษาผลของเวลาต่อขนาดของผลึกแบเรียมเซอร์โคเนต ดังแสดงในรูปที่ 4.2 พบว่า รูปแบบการเลี้ยวเบนรังสีเอ็กซ์ของผลึกแบเรียมเซอร์โคเนตที่ผ่านการเผาพร้อมกับเกลือคลอไรด์ที่อุณหภูมิคงที่ 1000 °C เป็นเวลา 3 5 10 15 30 60 นาที 2 3 และ 12 ชั่วโมง เมื่อนำไปเปรียบเทียบกับผลึกแบเรียมเซอร์โคเนตของสารตั้งต้นและข้อมูลมาตรฐาน ICDD หมายเลข 06-0399 ซึ่งเป็นข้อมูลมาตรฐานของแบเรียมเซอร์โคเนต ที่มีโครงสร้างแบบเพอรอฟสไกต์ และมีโครงสร้างผลึกแบบลูกบาศก์ มีค่าแลตทิซพารามิเตอร์  $a=b=c$  เท่ากับ 4.1930 Å และมีกลุ่มปริภูมิคือ Pm3m พบว่าพีคสำคัญทั้งหมดที่เกิดขึ้นนั้นมีความสอดคล้องกันและผลึกแบเรียมเซอร์โคเนตที่ผ่านการเผาพร้อมกับเกลือคลอไรด์ที่อุณหภูมิคงที่ 1000 °C เป็นเวลา 3 5 10 15 30 60 นาที 2 3 และ 12 ชั่วโมง

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

มีโครงสร้างผลึกแบบลูกบาศก์ โดยแสดงพีคสำคัญทั้งหมด 6 ตำแหน่ง ที่ระนาบ (100) (110) (111) (200) (211) และ (220) ตามลำดับ รวมทั้งไม่พบพีคของเฟสแปลกปลอมเกิดขึ้นและไม่เกิดการเลื่อนตำแหน่งของพีค อย่างไรก็ตามโครงสร้างผลึกของผงผลึกแบเรียมเซอร์โคเนตที่ผ่านการเผาพร้อมกับเกลือคลอไรด์เป็นเวลา 3 5 10 15 30 60 นาที 2 3 และ 12 ชั่วโมงนั้นไม่เกิดการเปลี่ยนแปลงของระนาบพีค แต่สิ่งที่เปลี่ยนแปลงคือค่าความเข้มของพีค โดยจากรูปที่ 4.2 สังเกตเห็นได้อย่างชัดเจนว่าค่าความเข้มของผงผลึกแบเรียมเซอร์โคเนตของสารตั้งต้นนั้นมีค่าสูงกว่าผงผลึกแบเรียมเซอร์โคเนตที่ผ่านการเผาพร้อมกับเกลือคลอไรด์ แต่ค่าความเข้มของพีคจากผงผลึกแบเรียมเซอร์โคเนตที่ผ่านการเผาพร้อมกับเกลือคลอไรด์เป็นเวลา 3 5 10 15 30 60 นาที 2 และ 3 ชั่วโมง มีค่าลดลงตามลำดับ ในทางตรงกันข้ามค่าความเข้มของพีคจากผงผลึกแบเรียมเซอร์โคเนตที่ผ่านการเผาพร้อมกับเกลือคลอไรด์เป็นเวลา 12 ชั่วโมง มีค่าสูงขึ้น อาจกล่าวได้ว่าเวลาที่ใช้ในการเผาผงผลึกแบเรียมเซอร์โคเนตพร้อมกับเกลือคลอไรด์มีผลต่อค่าความเข้มของพีคอย่างมีนัยสำคัญที่เวลาในการเผาผงผลึกแบเรียมเซอร์โคเนตพร้อมกับเกลือคลอไรด์ 3 5 10 15 30 60 นาที 2 และ 3 ชั่วโมง โดยค่าความเข้มของพีคลดลงเมื่อใช้เวลาในการเผาผงผลึกแบเรียมเซอร์โคเนตพร้อมกับเกลือคลอไรด์นานขึ้น แต่เมื่อนำผงผลึกแบเรียมเซอร์โคเนตที่ผ่านการเผาพร้อมกับเกลือคลอไรด์ที่เวลา 24 และ 48 ชั่วโมง ไปตรวจสอบด้วยเทคนิคการเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์ ผลปรากฏว่ารูปแบบการเลี้ยวเบนรังสีเอ็กซ์ของผงผลึกแบเรียมเซอร์โคเนตที่ผ่านการเผาพร้อมกับเกลือคลอไรด์ที่เวลา 24 และ 48 ชั่วโมงนั้นเปลี่ยนแปลงไป เนื่องจากพบพีคของเฟสแปลกปลอม ซึ่งพีคของเฟสแปลกปลอมที่เกิดขึ้นเป็นเฟสของแบเรียมคาร์บอเนต ( $\text{BaCO}_3$ ) และเซอร์โคเนียมไดออกไซด์ ( $\text{ZrO}_2$ )

จากข้อมูลที่ได้จากรูปแบบการเลี้ยวเบนรังสีเอ็กซ์ของผงผลึกแบเรียมเซอร์โคเนต สามารถคำนวณค่าแลตทิซพารามิเตอร์ (a b และ c) โดยการคำนวณค่าแลตทิซพารามิเตอร์เป็นไปตามสูตรการคำนวณค่าแลตทิซพารามิเตอร์ของโครงสร้างผลึกแบบลูกบาศก์ ดังสมการที่ 4.1 นอกจากนี้จากข้อมูลที่ได้จากรูปแบบการเลี้ยวเบนรังสีเอ็กซ์ของผงผลึกแบเรียมเซอร์โคเนต สามารถคำนวณขนาดผลึกได้จากสมการของเซอร์เรอร์ ดังสมการที่ 4.2

ตารางที่ 4.2 แสดงค่าแลตทิซพารามิเตอร์และขนาดผลึกของผงผลึกแบเรียมเซอร์โคเนตของสารตั้งต้นและผงผลึกแบเรียมเซอร์โคเนตที่ผ่านการเผาพร้อมกับเกลือคลอไรด์ที่อุณหภูมิคงที่ 1000 °C ในเวลาแตกต่างกัน โดยเปรียบเทียบค่าแลตทิซพารามิเตอร์ที่คำนวณได้กับข้อมูลมาตรฐาน (ICDD หมายเลข 06-0399)

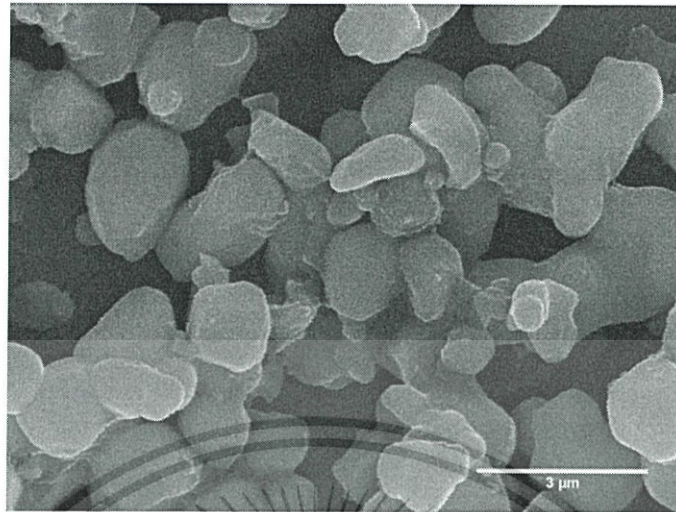
เวลาที่ใช้ในการเผา	แลตทิซพารามิเตอร์	ขนาดผลึก (nm)
	a=b=c (Å)	
สารตั้งต้น	4.1941	113.2
3 นาที	4.1941	90.5
5 นาที	4.1953	90.4
10 นาที	4.1996	91.8
15 นาที	4.1938	81.6
30 นาที	4.1804	79.9
60 นาที	4.1752	73.3
2 ชั่วโมง	4.1734	72.8
3 ชั่วโมง	4.1737	60.6
12 ชั่วโมง	4.1931	74.7
24 ชั่วโมง	4.1957	80.6
48 ชั่วโมง	4.1999	82.2
ICDD No.06-0399	4.1930	

จากตารางที่ 4.2 พบว่า ค่าแลตทิซพารามิเตอร์ที่คำนวณได้ของผงผลึกแบเรียมเซอร์โคเนตของสารตั้งต้นและผงผลึกแบเรียมเซอร์โคเนตที่ผ่านการเผาพร้อมกับเกลือคลอไรด์ที่อุณหภูมิ 1000 °C ในเวลาแตกต่างกันมีค่าใกล้เคียงกันกับค่าแลตทิซพารามิเตอร์ของข้อมูลมาตรฐาน ICDD หมายเลข 06-0399 นอกจากนี้ค่าแลตทิซพารามิเตอร์ที่คำนวณได้ของผงผลึกแบเรียมเซอร์โคเนตที่สังเคราะห์ด้วยวิธีปฏิกิริยาสถานะของแข็งและผงผลึกแบเรียมเซอร์โคเนตที่ผ่านการเผาพร้อมกับเกลือคลอไรด์เป็นเวลา 3 5 10 15 30 60 นาที 2 และ 3 ชั่วโมง มีค่าใกล้เคียงกันมาก แสดงให้เห็นว่าผงผลึกแบเรียม-เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่นิยมนำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้าไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

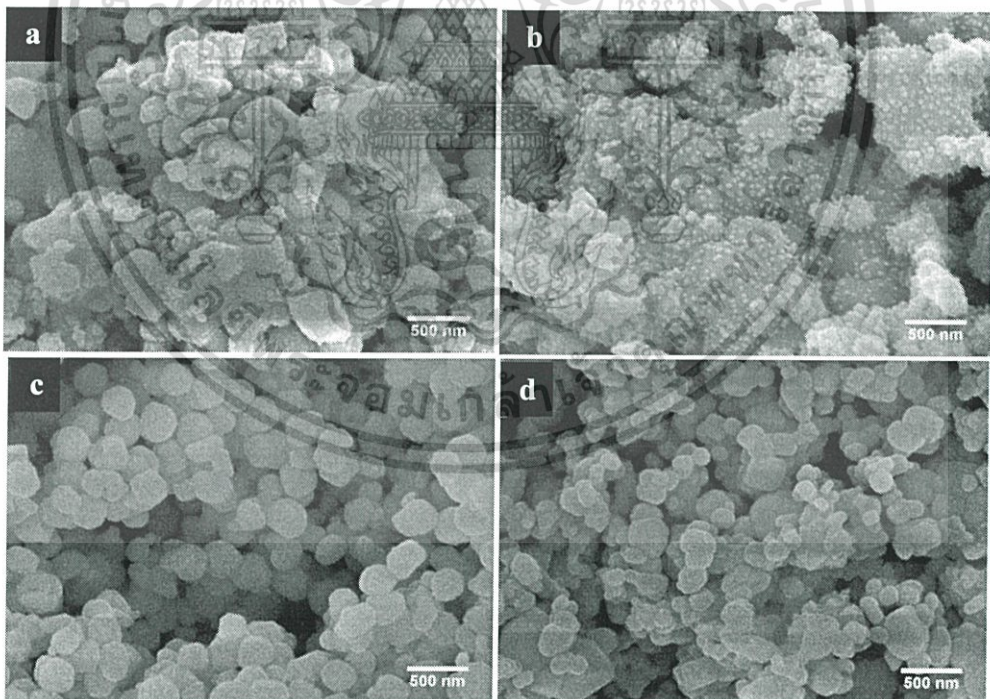
เซอร์โคเนตที่สังเคราะห์ด้วยวิธีปฏิกิริยาสถานะของแข็งและผงผลึกแบบเรียมเซอร์โคเนตที่ผ่านการเผา ร่วมกับเกลือคลอไรด์เป็นเวลา 3 5 10 15 30 60 นาที 2 และ 3 ชั่วโมง ไม่เกิดการเปลี่ยนแปลงโครงสร้าง โดยยังคงมีโครงสร้างแบบเพอโรฟสไกต์ที่มีโครงสร้างผลึกแบบลูกบาศก์ กล่าวได้ว่าเวลา ไม่ได้มีผลต่อโครงสร้างผลึกของผงผลึกแบบเรียมเซอร์โคเนต นอกจากนี้ยังพบว่าขนาดผลึกของผงผลึกแบบเรียมเซอร์โคเนตที่สังเคราะห์ด้วยวิธีปฏิกิริยาสถานะของแข็งและผงผลึกแบบเรียมเซอร์โคเนตที่ผ่านการเผา ร่วมกับเกลือคลอไรด์เป็นเวลา 3 5 10 15 30 60 นาที 2 และ 3 ชั่วโมงนั้น มีขนาดเล็กลงตามลำดับของเวลาที่ใช้ในการเผา ซึ่งบ่งบอกถึงความเป็นผลึกที่ลดลงของผงผลึกแบบเรียมเซอร์โคเนต

#### 4.1.2 การตรวจสอบสัณฐานวิทยาโดยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด (Scanning electron microscope; SEM)

หลังจากการตรวจสอบโครงสร้างผลึกของแบบเรียมเซอร์โคเนตด้วยเทคนิคการเลี้ยวเบนรังสีเอ็กซ์ ที่มีโครงสร้างผลึกเป็นแบบทรงลูกบาศก์ และไม่พบเฟสแปลกปลอมเกิดขึ้น และไม่เกิดการเปลี่ยนแปลงโครงสร้างใดๆเมื่อนำผงผลึกแบบเรียมเซอร์โคเนตไปทำการลดขนาดด้วยเกลือคลอไรด์ที่อุณหภูมิแตกต่างกัน จากนั้นได้นำผงผลึกแบบเรียมเซอร์โคเนตมาศึกษาลักษณะทางสัณฐานวิทยาด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด โดยแสดงลักษณะสัณฐานวิทยาของแบบเรียมเซอร์โคเนตที่สังเคราะห์จากกระบวนการปฏิกิริยาสถานะของแข็งที่ยังไม่ได้ผ่านการลดขนาดด้วยเกลือคลอไรด์ ดังแสดงในรูปที่ 4.3 ผลที่ได้พบว่า อนุภาคที่ได้จากการเตรียมแบบเรียมเซอร์โคเนตจากกระบวนการปฏิกิริยาสถานะของแข็งนั้นมีขนาดอยู่ในระดับไมโครเมตร โดยมีขนาดอนุภาคเฉลี่ยเท่ากับ  $2.10 \pm 0.94$  ไมโครเมตร โดยการหาขนาดอนุภาคเฉลี่ยหาได้จากวิธี Linear Intercept Method นอกจากนี้จะเห็นได้ว่าอนุภาคของแบบเรียมเซอร์โคเนตมีความหลากหลายของรูปร่างอนุภาค มีรูปร่างที่ไม่แน่นอน คือมีลักษณะรูปร่างที่ไม่เป็นทรงกลม ทั้งยังมีการเกาะกลุ่มกันของอนุภาค ส่งผลทำให้อนุภาคมีขนาดใหญ่ โดยขนาดอนุภาคนั้นอยู่ในช่วงระหว่าง  $0.6-4.2$  ไมโครเมตร



รูปที่ 4.3 แสดงภาพถ่ายจากกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราดของผงผลึกอนุภาคแบเรียม-เซอร์โคเนตที่สังเคราะห์ได้จากกระบวนการปฏิกิริยาสถานะของแข็ง โดยทำการเผาที่อุณหภูมิ 1450 °C เป็นเวลา 12 ชั่วโมง ที่มีความหลากหลายของรูปทรงอนุภาคและมีการเกาะกลุ่มกันสูง ซึ่งขนาดเฉลี่ยของอนุภาคเท่ากับ  $2.10 \pm 0.94$  ไมโครเมตร

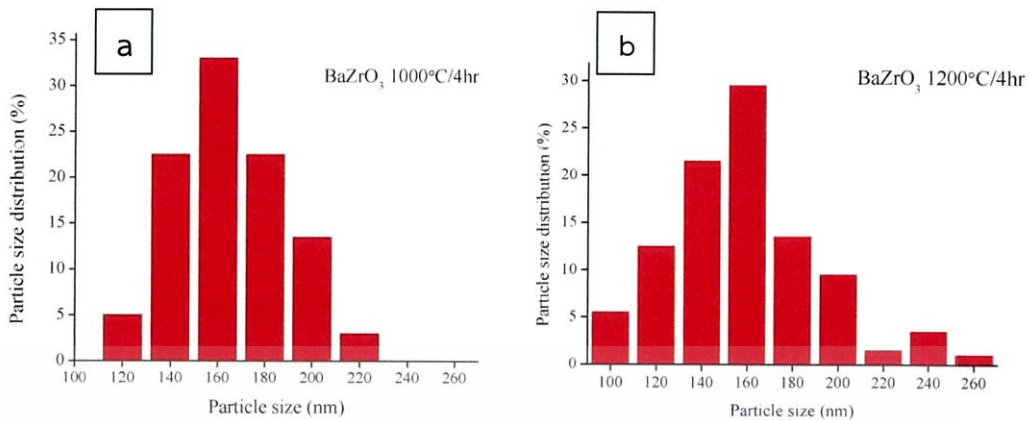


รูปที่ 4.4 แสดงภาพถ่ายจากกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราดของผงผลึกแบเรียม-เซอร์โคเนตที่ทำการเผาพร้อมกับเกลือคลอไรด์ ที่อุณหภูมิแตกต่างกัน เป็นเวลา 4 ชั่วโมง a) 800 °C b) 900 °C c) 1000 °C และ d) 1200 °C

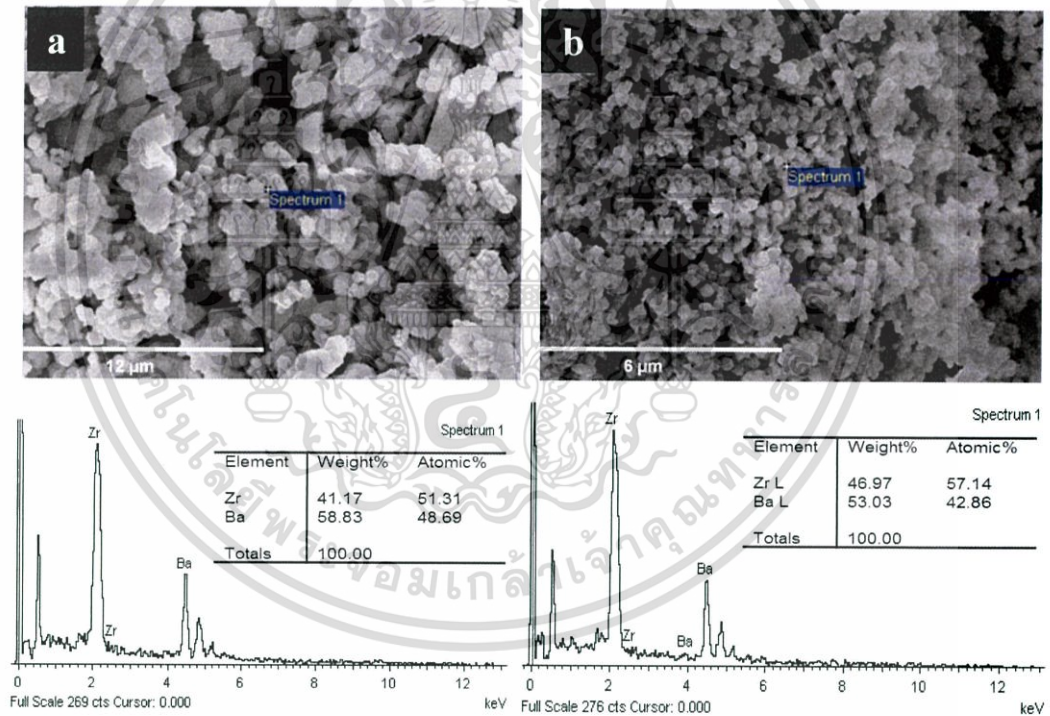
เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

จากรูปที่ 4.4 เมื่อนำแบเรียมเซอร์โคเนตที่สังเคราะห์ได้จากกระบวนการปฏิกิริยาสถานะของแข็งมาทำการเผาพร้อมกับเกลือคลอไรด์ทั้ง 4 อุณหภูมิคือ 800 900 1000 และ 1200 °C เป็นเวลา 4 ชั่วโมง พบว่าขนาดอนุภาคของแบเรียมเซอร์โคเนตสามารถถูกเกลือคลอไรด์ย่อยให้มีขนาดที่เล็กลงจะสังเกตเห็นได้อย่างชัดเจนที่อุณหภูมิในการเผา 800 °C นั้นอนุภาคของแบเรียมเซอร์โคเนตเริ่มถูกเกลือคลอไรด์ย่อยขนาดลง เนื่องจากเกิดจุดเล็กๆภายในภาพถ่ายจากกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด ซึ่งก็คืออนุภาคแบเรียมเซอร์โคเนตที่ถูกเกลือคลอไรด์ย่อยขนาดลงเรื่อยๆ เช่นเดียวกันกับที่อุณหภูมิ 900 °C จะสังเกตเห็นได้อย่างชัดเจนมากขึ้นว่าเกลือคลอไรด์ยังคงทำการย่อยขนาดแบเรียมเซอร์โคเนตในทุกทิศทาง และเมื่อถึงอุณหภูมิในการเผาที่ 1000 °C พบว่าขนาดอนุภาคของแบเรียมเซอร์โคเนตถูกลดขนาดจากเดิมที่ขนาดอนุภาคเฉลี่ยเท่ากับ  $2.10 \pm 0.94$  ไมโครเมตรที่มาจากเตรียมด้วยกระบวนการปฏิกิริยาสถานะของแข็ง แต่ที่อุณหภูมิการเผาพร้อมกับเกลือคลอไรด์ที่ 1000 °C ขนาดอนุภาคเฉลี่ยของแบเรียมเซอร์โคเนตลดลงอยู่ที่  $167.87 \pm 22.96$  นาโนเมตร ทั้งยังมีรูปร่างของอนุภาคที่ใกล้เคียงกัน คือเป็นทรงกลม แต่เมื่ออุณหภูมิการเผาเพิ่มขึ้นเป็น 1200 °C พบว่าอนุภาคของแบเรียมเซอร์โคเนตมีแนวโน้มในการกลับมารวมตัวกันอีกครั้ง เนื่องจากขนาดอนุภาคเฉลี่ยของแบเรียมเซอร์โคเนตเท่ากับ  $170.32 \pm 37.14$  นาโนเมตร ซึ่งหาได้จากวิธี Linear Intercept Method โดยขนาดอนุภาคเฉลี่ยที่อุณหภูมิ 1200 °C มากขึ้นเมื่อเทียบกับขนาดอนุภาคเฉลี่ยที่อุณหภูมิการเผาที่ 1000 °C ซึ่งอาจคาดเดาได้ว่าอุณหภูมิที่ใช้ในการเผาร่วมกับเกลือขึ้นสูงเกินไป และสันนิษฐานได้อีกว่าปริมาณของแบเรียมและเซอร์โคเนียมไอออนที่มีมากขึ้นจากการที่ถูกเกลือคลอไรด์ย่อยขนาดของอนุภาคแบเรียมเซอร์โคเนต ทำให้อาจเกิดการกลับมารวมตัวกันใหม่ของสาร โดยสามารถยืนยันได้จากผลของการตรวจสอบโครงสร้างผลึกด้วยวิธีการเลี้ยวเบนรังสีเอ็กซ์ที่อุณหภูมิ 1200 °C ซึ่งมีเฟสแปลกปลอมของเซอร์โคเนียมไดออกไซด์ปรากฏอยู่

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้าไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้



รูปที่ 4.5 แสดงกราฟการกระจายตัวของขนาดอนุภาค (particle size distribution) ของผงผลึกแบเรียมเซอร์โคเนตที่ทำการเผาพร้อมกับเกลือคลอไรด์ที่อุณหภูมิ a) 1000 °C b) 1200 °C



รูปที่ 4.6 แสดงภาพองค์ประกอบธาตุของอัตราส่วนระหว่างแบเรียมต่อเซอร์โคเนียมที่ตรวจสอบด้วยเทคนิควิเคราะห์ธาตุ (Energy Dispersive X-Ray Spectrometer; EDS) โดย a) แสดงอัตราส่วนของแบเรียมต่อเซอร์โคเนียมจากผงผลึกแบเรียมเซอร์โคเนตที่สังเคราะห์ด้วยกระบวนการปฏิกิริยาสถานะของแข็ง b) แสดงอัตราส่วนของแบเรียมต่อเซอร์โคเนียมจากผงผลึกแบเรียมเซอร์โคเนตผ่านการเผาพร้อมกับเกลือคลอไรด์ที่อุณหภูมิ 1000 °C

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

ดังนั้นจากผลที่ได้พบว่าอนุภูมิภาคเพาแบเรียมเซอร์โคเนตร่วมกับเกลีอคลอไรด์ที่เหมาะสมที่สุดคืออนุภูมิภาคเพาที่ 1000 °C เป็นเวลา 4 ชั่วโมง เนื่องจากขนาดอนุภาคเฉลี่ยของแบเรียมเซอร์โคเนตลดลงอยู่ที่  $167.87 \pm 22.96$  นาโนเมตร โดยขนาดอนุภาคของแบเรียมเซอร์โคเนตที่ได้นั้นมีคุณสมบัติตรงกับงานวิจัยของ Thitirat Charoonsuk และคณะ[14] งานวิจัยของ A. Aimable และคณะ [21] งานวิจัย Frédéric Boschini และคณะ[19] F. Boschini และคณะ[50] ดังแสดงในตารางที่ 4.3 ทั้งนี้ขนาดของอนุภาคมีความใกล้เคียงกันและมีค่าการกระจายตัวของอนุภาคอยู่ในช่วงที่แคบกว่าอนุภาคแบเรียมเซอร์โคเนตที่ถูกเพาที่อุณหภูมิ 1200 °C เมื่อเทียบกับค่าการกระจายตัวของขนาดอนุภาค ดังแสดงในรูปที่ 4.5 และเพื่อการยืนยันสัดส่วนองค์ประกอบของอัตราส่วนระหว่างแบเรียมต่อเซอร์โคเนียมจึงนำไปตรวจสอบด้วยเทคนิควิเคราะห์ธาตุ (Energy Dispersive X-Ray Spectrometer; EDS) ดังรูปที่ 4.6 ซึ่งเปรียบเทียบกันระหว่างผงผลึกแบเรียมเซอร์โคเนตที่สังเคราะห์ได้จากกระบวนการปฏิกิริยาสถานะของแข็งและแบเรียมเซอร์โคเนตที่นำไปเพาร่วมกับเกลีอคลอไรด์ที่อุณหภูมิ 1000 °C เป็น เวลา 4 ชั่วโมง แสดงให้เห็นว่าเมื่อแบเรียมเซอร์โคเนตถูกลดขนาดด้วยเกลีอคลอไรด์ สัดส่วนระหว่างแบเรียมต่อเซอร์โคเนียมยังคงใกล้เคียงกัน กล่าวได้ว่าแม้ว่าแบเรียมเซอร์โคเนตที่นำมาผ่านกระบวนการลดขนาดด้วยเกลีอคลอไรด์ก็ยังคงมีสัดส่วนระหว่างแบเรียมต่อเซอร์โคเนียมที่ไม่แตกต่างไปจากแบเรียมเซอร์โคเนตที่ไม่ได้ผ่านกระบวนการลดขนาดสามารถสรุปได้ว่าการลดขนาดด้วยเกลีอคลอไรด์ไม่ได้ส่งผลต่อสัดส่วนองค์ประกอบใดๆของแบเรียมเซอร์โคเนต

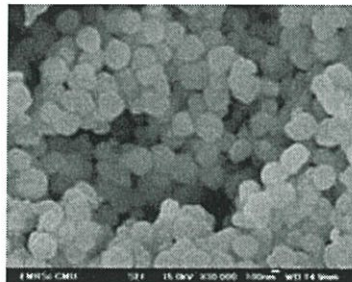
ตารางที่ 4.3 แสดงขนาดอนุภาคเฉลี่ยและลักษณะทางสัณฐานวิทยาของแบเรียมเซอร์โคเนตที่ผ่านการสังเคราะห์ให้ได้อนุภาคในระดับนาโนเมตรด้วยกระบวนการที่แตกต่างกัน

วิธีการสังเคราะห์	ขนาดอนุภาคเฉลี่ย (nm)	ลักษณะทาง สัณฐานวิทยา	เอกสารอ้างอิง
-------------------	--------------------------	--------------------------	---------------

วิธีการลดขนาด

อนุภาคด้วยเกลีอ  
คลอไรด์

$167.87 \pm 22.96$

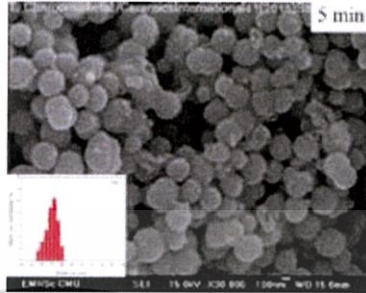


[งานวิจัยนี้]

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้าไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

ตารางที่ 4.3(ต่อ) แสดงขนาดอนุภาคเฉลี่ยและลักษณะทางสัณฐานวิทยาของแบเรียมเซอร์โคเนตที่ผ่านการสังเคราะห์ให้ได้อนุภาคในระดับนาโนเมตรด้วยกระบวนการที่แตกต่างกัน

วิธีการโซโนเคมี  $276.24 \pm 36.90$



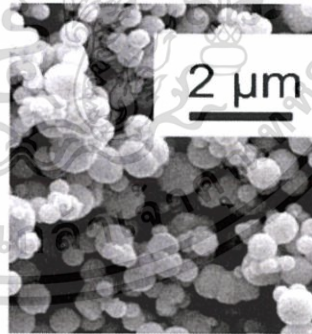
[14]

วิธีการไฮโดร-เทอร์มอล  $100 \pm 10.40$



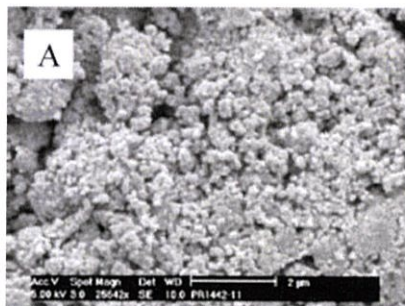
[21]

วิธีการตกตะกอน  $150 \pm 20.50$



[19]

วิธีการอาศัยการ  
สลายตัวทาง  
ความร้อนร่วมกับ  
วิธีการตกตะกอน  $150 \pm 4.95$



[50]

จากตารางที่ 4.3 เป็นการเปรียบเทียบขนาดอนุภาคเฉลี่ยและลักษณะทางสัณฐานวิทยาของแบเรียมเซอร์โคเนต โดยวิธีการในงานวิจัยนี้มีขนาดอนุภาคเฉลี่ยอยู่ที่  $167.87 \pm 22.96$  นาโนเมตร ส่วนวิธีการโซโนเคมี ไฮโดรเทอร์มอลและวิธีการตกตะกอนขนาดอนุภาคเฉลี่ยอยู่ในช่วง 100-278 นาโนเมตร จึงทำให้ทราบว่า การเปรียบเทียบขนาดอนุภาคเฉลี่ยของแบเรียมเซอร์โคเนตในงานวิจัยนี้ นั้นมีความใกล้เคียงกันกับวิธีการอื่นๆ คือมีขนาดที่อยู่ในระดับนาโน แต่เนื่องด้วยวิธีการในงานวิจัยนี้เป็นวิธีที่เรียบง่ายที่สุด ไม่ซับซ้อน ซึ่งเป็นวิธีการสังเคราะห์อนุภาคให้ได้ในระดับนาโนเมตรด้วยวิธีสังเคราะห์จากบนลงล่าง และอุปกรณ์ที่ใช้ราคาไม่แพงหากเทียบกับวิธีการอื่นๆ ที่นำมาเปรียบเทียบ โดยจากผลการวิจัยที่รายงานมาข้างต้น ทำให้ทราบว่าสภาวะที่เหมาะสมที่สุดสำหรับการสังเคราะห์แบเรียมเซอร์โคเนตให้อยู่ในระดับนาโนเมตร คือการเผาแบเรียมเซอร์โคเนตร่วมกับเกลือคลอไรด์ที่อุณหภูมิ  $1000\text{ }^{\circ}\text{C}$  เป็นเวลา 4 ชั่วโมง ดังนั้นหนึ่งในจุดประสงค์ของการวิจัยนี้คือต้องการที่จะศึกษากลไกในการลดขนาดแบเรียมเซอร์โคเนตด้วยเกลือคลอไรด์ โดยทำการกำหนดเวลาที่ใช้ในการเผาที่แตกต่างกัน ซึ่งอุณหภูมิที่ใช้ในการเผาคือ  $1000\text{ }^{\circ}\text{C}$  จากรูปที่ 4.7 จะเห็นกลไกการลดขนาดของแบเรียมเซอร์โคเนตได้อย่างชัดเจนตามลำดับของเวลาที่ใช้ในการเผา ซึ่งจากที่ได้กล่าวไว้ข้างต้นอนุภาคของแบเรียมเซอร์โคเนตที่ได้จากการเตรียมด้วยกระบวนการสถานะของแข็งมีขนาดของอนุภาคที่ใหญ่อยู่ในระดับไมโครเมตร โดยมีขนาดอนุภาคเฉลี่ยอยู่ที่  $1.10 \pm 4.91$  ไมโครเมตร และมีรูปร่างของอนุภาคที่ไม่แน่นอน แต่เมื่อเวลาในการเผาพร้อมกับเกลือคลอไรด์ผ่านไปถึงนาที่ที่ 5 จะเริ่มสังเกตเห็นได้อย่างชัดเจนว่าแบเรียมเซอร์โคเนตกำลังถูกเกลี่ย่อยขนาดลง ซึ่งจากรูปที่ 4.7 ในนาที่ที่ 5 จะเห็นจุดเล็กๆภายในภาพถ่ายจากกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราดคือแบเรียมเซอร์โคเนตที่เริ่มถูกเกลือคลอไรด์ย่อยขนาดลงจนเกิดเป็นจุดอนุภาคเล็กๆอย่างที่เห็นในรูปที่ 4.7 และกระบวนการย่อยก็ยังคงดำเนินการต่อไปเรื่อยๆ โดยจะสังเกตเห็นได้ว่าเกลือคลอไรด์นั้นทำการลดขนาดอนุภาคของแบเรียมเซอร์โคเนตในทุกทิศทุกทาง และยังคงมีการลดขนาดอย่างต่อเนื่องจนเมื่อถึงเวลาในการเผาที่ 4 ชั่วโมง จะเห็นได้จากในรูปที่ 4.7 ว่าขนาดอนุภาคของแบเรียมเซอร์โคเนตนั้นมีขนาดที่เล็กลงอยู่ในระดับนาโนเมตร โดยขนาดอนุภาคเฉลี่ย ณ เวลาที่ 4 ชั่วโมง คือ  $167.87 \pm 22.96$  นาโนเมตร ทั้งนี้ลักษณะของอนุภาคที่ถูกย่อยที่เวลา 4 ชั่วโมงนี้มีรูปร่างที่เป็นทรงกลมมากขึ้นขนาดอนุภาคใกล้เคียงกันมากขึ้น หากเทียบกับขนาดอนุภาคที่ใช้เวลาในการเผาต่ำกว่า 4 ชั่วโมงจะเห็นได้ว่ารูปร่างของอนุภาคนั้นไม่แน่นอน และเมื่อเวลาที่ใช้ในการเผาล่วงเลยไปจนถึง 12 ชั่วโมง จะสังเกตเห็นได้อย่างชัดเจนว่าเกิดการกลับมารวมตัวกันของสารใหม่อีกครั้ง เนื่องจากขนาดอนุภาคเฉลี่ยเท่ากับ  $340.24 \pm 169.46$  นาโนเมตร สันนิษฐานได้ว่าในทุกๆครั้งที่เกลือคลอไรด์ทำการลดขนาด

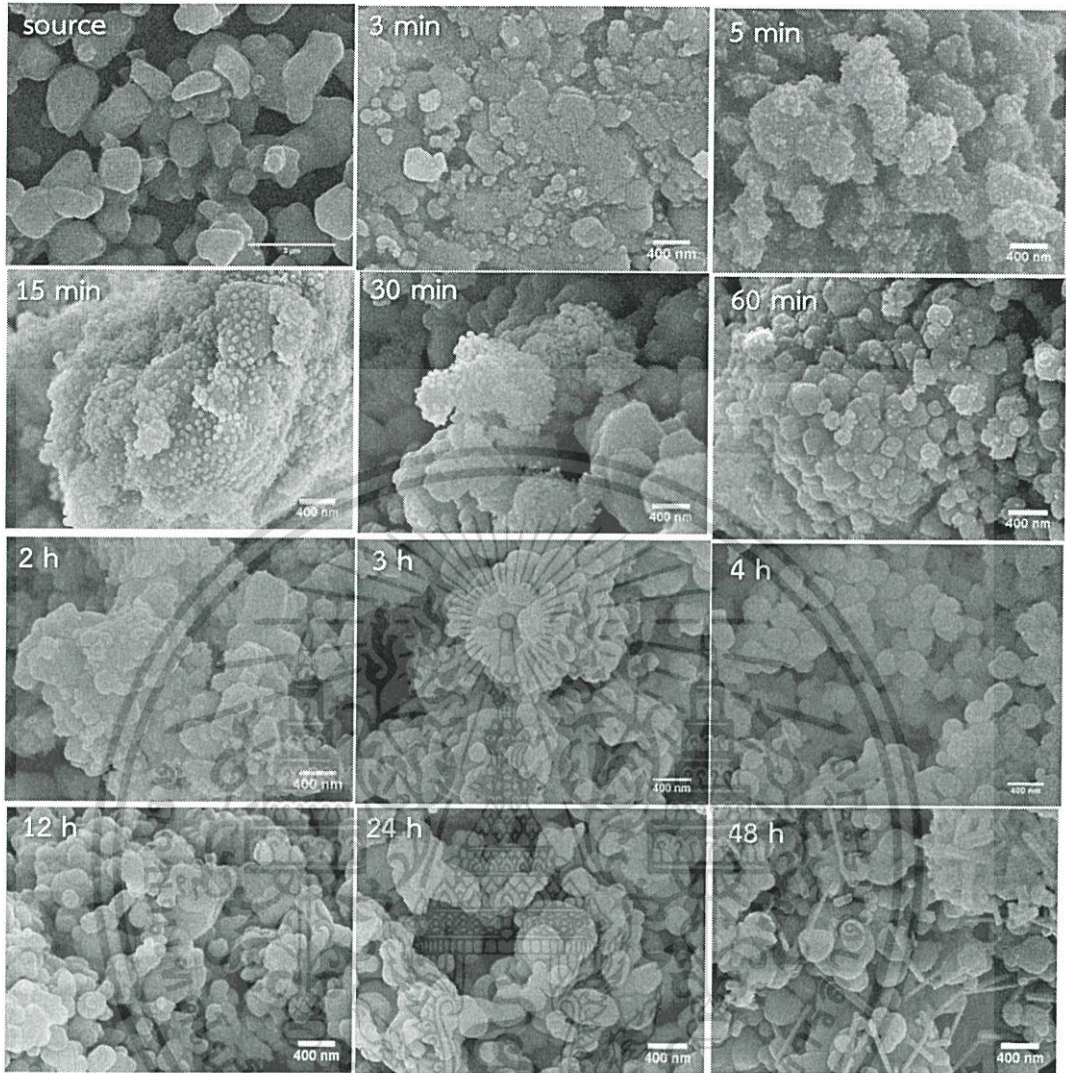
แบเรียมเซอร์โคเนต จะมีปริมาณของแบเรียมไอออนและเซอร์โคเนียมไอออนเพิ่มมากขึ้นเรื่อยๆ ส่งผล

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษเท่านั้น เมื่ออนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ในการค้า

ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

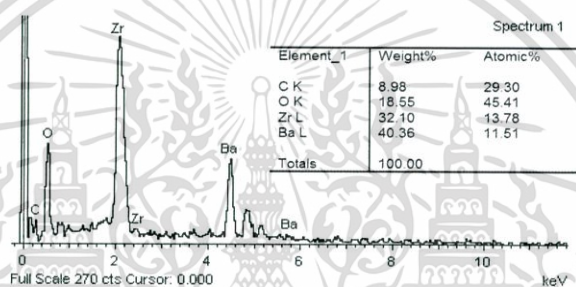
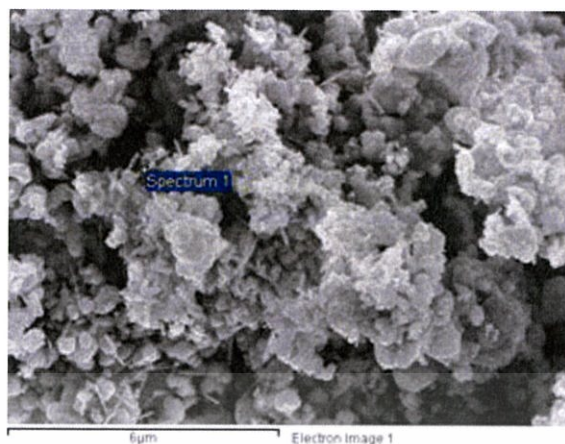
ทำให้เกิดการรวมตัวกันเกิดเป็นสารใหม่เกิดขึ้น ดังแสดงให้เห็นในรูปที่ 4.7 จากเวลาในการเผาที่ 12 ชั่วโมงไปจนถึง 48 ชั่วโมง อนุภาคของสารมีการกลับมารวมตัวกันอย่างเห็นได้ชัด ขนาดอนุภาคเฉลี่ย จากเวลาในการเผาที่ 12 ชั่วโมง 24 ชั่วโมง และ 48 ชั่วโมง ที่ใช้วิธีการคำนวณคือ Linear Intercept Method เท่ากับ  $340.24 \pm 169.46$  นาโนเมตร  $363.22 \pm 159.77$  นาโนเมตร และ  $403.31 \pm 193.35$  นาโนเมตร ตามลำดับ จะเห็นได้ว่าขนาดอนุภาคเฉลี่ยนั้นมีค่าที่เพิ่มมากขึ้น มีขนาดใหญ่ขึ้น และที่การเผา ณ เวลา 48 ชั่วโมง ในรูปที่ 4.7 นั้นมีรูปร่างของอนุภาคที่ผิดเพี้ยนไปจากเดิมค่อนข้างมาก คือมีรูปร่างของอนุภาคที่มีลักษณะเป็นเส้น อนุมาณได้ว่าอนุภาคดังกล่าวนี้ไม่ใช่อนุภาคของแบเรียม-เซอร์โคเนต ซึ่งสอดคล้องกับการตรวจสอบโครงสร้างผลึกด้วยเทคนิคการเลี้ยวเบนรังสีเอ็กซ์ เพราะที่ การเผา ณ เวลา 48 ชั่วโมงนี้เกิดเฟสแปลกปลอมของแบเรียมคาร์บอเนตและเซอร์โคเนียมไดออกไซด์ เกิดขึ้น ดังนั้นจึงนำไปตรวจสอบด้วยเทคนิควิเคราะห์ธาตุ (Energy Dispersive X-Ray Spectrometer; EDS) เพื่อดูองค์ประกอบธาตุของอัตราส่วนระหว่างแบเรียมต่อเซอร์โคเนียมดังรูปที่ 4.8 พบว่าสัดส่วนระหว่างแบเรียมต่อเซอร์โคเนียมเปลี่ยนแปลงไปหากเทียบกับรูปที่ 4.6 a) ที่แสดงอัตราส่วนของแบเรียมต่อเซอร์โคเนียมจากผลึกแบเรียมเซอร์โคเนตที่สังเคราะห์ด้วยกระบวนการ ปฏิกิริยาสถานะของแข็ง เนื่องจากการเผาเป็นเวลา 48 ชั่วโมงนั้นเกิดองค์ประกอบของแบเรียมคาร์บอเนตเกิดขึ้น เนื่องจากผลจากการตรวจสอบด้วยเทคนิควิเคราะห์ธาตุ (Energy Dispersive X-Ray Spectrometer; EDS) แสดงสัดส่วนของคาร์บอนและออกซิเจนขึ้นด้วย ด้วยเหตุนี้สัดส่วนระหว่างแบเรียมและเซอร์โคเนียมจึงเปลี่ยนแปลงไป

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้



รูปที่ 4.7 แสดงภาพถ่ายจากกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราดของอนุภาคแบเรียม-เซอร์โคเนตโดยทำการเผาในเวลาที่แตกต่างกัน เพื่อทำการศึกษากลไกในการลดขนาดของเกลือคลอไรด์ต่ออนุภาคของแบเรียมเซอร์โคเนต

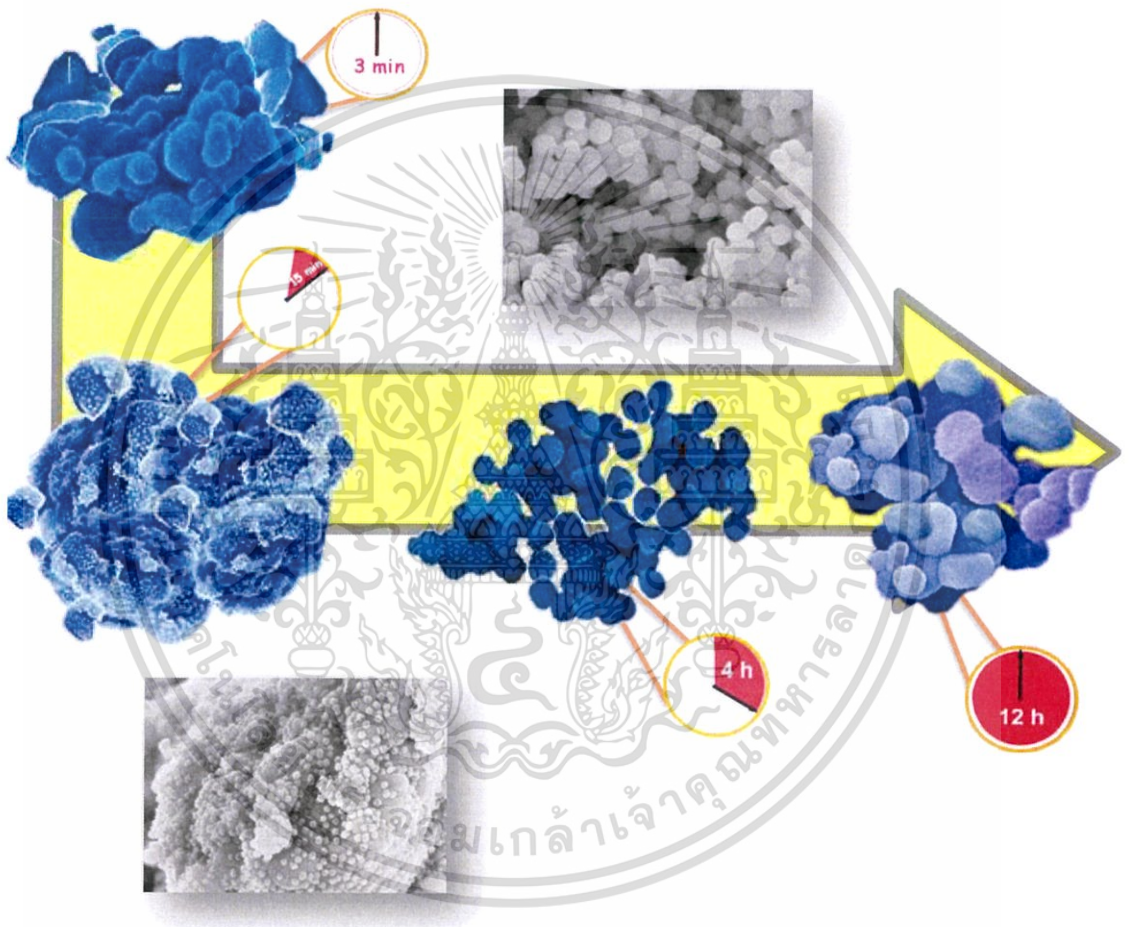
เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้



รูปที่ 4.8 แสดงภาพองค์ประกอบธาตุของอัตราส่วนระหว่างแบเรียมต่อเซอร์โคเนียมที่ตรวจสอบด้วยเทคนิควิเคราะห์ธาตุ (Energy Dispersive X-Ray Spectrometer; EDS) ของแบเรียม-เซอร์โคเนตที่นำมาเผาพร้อมกับเกลือคลอไรด์ที่อุณหภูมิ 1000 °C เป็นเวลา 48 ชั่วโมง

จากผลของการเปลี่ยนแปลงระยะเวลาในการเผาแบเรียมเซอร์โคเนตร่วมกับเกลือคลอไรด์ในเวลาที่แตกต่างกันนั้น สามารถอธิบายความเป็นไปได้ของกลไกในการลดขนาดแบเรียมเซอร์โคเนตด้วยเกลือคลอไรด์ได้ในรูปที่ 4.9 โดยเริ่มต้นอนุภาคของแบเรียมเซอร์โคเนตที่ได้จากวิธีปฏิบัติกริยาสถานะของแข็งมีขนาดที่ใหญ่อยู่ในระดับไมโครเมตร คือมีขนาดอนุภาคเฉลี่ยอยู่ในช่วง 0.4-4.2 ไมโครเมตร และมีการเกาะกลุ่มกันของอนุภาค แต่เมื่อเวลาในการเผาเพิ่มมากขึ้น อนุภาคของแบเรียมเซอร์โคเนตก็จะมีขนาดที่ลดลงเรื่อยๆ ในขณะที่เดียวกันจะมีแบเรียมและเซอร์โคเนียมไอออนหลุดออกจากอนุภาคทุกครั้งที่ถูกเกลือคลอไรด์เข้าทำการย่อยขนาดแบเรียมเซอร์โคเนต เมื่อถึงเวลาในการเผาที่เหมาะสม ซึ่งในงานวิจัยนี้คือที่เวลา 4 ชั่วโมง ขนาดอนุภาคที่ถูกเกลือคลอไรด์ย่อยขนาดนั้นมีรูปร่างเป็นทรงกลม และใกล้เคียงกัน โดยมีขนาดอนุภาคเฉลี่ยอยู่ในช่วง 114-260 นาโนเมตร เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่นอนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้าไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

แต่เมื่อเวลาในการเผาเพิ่มขึ้นเรื่อยๆ ส่งผลให้ปริมาณของแบเรียมไอออนและเซอร์โคเนียมไอออนเพิ่มมากขึ้น เนื่องจากขนาดของอนุภาคที่มีขนาดใหญ่ขึ้น ดังเช่นที่เวลาในการเผาที่ 24 ชั่วโมง ขนาดอนุภาคเฉลี่ยอยู่ในช่วง 130-970 นาโนเมตร เนื่องจากไอออนดังกล่าวเกิดการกลับมารวมตัวกันอีกครั้ง ดังแสดงในผลของการตรวจสอบโครงสร้างผลึกด้วยเทคนิคการเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์ที่ปรากฏเฟสแปลกปลอมของแบเรียมคาร์บอเนตและเซอร์โคเนียมไดออกไซด์เกิดขึ้น



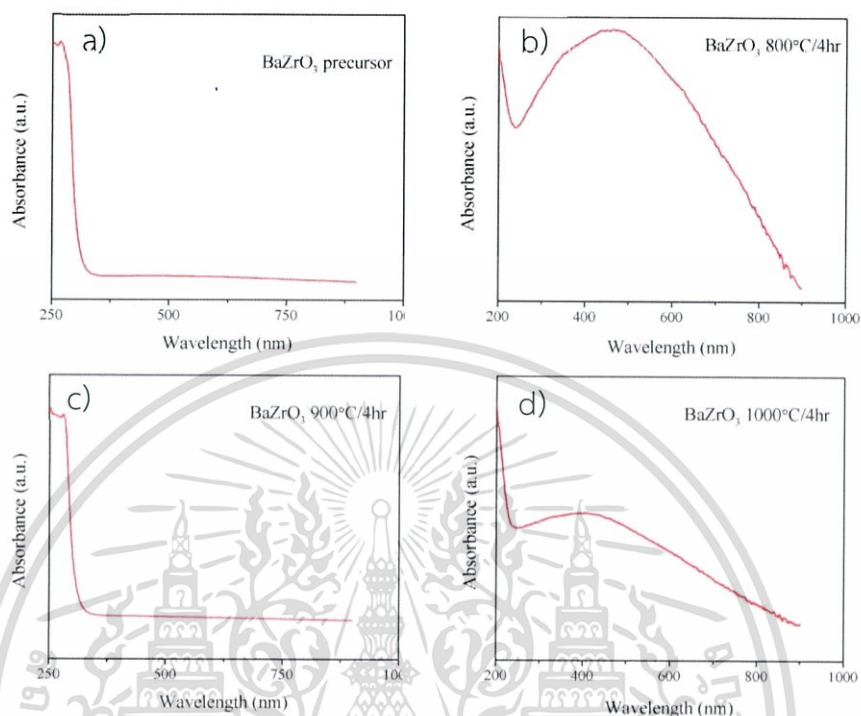
รูปที่ 4.9 แสดงกลไกในการลดขนาดแบเรียมเซอร์โคเนตโดยการใช้เกลือคลอไรด์

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

#### 4.1.3 การตรวจสอบสมบัติทางแสง และหาค่าแถบพลังงานด้วยเทคนิคยูวี-วิสิเบิล สเปกโตรสโคปี (UV-VIS Spectroscopy)

จากการวัดสเปกตรัมการดูดกลืนแสงและการเปล่งแสงของสารประกอบออกไซด์เชิงซ้อนแบบเรียมเซอโรโคเนต ด้วยเครื่องอัลตราไวโอเลตและวิสิเบิลสเปกโตรโฟโตมิเตอร์ ในช่วงความยาวคลื่นตั้งแต่ 230-900 นาโนเมตร ณ อุณหภูมิห้อง โดยเทคนิคนี้ใช้ในการตรวจวัดปริมาณแสงในช่วงรังสียูวีและช่วงแสงขาว ที่ทะลุผ่านหรือถูกดูดกลืน เพื่อหาค่าช่องว่างแถบพลังงาน (Energy band gap) โดยข้อมูลปฐมภูมิที่ได้จากการวัดด้วยเทคนิคยูวี-วิสิเบิล สเปกโตรสโคปีนี้มาเปรียบเทียบกับสเปกตรัมระหว่างความยาวคลื่นและการดูดกลืนแสง พบว่าผลึกแบบเรียมเซอโรโคเนตที่สังเคราะห์ได้จากกระบวนการปฏิกิริยาสถานะของแข็งและผลึกแบบเรียมเซอโรโคเนตที่เผาพร้อมกับเกลือคลอไรด์ ณ อุณหภูมิที่แตกต่างกัน มีช่วงในการดูดกลืนแสงที่ความยาวคลื่นเดียวกัน กล่าวคือแม้ว่าผลึกแบบเรียมเซอโรโคเนตจะผ่านกระบวนการลดขนาดด้วยเกลือคลอไรด์ที่อุณหภูมิแตกต่างกัน แต่เมื่อนำค่าการดูดกลืนแสงที่ได้จากการตรวจสอบด้วยเทคนิคยูวี-วิสิเบิล สเปกโตรสโคปีนี้มาเปรียบเทียบกับผลึกแบบเรียมเซอโรโคเนตที่สังเคราะห์ได้จากวิธีปฏิกิริยาสถานะของแข็ง ค่าการดูดกลืนแสงที่ได้ยังคงอยู่ในช่วงความยาวคลื่นเดียวกัน ซึ่งอาจกล่าวได้ว่าผลึกแบบเรียมเซอโรโคเนตที่ผ่านกระบวนการลดขนาดด้วยเกลือคลอไรด์ยังคงมีสัดส่วนระหว่างแบบเรียมและเซอโรโคเนียมที่ใกล้เคียงกันกับผลึกแบบเรียมเซอโรโคเนตที่ยังไม่ถูกย่อยขนาดด้วยเกลือคลอไรด์ โดยจากผลของค่าการดูดกลืนแสงที่กล่าวมานี้ สามารถยืนยันได้ด้วยเทคนิคการวิเคราะห์ธาตุ (Energy Dispersive X-Ray Spectrometer; EDS) กล่าวคือสัดส่วนของแบบเรียมต่อเซอโรโคเนียมก่อนและหลังการเข้าทำปฏิกิริยาลดขนาดด้วยเกลือคลอไรด์ยังคงมีสัดส่วนที่ใกล้เคียงกัน

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้าไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้



รูปที่ 4.10 แสดงสเปกตรัมระหว่างความยาวคลื่นและการดูดกลืนแสงของผงผลึกแบเรียมเซอร์โคเนตที่สังเคราะห์ได้จากวิธีปฏิกิริยาสถานะของแข็ง ดังรูป a) และที่ทำการเผาพร้อมกับเกลือ-คลอไรด์ ที่อุณหภูมิแตกต่างกัน เป็นเวลา 4 ชั่วโมง b) 800 °C c) 900 °C d) 1000 °C ตามลำดับ

ซึ่งจากสเปกตรัมในรูปที่ 4.10 สามารถคำนวณค่าแถบพลังงานได้จากสมการความสัมพันธ์ของวูดและทาวด์ (Wood and Tauc) ดังสมการที่ 4.2

$$\alpha h\nu = (h\nu - E_g)^n \quad (4.2)$$

เมื่อ  $\alpha$  คือ ค่าสัมประสิทธิ์การดูดซึมของแสง

$h$  คือ ค่าคงที่พลังค์ มีค่าเท่ากับ  $6.6260 \times 10^{-34}$  J•s หรือ  $4.1356 \times 10^{-6}$  eV•s

$\nu$  คือ ความถี่ของโฟตอน

$E_g$  คือ ช่องว่างของแถบพลังงาน

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

$n$  คือ ค่าที่มีความสัมพันธ์กับการเปลี่ยนที่ของอิเล็กตรอน มีค่าได้หลายค่า โดยการยอมให้แสงผ่านได้โดยตรง = 1/2 การยอมให้แสงผ่านโดยอ้อม = 2 ไม่สามารถดูคลื่นแสงได้ = 3/2

โดยค่าสัมประสิทธิ์การดูดซึมของแสงคำนวณได้จากสมการที่ 4.3 ดังนี้

$$\alpha = -\ln T/d \quad (4.3)$$

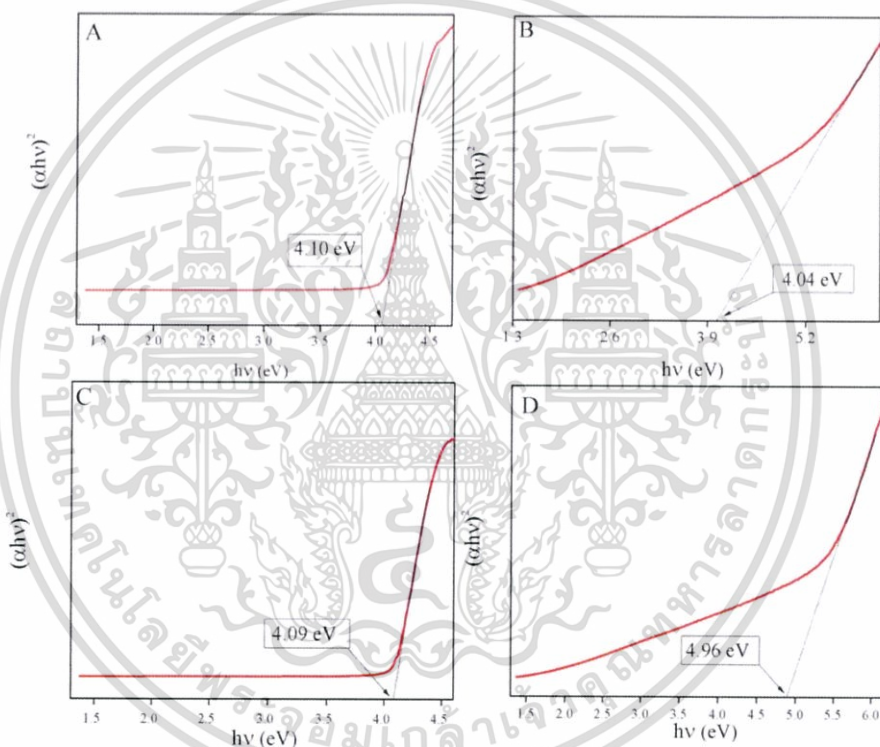
เมื่อ  $T$  คือ ค่าการส่องผ่านของแสง

$d$  คือ ระยะทางที่แสงผ่านเซลล์ใส่สารตัวอย่าง

จากการตรวจสอบสมบัติทางแสงของแบเรียมเซอร์โคเนต โดยการวิเคราะห์ค่าความสามารถในการทะลุผ่านของแสงจากเครื่องอัลตราไวโอเล็ตและวิสิเบิลสเปกโตรโฟโตมิเตอร์ ในช่วงความยาวคลื่นตั้งแต่ 230-900 นาโนเมตร จากการพล็อตกราฟความสัมพันธ์ระหว่างค่า  $(\alpha hv)^2$  กับพลังงานโฟตอน (Photon energy;  $hv$ ) สามารถหาค่าช่องว่างของแถบพลังงานได้จากการประมาณค่าของส่วนของเส้นตรงลากมาตัดแกน  $x$  ที่ค่าการดูดกลืนของแสงเท่ากับ 0 ( $\alpha=0$ ) ซึ่งอนุมานได้จากการเทียบกับส่วนของเส้นตรงของกราฟ โดยค่าช่องว่างของแถบพลังงานของแบเรียมเซอร์โคเนตที่ความเข้มข้น 0.2 มิลลิโมลาร์ของแบเรียมเซอร์โคเนตที่เป็นสารตั้งต้นและที่ผ่านการเผาพร้อมกับเกลือคลอไรด์ที่อุณหภูมิ 800 900 และ 1000 °C เป็นเวลา 4 ชั่วโมง สามารถคำนวณหาค่าช่องว่างแถบพลังงานได้เท่ากับ 4.10 4.04 4.09 และ 4.96 อิเล็กตรอนโวลต์ ตามลำดับ โดยแสดงในรูปที่ 4.11 ซึ่งพบว่าแบเรียมเซอร์โคเนตที่ผ่านการเผาพร้อมกับเกลือคลอไรด์ที่อุณหภูมิ 1000 °C เป็นเวลา 4 ชั่วโมง มีค่าแถบพลังงานมากที่สุดซึ่งเท่ากับ 4.96 อิเล็กตรอนโวลต์ ดังแสดงในรูปที่ 4.11 เนื่องจากที่อุณหภูมิ 1000 °C เป็นอุณหภูมิที่เกิดการย่อยขนาดของอนุภาคแบเรียมเซอร์โคเนตด้วยเกลือคลอไรด์ที่สมบูรณ์ที่สุด รวมไปถึงมีขนาดอนุภาคที่เล็ก คือมีขนาดอนุภาคเฉลี่ยเท่ากับ  $167.87 \pm 22.96$  นาโนเมตร

อ้างอิงจากผลการตรวจสอบฐานวิทยาศาสตร์โดยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด ด้วยเหตุนี้จึงส่งผลให้ชั้นแถบพลังงานเวเลนซ์ (Valence band) แคบลง จึงทำให้อิเล็กตรอนจัดเรียงตัวในพื้นที่ที่จำกัด ช่องว่างระหว่างชั้นแถบพลังงานเวเลนซ์กับชั้นแถบพลังงานนำกระแส (Conduction band) จึงมีระยะห่างที่เพิ่มมากขึ้น ทำให้ช่องว่างแถบพลังงานกว้างและมีพลังงานมากขึ้นตามไปด้วย ซึ่งสอดคล้องกับงานวิจัยของ L.S. Cavalcante และคณะ[51] ที่ทำการเผาแบเรียมเซอร์โคเนตที่เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้าไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

อุณหภูมิ 700 °C เป็นเวลา 2 ชั่วโมง ซึ่งมีค่าช่องว่างแถบพลังงานของแบเรียมเซอร์โคเนตเท่ากับ 4.85 อิเล็กตรอนโวลต์ และเช่นเดียวกันกับงานวิจัยของ M.S. Raúl Borja Urby และคณะ[52] ทำการสังเคราะห์แบเรียมเซอร์โคเนตด้วยกระบวนการไฮโดรเทอร์มอล โดยทำการสังเคราะห์แบเรียมเซอร์โคเนต ที่อุณหภูมิ 1246 °C เป็นเวลา 2 ชั่วโมง ซึ่งมีค่าช่องว่างแถบพลังงานของแบเรียมเซอร์โคเนตเท่ากับ 4.86 อิเล็กตรอนโวลต์ ดังนั้นจึงสามารถกล่าวได้ว่าเมื่ออุณหภูมิสูงขึ้นค่าช่องว่างแถบพลังงานจะสูงขึ้นด้วย ระยะเวลาในการเผาและอุณหภูมิการเผาจึงเป็นปัจจัยที่มีผลต่อการเปลี่ยนแปลงค่าช่องว่างแถบพลังงาน

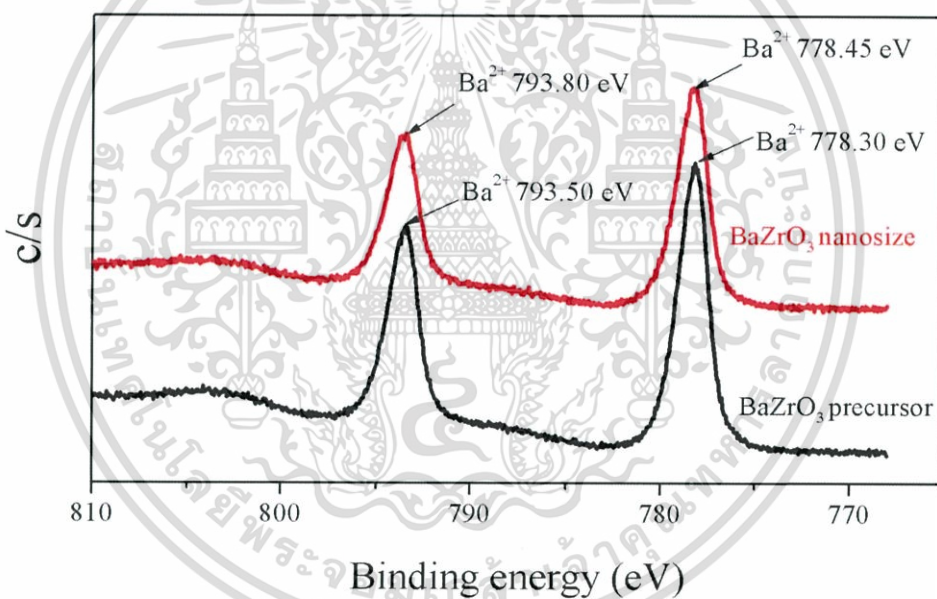


รูปที่ 4.11 ค่าแถบพลังงานของแบเรียมเซอร์โคเนตที่เป็นสารตั้งต้นคือที่สังเคราะห์ได้จากวิธีปฏิบัติ-สถานะของแข็งและที่ผ่านการเผาพร้อมกับเกลือคลอไรด์ที่อุณหภูมิต่างๆ เป็นเวลา 4 ชั่วโมง A) สารตั้งต้น B) 800 °C C) 900 °C และD) 1000 °C

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

#### 4.1.4 การตรวจสอบสถานะออกซิเดชันของอะตอมด้วยเทคนิคการเอ็กซ์เรย์ โฟโตอิเล็กตรอนสเปกโตรสโคปี (X-ray photoelectron spectroscopy; XPS)

หลังจากทำการสังเคราะห์ผงผลึกแบเรียมเซอร์โคเนตโดยวิธีปฏิกิริยาสถานะของแข็งรวมถึงการนำผงผลึกแบเรียมเซอร์โคเนตไปเผาพร้อมกับเกลือคลอไรด์ และนำไปตรวจสอบสถานะออกซิเดชัน (Oxidation state) ของอะตอมด้วยเทคนิคเอ็กซ์เรย์โฟโตอิเล็กตรอนสเปกโตรสโคปี ซึ่งเป็นการศึกษาที่บริเวณพื้นผิวของสารตัวอย่าง เนื่องจากอิเล็กตรอนที่ความลึกจากพื้นผิวประมาณ 10 นาโนเมตร เพื่อศึกษาสถานะออกซิเดชันของอะตอมบริเวณพื้นผิวเปรียบเทียบกับระหว่างผงผลึกแบเรียมเซอร์โคเนตของสารตั้งต้นและผงผลึกแบเรียมเซอร์โคเนตที่นำไปเผาพร้อมกับเกลือคลอไรด์ที่อุณหภูมิ 1000 °C เป็นเวลา 4 ชั่วโมง รวมทั้งศึกษาผลของการเผาผงผลึกแบเรียมเซอร์โคเนตร่วมกับเกลือคลอไรด์ที่บริเวณพื้นผิว

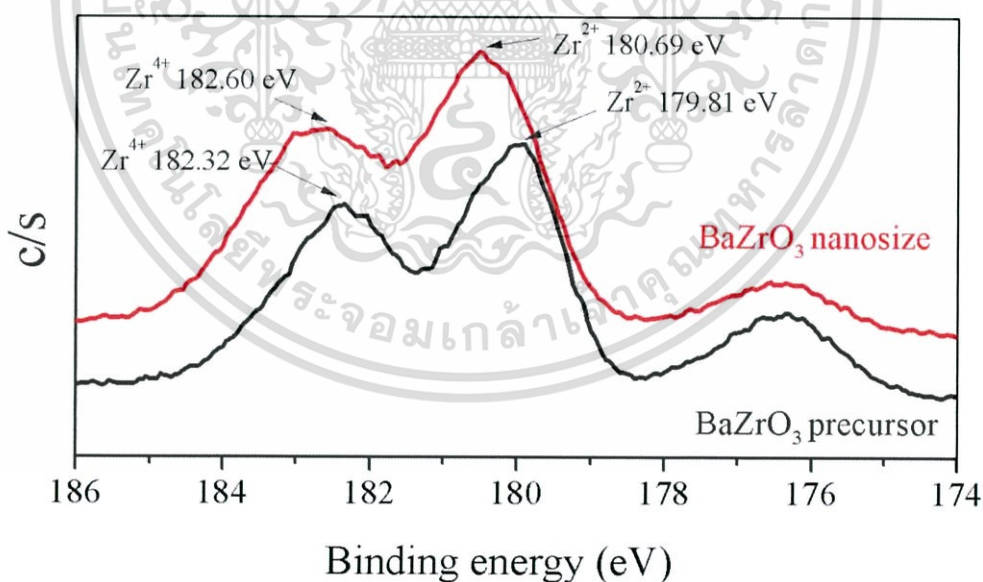


รูปที่ 4.12 XPS สเปกตรัมของ Ba 3d ของผงผลึกแบเรียมเซอร์โคเนตที่ผ่านการเผาพร้อมกับเกลือคลอไรด์ที่อุณหภูมิ 1000 °C เป็นเวลา 4 ชั่วโมง เปรียบเทียบกับผงผลึกแบเรียมเซอร์โคเนตของสารตั้งต้น

จากรูปที่ 4.12 เมื่อนำผงผลึกแบเรียมเซอร์โคเนตของสารตั้งต้นและผงผลึกแบเรียมเซอร์โคเนตที่ผ่านการเผาพร้อมกับเกลือคลอไรด์ที่อุณหภูมิ 1000 °C เป็นเวลา 4 ชั่วโมง ไปตรวจสอบด้วยเทคนิคเอ็กซ์เรย์โฟโตอิเล็กตรอน สเปกโตรสโคปี พบว่า ผงผลึกแบเรียมเซอร์โคเนตของสารตั้งต้นมีพิคปรากฏบริเวณพื้นผิวทั้งหมด 2 พิค ที่ระดับพลังงานยึดเหนี่ยว (Binding energy) เท่ากับ 778.30

และ 793.50 อิเล็กตรอนโวลต์ และผงผลึกแบเรียมเซอร์โคเนตที่ผ่านการเผาพร้อมกับเกลือคลอไรด์ที่อุณหภูมิ 1000 °C เป็นเวลา 4 ชั่วโมง มีพิคปรากฏบริเวณพื้นผิวทั้งหมด 2 พิค ที่ระดับพลังงานยึดเหนี่ยว (Binding energy) เท่ากับ 778.30 และ 793.80 อิเล็กตรอนโวลต์ ซึ่งค่าพลังงานยึดเหนี่ยวของพิคทั้งสองนี้ต่ำกว่าค่าของสารตั้งต้นเล็กน้อย แสดงให้เห็นว่ามีการเกิดปฏิกิริยาระหว่างผงผลึกแบเรียมเซอร์โคเนตกับเกลือคลอไรด์ที่อุณหภูมิ 1000 °C เป็นเวลา 4 ชั่วโมง ทำให้เกิดการเปลี่ยนแปลงสถานะออกซิเดชันของอะตอมแบเรียมในสารตัวอย่าง

อุณหภูมิ 1000 °C เป็นเวลา 4 ชั่วโมง มีพีคปรากฏบริเวณพื้นผิวทั้งหมด 2 พีค เช่นเดียวกับผงผลึกแบเรียมเซอร์โคเนตของสารตั้งต้น โดยปรากฏพีคที่ระดับพลังงานยึดเหนี่ยว 778.45 และ 793.80 อิเล็กตรอนโวลต์ ซึ่งระดับพลังงานยึดเหนี่ยวที่ปรากฏพีคนั้นเป็นลักษณะเฉพาะของแต่ละธาตุ ซึ่งในที่นี้คือแบเรียมไอออน ( $Ba^{2+}$ ) และเป็นพีคของธาตุแบเรียมที่ระดับชั้นพลังงาน 3d เมื่อเปรียบเทียบข้อมูลกับงานวิจัย 2 งานวิจัย พบว่าข้อมูลมีความสอดคล้องกัน โดยงานวิจัยของ Tian-Nan Ye และคณะ [53] ซึ่งทำการศึกษาที่ระดับพลังงานยึดเหนี่ยวของแบเรียม ผลที่ได้คือค่าพลังงานยึดเหนี่ยวของแบเรียมไอออนเท่ากับ 778.9 และ 794.5 อิเล็กตรอนโวลต์ และงานวิจัยของ V. V. Atuchin และคณะ [54] ซึ่งทำการศึกษาที่ระดับพลังงานยึดเหนี่ยวของแบเรียมไอออนเช่นกัน ผลที่ได้คือค่าพลังงานยึดเหนี่ยวของแบเรียมไอออนเท่ากับ 779.3 และ 794.5 อิเล็กตรอนโวลต์ จากข้อมูลที่ได้จากการตรวจสอบด้วยเทคนิคเอ็กซ์เรย์โฟโตอิเล็กตรอน สเปกโทรสโกปี สามารถกล่าวได้ว่าสถานะออกซิเดชันของอะตอมของแบเรียมไอออนของผงผลึกแบเรียมเซอร์โคเนตที่ผ่านการเผาพร้อมกับเกลือคลอไรด์ที่อุณหภูมิ 1000 °C เป็นเวลา 4 ชั่วโมง ไม่เกิดการเปลี่ยนแปลงที่บริเวณพื้นผิวเมื่อเปรียบเทียบกับผงผลึกแบเรียมเซอร์โคเนตของสารตั้งต้น



รูปที่ 4.13 XPS สเปกตรัมของ Zr 3d ของผงผลึกแบเรียมเซอร์โคเนตที่ผ่านการเผาพร้อมกับเกลือคลอไรด์ที่อุณหภูมิ 1000 °C เป็นเวลา 4 ชั่วโมง เปรียบเทียบกับผงผลึกแบเรียมเซอร์โคเนตของสารตั้งต้น

จากการตรวจสอบด้วยเทคนิคเอ็กซ์เรย์โฟโตอิเล็กตรอนสเปกโตรสโคปีของผงผลึกแบเรียม-เซอร์โคเนตของสารตั้งต้นและผงผลึกแบเรียมเซอร์โคเนตที่ผ่านการเผาพร้อมกับเกลือคลอไรด์ที่อุณหภูมิ 1000 °C เป็นเวลา 4 ชั่วโมง ดังแสดงในรูปที่ 4.13 พบว่า ผงผลึกแบเรียมเซอร์โคเนตที่ผ่านการเผาพร้อมกับเกลือคลอไรด์ที่อุณหภูมิ 1000 °C เป็นเวลา 4 ชั่วโมง มีพีคปรากฏที่บริเวณพื้นผิวทั้งหมด 2 พีคเช่นเดียวกับผงผลึกแบเรียมเซอร์โคเนตของสารตั้งต้น โดยปรากฏพีคที่ระดับพลังงานยึดเหนี่ยว 180.69 และ 182.60 อิเล็กตรอนโวลต์ ซึ่งเป็นระดับพลังงานยึดเหนี่ยวของเซอร์โคเนียมไอออน ( $Zr^{2+}$   $Zr^{4+}$ ) และเป็นพีคของธาตุเซอร์โคเนียมที่ระดับชั้นพลังงาน 3d เมื่อเปรียบเทียบกับงานวิจัยของ Sanghoon Ji และคณะ [55] ซึ่งทำการศึกษาที่ระดับพลังงานยึดเหนี่ยวของเซอร์โคเนียม ผลที่ได้คือค่าพลังงานยึดเหนี่ยวของเซอร์โคเนียมไอออนมีค่าเท่ากับ 180.85 และ 181.92 อิเล็กตรอนโวลต์ พบว่ามีค่าใกล้เคียงกัน ไม่แตกต่างกันอย่างมีนัยสำคัญ รวมทั้งใกล้เคียงกับงานวิจัยของ A. Barrera และคณะ [56] ซึ่งทำการศึกษาที่ระดับพลังงานยึดเหนี่ยวของเซอร์โคเนียมเช่นกัน ผลที่ได้คือค่าพลังงานยึดเหนี่ยวของเซอร์โคเนียมไอออนเท่ากับ 181.17 และ 183.46 อิเล็กตรอนโวลต์ จากข้อมูลที่ได้จากการตรวจสอบด้วยเทคนิคเอ็กซ์เรย์โฟโตอิเล็กตรอนสเปกโตรสโคปี สามารถกล่าวได้ว่าสถานะออกซิเดชันของอะตอมของเซอร์โคเนียมไอออนของผงผลึกแบเรียมเซอร์โคเนตที่ผ่านการเผาพร้อมกับเกลือคลอไรด์ที่อุณหภูมิ 1000 °C เป็นเวลา 4 ชั่วโมง ไม่เกิดการเปลี่ยนแปลงที่บริเวณพื้นผิวเมื่อเปรียบเทียบกับผงผลึก แบเรียมเซอร์โคเนตของสารตั้งต้น ซึ่งสอดคล้องกับผลจากเทคนิคเอ็กซ์เรย์-โฟโตอิเล็กตรอน สเปกโตรสโคปีของอะตอมของแบเรียมไอออนที่กล่าวไว้ข้างต้น

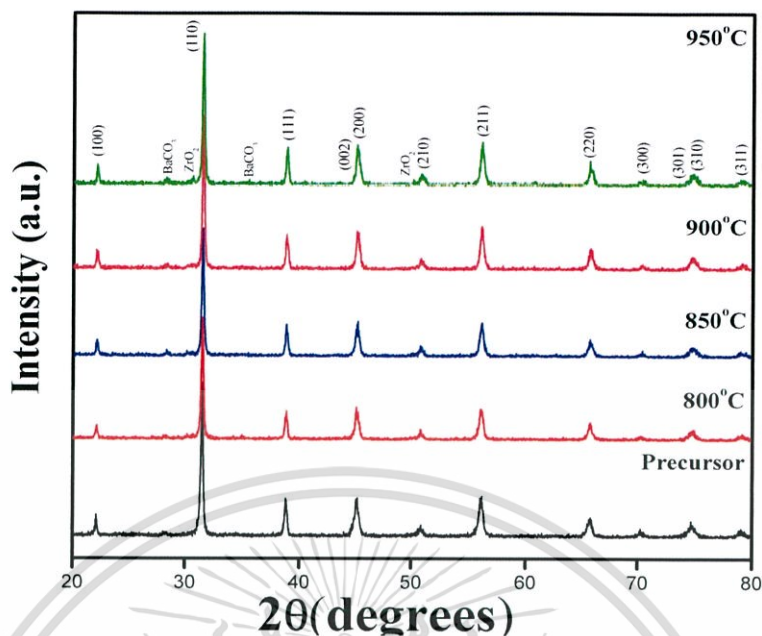
ดังนั้นจากข้อมูลที่ได้จากการตรวจสอบด้วยเทคนิคเอ็กซ์เรย์ โฟโตอิเล็กตรอน สเปกโตรสโคปี ดังแสดงในรูปที่ 4.12 และรูปที่ 4.13 สามารถกล่าวได้ว่าผงผลึกแบเรียมเซอร์โคเนตที่ผ่านการเผาพร้อมกับเกลือคลอไรด์ที่อุณหภูมิ 1000 °C เป็นเวลา 4 ชั่วโมง ไม่เกิดการเปลี่ยนแปลงสถานะออกซิเดชันบริเวณพื้นผิว และบ่งบอกว่าไม่เกิดการเปลี่ยนแปลงสัดส่วนของผงผลึกแบเรียมเซอร์โคเนตที่เป็นผลิตภัณฑ์สุดท้าย ซึ่งแสดงให้เห็นว่าการเผาผงผลึกแบเรียมเซอร์โคเนตพร้อมกับเกลือคลอไรด์ไม่มีผลกับสถานะออกซิเดชันของอะตอมของแบเรียมไอออนและเซอร์โคเนียมไอออนบริเวณพื้นผิว ซึ่งสอดคล้องกับผลจากเทคนิควิเคราะห์ธาตุ (Energy dispersive x-ray spectrometer; EDS) ดังแสดงในรูปที่ 4.6 ซึ่งทำการเปรียบเทียบผงผลึกแบเรียมเซอร์โคเนตของสารตั้งต้นและผงผลึกแบเรียมเซอร์โคเนตที่ผ่านการเผาพร้อมกับเกลือคลอไรด์ที่อุณหภูมิ 1000 °C เป็นเวลา 4 ชั่วโมง โดยผลจากเทคนิควิเคราะห์ธาตุแสดงสัดส่วนระหว่างธาตุแบเรียมของผงผลึกแบเรียมเซอร์โคเนตของสารตั้งต้นและผงผลึกแบเรียมเซอร์โคเนตที่ผ่านการเผาพร้อมกับเกลือคลอไรด์ที่อุณหภูมิ 1000 °C เป็นเวลา 4 ชั่วโมงที่ใกล้เคียงกัน

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าการณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

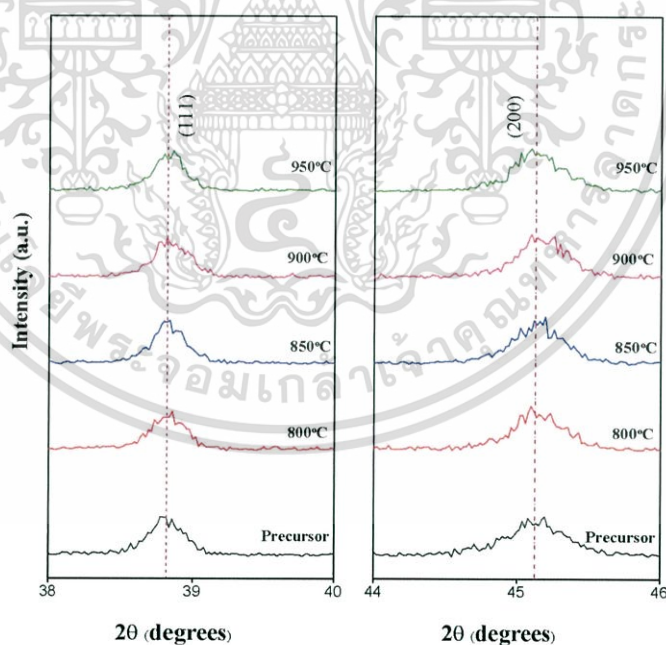
## 4.2 แบรียมไทเทเนตเพียโซอิเล็กทริกไร้สารตะกั่ว (BT-BZ-CT)

### 4.2.1 การตรวจสอบโครงสร้างผลึกด้วยเทคนิคการเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์ (X-ray diffraction; XRD)

จากผลสำเร็จในการลดขนาดอนุภาคผงผลึกแบรียมเซอร์โคเนตโดยการเผาผงผลึกแบรียมเซอร์โคเนตร่วมกับเกลือคลอไรด์ ซึ่งเป็นวิธีการที่สามารถทำได้ง่ายและเป็นวิธีการที่ไม่ซับซ้อน เนื่องจากไม่ต้องใช้อุปกรณ์เฉพาะหรืออุปกรณ์ที่มีราคาแพง ดังนั้นด้วยเหตุนี้จึงนำมาประยุกต์ใช้กับสารประกอบออกไซด์เชิงซ้อนที่มีความซับซ้อนของโครงสร้างมากยิ่งขึ้น ได้แก่ แบรียมไทเทเนตเพียโซอิเล็กทริกไร้สารตะกั่ว ซึ่งหลังจากทำการสังเคราะห์ผงผลึกแบรียมไทเทเนตเพียโซอิเล็กทริกไร้สารตะกั่วโดยวิธีปฏิกิริยาสถานะของแข็งรวมถึงการนำผงผลึกแบรียมไทเทเนตเพียโซอิเล็กทริกไร้สารตะกั่วไปเผาพร้อมกับเกลือคลอไรด์ที่อุณหภูมิแตกต่างกัน ได้แก่ที่อุณหภูมิ 800 850 900 และ 950 °C เป็นเวลา 4 ชั่วโมง และนำไปตรวจสอบโครงสร้างผลึก รวมไปถึงตรวจสอบความบริสุทธิ์ของผงผลึกแบรียมไทเทเนตเพียโซอิเล็กทริกไร้สารตะกั่วที่นำไปเผาพร้อมกับเกลือคลอไรด์ในอุณหภูมิที่แตกต่างกันเปรียบเทียบกับผงผลึกแบรียมไทเทเนตเพียโซอิเล็กทริกไร้สารตะกั่วที่สังเคราะห์ได้จากวิธีปฏิกิริยาสถานะของแข็งด้วยเทคนิคการเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์ เพื่อศึกษาผลของอุณหภูมิที่มีต่อขนาดของผงผลึกแบรียมไทเทเนตเพียโซอิเล็กทริกไร้สารตะกั่ว



รูปที่ 4.14 แสดงรูปแบบการเลี้ยวเบนรังสีเอ็กซ์ของผลึกแบเรียมไทเทเนตเฟียโซอิเล็กทริกไร้สารตะกั่วของสารตั้งต้นและผลึกแบเรียมไทเทเนตเฟียโซอิเล็กทริกไร้สารตะกั่วที่ผ่านการเผาพร้อมกับเกลือคลอไรด์ที่อุณหภูมิ 800 850 900 และ 950 °C เป็นเวลา 4 ชั่วโมง



รูปที่ 4.15 แสดงรูปแบบการเลี้ยวเบนรังสีเอ็กซ์ของผลึกแบเรียมไทเทเนตเฟียโซอิเล็กทริกไร้สารตะกั่วของสารตั้งต้นและผลึกแบเรียมไทเทเนตเฟียโซอิเล็กทริกไร้สารตะกั่วที่ผ่านการเผาพร้อมกับเกลือคลอไรด์ที่อุณหภูมิแตกต่างกัน โดยทำการขยายรูปแบบการเลี้ยวเบนรังสีเอ็กซ์ที่ระนาบที่ (111) และ (200) เพื่อพิจารณาการเลื่อนตำแหน่งของพีค

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

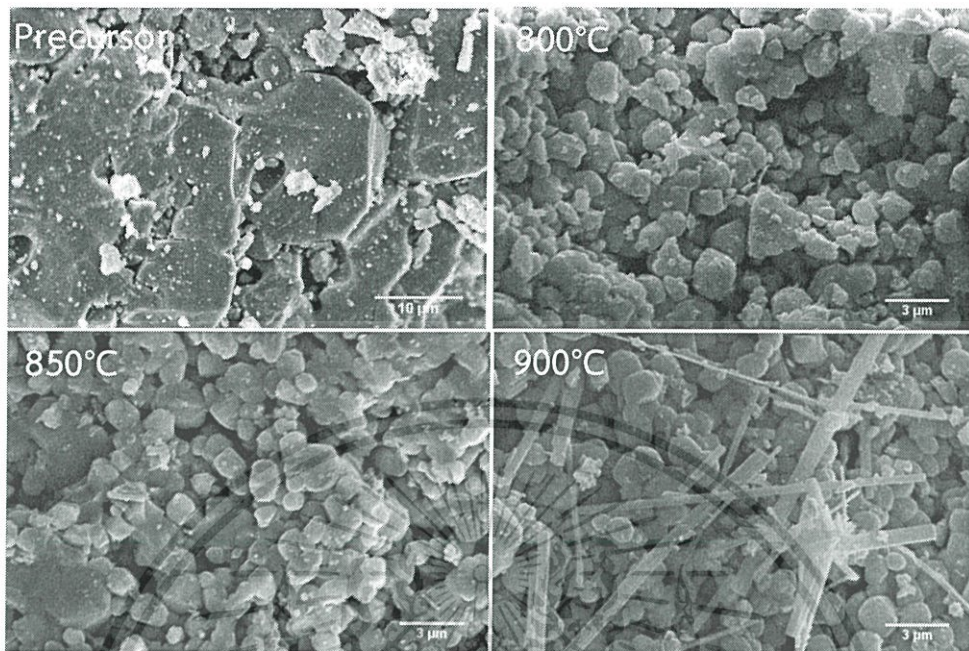
การสังเคราะห์ผงผลึกแบเรียมไทเทเนตเพียโซอิเล็กทริกไร้สารตะกั่วได้ทำการเลือกสัดส่วน  $0.87\text{BaTiO}_3-0.13\text{BaZrO}_3-\text{CaTiO}_3$  เนื่องจากที่สัดส่วนดังกล่าวนี้แสดงสมบัติเพียโซอิเล็กทริกที่ดีที่สุด ในงานวิจัยของ Manoon Sutapun และคณะ [57] โดยสัดส่วน  $0.87\text{BaTiO}_3-0.13\text{BaZrO}_3-\text{CaTiO}_3$  แสดงโครงสร้างผลึกผสมกันระหว่างโครงสร้างเตตระโกนอล (Tetragonal) และโครงสร้างรอมโบฮีดรอล (Rhombohedral) จากรูปที่ 4.14 รูปแบบการเลี้ยวเบนรังสีเอ็กซ์ของผงผลึกแบเรียมไทเทเนตเพียโซอิเล็กทริกไร้สารตะกั่วของสารตั้งต้นที่สังเคราะห์ขึ้น เมื่อนำไปเปรียบเทียบกับงานวิจัยของ Manoon Sutapun และคณะ [57] พบว่าพิกสำคัญทั้งหมดที่เกิดขึ้นนั้นมีความสอดคล้องกัน และผงผลึกแบเรียมไทเทเนตเพียโซอิเล็กทริกไร้สารตะกั่วที่สังเคราะห์ขึ้นมีโครงสร้างผสมกันระหว่างโครงสร้างเตตระโกนอลและโครงสร้างรอมโบฮีดรอล โดยแสดงพิกสำคัญทั้งหมด 12 ตำแหน่งที่ระนาบ (100) (110) (111) (002) (200) (210) (211) (220) (300) (301) (310) และ (311) ตามลำดับ อย่างไรก็ตามพบว่ามีการเกิดของเฟสแปลกปลอมของแบเรียมคาร์บอเนต ( $\text{BaCO}_3$ ) เกิดขึ้น เมื่อนำผงผลึกแบเรียมไทเทเนตเพียโซอิเล็กทริกไร้สารตะกั่วที่ผ่านการเผาพร้อมกับเกลือคลอไรด์ที่อุณหภูมิ 800 850 900 และ 950 °C เป็นเวลา 4 ชั่วโมง ไปทำการตรวจสอบด้วยเทคนิคการเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์ ผลปรากฏว่า เมื่อเปลี่ยนแปลงอุณหภูมิในการเผาผงผลึกแบเรียมไทเทเนตเพียโซอิเล็กทริกไร้สารตะกั่วร่วมกับเกลือคลอไรด์ รูปแบบการเลี้ยวเบนรังสีเอ็กซ์ของผงผลึกแบเรียมไทเทเนตเพียโซอิเล็กทริกไร้สารตะกั่วที่ผ่านการเผาพร้อมกับเกลือคลอไรด์ ที่อุณหภูมิ 800 850 900 และ 950 °C เป็นเวลา 4 ชั่วโมง มีพิกสำคัญ 12 พิก เช่นเดียวกับกับผงผลึกแบเรียมไทเทเนตเพียโซอิเล็กทริกไร้สารตะกั่วที่สังเคราะห์ขึ้น อย่างไรก็ตามผงผลึกแบเรียมไทเทเนตเพียโซอิเล็กทริกไร้สารตะกั่วที่ผ่านการเผาพร้อมกับเกลือคลอไรด์ที่อุณหภูมิ 950 °C เป็นเวลา 4 ชั่วโมง พบพิกของเฟสแปลกปลอมของเซอร์โคเนียมไดออกไซด์ ( $\text{ZrO}_2$ ) เกิดขึ้น นอกจากนี้ไม่พบการเลื่อนตำแหน่ง (Shift) ของพิก ดังแสดงในรูปที่ 4.15 ที่ทำการขยายรูปแบบการเลี้ยวเบนรังสีเอ็กซ์ที่ระนาบ (111) และ (200) เพื่อพิจารณาถึงการเลื่อนตำแหน่งของพิก ผลที่ได้สามารถยืนยันได้ว่าโครงสร้างของผงผลึกแบเรียมไทเทเนตเพียโซอิเล็กทริกไร้สารตะกั่วที่ผ่านการเผาพร้อมกับเกลือคลอไรด์ที่อุณหภูมิ 800 850 900 และ 950 °C เป็นเวลา 4 ชั่วโมง ยังคงมีโครงสร้างผลึกเป็นโครงสร้างผสมกันระหว่างโครงสร้างเตตระโกนอลและโครงสร้างรอมโบฮีดรอล ทั้งนี้อาจอนุมานได้ว่าภายในโครงสร้างของผงผลึกแบเรียมไทเทเนตเพียโซอิเล็กทริกไร้สารตะกั่ว นั้นไม่มีอะตอมแปลกปลอมใดๆเข้ามาแทนที่ภายในโครงสร้างของผงผลึกแบเรียมไทเทเนตเพียโซอิเล็กทริกไร้สารตะกั่ว อย่างไรก็ตามจากรูปแบบการเลี้ยวเบนรังสีเอ็กซ์ของผงผลึกแบเรียมไทเทเนตเพียโซอิเล็กทริกไร้สารตะกั่ว พบว่าค่าความเข้มของพิกนั้นลดลง ซึ่งแสดงให้เห็นถึงขนาดผลึกของผงผลึกแบเรียมไทเทเนตเพียโซอิเล็กทริกไร้สารตะกั่วที่เล็กลง

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า

ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

#### 4.2.2 การตรวจสอบสัณฐานวิทยาโดยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด (Scanning electron microscope; SEM)

ยิ่งไปกว่านั้นเนื่องจากโครงการพิเศษนี้ประสบความสำเร็จในการลดขนาดสารประกอบ ออกไซด์เชิงซ้อน แบบเรียมเซอร์โคเนตโดยการใช้เกลือคลอไรด์ ดังนั้นจึงได้นำสารประกอบออกไซด์ที่มีความซับซ้อนมากขึ้น อันได้แก่แบบเรียมไทเทเนตเพียโซอิเล็กทริกไร้สารตะกั่วมาลองทำการลดขนาดด้วยเกลือคลอไรด์เช่นกัน ภาพถ่ายจากกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราดของแบบเรียม-ไทเทเนตเพียโซอิเล็กทริกไร้สารตะกั่ว ในรูปที่ 4.15 ที่สังเคราะห์ได้จากวิธีปฏิบัติมาตรฐานของแข็ง และนำไปเผาพร้อมกับเกลือคลอไรด์ที่อุณหภูมิ 800 850 และ 900 °C เป็นเวลา 4 ชั่วโมง ตามลำดับ ผลที่ได้พบว่าอนุภาคตั้งต้นก่อนที่จะถูกนำไปเผากับเกลือคลอไรด์นั้น มีขนาดใหญ่ในระดับไมโครเมตร ซึ่งขนาดอนุภาคเฉลี่ยของอนุภาคตั้งต้นเท่ากับ  $272.83 \pm 108.71$  ไมโครเมตร พบว่าอนุภาคนั้นมีลักษณะเกาะกลุ่มกัน แต่เมื่อนำไปเผาพร้อมกับเกลือคลอไรด์ ที่อุณหภูมิ 800 °C อนุภาคมีขนาดเล็กลง เนื่องจากขนาดอนุภาคเฉลี่ยที่ได้นั้นลดลงอยู่ที่  $2.01 \pm 0.77$  ไมโครเมตร แต่เมื่อนำมาเปรียบเทียบกับผลการเผาพร้อมกับเกลือที่อุณหภูมิ 850 °C จะเห็นได้ว่าที่อุณหภูมิ 850 °C อนุภาคมีขนาดเล็กลง และมีขนาดที่ใกล้เคียงกันมากขึ้นหากเทียบกับอนุภาคที่อุณหภูมิ 800 °C โดยขนาดอนุภาคเฉลี่ยเท่ากับ  $1.98 \pm 0.70$  ไมโครเมตร ส่วนในการเผาที่อุณหภูมิที่สูงขึ้น ณ ที่อุณหภูมิ 900 °C พบว่าจะเป็นการเผาที่อุณหภูมิที่สูงเกินไป อนุภาคของแบบเรียมไทเทเนตเพียโซอิเล็กทริกไร้สารตะกั่วจากภาพบางส่วนของอนุภาคเกิดเป็นลักษณะเป็นเส้นหรือแท่งยาว ซึ่งหากเทียบกับผลของการตรวจสอบโครงสร้างผลึกด้วยเทคนิคการเลี้ยวเบนรังสีเอ็กซ์จะเห็นได้ว่า ที่อุณหภูมิ 900 °C นั้นเกิดเฟสแปลกปลอมของแบบเรียมคาร์บอเนตและเซอร์โคเนียมไดออกไซด์เกิดขึ้นจึงอนุมานได้ว่าลักษณะของอนุภาคที่เป็นแท่งยาวๆนั้นอาจเป็นอนุภาคขององค์ประกอบของสารแบบเรียมคาร์บอเนตหรือเซอร์โคเนียมไดออกไซด์ ทั้งนี้จึงสามารถสรุปได้ว่าอุณหภูมิที่ใช้ในการลดขนาดแบบเรียมไทเทเนต-เพียโซอิเล็กทริกไร้สารตะกั่วที่เหมาะสมที่สุด คือการเผาพร้อมกับเกลือคลอไรด์ที่อุณหภูมิ 850 °C เป็นเวลา 4 ชั่วโมง



รูปที่ 4.16 แสดงภาพถ่ายจากกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราดของอนุภาคแบเรียม-ไฮดรอกซีฟอสเฟตที่สังเคราะห์ได้จากวิธีการเตรียมด้วยวิธีปฏิกิริยาสถานะของแข็ง และที่ทำการเผาพร้อมกับเกลือคลอไรด์ที่อุณหภูมิแตกต่างกัน ได้แก่ การเผาที่อุณหภูมิ 800 850 และ 900 °C ในเวลา 4 ชั่วโมง

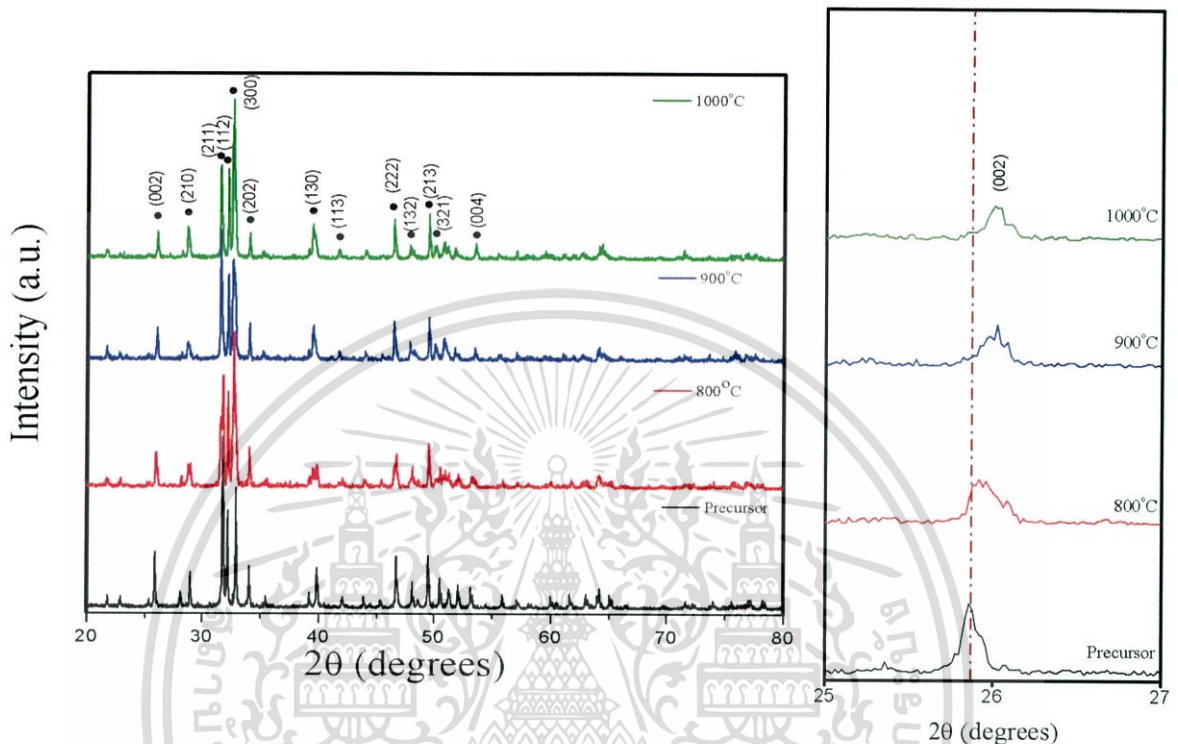
#### 4.3 ไฮดรอกซีแอปพาไทต์ ( $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3(\text{OH})$ )

##### 4.3.1 การตรวจสอบโครงสร้างผลึกด้วยเทคนิคการเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์ (X-ray diffraction; XRD)

จากผลสำเร็จในการลดขนาดอนุภาคผงผลึกแบเรียมเซอร์โคเนตและผงผลึกแบเรียม-ไฮดรอกซีฟอสเฟตที่สังเคราะห์ได้ โดยการเผาผงผลึกแบเรียมเซอร์โคเนตและผงผลึกแบเรียม-ไฮดรอกซีฟอสเฟตที่สังเคราะห์ได้ร่วมกับเกลือคลอไรด์ ซึ่งเป็นวิธีการที่สามารถทำได้ง่ายและเป็นวิธีการที่ไม่ซับซ้อน จึงนำมาประยุกต์ใช้กับสารประกอบออกไซด์เชิงซ้อนที่มีความซับซ้อนของโครงสร้างมากยิ่งขึ้น ได้แก่ ไฮดรอกซีแอปพาไทต์ ซึ่งหลังจากทำการเผาผงผลึกไฮดรอกซีแอปพาไทต์ร่วมกับเกลือคลอไรด์ และนำไปตรวจสอบโครงสร้างผลึก รวมไปถึงตรวจสอบความบริสุทธิ์ของผงผลึกไฮดรอกซีแอปพาไทต์ที่นำไปเผาร่วมกับเกลือคลอไรด์ในอุณหภูมิที่แตกต่างกันเปรียบเทียบกับ

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

ผงผลึกไฮดรอกซีแอสปาไทด์ของสารตั้งต้นด้วยเทคนิคการเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์ เพื่อศึกษาผลของอุณหภูมิต่อขนาดของผงผลึกไฮดรอกซีแอสปาไทด์



รูปที่ 4.17 แสดงรูปแบบการเลี้ยวเบนรังสีเอ็กซ์ของผงผลึกไฮดรอกซีแอสปาไทด์ของสารตั้งต้นและผงผลึกไฮดรอกซีแอสปาไทด์ที่ผ่านการเผาพร้อมกับเกลือคลอไรด์ที่อุณหภูมิ 800 900 และ 1000 °C เป็นเวลา 4 ชั่วโมง รวมไปถึงรูปแบบการเลี้ยวเบนรังสีเอ็กซ์ที่ทำการขยายระนาบของผงผลึกไฮดรอกซีแอสปาไทด์ที่ระนาบ (002) เพื่อพิจารณาถึงการเลื่อนตำแหน่งของพีคต่ออุณหภูมิในการเผาที่แตกต่างกัน

จากรูปที่ 4.17 รูปแบบการเลี้ยวเบนรังสีเอ็กซ์ของผงผลึกไฮดรอกซีแอสปาไทด์ของสารตั้งต้นเมื่อนำไปเปรียบเทียบกับข้อมูลมาตรฐาน ICDD หมายเลข 09-0432 ซึ่งเป็นข้อมูลมาตรฐานของไฮดรอกซีแอสปาไทด์ที่มีโครงสร้างผลึกแบบเฮกซะโกนอล (Hexagonal) มีค่าแลตทิซพารามิเตอร์  $a$  และ  $c$  เท่ากับ 9.4108 และ 6.8840 Å ตามลำดับ และมีกลุ่มปริภูมิคือ  $P6_3/m$  พบว่า มีพีคหลักขึ้นทั้งหมด 13 ตำแหน่ง โดยแสดงพีคที่ระนาบ (002) (210) (211) (112) (300) (202) (130) (113) (222) (132) (213) (321) และ (004) ตามลำดับ เมื่อนำผงผลึกไฮดรอกซีแอสปาไทด์ที่ผ่านการเผาพร้อมกับเกลือคลอไรด์ที่อุณหภูมิ 800 900 และ 1000 °C เป็นเวลา 4 ชั่วโมง ไปทำการตรวจสอบด้วยเอกซเรย์เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้าไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

เทคนิคการเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์ พบว่าเมื่อเปลี่ยนแปลงอุณหภูมิในการเผาผงผลึกไฮดรอกซี-แอมพาไทด์ร่วมกับเกลือคลอไรด์ รูปแบบการเลี้ยวเบนรังสีเอ็กซ์ของผงผลึกไฮดรอกซีแอมพาไทด์ที่ผ่านการเผาพร้อมกับเกลือคลอไรด์ที่อุณหภูมิ 800 900 และ 1000 °C เป็นเวลา 4 ชั่วโมง มีพิกัดสำคัญ 13 พิกัด เช่นเดียวกับกับผงผลึกไฮดรอกซีแอมพาไทด์ของสารตั้งต้น นอกจากนี้ยังพบการเลื่อนตำแหน่ง (Shift) ของพิกัดที่แสดงในรูปที่ 4.17 กล่าวได้ว่าการขยายพิกัดที่ระนาบ (002) พบว่ามีการเลื่อนตำแหน่งของพิกัดตั้งแต่อุณหภูมิการเผาที่ 800 900 และ 1000 °C เมื่อเทียบกับพิกัดของสารตั้งต้น อาจอนุมานได้ว่าสัดส่วนของผงผลึกไฮดรอกซีแอมพาไทด์นั้นเกิดการเปลี่ยนแปลงไปจากผงผลึกไฮดรอกซีแอมพาไทด์ที่เป็นสารตั้งต้น เมื่อทำการเผาที่อุณหภูมิแตกต่างกันร่วมกับเกลือคลอไรด์ อย่างไรก็ตามโครงสร้างผลึกของผงผลึกไฮดรอกซีแอมพาไทด์ที่ผ่านการเผาพร้อมกับเกลือคลอไรด์ที่อุณหภูมิ 800 900 และ 1000 °C เป็นเวลา 4 ชั่วโมงนั้นไม่เกิดการเปลี่ยนแปลง โดยยังมีโครงสร้างผลึกเป็นแบบเฮกซะโกนอล แต่สิ่งที่เปลี่ยนแปลงคือค่าความเข้มของพิกัด โดยจากรูปที่ 4.17 สังเกตเห็นได้อย่างชัดเจนว่าค่าความเข้มของผงผลึกไฮดรอกซีแอมพาไทด์มีค่าลดลงในบางระนาบ แต่ในบางระนาบค่าความเข้มของผงผลึกไฮดรอกซีแอมพาไทด์มีค่าเพิ่มขึ้น โดยเมื่อเพิ่มอุณหภูมิในการเผาผงผลึกไฮดรอกซีแอมพาไทด์ร่วมกับเกลือคลอไรด์ และนำรูปแบบการเลี้ยวเบนรังสีเอ็กซ์ของผงผลึกไฮดรอกซีแอมพาไทด์ของสารตั้งต้นและผงผลึกไฮดรอกซีแอมพาไทด์ที่ผ่านการเผาพร้อมกับเกลือคลอไรด์ที่อุณหภูมิ 800 900 และ 1000 °C เป็นเวลา 4 ชั่วโมง เปรียบเทียบกับงานวิจัยของ P.Sakthivel และคณะ [58] ซึ่งทำการสังเคราะห์ไฮดรอกซีแอมพาไทด์ด้วยวิธีเวทเคมีคอล (Wet chemical) โดยละลายแคลเซียมไฮดรอกไซด์ในของผสมเอทานอลและน้ำในปริมาตร 100 มิลลิลิตร ปั่นกวนเป็นเวลา 3 ชั่วโมง และละลายแอมโมเนียมฟอสเฟตในน้ำปริมาตร 100 มิลลิลิตร โดยเติมแอมโมเนียมฟอสเฟตที่ละลายน้ำลงในแคลเซียมไฮดรอกไซด์ที่เตรียมไว้ พบว่ารูปแบบการเลี้ยวเบนรังสีเอ็กซ์มีความสอดคล้องกันกับโครงการพิเศษนี้

จากข้อมูลที่ได้จากรูปแบบการเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์ของไฮดรอกซีแอมพาไทด์ สามารถนำไปคำนวณค่าแลตทิซพารามิเตอร์ (a b และ c) โดยการคำนวณค่าแลตทิซพารามิเตอร์เป็นไปตามสูตรการคำนวณค่าแลตทิซพารามิเตอร์ของโครงสร้างแบบเฮกซะโกนอล ดังสมการที่ 4.5 นอกจากนี้จากข้อมูลที่ได้จากรูปแบบการเลี้ยวเบนรังสีเอ็กซ์ของผงผลึกไฮดรอกซีแอมพาไทด์ สามารถคำนวณขนาดผลึกได้จากสมการของเชอร์เรอร์ ดังสมการที่ 4.2

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

$$\frac{1}{d_{hkl}^2} = \left[ \frac{4}{3}(h^2 + k^2 + hk) + l^2 \left(\frac{a}{c}\right)^2 \right] \frac{1}{a^2} \tag{4.5}$$

- เมื่อ h k l คือ ระนาบการเลี้ยวเบนรังสีเอ็กซ์ ที่ปรากฏในรูปแบบการเลี้ยวเบน
- a b c คือ ความยาวของแกน a b และ c ในโครงสร้างผลึก รวมเรียกว่าค่าแลตทิซพารามิเตอร์
- d คือ ระยะห่างระหว่างระนาบ

ตารางที่ 4.4 แสดงค่าแลตทิซพารามิเตอร์และขนาดผลึกของผงผลึกไฮดรอกซีแอปาทาइटของสารตั้งต้นและผงผลึกไฮดรอกซีแอปาทาइटที่ผ่านการลดขนาดด้วยการเผาพร้อมกับเกลือคลอไรด์ที่อุณหภูมิแตกต่างกัน เป็นเวลา 4 ชั่วโมง โดยเปรียบเทียบค่าแลตทิซพารามิเตอร์ที่คำนวณได้จากข้อมูลมาตรฐาน (ICDD หมายเลข 09-0432)

อุณหภูมิที่ใช้ในการเผา (°C)	แลตทิซพารามิเตอร์		ขนาดผลึก (nm)
	a=b (Å)	c (Å)	
สารตั้งต้น	9.5164	6.9929	32.3
800	9.5017	6.9551	27.7
900	9.6048	6.9524	21.7
1000	9.6071	6.9509	36.7
ICDD 09-0432	9.4108	6.8840	

จากตารางที่ 4.4 พบว่า ค่าแลตทิซพารามิเตอร์ที่คำนวณได้ของผงผลึกไฮดรอกซีแอปาทาइटของสารตั้งต้นและผงผลึกไฮดรอกซีแอปาทาइटที่ผ่านการเผาพร้อมกับเกลือคลอไรด์ที่อุณหภูมิ 800 900 และ 1000 °C เป็นเวลา 4 ชั่วโมง มีค่าแตกต่างจากข้อมูลมาตรฐาน ICDD หมายเลข 09-0432 ซึ่งสอดคล้องกับการเลื่อนตำแหน่งของพีคดั่งที่กล่าวไว้ข้างต้น นอกจากนี้ยังพบว่าขนาดผลึกของผงผลึกไฮดรอกซีแอปาทาइटที่ผ่านการเผาพร้อมกับเกลือคลอไรด์ที่อุณหภูมิ 800 900 และ 1000 °C เป็นเวลา 4 ชั่วโมง มีขนาดเล็กลงเมื่อเพิ่มอุณหภูมิในการเผาผงผลึกไฮดรอกซีแอปาทาइटร่วมกับเกลือ-

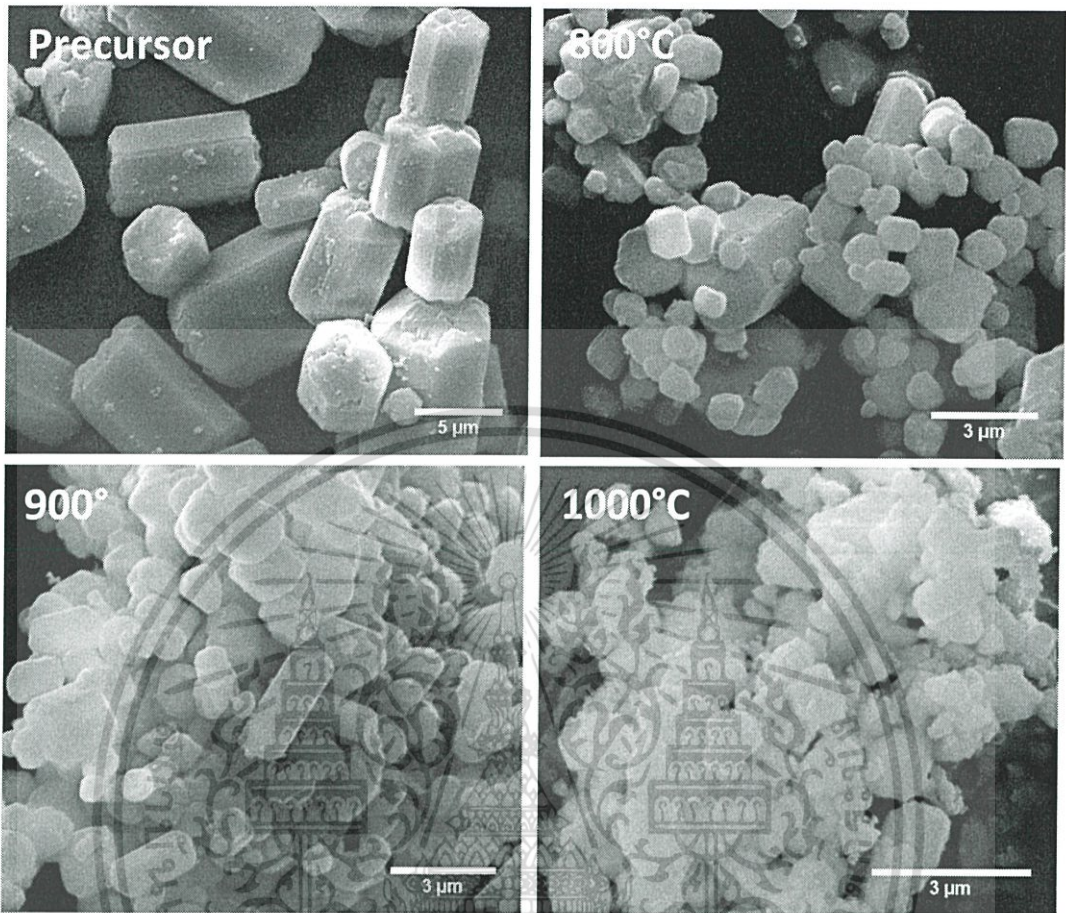
เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้าไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

คลอไรด์เมื่อเปรียบเทียบกับขนาดผงผลึกไฮดรอกซีแอสปาไทด์ของสารตั้งต้น ซึ่งบ่งบอกถึงความเป็นผลึกที่ลดลงของผงผลึกไฮดรอกซีแอสปาไทด์

#### 4.3.2 การตรวจสอบสัณฐานวิทยาโดยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด (Scanning electron microscope; SEM)

นอกจากงานวิจัยนี้ที่ทำการลดขนาดสารประกอบออกไซด์เชิงซ้อนแล้ว ยังได้เลือกที่จะนำวัสดุที่เป็นเซรามิกทางชีวภาพที่เกี่ยวข้องกับร่างกายของมนุษย์ [28] หรือสารไฮดรอกซีแอสปาไทด์ ที่ถูกนำไปประยุกต์ใช้เป็นวัสดุทดแทนกระดูกมาทำการลดขนาดโดยการใช้อุณหภูมิที่ต่างกัน ซึ่งเลือกใช้อุณหภูมิในการเผาที่ 800 900 และ 1000 °C เป็นเวลา 4 ชั่วโมง จากนั้นนำไปตรวจวิเคราะห์สัณฐานวิทยาโดยใช้กล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด ดังแสดงในรูปที่ 4.18 ผลที่ได้พบว่าเกลือคลอไรด์นั้นสามารถลดขนาดอนุภาคของสารไฮดรอกซีแอสปาไทด์ได้ ซึ่งจากเดิมอนุภาคเริ่มต้นของสารไฮดรอกซีแอสปาไทด์นั้นมีขนาดค่อนข้างใหญ่ โดยมีขนาดอนุภาคเฉลี่ยเท่ากับ  $6.43 \pm 2.25$  ไมโครเมตร แต่เมื่อนำไปทำการเผาพร้อมกับเกลือคลอไรด์ที่อุณหภูมิ 800 °C และเห็นได้ว่าอนุภาคมีขนาดที่เล็กลงในระดับหนึ่ง เพราะขนาดอนุภาคเฉลี่ยของสารไฮดรอกซีแอสปาไทด์เท่ากับ  $1.71 \pm 0.81$  ไมโครเมตร และเมื่อเปรียบเทียบกับผลการเผาพร้อมกับเกลือคลอไรด์ที่อุณหภูมิ 900 °C จะเห็นได้ว่าการเผา ณ อุณหภูมิ 900 °C นี้ ขนาดของอนุภาคยังคงมีแนวโน้มที่เล็กลง เนื่องจากขนาดอนุภาคเฉลี่ยอยู่ที่  $1.90 \pm 0.48$  ไมโครเมตร และขนาดของอนุภาคนั้นมีความใกล้เคียงกันมากกว่าการเผาที่อุณหภูมิ 800 °C หากสังเกตจากในรูปที่ 4.18 เนื่องจากขนาดเฉลี่ยของอนุภาคอยู่ในช่วงระหว่าง 1.3-3.3 ไมโครเมตร ในขณะที่การเผาที่อุณหภูมิ 800 °C มีขนาดเฉลี่ยของอนุภาคอยู่ในช่วงระหว่าง 0.6-4 ไมโครเมตร แต่เมื่อเพิ่มอุณหภูมิการเผาไปที่ 1000 °C สันนิษฐานได้ว่าอนุภาคเกิดการกลับมารวมตัว ส่งผลให้ขนาดอนุภาคมีการเกาะกลุ่มกันรวมไปถึงมีขนาดที่ใหญ่ขึ้น โดยขนาดอนุภาคเฉลี่ยนั้นเท่ากับ  $2.37 \pm 0.94$  นาโนเมตร ซึ่งคาดการณ์ว่าการกลับมารวมตัวใหม่ของสารอาจเป็นแบบเรียม-คาร์บอเนต เนื่องจากข้อมูลสอดคล้องกับการตรวจสอบโครงสร้างผลึกด้วยเทคนิคการเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์ และจากผลที่รายงานมาข้างต้นสามารถสรุปได้ว่าการลดขนาดสารไฮดรอกซีแอสปาไทด์โดยการเผาพร้อมกับเกลือคลอไรด์ที่อุณหภูมิ 900 °C เป็นเวลา 4 ชั่วโมงนั้นถือเป็นอุณหภูมิที่เหมาะสมที่สุดในการใช้ลดขนาดสารไฮดรอกซีแอสปาไทด์

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้าไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้



รูปที่ 4.18 แสดงภาพถ่ายจากกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราดของไฮดรอกซีแอปาทาइटก่อนทำการลดขนาดโดยการใช้เกลือคลอไรด์และหลังจากทำการเผาพร้อมกับเกลือคลอไรด์แล้วที่อุณหภูมิ 800 900 และ 1000 °C เป็นเวลา 4 ชั่วโมง

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้าไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

## บทที่ 5

### สรุปผลวิจัยและข้อเสนอแนะ

#### 5.1 สรุปผลวิจัย

จากการศึกษาการลดขนาดอนุภาคสารประกอบออกไซด์เชิงซ้อนอันได้แก่ แบเรียมเซอร์โคเนต และแบเรียมไทเทเนตเพียโซอิเล็กทริกไร้สารตะกั่ว โดยทำการเตรียมสารตัวอย่างทั้งสองชนิดนี้ ด้วยวิธีปฏิกิริยาสถานะของแข็ง และสารที่เป็นเซรามิกทางชีวภาพคือ ไฮดรอกซีแอปาไทต์ ด้วยวิธีการแบบใหม่ที่คล้ายคลึงกับกระบวนการเกลือหลอมเหลว โดยทำการเปลี่ยนแปลงอุณหภูมิในการเผาสารตั้งต้นร่วมกับเกลือคลอไรด์ โดยนำผงผลึกแบเรียมเซอร์โคเนตที่สังเคราะห์ได้ไปตรวจสอบเอกลักษณ์เฉพาะด้วยเทคนิคการเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์ (X-ray diffraction; XRD) ตรวจสอบสมบัติทางแสงและหาค่าแถบพลังงาน ด้วยเทคนิคยูวี-วิสิเบิล สเปกโตรสโคปี (UV-VIS spectroscopy) ตรวจสอบสัณฐานวิทยาด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด (Scanning electron microscope; SEM) และตรวจสอบสถานะออกซิเดชันของอะตอมด้วยเทคนิคการเอ็กซ์เรย์โฟโตอิเล็กตรอนสเปกโตรสโคปี นอกจากนี้ยังตรวจสอบสัณฐานวิทยาของแบเรียมไทเทเนตเพียโซอิเล็กทริกไร้สารตะกั่ว และสารไฮดรอกซีแอปาไทต์ ที่ด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด (Scanning electron microscopy; SEM) และตรวจสอบโครงสร้างผลึกด้วยเทคนิคการเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์ (X-ray diffraction; XRD) โดยสามารถสรุปผลได้ดังนี้

##### 5.1.1 แบเรียมเซอร์โคเนต ( $\text{BaZrO}_3$ )

1) จากผลการตรวจสอบโครงสร้างผลึกด้วยเทคนิคการเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์ พบว่าอุณหภูมิและเวลาที่เหมาะสมที่สุดในการเผาผงผลึกแบเรียมเซอร์โคเนตของสารตั้งต้นร่วมกับเกลือคลอไรด์คือทำการเผาที่อุณหภูมิ  $1000^\circ\text{C}$  เป็นเวลา 4 ชั่วโมง เนื่องจากไม่มีเฟสแปลกปลอมเกิดขึ้น และมีความสอดคล้องกับรูปแบบการเลี้ยวเบนของผงผลึกแบเรียมเซอร์โคเนตที่เป็นฐานข้อมูลมาตรฐาน ICDD หมายเลข 06-0399 ซึ่งมีโครงสร้างผลึกแบบลูกบาศก์ มีค่าแลตทิซพารามิเตอร์เท่ากับ  $4.1909 \text{ \AA}$  และมีขนาดผลึกเท่ากับ  $49.6$  นาโนเมตร

2) จากผลการตรวจสอบทางสัณฐานวิทยาด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด พบว่าผลการทดลองที่เหมาะสมที่สุดในโครงการพิเศษนี้คือการเผาแบเรียมเซอร์โคเนตร่วมกับเกลือคลอไรด์ที่อุณหภูมิ  $1000^\circ\text{C}$  เป็นเวลา 4 ชั่วโมง เนื่องจากขนาดอนุภาคของแบเรียมเซอร์โคเนตถูกลดขนาดจากเดิมที่ขนาดอนุภาคเฉลี่ยอยู่ที่  $2.10 \pm 0.94$  ไมโครเมตร ที่ได้จากการเตรียมด้วยวิธีปฏิกิริยา

สถานะของแข็ง แต่ ณ อุณหภูมิการเผาพร้อมกับเกลือคลอไรด์ ที่อุณหภูมิ  $1000^\circ\text{C}$  ขนาดอนุภาคเอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้าไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

แบเรียมเซอร์โคเนตลดลงอยู่ที่ประมาณ  $167.87 \pm 22.96$  นาโนเมตรและลักษณะของอนุภาคที่ได้เป็นรูปทรงกลมและมีการกระจายตัวของขนาดอนุภาคอยู่ในช่วงแคบ คือมีขนาดอนุภาคที่ใกล้เคียงกัน

3) จากผลการตรวจสอบสมบัติทางแสงและหาค่าแถบพลังงาน ด้วยเทคนิคยูวี-วิสิเบิลสเปกโตรสโคปี พบว่าที่อุณหภูมิ  $1000$  °C เป็นเวลา 4 ชั่วโมง มีค่าช่องว่างแถบพลังงานมากที่สุด โดยมีค่าเท่ากับ  $4.96$  eV เนื่องจากที่อุณหภูมินี้มีการย่อยขนาดอนุภาคของแบเรียมเซอร์โคเนตที่ค่อนข้างสมบูรณ์และมีอนุภาคขนาดเล็ก จึงทำให้มีค่าแถบพลังงานสูง ( $E_g$ )

4) จากการตรวจสอบสถานะออกซิเดชันของอะตอมด้วยเทคนิคเอ็กซ์เรย์โฟโตอิเล็กตรอนสเปกโตรสโคปี พบว่าทั้งแบเรียมไอออนและเซอร์โคเนียมไอออนไม่มีการเปลี่ยนแปลงสถานะออกซิเดชันหลังจากผ่านการเผาพร้อมกับเกลือคลอไรด์ บ่งบอกถึงผลิตภัณฑ์สุดท้ายไม่เกิดการเปลี่ยนแปลงสัดส่วน ซึ่งแสดงให้เห็นว่าการเผาผลึกแบเรียมเซอร์โคเนตร่วมกับเกลือคลอไรด์ไม่มีผลกับสถานะออกซิเดชันของอะตอมของแบเรียมไอออนและเซอร์โคเนียมไอออนบริเวณพื้นผิว

#### 5.1.2 แบเรียมไทเทเนตเพียโซอิเล็กทริกไร้สารตะกั่ว (BT-BZ-CT)

1) จากผลการตรวจสอบโครงสร้างผลึกด้วยเทคนิคการเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์ พบว่าอุณหภูมิและเวลาที่เหมาะสมที่สุดในการเผาผลึกแบเรียมไทเทเนตเพียโซอิเล็กทริกไร้สารตะกั่วของสารตั้งต้นร่วมกับเกลือคลอไรด์ คือ ทำการเผาที่อุณหภูมิ  $850$  °C เป็นเวลา 4 ชั่วโมง โดยรูปแบบการเลี้ยวเบนรังสีเอ็กซ์มีความสอดคล้องกับรูปแบบการเลี้ยวเบนรังสีเอ็กซ์ของงานวิจัยของ Manoon Satupun และคณะ [51]

2) จากผลการตรวจสอบทางสัณฐานวิทยาด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราดผลที่ได้พบว่าอนุภาคตั้งต้นก่อนที่จะถูกนำไปเผาพร้อมกับเกลือคลอไรด์นั้น มีขนาดใหญ่อยู่ในระดับไมโครเมตร และอนุภาคนั้นมีการเกาะกลุ่มกัน โดยมีขนาดอนุภาคเฉลี่ยเท่ากับ  $272.83 \pm 108.71$  ไมโครเมตร แต่ที่การเผาพร้อมกับเกลือคลอไรด์ในอุณหภูมิที่  $850$  °C เป็นเวลา 4 ชั่วโมง จะเห็นได้ว่าอนุภาคมีขนาดเล็กลง ซึ่งขนาดอนุภาคเฉลี่ยอยู่ที่  $1.98 \pm 0.70$  ไมโครเมตร และอนุภาคมีขนาดที่ใกล้เคียงกันมากที่สุด หากเทียบกับการเผาพร้อมกับเกลือคลอไรด์ที่อุณหภูมิอื่นๆ ดังนั้นสภาวะที่เหมาะสมในการลดขนาดอนุภาคแบเรียมไทเทเนตเพียโซอิเล็กทริกไร้สารตะกั่วโดยการใช้เกลือคลอไรด์คือ การเผาที่อุณหภูมิ  $850$  °C เป็นเวลา 4 ชั่วโมง

### 5.1.3 ไฮดรอกซีแอสพาไทต์ ( $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3(\text{OH})$ )

1) จากผลการตรวจสอบโครงสร้างผลึกด้วยเทคนิคการเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์ พบว่าอุณหภูมิและเวลาที่เหมาะสมที่สุดในการเผาผลึกไฮดรอกซีแอสพาไทต์ของสารตั้งต้นร่วมกับเกลือคลอไรด์คือการเผาที่อุณหภูมิ 900 °C เป็นเวลา 4 ชั่วโมง เนื่องจากไม่มีเฟสแปลกปลอมเกิดขึ้น และมีความสอดคล้องกับรูปแบบการเลี้ยวเบนของไฮดรอกซีแอสพาไทต์ที่เป็นฐานข้อมูลมาตรฐาน ICDD 09-0432 ซึ่งมีโครงสร้างผลึกแบบเฮกซะโกนอล มีค่าแลตทิซพารามิเตอร์  $a=b=9.6048 \text{ \AA}$  และ  $c=6.9524 \text{ \AA}$  และมีขนาดผลึกเท่ากับ 21.7 นาโนเมตร

2) จากผลการตรวจสอบทางสัณฐานวิทยาด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราดผลที่ได้พบว่าเกลือคลอไรด์นั้นสามารถลดขนาดอนุภาคของสารไฮดรอกซีแอสพาไทต์ได้ โดยอุณหภูมิและเวลาที่เหมาะสมที่สุดคือ การเผาสารไฮดรอกซีแอสพาไทต์ร่วมกับเกลือคลอไรด์ที่อุณหภูมิ 900 °C เป็นเวลา 4 ชั่วโมง เนื่องจากอนุภาคที่ได้มีขนาดที่เล็กลงจากขนาดอนุภาคเริ่มต้น โดยมีขนาดอนุภาคเฉลี่ยอยู่ที่  $1.90 \pm 0.48$  ไมโครเมตร เมื่อเทียบกับอนุภาคตั้งต้นก่อนที่จะถูกเกลือคลอไรด์ย่อยขนาด ซึ่งมีขนาดอนุภาคเฉลี่ยเท่ากับ  $6.43 \pm 2.25$  ไมโครเมตร และค่าการกระจายตัวขนาดของอนุภาคนั้นมีความใกล้เคียงกัน ซึ่งขนาดเฉลี่ยของอนุภาคที่ทำการเผาพร้อมกับเกลือคลอไรด์ที่อุณหภูมิ 900 °C นั้นอยู่ในช่วงระหว่าง 1.3-3.3 ไมโครเมตร โดยเมื่อเปรียบเทียบกับอุณหภูมิในการเผาอีกสองอุณหภูมินั้นพบว่าขนาดอนุภาคจะอยู่ในช่วงที่แคบ

### 5.2 ข้อเสนอแนะ

1) เนื่องจากการลดขนาดอนุภาคของสารประกอบออกไซด์เชิงซ้อนโดยการใช้เกลือคลอไรด์เป็นวิธีที่ง่ายและสามารถลดขนาดอนุภาคได้จริง จึงสามารถนำงานวิจัยนี้ไปเป็นแนวทางในการทดลองลดขนาดอนุภาคกับสารอื่นๆได้ ซึ่งเป็นที่น่าสนใจว่า เกลือคลอไรด์นั้นจะสามารถลดขนาดอนุภาคสารที่มีความซับซ้อนทางโครงสร้างมากขึ้นได้หรือไม่ หรือสามารถลดขนาดอนุภาคผงเซรามิกที่เป็นสารประกอบเชิงซ้อนได้ทุกสารหรือไม่ ซึ่งเมื่อเกิดการลดขนาดอนุภาคแล้วกลไกที่เกิดขึ้นเป็นอย่างไร สารที่ได้ยังคงเป็นสารเดิมหรือทำปฏิกิริยาแล้วจะเกิดเป็นสารองค์ประกอบใหม่ จึงสามารถนำโครงการพิเศษนี้ไปเป็นแนวทางในการศึกษาและพัฒนาต่อไป

2) เนื่องจากในโครงการพิเศษนี้เลือกใช้เกลือคลอไรด์ ได้แก่ โซเดียมคลอไรด์ ( $\text{NaCl}$ ) และ โพแทสเซียมคลอไรด์ ( $\text{KCl}$ ) ซึ่งในการทำงานวิจัยในครั้งต่อไปอาจทำการศึกษา ชนิดของเกลือที่มีผลต่อการลดขนาดอนุภาคของสาร ว่าเกลือต่างชนิดกันสามารถลดขนาดอนุภาคของสารได้ดีมากน้อยเพียงใด

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้าไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

## เอกสารอ้างอิง

- [1] สุเมธา สุวรรณบุรณ์. 2555. การสังเคราะห์และสมบัติของวัสดุนาโน. สงขลา : มหาวิทยาลัยสงขลานครินทร์.
- [2] มิ่งสรรพ์ ขาวสะอาด. 2547. โครงการต้นแบบการพัฒนาเครือข่ายวิสาหกิจอุตสาหกรรมเซรามิก. เชียงใหม่ : มหาวิทยาลัยเชียงใหม่.
- [3] Xu, Z. Weeks, K. De Rosia, T. 2013. "Perovskite solar cells." *The Journal of Physical Chemistry Letters* 4(15) : 2423-2429.
- [4] นราธิป วิทยากร. 2556. วัสดุเพอร์โรอิกเล็ทริกที่มีโครงสร้างแบบเพอโรฟสไกต์. กรุงเทพฯ : มั่นเซอร์วิส ซัพพลาย.
- [5] Sun, Z. Wang, N. Bi, Y. and Srinivasan, D. 2015. "Parameter Identification of PEMFC Model Based on Hybrid Adaptive Differential Evolution Algorithm". *Energy* . 90 : 1334-1341.
- [6] ผิวพรรณ ประจันต์ศรี. 2554. การประดิษฐ์ตัวตรวจจับชนิดเพียโซอิเล็กทริกเซรามิกจากระบบที่มีเลดเซอร์โคเนตไททานตเป็นสารหลัก. เชียงใหม่ : มหาวิทยาลัยเชียงใหม่.
- [7] พรพรรณ คำคุ้ม, พรลินี นกสกุล และสุภัชญา เล่าประเสริฐสุข. 2555. "การประดิษฐ์และหาลักษณะเฉพาะของเพียโซอิเล็กทริกไร้สารตะกั่ว." โครงการงานพิเศษวิทยาศาสตร์บัณฑิต (เคมีอุตสาหกรรม) ภาควิชาเคมี คณะวิทยาศาสตร์, สถาบันเทคโนโลยีพระจอมเกล้าเจ้าคุณทหารลาดกระบัง.
- [8] อ่อนลมี กมลอินทร์. 2552. "การศึกษาการเติมสารเจือใน PTCR BaTiO<sub>3</sub> โดยใช้เทคนิคสเปกโทรสโกปีการดูดกลืนรังสีเอกซ์." วิทยานิพนธ์วิศวกรรมศาสตรมหาบัณฑิต สาขาวิศวกรรมเซรามิก, มหาวิทยาลัยเทคโนโลยีสุรนารี.
- [9] Barium titanate ceramics. 2015. [Online]. Available : [http://www.mne.eng.psu.ac.th/knowledge/student/ceramic\\_sensor/Barium.htm](http://www.mne.eng.psu.ac.th/knowledge/student/ceramic_sensor/Barium.htm) เข้าถึงเมื่อวันที่ 20 ธ.ค. 2558
- [10] Ren, F. Lu, X. and Leng, Y. 2013. "Ab Initio Simulation on the Crystal Structure and Elastic Properties of Carbonated Apatite." *Journal of the Mechanical Behavior of Biomedical Materials* 26 (2013) : 59-67.
- [11] Cave, G. W. C. L. Raston, J. L. Scott, Chem. Commun (2001) 2159.
- [12] Kozawa, T. Yanagisawa, K. and Suzuki, Y. 2013. "Water Vapor-Assisted Solid-State Reaction for the Synthesis of Nanocrystalline BaZrO<sub>3</sub> Powder." *Journal of the Ceramics Society of Japan*. 121(3) : 308-312.

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้าไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

- [13] Gong, C. and Hart, D.P. 1998. "Ultrasound Induced Cavitation and Sonochemical Yields" *Journal of the Acoustical Society of America*. 104 : 1-16.
- [14] Charoonsuk, T. Vittayakorn, W. Vittayakorn, N. Seeharaj, P. and Maensiri, S. 2015. "Sonochemical Synthesis of Monodispersed Perovskite Barium Zirconate ( $\text{BaZrO}_3$ ) by Using an Ethanol-Water Mixed Solvent." *Ceramics International*. 41 : S87-S94.
- [15] WeiBleder, S. and Lackner, H. 2013. "Top-Down and Bottom-Up Approach for Model-Based Testing of Product Lines." 111 : 82-94.
- [16] สุจิตรา วงศ์เกษมจิตต์. 2552. *กระบวนการโซล-เจล*. กรุงเทพฯ : จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย.
- [17] Paranthaman, M. Shoup, S.S. Beach, D.B. Williams, R.K. and Specht, E.D. 1997. "Epitaxial Growth of  $\text{BaZrO}_3$  Films on Single Crystal Oxide Substrates Using Sol-Gel Alkoxide Precursors." *Materials Research Bulletin*. 32(12) : 1697-1704.
- [18] การวิเคราะห์โดยน้ำหนัก. [ออนไลน์]. เข้าถึงได้จาก : <http://science.psu.ac.th> เข้าถึงเมื่อวันที่ 12 ม.ค. 2559
- [19] Borchini, F. Rulmont, A. Cloots, R. and Vertruyen, B. 2009. "Rapid Synthesis of Submicron Crystalline Barium Zirconate  $\text{BaZrO}_3$  by Precipitation in Aqueous Basic Solution Below  $100^\circ\text{C}$ ." *Journal of the European Ceramics Society*. 29 : 1457-1462.
- [20] มณฑิรชัย กลั่นบุบผา. 2555. "การปรับปรุงกระบวนการสังเคราะห์เส้นใยนาโนจากแร่ลูโคซีนของไทย." วิทยานิพนธ์วิศวกรรมศาสตรมหาบัณฑิต สาขาวิศวกรรมอุตสาหกรรม บัณฑิตวิทยาลัย, มหาวิทยาลัยเทคโนโลยีราชมงคลธัญบุรี.
- [21] Aimable, A. Xin, B. Millot, N. and Aymes D. 2008. "Continuous Hydrothermal Synthesis of Nanometric  $\text{BaZrO}_3$  in Supercritical Water." *Journal of Solid State Chemistry*. 181 : 183-189.
- [22] Nakashima, K. Goto, T. Iwatsuki, S. Kera, M. Fujii, I. and Wada, S. 2011. "Preparation of  $\text{BaZrO}_3$  Nanoparticles Using a Solvothermal Reaction." *Advances in Electro Ceramics*. 18(6).
- [23] Stark, W.J. and Pratsinis, S.E. 2002. "Aerosol Flame Reactors for Manufacture of Nanoparticles." *Powder Technol.* 126 : 103-108.
- [24] Pratsinis, S.E. 1996. "Flame Synthesis of Nanosize Particles : Precise Control of Particle size." *Journal of Aerosol Sci.* 27 : S153-S154.
- [25] ชัยกานต์ เลี้ยวหิรัญ. 2555. การผลิตวัสดุนาโนด้วยเทคนิคเฟลมสเปรย์ไพโรลิซิส. *Technology Promotion and Innomag Magazine*. 38(220) : 33-35.

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า  
ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

- [26] Búcko, M.M. and Oblakowski, J. 2007. "Preparation of BaZrO<sub>3</sub> Nanopowder by Spray Pyrolysis Method." *Journal of the European Ceramics Society*. 27 : 3625-3628.
- [27] Liu, X. Zhu, M. Chen, Z. Fang, B. Ding, B. Zhao, X. Xu, H. and Luo, H. 2014. "Structure and Electrical Properties of Li-doped BaTiO<sub>3</sub>-CaTiO<sub>3</sub>-BaZrO<sub>3</sub> Lead-Free Ceramics Prepared by Citrate Method." *Journal of Alloy and Compounds*. 613 : 219-225.
- [28] Ungureanu, D.N. Angelescu, N. Ion, R.M. Stoian, E.V. and Rizescu, C.Z. 2011. "Synthesis and Characterization of Hydroxyapatite Nanopowders by Chemical Precipitation." *Recent Researches in Communications*. 296-301.
- [29] Zhu, A. Lu, Y. Si, Y. and Dai, S. 2011. "Fabricating Hydroxyapatite Nanorods Using a Biomacromolecule Template." *Applied Surface Science*. 257 : 3174-3179.
- [30] Hayashi, Y. Kimura, T. and Yamaguchi, T. 1986. "Preparation of Rod-Shaped BaTiO<sub>3</sub> Powder." *Journal of Materials Science*. 21(3) : 757-762.
- [31] Zhou, H. Mao, Y. and Wong, S.S. 2007. "Probing Structure-Parameter Correlations in the Molten Salt Synthesis of BaTiO<sub>3</sub> Perovskite Submicrometer-Sized Particles." *Chem. Mater.* 19 : 5238-5249.
- [32] Einarsrud, M.A. and Grande, T. 2014. "1D Oxide Nanostructures from Chemical Solutions." *Journal of the Chemical Society*. 43 : 2187-2199.
- [33] William, D. Callister, Jr. 2548. *Materials Science and Engineering an Introduction*, แปลโดย สุวันชัย พงษ์สกิจวัฒน์. กรุงเทพฯ : ที่อป.
- [34] โขเดียมคลอไรต์. 2550. [ออนไลน์]. เข้าถึงได้จาก : <https://www.gotoknow.org/> เข้าถึงเมื่อวันที่ 18 ม.ค. 2559
- [35] โขเดียมคลอไรต์. 2559. [ออนไลน์]. เข้าถึงได้จาก : <http://gammaco.com/gammaco/th/3097085> เข้าถึงเมื่อวันที่ 18 ม.ค. 2559
- [36] Salt Curing. 2015. [Online]. Available : <http://www.foodnetworksolution.com/> เข้าถึงเมื่อวันที่ 20 ม.ค. 2559
- [37] เกลือแกง/โขเดียมคลอไรต์. 2558. [ออนไลน์]. เข้าถึงได้จาก : <http://www.slideshare.net/> เข้าถึงเมื่อวันที่ 25 ม.ค. 2559
- [38] ยาเม็ดโขเดียมคลอไรต์. 2555. [ออนไลน์]. เข้าถึงได้จาก : <http://haamor.com/> เข้าถึงเมื่อวันที่ 26 ม.ค. 2559

- [39] International Plant Nutrition Institute. Potassium Chloride. [Online]. Available : [https://www.ipni.net/publication/nss.nsf/0/8FBD66599EAB433F852579AF00741710/\\$FILE/NSS-03%20PotassiumChloride.pdf/](https://www.ipni.net/publication/nss.nsf/0/8FBD66599EAB433F852579AF00741710/$FILE/NSS-03%20PotassiumChloride.pdf/) เข้าถึงเมื่อวันที่ 5 ก.พ. 2559
- [40] โพลเทสเซียม. 2552. [ออนไลน์]. เข้าถึงได้จาก: <http://chemical1a.blogspot.com/> เข้าถึงเมื่อวันที่ 8 ก.พ. 2559
- [41] โพลเทสเซียม. 2555. [ออนไลน์]. เข้าถึงได้จาก : <http://www.siamchemi.com/> เข้าถึงเมื่อวันที่ 8 ก.พ. 2559
- [42] นิตยา ทวดอาจ. 2550. การเตรียมผงนาโนซิลิกาจากเถ้าแกลบข้าว. เชียงใหม่ : สาขาวิชาเคมีอุตสาหกรรม มหาวิทยาลัยเชียงใหม่
- [43] เกียรติภูมิ กองจาย. 2554. การเตรียมและการหาลักษณะเฉพาะของซิงก์ออกไซด์วิสเกอร์สำหรับแบตเตอรี่อลเซนเซอร์. เชียงใหม่ : สาขาวิชาฟิสิกส์ประยุกต์ มหาวิทยาลัยเชียงใหม่
- [44] มงคล กองทุ่งมน. 2556. ผลของตัวแปรเชิงกายภาพในกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราดต่อการวิเคราะห์เชิงปริมาณของการกระจายพลังงานรังสีเอ็กซ์. เชียงใหม่ : สาขาวัสดุศาสตร์ มหาวิทยาลัยเชียงใหม่
- [45] Ubic, R. 2012. "Electrons and Their Interaction with Matter". *Introduction to Electron Microscopy*.
- [46] หลักการUV-Vis Spectrophotometer. 2555. [ออนไลน์]. เข้าถึงได้จาก : <http://glasswarechemical.com/scientific-instrument/-uv-vis-spectrophotometer> เข้าถึงเมื่อวันที่ 24 ธ.ค. 2558
- [47] พรณี หล่ออุดมพันธ์. 2551. ผลของสภาวะออกซิเดชันของไอออนบวกต่อการนำไฟฟ้าของอิเล็กโทรไลต์ชนิด  $CeO_2$  ที่โดปด้วย  $Sm_2O_3$  สำหรับเซลล์เชื้อเพลิงออกไซด์ของแข็ง. วิทยานิพนธ์วิศวกรรมศาสตรมหาบัณฑิต สาขาวิชาวิศวกรรมเซรามิก คณะวิศวกรรมศาสตร์, มหาวิทยาลัยเทคโนโลยีสุรนารี.
- [48] เครื่องวิเคราะห์ผิววัสดุ XPS (X-ray Photoelectron Spectroscopy). 2556. [ออนไลน์]. เข้าถึงได้จาก : <https://plus.google.com/114064546220727615208/photos> เข้าถึงเมื่อวันที่ 5 มิ.ย.2558
- [49] Kumar, H.P. 2008. "Characterization and Sintering of  $BaZrO_3$  Nanoparticles Synthesized Through a Single-Step Combustion Process." *Journal of Alloys and Compounds* 458 : 528–531.
- [50] Boschini, F. 2003. "Preparation of Nanosized Barium Zirconate Powder by Thermal Decomposition of Urea in an Aqueous Solution Containing Barium and Zirconium, and By Calcination of the Precipitate." *Journal of the European Ceramic Society*. 23 : 3035–3042.

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า  
ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

- [51] Cavalcantea, L.S. Sczancoski, J.C., Espinosa, J.W.M. Mastelaro, V.R. Michalowiczd, A. Pizani, P.S. De Vicente,F.S. Li, M.S. Varela, J.A. and Longo, E. 2009. “Intense Blue and Green Photoluminescence Emissions at Room Temperature in Barium Zirconate Powders”. *Journal of Alloys and Compounds* 471 : 253–258.
- [52] Borja-Urby, R. Diaz-Torres, L.A. Garcia-Martinez, I. Baheba-Urbe, D. Casillas, G. Ponce, A. and Jose-Yacaman, M. 2013. “Crystalline and Narrow Band Gap Semiconductor BaZrO<sub>3</sub>: Bi–Si synthesized by Microwave–Hydrothermal Synthesis.” *Catalysis Today* 250 : 95–101.
- [53] Ye, T. Xu, M. Fu, W. Cai, Y. Wei, X. Wang, K. Zhao,Y. Li, X. Chen, J. 2014. “The Crystallinity Effect of Mesocrystalline BaZrO<sub>3</sub> Hollow Nanospheres on Charge Separation for Photocatalysis.” *Electronic Supplementary Material (ESI) for Chemical Communications*. 50 : 3021-3023.
- [54] Atuchin, V.V. Vinnik, D.A. Gavrilova, T.A. Gudkova, S.A. Isaenko, L.I. Jiang, X.X. Pokrovsky, L.D. Prosvirin, I.P. Mashkovtseva, L.S. Lin, Z.S. 2016. “Flux Crystal Growth and the Electronic Structure of BaFe<sub>12</sub>O<sub>19</sub> Hexaferrite.” *The Journal of Physical Chemistry C*. 120 : 5114 –5123.
- [55] Barrera, A. Montoya, J.A. del Angel, P. Navarrete, J. Cano, M.E. Tzompantzi, F. and López-Gaona, A. 2012. “Surface Properties of Palladium Catalysts Supported on Ternary ZrO<sub>2</sub>–Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>–WO<sub>x</sub> Oxides Prepared by The Sol–Gel Method : Study of The Chemical State of The Support.” *Journal of Physics and Chemistry of Solids*. 73 : 1017–1025.
- [56] Kim, H.G. and Park, J.Y. 2015. “Effect of Heat-Treatment on Phase Formation and Crystallization of Sol–Gel Derived Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, ZrO<sub>2</sub>–Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, and Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub> /Oxide Coatings.” *Journal of Asian Ceramic Societies*. 3(2) : 217-220.
- [57] Sutapun, M. Vittayakorn, W. Muanghlua, R. and Vittayakorn, N. 2015. “High Piezoelectric Response in The New Coexistent Phase Boundary of 0.87BaTiO<sub>3</sub>–(0.13-x)BaZrO<sub>3</sub>–xCaTiO<sub>3</sub>.” *Material and Design*. 86 : 564-567.
- [58] Sakthivel, P. Ragu, A. and Senthilarasan, K. 2015. “Synthesis and Characterization of Hydroxyapatite with Tamarind Kernel Powder (Bio-Polymer) For Biochemical Applications.” *International Journal of Engineering Sciences & Research Technology* . 4(8) : 631-635.



เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า  
ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

## ภาคผนวก ก

### 1. ขั้นตอนการหาค่าแลตทิซพารามิเตอร์

คำนวณหาค่าแลตทิซพารามิเตอร์จากโปรแกรม XRD Analytical Program v2.01

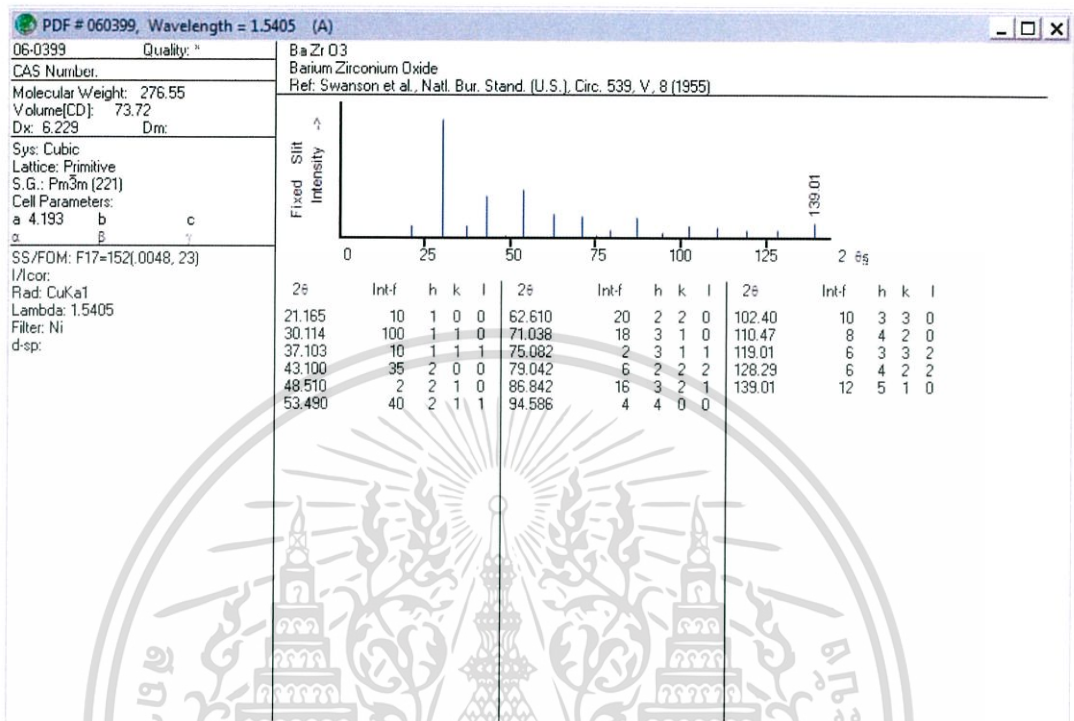
- 1) เลือกโครงสร้างของสารตัวอย่าง โดยแบบเรียบเซอร์โคเนตมีโครงสร้างผลึกแบบลูกบาศก์
- 2) เลือกความยาวคลื่นของเครื่อง XRD โดยจะใช้รังสีจาก  $\text{CuK}\alpha$  ที่ความยาวคลื่น 0.154184 นาโนเมตร
- 3) กรอกราคาระนาบ h k l และมุม  $2\theta$  จากรูปแบบการเลี้ยวเบนของสารตัวอย่างให้ครบ
- 4) กดปุ่ม calculate โปรแกรมจะทำการคำนวณค่า Lattice constant a, b, c,  $\alpha$ ,  $\beta$ ,  $\gamma$  และค่าปริมาตรของ 1 unit cell มาให้โดยอัตโนมัติ

h	k	l	2Theta	h	k	l	2Theta
1	1	1	30.06	17			
2	2	0	42.87	18			
3	2	1	53.32	19			
4	2	2	62.41	20			
5				21			
6				22			
7				23			
8				24			
9				25			
10				26			
11				27			
12				28			
13				29			
14				30			
15				31			
16				32			

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

## 2. การตรวจสอบเอกลักษณ์เฉพาะของสาร

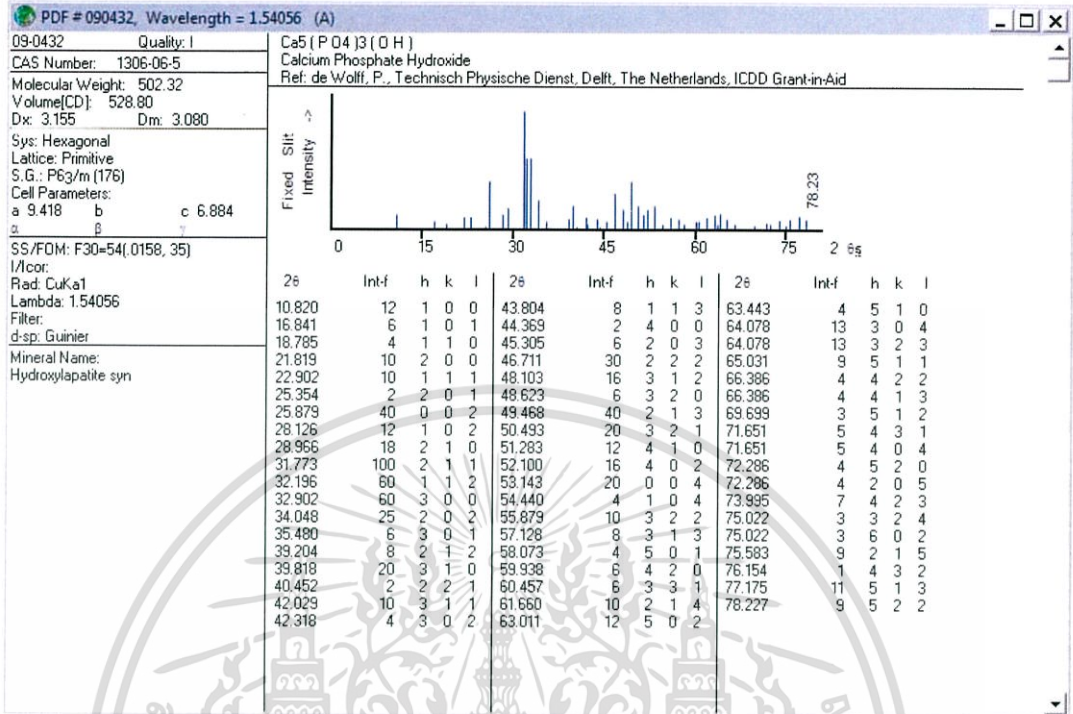
### 2.1 แบบเรียมเซอร์โคเนต ( $\text{BaZrO}_3$ )



รูปแบบไฟล์มาตรฐาน PDF#060399, Wavelength = 1.5405 Å

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า  
ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

2.2 ไฮดรอกซีแอสพาไทต์ ( $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3(\text{OH})$ )



รูปแบบไฟล์มาตรฐาน PDF#090432, Wavelength = 1.54056 Å

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า  
 ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

## ภาคผนวก ข

วิธีการเตรียมสารตั้งต้น BaZrO<sub>3</sub>



ต้องการใช้ปริมาณสารตั้งต้น BaZrO<sub>3</sub> เท่ากับ 20 กรัม

ตัวอย่างการคำนวณ

1. นำหนักมวลอะตอมของโมเลกุลของสาร

โดยมวลอะตอมของ Ba = 137.330 กรัม, Zr = 91.224 กรัม, O = 15.999 กรัม

BaCO<sub>3</sub> = 137.330 + 12.011 + 15.999(3) = 197.338 กรัม

ZrO<sub>2</sub> = 91.224 + 15.999(2) = 123.222 กรัม

BaZrO<sub>3</sub> = 137.330 + 91.224 + 15.999(3) = 276.551 กรัม

2. ขั้นตอนการคำนวณ

BaZrO<sub>3</sub> 276.551 กรัม มี BaCO<sub>3</sub> 197.338 กรัม

ต้องการ BaZrO<sub>3</sub> 20 กรัม มี BaCO<sub>3</sub> เท่ากับ 14.2714 กรัม

BaZrO<sub>3</sub> 276.551 กรัม มี ZrO<sub>2</sub> 123.222 กรัม

ต้องการ BaZrO<sub>3</sub> 20 กรัม มี ZrO<sub>2</sub> เท่ากับ 8.9113 กรัม

ดังนั้น ในการเตรียมผงแบเรียมเซอร์โคเนต 20 กรัม ต้องใช้สารแบเรียมคาร์บอเนต 14.2714 กรัม

และเซอร์โคเนียมไดออกไซด์ 8.9113 กรัม