



รายงานการวิจัยฉบับสมบูรณ์

การสังเคราะห์โครงสร้างระดับนาโนและสมบัติทางแสงของโลหะทั้งสเตตและโลหะโมลิบเดต

Nanostructure synthesis and optical properties of metal tungstates and metal molybdates

นาย นราธิป วิทยากร

ได้รับทุนสนับสนุนงานวิจัยจาก เงินงบประมาณเงินรายได้ ประจำปีงบประมาณ พ.ศ. 2559

คณะวิทยาศาสตร์

สถาบันเทคโนโลยีพระจอมเกล้าเจ้าคุณทหารลาดกระบัง



รายงานการวิจัยฉบับสมบูรณ์

การสังเคราะห์โครงสร้างระดับนาโนและสมบัติทางแสงของโลหะทังสเตตและโลหะโมลิบเดต

Nanostructure synthesis and optical properties of metal tungstates and metal molybdates

นาย นราริพ วิทยากร

รหัสพญ.

เลขทะเบียน 145511

รับเดือนปี 24 0.11. 2560

ได้รับทุนสนับสนุนงานวิจัยจาก เงินงบประมาณเงินรายได้ ประจำปีงบประมาณ พ.ศ. 2559

คณะวิทยาศาสตร์

สถาบันเทคโนโลยีพระจอมเกล้าเจ้าคุณทหารลาดกระบัง

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

ชื่อโครงการ : การสังเคราะห์โครงสร้างระดับนาโนและสมบัติทางแสงของโลหะทั้งสแตตและโลหะ
โมลิบเดต

แหล่งเงิน : ทุนสนับสนุนงานวิจัยจาก เงินงบประมาณเงินรายได้

ประจำปีงบประมาณ : 2559 จำนวนเงินที่ได้รับการสนับสนุน 250,000 บาท

ระยะเวลาดำเนินงาน 1 ปี : ตั้งแต่ 1 ตุลาคม 2558 ถึง 30 กันยายน 2559

ชื่อหัวหน้าโครงการ : รศ.ดร. นราธิป วิทยาการ

ภาควิชาเคมี คณะวิทยาศาสตร์ สถาบันเทคโนโลยีพระจอมเกล้าเจ้าคุณทหารลาดกระบัง

บทคัดย่อ

งานวิจัยนี้ได้สังเคราะห์โลหะทั้งสแตต (AWO_4 ; A = Ca และ Ba) และโลหะโมลิบเดต ($AMoO_4$; A = Ca Ba และ Pb) ด้วยวิธีเคมีเชิงกลที่ใช้น้ำปราศจากไอออนเป็นตัวทำละลายภายใต้สภาวะอุณหภูมิห้อง และไม่มีการใช้สารลดแรงตึงผิวและตัวทำละลายที่มีมวลโมเลกุลสูงใดๆ โดยได้ศึกษาอิทธิพลของระยะเวลาการบดที่ส่งผลต่อการก่อตัวของเฟสและลักษณะทางสัณฐานวิทยาของอนุภาคที่เวลาแตกต่างกันได้แก่ 1 3 5 10 15 30 60 และ 120 นาที เมื่อนำผงผลิตภัณฑ์ที่สังเคราะห์ได้ไปตรวจสอบหาหมู่ฟังก์ชันของสารอินทรีย์และสารอินทรีย์ด้วยเทคนิคฟูเรียร์ทรานส์ฟอร์มอินฟราเรดสเปกโทรสโคปีและเครื่องรามานสเปกโทรสโคปี พบว่ามีฟิสิกการสั่นแบบงอและแบบดัดยืดที่มีความสมมาตรและไม่สมมาตรของพันธะ W-O และ Mo-O ในโมเลกุลไอออน $[WO_4]^{2-}$ และ $[MoO_4]^{2-}$ ซึ่งสอดคล้องกับโครงสร้างที่ได้จากเทคนิควัดการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ โดยการตรวจสอบโครงสร้างผลึกด้วยเครื่องวัดการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ พบว่าเกิดเฟสบริสุทธิ์ของโลหะทั้งสแตตและโลหะโมลิบเดตที่มีโครงสร้างระบบผลึกแบบเทตระโกนอลซีไลต์ (Tetragonal scheelite structure) จากนั้นตรวจสอบโครงสร้างจุลภาคและลักษณะทางสัณฐานวิทยาของสารด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด จากนั้นตรวจสอบสมบัติการคายแสงด้วยเครื่องโฟโตลูมิเนสเซนส์สเปกโตรมิเตอร์พบว่าให้การคายแสงในย่านสีฟ้าและสีเขียว นอกจากนี้ยังหาค่าช่องว่างแถบพลังงาน (E_g) จากสเปกตรัมการดูดกลืนแสง พบว่ามีค่าแตกต่างจากงานวิจัยอื่นเนื่องจากมีรูปร่างลักษณะทางสัณฐานวิทยาที่แตกต่างกัน ซึ่งกระบวนการเคมีเชิงกลนี้ใช้ระยะเวลาสั้น ใช้อุปกรณ์ที่ราคาไม่แพง วิธีการเตรียมไม่ซับซ้อน ประหยัดพลังงาน อีกทั้งสารที่สังเคราะห์ได้มีความบริสุทธิ์สูง

คำสำคัญ : โลหะทั้งสแตต โลหะโมลิบเดต เคมีเชิงกล เทตระโกนอลซีไลต์

Research Title: Nanostructure Synthesis and optical properties of metal tungstates and metal molybdates

Researcher: Assoc. Prof. Dr. Naratip Vittayakorn

Faculty: Science

Department: Chemistry

ABSTRACT

The metal tungstates (AWO_4 ; A = Ca and Ba) and metal molybdates ($AMoO_4$; A = Ca, Ba, and Pb) were synthesized successfully via a mechanochemical method by using deionized water (DI) as the solvent at room temperature, without surfactants and hard solvent. The influence of different ball-milling times (1, 3, 5, 10, 15, 30, 60 and 120 min) on the phase formation and morphology were studied. The functional groups of inorganics and organics were examined using Fourier transform infrared (FTIR) and Raman spectroscopy. FTIR and Raman analysis revealed the both of symmetric and asymmetric of the bending and stretching vibrations of W-O and Mo-O bonds inside $[WO_4]^{2-}$ and $[MoO_4]^{2-}$ molecular ion, which related to the obtained structure from X-ray diffraction (XRD). The crystal structure was carried out by XRD, which all products were pure tetragonal scheelite structure. Then microstructure and morphology were characterized by scanning electron microscope (SEM). The light emission property was obtained by photoluminescence spectrophotometer. It found that emitted in the blue and green emission. Also, energy band gap (E_g) was extracted from absorbance spectrum. The obtained E_g values are different from other research because of different morphology. The mechanochemical is a way to save times, inexpensive equipment, not complicated step, save energy and also high purity.

Keywords: metal tungstates, metal molybdates, mechanochemical, tetragonal scheelite

กิตติกรรมประกาศ

คณะผู้วิจัยต้องขอขอบคุณคณะวิทยาศาสตร์ สถาบันเทคโนโลยีพระจอมเกล้าเจ้าคุณทหารลาดกระบัง ที่ให้เงินทุนสนับสนุนงบประมาณเงินรายได้ ประจำปีงบประมาณ พ.ศ. 2559 สำหรับการทำงานวิจัยครั้งนี้ ขอขอบคุณหน่วยวิจัยวัสดุขั้นสูงของคณะวิทยาศาสตร์ ที่ใช้เป็นสถานที่ปฏิบัติงานสำหรับงานวิจัย ขอขอบคุณศูนย์บริการเครื่องมือวิทยาศาสตร์สำหรับตรวจสอบเอกลักษณ์ของสาร และสุดท้ายขอขอบคุณผู้ที่มีส่วนร่วมในงานวิจัยทุกคนที่ช่วยเหลือ ที่มีความสามัคคีกัน ร่วมกันคิดวิเคราะห์ แก้ไขปัญหา และช่วยกันทำการทดลอง กันจนงานวิจัยนี้สำเร็จลุล่วงได้ด้วยดีตลอดมา



รศ.ดร. นราธิป วิทยากร

หัวหน้าโครงการวิจัย

สารบัญ

	หน้า
บทคัดย่อภาษาไทย	I
บทคัดย่อภาษาอังกฤษ	II
กิตติกรรมประกาศ	III
สารบัญ	IV
สารบัญตาราง	VI
สารบัญภาพ	VII
บทที่ 1 บทนำ	1
1.1 หลักการและเหตุผลของโครงการวิจัย	1
1.2 วัตถุประสงค์ของโครงการวิจัย	2
1.3 ขอบเขตของโครงการวิจัย	3
1.4 ประโยชน์ที่คาดว่าจะได้รับ	3
บทที่ 2 ทฤษฎีและงานวิจัยที่เกี่ยวข้อง	4
2.1 โลหะโมลิบดีต Metal molybdate	4
2.2 โลหะทังสเตต (Metal tungstate)	6
2.3 สมบัติการเรืองแสง	8
2.4 การประยุกต์ใช้โลหะโมลิบดีตและโลหะทังสเตตในด้านต่างๆ	10
2.5 วิธีการสังเคราะห์โลหะโมลิบดีตและโลหะทังสเตต	11
2.6 วิธีเคมีเชิงกล (Mechanochemical method)	26
2.7 ตัวแปรที่มีอิทธิพลต่อรูปร่างทางสัณฐานวิทยาของผงผลึก	33
2.8 เครื่องมือวิเคราะห์สมบัติเฉพาะทาง	43
บทที่ 3 วิธีการดำเนินงานวิจัย	50
3.1 วัสดุอุปกรณ์และเครื่องมือที่ใช้ในการทดลอง	50
3.2 สารเคมีที่ใช้ในการทดลอง	51
3.3 ขั้นตอนการเตรียมผงผลึกโลหะโมลิบดีตและโลหะทังสเตตด้วยวิธีเคมีเชิงกล	52
3.3 ขั้นตอนการเตรียมผงผลึกโลหะโมลิบดีตและโลหะทังสเตตด้วยวิธีเคมีเชิงกล	52
3.4 การสังเคราะห์แบเรียมโมลิบดีต ($BaMoO_4$) ในสารละลายเอทานอลความเข้มข้น 20 เปอร์เซ็นต์โดยปริมาตร ด้วยวิธีการผสมทางเคมีเชิงกล	56
3.5 การสังเคราะห์แบเรียมโมลิบดีต ($BaMoO_4$) โดยใช้สารลดแรงตึงผิวเซทิลไตรทิล แอมโมเนียมโบรไมด์ (cetyltrimethyl ammonium bromide; CTAB) และ โซเดียมโดเดซิลซัลเฟต (sodium dodecyl sulphate; SDS) ด้วยวิธีเคมีเชิงกล	56

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

3.6 เครื่องมือวิเคราะห์สมบัติเฉพาะทาง	57
บทที่ 4 ผลการวิจัยและการอภิปรายผล	62
4.1 ผลการสังเคราะห์แคลเซียมโมลิบเดต (CaMoO_4) ด้วยวิธีเคมีเชิงกล	62
4.2 ผลการสังเคราะห์เลดโมลิบเดต (PbMoO_4) ด้วยวิธีเคมีเชิงกล	77
4.3 ผลการสังเคราะห์แบเรียมโมลิบเดต (BaMoO_4) ด้วยวิธีเคมีเชิงกล	85
4.4 อิทธิพลของตัวทำละลายที่มีผลต่อการสังเคราะห์แบเรียมโมลิบเดต (BaMoO_4) ด้วยวิธีเคมีเชิงกล	96
4.5 อิทธิพลของสารลดแรงตึงผิว (surfactant) ที่มีผลต่อการสังเคราะห์ แบเรียมโมลิบเดตด้วยวิธีเคมีเชิงกล	100
4.6 ผลการสังเคราะห์แบเรียมทังสเตต (BaWO_4) ด้วยวิธีเคมีเชิงกล	104
4.7 ผลการสังเคราะห์ซิลเวอร์ทังสเตต (Ag_2WO_4) ด้วยวิธีเคมีเชิงกล	111
บทที่ 5 สรุปผลการวิจัยและข้อเสนอแนะ	117
5.1 สรุปผลงานวิจัย	117
5.2 ข้อเสนอแนะ	118
บทที่ 6 สรุปผลผลิตงานวิจัยที่ผลิตได้	119
เอกสารอ้างอิง	120
ภาคผนวก	127

สารบัญตาราง

	หน้า
ตารางที่ 4.1 แสดงค่าแลตทิซพารามิเตอร์ (a b และ c) ของแคลเซียมโมลิบเดตที่สังเคราะห์ด้วยวิธีเคมีเชิงกล	65
ตารางที่ 4.2 แสดงค่าแถบช่องว่างพลังงาน (energy gap) ของแคลเซียมโมลิบเดตที่สังเคราะห์ด้วยวิธีเคมีเชิงกล	74
ตารางที่ 4.3 แสดงการเปรียบเทียบการคายแสงของผลึกแคลเซียมโมลิบเดต (CaMoO ₄) ที่สังเคราะห์จากวิธีผสมเคมีเชิงกล	76
ตารางที่ 4.4 แสดงค่าแลตทิซพารามิเตอร์ (a b และ c) ของเลดโมลิบเดตที่สังเคราะห์ด้วยวิธีเคมีเชิงกล	79
ตารางที่ 4.5 แสดงค่าแลตทิซพารามิเตอร์ (a b และ c) ของแบเรียมโมลิบเดตที่สังเคราะห์ด้วยวิธีเคมีเชิงกล.....	86
ตารางที่ 4.6 แสดงการเปรียบเทียบค่าแถบช่องว่างพลังงาน (energy gap) ของแบเรียมโมลิบเดตที่สังเคราะห์ด้วยวิธีเคมีเชิงกล	94
ตารางที่ 4.7 แสดงการเปรียบเทียบกับข้อมูลมาตรฐาน ICDD No. 85-0588 และข้อมูลแลตทิซพารามิเตอร์ของแบเรียมทั้งสแตตที่สังเคราะห์ด้วยวิธีเคมีเชิงกล.....	105
ตารางที่ 4.8 เปรียบเทียบขนาดและรูปร่างของแบเรียมทั้งสแตตจากงานวิจัยอื่นกับวิธีเคมีเชิงกล.....	108
ตารางที่ 4.9 แสดงการเปรียบเทียบกับข้อมูลมาตรฐาน ICDD No. 34-0061 และข้อมูลแลตทิซพารามิเตอร์ของซิลเวอร์ทั้งสแตตที่สังเคราะห์ด้วยวิธีเคมีเชิงกล	112
ตารางที่ 4.10 เปรียบเทียบขนาดและรูปร่างของซิลเวอร์ทั้งสแตตจากงานวิจัยอื่นกับวิธีเคมีเชิงกล	114

สารบัญรูปภาพ

หน้า

รูปที่ 2.1 เฟสซีไลต์ที่มีโครงสร้างผลึกแบบเทตระโกนัล (scheelite-type tetragonal structure) ของโลหะโมลิบเดต.....	4
รูปที่ 2.2 เฟสซีไลต์ที่มีโครงสร้างผลึกแบบเทตระโกนัล (scheelite-type tetragonal structure) (a) แบเรียมโมลิบเดต ($BaMoO_4$) (b) แคลเซียมโมลิบเดต ($CaMoO_4$) และ (c) เลดโมลิบ-เดต ($PbMoO_4$)	5
รูปที่ 2.3 หนึ่งหน่วยเซลล์ของแบเรียมทังสเตตที่มีโครงสร้างผลึกเป็นเทตระโกนอลซีไลต์	6
รูปที่ 2.4 แอลฟาซิลเวอร์ทังสเตตที่มีโครงสร้างผลึกเป็นออร์โทโรมบิก	7
รูปที่ 2.5 บีต้าซิลเวอร์ทังสเตตที่มีโครงสร้างผลึกเป็นเอกซะโกนอล.....	7
รูปที่ 2.6 แกรมมาซิลเวอร์ทังสเตตที่มีโครงสร้างผลึกเป็นลูกบาศก์	8
รูปที่ 2.7 กระบวนการดูดกลืนและการคายแสงของฟอสฟอเรสเซนซ์และฟลูออเรสเซนซ์	8
รูปที่ 2.8 ภาพจำลองการเปล่งแสงแบบถูกเร้า.....	10
รูปที่ 2.9 แสดงภาพสัณฐานวิทยาจากกล้อง SEM ของแบเรียมโมลิบเดต ($BaMoO_4$) ที่สังเคราะห์ด้วยวิธีไมโครเวฟไฮโดรเทอร์มอลที่ใช้ pH ต่างกัน ดังนี้ (a) pH=1.5 (b) pH=2.0 (c) pH=3.0 และ (d) pH=4.0.....	12
รูปที่ 2.10 แสดงภาพสัณฐานวิทยาจากกล้อง SEM ของแบเรียมโมลิบเดต ($BaMoO_4$) ที่สังเคราะห์ด้วยวิธีไมโครเวฟไฮโดรเทอร์มอลที่ใช้ความเข้มข้นของแบเรียมไอออน (Ba^{2+}) (a) 0.005 โมลาร์ (b) 0.02 โมลาร์ และ (c) 0.03 โมลาร์	13
รูปที่ 2.11 แสดงรูปแบบการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ของอนุภาคแบเรียมโมลิบเดต ($BaMoO_4$) ที่สังเคราะห์ด้วยวิธีไมโครเวฟไฮโดรเทอร์มอล (microwave-hydrothermal)	14
รูปที่ 2.12 แสดงภาพสัณฐานวิทยาจากกล้อง SEM ของแบเรียมโมลิบเดต ($BaMoO_4$) ที่สังเคราะห์ด้วยไมโครเวฟไฮโดรเทอร์มอล (microwave-hydrothermal)	15
รูปที่ 2.13 แสดงแผนวัญภาคของลามเมอร์	16
รูปที่ 2.14 แสดงภาพสัณฐานวิทยาจากกล้อง TEM ของ $BaMoO_4$ ด้วยวิธีตกตะกอน	17
รูปที่ 2.15 แสดงการกระจายตัวของขนาดอนุภาคของ $BaMoO_4$ ที่สังเคราะห์ด้วยวิธีการตกตะกอน	17
รูปที่ 2.16 แสดงรูปแบบเทคนิคดูดกลืนแสงของแบเรียมโมลิบเดต ($BaMoO_4$) ด้วยเครื่องวัดโฟโตลูมิเนสเซนซ์ ที่สังเคราะห์ด้วยวิธีการตกตะกอน	18
รูปที่ 2.17 แสดงภาพสัณฐานวิทยาจากกล้อง SEM ของ $CaMoO_4$ ที่สังเคราะห์ด้วยวิธีการตกตะกอนร่วม โดย (a) และ (b) แอมโมเนียมโมลิบเดต ($(NH_4)_6Mo_7O_{24} \cdot 4H_2O$) (c) และ (d) โซเดียมโมลิบเดต ($Na_2MoO_4 \cdot 2H_2O$)	19
รูปที่ 2.18 แสดงรูปแบบการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ของอนุภาคแบเรียมโมลิบเดต ($BaMoO_4$)	

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

(a) I=2 แอมแปร์ (b) I=3 แอมแปร์ และ (c) I=4 แอมแปร์	20
รูปที่ 2.19 แสดงภาพสัณฐานวิทยาจากกล้อง SEM ของแบเรียมโมลิบเดตที่ให้กระแสไฟฟ้า ที่แตกต่างกันดังนี้ (a) 2 แอมแปร์ (b) 3 แอมแปร์ และ (c) 4 แอมแปร์	21
รูปที่ 2.20 แสดงภาพสัณฐานวิทยาจากกล้อง SEM ของอนุภาคแบเรียมโมลิบเดต (BaMoO ₄) ด้วยกล้อง SEM ที่ความเข้มข้นของเอทานอลต่างกัน (d) 20% (e) 40% และ (f) 60% โดยปริมาตร	21
รูปที่ 2.21 แสดงรูปแบบเทคนิคดูดกลืนแสงของ BaMoO ₄ (a) I=2A (b) I=3A (c) I=4A ความเข้มข้นของเอทานอล (d) 20% (e) 40% และ (f) 60% โดยปริมาตร	22
รูปที่ 2.22 ไดอะแกรมแสดงลำดับของวิธีการสังเคราะห์ผงด้วยวิธีการเกลือหลอมเหลว (molten salt process)	22
รูปที่ 2.23 แสดงภาพสัณฐานวิทยาจากกล้อง TEM ของ CaMoO ₄ ที่สังเคราะห์ด้วย วิธีการเกลือหลอมเหลว (molten salts) ที่อุณหภูมิ 270 °C (a) เผาแคลไซน์ 3 ชั่วโมง ที่อัตราส่วน 1:1:10 และ(b) เผาแคลไซน์ 7 ชั่วโมง ที่อัตราส่วน 1:1:10	23
รูปที่ 2.24 แสดงรูปแบบเทคนิคดูดกลืนแสงสีเชียวที่ 508 นาโนเมตร ด้วยเครื่องวัดโฟโตลูมิเนสเซนซ์ของแคลเซียมโมลิบเดต (CaMoO ₄) ที่สังเคราะห์ได้ด้วยวิธีการเกลือหลอมเหลว (molten salt process) (a) เผาแคลไซน์ 7 ชั่วโมง ที่อัตราส่วน 1:1:10 และ (b) เผาแคลไซน์ 7 ชั่วโมง ที่อัตราส่วน 1:1:20	24
รูปที่ 2.25 ลำดับขั้นตอนการเกิดควิเทชั่น	25
รูปที่ 2.26 แสดงรูปถ่ายลักษณะทางสัณฐานวิทยาด้วยกล้อง TEM ของ α-Bi ₂ Mo ₃ O ₁₂ ที่สังเคราะห์ด้วยวิธีการโซโนเคมี ดังนี้ (a) α-Bi ₂ Mo ₃ O ₁₂ ที่ผ่านการแคลไซน์ (b) α-Bi ₂ Mo ₃ O ₁₂ ให้คลื่น อัลตราโซนิก 2 ชั่วโมง (c) α-Bi ₂ Mo ₃ O ₁₂ ให้คลื่นอัลตราโซนิก 6 ชั่วโมง และ (d) รูปถ่ายที่มีกำลังขยายสูงของ α-Bi ₂ Mo ₃ O ₁₂	26
รูปที่ 2.27 การกลไกการแตกของวัสดุที่เกิดขึ้นระหว่างการบดด้วยลูกบด	27
รูปที่ 2.28 แสดงภาพถ่าย SEM ของผงผลึกเลตแบเรียมไททานตที่ใช้อุณหภูมิในการเผา แคลไซน์แตกต่างกัน ก) 600°C ข) 700°C ค) 750°C ง) 800°C จ) 850°C และ ฉ) 900°C	28
รูปที่ 2.29 แสดงรูปแบบการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ของเซอร์โคเนียมคาร์ไบด์ (ZrC) ที่ทำการสังเคราะห์ ด้วยวิธีการผสมเคมีเชิงกล (mechanochemical) เป็นเวลา 0 3 6 12 และ 20 ชั่วโมง	29
รูปที่ 2.30 กราฟแสดงรูปแบบการดูดกลืนรังสีอินฟราเรด (FT-IR spectrum) ของแคลเซียม ไดเซอโรออกไซด์ ที่สังเคราะห์ด้วยวิธีการผสมเคมีเชิงกล (mechanochemical)	30
รูปที่ 2.31 แสดงรูปแบบการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ของแคลเซียมไททานต (CaTiO ₃) ที่สังเคราะห์ ด้วยวิธีการผสมเคมีเชิงกล (mechanochemical) เป็นเวลา 5 10 30 และ 60 นาที.....	30
รูปที่ 2.32 กราฟแสดงการกระจายตัวของอนุภาคไอรอนออกไซด์ (Fe ₂ O ₃) ที่ทำการสังเคราะห์	

	ด้วยวิธีการผสมเคมีเชิงกล (mechanochemical) (a) ที่เวลา 2 ชั่วโมง (b) ที่เวลา 5 ชั่วโมง ..31
รูปที่ 2.33	แสดงภาพถ่าย SEM ของแคลเซียม-ลิเทียมไฮดรอกซีอะพาไทต์ (CLHA) ที่ สังเคราะห์ด้วยวิธีการผสมเคมีเชิงกล (mechanochemical)32
รูปที่ 2.34	แสดงรูปแบบการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ของบิสมัททังสเตต (Bi_2WO_6) ที่ทำการสังเคราะห์ ด้วย วิธีการผสมเคมีเชิงกล เป็นเวลา 0 30 60 90 120 และ 240 นาที32
รูปที่ 2.35	โมเลกุลของน้ำ.....33
รูปที่ 2.36	แสดง ethanol straight-chain ประกอบด้วยโมเลกุลของ hydroxyl (-OH) ที่ยึดเหนี่ยวกับอะตอมของคาร์บอน (C).....34
รูปที่ 2.37	แสดงรูปถ่ายลักษณะทางสัณฐานวิทยาด้วยกล้อง TEM ของ ZnO ด้วยวิธีการไมโครเวฟ (microwave) ที่ใช้ตัวทำละลายต่างกัน (a) เอทานอล (b) น้ำ และ (c),(d) อะซิโตน34
รูปที่ 2.38	แสดงรูปถ่ายลักษณะทางสัณฐานวิทยาด้วยกล้อง SEM ของ BaZrO_3 ที่สังเคราะห์ด้วย วิธีการโซโนเคมี (sonochemical) โดยเปลี่ยนแปลงความ เข้มข้นของเอทานอล ดังนี้ 0 30 50 และ 70 เปอร์เซ็นต์35
รูปที่ 2.39	แสดงองค์ประกอบของสารลดแรงตึงผิว 1. ส่วนหัวเป็นส่วนที่มีขั้ว (hydrophilic head group) 2. ส่วนหางเป็นส่วนไม่มีขั้ว (hydrophobic tail group).....36
รูปที่ 2.40	โครงสร้างของ เซททิลไตรเมทิลแอมโมเนียมโบรไมด์ (cetyltrimethyl ammonium bromide; CTAB).....36
รูปที่ 2.41	โครงสร้างของโซเดียมโดเดซิลซัลเฟต (sodium dodecyl sulphate; SDS)37
รูปที่ 2.42	แสดงรูปถ่ายลักษณะทางสัณฐานวิทยาด้วยกล้อง TEM ของ MnFe_2O_4 ด้วยวิธีการตกตะกอนร่วม (co-precipitation) ที่ความเข้มข้นของ CTAB ต่างกัน (a) 0 mM (b) 0.2 mM (c) 0.5 mM (d) 0.8 mM และ (e) 1.0 mM37
รูปที่ 2.43	แสดงรูปถ่ายลักษณะทางสัณฐานวิทยาด้วยกล้อง SEM ของ ZnMoO_4 ที่ สังเคราะห์ด้วยวิธีการตกตะกอน (precipitation) ที่อุณหภูมิ 90 °C เป็นเวลา 2 ชั่วโมง ซึ่งเปลี่ยนแปลงสารลดแรงตึงผิว ดังนี้ (a) SDS (b) CTAB (c) PEG600 และ (d) ไม่ใช้สารลดแรงตึงผิว38
รูปที่ 2.44	แสดงรูปถ่ายลักษณะทางสัณฐานวิทยาด้วยกล้อง SEM ของ BiOBr ที่สังเคราะห์ ด้วยวิธี โซลโวเทอร์มอล เปรียบเทียบสารลดแรงตึงผิว (surfactant) ดังนี้ (a) และ (b) ไม่มีสารลดแรงตึงผิว SDS (c) และ (d) มีสารลดแรงตึงผิว SDS.....39
รูปที่ 2.45	แสดงรูปถ่ายลักษณะทางสัณฐานวิทยาด้วยกล้อง SEM ของ CaMoO_4 ที่สังเคราะห์ด้วยวิธีการตกตะกอนร่วม โดยไม่ใช้สารลดแรงตึงผิว.....40
รูปที่ 2.46	แสดงรูปถ่ายลักษณะทางสัณฐานวิทยาด้วยกล้อง SEM ของ CaMoO_4 ที่สังเคราะห์ด้วยวิธีการตกตะกอนร่วม (co-precipitation) เปรียบเทียบสารลดแรงตึงผิว ดังนี้ (a) CTAB (b) PVP และ (c) SDS40

รูปที่ 2.47 แสดงรูปถ่ายลักษณะทางสัณฐานวิทยาด้วยกล้อง SEM ของ BaZrO ₃ ที่สังเคราะห์ด้วยวิธีโซโนเคมี (sonochemical) ที่ใช้เวลาในการสังเคราะห์ต่างกัน ดังนี้ (a) 3 นาที (b) 5 นาที (C) 15 นาที	41
รูปที่ 2.48 แสดงรูปถ่ายลักษณะทางสัณฐานวิทยาด้วยกล้อง SEM ของ CdMoO ₄ ที่สังเคราะห์ด้วยวิธี การตกตะกอนร่วมที่ใช้เวลาในการสังเคราะห์ต่างกัน ดังนี้ (a) (c) 0 ชั่วโมง และ (b) (d) 1 ชั่วโมง	42
รูปที่ 2.49 แสดงรูปถ่ายลักษณะทางสัณฐานวิทยาด้วยกล้อง SEM ของ CdMoO ₄ ที่สังเคราะห์ด้วยวิธีการตกตะกอนร่วมที่ใช้เวลาในการสังเคราะห์ 2 ชั่วโมง	43
รูปที่ 2.50 กฎของแบรกก์ (Bragg's law)	45
รูปที่ 2.51 ความกว้างที่ครึ่งหนึ่งของค่ามากที่สุด (full width at half maximum, FWHM)	45
รูปที่ 2.52 แสดงระดับพลังงานของการกระเจิงแบบสโตคราแมน การกระเจิงแบบเรย์ไล และการกระเจิงแบบแอนติสโตคราแมน	47
รูปที่ 2.53 แสดงปรากฏการณ์ photoluminescence ของวัสดุ	49
รูปที่ 3.1 ขวดพลาสติกที่ใช้ในการสังเคราะห์สารแบบใช้ลูกบด (Ball milling).....	53
รูปที่ 3.2 เครื่องผสมสาร	53
รูปที่ 3.3 ล้างสารที่ได้จากการสังเคราะห์	54
รูปที่ 3.4 ชุดกรองลดความดัน	54
รูปที่ 3.5 แผนผังแสดงขั้นตอนการสังเคราะห์ผงโลหะโมลิบเดตและโลหะทั้งสแตดด้วยวิธีเคมีเชิงกล	55
รูปที่ 3.6 แสดงขั้นตอนการเตรียมตัวอย่างก่อนทำการตรวจวัดด้วยเทคนิคการดูดกลืนแสงในย่านอินฟราเรด	57
รูปที่ 3.7 แผ่นรองรับแบบประกบที่ใส่สารก่อนนำเข้าเครื่องฟูเรียร์ทรานสฟอร์ม อินฟราเรด สเปกโตรสโกปี (FT-IR spectroscopy)	58
รูปที่ 3.8 เครื่องฟูเรียร์ทรานสฟอร์ม อินฟราเรด สเปกโตรสโกปี (FT-IR spectroscopy)	58
รูปที่ 3.10 แสดงตัวอย่างชุดอุปกรณ์บรรจุตัวอย่างสำหรับวิเคราะห์รามาน	59
รูปที่ 3.11 เครื่องรามานสเปกโตรมิเตอร์ (raman spectrometer) รุ่น DXR raman microscope	59
รูปที่ 3.12 กล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด (scanning electron microscopy; SEM)	60
รูปที่ 3.13 เครื่องอัลตราไวโอเล็ต-วิสิเบิลสเปกโทสโกปี (ultraviolet-visible spectrometer)	61
รูปที่ 3.14 เครื่องโฟโตลูมิเนสเซนซ์สเปกโตรมิเตอร์ (photoluminescence spectrometer)	61
รูปที่ 4.1 แสดงรูปแบบการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ของผงผลึกแคลเซียมโมลิบเดต (CaMoO ₄) ที่สังเคราะห์ด้วยวิธีเคมีเชิงกลที่เวลา 1 3 5 10 15 30 60 และ 120 นาที	63
รูปที่ 4.2 แสดงรูปแบบการดูดกลืนรังสีอินฟราเรดของผงผลึกแคลเซียมโมลิบเดต (CaMoO ₄) ที่สังเคราะห์ด้วยวิธีเคมีเชิงกล ที่เวลาแตกต่างกัน 1 3 5 10 15 30 60 และ 120 นาที	66
รูปที่ 4.3 รูปแบบรามานพีคของผงผลึกแคลเซียมโมลิบเดต (CaMoO ₄) ที่สังเคราะห์ด้วย	

	วิธีเคมีเชิงกลที่เวลาแตกต่างกัน 1 3 5 10 15 30 60 และ 120 นาที	67
รูปที่ 4.4	ภาพถ่ายจากกล้อง SEM ที่กำลังขยาย 10000 เท่า แสดงลักษณะสัณฐานวิทยาของผงผลึกแคลเซียมโมลิบเดตที่สังเคราะห์ด้วยวิธีเคมีเชิงกลที่เวลา (a) 1 นาที (b) 3 นาที (c) 5 นาที (d) 10 นาที (e) 15 นาที (f) 30 นาที (g) 60 นาที และ (h) 120 นาที	69
รูปที่ 4.5	แสดงกลไกการเกิดลักษณะสัณฐานวิทยาทรงลูกพีช (peach-like) ของแคลเซียมโมลิบเดต	70
รูปที่ 4.6	กราฟแสดงความสัมพันธ์ระหว่างพลังงานโฟตอน (photon energy) กับ $(\alpha h\nu)^2$ ของผงผลึกแคลเซียมโมลิบเดตที่สังเคราะห์ด้วยวิธีการผสมเคมีเชิงกล โดยใช้เวลาในการบด (a) 1 นาที (b) 3 นาที (c) 5 นาที (d) 10 นาที (e) 15 นาที (f) 30 นาที (g) 60 นาที และ (h) 120 นาที	73
รูปที่ 4.7	กราฟแสดงการเปรียบเทียบการคายแสงของผงผลึกแคลเซียมโมลิบเดต (CaMoO_4) ที่สังเคราะห์จากวิธีผสมเคมีเชิงกลที่ใช้เวลาในการสังเคราะห์ 1 10 และ 120 นาที ที่อุณหภูมิห้องด้วยเครื่องโฟโตลูมิเนสเซนส์สเปกโตรมิเตอร์	77
รูปที่ 4.8	แสดงรูปแบบการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ของผงผลึกเลดโมลิบเดต (PbMoO_4) ที่สังเคราะห์ด้วยวิธีเคมีเชิงกลที่เวลา 1 3 5 10 15 30 60 และ 120 นาที	77
รูปที่ 4.9	กราฟแสดงรูปแบบการดูดกลืนรังสีอินฟราเรด (FT-IR spectrum) ของผงผลึกเลดโมลิบเดต (PbMoO_4) ที่สังเคราะห์ด้วยวิธีผสมเคมีเชิงกล (mechanochemical) ที่เวลาแตกต่างกัน 1 3 5 10 15 30 60 และ 120 นาที.....	80
รูปที่ 4.10	รูปแบบรามานพิคของผงผลึกเลดโมลิบเดต (PbMoO_4) ที่สังเคราะห์ด้วยวิธีเคมีเชิงกลที่เวลาแตกต่างกัน 1 3 5 10 15 30 60 และ 120 นาที	81
รูปที่ 4.11	ภาพถ่ายจากกล้อง SEM ที่กำลังขยาย 10000 เท่า แสดงลักษณะสัณฐานวิทยาของผงผลึกเลดโมลิบเดต (PbMoO_4) ที่สังเคราะห์ด้วยวิธีเคมีเชิงกลที่เวลาแตกต่างกัน (a) 1 นาที และ (b) 10 นาที	82
รูปที่ 4.12	กราฟการเปรียบเทียบการคายแสงของผงผลึกเลดโมลิบเดต (PbMoO_4) ที่สังเคราะห์จากวิธีผสมเคมีเชิงกลที่ใช้เวลาในการสังเคราะห์ 1 10 และ 120 นาที ที่อุณหภูมิห้องด้วยเครื่องโฟโตลูมิเนสเซนส์สเปกโตรมิเตอร์	83
รูปที่ 4.13	กราฟแสดงความสัมพันธ์ระหว่างพลังงานโฟตอน (photon energy) กับ $(\alpha h\nu)^2$ ของผงผลึกเลดโมลิบเดตด้วยวิธีการผสมเคมีเชิงกลโดยใช้เวลาในการบด 1 3 5 10 15 30 60 และ 120 นาที	84
รูปที่ 4.14	แสดงรูปแบบการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ของผงผลึกแบเรียมโมลิบเดต (BaMoO_4) ที่สังเคราะห์ด้วยวิธีผสมเคมีเชิงกลที่เวลา 1 3 5 10 15 30 60 และ 120 นาที	85
รูปที่ 4.15	กราฟแสดงรูปแบบการดูดกลืนรังสีอินฟราเรด (FT-IR spectrum) ของผงผลึกแบเรียมโมลิบเดต (BaMoO_4) ที่สังเคราะห์ด้วยวิธีเคมีเชิงกลที่เวลาแตกต่างกัน 1 3 5 10 15 30 60 และ 120 นาที.....	87

รูปที่ 4.16 รูปแบบรามานพีคของผงผลึกแบเรียมโมลิบเดต ($BaMoO_4$) ที่สังเคราะห์ด้วยวิธีเคมีเชิงกล (mechanochemical) ที่เวลาแตกต่างกัน 1 3 5 10 30 และ 60 นาที	88
รูปที่ 4.17 ภาพถ่ายจากกล้อง SEM ที่กำลังขยาย 5000 เท่า แสดงลักษณะสัณฐานวิทยาของผงผลึกแบเรียมโมลิบเดต ($BaMoO_4$) ที่สังเคราะห์ด้วยวิธีผสมเคมีเชิงกลที่เวลาแตกต่างกัน (a) 1 นาที (b) 5 นาที (c) 10 นาที และ (d) 30 นาที	89
รูปที่ 4.18 ภาพถ่ายจากกล้อง SEM ที่กำลังขยาย 2000 เท่า แสดงลักษณะสัณฐานวิทยาของผงผลึกแบเรียมโมลิบเดต ($BaMoO_4$) ที่สังเคราะห์ด้วยวิธีผสมเคมีเชิงกลที่เวลาแตกต่างกัน (a) 1 นาที (b) 3 นาที (c) 5 นาที (d) 10 นาที (e) 15 นาที (f) 30 นาที (g) 60 นาที และ (h) 120 นาที	90
รูปที่ 4.19 แสดงกลไกการเกิดลักษณะสัณฐานวิทยาทรงกระสวย (shuttle-like) ของแบเรียมโมลิบเดต ..	91
รูปที่ 4.20 ภาพถ่ายจากกล้อง TEM แสดงโครงสร้างผลึกเชิงเดี่ยวของแบเรียมโมลิบเดต ($BaMoO_4$) ที่สังเคราะห์ด้วยวิธีผสมเคมีเชิงกลที่เวลา 10 นาที.....	92
รูปที่ 4.21 กราฟแสดงความสัมพันธ์ระหว่างพลังงานโฟตอน (photon energy) กับ $(\alpha h\nu)^2$ ของผงผลึกแบเรียมโมลิบเดตด้วยวิธีการผสมเคมีเชิงกลใช้เวลาในการบด (a) 1 นาที (b) 3 นาที (c) 5 นาที (d) 10 นาที (e) 15 นาที (f) 30 นาที (g) 60 นาที และ (h) 120 นาที	93
รูปที่ 4.22 เปรียบเทียบการคายแสงของผงแบเรียมโมลิบเดต ($BaMoO_4$) ที่สังเคราะห์จากวิธีผสมเคมีเชิงกลที่ใช้เวลาในการสังเคราะห์ 1 10 และ 120 นาที ที่อุณหภูมิห้องด้วยเครื่องโฟโตลูมิเนสเซนซ์-สเปกโตรมิเตอร์	95
รูปที่ 4.23 แสดงรูปแบบการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ของผงผลึกแบเรียมโมลิบเดต ($BaMoO_4$) ที่ใช้เอทานอลเป็นตัวทำละลายความเข้มข้น 20 เปอร์เซ็นต์โดยปริมาตรเปรียบเทียบกับใช้น้ำปราศจากไอออนเป็นตัวทำละลาย โดยสังเคราะห์ด้วยวิธีเคมีเชิงกล	96
รูปที่ 4.24 แสดงรูปแบบการดูดกลืนรังสีอินฟราเรดของผงผลึกแบเรียมโมลิบเดต ($BaMoO_4$) ที่ใช้เอทานอลเป็นตัวทำละลายความเข้มข้น 20 เปอร์เซ็นต์โดยปริมาตรเปรียบเทียบกับที่ใช้น้ำปราศจากไอออนเป็นตัวทำละลาย	97
รูปที่ 4.25 ภาพถ่ายจากกล้อง SEM ที่กำลังขยาย 5000 เท่า แสดงลักษณะสัณฐานวิทยาของผงผลึกแบเรียมโมลิบเดต ($BaMoO_4$) ที่ (a) ใช้เอทานอลเป็นตัวทำละลายความเข้มข้น 20 เปอร์เซ็นต์โดยปริมาตร เปรียบเทียบกับ (b) ใช้น้ำปราศจากไอออนเป็นตัวทำละลายที่เวลาในการสังเคราะห์ 10 นาที ด้วยวิธีผสมเคมีเชิงกล	98
รูปที่ 4.26 แสดงค่าแถบช่องว่างพลังงาน (energy gap) ซึ่งเป็นความสัมพันธ์ระหว่างพลังงานโฟตอน (photo energy) และ $(\alpha h\nu)^2$ ของแบเรียมโมลิบเดตที่สังเคราะห์ด้วยวิธีเคมีเชิงกลโดยใช้เอทานอลเป็นตัวทำละลาย	99

รูปที่ 4.27 เปรียบเทียบการคายแสงของผงแบเรียมโมลิบเดต ($BaMoO_4$) ที่เปรียบเทียบระหว่างการสังเคราะห์ด้วยวิธีผสมเคมีเชิงกลที่ใช้เวลาในการสังเคราะห์ 10 นาที โดยเปลี่ยนตัวทำละลายโดยใช้น้ำปราศจากไอออน และ เอทานอล ตรวจสอบด้วยเครื่องโฟโตลูมิเนสเซนส์สเปกโทรฟลูออโรมิเตอร์.....	100
รูปที่ 4.28 แสดงรูปแบบการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ของผงผลึกแบเรียมโมลิบเดต ($BaMoO_4$) ที่ใช้สารลดแรงตึงผิวเซทิลไตรเมทิลแอมโมเนียมโบรไมด์ (CTAB) และโซเดียมโดเดซิลซัลเฟต (SDS) และแบ- เรียมโมลิบเดต ($BaMoO_4$) ที่ไม่ใช้สารลดแรงตึงผิว โดยสังเคราะห์ด้วยวิธีเคมีเชิงกลใช้เวลา 10 นาที	101
รูปที่ 4.29 ภาพถ่ายจากกล้อง SEM ที่กำลังขยาย 5000 เท่า แสดงลักษณะสัณฐานวิทยาของผงผลึกแบเรียมโมลิบเดตที่ (a) ใช้สารลดแรงตึงผิวเซทิลไตรเมทิลแอมโมเนียมโบรไมด์ (CTAB) และโซ- เดียมโดเดซิลซัลเฟต (SDS) (c) ไม่ใช้สารลดแรงตึงผิวสังเคราะห์ด้วยวิธีเคมีเชิงกลใช้เวลา 10 นาที	102
รูปที่ 4.30 แสดงค่าแถบช่องว่างพลังงาน (energy gap) ของแบเรียมโมลิบเดตที่สังเคราะห์ด้วยวิธีเคมีเชิงกล โดยใช้สารลดแรงตึงผิว 2 ชนิด ได้แก่ (a) เซทิลไตรเมทิลแอมโมเนียมโบรไมด์ (CTAB) และ (b) โซเดียมโดเดซิลซัลเฟต (SDS)	103
รูปที่ 4.31 เปรียบเทียบการคายแสงของผงแบเรียมโมลิบเดต ($BaMoO_4$) ที่สังเคราะห์จากวิธีเคมีเชิงกลที่ใช้เวลาในการสังเคราะห์ 10 นาที โดยเปลี่ยนสารลดแรงตึงผิวเป็นเซทิลไตรเมทิลแอมโมเนียมโบรไมด์ (CTAB) และโซเดียมโดเดซิลซัลเฟต (SDS)	103
รูปที่ 4.32 แสดงการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ของแบเรียมทั้งสแตตที่สังเคราะห์ด้วยวิธีเคมีเชิงกล.....	104
รูปที่ 4.33 แสดงฟูเรียร์ทรานส์ฟอร์มอินฟราเรดสเปกตรัมของแบเรียมทั้งสแตตที่สังเคราะห์ด้วยวิธีเคมีเชิงกล	106
รูปที่ 4.34 แสดงสัณฐานวิทยาของแบเรียมทั้งสแตตที่สังเคราะห์ได้จากวิธีการเคมีเชิงกลที่กำลังขยาย 3,000 เท่า โดยการให้แรงเชิงกลเป็นเวลา a) 1 นาที b) 3 นาที C) 5 นาที d) 10 นาที e) 15 นาที f) 60 นาที.....	107
รูปที่ 4.35 แสดงสเปกตรัมการคายแสงของแบเรียมทั้งสแตตที่สังเคราะห์จากวิธีเคมีเชิงกล โดยการให้แรงเชิงกลที่เวลาต่างกัน ที่เวลา 1 นาที และ 120 นาที	109
รูปที่ 4.36 กราฟแสดงความสัมพันธ์ระหว่าง $(\alpha h\nu)^2$ และ Photon Energy ของแบเรียมทั้งสแตตที่สังเคราะห์ด้วยวิธีเคมีเชิงกลโดยใช้เวลาในการให้แรงเชิงกล A) 1 นาที B) 3 นาที C) 5 นาที D) 10 นาที E) 15 นาที F) 30 นาที G) 60 นาที และ H) 120 นาที	110
รูปที่ 4.37 แสดงการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ของซิลเวอร์ทั้งสแตตที่สังเคราะห์ด้วยวิธีเคมีเชิงกล	111
รูปที่ 4.38 แสดงโครงสร้างจุลภาคของซิลเวอร์ทั้งสแตตที่สังเคราะห์ได้จากวิธีการเคมีเชิงกลที่กำลังขยาย 5,000 เท่า โดยการให้แรงเชิงกลเป็นเวลาต่างกันว่าเวลา a) 1 นาที	

b) 30 นาที C) 60 นาที และ d) 120 นาที.....	113
รูปที่ 4.39 กราฟแสดงความสัมพันธ์ระหว่าง $(\alpha h\nu)^2$ และ Photon Energy ของผงซิลเวอร์ที่สังเคราะห์ด้วยวิธีเคมีเชิงกลโดยใช้เวลาในการบด A) 1 นาที B) 3 นาที C) 5 นาที D) 10 นาที E) 15 นาที F) 30 นาที G) 60 นาที และ H) 120 นาที	115
รูปที่ 4.40 แสดงสเปกตรัมการคายแสงของซิลเวอร์ที่สังเคราะห์จากวิธีเคมีเชิงกลโดยที่ให้แรงเชิงกลเป็นเวลา 1 นาที และ 120 นาที	116



บทที่ 1

บทนำ

1.1 หลักการและเหตุผลของโครงการวิจัย

ในปัจจุบันวัสดุเรืองแสงสองกลุ่มได้แก่ โลหะทังสเตต (Metal tungstate; MWO_4) และโลหะโมลิบเดต (Metal molybdate; $MMoO_4$) เป็นวัสดุที่มีสมบัติทางแสง (Optical material) โดยเฉพาะสมบัติด้านการเปล่งแสง (Luminescence properties) โดยเป็นที่รู้จักกันอย่างแพร่หลาย ซึ่งจากสมบัติการคายแสงนี้เองทำให้สามารถนำมาประยุกต์ใช้งานได้หลากหลาย เช่น อุปกรณ์การตรวจวัดโดยอาศัยหลักการเปล่งแสงของผลึก (Scintillator) [1-4] ใช้วัสดุเป็นตัวกลางในเลเซอร์ (Laser host material) [3-7] หลอดฟลูออเรสเซนต์ (Fluorescent lamp) [1] ในทางการแพทย์ได้นำไปใช้ในหน้าจอฉายภาพของเครื่องเอกซเรย์ (X-ray intensified screens) [2] ใช้ในหน้าจอเครื่องออสซิลเลเตอร์ (Oscillator) [4] มีสมบัติไดอิเล็กทริกที่ประยุกต์ในย่านความถี่ไมโครเวฟ (Microwave dielectric properties) [9-10] เส้นใยแก้วนำ (Optical fibers) [9] เป็นตัวตรวจวัดความชื้น (Humidity sensors) [9] และใช้เป็นสารที่เร่งปฏิกิริยา (Catalysis) [9] เป็นต้น ด้วยเหตุนี้เองทำให้วัสดุโลหะทังสเตตและโลหะโมลิบเดตเป็นที่น่าสนใจต่อการศึกษาวิจัยและพัฒนาวิธีการสังเคราะห์ขึ้นอย่างต่อเนื่องและได้รับความนิยอย่างกว้างขวาง โดยในการสังเคราะห์วัสดุโลหะทังสเตตและโมลิบเดตโครงสร้างผลึกแบบซีไลต์ ตั้งแต่อดีตจนถึงปัจจุบันมีหลายวิธีด้วยกัน ได้แก่ การสังเคราะห์โดยเทคนิคปฏิกิริยาสถานะของแข็ง (Solid state reaction) การสังเคราะห์โดยเทคนิคปฏิกิริยาสถานะของแข็งมีขั้นตอนการเผาสารที่อุณหภูมิสูงทำให้สิ้นเปลืองพลังงาน อีกทั้งฟังก์ชันของสารที่สังเคราะห์ขึ้นมาได้มีขนาดใหญ่กว่าวิธีทางเคมีและมีความบริสุทธิ์ต่ำเนื่องจากเกิดการปนเปื้อนได้ง่าย ในระหว่างกระบวนการทดลอง [1] การสังเคราะห์ด้วยกระบวนการตกตะกอนร่วม (Co-precipitation) วิธีนี้สามารถสังเคราะห์ผลึกในระดับนาโนได้ แต่อย่างไรก็ตามส่วนใหญ่จะใช้สารละลายที่มีความเป็นเบสสูงเพื่อให้เกิดการตกตะกอนเป็นผง มีการกระจายตัวของขนาดอนุภาคกว้าง และวิธีนี้ยังใช้เวลาในการสังเคราะห์นานอีกด้วย [2] การสังเคราะห์ด้วยวิธีเกลือหลอมเหลว (Molten salt method) [4] การสังเคราะห์ด้วยวิธีไฮโดรเทอร์มอล (Hydrothermal) และโซลโวเทอร์มอล (Solvothermal synthesis) สามารถเตรียมสารได้ในขั้นตอนที่ง่าย ไม่ซับซ้อน และสารที่เตรียมได้ยังมีความสม่ำเสมอได้อนุภาคที่มีขนาดเล็กระดับนาโนได้ แต่ในขั้นตอนการเตรียมต้องใช้การควบคุมอุณหภูมิและต้องควบคุมความดันให้คงที่ตลอดการทดลอง ซึ่งอาจเกิดความอันตรายแก่ผู้วิจัยได้ [5,11] การสังเคราะห์โดยการใช้คลื่นไมโครเวฟ (Microwave irradiation) ใช้เวลาในการสังเคราะห์สั้นแต่มีความเสี่ยงต่อผู้วิจัยได้ [12,13]

ดังนั้นจึงสนใจวิธีการสังเคราะห์ทางเคมีเชิงกล (Mechanochemical method) ซึ่งวิธีการผสมเคมีเชิงกล เป็นการใช้พลังงานเชิงกลซึ่งเกิดจากการชนกัน (collusion) การบดและการเสียดสีกัน (friction) ของสารตั้งต้นและลูกบดทำให้เกิดลำดับกลไกภายใต้แรงเชิงกลของวัสดุทำให้เกิดปฏิกิริยาเคมีขึ้น ซึ่งแรงเชิงกลที่นิยมใช้ในกระบวนการบดผสม ได้แก่ การบดย่อยด้วยลูกบด (ball mill) ซึ่งวิธีการผสมเชิงกลนี้เป็นวิธีที่ได้รับความนิยมเป็นอย่างมาก เนื่องจากเป็นวิธีที่ง่าย ไม่ซับซ้อน สามารถเตรียมผงผลึกโดยใช้ระยะเวลาสั้น ไม่ต้องผ่านกระบวนการแคลไซน์ ใช้ต้นทุนในการผลิตต่ำ เนื่องจากเครื่องมืออุปกรณ์ที่ใช้ในเอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้าไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

การสังเคราะห์มีราคาถูก สามารถสังเคราะห์วัสดุได้ทุกชนิด ทั้งวัสดุผงหรือวัสดุคอมโพสิต สามารถควบคุมรูปร่างของผงผลึกได้ ผงผลึกที่ได้จากการสังเคราะห์ด้วยวิธีนี้มีปริมาณมากกว่าวิธีทางเคมี อีกทั้งยังได้ผงที่มีความบริสุทธิ์ และสามารถสังเคราะห์ได้ที่อุณหภูมิห้อง วิธีการสังเคราะห์ผงผลึกด้วยวิธี การผสมเคมีเชิงกล จึงเป็นวิธีการสังเคราะห์ที่น่าสนใจและนิยมใช้อย่างแพร่หลาย [14-15]

ดังนั้นในงานวิจัยนี้จึงเลือกใช้วิธีการสังเคราะห์ทางเคมีเชิงกลมาใช้ในการสังเคราะห์วัสดุโลหะทั้งสแตตและโลหะโมลิบเดต จากงานวิจัยที่ผ่านมา ค.ศ. 2013 Cheng และคณะได้ใช้วิธีการบดย่อยแบบพลังงานสูงมาใช้สังเคราะห์วัสดุโลหะทั้งสแตตโดยใช้สารตั้งต้นเป็นผงของโลหะคาร์บอนเนตกับทั้งสแตตออกไซด์ และได้ผงผลึกที่เล็กระดับนาโนเมตร [16] จากการสืบค้นงานวิจัยที่ผ่านมาพบ่าไม่มีการนำวิธีเคมีเชิงกลมาสังเคราะห์สารเรืองแสงสองกลุ่มนี้ที่มีขนาดระดับนาโนหรือมีลักษณะทางสัณฐานวิทยาที่มีรูปร่างต่างๆ และเป็นที่น่าทึ่งกันว่าในปัจจุบันวัสดุระดับนาโน (0.1-100 นาโนเมตร) กำลังเป็นที่สนใจอย่างมาก เนื่องจากสมบัติต่างๆจะขึ้นกับขนาดของวัสดุนั้น คือเมื่อวัสดุเล็กระดับนาโนจะส่งผลให้สมบัติ เช่น สมบัติทางแสง สมบัติทางไฟฟ้า สมบัติแม่เหล็ก เปลี่ยนแปลงไป นอกจากขนาดของวัสดุแล้วรูปร่างหรือลักษณะทางสัณฐานวิทยาที่แตกต่างกันของวัสดุยังส่งผลให้มีสมบัติทางแสงที่เปลี่ยนไปอีกด้วย ดังนั้นในงานวิจัยนี้ได้ศึกษาความเป็นไปได้ของการสังเคราะห์วัสดุโลหะทั้งสแตตและโลหะโมลิบเดตโดยใช้วิธีเคมีเชิงกล รวมทั้งศึกษาผลของระยะเวลาการบด (ball-milling time) ที่ส่งผลต่อการก่อตัวของอนุภาคและกลไกการเกิดลักษณะทางสัณฐานวิทยาที่แตกต่างกัน โดยยังศึกษาผลของขนาดและลักษณะทางสัณฐานวิทยาที่มีผลต่อพฤติกรรมการเปล่งแสงและค่าช่องว่างพลังงานของสารเรืองแสงทั้งสองกลุ่มนี้อีกด้วย

1.2 วัตถุประสงค์ของโครงการวิจัย

- 1.2.1 ศึกษาความเป็นไปได้ในการสังเคราะห์วัสดุกลุ่มโลหะทั้งสแตตและโลหะโมลิบเดตที่มีความบริสุทธิ์สูงด้วยวิธีเคมีเชิงกล ได้แก่ แคลเซียมโมลิบเดต (CaMoO_4) เลดโมลิบเดต (PbMoO_4) แบเรียมโมลิบเดต (BaMoO_4) ซิลเวอร์ทั้งสแตต (Ag_2WO_4) และแบเรียมทั้งสแตต (BaWO_4)
- 1.2.2 ศึกษาอิทธิพลของชนิดของตัวทำละลายที่มีผลต่อการเกิดเฟสบริสุทธิ์ของการสังเคราะห์วัสดุกลุ่มโลหะทั้งสแตตและโลหะโมลิบเดตด้วยวิธีเคมีเชิงกล
- 1.2.3 ศึกษาอิทธิพลของระยะเวลาการบด (ball-milling time) ที่มีผลต่อการเกิดเฟสบริสุทธิ์ การก่อตัวของอนุภาค และกลไกการเกิดลักษณะทางสัณฐานวิทยาที่แตกต่างกัน ของการสังเคราะห์วัสดุกลุ่มโลหะทั้งสแตตและโลหะโมลิบเดตด้วยวิธีเคมีเชิงกล
- 1.2.4 เพื่อศึกษาลักษณะทางสัณฐานวิทยาที่ส่งผลต่อสมบัติทางแสงของวัสดุกลุ่มโลหะทั้งสแตตและโลหะโมลิบเดต

1.3 ขอบเขตของโครงการวิจัย

- 1.3.1 สังเคราะห์วัสดุกลุ่มโลหะทั้งสเตตและโลหะโมลิบเดต ได้แก่ แคลเซียมโมลิบเดต (CaMoO_4) เลดโมลิบเดต (PbMoO_4) แบเรียมโมลิบเดต (BaMoO_4) ซิลเวอร์ทั้งสเตต (Ag_2WO_4) และแบเรียมทั้งสเตต (BaWO_4) ด้วยวิธีการผสมเคมีเชิงกล
- 1.3.2 ศึกษาอิทธิพลของระยะเวลาการบด (ball-milling time) ที่แตกต่างกัน ได้แก่ 1 3 5 10 15 30 60 และ 120 นาทีที่มีผลต่อกาสังเคราะห์วัสดุกลุ่มโลหะทั้งสเตตและโลหะโมลิบเดตด้วยวิธีเคมีเชิงกล
- 1.3.3 ศึกษารูปร่างของผงผลึกแบเรียมโมลิบเดต (BaMoO_4) โดยมีการเปลี่ยนตัวทำละลาย ได้แก่ น้ำปราศจากไอออน (DI-water) และเอทานอล (ethanol)
- 1.3.4 ตรวจสอบโครงสร้างผลึก โครงสร้างทางจุลภาค และสมบัติทางแสงของวัสดุกลุ่มโลหะทั้งสเตตและโลหะโมลิบเดต

1.4 ผลที่คาดว่าจะได้รับ

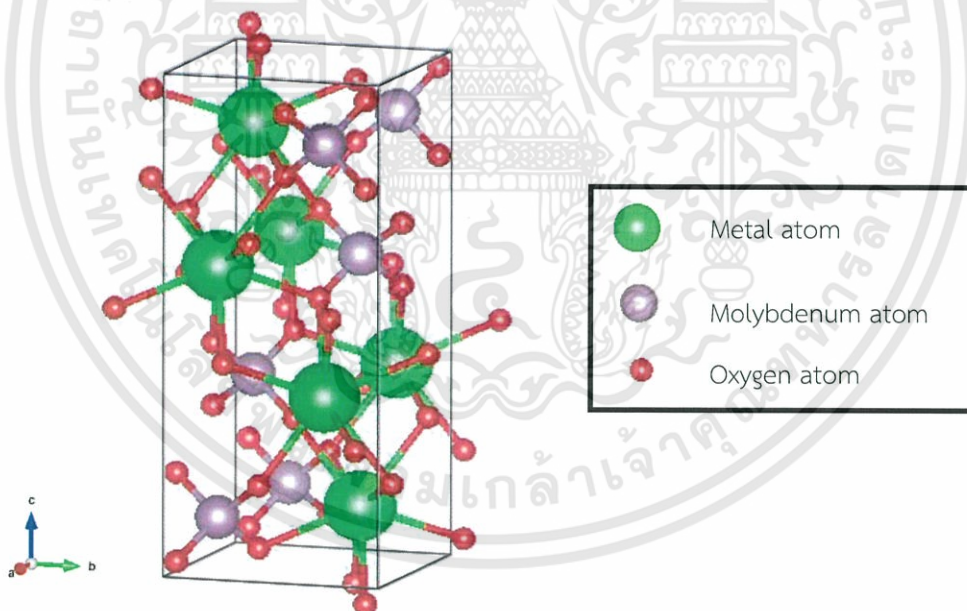
- 1.4.1 สามารถสังเคราะห์วัสดุโลหะทั้งสเตตและโลหะโมลิบเดตที่มีความบริสุทธิ์ด้วยวิธีเคมีเชิงกล
- 1.4.2 สามารถเตรียมโลหะโมลิบเดตได้ด้วยวิธีที่ง่าย ใช้เวลาน้อย ต้นทุนการสังเคราะห์ต่ำ รวมถึงได้ผงโลหะโมลิบเดตปริมาณมาก
- 1.4.3 ทราบถึงเวลาการบดที่เหมาะสมที่ทำให้โลหะทั้งสเตตและโลหะโมลิบเดตแสดงลักษณะทางสัณฐานวิทยาที่มีรูปร่าง/รูปทรงสมบูรณ์ที่สุด
- 1.4.4 ทราบถึงปัจจัยที่มีอิทธิพลต่อการเปลี่ยนแปลงรูปร่างของโครงสร้างในระดับจุลภาคของโลหะทั้งสเตตและโลหะโมลิบเดต
- 1.4.5 สามารถอธิบายกลไกการเติบโตของโลหะทั้งสเตตและโมลิบเดตที่สังเคราะห์ได้จากวิธีเคมีเชิงกล

บทที่ 2

ทฤษฎีและงานวิจัยที่เกี่ยวข้อง

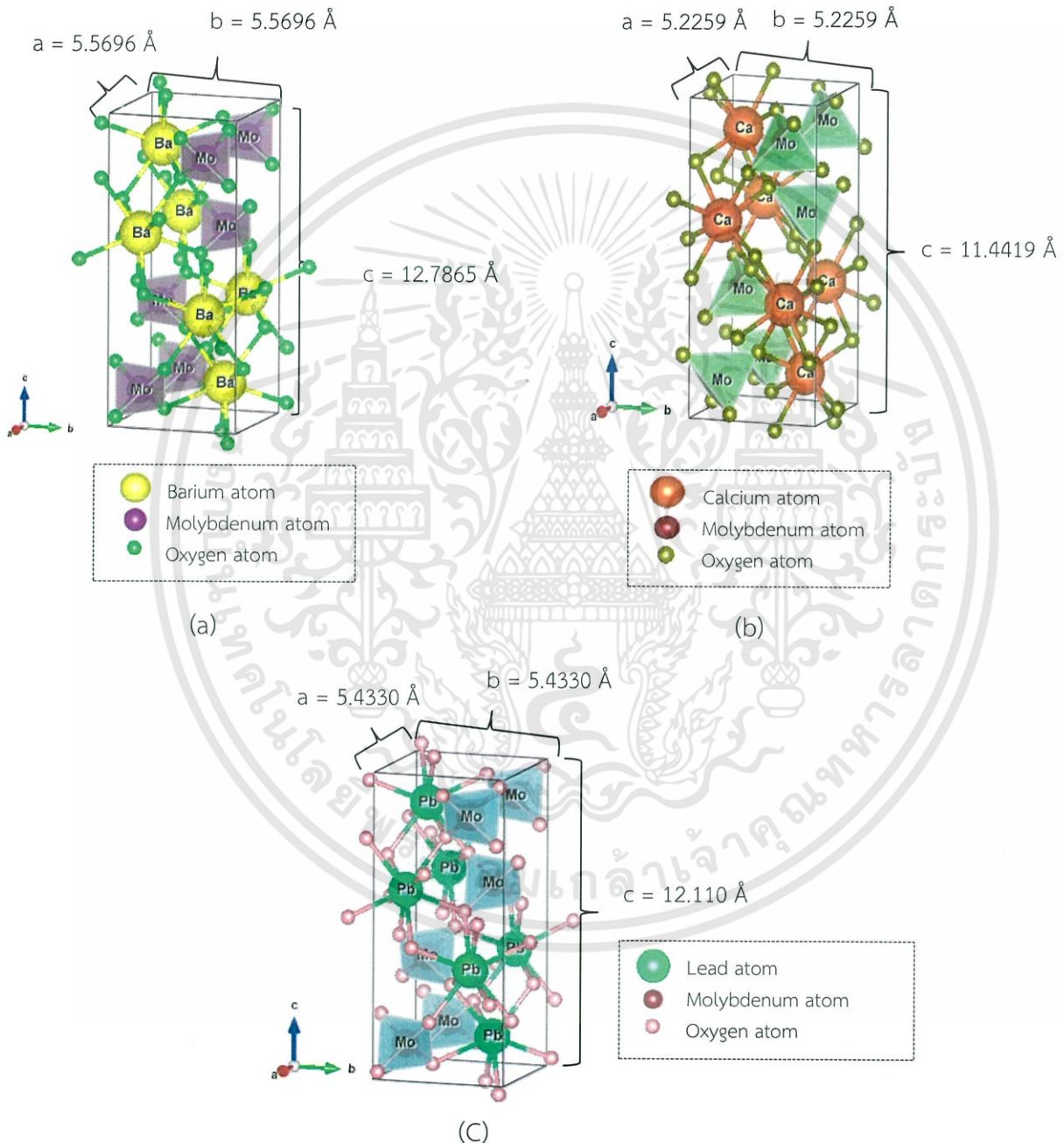
2.1 โลหะโมลิบดีเตต (Metal molybdate)

โลหะโมลิบดีเตต (metal molybdate) มีสูตรโมเลกุลทางเคมี คือ $M\text{MoO}_4$ โดยทั่วไปธาตุ M ได้แก่ แบเรียม (Ba) แคลเซียม (Ca) สตรอนเชียม (Sr) และตะกั่ว (Pb) เป็นแคตไอออน (cation) ที่มีขนาดรัศมีของไอออนมากกว่า 0.99 \AA [17] โครงสร้างของโลหะโมลิบดีเตตมีลักษณะเฟสซีไลต์ที่มีโครงสร้างผลึกแบบเทตระโกนัล (scheelite-type tetragonal structure) ดังแสดงในรูปที่ 2.1 โครงสร้างเตตระโกนอลจะมีความยาวแกนเท่ากับ 2 แกน ($a=b \neq c$) และมีมุมระหว่างแกน $\alpha=\beta=\gamma=90^\circ$ ซึ่งอะตอมของโลหะ 1 อะตอมจะอยู่ที่กึ่งกลางของรูปทรงโดเดคะฮีดรอน (dodecahedron) เป็นการบิดเบี้ยวของรูปทรงลูกบาศก์ (cubic) และถูกล้อมด้วยอะตอมของออกซิเจน 8 อะตอม มีเลขโคออร์ดิเนชันเท่ากับ 8 ส่วนอะตอมของโมลิบดีนัม 1 อะตอมจะอยู่ที่กึ่งกลางของรูปทรงสี่หน้า (tetrahedral) และถูกล้อมรอบด้วยอะตอมของออกซิเจน 4 อะตอม โดยมีเลขโคออร์ดิเนชันเท่ากับ 4 ซึ่งเฟสซีไลต์ที่มีโครงสร้างผลึกแบบเทตระโกนัลมีกลุ่มปริภูมิ (space group) $I4_1/a$ ดังแสดงในรูปที่ 2.1 [18-20]



รูปที่ 2.1 เฟสซีไลต์ที่มีโครงสร้างผลึกแบบเทตระโกนัล (scheelite-type tetragonal structure) ของโลหะโมลิบดีเตต [11]

โลหะโมลิบเดตที่อุณหภูมิห้องจะเป็นเฟสซีไลต์ที่มีโครงสร้างผลึกแบบเตตระโกนอล จะมีการเปลี่ยนเฟสซีไลต์ที่มีโครงสร้างผลึกแบบเทตระโกนอลเป็นโครงสร้างแบบลูกบาศก์ (cubic structure) เมื่ออุณหภูมิประมาณ 1873°C [21] โลหะโมลิบเดตที่มีโครงสร้างแบบเตตระโกนอล ได้แก่ แบเรียมโมลิบเดต (BaMoO_4) แคลเซียมโมลิบเดต (CaMoO_4) และเลดโมลิบเดต (PbMoO_4) ดังแสดงในรูปที่ 2.2 พบว่าโครงสร้างของสารทั้งสามชนิดจะแตกต่างกันที่โลหะตัวกลาง โดยโลหะตัวกลางจะทำให้ขนาดของหน่วยเซลล์ของสารทั้งสามชนิดแตกต่างกัน ดังแสดงในตารางที่ 2.1



รูปที่ 2.2 เฟสซีไลต์ที่มีโครงสร้างผลึกแบบเทตระโกนอล (scheelite-type tetragonal structure) (a) แบเรียมโมลิบเดต (BaMoO_4) (b) แคลเซียมโมลิบเดต (CaMoO_4) และ (c) เลดโมลิบเดต (PbMoO_4) [11, 22, 23]

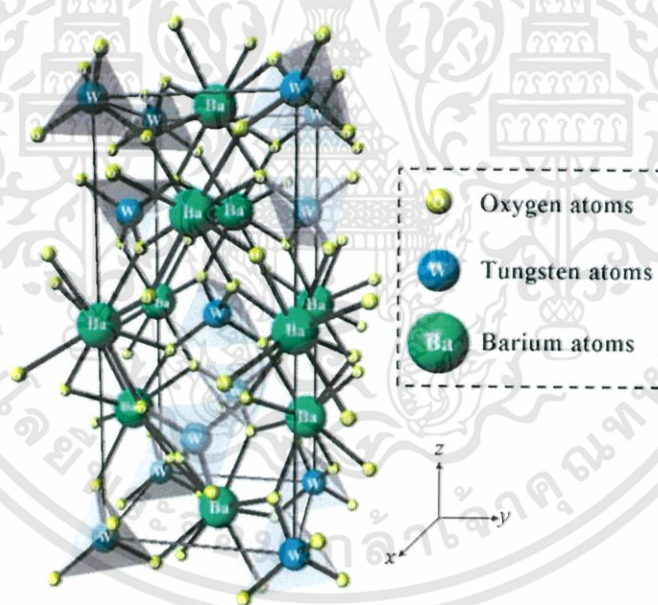
เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

ตารางที่ 2.1 ขนาดหน่วยเซลล์ของโลหะโมลิบเดต [11, 24, 25]

โลหะโมลิบเดต	แลตทิซพารามิเตอร์	
	a = b (Å)	c (Å)
BaMoO ₄	5.580	12.821
CaMoO ₄	5.226	11.430
PbMoO ₄	5.433	12.110

2.2 โลหะทังสเตต (Metal tungstate)

สารโลหะทังสเตตแบ่งออกเป็นสองกลุ่ม ซึ่งมีความแตกต่างกันตามโครงสร้างผลึก โดยโครงสร้างผลึกของโลหะทังสเตตจะขึ้นอยู่กับไอออนบวก (A^+) หากไอออนบวกมีขนาดรัศมีอะตอมน้อยกว่า 0.77 Å จะเกิดโครงสร้างผลึกแบบวอลฟามิท (Wolframite) ส่วนไอออนบวกที่มีขนาดรัศมีมากกว่า 0.99 Å จะเกิดโครงสร้างผลึกแบบซีไลต์ (Scheelite) โดยแบเรียมทังสเตตที่เราได้ทำการสังเคราะห์มีโครงสร้างแบบซีไลต์ดังรูปที่ 2.3

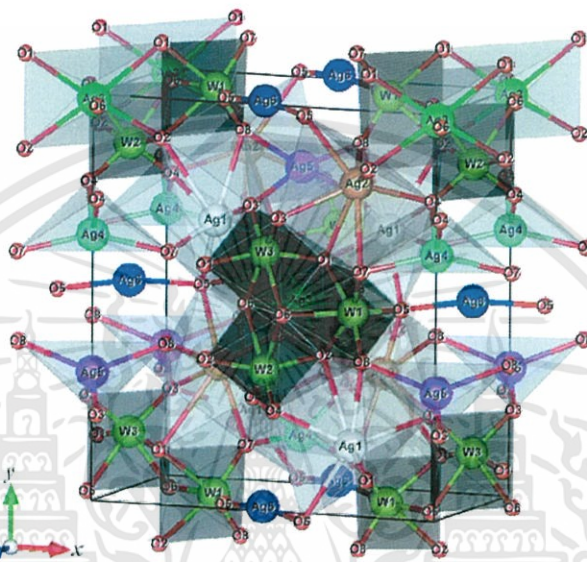


รูปที่ 2.3 หนึ่งหน่วยเซลล์ของแบเรียมทังสเตตที่มีโครงสร้างผลึกเป็นทรงแทงโกนอลซีไลต์ [26]

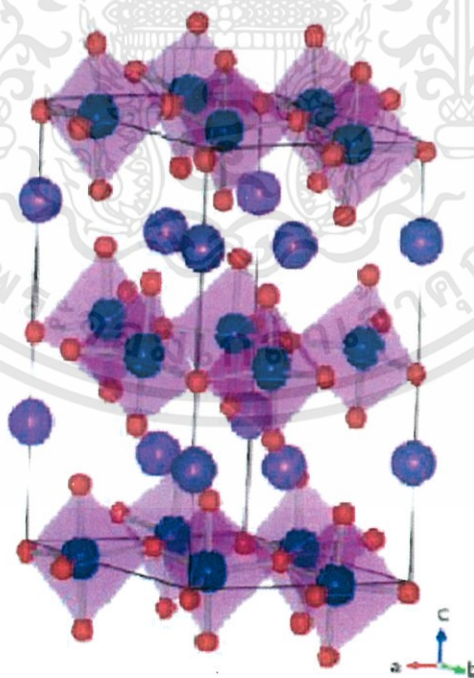
โครงสร้างของโลหะทังสเตตมีโครงสร้างเป็นโครงสร้างแบบทรงแทงโกนอล (Tetragonal structure) ที่มีกลุ่มปริภูมิ (Space group) $I 4_{1/a} 4$ โมเลกุลของโลหะทังสเตตต่อหน่วยเซลล์ ที่มีสามอะตอมที่แตกต่างกันภายในโครงสร้างแบบมาตรฐาน คือ อะตอมของธาตุที่เป็นโลหะ (Ba) อะตอมของทังสเตน (W) อะตอมของออกซิเจน (O) ในหน่วยเซลล์อะตอมของธาตุโลหะ และทังสเตนจะอยู่บนสี่ตำแหน่งที่สมมาตร อะตอมธาตุโลหะจะมีอะตอมของออกซิเจนล้อมรอบทั้งหมด 8 ตัว ในขณะที่ทังสเตนที่อยู่ในตำแหน่งทรงแทงโกนอลที่มีออกซิเจนล้อมรอบ 4 ตัว แต่ละตัวจะเชื่อมติดกับอะตอมของธาตุโลหะ 2 ตัวและต่อกับทังสเตน 1 ตัว

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

นอกจากนี้แล้วโครงสร้างของโลหะทั้งสแตตยังมีรูปร่างอื่น ๆ อีกที่ไม่ใช่โครงสร้างแบบเททระโกนอลซีไลต์ โดยโลหะทั้งสแตตชนิดนั้นคือซิลเวอร์ทั้งสแตต (Ag_2WO_4) ซิลเวอร์ทั้งสแตตนี้จะมีทั้งแอลฟาซิลเวอร์ทั้งสแตต ($\alpha\text{-Ag}_2\text{WO}_4$) บีต้าซิลเวอร์ทั้งสแตต ($\beta\text{-Ag}_2\text{WO}_4$) และแกมมาซิลเวอร์ทั้งสแตต ($\gamma\text{-Ag}_2\text{WO}_4$) ดังรูปที่ 2.4-2.6 โดยซิลเวอร์ทั้งสแตตแต่ละชนิดจะมีโครงสร้างผลึกที่แตกต่างกันนั้นคือแอลฟา-ซิลเวอร์ทั้งสแตตจะมีโครงสร้างผลึกเป็นออร์โธโรมบิก (Orthorhombic) บีต้าซิลเวอร์ทั้งสแตตจะมีโครงสร้างผลึกเป็นเฮกซะโกนอล (Hexagonal) และแกมมาซิลเวอร์ทั้งสแตตจะมีโครงสร้างผลึกเป็นลูกบาศก์ (Cubic)

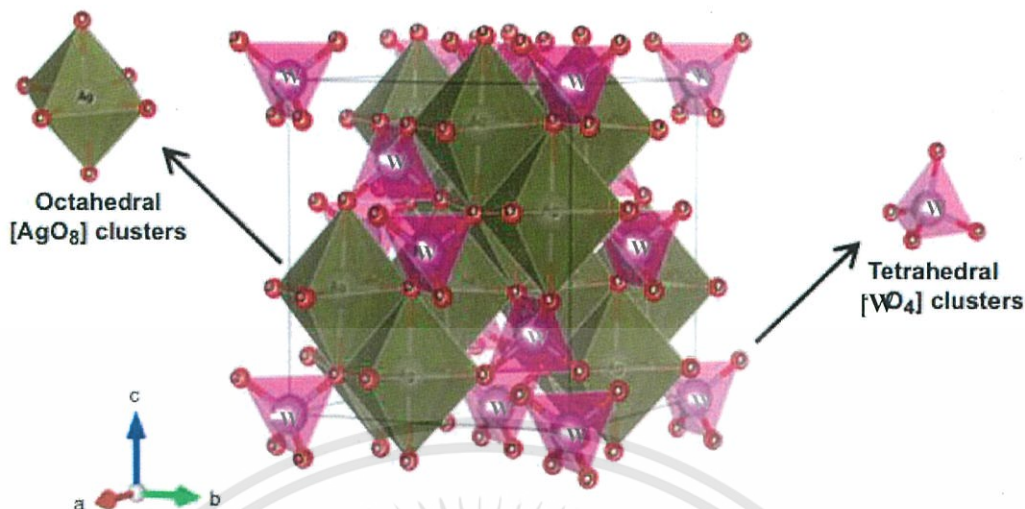


รูปที่ 2.4 แอลฟาซิลเวอร์ทั้งสแตตที่มีโครงสร้างผลึกเป็นออร์โธโรมบิก [27]



รูปที่ 2.5 บีต้าซิลเวอร์ทั้งสแตตที่มีโครงสร้างผลึกเป็นเฮกซะโกนอล [28]

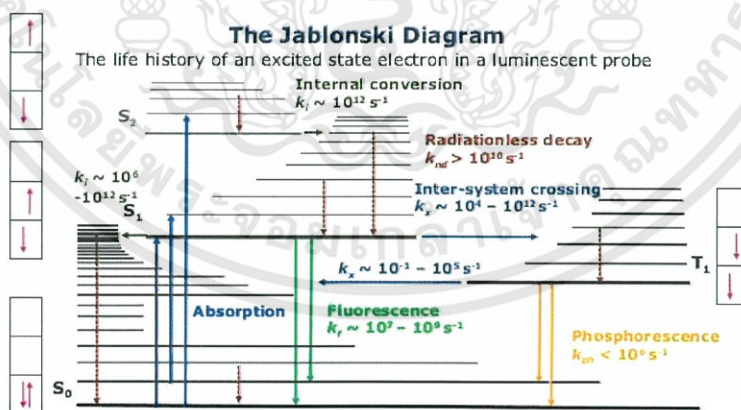
เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้าไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้



รูปที่ 2.6 แกรรมมาซิลเวอร์ทังสเตตที่มีโครงสร้างผลึกเป็นลูกบาศก์ [29]

2.3 สมบัติการเรืองแสง

สารเรืองแสง (scintillators) คือ วัสดุที่สามารถเปลี่ยนพลังงานจากรังสีที่มากกระทบให้อยู่ในรูปของแสงที่สามารถมองเห็นได้ (visible light) สารเรืองแสงมีหลายชนิดทั้งชนิดที่เป็นสารอินทรีย์และสารอนินทรีย์ ซึ่งสารเรืองแสงทั้งสองชนิดนี้จะมีโครงสร้างทางเคมีและกระบวนการในการปลดปล่อยโฟตอน (photon) ที่แตกต่างกัน โดยปกติการเรืองแสงในสารเรืองแสงจะให้สเปกตรัม (spectrum) ที่มีความยาวคลื่นประมาณ 400 นาโนเมตร และเกิดขึ้นในช่วงเวลาที่สั้นมากซึ่งจะอยู่ในระดับนาโนวินาที



- Fluorescence is observed if $k_f \gg k_i + k_x$
- The time a molecule spends in the excited state is determined by the sum of the kinetic constants of all deexcitation processes

รูปที่ 2.7 กระบวนการดูดกลืนและการคายแสงของฟอสฟอเรสเซนส์และฟลูออเรสเซนส์ [16]

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้าไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

การเปล่งแสง (luminescence) คือ การปลดปล่อยแสงออกมาจากสารชนิดหนึ่งเมื่อมีการกระตุ้นด้วยแสง ปฏิกิริยาเคมี หรือ รังสีไอออไนซ์ (ionizing radiation) จะทำให้มีการดูดกลืนโฟตอน(photon) ไปสู่สถานะกระตุ้น (excite state) แล้วมีการปลดปล่อยโฟตอนกลับสู่สถานะพื้น (ground state) ดังแสดงในรูปที่ 2.7 ซึ่งการเปล่งแสงจะขึ้นกับแหล่งพลังงานที่ทำให้โมเลกุลไปอยู่ที่สถานะกระตุ้น เช่น การที่โมเลกุลเกิดอันตรกิริยากับโฟตอนทำให้เกิดการเรืองแสงของโมเลกุล เรียกว่า โฟโตลูมิเนสเซนซ์ (photoluminescence) หรือเกิดการวาวแสง เรียกว่า ฟลูออเรสเซนซ์ (fluorescence) ซึ่งทั้งการเรืองแสง และการวาวแสงจะแตกต่างกันที่กระบวนการกลับสู่สถานะพื้น (ground state) จาก รูปที่ 2.7 แสดงระดับชั้นพลังงานต่างๆของโมเลกุลในสถานะกระตุ้นและสถานะพื้นถ้า ให้ระดับชั้นพลังงานที่สถานะพื้น และระดับพลังงานที่สถานะกระตุ้นลำดับที่หนึ่ง สอง และสามของสถานะเชิงเดี่ยว (singlet state) แทนด้วยสัญลักษณ์ S_0 S_1 และ S_2 ตามลำดับ ส่วนระดับพลังงานที่สถานะกระตุ้นลำดับที่หนึ่งของสถานะสาม (triplet state) แทนด้วยสัญลักษณ์ T_1 การกระตุ้นด้วยแสงในช่วงอัลตราไวโอเล็ต (ultraviolet) และช่วงวิสิเบิล (visible) อิเล็กตรอนที่อยู่ในสถานะเดี่ยวที่สถานะพื้นลำดับต่ำที่สุด (S_0) จะดูดกลืนพลังงานแล้วเกิดการย้ายขึ้นไปอยู่ในสถานะกระตุ้นลำดับที่หนึ่ง (S_1) หรือ ลำดับที่สอง (S_2) แล้วอิเล็กตรอนจะกลับสู่สถานะพื้นอีก

2.3.1 กระบวนการเกิดการเปล่งแสง (photoluminescence)

1) ฟอสฟอเรสเซนซ์ (phosphorescence) เป็นกระบวนการคายพลังงานของอิเล็กตรอนจากลำดับชั้นพลังงานต่ำสุดของการสั่นสถานะกระตุ้นค่าความยาวคลื่นที่ได้จะยาวกว่าการเกิดฟลูออ-เรสเซนซ์ เนื่องจากลำดับชั้นพลังงานการสั่นชั้นต่ำสุดของสถานะสามมีค่าต่ำกว่าลำดับชั้นพลังงานการสั่นชั้นต่ำสุดของสถานะเชิงเดี่ยว ช่วงเวลาของการเกิดฟอสฟอเรสเซนซ์จะอยู่ในช่วง 10^{-3} - 10 วินาที เนื่องจากกระบวนการฟอสฟอเรสเซนซ์มีช่วงเวลาของการเกิดยาวกว่ากระบวนการอื่น ๆ ที่ไม่เกิดแสง การที่พลังงานกระตุ้นให้วัตถุเปล่งแสงออกมาในช่วงหลังการให้พลังงาน วัตถุดูดกลืนพลังงานจากแสงของต้นกำเนิดก่อนแล้วปล่อยพลังงานออกมาในรูปของแสงในเวลาต่อมา เมื่อต้นกำเนิดแสงปิดการเปล่งแสงจะยังมีอยู่ต่อไประยะหนึ่ง

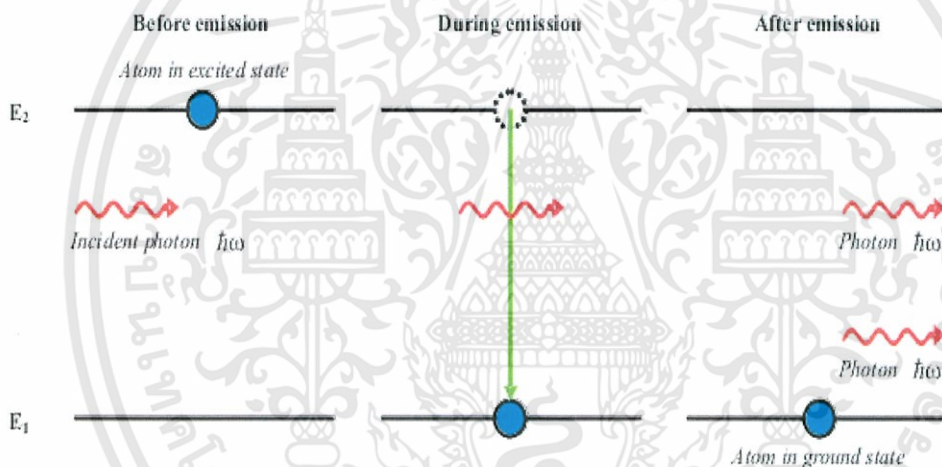
2) ฟลูออเรสเซนซ์ (fluorescence) เมื่อโมเลกุลเกิดการสูญเสียพลังงานแล้วกลับสู่สถานะพื้นอิเล็กตรอนจากลำดับชั้นพลังงานการสั่นต่ำสุดของสถานะเชิงเดี่ยวในสถานะถูกกระตุ้น ($S_1 \rightarrow S_0$) แล้วให้แสงออกมาซึ่งความยาวคลื่นของการเกิดฟลูออเรสเซนซ์นั้นจะมีมากกว่าความยาวคลื่นของการกระตุ้น เนื่องจากค่าความต่างของลำดับชั้นพลังงานของการสั่นต่ำสุดของสถานะเชิงเดี่ยวในสถานะกระตุ้น เทียบกับลำดับชั้นพลังงานของการสั่นต่ำสุดของสถานะพื้น มีค่าน้อยกว่าค่าการกระตุ้นที่เกิดจากอิเล็กตรอนชั้นต่ำสุดของการสั่นในสถานะพื้นไปยังลำดับชั้นพลังงานการสั่นชั้นอื่น ๆ ที่สูงกว่าในสถานะกระตุ้นช่วงเวลาของการเกิดฟลูออเรสเซนซ์นั้นจะอยู่ในช่วง 10^{-6} - 10^{-9} วินาที ดังนั้นกระบวนการคายพลังงานเกิดขึ้นเกือบทันทีใช้เวลา 10^{-5} วินาที หรือน้อยกว่า เรียกว่า การวาวแสง หรือฟลูออ-เรเซนซ์ (fluorescence) และถ้ากระบวนการคายพลังงานใช้เวลาในการเกิดมากเป็นนาทีหรือชั่วโมง เรียกว่า การเรืองแสง หรือฟอสฟอเรสเซนซ์ (phosphorescence) [30]

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้าไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

2.4 การประยุกต์ใช้โลหะโมลิบดีตและโลหังสเตตในด้านต่างๆ

2.4.1 เลเซอร์ (laser)

เลเซอร์ (light amplification by stimulated emission of radiation; laser) คือ การขยายแสงโดยอาศัยหลักการแผ่รังสีแบบกระตุ้นแสงเลเซอร์เป็นแสงที่มีสมบัติพิเศษแตกต่างจากแสงทั่วไป คือ มีลำแสงขนาดเล็ก มีความเข้มสูงกว่าแสงธรรมดา ทั้งยังมีความเบี่ยงเบนของแสงน้อยกว่า (low-divergence beam) มีความถี่ของแสงเพียงความถี่เดียว โดยหลักการสำคัญของเลเซอร์จะเป็นการเปล่งแสงแบบถูกเร้า ซึ่งเมื่อโมเลกุลขึ้นไปอยู่ที่ระดับพลังงานสูงมากกว่าใน E_2 และมีการฉายแสงเข้าไป โดยแสงที่ฉายเข้าไบนั้นจะต้องมีค่าพลังงานเท่ากับผลต่างของชั้นพลังงาน $E_2 - E_1$ ที่โมเลกุลได้ดูดกลืนไว้ และแสงที่เข้าไปจะทำให้โมเลกุลคายพลังงานที่ดูดกลืนไว้ ทำให้ได้แสงที่มีขนาดเท่า ๆ กัน ดังแสดงในรูปที่ 2.8 ดังนั้นจึงทำให้แสงเลเซอร์ถูกนำมาใช้ประโยชน์มากมาย เช่น ทางด้านการสื่อสาร การทหาร บันเทิง อุตสาหกรรม และการแพทย์ [31-32]



รูปที่ 2.8 ภาพจำลองการเปล่งแสงแบบถูกเร้า [31]

2.4.2 หลอดเรืองแสงหรือหลอดฟลูออเรสเซนต์ (fluorescent lamp)

หลอดเรืองแสง หรือ หลอดฟลูออเรสเซนต์ (fluorescent lamp) ทำด้วยหลอดแก้วที่สุบอบา- กาศอกจนหมดแล้วบรรจุไอปรอทไว้เล็กน้อย มีไส้ที่ปลายหลอดทั้งสองข้าง หลอดเรืองแสงอาจทำเป็นหลอดตรง หรือ หลอดครึ่งวงกลม ส่วนประกอบของหลอดเรืองแสงที่มีส่วนประกอบของโลหะทั้งสเตตและโลหะโมลิบดีตคือ ตัวหลอด ภายในสุบอบากาศอกจนหมดแล้วบรรจุไอปรอทและก๊าซอาร์กอนเล็กน้อย ผิวด้านในของหลอดเรืองแสงฉาบด้วยสารเรืองแสงชนิดต่าง ๆ แล้วแต่ความต้องการ เช่น ถ้าต้องการให้เรืองแสงสีเขียว ต้องฉาบด้วยสารซิงค์ซิลิเคต แสงสีขาวแกมฟ้าต้องฉาบด้วยแมกนีเซียมทั้งสแตน แสงสีชมพูต้องฉาบด้วยแคดเมียมบอเรต เป็นต้น โดยหลักการทำงานของหลอดเรืองแสง เมื่อกระแสไฟฟ้าผ่านไอปรอทจะคายพลังงานไฟฟ้าให้อะตอมไอปรอท ทำให้อะตอมของ ไอปรอทอยู่ในสภาวะถูกกระตุ้น (excited state) และอะตอมของปรอทจะคายพลังงานออกมาเพื่อลดระดับพลังงานในรูปของรังสีอัลตราไวโอเล็ต ซึ่งอยู่เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้าไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

ในช่วงของแสงที่มองไม่เห็น เมื่อรังสีนี้กระทบสารเรืองแสงที่ฉาบไว้ที่ผิวหลอด สารเรืองแสงจะเปล่งแสงสีต่างๆตามชนิดสารเรืองแสงที่ฉาบไว้ในหลอดนั้น [33]

2.4.3 ลิเทียมไอออน (Li-ion battery)

ในปี ค.ศ. 1912 มีการงานวิจัยเกี่ยวกับแบตเตอรี่ชนิดลิเทียม แต่กว่าจะออกมาเป็นแบตเตอรี่ให้ได้ใช้งานจริง ๆ ในปี ค.ศ. 1970 ซึ่งตอนนั้นเป็นชนิดใช้ได้ครั้งเดียวแล้วทิ้ง หรือ ที่เรียกว่า ไพรมารีเซลล์ (primary cell) โดยลิเทียมเป็นโลหะหนักที่เบาที่สุด มีความหนาแน่นสูง และยังให้แรงดันไฟฟ้าที่สูงที่สุด การนำโลหะลิเทียมมาใช้ในแบตเตอรี่ในระยะแรกของการวิจัยพบปัญหาในเรื่องของความปลอดภัย มีความไวต่อปฏิกิริยาเคมีมาก ๆ โดยเฉพาะในขณะชาร์จไฟ ต่อมาจึงได้เปลี่ยนจากการใช้ ลิเทียมในรูปของโลหะมาเป็นรูปของไอออนแทน ซึ่งมีความปลอดภัยมากขึ้น ลิเทียมไอออน เป็นเซลล์พลังงานที่มีความหนาแน่นสูงและแรงดันสูง ซึ่งไม่มีปัญหาเรื่อง ความจำของแบตเตอรี่ ไม่ต้องมีการใช้แบตเตอรี่ให้หมดแล้วค่อยชาร์ตใหม่อย่างที่ต้งทำในแบตเตอรี่ชนิดนิเกิลเมทัลไฮไดรด์ และนิเกิลแคดเมียม ไม่จำเป็นต้องกระตุ้นก่อนใช้งาน หลังจากเก็บเป็นเวลานาน มีอัตราการคายประจุตัวเองต่ำและไม่ต้องดูแลรักษามาก กระบวนการชาร์ตของแบตเตอรี่ลิเทียมไอออน จะเป็นการเคลื่อนที่ของอิเล็กตรอนระหว่างขั้วไฟฟ้าสองขั้ว คือ ขั้วแอโนด ขั้วแคโทด โดยขณะชาร์ตอิเล็กตรอนจะถูกเก็บไว้ที่ขั้วแอโนด เมื่อมีการใช้งานแบตเตอรี่ลิเทียมไอออน อิเล็กตรอนจะเคลื่อนที่จากขั้วแคโทดไปยังขั้วแอโนด [34]

2.5 วิธีการสังเคราะห์โลหะโมลิบเดตและโลหะทังสเตต

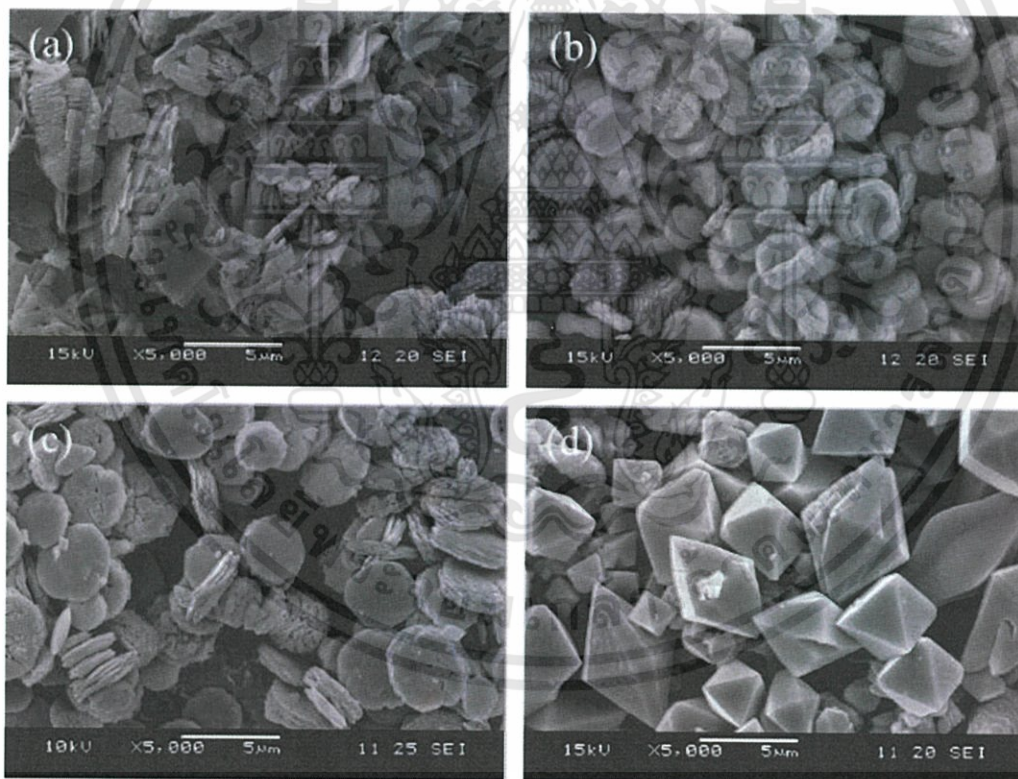
การสังเคราะห์ผงผลึกถือเป็นขั้นตอนสำคัญ เนื่องจากสมบัติต่าง ๆ ล้วนแล้วแต่เป็นผลมาจากผงผลึกที่เตรียมได้ในขั้นต้น ซึ่งวิธีการเตรียมผงผลึกที่ตั้นควรคำนึงถึงลักษณะต่างๆ ได้แก่ โครงสร้างผลึก (crystal structure) องค์ประกอบทางเคมี (chemical composition) รูปร่าง (shape) ขนาด (size) การเกิดการเกาะกลุ่มกันของอนุภาค (agglomeration) และการกระจายตัวของอนุภาค (size distribution) ของผงผลึก ซึ่งจะส่งผลต่อไปยังสมบัติเชิงกล สมบัติทางเคมี สมบัติทางแสง และสมบัติทางไฟฟ้าของผงผลึก การเลือกกระบวนการสังเคราะห์ที่เหมาะสม จึงเป็นสิ่งจำเป็นเพื่อให้ได้ลักษณะและสมบัติของผงผลึกที่สามารถนำไปประยุกต์ใช้งานได้อย่างมีประสิทธิภาพ

2.5.1 ไฮโดรเทอร์มอล (hydrothermal)

การสังเคราะห์ผงผลึกด้วยเทคนิคไฮโดรเทอร์มอล (hydrothermal) เป็นวิธีที่เกี่ยวข้องกับการให้อุณหภูมิและความดันแก่สารละลาย หรือสารแขวนลอยของสารตั้งต้นเพื่อให้เกิดการตกตะกอนภายใต้สภาวะดังกล่าวนี้จะทำให้เกิดผงที่ปราศจากน้ำ (anhydrous powder) ซึ่งอุณหภูมิที่ใช้งานก็มักจะใกล้เคียงกับบริเวณจุดเดือดกับอุณหภูมิวิกฤติของน้ำระหว่าง 100°C จนถึงอุณหภูมิวิกฤติ ที่ 374°C และความดันที่ใช้จะอยู่ในช่วง 20 เมกะปาสคาส ผงผลึกที่สังเคราะห์ได้มีลักษณะรูปร่างสัณฐานวิทยาที่โดดเด่น สามารถควบคุมรูปร่างโครงสร้างจุลภาคของอนุภาค นอกจากนี้ผงที่ได้ยังมีขนาดอนุภาคเล็กในระดับนาโน มีการกระจายตัวของขนาดอนุภาคน้อย ส่วนใหญ่เป็นผลึกเชิงเดี่ยวที่มีความบริสุทธิ์สูงและมีความเป็นเนื้อเดียวกัน

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้าไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

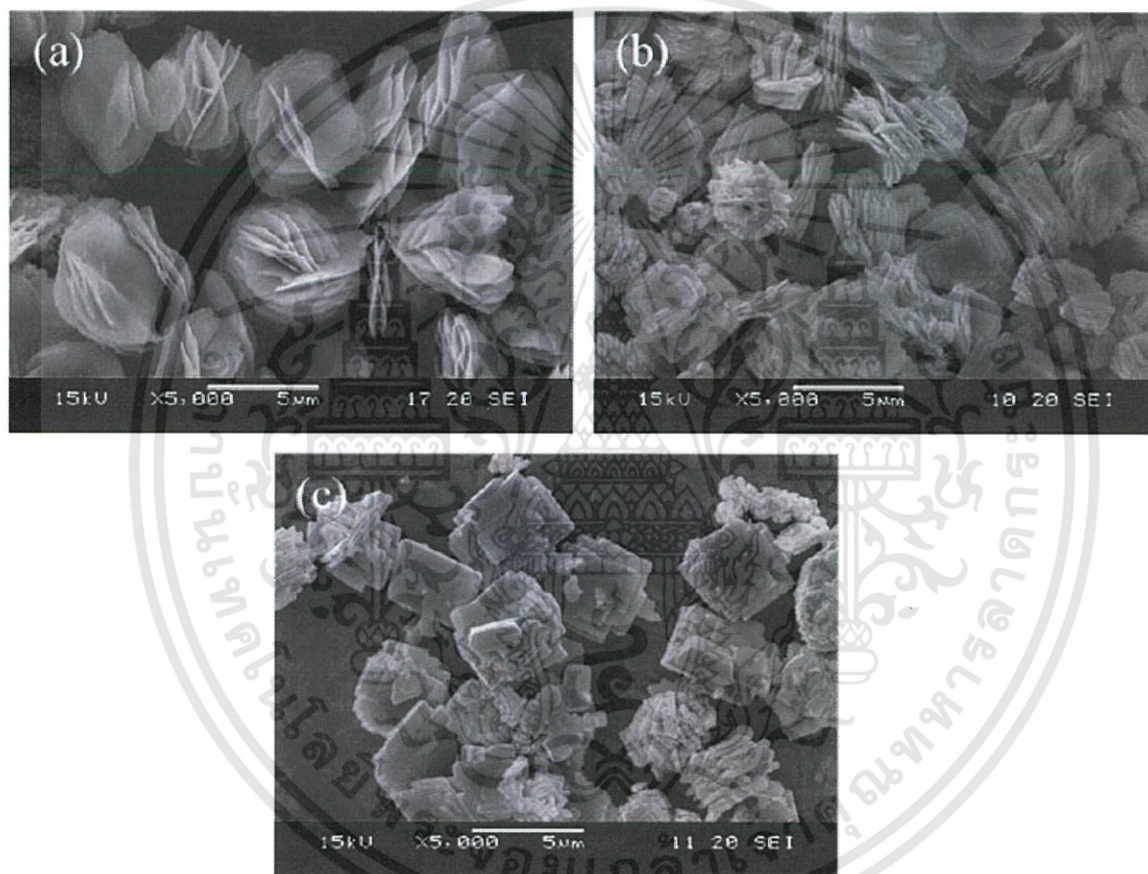
ในปี ค.ศ. 2012 Yun-fei Liu และคณะ นักวิจัยจากประเทศจีน [35] ได้ทำการสังเคราะห์แบเรียมโมลิบเดต ($BaMoO_4$) ด้วยวิธีการไฮโดรเทอร์มอล จากสารตั้งต้นโซเดียมโมลิบเดต กับแบเรียมไนเตรท ในสภาวะกรดไนตริก (HNO_3) โดยสังเคราะห์แบเรียมโมลิบเดตที่ความเข้มข้น 0.01 โมลาร์ ใช้อุณหภูมิไฮโดรเทอร์มอล $100^\circ C$ เป็นเวลา 1 ชั่วโมง โดยเปรียบเทียบที่ค่า pH แตกต่างกัน ดังนี้ pH=1.5 2.0 3.0 และ 4.0 พบว่าที่ pH=1.5 ลักษณะสัณฐานวิทยาของอนุภาค $BaMoO_4$ มีลักษณะเป็นแผ่นที่มีรูปร่างและขนาดที่หลากหลาย มีการกระจายตัวของขนาดอนุภาคที่ไม่สม่ำเสมอ ที่ pH=2 ลักษณะสัณฐานวิทยาของอนุภาค $BaMoO_4$ เป็นทรงกลมแบนมีความหนา 100 นาโนเมตร (wafer-like particles) เกิดจากแผ่นนาโน (nano-sheets) แต่ละแผ่นเรียงตัวต่อกันจำนวนมาก ที่ pH=3.0 ลักษณะสัณฐานวิทยาของอนุภาค $BaMoO_4$ เกิดการรวมกลุ่มของแผ่นนาโน ทำให้เกิดทรงกลมแบน (wafer-like particles) มีความหนา 200-300 นาโนเมตร และที่ pH=4.0 มีลักษณะสัณฐานวิทยาของอนุภาค $BaMoO_4$ แบบทรงแปดหน้า (octahedral) มีขนาดผลึกเฉลี่ย 3-6 ไมครอน ทำการยืนยันเฟสที่สังเคราะห์ได้ด้วยเทคนิคการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ ดังแสดงในรูปที่ 2.5 พบว่าเมื่อ pH เพิ่มขึ้น พีคมีความแหลมสูงขึ้น (sharp peak) แสดงถึงความเป็นผลึกของ $BaMoO_4$ สูงขึ้นซึ่งผลที่ได้สอดคล้องกับภาพถ่ายของการตรวจสอบลักษณะทางสัณฐานวิทยาด้วยกล้อง SEM ดังนั้น pH เป็นหนึ่งในปัจจัยที่มีผลต่อรูปร่างและขนาดอนุภาค $BaMoO_4$ ดังแสดงในรูปที่ 2.9



รูปที่ 2.9 แสดงภาพสัณฐานวิทยาจากกล้อง SEM ของแบเรียมโมลิบเดต ($BaMoO_4$) ที่สังเคราะห์ด้วยวิธีไมโครเวฟไฮโดรเทอร์มอล (microwave-hydrothermal) ที่ใช้ pH ต่างกัน ดังนี้ (a) pH=1.5 (b) pH=2.0 (c) pH=3.0 และ (d) pH=4.0 [35]

นอกจากนี้ยังทำการศึกษาการเปลี่ยนแปลงรูปร่างสัณฐานวิทยาเมื่อเปลี่ยนแปลงความเข้มข้นของแบเรียมไอออน (Ba^{2+}) ดังนี้ 0.005 0.02 และ 0.03 โมลาร์ ที่ pH=2 เมื่อทำการตรวจลักษณะสัณฐานวิทยาด้วยเอกซเรย์เป็นเอกซเรย์ที่ส่งวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้าไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

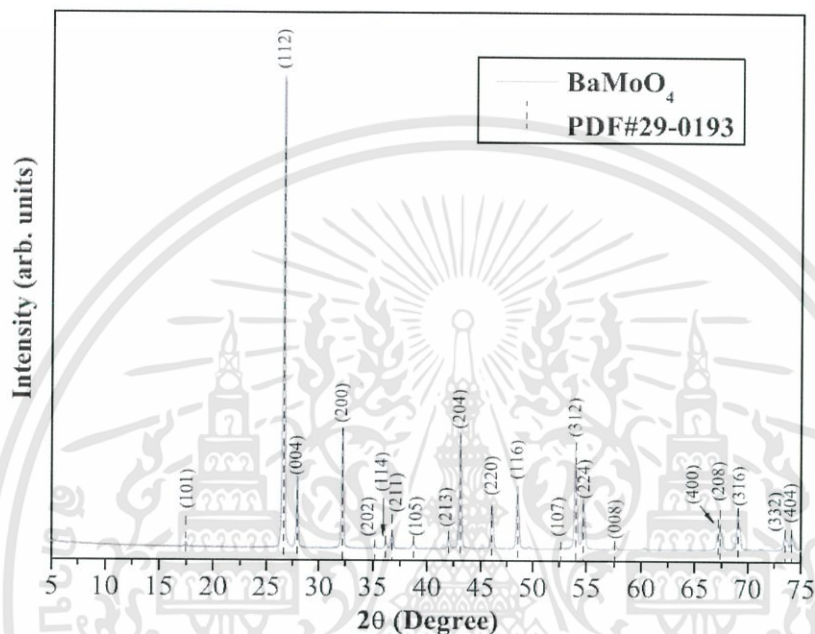
กล้อง SEM ดังแสดงในรูปที่ 2.10 โดยความเข้มข้น 0.005 โมลาร์ พบว่าความหนาของอนุภาค BaMoO_4 เกิดจากการเรียงตัวของแผ่นนาโนขนาด 20 นาโนเมตร ที่ความเข้มข้น 0.02 โมลาร์ พบว่าอนุภาค BaMoO_4 มีการเกาะกลุ่มของแผ่นนาโนทำให้มีความหนาของอนุภาค BaMoO_4 เพิ่มขึ้น และที่ความเข้มข้น 0.03 โมลาร์ อนุภาค BaMoO_4 มีโครงสร้างผลึกคล้ายทรงลูกบาศก์เรียงซ้อนกัน (square micro-plate) การเกิดรูปร่างสัณฐานวิทยาที่มีลักษณะคล้ายรังนก (nest-like) ของ BaMoO_4 สามารถเกิดได้ที่ช่วงความเข้มข้น 0.005-0.02 โมลาร์ และอนุภาคจะเกิดการเกาะกลุ่มของแผ่นนาโน (nano-sheet) หนาขึ้นตามความเข้มข้นที่เพิ่มขึ้น ดังนั้นการเปลี่ยนแปลงความเข้มข้นจึงส่งผลต่อรูปร่างและขนาดของอนุภาค BaMoO_4



รูปที่ 2.10 แสดงภาพสัณฐานวิทยาจากกล้อง SEM ของแบเรียมโมลิบเดต (BaMoO_4) ที่สังเคราะห์ด้วยวิธีไมโครเวฟไฮโดรเทอร์มอล (microwave-hydrothermal) ที่ใช้ความเข้มข้นของแบเรียมไอออน (Ba^{2+}) (a) 0.005 โมลาร์ (b) 0.02 โมลาร์ และ (c) 0.03 โมลาร์ [11, 35]

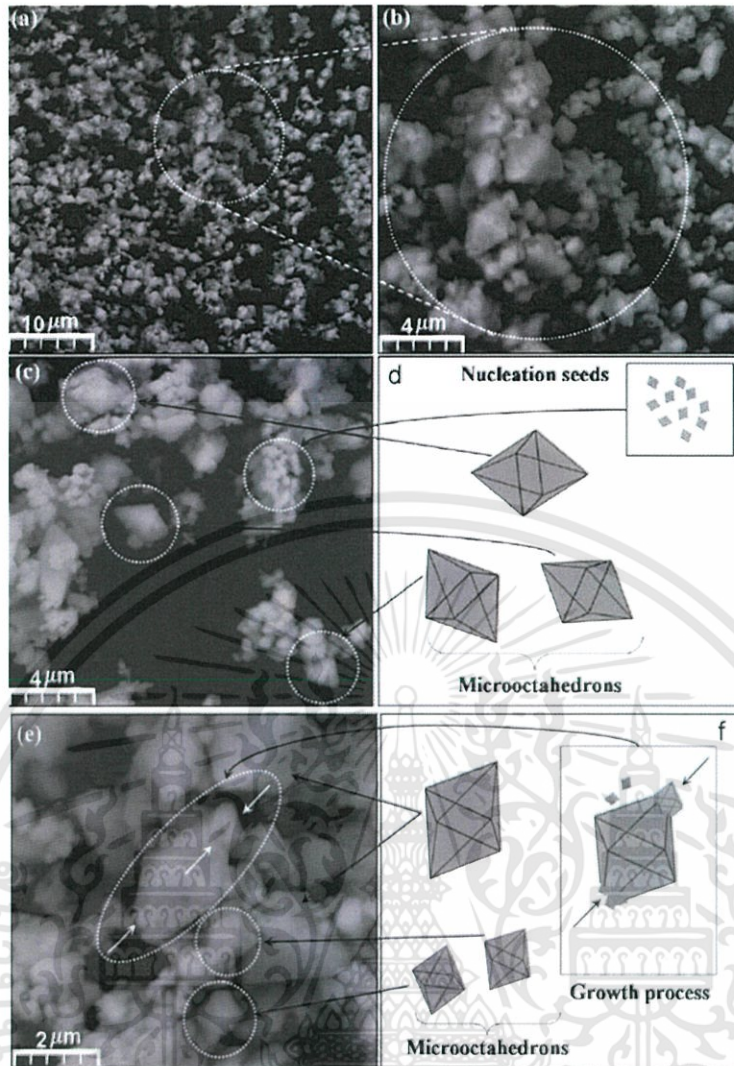
ในปี ค.ศ. 2008 L.S. Cavalcante และคณะ นักวิจัยจากประเทศบราซิล [11] ได้ทำการสังเคราะห์ BaMoO_4 ด้วยวิธีการตกตะกอนร่วม และไมโครเวฟไฮโดรเทอร์มอล จากสารตั้งต้น คือ กรด โมลิบดิก (H_2MoO_4) แบเรียมไนเตรท ($\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$) แอมโมเนียมไฮดรอกไซด์ (NH_4OH) และโพสเทธิ- ลีนไกลคอล เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

(PEG) นำไปปั่นกวนเป็นเวลา 30 นาที ภายใต้อัลตราซาวด์ที่อุณหภูมิห้อง นำสารใส่หม้อนึ่ง (autoclave) และเข้าเครื่องไมโครเวฟไฮโดรเทอร์มอล 140°C เป็นเวลา 1 ชั่วโมง ควบคุมอัตราการให้ความร้อน 25°C ต่อนาที ความดัน 3.92 บาร์ นำออกจากเครื่องแล้วเก็บไว้ที่อุณหภูมิห้อง จากนั้นล้างด้วยน้ำปราศจากไอออนและอบแห้งที่ 85 °C ซึ่งงานวิจัยดังกล่าวสามารถสังเคราะห์แบเรียมโมลิบเดต (BaMoO_4) และทำการยืนยันเฟสบริสุทธิ์ที่สังเคราะห์ได้ด้วยเทคนิคการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ ดังแสดงในรูปที่ 2.11 ซึ่งผลที่ได้สอดคล้องกับโครงสร้างเทตระโกนอล



รูปที่ 2.11 แสดงรูปแบบการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ของอนุภาคแบเรียมโมลิบเดต (BaMoO_4) ที่สังเคราะห์ด้วยวิธีไมโครเวฟไฮโดรเทอร์มอล (microwave-hydrothermal) [11]

การให้คลื่นไมโครเวฟ (microwave irradiation) สามารถสังเคราะห์ผลึก BaMoO_4 ได้ในเวลาที่รวดเร็ว จากนั้นนำผลึกที่เตรียมได้ไปทำการตรวจสอบลักษณะทางสัณฐานวิทยาด้วยกล้อง SEM พบว่าโครงสร้างจุลภาคของ BaMoO_4 มีลักษณะคล้ายทรงแปดหน้า (octahedral) ดังแสดงในรูปที่ 2.12 นอกจากนี้ งานวิจัยนี้ พบว่าการใช้โพลีเอทิลีนไกลคอล (PEG) ทำให้เกิดการรวมกลุ่มของอนุภาคนาโนขนาดเล็กที่เกิดบนพื้นผิวของผลึก BaMoO_4 เพิ่มขึ้น โดยเกิดจากการยึดเกาะระหว่างน้ำกับหมู่ไฮดรอกซิล (hydroxyl group) ด้วยพันธะไฮโดรเจนที่บริเวณพื้นผิวของอนุภาค ดังแสดงใน รูปที่ 2.12 (c) เกิดการรวมกลุ่มอนุภาคนาโนขนาดเล็กจะทำให้เกิดนิวเคลียส (nucleus) เกิดขึ้น ดังแสดงในรูปที่ 2.12 (d) ซึ่งเริ่มเกิดจากส่วนที่เล็กที่สุดซึ่งเป็นจุดศูนย์กลางของผลึก ทำให้เกิดการเติบโตของผลึกลักษณะคล้ายทรงแปดหน้า ดังแสดงในรูปที่ 2.12 (f) โดยจะเกิดจากการรวมกลุ่มระหว่างอนุภาคนาโนขนาดเล็กและอนุภาคนาโนใหญ่ที่เกิดขึ้นในกระบวนการไมโครเวฟไฮโดรเทอร์มอล มีขนาดอนุภาคเฉลี่ยของอนุภาค BaMoO_4 ที่สังเคราะห์ได้เท่ากับ 0.7-3.1 ไมครอน โดยขนาดอนุภาคที่สังเคราะห์ได้มีขนาดไม่สม่ำเสมอ



รูปที่ 2.12 แสดงภาพสัณฐานวิทยาจากกล้อง SEM ของแบเรียมโมลิบเดต (BaMoO_4) ที่สังเคราะห์ด้วยไมโครเวฟไฮโดรเทอร์มอล (microwave-hydrothermal) [11]

2.5.2 วิธีการตกตะกอน (precipitation)

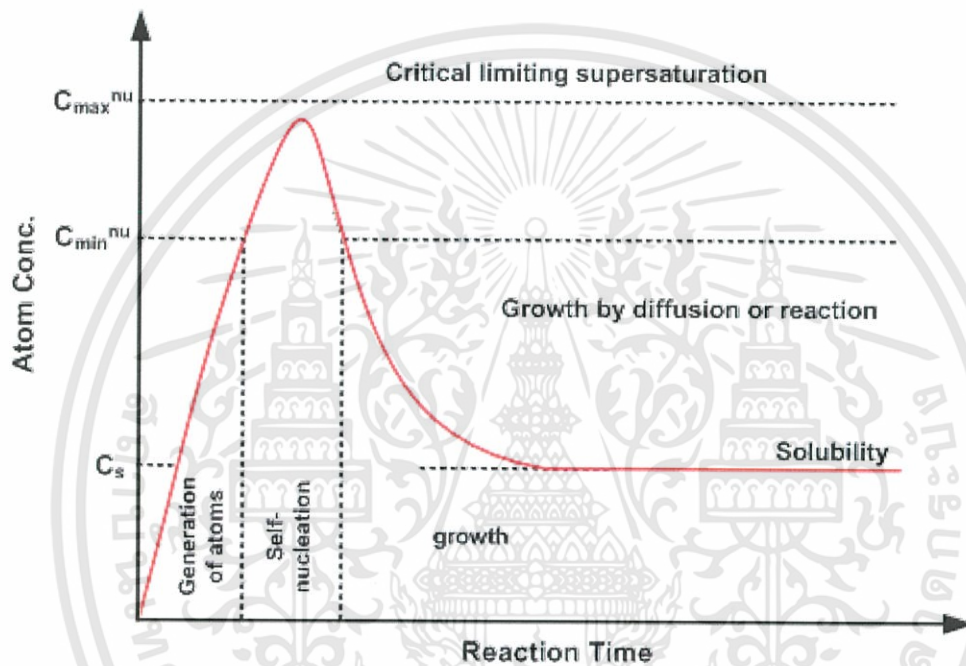
วิธีการตกตะกอนจะเกิดขึ้นได้เมื่อความเข้มข้นของสารประกอบหรือสารละลายมากกว่าความสามารถในการละลาย (solubility) โดยกลไกการตกตะกอนจะเป็นไปตามกฎของลาเมอว์โดยแผนวิภาคของลาเมอว์ ดังแสดงในรูปที่ 2.13 เป็นกราฟแสดงความเข้มข้นของตัวถูกละลายเทียบกับเวลาของการตกตะกอน โดยกลไกการตกตะกอนที่เกิดขึ้น คือ สารละลายอิ่มตัวยิ่งยวด (supersaturation) การเกิดนิวเคลียส (nucleation) และการเติบโตของผลึก (crystal growth) ดังนี้

1) สารละลายอิ่มตัวยิ่งยวด เป็นสิ่งที่ทำให้เกิดการตกตะกอนขึ้นได้ โดยที่สารละลายอิ่มตัวยิ่งยวดนี้เป็นสารละลายที่เกิดจากการตกตะกอนละลายเข้าไปอยู่ในวิภาคที่เป็นของเหลว จนความเข้มข้นของสารที่เป็นตะกอนมากกว่าความเข้มข้นของสารนั้นที่อยู่ในสภาวะสมดุล สารละลายนี้จะมีค่าการอิ่มตัวยิ่งยวดสัมพัทธ์มากขึ้นเมื่อค่าความเข้มข้นของทั้งสองปริมาณนี้แตกต่างกันมากขึ้น

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้าไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

2) การเกิดนิวเคลียส เป็นขั้นตอนที่เกิดขึ้นได้เองตามธรรมชาติจากสารละลายที่อยู่ในสภาวะอิ่มตัว ยวดยิ่ง โดยเริ่มเกิดจากไอออนหรือโมเลกุลที่น้อยที่สุดรวมกันจนเกิดเป็นอนุภาคที่เล็กที่สุดของวัฏภาคที่เป็น ตะกอนของแข็ง

3) การเจริญเติบโตของผลึก เกิดหลังจากขั้นตอนการเกิดนิวเคลียส โดยไอออนต่าง ๆ ที่เป็น องค์ประกอบของตะกอนจะมาจับและเกาะกันบนผิวของอนุภาคที่เล็กที่สุดจนมีขนาดใหญ่ขึ้น ทำให้ นิวเคลียสมีขนาดใหญ่กลายเป็นอนุภาคคอลลอยด์ แล้วจึงรวมตัวกันเกิดเป็นอนุภาคที่มีขนาดใหญ่กว่า แยกตัวออกจากสารละลาย แล้วตกสู่ด้านล่างของภาชนะที่บรรจุสารละลาย

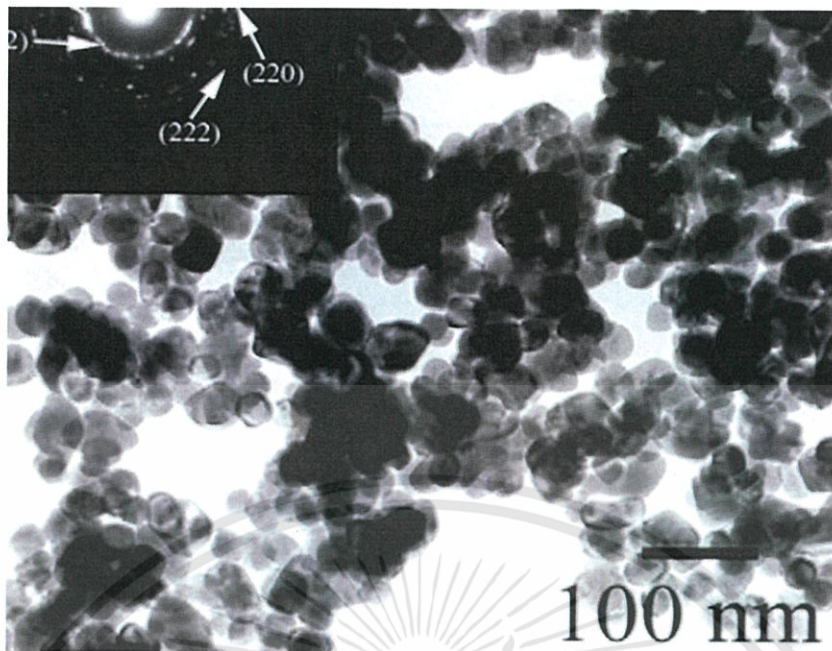


รูปที่ 2.13 แสดงแผนวัฏภาคของลามาเออร์ [36]

วิธีการตกตะกอนถูกนำมาใช้อย่างแพร่หลายเนื่องจากผลิตภัณฑ์ที่ได้มีความบริสุทธิ์สูง ควบคุม สัณฐานวิทยาและการกระจายตัวของอนุภาคได้ดี (particle size distribution) แต่ต้องมีการแยกตะกอน ออกจากสารละลาย โดยการทำให้แห้งและการให้ความร้อนแก่ตะกอนเพื่อทำให้เกิดผงผลึกตามที่ต้องการ ซึ่งวิธีการทำให้แห้งและการเผาแคลไซน์มักทำให้เกิดการเกาะกลุ่มกันของอนุภาค ส่วนการตกตะกอนที่เกิด ในกรณีที่ไอออนตั้งแต่สองชนิดขึ้นไปมาทำปฏิกิริยาแล้วเกิดเป็นตะกอนร่วมกัน เรียกว่า เทคนิคการ ตกตะกอนร่วม (co-precipitation)

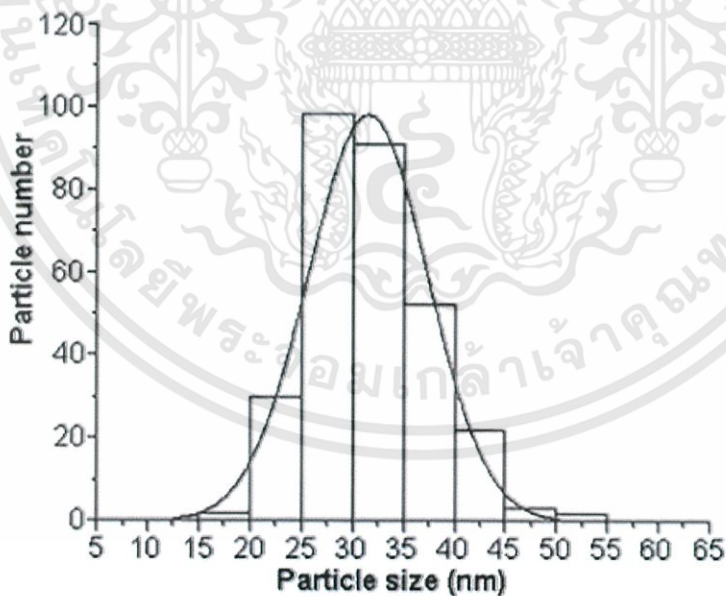
ในปี ค.ศ. 2012 Anukorn Phuruangrat และคณะ นักวิจัยจากประเทศไทย [17] ได้มีการนำ วิธีการตกตะกอนมาใช้ในการสังเคราะห์ผงผลึกแบเรียมโมลิบเดต ($BaMoO_4$) และแบเรียมทังสเตต ($BaWO_4$) โดยใช้เอทิลีนไกลคอล (ethylene glycol) เป็นตัวทำละลาย ทำการปั่นกววนเป็นเวลา 24 ชั่วโมง จะตกตะกอนได้เป็นผลิตภัณฑ์ออกมา ทำการตรวจสอบลักษณะทางสัณฐานวิทยาด้วยกล้อง TEM พบว่า อนุภาคที่ได้จากวิธีการตกตะกอนมีลักษณะทรงกลม มีความสม่ำเสมอเป็นเนื้อเดียวกัน ดังแสดงในรูปที่ 2.14

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้



รูปที่ 2.14 แสดงภาพพื้นฐานวิทยาจากกล้อง TEM ของ BaMoO₄ ด้วยวิธีตกตะกอน [17]

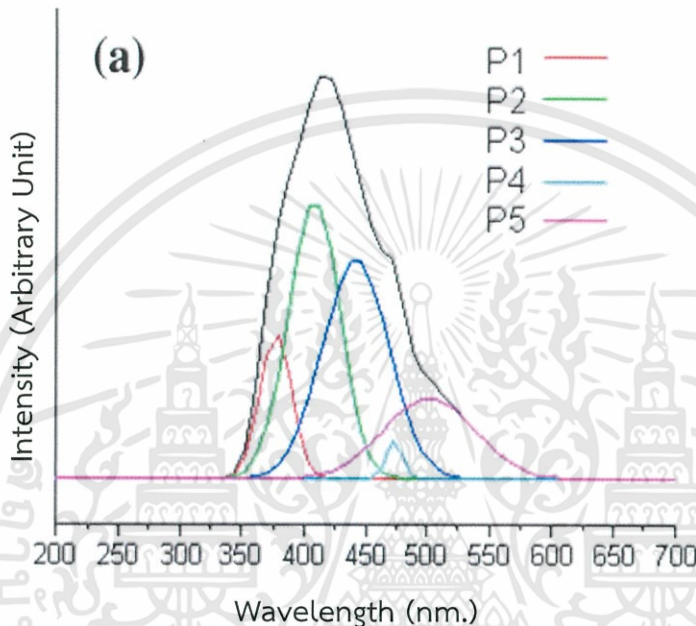
โดยมีอนุภาคขนาดเล็กอยู่ในระดับ 15-55 นาโนเมตร และมีการกระจายตัวของขนาดอนุภาคที่สม่ำเสมอ ดังแสดงในรูปที่ 2.15



รูปที่ 2.15 แสดงการกระจายตัวของขนาดอนุภาคของ BaMoO₄ ที่สังเคราะห์ด้วยวิธีการตกตะกอน [17]

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

จากวิจัยนี้แสดงสมบัติที่เกี่ยวข้องกับพฤติกรรมการเปล่งแสงโฟโตลูมิเนสเซนซ์ โดยใช้พลังงานในการกระตุ้น BaMoO_4 ที่ 240 นาโนเมตร กระตุ้นทำให้เกิดการย้ายตำแหน่งของอิเล็กตรอนผ่านช่องว่างแถบพลังงานแบบตรง (direct band gap) แถบเวเลนซ์ $2p_x$ $2p_y$ และ $2p_z$ ออร์บิทัลอะตอมของออกซิเจน และแถบคอนดักชันที่ $4d_{xy}$ $4d_{xz}$ $4d_{yz}$ $4d_{x^2-y^2}$ และ $4d_z^2$ ของโมลิบดีนัม สเปกตรัม PL ที่แสดงการเปล่งแสงที่ 5 ความยาวคลื่น ได้แก่ที่ 376 (11.0%) 407 (34.77%) 441 (36.14%) 473 (0.03%) และ 500 (18.06%) ของ BaMoO_4 แถบการเปล่งแสงขึ้นกับการจัดเรียงตัวของอะตอม ดังแสดงในรูปที่ 2.16

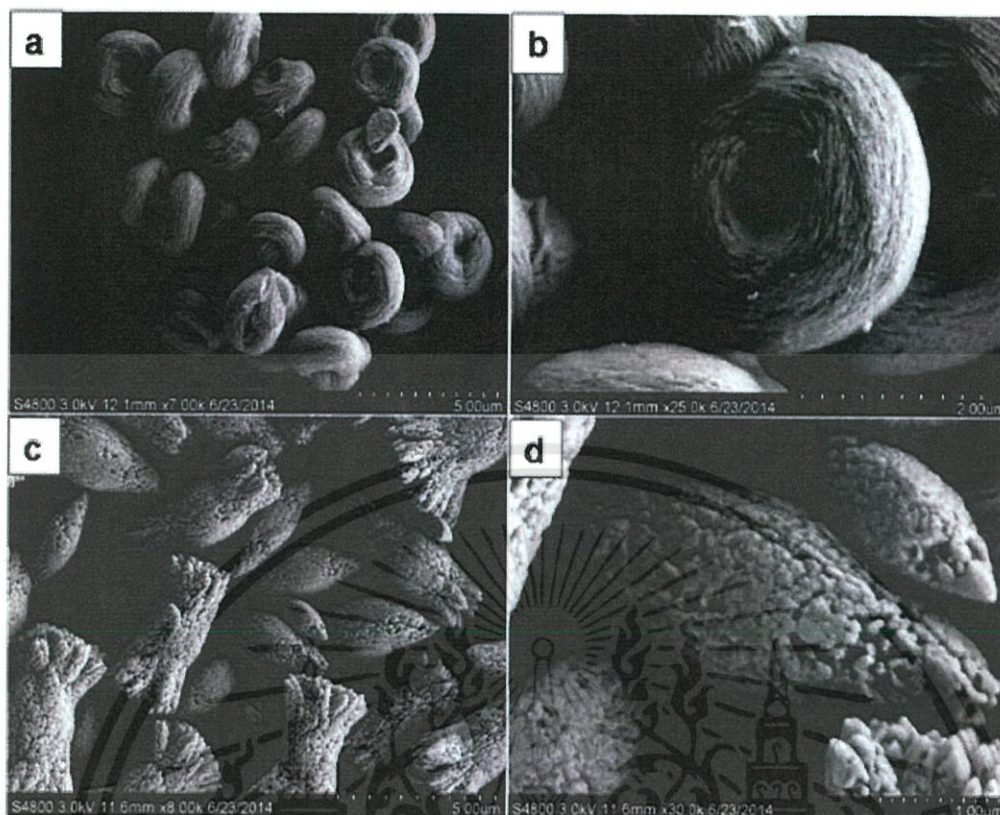


รูปที่ 2.16 แสดงรูปแบบเทคนิคดูดกลืนแสงของแบเรียมโมลิบเดต (BaMoO_4) ด้วยเครื่องวัดโฟโตลูมิเนสเซนซ์ ที่สังเคราะห์ด้วยวิธีการตกตะกอน [17]

ในปี ค.ศ. 2015 Yubin Xiang และคณะ นักวิจัยจากประเทศจีน [25] ได้มีการนำวิธีการตกตะกอนร่วม (co-precipitation) มาใช้ในการสังเคราะห์ผลึกแคลเซียมโมลิบเดต (CaMoO_4) จากสารตั้งต้นแคลเซียมคลอไรด์ (CaCl_2) แอมโมเนียมเฮปตะโมลิบเดต ($(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24}\cdot 4\text{H}_2\text{O}$) และ โซเดียมโมลิบเดตไดไฮเดรต ($\text{Na}_2\text{MoO}_4\cdot 2\text{H}_2\text{O}$) ปั่นกวนที่ $100\text{ }^\circ\text{C}$ เป็นเวลา 30 นาที โดยงานวิจัยนี้ทำการศึกษา 3 ปัจจัย คือ สารตั้งต้น เวลา และการเปลี่ยนแปลงค่า pH ที่มีผลต่อรูปร่างสัณฐานวิทยาของ CaMoO_4 ที่สังเคราะห์ได้ด้วยวิธีการตกตะกอนร่วม ทำการยืนยันเฟสที่สังเคราะห์ CaMoO_4 ด้วยเทคนิคการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ ซึ่งผลที่ได้สอดคล้องกับโครงสร้างทฤษฎีของ CaMoO_4

การใช้โมลิบเดต 2 ชนิด เป็นสารตั้งต้นในการสังเคราะห์ CaMoO_4 ได้แก่ แอมโมเนียมเฮปตะโมลิบเดตและโซเดียมโมลิบเดตไดไฮเดรต โดยพบว่าเมื่อใช้สารตั้งต้นแคลเซียมคลอไรด์ (CaCl_2) และแอมโมเนียมเฮปตะโมลิบเดตในการสังเคราะห์ CaMoO_4 ตรวจสอบลักษณะทางสัณฐานวิทยาด้วยกล้อง SEM มีลักษณะคล้ายเม็ดเลือดแดง (erythrocyte-like) ดังแสดงในรูปที่ 2.17 (a) (b) โดยเกิดจากการเรียงตัวของแผ่นนาโนจำนวนมาก (nanoflakes) เมื่อใช้โซเดียมโมลิบเดตไดไฮเดรต ในการสังเคราะห์ CaMoO_4 แทนแอมโมเนียมเฮปตะโมลิบเดตพบว่า CaMoO_4 มีลักษณะสัณฐานวิทยาคล้ายเม็ดของลูกพีช (peach-pit-like) ดังแสดงในรูปที่ 2.17 (c) และ (d) ดังนั้นการใช้โมลิบเดต 2 ชนิดที่แตกต่างกันเป็นสารตั้งต้นในการสังเคราะห์ CaMoO_4 ส่งผลต่อรูปร่างทางสัณฐานวิทยาของ CaMoO_4

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้



รูปที่ 2.17 แสดงภาพสัณฐานวิทยาจากกล้อง SEM ของ CaMoO_4 ที่สังเคราะห์ด้วยวิธีการตกตะกอนร่วม โดย (a) และ (b) แอมโมเนียมโมลิบเดต $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24}\cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (c) และ (d) โซเดียมโมลิบเดต $(\text{Na}_2\text{MoO}_4\cdot 2\text{H}_2\text{O})$ [25]

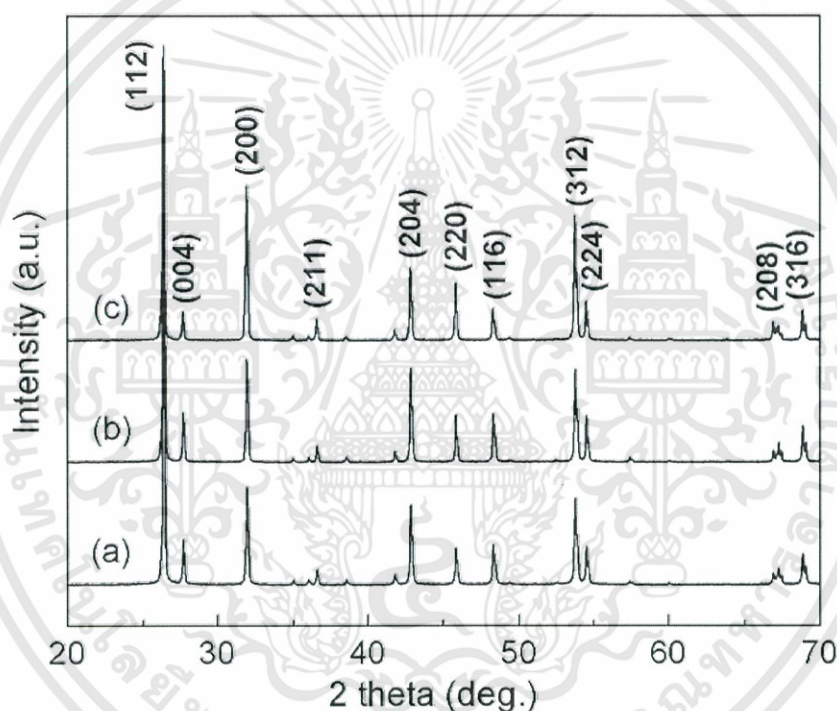
2.5.3 เซลล์ไฟฟ้าเคมี (Electrochemistry)

เซลล์ไฟฟ้าเคมี (electrochemistry) เกี่ยวข้องกับการเปลี่ยนแปลงพลังงานไฟฟ้าและพลังงานเคมี ปฏิกิริยาไฟฟ้าเคมีคือการใช้ปฏิกิริยาเคมีเพื่อสร้างพลังงานไฟฟ้า หรือการใช้พลังงานไฟฟ้าเพื่อทำให้เกิดปฏิกิริยาเคมี กระบวนการทางไฟฟ้าเคมีเกี่ยวข้องกับปฏิกิริยาการถ่ายโอนอิเล็กตรอน เรียกว่า ปฏิกิริยารีดอกซ์ เป็นปฏิกิริยาที่มีการเปลี่ยนแปลงเลขออกซิเดชันของสารโดยปฏิกิริยาไฟฟ้าเคมีสามารถแยกออกเป็นปฏิกิริยาย่อยได้ 2 ปฏิกิริยา ซึ่งปฏิกิริยาย่อยเรียกว่า ครึ่งปฏิกิริยา ได้แก่ ครึ่งปฏิกิริยาที่มีการให้อิเล็กตรอน หรือเรียกว่า ปฏิกิริยาออกซิเดชัน และครึ่งปฏิกิริยาที่มีการรับอิเล็กตรอนหรือเรียกว่า ปฏิกิริยารีดักชัน ปฏิกิริยาทั้งสองต้องเกิดขึ้นพร้อมกันจึงเรียกปฏิกิริยารวมว่า ปฏิกิริยาออกซิเดชัน-รีดักชันหรือปฏิกิริยารีดอกซ์ สารละลายในปฏิกิริยาเป็นสารละลายอิเล็กโทรไลต์ สรุปได้ว่าการเกิดปฏิกิริยารีดอกซ์จะต้องประกอบไปด้วย

- 1) สารที่ให้อิเล็กตรอนเรียกว่า ตัวรีดิวซ์ เกิดปฏิกิริยาออกซิเดชัน (oxidation reaction)
- 2) สารที่รับอิเล็กตรอนเรียกว่า ตัวออกซิไดซ์ เกิดปฏิกิริยารีดักชัน (reduction reaction) [37]

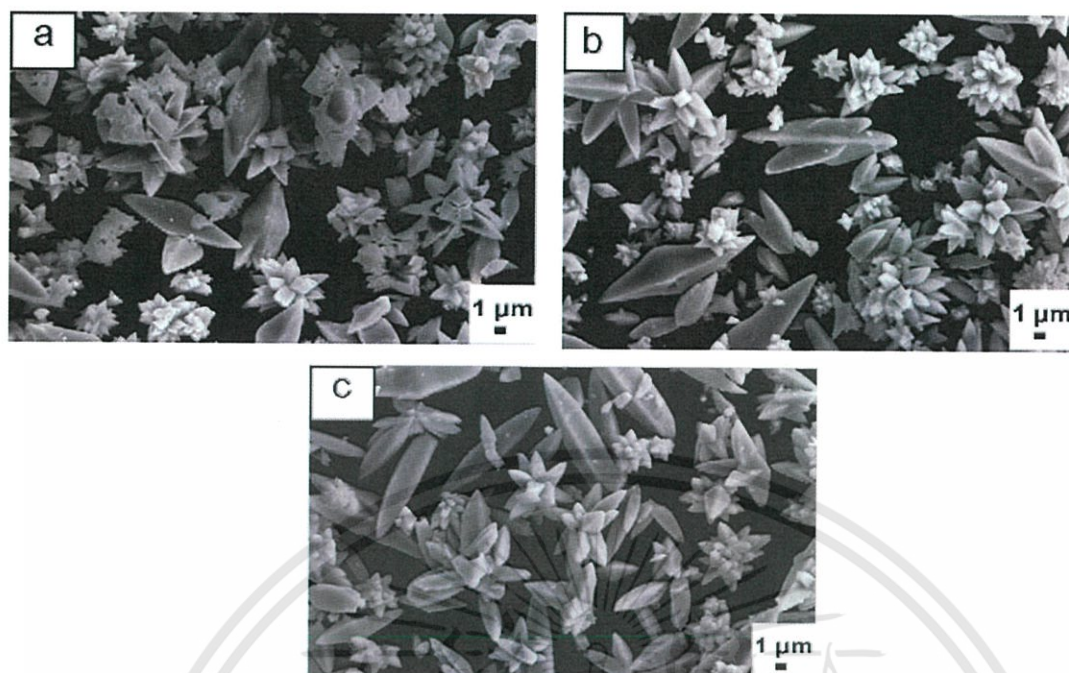
เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้าไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

ในปี ค.ศ.2010 Yong Sun และคณะ นักวิจัยจากประเทศจีน [38] ได้ทำการสังเคราะห์ แบเรียมโมลิบเดตโดยวิธีการทางไฟฟ้าเคมี โดยใช้แบเรียมอะซิเตรท ($(\text{CH}_3\text{COO})_2\text{Ba}\cdot\text{H}_2\text{O}$) เป็นอิเล็กโทรไลต์ ใช้โมลิบดินัมเป็นอิเล็กโทรด ในสารละลายน้ำปราศจากไอออน 150 มิลลิลิตร และแบเรียม อะซิเตรท ($(\text{CH}_3\text{COO})_2\text{Ba}\cdot\text{H}_2\text{O}$) 0.015 โมล ทำปฏิกิริยาอิเล็กโทรไลซิสเป็นเวลา 10 นาที ที่อุณหภูมิห้อง จากนั้นกรองแล้วล้างผลึกด้วยน้ำปราศจากไอออนและเอทานอล อบแห้ง 60°C เป็นเวลา 6 ชั่วโมง งานวิจัยนี้ทำการศึกษา 2 ปัจจัย ได้แก่ กระแสไฟฟ้าที่ต่างกัน และการเพิ่มความเข้มข้นของ เอทานอลในสารละลาย ที่มีผลต่อรูปร่างทางสัณฐานวิทยาของ BaMoO_4 ซึ่งงานวิจัยนี้สังเคราะห์ BaMoO_4 ที่ใช้กระแสไฟฟ้าต่างกัน ดังนี้คือ 2 3 และ 4 แอมแปร์ (A) ทำการยืนยันเฟสที่สังเคราะห์ได้ด้วยเทคนิคการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ ดังแสดงในรูปที่ 2.18 เมื่อให้กระแสไฟฟ้าเพิ่มขึ้นพิกแหลมและยาวขึ้นแสดงว่ามีความเป็นผลึกมากขึ้นและมีการจัดเรียงตัวของผลึกในระนาบ (112) และ (200) เพิ่มขึ้น ซึ่งผลที่ได้สอดคล้องกับโครงสร้างเทตระโกนัล



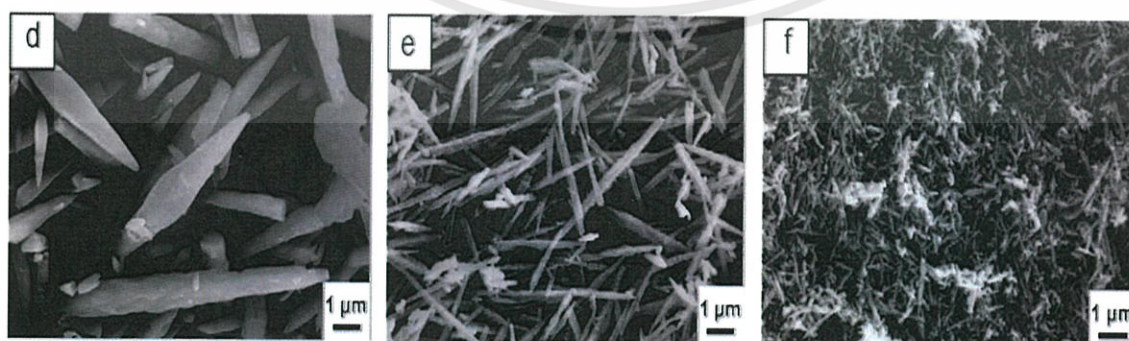
รูปที่ 2.18 แสดงรูปแบบการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ของอนุภาคแบเรียมโมลิบเดต (BaMoO_4) (a) $I=2$ แอมแปร์ (b) $I=3$ แอมแปร์ และ (c) $I=4$ แอมแปร์ [38]

การให้กระแสไฟฟ้าที่ต่างกันมีผลต่อรูปร่างทางสัณฐานวิทยาของ BaMoO_4 เมื่อนำผลึกที่เตรียมได้ไปทำการตรวจสอบลักษณะทางสัณฐานวิทยาด้วยกล้อง SEM ดังแสดงในรูปที่ 2.19 พบว่าโครงสร้างจุลภาคของแบเรียมโมลิบเดต มีลักษณะคล้ายกลีบดอกไม้ เมื่อให้ค่ากระแสไฟฟ้าที่มากขึ้น ส่งผลให้เห็นการจัดเรียงตัวของระนาบไปในทิศทางเดียวกันเพิ่มขึ้นด้วย สอดคล้องกับผล XRD



รูปที่ 2.19 แสดงภาพสัณฐานวิทยาจากกล้อง SEM ของแบเรียมโมลิบเดตที่ให้กระแสไฟฟ้าที่แตกต่างกัน ดังนี้ (a) 20 แอมแปร์ (b) 40 แอมแปร์ และ (c) 60 แอมแปร์ [38]

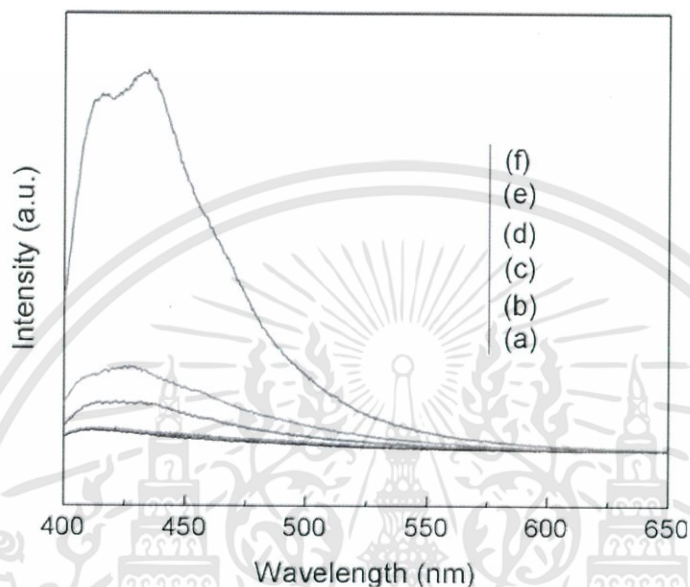
นอกจากนี้งานวิจัยนี้ยังได้ทำการศึกษาเมื่อให้ความเข้มข้นของเอทานอลในสารละลายที่แตกต่างกัน ดังนี้ 20 40 และ 60 เปอร์เซ็นต์โดยปริมาตร โดยให้กระแสไฟฟ้าที่ 20 แอมแปร์ (A) ทำการยืนยันเฟสที่สังเคราะห์ได้ด้วยเทคนิคการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ พบว่าเมื่อความเข้มข้นของเอทานอลสูงขึ้น พิกแหลม และสูงชันแสดงว่ามีความเป็นผลึกมากขึ้น นอกจากนี้การให้ความเข้มข้นของเอทานอลที่ต่างกันมีผลต่อรูปร่างทางสัณฐานวิทยาของ $BaMoO_4$ เมื่อนำผลึกที่เตรียมได้ไปทำการตรวจสอบลักษณะทางสัณฐานวิทยาด้วยกล้อง SEM พบว่าโครงสร้างจุลภาคของแบเรียมโมลิบเดต มีลักษณะคล้ายกระสวย (shuttle-like) ที่ความเข้มข้นของเอทานอล 20 เปอร์เซ็นต์โดยปริมาตร เกิดเป็นแท่งระดับไมโครเมตร (micro rod) และที่ความเข้มข้นของเอทานอล 40 เปอร์เซ็นต์โดยปริมาตร เกิดลักษณะเป็นเส้นใย (whiskers) โดยพบว่าเมื่อปริมาณของเอทานอลเพิ่มสูงขึ้นส่งผลให้ขนาดอนุภาคเล็กลง มีความเป็นเนื้อเดียวกันและมีการกระจายตัวของอนุภาคสูงขึ้น ดังแสดงในรูปที่ 2.20



รูปที่ 2.20 แสดงภาพสัณฐานวิทยาจากกล้อง SEM ของอนุภาคแบเรียมโมลิบเดต ($BaMoO_4$) ด้วยกล้อง SEM ที่ความเข้มข้นของเอทานอลต่างกัน (d) 20% (e) 40% และ (f) 60% โดยปริมาตร [38]

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

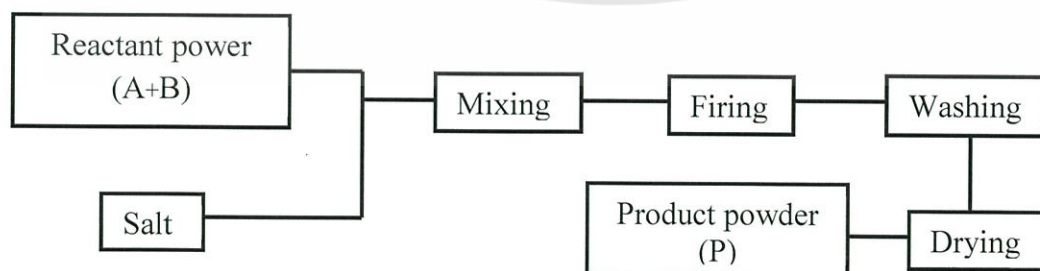
นอกจากนี้งานวิจัยนี้ได้ทำการตรวจวัดสมบัติในการเปล่งแสงด้วยเครื่องโฟโตลูมิเนสเซนส์สเปกโตรสโคปี ด้วยการกระตุ้นที่ความยาวคลื่น 350 นาโนเมตร พบว่า BaMoO_4 ที่ให้กระแสไฟฟ้าที่ 2 แอมแปร์ และใช้ความเข้มข้นของเอทานอลที่ 60 เปอร์เซ็นต์โดยปริมาตร มีค่าความเข้มการเปล่งแสงสูงที่สุด จึงสามารถสรุปได้ว่า เมื่ออนุภาคนาโนขนาดเล็กและมีการกระจายตัวของอนุภาคที่สม่ำเสมอ มีผลต่อการค่าความเข้มของการเปล่งแสง (PL intensity) ดังแสดงในรูปที่ 2.21



รูปที่ 2.21 แสดงรูปแบบเทคนิคดูดกลืนแสงของ BaMoO_4 (a) $I=2\text{A}$ (b) $I=3\text{A}$ (c) $I=4\text{A}$ ความเข้มข้นของเอทานอล (d) 20% (e) 40% และ (f) 60% โดยปริมาตร [38]

2.5.4 กระบวนการเกลือหลอมเหลว (Molten salts process)

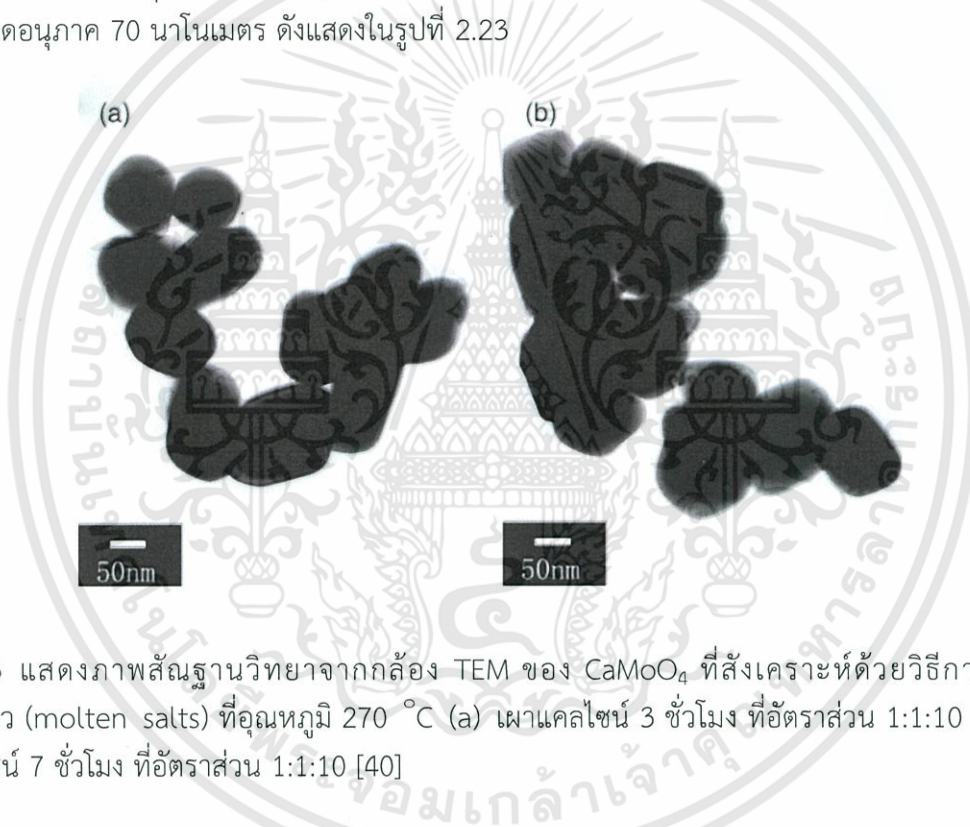
การใช้เกลือซึ่งเป็นสารอนินทรีย์เป็นสารตัวกลางในการเกิดปฏิกิริยา เกลือยังสามารถเหนี่ยวนำให้สารประกอบเชิงซ้อนที่สังเคราะห์ที่มีจุดหลอมเหลวที่ลดต่ำลงได้ เนื่องจากเกลือตัวกลางที่นิยมใช้มาจากสารหลายกลุ่มที่อยู่ในช่วงสารผสมยูเทคติกที่มีจุดหลอมเหลวต่ำ และสามารถสังเคราะห์ให้ได้มาซึ่งอนุภาคที่อยู่ในระดับนาโนเมตร กระบวนการเกลือหลอมเหลวเป็นเทคนิคที่สะดวก ไม่มีความยุ่งยากซับซ้อนในขั้นตอนการเตรียม ดังแสดงในรูปที่ 2.22 ทั้งยังใช้ต้นทุนต่ำ และสามารถได้ผลลัพธ์ตามสัดส่วนที่ต้องการ สารที่ได้จากกระบวนการนี้มีความบริสุทธิ์สูง



รูปที่ 2.22 ไตรอะแกรมแสดงลำดับของวิธีการสังเคราะห์ผงด้วยวิธีการเกลือหลอมเหลว (molten salt process) [39]

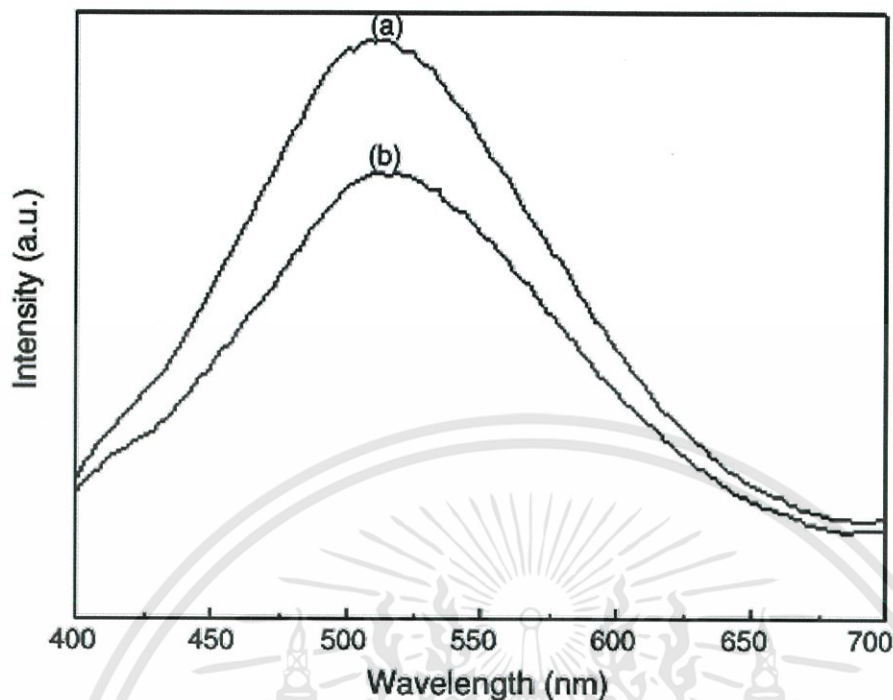
เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

ในปี ค.ศ. 2007 Yonggang Wang และคณะ นักวิจัยจากประเทศจีน [40] ได้ทำการสังเคราะห์ แคลเซียมโมลิบเดต (CaMoO_4) จากสารตั้งต้นแคลเซียมไนเตรท ($\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$) โซเดียมโมลิบเดต (Na_2MoO_4) ลิเทียมไนเตรท (LiNO_3) วางลงในเบ้าหลอมอลูมินา โดยศึกษา 2 ปัจจัย คือ อัตราส่วนโมลาร์ ของ $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 : \text{Na}_2\text{MoO}_4 : \text{LiNO}_3$ 1:1:10 และ 1:1:20 เวลาในการเผาแคลไซน์ 3 และ 7 ชั่วโมงที่อุณหภูมิ 270°C จากนั้นล้างด้วยน้ำปราศจากไอออนและ เอทานอล อบแห้งที่อุณหภูมิ 70°C เป็นเวลา 3 ชั่วโมง ทำการยึดยีนเฟสที่สังเคราะห์ได้ด้วยเทคนิคการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ ซึ่งผลที่ได้มีความบริสุทธิ์สอดคล้องกับโครงสร้างเทระโกนัลของ CaMoO_4 จากนั้นนำไปทำการตรวจลักษณะทางสัณฐานวิทยาด้วยกล้อง TEM พบว่าอนุภาค CaMoO_4 ที่เผาแคลไซน์ 3 ชั่วโมง อัตราส่วนโมลาร์ 1:1:10 มีลักษณะทรงกลม อนุภาค CaMoO_4 ที่เผาแคลไซน์ 7 ชั่วโมง ที่อัตราส่วน 1:1:10 อนุภาคทรงกลมมีการเกาะกลุ่มกันของอนุภาคมากขึ้น เมื่อเวลาในการเผาเพิ่มสูงขึ้นทำให้อนุภาคมีขนาดใหญ่ขึ้นจาก 50 นาโนเมตร เป็น 70 นาโนเมตร ดังแสดงในรูปที่ 2.25 อนุภาค CaMoO_4 เผาแคลไซน์ 7 ชั่วโมง 26 ที่อัตราส่วน 1:1:20 มีลักษณะเป็นทรงกลมมีขนาดอนุภาค 70 นาโนเมตร ดังแสดงในรูปที่ 2.23



รูปที่ 2.23 แสดงภาพสัณฐานวิทยาจากกล้อง TEM ของ CaMoO_4 ที่สังเคราะห์ด้วยวิธีการเกลือหลอมเหลว (molten salts) ที่อุณหภูมิ 270°C (a) เผาแคลไซน์ 3 ชั่วโมง ที่อัตราส่วน 1:1:10 และ (b) เผาแคลไซน์ 7 ชั่วโมง ที่อัตราส่วน 1:1:10 [40]

นอกจากนี้ยังมีการตรวจสอบสมบัติทางแสงโดย เครื่องวัดโฟโตลูมิเนสเซนซ์ ด้วยการกระตุ้นที่ความยาวคลื่น 356 นาโนเมตร ดังแสดงในรูปที่ 2.24 พบว่ามีการดูดกลืนแสงสีเขียวที่ 508 นาโนเมตร เผาแคลไซน์ที่อุณหภูมิ 270°C เวลา 3 ชั่วโมง มีปริมาณการดูดกลืนของแสงสูงกว่าที่เวลา 7 ชั่วโมง แสดงให้เห็นว่าลักษณะของกราฟจะขึ้นกับขนาดอนุภาค อนุภาคเล็กทำให้เกิดการดูดกลืนแสงได้มากกว่าอนุภาคขนาดใหญ่

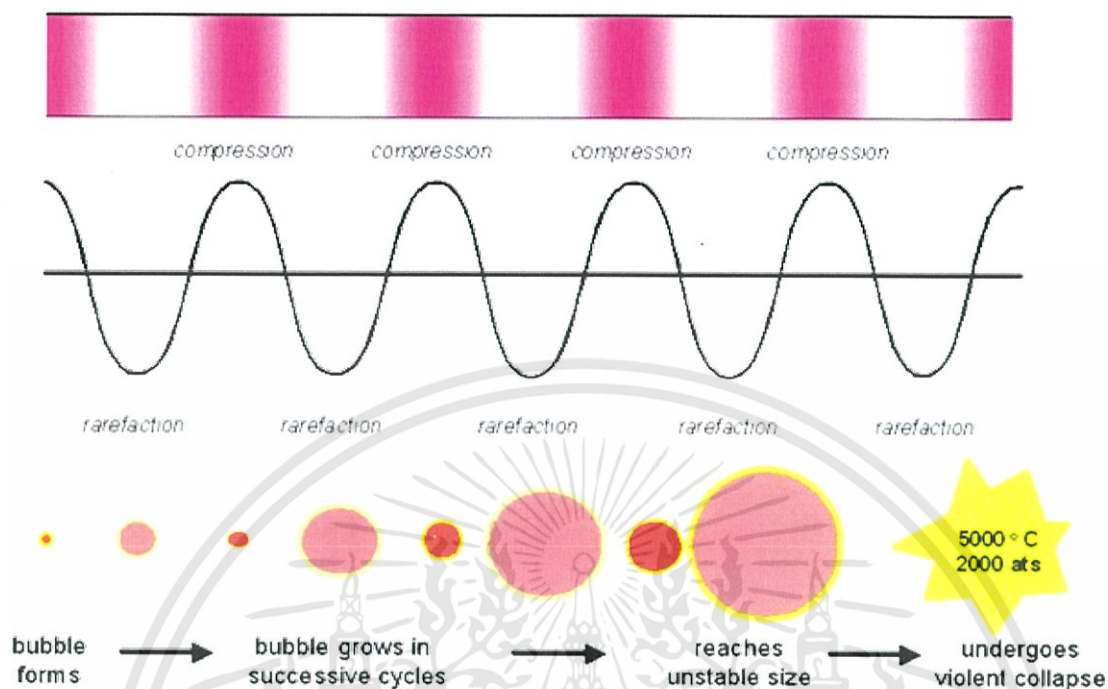


รูปที่ 2.24 แสดงรูปแบบเทคนิคดูดกลืนแสงสีเขียวที่ 508 นาโนเมตร ด้วยเครื่องวัดโฟโตลูมิเนสเซนซ์ของแคลเซียมโมลิบเดต (CaMoO_4) ที่สังเคราะห์ได้ด้วยวิธีการเกลือหลอมเหลว (molten salt process) (a) เพลอแคลไซน์ 7 ชั่วโมง ที่อัตราส่วน 1:1:10 และ (b) เพลอแคลไซน์ 7 ชั่วโมง ที่อัตราส่วน 1:1:20 [40]

2.5.5 โซโนเคมี (Sonochemical)

คลื่นเหนือเสียงเมื่อผ่านสารละลายจะทำให้เกิดส่วนอัดและส่วนขยายขึ้นในของเหลวขณะที่เกิดส่วนขยายของเหลวจะแยกตัวออกเป็นฟองเล็ก ๆ ของอากาศหรือก๊าซที่เป็นไอของสารละลายที่คลื่นเหนือเสียงผ่านเข้าไปซึ่งไม่สามารถมองด้วยตาเปล่า ฟองเหล่านี้จะมีการขยายตัวมากที่สุดซึ่งขึ้นอยู่กับการคุณสมบัติของสารละลายนั้น ๆ เช่น ความหนืด ความดันไอ เมื่อความดันในตัวของเหลวลดลงสู่ความดันปกติ ความดันจากส่วนอัดที่เกิดตามมา ทำให้ฟองเหล่านี้ยุบตัวลงอย่างรวดเร็ว และเกิดการระเบิด ส่งคลื่นกระแทกที่รุนแรงออกไป ดังแสดงในรูปที่ 2.25 ปรากฏการณ์นี้ เรียกว่า คาวีเทชัน [41] ขณะที่ฟองเหล่านี้ขยายและยุบตัว ก๊าซที่ละลายอยู่ในของเหลวจะแพร่ผ่านเข้าและออกจากฟองเหล่านี้ที่อยู่ตลอดเวลา การยุบตัวและการระเบิดของฟองจำนวนมากมาย ทำให้เกิดลำของเหลวที่เคลื่อนที่ด้วยอัตราเร็วสูง อุณหภูมิ และความดันในบริเวณที่เกิดคาวีเทชันอาจสูงถึง 5000°C 2000 ATM ของความดันบรรยากาศปกติ ตามลำดับ แต่ค่าอุณหภูมิของสารละลายไม่สูงเท่า เนื่องจากการขยายตัวและยุบตัวของฟองเกิดขึ้นในช่วงเวลาที่สั้นมาก ๆ เป็นไมโครวินาที ของเหลวรอบๆ ฟองจะคายความร้อนอย่างรวดเร็วทำให้ความร้อนบริเวณที่เกิดคาวีเทชันลดลงอย่างรวดเร็ว สารละลายจะมีอุณหภูมิไม่มากอยู่ในช่วง $30\text{--}60^{\circ}\text{C}$ เท่านั้น

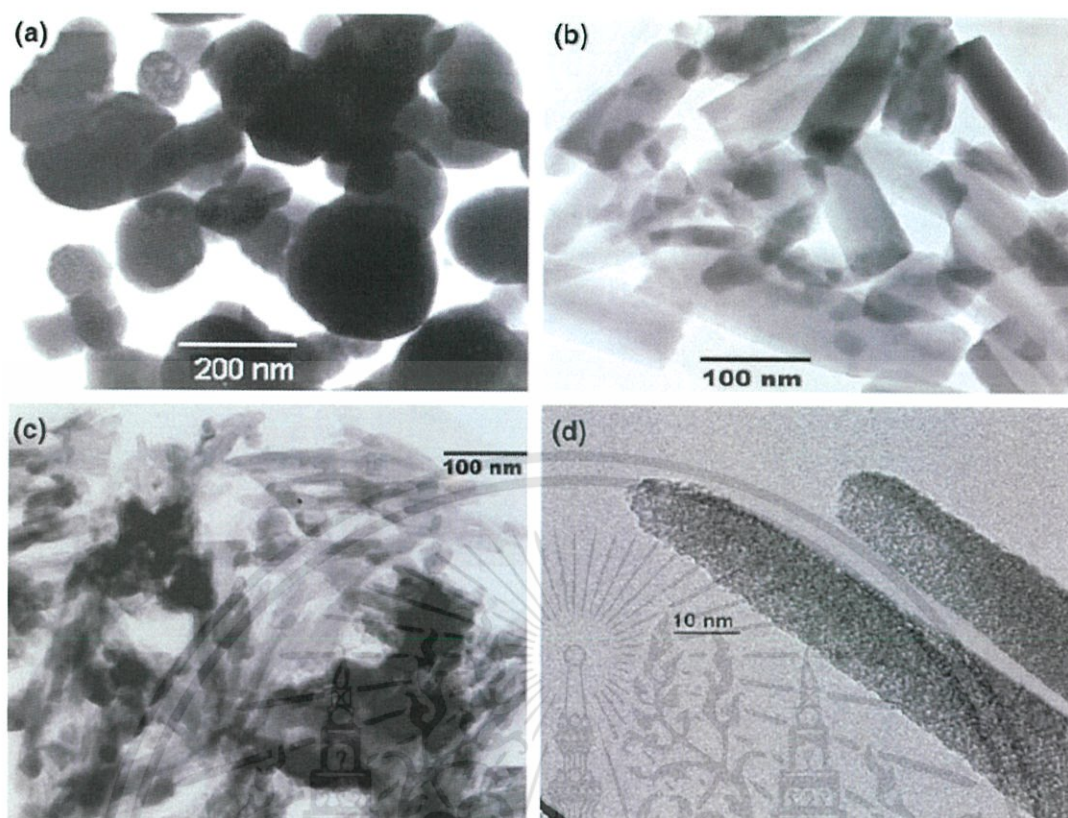
ACOUSTIC CAVITATION



รูปที่ 2.25 ลำดับขั้นตอนการเกิดควิเทชั่น [42]

ในปี ค.ศ. 2004 Anil Vithal Ghule และคณะ นักวิจัยจากประเทศไต้หวัน [43] ได้ทำการสังเคราะห์ $\alpha\text{-Bi}_2\text{Mo}_3\text{O}_{12}$ อัตราส่วนโมลาร์ 1:3 ในสารละลายกรดไนตริก ความเข้มข้น 1 โมลาร์ ทำการปั่นกวนที่อุณหภูมิ 60°C เป็นเวลา 12 ชั่วโมง กรองตะกอนสีขาวล้างตะกอนด้วยน้ำปราศจากไอออนจน $\text{pH}=6$ และเผาแคลไซน์ที่อุณหภูมิ 450°C มีอัตราการเพิ่มอุณหภูมิ 5°C ต่ออนาที จะได้ผงผลึก $\alpha\text{-Bi}_2\text{Mo}_3\text{O}_{12}$ เมื่อนำ $\alpha\text{-Bi}_2\text{Mo}_3\text{O}_{12}$ ถ่ายภาพด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องผ่าน เพื่อศึกษาสัณฐานวิทยาพบว่า $\alpha\text{-Bi}_2\text{Mo}_3\text{O}_{12}$ หลังจากการเผาแคลไซน์มีลักษณะเป็นทรงกลม ดังแสดงในรูปที่ 2.30 (a) $\alpha\text{-Bi}_2\text{Mo}_3\text{O}_{12}$ ที่มีการเติมไฟรีดิน และทำการโซนิเคตต่อเป็นเวลา 2 ชั่วโมง พบโครงสร้างแบบแท่งนาโน (nanorod) ดังแสดงในรูปที่ 2.26 (b) $\alpha\text{-Bi}_2\text{Mo}_3\text{O}_{12}$ ที่มีการเติมไฟรีดินและทำการให้คลื่น อัลตราโซนิคต่อเป็นเวลา 6 ชั่วโมง พบโครงสร้างแบบแท่งนาโน (nanorod) มีลักษณะเป็นแท่งนาโนขนาดเล็กระจายตัวอย่างสม่ำเสมอ ดังแสดงในรูปที่ 2.26 (c) และ (d) เป็นการขยายจะเห็นลักษณะเป็นแท่งนาโนเดี่ยว (single nanorod) ดังนั้นการเพิ่มชั่วโมงในการให้คลื่นอัลตราโซนิค และการเพิ่มไฟรีดิน มีผลต่อการเปลี่ยนแปลงรูปร่างสัณฐานวิทยาของ $\alpha\text{-Bi}_2\text{Mo}_3\text{O}_{12}$

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้าไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้



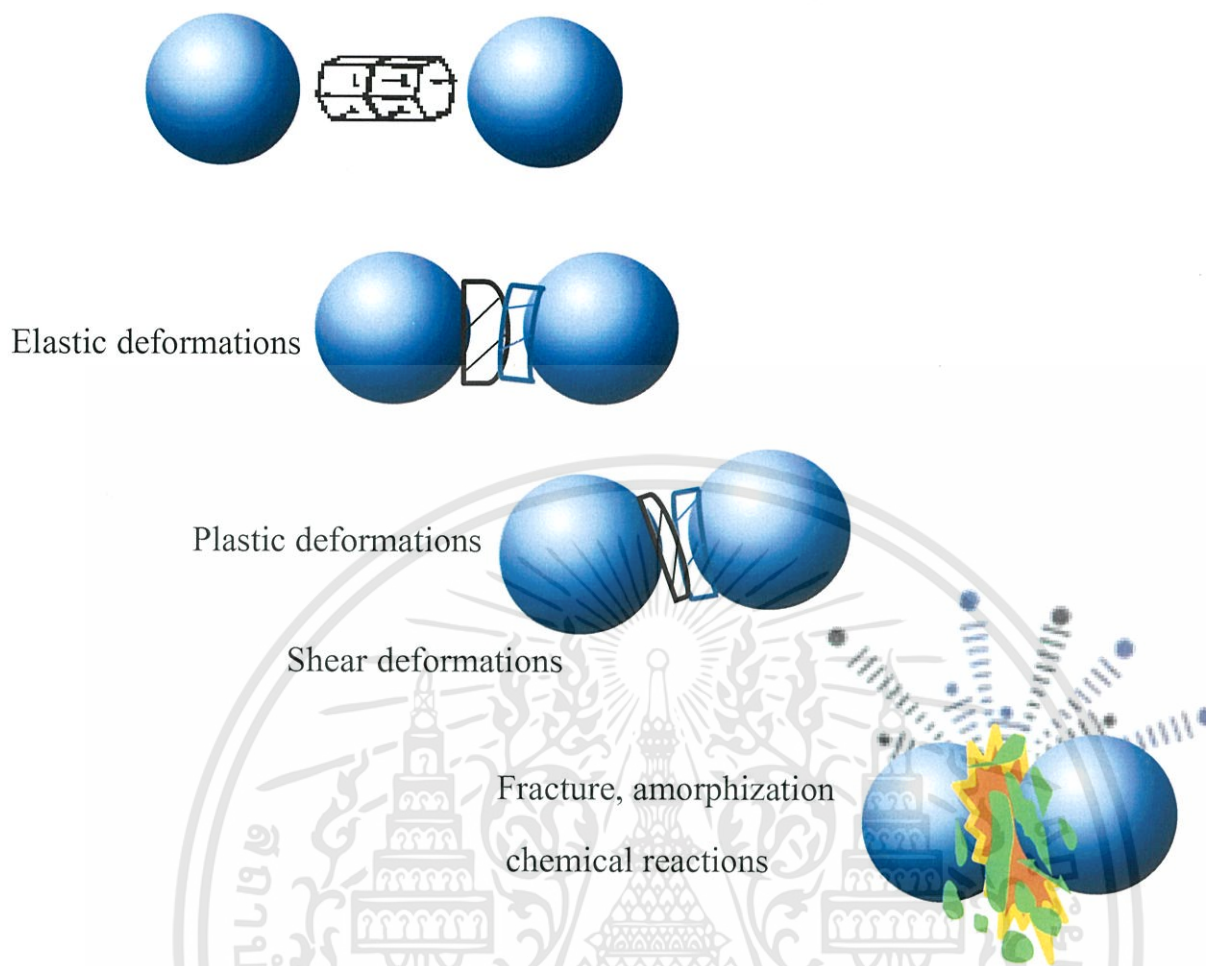
รูปที่ 2.26 แสดงรูปถ่ายลักษณะทางสัณฐานวิทยาด้วยกล้อง TEM ของ $\alpha\text{-Bi}_2\text{Mo}_3\text{O}_{12}$ ที่สังเคราะห์ได้ด้วยวิธีการโซโนเคมี ดังนี้ (a) $\alpha\text{-Bi}_2\text{Mo}_3\text{O}_{12}$ ที่ผ่านการเคลือบ (b) $\alpha\text{-Bi}_2\text{Mo}_3\text{O}_{12}$ ให้คลื่น อัลตราโซนิก 2 ชั่วโมง (c) $\alpha\text{-Bi}_2\text{Mo}_3\text{O}_{12}$ ให้คลื่นอัลตราโซนิก 6 ชั่วโมง และ (d) รูปถ่ายที่มีกำลังขยายสูงของ $\alpha\text{-Bi}_2\text{Mo}_3\text{O}_{12}$ [43]

2.6 วิธีเคมีเชิงกล (Mechanochemical method)

2.6.1 กลไกการเสียรูปที่ทำให้เกิดปฏิกิริยาเคมี

วิธีการผสมเคมีเชิงกลเป็นวิธีการสังเคราะห์สารโดยอาศัยแรงเชิงกลทำให้เกิดปฏิกิริยาเคมีขึ้น วิธีการผสมเคมีเชิงกลใช้พลังงานเชิงกลซึ่งเกิดจากการชนกัน (collusion) การบิด และการเสียดสีกัน (friction) ของสารตั้งต้น และลูกบด ทำให้เกิดลำดับกลไกภายใต้แรงเชิงกลวัสดุ เกิดการเปลี่ยนรูปแบบชั่วคราว (elastic deformation) เมื่อให้เวลานานขึ้นเกิดความเค้นสะสมภายในวัสดุทำให้วัสดุจะเกิดการเปลี่ยนรูปแบบถาวร (plastic deformation) และจะนำไปสู่การแตกหักของวัสดุ ดังแสดงในรูปที่ 2.27 โดยวิธีเชิงกลส่วนใหญ่จะถูกใช้ในกระบวนการบดลดขนาดอนุภาคและถูกนำมาประยุกต์ใช้ร่วมกับการผสมเชิงเคมีให้เกิดปฏิกิริยา เพื่อทำให้เกิดการเปลี่ยนแปลงโครงสร้างผลึกของวัสดุหรือทำให้เกิดปฏิกิริยาสถานะของแข็ง (solid state reaction) วิธีนี้ได้รับความสนใจเป็นอย่างมากเนื่องจากเป็นวิธีที่ง่ายใช้ระยะเวลาสั้น ใช้อุณหภูมิต่ำหรือที่อุณหภูมิห้อง ประหยัดพลังงานไม่ต้องผ่านกระบวนการเผาและสามารถสังเคราะห์วัสดุได้ทุกชนิดไม่ว่าจะเป็นวัสดุผงหรือสารคอมโพสิต (composition) และสามารถในการผลิตได้ในระดับอุตสาหกรรม [44]

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

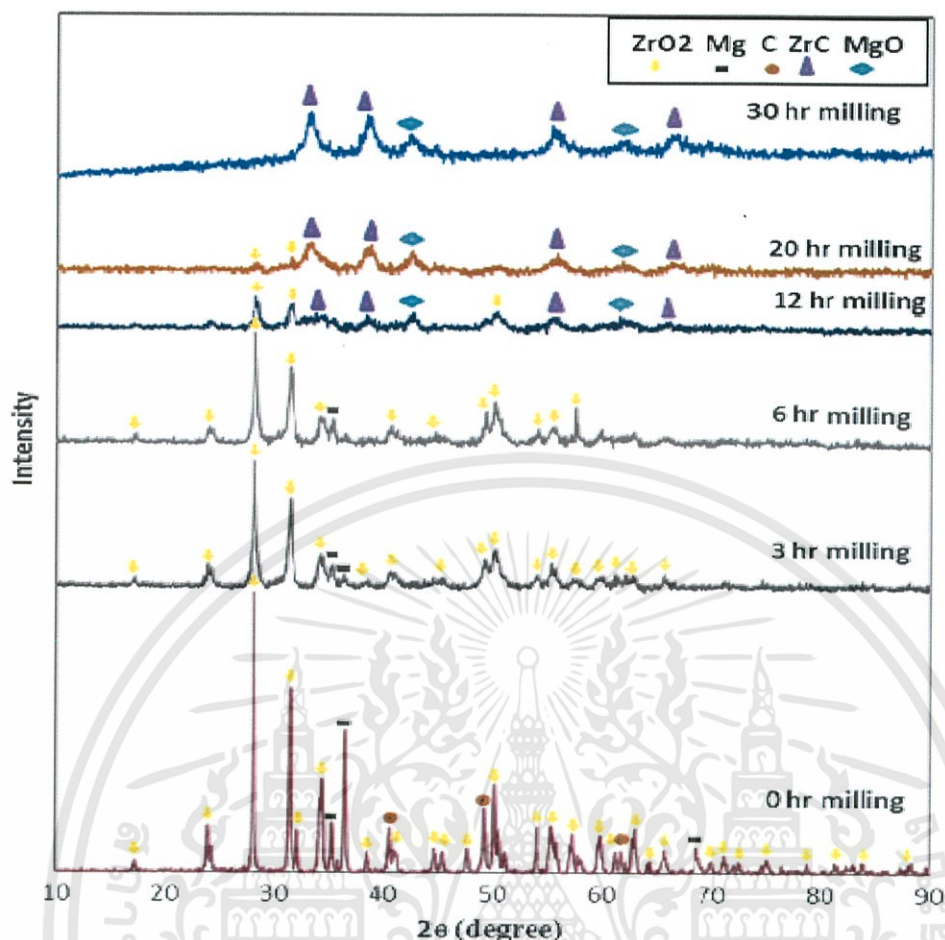


รูปที่ 2.27 การกลไกการแตกของวัสดุที่เกิดขึ้นระหว่างการบดด้วยลูกบด [44]

2.6.2 การประยุกต์ใช้กระบวนการผสมเคมีเชิงกลในการสังเคราะห์วัสดุต่างๆ

จากการศึกษางานวิจัยที่ผ่านมา พบว่าข้อดีของกระบวนการสังเคราะห์ผงผลึกด้วยวิธีการผสมเคมีเชิงกล (mechanochemical) คือ ผงผลึกที่สังเคราะห์ได้ไม่ต้องผ่านกระบวนการเผาแคลไซน์ (calcine) สามารถสังเคราะห์ได้ที่อุณหภูมิห้อง รวมทั้งสามารถสังเคราะห์สารที่มีอนุภาคขนาดเล็กได้ จากงานวิจัยของธีระชัย บงการณ และ พีระพงษ์ ปัญญา [45] เรื่องผลของอุณหภูมิแคลไซน์ที่มีต่อโครงสร้างผลึกและสัณฐานวิทยาของผงผลึกเลดแบเรียมไททาเนต ในงานวิจัยนี้ศึกษาผลของอุณหภูมิในการเผาแคลไซน์ที่มีต่อการเปลี่ยนแปลงโครงสร้างผลึก และสัณฐานวิทยาของผงผลึกเลดแบเรียม ไททาเนต ($\text{Pb}_{0.9}\text{Ba}_{0.1}\text{TiO}_3$:PBT) เตรียมผงผลึก PBT โดยใช้อุณหภูมิการเผาแคลไซน์ระหว่าง 400°C ถึง 900°C ศึกษาสถานะที่เหมาะสมของการเผาแคลไซน์โดยใช้เครื่องวิเคราะห์การสูญเสียน้ำหนักโดยใช้ความร้อน (TGA) และเครื่องวิเคราะห์โดยใช้ผลต่างของความร้อน (DTA) ศึกษาโครงสร้างผลึกด้วยเทคนิคการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ (XRD) จากนั้นศึกษาสัณฐานวิทยาของผงผลึกเลดแบเรียมไททาเนต โดยใช้กล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด (SEM) พบความบริสุทธิ์ของเฟสเตตระโกนอลเพอโรฟสไกต์เมื่อใช้อุณหภูมิในการเผาแคลไซน์ 800°C อัตราส่วน c/a ลดลงเมื่ออุณหภูมิในการเผาแคลไซน์เพิ่มขึ้น ขนาดของอนุภาคเฉลี่ยเพิ่มขึ้นเมื่ออุณหภูมิในการเผาแคลไซน์เพิ่มขึ้น สามารถยืนยันได้จากภาพถ่าย SEM ดังแสดงในรูปที่ 2.28

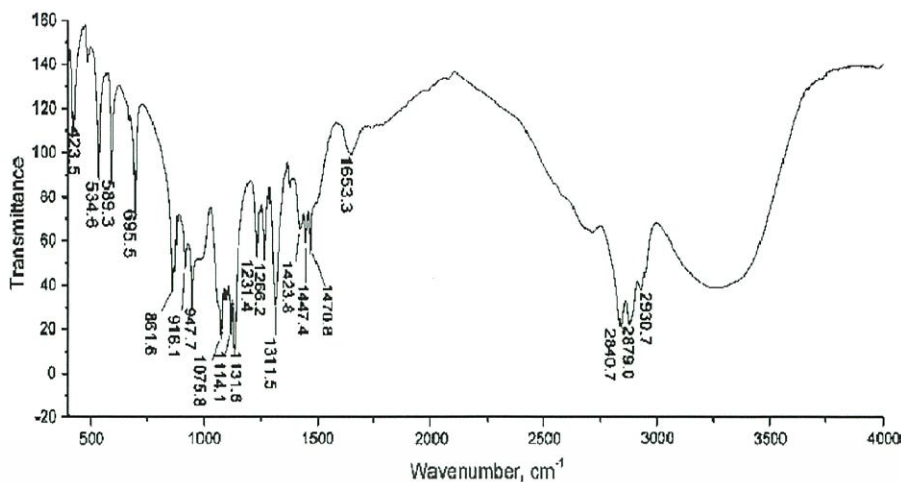
เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้าไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้



รูปที่ 2.29 แสดงรูปแบบการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ของเซอร์โคเนียมคาร์ไบด์ (ZrC) ที่ทำการสังเคราะห์ด้วยวิธีการผสมเคมีเชิงกล (mechanochemical) เป็นเวลา 0 3 6 12 และ 20 ชั่วโมง [46]

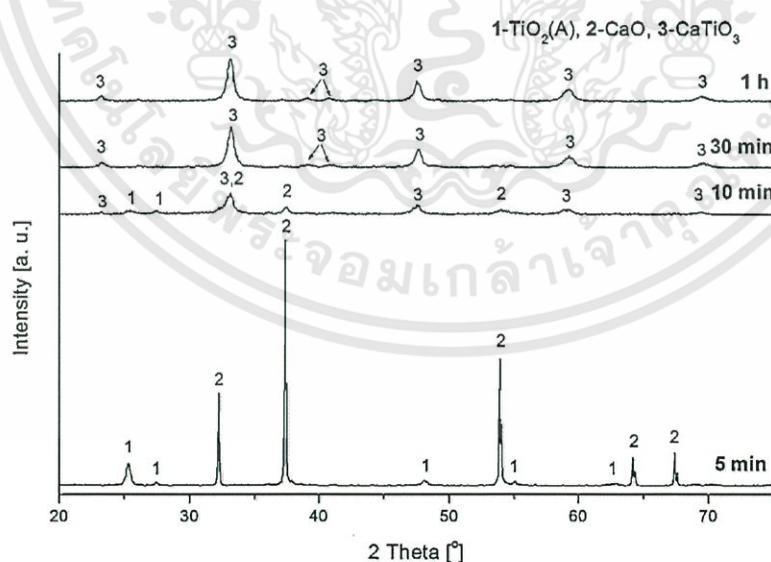
ในปี ค.ศ. 2015 Lyana Lukic และคณะ เป็นนักวิจัยประเทศเซอร์เบีย [47] ได้ทำการสังเคราะห์แคลเซียมไดเซอรอกไซด์ (calcium diglyceroxide) โดยวิธีการผสมเคมีเชิงกล การศึกษาลักษณะและการประยุกต์ใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาของผลิตภัณฑ์กรดไขมันเมทิลเอสเทอร์ จากสารตั้งต้น แคลเซียมออกไซด์ (CaO) และกลีเซอรอล (glycerol) ใช้อัตราส่วน 1:5 โมลาร์ ทำการบดแคลเซียมออกไซด์กับกลีเซอรอลเป็นเวลา 5 ชั่วโมง หลังจากนั้นเติมเมทานอล (methanol) ลงไปแล้วนำไปบดต่ออีก 15 นาที นำสารตัวอย่างไปหมุนเหวี่ยงเป็นเวลา 10 นาที ค่อย ๆ ล้างด้วยเอทานอล (ethanol) แล้วนำไปอบที่อุณหภูมิ 60°C เป็นเวลา 24 ชั่วโมง มีการยืนยันว่าสารที่สังเคราะห์ได้เป็นแคลเซียมไดเซอรอกไซด์โดยไม่ต้องผ่านกระบวนการแคลไซน์ วิเคราะห์ด้วย FT-IR จะปรากฏพีคการสั่นของ C-H stretching ที่ตำแหน่ง 2932 2882 และ 2846 cm^{-1} พีคของ C-H bending ที่ตำแหน่ง 1470 1447 1423 1267 1231 1004 951 และ 919 cm^{-1} และพีคของ C-O stretching จะปรากฏที่ตำแหน่ง 1131 และ 1075 cm^{-1} ดังแสดงในรูปที่ 2.30

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้



รูปที่ 2.30 กราฟแสดงรูปแบบการดูดกลืนรังสีอินฟราเรด (FT-IR spectrum) ของแคลเซียมไฮดรอกไซด์ ที่สังเคราะห์ด้วยวิธีการผสมเคมีเชิงกล (mechanochemical) [47]

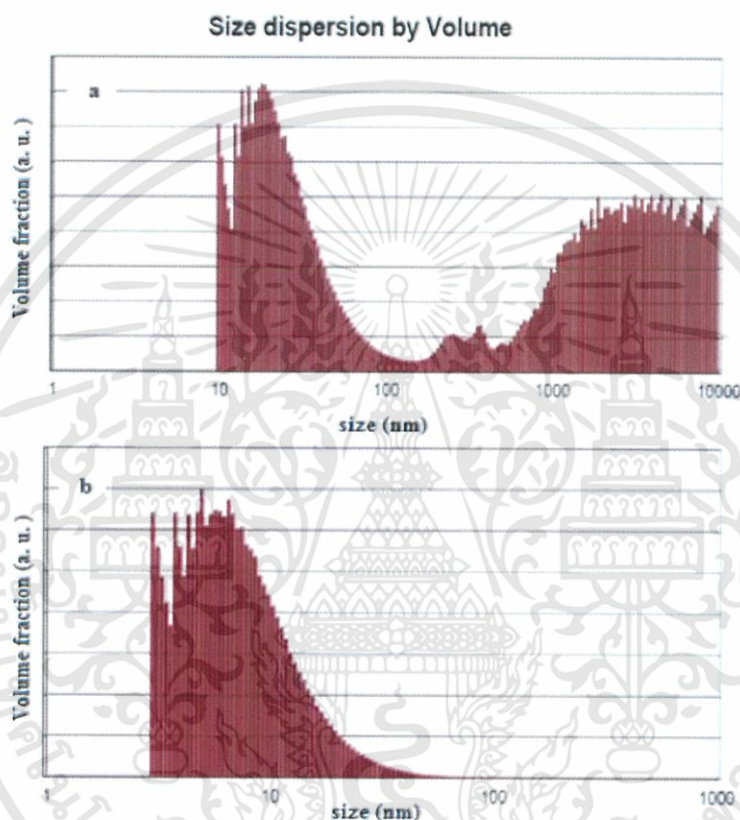
ในปี ค.ศ. 2014 Bozena Tyliszczak นักวิจัยจากประเทศโปแลนด์ และคณะ [48] ได้ทำการสังเคราะห์แคลเซียมไททาเนต (CaTiO_3) ที่มีอนุภาคนาโนด้วยวิธีการผสมเคมีเชิงกล (mechanochemical) ทำการสังเคราะห์โดยการบดด้วยลูกบด (ball mill) ที่เวลาแตกต่างกัน คือ 5 10 30 และ 60 นาที จากสารตั้งต้น คือ แคลเซียมออกไซด์ (CaO) และ ไทเทเนียมไดออกไซด์ (TiO_2) โดยมีการผสมกรดอะคริลิกกับโพแทสเซียมไฮดรอกไซด์ และเอทิลีนไกลคอลในปริมาณที่เหมาะสม มีการเติมแอมโมเนียมเพอร์ซัลเฟต ($(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$) และ เอ็น,เอ็น-เมทิลีนบิสอะคริลาไมด์ (N,N-methylene bisacrylamide) สารทั้งสองจะเป็นตัวริเริ่ม (initiator) และเป็นตัวเชื่อมโยง (cross-linking agent) ตามลำดับ และหลังจากมีการเติมโพลีเอทิลีนไกลคอล ผสมกันให้เกิดปฏิกิริยาข้างไว้ในเครื่องไมโครเวฟ 600 วัตต์ เป็นเวลา 3 นาที โดยไม่ต้องปั่นกวน และที่การรักษารูทไมวไว้ที่ $90\text{--}95^\circ\text{C}$ โดยพบว่าเริ่มเกิดเฟสของแคลเซียมไททาเนต ตั้งแต่เวลา 10 นาที โดยไม่ต้องผ่านกระบวนการแคลไซน์ แสดงรูปแบบการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ได้ ดังแสดงในรูปที่ 2.31



รูปที่ 2.31 แสดงรูปแบบการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ของแคลเซียมไททาเนต (CaTiO_3) ที่สังเคราะห์ด้วยวิธีการผสมเคมีเชิงกล (mechanochemical) เป็นเวลา 5 10 30 และ 60 นาที [48]

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

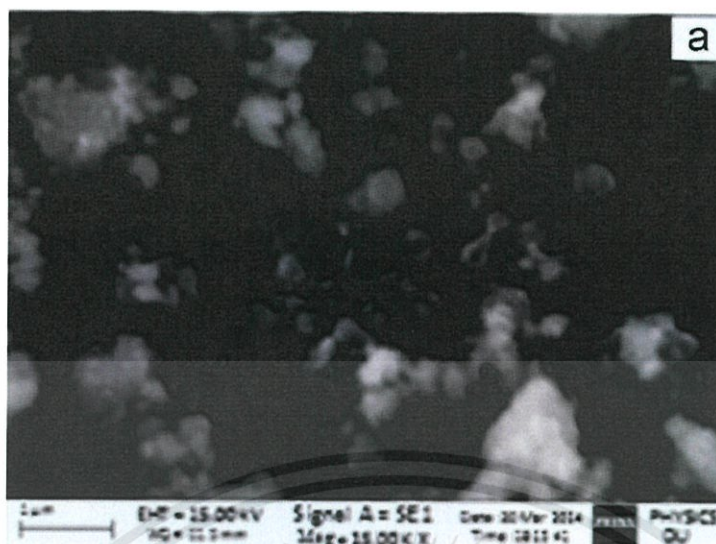
ในปี ค.ศ. 2015 M. Seyedi นักวิจัยจากประเทศอิหร่าน และคณะ [49] ได้ทำการสังเคราะห์ไอรอนออกไซด์ (Fe_2O_3) ด้วยวิธีการผสมเคมีเชิงกล จากสารตั้งต้นโซเดียมคาร์บอเนต (NaCO_3) และไอรอนคลอไรด์เฮกซะไฮเดรต ($\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) ทำการสังเคราะห์โดยการบดด้วยลูกบด (ball mill) ที่อุณหภูมิห้องเป็นเวลา 2 และ 5 ชั่วโมง กำจัดโซเดียมคลอไรด์ออก โดยล้างด้วยน้ำปราศจากไอออน จากนั้นอบให้แห้งที่อุณหภูมิ 105°C เป็นเวลา 12 ชั่วโมง จากนั้นนำไปวัดการกระจายตัวของอนุภาค พบว่าอนุภาคที่ได้เมื่อทำการบดด้วยลูกบด (ball mill) เป็นเวลา 5 ชั่วโมง ส่งผลให้มีการกระจายตัวของขนาดอนุภาคต่ำกว่าที่ทำการบดด้วยลูกบดเป็นเวลา 2 ชั่วโมง และมีขนาดอนุภาค 10-100 นาโนเมตร ดังแสดงในรูปที่ 2.32



รูปที่ 2.32 กราฟแสดงการกระจายตัวของอนุภาคไอรอนออกไซด์ (Fe_2O_3) ที่ทำการสังเคราะห์ด้วยวิธีการผสมเคมีเชิงกล (mechanochemical) (a) ที่เวลา 2 ชั่วโมง (b) ที่เวลา 5 ชั่วโมง [49]

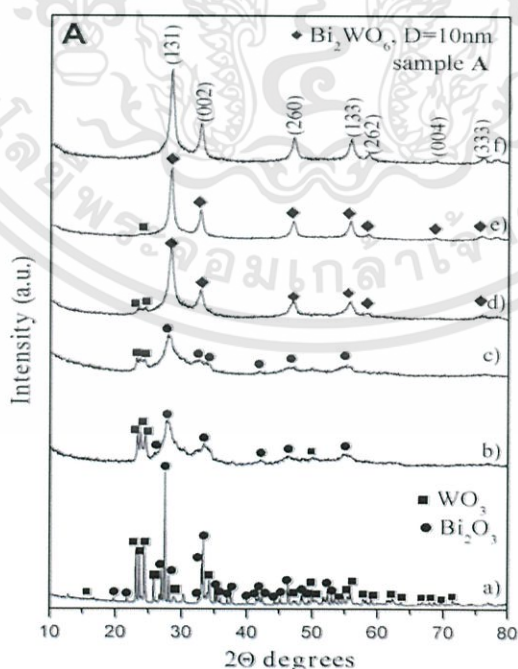
ในปี ค.ศ. 2015 M. Seyedi นักวิจัยจากประเทศอิหร่าน และคณะ [50] ได้ทำการสังเคราะห์แคลเซียม-ลิเทียม ไฮดรอกซีอะพาไทต์ (CLHA) จากสารตั้งต้น แคลเซียมไฮดรอกไซด์ ($\text{Ca}(\text{OH})_2$) ไดแอมโมเนียมไฮโดรเจนฟอสเฟต ($(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$) ลิเทียมไฮดรอกไซด์โมโนไฮเดรต ($\text{LiOH} \cdot \text{H}_2\text{O}$) แมงกานีสออกไซด์ (MnO) ทำการสังเคราะห์ด้วยวิธีการผสมเคมีเชิงกล (mechanochemical) ให้แรงเชิงกลใช้การบดแนวราบ (planetary ball mill) โดยใช้อัตราส่วนผงต่อลูกบดเป็น 1:5 ความเร็วในการหมุน 350 รอบต่อนาที และใช้เวลา 3 ชั่วโมง หลังจากการบดที่ทุกๆ 1 ชั่วโมง มีการหยุดเป็นเวลา 15 นาที นำสารเคมีที่ผสมแล้วนำมาใส่เบ้าหลอมสำหรับการเผาที่ 200°C เป็นเวลา 1 ชั่วโมง ได้เป็นผงนาโนแคลเซียม-ลิเทียมไฮดรอกซีอะพาไทต์ (CLHA) ดังแสดงในภาพถ่าย SEM ดังแสดงในรูปที่ 2.33

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้าไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้



รูปที่ 2.33 แสดงภาพถ่าย SEM ของแคลเซียม-ลิเทียมไฮดรอกซีอะพาไทต์ (CLHA) ที่สังเคราะห์ด้วยวิธีการผสมเคมีเชิงกล (mechanochemical) [50]

ในปี ค.ศ. 2013 Maria Gancheva นักวิจัยจากประเทศอาร์เจนตินา และคณะ [51] ได้ทำการสังเคราะห์บิสเมททังสเตต (Bi_2WO_6) ที่มีอนุภาคนาโนด้วยวิธีการผสมเคมีเชิงกล (mechanochemical) จากสารตั้งต้นบิสเมทออกไซด์ (Bi_2O_3) และทังสเตตออกไซด์ (WO_3) มีอัตราส่วนโมลเป็น 1:1 โดยใช้การบดแนวราบ (planetary ball mill) เวลาในการบด 30 นาที 1 2 3 4 5 6 7 และ 8 ชั่วโมง โดยสามารถสังเคราะห์บิสเมททังสเตต (Bi_2WO_6) ได้ที่อุณหภูมิห้อง ยืนยันได้จากรูปแบบการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ ดังแสดงในรูปที่ 2.34



รูปที่ 2.34 แสดงรูปแบบการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ของบิสเมททังสเตต (Bi_2WO_6) ที่ทำการสังเคราะห์ด้วยวิธีการผสมเคมีเชิงกล เป็นเวลา 0 30 60 90 120 และ 240 นาที [51]

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

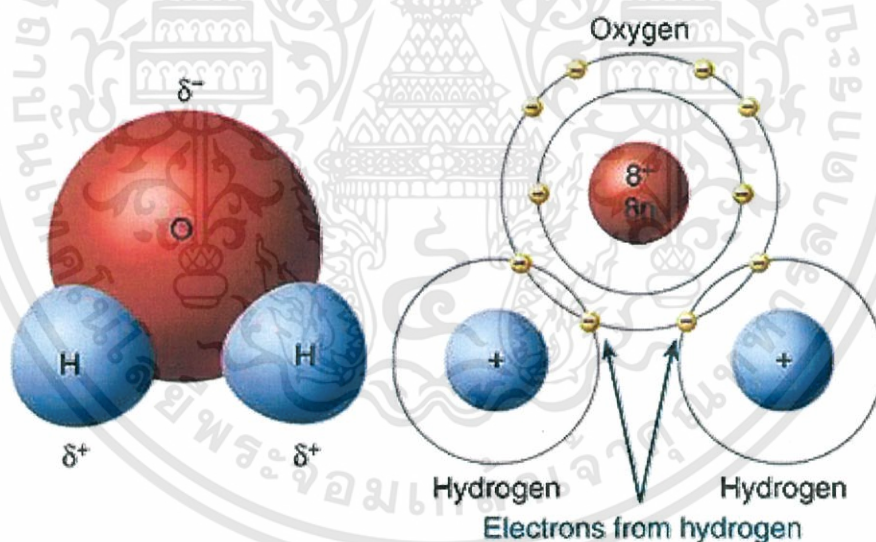
2.7 ตัวแปรที่มีอิทธิพลต่อรูปร่างทางสัณฐานวิทยาของผงผลึก

2.7.1 ตัวทำละลาย (Solvent)

ในงานวิจัยนี้ได้ศึกษาผลของตัวทำละลายที่มีผลต่อการสังเคราะห์โลหะโมลิบเดต (BaMoO_4) ซึ่งตัวทำละลายที่เลือกนำมาศึกษาได้แก่ น้ำปราศจากไอออนและเอทานอล โดยเป็นที่รู้กันดีว่าตัวทำละลายที่ใช้ส่วนใหญ่คือ น้ำ ซึ่งเป็นตัวทำละลายที่ดี สามารถละลายสารได้หลายชนิด ซึ่งน้ำถูกนำมาใช้ในงานวิจัยต่างๆ มากมาย เช่น ใช้เป็นตัวทำละลายในการเตรียมสารละลายในด้านเคมีวิเคราะห์ ใช้เป็นสารละลายตัวกลางในการสังเคราะห์สารทางด้านวัสดุศาสตร์ เป็นต้น ส่วนเอทานอลนั้น ได้ถูกนำมาใช้เพื่อเป็นสารละลายตัวกลางในงานวิจัยสำหรับการสังเคราะห์เซรามิกมากมาย โดยสมบัติทางกายภาพและทางเคมีที่สำคัญของน้ำ และเอทานอล มีดังนี้

2.7.1.1 น้ำปราศจากไอออน (DI-water)

น้ำ 1 โมเลกุล (H_2O) ประกอบด้วย ไฮโดรเจน 2 อะตอม และออกซิเจน 1 อะตอม เชื่อมต่อกันด้วยพันธะโควาเลนต์ (covalent bonds) ซึ่งใช้อิเล็กตรอนร่วมกัน โดยที่อะตอมทั้งสามตัวเชื่อมต่อกันเป็นมุม 105° โดยมีออกซิเจนเป็นขั้วลบ และไฮโดรเจนเป็นขั้วบวก น้ำแต่ละโมเลกุลเชื่อมต่อกันด้วยพันธะไฮโดรเจน (hydrogen-bonds) [52] ดังแสดงในรูปที่ 2.35

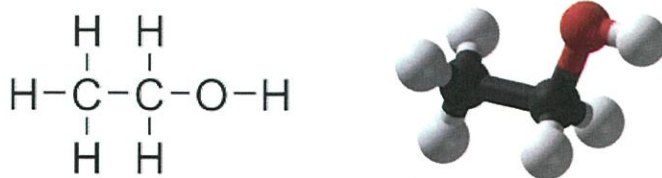


รูปที่ 2.35 โมเลกุลของน้ำ [53]

2.7.1.2 เอทานอล (Ethanol)

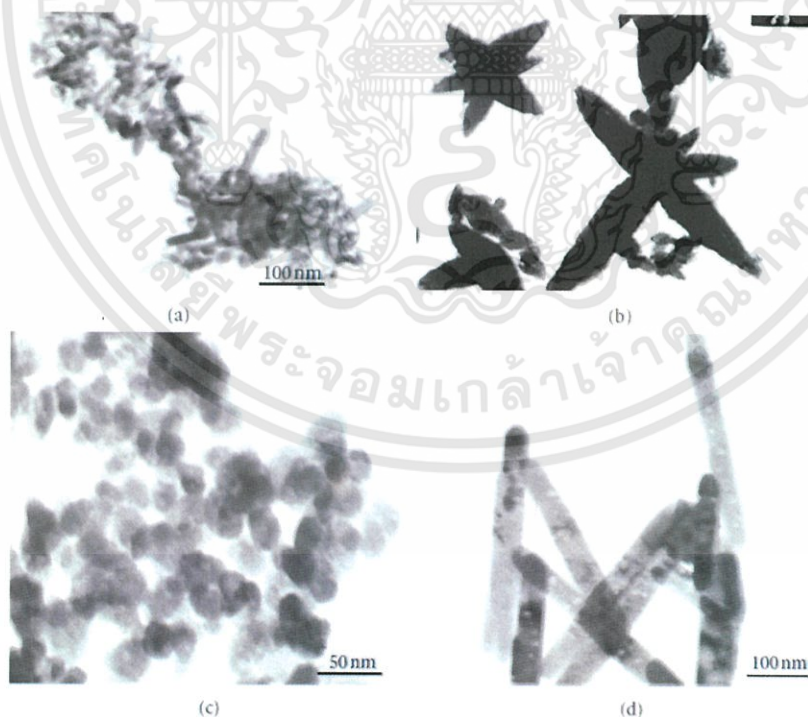
เอทานอล (ethanol) หรือ เอทิลแอลกอฮอล์ (ethyl alcohol) หรือ แอลกอฮอล์ เป็นสารประกอบไฮโดรคาร์บอนที่มีหมู่ไฮดรอกซิล (-OH) ต่อกับสายโซ่ของไฮโดรคาร์บอน ดังแสดงในรูปที่ 2.36 มีสูตรทางเคมี คือ $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ เป็นของเหลวใส ไม่มีสี ระเหยได้ จุดไฟติด มี pH เป็นกลาง มีจุดเดือดที่ 78°C แต่สามารถระเหยได้ที่อุณหภูมิต่ำ เอทานอลถูกนำไปใช้เป็นตัวทำละลาย (solvent) ในอุตสาหกรรมยา เครื่องสำอางค์ ผลิตน้ำหอม และอื่น ๆ ใช้เป็นสารฆ่าเชื้อโรค เช่น น้ำยาฆ่าเชื้อ ใช้ผลิต เครื่องดื่มแอลกอฮอล์ชนิดต่าง ๆ [54]

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้



รูปที่ 2.36 แสดง ethanol straight-chain ประกอบด้วยโมเลกุลของ hydroxyl (-OH) ที่ยึดเหนี่ยวกับอะตอมของคาร์บอน (C) [54]

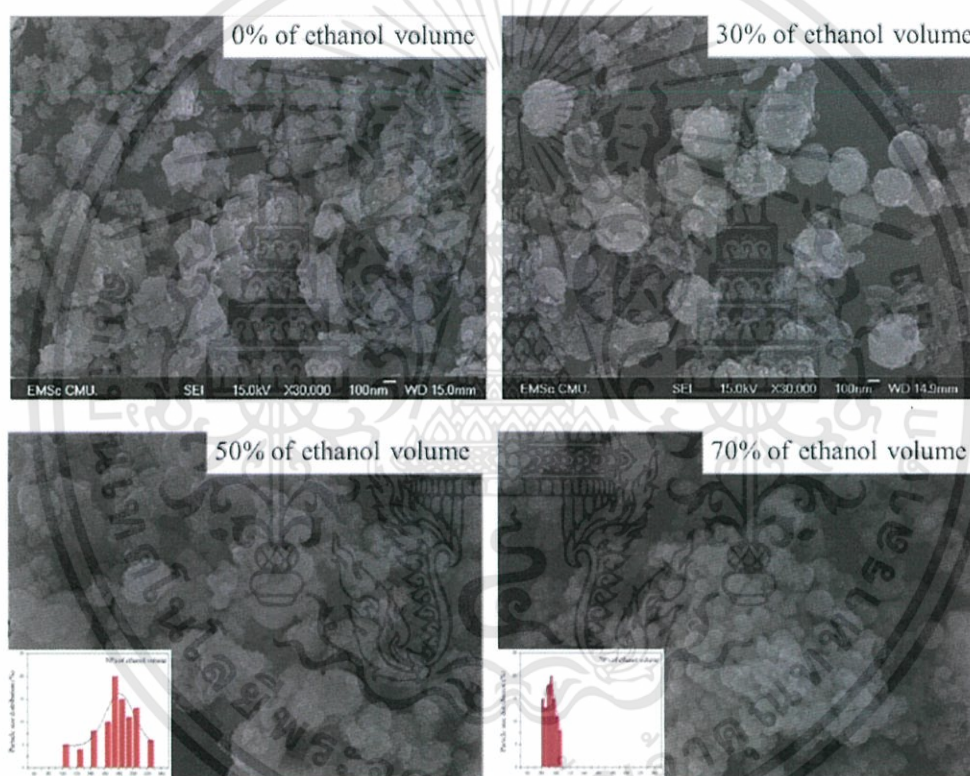
ในปี ค.ศ. 2012 phindle B.Khoza และคณะ นักวิจัยจากประเทศแอฟริกาใต้ [55] ได้ทำการสังเคราะห์ซิงค์ออกไซด์ (ZnO) ด้วยวิธีไมโครเวฟ (microwave) โดยใช้สารตั้งต้น ซิงค์ไนเตรท ($ZnNO_3 \cdot 6H_2O$) 0.3 โมลาร์ โซเดียมไฮดรอกไซด์ 0.3 โมลาร์ และไฮดรอกซีเดคซิโนอิก (HAD) 2.5 กรัม ที่อุณหภูมิ $120^{\circ}C$ เป็นเวลา 30 นาที ใช้เครื่องย่อยตัวอย่างอัตโนมัติ (microwave digestion) โดยทำการเปลี่ยนแปลงตัวทำละลายดังนี้ เอทานอล อะซิโตน และน้ำ พบว่าการใช้สารอินทรีย์เป็นตัวทำละลาย ZnO มีลักษณะสัณฐานวิทยาเป็นทรงกลมและแท่ง โดยอนุภาคของ ZnO ที่ใช้ตัวทำละลายเป็นเอทานอลมีขนาดอนุภาคเฉลี่ย 20-60 นาโนเมตร ที่ตัวทำละลายอะซิโตนมีขนาดอนุภาคเฉลี่ยอยู่ที่ 45-100 นาโนเมตร และเมื่อใช้น้ำเป็นตัวทำละลายพบว่ามีการรูปร่างลักษณะคล้ายดาว (star-shaped) ดังนั้นการเปลี่ยนตัวทำละลายส่งผลต่อการเปลี่ยนแปลงรูปร่างทางสัณฐานวิทยาของ ZnO ดังแสดงในรูปที่ 2.37



รูปที่ 2.37 แสดงรูปถ่ายลักษณะทางสัณฐานวิทยาด้วยกล้อง TEM ของ ZnO ด้วยวิธีการไมโครเวฟ (microwave) ที่ใช้ตัวทำละลายต่างกัน (a) เอทานอล (b) น้ำ และ (c),(d) อะซิโตน [55]

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

ในปี ค.ศ.2015 Thitirat Charoonsuk และคณะนักวิจัยจากประเทศไทย [56] สังเคราะห์ $BaZrO_3$ ด้วยวิธีโซโนเคมี (sonochemical) ใช้สารตั้งต้น $BaCl_2 \cdot 2H_2O$ และ $ZrOCl_2 \cdot 8H_2O$ ที่สัดส่วน Ba กับ Zr เท่ากับ 1:1 ที่ความเข้มข้น 0.01 โมลาร์ ผสมสารตั้งต้นด้วยการปั่นกวนที่อุณหภูมิห้องเป็นเวลา 20 นาที ทำการให้คลื่นอัลตราโซนิกที่ความถี่ 20 kHz เป็นเวลา 3 นาที จากนั้นเมื่อได้ตะกอนของผงผลึกทำการล้างผงผลึกด้วยน้ำและเอทานอลด้วยเครื่องหมุนเหวี่ยง โดยทำการศึกษาที่สัดส่วนของตัวทำละลายของน้ำและเอทานอล ดังนี้ 0 30 50 และ 70 เปอร์เซ็นต์ ที่มีผลต่อรูปร่างทางสัณฐานวิทยาของ $BaZrO_3$ พบว่า เมื่อสัดส่วนของเอทานอลเพิ่มสูงขึ้นจะทำให้สารละลายมีจุดเดือดของสาร ละลายลดต่ำลง เนื่องจากจุดเดือดของเอทานอล $78.3^\circ C$ ต่ำกว่าจุดเดือดของน้ำ $100^\circ C$ และระเหยตัวได้เร็วกว่า ทำให้มีความเข้มข้นของสารละลายสูงขึ้นเกิดการอิมิตัววดยิ่งของสารละลาย ทำให้ที่ความเข้มข้นเอทานอล 70 เปอร์เซ็นต์ เกิดการตกตะกอนของอนุภาคและเกิดนิวเคลียส (nuclei) ได้อนุภาคขนาดเล็กและมีการกระจายตัวของขนาดอนุภาคที่สม่ำเสมอกว่าสารละลายที่มีความเข้มข้นของเอทานอลต่ำ ดังแสดงในรูปที่ 2.38

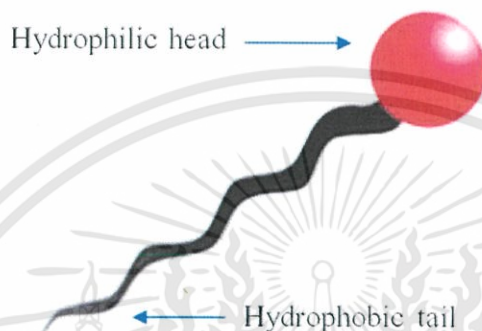


รูปที่ 2.38 แสดงรูปถ่ายลักษณะทางสัณฐานวิทยาด้วยกล้อง SEM ของ $BaZrO_3$ ที่สังเคราะห์ด้วยวิธีการโซโนเคมี (sonochemical) โดยเปลี่ยนแปลงความเข้มข้นของเอทานอล ดังนี้ 0 30 50 และ 70 เปอร์เซ็นต์ [56]

2.7.2 สารลดแรงตึงผิว (Surfactant)

สารลดแรงตึงผิว (surfactant) คือ สารที่มีคุณสมบัติในการรวมโมเลกุลให้น้ำหนักมากขึ้น เพื่อลดแรงเกาะหรือแรงตึงผิว (surfactant) ระหว่างกันของสารนั้น ๆ ซึ่งในโมเลกุล ประกอบด้วย 2 ส่วน ได้แก่ 1.ส่วนหัว เป็นส่วนที่มีขั้ว มีคุณสมบัติชอบน้ำ (hydrophilic head group) 2.ส่วนหางเป็นส่วนของโซ่ (long hydrocarbon) ไม่มีขั้ว และมีคุณสมบัติชอบไขมัน (hydrophobic tail) สามารถละลายได้ดี ดังเอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

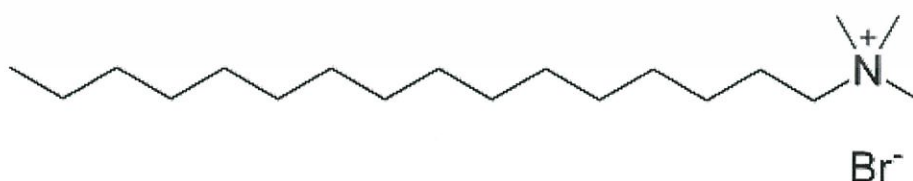
แสดงในรูปที่ 2.39 สำหรับสารประเภทไฮโดรคาร์บอน และสารไม่มีขั้ว (non-polar) สารลดแรงตึงผิวจะไปลดแรงตึงผิวของของเหลวเพื่อให้เกิดกระบวนการต่าง ๆ ง่ายขึ้น เช่น การเกิดฟอง การทำให้พื้นผิวเปียก ช่วยในกระบวนการทำความสะอาด และเพิ่มประสิทธิภาพของน้ำ ยาฆ่าเชื้อ เป็นต้น ในงานวิจัยนี้ได้ศึกษาผลของสารลดแรงตึงผิวที่มีผลต่อการสังเคราะห์แบเรียมโมลิบเดต (BaMoO_4) ซึ่งสารลดแรงตึงผิวที่เลือกนำมาศึกษา ได้แก่ เซททิลไตรเมทิลแอมโมเนียมโบรไมด์ (cetyltrimethyl ammonium bromide; CTAB) และ โซเดียมโดเดซิลซัลเฟต (sodium dodecyl sulphate; SDS)



รูปที่ 2.39 แสดงองค์ประกอบของสารลดแรงตึงผิว 1. ส่วนหัวเป็นส่วนที่มีขั้ว (hydrophilic head group) 2. ส่วนหางเป็นส่วนไม่มีขั้ว (hydrophobic tail group) [57]

2.4.2.1 เซททิลไตรเมทิลแอมโมเนียมโบรไมด์ (cetyltrimethyl ammonium bromide; CTAB)

เซททิลไตรเมทิลแอมโมเนียมโบรไมด์ (cetyltrimethyl ammonium bromide; CTAB) มีสูตรเคมี $\text{C}_{19}\text{H}_{42}\text{BrN}$ โครงสร้างของ CTAB ดังแสดงในรูปที่ 2.40 ซึ่งเป็นสารลดแรงตึงผิวประจุบวก (cationic surfactant) สารในกลุ่มนี้เมื่อละลายน้ำแล้วส่วนหัวจะเป็นประจุบวก นิยมใช้กันมากในอุตสาหกรรมสิ่งทอ โดยใช้เคลือบผ้า เพื่อให้ความลื่น สารจำพวกนี้ไม่มีความสามารถในการทำความสะอาด ไม่มีฟอง แต่สามารถเกาะเส้นผมและพื้นผิวได้ดี ให้ความลื่นจึงนิยมนำมาใช้ในครีมหวดผมหรือปรับผ้านุ่ม [57]

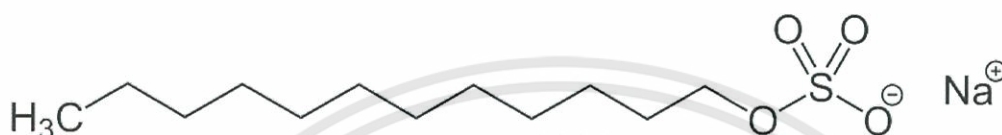


รูปที่ 2.40 โครงสร้างของ เซททิลไตรเมทิลแอมโมเนียมโบรไมด์ (cetyltrimethyl ammonium bromide; CTAB) [57]

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

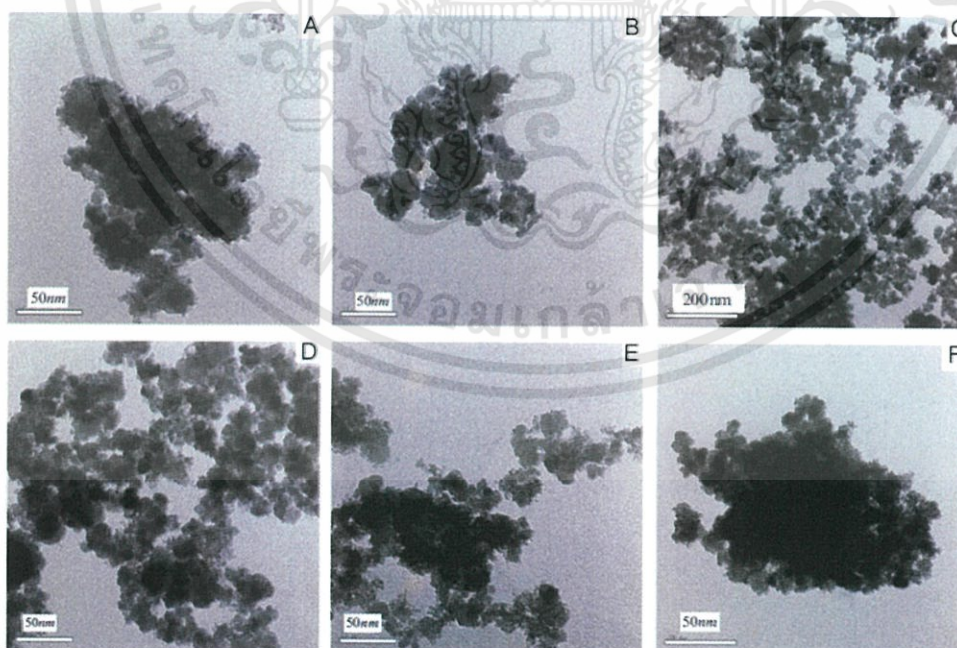
2.4.2.2 โซเดียมโดเดซิลซัลเฟต (sodium dodecyl sulphate; SDS)

โซเดียมโดเดซิลซัลเฟต (sodium dodecyl sulphate; SDS) มีสูตรเคมี $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{11}\text{SO}_4\text{Na}$ โครงสร้างของ SDS ดังแสดงในรูปที่ 2.41 เป็นสารลดแรงตึงผิวประจุลบ (anionic surfactant) สารนี้ เมื่อละลายน้ำแล้วจะแตกตัวและส่วนหัวจะมีประจุเป็นลบ สารจำพวกนี้นำมาใช้ในการทำผลิตภัณฑ์ทำความสะอาดต่างๆ เช่น น้ำยาล้างจาน ผงซักฟอก ตลอดจนผลิตภัณฑ์เครื่องสำอาง เช่น แชมพู ครีมอาบน้ำ ทั้งนี้ เพราะมีคุณสมบัติ ในการทำความสะอาดดี มีฟองมาก และละลายน้ำได้ดี [57]



รูปที่ 2.41 โครงสร้างของโซเดียมโดเดซิลซัลเฟต (sodium dodecyl sulphate; SDS) [57]

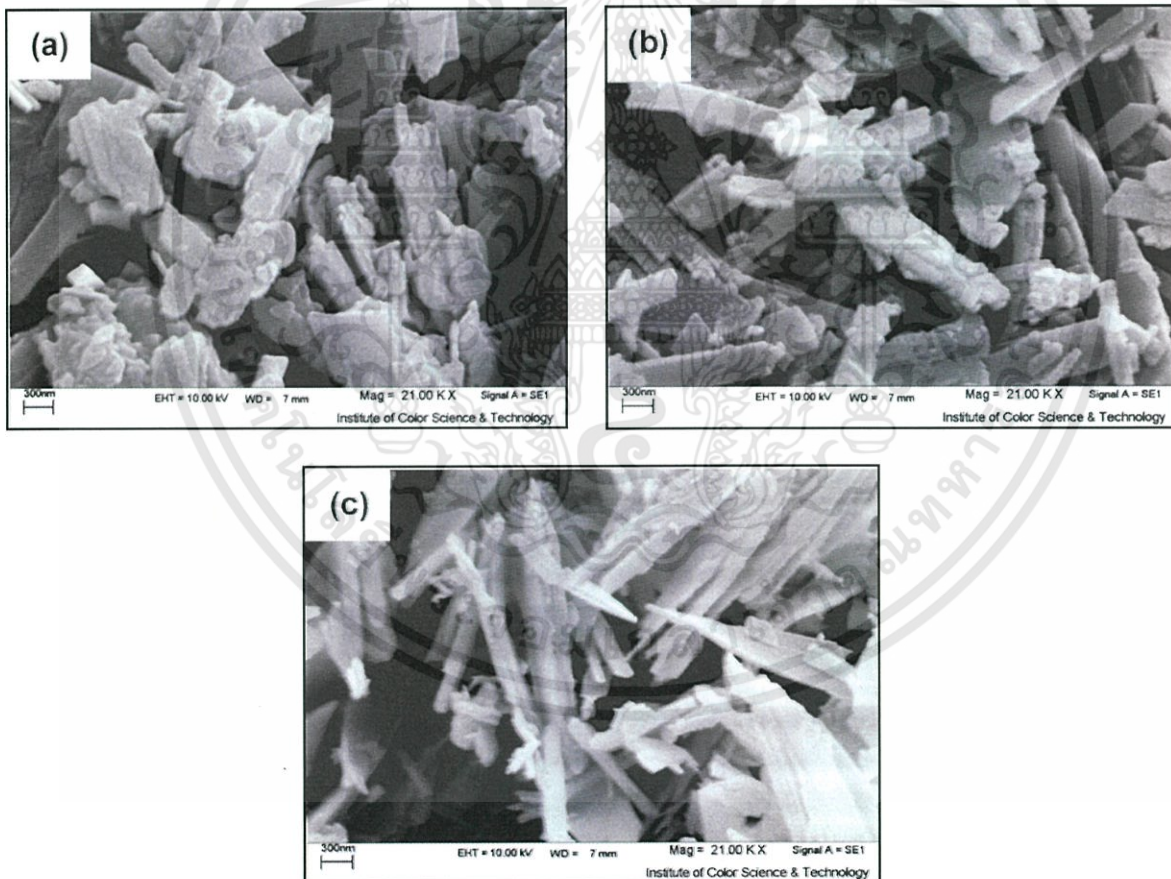
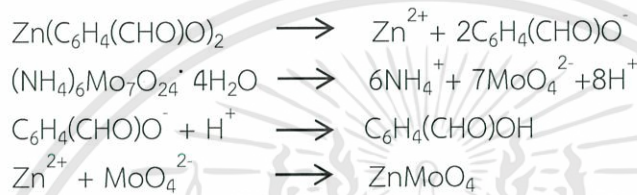
ปีค.ศ. 2015 Yunong Zhang และคณะนักวิจัยจากประเทศจีน [58] สังเคราะห์ MnFe_2O_4 ด้วยวิธีการตกตะกอนร่วม (co-precipitation) โดยงานวิจัยนี้ได้ศึกษาการเปลี่ยนแปลงความเข้มข้นของ CTAB ดังนี้ 0 0.2 0.5 0.8 และ 1.0 โมลาร์ มีผลต่อรูปร่างสัณฐานวิทยาของอนุภาค MnFe_2O_4 พบว่าความเข้มข้นของ CTAB ที่ 0.5 มีการกระจายตัวของอนุภาค MnFe_2O_4 สม่ำเสมอมากกว่าที่ความเข้มข้นอื่น ดังแสดงในรูปที่ 2.42 แสดงรูปถ่ายลักษณะทางสัณฐานวิทยาด้วยกล้อง TEM ของ MnFe_2O_4 ด้วยวิธีการตกตะกอนร่วมที่ความเข้มข้นของ CTAB ต่าง กัน



รูปที่ 2.42 แสดงรูปถ่ายลักษณะทางสัณฐานวิทยาด้วยกล้อง TEM ของ MnFe_2O_4 ด้วยวิธีการตกตะกอนร่วม (co-precipitation) ที่ความเข้มข้นของ CTAB ต่างกัน (a) 0 mM (b) 0.2 mM (c) 0.5 mM (d) 0.8 mM และ (e) 1.0 mM [58]

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

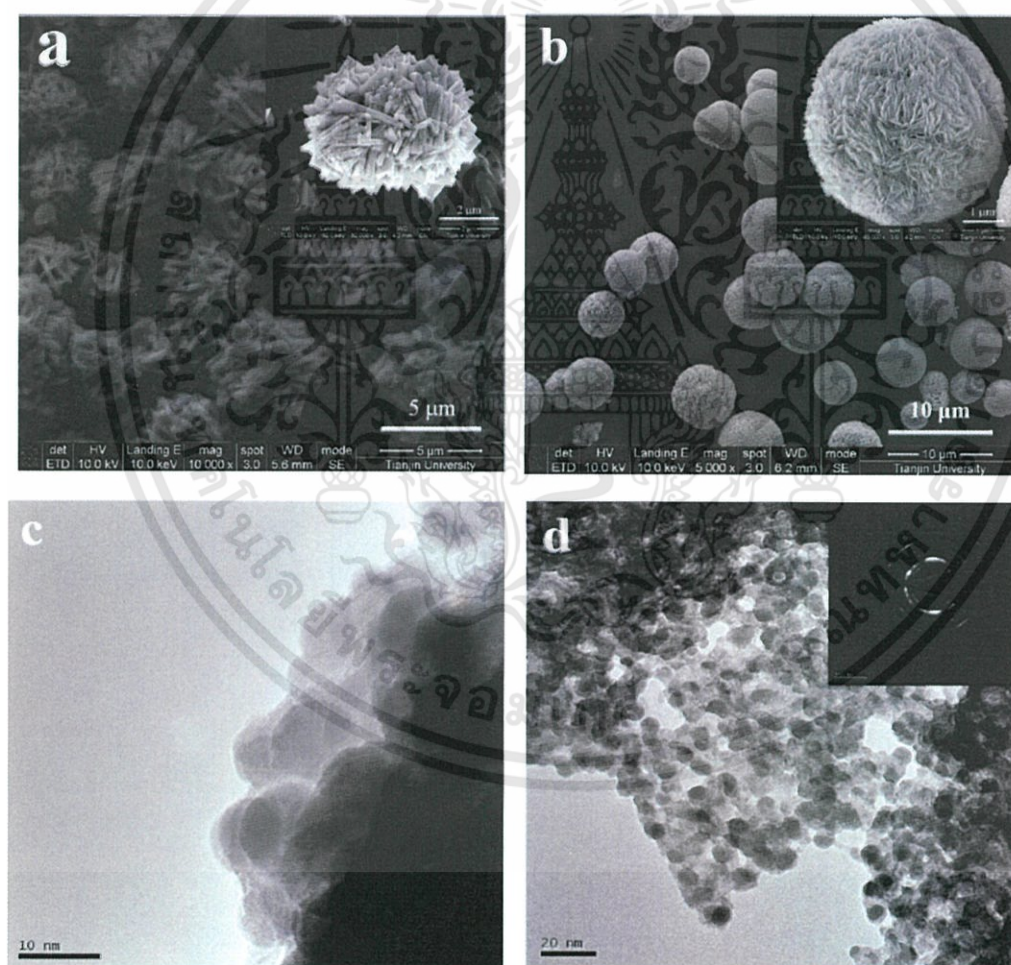
ในปี ค.ศ. 2015 Zahra Shahri และคณะ นักวิจัยจากประเทศอิหร่าน [59] ได้สังเคราะห์ $ZnMoO_4$ ด้วยวิธีการตกตะกอนจาก $Zn(sal)_2$ 0.1 กรัม กับ $(NH_4)_6Mo_7O_{24} \cdot 4H_2O$ 0.058 กรัม ในสารละลายน้ำปราศจากไอออนและเอทานอล 30 มิลลิลิตร โดยให้ความร้อนที่อุณหภูมิ $90^\circ C$ เป็นเวลา 120 นาที โดยไม่ปั่นกวน ล้างผงผลึกที่ได้ด้วยน้ำและเอทานอล จากนั้นอบผงผลึกที่อุณหภูมิ $60^\circ C$ งานวิจัยนี้ สารลดแรงตึงผิวต่างกัน 3 ชนิด ได้แก่ CTAB SDS และ PEG 600 เพื่อศึกษาการเปลี่ยนแปลงรูปร่างทางสัณฐานวิทยาของ $ZnMoO_4$ พบว่า การให้สารลดแรงตึงผิวทั้ง 3 ชนิด ให้ผลต่อการเปลี่ยนแปลงรูปร่างไม่ต่างกันและนอกจากนี้อนุภาคมีลักษณะไม่เป็นเนื้อเดียวกัน (inhomogeneous) ดังแสดงในรูปที่ 2.43 อาจเกิดซาลิไซลัลดีไฮด์ (salicylaldehyde) จาก $Zn(sal)_2$ ที่ใช้เป็นสารตั้งต้น ซึ่งเป็นสารอนินทรีย์ ทำหน้าที่เป็นสารคู่ควบ (coupling agent) ทำให้ปฏิกิริยาเกิด $ZnMoO_4$ ดังนี้



รูปที่ 2.43 แสดงรูปถ่ายลักษณะทางสัณฐานวิทยาด้วยกล้อง SEM ของ $ZnMoO_4$ ที่สังเคราะห์ด้วยวิธีการตกตะกอน (precipitation) ที่อุณหภูมิ $90^\circ C$ เป็นเวลา 2 ชั่วโมง ซึ่งเปลี่ยนแปลงสารลดแรงตึงผิว ดังนี้ (a) SDS (b) CTAB (c) PEG600 และ(d) ไม่ใช้สารลดแรงตึงผิว [59]

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

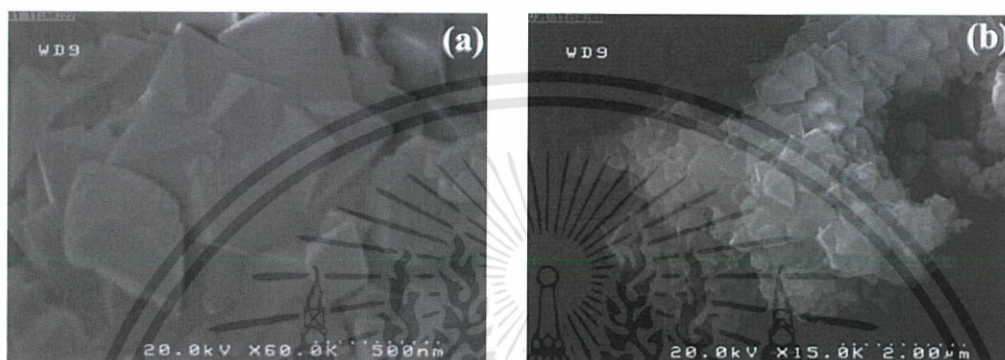
ในปี ค.ศ. 2016 Yang Zhao และคณะ นักวิจัยจากประเทศจีน [60] สังเคราะห์ BiOBr ด้วยวิธีโซลโวเทอร์มอล (solvothermal) โดยใช้สารตั้งต้น $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 5 มิลลิโมล และ KBr 5 มิลลิโมล สารตัวทำละลายเอทิลีนไกลคอล 20 มิลลิตร ทำการโซนิเคต (sonicated) จากนั้นเติม SDS 0.2 กรัม จากนั้นเทสารละลายลงในหม้อนึ่งความดัน (autoclave) ให้ความร้อนที่อุณหภูมิ 100°C เป็นเวลา 8 ชั่วโมง รอให้เย็นที่อุณหภูมิห้อง จากนั้นล้างผงผลึกด้วยน้ำปราศจากไอออน และเอทานอล งานวิจัยนี้ทำการเปรียบเทียบรูปร่างทางสัณฐานวิทยาของ BiOBr ที่ไม่ใช้ SDS และใช้ SDS พบว่า BiOBr ที่ไม่ใช้ SDS มีลักษณะคล้ายดอกไม้ (flower-like) เส้นผ่านศูนย์กลางของอนุภาคที่ 3-5 ไมครอน เกิดจากการรวมตัวของแท่งสี่เหลี่ยมที่มี 160 นาโนเมตร ดังแสดงในรูปที่ 2.44 (a) เมื่อเติมสารลดแรงตึงผิว SDS รูปร่างทางสัณฐานวิทยาของ BiOBr มีลักษณะเป็นทรงกลมขนาด 2-4 ไมครอน เกิดจากรวมกลุ่มของแผ่นนาโน (nanoflakes) ขนาดน้อยกว่า 25 นาโนเมตร ดังแสดงในรูปที่ 2.44 (b) สารลดแรงตึงผิว SDS เป็นปัจจัยที่ทำหน้าที่ควบคุมรูปร่างสัณฐานวิทยาของผงผลึกได้



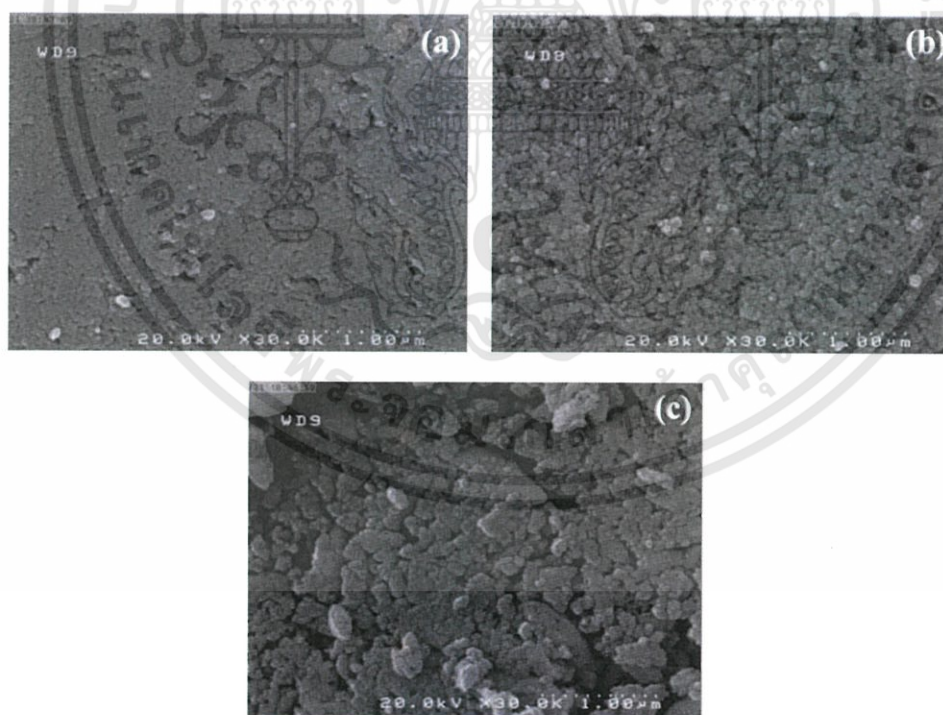
รูปที่ 2.44 แสดงรูปถ่ายลักษณะทางสัณฐานวิทยาด้วยกล้อง SEM ของ BiOBr ที่สังเคราะห์ด้วยวิธี โซลโวเทอร์มอล เปรียบเทียบสารลดแรงตึงผิว (surfactant) ดังนี้ (a) และ (b) ไม่มีสารลดแรงตึงผิว SDS (c) และ (d) มีสารลดแรงตึงผิว SDS [60]

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

ในปี ค.ศ. 2015 Marziyeh Ghaed-Amini และคณะ นักวิจัยจากประเทศอิหร่าน [61] ได้สังเคราะห์ CaMoO_4 ด้วยวิธีการตกตะกอนร่วม (co-precipitation) โดยใช้สารตั้งต้น $\text{Ca}(\text{Sal})_2$ และ $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24}\cdot 4\text{H}_2\text{O}$ ละลายที่อุณหภูมิ 50°C เป็นเวลา 2 ชั่วโมง รูปร่างสัณฐานวิทยาของ CaMoO_4 ที่ไม่ใช้สารลดแรงตึงผิวมีลักษณะเป็นโครงสร้างลักษณะคล้ายทรงแปดหน้า ดังแสดงในรูปที่ 2.45 แต่เมื่อใช้สารลดแรงตึงผิวที่ต่างกัน 3 ชนิด คือ PVP SDS และ CTAB พบว่าสารลดแรงตึงผิวทั้ง 3 ชนิด ทำหน้าที่เป็นสารคู่ควบ (coupling agent) ในการป้องกันการเติบโตโครงสร้างทรงแปดหน้าของอนุภาค CaMoO_4 ดังแสดงในรูปที่ 2.46



รูปที่ 2.45 แสดงรูปถ่ายลักษณะทางสัณฐานวิทยาด้วยกล้อง SEM ของ CaMoO_4 ที่สังเคราะห์ด้วยวิธีการตกตะกอนร่วม โดยไม่ใช้สารลดแรงตึงผิว [61]



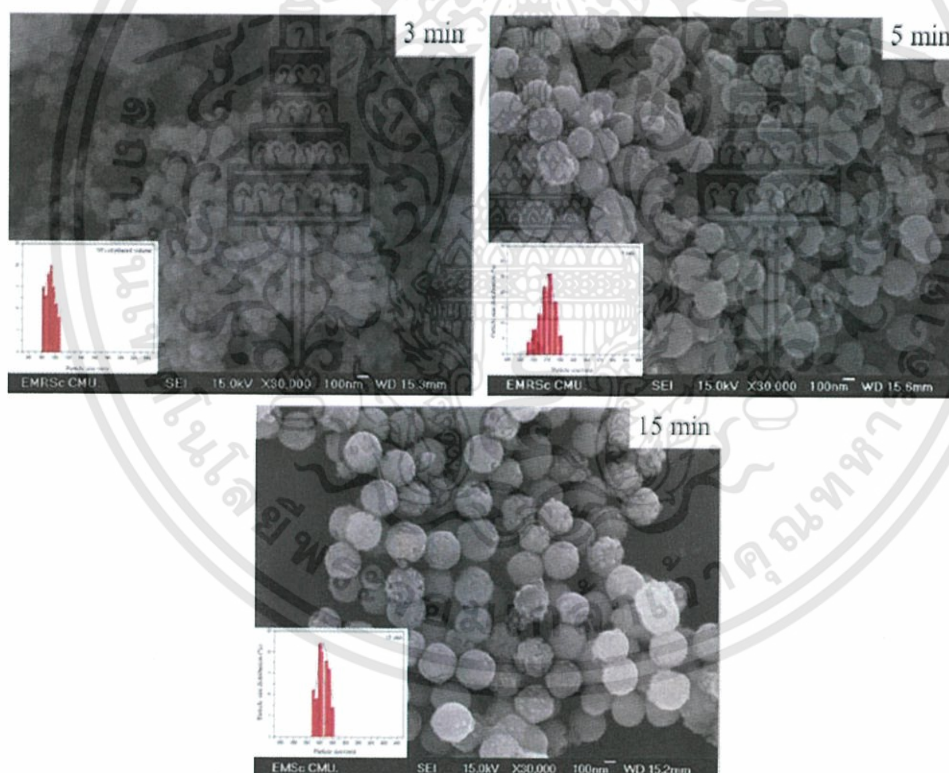
รูปที่ 2.46 แสดงรูปถ่ายลักษณะทางสัณฐานวิทยาด้วยกล้อง SEM ของ CaMoO_4 ที่สังเคราะห์ด้วยวิธีการตกตะกอนร่วม (co-precipitation) เปรียบเทียบสารลดแรงตึงผิว (surfactant) ดังนี้ (a) CTAB (b) PVP และ (c) SDS [61]

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

2.7.3 เวลา (Time)

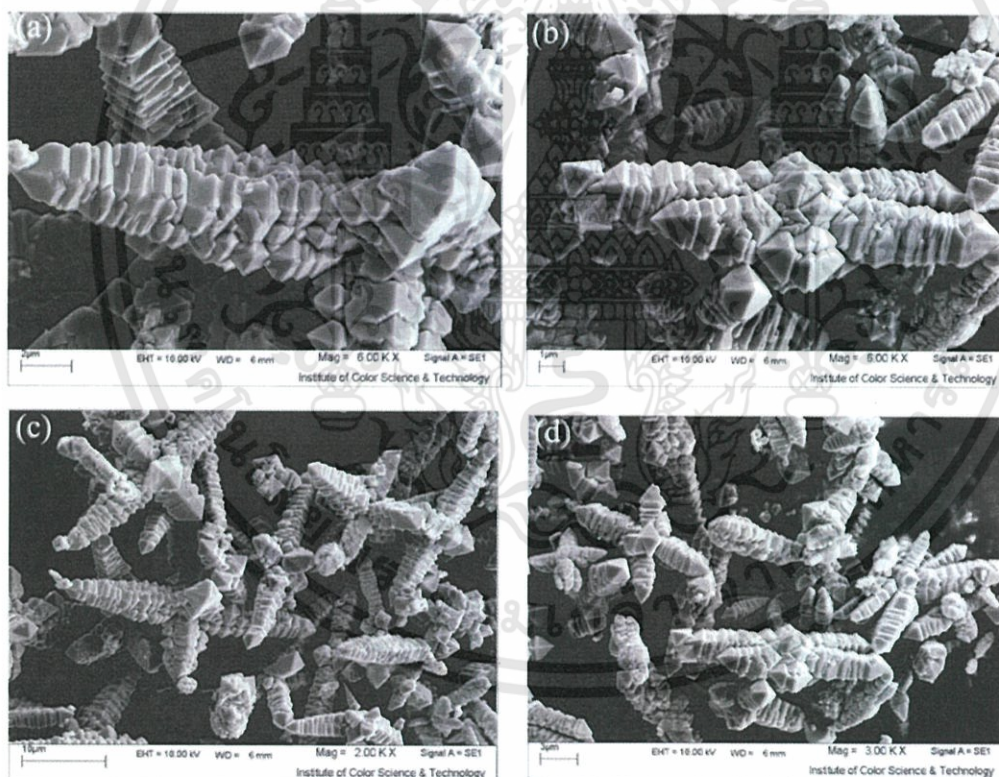
เวลาในการสังเคราะห์มักมีผลต่อรูปร่างทางสัณฐานวิทยาของผงผลึก ตัวอย่างเช่น เมื่อเวลาในการสังเคราะห์เพิ่มสูงขึ้น ทำให้เกรนมีเวลาในการเติบโตของเกรนเพิ่มสูงขึ้น (grain growth) ทำให้อนุภาคมีขนาดใหญ่ขึ้น ขนาดและรูปร่างอนุภาคที่เกิดขึ้นของผงผลึก มีอิทธิพลต่อสมบัติทางไฟฟ้า สมบัติทางแม่เหล็ก สมบัติเชิงแสง สมบัติเชิงกล และสมบัติเชิงเคมี ที่เปลี่ยนแปลงไปเช่นกัน ดังนั้นเวลาจึงเป็นอีกหนึ่งปัจจัยที่มีผลต่อการสังเคราะห์เพื่อให้ได้ผงผลึกที่มีสมบัติตามที่ต้องการเหมาะสมต่อการไปประยุกต์ใช้งาน

ในปี ค.ศ. 2015 Thitirat Charoonsuk และคณะ นักวิจัยจากประเทศไทย [56] BaZrO₃ ด้วยวิธีโซโนเคมี (sonochemical) ใช้สารตั้งต้น ได้แก่ BaCl₂·2H₂O และ ZrOCl₂·8H₂O ที่สัดส่วน Ba:Zr เท่ากับ 1:1 ที่ความเข้มข้น 0.01 โมลาร์ ที่สัดส่วนของตัวทำละลายเอทานอล 70% ผสมสารตั้งต้นด้วยการปั่นกวนที่อุณหภูมิห้องเป็นเวลา 20 นาที โดยให้คลื่นอัลตราโซนิกที่ความถี่ 20 kHz เป็น เวลาต่างกัน ดังนี้ 3 5 และ 15 นาที จากนั้นเมื่อได้ตะกอนของผงผลึกทำการล้างผงผลึกด้วยน้ำและ เอทานอลด้วยเครื่องหมุนเหวี่ยง โดยทำการศึกษาเวลาที่มีผลต่อรูปร่างทางสัณฐานวิทยาของ BaZrO₃ พบว่าเมื่อเวลาเพิ่มขึ้นทำให้นิวเคลียสเติบโตเป็นนิวเคลียสที่มีขนาดใหญ่ขึ้นจนกลายเป็นอนุภาคคอลลอยด์และที่เวลา 10 นาที BaZrO₃ รูปร่างทรงกลมสมบูรณ์ที่สุด ดังนั้นเวลามีผลรูปร่างทางสัณฐานวิทยา ดังแสดงในรูปที่ 2.47

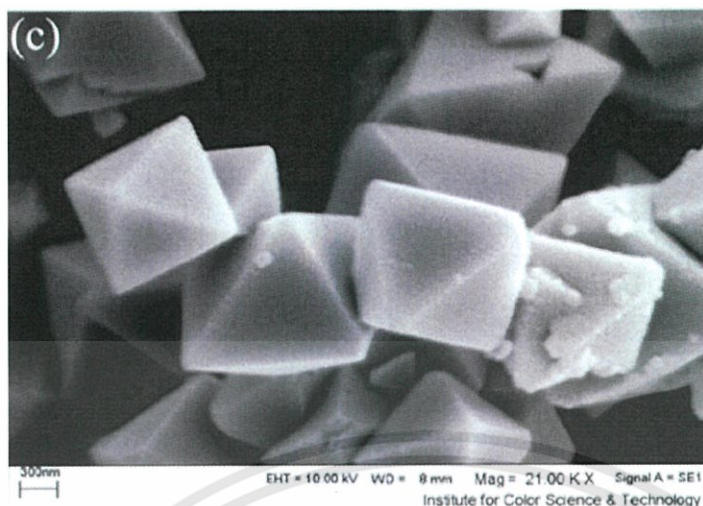


รูปที่ 2.47 แสดงรูปถ่ายลักษณะทางสัณฐานวิทยาด้วยกล้อง SEM ของ BaZrO₃ ที่สังเคราะห์ด้วยวิธีโซโนเคมี (sonochemical) ที่ใช้เวลาในการสังเคราะห์ต่างกัน ดังนี้ (a) 3 นาที (b) 5 นาที (c) 15 นาที

ในปี ค.ศ. 2016 Zahra Shahri และคณะ นักวิจัยจากประเทศอิหร่าน [62] สังเคราะห์ CdMoO_4 ด้วยวิธีการสังเคราะห์การตกตะกอนร่วม (co-precipitation) ด้วยสารตั้งต้น $\text{Cd}(\text{Sal})_2$ กับ $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24}\cdot 4\text{H}_2\text{O}$ ให้สารละลายน้ำปราศจากไอออน ที่อุณหภูมิ 70°C เป็นเวลา 2 ชั่วโมง จะเกิดตะกอนของผงผลึกจากนั้นล้างผงผลึกด้วยน้ำปราศจากไอออนและเมทานอล นำผงผลึกที่ได้อบที่อุณหภูมิ 60°C ใช้เวลาในการสังเคราะห์ที่แตกต่างกัน ดังนี้ 0 1 และ 2 ชั่วโมง พบว่าที่เวลา 0 ชั่วโมง CdMoO_4 มีลักษณะรูปร่างทางสัณฐานวิทยาเกิดการต่อของนาโนเดนไดรต์ (nanodendrite) เป็นแขนที่เกือบสมมาตร ทำให้อนุภาคของ CdMoO_4 คล้ายดาว (star-like) ดังแสดงในรูปที่ 2.48 (a) และ (c) เมื่อเพิ่มเวลาในการสังเคราะห์ เป็น 1 ชั่วโมง CdMoO_4 มีลักษณะรูปร่างทางสัณฐานวิทยาแขนของนาโนเดนไดรต์ (nanodendrite) ที่ต่อกันเป็นรูปคล้ายดาว (star-like) มีขนาดสั้นลง เนื่องจากเริ่มเกิดการแตกหักของแขนนาโนเดนไดรต์ ดังแสดงในรูปที่ 2.48 (b) และ (d) และ ที่เวลา 2 ชั่วโมง CdMoO_4 มีลักษณะรูปร่างทางสัณฐานวิทยาเป็นทรงแปดหน้า (octahedral) การเปลี่ยนแปลงเวลาในการสังเคราะห์มีผลต่อการเปลี่ยนแปลงรูปร่างของ CdMoO_4 เนื่องจากการสังเคราะห์ภายในเวลาที่รวดเร็วทำให้เกิดโครงสร้างที่ไม่สมบูรณ์คือโครงสร้างคล้ายดาว (star-like) และมีรูปร่างที่ไม่เสถียรแต่เมื่อเพิ่มเวลาเป็น 2 ชั่วโมง ทำให้ CdMoO_4 เกิดโครงสร้างที่สมบูรณ์เป็นโครงสร้างทรงแปดหน้า (octahedral) ดังแสดงในรูปที่ 2.49



รูปที่ 2.48 แสดงรูปถ่ายลักษณะทางสัณฐานวิทยาด้วยกล้อง SEM ของ CdMoO_4 ที่สังเคราะห์ด้วยวิธีการตกตะกอนร่วม (co-precipitation) ที่ใช้เวลาในการสังเคราะห์ต่างกัน ดังนี้ (a) (c) 0 ชั่วโมง และ (b) (d) 1 ชั่วโมง [62]



รูปที่ 2.49 แสดงรูปถ่ายลักษณะทางสัณฐานวิทยาด้วยกล้อง SEM ของ CdMoO_4 ที่สังเคราะห์ด้วยวิธีการตกตะกอนร่วม (co-precipitation) ที่ใช้เวลาในการสังเคราะห์ 2 ชั่วโมง [62]

2.8 เครื่องมือวิเคราะห์สมบัติเฉพาะทาง

2.8.1 เครื่องฟูเรียรทรานสฟอร์มอินฟราเรด (Fourier Transform Infrared Spectroscopy; FTIR)

หลักการพื้นฐานของเครื่องฟูเรียรทรานสฟอร์มอินฟราเรด (fourier transform infrared spectroscopy; FTIR) เป็นหนึ่งในเทคนิคที่มีประสิทธิภาพในการจำแนกประเภทของสารอินทรีย์ สารอนินทรีย์ และพอลิเมอร์โมเลกุล รวมถึงสามารถบอกถึงปริมาณองค์ประกอบที่มีอยู่ในโมเลกุลของสารผสม ตัวอย่างที่ไม่ทราบชนิด และมีความไว ใ้ช้ระยะเวลาในการตรวจสอบน้อยกว่าเทคนิคอื่นๆ โดยทำการตรวจวัดการดูดกลืนรังสีอินฟราเรดของตัวอย่างที่มีความถี่ต่าง ๆ ซึ่งเป็นลักษณะเฉพาะของแต่ละพันธะ หรืออาจเรียกว่าเป็นลายพิมพ์โมเลกุล ส่วนประกอบในระบบ FTIR มีส่วนประกอบหลักด้วยกัน 3 ส่วน คือ แหล่งกำเนิดรังสี อินเตอร์เฟอโรมิเตอร์ (interferometer) และเครื่องตรวจวัด โดยใช้แหล่งกำเนิดรังสีที่มีระบบระบายความร้อนด้วยน้ำซึ่งจะให้กำลังและความเสถียรมากกว่า แหล่งกำเนิดทั่วไป สำหรับตัวแยกรังสีของ FTIR จะเป็นอินเตอร์เฟอโรมิเตอร์ (interferometer) โดยจะแยกลำรังสีออก ทำให้เกิดผลต่างระยะทาง (path difference) ระหว่างลำแสงและทำการรวมสัญญาณการแทรกสอดซึ่งเป็นฟังก์ชันกับผลต่างระยะทาง (path difference)

การทำงานของเครื่องฟูเรียรทรานสฟอร์มอินฟราเรด (fourier transform infrared spectroscopy; FTIR) รังสีอินฟราเรดจากแหล่งกำเนิดจะถูกฉายไปยังอินเตอร์เฟอโรเมทรี (interferometer) ซึ่งตัวที่นิยมใช้ คือ อินเตอร์เฟอโรเมทรีแบบไมเคิลสัน (michelson interferometer) ซึ่งจะประกอบด้วยกระจกที่สามารถเคลื่อนที่ได้ กระจกที่ตรึงอยู่กับที่โดยทั้งสองตั้งฉากกันและตัวแยกแสงซึ่งเป็นอุปกรณ์กึ่งสะท้อนแสง โดยส่วนใหญ่ทำมาจากการนำฟิล์มบางของเจอร์มาเนียม (Ge) วางลงบนโพแทสเซียมโบรไมด์ (KBr) ที่ตัวแยกแสงลำรังสีครึ่งหนึ่งจะทะลุผ่านไปยังกระจกที่ตรึงอยู่กับที่และอีกครึ่งหนึ่งจะสะท้อนไปยังกระจกที่สามารถเคลื่อนที่ได้ หลังจากนั้นลำรังสีก็จะสะท้อนจากกระจกกลับมารวมกันที่ตัวแยกแสง เกิดการแทรกสอด

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

สอดขึ้น หลังจากนั้นลำรังสีก็จะผานไปยังตัวอย่าง และในที่สุดก็จะตกลงบนเครื่องตรวจวัดผลต่างระยะทาง (path difference) ระหว่างลำรังสีที่ถูกแยกออกเกิดขึ้นจากระยะทางสัมพัทธ์ระหว่างกระจกทั้งสอง ถ้าแขนยึดกระจกทั้งสองข้างของอินเตอร์เฟอโรเมทรี (interferometer) ยาวเท่ากันลำรังสีทั้งสองก็จะเดินทางด้วยระยะทางที่ เท่ากันมีเฟสตรงกันทำให้สัญญาณที่ไปถึงเครื่องตรวจวัดมีค่ามากที่สุดเมื่อกระจกเคลื่อนที่เป็นระยะทาง $\lambda / 4$ ระยะทางเดินของรังสีจะเปลี่ยนเป็น $\lambda / 2$ รังสีทั้งสองมีเฟสต่างกัน 180 องศา การแทรกสอดจะอยู่ในตำแหน่งหัก ล่างเมื่อเคลื่อนกระจกเป็นระยะทางอีก $\lambda / 4$ ระยะทางเดินของรังสีจะเปลี่ยนเป็น λ รังสีทั้งสองลำจะกลับมามีเฟสตรงกัน เมื่อกระจกเคลื่อนที่ด้วยความเร็วคงที่ ความเข้มของสัญญาณที่เครื่องตรวจวัดได้จะมีลักษณะของอินเตอร์เฟอโรแกรม (interferogram) เป็นรูปคลื่นแบบไซน์ (sine) โดยจะพล็อตระหว่างการตอบสนองที่เครื่องตรวจวัดบันทึกได้และเวลาที่กระจกมีการเคลื่อนที่ ถ้าวอยางเกิดการดูดกลืนรังสีที่ค่าความถี่นี้ขนาดของแอมพลิจูดจะลดลงโดยสัมพันธ์กับปริมาณของตัวอย่าง หลังจากนั้นใช้ฟูเรียร์ทรานฟอร์ม (fourier transform) ซึ่งเป็นฟังก์ชันทางคณิตศาสตร์ในการแปลงผลที่ได้ขึ้นกับเวลา ใหญ่กลายเป็นค่าความเข้มกับความถี่

ข้อดี-ข้อจำกัดเครื่องฟูเรียร์ทรานสฟอร์มอินฟราเรด (fourier transform infrared spectroscopy; FTIR) ให้ผลการวิเคราะห์ที่รวดเร็วและมีความไวสูง โดยส่วนใหญ่จะใช้เวลาในการวิเคราะห์ประมาณ 1-5 นาที โดยมีอัตราส่วนของสัญญาณต่อสัญญาณรบกวน (signal-to-noise; S/N) ต่ำ อัตรา S/N จะแปรผันกับรากที่สองของปริมาณสัญญาณที่ตรวจวัดได้ทั้งหมด ความไวของเครื่องตรวจวัดสามารถเพิ่มขึ้นได้ด้วยการเพิ่ม S/N ร่วมกับการเพิ่มจำนวนรอบของสแกน นอกจากนี้ FTIR ยังให้ ประสิทธิภาพในการแยกสูงรวมทั้งมีความถูกต้องไม่ต่ำกว่า 0.01 cm^{-1} มีกลไกการทำงานที่ง่าย แต่ FTIR มีข้อจำกัดในการเตรียมตัวอย่างบางเทคนิคที่ต้องใช้สารละลายที่ยอมให้รังสีทะลุผ่านและตัว- อย่างจะต้องตอบสนองในช่วงอินฟราเรด นอกจากนี้เครื่องมือที่ใหม่มีราคาค่อนข้างสูง และมีค่าใช้จ่ายในการบำรุงรักษาสูง [63]

2.5.2 เครื่องวิเคราะห์การเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ หรือ X-ray Diffractometer (XRD)

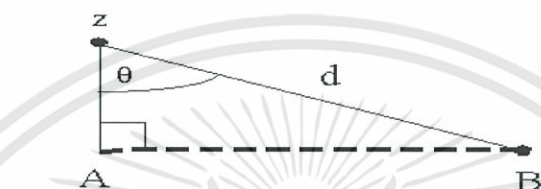
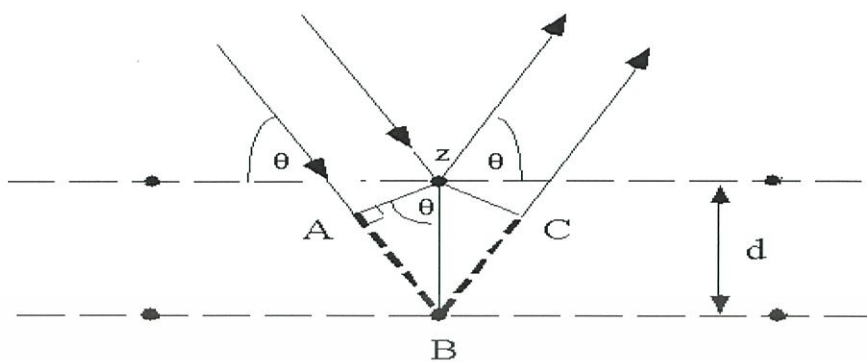
เทคนิคการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ (x-ray diffraction; XRD) เป็นเทคนิควิเคราะห์เชิงคุณภาพ ใช้วิเคราะห์หาลักษณะประกอบของธาตุต่างๆในสารตัวอย่างเพื่อศึกษาเกี่ยวกับโครงสร้าง หรือเฟสของผลึก ดังนั้นสารตัวอย่างต้องมีโครงสร้างที่มีรูปผลึกหรือโครงสร้างแบบสัณฐาน (crystalline) เช่น ดิน หิน แร่ปูนซีเมนต์ เซรามิก โลหะ และพอลิเมอร์บางชนิด [64]

เทคนิคการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ (x-ray diffraction; XRD) อาศัยหลักการเลี้ยวเบนของ รังสีเอกซ์ ซึ่งเป็นคลื่นแม่เหล็กไฟฟ้าที่มีความยาวคลื่นสั้น พลังงานมาก มีอำนาจทะลุทะลวงสูง เมื่อดำรังสีตกกระทบวัตถุหรืออนุภาคจะเกิดการสะท้อนของลำรังสีที่สัมพันธ์กับระนาบของอนุภาคเท่ากับมุมของลำรังสีตกกระทบ แล้วทำการวัดค่าความเข้มของรังสีสะท้อนที่มุมต่าง ๆ เปรียบเทียบกับข้อมูลมาตรฐานที่ตรวจวัด โดยองค์กร JCPDs (joint committee on powder diffraction standard) เนื่องจากสารประกอบแต่ละชนิดมีรูปแบบโครงสร้างผลึกแตกต่างกัน ระยะห่างระหว่างระนาบของอะตอมที่จัดเรียงกันก็แตกต่างกัน สารประกอบแต่ละชนิดจึงมีรูปแบบ (XRD pattern) เฉพาะตัว

ในปี ค.ศ.1912 W.H. Bragg และ W.L. Bragg ได้เสนอแนวคิดที่ว่าเมื่อรังสีเอกซ์ตกกระทบระนาบของอะตอมภายในผลึกที่มุมตกกระทบ (θ) รังสีเอกซ์จะเกิดการสะท้อนกลับที่มุมสะท้อน (θ) เช่นกัน ดังที่แสดงในรูป 2.50 ซึ่งความสัมพันธ์ของค่าตัวแปรต่าง ๆ ดังสมการ 2.1

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

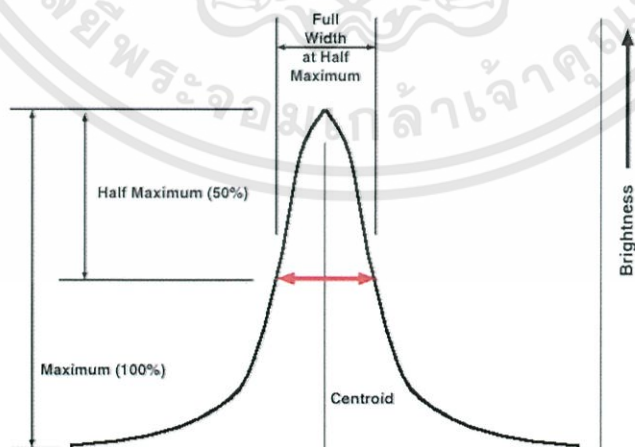
เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้



รูปที่ 2.50 กฎของแบรกก์ (Bragg's law) [65]

นอกจากประโยชน์ในการวิเคราะห์เชิงคุณภาพแล้ว XRD ยังสามารถใช้วิเคราะห์เชิงปริมาณได้อีกด้วย โดยใช้สมการเชอร์เรอร์ (Scherrer equation) ดังสมการ 2.2 ในการหาขนาดอนุภาคของวัสดุและสามารถหาความกว้างที่ครึ่งหนึ่งของค่ามากที่สุด (full width at half maximum, FWHM) ดังที่แสดงในรูป 2.51

$$D_{hkl} = \frac{K\lambda}{\beta \cos\theta} \quad (2.2)$$



รูปที่ 2.51 ความกว้างที่ครึ่งหนึ่งของค่ามากที่สุด (full width at half maximum, FWHM) [66]

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้าไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

เมื่อ	D_{hkl}	เป็นขนาดเฉลี่ยของผลึก (average crystallite size, Angstrom)
	K	เป็นค่าคงที่ ในช่วง 0.87-1 (scherrer constant in the range of 0.87-1)
	λ	เป็นความยาวคลื่นของรังสีเอ็กซ์ (wavelength of X-ray, Angstrom)
	θ	เป็นมุมที่คลื่นทำกับระนาบของผิวตัวอย่าง (diffraction angle, radian)
	β	เป็นความกว้างที่ครึ่งหนึ่งของค่ามากที่สุด (full width at half maximum (FWHM) of intensity)

2.7.3 วิเคราะห์ด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด (Scanning Electron Microscope; SEM)

เป็นกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนที่ใช้ศึกษารายละเอียดของพื้นผิวของตัวอย่าง เช่น ลักษณะพื้น ผิว ด้านนอกของเนื้อเยื่อและเซลล์หน้าตัดของโลหะและวัสดุ เป็นต้น การสร้างภาพทำได้โดยการตรวจ วัด อิเล็กตรอนที่สะท้อนจากผิวหน้าของตัวอย่าง ซึ่งภาพที่ได้จากกล้องจุลทรรศน์ชนิดนี้จะเป็นภาพสามมิติ นอกจากนี้ยังสามารถดัดแปลงโดยต่อเติมอุปกรณ์อื่น ๆ เพื่อให้มีการแสดงผลในรูปแบบต่าง ๆ ได้ เช่น การ วิเคราะห์ธาตุ การคำนวณหามวลและปริมาตร ซึ่งกล้องจุลทรรศน์แบบนี้เหมาะสำหรับการเรียนการสอน และการวิจัยพื้นฐาน

2.7.3.1 หลักการทำงาน

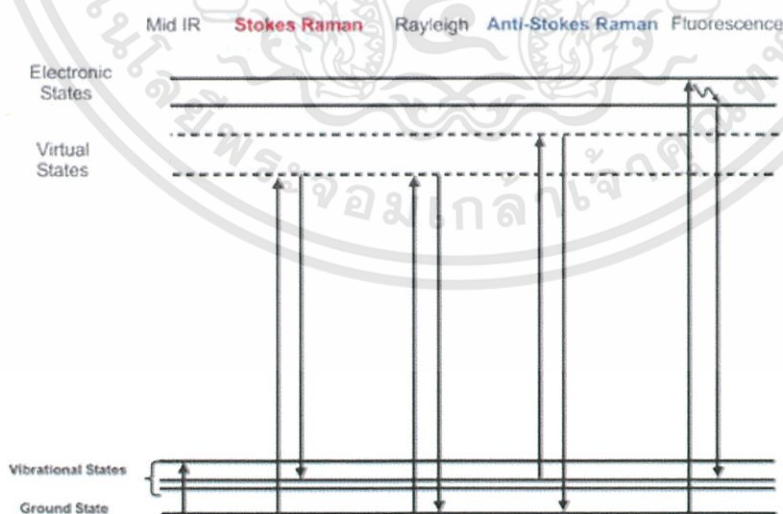
กล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด (SEM) มีระบบการทำงานเหมือนกับแบบส่องผ่าน แต่มี สิ่งที่แตกต่างกันคือระบบภาพและแสดงผล โดยภาพที่ได้จะถูกส่งสัญญาณเพื่อไปขยาย แล้วจึงแปลภาพบนจอ CRT (cathode ray tube) คอลัมน์ของ SEM จะประกอบด้วยปืนอิเล็กตรอน และคอน-เดนเซอร์เลนส์ ลำ อิเล็กตรอนที่ผ่านเลนส์ใกล้วัตถุ (objective lens) ไปตกลงบนตัวอย่างนั้นสามารถที่จะบังคับทิศทาง การ เคลื่อนที่ไปบนผิวตัวอย่างได้ด้วย และมีเครื่องสแกน (scanning generator) อยู่ระหว่างคอนเดนเซอร์เลนส์ ตัวสุดท้ายเลนส์ใกล้วัตถุ (objective lens) ลำอิเล็กตรอนนี้เป็นอิเล็ก-ตรอนปฐมภูมิ (primary electron) โดยจะถูกโฟกัสลงบนตัวอย่างทำให้เกิดการชนแบบไม่ยืดหยุ่นกับอะตอมของตัวอย่างส่งผลให้เกิด อิเล็กตรอนชุดที่สอง เรียกว่า อิเล็กตรอนทุติยภูมิ (secondary elec- tron) และถูกรวบรวมด้วยตัวเก็บ อิเล็กตรอน (electron collector) ซึ่งจะถูกนำไปขยายและแปล สัญญาณให้เกิดเป็นภาพบนจอ CRT ซึ่ง สามารถดูได้ด้วยตาเปล่าหรือบันทึกไว้บนฟิล์ม ความสว่างของภาพขึ้นอยู่กับพื้นผิวของตัวอย่าง ถ้าพื้นผิว ของตัวอย่างมีความราบเรียบภาพที่ได้จะสว่างน้อยกว่าพื้น ผิวที่ขรุขระ นอกจากนี้ที่เลนส์ใกล้วัตถุ (objective lens) จะมีช่องเปิดแอฟเพอร์เจอร์ (aperture) เช่นกันเพื่อช่วยเพิ่มความลึกของภาพ SEM นี้ อาจติดตั้งและต่อเติมอุปกรณ์พิเศษเพื่อใช้ตรวจสอบตัว อย่างได้หลายรูปแบบ เช่น การใช้ตัวตรวจวัด อิเล็กตรอนที่กระเจิงกลับ (backscattered electron detector) อิเล็กตรอนที่เกิดการสะท้อนกลับหมดจะ ช่วยในการบอกรายละเอียดของรูปร่าง และองค์-ประกอบของตัวอย่างในส่วนที่ลึกเกินกว่าที่อิเล็กตรอน ทุติยภูมิทำการตรวจสอบได้ หรือ ทำการติดตั้งระบบ EDS เพื่อหาปริมาณและคุณภาพของโมเลกุลของธาตุ เป็นต้น [67]

2.7.4 การวิเคราะห์ด้วยรามานสเปกโตรสโคปี (Raman Spectroscopy)

รามานสเปกโตรสโคปี (raman spectroscopy) เป็นเครื่องมือที่ใช้หาโครงสร้างของวัสดุจากการวัดสเปกตรัมที่เลื่อนไปของ raman shift และตำแหน่งของสเปกตรัม ซึ่งสัมพันธ์กับลักษณะพันธะของชิ้นงานที่นำมาวัด โดยสารแต่ละชนิดจะมีสเปกตรัมเฉพาะของแต่ละสารที่แตกต่างกัน มีหลักการที่สำคัญ คือ การใช้การกระเจิงไม่ยืดหยุ่น (raman scattering) และการสั่นของโครงสร้าง

2.7.4.1 หลักการทำงาน

เมื่อลำแสงที่มีความเข้มสูงผ่านเข้าไปยังตัวกลางโปร่งใส แสงส่วนใหญ่จะผ่านทะลุไปได้แต่จะมีแสงส่วนน้อยเกิดการกระเจิงไปทุกทิศทาง และเกิดการชนแบบยืดหยุ่น (elastic collision) หรือแบบไม่ยืดหยุ่น (inelastic collision) กับโมเลกุลของสาร เมื่อโฟตอนผ่านเข้าไปในโมเลกุลสารจะมีการดูดกลืนพลังงานเข้าไป ซึ่งพลังงานที่เหลือจะให้อิเล็กตรอนออกมา ลักษณะสเปกตรัมจะเป็นพีคแหลม โดยส่วนใหญ่โฟตอนที่กระเจิงออกมาจะมีความยาวคลื่นเดียวกันกับความยาวคลื่นที่ตกกระทบ เรียกส่วนนี้ว่า การกระเจิงแสงแบบเรย์ไล (rayleigh scatter) ซึ่งอิเล็กตรอนจะกลับสู่ระดับพลังงานเดิม ก่อนที่จะได้รับการกระตุ้นจากโฟตอน แต่มีโฟตอนบางส่วนประมาณ 1 ใน 10⁷ ที่กระเจิงออกมาที่มีความยาวคลื่นเปลี่ยนไป โฟตอนที่มีความยาวคลื่นเปลี่ยนไปนี้ เรียกว่า การกระเจิงแสงแบบรามาน (raman scatter) โฟตอนที่เป็นการกระเจิงแสงแบบรามานนี้ส่วนใหญ่จะมีความยาวคลื่นมากกว่า ความยาวคลื่นของโฟตอนที่ตกกระทบ (stokes shift) แต่ก็มีส่วนน้อยที่มีความยาวคลื่นน้อยกว่าความยาวคลื่นของโฟตอนที่ตกกระทบ (anti-stokes shift) ซึ่งการกระเจิงแบบรามานทั้งสองแบบ อิเล็กตรอนจะไม่ได้กลับมาสู่ระดับพลังงานเดิม การกระเจิงแบบสโตกรามาน (stokes raman scattering) ระดับพลังงานสุดท้ายของอิเล็กตรอนจะสูงกว่าระดับพลังงานเริ่มต้น ส่วนการกระเจิงแบบแอนติสโตกรามาน (anti-stokes raman scattering) ระดับพลังงานสุดท้ายของอิเล็กตรอนจะมีพลังงานต่ำกว่าระดับพลังงานเริ่มต้น และการกระเจิงแบบสโตกรามานจะมีปริมาณมากกว่าการกระเจิงแบบแอนติสโตกรามาน ดังแสดงในรูปที่ 2.52



รูปที่ 2.52 แสดงระดับพลังงานของการกระเจิงแบบสโตกรามาน การกระเจิงแบบเรย์ไล และการกระเจิงแบบแอนติสโตกรามาน [67]

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

จากรูปที่ 2.52 แสดงระดับพลังงานของการกระเจิงแบบสโตกรามาน การกระเจิงแบบเรย์ไลด์ และการกระเจิงแบบแอนติสโตกรามาน แต่ละกรณีโฟตอนที่ตกกระทบจะกระตุ้นอิเล็กตรอนให้ขึ้นไปอยู่ในระดับพลังงานที่สูงกว่า (virtual state) และเมื่ออิเล็กตรอนกลับสู่ระดับพลังงานที่ต่ำกว่า ก็จะปล่อยโฟตอนออกมา [67]

2.7.5 การวิเคราะห์ด้วยอัลตราไวโอเลต-วิสิเบิลสเปกโทสโคปี (ultraviolet-visible spectroscopy; UV-Vis)

2.7.5.1 หลักการทำงาน

อัลตราไวโอเลต วิสิเบิล สเปกโทสโคปี เป็นเครื่องมือที่ใช้ในการตรวจวัดปริมาณแสงและค่าความเข้มแสง (intensity) ในช่วงรังสียูวีและช่วงแสงขาวที่ทะลุผ่านหรือถูกดูดกลืนโดยตัวอย่างที่วางอยู่ในเครื่องมือ โดยที่ความยาวคลื่นแสงจะมีความสัมพันธ์กับปริมาณและชนิดของสารที่อยู่ในตัวอย่าง ซึ่งส่วนใหญ่จะเป็นสารอินทรีย์ สารประกอบเชิงซ้อนและสารอนินทรีย์ที่สามารถดูดกลืนแสงในช่วงความยาวคลื่นเหล่านี้ได้ คุณสมบัติในการดูดกลืนแสงของสารเมื่อโมเลกุลของตัวอย่างถูกฉายด้วยแสงที่มีพลังงานเหมาะสมจะทำให้อิเล็กตรอนภายในอะตอมเกิดการดูดกลืนแสงแล้วเปลี่ยนสถานะไปอยู่ในชั้นที่มีระดับพลังงานสูงกว่าเมื่อทำการวัดปริมาณของแสงที่ผ่านหรือสะท้อนมาจากตัวอย่างเทียบกับแสงจากแหล่งกำเนิดที่ความยาวคลื่นค่าต่างๆตามกฎของ Beer-Lambert ค่าการดูดกลืนแสง (absorbance) ของสารจะแปรผันกับจำนวนโมเลกุลที่มีการดูดกลืนแสง ดังนั้นจึงสามารถใช้เทคนิคนี้ในระบุชนิดและปริมาณของสารต่างๆที่มีอยู่ในตัวอย่างได้

2.7.5.2 ส่วนประกอบของเครื่องอัลตราไวโอเลต-วิสิเบิลสเปกโทสโคปี

1) แหล่งกำเนิดแสง ในเครื่องสเปกโตรโฟโตมิเตอร์จะต้องให้รังสีในช่วงความยาวคลื่นที่ต้องการอย่างต่อเนื่องและคงที่ตลอดเวลา รวมทั้งมีความเข้มแสงที่มากพอด้วย หลอดกำเนิดแสง มีหลายชนิดตามความยาวคลื่นแสงที่เปล่งออกมา ซึ่งต้องเลือกใช้ให้ถูกต้องเหมาะสมกับของเหลวที่นำมาวัดค่าดูดกลืนแสง

2) ตัวแยกแสง (monochromator) ส่วนประกอบนี้เป็นส่วนที่ใช้ควบคุมแสงโดยจะทำให้แสงที่ออกมาจากต้นกำเนิดแสง ซึ่งเป็นพอลิโครเมติก ให้เป็นแสงโมโนโครเมติก ซึ่งเป็นแถบแสงแคบๆ หรือมีความยาวคลื่นเดียว ใช้ฟิลเตอร์(กระจกสี) ปริซึม (prism) หรือ เกรตติง (grating)

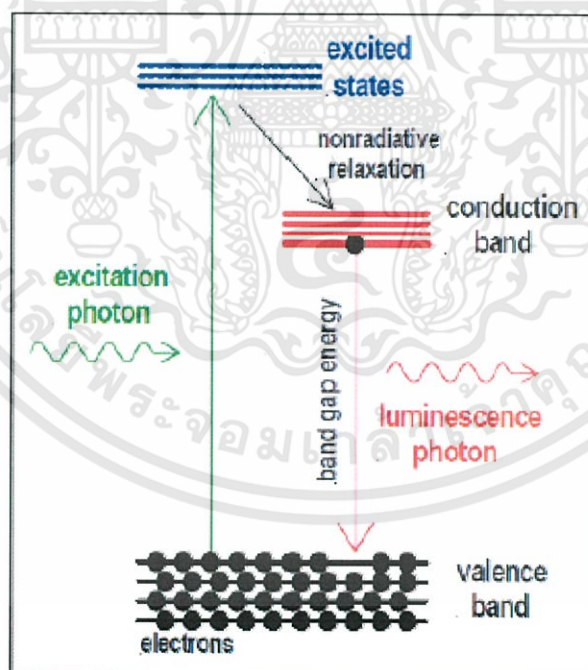
3) เซลล์ที่ใช้บรรจุสารละลายตัวอย่าง เซลล์ที่ใส่สารตัวอย่าง (cell sample) บางครั้งอาจเรียกว่า คิวเวทท์ (cuvettes) ซึ่งรูปแบบที่ใช้กันทั่วไปได้แก่เซลล์ที่ทำด้วยแก้วธรรมดา จะใช้ได้เฉพาะช่วงวิสิเบิล เพราะเนื้อแก้วธรรมดาถูกดูดกลืนแสงในช่วงยูวีได้ และเซลล์ที่ทำด้วยซิลิกา และควอร์ตซ์ (quartz) ใช้ได้ทั้งช่วงยูวีและวิสิเบิล

4) ตัวรับสัญญาณ (detector) ทำหน้าที่ในการวัดความเข้มของรังสีที่ถูกดูดกลืนโดยการแปลงพลังงานคลื่นรังสีเป็นพลังงานไฟฟ้าเครื่องตรวจจับสัญญาณที่ดีต้องมีสภาพไวสูง คือแม้ปริมาณแสงจะเปลี่ยนไปเล็กน้อย ก็สามารถตรวจจับสัญญาณความแตกต่างได้ เครื่องวัดแสงที่ยังนิยมกันอยู่ในปัจจุบัน คือ หลอดโฟโตมัลติพลายเออร์ (photomultiplier tube, PMT) และเครื่องวัดแสงชนิดซิลิกอนไดโอด (silicon diode detector) [68]

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

2.7.6 วิเคราะห์สมบัติทางแสงด้วยเครื่องโฟโตลูมิเนสเซนส์สเปกโทรฟลูออโรมิเตอร์ (photoluminescence Spectrometer; PL)

การวิเคราะห์สมบัติทางแสงด้วยเครื่องมือเครื่องโฟโตลูมิเนสเซนส์สเปกโทรฟลูออโรมิเตอร์ (photoluminescence spectrometer; PL) นั้นจะอาศัยปรากฏการณ์ทางแสง 3 แบบ ได้แก่ การสะท้อน การดูดกลืน และการส่งผ่านแสง ในตัวกลางที่นำมาทดสอบ ซึ่งตัวกลางที่นำมาทดสอบจะมีอันตรกิริยากับแสงซึ่งโดยทั่วไปเป็นเลเซอร์แตกต่างกัน โดยที่ข้อมูลที่ได้รับจากการทดสอบนั้นจะเป็นผลจากการที่แสงแผ่รังสีออกมาจากสารตัวกลางหลังจากที่มีการดูดกลืนแสงที่ได้รับจากการฉาย เลเซอร์ซึ่งเกิดขึ้นอย่างรวดเร็วหลังจากที่ได้รับพลังงานจากแสงเลเซอร์ โดยปกติวัสดุของแข็งรวมทั้งกรณีของเซมิคอนดักเตอร์ (semiconductor) จะมีสมบัติอย่างหนึ่ง คือ ค่าพลังงานช่องว่าง (energy gap) ซึ่งแตกต่างกันไปตามชนิดของวัสดุซึ่งเป็นตัวกั้นระหว่างชั้นนำ (conduction band) และชั้นวาเลนซ์ (valence band) ดังที่แสดงในรูปที่ 2.53 เมื่ออิเล็กตรอนที่อยู่ในชั้นวาเลนซ์ได้รับพลังงานจากแสงเลเซอร์ และพลังงานนั้นมีค่ามากกว่าพลังงานช่องว่างอิเล็กตรอนจะดูดกลืนพลังงานงานนั้นและถูกกระตุ้นให้กระโดดขึ้นไปอยู่ในชั้นนำ แต่ภาวะที่ถูกกระตุ้นนี้เป็นสถานะที่ไม่เสถียร อิเล็กตรอนจึงจำเป็นต้องคายพลังงานออกไปและย้ายกลับมาอยู่ในชั้นที่มีพลังงานต่ำเช่นเดิม ซึ่งการย้ายกลับมานี้จะเป็นการย้ายกลับมาโดยตรงหรือเป็นขั้นๆ โดยผ่านชั้นพลังงานก่อนหน้านั้นได้ ทั้งนี้ขึ้นอยู่กับสมบัติของวัสดุนั้น ซึ่งพลังงานที่ปลดปล่อยออกมานั้นจะออกมาในรูปโฟตอน (photon) ซึ่งเป็นอนุภาคของแสง และสมบัติของโฟตอนนี้ยังมีความเกี่ยวข้องกับสมบัติทางไฟฟ้าของวัสดุอีกด้วย [57]



รูปที่ 2.53 แสดงปรากฏการณ์ photoluminescence ของวัสดุ [69]

บทที่ 3

วิธีการดำเนินงานวิจัย

ในส่วนของบทนี้จะกล่าวถึงขั้นตอนในการสังเคราะห์โลหะโมลิบเดตและโลหะทังสเตต ได้แก่ แบเรียมโมลิบเดต ($BaMoO_4$) แคลเซียมโมลิบเดต ($CaMoO_4$) เลดโมลิบเดต ($PbMoO_4$) ซิลเวอร์ทังสเตต (Ag_2WO_4) และแบเรียมทังสเตต ($BaWO_4$) ด้วยวิธีเคมีเชิงกล (mechanochemical method) โดยบทนี้ ประกอบไปด้วย เครื่องมือและอุปกรณ์ สารเคมี กระบวนการเตรียมผงผลึกด้วยวิธีการผสมทางเคมีเชิงกล จากนั้นจะเป็นการตรวจสอบเอกลักษณ์ด้วยเทคนิคการดูดกลืนรังสีอินฟราเรด (fourier transform infrared spectroscopy; FT-IR) เทคนิคการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ (x-ray diffraction spectroscopy; XRD) เทคนิคการกระเจิงแสงในช่วงคลื่นรามาน (raman spectroscopy) ตรวจสอบสัณฐานวิทยาของผงผลึกโลหะโมลิบเดต ด้วยกล้องจุลทรรศน์แบบส่องกราด (scanning electron microscopy; SEM) จากนั้นตรวจวัดปริมาณแสงและความเข้มของแสง (intensity) ในช่วงรังสียูวีด้วย อัลตราไวโอเลตวิสิเบิลสเปกโทสโคปี (ultraviolet-visible spectroscopy; uv-vis) และตรวจสอบวิถีทางแสงเรืองวัตการวางแสง เรืองแสงของวัสดุ (photoluminescence spectrometer; PL)

3.1 วัสดุอุปกรณ์และเครื่องมือที่ใช้ในการทดลอง

- 3.1.1 ปีกเกอร์
- 3.1.2 โกร่งบดสาร
- 3.1.3 เครื่องชั่งไฟฟ้าความละเอียด 0.0001 กรัม ผลิตโดยบริษัท Sartorius
- 3.1.4 ตู้อบสาร
- 3.1.5 คีมหนีบ
- 3.1.6 ซ้อนตักสาร
- 3.1.7 กระจบอกลง
- 3.1.8 ขวดพลาสติกพร้อมฝาปิด
- 3.1.9 ตะแกรง
- 3.1.10 ชุดกรองลดความดัน
- 3.1.11 กระจดาชกรอง
- 3.1.12 จานเลี้ยงเชื้อ
- 3.1.13 ยางในรถจักรยาน
- 3.1.14 เม็ดบดเซอร์โคเนีย (ZrO₂) และเครื่องบดผสมสาร
- 3.1.15 กระจดาชฟอยล์ (foil)
- 3.1.16 เทปพันท่อ
- 3.1.17 เครื่องตรวจสอบการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ (x-ray diffractometer; XRD) รุ่น D8 Advance ผลิตโดยบริษัท Siemens
- 3.1.18 เครื่องตรวจสอบเอกลักษณ์ฟูเรียร์ทรานสฟอร์มอินฟราเรด (fourier transform infrared spectrometer; FTIR) รุ่น FTIR spectrum GX ผลิตโดยบริษัท Perkin Elmer

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

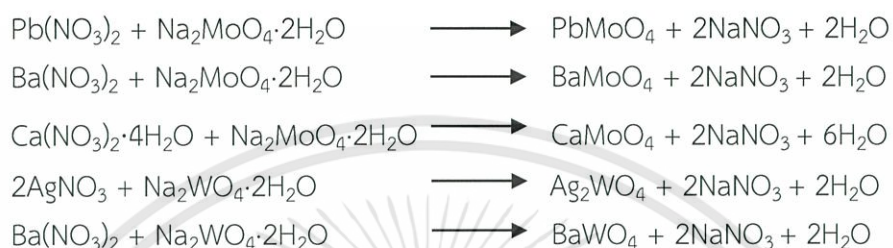
- 3.1.19 กล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด (scanning electron microscope; SEM รุ่น JEOL ผลิตโดยบริษัท JSM-6335F
- 3.1.20 เครื่องรามานสเปกโตรมิเตอร์ (raman spectrometer) รุ่น DXR ผลิตโดยบริษัท Thermo scientific
- 3.1.21 เครื่องสเปกโตรฟลูออโรมิเตอร์ (spectrofluorometer) รุ่น LS-55 ยี่ห้อ Perkin-Elmer ผลิตโดยบริษัท perkin elmer
- 3.1.22 เครื่องอัลตราไวโอเล็ต วิสิเบิลสเปกโตรโฟโตมิเตอร์ (uv-vis spectrophotometer) รุ่น T60 ยี่ห้อ PG

3.2 สารเคมีที่ใช้ในการทดลอง

- 3.2.1 โซเดียมโมลิบเดตไดไฮเดรต ($\text{Na}_2\text{MoO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) ความบริสุทธิ์ร้อยละ 99.5 ผลิตโดย บริษัท m Riedel-de Haen ประเทศเยอรมนี
- 3.2.2 เลด(II)ไนเตรท ($\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$) ความบริสุทธิ์ร้อยละ 99.5 ผลิตโดยบริษัท Kanto chemical ประเทศญี่ปุ่น
- 3.2.3 แบเรียมไนเตรท ($\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$) ความบริสุทธิ์ร้อยละ 99.5 ผลิตโดยบริษัท Univar ประเทศสหรัฐอเมริกา
- 3.2.4 แคลเซียมไนเตรท ($\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$) ความบริสุทธิ์ร้อยละ 99.0 ผลิตโดยบริษัท Univar ประเทศสหรัฐอเมริกา
- 3.2.5 ซิลเวอร์ไนเตรต (Silver Nitrate; AgNO_3) ความบริสุทธิ์ 99 เปอร์เซ็นต์
- 3.2.6 โซเดียมทังสเตตไดไฮเดรต (Sodium Tungstate Dihydrate; $\text{Na}_2\text{WO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) ความบริสุทธิ์ 99.5 เปอร์เซ็นต์
- 3.2.7 เอทิลแอลกอฮอล์ (ethyl alcohol)
- 3.2.8 เซทิลไตรเมทิลแอมโมเนียมโบรไมด์ (cetyltrimethyl ammonium bromide; CTAB) ความบริสุทธิ์ร้อยละ 96.0 ผลิตโดยบริษัท Fluka ประเทศสวิตเซอร์แลนด์
- 3.2.9 โซเดียมโดเดซิลซัลเฟต (sodium dodecyl sulphate; SDS) ความบริสุทธิ์ร้อยละ 98.0 ผลิตโดยบริษัท Aldrich ประเทศสหรัฐอเมริกา

3.3 ขั้นตอนการเตรียมผงผลึกโลหะโมลิบเดตและโลหะทังสเตตด้วยวิธีเคมีเชิงกล

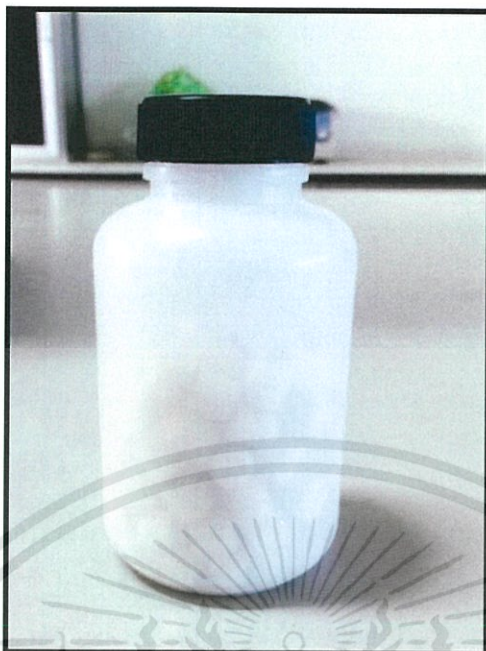
3.3.1 เตรียมโลหะไนเตรท ได้แก่ $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$ $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ และ AgNO_3 โดยละลายในน้ำปราศจากไอออนอย่างละ 50 มิลลิลิตร และละลายสารตั้งต้นที่ให้ธาตุโมลิบดินัม (Mo) และทังสเตต (W) ได้แก่ โซเดียมโมลิบเตตไดไฮเดรต ($\text{Na}_2\text{MoO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) และโซเดียมทังสเตตไดไฮเดรต $\text{Na}_2\text{WO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ในน้ำปราศจากไอออน 50 มิลลิลิตร และมีสัดส่วนโดยโมลเป็น 1:1 ดังสมการเคมีต่อไปนี้



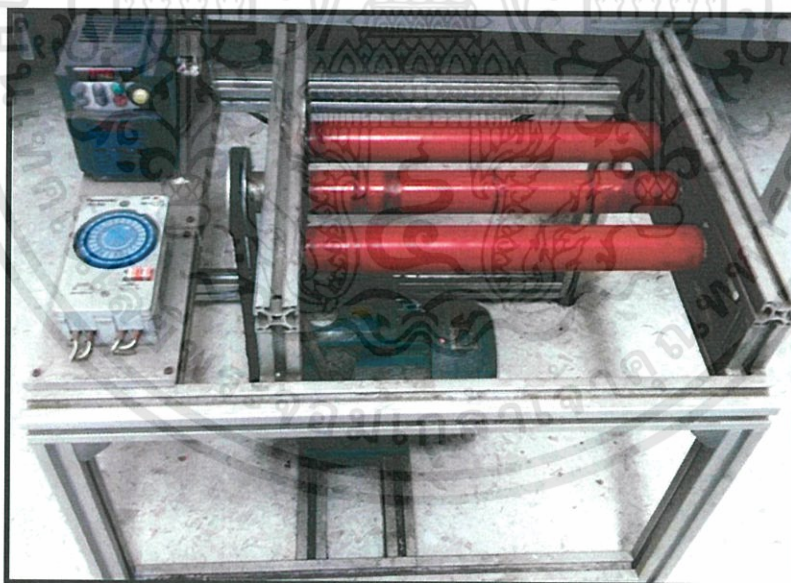
3.3.2 ผสมสารตั้งต้นทั้งสองชนิด คือ สารละลายโลหะไนเตรท และสารละลายโซเดียมโมลิบเตตไดไฮเดรต ($\text{Na}_2\text{MoO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) หรือโซเดียมทังสเตตไดไฮเดรต $\text{Na}_2\text{WO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ลงในขวดพลาสติกที่มีลูกบด (grinding media) จากนั้นปิดฝาให้แน่นและใช้เทปพันท่อพันรอบคอขวด แล้วปิดด้วยฝาขวดสีดำอีกครั้ง ดังแสดงในรูปที่ 3.1 นำขวดพลาสติกไปวางบนลูกกลิ้งของเครื่องผสมแบบใช้ลูกบด (ball milling) ซึ่งมีลักษณะเป็นแท่นเหล็กที่มีลูกกลิ้งวางตามแนวราบควบคุมการหมุนของลูกบดด้วยมอเตอร์ ดังแสดงในรูป 3.2 ทำการบดผสมสารแขวนลอยเป็นเวลา 1 3 5 10 15 30 60 และ 120 นาที ลูกบดจะบดและผสมสารตั้งต้นทำให้สารตั้งต้นเกิดการผสม และกระจายตัวอย่างสม่ำเสมอ

3.3.3 หลังการบด นำสารผสมมาเทผ่านตะแกรงและล้างสารผสมที่เกาะลูกบดด้วยน้ำปราศจากไอออนให้หมด ดังแสดงในรูป 3.3

3.3.4 นำสารผสมที่ได้มากรองด้วยชุดกรองลดความดันและล้างสารผสมด้วยน้ำปราศจากไอออนเพื่อกำจัดไนเตรท ดังแสดงในรูป 3.4 นำสารผสมไปอบในเตาอบที่อุณหภูมิ 90°C เป็นเวลา 24 ชั่วโมง จะได้สารผสมเนื้อเดียวกัน มีลักษณะแห้งและเป็นแผ่น

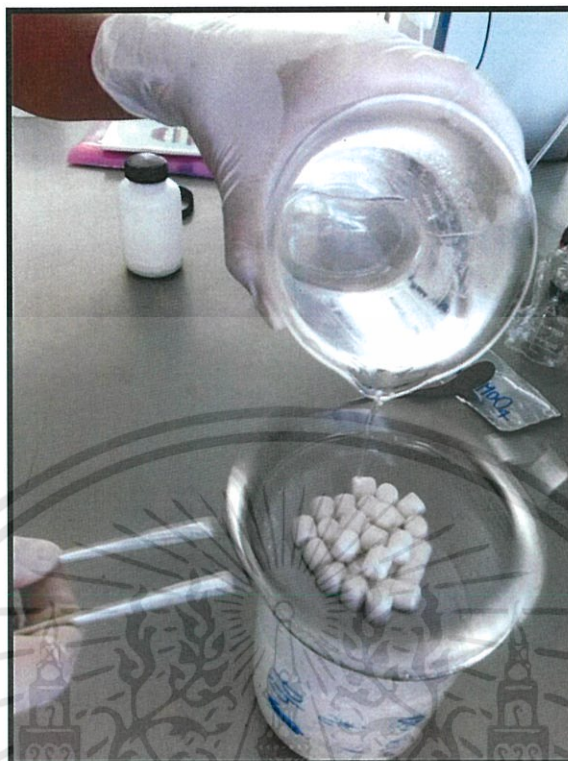


รูปที่ 3.1 ขวดพลาสติกที่ใช้ในการสังเคราะห์สารแบบใช้ลูกบด (Ball milling)



รูปที่ 3.2 เครื่องผสมสาร

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

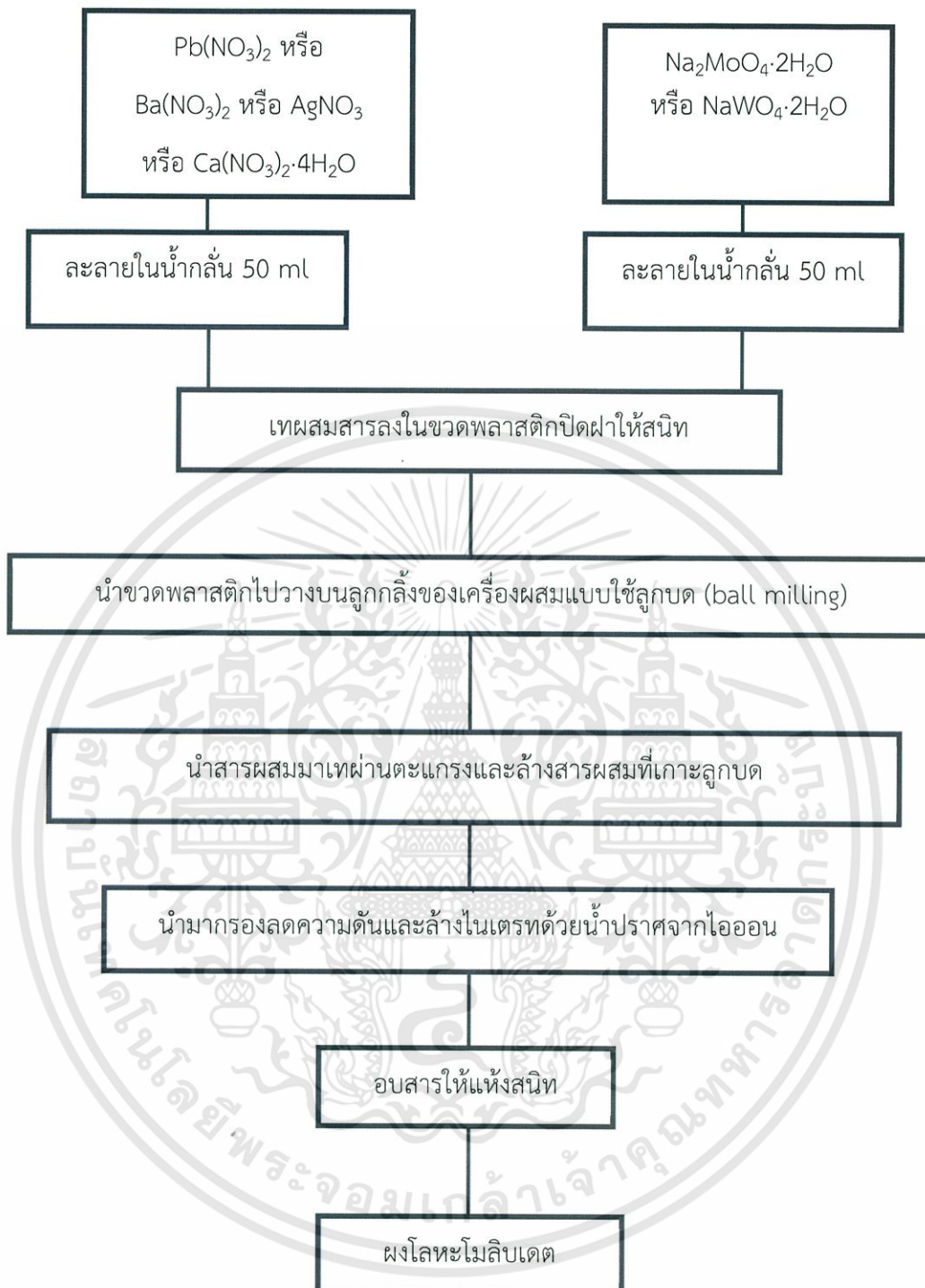


รูปที่ 3.3 ล้างสารที่ได้จากการสังเคราะห์



รูปที่ 3.4 ชุดกรองลดความดัน

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้



รูปที่ 3.5 แผนผังแสดงขั้นตอนการสังเคราะห์ผงโลหะโมลิบเดตและโลหะทั้งสเตรด้วยวิธีเคมีเชิงกล

3.4 การสังเคราะห์แบเรียมโมลิบเดต (BaMoO_4) ในสารละลายเอทานอลความเข้มข้น 20 เปอร์เซ็นต์โดยปริมาตร ด้วยวิธีการผสมทางเคมีเชิงกล

3.4.1 นำผงแบเรียมไนเตรท $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$ และผงโซเดียมโมลิบเดตไดไฮเดรต ($\text{Na}_2\text{MoO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) ละลายในตัวทำละลายที่สัดส่วนน้ำต่อเอทานอลเท่ากับ 80:20 ผสมสารตั้งต้นทั้งสองชนิดลงในขวดพลาสติกที่มีลูกบิด (grinding media) จากนั้นปิดฝาให้แน่นและใช้เทปพันท่อพันรอบคอขวด แล้วปิดด้วยฝาขวดสีดำอีกครั้ง ดังแสดงในรูปที่ 3.1 นำขวดพลาสติกไปวางบนลูกกลิ้งของเครื่องผสมแบบใช้ลูกบิด (ball milling) ซึ่งมีลักษณะเป็นแท่นเหล็กที่มีลูกกลิ้งวางตามแนวราบควบคุมการหมุนของลูกด้วยมอเตอร์ ดังแสดงในรูป 3.2 ทำการบดผสมสารแขวนลอยเป็นเวลา 10 15 และ 30 นาที ลูกบิดจะบดและผสมสารตั้งต้น ทำให้สารตั้งต้นเกิดการผสม และกระจายตัวอย่างสม่ำเสมอ

3.4.2 หลังการบด นำสารผสมมาเทผ่านตะแกรงและล้างสารผสมที่เกาะลูกบิดด้วยน้ำปราศจากไอออน ดังแสดงในรูป 3.3

3.4.3 นำสารผสมที่ได้มากรองด้วยชุดกรองลดความดันและล้างสารผสมด้วยน้ำปราศจากไอออนเพื่อกำจัดไนเตรท ดังแสดงในรูป 3.4 นำสารผสมไปอบในเตาอบที่อุณหภูมิ 90°C เป็นเวลา 24 ชั่วโมง จะได้สารผสมเนื้อเดียวกัน

3.5 การสังเคราะห์แบเรียมโมลิบเดต (BaMoO_4) โดยใช้สารลดแรงตึงผิวเซททิลไตรทิลแอมโมเนียมโบรไมด์ (cetyltrimethyl ammonium bromide; CTAB) และโซเดียมโดเดซิลซัลเฟต (sodium dodecyl sulphate; SDS) ด้วยวิธีเคมีเชิงกล

3.5.1 เตรียมละลายโลหะไนเตรท $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$ ละลายในน้ำปราศจากไอออน 50 มิลลิลิตร ละลายโซเดียมโมลิบเดตไดไฮเดรต ($\text{Na}_2\text{MoO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) ละลายในน้ำปราศจากไอออน 10 มิลลิลิตร และสารลดแรงตึงผิวละลายในน้ำปราศจากไอออน 40 มิลลิลิตร และมีสัดส่วนโดยโมล ดังนี้

3.5.1.1 $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2 : \text{Na}_2\text{MoO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O} : \text{CTAB}$ สัดส่วนโมลเท่ากับ 1:1:0.5

3.5.1.2 $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2 : \text{Na}_2\text{MoO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O} : \text{SDS}$ สัดส่วนโมลเท่ากับ 1:1:0.5

3.5.2 นำโลหะแบเรียมไนเตรท ($\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$) และโซเดียมโมลิบเดตไดไฮเดรต ($\text{Na}_2\text{MoO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) ละลายในตัวทำละลายที่สัดส่วนน้ำปราศจากไอออน ผสมสารตั้งต้นทั้งสองชนิดลงในขวดพลาสติกที่มีลูกบิด (grinding media) จากนั้นปิดฝาให้แน่นและใช้เทปพันท่อพันรอบคอขวด แล้วปิดด้วยฝาขวดสีดำอีกครั้ง ดังแสดงในรูปที่ 3.1 นำขวดพลาสติกไปวางบนลูกกลิ้งของเครื่องผสมแบบใช้ลูกบิด (ball milling) ซึ่งมีลักษณะเป็นแท่นเหล็กที่มีลูกกลิ้งวางตามแนวราบควบคุมการหมุนของลูกด้วยมอเตอร์ ดังแสดงในรูป 3.2 ทำการบดผสมสารแขวนลอยเป็นเวลา 3 และ 10 นาที ลูกบิดจะบดและผสมสารตั้งต้น ทำให้สารตั้งต้นเกิดการผสม และกระจายตัวอย่างสม่ำเสมอ

3.5.3 หลังการบด นำสารผสมมาผ่านตะแกรงและล้างสารผสมที่เกาะลูกบดด้วยน้ำปราศจากไอออนให้หมด ดังแสดงในรูป 3.3

3.5.4 นำสารผสมที่ได้มากรองด้วยชุดกรองลดความดันและล้างสารผสมด้วยน้ำปราศจากไอออนเพื่อกำจัดไนเตรท ดังแสดงในรูป 3.4 นำสารผสมไปอบในเตาอบที่อุณหภูมิ 90°C เป็นเวลา 24 ชั่วโมง จะได้สารผสมเนื้อเดียวกัน มีลักษณะแห้งและเป็นแผ่น

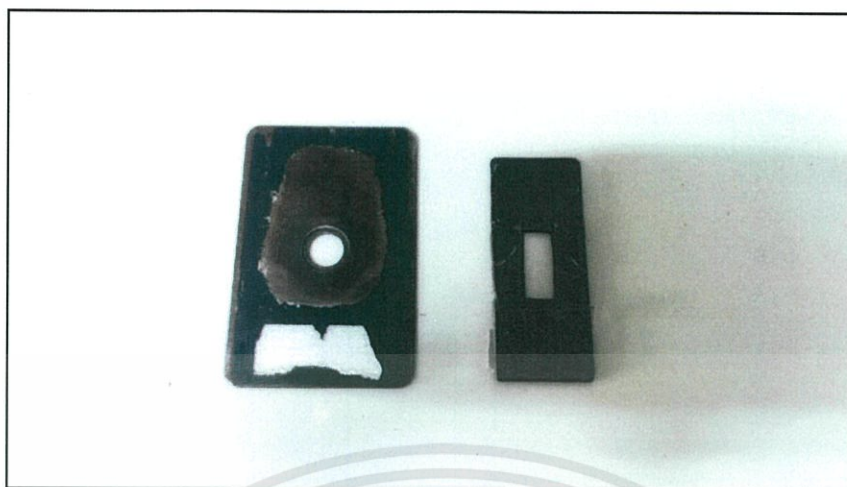
3.6 เครื่องมือวิเคราะห์สมบัติเฉพาะทาง

3.6.1 การตรวจสอบเอกลักษณ์เฉพาะด้วยเทคนิค ฟูเรียร์ทรานสฟอร์มอินฟราเรดสเปกโตรสโกปี (FT-IR spectroscopy)

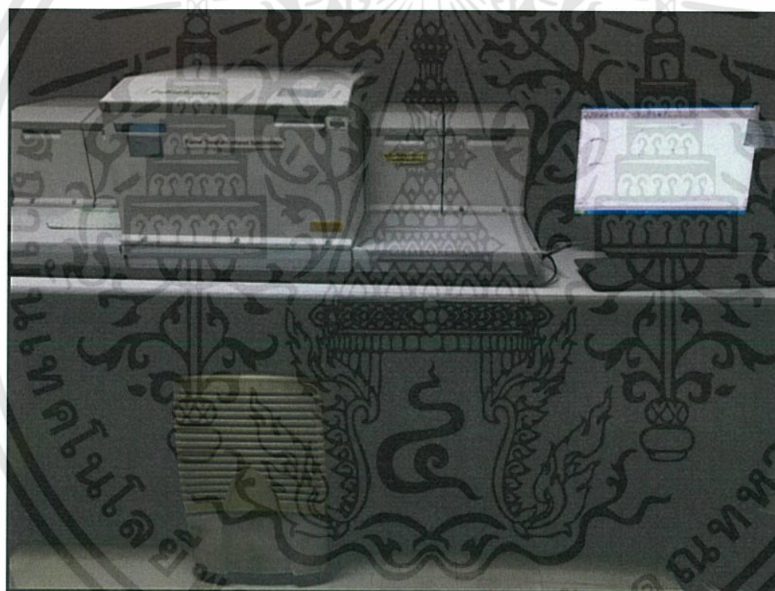
นำผงผลึกที่ได้ไปตรวจสอบหมู่ฟังก์ชันด้วยเทคนิคฟูเรียร์ทรานสฟอร์มอินฟราเรดสเปกโตรสโกปี โดยนำผงผลึกที่ได้จากการสังเคราะห์มาบดผสมกับผงโพแทสเซียมโบรไมด์ (KBr) ในอัตราส่วน 1:10 จากนั้นทำการอัดไฮดรอลิกที่ความดัน 5 ตัน เป็นเวลา 30 วินาที เพื่อให้ได้เป็นเม็ดบาง ดังแสดงในรูปที่ 3.6 ซึ่งผง KBr มีคุณสมบัติเฉพาะที่ทำให้เม็ดของสารผสมที่ได้นั้นมีความโปร่งแสง จึงทำให้แสงผ่านได้ดีส่งผลให้ผลการทดลองที่ได้นั้นมีเปอร์เซ็นต์การส่องผ่านของแสง (% transmittance) ที่สูง จากนั้นนำเม็ดที่อัดได้ไปใส่ในแผ่นรองรับแบบประกบ ดังแสดงในรูปที่ 3.7 ก่อนนำเข้าเครื่อง FT-IR spectroscopy ดังแสดงในรูปที่ 3.8



รูปที่ 3.6 แสดงขั้นตอนการเตรียมตัวอย่างก่อนทำการตรวจวัดด้วยเทคนิคการดูกลืนแสงในย่านอินฟราเรด



รูปที่ 3.7 แผ่นรองรับแบบประกบที่ใส่สารก่อนนำเข้าเครื่องฟูเรียร์ทรานสฟอร์ม อินฟราเรด สเปกโตรสโกปี (FT-IR spectroscopy)



รูปที่ 3.8 เครื่องฟูเรียร์ทรานสฟอร์ม อินฟราเรด สเปกโตรสโกปี (FT-IR spectroscopy)

3.6.2 การตรวจสอบเอกลักษณ์เฉพาะด้วยเทคนิคการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ (x-ray diffraction spectroscopy)

นำผงผลึกที่ได้จากการสังเคราะห์โดยวิธีการผสมทางเคมีเชิงกลไปทำการพิสูจน์เอกลักษณ์ด้วยเทคนิคการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ด้วยเครื่อง x-ray diffractometer รุ่น D8 Advance ดังแสดงในรูปที่ 3.9 โดยอาศัยหลักการตกกระทบของรังสีเอกซ์บนผิวของวัสดุแล้วเกิดการกระเจิง (scattering) และเลี้ยวเบน (diffraction)

โดยสภาวะในการวิเคราะห์ของงานวิจัยนี้ คือ

อุณหภูมิในการวิเคราะห์ 25°C

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

มุม 2 θ เริ่มต้น-สิ้นสุด	20°-80°
อัตราการตรวจวัด	0.02°/1 วินาที

3.6.3 การตรวจสอบเอกลักษณ์เฉพาะด้วยเทคนิครามานสเปกโตรสโกปี (raman spectroscopy)

เทคนิครามานเป็นอีกวิธีหนึ่งที่ใช้ตรวจสอบเอกลักษณ์ของสาร ซึ่งอาศัยหลักการกระเจิงแสงของโมเลกุลย่านรามาน ที่บริเวณช่วงคลื่นต่างๆซึ่งกระเจิงออกมาจะมีพลังงานหรือความยาวคลื่นเปลี่ยนแปลงไป เมื่อเทียบความยาวคลื่นเริ่มต้นของแสงที่ตกกระทบ ทำให้เกิดเป็นสัญญาณรามาน ในงานวิจัยนี้ทำการทดสอบเอกลักษณ์ของผงผลึกที่สังเคราะห์ได้โดยนำตัวอย่างประมาณ 0.5 กรัม นำไปใส่ในชุดอุปกรณ์อัดตัวอย่าง ดังแสดงในรูปที่ 3.10 ก่อนนำเข้าเครื่องตรวจวิเคราะห์รามาน (raman spectrometer) ดังแสดงในรูปที่ 3.11 เพื่อทำการตรวจวิเคราะห์ต่อไป



รูปที่ 3.10 แสดงตัวอย่างชุดอุปกรณ์บรรจุตัวอย่างสำหรับวิเคราะห์รามาน [69]



รูปที่ 3.11 เครื่องรามานสเปกโตรมิเตอร์ (raman spectrometer) รุ่น DXR raman microscope เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

3.6.4 การตรวจสอบโครงสร้างจุลภาคด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด (scanning electron microscope ;SEM)

การวิเคราะห์สมบัติทางพื้นผิวของผงผลึกที่เตรียมได้ด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด (scanning electron microscope; SEM) ดังแสดงในรูปที่ 3.12 มีความสามารถแจกแจงรายละเอียดของภาพและแสดงถึงความสามารถในการแยกชัดได้ โดยอาศัยลำแสงอิเล็กตรอนฉายหรือส่องกราดไปบนผิวตัวอย่างที่ต้องการศึกษา ใช้ในการส่องดูลักษณะพื้นผิวของตัวอย่าง ได้จากการบังคับ ลำอิเล็กตรอนให้กวาดไปบนพื้นผิวแล้วแสดงผลบนจอ cathode ray tube (CRT) มีลักษณะเป็นภาพขาวดำ



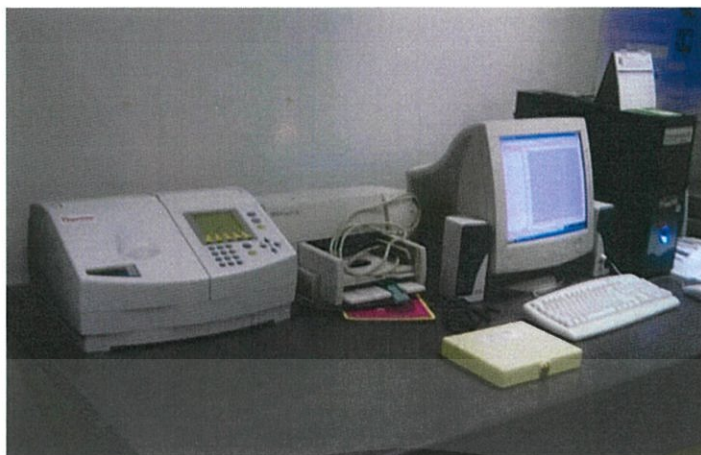
รูปที่ 3.12 กล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด (scanning electron microscopy; SEM)

3.6.5 การตรวจวัดปริมาณแสงด้วยอัลตราไวโอเล็ต-วิสิเบิลสเปกโทสโคปี (ultraviolet-visible spectroscopy)

อัลตราไวโอเล็ต-วิสิเบิลสเปกโทสโคปี (uv-vis spectroscopy) เป็นการวิเคราะห์สมบัติการส่องผ่านของแสง ในช่วงความยาวคลื่น 200-900 นาโนเมตร โดยมีขั้นตอนในการเตรียมตัวอย่างสำหรับ การวิเคราะห์ ดังนี้

- 1) นำผงผลึกโลหะโมลิบดีตและโลหะทั้งสแตตมากระจายตัวในน้ำปราศจากไอออน ที่เตรียมเป็น ความเข้มข้น 20 mM
- 2) บรรจุสารละลายโดตโลหะโมลิบดีตในเซลล์บรรจุสารตัวอย่างแล้วนำเซลล์บรรจุสารตัวอย่างวาง ลงในเครื่องอัลตราไวโอเล็ต-วิสิเบิลสเปกโตรมิเตอร์ ดังแสดงในรูปที่ 3.13
- 3) ตั้งสภาวะทดสอบของเครื่องโดยเลือกวัดค่าการดูดกลืนแสง และใช้หลอดทั้งสแตตเป็นตัว กำเนิดแสง

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้



รูปที่ 3.13 เครื่องอัลตราไวโอเล็ต-วิสิเบิลสเปกโทสโคปี (ultraviolet-visible spectrometer)

3.6.6 การตรวจสอบสมบัติทางแสงของวัสดุด้วยเครื่องโฟโตลูมิเนสเซนซ์ สเปกโตรมิเตอร์ (photoluminescence spectrometer; PL)

เป็นการวิเคราะห์สมบัติทางแสงของสารตัวอย่างด้วย วิธีกระตุ้นการเรืองแสงโดยใช้แสง โดยนำตัวอย่างไปอัดเม็ด จากนั้นใส่ในภาชนะตัวอย่างสำหรับของแข็ง (sample holder) จากนั้นนำไปวิเคราะห์ด้วยเครื่องโฟโตลูมิเนสเซนซ์สเปกโทรฟลูออโรมิเตอร์ (photoluminescence spectrometer) ดังแสดงในรูปที่ 3.14



รูปที่ 3.14 เครื่องโฟโตลูมิเนสเซนซ์สเปกโตรมิเตอร์ (photoluminescence spectrometer)

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

บทที่ 4

ผลการวิจัยและการอภิปรายผล

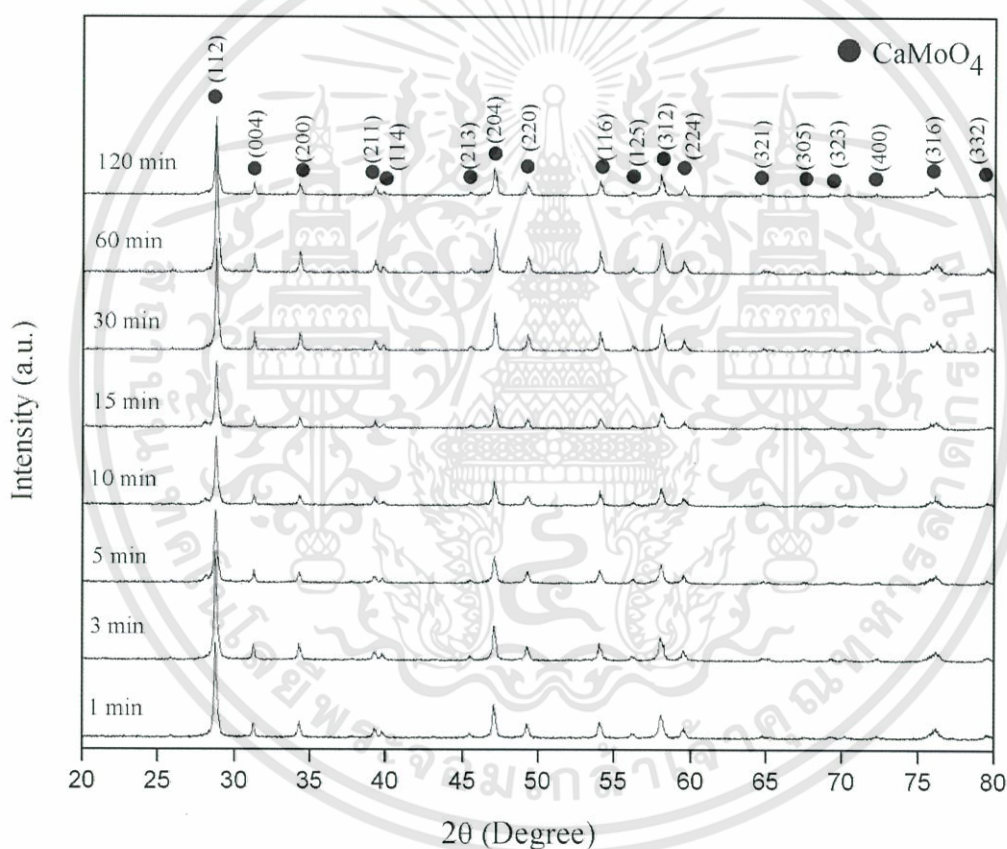
ในส่วนของบทที่ 4 จะกล่าวถึงผลการวิจัยและการอภิปรายผลการวิจัยที่ได้ทำการศึกษาการสังเคราะห์ผงผลึกโลหะโมลิบเดตและโลหะทั้งสเตรต ได้แก่ แคลเซียมโมลิบเดต (CaMoO_4) เลดโมลิบเดต (PbMoO_4) แบเรียมโมลิบเดต (BaMoO_4) ซิลเวอร์ทั้งสเตรต (Ag_2WO_4) และแบเรียมทั้งสเตรต (BaWO_4) ด้วยวิธีเคมีเชิงกล (mechanochemical) โดยจะกล่าวถึงการศึกษานิวเคลียสของเวลาที่มีผลต่อการสังเคราะห์ โดยทำการบดที่เวลาต่างกัน ดังนี้ 1 3 5 10 15 30 60 และ 120 นาที นอกจากนี้ยังได้ศึกษาอิทธิพลของสารลดแรงตึงผิว โดยใช้สารลดแรงตึงผิว 2 ชนิด ได้แก่ เซททิลไตรเมทิลแอมโมเนียมโบรไมด์ (cetyltrimethyl ammonium bromide; CTAB) โซเดียมโดเดซิลซัลเฟต (sodium dodecyl sulphate; SDS) และศึกษาอิทธิพลของตัวทำละลายโดยใช้ตัวทำละลายเป็นเอทานอลความเข้มข้น 20 เปอร์เซ็นต์โดยปริมาตรสำหรับการสังเคราะห์แบเรียมโมลิบเดต (BaMoO_4) ด้วยวิธีการผสมเคมีเชิงกล และได้เปรียบเทียบผงผลึกแบเรียมโมลิบเดต ที่สังเคราะห์ด้วยวิธีการตกตะกอนร่วม (co-precipitation) นำผงผลึกที่สังเคราะห์ได้ตรวจสอบเอกลักษณ์เฉพาะด้วยเทคนิคการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ (x-ray diffraction technique; XRD) เทคนิคฟูเรียร์ทรานสฟอร์ม อินฟราเรด สเปกโตรสโกปี (FT-IR spectroscopy) และเทคนิครามานสเปกโตรสโกปี (raman spectroscopy) เพื่อทำการศึกษาคโครงสร้างผลึก ทำการศึกษาลักษณะพื้นฐานวิทยาของอนุภาค ด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด (scanning electron microscope; SEM) และใช้กล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องผ่าน (transmission electron microscope; TEM) และทำผลงานวิจัยได้ทำการศึกษาสมบัติเชิงแสงของโลหะโมลิบเดต ด้วยเครื่องเครื่องโฟโตลูมิเนสเซนซ์ สเปกโตรมิเตอร์ (photoluminescence spectrometer; PL) และเครื่องอัลตราไวโอเล็ต วิสิเบิล- สเปกโตรโฟโตมิเตอร์ (uv-vis spectrophotometer)

4.1 ผลการสังเคราะห์แคลเซียมโมลิบเดต (CaMoO_4) ด้วยวิธีเคมีเชิงกล

4.1.1 การตรวจสอบเอกลักษณ์โดยเทคนิคการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ (X-ray diffraction, XRD)

นำผงผลึกโลหะโมลิบเดตทั้ง 3 ชนิด ที่สังเคราะห์ด้วยวิธีผสมเคมีเชิงกลไปทำการตรวจสอบการเกิดเฟสซีไลต์ที่มีโครงสร้างผลึกแบบเทตระโกนัล (scheelite-type tetragonal structure) ด้วยเทคนิคการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ (XRD) ซึ่งได้รูปแบบการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ของแคลเซียมโมลิบเดตที่สังเคราะห์ด้วยวิธีเคมีเชิงกลที่เวลาแตกต่างกัน 1 3 5 10 15 30 60 และ 120 นาที ดังแสดงในรูปที่ 4.1 จากรูปที่ 4.1 พบว่ารูปแบบการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ที่ได้จากผงผลึกแคลเซียมโมลิบเดต (CaMoO_4) เมื่อทำการตรวจสอบแล้วปรากฏว่า พิกัดหลักที่แสดงรูปแบบการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ทั้งหมดสอดคล้องกับรูปแบบการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ของเฟสซีไลต์ที่มีโครงสร้างผลึกแบบเทตระโกนัล (scheelite-type tetragonal structure) ของผงผลึกแคลเซียมโมลิบเดตเพียงเฟสเดียว (แสดงแทนด้วยสัญลักษณ์สี่เหลี่ยมสีดำ (●)) ตรงกับรูปแบบการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ที่ระบุอยู่ในชุดข้อมูลมาตรฐาน ICDD หมายเลข 29-0351 และสอดคล้องกับรูปแบบการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ของแคลเซียมโมลิบเดตที่ได้จากงานวิจัยของ Yubin Xiang และคณะ [25] ในการสังเคราะห์แคลเซียมโมลิบเดตด้วยวิธีการตกตะกอนร่วม (co-precipitation) โดยใช้สารตั้งต้น คือ แคลเซียมคลอไรด์ (CaCl_2) แอมโมเนียม เฮปตะโมลิบเดต ($(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24}\cdot 4\text{H}_2\text{O}$) และโซเดียมโมลิบเดต เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

ไดไฮเดรต ($\text{Na}_2\text{MoO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) ปั่นกวน $100\text{ }^\circ\text{C}$ เป็นเวลา 30 นาที หลังจากนั้นทิ้งให้เย็นที่อุณหภูมิห้อง ซึ่งพบรูปแบบการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์เช่นเดียวกับการสังเคราะห์ด้วยวิธีเคมีเชิงกล โดยพบว่าเวลาในการสังเคราะห์ที่เวลา 1 3 5 10 15 30 60 และ 120 นาที สามารถสังเคราะห์แคลเซียมโมลิบเดต ได้เฟสซีไลต์ที่มีโครงสร้างผลึกแบบเทตระโกนอล และพบพีคที่สำคัญของแคลเซียมโมลิบเดต 17 พีค ที่ระนาบ (112) (004) (200) (211) (213) (204) (220) (116) (125) (312) (224) (321) (305) (323) (400) (316) และ (332) ซึ่งผลจากรูปแบบการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ของแคลเซียมโมลิบเดตที่สังเคราะห์ได้จากวิธีการผสมเคมีเชิงกลพบว่าไม่มีพีคแปลกปลอมเกิดขึ้นและไม่มีการเลื่อน (shift) ของพีคที่เวลาการทำการผสมเคมีเชิงกลต่าง ๆ ซึ่งสามารถยืนยันได้ว่าโครงสร้างของแคลเซียมโมลิบเดตยังคงมีโครงสร้างเป็นเฟสซีไลต์ที่มีโครงสร้างผลึกแบบเตตระโกนอล อีกทั้ง สามารถสังเคราะห์เฟสบริสุทธิ์ของผลึกแคลเซียมโมลิบเดตได้ จะเห็นได้ชัดเจนจากผลการทดลองของงานวิจัยนี้ว่าสามารถสังเคราะห์แคลเซียมโมลิบเดตได้ โดยใช้เวลาน้อย ซึ่งเป็นการไม่สิ้นเปลืองเวลาในการสังเคราะห์



รูปที่ 4.1 แสดงรูปแบบการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ของผลึกแคลเซียมโมลิบเดต (CaMoO_4) ที่สังเคราะห์ด้วยวิธีเคมีเชิงกลที่เวลา 1 3 5 10 15 30 60 และ 120 นาที

จากนั้นเมื่อได้รูปแบบการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ของผลึกแคลเซียมโมลิบเดต (CaMoO_4) นำข้อมูลที่ได้ทำการคำนวณค่าแลตทิซพารามิเตอร์ (a b และ c) โดยการคำนวณค่าแลตทิซพารามิเตอร์เป็นไปตามสูตรการคำนวณค่าแลตทิซพารามิเตอร์ของโครงสร้างแบบเตตระโกนอล ดังสมการที่ 4.1 [70]

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

เมื่อ hkl	คือ	ระนาบการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ ($h k l$) ที่ปรากฏในรูปแบบการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์
abc	คือ	ความยาวของแกน $a b$ และ c ในโครงสร้างผลึก เรียกว่าค่าแลตทิซพารามิเตอร์ (Å)
d	คือ	ค่าระยะห่างระหว่างระนาบ

จากตารางที่ 4.1 ผลที่ได้จากการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์แสดงให้เห็นว่าเวลาในการสังเคราะห์แคลเซียมโมลิบเดต (CaMoO_4) ที่เวลา 1 3 5 10 15 30 60 และ 120 นาที สารตั้งต้นสามารถทำปฏิกิริยากันเกิดเป็นสารประกอบแคลเซียมโมลิบเดต และพบว่าในการสังเคราะห์แคลเซียมโมลิบเดตจากวิธีผสมเคมีเชิงกลได้ค่าแลตทิซพารามิเตอร์ไม่แตกต่างกันอย่างมีนัยสำคัญ ซึ่งบ่งบอกว่าระบบผลึกยังคงเป็นแบบเทตระโกนัล (tetragonal, $a = b \neq c$) สามารถทำการยืนยันได้จากรูปแบบการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ ดังแสดงในรูปที่ 4.5 โดยเวลาไม่มีผลต่อการเปลี่ยนแปลงแบบโครงสร้างของแคลเซียมโมลิบเดต และค่าขนาดผลึก (crystalline size) โดยที่เวลาในการสังเคราะห์ ไม่มีผลต่อการเปลี่ยนแปลงของขนาดผลึกอย่างมีนัยสำคัญ และทำการเปรียบเทียบค่าแลตทิซพารามิเตอร์กับงานวิจัยอื่นที่สังเคราะห์แคลเซียมโมลิบเดตด้วยวิธีการโซโนเคมี โดยใช้แคลเซียมโมลิบเดต และโซเดียมโมลิบเดตเป็นสารตั้งต้น นำไปให้คลื่นอัลตราซาวด์เป็นเวลา 1 3 5 10 15 30 60 และ 120 นาที จากนั้นล้าง ผงผลึกด้วยน้ำปราศจากไอออนและเอทานอล พบว่าแคลเซียมโมลิบเดตที่ได้จากการสังเคราะห์ด้วยวิธีการผสมเคมีเชิงกลมีค่าแลตทิซพารามิเตอร์ใกล้เคียงกับการสังเคราะห์แคลเซียมโมลิบเดตที่สังเคราะห์ด้วยวิธีโซโนเคมี และที่สังเคราะห์ด้วยวิธีการตกตะกอนร่วม [5] โดยใช้สารตั้งต้น แคลเซียม-ไนเตรท และโซเดียมโมลิบเดต ละลายในเอทิลีนไกลคอล 15 มิลลิลิตร ทิ้งไว้เป็นเวลา 24 ชั่วโมง จะได้ผงผลึกของแคลเซียมโมลิบเดต เมื่อนำไปตรวจสอบด้วยเทคนิคการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ พบว่ามีค่าแลตทิซพารามิเตอร์ใกล้เคียงกับการสังเคราะห์แคลเซียมโมลิบเดตที่สังเคราะห์ด้วยวิธีเคมีเชิงกลเช่นกัน

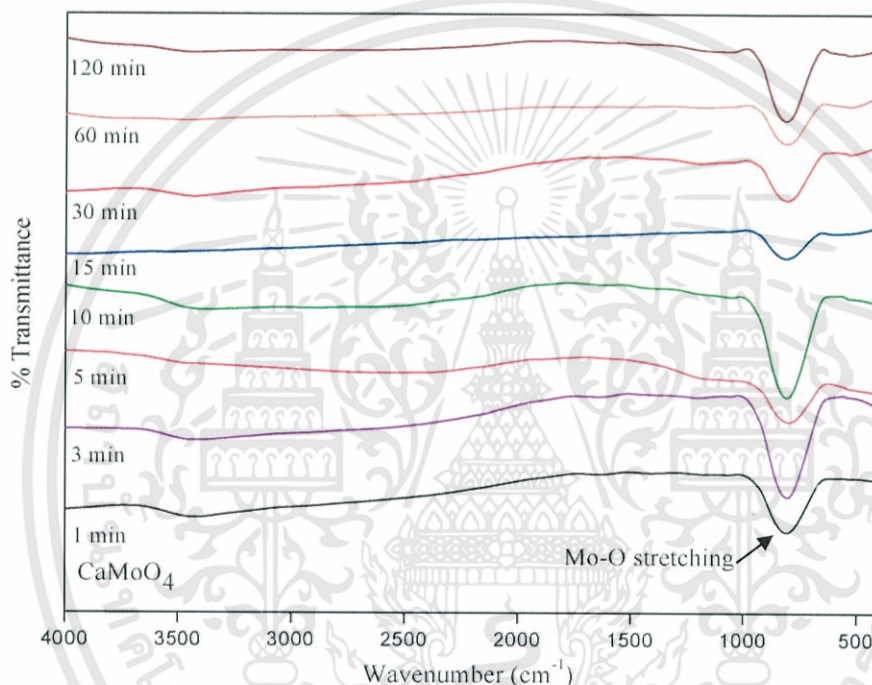
ตารางที่ 4.1 แสดงค่าแลตทิซพารามิเตอร์ (a b และ c) ของแคลเซียมโมลิบเดตที่สังเคราะห์ด้วยวิธีผสมเคมีเชิงกล โดยทำการเปรียบเทียบค่าแลตทิซพารามิเตอร์ที่คำนวณได้จากการสังเคราะห์ที่เวลาต่างกัน ดังนี้ 1 3 5 10 15 30 60 และ 120 นาที เทียบกับค่าแลตทิซพารามิเตอร์จากการสังเคราะห์ด้วยวิธีการโซโนเคมี วิธีการตกตะกอนร่วม ข้อมูลมาตรฐาน (ICDD: 29-0351) และแสดงค่าขนาดของผลึก (crystallite size)

วิธีการสังเคราะห์	แลตทิซพารามิเตอร์		ขนาดผลึก (nm)	อ้างอิง
	a=b (Å)	c (Å)		
วิธีการผสมเคมีเชิงกล				งานวิจัยนี้
เวลาในการสังเคราะห์ (นาที)				
- 1	5.2265	11.4356	13.40	
- 3	5.2286	11.4429	13.40	
- 5	5.2286	11.4404	13.68	
- 10	5.2280	11.4419	13.79	
- 15	5.2279	11.4363	13.81	
- 30	5.2292	11.4428	13.04	
- 60	5.2284	11.4421	14.81	
- 120	5.2292	11.4428	14.35	
วิธีการโซโนเคมี				[71]
เวลาในการสังเคราะห์ (นาที)				
- 1	5.229	11.449	15.90	
- 3	5.225	11.438	16.50	
- 5	5.234	11.455	15.90	
- 10	5.230	11.438	15.70	
- 15	5.232	11.443	15.50	
- 30	5.233	11.452	15.60	
- 60	5.227	11.441	15.10	
- 120	5.228	11.445	15.60	
วิธีการตกตะกอนร่วม	5.217	11.420		[2]
ICDD:29-0351	5.2240	11.428		

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

4.1.2 การตรวจสอบหาเอกลักษณ์ด้วยเทคนิคฟูเรียร์ทรานสฟอร์ม อินฟราเรด สเปกโตรสโกปี (FT-IR spectroscopy)

ต่อมาได้นำผงผลึกแคลเซียมโมลิบเดตที่สังเคราะห์ด้วยวิธีเคมีเชิงกลมาทำการตรวจสอบลักษณะเฉพาะ โดยการหาหมู่ฟังก์ชันของสารประกอบด้วยเทคนิคฟูเรียร์ทรานสฟอร์ม อินฟราเรด สเปกโตรสโกปี (FT-IR spectroscopy) เพื่อช่วยยืนยันเฟสที่เกิดขึ้นในเวลาที่ใช้ในการสังเคราะห์ที่ 1 3 5 10 15 30 60 และ 120 นาที โดยทำการตรวจวิเคราะห์ที่ตำแหน่งเลขคลื่น $4,000-400\text{ cm}^{-1}$ ที่อุณหภูมิห้อง ได้รูปแบบการดูดกลืนรังสีอินฟราเรดดังแสดงในรูปที่ 4.2



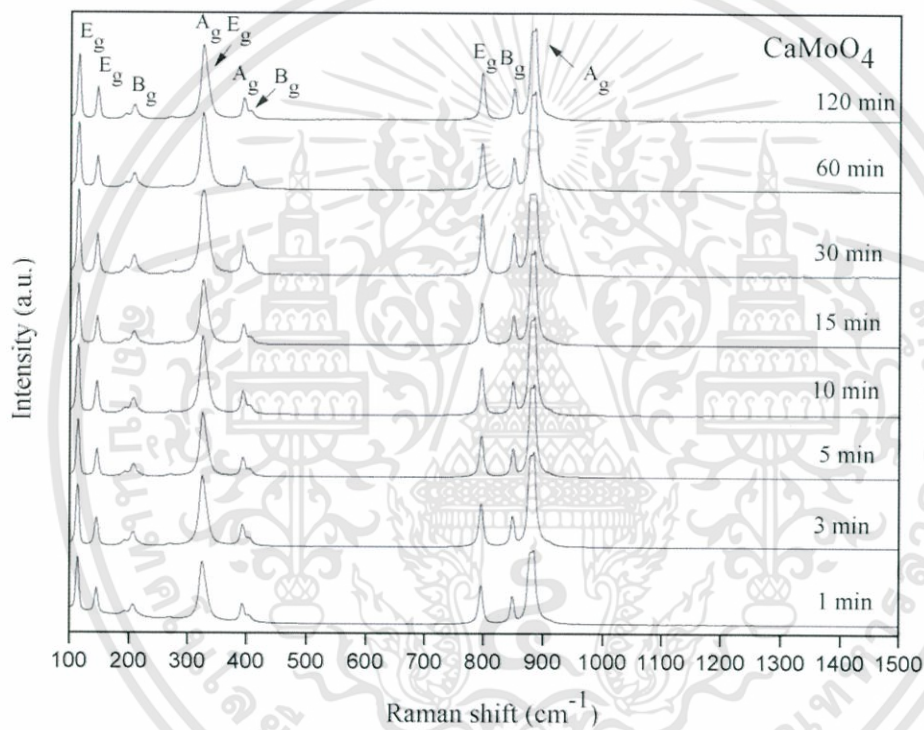
รูปที่ 4.2 แสดงรูปแบบการดูดกลืนรังสีอินฟราเรดของผงผลึกแคลเซียมโมลิบเดต (CaMoO_4) ที่สังเคราะห์ด้วยวิธีเคมีเชิงกล ที่เวลาแตกต่างกัน 1 3 5 10 15 30 60 และ 120 นาที

เมื่อพิจารณารูปแบบการดูดกลืนรังสีอินฟราเรดที่แสดงในรูปที่ 4.2 พบพีคการดูดกลืนรังสีอินฟราเรดของพันธะ Mo-O จะเห็นการปรากฏของพีคบริเวณเลขคลื่น 812 cm^{-1} พีคดังกล่าวเป็นพีคที่สอดคล้องกับการสั่นไม่สมมาตรแบบยืดหด (anti-symmetric stretching vibration) ซึ่งพีคที่ตำแหน่งดังกล่าวนี้เป็นการสั่นลักษณะเฉพาะของกลุ่มโมเลกุลโมลิบเดต (MoO_4 cluster) ในเฟสซีโลต์ที่มีโครงสร้างผลึกแบบเทระโกนัล (scheelite-type tetragonal structure) โดยพบว่าเวลาในการสังเคราะห์ที่ 1 3 5 10 15 30 60 และ 120 นาที สามารถพบตำแหน่งเลขคลื่นดังกล่าวซึ่งสอดคล้องกับผลที่ได้จากการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ และไม่พบพีค ณ บริเวณเลขคลื่น $1,339\text{ cm}^{-1}$ ที่สอดคล้องกับการสั่นแบบสมมาตร (symmetric vibration) ของกลุ่มโมเลกุลไนเตรท (NO_3^- group) [72] ซึ่งสามารถระบุได้ว่าการสังเคราะห์ด้วยวิธีผสมเคมีเชิงกลไม่เกิดการหลงเหลือของสารประกอบโซเดียมไนเตรท (NaNO_3) ที่เป็นผลพลอยได้ (by product)

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

4.1.3 การตรวจสอบหาเอกลักษณ์ด้วยเทคนิครามานสเปกโทรสโกปี (Raman spectroscopy)

จากนั้นได้นำผงผลึกแคลเซียมโมลิบเดต (CaMoO_4) ที่สังเคราะห์ด้วยวิธีผสมเคมีเชิงกลมาทำการตรวจสอบเอกลักษณ์เฉพาะด้วยเทคนิคการกระเจิงแสงย่านรามานเพื่อช่วยทำการยืนยันเฟสที่เกิดขึ้นซึ่งเวลาที่ใช้ในการสังเคราะห์ แตกต่างกัน 1 3 5 10 15 30 60 และ 120 นาที ร่วมกับเทคนิคการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์และเทคนิคฟูเรียร์ทรานสฟอร์ม อินฟราเรด สเปกโทรสโกปี ซึ่งงานวิจัยที่ผ่านมา พบว่า แคลเซียมโมลิบเดต (CaMoO_4) ที่มีโครงสร้างเตตระโกนอลจะสามารถตอบสนองต่อความยาวคลื่นย่านรามานได้ที่บริเวณเลขคลื่นรามาน (raman shift; cm^{-1}) ในช่วงในช่วง $68\text{-}1000\text{ cm}^{-1}$ [25] ในงานวิจัยนี้ได้ทำการตรวจวัดที่เลขคลื่นรามาน เท่ากับ $100\text{-}1500\text{ cm}^{-1}$ ทำการตรวจวัดที่เวลาในการสังเคราะห์ต่าง กัน 1 3 5 10 15 30 60 และ 120 นาที ได้รูปแบบในการกระเจิงแสงย่านรามาน ดังแสดงในรูปที่ 4.3



รูปที่ 4.3 รูปแบบรามานพีคของผงผลึกแคลเซียมโมลิบเดต (CaMoO_4) ที่สังเคราะห์ด้วยวิธีเคมีเชิงกลที่เวลาแตกต่างกัน 1 3 5 10 15 30 60 และ 120 นาที

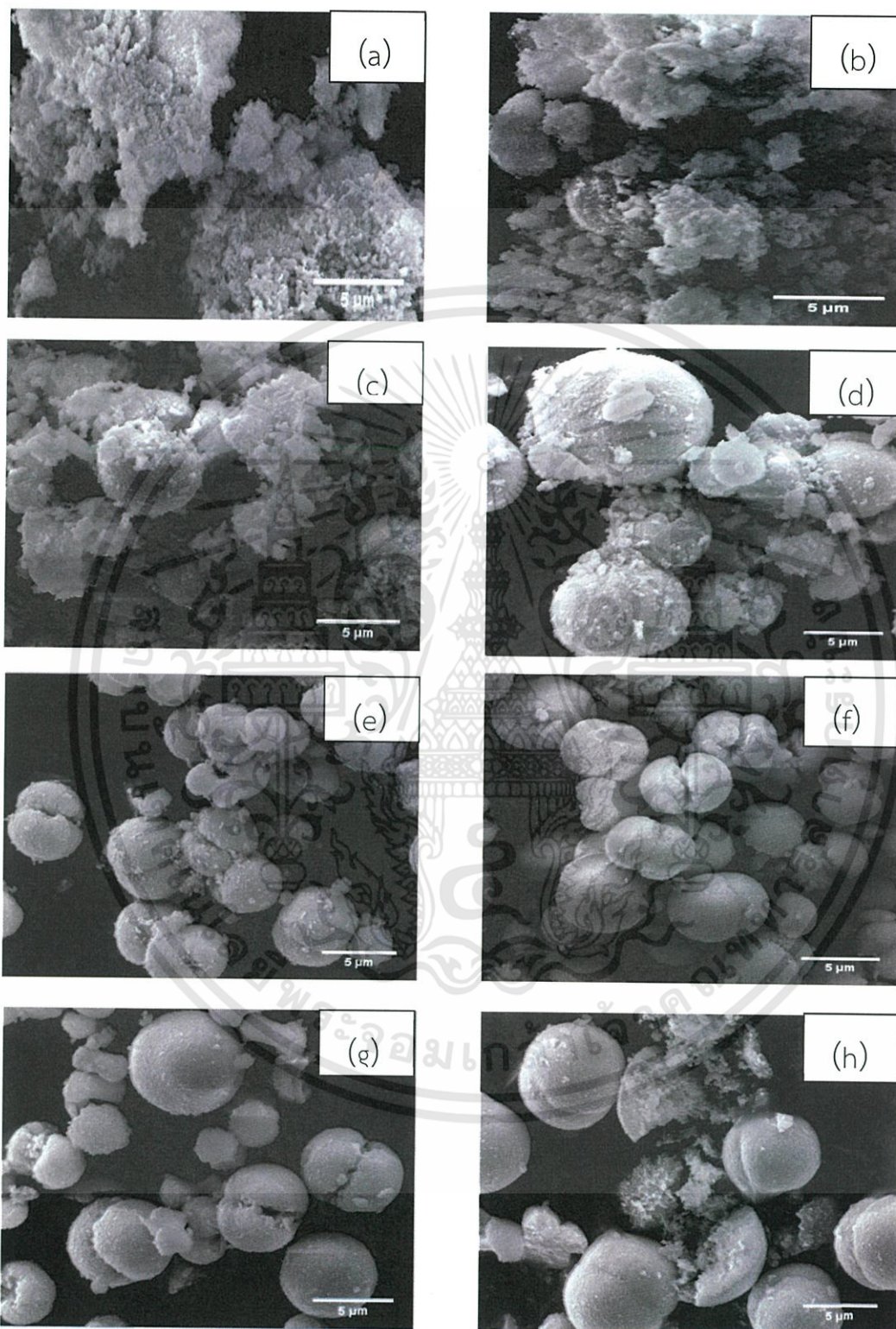
แคลเซียมโมลิบเดตที่สังเคราะห์ด้วยวิธีผสมเคมีเชิงกล มีเป็นโครงสร้างเตตระโกนอล ตามทฤษฎีแคลเซียมโมลิบเดตจะมีกลุ่มการสั่นที่แตกต่างกันทั้งหมด 26 กลุ่ม สามารถอธิบายได้ ดังแสดงในสมการที่ 4.2

$$\Gamma = 3A_g + 5A_u + 5B_g + 3B_u + 5E_g + 5E_u \quad (4.2)$$

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้าไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

โดย A_g , B_g และ E_g จะเป็นโหมดการสั่นที่สามารถตรวจสอบได้ด้วยเทคนิคการกระเจิงแสงย่านรามาน แต่ A_u และ E_u จะเป็นโหมดการสั่นที่สามารถตรวจสอบได้ด้วยเทคนิคฟูเรียร์ทรานสฟอร์ม อินฟราเรด สเปกโตรสโกปี (FT-IR spectroscopy) โดยโหมดนอนดีเจเนอเรท (nondegenerate) ประกอบด้วย โหมด A และโหมด B ซึ่งโหมด A จะเป็นการหมุนในแกนหลักแบบสมมาตร และโหมด B จะเป็นการหมุนในแกนหลักแบบไม่สมมาตร ส่วนโหมด E คือ สองเท่าของดีเจเนอเรท (doubly degenerate) ซึ่งตัวห้อย g คือ ความผกผันแบบสมมาตร และ u คือ ความผกผันแบบไม่สมมาตรภายในผลึกที่มีลักษณะสมมาตรผ่านศูนย์กลาง (centrosymmetric crystal) โหมดการสั่นที่พบในรามาน (raman-active) สามารถแบ่งได้เป็นสองกลุ่ม คือ โหมดการสั่นภายใน (internal mode) และโหมดการสั่นภายนอก (external mode) โดยที่โหมดการสั่นภายนอกสอดคล้องกับการเคลื่อนไหวของแคทไอออนของโลหะ (M^{2+} cation; M=metal) ที่สัมพันธ์กับโมเลกุลไอออนแบบเตตระฮีดรอลของโมลิบเดต (MoO_4)²⁻ และโหมดการสั่นภายในจะเกิดภายในโมเลกุลโมลิบเดต (MoO_4)²⁻ [23] จากรูปที่ 4.3 พบว่ารูปแบบการกระเจิงแสงย่านรามานของสารประกอบแคลเซียมโมลิบเดต ($CaMoO_4$) ที่สังเคราะห์ด้วยวิธีเคมีเชิงกล ที่เวลาในการสังเคราะห์แตกต่างกัน 1 3 5 10 15 30 60 และ 120 นาที ปรากฏพิคการกระเจิงแสงย่านรามาน ดังตารางที่ 4.2 โดยโหมดการสั่นที่พบในรามานสเปกตรัม คือ $3A_g$, $3B_g$ และ $5E_g$ ซึ่งพิคที่พบทั้งหมดมี 10 พิค คือ $V_{ext}(E_g)$, $V_{ext}(E_g)$, $V_{f.r.}(B_g)$, $V_2(A_g)$, $V_2(E_g)$, $V_4(A_g)$, $V_4(B_g)$, $V_3(E_g)$, $V_3(B_g)$ และ $V_1(A_g)$ ตามลำดับ ดังแสดงในตารางที่ 4.2 โดย V_{ext} เป็นการสั่นภายนอกของโมเลกุลโมลิบเดตและการสั่นของแคลเซียมไอออน $V_{f.r.}$ เป็นการหมุนแบบอิสระของโมเลกุลโมลิบเดต V_1 , V_2 , V_3 และ V_4 เป็นโหมดการสั่นภายในของโมเลกุลโมลิบเดต พิคที่พบทั้งหมดจะเป็นการสั่นแบบสมมาตรในโครงสร้างเตตระฮีดรอลในโมเลกุลโมลิบเดต (MoO_4)²⁻ ซึ่งพิคที่ได้กล่าวมาทั้งหมดเป็นพิคที่เป็นเอกลักษณ์เฉพาะของเฟสซีไลต์ที่มีโครงสร้างผลึกแบบเททระโกนัล (scheelite-type tetragonal structure) สำหรับสารประกอบแคลเซียมโมลิบเดต [25] จากรูปพบว่ารามานสเปกตรัมไม่ได้มีการเลื่อน (shift) ของพิคเมื่อเวลาในการผสมเคมีเชิงกลแตกต่างกันซึ่งจะเห็นว่าสอดคล้องกับผลของฟูเรียร์ทรานสฟอร์ม อินฟราเรด สเปกตรัมที่พบพิคการสั่นแบบไม่ สมมาตรของ Mo-O ในโมเลกุลของโมลิบเดต (MoO_4)²⁻ ที่มีการดูดกลืนที่เลขคลื่นประมาณ 812 cm^{-1} กับโหมด $V_3(B_g)$ ที่พบในรามานสเปกตรัมว่ามีความเข้มของพิคต่ำ แสดงให้เห็นว่า เทคนิครามานสเปกโตรสโกปีสามารถที่จะใช้หาการสั่นของพันธะแบบสมมาตรในโมเลกุลของแคลเซียมโมลิบเดต นอกจากนี้ไม่พบพิคการกระเจิงแสงย่านรามานที่ตำแหน่ง $1,040\text{ cm}^{-1}$ ซึ่งตรงกับพิคการกระเจิงแสงย่านรามานของกลุ่มโมเลกุลไนเตรท (NO_3 groups) [61] ซึ่งสามารถระบุได้ว่าการสังเคราะห์ด้วยวิธีผสมเคมีเชิงกลไม่มีการหลงเหลือของสารประกอบโซเดียมไนเตรท $Na(NO_3)$ เกิดขึ้น สอดคล้องกับผลจากการตรวจสอบด้วยเทคนิคฟูเรียร์ทรานสฟอร์ม อินฟราเรด สเปกโตรสโกปี (FT-IR spectroscopy)

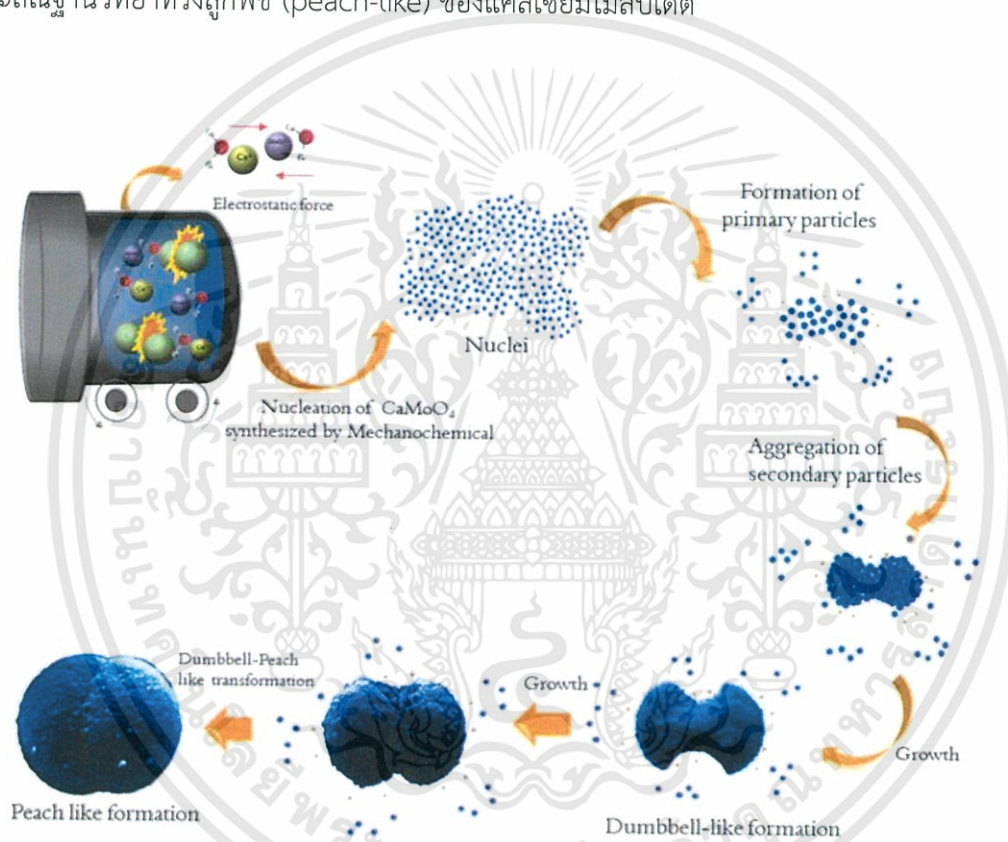
4.1.4 การตรวจสอบลักษณะสัณฐานวิทยาด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด (scanning electron microscope; SEM)



รูปที่ 4.4 ภาพถ่ายจากกล้อง SEM ที่กำลังขยาย 10000 เท่า แสดงลักษณะสัณฐานวิทยาของผลึกแคลเซียมโมลิบเดต (CaMoO_4) ที่สังเคราะห์ด้วยวิธีผสมเคมีเชิงกลที่เวลาแตกต่างกัน (a) 1 นาที (b) 3 นาที (c) 5 นาที (d) 10 นาที (e) 15 นาที (f) 30 นาที (g) 60 นาที และ (h) 120 นาที

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้าไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

จากรูปที่ 4.4 ผงผลึกแคลเซียมโมลิบเดต (CaMoO_4) ที่สังเคราะห์ได้ที่เวลา 1 และ 3 นาทีพบว่าอนุภาคเกาะกลุ่มกัน เนื่องจากเมื่ออนุภาคของแคลเซียมโมลิบเดตเริ่มรวมตัวกันเกิดเป็นนิวคลี-อาย (nuclei) ขนาดเล็ก หรืออนุภาคปฐมภูมิ (primary particle) ทำให้มีพลังงานอิสระที่พื้นที่ผิวสูง ส่งผลให้อนุภาคเกิดความไม่เสถียรและพยายามลดพลังงานดังกล่าวลง โดยการเกาะกลุ่มกันเพื่อลดพื้นที่ผิวจำเพาะ แต่เมื่อเวลาในการผสมสารตั้งต้นด้วยการบดย่อยด้วยลูกบด (ball mill) ที่เวลาเพิ่ม ขึ้นเป็น 5 10 15 30 และ 60 นาที พบลักษณะอนุภาคของแคลเซียมโมลิบเดตที่มีลักษณะคล้ายดัมเบล (dumbbell) ซึ่งเมื่อเวลาเพิ่มขึ้นมีแนวโน้มการโตของขนาดอนุภาคคล้ายดัมเบล (dumbbell) ของแคลเซียมโมลิบเดตเพิ่มขึ้น ส่งผลทำให้อนุภาคแคลเซียมโมลิบเดตมีลักษณะเป็นทรงกลมใหญ่ขึ้นเมื่อเวลาในการผสมเคมีเชิงกลเพิ่มขึ้น แต่ที่เวลาในการบดย่อยด้วยลูกบด (ball mill) 120 นาที พบการแตกของอนุภาค โดยกลไกการเกิดลักษณะสัณฐานวิทยาทรงลูกพีช (peach-like) ของแคลเซียมโมลิบเดต



รูปที่ 4.5 แสดงกลไกการเกิดลักษณะสัณฐานวิทยาทรงลูกพีช (peach-like) ของแคลเซียมโมลิบเดต

จากรูปที่ 4.5 การสังเคราะห์แคลเซียมโมลิบเดตด้วยวิธีการผสมเคมีเชิงกลได้ลักษณะสัณฐานวิทยาที่มีรูปทรงคล้ายลูกพีช (peach-like) โดยมีกลไกการเกิดจากเมื่อผสมสารตั้งต้นจะได้สารละลายอิมัลชันยิ่ง เป็นสารละลายที่เกิดจากการตกตะกอนละลายเข้าไปอยู่ในวัฏภาคที่เป็นภาคที่เป็นของ เหลวจนความเข้มข้นของสารที่เป็นตะกอนมากกว่าความเข้มข้นของสารนั้น โดยเริ่มเกิดจากไอออนรวมตัวกันเกิดเป็นอนุภาคขนาดเล็กที่สุดเรียกว่า นิวคลีอาย (nuclei) เป็นอนุภาคปฐมภูมิ (primary-particle) ซึ่งมีลักษณะเป็นทรงกลมที่มีขนาดอนุภาคระดับนาโน (nano particle) มีขนาดเฉลี่ยในช่วง 80-200 นาโนเมตร โดยเมื่อมีการให้แรงเชิงกลนานขึ้นจะเป็นการช่วยเร่งการเกาะกลุ่มกันของอนุภาคปฐมภูมินาโน เนื่องจากอนุภาคขนาดเล็กมีพื้นที่ผิวมาก ทำให้มีพลังงานอิสระที่พื้นที่ผิวสูง ส่งผลให้อนุภาคเกิดความไม่เสถียรและเอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้าไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

พยายามลดพลังงานดังกล่าวลง โดยการเกาะกลุ่มกันเพื่อลดพื้นที่ผิวจำเพาะ เกิดเป็นอนุภาคทุติยภูมิ (secondary particle) เมื่อให้แรงเชิงกลมากขึ้นพบว่า เกิดการตกตะกอนของอนุภาคปฐมภูมิขนาดนาโนที่บริเวณแกนกลางทำให้เกิดอนุภาคทุติยภูมิลักษณะคล้ายดัมเบล (dumbbell) โดยมีขนาดระดับไมครอน (dumbbell) อยู่ในช่วง 3-5 ไมครอน และเมื่อเวลาในการให้แรงเชิงกลมากขึ้นอีกทำให้อนุภาคปฐมภูมิที่เกิดการตกตะกอนจะตกตะกอนจนปิดบริเวณแกนกลางของดัมเบล (dumbbell) ทำให้เกิดอนุภาคมีขนาดใหญ่ขึ้นจนมีลักษณะคล้ายลูกพีช (peach-like) โดยมีขนาดอนุภาคอยู่ในช่วง 5-10 ไมครอน และที่เวลาในการผสมเคมีเชิงกล 120 นาที เมื่ออนุภาคทุติยภูมิที่มีลักษณะคล้ายลูกพีชมีขนาดใหญ่ขึ้นจะทำให้เกิดการแตกออกของอนุภาคเนื่องจากการให้แรงเชิงกลด้วยลูกบด (ball mill) นอกจากเกิดการทำให้เกิดปฏิกิริยาแล้วยังเกิดการบดย่อยอนุภาครวมด้วยเมื่ออนุภาคมีขนาดใหญ่พอจะทำให้เกิดการแตกออกโดยเกิดแรงจากการชนกันระหว่างลูกบดกับอนุภาค โดยในปี ค.ศ. 2006 Qiao Zhang และคณะ นักวิจัยจากประเทศจีน [73] ได้ทำการสังเคราะห์แคลเซียมทั้งสเตรต ใช้สารตั้งต้น คือ แคลเซียมอะซิเตรท โซเดียมทั้งสเตรต และ ไตรโซเดียมอะซิเตรท ในตัวทำละลายน้ำปราศจากไอออน สังเคราะห์ด้วยวิธีการไฮโดรเทอร์มอล พบว่ามีกลไกการเกิดคล้ายคลึงกันกับวิธีการผสมเคมีเชิงกล แต่แตกต่างกันที่การรวมกลุ่มกันเป็นอนุภาคใหญ่ของวิธีการไฮโดรเทอร์มอล เกิดจากการเกิดคอขวด (necking) ส่วนวิธีการผสมเคมีเชิงกล เกิดจากอนุภาคระดับนาโนมาเกาะกลุ่มกันจนมีขนาดใหญ่

4.1.5 การตรวจสอบสมบัติทางแสง

จากนั้นทำการตรวจสอบสมบัติทางแสงของแคลเซียมโมลิบเดต (CaMoO_4) ด้วยเครื่องอัลตราไวโอเลต วิสิเบิลสเปกโตรโฟโตมิเตอร์ (uv-vis spectrophotometer) จากการสเปกตรัมการดูดกลืนแสงของสารสามารถนำมาหาค่าช่องว่างของแถบพลังงาน (energy gap; E_g) ซึ่งเป็นค่าเฉพาะของสารที่มีสมบัติทางแสงได้ โดยสามารถหาได้จากสมการความสัมพันธ์ของ Wood และ Tauc ดังสมการที่ 4.3 [23]

$$\alpha h\nu = (h\nu - E_g)^n \quad (4.3)$$

เมื่อ α คือ ค่าสัมประสิทธิ์การดูดซึมของแสง (optical absorption coefficient)

h คือ ค่าคงที่พลังค์ (planck constant)

ν คือ ความถี่ของโฟตอน (frequency of photon)

E_g คือ ช่องว่างของแถบพลังงาน (Energy gap)

n คือ มีค่าได้หลายค่า โดยการยอมให้แสงผ่านได้โดยตรง (transitions allowed directly) = 1/2 หรือเป็นการยอมให้แสงผ่านโดยอ้อม (transitions allowed indirectly) = 2 หรือ ไม่ยอมให้แสงผ่านได้โดยตรง (transitions forbidden directly) = 3/2 และจากงานวิจัยที่ผ่านมาพบว่า โครงสร้างเตตระโกนอลแบบซีไลต์มีค่า $n = 1/2$ โดยแคลเซียมโมลิบเดตที่มีโครงสร้างแบบเตตระโกนอลแบบซีไลต์ มีค่า n เท่ากับ $1/2$ เนื่องจากการเปลี่ยนแปลงในชั้นแถบอิเล็กทรอนิกส์เป็นแบบยอมให้แสงผ่านได้โดยตรง โดยค่าสัมประสิทธิ์การดูดซึมของแสงจะคำนวณได้จากสมการที่ 4.4 ดังนี้

$$\alpha = -\ln T/d \quad (4.4)$$

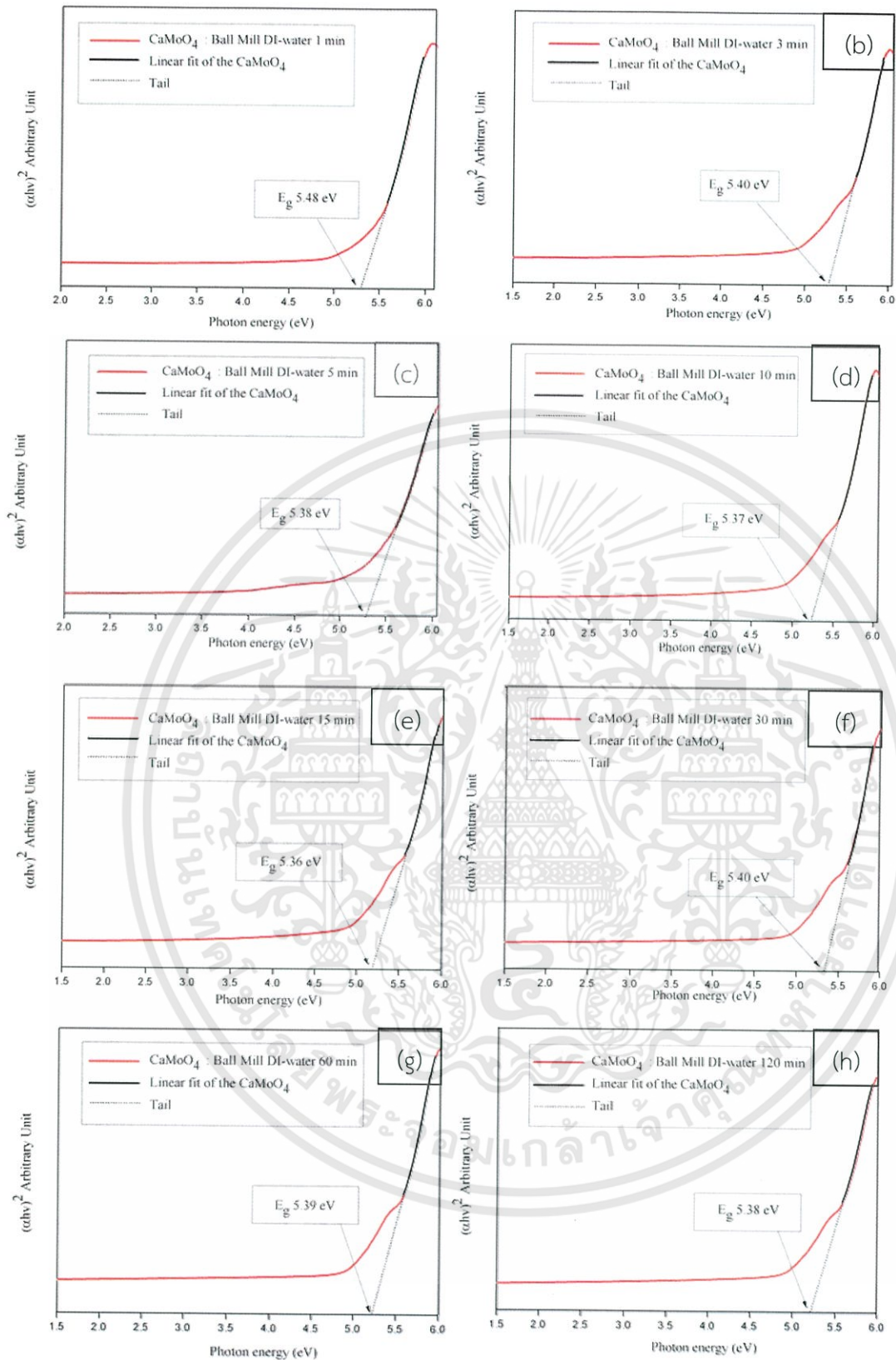
เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

เมื่อ T คือ ค่าการส่องผ่านของแสง (optical transmittance)

d คือ ระยะทางที่แสงผ่านเซลล์ใส่สารตัวอย่าง (optical path length through the cuvette)

จากการตรวจสอบสมบัติทางแสงของแคลเซียมโมลิบเดต (CaMoO_4) โดยนำผงผลึกแคลเซียมโมลิบเดต ละลายในน้ำปราศจากไอออนที่ความเข้มข้น 2 มิลลิโมลาร์ ด้วยเครื่องอัลตราไวโอเลต วิสิเบิล สเปกโตรโฟโตมิเตอร์ การทะลุผ่านของแสงในช่วงความยาวคลื่น 190-900 นาโนเมตร สเปกตรัมดังกล่าวแสดงให้เห็นว่าแสงสามารถทะลุผ่านอนุภาคของแคลเซียมโมลิบเดตได้ โดยพล็อตกราฟความสัมพันธ์ระหว่างค่า $(\alpha h\nu)^2$ กับ พลังงานโฟตอน (photon energy, $h\nu$) จะสามารถหาค่าช่องว่างของแถบพลังงานได้จากเส้นตรงลากมาตัดแกน x ที่อนุมาณได้จากการเทียบกับส่วนของเส้นตรงของกราฟดังรูปที่ 4.6 ซึ่งได้ค่าแถบช่องว่างพลังงานเท่ากับ 5.48 5.40 5.38 5.37 5.36 5.40 5.39 และ 5.38 สำหรับเวลาการสังเคราะห์ด้วยวิธีการผสมเคมีเชิงกลที่เวลา 1 3 5 10 15 30 60 และ 120 นาที ตามลำดับ พบว่าค่าแถบช่องว่างพลังงานไม่แตกต่างกันอย่างมีนัยสำคัญ

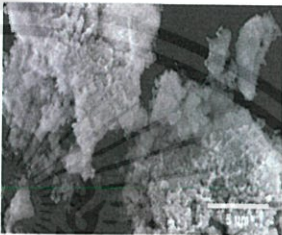
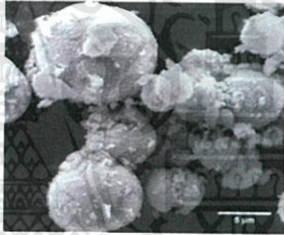
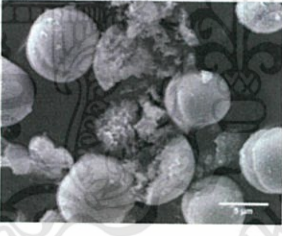
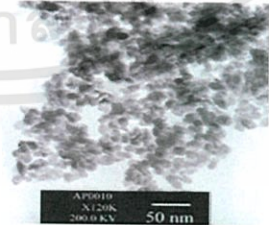

จากตารางที่ 4.2 แสดงการเปรียบเทียบค่าแถบช่องว่างพลังงาน (energy gap) ซึ่งเป็นความสัมพันธ์ระหว่างพลังงานโฟตอน (photo energy) และ $(\alpha h\nu)^2$ ของแคลเซียมโมลิบเดตที่สังเคราะห์ด้วยวิธีการผสมเคมีเชิงกล โดยใช้เวลาดูดด้วยลูกบดแตกต่างกัน 1 10 และ 120 นาที และวิธีการตก-ตะกอนร่วม โดยจากงานวิจัยของ Titipun Thongtem และคณะ [2] ได้ทำการสังเคราะห์แคลเซียมโมลิบเดตด้วยวิธีการตกตะกอนร่วม โดยใช้สารตั้งต้น คือ แคลเซียมไนเตรทเตตระไฮเดรต ($\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$) โซเดียมโมลิบเดตไดไฮเดรต ($\text{Na}_2\text{MoO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) ละลายในเอทิลีนไกลคอล 15 มิล-ลิตร นำไปปั่นกวน 24 ชั่วโมง ที่อุณหภูมิ 30°C เมื่อนำไปตรวจสอบสัณฐานวิทยาด้วยกล้องอิเล็กตรอนแบบส่องผ่าน พบว่ามีลักษณะเป็นทรงกลม และขนาดอนุภาคประมาณ 12 นาโนเมตร มีค่าแถบช่องว่างพลังงานเท่ากับ 5.07 eV. และจากงานวิจัยของ V.S.Marques และคณะ [23] นักวิจัยจากประเทศบราซิล ซึ่งได้ทำการสังเคราะห์แคลเซียมโมลิบเดตด้วยวิธีการตกตะกอนร่วม เช่นเดียวกับงานวิจัยที่ผ่านมา แต่ใช้สารตั้งต้นแตกต่างกัน โดยใช้สารตั้งต้น คือ แคลเซียมอะซิเตรทโมโนไฮเดรต และกรดโมลิบดิก ละลายในน้ำปราศจากไอออน และเอทิลีนไกลคอล เมื่อทำการตรวจสอบสัณฐานวิทยาด้วยกล้องอิเล็กตรอนแบบส่องกราด พบว่ามีลักษณะเป็นทรงกลมรีคล้ายดัมเบล (dumbbell-like) เมตร มีค่าแถบช่องว่างพลังงานเท่ากับ 3.6 eV. จากการศึกษางานวิจัยที่ผ่านมาพบว่าค่าแถบ-ช่องว่างพลังงานของแคลเซียมโมลิบเดต จะขึ้นกับปัจจัยต่าง ๆ เช่น วิธีการในการสังเคราะห์ และสารตั้งต้นที่ใช้ในการสังเคราะห์ ซึ่งส่งผลต่อสัณฐานวิทยาของแคลเซียมโมลิบเดต ทำให้ค่าแถบช่องว่าง-พลังงานของแคลเซียมโมลิบเดตที่ได้ มีค่าแตกต่างกัน



รูปที่ 4.6 กราฟแสดงความสัมพันธ์ระหว่างพลังงานโฟตอน กับ $(\alpha h\nu)^2$ ของผงผลึกแคลเซียมโมลิบเดตที่สังเคราะห์ด้วยวิธีการผสมเคมีเชิงกล โดยใช้เวลาในการบด (a) 1 นาที (b) 3 นาที (c) 5 นาที (d) 10 นาที (e) 15 นาที (f) 30 นาที (g) 60 นาที และ (h) 120 นาที

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

ตารางที่ 4.2 แสดงค่าแถบช่องว่างพลังงาน (energy gap) ซึ่งเป็นความสัมพันธ์ระหว่างพลังงานโฟตอน (photo energy) และ $(\alpha h\nu)^2$ ของแคลเซียมโมลิบเดตที่สังเคราะห์ด้วยวิธีการผสมเคมีเชิงกล โดยใช้เวลาบดด้วยลูกบดแตกต่างกัน 1 3 5 10 15 30 60 และ 120 นาที

วิธีการสังเคราะห์	ค่าแถบช่องว่างพลังงาน (eV)	ลักษณะสัณฐานวิทยา	อ้างอิง
วิธีการผสมเคมีเชิงกล เวลาในการสังเคราะห์ (นาที)			งานวิจัยนี้
1	5.48		
10	5.37		
120	5.38		
วิธีการตกตะกอนร่วม	5.07		[2]
วิธีการตกตะกอนร่วม	3.60		[23]

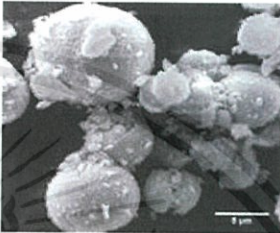
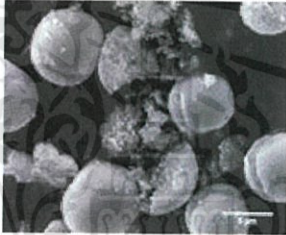
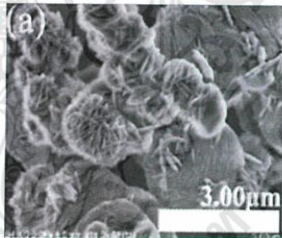
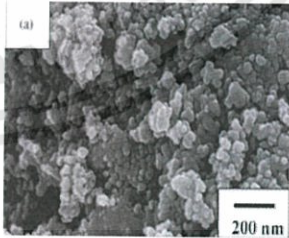

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้าไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

จากนั้นทำการวัดสมบัติการคายแสงของแคลเซียมโมลิบเดต (CaMoO_4) ด้วยเครื่องโฟโตลูมิเนสเซนซ์ สเปกโตรมิเตอร์ (photoluminescence spectrometer; PL) การวัดสมบัติการคายแสงของแคลเซียมโมลิบเดต เพื่อยืนยันสมบัติทางแสงซึ่งเป็นลักษณะเฉพาะของสารที่สังเคราะห์ขึ้น โดยทำการวัดที่อุณหภูมิห้อง ใช้ความยาวคลื่นในการกระตุ้น (excitation wavelength) ที่ 260 นาโนเมตร ดังแสดงในรูปที่ 4.7 กราฟแสดงสเปกตรัมการคายแสงของผงผลึกแคลเซียมโมลิบเดตที่ใช้น้ำปราศจากไอออนเป็นตัวทำละลายสังเคราะห์จากวิธีผสมเคมีเชิงกล โดยเลือกที่เวลาในการสังเคราะห์ต่างกัน ได้แก่ 1 10 และ 120 นาที ซึ่งพีกการคายพลังงานมีลักษณะโค้ง (broad peak) และค่าความยาวคลื่นที่คายแสงสูงที่สุดอยู่ที่ประมาณ 504 นาโนเมตร หรือประมาณ 2.46 อิเล็กตรอนโวลต์ โดยเป็นการคายแสงในช่วงความยาวคลื่นในย่านสีเขียวที่ตาสามารถมองเห็นได้ เมื่อเปรียบเทียบค่าความยาวคลื่นที่คายแสงที่ได้พบว่าที่เวลา 1 และ 10 นาที มีค่าความเข้มในการคายแสงของแคลเซียมโมลิบเดตใกล้เคียงกัน เนื่องจากเวลาในการสังเคราะห์ด้วยวิธีการผสมเคมีเชิงกลที่ 1 และ 10 นาที ยังเป็นช่วงการรวมกลุ่มกันของอนุภาค ทำให้มีลักษณะสัณฐานวิทยาใกล้เคียงกัน รวมถึงมีการกระจายตัวของขนาดอนุภาคไม่แตกต่างกันอย่างมีนัยสำคัญอีกด้วย แต่ที่เวลา 120 นาที มีการรวมกลุ่มจนมีขนาดใหญ่ทำให้เมื่อได้รับแรงจึงทำให้เกิดการแตกออกของอนุภาคซึ่งส่งผลทำให้มีการกระจายตัวของขนาดอนุภาคที่หลากหลาย ทำให้มีค่าความเข้มของการคายแสงสูงกว่าที่เวลา 1 และ 10 นาที โดยจากงานวิจัยของ Yonggang Wang และคณะ นักวิจัยจากประเทศจีน [4] ได้ทำการสังเคราะห์แคลเซียมโมลิบเดตด้วยวิธีการเกลือหลอมเหลว โดยผ่านกระบวนการแคลไซน์ที่อุณหภูมิ 270°C เป็นเวลา 3 และ 7 ชั่วโมง สามารถสังเคราะห์ได้อนุภาคระดับนาโนเมตร เมื่อทำการตรวจวัดด้วยเครื่องโฟโตลูมิเนสเซนซ์ สเปกโตรมิเตอร์ โดยใช้พลังงานกระตุ้น 356 นาโนเมตร ให้ค่าความยาวคลื่นที่คายแสงสูงที่สุดอยู่ที่ประมาณ 508 นาโนเมตร โดยพบว่าเมื่อเผาแคลไซน์ 3 ชั่วโมง แคลเซียมโมลิบเดตมีขนาดอนุภาคเฉลี่ยประมาณ 50 นาโนเมตร และเมื่อเผาแคลไซน์ 7 ชั่วโมง ได้แคลเซียมโมลิบเดตขนาดอนุภาคเฉลี่ยประมาณ 70 นาโนเมตร ซึ่งพบว่าที่การเผาแคลไซน์ 7 ชั่วโมง มีค่าความเข้มในการคายแสงสูงกว่าที่การเผาแคลไซน์ 3 ชั่วโมง แสดงว่า ขนาดอนุภาคมีผลต่อค่าความเข้มของการคายแสง โดยอนุภาคขนาดใหญ่จะมีค่าความเข้มของการคายแสงสูงกว่าอนุภาคที่มีขนาดเล็ก

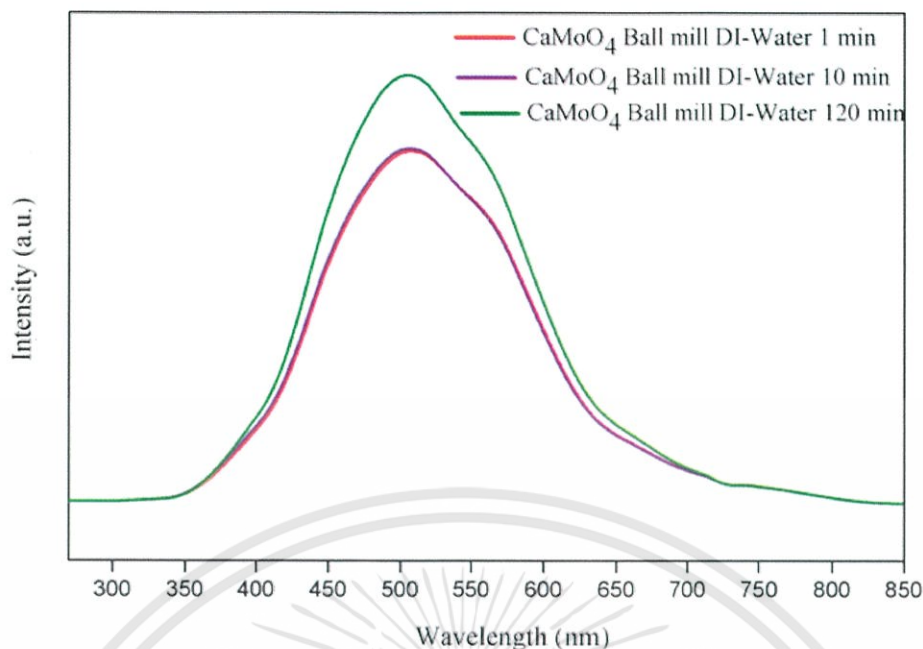
จากตารางที่ 4.3 แสดงการเปรียบเทียบการคายแสงของผงผลึกแคลเซียมโมลิบเดต (CaMoO_4) ที่สังเคราะห์จากวิธีผสมเคมีเชิงกลที่ใช้เวลาในการสังเคราะห์ 1 10 และ 120 นาที เปรียบเทียบกับงานวิจัยของ Junjun Zhang และคณะ นักวิจัยจากประเทศจีน [74] ได้ทำการสังเคราะห์แคลเซียมโมลิบเดตด้วยวิธีการโซโนเคมี มีลักษณะสัณฐานวิทยาเป็นทรงคล้ายกลีบดอกไม้ (flower-like) พบว่าค่าการคายแสงสูงสุดของแคลเซียมโมลิบเดต เท่ากับ 466 นาโนเมตร งานวิจัยของ Jeong Ho Ryu และคณะ นักวิจัยจากประเทศเกาหลี [75] ได้สังเคราะห์แคลเซียมโมลิบเดตด้วยวิธีการไมโครเวฟไฮโดรเทอร์มอล มีลักษณะสัณฐานวิทยาเป็นทรงกลม มีการกระจายตัวของขนาดอนุภาคต่ำ พบว่าค่าการคายแสงสูงสุดของแคลเซียมโมลิบเดต เท่ากับ 480 นาโนเมตร และงานวิจัยของ Yubin Xiang และคณะวิจัยจากประเทศจีน [58] ได้สังเคราะห์แคลเซียมโมลิบเดตด้วยวิธีการตกตะกอน มีลักษณะสัณฐานวิทยาเป็นทรงกลมคล้ายลูกพีช (peach-like) พบว่าค่าการคายแสงสูงสุดของแคลเซียมโมลิบเดต เท่ากับ 536 นาโนเมตร พบว่าการคายแสงของแคลเซียมโมลิบเดตที่สังเคราะห์ได้จากวิธีต่าง ๆ มีค่าอยู่ในช่วง 450-550 นาโนเมตร โดยเป็นการคายแสงในช่วงความยาวคลื่นในย่านน้ำเงิน-เขียวที่ตาสามารถมองเห็นได้ โดยค่าความยาวคลื่นของการคายแสงของแคลเซียมโมลิบเดต อาจมีค่าแตกต่างกัน เนื่องจากลักษณะสัณฐานวิทยารวมถึงการกระจายตัวของขนาดอนุภาค

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้าไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

ตารางที่ 4.3 แสดงการเปรียบเทียบการคายแสงของผลึกแคลเซียมโมลิบเดต (CaMoO_4) ที่สังเคราะห์จากวิธีผสมเคมีเชิงกลที่ใช้เวลาในการสังเคราะห์ 1 10 และ 120 นาที วิธีการโซโนเคมี วิธีการสังเคราะห์โดยใช้คลื่นไมโครเวฟ วิธีการตกตะกอนร่วม และวิธีการเกลือหลอมเหลว

วิธีการสังเคราะห์	ค่าความยาวคลื่นของการคายแสงสูงสุด (nm)	ลักษณะพื้นฐานวิทยา	อ้างอิง
วิธีการผสมเคมีเชิงกล			งานวิจัยนี้
เวลาในการสังเคราะห์ (นาที)			
10	504		
120	504		
วิธีการโซโนเคมี	466		[74]
วิธีโดยใช้คลื่นไมโครเวฟ	480		[75]
วิธีการตกตะกอนร่วม	536		[25]

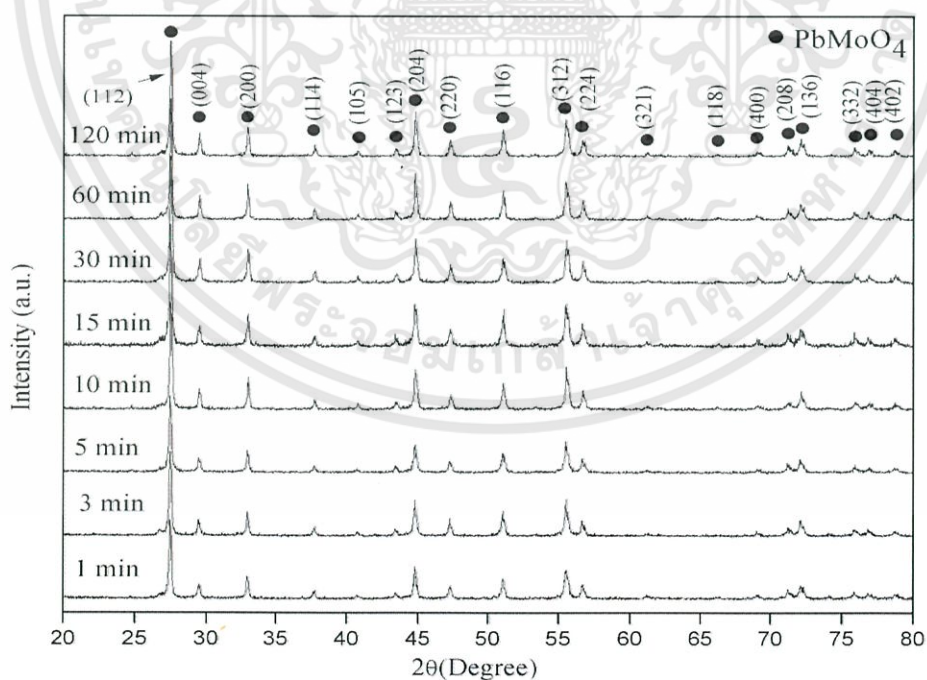
เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้าไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้



รูปที่ 4.7 กราฟแสดงการเปรียบเทียบการคายแสงของผงผลึกแคลเซียมโมลิบเดต (CaMoO_4) ที่สังเคราะห์จากวิธีผสมเคมีเชิงกลที่ใช้เวลาในการสังเคราะห์ 1 10 และ 120 นาที ที่อุณหภูมิห้องด้วยเครื่องโฟโตลูมิเนสเซนส์สเปกโตรมิเตอร์

4.2 ผลการสังเคราะห์เลดโมลิบเดต (PbMoO_4) ด้วยวิธีเคมีเชิงกล

4.2.1 การตรวจสอบเอกลักษณ์โดยเทคนิคการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ (X-ray diffraction, XRD)



รูปที่ 4.8 แสดงรูปแบบการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ของผงผลึกเลดโมลิบเดต (PbMoO_4) ที่สังเคราะห์ด้วยวิธีเคมีเชิงกลที่เวลา 1 3 5 10 15 30 60 และ 120 นาที

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้าไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

ซึ่งได้รูปแบบการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ของเลดโมลิบเดตที่สังเคราะห์ด้วยวิธีการผสมเคมีเชิงกล (mechanochemical) ที่เวลาแตกต่างกัน 1 3 5 10 15 30 60 และ 120 นาที ดังแสดงในรูปที่ 4.8 จากรูปที่ 4.8 พบว่ารูปแบบการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ที่ได้จากผงผลึกเลดโมลิบเดต (PbMoO_4) เมื่อทำการตรวจสอบแล้วปรากฏว่า พีคหลักที่แสดงรูปแบบการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ทั้งหมดนั้นสอดคล้องกับรูปแบบการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ของเฟสซีไลต์ที่มีโครงสร้างผลึกแบบเทตระโกนัล (scheelite type tetragonal structure) ของผงผลึกเลดโมลิบเดต (PbMoO_4) เพียงเฟสเดียว (แสดงแทนด้วยสัญลักษณ์วงกลมสีดำ (●)) ตรงกับรูปแบบการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ที่ระบุอยู่ในชุดข้อมูลมาตรฐาน ICDD หมายเลข 44-1486 และสอดคล้องกับรูปแบบการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ของเลดโมลิบเดตที่ได้จากงานวิจัยของ Anukorn Phuruangrat และคณะ[3] นักวิจัยจากประเทศไทย ในการสังเคราะห์เลดโม-ลิบเดตด้วยวิธีการโซโนเคมี (sonochemical) โดยใช้สารตั้งต้น คือ เลดไนเตรทไดไฮเดรต ($\text{Pb}(\text{NO}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) และโซเดียมโมลิบเดตไดไฮเดรต ($\text{Na}_2\text{MoO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) ละลายในเอทิลีนไกลคอล จากนั้นทำการให้คลื่นอัลตราซาวด์เป็นเวลา 1 ชั่วโมง ซึ่งพบว่าแสดงรูปแบบการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์เช่นเดียวกับการสังเคราะห์ด้วยวิธีการผสมเคมีเชิงกล (mechanochemical) โดยพบว่าในการสัง-เคราะห์ที่เวลา 1 3 5 10 15 30 60 และ 120 นาที สามารถสังเคราะห์เลดโมลิบเดต (PbMoO_4) ได้เฟสเตตระโกนอลแบบซีไลต์ และ พบพีคที่สำคัญของเลดโมลิบเดต 19 พีค ที่ระนาบ (112) (004) (200) (114) (105) (123) (204) (220) (116) (312) (224) (321) (118) (400) (208) (136) (332) (404) และ (402) ซึ่งผลจากรูปแบบการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ของเลดโมลิบเดตที่สังเคราะห์ได้จากวิธีการผสมเคมีเชิงกลพบว่าไม่มีเฟสแปลกปลอมเกิดขึ้นและไม่มีการเลื่อน (shift) ของพีคที่เวลาการทำการผสมเคมีเชิงกลต่าง ๆ ซึ่งสามารถยืนยันได้ว่าโครงสร้างของ เลดโมลิบเดตยังคงมีโครงสร้างเป็นเฟสซีไลต์ที่มีโครงสร้างผลึกแบบเทตระโกนัล อีกทั้ง สามารถสังเคราะห์เฟสบริสุทธิ์ของผงผลึกเลด-โมลิบเดตได้ จะเห็นได้ชัดเจนว่าจากผลการทดลองของงานวิจัยนี้สามารถสังเคราะห์เลดโมลิบเดตได้ โดยใช้เวลาน้อย ซึ่งเป็นการไม่การสิ้นเปลืองเวลาในการสังเคราะห์ จากนั้นทำการคำนวณค่าแลตทิซพารามิเตอร์ (a b และ c) โดยการคำนวณค่าแลตทิซพารามิเตอร์เป็นไปตามสูตรการคำนวณค่าแลตทิซพารามิเตอร์ของโครงสร้างแบบเตตระโกนอล จากตารางที่ 4.4 พบว่าในการสังเคราะห์เลดโมลิบเดตจากวิธีเคมีเชิงกลได้ค่าคงที่แลตทิซซึ่งบ่งบอกว่าระบบผลึกยังคงเป็นแบบเทตระโกนัล (tetragonal, $a=b \neq c$) และขนาดผลึกไม่แตกต่างกันอย่างมีนัยสำคัญ โดยเวลาไม่มีผลต่อการเปลี่ยนแบบโครงสร้างของเลดโมลิบเดตสามารถได้ทำการยืนยันได้จากรูปแบบการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ และทำการเปรียบเทียบค่าแลตทิซพารามิเตอร์กับงานวิจัยอื่นที่สังเคราะห์เลดโมลิบเดตด้วยวิธีการไฮโดรเทอร์มอล และวิธีการตกตะกอนร่วมพบว่าเลดโมลิบเดตที่ได้จากการสังเคราะห์ด้วยวิธีการผสมเคมีเชิงกลมีค่าแลตทิซพารามิเตอร์ใกล้เคียงกับการสังเคราะห์เลดโมลิบเดตที่สังเคราะห์ด้วยวิธีการอื่น ๆ

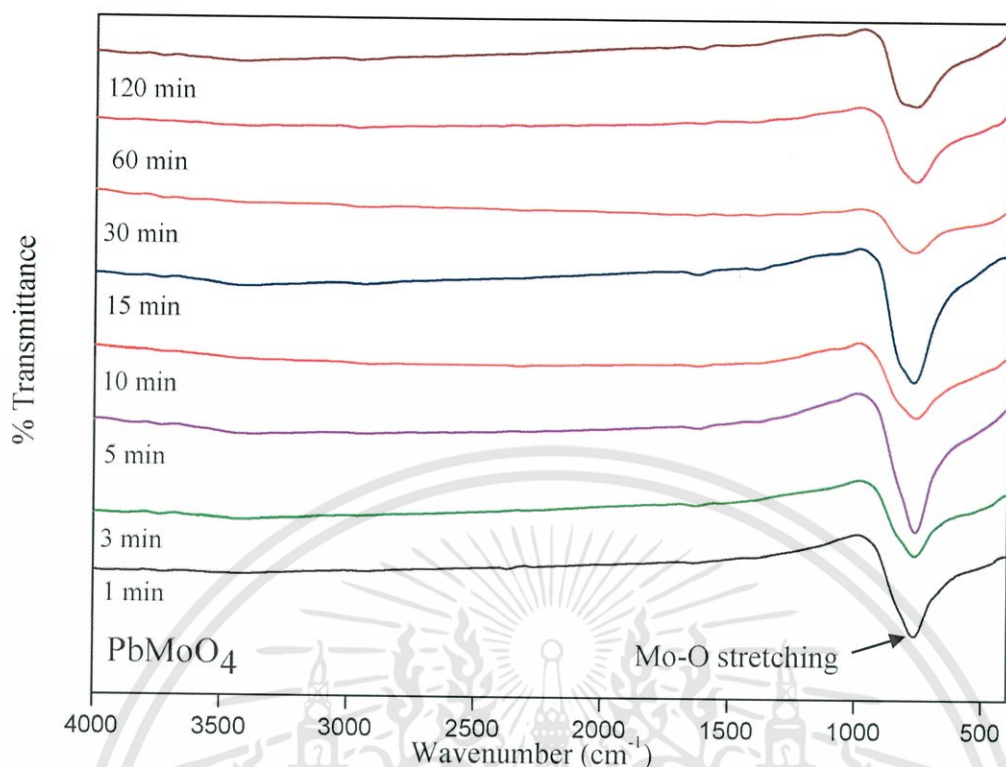
ตารางที่ 4.4 แสดงค่าแลตทิซพารามิเตอร์ (a b และ c) ของเลดโมลิบเดตที่สังเคราะห์ด้วยวิธีผสมเคมีเชิงกล โดยทำการเปรียบเทียบค่าแลตทิซพารามิเตอร์ที่คำนวณได้จากการสังเคราะห์ที่เวลาในการสังเคราะห์ต่างกัน ดังนี้ 1 3 5 10 15 30 60 และ 120 นาที เทียบกับค่าแลตทิซพารามิเตอร์จากข้อมูลมาตรฐาน (ICDD: 44-1486) และแสดงค่าขนาดของผลึก (crystallite size)

วิธีการสังเคราะห์	แลตทิซพารามิเตอร์		ขนาดผลึก (nm)	อ้างอิง
	a=b (Å)	c (Å)		
วิธีการผสมเคมีเชิงกล				งานวิจัยนี้
เวลาในการสังเคราะห์ (นาที)				
1	5.4341	12.1141	15.7	
3	5.4349	12.1140	15.7	
5	5.4354	12.1151	15.8	
10	5.4334	12.1175	16.0	
15	5.4336	12.1145	15.1	
30	5.4342	12.1172	15.2	
60	5.4350	12.1164	17.7	
120	5.4348	12.1146	16.4	
วิธีการไฮโดรเทอร์มอล	5.4390	12.1226		[76]
วิธีการตะกอนร่วม	5.4178	12.0699		[77]
ICDD:44-1486	5.4348	12.1146		

4.2.2 การตรวจสอบหาเอกลักษณ์ด้วยเทคนิคฟูเรียร์ทรานสฟอร์ม อินฟราเรด สเปกโตรสโกปี (FT-IR spectroscopy)

ต่อมาได้นำผงผลึกเลดโมลิบเดต (PbMoO_4) ที่สังเคราะห์ด้วยวิธีเคมีเชิงกลมาทำการตรวจสอบลักษณะเฉพาะ และศึกษาการเกิดเฟสซีไลต์ที่มีโครงสร้างผลึกแบบเทตระโกนัล (scheelite-type tetragonal structure) โดยการหาหมู่ฟังก์ชันของสารประกอบด้วยเทคนิคฟูเรียร์ทรานสฟอร์ม อินฟราเรด สเปกโตรสโกปี (FT-IR spectroscopy) เพื่อช่วยยืนยันเฟสที่เกิดขึ้นในเวลาที่ใช้ในการสังเคราะห์ที่ 1 3 5 10 15 30 60 และ 120 นาที โดยทำการตรวจวิเคราะห์ที่ตำแหน่งเลขคลื่น $4,000\text{-}400\text{ cm}^{-1}$ ที่อุณหภูมิห้อง ได้รูปแบบการดูดกลืนรังสีอินฟราเรดดังแสดงในรูปที่ 4.9

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้



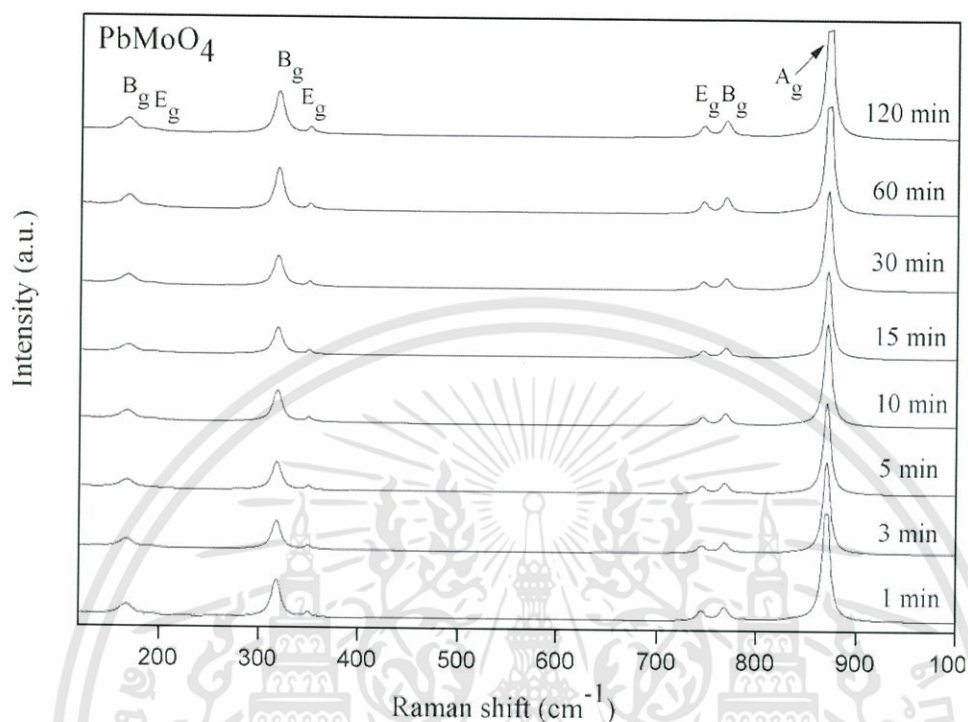
รูปที่ 4.9 กราฟแสดงรูปแบบการดูดกลืนรังสีอินฟราเรด (FT-IR spectrum) ของผงผลึกเลดโมลิบเดต (PbMoO_4) ที่สังเคราะห์ด้วยวิธีผสมเคมีเชิงกล (mechanochemical) ที่เวลาแตกต่างกัน 1 3 5 10 15 30 60 และ 120 นาที

เมื่อพิจารณารูปแบบการดูดกลืนรังสีอินฟราเรดที่แสดงในรูปที่ 4.9 พบพีคการดูดกลืนรังสีอินฟราเรดของพันธะ Mo-O จะเห็นการปรากฏของพีค ณ บริเวณเลขคลื่น 812 cm^{-1} พีคดังกล่าวเป็นพีคที่สอดคล้องกับการสั่นไม่สมมาตรแบบยืดหด ซึ่งพีคที่ตำแหน่งดังกล่าวนี้เป็นการสั่นลักษณะเฉพาะของกลุ่มโมเลกุลโมลิบเดต (MoO_4 cluster) ในโครงสร้างเพสซีไลต์ที่มีโครงสร้างผลึกแบบเทตระโกนัล (scheelite-type tetragonal structure) โดยพบว่าเวลาในการสังเคราะห์ที่ 1 3 5 10 15 30 60 และ 120 นาทีสามารถพบตำแหน่งเลขคลื่นดังกล่าวซึ่งสอดคล้องกับผลที่ได้จากการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ และไม่พบพีคบริเวณเลขคลื่น $1,339 \text{ cm}^{-1}$ ที่สอดคล้องกับการสั่นแบบสมมาตรของกลุ่มไนเตรท (NO_3^- group) [61] ซึ่งสามารถระบุได้ว่าการสังเคราะห์ด้วยวิธีผสมเคมีเชิงกลไม่มีการหลงเหลือของสารประกอบโซเดียมไนเตรท $\text{Na}(\text{NO}_3)$ เกิดขึ้น

4.2.3 การตรวจสอบหาเอกลักษณ์ด้วยเทคนิครามานสเปกโตรสโกปี (Raman spectroscopy)

ต่อมานำผงผลึกเลดโมลิบเดต (PbMoO_4) ที่สังเคราะห์ด้วยวิธีเคมีเชิงกลมาทำการตรวจสอบเอกลักษณ์เฉพาะด้วยเทคนิคการกระเจิงแสงย่านรามานเพื่อช่วยทำการยืนยันเฟสที่เกิดขึ้นในเวลาที่ใช้ในการสังเคราะห์ ต่างกัน 1 3 5 10 15 30 60 และ 120 นาที ร่วมกับเทคนิคการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์และเทคนิคฟูเรียร์ทรานสฟอร์ม อินฟราเรด สเปกโตรสโกปี ซึ่งงานวิจัยที่ผ่านมาพบว่า โครงสร้างเพสซีไลต์ที่มีโครงสร้างผลึกแบบเทตระโกนัล จะสามารถตอบสนองต่อความยาวคลื่นย่านรามานได้ที่บริเวณเลขคลื่นรามาน (raman shift; cm^{-1}) ในช่วง $68\text{-}1000 \text{ cm}^{-1}$ ในงานวิจัยนี้ได้ทำการตรวจวัดที่เลขคลื่นรามานเท่ากับ

100-1500 cm^{-1} โดยทำการตรวจวัดที่เวลาในที่ใช้ในการสังเคราะห์ต่างกัน 1 3 5 10 15 30 60 และ 120 นาที ได้รูปแบบในการกระเจิงแสงย่านรามาน ดังแสดงในรูปที่ 4.10

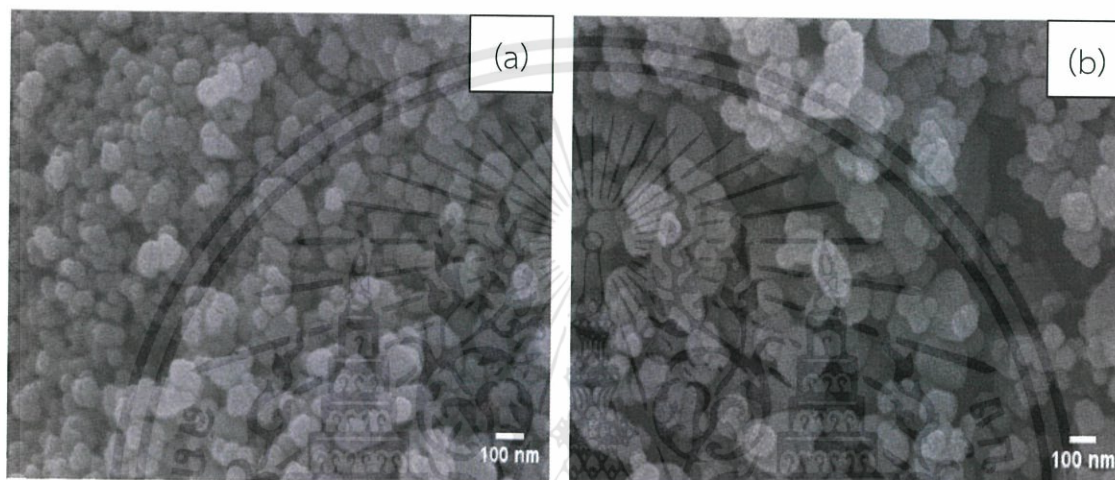


รูปที่ 4.10 รูปแบบรามานพิกของผงผลึกเลดโมลิบเดต (PbMoO_4) ที่สังเคราะห์ด้วยวิธีผสมเคมีเชิงกล (mechanochemical) ที่เวลาแตกต่างกัน 1 3 5 10 15 30 60 และ 120 นาที

จากรูปที่ 4.10 พบว่ารูปแบบการกระเจิงแสงย่านรามานของ สารประกอบเลดโมลิบเดต (PbMoO_4) ที่สังเคราะห์ด้วยวิธีผสมเคมีเชิงกล ที่เวลาในการสังเคราะห์แตกต่างกัน 1 3 5 10 15 30 60 และ 120 นาที โดยโหมดการสั่นที่พบในรามานสเปคตรัม คือ $1A_g$, $3B_g$ และ $3E_g$ ซึ่งพิกที่พบเป็นการสั่นแบบสมมาตรในโครงสร้างเตตระฮีดรอลโมเลกุลของโมลิบเดต (MoO_4)²⁻ ซึ่งพิกที่พบทั้งหมดมี 7 พิก คือ $V_{\text{ext}}(B_g)$, $V_{\text{f.r.}}(E_g)$, $V_2(B_g)$, $V_4(E_g)$, $V_3(E_g)$, $V_3(B_g)$ และ $V_1(A_g)$ ตามลำดับ โดย V_{ext} เป็นการสั่นภายนอกของโมเลกุลโมลิบเดตและการสั่นของเลตไอออน $V_{\text{f.r.}}$ เป็นการหมุนแบบอิสระของโมเลกุลโมลิบเดต V_1 , V_2 , V_3 และ V_4 เป็นโหมดการสั่นภายในของโมเลกุลโมลิบเดต ซึ่งพิกที่ได้กล่าวมาทั้งหมดเป็นพิกที่เป็นเอกลักษณ์เฉพาะของเฟสซีไลต์ที่มีโครงสร้างผลึกแบบเทตระโกนัล (scheelite-type tetragonal structure) สำหรับสารประกอบเลดโมลิบเดต (PbMoO_4) [78] จากรูปจะเห็นว่ารามานสเปคตรัมไม่ได้มีการเลื่อน (shift) ของพิกเมื่อเวลาในการผสมเคมีเชิงกลที่แตกต่างกัน ซึ่งจะเห็นว่าสอดคล้องกับผลของฟูเรียร์ทรานส์ฟอร์ม อินฟราเรด สเปคตรัมที่พบพิกการสั่นแบบไม่สมมาตรของ Mo-O ในโมเลกุล (MoO_4)²⁻ ที่มีการดูดกลืนที่เลคคลื่นประมาณ 812 cm^{-1} และโหมด $V_3(B_g)$ ที่พบในรามานสเปคตรัมว่ามีความเข้มของพิกต่ำ แสดงให้เห็นว่าเทคนิครามานสเปคโตรสโคปีสามารถที่จะใช้หาการสั่นของพันธะแบบสมมาตรในโมเลกุลของเลดโมลิบเดต

4.2.4 การตรวจสอบลักษณะสัณฐานวิทยาด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด (scanning electron microscope; SEM)

หลังจากตรวจสอบและยืนยันเฟสซีไลท์ที่มีโครงสร้างผลึกแบบเตตระโกนอล (scheelite-type tetragonal structure) ของเลดโมลิบเดต (PbMoO_4) ที่สังเคราะห์ด้วยวิธีการผสมเคมีเชิงกลที่เวลาต่างกัน 1 3 5 10 15 30 60 และ 120 นาที พบว่าผงผลึกมีความบริสุทธิ์ จึงได้นำผงผลึกมาทำการตรวจสอบสัณฐานวิทยาด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด (scanning electron microscope; SEM) ดังแสดงในรูปที่ 4.11

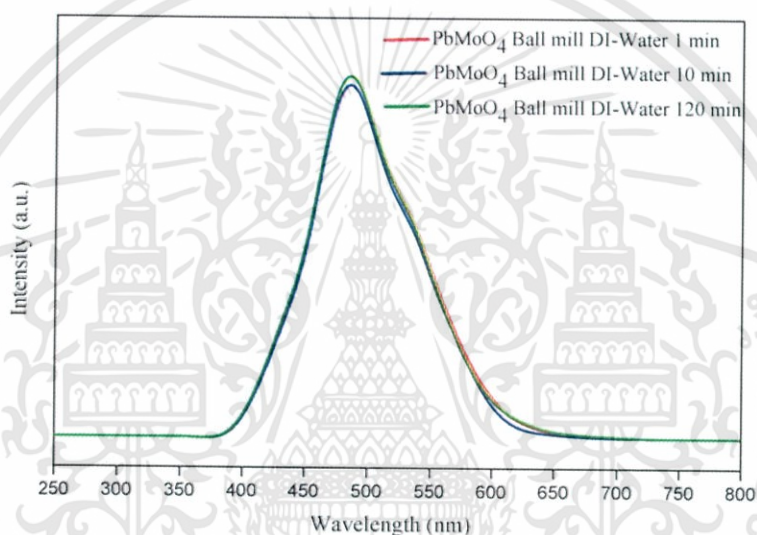


รูปที่ 4.11 ภาพถ่ายจากกล้อง SEM ที่กำลังขยาย 10000 เท่า แสดงลักษณะสัณฐานวิทยาของผงผลึก เลดโมลิบเดต (PbMoO_4) ที่สังเคราะห์ด้วยวิธีผสมเคมีเชิงกลที่เวลาแตกต่างกัน (a) 1 นาที และ (b) 10 นาที

จากรูปที่ 4.11 ผงผลึกเลดโมลิบเดต (PbMoO_4) ที่สังเคราะห์ได้ที่เวลา 1 10 และ 120 นาทีพบว่า เป็นทรงกลม ขนาดอนุภาคอยู่ในระดับนาโนเมตร โดยที่เวลาในการสังเคราะห์ 1 และ 10 นาที ขนาดอนุภาคเฉลี่ยอยู่ในช่วง 20-180 นาโนเมตร และเวลาในการสังเคราะห์ 120 นาที ขนาดอนุภาค เฉลี่ยอยู่ในช่วง 40-300 นาโนเมตร พบว่าเมื่อเวลาเพิ่มขึ้นมีแนวโน้มการโตของขนาดอนุภาคทรงกลมของเลดโมลิบเดต จากการศึกษางานวิจัยของ M.R.D. Bomio และคณะ นักวิจัยจากประเทศบราซิล [76] สังเคราะห์เลดโมลิบเดตด้วยวิธีการไฮโดรเทอร์มอล โดยใช้กรดโมลิบดิก และเลดไนเตรท เป็นสารตั้งต้น พบว่าลักษณะสัณฐานวิทยาของเลดโมลิบเดตที่ได้มีลักษณะรูปทรงคล้ายทรงแปดหน้า และงานวิจัย Lei Zhang และคณะ [79] นักวิจัยจากประเทศจีน สังเคราะห์เลดโมลิบเดตด้วยวิธีการไฮโดร-เทอร์มอล ใช้สารตั้งต้น คือ เลดไนเตรทละลายในน้ำปราศจากไอออน 5 มิลลิลิตร และ กลีเซอรอล 20 มิลลิลิตร ละลายโซเดียมโมลิบเดตในน้ำปราศจากไอออน 5 มิลลิลิตร จากทำการไฮโดรเทอร์มอลที่อุณหภูมิ 180°C เป็นเวลา 24 ชั่วโมง จะได้ผงผลึกของเลดโมลิบเดตที่มีขนาดอนุภาคในระดับนาโน แต่ถ้าอุณหภูมิในการสังเคราะห์สูงขึ้นจะทำให้เลดโมลิบเดตมีการเปลี่ยนแปลงรูปร่างจากอนุภาคขนาดนาโนเป็นรูปคล้ายทรงหลายหน้า (polyhedron) จากงานวิจัยที่ผ่านมาจะเห็นได้ว่าเลดโมลิบเดตมีรูปร่างลักษณะสัณฐานวิทยาที่หลากหลาย แตกต่างกันไปตามวิธีการที่สังเคราะห์ การเลือกใช้สารตั้งต้น รวมถึงการเลือกใช้ตัวทำละลายในการสังเคราะห์

4.2.5 การตรวจสอบสมบัติทางแสง

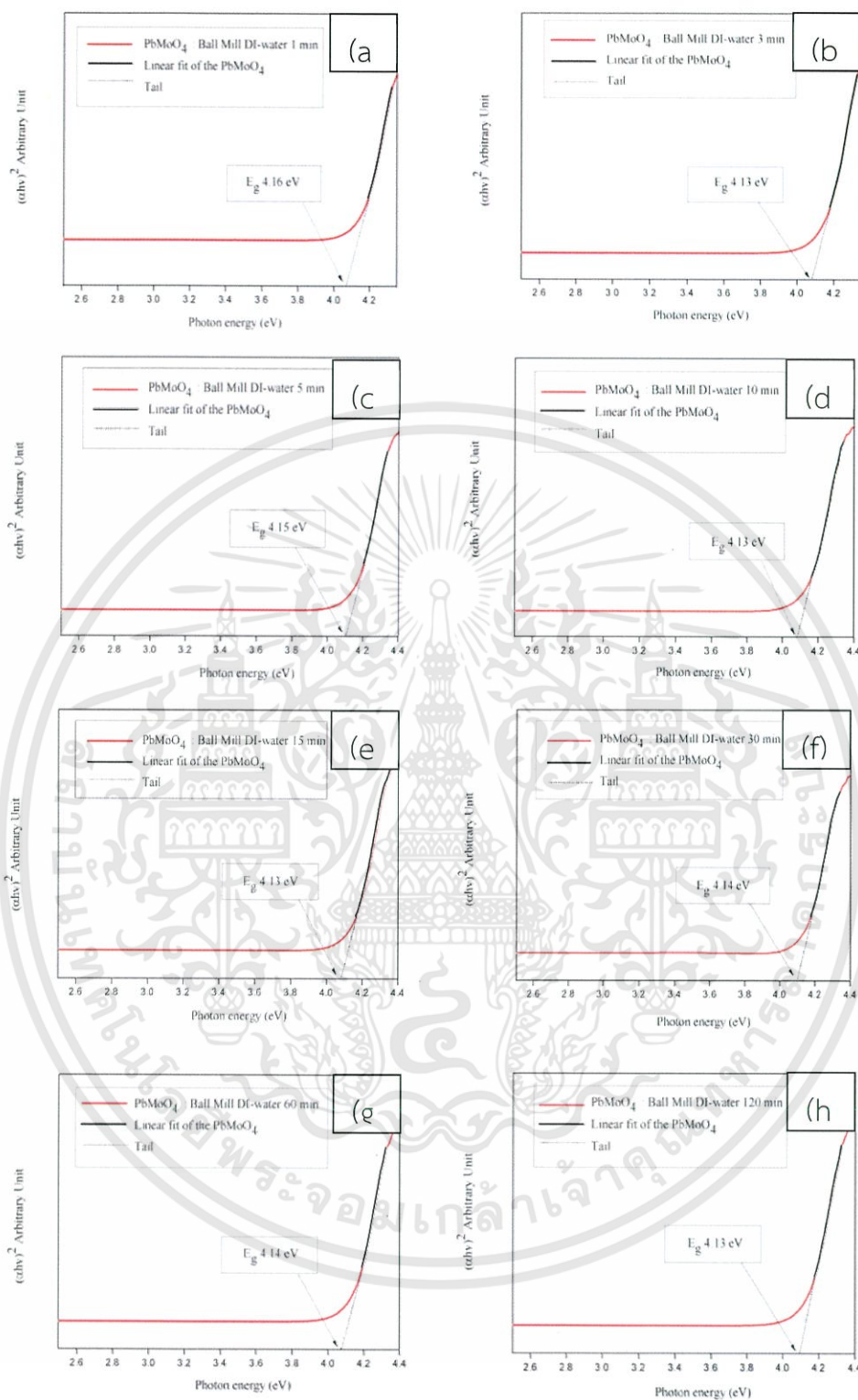
จากนั้นทำการวัดสมบัติการคายแสงของเลดโมลิบเดต (PbMoO_4) ด้วยเครื่องโฟโตลูมิเนสเซนส์สเปกโตรมิเตอร์ (photoluminescence spectrometer; PL) การวัดสมบัติการคายแสงของเลดโมลิบเดตเพื่อยืนยันสมบัติทางแสงซึ่งเป็นลักษณะเฉพาะของสารที่สังเคราะห์ขึ้น โดยทำการวัดที่อุณหภูมิห้อง ใช้ความยาวคลื่นในการกระตุ้น (excitation wavelength) ที่ 350 นาโนเมตร ดังแสดงในรูปที่ 4.12 แสดงสเปกตรัมการคายแสงของผงผลึกเลดโมลิบเดตที่ใช้น้ำปราศจากไอออนเป็นตัวทำ-ละลายสังเคราะห์จากวิธีผสมเคมีเชิงกล โดยเลือกที่เวลาในการสังเคราะห์ต่างกัน ได้แก่ 1 10 และ 120 นาที ซึ่งค่าความยาวคลื่นที่คายแสงสูงที่สุดประมาณ 484 นาโนเมตร โดยเป็นการคายแสงในช่วงความยาวคลื่นในย่านสีฟ้าที่ตาสามารถมองเห็นได้ เมื่อเปรียบเทียบค่าความยาวคลื่นที่คายแสงที่ได้พบว่ามีค่าใกล้เคียงกัน เนื่องจากรูปร่างลักษณะสัณฐานและขนาดอนุภาคของผงผลึกที่ได้ไม่แตกต่างกันอย่างมีนัยสำคัญ



รูปที่ 4.12 กราฟการเปรียบเทียบการคายแสงของผงผลึกเลดโมลิบเดต (PbMoO_4) ที่สังเคราะห์จากวิธีผสมเคมีเชิงกลที่ใช้เวลาในการสังเคราะห์ 1 10 และ 120 นาที ที่อุณหภูมิห้องด้วยเครื่องโฟโตลูมิเนสเซนส์สเปกโตรมิเตอร์

จากนั้นทำการตรวจสอบสมบัติทางแสงของเลดโมลิบเดต (PbMoO_4) ด้วยเครื่องอัลตราไวโอเลต วิสิเบิลสเปกโตรโฟโตมิเตอร์ (uv-vis spectrophotometer) จากการสเปกตรัมการดูดกลืนแสงของสารสามารถนำมาหาช่องว่างของแถบพลังงาน (energy gap; E_g) ซึ่งเป็นค่าเฉพาะของสารที่มี สมบัติทางแสงได้ โดยสามารถหาได้จากสมการความสัมพันธ์ของ Wood และ Tauc ดังสมการที่ 4.3 โดยกราฟความสัมพันธ์ระหว่างค่า $(\alpha h\nu)^2$ กับพลังงานโฟตอน (photon energy, $h\nu$) ดังแสดงในรูปที่ 4.13 ซึ่งได้ค่าแถบช่องว่างพลังงานเท่ากับ 4.16 4.13 4.15 4.13 4.13 4.14 4.14 และ 4.13 สำหรับเวลาการสังเคราะห์ด้วยวิธีการผสมเคมีเชิงกลที่เวลา 1 3 5 10 15 30 60 และ 120 นาที ตามลำดับ พบว่าค่าแถบช่องว่างพลังงานไม่แตกต่างกันอย่างมีนัยสำคัญ

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้าไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

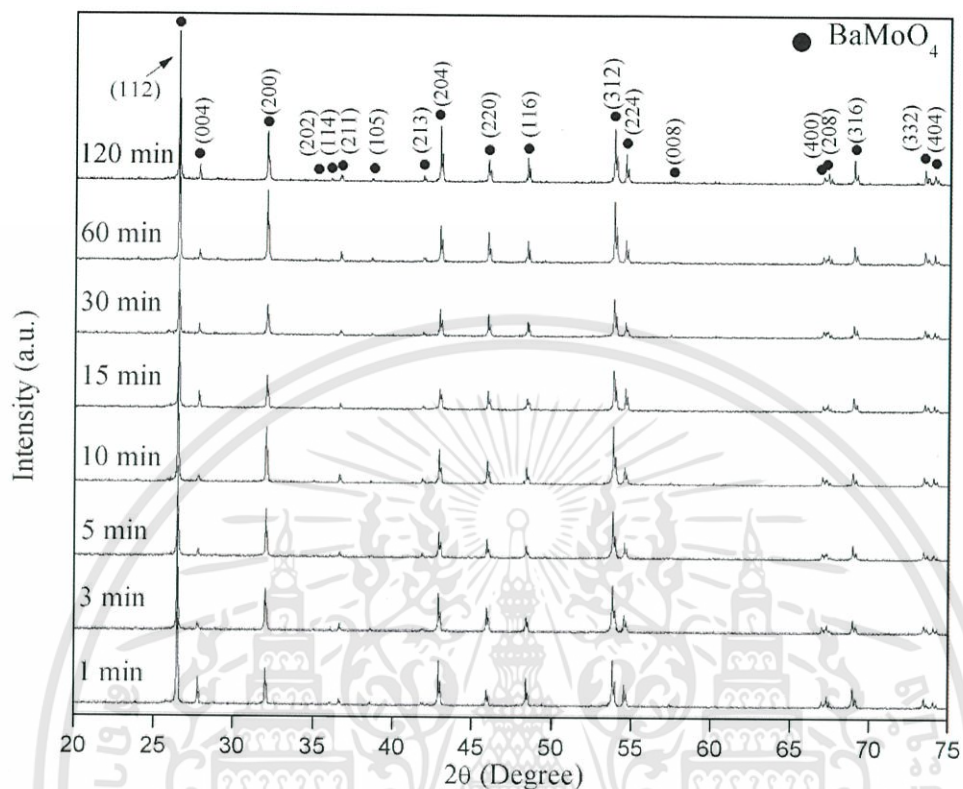


รูปที่ 4.13 กราฟแสดงความสัมพันธ์ระหว่างพลังงานโฟตอน (photon energy) กับ $(\alpha h\nu)^2$ ของผงผลึกเลดโมลิบเดตด้วยวิธีการผสมเคมีเชิงโดยใช้เวลาในการบด 1 3 5 10 15 30 60 และ 120 นาที

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

4.3 ผลการสังเคราะห์แบเรียมโมลิบเดต (BaMoO_4) ด้วยวิธีเคมีเชิงกล

4.3.1 การตรวจสอบเอกลักษณ์โดยเทคนิคการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ (X-ray diffraction, XRD)



รูปที่ 4.14 แสดงรูปแบบการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ของผงผลึกแบเรียมโมลิบเดต (BaMoO_4) ที่สังเคราะห์ด้วยวิธีเคมีเชิงกลที่เวลา 1 3 5 10 15 30 60 และ 120 นาที

ซึ่งได้รูปแบบการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ของแบเรียมโมลิบเดตที่สังเคราะห์ด้วยวิธีเคมีเชิงกล ที่เวลาแตกต่างกัน 1 3 5 10 15 30 60 และ 120 นาที ดังแสดงในรูปที่ 4.14 จากรูปที่ 4.14 พบว่า รูปแบบการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ที่ได้จากผงผลึกแบเรียมโมลิบเดต (BaMoO_4) เมื่อทำการตรวจสอบแล้วปรากฏว่า พีคหลักที่แสดงรูปแบบการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ทั้งหมดนั้นสอดคล้องกับรูปแบบการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ของเฟสซีไลต์ที่มีโครงสร้างผลึกแบบเทระโกนัล (scheelite-type tetragonal structure) ของผงผลึกแบเรียมโมลิบเดตเพียงเฟสเดียว (แสดงแทนด้วยสัญลักษณ์วงกลมสีดำ (●)) ตรงกับรูปแบบการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ที่ระบุอยู่ในชุดข้อมูลมาตรฐาน ICDD หมายเลข 29-0193 สอดคล้องกับรูปแบบการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ของแบเรียมโมลิบเดตที่ได้จากงานวิจัยของ Yun-fei Liu และคณะ [35] ซึ่งทำการสังเคราะห์แบเรียมโมลิบเดตด้วยวิธีการไฮโดรเทอร์มอล โดยให้คลื่นไมโครเวฟช่วยในการเกิดปฏิกิริยา ที่อุณหภูมิ 100°C เป็นเวลา 1 ชั่วโมง พบว่าแสดงรูปแบบการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์เช่นเดียวกับการสังเคราะห์ด้วยวิธีการเคมีเชิงกล โดยพบว่าที่เวลาในการสังเคราะห์ที่เวลา 1 3 5 10 15 30 60 และ 120 นาที สามารถสังเคราะห์แบเรียมโมลิบเดตได้เฟสซีไลต์ที่มีโครงสร้างผลึกแบบเทระโกนัล ซึ่งผลจากรูปแบบการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ของแบเรียมโมลิบเดตที่สังเคราะห์ได้จากวิธีการผสมเคมีเชิงกลพบว่าไม่มีพีคแปลกปลอมเกิดขึ้นและไม่มีการเลื่อน (shift) ของพีคที่เวลาการทำการผสมเคมีเชิงกลต่าง ๆ อีกทั้งพบว่าที่เวลาผสมเคมีเชิงกล 1 นาที สามารถสัง-

เคราะห์เฟสบริสุทธิ์ของผงผลึกแบเรียมโมลิบเดตได้ จะเห็นได้ชัดเจนว่าจากผลการทดลองของงานวิจัยนี้ สามารถสังเคราะห์แบเรียมโมลิบเดตได้โดยใช้เวลาน้อย

จากนั้นทำการคำนวณค่าแลตทิซพารามิเตอร์ (a b และ c) โดยการคำนวณค่าแลตทิซพารามิเตอร์ เป็นไปตามสูตรการคำนวณค่าแลตทิซพารามิเตอร์ของโครงสร้างแบบเตตระโกนอล แสดงดังตารางที่ 4.5 ตารางที่ 4.5 แสดงค่าแลตทิซพารามิเตอร์ (a b และ c) ของแบเรียมโมลิบเดตที่สังเคราะห์ด้วยวิธีผสมเคมีเชิงกล โดยทำการเปรียบเทียบค่าแลตทิซพารามิเตอร์ที่คำนวณได้จากการสังเคราะห์ที่เวลาในการสังเคราะห์ต่างกัน ดังนี้ 1 3 5 10 15 30 60 และ 120 นาที เทียบกับค่าแลตทิซพารามิเตอร์จากข้อมูลมาตรฐาน (ICDD: 29-0193) วิธีการตกตะกอน วิธีไฮโดรเทอร์มอล และแสดงค่าขนาดของผลึก (crystallite size)

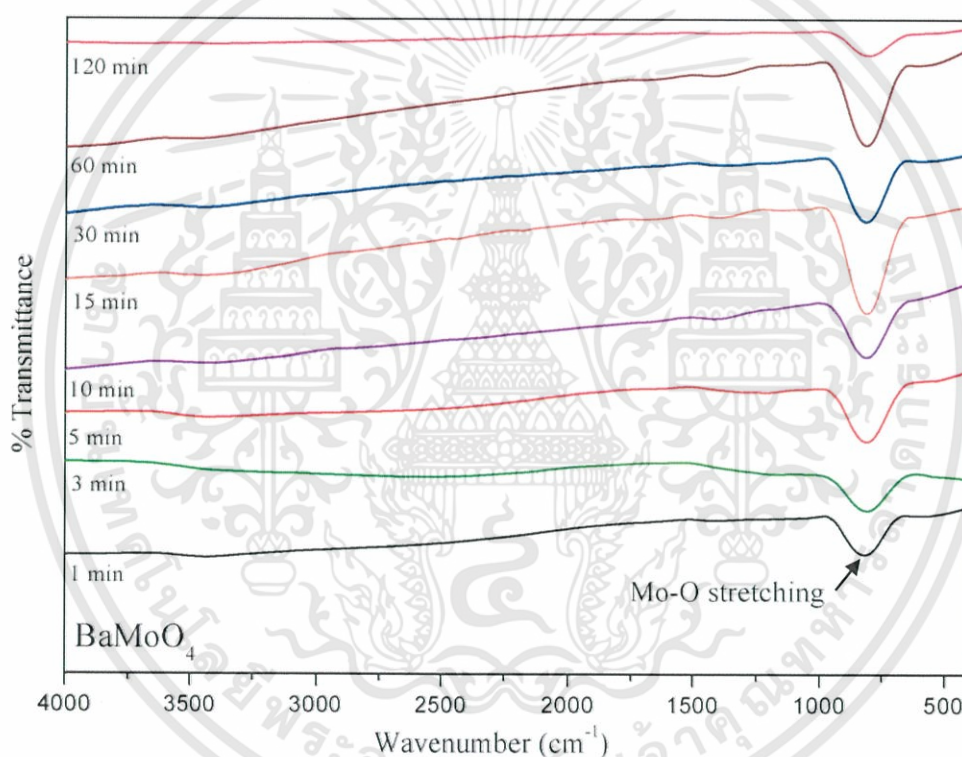
วิธีการสังเคราะห์	แลตทิซพารามิเตอร์		ขนาดผลึก (nm)	อ้างอิง
	a=b (Å)	c (Å)		
วิธีการผสมเคมีเชิงกล				งานวิจัยนี้
เวลาในการสังเคราะห์ (นาที)				
1	5.5863	12.8377	26.43	
3	5.5856	12.8373	27.46	
5	5.5860	12.8349	31.80	
10	5.5860	12.8387	36.19	
15	5.5863	12.8338	30.76	
30	5.5874	12.8324	36.65	
60	5.5866	12.8332	41.42	
120	5.5849	12.8344	47.99	
วิธีการตกตะกอน	5.5877	12.8067		[17]
วิธีการไฮโดรเทอร์มอล	5.5800	12.8200		[80]
ICDD:29-0193	5.5802	12.8210		

จากตารางที่ 4.5 ผลที่ได้จากการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์แสดงให้เห็นว่าเวลาในการสังเคราะห์แบเรียมโมลิบเดต (BaMoO_4) ที่เวลา 1 3 5 10 15 30 60 และ 120 นาที สารตั้งต้นสามารถทำปฏิกิริยากันเกิดเป็นสารประกอบแบเรียมโมลิบเดต (BaMoO_4) และพบว่าในการสังเคราะห์แบเรียม-โมลิบเดตจากวิธีผสมเคมีเชิงกลได้ค่าแลตทิซพารามิเตอร์ไม่แตกต่างกันอย่างมีนัยสำคัญ ซึ่งบ่งบอกว่าระบบผลึกยังคงเป็นแบบเตตระโกนอล (tetragonal, $a = b \neq c$) สามารถทำการยืนยันได้จากรูปแบบการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ ดังแสดงในรูปที่ 4.1ค โดยเวลาไม่มีผลต่อการเปลี่ยนแปลงแบบโครงสร้างของแบเรียมโมลิบเดต และค่าขนาดผลึก (crystalline size) และทำการเปรียบเทียบค่าแลตทิซพารามิเตอร์กับงานวิจัยอื่นที่สังเคราะห์แบเรียมโมลิบเดตด้วยวิธีการตกตะกอนร่วม [17] และวิธีการไฮโดร-เทอร์มอล [80] พบว่าแบเรียมโมลิบเดตที่ได้จากเอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

การสังเคราะห์ด้วยวิธีการผสมเคมีเชิงกลมีค่าแลตทิซพารามิเตอร์ใกล้เคียงกับการสังเคราะห์แบบเรียมโมลิบเดตที่สังเคราะห์ด้วยวิธีการตกตะกอนร่วม และวิธีไฮโดรเทอร์มอล

4.3.2 การตรวจสอบหาเอกลักษณ์ด้วยเทคนิคฟูเรียร์ทรานสฟอร์ม อินฟราเรด สเปกโตรสโกปี (FT-IR spectroscopy)

ต่อมาได้นำผงผลึกแบเรียมโมลิบเดต (BaMoO_4) ที่สังเคราะห์ด้วยวิธีเคมีเชิงกลมาทำการตรวจสอบลักษณะเฉพาะและศึกษาการเกิดเฟสซีไลต์ที่มีโครงสร้างผลึกแบบเทตระโกนัล (scheelite-type tetragonal structure) โดยการหาหมู่ฟังก์ชันของสารประกอบด้วยเทคนิคฟูเรียร์ทรานสฟอร์ม อินฟราเรด สเปกโตรสโกปี เพื่อช่วยยืนยันเฟสที่เกิดขึ้นซึ่งเวลาที่ใช้ในการสังเคราะห์ที่ 1 3 5 10 15 30 60 และ 120 นาที โดยทำการตรวจวิเคราะห์ที่ตำแหน่งเลขคลื่น $4,000\text{-}400\text{ cm}^{-1}$ ที่อุณหภูมิห้อง ได้รูปแบบการดูดกลืนรังสีอินฟราเรดดังแสดงในรูปที่ 4.15



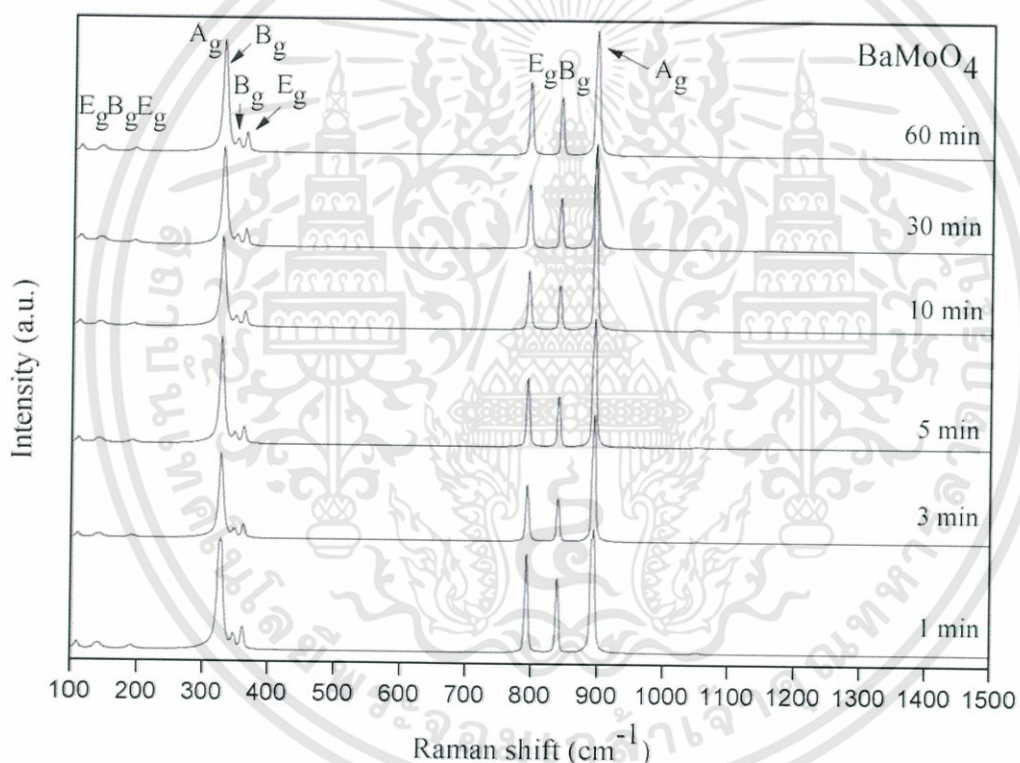
รูปที่ 4.15 กราฟแสดงรูปแบบการดูดกลืนรังสีอินฟราเรด (FT-IR spectrum) ของผงผลึกแบเรียมโมลิบเดต (BaMoO_4) ที่สังเคราะห์ด้วยวิธีผสมเคมีเชิงกล (mechanochemical) ที่เวลาแตกต่างกัน 1 3 5 10 15 30 60 และ 120 นาที

เมื่อพิจารณารูปแบบการดูดกลืนรังสีอินฟราเรดที่แสดงในรูปที่ 4.15 พบพีคการดูดกลืนรังสีอินฟราเรดของพันธะ Mo-O จะเห็นการปรากฏของพีค ณ บริเวณเลขคลื่น 812 cm^{-1} พีคดังกล่าวเป็นพีคที่สอดคล้องกับการสั่นไม่สมมาตรแบบยืดหด ซึ่งพีคที่ตำแหน่งดังกล่าวนี้เป็นการสั่นลักษณะเฉพาะของกลุ่มโมเลกุลโมลิบเดต ในเฟสซีไลต์ที่มีโครงสร้างผลึกแบบเทตระโกนัล (scheelite-type tetragonal structure) โดยพบว่าเวลาในการสังเคราะห์ที่ 1 3 5 10 15 30 60 และ 120 นาที สามารถพบตำแหน่งเลขคลื่นดังกล่าวซึ่งสอดคล้องกับผลที่ได้จากการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ และไม่พบพีค ณ บริเวณเลขคลื่น $1,339\text{ cm}^{-1}$ ที่สอดคล้องกับการสั่นแบบสมมาตร ของกลุ่มโมเลกุลไนเตรท (NO_3^- group) [72] ซึ่งสามารถเอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้าไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

ระบุได้ว่าการสังเคราะห์ด้วยวิธีผสมเคมีเชิงกลไม่มีการหลงเหลือของสารประกอบโซเดียมไนเตรท $\text{Na}(\text{NO}_3)$ ที่เกิดขึ้น

4.3.3 การตรวจสอบหาเอกลักษณ์ด้วยเทคนิครามานสเปกโตรสโกปี (Raman spectroscopy)

ต่อมาได้นำผงผลึกแบเรียมโมลิบเดต (BaMoO_4) ที่สังเคราะห์ด้วยวิธีผสมเคมีเชิงกลมาทำการตรวจสอบเอกลักษณ์เฉพาะด้วยเทคนิคการกระเจิงแสงย่านรามานเพื่อช่วยทำการยืนยันเฟสที่เกิดขึ้น ซึ่งเวลาที่ใช้ในการสังเคราะห์แตกต่างกัน 1 3 5 10 15 30 60 และ 120 นาที ร่วมกับเทคนิคการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ และเทคนิคฟูเรียร์ทรานฟอร์ม อินฟราเรดสเปกโตรสโกปี ได้ทำการตรวจวัดที่เลขคลื่นรามานเท่ากับ $100\text{-}1500\text{ cm}^{-1}$ โดยทำการตรวจวัดที่เวลาในที่ใช้ในการสังเคราะห์ต่างกัน 1 3 5 10 30 และ 60 นาที ได้รูป-แบบในการกระเจิงแสงย่านรามาน ดังแสดงในรูปที่ 4.16



รูปที่ 4.16 รูปแบบรามานพิกของผงผลึกแบเรียมโมลิบเดต (BaMoO_4) ที่สังเคราะห์ด้วยวิธีผสมเคมีเชิงกล (mechanochemical) ที่เวลาแตกต่างกัน 1 3 5 10 30 และ 60 นาที

จากรูปที่ 4.16 พบว่ารูปแบบการกระเจิงแสงย่านรามานของสารประกอบแบเรียมโมลิบเดต (BaMoO_4) ที่สังเคราะห์ด้วยวิธีผสมเคมีเชิงกล โดยใช้เวลาในการสังเคราะห์แตกต่างกัน 1 3 5 10 30 และ 60 นาที ปรากฏพิกการกระเจิงแสงย่านรามาน โดยโหมดการสั่นที่พบในรามานสเปกตรัม คือ $2A_g$ $4B_g$ และ $4E_g$ ซึ่งพิกที่พบทั้งหมดมี 10 พิก คือ $\nu_{\text{ext}}(E_g)$ $\nu_{\text{ext}}(B_g)$ $\nu_{\text{f.r.}}(E_g)$ $\nu_2(A_g)$ $\nu_2(B_g)$ $\nu_4(B_g)$ $\nu_4(E_g)$ $\nu_3(E_g)$ $\nu_3(B_g)$ และ $\nu_1(A_g)$ ตามลำดับ โดย ν_{ext} เป็นการสั่นภายนอกของโมเลกุลโมลิบเดตและการสั่นของแบเรียมไอออน $\nu_{\text{f.r.}}$ เป็นการหมุนแบบอิสระของโมเลกุลโมลิบเดต ν_1 ν_2 ν_3 และ ν_4 เป็นโหมดการสั่นภายในของโมเลกุลโมลิบเดต พิกที่พบทั้งหมดจะเป็นการสั่นแบบสมมาตรในโครงสร้างเตตระฮีดรอลในเอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

โมเลกุล $(\text{MoO}_4)^{2-}$ สำหรับสารประกอบแบเรียมโมลิบเดต (BaMoO_4) จากรูปจะเห็นว่ารามานสเปกตรัมไม่ได้มีการเลื่อน (shift) ของพีคเมื่อเวลาในการผสมเคมีเชิงกลที่แตกต่างกัน ซึ่งจะเห็นว่าสอดคล้องกับผลของฟูเรียร์ทรานสฟอร์ม อินฟราเรด สเปกตรัม ที่พบพีคการสั่นแบบไม่สมมาตรของ Mo-O ในโมเลกุลของโมลิบเดต $(\text{MoO}_4)^{2-}$ ที่มีการดูดกลืนที่เลขคลื่นประมาณ 812 cm^{-1} นอกจากนี้ไม่พบพีคการกระเจิงแสงย่านรามานที่ตำแหน่ง $1,040 \text{ cm}^{-1}$ ซึ่งตรงกับพีคการกระเจิงแสงย่านรามานของกลุ่มโม-เลกุลไนเตรท (NO_3^- groups) [72] ซึ่งสามารถระบุได้ว่าการสังเคราะห์ด้วยวิธีผสมเคมีเชิงกลไม่มีการหลงเหลือของสารประกอบโซเดียมไนเตรท $\text{Na}(\text{NO}_3)$ เกิดขึ้น

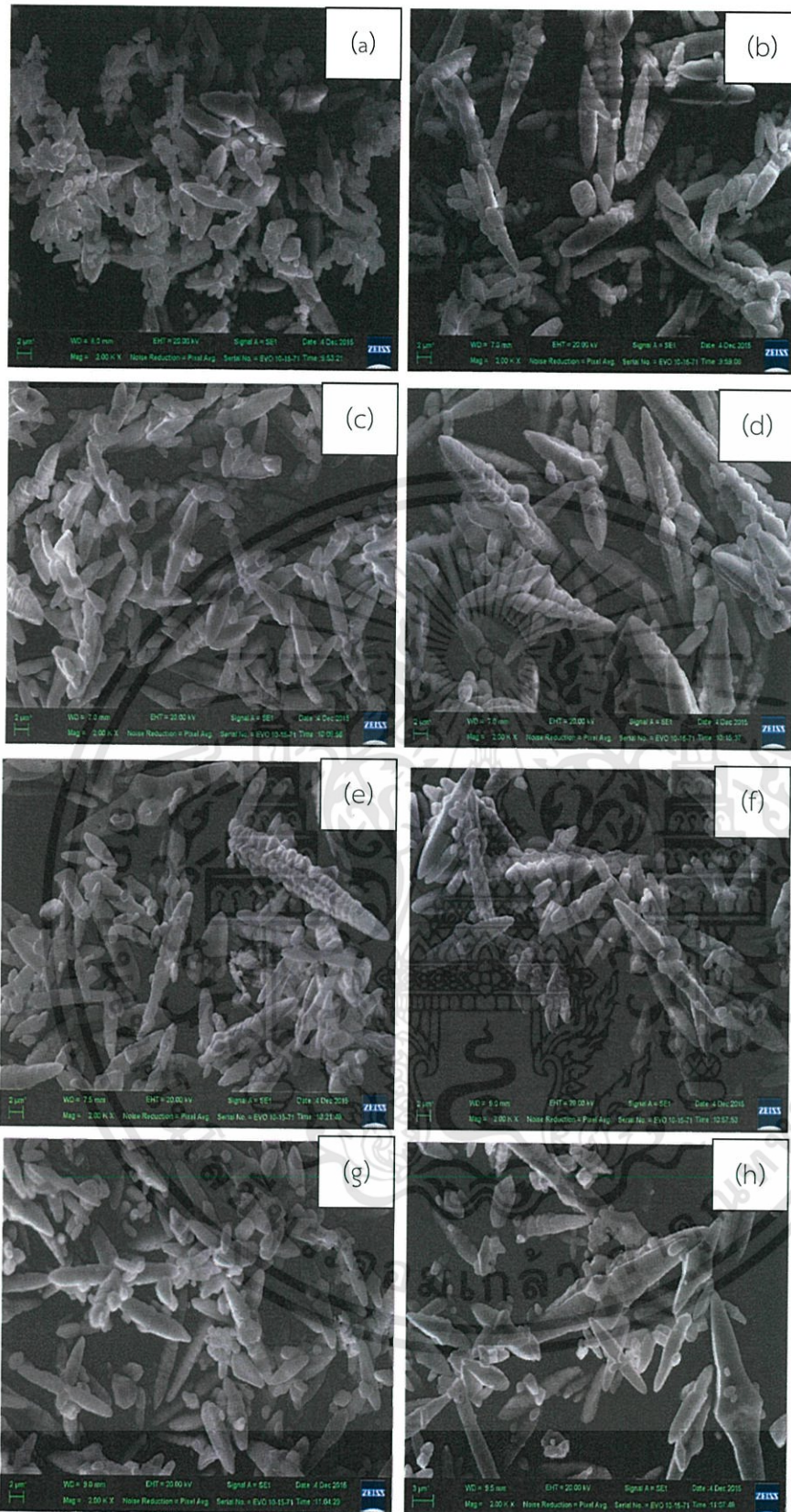
4.3.4 การตรวจสอบลักษณะสัณฐานวิทยาด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด (scanning electron microscope; SEM)

ต่อมาได้นำผงผลึกมาตรวจสัณฐานวิทยาด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด (scanning electron microscope; SEM) ดังแสดงในรูปที่ 4.17 และ 4.18



รูปที่ 4.17 ภาพถ่ายจากกล้อง SEM ที่กำลังขยาย 5000 เท่า แสดงลักษณะสัณฐานวิทยาของผงผลึกแบเรียมโมลิบเดต (BaMoO_4) ที่สังเคราะห์ด้วยวิธีผสมเคมีเชิงกลที่เวลาแตกต่างกัน (a) 1 นาที่ (b) 5 นาที่ (c) 10 นาที่ และ (d) 30 นาที่

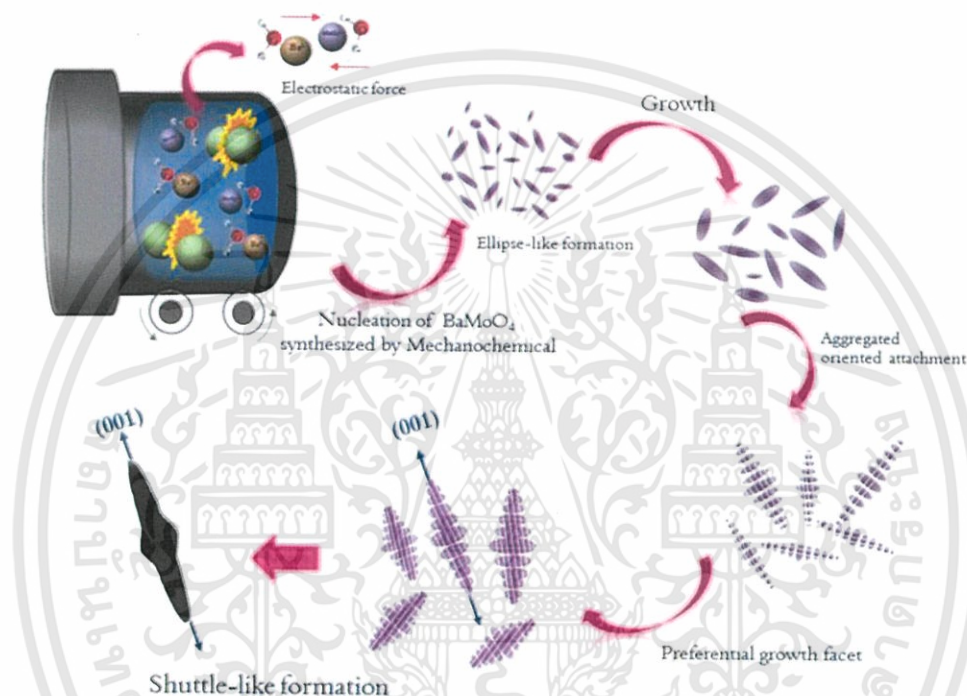
เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้าไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้



รูปที่ 4.18 ภาพถ่ายจากกล้อง SEM ที่กำลังขยาย 2000 เท่า แสดงลักษณะสัณฐานวิทยาของผงลิเทียมแบเรียมโมลิบเดต ($BaMoO_4$) ที่สังเคราะห์ด้วยวิธีผสมเคมีเชิงกลที่เวลาแตกต่างกัน (a) 1 นาที (b) 3 นาที (c) 5 นาที (d) 10 นาที (e) 15 นาที (f) 30 นาที (g) 60 นาที และ (h) 120 นาที

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

ผงผลึกแบเรียมโมลิบเดต (BaMoO_4) ที่สังเคราะห์ได้ที่เวลา 1 นาที พบอนุภาคที่มีลักษณะเป็นทรงกลมรี โดยยังไม่พบการเกิดรูปทรงที่มีลักษณะคล้ายกระสวย (shuttle-like) เมื่อเวลาในการผสมสารตั้งต้นด้วยการบดย่อยด้วยลูกบด (ball mill) ที่เวลาเพิ่มขึ้นเป็น 3 5 10 15 30 60 และ 120 นาที พบลักษณะอนุภาคของแบเรียมโมลิบเดต (BaMoO_4) ที่มีลักษณะคล้ายกระสวย (shuttle-like) ซึ่งพบว่าเมื่อเวลาเพิ่มขึ้นมีแนวโน้มการโตของขนาดอนุภาคแบเรียมโมลิบเดต (BaMoO_4) ที่มีลักษณะคล้ายกระสวยเพิ่มขึ้น แสดงดังรูปที่ 4.17 และ 4.18 โดยกลไกการเกิดลักษณะสัณฐานวิทยารูปทรงกระสวย (shuttle-like) ของแบเรียมโมลิบเดต ดังแสดงในรูปที่ 4.19



รูปที่ 4.19 แสดงกลไกการเกิดลักษณะสัณฐานวิทยาทรงกระสวย (shuttle-like) ของแบเรียมโมลิบเดต

จากงานวิจัยที่มีการสังเคราะห์โลหะโมลิบเดตที่ผ่านมายังไม่พบการสังเคราะห์ด้วยวิธีการผสมเคมีเชิงกล หลังจากทำงานวิจัยนี้ได้ทำการสังเคราะห์แบเรียมโมลิบเดตด้วยวิธีการผสมเคมีเชิงกล (mechanochemical) ให้ลักษณะสัณฐานวิทยาทรงกระสวย (shuttle-like) ซึ่งแตกต่างจากการสังเคราะห์แบเรียมโมลิบเดตด้วยวิธีอื่น [35] โดยสามารถสรุปกลไกของการเกิดลักษณะสัณฐานวิทยาทรงกระสวย (shuttle-like) เมื่อผสมสารตั้งต้นจะได้สารละลายอิมัลชันด้วยวิธีนี้ เป็นสารละลายที่เกิดจากการตกตะกอนละลายเข้าไปอยู่ในวัฏภาคที่เป็นของเหลว จนความเข้มข้นของสารที่เป็นตะกอนมากกว่าความเข้มข้นของสารนั้น เกิดกระบวนการนิวเคลียส โดยเริ่มจากไอออนรวมตัวกันจนเกิดเป็นอนุภาคขนาดเล็กที่สุดที่เรียกว่า นิวเคลียส (nuclei) โดยการให้แรงเชิงกลเป็นการช่วยเร่งการรวมตัวของนิวเคลียสส่งผลให้อนุภาคเกิดความไม่เสถียรและพยายามลดพลังงานดังกล่าวลง เกิดการเกาะกลุ่มเพื่อลดพื้นที่ผิวจำเพาะ อนุภาคมีการเติบโตมากขึ้น จากนั้นนิวเคลียสจะเกิดการรวมตัวกันเกิดเป็นนิวเคลียส หลังจากขั้นตอนการเกิดนิวเคลียสอนุภาครวมมีขนาดเฉลี่ยอยู่ในช่วง 1-10 ไมครอน เมื่อได้รับแรงเชิงกลมากขึ้น ส่งผลอนุภาคเคลื่อนมาอยู่ในระนาบเดียวกัน เกิดการเรียงชิดติดกัน และเกิดการเติบโตของอนุภาคเป็นทรงกระสวยมีขนาดใหญ่ ซึ่งมีขนาดเฉลี่ยอยู่ในช่วง 5-30 ไมครอน ขึ้นโดยจากภาพถ่ายด้วยกล้องจุลทรรศน์ เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

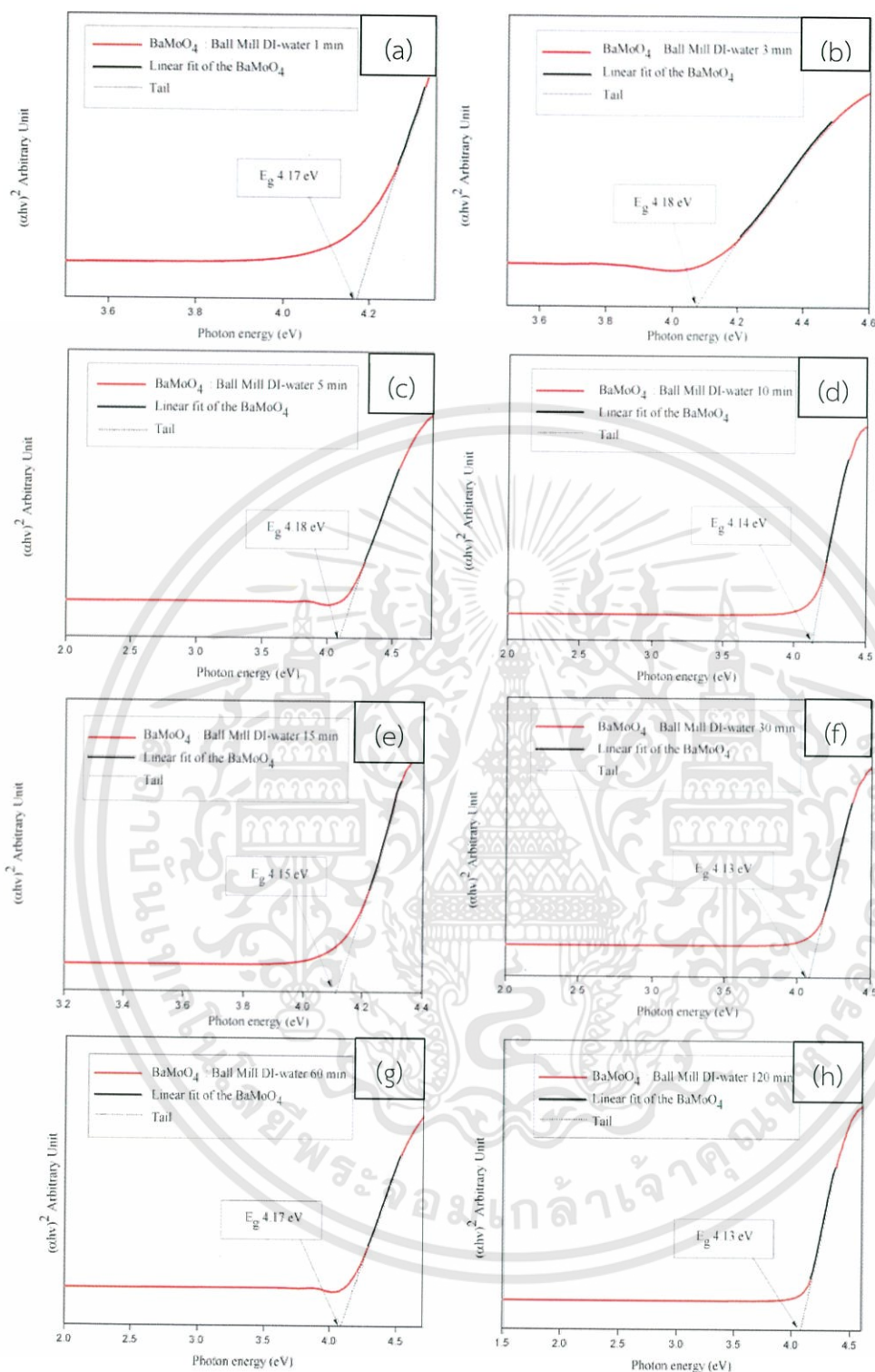
แบบส่องกราดจะพบการเติบโตที่ระนาบ (001) สูงกว่าระนาบอื่นและเมื่อเวลาในการให้แรงเชิงกลมากขึ้นจะพบการว่าอนุภาคมีขนาดใหญ่ขึ้นและเมื่อถ่ายด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องผ่าน พบว่าแบเรียมโมลิบเดตมีอัตราการเติบโตของผลึกที่ระนาบ (001) สูงกว่าระนาบอื่น ดังแสดงในรูปที่ 4.20 และพบว่าเมื่อเวลาในการให้แรงเชิงกลเพิ่มมากขึ้น และพบว่าในปี ค.ศ. 2011 Yongkui Yin และคณะ นักวิจัยจากประเทศจีน [81] ได้ทำการสังเคราะห์แบเรียมทังสเตต โดยใช้ สารตั้งต้น คือ โซเดียมทังสเตต (Na_2WO_4) และแบเรียมคลอไรด์ (BaCl_2) ปั่นกวนในสารละลายเอทานอล ($\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$) และน้ำ จากนั้นตั้งทิ้งไว้ 12 ชั่วโมง ที่อุณหภูมิห้อง พบว่าได้ลักษณะสัณฐานวิทยาเป็นทรงกระสวย (shuttle-like) และมีการเติบโตในระนาบ (001) ซึ่งแสดงได้ว่า แบเรียมโมลิบเดตมีอัตราการเรียงตัวของอนุภาคในระนาบ (001) สูงกว่าระนาบอื่นๆ จึงทำให้แบเรียมโมลิบเดตมีลักษณะรูปร่างคล้ายกับกระสวย (shuttle-like)



รูปที่ 4.20 ภาพถ่ายจากกล้อง TEM แสดงโครงสร้างผลึกเชิงเดี่ยวของแบเรียมโมลิบเดต (BaMoO_4) ที่สังเคราะห์ด้วยวิธีผสมเคมีเชิงกลที่เวลา 10 นาที

4.3.5 การตรวจสอบสมบัติทางแสง

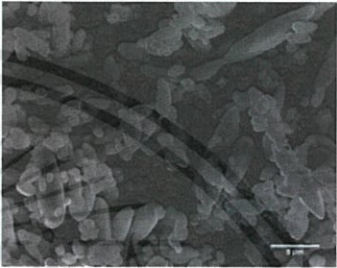
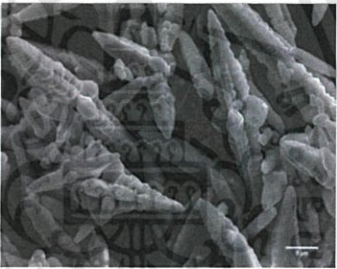
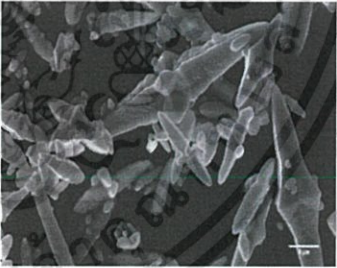
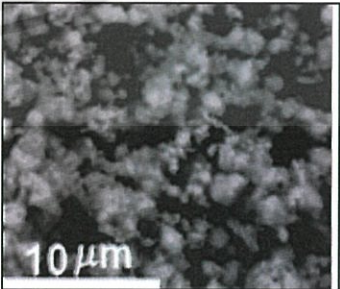
จากนั้นทำการตรวจสอบสมบัติทางแสงของแบเรียมโมลิบเดต (BaMoO_4) ด้วยเครื่องอัลตราไวโอเลตวิสิเบิล สเปกโตรโฟโตมิเตอร์ (uv-vis spectrophotometer) จากการสเปกตรัมการดูดกลืนแสงของสารสามารถนำมาหาช่องว่างของแถบพลังงาน (energy gap; E_g) ซึ่งเป็นค่าเฉพาะของสารที่มีสมบัติทางแสงได้ โดยสามารถหาได้จากสมการความสัมพันธ์ของ Wood และ Tauc ดังสมการที่ 4.3 โดยกราฟความ สัมพันธ์ระหว่างค่า $(\alpha h\nu)^2$ กับพลังงานโฟตอน (photon energy, $h\nu$) จะสามารถหาค่าช่องว่างของแถบพลังงานได้จากเส้นตรงลากมาตัดแกน x ที่อนุมาณได้จากการเทียบกับส่วนของเส้นตรงของกราฟดังแสดงในรูปที่ 4.21 ซึ่งค่าช่องว่างของแถบพลังงานเท่ากับ 4.17 4.18 4.18 4.14 4.15 4.13 4.17 และ 4.13 eV สำหรับเวลาการสังเคราะห์ด้วยวิธีการผสมเคมีเชิงกลที่เวลา 1 3 5 10 15 30 60 และ 120 นาที ตามลำดับ พบว่าค่าแถบช่องว่างพลังงานไม่แตกต่างกันอย่างมีนัยสำคัญ



รูปที่ 4.21 กราฟแสดงความสัมพันธ์ระหว่างพลังงานโฟตอน (photonenergy) กับ $(\alpha h\nu)^2$ ของผงผลึกแบเรียมโมลิบเดตด้วยวิธีการผสมเคมีเชิงโดยใช้เวลาในการบด (a) 1 นาที (b) 3 นาที (c) 5 นาที (d) 10 นาที (e) 15 นาที (f) 30 นาที (g) 60 นาที และ (h) 120 นาที

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้าไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

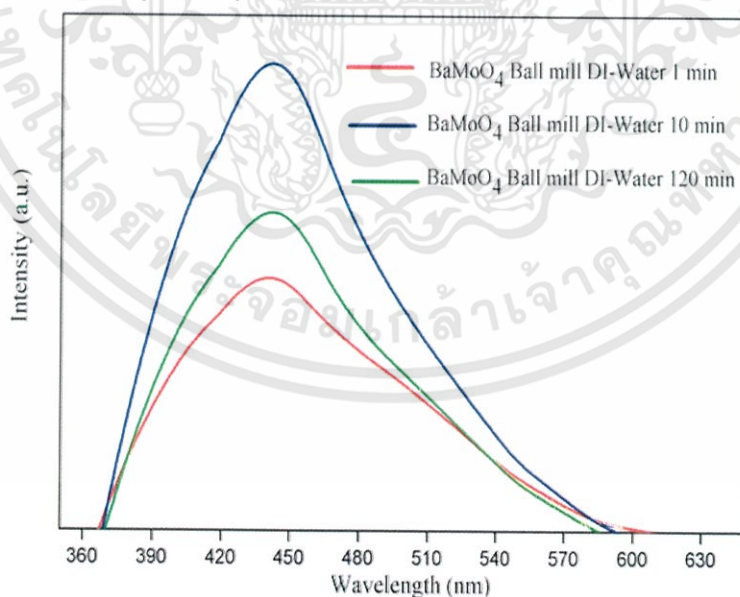
ตารางที่ 4.6 แสดงการเปรียบเทียบค่าแถบช่องว่างพลังงาน (energy gap) ของแบเรียมโมลิบเดตที่สังเคราะห์ด้วยวิธีการผสมเคมีเชิงกล โดยใช้เวลาดด้วยลูกบด 1 10 และ 120 นาที เทียบกับวิธีการไฮโดรเทอร์มอล

วิธีการสังเคราะห์	ขนาดอนุภาค (μm)	ค่าแถบช่องว่าง พลังงาน (eV)	ลักษณะสัณฐานวิทยา	อ้างอิง
วิธีการผสมเคมีเชิงกล				งานวิจัยนี้
เวลาในกาสังเคราะห์ (นาที)				
1	1-10	4.17		
10	14-30	4.14		
120	2-30	4.10		
วิธีการไฮโดรเทอร์มอล				
อุณหภูมิในการ สังเคราะห์ ($^{\circ}\text{C}$)				[11]
550	1.5-17.8	4.30		
600	2.3-20.5	4.88		
1300	5.2-25.3	4.00		

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

จากตารางที่ 4.6 แสดงการเปรียบเทียบค่าแถบพลังงานช่องว่าง (energy gap) ซึ่งเป็นความสัมพันธ์ระหว่างพลังงานโฟตอน (photo energy) และ $(\alpha h\nu)^2$ ของแบเรียมโมลิบเดตที่สังเคราะห์ด้วยวิธีการผสมเคมีเชิงกล โดยใช้เวลาดับด้วยลูกบดแตกต่างกัน 1 10 และ 120 นาที โดยเปรียบเทียบกับงานวิจัยของ L.S. Cavalcante และคณะ [11] นักวิจัยจากประเทศบราซิล ได้ทำการเตรียมแบเรียมโมลิบเดตด้วยวิธีการไฮโดรเทอร์มอลที่อุณหภูมิไฮโดรเทอร์มอล 140°C เป็นเวลา 1 ชั่วโมง จะได้ผงผลึกแบเรียมโมลิบเดต แล้วตรวจวิเคราะห์ด้วยเครื่องอัลตราไวโอเล็ต วิสิเบิล สเปกโตรโฟโตมิเตอร์ ได้ค่าแถบช่องว่างพลังงาน 4.10 eV ซึ่งพบว่าเมื่อวิธีการสังเคราะห์ต่างกัน ส่งผลให้ค่าแถบช่องว่างพลังงานของแบเรียมโมลิบเดต มีค่าแตกต่างกัน ค่าแถบช่องว่างพลังงานเป็นค่าที่สามารถบอกความสามารถในการนำไฟฟ้าของวัสดุได้ จากการศึกษางานวิจัยที่ผ่านมาพบว่า ค่าแถบช่องว่างพลังงานของแคลเซียมโมลิบเดต จะขึ้นกับปัจจัยต่างๆ เช่น วิธีการในการสังเคราะห์ และสารตั้งต้นที่ใช้ในการสังเคราะห์ ซึ่งส่งผลต่อสัณฐานวิทยาของแคลเซียมโมลิบเดต ทำให้ค่าแถบช่องว่างพลังงานของแบเรียมโมลิบเดตที่ได้ มีค่าแตกต่างกัน

จากนั้นทำการวัดสมบัติการคายแสงของแบเรียมโมลิบเดต ด้วยเครื่องโฟโตลูมิเนสเซนซ์ สเปกโตรมิเตอร์ การวัดสมบัติการคายแสงของแบเรียมโมลิบเดตเพื่อยืนยันสมบัติทางแสงซึ่งเป็นลักษณะเฉพาะของสารที่สังเคราะห์ขึ้น โดยทำการวัดที่อุณหภูมิห้องใช้ความยาวคลื่นในการกระตุ้น (excitation wavelength) ที่ 280 นาโนเมตร ดังแสดงในรูปที่ 4.22 แสดงสเปกตรัมการคายแสงของผงผลึกแบเรียมโมลิบเดตที่ใช้น้ำปราศจากไอออนเป็นตัวทำละลายสังเคราะห์จากวิธีผสมเคมีเชิงกล โดยเลือกที่เวลาในการสังเคราะห์ต่างกันได้แก่ 1 10 และ 120 นาที ซึ่งพีคการคายพลังงานมีลักษณะและค่าความยาวคลื่นที่คายแสงสูงที่สุดอยู่ที่ประมาณ 442 นาโนเมตร โดยในช่วงความยาวคลื่นในย่านสีฟ้าที่ตาสามารถมองเห็นได้เมื่อเปรียบเทียบค่าความยาวคลื่นคายแสงที่ได้พบว่ามีค่าใกล้เคียงกันแต่ที่เวลาในการสังเคราะห์ที่ 1 10 และ 120 นาที พบว่าเมื่อเวลาในการสังเคราะห์เพิ่มขึ้น ขนาดอนุภาคมีแนวโน้มที่ใหญ่ขึ้น ซึ่งเมื่ออนุภาคมีขนาดใหญ่ความเข้มของการคายแสงสูงกว่าอนุภาคที่มีขนาดเล็ก

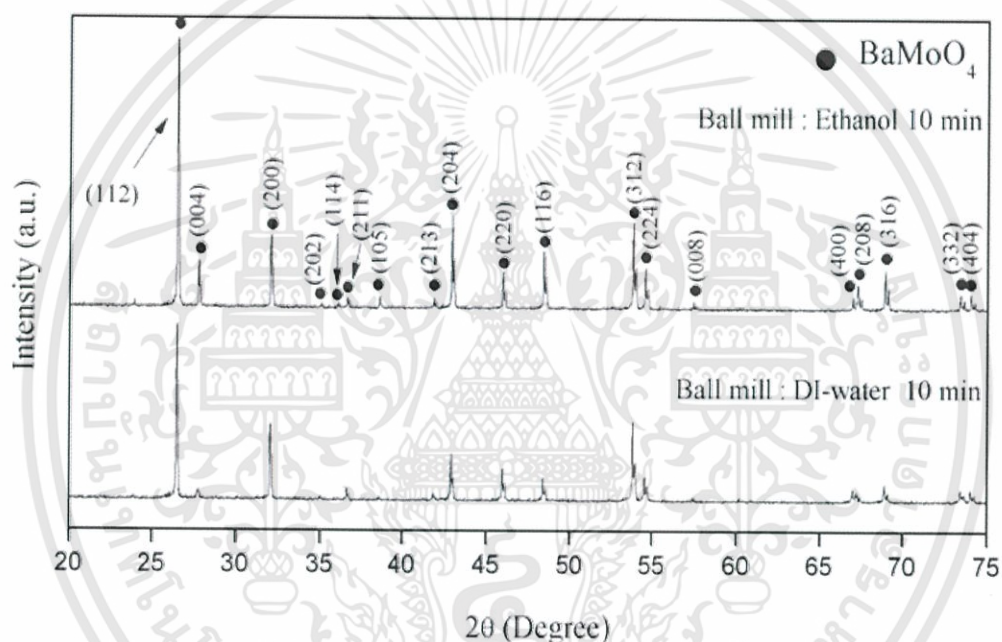


รูปที่ 4.22 เปรียบเทียบการคายแสงของผงแบเรียมโมลิบเดต (BaMoO_4) ที่สังเคราะห์จากวิธีผสมเคมีเชิงกลที่ใช้เวลาในการสังเคราะห์ 1 10 และ 120 นาที ที่อุณหภูมิห้องด้วยเครื่องโฟโตลูมิเนสเซนซ์-สเปกโตรมิเตอร์

4.4 อิทธิพลของตัวทำละลายที่มีผลต่อการสังเคราะห์แบเรียมโมลิบเดต (BaMoO_4) ด้วยวิธีเคมีเชิงกล

การสังเคราะห์ผงผลึกแบเรียมโมลิบเดต (BaMoO_4) ด้วยวิธีการตกตะกอนร่วมทำได้โดยนำสารตั้งต้น ได้แก่ ละลาย แบเรียมไนเตรท (BaNO_3) ในตัวทำละลายน้ำปราศจากไอออนและเอทานอลในอัตราส่วน 70:20 ทำปฏิกิริยากับ โซเดียมโมลิบเดตไดไฮเดรต ($\text{Na}_2\text{MoO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) ละลายในน้ำปราศจากไอออน 10 มิลลิตร โดยทำปฏิกิริยากันในอัตราส่วน 1:1

ซึ่งได้รูปแบบการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ของแบเรียมโมลิบเดต (BaMoO_4) ที่ใช้เอทานอลความเข้มข้น 20 เปอร์เซ็นต์โดยปริมาตร ที่เวลาในการสังเคราะห์ 10 นาที เปรียบเทียบกับตัวทำละลายน้ำปราศจากไอออน ที่เวลาในการสังเคราะห์ 10 นาที โดยสังเคราะห์ด้วยวิธีการผสมเคมีเชิงกล (mechanochemical) ดังแสดงในรูปที่ 4.23

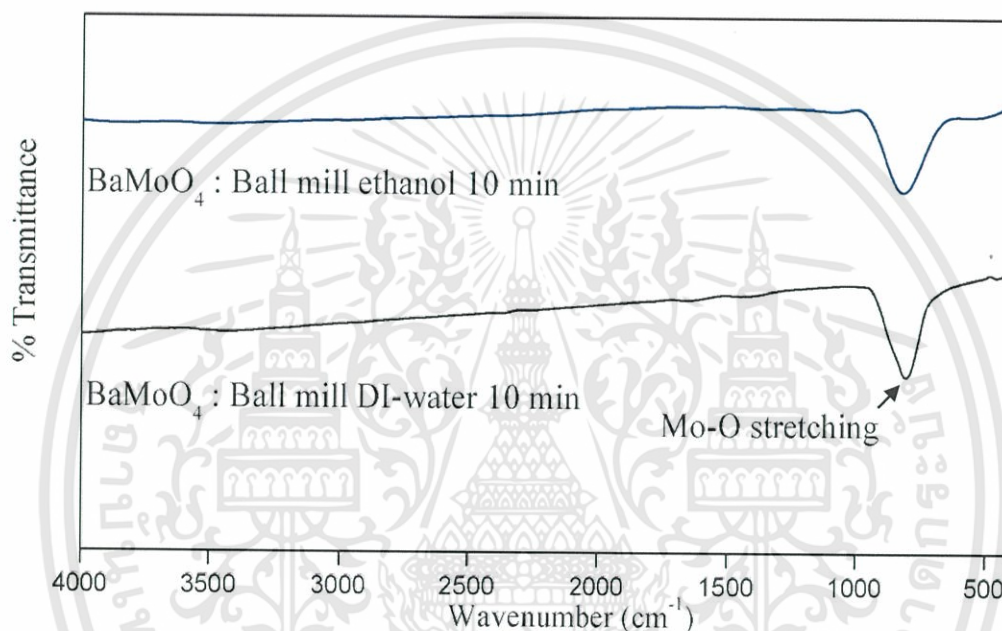


รูปที่ 4.23 แสดงรูปแบบการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ของผงผลึกแบเรียมโมลิบเดต (BaMoO_4) ที่ใช้เอทานอลเป็นตัวทำละลายความเข้มข้น 20 เปอร์เซ็นต์โดยปริมาตร เปรียบเทียบกับใช้น้ำปราศจากไอออนเป็นตัวทำละลาย โดยสังเคราะห์ด้วยวิธีเคมีเชิงกล

จากรูปที่ 4.23 พบว่ารูปแบบการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ที่ได้จากผงผลึกแบเรียมโมลิบเดต (BaMoO_4) ที่ใช้เอทานอลเป็นตัวทำละลายความเข้มข้น 20 เปอร์เซ็นต์โดยปริมาตร เปรียบเทียบกับ ผงผลึกแบเรียมโมลิบเดต ที่ใช้น้ำปราศจากไอออนเป็นตัวทำละลาย โดยสังเคราะห์ด้วยวิธีผสมเคมีเชิงกลที่เวลาในการสังเคราะห์ 10 นาที เมื่อทำการตรวจสอบแล้วปรากฏว่าพีคหลักที่แสดงรูปแบบการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ทั้งหมดนั้นสอดคล้องกับรูปแบบการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ของเฟสซีไลต์ที่มีโครงสร้างแบบทอระโกนัล (scheelite-type tetragonal structure) ของผงผลึกแบเรียมโมลิบเดต (BaMoO_4) เพียงเฟสเดียว (แสดงแทนด้วยสัญลักษณ์วงกลมสีดำ (●)) ตรงกับรูปแบบการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ที่ระบุอยู่ในชุดข้อมูลมาตรฐาน

ICDD หมายเลข 29-0193 โดยพบว่า ผงผลึกแบเรียมโมลิบเดต ที่ใช้เอทานอลเป็นตัวทำละลายความเข้มข้น 20 เปอร์เซ็นต์โดยปริมาตร มีโครงสร้างเทระโกนัลแบบซีไลต์

ต่อมาได้นำผงผลึกแบเรียมโมลิบเดต (BaMoO_4) ที่ได้จากการสังเคราะห์ด้วยวิธีการผสมเคมีเชิงกล โดยใช้เอทานอลเป็นตัวทำละลาย ความเข้มข้น 20 เปอร์เซ็นต์โดยปริมาตร มาทำการตรวจสอบลักษณะเฉพาะ และศึกษาการเกิดเฟสเทระโกนัลแบบซีไลต์ (scheelite -type tetragonal structure) โดยการหาหมู่ฟังก์ชันของสารประกอบด้วยเทคนิคฟูเรียร์ทรานสฟอร์ม อินฟราเรด สเปกโทรสโกปี (FT-IR spectroscopy) โดยทำการตรวจวิเคราะห์ที่ค่า- แห่นเลขคลื่น $4,000\text{-}500\text{ cm}^{-1}$ ที่อุณหภูมิห้อง ได้รูปแบบการดูดกลืนรังสีอินฟราเรดดังแสดงในรูปที่ 4.24



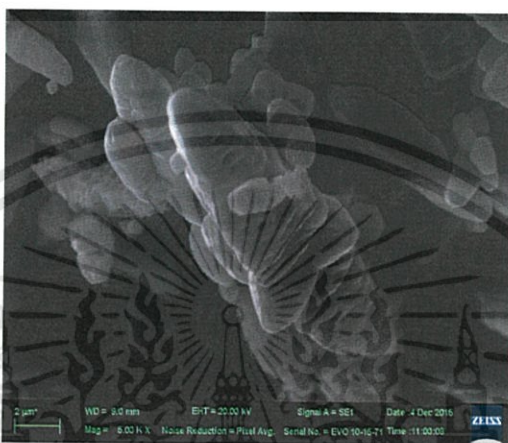
รูปที่ 4.24 แสดงรูปแบบการดูดกลืนรังสีอินฟราเรด (FT-IR spectrum) ของผงผลึกแบเรียมโมลิบเดต (BaMoO_4) ที่ใช้เอทานอลเป็นตัวทำละลายความเข้มข้น 20 เปอร์เซ็นต์โดยปริมาตร เปรียบเทียบกับที่ใช้น้ำปราศจากไอออนเป็นตัวทำละลาย โดยสังเคราะห์ด้วยวิธีผสมเคมีเชิงกล (mechanochemical)

เมื่อพิจารณารูปแบบการดูดกลืนรังสีอินฟราเรดที่แสดงในรูปที่ 4.24 พบพีคการดูดกลืนรังสีอินฟราเรดของพันธะ Mo-O จะเห็นการปรากฏของพีค ณ บริเวณเลขคลื่น 812 cm^{-1} พีคดังกล่าวเป็นพีคที่สอดคล้องกับการสั่นไม่สมมาตรแบบยืดหด ซึ่งพีคที่ตำแหน่งดังกล่าวนี้เป็นการสั่นลักษณะเฉพาะของกลุ่มโมเลกุลโมลิบเดต (MoO_4 cluster) ในโครงสร้างเทระโกนัลแบบซีไลต์ โดยพบว่า การสังเคราะห์ผงผลึกแบเรียมโมลิบเดต (BaMoO_4) ที่ใช้เอทานอลเป็นตัวทำละลายความเข้มข้น 20 เปอร์เซ็นต์โดยปริมาตร เปรียบเทียบกับใช้น้ำปราศจากไอออนเป็นตัวทำละลาย โดยสังเคราะห์ด้วยวิธีผสมเคมีเชิงกล (mechanochemical) สามารถพบตำแหน่งเลขคลื่นดังกล่าวซึ่งสอดคล้องกับผลที่ได้จากการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ และไม่พบพีค ณ บริเวณเลขคลื่น $1,339\text{ cm}^{-1}$ ที่สอดคล้องกับการสั่นแบบสมมาตรของกลุ่มโมเลกุลไนเตรท (NO_3 group) [72] ซึ่งสามารถระบุได้ว่าผงผลึกแบเรียมโมลิบเดต (BaMoO_4) ที่ใช้เอทานอลเป็น

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้าไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

ตัวทำละลายความเข้มข้น 20 เปอร์เซ็นต์โดยปริมาตร โดยสังเคราะห์ด้วยวิธีผสมเคมีเชิงกล ไม่มีการหลงเหลือของสารประกอบไฮเดรตเกิดขึ้น เช่นเดียวกับการใช้ตัวทำละลายน้ำปราศจากไอออน

หลังจากตรวจสอบ และยืนยันเฟสเทอร์โกนัลแบบซีไลต์ของแบเรียมโมลิบเดต (BaMoO_4) ที่ใช้อีทานอลเป็นตัวทำละลายความเข้มข้น 20 เปอร์เซ็นต์โดยปริมาตร สังเคราะห์ด้วยวิธีผสมเคมีเชิงกล ที่เวลา 10 นาที พบว่าผงผลึกมีความบริสุทธิ์ จึงได้นำผงผลึกมาทำการตรวจสอบฐานวิทยาด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด (scanning electron microscope; SEM) ดังแสดงในรูปที่ 4.25



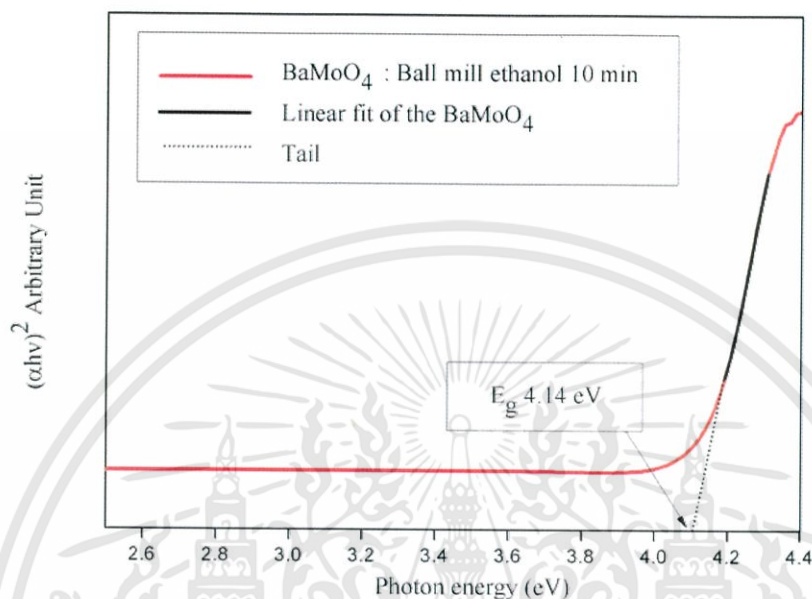
รูปที่ 4.25 ภาพถ่ายจากกล้อง SEM ที่กำลังขยาย 5000 เท่า แสดงลักษณะสัณฐานวิทยาของผงผลึกแบเรียมโมลิบเดต (BaMoO_4) ที่ (a) ใช้อีทานอลเป็นตัวทำละลายความเข้มข้น 20 เปอร์เซ็นต์โดยปริมาตร เปรียบเทียบกับ (b) ใช้น้ำปราศจากไอออนเป็นตัวทำละลาย ที่เวลาในการสังเคราะห์ 10 นาที โดยสังเคราะห์ด้วยวิธีผสมเคมีเชิงกล

จากภาพถ่ายด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด (scanning electron microscope; SEM) เห็นลักษณะสัณฐานวิทยาของแบเรียมโมลิบเดต (BaMoO_4) ที่เวลาในการสังเคราะห์ 10 นาที ด้วยวิธีการผสมเคมีเชิงกล (mechanochemical) โดยเปลี่ยนตัวทำละลายเป็นอีทานอลเป็นตัวทำละลายความเข้มข้น 20 เปอร์เซ็นต์โดยปริมาตร เปรียบเทียบกับใช้น้ำปราศจากไอออนเป็นตัวทำละลาย พบลักษณะสัณฐานวิทยาของแบเรียมโมลิบเดต (BaMoO_4) ที่ใช้อีทานอลเป็นตัวทำละลายมีลักษณะเป็นวงรีคล้ายเม็ดข้าวต่างจากการใช้น้ำปราศจากไอออนเป็นตัวทำละลายจะพบรูปทรงคล้ายกระสวย (shuttle-like) แสดงว่า การเปลี่ยนแปลงตัวทำละลายมีอิทธิพลต่อการเปลี่ยนแปลงรูปร่างสัณฐานวิทยาของแบเรียมโมลิบเดต (BaMoO_4) โดยคาดว่า โมเลกุลของตัวทำละลายอีทานอลไปลดการเกาะกลุ่มของแบเรียมโมลิบเดต เนื่องจากโครงสร้างของตัวทำละลายอีทานอลมีมวลโมเลกุลมากกว่า และมีความกะทัดรัดสูงกว่าตัวทำละลายของน้ำ ดังนั้นแล้วเมื่ออีทานอลเป็นตัวไปขัดขวางการโตของผลึกแบเรียมโมลิบเดต ที่มีการเกาะกลุ่มกันแล้วมีการโตมากที่สุดทิศทางระนาบที่ (001) จึงทำให้แบเรียมโมลิบเดตที่ใช้ตัวทำละลายอีทานอล ไม่เกิดเป็นรูปร่างลักษณะคล้ายกระสวย (shuttle-like)

จากนั้นทำการตรวจสอบสมบัติทางแสงของแบเรียมโมลิบเดต (BaMoO_4) ที่ใช้ตัวทำละลายอีทานอล 20 เปอร์เซ็นต์โดยปริมาตร ที่สังเคราะห์ด้วยวิธีการผสมเคมีเชิงกล ด้วยเครื่องอัลตราไวโอ- เลต วิสิเบิลสเปกโตรโฟโตมิเตอร์ จากการสเปกตรัมการดูดกลืนแสงของสารสามารถนำมาหาค่าช่องว่างของ

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้าไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

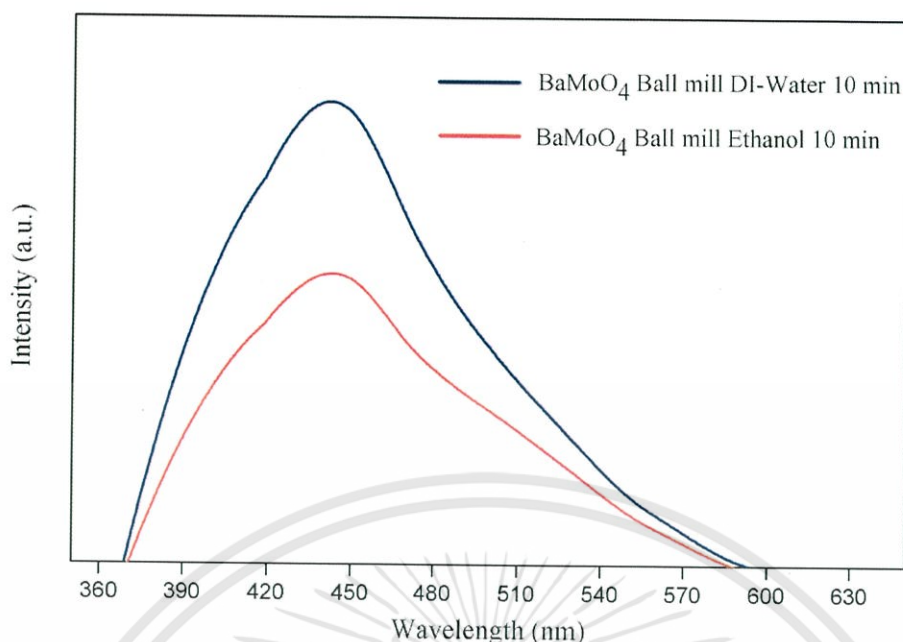
แถบพลังงาน (energy gap; E_g) ซึ่งเป็นค่าเฉพาะของสารที่มีสมบัติทางแสงได้ โดยสามารถหาได้จากสมการความสัมพันธ์ของ Wood และ Tauc ดังสมการที่ 4.3 ซึ่งค่าช่องว่างของแถบพลังงานที่ได้มีค่าประมาณ 4.14 eV ดังแสดงในรูปที่ 4.26 โดยค่าช่องว่างของแถบพลังงานที่ได้โดยใช้เอทานอลให้ค่าไม่ต่าง กันอย่างมีนัยสำคัญกับการใช้น้ำปราศจากไอออนเป็นตัวทำละลาย



รูปที่ 4.26 แสดงค่าแถบช่องว่างพลังงาน (energy gap) ซึ่งเป็นความสัมพันธ์ระหว่างพลังงานโฟตอน (photo energy) และ $(\alpha h\nu)^2$ ของแบเรียมโมลิบเดต ที่สังเคราะห์ด้วยวิธีการผสมเคมีเชิงกล โดยใช้เอทานอลเป็นตัวทำละลาย

จากนั้นทำการวัดสมบัติการคายแสงของแบเรียมโมลิบเดต ($BaMoO_4$) เครื่องโฟโตลูมิเนสเซนซ์สเปกโทรฟลูออโรมิเตอร์ การวัดสมบัติการคายแสงของแบเรียมโมลิบเดตเพื่อยืนยันสมบัติทางแสงซึ่งเป็นลักษณะเฉพาะของสารที่สังเคราะห์ขึ้น โดยทำการวัดที่อุณหภูมิห้อง ใช้ความยาวคลื่นในการกระตุ้น (excitation wavelength) ที่ 280 นาโนเมตร ดังแสดงในรูปที่ 4.27 แสดงสเปกตรัมการคายแสงของผงผลึกแบเรียมโมลิบเดตที่เปรียบเทียบระหว่างการใช้น้ำปราศจากไอออนและเอทานอลเป็นตัวทำละลายสังเคราะห์จากวิธีผสมเคมีเชิงกล โดยใช้เวลาในการสังเคราะห์ 10 นาที ซึ่งพีการคายพลังงานให้ค่าเท่ากัน มีลักษณะและค่าความยาวคลื่นที่คายแสงสูงที่สุดอยู่ที่ประมาณ 441 นาโนเมตร ในช่วงความยาวคลื่นในย่านสีฟ้าที่ตาสามารถมองเห็นได้ แต่ให้ค่าความเข้มแสงแตกต่างกัน เนื่องมาจากรูปร่างสัณฐานวิทยาของแบเรียมโมลิบเดตแตกต่างกัน โดยการใช้ น้ำเป็นตัวทำละลายได้รูปร่างคล้ายกระสวย (shuttle-like) ซึ่งมีขนาดอนุภาคเฉลี่ยประมาณ 15-18 ไมครอน ซึ่งมีขนาดใหญ่กว่าแบเรียมโมลิบเดตที่ใช้เอทานอลเป็นตัวทำละลาย ซึ่งมีลักษณะทรงกลมคล้ายเม็ดข้าวขนาดอนุภาคเฉลี่ยประมาณ 1-3 ไมครอน ซึ่งสอดคล้องกับค่าความเข้มของการคายแสง เมื่ออนุภาคมีขนาดใหญ่ความเข้มในการคายแสงจะสูงกว่าอนุภาคที่มีขนาดเล็ก [35]

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้าไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

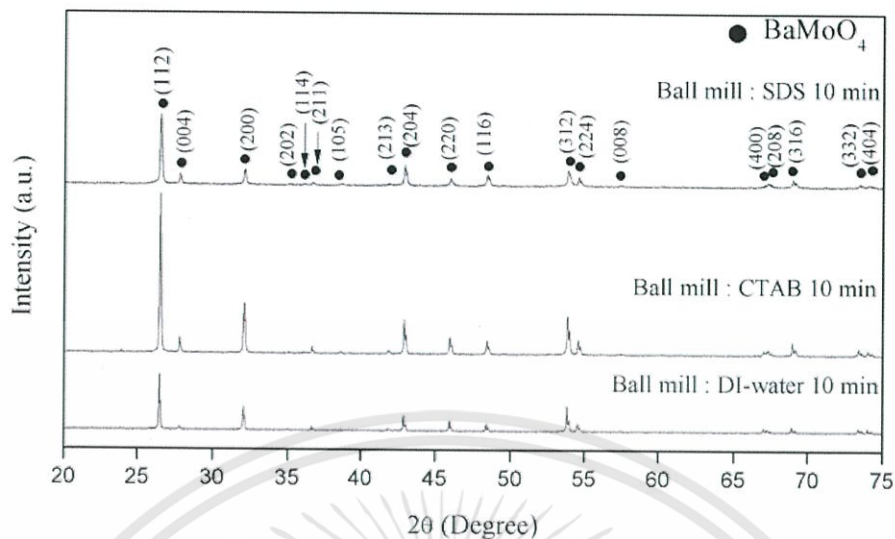


รูปที่ 4.27 เปรียบเทียบการคายแสงของผงแบเรียมโมลิบเดต (BaMoO_4) ที่เปรียบเทียบระหว่างการสังเคราะห์ด้วยวิธีผสมเคมีเชิงกลที่ใช้เวลาในการสังเคราะห์ 10 นาที โดยเปลี่ยนตัวทำละลายโดยใช้น้ำปราศจากไอออน และ เอทานอล ตรวจสอบด้วยเครื่องโฟโตลูมิเนสเซนส์สเปกโทรฟลูออโรมิเตอร์

4.5 อิทธิพลของสารลดแรงตึงผิว (surfactant) ที่มีผลต่อการสังเคราะห์แบเรียมโมลิบเดตด้วยวิธีเคมีเชิงกล

การสังเคราะห์ผงผลึกแบเรียมโมลิบเดต (BaMoO_4) ด้วยวิธีการผสมเคมีเชิงกล (mechanochemical) โดยทำการศึกษาอิทธิพลของสารลดแรงตึงผิว 2 ชนิดได้แก่ เซททิลไตรเมทิลแอมโมเนียมโบรไมด์ (cetyltrimethyl ammonium bromide; CTAB) และ โซเดียมโดเดซิลซัลเฟต (sodium dodecyl sulphate; SDS) ทำได้โดยนำสารตั้งต้น ได้แก่ แบเรียมไนเตรท (BaNO_3) ทำปฏิกิริยากับ โซเดียมโมลิบเดตไดไฮเดรต ($\text{Na}_2\text{MoO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) และใช้สารลดแรงตึงผิว ทำปฏิกิริยากันในอัตราส่วน 1:1:0.5 ตามลำดับ

ซึ่งได้รูปแบบการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ของแบเรียมโมลิบเดต (BaMoO_4) โดยการใช้สารลดแรงตึงผิว ทั้ง 2 ชนิด ได้แก่ เซททิลไตรเมทิลแอมโมเนียมโบรไมด์ (cetyltrimethyl ammonium bromide; CTAB) และโซเดียมโดเดซิลซัลเฟต (sodium dodecyl sulphate; SDS) เปรียบเทียบกับแบเรียมโมลิบเดต (BaMoO_4) ที่ไม่ใช้สารลดแรงตึงผิว โดยแบเรียมโมลิบเดต ที่สังเคราะห์ให้ตัวทำละลายน้ำปราศจากไอออน ที่เวลาในการสังเคราะห์ 10 นาที และสังเคราะห์ด้วยวิธีการผสมเคมีเชิงกล (mechanochemical) เช่นเดียวกัน ดังแสดงในรูปที่ 4.28

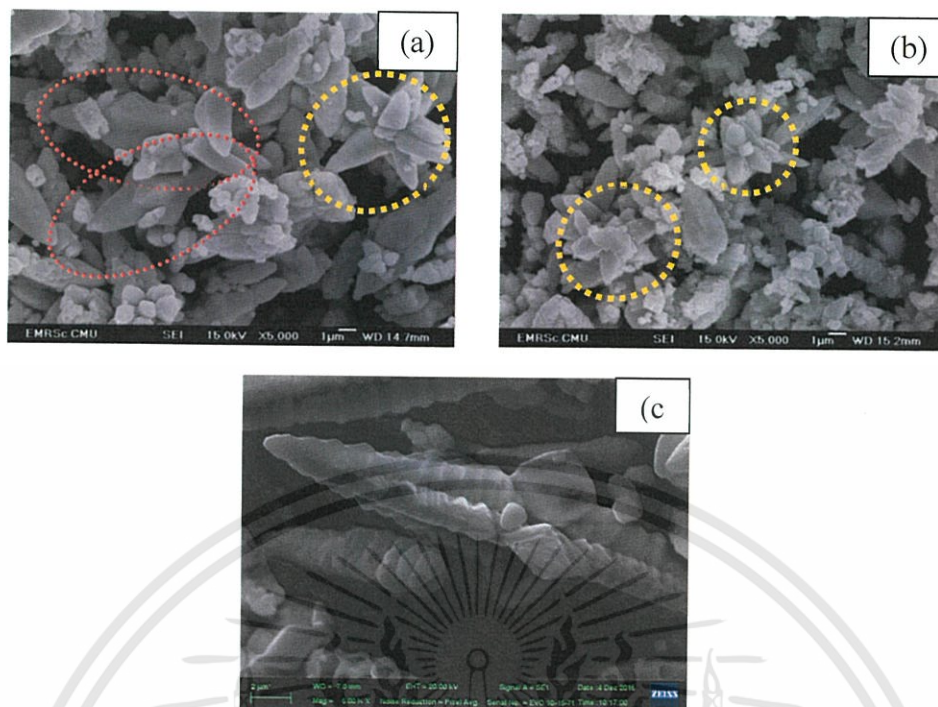


รูปที่ 4.28 แสดงรูปแบบการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ของผงผลึกแบเรียมโมลิบเดต (BaMoO_4) ที่ใช้สารลดแรงตึงผิวเซททิลไตรเมททิลแอมโมเนียมโบรไมด์ (CTAB) และโซเดียมโดเดซิลซัลเฟต (SDS) และแบเรียมโมลิบเดต (BaMoO_4) ที่ไม่ใช้สารลดแรงตึงผิว โดยสังเคราะห์ด้วยวิธีเคมีเชิงกลที่เวลา 10 นาที

จากรูปที่ 4.28 พบว่า รูปแบบการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ที่ได้ จากผงผลึกแบเรียมโมลิบเดต (BaMoO_4) ที่ใช้สารลดแรงตึงผิวเซททิลไตรเมททิลแอมโมเนียมโบรไมด์ (CTAB) และโซเดียมโดเดซิลซัลเฟต (SDS) ในตัวทำละลายตัวละลายนํ้าปราศจากไอออน โดยสังเคราะห์ด้วยวิธีผสมเคมีเชิงกล (mechanochemical) ที่เวลาในการสังเคราะห์ 10 นาที เมื่อทำการตรวจสอบแล้วปรากฏว่าพีคหลัก ที่แสดงรูปแบบการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ทั้งหมดนั้นสอดคล้องกับรูปแบบการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ของเฟสซีไลต์ที่มีโครงสร้างผลึกแบบเทตระโกนัล (scheelite-type tetragonal structure) ของผงผลึกแบเรียมโมลิบเดต (BaMoO_4) เพียงเฟสเดียว (แสดงแทนด้วยสัญลักษณ์วงกลมสีดำ (●)) ตรงกับรูปแบบการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ที่ระบุอยู่ในชุดข้อมูลมาตรฐาน ICDD หมายเลข 29-0193 สอดคล้องกับรูปแบบการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ของแบเรียมโมลิบเดตที่ไม่ใช้สารลดแรงตึงผิว ในตัวทำละลายตัวละลายนํ้าปราศจากไอออน โดยสังเคราะห์ด้วยวิธีผสมเคมีเชิงกล ที่เวลาในการสังเคราะห์ 10 นาที เช่นกัน โดยพบว่า ผงผลึกแบเรียมโมลิบเดต ที่ใช้สารลดแรงตึงผิวทั้ง 2 ชนิด เฟสซีไลต์ที่มีโครงสร้างผลึกแบบเทตระโกนัล

หลังจากตรวจสอบและยืนยันเฟสซีไลต์ที่มีโครงสร้างผลึกแบบเทตระโกนัล (scheelite-type tetragonal structure) ของแบเรียมโมลิบเดต (BaMoO_4) ที่ใช้สารลดแรงตึงผิวเซททิลไตรเมททิลแอมโมเนียมโบรไมด์ (CTAB) และโซเดียมโดเดซิลซัลเฟต (SDS) สังเคราะห์ด้วยวิธีผสมเคมีเชิงกล (mechanochemical) ที่เวลา 10 นาที พบว่า CTAB เป็นสารลดแรงตึงผิวประจุบวก จะเข้าไปล้อมรอบ (MoO_4^{2-}) ซึ่งเป็นประจุลบ ทำให้ขัดขวางการเรียงตัวของอนุภาคในแนวระนาบ (001) เช่นเดียวกันกับการเติม SDS แต่สารลดแรงตึงผิว SDS ที่เป็นประจุลบ จะเข้าไปล้อมรอบ Ba^{2+} ซึ่งทำให้ไม่เกิดรูปทรงกระสวยของ BaMoO_4 จะเห็นได้จากภาพถ่ายด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด (scanning electron microscope; SEM) ดังแสดงในรูปที่ 4.29

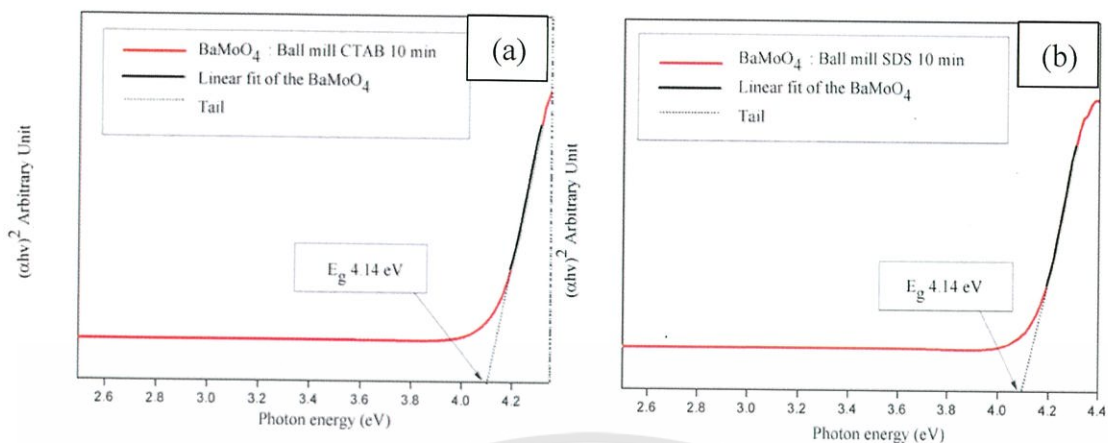
เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้



รูปที่ 4.29 ภาพถ่ายจากกล้อง SEM ที่กำลังขยาย 5000 เท่า แสดงลักษณะสัณฐานวิทยาของผงผลึกแบเรียมโมลิบเดตที่ (a) ใช้สารลดแรงตึงผิวเซทิลไตรเมทิลแอมโมเนียมโบรไมด์ (CTAB) และโซเดียมโดเดซิลซัลเฟต (SDS) (c) ไม่ใช้สารลดแรงตึงผิว สังเคราะห์ด้วยวิธีเคมีเชิงกลที่เวลา 10 นาที

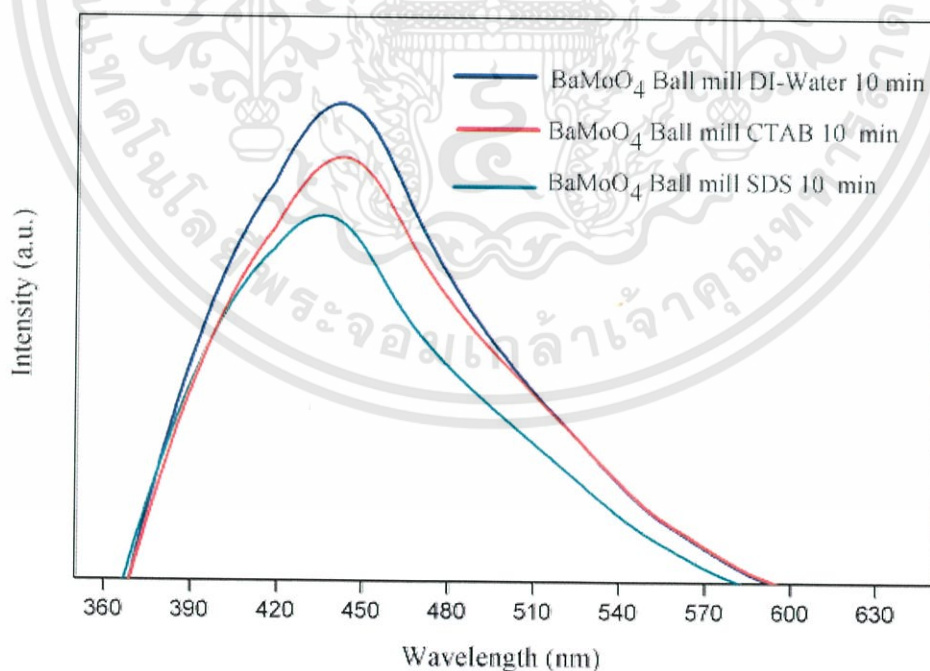
จากภาพถ่ายด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด (scanning electron microscope; SEM) เห็นลักษณะสัณฐานวิทยาของแบเรียมโมลิบเดต (BaMoO_4) ที่ใช้สารลดแรงตึงผิวเซทิลไตรเมทิลแอมโมเนียมโบรไมด์ (CTAB) มีลักษณะเป็นกระสวย (shuttle-like) ขนาดใหญ่ (วงกลมสีแดง) และพบลักษณะการเรียงซ้อนของอนุภาคมีลักษณะคล้ายดอกไม้ (flower-like) (วงกลมสีเหลือง) และเมื่อใช้สารลดแรงตึงผิวเป็นโซเดียมโดเดซิลซัลเฟต (SDS) พบลักษณะการเรียงซ้อนของอนุภาคมีลักษณะคล้ายดอกไม้ (flower-like) (วงกลมสีเหลือง) ลักษณะสัณฐานวิทยาของแบเรียมโมลิบเดตที่ใช้สารลดแรงตึงผิวต่างจากการสังเคราะห์แบเรียมโมลิบเดตที่ไม่ใช้สารลดแรงตึงผิว จะพบรูปทรงคล้ายกระสวย (shuttle-like) แสดงว่าการเปลี่ยนสารลดแรงตึงผิวมีผลต่อการเปลี่ยนแปลงสัณฐานวิทยาของแบเรียมโมลิบเดต (BaMoO_4) ในตัวทำละลายน้ำปราศจากไอออนที่เวลาในการสังเคราะห์ 10 นาที ด้วยวิธีผสมเคมีเชิงกล

จากนั้นทำการตรวจสอบสมบัติทางแสงของแบเรียมโมลิบเดต (BaMoO_4) ด้วยเครื่องอัลตราไวโอเล็ต วิสเปกโตรโฟโตมิเตอร์ (uv-vis spectrophotometer) สามารถนำมาคำนวณค่าค่าแถบช่องว่างพลังงาน (energy gap) ดังแสดงในรูปที่ 4.30 สำหรับเวลาการสังเคราะห์ด้วยวิธีการผสมเคมีเชิงกลที่เวลา 10 นาที โดยใช้สารลดแรงตึงผิว คือ เซทิลไตรเมทิลแอมโมเนียมโบรไมด์ (CTAB) โซเดียมโดเดซิลซัลเฟต (SDS) พบว่าค่าแถบช่องว่างพลังงานไม่แตกต่างกันอย่างมีนัยสำคัญ โดยค่าแถบช่องว่างพลังงาน (energy gap) คือ 4.14 อิเล็กตรอนโวลต์ (eV)



รูปที่ 4.30 แสดงค่าแถบช่องว่างพลังงาน (energy gap) ซึ่งเป็นความสัมพันธ์ระหว่างพลังงานโฟตอน (photo energy) และ $(\alpha h\nu)^2$ ของแบเรียมโมลิบเดตที่สังเคราะห์ด้วยวิธีการผสมเคมีเชิงกล โดยใช้สารลดแรงตึงผิว 2 ชนิด ได้แก่ (a) เซททิลไตรเมทิลแอมโมเนียมโบรไมด์ (CTAB) และ (b) โซเดียมโดเดซิลซัลเฟต (SDS)

จากนั้นทำการวัดสมบัติการคายแสงของแบเรียมโมลิบเดต (BaMoO_4) เครื่องโฟโตลูมิเนสเซนส์สเปกโทรฟลูออโรมิเตอร์ การวัดสมบัติการคายแสงของแบเรียมโมลิบเดตเพื่อยืนยันสมบัติทางแสงซึ่งเป็นลักษณะเฉพาะของสารที่สังเคราะห์ขึ้น โดยทำการวัดที่อุณหภูมิห้อง ใช้ความยาวคลื่นในการกระตุ้นที่ 280 นาโนเมตร ดังแสดงในรูปที่ 4.31



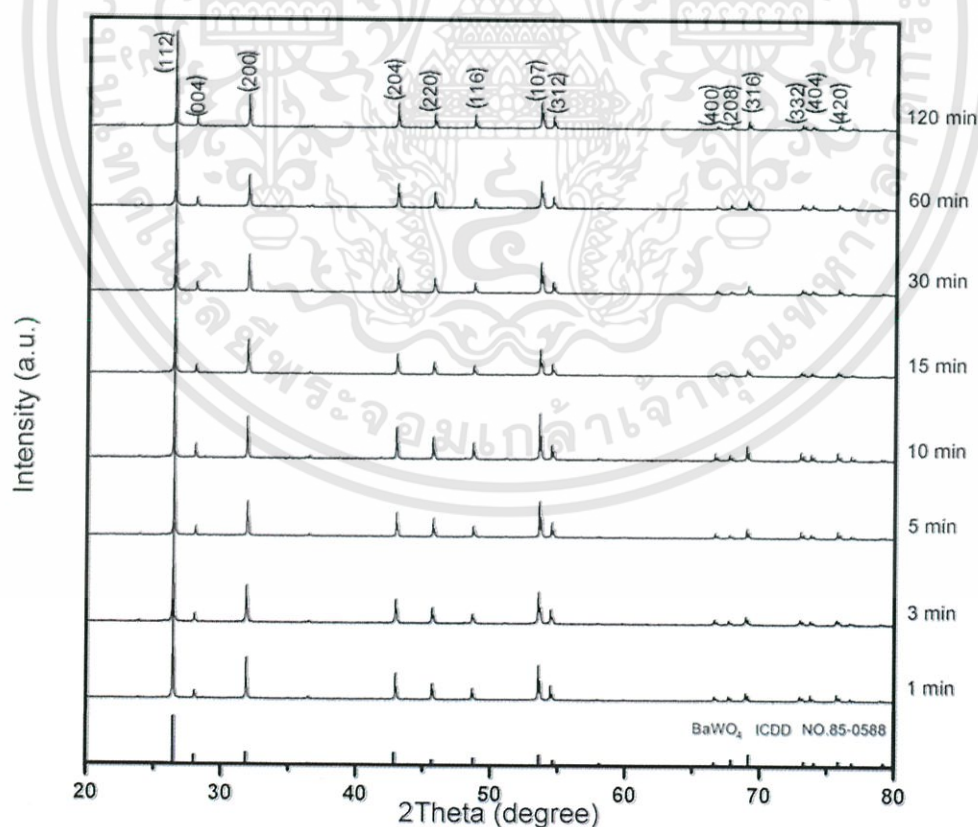
รูปที่ 4.31 เปรียบเทียบการคายแสงของผงแบเรียมโมลิบเดต (BaMoO_4) ที่สังเคราะห์จากวิธีผสมเคมีเชิงกลที่ใช้เวลาในการสังเคราะห์ 10 นาที โดยเปลี่ยนสารลดแรงตึงผิวเป็นเซททิลไตรเมทิลแอมโมเนียมโบรไมด์ (CTAB) และโซเดียมโดเดซิลซัลเฟต (SDS)

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

แสดงสเปกตรัมการคายแสงของผงผลึกแบเรียมโมลิบเดตที่เปรียบเทียบระหว่างการใช้สารลดแรงตึงผิวต่างชนิดกัน 2 ชนิด ได้แก่ CTAB และ SDS เปรียบเทียบกับแบเรียมโมลิบเดต ที่ไม่ใช้สารลดแรงตึงผิว โดยสังเคราะห์จากวิธีผสมเคมีเชิงกลในตัวทำละลายน้ำปราศจากไอออน ที่เวลาในการสังเคราะห์ 10 นาที ซึ่งพีคการคายพลังงานให้ค่าเท่ากัน มีลักษณะและค่าความยาวคลื่นที่คายแสงสูงที่สุดอยู่ที่ประมาณ 442 นาโนเมตร แต่ให้ค่าความเข้มแสงแตกต่างกัน เนื่องจากรูปร่างสัณฐานวิทยาของแบเรียมโมลิบเดตแตกต่างกัน โดยการใช้น้ำเป็นตัวทำละลายได้รูปร่างคล้ายกระสวย (shuttle-like) ซึ่งมีขนาดอนุภาคเฉลี่ยประมาณ 15-18 ไมครอน ซึ่งมีขนาดใหญ่กว่าแบเรียมโมลิบเดตที่ใช้สารลดแรงตึงผิวชนิด CTAB โดยพบลักษณะสัณฐานวิทยามี 2 ลักษณะ คือ มีลักษณะคล้ายกระสวย (shuttle-like) และลักษณะคล้ายดอกไม้ (flower-like) ซึ่งมีขนาดอนุภาคเฉลี่ยประมาณ 6 ไมครอน และพบว่าเมื่อใช้สารลดแรงตึงผิวชนิด SDS พบลักษณะสัณฐานวิทยาคล้ายดอกไม้ (flower-like) ซึ่งมีขนาดอนุภาคเฉลี่ยประมาณ 3 ไมครอน ซึ่งสอดคล้องกับความเข้มของการคายแสง เมื่ออนุภาคมีขนาดใหญ่ความเข้มในการคายแสงจะสูงกว่าอนุภาคที่มีขนาดเล็ก [35]

4.6 ผลการสังเคราะห์แบเรียมทังสเตต (BaWO_4) ด้วยวิธีเคมีเชิงกล

4.6.1 ผลจากการตรวจสอบหาเอกลักษณ์ด้วยเทคนิคการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ของแบเรียมทังสเตต



รูปที่ 4.32 แสดงการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ของแบเรียมทังสเตตที่สังเคราะห์ด้วยวิธีเคมีเชิงกล

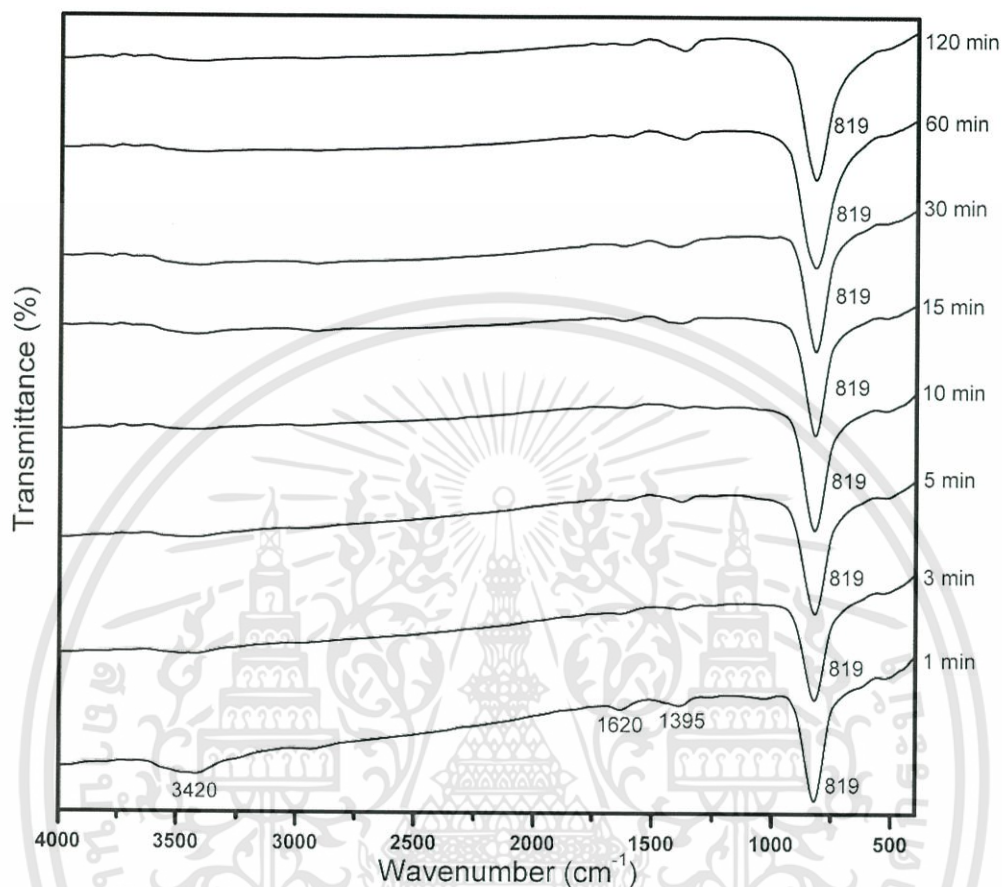
เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้าไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

เทคนิคการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์สามารถบ่งบอกถึงโครงสร้างของสารที่เป็นผลึกซึ่งถือว่าเป็นข้อมูลที่มีความจำเพาะเจาะจง โดยสารที่มีความเป็นผลึกนี้จะมีรูปแบบการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ที่ต่างกัน สามารถเปรียบเทียบรูปแบบการเลี้ยวเบนได้จากข้อมูลมาตรฐาน จากรูปที่ 4.32 แสดงการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ของแบเรียมทังสเตตที่สังเคราะห์ด้วยวิธีเคมีเชิงกล โดยใช้ระยะเวลาในการให้แรงเชิงกล 1 3 5 10 15 30 60 และ 120 นาที พบว่าโครงสร้างของแบเรียมทังสเตตที่สังเคราะห์ด้วยวิธีเคมีเชิงกลมีโครงสร้างเป็นซีไลต์ที่มีโครงสร้างเป็นเทตระโกนอล ผลจากการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ของแบเรียมทังสเตตพบว่าแบเรียมทังสเตตทุกตัวอย่างที่สังเคราะห์ได้นั้นไม่มีฟิสิกส์และไม่มีมีการเลื่อนของฟิสิกส์เกิดขึ้น เมื่อเทียบกับข้อมูลมาตรฐาน ICDD No. 85-0588 จากข้อมูลที่แสดงการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ของแบเรียมทังสเตตสามารถบอกความเป็นผลึกได้โดย การดูความเข้มของการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ ถ้ามีค่าความเข้มสูงแสดงว่าสารตัวอย่างนั้นมีความเป็นผลึกสูง ถ้าค่าความเข้มต่ำแสดงว่ามีความเป็นผลึกต่ำ และยังสามารถนำข้อมูลการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์มาคำนวณหาค่าแลตทิซพารามิเตอร์โดยใช้โปรแกรม XRD Analytical ได้ผลดังตารางที่ 4.7 จากตารางที่ 4.7 เห็นได้ว่าแลตทิซพารามิเตอร์ของแบเรียมทังสเตตที่มีโครงสร้างซีไลต์และโครงสร้างเป็นเทตระโกนอล จะมีโครงสร้างที่ $a = b \neq c$ ซึ่งผลของเวลาในการให้แรงเชิงกลไม่ได้แสดงให้เห็นถึงแนวโน้มของแลตทิซพารามิเตอร์ เนื่องจากแลตทิซพารามิเตอร์ที่คำนวณได้ที่ค่าเพิ่มขึ้นและลดลงอย่างไม่สอดคล้องกัน โดยแลตทิซพารามิเตอร์ที่คำนวณได้มีค่าเฉลี่ยอยู่ที่ $a = 5.6361 \text{ \AA}$ และ $c = 12.6727 \text{ \AA}$

ตารางที่ 4.7 แสดงการเปรียบเทียบกับข้อมูลมาตรฐาน ICDD No. 85-0588 และข้อมูลแลตทิซพารามิเตอร์ของแบเรียมทังสเตตที่สังเคราะห์ด้วยวิธีเคมีเชิงกลโดยใช้เวลาในการให้แรงเชิงกล 1 3 5 10 15 30 60 และ 120 นาที

BaWO ₄	แลตทิซพารามิเตอร์		
	a (Å)	b (Å)	c (Å)
BaWO ₄ ICDD No. 85-0588	5.6123	5.6123	12.7059
BaWO ₄ 1 min	5.6607	5.6607	12.7018
BaWO ₄ 3 min	5.6066	5.6066	12.6026
BaWO ₄ 5 min	5.6061	5.6061	12.5988
BaWO ₄ 10 min	5.6062	5.6062	12.5972
BaWO ₄ 15 min	5.6064	5.6064	12.6019
BaWO ₄ 30 min	5.6588	5.6588	12.6995
BaWO ₄ 60 min	5.6747	5.6747	12.7929
BaWO ₄ 120 min	5.6699	5.6699	12.7860

4.6.2 ผลจากการตรวจสอบหาเอกลักษณ์ด้วยเครื่องฟูเรียร์ทรานส์ฟอร์มอินฟราเรดสเปกโทรมิเตอร์ (Fourier transform infrared spectrometer; FTIR) ของแบรียมทั้งสแตต

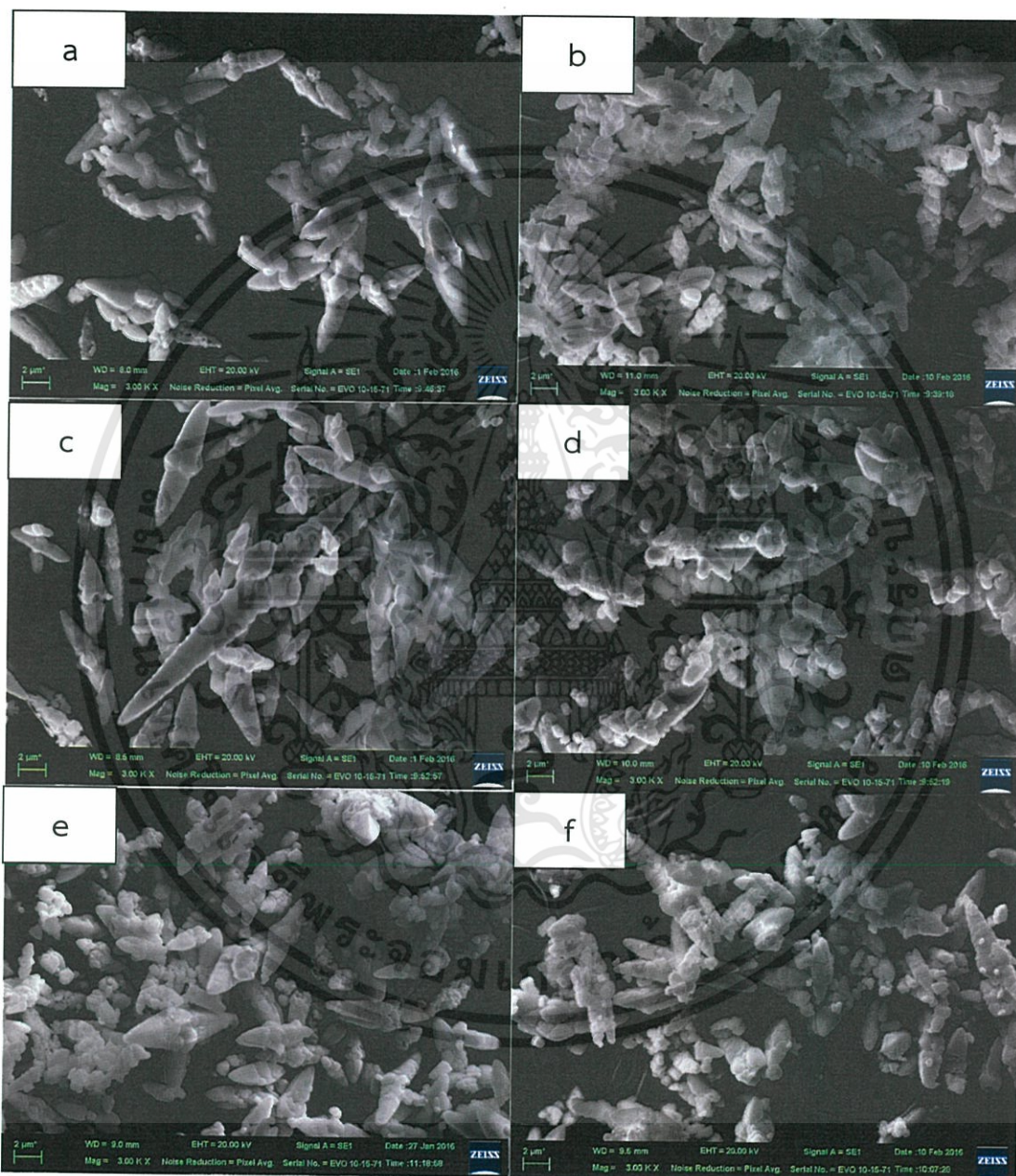


รูปที่ 4.33 แสดงฟูเรียร์ทรานส์ฟอร์มอินฟราเรดสเปกตรัมของผงแบรียมทั้งสแตตที่สังเคราะห์ด้วยวิธีเคมีเชิงกล

จากรูปที่ 4.33 แสดงฟูเรียร์ทรานส์ฟอร์มอินฟราเรดสเปกตรัมของผงแบรียมทั้งสแตตที่สังเคราะห์ด้วยวิธีเคมีเชิงกล ซึ่งเป็นการตรวจสอบหาหมู่ฟังก์ชันของสารอนินทรีย์และสารอินทรีย์ด้วยเครื่องฟูเรียร์ทรานส์ฟอร์มอินฟราเรดสเปกโทรมิเตอร์ของแบรียมทั้งสแตตที่สังเคราะห์ด้วยวิธีเคมีเชิงกลโดยใช้ระยะเวลาในการให้แรงเชิงกลที่ 1 3 5 10 15 30 60 และ 120 นาที พบว่ามีการสั่นแบบยืดหดของพันธะภายในโมเลกุลที่ 819 cm^{-1} ซึ่งเป็นการสั่นแบบไม่สมมาตรระหว่างอะตอมของทั้งสแตตกับอะตอมของออกซิเจนในโมเลกุลของทั้งสแตต (WO_4^{2-}) ที่สอดคล้องกับงานวิจัยของ M. Mohamed Jaffer Sadiq และคณะ [82] ที่ได้ทำการสังเคราะห์แบรียมทั้งสแตตด้วยวิธีการเคมีแบบอ่อน นอกจากนี้ยังพบการสั่นแบบยืดหด และการสั่นแบบงอระหว่างอะตอมของไฮโดรเจนกับออกซิเจนซึ่งเป็นโมเลกุลของน้ำที่เกิดจากความชื้นที่หลงเหลืออยู่หรือความชื้นที่เกิดจากสารตัวอย่างได้สัมผัสกับอากาศ การสั่นที่เกิดขึ้นนี้จะสั่นที่ความยาวคลื่นประมาณ 1620 cm^{-1} และ 3420 cm^{-1} ตามลำดับ โดยที่พีค 1620 cm^{-1} เป็นการสั่นแบบงอ (Bending vibration) ระหว่างอะตอมของ ไฮโดรเจนกับอะตอมของออกซิเจน ส่วนการสั่นที่ 3420 cm^{-1} เป็นการสั่นแบบยืดหด (Stretching vibration) ระหว่างอะตอมของไฮโดรเจนและอะตอมของออกซิเจน และยังตรวจพบการสั่นที่

ความยาวคลื่น 1395 cm^{-1} ซึ่งเป็นการสั่นระหว่างอะตอมของไนโตรเจนกับอะตอมของออกซิเจนที่เกิดจากการสั่นภายในโมเลกุลของไนเตรต (NO_3^-)

4.6.3 ผลจากการตรวจสอบลักษณะพื้นฐานวิทยาโดยใช้กล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่อง-กราด (Scanning electron microscope; SEM) ของแบเรียมทั้งสเตรด



รูปที่ 4.34 แสดงลักษณะพื้นฐานวิทยาของแบเรียมทั้งสเตรดที่สังเคราะห์ได้จากวิธีการเคมีเชิงกล ที่กำลังขยาย 3,000 เท่า โดยการให้แรงเชิงกลเป็นเวลา a) 1 นาที b) 3 นาที c) 5 นาที d) 10 นาที e) 15 นาที f) 60 นาที

จากรูปที่ 4.34 เป็นการวิเคราะห์ภาพจากกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราดของแบเรียมทั้งสเตรดที่สังเคราะห์จากวิธีการเคมีเชิงกลโดยการให้แรงเชิงกลที่เวลาต่างกัน พบว่าแบเรียมทั้งสเตรดที่เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

สังเคราะห์ได้มีขนาดอนุภาคขนาดเล็กในระดับไมโครเมตรมีลักษณะรูปร่างคล้ายกระสวย (Shuttle like) อนุภาคบางส่วนมีการเกาะกลุ่มกัน และจากการคำนวณหาขนาดอนุภาคที่ให้แรงเชิงกลที่เวลาต่างกันคือที่เวลา 1 3 5 10 15 และ 60 นาที ได้ขนาดอนุภาคที่มีความกว้างประมาณ 2.48 ± 0.49 2.88 ± 0.66 2.96 ± 0.76 2.76 ± 0.76 2.40 ± 0.91 และ 2.17 ± 0.31 μm ตามลำดับ และได้ขนาดอนุภาคที่มีความยาวประมาณ 7.32 ± 1.45 7.68 ± 0.77 10.40 ± 2.72 7.56 ± 3.31 6.50 ± 2.22 และ 6.40 ± 2.01 μm ตามลำดับ จากการสังเคราะห์แบบเรียงทั้งสแตตพบว่าเมื่อที่เวลาการให้แรงเชิงกลมากขึ้นจะทำให้อนุภาคมีการเติบโตใหญ่ขึ้น มีการเกาะกลุ่มกัน โดยที่เวลา 5 นาทีอนุภาคแบบเรียงทั้งสแตตมีรูปร่างที่มีความสมบูรณ์มากที่สุด และเมื่อเพิ่มเวลาการให้แรงเชิงกลมากขึ้นที่เวลาในการบด 10 15 และ 60 นาที อนุภาคบางส่วนเกิดการแตกหัก ส่งผลให้อนุภาคมีขนาดลดลงไป ซึ่งผลที่ได้สอดคล้องกับงานวิจัยของ Yongkui Yin และคณะ [81] ที่ได้ทำการสังเคราะห์แบบเรียงทั้งสแตตด้วยวิธีการตกตะกอนและงานวิจัยของ Xiaomao Wang และคณะ [83] ที่ได้ทำการสังเคราะห์แบบเรียงทั้งสแตตด้วยวิธีการตกตะกอน ดังแสดงในตารางที่ 4.8

ตารางที่ 4.8 เปรียบเทียบขนาดและรูปร่างของแบบเรียงทั้งสแตตจากงานวิจัยอื่นกับวิธีเคมีเชิงกล

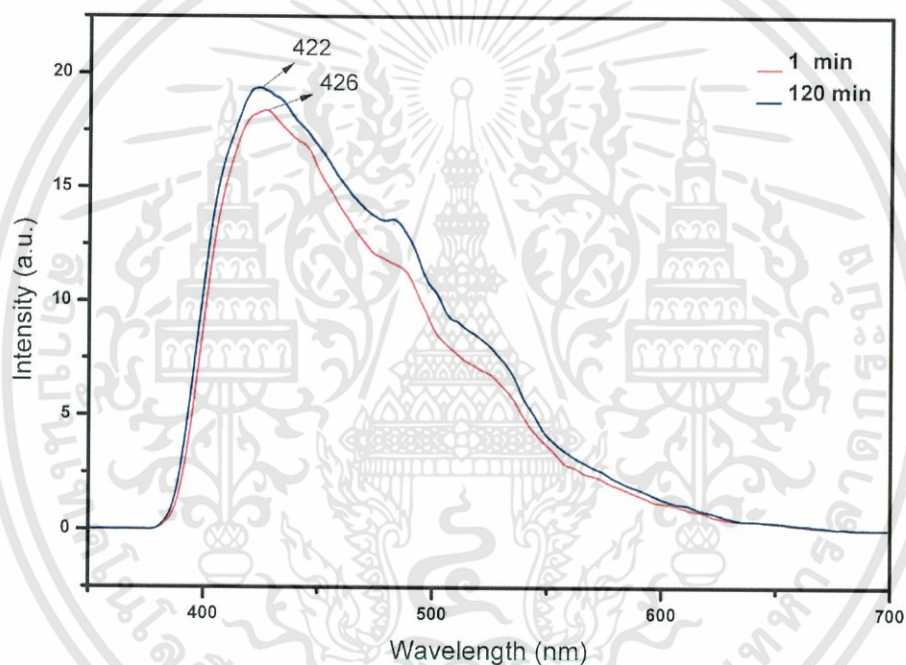
วิธีการสังเคราะห์	รูปร่างอนุภาค	ขนาดอนุภาค		อ้างอิง
		ความกว้าง (μm)	ความยาว (μm)	
เคมีเชิงกล (ให้แรงเชิงกล 1 นาที)	กระสวย	2.48 ± 0.49	7.32 ± 1.45	[งานวิจัยนี้]
เคมีเชิงกล (ให้แรงเชิงกล 3 นาที)	กระสวย	2.88 ± 0.66	7.68 ± 0.77	[งานวิจัยนี้]
เคมีเชิงกล (ให้แรงเชิงกล 5 นาที)	กระสวย	2.96 ± 0.76	10.40 ± 2.72	[งานวิจัยนี้]
เคมีเชิงกล (ให้แรงเชิงกล 10 นาที)	กระสวย	2.76 ± 0.76	7.56 ± 3.31	[งานวิจัยนี้]
เคมีเชิงกล (ให้แรงเชิงกล 15 นาที)	กระสวย	2.40 ± 0.91	6.50 ± 2.22	[งานวิจัยนี้]
เคมีเชิงกล (ให้แรงเชิงกล 60 นาที)	กระสวย	2.17 ± 0.31	6.40 ± 2.01	[งานวิจัยนี้]
การตกตะกอนของ BaWO_4	กระสวย	1.94	9.98	[81]
การตกตะกอนของ BaWO_4	กระสวย		30	[83]

4.6.4 ผลจากการตรวจสอบสมบัติการคายของแบบเรียงทั้งสแตต

เมื่อทำการสังเคราะห์แบบเรียงทั้งสแตตด้วยวิธีการเคมีเชิงกลโดยการให้แรงเชิงกลที่เวลาต่างกัน (1 นาที และ 120 นาที) จากนั้นนำไปตรวจสอบสมบัติการคายแสงด้วยเครื่องสเปกโทรฟลูออโรมิเตอร์ จากรูปที่ 4.35 สเปกตรัมการคายแสงของแบบเรียงทั้งสแตตที่สังเคราะห์ด้วยวิธีการเคมีเชิงกล โดยการให้แรงเชิงกลเป็นระยะเวลา 1 และ 120 นาที ในการวัดสมบัติการคายแสงเพื่อยืนยันสมบัติทางแสงของสารที่สังเคราะห์ได้นั้น จะใช้ความยาวคลื่นกระตุ้น (Excitation wavelength; λ_{ex}) ที่ความยาวคลื่นประมาณ 350 nm พบว่าแบบเรียงทั้งสแตตที่สังเคราะห์ได้ทุกตัวนั้นให้สเปกตรัมของการคายแสงมีลักษณะของพีคที่กว้าง

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

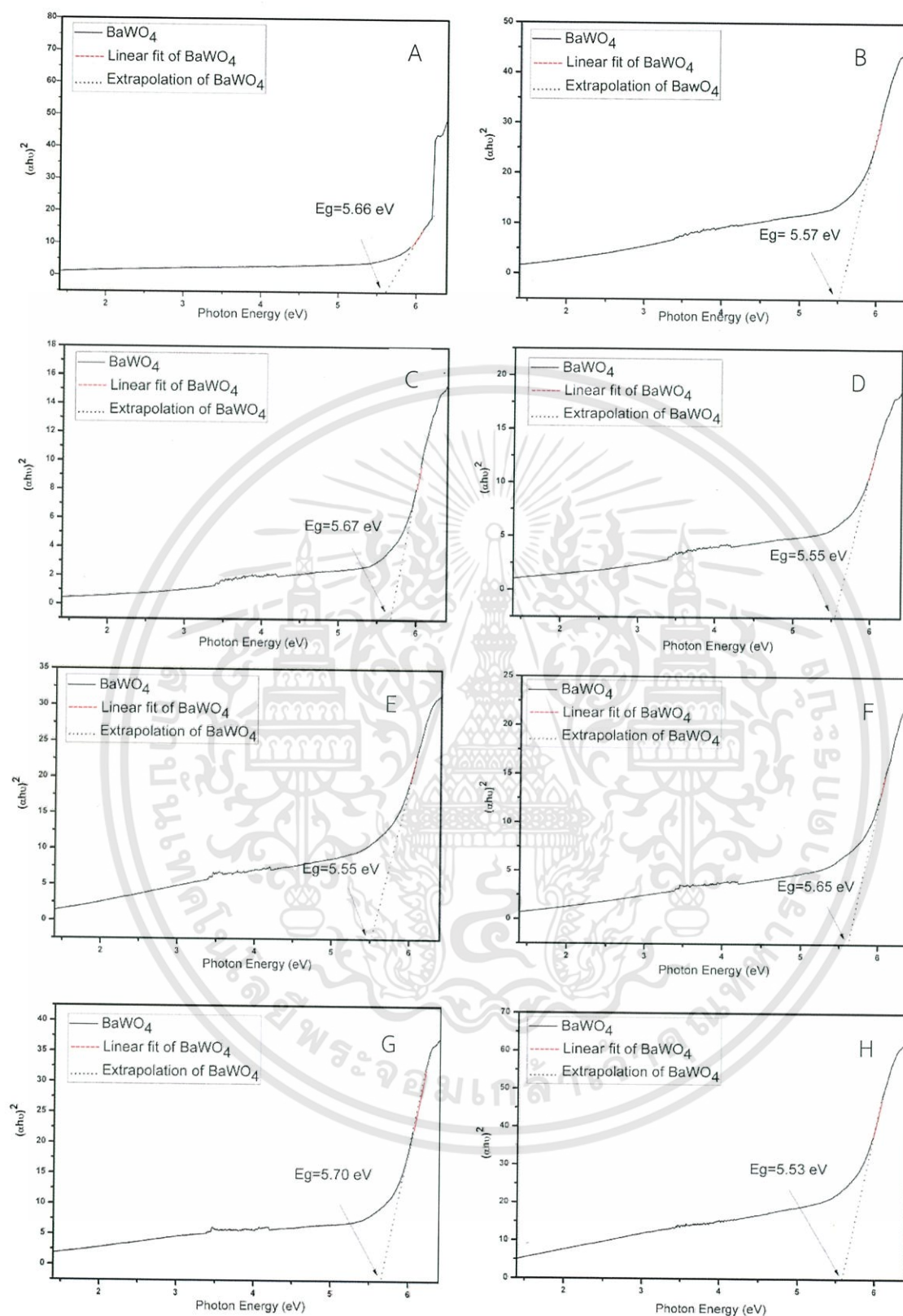
(Broad peak) อยู่ในช่วง 380 – 650 nm ซึ่งอยู่ในช่วงที่ตามองเห็นได้โดยให้การคายแสงอยู่ในช่วงสีฟ้า โดยแบเรียมทังสเตตที่ให้แรงเชิงกลเป็นเวลา 1 นาทีให้การคายแสงที่ความยาวคลื่นประมาณ 425 nm ส่วนแบเรียมทังสเตตที่ให้แรงเชิงกลเป็นเวลา 120 นาทีให้การคายแสงที่ความยาวคลื่น 422 nm โดยแบเรียมทังสเตตที่ให้แรงเชิงกลเป็นเวลา 1 นาที มีค่าความเข้มของการคายแสงที่ต่ำกว่าแบเรียมทังสเตตที่ให้แรงเชิงกลเป็นเวลา 120 นาที ซึ่งผลที่ได้สอดคล้องกับงานวิจัยของ Lei Zhang และคณะ [44] โดย Lei Zhang และคณะได้ทำการสังเคราะห์แบเรียมทังสเตตด้วยวิธีการไฮโดรเทอร์มอล ซึ่งได้ใช้ความยาวคลื่นกระตุ้นที่ 320 nm ให้ค่าการคายแสงที่ความยาวคลื่น 426 nm ซึ่งเป็นช่วงของแสงสีฟ้า โดยแสงสีฟ้าที่คายออกมานั้นเกิดจากการเปลี่ยนแปลงอิเล็กทรอนิกส์ภายในโมเลกุลไอออนของทังสเตต (WO_4^{2-}) และสอดคล้องกับงานวิจัยของ C. Shivakumara และคณะ [25] โดย C. Shivakumara และคณะได้ทำการสังเคราะห์แบเรียมทังสเตตด้วยวิธีการตกตะกอน ซึ่งได้ใช้ความยาวคลื่นกระตุ้นที่ 350 nm ให้ค่าการคายแสงที่ความยาวคลื่น 433 nm



รูปที่ 4.35 แสดงสเปกตรัมการคายแสงของแบเรียมทังสเตตที่สังเคราะห์จากวิธีการเคมีเชิงกลโดยการให้แรงเชิงกลที่เวลาต่างกัน ที่เวลา 1 นาที และ 120 นาที

จากกราฟความสัมพันธ์ระหว่าง $(\alpha h\nu)^2$ และ Photon Energy ของผงแบเรียมทังสเตตที่สังเคราะห์ด้วยวิธีเคมีเชิงกลที่แสดงค่าแถบช่องว่างพลังงาน (E_g) ที่แตกต่างกันดังรูปที่ 4.36 พบว่าค่าของแถบช่องว่างพลังงาน (E_g) มีค่า 5.66 5.57 5.67 5.55 5.55 5.65 5.70 และ 5.53 eV ตามระยะเวลาในการให้แรงเชิงกลที่เวลา 1 นาที 3 นาที 5 นาที 10 นาที 15 นาที 30 นาที 60 นาที และ 120 นาที ตามลำดับ ค่าของแถบพลังงานช่องว่างที่ได้จากการคำนวณนี้มีความแตกต่างกันเล็กน้อย และพบว่าระยะเวลาในการให้แรงเชิงกลไม่ได้บ่งบอกถึงแนวโน้มการเพิ่มขึ้นหรือลดลงของแถบช่องว่างพลังงาน โดยค่าแถบช่องว่างพลังงานนี้สอดคล้องกับงานวิจัยของ M. Mohamed Jaffer Sadiq และคณะ [82] โดยในงานวิจัยของ M. Mohamed Jaffer Sadiq ทำการสังเคราะห์แบเรียมทังสเตตด้วยวิธีการเคมีแบบอ่อน พบว่าค่าของแถบช่องว่างพลังงาน (E_g) มีค่า 5.77 eV

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

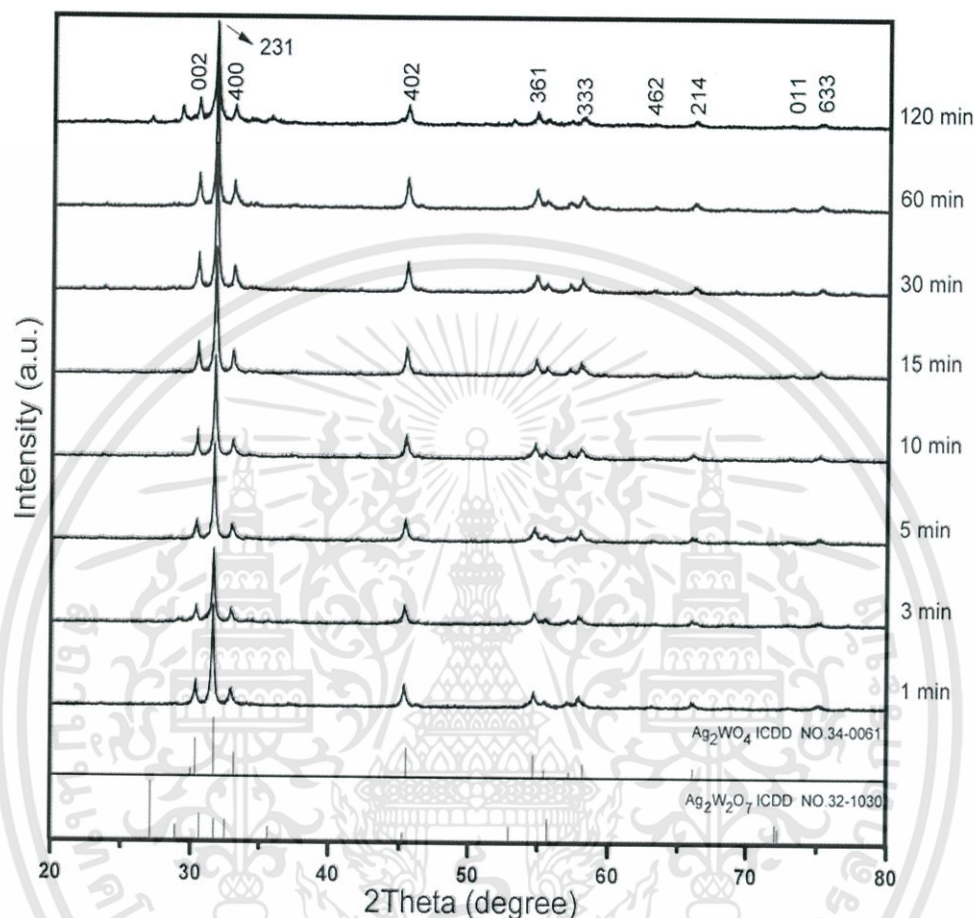


รูปที่ 4.36 กราฟแสดงความสัมพันธ์ระหว่าง $(\alpha h\nu)^2$ และ Photon Energy ของแบเรียมทังสเตตที่สังเคราะห์ด้วยวิธีเคมีเชิงกลโดยใช้เวลาในการให้แรงเชิงกล A) 1 นาที B) 3 นาที C) 5 นาที D) 10 นาที E) 15 นาที F) 30 นาที G) 60 นาที และ H) 120 นาที

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้าไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

4.7 ผลการสังเคราะห์ซิลเวอร์ทังสเตต (Ag_2WO_4) ด้วยวิธีเคมีเชิงกล

4.7.1 ผลจากการตรวจสอบหาโครงสร้างผลึกด้วยเทคนิคการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ (X-ray diffractometer; XRD) ของซิลเวอร์ทังสเตต



รูปที่ 4.37 แสดงการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ของซิลเวอร์ทังสเตตที่สังเคราะห์ด้วยวิธีเคมีเชิงกล

จากภาพที่ 4.37 แสดงการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ ของซิลเวอร์ทังสเตตที่สังเคราะห์ด้วยวิธีเคมีเชิงกล โดยใช้ระยะเวลาในการให้แรงเชิงกลที่ 1 3 5 10 15 30 60 และ 120 นาที พบว่าโครงสร้างของซิลเวอร์ทังสเตตที่สังเคราะห์ด้วยวิธีเคมีเชิงกลมีโครงสร้างแบบออร์โทโรมบิก แสดงให้เห็นว่าซิล-เวอร์ทังสเตตที่สังเคราะห์ได้เป็นแอลฟา-ซิลเวอร์ทังสเตต ($\alpha\text{-Ag}_2\text{WO}_4$) โดยที่ค่าสำคัญของแอลฟาซิล-เวอร์ทังสเตต ได้แก่ (002) (231) (400) (402) (361) (333) (462) (214) (011) และ (633) ผลจากการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ของซิลเวอร์ทังสเตตพบว่าซิลเวอร์ทังสเตตทุกตัวอย่างไม่มีพีคแปลกปลอมและไม่มีการเลื่อนของพีคเกิดขึ้นเมื่อเทียบกับข้อมูลมาตรฐาน ICDD No. 34-0061 ยกเว้นผงซิลเวอร์ทังสเตตที่ผ่านการให้แรงเชิงกลเป็นเวลา 120 นาที พบว่ามีพีคที่เป็นเฟสอื่นเกิดขึ้น และเมื่อได้นำมาเทียบกับข้อมูลมาตรฐาน ICDD No.32-1030 ซึ่งเป็นข้อมูลของซิลเวอร์ทังสเตนออกไซด์ จากนั้นจึงได้ทำการคำนวณแลตทิซพารามิเตอร์ด้วยโปรแกรม XRD Analytical เพื่อเป็นการยืนยันผลจากเทคนิคการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ ผลจากการคำนวณแลตทิซพารามิเตอร์ได้ดังตารางที่ 4.9 จากตารางที่ 4.9 แลตทิซพารามิเตอร์ของผงซิลเวอร์ทังสเตตมีโครงสร้าง

ผลึกเป็นออร์โทโรมบิกจะมีโครงสร้างที่ $a \neq b \neq c$ ผลจากการคำนวณพบว่าซิลเวอร์ทังสเตตมีค่าแลตทิซพารามิเตอร์ใกล้เคียงกับข้อมูลมาตรฐาน ICDD No.34-0061

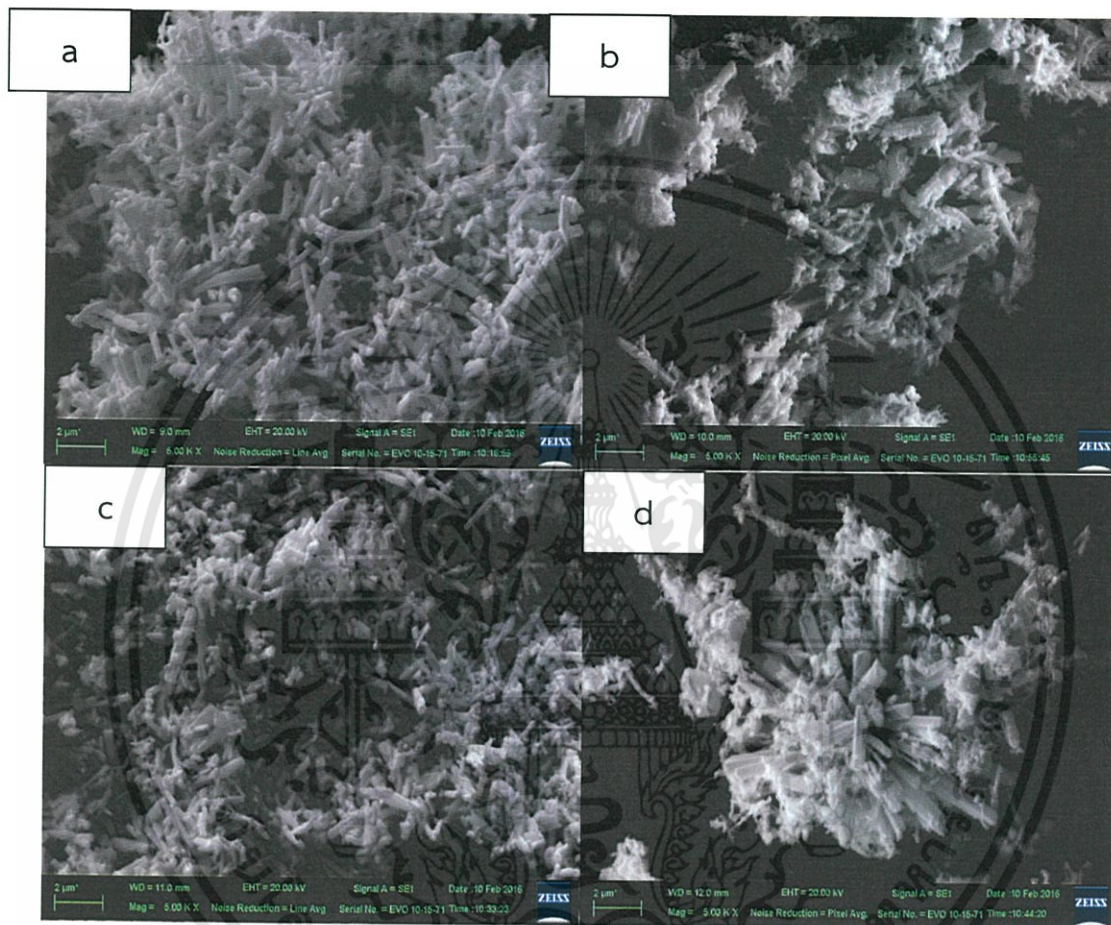
ตารางที่ 4.9 แสดงการเปรียบเทียบกับข้อมูลมาตรฐาน ICDD No. 34-0061 และข้อมูลแลตทิซพารามิเตอร์ของซิลเวอร์ทังสเตตที่สังเคราะห์ด้วยวิธีเคมีเชิงกลโดยใช้เวลาในการให้แรงเชิงกลที่ 1 3 5 10 15 30 60 และ 120 นาที

Ag ₂ WO ₄	แลตทิซพารามิเตอร์		
	a (Å)	b (Å)	c (Å)
α-Ag ₂ WO ₄ ICDD No.34-0061	10.8200	12.0100	5.9000
α-Ag ₂ WO ₄ 1 min	10.8961	12.0438	5.9035
α-Ag ₂ WO ₄ 3 min	10.8993	12.0135	5.8939
α-Ag ₂ WO ₄ 5 min	10.8832	11.9985	5.8806
α-Ag ₂ WO ₄ 10 min	10.8919	12.0426	5.8972
α-Ag ₂ WO ₄ 15 min	10.9080	12.0577	5.9106
α-Ag ₂ WO ₄ 30 min	10.8955	12.0432	5.9032
α-Ag ₂ WO ₄ 60 min	10.8867	12.0293	5.9017
α-Ag ₂ WO ₄ 120 min	10.87730	12.0298	5.9000

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้าไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

4.7.2 การตรวจสอบสัณฐานวิทยาโดยใช้กล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด (Scanning electron microscope; SEM) ของซิลเวอร์ทั้งสแตต

ทำการสังเคราะห์ซิลเวอร์ทั้งสแตต ด้วยวิธีการเคมีเชิงกลโดยการให้แรงเชิงกลต่างกัน (1 นาที 30 นาที 60 นาที 120 นาที) เมื่อนำไปตรวจสอบสัณฐานวิทยาโดยใช้กล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด (SEM) ในการตรวจสอบรูปร่าง ดังแสดงในรูปที่ 4.38



รูปที่ 4.38 แสดงโครงสร้างจุลภาคของซิลเวอร์ทั้งสแตตที่สังเคราะห์ได้จากวิธีการเคมีเชิงกล ที่กำลังขยาย 5,000 เท่า โดยการให้แรงเชิงกลเป็นเวลาต่างกันว่าเวลา a) 1 นาที b) 30 นาที c) 60 นาที และ d) 120 นาที

จากรูป 4.38 แสดงโครงสร้างจุลภาคของซิลเวอร์ทั้งสแตตที่สังเคราะห์จากวิธีการเคมีเชิงกลโดยทำการให้แรงเชิงกลเป็นเวลาต่างกัน พบว่าซิลเวอร์ทั้งสแตตที่สังเคราะห์ได้มีขนาดอนุภาคเล็กอยู่ในระดับไมโครเมตร มีลักษณะรูปร่างคล้ายแท่ง (Rod like) อนุภาคบางส่วนมีการเกาะกลุ่มกัน จากการคำนวณขนาดอนุภาคที่ให้แรงเชิงกลที่เวลาต่างกันคือที่เวลา 1 30 60 และ 120 นาที ได้ขนาดอนุภาคที่มีความกว้างประมาณ 0.29 ± 0.06 0.35 ± 0.06 0.42 ± 0.06 0.42 ± 0.06 μm ตามลำดับ และได้ขนาดอนุภาคที่มีความยาวประมาณ 1.65 ± 0.16 1.94 ± 0.18 2.22 ± 0.49 และ 2.55 ± 0.44 μm ตามลำดับ โดยที่เวลาในการให้แรงเชิงกลมากขึ้นจะทำให้ผลึกเกิดการรวมตัว เกาะกลุ่มกันมากขึ้น และอนุภาคมีขนาดใหญ่ขึ้น ซึ่งผลที่

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

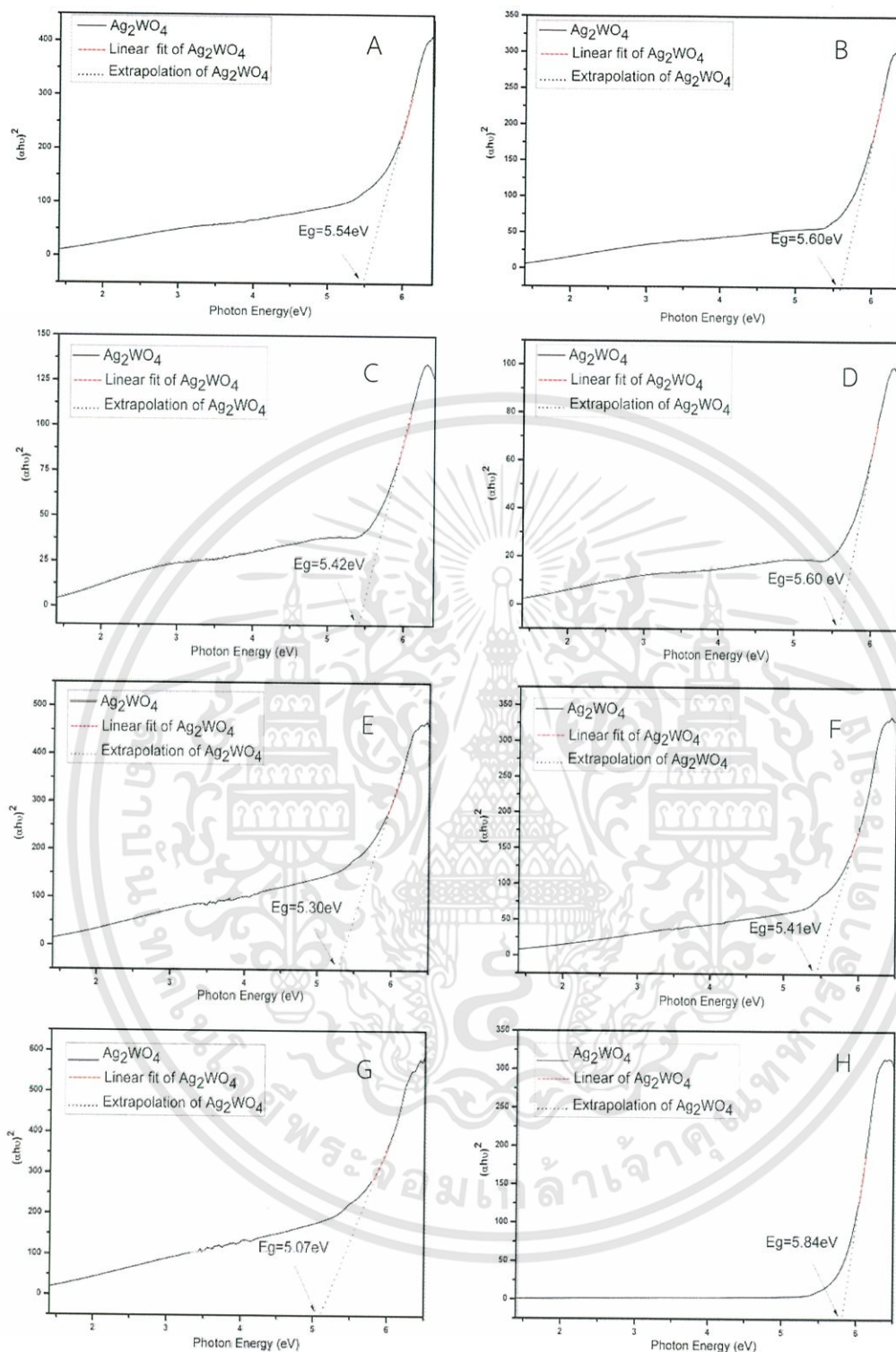
ได้สอดคล้องกับงานวิจัยของ Haihang Chen และคณะ [84] Lu pan และคณะ [85] และ Rongxian Zhan และคณะ [86] ดังแสดงในตารางที่ 4.10

ตารางที่ 4.10 เปรียบเทียบขนาดและรูปร่างของซิลเวอร์ที่สังเคราะห์จากงานวิจัยอื่นกับวิธีเคมีเชิงกล

วิธีการสังเคราะห์	รูปร่างอนุภาค	ขนาดอนุภาค		อ้างอิง
		ความกว้าง (μm)	ความยาว (μm)	
เคมีเชิงกล (ให้แรงเชิงกล 1 นาที)	คล้ายแท่ง	0.29 ± 0.06	1.65 ± 0.16	[งานวิจัยนี้]
เคมีเชิงกล (ให้แรงเชิงกล 30 นาที)	คล้ายแท่ง	0.35 ± 0.06	1.94 ± 0.18	[งานวิจัยนี้]
เคมีเชิงกล (ให้แรงเชิงกล 60 นาที)	คล้ายแท่ง	0.42 ± 0.06	2.22 ± 0.49	[งานวิจัยนี้]
เคมีเชิงกล (ให้แรงเชิงกล 120 นาที)	คล้ายแท่ง	0.42 ± 0.06	2.55 ± 0.44	[งานวิจัยนี้]
การตกตะกอนของ Ag_2WO_4	กระสวย	-	-	[84]
การตกตะกอนของ Ag_2WO_4	คล้ายแท่ง	0.56	1.18	[85]
ไฮโดรเทอร์มอลของ Ag_2WO_4	คล้ายแท่ง	60-100 nm	200-600 nm	[86]

4.7.3 ผลจากการตรวจวัดสมบัติทางแสงของซิลเวอร์ที่สังเคราะห์

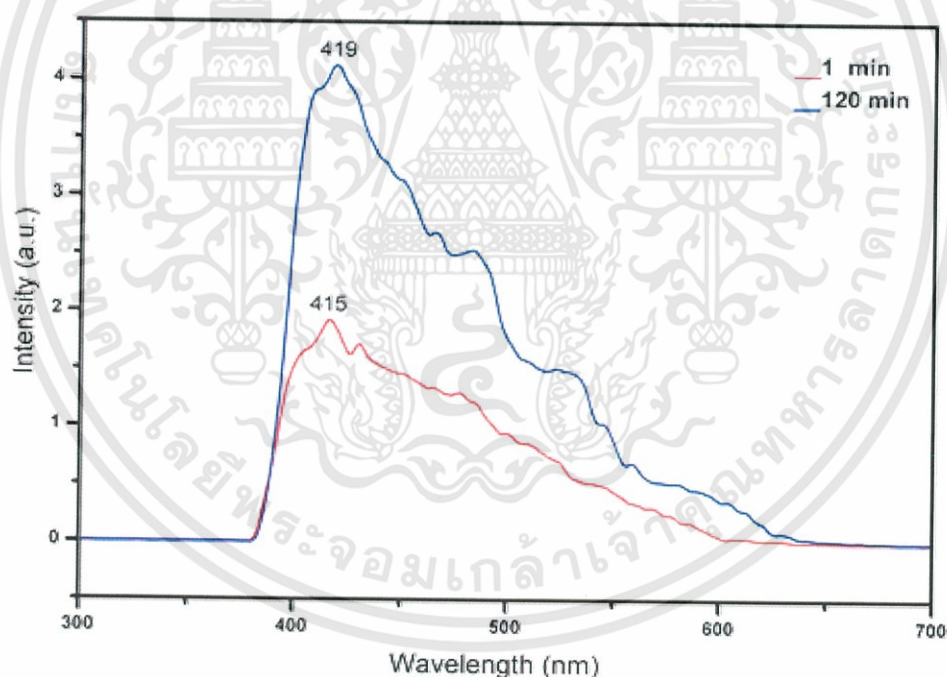
จากสเปกตรัมการดูดกลืนของซิลเวอร์ที่สังเคราะห์ เพื่อคำนวณหาค่าแถบช่องว่างพลังงาน (E_g) จากกราฟที่แสดงความสัมพันธ์ระหว่าง $(\alpha h\nu)^2$ และ Photon Energy ของซิลเวอร์ที่สังเคราะห์ด้วยวิธีเคมีเชิงกล และผลการหาค่าช่องว่างแถบพลังงานได้แสดงผลดังรูปที่ 4.39 จากรูปที่ 4.39 แสดงความสัมพันธ์ระหว่าง $(\alpha h\nu)^2$ และ Photon Energy ของซิลเวอร์ที่สังเคราะห์ด้วยวิธีเคมีเชิงกล พบว่าค่าของแถบช่องว่างพลังงาน (E_g) มีค่า 5.54, 5.60, 5.42, 5.60, 5.30, 5.41, 5.07, และ 5.84 eV ตามระยะเวลาในการให้แรงเชิงกลที่เวลา 1 นาที 3 นาที 5 นาที 10 นาที 15 นาที 30 นาที 60 นาที และ 120 นาทีตามลำดับ ค่าของแถบช่องว่างพลังงานนี้พบว่ามีค่าแถบช่องว่างพลังงานมากกว่างานวิจัยอื่น ๆ เมื่อเทียบกับงานวิจัยของ A. Sreedevi และคณะ [87] ซึ่งมีค่าแถบช่องว่างพลังงาน 3.80 eV – 4.10 eV พบว่ามีค่าแถบช่องว่างพลังงาน (E_g) ของซิลเวอร์ที่สังเคราะห์ด้วยวิธีเคมีเชิงกลมีค่ามากกว่างานวิจัยอื่น ๆ โดยที่ขนาดอนุภาคของซิลเวอร์ที่สังเคราะห์มีขนาดประมาณ $0.4 \mu\text{m}$ ซึ่งขนาดและรูปร่างของอนุภาคเป็นปัจจัยหนึ่งส่งผลให้ค่าแถบช่องว่างพลังงานมีค่าที่ต่างกันรวมถึงการสังเคราะห์แบบรีมมิ่งที่สมบูรณ์หรือไม่บริสุทธิ์ อาจเป็นอีกปัจจัยหนึ่งที่ทำให้ค่าแถบช่องว่างพลังงานมีการคาดเคลื่อนได้ ดังนั้นจึงกล่าวได้ว่าขนาดอนุภาคจะส่งผลกับค่าแถบพลังงานเมื่ออนุภาคมีขนาดเล็กค่าแถบพลังงานจะมีค่าสูง แต่เมื่อขนาดอนุภาคใหญ่ขึ้นค่าแถบพลังงานจะมีแนวโน้มลดลง ดังนั้นค่าของช่องว่างแถบพลังงานที่แตกต่างต่างกันนั้นอาจเกิดจากปัจจัยของขนาดหรือรูปร่างของอนุภาคที่สังเคราะห์



รูปที่ 4.39 กราฟแสดงความสัมพันธ์ระหว่าง $(\alpha h\nu)^2$ และ Photon Energy ของผงซิลเวอร์ทั้งสดที่สังเคราะห์ด้วยวิธีเคมีเชิงกลโดยใช้เวลาในการบด A) 1 นาที B) 3 นาที C) 5 นาที D) 10 นาที E) 15 นาที F) 30 นาที G) 60 นาที และ H) 120 นาที

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้าไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

เมื่อทำการสังเคราะห์ซิลเวอร์ทังสเตต ด้วยวิธีการเคมีเชิงกลโดยใช้การให้แรงเชิงกลที่เวลาต่างกัน (1 นาที และ 120 นาที) เมื่อนำไปตรวจสอบสมบัติการคายแสงด้วยเครื่องสเปกโทรฟลูออโรมิเตอร์ จากรูปที่ 4.40 สเปกตรัมการคายแสงของซิลเวอร์ทังสเตตที่สังเคราะห์ด้วยวิธีการเคมีเชิงกล โดยการให้แรงเชิงกลเป็นระยะเวลา 1 และ 120 นาที ในการวัดสมบัติการคายแสงเพื่อยืนยันสมบัติทางแสงของสารซิลเวอร์ทังสเตตที่สังเคราะห์ได้ โดยใช้ความยาวคลื่นกระตุ้นที่ความยาวคลื่นประมาณ 300 nm พบว่าซิลเวอร์ทังสเตตที่สังเคราะห์ได้ทุกตัวนั้นให้สเปกตรัมของการคายแสงในลักษณะของพีคที่กว้างอยู่ในช่วง 390-640 nm ซึ่งอยู่ในช่วงที่ตาคนเรามองเห็นได้เป็นช่วงของแสงสีฟ้า โดยซิล-เวอร์ทังสเตตที่ให้แรงเชิงกลเป็นเวลา 120 นาที มีการคายแสงในความยาวคลื่นประมาณ 419 nm ส่วนผงซิลเวอร์ทังสเตตที่ให้แรงเชิงกลเป็นเวลา 1 นาที ให้การคายแสงที่ความยาวคลื่น 415 nm โดยผงซิลเวอร์ทังสเตตที่ให้แรงเชิงกลเป็นเวลา 120 นาทีจะมีค่าความเข้มของการคายแสงที่สูงกว่าการให้แรงเชิงกลเป็นเวลา 1 นาที ซึ่งผลที่ได้สอดคล้องกับงานวิจัยของ Haihang Chen [84] ด้วยวิธีการตกตะกอนโดยใช้ซิลเวอร์ไนเตรดและโซเดียมทังสเตตเป็นสารตั้งต้น ซึ่งได้ใช้ความยาวคลื่นกระตุ้นที่ 300 nm ให้ค่าการคายแสงที่ความยาวคลื่น 400 nm ซึ่งเป็นช่วงของแสงสีฟ้า 300 nm



รูปที่ 4.40 แสดงสเปกตรัมการคายแสงของซิลเวอร์ทังสเตตที่สังเคราะห์จากวิธีเคมีเชิงกลโดยที่ให้แรงเชิงกลเป็นเวลา 1 นาที และ 120 นาที

บทที่ 5

สรุปผลการวิจัยและข้อเสนอแนะ

5.1 สรุปผลงานวิจัย

ในงานวิจัยนี้เป็นการศึกษาการสังเคราะห์ผงผลึกโลหะทั้งสแตตและโลหะโมลิบเดต ได้แก่ แคลเซียมโมลิบเดต (CaMoO_4) เลดโมลิบเดต (PbMoO_4) แบเรียมโมลิบเดต (BaMoO_4) ซิลเวอร์ทั้งสแตต (Ag_2WO_4) และแบเรียมทั้งสแตต (BaWO_4) ด้วยวิธีเคมีเชิงกล (mechanochemical) การศึกษาอิทธิพลของเวลาที่มีผลต่อการสังเคราะห์โดยทำการบดที่เวลาต่างกัน นอกจากนี้งานวิจัยได้ศึกษาอิทธิพลของสารลดแรงตึงผิวโดยใช้สารลดแรงตึงผิว 2 ชนิด ได้แก่ เซททิลไตรเมทิลแอมโมเนียมโบรไมด์ (cetyltrimethyl ammonium bromide; CTAB) โซเดียมโดเดซิลซัลเฟต (sodium dodecyl sulphate; SDS) และศึกษาอิทธิพลของตัวทำละลายโดยใช้ตัวทำละลายเป็นสารละลายเอทานอลความเข้มข้น 20 เปอร์เซ็นต์โดยปริมาตร ในการสังเคราะห์แบเรียมโมลิบเดต (BaMoO_4) ด้วยวิธีการผสมเคมีเชิงกล โดยในบทที่ 5 จะทำการสรุปผลออกเป็นข้อๆ ดังนี้

5.1.1 สามารถสังเคราะห์ผงผลึกโลหะทั้งสแตตและโลหะโมลิบเดต ได้แก่ แคลเซียมโมลิบเดต (CaMoO_4) เลดโมลิบเดต (PbMoO_4) แบเรียมโมลิบเดต (BaMoO_4) ซิลเวอร์ทั้งสแตต (Ag_2WO_4) และแบเรียมทั้งสแตต (BaWO_4) ด้วยวิธีเคมีเชิงกลในตัวทำละลายน้ำปราศจากไอออน ที่ใช้เวลาในการสังเคราะห์แตกต่างกัน ดังนี้ คือ 1 3 5 10 15 30 60 และ 120 นาที สามารถสังเคราะห์ได้เฟสบริสุทธิ์ ที่อุณหภูมิห้อง โดยไม่ผ่านกระบวนการแคลไซน์

5.1.2 จากการสังเคราะห์ผงผลึกโลหะทั้งสแตตและโลหะโมลิบเดตที่มีความบริสุทธิ์สูงด้วยวิธีเคมีเชิงกล ได้แก่ แคลเซียมโมลิบเดต (CaMoO_4) เลดโมลิบเดต (PbMoO_4) แบเรียมโมลิบเดต (BaMoO_4) ซิลเวอร์ทั้งสแตต (Ag_2WO_4) และแบเรียมทั้งสแตต (BaWO_4) ด้วยวิธีเคมีเชิงกล เมื่อทำการตรวจสอบด้วยเครื่องอัลตราไวโอเลตวิสิเบิลสเปกโตรโฟโตมิเตอร์ (uv-vis spectrophotometer) สามารถนำมาคำนวณค่าแถบพลังงานช่องว่าง (band gap; E_g) ได้ โดยเลดโมลิบเดต (PbMoO_4) มีค่าอยู่ใน ช่วง 4.13-4.16 eV แบเรียมโมลิบเดต (BaMoO_4) มีค่าอยู่ในช่วง 4.13-4.16 eV และ แคลเซียมโมลิบเดต (CaMoO_4) มีค่าอยู่ในช่วง 5.36-5.48 eV แบเรียมทั้งสแตต (BaWO_4) มีค่าอยู่ใน ช่วง 5.53-5.70 eV ซิลเวอร์ทั้งสแตต (Ag_2WO_4) มีค่าอยู่ใน ช่วง 5.07-5.84 eV

5.1.3 จากการสังเคราะห์ผงผลึกโลหะโมลิบเดตทั้ง 3 ชนิด เมื่อทำการตรวจสอบสมบัติทางแสงด้วยเครื่องโฟโตลูมิเนสเซนส์สเปกโตรฟลูออโรมิเตอร์ (photoluminescence spectrometer; PL) พบว่า ลักษณะสัณฐานวิทยา ขนาดอนุภาค และการกระจายตัวของขนาดอนุภาค มีผลต่อความเข้มของการคายแสง เมื่อมีอนุภาคขนาดใหญ่ขึ้นจะทำให้มีความเข้มสูงขึ้น โดยค่าความยาวคลื่นที่มีความเข้มการคายแสงสูงสุดของเลดโมลิบเดต (PbMoO_4) มีค่า 484 นาโนเมตร แบเรียมโมลิบเดต (BaMoO_4) มีค่า 442 นาโนเมตร แคลเซียมโมลิบเดต (CaMoO_4) มีค่า 504 นาโนเมตร แบเรียมทั้งสแตต (BaWO_4) มีค่า 422 นาโนเมตร ซิลเวอร์ทั้งสแตต (Ag_2WO_4) มีค่า 419 นาโนเมตร

5.1.5 จากการสังเคราะห์แบเรียมโมลิบเดตโดยทำการเปรียบเทียบการใช้ตัวทำละลายเอทานอล 20 เปอร์เซ็นต์โดยปริมาตรกับน้ำปราศจากไอออนด้วยวิธีการผสมเคมีเชิงกล ที่เวลาในการสังเคราะห์ 10 นาที เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

พบว่าเอทานอลมีผลต่อการเปลี่ยนแปลงลักษณะสัณฐานวิทยา โดยเป็นตัวขัดขวางการเกิดรูปทรงแบบกระสวย (shuttle-like) ซึ่งมีผลทำให้ค่าความเข้มข้นของการคายแสงต่ำกว่าแบบเรียมโมลิบเดตที่ใช้น้ำปราศจากไอออนเป็นตัวทำละลาย แต่ไม่มีผลต่อการเปลี่ยนแปลงค่าช่องว่างของแถบพลังงาน

5.1.6 จากการสังเคราะห์แบบเรียมโมลิบเดตโดยการเปรียบเทียบการใช้สารลดแรงตึงผิว 2 ชนิด ได้แก่ CTAB และ SDS กับไม่ใช้สารลดแรงตึงผิวด้วยวิธีการผสมเคมีเชิงกล ที่เวลาในการสังเคราะห์ 10 นาที พบว่าการใช้สารลดแรงตึงผิว CTAB และ SDS มีผลต่อการเปลี่ยนแปลงลักษณะสัณฐานวิทยา โดยเป็นตัวขัดขวางการเกิดรูปทรงแบบกระสวย (shuttle-like) ซึ่งมีผลทำให้ค่าความเข้มข้นของการคายแสงต่ำกว่าแบบเรียมโมลิบเดตที่ใช้น้ำปราศจากไอออนเป็นตัวทำละลาย แต่ไม่มีผลต่อการเปลี่ยนแปลงค่าช่องว่างของแถบพลังงาน

5.2 ข้อเสนอแนะ

5.2.1 ผลจากงานวิจัยนี้สามารถนำไปเป็นแนวทางในการทำวิจัยในส่วนอื่นๆ เนื่องจากวิธีเคมีเชิงกลนั้นเป็นวิธีการสังเคราะห์ทางเคมีอีกหนึ่งวิธีการที่น่าสนใจ สามารถนำเทคนิคนี้ไปประยุกต์ในการสังเคราะห์สารชนิดอื่นๆได้

5.2.2 ผลจากงานวิจัยนี้พบว่ายังมีความน่าสนใจในการศึกษาการสังเคราะห์ในระบบต่างๆเพิ่มเติม ซึ่งอาจจะมีผลต่อรูปร่างสัณฐานวิทยาและสมบัติอื่น ๆ ได้

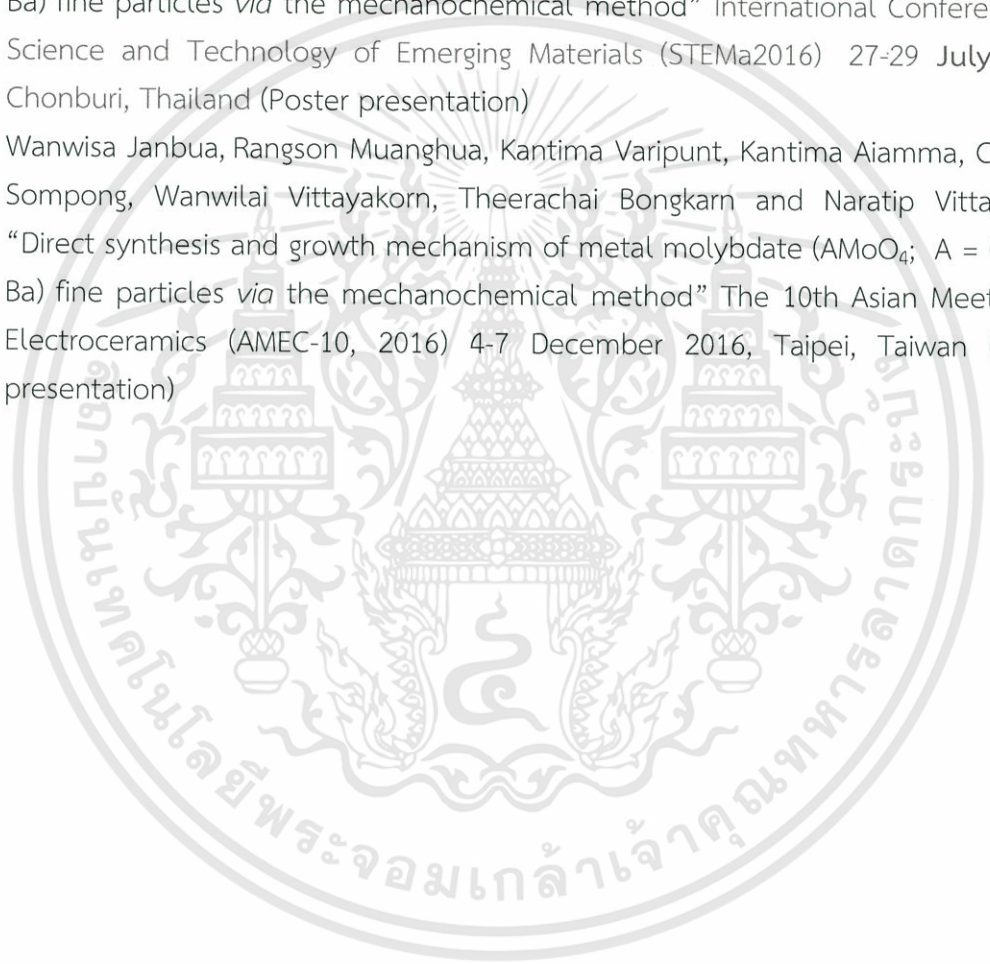


บทที่ 6

สรุปผลผลิตงานวิจัยที่ผลิตได้

การนำเสนอผลงานในงานประชุมวิชาการระดับนานาชาติทั้งสิ้น 2 เรื่อง

1. Wanwisa Janbua, Rangson Muanghua, Kantima Varipunt, Kantima Aiamma, Chotirot Sompong, Wanwilai Vittayakorn, Theerachai Bongkarn and Naratip Vittayakorn
“Direct synthesis and growth mechanism of metal molybdate ($AMoO_4$; A = Ca and Ba) fine particles *via* the mechanochemical method” International Conference on Science and Technology of Emerging Materials (STEMa2016) 27-29 July 2016, Chonburi, Thailand (Poster presentation)
2. Wanwisa Janbua, Rangson Muanghua, Kantima Varipunt, Kantima Aiamma, Chotirot Sompong, Wanwilai Vittayakorn, Theerachai Bongkarn and Naratip Vittayakorn
“Direct synthesis and growth mechanism of metal molybdate ($AMoO_4$; A = Ca and Ba) fine particles *via* the mechanochemical method” The 10th Asian Meeting on Electroceramics (AMEC-10, 2016) 4-7 December 2016, Taipei, Taiwan (Poster presentation)



เอกสารอ้างอิง

- [1] Sun L, Cao M, Wang Y, Sun G, Hu C. *Journal of Crystal Growth*. 2006;289:231–235.
- [2] Thongtem T, Kungwankunakorn S, Kuntalue B, Phuruangrat A., Thongtem S. *Journal of Alloys and Compounds* 2010;506:475–481.
- [3] Tian Y, Liu Y, Hua R, Na L, Chen B. *Materials Research Bulletin* 2012;47:59–62.
- [4] Wang Y, Ma J, Tao J, Zhu X, Zhou J, Zhao Z et al. *Materials Letters*. 2006;60:291–293.
- [5] Chen SJ, Li J, Chen XT, Hong JM, Xue Z, You XZ. *Journal of Crystal Growth*. 2003;253:361–365.
- [6] Sharma KG, Singh NR. *Journal of Rare Earths* 2012;30.
- [7] Parhi P, Karthik TN, Manivannan V. *Journal of Alloys and Compounds* 2008;465:380–386.
- [8] Pan H, Hojamberdiev M, Zhu G. *Journal Mater Science*. 2012;47:746–753.
- [9] Ryu JH, Yoon JW, Lim CS, Oh WC, Shim KB. *Ceramics International* 2005;31:883–888.
- [10] Cheng L, Liu P, Qu SX, Zhang HW. *Journal of Alloys and Compounds* 2013;581:553–557.
- [11] Cavalcante LS, Sczancoski JC, Tranquilin RL, Joya MR, Pizani PS, Varela JA et al. *Journal of Physics and Chemistry of Solids* 2008;69:2674–2680.
- [12] Cavalcante LS, Sczancoski JC, Tranquilin RL, Varela JA, Longo E, Orlandi MO. Growth mechanism of octahedron-like BaMoO₄ microcrystals processed in microwave-hydrothermal: experimental observations and computational modeling. *Particuology* 2009;7:353–362.
- [13] Thongtem T, Kaowphong S, Thongtem S. *Applied surface science* 2008;254:7765–7769.
- [14] Beyer MK, Clausen-Schaumann H. Mechanochemistry: the mechanical activation of covalent bonds. *Chemical Reviews* 2005;105(8):2921–2948.
- [15] McCormick PG, Tsuzuki T, Robinson JS, Ding J. Nanopowders synthesized by mechanochemical processing. *Adv Mater* 2001;13(12±13):1008–1010.
- [16] Cheng L, Liu P, Qu SX, Zhang HW. Microwave dielectric properties of AWO₄ (A = Ca, Ba, Sr) ceramics synthesized via high energy ball milling method. *Journal of Alloys and Compounds* 2013;581(25):553–557.
- [17] Phuruangrat A, Thongtem T, Thongtem S. Precipitate synthesis of BaMoO₄ and BaWO₄ nanoparticles at room temperature and their photoluminescence properties. *Superlattices and Microstructures* 52:78–83.
- [18] Xu C, Zou D, Guo H, Jie F, Ying T. Luminescence properties of hierarchical CaMoO₄ microspheres derived by ionic liquid-assisted process. *Journal of Luminescence* 2009;129:474–477.
- [19] Senguttuvan N, Babu SM, Subramanian C. Synthesis, crystal growth and mechanical properties of lead molybdate. *Materials Science and Engineering: B* 1997;47:269–273.

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

เอกสารอ้างอิง (ต่อ)

- [20] Sczancoski JC, Cavalcante LS, Marana NL, da Silva RO, Tranquilin RL, Joya MR et al. Electronic structure and optical properties of BaMoO₄ powders. *Current Applied Physics* 10:614-624.
- [21] de Azevedo Marques AP, de Melo DMA, Paskocimas CA, Pizani PS, Joya MR, Leite ER et al. Photoluminescent BaMoO₄ nanopowders prepared by complex polymerization method (CPM). *Journal of Solid State Chemistry* 2006;179:671-678.
- [22] Sczancoski JC, Bomio MDR, Cavalcante LS, Joya MR, Pizani PS, Varela JA et al. Morphology and Blue Photoluminescence Emission of PbMoO₄ Processed in Conventional Hydrothermal. *physical chemistry* 2009;113:5812-5822.
- [23] Marques VS, Cavalcante LS, Sczancoski JC, Alcantara AFP, Orlandi MO, Moraes E et al. Effect of Different Solvent Ratios (Water/Ethylene Glycol) on the Growth Process of CaMoO₄ Crystals and Their Optical Properties. *Crystal growth & desing* 2010;10:4752-4768.
- [24] Xing GJ, Liu R, Zhao C, Li YL, Wang Y, Wu GM. Photoluminescence and photocatalytic properties of uniform PbMoO₄ polyhedral crystals synthesized by microemulsion-based solvothermal method. *Ceramics International* 37:2951-2956.
- [25] Xiang Y, Song J, Hu G, Liu Y. Synthesis of CaMoO₄ hierarchical structures via a simple slow-release co-precipitation method. 349:374-379.
- [26] Longo E, Varela JA, Sczancoski JC, Espinosa JWM, Cavalcante LS, Pizani PS. Photoluminescence behavior of BaWO₄ powders processed in microwave-hydrothermal. *Journal of Alloys and compounds*. 2009;474:195-200.
- [27] de Sousa CP, Longo E, Luz GE, Alves HC, Nogueira IC, Andrés J et al. Facet-dependent photocatalytic and antibacterial properties of α -Ag₂WO₄ crystals: combining experimental data and the theoretical insights. *Catal Sci Technol* 2015;4091-4107.
- [28] [Online]. Available : <http://greman.univ-tours.fr/axis-2/optical-and-raman-spectroscopy-of-functional-and-strongly-correlated-materials-336875.kjsp>
- [29] Saliby C, Longo E, La Porta FA, Andrés J, Gracia L, Rios LR et al. Identifying and rationalizing the morphological, structural, and optical properties of Ag₂MoO₄ microcrystals, and the formation process of Ag nanoparticles on their surfaces: combining experimental data and first-principles calculations. *Sci Technol Adv Master* 2015;16:065002.
- [30] Available online: <http://share.psu.ac.th/blog/sec-discussion/26364>. [December 11, 2015].

เอกสารอ้างอิง (ต่อ)

- [31] สภาวิศวกร.(2010).แสงเลเซอร์. Available online: http://www.coe.or.th/e_engineers/knc_detail.php?id=130 [December 21, 2015].
- [32] Available online:<http://www.thaimobilecenter.com/article2557/understanding-sensors-on-mobile-phone-and-smartphone.asp>. [November 15, 2015].
- [33] Available online: <http://www.rmutphysics.com>. [December 23, 2015].
- [34] แบตเตอรี่ชนิดลิเทียมไอออน. Available online: <http://www.nstda.or.th>. [January 2, 2016].
- [35] Liu Yf, Xia LL, Lu Yn, Dai Sh, Takeguchi M, Hong Hm et al. Surfactant-free microwave-assisted hydrothermal synthesis of BaMoO₄ hierarchical self-assemblies and enhanced photoluminescence properties. *Journal of Colloid and Interface Science* 381:24-29.
- [36] Available online: <http://www.slideshare.net>. [December 12, 2015].
- [37] ชานินทร์ แดงกวารัมย์, "ไฟฟ้าเคมี (Electrochemistry)," มหาวิทยาลัยแม่โจ้. Available online: http://www.science.mju.ac.th/chemistry/download/Teacher_training%202011/%E0%B9%84%E0%B8%9F%E0%B8%9F%E0%B9%89%E0%B8%B2%E0%B9%80%E0%B8%84%E0%B8%A1%E0%B8%B5%202011-4p.pdf[December 25, 2015].
- [38] Sun Y, Ma J, Fang J, Gao C, Liu Z. Synthesis of BaMoO₄ high photo-luminescent whiskers by an electrochemical method. *Ceramics International* 37:683-686.
- [39] Kimura T, Yamaguchi T. Morphology of Bi₂WO₆ Powders obtained in the Presence of Fused Salt. *Materials Science* 1982;177:1863 -1870.
- [40] Wang Y, Ma J, Tao J, Zhu X, Zhou J, Zhao Z et al. Low temperature synthesis of CaMoO₄ nanoparticles. *Ceramics International* 2007;33:693-695.
- [41] Ashokkumar M, Grieser F. Sonochemical preparation of colloids. University of Melbourne, Victoria, Australia.
- [42] Available online: <http://www.electrowave.org/Cavitation.html>. [January 25, 2016].
- [43] Ghule AV, Ghule KA, Tzing SH, Chang JY, Chang H, Ling YC. Pyridine intercalative sonochemical synthesis and characterization of Bi₂Mo₃O₁₂ phase nanorods. *Chemical Physics Letters* 2004;383:208-213.
- [44] Huot J, Balema V. Mechanochemical Effect of Severe Plastic Deformations: Metal Alloys, Hydrides and Molecular Solids. *Material Matters* 5.
- [45] วีระชัย บงการณ และ พีระพงษ์ ปัญญา, "ผลของอุณหภูมิกัลไนต์ที่มีต่อโครงสร้างผลึกและสัณฐานวิทยาของผงผลึกเลดแบเรียมไททาเนต," *NU science* 2007;4:67-76.
- [46] Davoodi D, Hassanzadeh-Tabrizi SA, Hossein Emami A, Salahshour S. A low temperature mechanochemical synthesis of nanostructured ZrC powder by a magnesiothermic reaction. 41:8397-8401.
- [47] Luki I, Kesi, Zduji M, Skala D. Calcium diglyceroxide synthesized by mechanochemical treatment, its characterization and application as catalyst for fatty acid methyl esters production. 165:159-165.

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

เอกสารอ้างอิง (ต่อ)

- [49] Seyedi M, Haratian S, Khaki JV. Mechanochemical Synthesis of Fe_2O_3 Nanoparticles. in 5th International Biennial Conference on Ultrafine Grained and Nanostructured Materials, UFGNSM15 11:309-313.
- [50] Ravindranadh K, Babu B, Pushpa Manjari V, Thirumala Rao G, Rao MC, Ravikumar RVSSN. Optical and structural properties of undoped and Mn^{2+} doped Ca^{2+} Li hydroxyapatite nanopowders using mechanochemical synthesis. 159:119-127.
- [51] Gancheva M, Iordanova R, Dimitriev Y, Nihtianova D, Stefanov P, Naydenov A. Mechanochemical synthesis, characterization and catalytic activity of Bi_2WO_6 nanoparticles in CO, n-hexane and methane oxidation reactions. 570:34-40.
- [52] Available online: <http://www.lesa.biz/earth/hydrosphere/water-properties>. [January 10, 2016].
- [53] Available online: <http://watersome.blogspot.com/2013/07/chemistry-of-water.html>. [January 23, 2016].
- [54] Available online: <http://www.liquor.or.th/liquor/fileupload/Ethanol.pdf>. [January 12, 2016].
- [55] Khoza PB, Moloto MJ, Sikhwivhilu LM. The Effect of Solvents, Acetone, Water, and Ethanol, on the Morphological and Optical Properties of ZnO Nanoparticles Prepared by Microwave. *Nanotechnology* 2012;1-6.
- [56] Charoonsuk T, Vittayakorn W, Vittayakorn N, Seeharaj P, Maensiri S. Sonochemical synthesis of monodispersed perovskite barium zirconate (BaZrO_3) by using an ethanol water mixed solvent," in *The 9th Asian Meeting on Electroceramics (AMEC-9)* vol. 41, Supplement 1, ed, pp. S87-S94.
- [58] Zhang Y, Nan Z. Modified magnetic properties of MnFe_2O_4 by CTAB with coprecipitation method. 149:22-24.
- [59] Shahri Z, Bazarganipour M, Salavati-Niasari M. Controllable synthesis of novel zinc molybdate rod-like nanostructures via simple surfactant-free precipitation route. 63:258-266.
- [60] Zhao Y, Tan X, Yu T, Wang S. SDS-assisted solvothermal synthesis of BiOBr microspheres with highly visible-light photocatalytic activity. 164:243-247.
- [61] Ghaed-Amini M, Bazarganipour M, Salavati-Niasari M. Calcium molybdate octahedral nanostructures, hierarchical self-assemblies controllable synthesis by coprecipitation method: Characterization and optical properties. 21:1089-1097.
- [62] Shahri Z, Sobhani A, Salavati-Niasari M. Controllable synthesis and characterization of cadmium molybdate octahedral nanocrystals by coprecipitation method. 48:3901-3909.

เอกสารอ้างอิง (ต่อ)

- [63] จิระเดช คูหากาญจน์, "การดัดแปรผิวเมมเบรนสำหรับเซลล์เชื้อเพลิงแบบพอลิเมอร์ อิเล็กโทรไลต์โดยการระดมยิงด้วยลาอูออนอาร์กอนพลังงาน 10 กิโลอิเล็กตรอนโวลต์," มหาวิทยาลัยเชียงใหม่, 2005.
- [64] ศันสนีย์ รักไทยเจริญชีพ, "การวัดขนาดอนุภาคนาโนเมตรด้วยเทคนิค X-Ray Diffraction," กรมวิทยาศาสตร์บริการ, vol. 194, 2557.
- [65] Available online: <http://www.rmutphysics.com>. การเลี้ยวเบนกับกฎของแบรกก์ [February 4, 2016].
- [66] Available online: <http://www.mt.mahidol.ac.th>. Full width at half maximum, FWHM [March 16, 2016].
- [67] เครื่องมือวิเคราะห์คาร์บอนนาโนทิวป์. Available online: http://www.nanotec.or.th/th/?page_id=725 [January 3, 2016].
- [68] Available online: http://glasswarechemical.com/scientific_instrument/%E0%B8%AB%E1%E0%B8%81%E0%B8%A3-uv-vis-spectrophotometer/. [January 1, 2016].
- [69] จีระพงษ์ แสนทวีสุข, "การสังเคราะห์อนุภาคซิงค์ไททาเนตสำหรับประยุกต์ใช้วัดก๊าซเอทานอล," มหาวิทยาลัยราชภัฏพิบูลสงคราม, 2014.
- [70] นราธิป วิทยากร, เทคนิคการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์. ภาควิชา เคมี, คณะวิทยาศาสตร์, สถาบันเทคโนโลยีพระจอมเกล้าเจ้าคุณทหารลาดกระบัง, กรุงเทพฯ, 2552.
- [71] Thongla R, Taotong S, Mahasuwan A. Synthesis and optical properties of calcium molybdate (CaMoO_4) via sonochemical process. 2015.
- [72] Burneau FQA. Infrared and Raman Spectroscopic Study of Uranyl Complexes: Hydroxide and Derivatives in Aqueous Solution. *Vibration Spectroscopy* 1998;18:61-75.
- [73] Qiao Zhang WTY, Chen X, Zhu L, Fu Y, Zhang G, Sheng L, Yu SH. Nearly Monodisperse Tungstate MWO_4 Microspheres (M=Pb,Ca): Surfactant-Assisted Solution Synthesis and Optical Properties. *CRYSTAL GROWTH & DESIGN* 2007;7:1423-1431.
- [74] Zhang J, Li L, Zi W, Guo N, Zou L, Gan S et al. Self-assembled CaMoO_4 and $\text{CaMoO}_4:\text{Eu}^{3+}$ hierarchical superstructures: Facile sonochemical route synthesis and tunable luminescent properties. *Physics and Chemistry of Solids* 2014;75:878-887.
- [75] Ryua JH, Yoona JW, Limb CS, Ohb WC, Shima KB. Microwave-assisted synthesis of CaMoO_4 nano-powders by a citrate complex method and its photoluminescence property. *Alloys and Compounds* 2005;390:245-249.
- [76] Bomio MRD, Cavalcante LS, Tranquilin RL, Motta FV, Paskocimas CA, Li MS et al. Effect of hydrothermal conditions on the morphology and photoluminescence properties of PbMoO_4 powders. *Science and Technology* 2012.
- [77] Zhang J, Zhao T, Zou L, Gan S. Ultrasound-assisted precipitation synthesis of PbMoO_4 and $\text{PbMoO}_4:\text{E}^{3+}$ nanocrystals and photoluminescence properties. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry* 2016;314:35-41.

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

เอกสารอ้างอิง (ต่อ)

- [78] Sczancoski MDRBJC, Cavalcante LS, Joya MR, Pizani PS, Varela ELJA, Siu Li M, Andres J A. Morphology and Blue Photoluminescence Emission of PbMoO_4 Processed in Conventional Hydrothermal. *J Phys Chem* . 2009;113:5812–5822.
- [79] Zhang L, Bai D, Zhou M, Pan C. Surfactant-free hydrothermal synthesis, growth mechanism and photocatalytic properties of PbMoO_4 polyhedron microcrystals. Saudi Chemical Society 2014.
- [80] Luo YS, Zhang WD, Dai XJ, Yang Y, Fu SY. Facile Synthesis and Luminescent Properties of Novel Flowerlike BaMoO_4 Nanostructures by a Simple Hydrothermal Route. *Phys. Chem* 2009;113:4856–4861.
- [81] Yin Y, Yang F, Yang Y, Gan Z, Qin Z, Gao S et al. Controlled synthesis of BaWO_4 hierarchical nanostructures by exploiting oriented attachment in the solution of H_2O and $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$," *Superlattices and Microstructures* 2011;49:599-607.
- [82] Mohamed Jaffer Sadiq M, Samson Nesaraj A. Soft chemical synthesis and characterization of BaWO_4 nanoparticles for photocatalytic removal of Rhodamine B present in water sample. *J Nanostruct Chem*. 2015;5:45–54.
- [83] Wang X, Xu H, Wang H, Yan H. Morphology-controlled BaWO_4 powders via a template-free precipitation technique. *Journal of crystal Growth* 2005;284:254-261.
- [84] Chen H, Xu Y. Photoactivity and stability of Ag_2WO_4 for organic degradation in aqueous suspensions. *Applied Surface Science* 2014;319:319–323.
- [85] Pan L, Li L, Chen Y. Synthesis and electrocatalytic properties of microsized Ag_2WO_4 and nanoscaled MWO_4 ($\text{M}=\text{Co}, \text{Mn}$). *J Sol-Gel Technol*. 2013;66:330-336.
- [86] Zhang R, Cui H, Yang X, Tang H, Liu H, Li Y. Facile hydrothermal synthesis and photocatalytic activity of rod-like nanosized silver tungstate. *Micro & Nano Letters* 2012;1285–1288.
- [87] Sreedevi A, Priyanka KP, Babitha KK, Aloysius Sabu N, Anu TS, Varghese T. Chemical synthesis, structural characterization and optical properties of nanophase $\alpha\text{-Ag}_2\text{WO}_4$. *Indian Journal of Physics* 889 897.



ภาคผนวก

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

Direct synthesis and growth mechanism of metal molybdate (AMoO_4 ; A = Ca and Ba) fine particles *via* the mechanochemical method

Wanwisa Janbua,^{1,6} Rangson Muanghua², Kantima Varipunt^{3,4}, Kantima Aiamma^{3,4}, Chotirot Sompong^{3,4}, Wanwilai Vittayakorn^{1,6}, Theerachai Bongkarn⁵ and Naratip Vittayakorn^{1,3,4,6*}

¹*Electroceramic Research Laboratory, College of Nanotechnology, King Mongkut's Institute of Technology Ladkrabang, Bangkok 10520, Thailand*

²*Department of Electronics, Faculty of Engineering, King Mongkut's Institute of Technology Ladkrabang, Bangkok 10520, Thailand*

³*Advanced Material Research Unit, Faculty of Science, King Mongkut's Institute of Technology Ladkrabang, Bangkok 10520, Thailand*

⁴*Department of Chemistry, Faculty of Science, King Mongkut's Institute of Technology Ladkrabang, Bangkok 10520, Thailand*

⁵*Department of Physics, Faculty of Science, Naresuan University, Phitsanulok, 65000, Thailand*

⁶*Nano-KMITL Center of Excellence on Nanoelectronic Devices, King Mongkut's Institute of Technology Ladkrabang, Bangkok, 10520, Thailand*

Abstract

The metal molybdate (AMoO_4 ; Ca and Ba) fine particles were successfully synthesized in a simple way with the mechanochemical method under ambient condition, without surfactants and any capping agents. The effect of milling time on the phase formation and morphology was investigated. The functional group and phase formation analyses were carried out using Fourier transform infrared (FT-IR), Raman spectroscopy and X-ray diffraction (XRD), respectively. XRD revealed that all samples were of pure tetragonal scheelite structure. FT-IR and Raman analysis exhibited a Mo-O stretching peak of molecular $[\text{MoO}_4]^{2-}$, which related to the scheelite structure. Difference growth mechanism and morphology were significantly observed in CaMoO_4 and BaMoO_4 particles. The primary CaMoO_4 nanocrystalline with 20-50 nm was firstly formed in the initial state and tended to aggregate into peach-like shape morphology with increasing the milling time, while space shuttle-like morphology was directly formed via oriented attachment mechanism for the BaMoO_4 particle. A possible mechanism for the formation of metal molybdate with a different milling time was discussed in detail. It's interesting that this work can present a simple way to synthesise complex oxide materials with large-scale.

Keywords: Metal molybdate; CaMoO_4 ; BaMoO_4 ; mechanochemical method

* Corresponding author's email: naratipcmu@yahoo.com, naratip.vi@kmitl.ac.th

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

Introduction

Metal molybdates (AMoO_4 ; A = Ca, Ba, Sr and Pb) with tetragonal scheelite structure and space group $I4_1/a$ are an optical materials for potential applications, including: scintillation detectors, optical fibers, and solid-state lasers [1-3]. It is well known that difference in physical or chemical properties of materials enormously depend on their size and shape. Therefore, an excited view of inorganic materials with different morphologies has more attracted because of difference in either physical or chemical properties [4-5]. Metal molybdates with various morphologies have been attempted to form such as octahedral, quasispherical, corn cob, dumbbell-like, erythrocyte-like, peach-pit-like, polyhedron and microsphere [6-13]. Recent years, the many way to prepare the metal molybdates have been developed for amazing morphologies such as vapor diffusion sol-gel (VDSG) [7], hydrothermal [10], co-precipitation [13], microwave-hydrothermal (MH) [14-15], complex polymerization (CP) [16], sonochemical [17], high energy ball milling (HEBM) [18]. Among these methods, each method has its own advantages and disadvantages. For instance, Culver et al. synthesized AMoO_4 (A = Ca, Sr and Ba) quasispherical by vapor diffusion sol-gel method [7]. Their method has complicated step and requires the flow of vapor for several hours even though it operates under low temperature, ambient pressure and neighboring neutral pH. Additionally, co-precipitation method and processed in microwave-hydrothermal at 140 C for different times (from 30 min to 5 h) were used to synthesized the octahedron-like BaMoO_4 in micro-scale [15]. Solvent and holding in microwave-hydrothermal were frequently used to control desired morphologies for this method leading long holding time and difficult for wash to obtain a pure powders.

Therefore, the simple method outside from those methods was searched. Mechanochemistry or mechanochemical (MC) is a synthesis process that often uses mechanical energy from ball milling or grinding inducing solid-state chemical reactions. During milling, deformation, fractures, welding of reactant powder particles, active surfaces, and enhance the mass transfer are activated by mechanical forces [19 20]. MC is a low cost method, uncomplicated steps and energy saving for various material preparations (e.g. ceramics, metals, alloys, polymer solids and rubbers) [19]. Also, we have not found the reports that relate with using the MC method for metal molybdates synthesis (peach-like and space shuttle-like morphology).

Herein, MC method was chosen for synthesis of AMoO_4 materials (A = Ca and Ba) by using deionized (DI) water as intermediate solvent, which is environmentally friendly and without assistance from surfactants or a template to obtain an amazing morphologies product. The influence of ball milling time for a possible mechanism of morphological formations was investigated by scanning electron microscope (SEM). The เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

crystal structure was characterized by X-ray diffraction (XRD), Fourier transform infrared spectroscopy (FT-IR) and Raman spectroscopy. Optical properties were measured by photoluminescence spectroscopy and UV-Vis spectroscopy.

Experimental Procedure

Calcium nitrate tetrahydrate ($\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, 99.0% purity, Univar), barium nitrate tetrahydrate ($\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$, 99.5% purity, Univar) and sodium tungstate dihydrate ($\text{Na}_2\text{MoO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, 99.5% purity, Riedel-de Haen) were used without further purification. First step, Each 25 mmole of $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$ and $\text{Na}_2\text{MoO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ was separately dissolved in 50.00 ml of deionized (DI) water by stirring until wholly dissolved and without adjusted pH value. After that, two transparent solutions ($\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ or $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$ with $\text{Na}_2\text{MoO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) were poured into the plastic bottle with yttria-stabilized zirconia balls and sealed for prevent the leakage of solution during milling process. Then the colloid was milled for different times (1, 3, 5, 10, 15, 30, 60 and 120 min) by ball milling with rpm at room temperature, the occurred reaction as following:



The obtained white precipitates were washed with distilled water several times and absolute ethanol before drying at 90°C for 24 hr. The crystal structure of powder samples were characterized by an X-ray diffractometer (D 8 Advance). The vibration mode of the bond in molecules was measured in order to support structure data from Fourier transform infrared spectroscopy (FT-IR spectrum Gx, Perkin Elmer, America) in a wavelength range of between 400 and $4,000 \text{ cm}^{-1}$ and Raman spectrophotometer (DXR smart Raman, Thermo scientific) using the 532 nm exciting line of a He-Ne laser in range of $100 - 1,000 \text{ cm}^{-1}$. The morphology of samples was investigated by scanning electron microscope (SEM, JEOL, JSM-6335F) technique. The absorbance spectrum was measured by a UV-Vis spectrophotometer (T60, PG Instruments Limited) in the wavelength range of 200 to 900 nm , the powders samples were dispersed in DI water of 2 mM . An emission property was measured by photoluminescence spectrophotometer (LS-55, Perkin-Elmer) with Xe lamp at room temperature; the powers were pressed into pellets and placed on sample holder.

Results and discussion

a) Crystal structure

Figure 1(a) and 1(b) illustrates the XRD patterns at room temperature of CaMoO_4 and BaMoO_4 powders at different milling time, respectively. All the diffraction peaks of the CaMoO_4 and BaMoO_4 powders are matched with the Joint Committee on Powder Diffraction Standard (JCPDS) of No. 29-0351 and 29-0193, as showed in black circles (\bullet). It can be indicated that all samples are tetragonal scheelite phase ($a = b \neq c$, $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$) with space group $I4_1/a$. Impurity or secondary phases were not observed, suggesting that mechanochemical method can form the pure CaMoO_4 and BaMoO_4 powders. The shift of diffraction peaks was undetected at different milling time according to lattice values are not significantly varied. The average lattice parameters of CaMoO_4 and BaMoO_4 powders were calculated and compared with other researchers and JCPDS file, as showed in Table 1. This comparison is acceptable agreement with prior reported [6, 8, 10, 13-15]. Moreover, our obtained lattice values are close to parameters that extracted from Rietveld refinement analysis of AMoO_4 ($A = \text{Ba}$ and Ca) [7]. Their chi-squared values are very low ($\chi^2 = 1.16$), which is goodness-of-fit indicators for reliable comparison. Additionally, intensity of diffraction peak is relatively high, thus indicating that there is crystalline in long-range order of products.

To support the crystal structure from XRD data, Raman and Fourier transform infrared (FT-IR) spectroscopy were further used. Raman and FTIR spectroscopy are an informative technique in short-range crystal structure analysis. It is used widely for examining such as vibration mode in molecular structure of organic and inorganic compounds, phase transitions and structural distortions. From the group theory calculation have 26 different lattice vibration modes for metal molybdates materials in a unit cell, which can be presented by the following equation [8, 21]:

$$\Gamma_{(\text{Raman} + \text{Infrared})} = 3A_g + 5A_u + 5B_g + 3B_u + 5E_g + 5E_u \quad (3)$$

The first subscript (g) of the parity is Raman-active modes and the second subscript (u) is infrared-active modes whereas the B_u is the silent modes and infrared-inactive. Thus, 13 zone-center of A_g , B_g and E_g are Raman-active modes, while A_u and E_u are active in the infrared frequency range, which can be expressed into two below equations:

$$\Gamma_{(\text{Raman})} = 3A_g + 5B_g + 5E_g \quad (4)$$

$$\Gamma_{(\text{Infrared})} = 3A_u + 4E_u \quad (5)$$

Figure 2(a) and 2(b) show room temperature Raman spectra of CaMoO_4 and BaMoO_4 powders at different milling times in wavenumber range of $100\text{-}1,000 \text{ cm}^{-1}$. There are 10 detectable Raman-active modes in CaMoO_4 Raman spectra except for $2B_g$ and $1E_g$ เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

modes, while 10 Raman-active modes were detected in BaMoO_4 except for $1A_g$, $1B_g$ and $1E_g$ modes. Those undetectable are due to their low intensities [8] and our limited measuring ($<100 \text{ cm}^{-1}$ cannot recorded). Generally, the vibrational modes in Raman spectra of metal molybdates can be categorized into two regions. The first region is wavenumber in range of $<250 \text{ cm}^{-1}$ that is relevant with external vibrations, motion between cations (Ca^{2+} or Ba^{2+}) and rigidly molecular ionic $[\text{MoO}_4]^{2-}$. Second region ($>250 \text{ cm}^{-1}$) is related to internal vibrations of Mo-O symmetric stretching vibrations inside the $[\text{MoO}_4]^{2-}$ molecular ionic [7, 22].

FT-IR spectra of CaMoO_4 and BaMoO_4 powders obtained at different milling times, and measured at the wavenumber range of $400\text{--}4,000 \text{ cm}^{-1}$ are shown in Figure 3. As above mentioned, the A_u and E_u mode can be observed in FTIR-active. For FTIR spectra of CaMoO_4 , the sharp peak of E_u mode located at around 792 cm^{-1} is in accordance with internal vibrations of Mo-O asymmetric stretching vibrations inside $[\text{MoO}_4]^{2-}$ molecular ionic [8, 13]. The observation of two weak modes (E_u and A_u) at around 437 cm^{-1} and 517 cm^{-1} are associated with asymmetric bending vibrations of bonds in O-Mo-O. Though, the A_u and E_u modes are noticed at 516 cm^{-1} and 816 cm^{-1} for BaMoO_4 FTIR spectra. The E_u mode was not observed because it may be lower than 400 cm^{-1} and limit of record. In addition, O-H stretching and O-H bending vibrations of residual water from moisture were detected at around $3,070\text{--}3,690 \text{ cm}^{-1}$ and $1,620 \text{ cm}^{-1}$ [23], respectively. From FT-IR and Raman data can be contributed with tetragonal scheelite structure in XRD data.

b) Microstructure and Possible growth process

Figure 4 shows SEM images of asprepared CaMoO_4 powders by mechanochemical method at different ball-milling times from 1 to 120 min. The spherical nanoparticles with random aggregation in range of 80 - 100 nm of CaMoO_4 powders was observed at milling times of 1-3 min, as showed in Figure 4(a-b). With increasing milling times to 5-10 min, spherical nanoparticles were further aggregated into larger micro-particles mixed with some nanoparticles (Figure 4(c-d)). As milling time goes on, dumbbell-like morphology with rough surface was formed at 15-30 min (Figure 4(e-f)). The length of dumbbell-like particles are about 3-5 μm , as can see in enlarged SEM image (Figure 4(f)). Apart from dumbbell-like ones, the grown dumbbell particles were clearly observed due to mechanical force inducing. Eventually, dumbbell-like particles were transformed into near peach-like morphology with size in range of 5-10 μm at milling time of 60 min, as shown in Figure 4(g). Furthermore, rising milling times make the breaking of peach-like particles that become small clusters either nano-particle or micro-particle (see in Figure 4(h)).

Figure 5 shows SEM images of obtained BaMoO_4 powders from mechanochemical route at different ball-milling times (1-120 min). After milling for 1 min, the feature of morphology is mixed between oval particles and relatively spherical particles (in Figure 5(a)). As milling time increases, the particles become more spherical and larger in size. At 60 min, the particles are mostly spherical and larger in size. At 120 min, the particles are mostly spherical and larger in size. The morphology of BaMoO_4 particles is more uniform and larger in size compared to CaMoO_4 particles.

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่นอนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

5(a)). Later, Figure 5(b-c) show bigger sticks that made from previously small oval and spherical particles. Then shuttle-like morphology was evidently appeared at optimum milling time of 10 min (Figure 5(d)). The length of shuttle-like particles are about 5-30 μm . Figure 6 show TEM image of the single shuttle-like morphology with indexed orientation along the (001) plane. For other time conditions (15-120 min), by increasing milling times are affect to size and morphology of products because long holding times in milled process can induce more interparticle collisions to break and change in their shape resulting incomplete shuttle-like morphology (Figure 5(e-h)).

A possible growth mechanism for CaMoO_4 peach-like morphology and BaMoO_4 shuttle-like morphology via mechanochemical route are proposed in Figure 7 and Figure 8, respectively. Before mixed solutions were milled, two sources of Ca^{2+} or Ba^{2+} and MoO_4^{2-} ion solutions were together mixed into turbid solutions of creatable colloids. This is due to initial formation stage by electrostatic interaction, and formed numerous product nuclei (CaMoO_4 or BaMoO_4) in order to reduce each other's surface energy.

For formation of CaMoO_4 peach-like morphology, ball-milling accelerated the nuclei to form primary particles in nanoscale at milling times 1-3 min. Also, mechanical forces (by milling) quickly accelerate chemical reactions to obtain the percentage yield of complete product precipitates [24]. With milling time to 5 min, primary particles tended to aggregate into soft nanoparticle clusters of secondary particles to lower their surface energy. During milled times, mechanical force can induce kinetic energy on various effects such as reduction in particle size, local melting and local melting heating, formation of defects in lattices. Additionally, agglomeration and local deformations are in process by collisions between particles that involving from mechanical energy [25]. Thus, then nanoparticle clusters were further aggregated to form dumbbell-like shapes in micron sizes with increasing milled times to 10-30 min. Finally, dumbbell-like shapes were assembled with unstable nanoparticles to transform the peach-like morphology with sizes $\sim 5\text{-}10 \mu\text{m}$ at milling times 60 min.

In part of BaMoO_4 shuttle-like formation, mechanical energy by ball milling promoted the nucleation and first formed oval particles or ellipse-like particles mixed with quasi-spherical particles at milled time of 1 min. With increasing milling times, small primary particles (oval and spherical particles) are grown by oriented attachment mechanism [26]. Milling can directly transport mechanical energy on material surfaces and generate the reactive sites (e.g. macroradicals) [24]. The primary nanoparticles are self-assembled into preferable direction on reactive sites of their orientation in order to lower the surface energy than other crystallographic orientations. The growth of primary particles into numerous shapes is directed from different crystal facets in their preferential adsorption of molecules or ions with growth rates along different crystal axes [27]. In our

case, the primary nanoparticles are attached along the (001) plane until formed the perfect shuttle-like morphology at milling time of 10 min, as confirmed by TEM result.

c) Optical Properties

The optical energy gap (E_g) of CaMoO_4 and BaMoO_4 powders can be calculated from their UV-visible absorbance spectra. The E_g values were extracted from using Wood and Tauc's equation [8, 28-29], as expressed in below relation:

$$\alpha h\nu = (h\nu - E_g)^n \quad (6)$$

where α is the optical absorption coefficient, h is the Planck constant, ν is the frequency of photon, E_g is the optical energy gap, and n is a constant agree with the different type of an electronic transition. The n constants are 1/2, 3/2, 2 or 3 for direct allowed, direct forbidden, indirect allowed and indirect forbidden transitions, respectively. According to the literature, metal molybdates with a tetragonal scheelite structure have $n = 1/2$ because its electronic transition is directly allowed in the change from the highest energy levels (valence band) to the least energy levels of conduction band after UV-Vis absorption [8]. The α coefficient is calculated by using the following equation [28]:

$$\alpha = -\ln T/d \quad (7)$$

where T is the transmittance and d is the optical path length through the cuvette. Figure 9 shows an examples of the relative graph between $(\alpha h\nu)^2$ and photon energy (eV) of bulk CaMoO_4 and BaMoO_4 powders with linear fitting. Extrapolation of the E_g values was defined from dashed line that drag on from linear fitting to intercept of $\alpha h\nu^2$. The gained E_g values of CaMoO_4 and BaMoO_4 samples at different milling times are listed in Table 2. The E_g values of CaMoO_4 peach-like morphology are found in range of 5.36-5.48 eV while the E_g values BaMoO_4 shuttle-like samples are around 4.13-4.18 eV. It is noteworthy that the gained E_g values were not significantly variation due to insignificantly different particle sizes. These E_g values are deviated from the reported theoretical calculations with $E_g = 3.41$ eV for bulk CaMoO_4 [30], whilst $E_g = 4.93$ eV for BaMoO_4 bulk without structural defects [21]. However, our E_g values of BaMoO_4 products are accepted with $E_g = 4.10$ eV of BaMoO_4 distorted structure [21], indicating there may be defect causing structural distortion in BaMoO_4 samples. Also, our E_g values are agree with $E_g = 4.10$ eV of BaMoO_4 octahedron-like powders prepared by the co-precipitation process assisted in a microwave-hydrothermal route [14]. According from literature, different E_g values of metal molybdates are influenced by different methods because of various preparation methods conducting to different in particle sizes, shapes, structural order-disorder in the lattice [8]. In addition, the E_g values also depend on deviations in the O-Mo-O bonds and their electronegativity of the transition metal ion [31]. For instance, the different E_g values of CaMoO_4 nanoparticles with average sizes ~ 12 -24 nm were obtained

from different method of pulsed laser ablation (PLA) method ($E_g = 4.70$ eV) [32] and co-precipitation method ($E_g = 5.07$ eV) [33].

To confirm the luminescent property, photoluminescence (PL) spectrophotometer was used to measure the emission spectrum of products at room temperature. Figure 10 shows the photoluminescence (PL) spectra of CaMoO_4 and BaMoO_4 by mechanochemical method at different ball-milling times (1 to 120 min). The green emission of CaMoO_4 peach-like powders were obtained at maximum center of broad peak or emission wavelength (λ_{em}) at wavelength of 504 nm by using an excitation wavelength (λ_{ex}) of 260 nm (Figure 10(a)). In contrast, the blue emission spectra of shuttle-like BaMoO_4 powders were positioned at a wavelength of 442 nm with λ_{ex} of 280 nm. This visible light emission is mostly ascribed to ${}^1T_2 \rightarrow {}^1A_1$ transition intrinsic MoO_4^{2-} molecular [30] and charge-transfer transitions inside the MoO_4^{2-} complex group [34]. In fact, the varied luminescence intensities strongly reason on difference of the particle sizes, shapes, distribution and crystallinity. This can indicates that there are vary in size of morphology and particles size distribution in our result. A blue-shifted and red-shifted was not observed in different milling time in both CaMoO_4 and BaMoO_4 products. Additionally, the morphology, size and particle size distributions are main factors for different response in PL spectrum [34]. Comparison of broad peak emission, morphology and method of CaMoO_4 and BaMoO_4 materials with our results are listed in Table 3.

Conclusion

Pure complex metal molybdate (AMoO_4 ; Ca and Ba) with tetragonal scheelite structure were achieved via a simple mechanochemical method under ambient condition with surfactants-free and any capping agents. A possible mechanism for the formation of CaMoO_4 and BaMoO_4 with a different milling time was wholly discussed. Amazing morphology is influenced by mechanical force inducing chemical reactions and shape formations. Also, the obtained morphology resulted in difference of optical properties; $E_g = 5.36$ - 5.48 eV and λ_{em} at 504 nm for CaMoO_4 peach-like while $E_g = 4.13$ - 4.18 eV and λ_{em} at 442 nm for BaMoO_4 shuttle-like powders.

Reference

- [1] Sczancoski JC, Cavalcante LS, Marana NL, da Silva RO, Tranquilin RL, Joya MR et al. Electronic structure and optical properties of BaMoO₄ powders. *Curr Appl Phys* 2010;10: 614–624.
- [2] Yakovyna V, Zhydachevskii Y, Mikhailik VB, Solskii I, Sugak D, Vakiv M. *Opt Mater* 2008;30:1630.
- [3] Cho WS, Yoshimura M. Preparation of highly crystallized BaMoO₄ film using a solution reaction assisted by electrochemical dissolution of molybdenum. *Solid State Ion* 1997;100(1–2):143–147.
- [4] Alivisatos AP. *Science* 1996;271:933.
- [5] Barth JV, Costantini G, Kern K. *Nature* 2005;437:671.
- [6] Abreu MFC, Mottac FV, Lima RC, Li MS, Longo E, de A. Marques AP. Effect of process parameters on photophysical properties and barium molybdate phosphors characteristics. *Ceram Inter* 2014;40:6719–6729.
- [7] Culver SP, Rabuffetti FA, Zhou S, Mecklenburg M, Song Y, Melot BC, Brutchey RL. Low-temperature synthesis of AMoO₄ (A = Ca, Sr, Ba) scheelite nanocrystals. *Chem Mater* 2013;25(20):4129–4134.
- [8] Marques VS, Cavalcante LS, Sczancoski JC, Alcântara AFP, Orlandi MO, Moraes E et al. Effect of different solvent ratios (water/ethylene glycol) on the growth process of CaMoO₄ crystals and their optical properties. *Crystal Growth & Design* 2010;10(11):4752–4768.
- [9] Xiang Y, Song J, Hu G, Liu Y. Synthesis of CaMoO₄ hierarchical structures via a simple slow-release co-precipitation method. *Appl Sur Sci* 2015;349:374–379.
- [10] Luo YS, Dai XJ, Zhang WD, Yang Y, Sun CQ, Fu SY. Controllable synthesis and luminescent properties of novel erythrocyte-like CaMoO₄ hierarchical nanostructures via a simple surfactant-free hydrothermal route *Dalton Trans* 2010;39:2226–2231.
- [11] Xing GJ, Liu R, Zhao C, Li YL, Wang Y, Wu GM. Photoluminescence and photocatalytic properties of uniform PbMoO₄ polyhedral crystals synthesized by microemulsion-based solvothermal method. *Ceram Inter* 2011;37:2951–2956.
- [12] Zhang L, Bai D, Zhou M, Pan C. Surfactant-free hydrothermal synthesis, growth mechanism and photocatalytic properties of PbMoO₄ polyhedron microcrystals. *J Saudi Chem Soc* 2014.
- [13] Xu C, Zou D, Guo H, Jie F, Ying T. Luminescence properties of hierarchical CaMoO₄ microspheres derived by ionic liquid-assisted process. *J Luminescence* 2009;129:474–477.

- [14] Cavalcante LS, Sczancoski JC, Tranquilin RL, Joya MR, Pizani PS, Varela JA, Longo E. BaMoO₄ powders processed in domestic microwave-hydrothermal: synthesis, characterization and photoluminescence at room temperature. *J Phys and Chem of Solids* 2008;69:2674–2680.
- [15] Cavalcante LS, Sczancoski JC, Tranquilin RL, Varela JA, Longo E, Orlandi MO. Growth mechanism of octahedron-like BaMoO₄ microcrystals processed in microwave-hydrothermal: experimental observations and computational modeling. *Particuology* 2009;7:353–362.
- [16] de Azevedo Marques AP, de Melo DMA, Paskocimas CA, Pizani PS, Joya MR, Leite ER, Longo E. Photoluminescent BaMoO₄ nanopowders prepared by complex polymerization method (CPM). *J Solid State Chem* 2006;179:671–678.
- [17] Kianpour G, Salavati-Niasari M, Emadi H. Sonochemical synthesis and characterization of NiMoO₄ nanorods. *Ultrasonics Sonochemistry* 2013;20(1):418–424.
- [18] Cheng L, Liu P, Qu SX, Zhang HW. Microwave dielectric properties of AWO₄ (A = Ca, Ba, Sr) ceramics synthesized via high energy ball milling method. *J Alloys Compd* 2013;581(25):553–557.
- [19] Beyer MK, Clausen-Schaumann H. Mechanochemistry: the mechanical activation of covalent bonds. *Chem Rev* 2005;105(8):2921–2948.
- [20] McCormick PG, Tsuzuki T, Robinson JS, Ding J. Nanopowders synthesized by mechanochemical processing. *Adv Mater* 2001;13(12±13):1008–1010.
- [21] Sczancoski JC, Cavalcante LS, Marana NL, da Silva RO, Tranquilin RL, Joya MR et al. Electronic structure and optical properties of BaMoO₄ powders. *Current Applied Physics* 2010;10:614–624.
- [22] Panchal V, Garg N, Sharma SM. Raman and x-ray diffraction investigations on BaMoO₄ under high pressures. *Journal of Physics Condensed Matter* 18(16):3917–3929.
- [23] Liao J, Qiu B, Wen H, You W. *Opt Mater*. 2009;31:1513–1516.
- [24] James SL, Adams CJ, Bolm C, Braga D, Collier P, Friščić T et al. Mechanochemistry: opportunities for new and cleaner synthesis. *Chem Soc Rev* 2012;41:413–447.
- [25] Tanaka S, Kida K, Nagaoka T, Ota T, Miyake Y. Mechanochemical dry conversion of zinc oxide to zeolitic imidazolate framework. *Chem Commun* 2013;49:7884.
- [26] Banfield JF, Welch SA, Zhang HZ, Ebert TT, Penn RL. Aggregation-based crystal growth and microstructure development in natural iron oxyhydroxide biomineralization products. *Science* 2000;289:751–754.
- [27] Murphy CJ. Nanocubes and nanoboxes. *Science* 2002;298:2139–2141.
- [28] Vidya S, Solomon S, Thomas JK. Synthesis of nanocrystalline CaWO₄ as low-temperature Co-fired ceramic material: processing, structural and physical properties. *Journal of Electronic Materials* 2013;42(1):129–137.

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

- [29] Janbua J, Mayamae J, Wirunchit S, Baitahe R, Vittayakorn N. Directed synthesis, growth process and optical properties of monodispersed CaWO_4 microspheres via a sonochemical route. *RSC Adv* 2015;5:19893–19899.
- [30] Zhang Y, Holzwarth NAW, Williams RT. Electronic band structures of the scheelite materials CaMoO_4 , CaWO_4 , PbMoO_4 , and PbWO_4 . *Physical review B* 1998;57(20):12738-12749.
- [31] Eng HW, Barnes PW, Auer BM, Woodward PM. Investigations of the electronic structure of d^0 transition metal oxides belonging to the perovskite family. *J Solid State Chem* 2003;175:94-109.
- [32] Ryu JH, Choi BG, Yoon JW, Shim KB, Machi K, Hamada K. Synthesis of CaMoO_4 nanoparticles by pulsed laser ablation in deionized water and optical properties *Journal of Luminescence* 2007;124:67–70.
- [33] Thongtem T, Kungwankunakorn S, Kuntalue B, Phuruangrat A, Thongtem S. Luminescence and absorbance of highly crystalline CaMoO_4 , SrMoO_4 , CaWO_4 and SrWO_4 nanoparticles synthesized by co-precipitation method at room temperature. *J Alloy Compd* 2010;506:475–481.
- [34] Ryu JH, Yoon JW, Lim CS, Oh WC, Shim KBJ. *Alloys Compd.* 2005;390:245–249.

Table 1 Comparison of lattice values with other methods and JCPDS file of CaMoO_4 and BaMoO_4 powders

Materials	Methods	Time (min)	Lattice parameters (Å)		Ref.
			$a = b$	c	
CaMoO_4	MC	1	5.2265	11.4356	This work
	MC	3	5.2286	11.4429	This work
	MC	5	5.2286	11.4404	This work
	MC	10	5.2280	11.4419	This work
	MC	15	5.2279	11.4363	This work
	MC	30	5.2292	11.4428	This work
	MC	60	5.2284	11.4421	This work
	MC	120	5.2292	11.4428	This work
	H	60	5.19	11.25	[10]
	CP	30	5.226	11.430	[13]
JCPDS No.29-0351	-	5.2240	11.4280	-	
BaMoO_4	MC	1	5.5863	12.8377	This work
	MC	3	5.5856	12.8373	This work
	MC	5	5.5860	12.8349	This work
	MC	10	5.5860	12.8387	This work
	MC	15	5.5863	12.8338	This work
	MC	30	5.5874	12.8324	This work
	MC	60	5.5866	12.8332	This work
	MC	120	5.5849	12.8344	This work
	CP-MH	90	5.5696	12.7865	[14]
	MH	30	5.5679	12.7884	[21]
JCPDS No.29-0193	-	5.5802	12.8210	-	

MC = Mechanochemical method; H = Hydrothermal; CP = Co-precipitation; CP-MH = Co-precipitation-microwave assisted hydrothermal; MH = Microwave-Hydrothermal

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

Table 2 The obtained E_g values of CaMoO_4 and BaMoO_4 powders from mechanochemical method.

Milling Times (min)		1 min	3 min	5 min	10 min	15 min	30 min	60 min	120 min
optical energy gap (E_g)	CaMoO_4	5.48	5.40	5.38	5.37	5.36	5.40	5.39	5.38
	BaMoO_4	4.17	4.18	4.18	4.14	4.15	4.13	4.17	4.13

Table 3 Comparison the maximum emission, morphology and method of CaMoO_4 and BaMoO_4 materials.

Materials	Methods	Time	adjusted pH	λ_{em} (nm)	Morphology	Ref.
CaMoO_4	MC	60 min	-	504	Peach-like	This work
	CP-MHS	90 min	✓	502	Dumbbell	[8]
	H	3 h	✓	469, 494	Erythrocyte-like	[10]
	PLA	5 h	-	430	Nanoparticle	[30]
	CP	3 h	-	511	Microsphere	[35]
BaMoO_4	MC	10 min	-	442	Shuttle-like	This work
	CP-MH	2 h	✓	542	Microoctahedron	[14]
	CP-MH	0.5-5 h	✓	488	-	[21]

MC = Mechanochemical method; CP-MHS = Co-precipitation-microwave assisted hydrothermal/solvothermal; H = Hydrothermal; PLA = Pulsed laser ablation; CP = Co-precipitation; CP MH = Co precipitation-microwave assisted hydrothermal

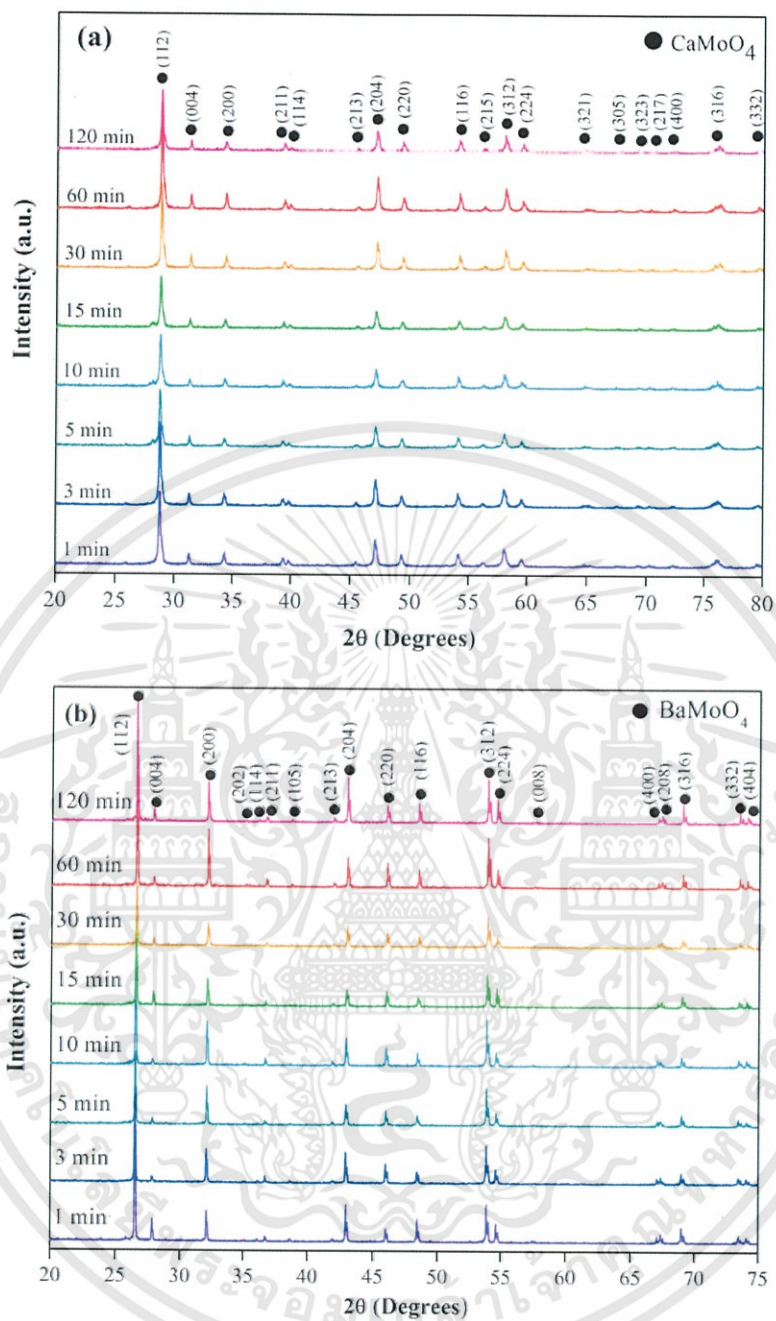


Figure 1 XRD patterns of (a) CaMoO_4 and (b) BaMoO_4 powders at different milling time.

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

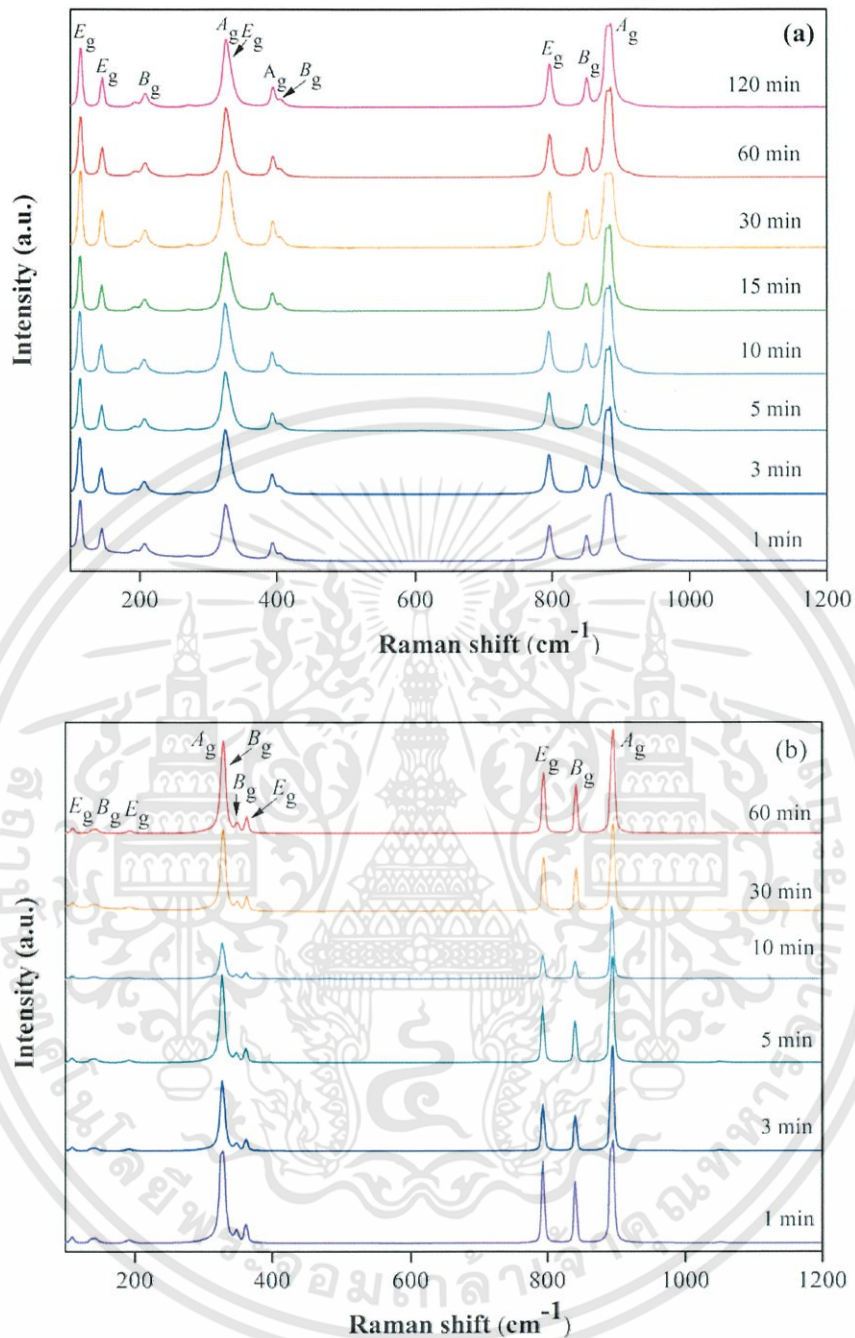


Figure 2 Raman spectra of (a) CaMoO_4 and (b) BaMoO_4 powders at different milling time.

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

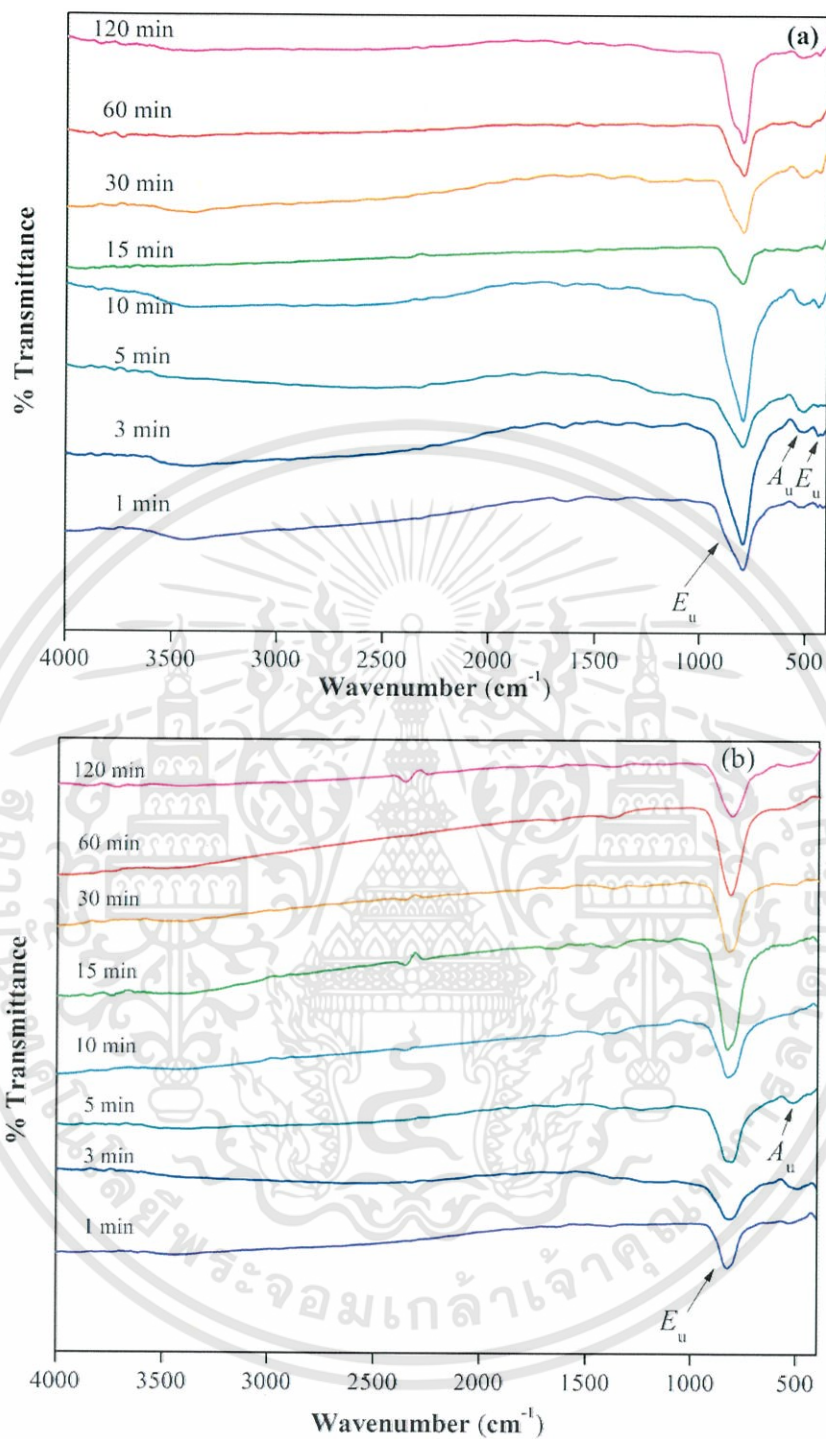


Figure 3 FTIR spectra of (a) CaMoO_4 and (b) BaMoO_4 powders at different milling time.

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

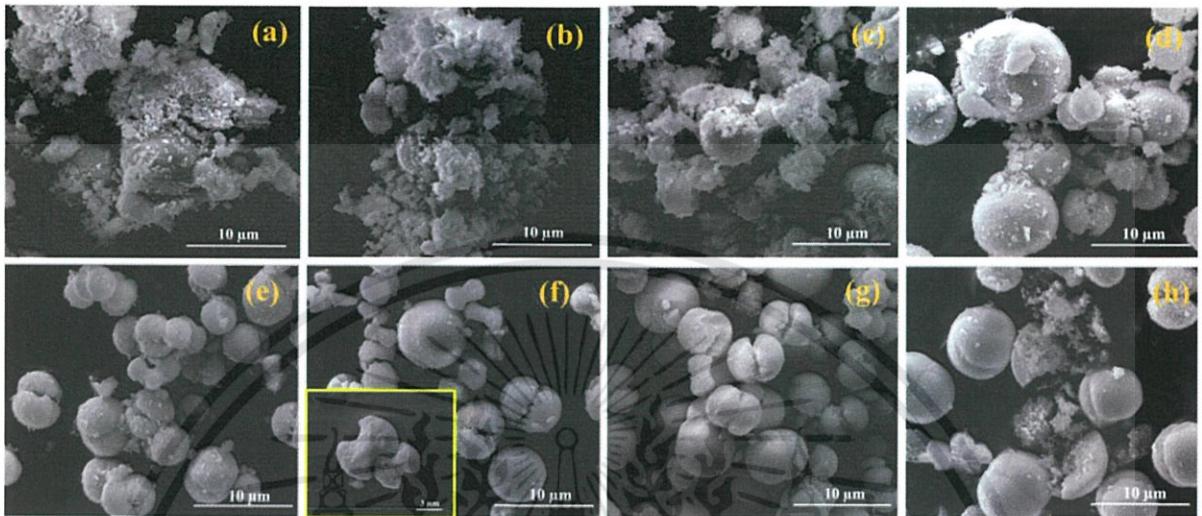


Figure 4 SEM images of CaMoO_4 powder obtained at different milling times, (a) 1 min, (b) 3 min, (c) 5 min, (d) 10 min, (e) 15 min, (f) 30 min, (g) 60 min and (h) 120 min.

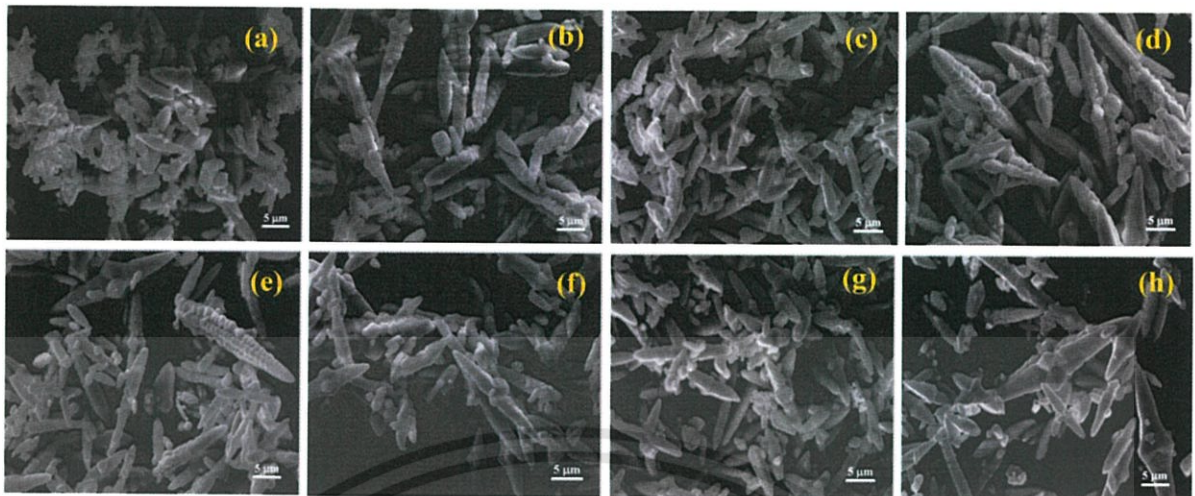
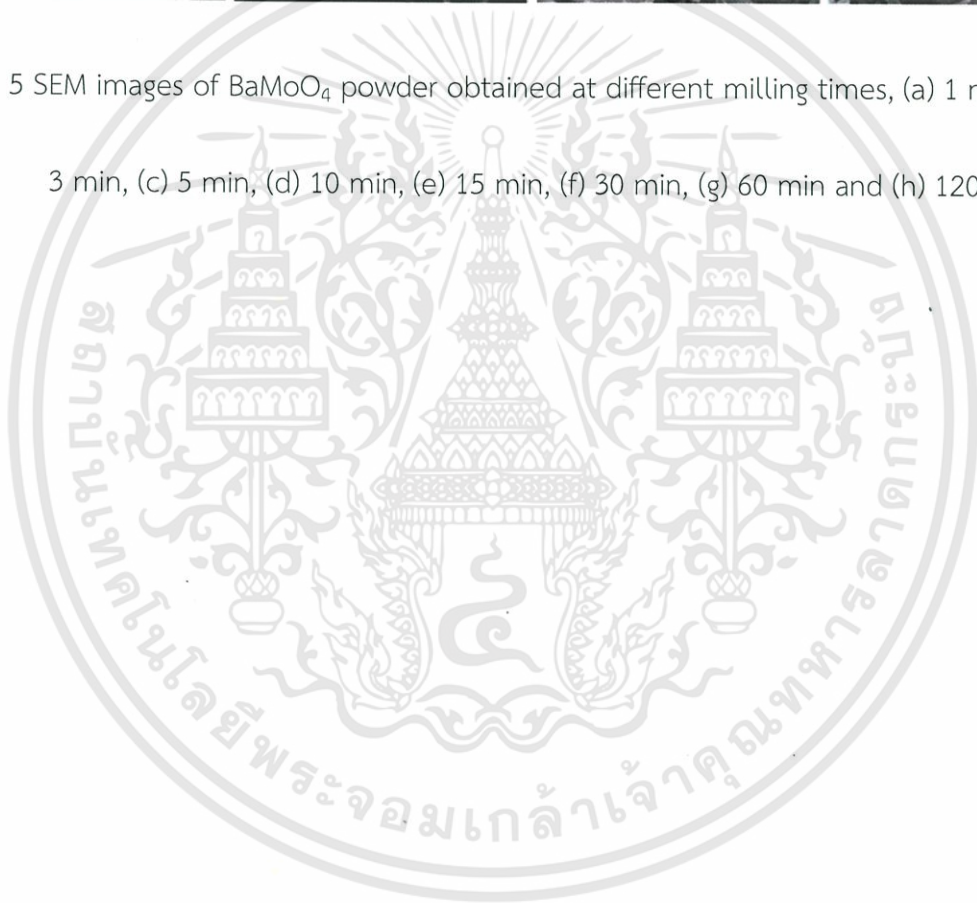


Figure 5 SEM images of BaMoO_4 powder obtained at different milling times, (a) 1 min, (b) 3 min, (c) 5 min, (d) 10 min, (e) 15 min, (f) 30 min, (g) 60 min and (h) 120 min.



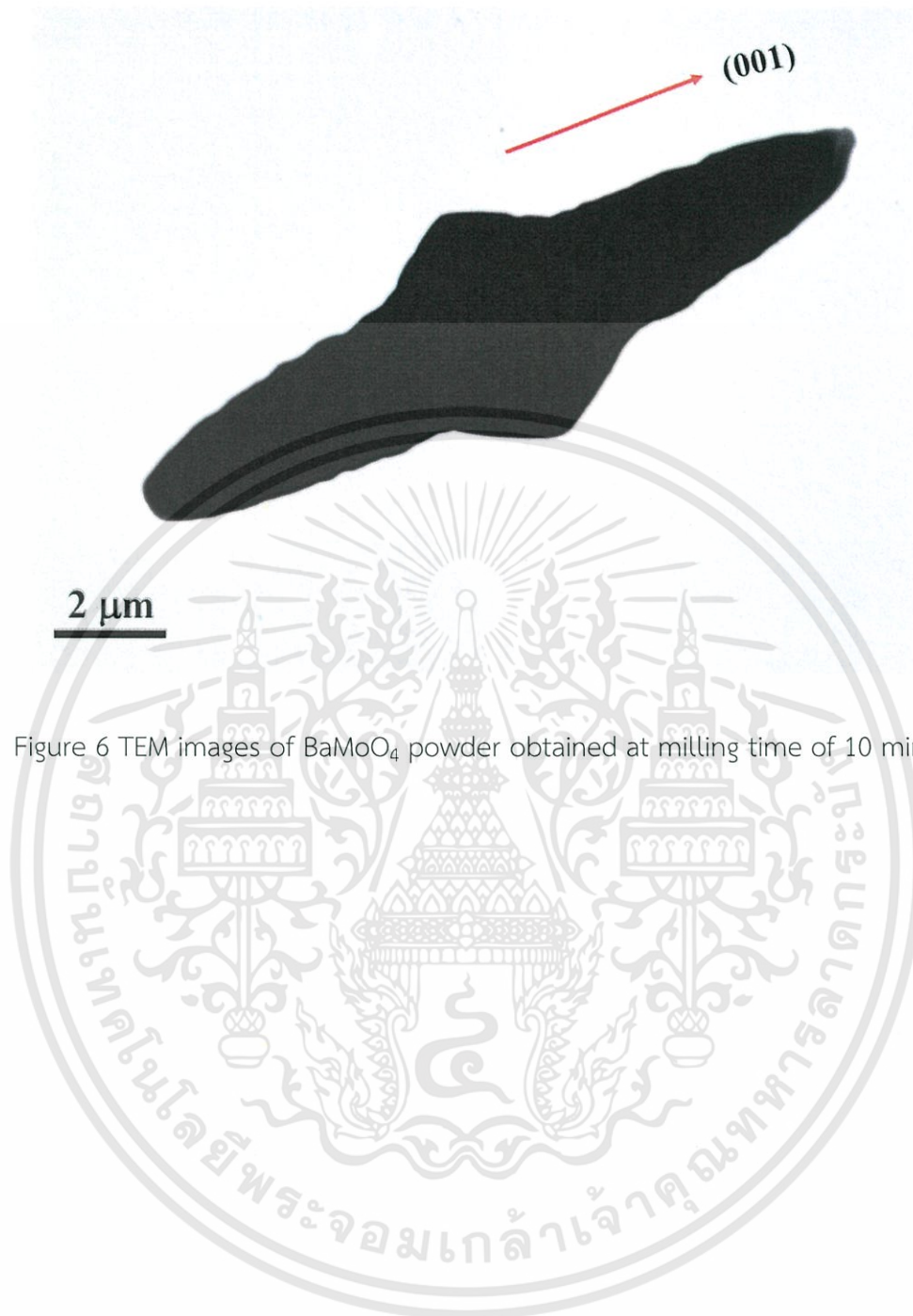


Figure 6 TEM images of BaMoO₄ powder obtained at milling time of 10 min.

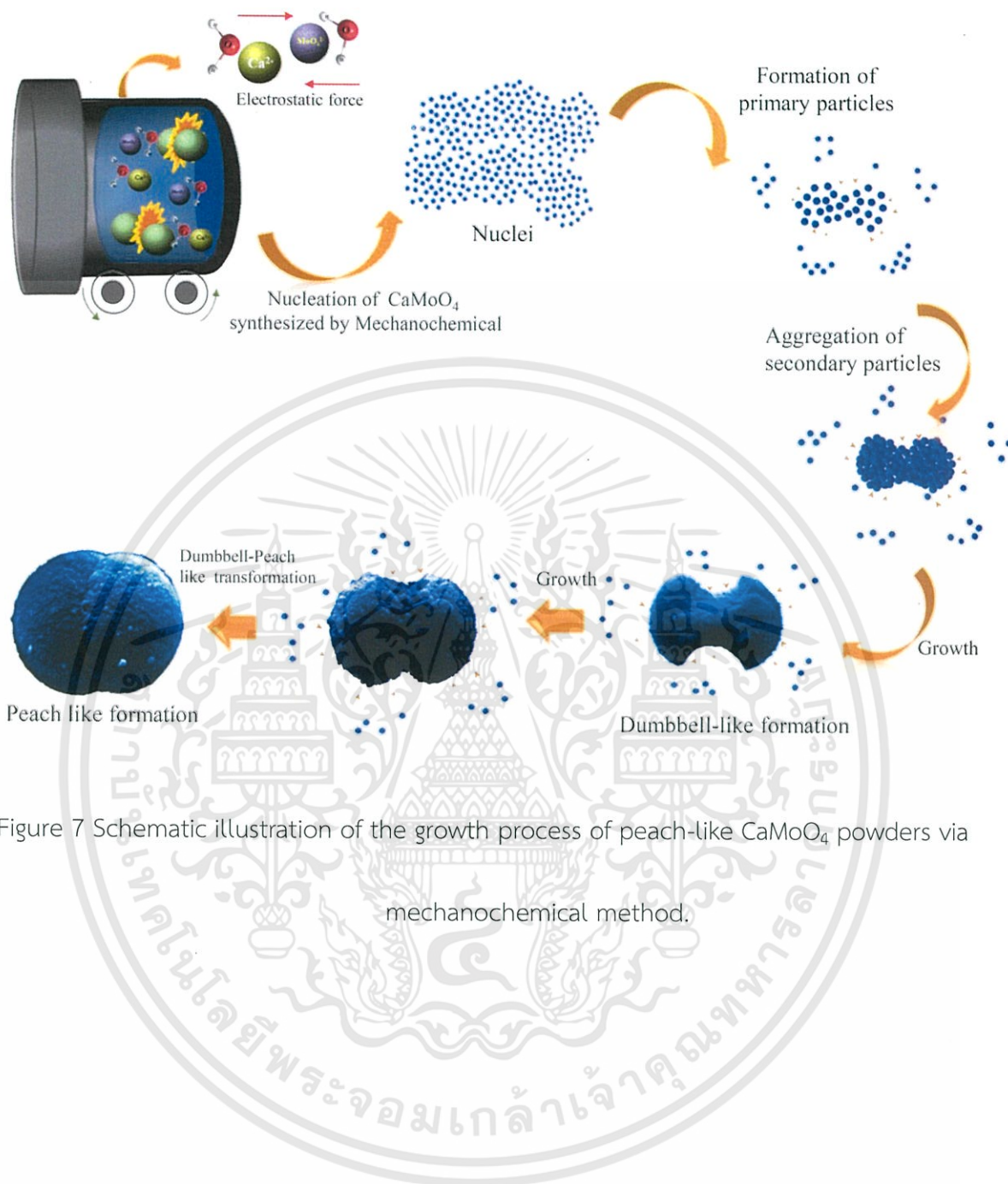


Figure 7 Schematic illustration of the growth process of peach-like CaMoO_4 powders via mechanochemical method.

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

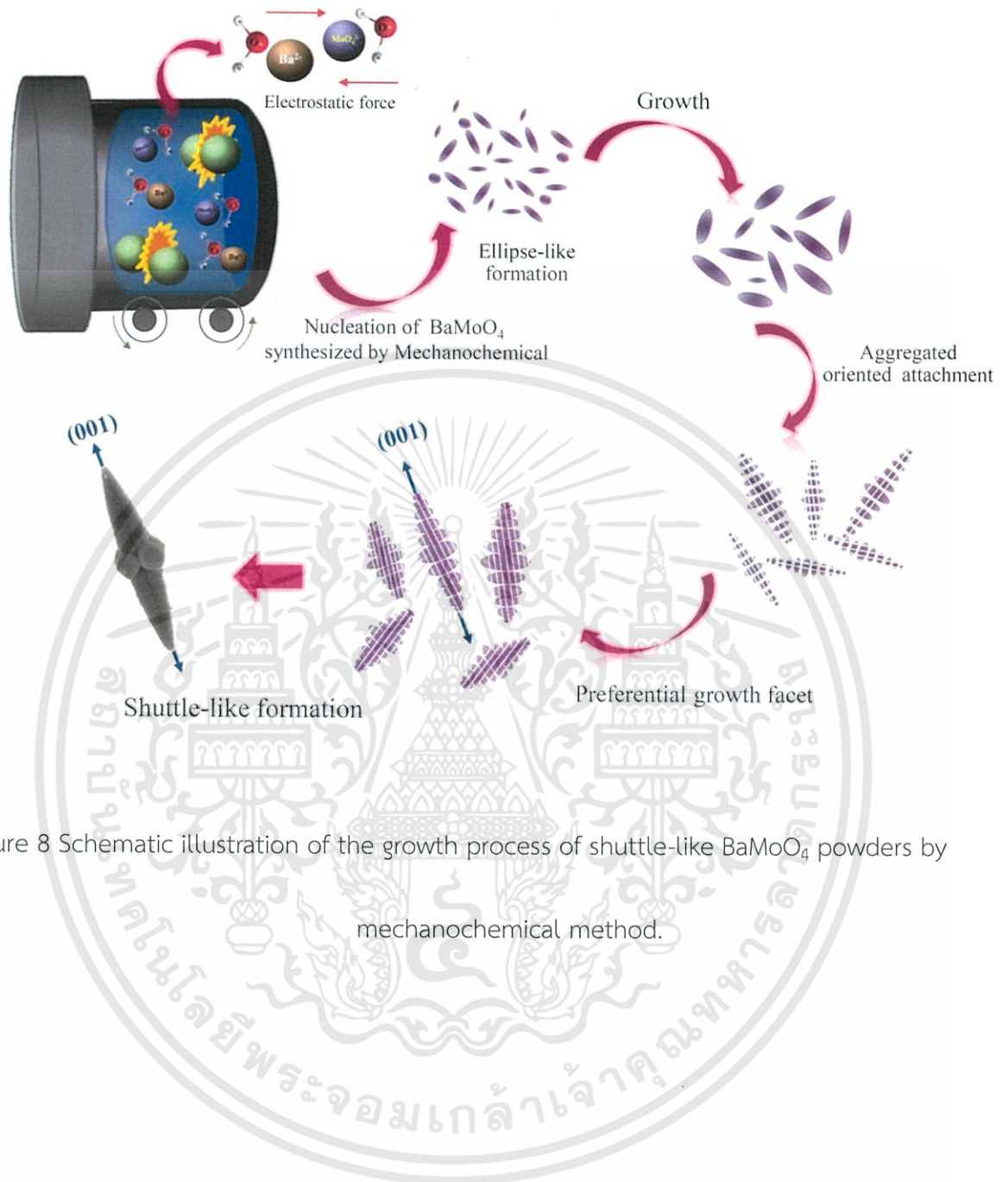


Figure 8 Schematic illustration of the growth process of shuttle-like BaMoO_4 powders by mechanochemical method.

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

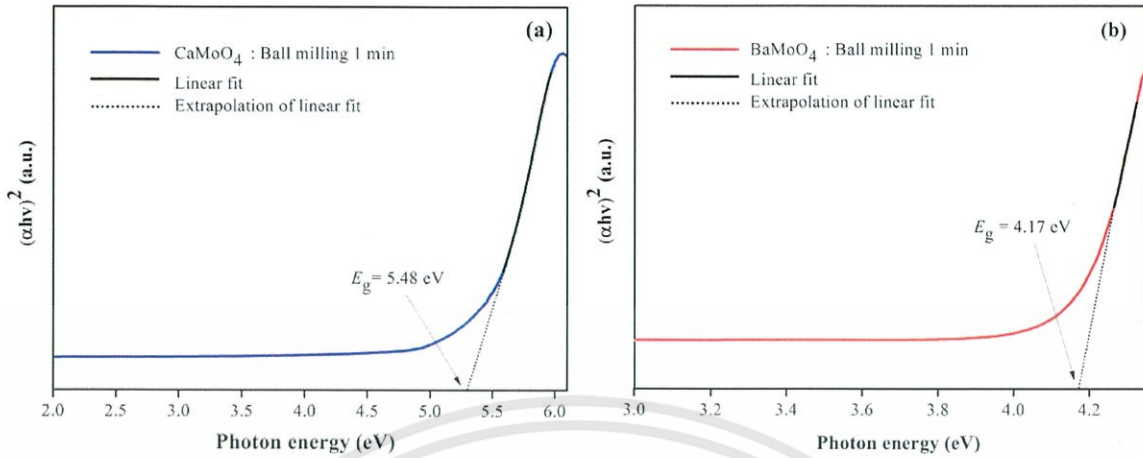


Figure 9 The plot of $(\alpha h\nu)^2$ versus photon energy (eV) of (a) CaMoO_4 and (b) BaMoO_4 powders.



เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

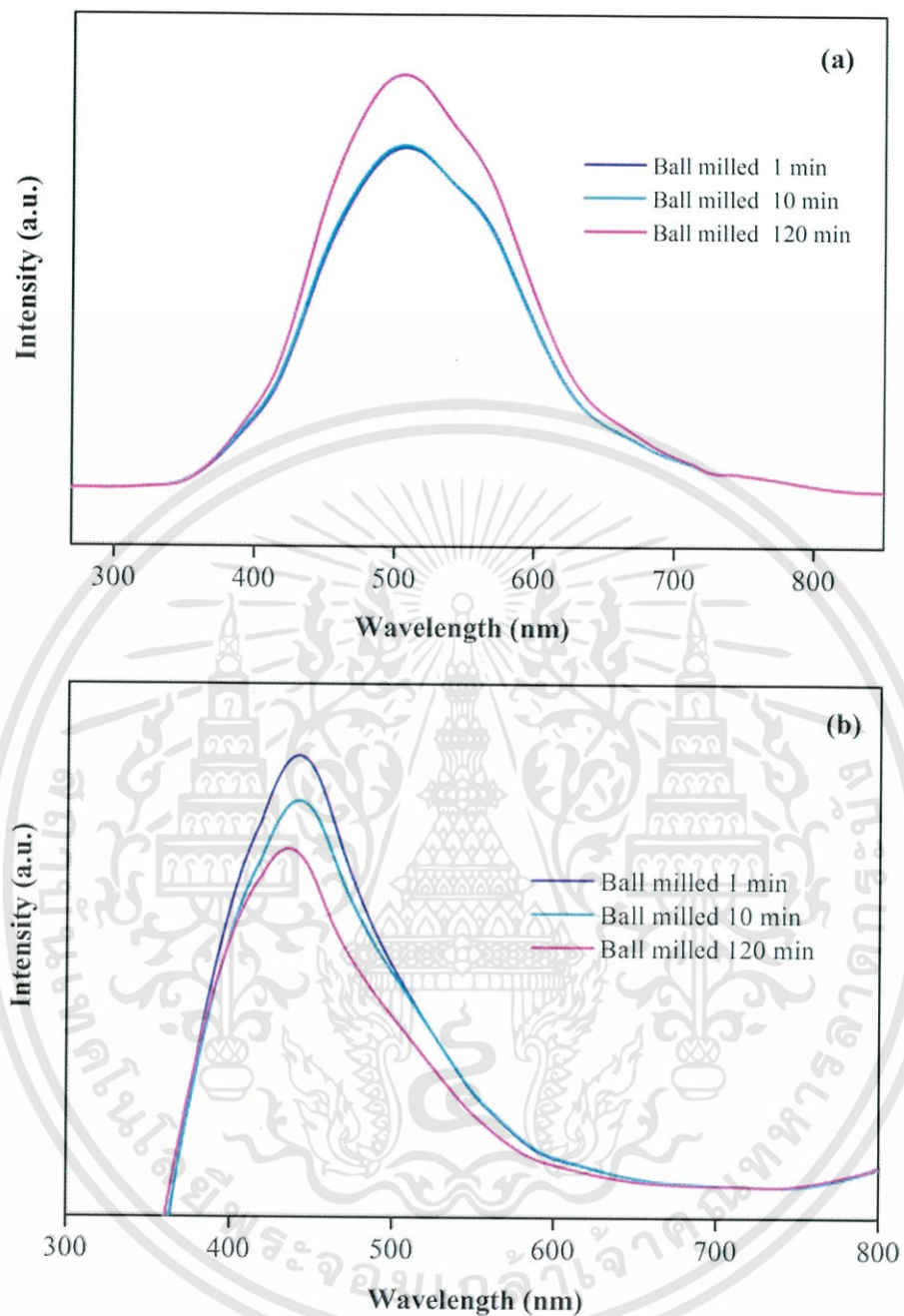


Figure 10 PL spectra of (a) CaMoO₄ and (b) BaMoO₄ powders at different milling time.

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

