

มหาวิทยาลัยเทคโนโลยีพระจอมเกล้าธนบุรี

ของดุษฎีบัณฑิตกิตติมศักดิ์

PREPARATION OF $BaZr_{0.9}Y_{0.1}O_{3-\delta}$ COMPOSITE MEMBRANES
FOR HYDROGEN SEPARATION

พินิจ เจริญพร
รัตนกรณี อัมระวงษ์
ศศิธร มหาวัชร

โครงการนี้สนับสนุนโดยสำนักงานส่งเสริมการศึกษานอกระบบและการศึกษาตามอัธยาศัย

มหาวิทยาลัยเทคโนโลยีพระจอมเกล้าธนบุรี

คณะวิทยาศาสตร์

สถาบันเทคโนโลยีพระจอมเกล้าเจ้าคุณทหารลาดกระบัง

ปีการศึกษา 2556

การสังเคราะห์เมมเบรนวัสดุผสมระหว่างแบเรียมอิตเทรตเซอร์โคเนตกับ
ทองแดงเพื่อใช้สำหรับการแยกไฮโดรเจน

PREPARATION OF $\text{BaZr}_{0.9}\text{Y}_{0.1}\text{O}_3$ -Cu COMPOSITE MEMBRANES
FOR HYDROGEN SEPARATION

พัชรี	เชียงใหม่
รัตนารณ์	อัมระรงค์
ศศิธร	สหาวัตร์

โครงการพิเศษนี้เป็นส่วนหนึ่งของการศึกษาตามหลักสูตรวิทยาศาสตรบัณฑิต
สาขาวิชาเคมีอุตสาหกรรม
คณะวิทยาศาสตร์
สถาบันเทคโนโลยีพระจอมเกล้าเจ้าคุณทหารลาดกระบัง
ปีการศึกษา 2556

**PREPARATION OF BaZr_{0.9}Y_{0.1}O₃- Cu COMPOSITE MEMBRANES
FOR HYDROGEN SEPARATION**

Patcharee Chiangpha


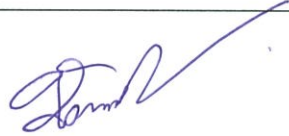

Rattanaorn Amrarong

Sasithorn Sahawat

**A SPECIAL PROJECT SUBMITTED IN PARTIAL FULFILLMENT
OF THE REQUIRMENT FOR THE DEGREE OF BACHELOR OF SCIENCE
IN INDUSTRIAL CHEMISTRY
FACULTY OF SCIENCE
KING MONGKUT'S INSTITUTE OF TECHNOLOGY LADKRABANG
ACADEMIC YEAR 2013**

หัวข้อโครงการพิเศษ	การสังเคราะห์เมมเบรนวัสดุผสมแบเรียมอิตเทรตเซอร์โคเนตกับทองแดง เพื่อใช้สำหรับการแยกไฮโดรเจน (Preparation of BaZr _{0.9} Y _{0.1} O ₃ -Cu composite membranes for hydrogen separation)	
นักศึกษา	นางสาวพัชรี	เชียงใหม่
	นางสาวรัตนภรณ์	อัมระรงค์
	นางสาวศศิธร	สทาว์ตรี
ปริญญา	วิทยาศาสตร์บัณฑิต	
สาขาวิชา	เคมีอุตสาหกรรม	
อาจารย์ที่ปรึกษา	ดร.ปานไพลิน	สีหาราช

คณะวิทยาศาสตร์ สถาบันเทคโนโลยีพระจอมเกล้าเจ้าคุณทหารลาดกระบัง อนุมัติให้โครงการพิเศษนี้เป็นส่วนหนึ่งของการศึกษาตามหลักสูตรวิทยาศาสตรบัณฑิต สาขาวิชาเคมีอุตสาหกรรม ประจำปีการศึกษา 2556

คณะกรรมการการตรวจสอบ	ลายมือชื่อ
ผศ.ดร.นราธิป วิทยากร	
ดร.ชวาลย์ ศรีวงษ์	
ดร.ปานไพลิน สีหาราช	

ลิขสิทธิ์ของคณะวิทยาศาสตร์
สถาบันเทคโนโลยีพระจอมเกล้าเจ้าคุณทหารลาดกระบัง

หัวข้อโครงการพิเศษ	การสังเคราะห์เมมเบรนวัสดุผสมแบเรียมอิตเทรตเซอร์โคเนตกับทองแดงเพื่อสำหรับการแยกไฮโดรเจน		
ชื่อนักศึกษา	นางสาวพัชรี	เชียงพา	รหัสนักศึกษา 53050294
	นางสาวรัตนภรณ์	อัมระรงค์	รหัสนักศึกษา 53050321
	นางสาวศศิธร	สหาวัตร์	รหัสนักศึกษา 53050356
ปริญญา	วิทยาศาสตร์บัณฑิต		
สาขาวิชา	เคมีอุตสาหกรรม		
ปีการศึกษา	2556		
อาจารย์ที่ปรึกษา	ดร.ปานไพลิน สีหาราช		

บทคัดย่อ

ในปัจจุบันมีความต้องการใช้พลังงานเพิ่มมากขึ้น พลังงานจากไฮโดรเจนเป็นอีกทางเลือกหนึ่งที่สามารถนำมาใช้เป็นพลังงานทดแทนพลังงานดั้งเดิมได้ เนื่องจากไฮโดรเจนเป็นเชื้อเพลิงสำหรับการเผาไหม้ที่มีประสิทธิภาพสูง สะอาด และเป็นมิตรกับสิ่งแวดล้อม แก๊สไฮโดรเจนสามารถผลิตได้จากการแยกออกจากแก๊สผสม โดยการใช้เยื่อเลือกผ่านเซรามิกส์ (Separation membranes) ที่ทำจากวัสดุตัวนำโปรตอน (Proton conducting materials) โครงการพิเศษนี้จึงได้ทำการศึกษาการสังเคราะห์วัสดุผสมแบเรียมอิตเทรตเซอร์โคเนต ($BaZr_{0.9}Y_{0.1}O_3$, BYZ) ที่มีการเติมทองแดง (Copper, Cu) เพื่อเพิ่มประสิทธิภาพในการนำโปรตอนให้มีประสิทธิภาพมากขึ้น โดยการสังเคราะห์แบเรียมอิตเทรตเซอร์โคเนตจะใช้วิธีการเตรียมโดยวิธีปฏิกิริยาสถานะของแข็ง (Solid state reaction) แล้วเผาเคลือบที่อุณหภูมิ 1400 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 10 ชั่วโมง เพื่อให้ได้สารที่มีโครงสร้างที่บริสุทธิ์ จากนั้นจะนำแบเรียมอิตเทรตเซอร์โคเนตที่ได้ไปทำการผสมกับผงถ่านคาร์บอนร้อยละ 1 3 และ 5 โดยน้ำหนักเพื่อเพิ่มความเป็นรูพรุนโดยให้มีรูพรุนแบบต่อเนื่อง และซิงค์ออกไซด์ร้อยละ 4 โดยโมล เพื่อช่วยลดอุณหภูมิในการเผาผนึกและทำให้มีความหนาแน่นมากขึ้น แล้วทำการอัดขึ้นรูปและเผาผนึกที่อุณหภูมิ 1200 1300 1400 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 10 ชั่วโมง แล้วนำแบเรียมอิตเทรตเซอร์โคเนตเซรามิกส์ที่ได้ไปทำให้เกิดเป็นวัสดุผสมกับทองแดงโดยวิธีการแทรกซึม (Infiltration) โดยใช้สารตั้งต้นทองแดงในรูปของคอปเปอร์ไนเตรต แล้วเผาในบรรยากาศไนโตรเจน ที่อุณหภูมิ 600 องศาเซลเซียสเป็นเวลา 1 ชั่วโมง และผงทองแดงที่เผาในอากาศและบรรยากาศไนโตรเจน ที่อุณหภูมิ 1100 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 1 ชั่วโมง จากผลที่ได้พบว่าเมมเบรนวัสดุผสมแบเรียมอิตเทรตเซอร์โคเนตกับทองแดงที่เตรียมจากผงผลึกที่ผ่านการเผาเคลือบที่อุณหภูมิ 1400 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 10 ชั่วโมง ผสมกับผงถ่านคาร์บอนร้อยละ 3 โดยน้ำหนักและซิงค์ออกไซด์ร้อยละ 4 โดยโมล ที่ทำการเผาผนึกเพื่อให้เกิดเป็นเซรามิกส์ที่อุณหภูมิ 1300 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 10 ชั่วโมง แล้วนำมาทำเป็นวัสดุผสมโดยการแทรกซึมด้วย

ผงทองแดง มีค่าการนำไฟฟ้าที่ดี จากการตรวจสอบสัณฐานวิทยาและการวิเคราะห์ธาตุจากเทคนิค กล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบใช้แสงและกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราดที่ต่อกับ เครื่องวิเคราะห์ธาตุเชิงพลังงานแสดงให้เห็นว่าโลหะทองแดงกระจายตัวแทรกซึมเข้าไปอยู่ใน รูพรุนของแบเรียมอิตเทรตเซอร์โคเนตเซรามิกตัวอย่างสม่ำเสมอและต่อเนื่อง ซึ่งผลที่ได้จาก โครงการพิเศษนี้สรุปได้ว่าสามารถเตรียมเมมเบรนวัสดุผสมแบเรียมอิตเทรตเซอร์โคเนต-ทองแดง เพื่อนำไปประยุกต์ใช้ในการแยกแก๊สไฮโดรเจน โดยวิธีการแทรกซึมโดยใช้สารตั้งต้นเป็น โลหะทองแดงได้

คำสำคัญ: แบเรียมอิตเทรตเซอร์โคเนต ทองแดง เมมเบรนแลกเปลี่ยนโปรตอน เมมเบรน วัสดุผสม และการแทรกซึม

Special Project Title	Preparation of $\text{BaZr}_{0.9}\text{Y}_{0.1}\text{O}_3$ -Cu composite membranes for hydrogen separation		
Name	Miss Patcharee	Chiangpha	
	Miss Rattanaporn	Amrarong	
	Miss Sasithorn	Sahawat	
Department	Chemistry		
Program	Industrial Chemistry		
Academic year	2013		
Special Project Advisor	Dr. Panpailin	Seeharaj	

ABSTRACT

At present, the demand of energy is increased. Hydrogen energy is an alternative energy because it is clean and high efficiency. Hydrogen gases can be produced by separation from gas mixtures using separation membranes made of proton conducting materials. This special project studied the synthesis of barium yttrate zirconate ($\text{BaZr}_{0.9}\text{Y}_{0.1}\text{O}_3$)-copper (Cu) composites membranes. Firstly, $\text{BaZr}_{0.9}\text{Y}_{0.1}\text{O}_3$ powders were prepared by solid state reaction method and calcined at 1400 °C for 10 hours to obtain pure substances. Then the $\text{BaZr}_{0.9}\text{Y}_{0.1}\text{O}_3$ powders were mixed with 1, 3, or 5 weight% of carbon for increasing porosity and 4 the mole% of zinc oxide for reducing sintering temperature and increasing density of the ceramic phase. After that the mixed powders were pressed into pellets and sintered in air at 1200, 1300 and 1400 °C for 10 hours. The $\text{BaZr}_{0.9}\text{Y}_{0.1}\text{O}_3$ ceramic were infiltrated with copper nitrate and copper powders followed by heating in air and nitrogen atmospheres at 600 °C for 1 hours for copper nitrate route and at 1100 °C for 1 hours for copper powders route. The results showed that $\text{BaZr}_{0.9}\text{Y}_{0.1}\text{O}_3$ -Cu membrane prepared from the $\text{BaZr}_{0.9}\text{Y}_{0.1}\text{O}_3$ powders mixed with 3 weight% of carbon and 4 mole% of zinc oxide and sintered at 1300 °C for 10 hours followed by infiltration of copper powders at 1100 °C for 1 hours had good electrical conductivity. SEM-EDS images showed the uniform distribution of copper phase in the $\text{BaZr}_{0.9}\text{Y}_{0.1}\text{O}_3$ ceramic. These results indicate that $\text{BaZr}_{0.9}\text{Y}_{0.1}\text{O}_3$ -Cu composite membrane can be prepared by infiltration with copper.

Keywords: Barium yttrate zirconate, hydrogen separation membranes, copper powders, composites membranes and infiltration

กิตติกรรมประกาศ

งานวิจัยนี้เป็นส่วนหนึ่งของการศึกษาวิชาโครงการพิเศษในหัวข้อเรื่องการสังเคราะห์เมมเบรนวัสดุผสมระหว่างแบเรียมอิตเทรตเซอร์โคเนตกับทองแดงเพื่อใช้สำหรับการแยกไฮโดรเจน (Preparation of $\text{BaZr}_{0.9}\text{Y}_{0.1}\text{O}_3\text{-Cu}$ composite membranes for hydrogen separation) โครงการพิเศษนี้จะไม่สามารถสำเร็จลุล่วงไปได้ด้วยดีหากไม่ได้รับการช่วยเหลือจากบุคคลดังต่อไปนี้

ทางผู้จัดทำขอขอบพระคุณ ดร.ปานไพลิน สีหาราช ที่ได้ให้ความรู้ คำแนะนำ ความช่วยเหลือ และตอบข้อสงสัย ตลอดจนให้ความห่วงใยในโครงการพิเศษนี้จนสำเร็จลุล่วง

ขอขอบพระคุณ ผศ.ดร.นราธิป วิทยากร และ ดร.ชวาลย์ ศรีวงษ์ ที่ได้คำแนะนำ และให้ความกรุณาเป็นคณะกรรมการในการตรวจสอบโครงการพิเศษนี้

ขอขอบคุณ เจ้าหน้าที่ ศูนย์เครื่องมือคณะวิทยาศาสตร์และศูนย์เครื่องมือจุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย ที่ให้ความช่วยเหลือในการเบิกเครื่องมือ อุปกรณ์ และอำนวยความสะดวกในการใช้เครื่องมือต่าง ๆ

ขอขอบคุณพี่เบส พี่ฝ้าย พี่พีท พี่น้อยหน้า พี่รี่ ที่ได้ความช่วยเหลือ คำปรึกษาตลอดจนกำลังใจในการทำโครงการพิเศษนี้

ขอขอบคุณเพื่อน ๆ แขนงวัสดุศาสตร์ ที่คอยช่วยเหลือและให้กำลังใจมาโดยตลอด

ขอขอบคุณพ่อและแม่ของผู้จัดทำที่เป็นกำลังใจและคอยห่วงใยอยู่เสมอ

ผู้จัดทำหวังเป็นอย่างยิ่งว่างานโครงการพิเศษนี้จะเป็นประโยชน์แก่ผู้ที่มีความสนใจในโครงการพิเศษนี้ หรือเพื่อใช้เป็นแนวทางในการศึกษาโครงการพิเศษที่เกี่ยวข้อง หากมีข้อผิดพลาดประการใดผู้จัดทำต้องขออภัยมา ณ ที่นี้ด้วย

พัชรี เชียงพา
รัตนภรณ์ อัมระรงค์
ศศิธร สหาวัตร์

สารบัญ

	หน้า
บทคัดย่อภาษาไทย	I
บทคัดย่อภาษาอังกฤษ	III
กิตติกรรมประกาศ	IV
สารบัญ	V
สารบัญตาราง	VII
สารบัญรูป	VIII

บทที่ 1 บทนำ

1.1 ความเป็นมาและความสำคัญของงานวิจัย	1
1.2 วัตถุประสงค์ของงานวิจัย	2
1.3 ขอบเขตของงานวิจัย	2
1.4 ขั้นตอนของการวิจัยและวิธีดำเนินงาน	2
1.5 ผลที่คาดว่าจะได้รับ	3

บทที่ 2 ทฤษฎีและงานวิจัยที่เกี่ยวข้อง

2.1 เทคโนโลยีไฮโดรเจน	4
2.2 โครงสร้างและสมบัติของวัสดุ	10
2.3 การสังเคราะห์วัสดุผสมระหว่างแบเรียมอิตเทรตเซอร์โคเนตและทองแดง	13

บทที่ 3 วิธีการดำเนินงานวิจัย

3.1 อุปกรณ์และเครื่องมือที่ใช้ในการทดลอง	26
3.2 สารเคมีที่ใช้ในการทดลอง	27
3.3 วิธีการทดลอง	27
3.4 การตรวจสอบโครงสร้างและสมบัติของวัสดุผสมวัสดุผสมระหว่างแบเรียมอิตเทรตเซอร์โคเนตกับทองแดง	38

สารบัญ (ต่อ)

หน้า

บทที่ 4 ผลการวิจัยและอภิปราย

- 4.1 การสังเคราะห์ผลึกแบเรียมอิตเทรตเซอร์โคเนตด้วยวิธีปฏิกิริยาสถานะของแข็ง 46
- 4.2 การเตรียมแบเรียมอิตเทรตเซอร์โคเนตที่มีรูพรุนแบบต่อเนื่อง 50
- 4.3 การเตรียมเมมเบรนวัสดุผสมแบเรียมอิตเทรตเซอร์โคเนต-ทองแดง 54

บทที่ 5 สรุปผลงานวิจัยและข้อเสนอแนะ

- 5.1 สรุปงานวิจัย 70
- 5.2 ข้อเสนอแนะ 71

เอกสารอ้างอิง 72

ภาคผนวก 75

สารบัญตาราง

ตาราง	หน้า
2.1 เปรียบเทียบการทำงานของเมมเบรนสำหรับแยกไฮโดรเจนที่ทำจากวัสดุชนิดต่าง ๆ	6
2.2 เปรียบเทียบความสามารถในการนำโปรตอนของวัสดุที่มีโครงสร้างพื้นฐานเป็น แบเรียมเซอร์โคเนต	9
2.3 แสดงความเข้มข้นของโปรตอน ความหนาแน่น ค่าแลตทิซพารามิเตอร์ ค่าหน่วยเซลล์ ค่าพลังงานกระตุ้น และค่าการนำไฟฟ้าของแบเรียมอิตเทรตเซอร์โคเนตที่มีการเจือธาตุ ที่ต่างกัน	16
3.1 แสดงปริมาณของแบเรียมอิตเทรตเซอร์โคเนต ซิงค์ออกไซด์ ร้อยละ 4 โดยโมล และ ผงถ่านคาร์บอน ในอัตราส่วนร้อยละ 1 3 และ 5 โดยน้ำหนัก ที่ใช้ในการทดลอง	32
3.2 แสดงปริมาณผงทองแดงที่ใช้โรยบนเม็บบเรียมอิตเทรตเซอร์โคเนตเซรามิกส์ที่มีรูพรุน	34
4.1 แสดงค่าแลตทิซพารามิเตอร์และขนาดของผลึกของแบเรียมอิตเทรตเซอร์โคเนต ที่สังเคราะห์ด้วยวิธีปฏิบัติวิทยาศาสตร์ของแข็ง	50
4.2 แสดงค่าความหนาแน่นรวม ร้อยละความหนาแน่น และร้อยละปริมาณรูพรุนเปิด ของเม็บบเรียมอิตเทรตเซอร์โคเนตเซรามิกส์ก่อนทำเป็นวัสดุผสมที่ใช้สารตั้งต้นเป็น คอปเปอร์ไนเตรตและเผาในบรรยากาศไนโตรเจน	52
4.3 แสดงค่าความหนาแน่นรวม ร้อยละความหนาแน่นและร้อยละปริมาณรูพรุนเปิด ของเม็บบเรียมอิตเทรตเซอร์โคเนตเซรามิกส์ที่ใช้สารตั้งต้นเป็นคอปเปอร์ไนเตรต	56
4.4 แสดงค่าความหนาแน่นรวม ร้อยละความหนาแน่นและร้อยละรูพรุนเปิดของเม็บบ เรียมอิตเทรตเซอร์โคเนตที่ใช้สารตั้งต้นเป็นผงทองแดง ที่เผาในอากาศ	60
4.5 แสดงค่าความหนาแน่นรวม ร้อยละความหนาแน่นและร้อยละรูพรุนเปิดของเม็บบ เรียมอิตเทรตเซอร์โคเนตที่ใช้สารตั้งต้นเป็นผงทองแดง ที่เผาในบรรยากาศไนโตรเจน	66

สารบัญรูป

รูปที่	หน้า
2.1 การปลดปล่อยแก๊สรีนอนกระจก (แสดงในรูปของคาร์บอน) จากยานพาหนะที่ใช้การสันดาปภายในด้วยน้ำมันเบนซินเปรียบเทียบกับยานพาหนะที่ใช้เซลล์เชื้อเพลิงเป็นแหล่งของพลังงาน	4
2.2 เซลล์เชื้อเพลิงแบบเมมเบรนแลกเปลี่ยนโปรตอนและปฏิกิริยาที่เกิดขึ้นที่ขั้วไฟฟ้า	5
2.3 แสดงกลไกการซึมผ่านของแก๊สไฮโดรเจนของเมมเบรนความหนาแน่นสูงโดยเมมเบรนโลหะจะเกิดการแพร่ของอะตอมไฮโดรเจน ส่วนเมมเบรนเซรามิกส์จะเกิดการแพร่ของไฮโดรเจนไอออน (โปรตอน)	7
2.4 แสดงความสามารถการซึมผ่านไฮโดรเจนในโลหะแต่ละชนิด	8
2.5 แสดงความสามารถในการนำโปรตอนของสารประกอบออกไซด์ที่มีโครงสร้างแบบเพอรอฟสไกต์	8
2.6 แสดงโครงสร้างแบบเพอรอฟสไกต์ของแบเรียมเซอร์โคเนต	11
2.7 แสดงโครงสร้างแบบ FCC ของทองแดง	12
2.8 แสดงรูปแบบการเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์ของแบเรียมอิตเทรตเซอร์โคเนต	14
2.9 แสดงรูปแบบการเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์ของ BZY10 บริสุทธิ์ และ BZY10 ที่ทำการเจือธาตุโลหะอื่นลงไป	15
2.10 ความสัมพันธ์ระหว่างโลหะออกไซด์กลุ่มธาตุทรานซิชันที่ใช้เป็นตัวช่วยในการเผาผนึกเทียบกับความหนาแน่นของแบเรียมอิตเทรตเซอร์โคเนต อุณหภูมิการเผา 1300 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 4 ชั่วโมง	17
2.11 แสดงรูปแบบการเลี้ยวเบนรังสีเอ็กซ์ของแบเรียมอิตเทรตเซอร์โคเนตที่ใช้โลหะออกไซด์กลุ่มธาตุทรานซิชันเป็นตัวช่วยในการเผาผนึกต่างกัน	17
2.12 แสดงความสัมพันธ์ระหว่างอุณหภูมิและความหนาแน่นของแบเรียมอิตเทรตเซอร์โคเนตที่ใช้ ZnO เป็นตัวช่วยในการเผาผนึกเปรียบเทียบกับแบเรียมอิตเทรตเซอร์โคเนตบริสุทธิ์	18
2.13 แสดงภาพถ่ายจากกล้องจุลทรรศน์แบบส่องกราดของวัสดุผสมนิกเกิลกับแบเรียมซีเลตอิตเทรต	19
2.14 แสดงการเปรียบเทียบความสามารถในการซึมผ่านของไฮโดรเจนของเมมเบรนวัสดุผสมนิกเกิลกับแบเรียมซีเลตอิตเทรตเซอร์โคเนตกับวัสดุผสมนิกเกิลกับแบเรียมซีเลตอิตเทรตที่มีความหนา 978 ไมโครเมตรในระบบร้อยละ 4 โดยปริมาตรของไฮโดรเจน	20

สารบัญญรูป (ต่อ)

รูปที่	หน้า
2.15 แสดงความสัมพันธ์ระหว่างอุณหภูมิกับการซึมผ่านไฮโดรเจนโดยเมมเบรนวัสดุผสมที่เกิดกับแบเรียมซีเลตอิตเทรตเซอร์โคเนตที่มีความหนา 266 ไมโครเมตร ในระบบที่ใช้แก๊สก่อนการแยกมีความความเข้มข้นร้อยละ 100 โดยปริมาตรของไฮโดรเจน	21
2.16 แสดงความสัมพันธ์ระหว่างอุณหภูมิกับการซึมผ่านของไฮโดรเจนโดยมีความหนาของเมมเบรนวัสดุผสมต่างกัน ในระบบร้อยละ 4 โดยปริมาตรของไฮโดรเจน	21
2.17 แสดงรูปแบบการเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์ของแคลเซียมอิตเทรตเซอร์โคเนต	22
2.18 แสดงรูปแบบการเลี้ยวเบนรังสีเอ็กซ์ของแบเรียมอิตเทรตเซอร์โคเนตที่เผาฟีนิกที่อุณหภูมิ 1500 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 5 ชั่วโมง	23
2.19 แสดงภาพถ่ายจากกล้องจุลทรรศน์แบบส่องกราด (SEM) โหมดภาพอิเล็กทรอนิกส์รอนสะท้อนกลับ (BE) และภาพถ่ายรังสีเอ็กซ์แบบ EDS จากภาพตัดขวางของวัสดุผสมระหว่างเซรามิกส์แกโดลิเนียมที่เจือซีเรียมและโลหะเงินผสมกับร้อยละ 6 โดยโมลคอปเปอร์ออกไซด์	25
3.1 แสดงขั้นตอนกระบวนการสังเคราะห์ผงผลึกแบเรียมอิตเทรตเซอร์โคเนต	29
3.2 แสดงขั้นตอนกระบวนการเตรียมแบเรียมอิตเทรตเซอร์โคเนตเซรามิกส์ที่มีรูพรุน	31
3.3 แสดงขั้นตอนกระบวนการเตรียมเมมเบรนวัสดุผสมแบเรียมอิตเทรตเซอร์โคเนตกับทองแดงโดยใช้คอปเปอร์ไนเตรด	35
3.4 แสดงขั้นตอนกระบวนการเตรียมเมมเบรนวัสดุผสมแบเรียมอิตเทรตเซอร์โคเนตกับทองแดงโดยใช้ผงทองแดง	35
3.5 แสดงหลักการทำงานของเครื่องฟูเรียรทรานส์ฟอร์มอินฟราเรดสเปกโตรมิเตอร์	37
3.6 แสดงการเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์ ตามทฤษฎี Bragg's Law	37
3.7 แสดงการปล่อยรังสีเอ็กซ์	39
3.8 แสดงการทำงานของกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด	40
3.9 แสดงการทำงานของเครื่องรามานสเปกโตรมิเตอร์	41
3.10 แสดงกระบวนการกระเจิงแสงในเทคนิครามานสเปกโตรสโกปี	42
3.11 แสดงการแสดงผลภาพถ่ายผ่านกล้องดิจิทัล	44
3.12 แสดงการทำงานของมัลติมิเตอร์แบบเข็มและแบบตัวเลข	45
4.1 แสดงผลจากวิเคราะห์ด้วยเครื่องฟูเรียรทรานส์ฟอร์มอินฟราเรดสเปกโตรมิเตอร์ของแบเรียมอิตเทรตเซอร์โคเนตที่สังเคราะห์ด้วยวิธีปฏิบัติกิจวิธานะของแข็ง	47

สารบัญรูป (ต่อ)

รูปที่	หน้า	
4.2	แสดงผลการวิเคราะห์ด้วยเทคนิครามานสเปกโตรสโคปีของแบเรียมอิตเทรตเซอร์โคเนต	48
4.3	แสดงผลการวิเคราะห์ด้วยเทคนิคการเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์ของแบเรียมอิตเทรตเซอร์โคเนต	49
4.4	แสดงเม็ดตัวอย่างแบเรียมอิตเทรตเซอร์โคเนตเซรามิกส์ที่เตรียมจากผงผลึกที่เติมผงถ่านคาร์บอนร้อยละ 1 3 และ 5 โดยน้ำหนักและซิงค์ออกไซด์ร้อยละ 4 โดยโมล ที่ทำการเผาผนึกที่อุณหภูมิต่าง ๆ	51
4.5	แสดงค่าร้อยละความหนาแน่นของแบเรียมอิตเทรตเซอร์โคเนตเซรามิกส์ที่เตรียมจากผงผลึกที่บดผสมกับผงถ่านคาร์บอนร้อยละ 1 3 และ 5 โดยน้ำหนัก ที่ใช้สารตั้งต้นเป็นคอปเปอร์ไนเตรตและเผาในบรรยากาศไนโตรเจน	53
4.6	แสดงค่าร้อยละปริมาณรูพรุนเปิดของแบเรียมอิตเทรตเซอร์โคเนตเซรามิกส์ที่เตรียมจากผงผลึกที่บดผสมกับผงถ่านคาร์บอนร้อยละ 1 3 และ 5 โดยน้ำหนัก ที่ใช้สารตั้งต้นเป็นคอปเปอร์ไนเตรตและเผาในบรรยากาศไนโตรเจน	53
4.7	แสดงเม็ดตัวอย่างวัสดุผสมแบเรียมอิตเทรตเซอร์โคเนต-ทองแดงที่สารตั้งต้นเป็นคอปเปอร์ไนเตรต	55
4.8	แสดงค่าร้อยละความหนาแน่นของแบเรียมอิตเทรตเซอร์โคเนตเซรามิกส์ที่เตรียมจากผงผลึกที่บดผสมกับผงถ่านคาร์บอนร้อยละ 1 3 และ 5 โดยน้ำหนัก ที่ใช้สารตั้งต้นเป็นคอปเปอร์ไนเตรต	57
4.9	แสดงค่าร้อยละปริมาณรูพรุนเปิดของแบเรียมอิตเทรตเซอร์โคเนตเซรามิกส์ที่เตรียมจากผงผลึกที่บดผสมกับผงถ่านคาร์บอนร้อยละ 1 3 และ 5 โดยน้ำหนัก ที่ใช้สารตั้งต้นเป็นคอปเปอร์ไนเตรต	57
4.10	แสดงภาพถ่ายกล้องจุลทรรศน์โดยใช้แสง (OM) ของเม็ดวัสดุผสมแบเรียมอิตเทรตเซอร์โคเนต-ทองแดงที่สารตั้งต้นเป็นคอปเปอร์ไนเตรต	58
4.11	แสดงเม็ดตัวอย่างวัสดุผสมแบเรียมอิตเทรตเซอร์โคเนต-ทองแดงที่สารตั้งต้นเป็นผงทองแดงและเผาในอากาศ	59
4.12	แสดงค่าร้อยละความหนาแน่นของเมมเบรนวัสดุผสมแบเรียมอิตเทรตเซอร์โคเนตก่อนและหลังแทรกซึมโดยใช้ผงทองแดงที่เผาในอากาศ	61
4.13	แสดงค่าร้อยละปริมาณรูพรุนเปิดของเมมเบรนวัสดุผสมแบเรียมอิตเทรตเซอร์โคเนตก่อนและหลังแทรกซึมโดยใช้ผงทองแดงที่เผาในอากาศ	61

สารบัญรูป (ต่อ)

รูปที่	หน้า
4.14 แสดงภาพถ่ายกล้องจุลทรรศน์โดยใช้แสง (OM) ของเม็ดวัสดุผสมแบบเรียมอิตเทรต เซอร์โคเนต-ทองแดงที่สารตั้งต้นเป็นผงทองแดง	62
4.15 แสดงภาพถ่ายของเมมเบรนวัสดุผสมสถานะ 1 %C-4 %ZnO-1300 °C ที่เผาในอากาศ	63
4.16 แสดงภาพถ่ายของเมมเบรนวัสดุผสมสถานะ 3 %C-4 %ZnO-1300 °C ที่เผาในอากาศ	64
4.17 แสดงภาพของเม็ดวัสดุผสมแบบเรียมอิตเทรตเซอร์โคเนต-ทองแดงที่สารตั้งต้นเป็นผงทองแดงที่เผาในบรรยากาศไนโตรเจน	65
4.18 แสดงค่าร้อยละความหนาแน่นของเมมเบรนวัสดุผสมแบบเรียมอิตเทรตเซอร์โคเนต ก่อนและหลังการแทรกซึมด้วยผงทองแดงที่เผาในบรรยากาศไนโตรเจน	66
4.19 แสดงค่าร้อยละปริมาตรรูพรุนเปิดของเมมเบรนวัสดุผสมแบบเรียมอิตเทรตเซอร์โคเนต ก่อนและหลังการแทรกซึมด้วยผงทองแดงที่เผาในบรรยากาศไนโตรเจน	67
4.20 แสดงภาพถ่ายกล้องจุลทรรศน์โดยใช้แสง (OM) ของเม็ดวัสดุผสมแบบเรียมอิตเทรต เซอร์โคเนต-ทองแดงที่สารตั้งต้นเป็นผงทองแดงที่เผาในบรรยากาศไนโตรเจน	67
4.21 แสดงภาพถ่ายของเมมเบรนวัสดุผสมสถานะ 3 %C-4 %ZnO-1300 °C ที่เผาในบรรยากาศไนโตรเจน	68

บทที่ 1

บทนำ

1.1 ความเป็นมาของโครงการพิเศษ

ในปัจจุบันมีความต้องการใช้พลังงานเพิ่มมากขึ้น ดังนั้นการหาแหล่งพลังงานทดแทนเพื่อเป็นแหล่งพลังงานใหม่จึงมีความสำคัญเป็นอย่างมาก พลังงานจากไฮโดรเจน (Hydrogen, H₂) เป็นอีกทางเลือกหนึ่งที่สามารถนำมาใช้เป็นพลังงานทดแทนพลังงานดั้งเดิมได้ เนื่องจากไฮโดรเจนเป็นเชื้อเพลิงสำหรับการเผาไหม้ที่มีประสิทธิภาพสูง สะอาด และเป็นมิตรกับสิ่งแวดล้อม ทั้งนี้เนื่องจากเมื่อไฮโดรเจนเกิดการเผาไหม้กับแก๊สออกซิเจนจะได้เพียงไอน้ำเป็นผลพลอยได้เท่านั้น ซึ่งแตกต่างจากเชื้อเพลิงอื่น ๆ ที่ให้เกิดคาร์บอน ไดออกไซด์เป็นผลพลอยได้ซึ่งก่อให้เกิดแก๊สเรือนกระจก (Greenhouse gas) ส่งผลกระทบโดยตรงต่อการทำให้โลกร้อนขึ้น (Global warming) ด้วยเหตุนี้แก๊สไฮโดรเจนจึงได้รับการคาดหมายและยอมรับว่าจะเป็แหล่งของพลังงานเชื้อเพลิงที่สำคัญอย่างมากในอนาคต เชื้อเพลิงแก๊สไฮโดรเจนถูกนำไปใช้ในการผลิตกระแสไฟฟ้าโดยป้อนเข้าเซลล์เชื้อเพลิง (Fuel cells) เพื่อให้พลังงานกับอุปกรณ์อิเล็กทรอนิกส์ รถไฟฟ้า หรือใช้ในการขับเคลื่อนยานอวกาศ และมีศักยภาพที่จะถูกผลิตในเชิงพาณิชย์เพื่อใช้กับการขนส่งทั้งภาคพื้นดินและทางอากาศต่อไปได้ [1] ซึ่งแก๊สไฮโดรเจนสามารถผลิตได้จากการแยกออกจากแก๊สผสม โดยการใช้เยื่อเลือกผ่านเซรามิกส์ (Separation membranes) ที่ทำจากวัสดุควานาโปรตอน (Proton conducting materials) ที่มีความสามารถในการแยกโปรตอนออกจากแก๊สผสมได้ จากการศึกษาพบว่าสารประกอบโลหะออกไซด์ที่เหมาะสมในการใช้เป็นวัสดุควานาโปรตอน คือ สารประกอบจำพวกเพอโรฟสไกต์ (Perovskite) ดังนั้นโครงการพิเศษนี้จึงได้ทำการศึกษาการสังเคราะห์วัสดุผสมแบบเรียมอิตเทรตเซอร์โคเนต (BaZr_{0.9}Y_{0.1}O₃, BYZ) ที่มีการเติมทองแดง (Copper, Cu) เพื่อเพิ่มประสิทธิภาพในการนำโปรตอนให้มีประสิทธิภาพมากขึ้น โดยการสังเคราะห์แบบเรียมอิตเทรตเซอร์โคเนตจะใช้วิธีการเตรียมโดยวิธีปฏิกิริยาสถานะของแข็ง (Solid state reaction) เนื่องจากเป็นวิธีที่เตรียมได้ง่าย โดยเริ่มจากการนำสารตั้งต้นที่อยู่ในสถานะของแข็งตามปริมาณที่ต้องการมาบดคลุกเคล้าจนเป็นเนื้อเดียวกันซึ่งอาจใช้เครื่องเขย่าหรือเครื่องบด จากนั้นนำไปอบให้แห้ง แล้วเผาที่อุณหภูมิและเวลาที่เหมาะสมเพื่อให้ได้สารที่มีโครงสร้างที่บริสุทธิ์ จากนั้นจะนำแบเรียมอิตเทรตเซอร์โคเนตที่ได้ไปผสมกับคาร์บอน (Carbon) เพื่อเพิ่มความเป็นรูพรุนโดยให้มีรูพรุนแบบต่อเนื่อง และซิงค์ออกไซด์ (ZnO) เพื่อช่วยในการเผาผนึก (Sintering aids) และทำให้มีความหนาแน่นมากขึ้น แล้วทำการอัดขึ้นรูปและเผาผนึก โดยให้มีรูพรุนแบบต่อเนื่องอยู่เล็กน้อย แล้วนำแบเรียมอิตเทรตเซอร์โคเนตเซรามิกส์ไปทำให้เกิดเป็นวัสดุผสมกับทองแดงโดยวิธีการแทรกซึม (Infiltration)

1.2 วัตถุประสงค์ของโครงการ

1.2.1 เพื่อศึกษาและสังเคราะห์แบเรียมอิตเทรตเซอร์โคเนต ($\text{BaY}_{0.1}\text{Zr}_{0.9}\text{O}_3$, BYZ) ที่มีความบริสุทธิ์ด้วยวิธีปฏิบัติการสถานะของแข็ง

1.2.2 เพื่อศึกษาผลการเติมคาร์บอนเพื่อให้เกิดรูพรุนที่กระจายตัวอย่างสม่ำเสมอและต่อเนื่อง และศึกษาผลของอุณหภูมิการเผาผนึกเมื่อเติมซิงค์ออกไซด์ปริมาณร้อยละ 4 โดยโมลและอุณหภูมิการเผาผนึกที่มีต่อความหนาแน่นของแบเรียมอิตเทรตเซอร์โคเนตเซรามิกส์

1.2.3 เพื่อศึกษาการเตรียมวัสดุผสมระหว่างแบเรียมอิตเทรตเซอร์โคเนตกับทองแดงโดยการใส่สารตั้งต้นในรูปของคอปเปอร์ไนเตรต ($\text{Copper nitrate, Cu(NO}_3)_2$) หรือผงทองแดง (Copper powders)

1.3 ขอบเขตของโครงการ

1.3.1 ศึกษาและสังเคราะห์แบเรียมอิตเทรตเซอร์โคเนตที่มีความบริสุทธิ์ด้วยวิธีปฏิบัติการสถานะของแข็ง

1.3.2 เพื่อศึกษาผลการเติมคาร์บอนเพื่อให้เกิดรูพรุนที่กระจายตัวอย่างสม่ำเสมอและต่อเนื่อง และศึกษาผลของอุณหภูมิการเผาผนึกเมื่อเติมซิงค์ออกไซด์ปริมาณร้อยละ 4 โดยโมลและอุณหภูมิการเผาผนึกที่มีต่อความหนาแน่นของแบเรียมอิตเทรตเซอร์โคเนตเซรามิกส์

1.3.3 ศึกษาการเตรียมเมมเบรนวัสดุผสมระหว่างแบเรียมอิตเทรตเซอร์โคเนตกับทองแดงโดยการใส่สารตั้งต้นในรูปของคอปเปอร์ไนเตรตหรือผงทองแดง

1.4 ขั้นตอนของการวิจัยและวิธีดำเนินงาน

1.4.1 ศึกษาค้นคว้าข้อมูลและทบทวนเอกสารทางวิชาการที่เกี่ยวข้อง

1.4.2 จัดเตรียมวัสดุ อุปกรณ์ และสารเคมี

1.4.3 สังเคราะห์ผงผลึกแบเรียมอิตเทรตเซอร์โคเนตโดยวิธีปฏิบัติการสถานะของแข็ง

1.4.4 ทำการเติมซิงค์ออกไซด์และผงคาร์บอนลงไปแบเรียมอิตเทรตเซอร์โคเนตแล้วนำไปเผาผนึกขึ้นรูปเป็นเซรามิกส์

1.4.5 ทำการเตรียมเมมเบรนวัสดุผสมระหว่างทองแดงและแบเรียมอิตเทรตเซอร์โคเนตโดยวิธีการแทรกซึม (Infiltration) โดยใช้สารตั้งต้นในรูปของคอปเปอร์ไนเตรตหรือผงทองแดงแทรกซึมลงไปแบเรียมอิตเทรตเซอร์โคเนต

1.4.6 ตรวจสอบโครงสร้างโมเลกุลด้วยเครื่องฟูเรียร์ทรานส์ฟอร์มอินฟราเรดสเปกโตรมิเตอร์ (Fourier transform infrared spectrometer, FT-IR spectrometer) และรามานสเปกโตรมิเตอร์ (Raman spectrometer)

1.4.7 ตรวจสอบโครงสร้างผลึกด้วยเทคนิคการเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์ (X-ray diffractometer, XRD)

1.4.8 ตรวจสอบความหนาแน่นและปริมาตรรูพรุนด้วยหลักการของอาร์คิมิดีส (Archimedes)

1.4.9 ตรวจสอบการนำไฟฟ้าด้วยเครื่องมือวัดมิติเตอร์

1.4.10 ตรวจสอบพื้นฐานวิทยาโครงสร้างผลึก ด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราดที่ต่อกับเครื่องมือวิเคราะห์ธาตุเชิงพลังงาน (Scanning electron microscopy with energy dispersive spectrometer, SEM-EDS)

1.5 ผลที่คาดว่าจะได้รับ

1.5.1 สามารถเข้าใจถึงหลักการและวิธีการสังเคราะห์แบเรียมอิตเทรตเซอร์โคเนตด้วยวิธีปฏิกิริยาสถานะของแข็ง

1.5.2 สามารถสังเคราะห์ผงผลึกแบเรียมอิตเทรตเซอร์โคเนตที่มีความบริสุทธิ์ด้วยวิธีการปฏิกิริยาสถานะของแข็ง

1.5.3 สามารถเข้าใจถึงผลของการเติมคาร์บอนและซิงค์ออกไซด์ที่มีต่อปริมาตรรูพรุนและความหนาแน่นของแบเรียมอิตเทรตเซอร์โคเนตเซรามิกส์

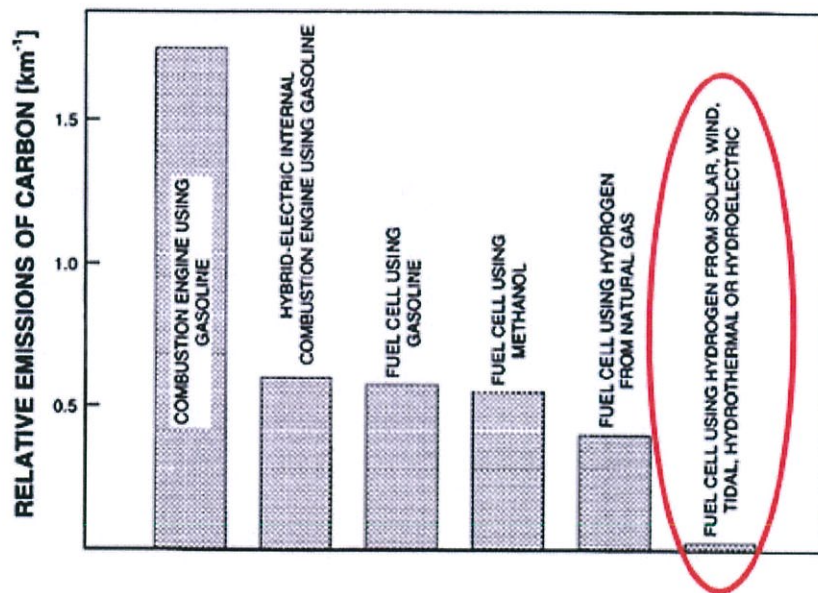
1.5.4 สามารถเข้าใจถึงวิธีการเตรียมเมมเบรนวัสดุผสมระหว่างทองแดงกับแบเรียมอิตเทรตเซอร์โคเนตโดยใช้สารตั้งต้นในรูปของคอปเปอร์ไนเตรตหรือผงทองแดง

บทที่ 2

ทฤษฎีและหลักการ

2.1 เทคโนโลยีไฮโดรเจน

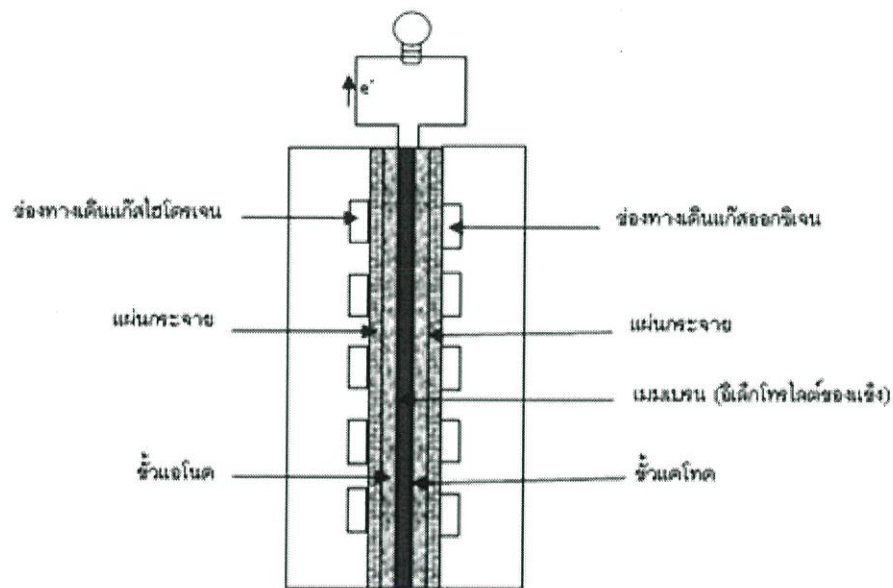
แก๊สไฮโดรเจนถือได้ว่าเป็นเชื้อเพลิงอนาคต เนื่องจากเป็นเชื้อเพลิงสะอาดที่ไม่ส่งผลกระทบต่อสิ่งแวดล้อม โดยเมื่อเกิดการเผาไหม้กับแก๊สออกซิเจนจะมีเพียงไอน้ำเป็นผลพลอยได้ ซึ่งแตกต่างจากการเผาไหม้เชื้อเพลิงอื่นๆ เช่น เชื้อเพลิงจากซากดึกดำบรรพ์(Fossil fuel) ที่ให้แก๊สคาร์บอนไดออกไซด์เป็นผลพลอยได้ รูปที่ 2.1 แสดงการปลดปล่อยแก๊สเรือนกระจก (แสดงในรูปของคาร์บอน) จากยานพาหนะที่ใช้การสันดาปภายในด้วยน้ำมันเบนซินเปรียบเทียบกับยานพาหนะที่ใช้เซลล์เชื้อเพลิง(Fuel cells) เป็นแหล่งของพลังงาน[1]



รูปที่ 2.1 การปลดปล่อยแก๊สเรือนกระจก (แสดงในรูปของคาร์บอน) จากยานพาหนะที่ใช้การสันดาปภายในด้วยน้ำมันเบนซินเปรียบเทียบกับยานพาหนะที่ใช้เซลล์เชื้อเพลิงเป็นแหล่งของพลังงาน[1]

โดยการเปลี่ยนรูปเชื้อเพลิงไฮโดรเจนเป็นพลังงานความร้อนหรือพลังงานไฟฟ้าสามารถทำได้โดยการใช้เซลล์เชื้อเพลิงแบบเมมเบรนแลกเปลี่ยน โปรตอน ซึ่งเซลล์เชื้อเพลิงชนิดนี้ประกอบด้วยไปั่วไฟฟ้าสองขั้ว คือ ขั้วแอโนดและขั้วแคโทด โดยมีอิเล็กโทรไลต์ทำหน้าที่เป็น

สะพานเชื่อมให้อิออนที่เกิดขึ้นจากปฏิกิริยาเคมีไฟฟ้าสามารถเดินทางข้ามจากขั้วหนึ่งไปยังอีกขั้วไฟฟ้าหนึ่งได้สำหรับเซลล์เชื้อเพลิงชนิดนี้ อิเล็กโทรไลต์เป็นพอลิเมอร์หรือเซรามิกส์เมมเบรนที่ยอมให้โปรตอน (H^+) ข้ามผ่านไปได้ โดยเซลล์เชื้อเพลิงจะประกอบส่วนของเมมเบรนแลกเปลี่ยนโปรตรอนเข้ากับขั้วไฟฟ้า (Membrane electrode assembly, MEA) ซึ่งเป็นการนำขั้วไฟฟ้าแอโนดและแคโทดมาประกบกัน โดยมีเมมเบรนแลกเปลี่ยนโปรตรอนแทรกอยู่ระหว่างกลางขั้วไฟฟ้าทั้งสองด้านที่มีตัวเร่งปฏิกิริยาเคมีไฟฟ้าในปริมาณที่เหมาะสมบนขั้วไฟฟ้า [2] รูปที่ 2.2 แสดงเซลล์เชื้อเพลิงแบบเมมเบรนแลกเปลี่ยนโปรตรอนและปฏิกิริยาที่เกิดขึ้นที่ขั้วไฟฟ้า



ปฏิกิริยาที่ขั้วบวก (Cathode) : $2H_2 + 2O^{2-} \rightarrow 2H_2O + 4e^-$ สมการที่ 2.1

ปฏิกิริยาที่ขั้วลบ (Anode) : $O_2 + 4e^- \rightarrow 2O^{2-}$ สมการที่ 2.2

ปฏิกิริยารวม: $2H_2 + O_2 \rightarrow 2H_2O$ สมการที่ 2.3

รูปที่ 2.2 เซลล์เชื้อเพลิงแบบเมมเบรนแลกเปลี่ยนโปรตรอนและปฏิกิริยาที่เกิดขึ้นที่ขั้วไฟฟ้า [2]

2.1.1 การผลิตไฮโดรเจน

การผลิตไฮโดรเจน เป็นกระบวนการสร้างหรือแยกไฮโดรเจนจากปฏิกิริยาเคมีหรือสารเคมีอื่น โดยเทคโนโลยีการผลิตที่ใช้กันอย่างแพร่หลายในปัจจุบันคือ การนำสารไฮโดรคาร์บอนมาทำการเปลี่ยนแปลงโครงสร้างโมเลกุลด้วยไอน้ำ (Steam reforming) นอกจากนั้นก็ยังมีการแยกสลายสารที่อยู่ในสถานะของเหลวด้วยไฟฟ้า (Electrolysis) และการแยกสลายสารด้วยความร้อน (Thermolysis) โดยในปัจจุบันได้มีการพัฒนาเยื่อเลือกผ่านไฮโดรเจน (Hydrogen separation membrane) ซึ่งเป็นเมมเบรนที่ใช้แยกไฮโดรเจนที่มีศักยภาพในการผลิตไฮโดรเจนสูง[3]

แยกไฮโดรเจนจากแก๊สอื่น ๆ คือเทคนิคความดันแกว่งการดูดซับ (Pressure swing adsorption, PSA) และการกลั่นแช่แข็ง (Cryogenic distillation) เนื่องจากการแยกด้วยเยื่อเลือกผ่าน (Membrane separation) นั้นสามารถผลิตไฮโดรเจนที่มีความบริสุทธิ์สูง และใช้พลังงานน้อยกว่าสองเทคนิคที่กล่าวมา[4]

ตารางที่ 2.1 เปรียบเทียบการทำงานของเมมเบรนสำหรับแยกไฮโดรเจนที่ทำจากวัสดุชนิดต่างๆ[3]

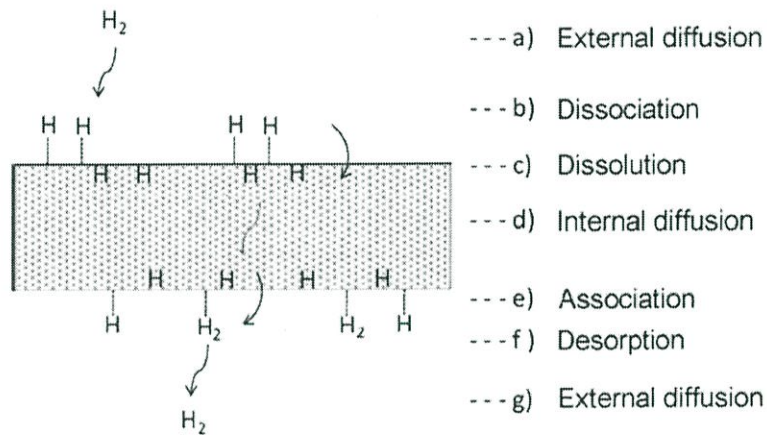
	Dense Polymer	Microporous Ceramic	Dense Ceramic	Porous Carbon	Dense Metallic
Temperature Range	<100°C	200°–600°C	600°–900°C	500°–900°C	300°–600°C
H ₂ Selectivity	Low	Moderate	Very high	Low	Very high
H ₂ Flux	Low	High	Moderate	Moderate	High
Known Poisoning Issues	HCl, SO ₂ , CO ₂		H ₂ S	Strong vapors, organics	H ₂ S, HCl, CO
Example Materials	Polymers	Silica, alumina, zirconia, titania, zeolites	SrCeO _{3-δ} , BaCeO _{3-δ}	Carbon	Palladium alloys, Pd–Cu, Pd–Au
Transport Mechanism	Solution/diffusion	Molecular sieving	Solution/diffusion	Surface diffusion, molecular sieving	Solution/diffusion

2.1.1.1 เมมเบรนสำหรับแยกแก๊สไฮโดรเจน

เยื่อเลือกผ่านไฮโดรเจนสามารถแบ่งออกได้ตามชนิดของวัสดุที่นำมาใช้ทำเป็นเมมเบรนออกเป็น 4 ประเภท คือพอลิเมอร์ โลหะคาร์บอนและเซรามิกส์นอกจากนี้ยังสามารถแบ่งตามลักษณะกายภาพออกเป็นเมมเบรนที่มีรูพรุน (Porous membranes) และไม่มีรูพรุน (Dense membranes) โดยเมมเบรนที่มีรูพรุนมีเส้นผ่านศูนย์กลางของรูพรุนน้อยกว่า 2 นาโนเมตรเรียกว่าเมมเบรนอนินทรีย์ที่มีรูพรุนขนาดไมโคร (Microporous inorganic membrane) ซึ่งสามารถประกอบขึ้นจากเมมเบรนเซรามิกส์ที่เป็นอสัณฐาน (Amorphous) และผลึก (Crystalline) ส่วนเมมเบรนวัสดุอนินทรีย์ที่มีความหนาแน่นสูงโดยทั่วไปสามารถเตรียมได้จากเซรามิกส์ที่เป็นผลึกและโลหะ

เมมเบรนความหนาแน่นสูงสามารถใช้ในการผลิตไฮโดรเจนที่มีความบริสุทธิ์สูง กลไกการแยกไฮโดรเจนของเมมเบรนแบบความหนาแน่นสูง คือใช้การละลายร่วมกับการแพร่ (Solution/Diffusion) มีขั้นตอนดังแสดงในรูปที่ 2.3 คือ a). จะเกิดการแพร่ของโมเลกุลไฮโดรเจนบน

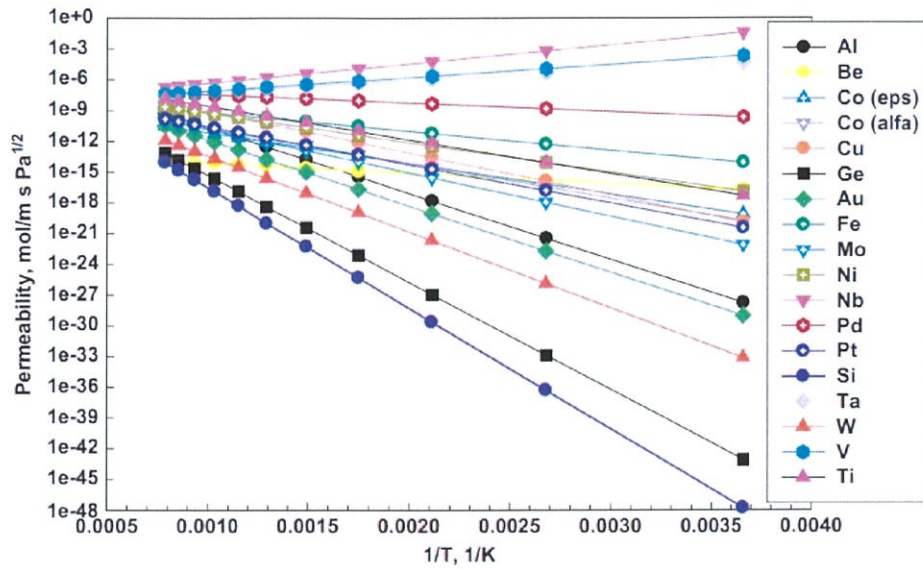
บนพื้นผิวของเมมเบรนโลหะ b). เกิดการแตกตัวของโมเลกุลไฮโดรเจนที่ผิวเมมเบรน c). เกิดการละลายของอะตอมไฮโดรเจนในกรณีของเมมเบรนโลหะหรือไฮโดรเจนไอออน (โปรตอน) ในกรณีของเมมเบรนเซรามิกส์เข้าไปในเมมเบรน d). เกิดการแพร่ของอะตอมไฮโดรเจนหรือไฮโดรเจนไอออนภายในเมมเบรน e). เกิดการรวมตัวกันของอะตอมไฮโดรเจนหรือไฮโดรเจนไอออน เช่น โมเลกุลของไฮโดรเจนที่ผิวเมมเบรนภายในอีกด้านของเมมเบรน f). โมเลกุลของไฮโดรเจนจะเคลื่อนที่ออกจากผิวเมมเบรน g). เกิดการแพร่ของโมเลกุลไฮโดรเจนออกจากผิวเมมเบรน [5]



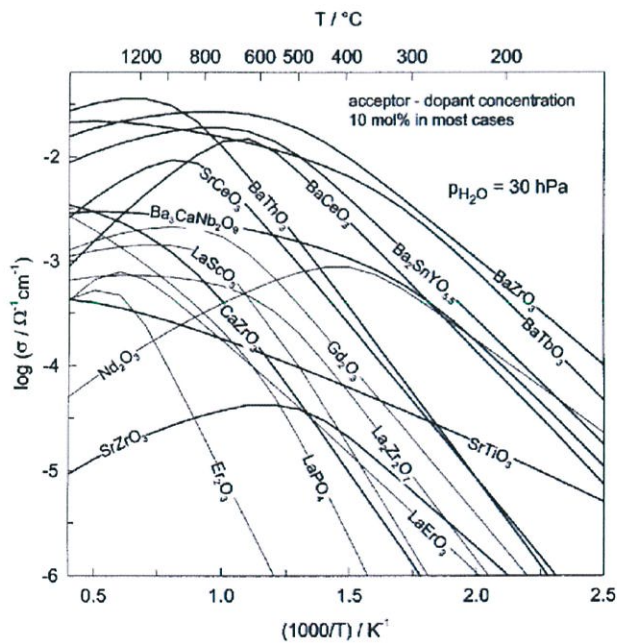
รูปที่ 2.3 แสดงกลไกการซึมผ่านของแก๊สไฮโดรเจนของเมมเบรนความหนาแน่นสูงโดยเมมเบรนโลหะจะเกิดการแพร่ของอะตอมไฮโดรเจน ส่วนเมมเบรนเซรามิกส์จะเกิดการแพร่ของไฮโดรเจนไอออน (โปรตอน) [5]

วัสดุเมมเบรนโลหะที่มีความหนาแน่นสูงที่ใช้ในการแยกไฮโดรเจนให้ได้ความบริสุทธิ์สูงนั้น ส่วนใหญ่จะใช้พลาตตินัมหรือโลหะผสมพลาตตินัม เนื่องจากเมื่อเปรียบเทียบกับโลหะชนิดอื่น ๆ แล้วพลาตตินัมมีข้อดีคือ จะไม่เกิดชั้นของออกไซด์ที่ผิวที่ทำให้ประสิทธิภาพการส่งผ่านไฮโดรเจนลดลง แต่ปัญหาที่สำคัญมากของการใช้เมมเบรนที่เป็นพลาตตินัมบริสุทธิ์ คือ เกิดการกักตัวของไฮโดรเจนในโลหะพลาตตินัมที่อุณหภูมิต่ำกว่า 300 องศาเซลเซียส และที่ความดันต่ำกว่า 2 เมกะปาสคาล เนื่องจากการเปลี่ยนวัฏภาคจากวัฏภาคแอลฟา (Alpha, α) ไปเป็นวัฏภาคเบต้า (Beta, β) เป็นผลทำให้เกิดความเครียด จากกรณีดังกล่าวทำให้พลาตตินัมเมมเบรนเกิดความเปราะเนื่องจากไฮโดรเจน (Hydrogen embrittlement) และนอกจากนี้สารประกอบซัลเฟอร์ คาร์บอนมอนอกไซด์ น้ำ คลอรีน คาร์บอน ไฮโดรคาร์บอนไม่อิ่มตัว ยังเป็นปัญหาสำคัญที่ทำให้พื้นผิวของพลาตตินัมถูกทำลาย เพื่อเป็นการหลีกเลี่ยงการแตกเปราะเนื่องจากไฮโดรเจนจึงได้พัฒนาเมมเบรนโลหะพลาตตินัมให้มีขนาดเกรนอยู่ในระดับนาโน หรือทำการผสมพลาตตินัมกับโลหะตัวอื่น ซึ่งประกอบด้วยเงิน (Silver, Ag) ทองแดง (Copper, Cu) เหล็ก (Iron, Fe) นิกเกิล (Nickel, Ni)

Pt) หรืออิตเทรียม (Yttrium, Y) [5] โดยค่าการซึมผ่าน (Permeability) ของไฮโดรเจนในโลหะชนิดต่างๆ แสดงดังรูปที่ 2.4



รูปที่ 2.4 แสดงความสามารถการซึมผ่านไฮโดรเจนในโลหะแต่ละชนิด[5]



รูปที่ 2.5 แสดงความสามารถในการนำโปรตอนของสารประกอบออกไซด์ที่มีโครงสร้างแบบเพอโรฟสไกต์[6]

สำหรับเมมเบรนที่ทำจากวัสดุเซรามิกส์ที่เป็นตัวนำโปรตอนสามารถทำได้จากวัสดุตัวนำโปรตอนชนิดต่าง ๆ โดยที่นิยมใช้กันมากคือ สารประกอบออกไซด์ที่มีโครงสร้างแบบเพอโรฟสไกต์ รูปที่ 2.5 จะเห็นได้ว่า แบเรียมเซอร์โคเนต (BaZrO_3) มีความสามารถในการนำโปรตอนสูงในช่วงอุณหภูมิต่าง ๆ เมื่อมีการเจือยิตเรียม (Y) ลงในแบเรียมเซอร์โคเนตจะแสดงความสามารถในการนำโปรตอนได้ดังแสดงในตารางที่ 2.2

เมื่อเปรียบเทียบวัสดุเซรามิกส์ที่มีสมบัติการนำโปรตอนชนิดต่าง ๆ พบว่า วัสดุแบเรียมอิตเทรตเซอร์โคเนต ($\text{BaY}_{0.1}\text{Zr}_{0.9}\text{O}_3$; BYZ) มีข้อดี คือ เป็นวัสดุเซรามิกส์ที่สามารถทนความร้อนสูงได้ดี มีค่าการนำโปรตอนสูง และทนต่อแก๊สที่มีความเป็นกรดได้ดี ทำให้สามารถนำไปประยุกต์ใช้ในการส่งผ่านโปรตอนในงานต่าง ๆ ได้ดี โดยมีงานวิจัยของ Chendong [8] พบว่า การนำข้อดีของวัสดุเซรามิกส์และโลหะมาผสมกันเพื่อทำเป็นเมมเบรนแยกแก๊สไฮโดรเจนสามารถเพิ่มประสิทธิภาพของการแยกแก๊สไฮโดรเจนได้ โดยเมมเบรนที่ทำจากวัสดุผสมระหว่างนิกเกิลกับแบเรียมซีเลตอิตเทรตเซอร์โคเนต ($\text{Ni-Ba}(\text{Zr}_{0.1}\text{Ce}_{0.7}\text{Y}_{0.2})\text{O}_3$, Ni-BZCY7) ที่ทำการเติมนิกเกิลร้อยละ 40 โดยปริมาตรจะให้ค่าการซึมผ่านสูงที่สุดถึง 0.805 ลูกบาศก์เซนติเมตรต่อนาที่-ตารางเซนติเมตรที่อุณหภูมิ 900 องศาเซลเซียส

ตารางที่ 2.2 เปรียบเทียบความสามารถในการนำโปรตอนของวัสดุที่มีโครงสร้างพื้นฐานเป็นแบเรียมเซอร์โคเนต [7]

Composition	Sintering conditions	Conductivity (bulk or total) ^a	Conductivity measurement conditions	Ref.
$\text{BaZr}_{0.95}\text{In}_{0.05}\text{O}_{3-x}$	1500–1650 °C for 10 h in air	1.2×10^{-4} S/cm (total) at 600 °C	H_2 (wet)	4
$\text{BaZr}_{0.9}\text{In}_{0.1}\text{O}_{3-x}$	1350 °C for 40 h	5.0×10^{-5} S/cm (bulk) at 600 °C	Wet N_2	5
$\text{BaZr}_{0.9}\text{Y}_{0.1}\text{O}_{3-x}$	1400 °C for 10 h in air	1.3×10^{-6} S/cm (bulk) at 605 °C	Wet N_2 (room temperature water)	6
$\text{BaZr}_{0.9}\text{Y}_{0.1}\text{O}_{3-x}$	1715 °C for 30 h in air	3.0×10^{-3} S/cm (bulk) at 600 °C	Wet air	7
$\text{BaZr}_{0.9}\text{Y}_{0.1}\text{O}_{3-x}$	1800 °C for 5 h in air	1.1×10^{-3} S/cm (total) at 600 °C	Wet H_2 ($p_{\text{H}_2\text{O}} = 0.017$ atm)	8
$\text{BaZr}_{0.93}\text{Y}_{0.07}\text{O}_{3-x}$	1700 °C for 1 h	5×10^{-4} S/cm (total) at 600 °C	Wet air (room temperature water)	9
$\text{BaZr}_{0.95}\text{Y}_{0.05}\text{O}_{3-x}$	1350–1400 °C for 20–40 h in air	1.8×10^{-6} S/cm (bulk) at 605 °C	Wet N_2 ($p_{\text{H}_2\text{O}} = 0.031$ atm)	10
$\text{BaZr}_{0.85}\text{Y}_{0.15}\text{O}_{3-x}$	1700 °C for 20 h	1.6×10^{-3} S/cm (total) at 600 °C	Wet N_2 ($p_{\text{H}_2\text{O}} = 0.023$ atm)	11
$\text{Ba}_{1-x}\text{Zr}_{0.9}\text{Y}_{0.1}\text{O}_{3-x}$ (10% excess BaO before sintering)	1500 °C for 24 h	9×10^{-4} S/cm (total) at 500 °C	Wet air	12
$\text{BaZr}_{0.93}\text{Y}_{0.07}\text{O}_{3-x}$	1650 °C for 10 h in air	3.8×10^{-3} S/cm (total) at 600 °C	Wet N_2 ($p_{\text{H}_2\text{O}} = 0.025$ atm)	13
$\text{BaZr}_{0.9}\text{Y}_{0.1}\text{O}_{3-x}$	1400 °C	4.2×10^{-3} S/cm (total) at 600 °C	Wet air ($p_{\text{H}_2\text{O}} = 0.025$ atm)	14
$\text{BaZr}_{0.95}\text{Y}_{0.05}\text{O}_{3-x}$	1800 °C for 20 h in air	2.8×10^{-4} S/cm (bulk) at 600 °C	Wet Ar–5% H_2 , ($p_{\text{H}_2\text{O}} = 0.03$ atm)	15
$\text{BaCe}_{0.9}\text{Y}_{0.1}\text{O}_{3-x}$	1700 °C for 10 h in air	1.1×10^{-2} (total) at 600 °C	Wet Ar + O_2 ($p_{\text{H}_2\text{O}} = 0.023$ atm)	8

^aBulk conductivity refers to conduction through the grain interior portions of the sample only, whereas total refers to conduction through both the grain interiors and the grain boundaries.

Note: All data collected using Pt electrodes with the exception of Mintharam et al. (Ref. 5), in which Ag electrodes were utilized. Iguchi et al.¹⁵ did not report the electrode material.

ดังนั้นในโครงการพิเศษนี้จึงได้นำแนวคิดของการเตรียมเมมเบรนแบบวัสดุผสมมาใช้โดยทำการศึกษาการสังเคราะห์วัสดุผสมระหว่างแบเรียมอิตเทรตเซอร์โคเนตกับโลหะทองแดง

เนื่องจากแบเรียมอิตเทรตเซอร์โคเนตมีข้อดี คือ สามารถทนความร้อนสูงได้ดี มีค่าการนำโปรตอนสูง และทนต่อแก๊สที่มีความเป็นกรดได้ดี และทองแดงมีข้อดี คือ มีราคาถูก หาได้ง่าย มีค่าการนำโปรตอนระดับที่ดี เมื่อเปรียบเทียบกับโลหะชนิดอื่น ๆ แสดงดังในรูปที่ 2.4 นอกจากนั้นทองแดงยังทนทานต่อการกัดกร่อนของแก๊สซัลเฟอร์ ดังนั้นเมมเบรนวัสดุผสมระหว่างแบเรียมอิตเทรตเซอร์โคเนตและทองแดงจึงน่าจะมีสมบัติที่ดีที่สามารถนำไปประยุกต์ใช้เป็นเมมเบรนสำหรับการแยกแก๊สไฮโดรเจนได้ต่อไป

2.2 โครงสร้างและสมบัติของวัสดุ

2.2.1 แบเรียมอิตเทรตเซอร์โคเนต

2.2.1.1 โครงสร้างแบเรียมอิตเทรตเซอร์โคเนต

แบเรียมเซอร์โคเนตที่ทำการเจืออิตเทรียม ($\text{BaZr}_{1-x}\text{Y}_x\text{O}_3$) นั้นมีโครงสร้างแบบลูกบาศก์เพอโรฟสไกต์ (Cubic perovskite structure) เดิมชื่อเพอโรฟสไกต์ใช้เพื่ออธิบายโครงสร้างของแคลเซียมไททานต (CaTiO_3) แต่ในปัจจุบันได้ใช้ชื่อนี้กับสารประกอบออกไซด์ที่มีโครงสร้างที่คล้ายกัน โครงสร้างเพอโรฟสไกต์มีสูตรทั่วไปคือ ABO_3 ตำแหน่ง A จะมีประจุ $2+$ หรือ $3+$ และตำแหน่ง B จะมีประจุ $4+$ หรือ $3+$ โดยตำแหน่ง A จะอยู่ที่มุมของโครงสร้าง และตำแหน่ง B จะอยู่ตรงกลางของโครงสร้าง ดังแสดงในรูป 2.6 ออกซิเจนจะอยู่ที่ตำแหน่งตรงกลางแต่ละด้านของยูนิตเซลล์ เมื่อทำการเจืออิตเทรียมร้อยละ 10 โดยโมล พบว่าแบเรียมอิตเทรตเซอร์โคเนตมีโครงสร้างแบบลูกบาศก์ (Cubic) ซึ่งโครงสร้างผลึกที่เกิดการเปลี่ยนแปลงไปนี้ทราบได้จากผลรวมของตำแหน่ง A กับออกซิเจน (A-O) และตำแหน่ง B กับออกซิเจน (B-O) ที่ไม่เท่ากัน ซึ่งสามารถคำนวณได้จาก Goldschmidt tolerance factor ดังแสดงในสมการที่ 2.4 [9]

$$t = \frac{r_A + r_O}{\sqrt{2}(r_B + r_O)} \quad \text{สมการที่ 2.4}$$

t คือ ค่าอัตราส่วนของรัศมีไอออน

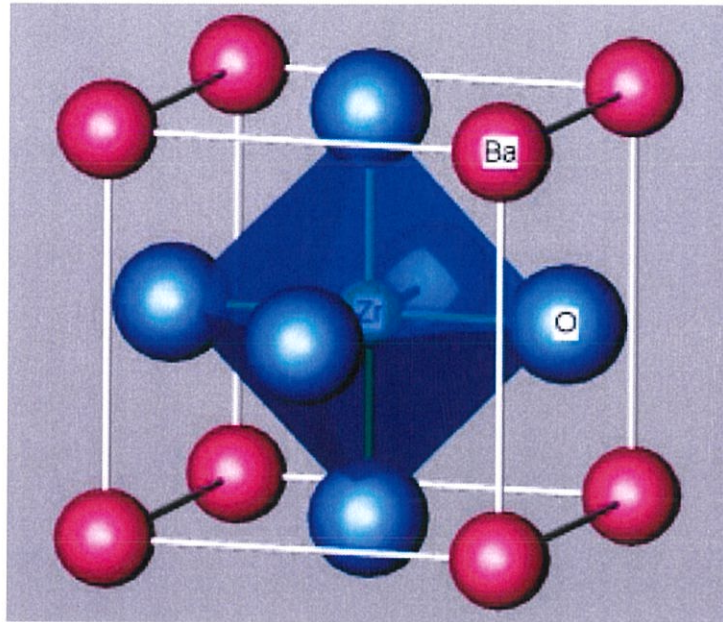
r_A คือ รัศมีของแคทไอออนตำแหน่ง A มีหน่วยเป็น พิโคเมตร (pm)

r_B คือ รัศมีของแคทไอออนตำแหน่ง B มีหน่วยเป็น พิโคเมตร (pm)

r_O คือ รัศมีของแอนไอออน ในที่นี้คือ ออกซิเจน มีหน่วยเป็น พิโคเมตร (pm)

ค่า t สามารถใช้ในการทำนายโครงสร้างของเพอโรฟสไกต์ได้โดยที่ถ้าค่า t มีค่ามากกว่า 1 จะมีโครงสร้างแบบเฮกซะโกนอลเพอโรฟสไกต์ ถ้าค่า t อยู่ระหว่าง 0.9 ถึง 1 จะมีโครงสร้างแบบ

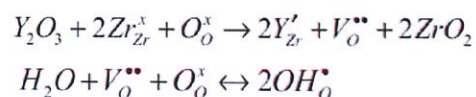
ลูกบาศก์เพอรอฟสไกต์ และถ้าค่า t อยู่ระหว่าง 0.71 ถึง 0.9 จะมีโครงสร้างแบบอโทรอมบิกหรืออโรมโบฮีดรอลเพอรอฟสไกต์



รูปที่ 2.6 แสดง โครงสร้างแบบเพอรอฟสไกต์ของแบเรียมเซอร์โคเนต[9]

2.2.1.2 สมบัติการนำโปรตอนของแบเรียมอิตเทรตเซอร์โคเนต

ในโครงสร้างเพอรอฟสไกต์สามารถเกิดการแทนที่ที่ตำแหน่ง B ด้วยไอออน 3+ และตำแหน่ง A ด้วยไอออน 1+ ได้ โดยแบเรียมเซอร์โคเนตจะเกิดการแทนที่ในตำแหน่ง B ด้วยอิตเทรียม (Yttrium, Y^{3+} แทนที่ Zr^{4+}) ทำให้เกิดเป็นช่องว่างเรียกว่า ช่องว่างออกซิเจน (Oxygen vacancies) การนำโปรตอนสามารถเกิดขึ้นได้จากการรวมตัวของความบกพร่องที่ตำแหน่ง B ดังสมการ 2.5 ในบรรยากาศปกติ ช่องว่างออกซิเจนจะเป็นตัวชดเชยประจุ ส่วนในบรรยากาศไฮโดรเจน ไฮดรอกซิลหรือไฮดรอกไซด์ไอออน (Hydroxyl หรือ hydroxide ions) จะเป็นตัวชดเชยประจุ ดังแสดงในสมการที่ 2.6[9]และทำให้เกิดการนำโปรตอนขึ้น



สมการที่ 2.5

สมการที่ 2.6

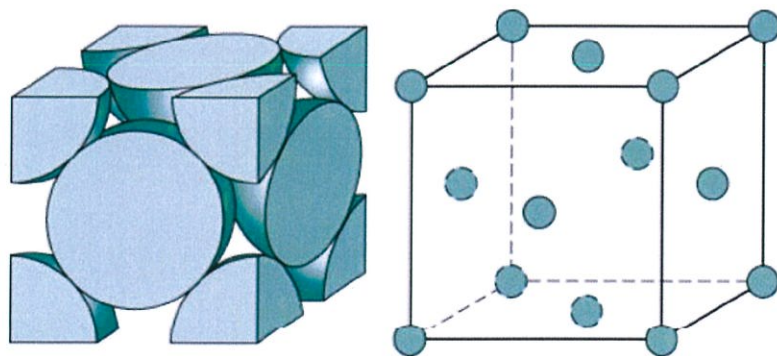
2.2.2 ทองแดง

ทองแดง (Cu) วัฒนนาการของทองแดงถือกำเนิดขึ้นเป็นเวลากว่า 10,000 ปีมาแล้วทองแดงเป็นโลหะชนิดแรกๆที่มนุษย์รู้จักและนำมาใช้งานจากหลักฐานพบว่ามนุษย์รู้จักการถลุงทองแดงขึ้นมาใช้ทำเครื่องมือเครื่องใช้ต่างๆมาตั้งแต่ยุคก่อนประวัติศาสตร์เนื่องจากสมบัติทางด้านความเหนียวทำให้ทองแดงสามารถขึ้นรูปได้ โดยไม่เสี่ยงต่อการแตกหักและยังมีสมบัติเด่นด้านความทนทานต่อการกัดกร่อน โดยเฉพาะน้ำทะเลและกรดได้เป็นอย่างดีอย่างไรก็ตามจากจุดอ่อนของทองแดงที่มีความแข็งแรงต่ำจึงทำให้การใช้งานมีขอบเขตจำกัด

ผงทองแดงบริสุทธิ์สามารถนำไปใช้ในอุตสาหกรรมไฟฟ้าและอิเล็กทรอนิกส์เนื่องจากทองแดงมีความสามารถในการนำไฟฟ้าและความร้อนที่ดีมีจุดหลอมเหลวที่อุณหภูมิ 1083 องศาเซลเซียส ปัจจุบันนิยมนำทองแดงมาใช้ในงานเครื่องจักรไฟฟ้า โดยเฉพาะมอเตอร์แม่เหล็กไฟฟ้าและเครื่องกำเนิดไฟฟ้า มีการใช้ทองแดงเพิ่มขึ้นในวงจรไอซีแทนอะลูมิเนียมเนื่องจากนำไฟฟ้าได้ดีกว่าและทองแดงยังใช้ผสมในส่วนประกอบของผงเหล็กในกรรมวิธีโลหะผงเพื่อเพิ่มสมบัติเชิงกลและการควบคุมการเปลี่ยนแปลงวิฤภาคในระหว่างการเผา

2.2.2.1 โครงสร้างทองแดง

ลักษณะโครงสร้างของหน่วยเซลล์ของทองแดงจะประกอบด้วยอะตอม อยู่ตรงมุมของหน่วยเซลล์ในลักษณะที่ใช้ร่วมกับหน่วยเซลล์อื่น และอีก 6 อะตอม จะอยู่กึ่งกลางของผิวทั้งหกด้านของหน่วยเซลล์ในลักษณะที่จะร่วมใช้กับอีก 1 หน่วยเซลล์ที่วางอยู่ติดกัน ในโครงสร้างลูกบาศก์แบบเฟซเซ็นเตอร์ (Face-centered cubic, FCC) โดยใน 1 หน่วยเซลล์จะมีอะตอมทองแดงโดยรวมเท่ากับ 4 อะตอม ดังแสดงในรูปที่ 2.7



รูปที่ 2.7 แสดง โครงสร้างแบบ FCC ของทองแดง[10]

2.2.2.2 สมบัติการนำโปรตอน

ศูนย์เทคโนโลยีเพื่อการวิจัย (United technologies research center; UTRC) [5] มีการพัฒนาโลหะผสมพลาตตินัมกับทองแดง (Pd-Cu alloy) สำหรับแยกไฮโดรเจนออกจากแก๊สที่ได้จากการเผาถ่านหิน โดยแก๊สไฮโดรเจนซึมผ่านโลหะผสมพลาตตินัมกับทองแดงได้ถึง 0.230 โมลต่อตารางเมตรวินาที ที่อุณหภูมิ 400 องศาเซลเซียส ที่ความดัน 6.9 บาร์ สามารถผลิตไฮโดรเจนบริสุทธิ์ได้อย่างน้อยร้อยละ 99.5

2.3 การสังเคราะห์วัสดุผสมระหว่างแบเรียมอิตเทรตเซอร์โคเนตและทองแดง

2.3.1 การสังเคราะห์แบเรียมอิตเทรตเซอร์โคเนต

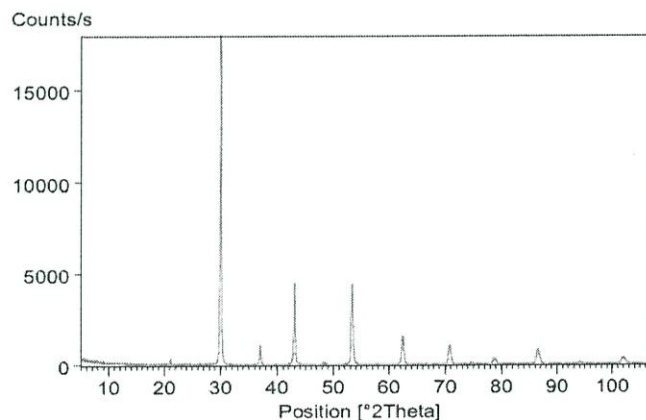
การสังเคราะห์แบเรียมอิตเทรตเซอร์โคเนต สามารถทำได้หลายวิธี เช่น ปฏิกิริยาสถานะของแข็ง (Solid state reaction) วิธีการเผาไหม้ (Combustion) วิธีการตกตะกอน (Precipitation) ซึ่งแต่ละวิธีจะให้สมบัติและลักษณะทางกายภาพของแบเรียมอิตเทรตเซอร์โคเนตที่ต่างกัน วิธีการเผาไหม้จะเป็นการเผาสารตั้งต้นร่วมกับสารเชื้อเพลิงที่เป็นสารอินทรีย์ โดยการเผาไหม้ให้เกิดปฏิกิริยานั้นจะมีเปลวไฟเกิดขึ้นในระยะสั้น ๆ ซึ่งเป็นวิธีที่อันตรายและอาจได้สารผลิตภัณฑ์ที่มีความบริสุทธิ์น้อย วิธีการตกตะกอนเป็นวิธีที่นิยมใช้ค่อนข้างแพร่หลาย เนื่องจากอุปกรณ์ที่ใช้ ซึ่งส่วนใหญ่เป็นเครื่องแก้วนั้นค่อนข้างหาง่าย และสามารถเตรียมได้ในสภาพบรรยากาศปกติ แต่วิธีนี้อาจทำให้ได้สารที่ไม่บริสุทธิ์นัก เนื่องจากสารตั้งต้นที่ใช้ส่วนใหญ่ไม่ไวต่อปฏิกิริยาไฮโดรไลซิส นอกจากนั้นหลังจากขั้นตอนการตกตะกอนจะต้องกรองเอาผลิตภัณฑ์ที่เป็นของแข็งและกำจัดของเหลวออกไป โดยการสังเคราะห์แบเรียมอิตเทรตเซอร์โคเนตในโครงการพิเศษนี้จะใช้วิธีปฏิกิริยาสถานะของแข็งเนื่องจากเป็นวิธีที่เตรียมได้ง่าย โดยเริ่มจากการนำสารตั้งต้นที่อยู่ในสถานะของแข็งตามปริมาณที่ต้องการมาบดคลุกเคล้าจนเป็นเนื้อเดียวกันซึ่งอาจใช้เครื่องเขย่าหรือเครื่องบด จากนั้นนำไปอบให้แห้ง แล้วเผาที่อุณหภูมิและเวลาตามต้องการ จากนั้นจะนำแบเรียมอิตเทรตเซอร์โคเนตที่ได้ไปทำการผสมกับคาร์บอน (Carbon) และซิงค์ออกไซด์ (ZnO) อัดขึ้นรูปและเผาผนึกโดยให้มีรูพรุนแบบต่อเนื่องอยู่เล็กน้อย จากนั้นนำไปทำให้เกิดเป็นวัสดุผสมกับทองแดงโดยวิธีการแทรกซึม (Infiltration)

งานวิจัยของ ดร.รจนา พรประเสริฐสุข [11] ได้ทำการขึ้นรูปเซลล์เชื้อเพลิงเซรามิกสัณฐานนำโปรตอนแบบเซลล์เดี่ยว โดยเริ่มต้นจากการหาตัวแปรที่เหมาะสมในการขึ้นรูปฟิล์มบางแบเรียมอิตเทรตเซอร์โคเนต (BYZ) สำหรับใช้เป็นอิเล็กโทรไลต์ด้วยเทคนิคการพ่นฝอยด้วยไฟฟ้าสถิตย์ (Electrostatic spray deposition) โดยทำการฉีดพ่นสารละลายลงบนตัวรองรับที่ทำจากซิลิคอน พบว่าสถานะที่ดีที่สุดที่ทำให้ฟิล์มมีความหนาแน่นสูงและไม่มีการรุกราน ได้แก่ การใช้สารละลายตั้งต้นแบเรียมคลอไรด์ไดไฮเดรต ($\text{BaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) อิตเทรียมคลอไรด์เฮกซะไฮเดรต ($\text{YCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) และสารประกอบเซอร์โคเนต $\text{Zr}(\text{C}_2\text{H}_7\text{O}_2)_4$ ในตัวทำละลายผสมระหว่างน้ำปราศจาก

ไอออนกับบิวทิลคาบิทอล (Butyl carbitol: Glycol ether) ในอัตราส่วนโดยปริมาตรเท่ากับ 50 ต่อ 50 การใช้อุณหภูมิของตัวรองรับเท่ากับ 250 องศาเซลเซียส การใช้อัตราการไหลของสารละลายตั้งต้นอยู่ในช่วง 1.4 ถึง 2.8 มิลลิลิตรต่อชั่วโมง การใช้ความต่างศักย์ระหว่างหัวฉีดและฐานรองอยู่ในช่วง 10 ถึง 12 กิโลโวลต์ และการใช้ระยะห่างระหว่างปลายเข็มกับตัวรองรับเท่ากับ 8 เซนติเมตร และผ่านการเผาฟิล์มที่ 1350 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 10 ชั่วโมง

งานวิจัยของ Han G. Bohn และ Tilman Sohober [12] ได้ทำการเตรียมตัวนำโปรตอนแบบเรียมอิตเทรตเซอร์โคเนตนำไฟฟ้าที่อุณหภูมิสูง โดยการเตรียมจากวิธีอัดขึ้นรูปแบบเย็น (Cold isostatic pressing) ซึ่งเตรียมจากผงแบเรียมคาร์บอเนต (BaCO_3) ผงเซอร์โคเนียมออกไซด์ (ZrO_2) และผงอิตเทรียมออกไซด์ (Y_2O_3) ที่มีความบริสุทธิ์สูง นำไปบดผสมในเอทานอล โดยใช้ลูกบดเซอร์โคเนีย เป็นเวลา 16 ชั่วโมง ระเหยเอทานอลที่อุณหภูมิ 80 ถึง 120 องศาเซลเซียส เเผาแคลไซน์ที่อุณหภูมิ 1250 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 10 ชั่วโมง ใช้แรงในอัดขึ้นรูปชิ้นงาน 320 ถึง 400 เมกะปาสคาล และเผาผนึกที่อุณหภูมิ 1715 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 30 ชั่วโมงในบรรยากาศปกติ พบว่าแบเรียมอิตเทรตเซอร์โคเนตมีความหนาแน่นร้อยละ 97 และมีโครงสร้างเป็นลูกบาศก์เพอรอฟสไกต์

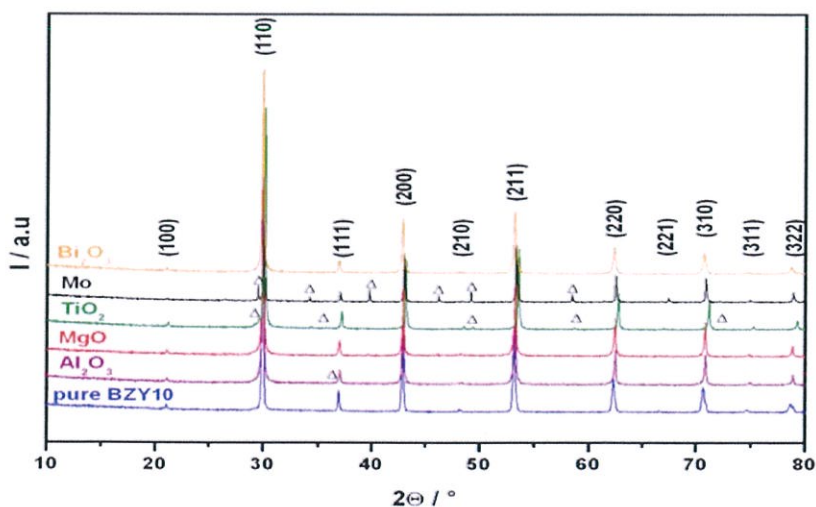
งานวิจัยของ Frans M.M. Snijkers และคณะ [13] ได้ทำการศึกษาตัวนำโปรตอนแบบเรียมอิตเทรตเซอร์โคเนตโดยการเตรียมจากวิธีปฏิริยาสถานะของแข็ง ซึ่งเตรียมจากผงแบเรียมคาร์บอเนต ผงเซอร์โคเนียมออกไซด์ และอิตเทรียมออกไซด์ที่มีความบริสุทธิ์สูง นำไปบดผสมในอะซีโตน โดยใช้ลูกบดเซอร์โคเนีย เป็นเวลา 4 ชั่วโมง และนำไปเผาแคลไซน์ที่อุณหภูมิ 1500 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 24 ชั่วโมง จากนั้นนำมาบดอีกครั้ง และนำไปเผาผนึกเพื่อให้ได้วัสดุที่มีความหนาแน่นสูง (Dense material) โดยเผาที่อุณหภูมิ 1500 หรือ 1700 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 24 ชั่วโมง จะได้แบเรียมอิตเทรตเซอร์โคเนตที่มีความหนาแน่น 5.85 กรัมต่อลูกบาศก์เซนติเมตร ผลจากเทคนิคการเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์ (X-ray diffraction, XRD) ของแบเรียมอิตเทรตเซอร์โคเนตที่เผาแคลไซน์พบว่า ไม่พบวัฏภาคอื่นปะปนอยู่ ดังแสดงในรูป 2.8



รูปที่ 2.8 แสดงรูปแบบการเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์ของแบเรียมอิตเทรตเซอร์โคเนต [13]

2.3.1.1 การปรับปรุงสมบัติการเผาผนึกของแบเรียมอิตเทรตเซอร์โคเนต

งานวิจัยของ S.B.C Duval และคณะ[14] ได้ทำการศึกษาผลกระทบต่อการเติมธาตุโลหะอื่น คือ ไทเทเนียมออกไซด์(TiO_2)แมกนีเซียมออกไซด์(MgO)โมลิบดีนัม(Mo)อะลูมินา(Al_2O_3) และบิสมัทออกไซด์(Bi_2O_3)ลงในแบเรียมอิตเทรตเซอร์โคเนต ($\text{BaZr}_{0.9}\text{Y}_{0.1}\text{O}_{3-\delta}$, BZY10) โดยในงานวิจัยนี้ได้ทำการเตรียมแบเรียมอิตเทรตเซอร์โคเนตด้วยวิธีปฏิกิริยาสถานะของแข็งโดยการผสมออกไซด์กับคาร์บอนเข้าด้วยกัน จากนั้นนำไปเผาแคลไซน์ที่อุณหภูมิ 1200 องศาเซลเซียส และเผาต่อที่อุณหภูมิ 1400 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 10 ชั่วโมง จากนั้นเติมร้อยละ 1 โดยโมลของแมกนีเซียมออกไซด์ไทเทเนียมออกไซด์บิสมัทออกไซด์ และอะลูมินา ร้อยละ 4 โดยโมล หรือโมลิบดีนัมร้อยละ 0.3 โดยโมลลงในผงแบเรียมอิตเทรตเซอร์โคเนตแล้วนำไปบดผสมโดยใช้ตัวกลางเป็นไอโซโพรพานอลและทำให้แห้งที่อุณหภูมิ 70 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 14 ชั่วโมง จากนั้นนำสารที่ได้อัดขึ้นรูปเป็นเม็ดและเผาผนึกที่อุณหภูมิ 1720 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 24 ชั่วโมง นำไปทำการตรวจสอบด้วยเทคนิคการเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์ พบว่าโครงสร้างผลึกของแบเรียมอิตเทรตเซอร์โคเนตมีโครงสร้างแบบคิวบิกทั้งหมด และมีฟิสิกส์เล็กๆ เกิดขึ้น ซึ่งเกิดจากการเติมอะลูมินาโมลิบดีนัมไทเทเนียมออกไซด์ โดยฟิสิกส์ดังกล่าวไม่สามารถระบุได้ว่าเป็นฟิสิกส์ขององค์ประกอบของธาตุชนิดใดซึ่งสันนิษฐานว่าน่าจะเป็นฟิสิกส์ของโลหะออกไซด์ที่เติมลงในแบเรียมอิตเทรตเซอร์โคเนตหรือเป็นสารประกอบอื่นๆ อีกทั้งการเติมธาตุโลหะอื่นลงในแบเรียมอิตเทรตเซอร์โคเนตส่งผลทำให้ความหนาแน่นและความเข้มข้นของโปรตอนลดลง ดังแสดงในตารางที่ 2.2 จากนั้นได้ทำการศึกษาผลของการเติมธาตุเจือที่มีต่อค่าการนำไฟฟ้า พบว่าค่าการนำไฟฟ้าของแบเรียมอิตเทรตเซอร์โคเนตนั้นลดลงเมื่อเจือธาตุโลหะลงไป ยกตัวอย่างเช่น ค่าการนำไฟฟ้าของตัวอย่างที่ทำการเติมไทเทเนียมออกไซด์ลงไป พบว่าค่าการนำไฟฟ้ามีค่าต่ำกว่าตัวอย่างที่ไม่ได้เจือธาตุโลหะลงไป



รูปที่ 2.9 แสดงรูปแบบการเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์ของ BZY10 บริสุทธิ์ และ BZY10 ที่ทำการเจือธาตุโลหะอื่นลงไป[14]

งานวิจัยของ Peter Babilo และ Sossina M. Haile [15] ได้ทำการศึกษาผลของการใช้โลหะออกไซด์ชนิดต่าง ๆ เป็นตัวช่วยในการเผาผนึกแบเรียมอิตเทรตเซอร์โคเนต ($\text{BaZr}_{0.85}\text{Y}_{0.15}\text{O}_3$; BYZ) ที่ได้จากการสังเคราะห์ด้วยวิธีการเผาไหม้โดยใช้ไกลซีน-ไนเตรต (Glycine-nitrate combustion) จากการศึกษาการใช้โลหะออกไซด์ชนิดต่าง ๆ ปริมาณร้อยละ 4 โดยโมลเป็นตัวช่วยในการเผาผนึกที่อุณหภูมิ 1300 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 4 ชั่วโมง พบว่าซิงค์ออกไซด์ (ZnO) นิกเกิลออกไซด์ (NiO_2) และคอปเปอร์ออกไซด์ (CuO) มีผลทำให้ความหนาแน่นของแบเรียมอิตเทรตเซอร์โคเนตเพิ่มขึ้นจากร้อยละ 60 เป็นร้อยละ 86 ถึง 88 ซึ่งตรงข้ามกับการเติมวานาเดียมออกไซด์ (V_2O_5) โครเมียมออกไซด์ (Cr_2O_3) โคบอลต์ออกไซด์ (Co_2O_3) และเหล็กออกไซด์ (Fe_2O_3) ที่มีผลทำให้ความหนาแน่นของแบเรียมอิตเทรตเซอร์โคเนตลดลง แสดงดังรูป 2.10

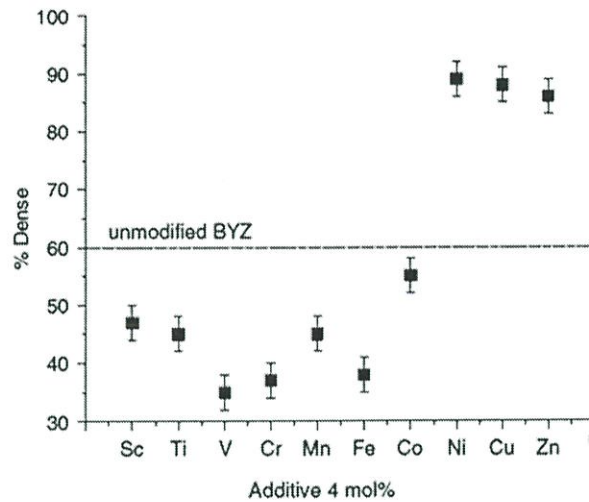
ตารางที่ 2.3 แสดงความเข้มข้นของโปรตอน ความหนาแน่น ค่าแลตทิซพารามิเตอร์ ค่าหน่วยเซลล์ ค่าพลังงานกระตุ้น และค่าการนำไฟฟ้าของแบเรียมอิตเทรตเซอร์โคเนตที่มีการเจือธาตุที่ต่างกัน [14]

Proton concentration, density, lattice parameter and unit cell volume of the sintered pellets containing different metal ion addition

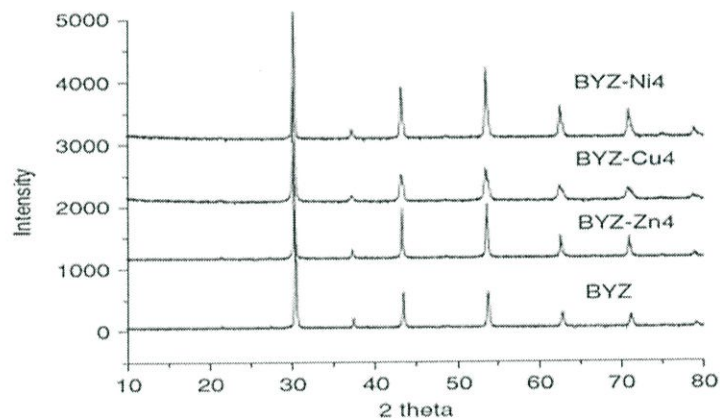
Sample	[OH] (mol %)	Density (%)	$a=b=c$ (Å)	V_{cell} (10^{-30} m^3)	Bulk		Grain boundary			
					E_a (eV)	σ_0 (K S/cm)	E_a (eV)	σ_0 (K S/cm)	$\sigma_{0-\text{sp. GB}}$ (K S/cm)	C_B/C_{GB}
Without additive	3.87	94	4.206	74.34	0.46	2×10^3	1.21	5×10^6	5×10^4	7.8×10^{-3}
+ $[\text{Al}_2\text{O}_3]$	0.88	85	4.198	73.99	0.69	8×10^2	0.95	3×10^2	5×10^2	2.46×10^{-1}
+ $[\text{MgO}]$	1.07	79	4.200	74.10	0.60	5×10^3	1.04	2×10^4	-	-
+ $[\text{TiO}_2]$	1.69	91	4.182	73.13	0.86	3×10^3	1.08	4×10^3	9×10^2	3.36×10^{-2}
+ $[\text{Mo}]$	0.28	67	4.199	74.03	0.58	4×10^2	0.88	1×10^2	2×10^2	2.28×10^{-1}
+ $[\text{Bi}_2\text{O}_3]$	1.55	84	4.205	74.30	0.50	7×10^2	0.88	4×10^2	1×10^3	4.68×10^{-1}

The activation energy and pre-exponential factors are reported for the bulk, the apparent and specific grain boundary conductivity.

จากรูปแบบการเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์ของแบเรียมอิตเทรตเซอร์โคเนตที่ใช้โลหะออกไซด์ชนิดต่าง ๆ เป็นตัวช่วยในการเผาผนึกต่างกันพบว่า การเติมธาตุเจือโลหะออกไซด์ประมาณร้อยละ 4 โดยโมลยังคงทำให้แบเรียมอิตเทรตเซอร์โคเนตมีโครงสร้างเพอโรฟสไกต์เกิดขึ้นเหมือนกัน ดังแสดงในรูปที่ 2.15



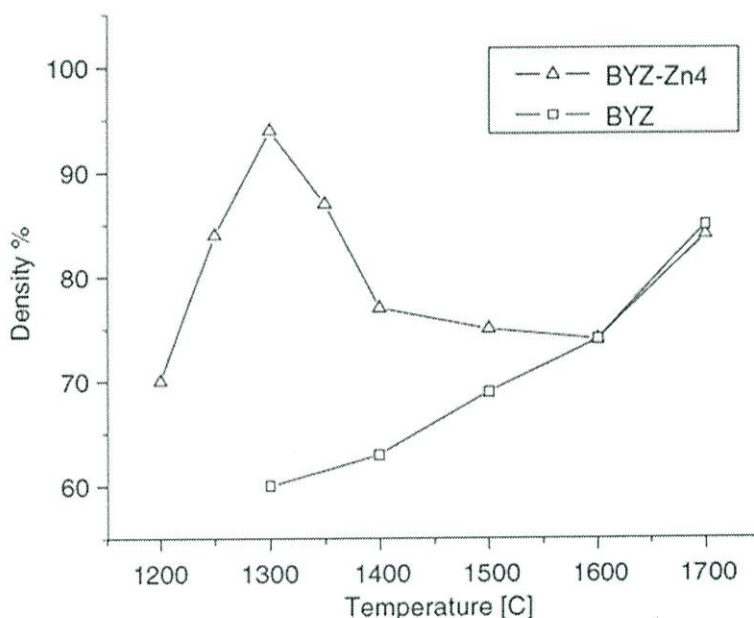
รูปที่ 2.10 ความสัมพันธ์ระหว่างโลหะออกไซด์กลุ่มธาตุทรานซิชันที่ใช้เป็นตัวช่วยในการเผาผนึก เทียบกับความหนาแน่นของแบเรียมอิตเทรตเซอร์โคเนต อุดหนุนมีการเผา 1300 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 4 ชั่วโมง [15]



รูปที่ 2.11 แสดงรูปแบบการเลี้ยวเบนรังสีเอ็กซ์ของแบเรียมอิตเทรตเซอร์โคเนตที่ใช้โลหะออกไซด์กลุ่มธาตุทรานซิชันเป็นตัวช่วยในการเผาผนึกต่างกัน [15]

โดยเมื่อทำการเปรียบเทียบผลของการเติมโลหะออกไซด์ 3 ชนิด คือ ซิงค์ออกไซด์ นิกเกิลออกไซด์ และคอปเปอร์ออกไซด์ พบว่าเมื่อทำการเติมคอปเปอร์ออกไซด์และนิกเกิลออกไซด์จะส่งผลให้แบเรียมอิตเทรตเซอร์โคเนตเซรามิกส์จะมีค่าการถ่ายโอนอิเล็กตรอน (Electronic transference number) ที่ต่ำ ดังนั้น ผู้วิจัยจึงสนใจที่จะใช้ซิงค์ออกไซด์ซึ่งไม่ทำให้ค่าการถ่ายโอนอิเล็กตรอนของแบเรียมอิตเทรตเซอร์โคเนตลดลงเป็นตัวช่วยในการเผาผนึกเพื่อให้มีความหนาแน่นตามที่ต้องการ รูปที่ 2.12 แสดงความสัมพันธ์ระหว่างอุณหภูมิและความหนาแน่นของ

แบบเรียมอิตเทรตเซอร์โคเนตที่ใช้ซิงค์ออกไซด์เป็นตัวช่วยในการเผาผนึกเปรียบเทียบกับแบบเรียมอิตเทรตเซอร์โคเนตบริสุทธิ์ ซึ่งจะเห็นได้ว่าเมื่อใช้ซิงค์ออกไซด์เป็นตัวช่วยในการเผาผนึก โดยใช้อุณหภูมิ 1300 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 4 ชั่วโมง แบบเรียมอิตเทรตเซอร์โคเนตเซรามิกส์ที่มีการเติมซิงค์ออกไซด์ร้อยละ 4 โดยโมล (BYZ-Zn4) จะมีความหนาแน่นสูงสุดถึงร้อยละ 95 ในขณะที่แบบเรียมอิตเทรตเซอร์โคเนตบริสุทธิ์ต้องใช้อุณหภูมิเผาผนึกถึง 1700 องศาเซลเซียส ถึงจะมีความหนาแน่นร้อยละ 88 แสดงให้เห็นว่าซิงค์ออกไซด์สามารถช่วยลดอุณหภูมิในการเผาผนึกได้และช่วยให้แบบเรียมอิตเทรตเซอร์โคเนตมีความหนาแน่นเพิ่มมากขึ้น

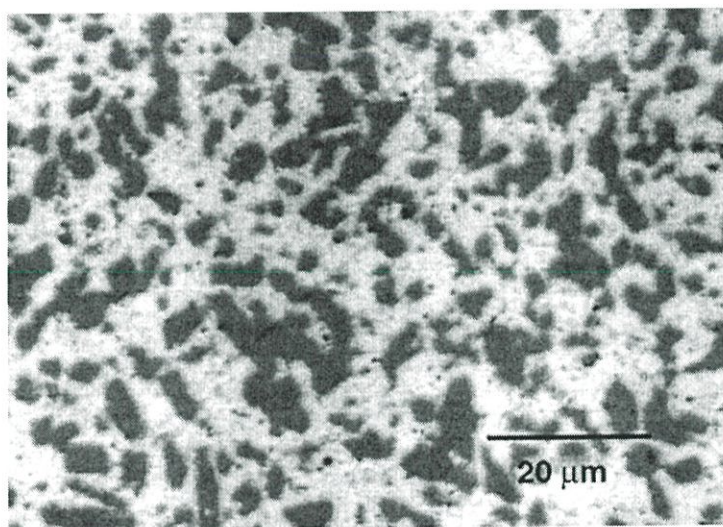


รูปที่ 2.12 แสดงความสัมพันธ์ระหว่างอุณหภูมิและความหนาแน่นของแบบเรียมอิตเทรตเซอร์โคเนตที่ใช้ซิงค์ออกไซด์เป็นตัวช่วยในการเผาผนึกเปรียบเทียบกับแบบเรียมอิตเทรตเซอร์โคเนตบริสุทธิ์ [15]

2.3.2 การเตรียมเมมเบรนวัสดุผสม

งานวิจัยของ Chendong Zuo และคณะ [8] ทำการศึกษาพัฒนาเมมเบรนโลหะผสมเซรามิกส์ ประกอบด้วยโลหะนิกเกิลร้อยละ 40 โดยปริมาตรกระจายตัวอยู่ในแบบเรียมซีเลตอิตเทรตเซอร์โคเนต ($\text{Ba}(\text{Zr}_{0.1}\text{Ce}_{0.7}\text{Y}_{0.2})\text{O}_3$, BZCY7) โดยวัสดุผสมนิกเกิลกับแบบเรียมซีเลตอิตเทรตเซอร์โคเนต (Ni-BZCY7) ถูกพัฒนาเข้ามาแทนที่วัสดุผสมนิกเกิลกับแบบเรียมซีเลตอิตเทรตเซอร์โคเนต ($\text{Ni-BaCe}_{0.8}\text{Y}_{0.2}\text{O}_3$, Ni-BCY20) เนื่องจากวัสดุผสมนิกเกิล-แบบเรียมซีเลตอิตเทรตมีความเสถียรภาพในบรรยากาศที่มีคาร์บอนไดออกไซด์ (CO_2) และน้ำ (H_2O) ต่ำ จากการศึกษาพบว่าวัสดุผสมแบบเรียมซีเลตอิตเทรตเซอร์โคเนตเป็นเมมเบรนที่มีความเสถียรทางเคมีมากกว่า และมี

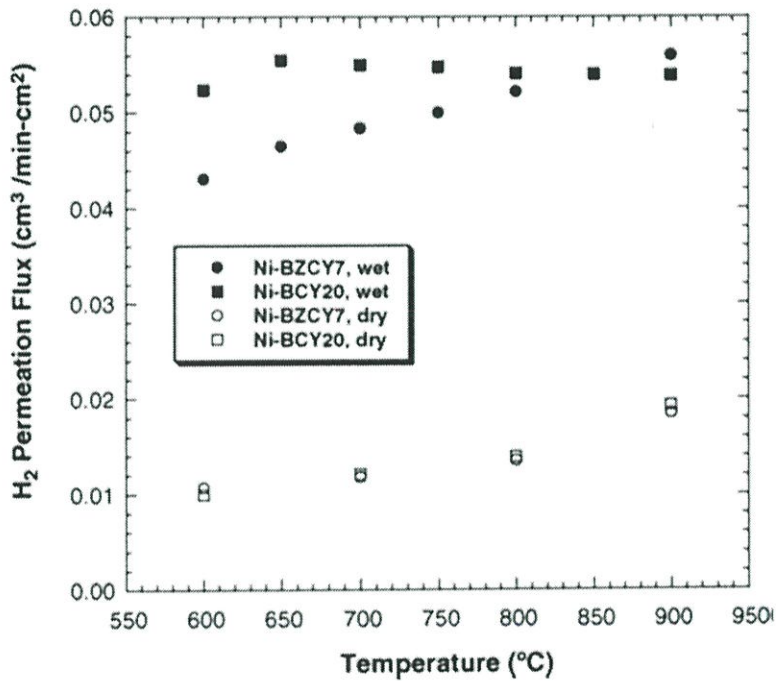
ความสามารถในการซึมผ่านไฮโดรเจนที่สูงกว่าแบเรียมซีเลตอิตเทรตบริสุทธิ์ การสังเคราะห์วัสดุผสมนิกเกิลกับแบเรียมซีเลตอิตเทรตเซอร์โคเนตจะใช้วิธีปฏิกิริยาสถานะของแข็ง โดยใช้สารตั้งต้นคือ ผงแบเรียมคาร์บอเนต ซีเรียมออกไซด์ เซอร์โคเนียมออกไซด์ และอิตเทรียมออกไซด์ที่มีความบริสุทธิ์สูง บดผสมลงในหม้อบดเป็นเวลา 48 ชั่วโมง โดยใช้ตัวกลางเป็นไอโซโพรพิลแอลกอฮอล์ (Isopropyl alcohol) ทำการเผาแคลไซน์ที่อุณหภูมิ 1050 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 10 ชั่วโมง จากนั้นนำไปบดผสมในหม้อบดเป็นเวลา 24 ชั่วโมง เผาแคลไซน์อีกครั้งที่ 1050 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 10 ชั่วโมง และนำไปตรวจสอบโครงสร้างด้วยเทคนิคการเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์ จากนั้นนำแบเรียมซีเลตอิตเทรตเซอร์โคเนตไปผสมกับผงนิกเกิลในอัตราส่วน 60 ต่อ 40 โดยปริมาตร แล้วนำไปอัดขึ้นรูปเป็นเม็ดด้วยแรง 240 เมกะปาสกาลให้มีความหนาประมาณ 2.2 เซนติเมตร แล้วนำไปเผาผนึกที่อุณหภูมิ 1400 ถึง 1420 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 10 ชั่วโมงในบรรยากาศไนโตรเจนที่มีร้อยละ 4 โดยปริมาตรของไฮโดรเจน ทำการตรวจสอบลักษณะทางสัณฐานวิทยาด้วยเทคนิคกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราดโหมคภาพอิเล็กตรอนสะท้อนกลับ พบว่ามีการกระจายตัวของนิกเกิลอย่างทั่วถึง แสดงดังรูปที่ 2.13 (จากภาพจุดสีดำคือโลหะนิกเกิลกระจายตัวอยู่ในแบเรียมซีเลตอิตเทรต เซรามิกส์) โดยวัฏภาคของนิกเกิลจะช่วยเพิ่มการซึมผ่านของแก๊สไฮโดรเจนของวัฏภาคเซรามิกส์ โดยการเพิ่มค่าการนำอิเล็กตรอน (Electronic conductivity) ของวัสดุผสมนิกเกิล-แบเรียมซีเลตอิตเทรตและมีความเสถียรภาพทางกลที่ดีขึ้น



รูปที่ 2.13 แสดงภาพถ่ายจากกล้องจุลทรรศน์แบบส่องกราดของวัสดุผสมนิกเกิล-แบเรียมซีเลตอิตเทรต [8]

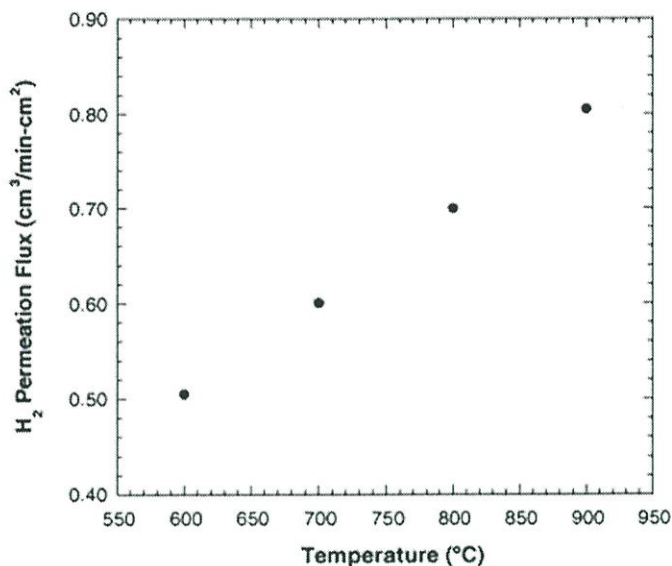
ผลการทดสอบความสามารถในการซึมผ่านของไฮโดรเจนผ่านเมมเบรนวัสดุผสมนิกเกิล-แบเรียมซีเลตอิตเทรตเซอร์โคเนตและวัสดุผสมนิกเกิล-แบเรียมซีเลตอิตเทรต ดังแสดงภาพ

ที่ 2.14 พบว่าเมื่อเพิ่มอุณหภูมิจาก 600 ถึง 900 องศาเซลเซียสภายใต้สภาวะบรรยากาศแห้งและเปียก (ไม่มีไอน้ำและมีไอน้ำ) การซึมผ่านของไฮโดรเจนของเมมเบรนวัสดุผสมนิกเกิล-แบเรียมซีเลตอิตเทรตเซอร์โคเนตและวัสดุผสมนิกเกิล-แบเรียมซีเลตอิตเทรตจะเพิ่มขึ้น และในสภาวะเปียกที่มีไอน้ำอยู่จะมีการซึมผ่านของไฮโดรเจนมากกว่าในสภาวะแห้ง ซึ่งการเติมโลหะผสมจะช่วยเพิ่มการนำโปรตอนและเพิ่มปฏิกิริยาที่พื้นผิว โดยโปรตอนส่วนใหญ่จะเคลื่อนที่ผ่านวัฏภาคของเซรามิกส์

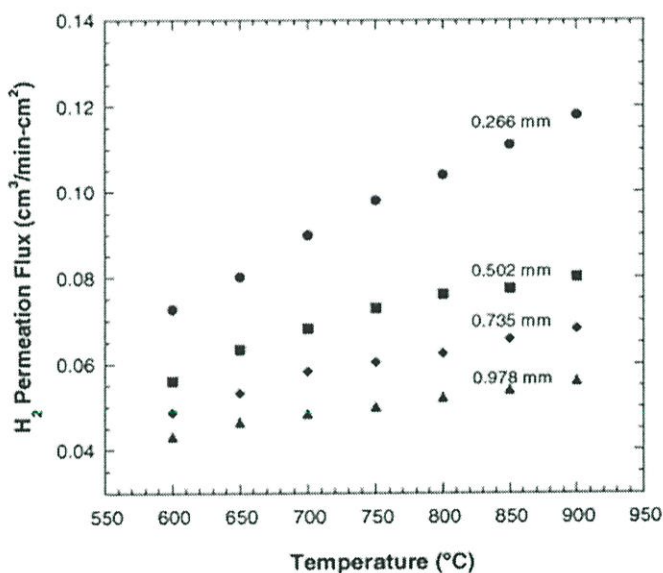


รูปที่ 2.14 แสดงการเปรียบเทียบความสามารถในการซึมผ่านของไฮโดรเจนของเมมเบรนวัสดุผสมนิกเกิล-แบเรียมซีเลตอิตเทรตเซอร์โคเนตกับวัสดุผสมนิกเกิลแบเรียมซีเลตอิตเทรตที่มีความหนา 978 ไมโครเมตร ในระบบบรรยากาศที่ประกอบด้วยไฮโดรเจนร้อยละ 4 โดยปริมาตร [8]

จากผลการทดสอบความสามารถในการซึมผ่านของไฮโดรเจนผ่านเมมเบรนวัสดุผสมนิกเกิล-แบเรียมซีเลตอิตเทรตเซอร์โคเนตดังแสดงภาพที่ 2.15 พบว่าการไหลซึมผ่านของแก๊สไฮโดรเจนของเมมเบรนวัสดุผสมนิกเกิล-แบเรียมซีเลตอิตเทรตเซอร์โคเนตที่มีความหนา 266 ไมโครเมตร เพิ่มขึ้นจาก 0.505 เป็น 0.805 ลูกบาศก์เซนติเมตรต่อนาที-ตารางเซนติเมตร และเมื่อความหนาของเมมเบรนเพิ่มขึ้นการซึมผ่านของไฮโดรเจนจะลดลง แสดงดังรูปที่ 2.16 โดยความหนาของเมมเบรนที่ 266 ไมโครเมตร จะมีการซึมผ่านของไฮโดรเจนสูงที่สุด



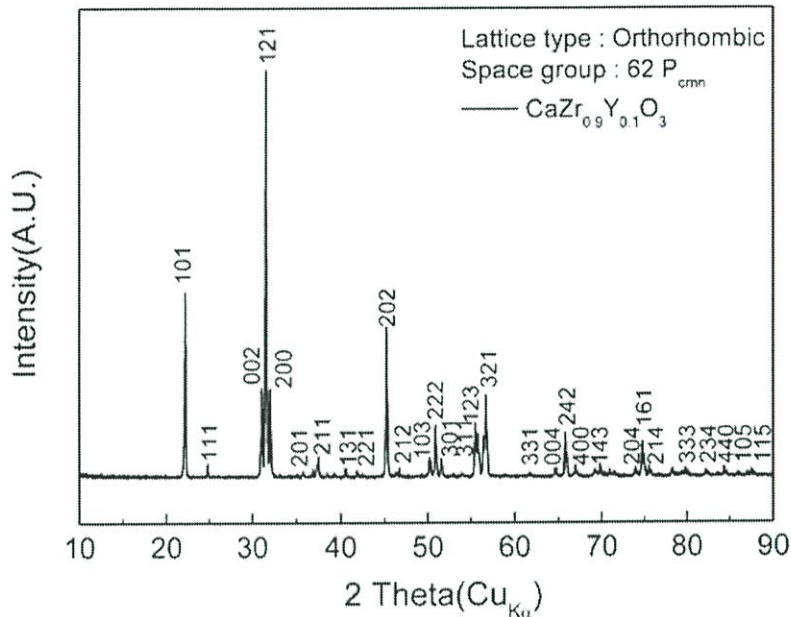
รูปที่ 2.15 แสดงความสัมพันธ์ระหว่างอุณหภูมิกับการซึมผ่านไฮโดรเจนโดยเมมเบรนวัสดุผสม นิกเกิล-แบเรียมซีเลอิตเทรตเซอร์โคเนตที่มีความหนา 266 ไมโครเมตร ในระบบที่ใช้แก๊สก่อน การแยกมีความความเข้มข้นร้อยละ 100 โดยปริมาตรของไฮโดรเจน [8]



รูปที่ 2.16 แสดงความสัมพันธ์ระหว่างอุณหภูมิกับการซึมผ่านของไฮโดรเจน โดยมีความหนาของ เมมเบรนวัสดุผสมต่างกัน ในระบบบรรยากาศที่ประกอบด้วยไฮโดรเจนร้อยละ 4 โดยปริมาตร [8]

งานวิจัยของ S.-Y. Jeona และคณะ [17] ได้ศึกษาเมมเบรนวัสดุผสมระหว่าง พาลาเดียมกับแคลเซียมอิตเทรตเซอร์โคเนต (Pd-CZY) สำหรับใช้ในการแยกไฮโดรเจน โดยทำการ เตรียมผงเซรามิกส์ด้วยวิธีปฏิบัติการสถานะของแข็ง ทำการเผาแคลไซน์ที่อุณหภูมิ 1000

องศาเซลเซียส เป็นเวลา 10 ชั่วโมง นำไปตรวจสอบโครงสร้างด้วยเทคนิคการเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์ แสดงดังรูป 2.17

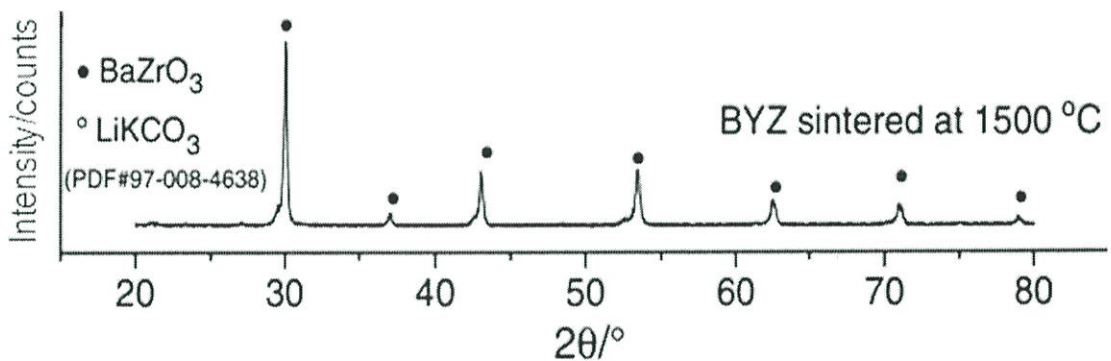


รูปที่ 2.17 แสดงรูปแบบการเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์ของแคลเซียมอิตเทรตเซอร์โคเนต [17]

จากนั้นนำผงแคลเซียมอิตเทรตเซอร์โคเนตที่ได้มาผสมกับผงพลาเดียมบดผสมเป็นเวลา 24 ชั่วโมง นำไปเผาที่อุณหภูมิ 1400 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 10 ชั่วโมงในบรรยากาศปกติ พบว่าเมมเบรนวัสดุผสมพลาเดียม-แคลเซียมอิตเทรตเซอร์โคเนตมีค่าการซึมผ่านของไฮโดรเจนเป็น 1.3 ถึง 2.3 ลูกบาศก์เซนติเมตรต่อนาที่-ตารางเซนติเมตร โดยค่าการซึมผ่านจะแปรผันตามอุณหภูมิ และเมื่อทำการเปรียบเทียบระหว่างเมมเบรนวัสดุผสมพลาเดียม-แคลเซียมอิตเทรตเซอร์โคเนตกับเมมเบรนวัสดุผสมพลาเดียม-อิตเทรียมเจือเซอร์โคเนียมออกไซด์ (Pd-YSZ) และเมมเบรนวัสดุผสมพลาเดียม-อะลูมินา (Pd-Al₂O₃) พบว่าเมมเบรนวัสดุผสมพลาเดียม-แคลเซียมอิตเทรตเซอร์โคเนตมีความสามารถในการซึมผ่านของไฮโดรเจนมากที่สุด

งานวิจัยของ Xue Li และคณะ [18] ได้ทำการศึกษาการเติมคาร์บอนลงไป ในแบเรียมอิตเทรตเซอร์โคเนต (BaZr_{0.8}Y_{0.2}O₃δ) เพื่อเพิ่มความหนาแน่นและเพิ่มความสามารถในการนำโปรตอน พบว่าการเติมคาร์บอนลงในแบเรียมอิตเทรตเซอร์โคเนตสามารถทำให้วัสดุมีความสามารถในการนำโปรตอนที่อุณหภูมิต่ำกว่า 600 องศาเซลเซียส ซึ่งไอออนของคาร์บอนที่เติมลงในแบเรียมอิตเทรตเซอร์โคเนตจะทำให้วัสดุมีความสามารถในการนำโปรตอนเท่ากับ 0.33 และ 0.38 วินาทีต่อเซนติเมตร ที่อุณหภูมิต่ำกว่า 600 องศาเซลเซียสในสภาวะบรรยากาศที่ประกอบด้วยไอน้ำร้อยละ 3 โดยปริมาตรและไอน้ำ-ไฮโดรเจนร้อยละ 3 โดยปริมาตรตามลำดับ จะ

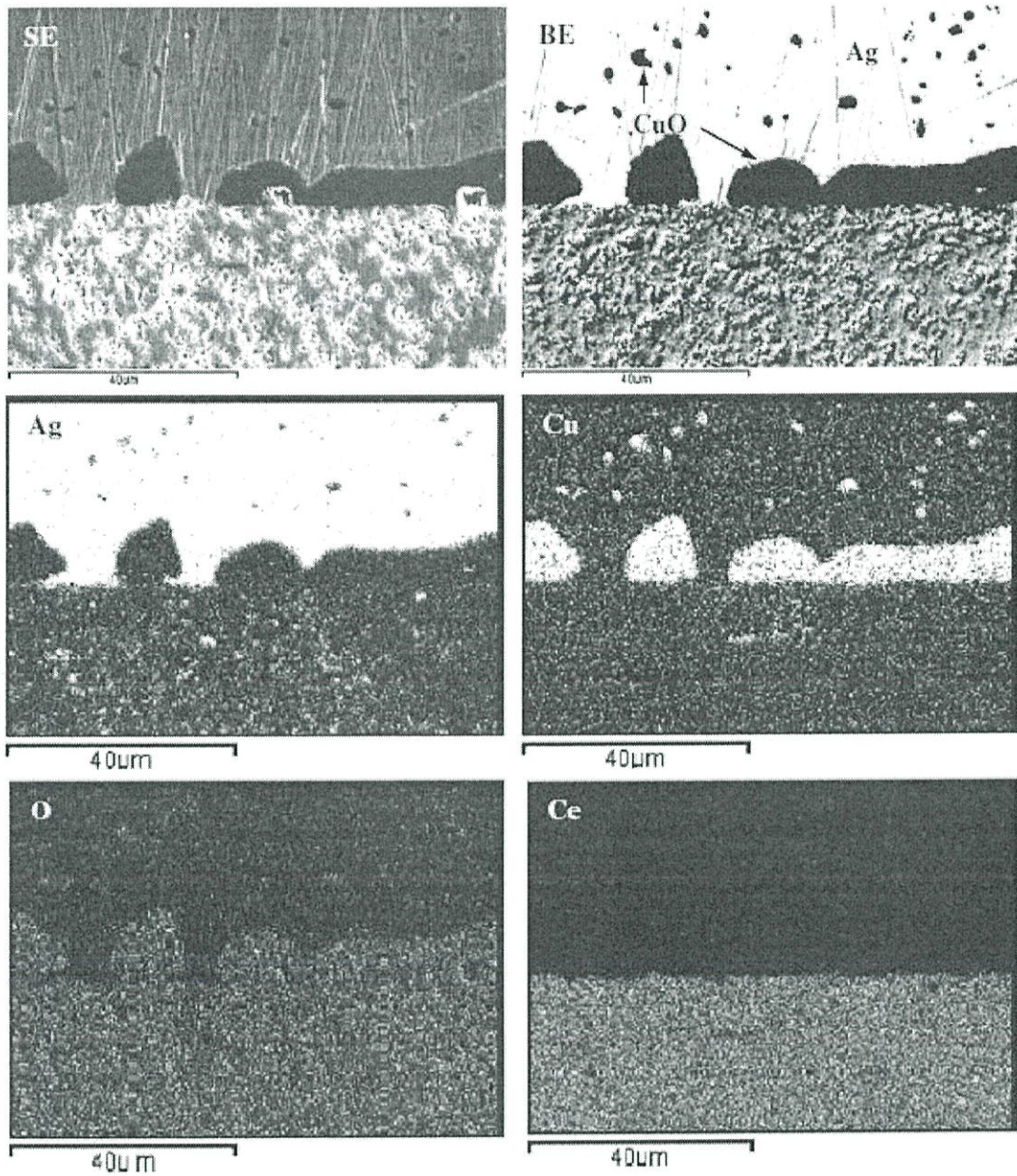
เห็นว่าการเติมคาร์บอนลงในแบเรียมอิตเทรตเซอร์โคเนตส่งผลให้การนำโปรตอนและการแลกเปลี่ยนโปรตอนระหว่างออกไซด์กับคาร์บอนเพิ่มขึ้น โดยขั้นตอนการเตรียมเตรียมสารทำได้ด้วยวิธีปฏิกิริยาสถานะของแข็งโดยการผสมแบเรียมคาร์บอนเนต เซอร์โคเนียมออกไซด์ และอิตเทรียมออกไซด์เข้าด้วยกัน แล้วนำไปเผาที่อุณหภูมิ 1300 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 5 ชั่วโมง จากนั้นนำสารที่ได้ไปอัดเป็นเม็ดแล้วนำไปเผาผนึกที่อุณหภูมิ 1500 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 5 ชั่วโมง จากนั้นทำให้อึดตัวด้วยลิเทียม-โพแทสเซียมคาร์บอนเนต ($\text{Li}_{0.62}\text{K}_{0.38}$) $_2\text{CO}_3$ ที่อุณหภูมิ 600 องศาเป็นเวลา 2 ชั่วโมง จากเทคนิคการเลี้ยวเบนรังสีเอ็กซ์แสดงให้เห็นว่า สารที่ได้มีโครงสร้างเป็นลูกบาศก์เพอรอฟสไกต์ที่มีความบริสุทธิ์สูง ดังแสดงในรูปที่ 2.18



รูปที่ 2.18 รูปแบบการเลี้ยวเบนรังสีเอ็กซ์ของแบเรียมอิตเทรตเซอร์โคเนตที่เผาผนึกที่อุณหภูมิ 1500 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 5 ชั่วโมง [18]

ในโครงการพิเศษนี้ได้ทำการเตรียมวัสดุผสมระหว่างแบเรียมอิตเทรตเซอร์โคเนตกับทองแดง (BYZ-Cu) โดยวิธีการแทรกซึม (Infiltration) แบ่งเป็นการใช้สารตั้งต้นเป็นคอปเปอร์ไนเตรด ($\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$) และผงทองแดง (Copper; Cu) โดยทำการหลอมคอปเปอร์ไนเตรดให้เป็นของเหลว จากนั้นแช่เม็ดเซรามิกสักลงไปเป็นเวลา 15 นาที นำไปเผาที่อุณหภูมิ 600 องศาเซลเซียสเป็นเวลา 1 ชั่วโมง เพื่อให้ไนเตรดระเหยและเหลือทองแดงที่เป็นวัฏภาครอง (Secondary phase) สำหรับผงทองแดงทำโดยการโรยผงทองแดงบนผิวหน้าของแบเรียมอิตเทรตเซอร์โคเนตเซรามิกส์ที่มีรูพรุน (ความหนาแน่นประมาณร้อยละ 80) แล้วนำไปทำการให้ความร้อนเพื่อให้โลหะทองแดงหลอมตัวไหลลงไปในรูพรุนของแบเรียมอิตเทรตเซอร์โคเนตทำให้ได้เป็น เมมเบรนวัสดุผสมที่มีความหนาแน่นสูงที่มีโลหะทองแดงเป็นวัฏภาครอง (Secondary phase) ที่ต่อเนื่องอยู่ภายในวัฏภาคของแบเรียมอิตเทรตเซอร์โคเนต ซึ่งการเตรียมโดยวิธีนี้ได้อ้างอิงมาจากงานวิจัยของปาน ไพลิน สีหาราช และ Alan Atkinson [16] ที่ได้ทำการศึกษาการเตรียมเมมเบรนวัสดุผสมเซรามิกส์กับโลหะความหนาแน่นสูงเพื่อใช้สำหรับการแยกออกซิเจน โดยได้ทำการเตรียมวัสดุผสมระหว่างเงินกับ

แกโดลิเนียมที่เจือซีเรียม (Silver - gadolinium-doped ceria, Ag-CGO) ที่มีความหนาแน่นสูงมากกว่าร้อยละ 95 โดยเตรียมจากการใช้ผงโลหะเงินผสมกับคอปเปอร์ออกไซด์ร้อยละ 6 โดยโมล (Ag-6%mol CuO) แล้วโรยให้กระจายตัวบนวัสดุเซรามิกส์แกโดลิเนียมที่เจือซีเรียมที่มีรูพรุน จากนั้นให้ความร้อนที่อุณหภูมิ 1050 องศาเซลเซียสเหนือจุดหลอมเหลวของโลหะเงิน และคงอุณหภูมิไว้เป็นเวลา 30 นาทีเพื่อให้ผงโลหะเงินผสมกับร้อยละ 6 โดยโมลคอปเปอร์ออกไซด์หลอมและแทรกซึมลงไป ในรูพรุนของเซรามิกส์แกโดลิเนียมที่เจือซีเรียม จากนั้นนำไปตรวจสอบด้วยเทคนิคกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด (Scanning electron microscopy, SEM) โหมดภาพอิเล็กตรอนสะท้อนกลับ (Back-scattered electron image, BE image) และเครื่องวิเคราะห์ธาตุเชิงพลังงาน (Energy dispersive spectrometry, EDS) แสดงดังรูป 2.19 จะเห็นได้ว่าผงโลหะเงินผสมกับคอปเปอร์ออกไซด์ร้อยละ 6 โดยโมล สามารถแทรกซึมลงในวัสดุรูพรุนแกโดลิเนียมที่เจือซีเรียมเซรามิกส์ทำให้เกิดเป็นวัสดุผสมระหว่างแกโดลิเนียมที่เจือซีเรียมและโลหะเงินได้



รูปที่ 2.19 แสดงภาพถ่ายจากกล้องจุลทรรศน์แบบส่องกราด (SEM) โหมดภาพอิเล็กตรอนสะท้อนกลับ (BE) และภาพถ่ายรังสีเอ็กซ์แบบ EDS จากภาพตัดขวางของวัสดุผสมระหว่างเซรามิกส์ แกโดลิเนียมที่เจือซีเรียมและโลหะเงินผสมกับคอปเปอร์ออกไซด์ร้อยละ 6 โดยโมล [16]

บทที่ 3

วิธีดำเนินงาน

ในหัวข้อนี้จะกล่าวถึงการเตรียมเมมเบรนวัสดุผสมแบเรียมอิตเทรตเซอร์โคเนต ($\text{BaZr}_{0.9}\text{Y}_{0.1}\text{O}_3$) กับทองแดง (BYZ-Cu) และรายละเอียดเกี่ยวกับอุปกรณ์ สารเคมี และกระบวนการในการเตรียมสารตัวอย่าง

3.1 อุปกรณ์และเครื่องมือที่ใช้ในการทดลอง

- 3.1.1 ปีกเกอร์
- 3.1.2 กระจบอกรน้ำกลั่น
- 3.1.3 แท่งคนสาร
- 3.1.4 ช้อนตักสาร
- 3.1.5 กระจกนาฬิกา
- 3.1.6 จานเพาะเชื้อ
- 3.1.7 ลูกบดเซอร์โคเนีย
- 3.1.8 ขวดบดพลาสติก
- 3.1.9 เครื่องบดผสม รุ่น GM/MC บริษัท SWECO
- 3.1.10 เครื่องอัดไฮดรอลิก รุ่น Hydraulic shop press บริษัท Sagthai interteade
- 3.1.11 เครื่องชั่งดิจิตอล 4 ตำแหน่ง รุ่น GR-200 บริษัท Diethelm limited
- 3.1.12 ตู้อบ บริษัท Fisher scientific U.S.A.
- 3.1.13 เตาเผา บริษัท Chavachote
- 3.1.14 มัลติมิเตอร์ รุ่น CD770 บริษัท SANWA
- 3.1.15 เครื่องวัด รุ่น FRSD-C3 บริษัท Itokin
- 3.1.16 เครื่องฟูริเยร์ทรานส์ฟอร์มอินฟราเรดสเปกโตรมิเตอร์ (Fourier transform infrared spectrometer, FT-IR) รุ่น 8900 บริษัท Perkinelmer
- 3.1.17 เครื่องตรวจสอบการเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์ (X-ray diffractometer, XRD) รุ่น D8 Advance บริษัท Bruker AG Thailand
- 3.1.18 กล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราดที่ต่อกับเครื่องวิเคราะห์ธาตุเชิงพลังงาน (Scanning electron microscopy with energy dispersive spectrometer, SEM-EDS) รุ่น JSM 6610LV บริษัท JEOL

3.1.19 เครื่องรามานสเปกโตรมิเตอร์ (Raman spectrometer) รุ่น DXR บริษัท Thermo scientific

3.1.20 กล้องจุลทรรศน์แบบใช้แสง (Optical microscope) รุ่น JL-20 บริษัท Itokin

3.2 สารเคมีที่ใช้ในการทดลอง

3.2.1 แบเรียมคาร์บอเนต (Barium carbonate, BaCO_3) ความบริสุทธิ์ร้อยละ 99 บริษัท Sigma- Aldrich

3.2.2 เซอร์โคเนียมออกไซด์ (Zirconium oxide, ZrO_2) ความบริสุทธิ์ร้อยละ 99 บริษัท Aldrich chemical

3.2.3 อิตเทรียมออกไซด์ (Yttrium oxide, Y_2O_3) ความบริสุทธิ์ร้อยละ 99.99 บริษัท Sigma- Aldrich

3.2.4 ผงทองแดง (Copper powders) ความบริสุทธิ์ร้อยละ 99 บริษัท Riedel-de Haen

3.2.5 ซิงค์ออกไซด์ (Zinc oxide, ZnO) ความบริสุทธิ์ร้อยละ 99 บริษัท Sigma-Aldrich

3.2.6 คอปเปอร์ไนเตรต (Copper (II) nitrate, $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$) ความบริสุทธิ์ร้อยละ 99.5 บริษัท Carlo erba

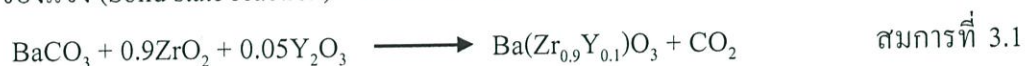
3.2.7 น้ำปราศจากไอออน (Deionised water)

3.2.8 ผงถ่านคาร์บอน (Carbon black) ความบริสุทธิ์ร้อยละ 99.5 บริษัท Riedel-deHaen

3.2.9 แก๊สไนโตรเจน (Nitrogen gas, N_2) ความบริสุทธิ์ร้อยละ 99.5 บริษัท Praxair

3.3 วิธีการทดลอง

การทดลองนี้ได้ทำการสังเคราะห์ผงผลึกแบเรียมอิตเทรตเซอร์โคเนต ด้วยวิธีปฏิกิริยาสถานะของแข็ง (Solid state reaction) ตามสมการดังนี้



วิธีการคำนวณปริมาณสารที่ใช้ในการเตรียม $\text{Ba}(\text{Zr}_{0.9}\text{Y}_{0.1})\text{O}_3$ แสดงไว้ในภาคผนวก ก

3.3.1 ขั้นตอนการสังเคราะห์ผงผลึกแบเรียมอิตเทรตเซอร์โคเนตด้วยวิธีปฏิกิริยาสถานะของแข็ง

1. ชั่งแบเรียมคาร์บอเนต 7.1418 กรัม ใส่ในบีกเกอร์ขนาด 50 มิลลิลิตร
2. ชั่งเซอร์โคเนียมออกไซด์ 4.0136 กรัม ใส่ในบีกเกอร์ขนาด 50 มิลลิลิตร
3. ชั่งอิตเทรียมออกไซด์ 0.4086 กรัม ใส่ในบีกเกอร์ขนาด 50 มิลลิลิตร

4. เทสารทั้งสามชนิดผสมลงในหม้อบด ทำการเติมลูกบดให้มีปริมาตรประมาณ $\frac{3}{4}$ ของหม้อบด

5. เติมน้ำละลายเอทานอล 50 มิลลิลิตร ลงในหม้อบด

6. ทำการบดผสมด้วยเครื่องบดผสม (Ball-milling) เป็นเวลา 24 ชั่วโมง

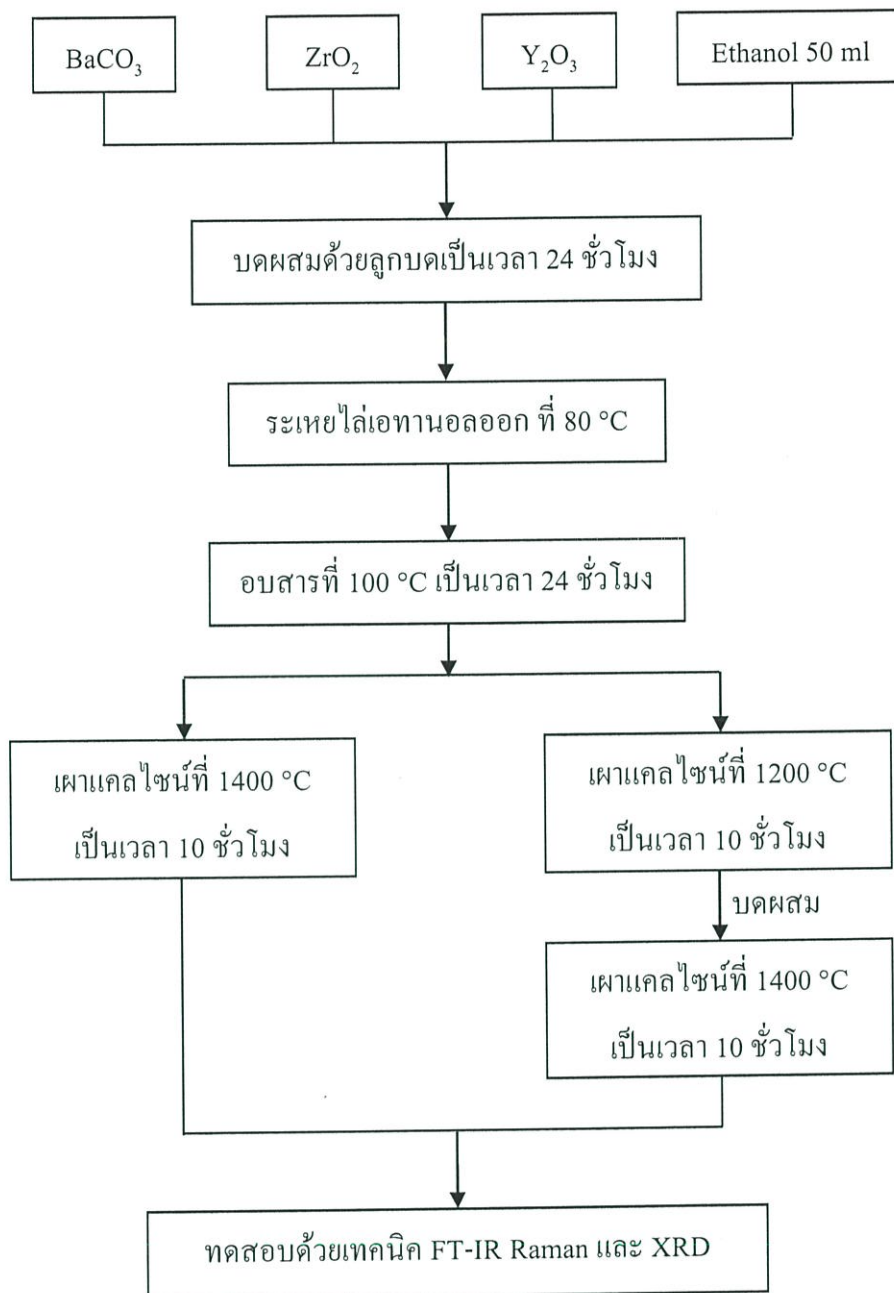
7. ทำการระเหยเอทานอลออกโดยการให้อุณหภูมิ 80 องศาเซลเซียส

8. นำสารที่ได้ไปอบให้แห้งที่อุณหภูมิ 100 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 24 ชั่วโมง

9. นำสารที่ได้ไปเผาแคลไซน์ โดยแบ่งเป็นการเผา 1 ครั้ง ที่อุณหภูมิ 1400 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 10 ชั่วโมง และการเผา 2 ครั้ง ที่อุณหภูมิ 1200 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 10 ชั่วโมง จากนั้นนำไปบดผสมเป็นเวลา 24 ชั่วโมง แล้วทำการเผาอีกครั้งที่อุณหภูมิ 1400 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 10 ชั่วโมง

10. ตรวจสอบโครงสร้างโมเลกุล โครงสร้างผลึก และความบริสุทธิ์ ด้วยเครื่องฟูเรียรทรานฟอร์มอินฟราเรดสเปกโตรมิเตอร์ รามานสเปกโตรมิเตอร์ และเทคนิคการเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์

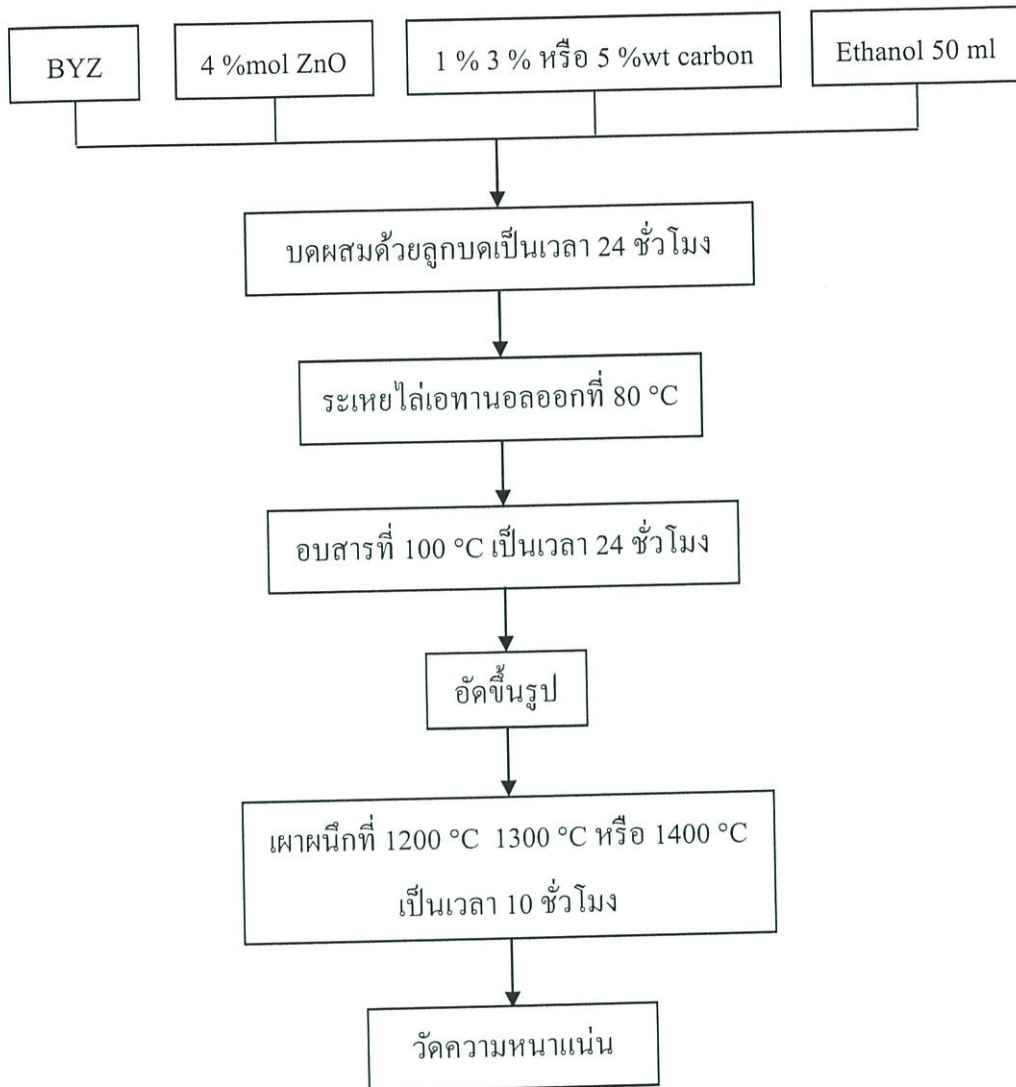
แผนภาพแสดงขั้นตอนกระบวนการสังเคราะห์ผงผลึกแบเรียมอิตเทรตเซอร์โคเนต ได้แสดงในรูปที่ 3.1



รูปที่ 3.1 แสดงขั้นตอนกระบวนการสังเคราะห์ผงฟลักแบเรียมอิตเทรตเซอร์โคเนต

3.3.2 ขั้นตอนการเตรียมแม่พิมพ์อัดเทอร์ตเซอร์โคเนตเซรามิกส์ที่มีรูพรุน

1. ชั่งแม่พิมพ์อัดเทอร์ตเซอร์โคเนตที่สังเคราะห์ได้จากตอนที่ 3.3.1 มาตามปริมาณที่แสดงไว้ในตารางที่ 3.1 ใส่ในบีกเกอร์ขนาด 50 มิลลิลิตร
 2. ชั่งซิงค์ออกไซด์ในอัตราส่วนร้อยละ 4 โดยโมล ตามปริมาณในตารางที่ 3.1 ใส่ในบีกเกอร์ขนาด 50 มิลลิลิตร เพื่อเป็นสารในการช่วยเผาผนึก (Sintering aids)
 3. ชั่งผงถ่านคาร์บอน ในอัตราส่วนที่ต่างกัน คือ ร้อยละ 1 3 และ 5 โดยน้ำหนัก ตามตารางที่ 3.1 เพื่อช่วยให้เกิดรูพรุนแบบต่อเนื่อง
 4. เทสารทั้งสามชนิดผสมลงในหม้ออบ ทำการเติมลูกบดให้มีปริมาตรประมาณ 3/4 ของหม้ออบ
 5. เติมน้ำละลายเอทานอล 50 มิลลิลิตร ลงในหม้ออบ
 6. ทำการบดผสมด้วยเครื่องบดผสมเป็นเวลา 24 ชั่วโมง
 7. ทำการระเหยเอทานอลออก โดยการให้อุณหภูมิ 80 องศาเซลเซียส แล้วนำไปอบให้แห้งที่อุณหภูมิ 100 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 24 ชั่วโมง
 8. ชั่งสารผสมที่ได้ประมาณ 0.7 กรัม นำไปผสมกับโพลีไวนิลแอลกอฮอล์ (Polyvinyl alcohol, PVA) ปริมาณเล็กน้อย เพื่อเป็นสารช่วยในการขึ้นรูป (Binder)
 9. นำสารใส่ลงไปแบบ แล้วทำการอัดขึ้นรูปโดยใช้ความดัน 2 ตัน เป็นเวลา 2 นาที
 10. นำเม็ดยี่ขึ้นรูปได้ไปเผาผนึกเป็นเวลา 10 ชั่วโมง โดยใช้อุณหภูมิในการเผาที่ต่างกัน คือ 1200 1300 และ 1400 องศาเซลเซียส โดยใช้อัตราการเพิ่มและลดความร้อนเป็น 5 องศาเซลเซียสต่อนาที
 11. ทดสอบหาความหนาแน่นและหาปริมาณรูพรุน ด้วยหลักการแทนที่น้ำของอาร์คิมิดีส
- แผนภาพแสดงขั้นตอนกระบวนการเตรียมแม่พิมพ์อัดเทอร์ตเซอร์โคเนตเซรามิกส์ที่มีรูพรุน ได้แสดงในรูปที่ 3.2



รูปที่ 3.2 แสดงขั้นตอนกระบวนการเตรียมเบเรียมอิตเทรตเซอร์โคเนตเซรามิกส์ที่มีรูพรุน

ตารางที่ 3.1 แสดงปริมาณของแบเรียมอิตเทรตเซอร์โคเนต ซิงค์ออกไซด์ร้อยละ 4 โดยโมล และผงถ่านคาร์บอน ในอัตราส่วนร้อยละ 1 3 และ 5 โดยน้ำหนัก ที่ใช้ในการทดลอง

สภาวะ	ปริมาณสาร (กรัม)			อุณหภูมิเผา (องศาเซลเซียส)
	BYZ	4 %mol ZnO	%wt Carbon	
1 %C-1200 °C	5.5262	-	0.0553	1200
1 %C-1300 °C	5.5262	-	0.0553	1300
1 %C-1400 °C	5.5262	-	0.0553	1400
1 %C-4 %ZnO-1200 °C	5.5262	0.0651	0.0553	1200
1 %C-4 %ZnO-1300 °C	5.5262	0.0651	0.0553	1300
1 %C-4 %ZnO-1400 °C	5.5262	0.0651	0.0553	1400
3 %C-4 %ZnO-1200 °C	5.5262	0.0651	0.1658	1200
3 %C-4 %ZnO-1300 °C	5.5262	0.0651	0.1658	1300
3 %C-4 %ZnO-1400 °C	5.5262	0.0651	0.1658	1400
5 %C-4 %ZnO-1200 °C	5.5262	0.0651	0.2763	1200
5 %C-4 %ZnO-1300 °C	5.5262	0.0651	0.2763	1300
5 %C-4 %ZnO-1400 °C	5.5262	0.0651	0.2763	1400

3.3.3 การเตรียมเมมเบรนวัสดุผสมแบเรียมอิตเทรตเซอร์โคเนตกับทองแดงโดยใช้คอปเปอร์ไนเตรต ($\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$)

1. ชั่งคอปเปอร์ไนเตรต 9 กรัม ลงในบีกเกอร์ขนาด 100 มิลลิลิตร
2. ใส่เม็ดแบเรียมอิตเทรตเซอร์โคเนตเซรามิกส์ที่มีรูพรุนและมีความหนาประมาณ 2 มิลลิเมตร ลงในบีกเกอร์
3. นำไปให้ความร้อน โดยให้อุณหภูมิ 80 องศาเซลเซียส (ทำในตู้ดูดควัน) จนคอปเปอร์ไนเตรตหลอมเป็นคอปเปอร์ไนเตรตเหลว
4. ทำการแช่ทิ้งไว้เป็นเวลา 15 นาที ได้เป็นวัสดุผสมแบเรียมอิตเทรตเซอร์โคเนตกับคอปเปอร์ไนเตรตขึ้น
5. นำตัวอย่างที่ได้ไปเผาที่อุณหภูมิ 600 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 1 ชั่วโมง ในสภาวะบรรยากาศไนโตรเจน โดยใช้อัตราการไหลของไนโตรเจน 3-4 มิลลิลิตรต่อนาที

6. ทำการขัดเม็ดบริเวณพื้นผิวและขอบ เพื่อกำจัดโลหะทองแดงที่เคลือบอยู่ที่ผิวด้านนอกออก

7. นำตัวอย่างที่ได้ไปวัดค่าการนำไฟฟ้าด้วยเครื่องมัลติมิเตอร์ ตรวจสอบหาความหนาแน่น ตรวจสอบมาตรฐานวิทยาและองค์ประกอบ ด้วยกล้องจุลทรรศน์แบบใช้แสง และกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราดที่ต่อกับเครื่องวิเคราะห์ธาตุเชิงพลังงาน

แผนภาพแสดงขั้นตอนกระบวนการเตรียมเมมเบรนวัสดุผสมแบเรียมอิตเทรตเซอร์โคเนตกับทองแดงโดยใช้คอปเปอร์ไนเตรต ได้แสดงในรูปที่ 3.3

3.3.4 การเตรียมเมมเบรนวัสดุผสมแบเรียมอิตเทรตเซอร์โคเนตกับทองแดงโดยใช้ผงทองแดง

1. ไรย์ผงทองแดงตามปริมาณที่แสดงในตารางที่ 3.2 ลงบนเม็ดแบเรียมอิตเทรตเซอร์โคเนตเซรามิกส์ที่มีรูพรุนให้ทั่วผิวน้ำ

หมายเหตุ การไรย์ผงทองแดงในปริมาณที่ต่างกัน เนื่องจากแบเรียมอิตเทรตเซอร์โคเนตเซรามิกส์ที่มีรูพรุนที่เตรียมได้มีปริมาณรูพรุนที่ต่างกัน วิธีการคำนวณปริมาณผงทองแดงที่ใช้ แสดงในภาคผนวก ก

2. นำตัวอย่างไปให้ความร้อนที่อุณหภูมิ 1100 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 1 ชั่วโมงในสภาวะบรรยากาศไนโตรเจน โดยใช้อัตราการไหลของไนโตรเจน 3-4 มิลลิลิตรต่อนาที เพื่อให้โลหะทองแดงหลอมตัว และไหลลงไปสู่อรูพรุนของแบเรียมอิตเทรตเซอร์โคเนตเซรามิกส์ ได้เป็นวัสดุผสมแบเรียมอิตเทรตเซอร์โคเนตกับทองแดงขึ้น

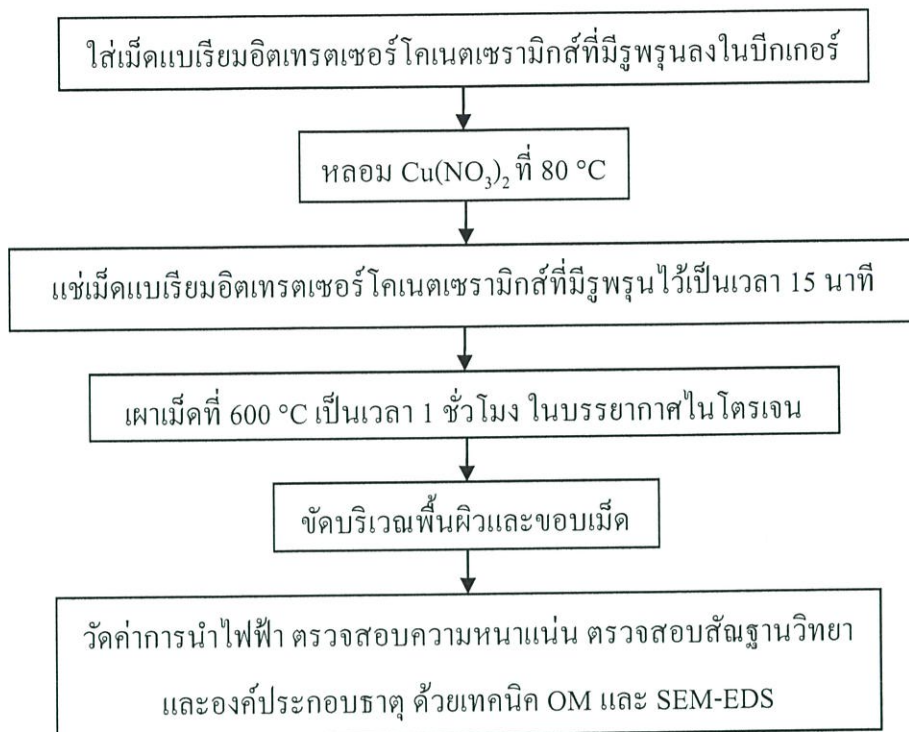
3. ทำการขัดเม็ดบริเวณพื้นผิวและขอบเม็ด เพื่อกำจัดโลหะทองแดงที่เคลือบอยู่ที่ผิวด้านนอกออก

4. นำตัวอย่างที่ได้ไปวัดค่าการนำไฟฟ้าด้วยเครื่องมัลติมิเตอร์ ตรวจสอบหาความหนาแน่น ตรวจสอบมาตรฐานวิทยาและองค์ประกอบ ด้วยกล้องจุลทรรศน์แบบใช้แสง และกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราดที่ต่อกับเครื่องวิเคราะห์ธาตุเชิงพลังงาน

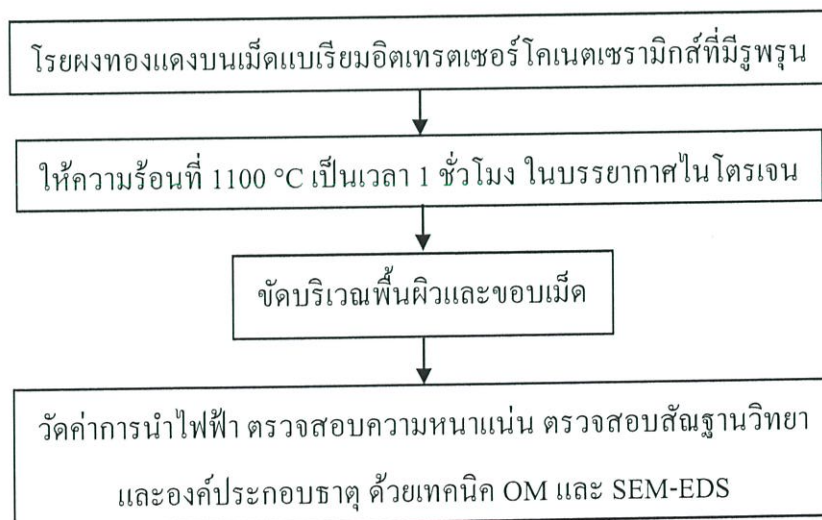
แผนภาพแสดงขั้นตอนกระบวนการเตรียมเมมเบรนวัสดุผสมแบเรียมอิตเทรตเซอร์โคเนตกับทองแดงโดยใช้ผงทองแดง ได้แสดงในรูปที่ 3.4

ตารางที่ 3.2 แสดงปริมาณผงทองแดงที่ใช้โรยบนเมล็ดแบรียมอิตเทรตเซอร์โคเนตเซรามิกส์ที่มี
รูพรุน

สภาวะ	ปริมาณผงทองแดง (กรัม)		อุณหภูมิเผา (องศาเซลเซียส)
	ในอากาศ	ในไนโตรเจน	
1 %C-4 %ZnO-1200 °C	0.20	-	1100
1 %C-4 %ZnO-1300 °C	0.10	-	1100
1 %C-4 %ZnO-1400 °C	0.03	-	1100
3 %C-4 %ZnO-1200 °C	0.40	-	1100
3 %C-4 %ZnO-1300 °C	0.50	0.30	1100
3 %C-4 %ZnO-1400 °C	0.30	0.20	1100
5 %C-4 %ZnO-1200 °C	0.60	-	1100
5 %C-4 %ZnO-1300 °C	0.30	0.30	1100
5 %C-4 %ZnO-1400 °C	0.10	0.20	1100



รูปที่ 3.3 แสดงขั้นตอนกระบวนการเตรียมเมมเบรนวัสดุผสมแบเรียมอิตเทรตเซอร์โคเนตกับทองแดงโดยใช้คอปเปอร์ไนเตรต



รูปที่ 3.4 แสดงขั้นตอนกระบวนการเตรียมเมมเบรนวัสดุผสมแบเรียมอิตเทรตเซอร์โคเนตกับทองแดงโดยใช้ผงทองแดง

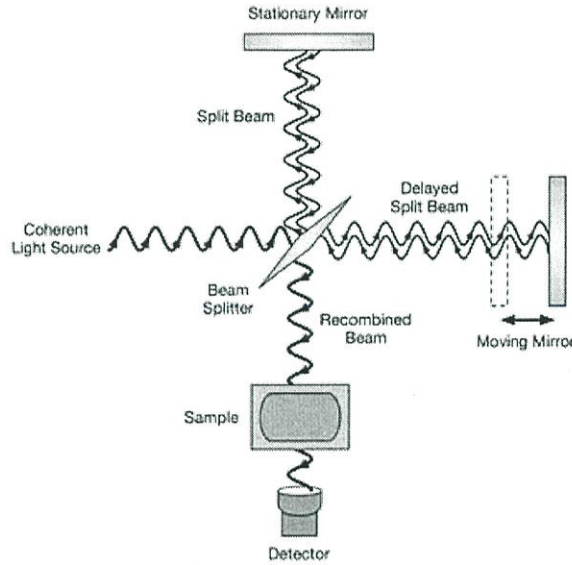
3.4 การตรวจสอบโครงสร้างและสมบัติของเมมเบรนวัสดุผสมระหว่างแบเรียมอิทเทรต เซอร์โคเนตกับทองแดง

3.4.1 การวิเคราะห์ด้วยเครื่องฟูเรียทรานส์ฟอร์มอินฟราเรดสเปกโตรมิเตอร์ (Fourier transform infrared spectrometer, FT-IR spectrometer)

คลื่นรังสีอินฟราเรด (Infrared) เป็นคลื่นแม่เหล็กไฟฟ้าที่มองไม่เห็นด้วยตาเปล่า แต่จะให้ความร้อนที่สัมผัสได้ ช่วงของรังสีที่ใช้ในการตรวจวัด คือ รังสีอินฟราเรดช่วงคลื่นกลาง (Middle infrared region) มีความยาวคลื่นประมาณ $200 - 4,000 \text{ cm}^{-1}$ เนื่องจากมีความถี่ของรังสีที่ถูกดูดกลืน ตรงกับการสั่นของพันธะ ก่อให้เกิดการสั่นแบบยืด (Stretching) และแบบงอ (Bending) ของพันธะในโมเลกุล

เครื่องฟูเรียทรานส์ฟอร์มอินฟราเรดสเปกโตรมิเตอร์ (FT-IR spectrometer) เป็นเครื่องมือวิเคราะห์ในการจำแนกประเภทของสารอินทรีย์ สารอนินทรีย์ และพันธะเคมีในโมเลกุลรวมทั้งบอกปริมาณองค์ประกอบที่มีอยู่ใน โมเลกุลของสาร ทั้งที่เป็นของแข็ง ของเหลว และแก๊ส มีความสามารถในการแยกสูงและทำงานได้รวดเร็ว จึงสามารถวิเคราะห์สารที่มีปริมาณน้อยได้ โดยทั่วไปการเตรียมสารตัวอย่างทำโดยการนำสารตัวอย่างมาอัดรวมกับโพแทสเซียมโบรไมด์ (Potassium bromide, KBr) ซึ่งเป็นสารเฉื่อยและยอมให้รังสีอินฟราเรดผ่านได้และมีช่วงคลื่นอินฟราเรดที่กว้างกว่าสารอื่นที่มีสมบัติเดียวกัน โดยจะต้องทำการอบโพแทสเซียมโบรไมด์ก่อนตรวจวัดทุกครั้งเพื่อกำจัดความชื้น และเมื่อเตรียมสารตัวอย่างแล้วควรทดสอบทันที เนื่องจากความชื้นมีผลต่อโพแทสเซียมโบรไมด์ ทำให้เกิดการขุ่นมัวและดูดกลืนรังสีอินฟราเรดมากขึ้น ทำให้ระดับสัญญาณที่ผ่านเข้าสู่เครื่องตรวจวัดลดลง ซึ่งก่อนการทดสอบจะต้องทำการแสดกนเบ็ครววนทุกครั้งเพื่อหักล้างช่วงการดูดกลืนแสงของน้ำและคาร์บอนไดออกไซด์ออกไป

หลักการทำงานของเครื่องฟูเรียทรานส์ฟอร์มอินฟราเรดสเปกโตรมิเตอร์ ดังแสดงในรูปที่ 3.5 รังสีอินฟราเรดจากแหล่งกำเนิดเคลื่อนที่ไปยังกระจกเงาที่ทำด้วยโลหะขจัดมันสะท้อนคลื่นแสงไปยังอุปกรณ์แยกรังสี (Beam splitter) ซึ่งจะแยกลำรังสีออกเป็นสองส่วนเท่ากัน ลำรังสีครึ่งหนึ่งจะเคลื่อนที่ไปยังกระจกที่ยึดอยู่กับที่ และอีกครึ่งหนึ่งไปยังกระจกที่เคลื่อนที่ได้ (Moving mirror) และจะถูกสะท้อนกลับไปที่อุปกรณ์แยกรังสี จากนั้นลำรังสีจะเคลื่อนที่ผ่านสารตัวอย่างเมื่อสารตัวอย่างได้รับพลังงานจากคลื่นรังสีอินฟราเรดที่เหมาะสมจะเกิดการสั่นหรือหมุนของพันธะ ก่อให้เกิดการเปลี่ยนแปลงไดโพลโมเมนต์ (Dipole moment) เนื่องจากโมเลกุลเกิดการดูดกลืนแสงและทำการวัดแสงที่ผ่านออกมาด้วยเครื่องตรวจวัดสัญญาณ (Detector) โดยผลที่แสดง ความสัมพันธ์ของความถี่หรือเลขคลื่นกับค่าการส่งผ่านของแสง เรียกว่า อินฟราเรดสเปกตรัม (Infrared spectrum, IR spectrum)

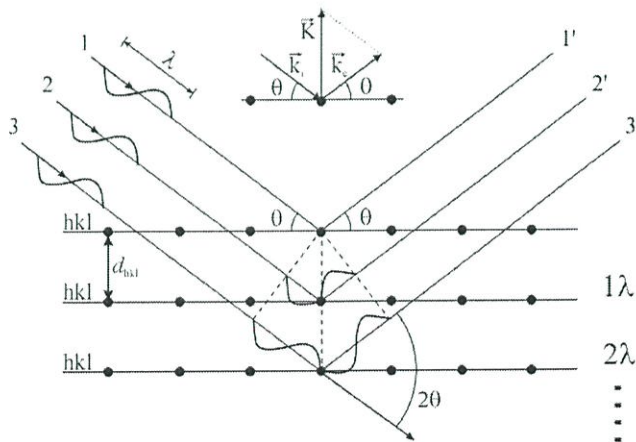


รูปที่ 3.5 แสดงหลักการทำงานของเครื่องฟูเรียรทรานส์ฟอร์มอินฟราเรดสเปกโตรมิเตอร์ [19]

การวิเคราะห์ตัวอย่างด้วยเครื่องฟูเรียรทรานส์ฟอร์มอินฟราเรดสเปกโตรมิเตอร์สามารถวิเคราะห์สารเชิงคุณภาพเพื่อหาสูตรโครงสร้างของสารตัวอย่าง โดยพิจารณาจากการเปรียบเทียบกับอินฟราเรดสเปกตรัมของสารประกอบมาตรฐานกับสารตัวอย่างที่วัดในตัวอย่างเดียวกัน

3.4.2 การวิเคราะห์ด้วยเทคนิคการเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์ (X-ray diffraction, XRD)

เทคนิคการเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์ (X-ray diffraction, XRD) เป็นเครื่องมือที่ใช้ในการตรวจพิสูจน์เอกลักษณ์ที่ไม่ทำลายสารตัวอย่าง (Non-destructive method) โดยใช้หลักการเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์ที่ทราบความยาวคลื่นตกกระทบหน้าผลึกของสารตัวอย่างที่มุมต่างกัน ทำให้เกิดการเลี้ยวเบนของรังสีที่มุมต่างกันตามทฤษฎี Bragg's Law โดยที่มุมตกกระทบเท่ากับมุมสะท้อน ดังแสดงในรูปที่ 3.6



รูปที่ 3.6 แสดงการเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์ ตามทฤษฎี Bragg's Law [20]

จากทฤษฎีของ Bragg's Law สามารถคำนวณหาระยะห่างระหว่างอะตอมได้จากสมการ

$$2d\sin\theta = n\lambda \quad \text{สมการที่ 3.2}$$

- โดยที่
- d คือ ระยะห่างระหว่างระนาบ
 - θ คือ มุมสะท้อนจากระนาบของรังสีเอ็กซ์ซึ่งเท่ากับมุมตกกระทบ
 - n คือ อันดับการเลี้ยวเบน มีค่าตั้งแต่ 1, 2, 3, ...
 - λ คือ ความยาวคลื่นของรังสีเอ็กซ์

ผลการวิเคราะห์รูปแบบการเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์สามารถนำไปเปรียบเทียบกับฐานข้อมูลมาตรฐาน (Joint committee on powder diffraction standard, JCPDS) เพื่อระบุวิฤภาคองค์ประกอบของสารตัวอย่างอีกทั้งยังสามารถคำนวณค่าแลตทิซพารามิเตอร์ (Lattice parameter) และขนาดผลึกของโครงสร้างได้จากสมการ

$$\frac{1}{d^2} = \frac{h^2+k^2+l^2}{a^2} \quad \text{สมการที่ 3.3}$$

หรือ

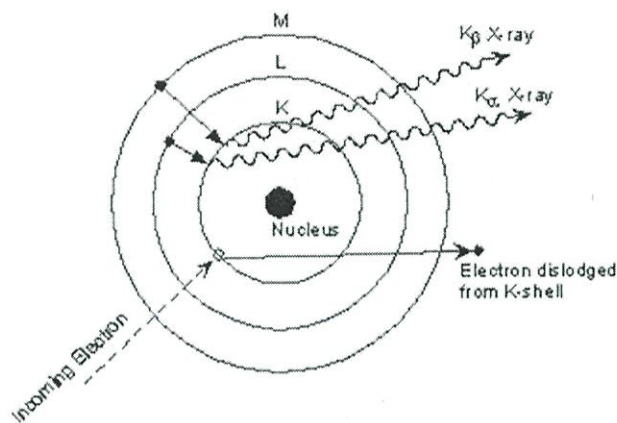
$$a = d \times \sqrt{h^2 + k^2 + l^2} \quad \text{สมการที่ 3.4}$$

- โดยที่
- h, k, l คือ ระนาบของผลึก
 - a คือ แลตทิซพารามิเตอร์ ซึ่งมีโครงสร้างเป็นแบบเพอโรฟสไกต์
 - d คือ ระยะห่างระหว่างระนาบ โดยใช้สมการของ Bragg's Law
- $$d = \frac{n\lambda}{2\sin\theta} \quad \text{สมการที่ 3.5}$$
- λ คือ ค่าความยาวคลื่นของรังสีเอ็กซ์ มีค่าเท่ากับ 1.5406 อังสตรอม
 - n คือ เลขจำนวนเต็มที่มีค่าเท่ากับ 1

การคำนวณหาขนาดผลึกได้จากสมการ

$$D = \frac{k\lambda}{\beta\cos\theta} \quad \text{สมการที่ 3.6}$$

- โดยที่
- D คือ ขนาดอนุภาค
 - k คือ ค่าคงที่ มีค่าเท่ากับ 0.9
 - λ คือ ค่าความยาวคลื่นของรังสีเอ็กซ์ มีค่าเท่ากับ 1.5406 อังสตรอม
 - β คือ ค่าความกว้างที่ความสูงครึ่งหนึ่งของพีค (Full width at half maximum, FWHM) ของพีคในมุมเรเดียน
 - θ คือ มุมของการเลี้ยวเบน



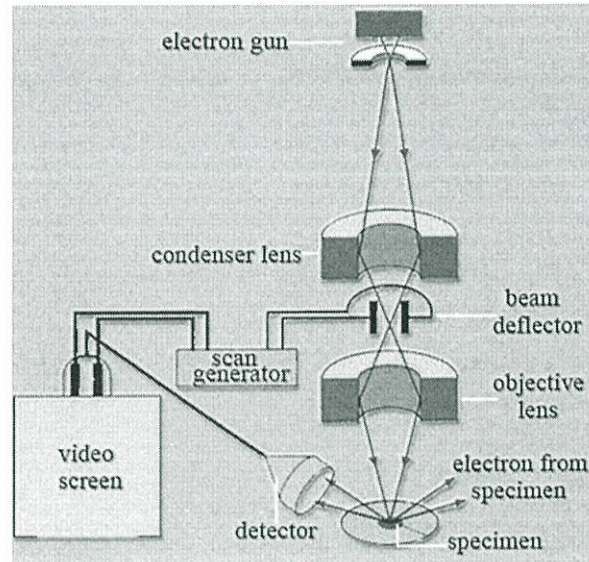
รูปที่ 3.7 แสดงการปล่อยรังสีเอ็กซ์ [21]

การกำเนิดรังสีเอ็กซ์เกิดขึ้นภายในหลอดปิดซึ่งอยู่ภายใต้สภาวะสุญญากาศ โดยให้กระแสไฟฟ้าแก่ลวดฟิวลามেন্ট (Filament) ที่อยู่ภายในหลอดกำเนิดรังสีเอ็กซ์ ทำให้เส้นลวดร้อนขึ้น และก่อให้เกิดการปลดปล่อยอิเล็กตรอนออกจากเส้นลวด อิเล็กตรอนเหล่านี้จะถูกเร่งด้วยความต่างศักย์สูง ทำให้เคลื่อนที่จากเส้นลวดฟิวลามেন্টที่เป็นขั้วแคโทดด้วยความเร็วสูงเข้าชนขั้วแอโนดซึ่งเป็นเป้าที่โดยทั่วไปทำจากโลหะทองแดง ทำให้อิเล็กตรอนวงในสุด (K-shell) ของอะตอมทองแดงหลุดออกไป เกิดช่องว่างขึ้น อิเล็กตรอนวงนอกที่อยู่ระดับพลังงานสูงกว่าที่อยู่ถัดมา (L และ M-shell) เกิดการเปลี่ยนระดับพลังงานลงมาแทนที่ช่องว่างนั้นและคายพลังงานออกมาเรียกว่า รังสีเอ็กซ์ ดังแสดงในรูปที่ 3.7 จากนั้นรังสีเอ็กซ์จะผ่านออกจากหลอดกำเนิดไปยังสารตัวอย่าง และรังสีเอ็กซ์ที่เลี้ยวเบนออกจากสารตัวอย่างจะถูกตรวจจับด้วยอุปกรณ์ตรวจจับรังสีเอ็กซ์ (Detector) ซึ่งมุมในการเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์ ขึ้นอยู่กับองค์ประกอบที่มีอยู่ในสารตัวอย่าง สามารถนำมาศึกษารายละเอียดเกี่ยวกับโครงสร้างของผลึก (Crystal structure) องค์ประกอบของสารประกอบแต่ละชนิด ขนาดของผลึก และความสมบูรณ์ของผลึกของสารตัวอย่างได้ แต่ไม่สามารถทำการวิเคราะห์ตัวอย่างเพื่อหาปริมาณหรือองค์ประกอบของตัวอย่างที่เป็นอสัณฐาน (Amorphous) ได้ เนื่องจากสารตัวอย่างนี้จะไม่เกิดการเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์ แต่สามารถคำนวณหาปริมาณของส่วนที่เป็นอสัณฐานในตัวอย่างว่ามีสัดส่วนเท่าใด โดยเปรียบเทียบกับปริมาณของสารมาตรฐานที่ทราบค่าแน่นอน

3.4.3 การวิเคราะห์ด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด (Scanning electron microscopy, SEM)

กล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด (Scanning electron microscopy, SEM) เป็นกล้องจุลทรรศน์ที่ใช้ลำอนุภาคอิเล็กตรอนพลังงานสูงเป็นแหล่งกำเนิดแสง มีกำลังขยายสูง

10-300,000 เท่า ใช้ในการศึกษาโครงสร้าง องค์ประกอบ ลักษณะพื้นฐาน และรายละเอียดของ ลักษณะพื้นผิวของตัวอย่างในระดับจุลภาค อีกทั้งมีความรวดเร็วในการตรวจวัดและใช้งานง่าย



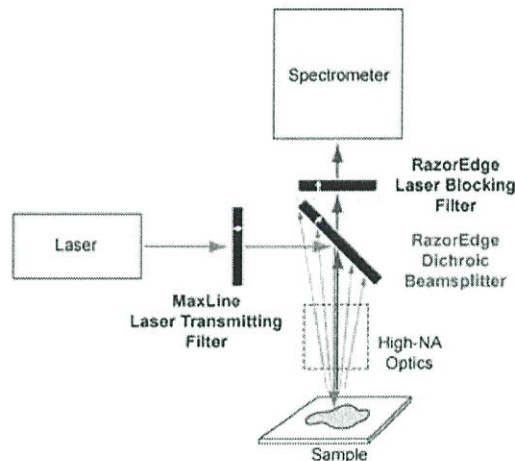
รูปที่ 3.8 แสดงการทำงานของกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด [22]

หลักการการทำงานของกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด ดังแสดงในรูปที่ 3.8 ภายในคอลัมน์ (Column) ซึ่งอยู่ภายใต้สภาวะสุญญากาศ ประกอบด้วยแหล่งกำเนิดอิเล็กตรอน (Electron gun) เป็นขดลวดทำจากทังสเตน ทำหน้าที่ผลิตและปล่อยอิเล็กตรอน (Primary electron) เข้าสู่ระบบ โดยให้กระแสไฟฟ้าแก่ขดลวดทังสเตน ทำให้อิเล็กตรอนหลุดออกมาและถูกเร่งด้วยสนามไฟฟ้า จากนั้นกลุ่มอิเล็กตรอนจะผ่านเลนส์รวบรวมรังสี (Condenser lens) เพื่อทำให้กลุ่มอิเล็กตรอนกลายเป็นลำอิเล็กตรอน ซึ่งสามารถปรับให้ขนาดของลำอิเล็กตรอนใหญ่หรือเล็กได้ตามต้องการ หากต้องการภาพที่มีความคมชัดจะปรับให้ลำอิเล็กตรอนมีขนาดเล็ก หลังจากนั้นลำอิเล็กตรอนจะถูกปรับระยะโฟกัสโดยเลนส์ใกล้วัตถุ (Objective lens) ลงไปบนผิวชิ้นงาน ทดสอบเมื่อลำอิเล็กตรอนตกกระทบลงบนชิ้นงานจะทำให้เกิดอันตรกิริยา (Interaction) ได้สัญญาณแบบต่างๆ เนื่องจากลำอิเล็กตรอนที่วิ่งมากระทบบนชิ้นงานมีพลังงานสูง ทำให้อิเล็กตรอนที่หลุดออกจากชิ้นงานมีหลายระดับพลังงาน แบ่งเป็น อิเล็กตรอนทุติยภูมิ (Secondary electron) อิเล็กตรอนที่สะท้อนกลับ (Back-scattered electron) หรือรังสีเอ็กซ์ (X-ray) สัญญาณเหล่านี้จะถูกบันทึกด้วยเครื่องตรวจวัด (Detector) และถูกนำไปสร้างเป็นภาพที่แสดงถึงลักษณะพื้นผิวของชิ้นงานทดสอบ และสามารถบันทึกภาพได้เลย โดยลักษณะภาพเป็นแบบ 3 มิติ

นอกจากนี้กล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราดยังสามารถใช้ร่วมกับเทคนิคอื่น เช่น เครื่องวิเคราะห์ธาตุเชิงพลังงาน (Energy dispersive spectrometry, EDS) เพื่อให้ข้อมูลด้านองค์ประกอบทางเคมีของตัวอย่างได้อีกด้วย

3.4.4 การวิเคราะห์ด้วยเครื่องรามานสเปกโตรมิเตอร์ (Raman spectrometer)

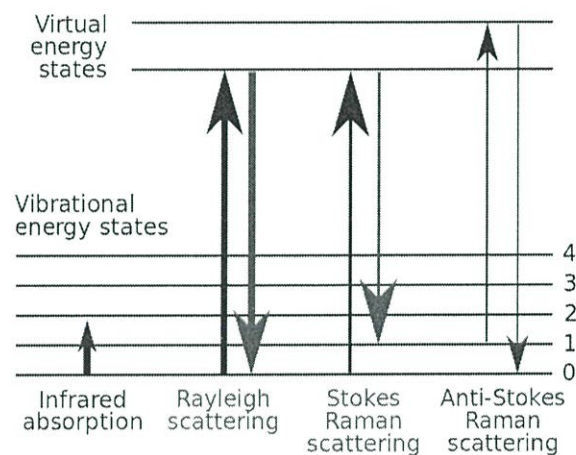
รามานสเปกโตรมิเตอร์ (Raman spectrometer) เป็นเครื่องมือที่ใช้วิเคราะห์วัสดุเพื่อหาองค์ประกอบ พันธะเคมี โครงสร้างจุลภาคการบอกตำแหน่ง (Localization) ขนาด ความเครียดเหนี่ยวนำ (Induced stress) และกลไกของปฏิกิริยา (Reaction mechanism) เป็นต้น สามารถวิเคราะห์ตัวอย่างที่เป็นสารอินทรีย์ สารอนินทรีย์ และชีวสาร ทั้งที่เป็นของแข็ง ของเหลว และแก๊สได้โดยที่ไม่ทำลายตัวอย่างหรือทำให้ตัวอย่างเสียหาย รูปร่างของสารที่ศึกษาไม่จำเป็นต้องโปร่งใสต่อแสงรามาน ใช้ปริมาณสารน้อย และไม่ต้องอัดรวมกับโพแทสเซียมโบรไมด์ อีกทั้งยังสามารถศึกษาคุณสมบัติต่าง ๆ ของสารที่ละลายอยู่ในน้ำได้ โดยไม่มีผลของน้ำมารบกวนการทดสอบ



รูปที่ 3.9 แสดงการทำงานของเครื่องรามานสเปกโตรมิเตอร์ [23]

เครื่องรามานสเปกโตรมิเตอร์อาศัยหลักการกระเจิงแบบไม่ยืดหยุ่น (Inelastic scattering) ของแสงโดยผลึกหรือโมเลกุลที่ย่านความถี่ตั้งแต่ช่วงยูวี (Ultraviolet) ถึงรังสีอินฟราเรดช่วงคลื่นสั้น (Near infrared) ทำให้มีการเปลี่ยนแปลงความถี่ เนื่องจากการที่ผลึกหรือโมเลกุลได้รับหรือสูญเสียพลังงานอย่างใดอย่างหนึ่งจากการทรานซิชัน (Transition) ระหว่างชั้นพลังงานของการสั่นหรือการหมุน (Photon-phonon scattering) หลักการทำงานของเครื่องรามานสเปกโตรมิเตอร์ ดังแสดงในรูปที่ 3.9 แหล่งกำเนิดแสงจะใช้ลำแสงเดี่ยว (Monochromatic) ที่มีความเข้มสูง เช่น ลำแสงเลเซอร์ (Laser beam) ผ่านเข้าไปยังตัวกลางที่โปร่งแสง แสงส่วนใหญ่จะผ่านไป

แต่จะมีแสงส่วนน้อยบางส่วนเกิดการกระเจิงไปทุกทิศทางด้วยการชนแบบยืดหยุ่น (Elastic collision) มีพลังงานคงที่ และส่วนน้อยจะเกิดการชนแบบไม่ยืดหยุ่น (Inelastic scattering) เมื่อแสงตกกระทบกับตัวอย่าง ส่งผลให้โมเลกุลของสารถูกกระตุ้นให้อยู่ในสภาวะเร้า พันธะระหว่างอะตอมในโมเลกุลถูกทำให้สภาพขั้ว (Polarizability) เปลี่ยนแปลงไป โมเลกุลจะถูกกระตุ้นพยายามที่จะกลับคืนสู่สถานะปกติซึ่งมีพลังงานต่ำกว่าทำให้เกิดการกระเจิงแสง โดยส่วนใหญ่จะเกิดการกระเจิงแสงแบบเรย์เล (Rayleigh scattering) ซึ่งเป็นกระบวนการชนแบบยืดหยุ่น ในขณะที่เพียง 1 ใน 10^6 ของแสงที่ตกกระทบจะเป็นชนแบบรามาน หรือเป็นกระบวนการชนแบบไม่ยืดหยุ่น โดยพลังงานแสงที่เปลี่ยนแปลงไปอาจเป็นได้ทั้งแบบเพิ่มขึ้น (Anti-stoke scatter) หรือลดลง (Stoke scatter) ซึ่งส่วนใหญ่จะเกิดการกระเจิงแบบลดลง ดังแสดงในรูปที่ 3.10 เลนส์จะทำหน้าที่รวบรวมแสงและส่งผ่านไปยังโมโนโครมาเตอร์เพื่อกรองแสงแบบเรย์เลออก และแสงส่วนที่เหลือสามารถผ่านไปยังเครื่องตรวจวัดได้



รูปที่ 3.10 แสดงกระบวนการกระเจิงแสงในเทคนิครามานสเปกโตรสโกปี [24]

3.4.5 การวิเคราะห์หาความหนาแน่น โดยใช้หลักการของอาร์คิมิดีส (Archimedes' Principle)

ความหนาแน่น คือค่าน้ำหนักต่อปริมาตรหนึ่งหน่วยของสาร ปัจจัยที่มีอิทธิพลต่อความหนาแน่น เช่น ขนาดและน้ำหนักขององค์ประกอบ การจัดเรียงตัวของอะตอมในระบบผลึก และปริมาณรูพรุนในโครงสร้างของวัสดุ ซึ่งโดยปกติโครงสร้างของวัสดุเซรามิกมักมีส่วนที่เป็นรูพรุน (Pore) อยู่ในโครงสร้าง โดยมีทั้งรูพรุนเปิด (Open pores) และรูพรุนปิด (Closed pores) เมื่อทำการให้ความร้อนที่สูงอุณหภูมิของสารจะเกิดการหลอมตัวและรวมตัวเกิดเป็นโครงสร้างใหม่ ความเป็นรูพรุนจะลดลงเนื่องจากวัสดุเซรามิกมีรูปร่างที่ไม่แน่นอน จึงอาศัยหลักการแทนที่น้ำ

ของอาร์คิมิดีส (Archimedes' principle) ในการหาความหนาแน่น โดยวิธีนี้ปริมาตรของน้ำที่ถูกแทนจะเท่ากับปริมาตรของวัตถุ แล้วทำการหาความหนาแน่นของวัตถุ โดยคิดเฉพาะปริมาตรที่แท้จริงเท่านั้น ไม่รวมรูพรุนเปิดและรูพรุนปิด เรียกว่า ความหนาแน่นจริง (True density, ρ_T) เป็นค่าความหนาแน่นทางทฤษฎีของวัตถุคำนวณจากการเปรียบเทียบมวลสารกับปริมาตรที่แท้จริงของสาร โดยมวลสารหาจากการชั่งน้ำหนัก และปริมาตรของสารวัดได้ด้วยเครื่องอัลตราฟิคโนมิเตอร์ ซึ่งเครื่องจะปล่อยแก๊สฮีเลียม หรือปรอท เพื่อที่จะเข้าไปในรูเล็ก ๆ หรือรอยแตกของเนื้อวัตถุ แล้วจึงคำนวณเป็นค่าความหนาแน่นจากสมการ

$$\rho_T = D = \frac{M}{V} \text{ g/cm}^3 \quad \text{สมการที่ 3.7}$$

การหาความหนาแน่นรวม (Bulk density, ρ_B) ของวัสดุเป็นการหาค่าความหนาแน่นของสารซึ่งนอกจากเนื้อสารแล้ว ในชิ้นงานยังประกอบด้วยรูพรุนเปิด รูพรุนปิด และตำหนิของชิ้นงานการทดสอบทำโดยใช้หลักการของอาร์คิมิดีส โดยเริ่มจากการวัดน้ำหนักแห้ง (w_1) ของวัตถุ แล้วนำชิ้นงานไปต้มในน้ำ เป็นเวลา 5 ชั่วโมง เพื่อให้ น้ำ แพร่เข้าไปในรูพรุน ก่อนทิ้งไว้ 24 ชั่วโมง ให้อิมตัวด้วยน้ำ ชั่งน้ำหนักแทนที่น้ำ (w_2) และชั่งน้ำหนักอิมน้ำ (w_3) โดยเช็ดชิ้นงานกับฟองน้ำที่หมาดก่อนเพื่อซับน้ำส่วนเกินออก และนำไปคำนวณหาความหนาแน่นจากสมการ

$$\rho_B = \frac{w_1}{w_3 - w_2} \text{ g/cm}^3 \quad \text{สมการที่ 3.8}$$

การหาความหนาแน่นปรากฏ (Apparent density, ρ_A) ของวัสดุ เป็นการหาค่าความหนาแน่นของสารซึ่งประกอบไปด้วยเนื้อสารและรูพรุนปิด หาได้จากสมการ

$$\rho_A = \frac{w_1}{w_1 - w_2} \text{ g/cm}^3 \quad \text{สมการที่ 3.9}$$

การหาร้อยละโดยปริมาตรของรูพรุนเปิด (%W)

$$\%W = \frac{w_3 - w_1}{w_3 - w_2} \quad \text{สมการที่ 3.10}$$

การหาร้อยละโดยปริมาตรของความหนาแน่นสัมพัทธ์ (% ρ)

$$\% \rho = \frac{\rho_B}{\rho_{TD}} \times 100 \quad \text{สมการที่ 3.11}$$

โดยที่ ρ คือ ความหนาแน่นที่วัดได้

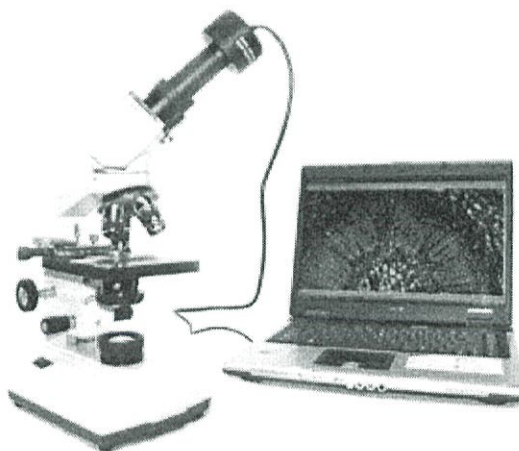
ρ_{TD} คือ ความหนาแน่นทางทฤษฎีที่คำนวณมาจากผลจากเทคนิคการเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์

3.4.6 การวิเคราะห์ด้วยกล้องจุลทรรศน์แบบใช้แสง (Optical microscope)

กล้องจุลทรรศน์แบบใช้แสง (Optical microscope) เป็นกล้องที่ใช้ในการวิเคราะห์โครงสร้างจุลภาคของวัสดุ โดยใช้กล้องจุลทรรศน์ที่มีต้นกำเนิดแสงอยู่ในช่วงคลื่นแสงที่มองเห็น

ได้ มีกำลังขยาย 20 - 1,000 เท่า แบ่งเป็น 2 ประเภท คือ กล้องจุลทรรศน์แบบใช้แสงธรรมดา ประกอบด้วยเลนส์ 2 ชนิดคือ เลนส์ใกล้วัตถุ (Objective lens) และเลนส์ใกล้ตา (Eyepieces) โดยใช้แสงผ่านวัตถุแล้วขึ้นมาที่เลนส์จนเห็นภาพที่บนวัตถุอย่างชัดเจน และกล้องจุลทรรศน์ที่ใช้แสงแบบสเตอริโอ เป็นกล้องที่ประกอบด้วยเลนส์ที่มีกำลังขยายต่ำ (น้อยกว่า 1 เท่า) ทำให้เกิดภาพแบบ 3 มิติ มีความชัดลึก ใช้ศึกษาวัตถุที่มีขนาดใหญ่แต่ตาเปล่าไม่สามารถแยกรายละเอียดได้ โดยกล้องชนิดนี้สามารถใช้ศึกษาได้ทั้งวัตถุโปร่งแสงและวัตถุทึบแสง

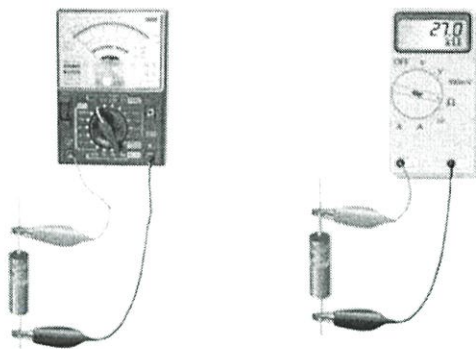
หลักการทํางาน [25] คือ แสงจากแหล่งกำเนิดสะท้อนผ่านเลนส์วัตถุและตกกระทบบนผิวหน้าของชิ้นงานที่ผ่านการขัดมาอย่างดี ลำแสงที่ตกกระทบลงบนผิวหน้าของชิ้นงานจะสะท้อนและผ่านกลับเข้าไปในเลนส์วัตถุและผ่านเข้าสู่ช่องมองภาพ โดยจะมองเห็นภาพผ่านเลนส์ใกล้ตา อีกทั้งยังสามารถใช้กล้องต่าง ๆ มาช่วยในการถ่ายภาพได้ ซึ่งกล้องส่วนใหญ่ที่นำมาใช้เป็นกล้องดิจิตอล (CCD) ดังแสดงในรูปที่ 3.11



รูปที่ 3.11 แสดงการแสดงผลภาพถ่ายผ่านกล้องดิจิตอล [26]

3.4.7 การวิเคราะห์ด้วยเครื่องมัลติมิเตอร์ (Multimeter)

เครื่องมัลติมิเตอร์ (Multimeter) เป็นเครื่องมือวัดทางไฟฟ้าที่สามารถวัดปริมาณไฟฟ้า ประกอบด้วย ค่าแรงดันไฟฟ้า (Volt meter) ค่าความต้านทาน (Ohm meter) และค่ากระแสไฟฟ้าตรง (Ahm meter) อยู่ในเครื่องเดียวกัน บางชนิดมีคุณสมบัติการวัดเพิ่มเติม เช่น ค่าความจุ ค่าความถี่ และทดสอบทรานซิสเตอร์ เป็นต้น



รูปที่ 3.12 แสดงการทำงานของมัลติมิเตอร์แบบเข็มและแบบตัวเลข [27]

มัลติมิเตอร์ประกอบด้วยขดลวดแม่เหล็กเคลื่อนที่ (Moving Coil) และเข็มสำหรับชี้ค่า เมื่อป้อนกระแสไฟฟ้าเข้าไปที่ขดลวด (โดยทั่วไปกำหนดไว้ไม่เกิน 50 ไมโครแอมป์) จะเกิดสนามแม่เหล็กไฟฟ้า ซึ่งจะเกิดแรงเหนี่ยวนำกับสนามแม่เหล็กถาวร ทำให้เข็มเกิดการเคลื่อนที่หรือหน้าจอแสดงผลเป็นตัวเลข ดังแสดงในรูปที่ 3.12 แต่ในการวัดบางครั้ง กระแสอาจสูงกว่าความสามารถของขดลวดแม่เหล็กเคลื่อนที่ที่จะรับได้ จึงต้องมีตัวต้านทาน (Resistor) มาช่วยลดแรงดัน และกระแสไฟฟ้าที่ไหลผ่านขดลวดแม่เหล็กเคลื่อนที่ไม่ให้เกินค่าที่กำหนด การแสดงผลของมัลติมิเตอร์ แบ่งออกเป็น 2 แบบ คือ มัลติมิเตอร์แบบเข็ม (Analog multimeters) และมัลติมิเตอร์แบบตัวเลข (Digital multimeters) โดยทั่วไปสามารถวัดค่าทางไฟฟ้าได้ 4 ประเภท คือ แรงดันไฟฟ้ากระแสตรง (D.C. voltage) แรงดันไฟฟ้ากระแสสลับ (A.C. voltage) กระแสไฟฟ้าตรง (D.C. current) และความต้านทาน (Electrical resistance)

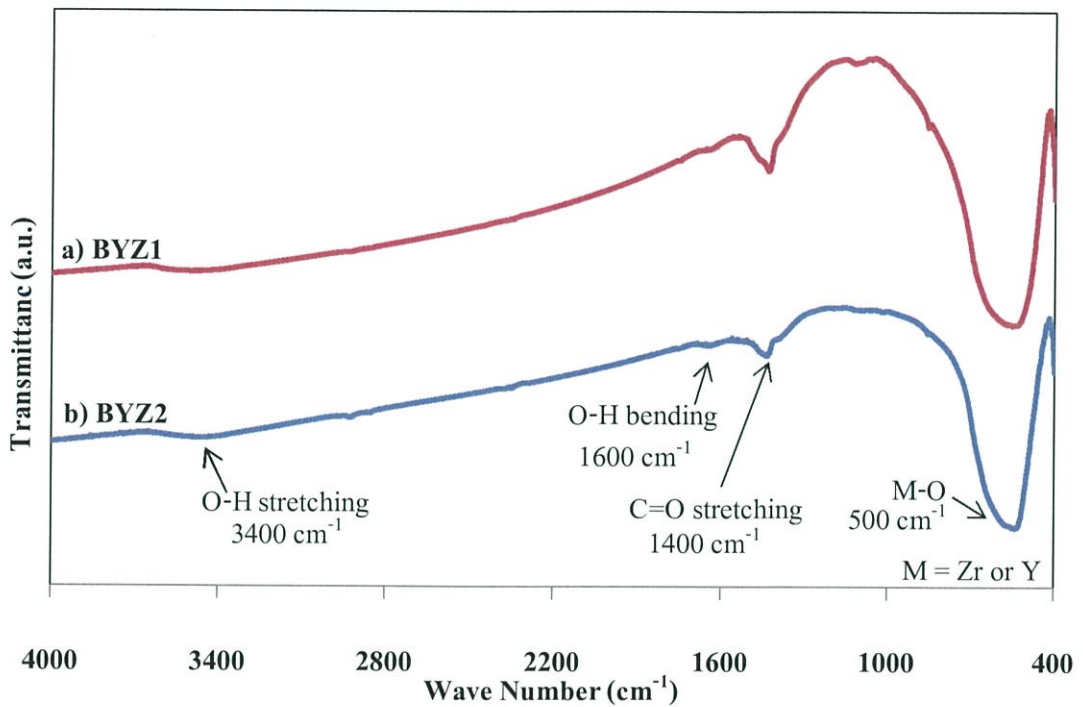
บทที่ 4

ผลการวิจัยและอภิปราย

ในบทนี้จะกล่าวถึงการศึกษาการเตรียมแบเรียมอิตเทรตเซอร์โคเนต ($\text{BaY}_{0.1}\text{Zr}_{0.9}\text{O}_3$, BYZ) ด้วยวิธีปฏิกิริยาสถานะของแข็ง (Solid state reaction) และนำสารประกอบที่ได้มาทำเป็นวัสดุผสม โดยวิธีการแทรกซึม โดยแบ่งเป็น 2 วิธี คือ การแทรกซึมโดยผงทองแดง (Copper powders) และการแทรกซึมด้วยคอปเปอร์ไนเตรต (Copper nitrate, $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$) จากนั้นนำไปศึกษาความหนาแน่น ลักษณะพื้นฐานด้วยเทคนิคกล้องจุลทรรศน์แบบใช้แสง (Optical microscope) และกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราดที่ต่อกับเครื่องวิเคราะห์ธาตุเชิงพลังงาน (SEM-EDS) และหาค่าการนำไฟฟ้าด้วยเครื่องมัลติมิเตอร์ (Multimeter)

4.1 การสังเคราะห์แบเรียมอิตเทรตเซอร์โคเนตด้วยวิธีปฏิกิริยาสถานะของแข็ง

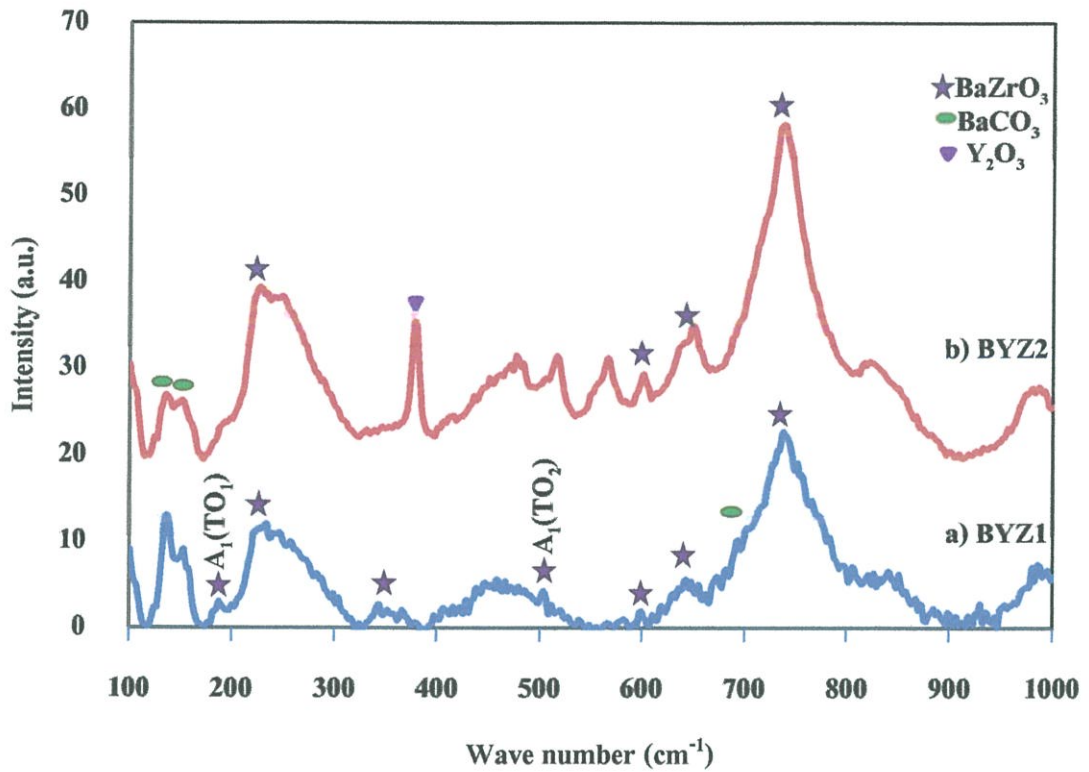
ในโครงการพิเศษนี้ได้ทำการสังเคราะห์แบเรียมอิตเทรตเซอร์โคเนตด้วยวิธีปฏิกิริยาสถานะของแข็ง โดยแบ่งการเผาแคลไซน์ของสารประกอบเป็น 2 วิธี คือ วิธีแรกทำการเผาแคลไซน์แบบครั้งเดียว (BYZ1) เผาแคลไซน์ที่อุณหภูมิ 1400 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 10 ชั่วโมง วิธีที่สองทำการเผาแคลไซน์สองครั้ง (BYZ2) โดยการเผาที่อุณหภูมิ 1200 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 10 ชั่วโมง และทำการบดต่อเป็นเวลา 24 ชั่วโมง จากนั้นนำไปเผาแคลไซน์ที่อุณหภูมิ 1400 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 10 ชั่วโมง จากนั้นนำไปตรวจสอบเอกลักษณ์ของสารด้วยเทคนิคฟูเรียรทรานส์ฟอร์มอินฟราเรดสเปกโทรสโกปี (FT-IR) การตรวจพิสูจน์เอกลักษณ์ด้วยเทคนิครามานสเปกโทรสโกปี (Raman spectroscopy) และการตรวจพิสูจน์เอกลักษณ์ด้วยเทคนิคการเลี้ยวของรังสีเอ็กซ์ (XRD) โดยแบ่งการเผาแคลไซน์เป็น 2 แบบ ดังแสดงในรูปที่ 4.1



รูปที่ 4.1 แสดงผลจากวิเคราะห์ด้วยเครื่องฟูเรียรทรานส์ฟอร์มอินฟราเรดสเปกโตมิเตอร์ของแบเรียมอิตเทรตเซอร์โคเนตที่สังเคราะห์ด้วยวิธีปฏิกิริยาสถานะของแข็ง a) แบบเผาครั้งเดียว (BYZ1) และ b) แบบเผาสองครั้ง (BYZ2) ที่สังเคราะห์ด้วยวิธีปฏิกิริยาสถานะของแข็ง

รูปที่ 4.1 แสดงอินฟราเรดสเปกตรัมของสารที่สังเคราะห์ได้ด้วยวิธีปฏิกิริยาสถานะของแข็งที่เผาเคลือบแบบครั้งเดียว (BYZ1) และสองครั้ง (BYZ2) พบว่า อินฟราเรดสเปกตรัมที่ได้จากการเผาเคลือบทั้งสองแบบแสดงลักษณะการดูดกลืนแสงในแบบเดียวกันกล่าวคือ แสดงช่วงการดูดกลืนแสงที่เลขคลื่น ~ 500 cm^{-1} ซึ่งตรงกับการสั่นของพันธะของโลหะออกไซด์ (M-O) เมื่อ M คือ Y หรือ Zr ที่มีโครงสร้างแบบเพอโรฟสไกต์โดยอ้างอิงจากงานวิจัยของ U. Sujana Kumari และคณะ [28] นอกจากนี้ยังพบช่วงการดูดกลืนแสงที่เลขคลื่น ~ 1400 cm^{-1} ซึ่งตรงกับการสั่นของพันธะ C=O stretching [29] ซึ่งคาดว่าน่าจะเป็นพันธะของสารประกอบคาร์บอนेटที่เกิดขึ้นเนื่องจากการทำปฏิกิริยาของแบเรียมอิตเทรตเซอร์โคเนตกับแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์ในอากาศ และพบช่วงการดูดกลืนแสงที่เลขคลื่น 3400 cm^{-1} ซึ่งตรงกับการสั่นของพันธะ O-H stretching และที่ 1600 cm^{-1} ซึ่งตรงกับการสั่นของพันธะ O-H bending ที่คาดว่าน่าจะเกิดจากความชื้นของโพแทสเซียมโบรไมด์ (KBr) ที่ใช้ในขั้นตอนของการเตรียมตัวอย่าง [29]

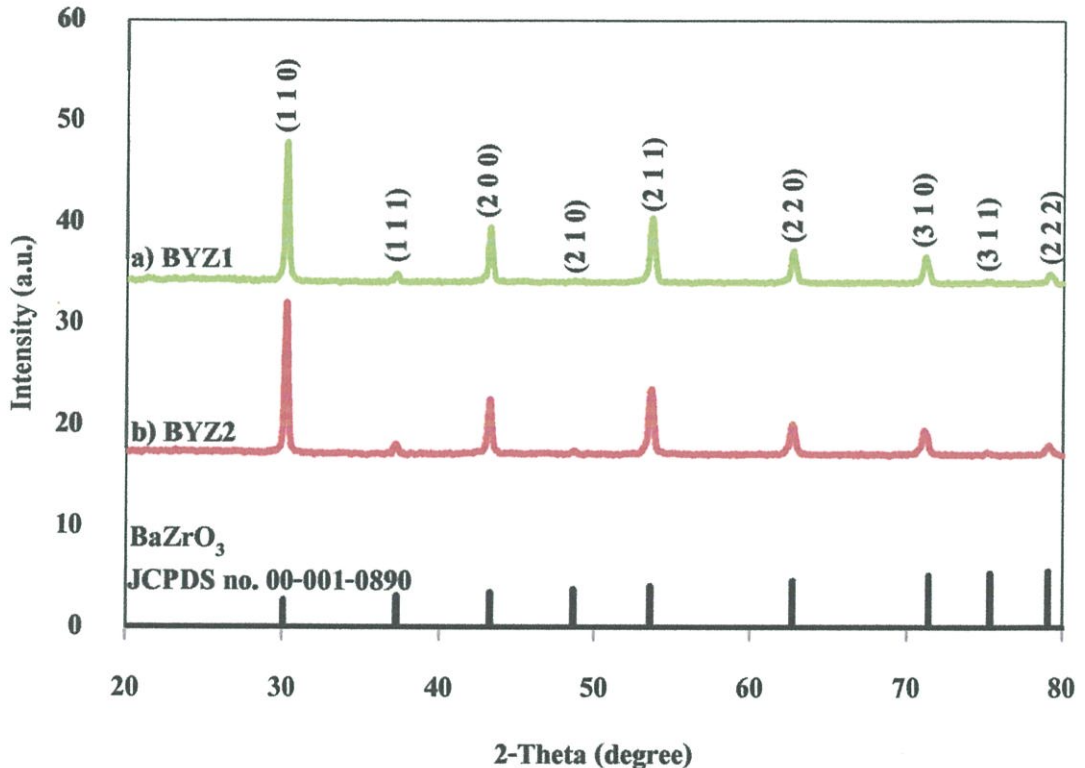
ผลจากเทคนิคฟูเรียรทรานส์ฟอร์มอินฟราเรดสเปกโทรสโกปีสามารถสรุปเบื้องต้นได้ว่า สารที่สังเคราะห์ได้จากการเผาเคลือบแบบครั้งเดียวและสองครั้งคือสารประกอบโลหะออกไซด์ที่มีโครงสร้างแบบเพอโรฟสไกต์ (Perovskite)



รูปที่ 4.2 แสดงผลการวิเคราะห์ด้วยเทคนิครามานสเปกโทรสโคปีของแบเรียมอิตเทรตเซอร์โคเนต a) แบบเผาครั้งเดียว (BYZ1) และ b) แบบเผาสองครั้ง (BYZ2)

รูปที่ 4.2 แสดงผลการวิเคราะห์ด้วยเทคนิครามานสเปกโทรสโคปีของแบเรียมอิตเทรตเซอร์โคเนตแบบเผาครั้งเดียวและเผาสองครั้ง สเปกตรัมที่ได้แสดงรามานโหมด (Mode) การสั่นที่ 218 ซม.⁻¹ ซึ่งตรงกับการสั่นของโครงสร้างรอง (Secondary order structure) ของแบเรียมเซอร์โคเนต รามานโหมดการสั่นที่ 130 150 690 ซม.⁻¹ ซึ่งตรงกับการสั่นของพันธะของสารประกอบคาร์บอเนต และพบรามานโหมด ~186 และ 515 ซม.⁻¹ แสดงถึงการสั่นของ A₁(TO₁), A₁(TO₂) ที่ตรงกับพันธะของสารประกอบแบเรียมเซอร์โคเนตที่มีโครงสร้างแบบลูกบาศก์เพอรอฟสไกต์ โดยสเปกตรัมที่ได้จากโครงการพิเศษนี้มีลักษณะเดียวกันกับที่ได้รายงานไว้ในงานวิจัยของ P. Charoonsuk และคณะ [30] อีกทั้งยังมีลักษณะเดียวกันกับงานวิจัยของ C. S. Tu และคณะ [31] และงานวิจัยของ S. Higgins และคณะ [32] ซึ่งรามานโหมดการสั่นที่ 100 - 250 ซม.⁻¹ ตรงกับพันธะของตำแหน่งแคทไอออนและช่วงการสั่นแบบยืดและงอที่ 250 - 800 ซม.⁻¹ เป็นโหมดการสั่นของพันธะโควาเลนต์ในโครงสร้างแบบออกทระฮีดรอล โดยอ้างอิงจากงานวิจัยของ Ph. Colomban and A. Slodczyk [33] และจากผลที่ได้พบว่าลักษณะของสเปกตรัมของแบเรียมอิตเทรตเซอร์โคเนตแบบเผาครั้งเดียวและเผาสองครั้งมีลักษณะต่างกัน ซึ่งอาจเป็นผลจากรูปแบบการเผาที่ต่างกัน โดยที่การเผาแบบสองครั้งอาจเป็นสาเหตุทำให้วัฏภาคของอิตเทรียมออกไซด์แยกตัวออกมา

จากนั้นได้นำแบเรียมอิตเทรตเซอร์โคเนตที่ผ่านการเผาแคลไซน์ทั้งสองแบบไปทำการตรวจพิสูจน์เอกลักษณ์ด้วยเทคนิคการเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์ ผลรูปแบบการเลี้ยวเบนรังสีเอ็กซ์แสดงไว้ในรูปที่ 4.3 จากผลที่ได้โดยอ้างอิงจากไฟล์มาตรฐานของแบเรียมอิตเทรตเซอร์โคเนต (BaZrO_3 , JCPDS 00-001-0890) พบว่าสารประกอบที่ได้นั้นเกิดเป็นสารประกอบแบเรียมอิตเทรตเซอร์โคเนตที่มีโครงสร้างแบบลูกบาศก์เพอโรฟสไกต์ (Cubic perovskite) ที่มีความบริสุทธิ์ทั้ง 2 รูปแบบของการเผาแคลไซน์



รูปที่ 4.3 แสดงผลการวิเคราะห์ด้วยเทคนิคการเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์ของแบเรียมอิตเทรตเซอร์โคเนต a) แบบเผาครั้งเดียว (BYZ1) และ b) แบบเผาสองครั้ง (BYZ2)

จากผลของการเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์ที่ได้ในรูปที่ 4.3 สามารถนำไปคำนวณหาขนาดผลึกและแลตทิซพารามิเตอร์ โดยใช้สมการของ Bragg's law วิธีการคำนวณแสดงไว้ในภาคผนวก ข และ ค ผลขนาดผลึกและแลตทิซพารามิเตอร์แสดงไว้ในตารางที่ 4.1 โดยผลที่ได้แสดงให้เห็นว่าแบเรียมอิตเทรตเซอร์โคเนตที่ผ่านการเผาแคลไซน์ทั้งสองแบบมีขนาดแลตทิซพารามิเตอร์ที่เท่ากันคือ 4.1818 ± 0.003 อังสตรอม (Å) ซึ่งขนาดแลตทิซพารามิเตอร์ที่ได้มีขนาดใหญ่กว่าแลตทิซพารามิเตอร์ของแบเรียมเซอร์โคเนตที่มีค่าเท่ากับ 4.176 อังสตรอมที่รายงานไว้ในที่ไฟล์มาตรฐาน

JCPDS no. 00-001-0890 แสดงให้เห็นว่าเกิดการแทนที่ของอิตเทรียม (Y^{3+}) ที่มีขนาดรัศมีไอออน 0.93 อังสตรอมในตำแหน่งของเซอร์โคเนียม (Zr^{4+}) ที่มีขนาดรัศมีไอออน 0.79 อังสตรอม เมื่อมีเลขโคออร์ดิเนชันเท่ากับ 6 [34] และยังพบว่าแบเรียมอิตเทรตเซอร์โคเนตที่ผ่านการเผาแคลไซน์ทั้งสองแบบมีขนาดผลึกที่ใกล้เคียงกันคือ 93 ± 11.4673 (BYZ1) และ 82 ± 9.4074 (BYZ2) นาโนเมตร โดยการคำนวณค่าความหนาแน่นจากเทคนิคการเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์ของแบเรียมอิตเทรตเซอร์โคเนตที่ผ่านการเผาแบบ 1 ครั้ง มีค่าเท่ากับ 6.2585 กรัมต่อลูกบาศก์เซนติเมตร

ตารางที่ 4.1 แสดงค่าแลตทิซพารามิเตอร์และขนาดของผลึกของแบเรียมอิตเทรตเซอร์โคเนตที่สังเคราะห์ด้วยวิธีปฏิบัติวิธานของแข็ง

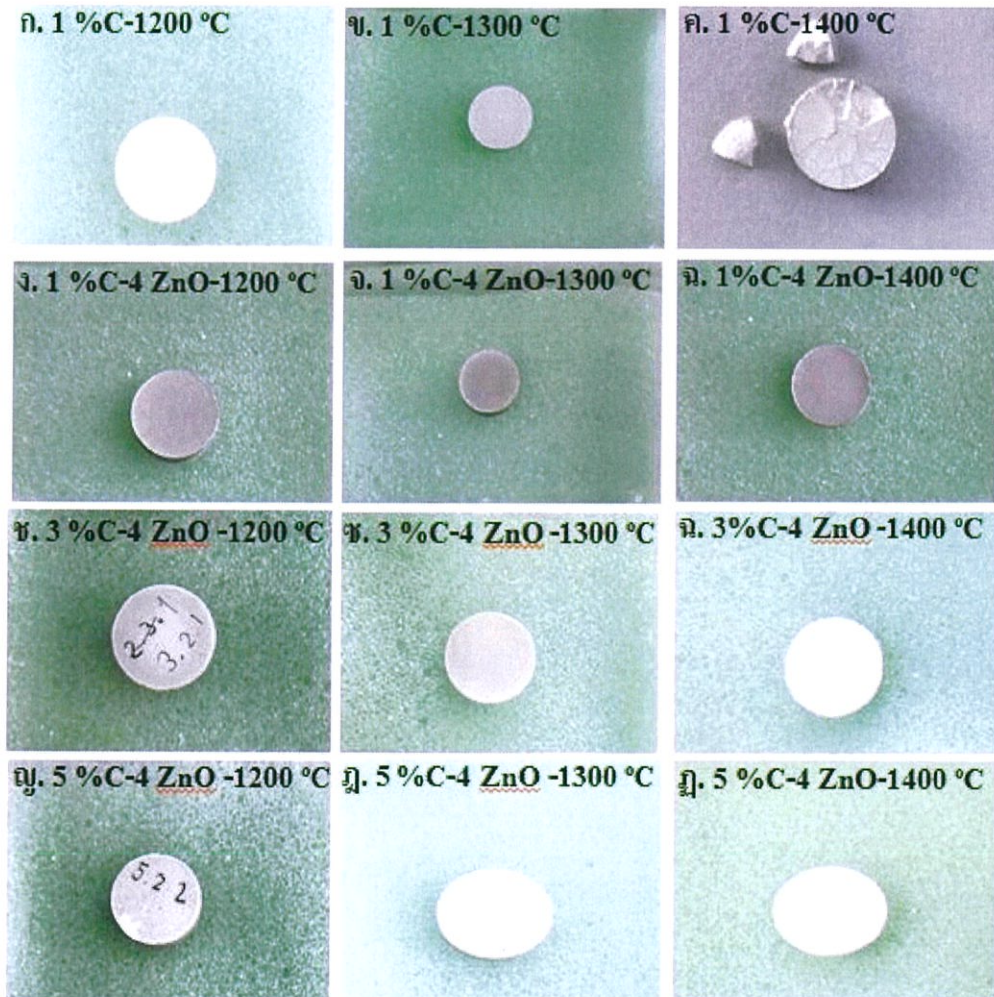
สถานะที่ใช้ในการเผาแคลไซน์	แลตทิซพารามิเตอร์(Å)± SD	ขนาดของผลึก (nm)± SD
เผาแคลไซน์ 1 ครั้ง (BYZ1)	4.1818 ± 0.003	93 ± 11.4673
เผาแคลไซน์ 2 ครั้ง (BYZ2)	4.1818 ± 0.003	82 ± 9.4074

จากการตรวจพิสูจน์เอกลักษณ์ด้วยเทคนิคฟูเรียรานส์ฟอรัมอินฟราเรดสเปกโทรสโกปี เทคนิครามานสเปกโทรสโกปี และเทคนิคการเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์แสดงให้เห็นว่าสารที่สังเคราะห์ได้จากวิธีปฏิบัติวิธานของแข็งที่ผ่านการเผาแคลไซน์ทั้งสองรูปแบบเกิดเป็นสารประกอบแบเรียมอิตเทรตเซอร์โคเนตที่มีโครงสร้างแบบลูกบาศก์เพอโรฟสไกต์ที่มีความบริสุทธิ์ และมีขนาดผลึกใกล้เคียงกัน อย่างไรก็ตามเพื่อเป็นการประหยัดพลังงานและเวลาที่ใช้ในการเผาในงานวิจัยนี้จึงเลือกวิธีการเผาแคลไซน์แบบครั้งเดียวโดยใช้อุณหภูมิการเผาแคลไซน์ที่อุณหภูมิ 1400 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 10 ชั่วโมงในการเตรียมผงผลึกแบเรียมอิตเทรตเซอร์โคเนต

4.2 การเตรียมแบเรียมอิตเทรตเซอร์โคเนตเซรามิกส์ที่มีรูพรุน

เมื่อสังเคราะห์ได้ผงผลึกแบเรียมอิตเทรตเซอร์โคเนตที่มีความบริสุทธิ์สูงแล้ว จะนำสารแบเรียมอิตเทรตเซอร์โคเนตที่สังเคราะห์ได้มาบดผสมกับผงถ่านคาร์บอนในปริมาณร้อยละ 1 3 และ 5 โดยน้ำหนักเพื่อให้เกิดรูพรุนที่กระจายตัวอย่างสม่ำเสมอและต่อเนื่อง และซิงค์ออกไซด์ในปริมาณร้อยละ 4 โดยโมลเพื่อช่วยลดอุณหภูมิในการเผาผนึกและช่วยเพิ่มความหนาแน่น แล้วนำสารผสมที่ได้ไปทำการอัดเม็ดขึ้นรูปและนำไปเผาผนึกที่อุณหภูมิต่างกัน คือที่ 1200 1300 และ 1400 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 10 ชั่วโมง จากนั้นนำเม็ดตัวอย่างมาวัดความหนาแน่น รูปที่ 4.4 แสดงรูปถ่ายของแบเรียมอิตเทรตเซอร์โคเนตเซรามิกส์ที่เตรียมได้หลังการเผาผนึกจากสถานะต่าง ๆ ซึ่งจะเห็นว่าเม็ดเซรามิกส์ที่ได้เป็นสีขาว

ผลของการหาความหนาแน่นปรากฏและความหนาแน่นรวม และหาปริมาณรูพรุนเปิดด้วยหลักการของอาร์คิมิดีส (Archimedes' principle) ค่าแสดงในตารางที่ 4.2 รูปที่ 4.5 4.6 และ 4.7 แสดงแสดงความสัมพันธ์ระหว่างค่าร้อยละความหนาแน่น และค่าร้อยละปริมาณรูพรุนเปิดกับสถานะที่ใช้ในการเตรียมเซรามิกส์ วิธีการคำนวณค่าความหนาแน่นรวม ค่าร้อยละความหนาแน่น และค่าร้อยละปริมาณรูพรุนเปิด แสดงในภาคผนวก ง



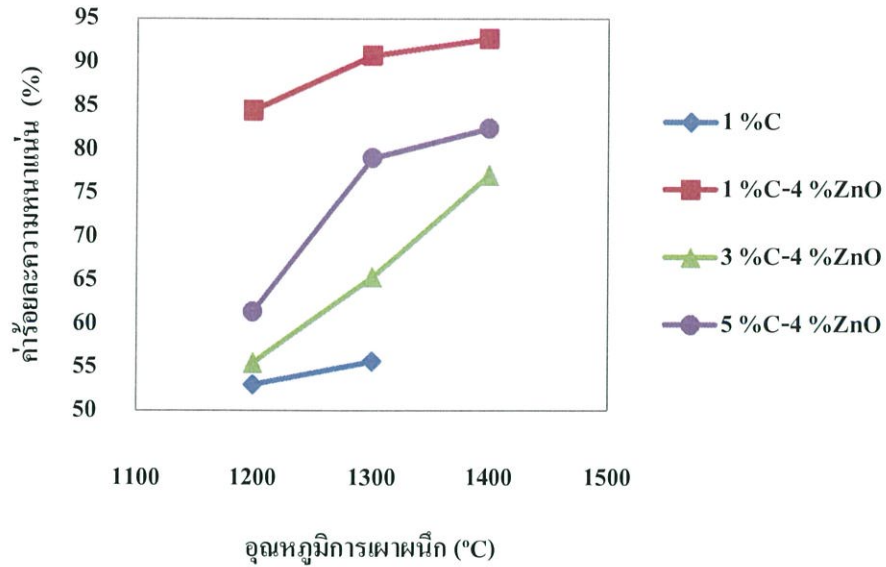
รูปที่ 4.4 แสดงเม็ดตัวอย่างแบบเรียมิตเทรตเซอร์โคเนตเซรามิกส์ที่เตรียมจากผงผลึกที่เติมผงถ่านคาร์บอนร้อยละ 1 3 และ 5 โดยน้ำหนักและซิงค์ออกไซด์ร้อยละ 4 โดยโมลที่ทำการเผาผนึกที่อุณหภูมิต่าง ๆ หมายเหตุ ขนาดและรูปร่างของเม็ดเซรามิกส์ที่ต่างกันเป็นผลมาจากระยะการถ่ายภาพที่ต่างกัน

ตารางที่ 4.2 แสดงค่าความหนาแน่นรวม ร้อยละความหนาแน่นและร้อยละปริมาณรูพรุนเปิดของ เม็ดแบเรียมอิตเทรตเซอร์โคเนตเซรามิกส์

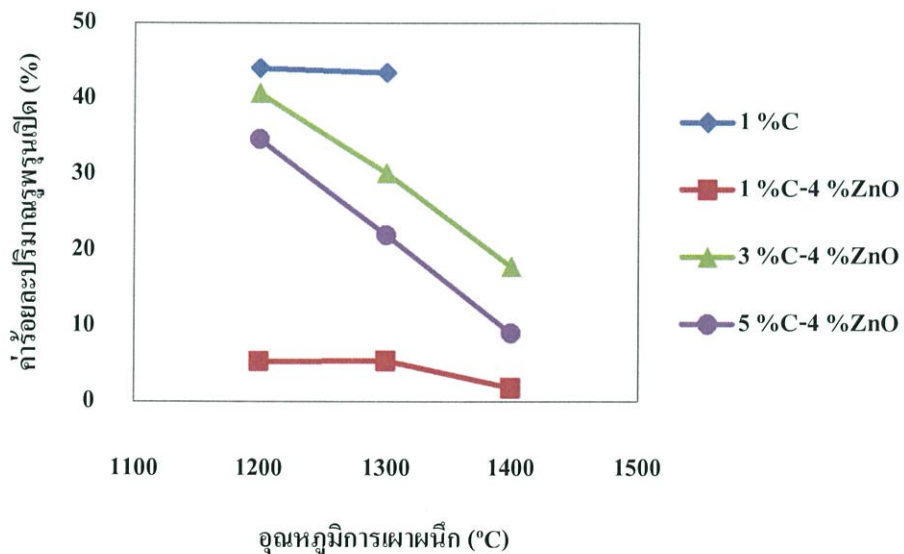
สถานะ	ความหนาแน่นรวม ± SD	ร้อยละความหนาแน่น ± SD	ร้อยละปริมาณรูพรุนเปิด ± SD
1%C-1200 °C	3.31 ± 0.03	53.00 ± 0.47	43.95 ± 0.56
1%C-1300 °C	3.47 ± 0.10	55.66 ± 1.38	43.41 ± 3.67
1%C-1400 °C	-	-	-
1 %C-4 %ZnO -1200 °C	5.28 ± 0.10	84.39 ± 1.68	5.21 ± 13.36
1 %C-4 %ZnO -1300 °C	5.68 ± 0.20	90.73 ± 3.18	5.27 ± 10.79
1 %C-4 %ZnO -1400 °C	5.80 ± 0.06	92.62 ± 0.98	1.71 ± 0.32
3 %C-4 %ZnO -1200 °C	3.47 ± 0.02	55.46 ± 0.36	40.70 ± 0.54
3 %C-4 %ZnO -1300 °C	4.09 ± 0.02	65.34 ± 0.40	30.12 ± 0.08
3 %C-4 %ZnO -1400 °C	4.82 ± 0.04	77.01 ± 0.71	17.76 ± 0.39
5 %C-4 %ZnO -1200 °C	3.84 ± 0.01	61.32 ± 0.16	34.59 ± 0.38
5 %C-4 %ZnO -1300 °C	4.94 ± 0.34	78.95 ± 5.38	21.89 ± 1.39
5 %C-4 %ZnO -1400 °C	5.16 ± 0.04	82.38 ± 0.58	8.95 ± 0.29

หมายเหตุ : ค่าความหนาแน่นรวม ร้อยละความหนาแน่นและร้อยละปริมาณรูพรุนเปิดของ

1 %C-1400 °C ไม่มีเนื่องจากเม็ดที่เตรียมขึ้นแตกทำให้ไม่สามารถวัดค่าได้



รูปที่ 4.5 แสดงค่าร้อยละความหนาแน่นของแบเรียมอิตเทรตเซอร์โคเนตเซรามิกส์ที่เตรียมจากผงผลึกที่บดผสมกับผงถ่านคาร์บอนร้อยละ 1 3 และ 5 โดยน้ำหนัก



รูปที่ 4.6 แสดงค่าร้อยละปริมาณรูพรุนเปิดของแบเรียมอิตเทรตเซอร์โคเนตเซรามิกส์ที่เตรียมจากผงผลึกที่บดผสมกับผงถ่านคาร์บอนร้อยละ 1 3 และ 5 โดยน้ำหนัก

จากรูปที่ 4.5 และ 4.6 พบว่าเมื่อเพิ่มอุณหภูมิเผาผลาญจะส่งผลให้ค่าความหนาแน่นรวมและค่าร้อยละความหนาแน่นเพิ่มขึ้น ค่าร้อยละปริมาณรูพรุนลดลง เนื่องจากเมื่ออุณหภูมิมากขึ้นทำให้มีพลังงานมากขึ้นอนุภาคเคลื่อนที่มาชิดกันมากขึ้น เมื่อเติมผงถ่านคาร์บอนลงไปทำให้ค่าร้อยละ

ความหนาแน่นมีแนวโน้มที่ลดลง และค่าร้อยละปริมาณรูพรุนเปิดเพิ่มขึ้น และเมื่อเติมซิงค์ออกไซด์ลงไปจะทำให้เม็ดเซรามิกส์มีความหนาแน่นมากขึ้น โดยเม็ดแบเรียมอิตเทรตเซอร์โคเนตเซรามิกส์ที่เตรียมจากสถานะที่เติมผงถ่านคาร์บอนและไม่ได้เติมซิงค์ออกไซด์ที่เผาที่ 1200 ถึง 1400 องศาเซลเซียส มีความหนาแน่นต่ำ และมีลักษณะเม็ดยังไม่เกิดเป็นเซรามิกส์ ส่วนตัวอย่างที่มีการเติมซิงค์ออกไซด์และเพิ่มปริมาณคาร์บอน พบว่าเมื่อเพิ่มปริมาณคาร์บอนจากร้อยละ 1 เป็น 3 โดยน้ำหนัก ส่งผลให้ความหนาแน่นลดลง และร้อยละปริมาณรูพรุนเพิ่มขึ้น แต่เมื่อเพิ่มจากร้อยละ 3 เป็น 5 โดยน้ำหนัก กลับส่งผลให้ความหนาแน่นเพิ่มขึ้นและร้อยละปริมาณรูพรุนลดลง ซึ่งผลที่ได้นี้น่าจะมีสาเหตุมาจากปริมาณคาร์บอนที่มีมากกว่าทำให้เมื่อเผาแล้วจะเกิดรูพรุนมากและทำให้อนุภาคเคลื่อนที่มาชิดกันมากทำให้สามารถเคลื่อนที่แพร่ผ่านออกไปจากเนื้อเซรามิกส์ระหว่างที่ให้ความร้อนได้จึงส่งผลให้มีความหนาแน่นที่สูงกว่า

จากนั้นจึงได้นำเม็ดเซรามิกส์ที่เติมซิงค์ออกไซด์เป็นตัวช่วยในการเผาผนึกและเติมผงถ่านคาร์บอนในปริมาณร้อยละ 1 3 และ 5 โดยน้ำหนักที่เผาผนึกในช่วงอุณหภูมิ 1200 ถึง 1400 องศาเซลเซียสที่มีรูพรุนและมีร้อยละความหนาแน่นในช่วง 55 - 92 และร้อยละรูพรุนเปิดในช่วง 1.7 - 41 ไปทำการเตรียมเมมเบรนวัสดุผสมแบเรียมอิตเทรตเซอร์โคเนต-ทองแดงโดยวิธีการแทรกซึมต่อไป

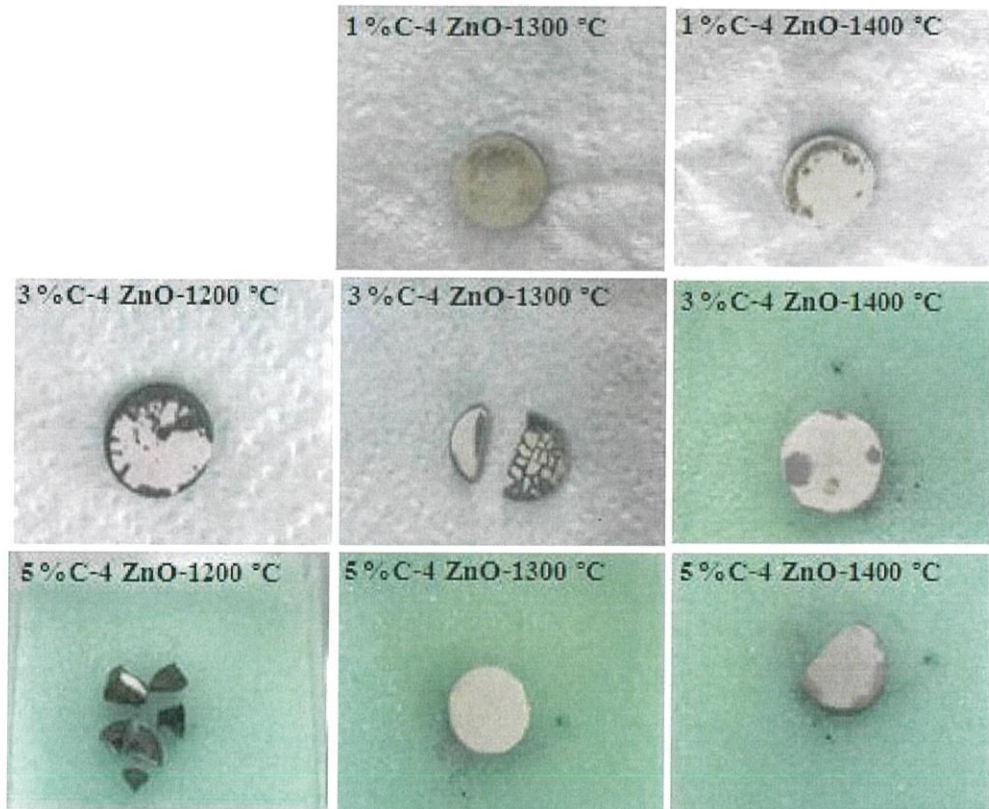
4.3 การเตรียมเมมเบรนวัสดุผสมแบเรียมอิตเทรตเซอร์โคเนต-ทองแดงโดยวิธีการแทรกซึม

4.3.1 วิธีการแทรกซึมโดยใช้คอปเปอร์ไนเตรต

วิธีนี้ได้ทำการเตรียมวัสดุผสมโดยทำการแช่เม็ดแบเรียมอิตเทรตเซอร์โคเนตเซรามิกส์ลงในคอปเปอร์ไนเตรตและให้ความร้อนที่อุณหภูมิ 80 องศาเซลเซียสเพื่อให้คอปเปอร์ไนเตรตหลอมเป็นคอปเปอร์ไนเตรตเหลวและแทรกซึมเข้าไปในเม็ดแบเรียมอิตเทรตเซอร์โคเนตเซรามิกส์แล้วทำการเผาที่อุณหภูมิ 600 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 1 ชั่วโมง เพื่อให้คอปเปอร์ไนเตรตสลายตัวเป็นโลหะทองแดงรูปที่ 4.7 แสดงแสดงภาพถ่ายของวัสดุที่เตรียมได้จากการแทรกซึมโดยคอปเปอร์ไนเตรต ผลความหนาแน่น ร้อยละรูพรุนก่อนและหลังการแทรกซึม และค่าความต้านทาน แสดงดังตารางที่ 4.3 และรูปที่ 4.8 และ 4.9

จากการเตรียมเมมเบรนวัสดุผสมแบเรียมอิตเทรตเซอร์โคเนต-ทองแดงโดยวิธีการแทรกซึมโดยใช้คอปเปอร์ไนเตรตพบว่าค่าความหนาแน่นรวม ร้อยละความหนาแน่นมีแนวโน้มเพิ่มขึ้นและปริมาณรูพรุนเปิดมีแนวโน้มลดลงเล็กน้อย หลังการแทรกซึม โดยการที่ปริมาณรูพรุนเปิดที่มีแนวโน้มลดลงแสดงว่าโลหะทองแดงสามารถแทรกซึมเข้าไปในรูพรุนได้ แต่จากค่าความต้านทานที่วัดระหว่างผิวทั้งสองด้านที่มีค่าสูงมากจนไม่สามารถทำการวัดค่าได้แสดงให้เห็นว่าทองแดงที่

แทรกซึมเข้าไปมีลักษณะแบบไม่ต่อเนื่องโดยเข้าไปเฉพาะบริเวณผิวหน้าเนื่องจากมีความต้านทานเกิดขึ้นบริเวณผิวหน้าและนอกจากนั้นการแทรกซึมของทองแดงบริเวณผิวหน้ายังสังเกตได้จากสีของเม็ดเซรามิกส์ที่เปลี่ยนจากสีขาวเป็นสีดำที่บริเวณผิวหน้า รูปที่ 4.10 ภาพถ่ายกล้องจุลทรรศน์โดยใช้แสง (OM) ของภาพตัดขวางของเมมเบรนวัสดุผสมแบเรียมอิตเทรตเซอร์โคเนต-ทองแดงที่สารตั้งต้นเป็นคอปเปอร์ไนเตรต จึงสามารถสรุปได้ว่าวิธีการแทรกซึมโดยใช้คอปเปอร์ไนเตรตไม่สามารถนำมาใช้ในการเตรียมเมมเบรนวัสดุผสมแบเรียมอิตเทรตเซอร์โคเนต-ทองแดงที่มีวิฤภาคของทองแดงกระจายตัวอย่างสม่ำเสมอและต่อเนื่องได้

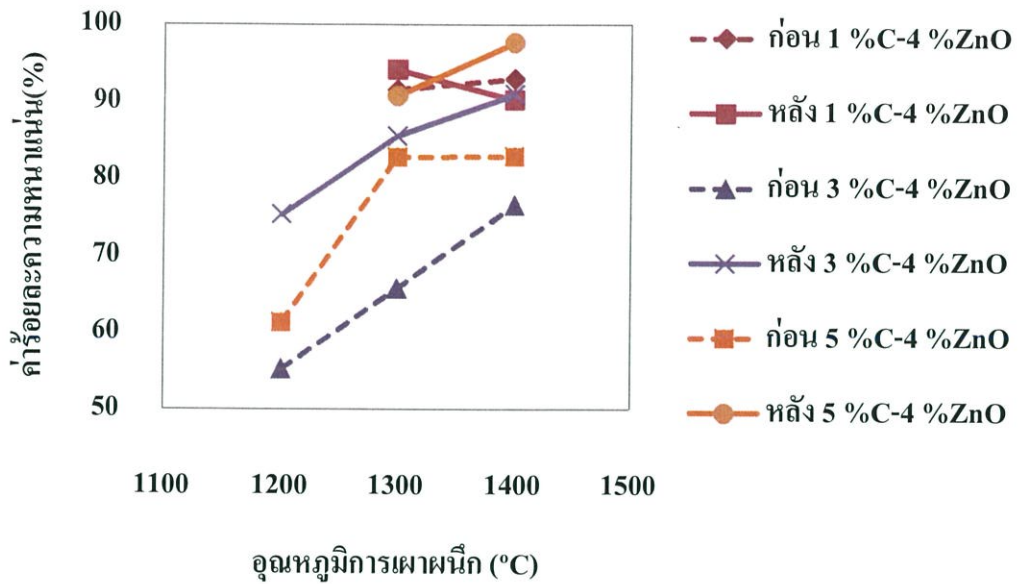


รูปที่ 4.7 แสดงเม็ดตัวอย่างวัสดุผสมแบเรียมอิตเทรตเซอร์โคเนต-ทองแดงที่สารตั้งต้นเป็นคอปเปอร์ไนเตรต

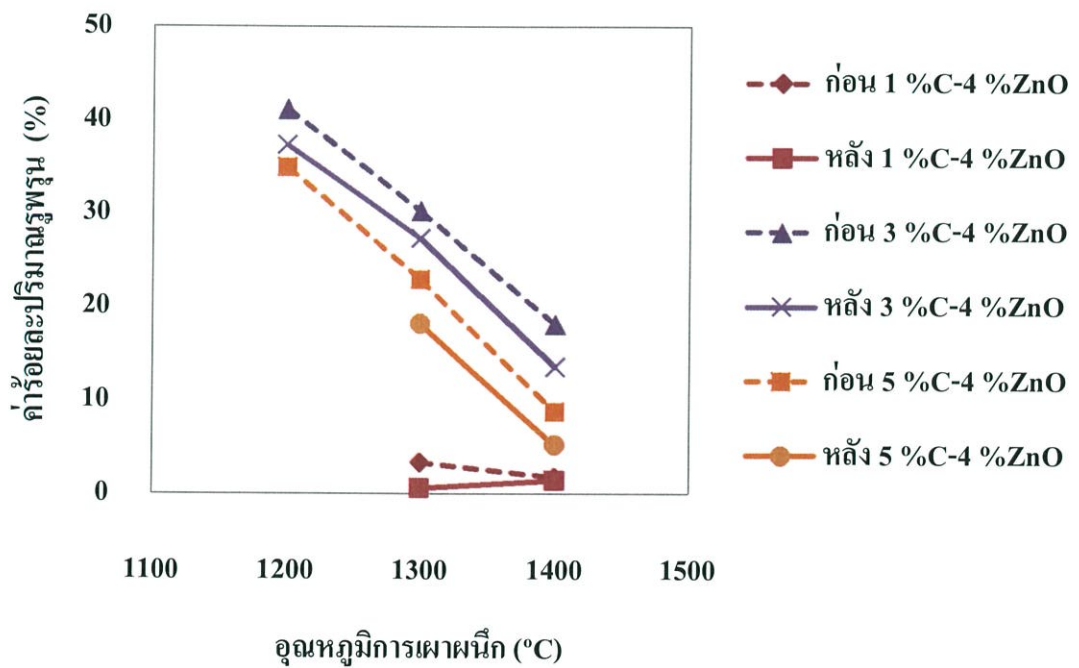
ตารางที่ 4.3 แสดงค่าความหนาแน่นรวม ร้อยละความหนาแน่นและร้อยละปริมาณรูพรุนเปิดของ เม็ดแบเรียมอิตเทรตเซอร์โคเนตเซรามิกส์

สภาวะ	ความหนาแน่นรวม (ρ_B) (g/cm ³)		ร้อยละ ความหนาแน่น (%)		ร้อยละปริมาณ รูพรุนเปิด (%)		ค่าความ ต้านทาน (M Ω)
	ก่อน	หลัง	ก่อน	หลัง	ก่อน	หลัง	
1 %C-4 %ZnO -1200 °C	-	-	-	-	-	-	-
1 %C-4 %ZnO -1300 °C	5.73	5.87	91.49	94.11	3.29	0.56	-
1 %C-4 %ZnO -1400 °C	5.81	5.59	92.90	90.16	1.75	1.41	-
3 %C-4 %ZnO -1200 °C	3.45	3.53	55.21	75.30	41.08	37.26	-
3 %C-4 %ZnO -1300 °C	4.11	4.37	65.63	85.52	30.18	27.27	-
3 %C-4 %ZnO -1400 °C	4.79	5.17	76.51	90.91	18.04	13.50	-
5 %C-4 %ZnO -1200 °C	3.83	-	61.20	-	34.86	-	-
5 %C-4 %ZnO -1300 °C	5.18	4.98	82.75	90.66	22.88	18.15	-
5 %C-4 %ZnO-1400 °C	5.18	5.88	82.79	97.64	8.75	5.19	-

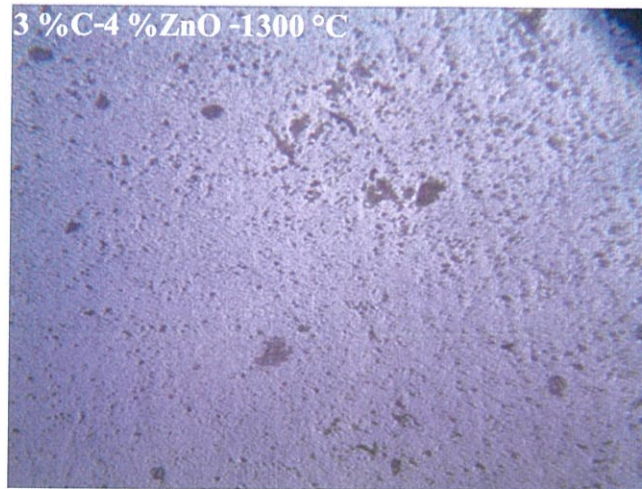
หมายเหตุ : ค่าความหนาแน่นรวม ร้อยละความหนาแน่นและร้อยละปริมาณรูพรุนเปิดของ 1 %C-4 %ZnO-1200 °C และ 5 %C-4 %ZnO-1200 °C ไม่ได้รายงานไว้เนื่องจากเม็ดที่เตรียมขึ้นแตกทำให้ไม่สามารถวัดค่าได้



รูปที่ 4.8 แสดงค่าร้อยละความหนาแน่นของเมมเบรนวัสดุผสมแบเรียมอิตเทรตเซอร์โคเนตก่อนและหลังการแทรกซึม



รูปที่ 4.9 แสดงค่าร้อยละปริมาณรูพรุนเปิดของเมมเบรนวัสดุผสมแบเรียมอิตเทรตเซอร์โคเนตก่อนและหลังการแทรกซึม

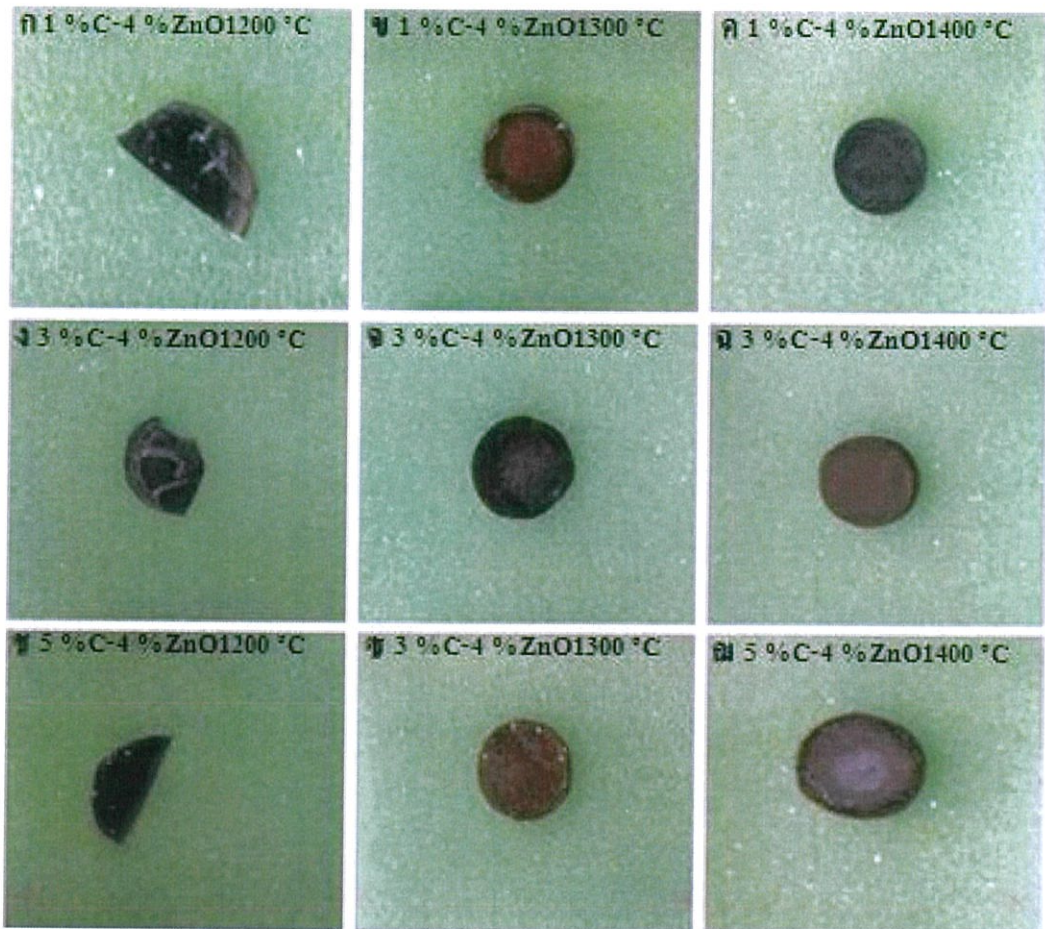


รูปที่ 4.10 แสดงภาพถ่ายกล้องจุลทรรศน์โดยใช้แสง (OM) ด้านตัดขวางของเม็ดวัสดุผสมแบเรียมอิตเทรตเซอร์โคเนต-ทองแดงที่สารตั้งต้นเป็นคอปเปอร์ไนเตรต

4.3.2 วิธีการแทรกซึมโดยใช้ผงทองแดง

4.3.2.1 เผาในอากาศ

วิธีนี้ได้ทำการเตรียมวัสดุผสมโดยทำการโรยผงทองแดงบนเม็ดแบเรียมอิตเทรตเซอร์โคเนตเซรามิกส์และให้ความร้อนที่อุณหภูมิ 1100 องศาเซลเซียสเพื่อให้ผงทองแดงหลอมและแทรกซึมเข้าไปในเม็ดแบเรียมอิตเทรตเซอร์โคเนตเซรามิกส์ รูปที่ 4.19 แสดงภาพถ่ายของวัสดุที่เตรียมได้จากการแทรกซึมโดยผงทองแดง แสดงให้เห็นว่าแบเรียมอิตเทรตเซอร์โคเนตเซรามิกส์เปลี่ยนจากสีขาวเป็นสีดำเมื่อทำการแทรกซึมด้วยโลหะทองแดง ผลความหนาแน่น ร้อยละรูพรุนก่อนและหลังการแทรกซึมและค่าความต้านทานเมมเบรนวัสดุผสมที่เตรียมได้หลังการแทรกซึมที่วัดได้จากการต่อมัลติมิเตอร์ผิวด้านตรงข้ามของเมมเบรนแสดงในตารางที่ 4.4 และ รูปที่ 4.11 และ 4.12

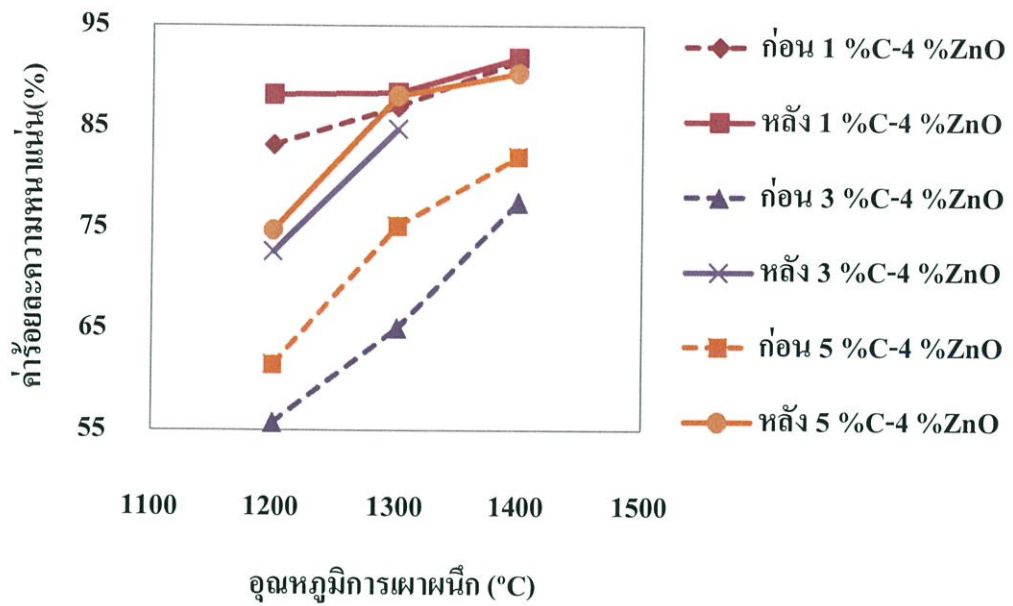


รูปที่ 4.11 แสดงภาพของเม็ดวัสดุผสมแบเรียมออกไซด์เทอร์โคเนต-ทองแดงที่สารตั้งต้นเป็นผงทองแดงที่เผาในอากาศ

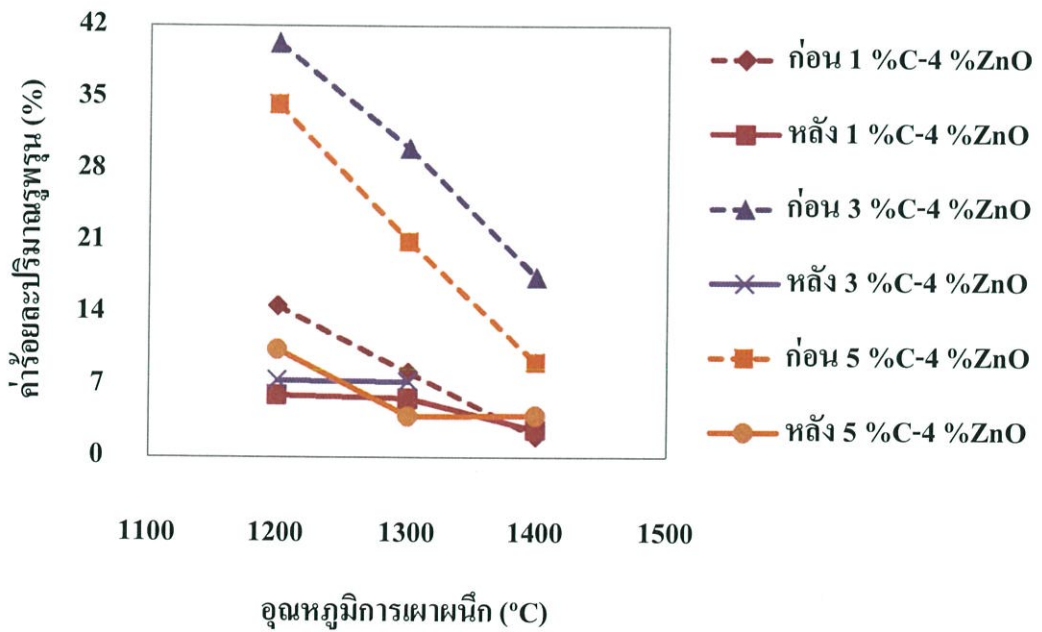
ตารางที่ 4.4 แสดงค่าความหนาแน่นรวม ร้อยละความหนาแน่นและร้อยละปริมาณรูพรุนเปิดของ เม็ดแบเรียมอิตเทรตเซอร์โคเนตเซรามิกส์

สภาวะ	ความหนาแน่นรวม(ρ_B) (g/cm ³)		ร้อยละความหนาแน่น (%)		ร้อยละปริมาณรูพรุนเปิด (%)		ค่าความต้านทาน (M Ω)
	ก่อน	หลัง	ก่อน	หลัง	ก่อน	หลัง	
1 %C-4 %ZnO -1200 °C	5.21	5.66	83.20	88.18	14.65	6.02	4.78 – 5.17
1 %C-4 %ZnO -1300 °C	5.44	5.66	86.98	88.34	8.15	5.66	0.25 – 0.31
1 %C-4 %ZnO -1400 °C	5.73	5.81	91.53	91.77	2.02	2.60	-
3 %C-4 %ZnO -1200 °C	3.49	4.69	55.71	72.62	40.32	7.45	0.49 – 0.84
3 %C-4 %ZnO -1300 °C	4.07	5.47	65.05	84.75	30.07	7.28	18.3 – 25.3
3 %C-4 %ZnO -1400 °C	4.85	-	77.51	-	17.49	-	20.95 – 27.68
5 %C-4 %ZnO -1200 °C	3.84	4.89	61.43	74.72	34.32	10.41	0.65 – 0.76
5 %C-4 %ZnO -1300 °C	4.70	5.60	75.15	88.04	20.91	3.92	5.28 – 5.62
5 %C-4 %ZnO -1400 °C	5.13	5.75	81.97	90.28	9.16	3.98	-

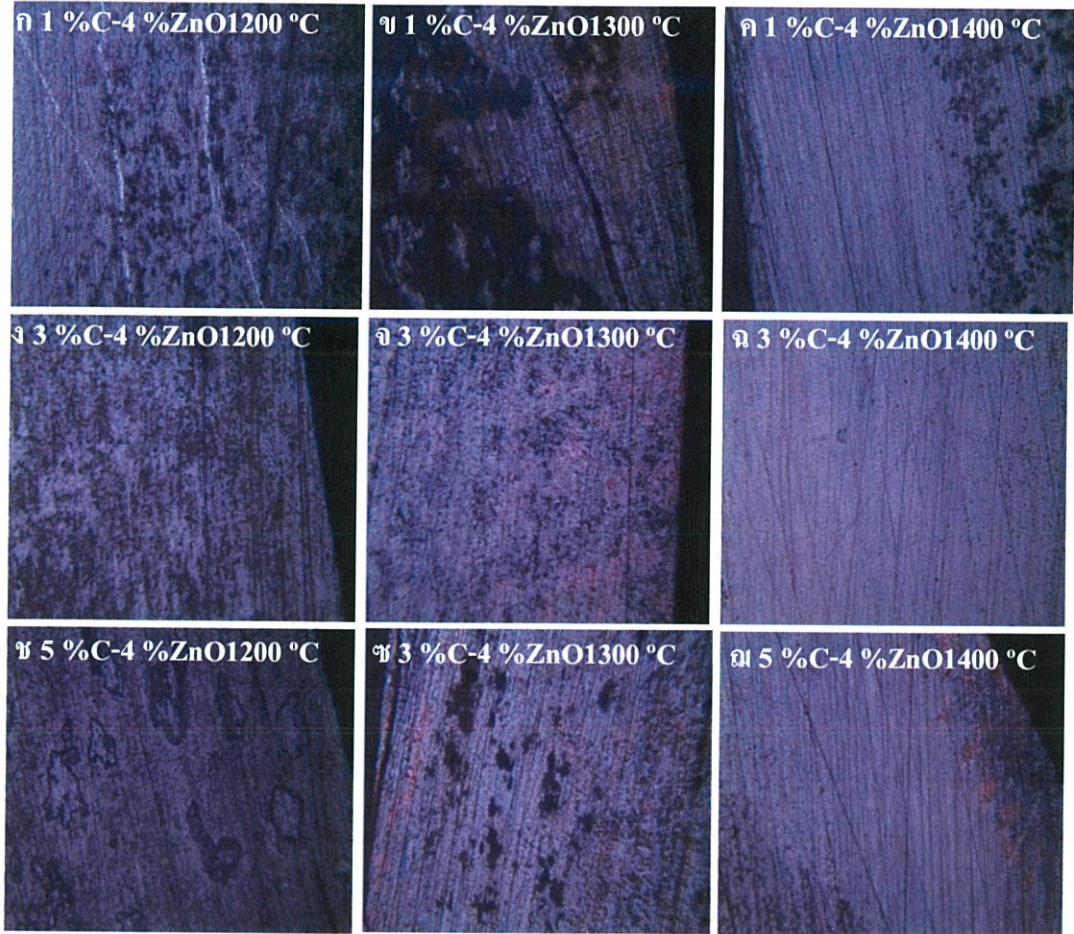
หมายเหตุ : ค่าความหนาแน่นรวม ร้อยละความหนาแน่นและร้อยละปริมาณรูพรุนเปิดของ 3 %C-4 %ZnO -1400 °C ไม่มีเนื่องจากเม็ดที่เตรียมขึ้นหลังการแทรกซึมแตกทำให้วัดค่าไม่ได้



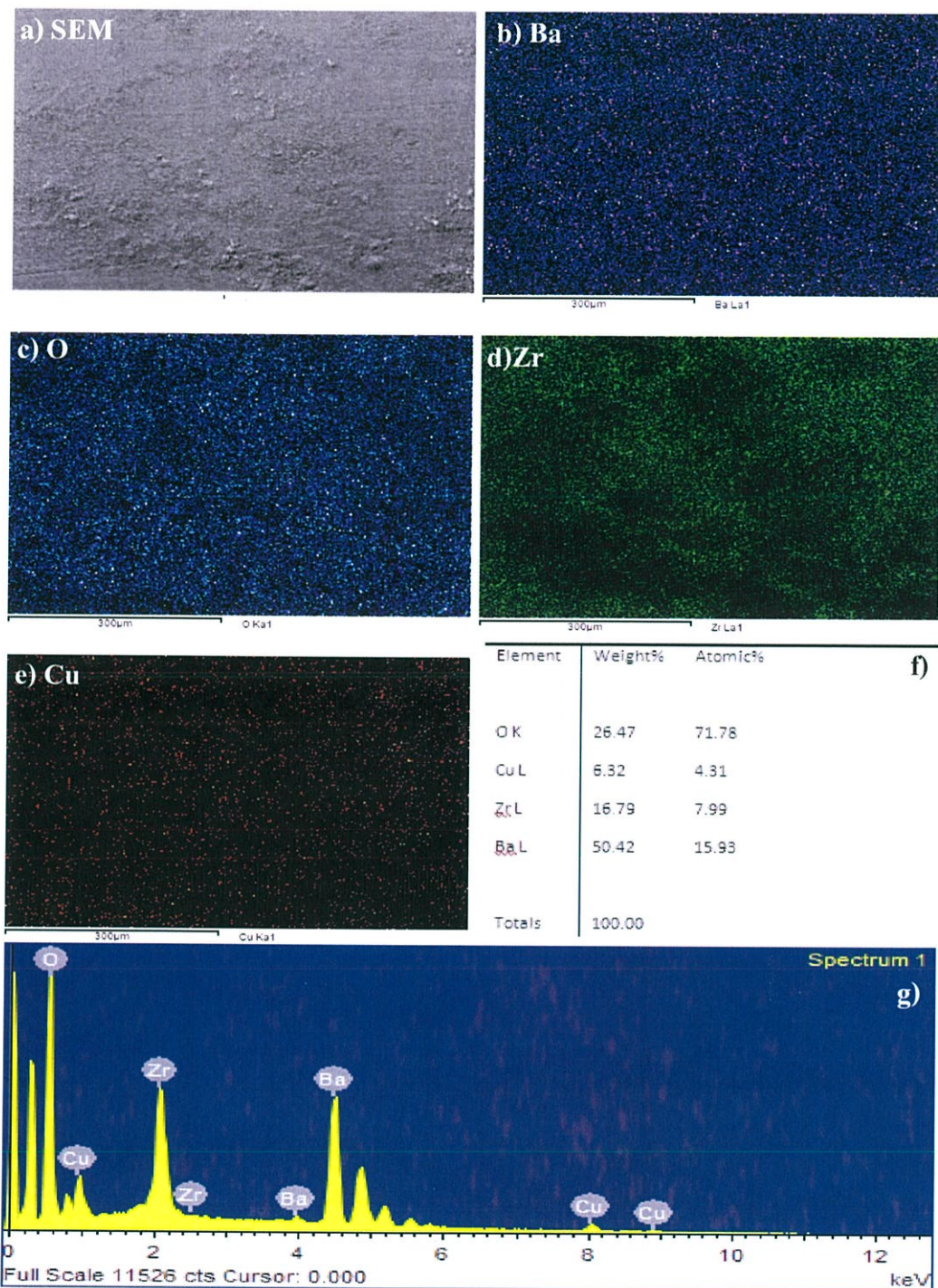
รูปที่ 4.12 แสดงค่าร้อยละความหนาแน่นของเมมเบรนวัสดุผสมแบเรียมอิตเทรตเซอร์โคเนตก่อนและหลังการแทรกซึม



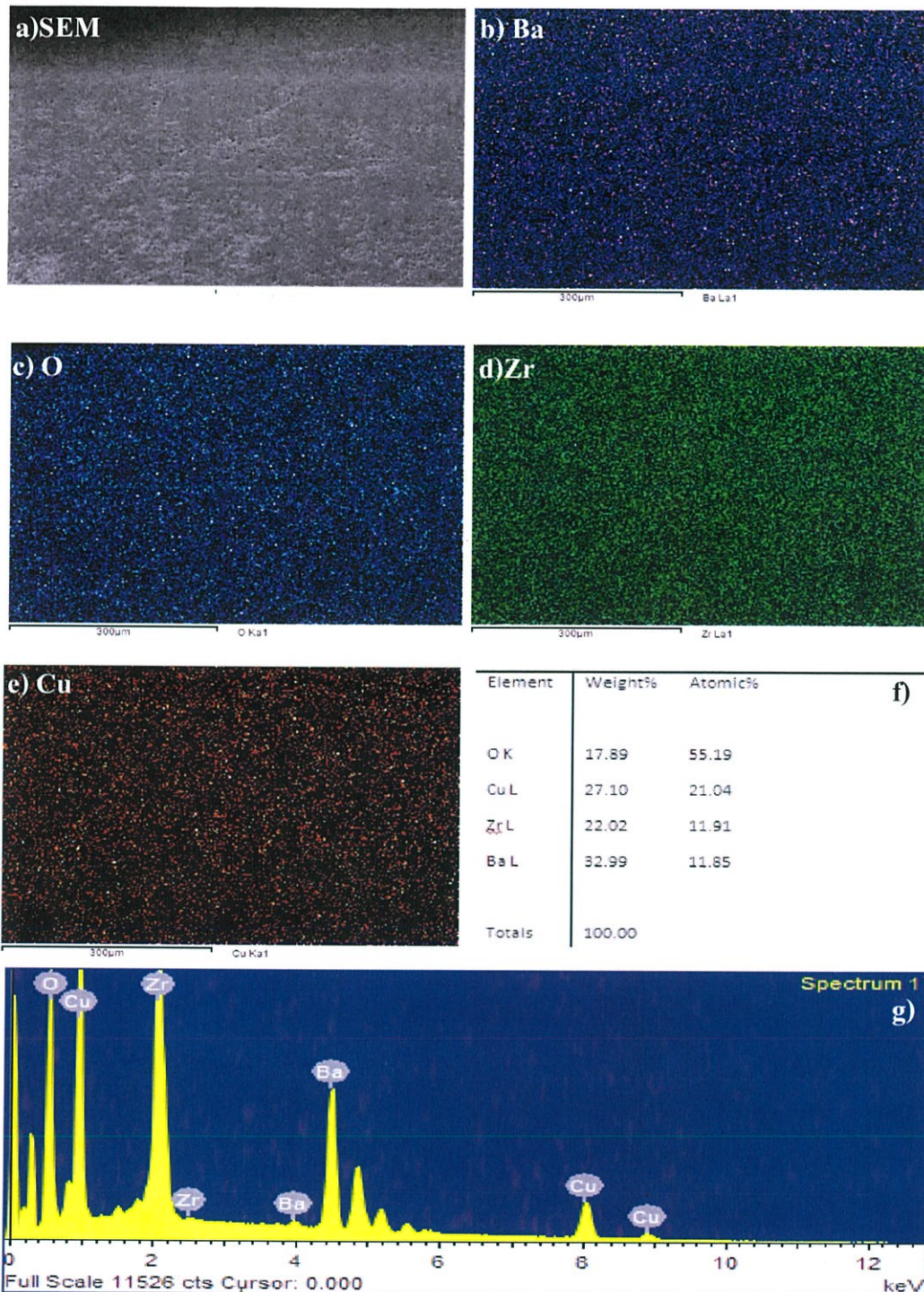
รูปที่ 4.13 แสดงค่าร้อยละปริมาณรูพรุนเปิดของเมมเบรนวัสดุผสมแบเรียมอิตเทรตเซอร์โคเนตก่อนและหลังการแทรกซึม



รูปที่ 4.14 แสดงภาพถ่ายกล้องจุลทรรศน์โดยใช้แสง (OM) ด้านตัดขวางของเม็ควัสดุผสมแบบเรียงมิตเทรตเซอร์โคเนต-ทองแดงที่สารตั้งต้นเป็นผงทองแดง



รูปที่ 4.15 แสดงภาพถ่ายของเมมเบรนวัสดุผสมสถานะ 1 %C-4 %ZnO-1300 °C ที่เผาในอากาศ a) ภาพถ่ายด้านตัดขวางและภาพถ่ายธาตุจากเครื่อง SEM-EDS b) แบเรียม c) ออกซิเจน d) เซอร์โคเนียม e) ทองแดง f) ปริมาณธาตุองค์ประกอบ และ g) สเปกตรัมแสดงธาตุองค์ประกอบ



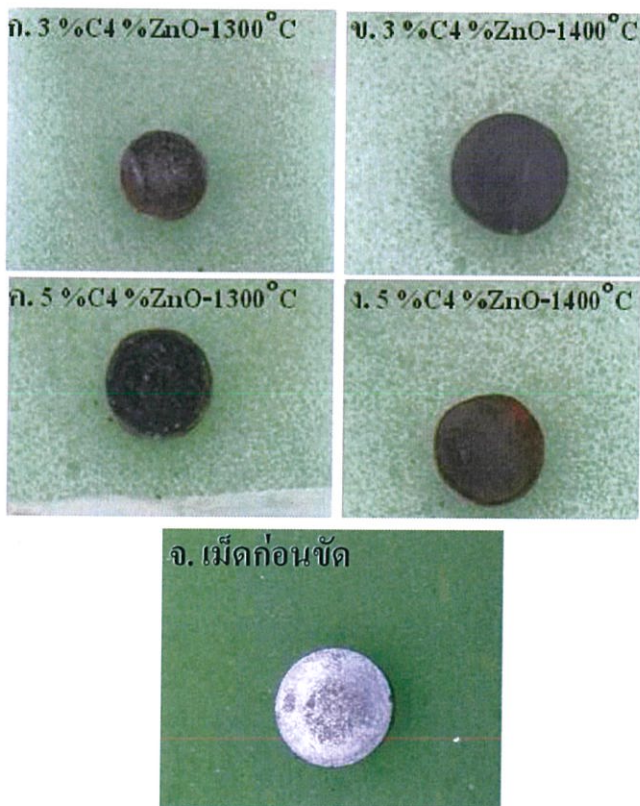
รูปที่ 4.16 แสดงภาพถ่ายของเมมเบรนวัสดุผสมสถานะ 3 %C-4 %ZnO-1300 °C ที่เผาในอากาศ a) ภาพถ่ายด้านตัดขวางและภาพถ่ายธาตุจากเครื่อง SEM-EDS b) แบเรียม c) ออกซิเจน d) เซอร์โคเนียม e) ทองแดง f) ปริมาณธาตุองค์ประกอบ และ g) สเปกตรัมแสดงธาตุองค์ประกอบ

จากการเตรียมเมมเบรนวัสดุผสมแบเรียมอิตเทรตเซอร์โคเนต-ทองแดงโดยวิธีการแทรกซึมโดยใช้ผงทองแดง พบว่าหลังการแทรกซึมด้วยทองแดงเมมเบรนที่ได้มีค่าความหนาแน่น

ที่เพิ่มขึ้นและปริมาณรูพรุนที่ลดลง อีกทั้งยังมีค่าความต้านทานเกิดขึ้น แสดงให้เห็นว่าวัฏภาคของทองแดงสามารถแทรกซึมลงไป ในรูพรุนเปิดของแบเรียมอิตเทรตเซอร์โคเนตเซรามิกส์อย่างต่อเนื่อง การตรวจสอบสัณฐานวิทยาและการวิเคราะห์ธาตุจากเทคนิคกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบใช้แสงและกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราดที่ต่อกับเครื่องวิเคราะห์ธาตุเชิงพลังงาน แสดงให้เห็นว่าโลหะทองแดงกระจายตัวแทรกซึมเข้าไปอยู่ในรูพรุนของแบเรียมอิตเทรตเซอร์โคเนตเซรามิกส์

4.3.2.2 เผาในบรรยากาศไนโตรเจน

วิธีนี้ได้ทำการเตรียมวัสดุผสม โดยทำการโรยผงทองแดงบนเม็บบเรียมอิตเทรตเซอร์โคเนตเซรามิกส์และให้ความร้อนที่อุณหภูมิ 1100 องศาเซลเซียสเพื่อให้ผงทองแดงหลอมและแทรกซึมเข้าไปในเม็บบเรียมอิตเทรตเซอร์โคเนตเซรามิกส์ รูปที่ 4.17 แสดงให้เห็นว่าแบเรียมอิตเทรตเซอร์โคเนตเซรามิกส์เปลี่ยนจากสีขาวเป็นสีดำเมื่อทำการแทรกซึมด้วยโลหะทองแดงผล ความหนาแน่น ร้อยละรูพรุนก่อนและหลังการแทรกซึมของวัสดุผสมที่เตรียมได้หลังการแทรกซึม แสดงในตารางที่ 4.5

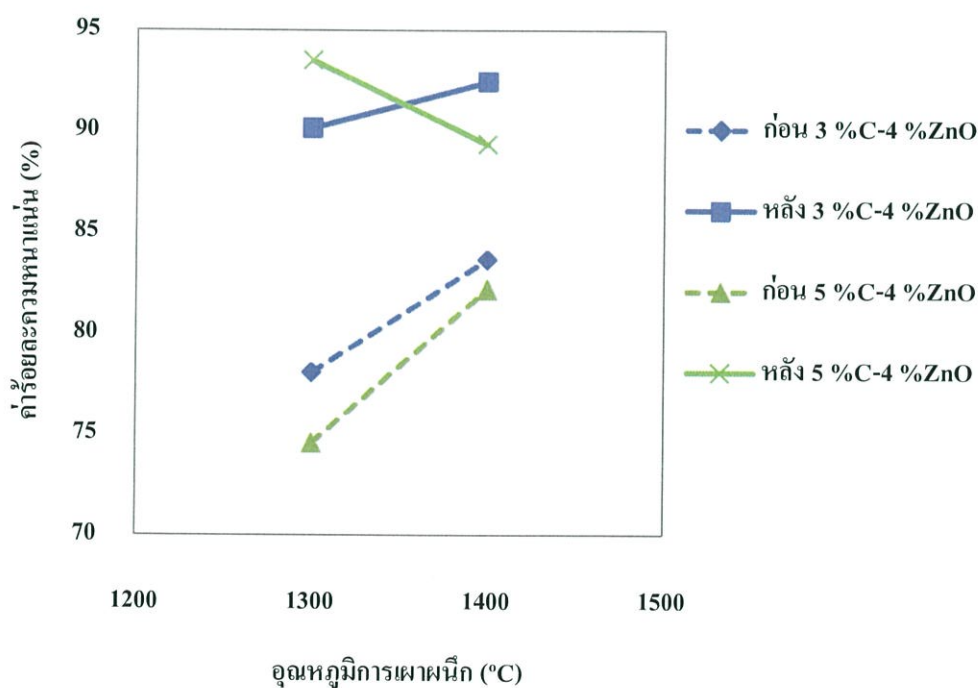


รูปที่ 4.17แสดงภาพของเมมเบรนวัสดุผสมแบเรียมอิตเทรตเซอร์โคเนต-ทองแดงที่สารตั้งต้นเป็นผงทองแดงที่เผาในบรรยากาศไนโตรเจน

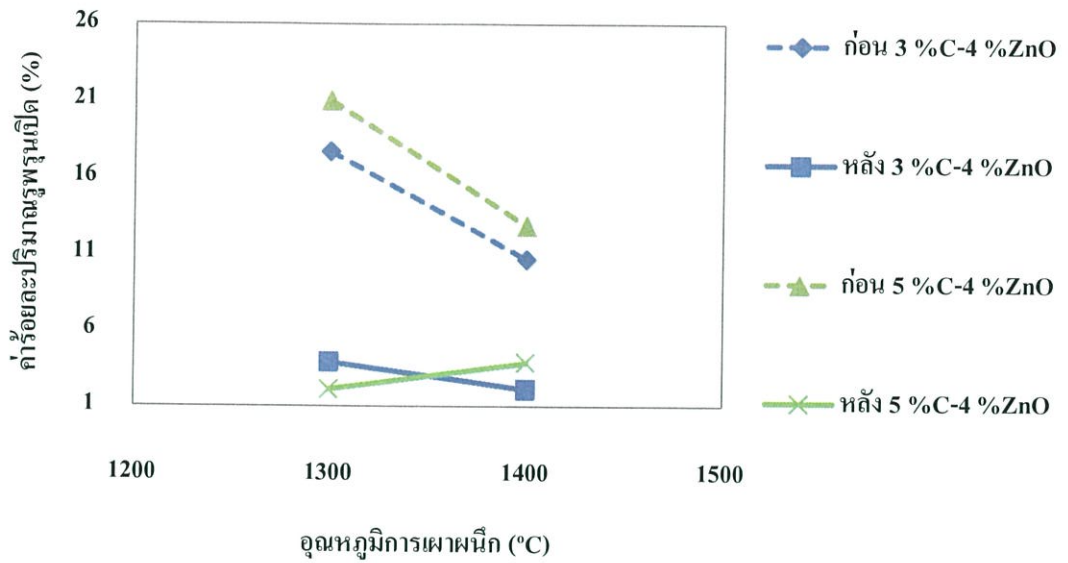
ตารางที่ 4.5 แสดงค่าความหนาแน่นรวม ร้อยละความหนาแน่นและร้อยละปริมาณรูพรุนเปิดก่อนและหลังการแทรกซึม

สภาวะของสาร	ความหนาแน่นรวม (ρ_B) (g/cm ³)		ร้อยละความหนาแน่น (%)		ร้อยละปริมาณรูพรุนเปิด (%)		ค่าความต้านทาน (M Ω)
	ก่อน	หลัง	ก่อน	หลัง	ก่อน	หลัง	
3 %C-4 %ZnO -1300 °C	4.88	5.73	78.03	90.12	17.61	3.87	-
3 %C-4 %ZnO -1400 °C	5.23	5.84	83.61	92.43	10.58	2.06	-
5 %C-4 %ZnO -1300 °C	4.66	5.90	74.52	93.47	20.95	2.06	-
5 %C-4 %ZnO -1400 °C	5.14	5.68	82.12	89.31	12.78	3.80	-

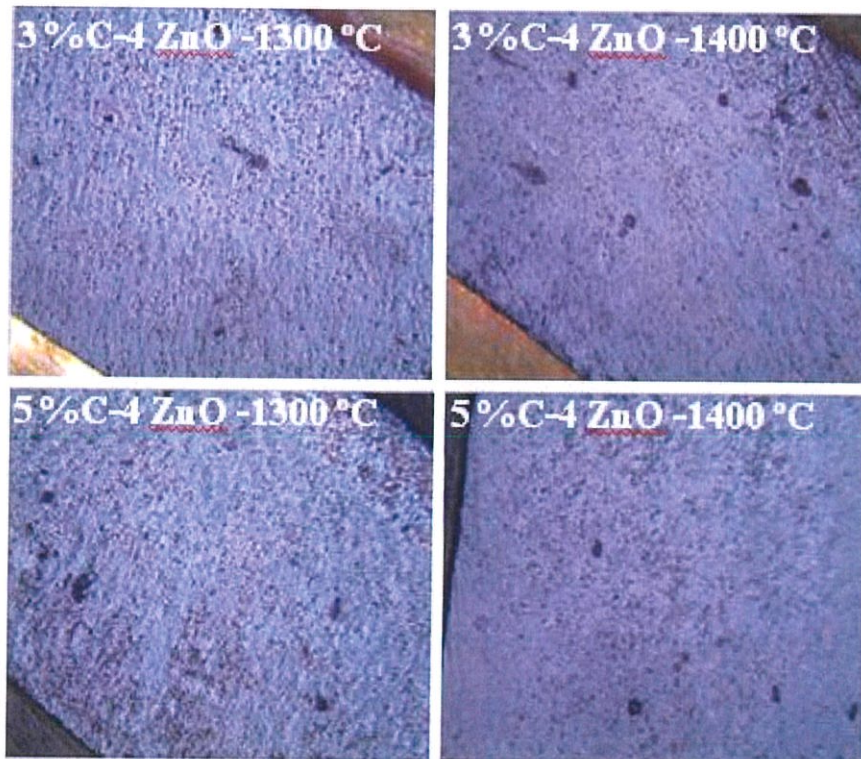
หมายเหตุ : - คือไม่สามารถวัดค่าได้



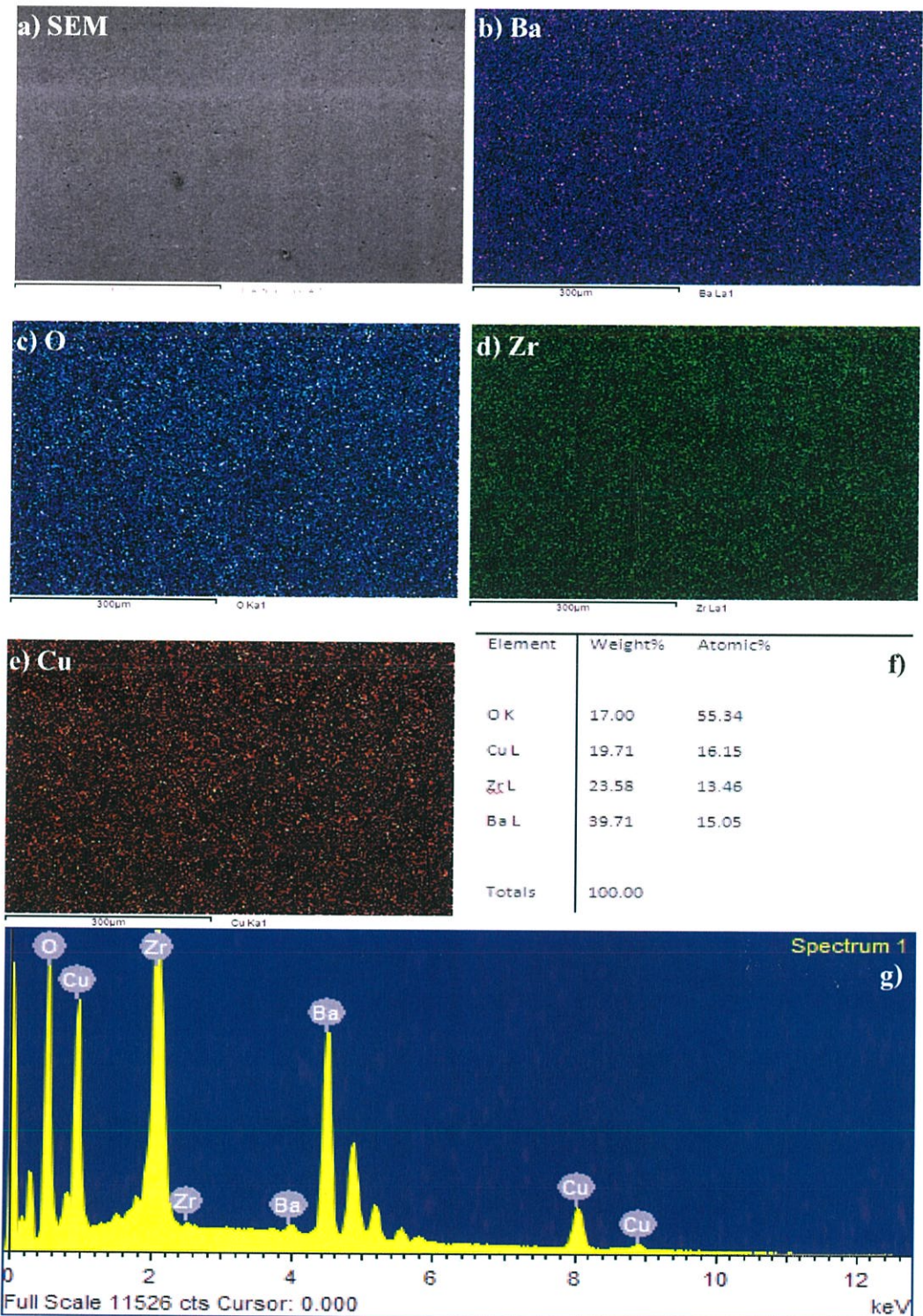
รูปที่ 4.18 แสดงค่าร้อยละความหนาแน่นของเมมเบรนวัสดุผสมแบเรียมอิตเทรตเซอร์โคเนตก่อนและหลังการแทรกซึม



รูปที่ 4.19 แสดงค่าร้อยละปริมาณรูพรุนเปิดของเมมเบรนวัสดุผสมแบบเรียมอิตเทรตเซอร์โคเนต ก่อนและหลังการแทรกซึม



รูปที่ 4.20 แสดงภาพถ่ายกล้องจุลทรรศน์โดยใช้แสง (OM) ด้านตัดขวางของเมมเบรนวัสดุผสมแบบเรียมอิตเทรตเซอร์โคเนต-ทองแดงที่สารตั้งต้นเป็นผงทองแดงที่เผาในบรรยากาศไนโตรเจน



รูปที่ 4.21 แสดงภาพถ่ายของเมมเบรนวัสดุผสมสภาวะ 3 %C-4 %ZnO-1300 °C ที่เผาในบรรยากาศไนโตรเจน a) ภาพถ่ายด้านตัดขวางและภาพถ่ายธาตุจากเครื่อง SEM-EDS b) แบเรียม c) ออกซิเจน d) เซอร์โคเนียม e) ทองแดง f) ปริมาณธาตุองค์ประกอบ และ g) สเปกตรัมแสดงธาตุองค์ประกอบ

จากการทดลองเตรียมเมมเบรนวัสดุผสมแบเรียมอิตเทรตเซอร์โคเนต-ทองแดงโดยวิธีการแทรกซึมโดยใช้ผงทองแดงพบว่าค่าความหนาแน่นรวม ร้อยละความหนาแน่นมีแนวโน้มเพิ่มขึ้น และปริมาณรูพรุนเปิดมีแนวโน้มลดลงแสดงว่าทองแดงสามารถแทรกซึมเข้าไปในรูพรุนได้ จากรูป 4.28 แสดงให้เห็นว่าสีดำคือรูพรุน จากผลการส่องด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราดที่ต่อกับเครื่องวิเคราะห์ธาตุเชิงพลังงาน พบว่าทองแดงสามารถแทรกซึมเข้าไปในรูพรุนได้และมีการกระจายตัวที่ดี จากค่าความต้านทานแสดงให้เห็นว่าทองแดงที่แทรกซึมเข้าไปมีลักษณะไม่ต่อเนื่อง ซึ่งอาจเป็นผลมาจากร้อยละปริมาณรูพรุนเปิดของเม็ดเซรามิกส์เริ่มต้นน้อย จึงทำให้ค่าความต้านทานมีค่ามากกว่า 40 เมกะโอห์มจึงทำให้เครื่องมัลติมิเตอร์ไม่สามารถวัดค่าความต้านทานที่เกิดขึ้นได้ ดังนั้นถ้าใช้เม็ดเซรามิกส์เริ่มต้นที่มีปริมาณรูพรุนเปิดเริ่มต้นที่เพิ่มขึ้น แล้วนำมาทำการเตรียมให้เป็นเมมเบรนวัสดุผสม โดยการแทรกซึมด้วยผงทองแดงและทำการเผาในบรรยากาศไนโตรเจน น่าจะสามารถเตรียมเมมเบรนวัสดุผสมแบเรียมอิตเทรตเซอร์โคเนต-ทองแดงที่มีวิฤภาคของทองแดงที่กระจายตัวอย่างสม่ำเสมอและต่อเนื่องได้

จากการเตรียมเมมเบรนวัสดุผสมที่เผาในอากาศและในบรรยากาศไนโตรเจน พบว่าเผาในอากาศให้ผลที่ดีกว่าการเผาในบรรยากาศไนโตรเจนเนื่องจาก รูพรุนเริ่มต้นของเม็ดเซรามิกส์ที่ใช้ทำเมมเบรนวัสดุผสมที่เผาในอากาศมีมากกว่าทำให้ทองแดงแทรกซึมเข้าไปในรูพรุนได้ดีกว่าและต่อเนื่องมากกว่าทำให้มีค่าความต้านทานเกิดขึ้น แต่อย่างไรก็ตามทองแดงที่แทรกซึมเข้าไปที่เตรียมโดยการเผาในอากาศอาจเกิดเป็นคอปเปอร์ออกไซด์ได้ ในขณะที่การเผาในบรรยากาศไนโตรเจนมีแนวโน้มว่า ทองแดงที่แทรกซึมเข้าไปจะอยู่ในรูปโลหะออกไซด์ซึ่งสังเกตได้จากลักษณะผิวของเม็ดที่ถูกเคลือบด้วยทองแดงหลังจากการเตรียมเป็นเมมเบรนนั้นมีลักษณะผิวก่อนขัดที่มันวาวกว่าการเตรียมในอากาศ

บทที่ 5

สรุปผลงานวิจัยและข้อเสนอแนะ

5.1 สรุปงานวิจัย

จากการศึกษาการสังเคราะห์เมมเบรนวัสดุผสมแบเรียมอิตเทรตเซอร์โคเนตกับทองแดง ($\text{BaY}_{0.1}\text{Zr}_{0.9}\text{O}_3$, BYZ-Cu) เพื่อใช้เป็นเมมเบรนแยกไฮโดรเจน โดยเริ่มจากการสังเคราะห์แบเรียมอิตเทรตเซอร์โคเนตให้มีความบริสุทธิ์สูงด้วยวิธีปฏิกิริยาสถานะของแข็ง (Solid state reaction) แล้วนำแบเรียมอิตเทรตเซอร์โคเนตที่สังเคราะห์ได้ไปทำให้เป็นวัสดุเซรามิกส์ที่มีรูพรุนแบบต่อเนื่องเพื่อทำเป็นวัสดุผสมรวมกับทองแดง ผลที่สามารถสรุปได้มีดังนี้

(1) จากการศึกษารูปแบบการเผาเพื่อใช้ในการสังเคราะห์ผงผลึกแบเรียมอิตเทรตเซอร์โคเนตด้วยวิธีปฏิกิริยาสถานะของแข็ง โดยใช้อุณหภูมิในการเผาเป็น 2 แบบ คือ แบบแรกเผาแคลไซน์ 1 ครั้ง ที่อุณหภูมิ 1400 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 10 ชั่วโมง และแบบที่สองเผาแคลไซน์ 2 ครั้ง ที่อุณหภูมิ 1200 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 10 ชั่วโมง และทำการบดต่อเป็นเวลา 24 ชั่วโมง จากนั้นนำไปเผาแคลไซน์ที่อุณหภูมิ 1400 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 10 ชั่วโมงอีกครั้ง เมื่อนำสารที่ได้ไปตรวจสอบด้วยเทคนิคฟูเรียรทรานส์ฟอร์มอินฟราเรดสเปกโตรสโกปี เทคนิครามานสเปกโตรสโกปี และเทคนิคการเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์พบว่าสารที่สังเคราะห์ได้จากการเผาทั้งสองวิธีคือ แบเรียมอิตเทรตเซอร์โคเนตที่มีความบริสุทธิ์และมีโครงสร้างแบบลูกบาศก์เพอรอฟสไกต์ที่มีค่าแลตทิซพารามิเตอร์เท่ากับ 4.1818 และขนาดผลึกที่ใกล้เคียงกันคือ 93 กับ 82 นาโนเมตร จึงได้เลือกการเผาเพียงครั้งเดียวมาใช้ในการเตรียมผงผลึกแบเรียมอิตเทรตเซอร์โคเนตเนื่องจากสามารถประหยัดพลังงานและเวลาในการเผา

(2) จากการศึกษาผลการเติมสารก่อให้เกิดรูพรุน (Pore former) คือคาร์บอนและสารช่วยในการเผาผนึก (Sintering aids) คือซิงค์ออกไซด์และอุณหภูมิในการเผาผนึกที่มีต่อความหนาแน่นและปริมาณรูพรุนของแบเรียมอิตเทรตเซอร์โคเนตเซรามิกส์ พบว่าเมื่อเพิ่มอุณหภูมิในการเผาผนึกจากอุณหภูมิ 1200 เป็น 1300 และ 1400 องศาเซลเซียส ส่งผลให้ได้แบเรียมอิตเทรตเซอร์โคเนตเซรามิกส์ที่มีความหนาแน่นเพิ่มขึ้นและมีปริมาตรรูพรุนเปิดที่ลดลง และการเติมซิงค์ออกไซด์ร้อยละ 4 โดยโมลส่งผลให้ได้แบเรียมอิตเทรตเซอร์โคเนตเซรามิกส์ที่มีความหนาแน่นสูงขึ้นที่อุณหภูมิเผาผนึกเดียวกัน ส่วนการเติมคาร์บอนในปริมาณที่เพิ่มขึ้น (ร้อยละ 1 3 และ 5 โดยน้ำหนัก) ส่งผลให้ร้อยละความหนาแน่นลดลงและปริมาตรรูพรุนเปิดเพิ่มขึ้นแต่ที่การเติมคาร์บอนร้อยละ 5 จะมีความหนาแน่นมากกว่าการเติมร้อยละ 3 โดยน้ำหนัก ซึ่งน่าจะเป็นผลมาจากปริมาณคาร์บอนที่เติมลงไปมากทำให้เกิดรูพรุนมากเมื่อให้พลังงานในการเผาจะทำให้รูพรุนเกิดการรวมตัวกันแล้วแพร่ตัวออกจากเซรามิกส์ได้มากขึ้นอนุภาคจึงเคลื่อนที่เข้ามาชิดกันมากขึ้นส่งผลให้ร้อยละความหนาแน่นเพิ่มขึ้นและปริมาตรรูพรุนลดลง จากนั้นจึงได้เลือกแบเรียมอิตเทรตเซอร์โคเนตเซรามิกส์ที่มีร้อยละ

ความหนาแน่นในช่วง 55-90 และร้อยละรูพรุนเปิดในช่วง 10-30 ไปทำการเตรียมเป็นเมมเบรนวัสดุผสมแบเรียมอิตเทรตเซอร์โคเนต-ทองแดงต่อไป

(3) จากการศึกษาการเตรียมเมมเบรนวัสดุผสมแบเรียมอิตเทรตเซอร์โคเนต-ทองแดงโดยวิธีการแทรกซึมโดยใช้สารตั้งต้นเป็นคอปเปอร์ไนเตรตและผงทองแดงพบว่า วิธีการแทรกซึมโดยการหลอมคอปเปอร์ไนเตรตเพื่อให้แทรกซึมเข้าไปในรูพรุนไม่สามารถนำมาใช้ในการเตรียมวัสดุผสมแบเรียมอิตเทรตเซอร์โคเนต-ทองแดงที่มีวิฎภาคทองแดงกระจายตัวอย่างสม่ำเสมอและต่อเนื่องได้ ส่วนวิธีการแทรกซึมโดยการใช้ผงทองแดง โดยการโรยผงทองแดงและให้ทองแดงหลอมและแทรกซึมเข้าไปในรูพรุน พบว่าสามารถนำมาใช้ในการเตรียมวัสดุผสมแบเรียมอิตเทรตเซอร์โคเนต-ทองแดงที่มีวิฎภาคทองแดงกระจายตัวอย่างสม่ำเสมอและต่อเนื่องได้ โดยพบว่าแบเรียมอิตเทรตเซอร์โคเนตเซรามิกส์ที่เตรียมขึ้นจากผงลิกแบเรียมอิตเทรตเซอร์โคเนตผสมกับคาร์บอนร้อยละ 3 โดยน้ำหนัก ซิงค์ออกไซด์ร้อยละ 4 โดยโมล เผาที่อุณหภูมิ 1300 องศาเซลเซียส ($3\%C-4\%ZnO-1300\text{ }^{\circ}C$) หลังการแทรกซึมด้วยทองแดงมีค่าความหนาแน่นที่เพิ่มขึ้นเป็นร้อยละ 84 และปริมาณรูพรุนที่ลดลงเป็นร้อยละ 7 และมีค่าความต้านทานในช่วง 18.3 – 25.3 เมกะโอห์ม แสดงให้เห็นว่าวิฎภาคของทองแดงแทรกซึมลงไปรูพรุนเปิดของแบเรียมอิตเทรตเซอร์โคเนตเซรามิกส์อย่างต่อเนื่อง การตรวจสอบสัญญาณวิทยาและการวิเคราะห์ธาตุจากเทคนิคกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบใช้แสงและกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราดที่ต่อกับเครื่องวิเคราะห์ธาตุเชิงพลังงานแสดงให้เห็นว่าโลหะทองแดงกระจายตัวแทรกซึมเข้าไปอยู่ในรูพรุนของแบเรียมอิตเทรตเซอร์โคเนตเซรามิกส์อย่างสม่ำเสมอและต่อเนื่อง ซึ่งผลที่ได้จากโครงการพิเศษนี้สรุปได้ว่าสามารถเตรียมเมมเบรนวัสดุผสมแบเรียมอิตเทรตเซอร์โคเนต-ทองแดงเพื่อนำไปประยุกต์ใช้ในการแยกแก๊สไฮโดรเจน โดยวิธีการแทรกซึมโดยใช้สารตั้งต้นเป็นโลหะทองแดงได้

5.2 ข้อเสนอแนะ

- (1) เพื่อให้ได้ผลการทดลองที่ถูกต้องและควบคุมสภาวะในการเผาให้เป็นแบบเดียวกัน ควรเผาสารในเตาเดียวกันทุกครั้ง เพราะเตาแต่ละเตามีการควบคุมอุณหภูมิที่ไม่เหมือนกัน
- (2) เนื่องจากเมมเบรนวัสดุผสมแบเรียมอิตเทรตเซอร์โคเนตที่เตรียมได้จากวิธีการแทรกซึมด้วยผงทองแดง ยังมีร้อยละความหนาแน่นที่ไม่สูงมากนักคือประมาณร้อยละ 90 ซึ่งอาจทำให้เกิดการรั่วไหลของแก๊สชนิดอื่น ๆ ผ่านเมมเบรนไปได้เมื่อนำไปประยุกต์ใช้ในการแยกแก๊สไฮโดรเจน ดังนั้นจึงควรศึกษาเพิ่มเติมเพื่อปรับปรุงความหนาแน่นของเมมเบรนวัสดุผสมแบเรียมอิตเทรตเซอร์โคเนตให้สูงขึ้น ซึ่งอาจทำได้โดยการลดปริมาณร้อยละรูพรุนเปิดของแบเรียมอิตเทรตเซอร์โคเนตเซรามิกส์หรือการทำขั้นตอนการแทรกซึมโลหะทองแดงซ้ำเพื่อเพิ่มปริมาณของทองแดงในรูพรุน ทำให้ไม่มีการรั่วไหลของแก๊สผ่านเมมเบรนไปได้

เอกสารอ้างอิง

- [1] พลังงานไฮโดรเจน[ออนไลน์], เข้าถึงได้จาก: (21/09/56)
<http://www.jobpub.com/articles/showarticle.asp?id=1699>
- [2] Larminie J. and Dicks A., 2003, **“Fuel Cell Systems Explained, 2nd ed,”** Wiley, Hoboken, NJ.
- [3] Hydrogen Separation Membranes, Technical Brief May 2010. [Online], Available: (21/09/56)
<http://www.undeerc.org/ncht/pdf/eercmh36028.pdf>.
- [4] Sushil Adhikari and Sandun Fernando, 2006, **“Hydrogen Membrane Separation Techniques,”** Ind. Eng. Chem. Res., 45, pp. 875-881.
- [5] Fausto G., Ekain F., Pablo C. and Martin V.N. A., 2013, **“Recent advance on membranes and membrane reactors for hydrogen production,”** Chemical Engineering Science., 92, pp. 40-66.
- [6] R. Reijers and W. Haije, 2008, **“Literature review on high temperature proton conducting materials,”** Energy research Centre of the Netherlands.
- [7] Peter B., Tetsuya U. and Sossina M. H., 2007, **“Processing of yttrium-doped barium zirconate for high proton conductivity,”** J.Meter. Res., 22.
- [8] Chendong Zuo, T.H. Lee, S.E. Dorris, U. Balachandran and Meilin Liu, 2006, **“Composite Ni-Ba(Zr_{0.1}Ce_{0.7}Y_{0.2})O₃ membrane for hydrogen separation,”** Journal of Power Sources, 159, pp. 1291–1295.
- [9] Peter Babilo, 2007, **“Processing and Characterization of Proton Conducting Yttrium Doped Barium Zirconate for Solid Oxide Fuel Cell Applications.”** thesis.library.caltech.edu.
- [10] สาลีณี สันติธีรากุล, “โครงสร้างอะตอมและโครงสร้างผลึก”, ภาควิชาวิศวกรรมวัสดุ, มหาวิทยาลัยเชียงใหม่.
- [11] ดร.รจนาพรประเสริฐสุข, “การขึ้นรูปเซลล์เชื้อเพลิงเซรามิกชนิดนำโปรตอนโดยการพ่นฝอยด้วยไฟฟ้าสถิต”, ภาควิชาวัสดุศาสตร์, จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย.
- [12] Hans G. Bohn and Tilman Schober, 2000, **“Electrical conductivity of the high-temperature proton conductor BaZr_{0.9}Y_{0.1}O_{2.95},”** Journal of the American Ceramic Society, 83, pp. 768-772.

- [13] Frans M.M. Snijkers, Anita Buekenhoudt, Jos Cooymans and Jan J. Luyten, 2004, **“Proton conductivity and phase composition in $\text{BaZr}_{0.9}\text{Y}_{0.1}\text{O}_{3.5}$,”** Scripta Material, 150, pp. 655-659.
- [14] S.B.C. Duval, P. Holtappels, U. Stimming and T. Graule, 2008, **“Effect of minor element addition on the electrical properties of $\text{BaZr}_{0.9}\text{Y}_{0.1}\text{O}_{3.5}$,”** Solid State Ionics, 179, pp. 1112–1115.
- [15] Peter Babilo and Sossina M. Hailew, **“Enhanced Sintering of Yttrium-Doped Barium Zirconate by Addition of ZnO ,”** J. Am. Ceram. Soc., 88, pp. 2362–2368
- [16] Panpailin Seeharajand and Alan Atkinson, 2011, **“Diffusion and conductivity of mixed-conducting Ag/CGO composites,”** Solid State Ionics, pp. 46–52.
- [17] S.-Y. Jeona, D.-K. Lim, M.-B. Choi, E.D. Wachsman and S.-J. Song, 2011, **“Hydrogen separation by $\text{Pd-CaZr}_{0.9}\text{Y}_{0.1}\text{O}_{3.5}$ cermet composite membrane,”** Separation and purification technology, 79, pp. 337-341.
- [18] Xue Li, Nansheng Xu, Lingling Zhang and Kevin Huang, 2011, **“Combining proton conductor $\text{BaZr}_{0.8}\text{Y}_{0.2}\text{O}_{3.5}$ with carbonate: Promoted densification and enhanced proton conductivity,”** Electrochemistry Communications, 13, pp. 694–697.
- [19] FT-IR spectrometer [Online], Available: (19/09/56)
http://www.wintech-nano.com/services_mc_FTIR
- [20] Bragg's Law [Online], Available: (19/09/56)
<http://fys.kuleuven.be/iks/nvsf/experimental-facilities/x-ray-diffraction-2013-bruker-d8-discover>
- [21] X-ray diffractometer (XRD) [Online], Available: (21/09/56)
http://www.kmitl.ac.th/sisc/XRD/GettingStratOf_XRD1.htm
- [22] Scanning electron microscope (SEM) [Online], Available: (21/09/56)
<http://www.nano.kmitl.ac.th/index.php/tool/218-scanning-electron-microscopy-sem-.html>
- [23] Raman spectroscopy [Online], Available: (14/10/56)
http://en.wikipedia.org/wiki/Raman_spectroscopy
- [24] ศศิธร พรหมวัลย์, “**สัญญาฉบับนี้เฉพาะของคราบออกไซด์ที่ตรวจพบด้วยเครื่องรามานสเปกโตรโฟโตมิเตอร์ และการประยุกต์ใช้ที่เป็นไปได้ในการตรวจสอบทางนิติวิทยาศาสตร์ของของเหลวที่หลังจากร่างกาย**”, สาขานิติวิทยาศาสตร์, มหาวิทยาลัยศิลปากร.

- [25] อธิพิศ เตียววณิชย์, “กล้องจุลทรรศน์สำหรับการตรวจวิเคราะห์โครงสร้างจุลภาคของโลหะ”, สถาบันเหล็กและเหล็กกล้าแห่งประเทศไทย, กรุงเทพฯ.
- [26] Optical microscope [Online], Available: (7/2/57)
<http://www.microscopes.in.th>
- [27] Multimeter [Online], Available: (3/2/57)
<http://kpp.ac.th/elearning/elearning3/book-06.html>
- [28] U. Sujana Kumari, P. Suresh and A. V. Prasada Rao, “**Solid-State Metathetic Synthesis of Phase Pure BaSnO₃ and BaZrO₃**,” International Research Journal of Pure and Applied Chemistry, 3, pp. 347-356.
- [29] รศ.ดร.สมเดช กนกเมธากุล, “สเปกโทรสโกปีในการพิสูจน์โครงสร้างของสารอินทรีย์”, โครงการผลิตตำราคณะวิทยาศาสตร์, มหาวิทยาลัยขอนแก่น.
- [30] Piyanut Charoonsuk, Rattanai Baitahe, Wanwilai Vittayakorn, Narin Atiwongsangthong, Rangson Muanghua, Panpailin Seeharaj and Naratip Vittayakorn, 2013, “**Synthesis of Monodispersed Perovskite Barium Zirconate (BaZrO₃) by the Sonochemical Method**,” Ferroelectrics, 453, pp. 54-61.
- [31] C-S Tu, R R Chien, V H Schmidt, S C Lee and C-C Huang, 2014, “**Temperature-dependent structures of proton-conducting Ba(Zr_{0.8-x}Ce_xY_{0.2})O_{2.9} ceramics by Raman scattering and x-ray diffraction**”, Journal of Physics: Condensed Matter, 26.
- [32] S. Higgins, N. M. Sammes and A. Smirnova, 2008, “**Yttrium-Doped Barium Zirconates as Ceramic Conductors in the Intermediate Temperature Range**,” J. Fuel Cell Sci. Technol., 5.
- [33] Ph. Colomban and A. Slodczyk, 2008, “**Raman Intensity: An Important Tool in the Study of Nanomaterials and Nanostructures**,” Proceedings of the Symposium A of the European Materials Research, 116.
- [34] Ion radius [Online], Available: (25/3/57)
<http://boomeria.org/chemtextbook/cch10.html>

ภาคผนวก ก

การคำนวณปริมาณสารที่ใช้ในเตรียมวัสดุผสมแบเรียมอิตเทรตเซอร์โคเนตกับทองแดง

1. สารเคมีที่ใช้ในการทดลอง

1.1 แบเรียมคาร์บอเนต (Barium carbonate, BaCO_3) ความบริสุทธิ์ร้อยละ 99 มวลโมเลกุล 197.3359 กรัมต่อโมล

1.2 เซอร์โคเนียมออกไซด์ (Zirconium oxide, ZrO_2) ความบริสุทธิ์ร้อยละ 99 มวลโมเลกุล 123.2228 กรัมต่อโมล

1.3 อิตเทรียมออกไซด์ (Yttrium oxide, Y_2O_3) ความบริสุทธิ์ร้อยละ 99.99 มวลโมเลกุล 225.8099 กรัมต่อโมล

1.4 ซิงค์ออกไซด์ (Zinc oxide, ZnO) ความบริสุทธิ์ร้อยละ 99 มวลโมเลกุล 81.3800 กรัมต่อโมล

1.5 ผงทองแดง (Copper Powder) ความบริสุทธิ์ร้อยละ 99 ความหนาแน่น 8.9600 กรัมต่อโมล

1.6 คอปเปอร์ไนเตรต (Copper nitrate, $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$) ความบริสุทธิ์ร้อยละ 99.50 ความหนาแน่น 2.0500 กรัมต่อโมล

1.7 ผงถ่านคาร์บอน (Carbon black) ความบริสุทธิ์ร้อยละ 99.5 บริษัท Riedel-deHaen

1.8 น้ำปราศจากไอออน (Deionised water)

1.9 แก๊สไนโตรเจน (Nitrogen gas, N_2) ความบริสุทธิ์ร้อยละ 99.5

2. การสังเคราะห์ผงผลึกแบเรียมอิตเทรตเซอร์โคเนตด้วยวิธีปฏิกิริยาสถานะของแข็ง



ถ้าต้องการสังเคราะห์แบเรียมอิตเทรตเซอร์โคเนต จำนวน 10 กรัม จะต้องใช้สารตั้งต้นปริมาณต่าง ๆ ดังนี้

2.1 แบเรียมคาร์บอเนต (BaCO_3)

จากสมการ 1 โมล BYZ เตรียมขึ้นจาก 1 โมล BaCO_3

BYZ 276.3122 กรัม ใช้ BaCO_3 197.3359 กรัม

BYZ 10 กรัม ใช้ BaCO_3 เท่ากับ $\frac{197.3359 \text{ g/mol} \times 10 \text{ g}}{276.3122 \text{ g/mol}} = 7.1418 \text{ g}$

ดังนั้น ต้องชั่งสารแบเรียมคาร์บอเนตมา 7.1418 กรัม

2.2 เซอร์โคเนียมออกไซด์ (ZrO_2)

จากสมการ 1 โมล BYZ เตรียมขึ้นจาก 0.9 โมล ZrO_2

BYZ 276.3122 กรัม ใช้ ZrO_2 123.2228×0.9 กรัม

$$\text{BYZ } 10 \quad \text{กรัม ใช้ } ZrO_2 \text{ เท่ากับ } \frac{123.2228 \text{ g/mol} \times 0.9 \times 10 \text{ g}}{276.3122 \text{ g/mol}} = 4.0136 \text{ g}$$

ดังนั้น ต้องชั่งสารเซอร์โคเนียมออกไซด์มา 4.0136 กรัม

2.3 อิตเทรียมออกไซด์ (Y_2O_3)

จากสมการ 1 โมล BYZ เตรียมขึ้นจาก 0.05 โมล Y_2O_3

BYZ 276.3122 กรัม ใช้ Y_2O_3 225.8099×0.05 กรัม

$$\text{BYZ } 10 \quad \text{กรัม ใช้ } Y_2O_3 \text{ เท่ากับ } \frac{225.8099 \text{ g/mol} \times 0.05 \times 10 \text{ g}}{276.3122 \text{ g/mol}} = 0.4086 \text{ g}$$

ดังนั้น ต้องชั่งสารอิตเทรียมออกไซด์มา 0.4086 กรัม

3. การเตรียมแบเรียมอิตเทรตเซอร์โคเนตเซรามิกส์ที่มีรูพรุน

ถ้าต้องการเตรียมแบเรียมอิตเทรตเซอร์โคเนตเซรามิกส์ที่มีรูพรุน โดยใช้ผงผลึกแบเรียมอิตเทรตเซอร์โคเนตผสมกับซิงค์ออกไซด์ร้อยละ 4 โดยโมล และผงถ่านคาร์บอนร้อยละ 1 3 และ 5 โดยน้ำหนัก เมื่อต้องการสารผสมประมาณ 5 กรัม จะต้องใช้สารตั้งต้นปริมาณต่าง ๆ ดังนี้

3.1 แบเรียมอิตเทรตเซอร์โคเนตที่สังเคราะห์ได้ (BYZ)

อัตราส่วนระหว่าง BYZ : Zn เป็น 100 mol : 4 mol

ซึ่งเท่ากับ 0.02 mol : 0.0008 mol

$$\text{BYZ } 0.02 \text{ mol ใช้ BYZ เท่ากับ } 276.3122 \text{ g/mol} \times 0.02 \text{ mol} = 5.5262 \text{ g}$$

ดังนั้น ต้องชั่งสารแบเรียมอิตเทรตเซอร์โคเนตที่สังเคราะห์ได้มา 5.5262 กรัม

3.2 ซิงค์ออกไซด์ (ZnO)

$$\text{ZnO } 0.0008 \text{ mol ใช้ ZnO เท่ากับ } \frac{81.38 \text{ g/mol} \times 0.0008 \text{ mol}}{100} = 0.0651 \text{ g}$$

ดังนั้น ต้องชั่งสารซิงค์ออกไซด์มา 0.0651 กรัม

3.3 ผงถ่านคาร์บอน (Carbon)

ตัวอย่างการคำนวณ ถ้าต้องการชั่งสารผงถ่านคาร์บอนร้อยละ 1 โดยน้ำหนัก

BYZ 100 กรัม ใช้ Carbon 1 กรัม

BYZ 5.5262 กรัม ใช้ Carbon $\frac{5.5262 \text{ g} \times 1 \text{ g}}{100 \text{ g}} = 0.0553 \text{ g}$

ดังนั้น ต้องชั่งสารผงถ่านคาร์บอนร้อยละ 1 โดยปริมาตร มา 0.0553 กรัม

4. การเตรียมวัสดุผสมแบเรียมอิตเทรตเซอร์โคเนตกับทองแดงโดยใช้ผงทองแดง

สูตร

$$D = \frac{M}{V}$$

โดยที่ D = ความหนาแน่นของผงทองแดง มีค่าเท่ากับ 8.96 g/cm^3

M = มวลของผงทองแดงที่ใช้โรยบนแบเรียมอิตเทรตเซอร์โคเนตเซรามิกส์ที่มีรูพรุน (g)

V = ปริมาตรของรูพรุน (cm^3)

ตัวอย่าง การคำนวณหาปริมาณผงทองแดงที่ใช้โรยบนวัสดุแบเรียมอิตเทรตเซอร์โคเนตเซรามิกส์ที่มีรูพรุนของตัวอย่าง 1 %C-1200 °C ในอากาศ

BYZ ร้อยละ 100 โดยปริมาตร มีปริมาตร 0.1389 cm^3

รูพรุน ร้อยละ 14.6545 โดยปริมาตร มีปริมาตรรูพรุน

$$\text{เท่ากับ} \quad \frac{0.1389 \text{ cm}^3 \times 14.6545}{100} = 0.0204 \text{ cm}^3$$

จาก

$$D = \frac{M}{V}$$

แทนค่าในสมการ

$$8.96 \text{ g/cm}^3 = \frac{M}{0.0204 \text{ cm}^3}$$

$$M = 8.96 \text{ g/cm}^3 \times 0.0204 \text{ cm}^3$$

$$M = 0.1828 \text{ g}$$

ดังนั้น ปริมาณผงทองแดงที่ใช้โรยบนวัสดุแบเรียมอิตเทรตเซอร์โคเนตเซรามิกส์ที่มีรูพรุนของตัวอย่าง 1 %C-1200 °C ในอากาศ เท่ากับ 0.1828 กรัม

ภาคผนวก ข

การคำนวณหาขนาดผลึกของแบเรียมอิตเทรตเซอร์โคเนต

การคำนวณหาขนาดอนุภาคของแบเรียมอิตเทรตเซอร์โคเนต สามารถใช้สูตรในการคำนวณจากสมการของเชียร์ (Scherer's equation) ดังแสดงในสูตรต่อไปนี้
สูตร

$$D = \frac{k\lambda}{\beta \cos\theta}$$

โดยที่ D คือ ขนาดอนุภาค

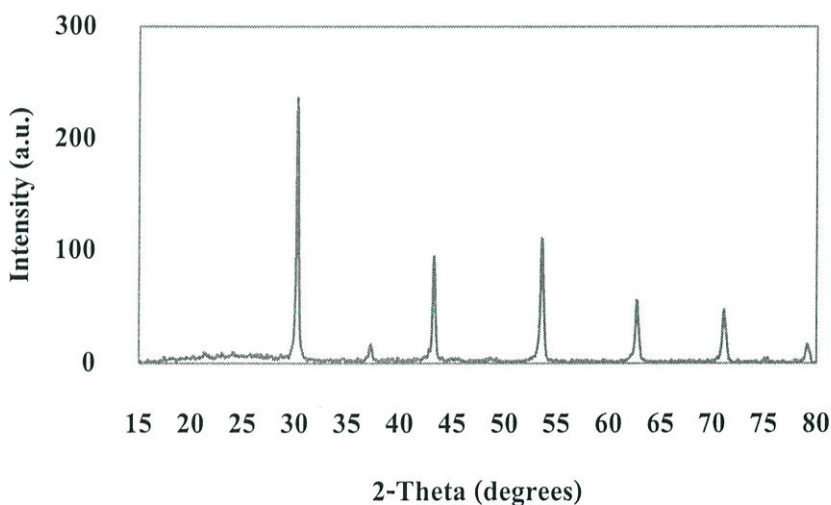
k คือ ค่าคงที่มีค่าเท่ากับ 0.9

λ คือ ค่าความยาวคลื่นของรังสีเอกซ์ มีค่าเท่ากับ 1.5406 อังสตรอม

β คือ ค่า FWHM ของพีคในมุมเรเดียนที่ 2θ

θ คือ มุมของการเลี้ยวเบน

ตัวอย่าง การคำนวณหาขนาดผลึกของ $\text{Ba}(\text{Zr}_{0.9}\text{Y}_{0.1})\text{O}_3$ ที่ทำการเผา 1 ครั้ง ที่อุณหภูมิ 1400 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 10 ชั่วโมง โดยที่ $2\theta = 30.2$ และ $\theta = 15.1$



ความกว้างของสเกล 0.9 เซนติเมตร ระยะจาก 30.2 – 31.2 2-Theta-scale เท่ากับ 1°

ถ้าความกว้างครึ่งหนึ่งของความสูงพีค 0.08 เซนติเมตร เท่ากับ $\frac{0.08 \text{ cm} \times 1^\circ}{0.9 \text{ cm}} = 0.0889^\circ$

จาก 180° เท่ากับ 180°

ถ้า 0.0889° จะเท่ากับ $\frac{\pi(\text{rad}) \times 0.0889^\circ}{180^\circ} = 1.5516 \times 10^{-3} \text{ rad}$

จาก

$$D = \frac{k\lambda}{\beta \cos\theta}$$

$$D = \frac{0.9 \text{ cm} \times 1.5406 \text{ \AA}}{1.5516 \times 10^{-3} (\text{rad}) \cos(15.1)}$$

$$D = 926 \text{ \AA}$$

$$D = 93 \text{ nm}$$

ดังนั้น ขนาดอนุภาคมีค่าเท่ากับ 93 นาโนเมตร

ภาคผนวก ค

การคำนวณหาค่าแลตทิซพารามิเตอร์ของแบเรียมอิตเทรตเซอร์โคเนต

การตรวจพิสูจน์เอกลักษณ์ด้วยเทคนิคการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ สามารถคำนวณค่าแลตทิซพารามิเตอร์ โดยใช้กฎของเบรกก์ (Bragg's Law) ในการคำนวณดังสูตรต่อไปนี้

สูตร

$$\frac{1}{d^2} = \frac{h^2 + k^2 + l^2}{a^2}$$

หรือ

$$a = d \times \sqrt{h^2 + k^2 + l^2}$$

โดยที่ h,k,l คือ ระนาบของผลึก

a คือ แลตทิซพารามิเตอร์ซึ่งมีโครงสร้างเป็นแบบเพอโรฟสไกต์

d คือ ระยะห่างระหว่างระนาบ โดยใช้สมการของ Bragg's Law

$$d = \frac{n\lambda}{2\sin\theta}$$

λ คือ ค่าความยาวคลื่นของรังสีเอกซ์ มีค่าเท่ากับ 1.5406 อังสตรอม

n คือ เลขจำนวนเต็มที่มีค่าเท่ากับ 1

แลตทิซพารามิเตอร์ หาจากสมการ

$$a = d \times \sqrt{h^2 + k^2 + l^2}$$

โดยที่

$$d = \frac{n\lambda}{2\sin\theta}$$

$$d = \frac{1 \times 1.5406 \text{ \AA}}{2\sin(15.1)}$$

$$d = 2.9570$$

แทนค่าลงในสมการ

$$a = 2.9570 \times \sqrt{1^2 + 1^2 + 0^2}$$

$$a = 4.1818$$

ดังนั้น แลตทิซพารามิเตอร์ มีค่าเท่ากับ 4.1818

ภาคผนวก ง

การคำนวณหาค่าความหนาแน่นของแบเรียมอิตเทรตเซอร์โคเนต

1. การหาค่าความหนาแน่นทางทฤษฎี (ρ_{TD})

การตรวจพิสูจน์เอกลักษณ์ด้วยเทคนิคการเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์ สามารถคำนวณหาค่าความหนาแน่นทางทฤษฎีของแบเรียมอิตเทรตเซอร์โคเนต ดังแสดงในสูตรต่อไปนี้

สูตร

$$\rho_{TD} = \frac{n \times A_W}{N_A \times a^3}$$

โดยที่ ρ_{TD} คือ ความหนาแน่นทางทฤษฎี (g/cm^3)

n คือ จำนวนอะตอมในหนึ่งหน่วยเซลล์ มีค่าเท่ากับ 1

A_W คือ มวลโมเลกุลของแบเรียมอิตเทรตเซอร์โคเนต มีค่าเท่ากับ 276.3122 g/mol

N_A คือ เลขอาโวกาโดร (Avogadro number) มีค่าเท่ากับ 6.02×10^{23} atoms/mol

a คือ ค่าแลตทิซพารามิเตอร์

ตัวอย่าง การคำนวณหาค่าความหนาแน่นทางทฤษฎีของแบเรียมอิตเทรตเซอร์โคเนตที่ $2\theta = 30.2$ จาก

$$\rho_{TD} = \frac{n \times A_W}{N_A \times a^3}$$

แทนค่าในสมการ

$$\rho_{TD} = \frac{1 \times 276.3122 \text{ g/mol}}{6.02 \times 10^{23} \frac{\text{atom}}{\text{mol}} \times (4.1818 \times 10^{-8} \text{ cm}^3)^3}$$

$$\rho_{TD} = \frac{276.3122}{44.0237}$$

$$\rho_{TD} = 6.2764 \text{ g/cm}^3$$

ดังนั้น ค่าความหนาแน่นทางทฤษฎีของแบเรียมอิตเทรตเซอร์โคเนตจากการตรวจพิสูจน์เอกลักษณ์ด้วยเทคนิคการเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์ที่ $2\theta = 30.2$ มีค่าเท่ากับ 6.2764 g/cm^3

2. การหาค่าความหนาแน่นจากการเตรียมแบเรียมอิตเทรตเซอร์โคเนตเซรามิกส์ที่มีรูพรุน

การหาค่าความหนาแน่นของแบเรียมอิตเทรตเซอร์โคเนตเซรามิกส์ที่มีรูพรุน สามารถหาได้จากปริมาตรและน้ำหนัก และหลักการแทนที่น้ำของอาร์คิมิดีส (Archimedes' principle) ดังแสดงในสูตรต่อไปนี้

2.1 ความหนาแน่นจริง (True density, ρ_T) จากปริมาตรและน้ำหนักของแบบเรียมิตเทรตเซอร์โคเนตเซรามิกส์

สูตร

$$\rho_T = D = \frac{M}{V} \text{ g/cm}^3$$

โดยที่ D = ความหนาแน่น (g/cm^3)

M = มวลของสาร (g)

V = ปริมาตรของสาร (cm^3) หาได้จากสูตร

$$V = \pi r^2 h$$

π = ค่าคงที่มีค่าเท่ากับ 3.1400

r = เส้นผ่านศูนย์กลาง (cm.)

h = ความสูง (cm.)

ตัวอย่าง การคำนวณหาความหนาแน่นจากการเตรียมแบบเรียมิตเทรตเซอร์โคเนตเซรามิกส์ที่มีรูพรุน ของตัวอย่าง 1 %C-1200 °C ที่เผาในอากาศ มีน้ำหนัก 0.6858 กรัม ขนาดเส้นผ่านศูนย์กลางเฉลี่ย 0.9290 เซนติเมตร และความสูงเฉลี่ย 0.2050 เซนติเมตร

จาก

$$D = \frac{M}{V} \text{ g/cm}^3$$

โดยที่

$$V = \pi r^2 h$$

$$V = 3.14 \times \left(\frac{0.9290 \text{ cm}}{2}\right)^2 \times 0.2050 \text{ cm}$$

$$V = 0.1389 \text{ cm}^3$$

แทนค่าลงในสมการ

$$D = \frac{0.6858 \text{ g}}{0.1389 \text{ cm}^3}$$

$$D = 4.9374 \text{ g/cm}^3$$

ดังนั้น ความหนาแน่นจริงจากการเตรียมแบบเรียมิตเทรตเซอร์โคเนตเซรามิกส์ที่มีรูพรุนของตัวอย่าง 1 %C-1200 °C ที่เผาในอากาศ มีค่าเท่ากับ 4.9374 g/cm^3

2.2 ความหนาแน่นรวม (Bulk density, ρ_B)

สูตร

$$\rho_B = \frac{w_1}{w_3 - w_2} \text{ g/cm}^3$$

โดยที่ w_1 = น้ำหนักแห้ง (g)

w_2 = น้ำหนักแทนที่น้ำ (g)

w_3 = น้ำหนักอิมมersion (g)

ตัวอย่าง การคำนวณหาค่าความหนาแน่นรวมจากการเตรียมแบเรียมอิตเทรตเซอร์โคเนต เซรามิกส์ที่มีรูพรุนของตัวอย่าง 1 %C-1200 °C ที่เผาในอากาศ

โดยที่ $w_1 = 0.6858 \text{ g}$

$w_2 = 0.5734 \text{ g}$

$w_3 = 0.7051 \text{ g}$

แทนค่าในสมการ

$$\rho_B = \frac{0.6858 \text{ g}}{0.7051 \text{ g} - 0.5734 \text{ g}}$$

$$\rho_B = 5.2073 \text{ g/cm}^3$$

ดังนั้น ความหนาแน่นรวมจากการเตรียมแบเรียมอิตเทรตเซอร์โคเนตเซรามิกส์ที่มีรูพรุนของตัวอย่าง 1 %C-1200 ที่เผาในอากาศ มีค่าเท่ากับ 5.2073 g/cm^3

2.3 ความหนาแน่นปรากฏ (Apparent density, ρ_A)

ตัวอย่าง การคำนวณหาค่าความหนาแน่นปรากฏจากการเตรียมแบเรียมอิตเทรตเซอร์โคเนตเซรามิกส์ที่มีรูพรุนของตัวอย่าง 1 %C-1200 °C ที่เผาในอากาศ

สูตร

$$\rho_A = \frac{w_1}{w_1 - w_2} \text{ g/cm}^3$$

แทนค่าในสมการ

$$\rho_A = \frac{0.6858 \text{ g}}{0.6858 \text{ g} - 0.5734 \text{ g}}$$

$$\rho_A = 6.1014 \text{ g/cm}^3$$

ดังนั้น ความหนาแน่นปรากฏจากการเตรียมแบเรียมอิตเทรตเซอร์โคเนตเซรามิกส์ที่มี
รูพรุนของตัวอย่าง 1 %C-1200 °C ที่เผาในอากาศ มีค่าเท่ากับ 6.1014 g/cm^3

2.4 ร้อยละ โดยปริมาตรของรูพรุนเปิด (%W)

ตัวอย่าง การคำนวณหาร้อยละ โดยปริมาตรของรูพรุนเปิดจากการเตรียมแบเรียมอิตเทรต
เซอร์โคเนตเซรามิกส์ที่มีรูพรุนของตัวอย่าง 1 %C-1200 °C ที่เผาในอากาศ

สูตร

$$\%W = \frac{w_3 - w_1}{w_3 - w_2} \times 100$$

แทนค่าในสมการ

$$\%W = \frac{0.7051 \text{ g} - 0.6858 \text{ g}}{0.7051 \text{ g} - 0.5734 \text{ g}} \times 100$$

$$\%W = 14.6545$$

ดังนั้น รูพรุนเปิดจากการเตรียมแบเรียมอิตเทรตเซอร์โคเนตเซรามิกส์ที่มีรูพรุนของตัวอย่าง
1 %C-1200 °C ที่เผาในอากาศ มีค่าเท่ากับ ร้อยละ 14.6545

2.5 ร้อยละ โดยปริมาตรของความหนาแน่นสัมพัทธ์ (%ρ)

ตัวอย่าง การคำนวณหาร้อยละ โดยปริมาตรของความหนาแน่นสัมพัทธ์จากการเตรียม
แบเรียมอิตเทรตเซอร์โคเนตเซรามิกส์ที่มีรูพรุนของตัวอย่าง 1 %C-1200 °C ที่เผาในอากาศ

สูตร

$$\%ρ = \frac{\rho_B}{\rho_{TD}} \times 100$$

โดยที่ %ρ คือ ร้อยละความหนาแน่นเทียบกับความหนาแน่นทางทฤษฎี

ρ_B คือ ความหนาแน่นรวมของตัวอย่าง (g/cm^3)

ρ_{TD} คือ ความหนาแน่นของตัวอย่างตามทฤษฎี ที่คำนวณได้การตรวจพิสูจน์
เอกลักษณ์ด้วยเทคนิคการเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์ มีค่าเฉลี่ยเท่ากับ
 6.2585 g/cm^3

แทนค่าในสมการ

$$\%ρ = \frac{5.2073 \text{ g/cm}^3}{6.2585 \text{ g/cm}^3} \times 100$$

$$\%ρ = 83.2035$$

ดังนั้น ความหนาแน่นสัมพัทธ์จากการเตรียมแบเรียมอิตเทรตเซอร์โคเนตเซรามิกส์ที่มี
รูพรุนของตัวอย่าง 1 %C-1200 °C ที่เผาในอากาศ มีค่าเท่ากับ ร้อยละ 83.2035

3. การคำนวณหาความหนาแน่นจากการเตรียมเมมเบรนวัสดุผสมแบเรียมอิตเทรตเซอร์โคเนตกับทองแดง โดยใช้คอปเปอร์ไนเตรต

2.1 ความหนาแน่นรวม (Bulk density, ρ_B)

ตัวอย่าง การคำนวณหาความหนาแน่นรวมจากการเตรียมเมมเบรนวัสดุผสมแบเรียม
อิตเทรตเซอร์โคเนตกับทองแดงโดยใช้คอปเปอร์ไนเตรตของตัวอย่าง 1 %C-1300 °C ที่เผาใน
อากาศ

สูตร

$$\rho_B = \frac{w_1}{w_3 - w_2} \text{ g/cm}^3$$

ตัวอย่าง การคำนวณหาความหนาแน่นรวมจากการเตรียมเมมเบรนวัสดุผสมแบเรียม
อิตเทรตเซอร์โคเนตกับทองแดงโดยใช้คอปเปอร์ไนเตรตของตัวอย่าง 1 %C-1300 °C ที่เผาใน
อากาศ

โดยที่ $w_1 = 0.6296 \text{ g}$

$w_2 = 0.5229 \text{ g}$

$w_3 = 0.6302 \text{ g}$

แทนค่าในสมการ

$$\rho_B = \frac{0.6296 \text{ g}}{0.6302 \text{ g} - 0.5229 \text{ g}}$$

$$\rho_B = 5.8677 \text{ g/cm}^3$$

ดังนั้น ความหนาแน่นรวมจากการเตรียมเมมเบรนวัสดุผสมแบเรียมอิตเทรตเซอร์โคเนตกับ
ทองแดงโดยใช้คอปเปอร์ไนเตรตของตัวอย่าง 1 %C-1300 °C ที่เผาในอากาศ มีค่าเท่ากับ
 5.8677 g/cm^3

2.2 ความหนาแน่นปรากฏ (Apparent density ; ρ_A)

ตัวอย่าง การคำนวณหาความหนาแน่นปรากฏจากการเตรียมเมมเบรนวัสดุผสมแบเรียม
อิตเทรตเซอร์โคเนตกับทองแดงโดยใช้คอปเปอร์ไนเตรตของตัวอย่าง 1 %C-1300 °C ที่เผาใน
อากาศ

สูตร

$$\rho_A = \frac{w_1}{w_1 - w_2} \text{ g/cm}^3$$

แทนค่าในสมการ

$$\rho_A = \frac{0.6296 \text{ g}}{0.6296 \text{ g} - 0.5229 \text{ g}}$$

$$\rho_A = 5.9007 \text{ g/cm}^3$$

ดังนั้น ความหนาแน่นปรากฏจากการเตรียมเมมเบรนวัสดุผสมแบเรียมอิตเทรตเซอร์โคเนตกับทองแดงโดยใช้คอปเปอร์ไนเตรตของตัวอย่าง 1 %C-1300 °C ที่เผาในอากาศ มีค่าเท่ากับ 5.9007 g/cm³

2.3 ร้อยละโดยปริมาตรของรูพรุนเปิด (%W)

ตัวอย่าง การคำนวณหาร้อยละโดยปริมาตรของรูพรุนเปิดจากการเตรียมเมมเบรนวัสดุผสมแบเรียมอิตเทรตเซอร์โคเนตกับทองแดง โดยใช้คอปเปอร์ไนเตรตของตัวอย่าง 1 %C-1300 °C ที่เผาในอากาศ

สูตร

$$\%W = \frac{w_3 - w_1}{w_3 - w_2} \times 10$$

แทนค่าในสมการ

$$\%W = \frac{0.6302 \text{ g} - 0.6296 \text{ g}}{0.6302 \text{ g} - 0.5229 \text{ g}} \times 100$$

$$\%W = 0.5592$$

ดังนั้น รูพรุนเปิดจากการเตรียมเมมเบรนวัสดุผสมแบเรียมอิตเทรตเซอร์โคเนตกับทองแดงโดยใช้คอปเปอร์ไนเตรตของตัวอย่าง 1 %C-1300 °C ที่เผาในอากาศ มีค่าเท่ากับ ร้อยละ 0.5592

2.4 ร้อยละโดยปริมาตรของความหนาแน่นสัมพัทธ์ (%ρ)

ตัวอย่าง การคำนวณหาร้อยละโดยปริมาตรของความหนาแน่นสัมพัทธ์จากการเตรียมเมมเบรนวัสดุผสมแบเรียมอิตเทรตเซอร์โคเนตกับทองแดง โดยใช้คอปเปอร์ไนเตรตของตัวอย่าง 1% C-1300 °C ที่เผาในอากาศ

สูตร

$$\% \rho = \frac{\rho_B}{\rho_{TD}} \times 100$$

โดยที่ ρ_{TD} หาจากอัตราส่วนของ BYZ : Cu (เมื่อคิดให้ปริมาตรของรูปทรงเปิดทั้งหมดเป็น ปริมาตรของทองแดง)

$$99.4408 \% \text{ BYZ} : 0.5592 \% \text{ Cu}$$

$$\rho_{TD} = \left(\frac{\% \text{ BYZ}}{100} \times d_{\text{BYZ}} \right) + \left(\frac{\% \text{ Cu}}{100} \times d_{\text{Cu}} \right)$$

$$\rho_{TD} = \left(\frac{99.4408}{100} \times 6.2585 \text{ g/cm}^3 \right) + \left(\frac{0.5592}{100} \times 2.0500 \text{ g/cm}^3 \right)$$

$$\rho_{TD} = 6.2350 \text{ g/cm}^3$$

แทนค่าในสูตร

$$\% \rho = \frac{5.8677 \text{ g/cm}^3}{6.2350 \text{ g/cm}^3} \times 100$$

$$\% \rho = 94.1089$$

ดังนั้น ความหนาแน่นสัมพัทธ์จากการเตรียมเมมเบรนวัสดุผสมแบเรียมอิตเทรตเซอร์โคเนตกับทองแดงโดยใช้คอปเปอร์ไนเตรด ของตัวอย่าง 1 %C-1300 °C ที่เผาในอากาศ มีค่าเท่ากับ ร้อยละ 94.1089

4. การหาค่าความหนาแน่นจากการเตรียมเมมเบรนวัสดุผสมแบเรียมอิตเทรตเซอร์โคเนตกับทองแดงโดยใช้ผงทองแดง

2.1 ความหนาแน่นรวม (Bulk density, ρ_B)

ตัวอย่าง การคำนวณหาค่าความหนาแน่นรวมจากการเตรียมเมมเบรนวัสดุผสมแบเรียมอิตเทรตเซอร์โคเนตกับทองแดงโดยใช้ผงทองแดง ของตัวอย่าง 1 %C-1200 °C ที่เผาในอากาศ

สูตร

$$\rho_B = \frac{w_1}{w_3 - w_2} \text{ g/cm}^3$$

โดยที่ $w_1 = 0.2446 \text{ g}$

$w_2 = 0.2040 \text{ g}$

$w_3 = 0.2472 \text{ g}$

แทนค่าในสมการ

$$\rho_B = \frac{0.2446 \text{ g}}{0.2472 \text{ g} - 0.2040 \text{ g}}$$

$$\rho_B = 5.6620 \text{ g/cm}^3$$

ดังนั้น ความหนาแน่นรวมจากการเตรียมเมมเบรนวัสดุผสมแบเรียมอิตเทรตเซอร์โคเนตกับทองแดงโดยใช้ผงทองแดงของตัวอย่าง 1 %C-1200 °C ที่เผาในอากาศ มีค่าเท่ากับ 5.6620 g/cm³

2.2 ความหนาแน่นปรากฏ (Apparent density, ρ_A)

ตัวอย่าง การคำนวณหาค่าความหนาแน่นปรากฏจากการเตรียมเมมเบรนวัสดุผสมแบเรียมอิตเทรตเซอร์โคเนตกับทองแดงโดยใช้ผงทองแดงของตัวอย่าง 1 %C-1200 °C ที่เผาในอากาศ

สูตร

$$\rho_A = \frac{w_1}{w_1 - w_2} \text{ g/cm}^3$$

แทนค่าในสมการ

$$\rho_A = \frac{0.2446 \text{ g}}{0.2446 \text{ g} - 0.2040 \text{ g}}$$

$$\rho_A = 6.0246 \text{ g/cm}^3$$

ดังนั้น ความหนาแน่นปรากฏจากการเตรียมเมมเบรนวัสดุผสมแบเรียมอิตเทรตเซอร์โคเนตกับทองแดงโดยใช้ผงทองแดงของตัวอย่าง 1 %C-1200 °C ที่เผาในอากาศ มีค่าเท่ากับ 6.0246 g/cm³

2.3 ร้อยละ โดยปริมาตรของรูพรุนเปิด (%W)

ตัวอย่าง การคำนวณหาร้อยละ โดยปริมาตรของรูพรุนเปิดจากการเตรียมเมมเบรนวัสดุผสมแบเรียมอิตเทรตเซอร์โคเนตกับทองแดงโดยใช้ผงทองแดงของตัวอย่าง 1 %C-1200 °C ที่เผาในอากาศ

สูตร

$$\%W = \frac{w_3 - w_1}{w_3 - w_2} \times 10$$

แทนค่าในสมการ

$$\%W = \frac{0.2472 \text{ g} - 0.2446 \text{ g}}{0.2472 \text{ g} - 0.2040 \text{ g}} \times 100$$

$$\%W = 6.0185$$

ดังนั้น รุพุนเปิดจากการเตรียมเมมเบรนวัสดุผสมแบเรียมอิตเทรตเซอร์โคเนตกับทองแดง โดยใช้ผงทองแดงของตัวอย่าง 1 %C-1200 °C ที่เผาในอากาศ มีค่าเท่ากับ ร้อยละ 6.0185

2.4 ร้อยละโดยปริมาตรของความหนาแน่นสัมพัทธ์ (% ρ)

ตัวอย่าง การคำนวณหาร้อยละโดยปริมาตรของความหนาแน่นสัมพัทธ์จากการเตรียมเมมเบรนวัสดุผสมแบเรียมอิตเทรตเซอร์โคเนตกับทองแดง โดยใช้ผงทองแดงของตัวอย่าง 1 %C-1200 °C ที่เผาในอากาศ

สูตร

$$\% \rho = \frac{\rho_B}{\rho_{TD}} \times 100$$

โดยที่ ρ_{TD} หาจากอัตราส่วนโดยปริมาตรของ BYZ : Cu (เมื่อคิดให้ปริมาตรของรุพุนเปิดทั้งหมดเป็นปริมาตรของทองแดง)

$$93.9815 \% \text{BYZ} : 6.0185 \% \text{Cu}$$

$$\rho_{TD} = \left(\frac{\% \text{BYZ}}{100} \times d_{\text{BYZ}} \right) + \left(\frac{\% \text{Cu}}{100} \times d_{\text{Cu}} \right)$$

$$\rho_{TD} = \left(\frac{93.9815}{100} \times 6.2585 \text{ g/cm}^3 \right) + \left(\frac{6.0185}{100} \times 8.9600 \text{ g/cm}^3 \right)$$

$$\rho_{TD} = 6.4211 \text{ g/cm}^3$$

แทนค่าในสูตร

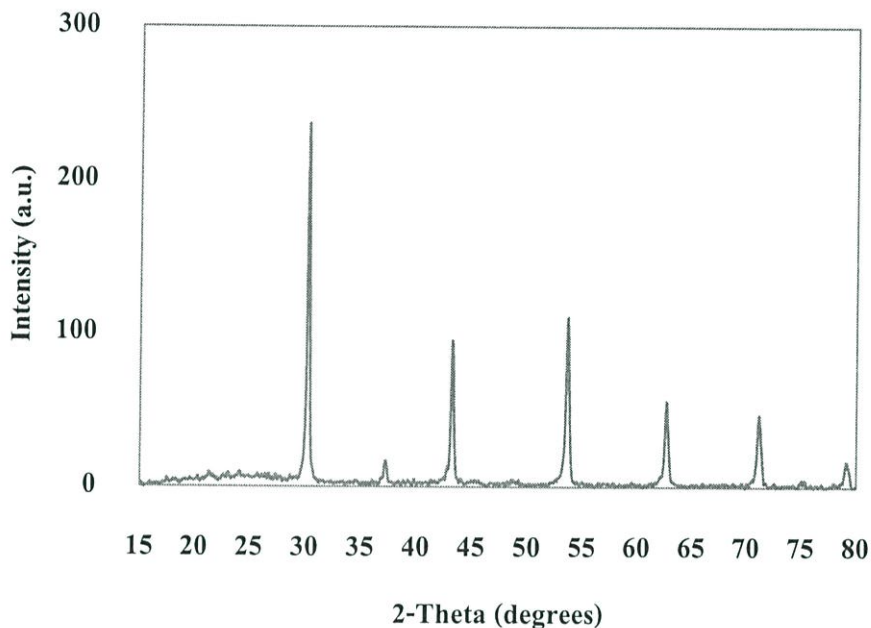
$$\% \rho = \frac{5.6620 \text{ g/cm}^3}{6.4211 \text{ g/cm}^3} \times 100$$

$$\% \rho = 88.1780$$

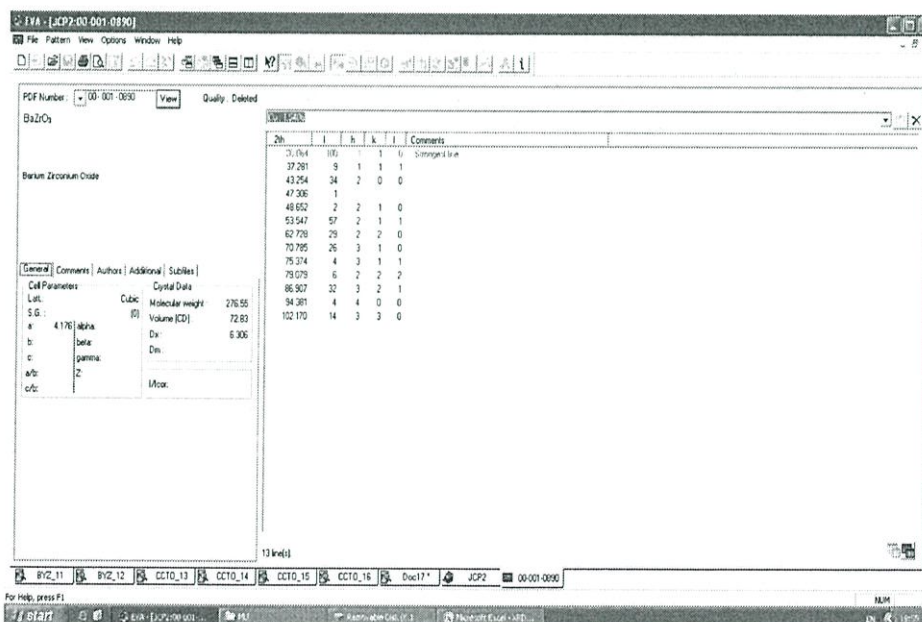
ดังนั้น ความหนาแน่นสัมพัทธ์จากการเตรียมเมมเบรนวัสดุผสมแบเรียมอิตเทรตเซอร์โคเนตกับทองแดงโดยใช้ผงทองแดงของตัวอย่าง 1 %C-1200 °C ที่เผาในอากาศ มีค่าเท่ากับ ร้อยละ 88.1780

ภาคผนวก จ

การวิเคราะห์ด้วยเทคนิคการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์



รูปที่ ก แสดงผลการวิเคราะห์ด้วยเทคนิคการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ของแบเรียมอซิเตทเรดเซอร์ โคนิต (BaZrO_3)



รูปที่ ข แสดงไฟล์มาตรฐาน JCPDS no. 00-001-0890 ของแบเรียมเซอร์ โคนิต