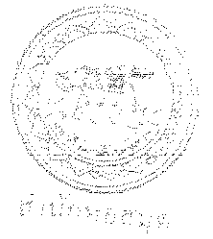


บัณฑิตวิทยาลัย



รายงานวิจัยฉบับสมบูรณ์

โครงสร้างผลึก, โครงสร้างจุลภาคและสมบัติเทอร์โมอิเล็กทริกของ CuAlO_2 ที่

สังเคราะห์โดยวิธีการเผาไหม้

Crystal structure, microstructure and thermoelectric properties of

CuAlO_2 synthesized by combustion method.

รองศาสตราจารย์ ดร.ธีระชัย บงการณ

สำนักหอสมุด มหาวิทยาลัยนครสวรรค์

วันลงทะเบียน : 1 ส.ค. 2561

เลขทะเบียน 1020231

เลขเรียกหนังสือ ๑

๓๓

๑๒๑

๖๖๖๖

๑๕๖๑

กันยายน 2561

สัญญาเลขที่ R2561B082

รายงานวิจัยฉบับสมบูรณ์

โครงสร้างผลึก, โครงสร้างจุลภาคและสมบัติเทอร์โมอิเล็กทริกของ CuAlO_2 ที่

สังเคราะห์โดยวิธีการเผาไหม้

Crystal structure, microstructure and thermoelectric properties of

CuAlO_2 synthesized by combustion method.



รองศาสตราจารย์ ดร.ธีระชัย บงการณ

ภาควิชาฟิสิกส์ คณะวิทยาศาสตร์ มหาวิทยาลัยนเรศวร

สนับสนุนโดยงบประมาณแผ่นดินมหาวิทยาลัยนเรศวร

ปีงบประมาณ 2561

กิตติกรรมประกาศ

งานวิจัยนี้ได้รับการสนับสนุนงบประมาณจากงบประมาณแผ่นดินมหาวิทยาลัยนเรศวร ปีงบประมาณ 2561 ผู้วิจัยและคณะขอขอบพระคุณ ณ โอกาสนี้

ขอขอบคุณเจ้าหน้าที่ภาควิชาฟิสิกส์ คณะวิทยาศาสตร์ มหาวิทยาลัยนเรศวร ทุกท่านซึ่งอำนวยความสะดวกเกี่ยวกับอุปกรณ์เครื่องมือต่างๆ

~~ขอขอบคุณ Science Lab Center คณะวิทยาศาสตร์ มหาวิทยาลัยนเรศวร ที่สนับสนุนเครื่องมือและ~~
อุปกรณ์ในการทำวิจัย

รองศาสตราจารย์ ดร.ธีระชัย บงการณ และคณะ



หัวข้อวิจัย โครงสร้างผลึก, โครงสร้างจุลภาคและสมบัติเทอร์โมอิเล็กทริกของ CuAlO_2 ที่สังเคราะห์โดยวิธีการเผาไหม้

นักวิจัย รองศาสตราจารย์ ดร.ธีระชัย บงการณ

บทคัดย่อ

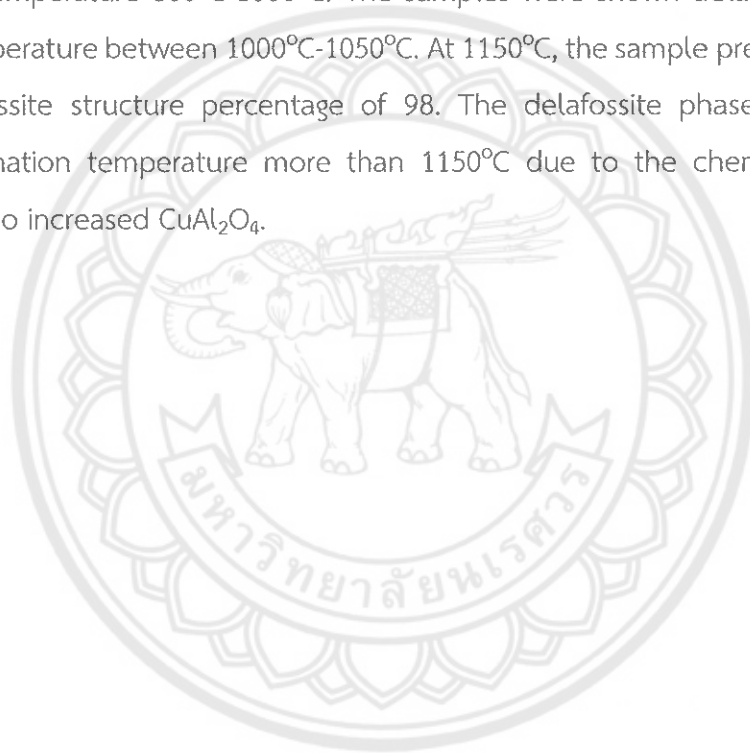
สังเคราะห์ผงผลึกโครงสร้างเดลตาฟอสไซด์ CuAlO_2 ด้วยเทคนิคการเผาไหม้สารละลาย โดยใช้ไกลซีนเป็นเชื้อเพลิง ใช้อุณหภูมิแคลไซน์ 800-1200 องศาเซลเซียส เวลาเผาแช่ 2 ชั่วโมง ผลการวิเคราะห์การเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ของผงผลึกตัวอย่างในช่วงอุณหภูมิแคลไซน์ 800-1000 องศาเซลเซียส ผงผลึกตัวอย่างแสดงเฟสผสมของ CuO , CuAl_2O_4 และ Al_2O_3 ผงผลึกตัวอย่างเริ่มแสดงโครงสร้างเดลตาฟอสไซด์ CuAlO_2 ในช่วงอุณหภูมิเผาแช่ 1000-1050 องศาเซลเซียส เมื่ออุณหภูมิเผาแช่เป็น 1150 องศาเซลเซียส ผงผลึกตัวอย่างแสดงร้อยละของเฟสเดลตาฟอสไซด์สูงสุดเป็น 98 และเมื่ออุณหภูมิแคลไซน์สูงกว่า 1150 องศาเซลเซียส ปริมาณของเฟสเดลตาฟอสไซด์มีค่าลดลงเนื่องจากเกิดปฏิกิริยาผันกลับทำให้เกิด CuAl_2O_4 เพิ่มขึ้น

Research Topic: Crystal structure, microstructure and thermoelectric properties of CuAlO_2 synthesized by combustion method.

Researcher: Assoc. Prof. Dr. Theerachai Bongkarn

ABSTRACT

CuAlO_2 delafossite powder was synthesized via solution combustion technique with glycine fuel. CuAlO_2 was calcined from 800°C to 1200°C , dwell time 2 h. The X-ray diffraction pattern analysis of samples powder were indicated mixture phase of CuO , CuAl_2O_4 and Al_2O_3 at calcination temperature 800°C - 1000°C . The samples were shown delafossite structure at calcination temperature between 1000°C - 1050°C . At 1150°C , the sample presented the highest quantity delafossite structure percentage of 98. The delafossite phase decreased when increasing calcination temperature more than 1150°C due to the chemical reaction was inversed cause to increased CuAl_2O_4 .



บทที่ 1

บทนำ

1.1 ความเป็นมาของปัญหา

วัสดุเทอร์โมอิเล็กทริก CuMO_2 (โดยที่ $M = \text{Al, Ga, In}$, โลหะทรานซิชัน และ ไอออนหายาก) ที่มีโครงสร้างแบบดีลาฟอสเฟต เป็นสารกึ่งตัวนำ ชนิดพี (p-type) สามารถนำมาประยุกต์ใช้ในอุปกรณ์อิเล็กทรอนิกส์ เช่น โซลาร์เซลล์, จอภาพแบบบาง และอุปกรณ์ทางเทอร์โมอิเล็กทริก เนื่องจากมีความโปร่งใสและนำไฟฟ้าได้ดี ซึ่งมีความจำเป็นต่อการพัฒนาอุปกรณ์ที่ใช้ประโยชน์เชิงแสงและเชิงไฟฟ้า เป็นที่ทราบกันดีว่า CuAlO_2 (CAO) ซึ่งมีความโปร่งแสงและสามารถนำไฟฟ้าได้ (TCO) เป็นหนึ่งในวัสดุเทอร์โมอิเล็กทริกที่ได้รับความนิยมอย่างมากเนื่องจากปราศจากสารพิษ, น้ำหนักเบา และราคาค่อนข้างต่ำ มีความเสถียรทางกลสูง โดยคาดว่าในอีกไม่ช้าวัสดุเทอร์โมอิเล็กทริกชนิดนี้จะมีบทบาทสำคัญในการนำไปประยุกต์ใช้งานอย่างกว้างขวาง [1-2]

ในปัจจุบันกระบวนการสังเคราะห์วัสดุเทอร์โมอิเล็กทริกชนิดนี้มีอยู่อย่างหลากหลาย เช่น ปฏิกริยาสถานะของแข็งที่อุณหภูมิสูง, วิธีไฮโดรเทอร์มอล, โซลเจล, การแลกเปลี่ยนไอออน (ion exchange), การสังเคราะห์ด้วยคลื่นไมโครเวฟ และ DC sputtering โดยทั่วไปการสังเคราะห์วัสดุออกไซด์ประเภท CAO นั้น ใช้พลังงานในการสังเคราะห์สูง ปฏิกริยาเกิดที่อุณหภูมิสูงและระยะเวลาที่ใช้ในการเกิดปฏิกริยานาน

เมื่อเร็ว ๆ นี้ ชีระชัยและคณะ [3-4] ประสบความสำเร็จในการการสังเคราะห์เซรามิกด้วยวิธีการเผาไหม้ เนื่องจากขนาดอนุภาคที่ได้เมื่อผ่านการแคลไซน์มีขนาดเล็กอยู่ในระดับนาโน ซึ่งเกิดจากการเกิดปฏิกริยาระหว่างสารตั้งต้นในระดับโมเลกุลอย่างรวดเร็วซึ่งได้จากการปลดปล่อยพลังงานที่ได้จากการจุดระเบิดจากเชื้อเพลิงในการทำปฏิกริยา ทำให้อุณหภูมิการสังเคราะห์เซรามิกต่ำกว่าวิธีปฏิกริยาสถานะของแข็ง อีกทั้งยังลดระยะเวลาในการเผาแคลไซน์ นอกจากนี้ทำให้มีผลิตภัณฑ์ประกอบทางเคมีตามที่ต้องการ

ดังนั้นงานวิจัยนี้จึงมุ่งที่จะศึกษาโครงสร้างผลึก โครงสร้างจุลภาค และสมบัติทางเทอร์โมอิเล็กทริก พร้อมทั้งหาเงื่อนไขที่เหมาะสมในการแคลไซน์สารประกอบ CAO ที่สังเคราะห์ด้วยวิธีการเผาไหม้

1.2 วัตถุประสงค์ของโครงการวิจัย

1. เพื่อศึกษาเงื่อนไขการเตรียมผงผลึกและเซรามิก CAO ด้วยวิธีการเผาไหม้
2. เพื่อศึกษาโครงสร้างผลึก โครงสร้างจุลภาคของผงผลึก CAO ที่สังเคราะห์ขึ้น
3. เพื่อผลิตนักศึกษาระดับบัณฑิตศึกษาให้มีขีดความสามารถในด้านการวิจัยในระดับสูง
4. เพื่อนำผลงานวิจัยที่ได้ไปตีพิมพ์เผยแพร่ในวารสารวิชาการระดับนานาชาติ

1.3 ขอบเขตของโครงการวิจัย

1. สังเคราะห์ผงผลึก CAO ด้วยวิธีการเผาไหม้
2. ศึกษาผลของอุณหภูมิแคลไซน์ที่มีต่อโครงสร้างผลึก โครงสร้างจุลภาค และสมบัติทางกายภาพ
3. วิเคราะห์ผลที่ได้ สรุปรูป และนำเสนอผลงานโดยการตีพิมพ์ในวารสารวิชาการระดับนานาชาติ 1 เรื่อง



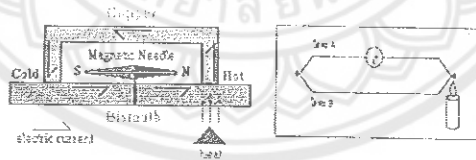
บทที่ 2

เอกสารและงานวิจัยที่เกี่ยวข้อง

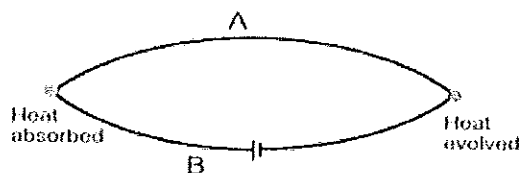
2.1 เทอร์โมอิเล็กทริก

ในปี ค.ศ. 1821 นักฟิสิกส์ชาวเอสโทเนีย ชื่อ Thomas Johann Seebeck ได้ค้นพบโดยบังเอิญว่า ถ้าให้ความร้อนที่รอยต่อของโลหะ 2 ชนิด จะทำให้เกิดความต่างศักย์ไฟฟ้าระหว่างปลายโลหะทั้งสองซึ่ง แสดงดังรูปที่ 1 ทั้งนี้เนื่องจากกลุ่มอิเล็กตรอนในโลหะด้านร้อนจะมีพลังงานจลน์สูงกว่าโลหะด้านเย็นและเคลื่อนที่เร็วกว่าจึงทำให้เกิดความแตกต่างปริมาณของอิเล็กตรอนที่ปลายโลหะ ดังกล่าว Seebeck ได้สรุปว่าความแตกต่างอุณหภูมิมีผลทำให้เกิดกระแสไฟฟ้าในโลหะ เรียกปรากฏการณ์นี้ว่า Seebeck effect

ต่อมาในปี ค.ศ. 1834 Jean Peltier ได้ทำการทดลองผ่านกระแสไฟฟ้าเข้าไปในโลหะทองแดงและบิสมัทที่เชื่อมต่อกัน ผลที่เกิดขึ้นคือ รอยต่อระหว่างทองแดงและบิสมัทข้างหนึ่งจะร้อนขึ้น ส่วนอีกข้างหนึ่งจะเย็นลง อันเป็นผลจากสมบัติของโลหะแต่ละชนิด กลุ่มอิเล็กตรอนเคลื่อนผ่านโลหะด้านหนึ่งจะปลดปล่อยความร้อน (Heat evolved) แต่อีกด้านหนึ่งจะดูดกลืนความร้อน (Heat absorbed) ทำให้เกิดความแตกต่างอุณหภูมิดังแสดงในรูปที่ 2 เรียกปรากฏการณ์ที่เกิดขึ้นนี้ว่า Peltier effect และ Peltier ยังได้ใช้รอยต่อของทองแดงและบิสมัททำให้น้ำกลายเป็นน้ำแข็งจากกระบวนการทางอุณหพลศาสตร์ จะเห็นได้ว่าปรากฏการณ์ทั้งสองเป็นกระบวนการที่สามารถกำเนิดอุปกรณ์เทอร์โมอิเล็กทริกที่ทำงานย้อนกลับกระบวนการ (Reverse operation) กันได้



รูปที่ 1 การทดลองของ Thomas Johann Seebeck

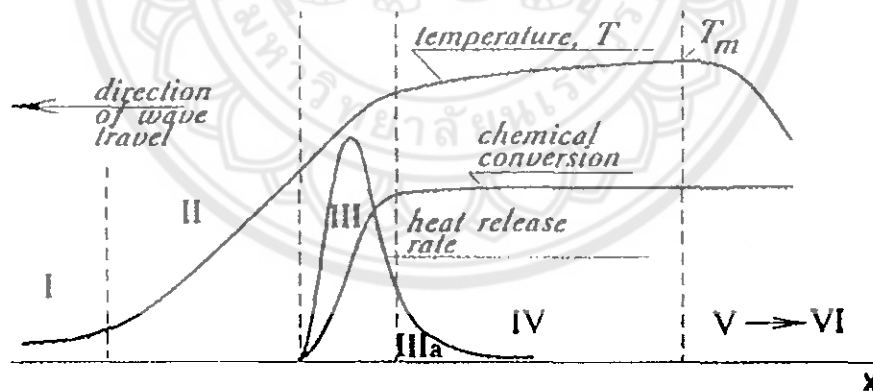


รูปที่ 2 ปรากฏการณ์ Peltier effect จากการเคลื่อนที่ของประจุในโลหะต่างชนิด

2.2 การเผาไหม้

การใช้ประโยชน์จากการปลดปล่อยพลังงานความร้อนที่ได้จากปฏิกิริยาเคมีในขั้นตอนการผลิต มีการใช้กันมานานแล้วตั้งแต่ศตวรรษที่ผ่านมา เมื่อ Beketov และ Goldshmidt ได้ค้นพบ self-sustaining thermite reaction ซึ่งต่อมาได้ใช้หลักการจุดระเบิดของปฏิกิริยาเคมีในกระบวนการผลิตอย่างมากมาย เช่น ในกระบวนการผลิตเตาหลอมเหล็ก การผลิตเฟรโรอัลลอย ฯลฯ อย่างไรก็ตามการพัฒนาทฤษฎีการเผาไหม้ (combustion) ยุคใหม่ไม่ได้มีรูปแบบอย่างที่เคยปฏิบัติมาในปี ค.ศ.1930-1940 สำหรับแก๊ส และปี ค.ศ. 1950-1960 สำหรับของเหลว (ในปี ค.ศ.1967 ได้มีการค้นพบปรากฏการณ์จุดระเบิดของของแข็ง ซึ่งปฏิกิริยาที่เกิดขึ้นจะได้ผลผลิตในสถานะของแข็ง และการพัฒนาวิธีการเผาไหม้บนพื้นฐานของ self-propagation high-temperature (SHS) ได้กระตุ้นให้เกิดการทดลองและการศึกษาทฤษฎีที่เกี่ยวข้องกับกระบวนการเผาไหม้ของสารประกอบอินทรีย์และวัสดุอย่างกว้างขวาง ซึ่งผลของข้อมูลที่ได้จากการทดลองได้กลายเป็นพื้นฐานของเทคโนโลยีการเผาไหม้และการประยุกต์ใช้ในอุตสาหกรรม

กระบวนการเผาไหม้มีการใช้งานกันอย่างกว้างขวาง สำหรับวัสดุขั้นสูงและกระบวนการผลิตเพื่อการประหยัดพลังงาน ในปัจจุบันการควบคุมความเร็วของการจุดระเบิด อุณหภูมิ สัดส่วน และโครงสร้างของผลผลิตทำได้โดยการประยุกต์แนวคิดแผนใหม่ของทฤษฎีการเผาไหม้และโครงสร้างพลศาสตร์มหัพภาคของปฏิกิริยาเคมี ซึ่งสามารถอธิบายกระบวนการทั่วไปของการเผาไหม้ได้ดังรูปที่ 3



รูปที่ 3 การเปลี่ยนแปลงของกระบวนการการเผาไหม้ [5]

ช่วงที่หนึ่ง เป็นช่วงเริ่มต้นของปฏิกิริยา ช่วงที่สอง เป็นช่วงก่อนที่จะเกิดปฏิกิริยา ซึ่งช่วงนี้จะยังไม่มีปฏิกิริยาเกิดขึ้น แต่จะมีการถ่ายเทความร้อนเพิ่มมากขึ้น ช่วงที่สามเป็นช่วงที่มีความสำคัญต่อโครงสร้างของวัสดุ โดยจะมีการปลดปล่อยพลังงานความร้อนออกมาเมื่อเกิดการจุดระเบิด และความร้อนที่ปลดปล่อยออกมานี้จะแพร่ไปสู่ช่วงต้นของช่วงที่สี่ คือช่วงการเปลี่ยนแปลงทางเคมี (chemical conversion) ส่วนที่กว้างที่สุดของช่วงนี้คือส่วนที่มีการเปลี่ยนแปลงเฟสและโครงสร้างของวัสดุ ซึ่งขั้นตอนนี้จะเป็นตัวกำหนดโครงสร้าง

สุดท้ายและมีบทบาทสำคัญต่อสมบัติของวัสดุ ในช่วงที่ห้าของกระบวนการเป็นช่วงที่วัสดุเกิดการเย็นตัว และในช่วงนี้อาจมีผลกระทบต่อโครงสร้างของวัสดุ ถ้าการเย็นตัวเกิดขึ้นอย่างช้าๆจะทำให้ได้โครงสร้างของวัสดุที่สมดุล ดังนั้นในกระบวนการเผาไหม้ อัตราการให้ความร้อนจะเป็นตัวกำหนดรูปแบบของการปลดปล่อยความร้อนและถ่ายเทความร้อนไปสู่ช่วงการเปลี่ยนแปลงทางเคมี ส่วนคุณลักษณะของวัสดุที่ได้จะขึ้นอยู่กับเฟสโครงสร้าง เฟอร์ไรต์ และอัตราการเย็นตัวของวัสดุ [5-7]

2.3 การซินเตอร์

การซินเตอร์แบบสถานะของแข็ง

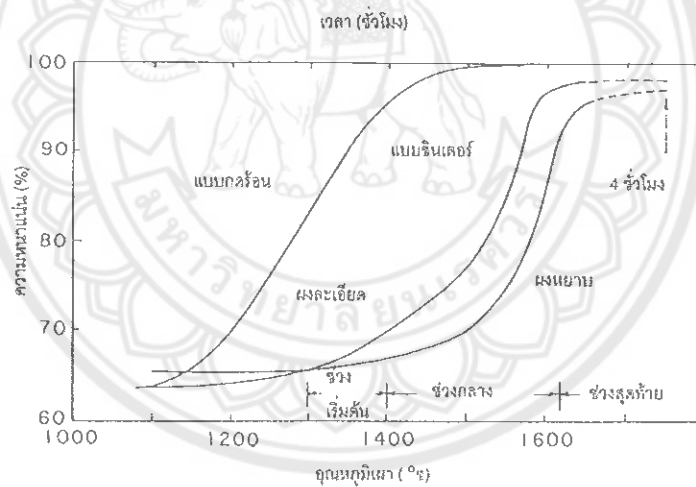
การซินเตอร์ (sintering) คือการกระบวนการทางความร้อนที่ทำให้อนุภาคเกิดการสร้างพันธะกันอย่างสมดุล โดยมีโครงสร้างหลักเป็นของแข็ง ที่พัฒนามาจากการเคลื่อนย้ายมวลลักษณะต่างๆที่มักเกิดขึ้นในระดับของอะตอม การเกิดพันธะเชื่อมต่อกันดังกล่าวทำให้ระบบมีความแข็งแรงสูงขึ้นและมีพลังงานลดลง นอกจากนี้ยังสามารถกล่าวได้ว่าการซินเตอร์นั้นหมายถึงการกำจัดรูพรุนที่อยู่ระหว่างอนุภาคผงเริ่มต้น โดยอาศัยการหดตัวขององค์ประกอบที่เชื่อมอยู่ติดกันแล้วเกิดการเติบโตไปด้วยกันโดยมีการสร้างพันธะที่แข็งแรงระหว่างอนุภาคที่อยู่ติดกันขึ้นมาทุกขั้นตอนที่อยู่ระหว่างการเปลี่ยนสภาพชิ้นงานที่ผ่านการอัดขึ้นรูป ไปเป็นโครงสร้างจุลภาคที่ประกอบด้วยการยึดเกาะกันของเกรนต่าง ๆ ล้วนแต่เป็นส่วนหนึ่งของขั้นตอนการซินเตอร์ทั้งสิ้น แรงขับเคลื่อนสำหรับการซินเตอร์นั้นได้มาจากการลดพื้นที่ผิวและพลังงานของพื้นผิวด้วยการใช้ของแข็งที่เชื่อมยึดกันโดยมีพลังงานขอบเกรนแบบของแข็ง-ของแข็ง (γ_{sb}) ที่ค่อนข้างต่ำเข้าไปแทนที่กลุ่มอนุภาคผงที่ยึดกันอยู่อย่างหลวม ๆ ซึ่งจะมีพลังงานพื้นผิวแบบของแข็ง-ไอ (γ_{sv}) ที่สูงมาก ด้วยเหตุนี้เองการผลิตเซรามิกส่วนใหญ่จึงนิยมเลือกใช้ชิ้นอนุภาคผงตั้งต้นที่มีขนาดอนุภาคเล็ก เนื่องจากอนุภาคผงที่มีขนาดยิ่งเล็กลงเท่าไรก็จะมีพื้นที่ผิวมากขึ้นเท่านั้น จึงทำให้ระบบมีแรงขับเคลื่อนสำหรับการซินเตอร์ที่สูงขึ้นตามไปด้วย ทำให้ชิ้นงานสามารถเกิดการแน่นตัวได้ดี จึงมีความหนาแน่นสูง หรือทำให้สามารถใช้อุณหภูมิในการเผาที่ต่ำลงได้ [8]

การหดตัวของชิ้นงานเซรามิกขณะที่ทำการซินเตอร์สามารถตรวจสอบได้จากการวัดขนาดหรือหาค่าความหนาแน่นของชิ้นงานขณะที่มีการเปลี่ยนแปลงของอุณหภูมิ และเวลาในการเผา ดังเช่น ตัวอย่างของพฤติกรรมการณ์การซินเตอร์แบบสถานะของแข็ง (solid - state sintering) ทั่ว ๆ ไป ที่แสดงดังรูปที่ 4 ซึ่งประกอบไปด้วย ขั้นตอนหลักที่มีความคาบเกี่ยวต่อเนื่องกันอยู่คือ

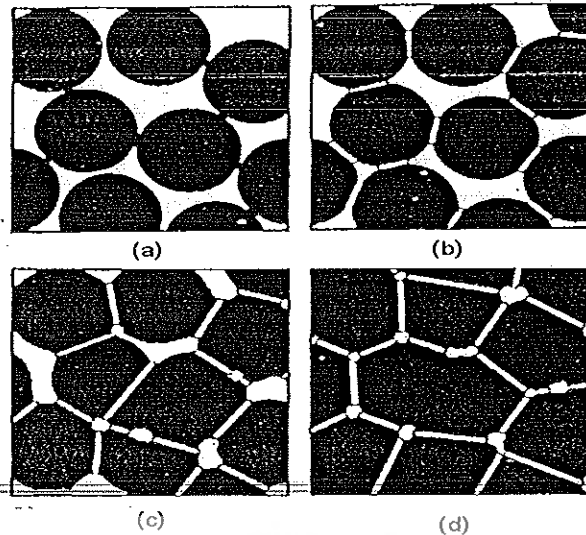
1. การซินเตอร์ช่วงเริ่มต้น (initial sintering) จะเกี่ยวข้องกับการจัดเรียงตัวกันใหม่อีกครั้งหนึ่งของอนุภาคผงภายในชิ้นงานและการเกิดพันธะที่แข็งแรง หรือคอ (neck) ขึ้นมาที่บริเวณจุดสัมผัสระหว่างอนุภาคผง ความหนาแน่นสัมพัทธ์ของชิ้นงานในช่วงนี้อาจจะเพิ่มขึ้นจาก 0.5 ไปถึง 0.6 ได้ส่วนใหญ่ก็เนื่องมาจากการ

ที่อุณหภูมิจะมีการแพะตัวกันมากยิ่งขึ้นนั่นเอง รูปที่ 5 (b) การซินเตอร์ช่วงกลาง (intermediate sintering) เป็นช่วงที่ขนาดของคอเริ่มโตขึ้นและปริมาณของความพรุนในชิ้นงานจะเริ่มลดลงอย่างรวดเร็ว เนื่องจากอนุภาคเริ่มเข้ามาใกล้ชิดติดกันมากยิ่งขึ้น ทำให้ชิ้นงานเกิดมีการหดตัวอย่างชัดเจน เริ่มมีเกรนและขอบเกรนเกิดขึ้นพร้อมกับการเคลื่อนที่ของสิ่งเหล่านี้ ทำให้เกิดมีการเติบโตของเกรนบางเกรนขึ้น ขั้นตอนนี้จะดำเนินไปเรื่อย ๆ อย่างต่อเนื่องในขณะที่ช่องว่างของรูพรุนจะเริ่มเกิดการเชื่อมต่อกัน (พวกรูพรุนเปิด) และจะสิ้นสุดพฤติกรรมนี้ในทันทีเมื่อรูพรุนเกิดมีการแยกตัวหลุดออกไปอยู่ต่างหาก (พวกรูพรุนปิด) การหดตัวของชิ้นงานจะเกิดขึ้นมากที่สุดในการซินเตอร์ช่วงกลางนี้ และอาจจะทำให้ความหนาแน่นสัมพัทธ์ของชิ้นงานมีค่าสูง(รูปที่ 5 (c))

2. การซินเตอร์ช่วงสุดท้าย(final stage sintering) เป็นช่วงที่รูพรุนในชิ้นงานเริ่มปิดตัวเองลงและค่อย ๆ ถูกกำจัดให้หมดไปจากชิ้นงานอย่างช้า ๆ โดยอาศัยกลไกการแพร่ของอากาศจากรูพรุนออกมาตามแนวของขอบเกรน แล้วหลุดออกไปจากผิวของชิ้นงาน ซึ่งจะทำให้ชิ้นงานเกิดการแน่นตัวเพิ่มขึ้นจากเดิมอีกเล็กน้อย ขนาดของเกรนจะเพิ่มขึ้นในการซินเตอร์ช่วงสุดท้ายนี้ รูปที่ 5 (d)



รูปที่ 4 พฤติกรรมการซินเตอร์แบบสถานะของแข็งต่างๆ ไปในรูปของความสัมพันธ์ระหว่างความหนาแน่นกับอุณหภูมิและเวลาที่ใช้ในการเผา [9]



รูปที่ 5 พัฒนาการของโครงสร้างจุลภาคที่เกิดจากการซินเตอร์แบบสถานะของแข็ง
 (a) อนุภาคขงยึดกันอยู่แบบหลวมๆ หลังการอัดขึ้นรูป (b) การซินเตอร์ช่วงเริ่มต้น
 (c) การซินเตอร์ช่วงกลาง และ (d) การซินเตอร์ช่วงสุดท้าย [8]

2.4 เครื่องวิเคราะห์การเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ (X-Ray Diffractometer)

เป็นเครื่องมือวิเคราะห์วัสดุพื้นฐานแบบไม่ทำลาย (non-destructive analysis) เพื่อศึกษาเกี่ยวกับโครงสร้างผลึก การจัดเรียงตัวของอะตอมในโมเลกุลของสารประกอบต่าง ๆ ทั้งในเชิงคุณภาพและปริมาณ โดยอาศัยหลักการเลี้ยวเบนและการกระเจิงของรังสีเอกซ์และความรู้เกี่ยวกับวิชาระบบโครงสร้างผลึก รังสีเอกซ์เป็นคลื่นแม่เหล็กแม่เหล็กไฟฟ้าซึ่งมีอำนาจการทะลุทะลวงสูง มีความยาวคลื่นสั้นอยู่ในช่วงระหว่าง 0.1 – 100 อังสตรอม การเกิดอันตรกิริยาของรังสีเอกซ์กับสารนั้นก่อให้เกิดปรากฏการณ์ต่าง ๆ โดยปรากฏการณ์ดังกล่าวล้วนเป็นลักษณะเฉพาะของสารแต่ละชนิด ซึ่งหลักการดังกล่าวเหล่านี้เราจึงสามารถนำมาใช้วิเคราะห์สารได้ดังนี้ [10]

1. ใช้วิเคราะห์หาองค์ประกอบของธาตุต่าง ๆ ในสารทั้งในเชิงปริมาณและคุณภาพ
2. ใช้ศึกษาหาโครงสร้างอิเล็กทรอนิกส์ ซึ่งสามารถให้ข้อมูลเกี่ยวกับการเกิดพันธะเคมี
3. ใช้ศึกษาเกี่ยวกับโครงสร้างผลึก หรือโมเลกุลของสารด้วยการใช้เทคนิคการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์

รังสีเอกซ์มีทั้งที่เกิดเองตามธรรมชาติจากการสลายตัวของนิวเคลียสธาตุกัมมันตรังสีและที่มนุษย์ผลิตขึ้นจากกลไกทางอิเล็กทรอนิกส์ กล่าวคือ เมื่ออะตอมได้รับการกระตุ้นด้วยอิเล็กตรอนที่มีพลังงานสูงวิ่งชนอะตอม ทำให้เกิดอันตรกิริยา ระดับพลังงานของอิเล็กตรอนชั้นวงโคจรต่าง ๆ ของอะตอมมีค่าสูงขึ้นเกิดภาวะเข้าสู่ปกติ โดยมวลของอะตอมไม่เปลี่ยนแปลงปรากฏการณ์ดังกล่าวเป็นกระบวนการปลดปล่อยพลังงาน

ส่วนเกิน ในรูปคลื่นแม่เหล็กไฟฟ้าหรือโฟตอนออกมาในลักษณะพัลส์ (Pulse) จากอะตอมทุกครั้งที่ได้รับการกระตุ้น คลื่นแม่เหล็กไฟฟ้าที่ปลดปล่อยออกมานี้เรียกว่า “รังสีเอกซ์” ซึ่งแบ่งได้ 2 ชนิด ตามกระบวนการของการปลดปล่อยพลังงานส่วนเกินจากอะตอมบริเวณชั้นโคจรอิเล็กตรอน คือ

1. รังสีเอกซ์เฉพาะตัว มีลักษณะเป็นรังสีเอกซ์ที่มีพลังงานเดียว (monochromatic X-ray) เพราะเกิดจากการลดระดับพลังงานที่แน่นอน ปรากฏการณ์ของการเกิดรังสีเอกซ์ชนิดนี้เกิดขึ้นเมื่ออิเล็กตรอนหรืออนุภาคที่มีประจุชนิดอื่น ๆ หรือโฟตอนพลังงานสูงเคลื่อนที่เข้าชนอิเล็กตรอนในวงโคจรชั้นในของอะตอม แล้วถ่ายโอนพลังงานให้อิเล็กตรอน อิเล็กตรอนชั้นในวงโคจรได้รับพลังงานเพิ่มสูงขึ้นกว่าพลังงานยึดเหนี่ยวของชั้นวงโคจร ทำให้หลุดจากวงโคจรเกิดที่ว่างของอิเล็กตรอนในชั้นวงโคจรชั้นใน ทำให้อะตอมอยู่ในภาวะที่ถูกกระตุ้น และจะลดระดับพลังงานลงสู่ภาวะปกติในช่วงระยะเวลาอันสั้น โดยอิเล็กตรอนของวงโคจรในชั้นถัดไปจะลดระดับพลังงานลงมาให้เท่ากับพลังงานยึดเหนี่ยวของวงโคจรชั้นในด้วยการปลดปล่อยพลังงานส่วนเกินออกมาในรูปรังสีเอกซ์ แล้วเข้ามาแทนที่ช่องว่างของวงโคจรชั้นใน พลังงานส่วนเกินนี้จะมีค่าเท่ากับความต่างระดับพลังงานยึดเหนี่ยวเฉพาะวงโคจรของอิเล็กตรอน และชนิดของธาตุนั้น ๆ จึงมีพลังงานเฉพาะค่า

2. รังสีแบบต่อเนื่อง มีลักษณะเป็นรังสีเอกซ์ที่มีพลังงานต่อเนื่องกระจายจากค่าต่ำสุด ถึงสูงสุด ปรากฏการณ์ของการเกิดรังสีเอกซ์ต่อเนื่องเกิดจากอิเล็กตรอนพลังงานสูงเคลื่อนเข้าสู่สนามคูลอมบ์ (Coulomb field) บริเวณใกล้นิวเคลียส ความหนาแน่นของสนามไฟฟ้าสถิตย์บริเวณดังกล่าวทำให้อิเล็กตรอนสูญเสียพลังงานอย่างรวดเร็วและปล่อยรังสีเอกซ์ออกมา

ก่อนที่อิเล็กตรอนปฐมภูมิจะทำอันตรกิริยากับสนามไฟฟ้าบริเวณใกล้นิวเคลียสที่เกิดจากประจุของอะตอม อิเล็กตรอนจะสูญเสียพลังงานบางส่วน อันเนื่องจากการกระเจิงของอิเล็กตรอน ดังนั้นพลังงานของรังสีเอกซ์ที่เกิดขึ้น จึงมีค่ากระจายต่อเนื่องจากพลังงานต่ำสุดถึงสูงสุดของอิเล็กตรอนปฐมภูมิ ถ้าอิเล็กตรอนปฐมภูมิมีพลังงานสูงพอที่จะกระตุ้นให้อิเล็กตรอนในวงโคจรชั้นในของอะตอมหลุดออกได้ก็จะเกิดรังสีเอกซ์เฉพาะค่าปะปนซ้อนอยู่กับสเปกตรัมของรังสีเอกซ์ต่อเนื่องด้วยเสมอ

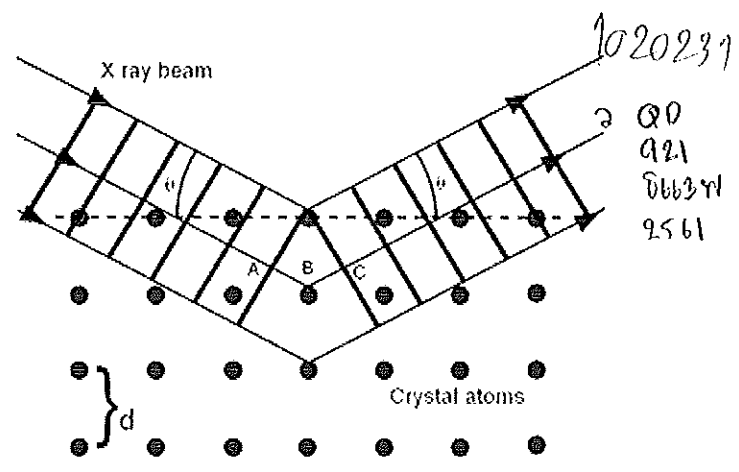
การปลดปล่อยรังสีเอกซ์ออกมาที่ความยาวคลื่นใด ๆ ขึ้นอยู่กับระดับพลังงานที่คายออกมา ซึ่งความยาวคลื่นที่สั้นที่สุดเกิดจากการที่อิเล็กตรอนคายพลังงานที่ได้รับมาทั้งหมดจากแหล่งกำเนิดโดยไม่ขึ้นกับชนิดของเป้าหมายที่ใช้

เมื่อรังสีเอกซ์ตกกระทบผิวหน้าของผลึกโดยทำมุม θ บางส่วนของรังสีเอกซ์จะเกิดการกระเจิงด้วยชั้นของอะตอมที่ผิวหน้า อีกส่วนหนึ่งของลำรังสีเอกซ์จะผ่านไปยังชั้นที่ 2 ของอะตอม ซึ่งบางส่วนจะกระเจิงและส่วนที่เหลือก็จะผ่านเข้าไปยังชั้นที่ 3 ของอะตอมดังรูปที่ 6



สถาบันเทคโนโลยีพระจอมเกล้าเจ้าคุณทหารลาดกระบัง

1020231
๑๐
๑๒๑
๖๖๖๓๗
๑๕๖๑



รูปที่ 6 แบบจำลองสำหรับการพิสูจน์กฎของแบรกก์ [10]

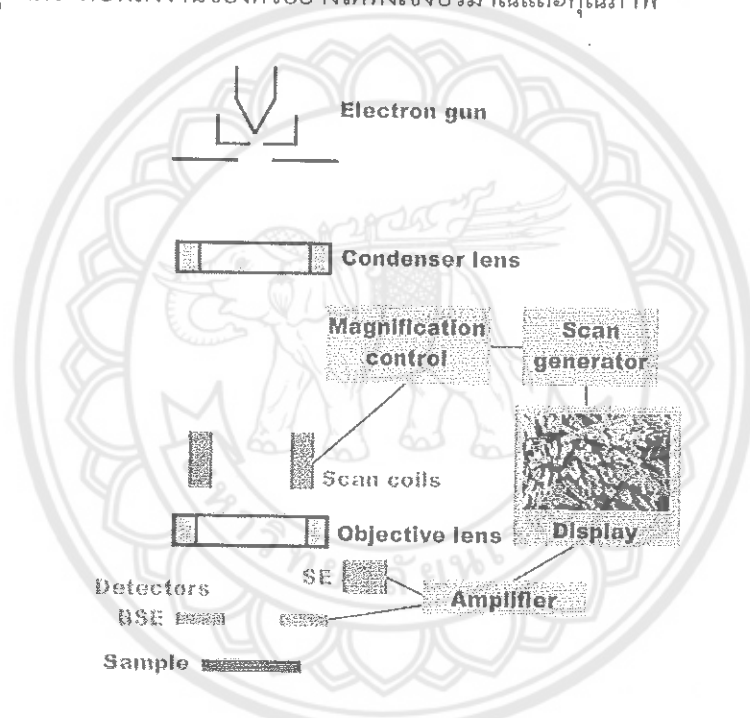
2.5 หลักการเกิดภาพของกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด

อิเล็กตรอนปฐมภูมิ (primary electron) จากแหล่งกำเนิดอิเล็กตรอน (electron gun) จะถูกเร่งด้วย ศักย์ไฟฟ้าสูง (1,000 ถึง 3,000 อิเล็กตรอนโวลต์ หรือมากกว่า) ที่สามารถปรับค่าได้ จากนั้นจึงถูกดึงดูดลงสู่ เบื้องล่างโดยแผ่นแอโนด (anode plate) ภายใต้ภาวะความดันสุญญากาศ $10^{-5} - 10^{-7}$ ทอร์ และมีชุด คอนเดนเซอร์เลนส์ที่จะปรับลำอิเล็กตรอน (electron beam) ให้มีขนาดเล็กลงเพื่อเป็นการเพิ่มความเข้มของ ลำอิเล็กตรอน จากนั้นลำอิเล็กตรอนจะวิ่งลงสู่เบื้องล่างผ่านเลนส์วัตถุ ซึ่งทำหน้าที่ในการปรับลำอิเล็กตรอน ปฐมภูมิให้มีจุดโฟกัสบนผิวตัวอย่างพอดี และลำอิเล็กตรอนที่ตกกระทบผิววัตถุ หรือตัวอย่างจะมีขนาดในช่วง 5 ถึง 200 นาโนเมตร โดยมีชุดขดลวดควบคุมการส่องกราด (scan coil) ของลำอิเล็กตรอน ทำหน้าที่ในการ ควบคุมทิศทางการเคลื่อนที่ของลำอิเล็กตรอนบนผิวตัวอย่าง ซึ่งผู้ใช้สามารถกำหนดได้โดยผ่านทางชุดควบคุม (control unit) ขณะที่ ลำอิเล็กตรอนกระทบผิวตัวอย่างจะเกิดอันตรกิริยา (interaction) ระหว่างอิเล็กตรอน ปฐมภูมิกับอะตอมธาตุในวัตถุหรือตัวอย่างและเกิดการถ่ายโอนพลังงานที่ชั้นความลึกจากพื้นผิวที่ระดับต่าง ๆ ทำให้เกิดการปลดปล่อยสัญญาณอิเล็กตรอน (electron signal) ชนิด ต่าง ๆ ออกมา ซึ่งใช้ประโยชน์ใน การศึกษาลักษณะผิวของตัวอย่างและวิเคราะห์ธาตุที่มีในตัวอย่างได้ตามลักษณะสัญญาณภาพที่ได้จาก สัญญาณอิเล็กตรอนชนิดต่าง ๆ ที่เกิดขึ้น คือ

1. สัญญาณภาพจากอิเล็กตรอนทุติยภูมิ (Secondary Electron Image, SEI) หรือเป็นอิเล็กตรอน พลังงานต่ำ 3-5 อิเล็กตรอนโวลต์ เกิดที่พื้นผิวระดับไมลิก (ไม่เกิน 10 นาโนเมตร) โดยเกิดกับธาตุที่มีแรงยึดเหนี่ยวอิเล็กตรอนที่ผิวต่ำ

2. สัญญาณภาพจากอิเล็กตรอนกระเจิงกลับ (Backscattered Electron Image, BEI) หรือเป็นกลุ่มอิเล็กตรอนที่สูญเสียพลังงานให้กับอะตอมในชิ้นงานเพียงบางส่วนและกระเจิงกลับออกมา ซึ่งมีพลังงานสูงกว่าอิเล็กตรอนทุติยภูมิ เกิดที่พื้นผิวระดับลึกกว่า 10 นาโนเมตร โดยเกิดได้กับธาตุที่มีเลขอะตอมสูง

3. สัญญาณภาพจากรังสีเอกซ์ (X-Ray Image, XRI) ชนิดที่เป็นรังสีเอกซ์เฉพาะตัวเป็นคลื่นแม่เหล็กไฟฟ้าที่เกิดจากอิเล็กตรอนในระดับชั้นโคจรต่าง ๆ (K, L, M,...) ถูกกระตุ้น (excited) หรือได้รับพลังงานมากพอจนหลุดออกจากวงโคจรออกมา ทำให้อะตอมต้องรักษาสสมดุลของโครงสร้างรวมภายในอะตอม โดยการดึงอิเล็กตรอนจากชั้นวงโคจรถัดไปเข้ามาแทนที่และต้องปลดพลังงานส่วนเกินออกมาในรูปคลื่นแม่เหล็กไฟฟ้า เพื่อให้ตัวเองมีพลังงานเท่ากับชั้นโคจรที่ไปแทนที่ ซึ่งคลื่นแม่เหล็กไฟฟ้านี้มีความยาวคลื่นเฉพาะในแต่ละธาตุตามระดับพลังงานของตัวอย่างได้ทั้งเชิงปริมาณและคุณภาพ

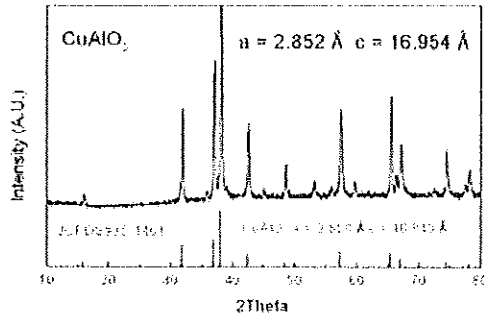


รูปที่ 7 องค์ประกอบและหลักการเกิดภาพของกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด [11]

การทบทวนวรรณกรรม/สารสนเทศ (information) ที่เกี่ยวข้อง

2.6 การสังเคราะห์วัสดุเทอร์โมอิเล็กทริก CAO ด้วยวิธีปฏิกิริยาสถานะของแข็ง [12]

วัสดุเทอร์โมอิเล็กทริกดีลาฟอสไซด์ CuAlO_2 ที่สังเคราะห์ด้วยวิธีปฏิกิริยาสถานะของแข็ง ซินเตอร์ที่อุณหภูมิซินเตอร์เป็น 1050°C เป็นเวลาในการเผาแซ่เป็น 20 ชั่วโมง จากผลจากการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ (XRD) พบว่าตัวอย่างแสดงโครงสร้างผลึกเป็นแบบเฮกซะโกนัลดีลาฟอสไซด์ ดังแสดงในรูปที่ 8 โดยมี space group เป็น $R3m(166)$ และแลตทิซพารามิเตอร์ a และ c เป็น 2.802 \AA และ 16.954 \AA ตามลำดับ สำหรับโครงสร้างจุลภาคของตัวอย่างแสดงขนาดเกรนเฉลี่ยเป็น 10 \mu m

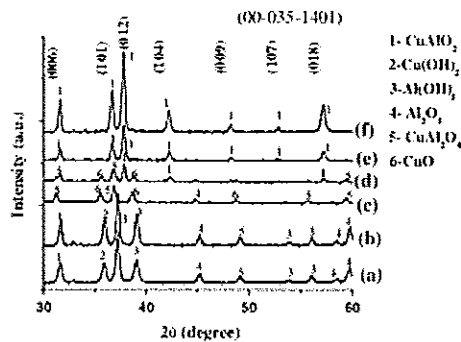


รูปที่ 8 รูปแบบการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ของ CuAlO_2 [12]

ค่าสัมประสิทธิ์ซีเบค (S) ของ CuAlO_2 อยู่ในช่วงบวก โดยมีค่าอยู่ระหว่าง 900-300 $\mu\text{V/K}$ ซึ่งชี้ให้เห็นว่าวัสดุชนิดนี้เป็นวัสดุตัวนำชนิดพี และค่าสัมประสิทธิ์ซีเบคมีแนวโน้มลดลงเมื่ออุณหภูมิสูงขึ้น และพบว่าค่าความหนาแน่นที่มากขึ้นส่งผลให้สัมประสิทธิ์ซีเบคเพิ่มสูงขึ้นด้วย ค่าการนำไฟฟ้าของ CuAlO_2 วัดที่อุณหภูมิสูงในช่วง 300-960 K อยู่ในช่วง 0.01 ถึง 2 S/cm เมื่ออุณหภูมิเป็น 900 K ค่าการนำไฟฟ้าเข้าใกล้ 1 S/cm มากที่สุด โดยแนวโน้มของค่าการนำไฟฟ้ามีแนวโน้มลดลงเมื่ออุณหภูมิเพิ่มสูงขึ้น ค่าการนำความร้อนลดลงอยู่ในช่วงระหว่าง 3.5 ถึง 1.5 W/mK เมื่ออุณหภูมิสูงขึ้น ที่อุณหภูมิห้องค่าการนำความร้อนมีค่าเป็น 3.5 W/mK และค่าการนำความร้อนน้อยที่สุดอยู่ในช่วงอุณหภูมิระหว่าง 700 ถึง 960 K โดยมีค่าเป็น 1.5 W/mK ค่าประสิทธิภาพของวัสดุเทอร์โมอิเล็กทริก (ZT) มีค่าระหว่าง 0.001 ถึง 0.017 ในช่วง 300 ถึง 960 K และ ZT เพิ่มขึ้นเมื่ออุณหภูมิเพิ่มขึ้น

2.7 การสังเคราะห์ผงผลึก CAO ด้วยวิธีโซลเจล [13]

สังเคราะห์ผงผลึก CuAlO_2 ที่มีขนาดนาโนด้วยวิธีโซลเจล โดยพบเฟสของ CAO เมื่อให้ความร้อน 1000°C เป็นเวลา 6 ชั่วโมง ดังแสดงในรูปที่ 9 ซึ่งใช้อุณหภูมิและระยะเวลาในการสังเคราะห์ต่ำกว่าวิธีปฏิกิริยาสถานะของแข็ง สำหรับขนาดอนุภาคเฉลี่ยของ CAO เมื่อสังเคราะห์ด้วยวิธีโซลเจลเป็น 25 nm (รูปที่ 10) ซึ่งเล็กกว่าวิธีปฏิกิริยาสถานะของแข็ง (36 nm)



รูปที่ 9 รูปแบบการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ของผงผลึก CAO ที่มีอุณหภูมิต่างกันโดยที่ (a) 800°C (b) 900°C (c) 950°C (d) 975°C (e) $1,000^\circ\text{C}$ และ (f) $1,100^\circ\text{C}$ [13]

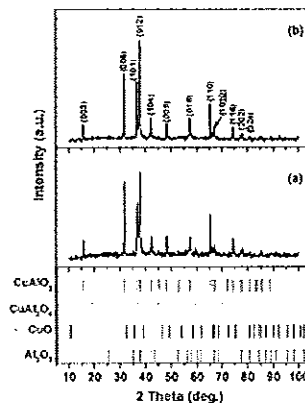


รูปที่ 10 โครงสร้างจุลภาคของผงผลึก CAO สังเคราะห์ที่อุณหภูมิ 1,100°C เป็นเวลา 6 ชั่วโมง [13]

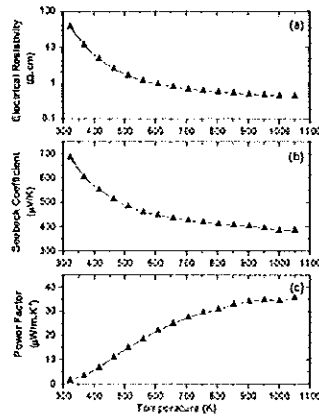
2.8 การสังเคราะห์ผงผลึก CAO ด้วยความร้อนจากคลื่นไมโครเวฟ [14]

สังเคราะห์ผงผลึก CAO ด้วยความร้อนจากคลื่นไมโครเวฟโดยใช้กำลังไฟฟ้า 600 วัตต์ (2.45 GHz) เป็นเวลา 20 นาที และซินเตอร์ผงผลึกโดยการปล่อยประจุพลาสมา (Spark plasma sintering : SPS) ที่อุณหภูมิ 1473 K เป็นเวลา 30 นาที พบว่าผงผลึกและสารตัวอย่างที่ผ่านการซินเตอร์ แสดงโครงสร้างผลึกแบบรอมโบฮีดรัล โดยมีแลตทิซพารามิเตอร์ $a = b = 2.8536 \text{ \AA}$ และ $c = 16.9231 \text{ \AA}$ สำหรับผงผลึก CAO และมีแลตทิซพารามิเตอร์ $a = b = 2.8530 \text{ \AA}$ และ $c = 16.9237 \text{ \AA}$ สำหรับตัวอย่างที่ผ่านการซินเตอร์ แสดงดังรูปที่ 11 ลักษณะทางสัญญาณวิทยาที่ได้จากกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราดแสดงแผ่นที่ค่อนข้างบิดเบี้ยวโดยมีความหนาประมาณ 200-350 nm

สมบัติทางไฟฟ้าของ CAO แสดงดังรูปที่ 12 พบว่าค่าความต้านทานไฟฟ้า (ρ) และค่าสัมประสิทธิ์ซีเบค (S) แสดงลักษณะของสารกึ่งตัวนำชนิดพี และมีแนวโน้มลดลงเมื่ออุณหภูมิสูงขึ้นจนกระทั่งพบค่าต่ำสุดที่อุณหภูมิ 1073 K สำหรับค่าตัวประกอบกำลังไฟฟ้า (Power factor : PF) ของวัสดุเทอร์โมอิเล็กทริกมีแนวโน้มเพิ่มขึ้นเมื่อเพิ่มอุณหภูมิ จนมีค่าสูงสุดเป็น 35.5 W/mK^2 ที่อุณหภูมิ 1073 K ค่าความมีประสิทธิภาพของวัสดุเทอร์โมอิเล็กทริก (ZT) มีแนวโน้มเพิ่มขึ้นเมื่ออุณหภูมิสูงขึ้น และมีค่าสูงสุดเป็น 9×10^{-3} ที่อุณหภูมิ 1073 K



รูปที่ 11 รูปแบบการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ของ (a) ผงผลึก CAO (b) สารตัวอย่าง CAO ที่ผ่านการซินเตอร์ [14]



รูปที่ 12 ความสัมพันธ์ระหว่างสมบัติทางไฟฟ้ากับอุณหภูมิ (a) ความต้านทานไฟฟ้า (b) สัมประสิทธิ์ซีเบค และ (c) ตัวประกอบกำลังไฟฟ้า [14]



บทที่ 3

วิธีดำเนินงานวิจัย

3.1 สารเคมีที่ใช้ในการทดลอง

1. คอปเปอร์ออกไซด์ (CuO) ความบริสุทธิ์ 99%
2. อะลูมิเนียมออกไซด์ (Al₂O₃) ความบริสุทธิ์ 99%
3. ไกลซีน (C₂H₅NO₂)
4. เอทิลแอลกอฮอล์ (Ethanol absolute) ความบริสุทธิ์ 99.7%

3.2 อุปกรณ์และเครื่องมือที่ใช้ในการทดลอง

1. เครื่องชั่งสารแบบละเอียด satorius AG GOTTINGEN type Fabr-Nr (ควบคุมการทำงานด้วยวงจรอิเล็กทรอนิกส์) ใช้ชั่งมวลได้มากที่สุดไม่เกิน 310 กรัม โดยมีความละเอียดถึง 0.001 กรัม
2. ตู้อบสารของยี่ห้อ memmert D06057 Model 100 อุณหภูมิที่สูงที่สุดในการอบสาร 200 องศาเซลเซียส
3. กระจ่างพลาสติกที่ใช้ผสมสารทำด้วยพอลิเมอร์มีฝาปิดสนิท โดยมีเส้นผ่านศูนย์กลางประมาณ 10 เซนติเมตร ความสูงประมาณ 10.7 เซนติเมตร
4. ลูกบดรูปทรงกลมที่มีเส้นผ่านศูนย์กลางประมาณ 7 มิลลิเมตร (ใช้จำนวน 200)
5. เครื่องผสมแบบบดย่อยแบบลูกบอล (Ball milling) มีลักษณะเป็นแกนเหล็ก 2 แกน วางตามแนวราบ ใช้มอเตอร์ประเภท single phase induction motor
6. Hot plate สำหรับทำให้สารระเหยออก
7. Magnetic stirrer สำหรับทำให้สารระเหยออก
8. ซ้อนตักสาร
9. บีกเกอร์ขนาด 1000 ซีซี
10. กระดาษฟอยล์ (Foil)
11. เตาเผาสาร Eurotherm อุณหภูมิสูงที่สุดในการเผา 1700 องศาเซลเซียส
12. เครื่องวิเคราะห์การเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ (X-ray diffractometer)
13. เครื่องรามานสเปกโตรสโคป (Raman spectroscopy)
14. กล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด (SEM)

15. เครื่องวิเคราะห์หาหมู่ฟังก์ชันของสารประกอบอินทรีย์ โดยอาศัยหลักการของการดูดกลืนคลื่นรังสีช่วงกลางอินฟราเรด (Fourier Transform Infrared Spectrometer; FT-IR)
16. เครื่องอัลตราไวโอเลตและวิสิเบิลสเปกโทรโฟโตมิเตอร์ (UV-VIS Spectrophotometer)

วิธีการทดลอง

การเตรียมผงผลึก CAO

1. ชั่งสารตั้งต้น คอปเปอร์ออกไซด์ อะลูมิเนียมออกไซด์ ตามอัตราส่วนโดยโมลที่ได้จากการคำนวณ
2. นำสารตั้งต้นที่ได้ในข้อที่ 1) มาทำการผสมกันในกระป๋องพลาสติกที่มีลูกบดทรงกลมขนาด 7 มิลลิเมตร จำนวน 200 เม็ด โดยเติมเอทานอลในปริมาณ 200 มิลลิลิตร ซึ่งจะช่วยให้สารทั้งสองเข้ากันได้ดีขึ้น ปิดฝาให้สนิทแล้วนำไปวางไปบนเครื่องบดย่อยแบบลูกบอลเป็นเวลา 24 ชั่วโมง
3. เมื่อบดย่อยเป็นเวลา 24 ชั่วโมงแล้วนำสารตั้งต้นที่ผสมเข้าด้วยกันเทลงบนตะแกรงลวดเพื่อล้างแยกของผสมออกจากเม็ดบด แล้วจึงนำ Magnetic stirrer ใส่ลงสำหรับคนสารให้เข้ากัน แล้วนำกระดาษฟอยล์ที่ทำการเจาะรูมาปิดก่อนจะนำไปตั้งที่เครื่อง Hot plate เพื่อทำการแยกเอทานอลออกจากของผสม
4. ทำให้ผงของสารตั้งต้นที่ผสมเข้าด้วยกันแห้งแล้วนำไปอบที่ 120°C เป็นเวลา 6 ชั่วโมง
5. นำสารที่แห้งแล้วมาบดโดยใช้ครกหยก (Agate) แล้วนำไปบดผสมกับยูเรียในอัตราส่วน 1:2
6. นำผงผสมระหว่างสารตั้งต้นกับไกลซีนเฟลาแคลไซน์ที่อุณหภูมิ 800-1200°C เป็นเวลา 2 ชั่วโมง ใช้อัตราการขึ้นลงของอุณหภูมิเป็น 2 องศาเซลเซียสต่อนาที
7. นำผงผลึกที่ได้ไปตรวจสอบคุณสมบัติต่างๆ ด้วยเทคนิคการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ เครื่องรามานสเปกโตรสโคป กล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด เครื่องวิเคราะห์หาหมู่ฟังก์ชันของสารประกอบอินทรีย์ และเครื่องอัลตราไวโอเลตและวิสิเบิลสเปกโทรโฟโตมิเตอร์

บทที่ 4

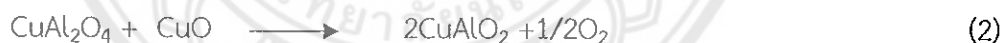
ผลการทดลอง

4.1 ผลการวิเคราะห์โครงสร้างผลึกด้วยเทคนิคการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ (X-ray diffractometer : XRD) ของผงผลึก CuAlO_2

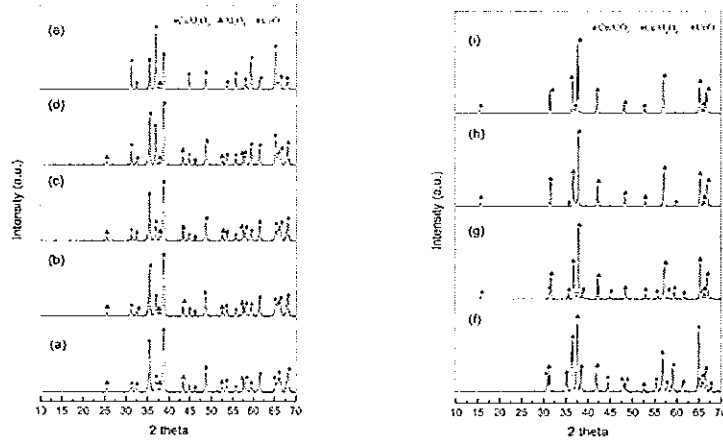
นำผงผลึกที่ได้จากการแคลไซน์ที่อุณหภูมิ 800-1200°C เป็นเวลา 2 ชั่วโมง มาตรวจสอบโครงสร้างผลึกของผงผลึกด้วยรูปแบบการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ พบว่าที่อุณหภูมิ 800°C ผงผลึกตัวอย่างแสดงโครงสร้างเฟสแบบผสมระหว่าง CuO (JCPDS หมายเลข 00-002-1041), CuAl_2O_4 (JCPDS หมายเลข 01-071-0966) และ Al_2O_3 (JCPDS หมายเลข 00-001-1296) เมื่ออุณหภูมิแคลไซน์เพิ่มขึ้นเฟสของ CuAl_2O_4 มีปริมาณเพิ่มขึ้น ส่วน CuO , Al_2O_3 มีปริมาณลดลง แสดงดังรูปที่ 13(a)-(e) ปฏิกิริยาเคมีที่เกิดขึ้นในช่วงอุณหภูมิแคลไซน์ 800-1000°C นั้นเป็นไปตามสมการที่ (1)



รูปที่ 13(f)-(i) แสดงรูปแบบการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ของสารตัวอย่างแคลไซน์ที่อุณหภูมิ 1050-1200°C พบว่าที่อุณหภูมิแคลไซน์ 1050°C ผงผลึกตัวอย่างเริ่มแสดงโครงสร้างเตลาฟอสไซด์ CuAlO_2 และร้อยละของเฟส CuAlO_2 เพิ่มขึ้นเมื่ออุณหภูมิแคลไซน์เพิ่มขึ้น ปฏิกิริยาเคมีในช่วงอุณหภูมิแคลไซน์ 1000-1200°C เป็นไปตามสมการที่ (2)



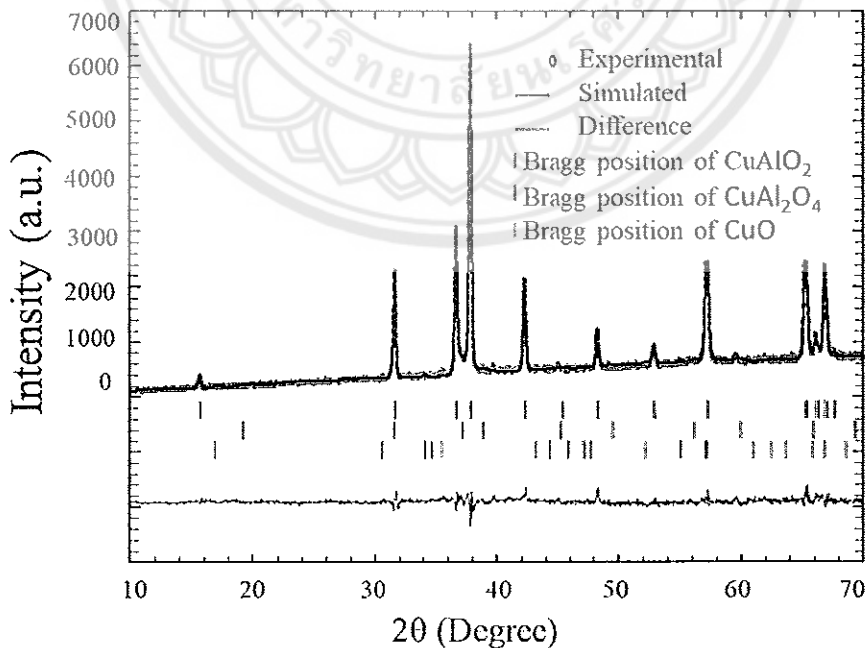
ที่อุณหภูมิแคลไซน์ 1150 และ 1200°C ผงผลึกตัวอย่างแสดงโครงสร้างเฟสแบบเตลาฟอสไซด์สูงที่สุดโดยยังคงพบเฟสของ CuO และ CuAl_2O_4 เล็กน้อย



รูปที่ 13 รูปแบบการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ของผลึกตัวอย่างที่ได้จากการแคลไซน์ที่อุณหภูมิ (a) 800°C, (b) 850°C, (c) 900°C, (d) 950°C, (e) 1000°C, (f) 1050°C, (g) 1100°C, (h) 1150°C และ (i) 1200°C

เป็นเวลา 2 ชั่วโมง

เพื่อเป็นการยืนยันโครงสร้างเฟสของผลึกตัวอย่างโดยเลือกตัวอย่างแคลไซน์ที่อุณหภูมิ 1150°C เป็นเวลา 2 ชั่วโมง วิเคราะห์โครงสร้างด้วยโปรแกรม Fullprof โดยใช้โครงสร้าง CuAlO_2 , CuAl_2O_4 และ CuO รูปที่ 14 แสดงรูปแบบการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์เทียบกับการวิเคราะห์โครงสร้างเฟสที่ได้จาก Rietveld refinement ด้วยโปรแกรม Fullprof ของผลึกตัวอย่าง พบว่าค่า $R_p \leq 27.9$, $R_{wp} \leq 8.7$, $R_{exp} \leq 11.81$ และ $\chi^2 \leq 2.50$ ซึ่งเป็นค่าที่ยอมรับได้ดังแสดงในตารางที่ 1 ร้อยละของโครงสร้างเฟส CuAlO_2 , CuAl_2O_4 และ CuO ของผลึกตัวอย่างเป็น 96.75 : 2.14 : 1.11 ตามลำดับ และค่าคงที่แลตทิซ $a=2.85820 \text{ \AA}$ และ $b=16.95166 \text{ \AA}$ (ตารางที่ 1)

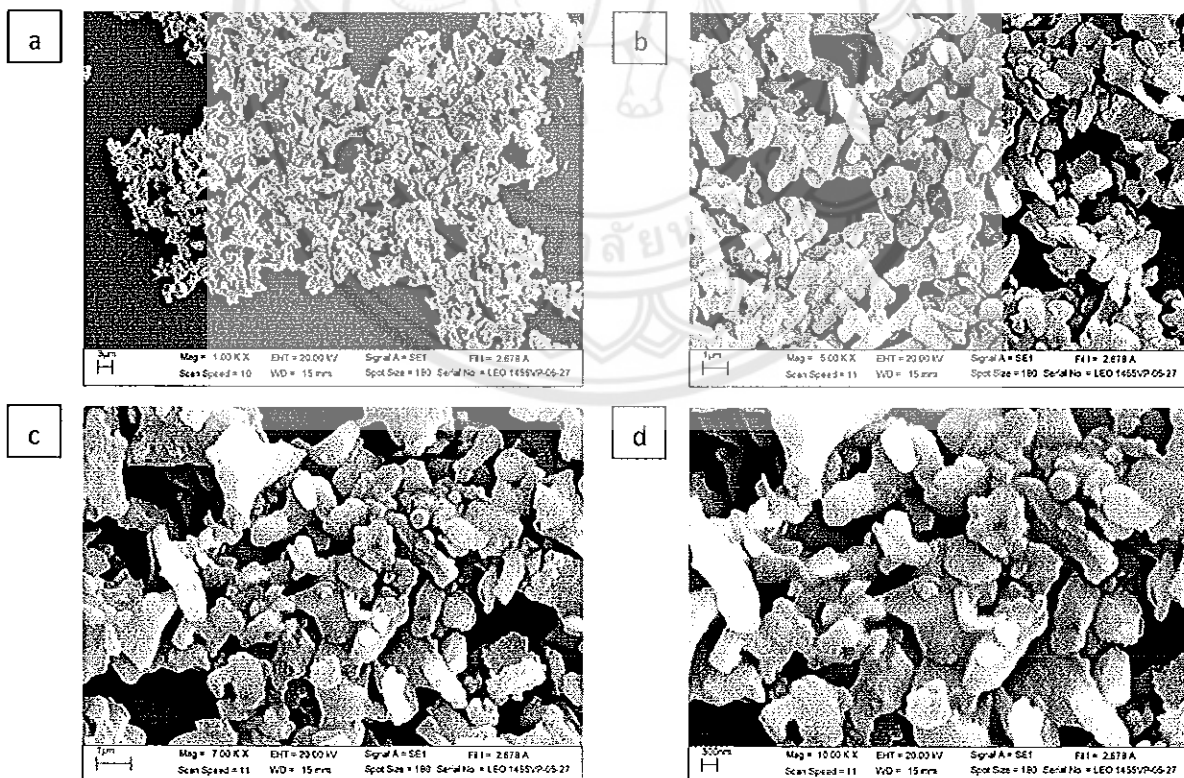


รูปที่ 14 การเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ที่วิเคราะห์ด้วยโปรแกรม Fullprof ของผลึกตัวอย่าง แคลไซน์ที่อุณหภูมิ 1150°C เป็นเวลา 2 ชั่วโมง

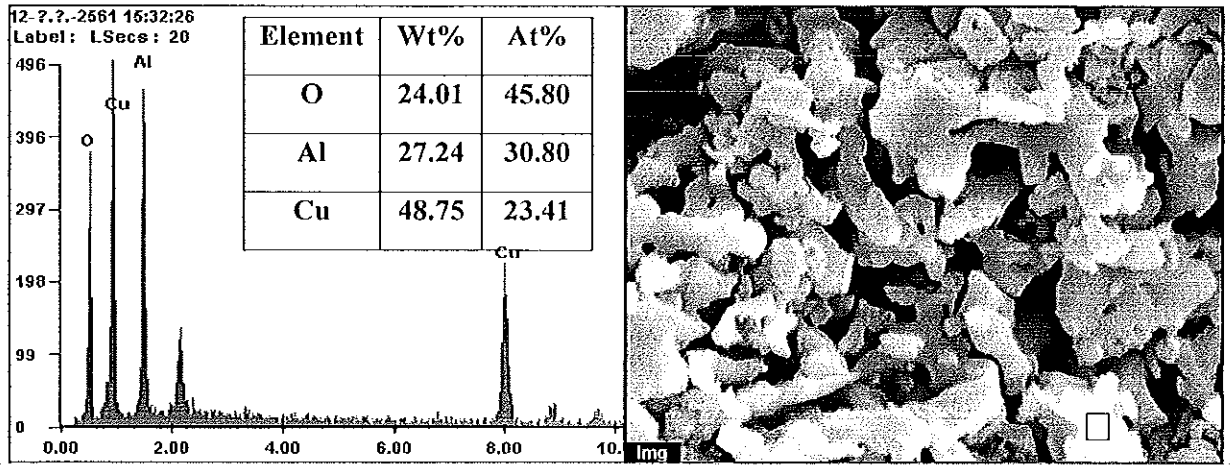
ตารางที่ 1 ร้อยละปริมาณโครงสร้างเฟส แลตทิซพารามิเตอร์ของผงผลึกตัวอย่างแคลไซน์ที่อุณหภูมิ 1150°C เป็นเวลา 2 ชั่วโมง

Sample	χ^2	R_p	R_{wp}	R_{exp}	The percentage of phase			Structure
					CuAlO ₂	CuAl ₂ O ₄	CuO	
CAO 1150	2.50	27.9	18.7	11.81	96.75	2.14	1.11	a=2.85820Å, c=16.95166Å

4.2 ผลการวิเคราะห์โครงสร้างจุลภาคด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด (Scanning electron microscope : SEM) ของผงผลึกตัวอย่าง แคลไซน์ที่อุณหภูมิ 1150°C เป็นเวลา 2 ชั่วโมง โครงสร้างจุลภาคของผงผลึกตัวอย่าง แคลไซน์ที่อุณหภูมิ 1150°C เป็นเวลา 2 ชั่วโมง แสดงในรูปที่ 15 (a)-(d) พบว่าผงผลึกมีลักษณะค่อนข้างผิดปกติรูป บิดเบี้ยว ขนาดของอนุภาคมีการกระจายตัวสูงและอนุภาคเกาะกลุ่มรวมกันเป็นก้อน



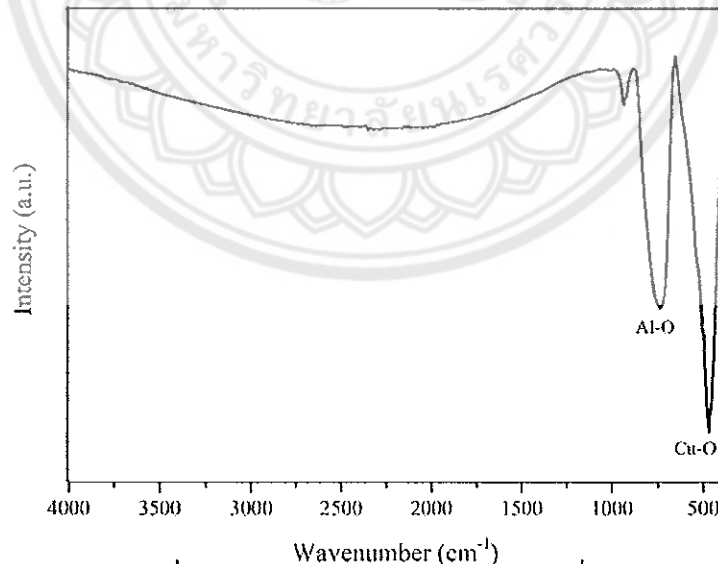
รูปที่ 15 ภาพถ่ายโครงสร้างจุลภาคของผงผลึกตัวอย่างแคลไซน์ที่ 1150°C เป็นเวลา 2 ชั่วโมง ที่กำลังขยาย (a) 1000 เท่า (b) 5000 เท่า (c) 7000 เท่า (d) 10000 เท่า



รูปที่ 16 ภาพถ่าย SEM และ EDS ของผงผลึก CuAlO_2 แคลไซน์ที่ 1150°C เป็นเวลา 2 ชั่วโมง

สเปกตรัม energy dispersive X-ray spectrometer (EDS) ของผงผลึกตัวอย่างแสดงในรูปที่ 16 พบสเปกตรัมของธาตุ Cu, Al และ O มีอัตราส่วนโดยอะตอมเป็น 1 : 1.31 : 1.95 ตามลำดับ ซึ่งใกล้เคียงกับอัตราส่วนของ CuAlO_2

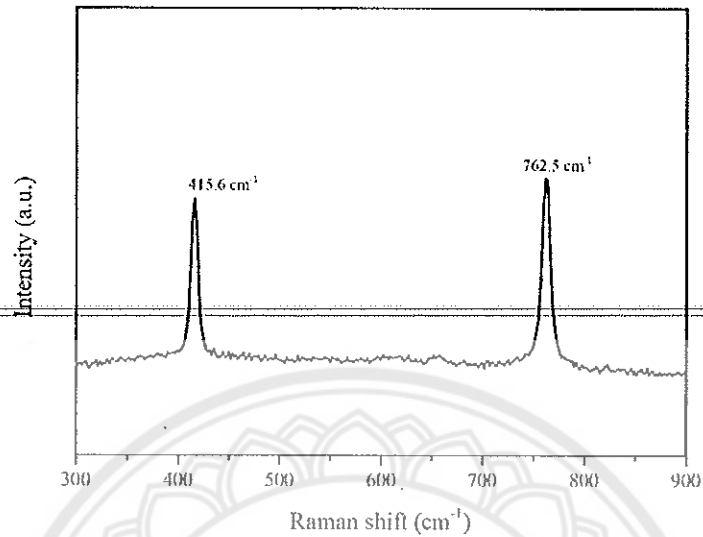
4.3 ผลการวิเคราะห์ FT-IR spectrometer (Fourier Transform Infrared Spectrometer)



รูปที่ 17 สเปกตรัม FT-IR ที่อุณหภูมิห้องของ CuAlO_2 แคลไซน์ที่ 1150°C เป็นเวลา 2 ชั่วโมง

รูปที่ 17 แสดงผลการวิเคราะห์ด้วยเทคนิค FT-IR พบพีคการดูดซับ (Absorption) ของการสั่นของพันธะ Cu-O ที่ 470 cm^{-1} และการสั่นของพันธะที่บิดเบี้ยว Al-O รูปทรง AlO_6 ออกตะฮีดรัล ที่ 740 cm^{-1} ส่วนพีคที่ 930 cm^{-1} เป็นพีคที่ยังไม่ทราบข้อมูลแต่มีความเข้มน้อยมากเมื่อเทียบกับพีค Cu-O และ Al-O

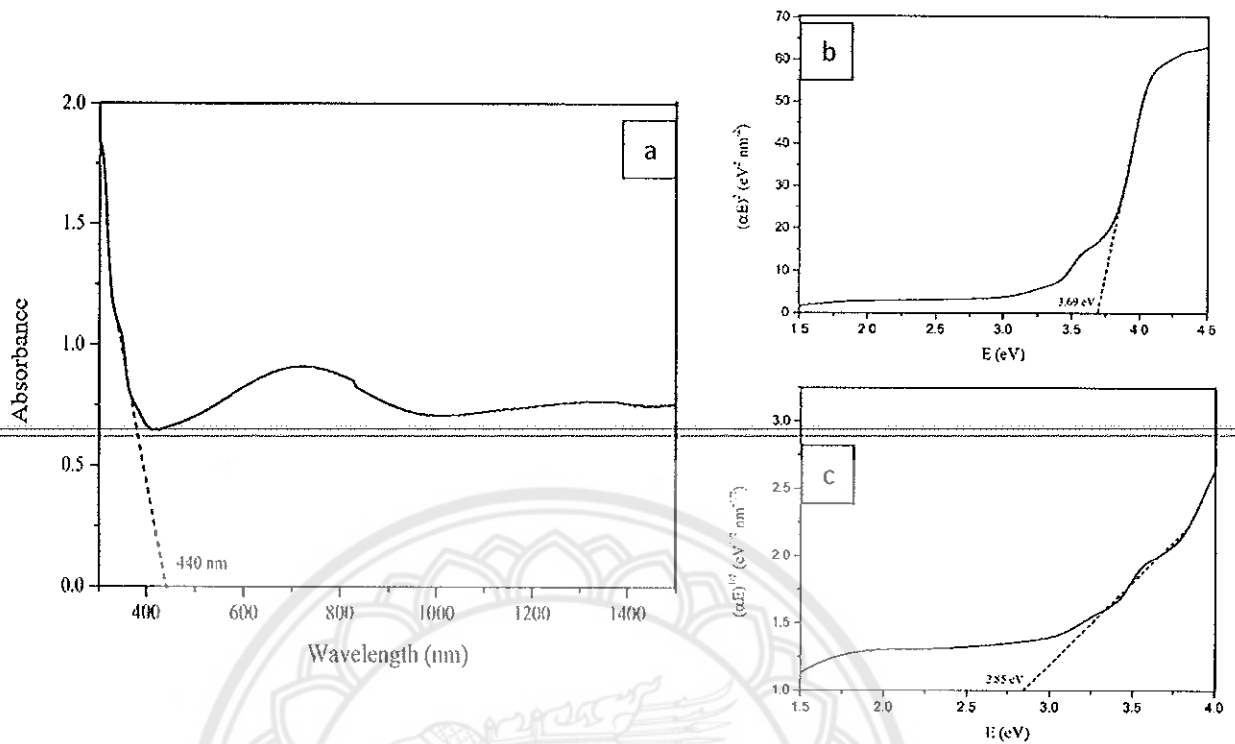
4.4 ผลการวิเคราะห์ Raman spectroscopy



รูปที่ 18 Raman สเปกตรัมที่อุณหภูมิห้องของ CuAlO_2 แคลไซน์ที่ 1150°C เป็นเวลา 2 ชั่วโมง

รูปที่ 18 แสดงสเปกตรัมของรามาน (Raman spectroscopy) พบ Raman active 2 โหมดคือ E_g และ A_{1g} ซึ่งมีค่าเป็น 415.6 และ 762.5 cm^{-1} ตามลำดับ โดยเป็น active modes ของโครงสร้างดีลาฟอสไซต์ (Delafossite) เฟส ромโบเอ็ดรัล (Rhombohedral R3m) CuAlO_2 และการวิเคราะห์ด้วยวิธี Raman spectroscopy ไม่พบเฟสแปลกปลอมอื่นแสดงให้เห็นว่าผงผลึกตัวอย่างเป็นโครงสร้างดีลาฟอสไซต์ CuAlO_2 เท่านั้น

4.5 ผลการวิเคราะห์ UV-Vis absorption spectrum



รูปที่ 19 (a) UV-Vis absorption spectrum ที่อุณหภูมิห้องของ CuAlO_2 แคลไซน์ที่ 1150°C เป็นเวลา 2 ชั่วโมง (b, c) กราฟ $(\alpha E)^2$ และ $(\alpha E)^{1/2}$ เทียบกับ E

การวิเคราะห์ UV-Vis absorption spectrum ของผงผลึก CuAlO_2 ที่อุณหภูมิห้องแสดงดังรูปที่ 19(a) ขอบเขตของการดูดซับถูกตรวจวัดได้ที่ความยาวคลื่น 440 nm ช่องว่างพลังงานระหว่างแถบวาเลนซ์กับแถบการนำชื่อเรียกว่าช่องว่างแถบพลังงาน (Energy gap) มีค่าการดูดซับเพิ่มขึ้นตามพลังงานโฟตอนที่เพิ่มขึ้น อธิบายได้โดยสมการ $\alpha E = C(E - E_g)^n$ โดยที่ C, α , E, E_g และ n คือ ค่าคงที่, ค่าการดูดซับ, พลังงานของโฟตอน, ช่องว่างแถบพลังงาน (Tauc optical band gap) และ ลำดับการเปลี่ยนแปลงของอิเล็กตรอนิกส์ตามลำดับ ที่ $n=1/2$ เป็นแบบ direct แสดงดังรูปที่ 19(b) และ $n=2$ เป็นแบบ indirect แสดงดังรูปที่ 19(c) จากผลการวิเคราะห์ได้ค่า E_g แบบ direct และ indirect เป็น 3.69 และ 2.85 eV ตามลำดับ

บทที่ 5

สรุปผลการทดลอง

การศึกษาโครงสร้างเฟสของผงผลึก CuAlO_2 ที่เตรียมโดยวิธีการเผาไหม้สถานะของแข็ง พบว่าโครงสร้างดีลาฟอสไซด์เริ่มก่อตัวหลังอุณหภูมิแคลไซน์ 1000°C และมีความบริสุทธิ์สูงสุดที่อุณหภูมิแคลไซน์ 1150°C ใช้เวลาเผาแค่ 2 ชั่วโมง โครงสร้างจุลภาพของผงผลึกมีลักษณะบิดเบี้ยว ขนาดของอนุภาคกระจายตัวกันและจับตัวกันเป็นก้อน ผงผลึกมีอัตราส่วนของอะตอม $\text{Cu} : \text{Al} : \text{O}$ เป็น $1 : 1.31 : 1.95$ ผงผลึกแสดงพีคการสั่นของพันธะ Cu-O และ Al-O Raman สเปกตรัมของผงผลึกตัวอย่างแสดงโหมด E_g และ A_{1g} ซึ่งเป็นของโครงสร้างดีลาฟอสไซด์ เฟสรวมโบฮีไตรัล CuAlO_2 และไม่พบโหมดของเฟสแปลกปลอมอื่น ผงผลึกตัวอย่างแสดงค่า direct band gab และ indirect band gab เป็น 3.69 และ 2.85 eV ตามลำดับ



บรรณานุกรม

- [1] K. Koumoto, H. Koduka, W.S. Seon, Thermoelectric properties of single crystal CuAlO_2 with a layered structure, *J. Mater. Chem.* 437 (2007) 1-6.
- [2] K. Park, K.Y. Ko, W.S. Seo, Thermoelectric properties of CuAlO_2 , *J. Eur. Ceram. Soc.* 25 (2005) 2219-2222.
- [3] C. Kornphom, T. Bongkarn, The Effect of firing temperatures on phase evolution, microstructure, and electrical Properties of $\text{Ba}(\text{Zr}_{0.05}\text{Ti}_{0.95})\text{O}_3$ ceramics prepared via combustion technique, *J. Mater. Sci.* 4 (2014) 20.
- [4] A. Thongtha and T. Bongkarn, Phase formation and microstructure of barium zirconate ceramics prepared using the combustion technique, *Ferroelectrics.* 383 (2009) 33-39.
- [5] K.C. Patil, S.T. Aruna, T. Mirmani, Combustion synthesis: an update. *Current Opinion in Solid State and Materials Science*, 6 (2002) 507-512.
- [6] A.G. Merzhanov, I.P. Borovinskaya, *Combustion science and technology*, 43 (1985) 127-165.
- [7] A.G. Merzhanov, *Combustion and plasma synthesis of high temperature materials*, New York: VCH Publication. (1990).
- [8] สุกานดา เจียรศิริสมบุรณ์. (1992). กระบวนการประดิษฐ์สำหรับเซรามิกขั้นสูง. ใน เอกสารการประกอบการสอนรายวิชา ว. วศ. 210443. เชียงใหม่: ภาควิชาฟิสิกส์ คณะวิทยาศาสตร์ มหาวิทยาลัยเชียงใหม่.
- [9] S. Ananta, N.W. Thomas, Relationships between sintering conditions microstructure and dielectric properties of lead magnesium niobate, *J. Eur. Ceram. Soc.*, 19 (1999) 629-635.
- [10] สุรินทร์ ถิมปนาท และศรีโฉน ขุนทน. (2543). เครื่องเอกซ์เรย์ดิฟแฟรกชัน. ในเครื่องมือวิจัยทางวัสดุ: ทฤษฎีและการทำงานเบื้องต้น. (หน้า 309-322). กรุงเทพฯ: สำนักพิมพ์แห่งจุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย.

[11] กฤษณ ศิวเลิศกมล (2545). กล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราดและอุปกรณ์วิเคราะห์ ธาตุรังสีเอกซ์, ในเครื่องมือวิจัยทางวัสดุ: ทฤษฎีและการทำงานเบื้องต้น. (หน้า 289-305). กรุงเทพฯ: สำนักพิมพ์แห่งจุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย.

[12] C. Ruttanapun, W. Kosalwat, C. Rudradawong, P. Jindajitawat, P. Buranasiri, D. Naenkieng, N. Boonyopakorn, A. Harnwunggmoung, W. Thowladda, W. Neeyakorn, C. Thanachayanont, A. Charoenphakdee, A. Wichainchal, Reinvestigation thermoelectric properties of CuAlO₂, J. Energy Procedia 56 (2014) 65-71.

[13] C.K. Ghosh, S.R. Popuri, T.U. Mahesh, K.K. Chattopadhyay, Preparation of nanocrystalline CuAlO₂ through sol-gel route, J. Sol-Gel Sci Technol, 52 (2009) 75-81.

[14] T. Suriwong, T. Thongtem, S. Thongtem, Thermoelectric and optical properties of CuAlO₂ synthesized by direct microwave heating, J. Curr Appl Phys 14 (2014) 1257-1262.

