

สำนักหอสมุด

สัญญาเลขที่ R2561B080



สำนักหอสมุด

รายงานวิจัยฉบับสมบูรณ์

โครงการ การประดิษฐ์และศึกษาสมบัติของเซรามิกแลนทานัมแมงกานีสออกไซด์ ที่เตรียมด้วยวิธีผสมผสาน

คณะผู้วิจัย สังกัด

1. ผศ.ดร.ศรารุณี เตือนถ้ำ ภาควิชาฟิสิกส์ คณะวิทยาศาสตร์ มหาวิทยาลัยนเรศวร
2. นางสาวนันทิชา ศรีวิชัย ภาควิชาฟิสิกส์ คณะวิทยาศาสตร์ มหาวิทยาลัยนเรศวร
3. นางสาวพิรุณรัตน์ กุลสุวรรณ ภาควิชาฟิสิกส์ คณะวิทยาศาสตร์ มหาวิทยาลัยนเรศวร
4. นางสาวสุจิตรา เพ็งภักดี ภาควิชาฟิสิกส์ คณะวิทยาศาสตร์ มหาวิทยาลัยนเรศวร
5. นางสาวจิรารัตน์ จุ่นฮวย ภาควิชาฟิสิกส์ คณะวิทยาศาสตร์ มหาวิทยาลัยนเรศวร

สำนักหอสมุด มหาวิทยาลัยนเรศวร
วันที่รับเข้า 30/7/6 2564
เลขประจำตัว 1040829
เลขเรียกหนังสือ ๑ ๑๐
181

.16

๑11๔8

2564

สนับสนุนโดยงบประมาณแผ่นดินมหาวิทยาลัยนเรศวร ปีงบประมาณ 2559

ชื่อเรื่อง	การประดิษฐ์และศึกษาสมบัติของเซรามิกแลนทานัมแมงกานีสออกไซด์ ที่เตรียมด้วยวิธีผสมผสาน
นักวิจัย	ผู้ช่วยศาสตราจารย์ ดร.ศรารุณี เกื่อนกล้า
ผู้ช่วยนักวิจัย	นางสาวนันทิชา ศรีวิชัย นางสาวพิรุณรัตน์ กุลสุวรรณ นางสาวสุจิตรา เพ็งภักดี นางสาวจิรารัตน์ จุ่นฮวย
คำสำคัญ	แลนทานัมแมงกานีสออกไซด์ วิธีโซล-เจล เพอรอฟสไกต์ ไกลซีน

บทคัดย่อ

ในงานวิจัยนี้ได้สังเคราะห์ผงผลึก LaMnO_3 ด้วยกระบวนการปฏิกิริยาเผาไหม้โซล-เจลโดยใช้สารเชื้อเพลิงไกลซีน หลังจากเผาแคลไซน์ที่อุณหภูมิ 600 700 800 และ 900 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 2 ชั่วโมง เมื่อวิเคราะห์ด้วยเทคนิคการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ (XRD) พบว่าผงผลึกที่ได้มีความบริสุทธิ์ มีโครงสร้างเป็นเพอรอฟสไกต์แบบรอมโบฮีดรัล (rhombohedral) ซึ่งสอดคล้องกับฐานข้อมูล JCPDS หมายเลข 50-0298 และเมื่อตรวจสอบด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด พบว่าอนุภาคมีลักษณะค่อนข้างกลม เกาะกลุ่มกันอย่างหนาแน่น มีขนาดอนุภาคเฉลี่ยประมาณ 86.17 และ 95.06 นาโนเมตร เมื่อเติมเชื้อเพลิงไกลซีนในอัตราส่วน 1:0.1 และ 1:0.3 โดยโมลตามลำดับ ที่อุณหภูมิ 900 องศาเซลเซียส นอกจากนี้ยังพบว่าผงผลึกมีค่าร้อยละความบริสุทธิ์เพอรอฟสไกต์เพิ่มขึ้น และอนุภาคมีขนาดใหญ่ขึ้น เมื่ออุณหภูมิแคลไซน์และอัตราส่วนสารเชื้อเพลิงไกลซีนเพิ่มขึ้น

Title Synthesis of LaMnO_3 prepare by Hybrid Method

Researcher Assistant Professor Sarawut Thountom, Ph.D.

Assistant Research Nunticha Srivichai

Pirunrat Kulsuwan

Sujitra Pengphakdee

Jirarat Junhuay

Keywords Lanthanum manganese oxide, sol-gel, Perovskite, Glycine



Abstract

In this research, the crystalline of lanthanum manganese oxide (LaMnO_3) powders were prepared via sol-gel combustion by using glycine fuels. The powders were calcined at 600, 700, 800 and 900°C for 2 hours. The crystal structure of the sample were investigated by X-ray Diffraction (XRD). It was found that, the pure perovskite phase with rhombohedral structure (JCPDS no. 50-0298). Furthermore, scanning electron microscope (SEM) was used to study the microstructures of the samples showing that the particles rather spherical in shape and agglomerated. The average particle size, 86.17 and 95.06 nm at the condition of the mole ratio 1:0.1 and 0.3 at 900°C calcination temperature, respectively. Besides that, the pure perovskite and the average particle size were increase when increasing calcination temperature and ratio of glycine.

สารบัญ

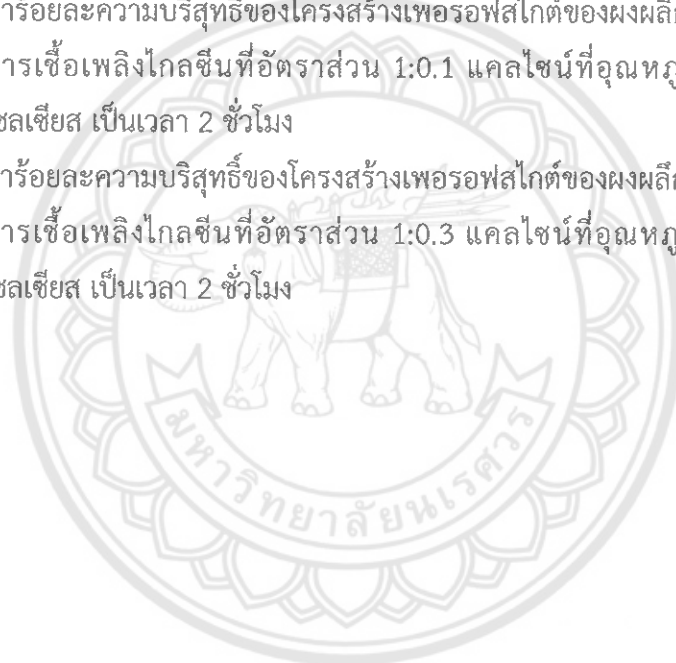
	หน้า
บทคัดย่อ ภาษาไทย	ก
บทคัดย่อ (ภาษาอังกฤษ)	ข
สารบัญ	ง
สารบัญตาราง	ฉ
สารบัญภาพ	ช
บทที่ 1 บทนำ	1
1.1 ความเป็นมาและความสำคัญของปัญหา	1
1.2 วัตถุประสงค์วิจัย	2
1.3 ขอบเขตของการวิจัย	2
1.4 สมมติฐานงานวิจัย	2
1.5 ประโยชน์ที่คาดว่าจะได้รับ	3
บทที่ 2 ทฤษฎีและงานวิจัยที่เกี่ยวข้อง	4
2.1 โครงสร้างผลึกแลนทานัมแมงกานีสออกไซด์	4
2.2 การเตรียมเซรามิกด้วยวิธีการการโซลเจล (sol-gel)	5
2.3 วิธีการสังเคราะห์แบบเผาไหม้ (combustion Synthesis)	7
2.4 เครื่องวิเคราะห์การเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ (XRD)	9
2.5 กล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด (SEM)	13
2.6 โครงสร้างเพอโรฟสไกต์ (Perovskite structure)	15
2.7 เซลล์เชื้อเพลิงของแข็งออกไซด์ (solid oxide fuel cell, SOFC)	16
2.8 ตัวเร่งปฏิกิริยา (catalyst)	17

สารบัญ (ต่อ)

	หน้า
2.9 การบดย่อยแบบลูกบอล	20
2.10 กระบวนการให้ความร้อนกับสารเซรามิก	20
2.11 งานวิจัยที่เกี่ยวข้อง	22
บทที่ 3 วิธีดำเนินงานวิจัย	30
3.1 สารเคมีที่ใช้ในการทดลอง	30
3.2 อุปกรณ์ที่ใช้ในการเตรียมสาร	30
3.3 อุปกรณ์ในการวิเคราะห์ตัวอย่าง	31
3.4 วิธีดำเนินการวิจัย	31
บทที่ 4 ผลการทดลอง	34
4.1 ผลการวิเคราะห์ผงผลึก LaMnO_3 ด้วยด้วยกระบวนการปฏิบัติการเผาไหม้ โซล-เจล ด้วยเครื่องวิเคราะห์การเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ และผลการวิเคราะห์ ด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด	34
4.2 ผลการวิเคราะห์ผงผลึก LaMnO_3 ด้วยด้วยกระบวนการปฏิบัติการเผาไหม้ โซล-เจล โดยใช้สารเชื้อเพลิงไกลซีนที่อัตราส่วน 1:0.1 ด้วยเครื่องวิเคราะห์การ เลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ และผลการวิเคราะห์ด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอน แบบส่องกราด	38
4.3 ผลการวิเคราะห์ผงผลึก LaMnO_3 ด้วยด้วยกระบวนการปฏิบัติการเผาไหม้ โซล-เจล โดยใช้สารเชื้อเพลิงไกลซีนที่อัตราส่วน 1:0.1 ด้วยเครื่องวิเคราะห์การ เลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ และผลการวิเคราะห์ด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอน แบบส่องกราด	43
บทที่ 5 สรุปผลการทดลอง	48
5.1 สรุปผลการวิเคราะห์ผงผลึกผงผลึก LaMnO_3 ด้วยกระบวนการปฏิบัติการเผาไหม้ โซล-เจลโดยใช้สารเชื้อเพลิงไกลซีน	48
บรรณานุกรม	49
ประวัติผู้วิจัย	51

สารบัญตาราง

ตารางที่		หน้า
2.1	แสดงค่าพารามิเตอร์และคุณสมบัติต่างๆของตัวอย่าง LMO-SG LMO-GC และ LMO-CP	25
2.2	แสดงอัตราส่วนระหว่างไกลซีนต่อไนเตรทที่เป็นเงื่อนไขในการสังเคราะห์	26
4.1	คำร้อยละความบริสุทธิ์ของโครงสร้างเพอโรฟสไกต์ของผงผลึก ที่อุณหภูมิแคลไซน์ 600-900 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 2 ชั่วโมง	36
4.2	คำร้อยละความบริสุทธิ์ของโครงสร้างเพอโรฟสไกต์ของผงผลึก LaMnO_3 ร่วมกับสารเชื้อเพลิงไกลซีนที่อัตราส่วน 1:0.1 แคลไซน์ที่อุณหภูมิ 600-900 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 2 ชั่วโมง	40
4.3	คำร้อยละความบริสุทธิ์ของโครงสร้างเพอโรฟสไกต์ของผงผลึก LaMnO_3 ร่วมกับสารเชื้อเพลิงไกลซีนที่อัตราส่วน 1:0.3 แคลไซน์ที่อุณหภูมิ 600-900 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 2 ชั่วโมง	45



สารบัญรูป

รูปที่		หน้า
2.1	โครงสร้างเพอรอฟสไกต์ของแลนทานัมแมงกานีสออกไซด์	4
2.2	แสดงแผนผังการนำกระบวนการโซล-เจลไปใช้ประโยชน์ในด้านต่างๆ	5
2.3	ความสัมพันธ์ระหว่างอุณหภูมิกับเวลาในการเกิดปฏิกิริยาการเผาไหม้	8
2.4	หลักการการทำงานของเครื่องวิเคราะห์การเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ (X-Ray Diffractometer)	9
2.5	แบบจำลองสำหรับการพิสูจน์กฎของแบรกก์	11
2.6	หลักการทํางานกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด (SEM)	13
2.7	โครงสร้างผลึกของ perovskite	15
2.8	การแจกแจงพลังงานของอนุภาคเมื่อไม่มีตัวเร่งปฏิกิริยา	17
2.9	การแจกแจงพลังงานของอนุภาคเมื่อมีตัวเร่งปฏิกิริยา	18
2.10	กราฟแสดงการเปรียบเทียบพลังงานก่อกัมมันต์ของปฏิกิริยา	19
2.11	แสดงความแตกต่างระหว่างการเผาเคลือบและซินเตอร์	21
2.12	รูปแบบการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ของ LaMnO_3 ที่อุณหภูมิ 800 องศาเซลเซียส	22
2.13	ภาพถ่ายจากกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราดของอนุภาค LaMnO_3 ที่อุณหภูมิ 800 องศาเซลเซียส	22
2.14	รูปแบบการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ของผง LaMnO_3 ด้วยอัตราส่วนของ CA/MN ที่แตกต่างกัน	23
2.15	ภาพถ่ายจากกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราดของการสังเคราะห์ผง LaMnO_3 ด้วยอัตราส่วนระหว่าง CA/MN เท่ากับ 0.5 - 1.5	24
2.16	รูปแบบการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ของตัวอย่าง LMO-SG LMO-GC และ LMO-CP และรูปแบบอนุพันธ์รังสีเอกซ์ของตัวอย่าง LMO-CP ณ ตำแหน่ง 2θ ในช่วง $20-35^\circ$.	25

สารบัญรูป(ต่อ)

รูปที่	หน้า
2.17 รูปแบบการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ของ LMO:LaMnO ₃ (JCPDS 50-0298) และ La ₂ O ₂ CO ₃ : (JCPDS 84-1963)	27
2.18 ภาพโครงสร้างจุลภาคจากกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราดของ ตัวอย่าง LMO	27
2.19 รูปแบบการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์จากเทคนิคการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ ของอนุภาคนาโน LaMnO ₃ แคลไซน์ที่อุณหภูมิ 600-900 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 3 ชั่วโมง	28
2.20 ภาพถ่ายจากกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราดของอนุภาค LaMnO ₃ แคลไซน์ที่ 600-900 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 3 ชั่วโมง	29
3.1 แสดงแผนผังการเตรียมผงผลึก LaMnO ₃ ด้วยด้วยกระบวนการปฏิกิริยาการเผาไหม้โซล-เจลโดยใช้สารเชื้อเพลิงไกลซีน	33
4.1 ผลการวิเคราะห์โครงสร้างผลึกโดยเทคนิคการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ (XRD) ของผงผลึก LaMnO ₃ แคลไซน์ที่อุณหภูมิ 600-900 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 2 ชั่วโมง	35
4.2 ผลการวิเคราะห์โครงสร้างจุลภาคด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด (SEM) ของผงผลึก LaMnO ₃ แคลไซน์ที่อุณหภูมิ 600-900 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 2 ชั่วโมง	37
4.3 ผลการวิเคราะห์โครงสร้างผลึกโดยเทคนิคการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ (XRD) ของผงผลึก LaMnO ₃ ร่วมกับสารเชื้อเพลิงไกลซีนที่อัตราส่วน 1:0.1 แคลไซน์ที่อุณหภูมิ 600-900 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 2 ชั่วโมง	39
4.4 ผลการวิเคราะห์โครงสร้างจุลภาคด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด (SEM) ของผงผลึก LaMnO ₃ ร่วมกับสารเชื้อเพลิงไกลซีนที่อัตราส่วน 1:0.1 แคลไซน์ที่อุณหภูมิ 600-900 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 2 ชั่วโมง	41
4.5 แผนภาพแสดงการกระจายตัวของขนาดอนุภาคผงผลึก LaMnO ₃ โดยใช้สารเชื้อเพลิงไกลซีน เผาแคลไซน์ที่อุณหภูมิ 900 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 2 ชั่วโมง ในอัตราส่วน 1:0.1	42

สารบัญรูป(ต่อ)

รูปที่		หน้า
4.6	ผลการวิเคราะห์โครงสร้างผลึกโดยเทคนิคการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ (XRD) ของผงผลึก LaMnO_3 ร่วมกับสารเชื่อมเพลิงไกลซีนที่อัตราส่วน 1:0.3 แคลไซน์ที่อุณหภูมิ 600-900 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 2 ชั่วโมง	44
4.7	ผลการวิเคราะห์โครงสร้างจุลภาคด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด (SEM) ของผงผลึก LaMnO_3 ร่วมกับสารเชื่อมเพลิงไกลซีนที่อัตราส่วน 1:0.3 แคลไซน์ที่อุณหภูมิ 600-900 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 2 ชั่วโมง	46
4.8	แผนภาพแสดงการกระจายตัวของขนาดอนุภาคผงผลึก LaMnO_3 โดยใช้สารเชื่อมเพลิงไกลซีน เมาแคลไซน์ที่อุณหภูมิ 900 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 2 ชั่วโมง ในอัตราส่วน 1:0.3	47



บทที่ 1

บทนำ

1.1 ความเป็นมาและความสำคัญของปัญหา

ในปัจจุบันเซรามิก LaMnO_3 ที่มีโครงสร้างแบบเพอโรฟสไกต์ (perovskite : ABO_3) ได้รับความสนใจอย่างกว้างขวางในช่วงหลายปีที่ผ่านมา เนื่องจากมีคุณสมบัติและศักยภาพที่สามารถนำไปประยุกต์ใช้งานได้หลากหลาย ไม่ว่าจะเป็นตัวอิเล็กทรอนิกส์เชื้อเพลิงของสารประกอบออกไซด์แบบของแข็ง ชิ้นงานที่ได้มีความหนาแน่นสูง ทำให้ประสิทธิภาพในการใช้งานเพิ่มสูงขึ้น นอกจากนี้ยังได้รับความสนใจเป็นอย่างมากในมุมมองของการใช้เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาไฮโดรคาร์บอน ในการประยุกต์ใช้งานดังกล่าวนี้ต้องการ LaMnO_3 ที่มีขนาดอนุภาคในระดับนาโนเมตร เพื่อให้มีพื้นที่ผิวจำเพาะสูง ก่อให้เกิดการเผาไหม้อย่างสมบูรณ์ ลดการปล่อยก๊าซที่เป็นมลภาวะ [1-3]

เนื่องด้วยคุณสมบัติดังกล่าว จึงนำไปสู่กระบวนการสังเคราะห์ผงผลึก LaMnO_3 ด้วยวิธีการที่แตกต่างกันออกไป ยกตัวอย่างเช่น วิธีปฏิกิริยาสถานะของแข็ง (solid state reaction) โซล-เจล (sol-gel) การตกตะกอนร่วม (co-precipitation) การเผาไหม้อย่างรวดเร็ว (combustion) เป็นต้น ซึ่งจากรายงานการสังเคราะห์อนุภาค LaMnO_3 โดยวิธีการต่างๆ พบว่าโครงสร้างและสมบัติที่ได้มีความแตกต่างกันเมื่อใช้วิธีการสังเคราะห์ที่ต่างกัน ซึ่งสมบัติเหล่านี้ขึ้นอยู่กับองค์ประกอบหลายอย่าง เช่น ขนาดอนุภาคโครงสร้างผลึก และวิธีการสังเคราะห์ ซึ่งรวมไปถึงสารตั้งต้น อุณหภูมิ เวลา และเงื่อนไขที่ใช้ในการเตรียม นอกจากนี้ยังมีอีกหนึ่งวิธีคือปฏิกิริยาเผาไหม้แบบโซล-เจล (sol-gel combustion) โดยสามารถเกิดปฏิกิริยาอย่างต่อเนื่องได้เองที่อุณหภูมิสูง โดยไม่อาศัยแหล่งพลังงานภายนอก ซึ่งอาศัยพื้นฐานของการเกิดปฏิกิริยารีดอกซ์ แล้วคายความร้อนสูงออกมา โดยมีอัตราการเพิ่มขึ้นของอุณหภูมิที่รวดเร็ว สารเชื้อเพลิงโดยทั่วไปเลือกใช้สารอินทรีย์ที่ประกอบด้วยไนโตรเจน ราคาถูก และสามารถนำมาใช้งานโดยไม่ต้องผ่านกระบวนการเตรียม เช่น ไกลซีน ทั้งนี้สารเชื้อเพลิงที่เติมลงไปจะทำหน้าที่สองส่วน ส่วนที่หนึ่งเป็นแหล่งให้คาร์บอนและไฮโดรเจน เพื่อใช้ในการเกิดปฏิกิริยาเผาไหม้แล้วให้แก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์และน้ำออกมาเป็นผลิตภัณฑ์ ส่วนที่สองสารเชื้อเพลิงทำหน้าที่ก่อให้เกิดสารประกอบเชิงซ้อนกับไอออนของโลหะ เพื่อก่อให้เกิดความเป็นเนื้อเดียวกันของสารละลายมากขึ้น ปฏิกิริยาที่เกิดในสารละลายทำให้สามารถควบคุมความเป็นเนื้อเดียวกันและควบคุมสัดส่วนองค์ประกอบของผลิตภัณฑ์ได้เป็นอย่างดี เป็นเทคนิคที่ค่อนข้างง่าย สะดวก รวดเร็ว อุปกรณ์หาได้ง่าย และผงผลึกมีความบริสุทธิ์สูง [4,5]

และด้วยเหตุนี้เองจึงเป็นความน่าสนใจอย่างยิ่งที่จะทำการศึกษาดังสาเหตุของพฤติกรรมเหล่านี้ ดังนั้นงานวิจัยนี้จึงได้สังเคราะห์ผงผลึก LaMnO_3 ด้วยกระบวนการปฏิกิริยาเผาไหม้โซล-เจล โดยการเติมเชื้อเพลิงไกลซีน เพื่อให้ได้ผงผลึกที่มีความบริสุทธิ์สูง ขนาดอนุภาคอยู่ในระดับนาโนเมตร

1.2 วัตถุประสงค์ของการวิจัย

1. เพื่อศึกษาการสังเคราะห์ผงผลึก LaMnO_3 ด้วยกระบวนการปฏิกิริยาเผาไหม้โซล-เจล โดยการวิธีการผสมผสานด้วยการเติมสารเชื้อเพลิงไกลซีน
2. เพื่อศึกษาผลการเติมสารเชื้อเพลิงไกลซีน ที่มีต่อสังเคราะห์ผงผลึก LaMnO_3 ด้วยกระบวนการปฏิกิริยาเผาไหม้โซล-เจลโดยวิธีการผสมผสานด้วยการเติมสารเชื้อเพลิงไกลซีน
3. เพื่อศึกษาโครงสร้างเฟสและโครงสร้างจุลภาคของผงผลึก LaMnO_3 ด้วยกระบวนการปฏิกิริยาเผาไหม้โซล-เจล โดยการเติมเชื้อเพลิงไกลซีน

1.3 ขอบเขตการวิจัย

1. สังเคราะห์ผงผลึก LaMnO_3 อบที่อุณหภูมิ 400 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 12 ชั่วโมง และเตรียมร่วมกับสารเชื้อเพลิงไกลซีนในปริมาณ 0.1 และ 0.3 โมล จากนั้นเผาแคลไซน์ที่อุณหภูมิ 600 700 800 และ 900 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 2 ชั่วโมง
2. ศึกษาโครงสร้างเฟสและโครงสร้างจุลภาคของผงผลึก LaMnO_3 โดยเครื่องวิเคราะห์การเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ (XRD) และกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด (SEM)

1.4 สมมติฐานของการวิจัย

การสังเคราะห์ผงผลึก LaMnO_3 ด้วยกระบวนการปฏิกิริยาเผาไหม้โซล-เจล โดยใช้สารเชื้อเพลิงไกลซีน ช่วยลดอุณหภูมิการเผาแคลไซน์ สารที่ได้มีความบริสุทธิ์ อนุภาคมีขนาดอยู่ในระดับนาโนเมตร

1.5 ประโยชน์ที่คาดว่าจะได้รับ

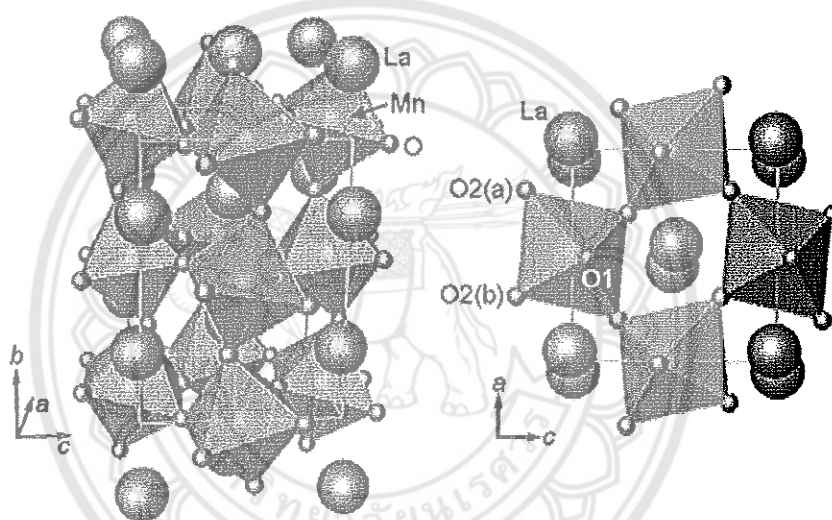
1. สามารถสังเคราะห์ผงผลึก LaMnO_3 ด้วยกระบวนการปฏิกิริยาเผาไหม้โซล-เจล โดยการเติมเชื้อเพลิงไกลซีนที่ช่วยลดอุณหภูมิในการเผาแคลไซน์
2. ทราบถึงโครงสร้างเฟสและโครงสร้างจุลภาคของผงผลึก LaMnO_3 เมื่อเติมสารเชื้อเพลิงไกลซีน

บทที่ 2

เอกสารและงานวิจัยที่เกี่ยวข้อง

2.1 โครงสร้างผลึกแลนทานัมแมงกานีสออกไซด์ [6,7,8]

แลนทานัมแมงกานีสออกไซด์เป็นสารประกอบออกไซด์ที่มีโครงสร้างแบบเพอโรฟสไกต์ (perovskite) ซึ่งโครงสร้างนี้มีสูตรโดยทั่วไปคือ ABO_3 ซึ่งจะเห็นว่าหน่วยเซลล์นี้มีองค์ประกอบของอะตอมที่แตกต่างกันสามชนิดโดย A และ B เป็นไอออนบวก ซึ่งมีขนาดไอออนใหญ่และเล็กตามลำดับ และ O เป็นไอออนลบซึ่งมักจะเป็นออกซิเจน



รูปที่ 2.1 โครงสร้างเพอโรฟสไกต์ของแลนทานัมแมงกานีสออกไซด์ [6]

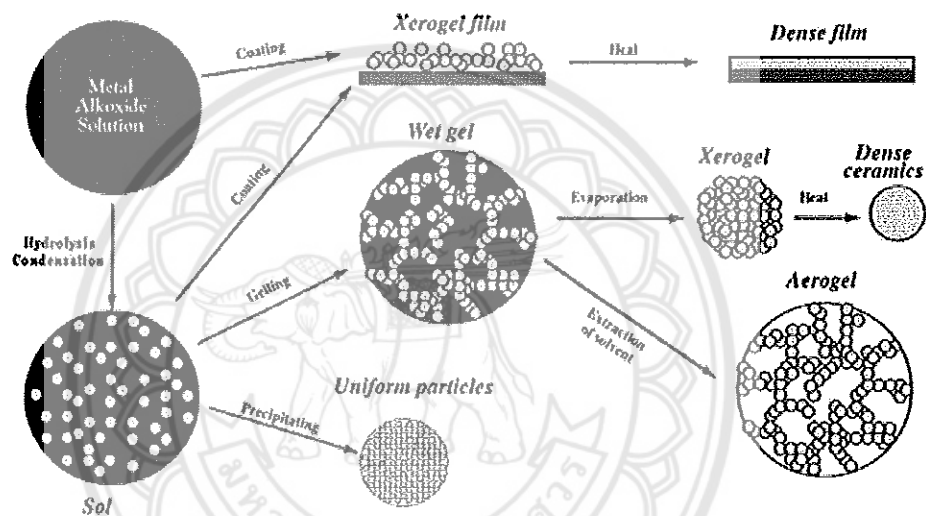
จากรูปที่ 2.1 จะเห็นว่า โครงสร้างเพอโรฟสไกต์มีพื้นฐานมาจากหน่วยเซลล์แบบ face-center cubic closed packing (FCC) โดยไอออนบวก A และไอออนลบ O จะจัดเรียงโครงสร้างแบบ FCC โดยไอออนบวก A จะอยู่ที่มุมของหน่วยเซลล์ เป็นอะตอมที่มีรัศมีอะตอมขนาดใหญ่และมีค่าความเป็นประจุไฟฟ้าต่ำ เช่น K^+ Na^+ Ca^{2+} Sr^{2+} Ba^{2+} และ Pb^+ นอกจากนี้จะมีไอออนบวก B แทรกอยู่ในช่องว่างกลางทรงแปดหน้า เป็นอะตอมที่มีรัศมีอะตอมสั้นและมีความเป็นประจุไฟฟ้าสูง เช่น Ta^{5+} Nb^{5+} Ti^{5+} Zr^{4+} และ Sn^{4+} และไอออนลบ X อยู่ที่หน้าของหน่วยเซลล์ ซึ่งส่วนใหญ่จะพบอะตอมของ O^{2-}

2.2 การเตรียมเซรามิกด้วยวิธีการการโซลเจล (sol-gel) [9]

กระบวนการเตรียมโซล-เจล (sol-gel) หมายถึง การสังเคราะห์โครงสร้างแอนินทรีย์ โดยกระบวนการทางปฏิกิริยาเคมีในสารละลาย ณ อุณหภูมิต่ำ ซึ่งคำว่าโซล-เจล มาจากการที่สารมีการ

เปลี่ยนสถานะจากของเหลวเป็นของแข็งโดยไม่จำเป็นต้องเกิดในระบบที่มีน้ำเป็นองค์ประกอบ สารตั้งต้นต้องเป็นสารอนินทรีย์ประเภทโมโนเมอร์ (monomer) หรือโอลิโกเมอร์ (oligomer) ที่สามารถเกิดปฏิกิริยาได้

เป็นกระบวนการเตรียมทางเคมีประเภทหนึ่งที่ได้รับคามนิยมอย่างสูง เนื่องจากเป็นเทคโนโลยีที่มีประสิทธิภาพสูงในการผลิตชิ้นงานที่มีคุณภาพ และนอกจากนี้ยังสามารถนำไปดัดแปลงประยุกต์ใช้งานในการผลิตวัสดุได้หลายรูปแบบ เช่น สารเร่งปฏิกิริยา (catalysis) ตัวดูดซับ (absorbent) แผ่นฟิล์มบาง (thin film) การฉาบผิว (coating) เป็นต้น โดยแสดงการนำไปประยุกต์ใช้งาน ดังรูปที่ 2.2



รูปที่ 2.2 แสดงแผนผังการนำกระบวนการโซล-เจลไปใช้ประโยชน์ในด้านต่างๆ [9]

ที่มา : <https://www.gelest.com/applications/sol-gel-applications/>

คำว่า “โซล-เจล” เป็นเทอมที่มีลักษณะเฉพาะตัว และเกี่ยวข้องกับเทคนิคต่างๆมากมายที่สามารถนำมาใช้เพื่อเตรียมสารที่มีความบริสุทธิ์สูง และมีความสม่ำเสมอเป็นเนื้อเดียวกันในระดับโมเลกุล การเตรียมผงด้วยเทคนิคโซล-เจล ต้องประกอบด้วยขั้นตอนดังนี้

1. การเตรียม “โซล” จากการผสมสารตั้งต้นที่มีขนาดอนุภาคเล็กกว่า 0.1 ไมโครเมตรชนิดต่างๆในปริมาณที่เหมาะสมลงในของเหลว แล้วทำให้อนุภาคเหล่านั้นมีการกระจายตัวไปทั่วของเหลวอย่างเสถียร

2. ทำการเปลี่ยนแปลงความเข้มข้นด้วยการระเหยของเหลวบางส่วนออกไป หรือปล่อยทิ้งไว้ เป็นเวลานานหรือมีการเติมสารนำไฟฟ้า (electrolyte) ที่เหมาะสมลงไปเพื่อเหนี่ยวนำให้เกิดการสร้างพันธะที่เชื่อมต่อกันเป็นโครงข่ายต่อเนื่องในสามมิติ คล้ายคลึงกับกระบวนการเกิดพอลิเมอร์ (polymer) ซึ่งจะทำให้ตัวโซลมีความหนืดมากขึ้นเรื่อยๆจนกลายเป็น “เจล”

3. ทำการระเหยของเหลวที่อยู่ในเจลออกไป (dehydration) ความแข็งแรงของเจลจะช่วยป้องกันไม่ให้อะตอมย้ายตำแหน่งหรือหลุดออกไปจากกันในระหว่างที่ทำให้เจลแห้ง จึงช่วยรักษาความสม่ำเสมอและเป็นเนื้อเดียวกันในระดับโมเลกุลให้คงอยู่ นอกจากนี้การกำจัดของเหลวออกไปจากตัวเจลในสภาวะวิกฤตยิ่งยวด (supercritical) หรือสภาวะวิกฤตมิติเกิน (hypercritical) นั้นแทบจะทำให้ไม่มีการหดตัวเกิดขึ้นเลย เจลที่แห้งเลยจึงไม่มีการแน่นตัวเกิดขึ้น ทำให้มีความเปราะ จึงสามารถบดย่อยเจลที่แห้งแล้วให้กลายเป็นผงได้ง่าย

4. ทำการเผาเจลที่ปราศจากน้ำให้เปลี่ยนเป็นสารประกอบตามที่ต้องการต่อไป ผงที่เตรียมได้

จากวิธีการโซล-เจล จะมีอนุภาคขนาดเล็กมาก อยู่ในช่วงประมาณ 20-50 นาโนเมตร และมีพื้นผิวมาก การเผาผงผลึกทำให้เกิดการแน่นตัวจึงสามารถกระทำได้ด้วยการใช้อุณหภูมิที่ต่ำกว่าในกรณีของผงที่เตรียมจากวิธีปฏิกิริยาสถานะของแข็ง (solid state)

การเกิดโครงสร้างลักษณะต่างกันสามารถอธิบายได้ดังนี้

1. โครงข่ายอนุภาค (particle network)

เป็นโครงข่ายที่มีการแจกแจงความหนาแน่นสูงและไม่สม่ำเสมอตลอดแนว เกิดจากการเกาะกลุ่มกันเป็นก้อนของอนุภาค โดยมีลักษณะทางเคมีของพื้นที่ผิวอนุภาคเป็นตัวกำหนดสมบัติการแขวนลอย และลักษณะโครงสร้างของการเกาะกลุ่มกันของอนุภาคด้วยเช่นกัน เนื่องจากจะส่งผลโดยตรงต่อการเกาะกลุ่มกันของอนุภาค และขนาดของแต่ละอนุภาคที่จะเกิดขึ้น

2. โครงข่ายกลุ่มก้อน (aggregate network)

เป็นโครงข่ายที่มีการแจกแจงความหนาแน่นต่ำ และมีความไม่สม่ำเสมอตลอดแนวเกิดขึ้นจากการรวมกันของกระจุกอนุภาคเป็นหย่อมๆ เป็นกรณีที่เกิดขึ้นในการเตรียมสารละลายภายใต้สภาวะที่มีของแข็งตกตะกอนออกมาเป็นอนุภาคที่มีขนาดเล็กมากๆ ทำให้อนุภาคเกิดการจับตัวกันเป็นกลุ่มก้อนขึ้นในระหว่างที่มีการตกตะกอนและจะได้โครงข่ายที่มีความแข็งแรงเกิดขึ้น

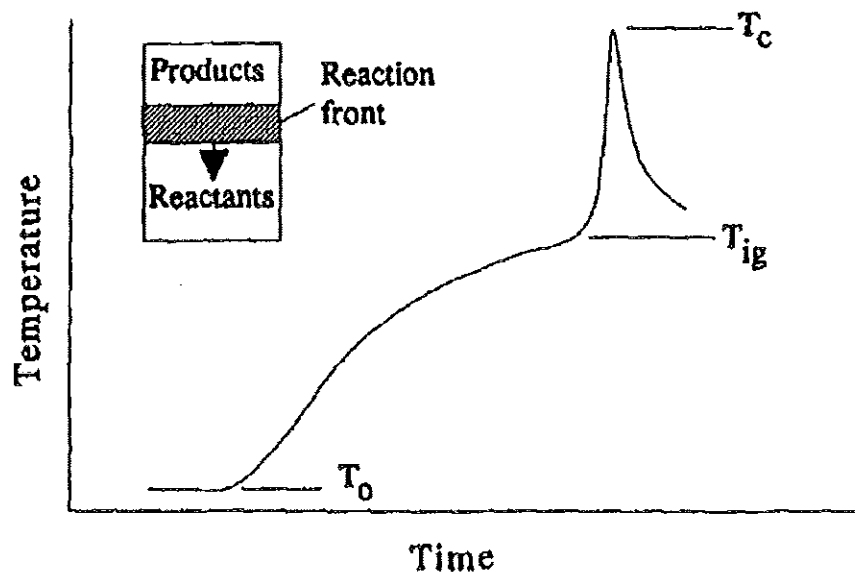
3. โครงข่ายพอลิเมอร์ (polymer network)

เป็นโครงข่ายที่มีการแจกแจงความหนาแน่นต่ำ และมีความสม่ำเสมอตลอดแนว เกิดขึ้นจากการต่อเชื่อมข้ามสาย (crosslinking polymer) ของพวกพอลิเมอร์ ที่มีไอออนของโลหะที่ต้องการปนอยู่ในบางกรณีจะมีการใช้พวกพอลิเมอร์อินทรีย์ที่ประกอบด้วยชุดของพันธะโลหะกับออกซิเจนเป็นแกนกลาง

2.3 วิธีการสังเคราะห์แบบเผาไหม้ (combustion Synthesis) [10]

วิธีการสังเคราะห์แบบเผาไหม้ (combustion synthesis) ถูกพัฒนาขึ้นและใช้ในการสังเคราะห์และเตรียมเซรามิกส์ขั้นสูง ตัวเร่ง วัสดุประกอบ อัลลอย สารประกอบเชิงโลหะและวัสดุนาโนมาแล้วกว่า 500 ชนิด ซึ่งวิธีนี้เป็นที่รู้จักกันในชื่อของระบบที่สามารถเกิดปฏิกิริยาอย่างต่อเนื่องตัวเองที่อุณหภูมิสูง (self-propagating high-temperature synthesis; SHS) โดยไม่อาศัยแหล่งพลังงานภายนอก ซึ่งวิธีการสังเคราะห์แบบเผาไหม้นี้อาศัยพื้นฐานของการเกิดปฏิกิริยารีดอกซ์ (redox reaction) หรือปฏิกิริยาออกซิเดชัน-รีดักชัน (oxidation-reduction reaction) ของสารตั้งต้น ที่เป็นปฏิกิริยาการคายความร้อนสูง (high exothermic reaction) และมีอัตราการเพิ่มขึ้นของอุณหภูมิที่รวดเร็ว เวลาที่ใช้ในการเกิดปฏิกิริยาสั้นมาก (ในหน่วยของวินาทีหรือนาที)

หลักการพื้นฐานของวิธีการสังเคราะห์แบบเผาไหม้ คือการให้ความร้อนแก่สารตั้งต้นที่อาจเป็นสารประกอบหรือของผสมระหว่างตัวออกซิไดส์กับสารเชื้อเพลิง จากการศึกษาสารตั้งต้นมีความสามารถในการเกิดปฏิกิริยารีดอกซ์ที่มีการคายความร้อน พลังงานที่ระบบคายออกมาจะถูกนำไปใช้ในการดำเนินไปของปฏิกิริยา และเนื่องจากในปฏิกิริยาเกิดผลิตภัณฑ์ที่มีสถานะแก๊สในปริมาณมาก ทั้งนี้จึงเป็นการป้องกันการจับตัวกันของอนุภาคไว้ ทำให้ได้ผลิตภัณฑ์เป็นผงละเอียดที่มีขนาดเล็ก โดยเริ่มให้ความร้อนแก่สารตั้งต้น ณ อุณหภูมิเริ่มต้น (initial temperature; T_0) อุณหภูมิของสารตั้งต้นจะเพิ่มขึ้น จนกระทั่งถึงอุณหภูมิที่เกิดการจุดระเบิด (ignition temperature; T_{ig}) จึงเกิดปฏิกิริยารีดอกซ์ที่มีการคายความร้อนอย่างรุนแรง อุณหภูมิของระบบมีการเพิ่มสูงขึ้นและลดลงอย่างรวดเร็ว ณ อุณหภูมิการเผาไหม้ (combustion temperature; T_c) เป็นจุดที่อุณหภูมิสูงที่สุด ดังแสดงในรูปที่ 2.3 ทำให้สามารถกำจัดสารประกอบอินทรีย์หรือสารปนเปื้อนอื่นที่มีจุดเดือดต่ำออกไปได้ (ในสถานะแก๊ส) ดังนั้นผลผลิตที่ได้จากกระบวนการสังเคราะห์แบบเผาไหม้จึงมีความบริสุทธิ์สูงและอนุภาคมีขนาดเล็ก



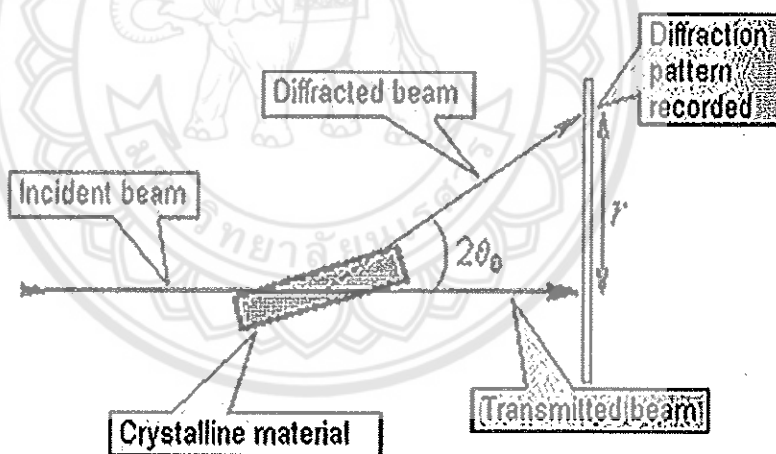
รูปที่ 2.3 ความสัมพันธ์ระหว่างอุณหภูมิกับเวลาในการเกิดปฏิกิริยาการเผาไหม้ [10]



2.4 เครื่องวิเคราะห์การเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ (X-rays diffractometer ; XRD) [11]

หลักการการทำงานของเครื่องมือวิเคราะห์การเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์แสดงดังรูปที่ 2.4 เป็นเครื่องมือวิเคราะห์วัสดุพื้นฐานแบบไม่ทำลาย (non-destructive analysis) เพื่อศึกษาเกี่ยวกับโครงสร้างผลึก การจัดเรียงตัวของอะตอมในโมเลกุลของสารประกอบต่างๆ ทั้งในเชิงคุณภาพและปริมาณ โดยอาศัยหลักการเลี้ยวเบนและการกระเจิงของรังสีเอกซ์ และความรู้เกี่ยวกับวิชาโครงสร้างผลึกรังสีเอกซ์ เป็นคลื่นแม่เหล็กไฟฟ้าซึ่งมีอำนาจการทะลุทะลวงสูง มีความยาวคลื่นสั้นอยู่ในช่วงระหว่าง 0.1–100 อังสตรอม การเกิดอันตรกิริยาของรังสีเอกซ์กับสารนั้นก่อให้เกิดปรากฏการณ์ต่างๆ โดยปรากฏการณ์ดังกล่าวล้วนเป็นลักษณะเฉพาะของสารแต่ละชนิด ซึ่งหลักการดังกล่าวเหล่านี้ เราจึงสามารถนำมาใช้วิเคราะห์สารได้ดังนี้

- ใช้วิเคราะห์องค์ประกอบของธาตุต่างๆ ในสารทั้งในเชิงปริมาณและคุณภาพ
- ใช้ศึกษาหาโครงสร้างอิเล็กทรอนิกส์ ซึ่งสามารถให้ข้อมูลเกี่ยวกับการเกิดพันธะเคมี
- ใช้ศึกษาเกี่ยวกับโครงสร้างผลึก หรือโมเลกุลของสารด้วยการใช้เทคนิคการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์



รูปที่ 2.4 หลักการทำงานของเครื่องวิเคราะห์การเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ (X-Ray Diffractometer) [11]

รังสีเอกซ์มีทั้งที่เกิดเองตามธรรมชาติจากการสลายตัวของนิวเคลียสธาตุกัมมันตรังสีและที่มนุษย์ผลิตขึ้นจากกลไกทางอิเล็กทรอนิกส์ กล่าวคือ เมื่ออะตอมได้รับการกระตุ้นด้วยอิเล็กตรอนที่มีพลังงานสูงวิ่งชนอะตอม ทำให้เกิดอันตรกิริยาระดับพลังงานของอิเล็กตรอนชั้นวงโคจรต่างๆ ของอะตอมมีค่าสูงขึ้นเกิดภาวะเข้าสู่ปกติ โดยมวลของอะตอมไม่เปลี่ยนแปลงปรากฏการณ์ดังกล่าวเป็นกระบวนการปลดปล่อยพลังงานส่วนเกินในรูปคลื่นแม่เหล็กไฟฟ้าหรือโฟตอนออกมาในลักษณะพัลส์ (pulse) จากอะตอมทุกครั้งที่ได้รับการกระตุ้น คลื่นแม่เหล็กไฟฟ้าที่ปลดปล่อยออกมานี้เรียกว่า “รังสี

รูปที่ 2.5 แบบจำลองสำหรับการพิสูจน์กฎของแบรกก์ [11]

ถ้าอะตอมในผลึกมีการจัดเรียงตัวอย่างไม่เป็นระเบียบและมีระยะห่างระหว่างอะตอมเท่าๆ กัน ลำรังสีเอกซ์ที่ผ่านเข้าไปในแต่ละชั้นของอะตอมจะเกิดการเลี้ยวเบนเป็นลำขนานกัน สิ่งสำคัญในการเกิด

การเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ขึ้นอยู่กับภาวะ 2 ประการ คือ

1. รังสีที่ตกกระทบ รังสีเลี้ยวเบน และเส้นตั้งฉากกับผิวหน้าจะต้องอยู่ในระนาบเดียวกัน
2. ระยะห่างระหว่างชั้นของอะตอมควรมีค่าใกล้เคียงกับความยาวคลื่นของรังสีเอกซ์

เมื่อปี ค.ศ. 1912 แบรกก์ได้ยึกลำรังสีเอกซ์แคบๆ กระทบผิวหน้าผลึกเป็นมุมเพื่อให้เกิด

การ

เลี้ยวเบนและการกระเจิงเมื่อเกิดอันตรกิริยากับอะตอม O, P และ R ถ้า

$$SQ + QT = n\lambda \quad (2.1)$$

เมื่อ n คือ จำนวนเต็ม รังสีที่กระเจิงจะอยู่ในเฟสที่ OCD ผลึกก็จะทำหน้าที่สะท้อนรังสีเอกซ์ จะเห็นว่า

$$SQ = QT = d \sin \theta \quad (2.2)$$

เมื่อ d คือ ระยะห่างระหว่างชั้นของผลึก เขียนสมการใหม่ได้ว่า

$$n\lambda = 2d \sin \theta \quad (2.3)$$

เรียกสมการนี้ว่า สมการของแบรกก์ (Bragg's equation) ซึ่งมีประโยชน์มาก สำหรับการศึกษามีโครงสร้างเป็นระเบียบ เช่น สารที่มีโครงสร้างเป็นผลึกเดี่ยว (single crystal) และผลึกเชิงซ้อน (polycrystalline) เพราะในสารแต่ละชนิดจะมีรูปแบบการเรียงตัวของอะตอมเป็นลักษณะเฉพาะเมื่อเราทราบถึงค่ามุมที่เกิดการเลี้ยวเบนไปของรังสีเอกซ์เมื่อชนกับอะตอมของสาร เรา จะทราบถึงระยะห่างระหว่างแต่ละอะตอมของสารนั้นๆ จึงเป็นประโยชน์อย่างมากในการวิเคราะห์หา ชนิดของสาร (qualitative analysis) รวมไปถึงสมบัติทางกายภาพของสารนั้นๆ อีกด้วย

การคำนวณหาค่าคงที่แลตทิซ c, a และค่าอัตราส่วน $\frac{c}{a}$ สามารถกระทำได้โดยอาศัยข้อมูลจาก เครื่องเอกซเรย์ดิฟแฟรกชัน และจากสมการที่ (2.4)

$$\frac{1}{d_{hkl}^2} = \frac{h^2}{a^2} + \frac{k^2}{b^2} + \frac{l^2}{c^2} \quad (2.4)$$

ในระบบเตตระโกนอลนั้น ค่าแลตทิซ a มีค่าเท่ากับแลตทิซ b แต่ไม่เท่ากับแลตทิซ c ($a = b \neq c$) ดังนั้น จากสมการข้างต้น เขียนใหม่ได้เป็น

$$\frac{1}{d_{hkl}^2} = \frac{h^2 + k^2}{a^2} + \frac{l^2}{c^2} \quad (2.5)$$

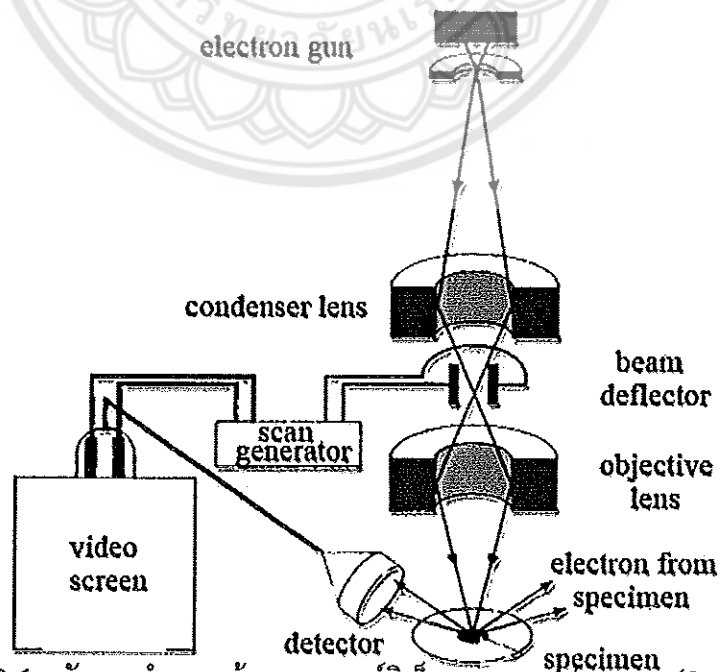
หรือ

$$\frac{1}{d_{hkl}^2} = (h^2 + k^2) + \frac{l^2}{(c/a)^2} \quad (2.6)$$

สำหรับเลดไททาเนตสามารถคำนวณหาค่าอัตราส่วน $\frac{c}{a}$ ได้โดยนำค่า d-spacing d_{002} และ d_{200} มาคำนวณตามสมการ (2.7)

$$c/a = \frac{d_{002}}{d_{200}} \quad (2.7)$$

2.5 กล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด (scanning electron microscope; SEM) [12]



รูปที่ 2.6 หลักการทำงานกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด (SEM) [12]

เนื่องจากกล้องจุลทรรศน์เลนส์ประกอบทั้งแบบใช้แสงธรรมดาและใช้รังสีแบบอื่นๆ มีข้อจำกัดในการขยายภาพ เพราะกำลังขยายและกำลังแยกนอกจากจะขึ้นกับลักษณะของเลนส์แล้วยังขึ้นอยู่กับความยาวคลื่นของแสงที่ใช้อีกด้วย กล้องจุลทรรศน์เลนส์ประกอบสามารถมีกำลังแยกขณะส่องดูวัตถุขนาดเล็กสุดได้เพียง 0.2 ไมโครเมตรเท่านั้น ส่วนกำลังขยายรวมก็ไม่เกิน 2,000 เท่า จึงยังมองไม่เห็นวัตถุภายในเซลล์ที่มีขนาดเล็กเป็นจุด ไม่สามารถแยกรายละเอียดได้ว่าส่วนนั้นเป็นอะไร ต่อมาจึงได้มีการนำเอาอิเล็กตรอนซึ่งมีช่วงคลื่นสั้นกว่าคลื่นของแสงมาก เข้ามาใช้ในกล้องจุลทรรศน์แทนคลื่นแสง และใช้เลนส์แม่เหล็กแทนเลนส์กระจก เรียกกล้องดังกล่าวว่า กล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนดังแสดงในรูปที่ 2.6 ดังนั้นกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราดเป็นกล้องที่ใช้ศึกษาโครงสร้างหรือองค์ประกอบพื้นผิวของเซลล์เนื้อเยื่อและวัตถุได้ โดยทำให้องค์ประกอบต่างๆ ของเซลล์หรือวัตถุให้ความเข้มของเงาแตกต่างกัน

หลักการเกิดภาพของกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราดอิเล็กตรอนปฐมภูมิ (primary electron) จากแหล่งกำเนิดอิเล็กตรอน (electron gun) จะถูกเร่งด้วยศักย์ไฟฟ้าสูง (1,000 ถึง 3,000 อิเล็กตรอนโวลต์ หรือมากกว่า) ที่สามารถปรับค่าได้ จากนั้นจึงถูกดึงดูดลงสู่เบี่ยงล่างโดยแผ่นแอโนด (Anode plate) ภายใต้ภาวะความดันสุญญากาศ 10^{-5} - 10^{-7} ทอร์ และมีชุดคอนเดนเซอร์เลนส์ที่จะปรับลำอิเล็กตรอน (Electron beam) ให้มีขนาดเล็กลงเพื่อเป็นการเพิ่มความเข้มแสงของลำอิเล็กตรอน จากนั้นลำอิเล็กตรอนจะวิ่งลงสู่เบี่ยงล่างผ่านเลนส์วัตถุ ซึ่งทำหน้าที่ในการปรับ 10 ลำอิเล็กตรอนปฐมภูมิให้มีจุดโฟกัสบนผิวตัวอย่างพอดี และลำอิเล็กตรอนที่ตกกระทบผิววัตถุหรือตัวอย่างจะมีขนาดในอยู่ระหว่าง 5-200 นาโนเมตร โดยมีชุดขดลวดควบคุมการส่องกราด (scan coil) ของลำอิเล็กตรอนทำหน้าที่ในการควบคุมทิศทางการเคลื่อนที่ของลำอิเล็กตรอนบนผิวตัวอย่าง ซึ่งผู้ใช้สามารถกำหนดได้โดยผ่านทางชุดควบคุม (control unit) ขณะที่ลำอิเล็กตรอนกระทบผิวตัวอย่างจะเกิดอันตรกิริยา (interaction) ระหว่างอิเล็กตรอนปฐมภูมิกับอะตอมธาตุในวัตถุหรือตัวอย่างและเกิดการถ่ายโอนพลังงานที่ขึ้นความลึกจากพื้นผิวที่ระดับต่างๆ ทำให้เกิดการปลดปล่อยสัญญาณอิเล็กตรอน (electron signal) ชนิดต่าง ๆ ออกมาซึ่งใช้ประโยชน์ในการศึกษาลักษณะผิวของตัวอย่างและวิเคราะห์ธาตุที่มีในตัวอย่างได้ตามลักษณะสัญญาณภาพที่ได้จากสัญญาณอิเล็กตรอนชนิดต่างๆ ที่เกิดขึ้น คือ

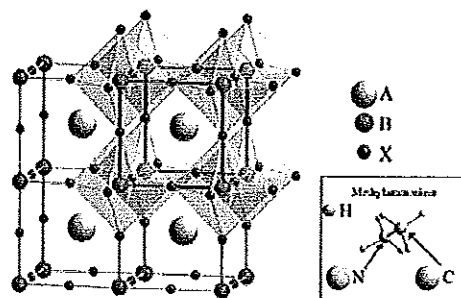
(1) สัญญาณภาพจากอิเล็กตรอนทุติยภูมิ (secondary electron image, SEI) หรือเป็นอิเล็กตรอนพลังงานต่ำ 3-5 อิเล็กตรอนโวลต์ เกิดที่พื้นผิวระดับไมลิก (ไม่เกิน 10 นาโนเมตร) โดยเกิดกับธาตุที่มีแรงยึดเหนี่ยวอิเล็กตรอนที่ผิวต่ำ

(2) สัญญาณภาพจากอิเล็กตรอนกระเจิงกลับ (backscattered electron image, BEI) หรือเป็นกลุ่มอิเล็กตรอนที่สูญเสียพลังงานให้กับอะตอมในชิ้นงานเพียงบางส่วนและกระเจิงกลับออกมา ซึ่งมีพลังงานสูงกว่าอิเล็กตรอนทุติยภูมิ เกิดที่พื้นผิวระดับลึกกว่า 10 นาโนเมตร โดยเกิดได้ดีกับธาตุที่มีเลขอะตอมสูง

(3) สัญญาณภาพจากรังสีเอกซ์ (x-ray image, XRI) ชนิดที่เป็นรังสีเอกซ์เฉพาะตัวเป็นคลื่นแม่เหล็กไฟฟ้าที่เกิดจากอิเล็กตรอนในระดับชั้นโคจรต่างๆ (K, L, M,...) ถูกกระตุ้น (excited) หรือได้รับพลังงานมากพอจนหลุดออกจากวงโคจรออกมา ทำให้อะตอมต้องรักษาสมดุลของโครงสร้างรวมภายในอะตอม โดยการดึงอิเล็กตรอนจากชั้นวงโคจรถัดไปเข้ามาแทนที่และต้องลดพลังงานส่วนเกินออกมาในรูปคลื่นแม่เหล็กไฟฟ้าเพื่อให้ตัวเองมีพลังงานเท่ากับชั้นโคจรที่แทนที่ ซึ่งคลื่นแม่เหล็กไฟฟ้านี้มีความยาวคลื่นเฉพาะในแต่ละธาตุตามระดับพลังงานของตัวอย่างได้ทั้งเชิงปริมาณและคุณภาพ สัญญาณภาพจากรังสีเอกซ์เหล่านี้จะถูกเปลี่ยนมาเป็นสัญญาณภาพปรากฏบนจอรับภาพได้โดยต้องเลือกใช้อุปกรณ์ในการวัดให้เหมาะสมกับสัญญาณแต่ละชนิด โดยทั่วไปสัญญาณอิเล็กตรอนทูดียูมิใช้ตัวตรวจวัดชนิดพลาสติกเรืองแสง (plastic scintillation detector) สัญญาณภาพจากรังสีเอกซ์จะแจ้งกลับจะใช้ตัวตรวจวัดที่เป็นสารกึ่งตัวนำชนิดรอยต่อพีเอ็น (PN junction detector) หรือตัวตรวจวัดชนิดโรบินสัน (robinson detector) และในสัญญาณภาพจากรังสีเอกซ์จะใช้หัววัดรังสีชนิดสารกึ่งตัวนำประเภทซิลิคอนลิเทียม (lithium drifted silicon, Si (Li)) ทำงานร่วมกับอุปกรณ์ในการวิเคราะห์พลังงานของรังสีเอกซ์เฉพาะตัวซึ่งอุปกรณ์วิเคราะห์นั้นมีทั้งแบบช่องเดี่ยว (single channel analyzer, SCA) และอุปกรณ์วิเคราะห์แบบหลายช่อง (multi channel analyzer, MCA)

2.6 โครงสร้างเพอโรฟสไกต์ (Perovskite structure) [13]

เป็นชื่อทั่วไปที่ใช้เรียกวัสดุที่มีโครงสร้างโดยทั่วไป คือ ABX_3 (รูปที่ 2.7) โดยที่สารดังกล่าวมีโครงสร้างคล้าย $CaTiO_3$ ซึ่งค้นพบโดยครั้งแรกโดย Gustav Rose นักธรณีวิทยาชาวรัสเซีย และตั้งชื่อเป็นเกียรติให้แก่ Lev Perovskite นักธรณีวิทยาที่มีชื่อเสียงชาวรัสเซีย ซึ่งในโครงสร้าง ABX_3 นั้น B คือไอออนบวกของโลหะ เช่น Pb, Sn ในขณะที่ X คือ อะตอมเฮไลด์และ A คือไอออนบวกที่ทำหน้าที่ดุลประจุให้เป็นกลาง (ซึ่งอาจจะมาจากโลหะหรือสารไฮโดรคาร์บอน) ซึ่งวัสดุ perovskite ดังกล่าว มีมากมายกว่า 100 ชนิด ทั้งแบบอนินทรีย์และแบบไฮบริด มีการแทนที่ไอออนบวก (หมู่ A ในสูตร ABX_3 ด้วยสารอินทรีย์) และมีคุณสมบัติที่โดดเด่นหลายประการ เช่น antiferromagnetic, piezoelectric, thermoelectric, semiconducting, conducting, และ superconducting



รูปที่ 2.7 โครงสร้างผลึกของ perovskite [13]

2.7 เซลล์เชื้อเพลิงของแข็งออกไซด์ (solid oxide fuel cell, SOFC) [14]

เซลล์เชื้อเพลิงชนิดนี้มีเซรามิก เกือบทั้งหมดเป็นองค์ประกอบ และไม่จำเป็นต้องใช้แพลทินัมเป็นตัวเร่งปฏิกิริยา แต่ต้องใช้อุณหภูมิสูงในการทำงาน โดยมีอุณหภูมิการทำงานสูงกว่า 800 องศาเซลเซียส การทำงานที่อุณหภูมิสูงมีข้อดีคือ ไม่มีปัญหาน้ำท่วมเซลล์ และทำให้สามารถใช้เชื้อเพลิงได้หลากหลายชนิด เช่น ก๊าซธรรมชาติ น้ำมันดีเซล ไบโอดีเซล โพรเพน น้ำมันเบนซิน และถ่านหิน แต่การทำงานที่อุณหภูมิสูงก็มีข้อเสียคือ ปัญหาการสรวท้าวสดุที่ทนอุณหภูมิสูงสำหรับส่วนประกอบต่างๆ ของระบบเซลล์เชื้อเพลิง การเพิ่มค่าใช้จ่ายจากการใช้ฉนวนกันความร้อน และการเสียเวลาและพลังงานในการเพิ่มอุณหภูมิของระบบเซลล์เชื้อเพลิง ดังนั้นหลักสำคัญของงานวิจัยและพัฒนาของเซลล์เชื้อเพลิงชนิดนี้คือ การลดอุณหภูมิการทำงานลง รูปแบบการเรียงต่อกันของเซลล์ของเซลล์เชื้อเพลิงของแข็งออกไซด์ที่นิยมมี 2 แบบคือ

2.7.1 เซลล์เชื้อเพลิงของแข็งออกไซด์แบบแผ่น (planar stack)

ส่วนประกอบทุกส่วนในเซลล์เชื้อเพลิงเป็นแผ่นเรียบ มีอินเตอร์คอนเนคทำหน้าที่เป็นขั้วเชื่อมต่อกันระหว่างเซลล์ ข้อดีของเซลล์เชื้อเพลิงแบบนี้คือ ประหยัดเนื้อที่และมีค่าความหนาแน่นของกำลังไฟฟ้าต่อปริมาตรสูง แต่มีข้อเสียที่สำคัญคือ การป้องกันการรั่วของก๊าซระหว่างขั้วไฟฟ้าทั้งสองต้องใช้วัสดุกันรั่วที่เป็นฉนวน ทนอุณหภูมิสูงได้โดยไม่ทำปฏิกิริยาทั้งกับเชื้อเพลิง อากาศ และวัสดุอื่นๆ ของเซลล์เชื้อเพลิง มีค่าสัมประสิทธิ์การขยายตัวเชิงความร้อนใกล้เคียงกับส่วนอื่นๆ ของเซลล์ และคงรูปได้ทั้งตอนลดและเพิ่มอุณหภูมิการทำงาน ปัญหาที่ยากที่สุดในการสร้างเซลล์เชื้อเพลิงของแข็งออกไซด์แบบแผ่นนี้คือการสรวท้าวสดุกันรั่วที่มีคุณสมบัติครบถ้วนและราคาถูก

2.7.2 เซลล์เชื้อเพลิงของแข็งออกไซด์แบบท่อ (tubular stack)

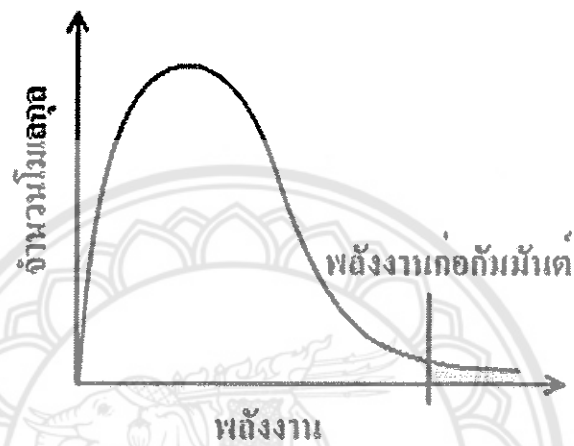
เซลล์เชื้อเพลิงแบบนี้เพื่อแก้ปัญหาของวัสดุกันรั่วของเซลล์เชื้อเพลิงของแข็งออกไซด์แบบแผ่น รูปร่างของท่อเป็นท่อกวางโดยมีขั้วแคโทดอยู่ด้านในและขั้วแอโนดอยู่ด้านนอก และมีอิเล็กโทรไลต์กั้นอยู่ระหว่างขั้ว เชื้อเพลิงจะถูกส่งผ่านไปที่ท่อด้านนอกและก๊าซออกซิเจนส่งผ่านไปที่ท่อด้านใน เซลล์เชื้อเพลิงแบบนี้มีประสิทธิภาพการทำงานที่คงที่เป็นระยะเวลานานกว่าแบบแผ่น แต่เซลล์เชื้อเพลิงแบบนี้มีค่าใช้จ่ายสูงและความหนาแน่นกำลังไฟฟ้าต่อพื้นที่และต่อปริมาตรต่ำกว่าแบบแผ่น

2.8 ตัวเร่งปฏิกิริยา (catalyst) [15]

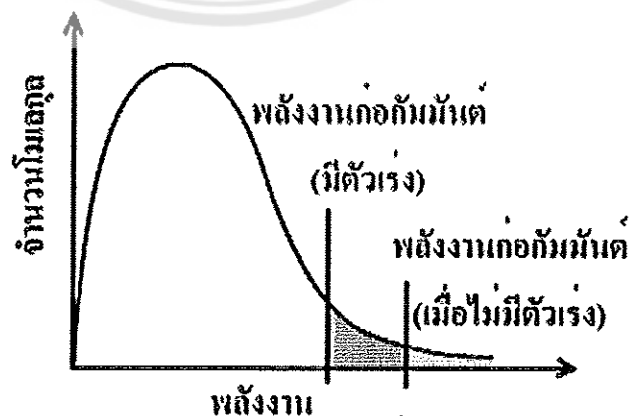
ตัวเร่งปฏิกิริยา (catalyst) ในบางกรณี การเพิ่มอัตราการเกิดปฏิกิริยาโดยเพิ่มอุณหภูมิหรือความเข้มข้นของสารตั้งต้นอาจไม่เหมาะสมในเชิงปฏิบัติ วิธีที่เหมาะสมที่สุดคือ การเติมตัวเร่งปฏิกิริยาลงไป เช่น การเตรียมแก๊สออกซิเจน (O_2) จากการเผาโพแทสเซียมคลอเรต ($KClO_3$) จะได้ O_2 ค่อนข้างช้า ถ้าเราเติมแมงกานีสไดออกไซด์ (MnO_2) ลงไปด้วย MnO_2 จะช่วยเร่งให้เกิด O_2 ได้เร็วขึ้น แต่สุดท้ายแล้วมันเองจะไม่มีเปลี่ยนแปลง มีเพียง $KClO_3$ เท่านั้นที่เปลี่ยนเป็นผลิตภัณฑ์ คือ KCl และ O_2 เราจึงให้ความหมายของตัวเร่งปฏิกิริยาว่าเป็นสารที่ทำให้อัตราการเกิดปฏิกิริยาสูงขึ้น

โดยที่สารตัวเร่งปฏิกิริยาสามารถกลับคืนสู่รูปเดิมได้ ตัวเร่งปฏิกิริยาอาจจะเข้าทำปฏิกิริยาแล้วเกิดเป็นสารมัธยันตร์ (intermediate) แต่ก็กลับคืนสู่รูปเดิมได้ในปฏิกิริยาต่อๆ ไป

การอธิบายว่าตัวเร่งปฏิกิริยาเป็นปัจจัยที่มีผลต่ออัตราการเกิดปฏิกิริยา ก็ยังคงต้องใช้ทฤษฎีการชน และกราฟการกระจายอนุภาคของแมกซ์เวลล์-โบลซ์มันน์เช่นเดียวกับการเปลี่ยนแปลงอุณหภูมิ ดังนี้



รูปที่ 2.8 การแจกแจงพลังงานของอนุภาคเมื่อไม่มีตัวเร่งปฏิกิริยา [15]



รูปที่ 2.9 การแจกแจงพลังงานของอนุภาคเมื่อมีตัวเร่งปฏิกิริยา [15]

รูปที่ 2.8 คือการแจกแจงพลังงานของอนุภาคเมื่อไม่มีตัวเร่งปฏิกิริยา ส่วนรูปที่ 2.9 เป็นกราฟการแจกแจงพลังงานของอนุภาคเมื่อมีตัวเร่งปฏิกิริยา จะสังเกตได้ว่ามีบางอย่างเปลี่ยนไป สิ่งนี้

เปลี่ยนไปก็คือ ตำแหน่งของพลังงานก่อกัมมันต์เลื่อนมาทางซ้ายมากขึ้น จำนวนอนุภาคทางขวาของพลังงานก่อกัมมันต์มีมากขึ้น จึงเพิ่มโอกาสให้อนุภาคเกิดปฏิกิริยามากขึ้น ดังนั้นการใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาจึงทำให้อัตราการเกิดปฏิกิริยาเพิ่มมากขึ้นนั่นเอง

ตัวเร่งปฏิกิริยาไม่ได้เป็นตัวลดหรือทำให้พลังงานก่อกัมมันต์ลดลง แต่เป็นวิถี (pathway) หรือเส้นทางเลือกซึ่งมีพลังงานก่อกัมมันต์ต่ำกว่าพลังงานก่อกัมมันต์เดิม ที่กล่าวเช่นนี้ได้ก็เพราะอนุภาคที่มีพลังงานสูง ก็ยังสามารถชนกันแล้วเกิดปฏิกิริยาที่สภาวะเดิมที่ไม่มีตัวเร่งปฏิกิริยาได้

ถ้าพิจารณากราฟการเปลี่ยนแปลงพลังงานเมื่อปฏิกิริยาดำเนินไป จะเป็นดังตัวอย่างต่อไปนี้

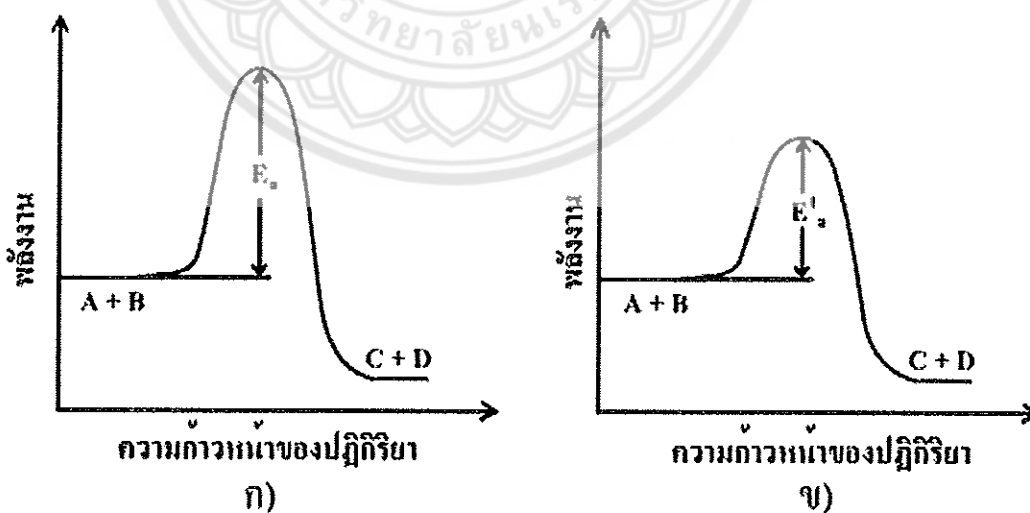
สมมติว่าปฏิกิริยามีค่าคงที่อัตราเป็น k และมีพลังงานก่อกัมมันต์เป็น E_a ดังสมการ



ถ้าใส่ตัวเร่งปฏิกิริยาลงไปด้วย จะได้ค่าคงที่อัตราเป็น k_c ซึ่งเรียกว่า ค่าคงที่อัตราเมื่อถูกเร่ง (catalytic rate constant)



อัตราการเกิดปฏิกิริยาที่ถูกเร่งจะสูงกว่าอัตราการเกิดปฏิกิริยาที่ไม่มีตัวเร่ง เพราะตัวเร่งปฏิกิริยาจะช่วยเพิ่มเส้นทางที่มีพลังงานก่อกัมมันต์ของปฏิกิริยาลดลง ทำให้อัตราการเกิดปฏิกิริยาสูงขึ้น แต่พลังงานรวมของสารตั้งต้นและสารผลิตภัณฑ์จะไม่เปลี่ยนแปลง ดังแสดงในกราฟ



รูปที่ 2.10 กราฟแสดงการเปรียบเทียบพลังงานก่อกัมมันต์ของปฏิกิริยา ก) เมื่อไม่มีตัวเร่งปฏิกิริยา

ข) เมื่อมีตัวเร่งปฏิกิริยา [15]

จากรูปที่ 2.10 จะเห็นได้ว่า พลังงานก่อกัมมันต์ E_a ลดลงเป็น E'_a และพลังงานก่อกัมมันต์ลดลงทั้งปฏิกิริยาที่เกิดไปข้างหน้าและย้อนกลับ ดังนั้นตัวเร่งปฏิกิริยาจึงเพิ่มอัตราการเกิดปฏิกิริยาทั้งปฏิกิริยาที่เกิดไปข้างหน้าและปฏิกิริยาที่เกิดย้อนกลับ

2.9 การบดย่อยแบบลูกบอล [16]

เป็นกระบวนการบดย่อยอนุภาคของวัสดุที่อาศัยการหมุนหม้อบด ซึ่งเป็นแท่งกลวงทรงกระบอกที่มีฝาปิด-เปิดได้อยู่ที่ปลายด้านหนึ่งในแนวนอน หม้อบดส่วนใหญ่ที่นิยมใช้งานกันในระดับห้องปฏิบัติการ มักจะทำด้วยกระป๋องพลาสติกแบบง่าย ๆ ที่มาสารลดแรงตึงผิวพลาสติกที่ปนเปื้อนมากับการบดย่อยได้ด้วยการเผาที่อุณหภูมิต่ำ หรือในบางกรณีก็จะใช้หม้อบดเซรามิกที่ทำด้วยพอร์ซเลน

ก่อนที่จะทำการหมุนหม้อบดจะต้องมีการใส่วัสดุบดที่ต้องการจะลดขนาด หรือที่เรียกกันว่า ประจุ (charge) พร้อมกับลูกบอล (ball) หรือลูกบด (grinding media) และสารเติมแต่งอื่นๆ เช่น สารเจือ หรือสารช่วยหล่อลื่น เป็นต้น ลงไปในปริมาณที่เหมาะสมกับขนาดของหม้อบดโดยจะต้องพยายามปรับอัตราส่วนขององค์ประกอบเหล่านี้ในหม้อบด ให้ระบบทั้งชุดสามารถเกิดพฤติกรรมการบดย่อย กล่าวคือ ลูกบดจะต้องมีการเคลื่อนที่คล้ายๆ กับตัวอักษร D โดยมีการเคลื่อนที่ไล่เรียงกันจากตำแหน่ง B ขึ้นไปจนถึงตำแหน่ง A แล้วตกลงมากระแทกกับวัสดุด้านล่าง จากนั้นก็มีการหมุนเบียดเสียดกัน และมีการเลื่อนไหลเป็นวัฏจักรเช่นนี้เรื่อยไป ทำให้อนุภาคของวัสดุบดมีขนาดลดลงเนื่องจากถูกกระแทกด้วยลูกบด ถูกขัดสีระหว่างลูกบด และระหว่างลูกบดกับผนังของหม้อบด ในขณะที่พฤติกรรมต่างๆ เหล่านี้สามารถช่วยทำให้ขนาดของอนุภาคลดลง

2.10 กระบวนการให้ความร้อนกับสารเซรามิก [17]

สารเซรามิกเป็นวัสดุอนินทรีย์ ที่ประกอบไปด้วยธาตุที่เป็นโลหะและอโลหะ โดยเกิดพันธะไอออนิกและพันธะโควาเลนต์ร่วมกัน โดยทั่วไปสารเซรามิกจะมีสมบัติที่แข็งและเปราะ มีแข็งแรงน้อย เพราะพันธะเคมีที่แข็งแรงทำให้จุดหลอมเหลวค่อนข้างสูง ทนต่อการกัดกร่อนได้ เป็นฉนวนไฟฟ้าและฉนวนความร้อนที่ดี เพราะไม่มีอิเล็กตรอนอิสระ การให้ความร้อนกับสารเซรามิกเป็นกระบวนการที่ทำให้สารเซรามิกมีโครงสร้างที่ตามที่ต้องการ

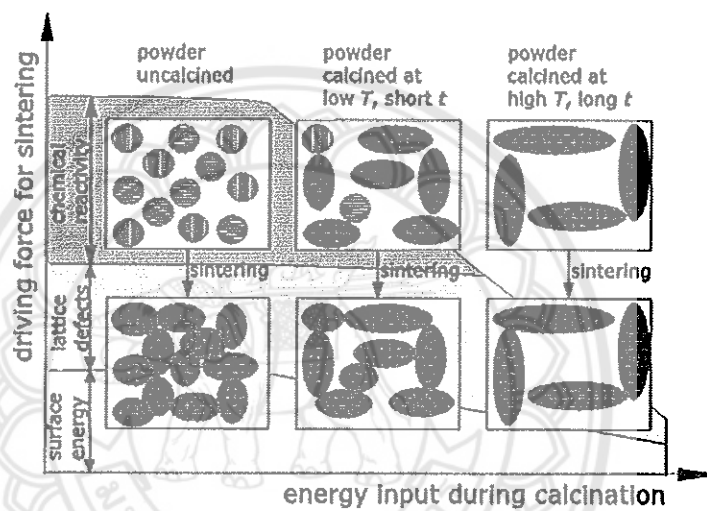
2.10.1 การแคลซิเนชัน (calcination)

เป็นกระบวนการให้ความร้อนกับสารที่เป็นผง เพื่อให้วัสดุเกิดการแยกส่วน เกิดการเปลี่ยนแปลง หรือเพื่อขับไล่องค์ประกอบของสารตั้งต้นที่ไม่ต้องการออกไป เช่น การทำให้คาร์บอนไดออกไซด์หลุดออกจากโครงสร้าง หรือการทำให้น้ำระเหยออกไป

2.10.2 การซินเตอร์ริง (sintering)

เป็นกระบวนการให้ความร้อนหรือความดันกับวัสดุ ทำให้อนุภาคเกิดการสร้างพันธะเชื่อมต่อกัน ทำให้โครงสร้างแน่นมีความแข็งแรงมากขึ้น โดยที่วัสดุไม่เกิดการหลอม และยังสามารถกำจัดรูพรุนที่อยู่ระหว่างอนุภาคออกไปได้ด้วย โดยความร้อนที่ให้จะทำให้เกิดการหดตัวขององค์ประกอบที่อยู่ติดกันแล้วเชื่อมต่อกัน ทำให้เกิดการเติบโตของโครงสร้างไปด้วยกัน การให้ความร้อนแบบนี้จะช่วยให้วัสดุมีความเหนียว ไม่เปราะหักง่าย

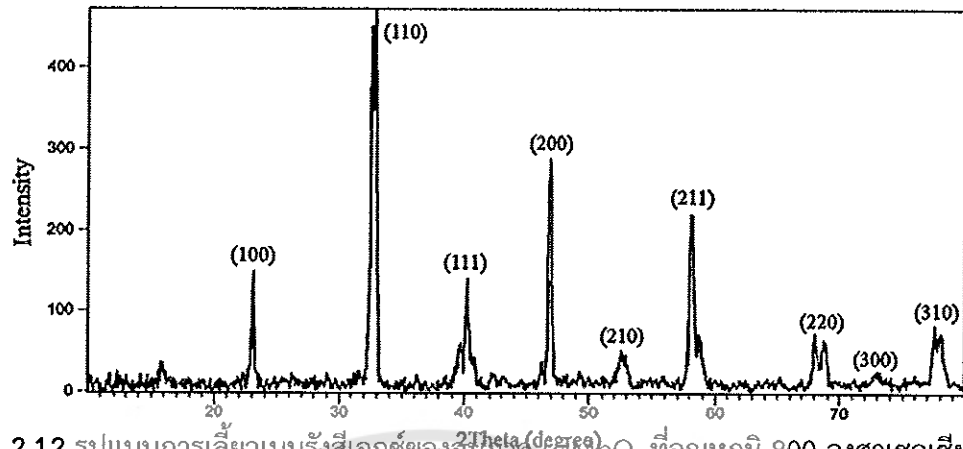
โดยความแตกต่างระหว่างการแคลไซน์ขึ้นและการซินเตอร์ริงแสดงดังรูปที่ 2.11



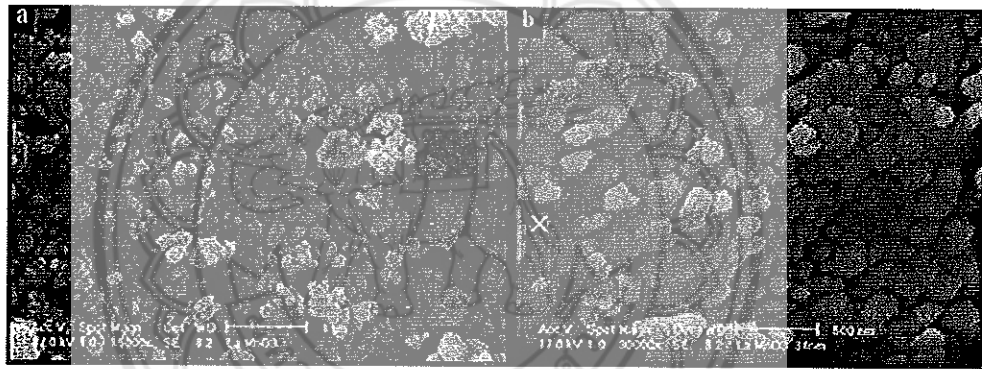
รูปที่ 2.11 แสดงความแตกต่างระหว่างการเผาแคลไซน์และซินเตอร์
ที่มา : <https://link.springer.com/article/10.1007/s10832-018-0124-3>

2.11 งานวิจัยที่เกี่ยวข้อง

ในปี 2013 Maryam Shaterian และคณะ [18] ได้สังเคราะห์ผลึก LaMnO_3 ด้วยกระบวนการโซล-เจล โดยใช้กรดสเตียริกเป็นสารเร่งปฏิกิริยา จากการวิเคราะห์ด้วยเทคนิคการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ พบว่า LaMnO_3 มีความบริสุทธิ์ โครงสร้างเป็นเพอรอฟสไกต์แบบบรอมโบฮีดรัล (rhombohedral) มีขนาดอนุภาคเฉลี่ย 20-30 นาโนเมตร ที่อุณหภูมิ 800 องศาเซลเซียส ดังรูปที่ 2.12 และเมื่อวิเคราะห์ด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด พบว่าอนุภาคมีขนาดในระดับนาโนเมตร มีขนาดใกล้เคียงกัน และรวมตัวกันเป็นกลุ่มก้อนดังรูปที่ 2.13



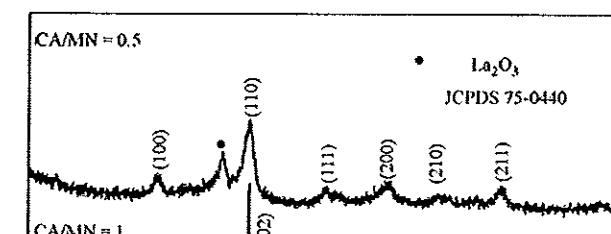
รูปที่ 2.12 รูปแบบการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ของอนุภาค LaMnO_3 ที่อุณหภูมิ 800 องศาเซลเซียส [18]



รูปที่ 2.13 ภาพถ่ายจากกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราดของอนุภาค LaMnO_3 ที่อุณหภูมิ 800 องศาเซลเซียส [18]

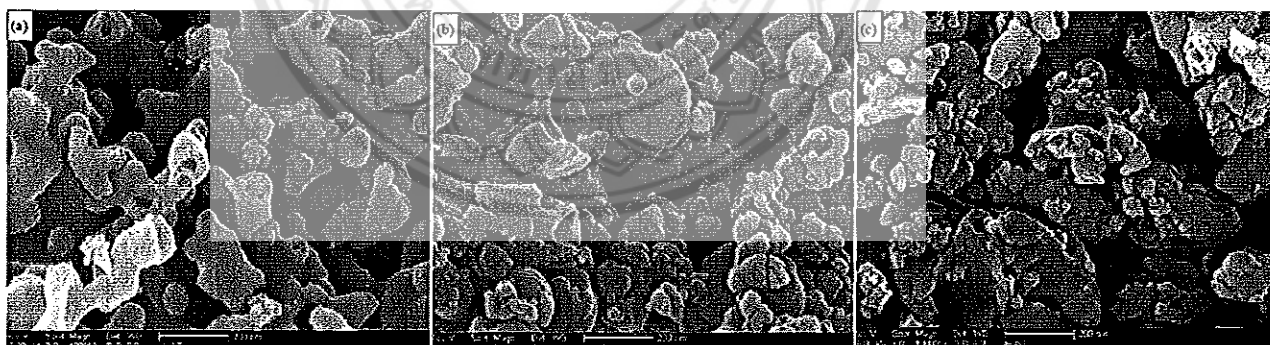
ในปี 2008 Yuanyuan Li และคณะ [2] ได้สังเคราะห์ผงผลึก LaMnO_3 ด้วยกระบวนการปฏิกิริยาการเผาไหม้แบบโซล-เจล เพื่อศึกษาผลของอัตราส่วนของกรดซิตริก (CA) ต่อโลหะของไนเตรท (MN) ในสารละลายเพื่อสังเคราะห์เป็นผงผลึก พบว่าอัตราการเผาไหม้ลดลงและขนาดของผลึกเพิ่มขึ้นเมื่ออัตราส่วนของ CA/MN เพิ่มขึ้น

จากการวิเคราะห์ด้วยเทคนิคการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ ดังรูปที่ 2.14 พบว่าที่อัตราส่วนของ CA/MN เท่ากับ 5 จะมีเฟสแปลกปลอมของ La_2O_3 เกิดขึ้น เมื่ออัตราส่วนของ CA/MN เพิ่มขึ้น เฟสแปลกปลอมของ La_2O_3 มีค่าลดลง และที่อัตราส่วนของ CA/MN เท่ากับ 1.5 ผงผลึกมีความบริสุทธิ์ แต่เมื่ออัตราส่วนของ CA/MN เท่ากับ 3 ผงที่ได้เป็นอสัณฐาน (amorphous) โดยที่อัตราส่วนของ CA/MN เท่ากับ 0.5 จะมีโครงสร้างเป็นคิวบิก และเปลี่ยนเป็นออร์โธโรมบิก (orthorhombic) เมื่ออัตราส่วนของ CA/MN เพิ่มขึ้นเป็น 1 และ 1.5 อนุภาคมีขนาด 29.8 30.6 และ 97.8 นาโนเมตร เมื่ออัตราส่วนของ CA/MN เท่ากับ 0.5 1 และ 1.5 ตามลำดับ



รูปที่ 2.14 รูปแบบการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ของผง LaMnO_3 ด้วยอัตราส่วนของ CA/MN ที่แตกต่างกัน [2]

เมื่อวิเคราะห์ด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด โครงสร้างจุลภาคของผงที่สังเคราะห์ได้ที่อัตราส่วนที่ต่างกันแสดงดังรูปที่ 2.15 พบว่ามีการรวมตัวกันเป็นกลุ่มของอนุภาคที่ละเอียด มีการจัดเรียงตัวกันอย่างไม่เป็นระเบียบ



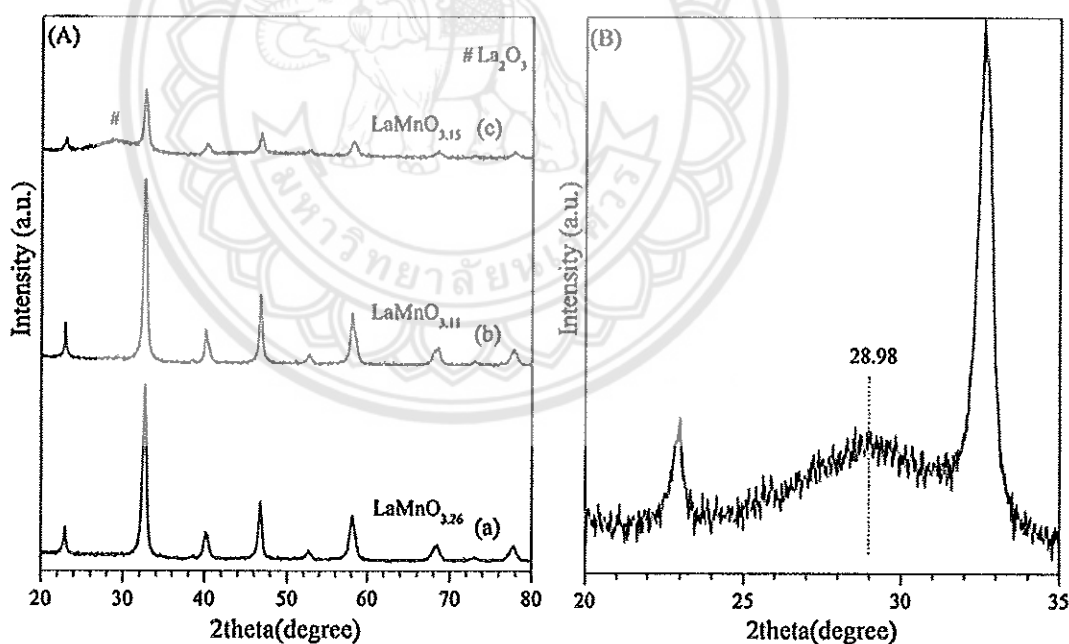
รูปที่ 2.15 ภาพถ่ายจากกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราดของการสังเคราะห์ผง LaMnO_3 ด้วย

อัตราส่วนระหว่าง CA/MN เท่ากับ (a) 0.5 (b) 1 และ (c) 1.5 [2]

ในปี 2013 Chuanhui Zhang และคณะ [19] ได้สังเคราะห์ผงผลึก LaMnO_3 (LMO) ด้วยกระบวนการซิเตรทโซล-เจล (SG) ปฏิกริยาการเผาไหม้โดยใช้สารเชื้อเพลิงไกลซีน (GC) และวิธีการตกตะกอนร่วม (CP) พบว่า LMO-SG และ LMO-GC มีโครงสร้างเป็นเพอรอฟสไกต์ แต่พบเฟส

แลกเปลี่ยนของ La_2O_3 ใน LMO-CP พบว่าผลึกที่ถูกเตรียมโดยวิธี LMO-SG มีความสามารถดีที่สุดในการเป็นตัวเร่งปฏิกิริยาของโทลูอีน (toluene)

รูปแบบการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ของ LMO-SG, LMO-GC และ LMO-CP แสดงดังรูปที่ 2.16 เฟสของตัวอย่าง LMO-SG สอดคล้องกับ $\text{LaMnO}_{3.26}$ ตามฐานข้อมูล JCPDS หมายเลข 50-0299 มีโครงสร้างเป็นเพอรอฟสไกต์แบบรอมโบฮีดรัล (rhombohedral) ตัวอย่าง LMO-GC สอดคล้องกับ $\text{LaMnO}_{3.11}$ ตามฐานข้อมูล JCPDS หมายเลข 50-0297 มีโครงสร้างเป็นเพอรอฟสไกต์แบบออร์ทอโรมบิก (orthorombic) ในขณะที่รูปแบบการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ของ LMO-CP สอดคล้องกับ $\text{LaMnO}_{3.15}$ ตามฐานข้อมูล JCPDS หมายเลข 50-0298 มีโครงสร้างเป็นเพอรอฟสไกต์แบบรอมโบฮีดรัล (rhombohedral) โดยไม่พบเฟสแลกเปลี่ยนของ La_2O_3 และ MnO_x ใน LMO-SG และ LMO-GC แต่พบเฟสแลกเปลี่ยนของ La_2O_3 (110) ตามฐานข้อมูล JCPDS หมายเลข 24-0554 ใน LMO-CP ณ ตำแหน่ง $2\theta = 28.98^\circ$ ดังแสดงในรูปที่ 2.16 โดยขนาดของผลึกคำนวณได้จากสมการของเชอร์เรอร์ (scherrer equation) และค่าพารามิเตอร์ตามตารางที่ 2.1 พบว่าผลึกมีขนาด $14.1(\pm 0.7)$ นาโนเมตร



รูปที่ 2.16 (A) รูปแบบการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ของตัวอย่าง (a) LMO-SG (b) LMO-GC และ (c) LMO-CP (B) รูปแบบอนุพันธ์รังสีเอกซ์ของตัวอย่าง LMO-CP ณ ตำแหน่ง 2θ ในช่วง $20-35^\circ$ [19]

ตารางที่ 2.1 แสดงค่าพารามิเตอร์และคุณสมบัติต่างๆของตัวอย่าง [19]

Simple	Symmetry	$d_{\text{XRD}}(\text{nm})$	Unit cell parameter			Vol. (\AA^3)
			a(\AA)	b(\AA)	c(\AA)	

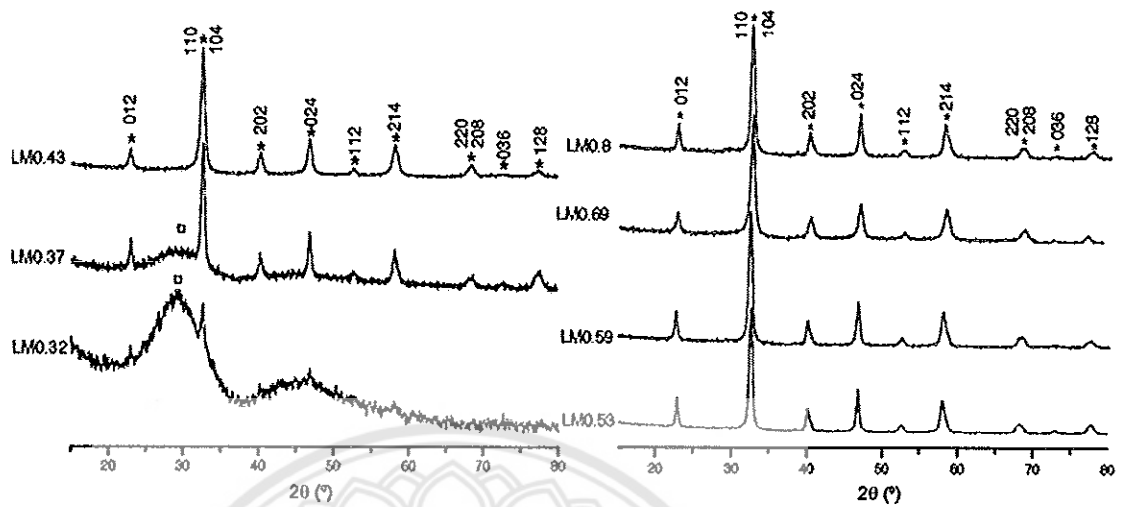
LMO-SG	Rhombohedral	13.5	5.4793	5.4793	13.3946	348.3
LMO-GC	Orthorhombic	14.7	5.5108	5.4726	7.7526	233.8
LMO-CP	Rhombohedral	13.9	5.4968	5.4958	13.3601	349.6

ในปี 2010 Hend Najjar และคณะ [3] ได้ศึกษาคุณสมบัติของสารเร่งปฏิกิริยาในตระกูลของ LaMnO_3 (LMO) ด้วยกระบวนการปฏิกิริยาการเผาไหม้โดยใช้ไกลซีนเป็นสารเชื้อเพลิงและตัวเร่งปฏิกิริยา พบว่าอัตราส่วนไกลซีนต่อไนเตรทมีนัยสำคัญต่อการเกิดพื้นที่ผิว (surface area) ที่อัตราส่วนไกลซีนต่อไนเตรทเท่ากับ 0.8 มีความสามารถในการเป็นตัวเร่งปฏิกิริยาที่ดีที่สุด โดยอัตราส่วนระหว่างไกลซีนต่อไนเตรทที่เป็นเงื่อนไขในการสังเคราะห์เป็นไปตามตารางที่ 2.2

	Fuel-deficient			Stoichiometric ratio	Fuel-rich		
φ^a	0.6	0.7	0.8	1	1.1	1.3	1.5
$n/5=r^b$	0.32	0.37	0.43	0.53	0.59	0.69	0.80
	(-39.6%)	(-30.1%)	(-18.9%)		(+11.3%)	(+30.2%)	(+50.9%)
g^c	18.9	19.6	20.6	21.9	23.1	25.9	28.5
$-\Delta rH_{\text{comb}}/g^d$	33	43	53	71	76	86	94

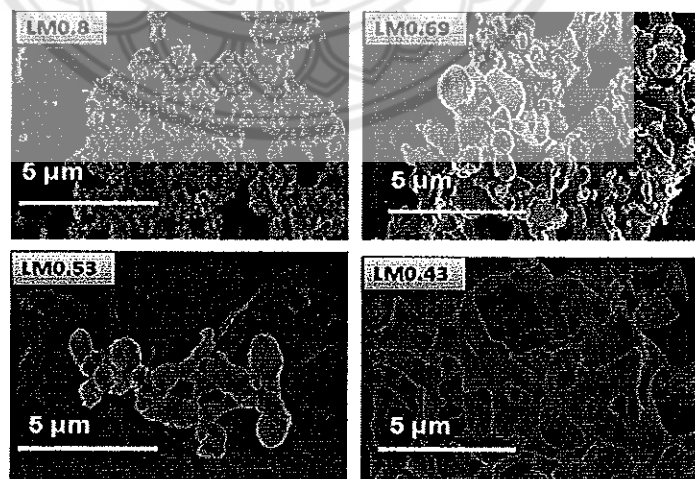
ตารางที่ 2.2 แสดงอัตราส่วนระหว่างไกลซีนต่อไนเตรทที่เป็นเงื่อนไขในการสังเคราะห์ [3]

รูปแบบการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์แสดงดังรูปที่ 2.17 พบว่าไม่ได้เกิดผลึกในทุกเงื่อนไขอัตราส่วนไกลซีนต่อไนเตรท ที่อัตราส่วนไกลซีนต่อไนเตรทเท่ากับ 0.32 และ 0.37 เกิดเฟสของผลึกและอสัณฐาน (amorphous) ปะปนกัน โดยมี $\text{La}_2\text{O}_2\text{CO}_3$ และ $\text{La}_2\text{O}(\text{CO}_3)_2$ หลงเหลืออยู่ในขณะที่อัตราส่วนไกลซีนต่อไนเตรทมากกว่า 0.37 ผงผลึกเกิดเฟสของ LaMnO_3 โดยไม่มีเฟสของสารอื่นเจือปน



รูปที่ 2.17 รูปแบบการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ของ LMO : (*) LaMnO_3 (JCPDS 50-0298) และ \square $\text{La}_2\text{O}_2\text{CO}_3$ (JCPDS 84-1963) [3]

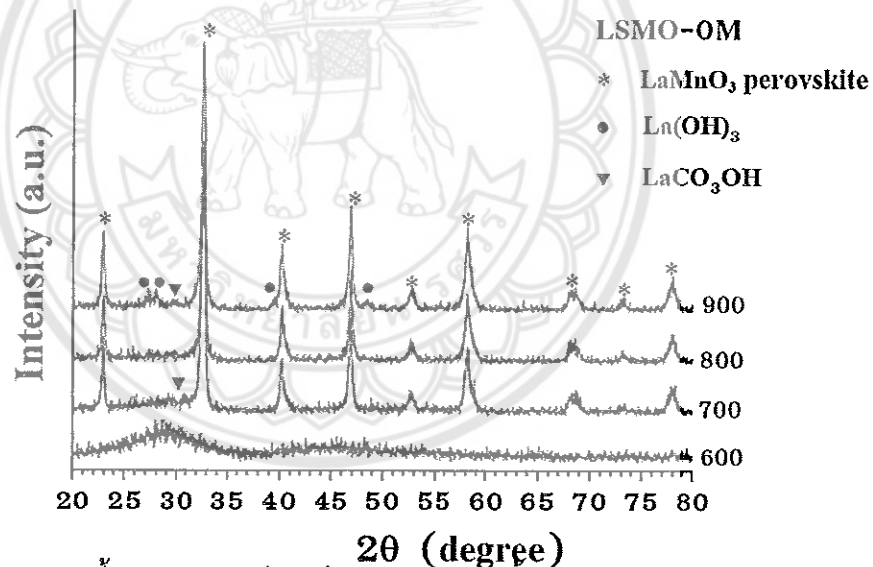
เมื่อวิเคราะห์ด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราดดังรูปที่ 2.18 ของโครงสร้างจุลภาคของ LM0.8 และ LM0.69 พบว่าอนุภาคมีการรวมตัวกันเป็นกลุ่มก้อนขนาดกว้างค่อนข้างกลม ในขณะที่ LM0.43 และ LM0.53 อนุภาคมีรูปร่างไม่เป็นระเบียบคล้ายโครงสร้างของพืชและสัตว์ (morphology)



รูปที่ 2.18 ภาพโครงสร้างจุลภาคจากกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราดของตัวอย่าง LMO [3]

จากงานวิจัยของสุจิตตรา แดงสกุล [1] ได้สังเคราะห์อนุภาค LaMnO_3 โดยวิธีโซล-เจลแบบดัดแปลงอย่างง่ายโดยใช้สารละลายโคโตซาน เมื่อวิเคราะห์ด้วยเทคนิคการเลี้ยวเบนของรังสี

เอกซ์ที่ผ่านการแคลไซน์ ณ อุณหภูมิต่างกันในช่วง 600-900 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 3 ชั่วโมง แสดงดังรูปที่ 2.19 พบว่าที่อุณหภูมิแคลไซน์ 600 องศาเซลเซียส อนุภาคมีลักษณะเป็นอสัณฐาน (amorphous) เนื่องจากไม่ปรากฏเฟสการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ และเมื่อแคลไซน์ที่อุณหภูมิสูงกว่า 700 องศาเซลเซียส พบว่าเกิดเฟสการเลี้ยวเบนที่มีรูปแบบแสดงถึงการเกิดเป็นผลึกของสารประกอบออกไซด์ของ LaMnO_3 ที่คาดว่าประกอบไปด้วยโครงสร้างเฟสของ LaMnO_3 สองรูปแบบ คือ แบบออร์โธโรมบิกของ LaMnO_3 (JCPDS 35-1353) และแบบรอมโบอีตรอลของ $\text{LaMnO}_{3.15}$ (JCPDS 50-0298) และพบเฟสเจือปนของ LaCO_3OH (JCPDS 49-0981) และเฟสของ La(OH)_3 (JCPDS 36-1481) และเมื่ออุณหภูมิแคลไซน์เพิ่มสูงขึ้นจะทำให้อนุภาค LaMnO_3 มีความเป็นผลึกเพิ่มมากขึ้นตาม ซึ่งสังเกตได้จากความเข้มของยอดกราฟการเลี้ยวเบนที่เพิ่มสูงขึ้นเมื่ออุณหภูมิแคลไซน์เพิ่มขึ้น ขนาดอนุภาคที่แคลไซน์ที่อุณหภูมิ 700, 800 และ 900 องศาเซลเซียส เท่ากับ 24.86, 25.86 และ 26.28 นาโนเมตร ตามลำดับ



รูปที่ 2.19 รูปแบบการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์จากเทคนิคการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ ของอนุภาคนาโน

LaMnO_3 แคลไซน์ที่อุณหภูมิ (ก)600 องศาเซลเซียส, (ข) 700 องศาเซลเซียส, (ค) 800 องศาเซลเซียส และ (ง) 900 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 3 ชั่วโมง [1]

จากการวิเคราะห์ด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราดแสดงดังรูปที่ 2.20 จากรูปจะเห็นว่าอนุภาค LaMnO_3 ที่ได้มีลักษณะคล้ายกันในทุกสารตัวอย่างนั่นคือมีลักษณะเป็นเม็ดค่อนข้างกลมและมีการเกาะตัวกันเป็นกลุ่มก้อนของอนุภาคขนาดเล็กจำนวนมาก เมื่อแคลไซน์ที่อุณหภูมิ 600 องศาเซลเซียส พบว่าอนุภาคที่ได้ไม่มีลักษณะของการเป็นผลึกเนื่องจากไม่ปรากฏเม็ดผลึก ซึ่งต่างจากลักษณะของอนุภาค LaMnO_3 ที่ได้จากการแคลไซน์ที่อุณหภูมิ 700-900 องศาเซลเซียส

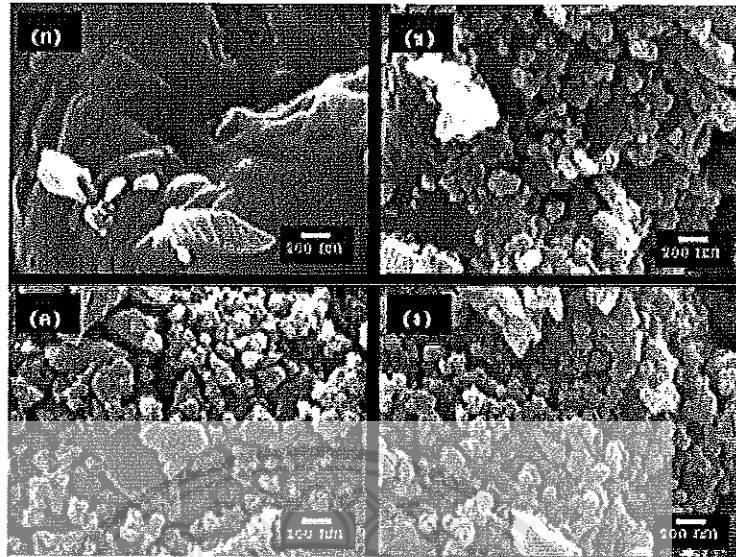
ว QB
141
..116
๑๖๑๕
๒๕๕๙

1040829

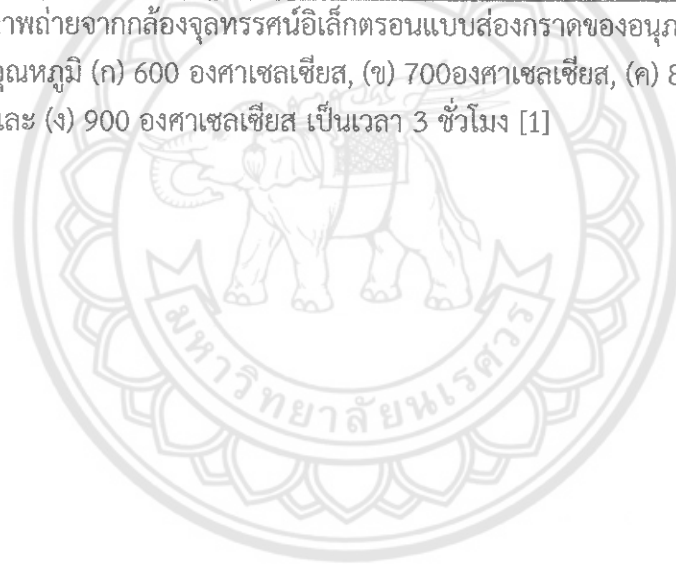


สำนักหอสมุดฯ

30 เม.ย. ๒๕๖๑



รูปที่ 2.20 ภาพถ่ายจากกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราดของอนุภาค LaMnO_3 แคลไซน์ที่ อุณหภูมิ (ก) 600 องศาเซลเซียส, (ข) 700 องศาเซลเซียส, (ค) 800 องศาเซลเซียส และ (ง) 900 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 3 ชั่วโมง [1]



บทที่ 3

วิธีดำเนินงานวิจัย

สารเคมีที่ใช้ในการทดลอง

1. แลนทานัมไนเตรท เฮกซะไฮเดรท ($\text{La}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) ความบริสุทธิ์ 99.00% บริษัท EMSURE
2. แมงกานีสไนเตรท เตตระไฮเดรท ($\text{Mn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$) ความบริสุทธิ์ 97% บริษัท EMSURE
3. กรดสเตียริก ($\text{C}_{18}\text{H}_{36}\text{O}_2$) ความบริสุทธิ์ 98% บริษัท LOBA CHEMIE PVT.LTD.
4. ไกลซีน ($\text{NH}_2\text{CH}_2\text{COOH}$) ความบริสุทธิ์ 99.0% บริษัท RCI Labscan Limited
5. น้ำปราศจากไอออน (Deionized water)

อุปกรณ์ที่ใช้ในการเตรียมสาร

1. เครื่องชั่งดิจิตอลความละเอียด 0.0001 กรัม บริษัท Sartorius รุ่น MC1 Analytic AC210S ประเทศเยอรมัน
2. ปีกเกอร์ขนาด 100 250 และ 600 มิลลิลิตร
3. ขวดปริมาตรก้านกลม
4. กระจกชอลูมิเนียม
5. ปิเปตต์แบบใช้ดวง และ ลูกยางปิเปตต์
6. คีมจับชิ้นงาน
8. ซ้อนตักสาร
9. ถ้วยอะลูมินา
10. แท่นให้ความร้อน (hot plate) และแท่งแม่เหล็กคนสาร (magnetic stirrer) ยี่ห้อ Cimarec รุ่น HP194525
11. เตาเผา ยี่ห้อ Carbolite รุ่น S33 6Rb ประเทศอังกฤษ
12. ครกหยก (Agate)
13. เทอร์โมมิเตอร์
14. กระจกพลาสติกที่ใช้ผสมสาร ทำด้วยพอลิเมอร์พร้อมฝาเกลียวปิดสนิท
15. เม็ดบดอิตเทียเซอร์โคเนีย
16. แท่นหมุนพร้อมมอเตอร์สำหรับหมุนกระป๋องเพื่อบดย่อยผสมสารแบบ ball-milling

อุปกรณ์ในการวิเคราะห์ตัวอย่าง

1. เครื่องวิเคราะห์การเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ (x-ray diffractometer)

2. กล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด (scanning electron microscope) บริษัท JOEL รุ่น LEO 1455VP ประเทศอังกฤษ

วิธีดำเนินการวิจัย

ตอนที่ 1 การเตรียมผงผลึก LaMnO_3 ด้วยวิธีการ Sol-gel

1.1 นำแลนทานัมไนเตรต เฮกซะไฮเดรต ($\text{La}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) ปริมาณ 21.869 กรัม

และแมงกานีสไนเตรต เตตระไฮเดรต ($\text{Mn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$) ปริมาณ 12.9385

กรัม แยกละลายในน้ำปราศจากไอออนปริมาณ 50 มิลลิลิตร

1.2 นำสารผสมข้างต้นมา Stirred เพื่อคนให้สารเข้ากันโดยการหมุนของแท่งแม่เหล็ก

1.3 เติมกรดสเตียริก ($\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{16}\text{COOH}$) ปริมาณ 58.057 กรัม ในสารละลาย

ข้อ

1.2 แล้วนำไปให้ความร้อนที่อุณหภูมิ 120 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 3

ชั่วโมง

จะได้สารตั้งต้นออกมาในรูปของโซล-เจล

1.4 นำไปอบที่อุณหภูมิ 400 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 24 ชั่วโมง

1.5 เผาแคลไซน์ที่อุณหภูมิ 600-900 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 2 ชั่วโมง

1.6 นำผงที่ได้มาตรวจสอบโครงสร้างผลึก โครงสร้างทางจุลภาค ด้วยเครื่องวิเคราะห์การเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ (XRD) และกล้องจุลทรรศน์

อิเล็กตรอน

แบบส่องกราด (SEM)

ตอนที่ 2 การเตรียมผงผลึก LaMnO_3 ด้วยวิธีการ Sol-gel โดยใช้สารเชื้อเพลิงไกลซีน

2.1 นำแลนทานัมไนเตรต เฮกซะไฮเดรต ($\text{La}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) ปริมาณ 21.869 กรัม

และแมงกานีสไนเตรต เตตระไฮเดรต ($\text{Mn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$) ปริมาณ

12.9385 กรัม แยกละลายในน้ำปราศจากไอออนปริมาณ 50 มิลลิลิตร

2.2 นำสารผสมข้างต้นมา Stirred เพื่อคนให้สารเข้ากันโดยการหมุนของแท่ง

แม่เหล็ก

2.3 เดิมกรดสเตียริก ($\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{16}\text{COOH}$) ปริมาณ 58.057 กรัม ในสารละลาย

ข้อ 1.2 แล้วนำไปให้ความร้อนที่อุณหภูมิ 120 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 3 ชั่วโมง

2.4 นำไปอบที่อุณหภูมิ 400 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 24 ชั่วโมง

2.5 นำผงที่อบมาเติมสารเชื่อมเพลิงไกลซีนที่อัตราส่วน 1: 0.1 และ 0.3 ใส่ใน ครอบงพลาสติกที่มีเม็ดบดอเทียเซอร์โคเนียบรรจุอยู่โดยใช้เอทานอล เป็น

ตัวกลางแล้วนำไปวางบนแท่นหมุนพร้อมมอเตอร์สำหรับหมุนครอบง

เพื่ออบ

ย่อยผสมสารแบบ Ball-milling ทำการบดย่อยผสมสารเป็นเวลา 24

ชั่วโมง

2.6 จากนั้นทำการแยกเม็ดบดออกจากของเหลว และนำมาทำให้แห้งโดย

นำไปอบ

ที่อุณหภูมิประมาณ 100 องศาเซลเซียส จากนั้นจึงนำมาบดละเอียดด้วย ครก

บดสาร

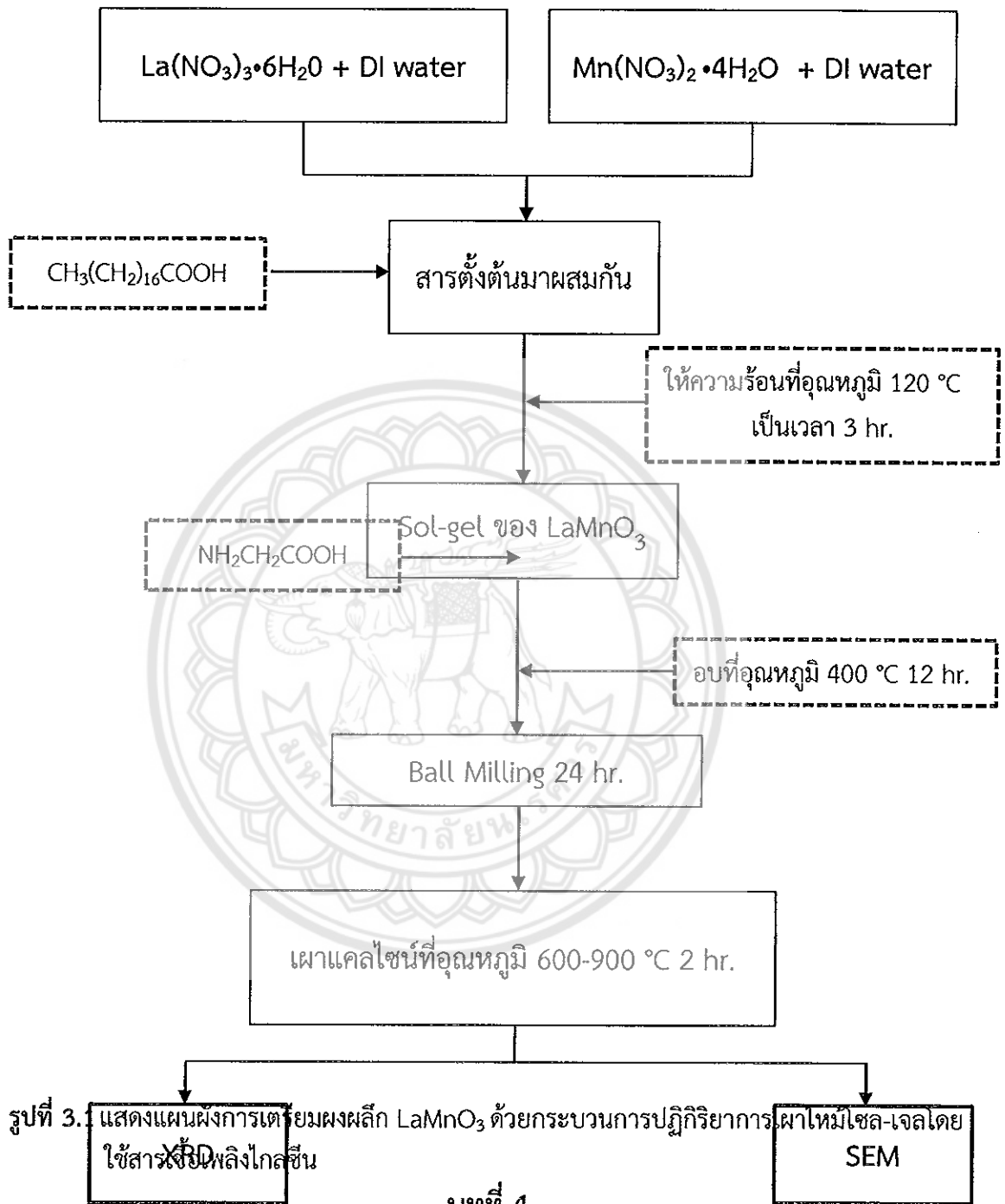
2.7 นำผงไปเผาแคลไซน์ ที่อุณหภูมิ 600 ถึง 900 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 2 ชั่วโมง

2.8 นำผงที่ได้มาตรวจสอบโครงสร้างผลึก โครงสร้างทางจุลภาค ด้วยเครื่อง วิเคราะห์การเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ (XRD) และกล้องจุลทรรศน์

อิเล็กตรอน

แบบส่องกราด (SEM)

กระบวนการขั้นตอนการสังเคราะห์ผงผลึก LaMnO_3 ด้วยวิธีการ Sol-gel โดยใช้สาร เชื่อมเพลิงไกลซีน แสดงดังรูปที่ 3.1



ผลการทดลอง

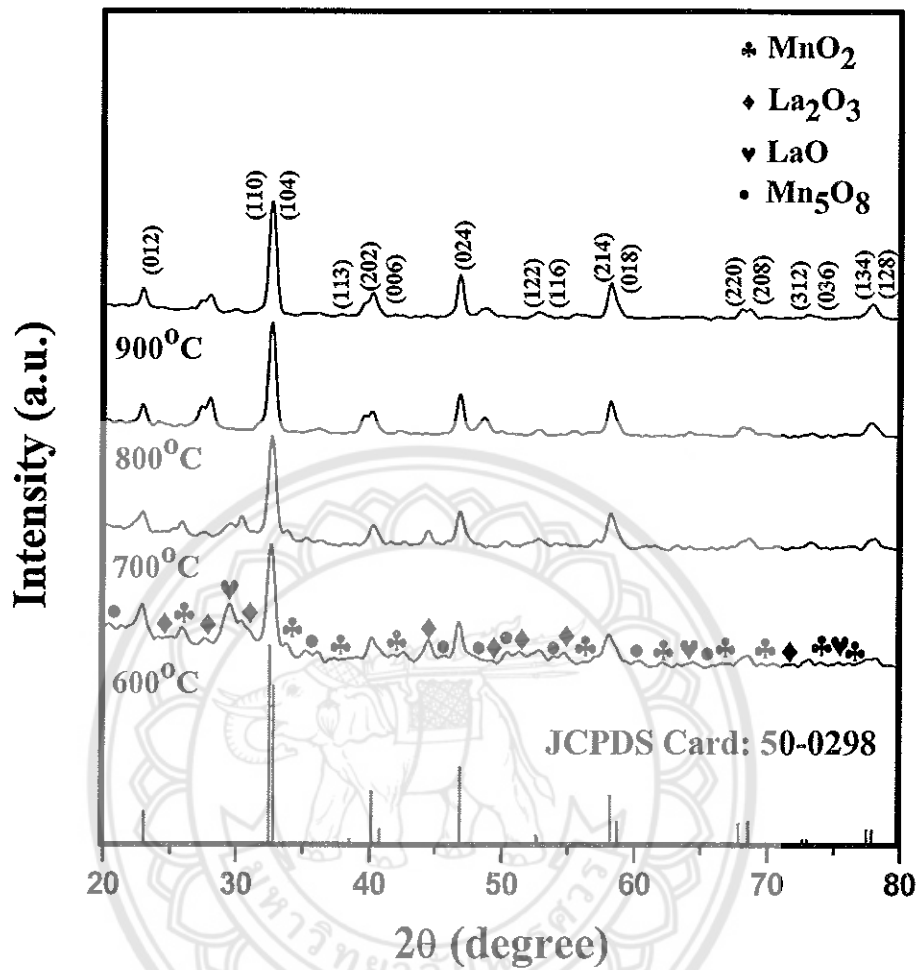
4.1 ผลการวิเคราะห์ผงผลึก LaMnO_3 ที่เตรียมกระบวนการปฏิบัติการเผาไหม้โซล-เจล ด้วยเครื่อง

วิเคราะห์การเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ (X-Ray Diffractometer : XRD) และผลการวิเคราะห์ด้วย

กล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด (Scanning Electron Microscope: SEM)

จากการวิเคราะห์โครงสร้างผลึกและโครงสร้างจุลภาคของผงผลึก LaMnO_3 ด้วยเทคนิคการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ และกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด หลังจากแคลไซน์ที่อุณหภูมิ 600 700 800 และ 900 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 2 ชั่วโมง

เมื่อวิเคราะห์ด้วยเทคนิคการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ (XRD) ซึ่งเผาแคลไซน์ที่อุณหภูมิ 600-900 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 2 ชั่วโมง เริ่มมีโครงสร้างเป็นเพอร์อฟสไกต์ แต่โครงสร้างเฟสที่พบยังไม่บริสุทธิ์ เนื่องจากมีฟิสิกของสารประกอบ MnO_2 La_2O_3 Mn_5O_8 และ LaO เกิดขึ้นในทุกอุณหภูมิแคลไซน์ ซึ่งจะสอดคล้องกับฐานข้อมูล JCPDS หมายเลข 50-0298 โดยแสดงดังรูปที่ 4.1 โดยสาเหตุอาจเกิดมาจากอุณหภูมิในการเผาแคลไซน์ต่ำเกินไป และระยะเวลาในการทำปฏิริยาน้อยเกินไปจึงทำให้ไม่เพียงพอต่อการทำปฏิริยาของสารตั้งต้น แต่เมื่อแคลไซน์ที่อุณหภูมิสูงขึ้นฟิสิกของสารประกอบเริ่มลดลง



รูปที่ 4.1 ผลการวิเคราะห์โครงสร้างผลึกโดยเทคนิคการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ (XRD) ของผงผลึก LaMnO₃ แคลไซน์ที่อุณหภูมิ 600-900 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 2 ชั่วโมง

เมื่อได้ข้อมูลจากการวิเคราะห์ด้วยเทคนิคการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ (XRD) แล้ว นำข้อมูลที่ได้มาคำนวณหาค่าร้อยละความบริสุทธิ์ของโครงสร้างเพอโรฟสไกต์ด้วยสมการ

$$\% \text{Perovskite} = \left(\frac{I_{\text{Perovskite}}}{I_{\text{Perovskite}} + I_{\text{Impurities}}} \right) \times 100\%$$

$I_{\text{Perovskite}}$ คือ ความเข้มสัมพัทธ์รวมพีคการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์โครงสร้างเพอโรฟสไกต์

$I_{\text{Impurities}}$ คือ ความเข้มสัมพัทธ์รวมของพีคการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ของโครงสร้างสารตั้งต้นที่เหลืออยู่

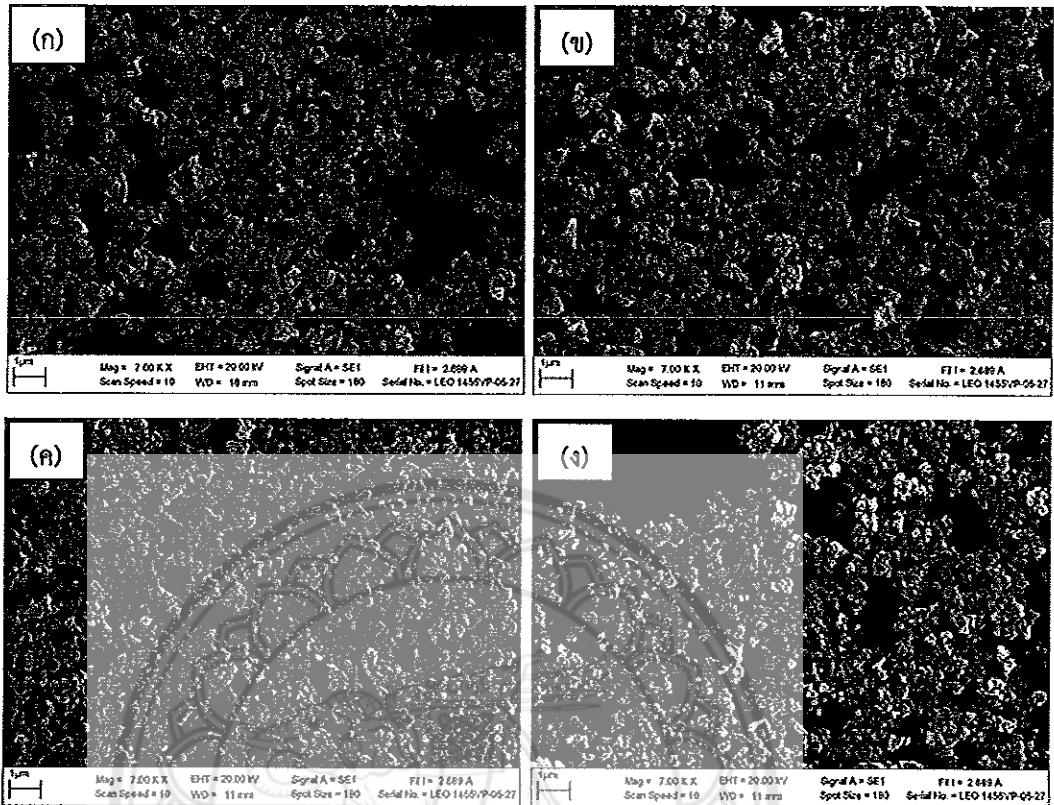
โดยค่าร้อยละความบริสุทธิ์ของโครงสร้างเพอโรฟสไกต์ของผงผลึก LaMnO₃ เมื่อแคลไซน์ที่อุณหภูมิ 600-900 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 2 ชั่วโมง แสดงผลดังตารางที่ 4.1 จากตารางพบว่าเมื่อทำการแคลไซน์ที่อุณหภูมิแคลไซน์สูงขึ้นร้อยละความบริสุทธิ์ของสารตัวอย่าง LaMnO₃ มีค่าสูงขึ้น

ตามไปด้วย โดยเมื่อเผาแคลไซน์ที่อุณหภูมิ 600 700 800 และ 900 องศาเซลเซียส มีค่าร้อยละความบริสุทธิ์ของโครงสร้างเพอรอฟสไกต์เป็น 73.18 76.88 67.84 และ 85.87 ตามลำดับ จึงเห็นได้ว่า อุณหภูมิการเผาแคลไซน์มีผลต่อการเกิดโครงสร้างเพอรอฟสไกต์ของ LaMnO_3 อย่างมีนัยสำคัญ แต่สังเกตได้ว่าเมื่อเผาแคลไซน์ที่อุณหภูมิ 800 องศาเซลเซียส มีค่าร้อยละความบริสุทธิ์ของโครงสร้างเพอรอฟสไกต์ต่ำกว่า 600 และ 700 องศาเซลเซียส ซึ่งคาดว่าอาจเกิดจากการที่ปริมาณของสารตั้งต้นที่ใช้มีสัดส่วนไม่เป็นไปตามปริมาณสารสัมพันธ์ของการสังเคราะห์ผงผลึก LaMnO_3

ตารางที่ 4.1 ค่าร้อยละความบริสุทธิ์ของโครงสร้างเพอรอฟสไกต์ของผงผลึก LaMnO_3 ที่อุณหภูมิ แคลไซน์ 600-900 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 2 ชั่วโมง

อุณหภูมิการเผาแคลไซน์ (°C)	ร้อยละความบริสุทธิ์
	0.1:0.1
600	73.18
700	76.88
800	67.84
900	85.87

จากการตรวจสอบโครงสร้างจุลภาคของผงผลึก LaMnO_3 ด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด (SEM) ด้วยกำลังขยาย 7,000 เท่า เมื่อเผาแคลไซน์ที่อุณหภูมิ 600-900 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 2 ชั่วโมง ดังรูปที่ 4.2 พบว่า อนุภาคที่ได้มีลักษณะคล้ายกันในทุกอุณหภูมิการเผาแคลไซน์ นั่นคือเป็นเม็ดค่อนข้างกลมมีขนาดเล็ก เกาะกลุ่มกันอย่างหนาแน่น โดยผงผลึกที่ได้เป็นเพียงผงผลึกของสารตั้งต้นที่ทำปฏิกิริยากันยังไม่สมบูรณ์



รูปที่ 4.2 ผลการวิเคราะห์โครงสร้างจุลภาคด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราดของผงผลึก

LaMnO_3 แคลไซน์ที่อุณหภูมิ (ก) 600 (ข) 700 (ค) 800 และ (ง) 900 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 2 ชั่วโมง

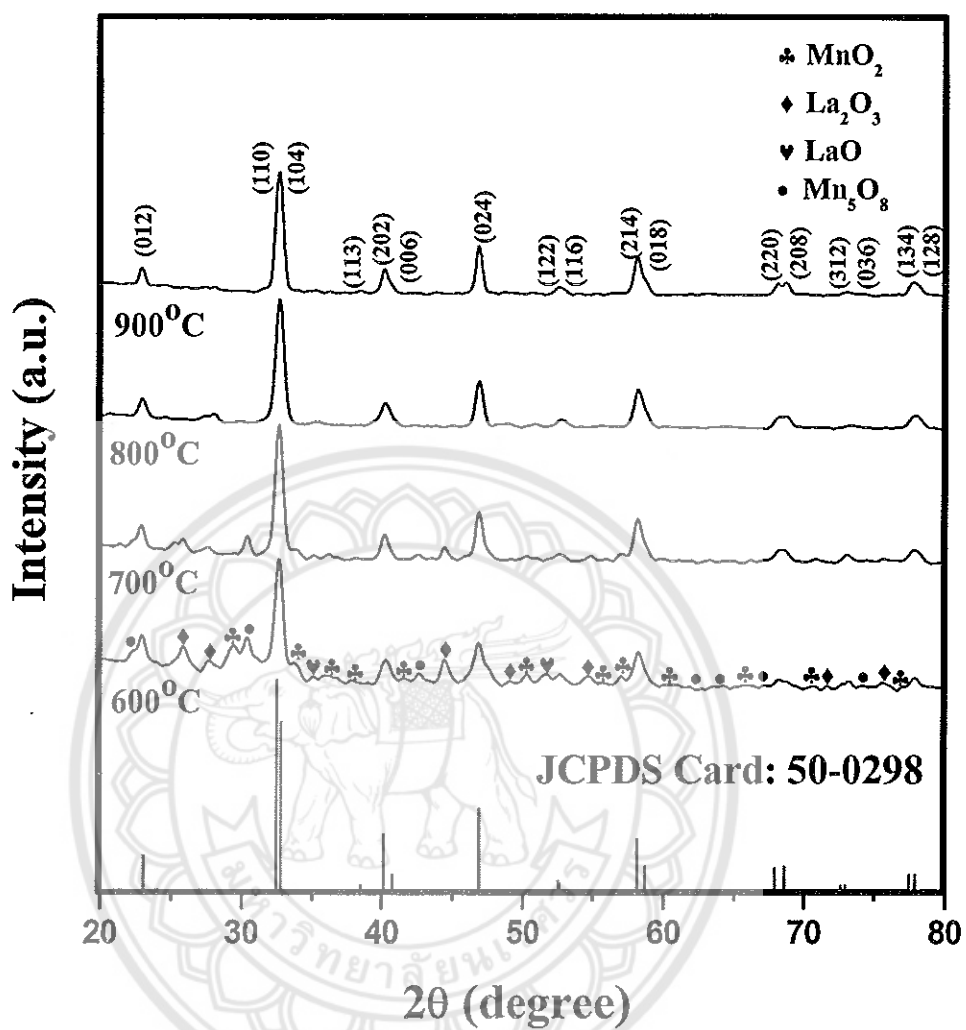
4.2 ผลการวิเคราะห์ผงผลึก LaMnO_3 ที่เตรียมด้วยกระบวนการปฏิกิริยาการเผาไหม้โซล-เจล โดย

ใช้สารเชื้อเพลิงไกลซีนที่อัตราส่วน 1:0.1 ด้วยเครื่องวิเคราะห์การเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ (XRD)

และผลการวิเคราะห์ด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด (SEM)

จากการวิเคราะห์โครงสร้างผลึกและโครงสร้างจุลภาคของผงผลึก LaMnO_3 ด้วยเทคนิคการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ และกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด ร่วมกับสารเชื้อเพลิงไกลซีนที่อัตราส่วน 1:0.1 หลังจากแคลไซน์ที่อุณหภูมิ 600 700 800 และ 900 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 2 ชั่วโมง

เมื่อวิเคราะห์ด้วยเทคนิคการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ (XRD) ซึ่งเผาแคลไซน์ที่อุณหภูมิ 600-900 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 2 ชั่วโมง ดังแสดงในดังรูปที่ 4.3 พบว่าเริ่มมีโครงสร้างเพอรอฟสไกต์ของ LaMnO_3 เกิดขึ้น ตั้งแต่อุณหภูมิ 600 องศาเซลเซียส แต่โครงสร้างเฟสที่พบยังไม่บริสุทธิ์ เนื่องจากพบสารแปลกปลอม MnO_2 La_2O_3 Mn_2O_3 และ LaO เกิดขึ้น แต่เมื่ออุณหภูมิสูงขึ้นฟีกของสารแปลกปลอมลดลง และที่อุณหภูมิ 900 องศาเซลเซียส พบว่าผงผลึกที่ได้มีโครงสร้างเป็นเพอรอฟสไกต์แบบรอมโบฮีดรัล (rhombohedral) ซึ่งจะสอดคล้องกับฐานข้อมูล JCPDS หมายเลข 50-0298 และไม่พบสารแปลกปลอม นอกจากนี้ยังพบว่า การเติมสารเชื้อเพลิงไกลซีนมีผลต่อการลดลงของฟีกสารแปลกปลอมอย่างชัดเจน เนื่องจากเป็นตัวเร่งให้เกิดปฏิกิริยาที่ใช้ในการเผาไหม้



รูปที่ 4.3 ผลการวิเคราะห์โครงสร้างผลึกโดยเทคนิคการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ (XRD) ของผงผลึก LaMnO₃ ร่วมกับสารเชื้อเพลิงไกลซีนที่อัตราส่วน 1:0.1 แคลไซน์ที่อุณหภูมิ 600-900 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 2 ชั่วโมง

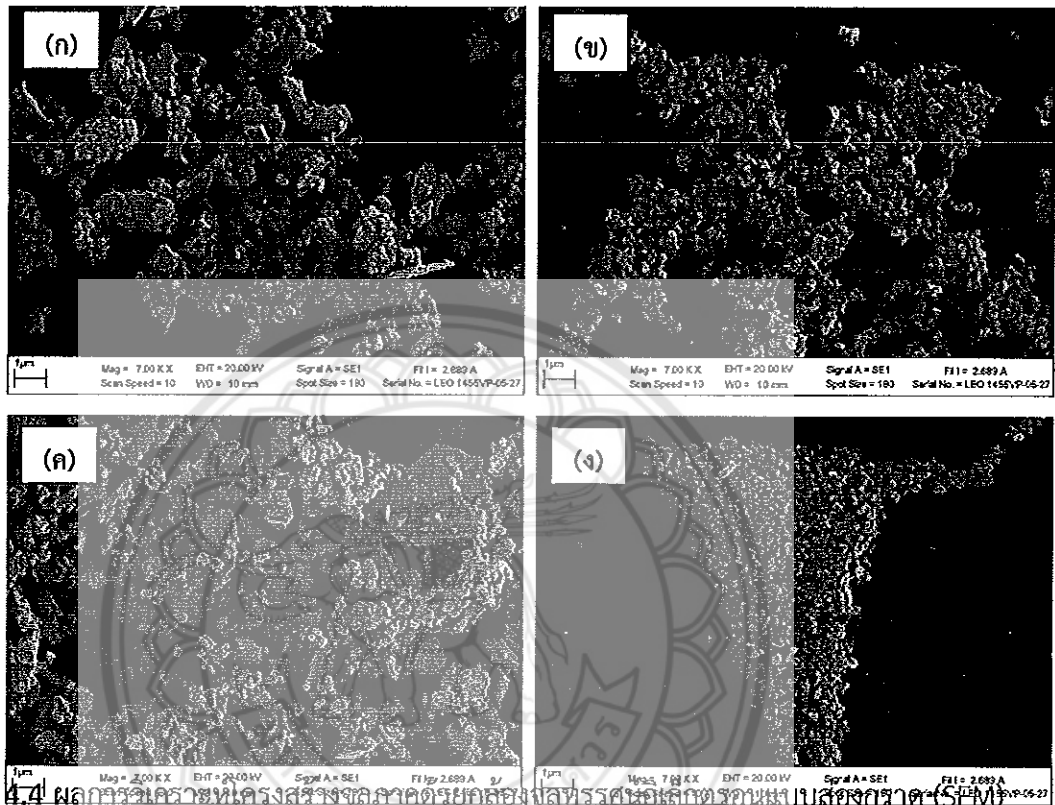
เมื่อได้ข้อมูลจากการวิเคราะห์ด้วยเทคนิคการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ (XRD) แล้ว นำข้อมูลที่ได้มาคำนวณหาค่าร้อยละความบริสุทธิ์ของโครงสร้างเพอร์อฟสไกต์ของผงผลึก LaMnO_3 เฝ้าแคลไซน์ที่อุณหภูมิ 600-900 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 2 ชั่วโมง แสดงผลดังตารางที่ 4.2 จากตารางพบว่าเมื่อทำการแคลไซน์ที่อุณหภูมิแคลไซน์สูงขึ้นร้อยละความบริสุทธิ์ของสารตัวอย่าง LaMnO_3 มีค่าสูงขึ้นตามไปด้วย โดยเมื่อเฝ้าแคลไซน์ที่อุณหภูมิ 600 700 800 และ 900 องศาเซลเซียส มีค่าร้อยละความบริสุทธิ์ของโครงสร้างเพอร์อฟสไกต์เป็น 69.31 81.82 92.88 และ 100 ตามลำดับ โดยร้อยละความบริสุทธิ์ที่สูงที่สุดคือ 100 จะเห็นได้ว่าที่อุณหภูมิแคลไซน์เดียวกันกับการเติมสารเชื้อเพลิงไกลซีนที่อัตราส่วน 1:0.1 ค่าร้อยละความบริสุทธิ์ของผงผลึกมีค่าสูงขึ้น จึงสามารถกล่าวได้ว่าอุณหภูมิแคลไซน์และการเติมสารเชื้อเพลิงไกลซีนมีผลต่อการเกิดโครงสร้างเพอร์อฟสไกต์ของ LaMnO_3 อย่างมีนัยสำคัญ

ตารางที่ 4.2 ค่าร้อยละความบริสุทธิ์ของโครงสร้างเพอร์อฟสไกต์ของผงผลึก LaMnO_3 ร่วมกับสารเชื้อเพลิงไกลซีนที่อัตราส่วน 1:0.1 แคลไซน์ที่อุณหภูมิ 600-900 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 2 ชั่วโมง

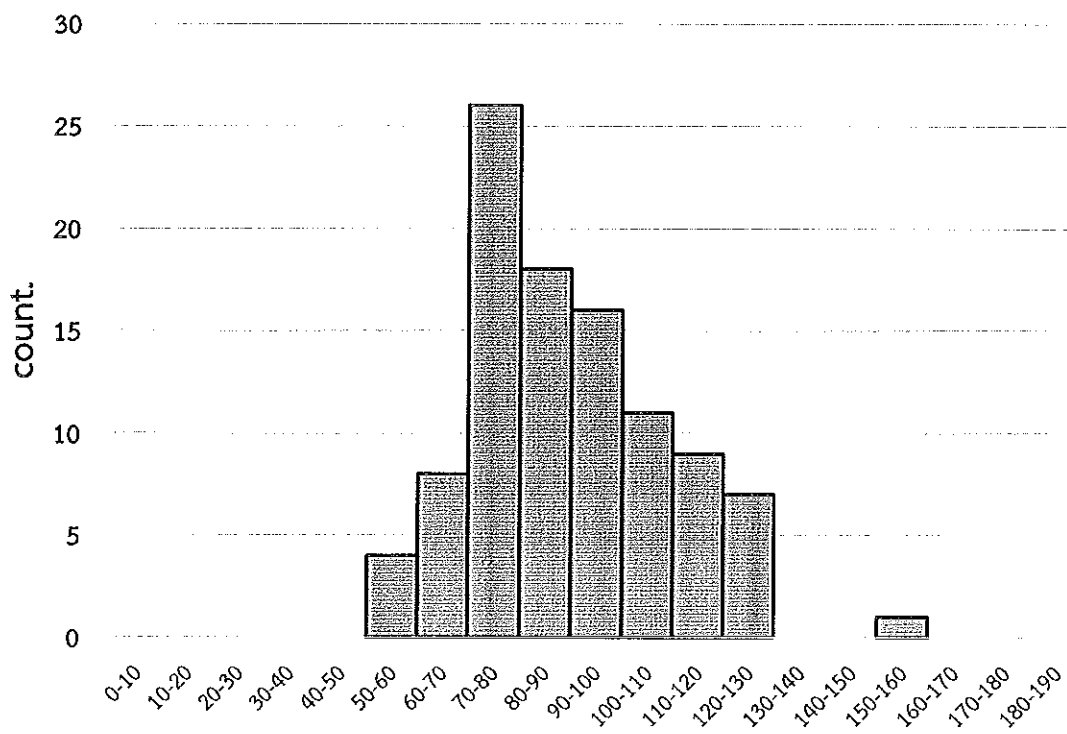
อุณหภูมิการเฝ้าแคลไซน์ (°C)	ร้อยละความบริสุทธิ์
	1:0.1
600	69.31
700	81.82
800	92.88
900	100.00

จากการตรวจสอบโครงสร้างจุลภาคของผงผลึก LaMnO_3 ด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด (SEM) ด้วยกำลังขยาย 7,000 เท่า เมื่อเฝ้าแคลไซน์ที่อุณหภูมิ 600-900 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 2 ชั่วโมง ดังรูปที่ 4.4 พบว่า อนุภาคที่ได้มีลักษณะคล้ายกันในทุกอุณหภูมิการเฝ้าแคลไซน์ นั่นคือเป็นเม็ดค่อนข้างกลมขนาดเล็ก มีการเกาะกลุ่มกันอย่างหนาแน่น และเมื่อแคลไซน์ที่อุณหภูมิสูงขึ้นขนาดของอนุภาคมีแนวโน้มใหญ่ขึ้น สังเกตได้ว่าที่อุณหภูมิ 900 องศาเซลเซียส ขนาด

อนุภาคเฉลี่ยประมาณ 86.17 นาโนเมตร โดยอนุภาคที่ใหญ่ขึ้นเกิดจากการหลอมรวมตัวกันของอนุภาคเล็กทำให้อนุภาคมีรูปร่างไม่แน่นอน



รูปที่ 4.7 ผลการวิเคราะห์โครงสร้างจุลภาคของฟิล์มที่เคลือบลงบนสไลด์ (SEM) ของผงผลึก LaMnO_3 ร่วมกับสารเชื่อมเพลิงไกลซีนที่อัตราส่วน 1:0.1 เคลือบที่อุณหภูมิ (ก) 600 (ข) 700 (ค) 800 และ (ง) 900 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 2 ชั่วโมง



รูปที่ 4.5 แผนภาพแสดงการกระจายตัวของขนาดอนุภาคผงผลึก LaMnO_3 โดยใช้สารเชื้อเพลิงไกลซีน

เผาแคลไซน์ที่อุณหภูมิ 900 องศาเซลเซียส ในอัตราส่วน 1:0.1

จากรูปที่ 4.5 แสดงแผนภาพการกระจายตัวของขนาดอนุภาคผงผลึก LaMnO_3 โดยใช้สารเชื้อเพลิงไกลซีน เผาแคลไซน์ที่อุณหภูมิ 900 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 2 ชั่วโมง ในอัตราส่วน 1:0.1 แสดงให้เห็นว่า ขนาดอนุภาคมีการกระจายตัวอยู่ในช่วงประมาณ 50-160 นาโนเมตร และมีการกระจายตัวสูงสุดอยู่ในช่วงประมาณ 70-80 นาโนเมตร โดยมีขนาดอนุภาคเฉลี่ยอยู่ที่ 86.17 นาโนเมตร

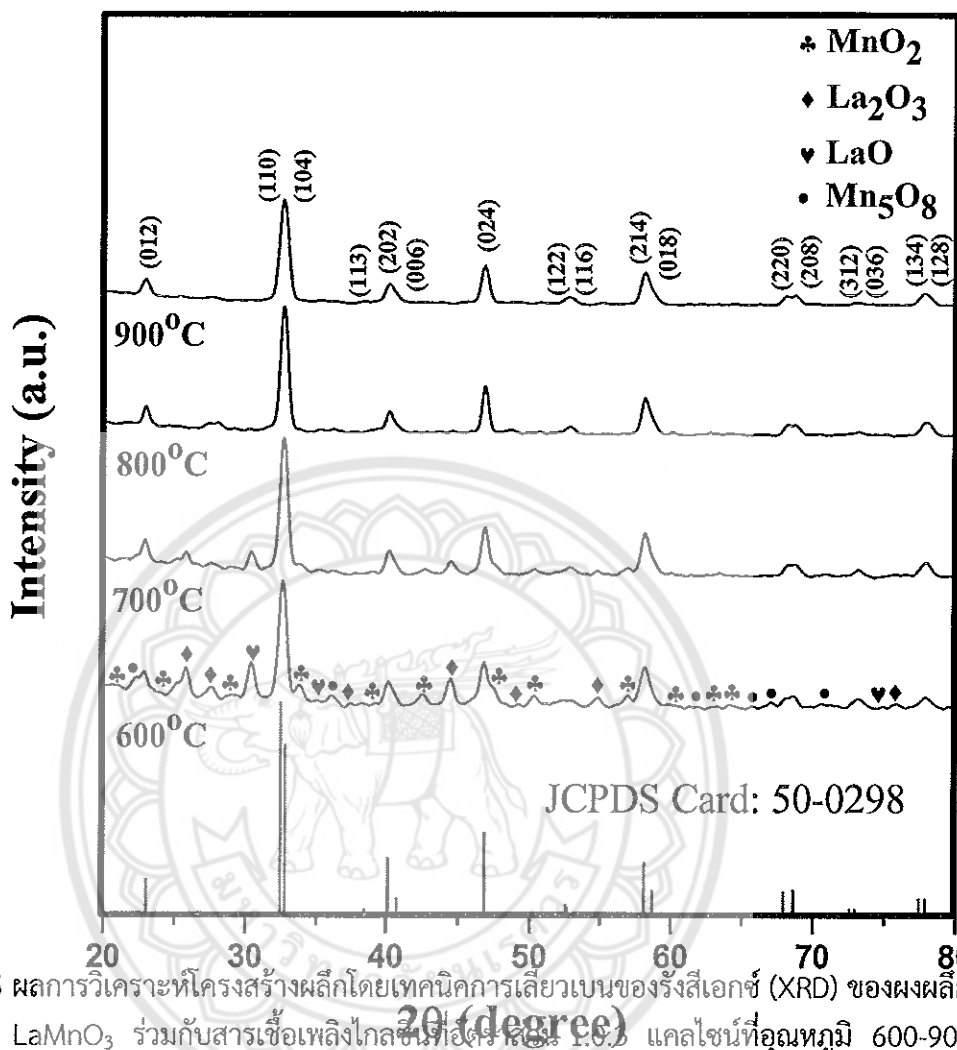
4.3 ผลการวิเคราะห์ผงผลึก LaMnO_3 ที่เตรียมด้วยกระบวนการปฏิบัติการเผาไหม้โซล-เจล โดยใช้

สารเชื้อเพลิงไกลซีนที่อัตราส่วน 1:0.3 ด้วยเครื่องวิเคราะห์การเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ (XRD) และผลการวิเคราะห์ด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด (SEM)

จากการวิเคราะห์โครงสร้างผลึกและโครงสร้างจุลภาคของผงผลึก LaMnO_3 ด้วยเทคนิคการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ และ เทคนิคการถ่ายภาพด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด ร่วมกับสารเชื้อเพลิงไกลซีนที่อัตราส่วน 1:0.3 หลังจากแคลไซน์ที่อุณหภูมิ 600 700 800 และ 900 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 2 ชั่วโมง

เมื่อวิเคราะห์ด้วยเทคนิคการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ (XRD) ซึ่งเผาแคลไซน์ที่อุณหภูมิ 600-900 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 2 ชั่วโมง ดังแสดงในดังรูปที่ 4.6 พบว่าเริ่มมีโครงสร้างเพอรอฟสไกต์ของ LaMnO_3 เกิดขึ้น ตั้งแต่อุณหภูมิ 600 องศาเซลเซียส แต่โครงสร้างที่พบยังไม่บริสุทธิ์ เนื่องจากพบสารแปลกปลอม MnO_2 La_2O_3 Mn_5O_8 และ LaO เกิดขึ้น แต่เมื่ออุณหภูมิสูงขึ้นฟีกของสารแปลกปลอมลดลง และที่อุณหภูมิ 900 องศาเซลเซียส พบว่าผงผลึกที่ได้มีโครงสร้างเป็นเพอรอฟสไกต์แบบรอมโบฮีดรัล (rhombohedral) ซึ่งสอดคล้องกับฐานข้อมูล JCPDS หมายเลข 50-0298 และไม่พบสารแปลกปลอม นอกจากนี้ยังพบว่าอัตราส่วนของการเติมสารเชื้อเพลิงไกลซีนมีผลต่อการลดลงของฟีกสารแปลกปลอมอย่างมีนัยสำคัญ





รูปที่ 4.6 ผลการวิเคราะห์โครงสร้างผลึกโดยเทคนิคการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ (XRD) ของผงผลึก LaMnO₃ ร่วมกับสารเชื้อเพลิงไกลซีนที่อัตรา 1:0.2 แคลไซน์ที่อุณหภูมิ 600-900 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 2 ชั่วโมง

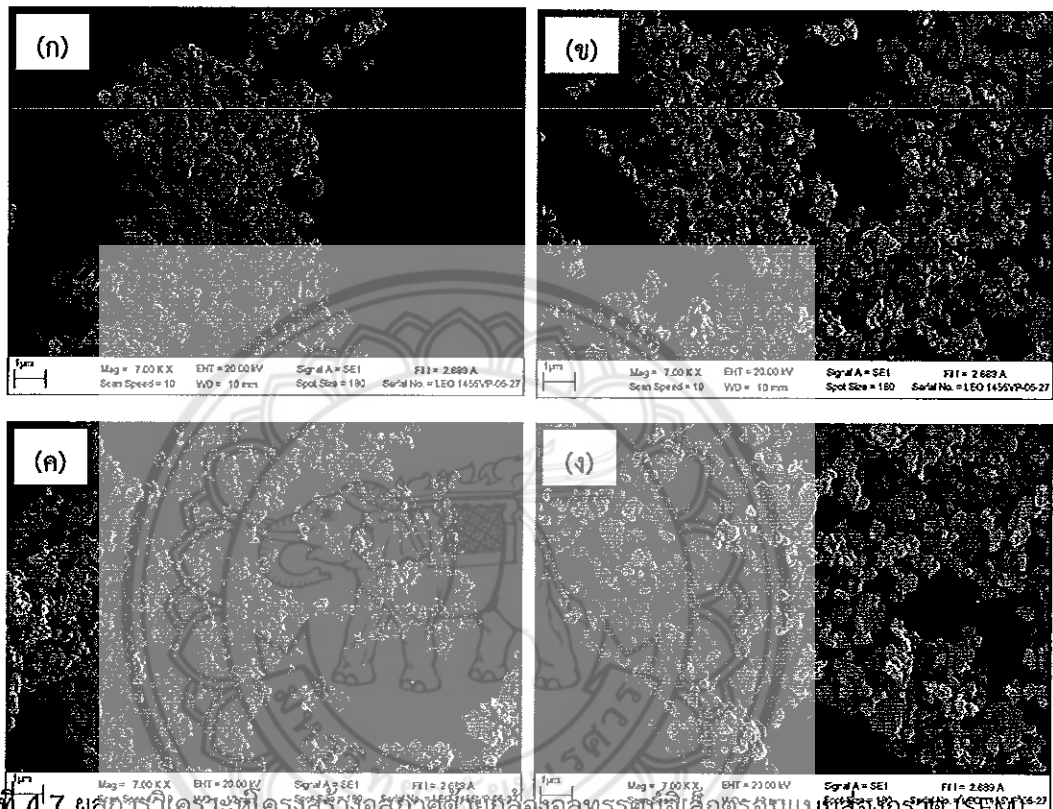
เมื่อได้ข้อมูลจากการวิเคราะห์ด้วยเทคนิคการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ (XRD) แล้ว นำข้อมูลที่ได้มาคำนวณหาค่าร้อยละความบริสุทธิ์โครงสร้างเพอร์อฟสไกต์ของผงผลึก LaMnO_3 เฝ้าแคลไซน์ที่อุณหภูมิ 600-900 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 2 ชั่วโมง แสดงผลดังตารางที่ 4.3 จากตารางพบว่า เมื่อทำการแคลไซน์ที่อุณหภูมิแคลไซน์สูงขึ้นร้อยละความบริสุทธิ์ของสารตัวอย่าง LaMnO_3 มีค่าสูงขึ้นตามไปด้วย โดยเมื่อเฝ้าแคลไซน์ที่อุณหภูมิ 600 700 800 และ 900 องศาเซลเซียส มีค่าร้อยละความบริสุทธิ์ของโครงสร้างเพอร์อฟสไกต์เป็น 54.55 84.00 96.73 และ 100 ตามลำดับ โดยร้อยละความบริสุทธิ์ที่สูงที่สุดคือ 100 จะเห็นได้ว่าที่อุณหภูมิแคลไซน์เดียวกันกับการเติมสารเชื้อเพลิงไกลซีนที่อัตราส่วน 1:0.3 ค่าร้อยละความบริสุทธิ์ของผงผลึกมีค่าสูงขึ้น จึงสามารถกล่าวได้ว่าอุณหภูมิแคลไซน์และอัตราส่วนของการเติมสารเชื้อเพลิงไกลซีนมีผลต่อการเกิดโครงสร้างเพอร์อฟสไกต์ของ LaMnO_3 อย่างมีนัยสำคัญ

ตารางที่ 4.3 ค่าร้อยละความบริสุทธิ์ของโครงสร้างเพอร์อฟสไกต์ของผงผลึก LaMnO_3 ร่วมกับสารเชื้อเพลิงไกลซีนที่อัตราส่วน 1:0.3 แคลไซน์ที่อุณหภูมิ 600-900 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 2 ชั่วโมง

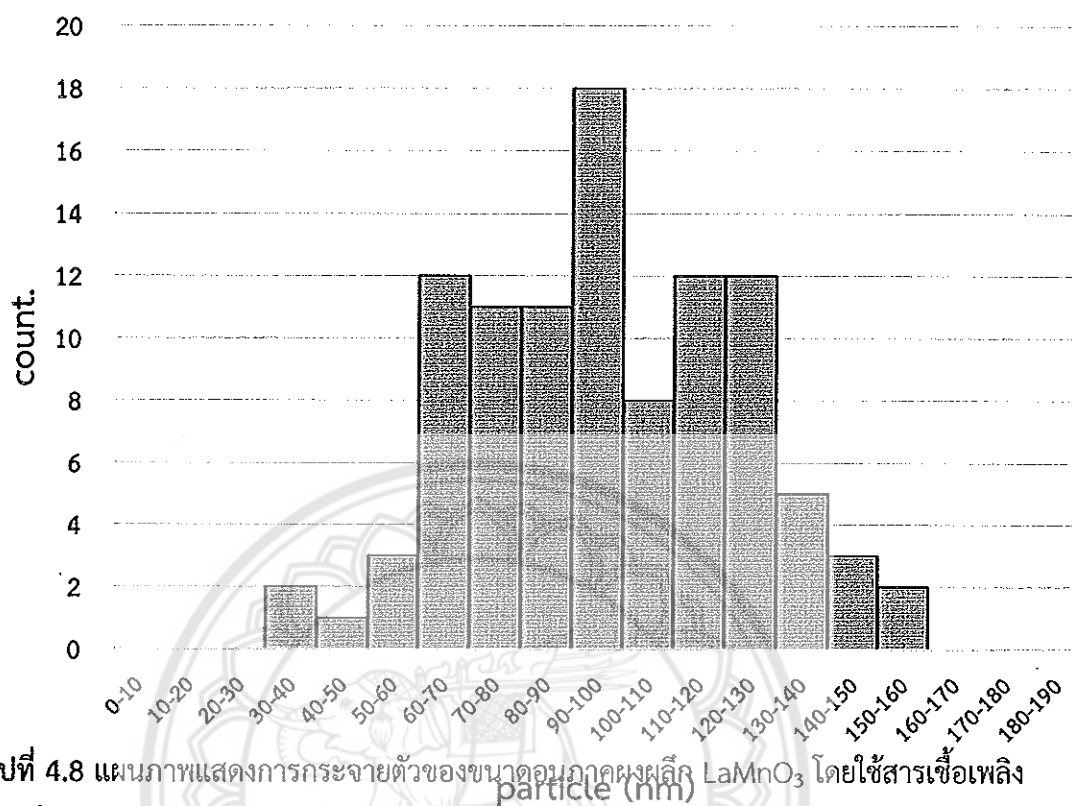
อุณหภูมิการเฝ้าแคลไซน์ (°C)	ร้อยละความบริสุทธิ์
600	54.55
700	84.00
800	96.73
900	100.00

จากการตรวจสอบโครงสร้างจุลภาคของผงผลึก LaMnO_3 ด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด (SEM) ด้วยกำลังขยาย 7,000 เท่า เมื่อเฝ้าแคลไซน์ที่อุณหภูมิ 600-900 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 2 ชั่วโมง ดังรูปที่ 4.7 พบว่า อนุภาคที่ได้มีลักษณะคล้ายกันในทุกอุณหภูมิการเฝ้าแคลไซน์ นั่นคือเป็นเม็ดค่อนข้างกลมขนาดเล็ก มีการเกาะกลุ่มกันอย่างหนาแน่น และเมื่อแคลไซน์ที่อุณหภูมิสูงขึ้นขนาดของอนุภาคมีแนวโน้มใหญ่ขึ้น สังเกตได้ว่าที่อุณหภูมิ 900 องศาเซลเซียส

อนุภาคที่ใหญ่ขึ้นเกิดจากการหลอมรวมตัวกันของอนุภาคเล็กทำให้อนุภาคมีรูปร่างไม่แน่นอน และมีขนาดอนุภาคเฉลี่ยอยู่ที่ประมาณ 95.06 นาโนเมตร ซึ่งมีขนาดใหญ่ขึ้นเมื่ออัตราส่วนสารเชื้อเพลิงเพิ่มขึ้น



รูปที่ 4.7 ผลการวิเคราะห์ที่โครงสร้างจุลภาคด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด (SEM) ของผงผลึก LaMnO_3 ร่วมกับสารเชื้อเพลิงไกลซีนที่อัตราส่วน 1:0.3 แคลไซน์ที่อุณหภูมิ (ก) 600 (ข) 700 (ค) 800 และ (ง) 900 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 2 ชั่วโมง



รูปที่ 4.8 แผนภาพแสดงการกระจายตัวของขนาดอนุภาคผงผลึก LaMnO_3 โดยใช้สารเชื้อเพลิง ไกลซีน

เผาแคลไซน์ที่อุณหภูมิ 900 องศาเซลเซียส ในอัตราส่วน 1:0.3

จากรูปที่ 4.8 แสดงแผนภาพการกระจายตัวของขนาดอนุภาคผงผลึก LaMnO_3 โดยใช้สารเชื้อเพลิงไกลซีน เผาแคลไซน์ที่อุณหภูมิ 900 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 2 ชั่วโมง ในอัตราส่วน 1:0.3 แสดงให้เห็นว่า ขนาดอนุภาคมีการกระจายตัวอยู่ในช่วงประมาณ 30-160 นาโนเมตร และมีการกระจายตัวสูงสุดอยู่ในช่วงประมาณ 90-100 นาโนเมตร โดยมีขนาดอนุภาคเฉลี่ยอยู่ที่ 95.06 นาโนเมตร

บทที่ 5

สรุปผลการทดลอง

จากการสังเคราะห์ผงผลึก LaMnO_3 ด้วยกระบวนการปฏิกิริยาเผาไหม้โซล-เจลโดยใช้สารเชื้อเพลิงไกลซีนในอัตราส่วน 1:0.1 และ 1:0.3 โดยโมล หลังจากเผาแคลไซน์ที่อุณหภูมิ 600 700 800 และ 900 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 2 ชั่วโมง ด้วยอัตราการให้ความร้อน 2 องศาเซลเซียส/นาที เมื่อวิเคราะห์ด้วยเทคนิคการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ (XRD) พบว่าผงผลึกที่ได้มีความบริสุทธิ์ มีโครงสร้างเป็นเพอรอฟสไกต์แบบรอมโบฮีดรัล (rhombohedral) เมื่อเติมเชื้อเพลิงไกลซีนในอัตราส่วน 1:0.1 และ 1:0.3 โดยโมล ที่อุณหภูมิ 900 องศาเซลเซียส ซึ่งสอดคล้องกับฐานข้อมูล JCPDS หมายเลข 50-0298 แต่ที่อุณหภูมิอื่นยังไม่พบโครงสร้างที่บริสุทธิ์ เนื่องจากยังพบสารแปลกปลอม MnO_2 La_2O_3 Mn_2O_3 และ LaO หลงเหลืออยู่ และเมื่อตรวจสอบด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด พบว่าอนุภาคมีลักษณะค่อนข้างกลมปะปนกับรูปร่างไม่แน่นอน เกาะกลุ่มกันอย่างหนาแน่น มีขนาดอนุภาคเฉลี่ยประมาณ 86.17 และ 95.06 นาโนเมตร เมื่อเติมเชื้อเพลิงไกลซีนในอัตราส่วน 1:0.1 และ 1:0.3 โดยโมล ตามลำดับ ที่อุณหภูมิ 900 องศาเซลเซียส นอกจากนี้ยังพบว่าผงผลึกมีค่าร้อยละความบริสุทธิ์ เพอรอฟสไกต์เพิ่มขึ้น และอนุภาคมีขนาดใหญ่ขึ้นเมื่ออุณหภูมิแคลไซน์และอัตราส่วนสารเชื้อเพลิงไกลซีนเพิ่มขึ้น

บรรณานุกรม

- [1] สุจิตตรา แดงสกุล. (2008). การสังเคราะห์และการศึกษาลักษณะเฉพาะของอนุภาคนาโน LaMnO_3 เตรียมโดยวิธีโซล-เจลแบบดัดแปลง. *Asia-Pacific Journal of Science and Technology*, *KKU Res J* 13(1), 137-152.
- [2] Yuanyuan Li, Lihong Xue, Lingfang Fan, Youwei Yan. (2008). The effect of citric acid to metal nitrates molar ratio on sol-gel combustion synthesis of nanocrystalline LaMnO_3 powders Titanate nanopowders synthesized by Sol-gel Combustion method with Chitosen solution addition. *Journal of Alloys and Compounds*, (478), 493-497.
- [3] Hend Najjara,b, Jean-Franc, ois Lamoniera, Olivier Mentrea, Jean-Marc Giraudona, Habib Batis. (2011). Optimization of the combustion synthesis towards efficient LaMnO_{3+y} catalysts in methane oxidation. *Applied Catalysis B: Environmental*, (106), 149-159.
- [4] นพศิริ ไชโย, นราธิป วิทยากร. (2554). วิธีการสังเคราะห์แบบเผาไหม้. *วารสารวิทยาศาสตร์ลาดกระบัง*, 20(1), 45-59.
- [5] วิฑูรย์ ตั้งวัฒนกุล. (2016). อนุภาคแม่เหล็กนาโนจากโซล-เจล. *วารสารฟิสิกส์ไทย* (33), 11-15.
- [6] Alastair, G. and Hartley, S. (2011). *Structural and Defect Properties of Strontium Titanate*. Dissertation for the degree of Doctor of Philosophy in Chemistry of the University College London.
- [7] Haertling, G.h. (1999). Ferroelectric ceramics. *Journal of the American Ceramic Society*, (82), 797-818.
- [8] Li, C. Soh, K.C. and Wu, P. (2004). Formability of ABO_3 perovskites. *Journal of Alloys and Compound*. (372), 40-48.
- [9] สุกพล อนันตา. (2552). กระบวนการประดิษฐ์สำหรับเซรามิกขั้นสูง. เอกสารประกอบการสอนรายวิชา ว.วศ. 210443. (40-43, 132-145).
- [10] สุจิตรา วงศ์เกษมจิตต์. (2552). *วิทยาศาสตร์และเทคโนโลยี กระบวนการโซล-เจล*. กรุงเทพฯ. สำนักพิมพ์แห่งจุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย.
- [11] รศ.แมน อมรสิทธิ์ และคณะ. (2552). 499. หลักการและเทคนิคการวิเคราะห์เชิงเครื่องมือ: การเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์. บริษัท ชวนพิมพ์ 50 จำกัด.
- [12] วิทยาลัยนาโนเทคโนโลยีพระจอมเกล้าลาดกระบัง. 2557. Scanning Electron Microscopy (SEM). (ออนไลน์). แหล่งที่มา : <http://www.nano.kmitl.ac.th/index.php/tool/218-scanning-eletron-microscopysem-.html>. 20 ตุลาคม 2561.

- [13] รศ.ดร.จตุพร วุฒิกนกกาญจน์. 2015. Perovskiteวัสดุเก็บเกี่ยวแสงสำหรับเซลล์แสงอาทิตย์ทางเลือกในอนาคต. (ออนไลน์). ที่มา : <http://www.kmutt.ac.th/hyanae/perovskite/>. 20 ตุลาคม 2561.
- [14] รจนา พรประเสริฐสุข. เซลล์เชื้อเพลิง...อุปกรณ์ผลิตพลังงานไฟฟ้าแห่งอนาคต เทคโนโลยีวัสดุ. 60: 26-32: กรกฎาคม - กันยายน 2553.
- [15] มหิดลวิทยานุสรณ์. ตัวเร่งปฏิกิริยา. ปัจจัยที่มีผลต่อการเกิดปฏิกิริยาเคมี. (ออนไลน์). แหล่งที่มา : <https://il.mahidol.ac.th/e-media/ap-chemistry2/kinetics/catalyst.htm>. 21 ตุลาคม 2561.
- [16] W. Cao. (2018). Synthesis of Nanomaterials by High Energy Ball Milling. Skyspring Nanomaterials, Inc.
- [17] วิกิพีเดีย. กระบวนการให้ความร้อนกับสารเซรามิก. เซรามิก. (ออนไลน์). แหล่งที่มา : <https://th.wikipedia.org/wiki/เซรามิก>. 21 ตุลาคม 2561.
- [18] Maryam Shateriana, Morteza Enhessarib, Davarkhah Rabbanic, Morteza Asgharid, Masoud Salavati-Niasariea. (2014). Synthesis, characterization and photocatalytic activity of LaMnO₃nanoparticles. Applied Surface Science. 318, 213–217
- [19] Chuanhui Zhanga,b, Yanglong Guoa, Yun Guoa, Guanzhong Lua, Antoinette Boreaveb, Laurence Retailleaub, Alexandre Bayletb, Anne Giroir-Fendlerb. (2014). LaMnO₃ perovskite oxides prepared by different methods for catalytic oxidation of toluene. Applied Catalysis B: Environmental. (148–149, 490-498)