

สัญญาเลขที่ R2560B076



สำนักหอสมุด

รายงานวิจัยฉบับสมบูรณ์

โครงการ การประดิษฐ์และศึกษาสมบัติของเซรามิกแลนทานัมแมงกานีสออกไซด์จากผงอนุภาคขนาดนาโนโดยวิธี
ปฏิกิริยาเผาไหม้ของโซล-เจล



คณะผู้วิจัย สังกัด

- 1. ผศ.ดร.ศรารุณี เกื่อนถ้ำ ภาควิชาฟิสิกส์ คณะวิทยาศาสตร์ มหาวิทยาลัยนเรศวร
- 2. นางสาวนันทิชา ศรีวิชัย ภาควิชาฟิสิกส์ คณะวิทยาศาสตร์ มหาวิทยาลัยนเรศวร
- 3. นางสาวพิรุณรัตน์ กุลสุวรรณ ภาควิชาฟิสิกส์ คณะวิทยาศาสตร์ มหาวิทยาลัยนเรศวร
- 4. นางสาวสุจิตรา เห็งภักดี ภาควิชาฟิสิกส์ คณะวิทยาศาสตร์ มหาวิทยาลัยนเรศวร

สำนักหอสมุด มหาวิทยาลัยนเรศวร
 รับผิดชอบ 15 ตุลาคม 2559
 เลขทะเบียน 1079580
 คนเก็บหนังสือ... จ ๑๐
 181

สนับสนุนโดยงบประมาณแผ่นดินมหาวิทยาลัยนเรศวร ปีงบประมาณ 2559

๓๖
๓๖๘๘
๒๕๕๙

ชื่อเรื่อง	การประดิษฐ์และศึกษาสมบัติของเซรามิกแลนทานัมแมงกานีสออกไซด์จาก ผงอนุภาคขนาดนาโนโดยวิธีปฏิกิริยาเผาไหม้ของโซล-เจล
นักวิจัย	ผู้ช่วยศาสตราจารย์ ดร.ศรารุณี เกื่อนถ้ำ
ผู้ช่วยนักวิจัย	นางสาวนันทิชา ศรีวิชัย นางสาวพิรุณรัตน์ กุลสุวรรณ นางสาวสุจิตรา เพ็งภักดี
คำสำคัญ	แลนทานัมแมงกานีสออกไซด์ วิธีโซล-เจล เพอรอฟสไกต์ โกลซีน

บทคัดย่อ

ในงานวิจัยครั้งนี้ตัวอย่างผงผลึกแลนทานัมแมงกานีสออกไซด์ (LaMnO_3) ถูกประดิษฐ์โดยวิธีปฏิกิริยาการเผาไหม้โซล-เจล (SG) โดยใช้อัตราส่วนสารตั้งต้นระหว่าง La:Mn 0.1:0.1 โดยโมล จากนั้นนำไปเผาแคลไซน์ที่อุณหภูมิ 600 700 800 และ 900 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 2 ชั่วโมง ตัวอย่างที่ได้ถูกนำไปวิเคราะห์ด้วยเทคนิคการตรวจสอบการเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์ (XRD) และเทคนิคกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด (SEM) ตามลำดับ จากการตรวจสอบโครงสร้างผลึกด้วยเทคนิคการเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์ (XRD) ของผงผลึก LaMnO_3 พบว่า ผงที่สังเคราะห์ได้ยังไม่บริสุทธิ์ เนื่องจากยังมีหลงเหลือสารตั้งต้นอยู่ ตามฐานข้อมูล JCPDS 75-0440 จากการศึกษาโครงสร้างจุลภาคด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด (SEM) พบว่าผงผลึก LaMnO_3 โดยอนุภาคส่วนใหญ่ของผงผลึกมีลักษณะคล้ายเป็นทรงกลมและมีการเกาะกลุ่มกันอย่างหนาแน่น

Title The Fabrication and Study of Lanthanum Manganese Oxide Ceramics via Nano Particle Prepare by Sol-Gel Combustion Method

Researcher Assistant Professor Sarawut Thountom, Ph.D.

Assistant Research Nunticha Srivichai

Pirunrat Kulsuwan

Sujitra Pengphakdee

Keywords lanthanum manganese oxide, sol-gel, Perovskite



Abstract

In this research, the simple of lanthanum manganese oxide (LaMnO_3) powders were prepared by sol-gel combustion (SG) method. The precursors were mixed in the molar ratios of 0.1:0.1. Subsequently, the sample 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) and Scanning Electron Microscopy (SEM) respectively. The results of crystal structure of (LaMnO_3) were investigated by X-ray Diffraction (XRD) which revealed the synthetic powder is not pure because of the precursors were remaining substances (JCPDS 75-0440). Furthermore, Scanning Electron Microscopy (SEM) the particles of crystalline powder are spherical and closed densely.

สารบัญ

บทที่		หน้า
1	บทนำ.....	1
	ความเป็นมาและความสำคัญของปัญหา.....	1
	วัตถุประสงค์.....	2
	ขอบเขตของการวิจัย.....	2
	สมมุติฐานของการวิจัย.....	2
	ประโยชน์ที่คาดว่าจะได้รับ.....	2
2	ทฤษฎีและงานวิจัยที่เกี่ยวข้อง.....	3
	โครงสร้างผลึกแลนทานัมแมงกานีสออกไซด์.....	3
	กระบวนการโซล-เจล (Sol-gel process).....	4
	โครงสร้างเพอโรฟสไกต์ (Perovskite structure).....	9
	เพียโซอิเล็กทริก (Piezoelectric).....	9
	การเผาแคลไซน์ (Calcination).....	12
	เครื่องวิเคราะห์การเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์ (X-ray Diffractometer; XRD).....	13
	กล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด (Scanning Electron Microscopy; SEM).....	15
	การหาอนุภาคเฉลี่ยของผงผลึกโดยใช้โปรแกรม ImageJ.....	17
3	วิธีดำเนินงานวิจัย.....	26
	สารเคมีที่ใช้ในการทดลอง.....	26
	อุปกรณ์ที่ใช้ในการเตรียมสาร.....	26
	อุปกรณ์ในการวิเคราะห์ตัวอย่าง.....	26
	วิธีดำเนินการวิจัย.....	27

สารบัญ (ต่อ)

บทที่		หน้า
4	ผลการทดลอง.....	29
	ผลการตรวจสอบลักษณะเฉพาะของผงผลึกแลนทานัมแมงกานีส	
	ออกไซด์ (LaMnO ₃).....	29
	ผลการวิเคราะห์โครงสร้างผลึกและโครงสร้างจุลภาคของผงผลึก	
	LaMnO ₃	29
5	บทสรุป.....	48
	สรุปผลการตรวจสอบผงผลึกแลนทานัมแมงกานีสออกไซด์.....	48
	บรรณานุกรม.....	49
	ประวัติผู้วิจัย.....	51

สารบัญตาราง

ตาราง		หน้า
1	ร้อยละความบริสุทธิ์ของโครงสร้างเพอรอฟสไกต์ที่แคลไซน์ที่อุณหภูมิ 600-900 องศาเซลเซียส.....	47
2	ร้อยละความบริสุทธิ์ของโครงสร้างเพอรอฟสไกต์ที่แคลไซน์ที่อุณหภูมิ 950 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 2 ชั่วโมง และ 950 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 4 ชั่วโมง.....	47



สารบัญภาพ

ภาพ		หน้า
1	โครงสร้างเพอรอฟสไกต์ของแลนทานัมแมงกานีสออกไซด์.....	3
2	ขั้นตอนอย่างง่ายสำหรับการเตรียมโซล-เจล.....	8
3	โครงสร้างผลึกของเพอรอฟสไกต์ (ABO_3) รูปลูกบาศก์.....	9
4	แผนภาพแสดงการแบ่งกลุ่มผลึกของวัสดุ.....	11
5	ไดโพลภายในเนื้อสาร โดย (a) ก่อนทำขั้ว (b) ขณะทำขั้ว (c) หลังการทำขั้ว....	12
6	แผนผังขั้นตอนการเผาเคลือบ.....	12
7	การเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์บนระนาบผลึก.....	13
8	เครื่องวิเคราะห์การเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์.....	14
9	กล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด.....	15
10	ผลการวิเคราะห์โครงสร้างผลึกโดยเทคนิคการเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์ (XRD) ของอนุภาคนาโน $LaMnO_3$	18
11	ผลการวิเคราะห์ด้วยเครื่องทดสอบการแยกพลังงานด้วยรังสีเอ็กซ์ (EDX) ของอนุภาคนาโน $LaMnO_3$	19
12	ผลการวิเคราะห์โครงสร้างจุลภาคด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด (SEM) ของผง $LaMnO_3$	19
13	ผลการวิเคราะห์โครงสร้างจุลภาคด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด (SEM) ของผง $LaMnO_3$	20
14	ผลการวิเคราะห์โครงสร้างผลึกโดยเทคนิคการเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์ (XRD) ของผง $LaMnO_3$ ด้วยอัตราส่วนโมล CA/MN ที่แตกต่างกัน.....	21
15	ผลการวิเคราะห์โครงสร้างจุลภาคด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด (SEM) ของเจลแห้งโดย (a) CA/MN=1 (B) และ CA/MN=3.....	22
16	ผลการวิเคราะห์โครงสร้างจุลภาคด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด (SEM) ของผงที่สังเคราะห์โดยอัตราส่วนโมล CA/MN (a) 0.5 (b) 1 และ (c) 1.5.....	22

สารบัญภาพ (ต่อ)

ภาพ	หน้า
17 ผลการวิเคราะห์โครงสร้างผลึกโดยเทคนิคการเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์ (XRD) ของอนุภาคนาโน LaMnO_3 แคลไซน์ที่อุณหภูมิ (ก) 600 องศาเซลเซียส (ข) 700 องศาเซลเซียส (ค) 800 องศาเซลเซียส และ (ง) 900 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 3 ชั่วโมง.....	24
18 ผลการวิเคราะห์โครงสร้างจุลภาคด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด (SEM) ของอนุภาคนาโน LaMnO_3 แคลไซน์ที่อุณหภูมิ (ก) 600 องศาเซลเซียส (ข) 700 องศาเซลเซียส (ค) 800 องศาเซลเซียส และ (ง) 900 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 3 ชั่วโมง.....	25
19 แผนผังการสังเคราะห์ผงผลึก LaMnO_3 โดยวิธีปฏิกิริยาการเผาไหม้ของโซล-เจล.....	28
20 .ผลการวิเคราะห์โครงสร้างผลึกโดยเทคนิคการเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์ (XRD) ของผงผลึก LaMnO_3 แคลไซน์ที่อุณหภูมิ 600 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 2 ชั่วโมง.....	30
21 ผลการวิเคราะห์โครงสร้างจุลภาคด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด (SEM) ของผงผลึก LaMnO_3 แคลไซน์ที่อุณหภูมิ 600 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 2 ชั่วโมง.....	30
22 ผลการวิเคราะห์โครงสร้างผลึกโดยเทคนิคการเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์ (XRD) ของผงผลึก LaMnO_3 แคลไซน์ที่อุณหภูมิ 700 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 2 ชั่วโมง.....	32
23 ผลการวิเคราะห์โครงสร้างจุลภาคด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด (SEM) ของผงผลึก LaMnO_3 แคลไซน์ที่อุณหภูมิ 700 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 2 ชั่วโมง.....	32
24 ผลการวิเคราะห์โครงสร้างผลึกโดยเทคนิคการเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์ (XRD) ของผงผลึก LaMnO_3 แคลไซน์ที่อุณหภูมิ 800 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 2 ชั่วโมง.....	34
25 ผลการวิเคราะห์โครงสร้างจุลภาคด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด (SEM) ของผงผลึก LaMnO_3 แคลไซน์ที่อุณหภูมิ 800 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 2 ชั่วโมง.....	34

สารบัญภาพ (ต่อ)

ภาพ	หน้า
26 ผลการวิเคราะห์โครงสร้างผลึกโดยเทคนิคการเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์ (XRD) ของผงผลึก LaMnO_3 แคลไซน์ที่อุณหภูมิ 900 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 2 ชั่วโมง.....	36
27 ผลการวิเคราะห์โครงสร้างจุลภาคด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด (SEM) ของผงผลึก LaMnO_3 แคลไซน์ที่อุณหภูมิ 900 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 2 ชั่วโมง.....	36
28 ผลการวิเคราะห์โครงสร้างผลึกโดยเทคนิคการเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์ (XRD) ของผงผลึก LaMnO_3 แคลไซน์ที่อุณหภูมิ 600-900 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 2 ชั่วโมง.....	37
29 ผลการวิเคราะห์โครงสร้างจุลภาคด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด (SEM) ของผงผลึก LaMnO_3 แคลไซน์ที่อุณหภูมิ 600-900 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 2 ชั่วโมง.....	38
30 ผลการวิเคราะห์โครงสร้างผลึกโดยเทคนิคการเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์ (XRD) ของผงผลึก LaMnO_3 แคลไซน์ที่อุณหภูมิ 950 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 2 ชั่วโมง.....	40
31 ผลการวิเคราะห์โครงสร้างจุลภาคด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด (SEM) ของผงผลึก LaMnO_3 แคลไซน์ที่อุณหภูมิ 950 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 2 ชั่วโมง.....	40
32 ผลการวิเคราะห์โครงสร้างผลึกโดยเทคนิคการเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์ (XRD) ของผงผลึก LaMnO_3 แคลไซน์ที่อุณหภูมิ 950 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 4 ชั่วโมง.....	42
33 ผลการวิเคราะห์โครงสร้างจุลภาคด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด (SEM) ของผงผลึก LaMnO_3 แคลไซน์ที่อุณหภูมิ 950 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 4 ชั่วโมง.....	42
34 ผลการวิเคราะห์โครงสร้างผลึกโดยเทคนิคการเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์ (XRD) ของผงผลึก LaMnO_3 แคลไซน์ที่อุณหภูมิ 950 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 2 และ 4 ชั่วโมง.....	44

สารบัญภาพ (ต่อ)

ภาพ	หน้า
35 ผลการวิเคราะห์โครงสร้างจุลภาคด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด (SEM) ของผงผลึก LaMnO_3 แคลไซน์ที่อุณหภูมิ 950 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 4 ชั่วโมง.....	45



บทที่ 1

บทนำ

ความเป็นมาและความสำคัญของปัญหา

แลนทานัมแมงกานีสออกไซด์ (LaMnO_3) เป็นสารประกอบออกไซด์ที่มีโครงสร้างแบบเพอโรฟสไกต์ (perovskite) ได้รับความสนใจอย่างมากในปัจจุบัน มีคุณสมบัติและศักยภาพที่สามารถนำไปประยุกต์ใช้งานได้หลากหลาย ไม่ว่าจะเป็นขั้วอิเล็กโทรดในเซลล์เชื้อเพลิงของสารประกอบออกไซด์แบบของแข็ง (Solid oxide fuel cell, SOFC) ใช้เป็นเซนเซอร์สำหรับการตรวจวัดทางเคมี หรือใช้เป็นสารกระตุ้น (Catalyst) ในกระบวนการควบคุมมลภาวะที่เกิดจากท่อไอเสียของเครื่องยนต์ ในการประยุกต์ใช้งานดังกล่าวนี้ต้องการ LaMnO_3 ที่มีขนาดอนุภาคในระดับนาโนเมตร โดยเฉพาะการประยุกต์ใช้เป็นสารกระตุ้น ซึ่งการมีขนาดอนุภาคในระดับนาโนเมตรจะทำให้มีพื้นที่ผิวจำเพาะ (Specific surface area) สูง สามารถเพิ่มประสิทธิภาพในการใช้งานสำหรับการประยุกต์ใช้เป็นขั้วอิเล็กโทรดในเซลล์เชื้อเพลิงของสารประกอบออกไซด์แบบของแข็ง อนุภาคในระดับนาโนเมตรจะช่วยให้สามารถนำไปสร้างเป็นชิ้นงานที่มีความแน่นตัวสูง ทำให้ประสิทธิภาพในการใช้งานเพิ่มสูงขึ้น เป็นต้น [1] ดังนั้นนักวิจัยจำนวนมากจึงได้ทำการศึกษการสังเคราะห์แลนทานัมแมงกานีสออกไซด์ ซึ่งแต่ละวิธีการสังเคราะห์นั้นจะให้ลักษณะสัณฐานวิทยาและค่าทางไฟฟ้าของผลึกแตกต่างกันไป

โดยทั่วไปแลนทานัมแมงกานีสออกไซด์ในปัจจุบันมีการศึกษาการสังเคราะห์วัสดุในกลุ่มนี้กันมากด้วยวิธีการที่แตกต่างกันออกไป ยกตัวอย่างเช่น โซล-เจล (Sol-gel) วิธีปฏิกิริยาสถานะของแข็ง (Solid state reaction) การตกตะกอนร่วม (Coprecipitation) การฉีดพ่นด้วยความร้อน (Spray pyrolysis) การเผาไหม้อย่างรวดเร็ว (Combustion) และไฮโดรเทอร์มอล (Hydrothermal) ซึ่งแต่ละวิธีมีทั้งข้อดีและข้อด้อยแตกต่างกันไป วิธีการหนึ่งที่ยิมนำมาใช้สังเคราะห์ผลึกแลนทานัมแมงกานีสออกไซด์คือวิธีโซล-เจล ซึ่งเป็นวิธีการทางเคมีที่สามารถสังเคราะห์ผลึกที่มีขนาดอนุภาคสม่ำเสมอ ผลึกที่ได้มีขนาดเล็กสามารถเตรียมผลึกที่มีความบริสุทธิ์สูงที่อุณหภูมิต่ำ อย่างไรก็ตามวิธีการเตรียมโซล-เจลค่อนข้างซับซ้อนและค่าใช้จ่ายสูง และอีกวิธีหนึ่งที่มีความนิยมเช่นเดียวกันก็คือวิธีปฏิกิริยาสถานะของแข็ง ซึ่งเป็นวิธีที่มีวิธีการเตรียมที่ค่อนข้างง่าย สารตั้งต้นในการสังเคราะห์มีราคาต่ำกว่าวิธีโซล-เจล แต่ผลึกจะมีความบริสุทธิ์สูงได้ที่อุณหภูมิสูง [2,3]

ดังนั้นโครงการวิจัยนี้จึงเสนอแนวทางการวิจัยคือ การสังเคราะห์ผลึกแลนทานัมแมงกานีสออกไซด์ โดยวิธีปฏิกิริยาการเผาไหม้โซล-เจล เพื่อสังเคราะห์ผลึกที่มีความบริสุทธิ์ มีขนาดอนุภาคอยู่ในระดับนาโนเมตร

วัตถุประสงค์

1. เพื่อศึกษาการสังเคราะห์ผงผลึกแลนทานัมแมงกานีสออกไซด์โดยวิธีปฏิบัติการเผาไหม้โซล-เจล
2. เพื่อศึกษาอุณหภูมิแคลไซน์ของผงผลึกแลนทานัมแมงกานีสออกไซด์จากวิธีปฏิบัติการเผาไหม้โซล-เจล
3. เพื่อศึกษาโครงสร้างผลึก โครงสร้างจุลภาคของผงผลึกแลนทานัมแมงกานีสออกไซด์จากวิธีปฏิบัติการเผาไหม้โซล-เจล

ขอบเขตของการวิจัย

1. สังเคราะห์ผงผลึกแลนทานัมแมงกานีสออกไซด์โดยวิธีปฏิบัติการเผาไหม้โซล-เจล โดยใช้อัตราส่วนสารระหว่าง La:Mn 0.1:0.1 โดยโมล และเติมกรดสเตียริก 0.4 โมล โดยใช้อุณหภูมิแคลไซน์ 600 700 800 และ 900 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 2 ชั่วโมง
2. ศึกษาโครงสร้างผลึกและโครงสร้างจุลภาคของผงผลึกแลนทานัมแมงกานีสออกไซด์ด้วยเทคนิคการเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์ และกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด

สมมุติฐานของการวิจัย

1. การเตรียมผงผลึกแลนทานัมแมงกานีสออกไซด์โดยกระบวนการกระบวนการปฏิบัติการเผาไหม้โซล-เจล ทำให้แลนทานัมแมงกานีสออกไซด์มีความบริสุทธิ์
2. อนุภาคแลนทานัมแมงกานีสออกไซด์มีขนาดอยู่ในระดับนาโนเมตรและมีลักษณะค่อนข้างเป็นทรงกลม

ประโยชน์ที่คาดว่าจะได้รับ

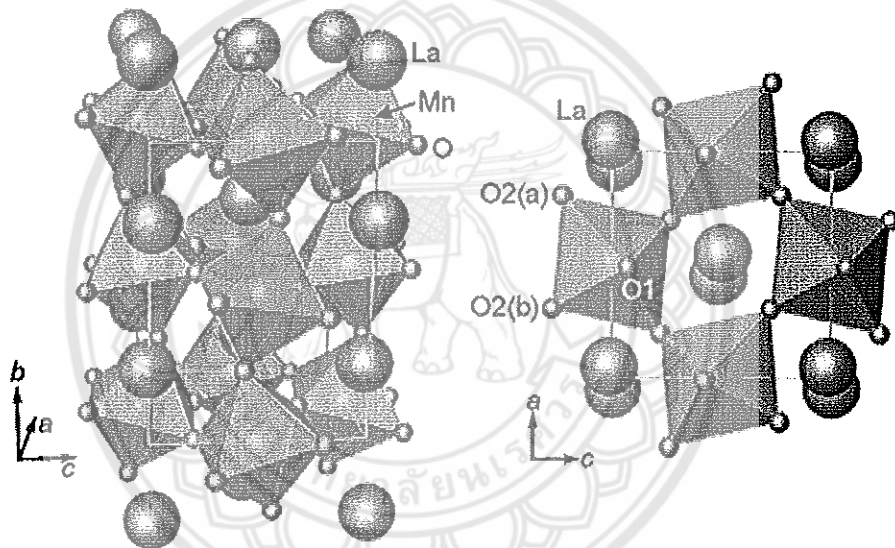
1. ทราบถึงวิธีการสังเคราะห์ผงผลึกแลนทานัมแมงกานีสออกไซด์โดยวิธีปฏิบัติการเผาไหม้โซล-เจล
2. ทราบถึงผลของอุณหภูมิแคลไซน์ของผงผลึกแลนทานัมแมงกานีสออกไซด์จากวิธีปฏิบัติการเผาไหม้โซล-เจลที่มีต่อโครงสร้างผลึก และโครงสร้างจุลภาคของผงผลึกแลนทานัมแมงกานีสออกไซด์
3. สามารถศึกษาโครงสร้างผลึก โครงสร้างจุลภาคของผงผลึกแลนทานัมแมงกานีสออกไซด์จากวิธีปฏิบัติการเผาไหม้โซล-เจล

บทที่ 2

ทฤษฎีและงานวิจัยที่เกี่ยวข้อง

โครงสร้างผลึกแลนทานัมแมงกานีสออกไซด์ [4,5,6]

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



ภาพ 1 โครงสร้างเพอโรฟสไกต์ของแลนทานัมแมงกานีสออกไซด์

จากภาพ 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^{2+} นอกจากนี้จะมีไอออนบวก B แทรกอยู่ในช่องว่างกลางทรงแปดหน้า เป็นอะตอมที่มีรัศมีอะตอมสั้นและมีความเป็นประจุไฟฟ้าสูง เช่น Ta^{5+} Nb^{5+} Ti^{4+} Zr^{4+} และ Sn^{4+} และไอออนลบ X อยู่ที่หน้าของหน่วยเซลล์ ซึ่งส่วนใหญ่จะพบอะตอมของ O^{2-}

สารประกอบที่มีโครงสร้างแบบเพอโรฟสไกต์จะรวมไปถึงพวกสารประกอบในกลุ่มไททาเนต (Titanates) หลาย ๆ ชนิดที่นิยมนำไปประยุกต์ใช้ในงานทางด้านอิเล็กทรอนิกส์เซรามิก เช่น $BaTiO_3$ และ $PbTiO_3$ สารประกอบในกลุ่มเซอร์โคเนต (Zirconates) เช่น $PbZrO_3$ และ $BaZrO_3$ และ กรณีของผงที่เตรียมได้จากวิธีการเตรียมเชิงกลแบบดั้งเดิม รูปที่ 2 แสดงขั้นตอนอย่างง่ายสำหรับการเตรียมโซล-เจล

กระบวนการโซล-เจล (Sol-gel process) [7, 8, 9, 10, 11, 12, 13]

ในยุคต้นของกระบวนการโซล-เจล ถูกเรียกว่า กระบวนการสารละลาย-โซล-เจล (Solution-sol-gel process) ซึ่งเริ่มตั้งแต่ต้นปี ค.ศ. 1800 เมื่อเริ่มมีการผลิตวัสดุจำพวกแก้วและเซรามิก (Ceramic) การทำเซรามิกนี้ นอกจากจะใช้วัสดุที่เกิดจากการเผาดินเหนียวธรรมชาติ (Natural clay) แล้ว ยังสามารถใช้วัสดุคล้ายแก้ว (Glassy materials) ซึ่งรวมถึงสิ่งที่เป็นผลิตภัณฑ์ที่ได้จากการหลอมสารอนินทรีย์ ได้แก่ ซิลิเกต ออกไซด์ คาร์ไบด์ ไนไตรด์ และโบไรด์ มีเซรามิกหลายประเภทที่เตรียมโดยการผ่านกระบวนการสารละลาย-โซล-เจล ไม่ต้องผ่านกระบวนการหลอมเหลว ซึ่งเป็นประโยชน์หลักของกระบวนการนี้ในด้านของการใช้อุณหภูมิต่ำและให้ผลิตภัณฑ์ที่เป็นเนื้อเดียวกัน กระบวนการสารละลาย-โซล-เจล มักใช้กับออกไซด์ของเซรามิกซึ่งในที่นี่จะเน้นเฉพาะที่เกี่ยวกับสารประกอบออกไซด์

ในสมัยนั้น แก้วและเซรามิกสามารถเตรียมได้โดยการผสมของแข็งที่เป็นผงละเอียด เช่น สารประกอบออกไซด์ได้แก่ ซิลิกอนไดออกไซด์ (SiO_2) อะลูมิเนียมออกไซด์ (Al_2O_3) เลดออกไซด์ (PbO) เพอร์ริกออกไซด์ (Fe_2O_3) หรือสารประกอบของโลหะอื่นๆ เพื่อให้ทำปฏิกิริยากันที่อุณหภูมิ 1,000 ถึง 2,000 องศาเซลเซียส เป็นเวลาดั้งแต่ชั่วโมงจนถึงวัน โดยที่ ณ อุณหภูมินี้ ของแข็งเหล่านี้ จะอยู่ในรูปของของเหลวและเกิดการเสียดสีกันเพื่อให้เกิดปฏิกิริยา

ในปี ค.ศ. 1846 Ebelman [7] สังเคราะห์สารประกอบเอธิลออกไซด์ซิลิเกต ($\text{Si}(\text{OEt})_4$) ขึ้นเป็นครั้งแรก และพบว่า เมื่อนำไปตั้งทิ้งไว้ที่อุณหภูมิห้อง สารนี้จะค่อยๆ เปลี่ยนเป็นวุ้นใส หรือเรียกว่าเจล (Gel) ที่มีลักษณะคล้ายแก้ว (Glassy gel) เนื่องจากสารประกอบ $\text{Si}(\text{OEt})_4$ ถูกย่อยสลายโดยความชื้นในบรรยากาศ (Hydrolysis) Ebleman เรียก $\text{Si}(\text{OEt})_4$ ที่ทำให้เกิดเป็นวัสดุคล้ายแก้วว่า เป็นสารตั้งต้น (Precursor) ซึ่งนับเป็นการเกิดสารตั้งต้นตัวแรก และประมาณ 100 ปี ต่อมา ได้มีการใช้กรรมวิธีใหม่ในการผลิตเซรามิกและแก้วโดยการผสมสารตั้งต้นที่เหมาะสมในสารละลาย เรียกกระบวนการนี้ว่า กระบวนการสารละลาย-เจล หรือกระบวนการเอสเอสจี (SSG process) โดยประกอบด้วย 3 ขั้นตอนคือ

ขั้นตอนที่ 1 การผสมสารตั้งต้นให้เป็นสารละลายที่มีความหนืดต่ำ ได้แก่ สารอนินทรีย์ของโลหะอินทรีย์เพื่อให้สารละลายผสมมีลักษณะเป็นเนื้อเดียวกันถึงขั้นระดับโมเลกุล เพื่อให้ผลผลิตสุดท้ายเป็นโซลที่เป็นสารประกอบออกไซด์ เช่น โซลของโลหะออกไซด์

ขั้นตอนที่ 2 การสร้างเครือข่ายของโซลให้มีความสม่ำเสมอเพื่อให้เกิดเป็นเจล ขั้นตอนนี้เป็นขั้นตอนที่สำคัญมากสำหรับการทำให้สารเคมีเป็นเนื้อเดียวของผลิตภัณฑ์เซรามิกที่ได้ขณะทำให้แห้ง

ขั้นตอนที่ 3 การขึ้นรูปขณะที่สารเป็นเจลให้เป็นวัสดุชิ้นใหญ่ (Bulk materials) มีลักษณะกลวง (Hollow materials) เส้นใย (Fiber) หรือวัสดุเคลือบผิว (Coating material) เป็นต้น ก่อนนำไปเผา

Roy and Meckenzir [8] ได้ให้คำอธิบายเกี่ยวกับกระบวนการเอสเอสจีว่า เป็นกระบวนการเกิดแก้วที่ไม่ธรรมดา (Unconventional) โดยเกิดการย่อยสลายโลหะอัลคอกไซด์ด้วยความชื้นหรือน้ำ และเทคนิคการก่อตัวด้วย ไอของสารเคมี (Chemical vapor deposition (CVD) technique: ซีวีดี) สารประกอบอัลคอกไซด์หรืออนุพันธ์ของโลหะที่ใช้กันมากจะอยู่ในรูปของคาร์บอกซิเลต (Carboxylate) ไนเตรต (Nitrate) อะซิเตต (Acetate) หรือเบต้า ไดคีโตนเนต (β -diketonate) ซึ่งสามารถใช้สารเหล่านี้เพียงตัวเดียว หรือใช้ร่วมกับอัลคอกไซด์ของโลหะตัวอื่นๆ เพื่อเตรียมเซรามิกที่มีหลายองค์ประกอบ (Multi-component ceramic materials)

ข้อดีของกระบวนการเอสเอสจีคือ อุณหภูมิที่ใช้ในการสังเคราะห์ต่ำกว่าอุณหภูมิที่ใช้ในกระบวนการทั่วไป (รวมถึงการให้ความร้อน และการทำให้อนุภาคละเอียดหลอมเหลว) อีกทั้งยังสามารถทำให้สารตั้งต้นมีความเป็นเนื้อเดียวกันสูงเนื่องจากการผสมอ้อนของส่วนผสมต่างๆ ในสารละลายเกิดที่อนุภาคขนาดประมาณ 0.5 นาโนเมตร ซึ่งเมื่อเทียบกรรมวิธีผสมอื่นๆ ที่มีลักษณะคล้ายกัน จะทำให้อนุภาคขนาดประมาณ 5 ไมครอน

Roy, et al. [9, 10] ได้ใช้อนุพันธ์ของสารโลหะอินทรีย์ เช่น $\text{Si}(\text{OEt})_4$ อะลูมิเนียมไอโซโพรพอกไซด์ ($\text{Al}(\text{O}-i\text{-Pr})_3$) และไททานเนียมบิวเตอริบิวทอกไซด์ ($\text{Ti}(\text{OBU})_4$) เพื่อผลิตผงเซรามิกและวัสดุคล้ายแก้วที่มีหลายองค์ประกอบ เช่น $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ ไททานเนียมไดออกไซด์-ซิลิกอนไดออกไซด์ ($\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$) เป็นต้น นอกจากนี้ยังได้ศึกษาจุดสมดุลของเฟส (Phase equilibrium) จากสารละลายผสมของ $\text{Si}(\text{OEt})_4$ และ เมธิลไนเตรต (CH_3NO_3) เพื่อให้ได้จุดที่ให้ผลผลิตที่มีลักษณะเป็นเนื้อเดียวกันให้มากที่สุด กรรมวิธีนี้ให้ผลผลิตที่เป็นเนื้อเดียวกันหลังจากทำให้หลอมเหลวเพียงครั้งเดียว มากกว่าการหลอมเหลวสารที่มีลักษณะคล้ายกันหลายครั้ง ในปี ในปี ค. ศ. 1971 Dislich กล่าวสรุปไว้ว่า สารที่มีความเป็นเนื้อเดียวกัน บ่งบอกถึงการผสมกันระดับโมเลกุลของสารตั้งต้นที่มีอัลคอกไซด์แตกต่างกัน และการเกิดพันธะใหม่ระหว่างองค์ประกอบต่างๆ ในช่วง 2-3 ทศวรรษที่ผ่านมา Methrotra, et al. ได้ศึกษาการสังเคราะห์โลหะอัลคอกไซด์โดยสามารถแยกและวิเคราะห์พอลิเมอร์ชนิดโลหะอัลคอกไซด์ได้หลายชนิด

ชนิดของสารตั้งต้น

1. ออกไซด์ (หรือไฮดรอกไซด์)

มีนักวิทยาศาสตร์หลายท่านใช้ออกไซด์โซลในกระบวนการโซล-เจล ตัวอย่างเช่น Luth และ Ingamells [11] ใช้โซลของ SiO_2 แทนการใช้โซลของ $\text{Si}(\text{OEt})_4$ ซึ่งเป็นสารที่สามารถระเหยไปได้ขณะที่ผ่านกระบวนการนี้ ขณะที่ Rabinovich, et al. [12] ใช้ซิลิกอนออกไซด์-บอริกออกไซด์ ($\text{SiO}_2\text{-B}_2\text{O}_3$) เป็นสารตั้งต้นที่เตรียมได้จากการนำ SiO_2 มาแขวนลอยในสารผสมของน้ำ และสารละลายกรดบอริก (H_3BO_3) ข้อดีของการใช้วิธีนี้คือ การขึ้นรูปผลิตภัณฑ์ต้องใช้อุณหภูมิสูงกว่าเมื่อเทียบกับการใช้โลหะอินทรีย์เป็นสารตั้งต้นเพื่อให้ผลิตภัณฑ์ที่อุณหภูมิต่ำกว่า

ต่อมา Maijovic [13] ได้เขียนบทความเรื่อง “โมโนดิสเพอร์สโลหะ (ไฮดรอกไซด์) ออกไซด์ (Monodispersed Metal Hydrous Oxide)” ซึ่งบทความนี้เป็นบทความที่ดึงดูดความสนใจของนักวิทยาศาสตร์ทางด้านสารแขวนลอยได้มาก และสรุปอิทธิพลของตัวแปรต่างๆ เช่น อุณหภูมิ ความเข้มข้น และออสโมติก หรือสารเชิงซ้อนที่อยู่ในระบบต่อสมบัติของอนุภาคออกไซด์ที่มีน้ำรวมอยู่ด้วย (Hydrated oxide) โดยศึกษาสมบัติของ TiO_2 และ Al_2O_3 ที่ได้จากการย่อยสลายด้วยน้ำของเอโรโซลไททาเนียมไตรเอธอกไซด์ $Ti(OEt)_3$ และอลูมิเนียมไตร-2-บิวทอกไซด์ $(Al(O\text{-}sec\text{-}Bu)_3)$

สารตั้งต้นที่อยู่ในรูปของโซลในระบบการโซล-เจลเมื่อใช้แอลกอฮอล์เป็นตัวทำละลาย สารตั้งต้นจะเกิดปฏิกิริยาและเปลี่ยนเป็นอัลคอกไซด์ (อย่างน้อยบางส่วน) โดยปฏิกิริยาแอลกอฮอล์กับออกไซด์เหล่านี้จะเป็นปฏิกิริยาย้อนกลับได้และความสามารถในการละลายของออกไซด์จะเพิ่มขึ้นเมื่อมีการแยกน้ำออก



มีการศึกษาการเกิดปฏิกิริยาของ H_3BO_3 หรือ ไตรแอลคิวบอเรต (R_3BO_3) กับเตตระแอลคิลอโรซิลิเกต ($Si(OR)_4$) ในตัวทำละลายที่สามารถย่อยสลายสารทั้งสอง โดยใช้เทคนิคนิวเคลียร์แมกเนติกเรโซแนนซ์ (NMR) และอินฟราเรด (IR) สเปกโตรสโคปี ติดตามปฏิกิริยาที่เกิดขึ้นในแต่ละขั้นตอนเริ่มตั้งแต่สารละลายอัลคอกไซด์จนถึงการเผาในขั้นตอนสุดท้ายซึ่งพบว่า มีพันธะโบโรซิลอกเซน (Borosiloxane bond, $=B-O-Si$) เพียงเล็กน้อยในช่วงของการเกิดเจล และโบรอนส่วนมากยังคงเหลืออยู่ในรูปของกรดบอลิก ซึ่งสามารถเกิดเป็นพันธะโบโรซิลอกเซนได้เมื่อผ่านความร้อนจนทำให้แห้ง ถ้าใช้ปริมาณโบรอนเพิ่มขึ้น จะมีเพียงพันธะโบเรต (Borate bonding, $=B-O-B=$) เกิดขึ้นเพียงเล็กน้อย แต่ไม่มีการเปลี่ยนแปลงการเกิดพันธะโบโรซิลอกเซน ในขณะที่เผาที่อุณหภูมิ $500^\circ C$

ในกรณีไม่มีสารตั้งต้นออกไซด์ที่เหมาะสม ส่วนผสมของสารตั้งต้นอื่นๆ และออกไซด์ที่เป็นผลผลิตสามารถใช้แทนกันได้ โดยใส่สารนั้นลงในสารละลายแล้วคนอย่างแรงเพื่อให้อนุภาคออกไซด์เคลือบด้วยสารละลายของสารตั้งต้นอื่นๆ แต่วิธีการนี้มีข้อจำกัดที่ความเป็นเนื้อเดียวกันของสารละลาย Thomas สามารถใช้วิธีนี้เตรียมเรด (Lead, Pb) หรือซิงค์ (Zinc, Zn) อะลูมิเนียมซิลิเกต ได้เท่าที่เตรียมบอดซิลิเกต ($SiO_2-B_2O_3$) โดยนำ PbO หรือ ZnO มาแขวนลอยในสารละลายของส่วนผสมอื่นๆ ก่อนทำให้เป็นเจลและนำไปเผาตามปกติ ซึ่งประโยชน์ของวิธีการนี้คือ สารจำพวกคาร์บอนที่เหลืออยู่ในผลิตภัณฑ์ถูกกำจัดออกไปได้ง่ายมากกว่ากระบวนการผลิตเดิมที่ใช้เลดอะซิเตต ($Pb(OOCCH_3)_2$) หรือซิงค์อะซิเตต ($Zn(OOCCH_3)_2$) เป็นสารตั้งต้น

2. เกลือของโลหะ

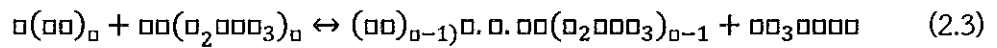
โลหะบางชนิดไม่เหมาะที่จะนำมาใช้ในรูปของอัลคอกไซด์ เนื่องจากความว่องไวของการเกิดปฏิกิริยากับละอองน้ำในบรรยากาศและ/หรือไม่สามารถสังเคราะห์ให้ได้สารที่บริสุทธิ์ จึงเป็นเหตุหนึ่งที่ต้องใช้สารอื่นเป็นสารตั้งต้นแทน ตัวอย่างของโลหะอัลคอกไซด์ที่ไม่สามารถนำมาใช้เป็นสารตั้งต้น ได้แก่ อัลคอกไซด์ของโลหะหมู่ที่ 1 และ 2 ซึ่งเป็นของแข็งที่ไม่ระเหยและไม่สามารถละลายในตัวทำละลายอินทรีย์ได้มากนัก ทำให้ไม่สามารถสังเคราะห์ อนุพันธ์อัลคอกไซด์เหล่านั้นให้บริสุทธิ์โดยการระเหยหรือการตกผลึกได้ ในกรณีเช่น เกลือของโลหะจึงถูกใช้แทนโลหะอัลคอกไซด์ แต่จะต้องเลือกเกลือของโลหะที่สามารถเปลี่ยนออกไซด์ได้ด้วยความร้อนหรือแตกตัว โดยปฏิกิริยาออกซิเดชันรวมทั้งต้องละลายในตัวทำละลายอินทรีย์ ตั้งแต่ขั้นแรกจนกระทั่งผ่านกระบวนการโซล-เจล

โลหะไนเตรทก็เป็นอีกทางเลือกหนึ่งเช่นเดียวกับโลหะซัลเฟตหรือโลหะคลอไรด์ ซึ่งเสถียรต่อความร้อนมากกว่า แต่ข้อเสียของการใช้เกลือเหล่านี้คือ ไม่สามารถแยกส่วนที่เป็นแอนไอออนออกจากผลิตภัณฑ์เซรามิกได้ ในจำนวนเกลือของกรดอินทรีย์ทั้งหมด อะซิเตตเป็นสารที่นิยมใช้กันมากที่สุด แต่ก็ยังมีการใช้สารพวกฟอสเฟส ซิเตต ฯลฯ เป็นสารตั้งต้นอยู่บ้าง

Roy เป็นนักวิทยาศาสตร์คนแรกที่อยู่เบื้องหลังการเตรียมโซล-เจล โดยใช้สารตั้งต้น Si(OR)_4 และสารละลายไนเตรทของโลหะหมู่ที่ 1 และ 2 เช่นเดียวกับโลหะอลูมิเนียม ตะกั่ว แลนทานัม (Lanthanum, La) ไททาเนียม เซอโคเนียม (Zirconium, Zr) นิกเกิล (Nickel, Ni) และ แกลเลียม (Gallium, Ga) การใช้โลหะไนเตรทเป็นสารตั้งต้น มีแนวโน้มที่จะเกิดผลึกของไนเตรทระหว่างการทำให้แห้ง โดยจะรบกวนความเป็นเนื้อเดียวกันของระบบ ตัวอย่างเช่น โซเดียมไนเตรท (Sodium nitrate, NaNO_3) เลดไนเตรท (Lead nitrate, $\text{Pb(NO}_3)_2$) และแบเรียมไนเตรท (Barium nitrate, $\text{Ba(NO}_3)_2$) แต่ปัญหานี้สามารถแก้ไขได้โดยการระเหยส่วนที่เป็นน้ำออกไปที่สภาวะเป็นกรด ก่อนที่สารจะเกิดเจล อย่างไรก็ตาม ไนเตรทเป็นสารออกซิไดซ์สารอินทรีย์ได้ ซึ่งบางครั้งจะทำให้ควบคุมความร้อนที่ปฏิกิริยาคายออกมามาก ทำให้เกิดระเบิดในขณะที่ทำให้แห้ง

ในด้านของการเกิดพันธะและความสามารถในการละลายของโลหะอะซิเตตกับไนเตรทมีความใกล้เคียงกัน สารทั้งสองชนิดเป็นเกลือของโลหะที่ใช้กันมากในกระบวนการโซล-เจล เมื่อเปรียบเทียบหมู่ฟังก์ชันและความสามารถในการนำไปประยุกต์ใช้ของสารทั้งสองชนิด อย่างไรก็ตาม การใช้สารไนเตรทและอะซิเตตจำเป็นต้องระมัดระวังการระเบิดในระบบที่ประกอบด้วยแนวโน้มที่จะเหลือเป็นแก๊สคาร์บอน นอกจากนี้ ถ้ากรดที่ใช้เป็นประเภทกรดอ่อน สารละลายของโลหะอะซิเตตที่ได้ส่วนมากจะเป็นต่าง แต่สามารถแก้ไขได้โดยการใช้กรดอะซิติกในการปรับความเป็นกรดต่าง

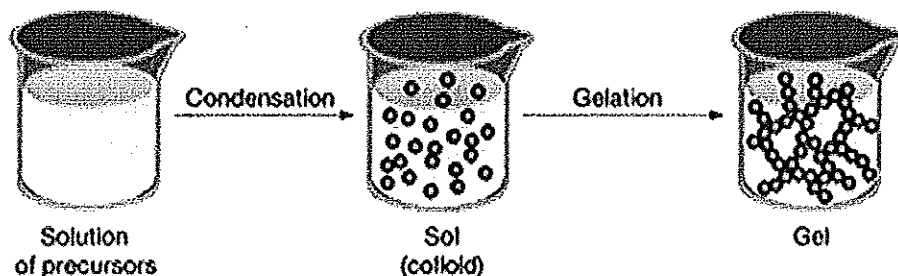
การเตรียมโซล-เจล โดยการใช้โลหะอัลคอกไซด์ผสมกับเกลือ มีความซับซ้อนมากขึ้นเนื่องจากปฏิกิริยาย่อยสลายที่บริเวณผิวหน้าของอัลคอกไซด์มีผลทำให้เกิดแก๊สคาร์บอนขึ้น เช่นเดียวกับการใช้สารโลหะอะซิเตตเป็นสารตั้งต้น แต่อย่างไรก็ตาม แก๊สคาร์บอนที่เกิดขึ้นสามารถลดได้โดยการใช้โลหะอัลคอกไซด์ผสมกับโลหะอะซิเตต



จากสมการ (2.3) จะเห็นได้ว่า ปฏิกิริยาระหว่างอะซิเตตและอัลคอกไซด์สามารถเกิดได้ และให้ผลิตภัณฑ์เชิงซ้อนที่มีน้ำหนักโมเลกุลสูง ซึ่งถ้าในระบบประกอบด้วยหมู่อัลคอกไซด์มากกว่าหมู่อะซิเตต เมื่อให้ความร้อนโดยไม่มีตัวทำละลาย สารประกอบเอสเทอร์ที่เกิดขึ้นเกือบทั้งหมด (90-95%) จะถูกกำจัดออกได้โดยการกลั่น เพราะอนุพันธ์ของอัลคอกไซด์ที่ถูกย่อยสลายเพียงบางส่วนสามารถละลายได้ในตัวทำละลายอินทรีย์โดยส่วนมาก

สำหรับ $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$ ที่มีการขยายตัวโดยความร้อนและมีดัชนีหักเหสูง สามารถเตรียมได้จากพอลิทิทานอซิลอกเซน (Poly titanosiloxane) ของกรดซิลิสิก (Silicic, $\text{Si}(\text{HO})_4$ หรือ (H_4SiO_4) ซึ่งสกัดจากสารละลายโซเดียมเมตาซิลิเกต (Sodium metasilicate) ด้วยเตตระไฮโดฟูแรน (tetrahydrofuran) กับบิส (อะซิทิลอะซีโตน) ไททาเนียมไดไอโซโพรพอกไซด์ [อีทีพี (Bis(ethylacetato) titanium diisopropoxide, ETP)] จากนั้นจึงทำให้ปั่นกลางโดยใช้กรดเกลือ (HC) ซึ่งถ้าเป็นปฏิกิริยาระหว่างกรดซิลิสิกกับเอทีพีจะได้โมโนลิธเจลที่มี TiO_2 น้อยกว่า 20 โมล แต่ถ้าใช้เอทีพีจะได้โมโนลิธเจลของ $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$ ที่โปร่งใส และมี TiO_2 ประมาณ 57-94 % โมล

กระบวนการโซล-เจล เป็นกระบวนการที่ศึกษากันมานานเกือบ 200 ปี และมีข้อดีเหนือกระบวนการที่ใช้โดยทั่วไปหลายประการ โดยเฉพาะการเกิดโลหะออกไซด์หรือเซรามิกภายใต้อุณหภูมิต่ำ $\text{Si}(\text{OEt})_4$ เป็นสารประกอบตัวแรกที่ทำให้เกิดความเข้าใจในกระบวนการผลิตโลหะออกไซด์ หรือเซรามิกโดยผ่านกระบวนการนี้

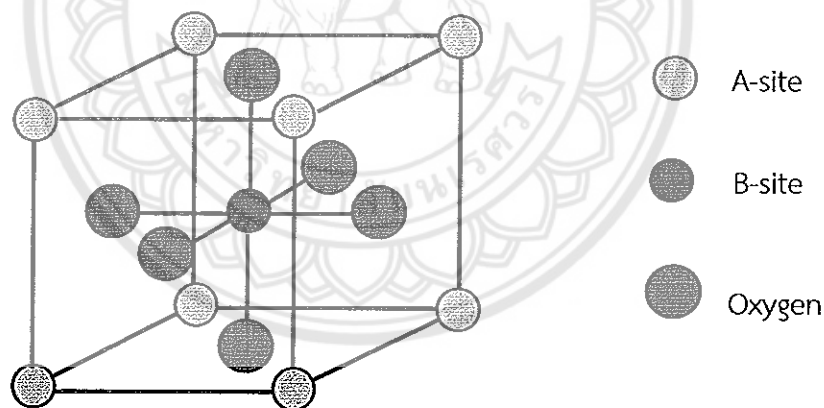


รูปที่ 2 ขั้นตอนอย่างง่ายสำหรับการเตรียมโซล-เจล [14]

ข้อดีของกระบวนการโซล-เจลจะมีอยู่หลายด้านซึ่งสามารถทำการประดิษฐ์วัสดุได้หลายโครงสร้างหรือหลายรูปแบบ ในที่นี้ประกอบไปด้วยวัสดุที่มีรูปร่างขนาดเล็กเส้นใยผงและมีความเป็นไปได้ของการนำเอาเทคโนโลยีโซล-เจล มาทำการประดิษฐ์ฟิล์มบางจากสารละลายโซลโดยอาศัยเทคนิค Spin coating หรือ Dip-coating และนอกจากนี้ยังเป็นกระบวนการที่ใช้อุณหภูมิค่อนข้างต่ำสามารถควบคุมองค์ประกอบที่ต้องการได้มีประสิทธิภาพสูงในการผลิตชิ้นงานที่มีคุณภาพแต่กระบวนการเตรียมโดยเทคนิคนี้อาจมีค่าใช้จ่ายค่อนข้างสูงและปัจจัยทางด้านสภาวะแวดล้อม เช่น ความชื้น มีผลต่อสารที่ทำการเตรียม เป็นต้น รูปที่ 2 แสดงขั้นตอนอย่างง่ายของการพัฒนาจาก Solution ไปเป็น Gel

โครงสร้างเพอโรฟสไกต์ (Perovskite structure) [15, 16]

โครงสร้างเพอโรฟสไกต์มีสูตรทางเคมี คือ ABO_3 ประกอบด้วยอะตอมของไอออนบวกที่มีรัศมีอะตอมขนาดใหญ่วางตัวอยู่ที่ตำแหน่ง A (A-site) ซึ่งอยู่ที่มุมทุกมุมของหน่วยเซลล์ (Unit cell) และมีค่าความเป็นประจุไฟฟ้าต่ำกว่าอาทิเช่น K^+ Na^+ Ca^{2+} Sr^{2+} Ba^{2+} และ Pb^{2+} ส่วนที่ตำแหน่ง B (B-site) ซึ่งอยู่ตรงกลางของหน่วยเซลล์จะมีอะตอมของไอออนบวกนี้จะถูกล้อมรอบด้วยไอออนลบของออกซิเจน 6 ตัว จับตัวกันเป็นรูปออกทระฮีดรอล (Octahedral) ดังแสดงในรูปที่ 3



รูปที่ 3 โครงสร้างผลึกของเพอโรฟสไกต์ (ABO_3) รูปลูกบาศก์ [15]

เพียโซอิเล็กทริก (Piezoelectric) [15, 17, 18, 19]

ในปี พ.ศ. 2423 มีการค้นพบวัสดุบางกลุ่มที่มีสภาพเพียโซอิเล็กทริก Pierre Curie และ Jacques ขณะที่ได้ทำการศึกษาผลของความดันต่อประจุไฟฟ้าในผลึกของสารประกอบเชิงเดี่ยวบางประเภท เช่น ควอตซ์ (Quartz) ซิงค์เบลน (Zincblende) และทัวร์มาลีน (Tourmaline)

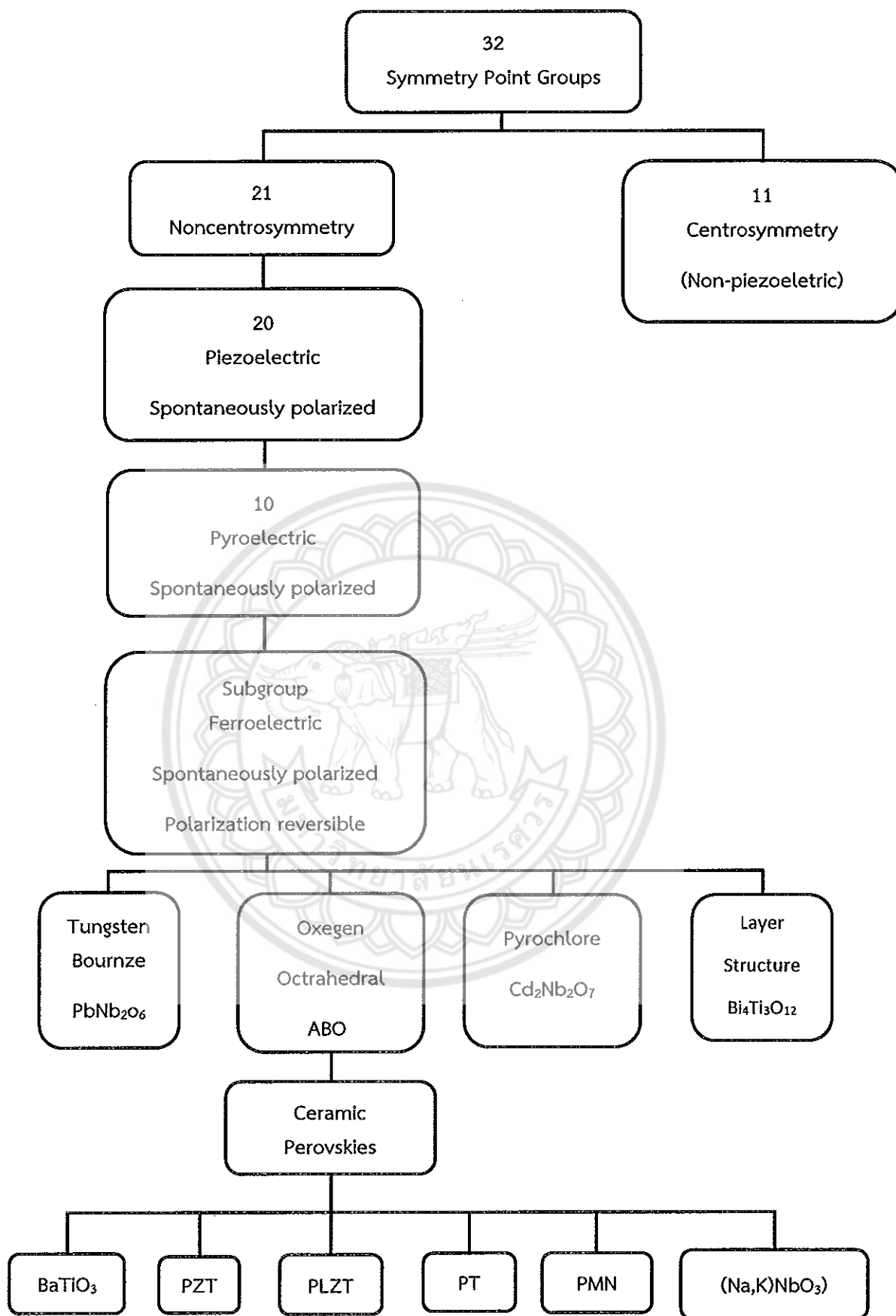
คำว่า “เพียโซ” มาจากภาษากรีก แปลว่า “กด” ดังนั้นสมบัติเพียโซอิเล็กทริก คือการเกิดกระแสไฟฟ้าที่เป็นผลมาจากการได้รับแรงกดทางกล หรือทำให้เกิดความเครียด (Strain) ในผลึกซึ่ง

เกิดจากการจัดเรียงตัวไปในทิศทางเดียวกับโพลาไรเซชัน (Polarization) และขณะที่ให้กระแสไฟฟ้าออกมาปริมาณและเครื่องหมายของการโพลาไรเซชันจะแปรผันตามความเครียดที่ได้รับนั้น

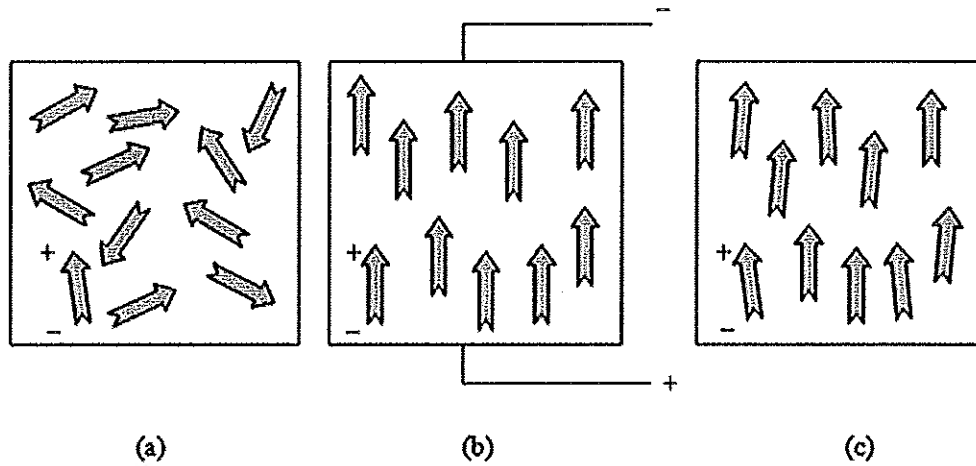
ความเข้าใจในโครงสร้างภายในของวัสดุนั้นเป็นพื้นฐานสำคัญในการศึกษาสมบัติเพียโซอิเล็กทริกของของแข็ง เมื่อทำการพิจารณาวัสดุที่มีผลึกเดี่ยวพบว่าผลึกมีองค์ประกอบทางเคมีคงที่และประกอบด้วยไอออน (อะตอมที่มีประจุ) เรียงตัวซ้ำๆ กันต่อกันเป็นโครงข่าย เกิดเป็นระนาบผลึก (Lattice) หน่วยที่เล็กที่สุดที่มีความสมมาตรกับหน่วยเซลล์ (Unit cell) และเป็นตัวบอกความเป็นไปได้ของการมีสมบัติเพียโซอิเล็กทริกในผลึก เนื่องจากความสามารถของโครงผลึกภายในถูกสะท้อนด้วยความสมมาตรของสมบัติที่วัสดุนั้นแสดงออกมา

นักผลึกศาสตร์แบ่งออกเป็น 32 กลุ่ม แสดงดังรูปที่ 4 จากผลึก 32 กลุ่ม มี 21 กลุ่มที่ไม่มี ความสมมาตรของศูนย์กลาง (Noncentrosymmetric) ซึ่งเป็นลักษณะสำคัญที่ทำให้เกิดปรากฏการณ์เพียโซอิเล็กทริกซึ่งพบถึง 20 กลุ่ม อีกหนึ่งกลุ่มที่เหลือไม่มีสภาพเป็นเพียโซอิเล็กทริก แม้จะไม่มีสมมาตรของศูนย์กลางเพราะเกิดปรากฏการณ์พิเศษบางอย่าง การไม่มีสมมาตรของศูนย์กลางเป็นสภาวะที่ทำให้เกิดสภาพเพียโซอิเล็กทริก เนื่องจากแรงกดที่ทำให้กับวัสดุเป็นแบบที่มี สมมาตรของศูนย์กลาง จึงทำให้ผลรวมของการเคลื่อนที่ของประจุบวกและประจุลบสามารถสร้าง ไดโพลขึ้นมา หรือที่เรียกว่าการเกิดโพลาไรเซชัน ความแตกต่างของวัสดุเพียโซอิเล็กทริกกับ เฟอร์โรอิเล็กทริก คือ วัสดุเพียโซอิเล็กทริกไม่สามารถเกิดโพลาไรเซชันด้วยตัวเองแต่จะเกิดเมื่อให้ แรงกลต่อผลึกเท่านั้น สภาพเพียโซอิเล็กทริกเกิดขึ้นได้สองแบบคือ แบบตรง (Direct effect) และ แบบผลันกลับ (Converse effect) ซึ่งก็คือการเปลี่ยนพลังงานกลเป็นพลังงานไฟฟ้า โดยการ เปลี่ยนแปลงที่เกิดขึ้นนี้เกี่ยวกับการเปลี่ยนแปลงโพลาไรเซชันเมื่อมีแรงกลหรือแรงเค้น (Stress) มา กระทำเรียกปรากฏการณ์นี้ว่าปรากฏการณ์เพียโซอิเล็กทริกแบบตรง และการเปลี่ยนแปลงพลังงาน ไฟฟ้าเป็นพลังงานกลจะเกี่ยวข้องกับการเปลี่ยนแปลงขนาดหรือ เกิดความเครียดในสนามไฟฟ้าที่ใส่ เข้าไป เรียกว่าปรากฏการณ์เพียโซอิเล็กทริกแบบผกผัน และระดับของการเกิดโพลาไรเซชันจะขึ้นกับ ระดับความเครียดที่เกิดจากแรงที่ได้รับ

กระบวนการทำซ้ำ (Poling) เป็นกระบวนการสำคัญที่ทำให้เกิดสภาพเพียโซอิเล็กทริกในเซรามิกชนิดเฟอร์โรอิเล็กทริกระหว่างกระบวนการทำซ้ำ วัสดุจะเกิดการขยายตัวตามแนวแกนสนามไฟฟ้า เล็กน้อย และเกิดการหดตัวในทิศทางที่ตั้งฉากทั้งสองทิศทางเล็กน้อยเช่นกัน ระดับความแรงของ สนามไฟฟ้า และอุณหภูมิในการทำซ้ำเป็นปัจจัยสำคัญในการกำหนดการจัดทิศทางและสมบัติที่ได้ของ วัสดุเซรามิกทุกชนิดที่ผ่านการซินเตอร์แล้วจะมีสมบัติโดยรวมที่เหมือนกันในทุกทิศทาง (Isotropic) หากไม่มีการทำซ้ำ เซรามิกจะไม่เปลี่ยนสภาพแม้ว่าแต่ละผลึกจะมีสมบัติเพียโซอิเล็กทริกอยู่แล้วก็ตาม แสดงดังรูปที่ 5 เซรามิกที่ผ่านการทำซ้ำมีประโยชน์มากมายเมื่อใช้งานไม่เกิดอุณหภูมิคูรี (Curie Temperature ; T_c) เพราะเซรามิกจะเสียสภาพโพลาไรเซชันที่เกิดจากการทำซ้ำที่ อุณหภูมิคูรี (T_c)



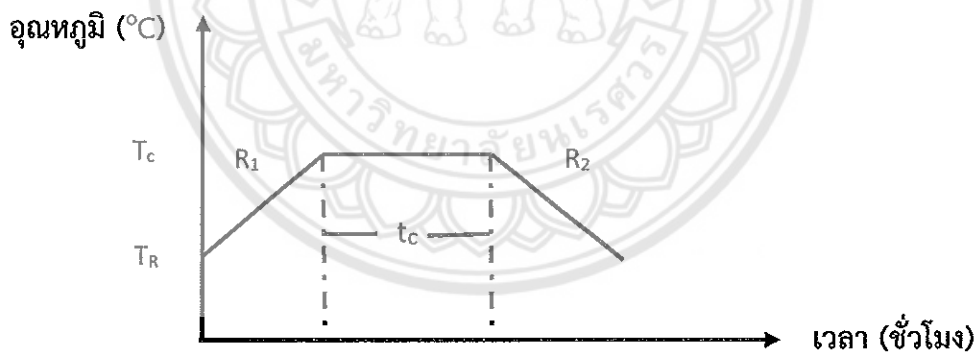
รูปที่ 4 แผนภาพแสดงการแบ่งกลุ่มผลึกของวัสดุ [15]



รูปที่ 5 ไดโพลภายในเนื้อสาร โดย (a) ก่อนทำซ้ำ (b) ขณะทำซ้ำ (c) หลังการทำซ้ำ [17]

การเผาแคลไซน์ (Calcination) [14, 20]

เป็นการเผาที่ต้องการให้เกิดเฟสหลักที่เราต้องการ โดยที่มีการเกาะยึดตัวกันของอนุภาคอย่างหลวมๆ และเพื่อกำจัดองค์ประกอบของสารตั้งต้นที่ไม่ต้องการออกไป กราฟอธิบายการเผาแคลไซน์แสดงดังรูปที่ 6

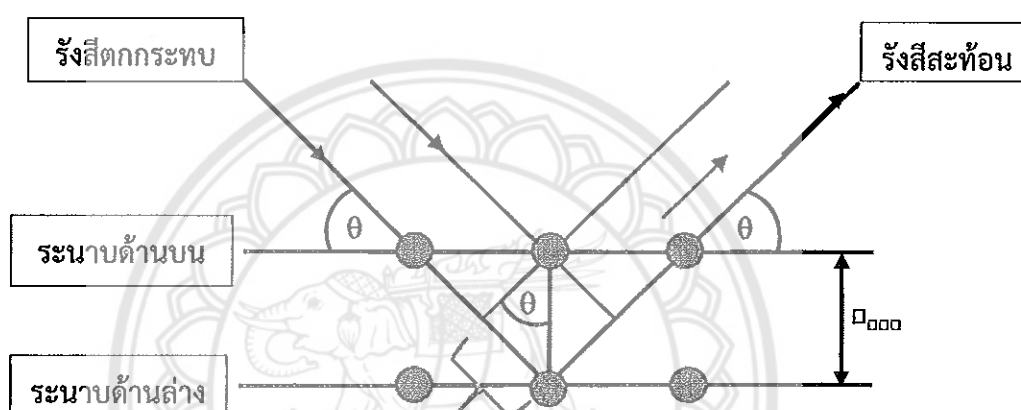


รูปที่ 6 แผนผังขั้นตอนการเผาแคลไซน์

- | | | | | |
|-------|-------|----------------------------|-------|-----------------------------|
| เมื่อ | T_c | คืออุณหภูมิแคลไซน์ | T_R | คืออุณหภูมิห้อง |
| | t_c | คือระยะเวลาในการเผาแซ่ | R_1 | คืออัตราการเพิ่มของอุณหภูมิ |
| | R_2 | คืออัตราการลดลงของอุณหภูมิ | | |

เครื่องวิเคราะห์การเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์ (X-ray Diffractometer; XRD) [21]

เป็นเครื่องมือหนึ่งที่ใช้ในการศึกษาวิเคราะห์โครงสร้างผลึกที่ไม่ทำลายชิ้นงาน เครื่องมือนี้มีการใช้กันแพร่หลายในการวิเคราะห์วัสดุต่างๆ โดยสามารถใช้ในการวิเคราะห์ทดสอบชนิด ปริมาณ คุณภาพของสารประกอบแบบผลึกต่างๆ ในชิ้นงานได้โดยอาศัยการเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์เมื่อลำรังสีตกกระทบวัตถุหรืออนุภาคจะเกิดลำรังสีสะท้อนออกมาทำมุมกับระนาบของอนุภาคเท่ากับมุมของรังสีตกกระทบดังรูปที่ 7



รูปที่ 7 การเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์บนระนาบผลึก

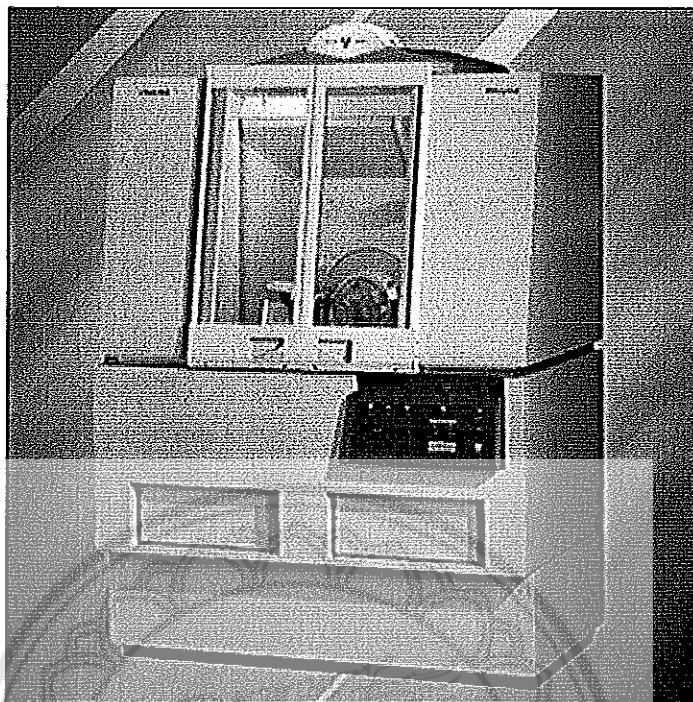
จากภาพ 3 สามารถอธิบายความสัมพันธ์ได้จากกฎของแบรกก์ดังสมการ (1) คือ

$$2d \sin \theta = n\lambda \quad (1)$$

โดย λ แทน ความยาวคลื่นของรังสีเอ็กซ์ n แทน ลำดับการสะท้อน

d แทน ระยะห่างระหว่างระนาบ θ แทน มุมตกกระทบ

เครื่องวิเคราะห์การเลี้ยวเบนรังสีเอ็กซ์ หรือ X-ray Diffractometer (XRD) เป็นเครื่องมือที่ใช้ในการวิเคราะห์สมบัติของวัสดุจากหลักการพื้นฐานที่กล่าวข้างต้น โดยลักษณะของเครื่องวิเคราะห์การเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์แสดงดังรูปที่ 8



รูปที่ 8 เครื่องวิเคราะห์การเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์

เมื่อยิงรังสีเอ็กซ์ที่ทราบความยาวคลื่น λ ไปกระทบชิ้นงาน รังสีจะเกิดการเลี้ยวเบนที่มุมต่างๆกันโดยมีห้วงเป็นตัวรับข้อมูล โดยองค์ประกอบในการเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์จะขึ้นอยู่กับองค์ประกอบและโครงสร้างของสารที่มีอยู่ในตัวอย่าง ข้อมูลที่ได้รับจึงสามารถบ่งบอกชนิดของสารประกอบที่มีอยู่ในสารตัวอย่างและสามารถนำมาใช้ศึกษารายละเอียดเกี่ยวกับโครงสร้างองผลึกของสารตัวอย่างนั้นๆได้ นอกจากนี้ข้อมูลที่ได้ยังสามารถนำมาหาปริมาณของสารประกอบแต่ละชนิดในสารตัวอย่างปริมาณความเป็นผลึก ขนาดของผลึก ความสมบูรณ์ของผลึก และความเค้น ของสารประกอบในสารตัวอย่าง อีกทั้งความหนาของฟิล์มได้อีกด้วย ด้วยหลักการเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์ ทำให้เราได้ทราบถึงข้อมูลของวัสดุที่ต้องการศึกษาทั้งทางด้านกายภาพ เคมี และคุณสมบัติเชิงกลอย่างมากมาย

โครงสร้างผลึกของสารประกอบและแร่สามารถแยกแยะประเภทและชนิดของวัสดุที่พบในธรรมชาติว่ามีรูปแบบโครงสร้างผลึกแบบใดหรือจำแนกได้ว่าวัสดุที่พบเห็นนั้นเป็นธาตุชนิดใด โดยทำการวัดค่าความเข้มของรังสีสะท้อนออกมาที่มุมต่างๆเปรียบเทียบกับข้อมูลมาตรฐานที่ทำการตรวจวัดโดยองค์กร JCPDS (Joint Committee on Powder Diffraction Standard) เนื่องจากสารประกอบแต่ละชนิดมีรูปแบบโครงสร้างผลึกแตกต่างกันและระยะห่างระหว่างระนาบของอะตอมที่จัดเรียงกันอย่างเป็นระเบียบก็แตกต่างกันไปขึ้นอยู่กับขนาดและประจุของอะตอมสารประกอบแต่ละชนิดจะมีรูปแบบ (XRD pattern) เฉพาะตัว เทคนิคการวัดการเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์จึงมีการนำมาใช้ประโยชน์การวิเคราะห์วัสดุที่มีสูตรโครงสร้างทางเคมีเหมือนกันแต่มีโครงสร้างผลึกต่างกัน ซึ่งเทคนิคที่ใช้หลักการการเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์นี้สามารถแบ่งได้ 2 แบบ ได้แก่

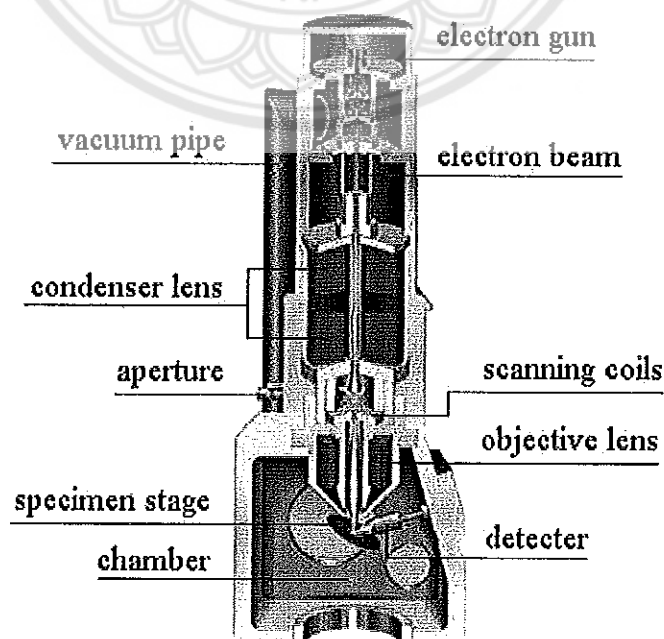
1. Single-Crystal Method

โดยหลักแล้วเทคนิคนี้ใช้ในการตรวจวัดโครงสร้างอะตอม เช่น ความสมมาตร ตำแหน่ง ช่องว่าง เป็นต้น ซึ่งวิธีการดั้งเดิมนั้น (Laue method) จะใช้ผลึกติดอยู่กับที่และทำการเปลี่ยนแปลงค่าความยาวคลื่นของรังสีเอ็กซ์ เมื่อฉายลำรังสีให้ตกลงบนผลึกเดี่ยวจะทำให้เกิดการเลี้ยวเบนลงบนแผ่นบันทึก ซึ่งใช้ในการบันทึกค่าความเข้มและตำแหน่งของรังสีที่เกิดการเลี้ยวเบน แต่ในปัจจุบันนั้นจะทำให้ผลึกเกิดการหมุนและอาศัยความก้าวหน้าของเทคโนโลยีของกล้องก้าวข้ามขีดจำกัดของการตรวจวัดปริมาณของรังสีที่เลี้ยวเบนจากวิธีการดั้งเดิม วิธีการนี้จะใช้รังสีเอ็กซ์ที่มีความยาวคลื่นค่าเดียวแต่อาศัยการเปลี่ยนมุม θ โดยการเคลื่อนที่ของผลึกซึ่งอยู่บนแท่นหมุน แล้วใช้เครื่องวัดการเลี้ยวเบนและคอมพิวเตอร์ในการเก็บรวบรวมและจัดการข้อมูล ซึ่งจะให้ผลที่มีความแม่นยำมากกว่า

2. Powder Method

เบื้องต้นแล้ววิธีการนี้จะใช้ในการระบุแร่ธาตุ โดยจะใช้บอกร่องค์ประกอบและตรวจวัดความสัมพันธ์ของธาตุที่มีอยู่ในสารผสม เช่นเดียวกับ Single-crystal method คือ แต่เดิมนั้นจะใช้เทคนิคของการถ่ายภาพในการบันทึกข้อมูลการเลี้ยวเบน แต่ในปัจจุบันจะใช้เครื่องมือที่เรียกว่า X-ray Powder Diffractometer และยังสามารถช่วยแก้ปัญหาที่เกิดขึ้นในการเตรียมตัวอย่างผลึกแล้วไม่สามารถใช้วิธีแรกในการตรวจวัดได้

กล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด (Scanning Electron Microscopy; SEM) [22]



รูปที่ 9 กล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด (SEM)

เนื่องจากกล้องจุลทรรศน์เลนส์ประกอบทั้งแบบใช้แสงธรรมดาและใช้รังสีแบบอื่น ๆ มีข้อจำกัดในการขยายภาพ เพราะกำลังขยายและกำลังแยกนอกจากจะขึ้นกับลักษณะของเลนส์แล้วยังขึ้นอยู่กับความยาวคลื่นของแสงที่ใช้อีกด้วย กล้องจุลทรรศน์เลนส์ประกอบสามารถมีกำลังแยกขณะส่องดูวัตถุขนาดเล็กสุดได้เพียง 0.2 ไมโครเมตรเท่านั้น ส่วนกำลังขยายรวมก็ไม่เกิน 2,000 เท่า จึงยังมองเห็นวัตถุภายในเซลล์ที่มีขนาดเล็กเป็นจุด ไม่สามารถแยกรายละเอียดได้ว่าส่วนนั้นเป็นอะไร ต่อมาได้มีการนำเอาอิเล็กตรอนซึ่งมีช่วงคลื่นสั้นกว่าคลื่นของแสงมาก เข้ามาใช้ในกล้องจุลทรรศน์แทนคลื่นแสง และใช้เลนส์แม่เหล็กแทนเลนส์กระจก เรียกกล้องดังกล่าวว่า กล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอน ดังแสดงในรูปที่ 9 ดังนั้นกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราดเป็นกล้องที่ใช้ศึกษาโครงสร้างหรือองค์ประกอบพื้นผิวของเซลล์เนื้อเยื่อและวัตถุได้ โดยทำให้องค์ประกอบต่าง ๆ ของเซลล์หรือวัตถุที่มีความเข้มของเงาแตกต่างกัน

หลักการเกิดภาพของกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราดอิเล็กตรอนปฐมภูมิ (Primary electron) จากแหล่งกำเนิดอิเล็กตรอน (Electron gun) จะถูกเร่งด้วยศักย์ไฟฟ้าสูง (1,000 ถึง 3,000 อิเล็กตรอนโวลต์ หรือมากกว่า) ที่สามารถปรับค่าได้ จากนั้นจึงถูกดึงดูดลงสู่เบี่ยงล่างโดยแผ่นแอนโนด (Anode plate) ภายใต้ภาวะความดันสุญญากาศ $10^{-5} - 10^{-7}$ ทอร์ และมีชุดคอนเดนเซอร์เลนส์ที่จะปรับลำอิเล็กตรอน (Electron beam) ให้มีขนาดเล็กลงเพื่อเป็นการเพิ่มความเข้มของ ลำอิเล็กตรอน จากนั้นลำอิเล็กตรอนจะวิ่งลงสู่เบี่ยงล่างผ่านเลนส์วัตถุ ซึ่งทำหน้าที่ในการปรับ ลำอิเล็กตรอนปฐมภูมิให้มีจุดโฟกัสบนผิวตัวอย่างพอดี และลำอิเล็กตรอนที่ตกกระทบผิววัตถุ หรือตัวอย่างจะมีขนาดในช่วง 5 ถึง 200 นาโนเมตร โดยมีชุดขดลวดควบคุมการส่องกราด (Scan coil) ของลำอิเล็กตรอนทำหน้าที่ในการควบคุมทิศทางการเคลื่อนที่ของลำอิเล็กตรอนบนผิวตัวอย่าง ซึ่งผู้ใช้สามารถกำหนดได้โดยผ่านทางชุดควบคุม (Control unit) ขณะที่ลำอิเล็กตรอนกระทบผิวตัวอย่าง จะเกิดอันตรกิริยา (Interaction) ระหว่างอิเล็กตรอนปฐมภูมิกับอะตอมธาตุในวัตถุหรือตัวอย่างและเกิดการถ่ายโอนพลังงานที่ขึ้นความลึกจากพื้นผิวที่ระดับต่างๆทำให้เกิดการปลดปล่อยสัญญาณอิเล็กตรอน (Electron signal) ชนิดต่าง ๆ ออกมา ซึ่งใช้ประโยชน์ในการศึกษาลักษณะผิวของตัวอย่างและวิเคราะห์ธาตุที่มีในตัวอย่างได้ตามลักษณะสัญญาณภาพที่ได้จากสัญญาณอิเล็กตรอนชนิดต่างๆ 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 โดยเกิดได้กับธาตุที่มีเลขอะตอมสูง

(3) สัญญาณภาพจากรังสีเอ็กซ์ (X-Ray Image, XRI) ชนิดที่เป็นรังสีเอ็กซ์เฉพาะตัวเป็นคลื่นแม่เหล็กไฟฟ้าที่เกิดจากอิเล็กตรอนในระดับชั้นโคจรต่าง ๆ (K, L, M, \dots) ถูกกระตุ้น (Excited) หรือได้รับพลังงานมากพอจนหลุดออกจากวงโคจรออกมา ทำให้อะตอมต้องรักษาสสมดุลของโครงสร้างรวมภายในอะตอม โดยการดึงอิเล็กตรอนจากชั้นวงโคจรถัดไปเข้ามาแทนที่และต้องลดพลังงานส่วนเกินออกมาในรูปคลื่นแม่เหล็กไฟฟ้าเพื่อให้ตัวเองมีพลังงานเท่ากับชั้นโคจรที่แทนที่ ซึ่งคลื่นแม่เหล็กไฟฟ้านี้มีความยาวคลื่นเฉพาะในแต่ละธาตุตามระดับพลังงานของตัวอย่างได้ทั้งเชิงปริมาณและคุณภาพ

สัญญาณภาพจากอิเล็กตรอนเหล่านี้จะถูกเปลี่ยนมาเป็นสัญญาณภาพปรากฏบนจอรับภาพได้ โดยต้องเลือกใช้อุปกรณ์ในการวัดให้เหมาะสมกับสัญญาณแต่ละชนิด โดยทั่วไปสัญญาณอิเล็กตรอนทุกชนิดใช้ตัวตรวจวัดชนิดพลาสติกเรืองแสง (Plastic scintillation detector) สัญญาณภาพจากอิเล็กตรอนกระเจิงกลับจะใช้ตัวตรวจวัดที่เป็นสารกึ่งตัวนำชนิดรอยต่อพีเอ็น (PN junction detector) หรือตัวตรวจวัดชนิดโรบินสัน (Robinson detector) และในสัญญาณภาพจากรังสีเอ็กซ์จะใช้หัววัดรังสีชนิดสารกึ่งตัวนำประเภทซิลิกอนลิเทียม (lithium silicon, Si(Li)) ทำงานร่วมกับอุปกรณ์ในการวิเคราะห์พลังงานของรังสีเอ็กซ์เฉพาะตัวซึ่งอุปกรณ์วิเคราะห์นั้นก็มีทั้งแบบช่องเดี่ยว (Single Channel Analyzer, SCA) และอุปกรณ์วิเคราะห์แบบหลายช่อง (Multi Channel Analyzer, MCA)

การหาอนุภาคเฉลี่ยของผลึกโดยใช้โปรแกรม ImageJ

เป็นโปรแกรมที่ได้ถูกพัฒนาขึ้น Wayne Rasband และ The National Institute of Health (NIH) ประเทศสหรัฐอเมริกา โปรแกรมนี้ถูกเขียนมาเพื่ออำนวยความสะดวกในการวิเคราะห์ข้อมูลจากรูปภาพ ตัวอย่างเช่น การนับจำนวนเซลล์ที่ได้จากภาพถ่าย การหาพื้นที่ของวัตถุ เป็นต้น โดยทำการวัดขนาดของอนุภาคที่ปรากฏในรูปภาพ นอกจากนี้ ต่อมายังสามารถพัฒนาวิเคราะห์ขนาดของเกรนและการกระจายตัวของภาคตัดขวางของวัสดุ เป็นการประยุกต์ใช้เพื่อหาคุณสมบัติของวัสดุอีกวิธีหนึ่ง เป็นโปรแกรมวิเคราะห์ภาพที่ให้มีการดาวน์โหลดได้ฟรีและยังมีการเปิด source code ให้มีการพัฒนาอีกด้วย ปัจจุบันได้มีการนำมาใช้มากขึ้นในการวิเคราะห์ทางวิทยาศาสตร์ โปรแกรมตัวนี้มีข้อดีโดยสังเขปดังนี้

- ใช้วัดขนาดของอนุภาคเฉลี่ยที่ได้จากกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด
- สกุลไฟล์ภาพที่นำมาวิเคราะห์ ได้แก่ TIFF, GIF, JPEG, BMP, DICOM, FITS และ Raw
- สามารถคำนวณพื้นที่และปริมาณ Pixel ตามการเลือกพื้นที่ของผู้ใช้กำหนดรูปแบบผ่านโหมด contrast manipulation

งานวิจัยที่เกี่ยวข้อง

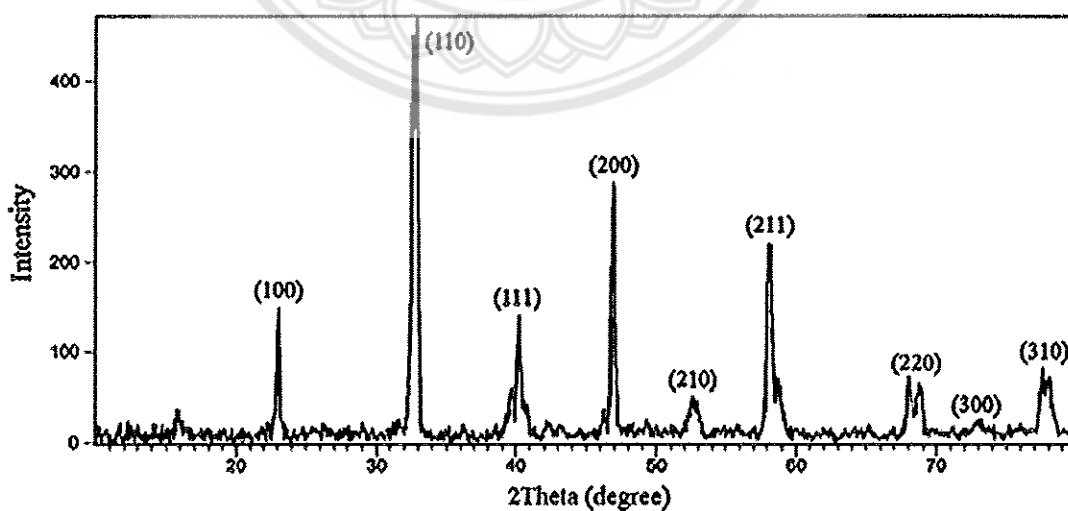
ในปี ค.ศ.2014 Maram Shaterian, et al [23] ได้ทำงานวิจัยที่ศึกษาการสังเคราะห์ลักษณะ และปฏิกิริยาโฟโตแคตาไลติกของอนุภาคนาโน LMnO_3 สังเคราะห์โดยวิธีปฏิกิริยาการเผาไหม้โซล-เจลโดยใช้กรดสเตียริกเป็นสารประกอบเชิงซ้อน การศึกษาคุณสมบัติของผงที่เกิดขึ้นโดยนำไปทำการตรวจสอบด้วยเทคนิคการเลี้ยวเบนแบบรังสีเอ็กซ์ (XRD) เครื่องทดสอบการแยกพลังงานด้วยรังสีเอ็กซ์ (EDX), กล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด (SEM) และกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องผ่าน (TEM)

จากการวิเคราะห์โครงสร้างผลึกโดยเทคนิคการเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์ (XRD) พบว่าพีคการเลี้ยวเบนสามารถจัดให้เป็นเพอโรฟสไกต์บริสุทธิ์ ซึ่งมีโครงสร้างรอมโบฮีดรัล พีคการเลี้ยวเบนมีความคมชัด แสดงให้เห็นว่าอนุภาคนาโน LaMnO_3 ที่ได้รับ มีความเป็นผลึกสูง ดังรูปที่ 10

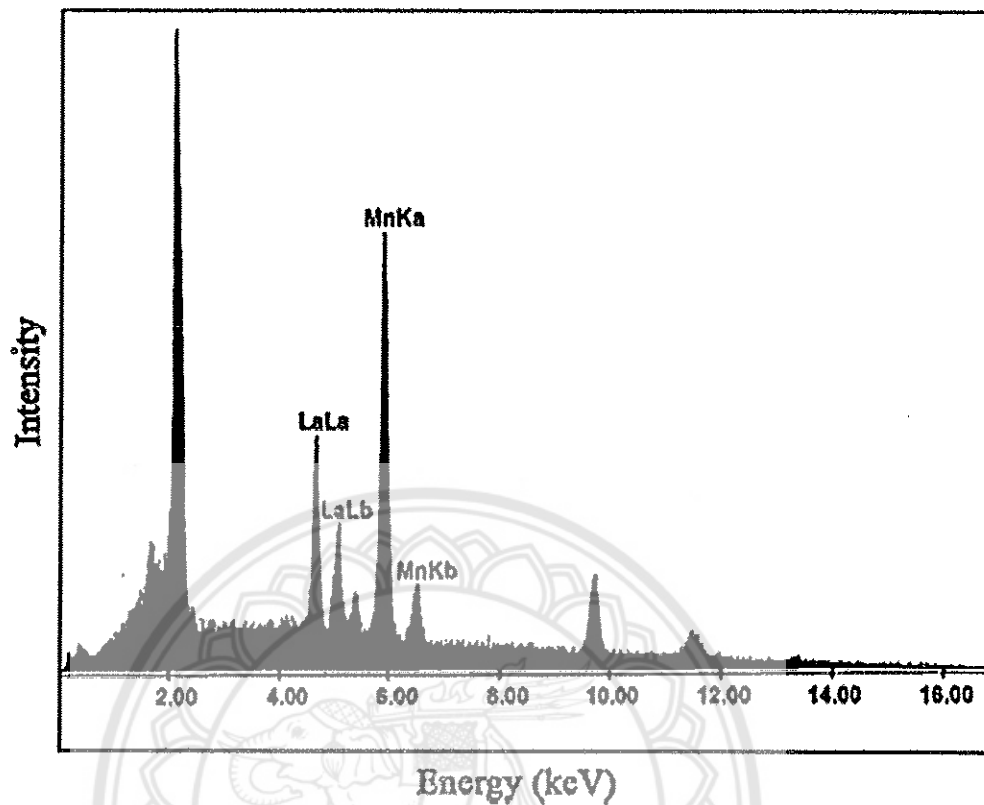
จากเทคนิคการวิเคราะห์ธาตุด้วยเครื่องทดสอบการแยกพลังงานด้วยรังสีเอ็กซ์ (EDX) ดังรูปที่ 11 ของตัวอย่าง LaMnO_3 บริสุทธิ์ อัตราส่วนสารระหว่าง La:Mn 1:1 โดยโมล

จากการวิเคราะห์โครงสร้างจุลภาคด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด (SEM) พบว่าอนุภาคนาโนมีรูปร่างทรงกลม ดังรูปที่ 12 a และ b

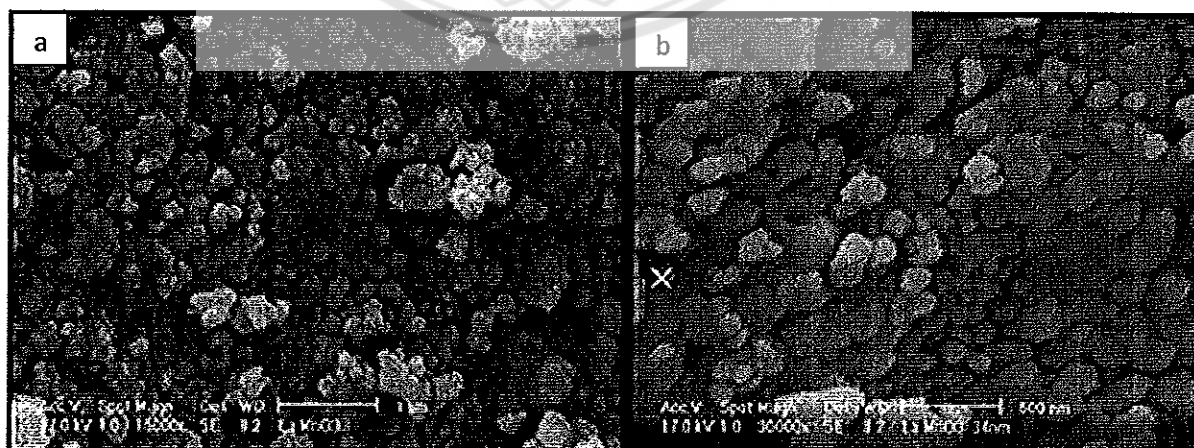
จากเทคนิคการวิเคราะห์ธาตุด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องผ่าน (TEM) ขนาดอนุภาคนาโนที่ได้จากการศึกษา TEM ใกล้เคียงกับรูปแบบการเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์ ซึ่งมีขนาด 20-30 นาโนเมตร ภาพจาก TEM แสดงให้เห็นการรวมตัวเป็นกลุ่มก้อนอย่างหนาแน่น ดังรูปที่ 13



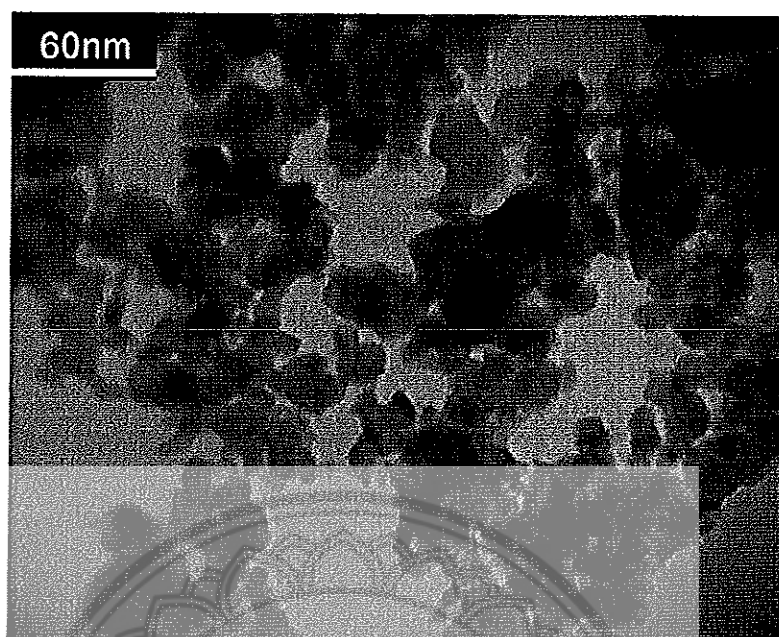
รูปที่ 10 ผลการวิเคราะห์โครงสร้างผลึกโดยเทคนิคการเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์ (XRD) ของอนุภาคนาโน LaMnO_3



รูปที่ 11 ผลการวิเคราะห์ด้วยเครื่องทดสอบการแยกพลังงานด้วยรังสีเอ็กซ์ (EDX) ของอนุภาคนาโน LaMnO_3



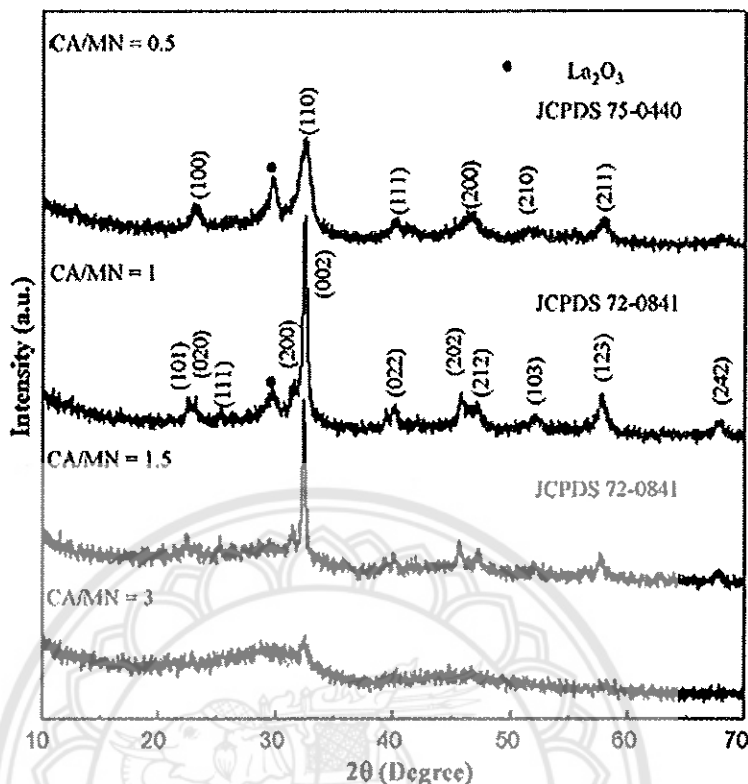
รูปที่ 12 ผลการวิเคราะห์โครงสร้างจุลภาคด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด (SEM) ของผง LaMnO_3



รูปที่ 13 ผลการวิเคราะห์โครงสร้างจุลภาคด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด (SEM) ของผง LaMnO_3

ในปี ค.ศ. 2008 Yuanyuan Li, et al [24] ได้ทำการศึกษาผลของกรดซิตริกกับอัตราส่วนโมลโลหะไนเตรตที่สังเคราะห์โดยวิธีปฏิกิริยาการเผาไหม้โซล-เจลของผงผลึกนาโน LaMnO_3 งานวิจัยนี้ได้ศึกษาผลของกรดซิตริก (CA) ต่ออัตราส่วนโมล โลหะไนเตรต (MN) ของสารตั้งต้น เกี่ยวกับโครงสร้างของผงที่สังเคราะห์ พฤติกรรมการเผาไหม้ และโครงสร้างจุลภาคของผงที่สังเคราะห์ การศึกษาคุณสมบัติของผงที่เกิดขึ้นโดย เครื่องวิเคราะห์การเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์ (XRD) และ กล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด (SEM) ผลการวิจัยแสดงให้เห็นว่าโครงสร้างของเจล และผงที่สังเคราะห์มีอิทธิพลอย่างมาก โดยอัตราส่วนโมลของกรดซิตริกต่อโลหะไนเตรต อัตราการเผาไหม้ลดลง โดยการเพิ่มอัตราส่วนโมล CA/MN ขนาดของผง LaMnO_3 มีลักษณะเป็นก้อนแข็งเพิ่มขึ้น ด้วยการเพิ่มอัตราส่วนโมล CA/MN การเปลี่ยนเฟสของผลึก จากเฟสลูกบาศก์ ถึงเฟสออร์โธโรมบิก โดยการเพิ่มอัตราส่วน CA/MN 0.5:1.5 โดยโมล สังเกตเห็นได้ว่าอัตราการเผาไหม้มีส่วนเกี่ยวข้องกับอัตราส่วนโมล CA/MN อัตราการเผาไหม้ลดลงโดยการเพิ่มอัตราส่วนโมลของ CA/MN

จากผลการวิเคราะห์ด้วยเทคนิคการเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์ (XRD) พบว่าผงที่สังเคราะห์โดยอัตราส่วนโมล CA/MN สำหรับอัตราส่วนโมล CA/MN ของ 0.5 แสดงให้เห็นว่าเฟสของ LaMnO_3 กลุ่มใหญ่ และเฟส La_2O_3 เล็กกว่า เป็นเพราะปริมาณของกรดซิตริกไม่เพียงพอต่อคอมเพล็กซ์ La^{3+} อย่างสมบูรณ์ และการสลายตัว $\text{La}(\text{NO}_3)_3$ ที่เหลืออยู่ ได้แก่ La_2O_3 ในส่วนของการเพิ่มอัตราส่วนโมล CA/MN ที่เกิดการเลี้ยวเบน ของ La_2O_3 ลดลงอย่างช้าๆ และพีคการเลี้ยวเบนของ LaMnO_3 กลับกลายเป็นเพิ่มขึ้น เมื่ออัตราส่วนโมล CA/MN ถึง 1.5 เป็นสิ่งที่ประสบผลสำเร็จ LaMnO_3 บริสุทธิ์ ดังรูปที่ 14

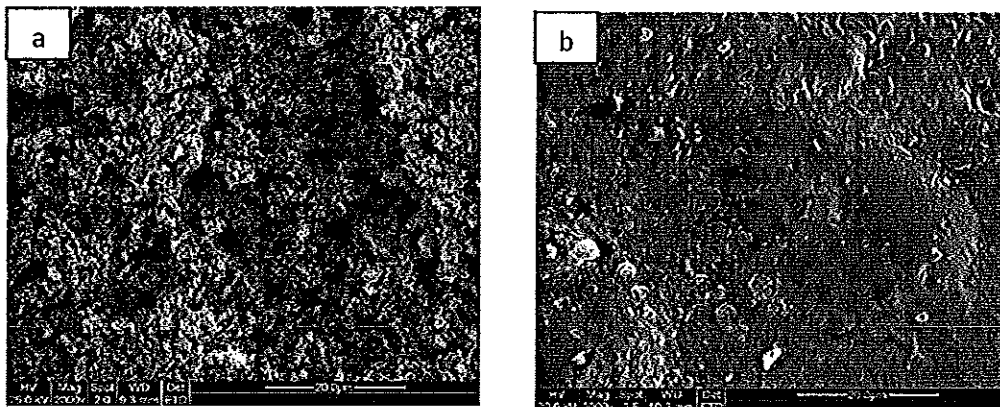


รูปที่ 14 ผลการวิเคราะห์โครงสร้างผลึกโดยเทคนิคการเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์ (XRD) ของผง LaMnO_3 ด้วยอัตราส่วนโมล CA/MN ที่แตกต่างกัน

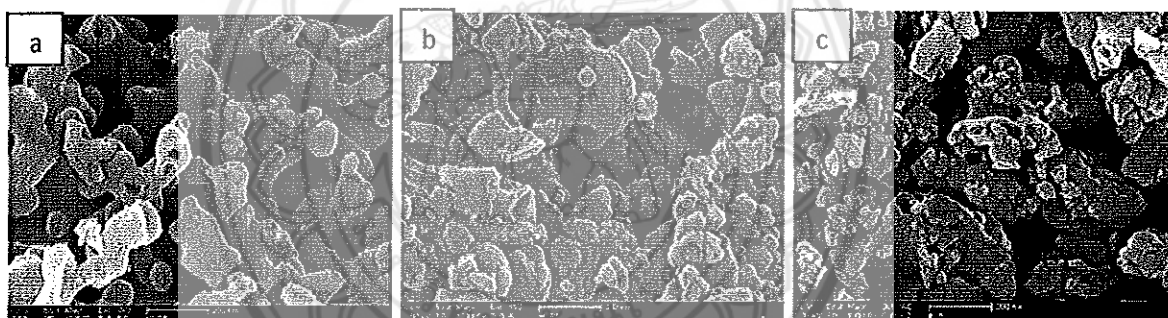
จากการตรวจสอบโครงสร้างจุลภาคด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด (SEM) พบว่าเจลที่เตรียมจากสารละลายด้วยอัตราส่วนโมลของ CA/MN ของ 1 และ 3 อัตราส่วนโมล CA/MN มีอิทธิพลอย่างมากเกี่ยวกับสัณฐานวิทยาของเจลที่นำไปอบแห้ง สำหรับ CA/MN=1 เจลมีลักษณะค่อนข้างหลวม และมีรูพรุน การเกิดของโครงสร้างที่มีรูพรุนในเจลอาจเกิดขึ้นโดยการปลดปล่อยของก๊าซ เช่น NH_3 และ H_2O ระหว่างการอบที่ 130°C สำหรับ CA/MN=3 เจลมีลักษณะโครงสร้างจุลภาคมีความหนาทึบ มีรูพรุนอยู่เล็กน้อย ดังรูปที่ 15

จากการตรวจสอบโครงสร้างจุลภาคด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด (SEM) พบว่าเจลที่เตรียมจากสารละลายด้วยอัตราส่วนโมลของ CA/MN ของ 1 และ 3 อัตราส่วนโมล CA/MN มีอิทธิพลอย่างมากเกี่ยวกับสัณฐานวิทยาของเจลที่นำไปอบแห้ง สำหรับ CA/MN=1 เจลมีลักษณะค่อนข้างหลวม และมีรูพรุน การเกิดของโครงสร้างที่มีรูพรุนในเจลอาจเกิดขึ้นโดยการปลดปล่อยของก๊าซ เช่น NH_3 และ H_2O ระหว่างการอบที่ 130°C สำหรับ CA/MN=3 เจลมีลักษณะโครงสร้างจุลภาคมีความหนาทึบ มีรูพรุนอยู่เล็กน้อย ดังรูปที่ 16

จากการตรวจสอบโครงสร้างจุลภาคด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด (SEM) พบว่าโครงสร้างจุลภาคของผงที่สังเคราะห์โดยอัตราส่วนโมลที่แตกต่างกัน โครงสร้างจุลภาคมีขนาดใหญ่และมีรูพรุน และแสดงให้เห็นถึงการรวมตัวกันเป็นกลุ่มก้อน ดังรูปที่ 16a อย่างไรก็ตาม การเกาะกลุ่มกันอย่างหนาแน่นได้ตรวจสอบในตัวอย่าง CA/MN=1 และ CA/MN=1 ดังรูปที่ 16 a และ b



รูปที่ 15 ผลการวิเคราะห์โครงสร้างจุลภาคด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด (SEM) ของเจลแห้งโดย (a) $CA/MN=1$ (B) และ $CA/MN=3$



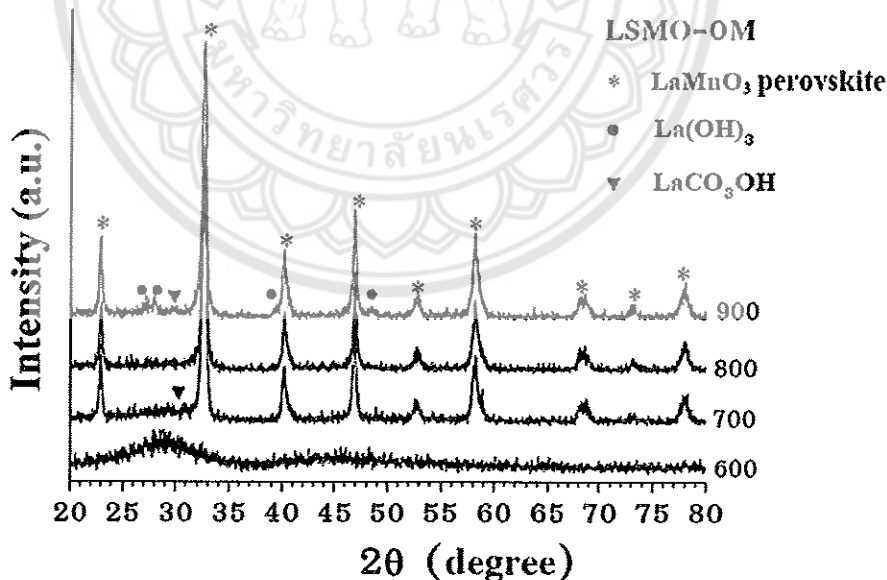
รูปที่ 16 ผลการวิเคราะห์โครงสร้างจุลภาคด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด (SEM) ของผงที่สังเคราะห์โดยอัตราส่วนโมล CA/MN (a) 0.5 (b) 1 และ (c) 1.5

ในปี ค.ศ.2008 สุจิตตรา แดงสกุล, และคณะ [25] ได้ทำงานวิจัยที่ศึกษาการสังเคราะห์และ การศึกษาลักษณะเฉพาะของอนุภาคนาโน LaMnO_3 เตรียมโดยวิธีโซล-เจลแบบดัดแปลง บทความ วิจัยนี้รายงานการสังเคราะห์อนุภาคนาโน LaMnO_3 โดยวิธีโซล-เจลแบบดัดแปลงอย่างง่ายโดยใช้ สารละลายโคโตซาน, แลนทานัม ไนเตรท เฮกซะไฮเดรต และแมงกานีส (II) ไนเตรท ไฮเดรต เป็นสาร ตั้งต้น สารตัวอย่างพรีเคอร์เซอร์ที่ได้จากการเตรียมถูกนำไปตรวจสอบหาค่าอุณหภูมิการสลายตัวโดย เทคนิค TG/DTA จากนั้นแคลไซน์ที่อุณหภูมิ 600, 700, 800 และ 900 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 3 ชั่วโมง ตรวจสอบลักษณะและคุณสมบัติของอนุภาคนาโน LaMnO_3 ที่ผ่านการแคลไซน์ด้วยเทคนิค XRD, FT-IR, TEM, SEM และ VSM จากผลการศึกษาลักษณะพื้นฐานของอนุภาคนาโน LaMnO_3 ด้วยเทคนิค SEM และ TEM พบว่าอนุภาคมีลักษณะเป็นทรงกลมที่มีขนาดอนุภาคประมาณ 15-50 นาโนเมตร และจากผลการศึกษาด้วยเทคนิค XRD, FT-IR และการเลี้ยวเบนอิเล็กตรอนบริเวณเฉพาะ พบว่าอนุภาคนาโน LaMnO_3 เริ่มเกิดการสร้างผลึกเป็นรูปแบบเพอร์รอสเฟอไรต์ที่อุณหภูมิแคลไซน์ 700 องศาเซลเซียส ประกอบด้วยโครงสร้างผลึกในสองรูปแบบ คือ ออร์โธโรมบิกและรอมโบฮีดรอล และพบเฟสปลอมปนของ LaCO_3OH และ La(OH)_3 จากการศึกษาสมบัติทางแม่เหล็กของอนุภาคนาโน LaMnO_3 พบว่ามีสมบัติเป็นแม่เหล็กพารา

จากผลการวิเคราะห์ด้วยเทคนิคการเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์ (XRD) ที่ผ่านการแคลไซน์ที่ อุณหภูมิต่างๆ ในช่วง 600-900 องศาเซลเซียส พบว่าอุณหภูมิแคลไซน์ 600 องศาเซลเซียส อนุภาคมี ลักษณะเป็นอสัณฐาน (amorphous) เนื่องจากไม่ปรากฏยอดกราฟการเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์เลย และเมื่อแคลไซน์ที่อุณหภูมิสูงกว่า 700 องศาเซลเซียส พบว่าเกิดยอดกราฟการเลี้ยวเบนที่มีรูปแบบ แสดงถึงการเกิดเป็นผลึกของสารประกอบออกไซด์ของ LaMnO_3 ที่คาดว่าประกอบไปด้วยโครงสร้าง เฟสของ LaMnO_3 ในสองรูปแบบ คือ แบบออร์โธโรมบิกของ LaMnO_3 และแบบรอมโบฮีดรอลของ $\text{LaMnO}_{3.15}$ นอกจากนี้ยังพบเฟสของสารประกอบอื่นๆ ปะปนอยู่ด้วย เช่น LaCO_3OH พบที่อุณหภูมิ แคลไซน์ต่ำ และเฟสของ La(OH)_3 ที่พบมากเมื่อแคลไซน์ที่อุณหภูมิสูงขึ้น ในขณะที่เฟสของ LaCO_3OH มีการลดลง ผลที่ได้จาก XRD นี้ถือว่ามีความสอดคล้องกันเป็นอย่างดีกับผลที่ได้จากอนุภาคนาโน ที่เตรียมได้จากงานวิจัยนี้ เริ่มเกิดเป็นโครงสร้างผลึกแบบเพอร์รอสเฟอไรต์ของ LaMnO_3 ที่อุณหภูมิแคล ไซน์ 700 องศาเซลเซียส และผลจากการคำนวณหาขนาดอนุภาคนาโน ด้วยวิธี X-ray line broadening โดยเลือกคำนวณจากการเลี้ยวเบนที่เกิดจากระนาบ (024) ที่ตำแหน่งมุมแบรกก์ $2\theta \approx 46.6$ องศา (เพราะเป็นตำแหน่งเดียวที่ไม่มีการแตกแยกของยอดกราฟการเลี้ยวเบนของ โครงสร้าง LaMnO_3 แบบรอมโบฮีดรอล) พบว่า ขนาดอนุภาคนาโน LaMnO_3 ที่แคลไซน์อุณหภูมิ 700 800 และ 900 องศาเซลเซียส มีค่าเท่ากับ 24.86 25.86 และ 26.28 นาโนเมตร ตามลำดับ สำหรับ อนุภาค LaMnO_3 แคลไซน์ที่อุณหภูมิ 600 องศาเซลเซียส นั้นไม่สามารถหาค่าขนาดของอนุภาคได้ เนื่องจากไม่ปรากฏยอดกราฟการเลี้ยวเบนที่ต้องใช้ในการคำนวณ ทั้งนี้คาดว่าน่าจะมีขนาดอนุภาคที่ เล็กกว่าในกรณีที่แคลไซน์อุณหภูมิ 700-900 องศาเซลเซียส และเมื่อเปรียบเทียบขนาด ของอนุภาคที่ได้ กับงานวิจัยของ Gaudon et al. (2002) [26] ที่เตรียม LaMnO_3 โดยวิธีโซล-เจล พบว่าอนุภาคนาโน LaMnO_3 ที่เตรียมได้ในงานวิจัยนี้ให้ขนาดอนุภาคที่เล็กกว่ามาก ซึ่งการมีขนาดอนุภาคที่เล็กลงนี้ คาดว่าเป็นผลเนื่องจากการใช้สารละลายโคโตซาน เนื่องจากโคโตซานมีความสามารถในการเกิดเป็น ไอออนบวกได้มาก ดังนั้นในขณะที่เกิดการแตกตัวของไอออนบวกของโลหะในสารละลายที่เตรียม

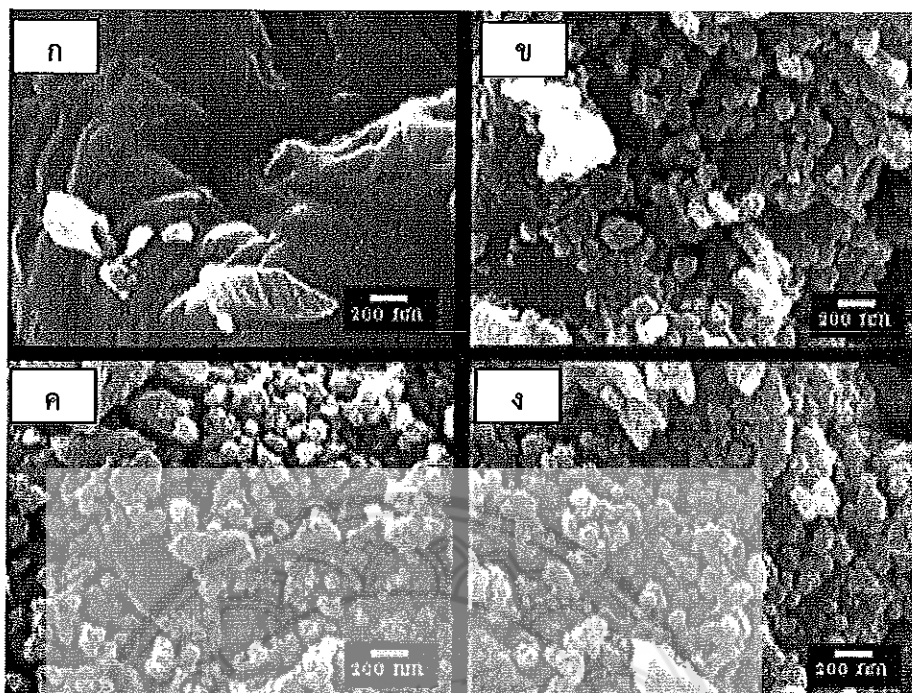
ไอออนบวกที่มีจำนวนมากจะมีผลทำให้เกิดการผลักกันมากขึ้น จึงช่วยลดการเกาะตัวกันของอนุภาค ส่งผลทำให้ได้อนุภาคที่มีขนาดเล็ก ดังรูปที่ 17

จากการตรวจสอบโครงสร้างจุลภาคด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด (SEM) พบว่าจากรูปจะเห็นว่าอนุภาคนาโน LaMnO_3 ที่ได้มีลักษณะคล้ายกันในทุกสารตัวอย่างนั่นคือมีลักษณะเป็นเม็ดค่อนข้างกลมและมีการเกาะตัวกันเป็นกลุ่มก้อนของอนุภาคขนาดเล็กจำนวนมาก เมื่อแคลไซน์ที่อุณหภูมิ 600 องศาเซลเซียส พบว่าอนุภาคที่ได้ไม่มีลักษณะของการเป็นผลึกเนื่องจากไม่ปรากฏเม็ดผลึก ซึ่งต่างจากลักษณะของอนุภาค LaMnO_3 ที่ได้จากการแคลไซน์ที่อุณหภูมิ 700-900 องศาเซลเซียสซึ่งสันนิษฐานได้ว่าอนุภาคที่เตรียมได้ในเงื่อนไขนี้ยังไม่เกิดการสร้างผลึก และเมื่อเปรียบเทียบกับผลการศึกษาโครงสร้างที่ได้จากเทคนิค XRD รูปที่ 17 พบว่ามีความสอดคล้องกันสำหรับการพิจารณาขนาดอนุภาคโดยเทคนิค SEM นี้ไม่สามารถระบุขนาดของอนุภาคได้อย่างชัดเจน เนื่องจากเครื่องมือที่ใช้มีขีดจำกัดที่ไม่สามารถถ่ายภาพด้วยกำลังขยายที่สูงกว่านี้ได้ ทำให้ไม่สามารถประมาณขนาดอนุภาคที่แท้จริงได้ ซึ่งคาดว่าอนุภาคที่ได้นั้นน่าจะมีขนาดเล็กมาก ในระดับที่น้อยกว่า 40 นาโนเมตร และสังเกตได้ว่าเมื่อแคลไซน์ที่อุณหภูมิสูงขึ้นจะได้ขนาดอนุภาคที่มีแนวโน้มเพิ่มสูงขึ้นด้วย โดยเมื่อเปรียบเทียบกับผลจากการศึกษาขนาดอนุภาค LaMnO_3 ด้วยเทคนิค XRD ให้ผลที่สอดคล้องกัน ดังรูปที่ 18



รูปที่ 17 ผลการวิเคราะห์โครงสร้างผลึกโดยเทคนิคการเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์ (XRD) ของอนุภาคนาโน LaMnO_3 แคลไซน์ที่อุณหภูมิ (ก) 600 องศาเซลเซียส, (ข) 700 องศาเซลเซียส, (ค) 800 องศาเซลเซียส และ (ง) 900 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 3 ชั่วโมง

1039580



รูปที่ 18 ผลการวิเคราะห์โครงสร้างจุลภาคด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด (SEM) ของอนุภาคนาโน LaMnO_3 แคลไซน์ที่อุณหภูมิ (ก) 600 องศาเซลเซียส, (ข) 700 องศาเซลเซียส, (ค) 800 องศาเซลเซียส และ (ง) 900 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 3 ชั่วโมง



บทที่ 3

วิธีดำเนินงานวิจัย

สารเคมีที่ใช้ในการทดลอง

1. แลนทานัมไนเตรท เฮกซะไฮเดรท ($\text{La}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) ความบริสุทธิ์ 99.00%
2. แมงกานีสไนเตรท เตตระไฮเดรท ($\text{Mn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$) ความบริสุทธิ์ 97%
3. กรดสเทียริก ($\text{C}_{18}\text{H}_{36}\text{O}_2$) ความบริสุทธิ์ 98%
4. น้ำปราศจากไอออน (Deionized water)

อุปกรณ์ที่ใช้ในการเตรียมสาร

1. เครื่องชั่งดิจิตอลความละเอียด 0.0001 กรัม บริษัท Sartorius รุ่น MC1 Analytic AC210S ประเทศเยอรมัน
2. บีกเกอร์ขนาด 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. ตู้เผาเชื้อเพลิง Carbolite รุ่น S33 6Rb ประเทศอังกฤษ
12. ครกหยก (Agate)
13. เทอร์โมมิเตอร์

อุปกรณ์ในการวิเคราะห์ตัวอย่าง

1. เครื่องวิเคราะห์การเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์ (X-ray diffractometer) รุ่น X'Pert บริษัท Philips ประเทศ เนเธอร์แลนด์
2. กล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด (Scanning electron microscope) บริษัท JOEL รุ่น LEO 1455VP ประเทศอังกฤษ

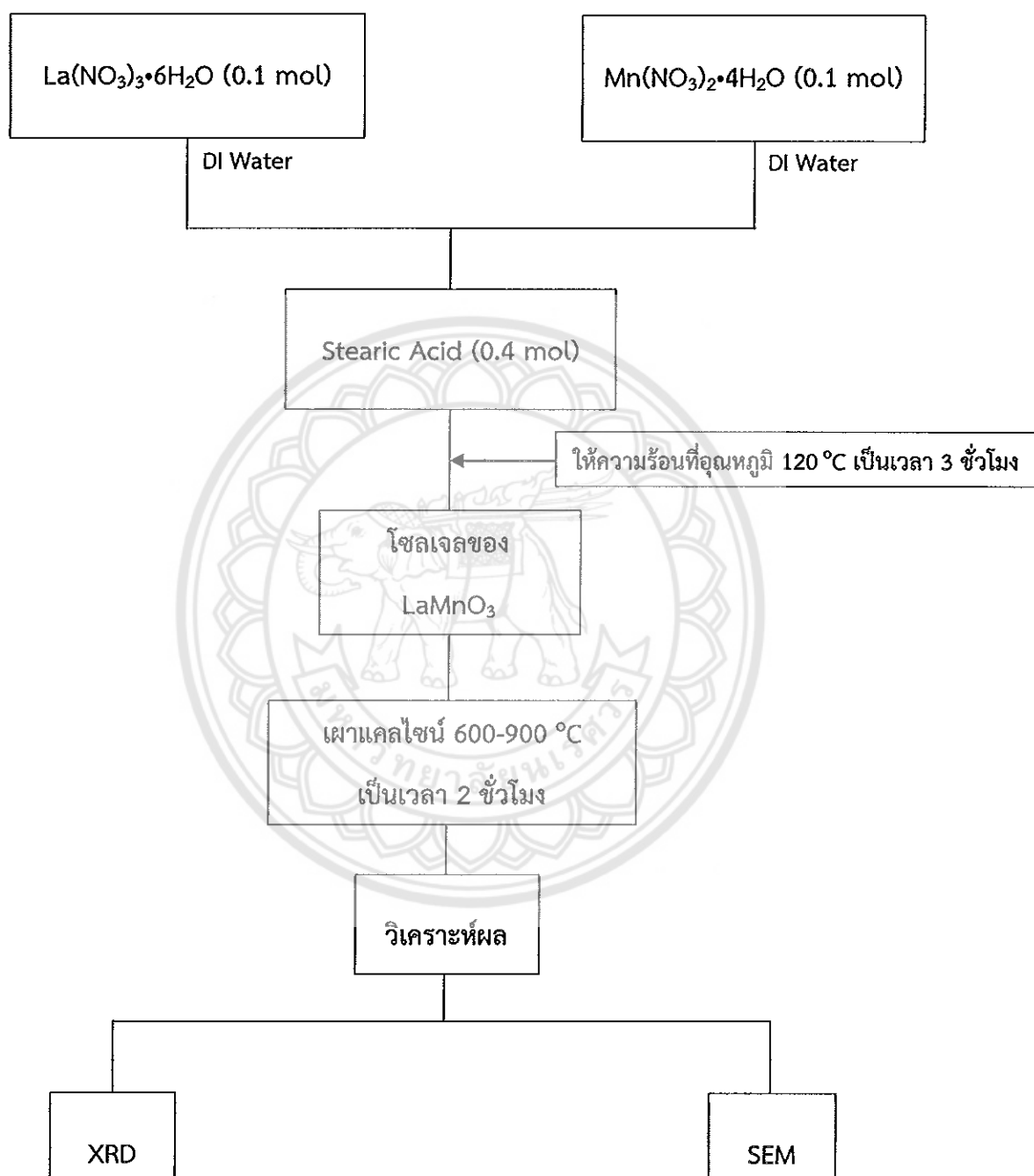
วิธีดำเนินการวิจัย

1. การเตรียมผงผลึกแลนทานัมแมงกานีสออกไซด์ด้วยวิธีการ Sol-gel

- 1.1 นำแลนทานัมไนเตรต เฮกซะไฮเดรต ปริมาณ 21.869 กรัม และ แมงกานีสไนเตรต เตตระไฮเดรต ปริมาณ 12.9385 กรัม แยกละลายในน้ำปราศจากไอออนปริมาณ 50 มิลลิลิตร
- 1.2 นำสารผสมข้างต้นมา Stirred เพื่อคนให้สารเข้ากันโดยการหมุนของแท่งแม่เหล็ก
- 1.3 เติมกรดสแตียริกปริมาณ 58.057 กรัม ในสารละลายข้อ 1.2 แล้วนำไปรีฟลักซ์ที่ อุณหภูมิ 120°C เป็นเวลา 3 ชั่วโมง จะได้สารตั้งต้นออกมาในรูปของโซลสีดำ
- 1.4 นำไปเผาแคลไซน์ที่อุณหภูมิ 600 700 800 และ 900 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 2 ชั่วโมง
- 1.5 นำผงที่ได้มาตรวจสอบโครงสร้างผลึก โครงสร้างทางจุลภาค ด้วยเครื่องวิเคราะห์การเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ (x-rays diffractometer: XRD) และกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด (Scanning Electron Microscope:SEM)



แผนผังการทดลอง

รูปที่ 19 แผนผังการสังเคราะห์ผงผลึก LaMnO_3 โดยวิธีปฏิบัติการเผาไหม้ของโซล-เจล

บทที่ 4

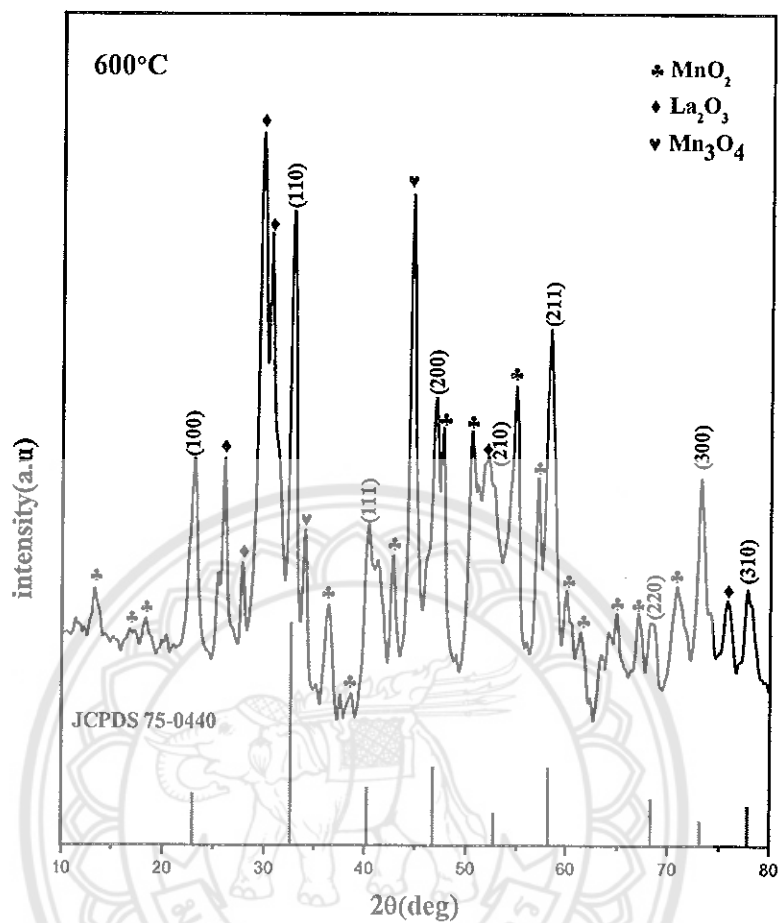
ผลการทดลอง

ผลการตรวจสอบลักษณะเฉพาะของผงผลึกแลนทานัมแมงกานีสออกไซด์ (LaMnO_3)

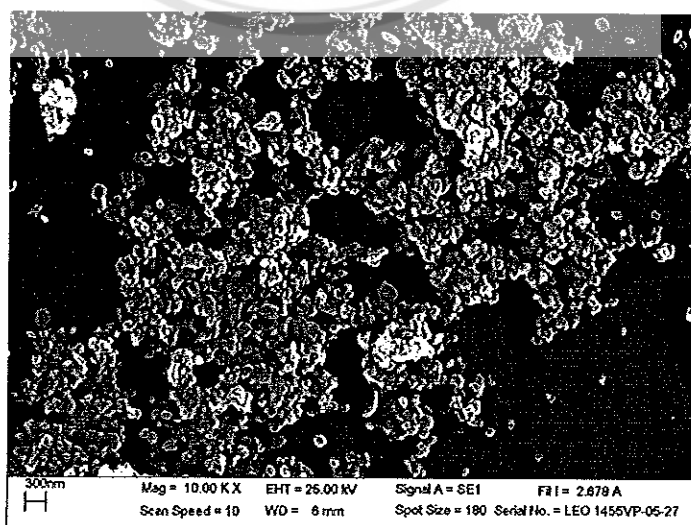
1. ผลการวิเคราะห์โครงสร้างผลึกและโครงสร้างจุลภาคของผงผลึก LaMnO_3

จากการตรวจวิเคราะห์โครงสร้างผลึกและโครงสร้างจุลภาคของผงผลึก LaMnO_3 ด้วยเทคนิคการเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์ และ เทคนิคการถ่ายภาพด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด โดยใช้อัตราส่วนสารตั้งต้นระหว่าง $\text{La}:\text{Mn}$ 0.1:0.1 โดยโมล และเติมกรดสเตียริก 0.4 โมล หลังจากแคลไซน์ที่อุณหภูมิ 600 700 800 และ 900 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 2 ชั่วโมง

จากการวิเคราะห์ด้วยเทคนิคการเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์ เมื่อเผาแคลไซน์ที่อุณหภูมิ 600 องศาเซลเซียส เริ่มมีโครงสร้างผลึกของ LaMnO_3 เกิดขึ้น เนื่องจากการเผาแคลไซน์ที่อุณหภูมิข้างต้นเริ่มเพียงพอต่อการก่อปฏิกิริยาของสารตั้งต้นให้เกิดเป็นผลึก LaMnO_3 ได้ แต่โครงสร้างเฟสที่พบยังไม่บริสุทธิ์ เนื่องจากมีฟีกของสารแปลกปลอม MnO_2 La_2O_3 และ Mn_3O_4 เกิดขึ้น ซึ่งจะสอดคล้องกับฐานข้อมูล JCPDS หมายเลข 75-0440 โดยที่กราฟแสดงการเลี้ยวเบนรังสีเอ็กซ์จะแสดง ดังรูปที่ 20 นอกจากนี้ข้อมูลที่ได้จากการวิเคราะห์ผงผลึก LaMnO_3 ถูกนำมาคำนวณหาค่าความบริสุทธิ์ โดยค่าความบริสุทธิ์ของสาร LaMnO_3 หลังจากการเผาแคลไซน์ที่อุณหภูมิ 600 องศาเซลเซียส มีค่าความบริสุทธิ์เท่ากับ 30.68 เปอร์เซ็นต์ และ จากการตรวจสอบโครงสร้างจุลภาค โดยเทคนิคการถ่ายภาพด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด ด้วยกำลังขยาย 10,000 เท่า ดังรูปที่ 21 พบว่าอนุภาคที่ได้มีลักษณะเป็นเม็ดค่อนข้างเป็นทรงกลม มีการเกาะกลุ่มกันอย่างหนาแน่น และการกระจายตัวของอนุภาคไม่สม่ำเสมอ



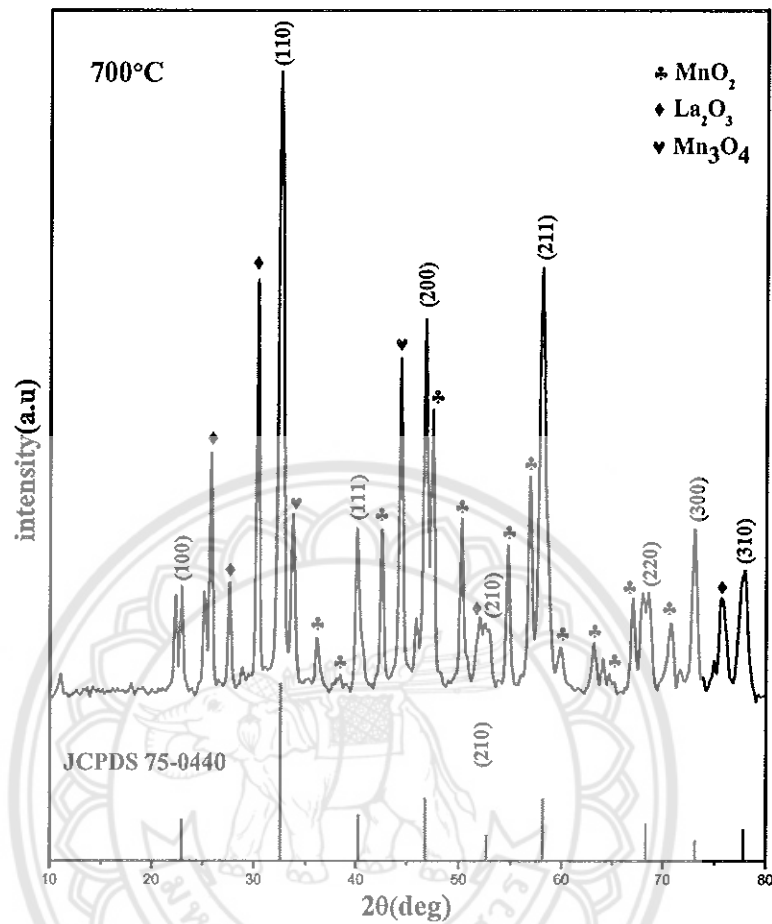
รูปที่ 20 ผลการวิเคราะห์โครงสร้างผลึกโดยเทคนิคการเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์ (XRD) ของผงผลึก LaMnO_3 แคลไซน์ที่อุณหภูมิ 600 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 2 ชั่วโมง



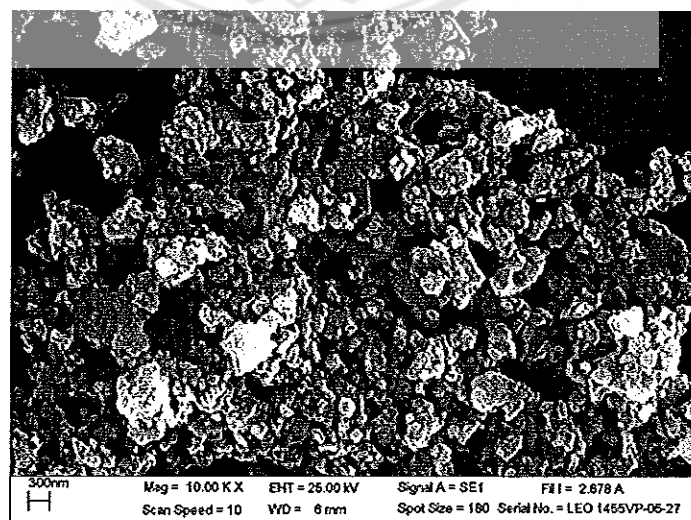
รูปที่ 21 ผลการวิเคราะห์โครงสร้างจุลภาคด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด (SEM) ของผงผลึก LaMnO_3 แคลไซน์ที่อุณหภูมิ 600 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 2 ชั่วโมง

จากการวิเคราะห์ด้วยเทคนิคการเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์ เมื่อเผาแคลไซต์ที่อุณหภูมิ 700 องศาเซลเซียส พบว่าผลที่สังเคราะห์ได้ยังไม่บริสุทธิ์ เนื่องจากยังมีฟีดของสารแปลกปลอม MnO_2 , La_2O_3 และ Mn_3O_4 เกิดขึ้น ซึ่งจะสอดคล้องกับฐานข้อมูล JCPDS หมายเลข 75-0440 โดยที่กราฟแสดงการเลี้ยวเบนรังสีเอ็กซ์จะแสดง ดังรูปที่ 22 นอกจากนี้ข้อมูลที่ได้จากการวิเคราะห์ผลึก $LaMnO_3$ ถูกนำมาคำนวณหาค่าความบริสุทธิ์ โดยค่าความบริสุทธิ์ของสาร $LaMnO_3$ หลังการเผาแคลไซต์ที่อุณหภูมิ 700 องศาเซลเซียส มีค่าความบริสุทธิ์เท่ากับ 45.99 เปอร์เซ็นต์ และ จากการตรวจสอบโครงสร้างจุลภาค โดยเทคนิคการถ่ายภาพด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด ด้วยกำลังขยาย 10,000 เท่า ดังรูปที่ 23 พบว่าอนุภาคที่ได้มีลักษณะเป็นเม็ดค่อนข้างกลมหรือรูปร่างไม่แน่นอน มีการเกาะกลุ่มกันอย่างหนาแน่น และการกระจายตัวของอนุภาคไม่สม่ำเสมอ





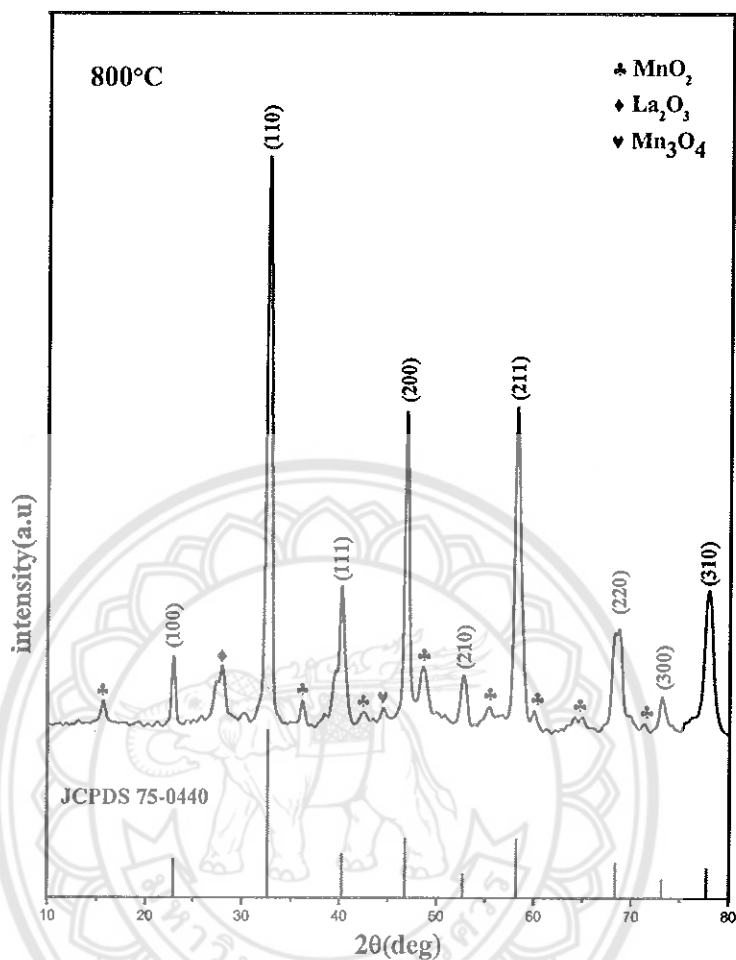
รูปที่ 22 ผลการวิเคราะห์โครงสร้างผลึกโดยเทคนิคการเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์ (XRD) ของผงผลึก LaMnO₃ แคลไซน์ที่อุณหภูมิ 700 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 2 ชั่วโมง



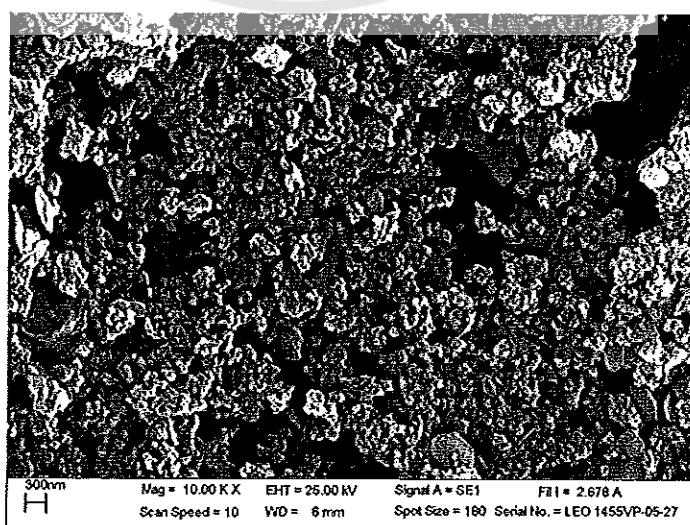
รูปที่ 23 ผลการวิเคราะห์โครงสร้างจุลภาคด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด (SEM) ของผงผลึก LaMnO₃ แคลไซน์ที่อุณหภูมิ 700 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 2 ชั่วโมง

จากการวิเคราะห์ด้วยเทคนิคการเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์ เมื่อเผาแคลไซน์ที่อุณหภูมิ 800 องศาเซลเซียส พบว่าผงที่สังเคราะห์ได้ยังไม่บริสุทธิ์ เนื่องจากยังมีพีคของสารแปลกปลอม MnO_2 , La_2O_3 และ Mn_3O_4 เกิดขึ้น โดยที่กราฟแสดงการเลี้ยวเบนรังสีเอ็กซ์จะแสดง ดังรูปที่ 24 นอกจากนี้ ข้อมูลที่ได้จากการวิเคราะห์ผลึก $LaMnO_3$ ถูกนำมาคำนวณหาค่าความบริสุทธิ์ โดยค่าความบริสุทธิ์ของสาร $LaMnO_3$ หลังจากการเผาแคลไซน์ที่อุณหภูมิ 800 องศาเซลเซียส มีค่าความบริสุทธิ์เท่ากับ 93.15 เปอร์เซ็นต์ และ จากการตรวจสอบโครงสร้างจุลภาค โดยเทคนิคการถ่ายภาพด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด ด้วยกำลังขยาย 10,000 เท่า ดังรูปที่ 25 พบว่า อนุภาคที่ได้มีลักษณะเป็นเม็ดค่อนข้างกลม หรือรูปร่างไม่แน่นอน มีการเกาะกลุ่มกันอย่างหนาแน่น และการกระจายตัวของอนุภาคไม่สม่ำเสมอ





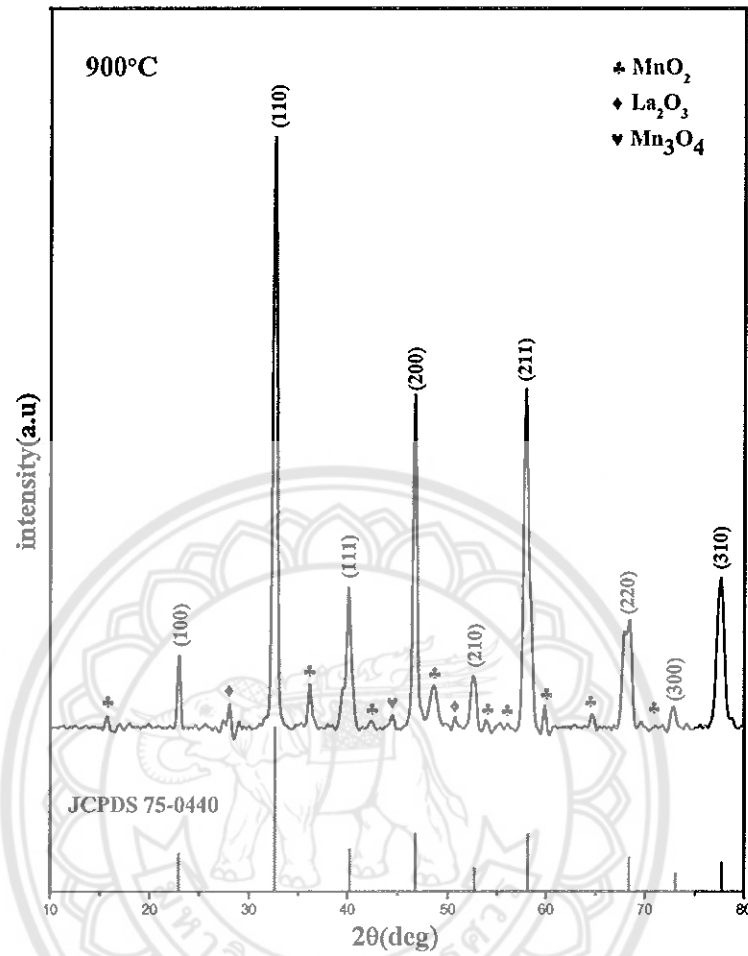
รูปที่ 24 ผลการวิเคราะห์โครงสร้างผลึกโดยเทคนิคการเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์ (XRD) ของผงผลึก LaMnO₃ แคลไซน์ที่อุณหภูมิ 800 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 2 ชั่วโมง



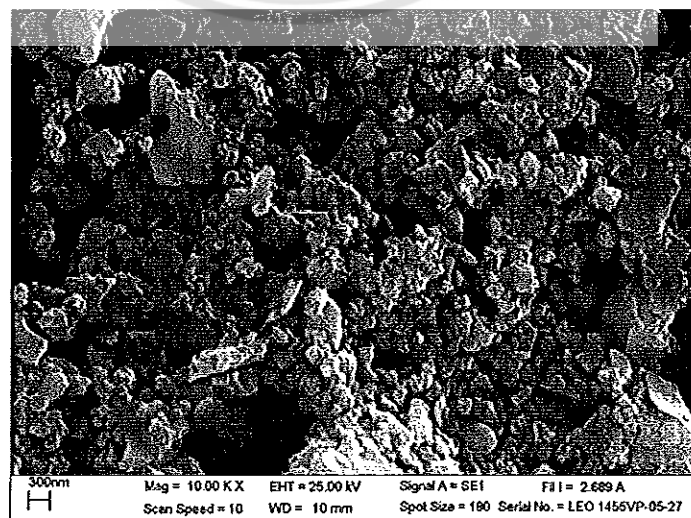
รูปที่ 25 ผลการวิเคราะห์โครงสร้างจุลภาคด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด (SEM) ของผงผลึก LaMnO₃ แคลไซน์ที่อุณหภูมิ 800 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 2 ชั่วโมง

จากการวิเคราะห์ด้วยเทคนิคการเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์ เมื่อเผาแคลไซน์ที่อุณหภูมิ 900 องศาเซลเซียส พบว่าผงที่สังเคราะห์ได้ยังไม่บริสุทธิ์ เนื่องจากยังมีฟีดของสารแปลกปลอม MnO_2 , La_2O_3 และ Mn_3O_4 เกิดขึ้น โดยที่กราฟแสดงการเลี้ยวเบนรังสีเอ็กซ์จะแสดง ดังรูปที่ 26 นอกจากนี้ ข้อมูลที่ได้จากการวิเคราะห์ผงผลึก $LaMnO_3$ ถูกนำมาคำนวณหาค่าความบริสุทธิ์ โดยค่าความบริสุทธิ์ของสาร $LaMnO_3$ หลังจากการเผาแคลไซน์ที่อุณหภูมิ 900 องศาเซลเซียส มีค่าความบริสุทธิ์เท่ากับ 93.83 เปอร์เซ็นต์ และ จากการตรวจสอบโครงสร้างจุลภาค โดยเทคนิคการถ่ายภาพด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด ด้วยกำลังขยาย 10,000 เท่า ดังรูปที่ 27 พบว่า อนุภาคที่ได้มีลักษณะเป็นเม็ดค่อนข้างกลม หรือรูปร่างไม่แน่นอน มีการเกาะกลุ่มกันอย่างหนาแน่น และการกระจายตัวของอนุภาคไม่สม่ำเสมอ





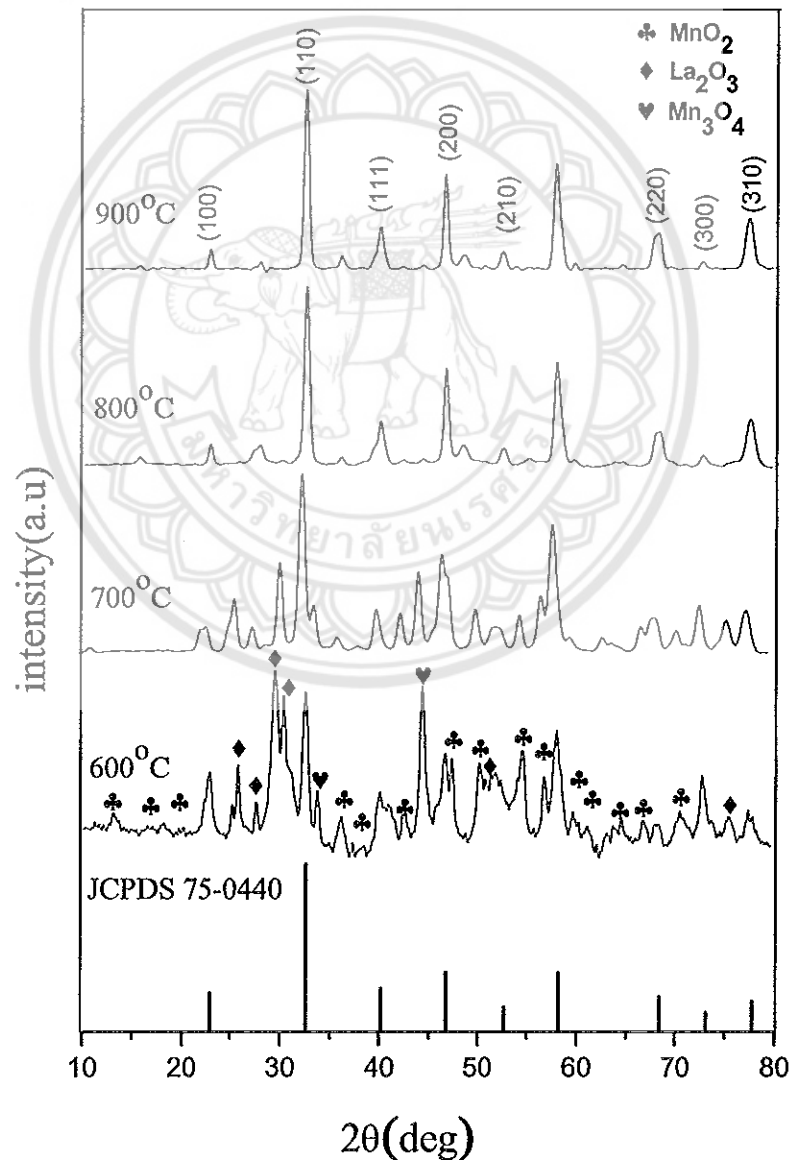
รูปที่ 26 ผลการวิเคราะห์โครงสร้างผลึกโดยเทคนิคการเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์ (XRD) ของผงผลึก LaMnO₃ แคลไซน์ที่อุณหภูมิ 900 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 2 ชั่วโมง



รูปที่ 27 ผลการวิเคราะห์โครงสร้างจุลภาคด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด (SEM) ของผงผลึก LaMnO₃ แคลไซน์ที่อุณหภูมิ 900 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 2 ชั่วโมง

เมื่อตรวจสอบการวิเคราะห์โครงสร้างผลึกโดยเทคนิคการเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์ของตัวอย่างที่เตรียมโดยวิธีปฏิบัติการเผาไหม้โซล-เจล โดยใช้อัตราส่วนสารตั้งต้นระหว่าง La:Mn 0.1:0.1 โดยโมล และเติมกรดสแตียริก 0.4 โมล เผาแคลไซน์ที่อุณหภูมิ 600 700 800 และ 900 องศาเซลเซียส พบรูปแบบการเลี้ยวเบนของตัวอย่าง ดังรูปที่ 28

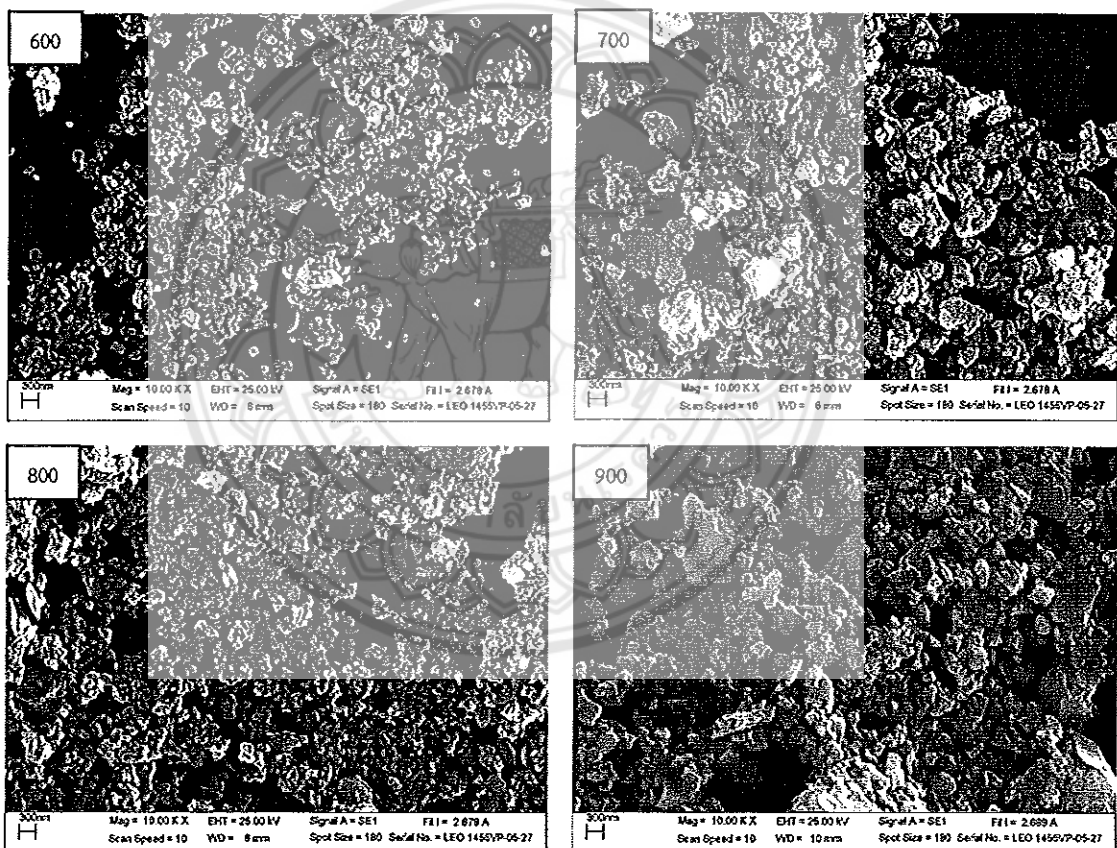
จากผลการเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์จะเห็นว่าทุกอุณหภูมิเงื่อนไขการเผาแคลไซน์ที่ศึกษา พบว่าตั้งแต่อุณหภูมิ 600 องศาเซลเซียส เริ่มเกิดเฟสของแลนทานัมแมงกานีสออกไซด์อยู่ ตามฐานข้อมูล (JCPDS 75-0440) แต่ผงที่สังเคราะห์ได้ยังไม่พบโครงสร้างที่มีความบริสุทธิ์ เนื่องจากยังหลงเหลือสารแปลกปลอม MnO_2 , La_2O_3 , O_2 , Mn_3O_4 เกิดขึ้น และจะเห็นได้ว่าเมื่ออุณหภูมิในการเผาแคลไซน์สูงขึ้นเฟสของสารแปลกปลอมมีการลดลงอย่างเห็นได้ชัด



รูปที่ 28 ผลการวิเคราะห์โครงสร้างผลึกโดยเทคนิคการเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์ (XRD) ของผงผลึก $LaMnO_3$ แคลไซน์ที่อุณหภูมิ 600-900 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 2 ชั่วโมง

จากภาพถ่ายโครงสร้างจุลภาคโดยเทคนิคกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราดของตัวอย่างที่เจือไอตรัสส่วน La:Mn 0.1:0.1 โดยโมล เฝ้าแคลไซน์ที่อุณหภูมิ 600 700 800 และ 900 องศาเซลเซียส แสดงดังรูปที่ 29

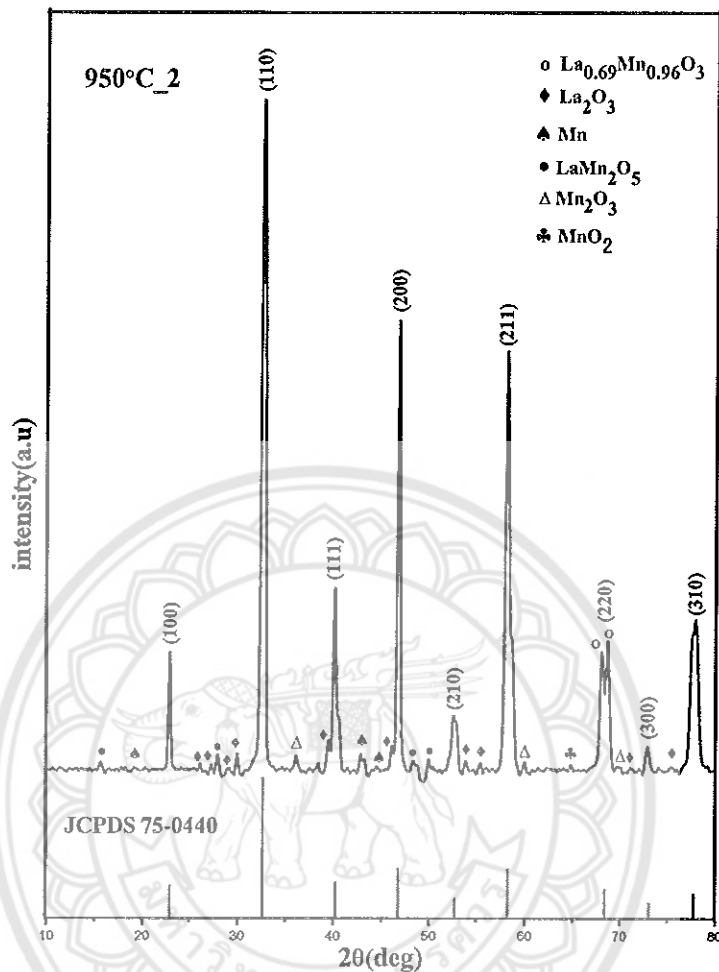
จากการศึกษาลักษณะสัณฐานวิทยาของผงผลึก LaMnO_3 โดยเทคนิคการถ่ายภาพด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด ด้วยกำลังขยาย 10,000 เท่า ซึ่งเป็นเงื่อนไขที่พบร้อยละความบริสุทธิ์ของโครงสร้างเพอโรฟสไกต์สูงสุด อยู่ที่ 93.83% จากรูปจะเห็นได้ว่าอนุภาคนาโนที่ได้มีลักษณะคล้ายกันในทุกสารตัวอย่าง นั่นคือ มีลักษณะเป็นเม็ดค่อนข้างกลมหรือรูปร่างไม่แน่นอน อีกทั้งมีการเกาะกลุ่มกันอย่างหนาแน่น และการกระจายตัวของขนาดอนุภาคไม่สม่ำเสมอ



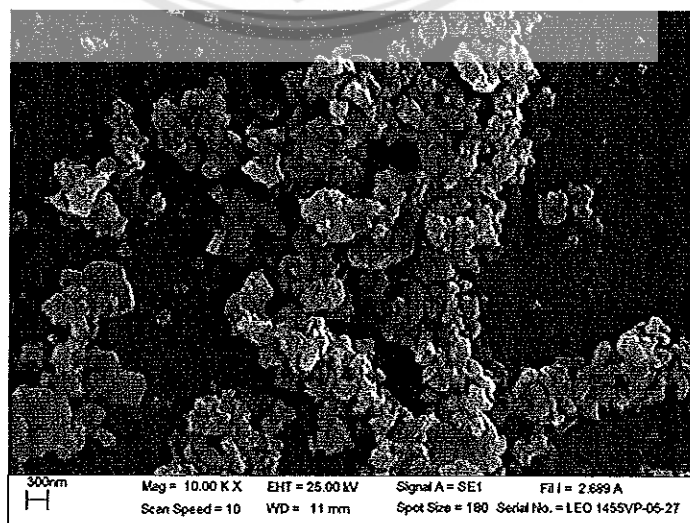
รูปที่ 29 ผลการวิเคราะห์โครงสร้างจุลภาคด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด (SEM) ของผงผลึก LaMnO_3 แคลไซน์ที่อุณหภูมิ 600-900 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 2 ชั่วโมง

จากการวิเคราะห์ด้วยเทคนิคการเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์ เมื่อเผาแคลไซน์ที่อุณหภูมิ 950 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 2 ชั่วโมง เกิดโครงสร้างผลึกของ LaMnO_3 และตรวจสอบพบว่ามีโครงสร้างผลึกแบบคิวบิกตรงตามข้อมูลมาตรฐาน JCPDS หมายเลข 0440 แต่พบว่าผลที่สังเคราะห์ได้ยังไม่บริสุทธิ์ เนื่องจากยังมีเฟสของสารแปลกปลอม $\text{La}_{0.96}\text{Mn}_{0.96}\text{O}_3$, La_2O_3 , LaMn_2O_5 , Mn_2O_3 , MnO_2 เกิดขึ้น โดยที่กราฟแสดงการเลี้ยวเบนรังสีเอ็กซ์จะแสดง ดังรูปที่ 30 นอกจากนี้ข้อมูลที่ได้จากการวิเคราะห์ผลึก LaMnO_3 ถูกนำมาคำนวณหาค่าความบริสุทธิ์ โดยค่าความบริสุทธิ์ของสาร LaMnO_3 หลังจากการเผาแคลไซน์ที่อุณหภูมิ 950 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 2 ชั่วโมง มีค่าความบริสุทธิ์เท่ากับ 88.27 เปอร์เซ็นต์ และ จากการตรวจสอบโครงสร้างจุลภาค โดยเทคนิคการถ่ายภาพด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด ด้วยกำลังขยาย 10,000 เท่า ดังรูปที่ 31 พบว่า อนุภาคที่ได้มีลักษณะค่อนข้างกลม หรือรูปร่างไม่แน่นอน มีการเกาะกลุ่มกันอย่างหนาแน่น และการกระจายตัวของอนุภาคไม่สม่ำเสมอ





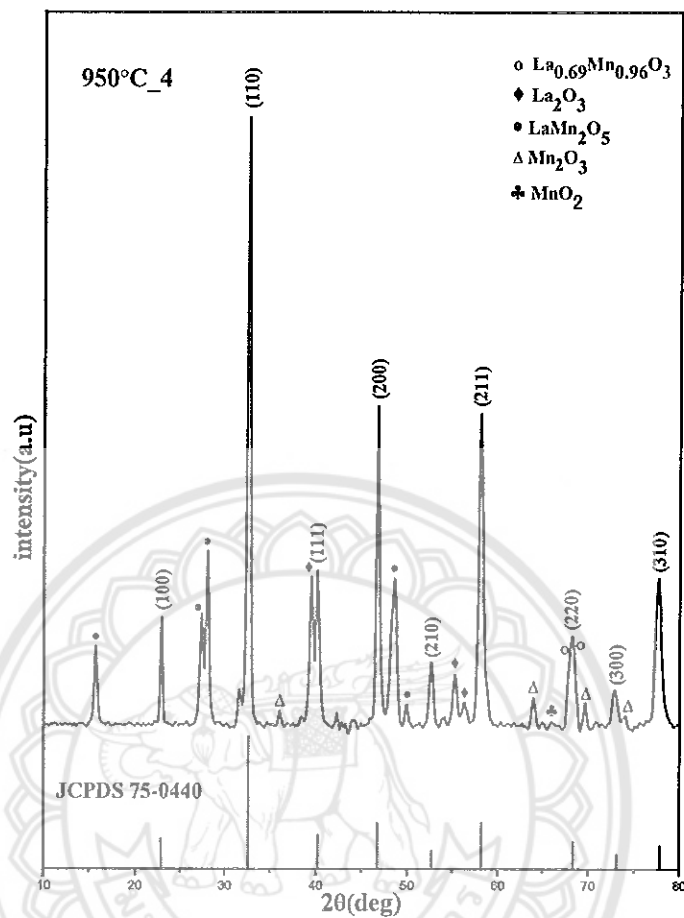
รูปที่ 30 ผลการวิเคราะห์โครงสร้างผลึกโดยเทคนิคการเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์ (XRD) ของผงผลึก LaMnO_3 แคลไซน์ที่อุณหภูมิ 950 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 2 ชั่วโมง



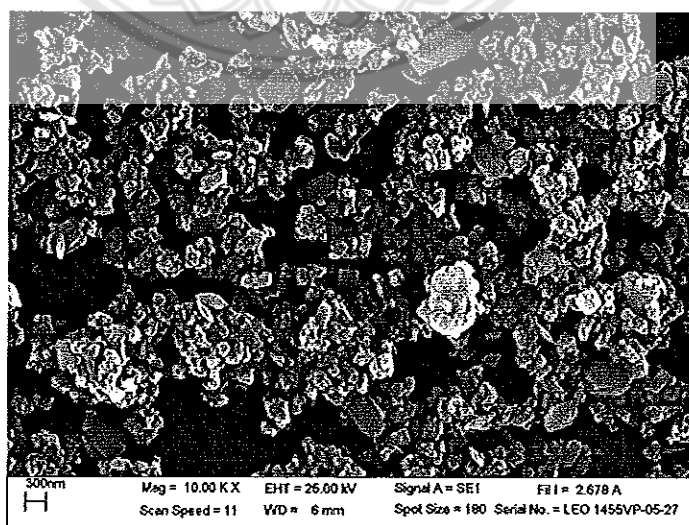
รูปที่ 31 ผลการวิเคราะห์โครงสร้างจุลภาคด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด (SEM) ของผงผลึก LaMnO_3 แคลไซน์ที่อุณหภูมิ 950 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 2 ชั่วโมง

จากการวิเคราะห์ด้วยเทคนิคการเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์ เมื่อเผาแคลไซน์ที่อุณหภูมิ 950 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 4 ชั่วโมง พบว่าผงที่สังเคราะห์ได้ยังไม่บริสุทธิ์ เนื่องจากยังมีเฟสของสารแลกเปลี่ยน $\text{La}_{0.96}\text{Mn}_{0.96}\text{O}_3$, La_2O_3 , LaMn_2O_5 , Mn_2O_3 , MnO_2 เกิดขึ้น โดยที่กราฟแสดงการเลี้ยวเบนรังสีเอ็กซ์จะแสดง ดังรูปที่ 32 นอกจากนี้ข้อมูลที่ได้จากการวิเคราะห์ผลึก LaMnO_3 ถูกนำมาคำนวณหาค่าความบริสุทธิ์ โดยค่าความบริสุทธิ์ของสาร LaMnO_3 หลังจากการเผาแคลไซน์ที่อุณหภูมิ 950 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 4 ชั่วโมง มีค่าความบริสุทธิ์เท่ากับ 74.84 เปอร์เซ็นต์ และจากการตรวจสอบโครงสร้างจุลภาค โดยเทคนิคการถ่ายภาพด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด ด้วยกำลังขยาย 10,000 เท่า ดังรูปที่ 33 พบว่า อนุภาคที่ได้มีลักษณะเป็นเม็ดค่อนข้างกลมหรือรูปร่างไม่แน่นอน มีการเกาะกลุ่มกัน และการกระจายตัวของอนุภาคไม่สม่ำเสมอ





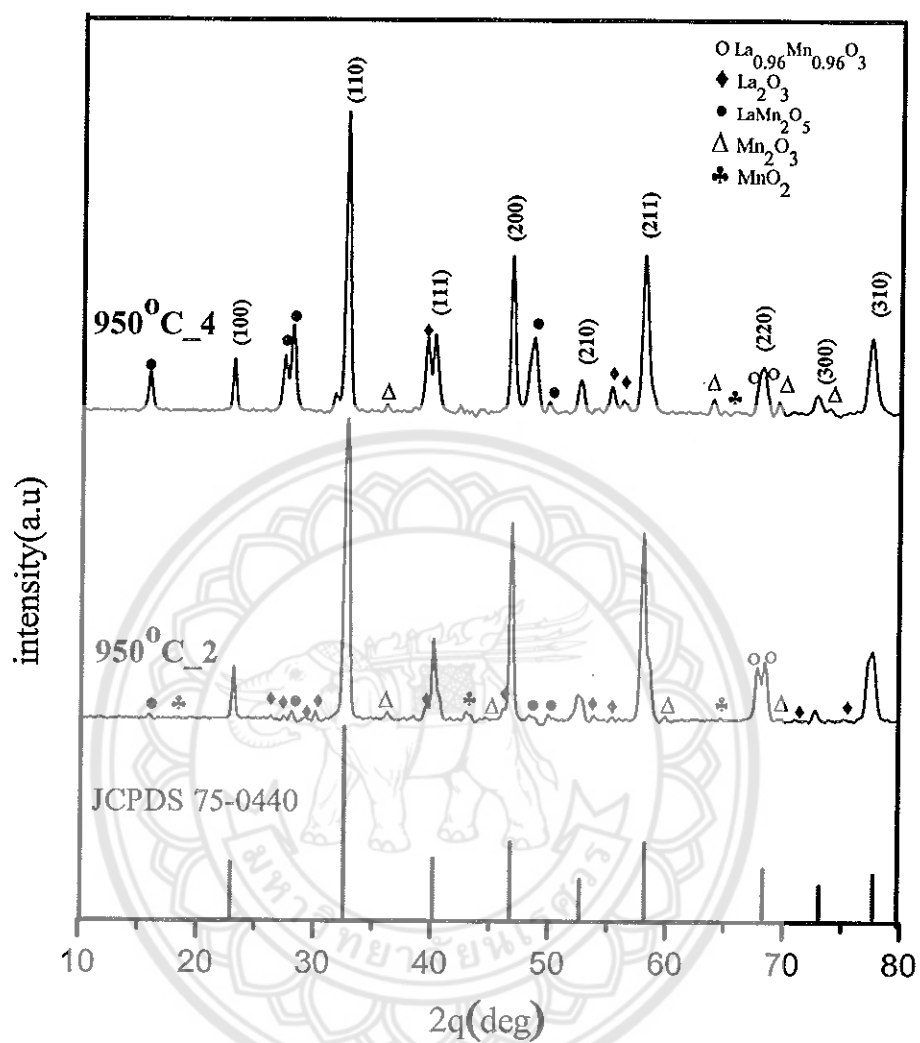
รูปที่ 32 ผลการวิเคราะห์โครงสร้างผลึกโดยเทคนิคการเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์ (XRD) ของผงผลึก LaMnO_3 แคลไซน์ที่อุณหภูมิ 950 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 4 ชั่วโมง



รูปที่ 33 ผลการวิเคราะห์โครงสร้างจุลภาคด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด (SEM) ของผงผลึก LaMnO_3 แคลไซน์ที่อุณหภูมิ 950 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 4 ชั่วโมง

จากผลการทดลองของตัวอย่างที่อุณหภูมิการเผาแคลไซน์ 600 700 800 และ 900 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 2 ชั่วโมง พบว่าที่อุณหภูมิ 900 องศาเซลเซียส ยังมีสารตั้งต้นหลงเหลืออยู่ ซึ่งสาเหตุอาจเกิดจากอุณหภูมิที่ใช้ในการเผาแคลไซน์ต่ำเกินไป และเวลาในการทำปฏิกิริยาน้อยเกินไป จึงไม่เพียงพอต่อการก่อปฏิกิริยาของสารตั้งต้น จึงได้ทำการเพิ่มอุณหภูมิ และเวลาในการเผาขึ้น อีก 2 ตัวอย่าง คือ ที่อุณหภูมิการเผาแคลไซน์ที่ 950 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 2 และ 4 ชั่วโมง ผลการเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์พบว่าผงที่สังเคราะห์ได้ยังไม่บริสุทธิ์ เนื่องจากยังหลงเหลือสารตั้งต้นของ $La_{0.96}Mn_{0.96}O_3$, La_2O_3 , Mn , $LaMn_2O_5$, Mn_2O_3 , MnO_2 อยู่ ดังรูปที่ 34

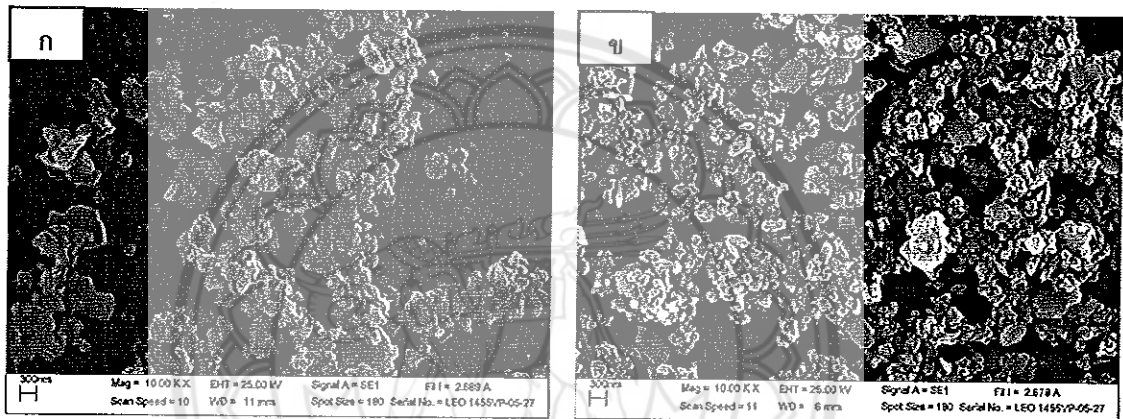
นอกจากนี้ข้อมูลที่ได้จากการวิเคราะห์ผลึก $LaMnO_3$ ถูกนำมาคำนวณหาค่าความบริสุทธิ์ โดยค่าความบริสุทธิ์ของ $LaMnO_3$ หลังจากการแคลไซน์ที่อุณหภูมิตั้งแต่ 600-900 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 2 ชั่วโมง มีค่าความบริสุทธิ์ของโครงสร้างเพอร์อฟสไกต์สูงสุด อยู่ที่ 93.83% ที่อุณหภูมิ 900 องศาเซลเซียส และหลังจากแคลไซน์ที่อุณหภูมิตั้งแต่ 950 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 2 และ 4 ชั่วโมง มีค่าร้อยละความบริสุทธิ์ของโครงสร้างเพอร์อฟสไกต์ ที่อุณหภูมิการเผา แคลไซน์ที่ 950 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 2 ชั่วโมง มีค่าร้อยละความบริสุทธิ์ของโครงสร้างเพอร์อฟสไกต์ อยู่ที่ 88.27% และที่อุณหภูมิการเผาแคลไซน์ที่ 950 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 4 ชั่วโมง มีค่าร้อยละความบริสุทธิ์ของโครงสร้างเพอร์อฟสไกต์ อยู่ที่ 74.84% เป็นไปได้ว่าอาจเกิดจากการที่ปริมาณของสารตั้งต้นที่ใช้มีสัดส่วนไม่เป็นไปตามปริมาณสารสัมพันธ์ของการสังเคราะห์แลนทานัมแมงกานีสออกไซด์



รูปที่ 34 ผลการวิเคราะห์โครงสร้างผลึกโดยเทคนิคการเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์ (XRD) ของผงผลึก LaMnO_3 แคลไซน์ที่อุณหภูมิ 950 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 2 และ 4 ชั่วโมง

จากภาพถ่ายโครงสร้างจุลภาคโดยเทคนิคกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราดของตัวอย่างที่เจือไนโอไซด์อัตราส่วน La:Mn 0.1:0.1 โดยโมล เผาแคลไซน์ที่อุณหภูมิ 950 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 2 ชั่วโมง และ 950 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 4 ชั่วโมง แสดงดังรูปที่ 35

จากการศึกษาลักษณะสัณฐานวิทยา ของผงผลึกแลนทานัมแมงกานีสออกไซด์ โดยเทคนิคการถ่ายภาพด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด ที่กำลังขยาย 10,000 เท่า ซึ่งเป็นเงื่อนไขที่พบค่าร้อยละความบริสุทธิ์ของโครงสร้างเพอร์อฟสไกต์มีค่าลดลงหลังจากอุณหภูมิแคลไซน์ที่ 900 องศาเซลเซียส จากรูปจะเห็นได้ว่า เมื่ออุณหภูมิการเผาแคลไซน์สูงขึ้น อนุภาคนาโนที่ได้มีลักษณะเป็นทรงกลมมากขึ้น ดังรูปที่ 35



รูปที่ 35 ผลการวิเคราะห์โครงสร้างจุลภาคด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด (SEM) ของผงผลึก LaMnO₃ แคลไซน์ที่อุณหภูมิ 950 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 4 ชั่วโมง

เมื่อได้ข้อมูลจากการวิเคราะห์ด้วยเครื่อง XRD แล้ว จากนั้นนำข้อมูลที่ได้จากการวิเคราะห์ นำมาคำนวณหาค่าร้อยละความบริสุทธิ์ของโครงสร้างเพอร์อฟสไกต์ด้วยสมการ 2 ดังนี้

$$\% \text{POPOPOPOPOPO} = \left(\frac{\text{POPOPO}}{\text{POPOPO} + \text{POPOPOPO}} \right) \times 100\% \quad (2)$$

POPOPO คือ ความเข้มสัมพัทธ์รวมที่การการเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์โครงสร้างเพอร์อฟสไกต์

POPOPOPO คือ ความเข้มสัมพัทธ์รวมของพีการการเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์ของโครงสร้างสารตั้งต้นที่เหลืออยู่

ค่าร้อยละความบริสุทธิ์ของโครงสร้างเพอร์อฟสไกต์ของผงผลึก LaMnO_3 เผาแคลไซต์ที่อุณหภูมิ 600-900 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 2 ชั่วโมง แสดงผลดังตารางที่ 1 ซึ่งจากตารางพบว่า เมื่อทำการเผาแคลไซต์ที่อุณหภูมิแคลไซต์สูงขึ้นค่าร้อยละความบริสุทธิ์ของสารตัวอย่างของ LaMnO_3 มีค่าเพิ่มขึ้นตามไปด้วย เมื่อพิจารณาที่อุณหภูมิการเผาแคลไซต์ที่ 600 องศาเซลเซียส มีค่าร้อยละความบริสุทธิ์ของโครงสร้างเพอร์อฟสไกต์ อยู่ที่ 30.68% และมีค่าร้อยละความบริสุทธิ์ของโครงสร้างเพอร์อฟสไกต์ดังกล่าวเพิ่มขึ้นที่อุณหภูมิการเผาแคลไซต์ที่ 700 องศาเซลเซียส อยู่ที่ 45.99% และเมื่ออุณหภูมิการเผาแคลไซต์ที่ 800 องศาเซลเซียส มีค่าร้อยละความบริสุทธิ์ของโครงสร้างเพอร์อฟสไกต์ อยู่ที่ 93.15% จะเห็นว่าการเพิ่มขึ้นของร้อยละความบริสุทธิ์ของโครงสร้างเพอร์อฟสไกต์อย่างมาก เมื่อเทียบกับอุณหภูมิการเผาแคลไซต์ที่ 700 องศาเซลเซียส สามารถสังเกตการณ์เปลี่ยนแปลงได้อย่างมาก โดยโครงสร้างดังกล่าวมีค่าร้อยละความบริสุทธิ์ของโครงสร้างเพอร์อฟสไกต์สูงสุด อยู่ที่ 93.83% ที่อุณหภูมิ 900 องศาเซลเซียส จึงเห็นได้ว่าอุณหภูมิการเผาแคลไซต์มีผลต่อการเกิดโครงสร้างเพอร์อฟสไกต์ของแลนทานัมแมงกานีสออกไซด์ อย่างมีนัยสำคัญ

ค่าร้อยละความบริสุทธิ์ของโครงสร้างเพอร์อฟสไกต์ของผงผลึก LaMnO_3 เผาแคลไซต์ที่อุณหภูมิ 950 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 2 และ 4 ชั่วโมง เมื่อพิจารณาที่อุณหภูมิการเผาแคลไซต์ที่ 950 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 2 ชั่วโมง พบว่าค่าร้อยละความบริสุทธิ์ของโครงสร้างเพอร์อฟสไกต์ อยู่ที่ 88.27% และ ที่อุณหภูมิการเผาแคลไซต์ที่ 950 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 4 ชั่วโมง มีค่าร้อยละความบริสุทธิ์ของโครงสร้างเพอร์อฟสไกต์ อยู่ที่ 74.84% จะสังเกตเห็นว่าที่อุณหภูมิการเผาแคลไซต์ที่ 950 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 2 ชั่วโมง มีค่าร้อยละความบริสุทธิ์ของโครงสร้างเพอร์อฟสไกต์ต่ำกว่าที่อุณหภูมิการเผาแคลไซต์ที่ 950 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 4 ชั่วโมง จะเห็นได้ว่าค่าร้อยละความบริสุทธิ์ของโครงสร้างเพอร์อฟสไกต์มีค่าลดลงหลังจากอุณหภูมิแคลไซต์ที่ 900 องศาเซลเซียส ซึ่งคาดว่าอาจเกิดจากการที่ปริมาณของสารตั้งต้นที่ใช้มีสัดส่วนไม่เกินไปตามปริมาณสารสัมพันธ์ของการสังเคราะห์แลนทานัมแมงกานีสออกไซด์ ซึ่งทำให้ยังพบโครงสร้างของแลนทานัมแมงกานีสออกไซด์หลงเหลืออยู่

ตาราง 1 ค่าร้อยละความบริสุทธิ์ของโครงสร้างเพอร์อฟสไกต์ของผงผลึก LaMnO_3 ซึ่งใช้อัตราส่วน La:Mn 0.1:0.1 โดยโมล ที่อุณหภูมิแคลไซน์ 600-900 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 2 ชั่วโมง

อุณหภูมิการเผาแคลไซน์ (°C)	ร้อยละความบริสุทธิ์
	0.1:0.1
600	30.68
700	45.99
800	93.15
900	93.83

ตาราง 2 ค่าร้อยละความบริสุทธิ์ของโครงสร้างเพอร์อฟสไกต์ของผงผลึก LaMnO_3 ซึ่งใช้อัตราส่วน La:Mn 0.1:0.1 โดยโมล ที่อุณหภูมิแคลไซน์ 950 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 2 ชั่วโมง และ 950 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 4 ชั่วโมง

เวลา (ชั่วโมง)	อุณหภูมิการเผาแคลไซน์ (°C)	ร้อยละความบริสุทธิ์
		0.1:0.1
2	950	88.27
4	950	74.84

บทที่ 5

บทสรุป

สรุปผลการตรวจสอบผงผลึกแลนทานัมแมงกานีสออกไซด์

ผงผลึกแลนทานัมแมงกานีสออกไซด์ (LaMnO_3) ถูกสังเคราะห์ขึ้นโดยวิธีปฏิกิริยาการเผาไหม้ของโซล-เจล โดยใช้อัตราส่วนสารตั้งต้นระหว่าง แลนทานัม (La) และ แมงกานีส (Mn) ในอัตราส่วน (La:Mn) 0.1:0.1 โดยโมล หลังจากการเผาแคลไซน์ที่อุณหภูมิ 600-900 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 2 ชั่วโมง ผงผลึกแลนทานัมแมงกานีสออกไซด์ที่สังเคราะห์ได้ยังไม่บริสุทธิ์ เนื่องจากเกิดสารใหม่ขึ้น คือ MnO_3 , LaO_3 , O_2 และ Mn อยู่ ซึ่งมีค่าร้อยละความบริสุทธิ์ของโครงสร้างเพอรอฟสไกต์สูงสุด อยู่ที่ 93.83 ที่อุณหภูมิแคลไซน์ 900 องศาเซลเซียส โดยการตรวจสอบด้วยเทคนิคการเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์ และผลวิเคราะห์โครงสร้างจุลภาคของผงผลึกด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราดพบว่า อนุภาคผงผลึก LaMnO_3 อนุภาคนาโนมีลักษณะคล้ายกันในทุกสารตัวอย่าง นั่นคือมีลักษณะเป็นเม็ดค่อนข้างกลมหรือรูปร่างไม่แน่นอน มีการเกาะกลุ่มก้อนกันอย่างหนาแน่น การกระจายตัวของอนุภาคไม่สม่ำเสมอ

จากการเพิ่มอุณหภูมิ และระยะเวลาในการเผาแคลไซน์ หลังจากการเผาแคลไซน์ที่อุณหภูมิ 950 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 2 และ 4 ชั่วโมง พบว่าผงที่สังเคราะห์ได้ยังไม่บริสุทธิ์ เนื่องจากมีสารแปลกปลอมเกิดขึ้น คือ $\text{La}_{0.96}\text{Mn}_{0.96}\text{O}_3$, La_2O_3 , Mn, LaMn_2O_5 , Mn_2O_3 , MnO_2 มีค่าร้อยละความบริสุทธิ์ของโครงสร้างเพอรอฟสไกต์มีค่าไม่ถึง 100% และมีค่าร้อยละความบริสุทธิ์ลดลงหลังจากอุณหภูมิแคลไซน์ที่ 900 องศาเซลเซียส ซึ่งคาดว่าอาจเกิดจากการที่ปริมาณของสารตั้งต้นที่ใช้มีสัดส่วนไม่เป็นไปตามปริมาณสารสัมพันธ์ของการสังเคราะห์แลนทานัมแมงกานีสออกไซด์ ซึ่งทำให้ยังพบสารแปลกปลอมหลงเหลืออยู่ จึงหาแนวทางการแก้ไขโดยการลดสารตั้งต้นที่ใช้ในการทำปฏิกิริยา เพื่อให้สารตั้งต้นทำปฏิกิริยากันโดยไม่เกิดสารแปลกปลอมขึ้น และอีกหนึ่งปัจจัยที่มีผลต่อการสังเคราะห์ผงผลึกแลนทานัมแมงกานีสออกไซด์ นั่นก็คืออุณหภูมิที่ใช้ในการเผาแคลไซน์ เนื่องจากเตาที่ใช้ในการเผาแคลไซน์ค่อนข้างที่จะชำรุด จึงทำให้อุณหภูมิที่ใช้ในการเผาแคลไซน์ไม่เป็นไปตามสมมติฐานที่ตั้งไว้

บรรณานุกรม

- [1] สุจิตตรา แดงสกุล. (2008). การสังเคราะห์และการศึกษาลักษณะเฉพาะของอนุภาคนาโน LaMnO_3 เตรียมโดยวิธีโซล-เจลแบบดัดแปลง. *Asia-Pacific Journal of Science and Technology*. 13(1), 137-152
- [2] Klytae, T. and Thountom, S. (2013). An investigation on structure and morphology of Strontium Titanate nanopowders synthesized by Sol-gel Combustion method with Chitosen solution addition. *Advanced Materials Research*, (802), 154-1558.
- [3] Xlaohua, L. and Haixin, B. (2011). Liquid-solid reaction synthesis of SrTiO_3 submicron-sized particles. *Materials Chemistry and Physics*, (127), 21-23.
- [4] 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.
- [5] Haertling, G.h. (1999). Ferroelectric ceramics. *Journal of the American Ceramic Society*, (82), 797-818.
- [6] Li, C. Soh, K.C. and Wu, P. (2004). Formability of ABO_3 perovskites. *Journal of Alloys and Compound*. (372), 40-48.
- [7] J.D. Mackenzie, Application of the sol-gel process. (1988). *Journal of Non-Crystalline Solids*, 100, 162
- [8] Roy, R. (1956). Method of making mixtures for both dry and wat phase equilibrium studies. *Journal of the American Ceramic Society*, 39, 145.
- [9] R., Roy and Osborn, E.F. (1954). The system $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2\text{-H}_2\text{O}$. *Journal of the Mineralogical Society of America*, 39, 853.
- [10] R.C. De-Vries, and R. Roy, (1995). Phase equilibria in the system $\text{BaTiO}_3\text{-CaTiO}_3$ *Journal of the American Ceramic Society*, 38. 142-146.
- [11] Luth, W.C. and Ingamells, C.O. (1965). Gel preparation of starting materials for hydrothermal experimentation. *Journal of the Mineralogical Society of America*, 50, 25-260.
- [12] Rabinovich, E.M., Johnson, D.W., MacChesney, J.B., And Vogel, E.M. (1983). Perparation of high-silica glasses from colloidal Gels: I, preparation for sintering and properties of sintered glasses. *Journal of the American Ceramic Society*, 66,683-688.
- [13] Matijevic, E. (1981). Monodispersed metal (hydrous) oxides-A fascinating field of colloid science. *Accounts of Chemical Research*, 14, 22-29.

- [14] Karen, R. (2005). **A Mastery of Sol-gel Chemistry**. Retrieved December 30, 2015, from Web site: <https://str.llnl.gov/str/May05/Satcher.html>
- [15] Matijevic, E. (1981). Monodispersed metal (hydrous) oxides – A fascinating field of colloid science. **Accounts of Chemical Research**, 14, 22-29.
- [16] Haertling, G.h. (1999). Ferroelectric ceramics. **Journal of the American Ceramic Society**, 82, 797-818.
- [17] Buchanan, R.C. (1986) Ceramic material for electric, Processing,, Properties and application USA: Marcel Dekker.
- [18] Moulson, A.J. and Herbert, J.M. (2003). **Electrocerramics: Meterials, properties and applications**. Englang: West Sussex.
- [19] Henderson, I.R. (2002). **Piezoeletric ceramics: Principle and applications**. USA: APC international.
- [20] Teresa, H. Ana, B. H. and Alicia, C. (2004). Mechano-synthesis and mechanical activation processes to the preparation of the $Sr_2[Sr_{n+1}Ti_nO_{3n+1}]$ Ruddlesden-Popper family. **Journal of Solid State Chemistry**. (177), 1559-1556.
- [21] แม้น อมรสิทธิ์ และคณะ. (2554). หลักการและเทคนิควิเคราะห์เชิงเครื่องมือ. ครั้งที่ 2. กรุงเทพฯ: ชวนพิมพ์ 50 จำกัด.
- [22] วิทยาลัยนาโนเทคโนโลยีพระจอมเกล้าลาดกระบัง. (2557). Scaning Electron Microscopy (SEM). (ออนไลน์). แหล่งที่มา: <http://www.nano.kmitl.ac.th/index.php/tool/218-scanning-eletron-microscopysem-.html>. 20 กันยายน 2557.
- [23] Shaterian, M. Enhessari, M. Rabbani, D. Asghari, M. Salavati-Niasari, M. (2013). Synthesis, characterization and photocatalytic activity of $LaMnO_3$ nanoparticles. **Applied Surface Science**, 318, 213–217.
- [24] Li, Y. Yao, S. Xue L. Yan, Y. (2009). Sol–gel combustion synthesis of nanocrystalline $LaMnO_3$ powders and photocatalytic properties. 44, 4455–4459.
- [25] สุจิตตรา แดงสกุล. และ สันติ แม้นศิริ. (2008). การศึกษาและสังเคราะห์ลักษณะเฉพาะของอนุภาคนาโน $LaMnO_3$ เตรียมโดยวิธีโซล-เจลแบบดัดแปลง. **Asia-Pacific Journal of Scince and Technology**. 13(1), 137-152.
- [26] Gaudon, M. Laberty-Robert, C. Ansart, F. Stevens, P. and Rousset, A. (2002). Preparation and characterization of $La_{1-x}Sr_xMnO_{3+\delta}$ ($0 \leq x \leq 0.6$) powder by sol-gel pcessing. **Solid state Sciences**. 4: 125-133.