

การลดการเกาะกันของผงนาโนแมกนีเซียมอะลูมิเนียมไฮดรอกไซด์ที่สังเคราะห์ด้วยวิธีตกตะกอน



บทคัดย่อและแฟ้มข้อมูลฉบับเต็มของวิทยานิพนธ์ตั้งแต่ปีการศึกษา 2554 ที่ให้บริการในคลังปัญญาจุฬาฯ (CUIR)
เป็นแฟ้มข้อมูลของนิสิตเจ้าของวิทยานิพนธ์ ที่ส่งผ่านทางบัณฑิตวิทยาลัย

The abstract and full text of theses from the academic year 2011 in Chulalongkorn University Intellectual Repository (CUIR)
are the thesis authors' files submitted through the University Graduate School.

วิทยานิพนธ์นี้เป็นส่วนหนึ่งของการศึกษาตามหลักสูตรปริญญาวิทยาศาสตรมหาบัณฑิต
สาขาวิชาเทคโนโลยีเซรามิก ภาควิชาวัสดุศาสตร์
คณะวิทยาศาสตร์ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย
ปีการศึกษา 2557
ลิขสิทธิ์ของจุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

DEAGGLOMERATION OF MAGNESIUM ALUMINATE SPINEL NANOPOWDERS
SYNTHESIZED BY PRECIPITATION METHOD

Mr. Sarut Teerasoradech



A Thesis Submitted in Partial Fulfillment of the Requirements
for the Degree of Master of Science Program in Ceramic Technology

Department of Materials Science

Faculty of Science

Chulalongkorn University

Academic Year 2014

Copyright of Chulalongkorn University

หัวข้อวิทยานิพนธ์

การลดการเกาะกันของผงนาโนแมกนีเซียมอะลูมิเนียมตีสปี

เนลที่สังเคราะห์ด้วยวิธีตกตะกอน

โดย

นายศรุต อีร์สรเดช

สาขาวิชา

เทคโนโลยีเซรามิก

อาจารย์ที่ปรึกษาวิทยานิพนธ์หลัก

ผู้ช่วยศาสตราจารย์ ดร.กานต์ เสรีวัลย์สถิตย์

คณะวิทยาศาสตร์ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย อนุมัติให้บัณฑิตวิทยานิพนธ์ฉบับนี้เป็นส่วนหนึ่ง
ของการศึกษาตามหลักสูตรปริญญาวิทยาศาสตรบัณฑิต

.....คณบดีคณะวิทยาศาสตร์

(ศาสตราจารย์ ดร.สุพจน์ หารหนองบัว)

คณะกรรมการสอบวิทยานิพนธ์

.....ประธานกรรมการ

(ผู้ช่วยศาสตราจารย์ ดร.ตุจฤทัย พงษ์แก้ว คະซีมา)

.....อาจารย์ที่ปรึกษาวิทยานิพนธ์หลัก

(ผู้ช่วยศาสตราจารย์ ดร.กานต์ เสรีวัลย์สถิตย์)

.....กรรมการ

(ผู้ช่วยศาสตราจารย์ ดร.พรนภา สุจริตวรกุล)

.....กรรมการภายนอกมหาวิทยาลัย

(ดร.ศิริพร ลามเกียรติถาวร)

ศรุต ธีรสรเดช : การลดการเกาะกันของผงนาโนแมกนีเซียมอะลูมินาโนสปีเนลที่สังเคราะห์ด้วยวิธีตกตะกอน (DEAGGLOMERATION OF MAGNESIUM ALUMINATE SPINEL NANOPOWDERS SYNTHESIZED BY PRECIPITATION METHOD) อ.ที่ปรึกษา วิทยานิพนธ์หลัก: ผศ. ดร.กานต์ เสรีวัลย์สถิตย์, 91 หน้า.

แมกนีเซียมอะลูมินาโนสปีเนล หรือ สปีเนล เป็นวัสดุที่มีสมบัติเด่นหลายด้าน จึงได้รับความนิยมในการใช้งานทางด้านวิศวกรรม เช่น ใช้เป็นเกราะใส ใช้เป็นวัสดุทนไฟ เป็นต้น วิธีตกตะกอนเป็นวิธีที่ได้รับความนิยมในการสังเคราะห์อนุภาคนาโนสปีเนล เนื่องจากมีต้นทุนต่ำ มีขั้นตอนการสังเคราะห์ไม่ซับซ้อน และสามารถขยายการผลิตเป็นระดับอุตสาหกรรมได้ แต่ในระหว่างขั้นตอนการสังเคราะห์ด้วยวิธีดังกล่าว อาจเกิดการเกาะกลุ่มกันของอนุภาคเกิดขึ้นระหว่างขั้นตอนการตกตะกอน ขั้นตอนการอบแห้ง และขั้นตอนการเผาแคลไซน์ ซึ่งการเกาะกลุ่มกันของอนุภาคนี้อาจส่งผลเสียต่อความสามารถในการเผาผนึกของอนุภาคนาโนสปีเนล งานวิจัยในครั้งนี้จึงมีวัตถุประสงค์เพื่อศึกษาการลดการเกาะกลุ่มกันของอนุภาคนาโนสปีเนลที่เตรียมด้วยวิธีตกตะกอน โดยใช้สารตั้งต้นในรูปเกลือไนเตรต และใช้แอมโมเนียมไฮโดรเจนคาร์บอเนตเป็นสารช่วยตกตะกอน โดยศึกษาผลของการเติม cetyltrimethylammonium bromide (CTAB) เป็นสารช่วยกระจายตัว ต่อการลดการเกาะกลุ่มกันของอนุภาคที่เกิดขึ้นระหว่างขั้นตอนการตกตะกอน ศึกษาผลของการล้างตะกอนด้วยตัวทำละลายอินทรีย์ต่อการลดการเกาะกลุ่มกันของอนุภากระหว่างขั้นตอนการอบแห้ง และศึกษาผลของการเติมแอมโมเนียมซัลเฟตต่อการลดการเกาะกลุ่มกันของอนุภาคที่เกิดขึ้นระหว่างขั้นตอนการเผาแคลไซน์ พบว่าการเติม CTAB มีผลทำให้ความเป็นผลึกของตะกอนที่เตรียมได้ลดลง และทำให้ขนาดของอนุภาคที่มีการเกาะกลุ่มกันมีขนาดเล็กลง อย่างไรก็ตามเมื่อเผาแคลไซน์ตะกอนที่เตรียมได้ที่อุณหภูมิ 1100 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 2 ชั่วโมง ขนาดของตะกอนที่ผ่านการเผาแคลไซน์มีขนาดใกล้เคียงกัน การล้างตะกอนด้วยตัวทำละลายอินทรีย์ ส่งผลทำให้ตะกอนและอนุภาคนาโนสปีเนลที่เตรียมได้มีการเกาะกลุ่มกันน้อยลง และเมื่อนำอนุภาคนาโนสปีเนลที่เตรียมได้จากตะกอนที่ผ่านการล้างด้วยตัวทำละลายอินทรีย์มาขึ้นรูปเป็นวัสดุสปีเนลเซรามิก สามารถเตรียมชิ้นงานที่มีความหนาแน่นสัมพัทธ์สูงกว่าร้อยละ 97 เมื่อทำการเผาผนึกที่อุณหภูมิ 1500 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 2 ชั่วโมง การเติมแอมโมเนียมซัลเฟตลงในตะกอนที่ผ่านการอบแห้ง ไม่สามารถลดการเกาะกลุ่มกันของอนุภาคนาโนสปีเนลที่เกิดขึ้นระหว่างการเผาแคลไซน์ได้ นอกจากนี้เมื่อเติมแอมโมเนียมซัลเฟตในปริมาณเพิ่มขึ้น อนุภาคนาโนสปีเนลที่เตรียมได้มีแนวโน้มที่จะเกิดการเกาะกลุ่มกันของอนุภาคเพิ่มมากขึ้น

ภาควิชา วัสดุศาสตร์ ลายมือชื่อนิสิต

สาขาวิชา เทคโนโลยีเซรามิก ลายมือชื่อ อ.ที่ปรึกษาหลัก

ปีการศึกษา 2557

5572122623 : MAJOR CERAMIC TECHNOLOGY

KEYWORDS: MAGNESIUM ALUMINATE SPINEL / CHEMICAL PRECIPITATION

SARUT TEERASORADECH: DEAGGLOMERATION OF MAGNESIUM ALUMINATE SPINEL NANOPOWDERS SYNTHESIZED BY PRECIPITATION METHOD. ADVISOR: ASST. PROF. KARN SERIVALSATIT, Ph.D., 91 pp.

Magnesium aluminate spinel ($MgAl_2O_4$) or spinel ceramics have been widely used in many fields due to their attractive properties. Precipitation is one of the most common techniques for preparing spinel nanopowders because it offers many advantages, including low cost, simple method, and ease of mass production. Unfortunately, agglomeration usually takes place during precipitation process, i.e., precipitation, drying, and calcination. These agglomerates deteriorate sinterability of the synthesized nanopowders. In the present work, deagglomeration of spinel nanopowders, synthesized by precipitation was investigated. Three approaches to reduce the formation of agglomeration during precipitation process were selected, i.e., adding cetyltrimethylammonium bromide (CTAB) as a dispersant during precipitation, washing precipitated precursors with organic solvents, and doping dried precursors with ammonium sulfate. The results showed that adding CTAB as a dispersant during precipitation could decrease crystallinity of the precipitated precursors. The size of the agglomerated precursors was also decreased. However, adding CTAB did not have any effect on the size of the spinel nanopowders, calcined at 1100°C for 2 hours. In contrast, the formation of the agglomerates could be mitigated by washing the precipitated precursors with organic solvents, the spinel nanopowders with low degree of agglomeration were obtained. The relative density of the compact of the spinel nanopowders reached a value over 97% after sintering at 1500°C for 2 hours. Lastly, doping dried precursors with ammonium sulfate could not reduce the degree of agglomeration of the calcined nanopowders. Furthermore, the agglomerated size of the calcined nanopowders tended to increase as the amount of ammonium sulfate increased.

Department: Materials Science Student's Signature

Field of Study: Ceramic Technology Advisor's Signature

Academic Year: 2014

กิตติกรรมประกาศ

วิทยานิพนธ์นี้สำเร็จลุล่วงได้ดี เนื่องจากได้รับการสนับสนุน และให้ความช่วยเหลือ ทั้งด้านวิชาการและการดำเนินการวิจัยจากบุคคลและหน่วยงานต่างๆที่เกี่ยวข้องดังต่อไปนี้

ขอขอบคุณทุนอุดหนุนการศึกษาระดับบัณฑิตศึกษาจากบัณฑิตวิทยาลัย จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย เพื่อเฉลิมฉลองวโรกาสที่พระบาทสมเด็จพระเจ้าอยู่หัวภูมิพลอดุลยเดชทรงเจริญพระชนมายุครบ 72 พรรษา

ขอขอบคุณ กรมวิทยาศาสตร์และเทคโนโลยีกลาโหม กระทรวงกลาโหม ศูนย์เทคโนโลยีอิเล็กทรอนิกส์และคอมพิวเตอร์แห่งชาติ (NECTEC) สำนักงานคณะกรรมการการอุดมศึกษา สำนักงานกองทุนสนับสนุนการวิจัย และทุนพัฒนาอาจารย์ใหม่/นักวิจัยใหม่ กองทุนรัชดาภิเษกสมโภช จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย ที่ให้การสนับสนุนทุนวิจัย

ผู้ช่วยศาสตราจารย์ ดร. กานต์ เสรีวัลย์สถิตย์ อาจารย์ที่ปรึกษาวิทยานิพนธ์ ที่ให้คำปรึกษาในการดำเนินการวิจัย ตลอดจนช่วยชี้แนะในการแก้ไขปัญหาต่างๆที่เกิดขึ้นในการดำเนินการวิจัย สั่งสอนข้าพเจ้าให้เป็นนักวิจัยที่ดี ให้ความรับผิดชอบต่องานที่ได้รับมอบหมาย และสอนให้ปฏิบัติตัวให้เหมาะสมขณะทำงาน ข้าพเจ้าจำนำคำสอนต่างๆที่ได้รับ ไปใช้ในชีวิตภายภาคหน้าต่อไป

อาจารย์ ดร. สุจาริณี สิ้นไชย ที่ให้คำปรึกษา กำลังใจ และสนับสนุนข้าพเจ้าระหว่างการทำวิจัยมาโดยตลอด อีกทั้งยังสั่งสอนข้าพเจ้าให้มีความรู้ความสามารถ และมีจริยธรรมที่ดีอีกด้วย

ผู้ช่วยศาสตราจารย์ ดร. ธนากร วาสนาเพียรพงศ์ เป็นบุคคลสำคัญที่คอยดูแลให้ข้าพเจ้าสามารถใช้เครื่องมือต่างๆได้โดยไม่ติดขัด ทำให้งานวิจัยดำเนินไปได้อย่างราบรื่น

ผู้ช่วยศาสตราจารย์ ดร. ศิริธันว์ เจียมศิริเลิศ หัวหน้าภาควิชาวัสดุศาสตร์ คณะวิทยาศาสตร์ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

คณาจารย์ทุกท่าน บุคลากรและเจ้าหน้าที่ทุกคน พี่ เพื่อนและน้อง ภาควิชาวัสดุศาสตร์ คณะวิทยาศาสตร์ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

สุดท้ายนี้ขอขอบคุณครอบครัวของข้าพเจ้า ที่เป็นกำลังใจและสนับสนุนข้าพเจ้าในการทำวิจัย จนทำให้งานวิจัยในครั้งนี้สำเร็จด้วยดี

สารบัญ

หน้า

| | |
|--|----|
| บทคัดย่อภาษาไทย..... | ง |
| บทคัดย่อภาษาอังกฤษ..... | จ |
| กิตติกรรมประกาศ..... | ฉ |
| สารบัญ..... | ช |
| สารบัญรูปภาพ..... | ฎ |
| บทที่ 1 บทนำ | 1 |
| 1.1 วัตถุประสงค์ของงานวิจัย..... | 3 |
| 1.2 ขอบเขตของงานวิจัย | 3 |
| 1.3 ประโยชน์ที่คาดว่าจะได้รับ..... | 3 |
| บทที่ 2 ทฤษฎีและงานวิจัยที่เกี่ยวข้อง | 4 |
| 2.1 การสังเคราะห์อนุภาคนาโนสปีเนลด้วยวิธีตกตะกอน | 6 |
| 2.1.1 การตกตะกอน..... | 6 |
| 2.1.1.1 ความอิ่มตัวยิ่งยวดของสารละลาย (supersaturation)..... | 6 |
| 2.1.1.2 การเกิดนิวเคลียส (nucleation)..... | 9 |
| 2.1.1.2.1 การเกิดนิวเคลียสแบบสม่ำเสมอ (homogeneous nucleation)..... | 9 |
| 2.1.1.2.2 การเกิดนิวเคลียสแบบไม่สม่ำเสมอ (heterogeneous nucleation)..... | 10 |
| 2.1.1.3 การเกิดการโตของผลึก (crystal growth) | 11 |
| 2.1.1.4 ปรากฏการณ์ Ostwald ripening | 11 |
| 2.1.2 การเผาแคลไซน์ | 12 |
| 2.1.3 การสังเคราะห์อนุภาคนาโนสปีเนลด้วยวิธีตกตะกอน | 13 |
| 2.2 การเกาะกลุ่มกันระหว่างอนุภาค ที่สังเคราะห์ด้วยวิธีตกตะกอน | 16 |

| | |
|--|----|
| 2.2.1 การลดการเกาะกลุ่มกันของอนุภาคระหว่างขั้นตอนการตกตะกอน | 17 |
| 2.2.2 การลดการเกาะกลุ่มกันของอนุภาคระหว่างขั้นตอนการอบแห้ง | 19 |
| 2.2.3 การลดการเกาะกลุ่มกันของอนุภาคระหว่างขั้นตอนการเผาแคลไซน์ | 22 |
| บทที่ 3 วิธีการทดลอง | 26 |
| 3.1 การสังเคราะห์อนุภาคนาโนสปีเนลด้วยวิธีตกตะกอน | 26 |
| 3.1.1 การศึกษาผลของวิธีการหยุดสารละลาย และระยะเวลาการกวนตะกอนต่อสมบัติ ของอนุภาคนาโนสปีเนลที่เตรียมได้ | 26 |
| 3.1.2 การศึกษาการลดการเกาะกลุ่มกันของอนุภาคนาโนสปีเนลที่สังเคราะห์ด้วยวิธี ตกตะกอนในขั้นตอนการตกตะกอน โดยการเติม CTAB เป็นสารช่วยกระจายตัว 27 | |
| 3.1.3 การศึกษาการลดการเกาะกลุ่มกันของอนุภาคนาโนสปีเนลที่สังเคราะห์ด้วยวิธี ตกตะกอนในขั้นตอนการอบแห้ง โดยการล้างตะกอนที่เตรียมได้ด้วยตัวทำละลาย ชนิดต่างๆ..... | 29 |
| 3.1.3.1 การสังเคราะห์อนุภาคนาโนสปีเนลด้วยวิธีตกตะกอนโดยใช้แอมโมเนียม ไฮดรอกไซด์เป็นตัวช่วยตกตะกอน | 29 |
| 3.1.3.2 การสังเคราะห์อนุภาคนาโนสปีเนลด้วยวิธีตกตะกอนโดยใช้แอมโมเนียม ไฮโดรเจนคาร์บอเนตเป็นตัวช่วยตกตะกอน | 31 |
| 3.1.4 การศึกษาการลดการเกาะกลุ่มกันของอนุภาคนาโนสปีเนลในขั้นตอนการเผา แคล ไซน์ที่สังเคราะห์ด้วยวิธีตกตะกอน โดยเติมแอมโมเนียมซัลเฟต ((NH ₄) ₂ SO ₄) เป็น สารปรับแต่งผิว | 33 |
| 3.2 การวิเคราะห์ลักษณะเฉพาะของตะกอนที่เตรียมได้และตะกอนที่ผ่านการเผาแคลไซน์ ..35 | |
| 3.2.1 การวิเคราะห์องค์ประกอบเฟสของตะกอนที่เตรียมได้และตะกอนที่ผ่านการเผา แคลไซน์ที่อุณหภูมิต่างๆ..... | 35 |
| 3.2.1.1 การวิเคราะห์องค์ประกอบเฟสด้วยเทคนิค x-ray diffraction | 35 |
| 3.2.1.2 การวิเคราะห์หมู่ฟังก์ชันด้วยเทคนิค Fourier transform infrared spectroscopy..... | 36 |

| | |
|--|----|
| 3.2.2 การศึกษาสัณฐานวิทยาของตะกอนที่เตรียมได้และตะกอนที่ผ่านการเผาแคลไซน์ที่อุณหภูมิต่างๆ..... | 36 |
| 3.2.2.1 การวิเคราะห์สัณฐานวิทยาด้วยเทคนิค scanning electron microscopy | 36 |
| 3.2.2.2 การวิเคราะห์สัณฐานวิทยาด้วยเทคนิค transmission electron microscopy | 37 |
| 3.2.3 การศึกษาการกระจายขนาดอนุภาคของตะกอนที่เตรียมได้และตะกอนที่ผ่านการเผาแคลไซน์ ด้วยเทคนิค dynamic light scattering (DLS)..... | 37 |
| 3.2.4 การศึกษาพื้นที่ผิวตะกอนที่ผ่านการเผาแคลไซน์ ด้วยเทคนิค Bruner Emmet Teller (BET)..... | 37 |
| 3.2.5 การศึกษาความสามารถในการเผาผนึกของอนุภาคนาโนสปีเนลที่เตรียมได้ | 37 |
| บทที่ 4 ผลการทดลอง..... | 39 |
| 4.1 การศึกษาการสังเคราะห์สปีเนลด้วยวิธีตกตะกอน..... | 39 |
| 4.1.1 เฟสของตะกอนที่เตรียมได้ | 39 |
| 4.1.2 ลักษณะของตะกอนที่เตรียมได้..... | 40 |
| 4.1.3 ผลวิเคราะห์พื้นที่ผิวของตะกอนที่ผ่านการเผาแคลไซน์ที่อุณหภูมิ 1100 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 2 ชั่วโมง ด้วยวิธี BET | 41 |
| 4.1.4 เฟสของตะกอนที่ผ่านการเผาแคลไซน์ที่อุณหภูมิต่างๆ | 44 |
| 4.2 การลดการเกาะกลุ่มกันของอนุภาคนาโนสปีเนลระหว่างขั้นตอนการตกตะกอน โดยเติม CTAB เป็นสารช่วยกระจายตัว..... | 46 |
| 4.2.1 เฟสของตะกอนที่เตรียมได้และตะกอนที่ผ่านการเผาแคลไซน์ | 46 |
| 4.2.2 ลักษณะของตะกอนที่เตรียมได้และตะกอนที่ผ่านการเผาแคลไซน์ | 49 |
| 4.2.3 การกระจายขนาดของตะกอนที่เตรียมได้และตะกอนที่ผ่านการเผาแคลไซน์ | 52 |
| 4.3 การลดการเกาะกลุ่มกันของอนุภาคนาโนสปีเนลระหว่างขั้นตอนการอบแห้งโดยการล้างตะกอนที่เตรียมได้ด้วยตัวทำละลายต่างๆ | 54 |

| | | |
|---------|---|----|
| 4.3.1 | ผลวิเคราะห์ตะกอนที่เตรียมได้และตะกอนที่ผ่านการเผาแคลไซน์ ที่สังเคราะห์โดย ใช้แอมโมเนียมไฮดรอกไซด์เป็นตัวช่วยตกตะกอน | 54 |
| 4.3.1.1 | เฟสและลักษณะของตะกอนที่เตรียมได้และที่ผ่านการเผาแคลไซน์ | 54 |
| 4.3.1.2 | การกระจายขนาดของตะกอนที่เตรียมได้และที่ผ่านการเผาแคลไซน์ | 58 |
| 4.3.1.3 | ความสามารถในการเผาผนึกของอนุภาคนาโนสปีเนลที่เตรียมได้ | 61 |
| 4.3.2 | ผลวิเคราะห์ตะกอนที่เตรียมได้และตะกอนที่ผ่านการเผาแคลไซน์ที่สังเคราะห์โดย ใช้แอมโมเนียมไฮโดรเจนคาร์บอเนตเป็นตัวช่วยตกตะกอน | 63 |
| 4.3.2.1 | เฟสและลักษณะของตะกอนที่เตรียมได้และที่ผ่านการเผาแคลไซน์ | 63 |
| 4.3.2.2 | การกระจายขนาดของตะกอนที่เตรียมได้และที่ผ่านการเผาแคลไซน์ | 69 |
| 4.3.2.3 | ความสามารถในการเผาผนึกของอนุภาคนาโนสปีเนลที่เตรียมได้ | 71 |
| 4.4 | การลดการเกาะกลุ่มกันของอนุภาคนาโนสปีเนลระหว่างขั้นตอนการเผาแคลไซน์ด้วยการ เติมแอมโมเนียมซัลเฟตเป็นสารปรับแต่งผิว | 73 |
| 4.4.1 | เฟสและลักษณะของตะกอนที่เตรียมได้และตะกอนที่ผ่านการเผาแคลไซน์ที่ อุณหภูมิต่างๆเมื่อมีการเติมแอมโมเนียมซัลเฟตเป็นปริมาณต่างๆ | 73 |
| 4.4.2 | การกระจายขนาดของอนุภาคนาโนสปีเนลที่เตรียมได้ | 80 |
| 4.4.3 | ความสามารถในการเผาผนึกของอนุภาคนาโนสปีเนลที่เตรียมได้ | 81 |
| บทที่ 5 | สรุปผลการทดลอง | 83 |
| | รายการอ้างอิง | 85 |
| | ประวัติผู้เขียนวิทยานิพนธ์ | 91 |

สารบัญรูปภาพ

| | |
|--|----|
| รูปที่ 2.1 โครงสร้างผลึกสปีเนล..... | 4 |
| รูปที่ 2.2 กราฟค่าความสามารถในการละลายของสารละลายและค่าความอึดตัวยิ่งยวดของการละลายของการตกตะกอนของสารใดๆ..... | 9 |
| รูปที่ 2.3 ขั้นตอนการเปลี่ยนเฟสของตะกอนระหว่างการเผาแคลไซน์ | 13 |
| รูปที่ 2.4 ขั้นตอนการเปลี่ยนเฟสของตะกอนระหว่างการเผาแคลไซน์ | 15 |
| รูปที่ 2.5 รูปถ่าย SEM ของ (a) ตะกอนที่เตรียมได้ และ (b) ตะกอนที่ผ่านการเผาแคลไซน์ ที่สังเคราะห์ด้วยวิธีตกตะกอน | 15 |
| รูปที่ 2.6 ภาพถ่ายวัสดุสปีเนลเซรามิกที่เผาผนึกที่อุณหภูมิต่างๆ โดยใช้ผงนาโนสปีเนลที่สังเคราะห์ด้วยวิธีตกตะกอน | 16 |
| รูปที่ 2.7 ขั้นตอนการสังเคราะห์อนุภาคนาโนด้วยวิธีตกตะกอน | 17 |
| รูปที่ 2.8 (a) electrostatic stabilization (b) steric stabilization และ (c) electrosteric stabilization..... | 18 |
| รูปที่ 2.9 โครงสร้างทางเคมีของ cetyltrimethylammonium bromide (CTAB) ประกอบด้วยด้านไฮโดรคาร์บอนที่ไม่มีขั้ว กับด้านแอมโมเนียมที่มีขั้วบวก..... | 19 |
| รูปที่ 2.10 ภาพจำลองการเกาะกลุ่มกันของ CTAB บนผิวของสารแขวนลอยนาโนซิลิกา ตั้งแต่การเติมปริมาณ CTAB ความเข้มข้น 0.01 มิลลิโมลาร์ (1) จนถึงการเติมปริมาณ CTAB ความเข้มข้น 100 มิลลิโมลาร์ (4)..... | 19 |
| รูปที่ 2.11 ภาพจำลองบริเวณ neck..... | 20 |
| รูปที่ 2.12 แผนภาพจำลองการล้างตะกอนเซอร์โคเนียด้วย (A) น้ำ และ (B) เอทานอล..... | 22 |
| รูปที่ 2.13 กลไกการเกิดการเผาผนึก..... | 23 |
| รูปที่ 2.14 ภาพถ่าย SEM ของอนุภาคอิทเทรียที่ (a) ไม่เติม และที่ (b) เติมแอมโมเนียมซัลเฟตเป็นปริมาณร้อยละ 5 ต่อโมล | 24 |
| รูปที่ 3.1 ขั้นตอนการสังเคราะห์อนุภาคนาโนสปีเนลด้วยวิธีตกตะกอน | 27 |

| | |
|--|----|
| รูปที่ 3.2 ขั้นตอนการสังเคราะห์อนุภาคนาโนสปีเนลด้วยวิธีตกตะกอน โดยเติม CTAB เป็นสารช่วยกระจายตัว..... | 29 |
| รูปที่ 3.3 ขั้นตอนการสังเคราะห์อนุภาคนาโนสปีเนลด้วยวิธีตกตะกอนโดยล้างตะกอนที่เตรียมได้ด้วยตัวทำละลายต่างๆ และใช้แอมโมเนียมไฮดรอกไซด์เป็นตัวช่วยตกตะกอน..... | 31 |
| รูปที่ 3.4 ขั้นตอนการสังเคราะห์อนุภาคนาโนสปีเนลด้วยวิธีตกตะกอนโดยล้างตะกอนที่เตรียมได้ด้วยตัวทำละลายต่างๆ และใช้แอมโมเนียมไฮโดรเจนคาร์บอเนตเป็นตัวช่วยตกตะกอน..... | 33 |
| รูปที่ 3.5 ขั้นตอนการสังเคราะห์อนุภาคนาโนสปีเนลโดยเติมแอมโมเนียมซัลเฟตเป็น สารปรับแต่งผิว..... | 35 |
| รูปที่ 4.1 กราฟ XRD ของตะกอนที่เตรียมด้วยวิธีตกตะกอนแบบ normal strike และ reverse strike ที่ทำการทวนสารแขวนลอยทิ้งไว้เป็นเวลา 1 ชั่วโมง และ 24 ชั่วโมง..... | 39 |
| รูปที่ 4.2 ภาพถ่าย SEM ของตะกอนที่เตรียมได้หลังการตกตะกอนแบบ reverse strike ที่ (a) ทำการทวนสารแขวนลอยเป็นเวลา 1 ชั่วโมง และ (b) 24 ชั่วโมง..... | 40 |
| รูปที่ 4.3 ภาพถ่าย SEM ของตะกอนที่เตรียมได้หลังการตกตะกอนแบบ normal strike ที่ (a) ทำการทวนสารแขวนลอยเป็นเวลา 1 ชั่วโมง และ (b) 24 ชั่วโมง..... | 41 |
| รูปที่ 4.4 พื้นที่ผิวของตะกอนที่ผ่านการเผาแคลไซน์ที่อุณหภูมิ 1100 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 2 ชั่วโมง ที่เตรียมด้วยวิธีต่างๆ..... | 43 |
| รูปที่ 4.5 กลไกการเกิดการแพร่ของสสารบริเวณ neck..... | 43 |
| รูปที่ 4.6 กราฟ XRD ของตะกอนและตะกอนที่ผ่านการเผาแคลไซน์ที่อุณหภูมิต่างๆ ที่เตรียมด้วยวิธีตกตะกอนแบบ reverse strike ที่ทำการทวนสารแขวนลอยเป็นเวลา 24 ชั่วโมง..... | 45 |
| รูปที่ 4.7 ขั้นตอนการเปลี่ยนเฟสของตะกอนระหว่างการเผาแคลไซน์..... | 45 |
| รูปที่ 4.8 ผลวิเคราะห์ด้วยเครื่อง (a) XRD และ (b) FT-IR ของตะกอนที่เตรียมได้และตะกอนที่มีการเติม CTAB..... | 47 |
| รูปที่ 4.9 ผลวิเคราะห์ด้วยเครื่อง (a) XRD และ (b) FT-IR ของตะกอนที่ผ่านการเผาแคลไซน์และมีการเติม CTAB..... | 48 |
| รูปที่ 4.10 ภาพถ่าย SEM ของตะกอนที่เตรียมได้ที่เติมปริมาณ CTAB ต่อโมลของโลหะรวมเป็น (a) 0 (b) 0.001 (c) 0.01 (d) 0.1 และ (e) 1..... | 49 |

| | |
|--|----|
| รูปที่ 4.11 ภาพถ่าย TEM ของอนุภาคนาโนสปีเนลที่เตรียมตะกอนโดยเติมปริมาณ CTAB ต่อปริมาณโมลของโลหะรวมเป็น (a) 0 (b) 0.001 (c) 0.01 (d) 0.1 และ (e) 1..... | 51 |
| รูปที่ 4.12 ผลการวัดการกระจายขนาดอนุภาคด้วยวิธี DLS ของ (a) ตะกอนที่เตรียมได้และ (b) ตะกอนที่ผ่านการเผาแคลไซน์ | 53 |
| รูปที่ 4.13 ผลวิเคราะห์ด้วยเครื่อง (a) XRD และ (b) FT-IR ของตะกอนที่เตรียมได้ | 55 |
| รูปที่ 4.14 ผลวิเคราะห์ด้วยเครื่อง (a) XRD และ (b) FT-IR ของตะกอนที่ผ่านการเผาแคลไซน์ | 56 |
| รูปที่ 4.15 ภาพถ่าย SEM ของตะกอนที่ผ่านการล้างด้วย (a) น้ำ (b) เอทานอล และ (c) ATA.. | 57 |
| รูปที่ 4.16 ภาพถ่าย TEM ของตะกอนที่ผ่านการเผาแคลไซน์ที่เตรียมจากตะกอนที่ผ่านการล้างด้วย (a) น้ำ (b) เอทานอล และ (c) ATA..... | 58 |
| รูปที่ 4.17 ผลการวัดขนาดอนุภาคด้วยวิธี DLS ของ (a) ตะกอนที่เตรียมได้ และ (b) ตะกอนที่ผ่านการเผาแคลไซน์..... | 60 |
| รูปที่ 4.18 ความหนาแน่นสัมพัทธ์ของวัสดุสปีเนลเซรามิกที่เผาผนึกที่อุณหภูมิ 1500 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 2 ชั่วโมง..... | 62 |
| รูปที่ 4.19 ผลวิเคราะห์ด้วยเครื่อง (a) XRD และ (b) FT-IR ของตะกอนที่เตรียมได้ | 64 |
| รูปที่ 4.20 ผลวิเคราะห์ด้วยเครื่อง (a) XRD และ (b) FT-IR ของตะกอนที่ผ่านการเผาแคลไซน์ | 66 |
| รูปที่ 4.21 ภาพถ่าย SEM ของตะกอนที่ผ่านการล้างด้วย (a, d) น้ำ (b, e) เอทานอล และ (c, f) ATA โดยใช้กำลังขยาย 1000 เท่า และ 20000 เท่า ตามลำดับ | 67 |
| รูปที่ 4.22 ภาพถ่าย TEM ของตะกอนที่ผ่านการเผาแคลไซน์ที่เตรียมจากตะกอนที่ผ่านการล้างด้วย (a) น้ำ (b) เอทานอล และ (c) ATA..... | 68 |
| รูปที่ 4.23 ผลการวัดขนาดอนุภาคด้วยวิธี DLS ของ (a) ตะกอนที่เตรียมได้ และ (b) ตะกอนที่ผ่านการเผาแคลไซน์..... | 70 |
| รูปที่ 4.24 ความหนาแน่นสัมพัทธ์ของวัสดุสปีเนลเซรามิกที่เผาผนึกที่อุณหภูมิ 1500 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 2 ชั่วโมง..... | 72 |
| รูปที่ 4.25 ผลวิเคราะห์ด้วยเครื่อง (a) XRD และ (b) FT-IR ของตะกอนที่ไม่เติมแอมโมเนียมซัลเฟตและเติมแอมโมเนียมซัลเฟตเป็นปริมาณร้อยละ 5 ถึง 20 โดยน้ำหนัก | 74 |

| | |
|---|----|
| รูปที่ 4.26 ผลวิเคราะห์ด้วยเครื่อง (a) XRD และ (b) FT-IR ของตะกอนที่เตรียมได้และตะกอนที่ผ่านการเผาแคลไซน์ที่อุณหภูมิต่างๆ ที่เตรียมจากตะกอนที่เติมแอมโมเนียมซัลเฟตเป็นปริมาณร้อยละ 20 ต่อน้ำหนัก..... | 76 |
| รูปที่ 4.27 ผลวิเคราะห์ด้วยเครื่อง (a) XRD และ (b) FT-IR ของตะกอนที่ผ่านการเผาแคลไซน์ที่อุณหภูมิ 1100 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 2 ชั่วโมง ที่เตรียมจากตะกอนที่ไม่เติมแอมโมเนียมซัลเฟตและเติมแอมโมเนียมซัลเฟตเป็นปริมาณร้อยละ 5 ถึง 20 โดยน้ำหนัก..... | 77 |
| รูปที่ 4.28 ภาพถ่าย TEM ของอนุภาคนาโนสปีเนลที่เตรียมจากตะกอนที่ (a) ไม่เติมแอมโมเนียมซัลเฟตและเติมแอมโมเนียมซัลเฟตเป็นปริมาณร้อยละ (b) 5 (c) 10 (d) 15 และ (e) 20 โดยน้ำหนัก..... | 79 |
| รูปที่ 4.29 การกระจายขนาดของอนุภาคนาโนสปีเนลที่เตรียมจากตะกอนที่ไม่เติมแอมโมเนียมซัลเฟตและเติมแอมโมเนียมซัลเฟตเป็นปริมาณร้อยละ 5 ถึง 20 โดยน้ำหนัก..... | 80 |
| รูปที่ 4.30 ความหนาแน่นสัมพัทธ์ของชิ้นงานเซรามิกส์ปีเนลที่เผาผนึกที่อุณหภูมิ 1500 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 2 ชั่วโมง..... | 82 |

บทที่ 1

บทนำ

แมกนีเซียมอะลูมิเนียมออกไซด์ (MgAl₂O₄) หรือสปีเนล เป็นวัสดุที่มีสมบัติเด่นหลายด้าน เช่น ความแข็งแรงสูง จุดหลอมเหลวสูง (2135 องศาเซลเซียส) ทนปฏิกิริยาเคมีได้ดี การนำไฟฟ้าต่ำ และมีความต้านทานการกัดกร่อนสูง [1-5] จึงได้รับความนิยมในการใช้งานเป็นวัสดุสปีเนลเซรามิกเพื่อใช้งานในหลายด้าน เช่น ใช้เป็นวัสดุทนไฟ ใช้งานทางด้านฉนวนกันความร้อน เป็นเกราะป้องกันกระสุน หรือใช้งานด้านวิศวกรรมอื่นๆ โดยทั่วไปการสังเคราะห์สปีเนล สามารถทำได้ด้วยวิธีทำปฏิกิริยาในสถานะของแข็ง (solid-state reaction) โดยบดผสมผงแมกนีเซียม (MgO) และผงอะลูมินา (Al₂O₃) แล้วนำไปเผาแคลไซน์ที่อุณหภูมิสูงกว่า 1400 องศาเซลเซียส [6] เพื่อให้เกิดเฟสสปีเนล และนำมาบดเพื่อใช้งานเป็นวัสดุสปีเนลเซรามิก อย่างไรก็ตามการสังเคราะห์สปีเนลด้วยวิธีดังกล่าว อาจเกิดสิ่งเจือปนเนื่องจากการบด และต้องใช้อุณหภูมิในการเผาแคลไซน์สูง ส่งผลให้เกิดการเกาะกลุ่มกันเป็นอนุภาคขนาดใหญ่ ขนาดอนุภาคไม่สม่ำเสมอ มีพื้นที่ผิวต่ำ จึงต้องใช้อุณหภูมิสูงในการเผาผนึกวัสดุสปีเนลเซรามิก เกิดการโตของเกรน ส่งผลเสียต่อสมบัติวัสดุสปีเนลเซรามิก

สมบัติของสารตั้งต้นส่งผลอย่างยิ่งต่อสมบัติของวัสดุสปีเนลเซรามิก ดังนั้นการสังเคราะห์ผงสปีเนลที่มีความบริสุทธิ์สูง มีอนุภาคขนาดเล็กระดับนาโนเมตร มีการกระจายขนาดอนุภาคสม่ำเสมอ และไม่เกิดการเกาะกันระหว่างอนุภาค จึงมีความสำคัญต่อการเตรียมวัสดุสปีเนลเซรามิก อย่างไรก็ตามผงสปีเนลที่มีสมบัติดังกล่าวไม่สามารถทำได้โดยการสังเคราะห์ด้วยวิธีทำปฏิกิริยาในสถานะของแข็ง จำเป็นต้องใช้วิธีทางเคมีในการสังเคราะห์

การสังเคราะห์สปีเนลด้วยวิธีทางเคมี สามารถทำได้หลายวิธี เช่น วิธีตกตะกอน (Precipitation) [7] วิธีโซลเจล (Sol-gel) [8, 9] วิธีเผาไหม้ (Combustion synthesis) [6] และวิธีไฮโดรเทอร์มัล (Hydrothermal) [10] วิธีตกตะกอนเป็นวิธีที่ได้รับความนิยมในการสังเคราะห์สารที่มีขนาดอนุภาคระดับนาโนเมตร เนื่องจากมีขั้นตอนในการเตรียมไม่ยุ่งยาก ใช้ต้นทุนต่ำ เมื่อเทียบกับวิธีอื่นๆ และได้สารที่มีขนาดอนุภาคระดับนาโนเมตรที่มีความบริสุทธิ์สูง

การสังเคราะห์อนุภาคนาโนด้วยวิธีตกตะกอน ทำได้โดยนำสารละลายของเกลือโลหะ เช่น เกลือไนเตรต (NO₃⁻) เกลือคลอไรด์ (Cl⁻) และเกลือซัลเฟต (SO₄²⁻) ตกตะกอนร่วมกับตัวช่วยตกตะกอน (precipitant) เช่น โซเดียมไฮดรอกไซด์ (NaOH) แอมโมเนียมไฮดรอกไซด์ (NH₄OH) และแอมโมเนียมไฮโดรเจนคาร์บอเนต (NH₄HCO₃) ซึ่งแตกตัวให้หมู่ไอออนประจุลบ เช่น OH⁻ และ HCO₃⁻

เป็นต้น เมื่อหยดสารละลายตัวช่วยตกตะกอนลงในสารละลายเกลือโลหะ ไอออนประจุบวกในสารละลายเกลือโลหะจะจับกับไอออนประจุลบที่แตกตัวจากตัวช่วยตกตะกอน เกิดการเปลี่ยนแปลงความเข้มข้นของสารละลายโดยฉับพลัน และเกิดการตกตะกอน จากนั้นนำตะกอนที่ได้ไปล้างด้วยน้ำเพื่อกำจัดไอออนส่วนเกินออกจากตะกอน อบแห้งตะกอนที่เตรียมได้ และเผาแคลไซน์เพื่อให้ตะกอนเกิดปฏิกิริยาเปลี่ยนแปลงเป็นเฟสที่ต้องการ

เป็นที่ทราบกันดีว่าปัญหาหลักของวิธีตกตะกอนคือการเกาะกลุ่มกันระหว่างตะกอนที่เตรียมได้ระหว่างกระบวนการสังเคราะห์ ซึ่งส่งผลเสียต่อสมบัติของอนุภาคนาโนที่เตรียมได้ ทำให้อนุภาคนาโนมีการเกาะกลุ่มกันเป็นอนุภาคขนาดใหญ่ และการกระจายขนาดอนุภาคไม่สม่ำเสมอ ระหว่างกระบวนการตกตะกอน ตะกอนที่เกิดขึ้นจะมีขนาดเล็ก จึงเกิดการเกาะกลุ่มกันเพื่อลดพลังงานพื้นที่ผิว ซึ่งสามารถลดการเกาะกลุ่มกันระหว่างตะกอนในขั้นตอนการตกตะกอนได้โดย เติมสารช่วยกระจายตัว เช่น polyethylene glycol (PEG) [11] sodium dodecyl sulfate (SDS) [12] และ cetyltrimethylammonium bromide (CTAB) [13, 14] นอกจากนี้สภาวะการสังเคราะห์สารด้วยวิธีตกตะกอน อยู่ในระบบสารละลายที่ใช้น้ำเป็นหลัก จึงทำให้เกิดแรงดึงดูดระหว่างตะกอนในสารละลายเนื่องจากพันธะไฮโดรเจนที่มาจากพันธะไฮดรอกซิลที่เกาะบนตะกอน จากนั้นเมื่อนำตะกอนที่เตรียมได้มาทำการอบแห้ง ตะกอนจะถูกดึงเข้าหากันเนื่องจากแรงแคปิลลารี (capillary force) และเกิดพันธะระหว่างตะกอนเนื่องจากการสลายตัวของหมู่ไฮดรอกซิล 2 หมู่ เกิดเป็นตะกอนแข็ง (hard agglomeration) [15, 16] ซึ่งสามารถหลีกเลี่ยงการเกิดของหมู่ไฮดรอกซิลดังกล่าวได้โดยล้างตะกอนด้วยสารละลายอื่นๆ เช่น เอทานอล [16, 17] เมทานอล [18] บิวทานอล [19] เพื่อแทนที่หมู่ไฮดรอกซิลบนตะกอนด้วยพันธะอื่นๆก่อนการอบแห้ง นอกจากนี้เมื่อเผาแคลไซน์ตะกอนที่อุณหภูมิสูง ตะกอนจะเกิดการเกาะกลุ่มกันเนื่องจากการแพร่ของเนื้อสาร เข้าไปอยู่ในบริเวณ neck ทำให้ขนาดอนุภาคที่ผ่านการเผาแคลไซน์มีขนาดใหญ่ขึ้น ซึ่งสามารถลดการเกาะกลุ่มกันระหว่างอนุภาคที่เกิดขึ้นในขั้นตอนดังกล่าวได้โดยการเติมสารเช่น แอมโมเนียมซัลเฟต [20] เพื่อให้เกาะที่ผิวของตะกอน เกิดช่องว่างระหว่างตะกอน ทำให้ไม่เกิดการแพร่ของเนื้อสารระหว่างการเผาแคลไซน์และสลายตัวที่อุณหภูมิสูง

ในงานวิจัยนี้ มีจุดประสงค์เพื่อศึกษาการลดการเกาะกลุ่มกันระหว่างอนุภาคที่เกิดขึ้นในขั้นตอนต่างๆ ของอนุภาคนาโนสปีเนลที่สังเคราะห์ด้วยวิธีตกตะกอน โดยใช้สารตั้งต้นอยู่ในรูปเกลือของไนเตรต และใช้แอมโมเนียมไฮดรเจนคาร์บอเนตเป็นตัวช่วยตกตะกอน แบ่งหัวข้อการศึกษาตามการลดการเกาะตัวของตะกอนในแต่ละขั้นตอนได้แก่ เติม CTAB ที่ปริมาณต่างๆ เพื่อศึกษาการลดการเกาะกลุ่มกันระหว่างตะกอนในขั้นตอนการตกตะกอน ล้างตะกอนด้วยเอทานอล และอะซีโตน โทลูอิน และอะซีโตน (ATA) เพื่อศึกษาการลดการเกาะกลุ่มกันในขั้นตอนการอบแห้ง และเติม

แอมโมเนียมซัลเฟตที่ปริมาณต่างๆ เพื่อศึกษาการลดการเกาะกลุ่มกันระหว่างอนุภาคในขั้นตอนการเผาแคลไซน์ รวมถึงสังเคราะห์ตะกอนอ้างอิงในแต่ละขั้นตอนเพื่อเปรียบเทียบผลที่ได้ วิเคราะห์ตะกอนที่เตรียมได้และตะกอนหลังเผาด้วยเทคนิค x-ray diffraction (xrd) Fourier transform infrared spectroscopy (FT-IR) dynamic light scattering (DLS) Bruner Emmett Teller (BET) scanning electron microscopy (SEM) และ transmission electron microscopy (TEM)

1.1 วัตถุประสงค์ของงานวิจัย

ศึกษาการลดการเกาะกันของผงนาโนแมกนีเซียมอะลูมิเนียมไฮดรอกไซด์ที่เกิดขึ้นระหว่าง ขั้นตอนการตกตะกอน ขั้นตอนการอบแห้ง และขั้นตอนการเผาแคลไซน์

1.2 ขอบเขตของงานวิจัย

สังเคราะห์อนุภาคนาโนสปีเนลด้วยวิธีตกตะกอน โดยใช้สารตั้งต้นอยู่ในรูปเกลือของไนเตรต และใช้แอมโมเนียมไฮดรอกไซด์คาร์บอเนตเป็นตัวช่วยตกตะกอน ศึกษาการลดการเกาะกลุ่มกันของอนุภาคนาโนสปีเนลโดยเติม CTAB เป็นสารช่วยกระจายตัวเพื่อลดการเกาะกลุ่มกันของอนุภาคนาโนสปีเนลที่เตรียมได้ในขั้นตอนตกตะกอน ล้างตะกอนที่เตรียมได้ด้วยน้ำ เอทานอล และอะซีโตน โทลูอีน และอะซีโตน (ATA) เพื่อเปรียบเทียบการลดการเกาะกลุ่มกันของอนุภาคนาโนสปีเนลที่เตรียมได้ในขั้นตอนการอบแห้ง เติมแอมโมเนียมซัลเฟตเป็นสารปรับแต่งผิวเพื่อลดการเกาะกลุ่มกันของอนุภาคนาโนสปีเนลที่เตรียมได้ในขั้นตอนการเผาแคลไซน์ และเปรียบเทียบสมบัติของตะกอนและตะกอนหลังเผาที่เตรียมได้กับตะกอนอ้างอิง

1.3 ประโยชน์ที่คาดว่าจะได้รับ

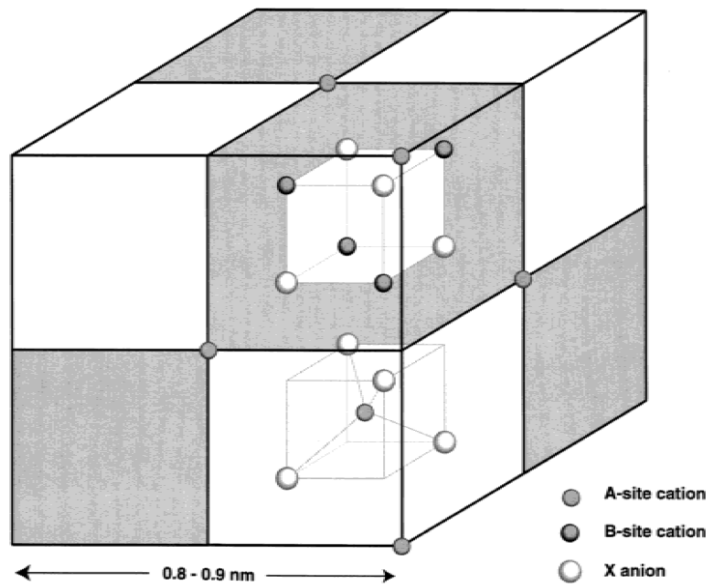
ได้ผงนาโนแมกนีเซียมอะลูมิเนียมไฮดรอกไซด์ที่มีพื้นที่ผิวสูง และสามารถนำไปผลิตเป็นวัสดุสปีเนลเซรามิกที่มีความหนาแน่นสูงได้

บทที่ 2

ทฤษฎีและงานวิจัยที่เกี่ยวข้อง

แมกนีเซียมอะลูมินอสปิเนล ($MgAl_2O_4$) หรือ สปิเนล มีสมบัติเด่นหลายด้าน เช่น ความแข็งแรงสูง จุดหลอมเหลวสูง (2135 องศาเซลเซียส) ทนปฏิกิริยาเคมีได้ดี การนำไฟฟ้าต่ำ มีคุณสมบัติทางแสงที่ดี [1-5] จึงได้รับความนิยมในการใช้งานได้อย่างหลากหลาย เช่น วัสดุทนไฟ เกราะใสกันกระสุน หรือใช้งานด้านวิศวกรรมอื่นๆ

โครงสร้างสปิเนลจัดอยู่ในกลุ่ม $Fd3m$ มีลักษณะโครงสร้างดังรูปที่ 2.1 ผลึกดังกล่าวประกอบเป็นโครงสร้างสปิเนล จากสารประกอบ AB_2O_4 โดยแอนไอออน (จากอะตอมของออกซิเจน) เกิดการจัดเรียงตัวของอะตอมเป็นโครงสร้าง cubic close packed (ccp) ทำให้เกิดช่องว่างสองชนิดคือ ช่องว่างเตตระฮีดรอล (tetrahedral) และ ช่องว่างออกตะฮีดรอล (octahedral) ซึ่งถูกแทนที่ด้วย A คือแคทไอออนที่เป็นชนิดไดวาเลนต์ (divalent) เช่น Mg^{2+} และ B คือแคทไอออนที่เป็นชนิดไตรวาเลนต์ (trivalent) เช่น Al^{3+} ตามลำดับ



รูปที่ 2.1 โครงสร้างผลึกสปิเนล [21]

โดยทั่วไปการสังเคราะห์อนุภาคสปิเนลสามารถทำได้โดย นำผงแมกนีเซียม (MgO) และผงอะลูมินา (Al_2O_3) มาบดผสมรวมกัน และนำมาเผาแคลไซน์ที่อุณหภูมิสูงกว่า 1400 องศาเซลเซียส [6] เพื่อให้เกิดปฏิกิริยาระหว่างแมกนีเซียมและอะลูมินาเปลี่ยนแปลงเป็นเฟสสปิเนล และบดอีกครั้งหนึ่งเพื่อนำไปขึ้นรูปเป็นวัสดุสปิเนลเซรามิก วิธีนี้เรียกว่า วิธีทำปฏิกิริยาในสถานะของแข็ง (solid-

state reaction) แต่การสังเคราะห์อนุภาคสปีเนลด้วยวิธีดังกล่าวอาจเกิดสิ่งเจือปนเนื่องจากการบิดและต้องใช้อุณหภูมิในการเผาแคลไซน์สูง ส่งผลให้ผงสปีเนลที่เตรียมได้ มีความบริสุทธิ์ต่ำ เกิดการเกาะกลุ่มกันระหว่างอนุภาค มีพื้นที่ผิวต่ำ ทำให้ต้องใช้อุณหภูมิในการเผาผืนิกสูง ทำให้เกิดการโตของเกรนในโครงสร้างของวัสดุสปีเนลเซรามิก ส่งผลเสียต่อสมบัติของวัสดุสปีเนลเซรามิก

เป็นที่ทราบกันโดยทั่วไปว่า สมบัติของวัสดุสปีเนลเซรามิกขึ้นอยู่กับคุณภาพของสารตั้งต้น ในแง่ของความบริสุทธิ์ และขนาดของผงเริ่มต้น ดังนั้นการสังเคราะห์อนุภาคสปีเนลที่มีความบริสุทธิ์สูง มีอนุภาคขนาดเล็กระดับนาโน มีการกระจายขนาดอนุภาคสม่ำเสมอ และไม่เกิดการเกาะกลุ่มกันระหว่างอนุภาค จึงมีความสำคัญต่อความสามารถในการเผาผืนิกของผงนาโนสปีเนลที่เตรียมได้ ซึ่งส่งผลต่อสมบัติของการใช้งานเป็นวัสดุสปีเนลเซรามิก ซึ่งผงนาโนสปีเนลที่มีสมบัติดังกล่าวไม่สามารถทำได้โดยการสังเคราะห์ด้วยวิธีทำปฏิกิริยาในสถานะของแข็ง จึงจำเป็นต้องใช้วิธีทางเคมีในการสังเคราะห์

การสังเคราะห์อนุภาคนาโนสปีเนลด้วยวิธีทางเคมี สามารถทำได้หลายวิธี เช่น การเกิดปฏิกิริยาเคมีระหว่างการบด (high energy ball-milling) [22] วิธีตกตะกอน (precipitation) [7, 23-25] วิธีโซลเจล (sol-gel) [9] วิธีเผาไหม้ (combustion synthesis) [6, 26] และวิธีไฮโดรเทอร์มัล (hydrothermal) [10] เป็นต้น อย่างไรก็ตาม การเกิดปฏิกิริยาเคมีระหว่างการบดสังเคราะห์อนุภาคสปีเนลได้เพียงระดับไมครอน และเกิดความผิดปกติของการโตของเกรน (abnormal grain growth) ระหว่างการเผาผืนิกอนุภาคนาโนสปีเนลเนื่องจากการกระจายของขนาดอนุภาคไม่สม่ำเสมอ วิธีโซลเจลใช้สารตั้งต้นเป็นสารจำพวกอัลคอกไซด์ (alkoxides) หรืออะซิโตนอะซิโตน (acetyl acetone) ซึ่งส่งผลเสียต่อสภาพแวดล้อม และมีขั้นตอนการเตรียมที่ยุ่งยาก วิธีสังเคราะห์อนุภาคนาโนสปีเนลด้วยไฮโดรเทอร์มัลมีขั้นตอนการเตรียมที่ยุ่งยากเช่นเดียวกัน วิธีสังเคราะห์อนุภาคนาโนสปีเนลด้วยวิธีคอมบัสชันส่งผลให้เกิดการเกาะกลุ่มกันของอนุภาคเนื่องจากการทำปฏิกิริยาที่อุณหภูมิสูง โดยภาพรวมการสังเคราะห์อนุภาคด้วยวิธีตกตะกอนเป็นวิธีที่ได้รับความนิยมสูงสุด เนื่องจากสังเคราะห์ได้อนุภาคในระดับนาโนที่มีการกระจายขนาดอนุภาคสม่ำเสมอ มีความบริสุทธิ์สูง มีขั้นตอนในการสังเคราะห์ไม่ซับซ้อน ใช้ต้นทุนต่ำ และสามารถขยายการผลิตเป็นระดับอุตสาหกรรมได้

2.1 การสังเคราะห์อนุภาคนาโนสปีเนลด้วยวิธีตกตะกอน

2.1.1 การตกตะกอน

การสังเคราะห์อนุภาคนาโนด้วยวิธีตกตะกอนทำได้โดยเริ่มจากนำสารตั้งต้นที่อยู่ในรูปเกลือโลหะ เช่น เกลือไนเตรต (NO_3^-) เกลือคลอไรด์ (Cl^-) และเกลือซัลเฟต (SO_4^{2-}) มาตกตะกอนร่วมกับตัวช่วยตกตะกอน (precipitant) เช่น โซเดียมไฮดรอกไซด์ (NaOH) แอมโมเนียมไฮดรอกไซด์ (NH_4OH) และแอมโมเนียมไฮโดรเจนคาร์บอเนต (NH_4HCO_3) โดยตัวช่วยตกตะกอนจะแตกตัวให้อิออนลบ เช่น OH^- HCO_3^- เมื่อหยดสารละลายตัวช่วยตกตะกอนลงในสารละลายเกลือโลหะ โลหะไอออนที่มีประจุบวกจากสารละลายเกลือโลหะจะจับกับอิออนลบที่เกิดจากตัวช่วยตกตะกอน เกิดการเปลี่ยนแปลงความเข้มข้นของสารละลายโดยจับพัวและเกิดการตกตะกอน จากนั้นทำการแยกตะกอนออกจากสารละลาย แล้วนำตะกอนที่ได้ไปล้างด้วยน้ำหรือตัวทำละลายเพื่อกำจัดอิออนอื่น ๆ ที่ไม่เกี่ยวข้องออก จากนั้นนำตะกอนที่ได้มาทำการอบแห้งในขั้นตอนสุดท้าย

2.1.1.1 ความอิ่มตัวยิ่งยวดของสารละลาย (supersaturation)

การเกิดอนุภาคขึ้นในระหว่างการตกตะกอน เกิดจากการแพร่ของสารในสารละลายโดยเปลี่ยนจากสถานะของสารในสารละลายเกิดเป็นสารในสถานะของแข็ง ซึ่งเกิดการเปลี่ยนแปลงของพลังงานอิสระ (ΔG_m , molar Gibbs free energy) ที่อุณหภูมิและความดันคงที่ เมื่อเกิดการเปลี่ยนสถานะของสถานะไปสู่อีกสถานะหนึ่ง ดังสมการที่ 2.1

$$\Delta G_m = (\mu_s - \mu_L) \quad (2.1)$$

โดย μ_s และ μ_L คือค่าศักย์เคมีของสารในสถานะของแข็ง และค่าศักย์เคมีของสารในสารละลายตามลำดับ เมื่อ $\Delta G_m < 0$ สารละลายจะอยู่ในสภาวะอิ่มตัวยิ่งยวด ทำให้การเปลี่ยนสถานะของสารจากสารในสารละลายกลายเป็นสารในสถานะของแข็งสามารถเกิดขึ้นได้เอง (spontaneous process) ถ้าสารที่อยู่ในสารละลายอยู่ในสภาวะสมดุลกับสารในสถานะของแข็ง ΔG_m จะมีค่าเท่ากับศูนย์ ดังนั้น ΔG_m จะสามารถเขียนเป็นสมการได้ดังสมการที่ 2.2

$$\Delta G_m = -RT \ln(a/a_0) \quad (2.2)$$

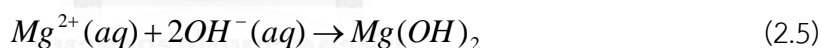
โดยที่ R คือค่าคงที่ของแก๊ส T คืออุณหภูมิ และ a คือค่าแอกติวิตี้ (activity) สารในสถานะของแข็ง และ a_o คือค่าแอกติวิตี้ของสารในสารละลายที่ภาวะสมดุล ถ้ากำหนดให้ค่าแอกติวิตี้มีค่าเท่ากับ S สามารถเขียนสมการ ΔG_m ได้ดังสมการที่ 2.3

$$\Delta G_m = -RT \ln(S) = -RT \ln(1 + \sigma) \quad (2.3)$$

โดยที่ S คืออัตราส่วนค่าความอิ่มตัวของสารละลาย (saturation ratio) และ σ คือค่าความอิ่มตัวสัมพัทธ์ (relative saturation) เมื่อ

$$S = C / C_{eq} \text{ และ } \sigma = C - C_{eq} / C_{eq} \quad (2.4)$$

โดยที่ C คือความเข้มข้นของสารละลาย และ C_{eq} คือค่าความสามารถในการละลายของสารละลาย (solubility) สำหรับการตกตะกอนของผลึก เช่น $Mg(OH)_2$ ค่าความสามารถในการละลายของสารละลายสามารถแสดงในรูปของความสามารถในการละลายของผลิตภัณฑ์ที่เกิดขึ้นได้ดังนี้



$$K_{sp} = [Mg^{2+}]_0 [OH^-]_0^2 \quad (2.6)$$

โดยที่ $[Mg^{2+}]_0$ และ $[OH^-]_0$ คือความเข้มข้นของ Mg^{2+} และ OH^- ที่ปฏิกิริยาสมดุล ดังนั้นอัตราส่วนค่าความอิ่มตัวของสารละลาย สามารถเขียนได้ดังนี้:

$$S = \frac{[Mg^{2+}][OH^-]^2}{K_{sp}} \quad (2.7)$$

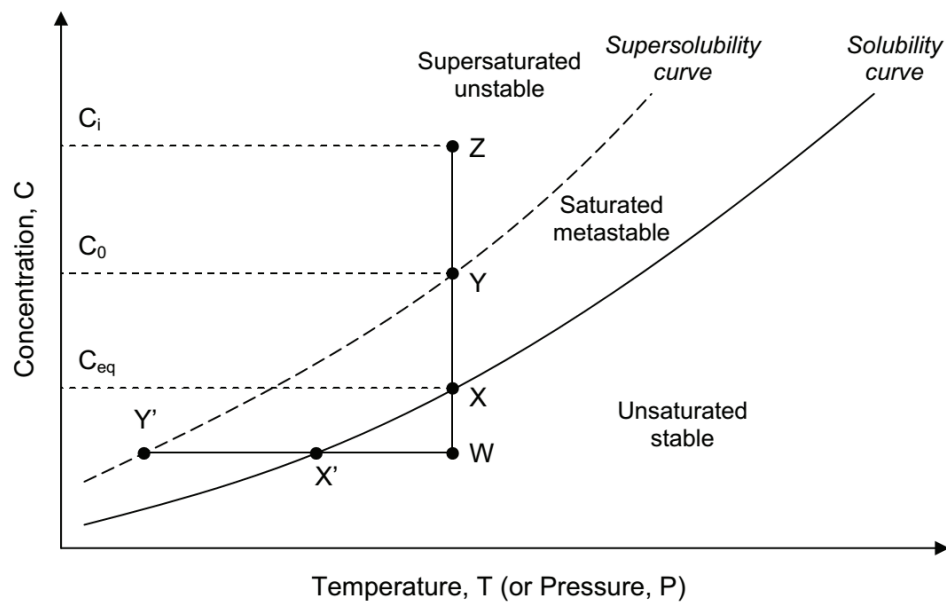
โดยที่ $[Mg^{2+}]$ และ $[OH^-]$ คือความเข้มข้นของ Mg^{2+} และความเข้มข้นของ OH^- ตามลำดับ

การตกตะกอนของสารในสารละลาย สามารถอธิบายได้ดังรูปที่ 2.2 ซึ่งประกอบด้วยกราฟของค่าการละลาย (solubility) และกราฟค่าความอิ่มตัวยิ่งยวดของการละลาย (supersolubility) ที่อุณหภูมิต่างๆ โดยที่ C_0 คือความเข้มข้นของสารละลายที่มากกว่าความเข้มข้นของสารละลายที่จุดอิ่มตัว (C_{eq}) ซึ่งที่ความเข้มข้น C_0 นี้จะเป็นช่วงที่เริ่มเกิดนิวเคลียสขึ้น ถ้าทำการเพิ่มความเข้มข้นของสารละลายให้สูงขึ้นผ่านจุด W X และ Y โดยทำการระเหยสารละลายที่มีความเข้มข้นต่ำกว่าจุดอิ่มตัว เมื่อสารละลายมีความเข้มข้นมากกว่าจุด Y หรือมากกว่า C_0 จะเกิดการตกผลึกของอนุภาค ความเข้มข้นของสารละลายจะกลับมาอยู่ในช่วง X และ Y โดยมีตะกอนที่เป็นอนุภาคขนาดเล็กอยู่ในระบบ ซึ่งเรียกสถานะนี้ว่า metastable region หรือที่ความเข้มข้นของสารละลายช่วง C_0 ถึง C_{eq} ในกรณีที่สารละลายมีความเข้มข้นเพิ่มขึ้นมากกว่าจุด Y จะเกิดการตกตะกอนบนอนุภาคขนาดเล็กที่เกิดขึ้นก่อนหน้าและเกิดเป็นผลึกขึ้น

การเกิดตะกอนโดยผ่านจุด W X และ Y เกิดขึ้นเมื่อความเข้มข้นของสารละลายเพิ่มมากขึ้น ในกรณีที่ทำการระเหยสารละลายเพื่อให้สารละลายมีความเข้มข้นมากขึ้น วิธีนี้เรียกว่า *evaporative crystallization*

การลดอุณหภูมิ มีผลทำให้สารละลายเกิดตะกอนโดยผ่านจุด W X' และ Y' โดยความเข้มข้นของสารละลายคงที่ วิธีนี้เรียกว่า *cooling crystallization*

นอกจาก 2 วิธีดังกล่าวข้างต้น การตกตะกอนยังสามารถทำได้โดยเติมสารละลายที่มีความอิ่มตัวยิ่งยวดลงในสารละลาย ซึ่งวิธีนี้จะเริ่มจากจุด Z ซึ่งเป็นช่วงที่สารละลายมีความอิ่มตัวยิ่งยวด (supersaturated) ผ่านไปยังจุด X เกิดขึ้นได้โดยเกิดปฏิกิริยาเคมีดังสมการที่ 2.5 คือการตกตะกอนแมกนีเซียมไฮดรอกไซด์โดยใช้แอมโมเนียมไฮดรอกไซด์ (NH_4OH) หรือโซเดียมไฮดรอกไซด์ (NaOH) โดยสารละลายมีความเข้มข้นเริ่มต้นที่ C_i ในขณะที่ผสมสารละลายเข้าด้วยกันซึ่งความเข้มข้นนี้จะต้องมากกว่า C_0/C_{eq}



รูปที่ 2.2 กราฟค่าความสามารถในการละลายของสารละลายและค่าความอิ่มตัวยิ่งยวดของการละลายของการตกตะกอนของสารใดๆ [27]

2.1.1.2 การเกิดนิวเคลียส (nucleation)

2.1.1.2.1 การเกิดนิวเคลียสแบบสม่ำเสมอ (homogeneous nucleation)

การเกิดนิวเคลียสในสารละลายอิ่มตัวยิ่งยวด ถูกกำหนดด้วยนิยามของพลังงานอิสระที่ใช้ต่อการเกิดนิวเคลียสหนึ่งอนุภาค (ΔG) ซึ่งประกอบด้วยพลังงานอิสระในการสร้างพื้นผิวใหม่และพลังงานอิสระในการเกิดนิวเคลียสที่มีสถานะของแข็ง แสดงดังสมการที่ 2.8

$$\Delta G = -(V/V_m)RT \ln(S) + \gamma A \quad (2.8)$$

โดยที่ V คือปริมาตรรวมของสารละลาย V_m คือปริมาตรโดยโมลของนิวเคลียส A คือพื้นที่ของนิวเคลียสที่เกิดขึ้น และ γ คือพลังงานพื้นผิวอิสระต่อหนึ่งหน่วยพื้นที่

เมื่ออัตราส่วนค่าความอิ่มตัวของสารละลาย (S) น้อยกว่า 1 ค่าพลังงานอิสระ (ΔG) มีค่าเป็นบวกเสมอ ทำให้ไม่เกิดนิวเคลียสเกิดขึ้น เมื่ออัตราส่วนค่าความอิ่มตัวของสารละลาย (S) มากกว่า 1 จะเกิดนิวเคลียสที่มีขนาดวิกฤต (r^*) ขึ้นในระบบ ให้ $d\Delta G(r)/dr=0$ สำหรับนิวเคลียสที่เป็นทรงกลม จะสามารถหาขนาดวิกฤตของนิวเคลียสได้จากสมการที่ 2.9

$$r^* = -\frac{2\gamma\mathcal{N}_m}{RT \ln S} \quad (2.9)$$

โดยนิวเคลียสที่มีขนาดใหญ่กว่าขนาดวิกฤต จะเกิดการโตขึ้นเพื่อลดพลังงานอิสระในระบบและเกิดเป็นอนุภาคขนาดใหญ่ที่มีความเสถียร นอกจากนี้นิวเคลียสที่มีขนาดเล็กกว่าขนาดวิกฤต จะเกิดการละลายกลับไปในสารละลายเพื่อลดพลังงานอิสระ

ค่าพลังงานอิสระในการเกิดนิวเคลียสที่มีขนาดวิกฤต (ΔG^*) คือ:

$$\Delta G^* = \frac{16\pi\gamma^3 V_m^2}{3(RT \ln S)^2} \quad (2.10)$$

และอัตราการเกิดนิวเคลียสแบบสม่ำเสมอ (nucleation rate) คือ:

$$J = A \exp\left(-\frac{\Delta G^*}{kT}\right) \quad (2.11)$$

โดยที่ A คือค่าคงที่ขึ้นกับความถี่ของตัวที่ยึดของสารละลาย สัดส่วนของนิวเคลียสที่มีขนาดมากกว่าขนาดวิกฤต และความถี่ของการเติบโตของนิวเคลียส

2.1.1.2.2 การเกิดนิวเคลียสแบบไม่สม่ำเสมอ (heterogeneous nucleation)

การเกิดนิวเคลียสแบบไม่สม่ำเสมอ จะเกิดขึ้นที่พื้นผิวของสิ่งเจือปน ซึ่งพลังงานอิสระในการเกิดนิวเคลียสชนิดนี้มักมีค่าต่ำกว่าพลังงานอิสระในการเกิดนิวเคลียสแบบสม่ำเสมอ ซึ่งพลังงานอิสระดังกล่าวเชื่อมโยงกับ f ซึ่งเป็นฟังก์ชันขึ้นกับมุมระหว่างผิวสัมผัสและผลึกกำหนดโดยสัญลักษณ์ θ จะได้ว่า

$$\Delta G_{het}^* = f\Delta G_{hom}^* \quad \text{โดยที่} \quad f = \frac{(2 + \cos\theta)(1 - \cos\theta)^2}{4} \quad (2.12)$$

โดย f มีค่าน้อยกว่า 1 เสมอ นั่นคือพลังงานอิสระในการเกิดนิวเคลียสแบบสม่ำเสมอมีค่ามากกว่าพลังงานอิสระที่ใช้ในการเกิดนิวเคลียสแบบไม่สม่ำเสมอ

2.1.1.3 การเกิดการโตของผลึก (crystal growth)

การโตของผลึกเกิดขึ้นจากกระบวนการของการตกตะกอนบนอนุภาคเนื่องจากสารละลายโดยรอบมีความอิ่มตัวสูง ส่งผลทำให้อนุภาคมีขนาดใหญ่ขึ้น โดยการโตของขนาดอนุภาคดังกล่าวเกิดขึ้นจากหลายปัจจัย เช่น การแพร่ของสารละลาย การเกิดการโตของด้านใดๆของผิวผลึก การดูดซับของผลึกหรือสารละลายบนพื้นผิวอนุภาค

การโตของผลึกถูกจำกัดด้วยการแพร่ของสารในสารละลายและการแพร่บนพื้นผิวของอนุภาค อัตราของการเติบโตของผลึกในแต่ละหน้าผลึกเป็นตัวกำหนดรูปร่างของตะกอนที่ได้ ดังนั้นการเติมสารที่เกาะบนพื้นผิวหรือบนหน้าผลึกจำเพาะส่งผลให้เกิดการโตของผลึกในทิศทางที่จำกัดได้

กลไกการโตของผลึกสามารถจำแนกได้จากโครงสร้างของพื้นผิวของผลึก ซึ่งถูกกำหนดโดยอัตราส่วนค่าความอิ่มตัวของสารละลาย (S) เมื่ออัตราส่วนค่าความอิ่มตัวของสารละลายมีค่าสูงเกิดการโตของผลึกอย่างต่อเนื่องจนกระทั่งสัมผัสกับพื้นผิวอื่น ส่งผลให้พื้นผิวมีความขรุขระเมื่ออัตราส่วนค่าความอิ่มตัวของสารละลายมีค่าปานกลาง เกิดนิวเคลียสบนผิวของผลึก ซึ่งบริเวณขอบของนิวเคลียสจะมีจุดเชื่อมต่อเพื่อให้เกิดการโตของผลึกต่อไปได้ และเมื่ออัตราส่วนค่าความอิ่มตัวของสารละลายมีค่าต่ำ เกิดดิสโลเคชันแบบเกลียว (screw dislocation) และมีช่องว่างที่เป็นชนิด step และ kink เกิดขึ้นบนพื้นผิวอนุภาค

2.1.1.4 ปฏิกิริยา Ostwald ripening

ปฏิกิริยา Ostwald ripening ใช้อธิบายเกี่ยวกับเรื่องกลไกการโตของผลึก โดยเกี่ยวข้องกับการละลายกลับของอนุภาคขนาดเล็ก และเกิดการตกตะกอนกลับบนอนุภาคขนาดใหญ่ เกิดขึ้นเมื่ออัตราส่วนค่าความอิ่มตัวของสารละลายลดลง (S) ในขณะตกตะกอน ส่งผลทำให้เกิดการเปลี่ยนแปลงของค่าศักย์เคมีในระบบ สามารถใช้สมการของ Kelvin ในการอธิบายได้ดังนี้คือ:

$$RT \ln \left(\frac{C}{C_0} \right) = \mu - \mu_0 = \frac{2\gamma W_m}{r} \quad (2.13)$$

สามารถกำหนดอัตราส่วนค่าความอิ่มตัวของสารละลายวิกฤต (S^*) และขนาดอนุภาควิกฤต (r^*) ของการละลายกลับได้ดังนี้คือ:

$$S^* = \frac{2\gamma W_m}{rRT} \quad (2.14)$$

เมื่อค่า $S-S(r^*)$ มีค่าเป็นบวก จะเกิดการตกตะกอนจากสารละลาย ในทางกลับกัน ถ้า $S-S(r^*)$ มีค่าเป็นลบ อนุภาคที่มีขนาด r^* จะเกิดการละลายกลับ และอนุภาคขนาดใหญ่กว่า r^* จะเกิดการโตขึ้น

สรุปเหตุการณ์ทั้งหมดที่เกิดขึ้นในขั้นตอนการตกตะกอนได้ว่า ช่วงเริ่มต้นตกตะกอน สารละลายมีความเข้มข้นสูงกว่าจุดอิ่มตัว เกิดอนุภาคขนาดเล็กเป็นนิวเคลียส เมื่อมีอนุภาคขนาดเล็กเกิดมากขึ้น ส่งผลให้มีความเข้มข้นรวมถึงอัตราส่วนค่าความอิ่มตัวของสารละลายลดลง และลดจำนวนของการเกิดของอนุภาค เมื่อค่าความอิ่มตัวของสารละลายลดลงถึงจุดหนึ่ง ขนาดอนุภาคที่มีขนาดต่ำกว่า r^* เกิดการละลายกลับ และส่งผลทำให้เกิดการโตของอนุภาคที่มีขนาดมากกว่า r^*

2.1.2 การเผาแคลไซน์

ขั้นตอนสุดท้ายของการสังเคราะห์อนุภาคด้วยวิธีตกตะกอน คือการเผาแคลไซน์ตะกอนที่เตรียมได้ เพื่อให้ตะกอนที่อยู่ในรูปเชิงซ้อน เช่น สารประกอบคาร์บอเนต สารประกอบซัลเฟต สารประกอบคลอไรด์ และสารประกอบไฮเดรต เกิดปฏิกิริยาการสลายตัว และเกิดปฏิกิริยาระหว่างตะกอนกลายเป็นสารประกอบออกไซด์

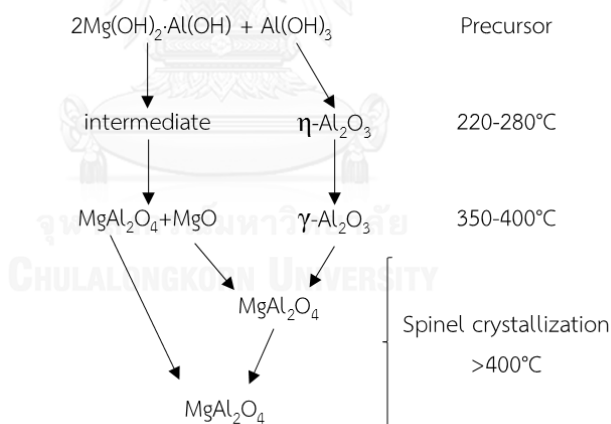
กลไกการเผาแคลไซน์ตะกอนเพื่อให้เกิดเป็นสารประกอบออกไซด์ คือการเกิดปฏิกิริยาเปลี่ยนแปลงของตะกอน (A) ไปยังผลิตภัณฑ์ (B) และไอระเหย (C) เนื่องจากกระบวนการทางความร้อน ซึ่งสามารถเขียนได้ดังสมการเคมี:



เมื่อทำการเผาแคลไซน์ตะกอน (A) จะเกิดการสลายตัวของไอระเหย (C) ที่อยู่ในโครงสร้างของผลึก และเปลี่ยนเป็นสารประกอบออกไซด์ (B) ที่มีขนาดเล็กกว่า รวมถึงมีช่องว่างเกิดขึ้น เนื่องจากการสลายตัวของสารระเหย

2.1.3 การสังเคราะห์อนุภาคนาโนสปีเนลด้วยวิธีตกตะกอน

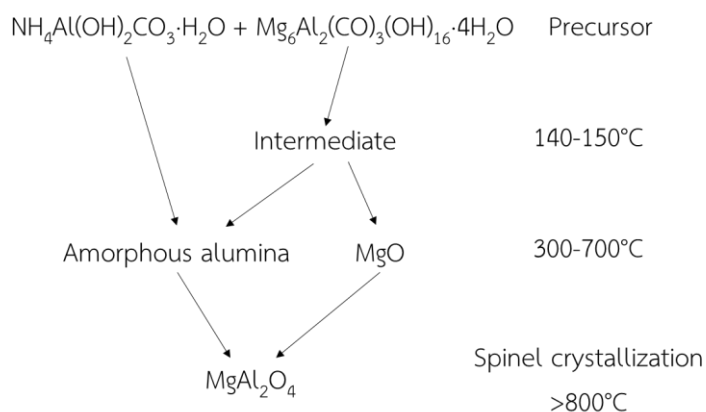
M.F. Zawrah และคณะ [23] สังเคราะห์อนุภาคนาโนสปีเนลด้วยวิธีตกตะกอน โดยใช้แมกนีเซียมคลอไรด์และอะลูมิเนียมคลอไรด์เป็นสารตั้งต้น และใช้แอมโมเนียมไฮดรอกไซด์เป็นตัวช่วยตกตะกอน พบว่าเฟสของตะกอนที่เตรียมได้ เป็นเฟสผสมระหว่างกิบไซต์ (gibbsite, $\text{Al}(\text{OH})_3$) และแมกนีเซียมอะลูมิเนียมไฮดรอกไซด์ (Mg/Al hydroxide, $2\text{Mg}(\text{OH})_2 \cdot \text{Al}(\text{OH})_3$) เมื่อเผาแคลไซน์ ตะกอนที่อุณหภูมิ 220 ถึง 280 องศาเซลเซียส ตะกอนจะเกิดการเปลี่ยนแปลงของเฟสแมกนีเซียมอะลูมิเนียมไฮดรอกไซด์เป็นเฟส intermediate และเฟสกิบไซต์เกิดการเปลี่ยนแปลงเป็นเฟสอีตาอะลูมินา ($\eta\text{-Al}_2\text{O}_3$) ต่อมาเมื่อเผาแคลไซน์ตะกอนที่อุณหภูมิ 350 ถึง 400 องศาเซลเซียส เฟส intermediate ที่เกิดจากเฟสแมกนีเซียมอะลูมิเนียมไฮดรอกไซด์จะเกิดการเปลี่ยนแปลงเป็นเฟสสปีเนล (spinel, MgAl_2O_4) และแมกนีเซีย (magnesia, MgO) และเฟสอีตาอะลูมินาเกิดการเปลี่ยนแปลงเป็นเฟสแกมมาอะลูมินา ($\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$) โดยเฟสแมกนีเซียและเฟสแกมมาอะลูมินาเกิดปฏิกิริยากันเปลี่ยนเป็นเฟสสปีเนล และเกิดการตกผลึกของสปีเนลมากขึ้นเมื่อเผาแคลไซน์ตะกอนที่อุณหภูมิสูงกว่า 400 องศาเซลเซียส ขั้นตอนการเปลี่ยนเฟสของตะกอนระหว่างการเผาแคลไซน์ที่อุณหภูมิต่างๆสรุปดังรูปที่ 2.3



รูปที่ 2.3 ขั้นตอนการเปลี่ยนเฟสของตะกอนระหว่างการเผาแคลไซน์ [23]

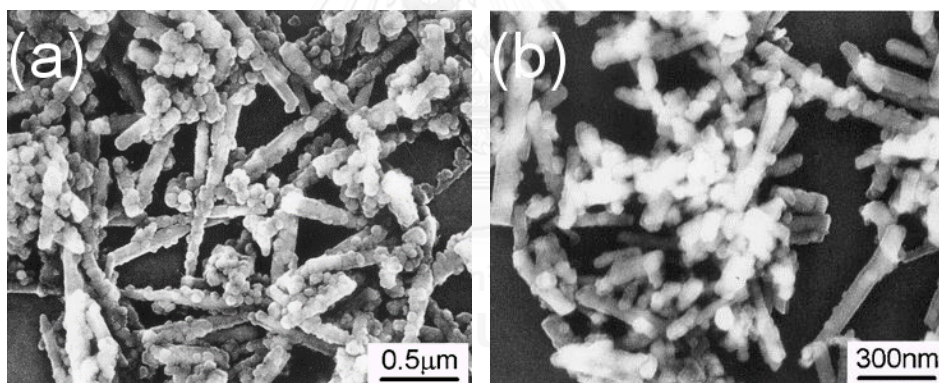
อย่างไรก็ตาม J. G. Li และคณะ [7] อธิบายว่าการเกิดของเฟสอะลูมิเนียมไฮดรอกไซด์ เช่น โบฮีไมต์ (boehmite) ชูโดโบฮีไมต์ (pseudo-boehmite) และกิบไซต์ (gibbsite) ก่อให้เกิดการเกาะกลุ่มกันระหว่างอนุภาคเป็นตะกอนก้อนแข็งหลังอบแห้ง โดยเฟสอะลูมิเนียมไฮดรอกไซด์ที่เกิดขึ้นจะขึ้นกับความเข้มข้นของสารละลายและชนิดของตัวช่วยตกตะกอนที่ใช้ ดังนั้นเพื่อหลีกเลี่ยงการเกิดเฟสอะลูมิเนียมไฮดรอกไซด์ J. G. Li และคณะ จึงทำการสังเคราะห์อนุภาคนาโนสปีเนลโดยใช้แอมโมเนียมไฮดรอกไซด์เป็นตัวช่วยตกตะกอน โดยทำการสังเคราะห์ที่อุณหภูมิ 50

องศาเซลเซียส และปรับความเป็นกรดต่างเป็น 11.5 ซึ่งเป็นสภาวะที่เกิดสารประกอบคาร์บอเนตไฮดรอกไซด์ที่การเกิดสารประกอบไฮดรอกไซด์ พบว่าเฟสของตะกอนที่เกิดขึ้นเป็นเฟสผสมระหว่างเฟสแอมโมเนียมดอว์สันไนต์ (ammonium dawsonite, $\text{NH}_4\text{Al}(\text{OH})_2\text{CO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$) และเฟสไฮโดรทัลไซต์ (hydrotalcite, $\text{Mg}_6\text{Al}_2(\text{CO}_3)_3(\text{OH})_{16} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$) โดยไฮโดรทัลไซต์เป็นสารประกอบที่อยู่ในกลุ่มของแมกนีเซียมอะลูมิเนียมไฮดรอกไซด์ซึ่งเกิดจากการแทนที่ของอะลูมิเนียมไอออนในโครงสร้างของบรูไซต์ (brucite, $\text{Mg}(\text{OH})_2$) โดยประจุที่มีสุทธิมีค่าเป็นบวก จึงเกิดการแทนที่ของ CO_3^{2-} ซึ่งเกิดจากการละลายของก๊าซคาร์บอนไดออกไซด์ในบรรยากาศเข้าไปในโครงสร้างเพื่อให้ประจุสมดุล นอกจากนี้แมกนีเซียมอะลูมิเนียมไฮดรอกไซด์อาจเกิดได้หลายรูปแบบเช่น $\text{Mg}_2\text{Al}(\text{OH})_7$ และ $\text{Mg}_4\text{Al}_2(\text{OH})_{14} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ โดยเฟสแมกนีเซียมอะลูมิเนียมไฮดรอกไซด์เป็นเฟสที่เกิดเป็นสปินเนลโดยตรง จากงานวิจัยของ A. Wajler และคณะ [25] สังเคราะห์อนุภาคนาโนสปินเนลด้วยวิธีตกตะกอน โดยใช้สภาวะเดียวกันกับ J. G. Li และคณะ พบว่าเมื่อให้ความร้อนแก่ตะกอนที่อุณหภูมิ 140 ถึง 150 องศาเซลเซียส เฟสแอมโมเนียมดอว์สันไนต์เกิดการสลายตัวเป็นอะลูมินาที่มีโครงสร้างอสังฐานและเฟสไฮโดรทัลไซต์เกิดการเปลี่ยนแปลงเป็นเฟส intermediate จากนั้นเฟส intermediate ที่เกิดจากเฟสไฮโดรทัลไซต์เกิดการสลายตัวเป็นเพอริเคลสเมื่อเผาแคลไซน์ตะกอนที่อุณหภูมิ 300 องศาเซลเซียส เมื่อเผาแคลไซน์ตะกอนที่อุณหภูมิ 400 และ 700 องศาเซลเซียส เฟสแอมโมเนียมดอว์สันไนต์และเฟสไฮโดรทัลไซต์เกิดการสลายตัว และเกิดปฏิกิริยาเปลี่ยนแปลงเป็นอะลูมินาที่มีโครงสร้างอสังฐาน และเพอริเคลส (periclase, MgO) ตามลำดับ เมื่อเผาแคลไซน์ตะกอนที่อุณหภูมิ 800 องศาเซลเซียส เฟสสปินเนล (spinel, MgAl_2O_4) จะเกิดขึ้นจากปฏิกิริยาระหว่างเพอริเคลสและอะลูมินาที่เป็นโครงสร้างอสังฐานเมื่อเผาแคลไซน์ตะกอนที่อุณหภูมิสูงกว่า 900 องศาเซลเซียส เฟสของสปินเนลมีความเป็นผลึกสูงขึ้น เนื่องจากที่อุณหภูมิสูงมีพลังงานเพียงพอสำหรับการเกิดการผนึกกันระหว่างอนุภาคส่งผลให้ผลึกสปินเนลมีขนาดใหญ่ขึ้น เทียบกับขนาดของผลึกสปินเนลที่เผาแคลไซน์ตะกอนที่อุณหภูมิ 800 องศาเซลเซียส ขั้นตอนการเปลี่ยนเฟสของตะกอนระหว่างการเผาแคลไซน์ที่อุณหภูมิต่างๆสรุปดังรูปที่ 2.4



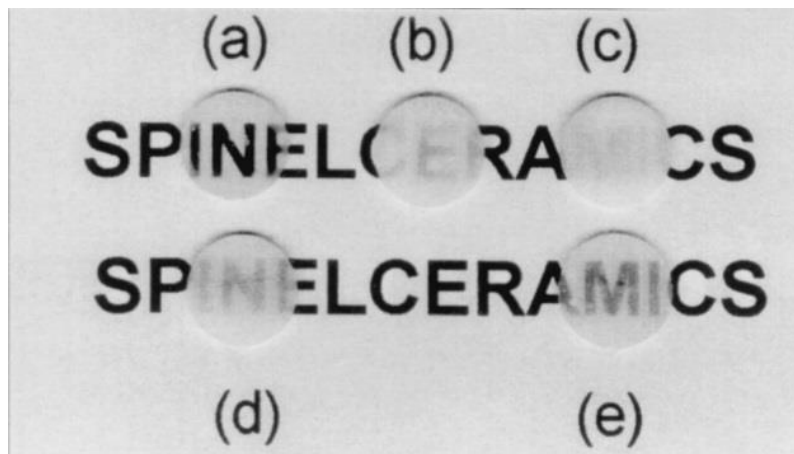
รูปที่ 2.4 ขั้นตอนการเปลี่ยนเฟสของตะกอนระหว่างการเผาแคลไซน์

ตะกอนที่เตรียมได้ และตะกอนที่ผ่านการเผาแคลไซน์ที่อุณหภูมิ 1100 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 2 ชั่วโมง แสดงดังรูปถ่าย SEM และ TEM ดังรูปที่ 2.5(a) และ 2.5(b) ตามลำดับ จะเห็นได้ว่า ตะกอนที่เตรียมได้และตะกอนที่ผ่านการเผาแคลไซน์มีลักษณะเป็นอนุภาคทรงกลมที่เรียงตัวกันเป็นแท่ง โดยตะกอนที่ผ่านการเผาแคลไซน์มีขนาดอนุภาคที่เป็นทรงกลมต่ำกว่า 100 นาโนเมตร



รูปที่ 2.5 รูปถ่าย SEM ของ (a) ตะกอนที่เตรียมได้ และ (b) ตะกอนที่ผ่านการเผาแคลไซน์ ที่สังเคราะห์ด้วยวิธีตกตะกอน [7]

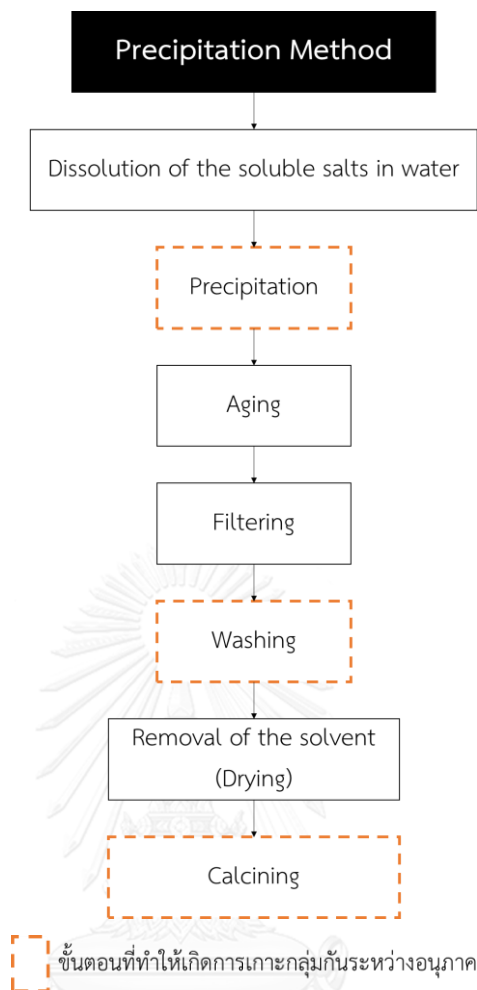
นอกจากนี้ J.G. Li และคณะ [28] ได้ทำการผลิตชิ้นงานเซรามิกสปิเนลที่มีสมบัติโปร่งแสง โดยสังเคราะห์ผงสปิเนลด้วยวิธีตกตะกอน ซึ่งใช้สภาวะใกล้เคียงกันกับงานวิจัยก่อนหน้า ขึ้นรูปด้วยการอัดทิศทุกทิศทางโดยเครื่อง cold isostatic pressing ใช้ความดัน 200 เมกะปาสคาล และเผาผนึกที่อุณหภูมิมากกว่า 1530 องศาเซลเซียส ทั้งในบรรยากาศปกติ และในสุญญากาศ ภาพถ่ายของลักษณะของวัสดุสปิเนลเซรามิกที่มีลักษณะเป็นแผ่นที่ขึ้นรูปด้วยผงสปิเนลที่ผ่านการเผาแคลไซน์ที่อุณหภูมิต่างๆ และเผาผนึกในบรรยากาศสุญญากาศ แสดงดังรูปที่ 2.6 พบว่าสปิเนลที่เผาแคลไซน์ที่อุณหภูมิ 1100 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 2 ชั่วโมง และเผาผนึกที่อุณหภูมิ 1750 องศาเซลเซียส ในบรรยากาศสุญญากาศ (รูปที่ 2.6(a)) มีสมบัติโปร่งแสงที่ดีที่สุด



รูปที่ 2.6 ภาพถ่ายวัสดุสปินเนลเซรามิกที่เผาพูนที่อุณหภูมิต่างๆ โดยใช้ผงนาโนสปินเนลที่สังเคราะห์ด้วยวิธีตกตะกอน [28]

2.2 การเกาะกลุ่มกันระหว่างอนุภาค ที่สังเคราะห์ด้วยวิธีตกตะกอน

ขั้นตอนสังเคราะห์อนุภาคนาโนด้วยวิธีตกตะกอนประกอบด้วย การละลายเกลือโลหะลงในตัวทำละลาย ตกตะกอนโดยผสมสารละลายเกลือโลหะกับสารละลายตัวช่วยตกตะกอน กวนสารแขวนลอยทิ้งไว้ กรองตะกอนจากสารแขวนลอย ล้างตะกอน อบตะกอน และเผาแคลไซน์ตะกอนที่เตรียมได้ ซึ่งระหว่างขั้นตอนการสังเคราะห์ด้วยวิธีตกตะกอนมักจะเกิดการเกาะกลุ่มกันระหว่างอนุภาคในระหว่างขั้นตอนการตกตะกอน การอบแห้ง และการเผาแคลไซน์ เมื่ออนุภาคเกิดการเกาะกลุ่มกันเป็นอนุภาคใหญ่ จะส่งผลกระทบต่อสมบัติของอนุภาคนาโนที่เตรียมได้คือ มีพื้นที่ผิวต่ำและมีการกระจายของขนาดอนุภาคไม่สม่ำเสมอ เมื่อนำไปใช้เป็นวัสดุเซรามิกจะก่อให้เกิดความผิดปกติของการโตของเกรน (abnormal grain growth) ขั้นตอนการสังเคราะห์อนุภาคนาโนด้วยวิธีตกตะกอนแสดงดังรูปที่ 2.7



รูปที่ 2.7 ขั้นตอนการสังเคราะห์อนุภาคนาโนด้วยวิธีตกตะกอน

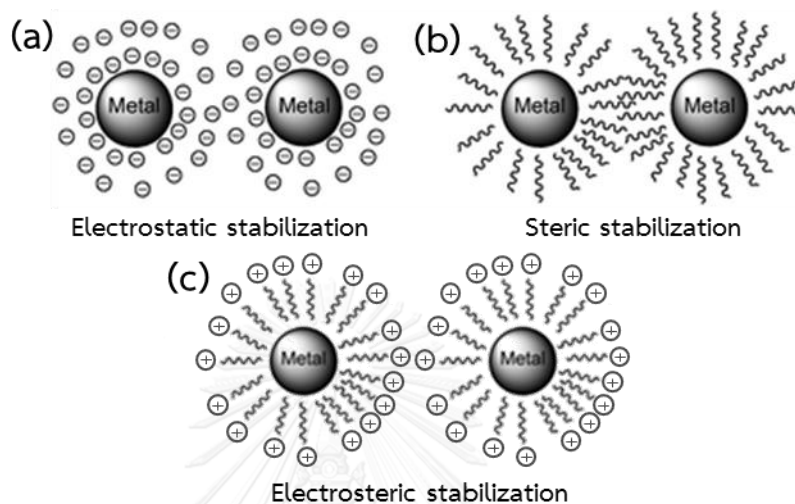
2.2.1 การลดการเกาะกลุ่มกันของอนุภาคระหว่างขั้นตอนการตกตะกอน

ระหว่างการสังเคราะห์ตะกอนเกิดขึ้นจากกระบวนการเกิดนิวเคลียส และมีขนาดเพิ่มมากขึ้นเนื่องจากเกิดการโตของผลึกเพื่อลดปัจจัยในการโตของผลึก หรือเพื่อลดการเกาะกลุ่มกันระหว่างอนุภาค ระหว่างขั้นตอนการตกตะกอน ทำได้โดยการเติมสารช่วยกระจายตัว (dispersant) หรือสารปรับแต่งผิว (surfactant) เพื่อให้เกิดการกระจายตัวของอนุภาค ซึ่งมีกลไกต่างๆ ดังนี้

1. Electrostatic stabilization คือการใช้สารปรับแต่งผิวที่มีสมบัติเปลี่ยนประจุที่ผิวของอนุภาค เช่น diammonium citrate (DAC) hemimellitic acid หรือการปรับประจุบนผิวของอนุภาคด้วยการปรับความเป็นกรดต่างเพื่อให้เกิดการผลักกันเนื่องจากประจุ แสดงดังรูปที่ 2.8(a)

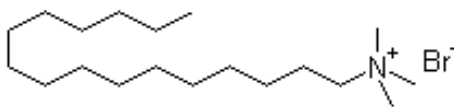
2. Steric stabilization คือการใช้สารช่วยกระจายตัวที่อาศัยสายโซ่พอลิเมอร์ที่ไม่มีประจุเป็นตัวช่วยในการช่วยกระจายตัว ขัดขวางการสัมผัสกันระหว่างอนุภาค ส่งผลให้ไม่เกิดการเกาะกลุ่มกันของอนุภาค เช่น polyethylene glycol (PEG) polyvinyl alcohol (PVA) แสดงดังรูปที่ 2.8(b)

3. Electrosteric stabilization คือการใช้สารปรับแต่งผิวที่ใช้หลักการจาก electrostatic stabilization และ steric stabilization ร่วมกันคือเกิดการผลักกันเนื่องจากการเปลี่ยนประจุที่ผิวของอนุภาคและเกิดการกระจายตัวเนื่องจากสายโซ่พอลิเมอร์ เช่น sodium dodecyl benzene sulfonate cetyltrimethylammonium bromide (CTAB) แสดงดังรูปที่ 2.8(c)

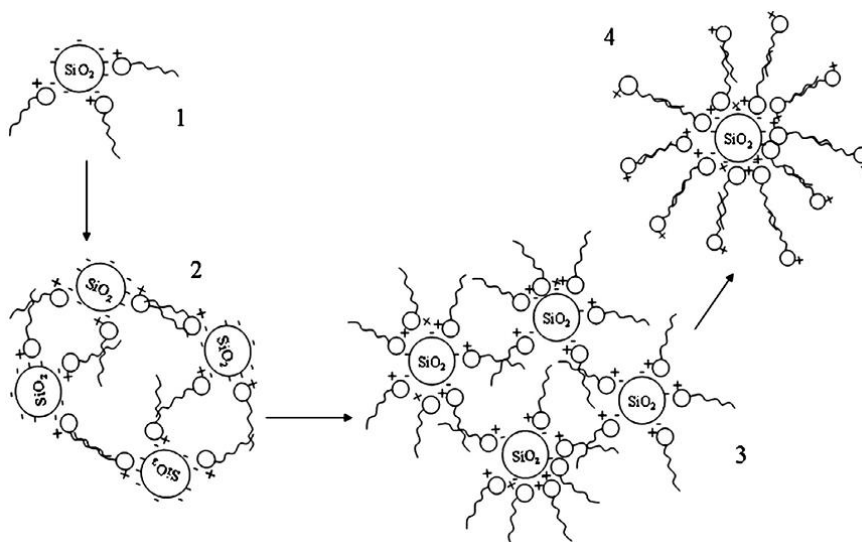


รูปที่ 2.8 (a) electrostatic stabilization (b) steric stabilization และ (c) electrosteric stabilization [29]

Y. Liu และคณะ [30] ศึกษาผลของการเติม cetyltrimethylammonium bromide (CTAB) ที่มีผลต่อสมบัติของอนุภาคนาโนซิลิกา ซึ่งมีโครงสร้างทางเคมีแสดงดังรูปที่ 2.9 โดยใช้ CTAB ความเข้มข้นตั้งแต่ 0.01 ถึง 100 มิลลิโมลาร์ เติมในสารแขวนลอยนาโนซิลิกาที่มีประจุที่ผิวเป็นลบ ในขั้นตอนที่ 1 เมื่อเติมปริมาณ CTAB ต่ำๆ ด้านที่เป็นประจุบวกของ CTAB จะเกาะอยู่บนผิวของนาโนซิลิกา ส่งผลให้ปริมาณประจุลบลดลง แรงผลักกันที่เกิดจากประจุลบลดลง เมื่อเพิ่มปริมาณ CTAB สูงขึ้น ในขั้นตอนที่ 2 CTAB ที่เกาะอยู่บนผิวของอนุภาคนาโนซิลิกา เกิดการเกี่ยวพันกันระหว่างด้านที่ไม่มีขั้ว หรือเกิด hydrophobic interaction เมื่อเพิ่มปริมาณ CTAB สูงขึ้น ในขั้นตอนที่ 3 ปริมาณของ CTAB เพิ่มมากขึ้นจนทำให้ผิวของนาโนซิลิกามีประจุเป็นกลาง หรือมีประจุบวกเพิ่มมากขึ้น และเกิดการเกาะกลุ่มกันระหว่างอนุภาคเนื่องจาก hydrophobic interaction และขั้นตอนที่ 4 เพิ่มปริมาณ CTAB สูงที่สุด ส่งผลให้ CTAB จับตัวกันล้อมรอบสารแขวนลอยนาโนซิลิกา เกิดการเรียงตัวเป็น 2 ชั้น ซึ่งจะหันด้านที่ไม่มีขั้วเข้าหากัน และหันด้านที่มีขั้วออกด้านนอก ส่งผลให้สารแขวนลอยมีความเสถียร คือเกิดการผลักกันเนื่องจากประจุ ซึ่งลักษณะการเกาะของ CTAB บนผิวของอนุภาคนาโนซิลิกาแสดงดังรูปที่ 2.10



รูปที่ 2.9 โครงสร้างทางเคมีของ cetyltrimethylammonium bromide (CTAB) ประกอบด้วยด้านไฮโดรคาร์บอนที่ไม่มีขั้ว กับด้านแอมโมเนียมที่มีขั้วบวก [30]



รูปที่ 2.10 ภาพจำลองการเกาะกลุ่มกันของ CTAB บนผิวของสารแขวนลอยนาโนซิลิกา ตั้งแต่การเติมปริมาณ CTAB ความเข้มข้น 0.01 มิลลิโมลาร์ (1) จนถึงการเติมปริมาณ CTAB ความเข้มข้น 100 มิลลิโมลาร์ (4) [30]

ดังนั้น การเติม CTAB ในปริมาณที่เหมาะสม มีผลทำให้เกิดการกระจายตัวของอนุภาคได้ดี ทำให้อนุภาคแต่ละตัวมีความเสถียร สามารถป้องกันไม่ให้เกิดการเกาะกลุ่มกันของอนุภาค และลดอัตราการเกิดการโตของผลึกได้

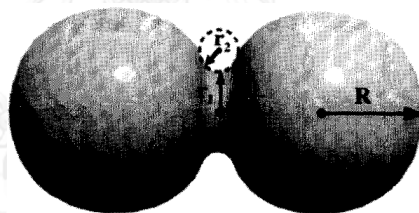
2.2.2 การลดการเกาะกลุ่มกันของอนุภาคระหว่างขั้นตอนการอบแห้ง

การสังเคราะห์ด้วยวิธีตกตะกอน ส่วนมากใช้น้ำเป็นตัวกลางในการละลายไอออน ดังนั้น ตะกอนที่เกิดขึ้นจึงมีลักษณะการเกาะกลุ่มกันเป็นเจลเนื่องจากพันธะไฮโดรเจน เมื่อกำจัดน้ำส่วนเกินออกด้วยการอบแห้ง ตะกอนที่มีลักษณะเป็นเจลจะถูกดึงเข้าหากันเนื่องจากแรงแคปิลารี (capillary force) ทำให้เกิดการเกาะกันระหว่างตะกอน เกิดเป็นสะพานของเหลวขึ้น (liquid bridge) ซึ่งระยะห่างวิกฤตระหว่างสองอนุภาคที่เกิดเป็นสะพานของเหลว (r_k) สามารถอธิบายได้โดยสมการ Kelvin:

$$r_k = \frac{\gamma \mathcal{N}}{RT \ln(p/p_0)} \quad (2.16)$$

โดยที่ γ คือแรงตึงผิว V คือปริมาตรโดยโมล R คือค่าคงที่ของก๊าซ และ p/p_0 คืออัตราส่วนความดันไอของของเหลว ซึ่ง p คือความดันไอขณะใดๆ และ p_0 คือความดันไอที่จุดอิ่มตัว ดังนั้นเมื่อแรงตึงผิวของสารละลายมีค่ามาก ส่งผลให้ระยะห่างวิกฤตระหว่างสองอนุภาคที่เกิดเป็นสะพานของเหลวมากขึ้น ทำให้มีระยะของการดึงเข้าหากันเนื่องจากแรงแคปพิลารี และเกิดการเกาะกลุ่มกันระหว่างอนุภาคได้มากขึ้น

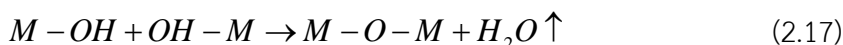
นอกจากนี้เมื่ออบแห้งตะกอนที่เตรียมได้ จะเกิดการตกตะกอนกลับบนบริเวณรอยต่อของตะกอน หรือเรียกว่าบริเวณ neck ทำให้ตะกอนมีการเกาะกลุ่มกันมากขึ้น เห็นได้ชัดจากงานวิจัยของ S. Kwon และคณะ [31] ได้ศึกษาพฤติกรรมของการเกาะกลุ่มกันระหว่างอนุภาคที่มีเฟสเป็นโพลีไมด์ โดยพบว่าการเกาะกลุ่มกันระหว่างอนุภาคที่เกิดขึ้นระหว่างการอบแห้ง สามารถเกิดขึ้นได้จากการตกผลึกกลับของอะลูมิเนียมไฮดรอกไซด์ โดยเกาะอยู่บริเวณ neck ซึ่งเป็นบริเวณผิวสัมผัสระหว่างอนุภาค แสดงดังรูปที่ 2.11 ส่งผลให้อนุภาคเกาะกันเป็นก้อนแข็ง และมีขนาดใหญ่



รูปที่ 2.11 ภาพจำลองบริเวณ neck [31]

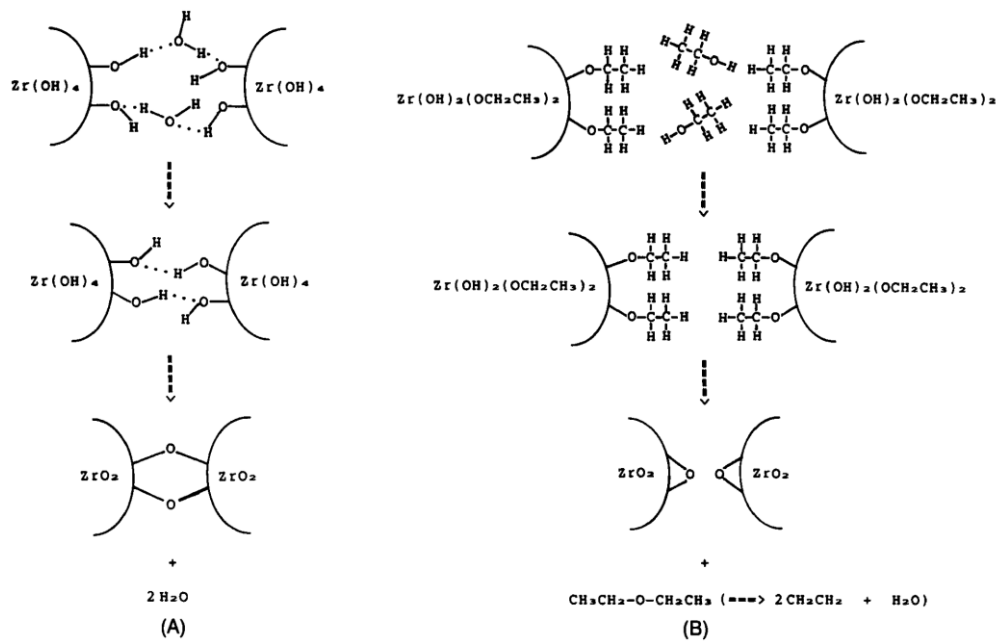
นอกเหนือจากกรณีที่เกิดขึ้นดังกล่าว การเผาแคลไซน์ตะกอนที่เตรียมได้ ที่มีลักษณะเกาะกันเนื่องจากแรงแคปพิลารี เกิดการแพร่ของสารไปยังบริเวณ neck ในช่วงเริ่มต้นของการเผาแคลไซน์ ทำให้อนุภาคที่เตรียมได้ที่ผ่านการเผาแคลไซน์มีขนาดใหญ่เช่นกัน

สาเหตุของการเกิดตะกอนที่มีลักษณะเป็นก้อนแข็งเนื่องจากแรงแคปพิลารีระหว่างการอบแห้ง ยังมีสาเหตุที่มาจากปฏิกิริยาการควบแน่น ซึ่งเกิดจากการสลายตัวของหมู่ไฮดรอกซิล ส่งผลให้เกิดพันธะออกซิเจนระหว่างตะกอน และเกิดการสลายตัวของน้ำ 1 โมเลกุล หรือเรียกว่า solid bridge ดังสมการ:



ดังนั้นการเกิดตะกอนที่มีลักษณะเป็นก้อนแข็ง ส่งผลต่อสมบัติของตะกอนที่เตรียมได้และตะกอนที่ผ่านการเผาแคลไซน์ ทำให้มีการกระจายของขนาดอนุภาคกว้าง และมีขนาดใหญ่ ถึงแม้ว่าผงที่มีการกระจายขนาดอนุภาคกว้าง ช่วยในการไหลตัว และทำให้การอัดขึ้นรูปเป็นชิ้นงานมีความหนาแน่นสูง แต่ทำให้เกิดความผิดปกติของการโตของเกรน (abnormal grain growth) เมื่อเผาผนึกชิ้นงาน โดยส่งผลต่อสมบัติของการนำไปใช้งานเป็นวัสดุเซรามิก การเกาะกลุ่มกันระหว่างตะกอนที่เกิดขึ้นเนื่องจากการอบแห้ง สามารถเลี่ยงได้โดยการใช้ตัวทำละลายอินทรีย์ เช่น เมทานอล [18] เอทานอล [16, 17] บิวทานอล [19] อะซีโตน โทลูอิน [17, 32] ที่มีแรงตึงผิวต่ำกว่าน้ำมาใช้ในการล้างตะกอนแทนน้ำ ซึ่งจะส่งผลทำให้แรงแคปิลารีที่เกิดขึ้นระหว่างตะกอนลดลง และเพื่อแทนที่หมู่ไฮดรอกซิลที่อยู่บนผิวของตะกอนเป็นรูปแบบอื่นๆ

W. L. Luan และคณะ [19] สังเคราะห์ BaTiO_3 ด้วยวิธีตกตะกอน และใช้บิวทานอลล้างตะกอน BaTiO_3 ส่งผลให้เกิดการแทนที่ของหมู่ไฮดรอกซิลบนผิวตะกอน เป็นหมู่ $-\text{OC}_4\text{H}_9$ ทำให้ลดการเกาะกลุ่มกันระหว่างอนุภาค M. S. Kaliszewski และคณะ [16] สังเคราะห์เซอร์โคเนียด้วยวิธีตกตะกอนและล้างตะกอนเซอร์โคเนียด้วยเอทานอล เพื่อแทนที่หมู่เอทอกซิล (ethoxy) แทนหมู่ไฮดรอกซิลเดิมบนผิวของตะกอนเซอร์โคเนีย การเกิดขึ้นของหมู่เอทอกซิลบนผิวของตะกอนเซอร์โคเนีย ไม่ส่งผลให้อนุภาคแต่ละตัวเกิดการเกาะกลุ่มกัน เนื่องจากผลของ steric stabilization ขัดขวางไม่ให้อนุภาคแต่ละอนุภาคเข้ามาใกล้กัน และเมื่ออบแห้งให้หมู่เอทอกซิลหลุดออกจากผิวของตะกอนเซอร์โคเนีย หมู่เอทอกซิล 2 หมู่เกิดการฟอร์มตัวเป็นไดเอทิลอีเทอร์ (diethyl ether) และสลายตัวเป็นเอทิลีน (ethylene) 2 โมเลกุล และน้ำ 1 โมเลกุล ระบายออกจากระบบ ส่งผลให้ไม่เกิดพันธะระหว่างตะกอนและไม่เกิดการเกาะกลุ่มกันระหว่างอนุภาคเซอร์โคเนีย แผนภาพการจำลองการแทนที่ของหมู่เอทอกซิลแสดงดังรูปที่ 2.12



รูปที่ 2.12 แผนภาพจำลองการล้างตะกอนเซอร์โคเนียด้วย (A) น้ำ และ (B) เอทานอล [16]

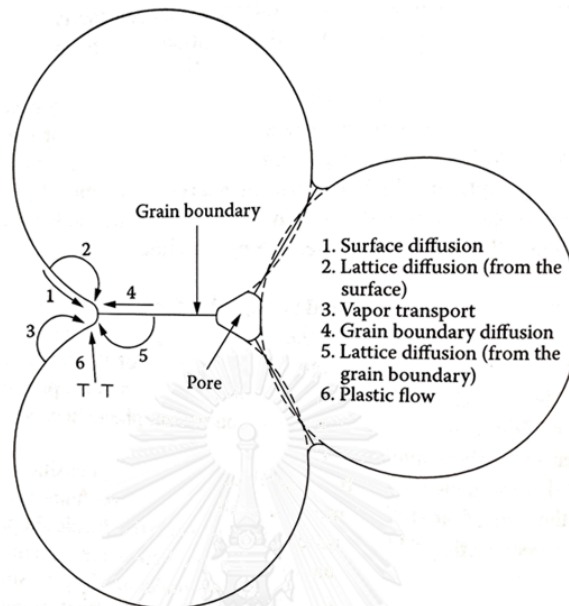
นอกจากนี้ S. L. Dole และคณะ [32] ใช้ตัวทำละลาย อะซีโตน โทลูอิน อะซีโตน ในการล้างตะกอนออกไซด์ที่สังเคราะห์ด้วยวิธีตกตะกอน โดยให้เหตุผลว่าอะซีโตนที่ใช้ล้างตะกอนในครั้งแรก มีผลทำให้เกิดการแทนที่ของหมู่ไฮดรอกซิลที่เกิดจากการล้างตะกอนด้วยน้ำเป็นหมู่อร์แกนิก และเป็นตัวกลางสำหรับการล้างตะกอนด้วยโทลูอิน การล้างด้วยโทลูอินครั้งต่อมา ทำให้เกิดการกำจัดน้ำส่วนอื่นที่ยังคงเหลืออยู่บนตะกอนจนหมด และเกิดเป็นตัวกลางที่สามารถละลายออกจากผิวของตะกอนได้ง่าย การล้างอะซีโตนครั้งสุดท้าย มีผลให้เกิดการกำจัดพันธะที่เกิดจากโทลูอินที่เกาะอยู่บนตะกอน และเกิดเป็นตัวกลางที่สามารถทำให้ตะกอนแห้งได้เร็ว

2.2.3 การลดการเกาะกลุ่มกันของอนุภาคระหว่างขั้นตอนการเผาแคลไซน์

การเผาแคลไซน์ตะกอน ทำให้เกิดปฏิกิริยาการสลายตัวของตะกอน รวมถึงกำจัดองค์ประกอบของน้ำภายในโครงสร้างและก๊าซต่างๆ และเกิดปฏิกิริยาเปลี่ยนแปลงเป็นเฟสที่ต้องการทำที่สุด เมื่ออนุภาคได้รับพลังงานเนื่องจากความร้อนจากการเผาแคลไซน์ที่อุณหภูมิสูง เกิดความไม่เสถียรในระบบเนื่องจากพลังงานความร้อน โดยแต่ละอนุภาคจำเป็นต้องลดพลังงานอิสระที่พื้นผิวเพื่อให้ระบบสมดุล เกิดการลดพื้นที่ผิวของอนุภาคโดยการแพร่ของสสารจากบริเวณที่มีศักย์เคมีสูงไปยังบริเวณที่มีศักย์เคมีต่ำ ซึ่งการแพร่สามารถแบ่งได้เป็น 6 กลไกหลัก แสดงดังรูปที่ 2.13 ได้แก่

1. Surface diffusion
2. Lattice diffusion (จากบนพื้นผิว)
3. Vapor transport

4. Grain boundary diffusion
5. Lattice diffusion (จากขอบเกรน)
6. Plastic flow

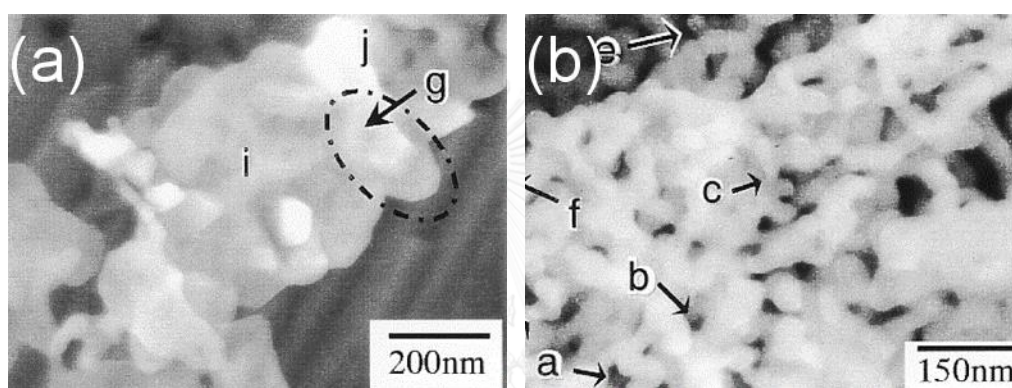


รูปที่ 2.13 กลไกการเกิดการเผาผนึก [33]

อย่างไรก็ตามการเกิดการแพร่เนื่องจากกลไกดังกล่าว สามารถแบ่งได้เป็น 2 กลุ่มคือ densification และ coarsening โดยกลไกของ coarsening ประกอบด้วย surface diffusion lattice diffusion (จากบนพื้นผิว) และ vapor transport อีกนัยหนึ่งกลไกของ densification ประกอบด้วย grain boundary diffusion lattice diffusion (จากขอบเกรน) และ plastic flow กลไกของ densification มีผลตรงข้ามกับกลไกของ coarsening ซึ่งการแพร่ที่เกิดจากกลไกของ densification เกิดจากการแพร่ของขอบเกรน (grain boundary) ไปยังบริเวณที่เป็นรูพรุนจึงส่งผลให้มีขนาดของรูพรุนลดลง มีความหนาแน่นสูงขึ้น ในทางกลับกันกลไกของ coarsening ไม่เกิดการลดรูพรุน และเกิดการโตของเกรน ส่งผลให้เกิด isolated pore ทำให้ชิ้นงานมีความหนาแน่นต่ำ และส่งผลเสียต่อการใช้งานเป็นวัสดุสปีเนลเซรามิก ในแง่ของความแข็งแรง และสมบัติทางแสง

แต่ในกรณีของการเผาแคลไซน์อนุภาคเพื่อให้เกิดการเปลี่ยนเฟสที่อุณหภูมิสูง อนุภาคเกิดการเกาะกลุ่มกันเนื่องจากกระบวนการ densification และ coarsening โดยการแพร่ที่เกิดจากกลไกของ densification ส่งผลให้อนุภาคเกิดการแพร่ของสสารไปที่บริเวณ neck ทำให้เกิดการหดตัวของอนุภาค ส่งผลให้อนุภาคเกิดการเกาะกลุ่มกันเป็นอนุภาคขนาดใหญ่ ในขณะที่การแพร่ที่เกิดจากกลไกของ coarsening เกิดการโตของอนุภาคไปพร้อมๆ กับการโตของรูพรุน ส่งผลให้อนุภาคที่ได้ไม่เกาะกลุ่มกันแน่น ดังนั้นการเผาแคลไซน์เพื่อให้อนุภาคหลังเผามีขนาดเล็ก และมีขนาดสม่ำเสมอ จึงควร

ลดการแพร่ที่เกิดจากกลไกของ densification ซึ่งสามารถทำได้โดยการเติมสารปรับแต่งผิว (surfactant) ที่สามารถเกาะอยู่บนอนุภาคและไม่เกิดการสลายตัวที่อุณหภูมิต่ำ เช่น หมู้อัลเฟต เพื่อให้เกิดการขัดขวางกลไกการแพร่ของสสารที่เกิดที่อุณหภูมิต่ำ I. Takayasu และคณะ [34] ศึกษาผลของการเติมแอมโมเนียมซัลเฟตที่มีผลต่อรูปร่างของอนุภาคอิทเทรียโดยเติมแอมโมเนียมซัลเฟตเป็นปริมาณร้อยละ 5 ต่อโมลของอิทเทรีย พบว่าอนุภาคอิทเทรียที่เติมแอมโมเนียมซัลเฟตเผาแคลไซน์ที่ 900 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 30 นาที มีการเกาะกลุ่มกันระหว่างอนุภาคน้อยกว่าอนุภาคอิทเทรียที่ไม่เติมแอมโมเนียมซัลเฟตดังรูปที่ 2.14 ซึ่งเกิดจากการยับยั้งการโตของผลึกเนื่องจากการแพร่ที่เกิดจากกลไกของ densification



รูปที่ 2.14 ภาพถ่าย SEM ของอนุภาคอิทเทรียที่ (a) ไม่เติม และที่ (b) เติมแอมโมเนียมซัลเฟตเป็นปริมาณร้อยละ 5 ต่อโมล [34]

ผลที่ได้สอดคล้องกับ Lei Wen และคณะ [20] ซึ่งเติมแอมโมเนียมซัลเฟตลงในสารละลายระหว่างกระบวนการตกตะกอนของอิทเทรีย โดยหมู้อัลเฟตที่เกาะอยู่บนอนุภาคเกิดการสลายตัวที่อุณหภูมิ 1050 องศาเซลเซียส ทำให้เกิดการยับยั้งการโตของผลึกเนื่องจากการแพร่ที่เกิดจากกลไกของ densification ส่งผลให้ขนาดอนุภาคอิทเทรียมีขนาดเล็ก และมีการกระจายขนาดอนุภาคสม่ำเสมอ

จากงานวิจัยที่ผ่านมาจะเห็นได้ว่าการเกาะกลุ่มกันระหว่างอนุภาค สามารถเกิดขึ้นได้หลายขั้นตอนระหว่างกระบวนการสังเคราะห์อนุภาคนาโนสปีเนลด้วยวิธีตกตะกอน งานวิจัยนี้จึงศึกษาการลดการเกาะกลุ่มกันระหว่างอนุภาคเนื่องจากขั้นตอนการตกตะกอนที่มีผลต่อสมบัติของตะกอนและตะกอนที่ผ่านการเผาแคลไซน์ที่สังเคราะห์ด้วยเกลือไนเตรต และใช้แอมโมเนียมไฮดรอกไซด์ และแอมโมเนียมไฮโดรเจนคาร์บอเนต เป็นตัวช่วยตกตะกอน โดยแบ่งหัวข้อการศึกษาตามขั้นตอนของการลดการเกาะกลุ่มกันระหว่างอนุภาคในขั้นตอนต่างๆ ได้แก่ ศึกษาการลดการเกาะกลุ่มกันของอนุภาคระหว่างการตกตะกอน โดยใช้ cetylammmonium bromide (CTAB) เป็นสารช่วยกระจายตัวที่ปริมาณสัดส่วนต่างๆ ศึกษาการลดการเกาะกลุ่มกันระหว่างการอบแห้ง โดยล้างตะกอนที่เตรียมได้

ด้วย น้ำ เอทานอล และอะซีโตน โทลูอิน และอะซีโตน (ATA) และศึกษาการลดการเกาะกลุ่มกันของอนุภาคระหว่างการเผาแคลไซน์ โดยเติมแอมโมเนียมซัลเฟตเป็นสารปรับแต่งผิวที่ปริมาณสัดส่วนต่างๆ ศึกษาผลของการลดการเกาะกลุ่มกันระหว่างอนุภาคเนื่องจากขั้นตอนต่างๆของตะกอนและตะกอนที่ผ่านการเผาแคลไซน์ที่เตรียมได้จากขั้นตอนต่างๆ ในแง่ของเฟสที่เตรียมได้ รูปร่าง ลักษณะ และสมบัติต่างๆ



บทที่ 3

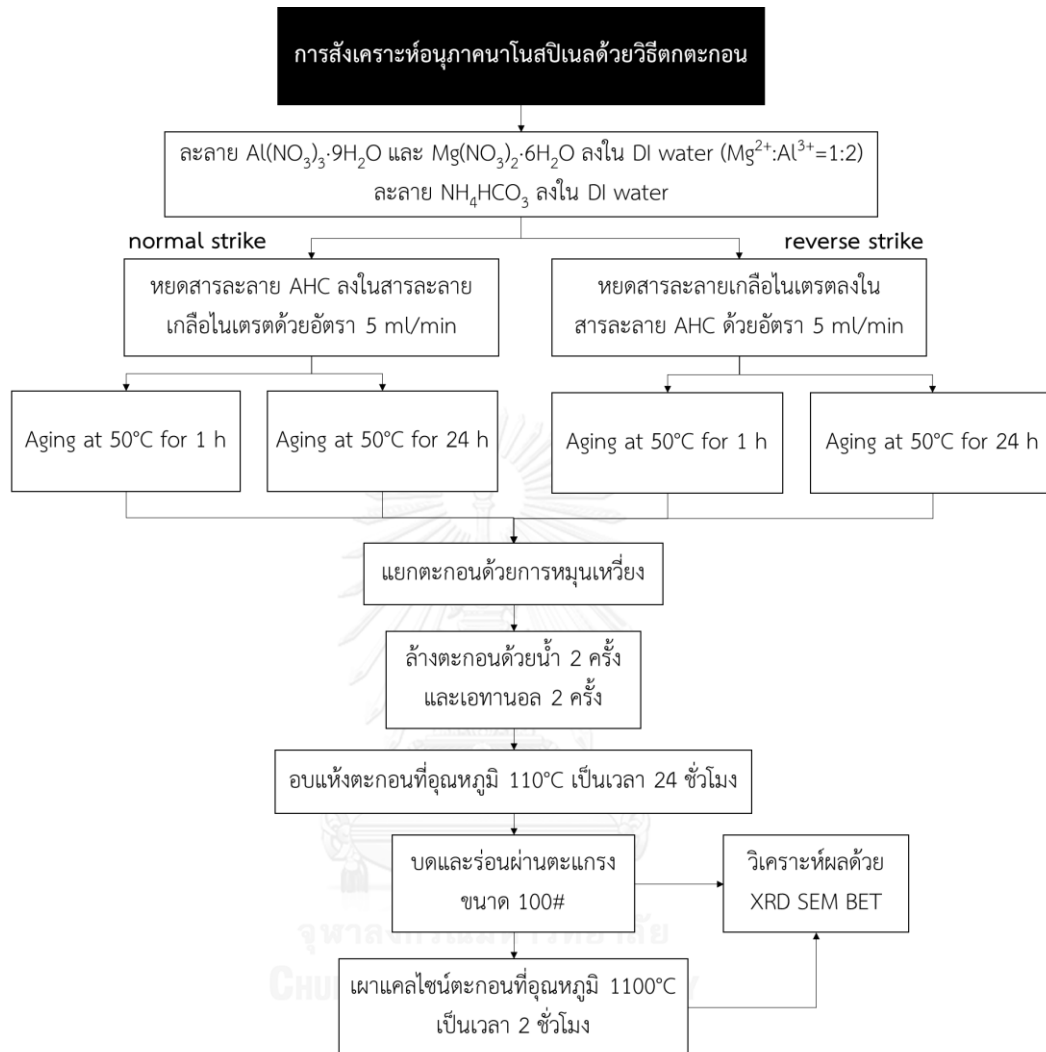
วิธีการทดลอง

3.1 การสังเคราะห์อนุภาคนาโนสปีเนลด้วยวิธีตกตะกอน

3.1.1 การศึกษาผลของวิธีการหยุดสารละลาย และระยะเวลาการกวนตะกอนต่อสมบัติของอนุภาคนาโนสปีเนลที่เตรียมได้

สังเคราะห์อนุภาคนาโนสปีเนลด้วยวิธีตกตะกอนโดยใช้สารตั้งต้นอยู่ในรูปเกลือไนเตรตได้แก่ อะลูมิเนียมไนเตรตโนนอะไฮเดรต ($\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$, 98.0%, บริษัท Ajax Finechem Pty. Ltd., ประเทศออสเตรเลีย) และแมกนีเซียมไนเตรตเฮกซะไฮเดรต ($\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, 98.0%, บริษัท Panreac Quimica Sau, ประเทศสเปน) เตรียมสารละลายเกลือไนเตรตโดยละลายอะลูมิเนียมไนเตรตโนนอะไฮเดรตและแมกนีเซียมไนเตรตเฮกซะไฮเดรตในน้ำปราศจากไอออน (deionized water) โดยกำหนดอัตราส่วนโดยโมลของอะลูมิเนียมไอออนต่อแมกนีเซียมไอออนเป็น 2 ต่อ 1 ใช้ความเข้มข้นของอะลูมิเนียมไอออนและความเข้มข้นของแมกนีเซียมไอออนเป็น 0.15 โมลาร์ และ 0.075 โมลาร์ ตามลำดับ เตรียมสารละลายแอมโมเนียมไฮโดรเจนคาร์บอเนต (NH_4HCO_3 , AHC, 98.0%, Ajax Finechem Pty. Ltd., ประเทศออสเตรเลีย) ความเข้มข้น 1.5 โมลาร์ เป็นตัวช่วยตกตะกอน โดยนำแอมโมเนียมไฮโดรเจนคาร์บอเนตไปละลายในน้ำปราศจากไอออน กำหนดปริมาตรของสารละลายเกลือไนเตรตต่อสารละลายแอมโมเนียมไฮโดรเจนคาร์บอเนตเป็น 2 ต่อ 3 ปรับความเป็นกรดเบสของสารละลายแอมโมเนียมไฮโดรเจนคาร์บอเนตเป็น 10.5 ด้วยแอมโมเนียมไฮดรอกไซด์ (NH_4OH , 30.0%, บริษัท Panreac Quimica Sau, ประเทศสเปน) การตกตะกอนแบ่งออกเป็น 2 แบบ ได้แก่ หยุดสารละลายแอมโมเนียมไฮโดรเจนคาร์บอเนตลงในสารละลายเกลือไนเตรตเรียกว่า normal strike และหยุดสารละลายเกลือไนเตรตลงในสารละลายแอมโมเนียมไฮโดรเจนคาร์บอเนตเรียกว่า reverse strike ด้วยอัตรา 5 มิลลิลิตรต่อนาที โดยให้ความร้อนแก่สารละลายเป็น 50 องศาเซลเซียส หลังตกตะกอนแยกสารแขวนลอยที่เตรียมได้เป็น 2 ส่วน ส่วนแรกทำการกวนสารแขวนลอยทิ้งไว้เป็นเวลา 1 ชั่วโมง ที่อุณหภูมิ 50 องศาเซลเซียส และอีกส่วนหนึ่งทำการกวนสารแขวนลอยทิ้งไว้เป็นเวลา เป็นเวลา 24 ชั่วโมง ที่อุณหภูมิ 50 องศาเซลเซียส จากนั้นแยกตะกอนจากสารแขวนลอยด้วยเครื่องหมุนเหวี่ยงด้วยความเร็ว 5500 รอบต่อนาที เป็นเวลา 10 นาที ล้างตะกอนที่เตรียมได้ด้วยน้ำและเอทานอลอย่างละ 2 ครั้ง อบตะกอนที่อุณหภูมิ 110 องศาเซลเซียสเป็นเวลา 24 ชั่วโมง บดตะกอนที่ผ่านการอบแห้งด้วยโกร่งและสากอะลูมินาแล้วนำมาร่อนผ่านตะแกรงขนาด

100 เมช นำตะกอนที่เตรียมได้มาเผาแคลไซน์ที่อุณหภูมิ 1100 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 2 ชั่วโมง
ขั้นตอนการสังเคราะห์อนุภาคนาโนสปีเนลด้วยวิธีดังกล่าวสรุปดังรูปที่ 3.1

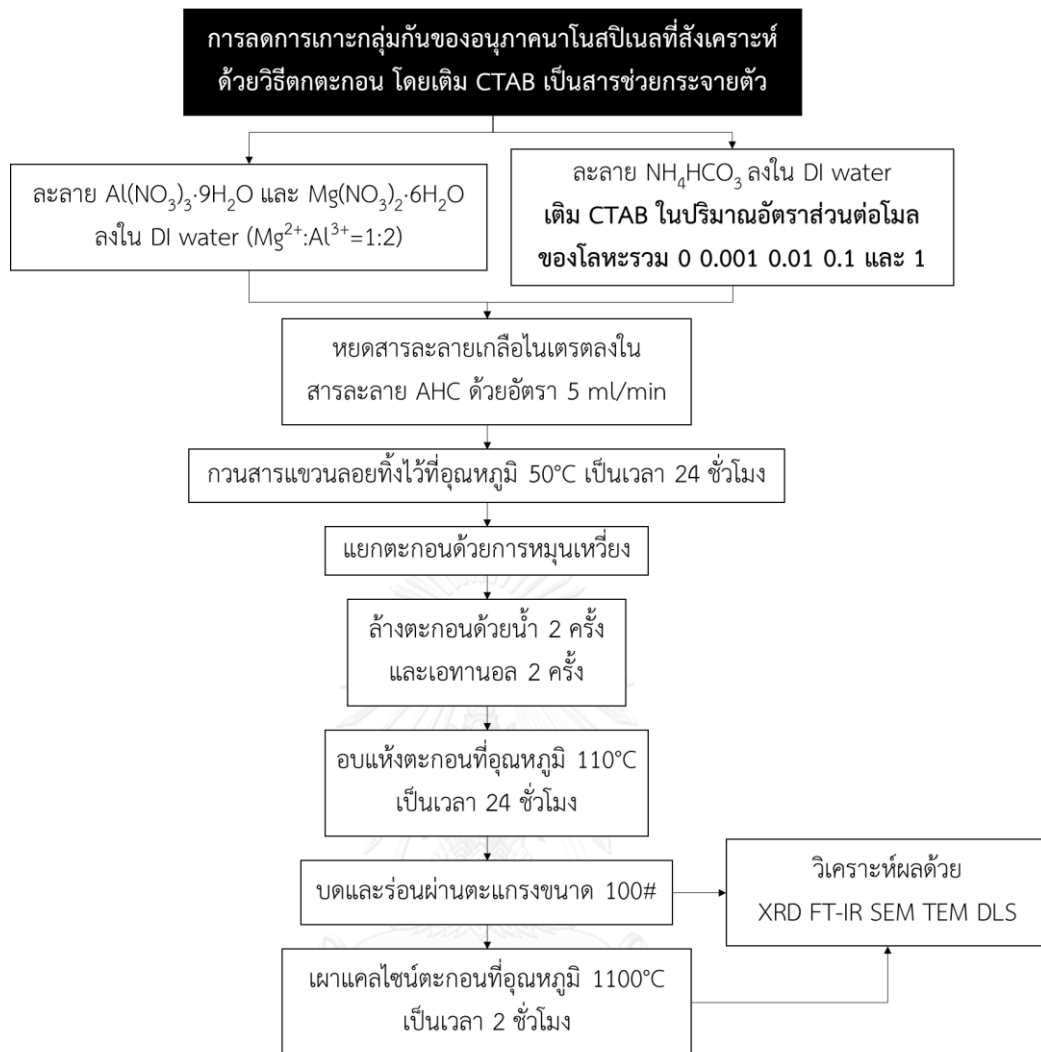


รูปที่ 3.1 ขั้นตอนการสังเคราะห์อนุภาคนาโนสปีเนลด้วยวิธีตกตะกอน

3.1.2 การศึกษาการลดการเกาะกลุ่มกันของอนุภาคนาโนสปีเนลที่สังเคราะห์ด้วยวิธีตกตะกอนในขั้นตอนการตกตะกอน โดยการเติม CTAB เป็นสารช่วยกระจายตัว

สังเคราะห์อนุภาคนาโนสปีเนลด้วยวิธีตกตะกอนโดยใช้สารตั้งต้นในรูปเกลือไนเตรตได้แก่ อะลูมิเนียมไนเตรตโนนอะไฮเดรต ($\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$, 98.0%, บริษัท Ajax Finechem Pty. Ltd., ประเทศออสเตรเลีย) และแมกนีเซียมไนเตรตเฮกซะไฮเดรต ($\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, 98.0%, บริษัท Panreac Quimica Sau, ประเทศสเปน) เตรียมสารละลายเกลือไนเตรตโดยละลายอะลูมิเนียมไนเตรตโนนอะไฮเดรตและแมกนีเซียมไนเตรตเฮกซะไฮเดรตในน้ำปราศจากไอออน (deionized water) โดยกำหนดอัตราส่วนโดยโมลของอะลูมิเนียมไอออนต่อแมกนีเซียมไอออนเป็น 2 ต่อ 1

ใช้ความเข้มข้นของอะลูมิเนียมไอออน และความเข้มข้นของแมกนีเซียมไอออนเป็น 0.15 โมลาร์ และ 0.075 โมลาร์ ตามลำดับ เตรียมสารละลายแอมโมเนียมไฮโดรเจนคาร์บอเนต (NH_4HCO_3 , AHC, 98.0%, บริษัท Ajax Finechem Pty. Ltd., ประเทศออสเตรเลีย) ความเข้มข้น 1.5 โมลาร์ เป็นตัวช่วยตกตะกอน โดยนำแอมโมเนียมไฮโดรเจนคาร์บอเนตไปละลายในน้ำปราศจากไอออน กำหนดปริมาตรของสารละลายเกลือไนเตรตต่อสารละลายแอมโมเนียมไฮโดรเจนคาร์บอเนตเป็น 2 ต่อ 3 เติมปริมาณ CTAB ($\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{15}\text{N}(\text{Br})(\text{CH}_3)_3$, 96.0%, บริษัท Sigma-Aldrich Corp., สหรัฐอเมริกา) ในปริมาณอัตราส่วนต่อโมลของโลหะรวม (Mg^{2+} รวมกับ Al^{3+}) 0 0.001 0.01 0.1 และ 1 ลงในสารละลายแอมโมเนียมไฮโดรเจนคาร์บอเนต และปรับความเป็นกรดเบสของสารละลายเป็น 10.5 ด้วยแอมโมเนียมไฮดรอกไซด์ (NH_4OH , 30.0%, บริษัท Panreac Quimica Sau, ประเทศสเปน) หยดสารละลายเกลือไนเตรตลงในสารละลายแอมโมเนียมไฮโดรเจนคาร์บอเนตด้วยอัตรา 5 มิลลิลิตร ต่อนาที โดยให้ความร้อนแก่สารละลายเป็น 50 องศาเซลเซียส หลังตกตะกอนกวานสารแขวนลอยทิ้งไว้ที่อุณหภูมิ 50 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 24 ชั่วโมง จากนั้นแยกตะกอนจากสารแขวนลอยด้วยเครื่องหมุนเหวี่ยงด้วยความเร็ว 5500 รอบต่อนาที เป็นเวลา 10 นาที ล้างตะกอนที่เตรียมได้ด้วยน้ำและเอทานอลอย่างละ 2 ครั้ง อบแห้งตะกอนที่อุณหภูมิ 110 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 24 ชั่วโมง บดตะกอนที่ผ่านการอบแห้งด้วยโม่และสากอะลูมินา แล้วนำมาร่อนผ่านตะแกรงขนาด 100 เมช นำตะกอนที่เตรียมได้มาเผาแคลไซน์ที่อุณหภูมิ 1100 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 2 ชั่วโมง ขั้นตอนการสังเคราะห์อนุภาคนาโนสปีเนลด้วยวิธีดังกล่าวสรุปดังรูปที่ 3.2



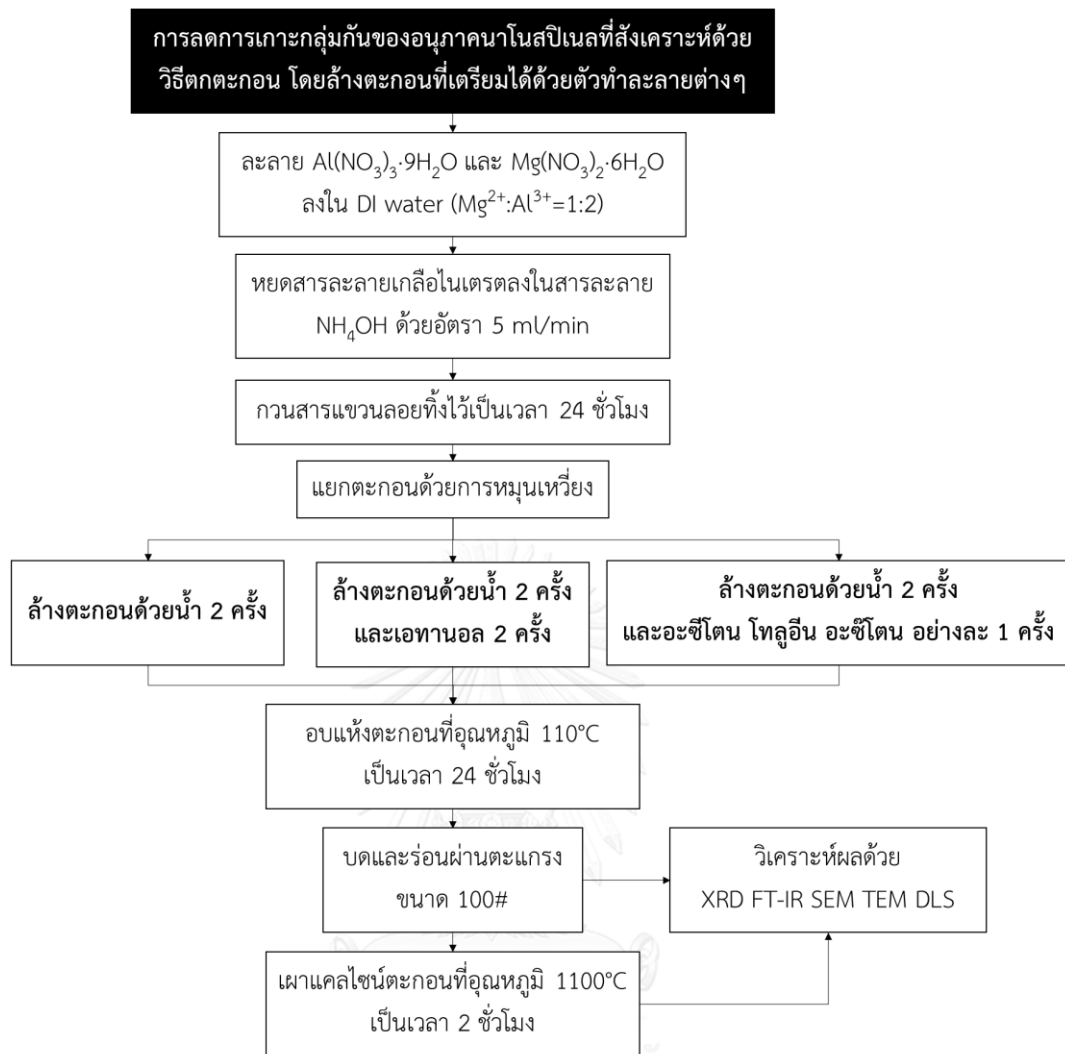
รูปที่ 3.2 ขั้นตอนการสังเคราะห์อนุภาคนาโนสปีเนลด้วยวิธีตกตะกอน โดยเติม CTAB เป็นสารช่วยกระจายตัว

3.1.3 การศึกษาการลดการเกาะกลุ่มกันของอนุภาคนาโนสปีเนลที่สังเคราะห์ด้วยวิธีตกตะกอนในขั้นตอนการอบแห้ง โดยการล้างตะกอนที่เตรียมได้ด้วยตัวทำละลายชนิดต่างๆ

3.1.3.1 การสังเคราะห์อนุภาคนาโนสปีเนลด้วยวิธีตกตะกอนโดยใช้แอมโมเนียมไฮดรอกไซด์เป็นตัวช่วยตกตะกอน

สังเคราะห์อนุภาคนาโนสปีเนลด้วยวิธีตกตะกอนโดยใช้สารตั้งต้นในรูปเกลือไนเตรตได้แก่ อะลูมิเนียมไนเตรตโนนอะไฮเดรต ($\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$, 98.0%, บริษัท Ajax Finechem Pty. Ltd., ประเทศออสเตรเลีย) และแมกนีเซียมไนเตรตเฮกซะไฮเดรต ($\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, 98.0%, บริษัท Panreac Quimica Sau, ประเทศสเปน) เตรียมสารละลายเกลือไนเตรตโดยละลายอะลูมิเนียม

ไนเตรตไนอะไฮเดรตและแมกนีเซียมไนเตรตเฮกซะไฮเดรตในน้ำปราศจากไอออน (deionized water) โดยกำหนดอัตราส่วนโดยโมลของอะลูมิเนียมไอออนต่อแมกนีเซียมไอออนเป็น 2 ต่อ 1 ใช้ความเข้มข้นของอะลูมิเนียมไอออนและความเข้มข้นของแมกนีเซียมไอออนเป็น 0.15 โมลาร์ และ 0.075 โมลาร์ ตามลำดับ เตรียมสารละลายแอมโมเนียมไฮดรอกไซด์ (NH_4OH , 30.0%, บริษัท Panreac Quimica Sau, ประเทศสเปน) เป็นตัวช่วยตกตะกอน กำหนดปริมาตรของสารละลายเกลือไนเตรตต่อสารละลายแอมโมเนียมไฮดรอกไซด์เป็น 2 ต่อ 3 หยดสารละลายเกลือไนเตรตลงในสารละลายแอมโมเนียมไฮดรอกไซด์ ด้วยอัตรา 5 มิลลิลิตรต่อนาที หลังตกตะกอนกวนสารแขวนลอยทิ้งไว้เป็นเวลา 24 ชั่วโมง จากนั้นแยกตะกอนจากสารแขวนลอยด้วยเครื่องหมุนเหวี่ยงด้วยความเร็ว 5500 รอบต่อนาที เป็นเวลา 10 นาที ล้างตะกอนที่เตรียมได้ด้วยน้ำ 2 ครั้ง จากนั้นนำตะกอนที่ได้มาทำการล้างด้วยตัวทำละลายอินทรีย์ได้แก่ เอทานอล ($\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$, 100%, บริษัท Merck, ประเทศเยอรมัน) อะซีโตน (CH_3COCH_3 , 99.5%, บริษัท Labscan Ltd., ประเทศไทย) และโทลูอีน ($\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_3$, 99.5%, บริษัท Labscan Ltd., ประเทศไทย) โดยการล้างด้วยเอทานอล จะทำการล้างตะกอนที่ผ่านการล้างน้ำแล้วด้วยเอทานอลจำนวน 2 ครั้ง และสำหรับการล้างด้วยอะซีโตนกับโทลูอีน (ATA) จะทำการล้างตะกอนที่ผ่านการล้างน้ำแล้วด้วยอะซีโตน 1 ครั้ง แล้วนำไปล้างด้วยโทลูอีน 1 ครั้ง และกลับไปล้างด้วยอะซีโตนอีก 1 ครั้ง เป็นครั้งสุดท้าย อบแห้งตะกอนที่ล้างด้วยตัวทำละลายต่างๆที่อุณหภูมิ 110 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 24 ชั่วโมง บดตะกอนที่ผ่านการอบแห้งด้วยโกร่งและสากอะลูมินาแล้วนำมาร่อนผ่านตะแกรงขนาด 100 เมช นำตะกอนที่เตรียมได้มาเผาแคลไซน์ที่อุณหภูมิ 1100 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 2 ชั่วโมง ขั้นตอนการสังเคราะห์อนุภาคนาโนสปีเนลด้วยวิธีดังกล่าวสรุปดังรูปที่ 3.3

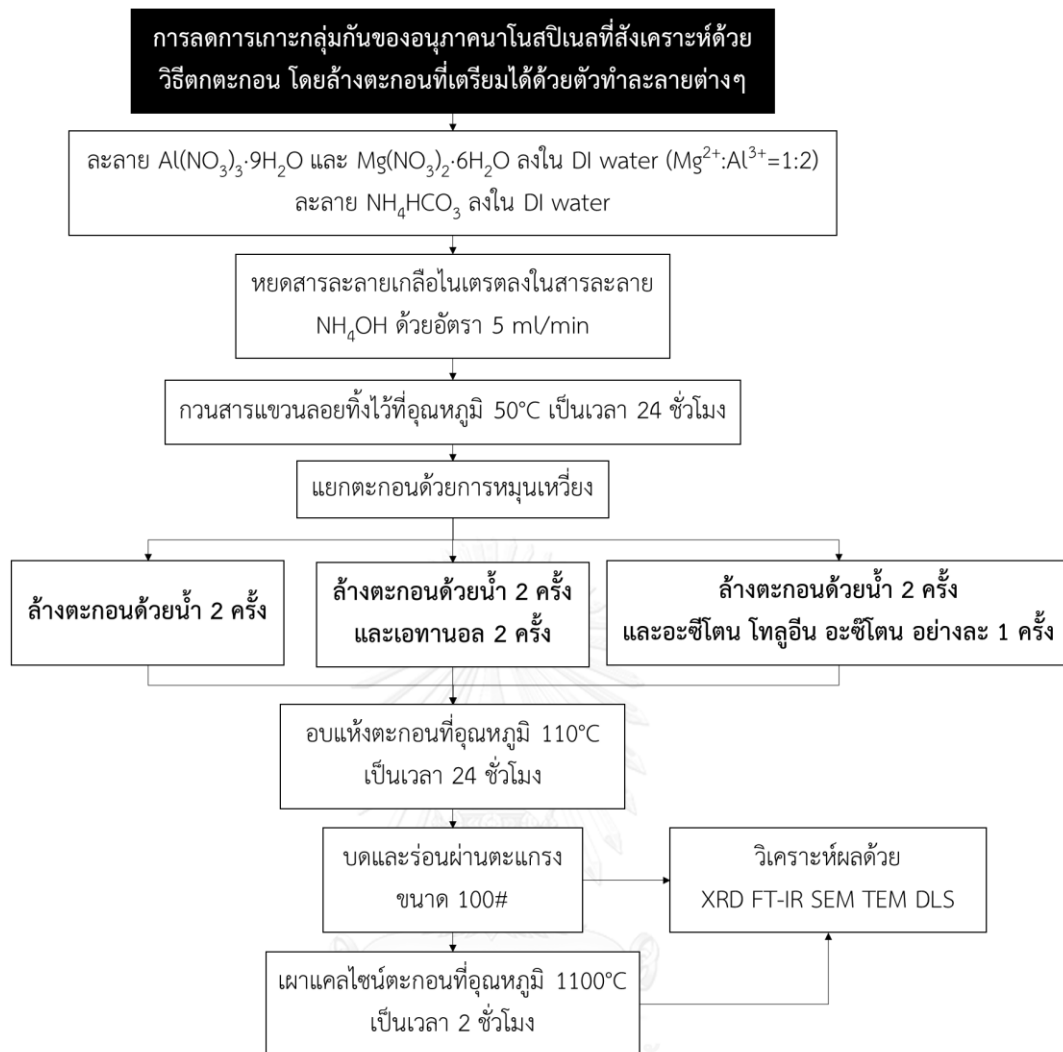


รูปที่ 3.3 ขั้นตอนการสังเคราะห์อนุภาคนาโนสปีเนลด้วยวิธีตกตะกอนโดยล้างตะกอนที่เตรียมได้ด้วยตัวทำละลายต่างๆ และใช้แอมโมเนียมไฮดรอกไซด์เป็นตัวช่วยตกตะกอน

3.1.3.2 การสังเคราะห์อนุภาคนาโนสปีเนลด้วยวิธีตกตะกอนโดยใช้แอมโมเนียมไฮดรอกไซด์เป็นตัวช่วยตกตะกอน

สังเคราะห์อนุภาคนาโนสปีเนลด้วยวิธีตกตะกอนโดยใช้สารตั้งต้นอยู่ในรูปเกลือไนเตรตได้แก่ อะลูมิเนียมไนเตรตโนนอะไฮเดรต ($\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$, 98.0%, บริษัท Ajax Finechem Pty. Ltd., ประเทศออสเตรเลีย) และแมกนีเซียมไนเตรตเฮกซะไฮเดรต ($\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, 98.0%, บริษัท Panreac Quimica Sau, ประเทศสเปน) เตรียมสารละลายเกลือไนเตรตโดยละลายอะลูมิเนียมไนเตรตโนนอะไฮเดรตและแมกนีเซียมไนเตรตเฮกซะไฮเดรตในน้ำปราศจากไอออน (deionized water) โดยกำหนดอัตราส่วนโดยโมลของอะลูมิเนียมไอออนต่อแมกนีเซียมไอออนเป็น 2 ต่อ 1 ใช้ความเข้มข้นของอะลูมิเนียมไอออนและความเข้มข้นของแมกนีเซียมไอออนเป็น 0.15 โมลาร์ และ

0.075 โมลาร์ ตามลำดับ เตรียมสารละลายแอมโมเนียมไฮโดรเจนคาร์บอเนต (NH_4HCO_3 , AHC, 98.0%, บริษัท Ajax Finechem Pty. Ltd., ประเทศออสเตรเลีย) ความเข้มข้น 1.5 โมลาร์ เป็นตัวช่วยตกตะกอน โดยนำแอมโมเนียมไฮโดรเจนคาร์บอเนตไปละลายในน้ำปราศจากไอออน กำหนดปริมาตรของสารละลายเกลือไนเตรตต่อสารละลายแอมโมเนียมไฮโดรเจนคาร์บอเนตเป็น 2 ต่อ 3 ปรับความเป็นกรดเบสของสารละลายแอมโมเนียมไฮโดรเจนคาร์บอเนตเป็น 10.5 ด้วยแอมโมเนียมไฮดรอกไซด์ (NH_4OH , 30.0%, บริษัท Panreac Quimica Sau, ประเทศสเปน) หยดสารละลายเกลือไนเตรตลงในสารละลายแอมโมเนียมไฮโดรเจนคาร์บอเนตด้วยอัตรา 5 มิลลิลิตรต่อ นาที โดยให้ความร้อนแก่สารละลายเป็น 50 องศาเซลเซียส หลังตกตะกอนกวนสารแขวนลอยทิ้งไว้ที่อุณหภูมิ 50 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 24 ชั่วโมง จากนั้นแยกตะกอนจากสารแขวนลอยด้วยเครื่องหมุนเหวี่ยงด้วยความเร็ว 5500 รอบต่อนาที เป็นเวลา 10 นาที ล้างตะกอนที่เตรียมได้ด้วยน้ำ 2 ครั้ง จากนั้นนำตะกอนที่ได้มาทำการล้างด้วยตัวทำละลายอินทรีย์ได้แก่ เอทานอล ($\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$, 100%, บริษัท Merck, ประเทศเยอรมัน) อะซีโตน (CH_3COCH_3 , 99.5%, บริษัท Labscan Ltd., ประเทศไทย) และโทลูอีน ($\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_3$, 99.5%, บริษัท Labscan Ltd., ประเทศไทย) โดยการล้างด้วยเอทานอล จะทำการล้างตะกอนที่ผ่านการล้างน้ำแล้วด้วยเอทานอลจำนวน 2 ครั้ง และสำหรับการล้างด้วยอะซีโตนกับโทลูอีน (ATA) จะทำการล้างตะกอนที่ผ่านการล้างน้ำแล้วด้วยอะซีโตน 1 ครั้ง แล้วนำไปล้างด้วยโทลูอีน 1 ครั้ง และกลับไปล้างด้วยอะซีโตนอีก 1 ครั้ง เป็นครั้งสุดท้าย อบแห้งตะกอนที่ล้างด้วยตัวทำละลายต่างๆที่อุณหภูมิ 110 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 24 ชั่วโมง บดตะกอนที่ผ่านการอบแห้งด้วยโกร่งและสากอะลูมินาแล้วนำมาผ่านตะแกรงขนาด 100 เมช นำตะกอนที่เตรียมได้มาเผาแคลไซน์ที่อุณหภูมิ 1100 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 2 ชั่วโมง ขั้นตอนการสังเคราะห์อนุภาคนาโนสปีเนลด้วยวิธีดังกล่าวสรุปดังรูปที่ 3.4

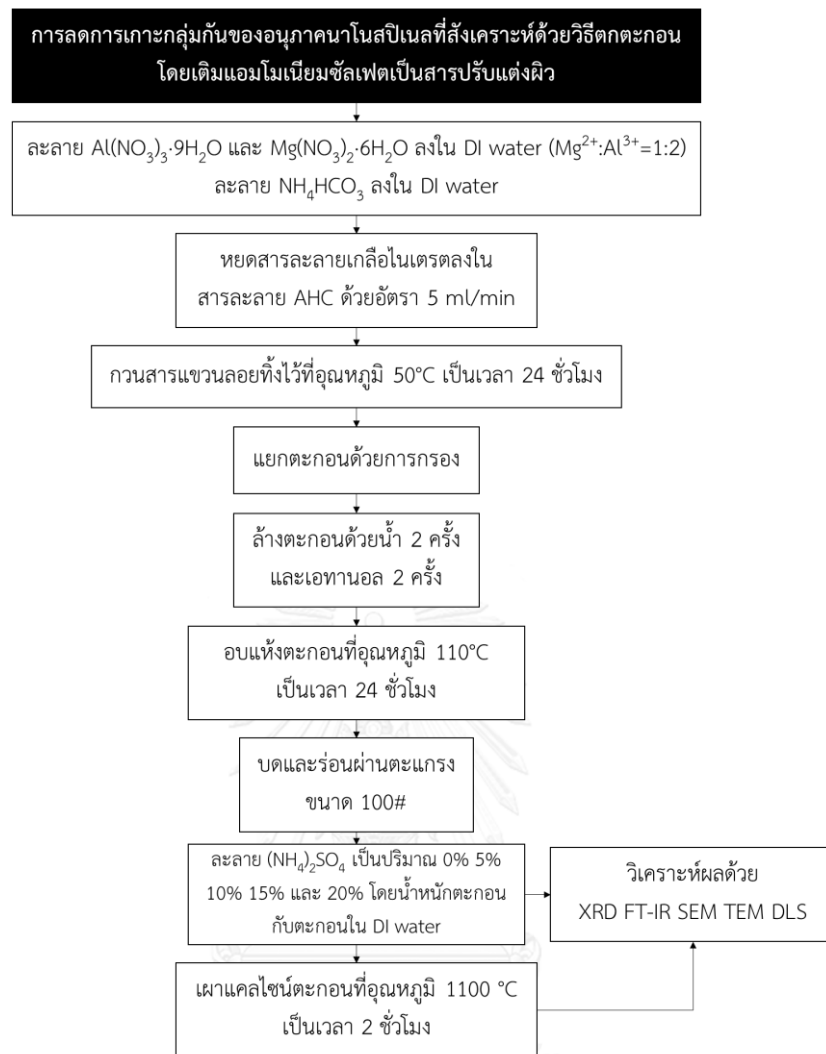


รูปที่ 3.4 ขั้นตอนการสังเคราะห์อนุภาคนาโนสปีเนลด้วยวิธีตกตะกอนโดยล้างตะกอนที่เตรียมได้ด้วยตัวทำละลายต่างๆ และใช้แอมโมเนียมไฮดรอกไซด์เป็นตัวช่วยตกตะกอน

3.1.4 การศึกษาการลดการเกาะกลุ่มกันของอนุภาคนาโนสปีเนลในขั้นตอนการเผาแคลไซน์ที่สังเคราะห์ด้วยวิธีตกตะกอน โดยเติมแอมโมเนียมซัลเฟต ((NH₄)₂SO₄) เป็นสารปรับแต่งผิว

สังเคราะห์อนุภาคนาโนสปีเนลด้วยวิธีตกตะกอนโดยใช้สารตั้งต้นอยู่ในรูปเกลือไนเตรตได้แก่ อะลูมิเนียมไนเตรตโนนอะไฮเดรต (Al(NO₃)₃·9H₂O, 98.0%, บริษัท Ajax Finechem Pty. Ltd., ประเทศออสเตรเลีย) และแมกนีเซียมไนเตรตเฮกซะไฮเดรต (Mg(NO₃)₂·6H₂O, 98.0%, บริษัท Panreac Quimica Sau, ประเทศสเปน) เตรียมสารละลายเกลือไนเตรตโดยละลายอะลูมิเนียมไนเตรตโนนอะไฮเดรตและแมกนีเซียมไนเตรตเฮกซะไฮเดรตในน้ำปราศจากไอออน (deionized water) โดยกำหนดอัตราส่วนโดยโมลของอะลูมิเนียมไอออนต่อแมกนีเซียมไอออนเป็น 2 ต่อ 1

ใช้ความเข้มข้นของอะลูมิเนียมไฮดรอกไซด์และความเข้มข้นของแมกนีเซียมไฮดรอกไซด์เป็น 0.15 โมลาร์ และ 0.075 โมลาร์ ตามลำดับ เตรียมสารละลายแอมโมเนียมไฮดรอกไซด์คาร์บอเนต (NH_4HCO_3 , AHC, 98.0%, Ajax Finechem Pty. Ltd., ประเทศออสเตรเลีย) ความเข้มข้น 1.5 โมลาร์ เป็นตัวช่วยตกตะกอน โดยนำแอมโมเนียมไฮดรอกไซด์คาร์บอเนตไปละลายในน้ำปราศจากไอออน กำหนดปริมาตรของสารละลายเกลือไนเตรตต่อสารละลายแอมโมเนียมไฮดรอกไซด์คาร์บอเนตเป็น 2 ต่อ 3 ปรับความเข้มข้นของสารละลายแอมโมเนียมไฮดรอกไซด์คาร์บอเนตเป็น 10.5 ด้วยแอมโมเนียมไฮดรอกไซด์ (NH_4OH , 30.0%, บริษัท Panreac Quimica Sau, ประเทศสเปน) หยดสารละลายเกลือไนเตรตลงในสารละลายแอมโมเนียมไฮดรอกไซด์คาร์บอเนต ด้วยอัตรา 5 มิลลิลิตรต่อนาที่ โดยให้ความร้อนแก่สารละลายเป็น 50 องศาเซลเซียส หลังตกตะกอนกวนสารแขวนลอยทิ้งไว้ที่อุณหภูมิ 50 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 24 ชั่วโมง จากนั้นแยกตะกอนจากสารแขวนลอยด้วยการกรอง ล้างตะกอนที่เตรียมได้ด้วยน้ำและเอทานอลอย่างละ 2 ครั้ง อบตะกอนที่อุณหภูมิ 110 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 24 ชั่วโมง บดตะกอนที่ผ่านการอบแห้งด้วยโม่และสากอะลูมินาแล้วนำมาร้อนผ่านตะแกรงขนาด 100 เมช แบ่งตะกอนที่เตรียมได้เป็น 5 ส่วน ส่วนที่ 1 ใช้เป็นตะกอนอ้างอิง ส่วนที่เหลือนำมาผสมกับแอมโมเนียมซัลเฟต ($(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$, 99.0%, Ajax Finechem Pty. Ltd., ประเทศออสเตรเลีย) เป็นปริมาณร้อยละ 5 10 15 และ 20 โดยน้ำหนัก โดยผสมตะกอนและแอมโมเนียมซัลเฟตลงในน้ำปราศจากไอออน กวนผสมเป็นเวลา 1 ชั่วโมง จากนั้นอบสารแขวนลอยที่อุณหภูมิ 60 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 24 ชั่วโมง บดตะกอนที่ผ่านการอบแห้งด้วยโม่และสากอะลูมินาแล้วนำมาร้อนผ่านตะแกรงขนาด 100 เมช นำตะกอนที่เตรียมได้มาเผาแคลไซน์ที่อุณหภูมิ 1100 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 2 ชั่วโมง นอกจากนี้เผาตะกอนที่เติมแอมโมเนียมซัลเฟตเป็นร้อยละ 20 โดยน้ำหนัก ที่อุณหภูมิ 400 600 800 และ 1000 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 2 ชั่วโมง เพื่อศึกษาการสลายตัวของแอมโมเนียมซัลเฟต ขั้นตอนการสังเคราะห์อนุภาคนาโนสปีเนลด้วยวิธีดังกล่าวสรุปดังรูปที่ 3.5



รูปที่ 3.5 ขั้นตอนการสังเคราะห์อนุภาคนาโนสปีเนลโดยเติมแอมโมเนียมซัลเฟตเป็น
สารปรับแต่งผิว

3.2 การวิเคราะห์ลักษณะเฉพาะของตะกอนที่เตรียมได้และตะกอนที่ผ่านการเผาแคลไซน์

3.2.1 การวิเคราะห์องค์ประกอบเฟสของตะกอนที่เตรียมได้และตะกอนที่ผ่านการเผา แคลไซน์ที่อุณหภูมิต่างๆ

3.2.1.1 การวิเคราะห์องค์ประกอบเฟสด้วยเทคนิค x-ray diffraction

วิเคราะห์เฟสของตะกอนที่เตรียมได้และตะกอนที่ผ่านการเผาแคลไซน์ด้วยเครื่อง x-ray diffractometer (XRD, Bruker D8, บริษัท Bruker, ประเทศเยอรมัน) ทดสอบโดยใช้การแผ่รังสีของคอปเปอร์เคอัลฟา (Cu-K α) ที่มีความยาวคลื่น 1.5406 อังสตรอม กำลัง 40 กิโลวัตต์ 25 มิลลิแอมแปร์ โดยมีอัตราการสแกน (scanning rate) 0.2 องศาต่อนาที ใช้ช่วงวิเคราะห์ผล 2-theta

(2θ) 10 ถึง 80 องศา ยืนยันพีคที่ได้จากการวิเคราะห์ด้วย joint committee on powder diffraction standard files (JCPDS)

3.2.1.2 การวิเคราะห์หมู่ฟังก์ชันด้วยเทคนิค Fourier transform infrared spectroscopy

วิเคราะห์หมู่ฟังก์ชันของตะกอนที่เตรียมได้และตะกอนที่ผ่านการเผาแคลไซน์ด้วยเครื่อง Fourier transform infrared spectrometer (FT-IR, Thermo Nicolet 6700 FT-IR, บริษัท Thermo Fisher Scientific, ประเทศอังกฤษ) ใช้โหมดการวิเคราะห์แบบ attenuated total reflection (ATR) ใช้ผลึกเพชร (diamond crystal) เป็นตัวกลางในการหักเหแสงอินฟราเรดที่มีมุมตกกระทบ 45 องศา และใช้ช่วงวิเคราะห์ 4000 ถึง 400 เซนติเมตร⁻¹

3.2.2 การศึกษาสัณฐานวิทยาของตะกอนที่เตรียมได้และตะกอนที่ผ่านการเผาแคลไซน์ที่อุณหภูมิต่างๆ

3.2.2.1 การวิเคราะห์สัณฐานวิทยาด้วยเทคนิค scanning electron microscopy

วิเคราะห์สัณฐานวิทยา (morphology) ของตะกอนที่เตรียมได้และตะกอนที่ผ่านการเผาแคลไซน์ด้วยกล้อง scanning electron microscope (SEM, JSM-6400 LV, บริษัท JEOL, ประเทศญี่ปุ่น) การเตรียมตัวอย่างเพื่อวิเคราะห์แบ่งออกเป็น 2 แบบได้แก่

1) วิเคราะห์สัณฐานวิทยาของตะกอนเตรียมตัวอย่างโดย เติมตะกอนปริมาณ 0.1 กรัม ลงในเอทานอลปริมาณ 20 มิลลิลิตร จากนั้นอัลตราโซนิกสสารแขวนลอยเป็นเวลา 30 นาที หยดสารแขวนลอยที่เตรียมได้ลงบนกระจกทดลองขนาด 5×5 มิลลิเมตร ประมาณ 2 หยด เก็บกระจกทดลองไว้ในตู้ควบคุมความชื้น (desiccator) เป็นเวลา 1 คืน ติดกระจกทดลองไว้บนแผ่นสตัปทองแดง (stub holder) ด้วยเทปคาร์บอนและฉาบผิวกระจกด้วยทอง และวิเคราะห์ด้วยกล้อง scanning electron microscope โดยใช้อัตราเร่งต่างศักย์ (accelerating voltage) 15 kV ใช้ช่วงของกำลังขยายตั้งแต่ 20,000 ถึง 30,000 เท่า

2) วิเคราะห์สัณฐานวิทยาของตะกอนที่มีลักษณะเป็นกลุ่ม (agglomerate morphology) เตรียมตัวอย่างโดยนำตะกอนไปติดไว้บนแผ่นสตัปทองแดง (stub holder) ด้วยเทปคาร์บอนและฉาบผิวตะกอนด้วยทอง และวิเคราะห์ด้วยกล้อง scanning electron microscope โดยใช้อัตราเร่งต่างศักย์ (accelerating voltage) 15 kV ใช้ช่วงของกำลังขยายตั้งแต่ 1,000 ถึง 20,000 เท่า

3.2.2.2 การวิเคราะห์สัณฐานวิทยาด้วยเทคนิค transmission electron microscopy

วิเคราะห์สัณฐานวิทยาของตะกอนที่ผ่านการเผาแคลไซน์ด้วย transmission electron microscopy (TEM, JEM-2100, บริษัท JEOL, ประเทศญี่ปุ่น) เตรียมตัวอย่างโดย ใส่ตะกอนที่ผ่านการเผาแคลไซน์ปริมาณ 0.1 กรัม ลงในเอทานอลปริมาณ 20 มิลลิลิตร จากนั้นอัลตราโซนิกสารแขวนลอยเป็นเวลา 30 นาที หยดสารแขวนลอยที่เตรียมได้ลงบนคอปเปอร์กริดที่ฉาบด้วยคาร์บอนฟอर्मวาร์ (carbon-formvar) ประมาณ 2 หยด เก็บคอปเปอร์กริดไว้ในตู้ควบคุมความชื้น (desiccator) เป็นเวลา 1 คืน และวิเคราะห์ด้วยกล้อง transmission electron microscope โดยใช้อัตราเร่งต่างศักย์ (accelerating voltage) 120 kV ใช้ช่วงกำลังขยายตั้งแต่ 20,000 ถึง 100,000 เท่า

3.2.3 การศึกษาการกระจายขนาดอนุภาคของตะกอนที่เตรียมได้และตะกอนที่ผ่านการเผาแคลไซน์ ด้วยเทคนิค dynamic light scattering (DLS)

วัดการกระจายขนาดอนุภาคของตะกอนที่เตรียมได้และตะกอนที่ผ่านการเผาแคลไซน์ด้วยเครื่อง particle size analyzer (Mastersizer 2000, บริษัท Malvern, สหรัฐอเมริกา) ใส่ตะกอนปริมาณ 0.1 กรัม ลงในน้ำปราศจากไอออน (deionized water) ที่ผสมโซเดียมเฮกซะเมตาฟอสเฟต (sodium hexametaphosphate, $(\text{NaPO}_3)_6$) โดยใช้ความเข้มข้น 0.1 w/w 40 มิลลิลิตร กระจายตัวใน dispersion unit โดยใช้ความเร็ว 2000 รอบต่อนาที

3.2.4 การศึกษาพื้นที่ผิวของตะกอนที่ผ่านการเผาแคลไซน์ ด้วยเทคนิค Bruner Emmet Teller (BET)

วิเคราะห์พื้นที่ผิวของตะกอนที่ผ่านการเผาแคลไซน์ที่อุณหภูมิ 1100 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 2 ชั่วโมง ด้วยเครื่อง BET surface area analyzer (Coulter SA 3100, บริษัท Beckman Coulter Inc., สหรัฐอเมริกา) ใช้ผงปริมาณ 0.15 กรัม ใส่ลงในแท่งแก้ว อบที่อุณหภูมิ 150 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 30 นาที และดูดอากาศออก จากนั้นวัดพื้นที่ผิวของผงด้วยการหาปริมาณของการดูดซับแก๊สไนโตรเจนที่ผิวของตะกอนที่ผ่านการเผาแคลไซน์

3.2.5 การศึกษาความสามารถในการเผาผนึกของอนุภาคนาโนสปีเนลที่เตรียมได้

ศึกษาโดยการขึ้นรูปอนุภาคนาโนสปีเนลใช้ผงอนุภาคนาโนสปีเนลที่เตรียมได้ปริมาณ 0.4 กรัม ขึ้นรูปเป็นแผ่นทรงกลมที่มีขนาดเส้นผ่านศูนย์กลาง 13 มิลลิเมตร และมีความหนาประมาณ 1 มิลลิเมตร โดยให้ความดันทิศทางเดียว (uniaxial pressing) 20 เมกะปาสคาล จากนั้นอัดขึ้นงานอีกครั้งโดยให้ความดันทุกทิศทาง (cold isostatic pressing, CIP) 200 เมกะปาสคาล เผาผนึกวัสดุสปีเนลเซรามิกที่อุณหภูมิ 1500 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 2 ชั่วโมง และวัดความหนาแน่นของชิ้นงาน

ด้วยวิธีอาคิมิดีส (Archimedes method) โดยแทนที่อากาศในชิ้นงานด้วยน้ำโดยการดูดอากาศออก (vacuum) เป็นเวลา 3 ชั่วโมง จากนั้นคำนวณความหนาแน่นของชิ้นงานดังสมการ:

$$D = \frac{W_{dry}}{W_{sat} - W_{sus}} \quad (3.1)$$

| | | |
|--------|-----------|--|
| โดยที่ | D | คือความหนาแน่นรวม (bulk density) |
| | W_{dry} | คือน้ำหนักของชิ้นงานที่ผ่านการเผาผนึก (dry weight) |
| | W_{sat} | คือน้ำหนักของชิ้นงานที่อิ่มตัวไปด้วยน้ำ (saturated weight) |
| | W_{sus} | คือน้ำหนักของชิ้นงานที่แขวนอยู่ในน้ำ (suspension weight) |

นำความหนาแน่นของวัสดุสปีเนลเซรามิกที่คำนวณได้มาเทียบกับความหนาแน่นทางทฤษฎีของสปีเนลซึ่งมีค่าเท่ากับ 3.58 กรัมต่อลูกบาศก์เซนติเมตร เพื่อหาความหนาแน่นสัมพัทธ์จากสมการ:

$$D_{relative} = \frac{D}{D_{theoretical}} \times 100\% \quad (3.2)$$

| | | |
|--------|-------------------|---|
| โดยที่ | $D_{relative}$ | คือความหนาแน่นสัมพัทธ์ (relative density) |
| | D | คือความหนาแน่นรวม (bulk density) |
| | $D_{theoretical}$ | คือความหนาแน่นของสปีเนลทางทฤษฎี (3.58 กรัมต่อลูกบาศก์เซนติเมตร) |

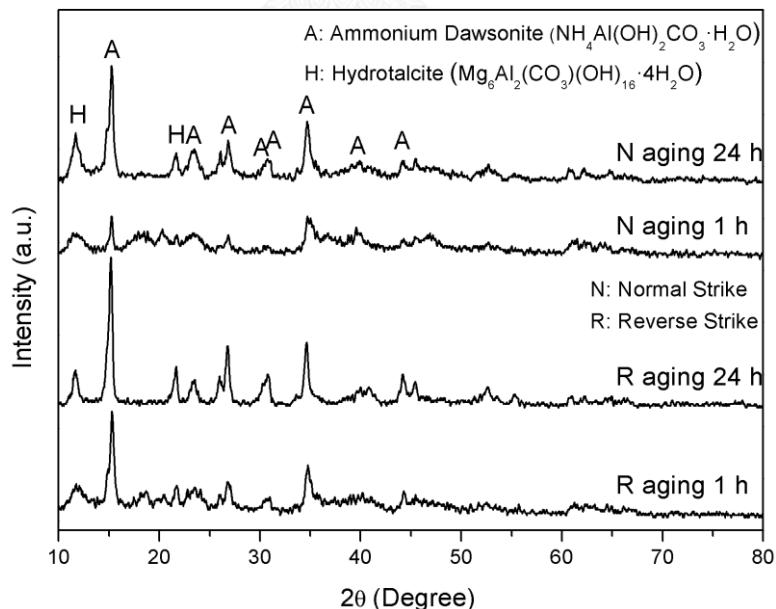
บทที่ 4

ผลการทดลอง

4.1 การศึกษาการสังเคราะห์สปีเนลด้วยวิธีตกตะกอน

4.1.1 เฟสของตะกอนที่เตรียมได้

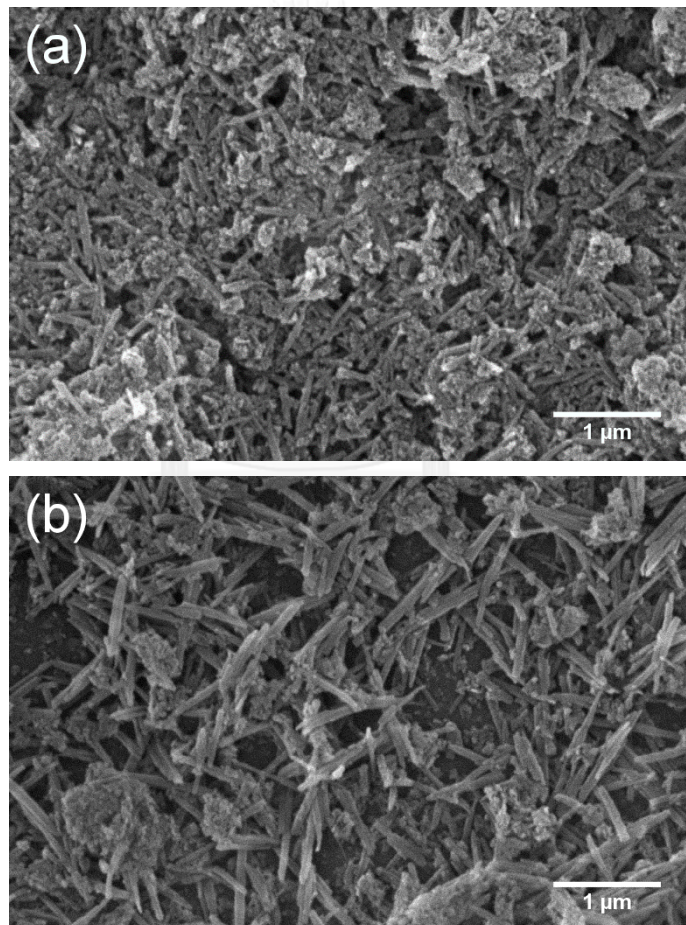
จากรูปที่ 4.1 แสดงผลการวิเคราะห์ด้วยเครื่อง XRD ของตะกอนที่เตรียมด้วยวิธีตกตะกอนแบบ normal strike และ reverse strike ที่ทำการกวนสารแขวนลอยทิ้งไว้เป็นเวลา 1 ชั่วโมง และ 24 ชั่วโมง พบว่าตะกอนที่เตรียมได้ทุกอย่างประกอบด้วยเฟสแอมโมเนียมเนียมดอร์ไวท์ (ammonium dawsonite, $\text{NH}_4\text{Al}(\text{OH})_2\text{CO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$, JCPDS Card No. 42-250) และเฟสไฮโดรทัลไซต์ (hydrotalcite, $\text{Mg}_6\text{Al}_2(\text{CO}_3)(\text{OH})_{16} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, JCPDS Card No. 41-1428) เมื่อเปรียบเทียบวิธีตกตะกอนแบบ normal strike และ reverse strike ที่ทำการกวนสารแขวนลอยเป็นเวลา 24 ชั่วโมง พบว่าพีคของเฟสทั้งสองมีความเข้มมากขึ้น นั่นคือมีความเป็นผลึกมากขึ้นเทียบกับตะกอนที่ทำการกวนสารแขวนลอยเป็นเวลา 1 ชั่วโมง เนื่องจากการกวนสารแขวนลอยเป็นเวลานานขึ้นส่งผลให้เกิดการโตของผลึกของทั้งสองเฟส



รูปที่ 4.1 กราฟ XRD ของตะกอนที่เตรียมด้วยวิธีตกตะกอนแบบ normal strike และ reverse strike ที่ทำการกวนสารแขวนลอยทิ้งไว้เป็นเวลา 1 ชั่วโมง และ 24 ชั่วโมง

4.1.2 ลักษณะของตะกอนที่เตรียมได้

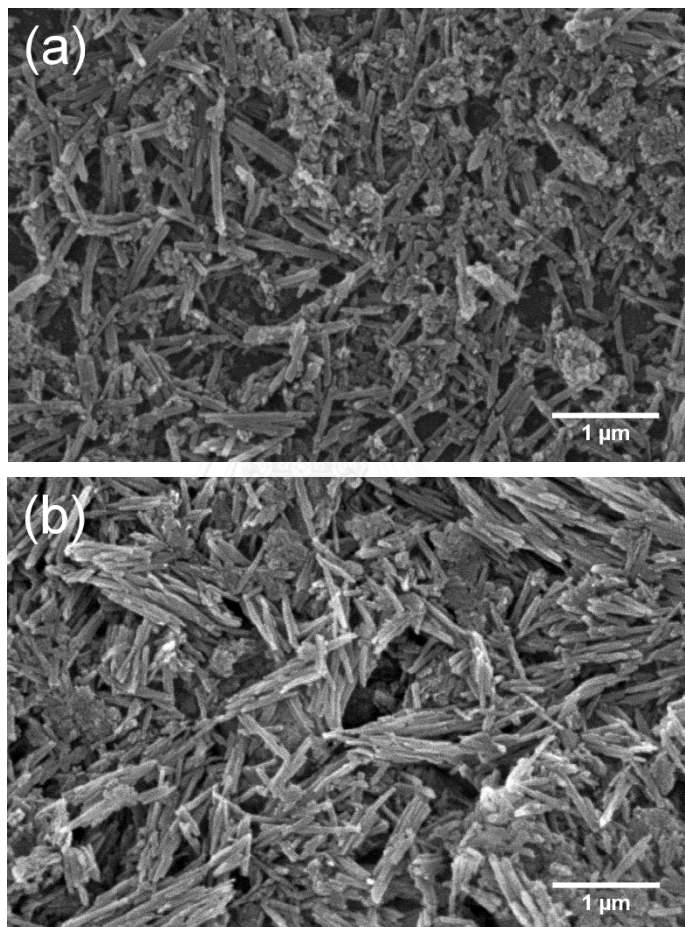
จากรูปที่ 4.2 แสดงการเปรียบเทียบลักษณะของตะกอนที่เตรียมได้โดยใช้วิธีตกตะกอนแบบ reverse strike ที่ทำการกวนสารแขวนลอยเป็นเวลา 1 ชั่วโมง และ 24 ชั่วโมง พบว่าตะกอนที่ได้ทุกตัวอย่างมีลักษณะเป็นกลุ่มๆและเป็นแท่งปนกัน เมื่อเปรียบเทียบลักษณะของตะกอนจากรูปที่ 4.2(a) กับ รูปที่ 4.2(b) พบว่าขนาดความยาวของตะกอนที่มีลักษณะเป็นแท่งมีแนวโน้มยาวขึ้น และตะกอนที่มีลักษณะเป็นกลุ่มมีแนวโน้มลดลง เหตุการณ์นี้สามารถอธิบายได้โดยปรากฏการณ์ Ostwald ripening เมื่อทำการกวนสารแขวนลอย อนุภาคที่มีขนาดเล็กเกิดการละลายกลับเข้าไปในสารแขวนลอยและเกิดการตกผลึกบนอนุภาคที่มีขนาดใหญ่กว่า ส่งผลให้เกิดการโตของผลึกขึ้น สามารถยืนยันได้จากผลการวิเคราะห์ด้วย XRD ดังรูปที่ 4.1



รูปที่ 4.2 ภาพถ่าย SEM ของตะกอนที่เตรียมได้หลังการตกตะกอนแบบ reverse strike ที่
(a) ทำการกวนสารแขวนลอยเป็นเวลา 1 ชั่วโมง และ (b) 24 ชั่วโมง

จากรูปที่ 4.3 แสดงการเปรียบเทียบลักษณะของตะกอนที่เตรียมได้โดยใช้วิธีตกตะกอนแบบ reverse strike ที่ทำการกวนสารแขวนลอยเป็นเวลา 1 ชั่วโมง และ 24 ชั่วโมง พบว่าตะกอนที่เตรียม

ได้ทุกตัวอย่างมีลักษณะเป็นกลุ่มๆและเป็นแท่งปนกัน เมื่อเปรียบเทียบลักษณะของตะกอนจากรูปที่ 4.3(b) กับ รูปที่ 4.3(a) พบว่าขนาดความยาวของตะกอนที่มีลักษณะเป็นแท่งมีแนวโน้มยาวขึ้น และตะกอนที่มีลักษณะเป็นกลุ่มมีแนวโน้มลดลง เหตุการณ์นี้สามารถอธิบายได้โดยปรากฏการณ์ Ostwald ripening เมื่อทำการกวนสารแขวนลอย อนุภาคที่มีขนาดเล็กเกิดการละลายกลับเข้าไปในสารแขวนลอยและเกิดการตกผลึกบนอนุภาคที่มีขนาดใหญ่กว่า ส่งผลให้เกิดการโตของผลึกขึ้นสามารถยืนยันได้จากผลการวิเคราะห์ด้วย XRD ดังรูปที่ 4.1

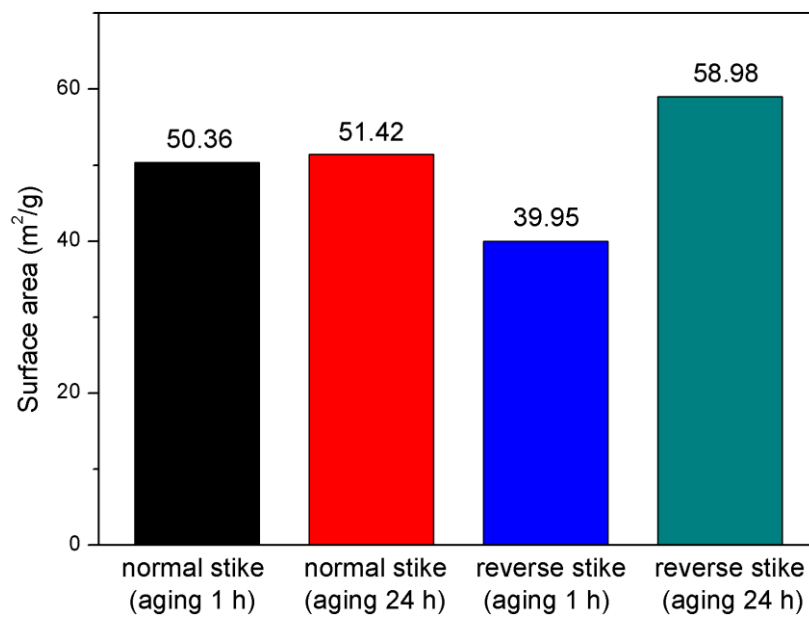


รูปที่ 4.3 ภาพถ่าย SEM ของตะกอนที่เตรียมได้หลังการตกตะกอนแบบ normal strike ที่ (a) ทำการกวนสารแขวนลอยเป็นเวลา 1 ชั่วโมง และ (b) 24 ชั่วโมง

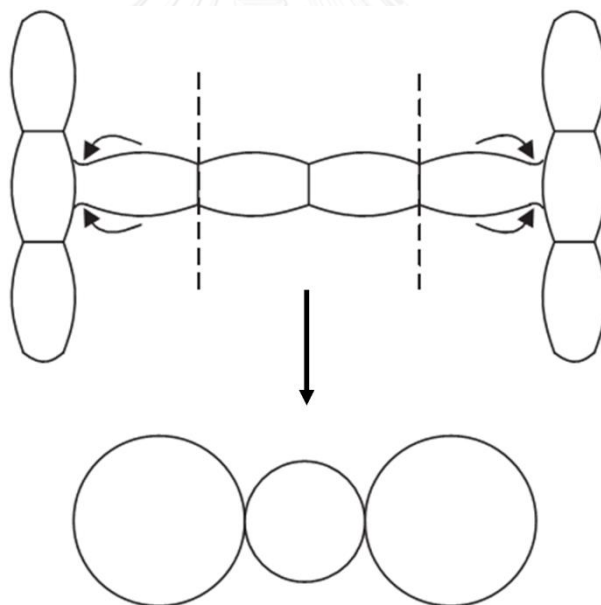
4.1.3 ผลวิเคราะห์พื้นที่ผิวของตะกอนที่ผ่านการเผาแคลไซน์ที่อุณหภูมิ 1100 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 2 ชั่วโมง ด้วยวิธี BET

จากรูปที่ 4.4 แสดงพื้นที่ผิวที่วิเคราะห์ด้วยวิธี Brunauer-Emmett-Teller method (BET) ของตะกอนที่ผ่านการเผาแคลไซน์ที่อุณหภูมิ 1100 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 2 ชั่วโมง ที่เตรียมตะกอนด้วยวิธีตกตะกอนแบบ normal strike และ reverse strike ที่ทำการกวนสารแขวนลอยเป็น

เวลา 1 ชั่วโมง และ 24 ชั่วโมง พบว่าพื้นที่ผิวของตะกอนหลังเผาจากตะกอนที่เตรียมด้วยวิธี ตกตะกอนแบบ normal strike และ reverse strike มีแนวโน้มเพิ่มขึ้นเมื่อเพิ่มเวลาในการกวนสารแขวนลอยจาก 1 ชั่วโมง เป็น 24 ชั่วโมง จากรูปที่ 4.2 และรูปที่ 4.3 จะเห็นได้ว่าตะกอนที่เตรียมด้วยวิธี ตกตะกอนแบบ normal strike และ reverse strike ที่เตรียมตะกอนโดยทำการกวนสารแขวนลอยเป็น 24 ชั่วโมง มีลักษณะที่เป็นแท่งจำนวนมากกว่าตะกอนที่เตรียมโดยทำการกวนสารแขวนลอยเป็นเวลา 1 ชั่วโมง โดยลักษณะที่เป็นแท่งของตะกอนดังกล่าวส่งผลให้เกิดการกระจายตัวได้ดีเนื่องจากลักษณะของตะกอนที่เป็นแท่งทำให้เกิดการขัดขวางกันระหว่างตะกอน ทำให้มีการเกาะกลุ่มกันอย่างหลวมๆของตะกอน ลดพื้นที่ผิวสัมผัสระหว่างตะกอน เมื่อนำตะกอนไปทำการเผาแคลไซน์ที่อุณหภูมิ 1100 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 2 ชั่วโมง ส่งผลให้เกิดการแพร่ของสสารไปยังบริเวณ neck ซึ่งเป็นรอยต่อระหว่างอนุภาค และแตกออกเป็นอนุภาคขนาดเล็ก หลีกเลี่ยงการเกิดการรวมตัวของอนุภาคเป็นอนุภาคขนาดใหญ่เนื่องจากเกิด densification ได้ [15, 35, 36] ซึ่งกลไกการเกิดการแพร่ที่บริเวณ neck แสดงดังรูปที่ 4.5 ตามลำดับ เทียบกับตะกอนหลังเผาที่เตรียมโดยทำการกวนสารแขวนลอยเป็นเวลา 1 ชั่วโมง มีตะกอนที่มีลักษณะเป็นกลุ่มๆทำให้มีพื้นที่ผิวสัมผัสกันอยู่จำนวนมาก จึงมีโอกาสในการเกิดการแพร่เนื่องจากกลไกของ densification ได้สูง ทำให้ตะกอนมีขนาดใหญ่กว่า โดยเห็นได้ชัดจากค่าพื้นที่ผิวของตะกอนหลังเผาที่ได้ นอกจากนี้เมื่อเปรียบเทียบค่าพื้นที่ผิวของตะกอนหลังเผาที่เตรียมตะกอนด้วยวิธี ตกตะกอนแบบ normal strike และ reverse strike ที่ทำการกวนสารแขวนลอยเป็นเวลา 24 ชั่วโมง พบว่าค่าพื้นที่ผิวของตะกอนหลังเผาที่เตรียมตะกอนด้วยวิธี ตกตะกอนแบบ reverse strike มีค่าพื้นที่ผิวมากกว่าตะกอนหลังเผาที่เตรียมตะกอนด้วยวิธี ตกตะกอนแบบ normal strike เนื่องจากวิธี ตกตะกอนแบบ reverse strike จะทำการหยุดสารละลายเกลือโลหะลงในสารละลายตัวช่วยตะกอนที่มีความเข้มข้นสม่ำเสมอ [37] จึงทำให้มีความสม่ำเสมอของขนาดอนุภาคมากกว่า และส่งผลให้มีสมบัติของตะกอนที่เตรียมได้ที่ดีกว่า นอกจากนี้วิธี ตกตะกอนแบบ reverse strike มีสภาวะความเป็นกรดต่างที่สม่ำเสมอ จึงเหมาะสมกับการสังเคราะห์สารที่ประกอบด้วยไอออนมากกว่า 1 ชนิด เนื่องจากจะทำให้เกิดการตกตะกอนของเฟสต่างๆได้อย่างสมบูรณ์



รูปที่ 4.4 พื้นที่ผิวของตะกอนที่ผ่านการเผาแคลไซต์ที่อุณหภูมิ 1100 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 2 ชั่วโมง ที่เตรียมด้วยวิธีต่างๆ

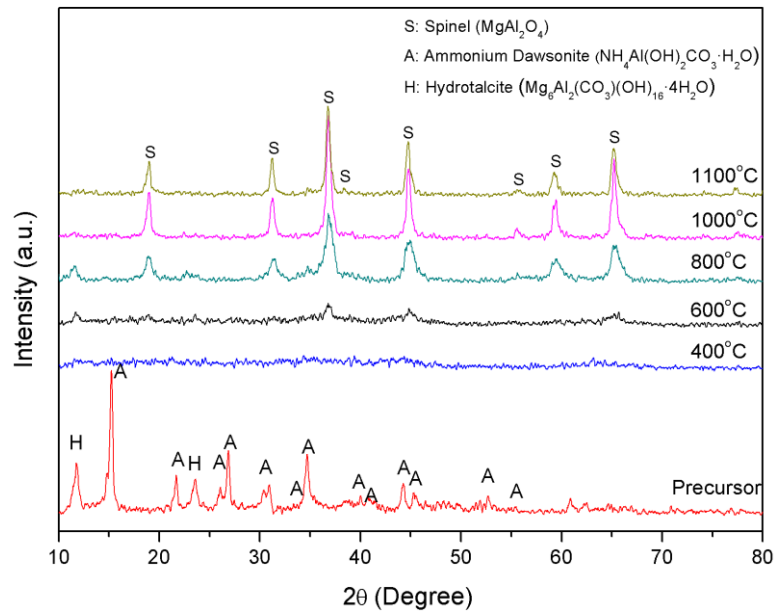


รูปที่ 4.5 กลไกการเกิดการแพร่ของสารบริเวณ neck [15]

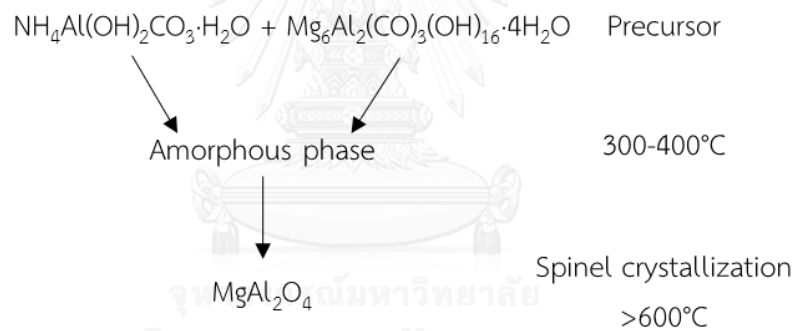
4.1.4 เฟสของตะกอนที่ผ่านการเผาแคลไซน์ที่อุณหภูมิต่างๆ

จากผลการทดลองของหัวข้อ 4.1.1 ถึง 4.1.3 จะเห็นได้ว่าตะกอนที่เตรียมด้วยวิธีตกตะกอนแบบ reverse strike แล้วทำการบ่มสารแขวนลอยเป็นเวลา 24 ชั่วโมง เมื่อผ่านการเผาแคลไซน์ที่อุณหภูมิ 1100 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 2 ชั่วโมง แล้ว ได้อนุภาคนาโนสปีเนลที่มีพื้นที่ผิวสูงสุด ดังนั้นจึงนำตะกอนที่สังเคราะห์ด้วยวิธีดังกล่าวมาทำการเผาแคลไซน์ที่อุณหภูมิ 400 ถึง 1100 องศาเซลเซียส เพื่อศึกษาการสลายตัวของตะกอนระหว่างการเผาแคลไซน์ตะกอนที่อุณหภูมิต่างๆ

ผลวิเคราะห์ด้วยเครื่อง XRD ของตะกอนและตะกอนที่ผ่านการเผาแคลไซน์ที่อุณหภูมิ 400 600 800 1000 และ 1100 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 2 ชั่วโมง ที่เตรียมด้วยวิธีตกตะกอนแบบ reverse strike แล้วทำการบ่มสารแขวนลอยเป็นเวลา 24 ชั่วโมงแสดงดังรูปที่ 4.6 ตะกอนที่เตรียมได้ประกอบด้วยเฟสแอมโมเนียมดอว์สันไทต์ (ammonium dawsonite, $\text{NH}_4\text{Al}(\text{OH})_2\text{CO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$, JCPDS Card No. 42-250) และเฟสไฮโดรทัลไซต์ (hydrotalcite, $\text{Mg}_6\text{Al}_2(\text{CO}_3)(\text{OH})_{16} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, JCPDS Card No. 41-1428) จากนั้นเมื่อเผาแคลไซน์ตะกอนที่เตรียมได้ที่อุณหภูมิ 400 องศาเซลเซียส เกิดการสลายตัวของเฟสแอมโมเนียมดอว์สันไทต์และเฟสไฮโดรทัลไซต์เป็นเฟสอสังฐานหรือเป็นสารที่มีความเป็นผลึกต่ำ ที่คาดว่าประกอบด้วยแมกนีเซียมไฮดรอกไซด์และอะลูมิเนียมไฮดรอกไซด์ เมื่อเผาแคลไซน์ตะกอนที่อุณหภูมิ 600 องศาเซลเซียส พบว่าเกิดปฏิกิริยาระหว่างตะกอนซึ่งเป็นเฟสอสังฐานและกลายเป็นเฟสสปีเนล (MgAl_2O_4 , JCPDS Card No. 21-1152) ซึ่งในการทดลองนี้สามารถเตรียมอนุภาคนาโนสปีเนลได้ที่อุณหภูมิต่ำกว่าที่ J. G. Li และคณะ [7] สามารถเตรียมได้ด้วยสารตั้งต้นและตัวช่วยตกตะกอนชนิดเดียวกัน ซึ่งสามารถเตรียมอนุภาคนาโนสปีเนลได้ด้วยการเผาแคลไซน์ที่อุณหภูมิ 800 องศาเซลเซียส เมื่อเผาแคลไซน์ตะกอนที่อุณหภูมิตั้งแต่ 800 จนถึง 1100 องศาเซลเซียส พบว่าพีคของสปีเนลมีความเข้มข้น ซึ่งแสดงถึงความเป็นผลึกที่สมบูรณ์มากขึ้นของเฟสสปีเนลเมื่อทำการเผาแคลไซน์ที่อุณหภูมิสูงขึ้น ขั้นตอนการเปลี่ยนแปลงเฟสของตะกอนที่ผ่านการเผาแคลไซน์ที่อุณหภูมิต่างๆสรุปดังรูปที่ 4.7



รูปที่ 4.6 กราฟ XRD ของตะกอนและตะกอนที่ผ่านการเผาแคลไซน์ที่อุณหภูมิต่างๆ ที่เตรียมด้วยวิธีตกตะกอนแบบ reverse strike ที่ทำการกวนสารแขวนลอยเป็นเวลา 24 ชั่วโมง

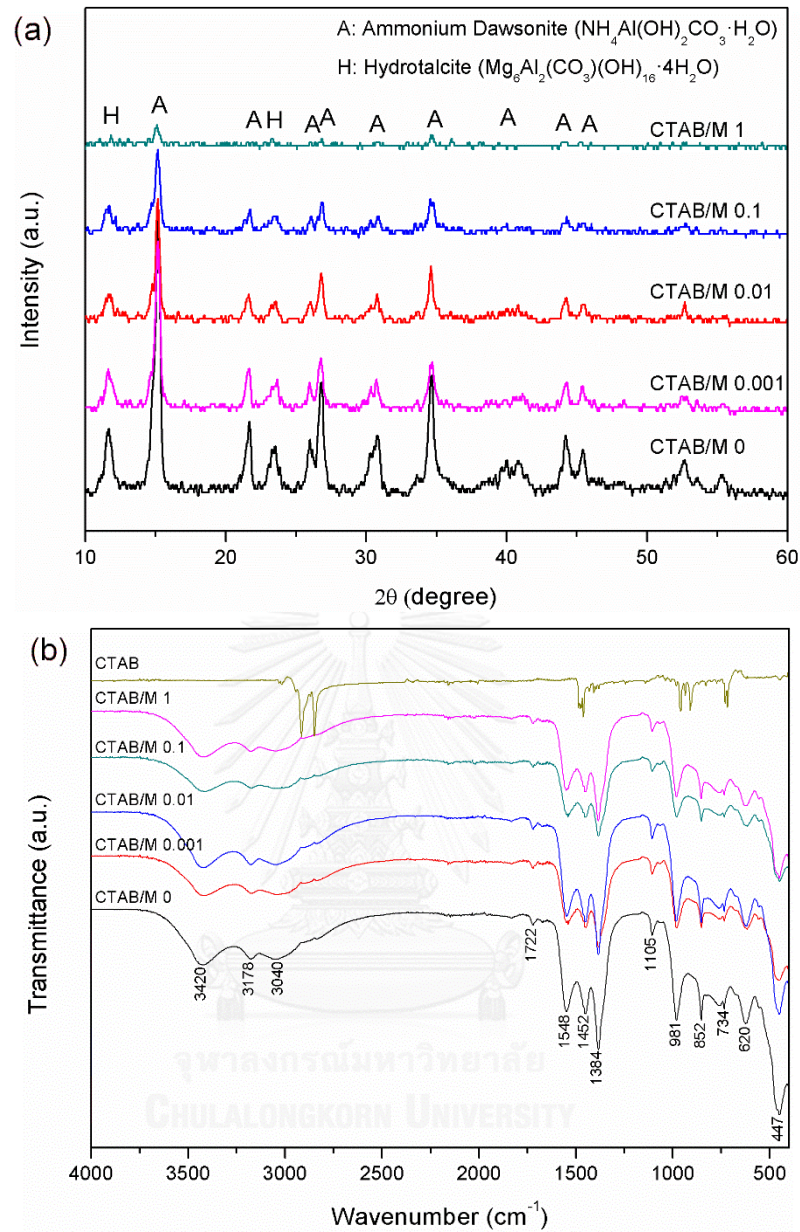


รูปที่ 4.7 ขั้นตอนการเปลี่ยนเฟสของตะกอนระหว่างการเผาแคลไซน์

4.2 การลดการเกาะกลุ่มกันของอนุภาคนาโนสปีเนลระหว่างขั้นตอนการตกตะกอน โดยเติม CTAB เป็นสารช่วยกระจายตัว

4.2.1 เฟสของตะกอนที่เตรียมได้และตะกอนที่ผ่านการเผาแคลไซน์

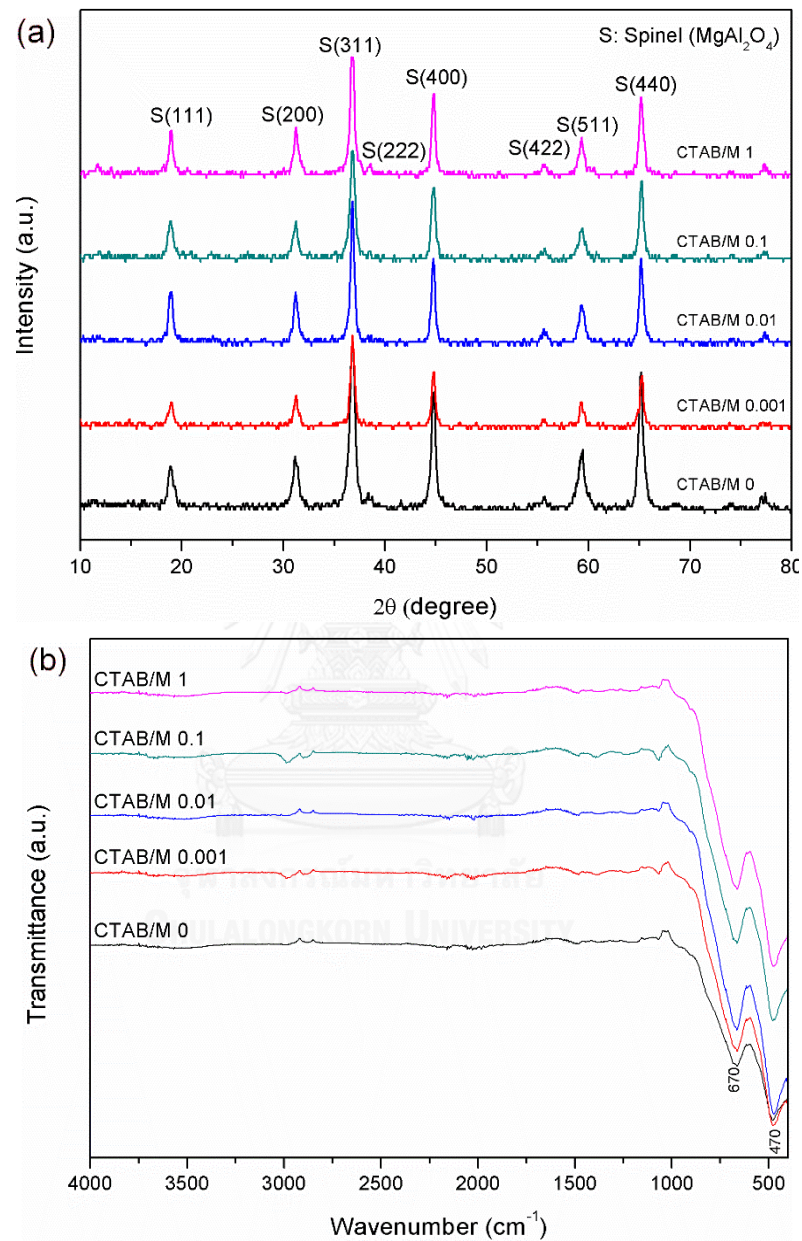
ผลวิเคราะห์ด้วยเครื่อง XRD ของตะกอนที่เติม CTAB เป็นสารช่วยกระจายตัว โดยเติมปริมาณ CTAB ต่อโมลของโลหะรวมเป็น 0 0.001 0.01 0.1 และ 1 แสดงดังรูปที่ 4.8(a) พบว่าตะกอนทุกตัวอย่างประกอบด้วยเฟส 2 ชนิดคือแอมโมเนียมดอร์ไวโซไนต์ (ammonium dawsonite, $\text{NH}_4\text{AlCO}_3(\text{OH})_2$, JCPDS Card No. 42-250) และไฮโดรทัลไซต์ (hydrotalcite, $\text{Mg}_6\text{Al}_2\text{CO}_3(\text{OH})_4(\text{H}_2\text{O})$, JCPDS Card No. 41-1428) สามารถยืนยันได้จากผลการวิเคราะห์ด้วยเครื่อง FT-IR ของตะกอนที่เตรียมได้ แสดงดังรูปที่ 4.8(b) ประกอบด้วยพีคการดูดกลืนแสงอินฟราเรดของตะกอนที่เตรียมได้ รวมถึงพีคอ้างอิงของ CTAB พบว่ามีการดูดกลืนแสงอินฟราเรดเนื่องจากการสั่นของหมู่ไฮดรอกซิล ประกอบด้วยพันธะ O-H แบบยืด (stretching) ที่ 3420 cm^{-1} [38-40] และพันธะ O-H แบบโค้งงอ (bending) ที่ 981 cm^{-1} [38, 40] มีการดูดกลืนแสงอินฟราเรดเนื่องจากการสั่นของแอมโมเนียม ประกอบด้วยพันธะ N-H แบบยืด (stretching) ที่ 3178 cm^{-1} [38, 40] และ 2832 cm^{-1} [38, 40] และ N-H แบบโค้งงอ (bending) ที่ 1722 cm^{-1} [38, 40] มีการดูดกลืนแสงอินฟราเรดเนื่องจากการสั่นของหมู่คาร์บอเนต ประกอบด้วยการสั่นในโหมด ν_4 ที่ 734 cm^{-1} [38, 40] การสั่นในโหมด ν_3 ที่ 1548 cm^{-1} [38, 40] และ 1452 cm^{-1} [38, 40] การสั่นในโหมด ν_2 ที่ 852 cm^{-1} [38, 40] และการสั่นในโหมด ν_1 ที่ 1105 cm^{-1} [38, 40] และมีการดูดกลืนแสงอินฟราเรดเนื่องจากการสั่นของพันธะ Al-O และพันธะที่เกิดจาก Mg และ Al ที่ 620 cm^{-1} และ 447 cm^{-1} ตามลำดับ [38, 41] ซึ่งหมู่ไฮดรอกซิล หมู่คาร์บอเนต แอมโมเนียม รวมถึงพันธะที่เกิดจาก Mg และ Al เป็นพันธะที่ปรากฏอยู่ในโครงสร้างของเฟสแอมโมเนียมดอร์ไวโซไนต์และเฟสไฮโดรทัลไซต์ อย่างไรก็ตามไม่พบการดูดกลืนแสงอินฟราเรดเนื่องจากการสั่นของพันธะของ CTAB ซึ่งอาจเกิดจาก CTAB บนผิวของตะกอนถูกกำจัดโดยการล้างตะกอนด้วยเอทานอล นอกจากนี้การเติมปริมาณ CTAB ต่อโมลของโลหะรวมที่ 0.001 จนถึง 1 มีผลให้เฟสของตะกอนที่เตรียมได้มีความเป็นผลึกลดลง ซึ่งสังเกตได้จากพีคของกราฟ XRD ที่ลดลง นอกจากนี้จากการทดลองพบว่ากรณีที่เติมปริมาณ CTAB ต่อโมลของโลหะรวมมากกว่า 1 มีผลทำให้สารละลายมีความหนืดมากขึ้น ส่งผลให้การกระจายตัวของอนุภาคในสารละลายลดลง และไม่สามารถทำการตกตะกอนได้



รูปที่ 4.8 ผลวิเคราะห์ด้วยเครื่อง (a) XRD และ (b) FT-IR ของตะกอนที่เตรียมได้และตะกอนที่มีการเติม CTAB

ผลวิเคราะห์ด้วยเครื่อง XRD ของตะกอนที่ผ่านการเผาแคลไซน์ โดยเติมปริมาณ CTAB ต่อปริมาณโมลของโลหะรวม เป็น 0 0.001 0.01 0.1 และ 1 แสดงดังรูปที่ 4.9(a) พบว่าตะกอนทุกตัวอย่างที่ผ่านการเผาแคลไซน์อุณหภูมิ 1100 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 2 ชั่วโมง เกิดปฏิกิริยาการสลายตัวของเฟสแอมโมเนียมดอร์โซไนต์และเฟสไฮโดรทัลไซต์ และเกิดปฏิกิริยาระหว่างตะกอนกลายเป็นเฟสสปินเนล (spinel, MgAl_2O_4 , JCPDS Card No. 21-1152) โดยตะกอนทุกตัวอย่างมีความสูงของพีคใกล้เคียงกัน ซึ่งยืนยันได้จากผลการวิเคราะห์ด้วย FT-IR แสดงดังรูปที่ 4.9(b) ไม่พบการ

ดูดกลืนแสงอินฟราเรดเนื่องจากการสั่นของหมู่ไฮดรอกซิล หมู่คาร์บอเนต และแอมโมเนียม และพบการดูดกลืนแสงอินฟราเรดของพันธะ Mg-O-Al ที่ 670 และ 470 cm^{-1} ซึ่งเป็นพันธะในโครงสร้างของเฟสสปินเนล [22, 42-44]



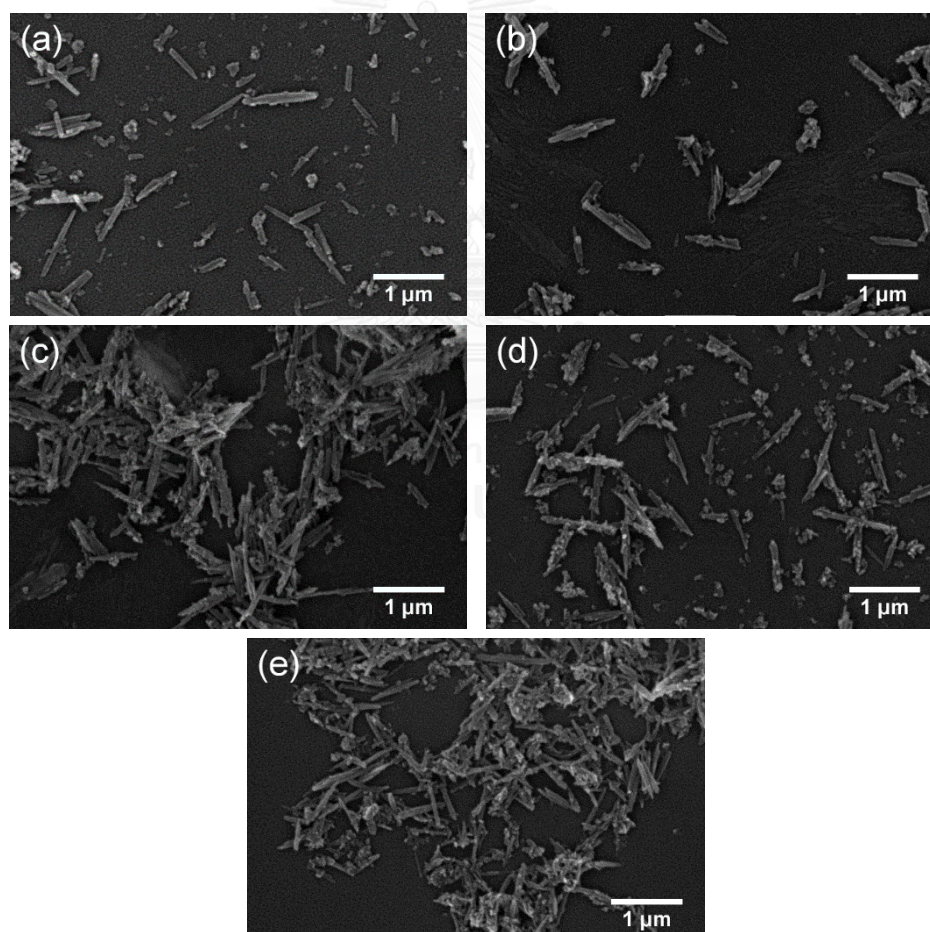
รูปที่ 4.9 ผลวิเคราะห์ด้วยเครื่อง (a) XRD และ (b) FT-IR ของตะกอนที่ผ่านการเผาแคลไซน์และมีการเติม CTAB

ตะกอนที่เตรียมได้ที่เติมปริมาณ CTAB ต่อปริมาณโมลของโลหะรวมต่างๆประกอบด้วยเฟสแอมโมเนียมดิวไฮไดรด์ และเฟสไฮดรอกไซด์ โดยการเติม CTAB ในปริมาณที่สูงขึ้นส่งผลให้ความเป็นผลึกของตะกอนลดลง อย่างไรก็ตามเมื่อเผาแคลไซน์ตะกอนที่อุณหภูมิ 1100 องศาเซลเซียส

เป็นเวลา 2 ชั่วโมง ตะกอนเกิดปฏิกิริยาการสลายตัวและเกิดปฏิกิริยาระหว่างตะกอนกลายเป็นเฟสสปีเนล ซึ่งความเป็นผลึกของเฟสสปีเนลของตะกอนที่ผ่านการเผาแคลไซน์แต่ละชนิดมีลักษณะใกล้เคียงกัน

4.2.2 ลักษณะของตะกอนที่เตรียมได้และตะกอนที่ผ่านการเผาแคลไซน์

ลักษณะของตะกอนที่เตรียมได้หลังอบแห้งที่เตรียมได้ทุกตัวอย่าง แสดงดังรูปที่ 4.10 พบว่า ตะกอนมีลักษณะเป็นกลุ่มๆและเป็นแท่งปนกัน โดยการเติมปริมาณ CTAB ต่อโมลของโลหะรวมมากขึ้นตั้งแต่ 0.001 ถึง 1 ไม่สังเกตเห็นถึงความแตกต่างของขนาดความยาวของตะกอนที่เป็นแท่ง ซึ่งจากการวัดขนาดอนุภาคมากกว่า 100 อนุภาคขึ้นไป พบว่าตะกอนที่เติมปริมาณ CTAB ต่อโมลของโลหะรวม 0 0.001 0.01 0.1 และ 1 มีขนาดเฉลี่ย 0.50 ± 0.26 0.55 ± 0.20 0.60 ± 0.20 0.65 ± 0.21 และ 0.50 ± 0.15 ตามลำดับ

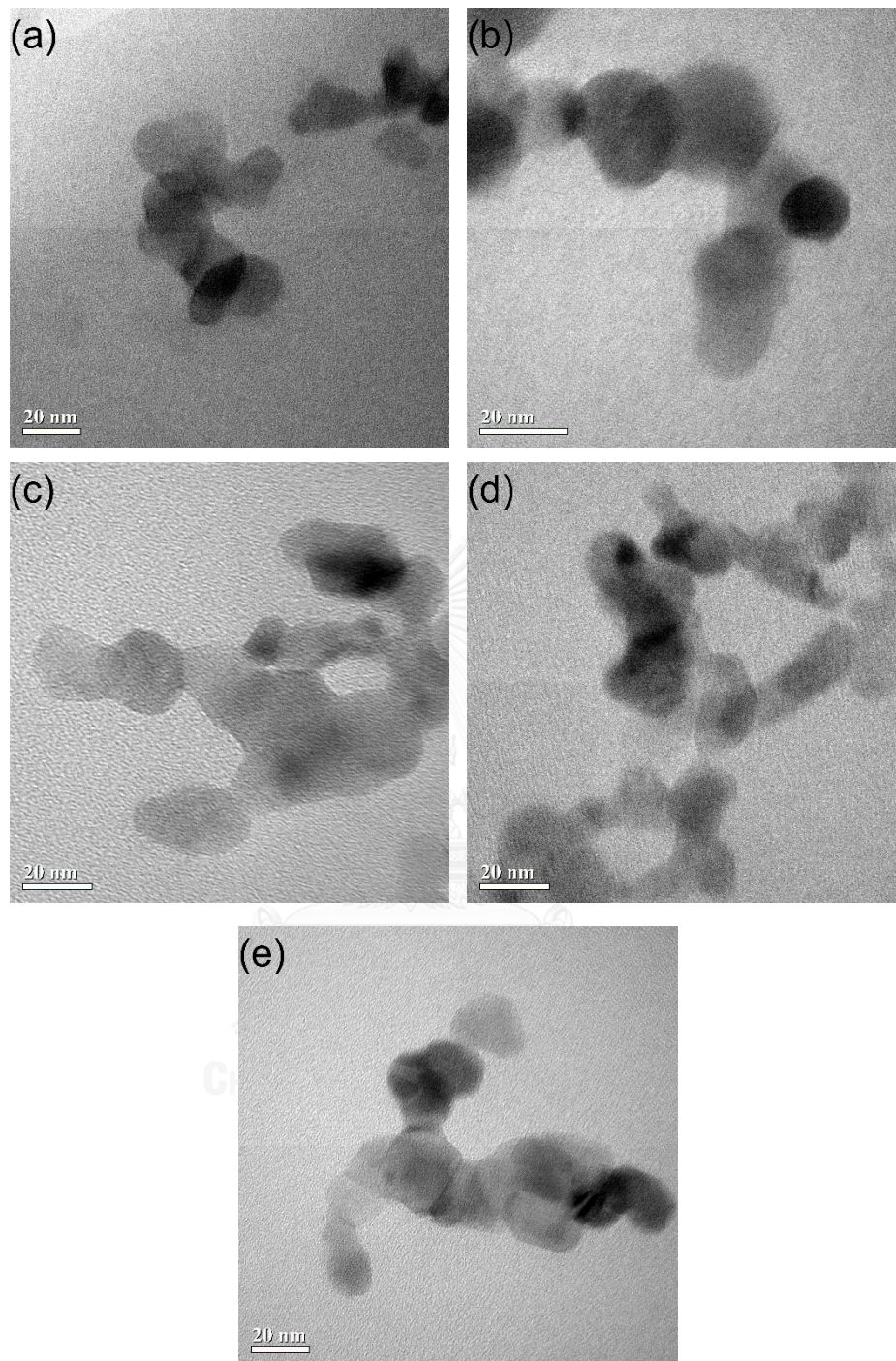


รูปที่ 4.10 ภาพถ่าย SEM ของตะกอนที่เตรียมได้ที่เติมปริมาณ CTAB ต่อโมลของโลหะรวมเป็น

(a) 0 (b) 0.001 (c) 0.01 (d) 0.1 และ (e) 1

ลักษณะของอนุภาคนาโนสปีเนลที่เตรียมตะกอนโดยเติมปริมาณ CTAB ต่อโมลของโลหะรวมต่างๆ วิเคราะห์ด้วยกล้อง TEM แสดงดังรูปที่ 4.11 พบว่าตะกอนที่เตรียมได้ทุกตัวอย่างที่มีลักษณะเป็นแท่ง เกิดการสลายตัวระหว่างการเผาแคลไซน์กลายเป็นอนุภาคสปีเนลที่มีลักษณะเป็นทรงกลมที่มีขนาดเท่ากันทุกทิศทาง โดยมีขนาดใกล้เคียงกันคือมีขนาดเส้นผ่านศูนย์กลางประมาณ 10 ถึง 30 นาโนเมตร



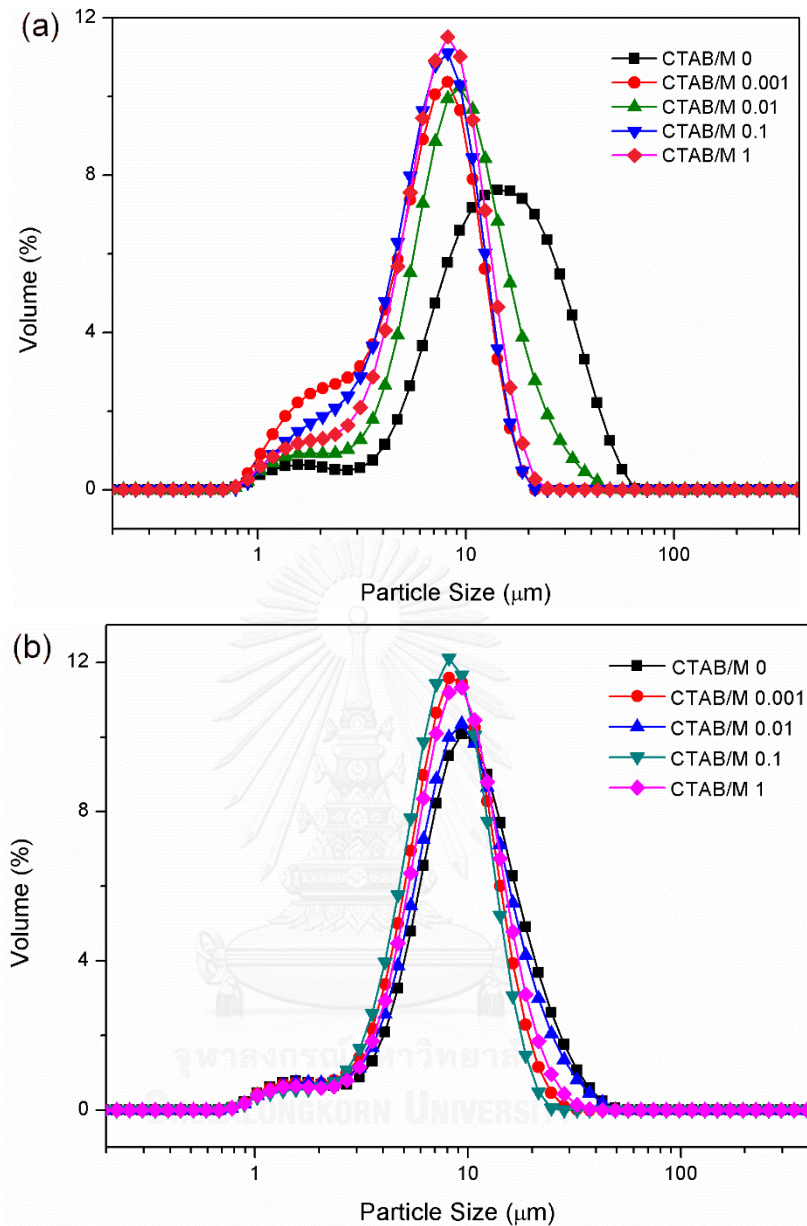


รูปที่ 4.11 ภาพถ่าย TEM ของอนุภาคนาโนสปีเนลที่เตรียมตะกอนโดยเติมปริมาณ CTAB ต่อ ปริมาณโมลของโลหะรวมเป็น (a) 0 (b) 0.001 (c) 0.01 (d) 0.1 และ (e) 1

4.2.3 การกระจายขนาดของตะกอนที่เตรียมได้และตะกอนที่ผ่านการเผาแคลไซน์

การกระจายขนาดอนุภาคของตะกอนที่เตรียมได้และอนุภาคนาโนสปีเนลวัดโดยวิธี DLS แสดงดังรูปที่ 4.12 พบว่าขนาดของตะกอนที่เตรียมได้ที่ไม่เติม CTAB มีขนาดใหญ่กว่าเมื่อเทียบกับตะกอนที่เติม CTAB ตะกอนที่เติมปริมาณ CTAB ต่อโมลของโลหะ 0 0.001 0.01 0.1 และ 1 มีขนาดเฉลี่ย (d_{50}) คือ 13.96 6.51 8.92 6.82 และ 7.38 ไมครอน ตามลำดับ เห็นได้ชัดจากพีคของกราฟที่เลื่อนมาทางซ้าย บ่งบอกถึงขนาดอนุภาคที่เล็กลง แสดงให้เห็นว่าการเติม CTAB มีผลทำให้เกิดการยับยั้งการโตของขนาดอนุภาคได้ นอกจากนี้เมื่อเผาแคลไซน์ตะกอนที่อุณหภูมิ 1100 องศาเซลเซียสเป็นเวลา 2 ชั่วโมง พบว่าขนาดอนุภาคของอนุภาคนาโนสปีเนลทุกตัวอย่างมีขนาดใกล้เคียงกัน อนุภาคนาโนสปีเนลที่เตรียมโดยเติมปริมาณ CTAB ต่อโมลโลหะ 0 0.001 0.01 0.1 และ 1 มีขนาดเฉลี่ย (d_{50}) คือ 9.70 8.11 9.13 7.75 และ 8.56 ไมครอน ตามลำดับ เนื่องจากเมื่อทำการเผาแคลไซน์ตะกอนที่มีขนาดอนุภาคต่างกัน ตะกอนที่มีลักษณะเป็นแท่งจะเกิดการสลายตัวเป็นอนุภาคนาโนสปีเนล โดย CTAB จะเกิดการสลายตัวที่อุณหภูมิต่ำ และไม่สามารถลดการเกาะกลุ่มกันของอนุภากระหว่างการเผาแคลไซน์ได้ ทำให้อนุภาคนาโนสปีเนลที่เตรียมได้เกิดการเกาะกลุ่มกันระหว่างการเผาแคลไซน์

อย่างไรก็ตามจะเห็นได้ว่าขนาดอนุภาคที่วัดด้วยวิธี DLS มีขนาดใหญ่กว่าขนาดอนุภาคที่วัดได้จากภาพถ่าย SEM ดังรูปที่ 4.10(a-e) และภาพถ่าย TEM ดังรูปที่ 4.11(a-e) เนื่องจากเป็นการวัดขนาดของอนุภาคที่มีการเกาะกลุ่มกันที่เกิดขึ้นในสารแขวนลอยระหว่างการวัดขนาดอนุภาค



รูปที่ 4.12 ผลการวัดการกระจายขนาดอนุภาคด้วยวิธี DLS ของ (a) ตะกอนที่เตรียมได้และ (b) ตะกอนที่ผ่านการเผาแคลไซน์

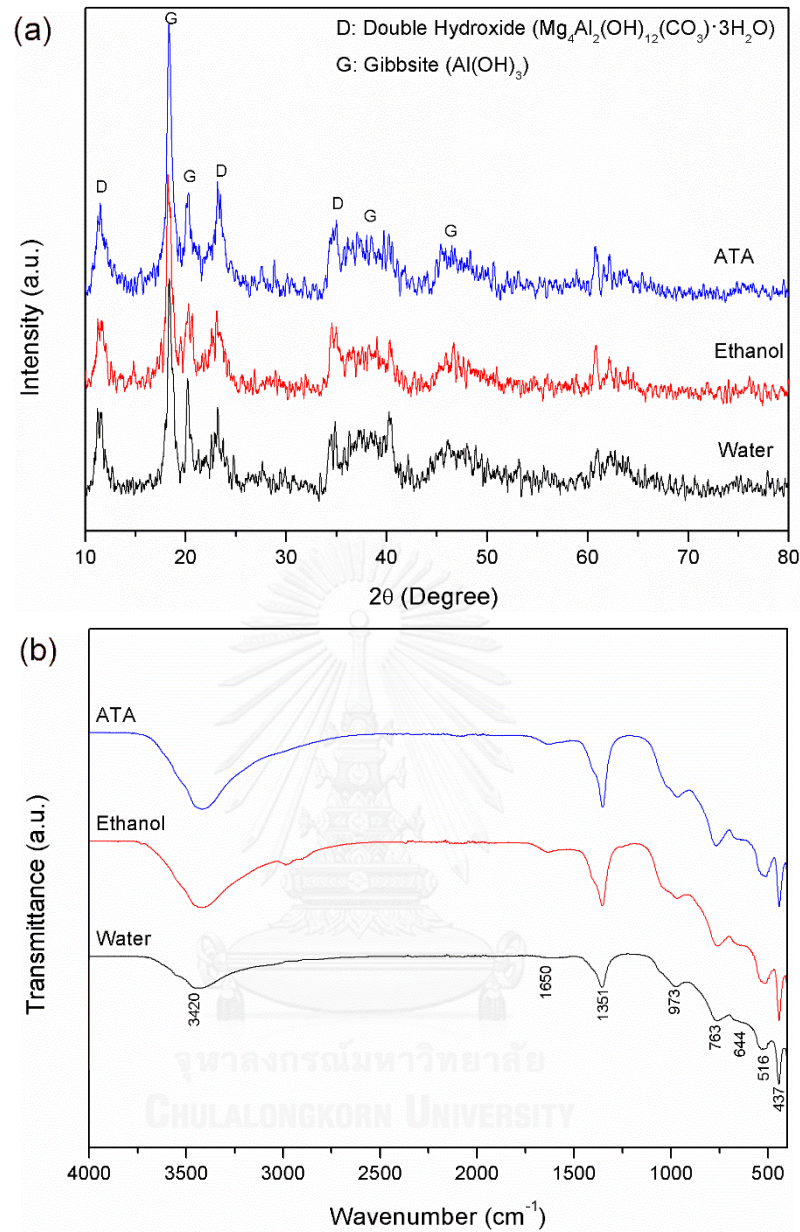
สรุปได้ว่าการสังเคราะห์อนุภาคนาโนสปีเนลโดยเติม CTAB ในระหว่างขั้นตอนการตกตะกอน มีผลทำให้ความเป็นผลึกของตะกอนที่เตรียมได้ลดลงเมื่อเติมปริมาณ CTAB ต่อโมลของโลหะเพิ่มขึ้น อย่างไรก็ตามขนาดของอนุภาคนาโนสปีเนลที่เตรียมได้มีขนาดใกล้เคียงกันเนื่องจากเนื่องจาก CTAB จะเกิดการสลายตัวที่อุณหภูมิต่ำ ทำให้ไม่สามารถลดการเกาะกลุ่มกันของอนุภาคระหว่างการเผาแคลไซน์ได้

4.3 การลดการเกาะกลุ่มกันของอนุภาคนาโนสปีเนลระหว่างขั้นตอนการอบแห้งโดยการล้างตะกอนที่เตรียมได้ด้วยตัวทำละลายต่างๆ

4.3.1 ผลวิเคราะห์ตะกอนที่เตรียมได้และตะกอนที่ผ่านการเผาแคลไซน์ ที่สังเคราะห์โดยใช้แอมโมเนียมไฮดรอกไซด์เป็นตัวช่วยตกตะกอน

4.3.1.1 เฟสและลักษณะของตะกอนที่เตรียมได้และที่ผ่านการเผาแคลไซน์

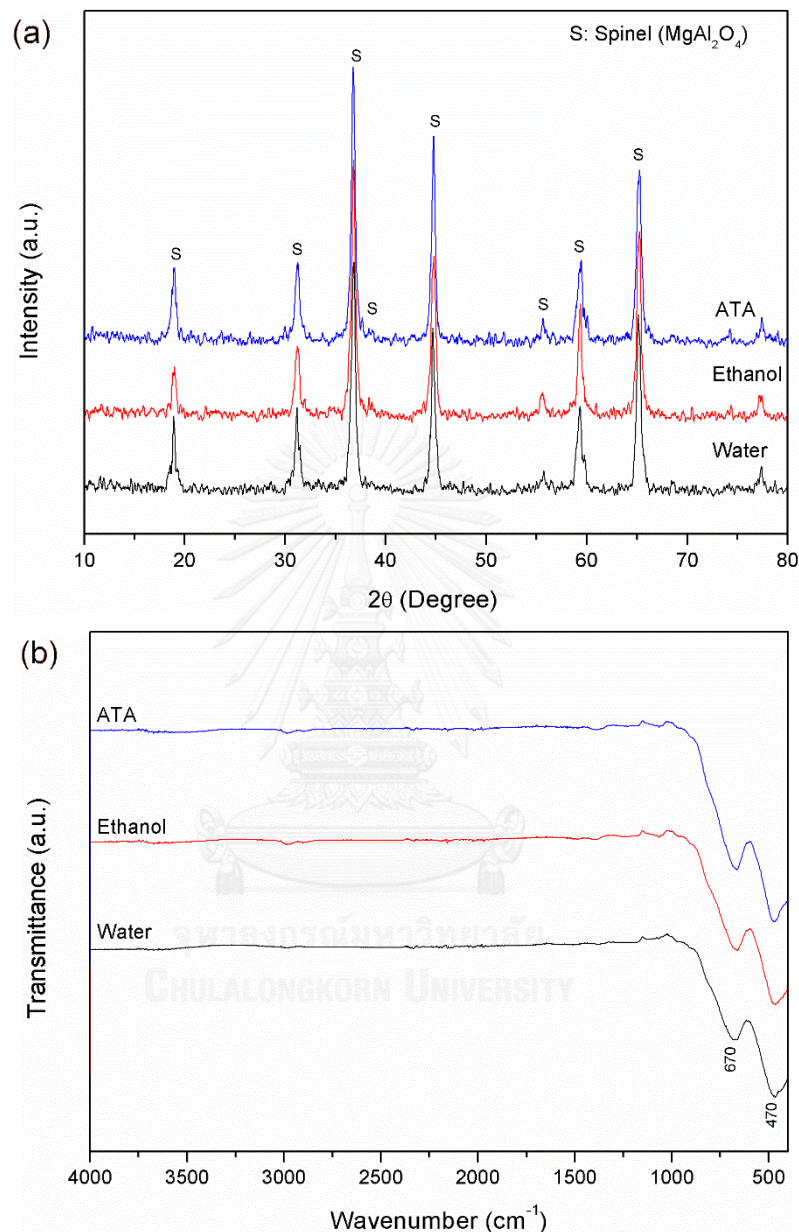
เมื่อทำการบดตะกอนที่เตรียมได้หลังอบแห้งที่อุณหภูมิ 110 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 24 ชั่วโมง ด้วยโกร่งและสากอะลูมินา พบว่าตะกอนที่ผ่านการล้างด้วยน้ำมีความแข็งมากที่สุดเมื่อเทียบกับตะกอนที่ผ่านการล้างด้วยเอทานอล และ ATA ผลวิเคราะห์เฟสของตะกอนที่ผ่านการล้างด้วยน้ำเอทานอล และ ATA แสดงดังรูปที่ 4.13(a) พบว่าตะกอนทุกตัวอย่างประกอบด้วยเฟสแมกนีเซียมอะลูมิเนียมไฮดรอกไซด์ (Mg/Al double hydroxides, $Mg_4Al_2(OH)_{12}(CO_3) \cdot 3H_2O$, JCPDS Card No. 51-1525) และกิบไซต์ (gibbsite, $Al(OH)_3$, JCPDS Card No. 29-0041) ซึ่งเฟสที่ได้สอดคล้องกับผลของ M.F. Zawrah และคณะ [23] ซึ่งเตรียมตะกอนโดยใช้แอมโมเนียมไฮดรอกไซด์เป็นตัวช่วยตกตะกอนเช่นกัน โดยเฟสแมกนีเซียมอะลูมิเนียมไฮดรอกไซด์ที่เกิดขึ้น เกิดจากการแทนที่ของ Al^{3+} ลงใน Mg^{2+} ในเฟสบรูไซต์ (brucite, $Mg(OH)_2$) ส่งผลให้มีประจุบวกอยู่ที่ผิวของตะกอนซึ่งไม่เสถียรทำให้เกิดการดึงก๊าซคาร์บอนไดออกไซด์ในบรรยากาศเปลี่ยนรูปเป็นคาร์บอเนตไอออน และแทรกอยู่ระหว่างโครงสร้างของแมกนีเซียมอะลูมิเนียมไฮดรอกไซด์ [7] ซึ่งยืนยันได้จากผลวิเคราะห์ด้วยเครื่อง FT-IR ของตะกอนที่เตรียมได้แสดงดังรูปที่ 4.13(b) พบการดูดกลืนแสงอินฟราเรดเนื่องจากการสั่นของหมู่ไฮดรอกซิล ประกอบด้วยการสั่นของพันธะ O-H แบบยืด (stretching) ที่ 3420 cm^{-1} [38, 39] และพันธะ O-H แบบโค้งงอ (bending) ที่ 1650 cm^{-1} [38] พบการดูดกลืนแสงอินฟราเรดเนื่องจากการสั่นของหมู่คาร์บอเนตในโมเลกุล ν_3 ที่ 1351 cm^{-1} [38, 39] การสั่นของพันธะที่เกิดจาก Mg และ Al มีการดูดกลืนแสงอินฟราเรดที่ 437 cm^{-1} [41] นอกจากนี้ที่พิคบริเวณ 500 ถึง 1000 cm^{-1} เป็นการดูดกลืนแสงอินฟราเรดเนื่องจากการสั่นของพันธะ Al-O [38, 45, 46] เห็นได้ชัดว่าหมู่ไฮดรอกซิล หมู่คาร์บอเนต และพันธะที่เกิดจาก Mg และ Al เป็นพันธะที่ปรากฏในโครงสร้างของตะกอนที่เตรียมได้ ซึ่งประกอบด้วยเฟสแมกนีเซียมอะลูมิเนียมไฮดรอกไซด์และเฟสกิบไซต์



รูปที่ 4.13 ผลวิเคราะห์ด้วยเครื่อง (a) XRD และ (b) FT-IR ของตะกอนที่เตรียมได้

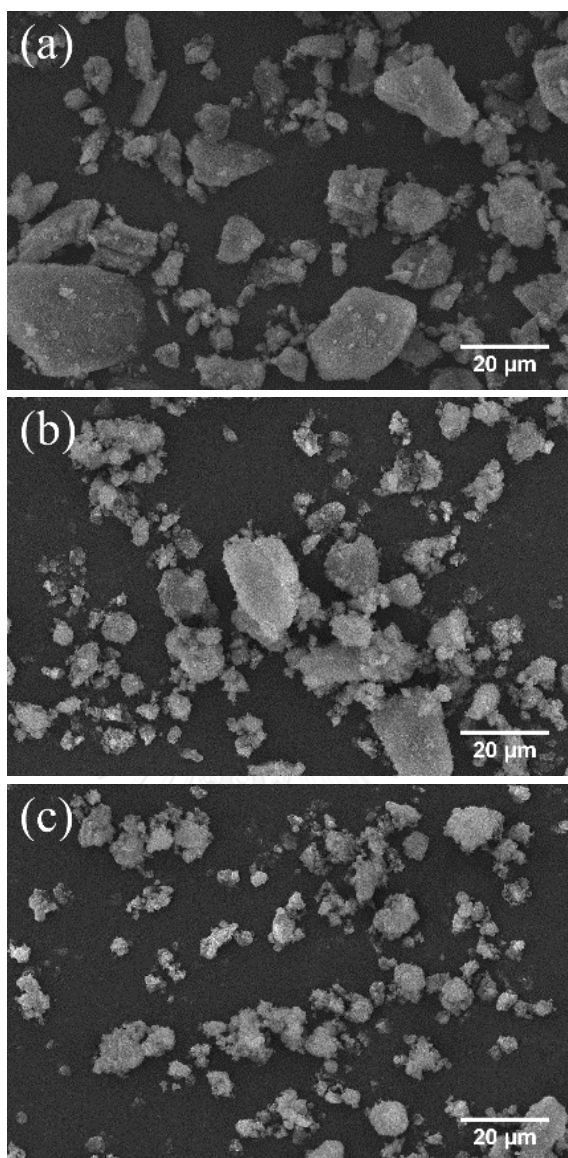
เมื่อเผาแคลไซน์ตะกอนทุกตัวอย่างที่อุณหภูมิ 1100 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 2 ชั่วโมง พบว่าเฟสแมกนีเซียมอะลูมิเนียมไฮดรอกไซด์และเฟสกีบไซต์ในตะกอนที่เตรียมได้ทุกตัวอย่าง เกิดปฏิกิริยาการสลายตัว และเกิดปฏิกิริยาระหว่างตะกอนกลายเป็นเฟสสปินเนล (spinel, $MgAl_2O_4$, JCPDS Card No. 21-1152) แสดงผลวิเคราะห์ด้วย XRD ในรูปที่ 4.14(a) ซึ่งยืนยันได้จากผลวิเคราะห์ด้วยเครื่อง FT-IR ดังรูปที่ 4.14(b) แสดงให้เห็นถึงการหายไปของพีคที่เกิดจากการดูดกลืนแสงอินฟราเรดเนื่องจากการสั่นของหมู่ไฮดรอกซิล และหมู่คาร์บอเนต และพบการดูดกลืนแสง

อินฟราเรดเนื่องจากการสั่นของพันธะ Mg-O-Al ที่บริเวณ 670 และ 470 cm^{-1} ซึ่งเป็นพันธะของโครงสร้างในเฟสสปินเนล [22, 42-44]



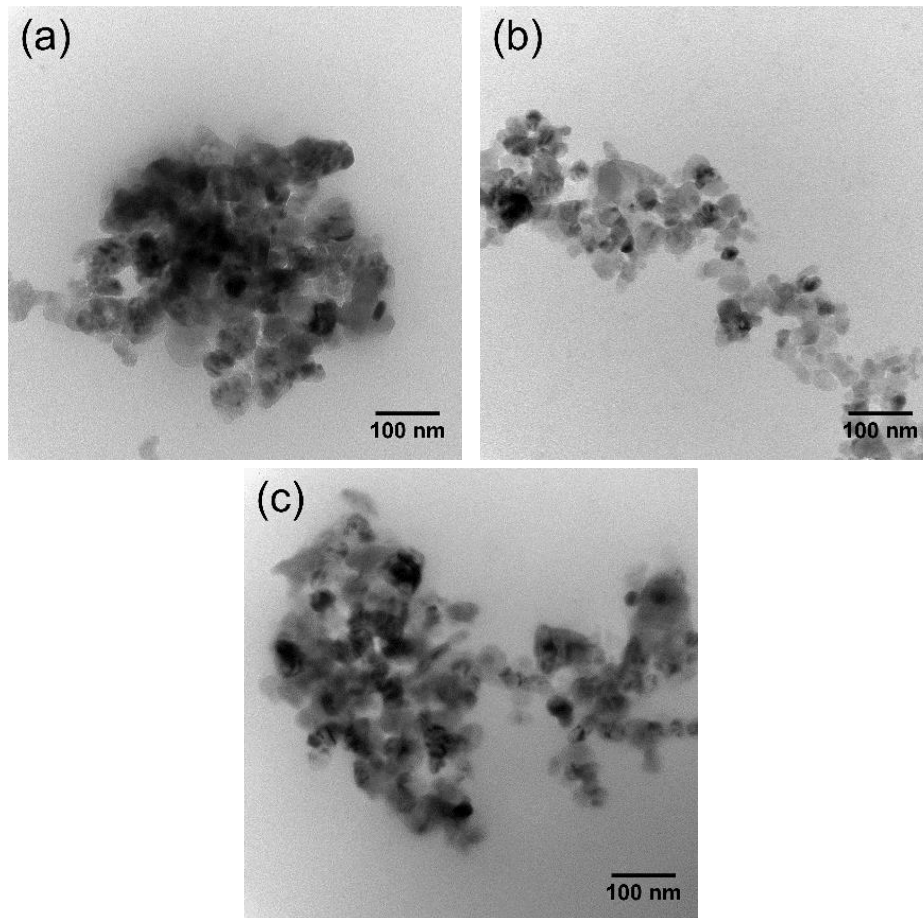
รูปที่ 4.14 ผลวิเคราะห์ด้วยเครื่อง (a) XRD และ (b) FT-IR ของตะกอนที่ผ่านการเผาแคลไซน์

ลักษณะของตะกอนที่ผ่านการล้างด้วยน้ำ เอทานอล และ ATA หลังอบแห้งที่อุณหภูมิ 110 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 24 ชั่วโมง แสดงภาพถ่าย SEM ดังรูปที่ 4.15(a-c) พบว่าตะกอนทุกตัวอย่างมีลักษณะคล้ายกันคือ มีลักษณะเกาะตัวกันเป็นกลุ่ม และมีขนาดเส้นผ่านศูนย์กลางต่ำกว่า 30 ไมครอน โดยตะกอนที่ผ่านการล้างด้วยน้ำมีการเกาะกลุ่มกันมากที่สุด เทียบกับตะกอนที่ผ่านการล้างด้วยเอทานอล และ ATA



รูปที่ 4.15 ภาพถ่าย SEM ของตะกอนที่ผ่านการล้างด้วย (a) น้ำ (b) เอทานอล และ (c) ATA

เมื่อเผาแคลไซน์ตะกอนที่เตรียมได้ทุกตัวอย่างที่อุณหภูมิ 1100 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 2 ชั่วโมง พบว่าตะกอนที่มีลักษณะเป็นกลุ่มขนาดไมครอนเกิดการสลายตัวและเกิดเป็นอนุภาคสปีเนลที่มีขนาดระดับนาโนเมตร เห็นได้ชัดจากภาพถ่าย TEM ดังรูปที่ 4.16(a-c) อนุภาคนาโนสปีเนลมีลักษณะเป็นอนุภาคที่มีขนาดเท่ากันทุกทิศทาง (equiaxial particle) มีขนาดอนุภาค 20 ถึง 50 นาโนเมตร โดยอนุภาคนาโนสปีเนลที่เตรียมจากตะกอนที่ผ่านการล้างด้วยน้ำมีการเกาะตัวกันแน่น ในขณะที่อนุภาคนาโนสปีเนลที่เตรียมจากตะกอนที่ผ่านการล้างด้วยเอทานอล และ ATA จะมีการเกาะกลุ่มกันอย่างหลวมๆ



รูปที่ 4.16 ภาพถ่าย TEM ของตะกอนที่ผ่านการเผาแคลไซน์ที่เตรียมจากตะกอนที่ผ่านการล้างด้วย (a) น้ำ (b) เอทานอล และ (c) ATA

การล้างตะกอนด้วยตัวทำละลายต่างๆ ไม่ส่งผลต่อความแตกต่างของเฟสและลักษณะของตะกอนที่เตรียมได้และตะกอนที่ผ่านการเผาแคลไซน์ ซึ่งเฟสของตะกอนที่เตรียมได้มีเฟสเหมือนกันคือเฟสแมกนีเซียมอะลูมิเนียมไฮดรอกไซด์และเฟสกีบไซต์ และเกิดการเปลี่ยนแปลงเป็นเฟสสปีเนลเมื่อเผาแคลไซน์ตะกอนที่อุณหภูมิ 1100 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 2 ชั่วโมง อย่างไรก็ตามอนุภาคนาโนสปีเนลที่เตรียมจากตะกอนที่ผ่านการล้างด้วยน้ำ มีลักษณะการเกาะกลุ่มกันระหว่างอนุภาคนาโนสปีเนลมากกว่าอนุภาคนาโนสปีเนลที่เตรียมจากตะกอนที่ผ่านการล้างด้วยเอทานอล และ ATA

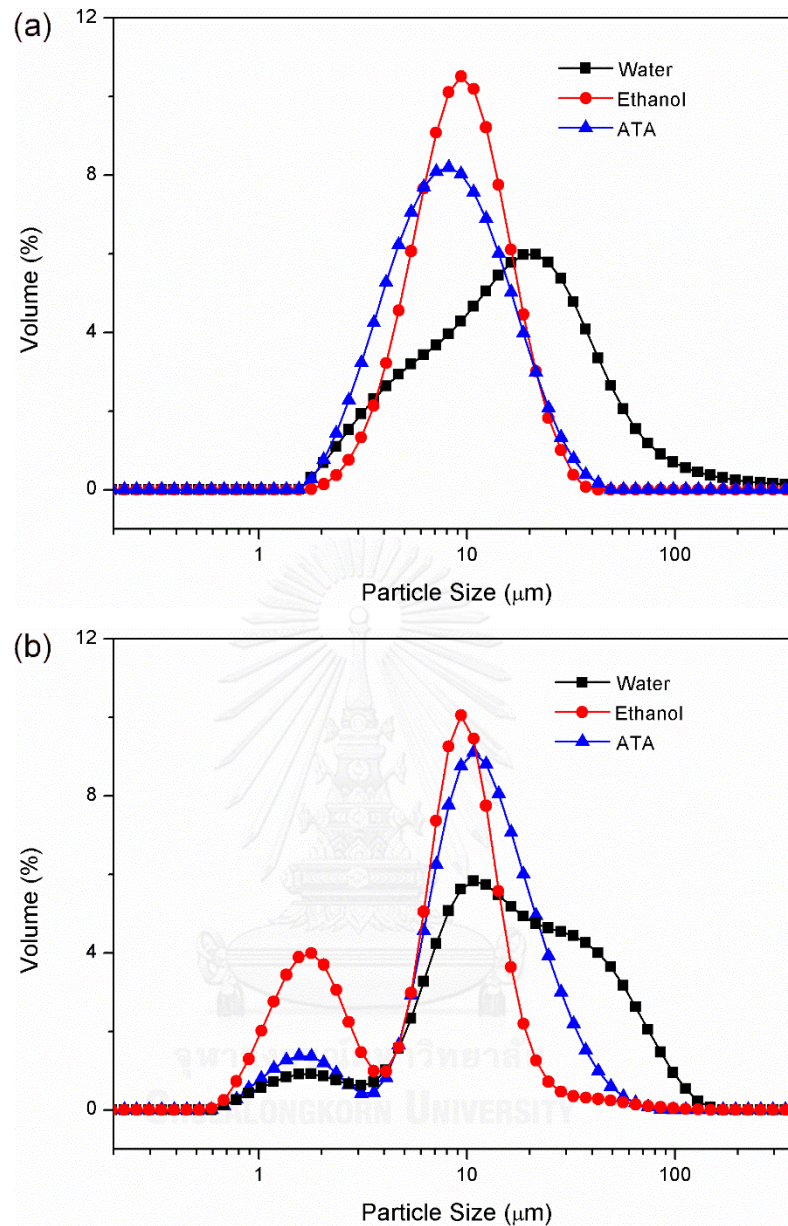
4.3.1.2 การกระจายขนาดของตะกอนที่เตรียมได้และที่ผ่านการเผาแคลไซน์

ขนาดของตะกอนที่เตรียมได้และอนุภาคนาโนสปีเนลที่วัดด้วยวิธี DLS แสดงดังรูปที่ 4.17(a-b) พบว่าตะกอนที่ผ่านการล้างด้วยน้ำมีขนาดใหญ่ที่สุด ซึ่งมีขนาดเฉลี่ย (d_{50}) คือ 16.23 ไมครอน เทียบกับขนาดของตะกอนที่ผ่านการล้างด้วยเอทานอล และ ATA มีขนาดเฉลี่ย (d_{50}) คือ 9.25 และ 8.03 ไมครอน กราฟการกระจายขนาดของตะกอนที่เตรียมได้มีลักษณะเป็นฐานเดี่ยว

(unimodal distribution) ซึ่งเป็นลักษณะของการเกาะกลุ่มกันของตะกอนที่มีขนาดใกล้เคียงกัน โดยตะกอนที่ผ่านการล้างด้วยน้ำมีการกระจายขนาดกว้าง และจุดสูงสุดของพีคเยื้องมาทางขวามากที่สุด เทียบกับตะกอนที่ผ่านการล้างด้วยเอทานอล และ ATA ในทำนองเดียวกันอนุภาคนาโนสปีเนลที่เตรียมจากตะกอนที่ผ่านการล้างด้วยน้ำมีขนาดใหญ่ที่สุด ซึ่งมีขนาดเฉลี่ย (d_{50}) คือ 13.03 ไมครอน ในขณะที่อนุภาคนาโนสปีเนลที่เตรียมจากตะกอนที่ผ่านการล้างด้วยเอทานอล และ ATA มีขนาดเฉลี่ย (d_{50}) คือ 8.19 และ 10.96 ไมครอน กราฟการกระจายขนาดของอนุภาคสปีเนลมีลักษณะเป็นฐานคู่ (bimodal distribution) โดยกราฟของการกระจายขนาดของอนุภาคสปีเนลที่เตรียมจากตะกอนที่ผ่านการล้างด้วยน้ำมีการกระจายขนาดกว้างที่สุด เทียบกับการกระจายขนาดของอนุภาคนาโนสปีเนลที่เตรียมจากตะกอนที่ผ่านการล้างด้วยเอทานอล และ ATA

อย่างไรก็ตามจะเห็นได้ว่าขนาดอนุภาคที่วัดด้วยวิธี DLS มีขนาดใหญ่กว่าขนาดอนุภาคที่วัดได้จากภาพถ่าย TEM ดังรูปที่ 4.16(a-c) เนื่องจากเป็นการวัดขนาดของอนุภาคที่มีการเกาะกลุ่มกันที่เกิดขึ้นในสารแขวนลอยระหว่างการวัดขนาดอนุภาค





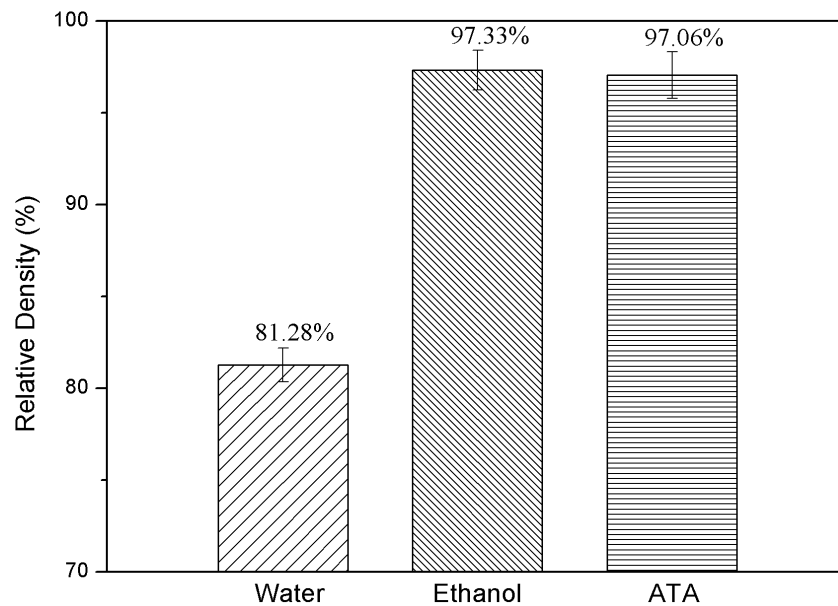
รูปที่ 4.17 ผลการวัดขนาดอนุภาคด้วยวิธี DLS ของ (a) ตะกอนที่เตรียมได้ และ (b) ตะกอนที่ผ่านการเผาแคลไซน์

เห็นได้ชัดว่าการกระจายขนาด รวมถึงขนาดอนุภาคเฉลี่ยของตะกอนที่เตรียมได้และอนุภาคนาโนสปีเนลที่เตรียมจากตะกอนที่ผ่านการล้างด้วยน้ำ มีการกระจายขนาดอนุภาคกว้าง และมีอนุภาคขนาดใหญ่ เทียบกับตะกอนที่เตรียมได้และอนุภาคนาโนสปีเนลที่เตรียมจากตะกอนที่ผ่านการล้างด้วยเอทานอล และ ATA ซึ่งเป็นผลมาจากความแตกต่างของการล้างตะกอน ตะกอนที่ผ่านการล้างด้วยน้ำเกิดการเกาะกลุ่มกันของอนุภาคเนื่องจากปัจจัยของแรงแคพพิลารี ที่ดึงให้ตะกอนเข้ามาหากันเกิดการรวมตัวของตะกอนเนื่องจากพันธะไฮโดรเจน โดยเกิดขึ้นจากหมู่ไฮดรอกซิลที่เกาะอยู่บนผิว

ของตะกอน และเกิดพันธะระหว่างตะกอน ซึ่งเป็นพันธะออกซิเจนหรือเรียกว่า oxygen bridging (M-O-M) เนื่องจากการสลายตัวของหมู่ไฮดรอกซิลระหว่างการอบแห้ง เมื่อเผาตะกอนที่ผ่านการล้างด้วยน้ำ จะก่อให้เกิดการรวมตัวของอนุภาคนาโนสปีเนลที่เตรียมได้เป็นขนาดใหญ่ ในทางกลับกัน ตะกอนที่ผ่านการล้างด้วยเอทานอล และ ATA จะเกิดการแทนที่หมู่ไฮดรอกซิลเดิมด้วยหมู่อินทรีย์อื่น ซึ่งไม่ก่อให้เกิดพันธะไฮโดรเจนระหว่างตะกอน [15, 16, 18, 32] รวมถึงตัวทำละลายอินทรีย์ที่ใช้ล้าง ตะกอน มีความเป็นขี้ดต่ำ ส่งผลให้มีแรงตึงผิวต่ำเมื่อเทียบกับน้ำ ลดบทบาทของแรงแคปพิลารี ทำให้ไม่เกิดการดึงตะกอนให้เข้าหากัน และไม่เกิดพันธะออกซิเจนระหว่างตะกอนขึ้นระหว่างการอบแห้ง เพื่อกำจัดตัวทำละลายอินทรีย์

4.3.1.3 ความสามารถในการเผาผนึกของอนุภาคนาโนสปีเนลที่เตรียมได้

ศึกษาความสามารถในการเผาผนึก (sinterability) ของอนุภาคนาโนสปีเนลที่เตรียมได้โดย นำอนุภาคนาโนสปีเนลที่เตรียมจากตะกอนที่ผ่านการล้างด้วยน้ำ เอทานอล และ ATA มาขึ้นรูปเป็น เม็ดขนาดเส้นผ่านศูนย์กลาง 13 มิลลิเมตร หนา 1 มิลลิเมตร แล้วนำมาเผาผนึกที่อุณหภูมิ 1500 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 2 ชั่วโมง นำวัสดุสปีเนลเซรามิกที่เตรียมได้ มาวัดความหนาแน่นด้วยวิธีของ อาคิมิตสเทียบกับความหนาแน่นของสปีเนลทางทฤษฎี แสดงดังรูปที่ 4.18 พบว่าชิ้นงานเซรามิก สปีเนลที่ขึ้นรูปจากอนุภาคนาโนสปีเนลที่เตรียมจากตะกอนที่ผ่านการล้างด้วยน้ำมีความหนาแน่น สัมพัทธ์แน่นต่ำที่สุดคือร้อยละ 81.28 ในขณะที่ชิ้นงานเซรามิกสปีเนลที่ขึ้นรูปจากอนุภาคนาโน สปีเนลที่เตรียมจากตะกอนที่ผ่านการล้างด้วยเอทานอล และ ATA มีความหนาแน่นสัมพัทธ์สูงกว่าคือ ร้อยละ 97.33 และ 97.06 ตามลำดับ



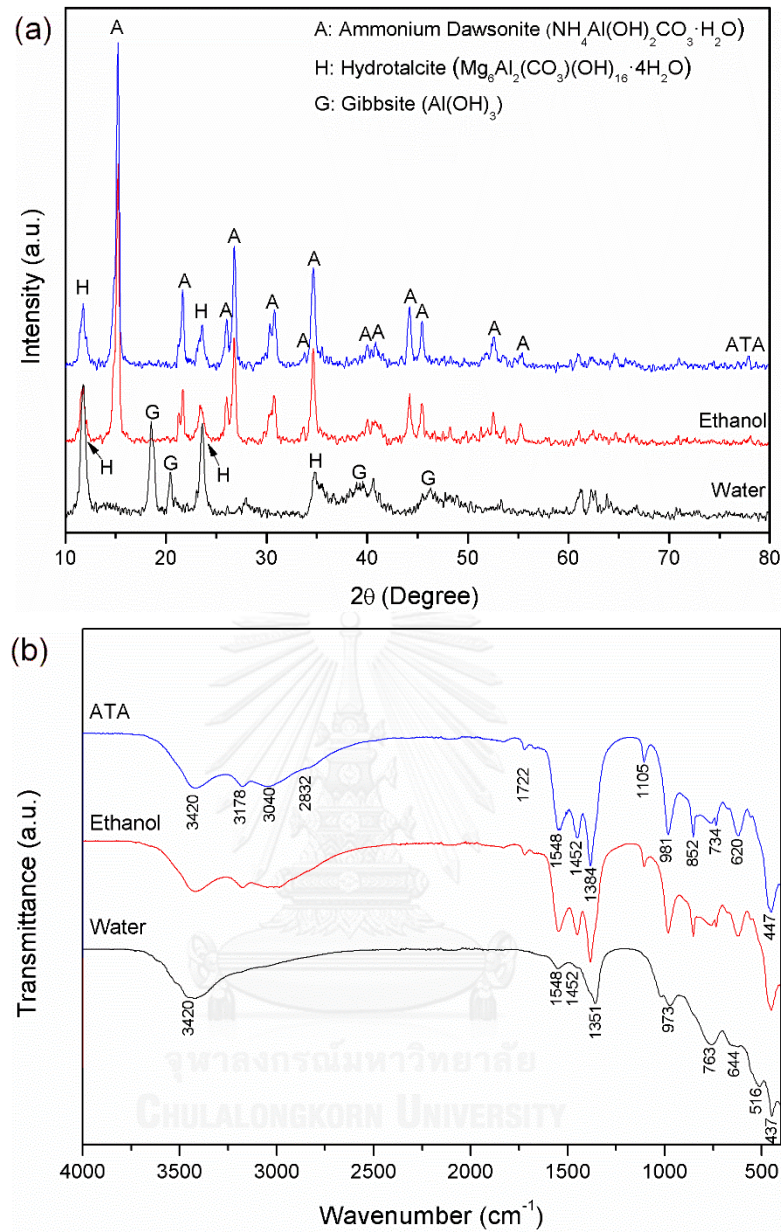
รูปที่ 4.18 ความหนาแน่นสัมพัทธ์ของวัสดุสปีเนลเซรามิกที่เผาผนึกที่อุณหภูมิ 1500 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 2 ชั่วโมง

เห็นได้ชัดว่าการล้างตะกอนด้วยตัวทำละลายต่างๆส่งผลต่อสมบัติของตะกอนและอนุภาคนาโนสปีเนลที่เตรียมได้ รวมถึงความสามารถในการเผาผนึกของวัสดุสปีเนลเซรามิกที่เตรียมได้ การล้างตะกอนด้วยเอทานอล และ ATA ส่งผลทำให้ตะกอนที่เตรียมได้มีการเกาะกลุ่มกันน้อยกว่า ตะกอนที่ผ่านการล้างด้วยน้ำ ดังนั้นเมื่อนำตะกอนที่ผ่านการล้างด้วยเอทานอล และ ATA มาทำการเผาแคลไซน์ ทำให้ได้อนุภาคนาโนสปีเนลที่มีการเกาะกลุ่มกันน้อยกว่า และมีความสามารถในการเผาผนึก (sinterability) ของอนุภาคนาโนสปีเนลที่เตรียมได้สูงกว่าความสามารถในการเผาผนึกของอนุภาคนาโนสปีเนลที่เตรียมจากตะกอนที่ผ่านการล้างด้วยน้ำ เนื่องจากเกิดการกำจัดหมู่ไฮดรอกซิลบนผิวของตะกอน ทำให้ไม่เกิดการเกาะกลุ่มกันระหว่างตะกอน ใดๆก็ตาม การล้างตะกอนด้วยตัวทำละลายต่างๆ ไม่ส่งผลต่อเฟสและลักษณะของตะกอนที่เตรียมได้และตะกอนที่ผ่านการเผาแคลไซน์

4.3.2 ผลวิเคราะห์ตะกอนที่เตรียมได้และตะกอนที่ผ่านการเผาแคลไซน์ที่สังเคราะห์โดยใช้แอมโมเนียมไฮโดรเจนคาร์บอเนตเป็นตัวช่วยตกตะกอน

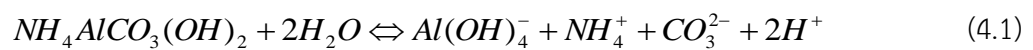
4.3.2.1 เฟสและลักษณะของตะกอนที่เตรียมได้และที่ผ่านการเผาแคลไซน์

เมื่ออบตะกอนที่เตรียมได้หลังอบแห้งที่อุณหภูมิ 110 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 24 ชั่วโมง ที่ผ่านการล้างตะกอนด้วยน้ำ เอทานอล และ ATA ด้วยโกร่งและสากอะลูมินา พบว่าตะกอนที่ผ่านการล้างด้วยน้ำมีความแข็งมากที่สุด เทียบกับตะกอนที่ผ่านการล้างด้วยเอทานอล และ ATA ผลวิเคราะห์ด้วย XRD ของตะกอนที่เตรียมได้แสดงดังรูปที่ 4.19(a) พบว่าตะกอนที่ผ่านการล้างด้วยเอทานอล และ ATA ประกอบด้วยเฟสแอมโมเนียมดอว์โซไนต์ (ammonite dawsonite, $\text{NH}_4\text{AlCO}_3(\text{OH})_2$, JCPDS Card No. 42-250) และ เฟสไฮโดรทัลไซต์ (hydrotalcite, $\text{Mg}_6\text{Al}_2\text{CO}_3(\text{OH})_4(\text{H}_2\text{O})$, JCPDS Card No. 41-1428) ในขณะที่ตะกอนที่ผ่านการล้างด้วยน้ำ ประกอบด้วยเฟสไฮโดรทัลไซต์ และเฟสกีบไซต์ (gibbsite, $\text{Al}(\text{OH})_3$, JCPDS Card No. 29-0041) ซึ่งเป็นเฟสเดียวกันกับตะกอนที่เตรียมได้จากการสังเคราะห์ตะกอนด้วยวิธีตกตะกอน โดยใช้แอมโมเนียมไฮดรอกไซด์เป็นตัวช่วยตกตะกอน ผลของเฟสที่เกิดขึ้นดังกล่าว สามารถยืนยันได้จากผลวิเคราะห์ด้วยเครื่อง FT-IR แสดงดังรูปที่ 4.19(b) พบว่าตะกอนทุกตัวอย่างมีการดูดกลืนแสงอินฟราเรดเนื่องจากการสั่นของหมู่ไฮดรอกซิลคือพันธะ O-H แบบยืด (stretching) ที่ 3420 cm^{-1} [38-40] มีการดูดกลืนแสงอินฟราเรดเนื่องจากการสั่นของหมู่คาร์บอเนตในโหนดการสั่นแบบ ν_3 ที่ 1548 cm^{-1} 1452 cm^{-1} และ 1384 cm^{-1} [38-40] อย่างไรก็ตามตะกอนที่ล้างด้วยเอทานอล และ ATA พบการดูดกลืนแสงอินฟราเรดเนื่องจากการสั่นของหมู่ไฮดรอกซิลแบบโค้งงอ (bending) ที่ 981 cm^{-1} [38, 40] พบการดูดกลืนแสงอินฟราเรดเนื่องจากการสั่นของแอมโมเนียมคือพันธะ N-H แบบยืด (stretching) ที่ 3178 cm^{-1} 3040 cm^{-1} และ 2832 cm^{-1} [38, 40] และพันธะ N-H แบบโค้งงอ (bending) ที่ 1722 cm^{-1} [38, 40] พบการดูดกลืนแสงอินฟราเรดเนื่องจากการสั่นของหมู่คาร์บอเนตเพิ่มเติมในโหนดการสั่น ν_2 ที่ 852 cm^{-1} [38, 40] โหนดการสั่น ν_1 ที่ 1105 cm^{-1} [38, 40] และโหนดการสั่น ν_4 ที่ 734 cm^{-1} [38, 40] และมีการดูดกลืนแสงอินฟราเรดเนื่องจากการสั่นของพันธะ Al-O และพันธะที่เกิดจาก Mg และ Al ที่ 620 cm^{-1} และ 447 cm^{-1} ตามลำดับ [41] ในทางกลับกันตะกอนที่ผ่านการล้างด้วยน้ำ มีการดูดแสงอินฟราเรดของพันธะ Al-O อยู่ในช่วง $500\text{ ถึง }1000\text{ cm}^{-1}$ [38, 45, 46] และพันธะที่เกิดจาก Mg และ Al ที่ 437 cm^{-1} [41]



รูปที่ 4.19 ผลวิเคราะห์ด้วยเครื่อง (a) XRD และ (b) FT-IR ของตะกอนที่เตรียมได้

การเกิดขึ้นของเฟสกิบไซต์ในตะกอนที่ผ่านการล้างด้วยน้ำมาจากการเปลี่ยนแปลงของเฟสแอมโมเนียมคอปเปอร์ไฮดรอกไซด์ที่เกิดขึ้นในขั้นตอนการตกตะกอน และเปลี่ยนเป็นเฟสกิบไซต์ระหว่างการอบแห้ง โดยเกิดขึ้นดังสมการที่ 4.1 จาก G. Stoica และคณะ [38]

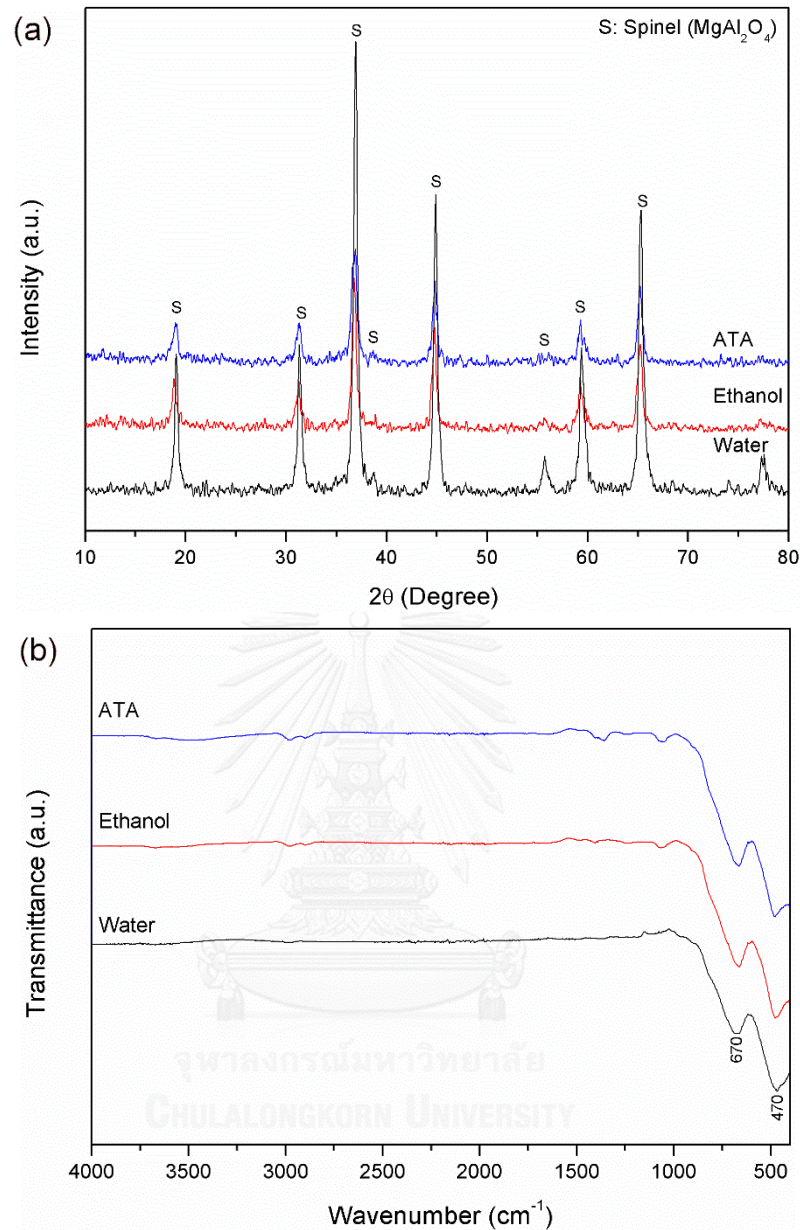


$$; \Delta G = 1483 \text{ kJ/mol}$$

เมื่อแอมโมเนียมไอออนในระบบได้รับความร้อนจากการอบแห้ง ประกอบกับน้ำที่ได้จากการล้างตะกอน จะเกิดการแตกตัวกลายเป็นอะลูมิเนียมไฮดรอกไซด์ คาร์บอเนต และแอมโมเนียม ซึ่งคาร์บอเนตและแอมโมเนียมจะเกิดการควบแน่นเปลี่ยนสถานะเป็นก๊าซ และสลายตัวออกจากระบบ ต่อมาอะลูมิเนียมไฮดรอกไซด์ไอออนจะรวมตัวกับไฮโดรเจนไอออนเกิดเป็นเฟสกีบไซต์หลังอบแห้ง

ผลวิเคราะห์ด้วยเครื่อง XRD ของตะกอนทุกตัวอย่างที่ผ่านการเผาแคลไซน์ที่อุณหภูมิ 1100 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 2 ชั่วโมง แสดงดังรูปที่ 4.20(a) ตะกอนที่เตรียมได้ทุกตัวอย่างเกิดปฏิกิริยาการสลายตัวและเกิดปฏิกิริยาระหว่างตะกอนกลายเป็นเฟสสปินเนล (spinel, $MgAl_2O_4$, JCPDS Card No. 21-1152) ยืนยันได้จากผลวิเคราะห์ด้วยเครื่อง FT-IR แสดงดังรูปที่ 4.20(b) ไม่พบการดูดกลืนแสงอินฟราเรดเนื่องจากหมู่ไฮดรอกซิล หมู่คาร์บอเนต รวมถึงแอมโมเนียมที่ปรากฏในตะกอนที่ผ่านการล้างตะกอนด้วยน้ำ เอทานอล และ ATA แต่พบการดูดกลืนแสงอินฟราเรดที่บริเวณ 670 และ 470 cm^{-1} ซึ่งเป็นการดูดกลืนแสงอินฟราเรดเนื่องจากพันธะ Mg-O-Al ซึ่งแสดงถึงโครงสร้างของเฟสสปินเนล [22, 42-44]

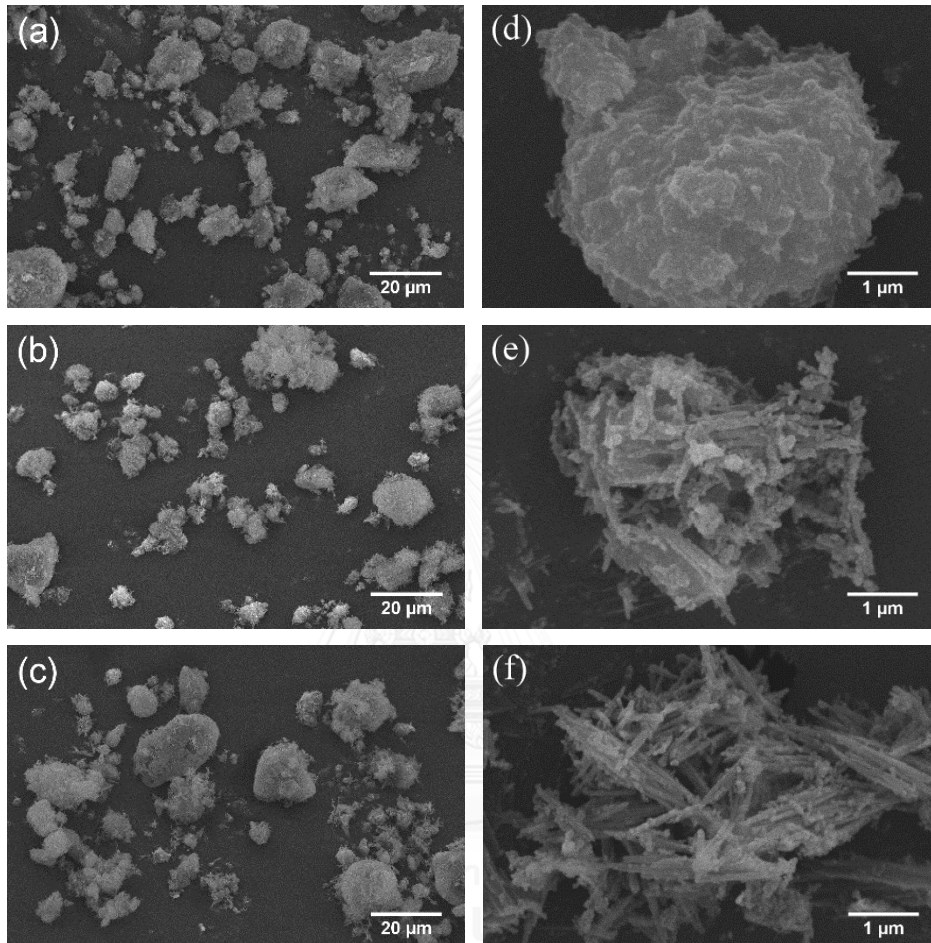




รูปที่ 4.20 ผลวิเคราะห์ด้วยเครื่อง (a) XRD และ (b) FT-IR ของตะกอนที่ผ่านการเผาแคลไซน์

ลักษณะของตะกอนที่เตรียมได้หลังอบแห้งที่อุณหภูมิ 110 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 24 ชั่วโมง แสดงภาพถ่าย SEM ด้วยกำลังขยาย 1000 เท่า ดังรูปที่ 4.21(a-c) ตะกอนที่ผ่านการล้างด้วยน้ำ มีลักษณะเกาะตัวกันเป็นกลุ่ม ในขณะที่ตะกอนที่ผ่านการล้างด้วยเอทานอล และ ATA มีลักษณะเป็นกลุ่มของอนุภาคที่เกิดจากการเกาะตัวของตะกอนที่มีลักษณะเป็นแท่ง ซึ่งตะกอนทุกตัวอย่างที่มีลักษณะเป็นกลุ่มมีขนาดต่ำกว่า 30 ไมครอน ตะกอนที่ผ่านการล้างด้วยเอทานอล และ ATA มีการเกาะกลุ่มกันของตะกอนอย่างหลวมๆเทียบกับตะกอนที่ผ่านการล้างด้วยน้ำ เห็นได้ชัดจากรูปที่ 4.21(d-f) แสดงภาพถ่าย SEM ด้วยกำลังขยาย 20000 เท่า พบว่าตะกอนที่ผ่านการล้างด้วยน้ำ

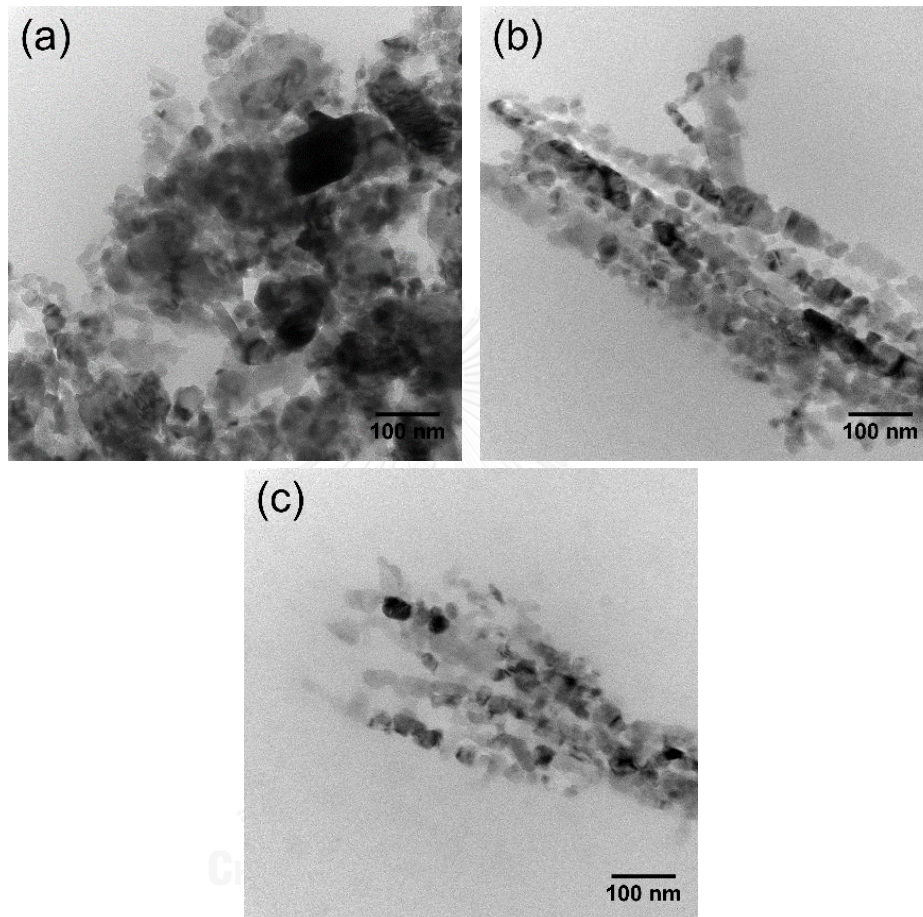
(รูปที่ 4.21(d)) มีลักษณะการเกาะกลุ่มกันเป็นก้อนแข็ง (hard agglomeration) ในขณะที่ตะกอนที่ผ่านการล้างด้วยเอทานอล และ ATA (รูปที่ 4.21(e, f)) มีลักษณะการเกาะกลุ่มกันอย่างหลวมๆ (soft agglomeration) เนื่องจากตะกอนมีลักษณะเป็นแท่งๆ



รูปที่ 4.21 ภาพถ่าย SEM ของตะกอนที่ผ่านการล้างด้วย (a, d) น้ำ (b, e) เอทานอล และ (c, f) ATA โดยใช้กำลังขยาย 1000 เท่า และ 20000 เท่า ตามลำดับ

เมื่อเผาแคลไซน์ตะกอนที่เตรียมได้ทุกอย่างที่อุณหภูมิ 1100 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 2 ชั่วโมง กลุ่มของตะกอนระดับไมครอนเกิดการสลายตัวเป็นอนุภาคสปีเนลที่มีขนาดระดับนาโนเมตร แสดงผลวิเคราะห์ด้วยกล้อง TEM ดังรูปที่ 4.22(a-c) อนุภาคนาโนสปีเนลที่เตรียมจากตะกอนที่ผ่านการล้างด้วยน้ำ มีลักษณะเป็นกลุ่มของอนุภาคทรงกลมในระดับนาโนเมตรที่เกิดจากการสลายตัวของกลุ่มของตะกอนขนาดใหญ่ โดยมีขนาด 20 ถึง 100 นาโนเมตร อนุภาคนาโนสปีเนลที่เตรียมจากตะกอนที่ผ่านการล้างด้วยเอทานอล และ ATA มีลักษณะเป็นอนุภาคทรงกลมที่เรียงตัวต่อกันเป็นแท่งมาจากการสลายตัวของตะกอนที่มีลักษณะเป็นแท่งและแตกออกเป็นอนุภาคขนาดเล็ก ซึ่งแต่ละอนุภาคมีขนาด 20 ถึง 50 นาโนเมตร มีลักษณะคล้ายกันกับอนุภาคนาโนสปีเนลที่สังเคราะห์โดย

J.G. Li และคณะ [7] เห็นได้ชัดว่าอนุภาคนาโนสปีเนลที่เตรียมจากตะกอนที่ผ่านการล้างด้วยน้ำ มีลักษณะเป็นกลุ่มของอนุภาคขนาดใหญ่ เทียบกับตะกอนที่ล้างตะกอนด้วยเอทานอล และ ATA ที่มีลักษณะเป็นอนุภาคทรงกลมที่เรียงตัวกันเป็นแท่งที่มีขนาดและการเกาะกลุ่มกันระหว่างอนุภาคน้อยกว่า



รูปที่ 4.22 ภาพถ่าย TEM ของตะกอนที่ผ่านการเผาแคลไซน์ที่เตรียมจากตะกอนที่ผ่านการล้างด้วย (a) น้ำ (b) เอทานอล และ (c) ATA

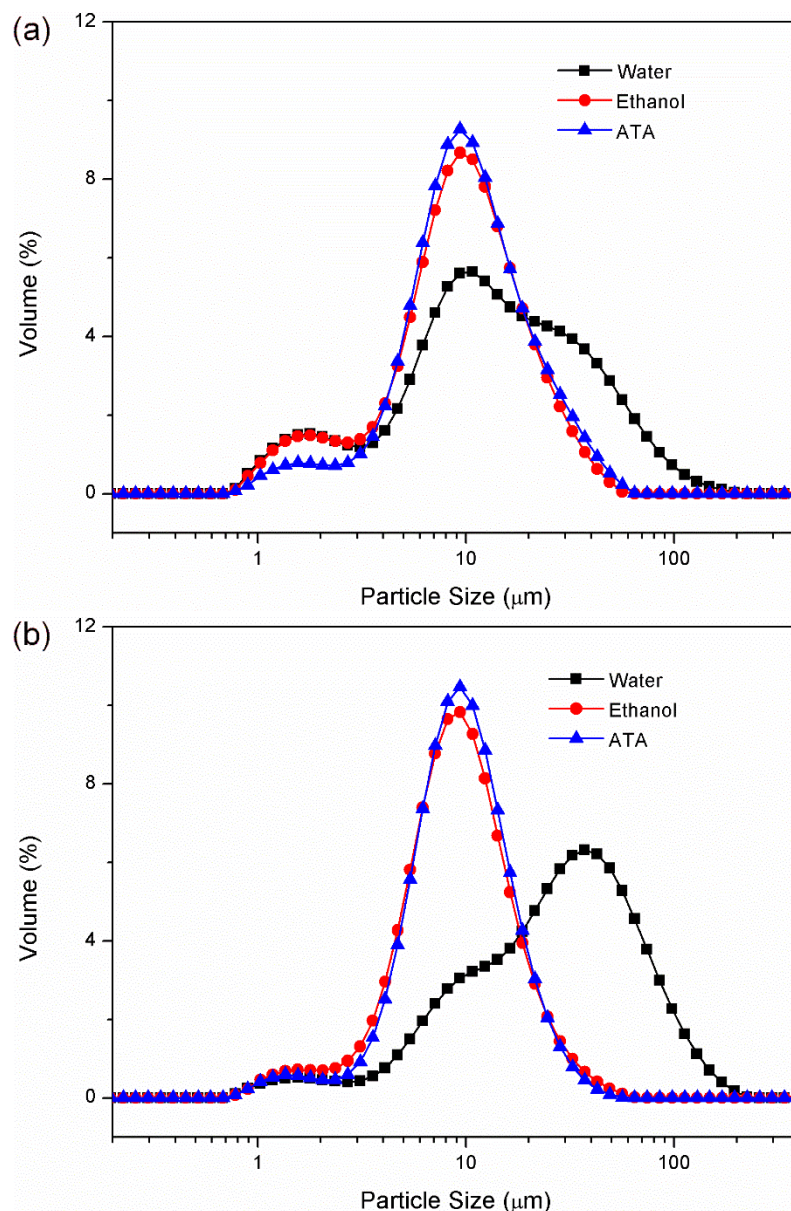
การล้างตะกอนด้วยตัวทำละลายต่างๆ มีผลต่อเฟสและลักษณะของตะกอนที่เตรียมได้ ตะกอนที่ผ่านการล้างด้วยน้ำ เกิดเป็นเฟสแมกนีเซียมอะลูมิเนียมไฮดรอกไซด์และเฟสกีบไซต์ ซึ่งเปลี่ยนแปลงมาจากเฟสแอมโมเนียมดอว์โซไนต์ เนื่องจากปฏิกิริยาเคมีที่เกิดจากพลังงานความร้อนระหว่างการอบแห้งและน้ำจากการล้างตะกอน โดยเฟสกีบไซต์ที่เกิดขึ้นเป็นกลุ่มจำพวกอะลูมิเนียมไฮดรอกไซด์ ทำให้ตะกอนที่เตรียมได้มีลักษณะเป็นก้อนแข็ง (hard agglomeration) [7] เทียบกับตะกอนที่ผ่านการล้างด้วยเอทานอล และ ATA ประกอบด้วยเฟสไฮโดรทัลไซต์และเฟสแอมโมเนียมดอว์โซไนต์ ซึ่งเป็นเฟสที่มีการเกาะกลุ่มกันน้อยกว่า ยืนยันได้จากผลวิเคราะห์จาก

ภาพถ่าย SEM และ TEM พบว่าตะกอนที่ผ่านการล้างด้วยเอทานอล และ ATA มีลักษณะเป็นแท่ง ส่งผลให้เกิดการขัดขวางกันระหว่างตะกอน ลดผิวสัมผัสระหว่างตะกอน [15] และเกิดเป็นอนุภาคขนาดเล็กที่มีการเกาะกลุ่มกันน้อยกว่าเมื่อเผาตะกอนที่อุณหภูมิสูง เมื่อเทียบกับตะกอนและอนุภาคนาโนสปีเนลที่เตรียมจากตะกอนที่ผ่านการล้างด้วยน้ำ

4.3.2.2 การกระจายขนาดของตะกอนที่เตรียมได้และที่ผ่านการเผาแคลไซน์

ขนาดของตะกอนที่เตรียมได้และอนุภาคนาโนสปีเนลวัดด้วยวิธี DLS แสดงดังรูปที่ 4.23 เห็นได้ชัดว่าตะกอนที่ผ่านการล้างด้วยน้ำมีขนาดเฉลี่ย (d_{50}) คือ 13.03 ไมครอน ซึ่งมีขนาดใหญ่กว่าเมื่อเทียบกับตะกอนที่ผ่านการล้างด้วยเอทานอล และ ATA ที่มีขนาดเฉลี่ย (d_{50}) 9.41 และ 9.84 ไมครอน ตามลำดับ ในทำนองเดียวกันอนุภาคนาโนสปีเนลที่เตรียมจากตะกอนที่ผ่านการล้างด้วยน้ำมีขนาดเฉลี่ย (d_{50}) คือ 28.48 ไมครอน มีขนาดใหญ่กว่าอนุภาคนาโนสปีเนลที่เตรียมจากตะกอนที่ผ่านการล้างด้วยเอทานอล และ ATA มีขนาดเฉลี่ย (d_{50}) คือ 8.95 และ 9.26 ไมครอน ตามลำดับ กราฟการกระจายขนาดของตะกอนและอนุภาคนาโนสปีเนลที่เตรียมจากตะกอนที่ผ่านการล้างด้วยน้ำมีการกระจายขนาดกว้าง ในขณะที่ตะกอนและอนุภาคนาโนสปีเนลที่เตรียมจากตะกอนที่ผ่านการล้างด้วยเอทานอล และ ATA มีการกระจายตัวของขนาดอนุภาคที่แคบกว่า แสดงให้เห็นถึงความสม่ำเสมอของขนาดอนุภาคที่มากกว่า

อย่างไรก็ตามจะเห็นได้ว่าขนาดอนุภาคที่วัดด้วยวิธี DLS มีขนาดใหญ่กว่าขนาดอนุภาคที่วัดได้จากภาพถ่าย TEM ดังรูปที่ 4.22(a-c) เนื่องจากการวัดขนาดของอนุภาคที่มีการเกาะกลุ่มกันที่เกิดขึ้นในสารแขวนลอยระหว่างการวัดขนาดอนุภาค



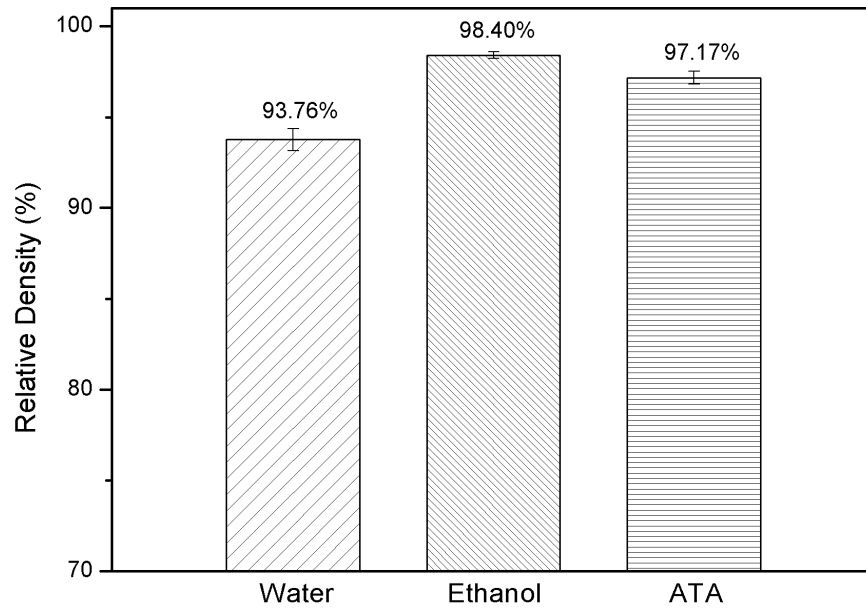
รูปที่ 4.23 ผลการวัดขนาดอนุภาคด้วยวิธี DLS ของ (a) ตะกอนที่เตรียมได้ และ (b) ตะกอนที่ผ่านการเผาแคลไซน์

เห็นได้ชัดว่าการกระจายขนาด รวมถึงขนาดอนุภาคเฉลี่ยของตะกอนและอนุภาคนาโนสปีเนลที่เตรียมจากตะกอนที่ผ่านการล้างด้วยน้ำ มีการกระจายขนาดกว้าง และมีขนาดของตะกอนและอนุภาคนาโนสปีเนลใหญ่ เทียบกับการกระจายขนาดและขนาดของตะกอนและอนุภาคนาโนสปีเนลที่เตรียมจากตะกอนที่ผ่านการล้างด้วยเอทานอล และ ATA ที่มีการกระจายขนาดแคบ และมีขนาดเล็กกว่า ประกอบด้วย 2 เหตุผลหลักคือ ประการแรกตะกอนที่ผ่านการล้างด้วยน้ำ เกิดเป็นเฟส กิบไซต์ซึ่งเป็นกลุ่มของอะลูมิเนียมไฮดรอกไซด์ทำให้เกิดเป็นกลุ่มของตะกอนที่มีลักษณะเป็นก้อนแข็ง และส่งผลให้เกิดการรวมตัวกันของตะกอนที่ผ่านการเผาแคลไซน์เนื่องจากมีโอกาสในการเกิดการแพร่

ของสสารสูงหรือมี diffusion path มาก ทำให้อนุภาคนาโนสปีเนลที่เตรียมได้มีขนาดใหญ่ เห็นได้ชัดจากรูปของอนุภาคนาโนสปีเนลที่วิเคราะห์ด้วยกล้อง TEM ในขณะที่ตะกอนที่ผ่านการล้างด้วยเอทานอล และ ATA เกิดเป็นเฟสแอมโมเนียมดิวโซไนต์และไฮโดรทาลไซต์ ซึ่งไม่เกิดการเกาะกลุ่มกันเป็นก้อนแข็งและมีลักษณะของตะกอนเป็นแท่ง ทำให้เกิดการขัดขวางกันระหว่างตะกอน ลดพื้นที่ผิวสัมผัสของตะกอนและลดโอกาสในการเกิดการแพร่ของสสารระหว่างการเผาแคลไซน์ ทำให้อนุภาคนาโนสปีเนลที่เตรียมได้มีขนาดเล็กกว่าและมีความสม่ำเสมอมากกว่า อีกประการหนึ่งคือ ตะกอนที่ผ่านการล้างด้วยน้ำเกิดการเกาะกลุ่มกันของอนุภาคเนื่องจากปัจจัยของแรงแคพพิลารีดึงให้ตะกอนเข้ามาเกาะกัน เกิดการรวมตัวกันของตะกอนเนื่องจากพันธะไฮโดรเจนโดยเกิดขึ้นจากหมู่ไฮดรอกซิลที่เกาะอยู่บนผิวของตะกอน ต่อมาเกิดพันธะระหว่างตะกอนซึ่งเป็นพันธะออกซิเจนหรือเรียกว่า oxygen bridging (M-O-M) เนื่องจากการสลายตัวของหมู่ไฮดรอกซิลระหว่างการอบแห้ง ในทางกลับกันตะกอนที่ผ่านการล้างด้วยเอทานอล และ ATA จะเกิดการแทนที่หมู่ไฮดรอกซิลเดิมด้วยหมู่อินทรีย์อื่นๆ ซึ่งไม่ก่อให้เกิดพันธะไฮโดรเจนระหว่างตะกอน [15, 16, 18, 32] รวมถึงตัวทำละลายอินทรีย์ที่ขี้ล้างตะกอนมีความเป็นขี้ตัวต่ำ ส่งผลให้มีแรงดึงผิวต่ำเมื่อเทียบกับน้ำ ลดบทบาทของแรงแคพพิลารี ทำให้ไม่เกิดการดึงตะกอนให้เข้าหากัน และไม่เกิดพันธะออกซิเจนระหว่างตะกอนขึ้นระหว่างการอบแห้งเพื่อกำจัดตัวทำละลายอินทรีย์

4.3.2.3 ความสามารถในการเผาผนึกของอนุภาคนาโนสปีเนลที่เตรียมได้

ศึกษาความสามารถในการเผาผนึก (sinterability) ของอนุภาคนาโนสปีเนลที่เตรียมได้โดยนำอนุภาคนาโนสปีเนลที่เตรียมจากตะกอนที่ผ่านการล้างด้วยน้ำ เอทานอล และ ATA มาขึ้นรูปเป็นเม็ดขนาดเส้นผ่านศูนย์กลาง 13 มิลลิเมตร หนา 1 มิลลิเมตร แล้วนำมาเผาผนึกที่อุณหภูมิ 1500 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 2 ชั่วโมง นำวัสดุสปีเนลเซรามิกที่เตรียมได้ มาวัดความหนาแน่นด้วยวิธีของอาคิมิติสเทียบกับความหนาแน่นของสปีเนลทางทฤษฎี แสดงดังรูปที่ 4.24 พบว่าชิ้นงานเซรามิกสปีเนลที่ขึ้นรูปจากอนุภาคนาโนสปีเนลที่เตรียมจากตะกอนที่ผ่านการล้างด้วยน้ำมีความหนาแน่นสัมพัทธ์แน่นต่ำที่สุดคือร้อยละ 93.76 ในขณะที่ชิ้นงานเซรามิกสปีเนลที่ขึ้นรูปจากอนุภาคนาโนสปีเนลที่เตรียมจากตะกอนที่ผ่านการล้างด้วยเอทานอล และ ATA มีความหนาแน่นสัมพัทธ์สูงกว่าคือร้อยละ 98.40 และ 97.17 ตามลำดับ และสูงกว่าวัสดุสปีเนลเซรามิกที่ขึ้นรูปจากอนุภาคนาโนสปีเนลที่สังเคราะห์ด้วยวิธีตกตะกอนโดยใช้แอมโมเนียมไฮดรอกไซด์เป็นตัวช่วยตกตะกอน



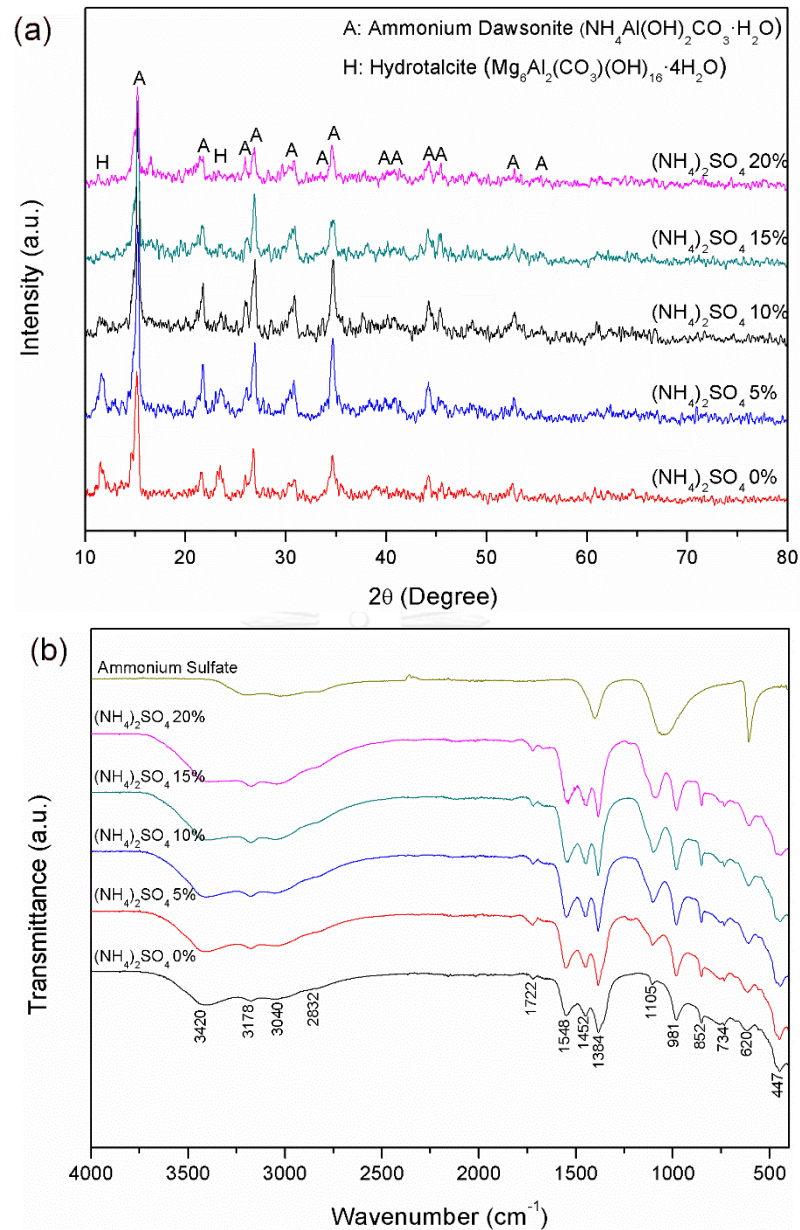
รูปที่ 4.24 ความหนาแน่นสัมพัทธ์ของวัสดุสปีเนลเซรามิกที่เผาผนึกที่อุณหภูมิ 1500 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 2 ชั่วโมง

การล้างตะกอนด้วยตัวทำละลายต่างๆในการสังเคราะห์ตะกอนโดยใช้แอมโมเนียมไฮโดรเจนคาร์บอเนตเป็นตัวช่วยตกตะกอน ส่งผลต่อเฟสและลักษณะของตะกอนที่เตรียมได้ โดยการล้างตะกอนด้วยตัวทำละลายอินทรีย์ส่งผลทำให้เกิดตะกอนที่มีรูปร่างเป็นแท่ง ทำให้ลดพื้นที่ผิวสัมผัสของตะกอนเนื่องจากการขัดขวางของรูปร่างที่เป็นแท่ง ส่งผลให้การแพร่ของสารระหว่างการเผาแคลไซน์ลดลง รวมถึงการแทนที่ของหมู่ไฮดรอกซิล เป็นหมู่อร์แกนิกอื่นๆ ทำให้ไม่เกิดพันธะระหว่างตะกอนและไม่เกิดเป็นตะกอนที่มีลักษณะเป็นก้อนแข็ง ทำให้ผงสปีเนลที่ได้จากการเผาแคลไซน์ตะกอนมีขนาดเล็ก และมีความสม่ำเสมอของขนาดอนุภาคมากกว่า และเพิ่มความสามารถในการเผาผนึกของวัสดุสปีเนลเซรามิกอีกด้วย

4.4 การลดการเกาะกลุ่มกันของอนุภาคนาโนสปีเนลระหว่างขั้นตอนการเผาแคลไซน์ด้วยการเติมแอมโมเนียมซัลเฟตเป็นสารปรับแต่งผิว

4.4.1 เฟสและลักษณะของตะกอนที่เตรียมได้และตะกอนที่ผ่านการเผาแคลไซน์ที่อุณหภูมิต่างๆเมื่อมีการเติมแอมโมเนียมซัลเฟตเป็นปริมาณต่างๆ

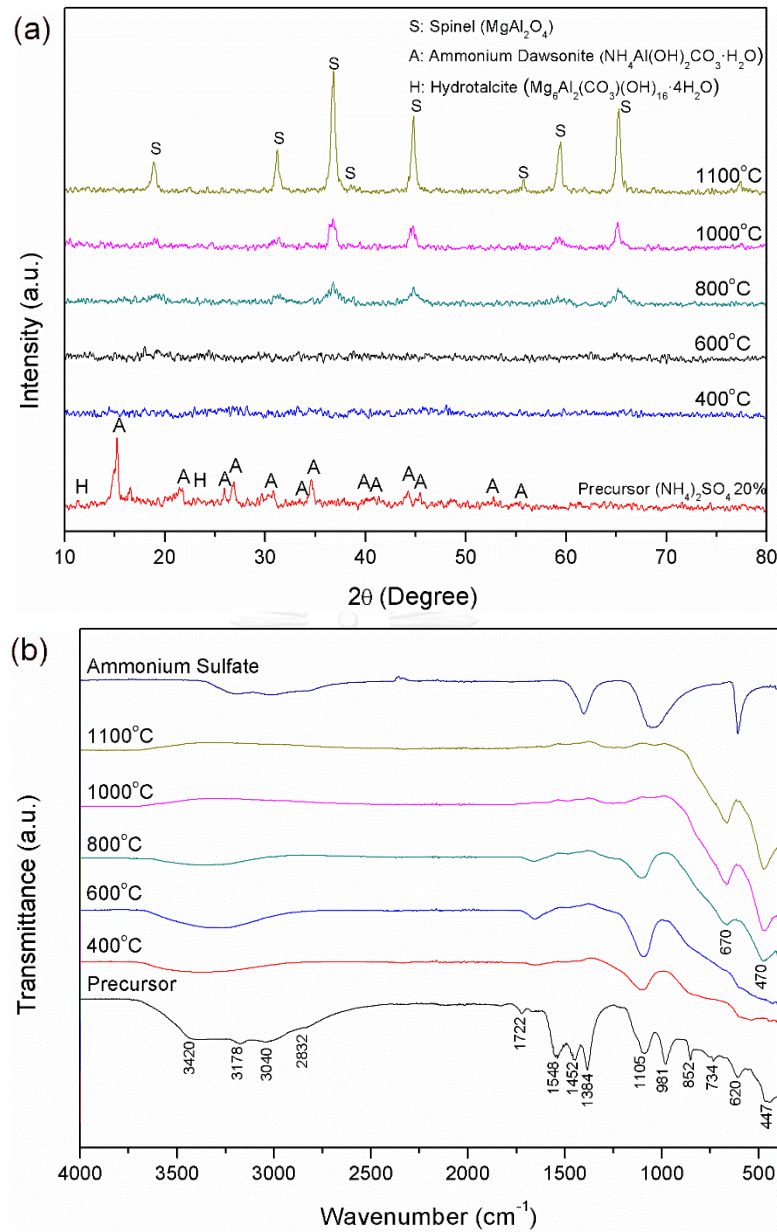
ผลวิเคราะห์ด้วยเครื่อง XRD ของตะกอนที่เตรียมโดยไม่เติมแอมโมเนียมซัลเฟตและเติมแอมโมเนียมซัลเฟตเป็นปริมาณร้อยละ 5 ถึง 20 โดยน้ำหนัก แสดงดังรูปที่ 4.25(a) พบว่าตะกอนทุกตัวอย่างประกอบด้วยเฟสแอมโมเนียมดอร์ไวโซไนต์ (ammonite dawsonite, $\text{NH}_4\text{AlCO}_3(\text{OH})_2$, JCPDS Card No. 42-250) และเฟสไฮโดรทัลไซต์ (hydrotalcite, $\text{Mg}_6\text{Al}_2\text{CO}_3(\text{OH})_4 \cdot 4(\text{H}_2\text{O})$, JCPDS Card No. 41-1428) ความเป็นผลึกของเฟสไฮโดรทัลไซต์มีแนวโน้มลดลงเมื่อเติมแอมโมเนียมซัลเฟตเป็นปริมาณมากขึ้น เฟสของตะกอนที่เตรียมได้ยืนยันได้จากผลวิเคราะห์ด้วยเครื่อง FT-IR พบว่าตะกอนที่เตรียมได้ทุกตัวอย่างพบการดูดกลืนแสงอินฟราเรดเนื่องจากการสั่นของพันธะต่างๆดังนี้ หมู่ไฮดรอกซิล ประกอบด้วยพันธะ O-H แบบยืด (stretching) ที่ 3420 cm^{-1} [38-40] และพันธะ O-H แบบโค้งงอ (bending) ที่ 981 cm^{-1} [38, 40] หมู่แอมโมเนียมพบการดูดกลืนแสงเนื่องจากการสั่นที่เป็นแบบยืด (stretching) ที่ $3178\text{ } 3040$ และ 2832 cm^{-1} [38, 40] และแบบโค้งงอ (bending) ที่ 1722 cm^{-1} [38, 40] หมู่คาร์บอเนตพบการดูดกลืนแสงอินฟราเรดเนื่องจากการสั่นของพันธะ C-O ในโหมดต่างๆประกอบด้วยการสั่นในโหมด ν_3 ที่ $1548\text{ } 1452$ และ 1384 cm^{-1} [38-40] การสั่นในโหมด ν_2 ที่ 852 cm^{-1} [38, 40] การสั่นในโหมด ν_1 ที่ 1105 cm^{-1} [38, 40] และการสั่นในโหมด ν_4 ที่ 734 cm^{-1} [38, 40] พิกของการดูดกลืนแสงอินฟราเรดเนื่องจากการสั่นของพันธะที่ 620 cm^{-1} และ 447 cm^{-1} เป็นของพันธะ Al-O ที่ปรากฏในโครงสร้างของเฟสแอมโมเนียมดอร์ไวโซไนต์และพันธะที่เกิดจากสารประกอบ Mg และ Al เป็นพันธะที่ปรากฏในโครงสร้างของเฟสไฮโดรทัลไซต์ตามลำดับ [38, 41] ตะกอนที่เติมแอมโมเนียมซัลเฟตเป็นปริมาณร้อยละ 5 ถึง 20 โดยน้ำหนัก พบการดูดกลืนของแสงอินฟราเรดเนื่องจากการสั่นของหมู่ซัลเฟตที่มีความยาวคลื่นประมาณ 1105 cm^{-1} ซึ่งซ้อนทับกับพิกของหมู่คาร์บอเนตในโหมด ν_1 แสดงให้เห็นว่ามีหมู่ซัลเฟตเกาะอยู่บนตะกอน จะเห็นได้ว่าการเลื่อนของพิกเมื่อเทียบกับพิกอ้างอิงจากแอมโมเนียมซัลเฟตที่มีการดูดกลืนของแสงอินฟราเรดเนื่องจากการสั่นของหมู่ซัลเฟตที่มีความยาวคลื่นช่วง 1250 ถึง 1000 cm^{-1} [47] เมื่อเติมแอมโมเนียมซัลเฟตมากขึ้นตั้งแต่ปริมาณร้อยละ 5 10 15 และ 20 โดยน้ำหนัก พิกของการดูดกลืนแสงอินฟราเรดเนื่องจากการสั่นของหมู่ซัลเฟตมีความชัดมากขึ้นตามลำดับ



รูปที่ 4.25 ผลวิเคราะห์ด้วยเครื่อง (a) XRD และ (b) FT-IR ของตะกอนที่ไม่เติมแอมโมเนียมซัลเฟตและเติมแอมโมเนียมซัลเฟตเป็นปริมาณร้อยละ 5 ถึง 20 โดยน้ำหนัก

เพื่อศึกษาอุณหภูมิที่เหมาะสมในการเผาแคลไซน์ตะกอนที่มีการเติมแอมโมเนียมซัลเฟต จึงทำการเผาแคลไซน์ตะกอนที่เติมแอมโมเนียมซัลเฟตเป็นปริมาณร้อยละ 20 ต่อน้ำหนัก ที่อุณหภูมิต่างๆ รูปที่ 4.26(a, b) แสดงผลวิเคราะห์ด้วยเครื่อง XRD และ FT-IR ของตะกอนที่เตรียมได้และตะกอนที่ผ่านการเผาที่อุณหภูมิ 400 600 800 1000 1100 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 2 ชั่วโมงที่เตรียมจากตะกอนที่เติมแอมโมเนียมซัลเฟตเป็นปริมาณร้อยละ 20 ต่อน้ำหนัก จะเห็นได้ว่าตะกอนประกอบด้วยเฟสแอมโมเนียมดอว์สันต์และไฮโดรทัลไซต์ที่มีความเป็นผลึกต่ำ และประกอบด้วย

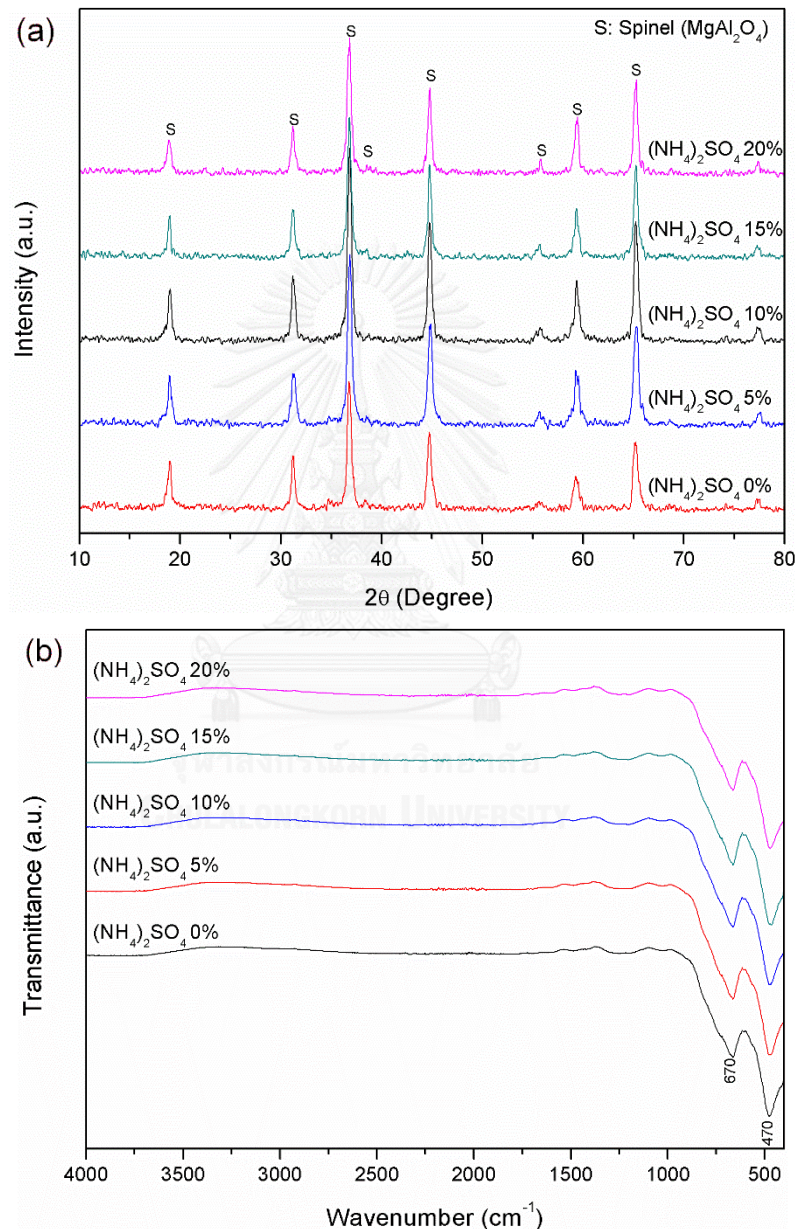
หมู่ไฮดรอกซิล หมู่แอมโมเนียม หมู่คาร์บอเนต หมู่ซัลเฟต รวมถึงอะลูมิเนียมไฮดรอกไซด์และแมกนีเซียมไฮดรอกไซด์ที่ประกอบอยู่ในโครงสร้าง เมื่อเผาแคลไซน์ตะกอนที่อุณหภูมิ 400 องศาเซลเซียส เกิดการสลายตัวของเฟสไฮดรอกไซด์และเฟสแอมโมเนียมดิวไฮไดรด์ เห็นได้ชัดว่าพีคที่เกิดจากการดูดกลืนแสงอินฟราเรดเนื่องจากการสั่นของหมู่ไฮดรอกซิลที่ 3420 และ 981 cm^{-1} หมู่แอมโมเนียมที่ 3178 3040 2832 และ 1722 cm^{-1} และหมู่คาร์บอเนต 1548 1452 1384 1105 852 และ 734 cm^{-1} ลดลงและหายไปจากกราฟ หมายความว่าน้ำที่ผิวและในผลึก หมู่แอมโมเนียม และหมู่คาร์บอเนตที่ปรากฏอยู่ในโครงสร้างเกิดการสลายตัวออกไปจนหมด แต่ยังคงเหลือการดูดกลืนแสงอินฟราเรดเนื่องจากการสั่นของหมู่ซัลเฟต เมื่อเพิ่มอุณหภูมิเผาแคลไซน์เป็น 600 และ 800 องศาเซลเซียส ยังพบการดูดกลืนแสงอินฟราเรดเนื่องจากการสั่นของหมู่ซัลเฟตที่ 1105 cm^{-1} นอกจากนี้ยังพบการดูดกลืนแสงอินฟราเรดเนื่องจากการสั่นของพันธะ Mg-O-Al ที่ 670 และ 470 cm^{-1} เมื่อทำการเผาแคลไซน์ที่อุณหภูมิ 800 องศาเซลเซียส ซึ่งแสดงถึงการเกิดโครงสร้างของเฟสสปินเนล (spinel, MgAl_2O_4 , JCPDS Card No. 21-1152) [22, 42-44] เมื่อเผาแคลไซน์ตะกอนสูงขึ้นไปอุณหภูมิมากกว่า 1000 องศาเซลเซียส พบการดูดกลืนแสงอินฟราเรดเนื่องจากการสั่นของพันธะ Mg-O-Al แต่ไม่พบการดูดกลืนแสงอินฟราเรดเนื่องจากการสั่นของหมู่ซัลเฟต ซึ่งแสดงถึงการสลายตัวอย่างสมบูรณ์ของหมู่ซัลเฟต และเฟสสปินเนลมีความเป็นผลึกมากขึ้น ซึ่งอุณหภูมิที่หมู่ซัลเฟตเกิดการสลายตัวอย่างสมบูรณ์ในการทดลองนี้ ใกล้เคียงกับการศึกษาของ B. Y. Kokuoz และคณะ [48] ซึ่งพบการสลายตัวของหมู่ซัลเฟตที่เกาะบนอนุภาคอิทเทรียซึ่งเติมแอมโมเนียมซัลเฟตเป็นปริมาณร้อยละ 5 โดยโมลที่อุณหภูมิ 1050 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 4 ชั่วโมง



รูปที่ 4.26 ผลวิเคราะห์ด้วยเครื่อง (a) XRD และ (b) FT-IR ของตะกอนที่เตรียมได้และตะกอนที่ผ่านการเผาแคลไซน์ที่อุณหภูมิต่างๆ ที่เตรียมจากตะกอนที่เติมแอมโมเนียมซัลเฟตเป็นปริมาณร้อยละ 20 ต่อน้ำหนัก

จากผลการทดลองข้างต้น จะเห็นว่าแอมโมเนียมซัลเฟตเกิดการสลายตัวอย่างสมบูรณ์เมื่อทำการเผาแคลไซน์ตะกอนที่อุณหภูมิ 1100 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 2 ชั่วโมง ดังนั้นจึงทำการเผาแคลไซน์ตะกอนที่มีการเติมแอมโมเนียมซัลเฟตร้อยละ 5 ถึง 20 โดยน้ำหนักซึ่งผลวิเคราะห์ด้วยเครื่อง XRD และ FT-IR ของตะกอนที่ผ่านการเผาแคลไซน์ ดังรูปที่ 4.27(a) และ รูปที่ 4.27(b) ตามลำดับ เมื่อเผาแคลไซน์ตะกอนทุกตัวอย่างที่อุณหภูมิ 1100 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 2 ชั่วโมง ไม่พบการ

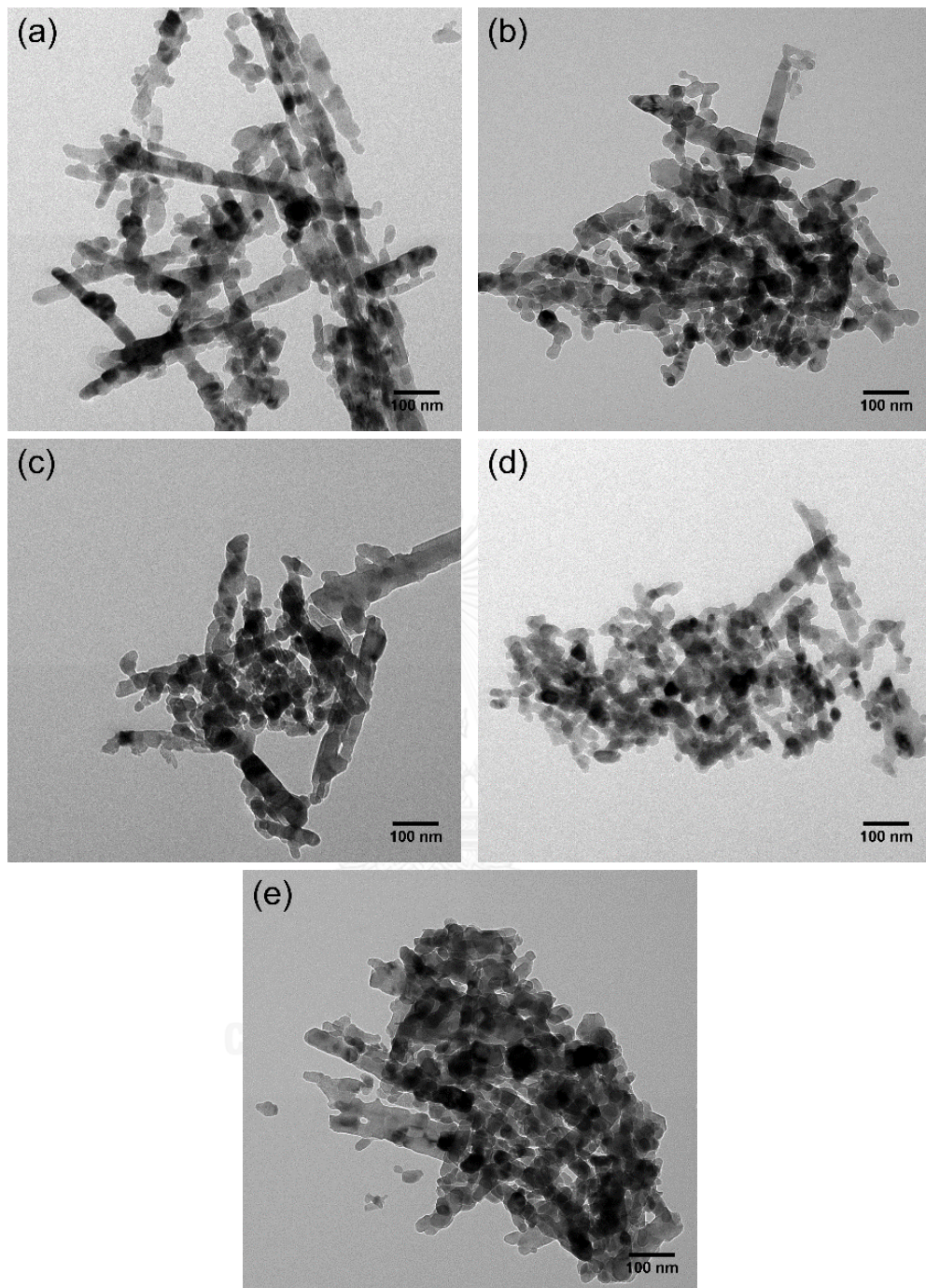
ดูดกลืนแสงอินฟราเรดเนื่องจากการสั่นจากพันธะของหมู่ไฮดรอกซิล หมู่คาร์บอเนต และหมู่แอมโมเนียม รวมถึงหมู่ซัลเฟต ซึ่งเฟสแอมโมเนียมดิวไฮไดรเจนซัลไฟด์และเฟสไฮโดรทาลไซต์ที่ประกอบอยู่ในตะกอนเกิดการสลายตัวและเกิดปฏิกิริยาระหว่างตะกอนเป็นสารประกอบที่มีพันธะ Mg-O-Al ที่มีการดูดกลืนแสงอินฟราเรดเนื่องจากการสั่นของพันธะที่ 670 และ 470 cm^{-1} ซึ่งเป็นเฟสสปินเนล (spinel, MgAl_2O_4 , JCPDS Card No. 21-1152) [22, 42-44]



รูปที่ 4.27 ผลวิเคราะห์ด้วยเครื่อง (a) XRD และ (b) FT-IR ของตะกอนที่ผ่านการเผาแคลไซน์ที่อุณหภูมิ 1100 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 2 ชั่วโมง ที่เตรียมจากตะกอนที่ไม่เติมแอมโมเนียมซัลเฟตและเติมแอมโมเนียมซัลเฟตเป็นปริมาณร้อยละ 5 ถึง 20 โดยน้ำหนัก

ลักษณะของอนุภาคนาโนสปีเนลที่วิเคราะห์ด้วยกล้อง TEM แสดงดังรูปที่ 4.28 พบว่าลักษณะของอนุภาคนาโนสปีเนลที่เตรียมจากตะกอนที่ไม่เติมแอมโมเนียมซัลเฟตดังรูปที่ 4.28(a) และเติมแอมโมเนียมซัลเฟตเป็นปริมาณร้อยละ 5 10 15 และ 20 โดยน้ำหนักดังรูปที่ 4.28(b-e) ตามลำดับ มีลักษณะใกล้เคียงกันคือเป็นลักษณะอนุภาคที่เรียงตัวกันเป็นแท่ง โดยมีขนาดประมาณ 20 ถึง 50 นาโนเมตร อย่างไรก็ตามอนุภาคนาโนสปีเนลที่เตรียมจากตะกอนที่เติมแอมโมเนียมซัลเฟตเป็นปริมาณร้อยละ 5 ถึง 20 โดยน้ำหนัก มีลักษณะการเกาะกลุ่มกันของอนุภาคมากกว่าอนุภาคนาโนสปีเนลที่เตรียมจากตะกอนที่ไม่เติมแอมโมเนียมซัลเฟต



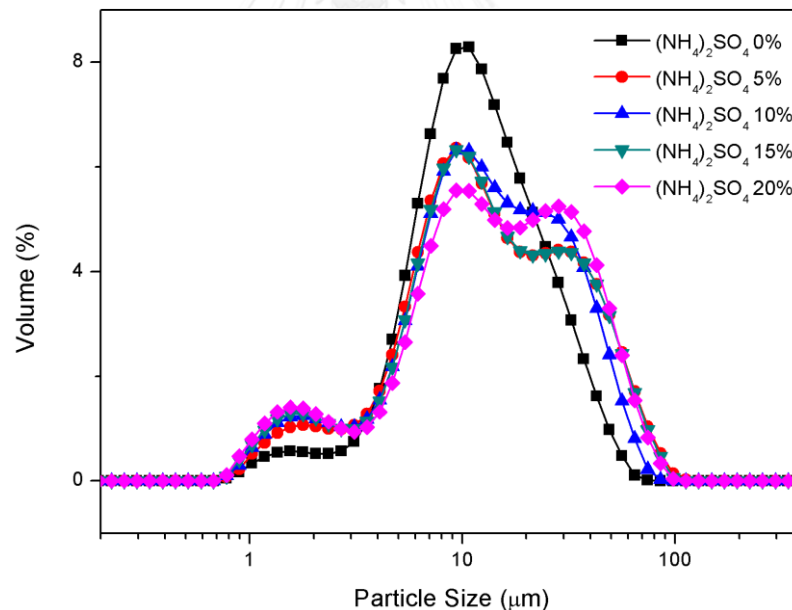


รูปที่ 4.28 ภาพถ่าย TEM ของอนุภาคนาโนซิลิกาที่เตรียมจากตะกอนที่ (a) ไม่เติมแอมโมเนียมซัลเฟตและเติมแอมโมเนียมซัลเฟตเป็นปริมาณร้อยละ (b) 5 (c) 10 (d) 15 และ (e) 20 โดยน้ำหนัก

4.4.2 การกระจายขนาดของอนุภาคนาโนสปีเนลที่เตรียมได้

ผลการวัดขนาดอนุภาคด้วยวิธี DLS ของอนุภาคนาโนสปีเนลที่เตรียมจากตะกอนที่ไม่เติมแอมโมเนียมซัลเฟตและเติมแอมโมเนียมซัลเฟตเป็นปริมาณร้อยละ 5 ถึง 20 โดยน้ำหนัก แสดงดังรูปที่ 4.29 พบว่าการกระจายขนาดของอนุภาคนาโนสปีเนลที่เตรียมจากตะกอนที่ไม่เติมแอมโมเนียมซัลเฟต มีลักษณะการกระจายขนาดที่เป็นแบบฐานเดี่ยว (unimodal distribution) และแคบกว่าเมื่อเทียบกับการกระจายขนาดของอนุภาคนาโนสปีเนลที่เตรียมจากตะกอนที่เติมแอมโมเนียมซัลเฟตเป็นปริมาณร้อยละ 5 ถึง 20 โดยน้ำหนัก ที่มีลักษณะการกระจายขนาดกว้าง อนุภาคนาโนสปีเนลที่เตรียมจากตะกอนที่ไม่เติมแอมโมเนียมซัลเฟต มีขนาดอนุภาคเฉลี่ย (d_{50}) 11.35 ไมครอน ในขณะที่อนุภาคนาโนสปีเนลที่เตรียมจากตะกอนที่เติมแอมโมเนียมซัลเฟตเป็นปริมาณร้อยละ 5 10 15 และ 20 โดยน้ำหนัก มีขนาดอนุภาคเฉลี่ย (d_{50}) 12.71 12.70 12.65 และ 14.13 ไมครอน ตามลำดับ

อย่างไรก็ตามจะเห็นได้ว่าขนาดอนุภาคที่วัดด้วยวิธี DLS มีขนาดใหญ่กว่าขนาดอนุภาคที่วัดได้จากกรุป TEM เนื่องจากเป็นการวัดขนาดของอนุภาคที่มีการเกาะกลุ่มกันที่เกิดขึ้นในสารแขวนลอยระหว่างการวัดขนาดอนุภาค



รูปที่ 4.29 การกระจายขนาดของอนุภาคนาโนสปีเนลที่เตรียมจากตะกอนที่ไม่เติมแอมโมเนียมซัลเฟตและเติมแอมโมเนียมซัลเฟตเป็นปริมาณร้อยละ 5 ถึง 20 โดยน้ำหนัก

การเกาะกลุ่มกันของอนุภาคระหว่างการเผาแคลไซน์เกิดขึ้นได้จากการเกิดการแพร่ของสารระหว่างการเผาแคลไซน์ ประกอบด้วย 2 กลไกหลักคือการแพร่จากกลไกของ densification และ coarsening โดยที่การแพร่จากกลไกของ densification จะเกิดการรวมตัวของอนุภาคกลายเป็นอนุภาคขนาดใหญ่ ในขณะที่การแพร่จากกลไกของ coarsening อนุภาคจะเกิดการโตเนื่องจากการ

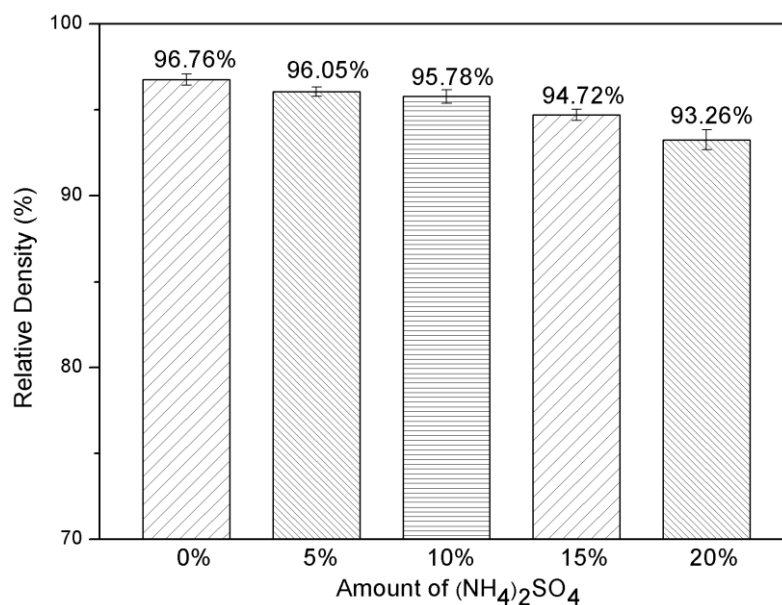
แพร่ไปพร้อมๆกับการโตของรูพรุน เมื่อถึงจุดหนึ่งอนุภาคนั้นๆจะเกิดการแตกออกเป็นอนุภาคขนาดเล็ก ดังนั้นการเติมแอมโมเนียมซัลเฟตลงบนตะกอนที่เตรียมได้ มีผลทำให้เกิดช่องว่างระหว่างตะกอนและลดการเกาะกลุ่มกันของตะกอนระหว่างการเผาแคลไซน์ ส่งผลให้ขีดขวางการแพร่เนื่องจากกระบวนการ densification ซึ่งเป็นกระบวนการที่สำคัญที่ทำให้เกิดการเกาะกลุ่มกันเป็นก้อนแข็ง (hard agglomeration) เห็นได้ชัดจากงานวิจัยของ I. Takayasu และคณะ [34] ที่เติมแอมโมเนียมซัลเฟตลงในอนุภาคนาโนอิทเทรียเป็นปริมาณร้อยละ 5 โดยโมล มีผลทำให้เกิดการลดการแพร่ของอนุภาคระหว่างการเผาแคลไซน์ ส่งผลให้การเกาะกลุ่มกันของอนุภาคลดลง ในทำนองเดียวกัน B. Y. Kokuoz และคณะ [48] เติมแอมโมเนียมซัลเฟตลงในตะกอนอิทเทรียที่สังเคราะห์ด้วยวิธีตกตะกอนและวิธีเผาไหม้ เป็นปริมาณร้อยละ 5 โดยโมล ทำให้อนุภาคนาโนอิทเทรียที่เตรียมได้มีพื้นที่ผิวสูงและมีความสามารถในการเผาผนึกที่ดี นอกจากนี้ J. Li และคณะ [49] เติมแอมโมเนียมซัลเฟตลงในตะกอนอิทเทรียอะลูมิเนียมการ์เนต (yttrium aluminium garnet, YAG, $Y_3Al_5O_{12}$) เป็นปริมาณต่ออัตราส่วนของความเข้มข้นของไนเตรต 0.625 พบว่าอนุภาคนาโนอิทเทรียอะลูมิเนียมการ์เนตที่เตรียมได้มีอนุภาคขนาดเล็ก และมีการเกาะกลุ่มกันระหว่างอนุภาคน้อยลง อย่างไรก็ตามงานวิจัยในครั้งนี้ การเติมแอมโมเนียมซัลเฟตลงในตะกอนที่เตรียมได้ ไม่เห็นผลของการลดการเกาะกลุ่มกันของอนุภาคได้อย่างชัดเจน เห็นได้ชัดจากผลวิเคราะห์ด้วยกล้อง TEM พบว่าอนุภาคนาโนสปิเนลที่เตรียมจากตะกอนที่เติมแอมโมเนียมซัลเฟตเป็นปริมาณร้อยละ 5 ถึง 20 โดยน้ำหนัก มีลักษณะการเกาะกลุ่มกันของอนุภาคขนาดเล็กเมื่อเทียบกับอนุภาคนาโนสปิเนลที่เตรียมจากตะกอนที่ไม่เติมแอมโมเนียมซัลเฟต

ดังนั้นการลดการเกาะกลุ่มกันของอนุภาคระหว่างการเผาแคลไซน์ ในกรณีที่เติมแอมโมเนียมซัลเฟตลงในอนุภาคที่เป็นชนิดจำพวกอิทเทรียมีผลทำให้เกิดประสิทธิภาพในการลดการเกาะกลุ่มกันของอนุภาคระหว่างการเผาแคลไซน์ได้ดี แต่ในกรณีที่เติมแอมโมเนียมซัลเฟตลงในอนุภาคนาโนสปิเนลให้ผลที่แตกต่างกันคือไม่สามารถลดการเกาะกลุ่มกันของอนุภาคระหว่างการเผาแคลไซน์ได้

4.4.3 ความสามารถในการเผาผนึกของอนุภาคนาโนสปิเนลที่เตรียมได้

ศึกษาความสามารถในการเผาผนึก (sinterability) ของอนุภาคนาโนสปิเนลที่เตรียมได้โดยนำอนุภาคนาโนสปิเนลที่เตรียมจากตะกอนที่ไม่เติมแอมโมเนียมซัลเฟตและเติมแอมโมเนียมซัลเฟตเป็นปริมาณร้อยละ 5 ถึง 20 โดยน้ำหนัก มาขึ้นรูปเป็นเม็ดที่มีขนาดเส้นผ่านศูนย์กลาง 13 มิลลิเมตรหนา 1 มิลลิเมตร แล้วนำมาเผาผนึกที่อุณหภูมิ 1500 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 2 ชั่วโมง นำวัสดุสปิเนลเซรามิกที่เตรียมได้มาวัดความหนาแน่นด้วยวิธีของอาคิมิตสเทียบกับความหนาแน่นของสปิเนลทางทฤษฎี จากรูปที่ 4.30 พบว่าวัสดุสปิเนลเซรามิกที่ขึ้นรูปโดยใช้อนุภาคนาโนสปิเนลที่เตรียมจากตะกอนที่ไม่เติมแอมโมเนียมซัลเฟตมีความหนาแน่นสัมพัทธ์ร้อยละ 96.76 ในขณะที่วัสดุสปิเนล

เซรามิกที่ขึ้นรูปโดยใช้อนุภาคนาโนสปีเนลที่เตรียมจากตะกอนที่เติมแอมโมเนียมซัลเฟตเป็นปริมาณร้อยละ 5 10 15 และ 20 โดยน้ำหนัก มีความหนาแน่นสัมพัทธ์ร้อยละ 96.05 95.78 94.72 และ 93.26 ตามลำดับ จะเห็นได้ว่าความหนาแน่นสัมพัทธ์ของวัสดุสปีเนลเซรามิกลดลงเมื่อขึ้นรูปโดยใช้อนุภาคนาโนสปีเนลที่เตรียมจากตะกอนที่เติมแอมโมเนียมซัลเฟตมากขึ้น เนื่องจากการเติมแอมโมเนียมซัลเฟตลงในอนุภาคนาโนสปีเนลมีผลทำให้เกิดการเกาะกลุ่มกันของอนุภาค ซึ่งเห็นได้ชัดจากผลวิเคราะห์ด้วยกล้อง TEM จากรูปที่ 4.28



รูปที่ 4.30 ความหนาแน่นสัมพัทธ์ของชิ้นงานเซรามิกสปีเนลที่เผาผนึกที่อุณหภูมิ 1500

องศาเซลเซียส เป็นเวลา 2 ชั่วโมง

ผลของการเติมแอมโมเนียมซัลเฟตของตะกอนที่เตรียมได้ ไม่ส่งผลต่อเฟสและลักษณะของอนุภาคนาโนสปีเนลที่เตรียมได้ อย่างไรก็ตามการเติมแอมโมเนียมซัลเฟตปริมาณตั้งแต่ร้อยละ 5 ถึง 20 โดยน้ำหนัก ลงในตะกอนที่เตรียมได้ ทำให้อนุภาคนาโนสปีเนลเกาะกลุ่มกันมากขึ้นและมีการกระจายขนาดกว้างหลังจากผ่านการเผาแคลไซน์ ส่งผลให้อนุภาคนาโนสปีเนลที่เตรียมได้มีความสามารถในการเผาผนึกลดลงเมื่อเติมแอมโมเนียมซัลเฟตในปริมาณเพิ่มขึ้น

บทที่ 5

สรุปผลการทดลอง

1.) การสังเคราะห์อนุภาคนาโนสปีเนลด้วยวิธีตกตะกอน โดยใช้แอมโมเนียมไฮดรอกไซด์คาร์บอเนต เป็นตัวช่วยตกตะกอน ตะกอนที่สังเคราะห์ได้มีลักษณะที่เป็นผง ส่งผลให้เกิดการกระจายตัวได้ดี เกิดการขัดขวางกันระหว่างตะกอน ทำให้มีการเกาะกลุ่มกันอย่างหลวมๆ ลดพื้นที่ผิวสัมผัส ส่งผลให้เมื่อนำตะกอนไปทำการแคลไซน์ที่อุณหภูมิ 1100 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 2 ชั่วโมง จะเกิดการสลายตัวของแท่งของตะกอนและแตกออกเป็นอนุภาคสปีเนลที่มีขนาด 20 ถึง 50 นาโนเมตร

2.) การเติม CTAB ในระหว่างขั้นตอนการตกตะกอน มีผลทำให้ความเป็นผลึกของตะกอนที่เตรียมได้ลดลง และทำให้ขนาดของอนุภาคที่มีการเกาะกลุ่มกันมีขนาดเล็กลง อย่างไรก็ตามเมื่อเผาแคลไซน์ตะกอนที่เตรียมได้ ขนาดของตะกอนที่ผ่านการเผาแคลไซน์มีขนาดใกล้เคียงกัน เนื่องจาก CTAB จะเกิดการสลายตัวที่อุณหภูมิต่ำ ทำให้ไม่สามารถลดการเกาะกลุ่มกันของอนุภาคระหว่างการเผาแคลไซน์ได้ ทำให้อนุภาคนาโนสปีเนลเกิดการเกาะกลุ่มกันระหว่างการเผาแคลไซน์

3.) สำหรับตะกอนที่สังเคราะห์โดยใช้แอมโมเนียมไฮดรอกไซด์เป็นตัวช่วยตกตะกอน การล้างด้วยตัวทำละลายต่างๆ ไม่ส่งผลต่อเฟสของตะกอนที่เตรียมได้ แต่สำหรับตะกอนที่สังเคราะห์โดยใช้แอมโมเนียมไฮดรอกไซด์คาร์บอเนตเป็นตัวช่วยตกตะกอน การล้างด้วยน้ำส่งผลทำให้เกิดการเปลี่ยนแปลงของเฟสของตะกอนที่เตรียมได้ จากเฟสแอมโมเนียมดิวไฮไดรด์กลายเป็นกิบไซต์ แต่ถ้าทำการล้างด้วยตัวทำละลายอินทรีย์จะไม่เกิดการเปลี่ยนแปลงเฟสของตะกอนที่เตรียมได้ นอกจากนี้ การล้างตะกอนที่เตรียมได้ด้วยตัวทำละลายอินทรีย์ ส่งผลทำให้ตะกอนและอนุภาคนาโนสปีเนลที่เตรียมได้มีการเกาะกลุ่มกันน้อยลง เมื่อนำอนุภาคนาโนสปีเนลที่เตรียมจากตะกอนที่ผ่านการล้างด้วยตัวทำละลายอินทรีย์มาขึ้นรูปเป็นวัสดุสปีเนลเซรามิก สามารถเตรียมชิ้นงานที่มีความหนาแน่นสัมพัทธ์สูงกว่าร้อยละ 97 เมื่อทำการเผาผนึกที่อุณหภูมิ 1500 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 2 ชั่วโมง

4.) การเติมแอมโมเนียมซัลเฟตลงในตะกอน ไม่สามารถลดการเกาะกลุ่มกันของอนุภาคนาโนสปีเนลที่เตรียมได้ และเมื่อเพิ่มปริมาณการเติมแอมโมเนียมซัลเฟต อนุภาคนาโนสปีเนลที่เตรียมได้มีแนวโน้มที่จะเกิดการเกาะกลุ่มกันของอนุภาคเพิ่มมากขึ้น

5.) จากผลการศึกษาในงานวิจัยนี้ อนุภาคนาโนสปีเนลที่เตรียมจากตะกอนที่ไม่เต็ม CTAB และแอมโมเนียมซัลเฟต และผ่านการล้างด้วยเอทานอล มีความสามารถในการเผาผนึกสูงสุด จึงเหมาะสำหรับนำไปใช้ในการเตรียมเป็นชิ้นงานสปีเนลเซรามิกมากที่สุด



รายการอ้างอิง

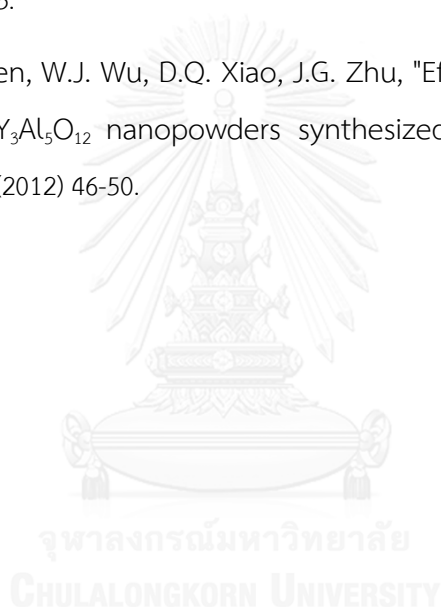
- [1] L.R. Ping, A.-M. Azad, T.W. Dung, "Magnesium Aluminate ($MgAl_2O_4$) spinel produced via self-heat-sustained (SHS) technique," *Mater. Res. Bull.* 36 (2001) 1417-1430.
- [2] R. Salomão, M.O.C.V. Bôas, V.C. Pandolfelli, "Porous alumina-spinel ceramics for high temperature applications," *Ceram. Int.* 37 (2011) 1393-1399.
- [3] E.N. Alvar, M. Rezaei, "Mesoporous nanocrystalline $MgAl_2O_4$ spinel and its applications as support for Ni catalyst in dry reforming," *Scripta. Mater.* 61 (2009) 212-215.
- [4] I. Reimanis, H.-J. Kleebe, "A Review on the Sintering and Microstructure Development of Transparent Spinel ($MgAl_2O_4$)," *J. Am. Ceram. Soc.* 92 (2009) 1472-1480.
- [5] L. Esposito, A. Piancastelli, S. Martelli, "Production and characterization of transparent $MgAl_2O_4$ prepared by hot pressing," *J. Eur. Ceram. Soc.* 33 (2013) 737-747.
- [6] L. Durães, T. Matias, A.M. Segadães, J. Campos, A. Portugal, " $MgAl_2O_4$ spinel synthesis by combustion and detonation reactions: A thermochemical evaluation," *J. Eur. Ceram. Soc.* 32 (2012) 3161-3170.
- [7] J.G. Li, T. Ikegami, J.H. Lee, T. Mori, Y. Yajima, "Synthesis of Mg-Al spinel powder via precipitation using ammonium bicarbonate as the precipitant," *J. Eur. Ceram. Soc.* 21 (2001) 139-148.
- [8] N.M. Khalil, M.B. Hassan, E.M.M. Ewais, F.A. Saleh, "Sintering, mechanical and refractory properties of MA spinel prepared via co-precipitation and sol-gel techniques," *J. Alloy. Compd.* 496 (2010) 600-607.
- [9] J. Xiaolin, Z. Haijun, Y. Yongjie, L. Zhanjie, "Effect of the citrate sol-gel synthesis on the formation of $MgAl_2O_4$ ultrafine powder," *Mat. Sci. Eng. A* 379 (2004) 112-118.
- [10] X. Zhang, "Hydrothermal synthesis and catalytic performance of high-surface-area mesoporous nanocrystallite $MgAl_2O_4$ as catalyst support," *Mater. Chem. Phys.* 116 (2009) 415-420.

- [11] H. Eltejaei, J. Towfighi, H.R. Bozorgzadeh, M.R. Omidkhah, A. Zamaniyan, "The influence of preparation conditions on ZrO₂ nanoparticles with different PEG–PPG–PEG surfactants by statistical experimental design," *Mater. Lett.* 65 (2011) 2913-2916.
- [12] H. Dong, Z. Du, Y. Zhao, D. Zhou, "Preparation of surface modified nano-Mg(OH)₂ via precipitation method," *Powder Technol.* 198 (2010) 325-329.
- [13] E.N. Alvar, M. Rezaei, H.N. Alvar, "Synthesis of mesoporous nanocrystalline MgAl₂O₄ spinel via surfactant assisted precipitation route," *Powder Technol.* 198 (2010) 275-278.
- [14] Z. Yang, L. Lv, Y. Dai, Z. Xv, D. Qian, "Synthesis of ZnO–SnO₂ composite oxides by CTAB-assisted co-precipitation and photocatalytic properties," *Appl. Surf. Sci.* 256 (2010) 2898-2902.
- [15] J. Mouzon, M. Odén, O. Tillement, Y. Jorand, "Effect of Drying and Dewatering on Yttria Precursors with Transient Morphology," *J. Am. Ceram. Soc.* 89 (2006) 3094-3100.
- [16] M.S. Kaliszewski, A.H. Heuer, "Alcohol interaction with zirconia powders," *J. Am. Ceram. Soc.* 73 (1990) 1504-1509.
- [17] J.D. Lin, J.G. Duh, B.S. Chiou, "The influence of washing and calcination condition on urea-derived ceria-yttria-doped tetragonal zirconia powders," *Mater. Chem. Phys.* 68 (2001) 42-55.
- [18] S.L. Jones, C.J. Norman, "Dehydration of hydrous zirconia with methanol," *J. Am. Ceram. Soc.* 71 (1988) 190-191.
- [19] W.-l. Luan, L. Gao, J.-k. Guo, "Study on drying stage of nanoscale powder preparation," *Nanostruct. Mater.* 10 (1998) 1119-1125.
- [20] L. Wen, X. Sun, Q. Lu, G. Xu, X. Hu, "Synthesis of yttria nanopowders for transparent yttria ceramics," *Opt. Mater.* 29 (2006) 239-245.
- [21] K.E. Sickafus, J.M. Wills, "Spinel Compounds: Structure and Property Relations," *J. Am. Ceram. Soc.* 82 (1999) 3279-3292.
- [22] M.S. Abdi, T. Ebadzadeh, A. Ghaffari, M. Feli, "Synthesis of nano-sized spinel (MgAl₂O₄) from short mechanochemically activated chloride precursors and its sintering behavior," *Adv. Powder Technol.* (2014) <http://dx.doi.org/10.1016/j.apt.2014.09.011>.

- [23] M.F. Zawrah, H. Hamaad, S. Mekyll, "Synthesis and characterization of nano $MgAl_2O_4$ spinel by the co-precipitated method," *Ceram. Int.* 33 (2007) 969-978.
- [24] J.G. Li, T. Ikegami, J.H. Lee, T. Mori, Y. Yajima, "A wet-chemical process yielding reactive magnesium aluminate spinel ($MgAl_2O_4$) powder," *Ceram. Int.* 27 (2001) 481-489.
- [25] A. Wajler, H. Tomaszewski, E. Drozd-Ciesla, H. Weglarz, Z. Kaszkur, "Study of magnesium aluminate spinel formation from carbonate precursors," *J. Eur. Ceram. Soc.* 28 (2008) 2495-2500.
- [26] I. Ganesh, R. Johnson, G.V.N. Rao, Y.R. Mahajan, S.S. Madavendra, B.M. Reddy, "Microwave-assisted combustion synthesis of nanocrystalline $MgAl_2O_4$ spinel powder," *Ceram. Int.* 31 (2005) 67-74.
- [27] J. Mouzon, "Synthesis of ytterbium-doped yttrium oxide nanoparticles and transparent ceramics"; Ph.D. Dissertation, Luleå University of Technology 2006.
- [28] J.G. Li, T. Ikegami, J.H. Lee, T. Mori, "Fabrication of translucent magnesium aluminum spinel ceramics," *J. Am. Ceram. Soc.* 83 (2000) 2866-2868.
- [29] A. Balanta, C. Godard, C. Claver, "Pd nanoparticles for C-C coupling reactions," *Chem. Soc. Rev.* 40 (2011) 4973-85.
- [30] Y. Liu, M. Tourbin, S. Lachaize, P. Guiraud, "Silica nanoparticles separation from water: aggregation by cetyltrimethylammonium bromide (CTAB)," *Chemosphere* 92 (2013) 681-7.
- [31] S. Kwon, G.L. Messing, "The effect of particle solubility on the strength of nanocrystalline agglomerates: boehmite," *Nanostruct. Mater.* 8 (1997) 399-418.
- [32] S.L. Dole, R.W. Scheidecker, L.E. Shiers, M.F. Berard, O.J. Hunter, "Technique for preparing highly-sinterable oxide powders," *Mater. Sci. Eng.* 32 (1978) 277-281.
- [33] M.N. Rahaman, "Sintering of Ceramics", pp. 46, p.CRC Press, Boca, Raton, FL, 2007.
- [34] I. Takayasu, J.-G. Li, I. Sakaguchi, "Morphology Change of Undoped and Sulfate-Ion-Doped Yttria Powders during Firing," *J. Am. Ceram. Soc.* 87 (2004) 517-519.

- [35] K.T. Miller, F.F. Lange, "The morphological stability of polycrystalline fibers," *Acta Metall. Mater.* 37 (1989) 1343-1347.
- [36] R.M. Cannon, W.C. Carter, "Interplay of sintering microstructures, driving forces, and mass transport mechanisms," *J. Am. Ceram. Soc.* 72 (1989) 1550-1555.
- [37] M. Zeng, Y.J. Ma, Y.H. Wang, C.H. Pei, "The effect of precipitant on co-precipitation synthesis of yttrium aluminum garnet powders," *Ceram. Int.* 38 (2012) 6951-6956.
- [38] G. Stoica, M. Santiago, S. Abelló, J. Pérez-Ramírez, "Reactivity of Mg–Al hydrotalcites in solid and delaminated forms in ammonium carbonate solutions," *Solid State Sci.* 12 (2010) 1822-1830.
- [39] X. Xu, D. Li, J. Song, Y. Lin, Z. Lv, M. Wei, X. Duan, "Synthesis of Mg–Al–carbonate layered double hydroxide by an atom-economic reaction," *Particuology* 8 (2010) 198-201.
- [40] G.C. Li, Y.Q. Liu, L.L. Guan, X.F. Hu, C.G. Liu, "Meso/macroporous gamma-Al₂O₃ fabricated by thermal decomposition of nanorods ammonium aluminium carbonate hydroxide," *Mater. Res. Bull.* 47 (2012) 1073-1079.
- [41] L. Sun, C. Hu, "Facile synthesis via a solvothermal route and characterization of Mg–Al layered double hydroxide (LDH) 3D micro–nano structures," *Mater. Res. Bull.* 46 (2011) 1922-1927.
- [42] S. Angappan, "Sintering behaviour of MgAl₂O₄-a prospective anode material," *Mater. Lett.* 58 (2004) 2283-2289.
- [43] H.B. Bafrooei, T. Ebadzadeh, "MgAl₂O₄ nanopowder synthesis by microwave assisted high energy ball-milling," *Ceram. Int.* 39 (2013) 8933-8940.
- [44] S. Ghosh, T. Maiti, S. Sen, S. Mukhopadhyay, "Influence of gel-derived nanocrystalline spinel in a high alumina castable: Part 1," *Ceram. Int.* 31 (2005) 333-347.
- [45] L. Favaro, A. Boumaza, P. Roy, J. Lédion, G. Sattonnay, J.B. Brubach, A.M. Huntz, R. Tétot, "Experimental and ab initio infrared study of chi-, kappa- and alpha-aluminas formed from gibbsite," *J. Solid State Chem.* 183 (2010) 901-908.

- [46] T.C. Alex, R. Kumar, S.K. Roy, S.P. Mehrotra, "Anomalous reduction in surface area during mechanical activation of boehmite synthesized by thermal decomposition of gibbsite," Powder Technol. 208 (2011) 128-136.
- [47] S.S. Kadam, A. Mesbah, E. van der Windt, H.J.M. Kramer, "Rapid online calibration for ATR-FTIR spectroscopy during batch crystallization of ammonium sulphate in a semi-industrial scale crystallizer," Chem. Eng. Res. Des. 89 (2011) 995-1005.
- [48] B.Y. Kokuoz, K. Serivalsatit, B. Kokuoz, O. Geiculescu, E. McCormick, J. Ballato, "Er-Doped Y_2O_3 Nanoparticles: A Comparison of Different Synthesis Methods," J. Am. Ceram. Soc. 92 (2009) 2247-2253.
- [49] J. Li, J.P. Li, Q. Chen, W.J. Wu, D.Q. Xiao, J.G. Zhu, "Effect of ammonium sulfate on the monodispersed $Y_3Al_5O_{12}$ nanopowders synthesized by co-precipitant method," Powder Technol. 218 (2012) 46-50.





ภาคผนวก

จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย
CHULALONGKORN UNIVERSITY

ประวัติผู้เขียนวิทยานิพนธ์

นายศรุต อีรสรเดช เกิดวันที่ 22 กันยายน พ.ศ. 2533 ที่จังหวัดกรุงเทพมหานคร สำเร็จ การศึกษาระดับปริญญาตรีในหลักสูตรวิทยาศาสตร์บัณฑิต ภาควิชาวัสดุศาสตร์ คณะวิทยาศาสตร์ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย เดือนพฤษภาคม พ.ศ. 2555 และเข้าศึกษาต่อในหลักสูตรวิทยาศาสตร มหาบัณฑิต สาขาวิชาเทคโนโลยีเซรามิก คณะวิทยาศาสตร์ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัยและสำเร็จ การศึกษาปี 2557

ระหว่างการศึกษา ได้นำเสนอผลงานทางวิชาการระดับนานาชาติแบบ poster presentation เรื่อง "The effects of water removal process on the properties of magnesium aluminate spinel nanopowders synthesized by co-precipitation method" ในการประชุมทางวิชาการ The 8th International Conference on Materials Science and Technology ระหว่างวันที่ 15 ถึง 16 ธันวาคม พ.ศ. 2557 ณ โรงแรม Swissotel Le Concorde จังหวัดกรุงเทพมหานคร

และมีผลงานตีพิมพ์ในวารสารวิชาการ ดังนี้

K. Serivalsatit, S. Teerasoradech, and A. Saelee, "Synthesis of magnesium aluminate spinel nanoparticles by co-precipitation method: the influences of precipitants," Suranaree J. Sci. Technol. 19 (2012) 265-270.

S. Teerasoradech and K. Serivalsatit, "The effects of water removal process on the properties of magnesium aluminate spinel nanopowders synthesized by co-precipitation method," Key Eng. Mater 659 (2015) 159-163.

K. Serivalsatit, T. Pornpatdetaudom, A. Saelee, and S. Teerasoradech, "Homogeneous precipitation synthesis and sintering of magnesium aluminate spinel nanoparticles," Key Eng. Mater 659 (2015) 310-314.