

การเตรียมผังทวิโลหะเงิน - ทองแดงโดยการรีดิวซ์สารประกอบไนเตรตด้วยกลีเซอรอล

นายพัฒน์วงศ์ โชครตนสมบัติ

วิทยานิพนธ์นี้เป็นส่วนหนึ่งของการศึกษาตามหลักสูตรปริญญาวิศวกรรมศาสตรมหาบัณฑิต

สาขาวิชาวิศวกรรมโลหการ ภาควิชาวิศวกรรมโลหการ

คณะวิศวกรรมศาสตร์ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

ปีการศึกษา 2554

ลิขสิทธิ์ของจุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

บทคัดย่อและแฟ้มข้อมูลฉบับเต็มของวิทยานิพนธ์ตั้งแต่ปีการศึกษา 2554 ที่ให้บริการในคลังปัญญาจุฬาฯ (CUIR)
เป็นแฟ้มข้อมูลของนิสิตเจ้าของวิทยานิพนธ์ที่ส่งผ่านทางบัณฑิตวิทยาลัย

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 Graduate School.

PREPARATION OF BIMETALLIC Ag-Cu POWDER BY REDUCING NITRATE
COMPOUND WITH GLYCEROL

Mr. Pattanawong Chokratanasombat

A Thesis Submitted in Partial Fulfillment of the Requirements
for the Degree of Master of Engineering Program in Metallurgical Engineering

Department of Metallurgical Engineering

Faculty of Engineering

Chulalongkorn University

Academic Year 2011

Copyright of Chulalongkorn University

| | |
|---------------------------------|---|
| หัวข้อวิทยานิพนธ์ | การเตรียมผงทิวโละเหเงิน - ทองแดงโดยการรีดิวซ์ |
| | สารประกอบไนเตรตด้วยกลีเซอรอล |
| โดย | นายพัฒน์วงศ์ ไชครตนสมบัติ |
| สาขาวิชา | วิศวกรรมโลหการ |
| อาจารย์ที่ปรึกษาวิทยานิพนธ์หลัก | ผู้ช่วยศาสตราจารย์ ดร. เอกสิทธิ์ นิสารัตนพร |

คณะวิศวกรรมศาสตร์ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย อนุมัติให้บัณฑิตวิทยาลัยรับนี้เป็นส่วนหนึ่งของการศึกษาตามหลักสูตรปริญญาวิทยาศาสตรบัณฑิต

..... คณบดีคณะวิศวกรรมศาสตร์
(รองศาสตราจารย์ ดร. บุญสม เลิศหิรัญวงศ์)

คณะกรรมการสอบวิทยานิพนธ์

..... ประธานกรรมการ
(รองศาสตราจารย์ ชاکกร จารุพิสิฐธร)

..... อาจารย์ที่ปรึกษาวิทยานิพนธ์หลัก
(ผู้ช่วยศาสตราจารย์ ดร.เอกสิทธิ์ นิสารัตนพร)

..... กรรมการ
(ผู้ช่วยศาสตราจารย์ ดร.ธัชชาย เหลืองวรานันท์)

..... กรรมการภายนอกมหาวิทยาลัย
(อาจารย์ ดร.ชญชญา ธนชยานนท์)

พัฒนางศ์ ไชครตณสมบัติ : การเตรียมผงทวิโลหะเงิน - ทองแดงโดยการรีดิวซ์สารประกอบไนเตรตด้วยกลีเซอรอล. (PREPARATION OF BIMETALLIC Ag-Cu POWDER BY REDUCING NITRATE COMPOUND WITH GLYCEROL) อ. ที่ปรึกษาวิทยานิพนธ์หลัก : ผศ. ดร.เอกสิทธิ์ นิสาร์ตณพร, 88 หน้า.

งานวิจัยนี้ได้ศึกษาการสังเคราะห์ผงทวิโลหะเงิน-ทองแดงโครงสร้างแบบ core-shell ที่มีทองแดงเป็นแกนกลาง และเงินเป็นเปลือกหุ้มโดยกรรมวิธีการรีดิวซ์ด้วยกลีเซอรอล โดยทำการสังเคราะห์ผงทองแดงเพื่อใช้เป็นสารตั้งต้นด้วยการทำปฏิกิริยาระหว่างคอปเปอร์ไนเตรตไตรไฮเดรตกับสารละลายกลีเซอรอลผสมโซเดียมไฮดรอกไซด์ในสัดส่วนโดยโมลของโซเดียมไฮดรอกไซด์ต่อคอปเปอร์ไนเตรตที่ 0:1, 1:1, 2:1, 3:1, 4:1 และ 5:1 อุณหภูมิการทำปฏิกิริยาที่ 120, 140 และ 160 °C และใช้ความเร็วรอบการกวนคงที่ 700 rpm พบว่าการเพิ่มความเข้มข้นของโซเดียมไฮดรอกไซด์ และอุณหภูมิส่งผลให้อัตราการเกิดปฏิกิริยาเพิ่มขึ้นโดยลดเวลาที่ใช้ในการทำปฏิกิริยาจนเสร็จสมบูรณ์ และสร้างผงทองแดงที่มีขนาดลดลง การกระจายตัวสม่ำเสมอและเป็นทรงกลมมากขึ้น โดยสัดส่วนที่ 3:1 อุณหภูมิ 140 °C ใช้เวลาทำปฏิกิริยาเสร็จสมบูรณ์ 27 นาที ได้ผงทองแดงมีการกระจายตัวที่ดีมาก รูปทรงค่อนข้างกลม ขนาดเฉลี่ยเท่ากับ 0.32 ± 0.06 ไมครอน

ผงทวิโลหะเงิน-ทองแดงสังเคราะห์โดยใช้ผงทองแดงที่ผลิตได้มาทำปฏิกิริยากับสารละลายกลีเซอรอลผสม EDTA, แอมโมเนียมไฮดรอกไซด์ และซิลเวอร์ไนเตรต ในขั้นตอนทำการศึกษาผลของเข้มข้นซิลเวอร์ไนเตรตในช่วง 0.01 - 0.10 โมลาร์ และเวลาในการทำปฏิกิริยาตั้งแต่ 1 - 30 นาที กับแผ่นทองแดง พบว่าการเพิ่มความเข้มข้นซิลเวอร์ไนเตรตทำให้อัตราการเกิดปฏิกิริยาสูงจึงส่งผลให้ชั้นเงินมีความหนาแน่นมากขึ้น แต่เมื่อใช้เวลาทำปฏิกิริยานานขึ้นอัตราการเกิดปฏิกิริยาลดลง ความหนาแน่นเงินที่ได้จากการทำปฏิกิริยาที่ความเข้มข้น 0.10 โมลาร์ เป็นเวลา 30 นาที เท่ากับ 0.242 ไมครอน ในการสังเคราะห์ผงทวิโลหะเงิน-ทองแดงโดยใช้ผงทองแดงตั้งต้นขนาดเฉลี่ย 0.130 ไมครอน ความเข้มข้นซิลเวอร์ไนเตรต 0.01 - 0.10 โมลาร์ เป็นเวลา 1 นาที พบว่าผงที่ได้มีการเกาะรวมตัวกันเป็นกลุ่มก้อน โดยขนาดเฉลี่ยเพิ่มขึ้นจาก 0.180 - 0.187 ไมครอน และมีปริมาณเงินเพิ่มขึ้นจาก 62.80% - 75.34% โดยน้ำหนัก เมื่อใช้ความเข้มข้นเพิ่มขึ้นจาก 0.01 - 0.10 โมลาร์ ตามลำดับ

ภาควิชา.....วิศวกรรมโลหการ..... ลายมือชื่อ.....
 สาขาวิชา.....วิศวกรรมโลหการ..... ลายมือชื่อ อ.ที่ปรึกษาวิทยานิพนธ์หลัก.....
 ปีการศึกษา...2554.....

5170405521 : MAJOR METALLURGICAL ENGINEERING

KEYWORDS : bimetallic / silver / copper / glycerol

PATTANAWONG CHOKRATANASOMBAT : PREPARATION OF BIMETALLIC Ag-Cu POWDER BY REDUCING NITRATE COMPOUND WITH GLYCEROL.
ADVISOR : ASST.PROF. EKASIT NISARATANAPORN, Ph.D., 88 pp.

The aim of this study is to synthesize bimetallic Cu-core/Ag-shell powder by glycerol process. The copper powders were produced by reducing $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ with solution of glycerol and NaOH at molar ratio of $\text{NaOH}:\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ in the range of 0:1 - 5:1, the reaction temperature ranging from 120 - 160 °C with constant stirring at 1,000 rpm. The increase of NaOH concentration and reaction temperature gave rise to higher reaction rate resulting in the decrease of both the complete reaction time and powder size. In addition, the more spherical and monodisperse characteristic were obtained. The synthesis at molar ratio of 3:1 and reaction temperature of 140 °C produced the uniform size and well-dispersed powders with the average size of 0.32 ± 0.06 micron.

The bimetallic Ag-Cu powders were synthesized by introducing the prepared copper powders into the bath containing glycerol, EDTA, NH_4OH and AgNO_3 . The effect of AgNO_3 concentration of 0.01 - 0.10 M and reaction time for 1 - 30 minutes on the silver layer thickness on the copper sheet were studied. It was found that at higher AgNO_3 concentration and longer reaction time resulted in thicker silver layer on the copper substrate. However, the reaction rate was decreased with the reaction time. The thickest silver layer of 0.242 micron was received in the condition of 0.10 M AgNO_3 and reacting for 30 minutes. The synthesis of bimetallic Ag-Cu powders by using 0.130-micron copper powders as starting material at the AgNO_3 concentration in the range of 0.01 - 0.10 M for 1 minute produced aggregated Ag-Cu powders with average size of 0.180 - 0.187 micron and silver content in the range of 62.80 wt% - 75.34wt%.

Department: Metallurgical Engineering Student's Signature

Field of Study: Metallurgical Engineering Advisor's Signature

Academic Year: 2011.....

กิตติกรรมประกาศ

วิทยานิพนธ์นี้สามารถสำเร็จลุล่วงไปได้ด้วยดีก็เพราะคำแนะนำและความช่วยเหลือของผู้ช่วยศาสตราจารย์ ดร.เอกสิทธิ์ นิสาร์ตนพร ซึ่งเป็นอาจารย์ที่ปรึกษาวิทยานิพนธ์ ข้าพเจ้าขอขอบพระคุณเป็นอย่างสูงที่ท่านได้อบรมสั่งสอน ถ่ายทอดความรู้ คำแนะนำ ทั้งลำดับขั้นตอนการทำงาน วิธีการคิดการแก้ไขปัญหา ชี้แนะแนวทางการดำเนินงานวิจัย และตรวจสอบวิทยานิพนธ์จนกระทั่งเสร็จสมบูรณ์ รวมถึงวิธีการคิด และแนวทางการดำเนินชีวิตอีกด้วย

ขอขอบพระคุณรองศาสตราจารย์ ชาศร จารุพิสิษฐ ซึ่ง เป็นประธานคณะกรรมการสอบวิทยานิพนธ์ ผู้ช่วยศาสตราจารย์ ดร. ธาชาชาย เหลืองวรานันท์ ซึ่งเป็นกรรมการสอบวิทยานิพนธ์ และอาจารย์ ดร. ชัญชนา ธนชยานนท์ ซึ่งเป็นกรรมการสอบวิทยานิพนธ์ภายนอกมหาวิทยาลัย ที่สละเวลาเพื่อเป็นกรรมการสอบวิทยานิพนธ์ และขอขอบพระคุณอาจารย์ในภาควิชาวิศวกรรมโลหการทุกท่านที่ให้ความรู้ทั้งในตำราและกาใช้ชีวิตประจำวัน รวมทั้งคอยให้กำลังใจและความ เป็นห่วงเป็นใยข้าพเจ้าจนกระทั่งสำเร็จการศึกษาระดับปริญญาโทมาบัดนี้ ขอขอบพระคุณเจ้าหน้าที่ภาควิชาวิศวกรรมโลหการทุกท่านที่ให้คำแนะนำ คำตักเตือน และอำนวยความสะดวกในเรื่องต่างๆ มาโดยตลอด

ข้าพเจ้าขอขอบพระคุณเจ้าหน้าที่เครื่อง SEM ที่ศูนย์เครื่องมือ จุฬาฯ ทุกท่านที่คอยช่วยเหลือให้คำแนะนำ คำปรึกษาและดูแลเอาใจใส่ทั้งในหน้าที่การงานและชีวิต

ขอขอบคุณเพื่อนๆ พี่ๆ และน้องๆ ทุกคนที่ร่วมศึกษาในระดับปริญญาโทมาบัดนี้ที่ภาควิชาวิศวกรรมโลหการแห่งนี้ ซึ่งให้ความช่วยเหลือ กำลังใจและแบ่งปันช่วงเวลาที่มิคุณค่าให้แก่กันมาตลอดระยะเวลาที่ศึกษา

สุดท้ายนี้ขอกราบขอบพระคุณบิดามารดาผู้เป็นแรงสนับสนุน แรงบันดาลใจ และคอยให้กำลังใจให้แก่ข้าพเจ้ามาโดยตลอดตั้งแต่เกิดมา

สารบัญ

| | หน้า |
|---|------|
| บทคัดย่อภาษาไทย..... | ง |
| บทคัดย่อภาษาอังกฤษ..... | จ |
| กิตติกรรมประกาศ..... | ฉ |
| สารบัญ..... | ช |
| สารบัญตาราง..... | ญ |
| สารบัญภาพ..... | ฎ |
| บทที่ | |
| 1 บทนำ..... | 1 |
| 1.1 ความเป็นมาและความสำคัญของงานวิจัย..... | 1 |
| 1.2 วัตถุประสงค์ของงานวิจัย..... | 2 |
| 1.3 ขอบเขตของงานวิจัย..... | 2 |
| 1.4 ประโยชน์ที่คาดว่าจะได้รับ..... | 2 |
| 2 วรรณกรรมปริทรรศน์..... | 3 |
| 2.1 สมบัติของวัสดุและสารเคมีที่ใช้ในการวิจัย..... | 3 |
| 2.2 ความรู้และงานวิจัยที่เกี่ยวข้องกับการผลิตผงเงิน..... | 8 |
| 2.3 ความรู้และงานวิจัยที่เกี่ยวข้องกับการผลิตผงทองแดง..... | 30 |
| 2.4 ความรู้และงานวิจัยที่เกี่ยวข้องกับการผลิตผงทวิโลหะ..... | 37 |
| 3 วิธีดำเนินการวิจัย..... | 43 |
| 3.1 เครื่องมือและวัสดุที่ใช้ในการทดลอง..... | 43 |
| 3.1.1 สารเคมีที่ใช้ในการทดลอง..... | 43 |
| 3.1.2 อุปกรณ์ที่ใช้ในการทดลอง..... | 43 |
| 3.1.3 เครื่องมือวิเคราะห์ผลการทดลอง..... | 44 |

| บทที่ | หน้า |
|---|------|
| 3.2 ขั้นตอนการทดลอง..... | 44 |
| 3.2.1 ขั้นตอนการเตรียมผงทองแดง..... | 44 |
| 3.2.2 ขั้นตอนการขั้นตอนการผลิตผงทวิโลหะแบบต่อเนื่องจากการผลิต ผงทองแดง..... | 44 |
| 3.2.3 ขั้นตอนการผลิตผงทวิโลหะโดยมีการเติมแอมโมเนียมไฮดรอกไซด์... | 45 |
| 3.3 การวิเคราะห์ผลการทดลอง | 46 |
| 3.3.1 เครื่อง X-ray diffractometer..... | 46 |
| 3.3.2 เครื่อง Scanning Electron Microscope..... | 46 |
| 3.4 แผนผังการทดลอง..... | 48 |
| 4 ผลการทดลองและการอภิปราย..... | 53 |
| 4.1 การเตรียมผงทองแดง..... | 53 |
| 4.1.1 การเปลี่ยนแปลงของสารละลายในระหว่างการเกิดปฏิกิริยา..... | 53 |
| 4.1.2 ผลของความเข้มข้นของโซเดียมไฮดรอกไซด์..... | 56 |
| 4.1.3 ผลของอุณหภูมิที่ใช้ทำปฏิกิริยา..... | 61 |
| 4.2 การสังเคราะห์ผงทวิโลหะโดยใช้ผงทองแดงเป็นสารตั้งต้น..... | 62 |
| 4.2.1 การสังเคราะห์ผงทวิโลหะโดยการเติมสารเข้าไปหลังจากขั้นตอน ผลิตผงทองแดง..... | 63 |
| 4.2.2 การสังเคราะห์ผงทวิโลหะโดยการทำปฏิกิริยากับผงทองแดง..... | 65 |
| 4.3 การผลิตผงทวิโลหะโดยมีการเติมแอมโมเนียมไฮดรอกไซด์..... | 66 |
| 4.3.1 การศึกษาปัจจัยที่มีผลต่อการผลิตผงทวิโลหะโดยมีการเติม แอมโมเนียมไฮดรอกไซด์..... | 67 |
| 4.3.2 การสังเคราะห์ผงทวิโลหะเงิน-ทองแดงด้วยกรรมวิธีรีดิวซ์ด้วย กลีเซอรอล..... | 73 |
| 5 สรุปผลการวิจัยและข้อเสนอแนะ..... | 77 |
| 5.1 สรุปผลการทดลอง..... | 77 |

| บทที่ | หน้า |
|---------------------------------|------|
| 5.2 ข้อเสนอแนะ..... | 79 |
| รายการอ้างอิง..... | 80 |
| ภาคผนวก..... | 85 |
| ประวัติผู้เขียนวิทยานิพนธ์..... | 88 |

สารบัญตาราง

| ตารางที่ | | หน้า |
|----------|--|------|
| 2.1 | สมบัติทางกายภาพของเงิน..... | 3 |
| 2.2 | สมบัติทางกายภาพของทองแดง..... | 4 |
| 2.3 | สมบัติทางกายภาพของซิลเวอร์ไนเตรต..... | 5 |
| 2.4 | สมบัติทางกายภาพของคอปเปอร์ไนเตรต..... | 6 |
| 2.5 | สมบัติทางกายภาพของโซเดียมไฮดรอกไซด์..... | 7 |
| 2.6 | สมบัติทางกายภาพของกลีเซอรอล..... | 8 |
| 2.7 | ขนาดผงเงินที่ผลิตจากกรรมวิธีต่างๆ..... | 12 |
| 2.8 | เวลาและอุณหภูมิตามหมายเลขการทดลอง..... | 17 |
| 2.9 | อุณหภูมิและเวลาที่ใช้ในแต่ละการทดลอง..... | 23 |
| 2.10 | สรุปงานวิจัยการผลิตผงเงินโดยกรรมวิธีต่างๆ..... | 29 |
| 4.1 | ผลของอัตราส่วนของโซเดียมไฮดรอกไซด์ต่อคอปเปอร์ไนเตรตที่มีต่อขนาด ผงทองแดงและเวลาที่ใช้ทำปฏิกิริยาจนสมบูรณ์..... | 56 |
| 4.2 | ผลของอุณหภูมิที่ใช้ในการทำปฏิกิริยาในช่วง 120 - 160 °C ต่อขนาด ผงทองแดง และเวลาที่ใช้ในการทำปฏิกิริยาจนสมบูรณ์ในสัดส่วนโดยโมลของ NaOH:Cu(NO ₃) ₂ = 3:1..... | 61 |

สารบัญภาพ

| ภาพที่ | | หน้า |
|--------|---|------|
| 2.1 | เครื่องบดละเอียดแบบ Ball mill..... | 9 |
| 2.2 | เครื่องผลิตผงเงินด้วยวิธี Atomization | 10 |
| 2.3 | กระบวนการรีดิวซ์ด้วยกัลวานิก..... | 10 |
| 2.4 | เครื่องผลิตผงเงินด้วยสารละลายอิเล็กโทรไลต์..... | 11 |
| 2.5 | เครื่อง Laser ablation..... | 12 |
| 2.6 | ภาพ SEM ของผงเงินที่อุณหภูมิ ก) 23 °C และ ข) 60 °C | 14 |
| 2.7 | ภาพ SEM ของผงเงินที่ผลิตจากอัตราส่วนสารลดความตึงผิวต่างกัน ก) 1-5% สารลดความตึงผิว/เงิน (w/w) และ ข) 2-40% สารลดความตึงผิว/เงิน (w/w)..... | 14 |
| 2.8 | การผลิตผงเงินด้วยกระบวนการ hydrothermal hydrogen reduction | 15 |
| 2.9 | ภาพ SEM ของผงเงินที่ได้จากการเติม NaOH ตามสัดส่วนเทียบกับปริมาณ สารสัมพันธ์ในสมการ 2.6 โดย ก) -30 wt% และ ข) +21 wt%..... | 16 |
| 2.10 | ภาพ SEM ของผงเงินที่ได้จากการให้อุณหภูมิ ก) 120 °C และ ข) 215 °C | 16 |
| 2.11 | ขนาดเฉลี่ยของเม็ดเงินเทียบกับเวลาที่ทำปฏิกิริยา □ แสดงขนาดเฉลี่ยอนุภาค และ ○ แสดงค่า absorbance..... | 17 |
| 2.12 | ภาพ TEM คอลลอยด์ของเงินที่ระยะเวลาทำปฏิกิริยา 15 นาที..... | 18 |
| 2.13 | ภาพ TEM คอลลอยด์ของเงินที่ระยะเวลาทำปฏิกิริยา 45 นาที..... | 18 |
| 2.14 | ภาพ TEM คอลลอยด์ของเงินที่ระยะเวลาทำปฏิกิริยา 60 นาที..... | 18 |
| 2.15 | ภาพ TEM คอลลอยด์ของเงินที่ระยะเวลาทำปฏิกิริยา 156 นาที..... | 19 |
| 2.16 | ภาพ TEM คอลลอยด์ของเงินที่ระยะเวลาทำปฏิกิริยา 1,416 นาที..... | 19 |
| 2.17 | ขั้นตอนการทดลองและลักษณะอนุภาคเงินที่ได้ ณ อุณหภูมิต่างๆ..... | 20 |
| 2.18 | ภาพ TEM ของอนุภาคเงินที่ได้รับจากการทำปฏิกิริยาที่อุณหภูมิ 30 °C..... | 20 |
| 2.19 | ภาพ TEM ของอนุภาคเงินที่ได้รับจากการทำปฏิกิริยาที่อุณหภูมิ 60 °C..... | 21 |
| 2.20 | ภาพ TEM ของอนุภาคเงินที่ได้รับจากการทำปฏิกิริยาที่อุณหภูมิ 90 °C..... | 21 |
| 2.21 | ภาพ TEM ของอนุภาคเงินที่ได้รับจากการทำปฏิกิริยาที่อุณหภูมิ 120 °C..... | 21 |
| 2.22 | ภาพ SEM ของผงเงินที่ผลิตโดยวิธีรีดิวซ์ด้วยกลีเซอรอลเมื่อใช้ค่า R = 0.01..... | 22 |
| 2.23 | ภาพ SEM ของผงเงินที่ผลิตโดยวิธีรีดิวซ์ด้วยกลีเซอรอลเมื่อใช้ค่า R = 0.02..... | 22 |

| ภาพที่ | | หน้า |
|--------|--|------|
| 2.24 | ภาพ SEM ของชิ้นงานที่เวลา 630 นาที ณ อุณหภูมิ ก) 80 °C และ ข) 100 °C.. | 24 |
| 2.25 | ความสัมพันธ์ระหว่างปริมาณผงเงินที่ได้และเวลาในการทำปฏิกิริยา..... | 24 |
| 2.26 | 2.26 ภาพ SEM ของผงเงินรีดิวซ์โดยกลีเซอรอลที่อุณหภูมิ 190 °C โดยใช้ปริมาณซิลเวอร์ในเตรตต่างๆ ก) AgNO ₃ 10 กรัม ข) AgNO ₃ 20 กรัม ค) AgNO ₃ 30 กรัม และ ง) AgNO ₃ 40 กรัม..... | 25 |
| 2.27 | ภาพ SEM ของผงเงินจากการรีดิวซ์ไซเตียมไฮดรอกไซด์อุณหภูมิ 30 °C เวลา 120 นาที ก) AgNO ₃ :NaOH = 1:0.1 ข) AgNO ₃ :NaOH = 1:0.25 ค) AgNO ₃ :NaOH = 1:0.5 ง) AgNO ₃ :NaOH = 1:1 และ จ) AgNO ₃ :NaOH = 1:2..... | 26 |
| 2.28 | ผลของอัตราส่วนโดยโมลของไซเตียมไฮดรอกไซด์ต่อซิลเวอร์ในเตรตตั้งแต่ 0.1-1.0 ที่มีผลต่อขนาดเฉลี่ยอนุภาคผงเงิน ณ อุณหภูมิ 30 °C เวลา 120 นาที. | 27 |
| 2.29 | อุณหภูมิในการทำปฏิกิริยาที่มีผลต่อขนาดเฉลี่ยของอนุภาคในเวลา 120 นาที.. | 27 |
| 2.30 | รูปร่างของผงเงินที่ผลิตจากปฏิกิริยาระหว่าง AgNO ₃ กับ NaOH + Glycerol ที่เวลาทำปฏิกิริยา 120 นาที ก) 0 °C ข) 30 °C ค) 50 °C และ ง) 80 °C..... | 28 |
| 2.31 | รูปร่างของผงเงินที่ผลิตขึ้นจากปฏิกิริยาระหว่าง AgNO ₃ กับ NaOH + Glycerol ที่เวลาทำปฏิกิริยา 120 นาที (ก) 100 °C ข) 120 °C และ ค) 140 °C..... | 28 |
| 2.32 | ภาพ SEM ของผงทองแดงที่ผลิตจากกระบวนการอะตอมไมเซชัน ก) โดยใช้ก๊าซไนโตรเจน และ ข) โดยใช้น้ำ..... | 31 |
| 2.33 | ผงทองแดงจากกรรมวิธีอิเล็กโทรไลซิส..... | 32 |
| 2.34 | ภาพ SEM ของผงทองแดงที่ผลิตจากการใช้คอปเปอร์ (II) ออกไซด์เป็นสารตั้งต้นที่กำลังขยาย ก) 3,440 และ ข) 14,000 เท่า..... | 33 |
| 2.35 | ภาพ SEM ของผงทองแดงที่ผลิตจากการใช้คอปเปอร์ไฮดรอกไซด์เป็นสารตั้งต้นที่กำลังขยาย ก) 1,290 และ ข) 2,690 เท่า..... | 33 |
| 2.36 | ภาพ SEM ของผงทองแดงที่ผลิตจากการใช้คอปเปอร์อะซีเตตเป็นสารตั้งต้นที่กำลังขยาย ก) 1,290 และ ข) 2,650 เท่า..... | 34 |

| ภาพที่ | หน้า | |
|--------|--|----|
| 2.37 | ลักษณะของผงทองแดงเมื่อเติมสารช่วยกระจายตัวเป็น ก) โซเดียมทาตาร์เรต ข) โซเดียมไพโรฟอสเฟต ค) โซเดียมไตรพอลิฟอสเฟต และ ง) โซเดียมเมตาฟอสเฟต..... | 35 |
| 2.38 | ผลของปริมาณโซเดียมเมตาฟอสเฟตต่อขนาดของผงทองแดง..... | 35 |
| 2.39 | ผลของปริมาณแอมโมเนียคลอไรด์ต่อประสิทธิภาพการผลิตผงทองแดงที่ใช้โซเดียมเมตาฟอสเฟตเป็นสารช่วยกระจายตัว..... | 35 |
| 2.40 | ภาพ SEM ของผงทองแดงที่ได้จากการทำปฏิกิริยาที่ค่า pH ต่างๆ ก) pH 2.2 ข) pH 4 ค) pH 6 และ ง) pH 7..... | 36 |
| 2.41 | ความสัมพันธ์ระหว่างค่า pH กับขนาดของผงทองแดงและประสิทธิภาพในการทำปฏิกิริยา..... | 36 |
| 2.42 | ลักษณะโครงสร้างของอนุภาคของทิวโลหะ..... | 37 |
| 2.43 | ภาพ SEM ของผงทิวโลหะ निकเกิด-ทองแดงที่ใช้คอปเปอร์คาร์บอเนตและ निकเกิดคาร์บอเนตเป็นสารตั้งต้นโดยสัญลักษณ์ (0) คือ ผงที่เกิดการเกาะรวมตัวกันและ (*) คือ ผงที่ไม่เกาะรวมตัวกัน..... | 38 |
| 2.44 | ภาพ SEM ของผงทิวโลหะ निकเกิด-ทองแดง ที่ใช้คอปเปอร์ไนเตรตและ निकเกิดไนเตรตเป็นสารตั้งต้น..... | 38 |
| 2.45 | ผลของออกไซด์บนผิวของผงทองแดงต่อความสม่ำเสมอในการเคลือบผิวด้วยเงิน ก) ผิวทองแดงที่ปราศจากออกไซด์ และ ข) ผิวทองแดงที่มีออกไซด์..... | 39 |
| 2.46 | ภาพของผงทองแดงที่ถูกเคลือบด้วยเงิน ด้วยอัตราการเติมสารละลายซิลเวอร์ไนเตรตตั้งแต่ 2 - 12 มิลลิลิตรต่อนาที ตามลำดับ..... | 40 |
| 2.47 | ภาพของผงทองแดงที่ถูกเคลือบด้วยเงิน โดยปรับเปลี่ยนระยะเวลาในการกำจัดออกไซด์ที่ผิวทองแดงตั้งแต่ 0.5 - 4 นาที..... | 40 |
| 2.48 | ภาพ ก) TEM และ ข) SEM ของผงทิวโลหะเงิน-ทองแดงที่ผลิตได้..... | 41 |
| 2.49 | ภาพ SEM ของผงเงินที่นำไปใช้เป็นหมึกนำไฟฟ้าที่ใช้กับเครื่องพิมพ์แบบ inkjet..... | 42 |
| 4.1 | สีของสารละลายเมื่อคอปเปอร์ไนเตรตละลายหมด ซึ่งสีจะเปลี่ยนไปตามสัดส่วนโดยโมลของคอปเปอร์ไนเตรตกับโซเดียมไฮดรอกไซด์ ก) 0:1 ข) 1:1 ค) 2:1 ง) 3:1 จ) 4:1 และ ฉ) 5:1..... | 53 |

| ภาพที่ | หน้า | |
|--------|--|----|
| 4.2 | <p>สีของสารละลายในการทำปฏิกิริยาที่อุณหภูมิ 140 °C ในสัดส่วนของโซเดียมไฮดรอกไซด์ต่อคอปเปอร์ไนเตรดที่ 2:1 ซึ่งสีของสารละลายจะเปลี่ยนแปลงไปตามเวลาที่ใช้ทำปฏิกิริยา ก) 20 ข) 30 ค) 120 และ ง) 240 นาที.....</p> | 54 |
| 4.3 | <p>กราฟ XRD ของผงตัวอย่างจากสารที่ทำปฏิกิริยาที่อุณหภูมิ 140 °C สัดส่วน NaOH:Cu(NO₃)₂ = 2:1 ในช่วงสีต่างๆ ก) เขียว (20 นาที) ข) เหลือง (30 นาที) ค) ส้ม (120 นาที) และ ง) น้ำตาล (240 นาที).....</p> | 55 |
| 4.4 | <p>ภาพ SEM ของผงทองแดงที่ได้จากการทำปฏิกิริยาที่อุณหภูมิ 140 °C โดยใช้สัดส่วนโซเดียมไฮดรอกไซด์ต่อคอปเปอร์ไนเตรดต่างๆ ก) 0:1 (20 ชั่วโมง) ข) 1:1 (20 ชั่วโมง) ค) 2:1 (240 นาที) ง) 3:1 (27 นาที) จ) 4:1 (19 นาที) และ ฉ) 5:1 (17 นาที).....</p> | 59 |
| 4.5 | <p>ผลของสัดส่วนโซเดียมไฮดรอกไซด์ต่อคอปเปอร์ไนเตรดที่มีต่อขนาดและการกระจายตัวของขนาดผงทองแดง.....</p> | 57 |
| 4.6 | <p>ภาพ SEM ของผงทองแดงที่ได้จากการทำปฏิกิริยาที่ใช้สัดส่วนโซเดียมไฮดรอกไซด์ต่อคอปเปอร์ไนเตรดที่ 3:1 โดยใช้อุณหภูมิทำปฏิกิริยาต่างๆ กัน ก) 120 °C (0.40±0.06 μm) ข) 140 °C (0.32±0.06 μm) และ ค) 160 °C (0.06±0.01 μm).....</p> | 57 |
| 4.7 | <p>ภาพ SEM ผงที่ผลิตได้จากการสังเคราะห์ผงทิวโละเงิน-ทองแดงตามขั้นตอน 3.2.2.1.....</p> | 67 |
| 4.8 | <p>ภาพกล้องจุลทรรศน์แสงของอนุภาคเงินที่เกิดขึ้นบนผิวของเม็ดทองแดงจากปฏิกิริยาแลกเปลี่ยนประจุกันระหว่างซิลเวอร์ไนเตรดกับทองแดงที่กำลังขยาย 500 เท่า.....</p> | 64 |
| 4.9 | <p>ภาพ SEM ของ ก) ผงทองแดงขนาด 40 ไมครอน ข) ผงที่ได้จากการนำผงทองแดง 40 ไมครอนไปทำปฏิกิริยากับสารละลายซิลเวอร์ไนเตรดในกลีเซอรอล.....</p> | 66 |
| 4.10 | <p>ภาพ SEM ภาคตัดขวางของแผ่นทิวโละเงิน-ทองแดงที่ผลิตจากการเคลือบแผ่นทองแดงด้วยสารละลายกลีเซอรอลผสม EDTA, แอมโมเนียมไฮดรอกไซด์ และซิลเวอร์ไนเตรดที่เข้มข้น 0.01-0.10 M เป็นเวลา 1-30 นาที.....</p> | 68 |

| ภาพที่ | | หน้า |
|--------|---|------|
| 4.11 | แผ่นทองแดงที่ใช้เป็นวัสดุตั้งต้นในการทดลอง ก) ก่อนเคลือบ ข) หลังเคลือบ.... | 70 |
| 4.12 | ความสัมพันธ์ระหว่างความหนาของชั้นเงินที่เกิดขึ้นบนแผ่นทองแดงจากการทำปฏิกิริยากับสารละลายกลีเซอรอลผสม EDTA, แอมโมเนียไฮดรอกไซด์ และซิลเวอร์ในเตรตที่เข้มข้น 0.01 - 0.10 M กับเวลาใช้ทำปฏิกิริยา 1-30 นาที.. | 70 |
| 4.13 | ความสัมพันธ์ระหว่างความหนาของชั้นเงินที่เกิดขึ้นบนแผ่นทองแดงจากการทำปฏิกิริยากับสารละลาย EDTA, แอมโมเนียไฮดรอกไซด์ และซิลเวอร์ในเตรตที่เข้มข้น 0.01 M ซึ่งมีการเติม และไม่เติมกลีเซอรอลเทียบกับเวลาที่ใช้ในการทำปฏิกิริยาเคมีที่ 1-30 นาที..... | 71 |
| 4.14 | ภาพเปรียบเทียบแผ่นทวิโลหะเงิน-ทองแดงที่ผลิตจากการเคลือบแผ่นทองแดงด้วยสารละลายผสมแอมโมเนียไฮดรอกไซด์, EDTA ซิลเวอร์ในเตรตที่เข้มข้น 0.01 M ที่ผสมกลีเซอรอลกับสารละลายผสมที่ไม่ผสมกลีเซอรอล เป็นเวลา 1-30 นาที..... | 72 |
| 4.15 | ภาพ SEM ของ ก) ผงทองแดงตั้งต้น และผงทวิโลหะเงิน-ทองแดงที่ได้จากการทำปฏิกิริยาเป็นเวลา 1 นาที โดยใช้ความเข้มข้นของซิลเวอร์ในเตรตต่างๆ กัน ข) 0.01 ค) 0.05 และ ง) 0.10 M..... | 73 |
| 4.16 | กราฟ XRD ของผงทวิโลหะเงิน-ทองแดงที่ได้จากการทำปฏิกิริยาเป็นเวลา 1 นาที ที่ความเข้มข้นซิลเวอร์ในเตรตต่างๆ ก) 0.10 ข) 0.05 และ ค) 0.01 M..... | 74 |
| 4.17 | ความสัมพันธ์ระหว่างขนาดเฉลี่ยของผงทวิโลหะเงิน-ทองแดงที่ได้รับจากกรรมวิธีดังกล่าวกับความเข้มข้นซิลเวอร์ในเตรตในสารละลายผสม โดย ณ จุดที่ความเข้มข้นเท่ากับศูนย์แสดงขนาดเฉลี่ยของผงทองแดงตั้งต้น..... | 75 |
| 4.18 | ความสัมพันธ์ของปริมาณเงินในผงทวิโลหะเงิน-ทองแดงที่ได้รับจากกรรมวิธีดังกล่าวกับความเข้มข้นของซิลเวอร์ในเตรตที่ใช้ทำปฏิกิริยา..... | 76 |
| ก | ตัวอย่างการวัดขนาดผงทองแดงจากภาพ SEM ด้วยโปรแกรม SemAfore..... | 86 |
| ข | ตัวอย่างการวัดความหนาของชั้นเงินเคลือบบนแผ่นทองแดงจากภาพ SEM ด้วยโปรแกรม SemAfore..... | 86 |
| ค | ตัวอย่างการวัดขนาดของผงทวิโลหะเงิน-ทองแดงจากภาพ SEM ด้วยโปรแกรม SemAfore..... | 87 |

บทที่ 1

บทนำ

1.1 ความเป็นมาและความสำคัญของงานวิจัย

ในปัจจุบันปริมาณการใช้ผงโลหะมีเพิ่มมากขึ้นอย่างต่อเนื่องในหลายอุตสาหกรรม เช่น อุตสาหกรรมยานยนต์ อุตสาหกรรมเครื่องประดับ และอุตสาหกรรมอิเล็กทรอนิกส์ เป็นต้น ในอุตสาหกรรมอิเล็กทรอนิกส์นิยมนำผงโลหะมาผลิตเป็น conductive paste ในตัวเก็บประจุเซรามิกแบบหลายชั้น (Multilayer Ceramic Capacitors หรือ MLCC) ลักษณะการใช้งานเป็นการเคลือบ conductive paste เป็นชั้นฟิล์มบางบนแผ่นเซรามิก แล้วนำไปเรียงซ้อนกันเป็นชั้นๆ จากนั้นไปเข้ากระบวนการอัดแน่นให้เป็นชิ้นเดียว นอกจากนี้ในปัจจุบันนิยมใช้หมึกนำไฟฟ้า (conductive inks) เพื่อสร้างวงจรรูปในอุปกรณ์อิเล็กทรอนิกส์ต่างๆ เช่น เซลล์อากาศส่งสัญญาณในอุปกรณ์ RFID และแผงวงจรรูป เป็นต้น ข้อดีของการใช้หมึกนำไฟฟ้าเมื่อเปรียบเทียบกับกรรมวิธีการสร้างวงจรรูปแบบเก่าที่ใช้การกัดแผ่นทองแดงคือ ความสะดวกรวดเร็วในการผลิต และความยืดหยุ่นในการออกแบบ รวมถึงความหลากหลายของวัสดุที่ใช้ทำเป็นแผงวงจรรูป ไม่ว่าจะเป็นแผ่นพลาสติกหรือกระดาษ ผงโลหะที่นิยมนำมาใช้ผลิตเป็น conductive paste และหมึกนำไฟฟ้า คือ เงิน ทอง และทองแดง ซึ่งโลหะเงินจัดเป็นธาตุที่มีค่าการนำไฟฟ้าที่สูงที่สุด และมีคุณสมบัติที่เหมาะสมที่สุดในการนำมาใช้ผลิตเป็น conductive paste แต่เนื่องด้วยราคาของโลหะเงินที่สูงกว่าโลหะทองแดงถึงมากกว่าหนึ่งร้อยเท่า (ทองแดง 1 กิโลกรัม ราคาประมาณ 8 ดอลลาร์สหรัฐ และเงิน 1 กิโลกรัม ราคาประมาณ 1,120 ดอลลาร์สหรัฐ : ข้อมูล ณ เดือนเมษายน ปี พ.ศ. 2555) ทำให้มีการใช้ conductive paste ที่ผลิตจากโลหะทองแดงทดแทน conductive paste ที่ผลิตจากโลหะเงิน แต่โลหะทองแดงมีข้อด้อยที่สำคัญ คือ สามารถเกิดปฏิกิริยาเป็นสารประกอบออกไซด์ได้ง่ายเมื่อสัมผัสกับอากาศ ทำให้ค่าความสามารถในการนำไฟฟ้าลดลง จึงได้มีการผลิตผงทวีโลหะเงิน-ทองแดง ที่มีทองแดงเป็นวัสดุแกนกลางและเงินเป็นเปลือกหุ้ม (Bimetallic Cu-core/Ag-shell powder) เพื่อเป็นการลดต้นทุนในขณะเดียวกันยังสามารถคงคุณสมบัติการนำไฟฟ้าที่ดีไว้ได้ ลักษณะที่ดีของผงโลหะที่จะนำมาใช้ทำ conductive paste ควรจะมีรูปร่างเป็นทรงกลมขนาดสม่ำเสมอ และไม่เกาะรวมตัวกัน

จากเหตุผลที่กล่าวมาข้างต้นจึงเป็นที่มาของงานวิจัยนี้ที่มุ่งผลิตผงทวีโลหะเงิน – ทองแดง เพื่อเป็นทางเลือกหนึ่งในการผลิตผงทวีโลหะเงิน – ทองแดง สำหรับนำไปใช้ในอุตสาหกรรมอิเล็กทรอนิกส์ โดยใช้กรรมวิธีทางเคมีที่สามารถผลิตผงโลหะขนาดเล็กและสม่ำเสมอได้ รวมถึงมีต้นทุนการผลิตต่ำและใช้อุปกรณ์ไม่ยุ่งยากซับซ้อน เลือกลงสารตั้งต้นเป็นคอปเปอร์ไนเตรตไตร-

ไฮเดรต (Copper nitrate trihydrate มีสูตรเคมีคือ $(\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O})$) กับซิลเวอร์ไนเตรต (Silver nitrate มีสูตรเคมีคือ (AgNO_3)) และใช้กลีเซอรอลเป็นตัวรีดิวซ์ เนื่องจากในปัจจุบันยังไม่มียานวิจัยใดที่ใช้สารเคมีกลุ่มดังกล่าวในการผลิตผงทวิโลหะเงิน - ทองแดง

1.2 วัตถุประสงค์ของงานวิจัย

- 1.2.1) เพื่อผลิตผงทวิโลหะเงิน-ทองแดง โดยการรีดิวซ์สารประกอบไนเตรตด้วยกลีเซอรอล
- 1.2.2) เพื่อศึกษาปัจจัยที่มีผลต่อลักษณะของผงทวิโลหะเงิน-ทองแดงที่ผลิตได้จากกรรมวิธีรีดิวซ์ด้วยกลีเซอรอล

1.3 ขอบเขตของการวิจัย

- 1.3.1) ศึกษาผลของอุณหภูมิที่ใช้ในการผลิตผงทองแดง โดยการรีดิวซ์ด้วยกลีเซอรอลผสมไซเดียมไฮดรอกไซด์ในช่วง 120 ถึง 160 °C
- 1.3.2) ศึกษาผลของอัตราส่วนโดยโมลระหว่างไซเดียมไฮดรอกไซด์ต่อคอปเปอร์ไนเตรตที่ใช้ในการผลิตผงทองแดงในช่วงตั้งแต่ 0:1 ถึง 5:1
- 1.3.3) ศึกษาผลของความเข้มข้นของซิลเวอร์ไนเตรตที่ใช้ในการผลิตผงทวิโลหะเงิน-ทองแดงในช่วงตั้งแต่ 0.01 - 0.1 โมลาร์
- 1.3.4) ศึกษาผลของเวลาที่ใช้ในการผลิตผงทวิโลหะเงิน-ทองแดงในช่วงตั้งแต่ 1 ถึง 30 นาที
- 1.3.5) วิเคราะห์ส่วนประกอบทางเคมี ลักษณะ รูปร่าง และขนาดผงทองแดง และผงทวิโลหะเงิน-ทองแดงด้วยเครื่องมือวิเคราะห์รูปแบบการเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์ (X-ray Diffractometer หรือ XRD) กล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด (Scanning Electron Microscope หรือ SEM) และ Energy dispersive X-ray spectroscopy (EDS)

1.4 ประโยชน์ที่คาดว่าจะได้รับ

- 1.4.1) สามารถผลิต ควบคุมรูปร่าง และขนาดของผงทวิโลหะเงิน-ทองแดงได้
- 1.4.2) สามารถนำเทคโนโลยีในการผลิตไปใช้ประโยชน์ในอุตสาหกรรมอิเล็กทรอนิกส์ได้

บทที่ 2

วรรณกรรมปริทรรศน์

2.1 สมบัติของวัสดุและสารเคมีที่ใช้ในการวิจัย

2.1.1 สมบัติทั่วไปของเงิน (Silver, Ag)

โลหะเงินจัดอยู่ในกลุ่มโลหะมีค่าซึ่งมีค่าความนำไฟฟ้าและความร้อนได้ดีที่สุดในบรรดาธาตุทั้งหมด ซึ่งโลหะเงินจะมีลักษณะ อ่อนนิ่ม สีขาวมันวาว และสามารถนำไปใช้ในอุตสาหกรรมได้หลายประเภท เช่น ในวงการเครื่องประดับได้โลหะเงินมาผลิตเป็นสร้อย แหวน กำไล หรือ การผลิตขั้วไฟฟ้า แบตเตอรี่ และตัวเก็บประจุในอุตสาหกรรมอิเล็กทรอนิกส์ [1] เป็นต้น นอกจากนี้โลหะเงินยังเป็นธาตุที่มีความเสถียรโดยจะเริ่มเกิดออกไซด์ที่อุณหภูมิสูงกว่า 190 °C โดยสมบัติทางกายภาพของโลหะเงินแสดงไว้ในตารางที่ 2.1

ตารางที่ 2.1 สมบัติทางกายภาพของเงิน [2]

| | |
|---|---|
| เลขอะตอม (Atomic number) | 47 |
| มวลอะตอม (Atomic mass) | 107.87 g/mol |
| รัศมีอะตอม (Atomic radius) | 0.144 nm |
| โครงสร้างผลึก (Crystal structure) | FCC (Face Center Cubic) |
| ขนาดของโครงสร้างผลึก (Lattice constants) | 0.40857 nm (25 °C) |
| ความหนาแน่น (Density) | 10.5 g/cm ³ (20 °C) |
| จุดหลอมเหลว (Melting point) | 961.9 °C |
| จุดเดือด (Boiling point) | 2212 °C |
| ค่าความต้านทานไฟฟ้า (Electrical resistivity) | 1.629x10 ⁻⁸ Ω·m (27 °C) |
| ค่าความนำไฟฟ้า (Electrical conductivity) | 61.387x10 ⁶ Ω ⁻¹ ·m ⁻¹ (27 °C) |
| ค่าการนำความร้อน (Thermal conductivity) | 429 W/m·K (27 °C) |
| สัมประสิทธิ์การขยายตัวเชิงเส้น (Coefficient of linear expansion) | 18.9x10 ⁶ K ⁻¹ (25 °C) |

2.1.2 สมบัติทั่วไปของทองแดง (Copper, Cu)

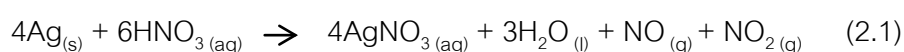
โลหะทองแดงเป็นวัสดุชนิดแรกๆ ที่มนุษย์นำมาใช้งานตั้งแต่ยุคก่อนประวัติศาสตร์ เพื่อมาทำเป็นอุปกรณ์เครื่องใช้ต่างๆ ในชีวิต ซึ่งในปัจจุบันด้วยสมบัติของโลหะทองแดงที่มีค่าการนำไฟฟ้าและความร้อนที่ดี (เป็นอันดับสองรองจากโลหะเงิน แต่ราคาถูกกว่ามาก) ทองแดงจึงถูกนำมาใช้ทำลวดส่งกระแสไฟฟ้า อุปกรณ์ไฟฟ้า และใช้เป็นวัสดุในอุปกรณ์อิเล็กทรอนิกส์ต่างๆ อย่างกว้างขวาง ทองแดงบริสุทธิ์มีลักษณะค่อนข้างนิ่มและเหนียว นอกจากนี้ยังมีการนำทองแดงไปผสมกับโลหะหลายชนิดเพื่อเพิ่มความแข็งแรงและทนต่อการกัดกร่อน เช่น ทองเหลือง (ทองแดงผสมกับสังกะสี) ใช้ผลิตเครื่องเรือนและของตกแต่งภายในบ้าน สำริด (ทองแดงผสมกับตะกั่ว) ใช้ในการหล่อพระพุทธรูป อีกทั้งสามารถผสมกับเงินและทองคำเพื่อใช้ทำเหรียญตราและเครื่องประดับต่างๆ โดยสมบัติทางกายภาพของโลหะทองแดงแสดงไว้ในตารางที่ 2.2

ตารางที่ 2.2 สมบัติทางกายภาพของทองแดง [2]

| | |
|---|--|
| เลขอะตอม (Atomic number) | 29 |
| มวลอะตอม (Atomic mass) | 63.546 g/mol |
| รัศมีอะตอม (Atomic radius) | 0.128 nm |
| โครงสร้างผลึก (Crystal structure) | FCC (Face Center Cubic) |
| ขนาดของโครงสร้างผลึก (Lattice constants) | 0.36146 nm (25 °C) |
| ความหนาแน่น (Density) | 8.94 g/cm ³ (20 °C) |
| จุดหลอมเหลว (Melting point) | 1,084.62 °C |
| จุดเดือด (Boiling point) | 2,562 °C |
| ค่าความต้านทานไฟฟ้า (Electrical resistivity) | 1.725x10 ⁻⁸ Ω·m (27 °C) |
| ค่าการนำไฟฟ้า (Electrical conductivity) | 57.971x10 ⁶ Ω ⁻¹ · m ⁻¹ (27 °C) |
| ค่าการนำความร้อน (Thermal conductivity) | 401 W/m·K (27 °C) |
| สัมประสิทธิ์การขยายตัวเชิงเส้น (Coefficient of linear expansion) | 16.5x10 ⁻⁶ K ⁻¹ (25 °C) |

2.1.3 สมบัติทั่วไปของซิลเวอร์ไนเตรต (Silver nitrate, AgNO₃)

ซิลเวอร์ไนเตรต (Silver nitrate) เป็นสารประกอบของโลหะเงินซึ่งเป็นตัวออกซิไดซ์ที่ดี มีลักษณะเป็นของแข็งสีขาวขุ่น และจะเปลี่ยนเป็นสีเทาได้เมื่อสัมผัสกับแสง [3] มีค่า pH เท่ากับ 5.18 ที่ความเข้มข้น 0.01 M [4] สามารถละลายในตัวทำละลายได้หลายชนิด เช่น น้ำ เอทิลแอลกอฮอล์ อะซีโตน และกลีเซอรอล เป็นต้น โดยซิลเวอร์ไนเตรตสามารถนำไปใช้ในการทำหมึกสี ย้อมผม อุตสาหกรรมภาพถ่าย หรือแม้กระทั่งการฆ่าเชื้อโรคในอุตสาหกรรมทางการแพทย์ [5] ซิลเวอร์ไนเตรตสามารถเตรียมขึ้นได้จากปฏิกิริยา [6]



ในกรณีที่กรดไนตริก (HNO₃) ที่ใช้ทำปฏิกิริยาเป็นกรดเจือจางจะเกิดปฏิกิริยาตามสมการที่ 2 โดยสมบัติทางกายภาพของซิลเวอร์ไนเตรตแสดงไว้ในตารางที่ 2.3

ตารางที่ 2.3 สมบัติทางกายภาพของซิลเวอร์ไนเตรต (Silver nitrate) [2,3]

| | |
|--|--|
| ชื่อในระบบ IUPAC (IUPAC name) | Silver nitrate |
| สูตรโมเลกุล (Molecular formula) | AgNO ₃ |
| ลักษณะ (Appearance) | White solid |
| โครงสร้างผลึก (Crystal structure) | rhombohedral |
| มวลโมเลกุล (Molar mass) | 169.88 g/mol |
| ความหนาแน่น (Density) | 4.352 g/cm ³ (solid) |
| จุดหลอมเหลว (Melting point) | 212 °C |
| จุดเดือด (Boiling point) | 444 °C (decomposition) $2\text{AgNO}_{3(s)} \rightarrow 2\text{Ag}_{(s)} + \text{O}_{2(g)} + 2\text{NO}_{2(g)}$ |
| ความสามารถในการละลายในน้ำ (Solubility in water) | 164 g/100 ml (25 °C) |

2.1.4 สมบัติทั่วไปของคอปเปอร์ไนเตรต (Copper (II) nitrate, $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$)

คอปเปอร์ไนเตรตเป็นสารประกอบซึ่งมีหลายสูตรโมเลกุลขึ้นกับจำนวนโมเลกุลของน้ำ โดยถ้าไม่มีโมเลกุลของน้ำจะเรียกชื่อว่าคอปเปอร์ไนเตรต ($\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$) แต่หากมีโมเลกุลของน้ำ 3 และ 6 โมเลกุล จะเรียกชื่อว่า คอปเปอร์ไนเตรตไตรไฮเดรต ($\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$) และคอปเปอร์ไนเตรตเฮกซะไฮเดรต ($\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) ตามลำดับ (ในงานวิจัยนี้ใช้คอปเปอร์ไนเตรตไตรไฮเดรตเป็นสารตั้งต้น) ซึ่งทั้งหมดจะมีลักษณะเป็นผลึกสีน้ำเงิน และสามารถละลายในน้ำและเอทิลแอลกอฮอล์ได้ดี สมบัติทางกายภาพของคอปเปอร์ไนเตรตแสดงไว้ในตารางที่ 2.4

ตารางที่ 2.4 สมบัติทางกายภาพของคอปเปอร์ไนเตรต ($\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$) [3,5]

| | |
|--|--|
| ชื่อในระบบ IUPAC (IUPAC name) | Copper (II) nitrate |
| ชื่ออื่นๆ (Other names) | Cupric nitrate |
| สูตรโมเลกุล (Molecular formula) | $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ (Copper nitrate) $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (Copper nitrate trihydrate) $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (Copper nitrate hexahydrate) |
| ลักษณะ (Appearance) | ผลึกสีน้ำเงิน |
| โครงสร้างผลึก (Crystal structure) | orthorhombic (anhydrous) rhombohedral (hydrates) |
| มวลโมเลกุล (Molar mass) | 187.56 g/mol (anhydrous) 241.60 g/mol (trihydrate) 295.65 g/mol (hexahydrate) |
| ความหนาแน่น (Density) | 3.05 g/cm ³ (anhydrous) 2.32 g/cm ³ (trihydrate) 2.07 g/cm ³ (hexahydrate) |
| จุดหลอมเหลว (Melting point) | 256 °C (anhydrous, decompose) 114 °C (trihydrate) 26.4 °C (hexahydrate, decompose) |
| จุดเดือด (Boiling point) | 170 °C (trihydrate, decompose) |
| ความสามารถในการละลายในน้ำ (Solubility in water) | 137.8 g/100 mL (0 °C) (trihydrate) |

2.1.5 สมบัติทั่วไปของโซเดียมไฮดรอกไซด์ (Sodium hydroxide, NaOH)

โซเดียมไฮดรอกไซด์ หรือโซดาไฟ (NaOH) มีลักษณะเป็นของแข็งสีขาวขุ่น มีคุณสมบัติเป็นเบสแก่สามารถดูดความชื้นและคาร์บอนไดออกไซด์ในบรรยากาศได้ดี มีความสามารถในการละลายในน้ำ กลีเซอรอล และแอลกอฮอล์ได้ดี สมบัติทางกายภาพของโซเดียมไฮดรอกไซด์แสดงไว้ในตารางที่ 2.5

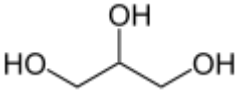
ตารางที่ 2.6 สมบัติทางกายภาพของโซเดียมไฮดรอกไซด์ (Sodium hydroxide) [3,5]

| | |
|--|------------------------------|
| ชื่อในระบบ IUPAC (IUPAC name) | Sodium hydroxide |
| ชื่ออื่นๆ (Other names) | Sodium hydrate, Caustic Soda |
| สูตรโมเลกุล (Molecular formula) | NaOH |
| ลักษณะ (Appearance) | White solid |
| มวลโมเลกุล (Molar mass) | 39.9971 g/mol |
| ความหนาแน่น (Density) | 2.13 g/cm ³ |
| จุดหลอมเหลว (Melting point) | 318.4 °C |
| จุดเดือด (Boiling point) | 1390 °C |
| ความสามารถในการละลายในน้ำ (Solubility in water) | 111 g/100 ml (20 °C) |
| ความเป็นเบส (Basicity, pK _b) | -2.43 |

2.1.6 สมบัติทั่วไปของกลีเซอรอล (Glycerol, C₃H₈O₃)

กลีเซอรอล (Glycerol) เป็นสารประกอบอินทรีย์จำพวกแอลกอฮอล์ชนิดหนึ่ง ซึ่งมีสูตรเคมีคือ C₃H₈O₃ มีลักษณะเป็นของเหลวข้นใส ไม่มีสี พบในไขมันและน้ำมันของพืชและสัตว์ในรูปของสารประกอบเอสเทอร์ที่เรียกว่ากลีเซอไรด์ (Glyceride) มีจุดเดือดอยู่ที่ 290 °C สามารถดูดความชื้นได้ สามารถละลายในน้ำและแอลกอฮอล์ สามารถนำไปใช้เป็นตัวทำละลาย เครื่องสำอาง อุตสาหกรรมทำยา สบู่เหลว เป็นต้น [3,5] ซึ่งคุณสมบัติทางกายภาพในด้านต่างๆ แสดงไว้ในตารางที่ 2.6

ตารางที่ 2.6 สมบัติทางกายภาพของกลีเซอรอล (Glycerol) [3,5]

| | |
|--|---|
| ชื่อในระบบ IUPAC (IUPAC name) | Propane-1,2,3-triol |
| ชื่ออื่นๆ (Other names) | Glycerin, Glycerine, Glyceritol, Glycyl alcohol, 1,2,3-propanetriol, Propane-1,2,3-triol, 1,2,3-trihydroxypropane |
| โครงสร้างโมเลกุล (Molecular Structure) |  |
| สูตรโมเลกุล (Molecular formula) | $C_3H_5(OH)_3$ |
| น้ำหนักอะตอม (Atomic mass) | 92.09382 g/mol |
| ความหนาแน่น (Density) | 1.261 g/cm ³ |
| จุดหลอมเหลว (Melting point) | 18 °C (64.4°F) |
| จุดเดือด (Boiling point) | 290 °C (554°F) |
| ความหนืด (viscosity) | 1.408 Pa·s (20 °C) [7] |

2.2 ความรู้และงานวิจัยที่เกี่ยวข้องกับการผลิตผงเงิน

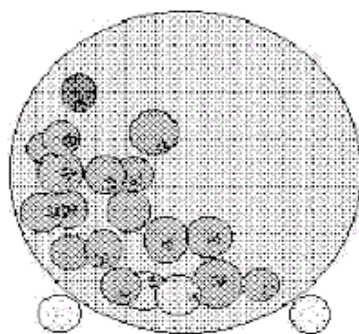
ในปัจจุบันการผลิตผงโลหะเงินสามารถผลิตได้จากหลายกรรมวิธี เช่น

- 1) กรรมวิธีการบดทางกล (Mechanical milling methods)
- 2) กรรมวิธีอะตอมไมเซชัน (Atomization methods)
- 3) กรรมวิธีทางไฟฟ้าเคมี (Electrochemical methods)
- 4) กรรมวิธีการรีดิวซ์ด้วยความร้อน (Thermal reduction methods)
- 5) กรรมวิธีการรีดิวซ์ด้วยเลเซอร์ (Laser ablation methods)
- 6) กรรมวิธีการรีดิวซ์ทางเคมี (Chemical reduction methods)

2.2.1 กรรมวิธีการบดทางกล (Mechanical milling methods) [1]

กระบวนการบดทางกลสามารถกระทำได้หลายแบบ เช่น ball milling (ดังแสดงในภาพที่ 2.1), vibratory milling, และ attrition milling เป็นต้น ซึ่งมีทั้งแบบเปียกและแบบแห้ง ผงเงินที่ผลิตได้มีลักษณะเป็นแผ่นแบน ขนาดตั้งแต่ 10 มิลลิเมตร จนถึงขนาดเล็กกว่า 1 มิลลิเมตร ขึ้นอยู่กับ

ขนาดของผงเงินที่เป็นสารตั้งต้นและตัวแปรต่างๆ ในการผลิต เช่น ขนาดลูกบด ความเร็วในการบด เป็นต้น แต่หากใช้วิธีการบดแบบพลังงานสูง (high-energy milling method) จะสามารถผลิตผงโลหะได้ถึงขนาดเล็กประมาณ 0.1 - 1.0 ไมครอน ในระหว่างการบดอาจมีการเติมสารอินทรีย์ ป้องกันผิวบางประเภทเพื่อป้องกันการเกาะรวมตัวกันของอนุภาคเงิน วิธีการบดทางกลส่วนใหญ่ จะใช้เวลานาน และต้องระมัดระวังในการกำจัดสิ่งเจือปนที่อาจจะมาจากอุปกรณ์ที่สึกกร่อน และ สารป้องกันผิวที่เคลือบผงโลหะอยู่

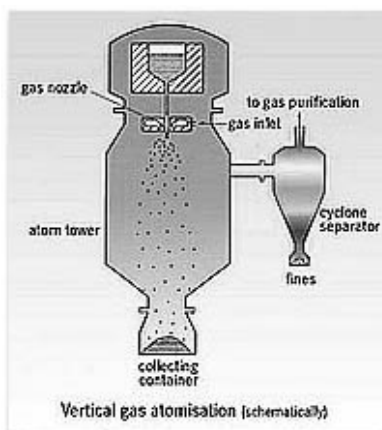


Free rotating cylinder Drive cylinder

ภาพที่ 2.1 เครื่องบดละเอียดแบบ Ball mill [1]

2.2.2 กรรมวิธีอะตอมไมเซชัน (Atomization method) [1]

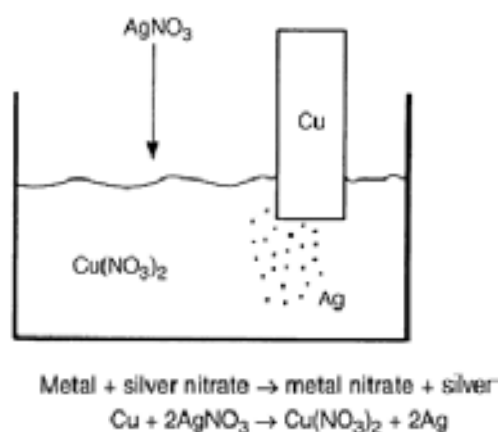
การผลิตผงเงินด้วยกรรมวิธี Atomization คือ การนำโลหะเงินหลอมเหลวอัดเข้าไปในหัวฉีด เพื่อให้พ่นโลหะหลอมเหลวออกมาเป็นฝอย แล้วให้เย็นตัวอย่างรวดเร็วด้วยก๊าซหรือของเหลว ดังแสดงในภาพที่ 2.2 ลักษณะของผงเงินที่ได้จะเป็นรูปทรงกลมมีผิวเรียบมากและมีรูพรุนต่ำ โดยทั่วไปขนาดของผงเงินที่ได้จะมีขนาดตั้งแต่เส้นผ่านศูนย์กลางเพียง 1 - 2 ไมครอน จนถึงมากกว่า 100 ไมครอน ขึ้นอยู่กับขนาดรูของหัวฉีด ความเร็วของแก๊ส อุณหภูมิของโลหะหลอมเหลว และบรรยากาศภายในภาชนะ



ภาพที่ 2.2 เครื่องผลิตผงเงินด้วยวิธี Atomization [1]

2.2.3 กรรมวิธีทางไฟฟ้าเคมี (Electrochemical methods) [1]

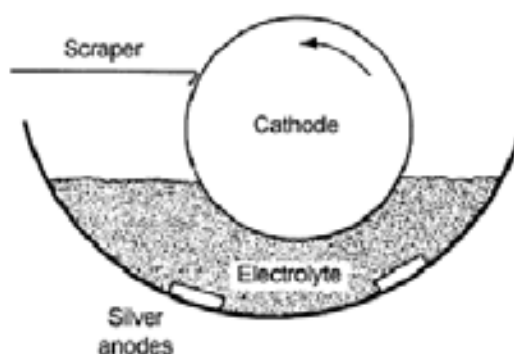
กระบวนการทางไฟฟ้าเคมีในการผลิตผงโลหะเงินนั้นมียุทธ์ด้วยกันหลายวิธี เช่น วิธีการรีดิวซ์ด้วยกัลวานิกจะตกตะกอนให้ผงเงินจากสารละลายโดยโลหะที่มีความเป็นแอโนดมากกว่า เช่น สังกะสี ทองแดง หรือ เหล็ก เป็นต้น ดังแสดงในภาพที่ 2.3 ในกระบวนการนี้ผงเงินที่ผลิตได้มีหลายรูปร่าง แต่จะมีความเข้มข้นของสารละลายตั้งแต่ 1.5 ถึง 4.0 g/cm³ โดยอนุภาคจะมีขนาดตั้งแต่ 100 ไมครอน ขึ้นไป



ภาพที่ 2.3 กระบวนการรีดิวซ์ด้วยกัลวานิก [1]

ในการรีดิวซ์ด้วยสารละลายอิเล็กโทรไลต์ ทำได้โดยใช้กระแสไฟฟ้าผ่านอิเล็กโทรไลต์ที่อุณหภูมิห้องเพื่อที่จะผลิตผลึกโลหะเงินโดยความหนาแน่นของกระแสจะเปลี่ยนแปลงอยู่ในช่วง 215 – 2,150 A/m² ขึ้นกับขนาดของอนุภาคที่ต้องการ ชั่วแอโนดเงินที่ปกติจะเป็นแท่งเงินที่ผ่าน

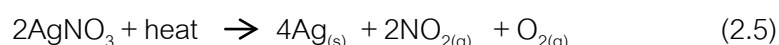
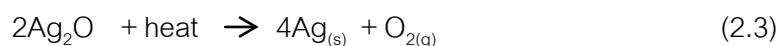
การหล่อหรือที่เกิดจากเม็ดเงิน จะค่อยๆ ละลายออกมา จากนั้นก็จะมีผลึกเงินเกิดขึ้นที่ขั้วแคโทด ดังแสดงในภาพที่ 2.4 โดยผลึกเงินจะโตแบบเดนไดรต์และสามารถมีขนาดใหญ่ได้โดยอาจมีขนาด ตั้งแต่ขนาดไมครอนจนถึงมิลลิเมตร ขึ้นกับเงื่อนไขการผลิตและความหนาแน่นของกระแส ซึ่งหากมีการใช้สารลดแรงตึงผิวจะสามารถผลิตผงโลหะเงินได้ขนาดเล็กกว่า 1 ไมครอน โดยตัวอย่าง เครื่องผลิตผงเงินโดยกรรมวิธีนี้แสดงไว้ในภาพที่ 2.4



ภาพที่ 2.4 เครื่องผลิตผงเงินด้วยสารละลายอิเล็กโทรไลต์ [1]

2.2.4 กรรมวิธีการรีดิวซ์ด้วยความร้อน (Thermal reduction method) [8]

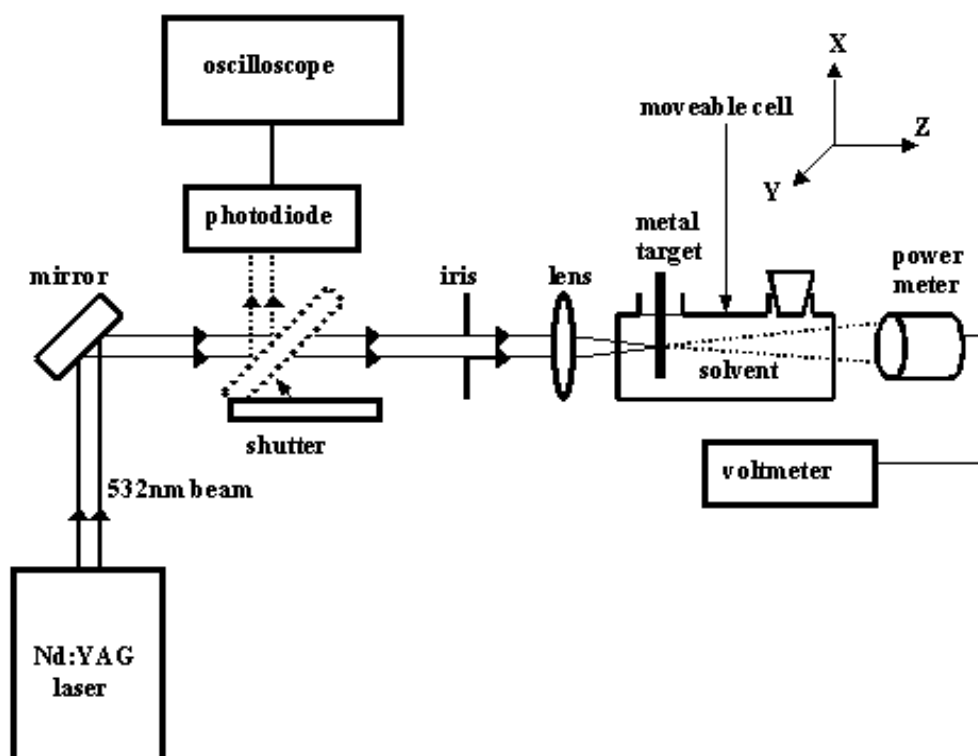
เป็นกรรมวิธีที่ใช้ความร้อนเพื่อผลิตผงเงินออกมา โดยสารตั้งต้นอาจจะเป็นซิลเวอร์-ออกไซด์ ซิลเวอร์คาร์บอเนต ซิลเวอร์คลอไรด์ หรือซิลเวอร์ไนเตรต โดยกระทำในบรรยากาศที่มีก๊าซเฉื่อยและใช้อุณหภูมิสูงเกินกว่า 250 °C ลักษณะผงเงินที่ได้จะมีรูพรุนอยู่มากคล้ายฟองน้ำและมีโอกาสรวมตัวกันเป็นเม็ดใหญ่ได้ ซึ่งภายหลังอาจจะต้องนำไปบดด้วย Ball mill เพื่อให้ได้ขนาดที่เล็กลง ตัวอย่างปฏิกิริยาที่เกิดขึ้นมีดังนี้



2.2.5 กรรมวิธีการลอกผิวด้วยเลเซอร์ (Laser ablation method) [9, 10]

เป็นวิธีที่มีกระบวนการง่ายโดยเป็นการยิงแสงเลเซอร์ไปที่วัสดุ (เป็นก้อน) ที่ต้องการทำผง โดยอาจทำให้สภาวะที่เป็นสุญญากาศ หรืออาจอยู่ในของเหลวก็ได้ สามารถนำไปใช้ประโยชน์ได้หลายอย่างโดยไม่มีสารเคมีค้างอยู่มีความบริสุทธิ์สูง อนุภาคเงินที่ได้มีขนาดอยู่ในช่วง 20 - 60

นาโนเมตร ซึ่งขึ้นอยู่กับความยาวคลื่น ความเข้มของเลเซอร์ที่ใช้ รวมทั้งเวลาในการให้เลเซอร์อีกด้วย แต่ข้อจำกัด คือ ต้องใช้เครื่องมือที่มีราคาแพง และต้องมีทักษะในการใช้เลเซอร์พอสมควร โดยตัวอย่างเครื่องผลิตผงเงินโดยกรรมวิธีนี้แสดงไว้ในภาพที่ 2.5



ภาพที่ 2.5 เครื่อง Laser ablation [11]

ตารางที่ 2.7 ขนาดผงเงินที่ผลิตจากกรรมวิธีต่างๆ

| กรรมวิธีการผลิต | ขนาดผงเงิน (ไมครอน) |
|--------------------------------|------------------------------|
| กรรมวิธีการบดทางกล | 0.1 - 10,000 |
| กรรมวิธีอะตอมไมเซชัน | 1 - 100 |
| กรรมวิธีทางไฟฟ้าเคมี | 1 - 100 |
| กรรมวิธีการรีดิวซ์ด้วยความร้อน | ขึ้นกับขนาดของผงโลหะเริ่มต้น |
| กรรมวิธีการลอกผิวด้วยเลเซอร์ | 0.02 - 0.06 |

2.2.6 กรรมวิธีรีดิวซ์ทางเคมี (Chemical reduction method)

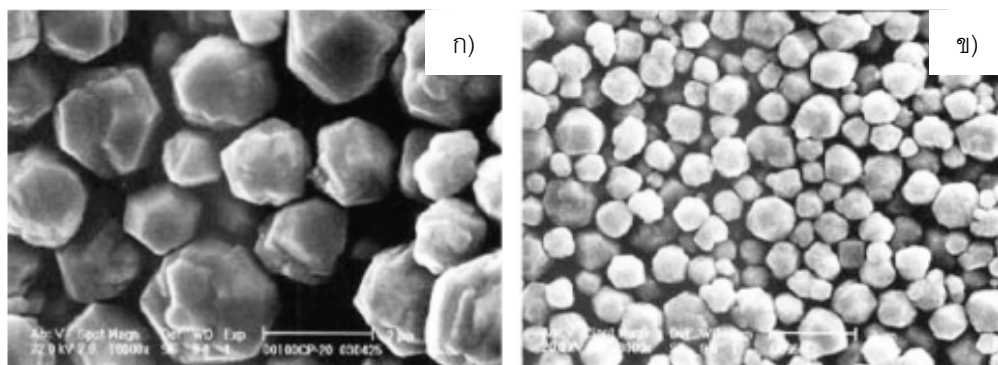
กรรมวิธีผลิตผงโลหะทางเคมีเป็นวิธีที่สามารถผลิตผงโลหะให้ได้ขนาดที่เล็กที่สุด โดยมีต้นทุนในการผลิตที่ต่ำ และไม่ต้องใช้อุปกรณ์ยุ่งยากในกระบวนการ ซึ่งกรรมวิธีนี้มีสารเคมีหลักๆ สามส่วน คือ สารตั้งต้น สารที่ใช้เป็นตัวรีดิวซ์ และสารเติมแต่ง (additives) เช่น สารเพิ่มความเสถียร (stabilizer) นอกจากสารเคมีที่ใช้ในการผลิตแล้วยังมีปัจจัยอื่นๆ ที่จะเป็นตัวกำหนดลักษณะรูปร่าง ขนาด และการกระจายตัวของผงเงินที่ได้ เช่น อุณหภูมิและเวลาที่ใช้ในการทำปฏิกิริยา ค่าความเป็นกรด-เบส การกวนหรือการสั่นด้วยอัลตราโซนิคสารเคมีในระหว่างทำปฏิกิริยา รวมถึงความเข้มข้นและปริมาณของสารเคมีที่ใช้ก็ส่งผลต่อผงเงินที่ได้เช่นกัน

สารตั้งต้นที่ใช้โดยปกติเป็นสารประกอบที่เป็นเกลือของเงิน เช่น ซิลเวอร์ไนเตรต (silver nitrate, AgNO_3) ซึ่งมักจะเป็นสารที่ถูกนำไปใช้เป็นสารตั้งต้นในการผลิตผงเงินมากที่สุด และซิลเวอร์ออกไซด์ (silver oxide, Ag_2O) ส่วนซิลเวอร์ซัลเฟต (silver sulfate, Ag_2SO_4) สามารถนำไปใช้ผลิตเป็นผิวเปลือกเงินได้แต่ไม่เหมาะที่จะนำมาผลิตเป็นผงเงิน เพราะรูปร่างของผงที่ได้มีลักษณะคล้ายปะการังหรือฟองน้ำซึ่งผงเงินเกิดการเกาะรวมตัวกัน [8] เป็นต้น สารประกอบเกลือของเงินสามารถถูกรีดิวซ์จากสารละลายได้ง่ายจากตัวรีดิวซ์ซึ่งมีทั้งที่เป็นสารอินทรีย์ เช่น น้ำตาล แอลกอฮอล์ หรือแอลดีไฮด์ เป็นต้น และสารอนินทรีย์ เช่น ไฮดราซีน (hydrazine , N_2H_4) โพแทสเซียมซัลไฟต์ (potassium sulfite, K_2SO_3) หรือโซเดียมโบโรไฮไดรด์ (sodium borohydride, NaBH_4)

โดยทั่วไปผงเงินที่ได้จากกรรมวิธีทางเคมีทั่วไปจะมีขนาดเล็กตั้งแต่ 5 ไมครอน แต่ในปัจจุบันสามารถลดขนาดจนถึงระดับนาโนเมตร ผงเงินที่มีขนาดเล็กจะมีพฤติกรรมในการรวมตัวกันเป็นก้อนขนาดใหญ่จึงมีการเติมสารเพิ่มความเสถียรเพื่อป้องกันการรวมตัวกันและทำให้ได้ผงเงินที่มีขนาดสม่ำเสมอ เช่น พอลิไวนิลไพโรลิโดน (polyvinylpyrrolidone, PVP) เจลาติน (gelatin) หรือพอลิไวนิลแอลกอฮอล์ (polyvinylalcohol, PVA) เป็นต้น นอกจากนี้ยังมีการเติมสารเร่งปฏิกิริยาให้เกิดได้เร็วขึ้น เช่น โซเดียมไฮดรอกไซด์ (sodium hydroxide, NaOH) เป็นต้น ผลงานวิจัยในการผลิตผงเงินด้วยกรรมวิธีทางเคมีได้มีการเผยแพร่อย่างมากมาย ซึ่งกล่าวสรุปไว้พอสังเขป ดังนี้

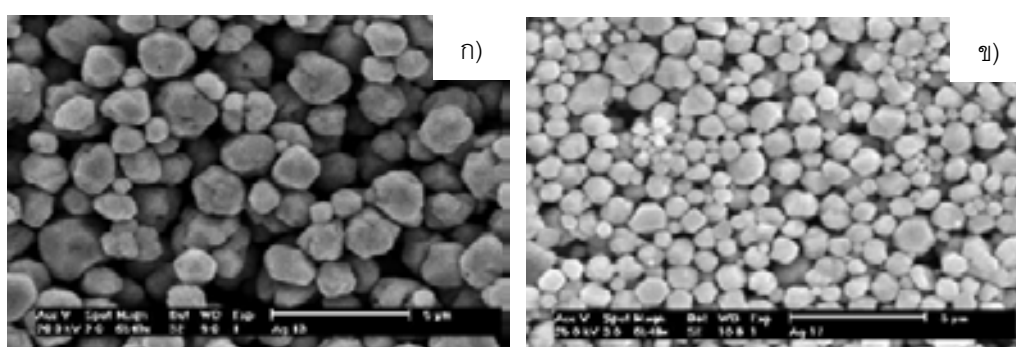
Wu Songping และ Meng Shuyuan [12] ได้ทำการทดลองผลิตผงเงินที่มีความละเอียดสูง โดยใช้กรดแอสคอร์บิก ($\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_6$) หรือ วิตามินซี เป็นตัวรีดิวซ์โดยมีสารตั้งต้นเป็นซิลเวอร์ไนเตรต (AgNO_3) และมีการควบคุมค่า pH โดยใช้กรดไนตริก (HNO_3) และแอมโมเนียไฮดรอกไซด์

$(\text{NH}_3 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{NH}_4^+ + \text{OH}^-)$ ซึ่งกำหนดสภาวะในการทำปฏิกิริยาที่ช่วงอุณหภูมิตั้งแต่ 50 - 70 °C เป็นเวลา 30 นาที พบว่าปฏิกิริยาระหว่างซิลเวอร์ซัลเฟตกับวิตามินซีให้ผงเงินมีลักษณะรูปทรงหลายเหลี่ยม (polyhedron) ดังแสดงในภาพที่ 2.6 และขนาดของผงเงินเฉลี่ยจะเพิ่มขึ้นจาก 1.0 ถึง 3.1 ไมครอน เมื่ออุณหภูมิที่ใช้ทำปฏิกิริยาเพิ่มขึ้น



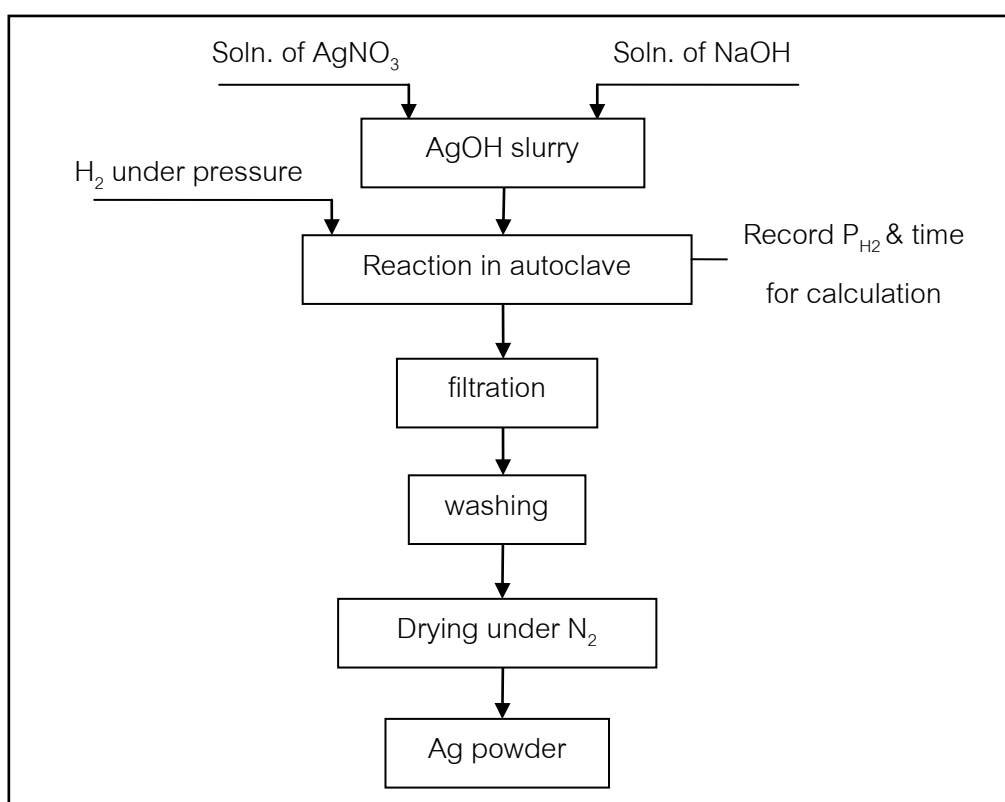
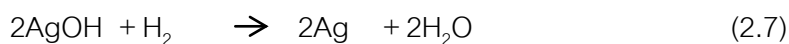
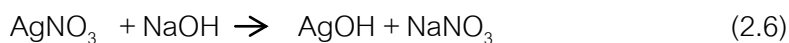
ภาพที่ 2.6 ภาพ SEM ของผงเงินที่อุณหภูมิ ก) 23 °C และ ข) 60 °C [12]

คณะวิจัยกลุ่มนี้ยังได้ทำการศึกษาผลของสารลดความตึงผิว (surfactant) ที่มีต่อผงเงิน โดยในการทดลองนี้ได้ใช้ Arabic gum เป็นสารลดความตึงผิว ซึ่งพบว่ายิ่งใส่สารลดความตึงผิวลงไปมากเท่าใด จะยิ่งทำให้ขนาดของผงเงินเล็กลงเท่านั้น ดังแสดงในภาพที่ 2.7



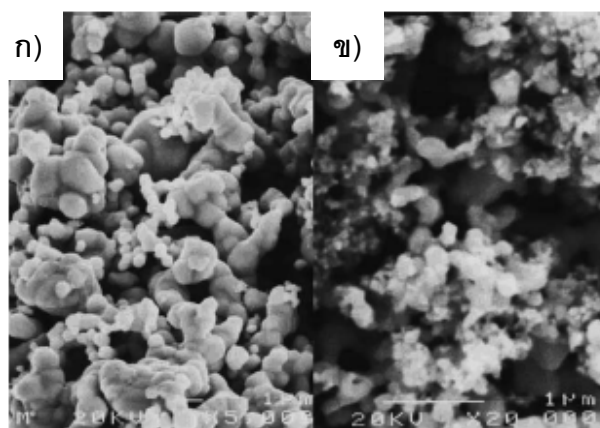
ภาพที่ 2.7 ภาพ SEM ของผงเงินที่ผลิตจากอัตราส่วนสารลดความตึงผิวต่างกัน ก) 1-5% สารลดความตึงผิว/เงิน (w/w) และ ข) 2-40% สารลดความตึงผิว/เงิน (w/w) [12]

R. Li, D.J. Kim และคณะ [13] ได้ผลิตผงเงินจากซิลเวอร์ไนเตรต (AgNO_3) โดยปรับซิลเวอร์ไนเตรต (AgNO_3) ให้อยู่ในรูป AgOH slurry ด้วยการเติมโซดาไฟ และใช้ H_2 ในการรีดิวซ์ โดยการผลิตผงเงินโดยกรรมวิธีนี้แสดงไว้ในภาพที่ 2.8

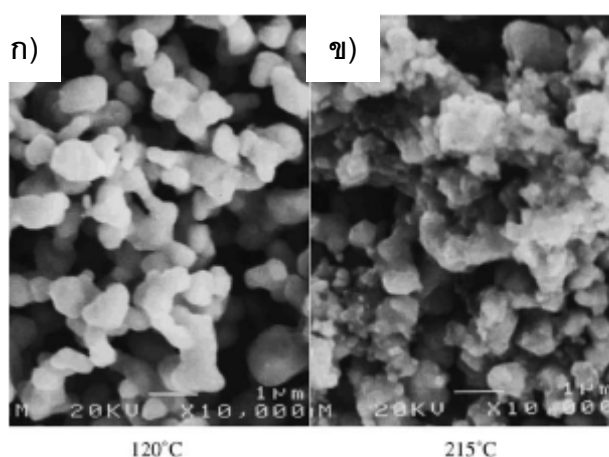


ภาพที่ 2.8 การผลิตผงเงินด้วยกระบวนการ hydrothermal hydrogen reduction [13]

เมื่อได้ AgOH ในรูปของ Slurry จากนั้นจึงรีดิวซ์โดย H_2 และทำผงเงินให้แห้งภายใต้บรรยากาศ N_2 ผงเงินที่ได้มีความบริสุทธิ์สูงกว่า 99% ที่ทุกค่า pH โดยผงเงินมีขนาดอยู่ในช่วง 0.5-1.2 ไมครอน ดังแสดงในภาพที่ 2.9 และ 2.10



ภาพที่ 2.9 ภาพ SEM ของผงเงินที่ได้จากการเติม NaOH ตามสัดส่วนเทียบกับปริมาณสาร
สัมพันธ์ในสมการ 2.6 โดย ก) -30 wt% และ ข) +21 wt% [13]

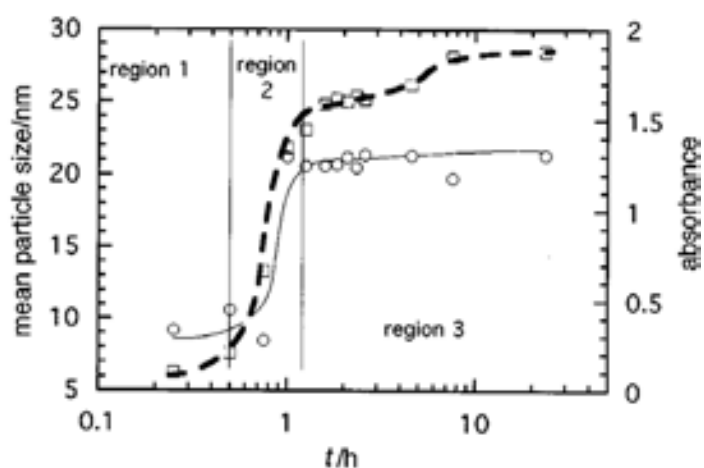


ภาพที่ 2.10 ภาพ SEM ของผงเงินที่ได้จากการให้อุณหภูมิ ก) 120 °C และ ข) 215 °C [13]

Pierre-Yves Silvert และคณะ [14] ได้ทำการทดลองเพื่อศึกษากลไกการเกิดเม็ดเงิน โดยศึกษาการเปลี่ยนแปลงรูปร่างและขนาดของเม็ดเงินในระหว่างการเกิดปฏิกิริยา ผลิตภัณฑ์เงินโดยใช้ซิลเวอร์ไนเตรต (AgNO_3 , Rectapur) เป็นสารตั้งต้นและทำการรีดิวซ์ด้วยเอทิลีนไกลคอล (Ethylene Glycol) โดยมีโพลีไวนิลไพโรลิโดน (Polyvinylpyrrolidone, PVP K15, M_r 10,000) เป็นสารป้องกันการเกาะตัว เริ่มทำการทดลองโดยละลาย PVP ในเอทิลีนไกลคอลที่อุณหภูมิห้อง จากนั้นเติม AgNO_3 และให้ละลายที่อุณหภูมิห้องเช่นกัน จากนั้นให้ความร้อนกับสารละลายด้วยอัตรา $1\text{ }^\circ\text{C/นาที่}$ จนถึงอุณหภูมิ $120\text{ }^\circ\text{C}$ จากนั้นจึงให้ทำปฏิกิริยาจนครบเวลาที่กำหนดแล้วนำสารละลายไปทำให้เย็นอย่างรวดเร็วในน้ำจนถึงอุณหภูมิห้อง โดยเงื่อนไขการทดลองแสดงไว้ในตารางที่ 2.8 และผลการทดลองแสดงไว้ในภาพที่ 2.11

ตารางที่ 2.8 เวลาและอุณหภูมิตามหมายเลขการทดลอง [14]

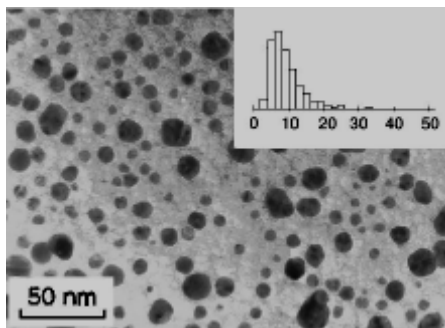
| sample number | t (hour) | T (°C) |
|---------------|----------|--------|
| 1 | 0.25 | 39 |
| 2 | 0.50 | 53 |
| 3 | 0.75 | 70 |
| 4 | 1.00 | 84 |
| 5 | 1.25 | 99 |
| 6 | 1.60 | 120 |
| 7 | 1.83 | 120 |
| 8 | 2.10 | 120 |
| 9 | 2.33 | 120 |
| 10 | 2.60 | 120 |
| 11 | 4.60 | 120 |
| 12 | 7.60 | 120 |
| 13 | 23.6 | 120 |



ภาพที่ 2.11 ขนาดเฉลี่ยของเม็ดเงินเทียบกับเวลาที่ทำปฏิกิริยา
 □ แสดงขนาดเฉลี่ยอนุภาค และ ○ แสดงค่า absorbance [14]

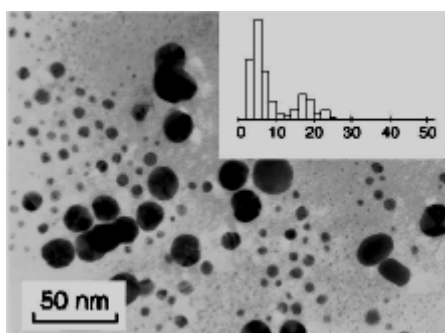
จากผลการทดลองแสดงให้เห็นเวลาในการทำปฏิกิริยามีผลต่อขนาดเม็ดเงินที่เกิดขึ้นอย่างเห็นได้ชัด อย่างไรก็ตามเส้นกราฟในภาพที่ 2.11 แสดงให้เห็นว่าการเปลี่ยนแปลงขนาดมีลักษณะเป็นช่วงๆ สามารถแบ่งขั้นตอนการเกิดเม็ดเงินได้เป็น 3 ขั้น ดังแสดงในภาพที่ 2.12 - 2.16

ขั้นที่ 1 : หลังจาก 15 นาทีผ่านไป เกิดเม็ดขนาดเล็กซึ่งมีขนาดเฉลี่ย 10 นาโนเมตร

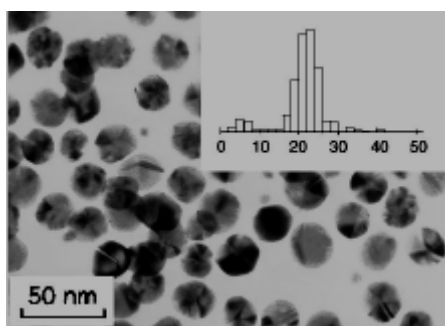


ภาพที่ 2.12 ภาพ TEM คอลลอยด์ของเงินที่ระยะเวลาทำปฏิกิริยา 15 นาที [14]

ขั้นที่ 2 : หลังจาก 45 นาทีผ่านไป เกิดการกระจายของขนาดเป็นสองกลุ่มซึ่งส่วนใหญ่มีขนาดเล็กเฉลี่ย 5 นาโนเมตร ส่วนน้อยมีขนาดใหญ่เฉลี่ย 18 นาโนเมตร และเมื่อเวลาผ่านไป 60 นาที ยังคงเกิดการกระจายขนาดเป็นสองกลุ่ม ส่วนใหญ่เป็นเม็ดที่มีขนาดใหญ่เฉลี่ย 21 นาโนเมตร ส่วนน้อยมีขนาดเล็ก 6 นาโนเมตร

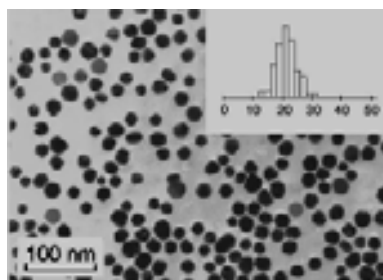


ภาพที่ 2.13 ภาพ TEM คอลลอยด์ของเงินที่ระยะเวลาทำปฏิกิริยา 45 นาที [14]

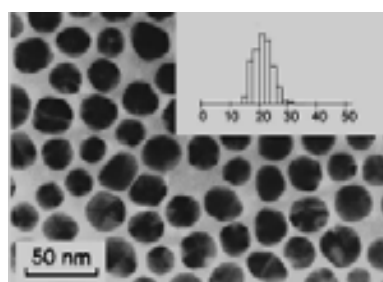


ภาพที่ 2.14 ภาพ TEM คอลลอยด์ของเงินที่ระยะเวลาทำปฏิกิริยา 60 นาที [14]

ขั้นที่ 3 : หลังจากผ่าน 60 นาทีไปจนถึง 156 นาที พบการกระจายของขนาดสม่ำเสมอโดยปริมาณเม็ดที่มีขนาดเล็กจะลดลงไปอย่างเห็นได้ชัด และมีขนาดเม็ดเฉลี่ยเป็น 21 นาโนเมตร เช่นนี้ไปจนถึงสิ้นสุดปฏิกิริยา

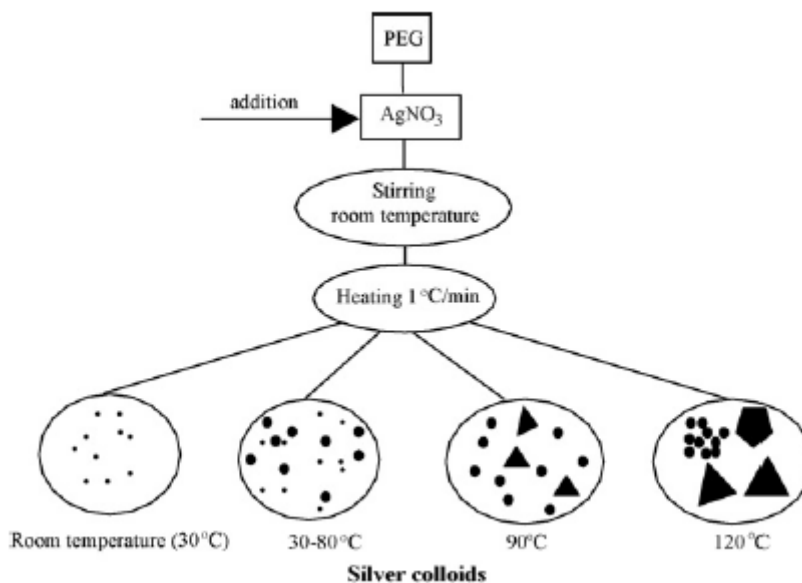


ภาพที่ 2.15 ภาพ TEM คอลลอยด์ของเงินที่ระยะเวลาทำปฏิกิริยา 156 นาที [14]



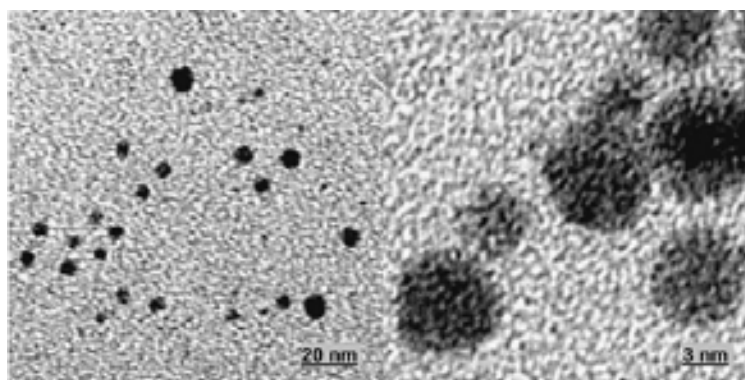
ภาพที่ 2.16 ภาพ TEM คอลลอยด์ของเงินที่ระยะเวลาทำปฏิกิริยา 1,416 นาที [14]

Monica Popa และคณะ [15] ได้ศึกษารูปร่าง และกลไกการโตของคอลลอยด์ของเงินนาโนที่ผลิต ณ อุณหภูมิต่างๆ โดยใช้สารตั้งต้นเป็นซิลเวอร์ไนเตรต (AgNO_3 , Normapur Prolabo) และมีโพลีเอทิลีนไกลคอล (PEG, PEG200 Merck-Schuchardt) เป็นตัวรีดิวซ์ โดยจากการละลายซิลเวอร์ไนเตรตในโพลีเอทิลีนไกลคอล จากนั้นค่อยให้ความร้อนด้วยอัตรา $1^\circ\text{C}/\text{นาที}$ ไปจนถึงอุณหภูมิ 30°C , 60°C , 90°C และ 120°C แล้วคงอุณหภูมินั้นๆ เป็นเวลา 3 ชั่วโมง จากนั้นทิ้งคอลลอยด์ให้เย็นตัวลงจนถึงอุณหภูมิต่ำๆ แล้วนำไปล้างด้วยอะซิโตนเพื่อแยกเงินคอลลอยด์ออกจากโพลีเอทิลีนไกลคอล ดังแสดงในภาพที่ 2.17



ภาพที่ 2.17 ขั้นตอนการทดลองและลักษณะอนุภาคเงินที่ได้ ณ อุณหภูมิต่างๆ [15]

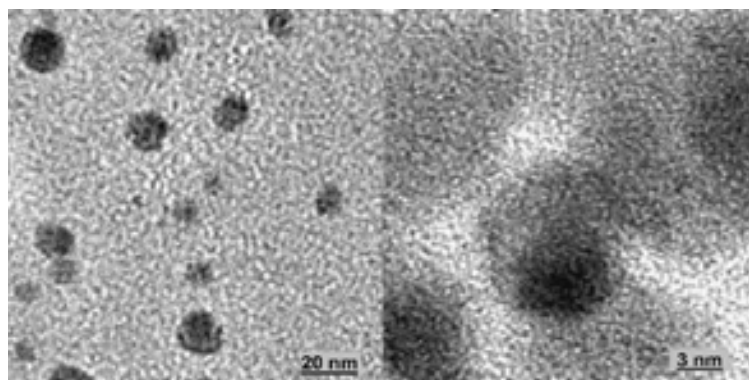
จากนั้นได้นำเงินคอลลอยด์ไปวิเคราะห์ด้วยเครื่อง XRD ทำให้ทราบว่าโครงสร้างผลึกของอนุภาคเงินเป็นแบบ FCC และนำไปวิเคราะห์ลักษณะอนุภาคด้วยการดัดแปลงจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องผ่าน (TEM) พบว่าที่อุณหภูมิ 30 °C ได้อนุภาคที่ค่อนข้างกลมและอนุภาคมีการกระจายตัวดี ดังแสดงในภาพที่ 2.18



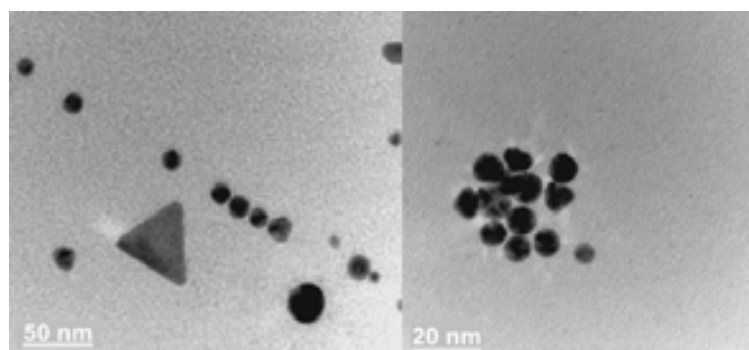
ภาพที่ 2.18 ภาพ TEM ของอนุภาคเงินที่ได้รับจากการทำปฏิกิริยาที่อุณหภูมิ 30 °C [15]

จากภาพที่ 2.18 แสดงถึงเม็ดเงินหรืออนุภาคเงินมีขนาดเล็ก โดยมีเส้นผ่านศูนย์กลางเฉลี่ย 4 ± 2 นาโนเมตร ซึ่งใกล้เคียงกับขนาดอนุภาคเงินที่ได้จากการทำปฏิกิริยาที่อุณหภูมิ 60 °C ที่อนุภาคค่อนข้างกลมและมีเส้นผ่านศูนย์กลางเฉลี่ย 4 นาโนเมตร แต่พบอนุภาคขนาดใหญ่ 20 นาโนเมตร ในปริมาณมากกว่าที่อุณหภูมิ 30 °C ดังแสดงในภาพที่ 2.19 ต่อมาเมื่อทดสอบที่

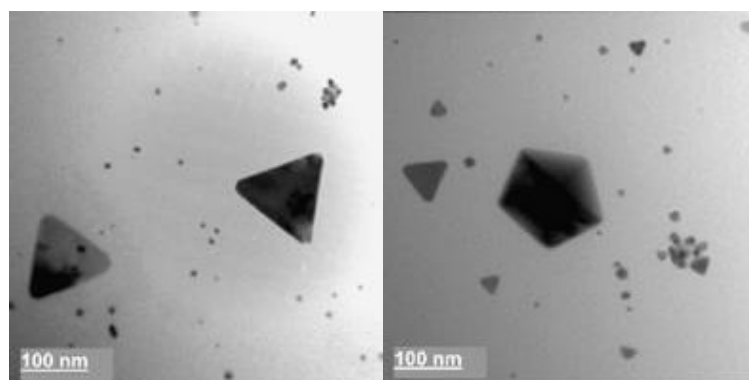
อุณหภูมิ 90 °C พบว่าอนุภาคเงินมีขนาดใหญ่ขึ้นตามอุณหภูมิที่สูงขึ้น มีขนาดเฉลี่ย 20 นาโนเมตร พบอนุภาคเงินที่มีลักษณะเป็นทรงสามเหลี่ยม มีขนาดใหญ่กว่า 20 นาโนเมตร และใหญ่ที่สุด 50 นาโนเมตร ดังแสดงในภาพที่ 2.20 เมื่อให้ความร้อนสูงขึ้นไปถึง 120 °C พบอนุภาคเงินทรงกลมมีขนาดไม่สม่ำเสมอ มีขนาดเฉลี่ย 10 นาโนเมตร และยังพบอนุภาคที่ใหญ่กว่าที่เป็นทรงสามเหลี่ยมและห้าเหลี่ยมรวมด้วย ซึ่งบางอนุภาค มีขนาดประมาณ 100-300 นาโนเมตร ดังแสดงในภาพที่ 2.21



ภาพที่ 2.19 ภาพ TEM ของอนุภาคเงินที่ได้จากการทำปฏิกิริยาที่อุณหภูมิ 60 °C [15]

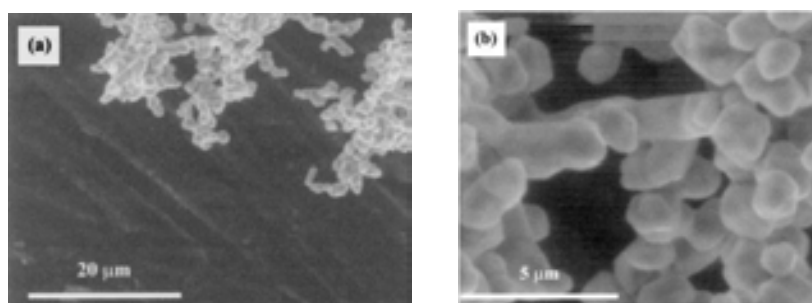


ภาพที่ 2.20 ภาพ TEM ของอนุภาคเงินที่ได้จากการทำปฏิกิริยาที่อุณหภูมิ 90 °C [15]

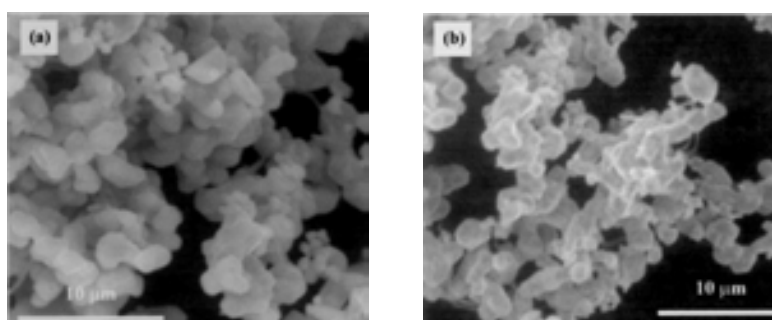


ภาพที่ 2.21 ภาพ TEM ของอนุภาคเงินที่ได้จากการทำปฏิกิริยาที่อุณหภูมิ 120 °C [15]

Amit Sinha และ B P Sharma [16] ได้ทำการวิจัยผลิตผงเงินด้วยวิธีการรีดิวซ์ด้วยกลีเซอรอล (AR grade) โดยใช้ซิลเวอร์ไนเตรต (AR grade, E-Merck India Ltd) เป็นสารตั้งต้น และทำการทดลองเปลี่ยนอัตราส่วนความเข้มข้น (R) ระหว่างซิลเวอร์ไนเตรตกับกลีเซอรอลจาก 0.01 - 0.1 เริ่มการทดลองโดยละลายซิลเวอร์ไนเตรตลงในกลีเซอรอลซึ่งพบว่าจะละลายหมดที่อุณหภูมิ 70 °C เริ่มเกิดการตกตะกอนของผงเงินที่อุณหภูมิ 140 °C และตกตะกอนหมดที่อุณหภูมิ 175 °C โดยใช้เวลารวมน้อยกว่า 1 ชั่วโมง ซึ่งเร็วกว่าการรีดิวซ์ด้วยเอทิลีนไกลคอล (Ethylene glycol) โดยมี PVP เป็นตัวช่วยรีดิวซ์ ซึ่งแสดงให้เห็นถึงประสิทธิภาพในการรีดิวซ์ของกลีเซอรอลที่ดีกว่าเอทิลีนไกลคอล ส่วนผงเงินที่ได้จะมีขนาดเปลี่ยนไปตามค่า R เมื่อเพิ่มค่า R จาก 0.01 เป็น 0.1 จะทำให้ขนาดเพิ่มขึ้นจาก 1.5 เป็น 11 ไมครอน และลักษณะรูปร่างของผงเงินมีรูปร่างหลายเหลี่ยมดังแสดงในภาพที่ 2.22 และ 2.23



ภาพที่ 2.22 ภาพ SEM ของผงเงินที่ผลิตโดยวิธีการรีดิวซ์ด้วยกลีเซอรอลเมื่อใช้ค่า R = 0.01 [16]



ภาพที่ 2.23 ภาพ SEM ของผงเงินที่ผลิตโดยวิธีการรีดิวซ์ด้วยกลีเซอรอลเมื่อใช้ค่า R = 0.02 [16]

ผงเงินที่ได้มีความบริสุทธิ์สูงถึง 99.99% โดยมีโครงสร้างผลึกส่วนใหญ่เป็นลูกบาศก์ (cubic) และมีส่วนน้อยเป็นหกเหลี่ยม (hexagonal) ซึ่งกระบวนการผลิตโดยใช้กลีเซอรอลนี้ให้ปริมาณผงเงิน (%yield) สูงมากกว่า 99%

ชาญเชาว์ เลิศล้ำมีชัย และพัฒน์วงศ์ โชครตนสมบัติ [17] ได้ทำการวิจัยเพื่อศึกษาผลของอุณหภูมิและเวลาที่มีต่อลักษณะผงเงินที่ได้ทั้งในเรื่องของรูปร่าง และขนาดของผงเงินโดยใช้สารตั้งต้นเป็นซิลเวอร์ไนเตรต และกลีเซอรอลเป็นตัวรีดิทิวซ์ โดยใช้เวลาในการทำปฏิกิริยาเสร็จสมบูรณ์ที่อุณหภูมิ 80 °C, 100 °C, 120 °C, 140 °C และ 160 °C แบ่งออกมาเป็น 3 ช่วง โดยในการทดลองหาเวลาที่ทำปฏิกิริยาเสร็จสมบูรณ์ของแต่ละอุณหภูมิพบว่าที่อุณหภูมิ 160 °C ใช้เวลา 7 นาที อุณหภูมิ 140 °C ใช้เวลา 60 นาที อุณหภูมิ 120 °C ใช้เวลา 420 นาที อุณหภูมิ 100 °C ใช้เวลา 1,890 นาที (ที่อุณหภูมิ 80 °C ไม่ได้หาเวลาที่ทำปฏิกิริยาเสร็จสมบูรณ์) ค่าอุณหภูมิและเวลาในการทดลองแสดงไว้ในตารางที่ 2.9

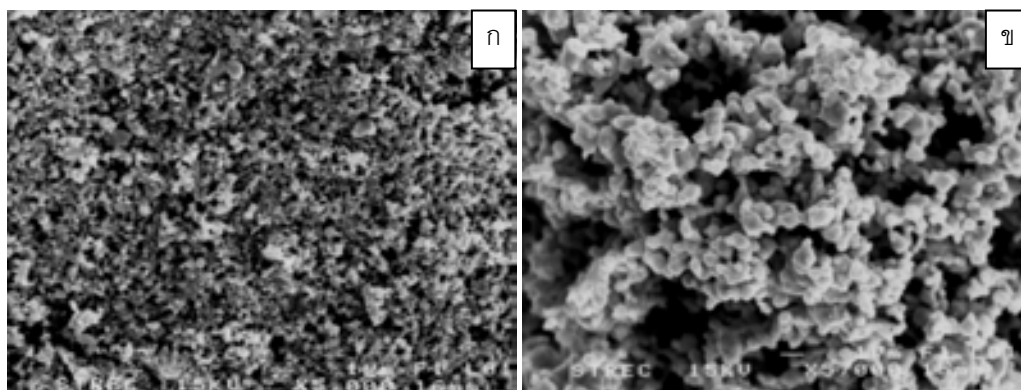
ตารางที่ 2.9 อุณหภูมิและเวลาที่ใช้ในแต่ละการทดลอง [17]

| | | | | | | | | | | | | | | |
|---------------|-----|-----|----|-----|-----|-----|-----|------|------|-----|-----|-----|------|-----|
| การทดลองที่ | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 | 7 | 8 | 9 | 10 | 11 | 12 | 13 | 14 |
| เวลา(นาที) | 7 | 60 | 40 | 20 | 420 | 280 | 140 | 1890 | 1260 | 630 | 420 | 280 | 1260 | 630 |
| อุณหภูมิ (°C) | 160 | 140 | | 120 | | | 100 | | | | | 80 | | |

โดยหลังจากการศึกษางานวิจัยแล้วพบว่า มีอนุภาคเงินแบ่งเป็น 2 กลุ่ม คือ กลุ่มที่มีขนาดเล็กซึ่งมีเส้นผ่านศูนย์กลางประมาณ 0.1-0.4 ไมครอน และกลุ่มที่มีขนาดใหญ่ เส้นผ่านศูนย์กลางประมาณ 1.2-6.4 ไมครอน โดยถ้าผลิตที่อุณหภูมิเท่ากันแต่ใช้เวลาในการทำปฏิกิริยานานกว่าผงเงินที่ได้ก็จะมีขนาดใหญ่ขึ้น และถ้าใช้เวลาเท่ากันแต่อุณหภูมิที่ใช้ในการทดลองมีค่าสูงกว่าจะให้ขนาดอนุภาคที่ใหญ่กว่า แต่เมื่อการทำปฏิกิริยาเสร็จสมบูรณ์ลงไม่ว่าจะทิ้งไว้กี่นานเท่าไรขนาดของอนุภาคเงินก็จะไม่เปลี่ยนแปลง โดยมีการหยดสาร HCl ลงไปเพื่อดูว่าปฏิกิริยาเสร็จสมบูรณ์แล้วหรือยัง ถ้ามีตะกอนของ AgCl อยู่ก็แสดงว่าปฏิกิริยายังไม่เสร็จสมบูรณ์ ดังสมการ 2.8

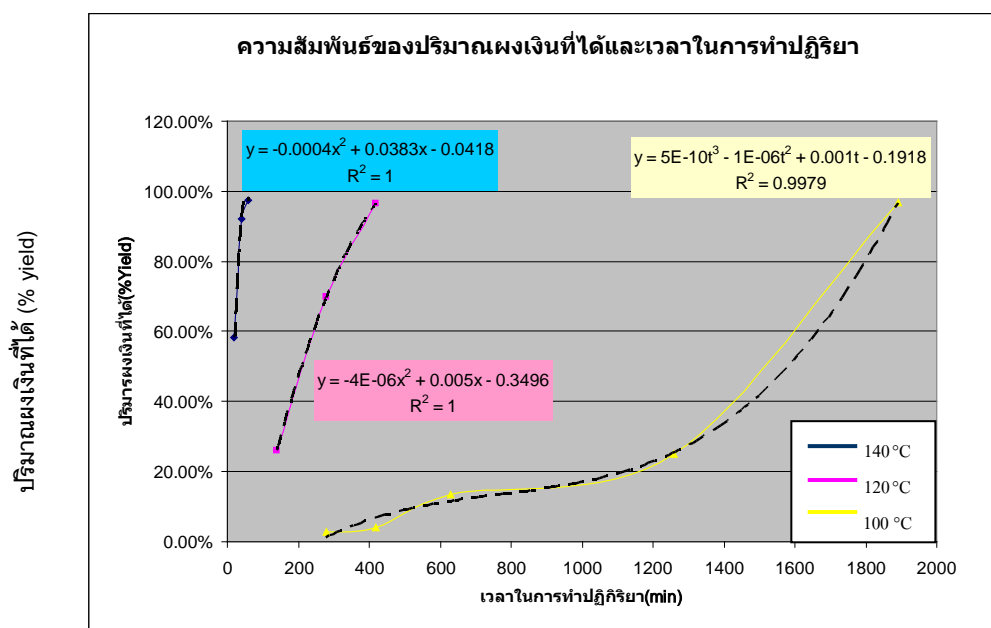


ปริมาณของผงเงินเมื่อทำปฏิกิริยาสมบูรณ์ คือ มีค่าประมาณ 96% และพบว่าที่อุณหภูมิ 80 °C และใช้เวลา 630 นาที จะได้อนุภาคเงินที่มีขนาดเล็กที่สุด คือ ประมาณ 0.2 ไมครอน และมีขนาดใกล้เคียงกันแต่มีการเกาะรวมตัวกัน ดังแสดงในภาพที่ 2.24



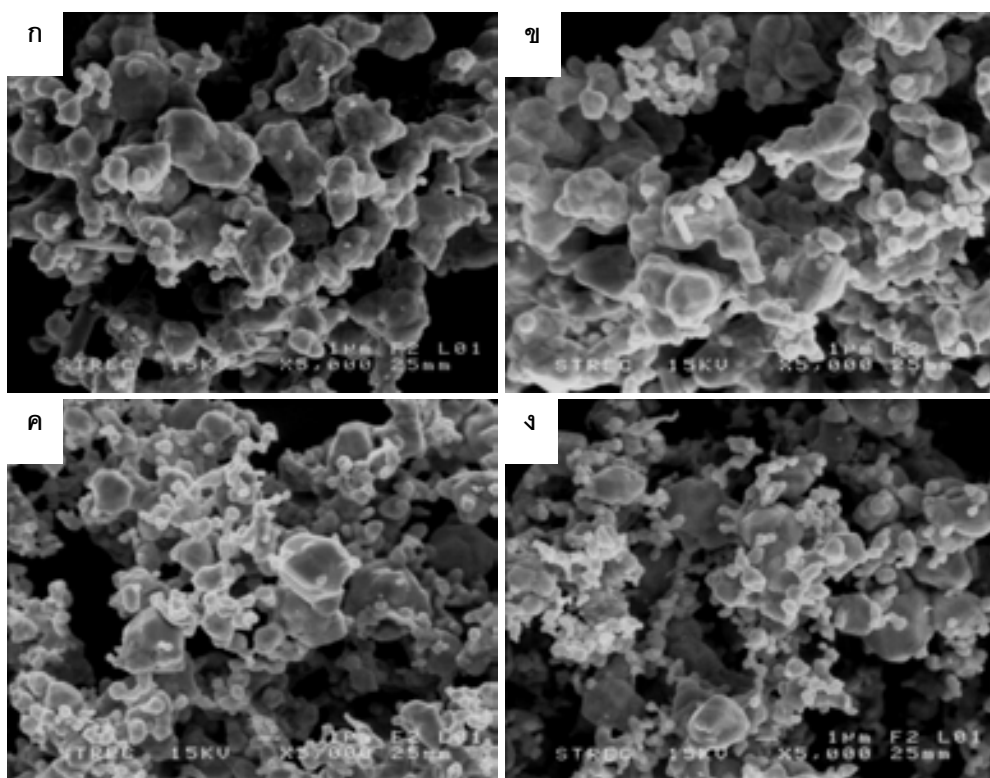
ภาพที่ 2.24 ภาพ SEM ของชิ้นงานที่เวลา 630 นาที ณ อุณหภูมิ ก) 80 °C และ ข) 100 °C [17]

นอกจากนี้ยังพบว่าอุณหภูมิในการทำปฏิกิริยามีผลต่ออัตราเร็วในการเกิดปฏิกิริยา ดังแสดงในภาพที่ 2.25 โดยเมื่ออุณหภูมิเพิ่มขึ้นจะทำให้ใช้เวลาในการทำปฏิกิริยาอย่างสมบูรณ์ลดลง



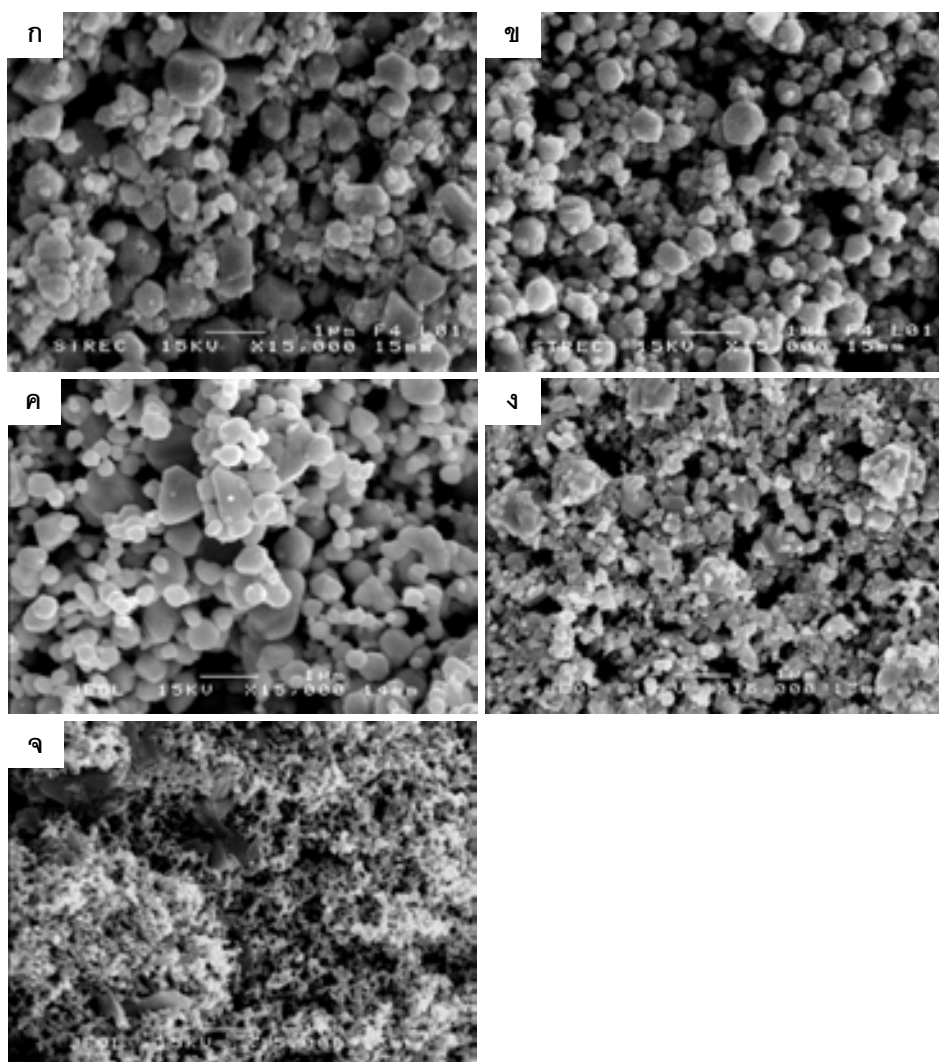
ภาพที่ 2.25 ความสัมพันธ์ระหว่างปริมาณผงเงินที่ได้และเวลาในการทำปฏิกิริยา [17]

นายโกเมน หมายมั่น [18] ได้ทำการวิจัยเกี่ยวกับการผลิตอนุภาคผงเงินจากการรีดิวซ์ซิลเวอร์ไนเตรต (AgNO_3) ด้วยกลีเซอรอล โดยการทดลองจะใช้ซิลเวอร์ไนเตรตหนัก 10, 20, 30 และ 40 กรัม ทำปฏิกิริยากับกลีเซอรอล 100 มิลลิลิตร ที่อุณหภูมิห้อง จากนั้นเพิ่มอุณหภูมิไปที่ $190\text{ }^\circ\text{C}$ และศึกษาอิทธิพลของเติมโซเดียมไฮดรอกไซด์ที่อัตราส่วนโดยโมลของซิลเวอร์ไนเตรตต่อโซเดียมไฮดรอกไซด์ 1:2, 1:1, 1:0.5, 1:0.25 และ 1:0.1 ที่อุณหภูมิ 30, 80, 100, 120 และ $140\text{ }^\circ\text{C}$ โดยใช้ซิลเวอร์ไนเตรตหนัก 10 กรัมต่อกลีเซอรอล 100 มิลลิลิตร และกวนด้วยความเร็วรอบ 1,000 รอบต่อนาที และปรับเปลี่ยนเวลาที่ใช้จาก 30, 60, 90 และ 120 นาที พบว่าผงเงินที่ได้จากการรีดิวซ์ด้วยกลีเซอรอลอย่างเดียวจะมีขนาดเฉลี่ยอยู่ในช่วง 0.5 - 5 ไมครอน ซึ่งได้ขนาดใกล้เคียงกับงานวิจัยของชาญเซาว์ เลิศล้ำมีชัย และพัฒนางศ์ ไชครตณสมบัติ โดยซิลเวอร์ไนเตรต 40 กรัม จะมีการกระจายตัวที่ดีที่สุด มีรูปทรงหลายเหลี่ยมและมีการเกาะตัวกันเป็นกึ่งก้อน ดังแสดงในภาพที่ 2.26

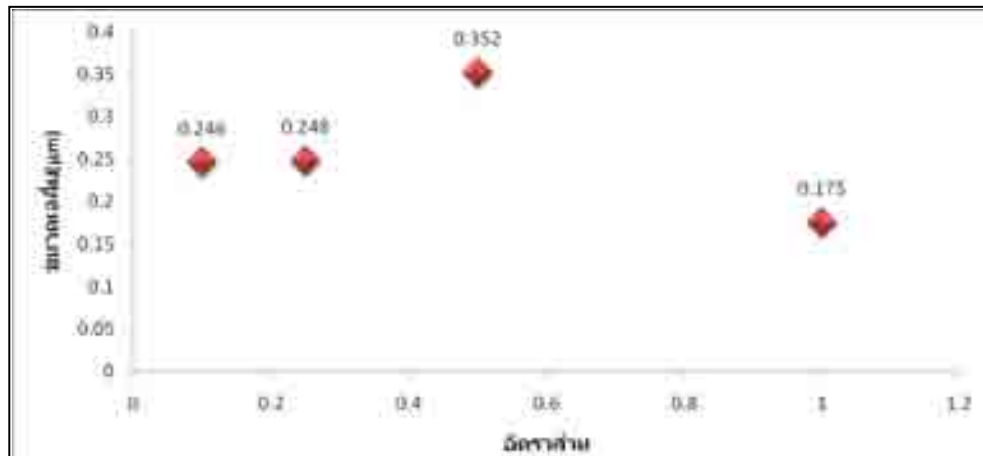


ภาพที่ 2.26 ภาพ SEM ของผงเงินรีดิวซ์โดยกลีเซอรอลที่อุณหภูมิ $190\text{ }^\circ\text{C}$ โดยใช้ปริมาณซิลเวอร์ไนเตรตต่างๆ ก) 10 ข) 20 ค) 30 และ ง) 40 กรัม [18]

เมื่อเติมโซเดียมไฮดรอกไซด์พบว่าโซเดียมไฮดรอกไซด์มีผลช่วยลดอุณหภูมิในการรีดิวซ์ให้ต่ำลงจนสามารถรีดิวซ์ได้ที่อุณหภูมิ 30 °C โดยอัตราส่วนซิลเวอร์ในเตรตต่อโซเดียมไฮดรอกไซด์ที่ดีที่สุด คือ 1:1 แม้ในกรณีนี้จะได้ผงเงินที่มีขนาดเล็กที่สุด (อัตราส่วนซิลเวอร์ในเตรตต่อโซเดียมไฮดรอกไซด์ที่ได้ผงเงินที่เล็กที่สุด คือ 1:2) แต่ผงเงินที่ได้มีการกระจายตัวที่ดี และผงเงินไม่เกิดการเชื่อมต่อกัน เหมือนในการทดลองที่ใช้อัตราส่วนซิลเวอร์ในเตรตต่อโซเดียมไฮดรอกไซด์ 1:2 ดังแสดงในภาพที่ 2.27 และ 2.28

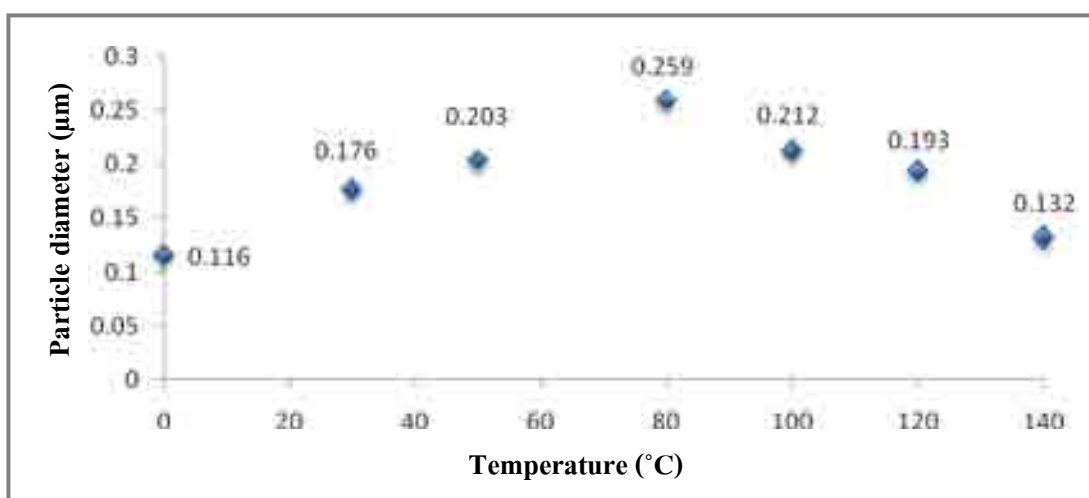


ภาพที่ 2.27 ภาพ SEM ของผงเงินจากการรีดิวซ์ด้วยกลีเซอรอลผสมโซเดียมไฮดรอกไซด์ที่อุณหภูมิ 30 °C เวลา 120 นาที ก) $\text{AgNO}_3:\text{NaOH} = 1:0.1$ ข) $\text{AgNO}_3:\text{NaOH} = 1:0.25$ ค) $\text{AgNO}_3:\text{NaOH} = 1:0.5$ ง) $\text{AgNO}_3:\text{NaOH} = 1:1$ และ จ) $\text{AgNO}_3:\text{NaOH} = 1:2$ [18]

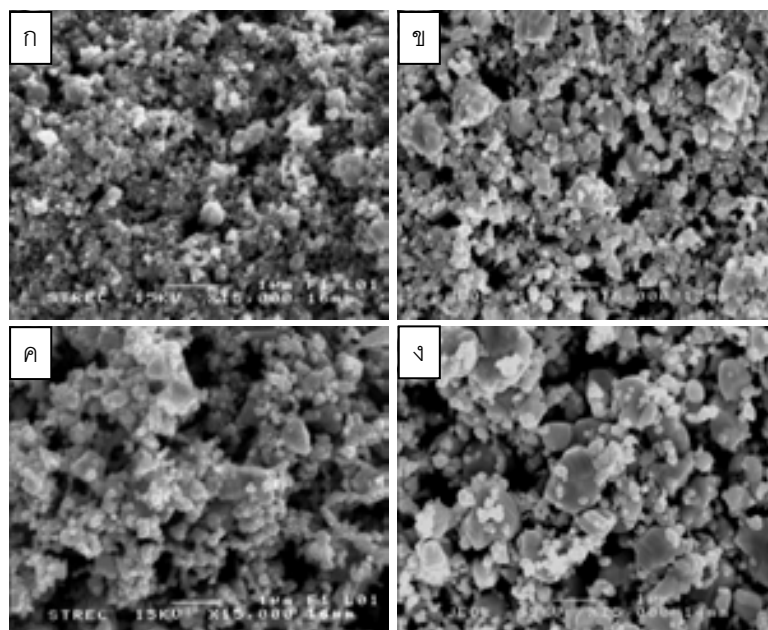


ภาพที่ 2.28 ผลของอัตราส่วนโดยโมลของไฮเดียมไฮดรอกไซด์ต่อซิลเวอร์ไนเตรตตั้งแต่ 0.1-1.0 ที่มีผลต่อขนาดเฉลี่ยของอนุภาคผงเงิน ณ อุณหภูมิ 30 °C เวลา 120 นาที [18]

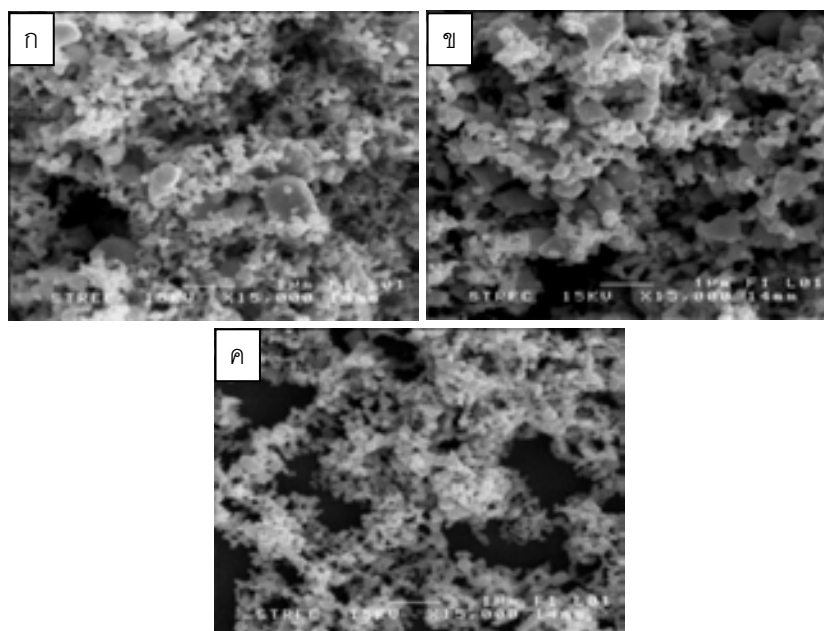
จากงานวิจัยพบว่าสภาวะที่เหมาะสมในการผลิตผงเงินคือ อัตราส่วน $\text{AgNO}_3 : \text{NaOH} = 1:1$ ที่อุณหภูมิ 30 °C โดยจะได้ผงเงินขนาด 0.175 ไมครอน เป็นรูปทรงกลมขนาดเล็ก อย่างไรก็ตามในงานวิจัยนี้ยังได้ศึกษาอุณหภูมิในช่วง 0, 30, 50, 80, 100, 120 และ 140 °C ด้วย และปรากฏว่า อุณหภูมิที่ 80 °C จะมีขนาดผงเงินใหญ่ที่สุด คือ 0.259 ไมครอน และพบว่าถ้าลดอุณหภูมิลงจาก 80 °C หรือเพิ่มอุณหภูมิขึ้นไปเป็น 140 °C จะส่งผลให้ผงเงินมีขนาดเล็กลง ดังแสดงในภาพที่ 2.29 – 2.31 สาเหตุที่เป็นเช่นนี้มาจากปัจจัยที่แข่งขันกัน 2 อย่างคือ 1) อุณหภูมิส่งผลให้ปฏิกิริยาเกิดเร็วขึ้น และ 2) ความหนืดส่งผลให้ปฏิกิริยาเกิดยากขึ้น ส่งผลให้ผงเงินมีขนาดเล็กลง



ภาพที่ 2.29 อุณหภูมิในการทำปฏิกิริยาที่มีผลต่อขนาดเฉลี่ยของอนุภาคในเวลา 120 นาที [18]



ภาพที่ 2.30 รูปร่างของผงเงินที่ผลิตขึ้นจากปฏิกิริยาระหว่าง AgNO_3 กับ $\text{NaOH} + \text{Glycerol}$ ที่เวลาทำปฏิกิริยา 120 นาที (ก) 0 °C (ข) 30 °C (ค) 50 °C และ (ง) 80 °C [18]



ภาพที่ 2.31 รูปร่างของผงเงินที่ผลิตขึ้นจากปฏิกิริยาระหว่าง AgNO_3 กับ $\text{NaOH} + \text{Glycerol}$ ที่เวลาทำปฏิกิริยา 120 นาที (ก) 100 °C (ข) 120 °C และ (ค) 140 °C [18]

ตารางที่ 2.10 สรุปงานวิจัยการผลิตผงเงินโดยกรรมวิธีต่างๆ

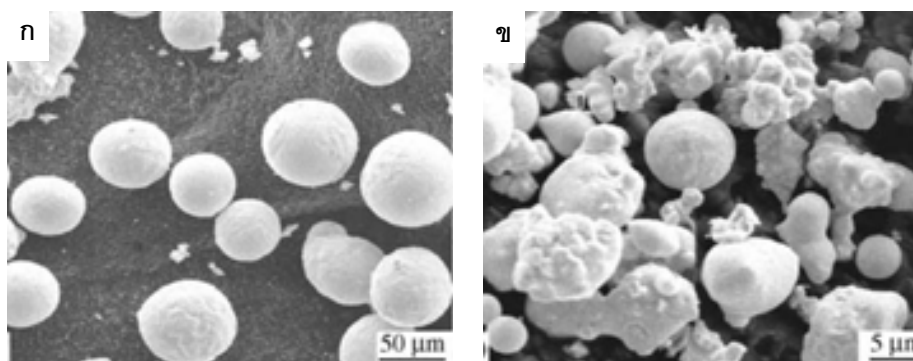
| ผู้วิจัย | กระบวนการผลิต | ชนิดเกลือเงิน | อุณหภูมิ (°C) | ขนาดผง (µm) | ลักษณะผง | Ref. |
|-----------------------|--|---------------------------------|------------------|----------------|---------------------------------|------|
| Wu Songping | รีดิวซ์ด้วยวิตามินซี | Ag ₂ SO ₄ | 60 | 1.0 - 3.1 | หลายเหลี่ยม | [12] |
| R. Li, D.J. Kim | รีดิวซ์ด้วยก๊าซไฮโดรเจน | AgNO ₃ | 120 | 0.2 - 1.2 | หลายเหลี่ยม | [13] |
| Pierre-Yves Silvert | รีดิวซ์ด้วยเอธิลีนไกลคอล โดยมี PVP เป็นสารป้องกันการเกาะตัว | AgNO ₃ | 120 | 0.021 | ทรงกลม | [14] |
| Monica Popa | รีดิวซ์ด้วยโพลีเอทธิลีนไกลคอล | AgNO ₃ | 30 - 120 | 4 - 300 | ทรงกลม สามเหลี่ยม ห้าเหลี่ยม | [15] |
| Amit Sinha | รีดิวซ์ด้วยกลีเซอรอล | AgNO ₃ | 170 | 1.5 - 11 | หลายเหลี่ยม | [16] |
| ชาญเชาว์ และพัฒน์วงศ์ | รีดิวซ์ด้วยกลีเซอรอล | AgNO ₃ | 80 - 100 | 0.1 - 6.4 | หลายเหลี่ยมเกาะ เป็นกิ่งก้าน | [17] |
| โกเมน หมายมั่น | รีดิวซ์ด้วยกลีเซอรอลที่ไม่มีโซเดียมไฮดรอกไซด์ละลาย | AgNO ₃ | 30 - 140 | 0.5 - 5 | หลายเหลี่ยม | [18] |
| | รีดิวซ์ด้วยกลีเซอรอลที่มีโซเดียมไฮดรอกไซด์ละลาย | AgNO ₃ | 30 | 0.1-0.25 | หลายเหลี่ยมเกาะเป็น ปะการัง | [18] |

2.3 ความรู้และงานวิจัยที่เกี่ยวข้องกับการผลิตผงทองแดง

ผงโลหะที่มีทองแดงเป็นวัสดุหลัก (copper-base powder) มีการผลิตในปริมาณมากจัดอยู่ในอันดับที่สามรองจากผงเหล็กและเหล็กกล้า (iron and steel powder) และผงโลหะที่มีอะลูมิเนียมเป็นวัสดุหลัก (aluminium-base powder) ทองแดงมีค่าการนำไฟฟ้าและนำความร้อนที่สูง (เป็นอันดับที่สอง รองจากเงิน) และถูกนำมาใช้อย่างแพร่หลายในหลายอุตสาหกรรม เช่น ในอุตสาหกรรมยานยนต์และเครื่องจักรกล (ลูกปืน เบรก และคลัทช์) อุตสาหกรรมอิเล็กทรอนิกส์ (แผ่นวงจร สวิตช์ วัสดุตั้งตัวนำไฟฟ้า) หรืออุตสาหกรรมสารเคลือบผิวและสี เป็นต้น ปัจจุบันผงทองแดงผลิตจากกรรมวิธีหลักๆ 4 วิธี [19] ได้แก่ กรรมวิธีอะตอมไมเซชัน (Atomization Methods) กรรมวิธีการรีดิวซ์คอปเปอร์ออกไซด์ (Reduction of Copper Oxide Methods) กรรมวิธีอิเล็กโทรไลซิส (Electrolysis Methods) และกรรมวิธีไฮโดรเมทัลเลอร์จี (Hydrometallurgy Methods) นอกจากนี้กรรมวิธีการรีดิวซ์ด้วยสารเคมีก็สามารถผลิตผงทองแดงได้เช่นกัน

2.3.1 กรรมวิธีอะตอมไมเซชัน (Atomization Methods) [19]

กระบวนการนี้ทองแดงหลอมเหลวจะถูกพ่นผ่านหัวพ่นซึ่งทำจากวัสดุทนไฟ และจากนั้นทองแดงหลอมเหลวจะถูกทำให้กลายเป็นละอองโดยการชนกับน้ำหรือก๊าซ ซึ่งหยดของทองแดงหลอมเหลวจะแข็งตัวกลายเป็นผงโลหะแข็ง โดยการทำอะตอมไมเซชันโดยก๊าซจะทำให้ได้ผงที่เป็นทรงกลม แต่ผงที่ได้จากการทำอะตอมไมเซชันโดยน้ำสามารถมีรูปร่างได้ทั้งเป็นระเบียบและไม่เป็นระเบียบขึ้นอยู่กับควบคุมอัตราการไหลของน้ำโลหะ ความดันน้ำ และการออกแบบเครื่องอะตอมไมเซชัน โดยรูปร่างของผงทองแดงจากกรรมวิธีอะตอมไมเซชันแสดงไว้ในภาพที่ 2.32 โดยขนาดของผงทองแดงที่ผลิตได้จากกรรมวิธีอะตอมไมเซชันอาจมีขนาดตั้งแต่ 1 ไมครอน จนถึงมากกว่า 50 ไมครอน ขึ้นกับอุณหภูมิของน้ำโลหะ ความดันของน้ำหรือก๊าซ ลักษณะการออกแบบหัวพ่นและตัวเครื่องอะตอมไมเซชัน นอกจากนี้ผงทองแดงที่ได้จากอะตอมไมเซชันโดยน้ำจะมีปริมาณออกไซด์น้อยกว่าแบบใช้ก๊าซเนื่องจากอัตราการเย็นตัวที่สูงกว่า



ภาพที่ 2.32 ภาพ SEM ของฟองทองแดงที่ผลิตจากกระบวนการอะตอมไมเซชัน
ก) โดยใช้ก๊าซไฮโดรเจน และ ข) โดยใช้น้ำ [19]

2.3.2 กรรมวิธีการรีดิวซ์คอปเปอร์ออกไซด์ (Reduction of copper oxide methods) [19]

กรรมวิธีการรีดิวซ์คอปเปอร์ออกไซด์เป็นกรรมวิธีแรกที่ถูกนำมาใช้ในการผลิตฟองทองแดงในปริมาณมาก ซึ่งเป็นวิธีหลักที่ใช้ผลิตเชิงพาณิชย์ในปัจจุบัน ในกรรมวิธีนี้คอปเปอร์ออกไซด์จะถูกรีดิวซ์ที่อุณหภูมิสูงโดยก๊าซรีดิวซ์ เช่น ก๊าซไฮโดรเจน หรือ คาร์บอนมอนอกไซด์ จนกลายเป็นฟองทองแดงบริสุทธิ์ โดยฟองทองแดงที่ถูกรีดิวซ์แล้วจะมีลักษณะเป็นรูพรุน ซึ่งหากใช้อุณหภูมิสูงในการรีดิวซ์รูพรุนจะมีขนาดใหญ่ จากนั้นฟองทองแดงจะถูกนำไปผ่านกระบวนการบดต่อไปเพื่อให้มีขนาดเล็กลง หลังจากนั้นอาจมีการเคลือบผิวเพื่อป้องกันการเกิดออกซิเดชัน

2.3.3 กรรมวิธีอิเล็กโทรไลซิส (Electrolysis methods) [19]

ในกรรมวิธีอิเล็กโทรไลซิส นั้น ทองแดงจะตกตะกอนด้วยไฟฟ้าที่ขั้วแคโทดซึ่งจะได้ฟองที่มีการเกาะตัวกันเป็นแบบเดนไดรต์ซึ่งมีรูพรุนเหมือนฟองน้ำ ดังแสดงในภาพที่ 2.33 โดยมีความบริสุทธิ์สูงถึง 99.5 wt% และหากผงมีพื้นผิวมากก็จะเกิดออกไซด์ในปริมาณมาก โดยปัจจัยที่ส่งผลต่อลักษณะของฟองทองแดงประกอบด้วยปริมาณของสารอิเล็กโทรไลต์ อุณหภูมิ และอัตราการหมุนเวียนสารอิเล็กโทรไลต์ ขนาดและชนิดของขั้วแอโนดกับแคโทด ระยะห่างระหว่างขั้วอิเล็กโทรด และช่องว่างระหว่างแปรงปัด (brushdown) และการใส่สารเติมแต่ง



ภาพที่ 2.33 ผงทองแดงจากกรรมวิธีอิเล็กโทรไลซิส [19]

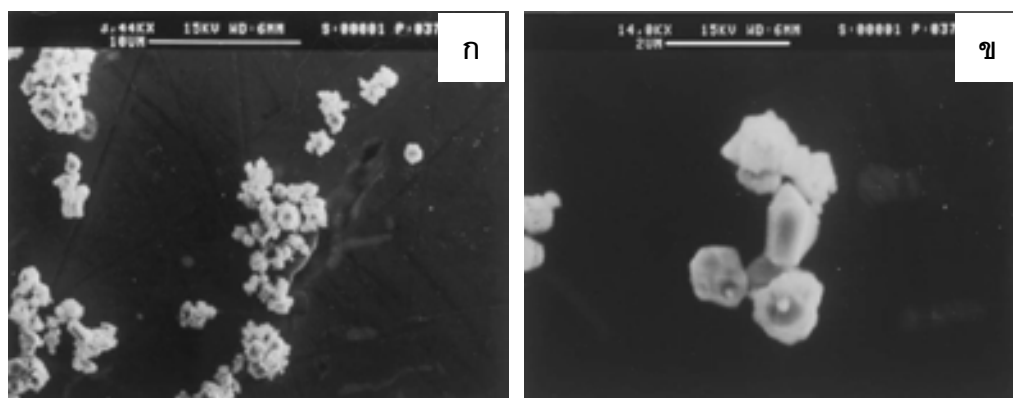
2.3.4 กรรมวิธีไฮโดรเมทัลเลอร์จี (Hydrometallurgy methods) [19]

ขั้นตอนพื้นฐานของกรรมวิธีไฮโดรเมทัลเลอร์จีประกอบด้วย การละลายแร่ (leaching) ออกจากวัตถุดิบ และการทำให้โลหะตกตะกอนจากสารละลาย (precipitation) โดยวัตถุดิบในขั้นต้นจะเป็นสินแร่คอปเปอร์ออกไซด์ หรือคอปเปอร์ซัลไฟด์ซึ่งจะถูกนำไปละลาย (leaching) โดยใช้กรดซัลฟูริก (sulfuric acid) และไอรอนซัลเฟต (iron sulfate) ซึ่งจะละลายกลายเป็นสารละลายคอปเปอร์ซัลเฟต จากนั้น นำสารละลายไปทำการตกตะกอน ซึ่งมีกรรมวิธีที่สำคัญได้แก่ ซีเมนเตชัน (cementation) การรีดิวซ์ด้วยก๊าซไฮโดรเจน และอิเล็กโทรไลซิส ซึ่งลักษณะรูปร่าง ขนาด และการกระจายตัวของผงทองแดงที่ได้ขึ้นกับกระบวนการที่ใช้ในการทำให้ผงทองแดงตกตะกอนลงมา

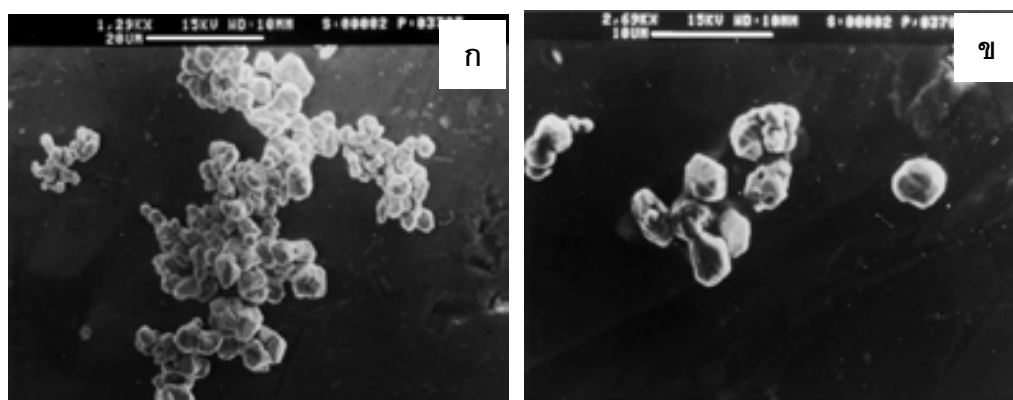
2.3.5 กรรมวิธีการรีดิวซ์ทางเคมี (Chemical reduction methods)

การผลิตผงทองแดงด้วยกรรมวิธีรีดิวซ์ทางเคมี มีกรรมวิธีคล้ายกับการผลิตผงเงินด้วยวิธีเดียวกัน คือ ประกอบด้วยสารเคมีสามส่วน คือ สารตั้งต้น (สารประกอบที่เป็นเกลือของทองแดงหรือออกไซด์ของทองแดง) สารที่ใช้เป็นตัวรีดิวซ์ (สามารถใช้ทั้งสารอินทรีย์ และอนินทรีย์) และสารเติมแต่ง (เพื่อป้องกันการรวมตัวกันและทำให้ได้ขนาดผงทองแดงที่สม่ำเสมอ) ซึ่งผงทองแดงที่ผลิตได้จากกรรมวิธีนี้จะมีความบริสุทธิ์สูง และสามารถผลิตให้ผงทองแดงมีขนาดเล็กได้ถึงระดับนาโน จึงทำให้มีงานวิจัยที่ศึกษาการผลิตผงทองแดงด้วยกรรมวิธีนี้เป็นจำนวนมากโดยพยายามควบคุมให้ได้ขนาด รูปร่าง และการกระจายตัวของขนาดที่สม่ำเสมอ ด้วยวิธีการต่างๆ โดยขอยกมาเป็นตัวอย่างดังนี้

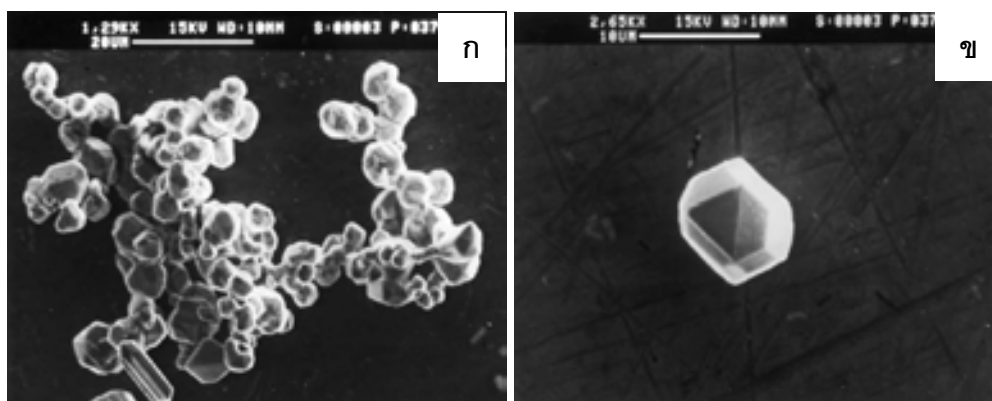
Amit Sinha และ B.P. Sharma [20] ได้ทำการวิจัยผลิตผงทองแดงโดยใช้สารตั้งต้นเป็น คอปเปอร์ (II) ออกไซด์ (cupric copper oxide, CuO) คอปเปอร์ไฮดรอกไซด์ (copper hydroxide, Cu(OH)₂) และคอปเปอร์อะซิเตต (copper acetate, Cu(CH₃COO)₂) โดยมีกลีเซอรอลเป็นตัวทำละลายและตัวรีดิวซ์ ทำการทดลองโดยการผสมสารตั้งต้นกับกลีเซอรอลจากนั้นให้ความร้อน และกวนสารไปพร้อมๆ กัน พบว่าผงทองแดงที่ผลิตได้มีการจับตัวกันเป็นก้อน และเริ่มตกตะกอนออกมาที่อุณหภูมิ 220, 230 และ 234 °C เมื่อใช้สารตั้งต้นเป็น CuO, Cu(OH)₂ และ Cu(CH₃COO)₂ ตามลำดับ โดยการใช้คอปเปอร์ (II) ออกไซด์เป็นสารตั้งต้นพบว่า ผงทองแดงที่ได้มีขนาดอนุภาคเฉลี่ย 1 ไมครอน ดังแสดงในภาพที่ 2.34 กรณีใช้คอปเปอร์ไฮดรอกไซด์เป็นสารตั้งต้น ผงทองแดงที่ได้มีขนาดอนุภาคเฉลี่ย 3.5 ไมครอน ดังแสดงในภาพที่ 2.35 กรณีใช้คอปเปอร์อะซิเตตเป็นสารตั้งต้น ผงทองแดงที่ได้มีขนาดอนุภาคเฉลี่ย 5.6 ไมครอน ดังแสดงในภาพที่ 2.36



ภาพที่ 2.34 ภาพ SEM ของผงทองแดงที่ผลิตจากการใช้คอปเปอร์ (II) ออกไซด์เป็นสารตั้งต้นที่กำลังขยาย ก) 3,440 และ ข) 14,000 เท่า [20]

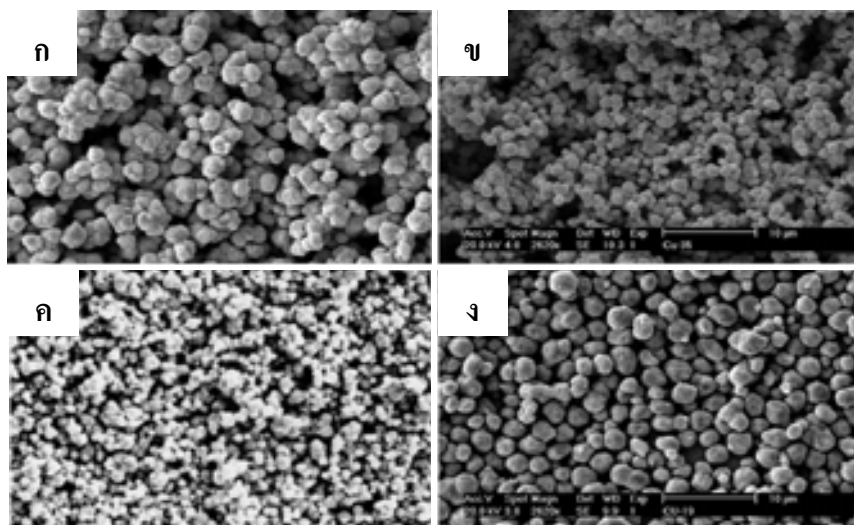


ภาพที่ 2.35 ภาพ SEM ของผงทองแดงที่ผลิตจากการใช้คอปเปอร์ไฮดรอกไซด์เป็นสารตั้งต้นที่กำลังขยาย ก) 1,290 และ ข) 2,690 เท่า [20]

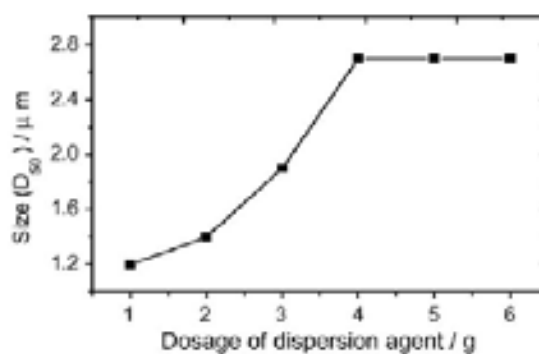


ภาพที่ 2.36 ภาพ SEM ของผงทองแดงที่ผลิตจากการใช้คอปเปอร์อะซิเตตเป็นสารตั้งต้นที่กำลังขยาย ก) 1,290 และ ข) 2,650 เท่า [20]

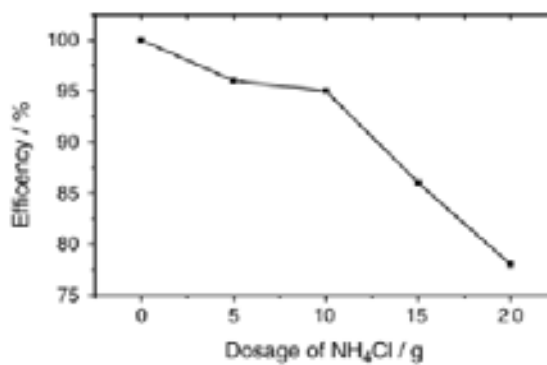
Wu Songping และ Meng Shuyuan [21] ได้ศึกษาการผลิตผงทองแดงโดยใช้คอปเปอร์ซัลเฟต ($\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$) เป็นสารตั้งต้น และใช้ไฮดรอกซีนเป็นตัวรีดิวซ์ โดยมีการใช้แอมโมเนียและแอมโมเนียมคลอไรด์เป็นสารบัฟเฟอร์ (buffer agent) โดยมีการเติมสารช่วยกระจายตัว (dispersion agent) 4 ชนิด คือ 1) โซเดียมทาร์ทาเรต (sodium tartarate) 2) โซเดียมไพโรฟอสเฟต (sodium pyrophosphate) 3) โซเดียมไตรพอลิฟอสเฟต (sodium tripolyphosphate) 4) โซเดียมเมตาฟอสเฟต (sodium metaphosphate) เมื่อเปรียบเทียบกับสารช่วยกระจายตัวทั้ง 4 ชนิดแล้ว พบว่าการใช้โซเดียมเมตาฟอสเฟตเป็นสารช่วยกระจายตัว ทำให้ได้ผงทองแดงที่มีรูปร่างทรงกลมขนาด 2.5 - 2.8 ไมครอน รวมทั้งผงทองแดงที่ได้ยังมีความสม่ำเสมอและไม่เกาะรวมตัวกัน ดังแสดงในภาพที่ 2.37 และยังพบว่าปริมาณของสารช่วยกระจายตัวที่เพิ่มขึ้นส่งผลให้ขนาดของผงทองแดงมีขนาดใหญ่ขึ้น ดังแสดงในภาพที่ 2.38 และหากค่า pH ต่ำเกินไปจะทำให้การเกิดปฏิกิริยาไม่สม่ำเสมอ การเติมแอมโมเนียมคลอไรด์ที่มากขึ้นจะส่งผลให้การเกาะรวมตัวลดลง ดังแสดงในภาพที่ 2.39



ภาพที่ 2.37 ลักษณะของผงทองแดงเมื่อเติมสารช่วยกระจายตัวเป็น ก) โซเดียมทาทาร์เรต ข) โซเดียมไพโรฟอสเฟต ค) โซเดียมไดรอปอลิฟอสเฟต และ ง) โซเดียมเมตาฟอสเฟต [21]

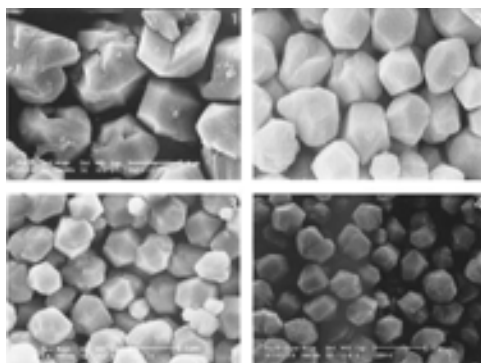


ภาพที่ 2.38 ผลของปริมาณโซเดียมเมตาฟอสเฟตต่อขนาดของผงทองแดง [21]



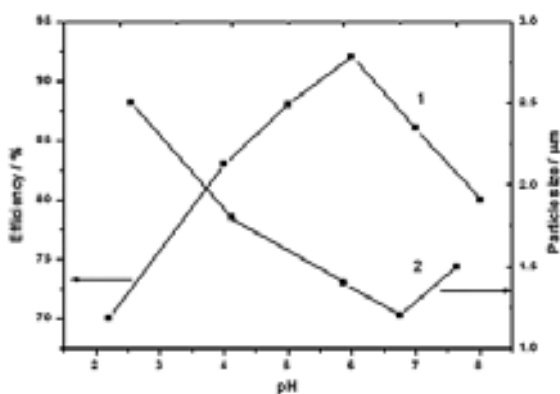
ภาพที่ 2.39 ผลของปริมาณแอมโมเนียคลอไรด์ต่อประสิทธิภาพการผลิตผงทองแดงที่ใช้โซเดียมเมตาฟอสเฟตเป็นสารช่วยกระจายตัว [21]

Songping Wu และ คณะ [22] ได้ทำการทดลองผลิตผงทองแดงโดยใช้สารตั้งต้นเป็น คอปเปอร์ซัลเฟตเพนตะไฮเดรต (copper sulfate pentahydrate, $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$) และใช้กรด แอสคอร์บิก (ascorbic acid, $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_6$) เป็นตัวรีดิวซ์โดยเติมเจลาติน (gelatin) เพื่อเป็นสารป้องกันการรวมตัว และมีการควบคุม pH ด้วยการเติมสารละลายแอมโมเนีย พบว่าค่า pH มีผลอย่างมาก ต่อขนาด และการกระจายตัวของผงทองแดงที่ได้ ขนาดของผงทองแดงจะมีขนาดเล็กลงเมื่อค่า pH เพิ่มขึ้น แต่หากเพิ่มจนเกินค่า pH ระดับหนึ่งจะกลับทำให้ผงทองแดงมีขนาดใหญ่ขึ้น โดยที่ค่า pH 6-7 จะได้ผงทองแดงขนาดเล็กที่สุด ดังแสดงในภาพที่ 2.40 และ 2.41 นอกจากนี้คุณสมบัติที่ใช้ทำปฏิริยานับเป็นปัจจัยที่สำคัญต่อการผลิตผงทองแดงเช่นกัน โดยคุณสมบัติในการทำปฏิริยาที่สูงจะทำให้ได้ผงที่มีขนาดเล็กและปริมาณมากกว่า โดยสภาวะที่เหมาะสมในการผลิตเพื่อให้ได้ผงที่มีขนาดเล็กสม่ำเสมอ และกระจายตัวดี คือ ค่า pH 6-7 และอุณหภูมิในการทำปฏิริยาที่ 60-70 °C ซึ่งได้ผงทองแดงที่มีขนาด 0.9 ไมครอน



ภาพที่ 2.40 ภาพ SEM ของผงทองแดงที่ได้จากการทำปฏิริยาที่ค่า pH ต่างๆ

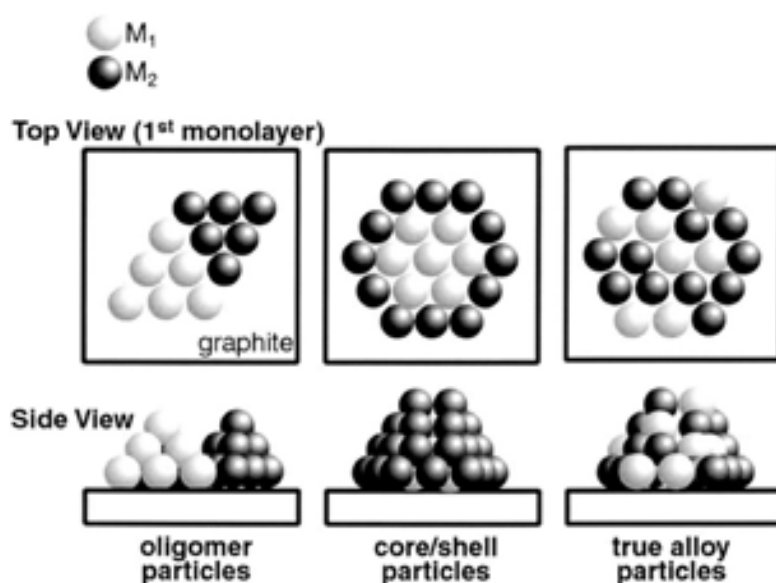
ก) pH 2.2 ข) pH 4 ค) pH 6 และ ง) pH 7 [22]



ภาพที่ 2.41 ความสัมพันธ์ระหว่างค่า pH กับขนาดของผงทองแดง และประสิทธิภาพในการทำปฏิริยา [22]

2.4 ความรู้และงานวิจัยที่เกี่ยวข้องกับการผลิตผงทิวโลหะ

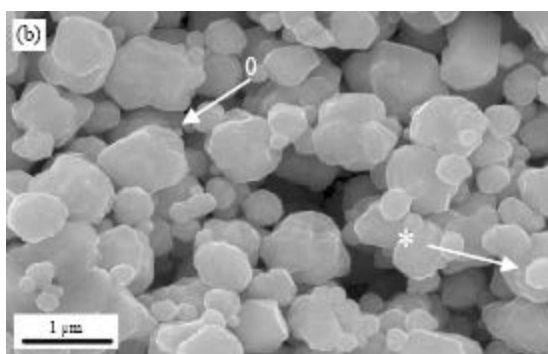
ผงทิวโลหะมีลักษณะโครงสร้าง 3 แบบ [23] คือ 1) อนุภาคแบบโอลิโกเมอร์ (oligomer particles) คือ ลักษณะที่โลหะบริสุทธิ์ทั้งสองต่างอยู่แยกกันเป็นกลุ่มเล็กๆ 2) อนุภาคแบบมีแกนกลางและผิวหุ้ม (core-shell particles) คือ ลักษณะที่มีโลหะชนิดหนึ่งเป็นแกนกลาง (core) และมีโลหะอีกชนิดหนึ่งหุ้มโลหะแกนกลางเป็นเปลือกไว้ (shell) 3) อนุภาคแบบอัลลอย (true alloy particles) คือ โลหะทั้งสองชนิดเกิดเป็นสารละลายของแข็ง ดังแสดงในภาพที่ 2.42 โครงสร้างของผงทิวโลหะเป็นแบบใดขึ้นอยู่กับกรรมวิธีการผลิต และความสามารถในการละลายเข้ากัน (miscibility) ของโลหะทั้งสองชนิด โดยในงานวิจัยนี้มุ่งที่จะทำผงทิวโลหะเงิน-ทองแดง โดยให้มีโครงสร้างเป็นแบบ core-shell โดยมีทองแดงเป็นแกนกลาง และเงินเป็นเปลือกหุ้ม โดยควบคุมให้ความหนาของเปลือกเงินที่หุ้มแกนกลางไม่มาก เพื่อเป็นการลดการใช้เงินซึ่งมีราคาสูง โดยผงทิวโลหะที่ผลิตได้มีรูปร่างลักษณะใกล้เคียงกับทองแดงที่เป็นแกนกลาง ดังนั้น การควบคุมรูปร่างและขนาดของผงทิวโลหะจึงต้องควบคุมในขั้นตอนการผลิตทองแดงให้ได้รูปร่างและขนาดตามที่ต้องการ



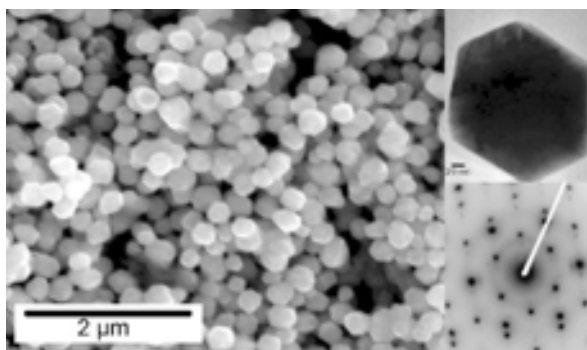
ภาพที่ 2.42 ลักษณะโครงสร้างของอนุภาคของทิวโลหะ [23]

การผลิตผงทิวโลหะที่มีโครงสร้างแบบแกนกลางและเปลือกหุ้ม (core-shell structure) ส่วนใหญ่ผลิตจากกรรมวิธีทางเคมีโดยใช้กระบวนการรีดิวซ์ทางเคมี กระบวนการชุบเคลือบผิวทั้งแบบใช้ไฟฟ้า และไม่ใช้ไฟฟ้า หรืออาจเป็นกระบวนการทางเคมีที่อาศัยหลักการแลกเปลี่ยนประจุ โดยขอยกมาเป็นตัวอย่างดังนี้

F. Bonet และคณะ [24] ได้ผลิตผงทวิโลหะนิกเกิล-ทองแดง โดยใช้กรรมวิธีทางเคมี สารเคมีที่ใช้ คือ คอปเปอร์ไนเตรต ($\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$) นิกเกิลไนเตรต ($\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) คอปเปอร์คาร์บอเนต และนิกเกิลคาร์บอเนต โดยใช้เอธิลีนไกลคอลกับไดเอธิลีนไกลคอลเป็นตัวทำละลาย และตัวรีดิวซ์ ตามลำดับ รวมถึงใช้ PVP เพื่อเป็นสารเพิ่มความเสถียรให้ผงทวิโลหะ พบว่าการใช้ คอปเปอร์คาร์บอเนตและนิกเกิลคาร์บอเนตเป็นสารตั้งต้น และใช้อุณหภูมิในการทำปฏิกิริยาที่ $140\text{ }^\circ\text{C}$ เป็นเวลา 39 ชั่วโมง ได้ทั้งผงทวิโลหะแบบสารละลายของแข็งที่มีปริมาณทองแดงสูง และสารละลายของแข็งที่มีปริมาณนิกเกิลสูง แต่หากใช้อุณหภูมิที่ $190\text{ }^\circ\text{C}$ ผงทวิโลหะที่ได้จะเป็นสารละลายของแข็งที่มีปริมาณทองแดงสูงซึ่งมีขนาดไม่สม่ำเสมอ อยู่ในช่วง 0.3 - 1.0 ไมครอน ดังแสดงในภาพที่ 2.43 ส่วนกรณีสารตั้งต้นเป็นคอปเปอร์ไนเตรต และนิกเกิลไนเตรต ทำปฏิกิริยาที่



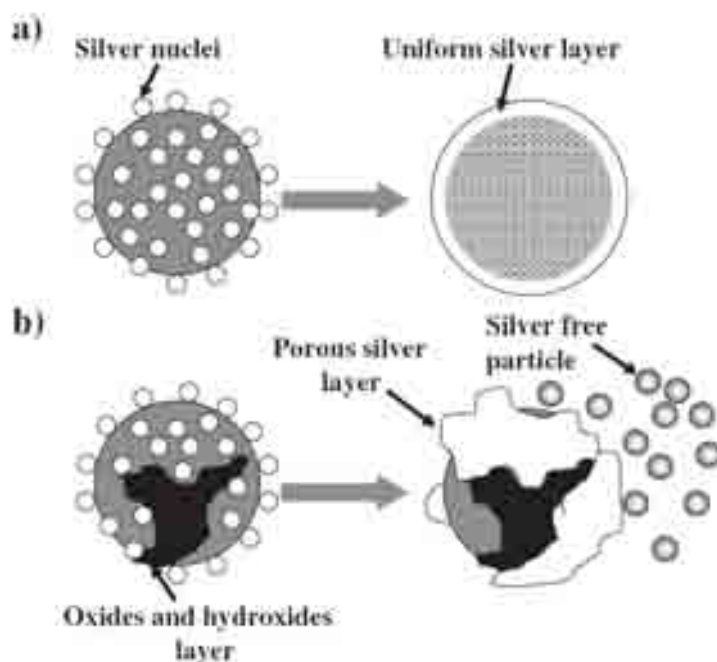
ภาพที่ 2.43 ภาพ SEM ของผงทวิโลหะนิกเกิล-ทองแดงที่ใช้คอปเปอร์คาร์บอเนตและนิกเกิลคาร์บอเนตเป็นสารตั้งต้นโดยสัญลักษณ์ (0) คือ ผงที่เกิดการเกาะรวมตัวกันและ (*) คือ ผงที่ไม่เกาะรวมตัวกัน [24]



ภาพที่ 2.44 ภาพ SEM ของผงทวิโลหะนิกเกิล-ทองแดงที่ใช้คอปเปอร์ไนเตรตและนิกเกิลไนเตรตเป็นสารตั้งต้น [24]

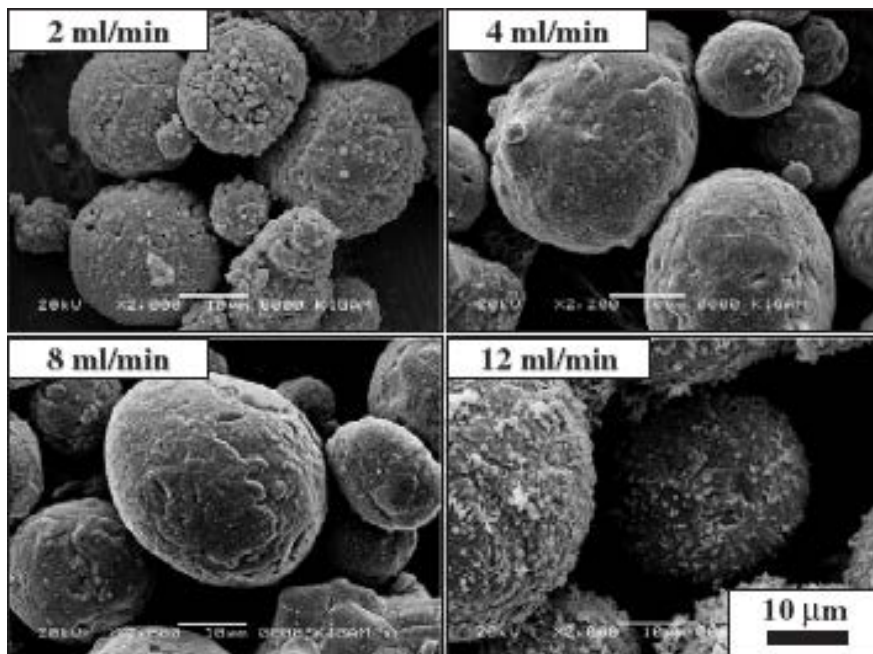
อุณหภูมิที่ 196 °C พบว่าผงทวิโลหะที่ได้มีขนาดสม่ำเสมอ มีขนาดเฉลี่ยอยู่ที่ 140 นาโนเมตร ดังแสดงในภาพที่ 2.44 โดยผงทวิโลหะที่ได้มีทองแดงเป็นแกนกลาง (copper core) และนิกเกิลเป็นเปลือกหุ้ม (nickel shell)

H. T. Hai และคณะ [25] ได้ผลิตผงทวิโลหะเงิน-ทองแดง โดยให้ทองแดงเป็นแกนกลางและเงินเป็นเปลือกหุ้ม โดยมีขั้นตอนการทดลองเริ่มจากนำผงทองแดงขนาดตั้งแต่ 2 - 40 ไมครอนมากำจัดออกไซด์ที่ผิวโดยใช้แอมโมเนียมไฮดรอกไซด์และแอมโมเนียมซัลเฟต จากนั้นเติมโพแทสเซียมทาร์เทรต ($C_4H_4O_6K_2$) ซึ่งเป็นตัวรีดิวซ์ แล้วเติมสารละลายซิลเวอร์ไนเตรตกับแอมโมเนียมไฮดรอกไซด์ลงไปทีละหยดจะได้ผงทองแดงที่ถูกเคลือบด้วยเงิน โดยออกไซด์ที่ผิวของผงทองแดงเป็นสาเหตุที่ทำให้ผิวเคลือบเงินไม่สม่ำเสมอ และเกิดผงเงินอิสระตกออกมาซึ่งเป็นสิ่งที่ไม่ต้องการ ดังแสดงในภาพที่ 2.45 ดังนั้น ขั้นตอนการกำจัดออกไซด์ที่ผิวของผงทองแดงให้หมดก่อนนำมาเคลือบผิวด้วยเงิน จึงเป็นกระบวนการที่สำคัญที่สุดที่ทำให้ได้ผิวเคลือบที่สม่ำเสมอ และไม่เกิดผงเงินอิสระตกออกมา นอกจากนั้นอัตราการเติมสารละลายซิลเวอร์ไนเตรต และระยะเวลาในการกำจัดออกไซด์ที่ผิว เป็นปัจจัยสำคัญในการควบคุมความสม่ำเสมอและความแน่นของผิวเคลือบ รวมถึงการเกิดผงเงินอิสระด้วย ดังแสดงในภาพที่ 2.46 และ 2.47

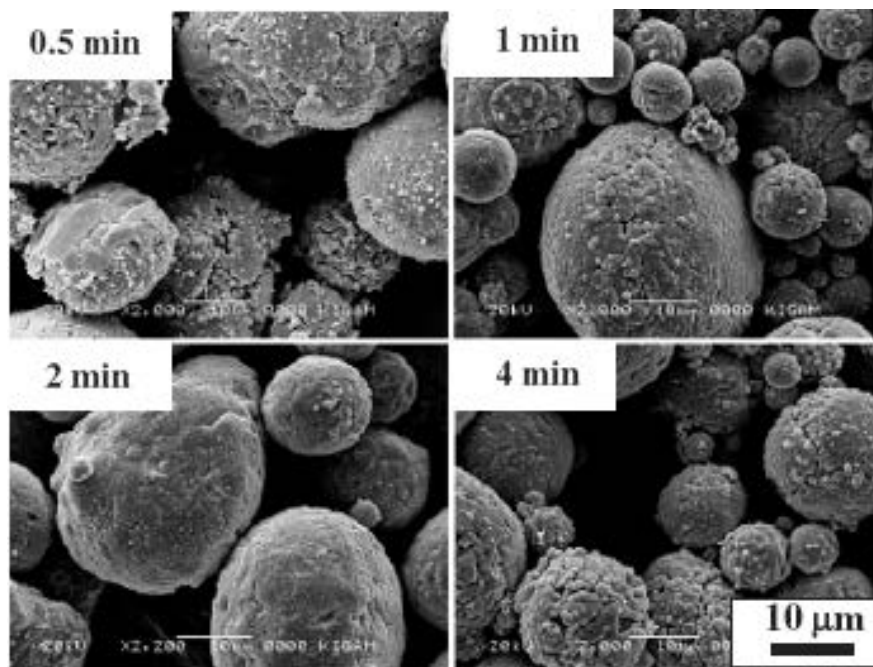


ภาพที่ 2.45 ผลของออกไซด์บนผิวของผงทองแดงต่อความสม่ำเสมอในการเคลือบผิวด้วยเงิน

ก) ผิวดทองแดงที่ปราศจากออกไซด์ และ ข) ผิวดทองแดงที่มีออกไซด์ [25]

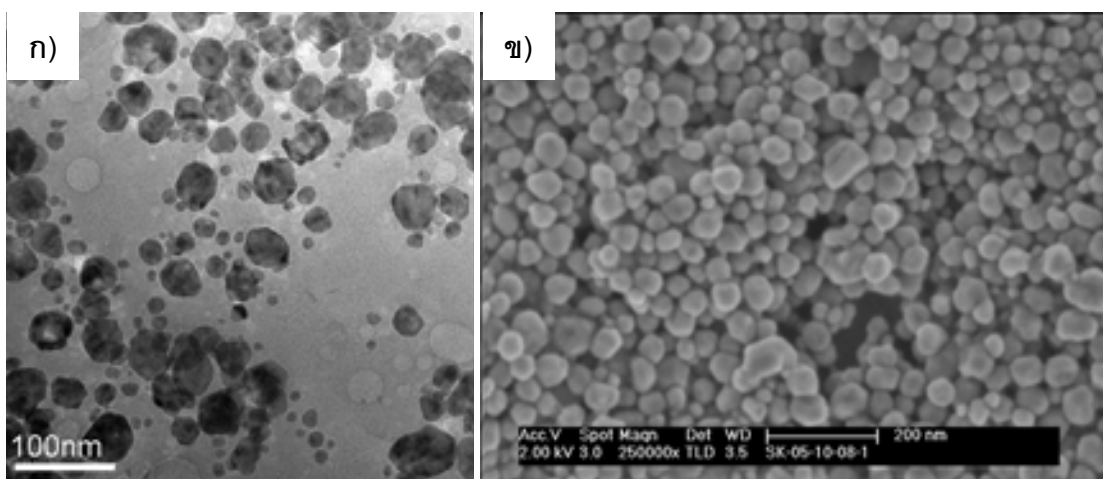


ภาพที่ 2.46 ภาพของผงทองแดงที่ถูกเคลือบด้วยเงินด้วยอัตราการเติมสารละลายซิลเวอร์ไนเตรตตั้งแต่ 2 - 12 มิลลิลิตรต่ออนาที ตามลำดับ [25]



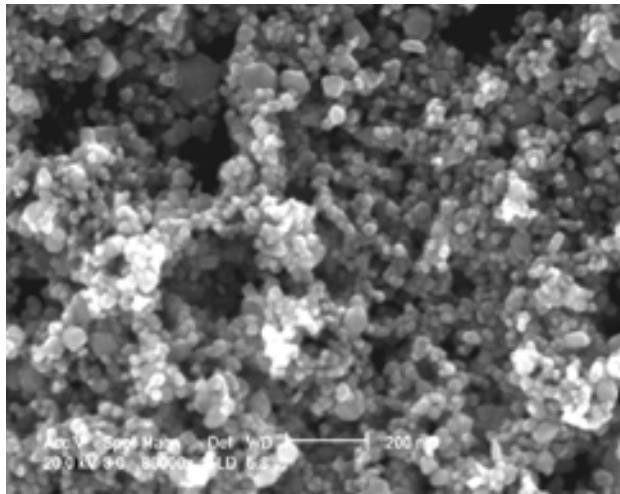
ภาพที่ 2.47 ภาพของผงทองแดงที่ถูกเคลือบด้วยเงินโดยปรับเปลี่ยนระยะเวลาในการกำจัดออกไซด์ที่ผิวทองแดงตั้งแต่ 0.5 - 4 นาที [25]

Shlomo Magdassi และคณะ [26] ได้ผลิตผงทวิโลหะเงิน-ทองแดง ซึ่งมีโครงสร้างที่มีทองแดงเป็นแกนกลาง และเงินเป็นเปลือกหุ้ม ดังแสดงในภาพที่ 2.48 โดยในขั้นแรกจะผลิตผงทองแดงโดยการรีดิวซ์คอปเปอร์ไนเตรตด้วยไฮดราซีน จากนั้นจึงกำจัดไฮดราซีนออกจากระบบเติมสารประกอบเกลือของเงินในระบบเพื่อให้เกิดปฏิกิริยาการแลกเปลี่ยนประจุที่ผิวของทองแดง ทำให้ได้ผงทวิโลหะขนาดเฉลี่ย 60 นาโนเมตร ที่มีเงินเป็นเปลือกหุ้มบนผิวของผงทองแดง ในกระบวนการนี้ผงทองแดงเปรียบเสมือนตัวรีดิวซ์ให้กับไอออนของเงินเนื่องจากค่าศักย์ไฟฟ้ามาตรฐาน (standard electrode potential) ในการรีดิวซ์ของเงินสูงกว่าทองแดง ซึ่งข้อดีของกระบวนการผลิตผงทวิโลหะแบบนี้ คือ ไม่จำเป็นต้องใช้สารเคมีในการรีดิวซ์ ซึ่งช่วยในการลดต้นทุนการผลิตได้



ภาพที่ 2.48 ภาพ ก) TEM และ ข) SEM ของผงทวิโลหะเงิน-ทองแดงที่ผลิตได้ [26]

จากงานวิจัยต่างๆ ที่ได้กล่าวมาข้างต้น พบว่าการผลิตผงโลหะด้วยกรรมวิธีทางเคมีนั้นสามารถผลิตผงโลหะที่มีขนาดอนุภาคเล็กได้ เหมาะสมที่จะนำไปใช้ในการผลิตเป็น conductive paste และหมึกนำไฟฟ้าเป็นอย่างยิ่ง เพราะเมื่อผงโลหะยังมีขนาดเล็กก็จะใช้คุณสมบัติในการเผาผลาญต่ำลง ซึ่งเป็นการลดต้นทุนในการผลิต นอกจากนั้นการใช้ผงโลหะที่มีขนาดเล็กจะลดปัญหาการอุดตันของหัวหมึกพิมพ์ในการใช้งานกับเครื่องพิมพ์แบบ inkjet อีกด้วย โดยมีงานวิจัยของ A. Kosmala และคณะ [27] ได้ผลิตผงเงินอนุภาคระดับนาโนเมตรเพื่อนำไปใช้เป็นหมึกนำไฟฟ้าที่ใช้กับเครื่องพิมพ์แบบ inkjet พบว่าอนุภาคเงินที่นำไปใช้ในงานพิมพ์ก็มีขนาดค่อนข้างกระจายตัวไม่สม่ำเสมอ มีขนาดอนุภาคเฉลี่ยประมาณ 20 นาโนเมตร ดังแสดงในภาพที่ 2.49



ภาพที่ 2.49 ภาพ SEM ของผงเงินที่นำไปใช้เป็นหมึกนำไฟฟ้าที่ใช้กับเครื่องพิมพ์แบบ inkjet [27]

บทที่ 3

วิธีดำเนินการวิจัย

3.1 เครื่องมือและวัสดุที่ใช้ในการทดลอง

3.1.1 สารเคมีที่ใช้ในการทดลอง

- 3.1.1.1 เม็ดเงิน ความบริสุทธิ์ 99.99%
- 3.1.1.2 กรดไนตริก ความเข้มข้น 65% (HNO_3 , AR grade, Carlo Erba)
- 3.1.1.3 คอปเปอร์ไนเตรตไตรไฮเดรต ($\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, AR grade, Carlo Erba)
- 3.1.1.4 กลีเซอรอล ($\text{C}_3\text{H}_8\text{O}_3$, AR grade, Carlo Erba)
- 3.1.1.5 โซเดียมไฮดรอกไซด์ (NaOH , AR grade, MERCK)
- 3.1.1.6 กรดเอทิลีนไดอะมีนเตตระอะซีติก ($\text{C}_{10}\text{H}_{16}\text{N}_2\text{O}_8$ (EDTA), AR grade, Loba Chemie)
- 3.1.1.7 แอมโมเนียมไฮดรอกไซด์ (Ammonium hydroxide solution 30% (NH_4OH), AR grade, Carlo Erba)
- 3.1.1.8 เอทิลแอลกอฮอล์ ($\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$, Absolute, Carlo Erba)
- 3.1.1.9 น้ำกลั่น

3.1.2 อุปกรณ์ที่ใช้ในการทดลอง

- 3.1.2.1 เครื่องชั่งน้ำหนัก 3 ตำแหน่ง
- 3.1.2.2 Magnetic stirrer
- 3.1.2.3 อุปกรณ์ให้ความร้อน (Hot plate) (WisStir model MSH-20D)
- 3.1.2.4 ปีกเกอร์ (ขนาด 50, 100, 200, 800 และ 1,000 ml)
- 3.1.2.5 แท่งแก้วคนสาร
- 3.1.2.6 เทอร์โมมิเตอร์
- 3.1.2.7 กระจกครอบ
- 3.1.2.8 ถุงมือยางป้องกันสารเคมี
- 3.1.2.9 หน้ากากป้องกันไอจากสารเคมี

3.1.3 เครื่องมือวิเคราะห์ผลการทดลอง

3.1.3.1 เครื่องมือวิเคราะห์รูปแบบการเลี้ยวเบน (X-ray Diffractometer (XRD), Philips Diffractometer model PW1710)

3.1.3.2 กล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกวาด (Scanning Electron Microscope (SEM), JEOL model JSM-6400 และ Field Emission Scanning Electron Microscope (FESEM), JEOL JSM-7001F) และ Energy dispersive X-ray spectroscopy (EDS)

3.2 ขั้นตอนการทดลอง

3.2.1 ขั้นตอนการเตรียมผงทองแดง

นำผงคอปเปอร์ไนเตรตหนัก 1.985 กรัม ผสมกับสารละลายกลีเซอรอลผสมโซเดียมไฮดรอกไซด์ปริมาตร 40 มิลลิลิตร อัตราส่วนโดยโมลระหว่างโซเดียมไฮดรอกไซด์ต่อคอปเปอร์ไนเตรตจะปรับเปลี่ยนในช่วง 0:1 1:1 2:1 3:1 4:1 และ 5:1 และทำการศึกษาผลของอุณหภูมิในการทำปฏิกิริยาโดยปรับเปลี่ยนอุณหภูมิในช่วง 120 140 และ 160 °C ในระหว่างการทำปฏิกิริยา สารผสมจะถูกกวนให้สม่ำเสมอตลอดเวลาที่ความเร็ว 700 รอบต่อนาที จนกระทั่งเกิดปฏิกิริยาได้ผงทองแดงอย่างสมบูรณ์

3.2.2 การสังเคราะห์ผงทวิโลหะโดยใช้ผงทองแดงเป็นสารตั้งต้น

ในขั้นตอนนี้จะเป็นการนำผงทองแดงที่ได้เตรียมไว้จากขั้นตอนที่ 3.2.1 มาทำการผลิตเป็นผงทวิโลหะด้วยกระบวนการที่แตกต่างกัน 2 วิธี ได้แก่

3.2.2.1 การสังเคราะห์ผงทวิโลหะโดยการเติมสารเข้าไปหลังจากขั้นตอนผลิตผงทองแดง

ทำการผลิตผงทวิโลหะแบบต่อเนื่องทันทีหลังจากขั้นตอนการผลิตผงทองแดง ด้วยการเติมสารละลายซิลเวอร์ไนเตรตในกลีเซอรอลลงทำปฏิกิริยากับผงทองแดงยังอยู่ในภาชนะที่ผลิตในขั้นตอน 3.2.1 ทันที โดยซิลเวอร์ไนเตรตถูกละลายในกลีเซอรอลปริมาตร 10 มิลลิลิตร นำไปทำปฏิกิริยาโดยปรับเปลี่ยนอุณหภูมิในการทำปฏิกิริยาในช่วงตั้งแต่ 30 120 140 จนถึง 160 °C และปรับเปลี่ยนอัตราส่วนโดยโมลระหว่างซิลเวอร์ไนเตรตต่อคอปเปอร์ไนเตรตในช่วง 0.25:1 0.5:1 1:1 และ 2:1 โดยทำการกวนสารตลอดเวลาดำเนินการด้วยแท่งกวนแม่เหล็กด้วยความเร็ว 700 รอบต่อนาที ใช้เวลาทำปฏิกิริยา 5 นาที จากนั้นกรองแยกผงที่ได้เพื่อนำไปล้างให้สะอาดด้วยเอทิล

แอลกอฮอล์ และนำไปอบที่อุณหภูมิ 80 °C เป็นเวลา 1 ชั่วโมง จากนั้นเก็บผงที่ได้เพื่อนำไปวิเคราะห์ผลต่อไป

3.2.2.2 การสังเคราะห์ผงทวิโลหะโดยการทำปฏิกิริยากับผงทองแดง

นำผงทองแดงที่ทำปฏิกิริยาจนสมบูรณ์จากข้อ 3.2.1 ไปกรองแยกแล้วนำไปล้างให้สะอาดด้วยเอทิลแอลกอฮอล์ จากนั้น นำผงโลหะทองแดงที่ได้มาผสมในกลีเซอรอล 40 มิลลิเมตร แล้วจึงผสมซิลเวอร์ไนเตรตที่ละลายอยู่ในกลีเซอรอลปริมาตร 10 มิลลิเมตร เพื่อทำปฏิกิริยาโดยใช้อุณหภูมิและอัตราส่วนซิลเวอร์ไนเตรตเหมือนกับข้อ 3.2.2.1 จากนั้น นำผงที่ได้ไปล้างด้วยเอทิลแอลกอฮอล์ แล้วนำไปอบให้แห้งที่อุณหภูมิ 80 °C เป็นเวลา 1 ชั่วโมง เก็บผงที่ได้เพื่อนำไปวิเคราะห์ต่อไป

3.2.3 การผลิตผงทวิโลหะโดยมีการเติมแอมโมเนียมไฮดรอกไซด์

ในขั้นตอนนี้จะเป็นการผลิตผงทวิโลหะโดยมีการเติมแอมโมเนียมไฮดรอกไซด์เพื่อทำปฏิกิริยากับซิลเวอร์ไนเตรตก่อนเพื่อให้เกิดเป็นสารประกอบเชิงซ้อน $Ag[(NH_3)_2]NO_3$ เพื่อนำไปใช้เป็นสารตั้งต้นในการผลิตผงทวิโลหะ โดยทำการปรับเปลี่ยนความเข้มข้นของซิลเวอร์ไนเตรตในช่วง 0.01 0.05 และ 0.1 โมลาร์ โดยคงสัดส่วนในการเติมแอมโมเนียมไฮดรอกไซด์เพื่อทำปฏิกิริยากับซิลเวอร์ไนเตรตไว้ที่ 15 เท่าของซิลเวอร์ไนเตรต โดยโมล และมีการเติมกรดเอทิลีนไดอะมีนเตตระอะซิติก (EDTA) เข้มข้น 0.01 โมลาร์ โดยใช้กลีเซอรอลปริมาณคงที่ที่ 10 มิลลิเมตรเป็นตัวรีดิวซ์ซิลเวอร์ไนเตรต และกำหนดเวลาที่ใช้ในการทำปฏิกิริยาเพื่อผลิตผงทวิโลหะอยู่ในช่วง 1 5 10 20 และ 30 นาที

3.2.3.1 การศึกษาปัจจัยที่มีผลต่อการผลิตผงทวิโลหะโดยมีการเติมแอมโมเนียมไฮดรอกไซด์

เนื่องจากการศึกษาความหนาชั้นเคลือบในขั้นตอนทดสอบที่มีลักษณะเป็นผง มีขั้นตอนที่ยุ่งยากซับซ้อน และยากต่อการวัดความหนาที่แน่ชัดได้ เพราะผงมีขนาดเล็กและมีการกระจายของอนุภาค ทำให้การวัดความหนาทำได้ยาก ดังนั้น ในขั้นต้นจะทำการศึกษาผลของตัวแปรที่มีต่อความหนาและความสม่ำเสมอของชั้นเงินที่เกิดขึ้นโดยการทดลองเคลือบชั้นเงินกับแผ่นทองแดงความบริสุทธิ์ 99.9% ขนาดกว้างxยาวxหนา เท่ากับ 5x30x0.18 มิลลิเมตร โดยมีขั้นตอนดังนี้

3.2.3.1.1 นำแผ่นทองแดงไปกำจัดออกไซด์ที่ผิวออกด้วยการจุ่มในสารละลายแอมโมเนียไฮดรอกไซด์เข้มข้น 0.06 โมลาร์ ที่ผสมกับ EDTA เข้มข้น 0.01 โมลาร์ เป็นเวลา 1 นาที จากนั้นนำแผ่นทองแดงไปล้างด้วยน้ำกลั่นให้สะอาด

3.2.3.1.2 นำแผ่นทองแดงที่ผ่านการกำจัดออกไซด์ที่ผิวแล้วมาจุ่มในปิกเกอร์ที่เตรียมสารละลายซิลเวอร์ไนเตรตความเข้มข้น 0.01 - 0.1 โมลาร์ ที่ผสมกับสารเคมีอื่นๆ ตามสัดส่วนที่กล่าวไว้ตอนต้น โดยใช้เวลาในการทำปฏิกิริยาตั้งแต่ 1 - 30 นาที เมื่อครบตามเวลาจึงนำแผ่นทองแดงไปล้างให้สะอาดด้วยน้ำกลั่น จากนั้นนำแผ่นทองแดงที่ผ่านการเคลือบเงินไปวิเคราะห์ความหนาและความสม่ำเสมอของชั้นเงินที่เกิดขึ้น

3.2.3.2 การสังเคราะห์ผงทวิโลหะเงิน-ทองแดงด้วยการรีดิวซ์ด้วยกลีเซอรอล

ในขั้นตอนถัดไปเมื่อทราบแล้วว่าความเข้มข้นของซิลเวอร์ไนเตรต และเวลาในการทำปฏิกิริยาส่งผลอย่างไรต่อความหนา และความสม่ำเสมอของชั้นเคลือบเงิน ก็จะเลือกความเข้มข้นของซิลเวอร์ไนเตรต และเวลาในการทำปฏิกิริยาที่เหมาะสมที่สุดเพื่อนำไปผลิตผงทวิโลหะต่อไป โดยมีขั้นตอนดังนี้

3.2.3.2.1 นำผงทองแดงที่ล้างสะอาดแล้วจากขั้นตอนที่ 3.2.1 น้ำหนัก 0.5 กรัม ไปกำจัดออกไซด์ที่ผิวออกด้วยการนำผงทองแดงผสมในสารละลายแอมโมเนียไฮดรอกไซด์เข้มข้น 0.06 โมลาร์ กับ EDTA 0.01 โมลาร์ เป็นเวลา 1 นาที

3.2.3.2.2 เมื่อครบเวลากำจัดออกไซด์ 1 นาที จึงเติมสารละลายซิลเวอร์ไนเตรตที่ความเข้มข้นเหมาะสมที่ผสมกับสารเคมีอื่นๆ ลงทำปฏิกิริยาในปิกเกอร์ที่ทำการล้างผงทองแดงอยู่ และทิ้งไว้ให้เกิดปฏิกิริยาตามเวลาที่กำหนด เมื่อครบเวลาจึงกรองแยกผงที่ได้เพื่อนำไปล้างให้สะอาดด้วยเอทิลแอลกอฮอล์ และนำไปอบที่อุณหภูมิ 80 °C เป็นเวลา 1 ชั่วโมง และนำผงทวิโลหะที่ได้ไปวิเคราะห์ต่อไป

3.3 การวิเคราะห์ผลการทดลอง

3.3.1 เครื่อง X-ray diffractometer (XRD)

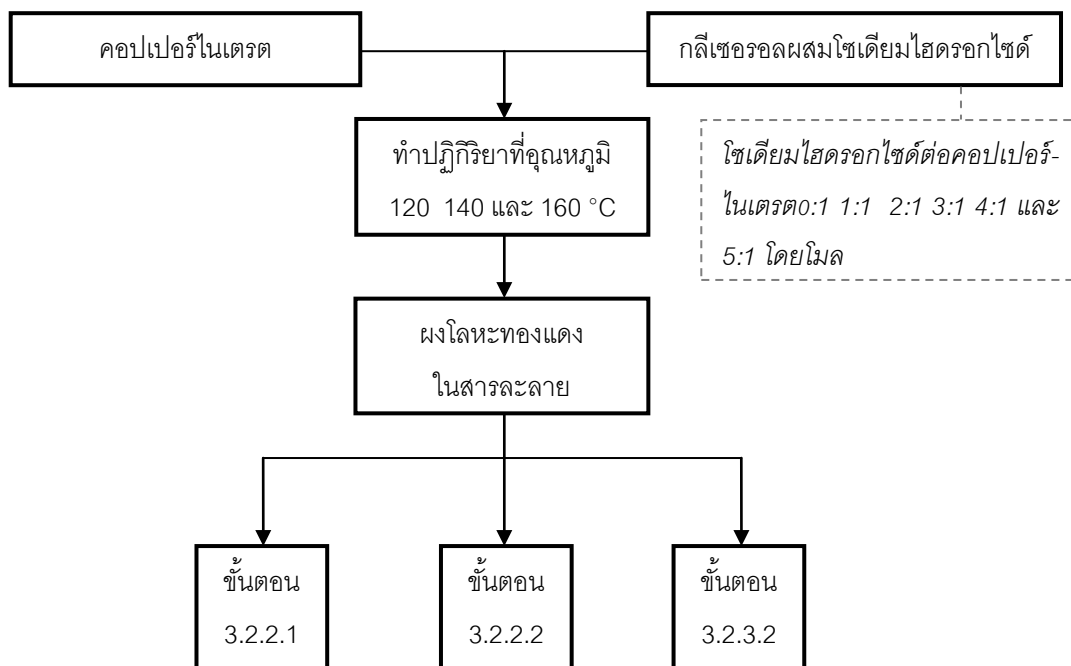
ใช้เครื่อง X-ray diffractometer เพื่อวิเคราะห์สารประกอบของผงทองแดง และผงทวิโลหะ โดยใช้อัตราเคลื่อนของ stage เท่ากับ 0.5 องศาต่อนาที จากมุม 30 - 80 องศา โดยใช้เป้าเอ็กซ์เรย์ที่ทำจากทองแดง จากนั้นนำค่ามุมของ peak ต่างๆ มาเปรียบเทียบกับข้อมูลของสารมาตรฐานจากฐานข้อมูลของ JCPDS เพื่อแยกชนิดและองค์ประกอบของผงที่ผลิตได้

3.3.2 เครื่อง Scanning Electron Microscope (SEM และ FESEM)

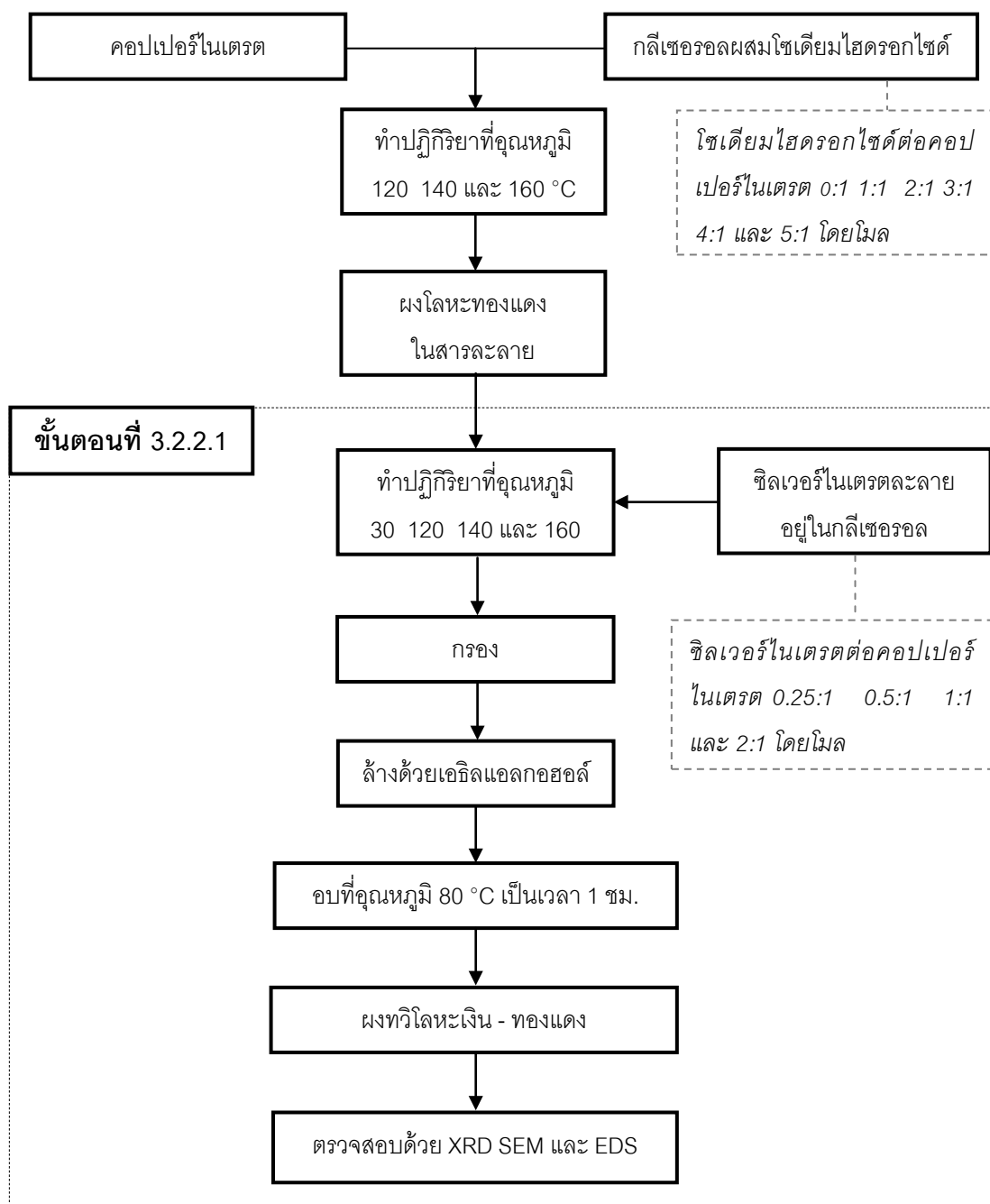
ใช้เครื่อง SEM และ FESEM เพื่อตรวจสอบรูปร่าง ขนาด และการกระจายตัวของขนาดของผงทิวโลหะ โดยอาศัยหลักการกวาดของลำอิเล็กตรอนไปบนผิววัสดุ ซึ่งสามารถตรวจสอบที่ กำลังขยายตั้งแต่ 80 เท่าจนถึงระดับ 100,000 เท่าขึ้นไป จากนั้นนำภาพถ่ายที่ได้ไปทำการวิเคราะห์ขนาดของผงทิวโลหะด้วยโปรแกรม SemAfore และใช้ Energy dispersive X-ray spectroscopy (EDS) เพื่อวิเคราะห์ปริมาณธาตุ โดยอาศัยหลักการที่ว่าพลังงานของรังสีเอ็กซ์ที่คายออกมาเนื่องจากการเปลี่ยนระดับพลังงานของอิเล็กตรอน ในอะตอมของธาตุหนึ่งๆ ก็จะมี ความเฉพาะเจาะจงแตกต่างจากธาตุอื่นๆ

3.4 แผนผังการทดลอง

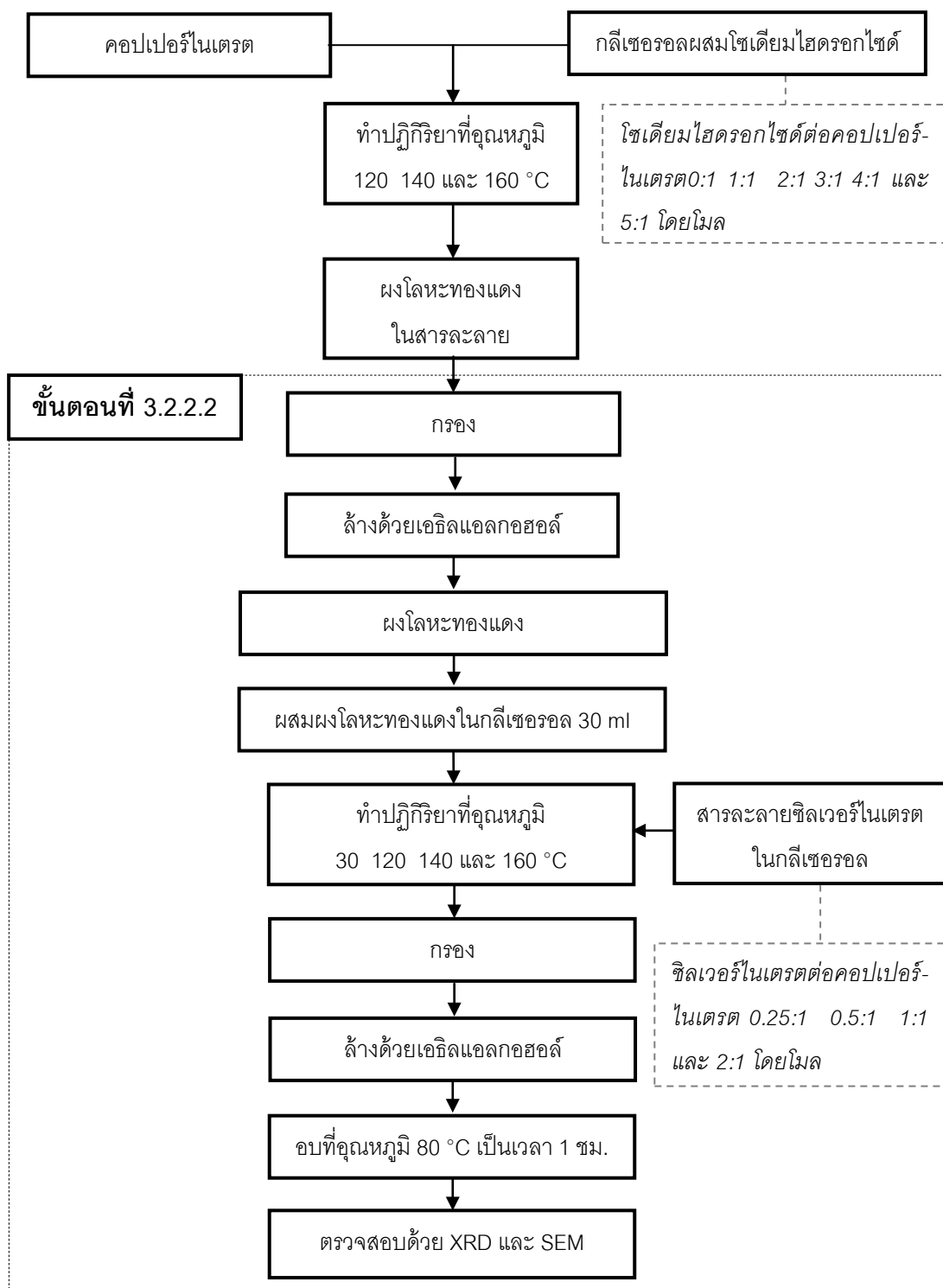
ขั้นตอนที่ 3.2.1 : การผลิตผงทองแดงตั้งต้น



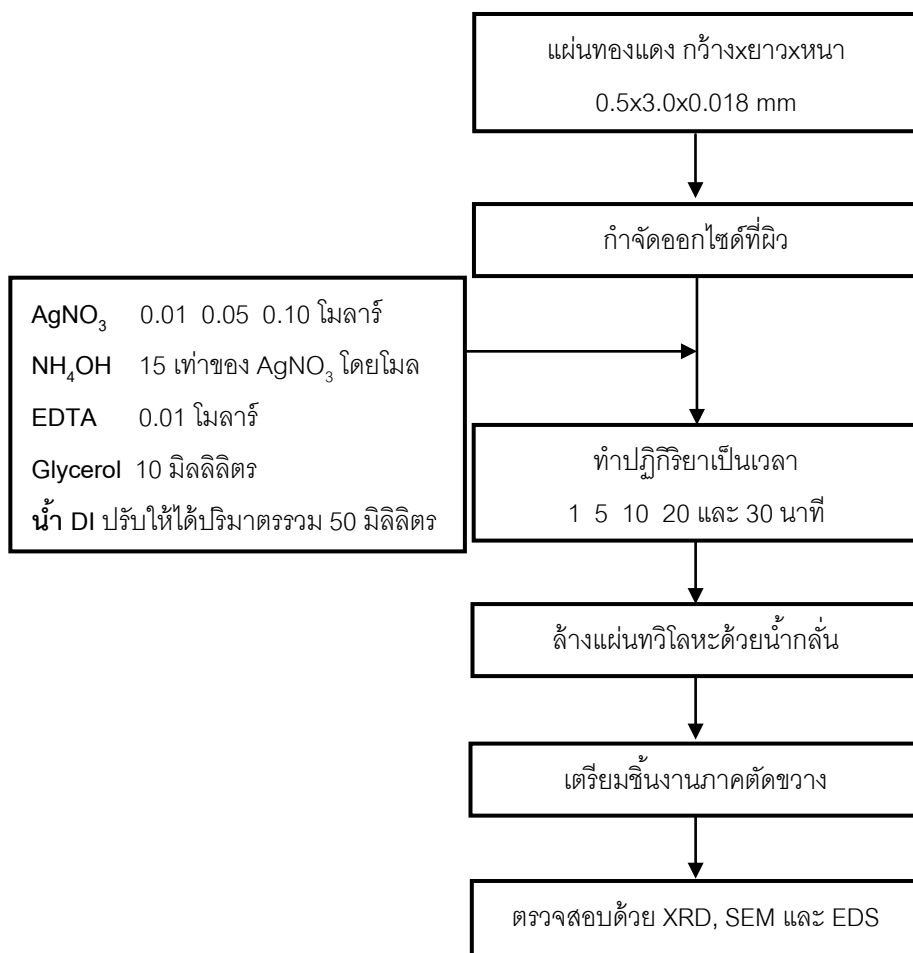
ขั้นตอนที่ 3.2.2.1 : การผลิตผงทวิโลหะโดยการเติมสารเข้าไปหลังผ่านขั้นตอนผลิตผงทองแดง



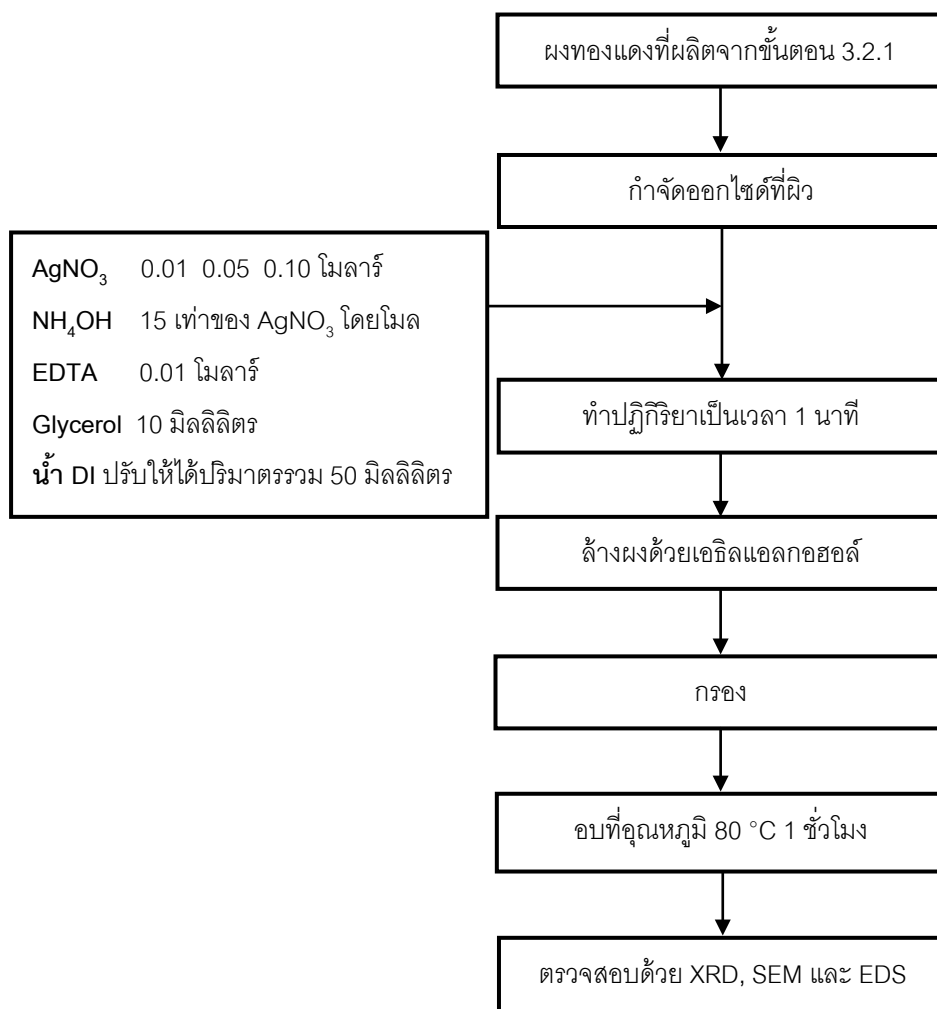
ขั้นตอนที่ 3.2.2.2 : การผลิตผงทวิโลหะโดยการทำปฏิกิริยากับผงทองแดง



ขั้นตอนที่ 3.2.3.1 : ขั้นตอนการศึกษาปัจจัยที่มีผลต่อการผลิตผงทิวโลหะโดยมีการเติมแอมโมเนียมไฮดรอกไซด์



ขั้นตอนที่ 3.2.3.2 : ขั้นตอนการผลิตผงทวิโลหะเงิน-ทองแดงด้วยการรีดิวซ์ด้วยกลีเซอรอล



บทที่ 4

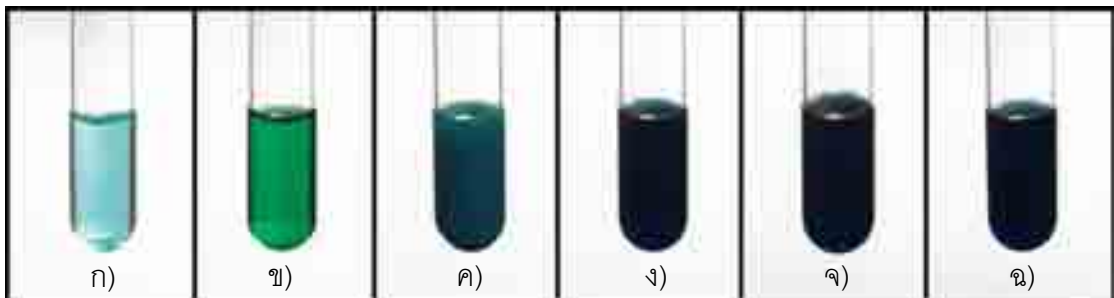
ผลการทดลองและการอภิปราย

4.1 การเตรียมผงทองแดง

ในขั้นตอนการผลิตผงทองแดงเพื่อใช้เป็นวัสดุที่เป็นแกนกลางให้เงินมาเกาะเคลือบเป็นเปลือกหุ้มเพื่อได้โครงสร้างผงทวิโลหะแบบ core-shell นั้น ได้มีการศึกษาปัจจัยสองด้านที่มีผลต่อผงทองแดงที่ผลิตได้ คือ ความเข้มข้นของโซเดียมไฮดรอกไซด์ (กำหนดให้เป็นค่าสัดส่วนโดยโมลของโซเดียมไฮดรอกไซด์ต่อคอปเปอร์ไนเตรตตั้งแต่ 0:1 จนถึง 5:1) และอุณหภูมิที่ใช้ในการทำปฏิกิริยาในช่วง 120 จนถึง 160 °C ซึ่งผลจากปัจจัยทั้งสองได้รวบรวมและอภิปรายไว้ดังนี้

4.1.1 การเปลี่ยนแปลงของสารละลายในระหว่างการเกิดปฏิกิริยา

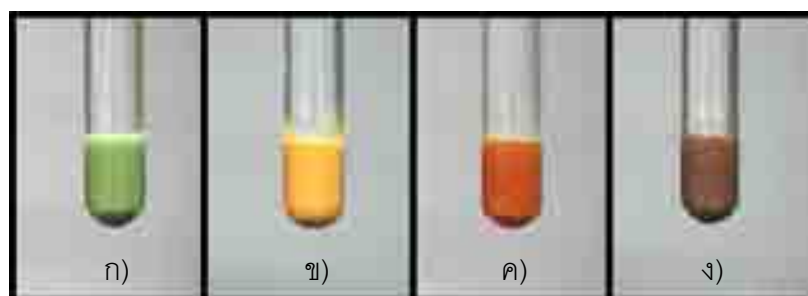
ในการสังเคราะห์ผงทองแดงโดยการรีดิวซ์ด้วยกลีเซอรอลผสมโซเดียมไฮดรอกไซด์โดยใช้สารตั้งต้นเป็นคอปเปอร์ไนเตรตไตรไฮเดรต ($\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$) นั้น ในขั้นแรกเมื่อทำการละลายคอปเปอร์ไนเตรตเข้ากับกลีเซอรอลผสมโซเดียมไฮดรอกไซด์พบว่าสีของสารละลายเมื่อคอปเปอร์ไนเตรตละลายหมดจะเปลี่ยนไปตามสัดส่วนโดยโมลของโซเดียมไฮดรอกไซด์ต่อคอปเปอร์ไนเตรต ดังแสดงในภาพที่ 4.1 ในการทดลองที่ไม่ใส่โซเดียมไฮดรอกไซด์สารละลายจะมีสีฟ้า (pale blue) (ภาพที่ 4.1ก) เมื่อสัดส่วนโซเดียมไฮดรอกไซด์ต่อคอปเปอร์ไนเตรตเป็น 1:1 พบว่าสารละลายจะมีสีเขียวอมรกต (green) (ภาพที่ 4.1ข) เมื่อเพิ่มสัดส่วนโซเดียมไฮดรอกไซด์เป็น 2:1 สารละลายจะมีสีเขียวอมฟ้า (blueish green) (ภาพที่ 4.1ค) และในสัดส่วนที่ 3:1 จนถึง 5:1 พบว่าสารละลายจะมีสีน้ำเงินเข้ม (deep blue) (ภาพที่ 4.1ง - 4.1ฉ) และนอกจากนั้นมีการ



ภาพที่ 4.1 สีของสารละลายเมื่อคอปเปอร์ไนเตรตละลายหมด ซึ่งสีจะเปลี่ยนไปตามสัดส่วนโดยโมลของโซเดียมไฮดรอกไซด์ต่อคอปเปอร์ไนเตรต ก) 0:1 ข) 1:1 ค) 2:1 ง) 3:1 จ) 4:1 และ ฉ) 5:1

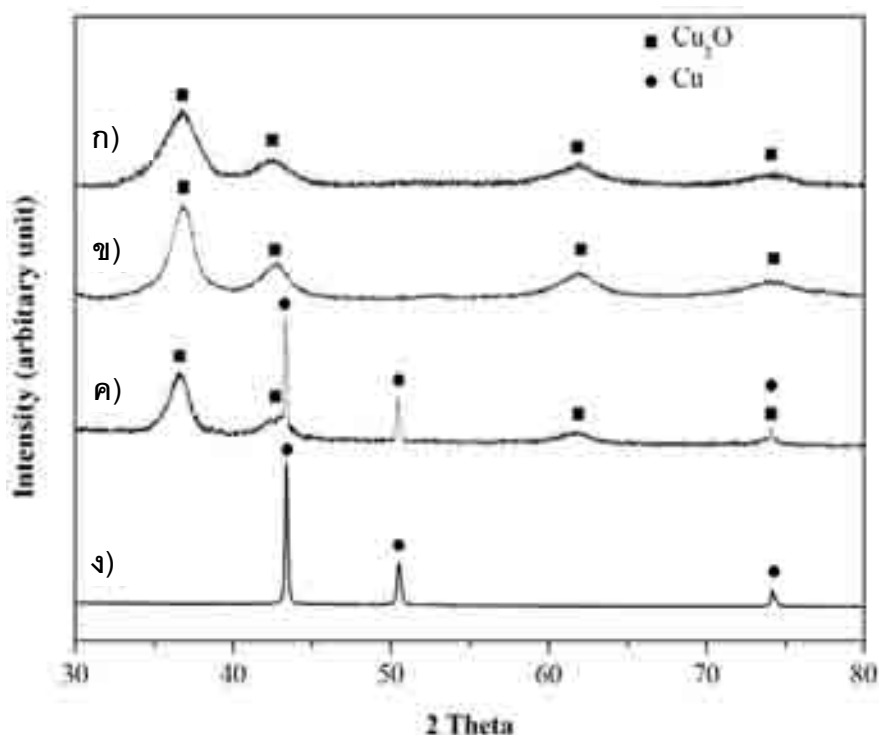
ทดลองละลายคอปเปอร์ในเตรตในสัดส่วนไซเดียมไฮดรอกไซด์ต่อคอปเปอร์ในเตรตที่มากจนถึง 10:1 ก็พบว่าสีของสารละลายยังคงเป็นสีน้ำเงินเข้มเช่นเดียวกับที่พบในสัดส่วนที่ 3:1 ถึง 5:1 จึงสรุปได้ว่าสีของสารละลายจะหยุดเปลี่ยนแปลงที่สีน้ำเงินเข้มไม่ว่าจะเพิ่มปริมาณไซเดียมไฮดรอกไซด์ขึ้นไปมากเท่าใดก็ตาม เวลาที่ใช้ในการละลายคอปเปอร์ในเตรตในกลีเซอรอลผสมไซเดียมไฮดรอกไซด์ทั้งหมด 120 นาที ไม่พบตะกอนเกิดขึ้นในทุกความเข้มข้นของไซเดียมไฮดรอกไซด์

หลังจากคอปเปอร์ในเตรตละลายในกลีเซอรอลผสมไซเดียมไฮดรอกไซด์ทั้งหมดแล้ว จึงเริ่มให้ความร้อนแก่สารละลายไปจนถึงอุณหภูมิที่ใช้ทำปฏิกิริยาที่ 120 140 และ 160 °C โดยทำการกวนด้วยแท่งกวนแม่เหล็กตลอดเวลาด้วยความเร็ว 700 รอบต่อนาที โดยพบว่าเกิดปรากฏการณ์การเปลี่ยนสีของสารละลายไปตลอดระยะเวลาของการเกิดปฏิกิริยารีดักชันจนเสร็จสมบูรณ์ได้เป็นผงทองแดง ดังแสดงในภาพที่ 4.2 โดยสารละลายในทุกสัดส่วนของไซเดียมไฮดรอกไซด์ต่อคอปเปอร์ในเตรตจะเริ่มเปลี่ยนสีจากสีเริ่มแรก (ในรูปที่ 4.1) กลายเป็นสีเขียว (ภาพที่ 4.2ก) สีเหลือง (ภาพที่ 4.2ข) สีส้ม (ภาพที่ 4.2ค) และปฏิกิริยาจะสิ้นสุดที่สีน้ำตาล (ภาพที่ 4.2ง) ตามลำดับ ซึ่งปรากฏการณ์การเปลี่ยนสีของสารในระหว่างการสังเคราะห์ผงทองแดงได้มีการรายงานในงานวิจัยของ Jinhe Sun และคณะ [28] ด้วยเช่นกัน ซึ่งงานวิจัยดังกล่าวได้สังเคราะห์ผงทองแดงโดยใช้สารตั้งต้นเป็นคอปเปอร์ซัลเฟต ไซเดียมไฮดรอกไซด์ และมีเอธิลีนไกลคอลเป็นตัวรีดิวซ์ ซึ่งพบว่าเมื่อปฏิกิริยารีดักชันดำเนินไปสารจะค่อยๆ เปลี่ยนสีจากตอนเริ่มต้นที่เป็นสีน้ำเงินเข้ม (deep blue) เป็นสีเขียว (green) สีเหลือง (yellow) และสีน้ำตาล (henna) ตามลำดับ ซึ่งสอดคล้องกับปรากฏการณ์ที่พบในงานวิจัยนี้ อย่างไรก็ตาม การเกิดปรากฏการณ์เปลี่ยนสีแสดงว่ามีปฏิกิริยาเคมีเกิดขึ้น จึงเป็นสิ่งที่น่าสนใจว่าสารเริ่มต้นได้เปลี่ยนแปลงไปเป็นสารอะไร ดังนั้นจึงได้ดำเนินการเก็บตัวอย่างผงที่ตกตะกอนจากปรากฏการณ์ดังกล่าว



ภาพที่ 4.2 สีของสารละลายในการทำปฏิกิริยาที่อุณหภูมิ 140 °C ในสัดส่วนของไซเดียมไฮดรอกไซด์ต่อคอปเปอร์ในเตรตที่ 2:1 ซึ่งสีของสารละลายจะเปลี่ยนแปลงไปตามเวลาที่ใช้ทำปฏิกิริยา ก) 20 ข) 30 ค) 120 และ ง) 240 นาที

ภาพที่ 4.3 เป็นผลการวิเคราะห์ผงตัวอย่างที่เก็บออกมาในช่วงสารสีต่างๆ ตามภาพที่ 4.2 (ภาพที่ 4.3ก - 4.3ง เป็นผลวิเคราะห์จากผงตัวอย่างในช่วงสีตั้งแต่สีเขียว (ภาพที่ 4.2ก) จนถึงสีน้ำตาล (ภาพที่ 4.2ง) ตามลำดับ) เพื่อนำมาวิเคราะห์ธาตุและสารประกอบด้วยเครื่อง XRD ซึ่งพบว่าผงตัวอย่างสีน้ำตาลเป็นผงทองแดงบริสุทธิ์โครงสร้างผลึกแบบ FCC ผงตัวอย่างสีเขียว และสีเหลืองมีเพียงคอปเปอร์ (I) ออกไซด์ (Cu_2O) เท่านั้น เป็นองค์ประกอบ ในผงตัวอย่างสีส้มจะพบทั้งคอปเปอร์ (I) ออกไซด์ และทองแดง ซึ่งเกิดจากสีของคอปเปอร์ (I) ออกไซด์ขนาดเล็กที่มีสีเหลืองและสีแดงของทองแดง จากข้อมูลดังกล่าวจึงสรุปได้ว่ากลไกการรีดิวซ์คอปเปอร์ในเตรตด้วยกลีเซอรอลผสมไซเตียมไฮดรอกไซด์จะเริ่มจากการรีดิวซ์ Cu^{2+} ไปเป็น Cu^+ ซึ่งจะตกตะกอนออกมาอยู่ในรูปของคอปเปอร์ (I) ออกไซด์ หลังจากนั้นคอปเปอร์ (I) ออกไซด์จึงถูกรีดิวซ์ต่อจนกลายเป็น Cu^0 เป็นทองแดงบริสุทธิ์ตอนสิ้นสุดปฏิกิริยาโดยจะสังเกตได้จากสีของสารที่เปลี่ยนเป็นสีน้ำตาล ซึ่งลักษณะกลไกการเกิดปฏิกิริยาดังกล่าวก็สอดคล้องกับงานวิจัยของ Jinhe Sun และคณะ [28] นอกจากนี้จะเห็นได้ว่าพีคของ Cu_2O มีลักษณะฐานที่ค่อนข้างกว้างซึ่งแสดงให้เห็นว่าผง Cu_2O ที่ตกตะกอนมีขนาดเล็ก ในขณะที่พีคของทองแดงมีฐานที่แคบแสดงให้เห็นว่าเป็นผลึกที่ชัดเจน



ภาพที่ 4.3 กราฟ XRD ของผงตัวอย่างจากสารที่ทำปฏิกิริยาที่อุณหภูมิ $140\text{ }^{\circ}\text{C}$ สัดส่วน $\text{NaOH}:\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 = 2:1$ ในช่วงสีต่างๆ ก) เขียว (20 นาที) ข) เหลือง (30 นาที) ค) ส้ม (120 นาที) และ ง) น้ำตาล (240 นาที)

4.1.2 ผลของความเข้มข้นของโซเดียมไฮดรอกไซด์

ปริมาณโซเดียมไฮดรอกไซด์ที่ใช้ในการสังเคราะห์ผงทองแดงมีผลอย่างยิ่งต่ออัตราการเกิดปฏิกิริยารีดักชัน ซึ่งส่งผลต่อเนื่องถึงรูปร่าง และขนาดของผงทองแดงที่ผลิตได้ในแต่ละการทดลอง โดยในการทำปฏิกิริยาที่อุณหภูมิ 140 °C จะพบว่าเมื่อสัดส่วนของโซเดียมไฮดรอกไซด์เพิ่มขึ้นจะส่งผลให้ระยะเวลาที่ใช้ในการทำปฏิกิริยาจนสมบูรณ์ลดลง ในการทดลองที่ใช้สัดส่วนโซเดียมไฮดรอกไซด์ต่อคอปเปอร์ไนเตรตที่ 5:1 พบว่าใช้เวลาในการทำปฏิกิริยาจนสมบูรณ์ลดลงเหลือเพียง 17 นาที แต่ในการทดลองที่ใช้สัดส่วนโซเดียมไฮดรอกไซด์ที่ 2:1 ต้องใช้เวลาทำปฏิกิริยาเสร็จสมบูรณ์ถึง 4 ชั่วโมง และเมื่อทดลองใช้สัดส่วนโซเดียมไฮดรอกไซด์ที่ 0:1 กับ 1:1 จะพบว่าแม้จะใช้เวลามากถึง 20 ชั่วโมง แต่ปฏิกิริยาก็ยังไม่เสร็จสมบูรณ์ ดังแสดงในตารางที่ 4.1 งานวิจัยหลายชิ้นที่ทำการสังเคราะห์ผงโลหะโดยการรีดิวซ์ประจุของโลหะด้วยสารเคมีในกลุ่มโพลีแอลกอฮอล์ (polyalcohol เรียกย่อว่า polyol) เช่น กลีเซอรอล เอทิลีนไกลคอล และไดเอทิลีนไกลคอล ที่มีการเติมโซเดียมไฮดรอกไซด์ ก็พบว่าอัตราการเกิดปฏิกิริยารีดักชันสูงขึ้นเมื่อมีการเติมโซเดียมไฮดรอกไซด์ เช่น ในงานวิจัยของ Li-Jung Chen และคณะ [29] ซึ่งทำการสังเคราะห์แพลเลเดียมจากแพลเลเดียมคลอไรด์โดยมีเอทิลีนไกลคอลผสมโซเดียมไฮดรอกไซด์เป็นตัวรีดิวซ์ และใช้โพลีไวนิลไพร์โรลิโดน (polyvinylpyrrolidone, PVP) เป็นสารเติมแต่ง ได้ทำการศึกษาผลของโซเดียมไฮดรอกไซด์ที่มีต่ออัตราการเกิดปฏิกิริยาโดยการทดลองกำหนดให้ในแต่ละการทดลองใช้เวลาทำปฏิกิริยา 30 นาที เมื่อครบเวลาจะทำการวิเคราะห์หาปริมาณของไอออน Pd (II)

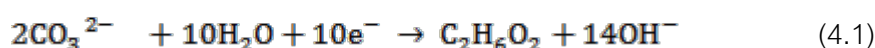
ตารางที่ 4.1 ผลของอัตราส่วนของโซเดียมไฮดรอกไซด์ต่อคอปเปอร์ไนเตรตที่มีต่อขนาดผงทองแดงและเวลาที่ใช้ทำปฏิกิริยาจนสมบูรณ์

| NaOH:Cu(NO ₃) ₂ | ขนาดผงเฉลี่ย (ไมครอน) | ค่าเบี่ยงเบนมาตรฐาน (ไมครอน) | เวลาที่ใช้ทำปฏิกิริยาจนสมบูรณ์ (นาที) |
|--|-----------------------|------------------------------|---------------------------------------|
| 0 : 1 | n/a | n/a | มากกว่า 20 ชั่วโมง |
| 1 : 1 | n/a | n/a | มากกว่า 20 ชั่วโมง |
| 2 : 1 | 1.30 | 0.22 | 240 |
| 3 : 1 | 0.32 | 0.06 | 27 |
| 4 : 1 | 0.16 | 0.03 | 19 |
| 5 : 1 | 0.10 | 0.02 | 17 |

หมายเหตุ : n/a หมายถึงไม่สามารถวัดขนาดผงได้เนื่องจากการเกาะรวมตัวกันของผง

ที่ไม่ได้ถูกรีดิวซ์ให้กลายเป็น Pd⁰ และทำการปรับเปลี่ยนปริมาณของโซเดียมไฮดรอกไซด์เพื่อศึกษาว่าต้องใช้โซเดียมไฮดรอกไซด์ปริมาณเท่าไรจึงจะทำให้ไอออน Pd²⁺ ถูกรีดิวซ์หมดภายในเวลา 30 วินาที โดยพบว่ายิ่งเติมโซเดียมไฮดรอกไซด์เพิ่มขึ้น ปริมาณไอออน Pd²⁺ ก็ยิ่งลดลงเรื่อยๆ และถูกรีดิวซ์หมดภายใน 30 นาที เมื่อเพิ่มความเข้มข้นโซเดียมไฮดรอกไซด์จนถึง 0.22 M ในงานวิจัยของ Jinhe Sun และคณะ [28] ได้รายงานผลว่าในการทดลองที่ใช้สัดส่วนโซเดียมไฮดรอกไซด์ต่อคอปเปอร์ซัลเฟตที่ 1:1 ไม่สามารถรีดิวซ์ Cu²⁺ ให้เป็น Cu⁰ ได้ เมื่อเพิ่มสัดส่วนขึ้นเป็น 2:1 จะพบว่าได้ผงคอปเปอร์ (I) ออกไซด์ผสมกับผงทองแดง แต่ในการทดลองที่สัดส่วน 3:1 ผงที่ได้หลังเสร็จสิ้นปฏิกิริยาเป็นผงทองแดงทั้งหมด ซึ่งแสดงว่าปริมาณโซเดียมไฮดรอกไซด์ที่เพิ่มขึ้นจะส่งผลให้อัตราการเกิดปฏิกิริยารีดักชันสูงขึ้นโดย John N. Lalena และ David A. Cleary [30] ได้อธิบายว่าโซเดียมไฮดรอกไซด์ช่วยทำให้พลังรีดิวซ์ (reducing power) ของเอธิลีนไกลคอลสูงขึ้น ส่งผลให้ปฏิกิริยารีดักชันเกิดได้รวดเร็วขึ้น นอกจากนี้ในงานวิจัยของ Zhou Ying และคณะ [31] ที่ทำการสังเคราะห์ผงนิกเกิลโดยใช้สารตั้งต้นเป็นนิกเกิลไฮดรอกไซด์ (Ni(OH)₂) โดยมีเอธิลีนไกลคอลผสมโซเดียมไฮดรอกไซด์เป็นตัวรีดิวซ์ และใช้โพลีไวนิลไพร์โรลิโดน (polyvinylpyrrolidone, PVP) เป็นสารเติมแต่ง ได้รายงานผลของการเติมโซเดียมไฮดรอกไซด์ในการเกิดปฏิกิริยารีดักชัน โดยได้ระบุว่าแรงผลักดัน (driving force) ที่ทำให้เกิดปฏิกิริยาในสารละลายนั้น คือ ค่าความต่างของ redox potential ของปฏิกิริยาครึ่งเซลล์ (ΔE) โดยหากพิจารณาทางเทอร์โมไดนามิกส์อย่างง่ายโดยให้ ณ จุดสิ้นสุดปฏิกิริยา สารเอธิลีนไกลคอลจะถูกออกซิไดส์เกิดผลิตภัณฑ์เป็น CO₂ และ H₂O ซึ่งอ้างอิงจากงานวิจัยของ D. Larcher และคณะ [32] จะสามารถเขียนสมการของค่าความต่างของ redox potential ในปฏิกิริยารีดิวซ์สารด้วยเอธิลีนไกลคอลได้ดังนี้

พิจารณาสมการปฏิกิริยารีดักชันของเอธิลีนไกลคอล:



จากสมการ (4.1) เขียนเป็นสมการเนินสต์:

$$E_1 = E_1^0 - \frac{2.303RT}{10F} \log \left(\frac{[\text{C}_2\text{H}_6\text{O}_2][\text{OH}^-]^{14}}{[\text{CO}_3^{2-}]^2} \right) \quad (4.2)$$

พิจารณาสมการปฏิกิริยารีดักชันของนิกเกิลไฮดรอกไซด์:



จากสมการ (4.3) เขียนเป็นสมการเนินส์:

$$E_2 = E_2^0 - \frac{2.303RT}{2F} \log([\text{OH}^-]^2) \quad (4.4)$$

นำสมการ (4.4) - (4.2) จะได้ค่าค่าความต่างของ redox potential:

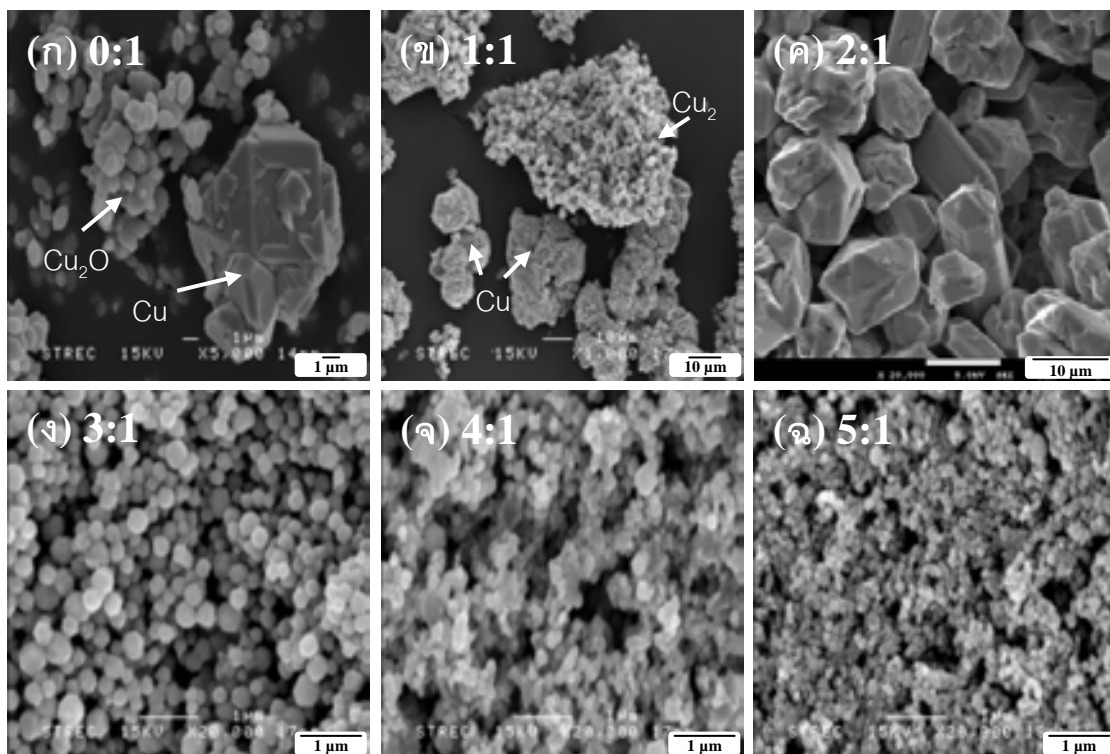
$$\Delta E = E_2 - E_1 = \Delta E^0 + \frac{0.9212RT}{F} \log[\text{OH}^-] \quad (4.5)$$

จากสมการ (4.5) จะเห็นได้ชัดเจนว่าเมื่อความเข้มข้นของไฮดรอกไซด์สูงขึ้น ค่า ΔE จะเพิ่มขึ้น และเมื่อพิจารณาสมการของพลังงานอิสระกิบส์ (Gibbs free energy) ในสมการที่ 4.6 จะพบว่าค่า ΔE ที่เพิ่มขึ้นทำให้ค่า ΔG มีค่าเป็นลบมากขึ้น ซึ่งสามารถบ่งชี้ได้ว่าปฏิกิริยาสามารถเกิดขึ้นเองได้ง่ายขึ้น เมื่อความเข้มข้นของไฮดรอกไซด์สูงขึ้น

$$\Delta G = -nF\Delta E \quad (4.6)$$

จากคำอธิบายผลของไฮดรอกไซด์ที่สามารถทำให้อัตราการเกิดปฏิกิริยาเพิ่มขึ้น ในหนังสือของ John N. Lalena and David A. Cleary [30] ซึ่งใช้ตัวรีดิวซ์เป็นเอธิลีนไกลคอล สามารถนำมาใช้อธิบายผลของปริมาณไฮดรอกไซด์ที่ทำให้เพิ่มอัตราการเกิดปฏิกิริยารีดักชันของคอปเปอร์ในเตรตโดยมีกลีเซอรอลผสมไฮดรอกไซด์เป็นตัวรีดิวซ์ในงานวิจัยนี้ได้ เนื่องจากทั้งเอธิลีนไกลคอล และกลีเซอรอลต่างก็เป็นสารในกลุ่มโพลีแอลกอฮอล์เหมือนกัน อีกทั้งกลไกในการรีดิวซ์ไอออนของโลหะก็มีรูปแบบคล้ายกัน กล่าวคือ ทั้งเอธิลีนไกลคอลและกลีเซอรอล จะเกิดการเปลี่ยนโครงสร้างเคมีจากโพลีแอลกอฮอล์กลายเป็นสารประกอบแอลดีไฮด์ในระหว่างเกิดปฏิกิริยารีดักชัน [28, 33] ซึ่งส่งผลให้สมการเคมีของปฏิกิริยาในการรีดิวซ์ไอออนของโลหะด้วยสารทั้งสองตัวนี้น่าจะใกล้เคียงกัน ดังนั้น ผลของไฮดรอกไซด์ที่ทำให้อัตราการเกิดปฏิกิริยาเพิ่มขึ้นในการรีดิวซ์ไอออนของโลหะด้วยกลีเซอรอลของงานวิทยานพนธ์นี้ น่าจะเหมือนกับการใช้เอธิลีนไกลคอลเป็นตัวรีดิวซ์ นั่นคือ ความเข้มข้นของไฮดรอกไซด์สูงขึ้น ทำให้ค่าพลังรีดิวซ์ของกลีเซอรอลเพิ่มขึ้นนั่นเอง และส่งผลให้เกิดปฏิกิริยารีดักชันของคอปเปอร์ (II) ในเตรต เป็นคอปเปอร์ (I) ออกไซด์ และเป็นทองแดงได้ง่ายขึ้น ดังนั้นระยะเวลาที่ใช้ในการทำปฏิกิริยาจึงลดลง ดังผลในตารางที่ 4.1

เมื่อพิจารณาการสังเคราะห์ผงโลหะด้วยการรีดิวซ์ไอออนของโลหะในสารละลายโพลี-แอลกอฮอล์ที่เติมไฮดรอกไซด์แล้วส่งผลให้ทำปฏิกิริยาสามารถเกิดเองได้ง่ายขึ้นย่อม



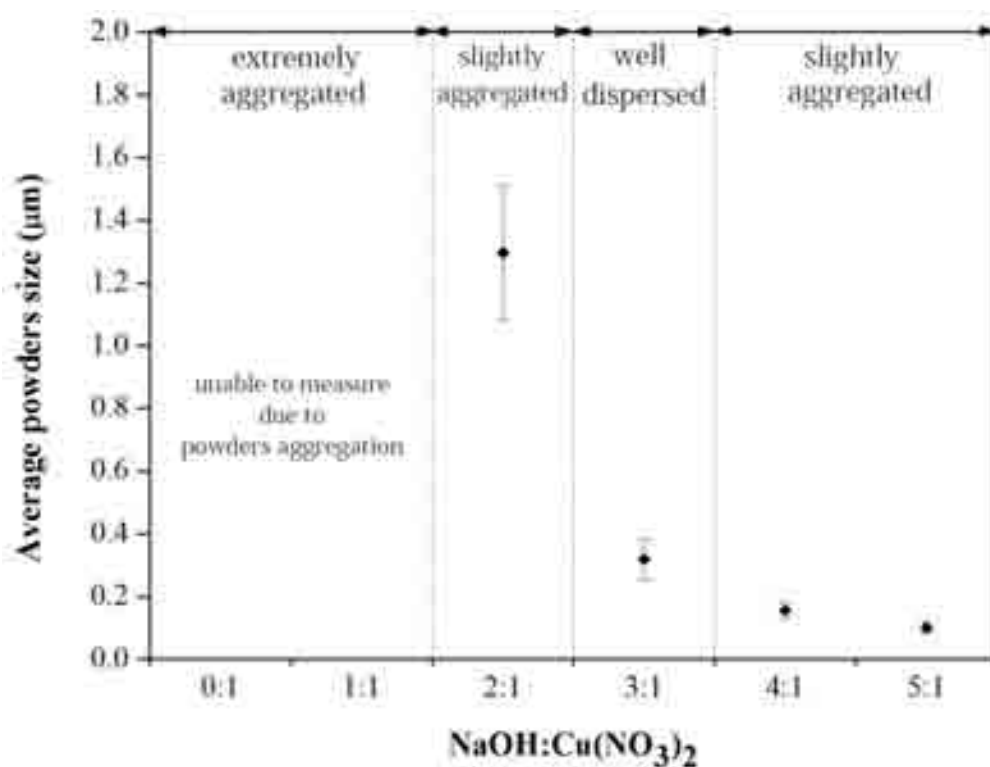
ภาพที่ 4.4 ภาพ SEM ของผงทองแดงที่ได้จากการทำปฏิกิริยาที่อุณหภูมิ 140 °C โดยใช้สัดส่วนโซเดียมไฮดรอกไซด์ต่อคอปเปอร์ไนเตรตต่างๆ ก) 0:1 (20 ชั่วโมง) ข) 1:1 (20 ชั่วโมง) ค) 2:1 (240 นาที) ง) 3:1 (27 นาที) จ) 4:1 (19 นาที) และ ฉ) 5:1 (17 นาที)

ส่งผลให้ผงโลหะที่ผลิตได้มีขนาดเล็กกลง [34] เนื่องจากสามารถเกิดอนุภาคผงโลหะจำนวนมากขึ้นในช่วงเริ่มต้น จึงทำให้อิออนของโลหะที่ถูกรีดิวซ์เป็นผงโลหะในเวลาถัดมามีพื้นที่ผิวจำนวนมากขึ้นให้เลือกเกาะ จึงส่งผลให้ในตอนสิ้นสุดปฏิกิริยา ผงโลหะที่ได้จะมีขนาดเล็กลง ซึ่งจากผลการวิจัยนี้ก็สอดคล้องกัน ดังเห็นได้จากภาพที่ 4.4 (ก - ฉ) ซึ่งแสดงให้เห็นถึงความแตกต่างของขนาดผงทองแดงที่ผลิตได้จากการทำปฏิกิริยาที่สัดส่วนของโซเดียมไฮดรอกไซด์ต่อคอปเปอร์ไนเตรตต่างๆ ได้อย่างชัดเจน โดยที่สัดส่วนของโซเดียมไฮดรอกไซด์ตั้งแต่ 5:1 4:1 และ 3:1 พบว่าผงทองแดงที่ได้จะมีขนาดเฉลี่ยที่ 0.10 ± 0.02 0.16 ± 0.03 และ 0.32 ± 0.06 ไมครอน ตามลำดับ โดยผงทองแดงมีรูปร่างที่ค่อนข้างกลม และการกระจายตัวของขนาดสม่ำเสมอ โดยในสัดส่วนที่ 5:1 กับ 4:1 จะพบว่าผงทองแดงมีการเกาะรวมตัวกันเล็กน้อย แต่ในสัดส่วนที่ 3:1 ผงทองแดงมีการกระจายตัวกันที่ดีไม่พบการเกาะติด เมื่อพิจารณาที่สัดส่วนโซเดียมไฮดรอกไซด์ที่ 2:1 จะเห็นว่าผงทองแดงมีขนาดเฉลี่ยอยู่ที่ 1.30 ± 0.22 ไมครอน โดยมีรูปร่างเปลี่ยนเป็นทรงผลึกหลายเหลี่ยม

ที่มีการเกาะติดกันเล็กน้อย ส่วนผงทองแดงที่ผลิตได้จากสัดส่วนโซเดียมไฮดรอกไซด์ที่ 1:1 และ 0:1 พบว่าผงที่ได้มีสองลักษณะ คือ ขนาดเล็กทรงรี และทรงผลึกหลายเหลี่ยมซึ่งจากการวิเคราะห์ด้วย EDS และ XRD สามารถระบุได้ว่าผงทรงรีเป็นคอปเปอร์ (I) ออกไซด์ และผงซึ่งมีรูปร่างเป็นผลึกหลายเหลี่ยมเป็นผงทองแดง โดยผงทองแดงที่ได้มีการเกาะรวมตัวกันมากทำให้สามารถวัดขนาดได้อยู่ที่ประมาณ 10 ไมครอน

กล่าวโดยสรุปจะเห็นได้ว่าเมื่อปริมาณของโซเดียมไฮดรอกไซด์เพิ่มขึ้นจะทำให้อัตราการเกิดปฏิกิริยาเพิ่มสูงขึ้น ซึ่งส่งผลต่อเนื่องถึงผงทองแดงที่ผลิตได้มีขนาดเล็กลง นอกจากนี้รูปร่างของผงทองแดงก็มีการเปลี่ยนแปลงจากรูปทรงค่อนข้างกลมมาเป็นทรงผลึกหลายเหลี่ยม ดังที่สรุปไว้ในตารางที่ 4.1 และภาพที่ 4.5

จากภาพที่ 4.4 และ 4.5 พบว่าการผลิตผงทองแดงด้วยเทคนิคนี้สามารถให้ผงทองแดงขนาดเล็กสม่ำเสมอได้ที่อุณหภูมิ 140 °C สัดส่วนโดยโมลของโซเดียมไฮดรอกไซด์ต่อคอปเปอร์ไนเตรตที่ 3:1 ซึ่งจะได้ขนาดผงทองแดงที่ 0.32 ± 0.06 ไมครอน



ภาพที่ 4.5 ผลของสัดส่วนโซเดียมไฮดรอกไซด์ต่อคอปเปอร์ไนเตรตที่มีต่อขนาดและการกระจายตัวของขนาดผงทองแดง

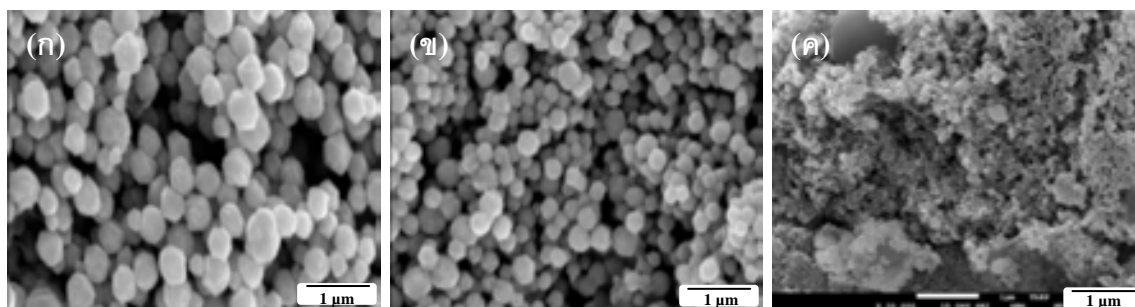
4.1.3 ผลของอุณหภูมิที่ใช้ทำปฏิกิริยา

ปัจจัยเรื่องของอุณหภูมิมิมีผลอย่างมากต่อการสังเคราะห์ผงโลหะด้วยกรรมวิธีทางเคมี เป็นที่ทราบโดยทั่วกันว่าโดยส่วนใหญ่การใช้อุณหภูมิที่สูงในการทำปฏิกิริยาจะทำให้อัตราการเกิดปฏิกิริยาสูงขึ้นด้วยเช่นกัน เนื่องจากการที่จะเกิดปฏิกิริยาใดๆ ได้จะต้องใช้พลังงานมากกว่าพลังงานก่อกัมมันต์ (Activation Energy) ซึ่งพลังงานที่ได้ก็มาจากการเคลื่อนที่ชนกันของอนุภาคของสารที่อยู่ภายในภาชนะ การที่เราให้ความร้อนแก่สารก็จะทำให้อนุภาคเคลื่อนที่ได้รวดเร็วขึ้นและมีโอกาสชนกันมากขึ้น และแรงขึ้น ซึ่งส่งผลให้มีโอกาสสูงขึ้นที่จะอนุภาคจะมีพลังงานที่มากถึงพลังงานก่อกัมมันต์ และปฏิกิริยาสามารถเกิดขึ้นได้ ในงานวิจัยนี้ได้ทำการทดลองสังเคราะห์ผงทองแดงโดยใช้อุณหภูมิในการทำปฏิกิริยาในช่วงตั้ง 120 - 160 °C พบว่าอัตราการเกิดปฏิกิริยาจะเพิ่มสูงขึ้นเมื่อใช้อุณหภูมิสูงขึ้น โดยเวลาที่ใช้ในการทำปฏิกิริยาจนเสร็จสิ้นลดลงจาก 90 นาที เหลือเพียง 15 นาที เมื่อใช้อุณหภูมิในการทำปฏิกิริยาเพิ่มขึ้นจาก 120 จนถึง 160 °C ซึ่งอัตราการเกิดปฏิกิริยาที่สูงขึ้นมีผลให้ผงทองแดงที่สังเคราะห์ได้มีขนาดลดลงด้วยเช่นกัน โดยผงทองแดงที่ได้จากการทำปฏิกิริยาที่อุณหภูมิ 120, 140 และ 160 °C จะมีขนาด 0.40 ± 0.06 , 0.32 ± 0.06 และ 0.06 ± 0.01 ตามลำดับ ดังแสดงในตารางที่ 4.2 ซึ่งจากภาพ 4.6 เห็นได้ว่ารูปร่างของผงทองแดงจะมีรูปทรงค่อนข้างกลมการกระจายตัวค่อนข้างดีไม่พบการเกาะรวมตัวกัน ยกเว้นที่อุณหภูมิ 160 °C ที่พบว่าผงทองแดงเกิดการเกาะรวมตัวกันเล็กน้อย

อุณหภูมิที่เหมาะสมที่ให้ขนาดของผงทองแดงเล็กสม่ำเสมอและเกาะรวมตัวติดกันน้อยคือ 140 °C ที่สัดส่วนโดยโมลของโซเดียมไฮดรอกไซด์ต่อคอปเปอร์ไนเตรตเท่ากับ 3:1 โดยขนาดผงที่ได้ คือ 0.32 ± 0.06 ไมครอน ใช้เวลาทำปฏิกิริยา 27 นาที

ตารางที่ 4.2 ผลของอุณหภูมิที่ใช้ในการทำปฏิกิริยาในช่วง 120 - 160 °C ต่อขนาดผงทองแดงและเวลาที่ใช้ในการทำปฏิกิริยาจนสมบูรณ์ในสัดส่วนโดยโมลของ $\text{NaOH}:\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 = 3:1$

| อุณหภูมิที่ใช้ในการทำปฏิกิริยา | ขนาดผงเฉลี่ย (ไมครอน) | ค่าเบี่ยงเบนมาตรฐาน (ไมครอน) | เวลาที่ใช้ทำปฏิกิริยาจนเสร็จสมบูรณ์ (นาที) |
|--------------------------------|-----------------------|------------------------------|--|
| 120 | 0.40 | 0.06 | 90 |
| 140 | 0.32 | 0.06 | 27 |
| 160 | 0.06 | 0.01 | 15 |



ภาพที่ 4.6 ภาพ SEM ของผงทองแดงที่ได้จากการทำปฏิกิริยาที่ใช้สัดส่วนไซเดียมไฮดรอกไซด์ต่อคอปเปอร์ไนเตรตที่ 3:1 โดยใช้อุณหภูมิทำปฏิกิริยาต่างๆ กัน ก) 120 °C ($0.40 \pm 0.06 \mu\text{m}$) ข) 140 °C ($0.32 \pm 0.06 \mu\text{m}$) และ ค) 160 °C ($0.06 \pm 0.01 \mu\text{m}$)

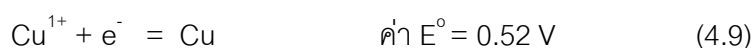
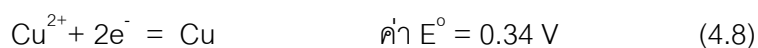
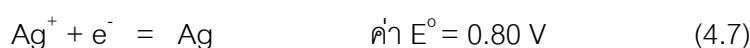
4.2 การสังเคราะห์ผงทวิโลหะโดยใช้ผงทองแดงเป็นสารตั้งต้น

การสังเคราะห์ผงทวิโลหะเงินและทองแดงที่ผลิตด้วยกรรมวิธีการรีดิวซ์ด้วยกลีเซอรอลนี้เป็นแนวคิดที่ต้องการนำเอาผงทองแดงที่สามารถสังเคราะห์ได้มาเพิ่มคุณสมบัติต่างๆ ให้ดียิ่งขึ้น เช่น ความสามารถในการนำไฟฟ้า (electrical conductivity) และความต้านทานการเกิดออกไซด์ (oxidation resistance) เป็นต้น เนื่องจากทองแดงเป็นโลหะที่นำไฟฟ้าที่ดี แต่ก็มีข้อเสียที่สามารถเกิดปฏิกิริยากับออกซิเจนกลายเป็นออกไซด์ได้ง่าย โดยเฉพาะอนุภาคขนาดเล็กก็ยิ่งเกิดออกซิเดชันได้ง่ายมากขึ้น ซึ่งส่งผลให้ค่าความสามารถในการนำไฟฟ้าลดลง ดังนั้น การเคลือบผงทองแดงด้วยเงิน ซึ่งเป็นโลหะที่มีคุณสมบัติที่ดีในการต้านทานการเกิดออกไซด์ได้ดี และเป็นโลหะที่มีความสามารถในการนำไฟฟ้าได้ดีที่สุด จะช่วยเพิ่มคุณสมบัติของผงทวิโลหะที่ผลิตได้ให้มีความสามารถในการต้านทานการเกิดออกไซด์ และมีค่าการนำไฟฟ้าที่ดีกว่าผงทองแดงที่ผลิตได้ในตอนแรก โดยจากหัวข้อที่ 4.1 เห็นได้ว่าผงทองแดงที่ได้จากการสังเคราะห์ด้วยการรีดิวซ์คอปเปอร์ไนเตรตด้วยสารละลายกลีเซอรอลผสมไซเดียมไฮดรอกไซด์เป็นผงทองแดงที่มีคุณสมบัติที่ดี คือ มีรูปร่างค่อนข้างกลม มีขนาดอนุภาคเฉลี่ยที่เล็กที่สุดจนถึงระดับประมาณ 60 นาโนเมตร และมีการกระจายตัวที่สม่ำเสมอ ดังนั้นจึงคาดว่าผงทวิโลหะที่ได้รับจากการใช้ผงทองแดงดังกล่าวเป็นสารตั้งต้นจะมีค่าคุณสมบัติที่ดี และเหมาะแก่การนำไปใช้งานในภาคอุตสาหกรรมต่อไป ในการผลิตผงทวิโลหะ ถ้าสามารถใช้ในระบบที่มีกลีเซอรอลอยู่ก็จะเป็นกระบวนการที่ใกล้เคียงกับการผลิตผงทองแดงในงานวิจัยนี้ ดังนั้นจึงเป็นการประหยัด และลดขั้นตอนในการผลิต ประเด็นดังกล่าวเป็นที่น่าสนใจทำให้ได้กำหนดการทดลองแยกออกเป็น 2 กระบวนการ ดังนี้

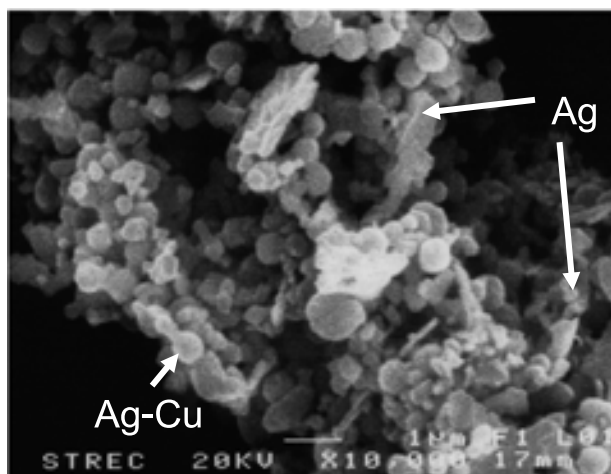
4.2.1 การสังเคราะห์ผงทวิโลหะโดยการเติมสารเข้าไปหลังผ่านขั้นตอนผลิตผงทองแดง

การสังเคราะห์ผงทวิโลหะด้วยวิธีนี้ เป็นไปตามกระบวนการในหัวข้อที่ 3.2.2.1 ซึ่งในกระบวนการนี้ทำการสังเคราะห์ผงทวิโลหะแบบต่อเนื่องทันทีหลังจากการทำปฏิกิริยาสังเคราะห์ผงทองแดงเสร็จสิ้นตามขั้นตอนที่ 3.2.1 ด้วยการผสมสารละลายซิลเวอร์ในเตรตในกลีเซอรอลลงในปิกเกอร์ที่ทำปฏิกิริยาสังเคราะห์ผงทองแดงโดยที่ยังไม่ต้องล้างและกรองผงทองแดงออกมาก่อน ซึ่งเป็นกระบวนการที่ทำให้ลดขั้นตอน และค่าใช้จ่ายในการผลิตได้เพราะเป็นกระบวนการต่อเนื่อง

จากการทดลองสังเคราะห์ผงทวิโลหะในสัดส่วนซิลเวอร์ในเตรตต่อคอปเปอร์ในเตรตที่ 1:1 และใช้อุณหภูมิในการทำปฏิกิริยา 30 °C พบว่าทันทีที่ผสมสารละลายซิลเวอร์ในเตรตในกลีเซอรอลลงในปิกเกอร์สีของสารในปิกเกอร์จะเปลี่ยนจากสีน้ำตาลกลายเป็นสีเทาอย่างรวดเร็ว เมื่อนำผงที่ผลิตได้ไปวิเคราะห์ด้วยเครื่อง SEM พบว่าผงที่ได้มีทั้งที่เป็นผงรูปทรงค่อนข้างกลมขนาดเล็กและใหญ่ และผงรูปทรงแท่งยาว ดังแสดงในภาพที่ 4.7 โดยจากการวิเคราะห์ด้วย EDS แล้วพบว่าผงที่มีรูปทรงเป็นแท่งยาว และผงรูปทรงค่อนข้างกลมขนาดเล็กกว่า 0.3 ไมครอน เป็นเงินบริสุทธิ์ ส่วนผงค่อนข้างกลมขนาดใหญ่ประมาณ 0.3-0.7 ไมครอน เป็นผงทวิโลหะเงิน-ทองแดง จากผลการทดลองที่พบผงเงินบริสุทธิ์ในผลิตภัณฑ์ที่ได้ซึ่งมีรูปทรงสองแบบนี้สามารถวิเคราะห์ถึงที่มาได้คือ ในผงที่มีรูปทรงค่อนข้างกลมขนาดเล็กนั้นเกิดจากการทำปฏิกิริยารีดักชันของซิลเวอร์ในเตรตกับกลีเซอรอลที่มีโซเดียมไฮดรอกไซด์ซึ่งเกิดปฏิกิริยาได้อย่างรวดเร็วทันทีที่สารสัมผัสกันซึ่งสอดคล้องกับในงานวิจัยของ Anjana Sarkar และคณะ [35] ที่ผลิตผงซิลเวอร์นาโนโดยการรีดิวซ์ซิลเวอร์ในเตรตด้วยกลีเซอรอลผสมโซเดียมไฮดรอกไซด์ที่อุณหภูมิห้อง ส่วนผงเงินที่มีรูปทรงแท่งยาวนั้นเกิดจากปฏิกิริยาการแลกเปลี่ยนประจุกันระหว่างซิลเวอร์ในเตรตกับทองแดง เนื่องจากค่าศักย์ไฟฟ้ามาตรฐาน (E°) หรือค่าความสามารถเชิงอิเล็กตรอนในรูปสารละลายของไอออนทองแดงนั้นมีค่าน้อยกว่าไอออนเงินดังแสดงให้เห็นในสมการที่ 7-9 จึงทำให้เกิดปรากฏการณ์ดังกล่าว คือ ไอออนเงินในสารละลายเชิงอิเล็กตรอนจากผงทองแดงกลายเป็นผงเงินรูปทรงแท่งยาว โดยได้มีการทดลองเพื่อพิสูจน์สมมติฐานดังกล่าวโดยการนำเม็ดทองแดงขนาดเส้นผ่านศูนย์กลาง 5 มิลลิเมตรมาทำปฏิกิริยากับสารละลายซิลเวอร์ในเตรตในกลีเซอรอลซึ่งก็พบว่าเมื่อสารละลายซิลเวอร์ในเตรตสัมผัสกับผิวของเม็ดทองแดงจะเริ่มเห็นปรากฏการณ์เกิดอนุภาคเงินขึ้นบนผิวเม็ด



ทองแดงได้ทันทีโดยการสังเกตจากกล้องจุลทรรศน์แบบแสง ดังแสดงในภาพที่ 4.8 อนุภาคเงินที่เกิดขึ้นจะมีลักษณะเป็นทรงแท่งยาวเป็นกิ่งก้านเช่นเดียวกับที่พบในผงเงินทรงแท่งยาวที่เกิดขึ้นในการทำปฏิกิริยากับผงทองแดงในภาพที่ 4.7 ดังนั้น จึงสามารถสรุปได้ว่าผงเงินรูปทรงแท่งเกิดจากปฏิกิริยาแลกเปลี่ยนประจุกันระหว่างผงทองแดงกับซิลเวอร์ไนเตรต ดังนั้นกระบวนการผลิตผง



ภาพที่ 4.7 ภาพ SEM ผงที่ผลิตได้จากการสังเคราะห์ผงทิวโลหะเงิน-ทองแดงตามขั้นตอน 3.2.2.1



ภาพที่ 4.8 ภาพกล้องจุลทรรศน์แสงของอนุภาคเงินที่เกิดขึ้นบนผิวของเม็ดทองแดงจากปฏิกิริยาแลกเปลี่ยนประจุกันระหว่างซิลเวอร์ไนเตรตกับทองแดง ที่กำลังขยาย 500 เท่า

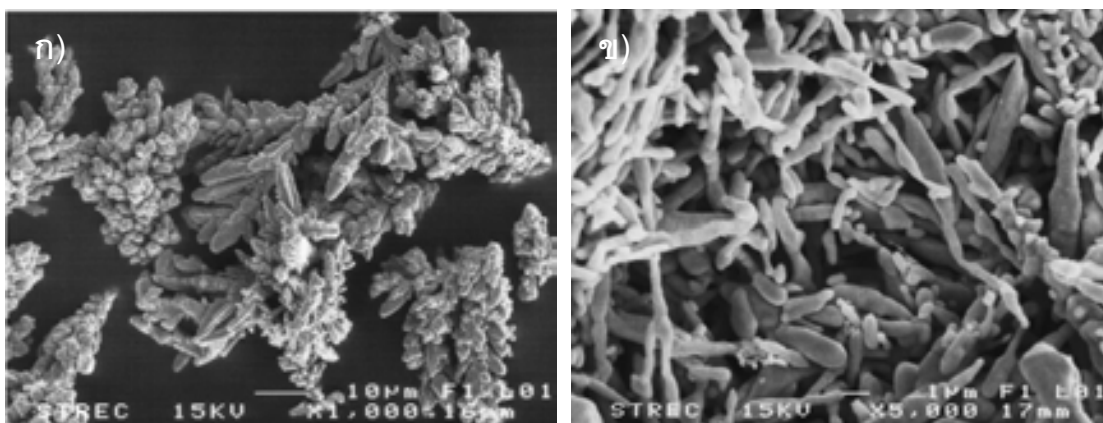
ทิวโลหะนี้ไม่สามารถทำให้เกิดเงินเคลือบบนผิวทองแดงได้ แต่เป็นการเกิดผงเงินซึ่งตกตะกอนมาเกาะอยู่กับผงทองแดงที่ผลิตขึ้น โดยผงเงินมีขนาดใกล้เคียงกับผงทองแดง ซึ่งก็สามารถจัดได้ว่า

เป็นการผลิตผงทิวโลหะแบบหนึ่ง แต่ไม่สามารถนำไปใช้งานเป็นผงหมึกนำไฟฟ้าได้เพราะทองแดงที่อยู่อย่างอิสระสามารถเกิดออกซิเดชันง่าย

4.2.2 การสังเคราะห์ผงทิวโลหะโดยการทำปฏิกิริยากับผงทองแดง

จากผลการทดลองที่ได้จากกระบวนการผลิตผงทิวโลหะตามขั้นตอน 3.2.2.1 เมื่อนำไปพิจารณากระบวนการผลิตผงทิวโลหะตามขั้นตอนที่ 3.2.2.2 ซึ่งเป็นการผลิตผงทิวโลหะโดยการนำผงทองแดงที่ได้ผลิตได้จากขั้นตอนที่ 3.2.1 ไปทำปฏิกิริยากับสารละลายซิลเวอร์ไนเตรตในกลีเซอรอลที่สัดส่วนซิลเวอร์ไนเตรตต่อคอปเปอร์ไนเตรตต่างๆ แล้วคาดว่ากระบวนการดังกล่าวจะให้ผลซึ่งไม่ต่างจากการทำปฏิกิริยาแลกเปลี่ยนประจุระหว่างซิลเวอร์ไนเตรตกับทองแดง โดยทำการทดลองพิสูจน์สมมติฐานด้วยการนำผงทองแดงขนาด 40 ไมครอน ซึ่งมีรูปทรงดังรูปที่ 4.9ก ทำปฏิกิริยากับสารละลายซิลเวอร์ไนเตรตในกลีเซอรอลที่อุณหภูมิ 30 °C เป็นเวลา 5 นาที เมื่อนำผงที่ได้ไปวิเคราะห์ด้วย SEM และ EDS พบว่าเป็นผงเงินบริสุทธิ์รูปทรงแท่งยาวคล้ายกับที่ผงรูปทรงแท่งที่เกิดขึ้นในขั้นตอนที่ 3.2.2.1 ดังแสดงในภาพที่ 4.9ข ซึ่งไม่ได้เป็นผงทิวโลหะโครงสร้างแบบ Cu-core/Ag-shell ตามที่ต้องการ ดังนั้น จากผลการทดลองดังกล่าวทำให้ได้ข้อสรุปว่าการผลิตผงทิวโลหะด้วยกระบวนการตามขั้นตอนที่ 3.2.1 แม้จะสามารถลดขั้นตอน และค่าใช้จ่ายได้ แต่การที่เกิดผงเงินบริสุทธิ์ในปฏิกิริยากลับกลายเป็นการสิ้นเปลืองโลหะเงินมากกว่าซึ่งไม่เหมาะสมในการนำไปใช้ผลิตในเชิงอุตสาหกรรม

จากนั้นจึงทำการศึกษาเพิ่มเติมถึงกระบวนการเคมีที่จะสามารถนำมาใช้ในการผลิตผงทิวโลหะเงิน-ทองแดง ให้ได้โครงสร้างแบบ core-shell และได้ทดลองปรับสารเคมีที่นำมาใช้โดยการเติมแอมโมเนียมไฮดรอกไซด์เพื่อให้เกิดเป็นสารประกอบเชิงซ้อนกับซิลเวอร์ไนเตรตเป็นซิลเวอร์แอมโมเนียมไนเตรต ($\text{Ag}(\text{NH}_3)_2\text{NO}_3$) หรือเรียกว่า Tollen's agent เป็นสารตั้งต้นในการผลิตผงทิวโลหะเงิน-ทองแดง ซึ่งพบว่าชั้นเงินเคลือบที่เกิดขึ้นมีการยึดเกาะที่ดีบนผิวทองแดงจึงมีความเหมาะสมที่จะนำมาใช้ในการผลิตเป็นผงทิวโลหะต่อไป



ภาพที่ 4.9 ภาพ SEM ของ ก) ผงทองแดงขนาด 40 ไมครอน ข) ผงที่ได้จากการนำผงทองแดง 40 ไมครอนไปทำปฏิกิริยากับสารละลายซิลเวอร์ไนเตรตในกลีเซอรอล

4.3 การผลิตผงทวิโลหะโดยมีการเติมแอมโมเนียมไฮดรอกไซด์

ในกระบวนการผลิตผงทวิโลหะเงิน-ทองแดงนี้ มีการใส่แอมโมเนียมไฮดรอกไซด์เพื่อทำปฏิกิริยากับซิลเวอร์ไนเตรตให้เกิดเป็นสารประกอบเชิงซ้อน $\text{Ag}[(\text{NH}_3)_2]\text{NO}_3$ ก่อนแล้วจึงนำไปใช้เป็นสารตั้งต้นในการผลิตผงทวิโลหะ โดยมีการศึกษาปัจจัยในการผลิตในเรื่องเวลาที่ใช้ในการทำปฏิกิริยาเพื่อผลิตผงทวิโลหะให้อยู่ในช่วง 1 5 10 20 และ 30 นาที และปรับเปลี่ยนความเข้มข้นของซิลเวอร์ไนเตรตในช่วง 0.01 0.05 และ 0.1 M โดยคงสัดส่วนในการเติมแอมโมเนียมไฮดรอกไซด์ไว้ที่ 15 เท่าของซิลเวอร์ไนเตรตโดยโมลซึ่งจากงานวิจัยของ James D. Gabbert [36] ระบุว่าจัดเป็นสัดส่วนที่เหมาะสมในการผลิตทวิโลหะเงิน-ทองแดง และมีการเติมกรดเอทิลีนไดอามีนเตตระอะซีติก (EDTA) เข้มข้น 0.01 M เพื่อเป็นสารคีเลต (chelating agent คือ สารที่มีสมบัติที่สามารถสร้างพันธะยึดเกาะกับไอออนของโลหะด้วยหมู่ลิแกนด์ ซึ่งการยึดเกาะนี้ส่งผลให้อิออนโลหะ(ที่ถูกยึดเกาะ)จะมีความไวในการทำปฏิกิริยาลดลง โดยสารคีเลตที่มีจำนวนลิแกนด์ยิ่งมาก สามารถยึดเกาะกับไอออนของโลหะได้แน่นยิ่งขึ้น) โดยใช้กลีเซอรอลปริมาณคงที่ที่ 10 มิลลิลิตร เป็นตัวรีดิวซ์ซิลเวอร์ไนเตรตให้เป็นโลหะเงิน อย่างไรก็ตามในเรื่องการวิเคราะห์ผงทวิโลหะที่ได้รับนี้ซึ่งมีขนาดผงเล็กต้องอาศัยเทคโนโลยีขั้นสูง ซึ่งถ้าใช้เครื่องมือที่ไม่มีประสิทธิภาพเพียงพอจะทำให้ผลวิเคราะห์มีค่าคลาดเคลื่อน ดังนั้น เพื่อความสะดวกต่อการวิเคราะห์ผลของปัจจัยตัวแปรต่างๆ ทั้งความเข้มข้นซิลเวอร์ไนเตรต และเวลาในการทำปฏิกิริยาที่มีต่อการเกิดผงทวิโลหะโครงสร้างแบบ core-shell ในงานวิทยานิพนธ์นี้จึงจำลองการทดลองโดยใช้แผ่นทองแดงบริสุทธิ์ 99.9% ขนาดกว้างxยาวxหนา 0.5x3.0x0.18 มิลลิเมตร เป็นวัสดุตั้งต้นแทนผงทองแดงในการศึกษาปัจจัยที่มีผลต่อการสังเคราะห์ผงทวิโลหะเงิน-ทองแดง ในเรื่องความหนา และความ

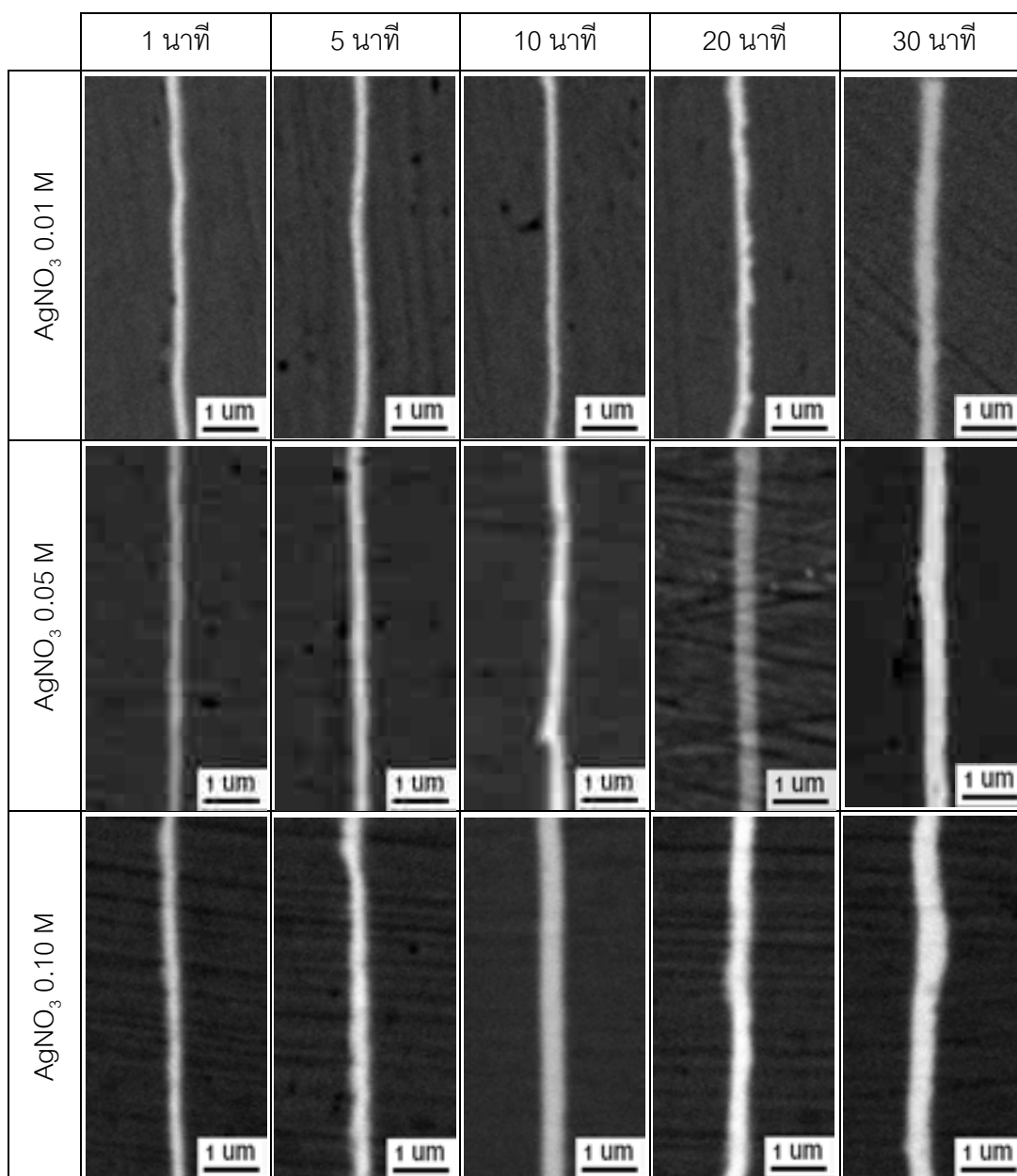
สม่ำเสมอของชั้นเงิน รวมถึงศึกษาความเป็นไปได้ของกรรมวิธีดังกล่าวก่อน และหาสภาวะของการผลิตที่ดีที่สุดเพื่อนำไปใช้ในการสังเคราะห์ผงทวิโลหะเงิน-ทองแดงต่อไป

4.3.1 การศึกษาปัจจัยที่มีผลต่อการผลิตผงทวิโลหะโดยมีการเติมแอมโมเนียไฮดรอกไซด์

4.3.1.1 ผลของเวลาที่ใช้ในการทำปฏิกิริยาเคมีในการเคลือบแผ่นทองแดง

ในการสังเคราะห์แผ่นทวิโลหะเงิน-ทองแดงด้วยกรรมวิธีการรีดิวซ์ด้วยกลีเซอรอลนี้ ในขั้นต้นต้องนำเอาแผ่นทองแดงมาทำความสะอาด และกำจัดสารประกอบออกไซด์ที่ผิวแผ่นทองแดง ด้วยสารละลายแอมโมเนียไฮดรอกไซด์เข้มข้น 30% จากนั้นจึงนำไปเคลือบหรือชุบด้วยสารละลายซิลเวอร์ไนเตรตผสมแอมโมเนียไฮดรอกไซด์, กลีเซอรอล และ EDTA โดยใช้สารละลายดังกล่าวที่มีความเข้มข้นของซิลเวอร์ไนเตรตที่มีความเข้มข้น 0.01, 0.05 และ 0.10 mol/dm³ โดยทำการชุบแผ่นทองแดงในสารละลายผสมดังกล่าวเป็นเวลา 1, 5, 10, 20 และ 30 นาที จากนั้นจึงนำไปชุบด้วยทองแดงอีกครั้งเพื่อป้องกันการหลุดลอกและฉีกขาด ตลอดจนการเปลี่ยนแปลงรูปร่างของชั้นเงินระหว่างการเตรียมชิ้นงานซึ่งทำให้เกิดความชัดเจนและสะดวกต่อการวิเคราะห์ชั้นเงินที่เกิดขึ้น หลังจากนั้นจึงนำแผ่นทวิโลหะเงิน-ทองแดงที่ได้รับไปวิเคราะห์ภาคตัดขวางเพื่อหาความหนาและความสม่ำเสมอของชั้นเคลือบเงินด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด ดังแสดงผลในตารางที่ 4.3

จากตารางที่ 4.3 แสดงให้เห็นได้อย่างชัดเจนว่าการใช้สารละลายกลีเซอรอล, EDTA, แอมโมเนียไฮดรอกไซด์ และซิลเวอร์ไนเตรตที่เข้มข้น 0.01 M ในการเคลือบผิวแผ่นทองแดงนี้ เมื่อใช้เวลาในการเคลือบที่ 1, 5, 10, 20 และ 30 นาที ชั้นเงินที่เกิดขึ้นมีความหนาเพิ่มขึ้น 0.21, 0.24, 0.26, 0.28, 0.30 ไมครอน ตามลำดับ ดังนั้นเวลาในการทำปฏิกิริยาจึงเป็นปัจจัยหนึ่งที่ส่งผลต่อความหนาของชั้นเคลือบเงิน เมื่อใช้สารละลายดังกล่าวที่มีความเข้มข้นของซิลเวอร์ไนเตรตเพิ่มขึ้นเป็น 0.05 M ได้พบว่า ชั้นเงินที่เกิดขึ้นมีแนวโน้มเพิ่มขึ้นจาก 0.22, 0.25, 0.26, 0.37 และ 0.400 ไมครอน ตามลำดับ และสุดท้ายเมื่อความเข้มข้นของซิลเวอร์ไนเตรตของสารละลายดังกล่าวเป็น 0.1 M ก็ได้ผลเช่นเดียวกันคือ เมื่อเวลาในการเคลือบเพิ่มจาก 1, 5, 10, 20 และ 30 นาที ชั้นเงินที่ได้รับบนผิวทองแดงมีการเพิ่มขึ้นจาก 0.25, 0.30, 0.42, 0.42 และ 0.42 ไมครอน โดยจะเห็นว่าความหนาจะเริ่มคงที่ที่ตามลำดับเช่นกัน



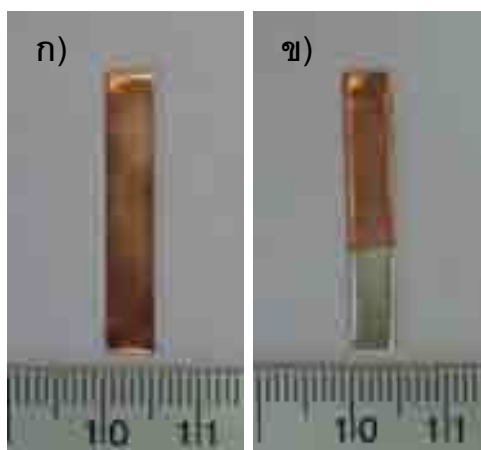
ภาพที่ 4.10 ภาพ SEM ภาคตัดขวางของแผ่นทวิโลหะเงิน-ทองแดงที่ผลิตจากการเคลือบแผ่นทองแดงด้วยสารละลายกลีเซอรอลผสม EDTA, แอมโมเนียไฮดรอกไซด์ และซิลเวอร์ไนเตรดที่เข้มข้น 0.01-0.10 M เป็นเวลา 1-30 นาที

ในการเคลือบแผ่นทองแดงด้วยกระบวนการดังกล่าวนี้ได้พบว่าเมื่อนำแผ่นทองแดงชุบลงไปนสารละลายดังกล่าวแล้ว สารละลายผสมได้เปลี่ยนจากสีใสกลายเป็นสีน้ำเงิน ทั้งนี้เนื่องมาจากค่าครึ่งเซลล์ศักย์ไฟฟ้ามาตรฐาน ($^{\circ}E$) หรือค่าความสามารถเชิงอิเล็กตรอนในรูปสารละลายคอปเปอร์แอมโมเนียมไอออน ($Cu(NH_3)_4^{2+}$) นั้นมีค่าน้อยกว่าซิลเวอร์แอมโมเนียม

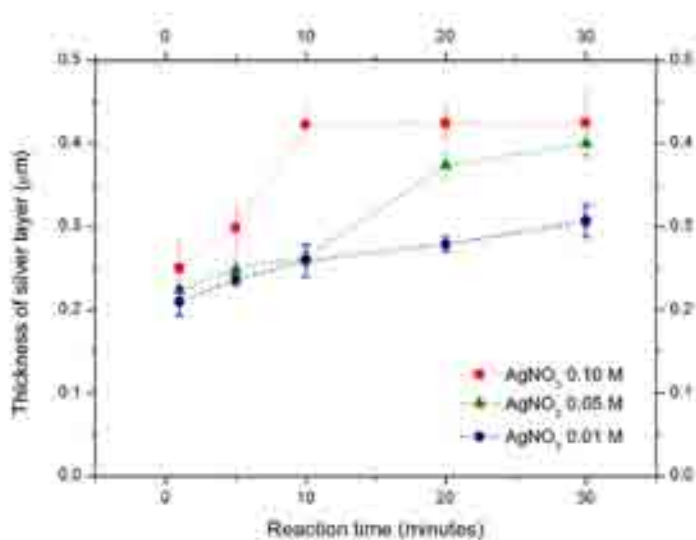
ไอออน ($\text{Ag}(\text{NH}_3)_2^+$) ดังแสดงให้เห็นในสมการที่ 10-12 จึงทำให้เกิดปรากฏการณ์การดังกล่าว คือ $\text{Ag}(\text{NH}_3)_2^+$ ในสารละลายได้รับอิเล็กตรอนจากแผ่นทองแดงที่บริเวณผิวของแผ่นทองแดงกลายเป็นอนุภาคเงินเกิดขึ้นบนผิวแผ่นทองแดงดังกล่าวซึ่งแสดงให้เห็นได้ในภาพที่ 4.11 และเมื่อทองแดงสูญเสียอิเล็กตรอนจึงกลายเป็น $\text{Cu}(\text{NH}_3)_4^{2+}$ ละลายเป็นไอออนอยู่ในสารละลาย และทำให้สารละลายเปลี่ยนเป็นสีฟ้า ดังนั้น การเคลือบผิวของเงินจึงเกิดจากการแลกเปลี่ยนประจุมากกว่าเกิดจากปฏิกิริยารีดักชันด้วยกลีเซอรอล แม้ว่ากลีเซอรอลสามารถรีดิวซ์ซิลเวอร์ไนเตรตให้เป็นโลหะเงินได้แต่ปฏิกิริยาดังกล่าวต้องใช้เวลาอันยาวนาน โดยได้ทำการทดลองเพิ่มเติมในจุดนี้โดยนำซิลเวอร์ไนเตรตผสมแอมโมเนียมไฮดรอกไซด์ EDTA แล้วใส่ลงในกลีเซอรอลโดยไม่มีแผ่นทองแดงพบว่าเงินเกิดขึ้นได้เมื่อเวลาผ่านไป



ทั้งนี้เมื่อพิจารณาผลของเวลาที่ใช้ในการเคลือบพบว่า เมื่อใช้เวลาในการเคลือบเพิ่มขึ้น ชั้นเงินที่เกิดขึ้นบนผิวทองแดงมีความหนาเพิ่มมากขึ้น แต่ในขณะเดียวกันอัตราการเคลือบของชั้นเงิน หรืออัตราการเพิ่มขึ้นของความหนาชั้นเงินบนแผ่นทองแดงนั้นก็กลับมีค่าลดลง ซึ่งพิจารณาได้จากความชันของกราฟในภาพที่ 4.12 โดยความชันของกราฟในแต่ละเส้นที่ได้จากการใช้สารละลายผสมที่มีความเข้มข้นซิลเวอร์ไนเตรตแตกต่างกันไปนี้ได้ให้ผลเช่นเดียวกันคือ เมื่อเวลาใช้เวลาในการเคลือบผิวเพิ่มขึ้น ชั้นเงินที่ได้รับบนแผ่นทองแดงได้เพิ่มขึ้น แต่อัตราการเพิ่มขึ้นของชั้นเงินมีค่าลดลง ทั้งนี้เป็นผลมาจากในช่วงต้นของปฏิกิริยาการเคลือบนี้สารละลายดังกล่าวได้สัมผัสกับผิวของแผ่นทองแดงจึงทำให้เกิดการแลกเปลี่ยนอิเล็กตรอนกับแผ่นทองแดงได้ทันที จึงทำให้เกิดชั้นเงินเคลือบผิวทองแดงเกิดขึ้น แต่เมื่อเวลาผ่านไปนานขึ้นการแทรกซึมของ $\text{Ag}(\text{NH}_3)_2^+$ เข้าไปทำปฏิกิริยากับทองแดงเกิดได้ยากขึ้นเนื่องจากต้องแพร่ผ่านชั้นเงินที่เกิดขึ้นก่อนหน้านี้เพื่อเข้าไปรับอิเล็กตรอนจากแผ่นทองแดงที่อยู่ใต้ชั้นเงิน เมื่อใช้เวลาในการเคลือบเพิ่มขึ้น ชั้นเงินที่เกิดขึ้นจึงเพิ่มขึ้นด้วยเช่นกัน ทำให้ชั้นเงินที่ $\text{Ag}(\text{NH}_3)_2^+$ ต้องแพร่ผ่านเพิ่มขึ้น ส่งผลให้อัตราการเคลือบของชั้นเงินจึงลดลงตามเวลาที่ใช้ในการเคลือบที่เพิ่มขึ้น ซึ่งเป็นกลไกที่เกิดขึ้นในปฏิกิริยาเคลือบผิวด้วยการแลกเปลี่ยนประจุ ซึ่งมีงานวิจัยหลายชิ้นที่ทำการเคลือบผิวด้วยกระบวนการแลกเปลี่ยนประจุพบเช่นกันว่าอัตราการเคลือบผิวมีค่าลดลงเมื่อเวลาในการเคลือบนานขึ้น [37, 38]



ภาพที่ 4.11 แผ่นทองแดงที่ใช้เป็นวัสดุตั้งต้นในการทดลอง ก) ก่อนเคลือบ ข) หลังเคลือบ



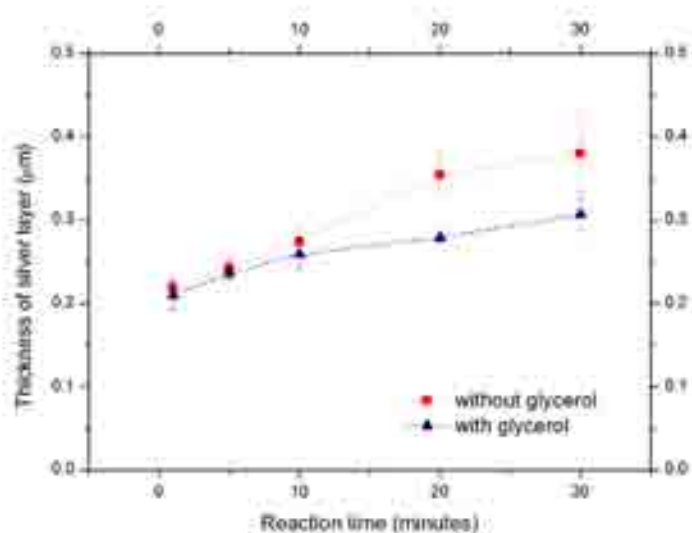
ภาพที่ 4.12 ความสัมพันธ์ระหว่างความหนาของชั้นเงินที่เกิดขึ้นบนแผ่นทองแดงจากการทำปฏิกิริยากับสารละลายกลีเซอรอลผสม EDTA, แอมโมเนียไฮดรอกไซด์ และซิลเวอร์ไนเตรตที่เข้มข้น 0.01 - 0.10 กับเวลาใช้ทำปฏิกิริยา 1-30 นาที

4.3.1.2 ผลของกลีเซอรอล

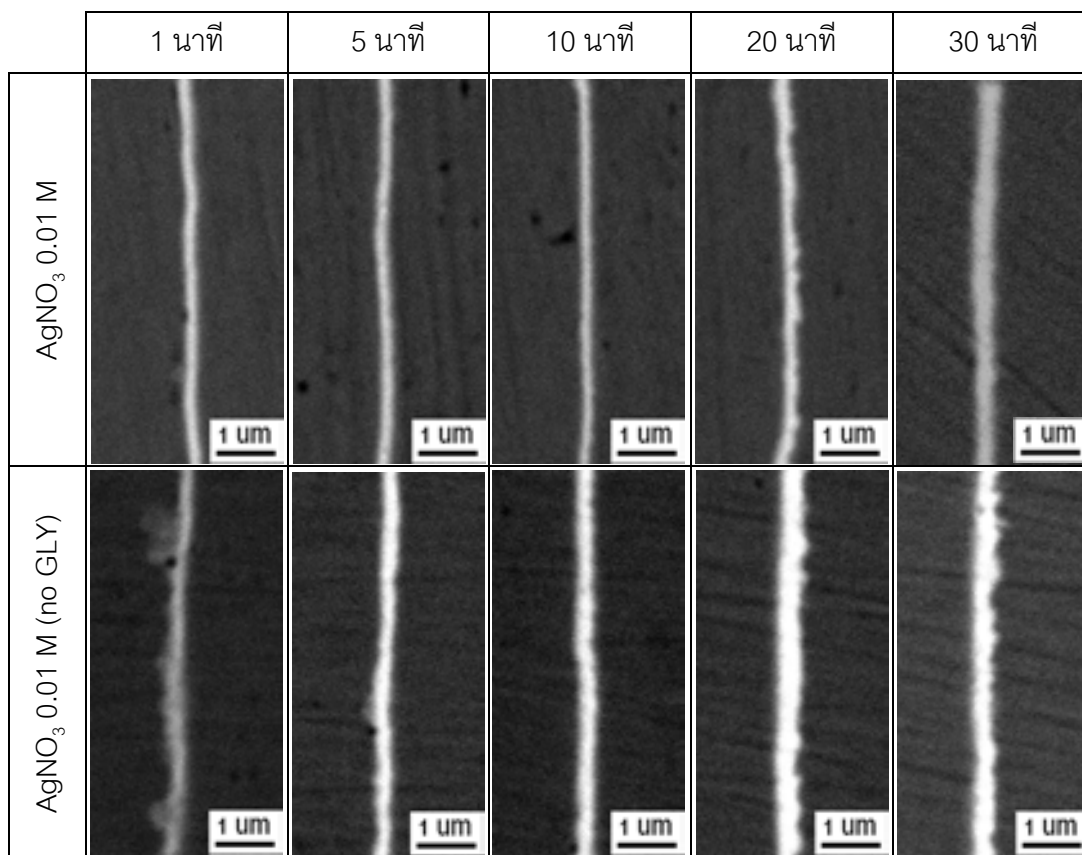
จากข้อมูลข้างต้นทำให้ทราบว่ากรรมวิธีการเคลือบแผ่นทองแดงด้วยกรรมวิธีการรีดิวซ์ด้วยกลีเซอรอลนี้สามารถสังเคราะห์แผ่นเงิน-ทองแดงได้ โดยชั้นเงินที่ได้นั้นมีความเรียบและหนาสม่ำเสมอเป็นอย่างมาก และชั้นเงินที่ได้นั้นมีค่าขึ้นอยู่กับการใช้ระยะเวลาในการเคลือบ และความเข้มข้นของซิลเวอร์ไนเตรต ดังที่ได้กล่าวมาแล้ว ในส่วนบทบาทของกลีเซอรอลนี้ยังไม่ทราบแน่ชัด

ว่ามีผลต่อปฏิกิริยาการเคลือบผิวอย่างไร จึงได้ทำการศึกษาในส่วนนี้โดยสังเคราะห์แผ่นทวิโลหะเงิน-ทองแดงด้วยสารละลายผสม EDTA, แอมโมเนียมไฮดรอกไซด์ และซิลเวอร์ไนเตรตที่ไม่เติมกลีเซอรอลเป็นส่วนผสม และใช้สภาวะการทดลองเช่นเดียวกันคือ ใช้สารละลายผสมที่ซิลเวอร์ไนเตรตเข้มข้น 0.01 M และใช้เวลาในการเคลือบผิวจาก 1, 5, 10, 20 และ 30 นาทีเช่นเดียวกัน ทั้งนี้เพื่อศึกษาผลของกลีเซอรอลที่มีต่อชั้นเงินที่ได้ว่ามีผลอย่างไร

จากภาพที่ 4.13 เห็นได้อย่างชัดเจนว่าในการเคลือบผิวแผ่นทองแดงด้วยสารละลายแอมโมเนียมไฮดรอกไซด์, EDTA และซิลเวอร์ไนเตรต ที่ไม่มีกลีเซอรอลเป็นส่วนผสมนี้สามารถสังเคราะห์แผ่นโลหะทวิโลหะเงิน-ทองแดง ได้เช่นกัน และได้ผลที่สอดคล้องกับการสังเคราะห์ด้วยสารละลายแอมโมเนียมไฮดรอกไซด์, EDTA และซิลเวอร์ไนเตรตที่มีกลีเซอรอลเป็นส่วนผสมคือ เมื่อใช้เวลาในการเคลือบเพิ่มขึ้น ชั้นเงินที่เคลือบผิวทองแดงมีความหนาเพิ่มขึ้น แต่อัตราการเพิ่มขึ้นของความหนาชั้นเงินกลับลดลง แต่เมื่อพิจารณาถึงความหนาของชั้นเงินที่ได้พบว่าการใช้สารละลายผสม EDTA และซิลเวอร์ไนเตรตเข้มข้น 0.01M ที่ไม่มีกลีเซอรอลเป็นส่วนผสมสามารถสังเคราะห์ชั้นเงินได้หนาเท่ากับ 0.212, 0.242, 0.274, 0.354 และ 0.380 ไมครอน เพิ่มขึ้นตามเวลาที่ใช้ในการเคลือบจาก 1, 5, 10, 20 และ 30 ตามลำดับ ในขณะที่ชั้นเงินที่ได้จากการสังเคราะห์ด้วยสารละลายผสม EDTA และซิลเวอร์ไนเตรตเข้มข้น 0.01 M ที่มีกลีเซอรอลเป็นส่วนผสมนี้สามารถสังเคราะห์ชั้นเงินได้หนาเท่ากับ 0.21, 0.24, 0.26, 0.28, 0.30 ไมครอน



ภาพที่ 4.13 ความสัมพันธ์ระหว่างความหนาของชั้นเงินที่เกิดขึ้นบนแผ่นทองแดงจากการทำปฏิกิริยากับสารละลาย EDTA, แอมโมเนียมไฮดรอกไซด์ และซิลเวอร์ไนเตรตที่เข้มข้น 0.01 M ซึ่งมีการเติม และไม่เติมกลีเซอรอลเทียบกับเวลาที่ใช้ในการทำปฏิกิริยาเคมีที่ 1-30 นาที

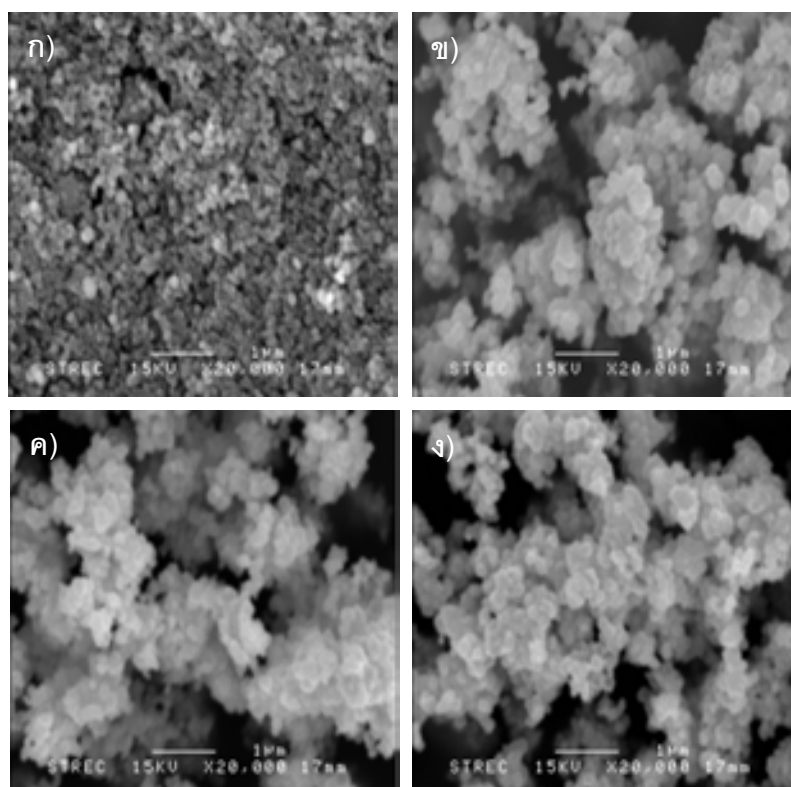


ภาพที่ 4.14 ภาพเปรียบเทียบแผ่นทวิโลหะเงิน-ทองแดงที่ผลิตจากการเคลือบแผ่นทองแดงด้วยสารละลายผสมแอมโมเนียมไฮดรอกไซด์, EDTA ซิลเวอร์ไนเตรตที่เข้มข้น 0.01 M ที่ผสมกลีเซอรอลกับสารละลายผสมที่ไม่มีผสมกลีเซอรอล เป็นเวลา 1-30 นาที

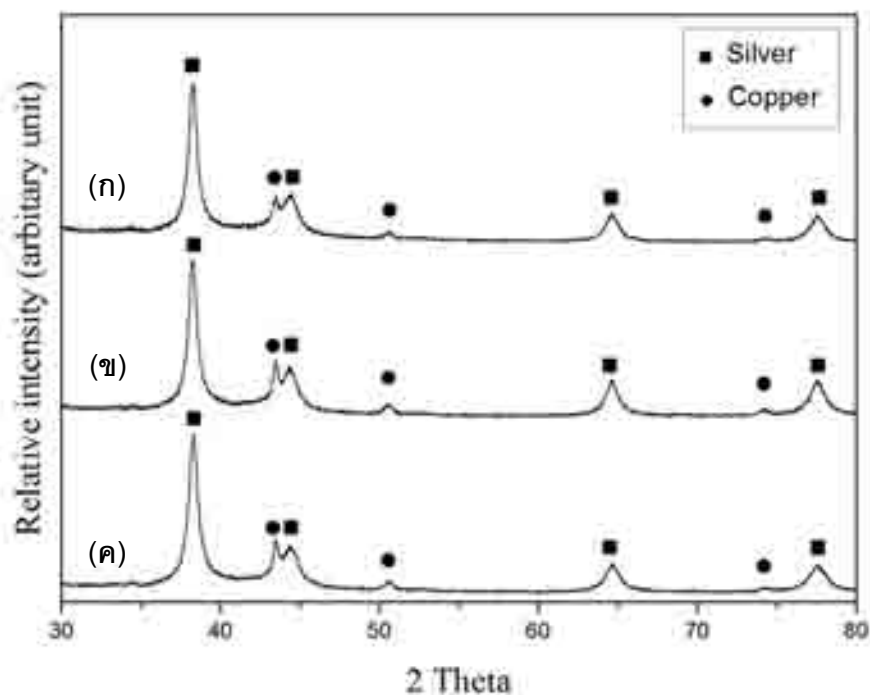
และเมื่อพิจารณาจากภาพที่ 4.13 ทำให้เห็นได้อย่างชัดเจนยิ่งขึ้นว่าชั้นเงินที่ได้รับบนแผ่นทองแดงที่เกิดจากการใช้สารละลายผสมที่ไม่มีกลีเซอรอลเป็นส่วนผสมนั้นมีความหนามากกว่า และมีความไม่สม่ำเสมอมากกว่าในกรณีที่ใช้สารละลายผสมที่มีกลีเซอรอลเป็นส่วนผสม ทั้งนี้เป็นผลมาจากกลีเซอรอลนอกจากทำหน้าที่เป็นตัวรีดิวซ์แล้วยังมีสมบัติเป็นสารคีเลตอีกด้วย โดยกลีเซอรอลจัดเป็นสารคีเลตที่มีหมู่ไฮดรอกซิลเป็นลิแกนด์จำนวน 3 แขน [39] จากภาพที่ 4.13 สามารถเห็นผลของกลีเซอรอลที่ลดอัตราการเกิดปฏิกิริยาแลกเปลี่ยนประจุของซิลเวอร์ไนเตรตกับทองแดงได้อย่างชัดเจน ซึ่งส่งผลให้อัตราการเพิ่มขึ้นของความหนาชั้นเงินค่อยๆ ลดลงตามระยะเวลาในการทำปฏิกิริยา

4.3.2 การสังเคราะห์ผงทิวโลหะเงิน-ทองแดงด้วยกรรมวิธีรีดิวซ์ด้วยกลีเซอรอล

จากผลการทดลองข้างต้นทำให้ทราบว่ากรรมวิธีรีดิวซ์ด้วยกลีเซอรอลนี้สามารถสังเคราะห์แผ่นทิวโลหะเงิน-ทองแดงได้ โดยชั้นเงินที่ได้มีความเรียบ และสม่ำเสมอเป็นอย่างมาก นอกจากนี้ยังสามารถควบคุมความหนาของชั้นเงินได้ด้วยการควบคุมเวลาในการทำปฏิกิริยา และความเข้มข้นของซิลเวอร์ไนเตรต จากความเป็นได้ดังกล่าวจึงนำกรรมวิธีนี้มาใช้ในการผลิตผงทิวโลหะเงิน-ทองแดงตามวัตถุประสงค์ โดยการนำผงทองแดงที่ได้จากการสังเคราะห์ด้วยกรรมวิธีรีดิวซ์คอปเปอร์ไนเตรตด้วยสารละลายกลีเซอรอลผสมโซเดียมไฮดรอกไซด์ตามขั้นตอนที่ 3.2.1 ที่มีขนาดเฉลี่ยประมาณ 130 นาโนเมตร และมีการกระจายตัวของขนาดที่สม่ำเสมอ มาทำการเคลือบด้วยสารละลายกลีเซอรอลผสม EDTA, แอมโมเนียมไฮดรอกไซด์ และซิลเวอร์ไนเตรตที่ความเข้มข้น 0.01 M เป็นเวลา 1 นาที



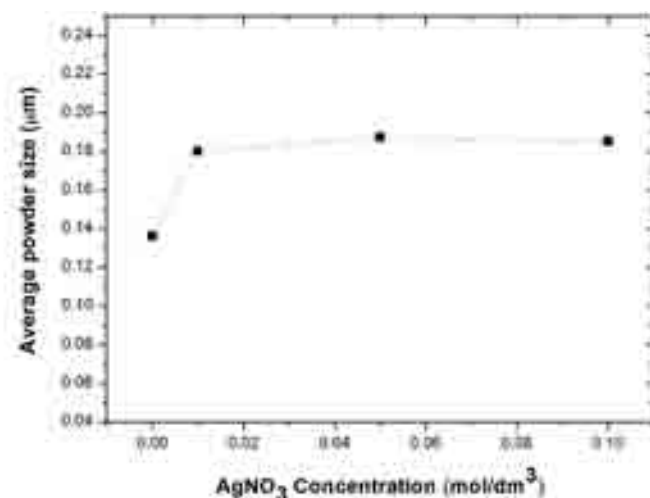
ภาพที่ 4.15 ภาพ SEM ของ ก) ผงทองแดงตั้งต้น และผงทิวโลหะเงิน-ทองแดงที่ได้จากการทำปฏิกิริยาเป็นเวลา 1 นาที โดยใช้ความเข้มข้นของซิลเวอร์ไนเตรตต่างๆ กัน ข) 0.01 ค) 0.05 และ ง) 0.10 M



ภาพที่ 4.16 กราฟ XRD ของผงทิวโลหะเงิน-ทองแดงที่ได้จากการทำปฏิกิริยาเป็นเวลา 1 นาที ที่ความเข้มข้นซิลเวอร์ในเตรตต่างๆ ก) 0.10 ข) 0.05 และ ค) 0.01 M

สาเหตุที่เลือกใช้สภาวะการทำปฏิกิริยาการเคลือบดังกล่าวเนื่องจากเมื่อพิจารณาจากการสังเคราะห์แผ่นทิวโลหะเงิน-ทองแดงที่สภาวะดังกล่าวสามารถสังเคราะห์ให้เกิดชั้นเงินหนาประมาณ 200 nm ซึ่งถือว่าใหญ่กว่าขนาดของผงทองแดงตั้งต้นที่มีขนาดเส้นผ่านศูนย์กลางเฉลี่ยเพียง 130 นาโนเมตร รวมถึงผงทองแดงที่มีขนาดเล็กจะมีพื้นที่ผิวสัมผัสสูงซึ่งส่งผลให้อัตราการเกิดปฏิกิริยาเคมีสูงขึ้น ดังนั้นหากเลือกใช้สภาวะการทำปฏิกิริยาอื่นๆ ที่ทำให้ได้ชั้นเงินเคลือบหนากว่าอาจทำให้ผงทองแดงเสียอิเล็กทรอนิกส์กลายเป็นไอออนอยู่สารละลายและได้ผงเงินเกิดขึ้นทั้งหมดแทนที่จะได้เป็นผงทิวโลหะเงิน-ทองแดงตามที่ต้องการ

ผงทิวโลหะที่ได้จากการทำปฏิกิริยาโดยใช้ซิลเวอร์ในเตรตความเข้มข้น 0.01 - 0.10 M เป็นเวลา 1 นาที ได้ถูกนำไปวิเคราะห์ส่วนประกอบทางเคมีด้วยเครื่อง XRD ดังแสดงผลในภาพที่ 4.16 พบว่าผงทิวโลหะทั้ง 3 สภาวะ ประกอบด้วยเงิน และทองแดงบริสุทธิ์เท่านั้น นอกจากนี้ เมื่อพิจารณาพื้นที่ใต้กราฟของพีคเงิน และทองแดงสามารถบ่งชี้ได้ว่าผงทิวโลหะมีส่วนประกอบที่เป็นเงินมากกว่าทองแดงในทุกสภาวะ

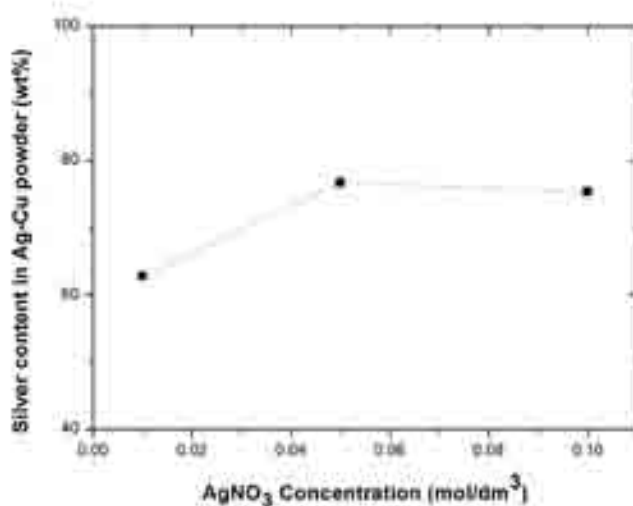


ภาพที่ 4.17 ความสัมพันธ์ระหว่างขนาดเฉลี่ยของผงทิวโลหะเงิน-ทองแดงที่ได้รับจากกรรมวิธีดังกล่าวกับความเข้มข้นซิลเวอร์ไนเตรตในสารละลายผสม โดย ณ จุดที่ความเข้มข้นเท่ากับศูนย์ แสดงขนาดเฉลี่ยของผงทองแดงตั้งต้น

จากภาพที่ 4.14 ซึ่งได้จากการวิเคราะห์ด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกวาดไม่สามารถแสดงให้เห็นถึงรายละเอียดของผงทองแดงตั้งต้น และผงทิวโลหะเงิน-ทองแดงที่ได้รับได้อย่างชัดเจนนัก ทั้งนี้เนื่องมาจากขีดจำกัดความสามารถของเครื่องมือที่ใช้ในการวิเคราะห์ แต่เมื่อนำภาพดังกล่าวมาทำการวิเคราะห์ขนาดผงด้วยโปรแกรมทางคอมพิวเตอร์ SemAfore ได้ผลดังแสดงในภาพที่ 4.17 ซึ่งสามารถเห็นได้อย่างชัดเจนว่า ผงทิวโลหะเงิน-ทองแดงที่ได้รับมีขนาดเฉลี่ยเพิ่มขึ้นจากขนาดผงทองแดงตั้งต้นที่มีขนาดเท่ากับ 130 นาโนเมตร นอกจากนี้ความหนาของชั้นเงินที่ได้รับมีค่าเพิ่มขึ้นตามความเข้มข้นซิลเวอร์ไนเตรตในสารละลายผสมที่เพิ่มขึ้น คือ ถ้าใช้สารละลายกลีเซอรอลผสม EDTA, แอมโมเนียมไฮดรอกไซด์ และซิลเวอร์ไนเตรตที่ความเข้มข้น 0.01 M สามารถสังเคราะห์ผงทิวโลหะเงิน-ทองแดงที่มีขนาดเฉลี่ยเท่ากับ 180 นาโนเมตร และเมื่อใช้สารละลายผสมที่มีความเข้มข้นซิลเวอร์ไนเตรตเท่ากับ 0.05 M และ 0.10 M สามารถสังเคราะห์ผงทิวโลหะดังกล่าวให้มีขนาดผงเฉลี่ยได้ใกล้เคียงกันเท่ากับ 187 และ 185 นาโนเมตร ตามลำดับ ซึ่งผลดังกล่าวแสดงถึงแนวโน้มความหนาของชั้นเงินที่เกิดขึ้นมีค่าเพิ่มขึ้นเมื่อใช้สารละลายผสมดังกล่าวที่มีความเข้มข้นซิลเวอร์ไนเตรตเพิ่มขึ้น

จากการวิเคราะห์ผงทิวโลหะเงิน-ทองแดงที่ได้รับด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบ SEM นี้ไม่สามารถบ่งบอกปริมาณของเงินที่เกิดขึ้นจริงได้จึงต้องมีการนำผงทิวโลหะเงิน-ทองแดงที่ได้รับจากการสังเคราะห์จากผงทองแดงด้วยสารละลายกลีเซอรอลผสม EDTA, แอมโมเนียม

ไฮดรอกไซด์ และซิลเวอร์ไนเตรตที่ความเข้มข้น 0.01 M, 0.05 M และ 0.10 M ที่เวลา 1 นาที ไปวิเคราะห์หาปริมาณเงินที่ได้ด้วยเครื่อง ICP ดังแสดงให้เห็นในภาพที่ 4.18 ซึ่งจะเห็นได้อย่างชัดเจนว่าปริมาณเงินที่ได้ในผงทิวโลหะเงิน-ทองแดงมีปริมาณเพิ่มขึ้นตามความเข้มข้นของซิลเวอร์ไนเตรตในสารละลายยกลีเซอรอลผสม EDTA, แอมโมเนียมไฮดรอกไซด์ และซิลเวอร์ไนเตรต นั่นคือถ้าใช้ซิลเวอร์ไนเตรตที่ความเข้มข้น 0.01 M สามารถสังเคราะห์ให้เกิดเงินได้ 62.8% โดยน้ำหนัก และเมื่อเพิ่มความเข้มข้นเป็น 0.05 และ 0.10 M ปริมาณเงินที่ได้รับมีค่าเพิ่มขึ้นเป็น 76.69% และ 75.34% ตามลำดับ ดังนั้นจึงสามารถสรุปได้ว่าความหนาของชั้นเงินที่ได้ของผงทิวโลหะเงิน-ทองแดงนี้มีการแปรผันตามความเข้มข้นของซิลเวอร์ไนเตรตและเวลาที่ใช้ในการทำปฏิกิริยา



ภาพที่ 4.18 ความสัมพันธ์ของปริมาณเงินในผงทิวโลหะเงิน-ทองแดงที่ได้รับจากกรรมวิธีดังกล่าวกับความเข้มข้นของซิลเวอร์ไนเตรตที่ใช้ทำปฏิกิริยา

บทที่ 5 สรุปผลการวิจัย และข้อเสนอแนะ

5.1 สรุปผลการทดลอง

1) ปฏิกริยารีดักชันระหว่างสารละลายไซเดียมไฮดรอกไซด์ในกลีเซอรอลกับคอปเปอร์ไนเตรตไตรไฮเดรตจัดเป็น polyol process ที่สามารถสังเคราะห์ผงทองแดงที่มีรูพรong ค่อนข้างกลมและมีการกระจายตัวของขนาดอนุภาคที่สม่ำเสมอได้

2) การเพิ่มความเข้มข้นของไซเดียมไฮดรอกไซด์ในสารละลายกลีเซอรอลผสมไซเดียมไฮดรอกไซด์ โดยใช้อัตราส่วนโดยโมลของไซเดียมไฮดรอกไซด์ต่อคอปเปอร์ไนเตรตที่ 0:1 ถึง 5:1 ที่อุณหภูมิในการทำปฏิกิริยาเคมีเท่ากับ 140 °C มีผลต่อเวลาที่ใช้ในการทำปฏิกิริยาเคมี ขนาดอนุภาคเฉลี่ย การกระจายตัวของขนาดอนุภาค และรูปร่าง ดังนี้

2.1) การเพิ่มความเข้มข้นของไซเดียมไฮดรอกไซด์มีผลทำให้เวลาที่ใช้ในการรีดิวซ์ Cu^{2+} ให้กลายเป็น Cu^0 ลดลง โดยที่ความเข้มข้นไซเดียมไฮดรอกไซด์ต่อคอปเปอร์ไนเตรตที่ 5:1 ใช้เวลาในการทำปฏิกิริยาเคมีเพียง 17 นาที

2.2) การเพิ่มความเข้มข้นของไซเดียมไฮดรอกไซด์มีผลทำให้ขนาดอนุภาคเฉลี่ยของทองแดงที่ได้รับขนาดเล็กลง และมีการกระจายตัวของขนาดอนุภาคที่สม่ำเสมอมากยิ่งขึ้น โดยที่ความเข้มข้นไซเดียมไฮดรอกไซด์ต่อคอปเปอร์ไนเตรตที่ 5:1 สามารถสังเคราะห์ผงทองแดงที่มีขนาด 0.10 ± 0.02 ไมครอน

2.3) การเพิ่มความเข้มข้นของไซเดียมไฮดรอกไซด์ในช่วง 0:1 - 2:1 มีผลทำให้ผงทองแดงมีขนาดที่แตกต่างกันและไม่สม่ำเสมอ คือ ความเข้มข้นไซเดียมไฮดรอกไซด์ต่อคอปเปอร์ไนเตรตที่ 0:1 1:1 และ 2:1 อนุภาคทองแดงที่ได้รับมีรูปร่างเป็นผลึก ขณะที่เมื่อเพิ่มความเข้มข้นไซเดียมไฮดรอกไซด์ต่อคอปเปอร์ไนเตรตเป็น 3:1, 4:1 และ 5:1 อนุภาคทองแดงที่ได้รับมีรูปร่างเป็นทรงค่อนข้างกลมและสม่ำเสมอมากขึ้น แต่มีการเกาะรวมตัวกันมากขึ้นตามความเข้มข้นของไซเดียมไฮดรอกไซด์

3) การรีดิวซ์คอปเปอร์ไนเตรตไตรไฮเดรตด้วยสารละลายกลีเซอรอลผสมไซเดียมไฮดรอกไซด์ที่อัตราส่วนโดยโมลของไซเดียมไฮดรอกไซด์ต่อคอปเปอร์ไนเตรตที่ 3:1 ในช่วงอุณหภูมิที่ใช้ในการทำปฏิกิริยาเคมี 120-160 °C สามารถรีดิวซ์ Cu^{2+} ให้กลายเป็น Cu^0 ได้อย่างสมบูรณ์ในทุกอุณหภูมิที่ทำการศึกษา

3.1) ในช่วงอุณหภูมิ 120 - 160 °C การรีดิวซ์คอปเปอร์ไนเตรตด้วยสารละลายกลีเซอรอลผสมไซเดียมไฮดรอกไซด์ที่สัดส่วนไซเดียมไฮดรอกไซด์เท่ากับ 3:1 เมื่อเพิ่มอุณหภูมิในการทำ

ปฏิกิริยาเคมีเพิ่มขึ้นมีผลให้อัตราการเกิดปฏิกิริยาเคมีเพิ่มขึ้น โดยที่อุณหภูมิ 160 °C ใช้เวลาในการทำปฏิกิริยาจนสมบูรณ์ 15 นาที

3.2) ในช่วงอุณหภูมิ 120 - 160 °C การรีดิวซ์คอปเปอร์ในเตรตด้วยสารละลายไซเดียมไฮดรอกไซด์ในกลีเซอรอลนี้ เมื่อเพิ่มอุณหภูมิในการทำปฏิกิริยามีผลให้ขนาดเฉลี่ยของผงทองแดงมีขนาดเล็กลง แต่มีการจับรวมตัวเป็นกลุ่มก้อนมากขึ้น

4) ปฏิกิริยารีดักชันระหว่างสารละลายกลีเซอรอลผสมไซเดียมไฮดรอกไซด์กับคอปเปอร์ในเตรตไตรไฮเดรต ที่ความเข้มข้นไซเดียมไฮดรอกไซด์ต่อคอปเปอร์ในเตรตเท่ากับ 3:1 ใช้อุณหภูมิในการทำปฏิกิริยา 140 °C สามารถสังเคราะห์ผงทองแดงที่มีรูปทรงค่อนข้างกลม ขนาดอนุภาคเฉลี่ย 0.32 ± 0.06 ไมครอน และมีการกระจายตัวของขนาดอนุภาคที่สม่ำเสมอ ไม่จับรวมตัวกันเป็นกลุ่มก้อน

5) ปฏิกิริยารีดักชันระหว่างผงทองแดงกับสารละลายกลีเซอรอลผสมไซเดียมไฮดรอกไซด์กับซิลเวอร์ในเตรตไม่สามารถสังเคราะห์ผงทวิโลหะได้อย่างมีประสิทธิภาพเนื่องจากพบการตกตะกอนของเงินอิสระ

6) ปฏิกิริยารีดักชันระหว่างแผ่นทองแดงกับสารละลายกลีเซอรอลผสม EDTA, แอมโมเนียมไฮดรอกไซด์ และซิลเวอร์ในเตรตที่เข้มข้น 0.01-0.10 โมลาร์ กับเวลาที่ใช้ในการทำปฏิกิริยาเคมีที่ 1-30 นาที สามารถสังเคราะห์แผ่นทวิโลหะเงิน-ทองแดงได้โดยความเข้มข้นของซิลเวอร์ในเตรตและเวลาที่ใช้ทำปฏิกิริยาที่เพิ่มขึ้นส่งผลให้ความหนาของชั้นเงินเคลือบมีค่าสูงขึ้น โดยพบว่าการทำปฏิกิริยาที่ความเข้มข้นซิลเวอร์ในเตรต 0.10 โมลาร์ เป็นเวลา 30 นาที ได้ความหนาชั้นเงินมากที่สุดที่ 0.424 ไมครอน

7) อัตราการเกิดปฏิกิริยารีดักชันระหว่างแผ่นทองแดงกับสารละลายกลีเซอรอลผสม EDTA, แอมโมเนียมไฮดรอกไซด์ และซิลเวอร์ในเตรตมีค่าลดลงเมื่อเวลาในการทำปฏิกิริยาเพิ่มขึ้น

8) ปฏิกิริยารีดักชันระหว่างผงทองแดงกับสารละลายกลีเซอรอลผสม EDTA, แอมโมเนียมไฮดรอกไซด์ และซิลเวอร์ในเตรตที่ความเข้มข้น 0.01 - 0.10 โมลาร์ โดยทำปฏิกิริยาเป็นเวลา 1 นาที พบว่าความเข้มข้นซิลเวอร์ในเตรตที่เพิ่มขึ้น ส่งผลให้ผงทวิโลหะที่ผลิตได้มีขนาดและปริมาณเงินเพิ่มขึ้น โดยจากผงทองแดงเริ่มต้นที่มีขนาดเฉลี่ยเท่ากับ 0.130 ไมครอน จะมีขนาดใหญ่ขึ้นเป็น 0.180 0.185 และ 0.187 ไมครอน และปริมาณมีเงิน 62.8% 76.69% และ 75.34% โดยน้ำหนัก เมื่อใช้ความเข้มข้นซิลเวอร์ในเตรตที่ 0.01 0.05 และ 0.10 โมลาร์ ตามลำดับ

5.2 ข้อเสนอแนะ

1) ในการกรองเพื่อแยกผงที่ได้จากการรีดิวซ์กับสารละลายโซเดียมไฮดรอกไซด์ในกลีเซอรอลเป็นไปได้ยาก ซึ่งอาจเป็นสาเหตุให้ผลการทดลอง เช่น รูปร่าง และขนาดเฉลี่ยของผงที่ได้ อาจคลาดเคลื่อนไปจากความจริง จึงควรพัฒนาขั้นตอนดังกล่าวให้ดีขึ้น โดยอาจใช้ระบบสุญญากาศในการกรองที่มีประสิทธิภาพมากขึ้น

2) ในการกวนระหว่างการทำปฏิกิริยานั้นควรมีการออกแบบเครื่องกวนให้มีประสิทธิภาพมากยิ่งขึ้น เช่น เครื่องกวนที่แบบที่ใช้มอเตอร์ เป็นต้น เพราะการใช้ Magnetic stirrer ทำให้เกิดบริเวณที่มีการกวนไม่ทั่วถึงที่เรียกว่า dead zone เกิดขึ้น

3) การสังเคราะห์ผงทองแดงที่ใช้สัดส่วนโซเดียมไฮดรอกไซด์ต่อคอปเปอร์ในเตรตสูงๆ ควรมีการเติมสารช่วยกระจายตัว (dispersing agent) เช่น PVP และ PVA เพื่อลดและป้องกันเกาะรวมตัวกันของผงทองแดง

4) ควรมีการศึกษาสมบัติของผงทวิโลหะที่สังเคราะห์ได้เพิ่มเติม เช่น ค่าการนำไฟฟ้า และค่าความต้านทานการเกิดออกไซด์ เป็นต้น โดยนำมาเปรียบเทียบกับผงทองแดงที่ผลิตเป็นสารตั้งต้น

รายการอ้างอิง

- [1] Glicksman, H.D. and DuPont Company. Production of Precious Metal Powders : Silver, Gold, Palladium, and Platinum. ใน ASM HANDBOOK, Volume 7, Powder Metal Technologies and Applications. USA : ASM international, 1998.
- [2] Lide, D.R. CRC handbook of chemistry and physics : a ready-reference book of chemical and physical data, Eighty-eighth edition. Boca Raton, Florida : Taylor & Francis, 2008.
- [3] Harald K. and Uwe E.. Dictionary of Engineering Materials. Hoboken, New Jersey : John Wiley & Sons, 2004.
- [4] Chou, K.S. and Ren, C.Y. Synthesis of Nanosized Silver Particles by Chemical Reduction Method. Materials Chemistry and Physics 64 (2000) : 241-246.
- [5] The Columbia Encyclopedia, Sixth Edition. Columbia University Press, 2008.
- [6] Bailey, J.E. Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry Series. Wiley-VCH, 2003.
- [7] Segur, J.B. and Oberstar, H.E. Industrial and Engineering Chemistry 43 (1951) : 2117-2120.
- [8] ไสว ด้านชัยวิจิตร. เอกสารประกอบการสอนวิชา POWDER METALLURGY. กรุงเทพมหานคร : ภาควิชาวิศวกรรมโลหการ คณะวิศวกรรมศาสตร์ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย, 2550.
- [9] Sibbald, M.S., Chumanov, G. and Cotton, T.M. Reduction of Cytochrome c by Halide-Modified, Laser-Ablated Silver Colloids. Journal of Physical Chemistry 100(1996) : 4672-4678.

- [10] Simakin, A.V., Voronov, V.V., Kirichenko, N.A. and Shafeev, G.A. Nanoparticles produced by laser ablation of solids in liquid environment. Applied Surface Science 79 (September 2004) : 1127-1132.
- [11] Hurley, L. Laser Ablation [ออนไลน์]. แหล่งที่มา: <http://www.physics.ucc.ie/laser/laserAblation.htm> [9 ธันวาคม 2551]
- [12] Songping, W., and Shuyuan, M. Preparation of ultrafine silver powder using ascorbic acid as reducing agent and its application in MLCI. Materials Chemistry and Physics 89 (February 2005) : 423-427.
- [13] Li. R., Kim, D. J., Yu, K., Liang, H., Bai, C. and Li, S. Study of fine silver powder from AgOH slurry by hydrothermal techniques. Journal of Materials Processing Technology 137 (June 2003) :55-59.
- [14] Silvert, P.Y., Urbina, R.H. and Elhsissen, K.T. Preparation of colloidal silver dispersions by the polyol process - Part 2.-Mechanism of particle formation. Journal of Material Chemistry 7 (1997) : 293-299.
- [15] Popa, M., Pradell, T., Crespo, D. and Calderon-Moreno, J.M. Stable silver colloidal dispersions using short chain polyethylene glycol. Colloids and Surfaces A : Physicochem and Engineering Aspects 303 (August 2007) : 184-190.
- [16] Sinha, A. and Sharma, B.P. Preparation of silver powder through glycerol process, Bulletin of Materials Science 28 (June 2005) : 213-217.
- [17] ชาญเชาว์ เลิศล้ำมีชัย และพัฒน์วงศ์ โชครตนสมบัติ. ผลของอุณหภูมิและเวลาต่อการผลิตผงเงินด้วยกรรมวิธีการรีดิวซ์ด้วยกลีเซอรอล. ปริญญานิพนธ์บัณฑิต ภาควิชาวิศวกรรมโลหการ คณะวิศวกรรมศาสตร์ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย, 2550.
- [18] โกเมน หมายมั่น. การควบคุมขนาดผลึกของผงเงินโดยกรรมวิธีรีดักชันโดยใช้กลีเซอรอลผสมโซดาไฟ. วิทยานิพนธ์ปริญญาโทบัณฑิต, สาขาวิชาวิศวกรรมโลหการ ภาควิชาวิศวกรรมโลหการ คณะวิศวกรรมศาสตร์ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย, 2550.

- [19] Neikov, O., Naboychenko, S., Mourachova, I., Gopienko, V. and Frishberg, I. Handbook of Non-Ferrous Metal Powders : Technologies and Applications, First edition. Oxford, United Kingdom : Elsevier, 2009.
- [20] Amit Sinha, B. P. Sharma. Preparation of copper powder by glycerol process. Bhabha Atomic Research Center, 2001.
- [21] Songping W., and Shuyuan, M. Preparation of micron size copper powder with chemical reduction method. Materials Letters 60 (September 2006) : 2438–2442.
- [22] Songping, W. and Xiaohong, D. Preparation of Fine Copper Powder With Chemical Reduction Method and Its Application in MLCC. IEEE TRANSACTIONS ON ADVANCED PACKAGING 30(August 2007) : 434 - 438.
- [23] Kwok H.N. and Penner, R.M. Electrodeposition of silver–copper bimetallic particles having two archetypes by facilitated nucleation. Journal of Electroanalytical Chemistry 522 (March 2002) : 86–94.
- [24] Bonet, F., Grugeon, S., Dupont, L., Urbina, R.H., Guery, C. and Tarascon, J.M. Synthesis and characterization of bimetallic Ni–Cu particles. Journal of Solid State Chemistry 172 (April 2003) : 111–115.
- [25] Hai, H.T., Ahn, J.G., Kim, D.J., Lee, J.R., Chung, H.S. and Kim, C.O. Developing process for coating copper particles with silver by electroless plating method. Surface & Coatings Technology 201 (December 2006) : 3788–3792.
- [26] Magdassi, S., Grouchko, M. and Kamyshny, A. Copper Nanoparticles for Printed Electronics: Routes Towards Achieving Oxidation Stability. Materials 2010 3 (September 2010) : 4626-4638.
- [27] Kosmala, A., Wright, R., Zhang, Q. and Kirby, P. Synthesis of silver nano particles and fabrication of aqueous Ag inks for inkjet printing. Materials Chemistry and Physics 129 (October 2011) : 1075-1080.

- [28] Sun, J., Jing, Y., Jia, Y., Tillard, M. and Belin, C. Mechanism of preparing ultrafine copper powder by polyol process. Materials Letters 59 (December 2005) : 3933 – 3936.
- [29] Chen, L.J., Wan, C.C. and Wang, Y.Y. Chemical preparation of Pd nanoparticles in room temperature ethylene glycol system and its application to electroless copper deposition. Journal of Colloid and Interface Science 297 (May 2006) : 143–150.
- [30] Lalena, J.N. and Cleary, D.A. Principles of Inorganic Materials Design, 2nd edition. Hoboken, New Jersey: John Wiley & Sons. 2010.
- [31] Ying, Z., Shengming, J., Guanzhoua, Q. and Min, Y. Preparation of ultrafine nickel powder by polyol method and its oxidation product. Materials Science and Engineering B 122 (September 2005) : 222–225.
- [32] Larcher, D. and Patrice, R.. Preparation of Metallic Powders and Alloys in Polyol Media: A Thermodynamic Approach. Journal of Solid State Chemistry 154 (November 2000) : 405-411.
- [33] Lee, Y.W., Ko, A.R., Kim, D.Y., Han, S.B. and Park, K.W. Octahedral Pt-Pd alloy catalysts with enhanced oxygen reduction activity and stability in proton exchange membrane fuel cells. RSC Advances 2 (2012) : 1119–1125.
- [34] Goia, D.V. and Matijevic, E. Preparation of monodispersed metal particles. New Journal of Chemistry 22 (1998) : 1203-1215.
- [35] Sarkar, A., Kapoor, S. and Mukherjee, T. Synthesis and characterisation of silver nanoparticles in viscous solvents and its transfer into non-polar solvents. Research on Chemical Intermediates 36 (2010) : 411–421.
- [36] Gabbert, J.D. Silver Coatings. US Patent 5,186,984 (1993).

- [37] Tench, D.M. and White, J. T. ChemInform Abstract: A New Periodic Displacement Method Applied to Electrodeposition of Cu- Ag Alloys. ChemInform 23 (April 1992).
- [38] Fricoteaux, P. and Simon, C. Study of Copper Electroless Displacement by Ag⁺; Prospecting for Multilayers Elaboration. Journal of Physical Chemistry B 109 (November 2005) : 20449-20453.
- [39] Naumov, N.G., Tarasenko, M.S., Virovets, A.V., Kim, Y., Kim, S.J. and Fedorov, V.E. Glycerol as Ligand: The Synthesis, Crystal Structure, and Properties of Compounds $[\text{Ln}_2(\text{H}_2\text{L})_2(\text{H}_3\text{L})_4][\text{Re}_6\text{Q}_8(\text{CN})_6]$, Ln = La, Nd, Gd, Q = S, Se. European Journal of Inorganic Chemistry (January 2006) : 298-303.

ภาคผนวก

ภาคผนวก

วิธีการวัดความหนาของชั้นเคลือบและขนาดผง

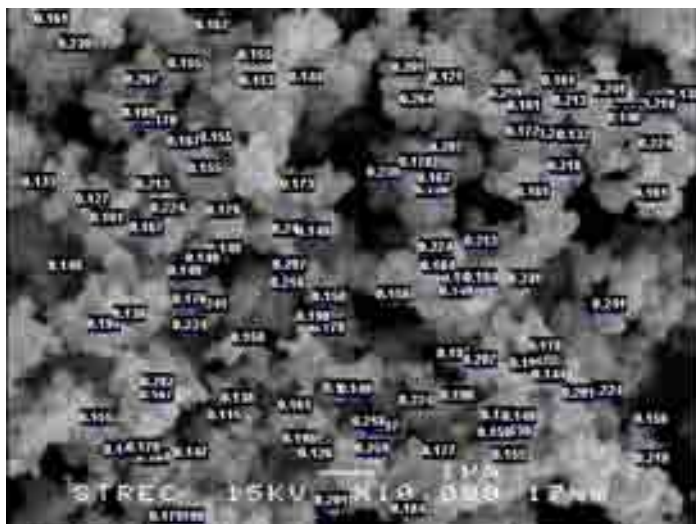
การวัดความหนาของชั้นเงินเคลือบบนแผ่นทองแดง ขนาดผงทองแดง และผงทวิโลหะเงิน-ทองแดง ใช้วิธีการวัดจากภาพถ่ายกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกวาดด้วยโปรแกรมคอมพิวเตอร์ SemAfore



ภาพที่ ก ตัวอย่างการวัดขนาดผงทองแดงจากภาพ SEM ด้วยโปรแกรม SemAfore



ภาพที่ ข ตัวอย่างการวัดความหนาของชั้นเงินเคลือบบนแผ่นทองแดงจากภาพ SEM ด้วยโปรแกรม SemAfore



ภาพที่ ค ตัวอย่างการวัดขนาดของผงทวิโลหะเงิน-ทองแดงจากภาพ SEM ด้วยโปรแกรม SemAfore

ประวัติผู้เขียนวิทยานิพนธ์

- ชื่อ - นามสกุล** : นายพัฒนวงศ์ ไชครตนสมบัติ
- วัน - เดือน - ปีเกิด** : วันพุธที่ 2 ตุลาคม 2528
- ที่อยู่** : บ้านเลขที่ 278 หมู่บ้านไฟโรจน์ ซ.บางนา-ตราด 31 ถ.บางนา-ตราด
แขวงบางนา เขตบางนา กทม. 10260
- วุฒิการศึกษา** : เข้าศึกษาระดับมัธยมศึกษา โรงเรียนเตรียมอุดมศึกษาพัฒนาการ
ปีการศึกษา 2541
- : เข้าศึกษาระดับปริญญาบัณฑิต ภาควิชาวิศวกรรมโลหการ
คณะวิศวกรรมศาสตร์ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย ปีการศึกษา 2547
- : เข้าศึกษาระดับปริญญามหาบัณฑิต ภาควิชาวิศวกรรมโลหการ
คณะวิศวกรรมศาสตร์ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย ปีการศึกษา 2551
- อีเมล** : pattanawong.c@hotmail.com