รายงานผลการวิจัย

เรื่อง การตรวจสอบปริมาณแก๊สแอมโมเนียที่เป็นพิษจากโรงงานอุตสาหกรรมเกษตรด้วยเซ็นเซอร์ที่ประดิษฐ์จากอนุภาคนาโนเฟอริกออกไซด์ที่อุณหภูมิต่ำ

The Monitoring of Noxious NH_3 Gas from Agro Industry with Sensors Fabricated from Fe_2O_3 Nanoparticles at low temperature

ได้รับการจัดสรรงบประมาณวิจัย ประจำปี 2557

จำนวนเงิน 50,000 บาท

หัวหน้าโครงการ อ.ดร. นิตยา ตาแม่ก๋ง

งานวิจัยเสร็จสิ้นสมบูรณ์

13/ก.ค. /2558

การตรวจสอบปริมาณแก๊สแอมโมเนียที่เป็นพิษจากโรงงานอุตสาหกรรมเกษตรด้วยเซ็นเซอร์ที่ประดิษฐ์จากอนุภาคนาโนเฟอริกออกไซด์ที่อุณหภูมิต่ำ

The Monitoring of Noxious NH_3 Gas from Agro Industry with Sensors Fabricated from Fe_2O_3 Nanoparticles at low temperature

นิตยา ตาแม่ก๋ง

สาขาวิชาวัสดุศาสตร์ คณะวิทยาศาสตร์ มหาวิทยาลัยแม่โจ้ จ. เชียงใหม่ 50290

บทคัดย่อ

อนุภาคนาโนเฟอร์ริกออกไซด์ถูกเตรียมโดยวิธีการตกตะกอน ซึ่งสารตั้งต้นที่ใช้คือ สารละลายเฟอร์ริกคลอไรด์เฮกซะไฮเดรต ($FeCl_3.6H_2O$) คีโรซีน (Kerosene) เอสเปนแปดสิบ (SPAN-80) และสารละลายโซเดียมไฮดรอกไซด์ (NaOH) ซึ่งตะกอนของสารตัวอย่างถูกนำไปอบที่อุณหภูมิ 80 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 24 ชั่วโมง และเผาแคลไซน์ที่อุณหภูมิ 850 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 2 ชั่วโมง จากนั้นนำอนุภาคนาโนเฟอร์ริกออกไซด์มาตรวจสอบลักษณะเฉพาะโดยวิเคราะห์อินฟาเรดสเปคโทรสโคปี (FTIR) วิเคราะห์การเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กส์ (XRD) วิเคราะห์ด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องผ่าน (TEM) และทำการวิเคราะห์หาพื้นที่ผิวจำเพาะโดยบีอีที (BET) พบว่าอนุภาคนาโนเฟอร์ริกออกไซด์ที่สังเคราะห์มีได้ขนาดอนุภาคอยู่ในช่วง 10 ถึง 100 นาโนเมตร เซ็นเซอร์ฟิล์มถูกเตรียมโดยการผสมตัวทำละลายและตัวเชื่อมประสานเอทิลเซลลูโลสและแอลฟาเทอไพนิออลจากนั้นทำการเคลือบฟิล์มบนอะลูมินาซับเสตรท/ทองอิเล็กโทรดโดยวิธีสปินโค้ดติ้ง ผลการตรวจสอบแก๊สแอมโมเนียที่ความเข้มข้นเท่ากับ 50 ถึง 1000 พีพีเอ็ม ที่อุณหภูมิห้องภายใต้สภาวะอากาศ พบว่าฟิล์มตัวอย่างนาโนเฟอร์ริกออกไซด์แสดงค่าความไวในการตอบสนองต่อแก๊สแอมโมเนียสูงสุดประมาณ 21.12 และใช้เวลาในการตอบสนองเร็ว ซึ่งค่าการตอบสนองต่อแก๊สแอมโมเนียสูงขึ้นเมื่อความเข้มข้นของแอมโมเนียสูงขึ้น

คำสำคัญ : แอลฟาเฟอร์ริกออกไซด์, ฟิล์มหนา, อุณหภูมิห้อง, แอมโมเนีย, แก๊สเซ็นเซอร์

ABSTRACT

α-Fe_2O_3 nanoparticles were synthesized by emulsion precipitation method using $FeCl_3$, kerosene, SPAN-80 as the precursor and sodium hydroxide as the precipitating agent. The precipitated samples were dried at 80°C for 24 h. and Calcine at 850°C for 2 h. The particle properties were characterized by FTIR, XRD, TEM and BET techniques. The crystallite sizes of α-Fe_2O_3were found to be ranging from 10 to 100 nm. Sensing films were produced by mixing the nanoparticles into an organic paste composed of ethyl cellulose and terpineol as a vehicle binder and solvent respectively was coated on Al_2O_3 substrate interdigitated with gold electrodes to form thick films by spin coating technique. The gas sensing of NH_3 (50-1000 ppm) was studied at room temperatures in dry air. It was found that the α-Fe_2O_3 sensing films showed higher response of NH_3 approximately 21.12, with faster response time (within second). The response increased and the response time decreased with increasing NH_3 concentration.

Keyword : α-Fe_2O_3, Thick film, Room temperature, NH_3, Gas sensor.

กิตติกรรมประกาศ

โครงการเรื่องการตรวจสอบปริมาณแก๊สแอมโมเนียที่เป็นพิษจากโรงงานอุตสาหกรรมเกษตรด้วยเซ็นเซอร์ที่ประดิษฐ์จากอนุภาคนาโนเฟอริกออกไซด์ที่อุณหภูมิต่ำได้สำเร็จลุล่วงโดยราบรื่น โดยได้รับทุนอุดหนุนการวิจัยจากสำนักวิจัยและส่งเสริมวิชาการเกษตร มหาวิทยาลัยแม่โจ้ ประเภททุนวิจัยอาจารย์รุ่นใหม่ ประจำปีงบประมาณ 2557 ผู้วิจัยขอขอบคุณ สาขาวิชาวัสดุศาสตร์ คณะวิทยาศาสตร์ มหาวิทยาลัยแม่โจ้ ภาควิชาฟิสิกส์และวัสดุศาสตร์ คณะวิทยาศาสตร์ มหาวิทยาลัยเชียงใหม่ และศูนย์เทคโนโลยีอิเล็กทรอนิกส์และคอมพิวเตอร์แห่งชาติ (NECTEC) กรุงเทพฯ ที่อนุเคราะห์สถานที่ และอุปกรณ์บางอย่างที่ใช้ในการดำเนินการวิจัยให้เสร็จสิ้นสมบูรณ์

นิตยา ตาแม่กิ๋ง
ผู้วิจัย

สารบัญ

สารบัญตาราง

หน้า

สารบัญภาพ

หน้า

คำนำ

ในงานวิจัยนี้มีความสนใจที่จะทำการสังเคราะห์อนุภาคนาโนเฟอร์ริกออกไซด์ โดยวิธีการตกตะกอนและนำมาตรวจวัดแก๊สแอมโมเนียที่เป็นมลพิษจากอุตสาหกรรมการเกษตรที่อุณหภูมิปกติเนื่องจากปัจจุบันโรงงานอุตสาหกรรมหลายประเภท ได้มีการใช้แก๊สแอมโมเนียในกระบวนการผลิต ซึ่งถือเป็นแก๊สพิษชนิดหนึ่ง ที่หากเกิดการรั่วไหลออกมาแล้วส่งผลร้ายแรงต่อสิ่งมีชีวิต ซึ่งข้อมูลจากกรมโรงงานอุตสาหกรรมรายงานสถิติการเกิดอุบัติจากแก๊สแอมโมเนียรั่วไหลในโรงงาน มีแนวโน้มเพิ่มขึ้นทุกๆ ปี ซึ่งสาเหตุส่วนใหญ่ของการเกิดอุบัติเหตุ มาจากการขาดความรู้ ความเข้าใจ ในการปฏิบัติงานกับแก๊สแอมโมเนียอย่างถูกวิธี ไม่ว่าจะเป็นการใช้ การจัดเก็บ การขนส่งแก๊ส การเลือกใช้อุปกรณ์เกี่ยวกับแก๊สแอมโมเนียที่ไม่ถูกต้อง รวมถึงการละเลยและขาดการป้องกันในขณะปฏิบัติงานกับแก๊สแอมโมเนีย

วัตถุประสงค์ของการวิจัย

1. เพื่อศึกษาการสังเคราะห์อนุภาคนาโนเฟอร์ริกออกไซด์ โดยวิธีการตกตะกอน
2. เพื่อศึกษาลักษณะเฉพาะทางกายภาพของอนุภาคนาโนเฟอร์ริกออกไซด์
3. เพื่อศึกษาความไวในการตรวจวัดแก๊สแอมโมเนียที่อุณหภูมิห้องของฟิล์มเฟอร์ริกออกไซด์

ประโยชน์ที่คาดว่าจะได้รับ

1. ได้ศึกษากระบวนการเตรียมอนุภาคนาโนเฟอร์ริกออกไซด์ ด้วยวิธีการตกตะกอน (Precipitation method)
2. สามารถสังเคราะห์อนุภาคนาโนเฟอร์ริกออกไซด์ให้มีโครงสร้างแบบรอมโบฮีดรอล (Rhombohedral)
3. สามารถประดิษฐ์เซ็นเซอร์ที่ทำจากอนุภาคนาโนเฟอร์ริกออกไซด์ในการตรวจวัดแก๊สแอมโมเนียที่เผ็นมลภาวะจากอุตสาหกรรมเกษตรได้

การตรวจเอกสาร

ข้อมูลเบื้องต้นเกี่ยวกับเฟอร์ริกออกไซด์

ในหัวข้อนี้ ได้กล่าวถึงข้อมูลข้างต้นของเฟอร์ริกออกไซด์ ซึ่งเกี่ยวกับสมบัติทั่วไป โครงสร้างผลึกของเฟอร์ริกออกไซด์ ประโยชน์ของเฟอร์ริกออกไซด์ และการนำเฟอร์ริกออกไซด์ไปประยุกต์ใช้ดังต่อไปนี้

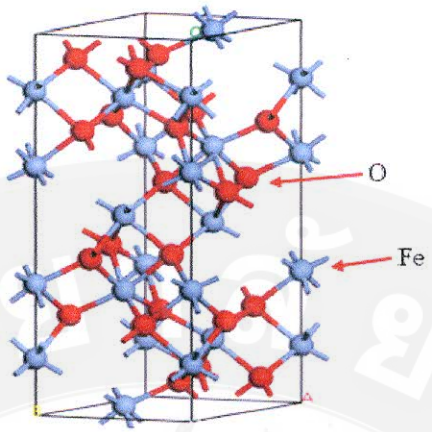
สมบัติทั่วไปของเฟอร์ริกออกไซด์ [1]

ตารางที่ 1 แสดงสมบัติของเฟอร์ริกออกไซด์

ชื่อ	เฟอร์ริกออกไซด์ (Ferric Oxide) หรือ เหล็ก (III) ออกไซด์ (Iron (III) Oxide) หรือ ฮีมาไทด์ (Hematite)
สูตรโมเลกุล	Fe_2O_3
น้ำหนักโมเลกุล	159.69 กรัม ต่อ โมล
สถานะและลักษณะ	ของแข็งผงอสัณฐาน (amorphous) สีน้ำตาลแดงหรือสีแดงดำ ไม่มีกลิ่น
ความหนาแน่น	5.242 กรัม ต่อ ลูกบาศก์เซนติเมตร
จุดหลอมเหลว	1475 –1565 องศาเซลเซียส
ความถ่วงจำเพาะ	4.95–5.28 ที่อุณหภูมิ 20 องศาเซลเซียส
ความแข็ง	5.5–6.5
ดัชนีหักเห	2.940, 3.220
ความโปร่ง	ทึบแสง
pH	7
ช่องว่างแถบพลังงาน	2.2 อิเล็กตรอนโวลต์

โครงสร้างผลึก (crystal structure) ของเฟอร์ริกออกไซด์ [2, 3, 4]

เฟอร์ริกออกไซด์ (Ferric Oxide : Fe_2O_3) เป็นสารกึ่งตัวนำชนิดเอ็น (n-type) มีช่องว่างแถบพลังงานประมาณเท่ากับ 2.2 อิเล็กตรอนโวลต์ (eV) โครงสร้างผลึกของเฟอร์ริกออกไซด์ มีโครงสร้างผลึกแบบรอมโบฮีดรอล (Rhombohedral) ดังภาพที่ 1



ภาพที่ 1 โครงสร้างของ Fe_2O_3 มีโครงสร้างผลึกแบบรอมโบฮีดรอล (Rhombohedral) [5]

การประยุกต์ใช้งานของเฟอร์ริกออกไซด์ [4, 6, 7]

เฟอร์ริกออกไซด์ เป็นสารประกอบที่มีความสำคัญและมีประโยชน์หลายอย่าง พบมากในธรรมชาติ และไม่เป็นพิษ จึงมีการนำไปใช้ประโยชน์ในด้านต่างๆดังต่อไปนี้

1. ใช้เป็นสารสี เป็นสารสีน้ำตาลแดงในอุตสาหกรรมเซรามิกส์ และในอุตสาหกรรมอื่นๆ เช่น กระดาษ สี และแก้ว

2. ใช้ในเครื่องสำอาง

3. ใช้เป็นสารกึ่งตัวนำในอุปกรณ์อิเล็กทรอนิกส์ หรือเป็นเซรามิกส์ที่มีสมบัติทางแม่เหล็กไฟฟ้า

4. สามารถนำมาประยุกต์ใช้งานทางด้านอิเล็กทรอนิกส์ เช่น โช้คอัพ เทปบันทึก หน่วยความจำสำหรับคอมพิวเตอร์ เฟอร์โรฟูอิด เป็นต้น

5. ใช้ในเครื่องตรวจจับแก๊ส

วิธีการสังเคราะห์อนุภาคนาโนเฟอร์ริกออกไซด์

ในหัวข้อนี้ได้กล่าวถึงวิธีการสังเคราะห์ทางเคมีที่ใช้สังเคราะห์อนุภาคผง เนื่องจากเป็นวิธีการสังเคราะห์ที่ได้ขนาดอนุภาคผงที่เล็ก และมีความบริสุทธิ์สูง วิธีทางเคมีสามารถนำมาใช้สังเคราะห์อนุภาคนาโนเฟอร์ริกออกไซด์ได้ ในงานวิจัยนี้จึงได้ศึกษาวิธีการทางเคมี ได้แก่ วิธีการตกตะกอน เป็นวิธีในการสังเคราะห์อนุภาคนาโนเฟอร์ริกออกไซด์ในงานวิจัยนี้

1. วิธีการตกตะกอน (Precipitation Method) [8, 9, 10]

วิธีการตกตะกอน เป็นการทำให้โมเลกุลหรือไอออนที่ละลายแยกตัวออกมาจากสารละลายอย่างช้าๆ โดยอาศัยปริมาณสารเคมีที่พอเหมาะที่เรียกว่าตัวตกตะกอน (Precipitation) หรือมีการเปลี่ยนอุณหภูมิหรือความดัน เพื่อทำให้ความสามารถในการละลายของระบบลดลงได้ ทำให้เกิดการตกตะกอนของระบบขึ้นได้

วิธีการตกตะกอน เป็นวิธีที่ถูกนำมาใช้ในการสังเคราะห์ผงเซรามิกส์กันอย่างแพร่หลาย เนื่องจากสามารถทำให้เกิดผลิตภัณฑ์ที่มีความบริสุทธิ์สูง และสามารถควบคุมสัณฐานวิทยา (Morphology) และการแจกแจงขนาดของอนุภาค (Particle size distribution) ได้เป็นอย่างดี แต่วิธีการตกตะกอนก็มีข้อเสียคือ จะต้องมีการแยกตะกอนออกจากสารละลายตามที่ต้องการ ซึ่งวิธีการทำให้แห้งและการเผาแคลไซน์มักทำให้ตะกอนและผงเกิดการเกาะกันเป็นกลุ่มก้อน (Agglomerate)

สิ่งที่ส่งผลต่อผลลัพธ์ของการตกตะกอนในสมดุลเคมี ได้แก่ ธรรมชาติของการตกตะกอน ความบริสุทธิ์ของสารตั้งต้น อุณหภูมิ ความเข้มข้นของสารตั้งต้น ค่าพีเอช และอัตราส่วนในการผสมสามารถทำการตกตะกอนได้ทั้งสารอินทรีย์ และสารอนินทรีย์ ส่วนสารที่ตกตะกอนได้นี้จะมีความเหมาะสมหรือไม่เพียงใดนั้นขึ้นอยู่กับเงื่อนไขต่อไปนี้

1. สารนั้นต้องมีการละลายต่ำ (Low solubility) เพื่อตะกอนที่เกิดขึ้นมีความสมบูรณ์และไม่เกิดการสูญเสียตะกอนไปขณะที่ล้างตะกอน

2. สารที่ตกตะกอนต้องมีความบริสุทธิ์สูง

3. ตะกอนที่ได้ต้องมีขนาดพอเหมาะเพื่อที่สามารถกรองออกได้

4. สารที่ตกตะกอนได้ต้องไม่เกิดปฏิกิริยาเคมีขณะทำให้แห้งหรือเผา และสารที่เตรียมต้องมีส่วนประกอบที่แน่นอน

สำหรับการตกตะกอนสารนั้น ต้องใช้สารที่มีสมบัติของการแยกตัวเป็นไอออนและการรวมตัวเพื่อเกิดเป็นสารใหม่ นั่นคือสารตัวหนึ่งต้องเป็นตัวให้อิเล็กตรอน และสารอีกตัวหนึ่งต้องเป็นตัวรับอิเล็กตรอน จากนั้นจึงนำตะกอนที่ได้ไปอบแห้งแล้วนำไปเผาแคลไซน์ ซึ่งการทำดังกล่าวนี้ทำให้ได้ผงละเอียดที่มีความสม่ำเสมอของเนื้อสาร แต่โดยทั่วไปแล้วสาร

ที่ได้จากการเผาแคลไซน์มักจะเกาะเป็นกลุ่มก้อน ทำให้ความแม่นยำในการวัดขนาดอนุภาคที่ได้น้อยลง

การทำให้สารที่เกาะเป็นกลุ่มก้อนดังข้างต้นแยกออกมาเป็นอนุภาคเดี่ยวๆนั้นทำให้โดยการบด (Milling) ซึ่งอาจทำให้เกิดการปนเปื้อนได้ หรือใช้การบดโดยอาศัยอัลตราโซนิค (Ultrasonic mixing) ซึ่งจะทำให้อนุภาคที่เกิดขึ้นมีขนาดเล็กและสม่ำเสมอ

กลไกของการตกตะกอนคือ สารละลายที่อิ่มตัวยิ่งยวด (Supersaturating) การเกิดนิวเคลียส (Nucleation) และการเติบโตของผลึก (Crystal growth) ดังนี้

1. สารละลายอิ่มตัวยวดยิ่ง เป็นสิ่งที่ทำให้เกิดการตกตะกอนขึ้นได้โดยที่สารละลายอิ่มตัวยวดยิ่งนี้เป็นสารละลายที่เกิดจากการตกตะกอนละลายเข้าไปอยู่ในวัฏภาคที่เป็นของเหลวจนความเข้มข้นของสารที่เป็นตะกอนมากกว่าความเข้มข้นของสารนั้นที่อยู่ในสภาวะสมดุลสารละลายนี้จะมีค่าการอิ่มตัวยวดยิ่งสัมพัทธ์มากขึ้นเมื่อค่าความเข้มข้นของทั้งสองปริมาณนี้แตกต่างกันมากขึ้น

2. การเกิดนิวเคลียส เป็นขั้นตอนที่เกิดขึ้นได้เองตามธรรมชาติจากสารละลายที่อยู่ในสภาวะอิ่มตัวยวดยิ่ง โดยเริ่มจากการเกิดไอออนหรือโมเลกุลที่น้อยที่สุดรวมกันจนเกิดเป็นอนุภาคที่เล็กที่สุดของวัฏภาคที่เป็นตะกอนของแข็ง

3. การเจริญเติบโตของผลึก เกิดหลังจากขั้นตอนการเกิดนิวเคลียส โดยไอออนต่างๆที่เป็นองค์ประกอบของตะกอนจะมาจับเกาะกันที่ผิวอนุภาคที่เล็กที่สุดจนมีขนาดใหญ่ขึ้นทำให้นิวเคลียสมีขนาดใหญ่กว่าแยกตัวออกจากสารละลาย

2. วิธีการปฏิกิริยาสถานะของแข็ง (Solid-State Reaction) [11, 12]

วิธีการนี้เป็นวิธีการที่นิยมมากที่สุด เนื่องจากเตรียมได้ง่าย โดยเริ่มจากการนำสารตั้งต้นที่อยู่ในสถานะของแข็งตามปริมาณที่ต้องการมาบดคลุกเคล้าจนเป็นเนื้อเดียวกัน ซึ่งอาจจะใช้เครื่องเขย่าหรือเครื่องบด จากนั้นนำไปอบแห้ง แล้วเผาที่อุณหภูมิและเวลาตามที่ต้องการ แต่วิธีการนี้มีข้อเสียคือ ผลผลิตที่ได้มีความบริสุทธิ์ต่ำ ได้เนื้อสารหยาบ ไม่เป็นเนื้อเดียวกัน และอาจมีสารประกอบอื่นๆเจือปนจากสารตั้งต้นหรือชุดอุปกรณ์ที่ใช้ในการบด

เช่น อะลูมิเนียม เป็นต้น สิ่งที่เจือเหล่านี้มีผลกระทบต่อสมบัติต่างๆของสารที่ต้องการเตรียม โดยเฉพาะสมบัติทางไฟฟ้า

การเตรียมผงจากปฏิกิริยาสถานะของแข็งมีค่าใช้จ่ายค่อนข้างต่ำ แต่ผงที่สังเคราะห์ได้มักจะมีปัญหาเรื่องการเกาะกันเป็นกลุ่มก้อนโต ทำให้ต้องมีการบดย่อยลดขนาดอยู่เสมอ ถ้าการลดขนาดนั้นใช้ลูกบด ก็ยิ่งทำให้ผงที่ได้ถูกปนเปื้อนมากขึ้น ทำให้ไม่สามารถควบคุมรูปร่างของอนุภาคที่เตรียมได้อีกต่อไป

3. วิธีซอล-เจล (Sol-gel Method) [13]

การสังเคราะห์ผงโดยวิธีซอล-เจล ทำได้โดยใช้สารตั้งต้นที่อยู่ในรูปของสารละลายซึ่งผสมกันได้เป็นอย่างดี และสามารถทำปฏิกิริยากันในระดับโมเลกุล โมเลกุลที่เป็นสายโซ่ยาวจึงสามารถเกิดขึ้นได้ หรือสามารถเกิดอนุภาคที่มีขนาดเล็กกระจายอยู่ในของเหลวที่เรียกว่าซอล (Sol) หลังจากนั้นเมื่อสารละลายมีความเข้มข้นเพิ่มขึ้น สารละลายจะมีความหนืดมากขึ้นจนกลายเป็นสารกึ่งแข็งกึ่งเหลวที่เรียกว่าเจล (Gel) จากนั้นนำเจลที่ได้ไปทำให้แห้งสนิทโดยการอบแห้ง แล้วบดให้เป็นผงละเอียดก่อนที่จะนำไปเผาแคลไซน์ ณ อุณหภูมิที่เหมาะสม

4. วิธีไฮโดรเทอร์มอล (Hydrothermal Method) [8,14]

วิธีไฮโดรเทอร์มอล เป็นวิธีที่ได้นิยมมากในปัจจุบัน เนื่องจากผงที่เตรียมได้มีความสม่ำเสมอทั้งองค์ประกอบเคมีและขนาดอนุภาค สามารถเตรียมได้ในขั้นตอนเดียวที่อุณหภูมิและระดับปานกลาง โดยไม่ต้องผ่านขั้นตอนการแคลไซน์ และมีอุณหภูมิของการเผาผลึกต่ำเมื่อเทียบกับผงที่ได้จากการเตรียมทางเคมีอื่นๆ เพราะอนุภาคมีขนาดเล็กกว่าแต่วิธีเตรียมแบบนี้จะต้องมีการควบคุมค่าพีเอช (pH)

5. วิธีการระเหยแห้ง (Evaporation to Dryness Method) [13]

เป็นวิธีการระเหยสารให้แห้งโดยการระเหยที่เป็นตัวทำละลาย หรือสารที่ไม่ต้องการออกไปจะคงเหลืออยู่แต่ตะกอนที่ต้องการ โดยการนำเอาสารละลายของโลหะต่างๆ มาผสมกันโดยคาดว่าส่วนผสมที่ได้จะผสมกันในระดับโมเลกุล เนื่องจากสารทั้งหมดอยู่ใน

เฟสเดียวกัน เมื่อให้ความร้อนแก่สารละลายผสมจนอุณหภูมิช่วงหนึ่งตัวทำละลาย และสารที่ไม่ต้องการจะถูกกำจัดออกไปเหลือไว้แต่ตะกอนที่ยังคงมีส่วนผสมในระดับโมเลกุล เหมือนเดิมจึงคาดว่าวิธีการระเหยแห้งได้ผลกว่าวิธีโซลิดสเตด (Solid-state reaction) แต่เป็นวิธีที่ไม่ค่อยนิยมมากนัก

6. กรรมวิธีทางความร้อน (Heat treatment) [8, 9]

กระบวนการทางความร้อน (Heat treatment) เป็นกระบวนการให้ความร้อนแก่สารในกระบวนการเตรียมสารที่ต้องการในรูปผงละเอียด สามารถแบ่งกระบวนการให้ความร้อนในการเตรียมได้เป็น 2 กระบวนการใหญ่ๆ คือ

การเผาแคลไซน์ (Calcination)

เป็นการเผาที่ต้องการให้สารเกิดเฟสหลักที่เราต้องการ โดยที่มีการเกาะยึดตัวกันของอนุภาคอย่างหลวมๆ และเพื่อไล่องค์ประกอบของสารตั้งต้นที่ไม่ต้องการออกไป

การเผาสารแบบซินเตอร์ (Sintering)

เป็นกระบวนการเผาสารที่ผ่านการขึ้นรูปแล้วด้วยอุณหภูมิที่เหมาะสม ทำให้สารเกิดการแข็งตัว และคงรูปอยู่ได้ด้วยไม่หลอมเหลวหรือที่เรียกว่า เซรามิกส์ ดังนั้นอุณหภูมิซินเตอร์จึงน้อยกว่าจุดหลอมเหลวของสาร

การวิเคราะห์สารตัวอย่าง

1.เครื่องอินฟาเรดสเปคโทรสโคปี (Fourier Transform Infrared Spectroscopy, FTIR) [14, 15]

เครื่องอินฟาเรดสเปคโทรสโคปี (FTIR) เป็นหนึ่งในเทคนิคทางด้านอินฟาเรดสเปคโทรสโคปีที่มีประสิทธิภาพในการจำแนกประเภทของสารอินทรีย์สารอนินทรีย์และพันธะเคมีในโมเลกุลรวมถึงสามารถบอกถึงปริมาณองค์ประกอบที่มีอยู่ในโมเลกุลของสารผสมตัวอย่างที่ไม่ทราบชนิดเทคนิค FTIR นี้มีความไวใช้ระยะเวลาในการตรวจสอบน้อยกว่าเทคนิคอื่นๆ

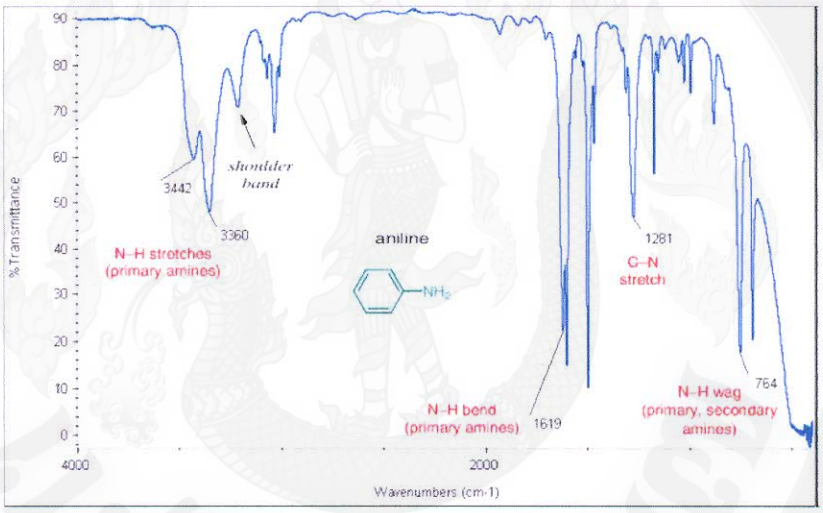
การทำงาน [16]

เครื่องมือหลักๆจะถูกออกแบบมาอย่างง่ายๆรังสีอินฟราเรดจากแหล่งกำเนิดจะถูกฉายไปยัง Interferometer ซึ่งตัวที่นิยมใช้คือ Michelson Interferometer ซึ่งประกอบด้วยกระจกที่สามารถเคลื่อนที่ได้กระจกที่ตรึงอยู่กับที่โดยทั้งสองตั้งฉากซึ่งกันและกันและตัวแยกแสงซึ่งเป็นอุปกรณ์กึ่งสะท้อนแสงโดยส่วนใหญ่ทำมาจากการนำฟิล์มบางของเจอร์มาเนียมวางลงบน KBr ที่ตัวแยกแสงลำรังสีครึ่งหนึ่งจะทะลุผ่านไปยังกระจกที่ตรึงอยู่กับที่และอีกครึ่งหนึ่งจะสะท้อนไปยังกระจกที่สามารถเคลื่อนที่ได้หลังจากนั้นลำรังสีก็จะสะท้อนจากกระจกกลับมารวมกันที่ตัวแยกแสงเกิดการแทรกสอดขึ้นหลังจากนั้นลำรังสีก็จะผ่านไปยังตัวอย่างและในที่สุดก็จะตกลงบนเครื่องตรวจวัด Path difference ระหว่างลำรังสีที่ถูกแยกออกเกิดขึ้นจากระยะทางสัมพัทธ์ระหว่างกระจกทั้งสองถ้าแขนยึดกระจกทั้งสองข้างของ Interferometer ยาวเท่ากันลำรังสีทั้งสองก็จะเดินทางด้วยระยะทางที่เท่ากันมีเฟสตรงกันทำให้สัญญาณที่ไปถึงเครื่องตรวจวัดมีค่ามากที่สุดเมื่อกระจกเคลื่อนที่เป็นระยะทาง $\lambda/4$ ระยะทางเดินของรังสีจะเปลี่ยนเป็น $\lambda/2$ รังสีทั้งสองมีเฟสต่างกัน 180 องศาเซลเซียสการแทรกสอดจะอยู่ในตำแหน่งหักล้างเมื่อเคลื่อนกระจกเป็นระยะทางอีก $\lambda/4$ ระยะทางเดินของรังสีจะเปลี่ยนเป็นλรังสีทั้งสองลำจะกลับมามีเฟสตรงกันเมื่อกระจกเคลื่อนที่ด้วยความเร็วคงที่ความเข้มของสัญญาณที่เครื่องตรวจวัดวัดได้จะมีลักษณะของ Interferogram เป็นรูปคลื่นไซน์ โดยกราฟจะพล็อตระหว่างการตอบสนองที่เครื่องตรวจวัดบันทึกได้และเวลาที่กระจกมีการเคลื่อนที่ถ้าตัวอย่างเกิดการดูดกลืนรังสีที่ค่าความถี่นี้ขนาดของแอมพลิจูดจะลดลงโดยสัมพันธ์กับปริมาณของตัวอย่างหลังจากนั้นใช้ Fourier Transform ซึ่งเป็นฟังก์ชันทางคณิตศาสตร์ในการแปลงผลที่ได้ (ขึ้นกับเวลา) ให้กลายเป็นค่าความเข้มกับความถี่

ข้อดี และข้อเสีย [16]

FTIR ให้ผลการวิเคราะห์ที่รวดเร็วและมีความไวสูง (โดยส่วนใหญ่จะใช้เวลาในการวิเคราะห์ประมาณ 1 ถึง 5 นาที) โดยมีอัตราส่วนของสัญญาณต่อสัญญาณรบกวน (Signal-to-noise; S/N) ต่ำอัตรา S/N จะแปรผันกับรากที่สองของปริมาณสัญญาณที่ตรวจวัดได้ทั้งหมดความไวของเครื่องตรวจวัดสามารถเพิ่มขึ้นได้ด้วยการเพิ่ม S/N ร่วมกับการเพิ่ม

จำนวนรอบของสแกนมีการใช้ Circular optical aperture แทนที่ Entrance slit ทำให้ลำรังสีมีขนาดมากกว่าแบบ Dispersive ถึง 75–100 เท่ามีกำลังแสงสูงขึ้นเหมาะสำหรับตัวอย่างหรือเทคนิคบางเทคนิคที่มีข้อจำกัดของกำลังแสงนอกจากนี้ FTIR ยังให้ประสิทธิภาพในการแยกสูงรวมทั้งมีความถูกต้องไม่ต่ำกว่า 0.01 cm^{-1} มีกลไกการทำงานที่ง่ายแต่ FTIR มีข้อจำกัดในการเตรียมตัวอย่างบางเทคนิคที่ต้องใช้สารละลายที่ยินยอมให้รังสีทะลุผ่าน และตัวอย่างจะต้อง Active ในช่วงอินฟราเรดนอกจากนี้เครื่องมือที่ใช้มีราคาค่อนข้างสูงและมีค่าใช้จ่ายในการบำรุงรักษาสูงกราฟที่ได้จากเทคนิค FTIR แสดงดังภาพที่ 2



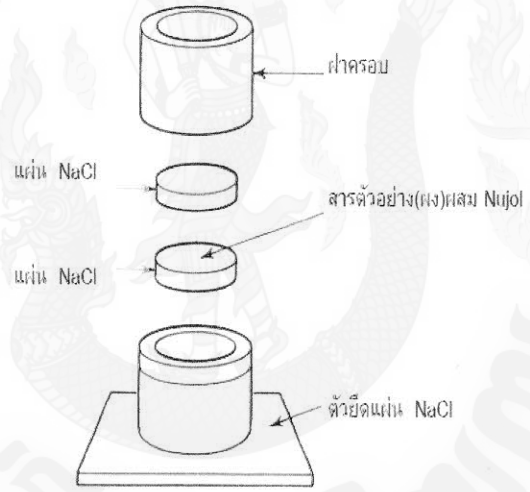
ภาพที่ 2 แสดงกราฟที่ได้จากเทคนิค FTIR [16]

การเตรียมสารตัวอย่าง [17, 18]

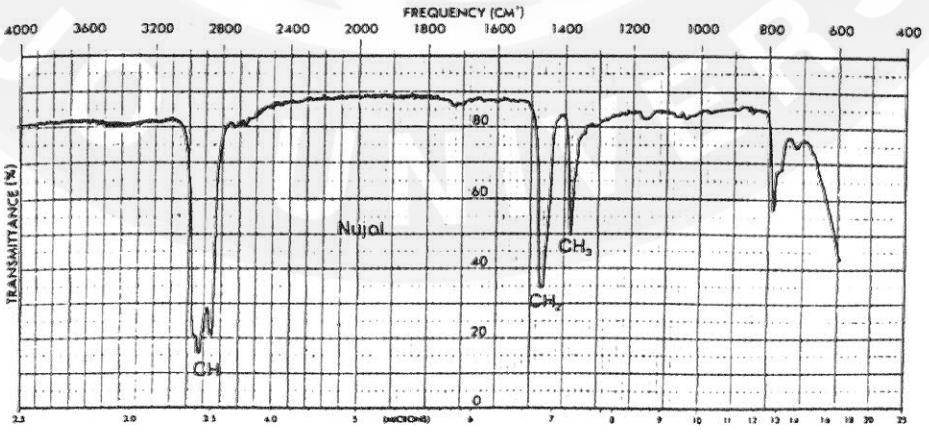
การเตรียมสารตัวอย่างเพื่อบันทึกสเปคตรัมขึ้นกับว่าสภาวะทางกายภาพของสารตัวอย่างวิธีการเตรียมสารตัวอย่างที่เป็นของแข็งและของเหลวมีหลายวิธีและมีอุปกรณ์ที่ใช้แตกต่างกัน

สารตัวอย่างของแข็ง

1. เตรียมเป็น Nujol mull โดยหยด Nujol (Mineral oil) ในสารตัวอย่าง 2–3 มิลลิกรัมผสมเข้ากันแล้วทาบนแผ่น NaCl เซลล์แล้วประกบด้วยแผ่น NaCl อีกแผ่นหนึ่งใส่ในตัวยึดรูป3 Nujol เองดูดกลืนรังสี IR ในย่านเดียวกับการยืดและการงอของ C–H ในสารประกอบอัลเคนรูป4ถ้าต้องการดูแถบของหมู่ CH_3 และCH_2 ในย่านนี้ควรใช้น้ำมันชนิดอื่นเช่น Hexachloro-butadiene หรือ Chlorofluorocarbon oil หรือเตรียมสารตัวอย่างโดยใช้วิธีอื่นแผ่น NaCl หลังใช้แล้วควรใช้ทิชชูจุ่ม CH_2Cl_2 เช็ดให้สะอาดและจับเฉพาะขอบนำไปเก็บใน Desiccator เนื่องจาก NaCl ดูดความชื้นง่าย



ภาพที่ 3 แผ่นโซเดียมคลอไรด์และตัวยึด [17]



ภาพที่ 4 IR สเปคตรัมของ Nujol [17]

2. เตรียมเป็น KBr disc โดยบดสารตัวอย่างของแข็งบริสุทธิ์ (1–2 มิลลิกรัม) รวมกับผง KBr (100 มิลลิกรัม) นำเข้าเครื่องอัด Minipress ภาพที่ 5 จนได้แผ่นกลมแบนใสคล้ายแก้วทั้งสารตัวอย่างและ KBr ควรผ่านการอบให้แห้งก่อนบดรวมกันหลังจากอัดเป็นแผ่นแบนแล้วนำแผ่น KBr disc ใส่ที่ยึดพิเศษแล้ววางบนลำรังสี IR และหลังการวัดควรเก็บใน Desiccator และสามารถนำมาวัดสเปคตรัมซ้ำได้อีก

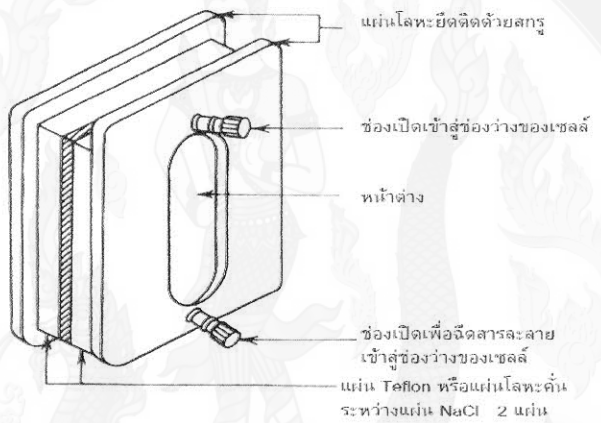
ภาพที่ 5 Minipress สำหรับเตรียม KBr disc [17]

สารตัวอย่างของเหลว[18]

1. หยดของเหลวบริสุทธิ์บนแผ่น NaCl แล้วประกบด้วยแผ่น NaCl อีกแผ่นให้กระจายเป็นฟิล์มบางระหว่างแผ่น NaCl ทั้งสองนำไปใส่ที่ยึด ดังภาพที่ 6

ภาพที่ 6 การเตรียมสารตัวอย่างของเหลวโดยเตรียมเป็น Thin-film [18]

2. สารตัวอย่างของแข็งและของเหลวสามารถเตรียมเป็นสารละลายของ CCl_4, $CHCl_3$, CS_2 (5 ถึง 10% โดยน้ำหนัก) ใส่สารละลายในเซลล์สารละลาย (Solution cell) ระวังมิให้เกิดฟองอากาศภายในวิธีดีที่สุดคือฉีดสารละลายเข้าเซลล์สารละลายโดยใช้ไซรินจ์ (Syringe) ดังภาพที่ 7



ภาพที่ 7 เซลล์สารละลายสำหรับสารตัวอย่างของเหลว [18]

2.เครื่องเอ็กซเรย์ดิฟแฟรกชั่น (X-Ray Diffraction, XRD) [19, 20]

เครื่องเอ็กซเรย์ดิฟแฟรกโตมิเตอร์ เป็นเครื่องมือวิเคราะห์หาโครงสร้างของธาตุต่างๆ ด้วยการใช้เทคนิคการเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์ ซึ่งเป็นเครื่องมือสำหรับใช้วิเคราะห์องค์ประกอบของธาตุต่างๆในสารทั้งเชิงคุณภาพ (Qualitative) และปริมาณ (Quantitative) และใช้ศึกษาเกี่ยวกับโครงสร้างของผลึก (Crystal Structure) หรือโมเลกุลของสารด้วยการใช้การเทคนิคการเลี้ยวเบนรังสีเอ็กซ์ (X-ray Diffraction) ซึ่งจะถูกวัดความเข้มของกำลัง (Power) ด้วยการสแกน (Scan) ของตัวรับสัญญาณ (Detector) สัญญาณที่วัดได้จะถูกถ่ายทอดมาเป็นสเปคตรัมแล้วถูกประมวลผลออกมาทั้งในเชิงคุณภาพ และปริมาณ โดยมีคอมพิวเตอร์เป็นหน่วยประมวลผล และควบคุมการทำงานของเครื่องเอ็กซเรย์

ทฤษฎีและหลักการรังสีเอ็กซ์

ภายใต้เครื่องมือวิเคราะห์การเลี้ยวเบนรังสีเอ็กซ์รังสีเอ็กซ์จะถูกสร้างขึ้นภายในหลอดปิดอยู่ภายใต้สภาวะสุญญากาศโดยกระแสไฟฟ้าแก่เส้นลวดฟิลาเมนท์ที่อยู่ภายในหลอดกำเนิดรังสีเอ็กซ์ซึ่งจะทำให้เส้นลวดร้อนขึ้นและก่อให้เกิดการปลดปล่อยอิเล็กตรอนออกจากเส้นลวดอิเล็กตรอนเหล่านี้จะถูกเร่งด้วยความต่างศักย์สูงทำให้เคลื่อนที่เส้นลวดฟิลาเมนท์ที่เป็นขั้วแคโทดด้วยความเร็วสูงเข้าชนขั้วแอโนดซึ่งโดยทั่วไปทำจากโลหะทองแดงอิเล็กตรอนที่พุ่งชนจะทาให้วงในสุด (K-shell) ของอะตอมทองแดงหลุดออกไปจึงเกิดเป็นช่องว่างขึ้นเป็นผลให้อิเล็กตรอนวงนอกที่อยู่ถัดมา (L-shell และ M-shell) เกิดการเปลี่ยนระดับพลังงานลงมาแทนที่ช่องว่างนั้นโดยการคายรังสีเอ็กซ์ออกมา รังสีเอ็กซ์ที่เลี้ยวเบนออกจากสารตัวอย่างจะถูกตรวจจับด้วยอุปกรณ์ตรวจจับรังสีเอ็กซ์

รังสีเอ็กซ์ (X-ray) จัดเป็นคลื่นแม่เหล็กไฟฟ้าซึ่งมีอำนาจสูง มีความยาวคลื่นสั้นอยู่ระหว่าง 0.1 ถึง 100 อังสตรอม ถูกค้นพบขึ้นเป็นครั้งแรกในปี ค.ศ. 1895 โดยเรินต์ แกน (W.C.Röntgen) ต่อมาได้มีการศึกษาเกี่ยวกับสมบัติ และการเกิดอันตรกิริยาของรังสีต่อสสาร ซึ่งเป็นประโยชน์ต่อวงการวิทยาศาสตร์อย่างมาก การเกิดอันตรกิริยาของรังสีเอ็กซ์ต่อสสารนั้นก่อให้เกิดปรากฏการณ์ต่างๆ เช่น การเกิดการเปล่งแสง (Emission) การดูดกลืนแสง (Scattering) และการเลี้ยวเบน (Diffraction) เป็นต้น ปรากฏการณ์เหล่านี้ล้วนเป็นลักษณะเฉพาะของสาร ซึ่งหลักการดังกล่าวนี้สามารถนำมาวิเคราะห์สารได้ดังต่อไปนี้

1. ใช้วิเคราะห์หาโครงสร้างของสารประกอบต่างๆ ทั้งในเชิงปริมาณ และเชิงคุณภาพ

2. ใช้ศึกษาโครงสร้างอิเล็กทรอนิกส์ (Electronic structure) ซึ่งสามารถให้ข้อมูลเกี่ยวกับการเกิดพันธะเคมี

3. ใช้ศึกษาเกี่ยวกับโครงสร้างผลึก (Crystal structure) หรือโมเลกุลของสารโดยใช้เทคนิคการเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์

แหล่งกำเนิดรังสีเอ็กซ์

แหล่งกำเนิดรังสีเอ็กซ์มีทั้งที่เกิดขึ้นตามธรรมชาติ จากการสลายตัวของนิวเคลียส ธาตุกัมมันตรังสี และมนุษย์ผลิตขึ้นจากกลไกทางอิเล็กทรอนิกส์ กล่าวคือ เมื่ออะตอมได้รับการกระตุ้นด้วยอิเล็กตรอนที่มีพลังงานสูงวิ่งชนะอะตอมทำให้เกิดอันตรกิริยา ระดับพลังงานของอิเล็กตรอนชั้นวงโคจรต่างๆของอะตอมมีค่าสูงขึ้นเกิดสภาวะไม่เสถียร ดังนั้น อิเล็กตรอนชั้นวงโคจรดังกล่าวจำเป็นต้องลดพลังงานเข้าสู่สภาวะปกติ โดยมวลของอะตอมไม่เปลี่ยนแปลงปรากฏการณ์ดังกล่าวเป็นสภาวะปลดปล่อยพลังงานส่วนแกนในรูปแม่เหล็กไฟฟ้า หรือโฟตอนออกมาในลักษณะพัลล์ (Pulse) จากอะตอมทุกครั้งที่ได้รับการกระตุ้น 2 ชนิด คือตามกระบวนการของการปลดปล่อยพลังงานส่วนเกินจากอะตอมบริเวณชั้นโคจร

1.รังสีเอ็กซ์เฉพาะตัว

รังสีเอ็กซ์เฉพาะตัวมีลักษณะเป็นรังสีเอ็กซ์ที่มีพลังงานเดี่ยว (Monochromatic x-ray) เพราะเกิดการลดพลังงานที่แน่นอน ปรากฏการณ์ของการเกิดรังสีเอ็กซ์ชนิดนี้เกิดขึ้นเมื่ออิเล็กตรอน หรืออนุภาคที่มีประจุชนิดอื่นๆ หรือโฟตอนพลังงานสูงเคลื่อนที่เข้าชนอิเล็กตรอนวงในวงโคจรชั้นในของอะตอม เช่น K หรือ L แล้วถ่ายโอนพลังงานให้กับอิเล็กตรอน อิเล็กตรอนในวงโคจรชั้นในที่ได้รับพลังงานเพิ่มขึ้นสูงกว่าพลังงานยึดเหนี่ยวของวงโคจร ทำให้หลุดออกมาจากวงโคจรเกิดที่ว่างของอิเล็กตรอนในวงโคจรที่เกิดขึ้น ทำให้อะตอมอยู่ในสภาวะที่กระตุ้น และลดระดับพลังงานสู่สภาวะปกติในช่วงระยะเวลาอันสั้น โดยอิเล็กตรอนของวงโคจรในชั้นถัดไปจะลดระดับพลังงานลงมาให้เท่ากับพลังงานยึดเหนี่ยวของวงโคจรชั้นใน โดยการปลดปล่อยพลังงานส่วนเกินออกมาในรูปรังสีเอ็กซ์แล้วเข้ามาแทนที่ช่องว่างของวงโคจรชั้นใน พลังงานส่วนเกินนี้มีค่าเท่ากับความต่างระดับพลังงานยึดเหนี่ยวเฉพาะชั้นวงโคจรของอิเล็กตรอน และชนิดของธาตุนั้นๆ จึงมีพลังงานเฉพาะค่า ดังนั้นรังสีเอ็กซ์ชนิดนี้จึงเรียกว่า รังสีเอ็กซ์เฉพาะ

2. รังสีเอ็กซ์แบบต่อเนื่อง

รังสีเอ็กซ์แบบต่อเนื่องมีลักษณะเป็นรังสีเอ็กซ์ที่มีพลังงานต่อเนื่อง กระจายค่าต่ำสุดถึงค่าสูงสุดปรากฏการณ์ของการเกิดรังสีเอ็กซ์แบบต่อเนื่อง เกิดจากอิเล็กตรอนพลังงานสูงเคลื่อนที่เข้าสู่สนามคูลอมบ์ (Coulomb field) บริเวณใกล้นิวเคลียสความหนาแน่นของสนามไฟฟ้าสถิตบริเวณดังกล่าวทำให้อิเล็กตรอนสูญเสียพลังงานอย่างรวดเร็วและปลดปล่อยรังสีเอ็กซ์ เรียกว่า เบรมสตราลุง (Bremsstrahlung)

การปลดปล่อยรังสีเอ็กซ์ออกมาที่ความยาวคลื่นใดๆ ขึ้นอยู่กับระดับพลังงานที่คายออกมา ซึ่งความยาวคลื่นสั้นที่สุด เกิดจากการที่อิเล็กตรอนคายพลังงานที่ได้รับมาทั้งหมดจากแหล่งกำเนิดไม่ขึ้นอยู่กับชนิดของเป้าหมายที่ใช้ และค่าความยาวคลื่นที่สั้นมากที่สุดสามารถหาได้ดังสมการที่ 1

$$\lambda_{min} = h\,c/E \qquad (1)$$

เมื่อ λ_{min} คือ ความยาวคลื่นที่สั้นที่สุด

h คือ ค่าคงที่แพลงค์

c คือ ความเร็วของแสงในสุญญากาศ

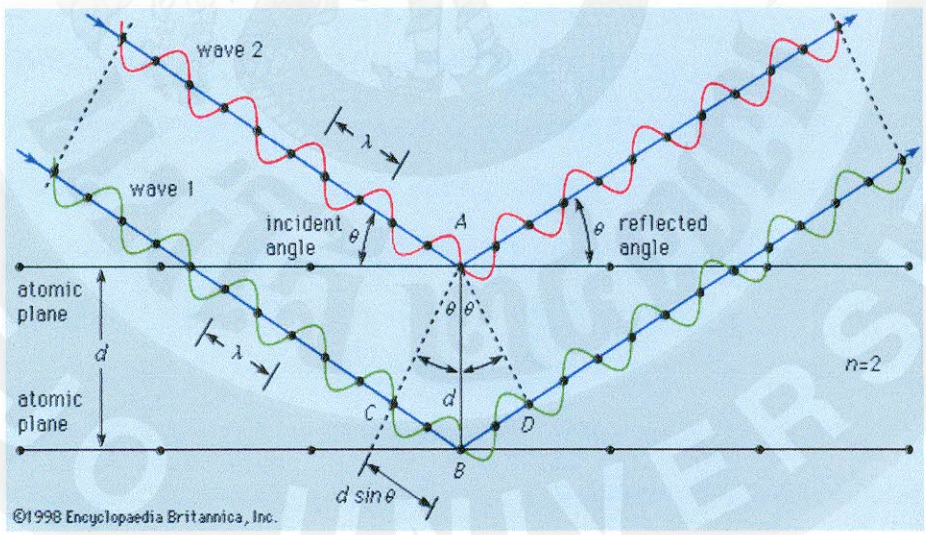
E คือ พลังงานจากกระแสไฟฟ้า

2.4.2.2 การเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์ [21]

เทคนิคการเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์ (X-ray Diffraction, XRD) เป็นเทคนิคการวิเคราะห์แบบไม่ทำลายสารตัวอย่าง (Non-destructive analysis) ซึ่งนำมาใช้ในการตรวจวิเคราะห์ชนิดของเฟสที่ปรากฏในวัสดุเบื้องต้นข้อมูลที่ได้จากการตรวจวิเคราะห์ด้วยเทคนิคการเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์จะประกอบด้วยข้อมูลของชุดค่า d-spacing และความเข้มของรังสีที่ตรวจจับได้ซึ่งสามารถนำไปใช้การคำนวณหาค่าแลตทิซพารามิเตอร์ (Lattice parameters)

โครงสร้างผลึก (Crystal structure) อย่างคร่าวๆชนิดของเฟสที่ปรากฏขนาดของเกรน (Grain size) และในบางกรณียังสามารถใช้ในการวิเคราะห์ลักษณะการจัดเรียงของส่วนประกอบของโครงสร้าง (Texture analysis) ได้อีกด้วยรังสีเอ็กซ์เป็นคลื่นแม่เหล็กไฟฟ้าที่มีค่าความยาวคลื่นอยู่ในช่วง 0.01 ถึง 10 นาโนเมตร เมื่อรังสีเอ็กซ์เกิดอันตรกริยากับสสารจะทำให้เกิดปรากฏการณ์ต่างๆเช่นการเปล่งแสงการดูดกลืน การกระเจิงแสงหรือการเลี้ยวเบนซึ่งปรากฏเหล่านี้จะมีลักษณะเฉพาะที่ขึ้นอยู่กับสารตัวอย่างแต่ละชนิดเนื่องจากของแข็งที่เป็นผลึกจะมีการจัดเรียงอะตอมอย่างเป็นระเบียบในสามมิติและมีหลายชุดระนาบเมื่อรังสีเอ็กซ์มาตกกระทบบนผิวของชุดระนาบต่างๆด้วยมุมที่เหมาะสมจะทำให้เกิดพฤติกรรมการเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์ขึ้น

ขนาดความยาวคลื่นของรังสีเอ็กซ์อยู่ในช่วงเดียวกับระยะห่างระหว่างอะตอมในผลึกของของแข็งซึ่งทำให้รังสีเอ็กซ์สามารถเกิดการเลี้ยวเบนได้ดังแสดงในภาพที่ 8



ภาพที่ 8 การเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์เกิดจากการกระเจิงและแทรกสอดของรังสี [19]

การเลี้ยวเบนประกอบด้วย 2 ขั้นตอนขั้นตอนแรกคือการกระเจิง (scattering) ของรังสีตกกระทบซึ่งทำมุม θ กับผิวหน้าของของแข็งมุมของรังสีกระเจิงจะ

เท่ากับมุมของรังสีตกกระทบซึ่งในแต่ละระนาบของโครงสร้างผลึกจะมีการกระเจิงของรังสีเอ็กซ์ขั้นตอนที่สองคือการเกิดการแทรกสอด (Interference) ของรังสีกระเจิงที่เกิดขึ้นจากระนาบต่างๆถ้าการแทรกสอดเป็นแบบเสริม (Constructive interference) เนื่องจากตำแหน่งของคลื่นจากต่างระนาบตรงกันจะทำให้รังสีกระเจิงมีค่าสูงของคลื่นเพิ่มขึ้นซึ่งเมื่อนำฟิล์มมารองรับจะเห็นเป็นจุดสว่างใหญ่ขึ้นถ้าการแทรกสอดเป็นแบบหักล้าง (Destructive interference) เนื่องจากตำแหน่งของคลื่นต่างเฟสกันรังสีกระเจิงจะมีค่าแอมพลิจูดลดลงถ้านำฟิล์มมารองรับจะเห็นเป็นจุดที่เล็กกว่าหรือไม่เห็นเลยถ้าเกิดการหักล้างอย่างสมบรูณ์โดยความสัมพันธ์ระหว่างค่าความยาวคลื่นของรังสีเอ็กซ์กับระยะห่างระหว่างระนาบผลึกและมุมตกกระทบสามารถอธิบายโดยใช้กฎของแบรกก์ (Bragg ′law) ดังสมการที่ 2

$$n\lambda = 2d\sin\theta \qquad (2)$$

โดย n คือ จำนวนเต็มที่เรียกว่าอันดับของการสะท้อน

λ คือ ความยาวคลื่นของรังสีที่ใช้

d คือ ระยะห่างระหว่างระนาบผลึก

θ คือ มุมระหว่างรังสีตกกระทบกับระนาบผลึก

ถ้าอะตอมในผลึกมีการจัดเรียงตัวอย่างเป็นระเบียบ และมีระยะห่างระหว่างอะตอมเท่าๆกัน ลำรังสีเอ็กซ์ที่ผ่านเข้าไปในแต่ละชั้นของอะตอมจะเกิดการเลี้ยวเบนเป็นลำขนานกันการเลี้ยวเบนนี้มีลักษณะคล้ายกับการเลี้ยวเบนด้วนเกรตติงแบบสะท้อน (Reflection grating) สิ่งสำคัญในการเกิดการเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์ขึ้นอยู่กับภาวะ 2 ประการคือ

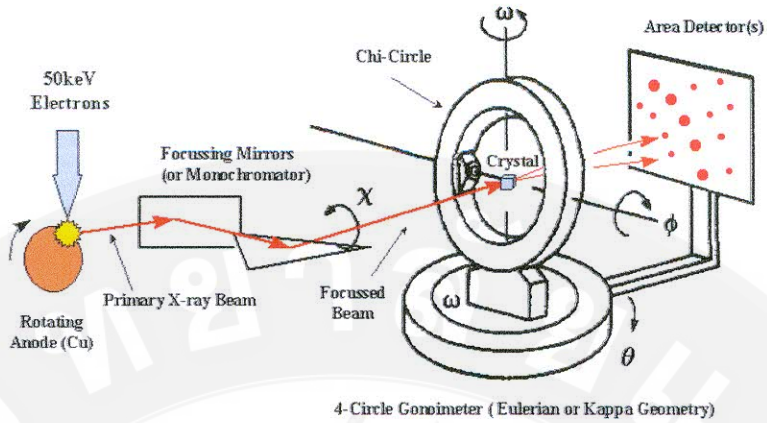
1. รังสีที่ตกกระทบ รังสีเลี้ยวเบน และเส้นฉากกับผิวจะต้องอยู่ในระนาบเดียวกัน

2. ระยะห่างระหว่างชั้นอะตอมควรมีค่าใกล้เคียงกับความยาวคลื่นขิงรังสีเอ็กซ์ โดยทั่วไปผลึกของวัสดุต่างๆในธรรมชาติมีโครงสร้างที่แน่นอน ถ้ามองลึกเข้าไปถึง

ระดับอะตอมผลึกประกอบด้วยอะตอม และกลุ่มอะตอมที่จัดเรียงตัวอย่างเป็นระเบียบ มีมุมและระยะห่างระหว่างอะตอมที่แน่นอน และซ้ำกันในทุกทิศทาง

หลักการทำงานของเครื่องเอ็กซเรย์ดิฟแฟรกโตมิเตอร์ [21]

เครื่องมือที่วัดการเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์ คือเครื่องเอ็กซ์เรย์ดิฟแฟรกโตมิเตอร์ (X-ray Diffractometer) โดยมีหลักการทำงานคือเมื่อปล่อยกระแสเข้าไปยังขั้วแคโทดซึ่งเป็นเส้นลวดให้ความร้อนเพื่อให้ไส้หลอดร้อนขึ้นหรือมีพลังงานสูงพอทำให้อิเล็กตรอนพลังงานสูงหลุดออกมาจากขั้วแคโทดและพุ่งเข้าชนแอโนดซึ่งเป็นโลหะที่นำความร้อนได้ดี (โลหะที่นิยมใช้เป็นขั้วแอโนด คือ ทองแดงและโมลิบดีนัม โดยหลอดที่ใช้ทองแดงจะเป็นแหล่งกำเนิดแสงที่เหมาะสมกับผลึกขนาดเล็กหรือมีขนาดหน่วยเซลล์ใหญ่ส่วนโมลิบดีนัมเหมาะสำหรับผลึกขนาดใหญ่หรือผลึกที่มีการดูดกลืนรังสีเอ็กซ์ได้ดี) จึงทำให้อิเล็กตรอนวงในหลุดออกมาเมื่ออิเล็กตรอนชั้นอื่นเข้าไปแทนที่ออร์บิทอลที่ว่างแอโนดจะคายพลังงานออกมาในรูปรังสีเอ็กซ์และความร้อนจะต้องมีน้ำหล่อเย็นโดยทั่วไปรังสีเอ็กซ์จะเกิดขึ้นโดยปริมาณ 1 % ของพลังงานที่คายออกมาทั้งหมดรังสีเอ็กซ์ที่คายออกมามีทั้งรังสีเอ็กซ์แบบเฉพาะตัว (Characteristic) ที่เป็น K_α และ K_β จากนั้นจึงใช้แผ่นกรองแสงซึ่งเป็นตัวดูดกลืนความยาวคลื่นที่ไม่ต้องการกำจัดเอาพีคของ K_β ออกไปเพื่อให้เหลือรังสีเอ็กซ์ที่มีการเลี้ยวเบนจะถูกตรวจวัดโดยดีเทกเตอร์ (Detector) ซึ่งสามารถวัดรังสีกระเจิงได้ ณ มุมต่างๆ ทำให้หาค่า 2θ ได้ข้อมูลที่บันทึกผลออกมาแสดงในรูปกราฟความสัมพันธ์ระหว่างค่าความเข้ม (Intensity) และค่ามุม 2θ โดยสารแต่ละชนิดจะให้รูปแบบการเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์ที่แตกต่างกันไปโดยสามารถทำการตรวจสอบรูปแบบการเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์ที่ได้โดยการนำไปเปรียบเทียบกับข้อมูลมาตรฐานที่อยู่ในแฟ้มข้อมูล Joint Committee on Powder Diffraction Standard (JCPDS) ส่วนประกอบที่สำคัญของเครื่องเอ็กซเรย์ดิฟแฟรกโตมิเตอร์ดังแสดงดังภาพที่ 9



ภาพที่ 9 แสดงส่วนประกอบที่สำคัญของเครื่อง (X-ray Diffractometer) [21]

การคำนวณขนาดของผลึก (Crystallite size) ด้วยสูตรของเชอร์เรอร์ (Scherer) [22]

ขนาดของผลึก (Crystallite size) ซึ่งมักจะวัดด้วยการใช้ X-ray diffraction หรือเทคนิคอื่นๆ เช่น กล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอน ผลึกต้องมีขนาดใหญ่พอที่จะสามารถมองเห็นองค์ประกอบของผลึกเดี่ยวได้ยกเว้นในบางกรณี วัสดุส่วนใหญ่จะอยู่ในรูปของผลึกผง โดยความกว้างของพีคของการเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์ที่ได้จากการวัดตัวอย่างเป็นผลเนื่องมาจากเครื่องมือ และลักษณะทางกายภาพของสารตัวอย่างได้แก่ ความเครียดจุลภาค ข้อบกพร่องของผลึก และขนาดของตัวอย่าง ดังนั้นจึงสามารถคำนวณหาขนาดของผลึก และความเครียดจุลภาคจากความกว้างของพีคจากการวิเคราะห์การเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์ได้ สามารถคำนวณได้จากสมการที่ 3

$$D = \frac{0.89\,\lambda}{\beta \cos\theta} \qquad (3)$$

โดย D คือ ค่าเฉลี่ยของผลึก

λ คือ ความยาวคลื่น

β คือ ความกว้างที่ครึ่งหนึ่งของความสูงของยอดที่สูงที่สุด ในหน่วยเรเดียน (radian)

$\cos\theta$ คือ มุมการเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์

ส่วนประกอบของเครื่องเอ็กซเรย์ดิฟแฟรกโตมิเตอร์ [23]

ตารางที่ 2 ส่วนประกอบของเครื่องเอ็กซเรย์ดิฟแฟรกโตมิเตอร์

อุปกรณ์	หน้าที่
เอ็กซเรย์เจเนอเรเตอร์ (X-ray generstor)	ผลิตรังสีเอ็กซ์
และหลอดรังสีเอ็กซ์ (X-ray tube)	
แผ่นรองเบต้า (β-filter)	
ไดเวอร์เจนสลิต (Divergence slit)	กรองรังสี K_β ออกจากรังสีเอ็กซ์
	ควบคุมพื้นที่ที่แสงตกกระทบตัวอย่าง
โซลเลอร์สลิต (Soller slit)	และความเข้ม (Intensity) ของรังสีให้
รีซีฟวิงสลิต (Receiving slit)	เหมาะสม
	ควบคุมความสามารถในการแยกที่ต่ำปรับ
สแคตเตอร์สลิต (Scatter slit)	ความสามารถในการแยกและความเข้ม
โมโนโครเมเตอร์ (Monochromator)	ของรังสีที่เหมาะสม
หน่วยรับสัญญาณ	ลดพื้นหลัง (Background)
	ลดพื้นหลัง และกรอง K_β
	รังสีเอ็กซ์ที่หักเหมา และแปลงให้เป็น
	สัญญาณไฟฟ้าแล้วส่งต่อไปยังหน่วย
	ประมวลผล

ลักษณะตัวอย่างที่เหมาะสมในการส่งเพื่อทดสอบ [23]

เครื่อง XRD สามารถทำการวิเคราะห์ตัวอย่างได้ทั้งรูปแบบของแข็ง หรือตัวอย่างที่เป็นผงได้ ในกรณีที่ตัวอย่างเป็นของแข็ง ด้านที่ต้องการทดสอบผิวจะต้องเรียบ ส่วนในกรณีตัวอย่างที่เป็นผง จะต้องมีขนาดอนุภาคเล็กกว่า 325 เมช หรือประมาณ 40 ไมโครเมตร (ผงละเอียดคล้ายผงแป้ง) จึงจะให้ผลการทดสอบที่ดี โดยปริมาณที่ต้องใช้ในการทดสอบต่อครั้ง จะอยู่ประมาณ 1 ถึง 2 กรัม ในกรณีที่ตัวอย่างเป็นก้อน ต้องมีขนาดกว้างยาวไม่เกิน 10 เซนติเมตร ทั้งนี้ พื้นที่ที่จะทำการทดสอบจะเป็นเพียงบริเวณเล็กๆ ประมาณ 10 มิลลิเมตร เท่านั้น กรณีที่ตัวอย่างมีปริมาณน้อยมากๆก็อาจทำการทดสอบได้ โดยทางห้องปฏิบัติการจะใช้แผ่น Zero Background ในการวางตัวอย่างเพื่อทำการทดสอบ ในกรณีที่ตองทดสอบฟิล์มบางเพื่อหาความหนาของชั้นฟิล์ม ความหนาของฟิล์มที่เตรียมต้องอยู่ระหว่าง 10 ถึง 100 นาโนเมตร ถ้าต่ำกว่า 10 นาโนเมตร ผลการทดสอบจะคลาดเคลื่อนมาก และหากหนาเกิน 100 นาโนเมตร จะไม่สามารถคำนวณความหนาได้

3.กล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องผ่าน (Transmission Electron Microscope, TEM) [6, 14, 24]

กล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องผ่าน (TEM) เป็นกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนที่ใช้ศึกษาตัวอย่างชนิดบาง ซึ่งเตรียมขึ้นโดยวิธีพิเศษเพื่อให้ลำอนุภาคอิเล็กตรอนผ่านทะลุได้ การสร้างภาพจากกล้องประเภทนี้จะทำได้โดยการตรวจวัดอิเล็กตรอนที่ทะลุผ่านตัวอย่างนั่นเอง เครื่อง TEM เหมาะสำหรับศึกษารายละเอียดขององค์ประกอบภายในของตัวอย่าง เช่น องค์ประกอบภายในเซลล์ ลักษณะของเยื่อหุ้มเซลล์ ผนังเซลล์ เป็นต้น ซึ่งจะให้รายละเอียดสูงกว่ากล้องจุลทรรศน์ชนิดอื่นๆ เนื่องจากมีกำลังขยาย และประสิทธิภาพในการแจกแจงรายละเอียดสูงมาก (กำลังขยายสูงสุดประมาณ 0.1 นาโนเมตร)

หลักการทำงานของเครื่อง TEM

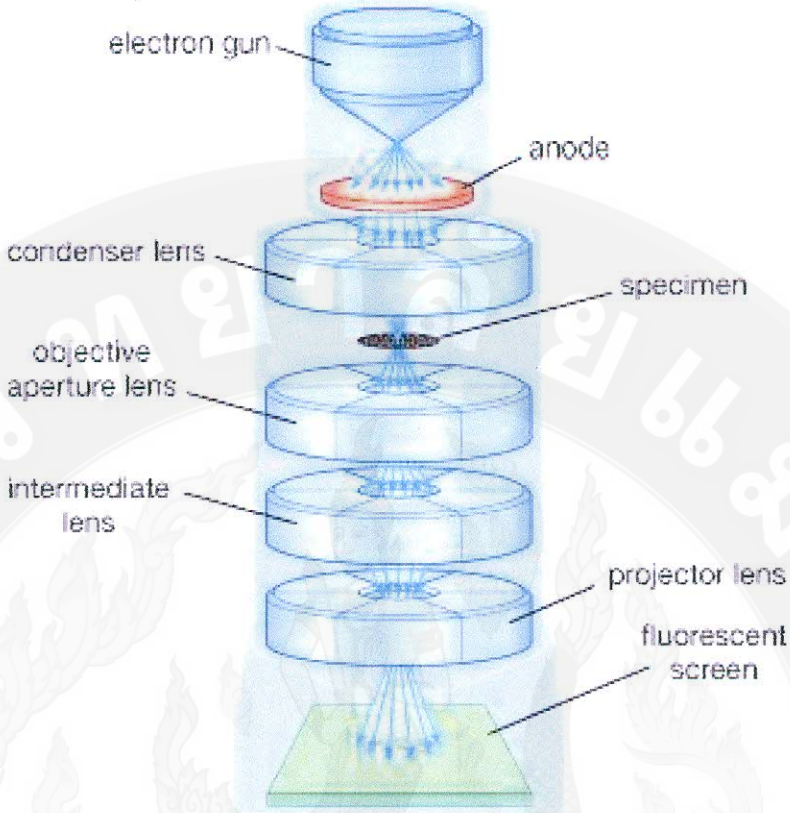
จะประกอบด้วยแหล่งกำเนิดอิเล็กตรอนซึ่งทำหน้าที่ผลิตอิเล็กตรอนเพื่อป้อนให้กับระบบ โดยกลุ่มอิเล็กตรอนที่ได้จากแหล่งกำเนิดจะถูกเร่งด้วยสนามไฟฟ้า จากนั้นกลุ่มอิเล็กตรอนจะผ่านเลนส์รวบรวมรังสี (Condenser lens) เพื่อทำให้กลุ่มอิเล็กตรอนกลายเป็นลำอิเล็กตรอน ซึ่งสามารถปรับให้ขนาดของลำอิเล็กตรอนใหญ่หรือเล็ก

ได้ตามต้องการ จากนั้นลำอิเล็กตรอนจะเคลื่อนที่ผ่านตัวอย่างที่จะศึกษา (Specimen) ซึ่งตัวอย่างที่จะศึกษาจะต้องมีลักษณะที่แบนและบางมาก (บ่อยครั้งที่พบว่าอยู่ในช่วงระหว่าง 1 ถึง 100 นาโนเมตร) จากนั้นจะเกิดการกระเจิงอนุภาคขึ้นเมื่ออิเล็กตรอนทะลุผ่านตัวอย่างไป และอิเล็กตรอนที่ทะลุผ่านตัวอย่างนี้ก็จะถูกปรับโฟกัสของภาพโดยเลนส์ใกล้วัตถุ (Objective lens) ซึ่งเป็นเลนส์ที่ทำหน้าที่ขยายภาพให้ได้รายละเอียดมากที่สุดจากนั้นจะได้รับการขยายด้วยเลนส์ทอดภาพไปสู่จอรับ (Projector lens) และปรับโฟกัสของลำอนุภาคอิเล็กตรอนให้ยาวพอดีที่จะปรากฏบนฉากเรืองแสงสุดท้ายจะเกิดการสร้างภาพขึ้นมาได้

ส่วนประกอบของกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องผ่าน

ในกล้อง TEM จะประกอบไปด้วยส่วนประกอบหลักๆ ที่สำคัญดังในภาพที่10

1. แหล่งกำเนิดไฟฟ้า (Electron gun)
2. เลนส์รวมลำอิเล็กตรอน (Condenser lens)
3. ช่องใส่ตัวอย่าง (Specimen)
4. เลนส์ใกล้วัตถุ (Objective aperture lens)
5. จอรับภาพ (Fluorescent screen)



ภาพที่ 10 ส่วนประกอบของกล้องTEM [6]

สัญญาณแบบต่างๆ (Various Types of Signal)

สัญญาณแบบต่างๆที่เกิดขึ้นระหว่างอันตรกิริยาระหว่างอิเล็กตรอนกับสสาร และอันตรกิริยาอื่นๆที่เกิดขึ้น ซึ่งมีสัญญาณที่สำคัญบางอย่าง ได้แก่

1. สัญญาณจากภาพอิเล็กตรอนทุติยภูมิ (Secondary Electron Image, SEI) หรือเป็นกลุ่มอิเล็กตรอนพลังงานต่ำ 3 ถึง 5 อิเล็กตรอนโวลต์ เกิดที่พื้นที่ผิวระดับไม่ลึก (ไม่เกิน 10 นาโนเมตร) โดยเกิดกับธาตุที่มีแรงยึดเหนี่ยวอิเล็กตรอนที่ผิวต่ำ จึงให้ข้อมูลลักษณะพื้นผิว และเป็นสัญญาณที่นำมาสร้างภาพมากที่สุด

2. สัญญาณภาพจากอิเล็กตรอนกระเจิงกลับ (Backscattered Electron Image, BEI) หรือเป็นกลุ่มอิเล็กตรอนที่สูญเสียพลังงานให้กับอะตอมในชิ้นงานเพียงบางส่วน และกระเจิงกลับออกมา ซึ่งมีพลังงานสูงกว่าอิเล็กตรอนทุติยภูมิ เกิดที่พื้นที่ผิว

ระดับลึกกว่า 10 นาโนเมตร โดยเกิดได้กลับธาตุที่มีเลขอะตอมสูง สัญญาณนี้ให้ข้อมูลเกี่ยวกับส่วนผสมทางเคมี และลักษณะโทโพกราฟีของพื้นผิว

3. สัญญาณภาพจากรังสีเอ็กซ์ (X-Ray Image, XRI) ชนิดที่เป็นรังสีเอ็กซ์เฉพาะตัวเป็นคลื่นแม่เหล็กไฟฟ้าเกิดจากอิเล็กตรอนในระดับชั้นโคจรต่างๆ (K, L, M, ...) ถูกกระตุ้น หรือได้รับพลังงานมากพอจนหลุดออกจากวงโคจรออกมา ทำให้อะตอมต้องรักษาสมดุลของโครงสร้างรวมภายในอะตอมโดนการดึงอิเล็กตรอนที่ถูกดึงมาแทนมีระดับพลังงานสูงกว่า โดยการปลดปล่อยส่วนเกินออกมาในรูปแบบคลื่นแม่เหล็กไฟฟ้า เพื่อทำให้ตัวเองมีพลังงานเท่ากับชั้นโคจรที่ไปแทนที่ ซึ่งแม่เหล็กไฟฟ้านี้มีความยาวคลื่นเฉพาะในแต่ละธาตุ สัญญาณชนิดนี้ให้ข้อมูลเกี่ยวกับธาตุองค์ประกอบได้ในทั้งเชิงคุณภาพ และปริมาณ

การเตรียมตัวอย่างสำหรับการวิเคราะห์สำหรับการวิเคราะห์ด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องผ่าน

การเตรียมตัวอย่าง

ตัวอย่างที่นำมาส่องต้องมีขนาดเล็ก และเฉือนให้บางมากๆ ประมาณ 60 ถึง 90 ไมโครเมตร เหมาะสำหรับการศึกษาโครงสร้างภายในของเซลล์ ภาพที่ปรากฏบนจอเรืองแสงเป็นภาพ 2 มิติ มีกำลังขยายสูงมากถึง 500,000 ถึง 1,000,000 เท่า นอกจากจะใช้ศึกษาสิ่งมีชีวิต ยังใช้สำหรับส่องรูปผลึกของสารต่างๆในการวิเคราะห์ทางเคมีได้

4. การวิเคราะห์พื้นที่ผิวของสาร โดยใช้เครื่องวัดพื้นที่ผิวจำเพาะ (Specific Surface Area, BET) [4, 25, 26]

พื้นที่ผิวของสาร เป็นสมบัติทางกายภาพที่มีความสำคัญต่อการนำไปใช้ประกอบการพิจารณา เพื่อนำสารนั้นไปพัฒนาเป็นผลิตภัณฑ์ต่างๆที่มีคุณภาพตามความต้องการ หรือตามมาตรฐานกำหนด การวัดพื้นที่ผิวสามารถทำได้หลายวิธี แต่วิธีที่กล่าวข้างต้นนี้ได้อาศัยการวัดปริมาตรแก๊สไนโตรเจนที่ถูกดูดซับ (Absorb) บนผิวของสาร แล้วนำมาคำนวณพื้นที่ผิวจำเพาะ (Specific surface area) ของสารต่อไป

2.4.4.1 ทฤษฎี และหลักการเบื้องต้น

BET (อ่านว่า "บีอีที") เป็นชื่อย่อของคน 3 คนคือ Stephen Brunauer, Paul Hugh Emmett และ Edward Teller ที่ได้เสนอแบบจำลองการดูดซับของแก๊สบนพื้นผิวของแข็งในปี ค.ศ.1938 (พ.ศ. 2481) Edward Teller เป็นชาวฮังกาเรียน แต่ได้ลี้ภัยมาอาศัยอยู่ในสหรัฐอเมริกา เป็นนักฟิสิกส์ที่ได้เข้าร่วมโครงการ Manhattan project ซึ่งเป็นโครงการสร้างระเบิดปรมณู (Nuclear fission) ลูกแรกของโลก และเป็นคนผลักดันให้สหรัฐอเมริกาสร้างระเบิดไฮโดรเจน (Nuclear fusion)

การวัดพื้นที่ผิว และขนาดอนุภาครูพรุน โดยวิธีบีอีที (BET)[27, 28]

พื้นที่ผิว (Surface Area) ของสารเป็นสมบัติทางกายภาพที่มีความสำคัญต่อการนำไปใช้ประกอบการพิจารณาเพื่อนำสารนั้นไปพัฒนาเป็นผลิตภัณฑ์ต่างๆที่มีคุณภาพตามที่ต้องการหรือตามที่มาตรฐานกำหนดการวัดพื้นที่ผิวภายในวัสดุที่มีความพรุนทำได้โดยการศึกษาการดูดซับของแก๊สไนโตรเจนหรือแก๊สอื่นที่มีขนาดเล็กเช่นอาร์กอนโดยใช้ประโยชน์จากไอโซเทอมของการดูดซับทางกายภาพหรือวิธีบีอีที (BET ย่อมาจาก Brunauer Emmett Teller Method) ที่อุณหภูมิของแก๊สเหลวขึ้นอยู่กับการดูดซับโดยจะหาจำนวนโมเลกุลที่ใช้เพื่อเกิดการดูดซับแบบชั้นเดียวซึ่งจะทำให้สามารถคำนวณหาพื้นที่ผิวภายในได้ การดูดซับของแก๊สไนโตรเจนจะเกิดได้เร็วในช่วงแรกโดยจะเพิ่มตามความดันจนกระทั่งถึงจุดเปลี่ยนแปลงซึ่งเส้นกราฟจะราบแสดงถึงปรากฏการณ์ที่การดูดซับบนพื้นผิวแบบชั้นเดียวจะเกิดการควบแน่นของไนโตรเจนในรูพรุนทำให้ปริมาตรของการดูดซับเพิ่มขึ้นอย่างรวดเร็ว

บรูนัวร์เอ็มเมทท์ และเทลเลอร์ (Brunauer Emmett and Teller) ได้ศึกษาการดูดซับ (Absorption) แก๊สไนโตรเจนบนผิวของสารที่อยู่ในสถานะของแข็งที่มีลักษณะเป็นโมเลกุลหลายชั้นภายใต้อุณหภูมิ และความดันมาตรฐาน (Standards Temperature and Pressure, STP) พบว่าแก๊สไนโตรเจนที่ถูกดูดซับจะมีส่วนหนึ่งที่เคลือบบนผิวของสารในลักษณะที่เป็นโมเลกุลชั้นเดียว (Monolayer) และในขณะเดียวกันแก๊สไนโตรเจนส่วนที่เหลือจะเคลือบบนผิวของสารในลักษณะที่เป็นโมเลกุลหลายชั้น ซึ่งจากผลการศึกษานี้สามารถเขียนเป็นสมการที่เรียกว่า "สมการของ BET (BET equation)" ได้ดังนี้

$$P/V(P_0-P) = [1/V_mC] + [(C-1)/V_mC] \cdot (P/P_0) \quad (4)$$

โดยที่ P คือ ความดันของแก๊ส(ตัวถูกดูดซับ) ที่ใช้ขณะทดลอง (มิลลิเมตปรอท)

P_0 คือ ความดันอิ่มตัวของแก๊สที่เป็นตัวถูกดูดซับ (มิลลิเมตรปรอท)

V คือ ปริมาณของแก๊สที่ถูกดูดซับทั้งหมดที่ความดันP (ลูกบาศก์เมตร)

V_m คือ ปริมาณของแก๊สไนโตรเจนที่ใช้ในการควบคุมผิวของสารด้วยความหนา 1ชั้นโมเลกุลเต็มพอดี (ลูกบาศก์เมตร)

C คือ ค่าคงที่ที่ขึ้นอยู่กับพลังงานที่ใช้ในการดูดซับ

จากสมการของบีอีที สามารถคำนวณหาพื้นที่ผิวจำเพาะของสารได้ โดยนำค่าปริมาตรของแก๊สไนโตรเจนที่ใช้ในการคลุมผิวของสาร หรือค่า V_m ไปคำนวณหาจำนวนโมเลกุลของแก๊สไนโตรเจนที่ถูกดูดซับในสภาพ 1 ชั้นโมเลกุล แล้วจึงนำไปคำนวณหาพื้นที่ผิวจำเพาะโดยใช้สมการที่ 5

$$S_{sp} = N_A \cdot a_{max} \cdot S_0/W \quad (5)$$

โดยที่ S_{sp} คือ พื้นที่ผิวจำเพาะของสาร (ตารางเมตรต่อกรัม)

N_A คือ เลขอาโวกาโดร (6.02×10^{23} โมเลกุลต่อกรัมโมล)

a_{max} คือ จำนวนโมเลกุลของแก๊สที่ถูกดูดซับในสภาพ 1 ชั้นโมเลกุล (เท่ากับ $V_m/22414$)

S_0 คือ พื้นที่ผิวหน้าตัดของโมเลกุลของแก๊สที่ถูกดูดซับ (1.62×10^{-20} ตารางเมตร)

W คือ น้ำหนักของสาร หรือตัวดูดซับ (กรัม)

การคำนวณหาพื้นที่ผิวจำเพาะโดยทฤษฎีของ BET

ในการวัดพื้นที่ผิวจำเพาะของสาร สามารถวัดได้โดยวิธีวัดจุดเดียว (Single point method) หรือวิธีวัดหลายจุด (Multipoint method) แต่ทั่วๆไปใช้วิธีวัดหลายจุด เพราะให้ผลที่ถูกต้องแม่นยำกว่าวิธีวัดจุดเดียว สำหรับวิธีวัดหลายจุดจะใช้ความเข้มข้นของแก๊สไนโตรเจนในอัตราส่วนตามต้องการ (ไม่เกิน 30 เปอร์เซ็นต์) ดังนั้นข้อมูลที่ได้จะเป็นปริมาณของแก๊สไนโตรเจนที่ถูกดูดซับหรือคาย (Desorbs) ออกจากผิวของสารที่ความเข้มข้นของแก๊สไนโตรเจนต่างๆกัน หลังจากนั้นจึงนำข้อมูลที่ได้ในแต่ละจุด หรือความเข้มข้นของไนโตรเจนไปคำนวณหาพื้นที่ผิวจำเพาะ โดยใช้ทฤษฎี BET ตามสมการที่ 6 ซึ่งสามารถเขียนในรูปของสมการเชิงเส้นตรงได้ดังนี้

$$Y = a + bX \qquad (6)$$

โดยที่ Y คือ $P / V(P_0-P)$

X คือ P/ P_0

a คือ $1 / (V_mC)$

b คือ $(C - 1) / (V_mC)$

หลักการเบื้องต้น [29]

การวัดพื้นที่ผิวจำเพาะของสาร ทำได้โดยอาศัยหลักการวัดการเปลี่ยนแปลงปริมาตรของแก๊สในขณะที่แก๊สมีการเคลื่อนที่ (Dynamic analysis) โดยแก๊สที่เป็นตัวดูดซับ (แก๊สไนโตรเจน) จะถูกผสมกับแก๊สเฉื่อย (แก๊สฮีเลียม) ในอัตราส่วนที่เหมาะสม และในการวัดปริมาณของแก๊สไนโตรเจนที่ถูกดูดซับบนผิวของสารจะอาศัยความแตกต่างของสมบัติด้านการนำความร้อนของแก๊สแต่ละชนิด ทั้งนี้เพราะปริมาณการนำความร้อนของแก๊สแปรผันโดยตรงกับปริมาตรของแก๊สที่ไหลผ่านเซลล์นำความร้อน (Thermal Conductivity Cell, TCD) ซึ่งสามารถตรวจวัดได้และยังสามารถคำนวณหาขนาดอนุภาคจากสมการบีอีที (BET) ดังนี้

$$d_{BET} = \frac{6}{SSA \times density} \quad (7)$$

โดยที่ d_{BET} = ค่าเฉลี่ยขนาดอนุภาค

SSA = Specific Surface Area (พื้นที่ผิวจำเพาะ) หน่วยตารางเมตรต่อกรัม

Density = ความหนาแน่นของสาร หน่วยกรัมต่อลูกบาศก์เซนติเมตร

ส่วนประกอบ และการทำงานของเครื่องวัดพื้นที่ผิว [28, 30]

โดยทั่วไปส่วนประกอบที่สำคัญมีดังนี้

1. ตัวจ่ายแก๊ส (Gas supplier) ทำหน้าที่จ่ายแก๊สไปสู่ระบบต่างๆของเครื่อง

2. เครื่องควบคุมการไหล (Flow controller) ของแก๊ส ทำหน้าที่ควบคุมอัตราการไหลของแก๊สผสม 2 ชนิด คือแก๊สไนโตรเจน และแก๊สฮีเลียม ซึ่งเป็นแก๊สพาหะ (Carrier gas) ในอัตราส่วนที่เหมาะสม ซึ่งอัตราการไหลของแก๊สผสมที่ผ่านเข้าเครื่องจะถูกควบคุมอยู่ที่ประมาณ 12 ถึง 15 ลูกบาศก์เซนติเมตรต่อนาที

3. ระบบใส่ตัวอย่าง เป็นส่วนที่ใช้สำหรับใส่ตัวอย่างที่ต้องการวัดพื้นที่ผิว ซึ่งจะอยู่ระหว่างขั้วเซลล์นำความร้อนด้านขวา และด้านซ้าย

4. เซลล์นำความร้อนมี 2 จุด ทำหน้าที่เป็นตัววัดปริมาณการนำความร้อนที่แตกต่างกันระหว่างขั้วเซลล์นำความร้อนทั้งสอง (ซึ่งเกิดจากความแตกต่างของปริมาณความเข้มข้นของแก๊สผสมของเซลล์นำความร้อนทั้งสอง) เมื่อเกิดการดูดซับ และคายแก๊สออกมา แล้วเปล่งสัญญาณนั้นออกมาเป็นปริมาตรของแก๊สไนโตรเจนที่ถูกดูดซับ และคายออกมา

การเตรียมสารตัวอย่าง [30]

ก่อนที่จะวัดพื้นที่ผิวจำเพาะควรคำนึงถึง คือสารที่ใช้ในการวัดต้องแห้งและปราศจากสิ่งปนเปื้อนที่อาจเป็นสาเหตุทำให้ค่าพื้นที่ผิวของสารที่ได้เปลี่ยนแปลง ดังนั้นต้องไล่แก๊ส (Degassing) ออกจากสารก่อนทุกครั้งที่จะนำสารมาวัด โดยใช้อุณหภูมิ และเวลาที่เหมาะสมกับสาร นั้นคือต้องไม่ทำให้โครงสร้างผิวของสารเปลี่ยนไป

ข้อควรระวัง [31]

1. ประสิทธิภาพการทำงานของเครื่องจะลดลง ถ้าในสารตัวอย่างมีความชื้น ดังนั้นควรทำให้สารตัวอย่างแห้งก่อนนำมาวัด

2. สารบางชนิดเมื่อถูกความร้อนจะปล่อยไอที่มีฤทธิ์กัดกร่อน ซึ่งไอกรดดังกล่าวสามารถทำลายส่วนประกอบของเครื่องได้ ดังนั้นไม่ควรนำสารชนิดดังกล่าวมาวัด

3. ห้ามคว่ำหลอดใส่สารตัวอย่างหลังจากเติมสารตัวอย่าง และติดตั้งหลอดใส่ตัวอย่างเข้ากับที่ยึดตัวอย่างแล้ว เพื่อป้องกันไม่ให้สารตัวอย่างไหลออกไปยังส่วนที่ยึดตัวอย่างที่เชื่อมกับตัวเครื่อง ซึ่งถ้าสารตัวอย่างตกค้างอยู่ในบริเวณดังกล่าวจะทำให้เครื่องทำงานผิดพลาด

นอกจากนี้ยังทำให้เกิดความผิดพลาดเกี่ยวกับน้ำหนักของสารตัวอย่างที่ใช้ด้วย ในกรณีเช่นนี้ควรทำความสะอาดหลอดใส่ตัวอย่าง และชั่งน้ำหนักสารตัวอย่างใหม่ก่อนทำการวัดต่อไป

5. ตัวตรวจจับแก๊ส [32–34]

ประเภทของตัวตรวจจับแก๊ส แบ่งตัวตรวจจับแก๊สตามลักษณะการทำงาน สามารถแบ่งได้เป็น 3 ชนิดหลักๆ คือ

1. เซ็นเซอร์แก๊สชนิดดูดซับแก๊ส (Gas adsorption gas sensor) ตัวตรวจจับแก๊สในกลุ่มนี้ทำงานโดยวัดการเปลี่ยนแปลงที่เกิดขึ้น เมื่อมีโมเลกุลของแก๊สถูกดูดซับเข้าไปบนผิวของวัสดุที่ใช้ทำตัวตรวจจับแก๊ส ซึ่งเมื่อผิววัสดุที่ใช้ทำตัวตรวจจับแก๊ส ถูกดูดซับโมเลกุลของแก๊สเข้าไปที่ผิวก็จะทำให้เกิดการเปลี่ยนแปลง 2 ด้าน คือ ศักย์ไฟฟ้าที่ผิว ทำให้เกิดการนำไฟฟ้า และเกิดการเปลี่ยนแปลงมวล ทำให้น้ำหนักของวัสดุเปลี่ยนแปลงไป เป็นผลให้ความถี่เรโซแนนซ์ของระบบเปลี่ยนแปลงไปด้วย

2. เซ็นเซอร์แก๊สชนิดทำปฏิกิริยากับแก๊ส (Gas reaction gas sensor) แก๊สเซ็นเซอร์ชนิดนี้ทำการวัดผลการเปลี่ยนแปลงที่เกิดขึ้นเมื่อแก๊สที่ต้องการวัดเกิดปฏิกิริยา เช่น การเปลี่ยนแปลงของอุณหภูมิของเซรามิกส์ที่มีตัวเร่งปฏิกิริยาผสมอยู่ เมื่อเซรามิกส์สัมผัสกับแก๊สที่เผาไหม้

3. เซ็นเซอร์แก๊สชนิดเยื่อตอบสนอง (Selective membrane gas sensor) ซึ่งทำงานโดยใช้ประโยชน์ของเยื่อตอบสนอง (Sensing membrane) ที่ยอมให้แก๊สบางชนิด

เท่านั้นผ่านเข้าไปได้ แก๊สเซ็นเซอร์ชนิดที่วัดแก๊สออกซิเจนจะประกอบไปด้วยแผ่นเมมเบรนอิเล็กโทรไลต์ของแข็งที่ทำมาจาก อิตเทียมออกไซด์เจือด้วยเซอร์คอนเนียมไดออกไซด์ (Y_2O_3 dope ZrO_2) ส่วนที่ใช้วัดแก๊สซัลเฟอร์ไดออกไซด์ (SO_2) จะมีแผ่นเมมเบรนแบบอิเล็กโทรไลต์ของแข็งที่ทำมาจากโพแทสเซียมซัลเฟต โดยเมื่อมีแก๊สข้างต้นซึมผ่านเข้าไปก็จะทำให้วัสดุดังกล่าวเปลี่ยนแปลงไป เราจะวัดปริมาณการเปลี่ยนแปลงที่เกิดขึ้นหากมีการเปลี่ยนแปลงมากก็แสดงว่ามีแก๊สดังกล่าวมาก

คุณสมบัติของเซ็นเซอร์แก๊สโดยแก๊สเซ็นเซอร์ที่ดีควรมีคุณสมบัติที่ดี 6 ประการ คือ

1. ความคัดสรรจำเพาะ (Selectivity)

ความคัดสรรจำเพาะ คือ ความสามารถในการแยกแยะความแตกต่างระหว่างแก๊สที่ต้องการวัดกับแก๊สที่ไม่ต้องการวัดได้ กล่าวคือตัวตรวจจับแก๊สชนิดหนึ่งๆ ควรมีความสามารถในการตอบสนองต่อแก๊สชนิดหนึ่งชนิดเดียวที่ต้องการวัด ไม่ควรที่จะตอบสนองต่อแก๊สชนิดอื่นเพราะทำเกิดให้สัญญานรบกวนการวัดได้

2. ความไวในการวัด (Sensitivity)

ความไวในการวัด คือ ความสามารถของตัวตรวจจับแก๊สที่จะบอกความแตกต่างของปริมาณแก๊สที่จะทำการวัด เช่น ตัวตรวจจับแก๊สบางชนิดไม่สามารถบอกความแตกต่างของแก๊สปริมาณน้อยๆ เช่น 10 พีพีเอ็ม หรือ 11พีพีเอ็มได้ ดังนั้นเมื่อนำแก๊สสองชนิดบริเวณที่มีปริมาณแก๊สแตกต่างกันน้อยๆ จะทำให้เข้าใจผิดคิดว่าบริเวณทั้งสองมีแก๊สในปริมาณเท่ากัน คุณสมบัตินี้สำคัญเฉพาะกรณีแก๊สที่วัดปริมาณน้อยๆ หรือต้องการความถูกต้องในการวัดสูงเท่านั้น ความไวในการวัดถือว่าเป็นตัวแปรที่แสดงถึงความรวดเร็วในการตอบสนองต่อแก๊สเมื่อสารประกอบโลหะออกไซด์เกิดปฏิกิริยาเคมีกับแก๊ส อัตราการเปลี่ยนแปลงของตัวต้านทานดังกล่าวสามารถหาได้จากค่าความเปลี่ยนแปลงของความต้านทานไฟฟ้าดังสมการที่8

$$S = \frac{\sigma_g}{\sigma_a} = \frac{\rho_a}{\rho_g} \qquad (8)$$

เมื่อ σ_a คือ สภาพความต้านทานไฟฟ้าของหัววัดของช่วงที่คงที่ก่อนได้รับไอสาร

σ_g คือ สภาพความต้านทานไฟฟ้าของหัววัดของช่วงขณะได้รับไอสาร

ρ_a คือ สภาพความนำไฟฟ้าของหัววัดของช่วงที่คงที่ก่อนได้รับไอสาร

ρ_g คือ สภาพความนำไฟฟ้าของหัววัดของช่วงขณะที่ได้รับไอสาร

นอกจากนี้แล้วโดยทั่วไป การคำนวณหาค่าสภาพความไวของเซ็นเซอร์นั้นนิยมคำนวณจากอัตราส่วนระหว่างความต้านทานของสองสภาวะ คือ ความต้านทานในสภาวะบรรยากาศและความต้านทานในสภาวะที่มีแก๊สเข้าไปทำปฏิกิริยากับเซ็นเซอร์ ทั้งนี้สมการที่ใช้ในการคำนวณค่าสภาพความไว หรือความไวในการวัดของแก๊สชนิดต่างๆต่อตัวตรวจจับแก๊สนั้นๆ จะขึ้นอยู่กับชนิดของแก๊สที่จะเข้าไปทำการทดลองว่าเป็นแก๊สชนิดใด ระหว่างแก๊สชนิดรีดิวซิง (Reducing gas) หรือแก๊สออกซิไดซิง (Oxidizing gas) แก๊สชนิดรีดิวซิง เช่น เอทานอล (Ethanol; C_2H_5OH), แอมโมเนีย (Ammonia; NH_3), ซัลเฟอร์ไดออกไซด์ (Sulfur dioxide; SO_2), คาร์บอนมอนอกไซด์ (Carbon monoxide; CO), โพรพานอล (Propanol) เป็นต้น สามารถคำนวณค่าความไวในการตรวจวัดได้จากสมการที่ 9 แก๊สออกซิไดซิง เช่น ไนโตรเจนไดออกไซด์ (Nitrogen dioxide; NO_2) สามารถคำนวณค่าความไวในการตรวจวัดได้จากสมการที่ 10

$$S=\frac{R_{air}}{R_{gas}}=\frac{R_{air}-R_{gas}}{R_{gas}} \text{ (สำหรับแก๊สรีดิวซิง)} \qquad (9)$$

$$S=\frac{R_{gas}}{R_{air}}=\frac{R_{gas}-R_{air}}{R_{air}} \text{ (สำหรับแก๊สออกซิไดซิง)} \qquad (10)$$

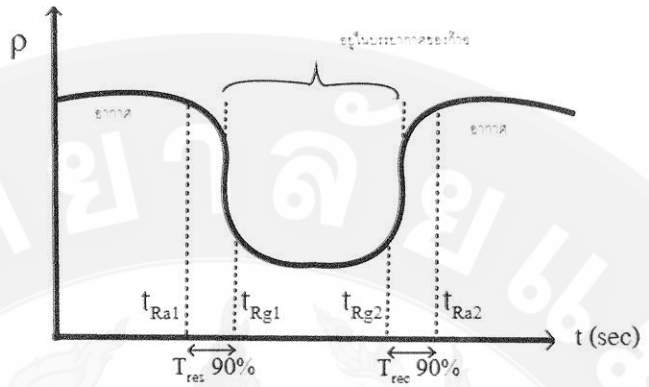
โดยที่ R_{air} = ค่าความต้านทานในสภาวะบรรยากาศ

R_{gas} = ค่าความต้านทานในสภาวะที่มีแก๊สเข้าไปทำปฏิกิริยากับเซ็นเซอร์

3. เวลาในการตอบสนอง (Response time, T_{res})

เวลาในการตอบสนอง คือ ความสามารถในการตอบสนองอย่างรวดเร็วในทันทีเมื่อมีแก๊สที่ทำการตรวจวัดมาสัมผัสกับตัวตรวจจับแก๊ส คุณสมบัตินี้มีความสำคัญมากโดยเฉพาะอย่างยิ่งเมื่อแก๊สที่ทำการตรวจวัดเป็นแก๊สพิษ หรือแก๊สไวไฟ เพื่อทำให้สามารถหลีกเลี่ยงและแก้ไขได้ทันทีก่อนที่จะได้รับอันตรายหรือเกิดเหตุร้ายแรงในบริเวณที่ทำการวัดแก๊สหากแก๊สรั่วไหลออกมา ความไวในการตอบสนองเป็นตัวแปรที่แสดงถึงความเร็วในการตอบสนองต่อแก๊ส เมื่อสารประกอบโลหะออกไซด์เกิดปฏิกิริยาเคมีกับแก๊ส สภาพต้านทานไฟฟ้าเปลี่ยนแปลงตามเวลา (Transient response) อยู่ครู่หนึ่งแล้วคงที่กับเวลา (Steady response) เรียกเวลาการเปลี่ยนแปลงของสภาพต้านทานไฟฟ้ามีค่าเป็น 90% ของผลต่าง

ระหว่างสภาพต้านทานไฟฟ้าเดิมกับสภาพต้านทานไฟฟ้าคงที่กับเวลาว่า เวลาในการตอบสนอง



ภาพที่ 11 การหาเวลาในการตอบสนองและเวลาการกลับคืนสู่สภาพเดิม [33]

4. เวลาการกลับคืนสู่สภาพเดิม (Recovery time, T_{rec})

เวลาการกลับคืนสู่สภาพเดิม คือ ความสามารถในการกลับคืนสู่สภาพเดิมของตัวตรวจจับแก๊ส เมื่ออยู่ในสภาวะบรรยากาศ ภายหลังจากการทดสอบการเกิดปฏิกิริยาต่อแก๊สวิเคราะห์อย่างรวดเร็ว คุณสมบัติข้อนี้ก็มีความสำคัญเนื่องจากว่าเป็นการบ่งบอกถึงความสามารถ และประสิทธิภาพที่ดีของการตรวจจับแก๊ส เวลาการกลับคืนสู่สภาพเดิมเป็นตัวแปรที่แสดงสภาพการคืนกลับสู่สภาวะปกติอย่างรวดเร็วภายหลังจากเกิดสภาวะในการตอบสนองต่อแก๊ส เมื่อภายหลังการเกิดปฏิกิริยาเคมีกับแก๊สที่มีการเปลี่ยนแปลงสภาพต้านทานไฟฟ้าตามเวลา (Steady state response) เช่นกัน เมื่อไม่มีแก๊สเข้าทำปฏิกิริยาต่อเนื่องแล้ว ความต้านทานกลับไปสู่สภาวะเดิม (Original baseline) โดยใช้เวลาที่เร็วที่สุดสำหรับเซ็นเซอร์ตัวนั้นๆ เรียกเวลาที่มีการเปลี่ยนแปลงของสภาพต้านทานไฟฟ้ากลับสู่สภาพเดิมจนมีค่าเป็น 90% ของผลต่างระหว่างสภาพต้านทานไฟฟ้าคงที่กับเวลาในสภาพการตอบสนองต่อแก๊ส

การคำนวณค่าเวลาในการตอบสนอง และเวลาการกลับคืนสู่สภาพเดิมที่ 90 เปอร์เซ็นต์ของค่าความต้านทานเมื่อมีแก๊สทำปฏิกิริยาคงที่ และค่าความต้านทานสภาวะเดิมของเซ็นเซอร์สามารถคำนวณได้จากสมการที่ 11 และ 12

$$T_{res} = \left[T_{R_a}1 - \left\{ \left(T_{R_a}1 - T_{R_g}1 \right) \right\} \times \frac{90}{100} \right] - T_{R_a}1 \qquad (11)$$

$$T_{rec} = \left[T_{R_g 2} - \left\{ \left(T_{R_a 2} - T_{R_g 2} \right) \right\} \times \frac{90}{100} \right] - T_{R_g 2} \qquad (12)$$

โดยที่ $T_{R_a 1}$ คือ เวลาที่ค่าของความต้านทานในสภาวะบรรยากาศ (R_a) คงที่ การเปลี่ยนแปลงของค่าความต้านทานเมื่อให้แก๊สเข้าไป

$T_{R_g 1}$ คือ เวลาที่ค่าของความต้านทานในสภาวะที่มีแก๊สเข้าไปทำปฏิกิริยากับเซ็นเซอร์ (R_g) คงที่ ก่อนเกิดการเปลี่ยนแปลงของค่าความต้านทานกลับสู่สภาพเดิม

$T_{R_g 2}$ คือ เวลาที่ค่าของความต้านทานในสภาวะที่มีแก๊สเข้าไปทำปฏิกิริยากับเซ็นเซอร์ (R_g) คงที่จุดสุดท้าย ก่อนเกิดการเปลี่ยนแปลงของค่าความต้านทานกลับสู่สภาพเดิมในการหาค่าการกลับสู่สภาพเดิม

$T_{R_a 2}$ คือ เวลาที่ค่าของความต้านทานในสภาวะกับสู่บรรยากาศ (R_a) คงที่อีกครั้งหลังจากเกิดการเปลี่ยนแปลงของค่าความต้านทานเมื่อให้แก๊สเข้าไป

5. ความเสถียรภาพ (Stability)

ความเสถียรภาพ คือ ผลในการวัดคงที่ไม่เสื่อมสภาพเร็วในการใช้งาน เพื่อให้ตัวตรวจจับแก๊สสามารถใช้วัดได้อย่างต่อเนื่อง โดยทั่วไปเยื่อตอบสนอง (Sensing membrane) ทำจากพอลิเมอร์มักมีปัญหานี้ในการใช้งาน

6. พิสัยการวัด (Dynamic range)

พิสัยการวัด คือ ช่วงกว้างของการวัดของตัวตรวจจับแก๊ส ตัวตรวจจับแก๊สบางตัวสามารถวัดปริมาณแก๊สตั้งแต่ 100 ถึง 10000 ppm แต่บางตัวอยู่ในช่วง 10 ถึง 50 ppm

อุปกรณ์และวิธีวิจัย

1. การเตรียมอนุภาคนาโนเฟอร์ริกออกไซด์ โดยวิธีการตกตะกอน (Precipitation Method)

การเตรียมอนุภาคนาโนเฟอร์ริกออกไซด์โดยวิธีการตกตะกอน เป็นวิธีหนึ่งที่ทำได้ไม่ยุ่งยาก หาอุปกรณ์ได้ง่าย ต้นทุนไม่สูงมากนัก และสามารถสังเคราะห์อนุภาคให้บริสุทธิ์ได้

1.สารเคมี

1.1 เฟอร์ริกคลอไรด์เฮกซะไฮเดรต (Iron (III) Chloride 6-hydrate : $FeCl_3 \cdot 6H_2O$)

CAS No. [231-729-4], assay 97% ผลิตโดย บริษัท Panreac

1.2 โซเดียมไฮดรอกไซด์ (Sodium hydroxide : NaOH)

CAS No. [011-002-00-6], assay 99% ผลิตโดย บริษัท Merck

1.3 โซบีเทนโมโนโอลีเอต (Sorbitanemonoleate : SPAN-80 : $C_{24}H_{44}O_6$)

CAS No. [1338-43-8], ผลิตโดย บริษัท Merck

1.4 คีโรซีน (Kerosene) CAS No. [8008-20-6], ผลิตโดย บริษัท Sigma-Aldrich

1.5 อะซิโตน (Acetone: CH_3COCH_3) CAS No. [67-64-1], ผลิตโดย บริษัท Merck

1.6 น้ำปราศจากไอออน (deionized water)

2.อุปกรณ์และเครื่องมือ

2.1 บิวเรทขนาด 50 มิลลิลิตร

2.2 บีกเกอร์ขนาด 600 มิลลิลิตร

2.3 บีกเกอร์ขนาด 250 มิลลิลิตร

2.4 บีกเกอร์ขนาด 100 มิลลิลิตร

2.5 แท่งแก้วคนสาร

2.6 ช้อนตักสาร

2.7 คีมคีบ

2.8 ชุดขาตั้งเหล็ก (stand) สำหรับจับบิวเรท

2.9 ครกบดสาร

2.10 คูซิเบิล (Crucible)

2.11 เครื่องปั่นสารแบบให้ความร้อน (Heater + Stirrer)

2.12 แท่งแม่เหล็กคนสาร (Magnetic bar)

2.13 เครื่องกวนสารแบบให้ความร้อน (hot plate)

2.14 ตู้อบสาร (Oven)

2.15 เตาเผาไฟฟ้า รุ่น RHF 1400

2.16 เครื่องเซนตริฟิวก์ (Centifuge) ยี่ห้อ ROTINA 420 R

2.17 เครื่องชั่งสารละเอียด4 ตำแหน่ง ยี่ห้อ Sartoriousรุ่น ED Serirs

2.18 เครื่องอินฟาเรดสเปคโทรสโคปี (Fourier Transform Infrared Spectrometer, FTIR)

2.19 เครื่องเอ็กซเรย์ดิฟแฟรกโตมิเตอร์ (X-Ray Diffraction, XRD)

2.20 กล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องผ่าน (Tranmission Electron Microscope, TEM)

2.21 การวิเคราะห์พื้นที่ผิวของสารโดยใช้เครื่องวัดพื้นที่ผิว (Surface Area Analysis, BET)

วิธีการเตรียมอนุภาคนาโนเฟอร์ริกออกไซด์ (Ferric oxide)

วิธีการเตรียมอนุภาคนาโนเฟอร์ริกออกไซด์ ที่ความเข้มข้นของสารตั้งต้นต่างกัน คือ $Fe_2O_3.6H_2O$: NaOH ที่ความเข้มข้นเท่ากับ 0.5 ต่อ 5 โมลลาร์ (Fe_2O_3 - 1) และ 0.1 ต่อ 1 โมลลาร์ (Fe_2O_3 - 2)

1.1 วิธีการเตรียมอนุภาคนาโนเฟอร์ริกออกไซด์ โดยการเตรียมของสาร Fe_2O_3 - 1 คือFe_2O_3•$6H_2O$: NaOH ที่ความเข้มข้นเท่ากับ 0.5 ต่อ 5 โมลลาร์

1. เตรียมสารละลายเฟอร์ริกคลอไรด์เฮกซะไฮเดรต($FeCl_3$•$6H_2O$) โดยทำการชั่งมา 27.8660 กรัม (0.5 โมลลาร์) ละลายในน้ำปราศจากไอออน 200 มิลลิลิตร

2. เติมโซบีเทนโมโนโอลีเอต (SPAN-80:$C_{24}H_{44}O_6$) โดยทำการชั่ง 2 กรัม ลงในสารละลายข้อ 1 แล้วคนด้วยแท่งแม่เหล็กบนเครื่องปั่นสารแบบให้ความร้อน (Heater + Stirrer) เป็นเวลา 15 นาที

3. เติมคีโรซีน (Kerosene : C_9H_{20})4 มิลลิลิตร ลงในสารละลายผสมข้อ 2 ทำการคนต่อเป็นเวลา30 นาที

4. เตรียมสารละลายโซเดียมไฮดรอกไซด์ (NaOH) โดยทำการชั่ง 40.4010 กรัม (5 โมลลาร์) ละลายในน้ำปราศจากไอออน 200 มิลลิลิตร

5. นำสารละลายที่เตรียมจากข้อ 4 ใส่ในบิวเรท จากนั้นค่อยๆหยดสารละลายอย่างช้าๆลงในสารละลายผสมที่เตรียมในข้อ 3 โดยใช้อัตราในการหยด 1 หยด ต่อ 15 วินาที คน

สารละลายให้ผสมเข้าด้วยกันด้วยแท่งแม่เหล็ก (Magnetic stirrer) ตลอดเวลา วัด pH เท่ากับ 3

6. ทำการล้างตะกอนด้วยน้ำปราศจากไอออน และอะซิโตน โดยใช้เครื่องปั่นเหวี่ยงหลายๆครั้ง พร้อมวัดค่า pH เพื่อกำจัดไอออนที่ไม่ต้องการออกจากตะกอน จนกระทั่ง pH เท่ากับ 7 จะได้ตะกอนสีน้ำตาลแดง

7. นำตะกอนสีน้ำตาลแดงที่ได้ ไปอบที่อุณหภูมิ 80 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 24 ชั่วโมง จะได้ผงตัวอย่างแห้งสีน้ำตาลแดง

8. นำผงตัวอย่างไปเผาแคลไซน์ที่อุณหภูมิ 850 องศาเซลเซียสและ 950 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 2 ชั่วโมง

9. นำผงตัวอย่างที่ผ่านการเผามาตรวจสอบหาลักษณะเฉพาะโดยเทคนิค XRD

1.2 วิธีการเตรียมอนุภาคนาโนเฟอร์ริกออกไซด์ โดยการเตรียมของสาร Fe_2O_3 - 2 คือFe_2O_3• $6H_2O$: NaOH ที่ความเข้มข้นเท่ากับ 0.1 : 1 โมลลาร์

1. เตรียมสารละลายเฟอร์ริกคลอไรด์เฮกซะไฮเดรต($FeCl_3$•$6H_2O$) โดยทำการชั่งมา 5.5732 กรัม (0.1 โมลลาร์) ละลายในน้ำปราศจากไอออน 200 มิลลิลิตร

2. เติมโซบีเทนโมโนโอลีเอต (SPAN-80 : $C_{24}H_{44}O_6$) โดยทำการชั่ง 2 กรัม ลงในสารละลายข้อ 1 แล้วคนด้วยแท่งแม่เหล็กบนเครื่องปั่นสารแบบให้ความร้อน (Heater + Stirrer) เป็นเวลา15 นาที

3. เติมคีโรซีน (Kerosene: C_9H_{20})4 มิลลิลิตร ลงในสารละลายผสมข้อ 2 ทำการคนต่อเป็นเวลา 30 นาที

4. เตรียมสารละลายโซเดียมไฮดรอกไซด์ (NaOH) โดยทำการชั่ง 8.0802 กรัม (1 โมลลาร์) ละลายในน้ำปราศจากไอออน 200 มิลลิลิตร

5. นำสารละลายที่เตรียมจากข้อ 4 ใส่ในบิวเรท จากนั้นค่อยๆหยดสารละลายอย่างช้าๆลงในสารละลายผสมที่เตรียมในข้อ 3 โดยใช้อัตราในการหยด 1 หยด ต่อ 15 วินาที คนสารละลายให้ผสมเข้าด้วยกันด้วยแท่งแม่เหล็ก (Magnetic stirrer) ตลอดเวลา วัด pH เท่ากับ 3

6. ทำการล้างตะกอนด้วยน้ำปราศจากไอออน และอะซิโตน โดยใช้เครื่องปั่นเหวี่ยงหลายๆครั้ง พร้อมวัดค่า pH เพื่อกำจัดไอออนที่ไม่ต้องการออกจากตะกอน จนกระทั่ง pH เท่ากับ 7 จะได้ตะกอนสีน้ำตาลแดง

7. นำตะกอนสีน้ำตาลแดงที่ได้ ไปอบที่อุณหภูมิ 80 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 24 ชั่วโมง จะได้ผงตัวอย่างแห้งสีน้ำตาลแดง

8. นำผงตัวอย่างไปเผาแคลไซน์ที่อุณหภูมิ 850 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 2 ชั่วโมง

9. นำผงตัวอย่างที่ผ่านการเผามาตรวจสอบหาลักษณะเฉพาะโดยเทคนิค FTIR XRD TEM และ BET ตามลำดับ

2. การเตรียมฟิล์มนาโนเฟอริกส์ออกไซด์ ด้วยวิธีสปินโค้ด (spin-coating)

1. สารเคมี

1. อนุภาคผงเฟอร์ริกออกไซด์บริสุทธิ์ (เตรียมโดยวิธีตกตะกอน)
2.แอลฟาเทอไฟนีออล (α-Terpineol : $C_{10}H_{18}O$) CAS No. [10482-56-1], assay 90% Product of USA.
3. เอทิลเซลลูโลส (Ethyl Cellulose) CAS No. [9004-57-3], assay 48.0-49.5% Product of USA.
4. แก๊สแอมโมเนีย
5. อะลูมินาซับเสตรทที่มีทองเป็นอิเล็กโทรด (Al_2O_3 substrate/Au electrode)

2. อุปกรณ์และเครื่องมือ

1. เครื่องชั่ง 4 ตำแหน่ง
2. บีกเกอร์ 50 มิลลิลิตร
3. ช้อนตักสาร
4. เครื่องกวนสารแบบให้ความร้อน
5. เตาเผา
6. ที่คีบสาร
7. กระดาษชั่งสาร
8. ครกบดสาร
9. เครื่องสปินโค้ด (Spin-coating)

10. โถดูดความชื้น

11. เครื่องวิเคราะห์การเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ (X-ray Diffraction; XRD)

12. กล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด (Scanning Electron Microscope; SEM)

13. เทคนิควิเคราะห์องค์ประกอบของธาตุด้วยรังสีเอกซ์ (Energy Dispersive Spectrometer; EDS

การเตรียมฟิล์มโดยวิธีสปินโค้ด (Spin-coating) เตรียมโดยวิธีการดังต่อไปนี้

1. เตรียมสารละลาย โดยชั่งอนุภาคนาโนเฟอริกส์ออกไซด์ โดยน้ำหนัก ชั่งมา ~0.07 กรัม

2. นำอนุภาคผงที่ชั่งได้ใน ข้อ 1 ผสมตัวช่วยประสาน (Binder) ซึ่งประกอบด้วยเอทิลเซลลูโลส (Ethyl Cellulose) และ แอลฟาเทอไฟนีออล (α-Terpineol) เท่ากับ 0.30 มิลลิลิตร แล้วบดให้เข้ากันเป็นเวลา 30 นาที

3. นำสารละลายที่ได้ใน ข้อ 2 หยดลงบนอะลูมินาซับสเตรทที่มีทองเป็นอิเล็กโทรด

4. ทำการเตรียมฟิล์มโดยวิธีสปินโค้ด (Spin-coating) โดยในรอบที่ 1 จะทำการสปินที่อัตราความเร็ว 700 rpm เป็นเวลา 10 วินาที และรอบที่ 2 ทำการสปินที่อัตราความเร็ว 3000 rpm เป็นเวลา 30 วินาที

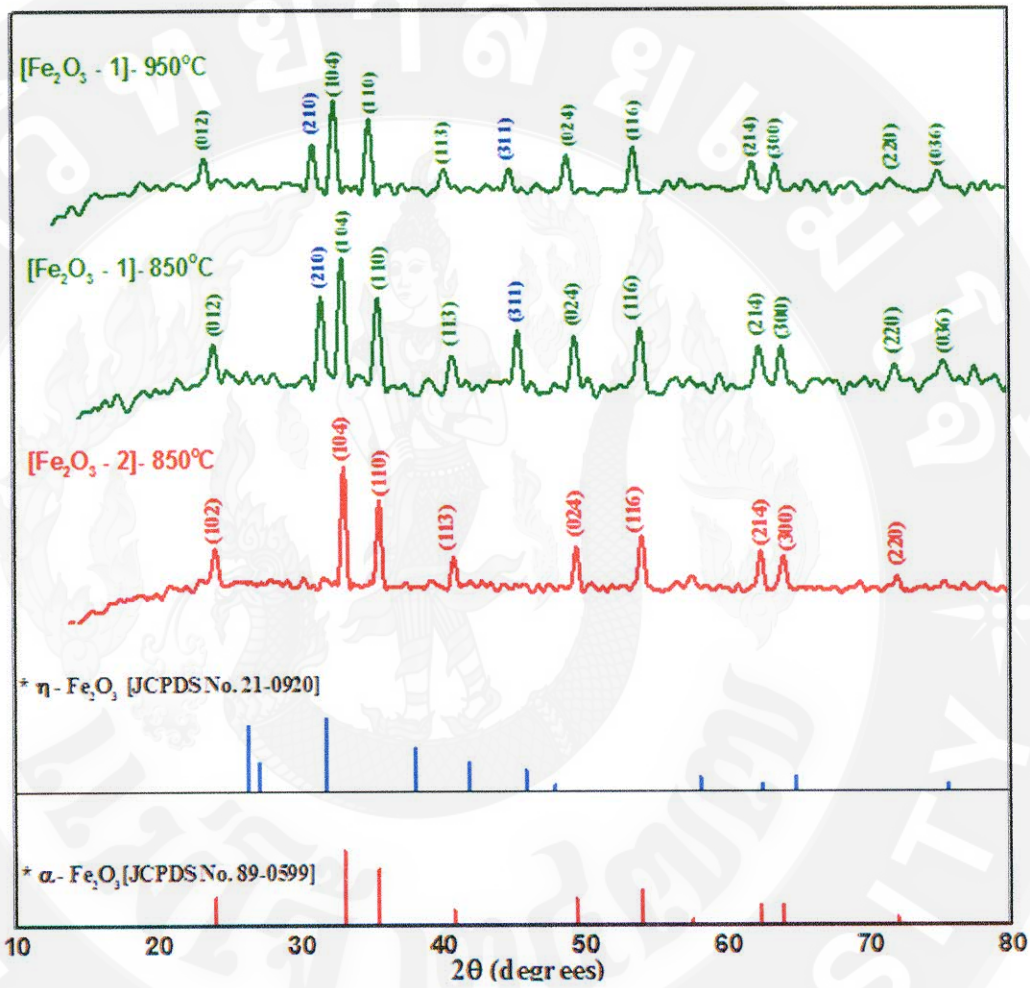
5. นำฟิล์มตัวอย่างที่ได้ใน ข้อ 4 มาทำให้แห้งโดยการวางบนฮอตเพลต (Hotplate) ที่อุณหภูมิ 80 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 10 นาที

6. นำฟิล์มตัวอย่างที่ได้ใน ข้อ 5 ไปเผาที่อุณหภูมิ 400 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 2 ชั่วโมง

7. จากนั้นนำฟิล์มตัวอย่างที่ได้ใน ข้อ 6 ไปทดสอบการตรวจจับแก๊สแอมโมเนีย (NH_3) ที่ความเข้มข้น 50 ถึง 1000 พีพีเอ็ม ที่อุณหภูมิห้องและที่อุณหภูมิ 100 ถึง 300 องศาเซลเซียส เพื่อเปรียบเทียบค่าการตอบสนองต่อแก๊สโมเนีย

ผลการวิจัยและวิจารณ์ผลการวิจัย

1. ผลที่ได้จากการวิเคราะห์ด้วยเทคนิคเอ็กซเรย์ดิฟแฟรกโตมิเตอร์ (X-ray Diffractometer, XRD)

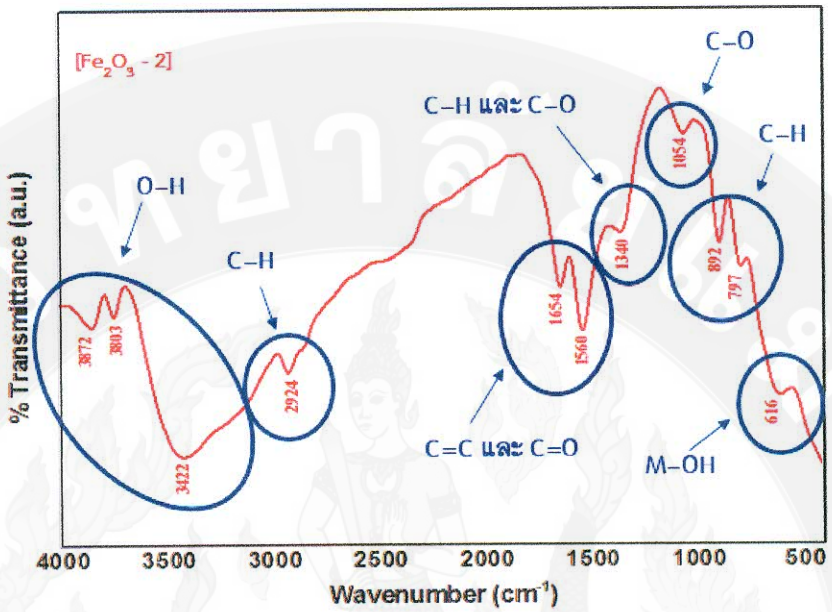


ภาพที่ 12 กราฟ XRD ของอนุภาคนาโนเฟอร์ริกออกไซด์ที่ความเข้มข้นของสารตั้งต้นต่างกัน คือ $Fe_2O_3.6H_2O$: NaOH ที่ความเข้มข้นเท่ากับ 0.5 ต่อ 5 โมลลาร์ที่ผ่านการเผาแคลไซน์ที่อุณหภูมิ 850 และ 950 องศาเซลเซียส (Fe_2O_3-1) และ 0.1 ต่อ 1 โมลลาร์ที่ผ่านการเผาแคลไซน์ที่อุณหภูมิ 850 องศาเซลเซียส (Fe_2O_3-2)

จากภาพที่ 12 ผลการวิเคราะห์การเกิดผลึกด้วยเทคนิคเอ็กซเรย์ดิฟแฟรกโตมิเตอร์ (X-ray Diffractometer, XRD) พบว่ารูปแบบการเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์ของอนุภาคนาโนเฟอร์ริกออกไซด์ ที่เตรียมด้วยความเข้มข้นของสารตั้งต้น คือ $Fe_2O_3.6H_2O$ ต่อ NaOH ที่ความเข้มข้นเท่ากับ 0.5 ต่อ 5โมลลาร์ที่ผ่านการเผาแคลไซน์ที่อุณหภูมิ 850 องศาเซลเซียสและ 950 องศาเซลเซียส(Fe_2O_3-1) แสดงเฟสของ η-Fe_2O_3 แสดงให้เห็นโครงสร้างเป็นแบบเฮกซะโกนอล (Hexagonal) เมื่อเทียบกับข้อมูลมาตรฐาน JCPDS หมายเลข 21-0920 ผสมกับเฟส α-Fe_2O_3 (Ferric oxide) มีโครงสร้างเป็นแบบรอมโบฮีดรอล เมื่อเทียบกับข้อมูลมาตราฐาน JCPDS หมายเลข 89-0599

จากภาพที่ 12ผลการวิเคราะห์การเกิดผลึกด้วยเทคนิคเอ็กซเรย์ดิฟแฟรกโตมิเตอร์ (X-ray Diffractometer, XRD) พบว่ารูปแบบการเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์ของอนุภาคนาโนเฟอร์ริกออกไซด์ ที่เตรียมด้วยความเข้มข้นของสารตั้งต้น คือ $Fe_2O_3.6H_2O$ ต่อ NaOH ที่ความเข้มข้นเท่ากับ 0.1 ต่อ 1 โมลลาร์ที่ผ่านการเผาแคลไซน์ที่อุณหภูมิ 850 องศาเซลเซียส (Fe_2O_3-2) แสดงเฟสของ α-Fe_2O_3 แสดงให้เห็นโครงสร้างที่มีความบริสุทธิ์สูง และมีโครงสร้างเป็นแบบรอมโบฮีดรอล เมื่อเทียบกับข้อมูลมาตรฐาน JCPDS หมายเลข 89-0599 ซึ่งสามารถระบุได้จากมุม 2θ ที่ระนาบ $d_{(h\,k\,l)}$ เท่ากับ (102) (104) (110) (113) (024) (116) (214) (300) และ (220) และยังสอดคล้องกับงานวิจัยของ M. Zic และคณะ [27] ศึกษาลักษณะผลึกของเฟอร์ริกออกไซด์ด้วยเทคนิค XRD พบว่าเกิดพีคของอนุภาคนาโนเฟอร์ริกออกไซด์ที่มุม 2θ อยู่ระหว่างช่วง 20° ถึง 70° ที่ระนาบความเป็นผลึก (102) (104) (110) (113) (024) (116) (214) และ (300) ด้วยเช่นกัน และการคำนวณหาขนาดอนุภาคตามสมการของ Scherer สามารถคำนวณหาขนาดของอนุภาคนาโนเฟอร์ริกออกไซด์บริสุทธิ์ได้เท่ากับ 34.05 นาโนเมตร

2. ผลที่ได้จากการวิเคราะห์ด้วยเทคนิคอินฟาเรดสเปคโทรสโคปี (Fourier Transform Infrared Spectroscopy, FTIR)



ภาพที่ 13 ผลจากการวิเคราะห์ด้วยเทคนิค FTIR ของอนุภาคนาโนเฟอร์ริกออกไซด์ที่ไม่ผ่านการเผาแคลไซน์

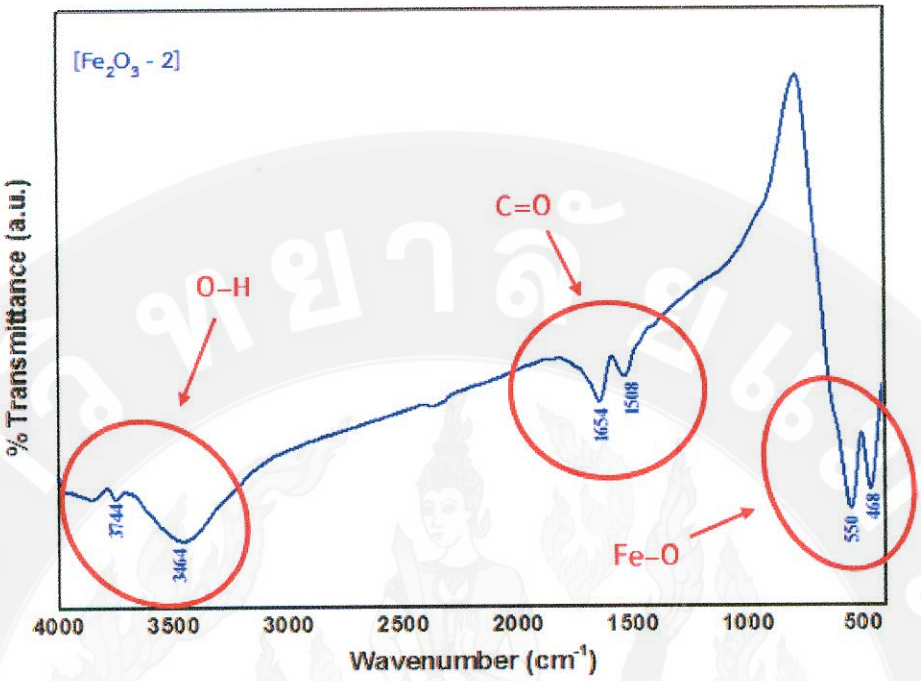
จากภาพที่ 13 แสดงผลการวิเคราะห์การดูดกลืนของรังสีอินฟาเรด (FTIR) ของอนุภาคนาโนเฟอร์ริกออกไซด์ที่ไม่ผ่านการเผาแคลไซน์ในช่วงเลขคลื่น 400 – 4000 cm^{-1}

จากภาพที่ 13 แสดงผลการวิเคราะห์ด้วยเทคนิค FTIR ของอนุภาคนาโนเฟอร์ริกออกไซด์ที่ไม่ผ่านการเผาแคลไซน์ พบพีคที่ช่วงเลขคลื่น 3872 3803 และ 3422 cm^{-1} เป็นพีคที่เกิดจากการสั่นของพันธะ O-H ซึ่งเป็นหมู่ฟังก์ชันของ H_2O และ SPAN-80 ที่ช่วงเลขคลื่น 2924 cm^{-1} เป็นพีคที่เกิดจากการสั่นของพันธะ C-H ซึ่งเป็นหมู่ฟังก์ชันของ SPAN-80 และ Kerosene ที่ช่วงเลขคลื่น 1654–1560 cm^{-1} เป็นพีคที่เกิดขึ้นจากการสั่นของพันธะ C=C และ C=O ซึ่งเป็นหมู่ฟังก์ชันของ CO_2 และ SPAN-80 ที่ช่วงเลขคลื่น 1340 cm^{-1} เป็นพีคที่เกิดขึ้นจากการสั่นของพันธะ C-H และ C-O ซึ่งเป็นหมู่ฟังก์ชันของ SPAN-80 และ Kerosene ที่ช่วงเลขคลื่น 1054 cm^{-1} เป็นพีคที่เกิดขึ้นจากการสั่นของพันธะ C-O ซึ่งเป็นหมู่ฟังก์ชันของ SPAN-80 ที่ช่วงเลขคลื่น 892 และ 797 cm^{-1} เป็นพีคที่เกิดขึ้นจากการสั่นของพันธะ C-H ซึ่ง

เป็นหมู่ฟังก์ชันของ Kerosene และ SPAN-80 และที่ช่วงเลขคลื่น 616 cm^{-1} เป็นพีคที่เกิดขึ้นจากการสั่นของพันธะ M-OH ซึ่งแสดงถึงการเกิดพันธะ Fe-OH [27]

ตารางที่ 3 แสดงผลการวิเคราะห์ของเครื่องอินฟาเรดสเปคโทรมิเตอร์ (FTIR)

Wavenumber (cm^{-1})	Type of Vibration		References
3872 3803 and 3422	O-H (stretching, Free OH)	H_2O, SPAN-80	[35]
2924	C-H (stretching)	SPAN-80, Kerosene	[35]
1654 and 1560	C=C and C=O (stretching, C=C conjugation)	CO_2, SPAN-80	[35]
1340	C-H and C-O (stretching)	SPAN-80, Kerosene	[35]
1054	C-O (stretching)	SPAN-80	[35]
892 and 797	C-H (stretching)	SPAN-80, Kerosene	[35]
616	M-OH	Fe-OH	[27]



ภาพที่ 14 ผลจากการวิเคราะห์ด้วยเทคนิค FTIR ของอนุภาคนาโนเฟอร์ริกออกไซด์ที่ผ่านการเผาแคลไซน์ ที่อุณหภูมิ 850 องศาเซลเซียส

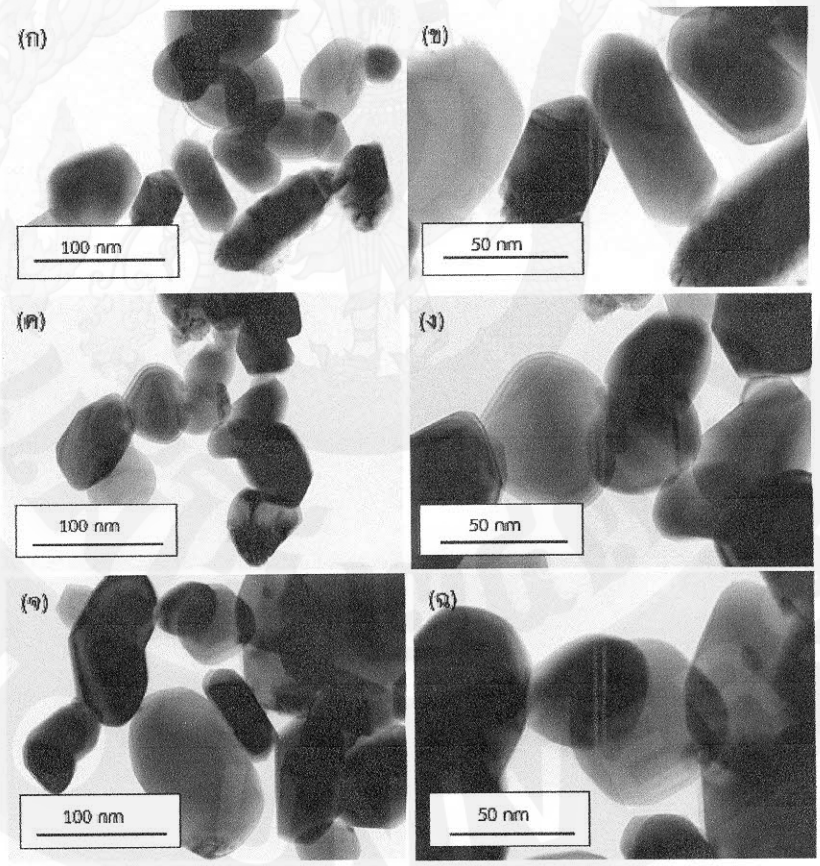
จากภาพที่ 14 แสดงผลการวิเคราะห์การดูดกลืนของรังสีอินฟาเรด (FTIR) ของอนุภาค นาโนเฟอร์ริกออกไซด์ที่ผ่านการเผาแคลไซน์อุณหภูมิ 850 องศาเซลเซียส ในช่วงเลขคลื่น 400 – 4000 cm^{-1}

จากภาพที่ 14แสดงผลการวิเคราะห์ด้วยเทคนิค FTIR ของอนุภาคนาโนเฟอร์ริกออกไซด์ ที่ผ่านการเผาแคลไซน์ที่อุณหภูมิ 850 องสาเซลเซียส พบพีคที่ช่วงเลขคลื่น (Wave number) 550 และ 468 cm^{-1} พีคที่เกิดขึ้นแสดงถึงการเกิดพันธะ Fe-O ซึ่งเป็นพีคที่แสดงการเกิดโครงสร้างของเฟอร์ริกออกไซด์ (α-Fe_2O_3) ซึ่งสอดคล้องกับงานวิจัยของ S.K. Sahooและคณะ [37] ที่พบพีคของการเกิดพันธะ Fe-O ที่ช่วงเลขคลื่น 462 และ 555 cm^{-1} และยังพบพีคที่เกิดขึ้นที่ช่วงเลขคลื่น 3744 – 3464 cm^{-1} เป็นพีคที่เกิดจากการสั่นของพันธะ O-H ซึ่งเป็นหมู่ฟังก์ชัน H_2O ที่ช่วงเลขคลื่น 1654 – 1508 cm^{-1} พีคที่เกิดขึ้นเป็นพีคที่เกิดจากการสั่นของพันธะของ C=O ซึ่งเป็นหมู่ฟังก์ชันของ CO_2

ตารางที่ 4 แสดงผลการวิเคราะห์ของเครื่องอินฟาเรดสเปคโทรมิเตอร์ (FTIR)

Wavenumber (cm^{-1})	Type of Vibration		References
3744 and 3464	O-H (stretching, Free OH)	H_2O	[35]
1654 and 1508	C=O (stretching)	CO_2 (จากเครื่องมือ)	[35]
550 and 468	Fe-O	Fe_2O_3	[27]

3. การวิเคราะห์ด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องผ่าน(TEM)



ภาพที่ 15 แสดงภาพถ่ายจากกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องผ่าน (TEM) ของอนุภาคนาโนเฟอร์ริกออกไซด์บริสุทธิ์ ที่ผ่านการเผาแคลไซน์ที่อุณหภูมิ 850 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 2 ชั่วโมง ที่กำลังขยาย 50000 เท่า (ก), (ค), (จ) และที่ผ่านการเผาแคลไซน์ที่อุณหภูมิ 850 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 2 ชั่วโมง ที่กำลังขยาย 100000 เท่า (ข), (ง) และ (ฉ)

จากภาพที่ 15 (ก), (ค) และ(จ) แสดงภาพถ่ายของอนุภาคนาโนเฟอร์ริกออกไซด์บริสุทธิ์หลังการเผาแคลไซน์ที่อุณหภูมิ 850 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 2 ชั่วโมง ที่กำลังขยาย 50000 เท่า พบว่าอนุภาคมีลักษณะรูปร่างเป็นทรงกลม มีขนาดอนุภาคเฉลี่ย 10 ถึง 50 นาโนเมตร และมีลักษณะรูปร่างเป็นแบบแท่งขนาดเส้นผ่านศูนย์กลางกว้างประมาณ 10 ถึง 50 นาโนเมตร ยาวประมาณ 10 ถึง 100 นาโนเมตร และอนุภาคมีการเกาะกันเป็นกลุ่มก้อน

จากภาพที่ 15 (ข), (ง) และ(ฉ) แสดงภาพถ่ายของอนุภาคนาโนเฟอร์ริกออกไซด์บริสุทธิ์หลังการเผาแคลไซน์ที่อุณหภูมิ 850 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 2 ชั่วโมง ที่กำลังขยาย 100000 เท่า พบว่าอนุภาคมีลักษณะรูปร่างเป็นทรงกลม มีขนาดอนุภาคเฉลี่ย 10 ถึง 50 นาโนเมตร และมีลักษณะรูปร่างเป็นแบบแท่งขนาดเส้นผ่านศูนย์กลางกว้างประมาณ 10 ถึง 50 นาโนเมตร ยาวประมาณ 10 ถึง 100 นาโนเมตร และอนุภาคมีการเกาะกันเป็นกลุ่มก้อน

4.ผลจากการวิเคราะห์พื้นที่ผิวจำเพาะของสารตัวอย่าง (Specific Surface Area, BET)

ในหัวข้อนี้ ได้กล่าวถึงผล และการอภิปรายจากการวิเคราะห์ค่าพื้นที่ผิวของสารตัวอย่างโดยในการวิเคราะห์นั้นได้นำสารตัวอย่างดังกล่าวมาวิเคราะห์พื้นที่ผิวจำเพาะโดยการวิเคราะห์แบบบีอีที (BET) ได้ผลจากการวิเคราะห์ดังต่อไปนี้

ตารางที่ 5 แสดงผลการวิเคราะห์พื้นที่ผิวจำเพาะของสารตัวอย่าง

ตัวอย่าง	พื้นที่ผิวจำเพาะ (SSA, m^2/g)	ขนาดอนุภาค (d_{BET}, nm)
Pure Fe_2O_3	105.73	10.83

จากตารางสามารถหาขนาดอนุภาคโดยใช้สมการ

$$d_{BET} = \frac{6}{SSA \times density}$$

สำหรับอนุภาคนาโนเฟอร์ริกออกไซด์บริสุทธิ์มีค่า พื้นที่ผิวจำเพาะเท่ากับ 105.73 ตารางเมตรต่อกรัม การคำนวณหาขนาดอนุภาคตามสมการของบีอีที (BET) สามารถคำนวณหาขนาดของอนุภาคนาโนเฟอร์ริกออกไซด์บริสุทธิ์ได้เท่ากับ 10.83 นาโนเมตร

ตารางที่ 6 แสดงผลการวิเคราะห์หาขนาดอนุภาคของอนุภาคนาโนเฟอร์ริกออกไซด์

ตัวอย่าง	อุณหภูมิ (°C)	ขนาดอนุภาค (nm)		
		XRD	TEM	BET
Fe_2O_3 -1	950	37.63	-	-
Fe_2O_3 -1	850	12.02	-	-
Fe_2O_3 -2	850	34.05	35.08	10.83

จากการหาขนาดอนุภาคของอนุภาคนาโนเฟอร์ริกออกไซด์พบว่า ผลการวิเคราะห์การเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์ (XRD) พบว่าอนุภาคนาโนเฟอร์ริกออกไซด์บริสุทธิ์ ซึ่งผ่านการเผาแคลไซน์ที่อุณหภูมิ 850 องศาเซลเซียสเมื่อนำมาคำนวณหาขนาดอนุภาคจากสมการเชอร์เรอร์โดยใช้ข้อมูลจากกราฟ XRD พบว่ามีขนาดเท่ากับ 34.05 นาโนเมตร

จากการวิเคราะห์ด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องผ่าน (TEM) พบว่าอนุภาคนาโนเฟอร์ริกออกไซด์บริสุทธิ์ ที่สังเคราะห์ได้มีรูปร่างเป็นทรงกลม ขนาดอนุภาคเฉลี่ยประมาณ 35.08 นาโนเมตร และมีรูปร่างเป็นแบบแท่ง มีเส้นผ่านศูนย์กลางกว้างประมาณ 35.08 นาโนเมตร ยาวประมาณ 35.08 นาโนเมตร

จากการคำนวณหาขนาดอนุภาคโดยสมการ บีอีที (BET) เมื่อคำนวณจากพื้นที่ผิวจำเพาะเท่ากับ 105.73 ตารางเมตรต่อกรัม อนุภาคนาโนเฟอร์ริกออกไซด์มีขนาดอนุภาคเท่ากับ 10.83 นาโนเมตร

5. ค่าการตอบสนองต่อการตรวจจับแก๊สแอมโมเนีย (NH_3)

ผลจากการทดสอบความไวในการตรวจวัดแก๊สแอมโมเนีย พบว่าฟิล์มเฟอร์ริกออกไซด์ แสดงค่าการตอบสนองต่อแก๊สแอมโมเนียประมาณ 21.12 ที่ความเข้มข้นของแก๊สแอมโมเนียเท่ากับ 1000 พีพีเอ็ม ที่อุณหภูมิห้องใช้เวลาในการตรวจวัดแก๊สแอมโมเนียน้อยกว่า 10 วินาที และฟิล์มเฟอร์ริกออกไซด์ แสดงค่าการตอบสนองต่อแก๊สแอมโมเนียเท่ากับ 5.31 ที่อุณหภูมิ 100 องศาเซลเซียส และที่อุณหภูมิ 200 และ 300 องศาเซลเซียส ฟิล์มเฟอร์ริกออกไซด์ แสดงค่าการตอบสนองต่อแก๊สแอมโมเนียเท่ากับ 5.12 และ 3.93 ตามลำดับ

ตารางที่ 7 แสดงค่าการตรวจวัดแก๊สแอโมเนียของฟิล์มเฟอร์ริกออกไซด์ที่อุณหภูมิต่างๆที่ความเข้มข้นของแก๊สแอมโมเนียเท่ากับ 1000 พีพีเอ็ม

ตัวอย่าง	อุณหภูมิห้อง	100°C	200°C	300°C
Fe_2O_3	21.12	5.31	5.12	3.93

สรุปผลการทดลอง

จากผลการวิเคราะห์การเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์ พบว่าอนุภาคนาโนเฟอร์ริกออกไซด์บริสุทธิ์ ซึ่งผ่านการเผาแคลไซน์ที่อุณหภูมิ 850 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 2ชั่วโมง มีโครงสร้างผลึกเป็นแบบรอมโบฮีดรอล (Rhombohedra) และมีความเป็นผลึกสูง เมื่อนำมาคำนวณหาขนาดอนุภาคจากสมการเชอร์เรอร์โดยใช้ข้อมูลจากกราฟ XRD พบว่ามีขนาดเท่ากับ 34.05 นาโนเมตร

จากการวิเคราะห์ด้วยเทคนิคอินฟาเรดสเปคโทรสโคปี (FTIR) ของอนุภาคนาโนเฟอร์ริกออกไซด์ ที่ผ่านการเผาแคลไซน์ เผาที่อุณหภูมิ 850 องศาเซลเซียส พบว่าพีคเลขคลื่นที่ (Wave number) 550 และ 468 cm^{-1} ที่เกิดขึ้นแสดงถึงการเกิดพันธะ Fe-O ซึ่งแสดงให้เห็นถึงการเกิดโครงสร้างของเฟอร์ริกออกไซด์ (α-Fe_2O_3) และสอดคล้องกับงานวิจัยของ S.K. Sahoo และคณะ [37] ที่พบพีคของการเกิดพันธะ Fe-O ที่ช่วงความถี่ 462 และ 555 cm^{-1}

จากการวิเคราะห์ด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องผ่าน (TEM) พบว่า อนุภาคนาโนเฟอร์ริกออกไซด์บริสุทธิ์ ที่สังเคราะห์ได้มีรูปร่างเป็นทรงกลม ขนาดอนุภาคเฉลี่ยประมาณ 10 ถึง 50 นาโนเมตร และมีรูปร่างเป็นแบบแท่ง มีเส้นผ่านศูนย์กลางกว้างประมาณ 10 ถึง 50 นาโนเมตร ยาวประมาณ 10 ถึง 100 นาโนเมตร และมีการกระจายดีที่ดี

จากการคำนวณหาขนาดอนุภาคโดยสมการ บีอีที (BET) เมื่อคำนวณจากพื้นที่ผิวจำเพาะเท่ากับ 105.73 ตารางเมตรต่อกรัม อนุภาคนาโนเฟอร์ริกออกไซด์มีขนาดอนุภาคเท่ากับ 10.83 นาโนเมตร

ฟิล์มเฟอร์ริกออกไซด์ แสดงค่าการตอบสนองต่อแก๊สแอมโมเนียประมาณ 21.12 ที่ความเข้มข้นของแก๊สแอมโมเนียเท่ากับ 1000 พีพีเอ็ม ที่อุณหภูมิห้อง

ระบบการอ้างอิงในเนื้อเรื่อง

[1] วิลเลียมส์ดี, คาลิสเตอร์. เจอาร์. วัสดุศาสตร์และวิศวกรรมวัสดุพื้นฐาน, กรุงเทพฯ: สำนักพิมพ์
ท๊อป, 2548.

[2] เอกสารและงานวิจัยที่เกี่ยวข้อง. [ออนไลน์]. เข้าถึงได้จาก www.qlickbranding.com. (วันที่ค้นข้อมูล:11 ธันวาคม 2557).

[3] กวี หวังนิเวศน์กุล,วัสดุวิศวกรรม, กรุงเทพฯ :สำนักพิมพ์ซีเอ็ดยูเคชั่น,2554.

[4] แม้น อมรสิทธิ์, อมร เพชรสม, หลักการและเทคนิคการวิเคราะห์เชิงเครื่องมือ, ชวนพิมพ์, 2539.

[5] C. ChangChun, L. ChunHua, Synthesis and characterization of nanosized Fe_2O_3 powders by direct precipitation method. Chem. Eng. J., 144, 2008, 509–513.

[6] เสกศักดิ์ อัสวะวิสิทธ์ชัย.Fourier Transform Infrared Spectrometer,กรุงเทพฯ: โรงพิมพ์จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย, 2550.

[7] L. Huilian, Y. Jinghai, H. Zhong, Z. Yongjun, Y. Lili, X. Zhi, The structure and magnetic properties of Cu-doped FeO prepared by sol-gel method, Appl. Surf. Sci., 256, 2010, 4162–4165.

[8] เอกสารและงานวิจัยที่เกี่ยวข้อง. [ออนไลน์]. เข้าถึงได้จาก : www.mfu.ac.th (วันที่ค้นข้อมูล: 28 ธันวาคม2557).

[9] D.P. Norton, Y.W. Heo. M.P. Ivill, S.J. Prarton, M.F. Chisholm, T. Steiner, FeO Growth Doping and Processing, Materials today, 25, 2004, 34–40.

[10] F. Min, L. Yalin, W. Siwei, L. Peng, L. Jing. D. Fan, Sol-gel preparation and enhance photo-catalytic performance of Fe_2O_3 nanoparticles, Appl. Surf, Sci., 258, 2011, 1587–1591.

[11] H. Kashani, Sturcture, Electrical and optical properties of ferric oxide produced by oxidation of FeO thin film, J. Electron. Mater., 27, 2005, 876.

[12] Z. Lexi, Z. Jianghong, L. Haiqiang, G. Liming, L. Li, Z. Jianfeng, L. Hui, High Sensitive and selective formaldehyde sensors based on nanoparticle assembled FeO Micro octahedrons synthesized by homogeneous precipitation method, Sens. Actuators Chem., 160, 2011, 364–370.

[13] เทคโนโลยีวัสดุนาโน. [ออนไลน์]. เข้าถึงได้จาก : www.chemtrack.org (วันที่ค้นข้อมูล : 28 ธันวาคม 2557).

[14] สุพล อนันตา, 2548, กระบวนการประดิษฐ์สำหรับเซรามิกส์ชั้นสูง (Febrication Process of Advanced Ceramics), คณะวิทยาศาสตร์, มหาวิทยาลัยเชียงใหม่.

[15] จินดา ศิริตา, 2548, การสังเคราะห์และหาลักษณะเฉพาะของอนุภาคนาโนสังกะสีออกไซด์, วิทยานิพนธ์ วิทยาศาสตร์มหาบัณฑิต, มหาวิทยาลัยเชียงใหม่.

[16] ชัยกานต์ เลียวหิรัญ, 2548, การสังเคราะห์และหาลักษณะเฉพาะของอนุภาคนาโนสังกะสีออกไซด์ที่เคลือบบนเถ้าลอย, วิทยานิพนธ์ วิทยาศาสตร์มหาบัณฑิต, มหาวิทยาลัยเชียงใหม่.

[17] กอบวุฒิ รุจิจนากุล, 2545, การวิเคราะห์ของแข็งเชิงฟิสิกส์, ภาควิชาฟิสิกส์, มหาวิทยาลัยเชียงใหม่.

[18] ศูนย์เครื่องมือวิทยาศาสตร์ คณะวิทยาศาสตร์ สถาบันเทคโนโลยีพระเจ้าเกล้าคุณทหารลาดกระบัง, 2009, X-Ray Diffraction (XRD). [ออนไลน์]. เข้าถึงได้จาก www.Kmiti.ac.th (วันที่ค้นข้อมูล 28 ธันวาคม 2557).

[19] ณรงค์ศักดิ์ ธรรมโชติ, วัสดุวิศวกรรม, กรุงเทพฯ:สำนักพิมพ์ซีเอ็ดยูเคชั่น, 2549.

[20] S. Muthukumaran, R. Gopalakrishnan, Stuctural, FTIR and photoluminescence Studies of FeO nanopowders by co-precipitation method, Opt. Mater., 34, 2012, 1946–1953.

[21] H. Yue-xin, D. Ya-zhuo, Y. Wan-zhong, Z. Xian,Preparation of homogeneous Fe_2O_3 particles precipitation-pyrolysis with ZnS, Trans. Nonferrous. Met., 16, 2006,1205–1212.

[22] S. Akbar, S.K. Hasanain, N.Azmat, M. Nadeem, Synthesis of Fe_2O_3nanoparticles by new Sol-Gel method and their structural and magnetic characterizations, J. Colloid Interface Sci., 249, 2002, 346.

[23] S. Saha, A. K. Bhunia, Synthesis of Fe_2O_3 Nanoparticles and Study of its Structural Optical Properties, Phys. Sci., 17, 2013, 191-195.

[24] K. Woo, H. J. Lee, J. P. Ahn, Y. S. Park, Sol–gel mediated synthesis of Fe_2O_3nanorods, Adv. Mater., 15, 2003, 1761.

[25] M.F. Al-Kuhaili, M. Saleem, S.M.A. Durrani, Optical properties of iron oxide (α-Fe_2O_3) thin films deposited by the reactive evaporation of iron, Alloys Compounds, 521, 2012, 178.

[26] Y.N. Li, P. Zhang, Z. Guo, H. Liua, Shape evolution of Fe_2O_3 and its sizedependent electrochemical properties for lithium-ion batteries, Phys. Condense. Mater., 155, 2008, 196.

[27] M. Zic,M. Ristic, S. Music, Precipitation of α-Fe_2O_3 from dense β-FeOOH suspensions with added ammonium amidosulfonate, Mol. Structure., 926, 2009, 235–242.

[28] A.K. Singh, B.G. Polke, K. Agarwal, K.C. Raha, S.K. Sahoo, Characterization of γ- and α-Fe_2O_3nano powders synthesized by emulsion precipitation-calcination route and rheological behaviour of α-Fe2O3, Eng. Sci. Tech., 2, 2010, 118–126.

[29] M. Fan, Y. Jing, D. Yue-Qin, Y. Zhi-Hao, B. Li-Jing, Co-precipitation synthesis and gas sensing properties of Fe_2O_3 hollow sphere with porous shell, Sens. Actuators B:Chem.,156, 2011, 703–708.

[30] N. DucCuong, T. Thai Hoa, D. QuangKhieu, T. Dai Lam, N. DucHoac, N. Van Hieu,Synthesis, characterization, and comparative gas-sensing properties of Fe_2O_3prepared from Fe_3O_4 and Fe_3O_4-chitosan, Allergol Compounds,523, 2012, 120–126.

[31] K.Petcharoena, A. Sirivat, Synthesis and characterization of magnetite nanoparticles via the chemical co-precipitation method, Mat. Sci. Eng. B., 177, 2012, 421–427.

[32] "ผลการศึกษาผลการเจือต่อความสามารถของ SnO_2ต่อการตรวจวัด" [ออนไลน์]. เข้าถึงได้จาก : http//resech.dnsit.ac.th [ม.ป.ป.]. สืบค้น 29 มิถุนายน 2557.

[33] ชลธิชา ขุนลาว (2555). ศึกษาการตรวจจับไอเอทานอล โดยใช้ฟิล์มหนาของพอลิเมอร์นำไฟฟ้าที่ผสมด้วยอนุภาคขนาดนาโนของซิงก์ออกไซด์เจือด้วยทอง.เชียงใหม่: สาขาวิชาวัสดุศาสตร์ คณะวิทยาศาสตร์ มหาวิทยาลัยแม่โจ้.

[34] K.Wetchakun, T Samerjai, N. Tamaekong, C. Liewhiran, C. Siriwong, V. Kruefu, A. Wisitsoraat, A. Tuantranont, S. Phanichphan, Semiconducting metal oxide as sensors for environmentally hazaradous gases, Sens. Actuators B, 160 (2011) 580-591

[35] ธีรยุทธ วิไลวัลยและวรวรรณพันธุมนาวิน, อินฟาเรดสเปคโตรมิเตอร์, กรุงเทพฯ: จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย, 2548.

ภาคผนวก

ภาคผนวก ก ก. ฐานข้อมูล JCPDS หมายเลข 21-0920

ข. ฐานข้อมูล JCPDS หมายเลข 89-0599

ค. สูตรโครงสร้าง SPAN-80 และ Kerosene

ง. การคำนวณหาปริมาณสารตั้งต้น

จ. การคำนวณหาขนาดอนุภาค โดยเทคนิค XRD

ฉ. การคำนวณหาขนาดอนุภาค โดยเทคนิค TEM

ช. การคำนวณหาขนาดอนุภาค โดยเทคนิค BET

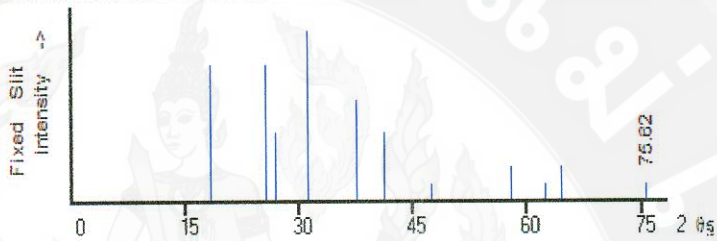
ซ. Proceeding in TICEAS 2014 in Tokyo

ภาคผนวก ก

ตาราง ก. ฐานข้อมูล Joint Committee of Power Diffraction Standards (JCPDS) ของเฟอร์ริกออกไซด์ หมายเลข 21-0920

21-0920 Quality:
CAS Number: 1309-37-1
Molecular Weight: 159.69
Volume[CD]:
Dx: Dm:
Sys:
S.G.:
Cell Parameters:
a b c
α β γ
SS/FOM: F = (,)
I/Icor:
Rad:
Lambda:
Filter:
d-sp:

η-Fe2 O3
Iron Oxide
Ref: Walter-Levy, Quemeneur, Bull. Soc. Chim. Fr., 495 (1968)



2θ	Int-f	h	k	l	2θ	Int-f	h	k	l	2θ	Int-f	h	k	l
18.550	80				37.675	60				62.396	10			
25.673	80				41.406	40				64.710	20			
26.996	40				47.607	10				75.624	10			
31.218	100				57.937	20								

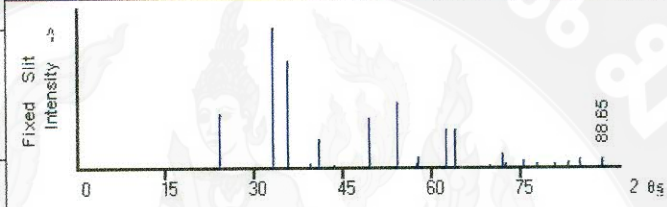
ภาคผนวก ข

ตาราง ข. ฐานข้อมูล Joint Committee of Power Diffraction Standards (JCPDS) ของเฟอร์ริกออกไซด์ หมายเลข 89-0599

89-0599 Quality: C
CAS Number:
Molecular Weight: 159.69
Volume[CD]: 301.15
Dx: 5.283 Dm:
Sys: Rhombohedral
Lattice: Rhomb-centered
S.G.: R3c (167)
Cell Parameters:
a 5.032 b c 13.733
α β γ

I/Icor: 3.09
Rad: CuKa1
Lambda: 1.54060
Filter:
d-sp: calculated
ICSD # : 082137
Mineral Name:
Hematite, syn

Fe2 O3
Iron Oxide
Ref: Calculated from ICSD using POWD-12++
Ref: Sadykov, V.A et al., J. Solid State Chem., 123, 191 (1996)

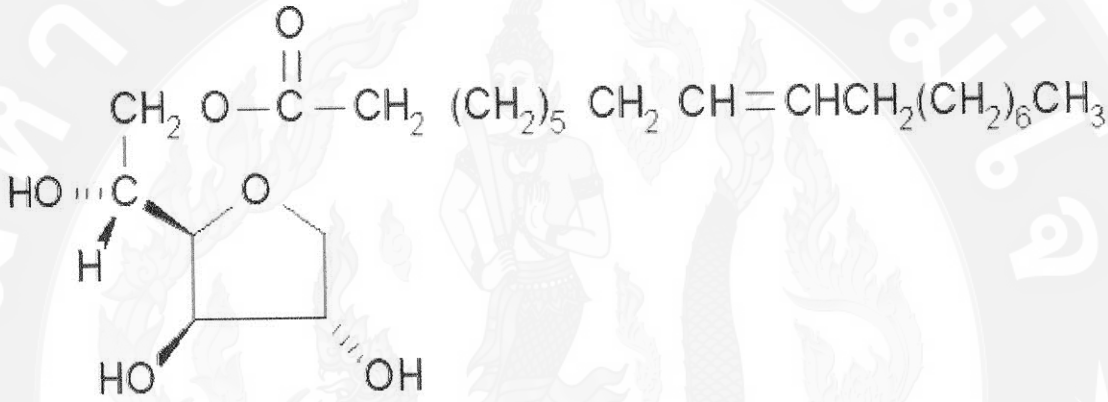


2θ	Int-f	h	k	l	2θ	Int-f	h	k	l	2θ	Int-f	h	k	l
24.169	375	0	1	2	57.670	75	0	1	8	78.843	10	2	2	3
33.193	999 *	1	0	4	62.491	264	2	1	4	79.552	1	1	3	1
35.656	750	1	1	0	64.050	266	3	0	0	80.650	16	3	1	2
39.333	25	0	0	6	66.092	3	1	2	5	80.801	28	1	2	8
40.896	203	1	1	3	69.676	19	2	0	8	83.062	45	0	2	10
43.542	22	2	0	2	72.045	94	1	0	10	84.612	3	0	0	12
49.506	347	0	2	4	72.371	23	1	1	9	85.012	62	1	3	4
54.126	460	1	1	6	75.271	3	2	1	7	88.648	65	2	2	6
56.201	6	2	1	1	75.515	55	2	2	0					
57.493	27	1	2	2	77.815	23	0	3	6					

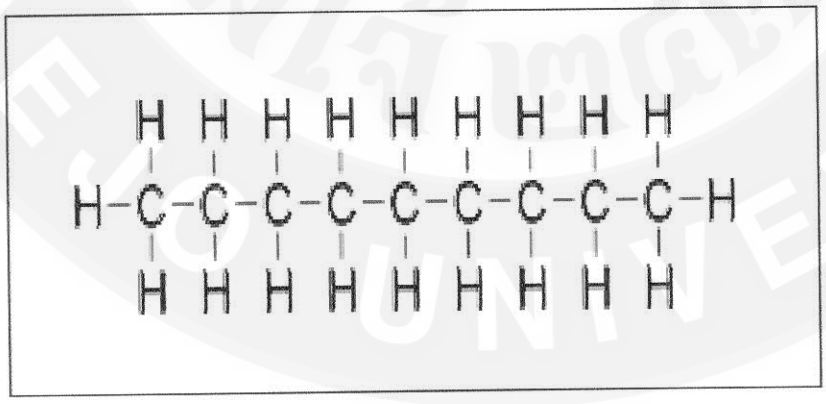
ภาคผนวก ค

ค. สูตรโครงสร้าง SPAN-80 และ Kerosene

สูตรโครงสร้าง SPAN-80



สูตรโครงสร้าง Kerosene



ภาคผนวก ง

ง. ตารางการคำนวณปริมาณสารตั้งต้นเพื่อใช้ในการทดลอง

ชื่อสาร	CAS No.	Molecular Weight	%Assay
$FeCl_3 \cdot H_2O$	231-729-4	270.30 g/mol	97%
NaOH	011-002-00-6	39.997 g/mol	99%

การคำนวณการเตรียมสารละลาย

1. คำนวณ $FeCl_3 \cdot H_2O$ = 0.1 M

= 0.1 M / 1000 ml

1000 ml มีความเข้มข้น 1 mol

ถ้า 200 ml มีความเข้มข้น $= \frac{200 \text{ ml} \times 0.1 \text{ M}}{1000 \text{ ml}} = 0.02 \text{ mol}$

จาก $n = \frac{g}{MW}$; $g = n \times MW \times \%Assay$

$= 0.02 \text{ mol} \times 270.30 \text{ g/mol} \times \frac{100}{97}$

$= 5.5732 \text{ g}$

ภาคผนวก ง

2. คำนวณ $FeCl_3 \cdot H_2O$ = 0.5 M

= 0.5 M / 1000 ml

1000 ml มีความเข้มข้น 1 mol

ถ้า 200 ml มีความเข้มข้น $= \frac{200 \text{ ml} \times 0.5 \text{ M}}{1000 \text{ ml}} = 0.1 \text{ mol}$

จาก $n = \frac{g}{MW}$; $g = n \times MW \times \%Assay$

$= 0.1 \text{ mol} \times 270.30 \text{ g/mol} \times \frac{100}{97}$

$= 27.8660 \text{ g}$

3. คำนวณ NaOH = 1 M

= 1 M / 1000 ml

1000 ml มีความเข้มข้น 1 mol

ถ้า 200 ml มีความเข้มข้น $= \frac{200 \text{ ml} \times 1 \text{ M}}{1000 \text{ ml}} = 0.2 \text{ mol}$

จาก $n = \frac{g}{MW}$; $g = n \times MW \times \%Assay$

$= 0.2 \text{ mol} \times 39.997 \text{ g/mol} \times \frac{100}{99}$

$= 8.0802 \text{ g}$

ภาคผนวก ง

4. คำนวณ NaOH = 5 M

= 5 M / 1000 ml

1000 ml มีความเข้มข้น 1 mol

ถ้า 200 ml มีความเข้มข้น $= \frac{200 \text{ ml} \times 1 \text{ M}}{1000 \text{ ml}} = 1 \text{ mol}$

จาก $n = \frac{g}{MW}$; $g = n \times MW \times \%Assay$

$= 1 \text{ mol} \times 39.997 \text{ g/mol} \times \frac{100}{99}$

$= 40.4010 \text{ g}$

ภาคผนวก จ

จ. การคำนวณหาขนาดอนุภาค โดยเทคนิค XRD

วิธีการคำนวณหาขนาดอนุภาคโดยสมการเชอเลอร์ (Scherrer's formula) จากกราฟ XRD

สมการเชอเลอร์ (Scherrer's formula)

$$D = \frac{0.89\lambda}{\beta \cos\theta}$$

โดย D คือ ค่าเฉลี่ยของผลึก

λ คือ ความยาวคลื่น

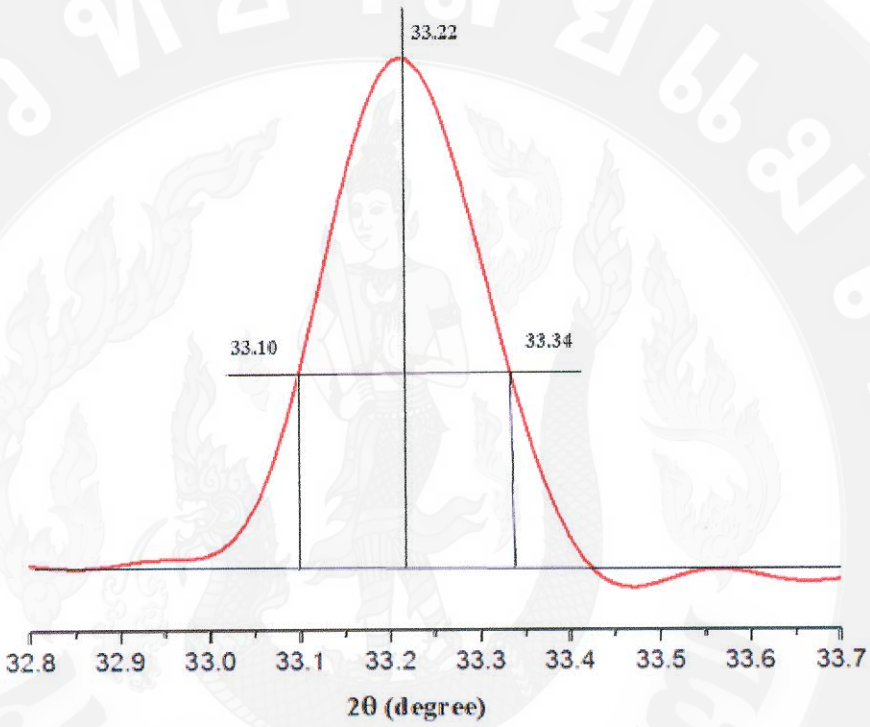
β คือ ความกว้างที่ครึ่งหนึ่งของความสูงของยอดที่สูงที่สุดในหน่วย เรเดียน (radian)

$\cos\theta$ คือ มุมการเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์

ภาคผนวก จ

วิธีคำนวณดังต่อไปนี้

1. อนุภาคเฟอร์ริกออกไซด์ มีความเข้มข้นของ $FeCl_3$ 0.1 M / NaOH 1 M เผาที่อุณหภูมิ850°C



จากสมการ

ซึ่งหาได้จาก β = (2θ High) - (2θ Low)

β = 33.34 – 33.10

= 0.24 องศา

ทำให้เป็นเรเดียนจะได้ $\frac{0.24\pi}{180}$ = 0.0042

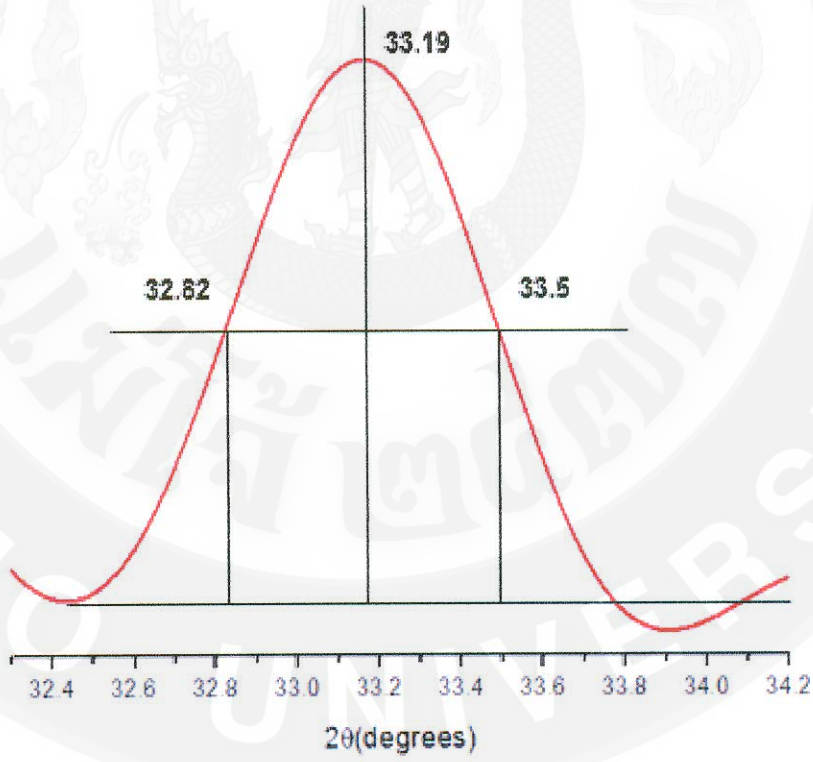
ภาคผนวก จ

นำค่าที่ได้มาแทนในสมการ $D = \dfrac{0.89\lambda}{\beta \cos\theta}$

จะได้ $D = \dfrac{(0.89)(0.154\ \text{nm})}{0.0042 \cos 16.61}$

$= 34.05$ nm

2. อนุภาคเฟอร์ริกออกไซด์ มีความเข้มข้นของ $FeCl_3$ 0.5 M / NaOH 5 M เผาที่อุณหภูมิ 850°C



ภาคผนวก จ

จากสมการ

ซึ่งหาได้จาก $\beta = (2\theta \text{ High}) - (2\theta \text{ Low})$

$\beta = 33.5 - 32.82$

$= 0.68$ องศา

ทำให้เป็นเรเดียนจะได้ $\frac{0.68\pi}{180} = 0.0119$

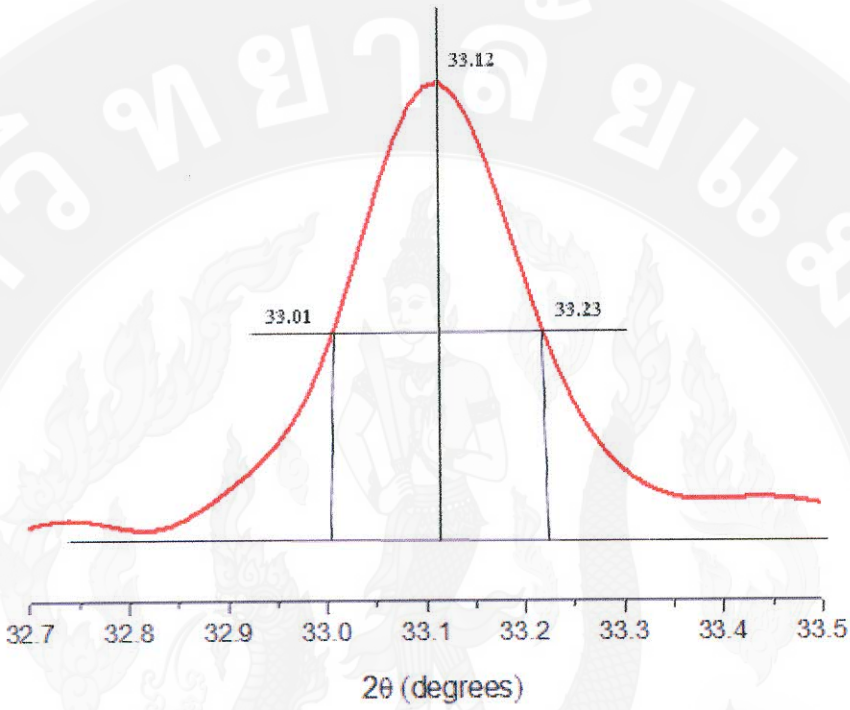
นำค่าที่ได้มาแทนในสมการ $D = \frac{0.89\lambda}{\beta\cos\theta}$

จะได้ $D = \frac{(0.89)(0.154 \text{ nm})}{0.0119 \cos 16.60}$

$= 12.02$ nm

ภาคผนวก จ

3. อนุภาคเฟอร์ริกออกไซด์ มีความเข้มข้นของ $FeCl_3$ 0.5 M / NaOH 5 M เผาที่อุณหภูมิ 950°C



จากสมการ

ซึ่งหาได้จาก β = (2θ High) - (2θ Low)

β = 33.23 – 33.01

= 0.22 องศา

ทำให้เป็นเรเดียนจะได้ $\frac{0.22\pi}{180}$ = 0.0038

ภาคผนวก จ

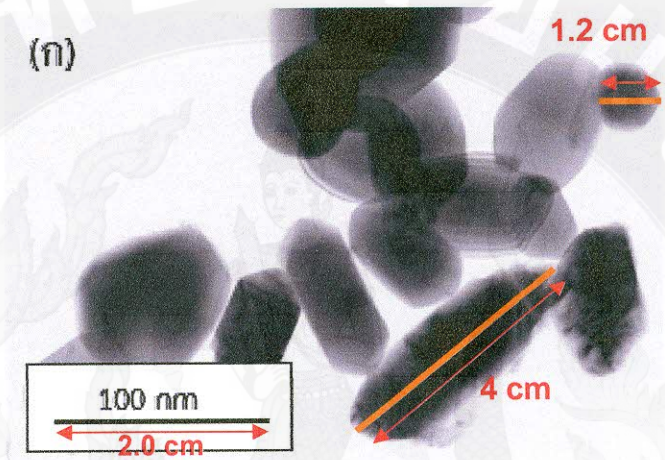
นำค่าที่ได้มาแทนในสมการ $D = \frac{0.89\lambda}{\beta \cos\theta}$

จะได้ $D = \frac{(0.89)(0.154\ nm)}{0.0038 \cos 16.56}$

$= 37.63\ nm$

ภาคผนวก ฉ

ฉ. การคำนวณหาขนาดอนุภาคโดยเทคนิค TEM



คำนวณจากขนาดอนุภาคที่ใหญ่ที่สุดและเล็กที่สุด ซึ่ง 2.0 cm = 100 nm

อนุภาคที่ใหญ่ที่สุดวัดได้ = 4 cm

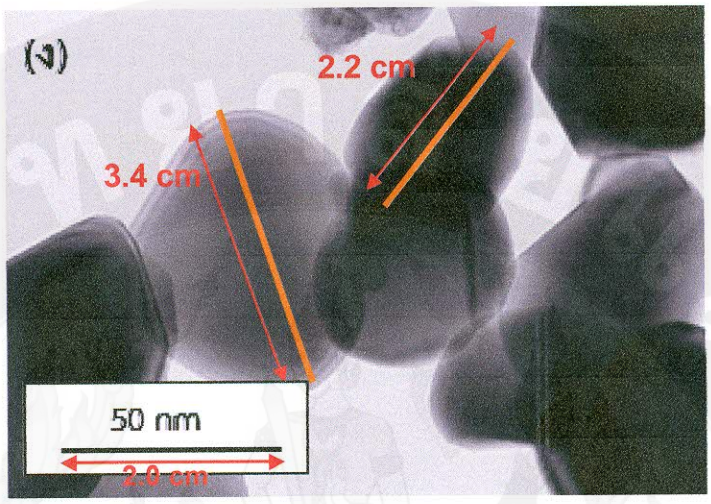
จะได้ $= \frac{2.0 \times 100}{4} = 50$ nm

อนุภาคที่เล็กที่สุดที่วัดได้ = 1.2 cm

จะได้ $= \frac{2.0 \times 100}{1.2} = 116$ nm

ดังนั้น อนุภาคเฉลี่ย $= \frac{50 + 166}{} = 83$ nm

ภาคผนวก ฉ



คำนวณจากขนาดอนุภาคที่ใหญ่ที่สุดและเล็กที่สุด ซึ่ง 2.0 cm = 50 nm

อนุภาคที่ใหญ่ที่สุดวัดได้ = 3.4 cm

จะได้ $= \frac{2.1 \times 50}{3.4} = 30.90$ nm

อนุภาคที่เล็กที่สุดที่วัดได้ = 2.2 cm

จะได้ $= \frac{2.1 \times 50}{2.2} = 47.73$ nm

ดังนั้น อนุภาคเฉลี่ย $= \frac{30.90 + 47.73}{2} = 39.32$ nm

ภาคผนวก ช

ช. การคำนวณหาขนาดอนุภาคโดยเทคนิค BET

ตัวอย่าง	พื้นที่ผิวจำเพาะ (SSA, m^2/g)	ขนาดอนุภาค (d_{BET}, nm)
Pure Fe_2O_3	105.73	10.83

จากตารางสามารถหาขนาดอนุภาค $d_{BET} = \dfrac{6}{\text{SSA x density}}$

$$d_{BET}\ (\text{Puer } Fe_2O_3) = \frac{6}{105.73\ m^2/g \times 5.242\ g/cm^3}$$

$$= 0.010825\ \frac{cm^3}{m^2} \times 10^{-6}\ \frac{m^3}{cm^3}$$

$$= 0.010825 \times 10^{-6}\ m$$

$$= 10.825 \times 10^{-3} \times 10^{-6}\ m$$

$$= 10.83\ nm$$

ภาคผนวก ซ

TOKYO JAPAN

Conference Proceedings
December 2014

SEDT

Tokyo International Conference on
Software Engineering and Digital Technology

ILSBE

Tokyo International Conference on
Life Science and Biological Engineering

TICEAS

Tokyo International Conference on
Engineering and Applied Science

Conference Proceedings

December, 2014
Tokyo, Japan

TICEAS

Tokyo International Conference on Engineering and Applied Science

SEDT

Tokyo International Conference on Software Engineering and Digital Technology

ILSBE

Tokyo International Conference on Life Science and Biological Engineering

TICEAS-143

α-Fe_2O_3 Thick Film for NH_3 Gas Sensing at RoomTemperature

N. Tamaekong*
Program in Materials Science, Faculty of Science,
Maejo University, Chiang Mai, 50290, Thailand.
E-mail tamaekong.nittaya@gmail.com

C. Liewhiran
Department of Physics and Materials Science, Faculty of Science, Chiang Mai University, Chiang Mai, 50200, Thailand

A. Wisitsoraat
Nanoelectronics and MEMS Laboratory, National Electronics and Computer Technology Center, Klong Luang, Pathumthani, 12120, Thailand

J. Varith
Department of Agricultural and Food Engineering, Maejo University, Chiang Mai, 50290, Thailand

S. Phanichphant
Materials Science Research Center, Faculty of Science, Chiang Mai University, Chiang Mai, 50200, Thailand

Abstract

α-Fe_2O_3 nanoparticles were synthesized by emulsion precipitation method using $FeCl_3$, kerosene, SPAN-80 as the precursor and sodium hydroxide as the precipitating agent. The particle properties were characterized by XRD and TEM techniques. The crystallite sizes of α-Fe_2O_3 were found to be ranging from 60 to 100 nm. Sensing films were produced by mixing the nanoparticles into an organic paste composed of ethyl cellulose and terpineol as a vehicle binder and solvent respectively was coated on Al_2O_3 substrate interdigitated with gold electrodes to form thick films by spin coating technique. The gas sensing of NH_3 (50-1000 ppm) was studied at room temperatures in dry air. It was found that the α-Fe_2O_3 sensing films showed higher response of NH_3, with faster response time (within second) than ZnO and Cu_2O/ZnO sensing films. The response increased and the response time decreased with increasing NH_3 concentration.

Keyword : α-Fe_2O_3, thick film, room temperature, NH_3, gas sensing.

1. Introduction

As one of the most important transition metal oxides with a bandgap of 2.2 eV, hematite (α-Fe_2O_3) have received extensive attention due to its good intrinsic physical and chemical properties, such as its low cost, stability under ambient conditions, environmentally friendly properties and etc [1]. Due to these properties, α-Fe_2O_3 nanostructures can have wide applications in many fields including magnetic recording materials, catalysis, optical devices, gas sensors, photochemical and pigments [1–6]. Moreover, it has been found that the morphology of nanomaterials have an important effect on their properties [7] and it is expected that tailoring the external morphology of nanocrystals would endow them with unique properties [8–10]. So, the design and synthesis of α-Fe_2O_3 nanomaterials with different morphologies is still a great challenge in materials science.

In recent years considerable attention has been focused on use of metal oxide semiconductors for the purpose of gas sensing application. Iron oxide, metal oxide semiconducting material, can exist in various forms such as α- Fe_2O_3, γ-Fe_2O_3 and Fe_3O_4. The gas sensing properties of α & γ forms are still not established and contrast are available in Iron oxide literature [11, 12]. Some papers attribute to gas-sensing properties of γ-Fe_2O_3 and Fe_3O_4 rather than to α-Fe_2O_3.

The α-Fe_2O_3 form has been recognized as having minimal gas-sensing response [11] It has been reported that the thermal stability of the γ-Fe_2O_3 limits its use as gas sensor [12] Iron titanium oxide solid solutions have shown response to ethanol [13].Some report says α-Fe_2O_3, the most stable iron oxide with n–type semiconducting properties under ambient conditions, is extensively used as gas sensor, catalysts [14, 15-19]. In metal oxide semiconductor thick film gas sensor, surface structure of the film and surface to volume ratio play very important role in sensing performance. In present work nano Fe_2O_3, being smaller in size, was especially studied to observe the effect of change in surface to volume ratio on the gas sensing performance of the material. As it is known a specific area is sharply increased with decrease of grain size. A high specific surface area and comparability of grain size (D) with the thickness surface charge layer can take great advantage for the development of high-sensitive gas sensors [20]. It is known that the surface of nano structure with high surface to volume ratio is very unstable and it easily adsorbs foreign molecules for stabilization [19, 20]. Structural factor for nanoscaled material is complicated conception and apart from size, crystallite shape, nanoscopic structure, crystallographic orientation of nanocrystallites planes forming gas sensing surface affect sensing performance of the sensing material [21].

2. Experimental

Particles synthesis and characterization

Anhydrous $FeCl_3$, NaOH, SPAN-80 (all of Analytical grade) and kerosene were used without further purification. 200 mL of $FeCl_3$ solution of 0.1M was taken in a 1000 mL beaker. 2g of SPAN-80 was added with vigorous stirring and the contents were stirred for 15 minutes. 4 mL kerosene was added and stirring was continued for another 30 minutes. The system transformed to turbid emulsion of milky brown colour. NaOH solution (1M) was added drop wise till the pH reached up to 10-10.5. Reddish brown precipitate of iron hydroxide started forming from pH 3 onwards. Precipitate became thick as pH increased. After reaching the desired pH, addition of NaOH was stopped and the stirring was continued for 1h. The contents in the beaker were then left undisturbed for 30 min to allow the precipitate to settle.

The precipitate was filtered and washed with distilled water till free of ions and excess alkali. Then it was washed with acetone to remove kerosene and surfactant and kept in an oven at 80℃ overnight. The dried precursor was subjected to calcination at various temperatures 850℃ for two hours. Powders of α-Fe_2O_3 sample was characterized by X-ray diffraction (XRD), high resolution transmission electron microscope (HRTEM), and the specific surface area (SSA_{BET}) of the nanoparticle was measured by nitrogen adsorption (BET analysis).

Preparation of thick films and sensing test

Paste for sensing film fabrication was prepared by mixing the nanoparticles into an organic solution composed of ethyl cellulose and α-terpineol, which acted as a vehicle binder and solvent, respectively. The resulting paste was spin-coated on Al_2O_3 substrates with predeposited interdigitated Au electrodes. The films were then annealed at 400℃ for 2 h (with heating rate of 2 ℃/min) for binder removal. The particle size of films was grown slightly after the films were annealed at 400℃ in air. An external NiCr heater was heated by a regulated dc power supply to different operating temperatures. The operating temperature was varied from room temperture to 300°C. The resistances of various sensors were continuously monitored with a computer-controlled system by voltage-amperometric technique with 5 V dc bias and current measurement through a picoammeter. The sensors were characterized towards NH_3 in the concentration ranging from 50 to 1000 ppm. The sensors were exposed to a gas sample for ~5 minutes at each gas concentration and then the air flux was restored for 15 min. The gas sensing behaviors were analyzed in term sensor response defined as the ratio of the resistance of a sample upon exposure to the original resistance in air to the gas sample for a reducing gas NH_3.

3. Results and discussions

X-Ray Diffraction Studies

The crystallographic structure of α-Fe_2O_3 nanostructure was characterized by powder XRD (Philips X-ray diffractometer) with a 1.5 kW Cu X-ray source, 2θ range of 20°–80°, scan step of 0.01° and step time of 120 s. Figure 1 shows the XRD patterns of α-Fe_2O_3 nanostructures. It can be seen that all α-Fe_2O_3 peaks exhibit sharp and pronounced XRD peaks, indicating high degree of crystallinity. The corresponding X-ray diffraction peaks for (012), (104), (110), (113), (024), (116), (018), (214), (300), (220) and (036) planes confirm the formation of rhombohedral structure of α-Fe_2O_3 (JCPDS Card No. 89–0599). The crystallite size of α-Fe_2O_3 nanoparticles are then estimated from the full width at half maximum (FWHM) of the peaks using the Scherrer formula [22] (d(Å)= kλ/βcosθ) where λ is the wavelength of incident beam (1.5406 Å), β is the FWHM of the peak in radian, θ is the diffraction angle and k is Scherrer constant (0.9)). The average crystallite size of α-Fe_2O_3 is calculated from (104) Fe_2O_3 peak of α-Fe_2O_3 nanoparticles to be 74.49 nm.

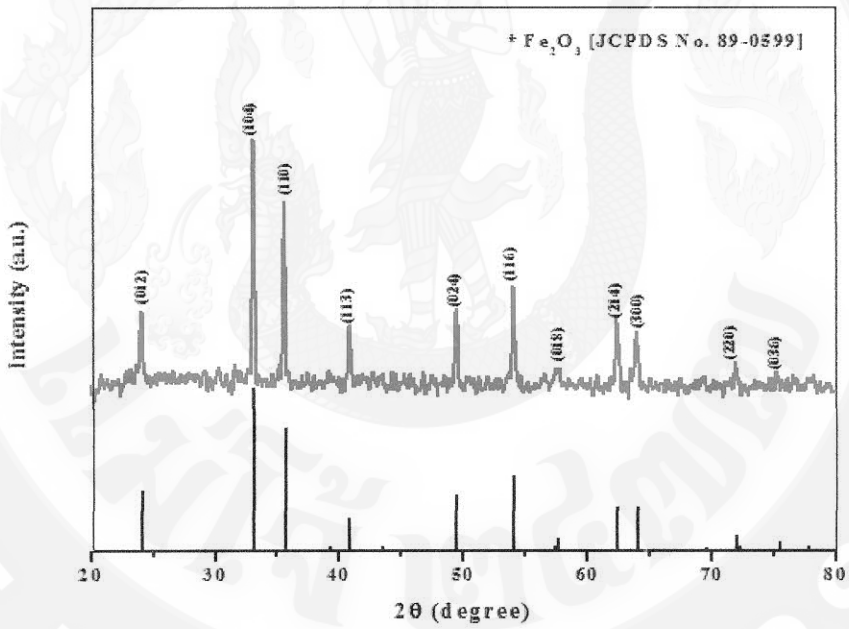


Figure 1. XRD patterns of α-Fe_2O_3 nanopowder.

Transmission Electron Microscopy

The accurate morphology and structure of the synthesized powders were further examined using high resolution transmission electron microscopy (HRTEM). HRTEM images as shown in Figure 2 demonstrate that the synthesized α-Fe_2O_3 nanoparticles α-Fe_2O_3 nanoparticles were not agglomerated and this interesting feature would make them effective for gas-sensing. Moreover, the α-Fe_2O_3 nanoparticles are seen to have diverse morphologies including

spherical structures. The sizes of spherical α-Fe_2O_3 particles are found to be ranging from 60 to 100 nm.

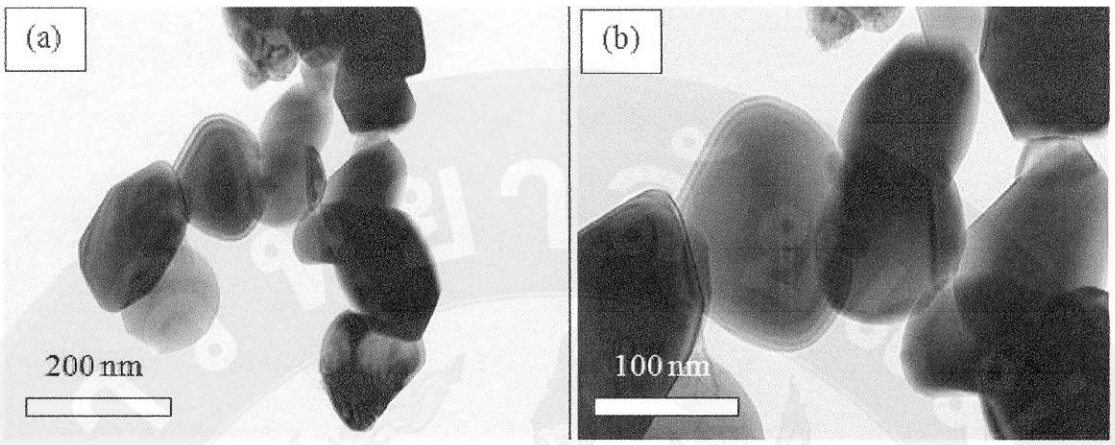


Figure 2. HRTEM image of α-Fe_2O_3 nanoparticles with different magnification (a) 50000x and (b) 100000x.

BET analysis

The BET surface area (SSA_{BET}) of the nanoparticles was measured by nitrogen adsorption at 77 K (Micromeritics Tristar) after degassing the sample for 1 h at 150℃ under nitrogen. The equivalent average primary particle diameter d_{BET} was calculated by $d_{BET} = 6/(SSA_{BET} \times \rho_{Fe2O3})$ [23]. It can be seen that SSA_{BET} of α-Fe_2O_3 was 17.39 m^2/g and d_{BET} of 65.82 nm.

Gas Sensing Properties

From figure 3, the responses of all sensors almost increase with concentration, confirming that they confirm to the typical power law of metal-oxide gas sensors. In addition, the α-Fe_2O_3 sensor gives the highest sensor response of 21.12 at the high concentration of NH_3 of 1000 ppm at room temperature while the 0.25 wt% Cu_2O-loaded ZnO, unloaded ZnO and 1.0 wt% Cu_2O-loaded sensors exhibit correspondingly lower responses of 7.90, 3.82 and 1.15, respectively. The attained performances of optimally all sensor is moderately high over the high NH_3 concentration range (50-1000 ppm) compared with some reported NH_3 sensors based on α-Fe_2O_3 prepared by different methods [24–34]. Thus, α-Fe_2O_3 sensor is a practical alternative for high-concentration NH_3 detection at pollutant source due to low material cost, good selectivity, high stability, and modest operating temperature.

Figure 4, show the responses of α-Fe_2O_3 sensors with different the operating temperature between RT to 300°C. In addition, the α-Fe_2O_3 sensor gives the highest sensor response of 21.12 at the high concentration of NH_3 of 1000 ppm at room temperature while the operating

temperature of 100°C, 200°C and 300°C exhibit correspondingly lower responses of 5.31, 5.12 and 3.93, respectively. In the other hand, when the operating temperature are increase the response of α-Fe_2O_3 sensors are decrease. Thus the α-Fe_2O_3 sensor show the enhance response of NH_3 gas detection at room temperature.

For n-type semiconducting metal oxides, the gas sensing mechanism can be explained by the space-charge region mode [35]. At certain temperature, oxygen ionosorbs over metal oxides in different forms, such as O^{2-}, O^{-}, which is corresponding to a high resistance of the sensor. When the target gas comes into contact with the surface, it will react with the ionosorbed surface oxygen, releasing electrons from surface state to the conduction band, induce the decrease in the resistance of the sensor. The sensitivity of the sensor is affected by many factors, such as grain size and interface structures [36].

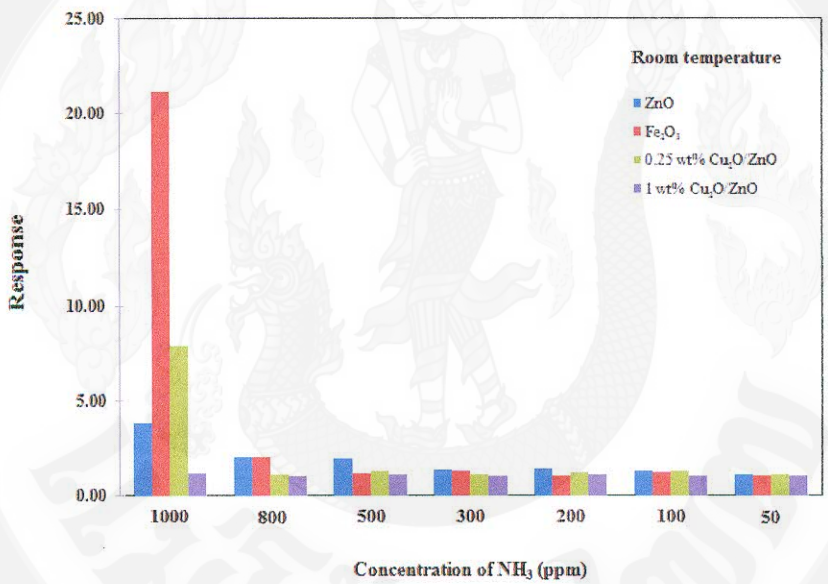


Figure 3. The response of α-Fe_2O_3 sensor at different concentration of NH_3 (50-1000 ppm) at room temperature.

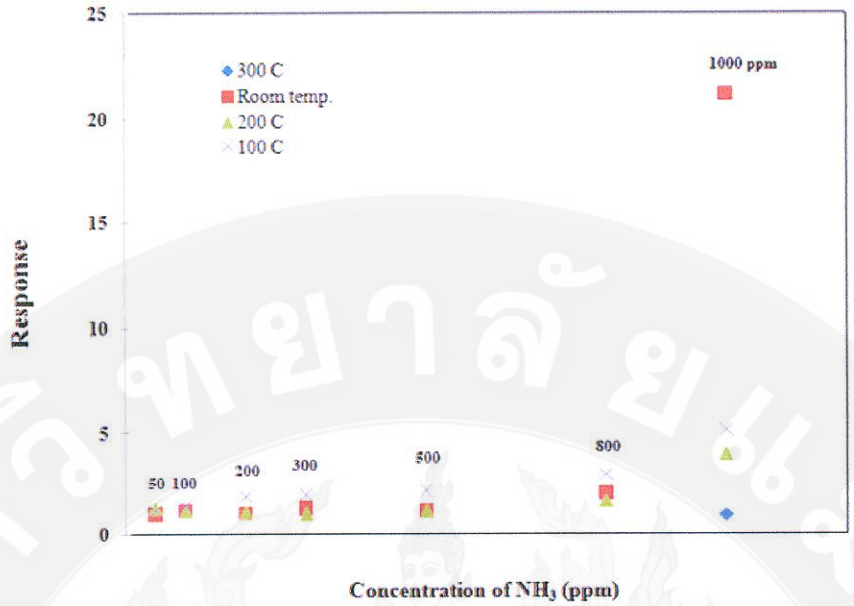


Figure 4. The response of α-Fe_2O_3 sensor at different operating temperature towards 50-1000 ppm of NH_3.

4. Conclusion

In conclusion, a gas-sensing characteristic of the α-Fe_2O_3 nanoparticles was systematically investigated. XRD studies confirmed that the nanoparticles are highly crystalline with the rhombohedral phase of α-Fe_2O_3. In addition, HR-TEM images demonstrated that the α-Fe_2O_3 nanostructures are spherical sharp (60–100 nm). A gas-sensing study shows that α-Fe_2O_3 sensor can greatly improve the NH_3 response as well as NH_3 selectivity. The α-Fe_2O_3 sensor exhibits the highest response of 21.12 to 1000 ppm of NH_3 at room temperature. However, low the operating temperature led to considerably higher enhancement of NH_3 gas-sensing performance.

Acknowledgments

The authors gratefully acknowledge the Program in Materials Science, Faculty of Science, Maejo University. Thailand National Electronics and Computer Technology Center (NECTEC) and Materials Science Research Center, Faculty of Science, Chiang Mai University is also acknowledged.

Reference

[1] Wu, J.J., Lee, Y.L., Chiang H.H. and Wong, D.K.P. 2006. Growth and magnetic properties of oriented α-Fe_2O_3 nanorods, *J. Phys. Chem. B*, 110, 18108–18111.

[2] Tang, B., Wang, G.L., Zhuo, L.H., Ge J.C. and Cui L.J. 2006. Facile route to α-A-FeOOH and α-Fe_2O_3 nanorods and magnetic property of α-Fe_2O_3 nanorods, *Inorg. Chem.*, 45, 5196–5200.

[3] Huo, L.H., Li, W., Lu, L.H., Cui, H.N., Xi, S.Q., Wang, J., Zhao, B., Shen Y.C. and Lu Z.H. 2000. Preparation, Structure, and Properties of Three-Dimensional Ordered α-Fe_2O_3 Nanoparticulate Film, *Chem. Mater.* 12, 790—794.

[4] Gong, C.R., Chen, D.R., Jiao X.L. and Wang Q.L. 2002. Continuous hollow α-Fe_2O_3 and α-Fe fibers prepared by the sol–gel method, *J. Mater. Chem.* 12, 1844–1847.

[5] Faust, B.C., Hoffmann M.R. and Bahnemann D.W. 1989. Photocatalytic oxidation of sulfur dioxide in aqueous suspensions of α-Fe_2O_3.. *J. Phys. Chem.* 93, 6371–6381.

[6] Siroky, K., Jiresova J. and Hudec L.O. 1994. Iron oxide thin film gas sensor, *Thin Solid Films*, 245, 211–214.

[7] Hulliger, J. 1994. Chemistry and Crystal Growth, *Angew. Chem. Int. Ed Engl*, 33, 143–162.

[8] Zheng, Y.H., Cheng, Y., Wang, Y.S., Bao, F., Zhou, L.H., X. Wei, F., Zhang, Y.Y. and Zheng, Q. 2006. Quasicubic or-Fe_2O_3 nanoparticles with excellent catalytic performance, *J. Phys. Chem. B*, 110, 3093–3097.

[9] Wang, Y.Q., Zhang, Z.J., Zhu, Y., Li, Z.C., Vajtai, R., Ci L.J. and Ajayan, P.M. 2008. Nanostructured VO_2 photocatalysts for hydrogen production, *ACS. Nano.*, 2, 1492-1496.

[10] Zhou, Q., Li, Z.C., Yang Y. and Zhang Z.J. 2008. Arrays of aligned, single crystalline silver nanorods for trace amount detection, *J. Phys. D-Appl. Phys.*, 41, 152007:1–152007:4.

[11] Telipan, G. 1999. The structure and gas sensing characteristics of γ-Fe_2O_3 semiconductor oxide, *Int. Sym. Digital Earth. Sci. Press*, 1–4.

[12] Ivanvokaya, M., Kosikau, D., Fagila, G. and Nelli, P. 2003. Gas sensing properties of thin film hetrojunction structure based on Fe_2O_3 - In_2O_3 nanocompsites, *Sens. Actuators B: Chem.,* 93, 422–430

[13] Tan, O.K., Cao, W., Zhu, W., Chai, J.W. and Pan, J.S. 2003. Ethanol sensors based on nano-sized a-Fe_2O_3 with SnO_2, ZrO_2, TiO_2 solid solutions, *Sens. Actuators B: Chem.,* 93, 396–401.

[14] Gou, X.L., Wang, G.X., Kong, X.Y., Wexler, D., Horvat, J. and Yang J. 2008. Flutelike Porous Hematite Nanorods and Branched Nanostructures: Synthesis, Characterization and Application for Gas-Sensing, *J. Chem. Eur.*, 14, 5996–6002.

[15] Liu, H., Wang, G.X., Park, J., Wang, J.Z. and Zhang, C. 2009. Electrochemical performance of alpha-Fe_2O_3 nanorods as anode material for lithium-ion cells, *Electrochim. Acta*, 54, 1733 –1736.

[16] Chun, L., Wu, X.Z., Lou, X.M. and Zhang, Y.X. 2010. Hematite nanoflakes as anode electrode materials for rechargeable lithium-ion batteries, *Electrochim. Acta*, 55, 3089-3092.

[17] Yu, J.G., Yu, X.X., Huang, B.B., Zhang, X.Y. and Dai, Y. 2009. Hydrothermal synthesis and visible-light photocatalytic activity of novel cage-like ferric oxide hollow spheres, *Cryst. Growth Des.*, 9, 1474–1480.

[18] Gu, J.M., Li, S.H., Wang, E.B., Li, Q.Y., Sun, G.Y., Xu, R. and Zhang, H. J. 2009. Single-crystalline α-Fe_2O_3 with hierarchical structures: Controllable synthesis, formation mechanism and photocatalytic properties, *Solid State Chem.*, 182, 1265–1272.

[19] Reddy, M.V., Yu, T., Sow, C.H., Shen, Z.X., Lim, T., Rao, G.Y.S. and Chowdari, B.Y.R. 2007. α-Fe_2O_3 Nanoflakes as an Anode Material for Li-Ion Batteries, *Adv. Funct. Mater.*, 17, 2792–2799.

[20] Korotcenkov, G. 2007. Metal oxides for solid stategas sensors:What determines our choice, *Mater. Sci. Eng. B*, 139, 1–23.

[21] Kortcenkov, G. 2005. Gas response control through structural and chemical modification of metal oxides: State of the art and approaches, *Sens. Actuators B: Chem.*, 107, 209–232.

[22] Chen, C., Liu, P. and Lu, C. 2008. Synthesis and characterization of nano-sized ZnO powders by direct precipitation method, Chem. Eng. J., 144, 509–513.

[23] Siriwong C., Tamaekong N., Phanichphant S. 2012. Characterization of single phase Pt–doped Zn_2 TiO_4 nanoparticles synthesized by Flame Spray Pyrolysis, *Mater. Lett.*, 68, 97–100.

[24] Han, J.S., Davey, D.E., Mulcahy, D.E. and Yu, A.B. 1999. An investigation of gas response of α-Fe_2O_3(Sn)-based gas sensor, *J. Mater. Sci. Lett.*, 18, 975–977.

[25] Telipan, G. 1999. *Proceedings of the International Symposium on Digital Earth 1 Science Press,* 1–4.

[26] Tang, H., Yan, M., Zhang, H., Li, S., Ma, X., Wang, M. and Yang, D. 2006. A selective NH_3 gas sensor based on Fe_2O_3-ZnO nanocomposites at room temperature *Sens. Actuators B: Chem.*, 114, 910–915.

[27] Rezlescu, N., Doroftei, C.E. and Craus, M.L. 2008. γ-Fe_2O_3 and γ-Fe_2O_3-TiO_2 ultrafine particle films as reducing gas sensor, *Rom. Phys.*, 60, 1041–1052.

[28] Huitao, F., Tong, Z., Xiujuan, X. and Ning, L. 2011. Fabrication of N-type Fe_2O_3 and P-type $LaFeO_3$ nanobelts by electrospinning and determination of gas-sensing properties, *Sens. Actuators B: Chem.*, 153, 83–88.

[29] Golovanov, V.C., Liu, C., Kiv, A., Fuks, D. and Ivanovskaya, M. 2009. Microfabricated One-Electrode In_2O_3 and Fe_2O_3-In_2O_3 Composite Sensors, *Comput. Model New Techno.*, 13, 68–73.

[30] Ivanvokaya,M., Kosikau,D. Fagila,G., Nelli, P. and Irkaev. 2003. Gas sensing properties

of thin film hetrojunction structure based on Fe_2O_3-In_2O_3 nanocompsites, *Sens.Actuators B: Chem.*, 93, 422–430.

[31] Patil, L.A., Shinde, M.D., Bari, A.R., Deo, V.V., Patil, D.M. and Kaushik, M.P. 2011. Fe_2O_3 modified thick films of nanostructured SnO_2 powder consisting of hollow microspheres synthesized from pyrolysis of ultrasonically atomized aerosol for LPG sensing, *Sens. Actuators B; Chem.*, 155, 174–182.

[32] Sun, B., Horvat, J., Soo K.H., Kim, W.-S., Ahn, J. and Wang, G. 2010. Synthesis of mesoporous α-Fe_2O_3 nanostructures for highly sensitive gas sensors and high capacity anode materials in lithium ion batteries, *J. Phys. Chem. C,* 114, 18753–18761.

[33] Pawar N.K. and Jain, G.H. 2011. Study of nano Fe_2O_3 MOS thick films as ethanol gas sensor, *Proceedings of 5th International Conference on Sensing Technology, ICST 2011,* 121–124.

[34] Pawar, N.K., Kajale, D.D., Patil, G.E., Wagh, V.G., Gaikwad, V.B., Deore M.K. and Jain, G.H. 2012. Nanostructured Fe_2O_3 Thick Film as an Ethanol Sensor, *Inter. J. Sen. Intell. Syst.,* 5, 441–457.

[35] Shimizu, Y. and Egashira,M. 1999. Basic aspects and challenges of semiconductor gas sensors, *MRS. Bull.*, 24, 18–24.

[36] Yamazoe, A. and Miura, N. 1992. Some basic aspects of semiconductor gas sensors in chemical sensor technology, in: S. Yamauchi (Ed.), *Chemical Sensor Technology*, Elsevier, Kodansha, Tokyo, 4, 19–41.