

รายงานวิจัย

โครงการ การสังเคราะห์อนุภาคนาโนแมกนีเซียมอะลูมิเนียมไฮดรอกไซด์ด้วยวิธีการตกตะกอน

โดย

อาจารย์ ดร. กานต์ เสรีวัลย์สถิตย์

ภาควิชาวัสดุศาสตร์ คณะวิทยาศาสตร์ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

สนับสนุนโดย ศูนย์พัฒนาอาจารย์ใหม่/นักวิจัยใหม่ กองทุนรัชดาภิเษกสมโภช

รายงานวิจัย

โครงการ การสังเคราะห์อนุภาคนาโนแมกนีเซียมอะลูมิเนียมไฮดรอกไซด์ด้วยวิธีการตกตะกอน

โดย

อาจารย์ ดร. กานต์ เสรีวัลย์สถิตย์

ภาควิชาวัสดุศาสตร์ คณะวิทยาศาสตร์ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

สนับสนุนโดย ศูนย์พัฒนาอาจารย์ใหม่/นักวิจัยใหม่ กองทุนรัชดาภิเษกสมโภช

การสังเคราะห์อนุภาคนาโนแมกนีเซียมอะลูมิเนียมไฮดรอกไซด์ด้วยวิธีการตกตะกอน

บทคัดย่อ

งานวิจัยนี้ศึกษาผลของชนิดสารตั้งต้น และตัวทำให้ตกตะกอน ที่มีผลต่อสมบัติของอนุภาคนาโนสปีเนลที่เตรียมได้ด้วยวิธีการตกตะกอนแบบสม่ำเสมอ และวิธีการตกตะกอนดั้งเดิม รวมถึงศึกษาการเปลี่ยนแปลงเฟสของตะกอนที่เตรียมได้ จากผลการทดลองพบว่า ตะกอนที่ได้จากวิธีตกตะกอนสม่ำเสมอโดยใช้เกลือไนเตรตและเกลือคลอไรด์ และใช้ตัวช่วยตกตะกอนเป็นยูเรีย เป็นเฟส Hydrotalcite ($Mg_6Al_2CO_3(OH)_{16} \cdot 4H_2O$) ที่มีลักษณะเป็นแผ่น เมื่อทำการเผาตะกอนที่อุณหภูมิ 600 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 2 ชั่วโมง พบว่า Hydrotalcite บางส่วนเกิดการสลายตัวเป็น Periclase (MgO) และส่วนที่เหลือเป็นโครงสร้างอสังฐาน เมื่อเผาที่อุณหภูมิสูงกว่า 800 องศาเซลเซียสขึ้นไป ทั้งสองเฟสทำปฏิกิริยากันเกิดเฟสสปีเนลขึ้น ในขณะที่ตะกอนที่ได้จากวิธีการตกตะกอนดั้งเดิมโดยใช้เกลือไนเตรตและเกลือคลอไรด์ โดยใช้ตัวช่วยตกตะกอนแอมโมเนียมโบคาร์บอเนต เป็นตะกอนที่มีการเกาะตัวกันเป็นกลุ่มและมีโครงสร้างที่มีความเป็นผลึกต่ำ เมื่อทำการเผาที่อุณหภูมิ 600 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 2 ชั่วโมง เกิดการสลายตัวเป็นโครงสร้างอสังฐาน และเกิดเป็นเฟสสปีเนลเมื่อเผาที่อุณหภูมิสูงกว่า 800 องศาเซลเซียส เมื่อนำตะกอนที่เตรียมได้จากทั้งสองวิธี ไปเผาที่อุณหภูมิ 1100 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 2 ชั่วโมง อนุภาคสปีเนลที่ได้มีลักษณะคล้ายกัน โดยขนาดอนุภาคสปีเนลอยู่ในช่วงประมาณ 10 ถึง 30 นาโนเมตร และพบว่าพื้นที่ผิวของอนุภาคสปีเนลที่เตรียมด้วยวิธีการตกตะกอนดั้งเดิม โดยใช้เกลือไนเตรต และใช้ตัวช่วยตกตะกอนเป็นแอมโมเนียมโบคาร์บอเนต ได้พื้นที่ผิวสูงสุดคือ $74.61 \text{ m}^2/\text{g}$

Synthesis of Magnesium Aluminate Spinel Nanoparticles by Precipitation

Method

Abstract

This study focuses on the influences of starting salts and precipitants on the properties of magnesium aluminate spinel nanoparticles synthesized by conventional precipitation and homogeneous precipitation, as well as the phase evolution of the precipitated precursors during calcining. The results showed that the precursors, synthesized by homogeneous precipitation using nitrate salts and chloride salts as starting materials and urea as a precipitant, were platelet-like hydrotalcite ($\text{Mg}_6\text{Al}_2\text{CO}_3(\text{OH})_{16}\cdot 4\text{H}_2\text{O}$). The precursor decomposed to periclase (MgO) and amorphous phase after calcining at 600°C for 2 h. The formation of magnesium aluminate spinel was observed via a reaction between MgO and amorphous phase after calcining over 800°C . While, the precursors, synthesized by conventional precipitation using nitrate salts and chloride salts as starting materials and ammonium bicarbonate as a precipitant, were agglomeration of a low crystalline phase. The precursors decomposed to amorphous phase after calcining at 600°C for 2 h. The spinel phase was obtained after calcining over 800°C . In addition, after calcining at 1100°C for 2h, the equiaxed spinel nanoparticles with particle size in the range of 10 to 30 nm were obtained from all precursors. However, the spinel, synthesized by conventional precipitation using nitrate salts as a starting materials and ammonium bicarbonate as a precipitant, exhibited the highest specific surface area ($74.61 \text{ m}^2/\text{g}$).

สารบัญ

	หน้า
บทคัดย่อ	ก
Abstract	ข
สารบัญ.....	ค
สารบัญภาพ.....	ฉ
สารบัญตาราง.....	ช
บทที่ 1 บทนำ.....	1
1.1 ที่มาและความสำคัญ.....	1
1.2 วัตถุประสงค์ของโครงการ.....	1
1.3 ประโยชน์ที่คาดว่าจะได้รับ.....	2
บทที่ 2 ข้อมูลที่เกี่ยวข้อง.....	3
2.1 แมกนีเซียมอะลูมิเนียมสปีเนล.....	3
2.2 การเตรียมผงสปีเนล	4
2.2.1 การสังเคราะห์ผงสปีเนลด้วยวิธี Solid State reaction	4
2.2.2 การสังเคราะห์สปีเนลด้วยวิธีการตกตะกอนจากสารละลาย	5
2.2.2.1 การสังเคราะห์สปีเนลด้วยวิธีการตกตะกอนแบบดั้งเดิม (Conventional Precipitation).....	5
2.2.2.2 การสังเคราะห์สปีเนลด้วยวิธีการตกตะกอนอย่างสม่ำเสมอ (Homogeneous Precipitation)....	8
2.2.3 การล้างและการอบแห้ง.....	10
บทที่ 3 วิธีการดำเนินงาน.....	13
3.1 วัสดุอุปกรณ์ และสารเคมีต่างๆ.....	13

3.2 ขั้นตอนการทดลอง	16
3.2.1 ขั้นตอนการทดลองวิธีตกตะกอนอย่างสม่ำเสมอ	16
3.2.2 ขั้นตอนการทดลองวิธีตกตะกอนแบบดั้งเดิม	16
3.3 แผนผังวิธีดำเนินงาน	18
3.4 แผนผังการดำเนินงาน	19
บทที่ 4 ผลการทดลอง และสรุปผลการทดลอง	20
4.1 การศึกษาการเปลี่ยนแปลงเฟส และลักษณะของตะกอนและอนุภาคสปีเนลที่เตรียมได้ด้วยวิธีตกตะกอนอย่างสม่ำเสมอ	20
4.1.1 การศึกษาการเปลี่ยนแปลงเฟสของตะกอนที่เตรียมได้โดยเครื่อง X-Ray Diffractometer (XRD) และ Fourier Transform Infraed Spectrometer (FT-IR)	20
4.1.1.1 การเปลี่ยนแปลงเฟสของตะกอนที่เตรียมได้ โดยใช้เกลือไนเตรตเป็นสารตั้งต้น และใช้ยูเรียเป็นตัวทำให้ตกตะกอน	20
4.1.1.2 การเปลี่ยนแปลงเฟสของตะกอนที่เตรียมได้ โดยใช้เกลือคลอไรด์เป็นสารตั้งต้น และใช้ยูเรียเป็นตัวทำให้ตกตะกอน	22
4.1.2 การศึกษาลักษณะของตะกอนและอนุภาคสปีเนลที่เตรียมได้ด้วยวิธีการตกตะกอนอย่างสม่ำเสมอ	24
4.1.2.1 ลักษณะของตะกอนและอนุภาคสปีเนลที่เตรียมได้ โดยใช้สารตั้งต้นเป็นเกลือไนเตรต และใช้ยูเรียเป็นตัวทำให้ตกตะกอน	24
4.1.2.2 ลักษณะของตะกอนและอนุภาคสปีเนลที่เตรียมได้ โดยใช้สารตั้งต้นเป็นเกลือคลอไรด์ และใช้ยูเรียเป็นตัวทำให้ตกตะกอน	25
4.1.3 การศึกษาขนาดและพื้นที่ผิวของอนุภาคสปีเนลที่เตรียมได้ด้วยวิธีการตกตะกอนอย่างสม่ำเสมอ	26
4.2 การศึกษาการเปลี่ยนแปลงเฟส และลักษณะของตะกอนและอนุภาคสปีเนลที่เตรียมได้ด้วยวิธีตกตะกอนดั้งเดิม	28

4.2.1 การศึกษาการเปลี่ยนแปลงเฟสของตะกอนที่เตรียมได้โดยเครื่อง X-Ray Diffractometer (XRD) และ Fourier Transform Infraed Spectrometer (FT-IR).....	28
4.2.1.1 การเปลี่ยนแปลงเฟสของตะกอนที่เตรียมได้ โดยใช้เกลือไนเตรตเป็นสารตั้งต้น และใช้แอมโมเนียมไบคาร์บอเนต เป็นตัวทำให้ตกตะกอน	28
4.2.1.2 การเปลี่ยนแปลงเฟสของตะกอนที่เตรียมได้ โดยใช้เกลือคลอไรด์เป็นสารตั้งต้น และใช้แอมโมเนียมไบคาร์บอเนตเป็นตัวทำให้ตกตะกอน.....	30
4.2.2 การศึกษาลักษณะของตะกอนและอนุภาคสปีเนล.....	32
4.2.2.1 ลักษณะของตะกอนและอนุภาคสปีเนลที่เตรียมได้ โดยใช้เกลือไนเตรตเป็นสารตั้งต้น และใช้แอมโมเนียมไบคาร์บอเนตเป็นตัวทำให้ตกตะกอน.....	32
4.2.2.2 ลักษณะของตะกอนและอนุภาคสปีเนลที่เตรียมได้ โดยใช้เกลือคลอไรด์เป็นสารตั้งต้น และใช้แอมโมเนียมไบคาร์บอเนตเป็นตัวทำให้ตกตะกอน.....	33
4.2.3 การศึกษาขนาดและพื้นที่ผิวของอนุภาคสปีเนลที่เตรียมได้	34
4.3 เปรียบเทียบการเปลี่ยนแปลงเฟส และลักษณะของอนุภาคสปีเนลที่เตรียมได้ ด้วยวิธีการตกตะกอนอย่างสม่ำเสมอ และวิธีการตกตะกอนดั้งเดิม.....	36
บทที่ 5 สรุปผลการทดลอง	38
5.1 สรุปผลจากการทดลอง	38
5.2 แนวทางในอนาคตของงานวิจัย.....	38
บทที่ 6 เอกสารอ้างอิง.....	39

สารบัญภาพ

หน้า

รูปที่ 2.1 แสดงการจัดเรียงตัวของโครงสร้างสปีเนล.....	3
รูปที่ 2.2 แผนภาพพลาแมร์	5
รูปที่ 2.3 กราฟแสดงการวิเคราะห์ผลโดยเครื่อง XRD ของผงที่ได้หลังจากตกตะกอนและการเผา.....	6
รูปที่ 2.4 กราฟแสดงถึงขนาดผลึกของอนุภาคสปีเนลที่มีผลจากอุณหภูมิต่างๆ	7
รูปที่ 2.5 ภาพถ่าย SEM Micrograph ของผงสปีเนลที่เตรียมโดยการตกตะกอน.....	7
รูปที่ 2.6 ภาพถ่าย SEM Micrograph ของผงสปีเนล เผาที่อุณหภูมิ (a) 900°C (b) 1000°C (c) 1100°C (d) 1200°C และ (e) 1300°C	8
รูปที่ 2.7 ภาพถ่าย SEM Micrograph และกราฟแสดงการวิเคราะห์ผลโดยเครื่อง XRD ของตะกอนที่เตรียมโดย (a) ไนเตรตและ (b) ซัลเฟต.....	9
รูปที่ 2.8 ภาพถ่าย SEM Micrograph ของผงที่เผาที่อุณหภูมิ 1000°C เตรียมโดย (a)ไนเตรต และ (b)ซัลเฟต .10	
รูปที่ 2.9 แผนภาพจำลองกระบวนการเกิดการเกาะตัวกันใน (a) การล้างด้วยน้ำ และ (b) การล้างด้วยเอทานอล (หมายเหตุ จุดแสดงถึงพันธะไฮโดรเจน)	11
รูปที่ 3.1 แสดงถึงค่าการส่งผ่านของแสงในช่วงอินฟราเรด ในตัวอย่างที่เป็นซิลิโคน.....	14
รูปที่ 4.1 (a) แสดงการวิเคราะห์ผลโดยเครื่อง XRD และ (b) แสดงการวิเคราะห์ผลโดย เครื่อง FT-IR ของผงที่ได้หลังจากตกตะกอนและการเผาที่อุณหภูมิต่างๆ	21
รูปที่ 4.2 (a) แสดงการวิเคราะห์ผลโดยเครื่อง XRD และ (b) แสดงการวิเคราะห์ผลโดย เครื่อง FT-IR ของผงที่ได้หลังจากตกตะกอนและการเผาที่อุณหภูมิต่างๆ	22
รูปที่ 4.3 (a) ภาพถ่าย SEM Micrograph ของผงที่เตรียมโดยการตกตะกอน และ (b) ภาพถ่าย TEM Micrograph ของผงที่เผาที่อุณหภูมิ 1100 องศาเซลเซียส	24
รูปที่ 4.4 (a) ภาพถ่าย SEM Micrograph ของผงสปีเนลที่เตรียมโดยการตกตะกอน และ (b) ภาพถ่าย TEM Micrograph ของผงสปีเนลที่เผาที่อุณหภูมิ 1100 องศาเซลเซียส.....	25

รูปที่ 4.5 แสดงขนาดของอนุภาคที่ได้จากการเผาที่อุณหภูมิต่างๆ26

รูปที่ 4.6 (a) กราฟแสดงการวิเคราะห์ผลโดยเครื่อง XRD และ (b) กราฟแสดงการวิเคราะห์ผลโดย เครื่อง FT-IR ของผงที่ได้หลังจากตกตะกอนและการเผาที่อุณหภูมิต่างๆ 29

รูปที่ 4.7 (a) กราฟแสดงการวิเคราะห์ผลโดยเครื่อง XRD และ (b)กราฟแสดงการวิเคราะห์ผลโดย เครื่อง FT-IR ของผงที่ได้หลังจากตกตะกอนและการเผาที่อุณหภูมิต่างๆ 30

รูปที่ 4.8 (a) ภาพถ่าย SEM Micrograph ของผงที่เตรียมโดยการตกตะกอน และ (b) ภาพถ่าย TEM Micrograph ของผงที่เผาที่อุณหภูมิ 1100 องศาเซลเซียสโดยใช้สารตั้งต้นเป็นเกลือไนเตรต..... 32

รูปที่ 4.9 (a) ภาพถ่าย SEM Micrograph ของผงสปีเนลที่เตรียมโดยการตกตะกอน และ (b) ภาพถ่าย TEM Micrograph ของผงสปีเนลที่เผาที่อุณหภูมิ 1100 องศาเซลเซียสโดยใช้สารตั้งต้นเป็นเกลือคลอไรด์..... 33

รูปที่ 4.10 แสดงขนาดของอนุภาคที่ได้จากการเผาที่อุณหภูมิต่างๆ..... 34

สารบัญตาราง

หน้า

ตารางที่ 2.1 ตารางแสดงพื้นที่ผิวจำเพาะของผงที่เผาที่อุณหภูมิต่างๆ	9
ตารางที่ 3.1 แสดงพื้นที่ผิวของอนุภาคสปีเนลที่เผาที่อุณหภูมิ 1100 องศาเซลเซียสเป็นเวลา 2 ชั่วโมง สำหรับสารตั้งต้นที่เตรียมโดยเกลือไนเตรต และเกลือคลอไรด์ ด้วยวิธีตกตะกอนอย่างสม่ำเสมอ	27
ตารางที่ 3.2 แสดงพื้นที่ผิวและขนาดที่ได้จากภาพ TEM และการคำนวณจากพีค XRD ของอนุภาคสปีเนล สำหรับสารตั้งต้นที่เตรียมโดยเกลือไนเตรต และเกลือคลอไรด์ ด้วยวิธีตกตะกอนอย่างสม่ำเสมอ	27
ตารางที่ 3.3 แสดงพื้นที่ผิวของอนุภาคสปีเนลที่เผาที่อุณหภูมิ 1100 องศาเซลเซียสเป็นเวลา 2 ชั่วโมง สำหรับสารตั้งต้นที่เตรียมโดยเกลือไนเตรต และเกลือคลอไรด์ ด้วยวิธีตกตะกอนดั้งเดิม	35
ตารางที่ 3.4 แสดงพื้นที่ผิวและขนาดที่ได้จากภาพ TEM และการคำนวณจากพีค XRD ของอนุภาคสปีเนล สำหรับสารตั้งต้นที่เตรียมโดยเกลือไนเตรต และเกลือคลอไรด์ ด้วยวิธีตกตะกอนอย่างสม่ำเสมอ	35
ตารางที่ 3.5 แสดงพื้นที่ผิวของอนุภาคสปีเนลที่เผาที่อุณหภูมิ 1100 องศาเซลเซียสเป็นเวลา 2 ชั่วโมง สำหรับสารตั้งต้นที่เตรียมโดยเกลือไนเตรต และเกลือคลอไรด์ ด้วยวิธีตกตะกอนอย่างสม่ำเสมอและวิธีตกตะกอนดั้งเดิม	37

บทที่ 1

บทนำ

1.1 ที่มาและความสำคัญ

แมกนีเซียมอะลูมิเนียมสปีเนล ($MgAl_2O_4$) หรือที่นิยมเรียกสั้นๆว่า “สปีเนล” เป็นวัสดุเซรามิกที่ได้รับความนิยม เนื่องจากมีสมบัติเด่นหลายด้าน เช่น ความแข็งแรงสูง มีการนำไฟฟ้าต่ำ และมีสมบัติทางแสงที่ดี จึงสามารถนำไปใช้งานได้หลากหลาย เช่น ใช้เป็นวัสดุทนไฟ ใช้ในการผลิตเกราะใส ใช้เป็นเกราะป้องกันสำหรับเรโดม เป็นต้น

โดยทั่วไปการสังเคราะห์สปีเนลทำได้โดยนำอะลูมินา (Al_2O_3) แมกนีเซีย (MgO) มาบดผสมรวมกัน จากนั้นจึงทำการเผาที่อุณหภูมิประมาณ 1600 องศาเซลเซียส เพื่อทำปฏิกิริยาระหว่างอะลูมินาและแมกนีเซีย เกิดเฟสสปีเนลขึ้น จากนั้นนำไปบดเพื่อนำไปใช้งานต่อไป แต่ในการสังเคราะห์สปีเนลโดยวิธีดังกล่าวนี้ทำให้ได้ผงสปีเนลที่มีอนุภาคขนาดใหญ่ ทำให้ต้องใช้อุณหภูมิในการเผาผนึกสูง เพื่อให้ได้วัสดุสปีเนลเซรามิกที่มีความหนาแน่นสูง นอกจากนี้ยังมีสิ่งเจือปนเกิดขึ้นระหว่างกระบวนการบดย่อย ซึ่งส่งผลเสียต่อสมบัติของวัสดุสปีเนลเซรามิก

จากงานวิจัยที่ผ่านมาพบว่าอนุภาคนาโนสปีเนลที่มีความบริสุทธิ์สูง สามารถเตรียมได้หลายวิธีเช่น spray drying, spray pyrolysis, freeze drying, sol-gel, combustion synthesis และ วิธีตกตะกอน วิธีตกตะกอน เป็นวิธีที่นิยมใช้การเตรียมสารที่มีขนาดอนุภาคระดับนาโนเมตร และมีความบริสุทธิ์สูง เนื่องจากมีขั้นตอนในการเตรียมไม่ยุ่งยาก และใช้เครื่องมืออุปกรณ์ที่ไม่ซับซ้อน

งานวิจัยนี้จึงศึกษาการเตรียมอนุภาคนาโนสปีเนลด้วยวิธีการตกตะกอน โดยใช้สารตั้งต้นในรูปของเกลือไนเตรต และคลอไรด์ และใช้ตัวทำให้ตกตะกอน (precipitant) ต่างชนิดกันคือ ยูเรีย ($CO(NH_2)_2$) และ แอมโมเนียมไบคาร์บอเนต (NH_4HCO_3) เพื่อศึกษาผลของชนิดของสารตั้งต้น และตัวทำให้ตกตะกอน ต่อสมบัติของอนุภาคนาโนสปีเนลที่เตรียมได้ รวมถึงการเปลี่ยนแปลงเฟสของตะกอนที่เตรียมได้ระหว่างการเผา เพื่อเป็นแนวทางในการศึกษาการนำอนุภาคนาโนสปีเนลไปใช้งานต่อไป

1.2 วัตถุประสงค์ของโครงการ

- เพื่อศึกษาผลของชนิดสารตั้งต้น และตัวทำให้ตกตะกอน ที่มีผลต่อสมบัติของอนุภาคนาโนสปีเนล
- ศึกษาการเปลี่ยนแปลงเฟสของตะกอนที่เตรียมได้ระหว่างการเผา

1.3 ประโยชน์ที่คาดว่าจะได้รับ

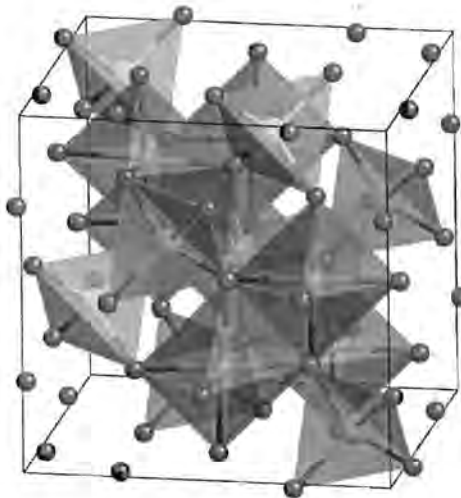
- สามารถเตรียมผงนาโนสปีเนล ที่มีการกระจายตัวดี ไม่จับตัวกันเป็นก้อนได้
- เพื่อเป็นแนวทางในการศึกษาการนำอนุภาคนาโนสปีเนลไปใช้งานต่อไป

บทที่ 2

ข้อมูลที่เกี่ยวข้อง

2.1 แมกนีเซียมอะลูมินอสปิเนล

แมกนีเซียมอะลูมินอสปิเนล ($MgAl_2O_4$) หรือที่นิยมเรียกสั้นๆว่า “สปิเนล” เป็นวัสดุที่ได้รับความสนใจเนื่องจากมีสมบัติเด่นหลายด้านเช่น ความแข็งแรงสูง จุดหลอมเหลวสูง (2135 องศาเซลเซียส) ทนปฏิกิริยาเคมีได้ดี การนำไฟฟ้าต่ำ และมีคุณสมบัติทางแสงที่ดี จึงสามารถนำไปใช้งานได้อย่างกว้างขวาง เช่น ใช้เป็นวัสดุทนไฟ ใช้งานด้านการทหาร เป็นเกราะป้องกันสำหรับเรดอม ใช้งานด้านวิศวกรรม หรือใช้ในด้านอื่นๆ เป็นต้น



รูปที่ 2.1 แสดงการจัดเรียงตัวของโครงสร้างสปิเนล^[1]

โครงสร้างของสปิเนลเป็นการจัดเรียงตัวของออกซิเจนไอออน (O^{2-}) แบบ cubic close packing โดยมีประจุบวกแทนที่อยู่ในช่องว่าง tetrahedral และ octahedral องค์กรกะอบทางเคมีโดยสมบูรณ์ของสปิเนลคืออัตราส่วนโมล ของ แมกนีเซีย (MgO) ต่ออะลูมินา (Al_2O_3) เป็น 1:1 โดยจะเกิดขึ้นเป็นฟอร์ม AB_2O_4 ซึ่ง A เป็น divalent และ B เป็น trivalent โดยทั่วไป divalent จะอยู่ในช่องว่าง tetrahedral และ trivalent จะอยู่ในช่องว่าง octahedral² ดังรูปที่ 2.1

ในกระบวนการผลิตวัสดุสปีเนลเซรามิก เพื่อใช้งานต่างๆดังที่ได้กล่าวมาแล้ว ผงสปีเนลตั้งต้นมีผลต่อสมบัติของวัสดุสปีเนลเซรามิกหลังเผาอย่างมาก ดังนั้นเพื่อที่จะเตรียมวัสดุสปีเนลเซรามิกให้มีสมบัติที่ดี ผงแมกนีเซียมอะลูมิเนียมสปีเนลตั้งต้น ควรมีคุณสมบัติดังนี้คือ

- มีความบริสุทธิ์สูง
- อนุภาคมีขนาดเล็ก (ระดับนาโน)
- การกระจายตัวแคบ ขนาดค่อนข้างสม่ำเสมอ
- เกิดการเกาะกลุ่มกันน้อย

ดังนั้นในการสังเคราะห์ผงสปีเนล จึงจำเป็นต้องคำนึงถึงวัตถุดิบนำมาใช้ เนื่องจากอาจมีสิ่งเจือปน เช่นเป็น อัลคาไล โทเทเนีย โลหะ เหล็ก หรือสิ่งเจือปนอื่นๆ และวิธีการที่ใช้ในการเตรียมสปีเนล ซึ่งมีผลต่อสมบัติของวัสดุสปีเนลเซรามิกหลังเผา

2.2 การเตรียมผงสปีเนล

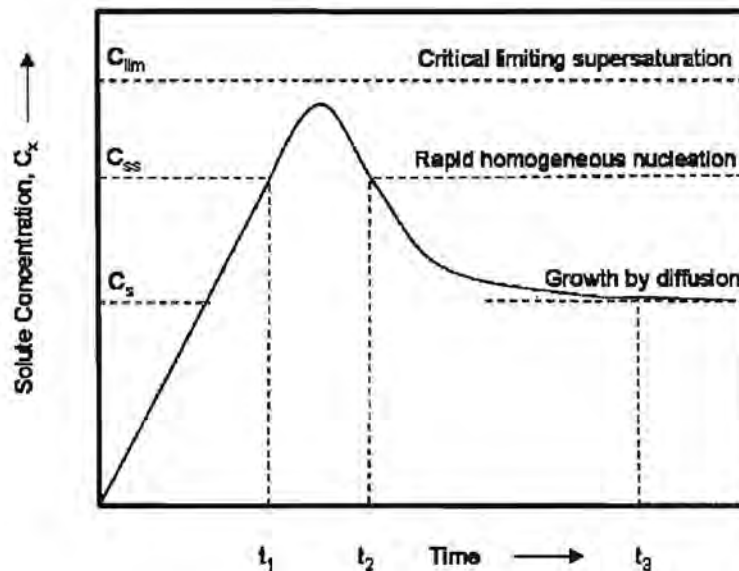
2.2.1 การสังเคราะห์ผงสปีเนลด้วยวิธี Solid State reaction

ในการเตรียมผงสปีเนล โดยวิธีดั้งเดิมนั้นใช้วัตถุดิบหลัก 2 ตัวคือ แมกนีเซียม (MgO) และอะลูมินา (Al_2O_3) แล้วนำมาทำการบดหยาบและบดละเอียด นำมาผสมและเผาที่อุณหภูมิ 1400 ถึง 1600 องศาเพื่อให้เกิดเฟสสปีเนล จากนั้นนำไปบดเพื่อใช้งานต่อไป โดยขนาดอนุภาคที่ได้อยู่ในช่วงระดับไมโครเมตร นอกจากนี้ยังมีสิ่งเจือปนเกิดขึ้นระหว่างการบด ทำให้ส่งผลเสียต่อสมบัติที่สำคัญของวัสดุสปีเนลเซรามิกหลังเผา

ดังนั้นวิธีการสังเคราะห์ทางเคมีจึงเป็นวิธีที่นิยมใช้ในการเตรียมผงสปีเนลเพื่อให้ได้ผงที่มีความละเอียดสูง และสามารถควบคุมสมบัติของอนุภาคได้ดีกว่าวิธีสังเคราะห์แบบดั้งเดิม

2.2.2 การสังเคราะห์สปีเนลด้วยวิธีการตกตะกอนจากสารละลาย

วิธีการตกตะกอนจากสารละลายเป็นวิธีการสังเคราะห์ทางเคมี ซึ่งสามารถเตรียมอนุภาคสปีเนลระดับนาโนได้ โดยใช้อุปกรณ์และเครื่องมือที่ทำได้ง่าย วิธีปฏิบัติไม่ยุ่งยากและราคาถูกเมื่อเทียบกับวิธีการทางเคมีแบบอื่นๆ โดยหลักการของวิธีการตกตะกอนจากสารละลายสามารถอธิบายได้จากแผนภาพลาแมร์ ดังรูปที่ 2.2



รูปที่ 2.2 แผนภาพลาแมร์^[3]

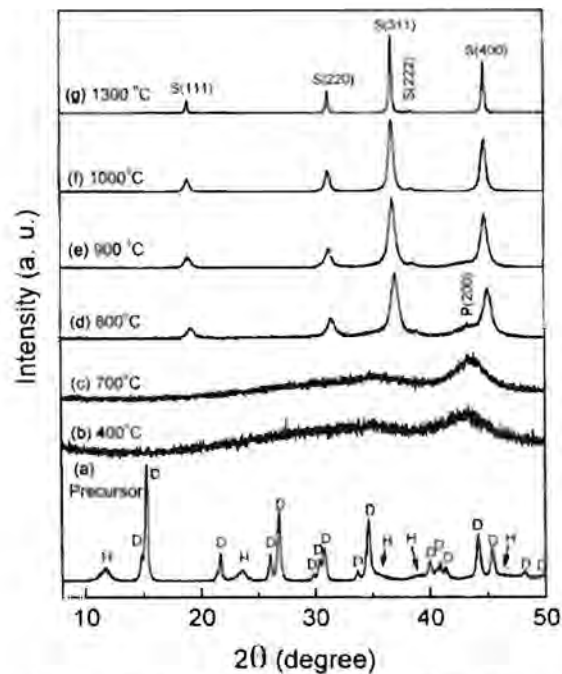
โดยแกนตั้งแสดงระดับความเข้มข้นของสารละลาย (C_x) เมื่อสารละลายมีความเข้มข้นเพิ่มขึ้นมากกว่าจุดอิ่มตัว (C_{ss}) หลังจากเวลา t_1 จะเกิดนิวเคลียสเล็กๆ ขึ้น จากนั้นเมื่อเวลาผ่านไป t_2 ความเข้มข้นจะลดลงต่ำกว่าระดับ C_{ss} นอกจากการโตขึ้นของอนุภาคเกิดขึ้นโดยการแพร่ของสารละลายผ่านจากของเหลวที่ไปตกผลึกบนผิวของอนุภาคทำให้อนุภาคมีขนาดใหญ่ขึ้น และเมื่อเวลาผ่านไป t_3 อนุภาคจะหยุดการเพิ่มขนาดเมื่อระดับความเข้มข้นของสารละลายเท่ากับความเข้มข้นอิ่มตัว (C_s)

2.2.2.1 การสังเคราะห์สปีเนลด้วยวิธีการตกตะกอนแบบดั้งเดิม (Conventional Precipitation)

วิธีการตกตะกอนแบบดั้งเดิมคือการเตรียมอนุภาคสปีเนลด้วยการนำสารตั้งต้นมาเตรียมเป็นสารละลายไฮดรอกไซด์ในน้ำและหยดลงไปในตัวทำให้ตกตะกอน เช่น แอมโมเนียมไฮดรอกไซด์ (NH_4OH) แอมโมเนียมไฮโดรเจนคาร์บอเนต (NH_4HCO_3) ซึ่งสามารถแตกตัวให้อิออนลบ เช่น OH^- , CO_3^{2-} จากนั้นเมื่ออิออนดังกล่าวไป

จับไอออนบวกของสาร จะเกิดการเปลี่ยนแปลงความเข้มข้นอย่างฉับพลัน ทำให้อุณหภูมิเกิดการตกตะกอนอย่างรวดเร็วและมีขนาดเล็ก

Ji-Guang Li และคณะ⁴ ได้ทำการศึกษาการเตรียมสปีเนล โดยใช้แมกนีเซียมไนเตรตและอะลูมิเนียมไนเตรตเป็นสารตั้งต้น และใช้แอมโมเนียมโบคาร์บอเนต เป็นตัวทำให้ตกตะกอนพบว่าตะกอนที่ได้ไม่เกาะกลุ่มกันเป็นก้อนแข็งและสามารถบดได้ง่าย



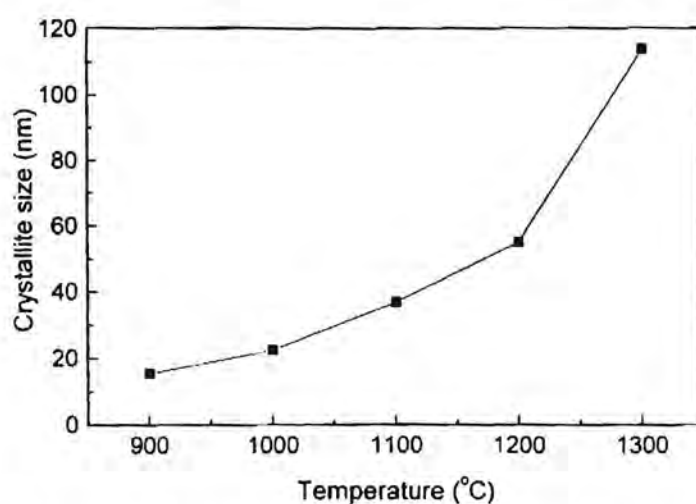
รูปที่ 2.3 กราฟแสดงการวิเคราะห์ผลโดยเครื่อง XRD ของผงที่ได้หลังจากตกตะกอนและการเผา H:

hydrotalcite $[Mg_6Al_2(CO_3)(OH)_{16} \cdot 4H_2O]$ D: ammonium dawsonite hydrate $[NH_4Al(OH)_2CO_3 \cdot H_2O]$

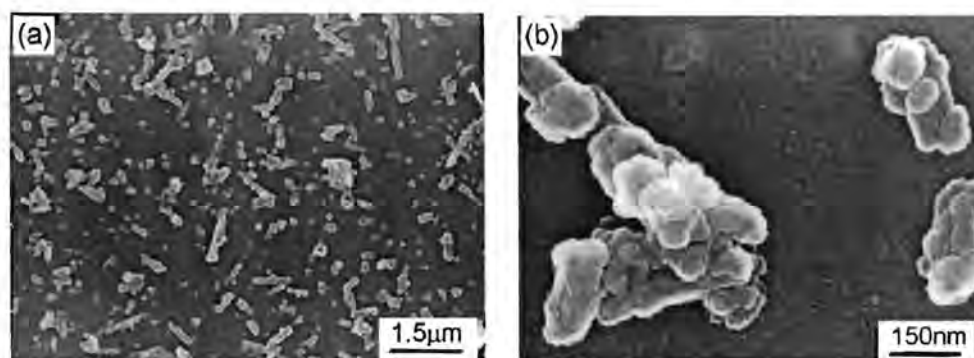
P: periclase (MgO) และ S: spinel ($MgAl_2O_4$)

ตะกอนที่ได้หลังตกตะกอน เป็นเฟส ammonium dawsonite hydrate ($NH_4Al(OH)_2CO_3 \cdot H_2O$) และเฟส hydrotalcite ($Mg_6Al_2(CO_3)(OH)_{16} \cdot 4H_2O$) แสดงดังรูปที่ 2.3 เมื่อทำการเผาที่อุณหภูมิ 200 ถึง 400 องศาเซลเซียส จะได้อนุภาคที่มีโครงสร้างเป็นอสังฐาน ที่อุณหภูมิระหว่าง 400 และ 700 องศาเซลเซียส พบว่าเกิดผลึก periclase (MgO) ซึ่งสลายออกมาจาก hydrotalcite ที่อุณหภูมิ 800 องศาเซลเซียสพบว่าการเกิดเฟสสปีเนลขึ้น โดยเกิดจากปฏิกิริยาระหว่าง periclase และอะลูมินา ที่สลายตัวมาจาก ammonium dawsonite hydrate และเกิดเฟสสปีเนลสมบูรณ์เมื่อทำการเผาที่อุณหภูมิ 900 องศาเซลเซียสและสังเกตได้ว่าเมื่อเผาที่

อุณหภูมิมากกว่า 900 องศาเซลเซียส พบว่ากราฟมีความแคบมากขึ้น เนื่องจากผลึกมีการโตขึ้นเพราะอุณหภูมิการเผาสูงขึ้น โดยอนุภาคสปีเนลที่ได้จากการเผาที่อุณหภูมิ 900 ถึง 1300 องศาเซลเซียส คำนวณจาก Scherrer's equation มีขนาดตั้งแต่ 15 จนถึง 114 นาโนเมตร ดังแสดงดังรูปที่ 2.4

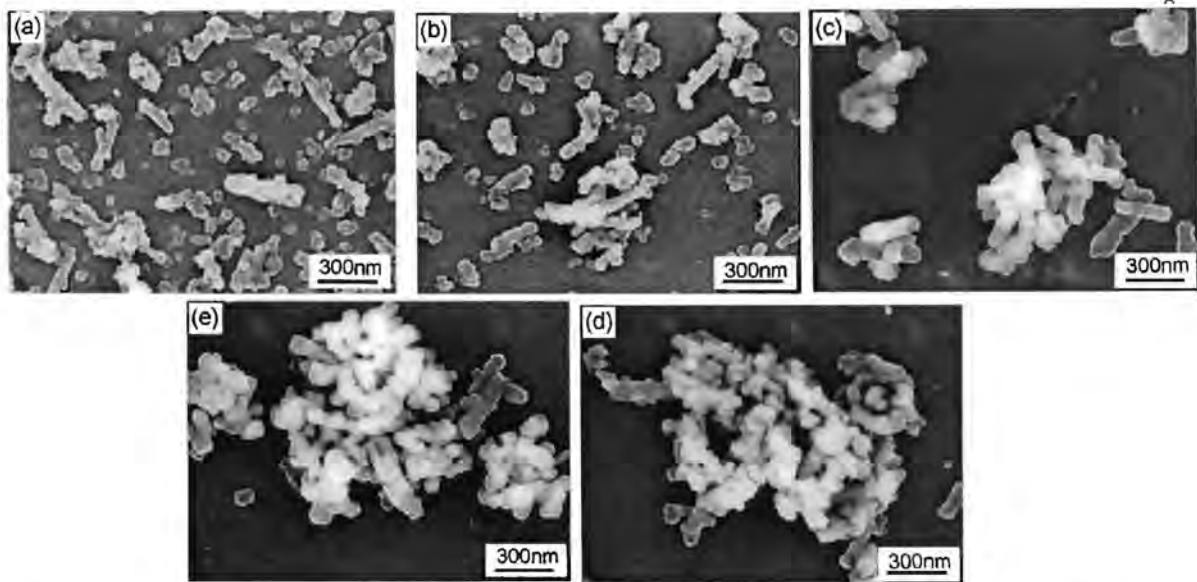


รูปที่ 2.4 กราฟแสดงถึงขนาดผลึกของอนุภาคสปีเนลที่มีผลจากอุณหภูมิต่างๆ



รูปที่ 2.5 ภาพถ่าย SEM Micrograph ของผงสปีเนลที่เตรียมโดยการตกตะกอนซึ่ง (a) แสดงการขยายต่ำ และ (b) แสดงการขยายสูง

จากรูปที่ 2.5 แสดงรูปร่างของตะกอนที่ได้ ซึ่งจะเห็นว่า มีรูปทรงเป็นแท่ง มีขนาดเส้นผ่านศูนย์กลางประมาณ 0.08 ถึง 0.14 ไมครอน และมีความยาว 0.3 ถึง 1.5 ไมครอน และเป็นรูปทรงกลม เส้นผ่านศูนย์กลางประมาณ 70 ถึง 100 นาโนเมตร และพบว่าทั้งรูปทรงที่เป็นแท่งและเป็นทรงกลมประกอบด้วยอนุภาคหลายๆตัวที่เกาะกันเป็นกลุ่ม



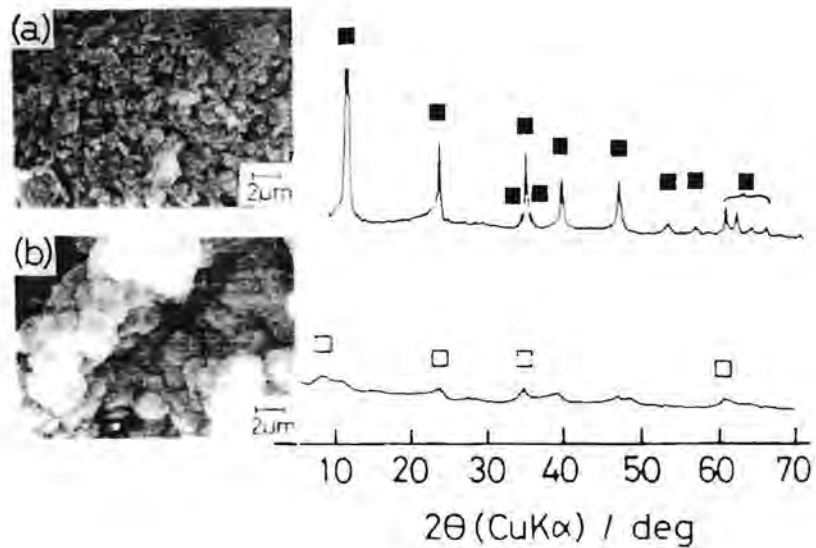
รูปที่ 2.6 ภาพถ่าย SEM Micrograph ของผงสปีเนล เเผาที่อุณหภูมิ (a) 900°C (b) 1000°C (c) 1100°C (d) 1200°C และ (e) 1300°C

เมื่อทำการเผาตะกอนที่อุณหภูมิ 900 ถึง 1100 องศาเซลเซียส อนุภาคมีรูปร่างเป็นแท่ง (รูปที่ 2.6 (a-c)) ซึ่งเมื่อเปรียบเทียบกับ เมื่อเผาที่อุณหภูมิสูงขึ้นมากกว่า 1200 องศาเซลเซียส (รูปที่ 2.6 (d-e)) จะพบว่าอนุภาคที่มีรูปร่างเป็นแท่งจะสลายตัวกลายเป็นอนุภาครูปทรงกลม

2.2.2.2 การสังเคราะห์สปีเนลด้วยวิธีการตกตะกอนอย่างสม่ำเสมอ (Homogeneous Precipitation)

วิธีการตกตะกอนคือการเตรียมอนุภาคสปีเนลด้วยวิธีการตกตะกอนจากสารละลาย โดยใช้ตัวทำให้ตกตะกอนที่มีการสลายตัวของไอออนช้า โดยหัวใจสำคัญของวิธีนี้คือการควบคุมการแตกตัวของไอออนลบของตัวทำให้ตกตะกอนโดยการให้ความร้อน เมื่อให้ความร้อนตัวทำให้ตกตะกอนจะสลายตัวให้ไอออนลบออกมาอย่างช้าๆ และเกิดการตกตะกอนออกมาอย่างช้าๆ ทำให้สามารถควบคุมรูปร่างและขนาดของอนุภาคได้ สำหรับสารที่ใช้เป็นตัวทำให้ตกตะกอนสำหรับวิธีการตกตะกอนอย่างสม่ำเสมอ เช่น ยูเรีย ($\text{CO}(\text{NH}_2)_2$) หรือ เฮกซะเมทิลีนเตตราเอมีน ($\text{C}_6\text{H}_{12}\text{N}_4$) เป็นต้น

S. Hokazono และคณะ⁵ ได้ทำการศึกษาการเตรียมอนุภาคแมกนีเซียมอะลูมิเนียมสปีเนล ด้วยวิธีการตกตะกอนอย่างสม่ำเสมอ โดยใช้สารตั้งต้นเป็นสารละลายไนเตรตและสารละลายซัลเฟต และใช้ยูเรียเป็นตัวทำให้ตกตะกอน



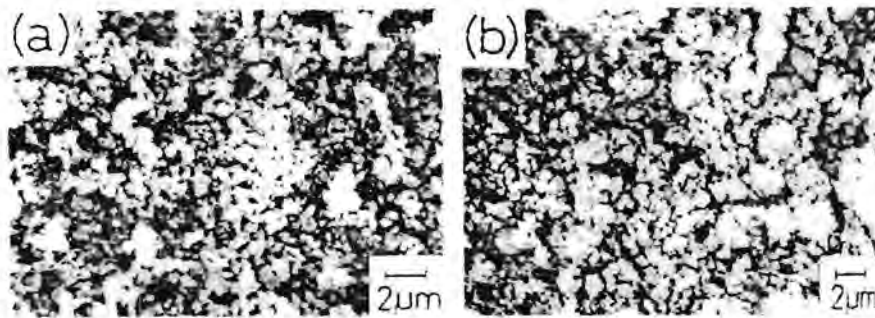
รูปที่ 2.7 ภาพถ่าย SEM Micrograph และกราฟแสดงการวิเคราะห์ผลโดยเครื่อง XRD ของตะกอนที่เตรียมโดย (a) ไนเตรตและ (b) ซัลเฟต

พบว่าตะกอนที่เตรียมจากสารละลายไนเตรตประกอบด้วย อะลูมิเนียมออกไซด์ไฮดรตที่มีลักษณะเป็นเจล มีเฟส $Mg_5Al_2(OH)_{14} \cdot 3H_2O$ และมีคาร์บอนตกับไนเตรตไอออนปริมาณหนึ่ง หลังจากการอบ ผงที่ได้มีลักษณะเป็นก้อนและมีความแข็งพอสมควรดังรูปที่ 2.7 (a) สำหรับตะกอนที่เตรียมโดยสารละลายซัลเฟต ตะกอนที่ได้เป็นแมกนีเซียไฮดรตเกาะอยู่บนผิวของอะลูมิเนียมไฮดรตและเกิดการรวมตัวเป็นเฟส $Mg_5Al_4O_{11} \cdot 15H_2O$ แสดงดังรูป 2.7 (b)

Calcination temp./ $^{\circ}C$	Specific surface area./ $m^2 g^{-1}$	
	Powders derived from the nitrate mixture	Powders derived from the sulphate mixture
600	35	22
800	66	25
1,000	40	27
1,200	19	15

ตารางที่ 2.1 ตารางแสดงพื้นที่ผิวจำเพาะของผงที่เผาที่อุณหภูมิต่างๆ

เมื่อนำตะกอนที่เตรียมได้มาทำการเผาที่อุณหภูมิ 600 ถึง 1200 องศาเซลเซียส พบว่าเมื่อเผาที่อุณหภูมิสูงขึ้นจะได้ค่าพื้นที่ผิวจำเพาะลดลงดังแสดงดังตารางที่ 2.1 นั่นคือการเพิ่มอุณหภูมิการเผาทำให้อนุภาคมีขนาดใหญ่ขึ้น อย่างไรก็ตามขนาดอนุภาคที่เตรียมโดยสารละลายไนเตรตและซัลเฟตหลังจากเผาที่อุณหภูมิ 1000 องศาเซลเซียสแล้ว ยังคงมีขนาดเล็กกว่า 0.5 ไมครอน ดังแสดงดังรูปที่ 2.8



รูปที่ 2.8 ภาพถ่าย SEM Micrograph ของผงที่เผาที่อุณหภูมิ 1000°C เตรียมโดยไนเตรต (a) และซัลเฟต (b)

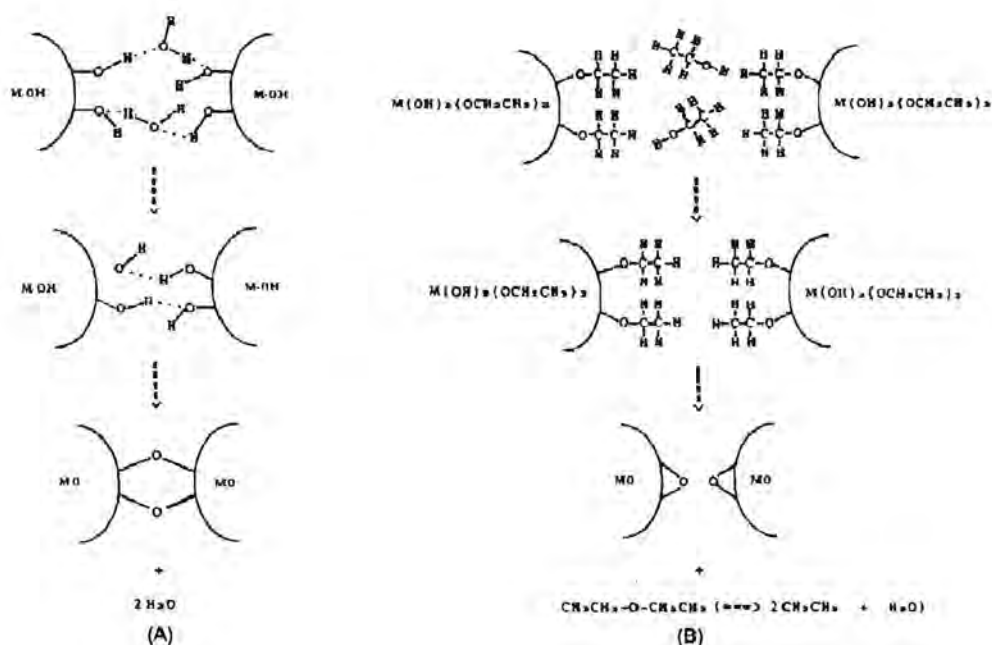
2.2.3 การล้างและการอบแห้ง

ตะกอนที่ได้จากปฏิกิริยาต้องทำการล้างด้วยน้ำหลายครั้งเพื่อขจัดผลพลอยได้จากปฏิกิริยา ในกรณีที่ตะกอนเป็นสารประกอบไฮดรอกไซด์ การล้างตะกอนด้วยน้ำจะทำให้เกิดการเกาะตัวอย่างมากระหว่างการอบแห้ง ซึ่งระหว่างการล้าง แต่ละอนุภาคจะเกิดพันธะไฮโดรเจนขึ้นระหว่างน้ำและหมู่ไฮดรอกซิลที่อยู่บนผิวอนุภาคแสดงดังรูปที่ 2.9 เมื่อทำการอบแห้งจึงทำให้เกิดการรวมตัวกันของหมู่ไฮดรอกซิล โดยเกิดขึ้นตามสมการ:⁶



ปฏิกิริยาดังกล่าวมีผลทำให้เกิดการเกาะตัวกันของอนุภาค เป็นก้อนตะกอนแข็ง (Hard agglomeration)

ในทางกลับกันหากเราใช้เอทานอลในการล้างสารประกอบไฮดรอกไซด์ จะมีผลทำให้กำจัดหมู่ไฮดรอกซิลที่เกาะกันในอนุภาค ซึ่งเอทานอลจะไปเกิดพันธะไฮโดรเจนขึ้นที่ผิวแทนหมู่ไฮดรอกซิลเดิม เมื่อทำการอบแห้งไล่เอทานอลจะทำให้อนุภาคไม่จับตัวกัน ดังรูปที่ 2.9



รูปที่ 2.9 แผนภาพจำลองกระบวนการเกิดการเกาะตัวกันใน (A) การล้างด้วยน้ำ และ (B) การล้างด้วยเอทานอล (หมายเหตุ จุดแสดงถึงพันธะไฮโดรเจน)⁷⁾

เป็นที่ทราบดีว่า การเกาะตัวกันของอนุภาคส่งผลเสียต่อสมบัติของชิ้นงานเซรามิก เนื่องจากอนุภาคจะเรียงต่างกันอย่างไม่สม่ำเสมอ ทำให้ความหนาแน่นของชิ้นงานในแต่ละส่วนแตกต่างกัน ส่งผลเสียต่อสมบัติของชิ้นงานหลังเผา ดังนั้นตะกอนที่ได้จึงต้องทำการล้างด้วยเอทานอลในขั้นตอนสุดท้ายเพื่อป้องกันการเกิดการเกาะตัวกันระหว่างการอบแห้ง

จากงานวิจัยที่ผ่านมาพบว่าอนุภาคนาโนสปีเนลสามารถเตรียมได้ทั้งวิธีตกตะกอนแบบดั้งเดิมและวิธีการตกตะกอนอย่างสม่ำเสมอ อย่างไรก็ตามยังไม่มีการศึกษาในรายละเอียดเกี่ยวกับผลของชนิดของสารตั้งต้นต่อสมบัติของอนุภาคนาโนสปีเนล รวมถึงการเปลี่ยนแปลงเฟสของตะกอนที่เตรียมได้ระหว่างการเผา ดังนั้นงานวิจัยนี้จึงกำหนดวัตถุประสงค์ที่จะศึกษาการเตรียมอนุภาคนาโนสปีเนลด้วยวิธีการตกตะกอน โดยใช้สารตั้งต้นในรูปของเกลือไนเตรต คลอไดไรด์ และซัลเฟต โดยใช้ตัวทำให้ตกตะกอน 2 ชนิดคือ ยูเรีย และแอมโมเนียมไบคาร์บอเนต เพื่อศึกษาผลของชนิดของสารตั้งต้น และตัวทำให้ตกตะกอนต่อสมบัติของอนุภาคนาโนสปีเนลที่เตรียมได้ รวมถึงการเปลี่ยนแปลงเฟสของตะกอนที่เตรียมได้ระหว่างการเผา เพื่อเป็นแนวทางการศึกษาการเตรียมอนุภาคนาโนสปีเนล และการนำไปใช้งานต่อไป

บทที่ 3

วิธีการดำเนินงาน

3.1 วัสดุอุปกรณ์ และสารเคมีต่างๆ

3.1.1 วัตถุดิบและสารเคมี

- Aluminium nitrate nonahydrate ($\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$, 98.0%, Brightchem Sdn Bhd, Malaysia)
- Aluminium sulfate octadecahydrate ($\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 18\text{H}_2\text{O}$, 99.0%, Ajax Finechem Pty. Ltd., Australia)
- Aluminium chloride hexahydrate ($\text{AlCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, 97.0%, Ajax Finechem Pty. Ltd., Australia)
- Magnesium nitrate hexahydrate ($\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, 98.0%, Panreac Quimica Sau, Spain)
- Magnesium sulfate heptahydrate ($\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, 99.5%, RFCL Limited, India)
- Magnesium chloride hexahydrate ($\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, 99.0%, Ajax Finechem Pty. Ltd., Australia)
- Ammonium hydrogen carbonate (NH_4HCO_3 , 98.0% , Ajax Finechem Pty. Ltd., Australia)
- Urea ($\text{NH}_2)_2\text{CO}$ (99.5%, Acros Organics, USA)
- Distilled water
- Ethanol (95%)

3.1.2 อุปกรณ์การทดลอง

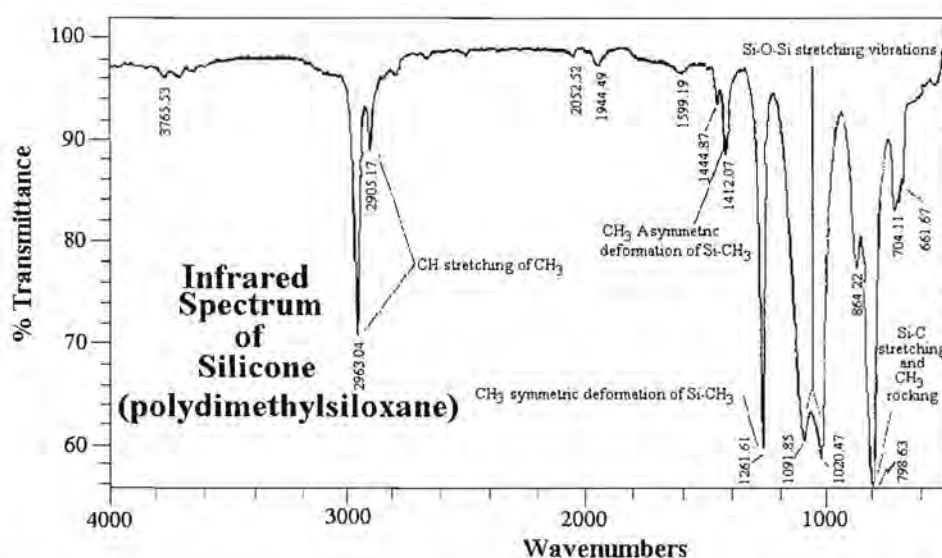
- บีกเกอร์ ขนาด 50ml 100ml 200ml 500ml
- ข้อนตักสารเคมี
- ข้อนชา
- กระจกทรง
- เทอร์โมมิเตอร์
- เต้าอบ
- เต้าไฟฟ้า

- Hot Plate
- เครื่องชั่งน้ำหนัก

3.1.3 เครื่องมือทดสอบ

3.2.1.3. การวิเคราะห์หาเฟสของอนุภาค

- การศึกษาหาโครงสร้างของตะกอนที่เตรียมได้ด้วยเครื่อง Fourier Transform Infrared Spectrometer (FTIR) (Thermo Nicolet 6700 FT-IR, England) ซึ่งแหล่งกำเนิดที่ใช้เป็นแสงที่มีหลายความถี่ (ช่วงสเปกตรัม) และชุดหัวทดสอบเป็นปริซึมที่ทำจากหัวเพชร โดยในขั้นตอนแรกได้ทำการปรับเครื่อง เพื่อทดสอบหาค่ามาตรฐานเครื่องก่อน จากนั้นจึงกดตัวอย่างให้แนบกับระนาบและทำการทดสอบ และวิเคราะห์ด้วยวิเคราะห์ผลในช่วง Wave number $500\text{-}4000\text{ cm}^{-1}$ (Mid IR region) ที่อุณหภูมิ 25 องศาเซลเซียส ซึ่งผลที่ได้ จะแสดงเป็นค่าการดูดกลืนของสเปกตรัมในช่วงความยาวคลื่นที่ทำการทดสอบ โดยเราสามารถนำช่วงความยาวคลื่นที่เกิดการดูดกลืนไปเปรียบเทียบกับค่าการดูดกลืนของสารมาตรฐาน และสามารถบอกเป็นชนิดของพันธะหรือสารประกอบในตัวอย่างได้



รูปที่ 3.1 แสดงถึงค่าการส่งผ่านของแสงในช่วงอินฟราเรด ในตัวอย่างที่เป็นซิลิโคน [8]

- วิเคราะห์โครงสร้างผลึกของตะกอนและอนุภาคที่ได้จากการเผาด้วยเครื่อง X-ray Diffractometer (XRD) (Bruker D8, Germany) โดยใช้ Cu - K α radiation ที่ความเร็ว 1.2 องศาต่อนาที ในช่วงมุม 2 θ ตั้งแต่ 10 ถึง 70 องศา โดยจะใช้ตัวอย่างที่ได้และตัวอย่างที่นำไปเผาที่อุณหภูมิต่างๆ เพื่อทำการทดสอบและหาลำดับการเปลี่ยนแปลงตามอุณหภูมิซึ่งผลที่ได้จะแสดงเป็นกราฟที่บอกถึงความเข้มของแสงที่เกิดการแทรกสอดในช่วงมุมต่างๆ และนำช่วงมุมและความสูงของความเข้มแสง X-Ray เป็นตัวบอกถึงชนิดของผลึกได้

นอกจากผลที่ได้จะเป็นเชิงคุณภาพแล้ว เราสามารถนำผลดังกล่าวมาคำนวณหาผลที่เป็นเชิงปริมาณ โดยเรานำผลที่ได้จากความสูงของพีคที่ได้มาคำนวณหาขนาดของอนุภาคที่ได้อีกด้วย

โดยมีสูตรคำนวณขนาดอนุภาค (Sherrer's Equation) คือ:

$$D = \frac{0.9\lambda}{\beta \cos \theta}$$

D = Crystallite size (nm)

λ = wavelength of X-ray (0.154 nm)

β = Full width half max in radians

θ = Diffraction Angle

3.2.1.4. การวิเคราะห์ลักษณะของอนุภาค

- วิเคราะห์ลักษณะโครงสร้างจุลภาคโดยใช้กล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องผ่านด้วยเครื่อง

Transmission Electron Microscope (TEM) (JEM-2100, JEOL, Japan) ใช้ตัวอย่างที่เป็นผง นำไปกระจายตัวในแอลกอฮอล์ และใช้โพรบอัลตราโซนิกช่วยกระจายตัว จากนั้นจึงนำไปหยดลงในกริดคอปเปอร์ 200x200 และนำไปวิเคราะห์ภาพที่กำลังขยาย 250,000 เท่า ซึ่งทำให้เราสามารถเห็นลักษณะอนุภาคได้อย่างชัดเจน

- วิเคราะห์ลักษณะโครงสร้างจุลภาคโดยใช้กล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราดด้วยเครื่อง Scanning Electron Microscope (SEM) (JSM-6400 LV, JEOL, Japan)) เพื่อศึกษาลักษณะรูปร่างและขนาดของอนุภาคที่ได้ โดยในการเตรียมนั้น จะใช้ตัวอย่างที่เป็นผงมาทดสอบ ใช้ทดสอบนั้นไม่ได้ทำการเคลือบแต่อย่างใด ขนาด

กำลังขยายอยู่ที่ 20,000 เท่า เพื่อศึกษาลักษณะและขนาดของอนุภาคและเปรียบเทียบการเปลี่ยนไปของลักษณะอนุภาค

- วิเคราะห์พื้นที่ผิวจำเพาะ เพื่อหาการเกาะตัวกันระหว่างอนุภาคที่ได้หลังการเผา ด้วยวิธีการ Brunauer-Emmett-Teller (BET) โดยเครื่อง (COULTER SA-3100) ในวิธีดังกล่าวนี้ใช้ตัวอย่างเป็นผงอนุภาคสปิเนล หนัก 0.25 กรัม บรรจุใส่หลอดแก้ว จากนั้นจึงทำการไล่อากาศออก และใช้แก๊สไนโตรเจนเป็นตัว Adsorption ที่ผิว ซึ่งจะสามารถคำนวณหาพื้นที่ผิวได้จากปริมาณแก๊สไนโตรเจนที่เข้าไปเกาะที่ผิวของอนุภาค และบอกถึงปริมาณการเกาะกลุ่มกันของอนุภาคสปิเนล

3.2 ขั้นตอนการทดลอง

3.2.1 ขั้นตอนการทดลองวิธีตกตะกอนอย่างสม่ำเสมอ

- เตรียมสารละลายระบบไนเตรตด้วย Aluminium nitrate nonahydrate และ Magnesium nitrate hexahydrate โดยละลายด้วยน้ำกลั่น โดยกำหนดอัตราส่วนโมลของ Al^{3+} ต่อ Mg^{2+} เป็น 2 ต่อ 1 และเติมยูเรียลงในสารละลาย จากนั้นเตรียมสารละลายระบบคลอไรด์ด้วย Aluminium chloride hexahydrate กับ Magnesium chloride hexahydrate และเติมยูเรียลงในสารละลาย
- ให้ความร้อนที่อุณหภูมิ 85 องศาเซลเซียสและทำการกวนด้วย magnetic stirrer เป็นเวลา 24 ชั่วโมง สารละลายจะเกิดการตกตะกอนออกมา
- นำตะกอนที่ได้มาแยกด้วยเครื่องหมุนเหวี่ยง จากนั้นนำตะกอนที่ได้มาทำการล้างด้วยน้ำกลั่นและเอทานอลอย่างละสองครั้ง และนำตะกอนที่ได้มาอบที่อุณหภูมิ 100 องศาเซลเซียส
- นำสารที่เตรียมได้ไปทำการเผา ที่อุณหภูมิตั้งแต่ 600 ถึง 1100 องศาเซลเซียส
- ศึกษาสมบัติทางเคมี การเปลี่ยนแปลงเฟส และสมบัติทางกายภาพโดยการเปลี่ยนแปลงขนาดและรูปร่างอสัณฐานของสารที่ผ่านการเผาที่อุณหภูมิต่างๆ โดยใช้ XRD, FTIR, SEM และ TEM
- บันทึกข้อมูลและวิเคราะห์ผล

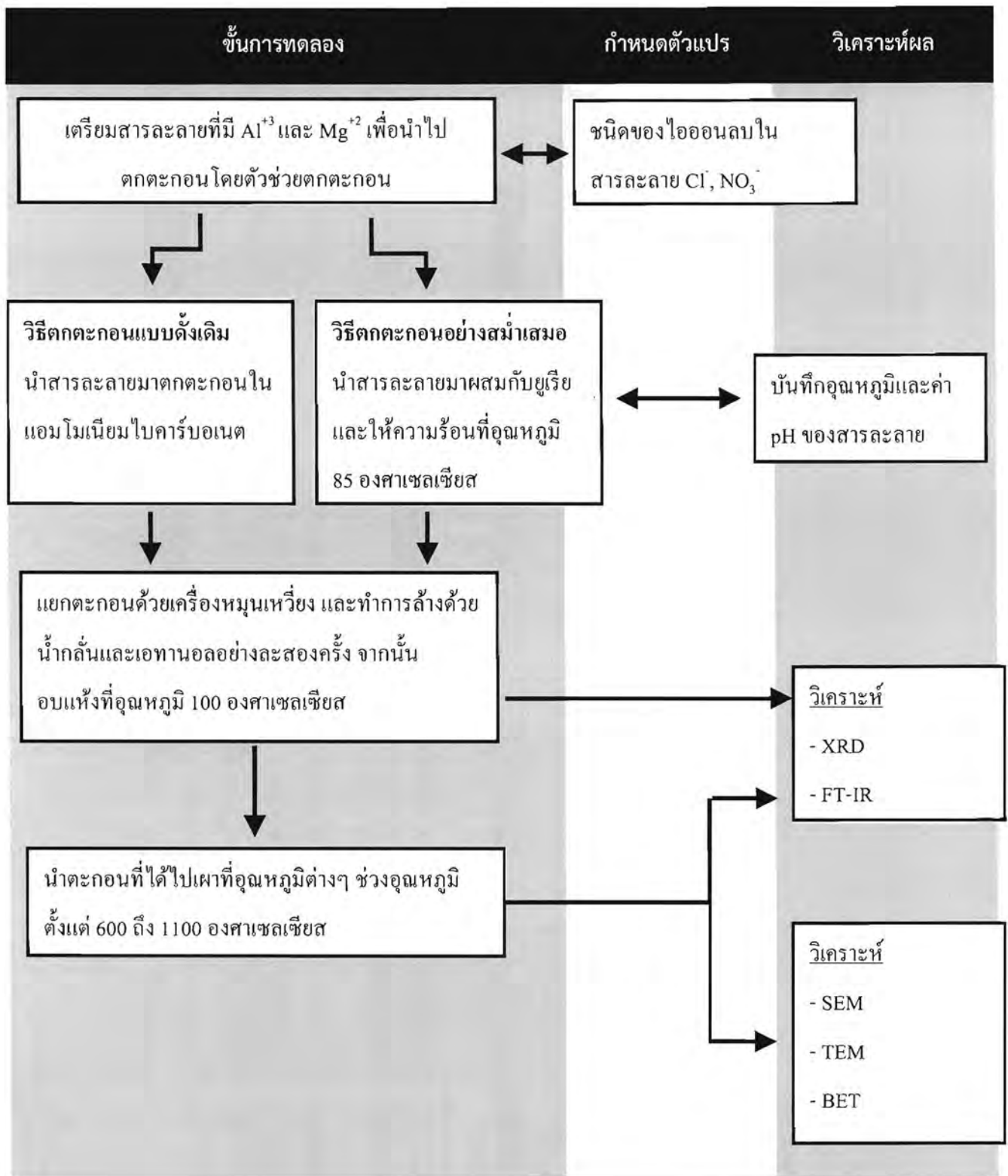
3.2.2 ขั้นตอนการทดลองวิธีตกตะกอนแบบดั้งเดิม

- เตรียมสารละลายระบบไนเตรตด้วย Aluminium nitrate nonahydrate และ Magnesium nitrate hexahydrate โดยละลายด้วยน้ำกลั่น โดยกำหนดอัตราส่วนโมลของ Al^{3+} ต่อ Mg^{2+} เป็น 2 ต่อ 1 และเตรียม

สารละลายแอมโมเนียมไบคาร์บอเนต จากนั้นเตรียมสารละลายระบบคลอไรด์ด้วย Aluminium chloride hexahydrate กับ Magnesium chloride hexahydrate และเตรียมสารละลายแอมโมเนียมไบคาร์บอเนต

- นำสารละลายที่มีไอออน Al^{3+} และ Mg^{2+} มาหยดลงในตัวทำให้ตกตะกอน ตีควนสารตกตะกอนด้วยความแรงที่เหมาะสม และควบคุมให้มีอัตราการหยดที่ช้าและสม่ำเสมอ โดยระหว่างที่ทำการหยดจะเกิดการตกตะกอนขึ้น จากนั้นหยุดจนสารละลายหมด
- นำตะกอนที่ได้มาแยกด้วยเครื่องหมุนเหวี่ยง จากนั้นนำตะกอนที่ได้มาทำการล้างด้วยน้ำกลั่นและเอทานอลอย่างละสองครั้ง และนำตะกอนที่ได้มาอบที่อุณหภูมิ 100 องศาเซลเซียส
- นำสารที่เตรียมได้ไปทำการเผา ที่อุณหภูมิตั้งแต่ 600 ถึง 1100 องศาเซลเซียส
- ศึกษาสมบัติทางเคมี การเปลี่ยนแปลงเฟส และสมบัติทางกายภาพโดยการเปลี่ยนแปลงขนาดและรูปร่างอสัณฐานของสารที่ผ่านการเผาที่อุณหภูมิต่างๆ โดยใช้ XRD, FTIR, SEM และ TEM
- บันทึกข้อมูลและวิเคราะห์ผล

3.3 แผนผังวิธีดำเนินงาน



บทที่ 4

ผลการทดลอง และสรุปผลการทดลอง

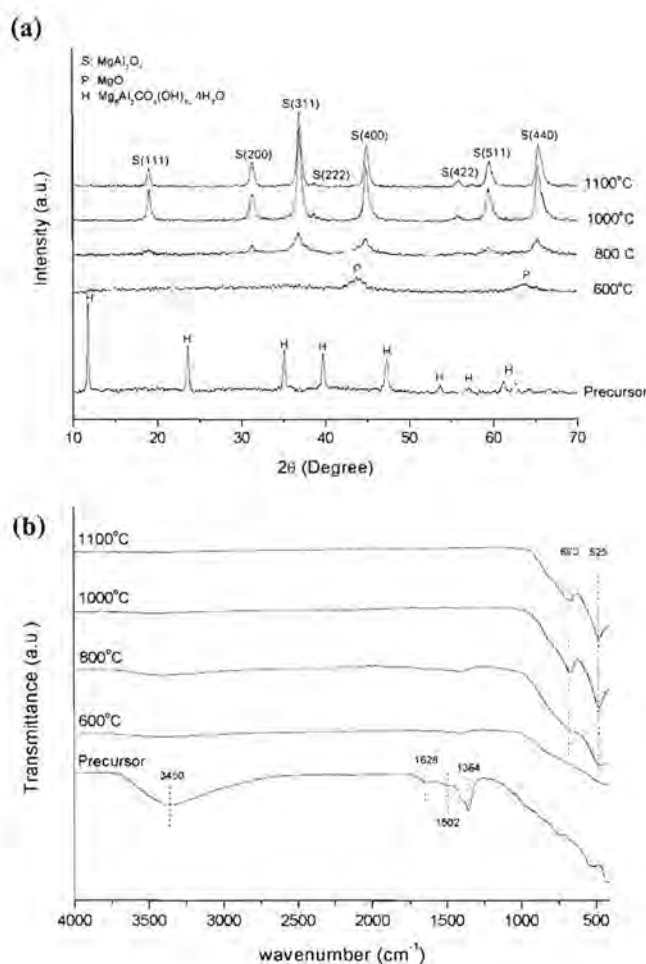
4.1 การศึกษาการเปลี่ยนแปลงเฟส และลักษณะของตะกอนและอนุภาคสปีเนลที่เตรียมได้ด้วยวิธีตกตะกอนอย่างสม่ำเสมอ

4.1.1 การศึกษาการเปลี่ยนแปลงเฟสของตะกอนที่เตรียมได้โดยเครื่อง X-Ray Diffractometer (XRD) และ Fourier Transform Infraed Spectrometer (FT-IR)

4.1.1.1 การเปลี่ยนแปลงเฟสของตะกอนที่เตรียมได้ โดยใช้เกลือไนเตรตเป็นสารตั้งต้น และใช้ยูเรียเป็นตัวทำให้ตกตะกอน

สารที่ตกตะกอนออกมามีลักษณะเป็นเจล เมื่อนำไปอบแห้งและทำการบด พบว่าผงมีการเกาะตัวกัน และมีความแข็งพอสมควรเมื่อเปรียบเทียบกับที่เตรียมด้วยเกลือคลอไรด์ โดยวิธีตกตะกอนอย่างสม่ำเสมอ จากรูปที่ 4.1 (a) แสดงให้เห็นถึงการเปลี่ยนแปลงเฟสของตะกอนที่เตรียมได้และตะกอนที่ถูกนำไปเผาที่อุณหภูมิต่างๆโดยเครื่อง XRD ตะกอนที่เกิดขึ้นจากการตกตะกอนพบว่าเป็นเฟส hydrotalcite (H): $Mg_6Al_2CO_3(OH)_{16} \cdot 4H_2O$ (JCPDS card No. 89-0460) เมื่อนำไปเผาที่อุณหภูมิ 600 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 2 ชั่วโมง เฟส hydrotalcite บางส่วนกลายเป็นเฟส periclase (P): MgO (JCPDS Card No. 45-0946) และบางส่วนสลายตัวเป็นโครงสร้างออสซิลลิน เมื่อนำไปเผาที่อุณหภูมิ 800 องศาเซลเซียสเป็นเวลา 2 ชั่วโมง ทั้งสองเฟสทำปฏิกิริยากันเกิดเฟสสปีเนล (S): $MgAl_2O_4$ (JCPDS Card No.21-1152) จะเห็นว่าเมื่ออุณหภูมิการเผาสูงขึ้น สปีเนลมีความเป็นผลึกมากขึ้น สังเกตได้จากฐานของพีคมีความแคบลง จากรูป 4.2 (b) แสดงผลการดัดแปลงอินฟราเรดโดยเครื่อง FT-IR ของตะกอนที่เตรียมได้และตะกอนที่ถูกนำไปเผาที่อุณหภูมิต่างๆพบว่าตะกอนที่ได้จากการตกตะกอนมีพีคจากการดัดแปลงอินฟราเรด ของพันธะ O-H แบบ stretching และ bending ที่ 3450 cm^{-1} และ 1628 cm^{-1} ตามลำดับ และพบการดัดแปลงอินฟราเรดจากพันธะ CO_3^{2-} ที่ 1502 cm^{-1} และ 1364 cm^{-1} [9] ซึ่งเป็นพันธะเดียวกันที่ปรากฏในสารประกอบ hydrotalcite ที่ได้จากผลของการวิเคราะห์จากเครื่อง XRD เมื่อทำการเผาสูงขึ้นที่อุณหภูมิตั้งแต่ 600 จนถึง 1100 องศาเซลเซียส พบว่าพีคของพันธะ O-H รวมถึงพันธะ CO_3^{2-} มีพีคขนาดเล็กลง เนื่องจากการสลายตัวและไม่พบการดัดแปลงอินฟราเรดของพันธะ O-H และพันธะ CO_3^{2-} เมื่อทำการเผาที่อุณหภูมิ 1100 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 2 ชั่วโมง และมีการดัดแปลงอินฟราเรดของพันธะ Mg-O-Al อยู่

ประมาณที่ 525 ถึง 690 cm^{-1} เมื่อทำการเผาที่อุณหภูมิสูงกว่า 800 องศาเซลเซียสขึ้นไป ซึ่งบ่งบอกถึงการเกิดเฟสสปีเนล¹⁰

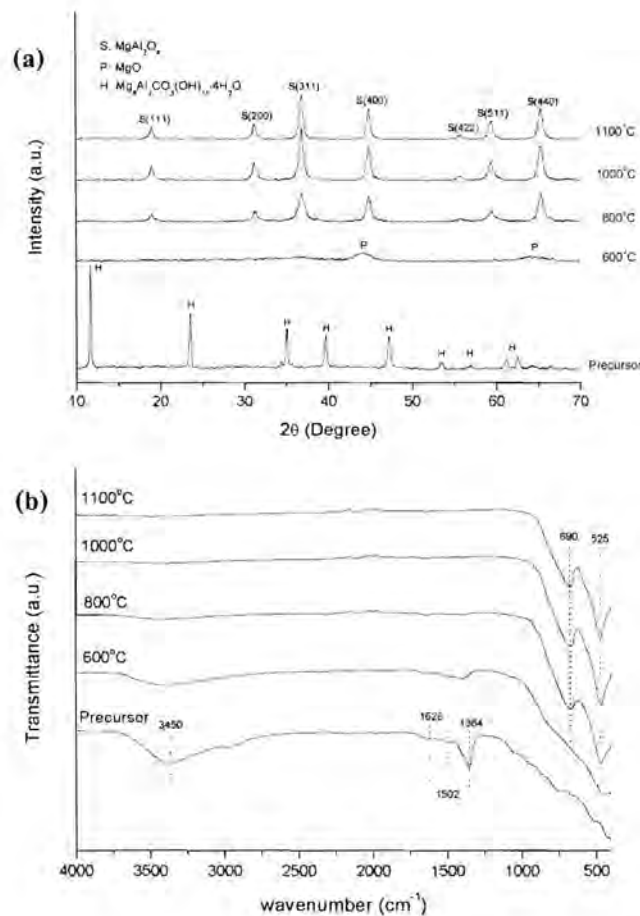


รูปที่ 4.1 (a) แสดงการวิเคราะห์ผลโดยเครื่อง XRD และ (b) แสดงการวิเคราะห์ผลโดยเครื่อง FT-IR ของผงที่ได้หลังจากตกตะกอนและการเผาที่อุณหภูมิต่างๆ

ดังนั้นเมื่อใช้สารตั้งต้นเป็นเกลือไนเตรตพบว่า ตะกอนที่ได้เป็นเฟส hydrotalcite ($\text{Mg}_6\text{Al}_2\text{CO}_3(\text{OH})_{16}\cdot 4\text{H}_2\text{O}$) ซึ่งยืนยันจากผลการวิเคราะห์จากเครื่อง FT-IR ที่มีการดูดกลืนแสงอินฟราเรดของพันธะ O-H ทั้งที่เป็น stretching และ bending และพันธะ CO_3^{2-} เมื่อเผาตะกอนที่อุณหภูมิ 600 องศาเซลเซียสเป็นเวลา 2 ชั่วโมงพบว่าพันธะ O-H และ CO_3^{2-} เริ่มเกิดการสลายตัว โดยเฟส hydrotalcite บางส่วนได้สลาย

กลายเป็นเฟส Periclase และบางส่วนสลายตัวเป็นโครงสร้างออสถูเนียน จากนั้นเมื่อเผาสูงขึ้นที่อุณหภูมิมากกว่า 800 องศาเซลเซียสทั้ง 2 เฟส จะทำปฏิกิริยากันกลายเป็นเฟสสปิเนลขึ้น

4.1.1.2 การเปลี่ยนแปลงเฟสของตะกอนที่เตรียมได้ โดยใช้เกลือคลอไรด์เป็นสารตั้งต้น และใช้ยูเรียเป็นตัวทำให้ตกตะกอน



รูปที่ 4.2 (a) แสดงการวิเคราะห์ผลโดยเครื่อง XRD และ (b) แสดงการวิเคราะห์ผลโดยเครื่อง FT-IR ของผงที่ได้หลังจากตกตะกอนและการเผาที่อุณหภูมิต่างๆ

สารที่ได้หลังตกตะกอนมีลักษณะคล้ายกับสารที่เตรียมโดยใช้เกลือไนเตรตเป็นสารตั้งต้นด้วยวิธีตกตะกอนอย่างสม่ำเสมอ แต่สามารถบดได้ง่ายกว่า จากรูปที่ 4.2 (a) แสดงให้เห็นถึงการเปลี่ยนแปลงเฟส ของตะกอนที่เตรียมได้และตะกอนที่ถูกนำไปเผาที่อุณหภูมิต่างๆโดยเครื่อง XRD ตะกอนที่เกิดขึ้นจากการตกตะกอนเป็นเฟส hydrotalcite (H): $Mg_6Al_2CO_3(OH)_{16} \cdot 4H_2O$ (JCPDS card No. 89-0460) เมื่อนำไปเผาที่อุณหภูมิ 600 องศา

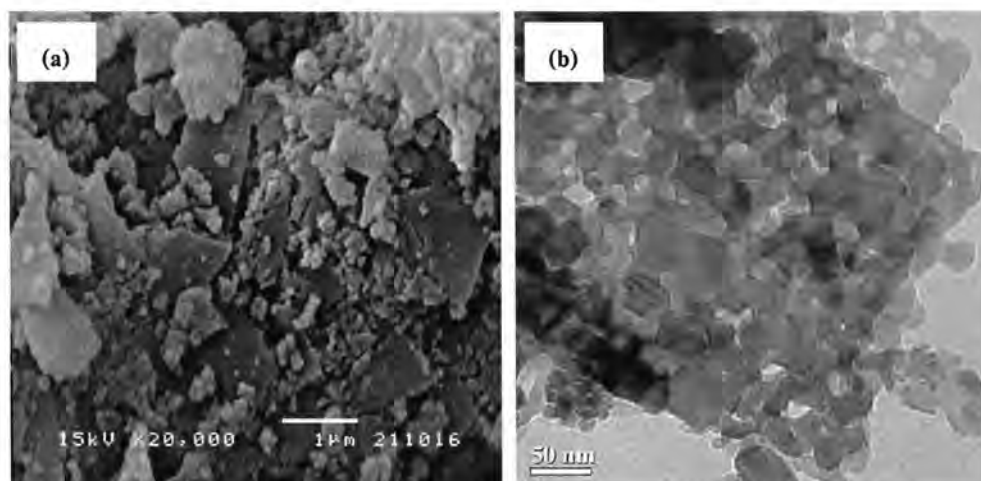
เซลเซียส เป็นเวลา 2 ชั่วโมง เฟส hydrotalcite บางส่วนสลายตัวกลายเป็นเฟส Periclase (P): MgO (JCPDS Card No. 45-0946) ขึ้น และบางส่วนสลายตัวเป็นโครงสร้างอสัณฐาน เมื่อเผาที่อุณหภูมิ 800 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 2 ชั่วโมง ทั้ง 2 เฟสทำปฏิกิริยากันเกิดเฟส สปิเนล (S): $MgAl_2O_4$ (JCPDS Card No.21-1152) จะเห็นว่าเมื่ออุณหภูมิการเผาสูงขึ้น สปิเนลมีความเป็นผลึกมากขึ้น สังเกตได้จากฐานของพีคมีความแคบลง จากรูป 4.2 (b) แสดงผลการดูดกลืนแสงอินฟราเรดโดยเครื่อง FT-IR ของตะกอนที่เตรียมได้และตะกอนที่ถูกนำไปเผาที่อุณหภูมิต่างๆพบว่าตะกอนที่ได้จากการตกตะกอนมีพีคจากการดูดกลืนแสงอินฟราเรด ของพันธะ O-H แบบ stretching และ bending ที่ 3450 cm^{-1} และ 1628 cm^{-1} ตามลำดับ และพบการดูดกลืนแสงอินฟราเรดจากพันธะ CO_3^{2-} ที่ 1502 cm^{-1} และ 1364 cm^{-1} [9] ซึ่งเป็นพันธะเดียวกันที่ปรากฏในสารประกอบ hydrotalcite ที่ได้จากผลของการวิเคราะห์จากเครื่อง XRD เมื่อเผาสูงขึ้นที่อุณหภูมิตั้งแต่ 600 จนถึง 1100 องศาเซลเซียส พบว่าพีคของพันธะ O-H รวมถึงพันธะ CO_3^{2-} มีพีคขนาดเล็กลง เนื่องจากการสลายตัวและไม่พบการดูดกลืนแสงอินฟราเรดของพันธะ O-H และพันธะ CO_3^{2-} เมื่อทำการเผาที่อุณหภูมิ 1100 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 2 ชั่วโมง และมีการดูดกลืนแสงอินฟราเรดของพันธะ Mg-O-Al อยู่ประมาณที่ 525 ถึง 690 cm^{-1} เมื่อทำการเผาที่อุณหภูมิสูงกว่า 800 องศาเซลเซียสขึ้นไป ซึ่งบ่งบอกถึงการเกิดเฟสสปิเนล¹⁰

ดังนั้นเมื่อใช้สารตั้งต้นเป็นเกลือไนเตรตพบว่า ตะกอนที่ได้เป็นเฟส hydrotalcite ($Mg_6Al_2CO_3(OH)_{16}\cdot 4H_2O$) ซึ่งยืนยันจากผลการวิเคราะห์จากเครื่อง FT-IR ที่มีการดูดกลืนแสงอินฟราเรดของพันธะ O-H ทั้งที่เป็น stretching และ bending และพันธะ CO_3^{2-} เมื่อเผาตะกอนที่อุณหภูมิ 600 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 2 ชั่วโมงพบว่าพันธะ O-H และ CO_3^{2-} เริ่มเกิดการสลายตัว โดยเฟส hydrotalcite บางส่วนได้สลายกลายเป็นเฟส Periclase และบางส่วนสลายตัวเป็นโครงสร้างอสัณฐาน จากนั้นเมื่อเผาสูงขึ้นที่อุณหภูมิมากกว่า 800 องศาเซลเซียส ทั้ง 2 เฟสจะทำปฏิกิริยากันกลายเป็นเฟสสปิเนลเกิดขึ้น

จากผลการศึกษาการเปลี่ยนแปลงเฟสของตะกอนที่เตรียมได้ โดยใช้สารตั้งต้นเป็นเกลือไนเตรต และเกลือคลอไรด์ ซึ่งมีตัวช่วยตกตะกอนเป็นยูเรีย พบว่าตะกอนที่ได้ตกออกมาเป็นสารชนิดเดียวกันคือ hydrotalcite เมื่อทำการเผาที่อุณหภูมิ 600 องศาเซลเซียส เกิดเป็นเฟส Periclase และเฟสที่มีโครงสร้างอสัณฐานเหมือนกัน และเกิดการเปลี่ยนเป็นเฟสสปิเนล เมื่อเผาที่อุณหภูมิสูงกว่า 800 องศาเซลเซียส เช่นเดียวกัน ดังนั้นจึงสรุปได้ว่า สารตั้งต้นที่ใช้ ไม่มีผลต่อเฟสและการเปลี่ยนแปลงเฟสที่เกิดขึ้น

4.1.2 การศึกษาลักษณะของตะกอนและอนุภาคสปิเนลที่เตรียมได้ด้วยการตกตะกอนอย่างสม่ำเสมอ

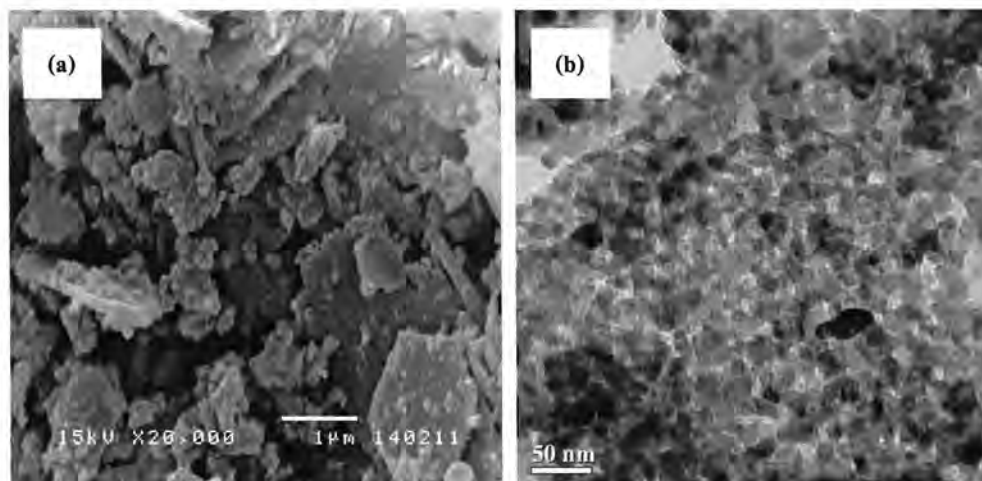
4.1.2.1 ลักษณะของตะกอนและอนุภาคสปิเนลที่เตรียมได้ โดยใช้สารตั้งต้นเป็นเกลือไนเตรต และใช้ยูเรียเป็นตัวทำให้ตกตะกอน



รูปที่ 4.3 (a) ภาพถ่าย SEM Micrograph ของผงที่เตรียมโดยการตกตะกอน และ (b) ภาพถ่าย TEM Micrograph ของผงที่เผาที่อุณหภูมิ 1100 องศาเซลเซียส

เมื่อทำการเปรียบเทียบระหว่างภาพถ่าย SEM ของผงที่ได้หลังตกตะกอน และภาพถ่าย TEM ของผงที่เผาที่อุณหภูมิ 1100 องศาเซลเซียสเป็นเวลา 2 ชั่วโมง ดังแสดงรูปที่ 4.3 (a) และ (b) พบว่าตะกอนที่เตรียมได้มีลักษณะเป็นแผ่น จากนั้นเมื่อทำการเผาที่อุณหภูมิ 1100 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 2 ชั่วโมง พบว่า ตะกอนที่มีลักษณะเป็นแผ่นเกิดการสลายตัวกลายเป็นอนุภาคสปิเนล แสดงดังรูปที่ 4.3 (b) ซึ่งลักษณะของอนุภาคมีลักษณะที่ค่อนข้างกลม และมีการเกาะตัวกัน โดยมีขนาดอนุภาคประมาณ 10 จนถึง 30 นาโนเมตร

4.1.2.2 ลักษณะของตะกอนและอนุภาคสปิเนลที่เตรียมได้ โดยใช้สารตั้งต้นเป็นเกลือคลอไรด์ และใช้ยูเรียเป็นตัวทำให้ตกตะกอน

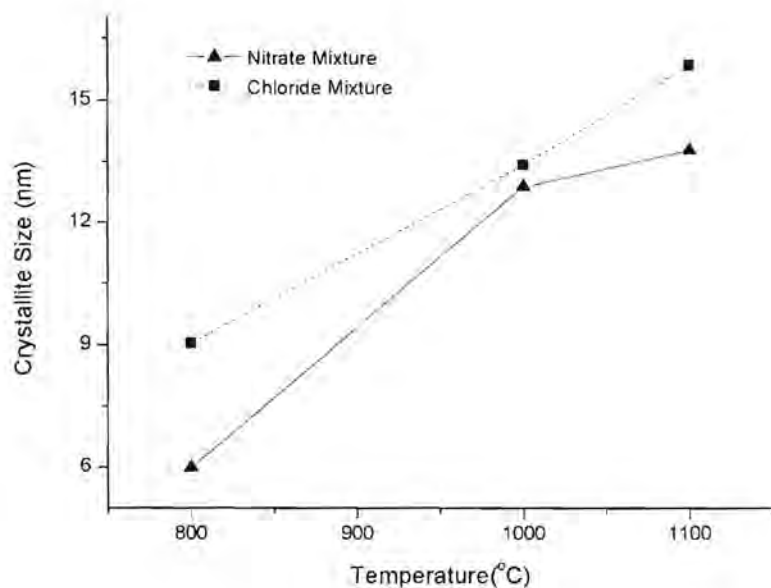


รูปที่ 4.4 (a) ภาพถ่าย SEM Micrograph ของผงสปิเนลที่เตรียมโดยการตกตะกอน และ (b) ภาพถ่าย TEM Micrograph ของผงสปิเนลที่เผาที่อุณหภูมิ 1100 องศาเซลเซียส

จากรูปที่ 4.4(a) และ (b) แสดงให้เห็นการเปรียบเทียบระหว่างภาพถ่าย SEM ของผงที่ได้หลังตกตะกอน และภาพถ่าย TEM ของตะกอนที่เผาที่อุณหภูมิ 1100 องศาเซลเซียสเป็นเวลา 2 ชั่วโมง โดยจากรูปที่ 4.4 (a) พบว่าหลังจากการตกตะกอน ลักษณะของตะกอนที่ได้มีลักษณะเป็นแผ่น เช่นเดียวกับตะกอนที่เตรียมจากสารตั้งต้นเกลือไนเตรต จากนั้นเมื่อทำการเผาที่อุณหภูมิ 1100 องศาเซลเซียสเป็นเวลา 2 ชั่วโมงพบว่า ตะกอนที่มีลักษณะเป็นแผ่นเกิดการสลายตัวกลายเป็นอนุภาคสปิเนล แสดงดังรูปที่ 4.4 (b) ซึ่งลักษณะของอนุภาคมีลักษณะที่ค่อนข้างกลม และมีการเกาะตัวกัน โดยมีขนาดอนุภาคประมาณ 10 จนถึง 30 นาโนเมตร

4.1.3 การศึกษาขนาดและพื้นที่ผิวของอนุภาคสปีเนลที่เตรียมได้ด้วยวิธีการตกตะกอนอย่างสม่ำเสมอ

จากผลของการวิเคราะห์โดยเครื่อง XRD ของรูปที่ 4.1 (a) และ 4.2 (a) ซึ่งเป็นผลการวิเคราะห์จากสารตั้งต้นที่เตรียมโดยเกลือไนเตรต และเกลือคลอไรด์ตามลำดับ สามารถคำนวณขนาดของอนุภาคสปีเนลที่ได้จากการเผาที่อุณหภูมิ 800 ถึง 1100 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 2 ชั่วโมงโดยใช้ Sherrer's Equation ซึ่งใช้ระนาบ (311) เป็นระนาบในการคำนวณ ดังแสดงดังรูปที่ 4.5 พบว่าขนาดอนุภาคของสารที่เตรียมโดยเกลือไนเตรตเมื่อทำการเผาที่อุณหภูมิ 800 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 2 ชั่วโมง มีขนาด 6 นาโนเมตรและมีขนาดเพิ่มขึ้นเมื่ออุณหภูมิการเผาสูงขึ้นอย่างมีนัยสำคัญโดยมีขนาดตั้งแต่ 6 จนถึง 13 นาโนเมตร เมื่อทำการเผาที่อุณหภูมิ 1100 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 2 ชั่วโมง ในขณะที่อนุภาคของสารที่เตรียมโดยสารตั้งต้นเกลือคลอไรด์พบว่าเมื่อทำการเผาที่ 800 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 2 ชั่วโมง อนุภาคสปีเนลที่ได้มีขนาด 9 นาโนเมตรและมีขนาดเพิ่มขึ้นเป็น 15 นาโนเมตร เมื่อทำการเผาที่อุณหภูมิ 1100 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 2 ชั่วโมงโดยขนาดที่เพิ่มขึ้นแปรผันตามอุณหภูมิการเผาที่มากขึ้น เนื่องจากพลังงานการเผาสูงขึ้นทำให้อนุภาคมีการเคลื่อนเข้าสู่สมดุลมากขึ้นโดยการลดพื้นที่ผิวของอนุภาค



รูปที่ 4.5 แสดงขนาดของอนุภาคที่ได้จากการเผาที่อุณหภูมิต่างๆ

นอกจากนี้เมื่อทำการศึกษาพื้นที่ผิวของอนุภาคสปีเนลที่ได้จากการเผาที่อุณหภูมิ 1100 องศาเซลเซียสเป็นเวลา 2 ชั่วโมง ด้วยวิธี BET ได้ผลแสดงดังตารางที่ 4.1 พบว่าอนุภาคสปีเนลที่เตรียมโดยใช้สารตั้งต้นเป็นเกลือคลอไรด์ มีพื้นที่ผิวมากกว่าอนุภาคสปีเนลที่เตรียมโดยใช้เกลือไนเตรตเป็นสารตั้งต้น โดยอนุภาคสปีเนลที่ได้เตรียมโดยใช้สารตั้งต้นเป็นเกลือไนเตรตมีพื้นที่ผิว 47.24 m²/g ในขณะที่เตรียมโดยใช้สารตั้งต้นเป็นเกลือคลอไรด์มีพื้นที่ผิว 59.15 m²/g

Starting Salts	Surface Area (m ² /g)
Nitrate Mixture	47.24
Chloride Mixture	59.15

ตารางที่ 4.1 แสดงพื้นที่ผิวของอนุภาคสปีเนลที่เผาที่อุณหภูมิ 1100 องศาเซลเซียสเป็นเวลา 2 ชั่วโมง สำหรับสารตั้งต้นที่เตรียมโดยเกลือไนเตรต และเกลือคลอไรด์ ด้วยวิธีตกตะกอนอย่างสม่ำเสมอ

Starting Salts	Surface Area (m ² /g)	Crystallite Size	
		TEM (nm)	XRD (nm)
Nitrate Mixture	47.24	10-30	13.77
Chloride Mixture	59.15	10-30	15.86

ตารางที่ 4.2 แสดงพื้นที่ผิวและขนาดที่ได้จากภาพ TEM และการคำนวณจากพีค XRD ของอนุภาคสปีเนลสำหรับสารตั้งต้นที่เตรียมโดยเกลือไนเตรต และเกลือคลอไรด์ ด้วยวิธีตกตะกอนอย่างสม่ำเสมอ

จากผลของการศึกษาลักษณะตะกอนและอนุภาคสปีเนล โดยใช้สารตั้งต้นเป็นเกลือไนเตรต และเกลือคลอไรด์ โดยมีตัวทำให้ตกตะกอนเป็นยูเรีย ได้ผลสรุปดังตารางที่ 4.2 พบว่าขนาดอนุภาคสปีเนลจากภาพ TEM และขนาดอนุภาคจากการคำนวณจาก XRD ของอนุภาคสปีเนลทั้งสองพบว่ามีขนาดใกล้เคียงกัน แต่อนุภาคสปีเนลที่เตรียมโดยใช้สารตั้งต้นเกลือคลอไรด์ มีพื้นที่ผิวมากกว่าอนุภาคสปีเนลที่เตรียมโดยใช้สารตั้งต้นเกลือไนเตรต ซึ่งแสดงให้เห็นว่าอนุภาคที่เตรียมโดยใช้สารตั้งต้นเป็นเกลือคลอไรด์ มีการเกาะตัวกันน้อยกว่า

โดยสรุป เมื่อเปรียบเทียบตะกอนที่ได้จากการเตรียมด้วยวิธีตกตะกอนอย่างสม่ำเสมอ โดยใช้เกลือไนเตรต และเกลือคลอไรด์เป็นสารตั้งต้นและใช้ตัวทำให้ตกตะกอนเป็นยูเรีย พบว่าผลที่ได้ไม่แตกต่างกันมากนัก โดยตะกอนที่ได้เป็นเฟส hydrotalcite และเริ่มเกิดเฟสสปีเนลเมื่อทำการเผาที่อุณหภูมิ 800 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 2 ชั่วโมงและมีขนาดอนุภาคใกล้เคียงกัน ในช่วง 10-30 นาโนเมตร แต่สำหรับสารที่เตรียมโดยใช้เกลือคลอไรด์เป็นสารตั้งต้น มีพื้นที่ผิวสูงกว่า ซึ่งแสดงถึงการเกาะตัวของอนุภาคที่น้อยกว่า

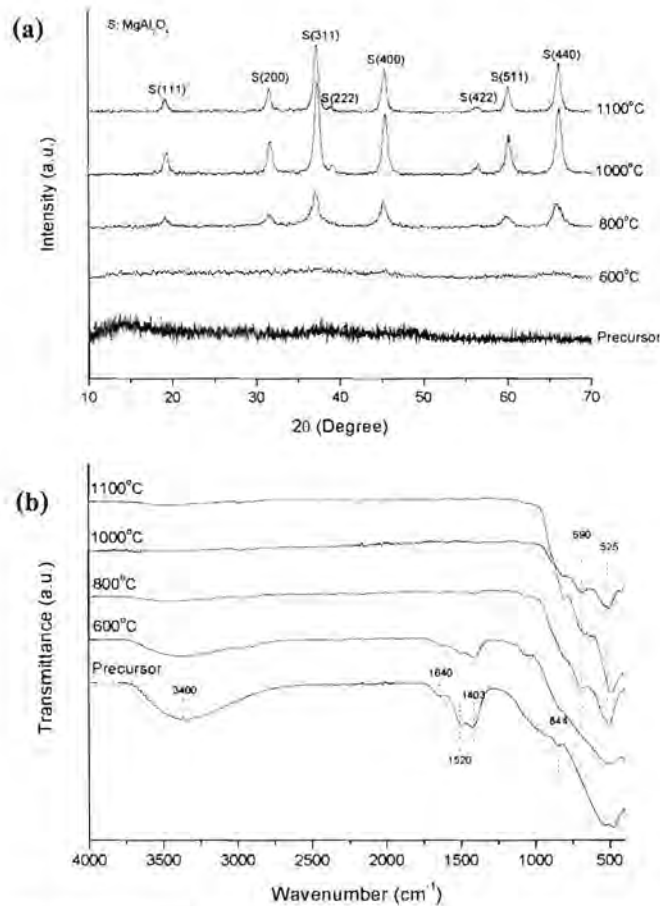
4.2 การศึกษาการเปลี่ยนแปลงเฟส และลักษณะของตะกอนและอนุภาคสปีเนลที่เตรียมได้ด้วยวิธีตกตะกอนดั้งเดิม

4.2.1 การศึกษาการเปลี่ยนแปลงเฟสของตะกอนที่เตรียมได้โดยเครื่อง X-Ray Diffractometer (XRD) และ Fourier Transform Infrared Spectrometer (FT-IR)

4.2.1.1 การเปลี่ยนแปลงเฟสของตะกอนที่เตรียมได้ โดยใช้เกลือไนเตรตเป็นสารตั้งต้น และใช้แอมโมเนียมโบคาร์บอเนต เป็นตัวทำให้ตกตะกอน

สารที่ตกตะกอนออกมา เมื่อนำไปอบแห้ง พบว่าผงมีการเกาะตัวกันแต่สามารถบดได้ง่าย จากรูปที่ 4.6 (a) แสดงให้เห็นถึงการเปลี่ยนแปลงเฟสของตะกอนที่เตรียมได้และตะกอนที่ถูกนำไปเผาที่อุณหภูมิต่างๆโดยเครื่อง XRD ตะกอนที่ได้หลังจากการอบมีพิคกว้าง แสดงถึงความเป็นผลึกต่ำ โดยไม่สามารถระบุเฟสที่เกิดขึ้นได้ เมื่อนำไปเผาที่ 600 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 2 ชั่วโมง เกิดการเปลี่ยนแปลงเป็นโครงสร้างอสัณฐาน เมื่อเผาที่อุณหภูมิ 800 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 2 ชั่วโมง โครงสร้างอสัณฐานเกิดปฏิกิริยากลายเป็นเฟสสปีเนล (S): $MgAl_2O_4$ (JCPDS Card No.21-1152) จะเห็นว่าเมื่ออุณหภูมิการเผาสูงขึ้น สปีเนลมีความเป็นผลึกมากขึ้น สังเกตได้จากฐานของพิคมีความแคบลง จากรูป 4.6 (b) แสดงผลการดูดกลืนแสงอินฟราเรดโดยเครื่อง FT-IR ของตะกอนที่เตรียมได้และตะกอนที่ถูกนำไปเผาที่อุณหภูมิต่างๆ พบว่าตะกอนที่ได้มีพิคจากการดูดกลืนแสงอินฟราเรด ของพันธะ O-H แบบ Stretching และ bending ที่ 3400 cm^{-1} และ 1630 cm^{-1} ตามลำดับ และพบการดูดกลืนแสงอินฟราเรดจากพันธะ CO_3^{2-} แบบ v_3 asymmetric และ symmetric stretching ที่ 1520 cm^{-1} และ 1403 cm^{-1} ตามลำดับ และ v_2 deformation mode ที่ 844 cm^{-1} ^[11] ซึ่งหมายความว่าตะกอนที่ได้หลังการตกตะกอน มีพันธะ O-H และพันธะ CO_3^{2-} อยู่ในโครงสร้าง เมื่อทำการเผาสูงขึ้นที่อุณหภูมิ 600 จนถึง 1100 องศาเซลเซียส พบว่าพิคของพันธะ O-H และพันธะ CO_3^{2-} มีพิคขนาดเล็กลงเนื่องจากการสลายตัว และไม่พบการดูดกลืนแสงอินฟราเรดของพันธะ O-H และพันธะ CO_3^{2-} เมื่อทำการเผาที่อุณหภูมิ 1100 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 2 ชั่วโมง และมีการ

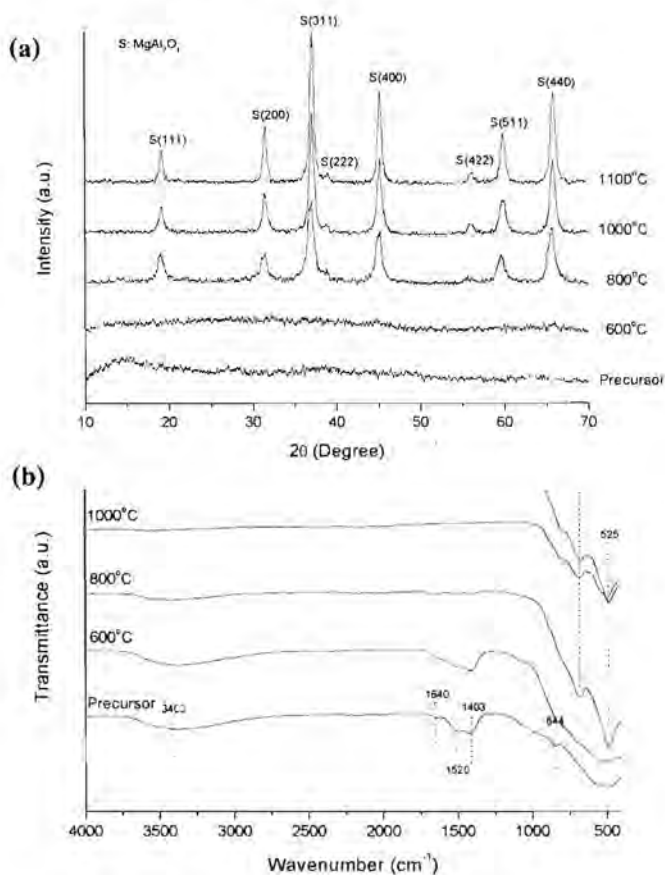
ดูดกลืนของพันธะ Mg-O-Al อยู่ประมาณที่ 525 ถึง 690 cm^{-1} เมื่อทำการเผาที่อุณหภูมิสูงกว่า 800 องศาเซลเซียสขึ้นไป ซึ่งบ่งบอกถึงการเกิดเฟสสปีเนล¹⁰



รูปที่ 4.6 (a) กราฟแสดงการวิเคราะห์ผลโดยเครื่อง XRD และ (b) กราฟแสดงการวิเคราะห์ผลโดยเครื่อง FT-IR ของผงที่ได้หลังจากตกตะกอนและการเผาที่อุณหภูมิต่างๆ

ดังนั้นเมื่อใช้สารตั้งต้นเป็นเกลือไนเตรตพบว่า ตะกอนที่ได้มีความเป็นผลึกต่ำ ซึ่งตะกอนดังกล่าวประกอบด้วยพันธะ O-H และ CO_3^{2-} โดยยืนยันจากผลการวิเคราะห์จากเครื่อง FT-IR ที่มีการดูดกลืนแสงอินฟราเรดของพันธะ O-H ทั้งที่เป็น stretching และ bending และจากพันธะ CO_3^{2-} เมื่อเผาตะกอนที่อุณหภูมิ 600 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 2 ชั่วโมง พบว่าพันธะ O-H และ CO_3^{2-} เริ่มเกิดการสลายตัว และตะกอนที่ได้เกิดการสลายตัวเป็นโครงสร้างอสัณฐาน และเมื่อเผาสูงขึ้นที่อุณหภูมิมากกว่า 800 องศาเซลเซียส โครงสร้างอสัณฐานเกิดปฏิกิริยากลายเป็นเฟสสปีเนล

4.2.1.2 การเปลี่ยนแปลงเฟสของตะกอนที่เตรียมได้ โดยใช้เกลือคลอไรด์เป็นสารตั้งต้น และใช้แอมโมเนียมไบคาร์บอเนตเป็นตัวทำให้ตกตะกอน



รูปที่ 4.7 (a) กราฟแสดงการวิเคราะห์ผลโดยเครื่อง XRD และ (b)กราฟแสดงการวิเคราะห์ผลโดยเครื่อง FT-IR ของผงที่ได้หลังจากตกตะกอนและการเผาที่อุณหภูมิต่างๆ

สารที่ตกตะกอนออกมา เมื่อนำไปอบแห้ง พบว่าผงมีการเกาะตัวกัน แต่สามารถบดได้ง่ายกว่า เมื่อเปรียบเทียบกับตะกอนที่เตรียมด้วยเกลือไนเตรดด้วยวิธีตกตะกอนดั้งเดิม จากรูปที่ 4.7 (a) แสดงให้เห็นถึงการเปลี่ยนแปลงเฟสของตะกอนที่เตรียมได้และตะกอนที่ถูกนำไปเผาที่อุณหภูมิต่างๆโดยเครื่อง XRD ตะกอนที่ได้หลังจากการอบมีพีคกว้าง แสดงถึงความเป็นผลึกต่ำ โดยไม่สามารถระบุเฟสที่เกิดขึ้นได้ เมื่อนำไปเผาที่ 600 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 2 ชั่วโมง เกิดการเปลี่ยนแปลงเป็นโครงสร้างอสังฐาน เมื่อเผาที่อุณหภูมิ 800 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 2 ชั่วโมง โครงสร้างอสังฐานเกิดปฏิกิริยากลายเป็นเฟสสปิเนล (S): MgAl₂O₄ (JCPDS Card No.21-1152) จะเห็นว่าเมื่ออุณหภูมิการเผาสูงขึ้น สปิเนลมีความเป็นผลึกมากขึ้น สังเกตได้จากฐานของพีคมีความแคบลง จากรูป 4.7 (b) แสดงผลการรูดกลืนแสงอินฟราเรดโดยเครื่อง FT-IR ของตะกอนที่เตรียมได้และตะกอนที่ถูกนำไป

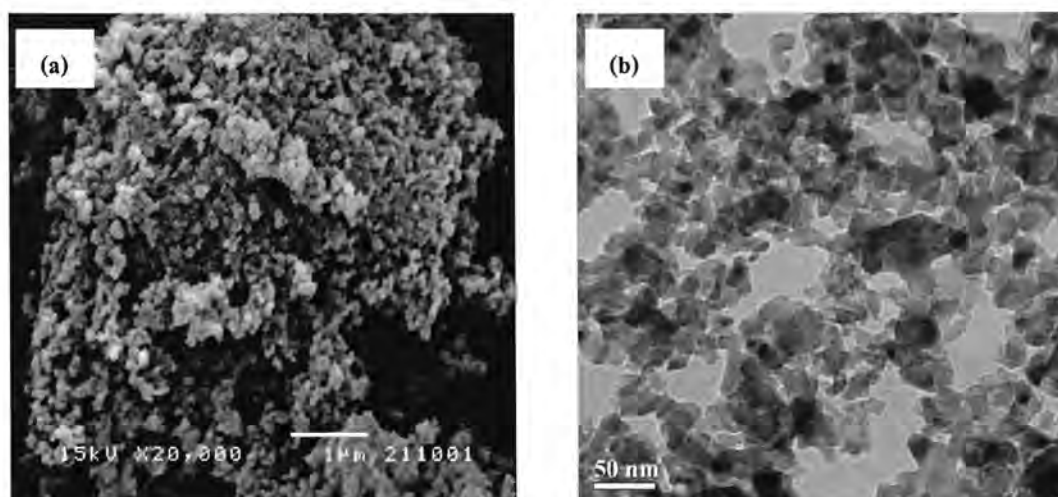
เผาที่อุณหภูมิต่างๆ พบว่าตะกอนที่ได้มีพีคจากการดูดกลืนแสงอินฟราเรด ของพันธะ O-H แบบ Stretching และ bending ที่ 3400 cm^{-1} และ 1630 cm^{-1} ตามลำดับ และพบการดูดกลืนแสงอินฟราเรดจากพันธะ CO_3^{2-} แบบ ν_3 asymmetric และ symmetric stretching ที่ 1520 cm^{-1} และ 1403 cm^{-1} ตามลำดับ และ ν_2 deformation mode ที่ 844 cm^{-1} ⁽¹¹⁾ ซึ่งหมายความว่าตะกอนที่ได้หลังการตกตะกอน มีพันธะ O-H และพันธะ CO_3^{2-} อยู่ในโครงสร้าง เมื่อทำการเผาสูงขึ้นที่อุณหภูมิ 600 จนถึง 1100 องศาเซลเซียส พบว่าพีคของพันธะ O-H และพันธะ CO_3^{2-} มีพีคขนาดเล็กลงเนื่องจากการสลายตัว และไม่พบการดูดกลืนแสงอินฟราเรดของพันธะ O-H และพันธะ CO_3^{2-} เมื่อทำการเผาที่อุณหภูมิ 1100 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 2 ชั่วโมง และมีการดูดกลืนของพันธะ Mg-O-Al อยู่ประมาณที่ 525 ถึง 690 cm^{-1} เมื่อทำการเผาที่อุณหภูมิสูงกว่า 800 องศาเซลเซียสขึ้นไป ซึ่งบ่งบอกถึงการเกิดเฟสสปิเนล¹⁰

ดังนั้นเมื่อใช้สารตั้งต้นเป็นเกลือไนเตรตพบว่า ตะกอนที่ได้มีความเป็นผลึกต่ำ ซึ่งตะกอนดังกล่าวประกอบด้วยพันธะ O-H และ CO_3^{2-} โดยยืนยันจากผลการวิเคราะห์จากเครื่อง FT-IR ที่มีการดูดกลืนแสงอินฟราเรดของพันธะ O-H ทั้งที่เป็น stretching และ bending และจากพันธะ CO_3^{2-} เมื่อเผาตะกอนที่อุณหภูมิ 600 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 2 ชั่วโมง พบว่าพันธะ O-H และ CO_3^{2-} เริ่มเกิดการสลายตัว และตะกอนที่ได้เกิดการสลายตัวเป็นโครงสร้างอสัณฐาน และเมื่อเผาสูงขึ้นที่อุณหภูมิมากกว่า 800 องศาเซลเซียส โครงสร้างอสัณฐานเกิดปฏิกิริยากลายเป็นเฟสสปิเนล

จากผลการศึกษาการเปลี่ยนแปลงเฟสของตะกอนที่เตรียมได้ โดยใช้สารตั้งต้นเป็นเกลือไนเตรต และเกลือคลอไรด์ ซึ่งมีตัวช่วยตกตะกอนเป็นแอมโมเนียมโบคาร์บอเนต พบว่าตะกอนที่ได้ตกออกมาเป็นสารที่มีความเป็นผลึกต่ำเหมือนกัน เมื่อทำการเผาที่อุณหภูมิ 600 องศาเซลเซียส เกิดการสลายตัวของตะกอนกลายเป็นโครงสร้างอสัณฐาน และเกิดการเปลี่ยนเป็นเฟสสปิเนล เมื่อเผาที่อุณหภูมิสูงกว่า 800 องศาเซลเซียส จึงสรุปได้ว่าสารตั้งต้นที่ใช้ ไม่มีผลต่อเฟสและการเปลี่ยนแปลงเฟสที่เกิดขึ้น

4.2.2 การศึกษาลักษณะของตะกอนและอนุภาคสปีเนล

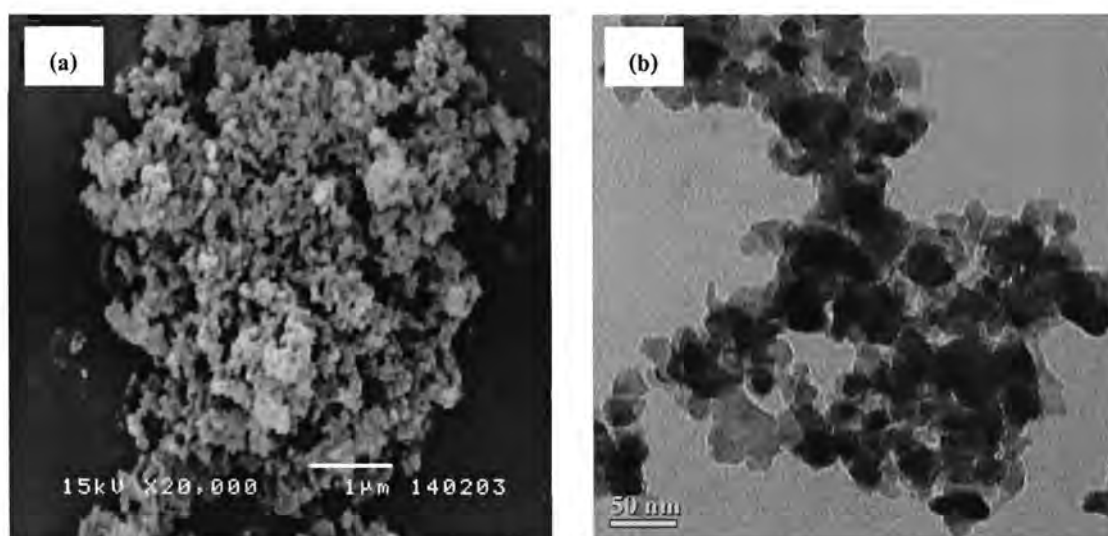
4.2.2.1 ลักษณะของตะกอนและอนุภาคสปีเนลที่เตรียมได้ โดยใช้เกลือไนเตรตเป็นสารตั้งต้น และใช้แอมโมเนียมไบคาร์บอเนตเป็นตัวทำให้ตกตะกอน



รูปที่ 4.8 (a) ภาพถ่าย SEM Micrograph ของผงที่เตรียมโดยการตกตะกอน และ (b) ภาพถ่าย TEM Micrograph ของผงที่เผาที่อุณหภูมิ 1100 องศาเซลเซียสโดยใช้สารตั้งต้นเป็นเกลือไนเตรต

รูปที่ 4.8 (a) และ (b) แสดงภาพถ่าย SEM ของตะกอนที่เตรียมได้และภาพถ่าย TEM ของตะกอนที่เผาที่อุณหภูมิ 1100 องศาเซลเซียสเป็นเวลา 2 ชั่วโมง ตามลำดับ พบว่าตะกอนที่ได้มีลักษณะเป็นก้อนกลมเท่ากัน โดยขนาดที่ได้มีขนาดเล็กกว่า 120 นาโนเมตร และมีการเกาะกลุ่มกันขึ้น และเมื่อเผาตะกอนที่ 1100 องศาเซลเซียสเป็นเวลา 2 ชั่วโมง พบว่าผงที่ได้มีลักษณะค่อนข้างกลมและมีขนาดอนุภาคอยู่ในช่วง 10 ถึง 30 นาโนเมตร

4.2.2.2 ลักษณะของตะกอนและอนุภาคสปิเนลที่เตรียมได้ โดยใช้เกลือคลอไรด์เป็นสารตั้งต้น และใช้แอมโมเนียมไบคาร์บอเนตเป็นตัวทำให้ตกตะกอน

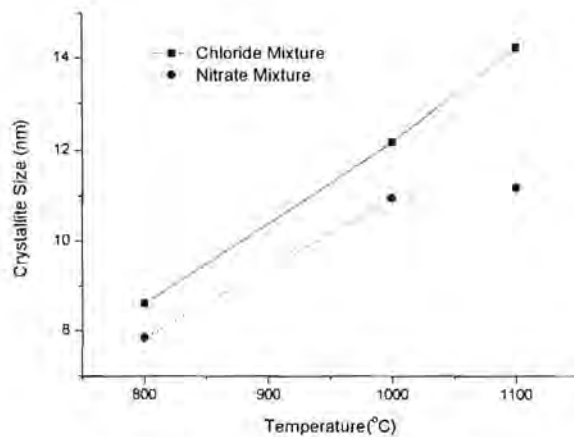


รูปที่ 4.9 (a) ภาพถ่าย SEM Micrograph ของผงสปิเนลที่เตรียมโดยการตกตะกอน และ (b) ภาพถ่าย TEM Micrograph ของผงสปิเนลที่เผาที่อุณหภูมิ 1100 องศาเซลเซียสโดยใช้สารตั้งต้นเป็นเกลือคลอไรด์

รูปที่ 4.9 (a) และ (b) แสดงภาพถ่าย SEM ของตะกอน และภาพถ่าย TEM ของตะกอนที่เผาที่อุณหภูมิ 1100 องศาเซลเซียสเป็นเวลา 2 ชั่วโมง ตามลำดับ พบว่าตะกอนที่เตรียมได้มีลักษณะเป็นก้อนกลมขนาดใกล้เคียงกัน และขนาดที่ได้มีขนาดเล็กกว่า 120 นาโนเมตร และมีการเกาะกลุ่มกันเกิดขึ้น และเมื่อเผาตะกอนที่ 1100 องศาเซลเซียสเป็นเวลา 2 ชั่วโมง พบว่าผงที่ได้มีลักษณะค่อนข้างกลมและมีขนาดอนุภาคอยู่ในช่วง 15 ถึง 30 นาโนเมตร

4.2.3 การศึกษาขนาดและพื้นที่ผิวของอนุภาคสปีเนลที่เตรียมได้

จากผลของการวิเคราะห์โดยเครื่อง XRD ของรูปที่ 4.6 (a) และ 4.7 (a) ซึ่งเป็นผลการวิเคราะห์จากสารตั้งต้นที่เตรียมโดยเกลือไนเตรต และเกลือคลอไรด์ตามลำดับ สามารถนำมาคำนวณหาขนาดอนุภาคสปีเนลได้โดยวิเคราะห์จากระนาบ (311) จากการเผาที่อุณหภูมิ 800 ถึง 1100 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 2 ชั่วโมง โดยใช้ Sherrer's Equation ดังแสดงดังรูปที่ 4.10 พบว่าขนาดอนุภาคของสารที่เตรียมโดยเกลือไนเตรตเมื่อทำการเผาที่อุณหภูมิ 800 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 2 ชั่วโมง มีขนาด 7 นาโนเมตรและมีขนาดเพิ่มขึ้นเมื่อเพิ่มอุณหภูมิการเผาโดยมีขนาดตั้งแต่ 7 จนถึง 11 นาโนเมตร เมื่อทำการเผาที่อุณหภูมิ 1100 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 2 ในขณะที่อนุภาคของสารที่เตรียมโดยสารตั้งต้นเกลือคลอไรด์พบว่าเมื่อทำการเผาที่ 800 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 2 ชั่วโมง อนุภาคสปีเนลที่ได้มีขนาด 9 นาโนเมตรและมีขนาดเพิ่มขึ้นเป็น 14 นาโนเมตร เมื่อทำการเผาที่อุณหภูมิ 1100 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 2 ชั่วโมง โดยขนาดที่เพิ่มขึ้นแปรผันตามอุณหภูมิการเผาที่มากขึ้น เนื่องจากพลังงานการเผาสูงขึ้นทำให้อนุภาคมีการเคลื่อนที่เข้าสู่สมดุลมากขึ้นโดยการลดพื้นที่ผิวของอนุภาค



รูปที่ 4.10 แสดงขนาดของอนุภาคที่ได้จากการเผาที่อุณหภูมิต่างๆ

และเมื่อนำอนุภาคที่ได้มาทำการศึกษพื้นที่ผิวของอนุภาคสปีเนลที่ได้จากการเผาที่อุณหภูมิ 1100 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 2 ชั่วโมง ด้วยวิธี BET ได้ผลแสดงดังตารางที่ 4.3 พบว่าอนุภาคสปีเนลที่เตรียมโดยใช้สารตั้งต้นเป็นเกลือไนเตรต มีพื้นที่ผิวมากกว่าอนุภาคสปีเนลที่เตรียมโดยใช้เกลือคลอไรด์เป็นสารตั้งต้น โดยอนุภาคสปีเนลที่เตรียมโดยใช้สารตั้งต้นเป็นเกลือไนเตรตมีพื้นที่ผิว $74.609 \text{ m}^2/\text{g}$ ในขณะที่เตรียมโดยใช้สารตั้งต้นเป็นเกลือคลอไรด์มีพื้นที่ผิว $67.794 \text{ m}^2/\text{g}$

Starting Salts	Surface Area (m ² /g)
Nitrate Mixture	74.61
Chloride Mixture	67.79

ตารางที่ 4.3 แสดงพื้นที่ผิวของอนุภาคสปีเนลที่เผาที่อุณหภูมิ 1100 องศาเซลเซียสเป็นเวลา 2 ชั่วโมง สำหรับสารตั้งต้นที่เตรียมโดยเกลือไนเตรต และเกลือคลอไรด์ ด้วยวิธีตกตะกอนดั้งเดิม

Starting Salts	Surface Area (m ² /g)	Crystallite Size	
		TEM (nm)	XRD (nm)
Nitrate Mixture	74.61	10-30	11.18
Chloride Mixture	67.79	10-30	14.22

ตารางที่ 4.4 แสดงพื้นที่ผิวด้วยวิธีการ BET และขนาดของอนุภาคสปีเนลที่ได้จากภาพ TEM และ จากพีค XRD ที่เผาที่อุณหภูมิ 1100 องศาเซลเซียสเป็นเวลา 2 ชั่วโมง สำหรับสารตั้งต้นที่เตรียมโดยเกลือไนเตรต และเกลือคลอไรด์ ด้วยวิธีตกตะกอนดั้งเดิม

จากผลของการศึกษาลักษณะตะกอนและอนุภาคสปีเนล โดยใช้สารตั้งต้นเป็นเกลือไนเตรต และเกลือคลอไรด์ โดยมีตัวทำให้ตกตะกอนเป็นแอมโมเนียมโบคาร์บอเนตได้ผลสรุปดังตารางที่ 4.4 พบว่าขนาดอนุภาคสปีเนลจากภาพ TEM และขนาดอนุภาคจากการคำนวณจาก XRD ของอนุภาคสปีเนลทั้งสองพบว่ามีขนาดใกล้เคียงกัน แต่อนุภาคสปีเนลที่เตรียมโดยใช้สารตั้งต้นเกลือไนเตรต มีพื้นที่ผิวมากกว่าอนุภาคสปีเนลที่เตรียมโดยใช้สารตั้งต้นเกลือคลอไรด์ ซึ่งแสดงให้เห็นว่าอนุภาคที่เตรียมโดยใช้สารตั้งต้นเป็นเกลือไนเตรต มีการเกาะตัวกันน้อยกว่า

โดยสรุป เมื่อเปรียบเทียบตะกอนที่ได้จากการเตรียมด้วยวิธีตกตะกอนดั้งเดิม โดยใช้เกลือไนเตรตและเกลือคลอไรด์เป็นสารตั้งต้น และใช้ตัวทำให้ตกตะกอนเป็น แอมโมเนียมโบคาร์บอเนต พบว่าผลที่ได้ไม่แตกต่างกันมากนัก โดยตะกอนที่ได้เป็นสารที่มีความเป็นผลึกต่ำ เมื่อทำการเผาที่อุณหภูมิ 600 องศาเซลเซียส เกิดการสลายตัวของตะกอนกลายเป็นโครงสร้างอสัณฐาน และเริ่มเกิดเฟสสปีเนลเมื่อทำการเผาที่อุณหภูมิ 800 องศา

เซลเซียส เป็นเวลา 2 ชั่วโมง และมีขนาดอนุภาคใกล้เคียงกัน แต่สำหรับสารที่เตรียมโดยใช้เกลือไนเตรตเป็นสารตั้งต้น มีพื้นที่ผิวสูงกว่า ซึ่งแสดงถึงการเกาะตัวของอนุภาคที่น้อยกว่า

4.3 เปรียบเทียบการเปลี่ยนแปลงเฟส และลักษณะของอนุภาคสปีเนลที่เตรียมได้ ด้วยวิธีการตกตะกอนอย่างสม่ำเสมอ และวิธีการตกตะกอนดั้งเดิม

สารที่เตรียมได้จากการตกตะกอนด้วยวิธีตกตะกอนดั้งเดิม และด้วยวิธีตกตะกอนอย่างสม่ำเสมอ โดยใช้ตัวทำให้ตกตะกอนต่างกันคือ แอมโมเนียมโบคาร์บอเนตและยูเรียตามลำดับ เมื่อเปรียบเทียบในกรณีที่ใช้สารตั้งต้นเป็นเกลือไนเตรต และเกลือคลอไรด์ โดยวิธีตกตะกอนอย่างสม่ำเสมอ ได้ตะกอนที่มีเฟสเป็น hydrotalcite ($Mg_6Al_2CO_3(OH)_{16} \cdot 4H_2O$) เมื่อนำตะกอนไปเผาที่อุณหภูมิ 600 องศาเซลเซียสเป็นเวลา 2 ชั่วโมง เฟส hydrotalcite ส่วนหนึ่งได้สลายตัวกลายเป็นเฟส periclase (MgO) และบางส่วนสลายตัวเป็นโครงสร้างอสังฐาน และเมื่อเผาที่อุณหภูมิตั้งแต่ 800 องศาเซลเซียสจนถึง 1100 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 2 ชั่วโมงทั้งสองเฟสทำปฏิกิริยากันเกิดเฟสสปีเนล ($MgAl_2O_4$) ในขณะที่เตรียมด้วยวิธีตกตะกอนดั้งเดิม ได้ตะกอนเป็นเฟสที่มีความเป็นผลึกต่ำ เมื่อเผาตะกอนที่อุณหภูมิ 600 องศาเซลเซียสเป็นเวลา 2 ชั่วโมง พบว่าเฟสดังกล่าว สลายตัวเป็นโครงสร้างอสังฐาน และเมื่อเผาที่อุณหภูมิตั้งแต่ 800 องศาเซลเซียสจนถึง 1100 องศาเซลเซียสเป็นเวลา 2 ชั่วโมง พบว่าโครงสร้างอสังฐานเกิดปฏิกิริยากลายเป็นเฟสสปีเนล

ดังนั้นสรุปได้ว่า 1. เมื่อใช้สารตั้งต้นเป็นเกลือไนเตรต และเกลือคลอไรด์ ไม่มีผลต่อการเปลี่ยนแปลงเฟสระหว่างการเผา สำหรับแต่ละวิธี และ 2. ตัวทำให้ตกตะกอนที่แตกต่างกัน มีผลต่อเฟสของตะกอนที่เกิดขึ้น และการเปลี่ยนแปลงเฟสกลายเป็นเฟสสปีเนล

จากการวิเคราะห์อนุภาคที่ได้จากการสังเคราะห์พบว่า ตะกอนที่ได้หลังการตกตะกอนด้วยวิธีการตกตะกอนอย่างสม่ำเสมอจะมีลักษณะเป็นแผ่นขนาดใหญ่ ซึ่งเกิดจากวิธีการในการสังเคราะห์ ซึ่งวิธีการตกตะกอนอย่างสม่ำเสมอ มีการบ่มเพื่อให้เกิดปฏิกิริยาสมบูรณ์เป็นเวลา 24 ชั่วโมง เนื่องจากตัวทำให้ตกตะกอนเป็นยูเรียเกิดการแตกตัวของ OH^- CO_3^{2-} และ HCO_3^{2-} [4] ทำให้ความเข้มข้นของ OH^- CO_3^{2-} และ HCO_3^{2-} เกิดการแตกตัวอย่างช้าๆ จึงบ่มเพื่อให้เกิดปฏิกิริยาสมบูรณ์และเกิดการเปลี่ยนแปลงความเข้มข้นอย่างช้าๆ ซึ่งการบ่มนั้นทำให้ตะกอนทำให้เกิดการจัดเรียงตัวของอนุภาค ทำให้อนุภาคที่ได้นั้นเกิดเป็นเฟสที่เป็นผลึก และมีขนาดใหญ่ ในขณะที่วิธีการตกตะกอนแบบดั้งเดิม มีการบ่มหลังตกตะกอน 1 ชั่วโมง เพราะตัวทำให้ตกตะกอนที่ใช้เป็นแอมโมเนียมโบ

คาร์บอเนตซึ่งมีการแตกตัวให้ OH^- CO_3^{2-} และ HCO_3^{2-} ทำให้เกิดการเปลี่ยนแปลงความเข้มข้นอย่างฉับพลัน ทำให้ตะกอนที่ได้ไม่มีผลึกเกิดขึ้นหรืออาจเกิดขึ้นน้อยมาก

Method	Starting Salts	Surface Area (m^2/g)	TEM (nm)	Sherrer's Equation (nm)
Homogeneous Precipitation	Nitrate Mixture	47.24	10-30	13.77
	Chloride Mixture	59.15	10-30	15.86
Conventional Precipitation	Nitrate Mixture	74.61	10-30	11.18
	Chloride Mixture	67.79	10-30	14.22

ตารางที่ 4.5 แสดงพื้นที่ผิวของอนุภาคสปีเนลที่เผาที่อุณหภูมิ 1100 องศาเซลเซียสเป็นเวลา 2 ชั่วโมง สำหรับสารตั้งต้นที่เตรียมโดยเกลือไนเตรต และเกลือคลอไรด์ ด้วยวิธีตกตะกอนอย่างสม่ำเสมอและวิธีตกตะกอนดั้งเดิม

จากผลของการวิเคราะห์ขนาดอนุภาคที่ได้ จาก Sherrer's Equation ซึ่งได้คำนวณจากผลการวิเคราะห์โดยเครื่อง XRD และขนาดอนุภาคที่ได้จากภาพถ่าย TEM พบว่ามีขนาดใกล้เคียงกัน และจากตารางที่ 4.5 แสดงการเปรียบเทียบพื้นที่ผิวที่ได้จากการวัดด้วยวิธี BET พบว่า วิธีการตกตะกอนแบบดั้งเดิม โดยใช้สารตั้งต้นเป็นเกลือไนเตรตนั้น อนุภาคที่ได้มีพื้นที่ผิวสูงที่สุด แสดงถึงการเกาะกลุ่มกันน้อยที่สุด ดังนั้นในงานวิจัยนี้ การสังเคราะห์อนุภาคสปีเนลด้วยวิธีการตกตะกอนแบบดั้งเดิมโดยใช้สารตั้งต้นเป็นเกลือไนเตรตจึงเป็นวิธีที่เหมาะสมในการเตรียมอนุภาคนาโนสปีเนลเพื่อใช้ในการขึ้นรูปวัสดุสปีเนลเซรามิกต่อไป

บทที่ 5

สรุปผลการทดลอง

5.1 สรุปผลจากการทดลอง

- 5.1.1 เมื่อใช้สารตั้งต้นเป็นเกลือไนเตรต และเกลือคลอไรด์ ไม่มีผลต่อการเปลี่ยนแปลงเฟสของตะกอนที่ได้และตะกอนที่ได้จากการเผาที่อุณหภูมิต่างๆ สำหรับแต่ละวิธี
- 5.1.2 ตัวทำให้ตกตะกอนที่แตกต่างกัน มีผลต่อเฟสของตะกอนที่เกิดขึ้น และการเปลี่ยนแปลงเฟสกลายเป็นเฟสสปีเนล
- 5.1.3 อนุภาคสปีเนลที่สังเคราะห์ขึ้นได้ มีขนาดใกล้เคียงกัน และมีลักษณะคล้ายกัน แต่สำหรับอนุภาคสปีเนลที่เตรียมโดยใช้สารตั้งต้นเป็นเกลือไนเตรต ด้วยวิธีตกตะกอนดั้งเดิม และใช้ตัวทำให้ตกตะกอนเป็นแอมโมเนียมไบคาร์บอเนตมีพื้นที่ผิวสูงที่สุด ซึ่งเป็นวิธีที่เหมาะสมในการทำงานเป็นวัสดุสปีเนลเซรามิก

5.2 แนวทางในอนาคตของงานวิจัย

- 5.2.1 ศึกษาการสังเคราะห์อนุภาคสปีเนล โดยควบคุมตัวแปรอื่นๆ คือ pH อุณหภูมิ และเวลาที่ใช้ในการตกตะกอน ซึ่งส่งผลต่อขนาดและลักษณะของอนุภาคสปีเนลที่เตรียมได้
- 5.2.2 ศึกษาการนำอนุภาคสปีเนลที่เตรียมได้ไปขึ้นรูปเป็นวัสดุสปีเนลเซรามิก เพื่อทดสอบสมบัติต่างๆ

บทที่ 6

เอกสารอ้างอิง

- [1] The structure of Materials Available: <http://som.web.cmu.edu/structures/S060-MgAl2O4.html> (February, 7, 2012)
- [2] Flavia N. Cunha-Duncan, and Richard C. Bradt, "Synthesis of Magnesium Aluminate Spinel from Bauxites and Magnesias," *J. Am. Ceram. Soc.*, **85**[12] 2995–3003 (2002).
- [3] V. K. LaMer and R. H. Dinegar, "Theory, Production and Mechanism of Formation of Monodispersed Hydrosols," *J. Am. Chem. Soc.*, **72**[11] 8 (1950).
- [4] Ji-Guang Li, Takayasu Ikegami, Jong-Heun Lee, Toshiyuki Mori, and Yoshiyuki Yajima, "Synthesis of Mg±Al spinel powder via precipitation using ammonium bicarbonate as the precipitant," *J. Eur. Ceram. Soc.*, **21** 139-148 (2001).
- [5] S. Hokazono, K. Manako, and A. Kato, "The sintering behavior of spinel powders produced by a homogeneous precipitation Technique", *Br. Ceram. Trans. J.*, **91** 77-79 (1992).
- [6] J. Mouzon, M. Oden, O. Tillement, and Y. Jorand, "Effect of drying and dewatering on yttria precursors with transient morphology," *J. Am. Ceram. Soc.*, **86**[10] 3094-3100 (2006).
- [7] M.S. Kaliszewski and A. H. Heuer, "Alcohol Interaction with Zirconia Powders," *J. Am. Ceram. Soc.*, **73**[6] 1504-1509 (1990).
- [8] West Coast Analytical Service: <http://www.wcaslab.com> (April, 27, 2012)
- [9] Dipti Prakashini Das, Jasobanta Das, and Kulamani Parida, "Physicochemical characterization and adsorption behavior of calcined Zn/Al hydrotalcite-like compound (HTlc) towards removal of fluoride from aqueous solution," *J. Colloid Interface Sci.*, **261** 213–220 (2003).
- [10] S. Ghosh, T. Maiti, S. Sen, and S. Mukhopadhyay, "Influence of gel-derived nanocrystalline spinel in a high alumina castable: Part 1," *J. Ceram. Int.*, **31** 333-347(2005).
- [11] Karn Serivalsatit, Baris Kokuoz, Basak Yazgan-Kokuoz, Marian Kennedy, and John Ballato ,

"Synthesis, Processing, and Properties of Submicrometer-Grained Highly Transparent Yttria Ceramics" *J. Am. Ceram. Soc.*, **93** [5] 1320-1325 (2010).