



โครงการ
การเรียนการสอนเพื่อเสริมประสบการณ์

ชื่อโครงการ การสังเคราะห์แมกนีเซียมอะลูมิเนียมออกไซด์สไปเนลที่เจือด้วยโลหะออกไซด์เพื่อสมบัติการสะท้อนรังสีอินฟราเรดใกล้
Synthesis of metal oxide-doped $MgAl_2O_4$ spinel for near infrared reflectance property

ชื่อนิสิต นายคมชาญ มีเจริญ เลขประจำตัว 6033210623
นางสาวณัฐรุจา ไตรวิรัตน์กิจ เลขประจำตัว 6033229623

ภาควิชา วัสดุศาสตร์
แขนงวิชาเซรามิกและวัสดุศาสตร์

ปีการศึกษา 2563

โครงการวิจัยระดับปริญญาตรี

เรื่อง

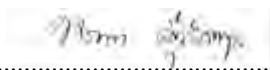
การสังเคราะห์แมกนีเซียมอะลูมิเนียมออกไซด์ที่เจือด้วยโลหะออกไซด์เพื่อสมบัติการสะท้อนรังสีอินฟราเรดใกล้
Synthesis of metal oxide-doped $MgAl_2O_4$ spinel for near infrared reflectance property

เสนอ

ภาควิชาวัสดุศาสตร์ คณะวิทยาศาสตร์ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย
ตามระเบียบการศึกษาหลักสูตรวิทยาศาสตรบัณฑิต สาขาวิชาวัสดุศาสตร์

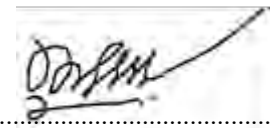
1. นายคมชาญ มีเจริญ เลขประจำตัว 6033210623
2. นางสาวณัฐรญา ไทวิรัตน์กิจ เลขประจำตัว 6033229623

อนุมัติโดย



(รองศาสตราจารย์ ดร.พรนภา สุจริตวรกุล)

อาจารย์ที่ปรึกษาโครงการ



(ดร.ชุมพล บุชบก)

อาจารย์ที่ปรึกษาโครงการร่วม

ปีการศึกษา 2563

หัวข้องานวิจัย	การสังเคราะห์แมกนีเซียมอะลูมิเนียมเตสปีเนลที่เจือด้วยโลหะออกไซด์เพื่อสมบัติการสะท้อนรังสีอินฟราเรดใกล้		
โดย	นายคมชาญ มีเจริญ	6033210623	
	นางสาวณัฐรุจา ไตรวิรัตน์กิจ	6033229623	
สาขาวิชา	วัสดุศาสตร์		
แขนงวิชา	เซรามิกและวัสดุศาสตร์		
อาจารย์ที่ปรึกษา	รศ.ดร.พรนภา สุจริตวรกุล		
อาจารย์ที่ปรึกษาร่วม	ดร.ชุมพล บุชบก		
ปีการศึกษา	2563		

บทคัดย่อ

งานวิจัยนี้ได้ทำการเตรียมแมกนีเซียมอะลูมิเนียมเตสปีเนล ด้วยกระบวนการไฮโดรเทอร์มัลและแคลไซน์ โดยศึกษาผลของอุณหภูมิและเวลาในการไฮโดรเทอร์มัล และผลของอุณหภูมิแคลไซน์ต่อเฟสและโครงสร้างจุลภาคของผงแมกนีเซียมอะลูมิเนียมเตสปีเนลที่สังเคราะห์ได้ ผลการศึกษาพบว่าสามารถสังเคราะห์แมกนีเซียมอะลูมิเนียมเตสปีเนลที่มีความบริสุทธิ์เพียงเฟสเดียว เมื่อผ่านกระบวนการไฮโดรเทอร์มัลที่อุณหภูมิตั้งแต่ 120, 150 ถึง 180 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 6, 12 และ 18 ชั่วโมง และนำไปแคลไซน์ที่อุณหภูมิ 1100 องศาเซลเซียส ทั้งนี้อุณหภูมิไฮโดรเทอร์มัลส่งผลต่อโครงสร้างจุลภาคของผงแมกนีเซียมอะลูมิเนียมเตสปีเนลที่สังเคราะห์ โดยผงที่ได้ขนาดเล็กละเอียดก่อนข้างกลมเกาะกลุ่มกัน เปลี่ยนเป็นผงที่มีลักษณะคล้ายแผ่นซ้อนกันเมื่ออุณหภูมิไฮโดรเทอร์มัลสูงขึ้น นอกจากนี้สามารถสังเคราะห์ผงแมกนีเซียมอะลูมิเนียมเตสปีเนลได้ที่อุณหภูมิแคลไซน์ลดลงถึง 700 องศาเซลเซียส โดยเฟสของแมกนีเซียมอะลูมิเนียมเตสปีเนลมีความเป็นผลึกสูงขึ้น ขนาดผลึกเมื่อคำนวณจากสมการเชอร์เรอร์เพิ่มขึ้นจาก 6.82 ถึง 15.56 นาโนเมตร เมื่ออุณหภูมิแคลไซน์ที่สูงขึ้นจาก 700, 900 ถึง 1100 องศาเซลเซียส ตามลำดับ ทั้งนี้ผลของการเจือด้วยไอออนของเหล็กในแมกนีเซียมอะลูมิเนียมเตสปีเนลต่อสมบัติการสะท้อนรังสีอินฟราเรดใกล้จะทำการศึกษาต่อไป

Title	Synthesis of metal oxide-doped MgAl_2O_4 spinel for near infrared reflectance property		
Authors	Komchan	Meecharoen	6033210623
	Natruja	Towiratkit	6033229623
Department	Materials Science		
Field	Ceramics and Materials Science		
Advisor	Assoc. Prof Dr. Pornapa Sujaridworakun		
Co-advisor	Dr. Chumphol Busabok		
Academic Year	2020		

Abstract

In this research, magnesium aluminate spinel (MgAl_2O_4) was prepared through hydrothermal and calcination process. The effects of temperature and time taken during the hydrothermal synthesis and the calcination temperature on phases and microstructure of synthesized MgAl_2O_4 powder were studied. It was found that pure MgAl_2O_4 spinel phase was obtained via hydrothermal at 120, 150 to 180 °C for 6, 12 and 18 hours and then calcination at 1100 °C. The hydrothermal temperatures effected the size and microstructure of the synthesized MgAl_2O_4 spinel. The MgAl_2O_4 fine powder with round shape obtained from hydrothermal at 120 °C transformed to plate-like particles at 150 to 180 °C. Furthermore, MgAl_2O_4 could be synthesized even when calcination was decreased to 700 °C. The crystallinity significantly increased as calcination temperature increased. It was obtained that the crystallite size investigated by Scherrer equation was increased from 6.82 to 15.56 nm as calcination temperature increased from 700 to 1100 °C. Furthermore, the effects of Fe^{3+} ions doping in MgAl_2O_4 on the Infrared reflection property will be conducted in the future.

กิตติกรรมประกาศ

โครงการวิจัยฉบับนี้สำเร็จลงได้ด้วยดี เนื่องจากได้รับความอนุเคราะห์จากอาจารย์ที่ปรึกษาโครงการวิจัย รองศาสตราจารย์ ดร.พรนภา สุจริตรวกุล ที่กรุณาให้ความรู้ คำแนะนำปรึกษา ตลอดจนการปรับปรุงแก้ไขข้อบกพร่องต่าง ๆ ในงานวิจัยนี้ด้วยความเอาใจใส่เป็นอย่างดี ผู้วิจัยตระหนักถึงความตั้งใจจริงและความทุ่มเทของอาจารย์ ขอกราบขอบพระคุณเป็นอย่างสูงไว้ ณ ที่นี้

ขอขอบคุณคณาจารย์และเจ้าหน้าที่ประจำภาควิชาวัสดุศาสตร์ คณะวิทยาศาสตร์ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัยทุกท่านที่ให้ความรู้ คำแนะนำ คำชี้แนะตลอดจนการอำนวยความสะดวกในด้านต่างๆ

ขอขอบคุณ ดร.ชุมพล บุชบก ที่กรุณาให้ความรู้ความช่วยเหลือและการแก้ปัญหาตลอดการดำเนินงานวิจัย

ขอขอบคุณกลุ่มที่บัณฑิตศึกษาภาควิชาวัสดุศาสตร์ คณะวิทยาศาสตร์ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัยทุกท่านที่เสียสละเวลา ให้ความรู้ คำแนะนำและเทคนิคการใช้เครื่องมือต่างๆในห้องปฏิบัติการตลอดการดำเนินงานวิจัย

ขอขอบคุณคณะวิทยาศาสตร์จุฬาลงกรณ์ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย สำหรับทุนสนับสนุนในการทำโครงการวิจัยวิทยาศาสตร์

สุดท้ายนี้ขอขอบพระคุณบิดา มารดา และครอบครัว ที่สนับสนุนให้ได้รับการศึกษาเล่าเรียน คอยช่วยเหลือ และให้กำลังใจผู้จัดทำตลอดการเรียน

คณะผู้จัดทำ

สารบัญ

	หน้า
บทคัดย่อภาษาไทย.....	ก
บทคัดย่อภาษาอังกฤษ.....	ข
กิตติกรรมประกาศ.....	ค
สารบัญ.....	ง
สารบัญตาราง.....	ฉ
สารบัญรูป.....	ช
บทที่ 1 บทนำ.....	1
1.1 ที่มาและความสำคัญของปัญหา.....	1
1.2 วัตถุประสงค์ของงานวิจัย.....	2
1.3 ขอบเขตของงานวิจัย.....	2
1.4 ประโยชน์ที่คาดว่าจะได้รับ.....	2
บทที่ 2 ความรู้พื้นฐานและงานวิจัยที่เกี่ยวข้อง.....	3
2.1 แมกนีเซียมอะลูมินตสปิเนล (Magnesium Aluminate Spinel, MAS: $MgAl_2O_4$).....	3
2.2 การสังเคราะห์ผงแมกนีเซียมอะลูมินตสปิเนล.....	4
2.2.1 การสังเคราะห์แมกนีเซียมอะลูมินตสปิเนลด้วยวิธีไฮโดรเทอร์มัล.....	5
2.3 รังสีอินฟราเรด.....	10
2.3.1 ช่วงของรังสีอินฟราเรด.....	10
2.4 วัสดุสะท้อนรังสีอินฟราเรด.....	10
2.4.1 ประโยชน์การนำไปใช้งานของวัสดุสะท้อนรังสีอินฟราเรด.....	11
2.4.2 หลักการสะท้อนรังสีอินฟราเรดของวัสดุ.....	11
2.4.3 การวัดค่าการสะท้อนของรังสีอินฟราเรดใกล้ของวัสดุ.....	12
2.5 งานวิจัยที่เกี่ยวข้อง.....	12
บทที่ 3 วิธีการดำเนินงาน.....	14
3.1 สารเคมี อุปกรณ์และเครื่องมือที่ใช้ในการทดลอง.....	14
3.1.1 สารเคมี.....	14
3.1.2 อุปกรณ์ และเครื่องมือในการวิจัย.....	14
3.1.3 เครื่องมือที่ใช้ในการวิเคราะห์.....	14

3.2	ขั้นตอนการทดลอง.....	15
3.2.1	การสังเคราะห์ผงแมกนีเซียมอะลูมิเนียมเตสปีเนลด้วยวิธีไฮโดรเทอร์มัล.....	15
3.2.2	การสังเคราะห์ผงแมกนีเซียมอะลูมิเนียมเตสปีเนลที่เจือด้วยเหล็ก (III) ด้วยวิธีไฮโดรเทอร์มัล.....	17
3.3	การวิเคราะห์.....	19
3.3.1	การวิเคราะห์ช่วงอุณหภูมิการเกิดปฏิกิริยา.....	19
3.3.2	การวิเคราะห์เฟส.....	19
3.3.3	การวิเคราะห์สัณฐานวิทยา.....	19
บทที่ 4	ผลการทดลองและวิเคราะห์ผลการทดลอง.....	20
4.1	ผลของอุณหภูมิและเวลาในกระบวนการไฮโดรเทอร์มัลต่อการสังเคราะห์ผงแมกนีเซียมอะลูมิเนียมเตสปีเนล.....	20
4.1.1	องค์ประกอบเฟสของผงที่เตรียมได้หลังการสังเคราะห์ด้วยวิธีไฮโดรเทอร์มัล.....	20
4.1.2	องค์ประกอบเฟสของผงที่เตรียมได้หลังการสังเคราะห์ด้วยวิธีไฮโดรเทอร์มัลและผ่านการเผาแคลไซน์ที่ 1100 °C.....	21
4.1.3	โครงสร้างจุลภาคของผงที่เตรียมได้หลังการสังเคราะห์ด้วยวิธีไฮโดรเทอร์มัลและผ่านการเผาแคลไซน์ที่ 1100 °C.....	26
4.2	ผลของอุณหภูมิแคลไซน์ในการสังเคราะห์ผงแมกนีเซียมอะลูมิเนียมเตสปีเนลที่ได้จากการสังเคราะห์ด้วยไฮโดรเทอร์มัล.....	28
4.2.1	องค์ประกอบเฟสของผงที่เตรียมได้หลังการแคลไซน์.....	28
4.2.2	ปฏิกิริยาที่เกิดขึ้นเมื่อเพิ่มอุณหภูมิ.....	29
4.3	ผลการสังเคราะห์ผงแมกนีเซียมอะลูมิเนียมเตสปีเนลที่เจือด้วยเหล็ก (III) ด้วยวิธีไฮโดรเทอร์มัล.....	31
4.4	ผลการศึกษาสมบัติการสะท้อนรังสีอินฟราเรดใกล้ของผงแมกนีเซียมอะลูมิเนียมเตสปีเนลที่เจือด้วยเหล็ก (III).....	32
บทที่ 5	สรุปผลการทดลองและข้อเสนอแนะ.....	35
5.1	สรุปผลการทดลอง.....	35
5.2	ข้อเสนอแนะ.....	35
	เอกสารอ้างอิง.....	37

สารบัญตาราง

	หน้า
ตารางที่ 2.1 สมบัติทั่วไปของ polycrystalline แมกนีเซียมอะลูมิเนียมเตสปีเนล.....	4
ตารางที่ 3.1 สารเคมีที่ใช้ในงานวิจัย.....	14
ตารางที่ 3.2 ปริมาณสารเคมีที่ใช้ในการสังเคราะห์ผงแมกนีเซียมอะลูมิเนียมเตสปีเนลที่เจือด้วยเหล็ก (III).....	17
ตารางที่ 4.1 ขนาดผลึกโดยเฉลี่ยของผงที่สังเคราะห์ด้วยวิธีไฮโดรเทอร์มัลที่อุณหภูมิและเวลาแตกต่างกันหลัง แคลไซน์ที่อุณหภูมิ 1100 °C เป็นเวลา 1 ชั่วโมง.....	24
ตารางที่ 4.2 การเปรียบเทียบค่าแลตทิซพารามิเตอร์ (a), ปริมาตรยูนิตเซลล์ และขนาดผลึกของตัวอย่าง $MgAl_{2-x}Fe_xO_4$	32

สารบัญรูปภาพ

หน้า

ภาพที่ 2.1 โครงสร้างของแมกนีเซียมอะลูมิเนียมเตตสปีเนล.....	3
ภาพที่ 2.2 ลักษณะผลึกและพื้นผิวรอยแตกของสปีเนลที่สังเคราะห์โดย Krijgsman.....	6
ภาพที่ 2.3 ภาพลักษณะสัณฐานวิทยาของแมกนีเซียมอะลูมิเนียม platelet.....	6
ภาพที่ 2.4 ลักษณะของสปีเนลที่สังเคราะห์ด้วยกระบวนการไฮโดรเทอร์มัลที่อุณหภูมิ (a) 80 °C (b) 120 °C (c) 160 °C (d) 250 °C	7
ภาพที่ 2.5 ลักษณะของสปีเนลที่สังเคราะห์ด้วยกระบวนการไฮโดรเทอร์มัลที่เวลา (a) 6 ชั่วโมง (b) 24 ชั่วโมง (c) 48 ชั่วโมง (d) 96 ชั่วโมง.....	7
ภาพที่ 2.6 ภาพสปีเนลจากกล้อง TEM ที่สังเคราะห์ด้วยวิธี (a) ตกตะกอนร่วม (b) ไฮโดรเทอร์มัล.....	8
ภาพที่ 2.7 ภาพผลึกขนาดละเอียดของสปีเนลจากกล้อง SEM ที่สังเคราะห์โดย Kreisberg และคณะ.....	8
ภาพที่ 2.8 ภาพผลึกของสปีเนลจากกล้อง SEM ที่สังเคราะห์โดย Danchevskaya และคณะ.....	9
ภาพที่ 2.9 สปีเนลที่สังเคราะห์โดย พิสนธ์ รัชชจินดา ที่อุณหภูมิ 120 °C 1 ชั่วโมง มีการเติม CTAB (a) 0 (b) 0.46 (c) 4.12 (d) 8.43 % โดยโมล หลังแคลไซน์ที่อุณหภูมิ 1100 °C 1 ชั่วโมง.....	9
ภาพที่ 3.1 แผนผังแสดงกระบวนการสังเคราะห์ผงสปีเนลด้วยวิธีไฮโดรเทอร์มัลและแคลไซน์.....	16
ภาพที่ 3.2 แผนผังแสดงกระบวนการสังเคราะห์ผงสปีเนลที่เจือด้วยเหล็ก (III) ด้วยวิธีไฮโดรเทอร์มัลและแคลไซน์.....	18
ภาพที่ 4.1 องค์ประกอบเฟสของผงที่สังเคราะห์ด้วยวิธีไฮโดรเทอร์มัลที่อุณหภูมิ 120 °C เป็นเวลา 6 ชั่วโมง	21
ภาพที่ 4.2 องค์ประกอบเฟสของผงที่สังเคราะห์ด้วยวิธีไฮโดรเทอร์มัลที่อุณหภูมิ 120 °C เป็นเวลา 6, 12 และ 18 ชั่วโมง หลังแคลไซน์ที่อุณหภูมิ 1100 °C เป็นเวลา 1 ชั่วโมง.....	22
ภาพที่ 4.3 องค์ประกอบเฟสของผงที่สังเคราะห์ด้วยวิธีไฮโดรเทอร์มัลที่อุณหภูมิ 150 °C เป็นเวลา 6, 12 และ 18 ชั่วโมง หลังแคลไซน์ที่อุณหภูมิ 1100 °C เป็นเวลา 1 ชั่วโมง.....	22
ภาพที่ 4.4 องค์ประกอบเฟสของผงที่สังเคราะห์ด้วยวิธีไฮโดรเทอร์มัลที่อุณหภูมิ 180 °C เป็นเวลา 6, 12 และ 18 ชั่วโมง หลังแคลไซน์ที่อุณหภูมิ 1100 °C เป็นเวลา 1 ชั่วโมง.....	23
ภาพที่ 4.5 องค์ประกอบเฟสของผงที่สังเคราะห์ด้วยวิธีไฮโดรเทอร์มัลที่อุณหภูมิ 120, 150, 180 °C เป็นเวลา 6 ชั่วโมง หลังแคลไซน์ที่อุณหภูมิ 1100 °C เป็นเวลา 1 ชั่วโมง.....	24
ภาพที่ 4.6 ขนาดผลึกโดยเฉลี่ยของผงที่สังเคราะห์ด้วยวิธีไฮโดรเทอร์มัลที่อุณหภูมิ 120, 150, 180 °C เป็นเวลา 6 ชั่วโมง หลังแคลไซน์ที่อุณหภูมิ 1100 °C เป็นเวลา 1 ชั่วโมง.....	25

ภาพที่ 4.7 โครงสร้างจุลภาคกำลังขยาย 20,000 เท่า ของผงที่สังเคราะห์ด้วยวิธีไฮโดรเทอร์มัลที่อุณหภูมิ 120 °C เป็นเวลา a) 6 ชั่วโมง, b) 12 ชั่วโมง และ c) 18 ชั่วโมง.....	26
ภาพที่ 4.8 โครงสร้างจุลภาคกำลังขยาย 20,000 เท่า ของผงที่สังเคราะห์ด้วยวิธีไฮโดรเทอร์มัลที่อุณหภูมิ 150 °C เป็นเวลา a) 6 ชั่วโมง, b) 12 ชั่วโมง และ c) 18 ชั่วโมง.....	27
ภาพที่ 4.9 โครงสร้างจุลภาคกำลังขยาย 20,000 เท่า ของผงที่สังเคราะห์ด้วยวิธีไฮโดรเทอร์มัลที่อุณหภูมิ 180 °C เป็นเวลา a) 6 ชั่วโมง, b) 12 ชั่วโมง และ c) 18 ชั่วโมง.....	27
ภาพที่ 4.10 องค์ประกอบเฟสของผงที่สังเคราะห์ด้วยวิธีไฮโดรเทอร์มัลที่อุณหภูมิ 120 °C เวลา 6 ชั่วโมง หลัง แคลไซน์ที่อุณหภูมิ 700 °C, 900 °C และ 1100 °C เป็นเวลา 1 ชั่วโมง.....	28
ภาพที่ 4.11 ขนาดผลึกโดยเฉลี่ยของผงที่สังเคราะห์ด้วยวิธีไฮโดรเทอร์มัลที่อุณหภูมิ 120 °C เวลา 6 ชั่วโมง หลังแคลไซน์ที่อุณหภูมิ 700 °C, 900 °C และ 1100 °C เป็นเวลา 1 ชั่วโมง.....	29
ภาพที่ 4.12 อุณหภูมิที่เกิดปฏิกิริยาของผงที่สังเคราะห์ด้วยวิธีไฮโดรเทอร์มัลที่อุณหภูมิ 120 °C เป็นเวลา 6 ชั่วโมง.....	30
ภาพที่ 4.13 การสูญเสียน้ำหนักเมื่อเพิ่มอุณหภูมิของผงที่สังเคราะห์ด้วยวิธีไฮโดรเทอร์มัลที่อุณหภูมิ 120 °C เป็นเวลา 6 ชั่วโมง.....	30
ภาพที่ 4.14 การเปรียบเทียบรูปแบบ XRD ของ $MgAl_{2-x}Fe_xO_4$ โดยที่: (a) $x = 0.0$; (b) $x = 0.1$; (c) $x = 0.2$; (d) $x = 0.3$; (e) $x = 0.4$; (f) $x = 0.5$; (g) $x = 0.6$	31
ภาพที่ 4.15 Kubelka-Munk transformed สเปกตรัมการสะท้อนแสงของผงสารสี $Co_{0.5}Mg_{0.5}Al_{2-x}Fe_xO_4$ ($x = 0.0-1.0$).....	33
ภาพที่ 4.16 NIR solar reflectance ของผง $Co_{0.5}Mg_{0.5}Al_{2-x}Fe_xO_4$ ($x = 0.0, 0.2, 0.4, 0.6, 0.8, 1.0$).....	34

บทที่ 1

บทนำ

1.1 ที่มาและความสำคัญของปัญหา

เนื่องจากปัจจุบันอัตราการเพิ่มจำนวนของประชากรทั่วโลกสูงมากขึ้น และยิ่งไปกว่านั้น ความก้าวหน้าทางเทคโนโลยีก็เข้ามามีบทบาทต่อการดำเนินชีวิตเป็นอย่างมาก ส่งผลให้ความต้องการใช้พลังงานมีมากขึ้นตามไปด้วย แต่อย่างไรก็ตามแหล่งพลังงานเป็นทรัพยากรที่มีอยู่อย่างจำกัด และมีแนวโน้มลดลงอย่างต่อเนื่อง ผู้คนจึงตระหนักถึงแนวความคิดการอนุรักษ์พลังงานกันมากขึ้น ประกอบกับวิกฤตการณ์ภาวะปัญหาโลกร้อนซึ่งทวีความรุนแรงเพิ่มขึ้น ยิ่งส่งผลให้อัตราการใช้พลังงานไฟฟ้าภายในบ้านเรือนสูงขึ้น เช่น การใช้เครื่องปรับอากาศกันอย่างแพร่หลายในประเทศที่มีสภาพภูมิอากาศอยู่ในเขตร้อน เนื่องจากได้รับผลกระทบจากรังสีของดวงอาทิตย์ โดยรังสีของดวงอาทิตย์ (Solar Radiation) หมายถึงคลื่นแม่เหล็กไฟฟ้าที่แผ่ออกมาจากดวงอาทิตย์ ซึ่งเป็นพลังงานจากดวงอาทิตย์ที่ส่งมายังโลกโดยการแผ่รังสีของคลื่นแม่เหล็กไฟฟ้า (Electromagnetic radiation) รังสีที่แผ่ออกมามีแถบความยาวคลื่น (Wavelength) ต่าง ๆ กัน ทำให้เกิดพลังงานที่แตกต่างกัน ได้แก่ รังสีในช่วง UV รังสีในช่วงที่มองเห็นได้ (Visible light) และรังสีในช่วงอินฟราเรด (Infrared) โดยเฉพาะอย่างยิ่งรังสีในช่วงอินฟราเรด ซึ่งเป็นรังสีที่ไม่สามารถมองเห็นได้ด้วยตาเปล่า ให้ความร้อนสูง หรือเรียกอีกอย่างว่าคลื่นความร้อน โดยรังสีอินฟราเรดคิดเป็น 53% ของรังสีที่มาจากดวงอาทิตย์ ซึ่งมีปริมาณเกินครึ่งของปริมาณรังสีจากดวงอาทิตย์ทั้งหมด ด้วยเหตุนี้จึงมีความจำเป็นต้องลดปริมาณรังสีชนิดดังกล่าวที่จะผ่านเข้ามาภายในอาคาร เพื่อลดอุณหภูมิภายในอาคาร ทำให้ลดพลังงานไฟฟ้าที่ใช้กับเครื่องปรับอากาศลงได้ ดังนั้น การศึกษาวิจัยและพัฒนาเทคโนโลยีเพื่อในการป้องกันความร้อนจากรังสีอินฟราเรดสำหรับอาคารบ้านเรือน จึงมีความสำคัญต่อการลดการใช้พลังงานภายในบ้านเรือนเป็นอย่างยิ่ง งานวิจัยนี้จึงสนใจการเตรียมวัสดุที่มีสมบัติสะท้อนรังสีอินฟราเรดเพื่อนำไปประยุกต์ใช้เป็นสารเคลือบเพื่อใช้กับอาคารบ้านเรือน สิ่งก่อสร้างต่อไป

วัสดุที่สามารถสะท้อนรังสีอินฟราเรดได้และนิยมศึกษาได้แก่ วัสดุกลุ่มออกไซด์สปีเนล อาทิ โคบอลต์ อะลูมิเนียมสปีเนล (CoAl_2O_4) ซึ่งถูกนำไปใช้กันแพร่หลายในการใช้เป็นเม็ดสี (pigment) โดยวัสดุในกลุ่มนี้สามารถถูกแทนที่ตำแหน่งไอออนบวกด้วยไอออนโลหะอื่นในโครงสร้างได้หลากหลาย เกิดเป็นเม็ดสีที่มีสีแตกต่างกัน ทั้งนี้โคบอลต์เป็นธาตุที่หายากและราคาแพงจึงมีการแทนที่โคบอลต์ด้วยแมกนีเซียม ซึ่งมีงานวิจัยที่ศึกษาการเจือด้วยโลหะทรานซิชัน เช่น Fe^{3+} ที่สามารถเพิ่มสมบัติการสะท้อนรังสีอินฟราเรดมากกว่า 43% ดังนั้นผู้วิจัยจึงสนใจศึกษาการเตรียมวัสดุแมกนีเซียมอะลูมิเนียมสปีเนลที่มีสมบัติการสะท้อนรังสีอินฟราเรดโดยการเจือด้วย Fe^{3+} ซึ่งแมกนีเซียมอะลูมิเนียมสปีเนล (MgAl_2O_4) เป็นวัสดุที่มีสมบัติเด่นในหลายด้าน เช่น มีจุด

หลอมตัวที่สูง (2135 °C) ความแข็งและความแข็งแรงสูง ทนทานต่อสารเคมี มีค่าสัมประสิทธิ์การขยายตัวทางความร้อนต่ำ ทนทานต่อการเปลี่ยนแปลงอุณหภูมิอย่างฉับพลัน รวมถึงมีสมบัติทางแสงที่ดี

กระบวนการสังเคราะห์แมกนีเซียมอะลูมิเนียมออกไซด์มีหลายวิธี เช่น ปฏิกิริยาที่สถานะของแข็ง (solid-state reaction) วิธีโซล เจล (sol-gel) วิธี การตกตะกอน (precipitation) และวิธีไฮโดรเทอร์มัล (hydrothermal) โดยวิธีไฮโดรเทอร์มัลเป็นวิธีที่สังเคราะห์แมกนีเซียมอะลูมิเนียมออกไซด์ที่อุณหภูมิก่อนข้างต่ำ เมื่อเทียบกับการสังเคราะห์ด้วยกระบวนการอื่น และสารที่สังเคราะห์ได้สามารถควบคุมขนาดและโครงสร้างจุลภาคให้มีความสม่ำเสมอได้ นอกจากนี้แมกนีเซียมอะลูมิเนียมออกไซด์ที่ได้จากการสังเคราะห์ด้วยวิธีนี้นิยมนำมาทำวัสดุที่มีความโปร่งแสง

ดังนั้นงานวิจัยนี้จึงมุ่งเน้นศึกษาผลของตัวแปร และหาภาวะที่เหมาะสมในการสังเคราะห์ผงแมกนีเซียมอะลูมิเนียมออกไซด์โดยวิธีไฮโดรเทอร์มัล และแคลไซน์ เพื่อควบคุมสมบัติของผงที่สังเคราะห์ได้ โดยใช้อุณหภูมิในการสังเคราะห์ที่ต่ำลง

1.2 วัตถุประสงค์ของงานวิจัย

เพื่อศึกษาผลของอุณหภูมิ เวลาและปริมาณของสารที่เจือในการสังเคราะห์แมกนีเซียมอะลูมิเนียมออกไซด์ด้วยวิธีไฮโดรเทอร์มัลและอุณหภูมิในการเผาแคลไซน์ ที่มีต่อโครงสร้างจุลภาค องค์ประกอบเฟสหลังการแคลไซน์ และสมบัติการสะท้อนแสงในช่วงรังสีอินฟราเรดใกล้

1.3 ขอบเขตของการวิจัย

1.3.1 ศึกษากระบวนการสังเคราะห์แมกนีเซียมอะลูมิเนียมออกไซด์ที่ไม่เจือ และที่เจือด้วยเหล็ก (III) ด้วยวิธีไฮโดรเทอร์มัลและแคลไซน์ที่สภาวะต่างๆ

1.3.2 ศึกษาและเปรียบเทียบสมบัติทางกายภาพและสมบัติการสะท้อนในช่วงรังสีอินฟราเรดใกล้ของอนุภาคแมกนีเซียมอะลูมิเนียมออกไซด์ที่เตรียมได้จากสภาวะต่าง ๆ

1.4 ประโยชน์ที่คาดว่าจะได้รับ

ได้แมกนีเซียมอะลูมิเนียมออกไซด์ที่มีสมบัติสะท้อนรังสีอินฟราเรดใกล้ โดยกระบวนการสังเคราะห์ที่อุณหภูมิต่ำ

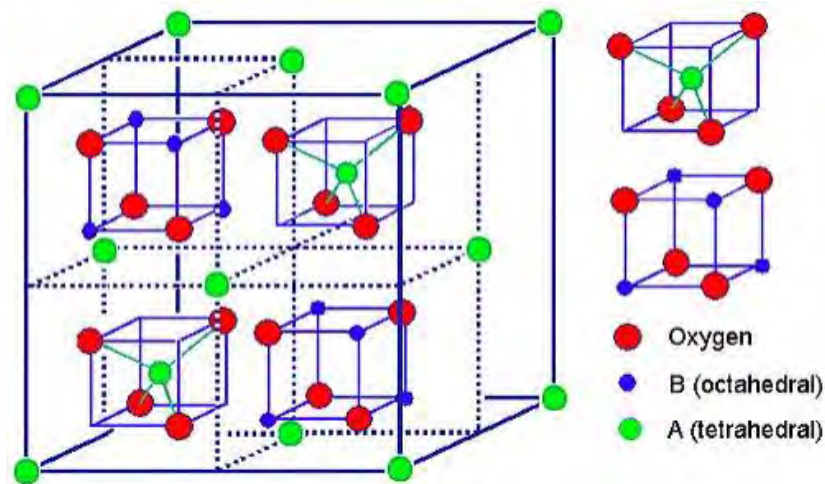
บทที่ 2

ความรู้พื้นฐานและงานวิจัยที่เกี่ยวข้อง

2.1 แมกนีเซียมอะลูมินาเตสปีเนล (Magnesium Aluminate Spinel, MAS: $MgAl_2O_4$) [1]

แมกนีเซียมอะลูมินาเตสปีเนลเป็นสารประกอบออกไซด์ที่มีโครงสร้างผลึกแบบสปีเนล ซึ่งถูกตั้งชื่อตามแร่สปีเนล ($MgAl_2O_4$) มีสูตรทั่วไปคือ AB_2O_4 โดยโครงสร้างของแมกนีเซียมอะลูมินาเตสปีเนลใกล้เคียงกับโครงสร้างของเพชร ตำแหน่งของไอออน A นั้นคล้ายกับตำแหน่งของอะตอมของคาร์บอนในโครงสร้างของเพชร สารกลุ่มนี้โดยทั่วไปจึงมีความแข็งและความหนาแน่นที่สูง

หน่วยเซลล์ (unit cell) ของแมกนีเซียมอะลูมินาเตสปีเนลสามารถแสดงเป็น $Mg_8Al_{16}O_{32}$ หรือ $MgAl_2O_4$ 8 หน่วยต่อหนึ่งลูกบาศก์เซลล์ ประกอบด้วยไอออนบวกของออกซิเจน จัดเรียงตัวแบบ close packing ชนิด face center cubic ซึ่งมี 8 tetrahedral sites และ 4 octahedral sites ต่อหนึ่งหน่วยเซลล์ โดยมีไอออน A (Mg^{2+}) อยู่หนึ่งในแปดของช่องว่างใน tetrahedral และ มีไอออน B (Al^{3+}) อยู่ครึ่งหนึ่งของจำนวนช่องว่างใน octahedral ดังแสดงในภาพที่ 2.1



ภาพที่ 2.1 โครงสร้างของแมกนีเซียมอะลูมินาเตสปีเนล [2]

แมกนีเซียมอะลูมินาเตสปีเนลได้รับความสนใจจากภาคการศึกษาและภาคอุตสาหกรรมเป็นอย่างมาก เนื่องจากมีการรวมกันของสมบัติที่ดีหลายประการ เช่น จุดหลอมเหลวสูง ($2135\text{ }^{\circ}\text{C}$) ความแข็งสูง (16 GPa) ความหนาแน่นค่อนข้างต่ำ ($3.58\text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$) ความแข็งแรงสูง ทั้งที่อุณหภูมิห้อง (135-216 MPa) และที่อุณหภูมิสูง (120-205 MPa ที่ $1300\text{ }^{\circ}\text{C}$) ต้านทานต่อการกัดกร่อนเชิงเคมีได้ดี มีแถบพลังงาน (band gap) ที่กว้าง ความต้านทานไฟฟ้าสูง สัมประสิทธิ์การขยายตัวทางความร้อนต่ำ ($9\times 10^{-6}\text{ }^{\circ}\text{C}$ ระหว่าง 30 ถึง $1400\text{ }^{\circ}\text{C}$) ทนทานต่อการเปลี่ยนอุณหภูมิอย่างฉับพลัน และอื่น ๆ ดังแสดงในตารางที่ 2.1

ตารางที่ 2.1 สมบัติทั่วไปของ polycrystalline แมกนีเซียมอะลูมิเนียมออกไซด์ [1]

Property	Value								
Density/g cm ⁻³	3.58								
Hardness, Knoop (100 gm)/kg mm ⁻²	1398								
Specific heat (at 20°C)/cal g ⁻¹ K ⁻¹	0.21								
Poisson's ration	0.26								
Melting point	2135°C								
Strength at 25°C	4-point bending	Biaxial	Tension	Compression	Elastic modulus	Bulk modulus	Shear modulus		
	103 MPa	172 MPa	110 MPa	2.69 GPa	273 GPa	192 GPa	110 GPa		
Coefficient of thermal expansion/ × 10 ⁻⁶ K ⁻¹			At 25–200°C	At 25–500°C	At 25–1000°C				
			5.6	7.3	7.9				
Dielectric strength/kV mm ⁻¹	1.27 mm thick		0.25 mm thick						
	490		580						
Resistivity/Ω cm	At 25°C		At 300°C	At 500°C	At 700°C				
	> 10 ¹⁴		5 × 10 ¹⁴	2 × 10 ¹⁴	4 × 10 ¹⁴				
Thermal conductivity/W m ⁻¹ K ⁻¹	At 25°C		At 100°C	At 1200°C					
	24.7		14.8	5.4					
Dielectric properties			1 kHz	1 MHz	9.3 GHz				
	Dielectric constant		8.2	8.2	8.3				
	Dielectric loss		0.00025	0.0002	0.0001				
Refractive index at different wavelengths λ	0.49 μm		0.59 μm	0.66 μm	1.0 μm	2.0 μm	3.0 μm	4.0 μm	5.0 μm
	1.736		1.727	1.724	1.704	1.702	1.698	1.685	1.659

โดย polycrystalline แมกนีเซียมอะลูมิเนียมออกไซด์ที่มีความหนาแน่นสูงนั้นมีความโปร่งใสในการมองเห็น เนื่องจากขนาดเกรนมีค่าน้อยกว่าความยาวคลื่นของแสงตกกระทบมาก สามารถทำให้มีความหนากว่าอะลูมินาโดยไม่สูญเสียคุณสมบัติความโปร่งใส จึงถูกประยุกต์ใช้กับงานวิศวกรรมด้านทัศนศาสตร์ เช่น หน้าต่างเกราะ หน้าต่างกันเลเซอร์พลังงานสูง และเกราะน้ำหนักเบา โดยในปัจจุบันแมกนีเซียมอะลูมิเนียมออกไซด์เข้ามาแทนที่วัสดุอย่างอะลูมินา, แซฟไฟร์ ALON, ZnS และแลนทานัมไนโอเบท ในงานที่ต้องการการส่งผ่านแสงในช่วงความยาวคลื่น 2-5.5 ไมโครเมตร

2.2 การสังเคราะห์ผงแมกนีเซียมอะลูมิเนียมออกไซด์

ปฏิกิริยาในสถานะของแข็ง (Solid State reaction) [3, 4] เป็นวิธีการดั้งเดิมในการสังเคราะห์สารอนินทรีย์ที่มีความเสถียรเชิงโครงสร้างโดยการผสมสารตั้งต้นแบบผงเข้าด้วยกัน ในการเตรียมผงสปีเนลโดยวิธีการดั้งเดิมนั้นเป็นวิธีที่ไม่มีความซับซ้อน โดยจะใช้สารตั้งต้น 2 ชนิด คือ แมกนีเซียมออกไซด์ (MgO) และ อะลูมินา (Al₂O₃) จากนั้นจึงนำมาทำการบดหยาบและบดละเอียด แล้วจึงนำมาผสมและเผาที่อุณหภูมิ 1400-1600 °C และต้องใส่สารตัวเติมบางชนิดเพื่อช่วยให้เกิดเฟสสปีเนลขึ้น จากนั้นจึงนำไปบดเพื่อใช้งานต่อไป สารผลิตภัณฑ์ที่ได้มักจะมีสมบัติต่ำเมื่อเทียบกับการสังเคราะห์ด้วยวิธีอื่น เนื่องมาจากการเกิดปฏิกิริยาในสถานะของแข็งที่ไม่สมบูรณ์ นอกจากนี้ยังมีสิ่งเจือปนในระหว่างกระบวนการบด วิธีนี้จึงไม่เป็นที่นิยมสำหรับงานที่ต้องการความบริสุทธิ์สูง

วิธีโซลเจล (sol-gel) [3] เป็นวิธีการหนึ่งเตรียมจากสารตั้งต้นในรูปของสารละลาย “โซล” นำมาทำปฏิกิริยาควบน้ำ (condensation) ทำให้เกิดการเชื่อมกันจนมีลักษณะเป็น “เจล” โดยสารละลายตั้งต้นที่ใช้ นั้นจะเตรียมโดยละลายสารประกอบอินทรีย์ที่อยู่ในรูปของโลหะแอลคอกไซด์ (metal alkoxide) โดย

กระบวนการสังเคราะห์ประกอบด้วยปฏิกิริยาไฮโดรไลซิส (hydrolysis) และพอลิเมอไรเซชัน (polymerization) สารประกอบพอลิเมอร์ที่เกิดขึ้นมีลักษณะเป็นสายโซ่ จะเชื่อมต่อกันเป็นโครงร่างสามมิติ (โครงสร้างเจล) ด้วยสารตัวเติมบางประเภท เจลที่สังเคราะห์ได้เมื่อถูกนำมาแคลไซน์ (calcination) จะเกิดเป็นสารประกอบสปีเนล วิธีโซลเจลมีข้อดีคือไม่ต้องใช้เครื่องมือซับซ้อนราคาแพงก็ได้สารผลิตภัณฑ์ที่ค่อนข้างบริสุทธิ์ แต่มีข้อเสียคือสารเคมีที่ใช้ส่วนใหญ่เป็นอันตรายและยากต่อการกำจัด

วิธีการตกตะกอน (precipitation) [4, 5] เป็นวิธีที่ใช้ในการสังเคราะห์สารที่มีขนาดอนุภาคระดับนาโนเมตรเพราะเป็นวิธีที่ง่ายเมื่อเทียบกับวิธีการสังเคราะห์ทางเคมีแบบอื่นๆ วิธีการตกตะกอนสามารถเตรียมผงแมกนีเซียมอะลูมินอสปีเนลที่มีความบริสุทธิ์สูงได้ โดยมีขนาดอนุภาคเล็กและมีการกระจายตัวของขนาดที่แคบ เริ่มจากการนำสารตั้งต้นซึ่งนิยมใช้สารละลายเกลือโลหะทำปฏิกิริยากับตัวช่วยตกตะกอน (precipitate) ซึ่งไอออนลบจากตัวช่วยตกตะกอนจะจับกับโลหะไอออนประจุบวกในสารละลาย และตกตะกอนของแข็งแยกออกมา ตะกอนที่ได้นี้จะถูกนำไปล้างเพื่อกำจัดไอออนส่วนเกินแล้วนำมาผ่านกระบวนการเผาแคลไซน์ที่อุณหภูมิ 800-1300 °C ได้เป็นผงแมกนีเซียมอะลูมินอสปีเนลที่ต้องการ โดยวิธีการตกตะกอนเป็นวิธีที่ได้รับความนิยมมากเพราะใช้ต้นทุนต่ำ มีความปลอดภัยและไม่ต้องอาศัยเครื่องมือพิเศษก็ได้ผงสปีเนลที่มีความบริสุทธิ์สูง

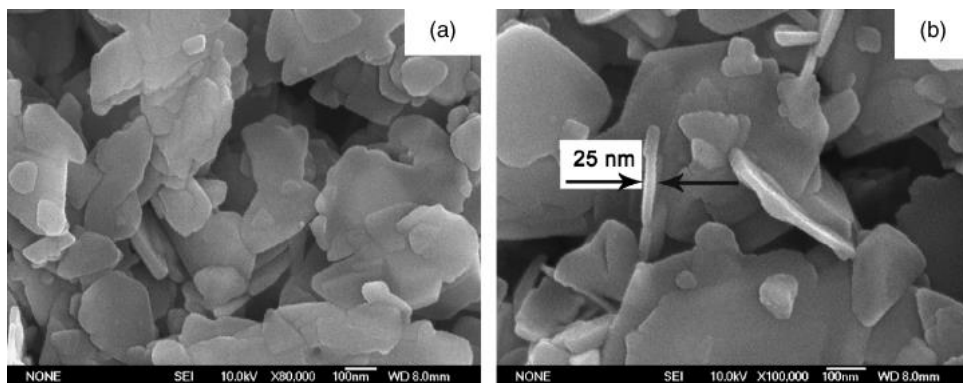
2.2.1 การสังเคราะห์แมกนีเซียมอะลูมินอสปีเนลด้วยวิธีไฮโดรเทอร์มัล

Krijgsman [6] สังเคราะห์ผง $MgO \cdot nAl_2O_3$ ด้วยวิธีไฮโดรเทอร์มัล โดยใช้แมกนีเซียมไฮดรอกไซด์ ($Mg(OH)_2$) และอะลูมิเนียมไฮดรอกไซด์ ($Al(OH)_3$) เป็นสารตั้งต้น และใช้น้ำเป็นตัวทำละลาย การสังเคราะห์ดำเนินภายใต้อุณหภูมิ 250 °C ความดัน 4 MPa เป็นเวลา 4 ชั่วโมง จากนั้นเผาผลึกที่อุณหภูมิ 1600 °C เป็นเวลา 2 ชั่วโมงในบรรยากาศปกติ โดยอนุภาคที่สังเคราะห์ได้มีขนาดอนุภาคอยู่ในช่วง 2 ถึง 10 ไมโครเมตร



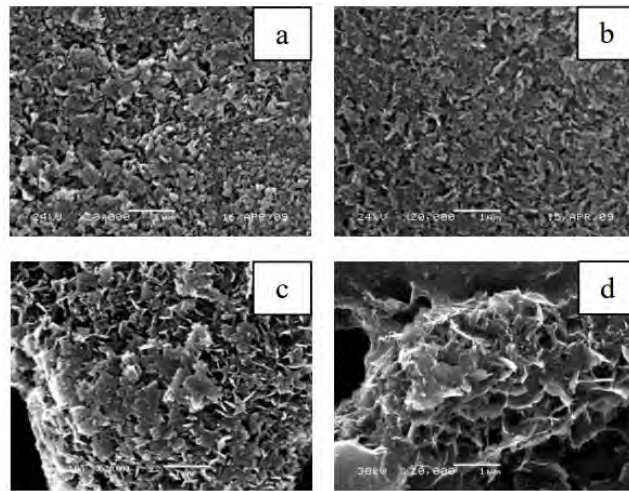
ภาพที่ 2.2 ลักษณะผลึกและพื้นผิวรอยแตกของสปีเนลที่สังเคราะห์โดย Krijgsman [6]

Chen และคณะ [7] สังเคราะห์แมกนีเซียมอะลูมิเนียมที่มีลักษณะทางสัณฐานเป็นแผ่น (platelet) ได้เป็นครั้งแรก ด้วยวิธีไฮโดรเทอร์มัล โดยใช้ γ -AlO(OH) และสารละลายแมกนีเซียมไนเตรต ($Mg(NO_3)_2$) เป็นสารตั้งต้น ที่อุณหภูมิ 400 °C เป็นเวลา 20 ชั่วโมง ได้อนุภาคเป็นแผ่นที่มีความกว้าง 100-200 นาโนเมตรและความหนา 25 นาโนเมตร โดยในการศึกษาอิทธิพลของอุณหภูมิ แอนไอออนของเกลือแมกนีเซียม ปริมาณของเกลือแมกนีเซียม และ pH ของสารตั้งต้น ต่อการก่อตัวของโครงสร้างดังกล่าว พบว่า แอนไอออนของเกลือแมกนีเซียม และ pH ของสารตั้งต้น มีอิทธิพลสำคัญในการเจริญเติบโตของ $MgAl_2O_4$ แสดงให้เห็นว่าสัณฐานวิทยาของสปีเนลขึ้นกับกลไกการก่อตัว แม้ว่าสารที่ได้จะมีโครงสร้างสปีเนลเหมือนกัน แต่สัณฐานวิทยาที่แตกต่างกัน เกิดจากกลไกการก่อตัวที่แตกต่างกันภายใต้สภาวะไฮโดรเทอร์มัล



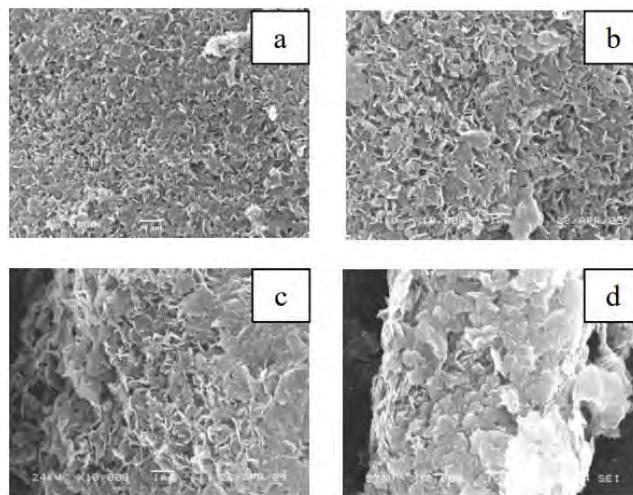
ภาพที่ 2.3 ภาพลักษณะสัณฐานวิทยาของแมกนีเซียมอะลูมิเนียม platelet [7]

Duan และคณะ [8] สังเคราะห์แมกนีเซียมอะลูมิเนียมสปีเนลด้วยกระบวนการไฮโดรเทอร์มัล โดยใช้ stoichiometric แมกนีเซียม (99.9%) อลูมิเนียม (99.9%) และ n-butanol เป็นสารตั้งต้น ($nAl:nMg=2:1$) alkoxides ถูกเตรียมด้วยวิธีการไหลย้อนกลับ (Backflow) โดยใช้ $AlCl_3$ เป็นตัวเร่งปฏิกิริยา alkoxides ที่สังเคราะห์ได้จะถูกไฮโดรไลซ์ด้วยน้ำปราศจากไอออนภายใต้การกวนจนกลายเป็นเจลที่เป็นเนื้อเดียวกัน จากนั้นไฮโดรไลเซอร์จะถูกลงใน high-pressure autoclave พร้อมเครื่องกวนแม่เหล็กเพื่อให้เกิดกระบวนการไฮโดรเทอร์มัล จากนั้นปล่อยให้เย็นตัวเอง และนำไปเผาแคลไซน์ พื้นผิวอนุภาคที่สังเคราะห์ได้มีโครงสร้างเป็นชั้นซ้อนกัน (laminate) และมีขนาดใหญ่ขึ้นตามการเพิ่มขึ้นของอุณหภูมิและเวลาของกระบวนการไฮโดรเทอร์มอล โดยเฟสของสปีเนลเริ่มเกิดที่อุณหภูมิ 450 °C และ โครงสร้างผลึกที่สมบูรณ์เกิดขึ้นที่ 600 °C



ภาพที่ 2.4 ลักษณะของสปิเนลที่สังเคราะห์ด้วยกระบวนการไฮโดรเทอร์มัลที่อุณหภูมิ

(a) 80 °C (b) 120 °C (c) 160 °C (d) 250 °C [8]

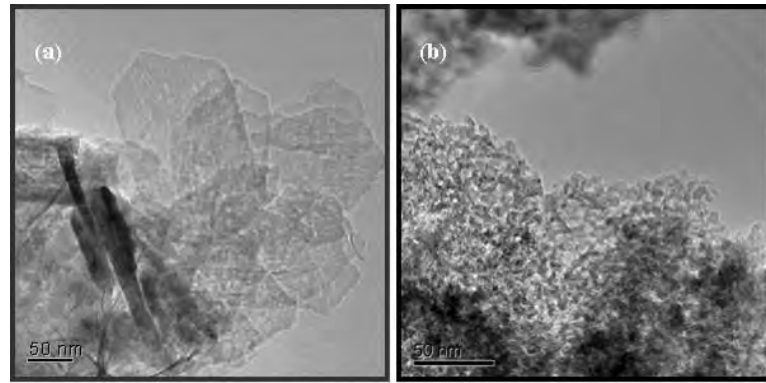


ภาพที่ 2.5 ลักษณะของสปิเนลที่สังเคราะห์ด้วยกระบวนการไฮโดรเทอร์มัลที่เวลา

(a) 6 ชั่วโมง (b) 24 ชั่วโมง (c) 48 ชั่วโมง (d) 96 ชั่วโมง [8]

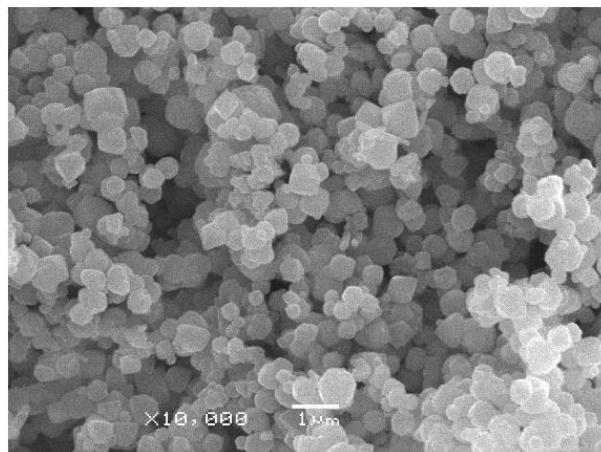
Zhang [9] สังเคราะห์แมกนีเซียมอะลูมิเนียมสปิเนลด้วยกระบวนการไฮโดรเทอร์มัล โดยใช้สารละลาย $Mg(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ และ $Al(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$ และใส่ตัวเติม cetyltrimethylammonium bromide (CTAB) จากนั้นเติมสารละลายแอมโมเนีย กวนอย่างรวดเร็วให้ได้ของเหลวหนืด มีค่า pH เท่ากับ 11 แล้วนำไปให้ความร้อนในหม้อ autoclave ที่อุณหภูมิ 180 °C เป็นเวลา 24 ชั่วโมง จากนั้นทำให้เย็นตัวอย่างรวดเร็วในน้ำเย็น กรองและล้างให้สะอาดจนน้ำที่ล้างมีค่า pH เท่ากับ 7 นำไปอบแห้งที่ 110 °C เป็นเวลา 4 ชั่วโมงแล้วเผาที่ 600 °C เป็นเวลา 3 ชั่วโมง พบว่าแมกนีเซียมอะลูมิเนียมสปิเนลที่สังเคราะห์ได้โดยวิธีนี้มีพื้นที่ผิวสูง และขนาดอนุภาคเล็กกว่าการสังเคราะห์ด้วยวิธีตกตะกอนร่วม ซึ่งเป็นผลมาจากการเติม CTAB โดยปกติ $MgAl_2O_4$ ก่อตัวขึ้นจากปฏิกิริยาของ MgO (หรือ $Mg(OH)_2$) กับ Al_2O_3 (หรือ $Al(OH)_3$) โดยก่อตัวเป็นโซ่ยาวของอนุภาคโดยพันธะไฮโดรเจนในการเตรียมสารเคมีแบบเปียก (wet-chemical preparation) ปรากฏการณ์ดังกล่าวทำให้เกิดการ

เติบโตของอนุภาคออกไซด์เมื่อเผาแคลไซน์ที่อุณหภูมิสูง การเติม CTAB จึงสามารถป้องกันการก่อตัวของโซ่ยาวของอนุภาคออกไซด์ได้ ดังนั้น MgO (หรือ $Mg(OH)_2$) กับ Al_2O_3 (หรือ $Al(OH)_3$) จึงมีขนาดอนุภาคที่เล็ก ไม่ค่อยจับกลุ่มกันเป็นก้อน ทำให้ทำปฏิกิริยาเกิดเป็น nanocrystallite $MgAl_2O_4$ ซึ่งมีอนุภาคผลึกขนาดเล็กได้ง่าย



ภาพที่ 2.6 ภาพสปีเนลจากกล้อง TEM ที่สังเคราะห์ด้วยวิธี (a) ตกตะกอนร่วม (b) ไฮโดรเทอร์มัล [9]

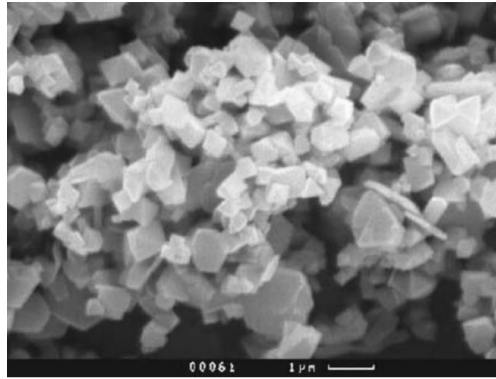
Kreisberg และคณะ [10] สังเคราะห์แมกนีเซียมอะลูมิเนียมสปีเนลภายใต้สภาวะ thermovapour จากผงอะลูมิเนียมออกไซด์ไฮดรต (boehmite) $Al(OH)_3$ และ MgO ในน้ำที่สภาวะกึ่งวิกฤต โดยเติมกลีเซอรินเล็กน้อย ทำให้หม้อ autoclave โดยเติมน้ำลงในช่องว่างระหว่างผนังหม้อกับภาชนะบรรจุสารตั้งต้น การสังเคราะห์ทำที่อุณหภูมิ 280 °C และ 370 °C แรงดันไอน้ำในการสังเคราะห์ที่ 280 °C และ 370 °C เท่ากับ 6.5 และ 21 MPa ตามลำดับ เป็นเวลา 20 ชั่วโมง สปีเนลที่ได้จากการสังเคราะห์มีอนุภาคผลึกที่ละเอียด ขนาดโดยเฉลี่ยอยู่ที่ 0.52 ไมโครเมตร



ภาพที่ 2.7 ภาพผลึกขนาดละเอียดของสปีเนลจากกล้อง SEM ที่สังเคราะห์โดย Kreisberg และคณะ [10]

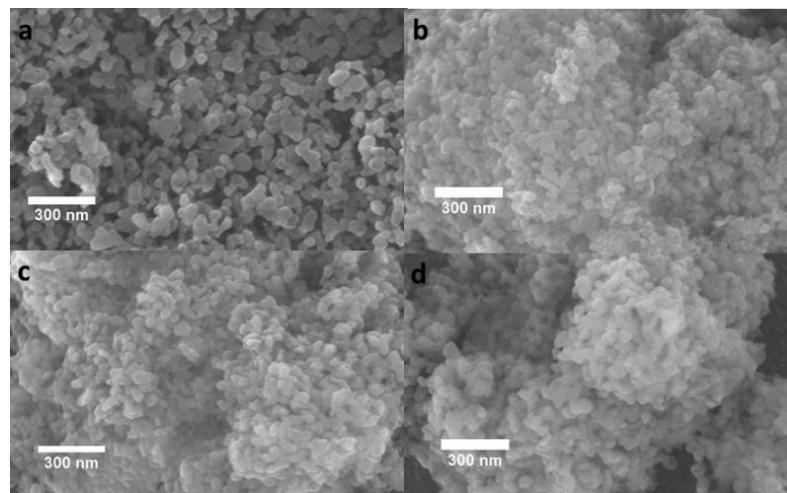
Danchevskaya และคณะ [11] สังเคราะห์แมกนีเซียมสปีเนล โดยผสมอะลูมิเนียมไฮดรอกไซด์ และแมกนีเซีย ภายใต้สภาวะไอน้ำ โดยเฟสที่ได้เป็น boehmite ($\gamma-Al(OH)_3$) โดยมีแมกนีเซียมไอออนกระจายตัวอยู่ใน boehmite เมื่อนำมาผ่านกระบวนการดีไฮเดรชัน (dehydration) จะเริ่มเปลี่ยนจากอะลูมิเนียม-

ออกซิเจน ทรงแปดหน้า (aluminum-oxygen octahedrons) เป็น cubic anionic sublattice ของสปิเนล แมกนีเซียมไอออนจึงแพร่เข้าไปอยู่ตามช่องว่างของเตตระฮีดรอล และออกเตฮีดรอลใน cubic oxygen แมกนีเซียมไอออนมีความเสถียรในโครงสร้างของสปิเนล ได้เป็นสปิเนลผลึกละเอียดขนาด 0.5-2.0 ไมโครเมตร



ภาพที่ 2.8 ภาพผลึกของสปิเนลจากกล้อง SEM ที่สังเคราะห์โดย Danchevskaya และคณะ [11]

พิสนธ์ รัชชจินดา [3] สังเคราะห์ผงแมกนีเซียมอะลูมิเนียมสปิเนลด้วยวิธีไฮโดรเทอร์มัล โดยใช้สารประกอบไนเตรตเป็นสารตั้งต้น ใช้สารละลายแอมโมเนียมไฮดรอกไซด์เป็นตัวช่วยตกตะกอน และใช้ cetyl trimethylammonium bromide (CTAB) เป็นสารลดแรงตึงผิว ก่อนการแคลไซน์เฟสที่ได้จากวิธีตกตะกอน คือกิบไซต์และไฮโดรทัลไซต์ ในขณะที่เฟสที่ได้จากการสังเคราะห์ด้วยวิธีไฮโดรเทอร์มัลคือไฮโดรทัลไซต์ และจะเปลี่ยนเฟสเป็นแมกนีเซียมอะลูมิเนียมสปิเนลบริสุทธิ์ภายหลังการแคลไซน์ที่อุณหภูมิ 1100 °C พบว่าการใช้สารลดแรงตึงผิว 0.46% โดยโมล ส่งผลให้ขนาดอนุภาคหลังแคลไซน์ลดลงจากที่ไม่เติมสารลดแรงตึงผิวถึงประมาณ 51% โดยเมื่อเติมสารลดแรงตึงผิวในปริมาณเพิ่มขึ้นขนาดอนุภาคมีการเปลี่ยนแปลงจากเดิมเพียงเล็กน้อย



ภาพที่ 2.9 สปิเนลที่สังเคราะห์โดย พิสนธ์ รัชชจินดา ที่อุณหภูมิ 120 °C 1 ชั่วโมง มีการเติม CTAB

(a) 0 (b) 0.46 (c) 4.12 (d) 8.43 % โดยโมล หลังแคลไซน์ที่อุณหภูมิ 1100 °C 1 ชั่วโมง [3]

2.3 รังสีอินฟราเรด [12, 13]

รังสีอินฟราเรดหรือรังสีความร้อนเป็นคลื่นแม่เหล็กไฟฟ้าชนิดหนึ่งที่แผ่ออกมาจากดวงอาทิตย์และวัตถุทุกชนิดที่มีอุณหภูมิอยู่ในช่วง (-200-4000 °C) มีความยาวคลื่นอยู่ในช่วง 0.75-100 ไมโครเมตร หรือ ในช่วงความถี่ 1,011 – 1,014 เฮิร์ตซ์ ซึ่งตาของมนุษย์ไม่สามารถมองเห็นได้ แต่ในชีวิตประจำวันมนุษย์ทุกคนเกี่ยวข้องกับรังสีอินฟราเรดอยู่ตลอดเวลา กล่าวคือ จะรู้สึกร้อนเมื่ออยู่กลางแจ้งหรือใกล้ไฟ รังสีอินฟราเรดมีคุณสมบัติพิเศษ คือ ไม่เบี่ยงเบนในสนามแม่เหล็กไฟฟ้า และถ้าหากมีความถี่สูงขึ้น พลังงานก็จะเพิ่มสูงตามไปด้วย

2.3.1 ช่วงของรังสีอินฟราเรด [14]

รังสีอินฟราเรดสามารถแบ่งออกได้เป็น 3 ช่วง ได้แก่

- 1) รังสีอินฟราเรดใกล้ (Near Infrared radiation หรือ NIR) มีความยาวคลื่นในช่วง 0.75 - 1.5 ไมโครเมตร ให้กำลังความร้อนต่อพื้นที่สูง สามารถให้ความร้อนได้สูง ความร้อนผ่านเข้าไปในเนื้อวัสดุได้ลึก
- 2) รังสีอินฟราเรดกลาง (Middle Infrared radiation หรือ MIR) มีความยาวคลื่นในช่วง 1.5 – 5.6 ไมโครเมตร ให้ความร้อนได้ปานกลาง และ ผ่านเข้าไปในเนื้อวัสดุได้ลึกปานกลาง
- 3) รังสีอินฟราเรดไกล (Far Infrared radiation หรือ FIR) มีความยาวคลื่นในช่วง 5.6 - 100 ไมโครเมตร ให้ความร้อนต่อหน่วยพื้นที่ได้ต่ำ ความร้อนผ่านเข้าไปในเนื้อวัสดุได้ไม่ลึก

2.4 วัสดุสะท้อนรังสีอินฟราเรด [15, 16]

วัสดุสะท้อนอินฟราเรดที่พบกันในปัจจุบันมักอยู่ในรูปของเม็ดสี (pigment) ได้แก่ โลหะบริสุทธิ์ เช่น Al Ag และ Cu, โลหะที่มีการเคลือบผิว (Al(OH) บน Al และ AgS บน Ag) และโครงสร้างหลาย (Multiple-layered structures) ชั้นซึ่งประกอบด้วย $\text{TiO}_2/\text{Au}/\text{TiO}_2$, ผงซิลิกอนและ โลหะที่เคลือบด้วยอนุภาค cenosphere

การใช้โลหะเคลือบเพื่อลดการสะท้อนของแสงที่มองเห็น ตัวอย่างเช่น การเคลือบผิวด้านนอกของโลหะด้วยโลหะออกไซด์ โลหะออกไซด์จะดูดซับแสงที่มองเห็น ในขณะที่แสง IR ซึ่งมีความยาวคลื่นที่ยาวกว่า จะผ่านชั้นเคลือบและสะท้อนโดยโลหะที่อยู่ใต้สารที่เคลือบ ส่วนโครงสร้างหลายชั้น (Multiple-layered structures) จะออกแบบมาเพื่อลดการสะท้อนของแสงในช่วงที่ตามองเห็น ในขณะที่สะท้อน IR สูง

ในบรรดาออกไซด์ของโลหะทั้งหมด TiO_2 เป็นหนึ่งในวัสดุที่มีการใช้งานอย่างกว้างขวางที่สุด นอกจากนี้ยังมีรายงานเกี่ยวกับวัสดุพอลิเมอร์ที่มีสมบัติสะท้อนรังสีอินฟราเรดใกล้ เช่น Polythiourethane Polyurethane

2.4.1 ประโยชน์การนำไปใช้งานของวัสดุสะท้อนรังสีอินฟราเรด [15]

ปัจจุบันมีการนำวัสดุสะท้อนรังสีอินฟราเรดมาประยุกต์ใช้ในด้านอุตสาหกรรมเพื่อเป็นการเพิ่มสมบัติให้แก่งานต่างๆ เช่น ใช้วัสดุสะท้อนรังสีอินฟราเรดที่อยู่ในรูปเม็ดสี (pigment) กับงานสีเคลือบบนผิวสิ่งก่อสร้างอย่างผนังอาคาร และหลังคา รวมถึงใช้ตกแต่งเพื่อความสวยงาม

2.4.2 หลักการสะท้อนรังสีอินฟราเรดของวัสดุ [17, 18]

รังสีดวงอาทิตย์ประกอบด้วยรังสียูวี 5% รังสีที่มองเห็นได้ 43% และรังสี NIR 52% (780–2500 นาโนเมตร) เมื่อรังสี NIR เกิดการดูดซับในวัสดุจะส่งผลให้พื้นผิวของวัสดุร้อนขึ้น วัสดุที่สะท้อนรังสี NIR ส่วนใหญ่เป็นออกไซด์ที่ซับซ้อนของโลหะ ซึ่งสะท้อนความยาวคลื่นในย่านอินฟราเรด นอกจากนี้ยังสามารถสะท้อนแสงที่มองเห็นได้บางส่วนด้วย โดยเมื่อนำวัสดุสะท้อน NIR มาใช้ในการผลิตวัสดุผนังหลังคาจะส่งผลให้การสะท้อนรังสีจากดวงอาทิตย์โดยรวมสูงขึ้น เมื่อเทียบกับวัสดุสีแบบเดิมที่มีสีเดียวกัน การสะท้อนนี้ทำให้อุณหภูมิพื้นผิวลดลง ซึ่งจะลดการใช้พลังงานสำหรับการทำความเย็น และเพิ่มสภาวะความสบายทางความร้อนภายในอาคาร

กลไกการสะท้อนรังสีอินฟราเรดใกล้ของวัสดุ สามารถอธิบายได้จากหลักการที่ว่า การดูดกลืนแสงเกิดขึ้นเมื่อพลังงานแสงกระตุ้นให้อิเล็กตรอนเปลี่ยนจากสถานะพันธะหนึ่งไปยังอีกสถานะหนึ่ง หากใช้แสงที่มีความยาวคลื่นที่เปลี่ยนไปพลังงานนี้จะไม่ถูกดูดกลืน ตัวอย่างเช่นในกรณีที่กำลังแสงที่มีความยาวคลื่น 1500 นาโนเมตร ซึ่งมีพลังงานต่ำเกินกว่าที่จะทำให้เกิดการเปลี่ยนแปลงพลังงานของอิเล็กตรอน ดังนั้นจึงไม่ถูกดูดกลืนโดยวัสดุ แต่ถ้าแสงนี้จะเกิดการหักเห สะท้อน และกระเจิง ซึ่งนำไปสู่การสะท้อนแบบกระจายของแสง NIR

เมื่อลำแสงตกบนผิวดังตัวอย่างจะเกิดการการสะท้อน (reflection) การทะลุผ่าน (transmission) และการดูดกลืนแสง (absorption) ขึ้นได้ หากตัวอย่างมีความทึบแสงเพียงพอ จะไม่สามารถมองเห็นแสงที่ส่องผ่านได้ การสะท้อนมีสองประเภท ได้แก่ การสะท้อนแบบสเปคูลาร์ (specular reflection) และการสะท้อนแบบกระจาย (diffuse reflection) การสะท้อนแสงแบบสเปคูลาร์ พบมากในพื้นผิวที่เรียบและมีการดูดกลืนสูง การสะท้อนแบบกระจายเกิดขึ้นเมื่อรังสีที่ตกกระทบทะลุผ่านผิวกว้าง และถูกสะท้อนด้วยขอบเกรน (grain boundaries) ของอนุภาค การสะท้อนแบบแพร่ขึ้นอยู่กัขนาดของอนุภาค เมื่อขนาดอนุภาคลดลงจำนวนการสะท้อนแสงที่ขอบเกรนจะเพิ่มขึ้น เป็นผลให้ความลึกของการส่องผ่านของแสงตกกระทบลดลงซึ่งส่งผลให้การดูดกลืนแสงลดลง และการสะท้อนกลับเพิ่มขึ้น ส่งผลให้ค่าการดูดกลืนแสงลดลงและค่าการสะท้อนแสงเพิ่มขึ้น

2.4.3 การวัดค่าการสะท้อนของรังสีอินฟราเรดใกล้ของวัสดุ [18, 19]

การสะท้อนแสงแบบกระจายของผงสีสามารถวัดโดยใช้เครื่อง UV-vis-NIR spectrophotometer (Lambda 950, Perkin Elmer, USA) ด้วยค่านวณแบบทรงกลม (sphere) ซึ่งใช้ Poly tetrafluoroethylene (PTFE) เป็นตัวเปรียบเทียบสีขาวมาตรฐาน สเปกตรัมสะท้อนแสงวัดในช่วง 250-2500 นาโนเมตร การหาค่า NIR solar reflectance (R) ในช่วงความยาวคลื่นระหว่าง 780 ถึง 2,500 nm ถูกคำนวณตามมาตรฐานการวัด G159-98 โดยค่าการสะท้อน R คือคำนวณได้จากสมการต่อไปนี้

$$R = \frac{\int_{780}^{2500} r(\lambda) i(\lambda) d(\lambda)}{\int_{780}^{2500} i(\lambda) d(\lambda)}$$

โดยที่ $r(\lambda)$ คือ สเปกตรัมของการสะท้อน ($W \cdot m^{-2}$) ที่ได้จากเครื่อง UV-vis-NIR spectrophotometer และ $i(\lambda)$ คือ ค่าความเข้มของรังสี ($W \cdot m^{-2} \cdot nm^{-1}$) ที่อ้างอิงจากมาตรฐาน ASTM G159-98

2.5 งานวิจัยที่เกี่ยวข้อง

ในปี 2018 Liu และคณะ [19] ได้ศึกษาสมบัติทางแสงของสี kaolin/ $CoAl_2O_4$ โดยการใช้ดินขาว (Kaolin) เป็นแหล่งอลูมิเนียมเพื่อสร้างเม็ดสีน้ำเงิน kaolin/ $CoAl_2O_4$ สองมิติ ที่มีการสะท้อนอินฟราเรดใกล้ (NIR) สูง โดยการเผาแคลไซน์ผลิตภัณฑ์ที่ได้จากการตกตะกอน ดินขาวกับ $Co_2(OH)_2CO_3$ ได้เป็นสปีเนล $CoAl_2O_4$ ที่มีขนาดอนุภาค 30-50 นาโนเมตรวางอย่างสม่ำเสมอบนพื้นผิวของดินขาวและสี kaolin/ $CoAl_2O_4$ เมื่อทดสอบสมบัติทางสี พบว่าได้ผลที่เป็นที่น่าพอใจ ($L^*=38.29$, $a^*=-9.21$, $b^*=-38.90$, $C=39.98$) ค่าการสะท้อน NIR ($R = 60.18\%$) และมีความเสถียรทางเคมี

ในปี 2020 Menon และคณะ [20] ได้ศึกษาสีสะท้อนรังสีอินฟราเรดใกล้ระดับนาโนของสารประกอบ $NiAl_2O_4$ ที่สังเคราะห์ผ่านวิธี solvothermal โดยใช้ไมโครเวฟช่วย ผงที่เตรียมได้นั้นถูกอบให้สูงถึง $1200^\circ C$ เพื่อปรับอุณหภูมิให้เหมาะสมสำหรับค่าการสะท้อนที่ NIR สูงสุด การอบอุ่นเปลี่ยนสีของตัวอย่างจากสีเขียวแกมน้ำเงินเป็นสีฟ้า ที่เกิดจากการแยกสนามผลึกของ Ni^{2+} ใน d-orbitals ในรูปสมมาตรแปดด้าน ตัวอย่างที่อบที่อุณหภูมิ $1000^\circ C$ แสดงการสะท้อนรังสีอินฟราเรดใกล้สูงสุด และสะท้อนแสงอาทิตย์อินฟราเรดใกล้อย่างมีนัยสำคัญเกือบ 60% โดยความสามารถของเม็ดสีในการส่งผ่านสีและการสะท้อน NIR นั้นแสดงให้เห็นจากการเคลือบบนบล็อกเหล็กชุบสังกะสี

ในปี 2008 Pailhe และคณะ [21] ได้ศึกษาสเปกตรัมการสะท้อนแสงแบบกระจายของรังสีอินฟราเรดใกล้และแสงในช่วงที่มองเห็นได้ ของ $MgFe_2O_4$, $ZnFe_2O_4$ และ ฮีมาไทต์ ที่ถูกสังเคราะห์โดยวิธี Pechini และ

วิธีการตกตะกอนตามลำดับ ซึ่งเกิดการดูดซับของแสงในช่วงที่มองเห็นได้ (400 นาโนเมตร - 800 นาโนเมตร) และ เกิดถ่ายโอนประจุของไอออนของออกซิเจนไปยังไอออนของเหล็ก ซึ่งพลังงานที่เกิดขึ้นเชื่อมโยงโดยตรงกับ โครงสร้างของ FeO_6 ทรงแปดหน้า

ในปี 2016 Alvarez-Docio และคณะ [22] ได้ศึกษาสี่สะท้อนรังสีอินฟราเรดใกล้ระดับนาโนของ สารประกอบ CoAl_2O_4 ที่ถูกทำให้อยู่ในรูปสองมิติบนพื้นผิวของอะลูมินา โดยสังเคราะห์ด้วยวิธีการผสมแบบแห้งโดยใช้พลังงานต่ำ จากนั้นนำไปเผา 1200 °C ในรูปแบบของ nanostructured shell อนุภาคสองมิติเกิดการเข้าไปเติมเต็มช่องว่างระหว่าง CoAl_2O_4 และ พื้นผิวของอะลูมินาทำให้ได้ shell structure แบบใหม่ เกิดขึ้นซึ่งเมื่อนำไปทดสอบพบว่า สามารถสะท้อนแสงอาทิตย์รังสีอินฟราเรดใกล้ หรือ NIR ได้มากกว่า 70%

บทที่ 3

วิธีการดำเนินงาน

3.1 สารเคมี อุปกรณ์และเครื่องมือที่ใช้ในการทดลอง

3.1.1 สารเคมี

ตารางที่ 3.1 สารเคมีที่ใช้ในงานวิจัย

สารเคมี	ความบริสุทธิ์	บริษัทผู้จัดจำหน่าย
$Mg(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$	99.0%	Ajax, Australia
$Al(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$	98.0%	Ajax, Australia
$Fe(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$	98.5%	QRëC, Australia
NH_4OH	25.0%	QRëC, Australia

3.1.2 อุปกรณ์ และเครื่องมือในการวิจัย

- แท่งแม่เหล็กกวน
- เครื่องกวนสาร
- กระจกเทพลอน
- เครื่องปั่นเหวี่ยงสาร (centrifuge)
- หม้อนึ่งอัดไอน้ำ (Autoclave)
- เตาอบสาร
- เตาเผา

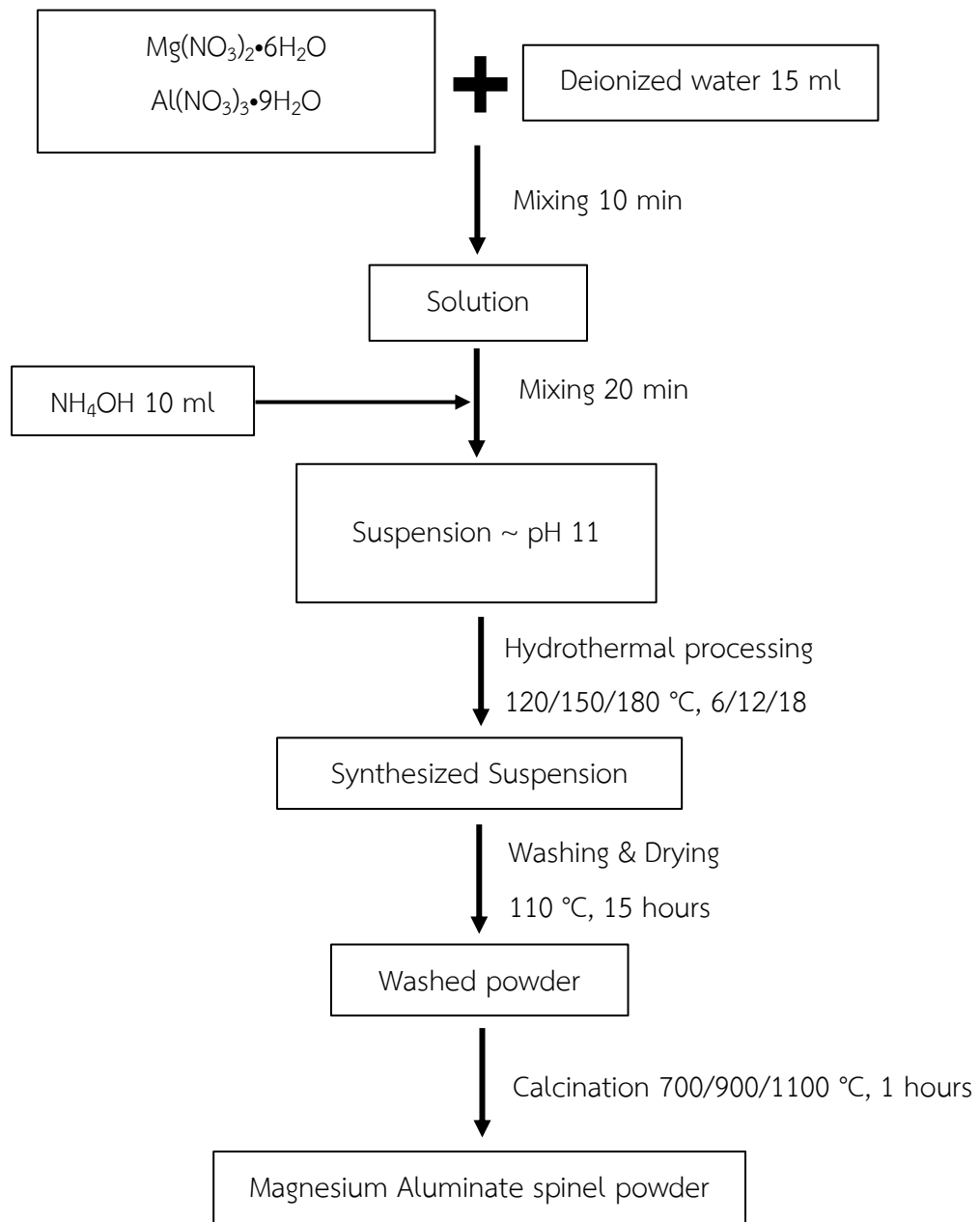
3.1.3 เครื่องมือที่ใช้ในการวิเคราะห์

- Simultaneous Thermal Analyzer (TG-DTA/DSC, Linseis STA PT 1600, Germany)
- Scanning Electron Microscope (SEM)
- X-Ray Diffractometer (XRD, D8-Advance, Bruker AXS Model D8, Germany)

3.2 ขั้นตอนการทดลอง

3.2.1 การสังเคราะห์ผงแมกนีเซียมอะลูมิเนียมไฮดรอกไซด์ด้วยวิธีไฮโดรเทอร์มัล

1. ละลายผงแมกนีเซียมไฮดรอกไซด์ 1.6188 กรัม และผงอะลูมิเนียมไฮดรอกไซด์ 4.7849 กรัม ในน้ำกลั่น 15 มิลลิลิตร แล้วกวนด้วยเครื่องกวนสารให้ละลายในกระบอกเทฟลอน ณ อุณหภูมิห้อง เป็นเวลา 10 นาที
2. ค่อย ๆ หยดสารละลาย NH_4OH ความเข้มข้น 25% โดยน้ำหนัก ปริมาณ 10 มิลลิลิตร ให้ pH ของสารละลายมีค่าประมาณ 11 กวนผสมเป็นเวลา 20 นาที
3. นำกระบอกเทฟลอนบรรจุใน Autoclave หมุนฝาให้แน่น แล้วนำไปเข้าในเตาอบ
4. ปรับเปลี่ยนตัวแปรในกระบวนการไฮโดรเทอร์มัล ได้แก่ อุณหภูมิ 120, 150 และ 180 องศาเซลเซียส และเวลา 6, 12 และ 18 ชั่วโมง
5. ล้างสารโดยแยกสารและของเหลวที่ได้ด้วยการปั่นเหวี่ยง (centrifugal) ล้างสารด้วยน้ำกลั่น 3 รอบ จนมี pH ใกล้เคียง 7 แล้วล้างด้วยเอทานอลอีก 2 รอบ
6. อบสารที่ผ่านการล้างแล้วที่อุณหภูมิ 110 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 15 ชั่วโมง
7. บดสารด้วยโกร่งบดสาร
8. เผาแคลไซน์ในบรรยากาศปกติ ที่อุณหภูมิ 700, 900 และ 1100 องศาเซลเซียสเป็นเวลา 1 ชั่วโมง โดยใช้อัตราเพิ่มลดอุณหภูมิ 5 องศาเซลเซียสต่อนาที



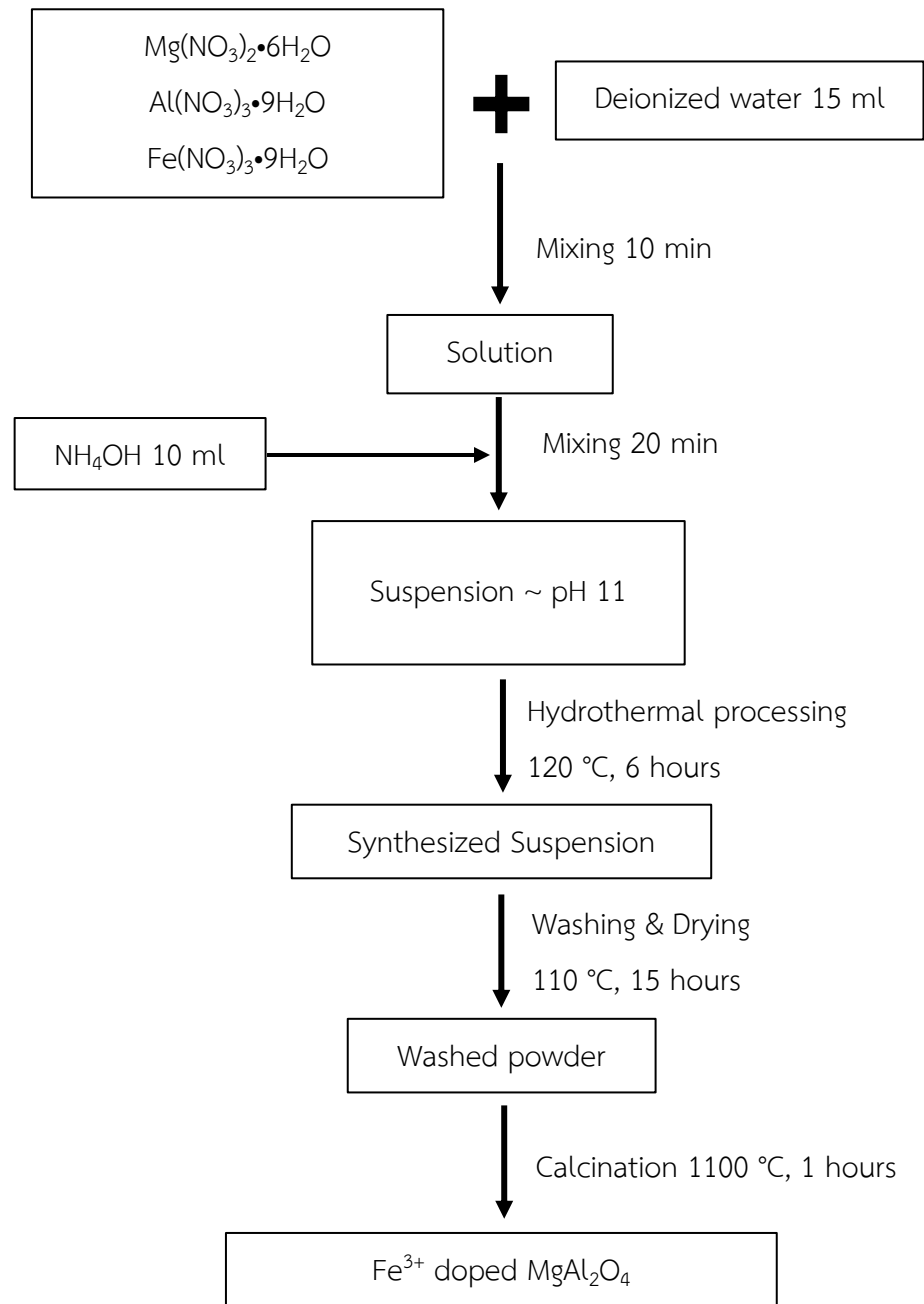
ภาพที่ 3.1 แผนผังแสดงกระบวนการสังเคราะห์ผงสปีเนลด้วยวิธีไฮโดรเทอร์มัลและแคลไซน์

3.2.2 การสังเคราะห์ผงแมกนีเซียมอะลูมิเนียมเนตสปีเนลที่เจือด้วยเหล็ก (III) ด้วยวิธีไฮโดรเทอร์มัล

1. ละลายผงแมกนีเซียมไนเตรต ผงอะลูมิเนียมไนเตรต และผงเหล็กไนเตรต ตามสัดส่วนดังแสดงในตารางที่ 3.2 ในน้ำกลั่น 15 มิลลิลิตร แล้วกวนด้วยเครื่องกวนสารให้ละลายในกระบอกเทฟลอน ณ อุณหภูมิห้อง เป็นเวลา 10 นาที
2. ค่อย ๆ หยดสารละลาย NH_4OH ความเข้มข้น 25% โดยน้ำหนัก ปริมาณ 10 มิลลิลิตร ให้ pH ของสารละลายมีค่าประมาณ 11 กวนผสมเป็นเวลา 20 นาที
3. นำกระบอกเทฟลอนบรรจุใน Autoclave หมุนฝาให้แน่น แล้วนำไปเข้าในเตาอบที่อุณหภูมิ 120 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 6 ชั่วโมง
4. ล้างสารโดยแยกสารและของเหลวที่ได้ด้วยการปั่นเหวี่ยง (centrifugal) ล้างสารด้วยน้ำกลั่น 3 รอบ จนมี pH ใกล้เคียง 7 แล้วล้างด้วยเอทานอลอีก 2 รอบ
5. อบสารที่ผ่านการล้างแล้วที่อุณหภูมิ 110 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 15 ชั่วโมง
6. บดสารด้วยโกร่งบดสาร
7. เผาแคลไซน์ในบรรยากาศปกติ ที่อุณหภูมิ 1100 องศาเซลเซียสเป็นเวลา 1 ชั่วโมง โดยใช้อัตราเพิ่มลดอุณหภูมิ 5 องศาเซลเซียสต่อนาที

ตารางที่ 3.2 ปริมาณสารเคมีที่ใช้ในการสังเคราะห์ผงแมกนีเซียมอะลูมิเนียมเนตสปีเนลที่เจือด้วยเหล็ก (III)

$\text{Mg}(\text{Fe}_x\text{Al}_{2-x})\text{O}_4$	$\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (g)	$\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ (g)	$\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ (g)
x = 0.2	1.6188	4.3063	0.5127
x = 0.4	1.6188	3.8279	1.0254
x = 0.6	1.6188	3.3494	1.5381



ภาพที่ 3.2 แผนผังแสดงกระบวนการสังเคราะห์ผงสปีเนลที่เจือด้วยเหล็ก (III) ด้วยวิธีไฮโดรเทอร์มัล และแคลไซน์

3.3 การวิเคราะห์

3.3.1 การวิเคราะห์ช่วงอุณหภูมิการเกิดปฏิกิริยา

ศึกษาอุณหภูมิที่เหมาะสมต่อการเกิดเป็นแมกนีเซียมอะลูมิเนียมไฮดรอกไซด์ของสารที่ได้จากการสังเคราะห์ โดยกระบวนการไฮโดรเทอร์มัลด้วยวิธีการวิเคราะห์จากการเกิดการเปลี่ยนแปลงของพลังงานสารตัวอย่างเมื่ออุณหภูมิเพิ่มขึ้นด้วยเทคนิค Differential Thermal Analysis (DTA) และวิเคราะห์จากการสลายตัวกลายเป็นก๊าซของสารตัวอย่างที่อุณหภูมิต่าง ๆ ด้วยเทคนิค Thermogravimetric Analyzer (TGA)

3.3.2 การวิเคราะห์เฟส

ศึกษาองค์ประกอบเฟสของสารที่ได้จากการสังเคราะห์โดยกระบวนการไฮโดรเทอร์มัลทั้งช่วงก่อนและหลังการแคลไซน์ที่อุณหภูมิต่าง ๆ โดยการใช้เทคนิคการเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์ด้วยเครื่อง X-ray Diffractometer (XRD)

3.3.3 การวิเคราะห์สัณฐานวิทยา

ศึกษาสัณฐานวิทยา ขนาดอนุภาคและการกระจายขนาดอนุภาคของผงแมกนีเซียมอะลูมิเนียมไฮดรอกไซด์ที่เตรียมได้ถูกด้วยเทคนิคการส่องกราดของอิเล็กตรอนโดยใช้เครื่อง Scanning Electron Microscope (SEM)

บทที่ 4

ผลการทดลองและวิเคราะห์ผลการทดลอง

งานวิจัยนี้ทำการศึกษาเป็น 4 ส่วน โดยศึกษาผลของอุณหภูมิและเวลาในกระบวนการไฮโดรเทอร์มัลต่อการสังเคราะห์ผงแมกนีเซียมอะลูมิเนียมไฮดรอกไซด์ รวมถึงผลของอุณหภูมิแคลไซน์ในการสังเคราะห์ผงแมกนีเซียมอะลูมิเนียมไฮดรอกไซด์ที่ได้จากการสังเคราะห์ด้วยไฮโดรเทอร์มัล แล้วเลือกสภาวะที่เหมาะสมมาสังเคราะห์ผงแมกนีเซียมอะลูมิเนียมไฮดรอกไซด์ที่เจือด้วยเหล็ก (III) จากนั้นการศึกษสมบัติการสะท้อนรังสีอินฟราเรดใกล้ของผงแมกนีเซียมอะลูมิเนียมไฮดรอกไซด์ที่เจือด้วยเหล็ก (III)

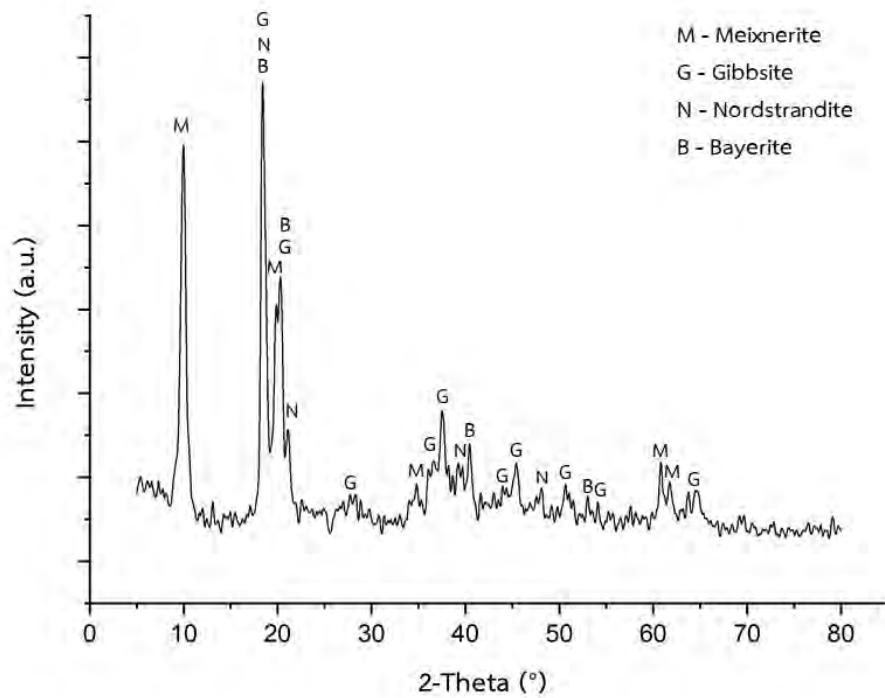
เนื่องจากสถานการณ์การระบาดของเชื้อ COVID-19 ส่งผลให้การตรวจหาลักษณะเฉพาะ ได้แก่ X-ray diffraction (XRD), Scanning electron microscope (SEM) และการวิเคราะห์สมบัติการสะท้อนรังสีอินฟราเรดใกล้ของผงแมกนีเซียมอะลูมิเนียมไฮดรอกไซด์ที่เจือด้วยเหล็ก (III) ด้วย UV-Visible-Near Infrared spectrophotometer ไม่สามารถทำการตรวจสอบได้ จึงได้ทำการศึกษาทางานวิจัยที่เกี่ยวข้องมาอธิบายเพิ่มเติมในส่วนนี้ ดังนั้นผลการศึกษาก็จะแบ่งเป็น 2 ส่วนคือ ส่วนที่ได้ดำเนินการแล้ว และส่วนผลที่คาดว่าจะได้รับจากการอ้างอิงงานวิจัยที่เกี่ยวข้อง

ผลส่วนที่ได้ดำเนินการแล้ว

4.1 ผลของอุณหภูมิและเวลาในกระบวนการไฮโดรเทอร์มัลต่อการสังเคราะห์ผงแมกนีเซียมอะลูมิเนียมไฮดรอกไซด์

4.1.1 องค์ประกอบเฟสของผงที่เตรียมได้หลังการสังเคราะห์ด้วยวิธีไฮโดรเทอร์มัล

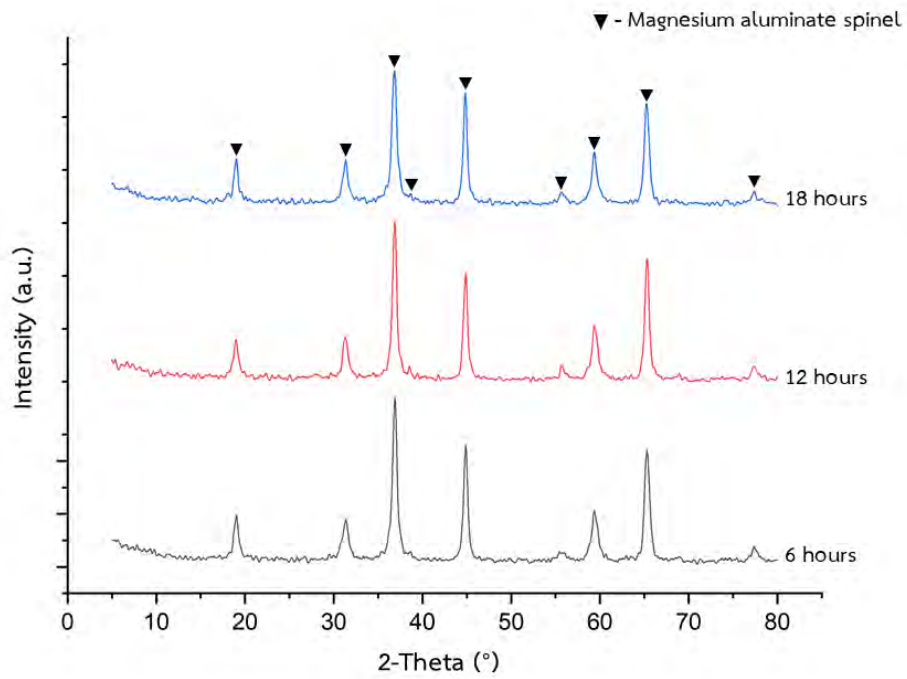
ผลการวิเคราะห์เฟสองค์ประกอบของผงที่สังเคราะห์ด้วยวิธีไฮโดรเทอร์มัลที่อุณหภูมิ 120 °C เป็นเวลา 6 ชั่วโมง ด้วยเทคนิค XRD แสดงดังภาพที่ 4.1 พบว่าผงที่เตรียมได้ประกอบไปด้วยเฟสของเมกซ์เนอร์ไรต์ (Meixnerite, $[Mg_5Al_3(OH)_{16}[(OH)_3(H_2O)_4]]$, JCPDS card no. 50-1684), กิบบ์ไซต์ (Gibbsite, $Al(OH)_3$, Monoclinic, JCPDS card no. 33-0018), นอร์ดสตรานด์ไตต์ (Nordstrandite, $Al(OH)_3$, Triclinic, JCPDS card no. 085-1049) และเบย์ไรต์ (Bayerite, $Al(OH)_3$, Monoclinic, JCPDS card no. 20-0011) ซึ่งจะเห็นได้ว่าผงที่เตรียมได้หลังการสังเคราะห์ด้วยวิธีไฮโดรเทอร์มัลที่อุณหภูมิ 120 °C เป็นเวลา 6 ชั่วโมงยังไม่ปรากฏเฟสของแมกนีเซียมอะลูมิเนียมไฮดรอกไซด์ โดยสารตั้งต้นเปลี่ยนไปอยู่ในรูปของสารประกอบไฮดรอกไซด์ นอกจากนี้กราฟ XRD ที่ได้ยังแสดงถึงความเป็นผลึกที่ต่ำ ซึ่งอาจประกอบไปด้วยเฟสอสัณฐาน (amorphous) สังเกตได้จากสัญญาณรบกวนที่มีมากเนื่องจากยังไม่ผ่านกระบวนการเผาแคลไซน์



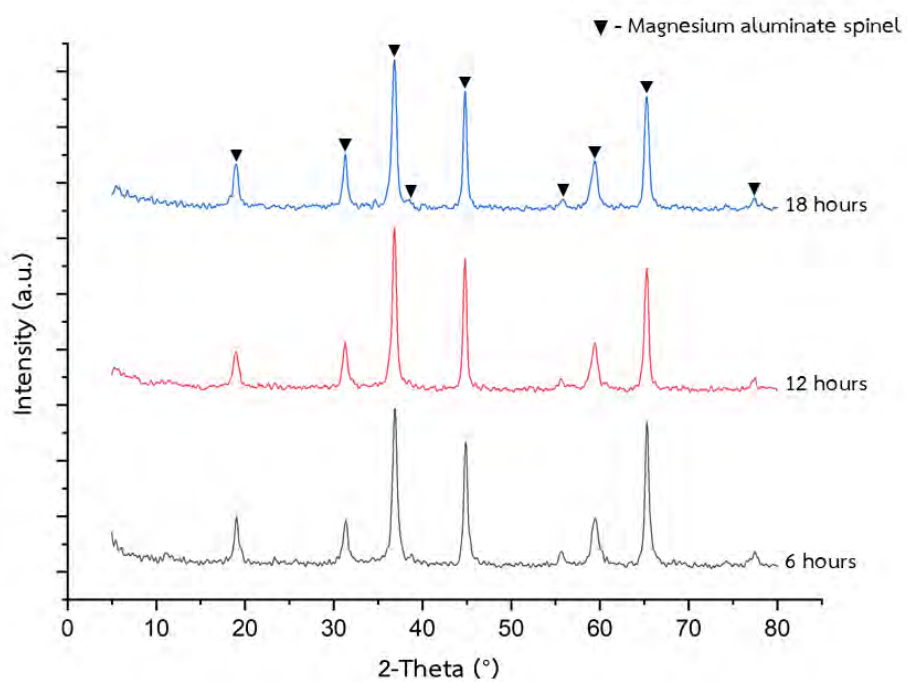
ภาพที่ 4.1 องค์ประกอบเฟสของผงที่สังเคราะห์ด้วยวิธีไฮโดรเทอร์มัลที่อุณหภูมิ 120 °C เป็นเวลา 6 ชั่วโมง

4.1.2 องค์ประกอบเฟสของผงที่เตรียมได้หลังการสังเคราะห์ด้วยวิธีไฮโดรเทอร์มัลและผ่านการเผาแคลไซน์ที่ 1100 °C

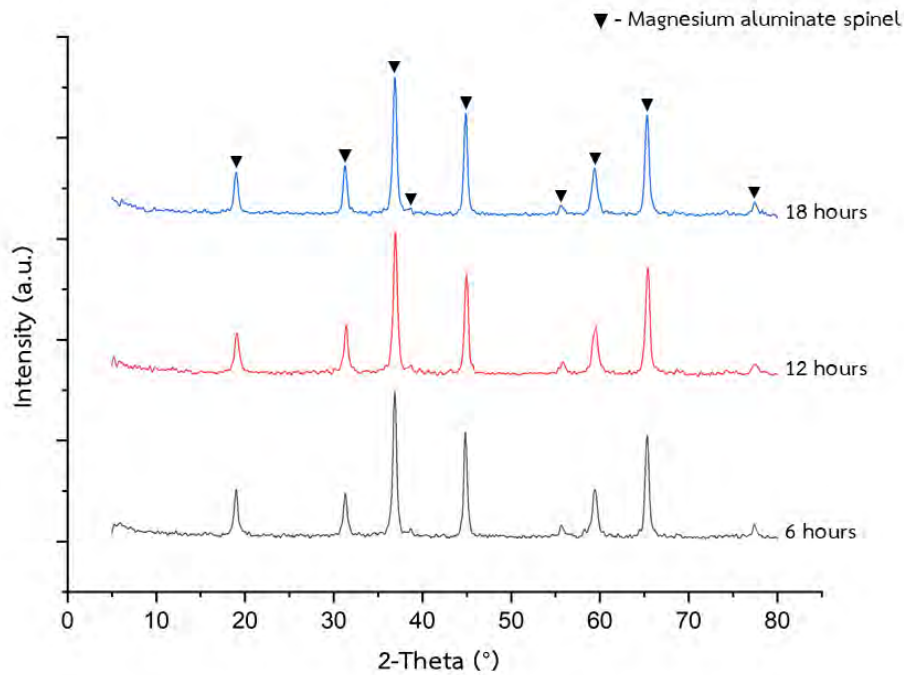
ภาพที่ 4.2, 4.3 และ 4.4 แสดงผลองค์ประกอบเฟสของผงที่สังเคราะห์ด้วยวิธีไฮโดรเทอร์มัลที่อุณหภูมิ 120, 150 และ 180 °C ตามลำดับ โดยเปรียบเทียบเวลาที่แตกต่างกัน ได้แก่ 6, 12 และ 18 ชั่วโมง หลังแคลไซน์ที่อุณหภูมิ 1100 °C เป็นเวลา 1 ชั่วโมง พบแมกนีเซียมอะลูมินาตสปิเนล (Magnesium Aluminate Spinel, $MgAl_2O_4$, JCPDS card no. 021-1152) ที่มีความเป็นผลึกชัดเจน เป็นเฟสหลักเพียงเฟสเดียวปราศจากเฟสเจือปนที่ทุกอุณหภูมิ และเวลาในกระบวนการไฮโดรเทอร์มัลที่ทำการทดลอง โดยเมื่อเปรียบเทียบที่อุณหภูมิเท่ากัน พบว่าที่เวลาแตกต่างกัน ผงแมกนีเซียมอะลูมินาตสปิเนลที่สังเคราะห์ได้มีความเป็นผลึกใกล้เคียงกัน สังเกตได้จากลักษณะของพีกที่มีความแคบและความสูงของพีกที่ใกล้เคียงกัน



ภาพที่ 4.2 องค์ประกอบเฟสของผงที่สังเคราะห์ด้วยวิธีไฮโดรเทอร์มัลที่อุณหภูมิ 120 °C เป็นเวลา 6, 12 และ 18 ชั่วโมง หลังแคลไซน์ที่อุณหภูมิ 1100 °C เป็นเวลา 1 ชั่วโมง

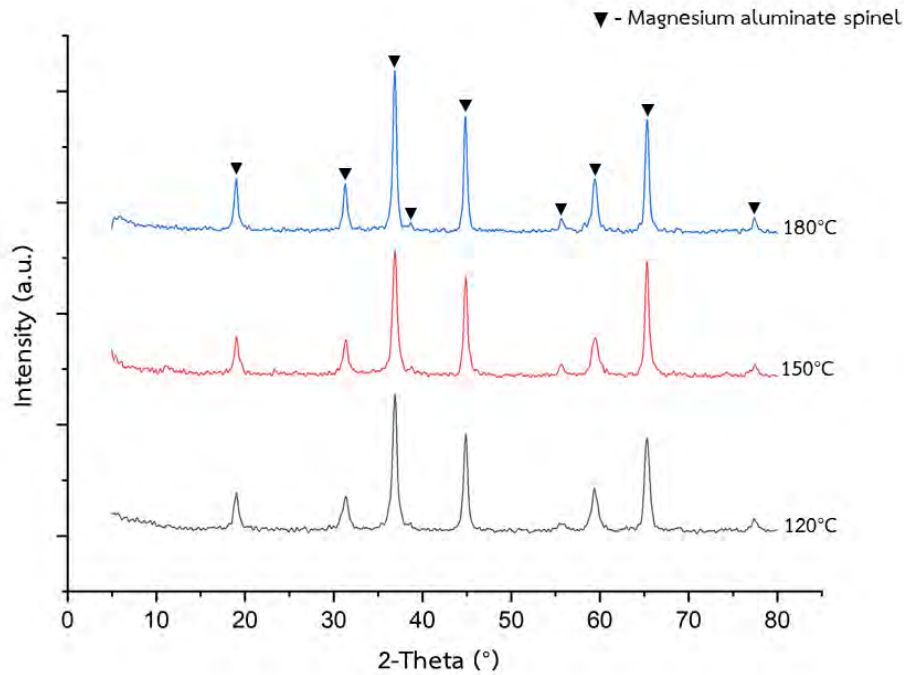


ภาพที่ 4.3 องค์ประกอบเฟสของผงที่สังเคราะห์ด้วยวิธีไฮโดรเทอร์มัลที่อุณหภูมิ 150 °C เป็นเวลา 6, 12 และ 18 ชั่วโมง หลังแคลไซน์ที่อุณหภูมิ 1100 °C เป็นเวลา 1 ชั่วโมง



ภาพที่ 4.4 องค์ประกอบเฟสของผงที่สังเคราะห์ด้วยวิธีไฮโดรเทอร์มัลที่อุณหภูมิ 180 °C เป็นเวลา 6, 12 และ 18 ชั่วโมง หลังแคลไซน์ที่อุณหภูมิ 1100 °C เป็นเวลา 1 ชั่วโมง

ภาพที่ 4.5 แสดงผลของอุณหภูมิไฮโดรเทอร์มัลต่อองค์ประกอบเฟส ความเป็นผลึกของผงที่สังเคราะห์ที่อุณหภูมิ 120, 150 และ 180 °C ตามลำดับ เป็นเวลา 6 ชั่วโมง หลังผ่านการแคลไซน์ที่อุณหภูมิ 1100 °C เป็นเวลา 1 ชั่วโมง ซึ่งแสดงเฟสของแมกนีเซียมอะลูมินาตสปิเนลเป็นเฟสหลักตั้งแต่ไฮโดรเทอร์มัลที่เวลา 120 °C โดยเมื่อเปรียบเทียบกับเวลา 6 ชั่วโมงเท่ากัน พบว่าที่อุณหภูมิแตกต่างกัน ผงแมกนีเซียมอะลูมินาตสปิเนลที่สังเคราะห์ได้มีแนวโน้มความเป็นผลึกเพิ่มขึ้นตามอุณหภูมิการสังเคราะห์ที่เพิ่มขึ้น สังเกตได้จากความแคบและความสูงของพีคที่มีแนวโน้มมากขึ้น



ภาพที่ 4.5 องค์ประกอบเฟสของผงที่สังเคราะห์ด้วยวิธีไฮโดรเทอร์มัลที่อุณหภูมิ 120, 150, 180 °C เป็นเวลา 6 ชั่วโมง หลังแคลไซน์ที่อุณหภูมิ 1100 °C เป็นเวลา 1 ชั่วโมง

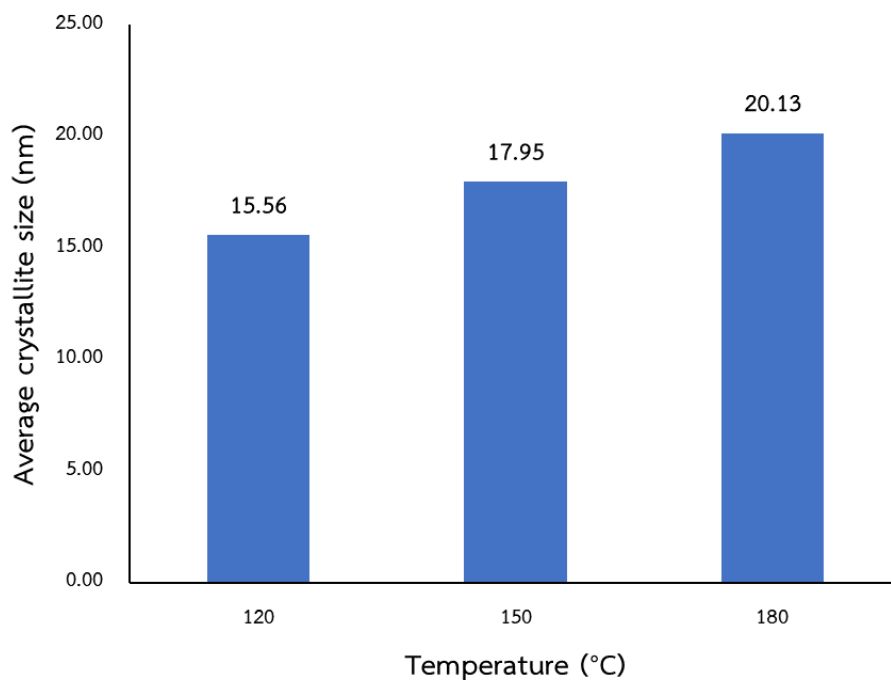
ขนาดผลึกโดยเฉลี่ยของผงแมกนีเซียมอะลูมิเนียมออกไซด์ที่สังเคราะห์ด้วยวิธีไฮโดรเทอร์มัลที่สภาวะแตกต่างกัน แสดงดังตารางที่ 4.1 โดยขนาดผลึกของวัสดุสามารถคำนวณโดยใช้สมการเชอร์เรอร์ (Scherrer equation) $d = \frac{K\lambda}{\beta \cos \theta}$ เมื่อ d คือ ขนาดผลึกเฉลี่ย (นาโนเมตร), K คือ shape factor โดยมีค่าเท่ากับ 0.94 สำหรับผลึกทรงกลมที่มีสมมาตรแบบคิวบิก, λ คือ ความยาวคลื่น X-ray (1.54178 Å), θ คือ มุมเลี้ยวเบนของแบรกก (Bragg's angle) และ β คือ ความกว้างของพีคที่ครึ่งหนึ่งของความสูง (FWHM) ในหน่วยเรเดียน (Radians) [23]

ตารางที่ 4.1 ขนาดผลึกโดยเฉลี่ยของผงที่สังเคราะห์ด้วยวิธีไฮโดรเทอร์มัลที่อุณหภูมิและเวลาแตกต่างกันหลังแคลไซน์ที่อุณหภูมิ 1100 °C เป็นเวลา 1 ชั่วโมง

อุณหภูมิการสังเคราะห์ด้วยวิธีไฮโดรเทอร์มัล (°C)	เวลาการสังเคราะห์ด้วยวิธีไฮโดรเทอร์มัล (ชั่วโมง)	ขนาดผลึกโดยเฉลี่ย (นาโนเมตร)
120	6	15.56
	12	16.99
	18	16.42
150	6	17.95

	12	17.90
	18	16.28
180	6	20.13
	12	16.82
	18	18.25

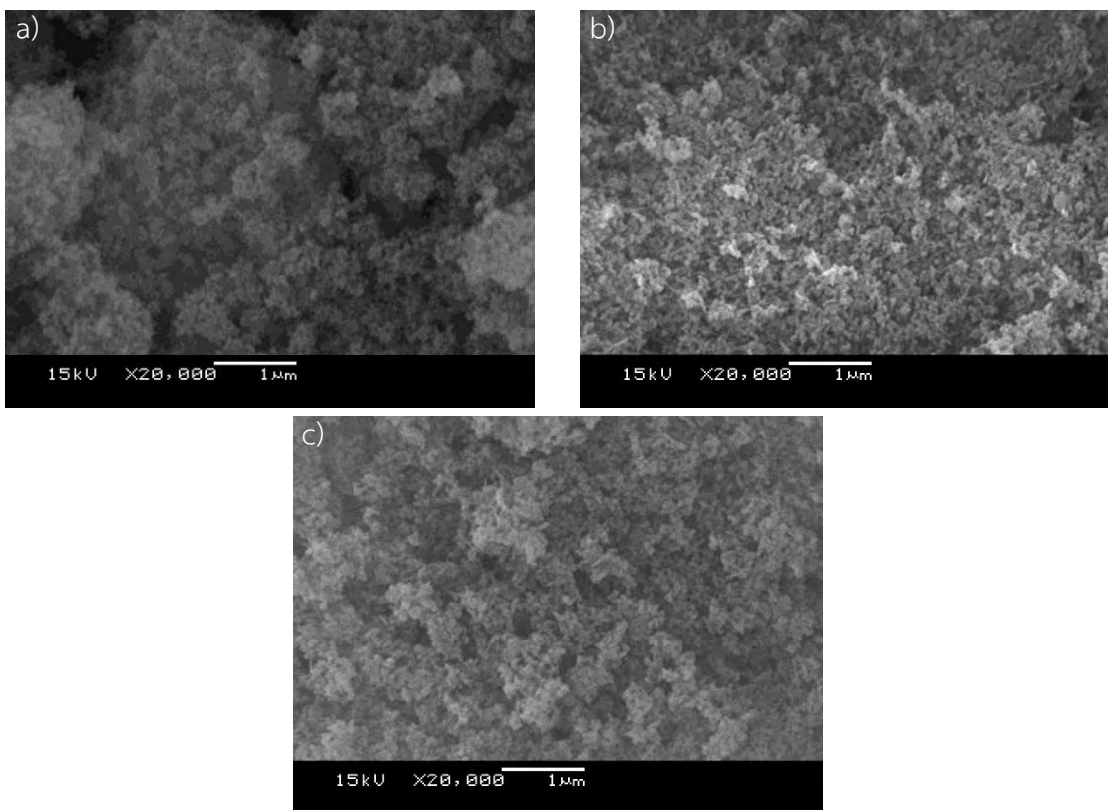
จากภาพที่ 4.6 แสดงแผนภาพเปรียบเทียบขนาดผลึกโดยเฉลี่ยของผงที่สังเคราะห์ด้วยวิธีไฮโดรเทอร์มัลที่อุณหภูมิ 120, 150, 180 °C เป็นเวลา 6 ชั่วโมง หลังแคลไซน์ที่อุณหภูมิ 1100 °C เป็นเวลา 1 ชั่วโมง พบว่าอุณหภูมิไฮโดรเทอร์มัลมีผลต่อขนาดผลึกเฉลี่ยของผงแมกนีเซียมอะลูมิเนียมเตตสปีเนล โดยขนาดผลึกเฉลี่ยมีแนวโน้มเพิ่มขึ้นตามอุณหภูมิจาก 15.56 เป็น 20.13 นาโนเมตร เมื่ออุณหภูมิเพิ่มจาก 120 เป็น 180 °C ทั้งนี้ที่อุณหภูมิเท่ากันการเพิ่มเวลาไม่ได้ส่งผลเด่นชัดต่อขนาดผลึกของแมกนีเซียมอะลูมิเนียมเตตสปีเนล



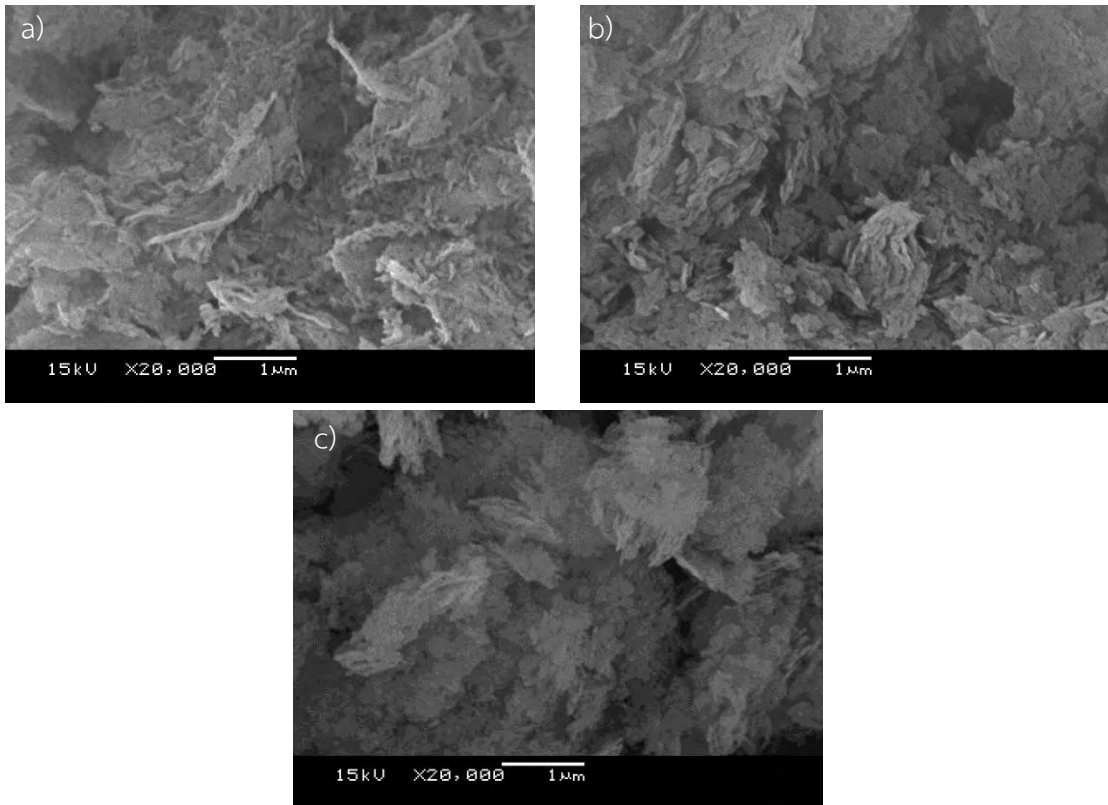
ภาพที่ 4.6 ขนาดผลึกโดยเฉลี่ยของผงที่สังเคราะห์ด้วยวิธีไฮโดรเทอร์มัลที่อุณหภูมิ 120, 150, 180 °C เป็นเวลา 6 ชั่วโมง หลังแคลไซน์ที่อุณหภูมิ 1100 °C เป็นเวลา 1 ชั่วโมง

4.1.3 โครงสร้างจุลภาคของผงที่เตรียมได้หลังการสังเคราะห์ด้วยวิธีไฮโดรเทอร์มัลและผ่านการเผาแคลไซน์ที่ 1100 °C

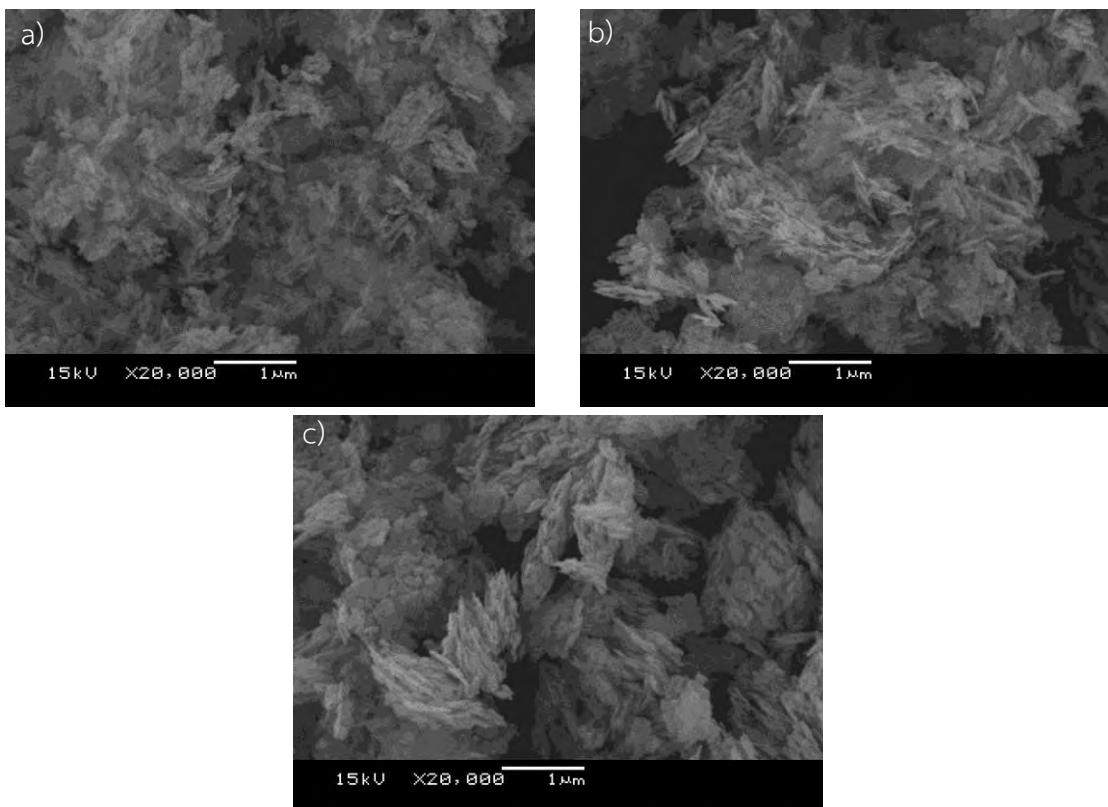
ภาพที่ 4.7 4.8 และ 4.9 แสดงโครงสร้างจุลภาคของผงที่สังเคราะห์ได้ด้วยวิธีไฮโดรเทอร์มัลที่อุณหภูมิ 120, 150 และ 180 °C ที่เวลา 6, 12 และ 18 ชั่วโมง หลังแคลไซน์ที่อุณหภูมิ 1100 °C พบว่าเมื่ออุณหภูมิไฮโดรเทอร์มัลสูงขึ้น มีผลทำให้ลักษณะโครงสร้างจุลภาคของผงที่สังเคราะห์ได้เปลี่ยนแปลง โดยจากภาพที่ 4.7 ผงที่สังเคราะห์ได้ด้วยวิธีไฮโดรเทอร์มัลที่อุณหภูมิ 120 °C อนุภาคมีขนาดเล็กค่อนข้างกลมเกาะกลุ่มกัน เมื่อเพิ่มอุณหภูมิ ที่ 150 และ 180 °C อนุภาคเปลี่ยนเป็นมีลักษณะคล้ายแผ่นซ้อนกัน โดยขนาดมีแนวโน้มใหญ่ขึ้นเมื่ออุณหภูมิสูงขึ้นดังแสดงในภาพที่ 4.8 และ 4.9 ตามลำดับ



ภาพที่ 4.7 โครงสร้างจุลภาคกำลังขยาย 20,000 เท่า ของผงที่สังเคราะห์ด้วยวิธีไฮโดรเทอร์มัลที่อุณหภูมิ 120 °C เป็นเวลา a) 6 ชั่วโมง, b) 12 ชั่วโมง และ c) 18 ชั่วโมง



ภาพที่ 4.8 โครงสร้างจุลภาคกำลังขยาย 20,000 เท่า ของผงที่สังเคราะห์ด้วยวิธีไฮโดรเทอร์มัล ที่อุณหภูมิ 150 °C เป็นเวลา a) 6 ชั่วโมง, b) 12 ชั่วโมง และ c) 18 ชั่วโมง

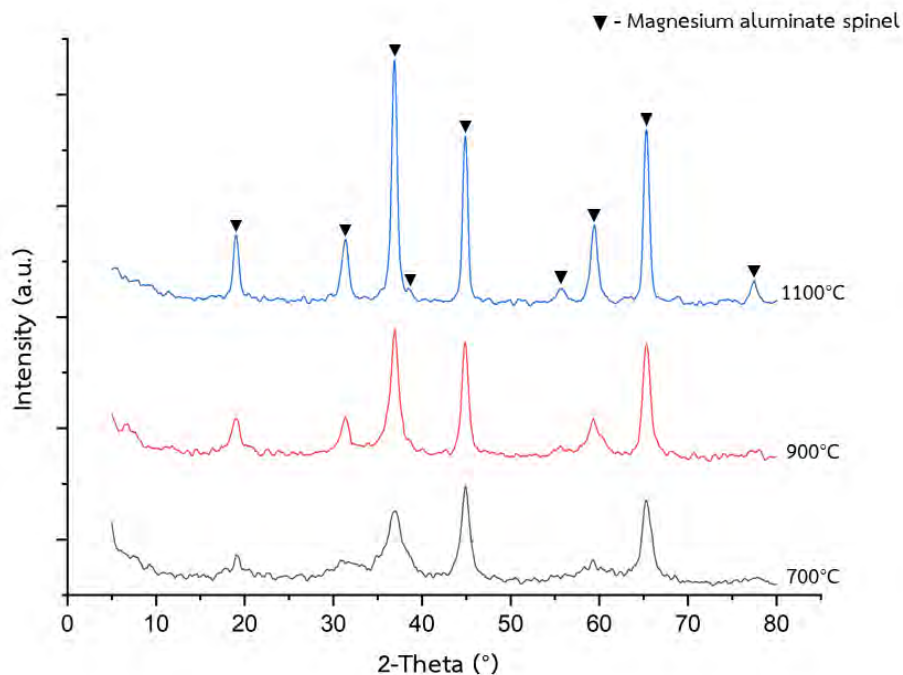


ภาพที่ 4.9 โครงสร้างจุลภาคกำลังขยาย 20,000 เท่า ของผงที่สังเคราะห์ด้วยวิธีไฮโดรเทอร์มัล ที่อุณหภูมิ 180 °C เป็นเวลา a) 6 ชั่วโมง, b) 12 ชั่วโมง และ c) 18 ชั่วโมง

4.2 ผลของอุณหภูมิแคลไซน์ในการสังเคราะห์ผงแมกนีเซียมอะลูมินาเตสปิเนลที่ได้จากการสังเคราะห์ด้วยไฮโดรเทอร์มัล

4.2.1 องค์ประกอบเฟสของผงที่เตรียมได้หลังการแคลไซน์

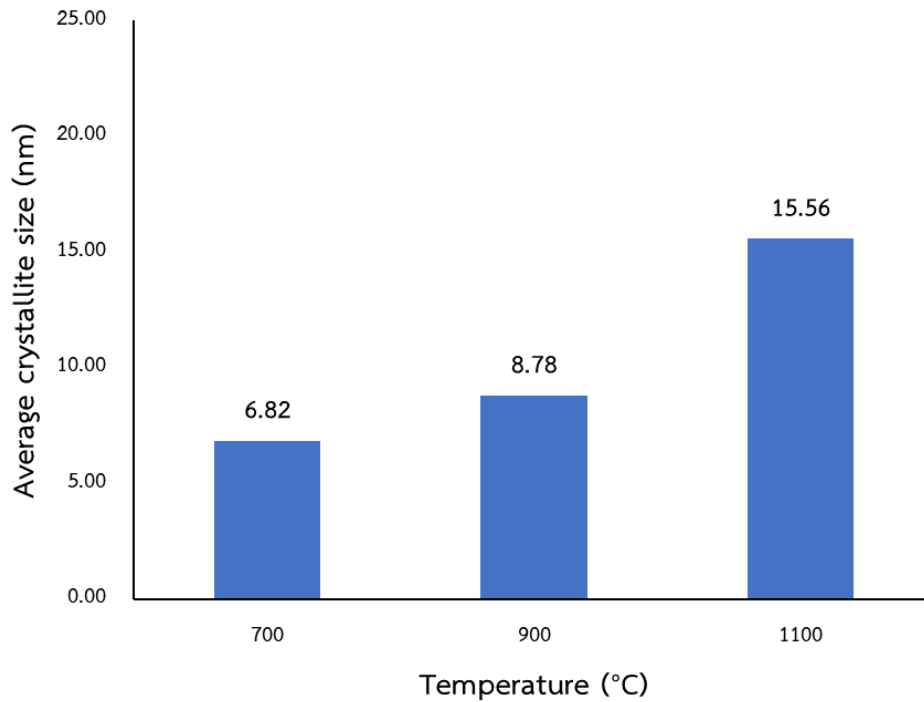
จากผลการศึกษาข้างต้นพบว่าสามารถสังเคราะห์ผงแมกนีเซียมอะลูมินาเตสปิเนลได้ตั้งแต่ผ่านการไฮโดรเทอร์มัลที่ 120 °C เป็นเวลา 6 ชั่วโมง และแคลไซน์ที่ 1100 °C เป็นเวลา 1 ชั่วโมง จึงเลือกสภาวะดังกล่าวมาทำการศึกษาเพื่อศึกษาผลของการลดอุณหภูมิแคลไซน์ต่อการสังเคราะห์แมกนีเซียมอะลูมินาเตสปิเนล โดยทำการลดอุณหภูมิการแคลไซน์ลงจาก 1100 เป็น 900 และ 700 °C ดังแสดงในภาพที่ 4.10 จากผลการศึกษาพบว่าเกิดเฟสของแมกนีเซียมอะลูมินาเตสปิเนล (Magnesium Aluminate Spinel, $MgAl_2O_4$, JCPDS card no. 021-1152) เป็นเฟสหลักเพียงเฟสเดียวตั้งแต่ 700 °C แต่สารที่ได้มีความเป็นผลึกต่ำ ซึ่งการเพิ่มอุณหภูมิแคลไซน์เป็น 900 และ 1100 °C ส่งเสริมความเป็นผลึกของสารที่ได้ชัดเจน สังเกตจากพีคที่ได้จะมีลักษณะความสูงและความกว้างของพีคแตกต่างกัน โดยสัดส่วนของความสูงต่อความกว้างของพีคจะสูงขึ้นตามอุณหภูมิแคลไซน์ที่สูงขึ้น



ภาพที่ 4.10 องค์ประกอบเฟสของผงที่สังเคราะห์ด้วยวิธีไฮโดรเทอร์มัลที่อุณหภูมิ 120 °C เวลา 6 ชั่วโมง หลังแคลไซน์ที่อุณหภูมิ 700 °C, 900 °C และ 1100 °C เป็นเวลา 1 ชั่วโมง

ภาพที่ 4.11 แสดงขนาดผลึกโดยเฉลี่ยของผงที่สังเคราะห์ด้วยวิธีไฮโดรเทอร์มัลที่อุณหภูมิ 120 °C เวลา 6 ชั่วโมง หลังแคลไซน์ที่อุณหภูมิ 700 °C, 900 °C และ 1100 °C เป็นเวลา 1 ชั่วโมง เมื่อนำไปคำนวณขนาดผลึกเฉลี่ยจากสมการเชอร์เรอร์พบว่ามีความเพิ่มขึ้นจาก 6.82 ถึง 15.56 นาโนเมตร เมื่ออุณหภูมิแคล

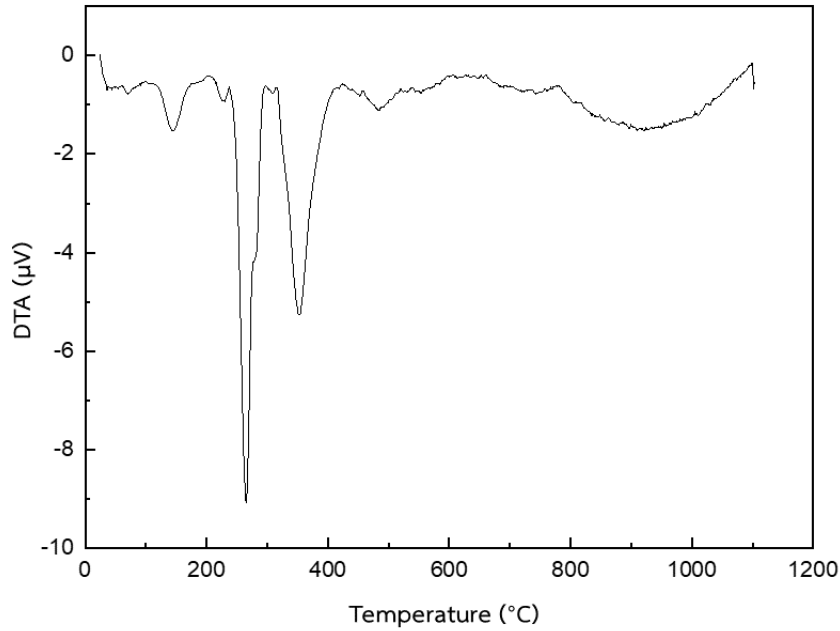
ไซนส์ที่สูงขึ้นจาก 700, 900 ถึง 1100 องศาเซลเซียสตามลำดับ ซึ่งแสดงถึงอุณหภูมิแคลไซน์ที่มีผลต่อขนาดผลึกเฉลี่ยของผงแมกนีเซียมอะลูมิเนียมไฮดรอกไซด์ โดยขนาดผลึกเฉลี่ยมีแนวโน้มเพิ่มขึ้นตามอุณหภูมิแคลไซน์



ภาพที่ 4.11 ขนาดผลึกโดยเฉลี่ยของผงที่สังเคราะห์ด้วยวิธีไฮโดรเทอร์มัลที่อุณหภูมิ 120 °C เวลา 6 ชั่วโมง หลังแคลไซน์ที่อุณหภูมิ 700 °C, 900 °C และ 1100 °C เป็นเวลา 1 ชั่วโมง

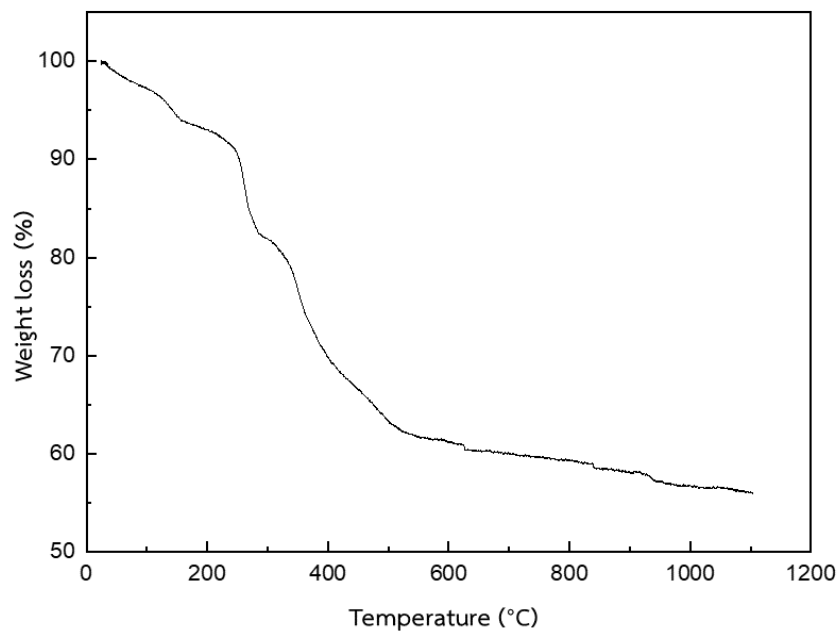
4.2.2 ปฏิกริยาที่เกิดขึ้นเมื่อเพิ่มอุณหภูมิ

เมื่อนำสารที่ได้หลังจากจากการสังเคราะห์ด้วยวิธีไฮโดรเทอร์มัลที่อุณหภูมิ 120 °C เป็นเวลา 6 ชั่วโมง ไปศึกษาปฏิกริยาที่เกิดขึ้นเมื่อเพิ่มอุณหภูมิด้วยเทคนิค Differential Thermal Analysis (DTA) ดังแสดงในภาพที่ 4.12 พบว่า ปรากฏพีคแสดงปฏิกริยาคูดความร้อนที่อุณหภูมิ 142 °C แสดงถึงการระเหยของน้ำอิสระออกจากตัวอย่าง พีคปฏิกริยาคูดความร้อนในช่วงอุณหภูมิ 200-400 °C เกิดจากการกำจัดน้ำในโครงสร้างผลึกและการสลายพันธะของหมู่ไฮดรอกไซด์ และพบพีคปฏิกริยาคูดความร้อนที่ 484 °C บ่งชี้ถึงการเกิดปฏิกริยากำจัดหมู่ -OH (dihydroxylation) ของ meixnerite ($Mg_6Al_2(OH)_{18} \cdot 4H_2O$) [3, 24] แต่ไม่พบพีคปฏิกริยาคายความร้อนที่ชัดเจน ทำให้ไม่สามารถระบุได้ว่าการก่อตัวของเฟสแมกนีเซียมอะลูมิเนียมไฮดรอกไซด์เกิดที่อุณหภูมิใด



ภาพที่ 4.12 อุณหภูมิที่เกิดปฏิกิริยาของผงที่สังเคราะห์ด้วยวิธีไฮโดรเทอร์มัลที่อุณหภูมิ 120 °C เป็นเวลา 6 ชั่วโมง

ภาพที่ 4.13 แสดงการสูญเสียน้ำหนักของผงที่สังเคราะห์ด้วยวิธีไฮโดรเทอร์มัลที่อุณหภูมิ 120 °C เป็นเวลา 6 ชั่วโมง เมื่ออุณหภูมิเพิ่มขึ้นจากอุณหภูมิห้องไปถึงอุณหภูมิ 1100 °C พบว่ามีการสูญเสียน้ำหนักไป 44.11% โดยมีอัตราการสูญเสียน้ำหนักที่สูงในช่วง 200-500 °C ซึ่งสอดคล้องกับผล DTA ที่เกิดปฏิกิริยากาจัดน้ำในโครงสร้างผลึกและการสลายพันธะหมู่ไฮดรอกไซด์ของสาร

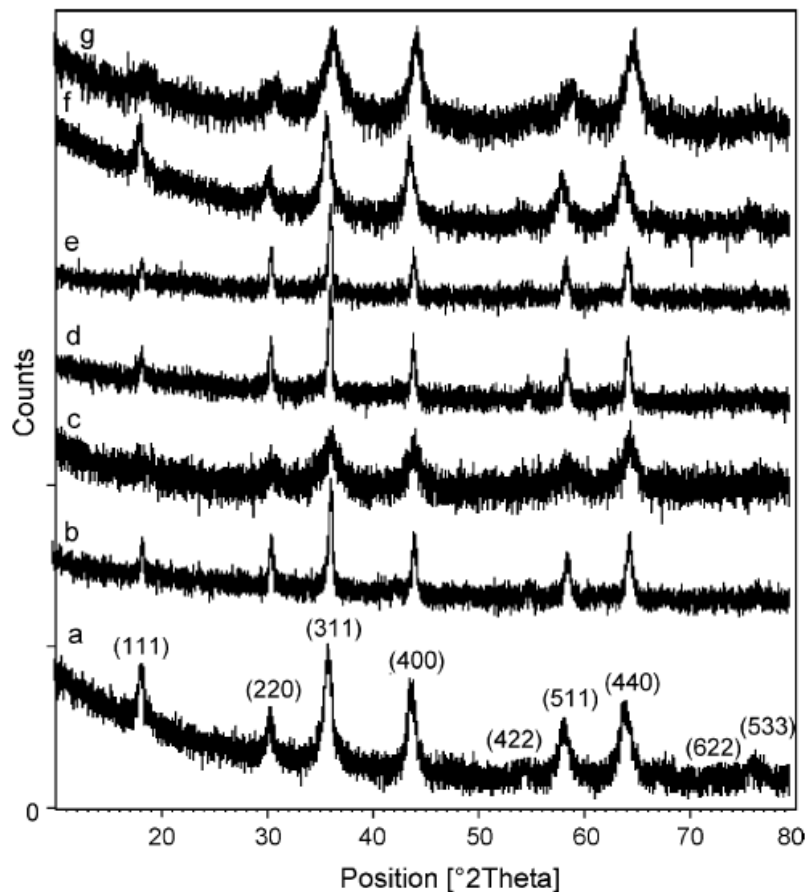


ภาพที่ 4.13 การสูญเสียน้ำหนักเมื่อเพิ่มอุณหภูมิของผงที่สังเคราะห์ด้วยวิธีไฮโดรเทอร์มัลที่อุณหภูมิ 120 °C เป็นเวลา 6 ชั่วโมง

ผลที่คาดว่าจะได้รับโดยอ้างอิงจากงานวิจัย

4.3 ผลการสังเคราะห์ผงแมกนีเซียมอะลูมินตสปิเนลที่เจือด้วยเหล็ก (III) ด้วยวิธีไฮโดรเทอร์มัล

ในปี 2007 Iqbal, M. และ Farooq, S. [25] ได้ศึกษาผลของการเติมไอออนของโลหะไตวาเลนต์และไตรวาเลนต์ที่มีต่อโครงสร้างและคุณสมบัติทางไฟฟ้าของแมกนีเซียมอะลูมินตสปิเนล โดยสังเคราะห์แมกนีเซียมอะลูมินตขนาดนาโนที่มีการเจือด้วย Fe^{3+} ที่มีองค์ประกอบเป็น $MgAl_{2-x}Fe_xO_4$ ($x = 0.0-0.6$) ด้วยวิธีโซล-เจล แล้วนำไปแคลไซน์ที่อุณหภูมิ $800\text{ }^{\circ}C$ และนำไปหาลักษณะเฉพาะด้วยเทคนิค XRD เพื่อใช้ศึกษาการเลี้ยวเบนระบุมหาโครงสร้างของตัวอย่าง โดยจับคู่กับรูปแบบมาตรฐานของแมกนีเซียมสปิเนลอะลูมินต และหาขนาดผลึกโดยใช้สมการของเชอร์เรอร์ โดยจากการทดลองพบเฟสของสปิเนลเพียงเฟสเดียวก่อตัวขึ้นในทุกตัวอย่าง (แสดงในภาพที่ 4.14)



ภาพที่ 4.14 การเปรียบเทียบรูปแบบ XRD ของ $MgAl_{2-x}Fe_xO_4$ โดยที่: (a) $x = 0.0$; (b) $x = 0.1$; (c) $x = 0.2$; (d) $x = 0.3$; (e) $x = 0.4$; (f) $x = 0.5$; (g) $x = 0.6$ [25]

ค่าคงที่ของแลตทิซ 'a' ของแมกนีเซียมอะลูมินตสปิเนลที่คำนวณจากข้อมูล XRD มีค่าเท่ากับ 8.082 \AA โดยที่ค่าคงที่ของแลตทิซ 'a' เพิ่มขึ้นตามการแทนที่ของ Fe^{3+} ในโครงสร้าง แมกนีเซียมอะลูมินตสปิเนล

เนื่องจากรัศมีไอออนของ Fe^{3+} (0.64 Å) ใหญ่กว่ารัศมีไอออนของ Al^{3+} (0.50 Å) ค่าของ 'a' จะเพิ่มขึ้นตามปริมาณของ Fe^{3+} ซึ่งแสดงให้เห็นว่าไอออนบวกของโลหะเข้าไปในแลตทิซของผลึก แต่ยังคงโครงสร้างสปีเนลที่เป็นคิวบิกไว้

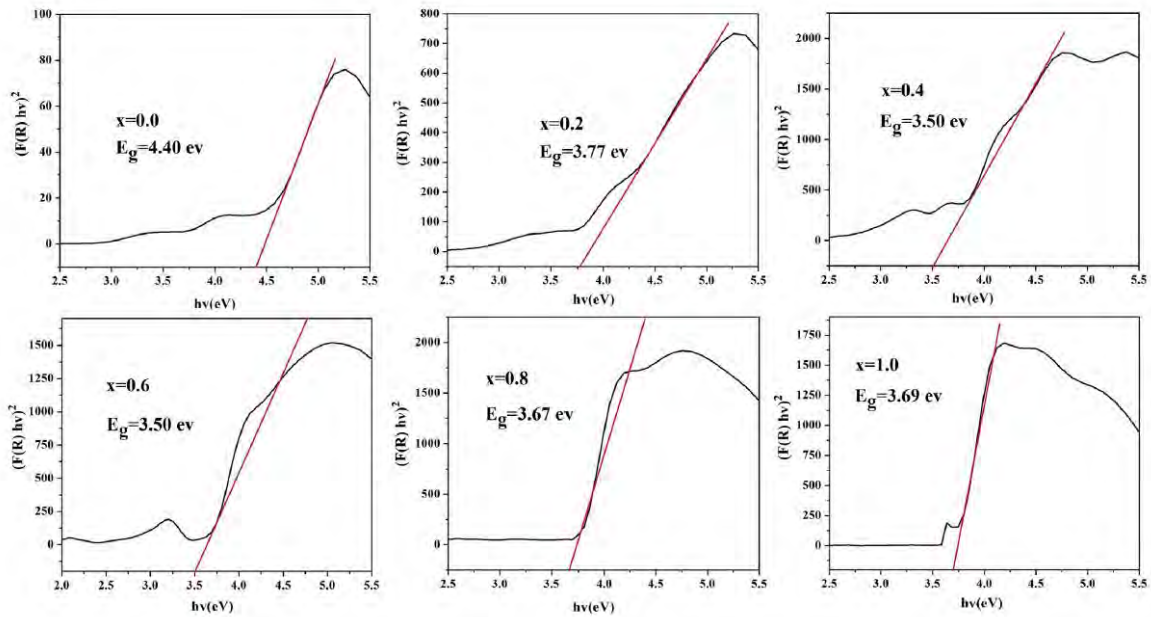
ตารางที่ 4.2 การเปรียบเทียบค่าแลตทิซพารามิเตอร์ (a), ปริมาตรยูนิตเซลล์ และขนาดผลึกของตัวอย่าง $\text{MgAl}_{2-x}\text{Fe}_x\text{O}_4$ [25]

ตัวอย่าง	2θ (°)	a (Å)	V (Å ³)	D (nm)
$\text{MgAl}_{1.9}\text{Fe}_{0.1}\text{O}_4$	36.942	8.083	528.5	10.90
$\text{MgAl}_{1.8}\text{Fe}_{0.2}\text{O}_4$	44.816	8.088	529.1	6.63
$\text{MgAl}_{1.7}\text{Fe}_{0.3}\text{O}_4$	36.367	8.092	529.8	15.89
$\text{MgAl}_{1.6}\text{Fe}_{0.4}\text{O}_4$	44.779	8.098	531.0	9.09
$\text{MgAl}_{1.5}\text{Fe}_{0.5}\text{O}_4$	44.728	8.104	532.2	10.91
$\text{MgAl}_{1.4}\text{Fe}_{0.6}\text{O}_4$	44.662	8.108	533.0	13.63

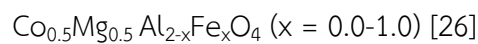
จึงสามารถสรุปได้ว่าปริมาณของ Fe^{3+} ที่เจือในแมกนีเซียมอะลูมิเนียมเตสปีเนลจะส่งผลให้ยังคงพบเฟสแมกนีเซียมอะลูมิเนียมเตสปีเนล แต่เมื่อคำนวณค่าแลตทิซพารามิเตอร์ 'a' ของแมกนีเซียมอะลูมิเนียมเตสปีเนลจากข้อมูล XRD พบว่า 'a' มีค่าเพิ่มขึ้นตามปริมาณของ Fe^{3+} ที่ถูกเจือในโครงสร้าง แมกนีเซียมอะลูมิเนียมเตสปีเนล เนื่องจากรัศมีไอออนของ Fe^{3+} มีขนาดใหญ่กว่ารัศมีไอออนของ Al^{3+}

4.4 ผลการศึกษาสมบัติการสะท้อนรังสีอินฟราเรดใกล้ของผงแมกนีเซียมอะลูมิเนียมเตสปีเนลที่เจือด้วยเหล็ก (III)

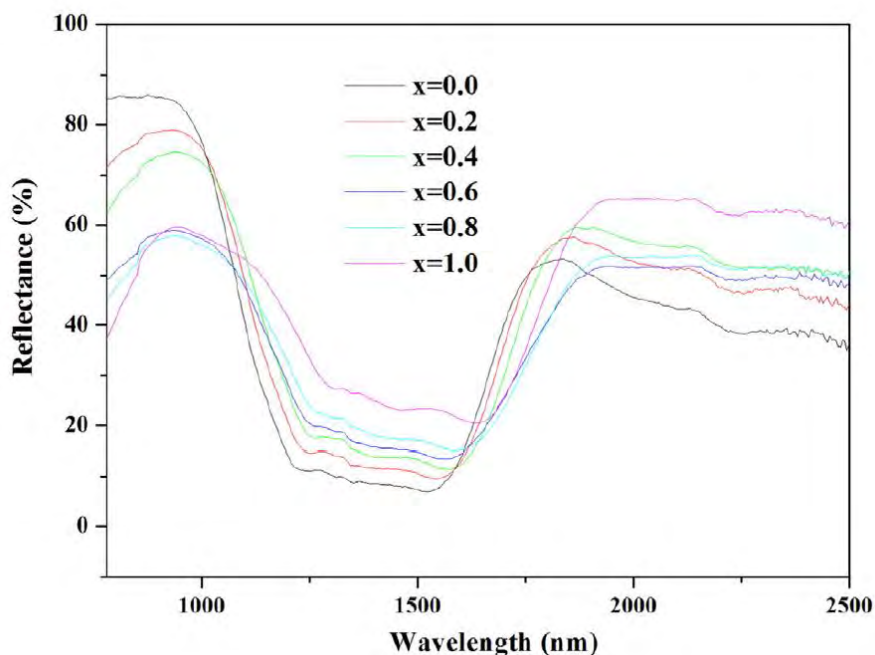
ในปี 2016 Weiwei Bao และคณะ [26] ได้สังเคราะห์สารสื่อนิทรีที่มีสมบัติการสะท้อนรังสีอินฟราเรดใกล้ มีสูตรทั่วไปเป็น $\text{Co}_{0.5}\text{Mg}_{0.5}\text{Al}_{2-x}\text{Fe}_x\text{O}_4$ ($x = 0.0, 0.2, 0.4, 0.6, 0.8, 1.0$) ซึ่งเตรียมด้วยวิธี Pechini-type โซล-เจล โดยผลแสดงให้เห็นว่า $\text{Co}_{0.5}\text{Mg}_{0.5}\text{Al}_{2-x}\text{Fe}_x\text{O}_4$ เฟสเดียวสังเคราะห์ได้ที่อุณหภูมิ 900 °C พบว่าการแทนที่ของ Fe^{3+} ใน Al^{3+} ของ $\text{Co}_{0.5}\text{Mg}_{0.5}\text{Al}_{2-x}\text{Fe}_x\text{O}_4$ ส่งผลให้ช่องว่างแถบพลังงาน (band gap) เลื่อนไปจาก 4.40 eV เป็น 3.50 eV ซึ่งหาได้จาก Tanc relation โดยกราฟความสัมพันธ์ระหว่าง $(F(R)h\nu)^2$ กับ $h\nu$ ของแต่ละตัวอย่างแสดงในภาพที่ 4.15 ซึ่งแสดงให้เห็นชัดเจนว่าการแทนที่ของ Fe^{3+} ที่ตำแหน่ง Al^{3+} ทำให้เกิดการเลื่อนของ absorption edge จาก 323 เป็น 353 nm ค่า band gap โดยประมาณของอนุภาค $\text{Co}_{0.5}\text{Mg}_{0.5}\text{Al}_{2-x}\text{Fe}_x\text{O}_4$ ($x = 0.0, 0.2, 0.4, 0.6, 0.8, 1.0$) เป็น 4.40, 3.77, 3.50, 3.50, 3.67 และ 3.69 eV ตามลำดับ โดยปริมาณเหล็กที่เพิ่มขึ้นจะแสดง red shift ในการเปลี่ยนช่องว่างแถบพลังงาน



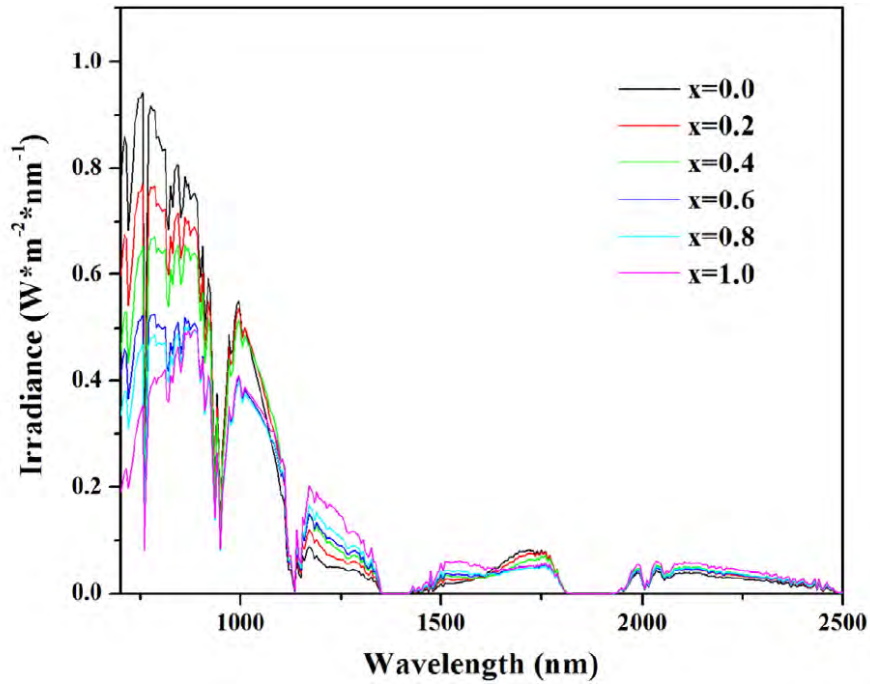
ภาพที่ 4.15 Kubelka-Munk transformed สเปกตรัมการสะท้อนแสงของผงสารสี



สเปกตรัมการสะท้อน NIR ของเฟอร์ริกเจือ $\text{Co}_{0.5}\text{Mg}_{0.5}\text{Al}_2\text{O}_4$ ดังภาพที่ 4.16 และ 4.17 แสดงค่าการสะท้อน NIR ของสารสีที่จัดการด้วยมาตรฐานการวัด JG/T235-2014 ตัวอย่างของ $\text{Co}_{0.5}\text{Mg}_{0.5}\text{Al}_2\text{O}_4$ มีค่า NIR solar reflectance สูงสุดประมาณ 54% ด้วยการแทนที่ของ Fe^{3+} ในตำแหน่ง Al^{3+} ส่งผลให้ค่า NIR solar reflectance ของตัวอย่างผงเพิ่มขึ้นกว่า 43.0% และสูงสุดที่ 52.7% ($x = 0.2$) อันเป็นผลมาจากการเปลี่ยนแปลงของ Co^{2+} สภาพแวดล้อมโดยรอบของอิเล็กตรอน



ภาพที่ 4.16 NIR reflectance ของผง $\text{Co}_{0.5}\text{Mg}_{0.5}\text{Al}_{2-x}\text{Fe}_x\text{O}_4$ ($x = 0.0, 0.2, 0.4, 0.6, 0.8, 1.0$) [26]



ภาพที่ 4.16 NIR solar reflectance ของผง $\text{Co}_{0.5}\text{Mg}_{0.5}\text{Al}_{2-x}\text{Fe}_x\text{O}_4$ ($x = 0.0, 0.2, 0.4, 0.6, 0.8, 1.0$) [26]

ในงานวิจัยนี้ทำการศึกษาการเจือ Fe^{3+} ในสารที่มีโครงสร้างอยู่ในกลุ่มสปีเนลที่มีองค์ประกอบเคมีใกล้เคียงกันกับงานวิจัยที่อ้างอิง จึงคาดว่าผลที่ได้น่าจะมีใกล้เคียงกับงานวิจัยของ Weiwei Bao และคณะ (2016) [26] ข้างต้น หรือมีโอกาสเป็นไปได้ที่จะแสดงพฤติกรรมการสะท้อนรังสีอินฟราเรดใกล้ที่แตกต่างออกไป ทั้งนี้จะต้องทำการวิเคราะห์ผลต่อไป เนื่องจากความแตกต่างของชนิดอะตอมในโครงสร้างสปีเนลของสารที่สังเคราะห์ ส่งผลต่อสมบัติการสะท้อนรังสีอินฟราเรดใกล้ของวัสดุ

บทที่ 5

สรุปผลการทดลองและข้อเสนอแนะ

5.1 สรุปผลการทดลอง

งานวิจัยนี้ ได้ทำการสังเคราะห์ผงแมกนีเซียมอะลูมิเนียมเตตสปีเนลด้วยวิธีไฮโดรเทอร์มัลที่อุณหภูมิ 120, 150 และ 180 °C เป็นเวลา 6, 12 และ 18 ชั่วโมง และแคลไซน์ที่อุณหภูมิ 700, 900 และ 1100 °C เป็นเวลา 1 ชั่วโมง ผลสรุปแสดงเป็นหัวข้อต่าง ๆ ดังนี้

- ผงที่สังเคราะห์ได้จากกระบวนการไฮโดรเทอร์มัลที่อุณหภูมิ 120 °C เป็นเวลา 6 ชั่วโมง ก่อนการนำไปแคลไซน์ ยังไม่พบการเกิดเฟสแมกนีเซียมอะลูมิเนียมเตตสปีเนล แต่พบเฟสของมิกซ์เนอไรต์ กิบบ์ไซต์ นอร์ดสเตรนไดต์ และเบย์ไรต์ และเฟสที่มีความเป็นผลึกต่ำ
- การสังเคราะห์ผงด้วยวิธีไฮโดรเทอร์มัลที่อุณหภูมิ 120, 150 และ 180 °C เป็นเวลา 6, 12 และ 18 ชั่วโมง หลังแคลไซน์ที่อุณหภูมิ 1100 °C เป็นเวลา 1 ชั่วโมง พบเฟสแมกนีเซียมอะลูมิเนียมเตตสปีเนล เป็นเฟสหลักเพียงเฟสเดียวที่ทุกอุณหภูมิและเวลาในการสังเคราะห์ และลักษณะโครงสร้างจุลภาคที่ได้แตกต่างกันตามอุณหภูมิในการสังเคราะห์
- การสังเคราะห์ผงด้วยวิธีไฮโดรเทอร์มัลที่อุณหภูมิ 120°C เป็นเวลา 6 ชั่วโมง หลังแคลไซน์ที่อุณหภูมิ 700, 900 และ 1100°C เป็นเวลา 1 ชั่วโมง พบเฟสแมกนีเซียมอะลูมิเนียมเตตสปีเนลเป็นเฟสหลักเพียงเฟสเดียวทุกอุณหภูมิแคลไซน์ โดยสารที่ได้มีความเป็นผลึกต่ำที่อุณหภูมิ 700°C ซึ่งความเป็นผลึกและขนาดผลึกเพิ่มสูงขึ้นตามอุณหภูมิแคลไซน์ที่สูงขึ้น

เนื่องจากผลกระทบจากสถานการณ์การระบาดของเชื้อ COVID-19 ทำให้ไม่สามารถดำเนินการวิเคราะห์ทดสอบตามแผนที่วางไว้ได้ จึงอ้างอิงผลการวิจัยบางส่วนจากงานวิจัยที่คล้ายกันที่มีการรายงานมาก่อน ซึ่งผลการวิเคราะห์ทดสอบที่ใช้อ้างอิง ได้แก่ X-ray diffraction (XRD) และ UV-vis-NIR spectrophotometer ดังแสดงในหัวข้อที่ 4.3-4.4

5.2 ข้อเสนอแนะ

เนื่องจากงานวิจัยนี้ยังไม่สมบูรณ์และมีส่วนที่ต้องศึกษาเพิ่มเติม โดยมีข้อเสนอแนะสำหรับการศึกษาต่อไป ดังนี้

- ศึกษาเกี่ยวกับผลของการสังเคราะห์แมกนีเซียมอะลูมิเนียมเตตสปีเนลที่มีการเจือด้วยเหล็ก (III) อาทิ การศึกษาองค์ประกอบเฟส ขนาดแลตทิซพารามิเตอร์ ด้วย XRD, ศึกษาหมู่ฟังก์ชันด้วยเทคนิค FTIR รวมถึงศึกษาลักษณะทางสัณฐานวิทยาด้วย SEM

- ศึกษาสมบัติการสะท้อนรังสีอินฟราเรดใกล้ของผงแมกนีเซียมอะลูมิเนียมไฮดรอกไซด์ที่เจือด้วยเหล็ก (III) ด้วยเครื่อง UV-vis-NIR spectrophotometer
- ศึกษาเพิ่มเติมเกี่ยวกับผลของอุณหภูมิและเวลาไฮโดรเทอร์มัล รวมถึงอุณหภูมิแคลไซน์ ที่มีผลต่อขนาดอนุภาคโดยใช้เครื่อง SEM ที่มีกำลังขยายสูงชันและมีการเตรียมตัวอย่างที่มีการนำไปทำให้เกิดการกระจายตัวก่อน
- ศึกษาเพิ่มเติมเกี่ยวกับผลของขนาดอนุภาคที่มีต่อสมบัติการสะท้อนรังสีอินฟราเรดใกล้

เอกสารอ้างอิง

- [1] Ganesh, I., A review on magnesium aluminate ($MgAl_2O_4$) spinel: synthesis, processing and applications. International Materials Reviews, 2013. 58(2): p. 63-112.
- [2] Spinel, Perovskite, and Rutile Structures. 2020 2020/12/04; Available from: <https://chem.libretexts.org/@go/page/183344>.
- [3] พิสนธ์ รักรัชจินดา, "การสังเคราะห์ผงแมกนีเซียมอะลูมินาสปิเนลด้วยวิธีไฮโดรเทอร์มัล," (วิทยานิพนธ์ปริญญาโท สาขาวิชาเทคโนโลยีเซรามิก คณะวิทยาศาสตร์ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย, 2558).
- [4] อติศร แซ่ลี, "ผลของความเป็นกรด-เบสของสารละลายที่ใช้ตกตะกอนต่อสมบัติของผงนาโนแมกนีเซียมอะลูมินาสปิเนลที่สังเคราะห์ด้วยวิธีตกตะกอน" (วิทยานิพนธ์ปริญญาโท สาขาวิชาเทคโนโลยีเซรามิก คณะวิทยาศาสตร์ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย, 2559).
- [5] กานต์ เสรีวัลย์สถิตย์. การสังเคราะห์อนุภาคนาโนแมกนีเซียมอะลูมินาสปิเนลด้วยวิธีการตกตะกอน. กรุงเทพฯ:จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย, 2560.
- [6] Krijgsman, P., J.G.M. Becht, and J. Schoonman, Hydrothermal processing of ceramic powders for alumina-magnesia spinels. Solid State Ionics, 1989. 32-33: p. 436-439.
- [7] Chen, Z.-Z., et al., Hydrothermal Synthesis of Magnesium Aluminate Platelets. Journal of the American Ceramic Society, 2006. 89(12): p. 3635-3637.
- [8] Duan, J., et al., Synthesis and characterization of porous magnesium aluminate spinel by hydrothermal process. IOP Conference Series: Earth and Environmental Science, 2017. 81: p. 012028.
- [9] Zhang, X., Hydrothermal synthesis and catalytic performance of high-surface-area mesoporous nanocrystallite $MgAl_2O_4$ as catalyst support. Materials Chemistry and Physics, 2009. 116(2): p. 415-420.
- [10] Kreisberg, V.A., Y.D. Ivakin, and M.N. Danchevskaya, Content and diffusion of water and gases in $MgAl_2O_4$ spinel crystals synthesized to produce ceramics. Journal of the European Ceramic Society, 2019. 39(2): p. 508-513.
- [11] Danchevskaya, M.N., et al., Thermovaporous synthesis of complicated oxides. Journal of Materials Science, 2006. 41(5): p. 1385-1390.
- [12] wikipedia. อินฟราเรด. Available from: <https://th.wikipedia.org/wiki/อินฟราเรด>.
- [13] รังสีอินฟราเรด. Available from: http://www.rmutphysics.com/science-news/index.php?option=com_content&task=view&id=1966&Itemid=0.
- [14] รังสีอินฟราเรด (Infrared Radiation : IR) ประโยชน์ และอันตรายจากรังสีอินฟราเรด Available from: <https://www.siamchemi.com/รังสีอินฟราเรด>.

- [15] Fang, V., et al., A review of infrared reflectance properties of metal oxide nanostructures, in GNS Science Report 2013/39. 2013. p. 23.
- [16] Ireni, N.G., et al., TiO₂/Poly(thiourethane-urethane)-urea nanocomposites: Anticorrosion materials with NIR-reflectivity and high refractive index. Polymer, 2017. 119: p. 142-151.
- [17] Bendiganavale, A. and V. Malshe, Infrared Reflective Inorganic Pigments. Recent Patents on Chemical Engineering, 2010. 1.
- [18] Han, A., et al., Crystal structure and optical properties of YMnO₃ compound with high near-infrared reflectance. Solar Energy, 2013. 91: p. 32-36.
- [19] Liu, W., et al., Facile synthesis and characterization of 2D kaolin/CoAl₂O₄: A novel inorganic pigment with high near-infrared reflectance for thermal insulation. Applied Clay Science, 2018. 153: p. 239-245.
- [20] Menon, S.G. and H.C. Swart, Microwave-assisted synthesis of blue-green NiAl₂O₄ nanoparticle pigments with high near-infrared reflectance for indoor cooling. Journal of Alloys and Compounds, 2020. 819: p. 152991.
- [21] Pailhé, N., et al., Correlation between structural features and vis-NIR spectra of α -Fe₂O₃ hematite and AFe₂O₄ spinel oxides (A=Mg, Zn). Journal of Solid State Chemistry, 2008. 181(5): p. 1040-1047.
- [22] Álvarez-Docio, C.M., et al., 2D particles forming a nanostructured shell: A step forward cool NIR reflectivity for CoAl₂O₄ pigments. Dyes and Pigments, 2017. 137: p. 1-11.
- [23] Ifan, H., M. Racik K, and S. Anand, Microstructural evaluation of CoAl₂O₄ nanoparticles by Williamson-Hall and size-strain plot methods. Journal of Asian Ceramic Societies, 2018. 6(1): p. 54-62.
- [24] ต่อพงศ์ ดาวประดับวงศ์, "การขึ้นรูปและลักษณะสมบัติของแมกนีเซียมอะลูมิเนียมเตสปีเนลโดยการเผาพูนิกแบบเกิดปฏิกิริยาบางส่วน" (วิทยานิพนธ์ปริญญาโท สาขาวิชาเทคโนโลยีเซรามิก คณะวิทยาศาสตร์ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย, 2557).
- [25] Iqbal, M.J. and S. Farooq, Effect of doping of divalent and trivalent metal ions on the structural and electrical properties of magnesium aluminate. Materials Science and Engineering: B, 2007. 136(2): p. 140-147.
- [26] Bao, W., et al., Synthesis and characterization of Fe³⁺ doped Co_{0.5}Mg_{0.5}Al₂O₄ inorganic pigments with high near-infrared reflectance. Powder Technology, 2016. 292: p. 7-13.