

การสังเคราะห์ผงแมงกนีเซียมอะลูมิเนียมไนเตรดด้วยวิธีไฮโดรเทอร์มัล

นายพิสนธ์ รักษจินดา

จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย
CHULALONGKORN UNIVERSITY

บทคัดย่อและแฟ้มข้อมูลฉบับเต็มของวิทยานิพนธ์ตั้งแต่ปีการศึกษา 2554 ที่ให้บริการในคลังปัญญาจุฬาฯ (CUIR)
เป็นแฟ้มข้อมูลของนิสิตเจ้าของวิทยานิพนธ์ ที่ส่งผ่านทางบัณฑิตวิทยาลัย

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

วิทยานิพนธ์นี้เป็นส่วนหนึ่งของการศึกษาตามหลักสูตรปริญญาวิทยาศาสตรมหาบัณฑิต
สาขาวิชาเทคโนโลยีเซรามิก ภาควิชาวัสดุศาสตร์
คณะวิทยาศาสตร์ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย
ปีการศึกษา 2558
ลิขสิทธิ์ของจุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

Synthesis of magnesium aluminate spinel powder by hydrothermal method

Mr. Pison Rukjinda



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

Department of Materials Science

Faculty of Science

Chulalongkorn University

Academic Year 2015

Copyright of Chulalongkorn University

หัวข้อวิทยานิพนธ์	การสังเคราะห์ผงแมงกนีเซียมอะลูมิเนียมเตสปีเนลด้วยวิธีไฮโดรเทอร์มัล
โดย	นายพิสนธ์ รักซ์จินดา
สาขาวิชา	เทคโนโลยีเซรามิก
อาจารย์ที่ปรึกษาวิทยานิพนธ์หลัก	
อาจารย์ที่ปรึกษาวิทยานิพนธ์ร่วม	ผู้ช่วยศาสตราจารย์ ดร.ธนากร วาสนาเพียรพงศ์

คณะวิทยาศาสตร์ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย อนุมัติให้บัณฑิตวิทยาลัยรับเป็นส่วนหนึ่งของการศึกษาตามหลักสูตรปริญญาวิทยาศาสตรบัณฑิต

.....คณบดีคณะวิทยาศาสตร์
(รองศาสตราจารย์ ดร.พลกฤษณ์ แสงวณิช)

คณะกรรมการสอบวิทยานิพนธ์

.....ประธานกรรมการ
(รองศาสตราจารย์ ดร.นิตานาถ ไตรผล)
.....อาจารย์ที่ปรึกษาวิทยานิพนธ์หลัก
(อาจารย์ ดร.สุจาริณี สิ้นไชย)
.....อาจารย์ที่ปรึกษาวิทยานิพนธ์ร่วม
(ผู้ช่วยศาสตราจารย์ ดร.ธนากร วาสนาเพียรพงศ์)
.....กรรมการ
(ผู้ช่วยศาสตราจารย์ ดร.กานต์ เสรีวัลย์สถิตย์)
.....กรรมการภายนอกมหาวิทยาลัย
(ดร.ภาวดี อังค์วัฒนะ)

พิสนธ์ รักษ์จินดา : การสังเคราะห์ผงแมกนีเซียมอะลูมินาด้วยวิธีไฮโดรเทอร์มัล (Synthesis of magnesium aluminate spinel powder by hydrothermal method) อ.ที่ปรึกษาวิทยานิพนธ์หลัก: อ. ดร.สุจาริณี สิ้นไชย, อ.ที่ปรึกษาวิทยานิพนธ์ร่วม: ผศ. ดร. ธนกร วาสนาเพียรพงศ์, 70 หน้า.

แมกนีเซียมอะลูมินาเป็นวัสดุที่มีความแข็งแรงสูงที่อุณหภูมิสูง มีความทนทานทางเคมี และสามารถผลิตให้มีความโปร่งใสได้ จึงได้รับความสนใจนำมาศึกษาวิจัยและใช้ในงานหลายประเภท งานวิจัยนี้มุ่งศึกษาอิทธิพลของอุณหภูมิ เวลา และสารลดแรงตึงผิวในการสังเคราะห์ผงแมกนีเซียมอะลูมินาด้วยวิธีไฮโดรเทอร์มัลที่มีต่อการเกิดเฟสและลักษณะของอนุภาคผงที่สังเคราะห์ได้ โดยในการสังเคราะห์ดังกล่าวใช้สารประกอบไนเตรตเป็นสารตั้งต้น ใช้สารละลายแอมโมเนียมไฮดรอกไซด์เป็นตัวช่วยตกตะกอน และใช้ cetyl trimethylammonium bromide (CTAB) เป็นสารลดแรงตึงผิว นอกจากนี้ยังทำการเปรียบเทียบผลการสังเคราะห์ด้วยวิธีไฮโดรเทอร์มัลกับวิธีตกตะกอน ผลจากงานวิจัยแสดงให้เห็นว่า ก่อนการแคลไซน์เฟสที่ได้จากวิธีตกตะกอนคือกิบไซต์และไฮโดรทัลไซต์ ในขณะที่เฟสที่ได้จากการสังเคราะห์ด้วยวิธีไฮโดรเทอร์มัลคือไฮโดรทัลไซต์ และจะเปลี่ยนเฟสเป็นแมกนีเซียมอะลูมินาบริสุทธิ์ภายหลังการแคลไซน์ที่อุณหภูมิ 1100 องศาเซลเซียส เมื่อลดอุณหภูมิการสังเคราะห์จาก 180 เป็น 120 องศาเซลเซียส และลดเวลาการสังเคราะห์จาก 24 ลงเป็น 1 ชั่วโมง อนุภาคภายหลังการแคลไซน์มีขนาดเฉลี่ยเล็กลงจาก 221.4 นาโนเมตร เป็น 39.9 นาโนเมตร เมื่อเติมสารลดแรงตึงผิวปริมาณ 4.12 % โดยโมล พบว่าเฟสที่ได้ก่อนการแคลไซน์เปลี่ยนจากไฮโดรทัลไซต์เป็นเฟสไดอะสเปอร์และไฮโดรทัลไซต์ และเมื่อทำการปรับเปลี่ยนปริมาณสารลดแรงตึงผิวเป็น 0.46 4.12 และ 8.43% โดยโมล พบว่าการใช้สารลดแรงตึงผิว 0.46% โดยโมล ส่งผลให้ขนาดอนุภาคหลังแคลไซน์ลดลงจากที่ไม่เติมสารลดแรงตึงผิวถึงประมาณ 51% โดยเมื่อเติมสารลดแรงตึงผิวในปริมาณเพิ่มขึ้นขนาดอนุภาคมีการเปลี่ยนแปลงจากเดิมเพียงเล็กน้อย

ภาควิชา วัสดุศาสตร์

สาขาวิชา เทคโนโลยีเซรามิก

ปีการศึกษา 2558

ลายมือชื่อนิสิต

ลายมือชื่อ อ.ที่ปรึกษาหลัก

ลายมือชื่อ อ.ที่ปรึกษาร่วม

5572231323 : MAJOR CERAMIC TECHNOLOGY

KEYWORDS: MAGNESIUM ALUMINATE SPINEL / HYDROTHERMAL

PISON RUKJINDA: Synthesis of magnesium aluminate spinel powder by hydrothermal method. ADVISOR: SUJARINEE SINCHAI, Ph.D., CO-ADVISOR: ASST. PROF. THANAKORN WASANAPIARNPONG, D.Eng., 70 pp.

Magnesium aluminate spinel (MgAl_2O_4) has been extensively studied and applied in many fields because of its excellent mechanical, chemical, optical and thermal properties. In this research, the influences of process parameters and addition of surfactant in hydrothermal synthesis on the synthesized powder were investigated. The hydrothermal synthesis was conducted by using nitrates as starting chemicals, ammonium hydroxide as a precipitant and cetyl trimethylammonium bromide (CTAB) as a surfactant. In addition, the comparative study of MgAl_2O_4 synthesis between precipitation and hydrothermal methods was attempted. It was found that the phases of precursor derived from precipitation method were gibbsite and hydrotalcite whereas the phase of precursor from hydrothermal method at 180°C was hydrotalcite which changed to pure MgAl_2O_4 after calcination at 1100°C . As the synthesis temperature and time decreased from 180 to 120°C and 24 to 1h, the average particle size decreased from 221.4 to 39.9 nm. Addition of 4.12 mol% CTAB resulted in the precursor phase change from hydrotalcite to diasporite and hydrotalcite. The particle size reduction of 51% was observed when 0.46 mol% CTAB was used. However, no significant variation in particle size was detected when using higher amount of surfactant.

Department: Materials Science
Field of Study: Ceramic Technology
Academic Year: 2015

Student's Signature
Advisor's Signature
Co-Advisor's Signature

กิตติกรรมประกาศ

วิทยานิพนธ์นี้สำเร็จลุล่วงได้ด้วยดี เพราะได้รับการสนับสนุน และความช่วยเหลือ ทั้งด้านวิชาการและการดำเนินงานวิจัยจากบุคลากรและหน่วยงานที่เกี่ยวข้องดังต่อไปนี้

ขอขอบคุณโครงการการพัฒนาและผลิตเกราะใส กระทรงงกลาโหม และศูนย์เทคโนโลยีอิเล็กทรอนิกส์และคอมพิวเตอร์แห่งชาติ (NECTEC) สนับสนุนทุนวิจัยทั้งหมดในงานวิจัยนี้และทุนการศึกษาของข้าพเจ้า

ขอขอบคุณอาจารย์ ดร.สุจาริณี สินไชย อาจารย์ที่ปรึกษาวิทยานิพนธ์ ที่ให้คำปรึกษาในการดำเนินงานวิจัย ตลอดจนช่วยแก้ไขปัญหาที่เกิดขึ้นระหว่างการดำเนินงานวิจัย สนับสนุนค่าใช้จ่ายที่จำเป็นแก่ข้าพเจ้าด้วยความเมตตาตลอดมา อบรมสั่งสอนคุณธรรมและจริยธรรมแก่ข้าพเจ้า อีกทั้งยังเป็นแบบอย่างที่ดีต่อการดำเนินชีวิต ข้าพเจ้าจะจดจำและนำคำสอนที่ได้ไปใช้ในการดำเนินชีวิตต่อไป

ผู้ช่วยศาสตราจารย์ ดร.ธนากร วาสนาเพียรพงศ์ อาจารย์ที่ปรึกษาวิทยานิพนธ์ร่วม ที่ให้คำปรึกษาในการดำเนินงานวิจัย รวมไปถึงการใช้เครื่องมือต่าง ๆ ได้โดยราบรื่นตลอดมา

รองศาสตราจารย์ ดร.รจนา พรประเสริฐสุข ผู้ช่วยศาสตราจารย์ ดร.กานต์ เสรีวัลย์ สติธัย คณาจารย์ และเจ้าหน้าที่ภาควิชาวัสดุศาสตร์ทุกท่าน ที่ให้คำปรึกษาและความช่วยเหลือในการทำงานวิจัย

ขอบคุณนางสาวชิตชนก ชัยชื่นชอบ นางสาวยุคลธร ศรีลอย และเพื่อน พี่-น้อง ภาควิชาวัสดุศาสตร์ทุกท่าน ที่ให้คำปรึกษา ความช่วยเหลือ และกำลังใจตลอดมา

สุดท้ายนี้ขอบคุณมารดาและบิดาของข้าพเจ้า ที่เป็นกำลังใจ สนับสนุนข้าพเจ้าจนงานวิจัยนี้สำเร็จด้วยดี

สารบัญ

หน้า

บทคัดย่อภาษาไทย.....	ง
บทคัดย่อภาษาอังกฤษ.....	จ
กิตติกรรมประกาศ.....	ฉ
สารบัญ.....	ช
สารบัญภาพ	ญ
สารบัญตาราง.....	ท
บทที่ 1 บทนำ.....	1
1.1 ความเป็นมาและความสำคัญของปัญหา.....	1
1.2 วัตถุประสงค์ของการวิจัย	2
1.3 ขอบเขตของการวิจัย.....	2
1.4 ประโยชน์ที่คาดว่าจะได้รับ.....	3
บทที่ 2 วรรณกรรมที่เกี่ยวข้อง.....	4
2.1 แมกนีเซียมอะลูมินาสปิเนล (magnesium aluminate spinel: $MgAl_2O_4$).....	4
2.2 การเตรียมผงสปิเนล.....	6
2.3 การสังเคราะห์ผงเซรามิกด้วยวิธีไฮโดรเทอร์มัล	7
2.3.1 หลักการสังเคราะห์สารด้วยวิธีไฮโดรเทอร์มัล.....	7
2.3.2 เซรามิกที่สังเคราะห์ด้วยวิธีไฮโดรเทอร์มัล.....	8
2.4 การกระจายตัวของอนุภาคในสารแขวนลอย	17
2.4.1 แรงระหว่างอนุภาค.....	17
2.4.2 การลดการเกาะกลุ่มกันของอนุภาค	20
2.4.2.1 electrostatic stabilization.....	20
2.4.2.2 steric stabilization.....	21

2.4.2.3 electrosteric stabilization.....	21
2.5 สารลดแรงตึงผิว (Surfactant).....	22
2.5.1 anionic surfactant	23
2.5.2 cationic surfactant	23
2.5.3 amphoteric (zwitterionic) surfactant	23
2.5.4 nonionic surfactant.....	23
2.6 Critical micelle concentration (CMC).....	26
บทที่ 3 วิธีดำเนินการวิจัย	29
3.1 การสังเคราะห์ผงสปิเนล.....	29
3. 2 การวิเคราะห์	32
3.2.1 การวิเคราะห์ช่วงอุณหภูมิที่เกิดปฏิกิริยา.....	32
3.2.2 การวิเคราะห์เฟส (phase analysis).....	32
3.2.3 การวิเคราะห์สัณฐานวิทยา (morphology) ขนาดอนุภาค (particle size) และ การกระจายขนาดอนุภาค (particle distribution)	32
3.2.4 การวิเคราะห์พื้นที่ผิวจำเพาะ (specific surface area).....	33
บทที่ 4 ผลการทดลอง	34
4.1 การศึกษาการสังเคราะห์ผงสปิเนลด้วยวิธีตกตะกอนและวิธีไฮโดรเทอร์มัล.....	34
4.1.1 องค์ประกอบเฟสของผงที่เตรียมได้จากการสังเคราะห์.....	34
4.1.2 ลักษณะอนุภาคของผงที่เตรียมได้.....	35
4.1.3 ปฏิกิริยาที่เกิดเมื่อเพิ่มอุณหภูมิ	36
4.1.4 องค์ประกอบเฟสหลังการแคลไซน์.....	38
4.1.5 ลักษณะอนุภาคของผงที่เตรียมได้หลังการแคลไซน์.....	40
4.2 การศึกษาการเติม CTAB ระหว่างการสังเคราะห์ผงสปิเนลด้วยวิธีไฮโดรเทอร์มัล	42

4.2.1 องค์ประกอบเฟสของผงที่เตรียมได้จากการสังเคราะห์.....	42
4.2.2 ลักษณะอนุภาคของผงที่เตรียมได้.....	43
4.2.3 ปฏิกริยาที่เกิดขึ้นเมื่อเพิ่มอุณหภูมิ.....	43
4.2.4 องค์ประกอบเฟสหลังการแคลไซน์.....	45
4.2.5 ลักษณะอนุภาคของผงที่เตรียมได้หลังแคลไซน์.....	46
4.3 การศึกษาการลดอุณหภูมิและเวลาการสังเคราะห์.....	47
4.3.1 อิทธิพลของอุณหภูมิการสังเคราะห์.....	47
4.3.1.1 องค์ประกอบเฟสของผงที่เตรียมได้จากการสังเคราะห์.....	47
4.3.1.2 ปฏิกริยาที่เกิดขึ้นเมื่อเพิ่มอุณหภูมิ.....	48
4.3.1.3 องค์ประกอบเฟสหลังการแคลไซน์.....	50
4.3.1.4 โครงสร้างจุลภาคและการกระจายขนาดอนุภาคหลังแคลไซน์.....	53
4.3.2 อิทธิพลของเวลาการสังเคราะห์.....	54
4.3.2.1 องค์ประกอบเฟสหลังการแคลไซน์.....	55
4.3.2.2 ลักษณะอนุภาคของผงที่เตรียมได้หลังการเผาแคลไซน์.....	55
4.4 อิทธิพลของปริมาณ CTAB.....	58
4.4.1 องค์ประกอบเฟสหลังการแคลไซน์.....	58
4.4.2 ลักษณะอนุภาคของผงที่เตรียมได้หลังการแคลไซน์.....	58
4.4.3 พื้นที่ผิวอนุภาคหลังแคลไซน์.....	60
บทที่ 5 สรุปผลการทดลอง.....	62
รายการอ้างอิง.....	63
ประวัติผู้เขียนวิทยานิพนธ์.....	70

สารบัญภาพ

ภาพที่ 2.1 โครงสร้างผลึกของสปิเนล.....	4
ภาพที่ 2.2 แผนภาพเฟสของน้ำ	8
ภาพที่ 2.3 ลักษณะการกระจายตัวและพื้นผิวของอนุภาคสปิเนลที่สังเคราะห์ได้โดย Krijgsman	9
ภาพที่ 2.4 เฟสสปิเนลที่มีปริมาณ Eu แตกต่างกัน หลังจากแคลไซน์ที่ 700°C	10
ภาพที่ 2.5 โครงสร้างจุลภาคของสปิเนลที่มีการเจือ Eu^{3+} 0.5 % หลังแคลไซน์ที่อุณหภูมิ 700°C..	11
ภาพที่ 2.6 โครงสร้างจุลภาคของผงสปิเนล หลังแคลไซน์ที่อุณหภูมิ 700°C	11
ภาพที่ 2.7 องค์ประกอบเฟสของผงที่ได้จากการแคลไซน์ที่อุณหภูมิ a) 500°C b) 700°C c) 900°C และ d) 1100°C ผลิตภัณฑ์ที่ได้คือ # MgO และ * MgAl_2O_4	12
ภาพที่ 2.8 โครงสร้างจุลภาคของผงที่ได้จากการสังเคราะห์ด้วยวิธีไฮโดรเทอร์มัล (ก่อนแคลไซน์) โดยปรับอัตราส่วน $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O} : \text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O} : \text{CO}(\text{NH}_2)_2$ เป็น a) 1:2:10, b) 1:2:25, c) 1:2:50; ไม่เติม PEG2000 และ d) 1:2:10, e) 1:2:25 และ f) 1:2:50; เติม PEG2000.....	12
ภาพที่ 2.9 โครงสร้างจุลภาคของสารที่ได้จากการสังเคราะห์ด้วยวิธีไฮโดรเทอร์มัลที่มีอัตราส่วน $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O} : \text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O} : \text{CO}(\text{NH}_2)_2$ เป็น (a) 1:2:5, (b) 1:2:25, (c) 1:2:50 ; ก่อนแคลไซน์ และ (d) 1:2:5, (e) 1:2:25, (f) 1:2:50 ; หลังแคลไซน์ที่อุณหภูมิ 1100°C	13
ภาพที่ 2.10 องค์ประกอบเฟสของผงที่ได้จากการแคลไซน์ที่อุณหภูมิ 1100°C, 3 ชั่วโมง ด้วยอัตราส่วนโดยโมลของสารตั้งต้น $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O} : \text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O} : \text{HMTA}$ แตกต่างกันดังนี้ a.) 1:2:5, b.) 1:2:25 and c.) 1:2:50	13
ภาพที่ 2.11 โครงสร้างจุลภาคของสารที่สังเคราะห์ด้วยวิธี (a) ตกตะกอนร่วม (b) ไฮโดรเทอร์มัล..	14
ภาพที่ 2.12 องค์ประกอบเฟสของผงสปิเนลหลังจากแคลไซน์ที่อุณหภูมิ 1000°C จากการสังเคราะห์ด้วยวิธี (a) ตกตะกอน, (b) ไฮโดรเทอร์มัล และ (c) $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$	15
ภาพที่ 2.13 ความสัมพันธ์ของพลังงานศักย์รวมของอนุภาคกับระยะห่างระหว่างอนุภาค.....	18
ภาพที่ 2.14 การเพิ่มเสถียรภาพแก่ระบบสารแขวนลอยด้วยกลไกต่าง ๆ	20
ภาพที่ 2.15 ปรากฏการณ์ electric double layer	21

ภาพที่ 2.16 โครงสร้างจุลภาคของสารที่ได้จากการสังเคราะห์ (a.) เติม CTAB และ (b.) ไม่เติม CTAB หลังจากแคลไซน์ที่อุณหภูมิ 500°C เป็นเวลา 5 ชั่วโมง	25
ภาพที่ 2.17 โมเลกุล CTAB	26
ภาพที่ 2.18 การเติมสารลดแรงตึงผิวในปริมาณแตกต่างกันในสารละลาย	27
ภาพที่ 2.19 ไมเซลล์รูปร่างต่างๆ a.) ทรงกลม, b.) ทรงหกเหลี่ยม, c.) แผ่น, d.) ทรงกระบอก และ e.) วงแหวน.....	27
ภาพที่ 3.1 แผนผังแสดงกระบวนการสังเคราะห์ผงสปีเนลด้วยวิธีไฮโดรเทอร์มัล	31
ภาพที่ 4.1 องค์ประกอบเฟสที่ได้จากการสังเคราะห์ด้วยวิธีไฮโดรเทอร์มัล (HT) ที่อุณหภูมิ 180°C และวิธีตกตะกอน (CP) เป็นเวลา 24 ชั่วโมง	35
ภาพที่ 4.2 โครงสร้างจุลภาคของผงที่ได้จากการสังเคราะห์ด้วยวิธีตกตะกอน (CP) และวิธีไฮโดรเทอร์มัลที่อุณหภูมิ 180°C (HT) เป็นเวลา 24 ชั่วโมง.....	36
ภาพที่ 4.3 อุณหภูมิที่เกิดปฏิกิริยาของผงที่สังเคราะห์ด้วยวิธีตกตะกอน (CP) และวิธีไฮโดรเทอร์มัล ที่อุณหภูมิ 180°C (HT) เป็นเวลา 24 ชั่วโมง	37
ภาพที่ 4.4 การสูญเสียน้ำหนักเมื่อเพิ่มอุณหภูมิของผงที่สังเคราะห์ด้วยวิธีตกตะกอน (CP) และไฮโดรเทอร์มัล (HT) ที่อุณหภูมิ 180°C เป็นเวลา 24 ชั่วโมง.....	38
ภาพที่ 4.5 องค์ประกอบเฟสของผงที่สังเคราะห์ด้วยวิธีตกตะกอนหลังแคลไซน์ที่อุณหภูมิ 900-1300°C เป็นเวลา 1 ชั่วโมง	39
ภาพที่ 4.6 องค์ประกอบเฟสของผงที่สังเคราะห์ด้วยวิธีไฮโดรเทอร์มัลที่อุณหภูมิ 180°C เป็นเวลา 24 ชั่วโมง หลังแคลไซน์ที่อุณหภูมิ 900-1100°C เป็นเวลา 1 ชั่วโมง	40
ภาพที่ 4.7 โครงสร้างจุลภาคของผงที่สังเคราะห์ด้วยวิธีตกตะกอน (CP) และไฮโดรเทอร์มัลที่อุณหภูมิ 180°C (HT) เป็นเวลา 24 ชั่วโมง หลังแคลไซน์ที่อุณหภูมิ 1100°C เป็นเวลา 1 ชั่วโมง	41
ภาพที่ 4.8 องค์ประกอบเฟสของผงที่สังเคราะห์ด้วยวิธีไฮโดรเทอร์มัลที่อุณหภูมิ 180°C เป็นเวลา 24 ชั่วโมงเปรียบเทียบกับระหว่างการเติมและไม่เติม CTAB.....	42
ภาพที่ 4.9 โครงสร้างจุลภาคของผงที่สังเคราะห์ด้วยวิธีไฮโดรเทอร์มัลที่อุณหภูมิ 180°C เป็นเวลา 24 ชั่วโมง เปรียบเทียบระหว่าง a) ไม่เติม CTAB และ b) เติม CTAB	43
ภาพที่ 4.10 การเกิดปฏิกิริยาที่อุณหภูมิต่าง ๆ ของผงที่สังเคราะห์ด้วยวิธีไฮโดรเทอร์มัลที่อุณหภูมิ 180°C เป็นเวลา 24 ชั่วโมง เปรียบเทียบระหว่างตัวอย่างที่มีการเติมและไม่เติม CTAB....	44

ภาพที่ 4.11 การสูญเสียน้ำหนักเมื่ออุณหภูมิเพิ่มขึ้นของผงที่สังเคราะห์ด้วยวิธีไฮโดรเทอร์มัลที่อุณหภูมิ 180°C เป็นเวลา 24 ชั่วโมง เปรียบเทียบระหว่างตัวอย่างที่มีการเติมและไม่เติม CTAB....	45
ภาพที่ 4.12 องค์ประกอบเฟสของผงที่สังเคราะห์ได้จากวิธีไฮโดรเทอร์มัลที่อุณหภูมิ 180°C.....	46
ภาพที่ 4.13 โครงสร้างจุลภาคของผงที่สังเคราะห์ด้วยวิธีไฮโดรเทอร์มัลที่อุณหภูมิ 180°C เป็นเวลา 24 ชั่วโมง หลังแคลไซน์ที่อุณหภูมิ 1100°C เป็นเวลา 1 ชั่วโมง เปรียบเทียบระหว่าง a) ไม่เติม CTAB และ b) เติม CTAB.....	47
ภาพที่ 4.14 องค์ประกอบเฟสของผงที่สังเคราะห์ด้วยวิธีไฮโดรเทอร์มัลที่อุณหภูมิ 120-180°C เป็นเวลา 24 โดยมีการเติม CTAB ปริมาณ 4.12 % โดยโมล	48
ภาพที่ 4.15 การเกิดปฏิกิริยาที่อุณหภูมิต่างๆ ของผงที่ได้จากการสังเคราะห์ด้วยวิธีไฮโดรเทอร์มัลที่อุณหภูมิ 120-180°C เป็นเวลา 24 ชั่วโมง โดยมีการเติม CTAB 4.12 % โดยโมล	49
ภาพที่ 4.16 การสูญเสียน้ำหนักเมื่ออุณหภูมิเพิ่มขึ้นของผงที่สังเคราะห์ด้วยวิธีไฮโดรเทอร์มัลที่อุณหภูมิ 120-180°C เป็นเวลา 24 ชั่วโมง โดยมีการเติม CTAB ในปริมาณ 4.12 % โดยโมล	50
ภาพที่ 4.17 องค์ประกอบเฟสของผงที่สังเคราะห์ด้วยวิธีไฮโดรเทอร์มัลที่อุณหภูมิ 120-180°C เป็นเวลา 24 ชั่วโมง มีการเติม CTAB 4.12 % โดยโมล หลังแคลไซน์ที่อุณหภูมิ 700°C เป็นเวลา 1 ชั่วโมง	51
ภาพที่ 4.18 องค์ประกอบเฟสของผงที่สังเคราะห์ด้วยวิธีไฮโดรเทอร์มัลที่อุณหภูมิ 120-180°C เป็นเวลา 24 ชั่วโมง มีการเติม CTAB 4.12 % โดยโมล หลังแคลไซน์ที่อุณหภูมิ 900°C เป็นเวลา 1 ชั่วโมง	52
ภาพที่ 4.19 องค์ประกอบเฟสของผงที่สังเคราะห์ด้วยวิธีไฮโดรเทอร์มัลที่อุณหภูมิ 120-180°C เป็นเวลา 24 ชั่วโมง มีการเติม CTAB 4.12 % โดยโมล หลังแคลไซน์ที่อุณหภูมิ 1100°C เป็นเวลา 1 ชั่วโมง	52
ภาพที่ 4.20 โครงสร้างจุลภาคของผงที่สังเคราะห์ด้วยวิธีไฮโดรเทอร์มัลที่อุณหภูมิ a) 120°C, b) 140°C, c) 160°C และ d) 180°C เป็นเวลา 24 ชั่วโมง มีการเติม CTAB ในปริมาณ 4.12% โดยโมล หลังแคลไซน์ที่อุณหภูมิ 1100°C เป็นเวลา 1 ชั่วโมง.....	53
ภาพที่ 4.21 การกระจายขนาดอนุภาคของผงที่ได้จากการสังเคราะห์ด้วยวิธีไฮโดรเทอร์มัลที่อุณหภูมิ 120-180°C เป็นเวลา 24 ชั่วโมง หลังจากแคลไซน์ที่อุณหภูมิ 1100°C เป็นเวลา 1 ชั่วโมง.....	54

ภาพที่ 4.22 ผลวิเคราะห์ XRD แสดงเฟสที่ได้จากการสังเคราะห์ด้วยวิธีไฮโดรเทอร์มัลที่อุณหภูมิ 120°C เป็นเวลา 1-24 ชั่วโมง มีการเติม CTAB หลังแคลไซน์ที่อุณหภูมิ 1100°C เป็นเวลา 1 ชั่วโมง.....	55
ภาพที่ 4.23 ผลวิเคราะห์ FESEM แสดงโครงสร้างจุลภาคของผงที่สังเคราะห์ด้วยวิธีไฮโดรเทอร์มัลที่อุณหภูมิ 120°C เป็นเวลา a) 24, b) 12, c) 4 และ d) 1 ชั่วโมง มีการเติม CTAB หลังการแคลไซน์ที่อุณหภูมิ 1100°C เป็นเวลา 1 ชั่วโมง	56
ภาพที่ 4.24 การกระจายขนาดอนุภาคของผงที่สังเคราะห์ด้วยวิธีไฮโดรเทอร์มัลที่อุณหภูมิ 120°C เป็นเวลา 1-24 ชั่วโมง หลังผ่านการแคลไซน์ที่อุณหภูมิ 1100°C เป็นเวลา 1 ชั่วโมง.....	57
ภาพที่ 4.25 องค์ประกอบเฟสของผงที่สังเคราะห์ด้วยวิธีไฮโดรเทอร์มัลที่อุณหภูมิ 120°C เป็นเวลา 1 ชั่วโมง และเติม CTAB ในปริมาณแตกต่างกัน หลังแคลไซน์ที่อุณหภูมิ 1100°C เป็นเวลา 1 ชั่วโมง	58
ภาพที่ 4.26 โครงสร้างจุลภาคของผงที่สังเคราะห์ด้วยวิธีไฮโดรเทอร์มัลที่อุณหภูมิ 120°C เป็นเวลา 1 ชั่วโมง มีการเติม CTAB ในปริมาณโดยน้ำหนัก a) 0 b.) 0.46 c.) 4.12 และ d.) 8.43 % โดยโมล หลังแคลไซน์ที่อุณหภูมิ 1100°C เป็นเวลา 1 ชั่วโมง	59
ภาพที่ 4.27 การกระจายขนาดอนุภาคของผงที่สังเคราะห์ด้วยวิธีไฮโดรเทอร์มัลที่อุณหภูมิ 120°C เป็นเวลา 1 ชั่วโมง โดยเติม CTAB 0-8.43% โดยโมล หลังแคลไซน์ที่อุณหภูมิ 1100°C เป็นเวลา 1 ชั่วโมง.....	60

สารบัญตาราง

ตารางที่ 2.1 แสดงสมบัติของแมกนีเซียมออกไซด์สปีเนลเปรียบเทียบกับวัสดุเซรามิกใสชนิดอื่น	5
ตารางที่ 2.2 การสังเคราะห์สปีเนลที่สภาวะต่าง ๆ	15
ตารางที่ 3.1 สารเคมีที่ใช้ในงานวิจัย.....	29
ตารางที่ 4.1 แสดงขนาดอนุภาคเฉลี่ยและพื้นที่ผิวจำเพาะของสปีเนลที่เติม CTAB ในปริมาณต่างกัน.....	61



บทที่ 1

บทนำ

1.1 ความเป็นมาและความสำคัญของปัญหา

แมกนีเซียมอะลูมิเนียมออกไซด์ ($MgAl_2O_4$) เป็นวัสดุที่มีความแข็งและความแข็งแรงสูง มีสมบัติดีเยี่ยมหลายด้าน ทั้งทางด้านความทนทานต่อสารเคมี ความทนทานต่อความร้อน มีค่าสัมประสิทธิ์การขยายตัวทางความร้อนต่ำ และมีสมบัติทางแสงที่ดี จึงสามารถนำมาใช้ประโยชน์ได้ในงานหลากหลายประเภท เช่น งานด้านวัสดุทนไฟ งานด้านเกราะกันกระสุน งานด้านกระจกทรงโดม และงานด้านวิศวกรรมอื่นๆ ปัจจุบันมีงานวิจัยยืนยันว่าสามารถผลิตสปีเนลให้โปร่งใสได้ด้วยเทคโนโลยีที่ทันสมัย การนำสปีเนลโปร่งใสมาใช้งานด้านเกราะใสจะช่วยให้เพิ่มความแข็งแรงให้แก่ชิ้นงานและสามารถลดน้ำหนักของเกราะใสซึ่งปัจจุบันใช้กระจกแก้วโซดาไลม์ลามิเนตลงได้มากกว่าร้อยละ 50 แต่การนำเข้าสู่ชุดชนิดนี้มีต้นทุนที่สูง การผลิตวัสดุสปีเนลใสเองภายในประเทศจึงเป็นอีกทางเลือกหนึ่งที่น่าสนใจ อย่างไรก็ตามการผลิตเซรามิกให้เกิดความโปร่งใสจำเป็นต้องผลิตจากผงเซรามิกที่มีคุณภาพสูง

โดยทั่วไปการสังเคราะห์ผงสปีเนลจะใช้วิธีการทำปฏิกิริยาในสถานะของแข็ง (solid-state reaction) จากสารตั้งต้น ผงแมกนีเซีย (MgO) และ ผงอะลูมินา (Al_2O_3) และต้องทำการแคลไซน์ที่อุณหภูมิสูงกว่า $1300^{\circ}C$ จึงจะเริ่มเกิดเป็นเฟสสปีเนลขึ้น อย่างไรก็ตามการสังเคราะห์ด้วยวิธีนี้ยากที่จะได้สารที่มีความบริสุทธิ์สูง ส่วนมากมักเกิดเฟสอื่นเจือปนอยู่ด้วย อีกทั้งสารที่ได้จะมีพื้นที่ผิวต่ำ เกิดการเกาะกลุ่มกันเป็นอนุภาคขนาดใหญ่และไม่มีความสม่ำเสมอ หลังจากรับได้นั้นจะต้องนำสารที่ได้มาบดเพื่อให้เป็นผงที่มีขนาดเล็กลงก่อนจะนำไปขึ้นรูปและเผาผนึกเพื่อให้กลายเป็นวัสดุสปีเนลต่อไป การบดนี้อาจทำให้เกิดสิ่งเจือปนอื่น เนื่องจากสปีเนลมีความแข็งสูง นอกจากนั้นในการเผาผนึกก็ต้องใช้อุณหภูมิที่สูงขึ้นเพราะพื้นที่ผิวในการทำปฏิกิริยาของสารต่ำ ส่งผลให้เกิดการรวมตัวกันระหว่างอนุภาค โดยอาศัยการแพร่ของอนุภาคขนาดเล็กไปสู่อนุภาคข้างเคียงที่มีขนาดโตกว่า จึงเกิดการโตของเกรนแบบไม่สม่ำเสมอ และมีรูปร่างของเกรนที่แตกต่างกัน ส่งผลให้วัสดุสปีเนลมีสมบัติที่ไม่ดีและไม่สม่ำเสมอทั่วทั้งชิ้นงาน ดังนั้นวิธีนี้จึงไม่เหมาะสำหรับการสังเคราะห์ที่ต้องการสปีเนลคุณภาพสูง

วิธีการสังเคราะห์ที่ได้รับความนิยมเพื่อผลิตสปีเนลที่มีคุณภาพสูงคือวิธีการตกตะกอน ซึ่งเป็นหนึ่งในวิธีการสังเคราะห์ด้วยวิธีทางเคมี โดยการทำปฏิกิริยาของสารตั้งต้นซึ่งเป็นสารละลายเกลือโลหะ เช่น เกลือไนเตรต (MNO_3) เกลืออะซิเตต (CH_3COOM) เกลือคลอไรด์ (MCl) และเกลือซัลเฟต (MSO_4) เป็นต้น ทำปฏิกิริยากับตัวช่วยตกตะกอน (precipitant) เช่น โซเดียมไฮดรอกไซด์ ($NaOH$)

แอมโมเนียมไฮดรอกไซด์ (NH_4OH) และ โพแทสเซียมไฮดรอกไซด์ (KOH) เป็นต้น ซึ่งเมื่อแตกตัวจะให้ไอออนลบ (anion) ออกมาเป็น OH^- จับกับโลหะไอออนประจุบวก M ในสารละลาย และตกตะกอนออกมา เมื่อตะกอนที่ได้ผ่านการเผาแคลไซน์ที่อุณหภูมิสูงก็จะได้สปีเนล ซึ่งวิธีนี้จะใช้เวลาในการสังเคราะห์นาน ใช้อุณหภูมิแคลไซน์สูง และมีการเกาะตัวกันของสปีเนลที่สังเคราะห์ได้

งานวิจัยนี้สนใจศึกษากระบวนการสังเคราะห์ผงแมกนีเซียมอะลูมินอสปีเนลด้วยวิธีไฮโดรเทอร์มัล เพราะวิธีไฮโดรเทอร์มัลเป็นกระบวนการสังเคราะห์ที่สามารถปรับเปลี่ยนขนาด และรูปร่างของอนุภาคได้หลากหลายตามความต้องการ ขึ้นอยู่กับตัวแปรที่ใช้ในกระบวนการสังเคราะห์ ได้แก่ อุณหภูมิ ความดัน และสารตั้งต้น นอกจากนี้วิธีไฮโดรเทอร์มัลยังเป็นกระบวนการสังเคราะห์สารที่ใช้ อุณหภูมิค่อนข้างต่ำ อาจกล่าวได้ว่าวิธีสังเคราะห์สารด้วยวิธีไฮโดรเทอร์มัลช่วยประหยัดพลังงาน ประหยัดเวลา และเป็นมิตรกับสิ่งแวดล้อม โดยทั่วไปผงที่สังเคราะห์ได้มีอนุภาคขนาดเล็กและมีการกระจายตัวของอนุภาคในช่วงแคบ อีกทั้งยังไม่เกิดการเกาะตัวกันเป็นก้อน จึงเป็นที่คาดหวังว่าผงแมกนีเซียมอะลูมินอสปีเนลที่ได้จากการสังเคราะห์ด้วยวิธีไฮโดรเทอร์มัลนี้จะเป็นวัตถุดิบมีคุณภาพเหมาะสมสำหรับการขึ้นรูปเป็นวัสดุแมกนีเซียมอะลูมินอสปีเนลที่มีความโปร่งใสต่อไป

1.2 วัตถุประสงค์ของการวิจัย

เพื่อศึกษาอิทธิพลของอุณหภูมิ เวลา และปริมาณสารตัวเติมในกระบวนการสังเคราะห์ผงแมกนีเซียมอะลูมินอสปีเนลด้วยวิธีไฮโดรเทอร์มัล ที่มีต่อลักษณะเฉพาะของแมกนีเซียมอะลูมินอสปีเนลที่สังเคราะห์ได้

1.3 ขอบเขตของการวิจัย

สังเคราะห์ผงแมกนีเซียมอะลูมินอสปีเนลด้วยวิธีไฮโดรเทอร์มัล โดยใช้แมกนีเซียมไนเตรต และอะลูมิเนียมไนเตรตเป็นสารตั้งต้น ใช้สารละลายแอมโมเนียเป็นตัวช่วยตกตะกอน และใช้ cetyltrimethylammonium bromide (CTAB) เป็นสารตัวเติม เพื่อศึกษาผลของอุณหภูมิ เวลา และปริมาณของสารตัวเติมที่มีต่อคุณลักษณะ ของผงแมกนีเซียมอะลูมินอสปีเนลที่สังเคราะห์ได้ ได้แก่ ความสมบูรณ์ของเฟส รูปร่างและขนาดของอนุภาค การกระจายตัวของขนาดอนุภาค และพื้นที่ผิวของอนุภาค

1.4 ประโยชน์ที่คาดว่าจะได้รับ

ได้ผงแมกนีเซียมอะลูมิเนียมไฮดรอกไซด์ที่มีความบริสุทธิ์สูง พื้นที่ผิวสูง และการกระจายตัวของขนาดอนุภาคอยู่ในช่วงแคบ



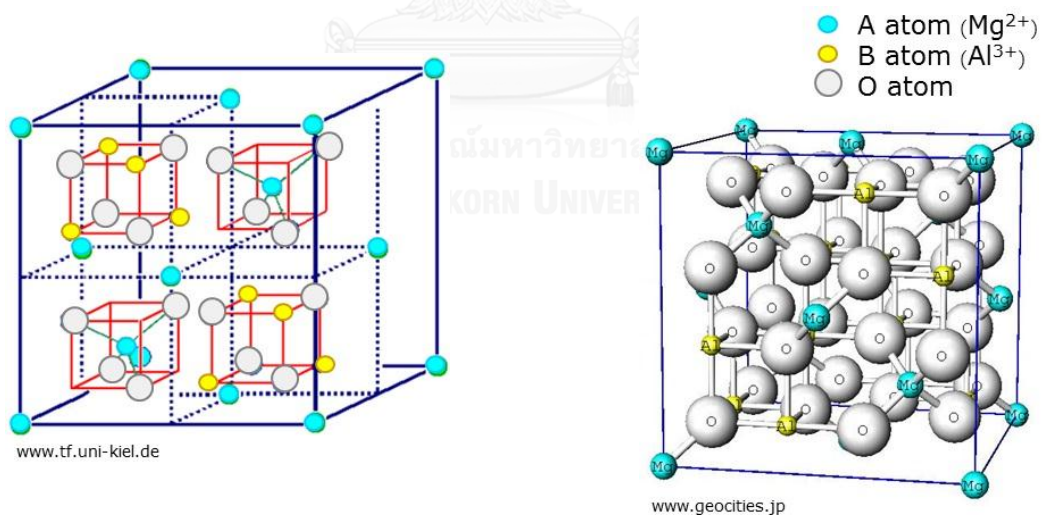
บทที่ 2

วรรณกรรมที่เกี่ยวข้อง

2.1 แมกนีเซียมอะลูมินตสปิเนล (magnesium aluminate spinel: MgAl_2O_4)

แมกนีเซียมอะลูมินตสปิเนลเป็นสารประกอบออกไซด์ที่จัดอยู่ในกลุ่มสปิเนล (spinel) มีโครงสร้างผลึกแบบลูกบาศก์ (cubic structure) มีสูตรทางเคมีทั่วไป AB_2O_4 โดยตำแหน่ง เตตระฮีดรอน (tetrahedral) A เป็นตำแหน่งของโลหะประจุ 3+ และตำแหน่งออกตะฮีดรอน (octahedral) B เป็นตำแหน่งของโลหะประจุ 2+ เมื่อแทนที่ตำแหน่ง A ด้วย Mg^{2+} และแทนที่ตำแหน่ง B ด้วย Al^{3+} จะได้ MgAl_2O_4 เราสามารถเรียกแมกนีเซียมอะลูมินตสปิเนลว่าสปิเนลได้^[5]

หน่วยเซลล์ (unit cell) ภายในโครงสร้างผลึกของสปิเนลจัดเรียงตัวแบบชิดที่สุด (close packed) โดยอะตอมออกซิเจน (ตำแหน่ง O) จัดเรียงตัวแบบลูกบาศก์แบบชิดที่สุด (cubic close packed; CCP) โดยอะตอมของอะลูมิเนียม (Al) และแมกนีเซียม (Mg) จะแทรกอยู่ภายในช่องว่างของโครงสร้างอะตอมออกซิเจน ที่ตำแหน่ง A และ B ตามลำดับ ในหนึ่งหน่วยเซลล์ประกอบไปด้วย แมกนีเซียม 16 อะตอม อะลูมิเนียม 8 อะตอม และออกซิเจน 36 อะตอม ดังแสดงในภาพที่ 2.1



ภาพที่ 2.1 โครงสร้างผลึกของสปิเนล

สปิเนลเป็นวัสดุที่แสดงสมบัติดีเยี่ยมทั้งทางกล ทางเคมี และทางความร้อน^[2,6,7,8,9,10,11,12] จึงถูกนำไปใช้ในงานหลากหลายประเภท สมบัติทางด้านแสงของสปิเนลมีความสม่ำเสมอทุกทิศทาง (isotropic) เนื่องจากมีโครงสร้างผลึกเป็นทรงลูกบาศก์ แต่ละด้านของผลึกมีความยาวเท่ากันทุกทิศทาง ทำให้ไม่เกิดการหักเหแสงแบบสองแนว (birefringence)^[13,14] จึงมีความน่าสนใจที่จะพัฒนาและผลิตเป็นวัสดุโปร่งใสทดแทนแก้วและวัสดุโปร่งใสชนิดอื่น เพื่อใช้ในงานทางด้านวัสดุเช่น เซอร์งานทางด้านเลเซอร์ งานทางด้านกระจกทรงโดม และงานทางด้านวิศวกรรมอื่นๆ เป็นต้น เพราะสปิเนลมีความแข็งแรงสูงและความหนาแน่นต่ำดังแสดงเปรียบเทียบกับวัสดุเซรามิกใสชนิดอื่นในตารางที่ 2.1 เมื่อนำมาใช้ในงานด้านเกราะใสจะช่วยลดน้ำหนักและความหนาของชิ้นงานลงถึงร้อยละ 50 แต่เนื่องจากการผลิตสปิเนลเป็นวัสดุโปร่งใสจำเป็นต้องใช้ผงวัตถุดิบที่มีคุณภาพสูง คือ ผงวัตถุดิบมีขนาดอนุภาคเล็กและสม่ำเสมอ ขนาดการกระจายตัวของอนุภาคอยู่ในช่วงแคบ พื้นที่ผิวของอนุภาคสูง และการเกาะตัวกันของอนุภาคต่ำ ดังนั้นสารตั้งต้นและกระบวนการสังเคราะห์ผงจึงเป็นปัจจัยที่สำคัญ ส่งผลต่อคุณภาพของชิ้นงานแมกนีเซียมอะลูมิเนียมสปิเนลที่ผลิตได้

ตารางที่ 2.1 แสดงสมบัติของแมกนีเซียมอะลูมิเนียมสปิเนลเปรียบเทียบกับวัสดุเซรามิกใสชนิดอื่น

สมบัติ	spinel ^[2,15,16,17]	Sapphire ^[17,18]	YAG ^[17,19]	glass ^[17,20]
จุดหลอมเหลว (melting point, °C)	2135	2054	2243	1713
ความหนาแน่นทางทฤษฎี (theoretical density, g/cm ³)	3.58	3.96	4.56	2.21
ดัชนีหักเหแสง (refractive index)	1.7	1.8	1.8	1.5
ความต้านทานแรงดึง (tensile strength, MPa)	132	255	280	40
ความต้านทานแรงกด (compressive strength, MPa)	1862	2549	-	1000
ความต้านทานแรงบิด (bending strength, MPa)	200	300	340	35
มอดุลัสของยัง (Young's modulus, GPa)	238	393	282	70
ความแข็ง (hardness, Moh's scale)	7.5-8	9	8.25	5

2.2 การเตรียมผงสปีเนล

แมกนีเซียมอะลูมิเนียมสปีเนลสังเคราะห์ได้หลากหลายวิธี เช่น

ปฏิกิริยาที่สถานะของแข็ง (solid-state reaction)^[21,22] เป็นการเกิดปฏิกิริยาระหว่าง MgO และ Al_2O_3 ที่อุณหภูมิสูงกว่า 1200°C วิธีนี้ไม่มีความซับซ้อน แต่ต้องการสารตัวเติมบางชนิด เช่น AlF_3 CaF_2 ^[23] และ Na_3AlF_6 ^[24] เป็นต้น เพื่อช่วยในการเกิดเฟสสปีเนล สารผลิตภัณฑ์ที่ได้มักมีความบริสุทธิ์ต่ำเมื่อเทียบกับการสังเคราะห์ด้วยวิธีอื่น เนื่องมาจากการเกิดปฏิกิริยาในสถานะของแข็งที่ไม่สมบูรณ์ วิธีนี้จึงไม่เป็นที่นิยมสำหรับงานที่ต้องการผงความบริสุทธิ์สูง

วิธีโซลเจล (sol-gel)^[10,25] เป็นการเกิดปฏิกิริยาของสารตั้งต้นซึ่งโดยทั่วไปนิยมใช้สารประกอบอัลคอกไซด์ (alkoxides) กระบวนการสังเคราะห์ประกอบด้วยปฏิกิริยาไฮโดรไลซิส (hydrolysis) และพอลิเมอไรเซชัน (polymerization) สารประกอบพอลิเมอร์ที่เกิดขึ้น ซึ่งมีลักษณะเป็นสายโซ่ จะเชื่อมต่อกันเป็นโครงร่างสามมิติ (โครงสร้างเจล) ด้วยสารตัวเติมจำพวก อะคริลามิด (acrylamide) เป็นต้น เจลที่สังเคราะห์ได้เมื่อนำมาแคลไซน์ (calcination) จะเกิดเป็นสารประกอบสปีเนล วิธีโซลเจลไม่จำเป็นต้องใช้เครื่องมือซับซ้อนราคาแพง ได้สารผลิตภัณฑ์ที่ค่อนข้างบริสุทธิ์ แต่มีข้อเสียคือสารเคมีที่ใช้ส่วนใหญ่เป็นอันตรายต่อตัวผู้ใช้และสร้างมลพิษต่อสิ่งแวดล้อม

วิธีพ่นแห้ง (spray dry)^[26,27] เป็นวิธีการสังเคราะห์สารโดยการเตรียมสารตั้งต้นให้อยู่ในรูปสารละลายหรือสารแขวนลอย จากนั้นผ่านสารดังกล่าวเข้าหัวฉีดพ่นเป็นฝอยออกไปยังห้องร้อนซึ่งมีอุณหภูมิอยู่ในช่วง $150-300^\circ\text{C}$ ทำให้สารตั้งต้นอยู่ในรูปหยดของเหลวและแห้งตัวอย่างรวดเร็ว เกิดเป็นแกรนูลของสารประกอบเชิงซ้อนที่มีความสม่ำเสมอเป็นเนื้อเดียวกันทางเคมี แกรนูลที่ได้นี้จะถูกนำมาผ่านการแคลไซน์ที่อุณหภูมิประมาณ $800-1100^\circ\text{C}$ ได้เป็นผงสปีเนล ผงที่ได้จากวิธีสังเคราะห์นี้ จะมีความบริสุทธิ์สูง และเกิดเป็นเฟสสปีเนลที่อุณหภูมิแคลไซน์ต่ำกว่าอุณหภูมิที่ใช้สังเคราะห์ด้วยวิธีปฏิกิริยาที่สถานะของแข็ง อย่างไรก็ตาม วิธีพ่นแห้งต้องอาศัยเครื่องมือที่มีราคาแพง

วิธีการตกตะกอน (precipitation)^[8,12,28,29,30] เริ่มจากการนำสารตั้งต้นซึ่งนิยมใช้สารละลายเกลือโลหะ เช่น เกลือไนเตรต (MNO_3) เกลืออะซิเตต (CH_3COOM) และเกลือซัลเฟต (MSO_4) เป็นต้น ทำปฏิกิริยากับตัวช่วยตกตะกอน (precipitate) เช่น โซเดียมไฮดรอกไซด์ (NaOH) แอมโมเนียมไฮดรอกไซด์ (NH_4OH) และโพแทสเซียมไฮดรอกไซด์ (KOH) เป็นต้น ไอออนลบจากตัวช่วยตกตะกอน (OH^-) จะจับกับโลหะไอออนประจุบวก (M^+) ในสารละลาย และตกตะกอนของแข็งแยกออกมาจากสารละลาย ตะกอนที่ได้นี้จะถูกนำมาผ่านการแคลไซน์ที่อุณหภูมิ $800-1300^\circ\text{C}$ ^[8,12,28,29,30] ได้เป็นเฟสสปีเนล การตกตะกอนเป็นวิธีสังเคราะห์ผงสปีเนลที่ได้รับความนิยมมากที่สุด เพราะมีต้นทุนที่ไม่

สูงมากนัก ไม่ต้องอาศัยเครื่องมือพิเศษในการสังเคราะห์ ทั้งยังได้ผงสปีเนลที่มีความบริสุทธิ์สูงอีกด้วย
 ทว่าการผลิตผงสปีเนลด้วยวิธีการตกตะกอนมักใช้อุณหภูมิการแคลไซน์สูง

วิธีไฮโดรเทอร์มัล (hydrothermal)^[1,2,6,7] เป็นการเกิดปฏิกิริยาเคมี ที่สภาวะอุณหภูมิและความดันสูงกว่าสภาวะปกติ ทำให้ใช้เวลาในการสังเคราะห์ที่ไม่นานนัก^[31,32] มีรายงานว่าผงสปีเนลที่สังเคราะห์ได้เมื่อผ่านการเผาผนึกแล้วจะมีความหนาแน่นสูงกว่า 99% ของความหนาแน่นตามทฤษฎี^[31] นอกจากนี้สารผลิตภัณฑ์ที่ได้จากการสังเคราะห์ด้วยวิธีไฮโดรเทอร์มัลมีการกระจายตัวที่ดี ไม่มีการเกาะตัวกันหรืออาจจะมีการเกาะตัวกันแบบหลวม ๆ^[31,32,33] ผงสปีเนลที่สังเคราะห์ได้จึงมีคุณภาพสูงมีความเหมาะสมสำหรับนำไปขึ้นรูปเป็นผลิตภัณฑ์ที่มีความโปร่งใสต่อไป หลักการและรายละเอียดเกี่ยวกับการสังเคราะห์สารด้วยวิธีไฮโดรเทอร์มัลแสดงไว้ในหัวข้อ 2.3

2.3 การสังเคราะห์ผงเซรามิกด้วยวิธีไฮโดรเทอร์มัล

นักธรณีวิทยาชาวอังกฤษนาม Sir Roderick Murchison (1792-1871) ได้นำคำว่าไฮโดรเทอร์มัลมาใช้เป็นครั้งแรก ในการอธิบายปฏิกิริยาของน้ำที่อุณหภูมิและความดันต่างๆ ที่มีการเปลี่ยนแปลงไปภายในชั้นเปลือกโลก ซึ่งนำไปสู่การเกิดหินและแร่ธรรมชาติต่าง ๆ มากมาย^[31]

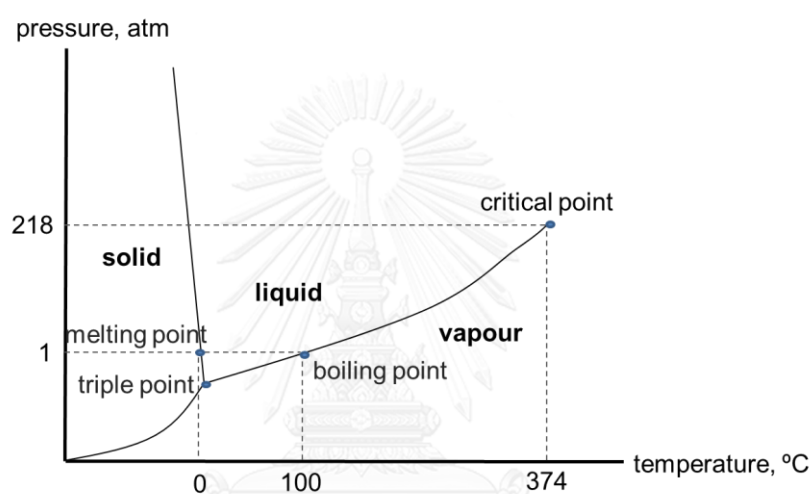
2.3.1 หลักการสังเคราะห์สารด้วยวิธีไฮโดรเทอร์มัล

Roy^[34] และ Yoshimura^[35] ได้นิยามวิธีไฮโดรเทอร์มัลไว้ตรงกันว่า เป็นการเกิดปฏิกิริยาเคมี ณ สภาวะอุณหภูมิที่สูงกว่า 100°C และความดันสูงกว่า 1 atm ในระบบปิดที่มีสารละลายบรรจุอยู่ อุณหภูมิและความดันภายในระบบจะเป็นตัวเร่งให้อัตราการเกิดปฏิกิริยาเร็วขึ้น^[34,35]

ที่ผ่านมายังไม่มีข้อกำหนดเกณฑ์ขั้นต่ำเกี่ยวกับอุณหภูมิและความดันที่ใช้ภายในระบบปิดในกระบวนการไฮโดรเทอร์มัล แต่อุณหภูมิที่ใช้ในการไฮโดรเทอร์มัลต้องสูงพอที่จะทำให้สารละลายภายในระบบเกิดเป็นไอและสร้างความดันให้ขึ้นสูงกว่าความดันบรรยากาศปกติ^[31] ดังนั้นอาจกล่าวได้ว่า กระบวนการไฮโดรเทอร์มัลเป็นกระบวนการเกิดปฏิกิริยาเคมีในระบบปิดที่มีตัวทำละลายเป็นน้ำ และมีการให้อุณหภูมิสูงกว่าอุณหภูมิห้อง ความดันมากกว่า 1 atm หากตัวทำละลายของระบบไม่ใช่ น้ำ ก็จะมีชื่อเรียกเฉพาะตามแต่ละลักษณะของสารละลาย เช่น โซลโวเทอร์มัล (solvothermal) ไกลโคเทอร์มัล (glycothermal) อัลโคเทอร์มัล (alcothermal) และแอมโมโนเทอร์มัล (ammonothermal)

ในการไฮโดรเทอร์มัลเหนือจุดวิกฤต (critical point) ที่อุณหภูมิสูงกว่า 374°C และความดันมากกว่า 218 atm จะเกิดสถานะ supercritical state ขึ้น น้ำภายในระบบจะมีสถานะกึ่งกลางระหว่างของเหลวและแก๊ส ซึ่งดูได้จากแผนภาพเฟสของน้ำ (phase diagram of water) ดังแสดงใน

ภาพที่ 2.2 เนื่องจากอุณหภูมิที่เพิ่มสูงขึ้นส่งผลให้น้ำในสถานะของเหลวมีความหนาแน่นน้อยลง ส่วนน้ำในสถานะแก๊สจะมีความหนาแน่นเพิ่มมากขึ้น จนกระทั่งถึงจุด critical point ณ อุณหภูมิและความดันดังกล่าว น้ำจะไม่ใช่ทั้งของเหลวและแก๊สอีกต่อไป น้ำที่อยู่ภายในระบบจึงมีสมบัติที่เหมือนกันทุกโมเลกุล อย่างไรก็ตามเมื่อระบบมีอุณหภูมิเพิ่มมากขึ้น และความดันสูงขึ้น น้ำจึงมีความหนาแน่นสูงขึ้นตามไปด้วย การสังเคราะห์สารด้วยวิธีไฮโดรเทอร์มัลที่สถานะ supercritical state นี้ส่งผลให้ค่าคงที่ไดอิเล็กตริก (dielectric constant) ของสารละลายเกลือโลหะลดต่ำลงอย่างรวดเร็ว นำไปสู่การเกิดนิวเคลียสของอนุภาค (particle nuclei) ขึ้นพร้อมกันในสารละลายและเกิดการตกตะกอนอย่างรวดเร็ว^[36,37] ส่งผลให้ได้อนุภาคที่เล็ก และมีการกระจายตัวของขนาดอนุภาคต่ำ



ภาพที่ 2.2 แผนภาพเฟสของน้ำ

2.3.2 เซรามิกที่สังเคราะห์ด้วยวิธีไฮโดรเทอร์มัล

ผงเซรามิกหลายชนิดสามารถสังเคราะห์ได้ด้วยวิธีไฮโดรเทอร์มัล เช่น

Li และคณะ^[38] สังเคราะห์ AlOOH จาก $\text{AlCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ โดยใช้ $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ เป็นสารช่วยตกตะกอน และ CTAB เป็นสารลดแรงตึงผิว ด้วยวิธีไฮโดรเทอร์มัลที่อุณหภูมิ 200°C เป็นเวลา 6 ชั่วโมง เส้นใย AlOOH ที่ได้จากการสังเคราะห์มีหน้าตัดกว้าง 10 นาโนเมตร และยาว 150-250 นาโนเมตร

Wang และคณะ^[39] สังเคราะห์ CdWO_4 จาก $\text{Na}_2\text{WO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ และ $\text{Cd}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ ด้วยวิธีไฮโดรเทอร์มัลที่อุณหภูมิ 70-110°C เป็นเวลา 10 ชั่วโมง จากการตรวจสอบด้วยเทคนิค XRD พบ CdWO_4 เพียงเฟสเดียว และจากการตรวจสอบโครงสร้างจุลภาคพบว่าผง CdWO_4 ที่สังเคราะห์ได้มีลักษณะเป็นแท่งยาว (Rod-like) ไม่เกาะตัวกัน ที่อุณหภูมิสังเคราะห์ 70°C ผงที่สังเคราะห์ได้มีขนาด

หน้าตัดอยู่ในช่วง 30-16 นาโนเมตร และยาว 250-400 นาโนเมตร เมื่อเพิ่มอุณหภูมิ ผงที่สังเคราะห์ได้จะมีขนาดโตขึ้น

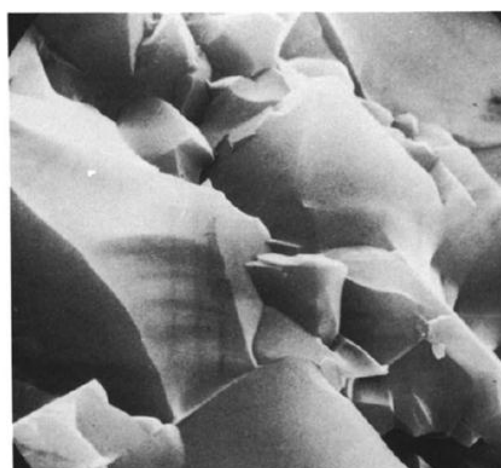
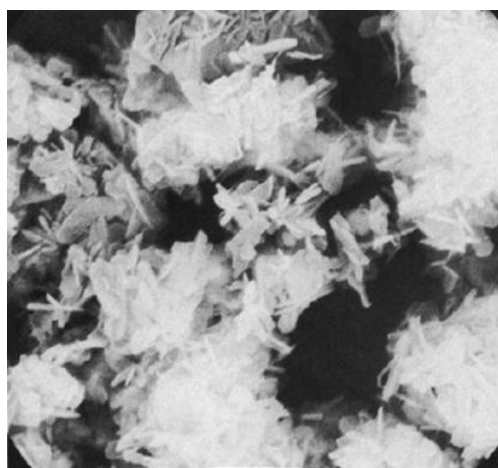
Weng และคณะ^[40] สังเคราะห์ yttria stabilized zirconia (YSZ) จาก $Y(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$ และ $ZrO(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ ด้วยวิธีไฮโดรเทอร์มัลที่อุณหภูมิ 450°C ความดัน 24.1 MPa เป็นเวลา 50 นาที ได้อนุภาครูปทรงค่อนข้างกลม ขนาดอนุภาคอยู่ในช่วง 3.2-6.3 นาโนเมตร มีการเกาะตัวกันอย่างหลวมๆ เมื่อวิเคราะห์พื้นที่ผิวอนุภาคด้วยเทคนิค BET พบว่า YSZ มีพื้นที่ผิวอนุภาค 161 m²/g

Xu และคณะ^[41] สังเคราะห์ BiFeO₃ จาก $Fe(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$ และ $Bi(NO_3)_3 \cdot 5H_2O$ โดยใช้สารละลาย KOH เป็นสารช่วยตกตะกอน ด้วยวิธีไฮโดรเทอร์มัลที่อุณหภูมิ 120-300°C เป็นเวลา 6 ชั่วโมง พบว่าจะได้เฟส BiFeO₃ เพียงเฟสเดียวเมื่อสังเคราะห์ด้วยวิธีไฮโดรเทอร์มัลที่อุณหภูมิ 140-240°C และขนาดอนุภาคจะโตยิ่งขึ้นเมื่อเพิ่มความเข้มข้นของ KOH และอัตราการลดอุณหภูมิการสังเคราะห์ (cooling rate)

Yu และคณะ^[42] สังเคราะห์ Li₂TiO₃ จาก TiO₂ และ LiOH·H₂O ด้วยวิธีไฮโดรเทอร์มัลที่อุณหภูมิ 200°C เป็นเวลา 10 ชั่วโมง หลังจากผ่านการแคลไซน์ที่อุณหภูมิ 500°C เป็นเวลา 6 ชั่วโมง ในบรรยากาศปกติ พบว่าอนุภาคนิวเคลียสที่สังเคราะห์ได้มีลักษณะเป็นก้อนเกาะตัวกันอย่างหลวมๆ ขนาดอนุภาคนิวเคลียส 115 นาโนเมตร และเมื่อเพิ่มอุณหภูมิแคลไซน์เป็น 600°C พบว่ามีความเป็นผลึกสูงขึ้น

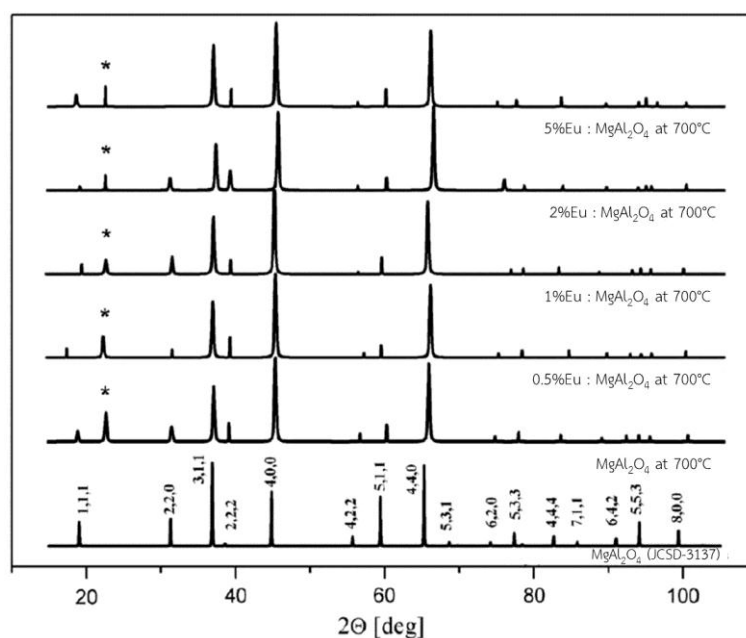
2.3.3 การสังเคราะห์ผงสปีเนลด้วยวิธีไฮโดรเทอร์มัล

Krijgsman^[6] สังเคราะห์ผงสปีเนลด้วยวิธีไฮโดรเทอร์มัลที่อุณหภูมิ 250°C ความดัน 4 MPa เป็นเวลา 4 ชั่วโมง โดยใช้ Mg(OH)₂ และ Al(OH)₃ เป็นสารตั้งต้นและใช้น้ำเป็นตัวทำละลาย หลังจากเผาที่อุณหภูมิ 1600°C เป็นเวลา 2 ชั่วโมงในบรรยากาศปกติ อนุภาคนิวเคลียสที่สังเคราะห์ได้เกาะตัวกันเป็นก้อน มีขนาดอยู่ในช่วง 2-10 ไมโครเมตร ดังแสดงในภาพที่ 2.3

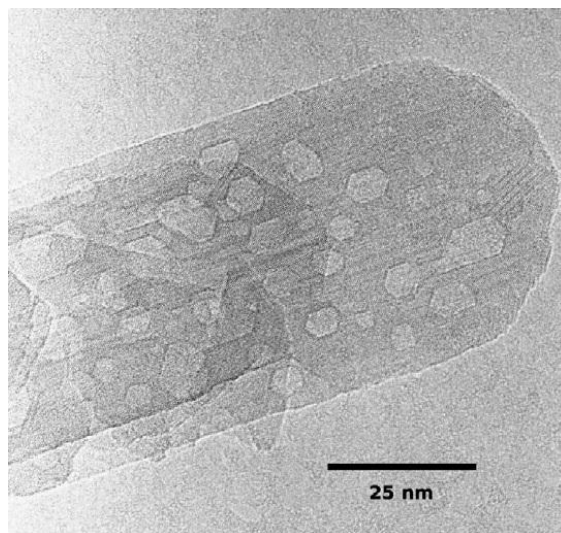
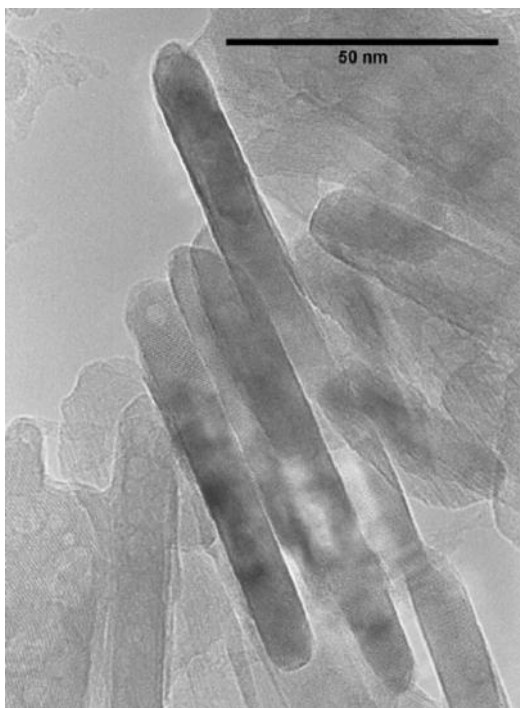


ภาพที่ 2.3 ลักษณะการกระจายตัวและพื้นผิวของอนุภาคนิวเคลียสที่สังเคราะห์ได้โดย Krijgsman^[6]

Wiglusz และคณะ^[1] สังเคราะห์ผงสปีเนลที่เจือด้วย Eu^{3+} ในปริมาณต่าง ๆ ด้วยวิธีไฮโดรเทอร์มัลที่อุณหภูมิ 290°C เป็นเวลา 3 ชั่วโมง จาก AlCl_3 , $\text{Mg}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ และ $\text{Eu}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ ที่ pH 4 ความดัน 6.5 MPa ผลที่ได้จากการตรวจสอบด้วยเทคนิค XRD บ่งชี้ว่าเฟสสปีเนลปรากฏตั้งแต่การแคลไซน์ที่อุณหภูมิ 700°C ดังแสดงในภาพที่ 2.4 ขนาดของอนุภาคมีความกว้าง 10 นาโนเมตร และยาว 75 นาโนเมตร (ภาพที่ 2.5) คณะวิจัยได้อธิบายพิกที่ $2\theta = 22.5^{\circ}$ ที่ปรากฏในผล XRD ว่าแสดงถึงโครงสร้างที่ไม่สมบูรณ์ของฟลักสปีเนลขนาดนาโนที่สังเคราะห์ได้ โดยยืนยันคำอธิบายด้วยผลจากภาพแสดงโครงสร้างจุลภาค (ภาพที่ 2.6) ว่าเกิดตำหนิขนาดเล็กรูปร่างหกเหลี่ยมบนโครงสร้างอนุภาคสปีเนล



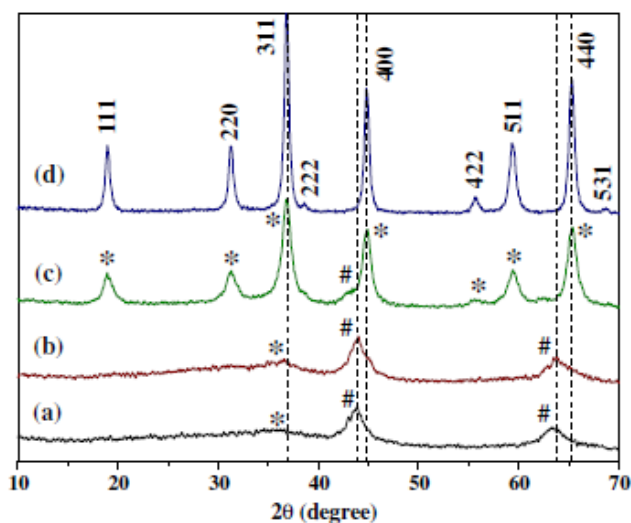
ภาพที่ 2.4 เฟสสปีเนลที่มีปริมาณ Eu แตกต่างกัน หลังจากแคลไซน์ที่ 700°C ^[1]



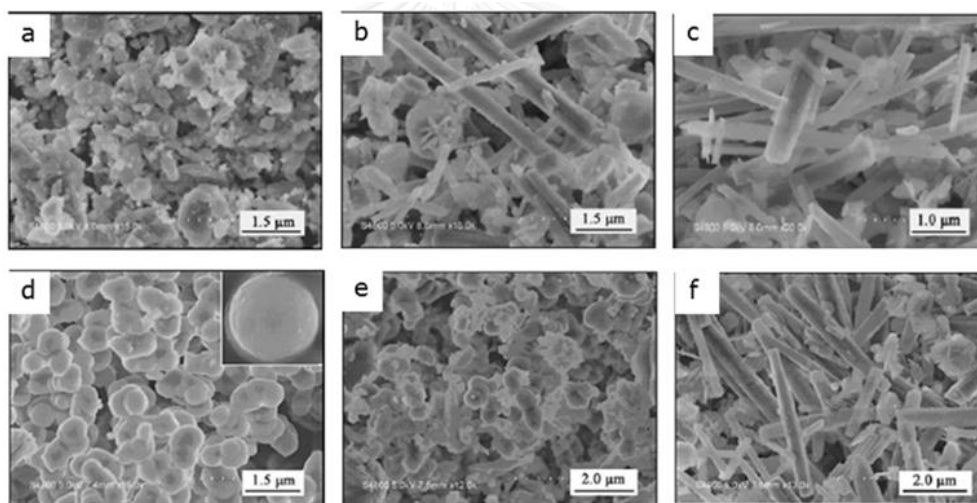
ภาพที่ 2.5 โครงสร้างจุลภาคของสปิเนลที่มีการเจือ Eu^{3+} 0.5% หลังแคลไซน์ที่อุณหภูมิ 700°C ^[1]

ภาพที่ 2.6 โครงสร้างจุลภาคของผงสปิเนลหลังแคลไซน์ที่อุณหภูมิ 700°C ^[1]

Chen และคณะ^[3] ได้ศึกษาการสังเคราะห์สารเรืองแสง $\text{MgAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}^{3+}$ โดยใช้ผง $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ และ $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ เป็นสารตั้งต้น ใช้ $\text{CO}(\text{NH}_2)_2$ เป็นสารช่วยตกตะกอน โดยปรับปริมาณ $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}/\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}/\text{CO}(\text{NH}_2)_2$ เป็น 1:2:10 1:2:25 และ 1:2:50 โดยโมล ใช้ PEG2000 เป็นสารลดแรงตึงผิว และ $\text{Eu}(\text{NO}_3)_3$ เป็นสารตัวเติมที่ช่วยให้เกิดการเรืองแสง ทำการสังเคราะห์ด้วยวิธีไฮโดรเทอร์มัลที่อุณหภูมิ 120°C เป็นเวลา 12 ชั่วโมง พบว่าหากเติมยูเรียในปริมาณน้อย (อัตราส่วน 1:2:10) สารที่ได้จากการสังเคราะห์คือ $((\text{Mg}_4\text{Al}_2)(\text{OH})_{12}\text{CO}_3(\text{H}_2\text{O})_3)_{0.5}$ เมื่อเพิ่มปริมาณยูเรีย (อัตราส่วน 1:2:25 และ 1:2:50) จะได้สารผสมของ $\text{Al}_5(\text{OH})_{13}(\text{CO}_3) \cdot \text{H}_2\text{O}$ และ $(\text{Mg}_{0.88}\text{Al}_{0.12}(\text{OH})_2)_2(\text{CO}_3)_{0.12}(\text{H}_2\text{O})_{0.64}$ เมื่อนำสารที่ได้จากกระบวนการไฮโดรเทอร์มัลมาแคลไซน์ที่อุณหภูมิต่าง ๆ เป็นเวลา 3 ชั่วโมงในบรรยากาศปกติ พบว่าที่อุณหภูมิ 500 700 และ 900°C ได้ผงสปิเนลที่มีเฟสแมกนีเซียมออกไซด์เจือปน และจะได้ผงสปิเนลบริสุทธิ์หลังจากแคลไซน์ที่อุณหภูมิ 1100°C เป็นเวลา 3 ชั่วโมง ดังแสดงในภาพที่ 2.7 นอกจากนั้นการเติมยูเรียในปริมาณมากจะส่งผลให้อนุภาคของผงสปิเนลที่ได้เปลี่ยนแปลงจากทรงกลมเป็นแท่งยาว และการเติม PEG2000 ช่วยให้อนุภาคไม่เกาะตัวกัน ดังแสดงในภาพที่ 2.8



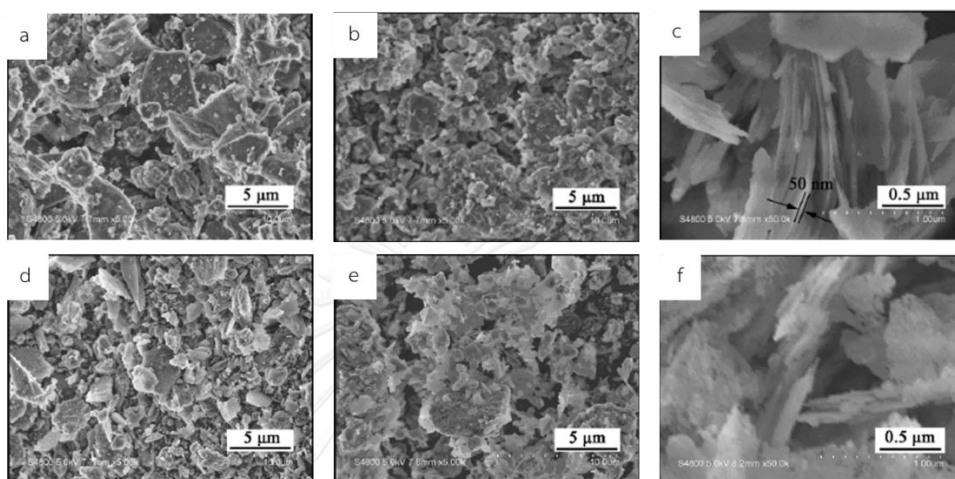
ภาพที่ 2.7 องค์ประกอบเฟสของผงที่ได้จากการแคลไซน์ที่อุณหภูมิต่าง ๆ a) 500°C b) 700°C c) 900°C และ d) 1100°C ผลึกภัณฑ์ที่ได้คือ # MgO และ * MgAl₂O₄^[3]



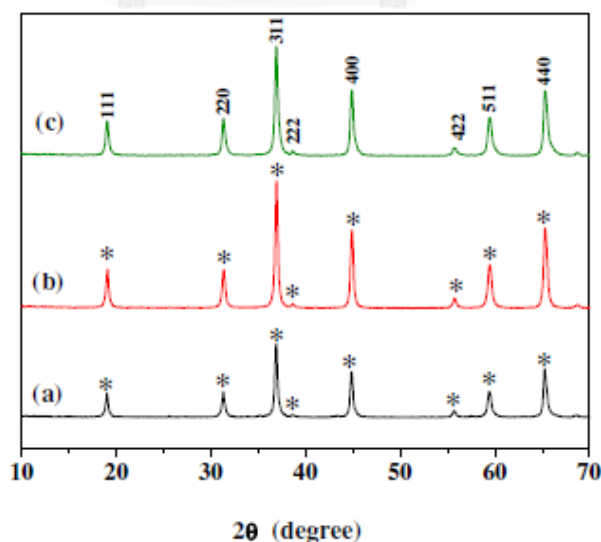
ภาพที่ 2.8 โครงสร้างจุลภาคของผงที่ได้จากการสังเคราะห์ด้วยวิธีไฮโดรเทอร์มัล (ก่อนแคลไซน์) โดยปรับอัตราส่วน $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O} : \text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O} : \text{CO}(\text{NH}_2)_2$ เป็น a) 1:2:10, b) 1:2:25, c) 1:2:50; ไม่เติม PEG2000 และ d) 1:2:10, e) 1:2:25 และ f) 1:2:50; เติม PEG2000^[3]

หลังจากนั้น Chen และคณะ^[4] สังเคราะห์สารเรืองแสง $\text{MgAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}^{3+}$ โดยใช้ $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ และ $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$, $\text{Eu}(\text{NO}_3)_3$ เป็นสารตั้งต้น ใช้ $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{N}_4$ (HMTA) เป็นสารช่วยตกตะกอน ใช้ $\text{C}_6\text{H}_7\text{NaO}_7$ (โซเดียมซิเตรต) และ $\text{C}_{18}\text{H}_{29}\text{NaO}_3\text{S}$ (SDBS) เป็นสารลดแรงตึงผิว ด้วยวิธีไฮโดรเทอร์มัลที่อุณหภูมิ 140°C เป็นเวลา 12 ชั่วโมง จากการตรวจสอบองค์ประกอบเฟส พบว่าสารที่ได้จากการสังเคราะห์คือ $\text{Mg-Al-CO}_3\text{-LDHs}$ (layered double hydroxides) และ $\gamma\text{-AlOOH}$ สารผสมดังกล่าวเปลี่ยนเป็นเฟสสปินเนลเมื่อนำมาผ่านการแคลไซน์ที่อุณหภูมิ 1100°C เป็นเวลา 3 ชั่วโมง ในบรรยากาศปกติ ดังแสดงในภาพที่ 2.10 เมื่อใช้อัตราส่วนของสารตั้งต้น

$\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O} / \text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O} / \text{HMTA}$ เป็น 1:2:5 โดยโมล พบว่าผงสปีเนลที่สังเคราะห์ได้มีอนุภาคลักษณะ irregular shape เมื่อเพิ่มอัตราส่วนของ HMTA เป็น 1:2:25 และ 1:2:50 ผงสปีเนลที่สังเคราะห์ได้จะมีลักษณะเป็นแผ่น โดยเมื่อปริมาณ HMTA เพิ่มขึ้น ขนาดอนุภาคก็จะโตขึ้น นอกจากนี้ยังพบว่าเมื่อปริมาณ HMTA เพิ่มปริมาณรูพรุนบนแผ่นอนุภาคจะปรากฏมากขึ้น ดังแสดงในภาพที่ 2.9 ส่วน SDBS และโซเดียมซิเตรตมีส่วนช่วยในการฟอร์มตัวของ $\text{MgAl}_2\text{O}_4 \cdot \text{Eu}^{3+}$ ให้เกิดเป็นแผ่นอนุภาคที่มีขนาดเฉลี่ย 50 นาโนเมตร

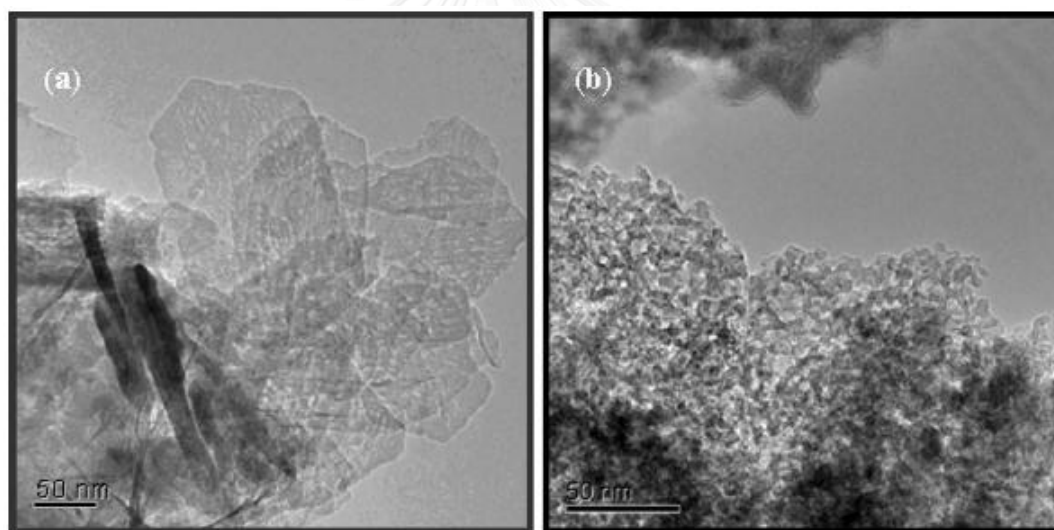


ภาพที่ 2.9 โครงสร้างจุลภาคของสารที่ได้จากการสังเคราะห์ด้วยวิธี ไฮโดรเทอร์มัลที่มีอัตราส่วน $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O} : \text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O} : \text{CO}(\text{NH}_2)_2$ เป็น (a) 1:2:5, (b) 1:2:25, (c) 1:2:50 ; ก่อนแคลไซน์ และ (d) 1:2:5, (e) 1:2:25, (f) 1:2:50 ; หลังแคลไซน์ที่อุณหภูมิ 1100°C [4]

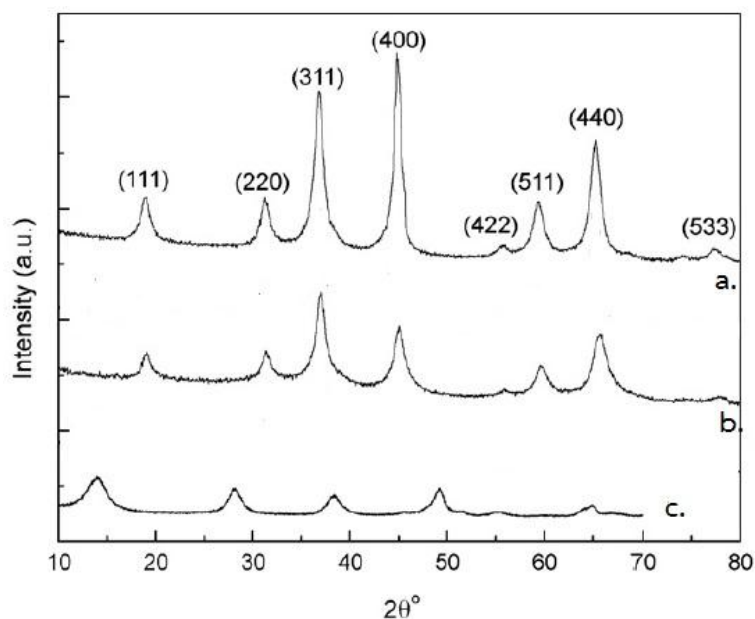


ภาพที่ 2.10 องค์ประกอบเฟสของผงที่ได้จากการแคลไซน์ที่อุณหภูมิ 1100°C , 3 ชั่วโมง ด้วยอัตราส่วนโดยโมลของสารตั้งต้น $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O} : \text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O} : \text{HMTA}$ แตกต่างกันดังนี้ a.) 1:2:5, b.) 1:2:25 and c.) 1:2:50 [4]

Zhang^[2] สังเคราะห์ผงสปีเนลด้วยวิธีไฮโดรเทอร์มัลที่อุณหภูมิ 180°C เป็นเวลา 24 ชั่วโมง โดยใช้ $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ และ $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ เป็นสารตั้งต้น ปรับ pH 11 ด้วยสารละลายแอมโมเนีย และใช้ cetyltrimethylammonium bromide (CTAB) เป็นสารลดแรงตึงผิว ทำการทดลองเปรียบเทียบกับวิธีการสังเคราะห์ด้วยวิธีตกตะกอนด้วย $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ และ $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 16\text{H}_2\text{O}$ พบว่าผงที่สังเคราะห์ได้จากกระบวนการไฮโดรเทอร์มัลมีพื้นที่ผิวสูงกว่ากระบวนการตกตะกอนมากกว่า 6 เท่า ผงสปีเนลที่สังเคราะห์ได้ด้วยวิธีไฮโดรเทอร์มัลหลังจากการแคลไซน์ที่อุณหภูมิ 600°C มีขนาดอนุภาค 10-12 นาโนเมตร เปรียบเทียบกับผงที่ได้จากการตกตะกอนหลังผ่านการแคลไซน์ที่อุณหภูมิ 1000°C มีขนาดอนุภาค 100 นาโนเมตร ดังแสดงในภาพที่ 2.11 ผู้วิจัยได้อธิบายว่า CTAB และกระบวนการไฮโดรเทอร์มัลที่อุณหภูมิต่ำสามารถป้องกันการก่อตัวเป็นสายโซ่ยาวของสารประกอบที่สังเคราะห์ได้ เนื่องจาก CTAB ช่วยป้องกันการเกาะตัวกันเป็นโมเลกุลใหญ่ระหว่างไอออนโลหะในสารแขวนลอย ทำให้ได้สารโมเลกุลเล็กจากกระบวนการสังเคราะห์ซึ่งสามารถก่อตัวเป็นสปีเนลได้ง่ายกว่าสารโมเลกุลใหญ่เมื่อเผาแคลไซน์



ภาพที่ 2.11 โครงสร้างจุลภาคของสารที่สังเคราะห์ด้วยวิธี (a) ตกตะกอนร่วม (b) ไฮโดรเทอร์มัล^[2]



ภาพที่ 2.12 องค์ประกอบเฟสของผงสปีเนลหลังจากแคลไซน์ที่อุณหภูมิ 1000°C

จากการสังเคราะห์ด้วยวิธี (a) ตกตะกอน, (b) ไฮโดรเทอร์มัล และ (c) $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ [2]

Amini และคณะ^[7] ศึกษาการเตรียมผงสปีเนลด้วยกระบวนการไฮโดรเทอร์มัลที่อุณหภูมิ 100-200°C เป็นเวลา 5 ชั่วโมง โดยใช้สารที่ได้จากกระบวนการโซลเจลด้วย $(\text{CH}_3\text{O})_2\text{Mg}$ และ $\text{C}_9\text{H}_{21}\text{O}_3\text{Al}$ เป็นสารตั้งต้น พบว่าเฟสสปีเนลซึ่งมีความเป็นผลึกต่ำเมื่อผ่านการแคลไซน์ที่อุณหภูมิ 700°C เป็นเวลา 3 ชั่วโมง หลังจากแคลไซน์ที่อุณหภูมิ 800°C เป็นเวลา 3 ชั่วโมง อนุภาคของผงสปีเนลที่สังเคราะห์ได้มีรูปร่างกลมขนาด 200-300 นาโนเมตร ทั้งนี้ คณะวิจัยได้อธิบายว่าการใช้โทลูอินแทนแอลกอฮอล์ส่งผลให้อนุภาคสปีเนลมีรูปร่างกลม เนื่องจากโทลูอินมีสมบัติ hydrophobic ทำให้น้ำแพร่เข้าสู่โทลูอินได้น้อยมาก ส่งผลให้การแตกตัวของหมู่ ไฮดรอกไซด์ (hydrolysis) ช้าลง เมื่อเทียบกับการใช้แอลกอฮอล์

ตารางที่ 2.2 การสังเคราะห์สปีเนลที่สภาวะต่าง ๆ

ผู้วิจัย	สารตั้งต้น	สารลดแรงดึงผิว	สภาวะไฮโดรเทอร์มัล	ลักษณะผงสปีเนลที่ได้
Krijgsman ^[6]	- $\text{Mg}(\text{OH})_2$ - $\text{Al}(\text{OH})_3$	-	- 250°C - 4 ชั่วโมง - 4MPa	- อนุภาคไม่สามารถระบุรูปร่างได้เกาะตัวกันเป็นกลุ่ม - ขนาดเกรนอยู่ในช่วง 2-10 ไมโครเมตร
Wiglusz	- AlCl_3		- 290°C	- อนุภาคมีขนาดกว้าง 10-

และคณะ ^[1]	-Mg(CH ₃ COO) ₂ -Eu(CH ₃ COO) ₂		- 3 ชั่วโมง - 6.5 MPa	13 นาโนเมตร ยาว 75 นาโนเมตร
Chen และคณะ ^[3]	-Mg(NO ₃) ₂ •6H ₂ O -Al(NO ₃) ₃ •9H ₂ O	PEG2000 1.85 mol%	- 120°C - 12 ชั่วโมง	- ได้ผงสปีเนลบริสุทธิ์หลังจากแคลไซน์ที่อุณหภูมิ 1100°C เป็นเวลา 3 ชั่วโมง - การเติมยูเรียมากเกินไปส่งผลให้อนุภาคของผงสปีเนลเปลี่ยนจากทรงกลมเป็นแท่งยาว - การเติม PEG2000 ช่วยให้อนุภาคไม่เกาะตัวกัน
Chen และคณะ ^[4]	-Mg(NO ₃) ₂ •6H ₂ O -Al(NO ₃) ₃ •9H ₂ O -Eu(NO ₃) ₃	-sodium citrate -SDBS	- 140°C - 12 ชั่วโมง	- อนุภาครูปแผ่นใหญ่ในระดับไมโครเมตรมีรูพรุน
Zhang ^[2]	-Mg(NO ₃) ₂ •6H ₂ O -Al(NO ₃) ₃ •9H ₂ O	CTAB 4.5wt%	- 180°C - 24 ชั่วโมง	- อนุภาคขนาด 10-12 นาโนเมตร พื้นที่ผิว 230.6 m ² /g
Amini และคณะ ^[7]	-(CH ₃ O) ₂ Mg -C ₉ H ₂₁ O ₃ Al	-	-100-200°C - 5 ชั่วโมง	- อนุภาคทรงกลมขนาด 100-200 นาโนเมตร

จากงานวิจัยที่ผ่านมาทั้งหมดเกี่ยวกับการสังเคราะห์ผงสปีเนลด้วยวิธีไฮโดรเทอร์มัลดังได้สรุปไว้ในตารางที่ 2.2 แล้วนั้น ผงสปีเนลสามารถเตรียมได้ด้วยวิธีไฮโดรเทอร์มัลตั้งแต่อุณหภูมิ 100-290°C โดยยังมีความต้องการการแคลไซน์ที่อุณหภูมิมากกว่า 600°C ซึ่งใช้อุณหภูมิแคลไซน์ต่ำกว่าการสังเคราะห์ด้วยวิธีอื่น และผงสปีเนลที่ได้มีขนาดอนุภาคเล็กกว่า จึงมีความน่าสนใจพัฒนาการสังเคราะห์ผงสปีเนลด้วยวิธีไฮโดรเทอร์มัล โดยเลือกใช้ช่วงอุณหภูมิการสังเคราะห์ที่ 120-180°C ในเวลา 1-24 ชั่วโมง และเลือกเติม CTAB เป็นสารลดแรงตึงผิวในปริมาณ 0-8.43 mol% ซึ่งจะอธิบายเหตุผลในการเลือก CTAB เป็นสารลดแรงตึงผิวสำหรับการสังเคราะห์ผงสปีเนลในหัวข้อ 2.5 ต่อไป

โดยมีความคาดหวังว่าผงสปีเนลที่ได้จะมีขนาดอนุภาคอยู่ในช่วงนาโนเมตร และมีการกระจายตัวของขนาดอนุภาคแคบ และมีการเกาะตัวกันน้อย

2.4 การกระจายตัวของอนุภาคในสารแขวนลอย

เนื่องจากอนุภาคจากกระบวนการสังเคราะห์สปีเนลด้วยวิธีไฮโดรเทอร์มัลมีขนาดเล็ก มีพื้นที่ผิวสูง ทำให้มีพลังงานอิสระบริเวณพื้นผิวสูง อนุภาคจึงมีความเสถียรต่ำและพยายามจะกลับเข้าสู่สภาวะเสถียรโดยการรวมตัวกันหรือเกาะกลุ่มกันเพื่อให้พื้นที่ผิวลดลง จึงมีแนวโน้มที่ไอออนโลหะภายในสารละลายจะเกิดการเกาะตัวกัน (agglomeration) หรือรวมตัวกันจนมีขนาดโตขึ้น (growth) ซึ่งจะส่งผลให้การกระจายตัวของไอออนโลหะภายในสารแขวนลอย (colloid) ลดต่ำลง เกิดการเกาะตัวกันหรือรวมตัวกันระหว่างการสังเคราะห์จนนำไปสู่การตกตะกอนแบบไม่พร้อมเพรียงกัน ส่งผลให้นิวเคลียสที่เกิดการตกตะกอนขึ้นก่อนมีการโตขึ้นเรื่อย ๆ สุดท้ายจึงได้สารผลิตภัณฑ์ที่มีขนาดใหญ่ และมีการกระจายขนาดของอนุภาคในช่วงกว้าง นอกจากนั้นหากเกิดการเกาะตัวกันอย่างหลวม ๆ ด้วยแรงแวนเดอร์วาลส์ของก้อนอนุภาคจากการสังเคราะห์ จะส่งผลให้เกิดการเกาะตัวกันด้วยพันธะที่แน่นยิ่งขึ้นในระหว่างการแคลไซน์^[43] ทำให้รูปร่างของอนุภาคที่เกิดการรวมตัวกันไม่เหมือนกับรูปร่างของอนุภาคอื่น นอกจากนั้น ยังทำให้การกระจายตัวของขนาดอนุภาค (particle size distribution) กว้างมากขึ้น ได้เป็นผงสปีเนลที่มีคุณภาพต่ำ เมื่อนำผงสปีเนลดังกล่าวไปทำการขึ้นรูป ก็จะได้ชิ้นงานดิบที่มีความหนาแน่นต่ำ อันเนื่องมาจากการจัดเรียงตัวที่ไม่มีประสิทธิภาพ และเมื่อนำไปทำการเผาผลาญจะได้ผลิตภัณฑ์ที่มีความหนาแน่นต่ำ ส่งผลต่อสมบัติเชิงกลและการนำไปใช้งาน ดังนั้นในงานวิจัยนี้จึงจำเป็นต้องหาวิธีการช่วยให้การกระจายตัวของอนุภาคมีความเสถียรเพียงพอต่อการสังเคราะห์เพื่อให้ได้ผงสปีเนลที่มีคุณภาพมากขึ้นต่อไป

2.4.1 แรงระหว่างอนุภาค

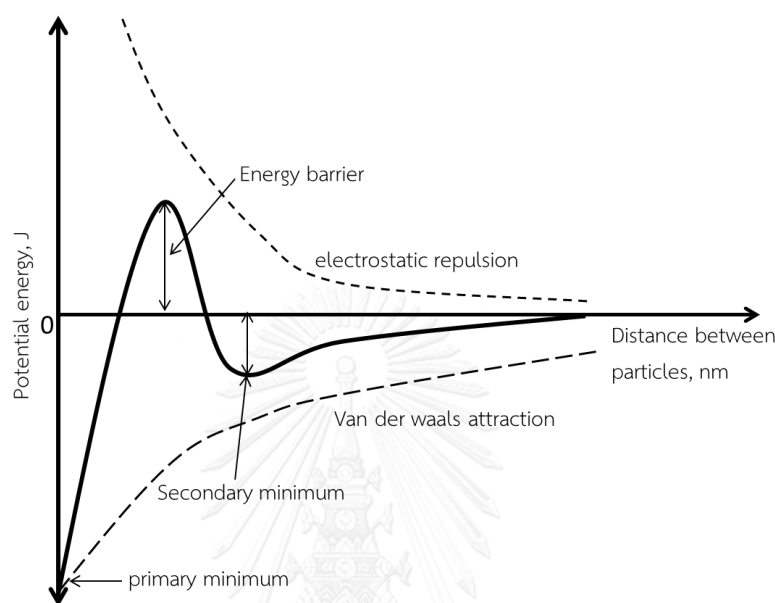
ทฤษฎี DLVO (Derjaguin and Landau, Verwey and Overbeek theory) เป็นทฤษฎีที่เกี่ยวข้องกับสมดุลของระบบสารแขวนลอย อธิบายถึงความสัมพันธ์ของระยะห่างระหว่างอนุภาคในระบบสารแขวนลอยกับแรงกระทำระหว่างอนุภาคภายในระบบที่เกิดขึ้นเนื่องจากพลังงานศักย์ ซึ่งแรงกระทำระหว่างอนุภาคโดยทั่วไปมี 2 ชนิดคือ แรงผลักรจากประจุบนพื้นผิวอนุภาคเนื่องจากพลังงานศักย์ผลักร (VR) และแรงดึงดูดที่เกิดจากแรงแวนเดอร์วาลส์ (Van der Waals force) เนื่องจากพลังงานศักย์ของแรงดึงดูดแวนเดอร์วาลส์ (VA) ดังนั้นสมดุลของสารแขวนลอยในของเหลวสามารถพิจารณาจากพลังงานศักย์รวมที่ได้จากสมการต่อไปนี้

$$V_T = V_A + V_R \quad (\text{สมการ 2.1})$$

เมื่อ V_T = พลังงานศักย์รวม (total potential energy)

V_A = พลังงานศักย์ของแรงดึงดูดแวนเดอร์วาลส์ (van der waals attractive potential energy)

V_R = พลังงานศักย์ผลึก (repulsive potential energy)



ภาพที่ 2.13 ความสัมพันธ์ของพลังงานศักย์รวมของอนุภาคกับระยะห่างระหว่างอนุภาค

จากกราฟความสัมพันธ์ระหว่างพลังงานศักย์รวมและระยะห่างระหว่างอนุภาคดังแสดงในภาพที่ 2.13 บ่งชี้ว่า ผลรวมของแรงมีอิทธิพลจากแรงดึงดูดแวนเดอร์วาลส์ และแรงผลัทางไฟฟ้า จะเห็นว่า ที่ระยะห่างระหว่างอนุภาคมีค่าน้อยมาก พลังงานศักย์ของแรงดึงดูดแวนเดอร์วาลส์จะมีค่าสูงมาก ในขณะที่พลังงานศักย์ผลึกมีค่าน้อย ส่งผลให้พลังงานศักย์รวมของระบบเป็นลบ อนุภาคจะดึงดูดเข้าหากันและเกาะตัวกันเป็นก้อน กลายเป็นอนุภาคขนาดใหญ่ แต่เมื่อระยะระหว่างอนุภาคเริ่มห่างกันมากขึ้น พลังงานศักย์ผลึกมีค่ามากยิ่งขึ้น ในขณะที่พลังงานศักย์ดึงดูดเริ่มมีค่าน้อยลง ส่งผลให้พลังงานศักย์รวมของระบบเป็นบวกมากขึ้น ซึ่งที่ระยะห่างระหว่างอนุภาคหนึ่ง เส้นกราฟดังแสดงในภาพที่ 2.13 มีลักษณะเป็นพีกสูง เรียกว่ากำแพงพลังงาน (energy barrier) ขึ้น ณ จุดนี้ ผลรวมของพลังงานศักย์ที่กระทำกับอนุภาคทั้งสองเป็นบวกและมีค่าสูงสุด แสดงถึงสถานะที่อนุภาคมีแรงผลัต่อกันมากที่สุด อนุภาคจึงมีการกระจายตัวที่ดีในสารแขวนลอย เมื่อระยะห่างระหว่างอนุภาคเพิ่มขึ้น แรงผลัเนื่องจากประจุบนพื้นผิวอนุภาคจะลดลงต่ำลง จนถึงระยะหนึ่ง แรงดึงดูดจากแวนเดอร์วาลส์จะกลับมาสูงกว่าแรงผลัระหว่างประจุบนผิวอนุภาคอีกครั้ง อนุภาคจึงเกิดการเกาะตัวกันแบบหลวมๆ และที่ระยะห่างระหว่างอนุภาคห่างกันมากกว่านี้ แรงดึงดูดและแรงผลัทั้งสองมีค่าต่ำมากจนไม่ส่งผลใดๆ ต่อการกระจายตัวและการเกาะตัวกันของอนุภาคภายในระบบสารแขวนลอย

จากทฤษฎี DLVO ข้างต้น สามารถแบ่งแรงระหว่างอนุภาคได้เป็น 3 ประเภท ดังนี้

2.4.1.1 แรงแวนเดอร์วาลส์ (Van der Waals force)

แรงแวนเดอร์วาลส์เป็นแรงดึงดูดทางไฟฟ้าแบบอ่อน ๆ ระหว่างอนุภาคหรือโมเลกุลที่มีความแข็งแรงต่ำ แบ่งได้เป็น 3 ชนิดคือ

1. แรงลอนดอน (London dispersion force) เป็นแรงที่มีความแข็งแรงน้อยที่สุดในบรรดาแรงแวนเดอร์วาลส์ทั้ง 3 ชนิด ใช้พลังงานเพียงเล็กน้อยก็สามารถสลายได้ แรงลอนดอนเกิดจากอิเล็กตรอนของโมเลกุลที่ไม่มีขั้วเคลื่อนที่ไปรวมอยู่ด้านใดด้านหนึ่งของโมเลกุลจนทำให้เกิดสภาพขั้วชั่วคราวขึ้น โดยตำแหน่งที่อิเล็กตรอนเคลื่อนที่ไปรวมกันจะกลายเป็นประจุลบ และตำแหน่งฝั่งตรงข้ามที่ไม่มีอิเล็กตรอนจะกลายเป็นประจุบวก เมื่อโมเลกุลใด ๆ เกิดสภาพขั้วชั่วคราวขึ้น จะสามารถเหนี่ยวนำให้โมเลกุลที่ไม่มีขั้วอื่น ๆ ที่อยู่ข้างเคียงที่เกิดสภาพขั้วชั่วคราวไปด้วยได้ โดยการที่อิเล็กตรอนภายในโมเลกุลที่มีสภาพขั้วชั่วคราวจะไปผลักอิเล็กตรอนภายในโมเลกุลที่ไม่มีขั้วข้างเคียงให้ไปอยู่ฝั่งตรงข้าม
2. แรงดึงดูดระหว่างขั้ว (dipole – dipole force) เป็นแรงดึงดูดทางไฟฟ้าที่เกิดจากพันธะไอออนิกภายในโมเลกุลซึ่งมีขั้วบวกและขั้วลบแบบถาวร แรงชนิดนี้จึงมีความแข็งแรงมากกว่าแรงลอนดอน และมีความสำคัญอย่างมากต่อการจัดเรียงตัวกันอย่างเป็นระเบียบของโมเลกุล เช่น โมเลกุลในสารที่มีสถานะเป็นของเหลว จะมีทั้งแรงผลักรวมของขั้วชนิดเดียวกันและแรงดึงดูดของขั้วคนละชนิดกัน ของเหลวจึงมีการจัดเรียงตัวกันอย่างไม่เป็นระเบียบ แต่แรงรวมยังคงเป็นแรงดึงดูดแบบอ่อนๆอยู่ ของเหลวจึงยังรวมตัวกันอยู่ได้
3. แรงดึงดูดระหว่างไอออนกับขั้ว (dipole – induced dipole force) เป็นแรงดึงดูดที่เกิดจากโมเลกุลที่มีขั้วแบบถาวรเหนี่ยวนำโมเลกุลที่ไม่มีขั้วให้เกิดขั้วขึ้น

แรงแวนเดอร์วาลส์สามารถเกิดขึ้นได้ทั่วไปในระบบของสารแขวนลอย เมื่อเกิดขึ้นแล้วจะทำให้เกิดการจับตัวกันแบบหลวม ๆ กลายเป็นโมเลกุลที่มีการเกาะตัวกัน ผงที่ได้จากการสังเคราะห์จึงมีการจับตัวกัน แต่ไม่ถึงขั้นเป็นก้อนแข็ง ซึ่งการหลีกเลี่ยงการเกิดแรงแวนเดอร์วาลส์สามารถทำได้ด้วยการเติมสารบางชนิด ดังแสดงรายละเอียดไว้ในหัวข้อ 2.4.2

2.4.1.2 แรงผลักรังไฟฟ้าสถิต (electrostatic repulsive force)

แรงผลักรังไฟฟ้าสถิตเป็นแรงผลักรังไฟฟ้าที่เกิดขึ้นระหว่างไอออนที่มีประจุชนิดเดียวกัน ซึ่งจะทำให้ไอออนโลหะในสารละลายไม่เกาะตัวกัน แต่กระจายตัวอยู่ภายในสารแขวนลอยได้ หากแรงชนิดนี้มีมากกว่าแรงแวนเดอร์วาลส์ โดยปกติแล้ว ในการสังเคราะห์สารจะเกิดไอออนชนิดเดียวกันอยู่ในสารแขวนลอย จึงไม่เกิดการเกาะตัวระหว่างไอออนชนิดเดียวกันอยู่แล้ว แต่ภายในสาร

แขวนลอยนอกจากจะมีไอออนของสารที่ต้องการสังเคราะห์แล้วยังมีไอออนของตัวทำละลายรวมอยู่ด้วย จึงเป็นการยากที่จะหลีกเลี่ยงไอออนต่างชนิดกัน

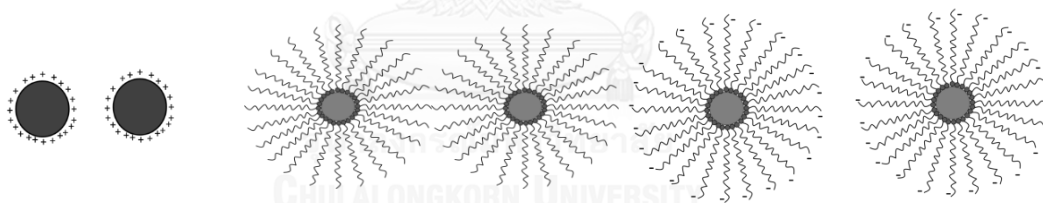
2.4.1.3 แรงสเตอริก (steric force)

แรงสเตอริกเป็นแรงผลักที่เกิดจากชั้นพอลิเมอร์บนผิวอนุภาค เกิดจากการใส่สารตัวเติมบางชนิด เช่น ชนิดสารลดแรงตึงผิว (surfactant) หรือสารช่วยกระจายตัว (dispersant) เข้าไปในระบบ เพื่อเพิ่มแรงผลักระหว่างอนุภาคให้มากยิ่งขึ้น จึงเกิดการกระจายตัวที่ดีขึ้นภายในสารแขวนลอย

2.4.2 การลดการเกาะกลุ่มกันของอนุภาค

เมื่อผ่านไประยะเวลาหนึ่ง สารแขวนลอยโดยทั่วไปมักเกิดการทำปฏิกิริยากันระหว่างไอออนจากนั้นจึงตกตะกอน การเติมสารบางชนิด เช่น สารลดแรงตึงผิว หรือสารช่วยในการกระจายตัวลงไป ในระบบของสารแขวนลอย ซึ่งช่วยลดโอกาสที่ไอออนภายในสารแขวนลอยจะเคลื่อนที่เข้าใกล้กัน ส่งผลให้เกิดปฏิกิริยาระหว่างไอออนยากขึ้น จึงมีการกระจายตัวได้ดีมากยิ่งขึ้น ส่งผลให้ระบบสารแขวนลอยมีความเสถียรเพิ่มมากขึ้น ทำให้เกิดการตกตะกอนยากขึ้น การตกตะกอนได้ยากนี้ส่งผลให้นิวเคลียสที่อาจจะเกิดการตกตะกอนขึ้นก่อนนิวเคลียสอื่น ไม่ตกตะกอน จึงเป็นการลดโอกาสที่จะมีอนุภาคใดโตกว่าอนุภาคอื่นลง

กลไกการทำงานของสารเหล่านี้สามารถแบ่งได้เป็น 3 รูปแบบ ดังนี้



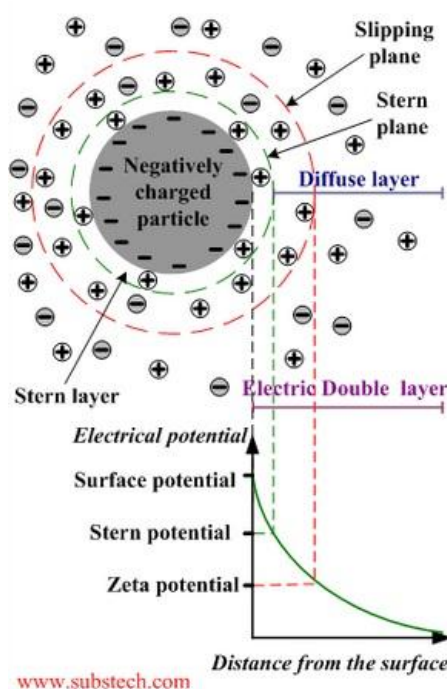
(ก) electrostatic stabilization (ข) steric stabilization (ค) electrosteric stabilization

ภาพที่ 2.14 การเพิ่มเสถียรภาพแก่ระบบสารแขวนลอยด้วยกลไกต่าง ๆ

2.4.2.1 electrostatic stabilization

electrostatic stabilization เป็นการทำให้เกิดประจุไฟฟ้าชนิดเดียวกันบนผิวอนุภาคในระบบสารแขวนลอย ก่อให้เกิดแรงผลักระหว่างอนุภาคขึ้น ส่งผลให้ระบบสารแขวนลอยมีความเสถียรมากยิ่งขึ้น ตัวอย่างเช่น อนุภาคสารประกอบออกไซด์ ซึ่งโดยทั่วไปจะมีค่าประจุที่ผิวเป็นลบ ที่กระจายตัวอยู่ในสารละลายกรด เช่น HCl , H_2SO_4 และ HNO_3 เป็นต้น อนุภาคซึ่งมีค่าประจุที่ผิวเป็นลบ จึงดึงไอออนบวกจากสารละลายกรดเข้ามาหาอนุภาคเกิดเป็นชั้นประจุบวกที่เรียกว่า stern layer ประจุบวกในชั้นดังกล่าวนี้จะเกาะติดที่ผิวอนุภาคและเคลื่อนที่ไปกับอนุภาค แต่ด้วย stern layer เพียงชั้นเดียวยังไม่สามารถสร้างสมดุลกับประจุลบที่ผิวอนุภาคได้อย่างสมบูรณ์ โปรตอนบางส่วนที่

เกลือจึงถูกเหนี่ยวนำให้เข้ามาใกล้กับอนุภาคเกิดเป็นชั้น diffuse layer ดังแสดงในภาพที่ 2.15 เนื่องจากแรงดึงดูดระหว่างประจุที่ต่ำกว่าชั้น stern layer ทำให้ไอออนในชั้น diffuse layer เป็นไอออนอิสระที่สามารถหลุดออกจากอนุภาคได้ง่ายกว่าและยังสามารถดึงไอออนชั่วคราวเข้ามาในชั้นด้วย ชั้นประจุทั้งสองชั้นนี้เรียกรวมกันว่า electric double layer ศักย์ไฟฟ้าที่เกิดจากประจุที่ถูกดูดซับนี้มีค่าสูงสุดที่ชั้น stern layer และจะลดลงเมื่อเพิ่มระยะห่างจากอนุภาคออกไป



ภาพที่ 2.15 ปรากฏการณ์ electric double layer

2.4.2.2 steric stabilization

steric stabilization เป็นการทำให้เกิดชั้นพอลิเมอร์ปกคลุมพื้นผิวอนุภาคเพื่อให้อนุภาคในระบบสารแขวนลอยไม่สามารถเกาะตัวกันได้ ในสารแขวนลอยจึงมีการกระจายตัวของอนุภาคสูง สร้างความเสถียรแก่ระบบ พอลิเมอร์ที่ใช้เติมเพื่อให้เกิดกลไก steric stabilization ขึ้นในระบบมีหลากหลายชนิด เช่น polyethylene glycol (PEG), hydroxypropyl cellulose (HPC) และ cetyltrimethylammonium bromide (CTAB) เป็นต้น ทั้งนี้การเลือกใช้พอลิเมอร์แต่ละชนิดขึ้นอยู่กับสารตั้งต้นและกระบวนการสังเคราะห์

2.4.2.3 electrosteric stabilization

electrosteric stabilization เป็นการสร้างความเสถียรในระบบสารแขวนลอยโดยใช้ทั้งสองกลไกคือ steric และ electrostatic ร่วมกัน โดยใช้สารช่วยกระจายตัว (dispersant) ประเภทพอลิอิเล็กโทรไลต์ ซึ่งเป็นพอลิเมอร์ที่มีขั้วประจุที่ปลายหมู่ฟังก์ชัน มีทั้งชนิดที่แตกตัวให้ประจุบวกและ

แตกตัวให้ประจุลบ อนุภาคจะกระจายตัวเนื่องจากความยาวของโมเลกุลพอลิเมอร์ที่ปกคลุมนิวเคลียส และแรงผลักรากจากประจุบนปลายหมู่ฟังก์ชันของโมเลกุลพอลิเมอร์ จึงช่วยให้อนุภาคกระจายตัวได้ดียิ่งขึ้น สารช่วยกระจายตัวประเภทนี้มีหลายชนิด เช่น polyacrylic acid (PAA) polyethyleneimine (PEI) และ ammonium polyacrylate

2.5 สารลดแรงตึงผิว (Surfactant)

แรงตึงผิว (surface tension) คือ แรงดึงที่เกิดขึ้นบนผิวหน้าของของเหลว เมื่อผิวหน้าของของเหลวสัมผัสกับอากาศ เนื่องจากแรงดึงดูดระหว่างโมเลกุล 2 ชนิดคือ แรงดึงดูดระหว่างโมเลกุลของของเหลวกับของเหลวซึ่งเป็นโมเลกุลชนิดเดียวกัน (cohesion) และแรงดึงดูดระหว่างโมเลกุลของเหลวกับก๊าซซึ่งเป็นโมเลกุลต่างชนิดกัน (adhesion)

สารลดแรงตึงผิวเป็นสารประกอบที่สามารถลดแรงตึงผิวของของเหลวลงได้ จึงประโยชน์ในหลายด้านไม่ว่าใช้เป็นจะเป็นสารซักล้าง (detergent) อิมัลชัน (emulsion) สารก่อโฟม (foaming agent) และสารช่วยกระจายตัว (dispersant) เป็นต้น^[44]

ในการสังเคราะห์สารที่มีขนาดอนุภาคในระดับนาโนเมตรมักจะประสบปัญหาเรื่องการเกาะตัวกัน (agglomeration) ระหว่างอนุภาค กลายเป็นอนุภาคที่มีขนาดใหญ่ ส่งผลให้สมบัติของสารที่สังเคราะห์ได้เปลี่ยนแปลงไป เช่น พื้นที่ผิวของอนุภาคลดลง นอกจากนี้การเกาะตัวกันของอนุภาคมักทำให้ขนาดอนุภาคมีการกระจายตัวอยู่ในช่วงกว้าง ขนาดอนุภาคไม่สม่ำเสมอ ส่งผลให้ความหนาแน่นของชิ้นงานที่ได้หลังจากการขึ้นรูปและการเผาผนึก (sintering) ลดต่ำลง การเติมสารลดแรงตึงผิวที่เหมาะสมระหว่างกระบวนการสังเคราะห์จะช่วยให้อนุภาคมีการกระจายตัวที่ดียิ่งขึ้น เนื่องจากสารลดแรงตึงผิวที่เติมในสารละลายจะห่อหุ้มผิวอนุภาคแต่ละอนุภาคเอาไว้ ป้องกันการสัมผัสกันระหว่างอนุภาคภายในสารละลาย จึงยากที่จะเกิดการเกาะตัวกันหรือรวมตัวกันระหว่างอนุภาค ทำให้ได้อนุภาคที่มีขนาดเล็กที่มีการเกาะตัวลดลง

สารลดแรงตึงผิวจัดเป็นโมเลกุลประเภท amphiphilic molecules ซึ่งมีทั้งส่วนที่มีขั้วประจุ และส่วนที่ไม่มีขั้วประจุประกอบกันบนสายพอลิเมอร์ ส่วนที่ไม่มีขั้วประจุประกอบด้วยหมู่ฟังก์ชันไฮโดรคาร์บอน ซึ่งแสดงพฤติกรรม hydrophobic ส่วนอีกด้านของสายพอลิเมอร์เป็นส่วนที่มีขั้วประจุ และแสดงพฤติกรรม hydrophilic เมื่อเติมสารลดแรงตึงผิวลงในสารละลาย ส่วนที่มีขั้วของสารลดแรงตึงผิวจะสร้างพันธะกับส่วนที่มีขั้วของสารอื่น และส่วนที่ไม่มีขั้วของสารลดแรงตึงผิวจะชี้ออก สารลดแรงตึงผิวสามารถแบ่งประเภทตามลักษณะของส่วนที่มีขั้วประจุได้ 4 ประเภท ดังนี้

2.5.1 anionic surfactant

anionic surfactant เป็นสารลดแรงตึงผิวที่มีส่วนหัวประจุเป็นลบ ได้แก่ สารประกอบซัลเฟต (sulfate) ซัลโฟเนต (sulfonate) ฟอสเฟต (phosphate) และคาร์บอกซิลเลต (carboxylate) สารลดแรงตึงผิวชนิดหัวประจุลบที่นิยมใช้ได้แก่ ammonium lauryl sulfate (ALS) sodium dodecyl sulfate (SDS) และ sodium stearate เป็นต้น

2.5.2 cationic surfactant

cationic surfactant เป็นสารลดแรงตึงผิวที่มีส่วนหัวประจุเป็นบวก สารลดแรงตึงผิวนี้นี้มีสองชนิดย่อย คือ

- ชนิดต้องใช้งานที่ค่า pH ต่ำกว่า 10 เพื่อให้หมู่เอมีน (amine) แสดงความเป็นประจุบวก ซึ่งหากใช้ที่ pH สูงกว่า 10 สารลดแรงตึงผิวชนิดนี้จะไม่แสดงความเป็นหัว ก่อให้เกิดการตกตะกอนได้ สารลดแรงตึงผิวชนิดนี้ได้แก่ alkyl imidazolines และ octenidine dihydrochloride เป็นต้น
- ชนิดที่ส่วนหัวของสารลดแรงตึงผิวเป็นประจุบวกถาวร ส่วนใหญ่เป็นสารประกอบ quaternary ammonium (QACs) เช่น cetyltrimethylammonium bromide (CTAB) benzalkonium chloride (BAC) และ dioctadecyldimethylammonium bromide (DODAB)

2.5.3 amphoteric (zwitterionic) surfactant

amphoteric surfactant เป็นสารลดแรงตึงผิวที่มีส่วนหัวประจุมีค่าเป็นบวกหรือลบ ขึ้นอยู่กับค่า pH สารลดแรงตึงผิวชนิดนี้ส่วนใหญ่เป็นสารประกอบจำพวกกรดอะมิโน (amino acid) เช่น phosphatidylethanolamine cocamidopropyl betaine และ cocamidopropyl hydroxysultaine เป็นต้น

2.5.4 nonionic surfactant

nonionic surfactant เป็นสารลดแรงตึงผิวที่ไม่มีหัวประจุทั้งสองด้านของสายพอลิเมอร์ จึงมีกลไกการทำงานที่แตกต่างจากสารลดแรงตึงผิวชนิดอื่น สารลดแรงตึงผิวชนิดนี้จะอาศัยความยาวของสายโซ่มิเลกุลทำหน้าที่กีดกันอนุภาคจากสิ่งแวดล้อมและ/หรืออนุภาคอื่น ส่วนใหญ่เป็นสารประกอบแอลกอฮอล์สายโซ่ยาว (fatty alcohol) จำพวก cetyl alcohol stearyl alcohol cetostearyl alcohol และ oleyl alcohol เช่น octaethylene glycol monododecyl ether (C12E8) polyethylene glycol nonyl phenyl ether (PEG) และ dodecyldimethylamine oxide (DDAO) เป็นต้น

โดยปกติแล้วการเลือกเติมสารลดแรงตึงผิวในกระบวนการสังเคราะห์ มักเลือกจากชนิดของสารลดแรงตึงผิวให้มีความเหมาะสมกับกับไอออนที่เกิดขึ้นจากสารตั้งต้นระหว่างกระบวนการสังเคราะห์ แต่การตรวจสอบไอออนที่เกิดขึ้นจากการทำปฏิกิริยาระหว่างการสังเคราะห์สารด้วยวิธีไฮโดรเทอร์มัล ว่าเป็นไอออนบวกหรือไอออนลบนั้นเป็นไปได้ยาก ดังนั้นงานวิจัยที่เกี่ยวข้องกับการสังเคราะห์ สปิเนลหลายฉบับที่ผ่านมาจึงใช้สารลดแรงตึงผิวที่แตกต่างกันหลายชนิด ดังนี้

งานวิจัยบางฉบับเลือกใช้สารลดแรงตึงผิวชนิดไม่มีประจุ เช่น

Chen และคณะ^[3] สังเคราะห์ผงสปิเนลโดยใช้ $Mg(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ และ $Al(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$ เป็นสารตั้งต้น ใช้ PEG2000 เป็นสารลดแรงตึงผิว และใช้ $CO(NH_2)_2$ เป็นสารช่วยตกตะกอน ด้วยวิธีไฮโดรเทอร์มัลที่อุณหภูมิ $120^\circ C$ เป็นเวลา 12 ชั่วโมง และแคลไซน์ที่อุณหภูมิ $1100^\circ C$ เป็นเวลา 3 ชั่วโมง ได้ผงสปิเนลที่มีขนาดใหญ่ระดับไมโครเมตร และการเติม PEG2000 ช่วยให้ได้อนุภาคทรงกลมที่ไม่เกาะตัวกันทั้งในระหว่างการไฮโดรเทอร์มัลและการแคลไซน์

งานวิจัยบางฉบับเลือกใช้สารลดแรงตึงผิวที่มีส่วนหัวประจุเป็นลบ เช่น

Chen และคณะ^[4] สังเคราะห์ผงสปิเนลโดยใช้ $Mg(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ และ $Al(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$ เป็นสารตั้งต้น ใช้ SDBS เป็นสารลดแรงตึงผิว และใช้ HMTA เป็นสารช่วยตกตะกอน ด้วยวิธีไฮโดรเทอร์มัลที่อุณหภูมิ $140^\circ C$ เป็นเวลา 12 ชั่วโมง หลังผ่านการแคลไซน์ที่อุณหภูมิ $1100^\circ C$ เป็นเวลา 3 ชั่วโมง จะได้ผงสปิเนลที่มีขนาดอนุภาค 50 นาโนเมตร ที่เกาะตัวกันอย่างหนาแน่นจนมีขนาดใหญ่ในระดับไมโครเมตร

งานวิจัยบางฉบับเลือกใช้สารลดแรงตึงผิวที่มีส่วนหัวประจุเป็นบวกหรือลบ ขึ้นอยู่กับค่า pH เช่น

Bai และคณะ^[45] สังเคราะห์สปิเนลจาก $Mg(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ และ $Al(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$ เป็นสารตั้งต้น ใช้ยูเรียเป็นสารช่วยตกตะกอน และใช้ glycine เป็นสารลดแรงตึงผิว ซึ่ง glycine จะเป็นสารลดแรงตึงผิวที่มีส่วนหัวเป็นประจุลบเมื่อ pH ต่ำกว่า 7 และเป็นประจุบวกเมื่อ pH สูงกว่า งานวิจัยชิ้นนี้ไม่ได้รายงานวาระหว่างการสังเคราะห์ค่า pH มีค่าเท่าไร แต่การใช้ยูเรียเป็นตัวช่วยตกตะกอนส่งผลให้มีค่า pH สูง ดังนั้น glycine จึงน่าจะแสดงความเป็นขั้วประจุบวก หลังจากแคลไซน์ที่อุณหภูมิ $900^\circ C$ เป็นเวลา 2 ชั่วโมง พบว่าจะได้ผงสปิเนลขนาดอนุภาค 15-30 นาโนเมตร จับตัวกันเป็นก้อนขนาด 50-200 นาโนเมตร

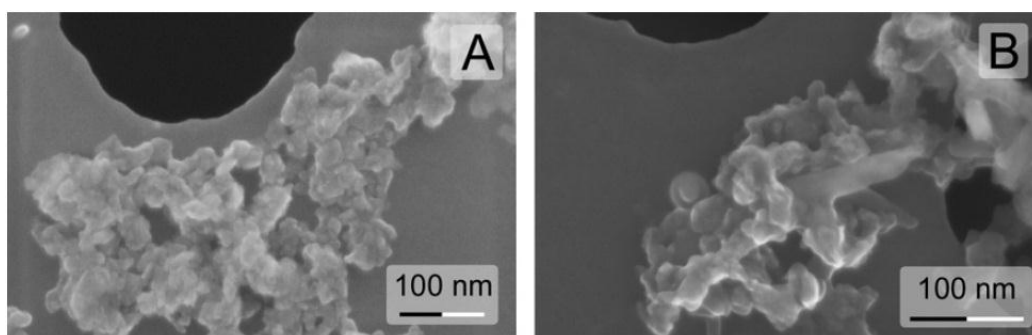
งานวิจัยบางฉบับเลือกใช้สารลดแรงตึงผิวที่มีส่วนหัวประจุเป็นบวก เช่น

Alvar และคณะ^[46] สังเคราะห์ผงสปิเนลด้วยวิธีตกตะกอนที่อุณหภูมิ $80^\circ C$ เป็นเวลา 24 ชั่วโมงจาก $Al(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$ และ $Mg(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ ใช้ CTAB เป็นสารลดแรงตึงผิว และใช้สารละลายแอมโมเนียเป็นสารช่วยตกตะกอนที่ pH 9 หลังจากแคลไซน์ที่อุณหภูมิ $700-800^\circ C$ พบว่าการเติม

CTAB ในปริมาณที่เหมาะสม ($\text{CTAB}/\text{Al,Mg} = 0.3$) จะช่วยให้อนุภาคของสปีเนลที่สังเคราะห์ได้มีขนาดเล็กลงเมื่อเทียบกับการสังเคราะห์สปีเนลโดยไม่เติม CTAB นอกจากนี้การเติม CTAB ยังช่วยเพิ่มพื้นที่ผิวของสปีเนลที่สังเคราะห์ได้ให้สูงขึ้นถึง 2 เท่าเมื่อเปรียบเทียบกับ การสังเคราะห์โดยไม่เติม CTAB งานวิจัยนี้แสดงให้เห็นว่าการเติม CTAB ในปริมาณที่เหมาะสมจะช่วยให้ได้สปีเนลที่มีคุณภาพสูงขึ้นกว่าการสังเคราะห์สปีเนลโดยไม่มีการเติม CTAB

Zhang^[2] สังเคราะห์ผงสปีเนลด้วยวิธีไฮโดรเทอร์มัลที่อุณหภูมิ 180°C เป็นเวลา 24 ชั่วโมง โดยใช้ $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ และ $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ เป็นสารตั้งต้น ปรับ pH 11 ด้วยสารละลายแอมโมเนีย และใช้ CTAB เป็นสารลดแรงตึงผิว พบว่าหลังจากแคลไซน์ที่อุณหภูมิ 600°C เป็นเวลา 4 ชั่วโมง ผงที่สังเคราะห์ได้มีพื้นที่ผิวจำเพาะของอนุภาค $230.6 \text{ m}^2/\text{g}$ มีขนาดอนุภาค 10-12 นาโนเมตร ซึ่งการกระจายตัวของขนาดอนุภาคอยู่ในช่วงแคบ และมีการเกาะตัวกันเล็กน้อยดังแสดงในภาพ 2.11b นอกจากนี้ Zhang ยังพบว่า CTAB และกระบวนการไฮโดรเทอร์มัลสารประกอบออกไซด์ช่วยให้เกิดการฟอร์มตัวของอนุภาคออกไซด์เป็นสายโซ่ยาวและการเกาะตัวกันระหว่างอนุภาคมีขนาดเล็ก ซึ่งสามารถเปลี่ยนเฟสไปเป็นสปีเนลได้โดยง่ายที่อุณหภูมิต่ำ

Troia และคณะ^[47] สังเคราะห์ผงสปีเนลจากสารตั้งต้น $\text{Al}[\text{OCH}(\text{CH}_3)\text{C}_2\text{H}_5]_3$ และ $\text{Mg}(\text{OC}_2\text{H}_5)_2$ โดยใช้ CTAB เป็นสารลดแรงตึงผิว และใช้ $\text{NH}_4(\text{OH})$ เป็นสารช่วยตกตะกอน โดยจุ่มแท่งอัลตราโซนิกลงในสารละลายระหว่างการสังเคราะห์เป็นเวลา 8 ชั่วโมง หลังจากนั้นแคลไซน์ที่อุณหภูมิ 500°C เป็นเวลา 5 ชั่วโมง พบว่าตัวอย่างที่ไม่มีการเติม CTAB ในกระบวนการสังเคราะห์ได้ผงสปีเนลขนาดอนุภาคใน 2 ช่วงคือช่วง 40-50 นาโนเมตร และอีกช่วงจะมีขนาดอนุภาคโตกว่า 100 นาโนเมตร มีพื้นที่ผิวอนุภาค $186.5 \text{ m}^2/\text{g}$ ส่วนผงสปีเนลที่ได้จากการแคลไซน์ที่มีการเติม CTAB มีขนาดอนุภาค 15-60 นาโนเมตร มีพื้นที่ผิวอนุภาค $214.6 \text{ m}^2/\text{g}$ ซึ่งอนุภาคมีขนาดเล็กลงและมีการกระจายขนาดอนุภาคที่แคบลง นอกจากนี้สปีเนลที่ได้จากตัวอย่างที่มีการเติม CTAB ยังมีการเกาะตัวกันระหว่างอนุภาคน้อยกว่าในตัวอย่างที่ไม่มีการใส่ CTAB อย่างชัดเจนดังแสดงในภาพที่ 2.16



ภาพที่ 2.16 โครงสร้างจุลภาคของสารที่ได้จากการสังเคราะห์ (a.) เติม CTAB และ (b.) ไม่เติม CTAB หลังจากแคลไซน์ที่อุณหภูมิ 500°C เป็นเวลา 5 ชั่วโมง^[47]

เมื่อเปรียบเทียบผลจากการวิจัยที่ผ่านมาหลายฉบับบ่งชี้ว่าการเติมสารลดแรงตึงผิวที่มีส่วนหัวประจุเป็นบวกระหว่างการสังเคราะห์สปีเนลมีแนวโน้มที่จะได้ผงสปีเนลที่มีขนาดอนุภาคเล็กกว่า และพื้นที่ผิวสูงกว่าการเติมสารลดแรงตึงผิวชนิดอื่น จึงเป็นไปได้ว่าไอออนภายในสารละลายระหว่างกระบวนการสังเคราะห์สปีเนลเป็นไอออนลบ และในการสังเคราะห์เซรามิกที่อุณหภูมิสูง จำเป็นต้องใช้สารลดแรงตึงผิวที่ไม่เกิดการสลายตัว ณ อุณหภูมิที่ใช้ในการสังเคราะห์ ทว่าสารลดแรงตึงผิวในกลุ่มนี้ส่วนใหญ่จะหลอมเหลวที่อุณหภูมิต่ำกว่า 100°C มีเพียง CTAB ที่มีจุดหลอมเหลวที่อุณหภูมิ $235\text{--}250^{\circ}\text{C}$ ซึ่งสูงกว่าสารลดแรงตึงผิวอื่นในกลุ่มเดียวกัน จึงมีความน่าสนใจนำมาใช้ในการสังเคราะห์ผงสปีเนลด้วยวิธีไฮโดรเทอร์มัลในช่วงอุณหภูมิ $120\text{--}180^{\circ}\text{C}$

cetyl trimethylammonium bromide (CTAB) เป็น cationic surfactant ที่มีสูตรโมเลกุล $\text{C}_{19}\text{H}_{42}\text{BrN}$ น้ำหนักโมเลกุล 364.48 g/mole เป็นผงสีขาว เมื่อ CTAB ถูกเติมลงในสารละลายจะเกิดการปรับสมดุลของระบบด้วยกลไก steric stabilizer กล่าวคือ CTAB ซึ่งส่วนหัวมีประจุเป็นบวก (ภาพที่ 2.17) จะสร้างพันธะกับไอออนภายในสารละลายที่เป็นประจุลบ และล้อมไอออนในสารละลายกลายเป็นไมเซลล์ (micelle) ดังแสดงในภาพที่ 2.14x ซึ่งจะช่วยป้องกันไม่ให้ไอออนที่อยู่ภายในไมเซลล์เกิดการเกาะตัวกันหรือรวมตัวกันกับไอออนอื่น^[48] CTAB จึงเป็นตัวเลือกที่น่าสนใจสำหรับนำไปใช้พัฒนาการสังเคราะห์ผงเซรามิก

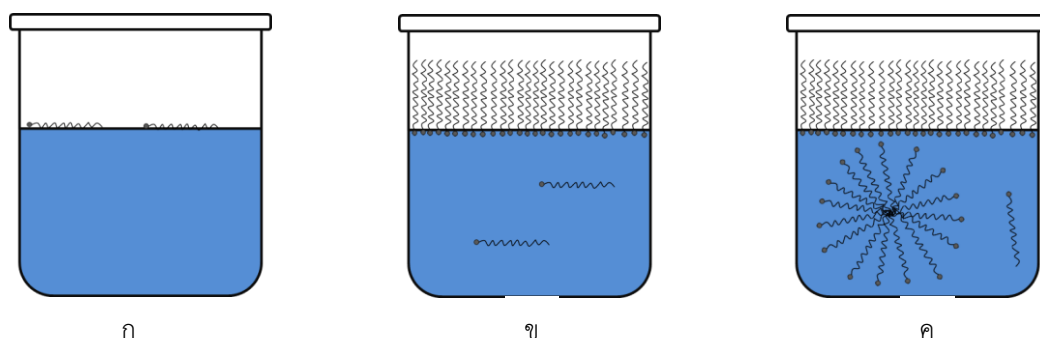


ภาพที่ 2.17 โมเลกุล CTAB

2.6 Critical micelle concentration (CMC)

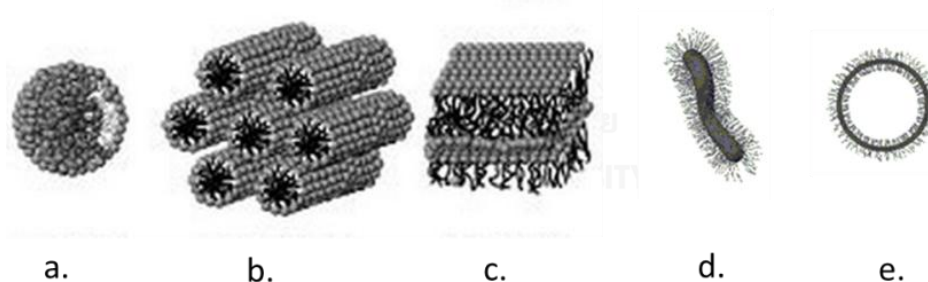
การเติมสารลดแรงตึงผิวในสารละลายใดๆ จะช่วยลดค่าแรงตึงผิวของสารละลายบริเวณที่สัมผัสกับอากาศ โดยชนิดและปริมาณสารลดแรงตึงผิวที่เติมลงไปในการละลายจะมีกลไกการทำงานที่แตกต่างกัน โดยทั่วไปหากใช้สารลดแรงตึงผิวความเข้มข้นต่ำมาก ส่วนที่มีหัวจะเกิดพันธะกับสารละลายที่มีหัว ส่วนที่เป็นสายโซ่พอลิเมอร์ซึ่งไม่มีหัวจะลอยตัวทอดขนานไปกับผิวน้ำ ดังแสดงในภาพที่ 2.18ก เมื่อเพิ่มปริมาณสารลดแรงตึงผิวจนมีความเข้มข้นถึงจุดหนึ่ง สารลดแรงตึงผิวจะเรียงตัวตั้งฉากกับผิวน้ำของสารละลายจนเต็มพื้นที่ผิวดังแสดงในภาพที่ 2.18ข โดยด้านที่มีหัวจะเกิดพันธะกับสารละลายที่มีหัว ส่งผลให้แรงตึงผิวบริเวณผิวน้ำของสารละลายลดลง หากเติมสารลดแรงตึงผิวในปริมาณมากกว่านี้ สารลดแรงตึงผิวที่เกินมาจะเริ่มก่อตัวเป็นทรงกลม (sphere) เรียกว่าไมเซลล์ (micelle) ดังแสดงในภาพที่ 2.18ค ณ ความเข้มข้นของสารลดแรงตึงผิวที่เติมลงไปจนเกิดเป็น

ไมเซลล์นี้เรียกว่าค่าความเข้มข้นวิกฤติของไมเซลล์ (critical micelle concentration, CMC) และจำนวนโมเลกุลของสารลดแรงตึงผิวในแต่ละไมเซลล์เราเรียกว่า aggregation number ซึ่งโดยทั่วไปในหนึ่งไมเซลล์จะมีโมเลกุลของสารลดแรงตึงผิวประมาณ 50-100 โมเลกุล



ภาพที่ 2.18 การเติมสารลดแรงตึงผิวในปริมาณแตกต่างกันในสารละลาย

โดยทั่วไป ณ ค่าความเข้มข้นวิกฤติของไมเซลล์ ปรากฏไมเซลล์เป็นรูปร่างทรงกลมกระจายตัวอยู่ภายในสารละลาย การเปลี่ยนแปลงรูปร่างของไมเซลล์จากทรงกลมไปเป็นรูปร่างอื่นๆเกิดได้จากหลายปัจจัย ปัจจัยที่สำคัญที่สุดคือความเข้มข้นของสารลดแรงตึงผิวในสารละลาย หากเพิ่มความเข้มข้นมากขึ้นกว่าค่าความเข้มข้นวิกฤตอาจจะทำให้ไมเซลล์เปลี่ยนรูปร่างไปเป็นวงรี ทรงกระบอก และ แผ่นแบน หรือรูปร่างอื่นดังแสดงในภาพที่ 2.19



ภาพที่ 2.19 ไมเซลล์รูปร่างต่างๆ a.) ทรงกลม, b.) ทรงหอกเหลี่ยม, c.) แผ่น, d.) ทรงกระบอก และ e.) วงแหวน^[49]

งานวิจัยที่ผ่านมาแสดงให้เห็นว่าพวงแมกนีเซียมอะลูมิเนียมไฮดรอกไซด์สามารถถูกสังเคราะห์ได้ด้วยกระบวนการไฮโดรเทอร์มัล โดยขนาด รูปร่าง และคุณลักษณะอื่น ๆ ของพวงแมกนีเซียมอะลูมิเนียมไฮดรอกไซด์ที่สังเคราะห์ได้มีความหลากหลายขึ้นอยู่กับอุณหภูมิและความดันที่เลือกใช้ดังแสดงในตารางที่ 2.2 ในการป้องกันการเกาะตัวกันของพวงสปีเนลที่สังเคราะห์ได้จำเป็นต้องอาศัยสารตัวเติมบางชนิด เช่น เซลลูโลส cetyl trimethylammonium bromide (CTAB) โพลีอีน โพลีเอทิลีนไกลคอล (PEG) โซเดียมโดเดซิลเบนซีสัลโฟเนต (SDBS) และอครีลาไมด์ (AM) เป็นต้น เพื่อช่วยในการ

กระจายตัวของอนุภาค ซึ่งผู้ศึกษาเลือกใช้ CTAB เนื่องจากความเป็น cationic surfactant ของ CTAB เหมาะสมต่อกระบวนการสังเคราะห์สปีเนลดังที่ได้กล่าวไว้ในหัวข้อ 2.5 โดยปริมาณของ CTAB ที่ใช้ต้องสูงกว่าค่า CMC เพื่อให้ CTAB ก่อตัวเป็นไมเซลล์ได้ ทั้งนี้หากเราควบคุมตัวแปรต่าง ๆ ในกระบวนการให้เหมาะสมได้ ก็จะได้ผงแมกนีเซียมอะลูมิเนียมออกไซด์ที่มีคุณภาพสูงจากกระบวนการสังเคราะห์นี้



บทที่ 3

วิธีดำเนินการวิจัย

ในบทนี้จะกล่าวถึงสารเคมีที่ใช้ในงานวิจัย และขั้นตอนกระบวนการสังเคราะห์ผงสปิเนลด้วยวิธีไฮโดรเทอร์มัล รวมถึงตัวแปรต่าง ๆ ในการศึกษาทดลอง แผนงานวิจัย และเทคนิคที่ใช้วิเคราะห์สารหลังผ่านกระบวนการไฮโดรเทอร์มัลและผลิตภัณฑ์ที่ได้ ซึ่งมีรายละเอียดดังต่อไปนี้

ตารางที่ 3.1 สารเคมีที่ใช้ในงานวิจัย

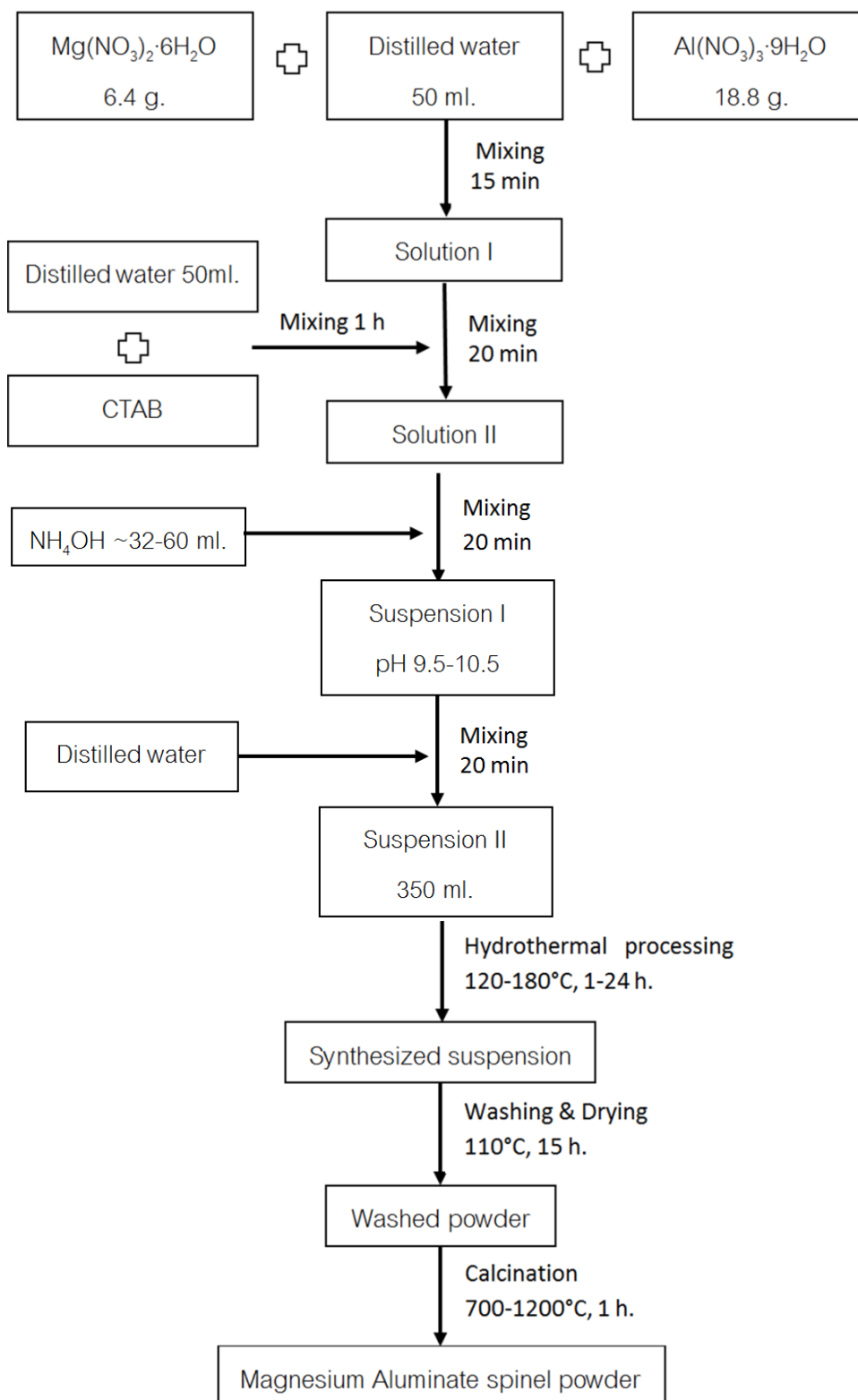
สารเคมี	ความบริสุทธิ์	บริษัทผู้จำหน่าย
$Mg(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$	99.0%	Ajax, Australia
$Al(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$	98.0%	QRcC, Australia
cetyltrimethylammonium bromide (CTAB)	98.0%	QRcC, Australia
NH_4OH	25.0%	QRcC, Australia

3.1 การสังเคราะห์ผงสปิเนล

- 1) ละลาย CTAB ปริมาณ 0-1.2 กรัมในน้ำกลั่น 50 มิลลิลิตร กวนผสมบนเครื่องคนชนิดใช้สนามแม่เหล็กเป็นเวลา 1 ชั่วโมง ณ อุณหภูมิห้อง
- 2) ละลายผงแมกนีเซียมไนเตรด 6.4 กรัม และผงอะลูมิเนียมไนเตรด 18.8 กรัม ในน้ำกลั่น 50 มิลลิลิตร กวนให้ละลายเป็นเวลา 15 นาที ณ อุณหภูมิห้อง
- 3) เทสารละลาย CTAB จากข้อ 1 ลงในสารละลายแมกนีเซียมไนเตรดและอะลูมิเนียมไนเตรด กวนผสมเป็นเวลา 20 นาที
- 4) หยดสารละลาย NH_4OH เข้มข้น 25 % โดยน้ำหนัก ลงในสารละลายจนค่า pH ของสารละลายอยู่ในช่วง 9.5-10.5
- 5) เติมน้ำกลั่นลงในสารละลายจนได้ปริมาตรรวม 350 มิลลิลิตร กวนผสมเป็นเวลา 20 นาที
- 6) บรรจุสารละลายใส่กระบอกเทฟลอน (teflon liner) ขนาดเส้นผ่านศูนย์กลางภายใน 6 เซนติเมตร สูง 24.2 เซนติเมตร แล้วนำกระบอกเทฟลอนบรรจุในหม้อนึ่งอัดไอน้ำ (Autoclave) โดยรอบนอกของกระบอกเทฟลอนหล่อไว้ด้วยน้ำกลั่น 500 มิลลิลิตร
- 7) ปรับเปลี่ยนตัวแปรในกระบวนการไฮโดรเทอร์มัลได้แก่อุณหภูมิในช่วง 120-180 องศาเซลเซียส และเวลาในช่วง 1-24 ชั่วโมง โดยกำหนดอัตราเพิ่มลดอุณหภูมิเท่ากับ 5 องศาเซลเซียสต่อนาที

- 8) ล้างสาร โดยการแยกสารและของเหลวที่ได้จากกระบวนการไฮโดรเทอร์มัลด้วยการปั่นเหวี่ยง (Centrifugal) จากนั้นเติมน้ำกลั่น และทำซ้ำจนของเหลวที่แยกออกมามีค่า pH ใกล้เคียง 7 จึงล้างสารด้วยเอทานอลอีก 2 รอบ
- 9) อบสารที่ผ่านการล้างแล้วที่อุณหภูมิ 110 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 15 ชั่วโมง
- 11) บดสารที่ได้ด้วยมือในโกร่ง และคัดแยกขนาดผ่านตะแกรงร่อนเบอร์ 100 เพื่อให้ได้ผงที่มีขนาดเล็กกว่า 150 ไมโครเมตร
- 12) นำผงที่ได้จากการคัดขนาดมาทำการแคลไซน์ในบรรยากาศปกติ (in air) ที่อุณหภูมิ 700 – 1100 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 1 ชั่วโมง ด้วยอัตราเพิ่มและลดอุณหภูมิ 5 องศาเซลเซียสต่อนาที





ภาพที่ 3.1 แผนผังแสดงกระบวนการสังเคราะห์ผงสปินเนลด้วยวิธีไฮโดรเทอร์มัล

3. 2 การวิเคราะห์

3.2.1 การวิเคราะห์ช่วงอุณหภูมิที่เกิดปฏิกิริยา

ศึกษาอุณหภูมิที่เหมาะสมต่อการเกิดเป็นสปีเนลของสารที่ได้จากกระบวนการไฮโดรเทอร์มัล โดยวิเคราะห์จากการเปลี่ยนแปลงพลังงานของสารตัวอย่างเมื่ออุณหภูมิเพิ่มขึ้น ด้วยเทคนิค differential scanning calorimetry (DSC) และวิเคราะห์จากการสลายตัวกลายเป็นก๊าซของสารตัวอย่างที่อุณหภูมิต่าง ๆ ด้วยเทคนิค thermogravimetric analysis (TGA) โดยใช้เครื่อง simultaneous differential scanning calorimetry–thermogravimetric analysis (SDT, TA 2960) ที่ช่วงอุณหภูมิห้องถึง 1100°C อัตราเร็วในการเพิ่มอุณหภูมิ 5 องศาเซลเซียสต่อนาที

3.2.2 การวิเคราะห์เฟส (phase analysis)

ศึกษาองค์ประกอบทางเฟสของสารที่ได้จากกระบวนการไฮโดรเทอร์มัลทั้งช่วงก่อนและหลังการแคลไซน์ที่อุณหภูมิต่างๆ โดยใช้เทคนิคการเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์ด้วยเครื่อง x-ray diffraction (XRD, Bruker AXS model D8 discover) ซึ่งมี Cu-K α เป็นแหล่งกำเนิดรังสีเอ็กซ์ที่มีความยาวคลื่น 0.154 นาโนเมตร เริ่มทำการวิเคราะห์ที่ 2θ จาก 5 องศา ถึง 80 องศา ใช้อัตราเร็วในการวิเคราะห์ (step size) 0.2 องศาต่อวินาที

3.2.3 การวิเคราะห์สัณฐานวิทยา (morphology) ขนาดอนุภาค (particle size) และการกระจายขนาดอนุภาค (particle distribution)

สัณฐานวิทยา ขนาดอนุภาคและการกระจายขนาดอนุภาคของผงสปีเนลที่เตรียมได้ถูกศึกษาวิเคราะห์ด้วยเทคนิคการส่องกราดของอิเล็กตรอนโดยใช้เครื่อง field emission scanning electron microscope (FESEM, JEOL JSM-6480LV)

การเตรียมตัวอย่างเพื่อวิเคราะห์สัณฐานวิทยา ขนาดอนุภาคและการกระจายขนาดอนุภาคด้วย FESEM ทำตามขั้นตอนดังนี้

- 1) ตัดกระจกสไลด์ (glass slide) ให้มีขนาดกว้าง ~ 5 มิลลิเมตรและยาว ~ 5 มิลลิเมตร
- 2) ล้างกระจกสไลด์ด้วยน้ำกลั่นในเครื่องอัลตราโซนิกเป็นเวลา 5 นาที แล้วอบจนแห้งสนิท
- 3) ผสมผงสปีเนล 0.01 กรัมในเอทานอล 20 มิลลิลิตร แล้วทำให้ผงสปีเนลมีการกระจายตัวที่ดีในเครื่องอัลตราโซนิกเป็นเวลา 10 นาที
- 4) หยดของเหลวจากข้อ 3) ลงบนกระจกสไลด์ 3 หยด
- 5) อบกระจกสไลด์ที่หยดสารแล้ว 12 ชั่วโมง

- 6) นำกระจกสไลด์ออกจากเตาอบแล้วเก็บในโถดูดความชื้นก่อนทำการวิเคราะห์ด้วยเทคนิค FESEM

การวิเคราะห์ขนาดอนุภาค วัดด้านที่กว้างที่สุดของอนุภาคที่ปรากฏในภาพที่ได้จากเทคนิค FESEM ด้วยโปรแกรม ImageJ จากอนุภาคที่มีความชัดจำนวน 200 อนุภาค แล้วจึงหาค่าขนาดอนุภาคเฉลี่ยจากขนาดอนุภาคที่วัดได้จากทั้ง 200 อนุภาค

3.2.4 การวิเคราะห์พื้นที่ผิวจำเพาะ (specific surface area)

การศึกษาพื้นที่ผิวจำเพาะของผงสปีเนลที่สังเคราะห์ได้ด้วยเทคนิค Brunauer Emmett Teller (BET) ซึ่งอาศัยการวัดจำนวนอะตอมของแก๊ส (ตัวถูกดูดซับ, adsorbate) ที่ครอบคลุมพื้นที่ผิวชิ้นงาน (ตัวดูดซับ, adsorbent) โดยเครื่อง BET จะนำจำนวนอะตอมของแก๊สที่ปกคลุมพื้นที่ผิวชิ้นงานทั้งหมดกับค่าพื้นที่ที่มี 1 อะตอมของแก๊สมาคำนวณเป็นพื้นที่ผิวชิ้นงาน

ขั้นตอนการใช้เครื่อง BET ทำโดยนำผงตัวอย่างประมาณ 0.15 กรัมใส่ลงในหลอดแก้ว จากนั้นทำให้ผงสปีเนลแห้งและสร้างสุญญากาศในหลอดแก้วด้วยการนำเข้าเครื่อง BET (Coulter SA 3100) แล้วทำการ out gas ที่อุณหภูมิ 150 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 30 นาทีต่อ 1 ครั้ง หลังจากนั้นจึงย้ายหลอดสุญญากาศไปยังช่องวิเคราะห์ซึ่งต้องใช้ไนโตรเจนเหลวเพื่อวัดความสามารถในการดูดซับไนโตรเจนที่ผิว

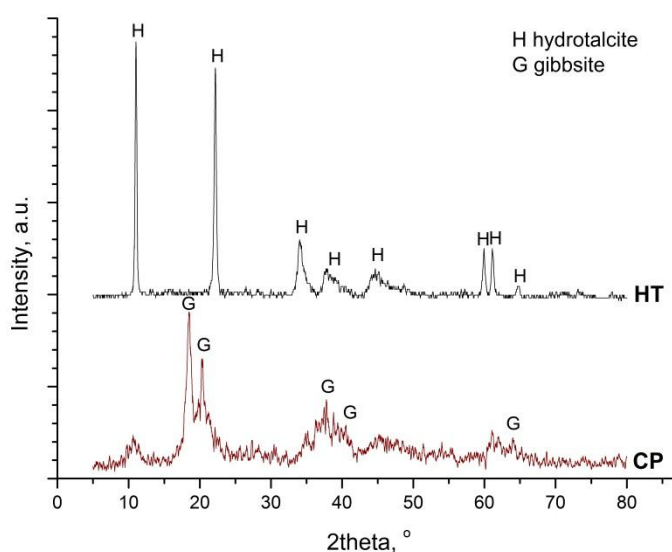
บทที่ 4

ผลการทดลอง

4.1 การศึกษาการสังเคราะห์ผงสปีเนลด้วยวิธีตกตะกอนและวิธีไฮโดรเทอร์มัล

4.1.1 องค์ประกอบเฟสของผงที่เตรียมได้จากการสังเคราะห์

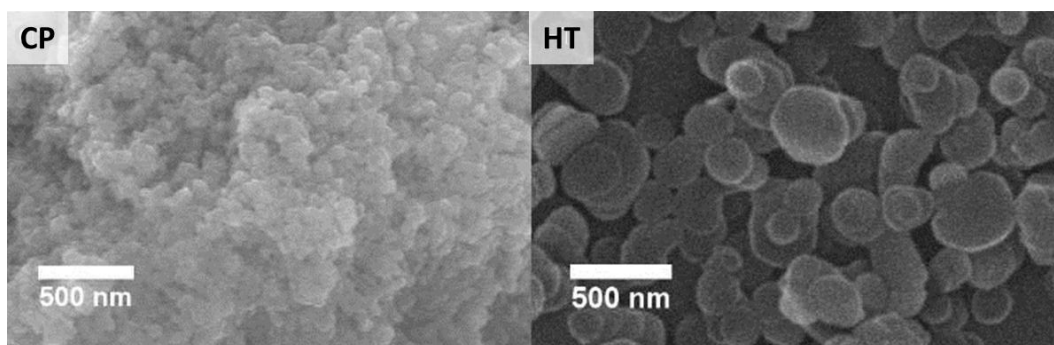
ภาพที่ 4.1 แสดงผลวิเคราะห์องค์ประกอบเฟสของผงที่ได้จากการสังเคราะห์ด้วยวิธีตกตะกอน (CP) ซึ่งมีการเตรียมสารเช่นเดียวกันกับการสังเคราะห์สปีเนลด้วยวิธีไฮโดรเทอร์มัลดังแสดงในหัวข้อ 3.2 ซึ่งใช้แมกนีเซียมไนเตรด 6.4 กรัม และผงอะลูมิเนียมไนเตรด 18.8 กรัม เป็นสารตั้งต้นและใช้สารละลาย NH_4OH เข้มข้น 25 % โดยน้ำหนัก เป็นตัวช่วยตกตะกอน ควบคุม pH ให้อยู่ในช่วง 9.5-10.5 หลังจากกวนผสมสารละลายเรียบร้อยแล้ว ปล่อยให้เกิดการตกตะกอนในปิกเกอร์เป็นเวลา 24 ชั่วโมง จึงนำสารที่ได้ไปล้างด้วยการปั่นเหวี่ยง จากนั้นอบแห้งสารได้ที่อุณหภูมิ 110°C เป็นเวลา 15 ชั่วโมง พบกิบไซต์ (gibbsite, $\text{Al}(\text{OH})_3$, JCPDS Card No. 33-0018) เป็นเฟสหลักและไฮโดรทัลไซต์ (hydrotalcite, $\text{Mg}_6\text{Al}_2(\text{OH})_{18} \cdot 4.5\text{H}_2\text{O}$, JCPDS Card No. 35-0965) เป็นเฟสรอง เปรียบเทียบกับผงที่ได้จากการสังเคราะห์ด้วยวิธีไฮโดรเทอร์มัล (HT) ที่อุณหภูมิ 180°C เป็นเวลา 24 ชั่วโมง หลังจากอบแห้งที่สภาวะเดียวกันกับวิธีตกตะกอนพบไฮโดรทัลไซต์เพียงเฟสเดียว ไม่พบกิบไซต์หรือเฟสอื่น เมื่อเปรียบเทียบความเข้มของพีค XRD ของสารตัวอย่างที่สังเคราะห์จากทั้งสองวิธีพบว่าพีคจากการวิเคราะห์ด้วยเทคนิค XRD ของผงที่สังเคราะห์ด้วยวิธีไฮโดรเทอร์มัลมีความเข้มสูงกว่าที่สังเคราะห์ด้วยวิธีตกตะกอน และกราฟมีสัญญาณรบกวนน้อยกว่าผงที่ได้จากการสังเคราะห์ด้วยวิธีตกตะกอน บ่งชี้ว่าผงที่ได้จากการสังเคราะห์ด้วยวิธีไฮโดรเทอร์มัลมีความเป็นผลึกสูงกว่าผงที่ได้จากการสังเคราะห์ด้วยวิธีตกตะกอน



ภาพที่ 4.1 องค์ประกอบเฟสที่ได้จากการสังเคราะห์ด้วยวิธีไฮโดรเทอร์มัล (HT) ที่อุณหภูมิ 180°C และวิธีตกตะกอน (CP) เป็นเวลา 24 ชั่วโมง

4.1.2 ลักษณะอนุภาคของผงที่เตรียมได้

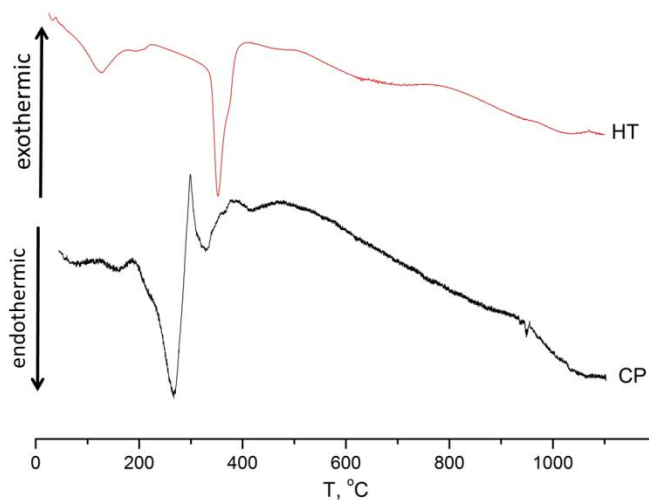
ภาพที่ 4.2 แสดงโครงสร้างจุลภาคของผงที่ได้จากการสังเคราะห์ด้วยวิธีตกตะกอน (CP) อนุภาคมีการเกาะตัวกันเป็นก้อนขนาดใหญ่ แต่ละอนุภาคมีขนาดอยู่ในช่วง 30-130 นาโนเมตร มีขนาดอนุภาคเฉลี่ย 59.12 นาโนเมตรจากการวัดขนาดอนุภาคจำนวน 200 อนุภาค เปรียบเทียบกับผงที่ได้จากการสังเคราะห์ด้วยวิธีไฮโดรเทอร์มัล (HT) ที่อุณหภูมิ 180°C เป็นเวลา 24 ซึ่งแสดงลักษณะอนุภาคเป็นแผ่นกลม (plat-like) ซ้อนกัน แต่ละแผ่นอนุภาคมีเส้นผ่านศูนย์กลางของแผ่นอยู่ในช่วง 120-620 นาโนเมตร ความหนาของแผ่นอนุภาคอยู่ในช่วง 20-35 นาโนเมตร มีขนาดเส้นผ่านศูนย์กลางอนุภาคเฉลี่ย 270.14 นาโนเมตร



ภาพที่ 4.2 โครงสร้างจุลภาคของผงที่ได้จากการสังเคราะห์ด้วยวิธีตกตะกอน (CP) และวิธีไฮโดรเทอร์มัลที่อุณหภูมิ 180°C (HT) เป็นเวลา 24 ชั่วโมง

4.1.3 ปฏิกริยาที่เกิดขึ้นเมื่อเพิ่มอุณหภูมิ

ปฏิกริยาที่เกิดขึ้นกับสารที่ได้จากการสังเคราะห์ด้วยวิธีตกตะกอนและวิธีไฮโดรเทอร์มัลที่อุณหภูมิ 180°C เป็นเวลา 24 ชั่วโมง ที่อุณหภูมิต่าง ๆ แสดงในภาพที่ 4.3 ตามรายงานของ Suarez^[12] และ Bocanegra^[50] เมื่อให้ความร้อนแก่สารตัวอย่าง น้ำและความชื้นจะถูกกำจัดออกไปเป็นอันดับแรก ซึ่งจะเกิดขึ้นไปจนถึงอุณหภูมิประมาณ 160°C โดยผงที่ได้จากการสังเคราะห์ด้วยวิธีไฮโดรเทอร์มัลเกิดฟีกแสดงปฏิกริยาคูดความร้อนที่อุณหภูมิ 128°C บ่งชี้ว่าเกิดการกำจัดน้ำและความชื้นออกจากสารตัวอย่าง ส่วนสารที่สังเคราะห์ด้วยวิธีตกตะกอนไม่ปรากฏฟีกที่ชัดเจนในขั้นตอนนี้ แต่เห็นได้ว่าเส้นกราฟมีแนวโน้มแสดงการเกิดปฏิกริยาคูดความร้อนขึ้นตั้งแต่อุณหภูมิเริ่มต้นจนถึงอุณหภูมิประมาณ 200°C และเกิดฟีกแสดงปฏิกริยาคูดความร้อนที่ชัดเจนที่อุณหภูมิ 269°C และ 329°C ซึ่ง Suarez^[12] Bocanegra^[50] และ Singh^[11] รายงานไว้ว่าเป็นฟีกที่แสดงปฏิกริยาการกำจัดน้ำภายในโมเลกุลและการสลายตัวของหมู่ไฮดรอกไซด์ของสารประกอบก่อนแคลไซน์ ส่วนสารที่สังเคราะห์ด้วยวิธีไฮโดรเทอร์มัลปรากฏฟีกดังกล่าวที่อุณหภูมิ 352°C ซึ่งเกิดจากการสลายตัวของเฟสไฮโดรทัลไซต์

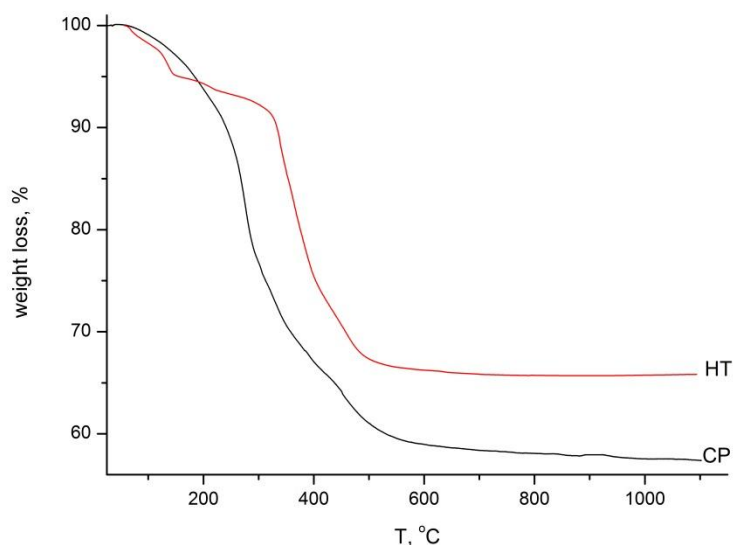


ภาพที่ 4.3 อุณหภูมิที่เกิดปฏิกิริยาของผงที่สังเคราะห์ด้วยวิธีตกตะกอน (CP) และวิธีไฮโดรเทอร์มัลที่อุณหภูมิ 180°C (HT) เป็นเวลา 24 ชั่วโมง

จากงานวิจัยทางการสังเคราะห์สปีเนลที่ผ่านมา พบว่าการเกิดเฟสสปีเนลสามารถเกิดขึ้นได้ที่หลายอุณหภูมิแล้วแต่สภาวะการสังเคราะห์และการแคลไซน์ ที่ผ่านมามีรายงานวิจัยพบการก่อโครงสร้างเป็นสปีเนลในช่วงอุณหภูมิ 551-1100°C จากการตรวจสอบด้วยเทคนิค DSC^[11,12,50,51,52,53] ในงานวิจัยนี้ผงที่สังเคราะห์จากกระบวนการไฮโดรเทอร์มัลพบฟิสิกขนาดเล็กที่แสดงปฏิกิริยาคายความร้อนที่อุณหภูมิ 1070°C ส่วนผงที่สังเคราะห์จากกระบวนการตกตะกอนไม่พบฟิสิกที่แสดงปฏิกิริยาคายความร้อน แต่พบฟิสิกที่แสดงปฏิกิริยาคูดความร้อนที่อุณหภูมิ 970°C ทั้งนี้อาจเป็นไปได้ว่าเกิดจากการสลายตัวของเพอร์เคลสและอะลูมินาเพื่อก่อโครงสร้างเป็นสปีเนล

ภาพที่ 4.4 แสดงการสูญเสียน้ำหนัก (weight loss) ของผงที่ได้จากการสังเคราะห์ด้วยวิธีตกตะกอนและไฮโดรเทอร์มัลผงที่สังเคราะห์ด้วยวิธีไฮโดรเทอร์มัลแสดงการสูญเสียน้ำหนักอย่างชัดเจน 2 ช่วงคือช่วงอุณหภูมิเริ่มต้นจนถึงอุณหภูมิ 150°C มีการสูญเสียน้ำหนัก 5% จากการกำจัดน้ำและความชื้นออกจากสารซึ่งสอดคล้องกับผล DSC ดังแสดงในภาพที่ 4.3 จากนั้นน้ำหนักจะลดลงอย่างช้า จนถึงอุณหภูมิประมาณ 300-520°C มีการสูญเสียน้ำหนักอย่างชัดเจนอีกครั้งในปริมาณ 28% โดยเมื่อถึงอุณหภูมิ 1100°C พบว่าผงจากการสังเคราะห์ด้วยวิธีไฮโดรเทอร์มัลเกิดการสูญเสียน้ำหนักรวมทั้งสิ้น 34% ส่วนผงที่สังเคราะห์ด้วยวิธีตกตะกอนนั้นมีการสูญเสียน้ำหนักอย่างชัดเจนและต่อเนื่องตั้งแต่ต้น อัตราการสูญเสียน้ำหนักเริ่มลดลงที่อุณหภูมิประมาณ 550°C (36%) และที่อุณหภูมิ 1100°C ผงจากการสังเคราะห์ด้วยวิธีตกตะกอนเกิดการสูญเสียน้ำหนักรวมทั้งสิ้น 43% ซึ่งมี

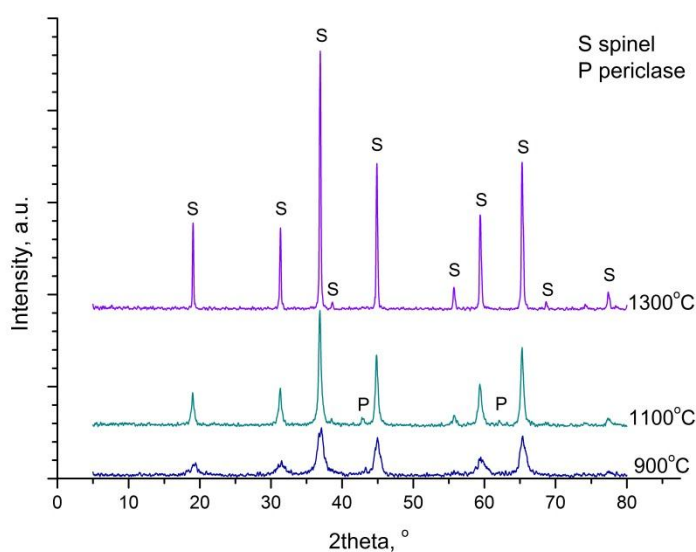
ค่าสูงกว่าที่พบในผงที่สังเคราะห์ด้วยวิธีไฮโดรเทอร์มัล ทั้งนี้อาจเกิดจากการสังเคราะห์ที่อุณหภูมิสูงทำให้ precursor ที่ได้มีปริมาณน้ำในโครงสร้างต่ำกว่าการสังเคราะห์ด้วยวิธีตกตะกอน



ภาพที่ 4.4 การสูญเสียน้ำหนักเมื่อเพิ่มอุณหภูมิของผงที่สังเคราะห์ด้วยวิธีตกตะกอน (CP) และไฮโดรเทอร์มัล (HT) ที่อุณหภูมิ 180°C เป็นเวลา 24 ชั่วโมง

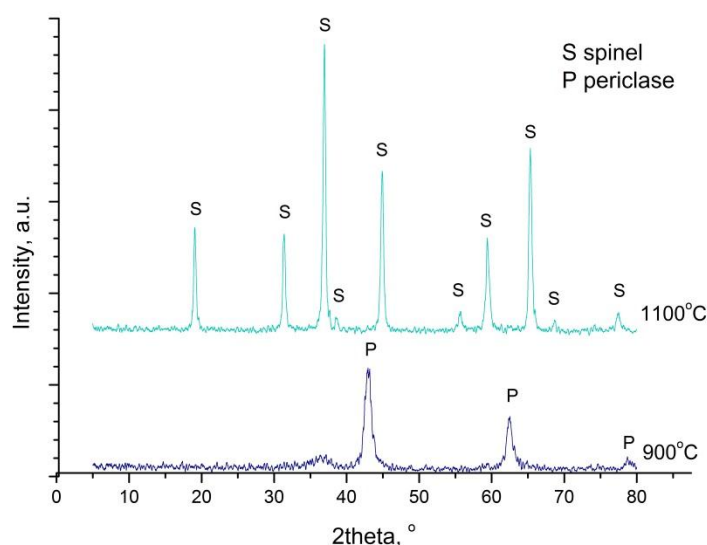
4.1.4 องค์ประกอบเฟสหลังการแคลไซน์

ภาพที่ 4.5 องค์ประกอบเฟสของผงที่สังเคราะห์ด้วยวิธีตกตะกอนหลังแคลไซน์ที่อุณหภูมิ 900°C เป็นเวลา 1 ชั่วโมง พบแมกนีเซียมอะลูมินาสปิเนล (magnesium aluminate spinel, MgAl_2O_4 , JCPDS Card No. 21-1152) เป็นเฟสหลัก และเพอริเคลส (periclase, MgO , JCPDS Card No. 45-0946) เจือปน เมื่อเพิ่มอุณหภูมิแคลไซน์เป็น 1100°C ยังคงพบสปิเนลเป็นเฟสหลัก และมีเพอริเคลสเจือปนในปริมาณลดลง เมื่อแคลไซน์ที่อุณหภูมิ 1300°C จึงพบสปิเนลเพียงเฟสเดียว ไม่พบเพอริเคลสเจือปน นอกจากนี้ความเข้มพีกของเฟสสปิเนลที่สูงและคมขึ้นอย่างชัดเจน บ่งชี้ว่าผงสปิเนลที่สังเคราะห์ด้วยวิธีตกตะกอนแสดงความเป็นผลึกเพิ่มมากขึ้นจากการตรวจสอบด้วยเทคนิค XRD เมื่อทำการเผาแคลไซน์ที่อุณหภูมิสูงขึ้น จากงานวิจัยการสังเคราะห์ผงสปิเนลด้วยวิธีตกตะกอนที่อุณหภูมิ 80°C เป็นเวลา 1 ชั่วโมงของ Zawrah และคณะ^[8] รายงานเช่นกันว่าพบสปิเนลที่มีเพอริเคลสเจือปนหลังแคลไซน์ที่อุณหภูมิ 1000°C



ภาพที่ 4.5 องค์ประกอบเฟสของผงที่สังเคราะห์ด้วยวิธีตกตะกอนหลังแคลไซน์
ที่อุณหภูมิ 900-1300°C เป็นเวลา 1 ชั่วโมง

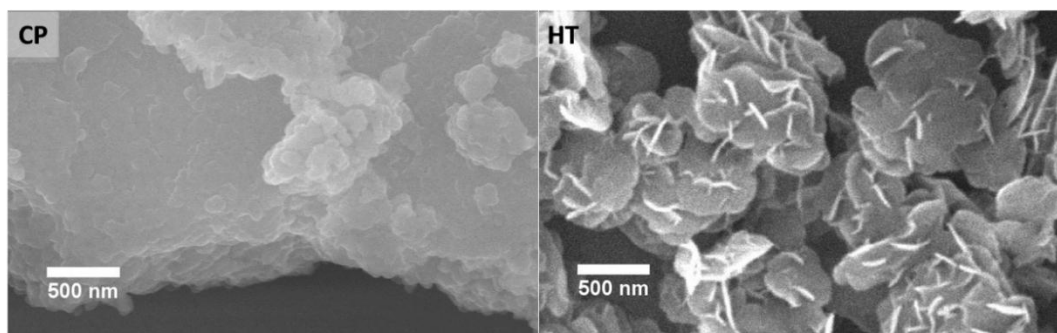
ภาพที่ 4.6 แสดงผลองค์ประกอบเฟส ผงที่สังเคราะห์ด้วยวิธีไฮโดรเทอร์มัลหลังแคลไซน์ที่อุณหภูมิ 900°C เป็นเวลา 1 ชั่วโมง พบเพอร์ไคลสเพียงเฟสเดียว ไม่พบสปินเนลหรือเฟสอื่น เส้นกราฟมีลักษณะเป็นเนินขนาดเล็กตรงตำแหน่งเดียวกับพิกหลักของเฟสสปินเนล เมื่อเพิ่มอุณหภูมิแคลไซน์เป็น 1100°C พบสปินเนลเพียงเฟสเดียว ไม่พบเพอร์ไคลสหรือเฟสอื่น สอดคล้องกับผลการสังเคราะห์ผงสปินเนลด้วยวิธีไฮโดรเทอร์มัลที่อุณหภูมิ 120°C เป็นเวลา 12 ชั่วโมงของ Chen และคณะ^[3] ซึ่งพบเฟสเพอร์ไคลสหลังการแคลไซน์ที่อุณหภูมิ 500-700°C เป็นเวลา 3 ชั่วโมง โดยเส้นกราฟแสดงเนินขนาดเล็กบริเวณ 2θ เดียวกันกับพิกหลักของเฟสสปินเนล เมื่อเพิ่มอุณหภูมิแคลไซน์สูงขึ้น พิกที่แสดงเฟสสปินเนลจะปรากฏชัดเจนมากขึ้น ในขณะที่พิกแสดงเฟสเพอร์ไคลสจะค่อย ๆ ลดลงจนไม่ปรากฏให้เห็นที่อุณหภูมิ 1100°C



ภาพที่ 4.6 องค์ประกอบเฟสของผงที่สังเคราะห์ด้วยวิธีไฮโดรเทอร์มัลที่อุณหภูมิ 180°C เป็นเวลา 24 ชั่วโมง หลังแคลไซน์ที่อุณหภูมิ 900-1100°C เป็นเวลา 1 ชั่วโมง

4.1.5 ลักษณะอนุภาคของผงที่เตรียมได้หลังการแคลไซน์

ภาพที่ 4.7 แสดงโครงสร้างจุลภาคของผงที่สังเคราะห์ได้ด้วยวิธีตกตะกอน หลังผ่านการแคลไซน์ที่อุณหภูมิ 1100°C เป็นเวลา 1 ชั่วโมง แสดงอนุภาคที่มีการเกาะตัวเป็นก้อนอย่างหนาแน่น ขึ้นมากกว่าผงก่อนแคลไซน์ (ภาพที่ 4.2) แต่ละอนุภาคมีขนาดอยู่ในช่วง 20-200 นาโนเมตร (ขนาดอนุภาคเฉลี่ย 67.45 นาโนเมตร) เมื่อเปรียบเทียบกับผงที่สังเคราะห์ด้วยวิธีไฮโดรเทอร์มัล (HT) ที่อุณหภูมิ 180°C เป็นเวลา 24 ชั่วโมง หลังแคลไซน์ที่อุณหภูมิ 1100°C เป็นเวลา 1 ชั่วโมง ซึ่งแสดงอนุภาคลักษณะเป็นแผ่นกลมที่เกิดการเกาะตัวกันอย่างชัดเจน กลายเป็นกลุ่มก้อนอนุภาคที่มีการเรียงตัวอย่างไม่เป็นระเบียบ แต่ละแผ่นอนุภาคมีความหนาประมาณ 20-25 นาโนเมตร มีเส้นผ่านศูนย์กลางอยู่ในช่วง 200-980 นาโนเมตร ขนาดอนุภาคเฉลี่ย 445.89 นาโนเมตร แม้ว่าขนาดอนุภาคของผงสปินเนลที่ได้จากการสังเคราะห์ด้วยวิธีไฮโดรเทอร์มัลจะมีขนาดใหญ่กว่าผงสปินเนลที่ได้จากการสังเคราะห์ด้วยวิธีตกตะกอน แต่ก้อนอนุภาคที่เกิดจากการเกาะตัวกันมีขนาดเล็กกว่าอย่างเห็นได้ชัด และไม่เกาะกันแน่นเท่าก้อนอนุภาคที่สังเคราะห์ได้ด้วยวิธีการตกตะกอน



ภาพที่ 4.7 โครงสร้างจุลภาคของผงที่สังเคราะห์ด้วยวิธีตกตะกอน (CP) และไฮโดรเทอร์มัลที่อุณหภูมิ 180°C (HT) เป็นเวลา 24 ชั่วโมง หลังแคลไซน์ที่อุณหภูมิ 1100°C เป็นเวลา 1 ชั่วโมง

จากการศึกษาการสังเคราะห์ผงสปีเนลด้วยวิธีตกตะกอนและวิธีไฮโดรเทอร์มัลในกรณีนี้พบว่าทั้ง 2 วิธีการสังเคราะห์ให้สารผลิตภัณฑ์เป็นผงสปีเนลนั้นมีทั้งข้อดีและข้อด้อยแตกต่างกัน จากผลวิเคราะห์องค์ประกอบเฟสของผงก่อนแคลไซน์ พบว่าผงที่สังเคราะห์ด้วยวิธีไฮโดรเทอร์มัลประกอบด้วยไฮดรอกไซด์เพียงเฟสเดียว ส่วนผงจากการสังเคราะห์ด้วยวิธีตกตะกอนมีกิบไซต์เป็นเฟสหลัก และมีไฮดรอกไซด์เป็นเฟสรอง ซึ่งในการสังเคราะห์สาร เราควรควบคุมให้เกิด intermediate phase น้อยที่สุดเท่าที่จะเป็นไปได้ เพื่อให้ง่ายต่อการควบคุมการฟอร์มตัวของเฟสเหล่านั้นให้กลายเป็นเฟสสุดท้ายที่ต้องการระหว่างกระบวนการแคลไซน์โดยไม่หลงเหลือเฟสใด หรือเกิดเฟสใหม่เพิ่มขึ้นภายในระบบเมื่อเสร็จสิ้นกระบวนการแคลไซน์แล้ว ซึ่งจากผลการตรวจสอบองค์ประกอบเฟสหลังการแคลไซน์พบว่าผงที่สังเคราะห์ด้วยวิธีตกตะกอนเริ่มเกิดเฟสสปีเนลที่อุณหภูมิต่ำกว่าผงที่สังเคราะห์ด้วยวิธีไฮโดรเทอร์มัล แต่พบว่ามีเพอร์เคลสเจือปนอยู่ด้วย ต้องทำการแคลไซน์ที่อุณหภูมิสูงถึง 1300°C จึงจะได้เฟสสปีเนลเพียงเฟสเดียว ในขณะที่ผงที่สังเคราะห์ด้วยวิธีไฮโดรเทอร์มัลนั้นพบเฟสสปีเนลเพียงเฟสเดียวตั้งแต่การแคลไซน์ที่อุณหภูมิ 1100°C อนุภาคที่ได้จากการสังเคราะห์ด้วยวิธีตกตะกอนมีขนาดเล็กกว่าอนุภาคที่ได้จากการสังเคราะห์ด้วยวิธีไฮโดรเทอร์มัลแต่มีการเกาะตัวกันอย่างหนาแน่นจนเป็นก้อนขนาดใหญ่ เมื่อผ่านการแคลไซน์ ก้อนอนุภาคยังเกาะตัวกันแน่นและมีขนาดใหญ่มากขึ้น ส่วนอนุภาคที่ได้จากการสังเคราะห์ด้วยวิธีไฮโดรเทอร์มัลแม้ไม่พบการเกาะตัวกัน แต่เมื่อผ่านการแคลไซน์แล้วกลับพบการเกาะตัวเป็นก้อนเช่นกัน แต่ก้อนอนุภาคที่เกาะตัวกันมีขนาดเล็กกว่า นอกจากนี้ ผลวิเคราะห์ด้วยเทคนิค TGA แสดงว่าผงที่สังเคราะห์ด้วยวิธีไฮโดรเทอร์มัลมีการสูญเสียน้ำหนักหลังแคลไซน์ที่อุณหภูมิ 1100°C น้อยกว่าผงที่สังเคราะห์ด้วยวิธีตกตะกอน

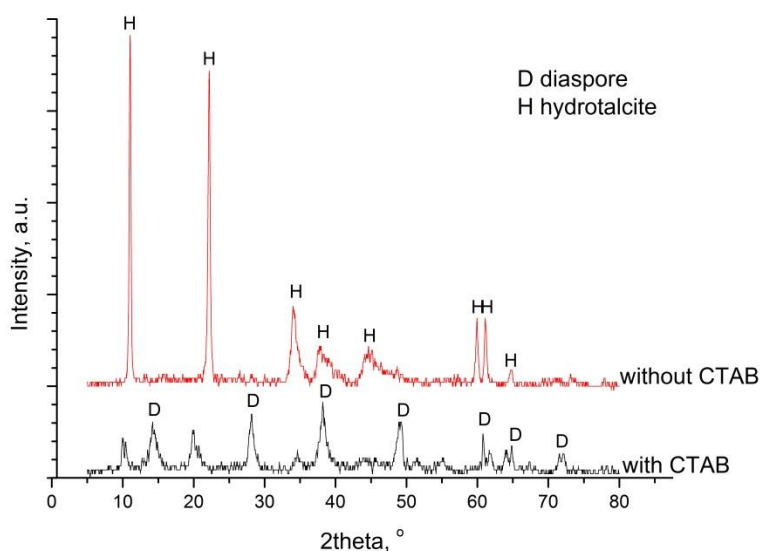
จากการพิจารณาผลการทดลองข้างต้นซึ่งแสดงทั้งข้อดีและข้อด้อยของผงสปีเนลที่สังเคราะห์ได้จากทั้ง 2 วิธี ผู้วิจัยได้เลือกพัฒนาการสังเคราะห์ผงสปีเนลด้วยวิธีไฮโดรเทอร์มัล เพราะสามารถเกิดเฟสสปีเนลบริสุทธิ์ที่อุณหภูมิการแคลไซน์ต่ำกว่าผงที่สังเคราะห์ด้วยวิธีตกตะกอน ส่วนประเด็น

เกี่ยวกับขนาดและการเกาะตัวของอนุภาคนั้นมีความน่าสนใจในการพัฒนาด้วยการใช้สารตัวเติม และการปรับอุณหภูมิและเวลาการสังเคราะห์

4.2 การศึกษาการเติม CTAB ระหว่างการสังเคราะห์ผงสปีเนลด้วยวิธีไฮโดรเทอร์มัล

4.2.1 องค์ประกอบเฟสของผงที่เตรียมได้จากการสังเคราะห์

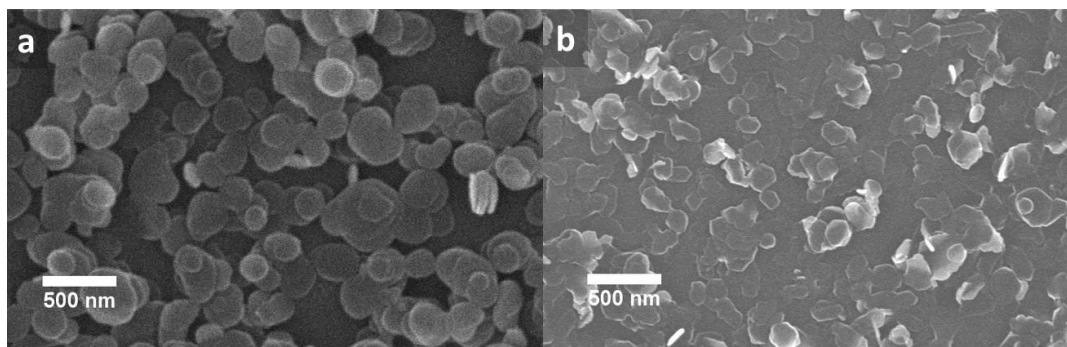
ภาพที่ 4.8 แสดงองค์ประกอบเฟสของผงที่สังเคราะห์ด้วยวิธีไฮโดรเทอร์มัลที่อุณหภูมิ 180°C เป็นเวลา 24 ชั่วโมง เปรียบเทียบระหว่างตัวอย่างที่ไม่ใส่สารตัวเติม และที่เติม CTAB 4.12 % โดยโมล หลังอบแห้ง พบไฮดรทัลไซต์เพียงเฟสเดียวในตัวอย่างที่ไม่มีสารตัวเติม สำหรับตัวอย่างที่มีการเติม CTAB พบว่าพีคของไฮดรทัลไซต์มีความเข้มพีคน้อยกว่ามาก นอกจากนั้นยังพบไดอะสปอร์ (diaspore, $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$, JCPDS Card No. 1-1284) เป็นเฟสหลัก คาดว่า CTAB ช่วยขัดขวางการก่อโครงสร้างเป็นไฮดรทัลไซต์ซึ่งเป็นสารประกอบที่มีโมเลกุลขนาดใหญ่กว่า เนื่องจากแรงผลักระหว่างกันของประจุบนพื้นผิว CTAB ซึ่งครอบคลุมอนุภาคภายในสารละลาย นอกจากนั้นเมื่อเปรียบเทียบความเข้มพีค พบว่าพีคองค์ประกอบเฟสของตัวอย่างที่ไม่เติม CTAB สูงกว่าตัวอย่างที่มีการเติม CTAB บ่งชี้ว่าตัวอย่างที่ไม่มีการเติม CTAB มีความเป็นผลึกสูงและคมชัดกว่าตัวอย่างที่เติม CTAB



ภาพที่ 4.8 องค์ประกอบเฟสของผงที่สังเคราะห์ด้วยวิธีไฮโดรเทอร์มัลที่อุณหภูมิ 180°C เป็นเวลา 24 ชั่วโมงเปรียบเทียบกันระหว่างการเติมและไม่เติม CTAB

4.2.2 ลักษณะอนุภาคของผงที่เตรียมได้

ภาพที่ 4.9 แสดงโครงสร้างจุลภาคของผงที่สังเคราะห์ได้ด้วยวิธีไฮโดรเทอร์มัลที่อุณหภูมิ 180°C เป็นเวลา 24 ชั่วโมง หลังอบแห้ง ตัวอย่างที่ไม่มีการเติม CTAB แสดงอนุภาคลักษณะเป็นแผ่นกลม (plat-like) ซ้อนกัน แต่ไม่มีการเกาะตัวกันเป็นก้อนขนาดใหญ่ แผ่นอนุภาคมีเส้นผ่านศูนย์กลางอยู่ในช่วง 120-620 นาโนเมตร ขนาดอนุภาคเฉลี่ย 270.14 นาโนเมตร เมื่อมีการเติม CTAB ระหว่างกระบวนการสังเคราะห์พบว่าอนุภาคที่สังเคราะห์ได้ยังคงมีลักษณะเป็นแผ่น แต่มีขนาดเล็กลง คือมีเส้นผ่านศูนย์กลางอยู่ในช่วง 80-590 นาโนเมตร และมีขนาดอนุภาคเฉลี่ย 221.43 นาโนเมตร



ภาพที่ 4.9 โครงสร้างจุลภาคของผงที่สังเคราะห์ด้วยวิธีไฮโดรเทอร์มัลที่อุณหภูมิ 180°C เป็นเวลา 24 ชั่วโมง เปรียบเทียบระหว่าง a) ไม่เติม CTAB และ b) เติม CTAB

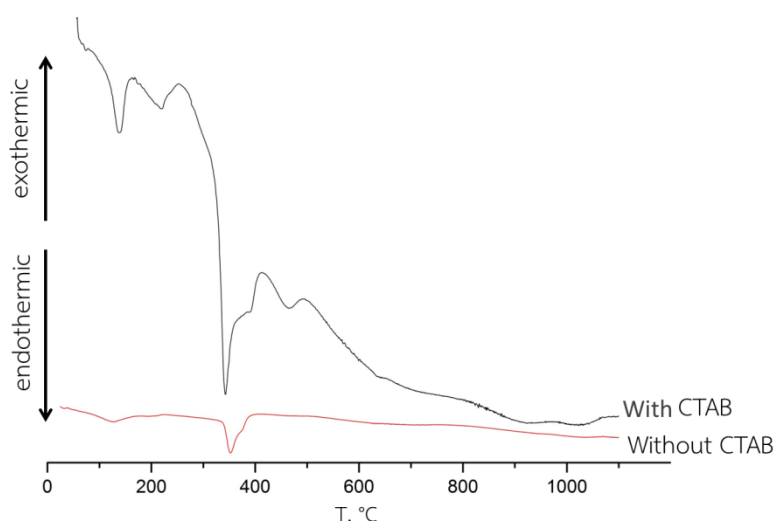
4.2.3 ปฏิริยาที่เกิดขึ้นเมื่อเพิ่มอุณหภูมิ

เมื่อนำสารที่ได้จากการสังเคราะห์ด้วยวิธีไฮโดรเทอร์มัลที่อุณหภูมิ 180°C เป็นเวลา 24 ชั่วโมงทั้งกรณีที่ไม่เติมและที่มีการเติม CTAB มาให้ความร้อน จะเกิดปฏิริยาที่อุณหภูมิต่างๆดังแสดงในภาพที่ 4.10 ตามรายงานของ Suarez^[12] และ Bocanegra^[50] เมื่อให้ความร้อนแก่สารตัวอย่าง น้ำและความชื้นจะถูกกำจัดออกไปเป็นอันดับแรก ตั้งแต่ที่อุณหภูมิเริ่มต้นจนถึงอุณหภูมิ 160°C ดังนั้นในสารตัวอย่างที่ไม่มีการเติม CTAB จะปรากฏพีกแสดงการเกิดปฏิริยาดูดความร้อนที่อุณหภูมิ 128°C เมื่อมีการเติม CTAB ระหว่างการสังเคราะห์พบว่า จะปรากฏพีกที่อุณหภูมิ 108°C จากนั้นจะเกิดพีกที่สองขึ้นที่อุณหภูมิ 191°C ส่วนสารตัวอย่างที่ไม่มีการเติม CTAB ปรากฏเป็นพีกกว้าง ๆ ที่ช่วงอุณหภูมิประมาณ 180-225°C ซึ่งสอดคล้องกับรายงานของ Suarez^[12] Bocanegra^[50] และ Singh^[11] ว่าที่ประมาณช่วงอุณหภูมิก่อน 300°C จะเกิดการกำจัดน้ำภายในโมเลกุล (หมู่ไฮเดรต, hydrate, H₂O) ของสารประกอบ

สำหรับตัวอย่างที่มีการเติม CTAB จะปรากฏพีกที่อุณหภูมิ 227°C ซึ่ง Alvar^[46] รายงานไว้ว่า ในช่วงอุณหภูมินี้ CTAB จะถูกเผาไหม้และระเหยออกไปจากสารตัวอย่างจนหมด จึงเกิดปฏิริยาคายความร้อน (exothermic reaction) ขึ้น (CTAB มีจุดหลอมเหลวที่อุณหภูมิ 250°C, MSDS CAS No. 57-09-0) ในผงตัวอย่างที่ไม่มีการเติม CTAB เกิดปฏิริยาดูดความร้อนขึ้นอย่างชัดเจนอีกครั้งที่

อุณหภูมิ 352°C ส่วนผงตัวอย่างที่มีการเติม CTAB ระหว่างการสังเคราะห์ปรากฏพิกที่อุณหภูมิ 321°C ซึ่งแสดงถึงการสลายตัวของหมู่ไฮดรอกไซด์ภายในโมเลกุลของสารประกอบ

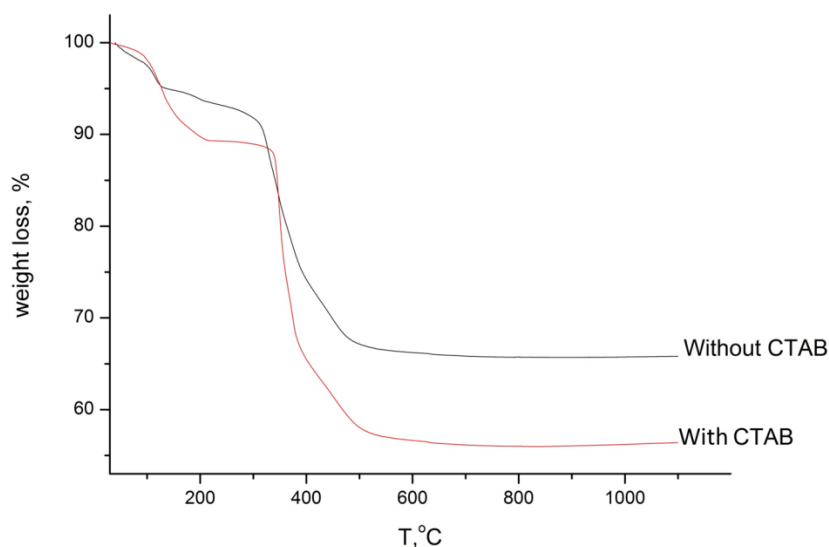
จากรายงานวิจัยทางด้านการสังเคราะห์สปีเนลที่ผ่านมา พบว่าการเกิดเฟสสปีเนลสามารถตรวจพบจากผล DSC ได้ที่หลายอุณหภูมิแล้วแต่สมภาวะการสังเคราะห์และการแคลไซน์ โดยทั่วไปจะพบในช่วงอุณหภูมิ 551-1100°C^[11,12,50,51,52,54] ในงานวิจัยนี้ผงที่ไม่เติม CTAB พบพิกขนาดเล็กที่แสดงปฏิกิริยาคายความร้อนที่อุณหภูมิ 1070°C ในขณะที่ผงที่เติม CTAB พบพิกที่แสดงปฏิกิริยาคายความร้อนที่อุณหภูมิ 513°C ซึ่งเป็นไปได้ว่าจะเป็นพิกที่แสดงการก่อโครงสร้างเป็นสปีเนล



ภาพที่ 4.10 การเกิดปฏิกิริยาที่อุณหภูมิต่าง ๆ ของผงที่สังเคราะห์ด้วยวิธีไฮโดรเทอร์มัลที่อุณหภูมิ 180°C เป็นเวลา 24 ชั่วโมง เปรียบเทียบระหว่างตัวอย่างที่มีการเติมและไม่เติม CTAB

ภาพที่ 4.11 แสดงการสูญเสียน้ำหนัก ของผงที่ได้จากการสังเคราะห์ด้วยวิธีไฮโดรเทอร์มัลที่อุณหภูมิ 180°C เป็นเวลา 24 ชั่วโมงเปรียบเทียบในกรณีที่มีการเติมและไม่เติม CTAB จากการตรวจสอบ พบว่าการสูญเสียน้ำหนักเมื่ออุณหภูมิเพิ่มขึ้นในตัวอย่างที่เติม CTAB สอดคล้องกับผลวิเคราะห์ DSC และมีพฤติกรรมเช่นเดียวกับตัวอย่างที่ไม่เติม CTAB นั่นคือประกอบด้วย การสูญเสีย น้ำหนักอย่างชัดเจน 2 ช่วงคือ ช่วงแรกเกิดขึ้นบริเวณช่วงอุณหภูมิ 100-200°C แสดงถึงการกำจัด ความชื้นและการสูญเสียในโครงสร้าง ช่วงที่สองเกิดขึ้นที่ช่วงอุณหภูมิ 300-500°C ซึ่งน่าจะเป็นผล มาจากการสลายตัวของหมู่ไฮดรอกไซด์ในโครงสร้างของสารประกอบ โดยตัวอย่างที่เติม CTAB มีการ สูญเสียน้ำหนักช่วงแรกและช่วงที่สองประมาณ 11% และ 32% ตามลำดับ อย่างไรก็ตาม จะเห็นว่า การสูญเสีย น้ำหนักของตัวอย่างที่เติม CTAB โดยรวมทั้งสิ้น (44% ณ อุณหภูมิ 1100°C) มีค่าสูงกว่า ในตัวอย่างที่ไม่เติม CTAB (34%) อย่างเห็นได้ชัด ทั้งที่ปริมาณน้ำในโครงสร้างของไฮโดรทัลไฮด์มี

มากกว่าในไดอะสปอร์ สาเหตุที่เป็นเช่นนี้ อาจเนื่องมาจากเมื่อมีการเติม CTAB จึงมีน้ำหนักของ CTAB (4.12 % โดยโมล) ที่สลายตัวรวมอยู่ด้วยกันและอาจมาจากความชื้นที่ CTAB ดูดซับไว้ด้วย



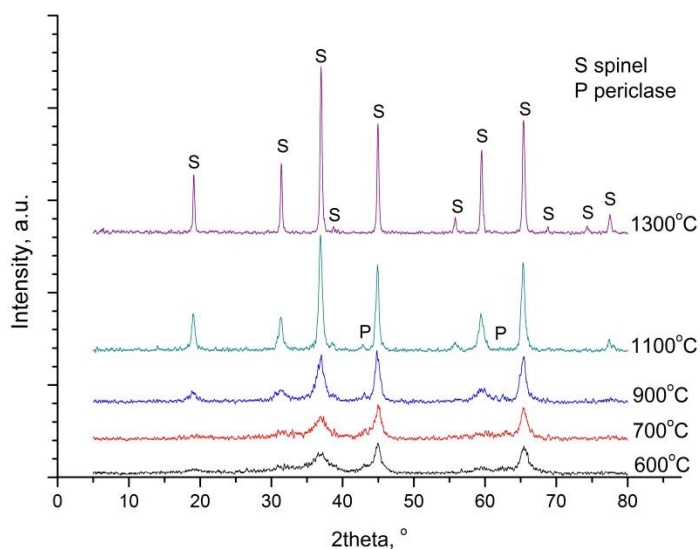
ภาพที่ 4.11 การสูญเสียน้ำหนักเมื่ออุณหภูมิเพิ่มขึ้นของผงที่สังเคราะห์ด้วยวิธีไฮโดรเทอร์มัลที่อุณหภูมิ 180°C เป็นเวลา 24 ชั่วโมง เปรียบเทียบระหว่างตัวอย่างที่มีการเติมและไม่เติม CTAB

4.2.4 องค์ประกอบเฟสหลังการแคลไซน์

จากที่ได้กล่าวมาแล้วในหัวข้อ 4.1.4 (ภาพที่ 4.6) ถึงองค์ประกอบเฟสของผงที่สังเคราะห์ด้วยวิธีไฮโดรเทอร์มัลที่อุณหภูมิ 180°C เป็นเวลา 24 ชั่วโมง โดยไม่มีการเติม CTAB หลังแคลไซน์ที่อุณหภูมิ 900°C เป็นเวลา 1 ชั่วโมง พบเพอริเคลสเพียงเฟสเดียว และเส้นกราฟ XRD มีลักษณะเป็นเนินขนาดเล็ก ณ ตำแหน่งเดียวกับพีค 100% ของเฟสสปิเนล เมื่อเพิ่มอุณหภูมิแคลไซน์เป็น 1100°C จึงพบสปิเนลเพียงเฟสเดียว ไม่พบเฟสอื่นใดอีก สอดคล้องกับผลวิเคราะห์ DSC ที่แสดงว่าเกิดเฟส สปิเนลที่อุณหภูมิ 1070°C

ภาพที่ 4.12 แสดงองค์ประกอบเฟสของผงที่ได้จากการสังเคราะห์ด้วยวิธีไฮโดรเทอร์มัลที่อุณหภูมิ 180°C เป็นเวลา 24 ชั่วโมง โดยมีการเติม CTAB ระหว่างการสังเคราะห์ พบว่าหลังแคลไซน์ที่อุณหภูมิ 600°C เป็นเวลา 1 ชั่วโมง จะปรากฏสปิเนลเป็นเฟสหลัก และปรากฏเพอริเคลสร่วมด้วย เมื่อเพิ่มอุณหภูมิการแคลไซน์เป็น 700°C ความเป็นผลึกและเฟสที่พบไม่แตกต่างจากเมื่อแคลไซน์ที่อุณหภูมิ 600°C มากนัก คือมีสปิเนลเป็นเฟสหลัก และมีเพอริเคลสเป็นเฟสรอง เมื่อเพิ่มอุณหภูมิแคลไซน์เป็น 900°C พบว่าพีคมีความเข้มสูงขึ้น แต่องค์ประกอบเฟสยังคงเป็นสปิเนลที่มีเพอริเคลสปนอยู่ด้วย เมื่อแคลไซน์ที่อุณหภูมิ 1100°C ซึ่งเป็นอุณหภูมิแคลไซน์เดียวกันกับผงตัวอย่างที่ไม่เติม CTAB แล้วพบสปิเนลเพียงเฟสเดียว สำหรับในตัวอย่างที่มีการเติม CTAB ระหว่างการสังเคราะห์นี้

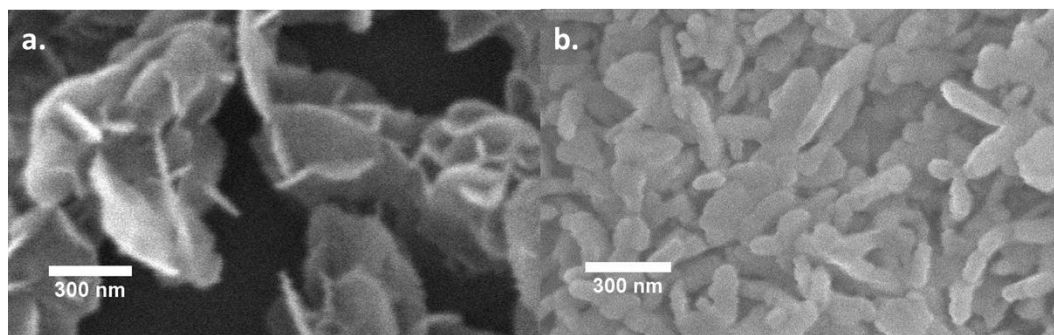
แม้ความเป็นผลึกจะสูงขึ้น และมีสปีเนลเป็นเฟสหลัก แต่ยังคงพบเพอริเคลสปรากฏร่วมอยู่ด้วย เมื่อแคลไซน์ที่อุณหภูมิ 1300°C จึงจะพบสปีเนลเพียงเฟสเดียว ไม่พบเฟสเพอริเคลสหรือเฟสอื่นเจือปน



ภาพที่ 4.12 องค์ประกอบเฟสของผงที่สังเคราะห์ได้จากวิธีไฮโดรเทอร์มัลที่อุณหภูมิ 180°C เป็นเวลา 24 ชั่วโมง (โดยมีการเติม CTAB) หลังแคลไซน์ที่อุณหภูมิ 600-1300°C เป็นเวลา 1 ชั่วโมง

4.2.5 ลักษณะอนุภาคของผงที่เตรียมได้หลังแคลไซน์

ภาพที่ 4.13 แสดงโครงสร้างจุลภาคของผงที่สังเคราะห์ด้วยวิธีไฮโดรเทอร์มัลที่อุณหภูมิ 180°C เป็นเวลา 24 ชั่วโมง ได้โดยไม่เติม CTAB หลังแคลไซน์ที่อุณหภูมิ 1100°C เป็นเวลา 1 ชั่วโมง แสดงอนุภาคลักษณะเป็นแผ่นกลมที่เกิดการเกาะตัวกันอย่างชัดเจน กลายเป็นกลุ่มก้อนอนุภาคที่มีการเรียงตัวอย่างไม่เป็นระเบียบ แต่ละแผ่นอนุภาคมีความหนาประมาณ 20-25 นาโนเมตร เมื่อเติม CTAB ในปริมาณ 4.12 % โดยโมล ระหว่างการสังเคราะห์พบว่า อนุภาคเปลี่ยนรูปร่างจากเดิมที่มีลักษณะเป็นแผ่นกลม (ภาพที่ 4.9b) เป็นรูปทรงแท่ง กระจุกตัวกันอยู่ภายในภาพซึ่งอาจเกิดจากการเกาะตัวกันอย่างหลวมๆ ของอนุภาคที่ได้ ความยาวแท่งอยู่ในช่วง 60-430 นาโนเมตร ขนาดอนุภาคเฉลี่ย 181.83 นาโนเมตร



ภาพที่ 4.13 โครงสร้างจุลภาคของผงที่สังเคราะห์ด้วยวิธีไฮโดรเทอร์มัลที่อุณหภูมิ 180°C เป็นเวลา 24 ชั่วโมง หลังแคลไซน์ที่อุณหภูมิ 1100°C เป็นเวลา 1 ชั่วโมง เปรียบเทียบระหว่าง a) ไม่เติม CTAB และ b) เติม CTAB

เมื่อ CTAB ถูกเติมลงในระบบด้วยปริมาณที่มากพอ คาดว่าส่วนหัวของ CTAB ซึ่งมีประจุเป็นบวกจะสร้างพันธะกับไอออนภายในสารละลายที่เป็นประจุลบ และล้อมไอออนในสารละลายจนกลายเป็นไมเซลล์ (micelle) ซึ่ง CTAB จะช่วยป้องกันไม่ให้ไอออนที่อยู่ภายในไมเซลล์เกิดการเกาะตัวกันหรือรวมตัวกันกับไอออนอื่น จนกลายเป็นโมเลกุลขนาดใหญ่ ดังนั้นขนาดอนุภาคที่ได้จากผงตัวอย่างที่มีการเติม CTAB ระหว่างกระบวนการสังเคราะห์จึงมีขนาดเล็กกว่าผงตัวอย่างที่ไม่มีการเติม CTAB ระหว่างการสังเคราะห์อย่างเห็นได้ชัด (หัวข้อที่ 4.2.2) ทั้งนี้มีรายงานว่าอุณหภูมิที่ใช้ในการสังเคราะห์สามารถส่งผลให้ไมเซลล์เกิดการขยายตัวได้^[55,56] เนื่องจาก solvation ของไมเซลล์จะเพิ่มมากขึ้นเมื่ออุณหภูมิสูงขึ้น จึงเกิดการเพิ่มจำนวนโมเลกุลเพื่อคงสภาพไมเซลล์ ทำให้อนุภาคที่ได้มีขนาดใหญ่ขึ้นตามการขยายตัวของไมเซลล์ไปด้วย ดังนั้นงานวิจัยนี้จึงได้ทำการศึกษาการลดอุณหภูมิการสังเคราะห์ดังแสดงในหัวข้อต่อไป

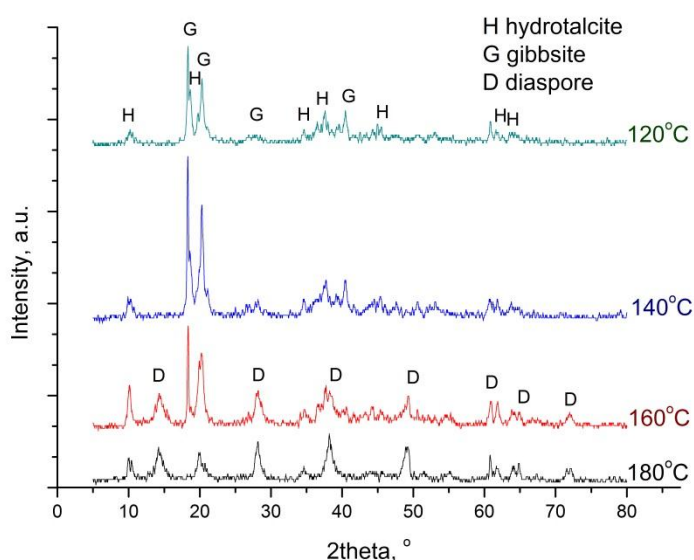
4.3 การศึกษาการลดอุณหภูมิและเวลาการสังเคราะห์

4.3.1 อิทธิพลของอุณหภูมิการสังเคราะห์

4.3.1.1 องค์ประกอบเฟสของผงที่เตรียมได้จากการสังเคราะห์

ภาพที่ 4.14 แสดงองค์ประกอบเฟสของผงที่สังเคราะห์ด้วยวิธีไฮโดรเทอร์มัลที่อุณหภูมิ 120-180°C เป็นเวลา 24 ชั่วโมง โดยเติม CTAB ปริมาณ 4.12 % โดยโมล ระหว่างการสังเคราะห์ หลังจากอบแห้ง ผงที่ได้จากการสังเคราะห์ที่อุณหภูมิ 180°C พบไดอะสปอร์เป็นเฟสหลัก และไฮโดรทัลไซต์เป็นเฟสรอง เมื่อลดอุณหภูมิสังเคราะห์เป็น 160°C พบกิบไซต์เป็นเฟสหลัก ไดอะสปอร์และไฮโดรทัลไซต์เป็นเฟสรอง เมื่อลดอุณหภูมิการสังเคราะห์เป็น 140 และ 120°C พบเฟสกิบไซต์เป็นเฟสหลักและมีความเข้มข้นสูงขึ้น มีไฮโดรทัลไซต์เป็นเฟสรอง และไม่พบเฟสไดอะสปอร์หรือเฟสอื่น

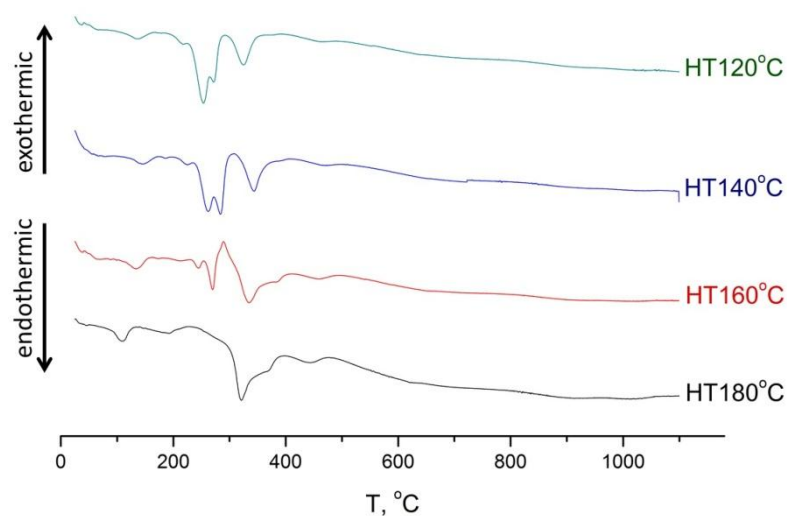
อีก ผลวิเคราะห์องค์ประกอบเฟสนี้สอดคล้องกับการศึกษาการสังเคราะห์สปีเนลของ Kennedy^[57] และ Shih^[58] ซึ่งรายงานว่าพบกิบไซต์เมื่อสังเคราะห์ด้วยวิธีไฮโดรเทอร์มัลที่อุณหภูมิต่ำ และพบไดอะสปอร์ เมื่อเพิ่มอุณหภูมิการสังเคราะห์



ภาพที่ 4.14 องค์ประกอบเฟสของผงที่สังเคราะห์ด้วยวิธีไฮโดรเทอร์มัลที่อุณหภูมิ 120-180°C เป็นเวลา 24 โดยมีการเติม CTAB ปริมาณ 4.12 % โดยโมล

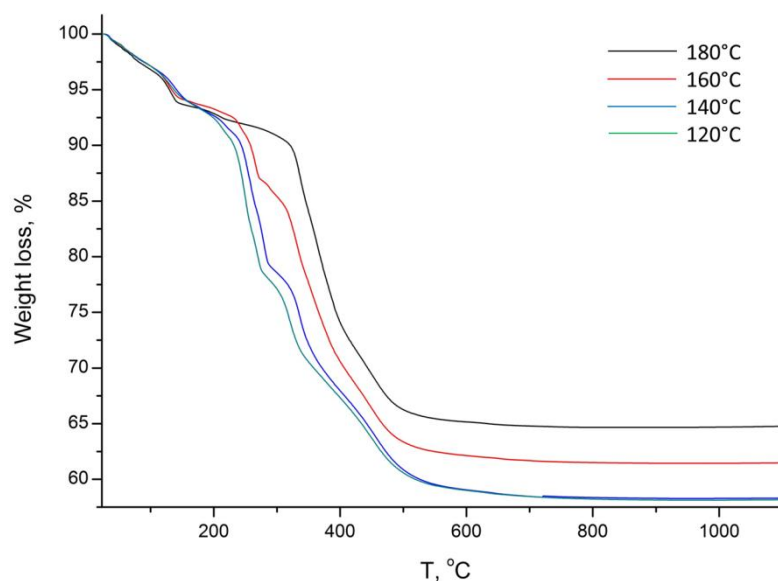
4.3.1.2 ปฏิกริยาที่เกิดขึ้นเมื่อเพิ่มอุณหภูมิ

เมื่อนำผงที่ได้จากการสังเคราะห์ด้วยวิธีไฮโดรเทอร์มัลที่อุณหภูมิ 120-180°C เป็นเวลา 24 ชั่วโมงโดยเติม CTAB ปริมาณ 4.12 % โดยโมล มาผ่านการแคลไซน์จะเกิดปฏิกิริยาที่อุณหภูมิต่าง ๆ ดังแสดงในภาพที่ 4.15 ในงานวิจัยนี้ สารที่สังเคราะห์ด้วยวิธีไฮโดรเทอร์มัล ที่อุณหภูมิ 120°C 140°C 160°C และ 180°C จะปรากฏพิคแสดงปฏิกิริยาดูดความร้อนที่อุณหภูมิ 136°C 145°C 136°C และ 108°C ตามลำดับ บ่งชี้ถึงการจัดความชื้นออกจากตัวอย่าง พิคดังกล่าวมีความเด่นชัดมากขึ้นเมื่ออุณหภูมิการสังเคราะห์สูงขึ้น การกำจัดน้ำภายในโครงสร้าง การสลายตัวของ CTAB และการสลายพันธะของหมู่ไฮดรอกไซด์ในตัวอย่างทั้งสี่ปรากฏเป็นพิคปฏิกิริยาดูดความร้อนในช่วงอุณหภูมิ 200-400°C จากกราฟ DSC ดังแสดงในภาพที่ 4.17 การฟอร์มตัวเป็นสปีเนลจะปรากฏเป็นพิคแสดงปฏิกิริยาคายความร้อนขนาดเล็กที่อุณหภูมิ 554.5°C 772.7°C และ 542.0°C ในผงตัวอย่างจากที่ได้จากการสังเคราะห์ด้วยวิธีไฮโดรเทอร์มัลที่อุณหภูมิ 120°C 140°C และ 160°C ตามลำดับ ส่วนผงตัวอย่างจากที่ได้จากการสังเคราะห์ด้วยวิธีไฮโดรเทอร์มัลที่อุณหภูมิ 180°C พบพิคแสดงปฏิกิริยาคายความร้อนขนาดเล็กอยู่หลายแห่ง จนไม่สามารถระบุได้ว่าการก่อเฟสสปีเนลขึ้นที่อุณหภูมิเท่าไร เมื่อพิจารณาจากกราฟแล้วพบพิคขนาดเล็กจำนวนมากตั้งแต่ช่วงอุณหภูมิ 513°C ไปจนถึง 1100°C



ภาพที่ 4.15 การเกิดปฏิกิริยาที่อุณหภูมิต่างๆ ของผงที่ได้จากการสังเคราะห์ด้วยวิธีไฮโดรเทอร์มัลที่อุณหภูมิ 120-180°C เป็นเวลา 24 ชั่วโมง โดยมีการเติม CTAB 4.12 % โดยโมล

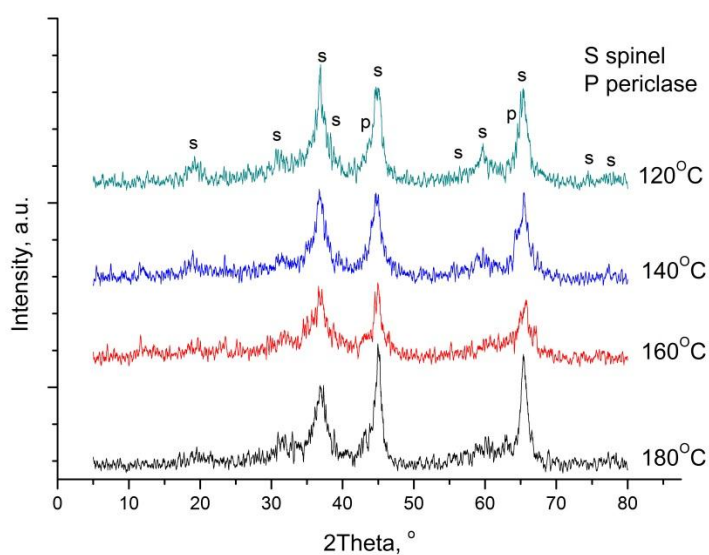
ภาพที่ 4.16 แสดงการสูญเสียน้ำหนักของผงตัวอย่างจากการสังเคราะห์ด้วยวิธีไฮโดรเทอร์มัลที่อุณหภูมิ 120°C 140°C 160°C และ 180°C ซึ่งเมื่อเพิ่มอุณหภูมิจากอุณหภูมิห้องไปจนถึงอุณหภูมิ 1100°C พบว่าการสูญเสียน้ำหนักโดยรวม 41.84% 41.80% 38.52% และ 35.24% ตามลำดับ จะเห็นว่าสารตัวอย่างที่สังเคราะห์ที่อุณหภูมิต่ำกว่าจะเกิดการสูญเสียน้ำหนักมากกว่าสารที่สังเคราะห์ที่อุณหภูมิสูง โดยอัตราการสูญเสียน้ำหนักของทุกตัวอย่างมีค่าสูงในช่วงอุณหภูมิ 200-500°C ซึ่งสอดคล้องกับผลวิเคราะห์ด้วยเทคนิค DSC



ภาพที่ 4.16 การสูญเสียน้ำหนักเมื่ออุณหภูมิเพิ่มขึ้นของผงที่สังเคราะห์ด้วยวิธีไฮโดรเทอร์มัลที่อุณหภูมิ 120-180°C เป็นเวลา 24 ชั่วโมง โดยมีการเติม CTAB ในปริมาณ 4.12 % โดยโมล

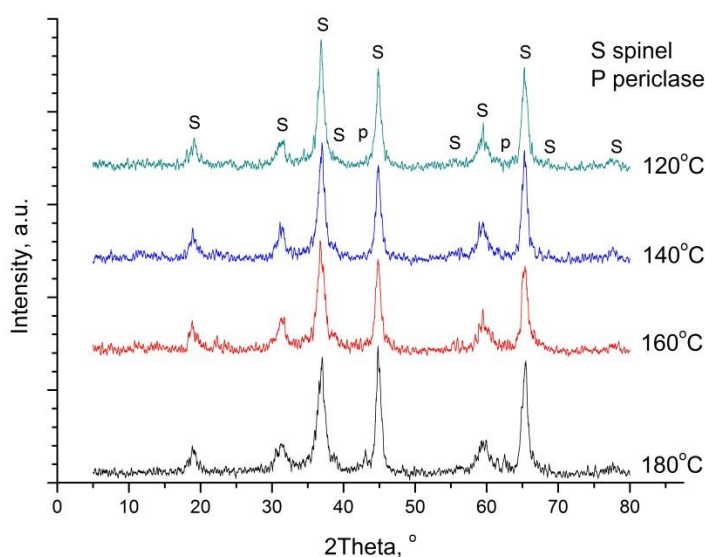
4.3.1.3 องค์ประกอบเฟสหลังการแคลไซน์

ภาพที่ 4.17 แสดงองค์ประกอบเฟสของผงที่ได้จากการสังเคราะห์ด้วยวิธีไฮโดรเทอร์มัลที่อุณหภูมิ 120-180°C เป็นเวลา 24 ชั่วโมง โดยเติม CTAB 4.12 % โดยโมล หลังแคลไซน์ที่อุณหภูมิ 700°C เป็นเวลา 1 ชั่วโมง แม้ว่ากราฟ XRD ไม่ชัดเจนมากนัก แสดงให้เห็นถึงความเป็นผลึกต่ำ เฟสที่พบเป็นเฟสหลักคือสปีเนล และมีเฟสเพอร์เคลสเจือปนอยู่ด้วยทุกอุณหภูมิการสังเคราะห์ จากงานศึกษาการสังเคราะห์สปีเนลด้วยวิธีตกตะกอนที่อุณหภูมิ 80°C เป็นเวลา 1 ชั่วโมงของ Zawrah^[8] พบว่าหลังแคลไซน์ที่อุณหภูมิ 1000°C ได้สปีเนลที่มีเพอร์เคลสเจือปนเช่นกัน นอกจากนั้น ในงานวิจัยฉบับนี้ผงสปีเนลที่สังเคราะห์ที่อุณหภูมิ 180°C มีความเข้มพีครองที่ตำแหน่ง 44.833° สูงกว่าพีคหลักที่ตำแหน่ง 36.853° เมื่อลดอุณหภูมิการสังเคราะห์ลงความเข้มพีคหลักจึงสูงขึ้น และความเข้มพีครองต่ำลง บ่งบอกความสมบูรณ์ของผลึกสปีเนลที่สังเคราะห์ได้จากอุณหภูมิสังเคราะห์ 120°C มีความสมบูรณ์ของผลึกมากกว่าสปีเนลที่สังเคราะห์ที่อุณหภูมิ 140 160 และ 180°C ตามลำดับ

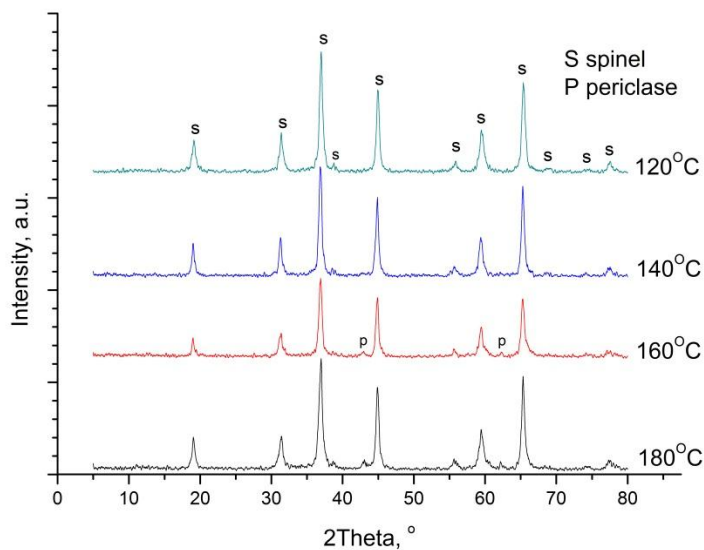


ภาพที่ 4.17 องค์ประกอบเฟสของผงที่สังเคราะห์ด้วยวิธีไฮโดรเทอร์มัลที่อุณหภูมิ 120-180°C เป็นเวลา 24 ชั่วโมง มีการเติม CTAB 4.12 % โดยโมล หลังแคลไซน์ที่อุณหภูมิ 700°C เป็นเวลา 1 ชั่วโมง

ภาพที่ 4.18 แสดงองค์ประกอบเฟสของผงที่ได้จากการสังเคราะห์ด้วยวิธีไฮโดรเทอร์มัลที่อุณหภูมิ 160 และ 180°C เป็นเวลา 24 ชั่วโมง หลังแคลไซน์ที่อุณหภูมิ 900°C เป็นเวลา 1 ชั่วโมง พบว่าความเป็นผลึกของผงที่ได้หลังแคลไซน์ที่อุณหภูมิ 900°C สูงกว่าที่อุณหภูมิ 700°C พบสปีเนลเป็นเฟสหลัก และมีเฟสเพอริเคลสเจือปนอยู่ด้วยทั้งสองอุณหภูมิการสังเคราะห์เช่นเดียวกันกับการแคลไซน์ที่อุณหภูมิ 700°C ส่วนการสังเคราะห์ที่อุณหภูมิ 120 และ 140°C พบสปีเนลเพียงเฟสเดียว



ภาพที่ 4.18 องค์ประกอบเฟสของผงที่สังเคราะห์ด้วยวิธีไฮโดรเทอร์มัลที่อุณหภูมิ 120-180°C เป็นเวลา 24 ชั่วโมง มีการเติม CTAB 4.12 % โดยโมล หลังแคลไซน์ที่อุณหภูมิ 900°C เป็นเวลา 1 ชั่วโมง



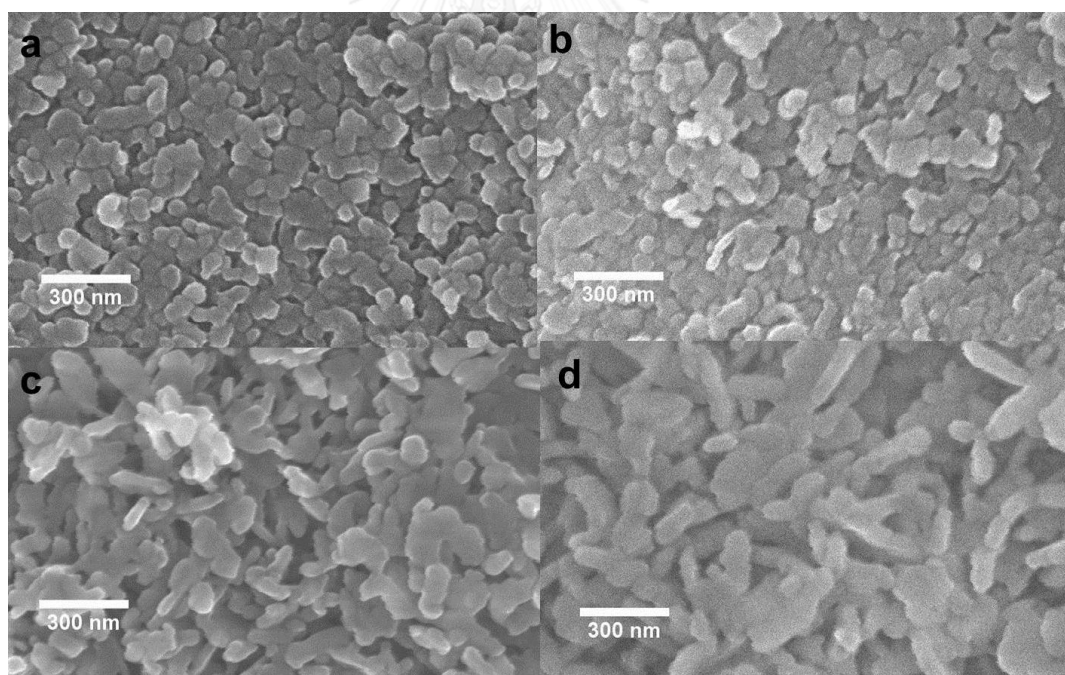
ภาพที่ 4.19 องค์ประกอบเฟสของผงที่สังเคราะห์ด้วยวิธีไฮโดรเทอร์มัลที่อุณหภูมิ 120-180°C เป็นเวลา 24 ชั่วโมง มีการเติม CTAB 4.12 % โดยโมล หลังแคลไซน์ที่อุณหภูมิ 1100°C เป็นเวลา 1 ชั่วโมง

ผงที่ได้จากการสังเคราะห์ด้วยวิธีไฮโดรเทอร์มัลที่อุณหภูมิ 160 และ 180°C เป็นเวลา 24 ชั่วโมง หลังแคลไซน์ที่อุณหภูมิ 1100°C เป็นเวลา 1 ชั่วโมง ถึงแม้ว่าความเข้มฟลักสูงขึ้นอย่างชัดเจน แต่ยังคงพบพบเฟสสปินเนลที่มีเฟสเพอร์ไคลสเจือปน ส่วนการสังเคราะห์ที่อุณหภูมิ 120 และ 140°C

พบสปีเนลเพียงเฟสเดียว จากการศึกษาการสังเคราะห์สปีเนลด้วยวิธีปฏิกิริยาที่สถานะของแข็งของ Mohapatra^[59] พบเฟสเพอร์เคลสเจือปนในสปีเนลได้ที่อุณหภูมิ 1000-1600°C

4.3.1.4 โครงสร้างจุลภาคและการกระจายขนาดอนุภาคหลังแคลไซน์

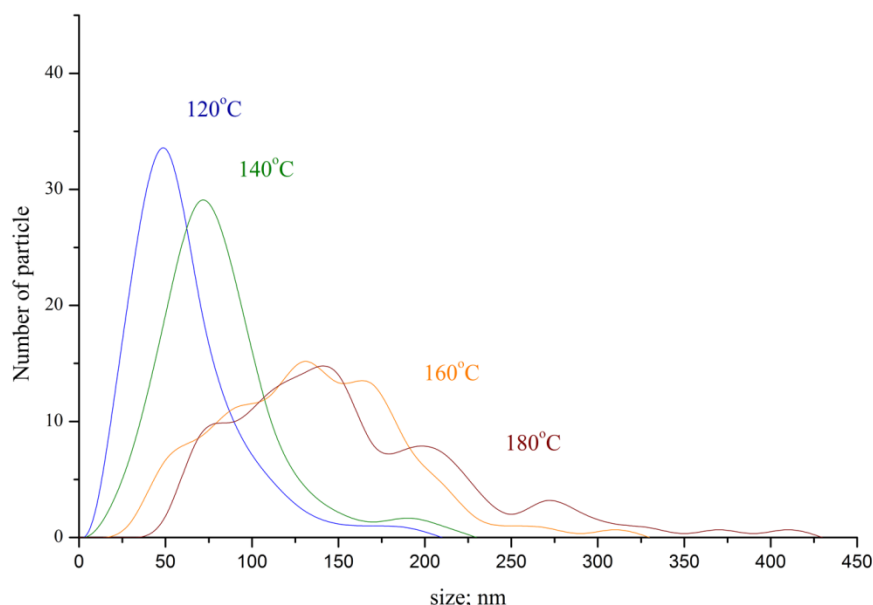
ภาพที่ 4.20d แสดงโครงสร้างจุลภาค ของผงที่สังเคราะห์ด้วยวิธีไฮโดรเทอร์มัลที่อุณหภูมิ 180°C เป็นเวลา 24 ชั่วโมง หลังแคลไซน์ที่อุณหภูมิ 1100°C เป็นเวลา 1 ชั่วโมง พบอนุภาครูปทรงแท่งเกาะตัวกันอย่างหลวม ๆ มีขนาดอยู่ในช่วง 60-430 นาโนเมตร ขนาดอนุภาคเฉลี่ย 181.83 นาโนเมตร เมื่อลดอุณหภูมิการสังเคราะห์เป็น 160°C พบว่าอนุภาคมีขนาดเล็กลง คือมีขนาดอยู่ในช่วง 50-320 นาโนเมตร และมีขนาดเฉลี่ย 122.05 นาโนเมตร (ภาพที่ 4.20c) เมื่อลดอุณหภูมิการสังเคราะห์เป็น 140°C อนุภาคมีความกว้างและความยาวใกล้เคียงกันมากยิ่งขึ้น และมีขนาดเล็กลงอยู่ในช่วง 30-210 นาโนเมตร มีขนาดอนุภาคเฉลี่ย 90.61 นาโนเมตร (ภาพที่ 4.20b) ส่วนที่อุณหภูมิการสังเคราะห์ 120°C อนุภาคมีขนาดและรูปร่างใกล้เคียงกับการสังเคราะห์ที่อุณหภูมิ 140°C คือมีขนาดอยู่ในช่วง 20-200 นาโนเมตร และขนาดอนุภาคเฉลี่ย 79.15 นาโนเมตร (ภาพที่ 4.20a)



ภาพที่ 4.20 โครงสร้างจุลภาคของผงที่สังเคราะห์ด้วยวิธีไฮโดรเทอร์มัลที่อุณหภูมิ a) 120°C, b) 140°C, c) 160°C และ d) 180°C เป็นเวลา 24 ชั่วโมง มีการเติม CTAB ในปริมาณ 4.12% โดยโมล หลังแคลไซน์ที่อุณหภูมิ 1100°C เป็นเวลา 1 ชั่วโมง

ภาพที่ 4.21 แสดงการกระจายของขนาดอนุภาคของผงที่สังเคราะห์ที่อุณหภูมิ 180°C เป็นเวลา 24 ชั่วโมง หลังแคลไซน์ที่อุณหภูมิ 1100°C เป็นเวลา 1 ชั่วโมง พบว่ามีช่วงการกระจายขนาด

ค่อนข้างกว้าง (35-430 นาโนเมตร) เมื่อทำการสังเคราะห์ที่อุณหภูมิ 160°C การกระจายของขนาดอนุภาคแคบลงเล็กน้อย (20-320 นาโนเมตร) เมื่อลดอุณหภูมิการสังเคราะห์เป็น 140°C และ 120°C ช่วงการกระจายขนาดอนุภาคแคบลงอย่างเห็นได้ชัด (5-225 นาโนเมตร)



ภาพที่ 4.21 การกระจายขนาดอนุภาคของผงที่ได้จากการสังเคราะห์ด้วยวิธีไฮโดรเทอร์มัลที่อุณหภูมิ 120-180°C เป็นเวลา 24 ชั่วโมง หลังจากแคลไซน์ที่อุณหภูมิ 1100°C เป็นเวลา 1 ชั่วโมง

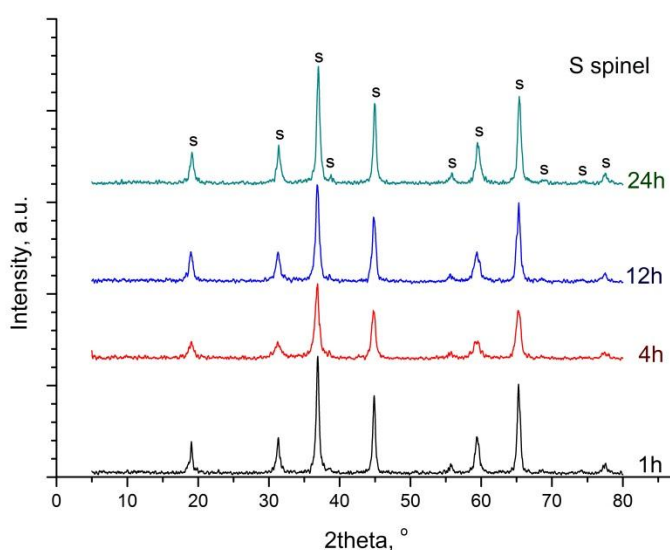
ผลวิเคราะห์โครงสร้างจุลภาคและการกระจายขนาดอนุภาคแสดงให้เห็นว่า อุณหภูมิการสังเคราะห์ส่งผลต่อทั้งขนาดและรูปร่างของอนุภาคผงที่สังเคราะห์ได้ ในงานวิจัยนี้ ที่อุณหภูมิการสังเคราะห์สูง (160-180°C) สภาพของระบบ ได้แก่ อัตราการแพร่ อัตราการละลาย เป็นต้น เอื้อให้เกิดการโตของผลึกเกิดขึ้นได้มากในทิศทางเฉพาะ อนุภาคจึงมีรูปร่างแท่ง ในขณะที่สภาวะของระบบที่อุณหภูมิการสังเคราะห์ต่ำ (120-140°C) ไม่สามารถเกิดเช่นนี้ขึ้นได้ การโตของอนุภาคจึงเป็นแบบเท่ากันทุกทิศทาง (equiaxed) และขนาดอนุภาคใกล้เคียงกันได้มากกว่า

4.3.2 อิทธิพลของเวลาการสังเคราะห์

จากผลการศึกษาอุณหภูมิการสังเคราะห์สปีเนลด้วยวิธีไฮโดรเทอร์มัล พบว่าที่อุณหภูมิ 120°C ให้ผลการทดลองที่ดีที่สุด คือพบสปีเนลเพียงเฟสเดียวและมีขนาดอนุภาคที่เล็กกว่าการสังเคราะห์ที่อุณหภูมิอื่น มีช่วงการกระจายขนาดอนุภาคแคบ และอนุภาคมีขนาดใกล้เคียงกันในทุกด้าน ดังนั้นผู้วิจัยจึงสนใจสังเคราะห์สปีเนลด้วยวิธีไฮโดรเทอร์มัลที่อุณหภูมิ 120°C โดยทดลองลดเวลาที่ใช้ในการสังเคราะห์ให้น้อยลง ผลการทดลองแสดงได้ดังนี้

4.3.2.1 องค์ประกอบเฟสหลังการแคลไซน์

ภาพที่ 4.22 แสดงผลวิเคราะห์ XRD ของผงที่ได้จากการสังเคราะห์ด้วยวิธีไฮโดรเทอร์มัลที่อุณหภูมิ 120°C เป็นเวลา 1-24 ชั่วโมง พบว่าหลังผ่านการแคลไซน์ที่อุณหภูมิ 1100°C เป็นเวลา 1 ชั่วโมง จะพบเฟสสปินเนลเพียงเฟสเดียวทั้งสี่ระยะเวลาการสังเคราะห์ ไม่พบเพอริเคลสหรือเฟสอื่นบนกราฟ XRD

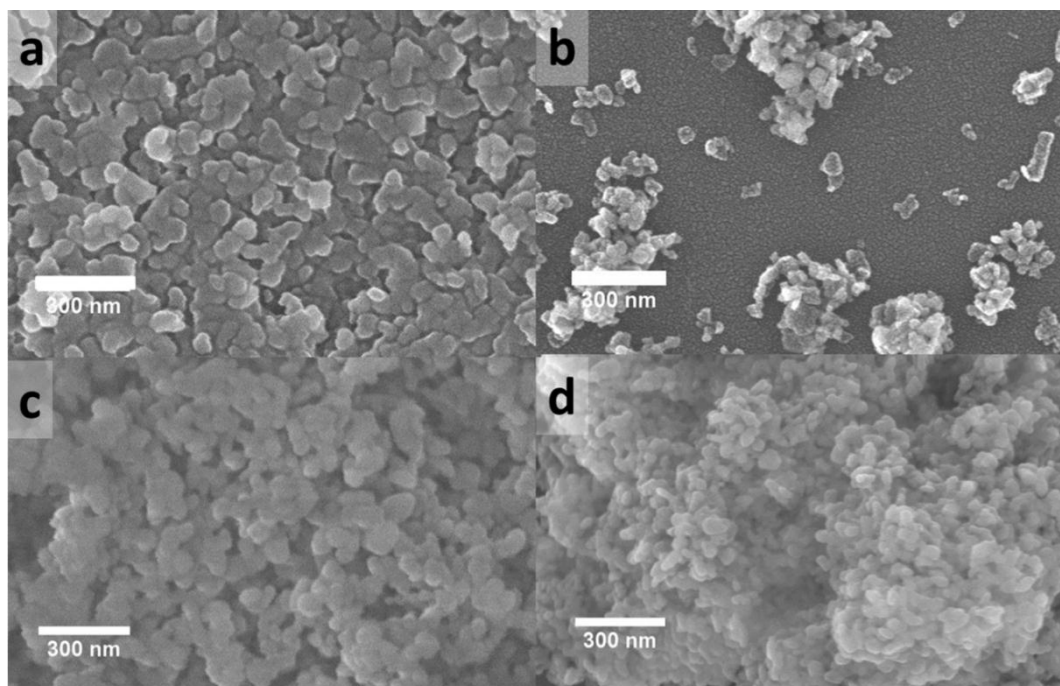


ภาพที่ 4.22 ผลวิเคราะห์ XRD แสดงเฟสที่ได้จากการสังเคราะห์ด้วยวิธีไฮโดรเทอร์มัลที่อุณหภูมิ 120°C เป็นเวลา 1-24 ชั่วโมง มีการเติม CTAB หลังแคลไซน์ที่อุณหภูมิ 1100°C เป็นเวลา 1 ชั่วโมง

4.3.2.2 ลักษณะอนุภาคของผงที่เตรียมได้หลังการเผาแคลไซน์

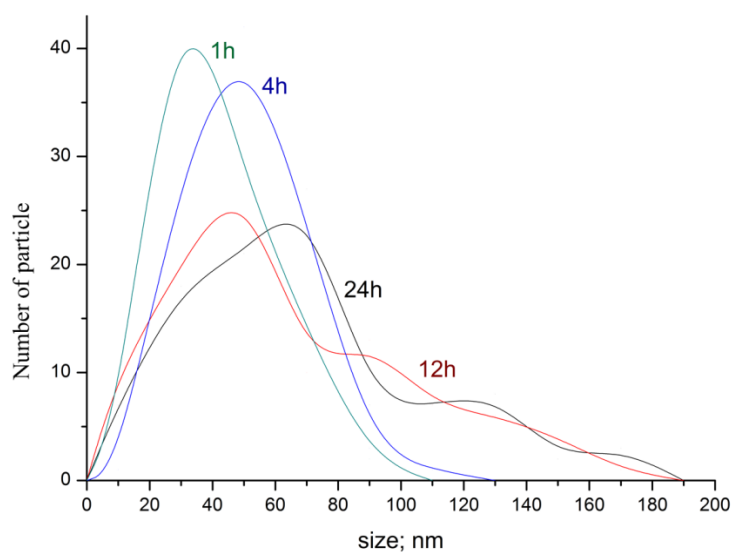
ภาพที่ 4.23a แสดงโครงสร้างจุลภาคของผงที่สังเคราะห์ด้วยวิธีไฮโดรเทอร์มัลที่อุณหภูมิ 120°C เป็นเวลา 24 ชั่วโมง หลังจากผ่านการแคลไซน์ที่อุณหภูมิ 1100°C เป็นเวลา 1 ชั่วโมง พบว่าได้อนุภาครูปรางแผ่นมีขนาดอยู่ในช่วง 5-225 นาโนเมตร และมีขนาดอนุภาคเฉลี่ย 79.15 นาโนเมตร เมื่อลดระยะเวลาการสังเคราะห์ลงเหลือ 12 ชั่วโมง อนุภาคแผ่นแบนมีการเกาะตัวกันเป็นก้อนอย่างหลวมๆ มีขนาดอนุภาคเล็กลง คือมีขนาดอนุภาคอยู่ในช่วง 10-175 นาโนเมตร และมีขนาดอนุภาคเฉลี่ย 73.79 นาโนเมตร ดังแสดงในภาพที่ 4.23b เมื่อลดระยะเวลาการสังเคราะห์ลงเหลือ 4 ชั่วโมง อนุภาคมีความยาวในแต่ละด้านใกล้เคียงกันมากยิ่งขึ้น และมีขนาดอนุภาคอยู่ในช่วง 5-115 นาโนเมตร มีขนาดอนุภาคเฉลี่ย 40.37 นาโนเมตร ดังแสดงในภาพที่ 4.23c ส่วนที่ระยะเวลาการสังเคราะห์ 1 ชั่วโมง อนุภาคมีรูปร่างใกล้เคียงกันกับผงจากการสังเคราะห์ที่ระยะเวลา 4 ชั่วโมง แต่มีขนาดอนุภาคเล็กลง คือขนาดอนุภาคอยู่ในช่วง 5-95 นาโนเมตร และมีขนาดอนุภาคเฉลี่ย 32.93 นาโนเมตร ซึ่งจะเห็นได้ว่าการเกาะตัวหนาแน่นกว่าระยะเวลาการสังเคราะห์อื่น ทั้งนี้อาจ

เนื่องจากขนาดอนุภาคที่เล็กส่งผลให้อนุภาคมีพลังงานพื้นผิวสูง จึงเกาะตัวกันเพื่อลดพลังงานพื้นผิวของอนุภาค ดังแสดงในภาพที่ 4.23d



ภาพที่ 4.23 ผลวิเคราะห์ FESEM แสดงโครงสร้างจุลภาคของผงที่สังเคราะห์ด้วยวิธีไฮโดรเทอร์มัลที่อุณหภูมิ 120°C เป็นเวลา a) 24, b) 12, c) 4 และ d) 1 ชั่วโมง มีการเติม CTAB หลังการแคลไซน์ที่อุณหภูมิ 1100°C เป็นเวลา 1 ชั่วโมง

ภาพที่ 4.24 แสดงการกระจายของขนาดอนุภาคของผงที่สังเคราะห์ด้วยวิธีไฮโดรเทอร์มัลที่อุณหภูมิ 120°C เป็นเวลา 24 ชั่วโมง หลังแคลไซน์ที่อุณหภูมิ 1100°C เป็นเวลา 1 ชั่วโมง พบว่ามีช่วงการกระจายของขนาดอนุภาคอยู่ในช่วง 5-225 นาโนเมตร เมื่อทำการสังเคราะห์ด้วยระยะเวลา 12 ชั่วโมง การกระจายของขนาดอนุภาคแคบลงเล็กน้อย (10-175 นาโนเมตร) เมื่อลดระยะเวลาการสังเคราะห์ลงเหลือ 4 และ 1 ชั่วโมง การกระจายของขนาดอนุภาคแคบลงอย่างเห็นได้ชัด คืออยู่ในช่วง 5-115 นาโนเมตร และ 5-95 นาโนเมตร



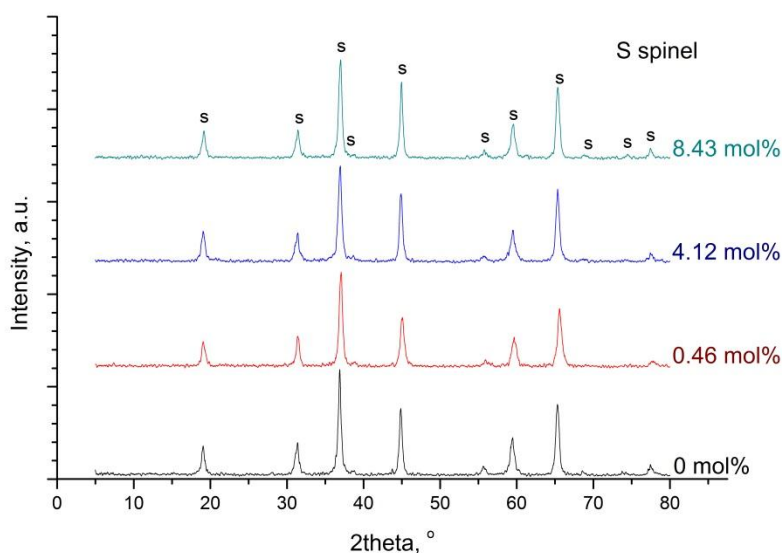
ภาพที่ 4.24 การกระจายขนาดอนุภาคของผงที่สังเคราะห์ด้วยวิธีไฮโดรเทอร์มัลที่อุณหภูมิ 120°C เป็นเวลา 1-24 ชั่วโมง หลังผ่านการแคลไซน์ที่อุณหภูมิ 1100°C เป็นเวลา 1 ชั่วโมง

จากผลวิเคราะห์องค์ประกอบเฟส การศึกษาการลดอุณหภูมิและเวลาการสังเคราะห์พบว่าในการสังเคราะห์ที่อุณหภูมิสูงและระยะเวลาในการสังเคราะห์นานนั้น หลังจากแคลไซน์แล้วจะได้อนุภาคสปีเนลที่เฟสอะลูมินาสูง นอกจากนั้นยังพบเฟสเพอร์เคลสเจือปนอีกด้วย ดังนั้นการสังเคราะห์ที่อุณหภูมิต่ำและใช้ระยะเวลาน้อยจึงเหมาะสำหรับการสังเคราะห์ผงสปีเนลมากกว่า นอกจากนั้นจากผลวิเคราะห์โครงสร้างจุลภาคยังแสดงให้เห็นว่าการสังเคราะห์ที่อุณหภูมิสูงในระยะเวลาสั้นทำให้ได้อนุภาครูปทรงแท่งที่มีขนาดใหญ่หลังผ่านการแคลไซน์แล้ว การสังเคราะห์ที่อุณหภูมิต่ำและใช้เวลาในการสังเคราะห์น้อยลงช่วยให้อนุภาคมีขนาดเล็กลง นอกจากนั้นยังมีการกระจายขนาดอนุภาคที่แคบกว่าอย่างชัดเจน ดังนั้นการสังเคราะห์ผงสปีเนลที่เหมาะสมควรใช้สภาวะการไฮโดรเทอร์มัลที่อุณหภูมิ 120°C เป็นเวลา 1 ชั่วโมง

4.4 อิทธิพลของปริมาณ CTAB

4.4.1 องค์ประกอบเฟสหลังการแคลไซน์

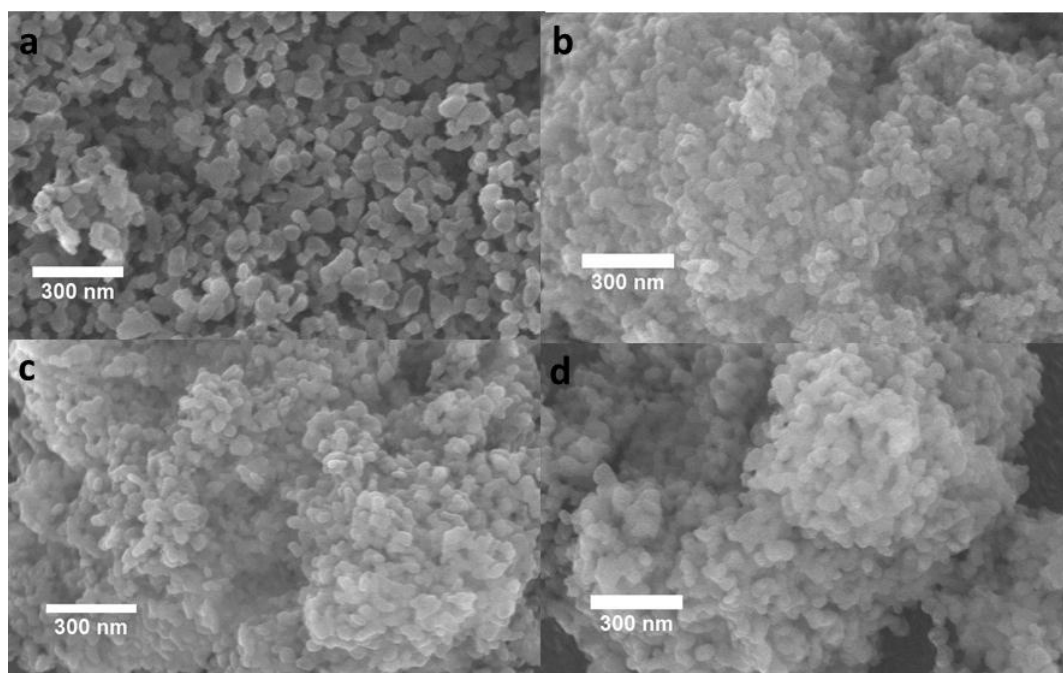
ภาพที่ 4.25 แสดงองค์ประกอบเฟสของผงที่สังเคราะห์ด้วยวิธีไฮโดรเทอร์มัลที่อุณหภูมิ 120°C เป็นเวลา 1 ชั่วโมง มีการเติม CTAB ระหว่างการสังเคราะห์ในปริมาณ 0-8.43% โดยโมล หลังแคลไซน์ที่อุณหภูมิ 1100°C เป็นเวลา 1 ชั่วโมง พบสปีเนลเพียงเฟสเดียวในทั้งสี่ตัวอย่าง ไม่พบเพอริเคลสหรือเฟสอื่น พีคของเฟสสปีเนลที่ได้มีความเข้มสูงในระดับใกล้เคียงกันทั้งสี่ตัวอย่าง ซึ่งแสดงถึงความเป็นผลึกของเฟสสปีเนลที่ใกล้เคียงกัน



ภาพที่ 4.25 องค์ประกอบเฟสของผงที่สังเคราะห์ด้วยวิธีไฮโดรเทอร์มัลที่อุณหภูมิ 120°C เป็นเวลา 1 ชั่วโมง และเติม CTAB ในปริมาณแตกต่างกัน หลังแคลไซน์ที่อุณหภูมิ 1100°C เป็นเวลา 1 ชั่วโมง

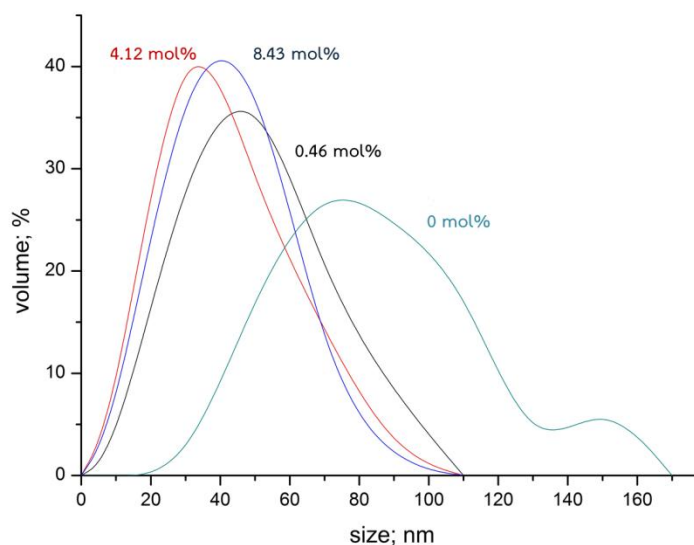
4.4.2 ลักษณะอนุภาคของผงที่เตรียมได้หลังการแคลไซน์

ภาพที่ 4.26a แสดงโครงสร้างจุลภาคของผงที่สังเคราะห์ได้โดยไม่มีการเติม CTAB ด้วยวิธีไฮโดรเทอร์มัลที่อุณหภูมิ 120°C เป็นเวลา 1 ชั่วโมง หลังแคลไซน์ที่อุณหภูมิ 1100°C เป็นเวลา 1 ชั่วโมง พบว่าอนุภาคมีลักษณะกลม เกะตัวกันอย่างหลวมๆ มีขนาดอยู่ในช่วง 40-160 นาโนเมตร และมีขนาดอนุภาคเฉลี่ย 102.71 นาโนเมตร เมื่อเติม CTAB 0.46% โดยโมล พบว่าอนุภาคมีขนาดเล็กกว่าตัวอย่างที่ไม่เติม CTAB ขนาดอนุภาคอยู่ในช่วง 20-100 นาโนเมตร ขนาดอนุภาคเฉลี่ย 50.18 นาโนเมตร ดังแสดงในภาพที่ 4.26b เมื่อเพิ่มปริมาณ CTAB เป็น 4.12 และ 8.43% โดยโมล อนุภาคมีขนาดเล็กลงเล็กน้อยคืออยู่ในช่วง 15-95 นาโนเมตร และมีขนาดอนุภาคเฉลี่ย 40.37 และ 40.99 นาโนเมตร ตามลำดับ ดังแสดงในภาพที่ 4.26c และ d



ภาพที่ 4.26 โครงสร้างจุลภาคของผงที่สังเคราะห์ด้วยวิธีไฮโดรเทอร์มัลที่อุณหภูมิ 120°C เป็นเวลา 1 ชั่วโมง มีการเติม CTAB ในปริมาณโดยน้ำหนัก a) 0 b.) 0.46 c.) 4.12 และ d.) 8.43 % โดยโมล หลังแคลไซน์ที่อุณหภูมิ 1100°C เป็นเวลา 1 ชั่วโมง

ภาพที่ 4.27 แสดงการกระจายขนาดอนุภาคซึ่งให้ผลสอดคล้องกับโครงสร้างจุลภาคดังที่ได้กล่าวมาข้างต้น นั่นคือผงที่สังเคราะห์ด้วยวิธีไฮโดรเทอร์มัลที่อุณหภูมิ 120°C เป็นเวลา 1 ชั่วโมง โดยไม่มีการเติม CTAB หลังแคลไซน์ที่อุณหภูมิ 1100°C เป็นเวลา 1 ชั่วโมง มีการกระจายตัวของขนาดอนุภาคในช่วงกว้างที่ขนาด 20-170 นาโนเมตร เมื่อมีการเติม CTAB 0.46, 4.12 และ 8.43% โดยโมล พบว่าขนาดอนุภาคมีช่วงที่แคบและมีขนาดเล็กกว่าอย่างเห็นได้ชัด นั่นคือ อยู่ในช่วงขนาดเล็กกว่า 110 นาโนเมตร เมื่อพิจารณาขนาดอนุภาคเฉลี่ย พบว่าตัวอย่างที่เติม CTAB 8.43 และ 4.12% โดยโมล มีขนาดอนุภาคเฉลี่ยมากกว่าเล็กน้อย ได้แก่ 40.99 และ 50.18 นาโนเมตร ตามลำดับ



ภาพที่ 4.27 การกระจายขนาดอนุภาคของผงที่สังเคราะห์ด้วยวิธีไฮโดรเทอร์มัลที่อุณหภูมิ 120°C เป็นเวลา 1 ชั่วโมง โดยเติม CTAB 0-8.43% โดยโมล หลังแคลไซน์ที่อุณหภูมิ 1100°C เป็นเวลา 1 ชั่วโมง

4.4.3 พื้นที่ผิวอนุภาคหลังแคลไซน์

ผงสปีเนลที่สังเคราะห์ด้วยวิธีไฮโดรเทอร์มัลที่อุณหภูมิ 120°C เป็นเวลา 1 ชั่วโมง โดยไม่เติม CTAB หลังแคลไซน์ที่อุณหภูมิ 1100°C เป็นเวลา 1 ชั่วโมงมีพื้นที่ผิวจำเพาะ 50 m²/g เมื่อเติม CTAB 0.46 % โดยโมล พื้นที่ผิวจำเพาะเพิ่มขึ้นเป็น 59.7 m²/g และเมื่อเพิ่มปริมาณ CTAB เป็น 4.12 และ 8.43 % พื้นที่ผิวจำเพาะลดลงจากเดิมเป็น 55.7 และ 53.0 m²/g ตามลำดับ แสดงให้เห็นว่าการเติม CTAB ช่วยให้อนุภาคมีพื้นที่ผิวเพิ่มขึ้น แต่การเติม CTAB ในปริมาณที่มากเกินไปส่งผลให้พื้นที่ผิวมีขนาดลดลง ทั้งนี้อาจเนื่องมาจากการเกาะตัวกันเนื่องจากอนุภาคมีขนาดเล็กเกินไป พื้นที่ผิวอนุภาคที่วิเคราะห์ได้นี้ค่อนข้างต่ำเมื่อเทียบกับการงานทดลองของ Zhang^[2] ซึ่งสังเคราะห์สปีเนลด้วยวิธีไฮโดรเทอร์มัลได้ขนาดพื้นที่ผิวอนุภาค 230.6 m²/g ด้วยวิธีเดียวกัน ซึ่งเป็นเพราะ Zhang เผาแคลไซน์ที่อุณหภูมิ 600°C เท่านั้น นอกจากนี้ จากรายงานการสังเคราะห์สปีเนลด้วยไมโครเวฟของ Bafrooei และ Ebadzadeh^[54] ซึ่งทำการแคลไซน์ที่อุณหภูมิ 600°C ได้ผงที่มีขนาดพื้นที่ผิว 59.8 m²/g เมื่อเพิ่มอุณหภูมิเผามากขึ้น พื้นที่ผิวได้ลดลงอย่างต่อเนื่องจนเมื่อแคลไซน์ที่อุณหภูมิ 1100°C พื้นที่ผิวของผงที่แคลไซน์มีค่าเพียง 11.2 m²/g

ตารางที่ 4.1 แสดงขนาดอนุภาคเฉลี่ยและพื้นที่ผิวจำเพาะของสปีเนลที่เติม CTAB ในปริมาณต่างกัน

ปริมาณ CTAB (% โดยโมล)	ขนาดอนุภาคเฉลี่ย (นาโนเมตร)	พื้นที่ผิวจำเพาะ (m^2/g)
0	102.71	50.2
0.46	50.18	59.7
4.12	40.37	55.7
8.43	40.99	53.0



บทที่ 5

สรุปผลการทดลอง

งานวิจัยนี้ ได้ทำการสังเคราะห์ผงสปีเนลด้วยวิธีไฮโดรเทอร์มัลที่สภาวะต่าง ๆ ผลสรุปแสดงเป็นหัวข้อดังต่อไปนี้

- 1) การสังเคราะห์สารด้วยวิธีตกตะกอนที่อุณหภูมิห้องเป็นเวลา 24 ชั่วโมง เริ่มเกิดเฟสสปีเนลที่อุณหภูมิการเผาแคลไซน์ต่ำกว่าการสังเคราะห์สารด้วยวิธีไฮโดรเทอร์มัลที่อุณหภูมิ 180°C เป็นเวลา 24 ชั่วโมง และอนุภาคมีขนาดเล็กกว่า แต่พบว่ามีเฟสเพอร์เคลสเจือปนอยู่ด้วย ต้องผ่านการเผาแคลไซน์ที่อุณหภูมิ 1300°C จึงจะพบสปีเนลเพียงเฟสเดียว ส่วนการสังเคราะห์สปีเนลด้วยวิธีไฮโดรเทอร์มัลที่อุณหภูมิ 180°C เป็นเวลา 24 ชั่วโมง พบสปีเนลเพียงเฟสเดียวตั้งแต่การแคลไซน์ที่อุณหภูมิ 1100°C
- 2) การลดอุณหภูมิการสังเคราะห์ ทำให้อนุภาคมีขนาดเล็กลงและมีรูปร่างใกล้เคียงทรงกลมมากยิ่งขึ้น สภาวะการสังเคราะห์ด้วยวิธีไฮโดรเทอร์มัลที่อุณหภูมิ 120°C ให้ผงสปีเนลที่มีขนาดเล็กที่สุดเมื่อเทียบกับอุณหภูมิการสังเคราะห์อื่น
- 3) การลดระยะเวลาการสังเคราะห์ ทำให้อนุภาคมีขนาดเล็กลงและมีความยาวในแต่ละด้านใกล้เคียงกันมากยิ่งขึ้นอย่างเห็นได้ชัด ระยะเวลาการสังเคราะห์ 1 ชั่วโมง ให้ผงสปีเนลที่มีขนาดเล็กที่สุดและการกระจายของขนาดอนุภาคอยู่ในช่วงแคบกว่าการสังเคราะห์ในสภาวะที่ใช้เวลานานขึ้น
- 4) การสังเคราะห์สปีเนลด้วยวิธีไฮโดรเทอร์มัลที่อุณหภูมิ 120°C เป็นเวลา 1 ชั่วโมง เมื่อแคลไซน์ที่อุณหภูมิ 1100°C เป็นเวลา 1 ชั่วโมง เมื่อเติม CTAB ในปริมาณ 0.46 4.12 และ 8.43 % โดยโมล อนุภาคมีขนาดเล็กลงเมื่อเทียบกับสภาวะที่ไม่เติม CTAB และมีการกระจายขนาดของอนุภาคแคบกว่า นอกจากนั้นพื้นที่ผิวยังสูงขึ้นอีกด้วย สำหรับการเติม CTAB ปริมาณแตกต่างกัน ให้ผลไม่แตกต่างกัน

รายการอ้างอิง

- [1] Wiglusz, R. J., Grzyb, T., Lis, S. and Strek, W. Hydrothermal preparation and photoluminescent properties of $\text{MgAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}^{3+}$ spinel nanocrystals. Journal of Luminescence 130(3) (2010): 434-441.
- [2] Zhang, X. Hydrothermal synthesis and catalytic performance of high-surface-area mesoporous nanocrystallite MgAl_2O_4 as catalyst support. Materials Chemistry and Physics 116(2-3) (2009): 415-420.
- [3] Chen, X. Y., Ma, C., Zhang, Z. J. and Li, X. X. Structure and photoluminescence study of porous red-emitting $\text{MgAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}^{3+}$ phosphor. Microporous and Mesoporous Materials 123(1-3) (2009): 202-208.
- [4] Chen, X. Y., Ma, C. and Bao, S. P. $\text{MgAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}^{3+}$ nanoplates and nanoparticles as red-emitting phosphors: Shape-controlled synthesis and photoluminescent properties. Solid State Sciences 12(5) (2010): 857-863.
- [5] Graef, M. D. and McHenry, M. E. Structure of Materials: an Introduction to Crystallography, Diffraction and Symmetry. USA: Cambridge University Press, 2012.
- [6] Krijgsman, P., Becht, J. G. M. and Schoonman, J. Hydrothermal processing of ceramic powders for alumina-magnesia spinels. Solid State Ionics 32-33, Part 1 (1989): 436-439.
- [7] Amini, M. M., Mirzaee, M. and Sepanj, N. The effect of solution chemistry on the preparation of MgAl_2O_4 by hydrothermal-assisted sol-gel processing. Materials Research Bulletin 42(3) (2007): 563-570.
- [8] Zawrah, M. F., Hamaad, H. and Meky, S. Synthesis and characterization of nano MgAl_2O_4 spinel by the co-precipitated method. Ceramics International 33(6) (2007): 969-978.
- [9] Wang, R., Liang, X., Peng, Y., Fan, X. and Li, J. A novel method for the synthesis of nano-sized MgAl_2O_4 spinel ceramic powders. Journal of Ceramic Processing Research 11(2) (2010): 173-175.

- [10] Li, G., Sun, Z., Chen, C., Cui, X. and Ren, R. Synthesis of nanocrystalline MgAl_2O_4 spinel powders by a novel chemical method. Materials Letters 61(17) (2007): 3585-3588.
- [11] Singh, V. K. and Sinha, R. K. Low temperature synthesis of spinel (MgAl_2O_4). Materials Letters 31(3-6) (1997): 281-285.
- [12] Suarez, M., Rocha, V., Fernandez, A., Menendez, J. L. and Torrecillas, R. Synthesis and processing of spinel powders for transparent ceramics. Ceramics International 40(3) (2014): 4065-4069.
- [13] Morita, K., Kim, B. N., Hiraga, K. and Yoshida, H. Fabrication of transparent MgAl_2O_4 spinel polycrystal by spark plasma sintering processing. Scripta Materialia 58(12) (2008): 1114-1117.
- [14] Goldstein, A. Correlation between MgAl_2O_4 -spinel structure, processing factors and functional properties of transparent parts (progress review). Journal of the European Ceramic Society 32(11) (2012): 2869-2886.
- [15] Rooi Ping, L., Azad, A. and Wan Dung, T. Magnesium aluminate (MgAl_2O_4) spinel produced via self-heat-sustained (SHS) technique. Materials Research Bulletin 36(7-8) (2001): 1417-1430.
- [16] Ganesh, I., Olhero, S. M., Torres, P. M. C. and Ferreira, J. M. F. Gelcasting of Magnesium Aluminate Spinel Powder. Journal of the American Ceramic Society 92(2) (2009): 350-357.
- [17] James F. Shackelford, R. H. D. Ceramic and Glass Materials: Structure, Properties and Processing. New York, USA: Springer Science+Business Media, LLC, 2008.
- [18] Döhler, F., Kasch, S., Schmidt, T. and Rüssel, C. Sealing of alumina using a CO_2 laser and a rapidly crystallizing glass. Journal of Materials Processing Technology 233(2016): 206-211.
- [19] Frage, N., Kalabukhov, S., Sverdlov, N., Ezersky, V. and Dariel, M. P. Densification of transparent yttrium aluminum garnet (YAG) by SPS processing. Journal of the European Ceramic Society 30(16) (2010): 3331-3337.
- [20] Carturan, G., Khandelwal, N., Tognana, L. and Sglavo, V. M. Strengthening of soda-lime-silica glass by surface treatment with sol-gel silica. Journal of Non-Crystalline Solids 353(16-17) (2007): 1540-1545.

- [21] Zargar, H. R., et al. Influence of nano boehmite on solid state reaction of alumina and magnesia. Journal of Alloys and Compounds 507(2) (2010): 443-447.
- [22] Takei, H. Epitaxial growth of MgAl_2O_4 spinel crystals by solid-state reaction of MgO crystal with molten Al metal. Materials Research Bulletin 11(10) (1976): 1265-1272.
- [23] Bakker, W. T. and Lindsay, J. G. Reactive magnesia spinel, preparation and properties. American Ceramic Society Bulletin 46(1967): 1094-1097.
- [24] Chen, S. K., Cheng, M. Y. and Lin, S. J. Reducing the sintering temperature for $\text{MgO-Al}_2\text{O}_3$ mixtures by addition of cryolite (Na_3AlF_6). Journal of the American Ceramic Society 85(3) (2002): 540-544.
- [25] Xiaolin, J., Haijun, Z., Yongjie, Y. and Zhanjie, L. Effect of the citrate sol-gel synthesis on the formation of MgAl_2O_4 ultrafine powder. Materials Science and Engineering: A 379(1-2) (2004): 112-118.
- [26] Jong, B. W. Sintering characteristics of magnesium aluminate spinel prepared from precursory solutions by spray drying and calcining. Powder Technology 15(1) (1976): 135-137.
- [27] Montouillout, V., Massiot, D., Douy, A. and Coutures, J. P. Characterization of MgAl_2O_4 precursor powders prepared by aqueous route. Journal of the American Ceramic Society 82(12) (1999): 3299-3304.
- [28] Li, J., Ikegami, T., Lee, J., Mori, T. and Yajima, Y. A wet-chemical process yielding reactive magnesium aluminate spinel (MgAl_2O_4) powder. Ceramics International 27(4) (2001): 481-489.
- [29] Gusmano, G., Nunziante, P., Traversa, E. and Chiozzini, G. The mechanism of MgAl_2O_4 spinel formation from the thermal decomposition of coprecipitated hydroxides. Journal of the European Ceramic Society 7(1) (1991): 31-39.
- [30] Serivalsatit, K., Teerasoradech, S., Saelee, A. Synthesis of magnesium aluminate spinel nanoparticles by co-precipitation method: the influences of precipitants. Suranaree Journal of Science and Technology 19(4) (2012): 265-270.

- [31] Byrappa, K. and Yoshimura, M. Handbook of Hydrothermal Technology. New Jersey, USA: Noyes Publications, 2001.
- [32] Suchanek, W. L. and Riman, R. E. Hydrothermal routes to advanced ceramic powders and materials. Ceramics science and technology Synthesis and processing (2012): 63-96.
- [33] Somiya, S. and Roy, R. Hydrothermal synthesis of fine oxide powders. Bulletin of Materials Science 23(2000): 453-460.
- [34] Roy, R. Accelerating the Kinetics of Low-Temperature Inorganic Syntheses. Journal of Solid State Chemistry 111(1) (1994): 11-17.
- [35] Masahiro, Y. and Hiroyuki, S. (1994). hydrothermal Processing of Hydroxyapatite: past present and future. Hydroxyapatite and Related Materials. USA, CRC Press, Inc: 45-72.
- [36] Srinivas, M. Advantages of Hydrothermal Method for the Synthesis of Nanophosphors. International Journal of Luminescence and Applications 2(3) (2012): 121-125.
- [37] Jensen, K. M. Ø. Watching Materials Form: Particle Formation and Growth in Hydrothermal Synthesis. Ph.d., Department of Chemistry Aarhus University. 2013.
- [38] Li, Y., Liu, J. and Jia, Z. Fabrication of boehmite AlOOH nanofibers by a simple hydrothermal process. Materials Letters 60(29–30) (2006): 3586-3590.
- [39] Wang, Y., et al. Low-temperature synthesis of CdWO_4 nanorods via a hydrothermal method. Ceramics International 33(6) (2007): 1125-1128.
- [40] Weng, X., et al. Highly conductive low nickel content nano-composite dense cermets from nano-powders made via a continuous hydrothermal synthesis route. Solid State Ionics 181(17–18) (2010): 827-834.
- [41] Xu, X., et al. Control of crystal phase and morphology in hydrothermal synthesis of BiFeO_3 crystal. Journal of Crystal Growth 437(2016): 42-48.
- [42] Yu, C., Yanagisawa, K., Kamiya, S., Kozawa, T. and Ueda, T. Monoclinic Li_2TiO_3 nano-particles via hydrothermal reaction: Processing and structure. Ceramics International 40(1, Part B) (2014): 1901-1908.

- [43] Pandey, A. K. and Biswas, K. Effect of agglomeration and calcination temperature on the mechanical properties of yttria stabilized zirconia (YSZ). Ceramics International 40(9, Part A) (2014): 14111-14117.
- [44] SALAGER, J. Surfactants Types and Uses. Mérida, Venezuela: Universidad de Los Andes, 2002.
- [45] Bai, J., Liu, J., Li, C., Li, G. and Du, Q. Mixture of fuels approach for solution combustion synthesis of nanoscale MgAl_2O_4 powders. Advanced Powder Technology 22(1) (2011): 72-76.
- [46] Alvar, E. N., Rezaei, M. and Alvar, H. N. Synthesis of mesoporous nanocrystalline MgAl_2O_4 spinel via surfactant assisted precipitation route. Powder Technology 198(2) (2010): 275-278.
- [47] Troia, A., Pavese, M. and Geobaldo, F. Sonochemical preparation of high surface area MgAl_2O_4 spinel. Ultrasonics Sonochemistry 16(1) (2009): 136-140.
- [48] Sperling, R. A. and Parak, W. J. Surface modification, functionalization and bioconjugation of colloidal inorganic nanoparticles. Philosophical Transactions of the Royal Society: A 368(2010): 1333-1383.
- [49] Forster, S. and Konrad, M. From self-organizing polymers to nano- and biomaterials. Journal of Materials Chemistry 13(11) (2003): 2671-2688.
- [50] Bocanegra, S. A., Ballarini, A. D., Scelza, O. A. and de Miguel, S. R. The influence of the synthesis routes of MgAl_2O_4 on its properties and behavior as support of dehydrogenation catalysts. Materials Chemistry and Physics 111(2-3) (2008): 534-541.
- [51] Sreekumar, V. M., Pillai, R. M., Pai, B. C. and Chakraborty, M. A study on the formation of MgAl_2O_4 and MgO crystals in Al-Mg/quartz composite by differential thermal analysis. Journal of Alloys and Compounds 461(1-2) (2008): 501-508.
- [52] Parmentier, J., Richard-Plouet, M. and Vilminot, S. Influence of the sol-gel synthesis on the formation of spinel MgAl_2O_4 . Materials Research Bulletin 33(11) (1998): 1717-1724.
- [53] Pasquier, J. and Roy, S. K. R. Synthesis of MgAl_2O_4 spinel: seeding effects on formation temperature. Journal of Materials Science 26(14) (1991): 6.

- [54] Bafrooei, H. B. and Ebadzadeh, T. MgAl_2O_4 nanopowder synthesis by microwave assisted high energy ball-milling. Ceramics International 39(8) (2013): 8933-8940.
- [55] Tuddenham, R. F. and Alexander, A. E. The effect of pressure on micelle formation in soap solutions. The Journal of Physical Chemistry 66(10) (1962): 1839-1842.
- [56] Nagy, R., Bartha, L., Toth, J. and Vago, A. Study on characteristics of micelles formed by surfactants and polymer mixtures for enhanced oil recovery. Chemical Engineering Transactions 36(2014): 217-222.
- [57] Kennedy, G. C. Phase relations in the system $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-H}_2\text{O}$ at high temperature and pressure. American Journal of Science 257(1959): 563-572.
- [58] Shih, T. and Liu, Z. Thermally-formed oxide on aluminum and magnesium. Materials Transactions 47(5) (2006): 1347-1353.
- [59] Mohapatra, D. and Sarkar, D. Preparation of $\text{MgO-MgAl}_2\text{O}_4$ composite for refractory application. Journal of Materials Processing Technology 189(1-3) (2007): 279-283.



ประวัติผู้เขียนวิทยานิพนธ์

นายพิสนธ์ รักษ์จินดา เกิดวันที่ 3 มีนาคม พ.ศ. 2531 ที่จังหวัดนครศรีธรรมราช สำเร็จการศึกษาระดับปริญญาตรีในหลักสูตรวิทยาศาสตร์บัณฑิต สาขาวัสดุศาสตร์ ภาควิชาฟิสิกส์ คณะวิทยาศาสตร์และเทคโนโลยี มหาวิทยาลัยธรรมศาสตร์ ปี พ.ศ. 2554 และเข้าศึกษาต่อใน หลักสูตรวิทยาศาสตรมหาบัณฑิต สาขาเทคโนโลยีเซรามิก ภาควิชาวัสดุศาสตร์ คณะวิทยาศาสตร์ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย ปี พ.ศ. 2555

ระหว่างการศึกษา ได้นำเสนอผลงานทางวิชาการระดับนานาชาติแบบ poster presentation เรื่อง "Comparative study between Co-precipitation and Hydrothermal syntheses of Magnesium Aluminate powder" ในการประชุมทางวิชาการ The 9th Mathematics and Physical Sciences Graduate Congress (9th MPSGC 2014) ระหว่างวันที่ 8-10 มกราคม พ.ศ. 2557 ณ University of Malaya ประเทศมาเลเซีย

นำเสนอผลงานทางวิชาการระดับนานาชาติแบบ oral presentation และได้ตีพิมพ์ เผยแพร่ในรูปแบบ proceeding เรื่อง "Effects of surfactant and process temperature on the characteristics of hydrothermally synthesized magnesium aluminate spinel powder" ในการประชุมทางวิชาการ Pure and Applied Chemistry International Conference 2015 (PACCON2015) ระหว่างวันที่ 21-23 มกราคม พ.ศ. 2558 ณ โรงแรม มาริวยอเตอร์เกท กรุงเทพมหานคร