

บทที่ 3

วิธีดำเนินการวิจัย

งานวิจัยนี้ได้ทำการเตรียมวัสดุนาโนคอมโพสิตสำหรับการประยุกต์ใช้งานเป็นตัวเก็บประจุพลังงานสูงในสองรูปแบบคือรูปแบบ 3-3 ของเส้นใย นาโนเลดเซอร์โคเนตกับพอลิไวนิลลิดีนฟลูออไรด์และทำการปรับปรุงสมบัติด้วยแท่งนาโนคาร์บอนโดยเตรียมเส้นใยนาโนเซรามิกเลดเซอร์โคเนตด้วยเทคนิคอิเล็กโตรสปินนิง (Electrospinning) ร่วมกับกระบวนการโซล-เจล (Sol-gel process) และทำการเตรียมวัสดุนาโนคอมโพสิตในรูปแบบ 0-3 ของแบเรียมไททานเนตกับพอลิไดเมทิลไซลอกเซน และปรับปรุง สมบัติด้วยแท่งนาโนคาร์บอน โดยมีรายละเอียดเกี่ยวกับสารเคมี วัสดุอุปกรณ์ และวิธีการ ในการเตรียมวัสดุนาโนคอมโพสิตแสดงไว้ตามลำดับต่อไปนี้

3.1 สารเคมี

3.1.1 สารเคมีที่ใช้ในการเตรียมเส้นใยนาโนเลดเซอร์โคเนต (PZ)

1. เลดอะซิเตดไตรไฮเดรต (Lead acetate trihydrate; $\text{Pb}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$) ผลิตโดยบริษัท Sigma-Aldrich ประเทศสหรัฐอเมริกา
2. สารละลายเซอร์โคเนียมโปรพอกไซด์ในโพรพานอลเข้มข้น 70% (Zirconium (IV) propoxide solution ~70% in propanol; $\text{C}_{16}\text{H}_{36}\text{O}_4\text{Zr}$) ผลิตโดยบริษัท Fluka. ประเทศสวิตเซอร์แลนด์
3. 2-เมทอกซีเอทานอล (2-Methoxyethanol; $\text{C}_2\text{H}_8\text{O}_2$) ผลิตโดยบริษัท Sigma-Aldrich ประเทศสหรัฐอเมริกา
4. โพลีเอทิลีนออกไซด์ (Polyethyleneoxide; PEO) มวลโมเลกุล 300 กรัมต่อโมล ผลิตโดยบริษัท Aldrich-Chemistry ประเทศสหรัฐอเมริกา
5. กรดอะซิติก (Acetic acid; CH_3COOH) ผลิตโดยบริษัท Carlo Erba ประเทศอิตาลี

3.1.2 สารเคมีที่ใช้ในการเตรียมคอมโพสิตของเส้นใยนาโนเลดเซอร์โคเนตกับพอลิไวนิลลิดีนฟลูออไรด์ (PZ-PVDF) และการปรับปรุงสมบัติด้วยแท่งนาโนคาร์บอน (PZ-PVDF-CNT)

1. เส้นใยนาโนเลดเซอร์โคเนตที่เตรียมได้
2. แท่งนาโนคาร์บอน (Carbon nanotube) ผลิตโดย มหาวิทยาลัยเชียงใหม่
3. พอลิไวนิลลิดีนฟลูออไรด์ (PVDF; MW ~ 534,000) ผลิตโดยบริษัท Sigma-Aldrich ประเทศสหรัฐอเมริกา
4. สารละลายไดเมทิลฟอร์มามิด (Dimethyl formamide; DMF)
5. เอทานอล ($\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$) Analytical Reagent A.R. ผลิตโดยบริษัท RCI Labscan Limited ประเทศไทย

3.1.3 สารเคมีที่ใช้ในการเตรียมคอมโพสิตของแบเรียมไททานเนตกับพอลิไดเมทิลไซลอกเซน (BT-PDMS) และการปรับปรุงสมบัติด้วยแท่งนาโนคาร์บอน (BT-PDMS-CNT)

1. แบเรียมไททานเนตขนาดอนุภาคนาโน (BaTiO_3) ความบริสุทธิ์ 99.95% ผลิตโดยบริษัท Advanced Materials ประเทศสหรัฐอเมริกา

2. ซิลิโคน อีลาสโตเมอร์ เบส หรือ พอลิไดเมทิลไซลอกเซน (C_2H_6OSi)_n ผลิตโดยบริษัท DOWN-CORNING ประเทศสหรัฐอเมริกา
3. ซิลิโคน อีลาสโตเมอร์ เคียวริง เอเจนท์ (SILICONE ELASTOMER CURING AGENT) ผลิตโดยบริษัท DOWN-CORNING ประเทศสหรัฐอเมริกา
4. เอทานอล (CH_3CH_2OH) Analytical Reagent A.R. ผลิตโดยบริษัท RCI Labscan Limited ประเทศไทย
5. แท่งนาโนคาร์บอน (Carbon nanotube) ผลิตโดย มหาวิทยาลัยเชียงใหม่

3.2 อุปกรณ์และเครื่องมือ

3.2.1 อุปกรณ์และเครื่องมือที่ใช้ในการเตรียมเส้นใยนาโนเลดเซอร์โคเนต (PZ)

1. ปีกเกอร์ ขนาด 25 50 และ 100 มิลลิลิตร
2. แท่งแม่เหล็กสำหรับกวนสาร ขนาด 1 เซนติเมตร
3. ซ้อนตักสาร
4. เทอร์โมมิเตอร์ (Thermometer)
5. ขวดวัดปริมาตร ขนาด 10 25 และ 100 มิลลิลิตร
6. กระดาษฟอยล์ (Foil)
7. หลอดหยด
8. เภาสำหรับเผาสาร (Crucible)
9. แท่งแก้วคนสาร
10. ครอบเอทานอล
11. แหล่งกำเนิดศักย์ไฟฟ้ากำลังสูง (High voltage)
12. หลอดบรรจุสารละลายขนาด 10 มิลลิลิตร
13. เข็มฉีดยาเบอร์ 24
14. อุปกรณ์ควบคุมการไหลของสารละลาย (Syringe pump)
15. วัสดุรองรับโลหะทำจากแผ่นอลูมิเนียม (Aluminium plate)
16. เครื่องชั่งดิจิตอลความละเอียด 0.0001 กรัม ผลิตโดยบริษัท Fisher Scientific
20. เตาเผาสารผลิตโดยบริษัท Fisher Scientific
21. เครื่องอัลตราโซนิกส์ ผลิตโดยบริษัท NDI รุ่น 136 H

3.2.2 อุปกรณ์และเครื่องมือที่ใช้ในการเตรียมคอมโพสิตของเส้นใยนาโนเลดเซอร์โคเนตกับพอลิไวนิลิดีนฟลูออไรด์ (PZ-PVDF) และทำการปรับปรุงสมบัติด้วยแท่งนาโนคาร์บอน (PZ-PVDF-CNT)

1. ครอบเอทานอล
2. ซ้อนตักสาร
3.

ปิเปตขนาด	5	มิลลิลิตร	1	ปิเปต
-----------	---	-----------	---	-------
4.

ปิเปตขนาด	1	มิลลิลิตร	1	ปิเปต
-----------	---	-----------	---	-------
5.

เข็มฉีดยาขนาด	10	มิลลิลิตร	1	อัน
---------------	----	-----------	---	-----
6.

ปิีกเกอร์ ขนาด	25	มิลลิลิตร	3	ใบ
----------------	----	-----------	---	----
7. อลูมิเนียมฟรอยล์ (aluminum foil)

8. แท่งแก้วคนสาร
9. แท่งแม่เหล็กคนสาร
10. หลอดหยด
11. เวอร์เนียดิจิตอล
12. เครื่องชั่งดิจิตอล ความละเอียด 0.0001 กรัม ผลิตโดยบริษัท Sartorius
13. เครื่องอัลตราโซนิกส์ ผลิตโดยบริษัท NDI รุ่น 136 H

3.2.3 อุปกรณ์และเครื่องมือที่ใช้ในการเตรียมคอมโพสิตของแบเรียมไททาเนตกับพอลิไดเมทิลไซลอกเซน (BT-PDMS) และการปรับปรุงสมบัติด้วยแท่งนาโนคาร์บอน (BT-PDMS-CNT)

1. กล่องพลาสติกแบบ 3 ช่อง
2. กระจกเอทานอล
3. ซ้อนตักสาร
4.

ปิเปตขนาด	5	มิลลิลิตร	1	ปิเปต
-----------	---	-----------	---	-------
5.

ปิเปตขนาด	1	มิลลิลิตร	1	ปิเปต
-----------	---	-----------	---	-------
6.

เข็มฉีดยาขนาด	10	มิลลิลิตร	1	อัน
---------------	----	-----------	---	-----
7.

ปิ๊กเกอร์	ขนาด 25	มิลลิลิตร	5	ใบ
	ขนาด 50	มิลลิลิตร	5	ใบ
	ขนาด 500	มิลลิลิตร	1	ใบ
8. อลูมิเนียมฟรอยล์ (aluminum foil)
9. แท่งแก้วคนสาร
10. แท่งแม่เหล็กคนสาร
11. หลอดหยด
12. เทปทองแดง (copper tape)
13. เทปคาร์บอน (carbon tape)
14. กรรไกร
15. เวอร์เนียดิจิตอล
16. เครื่องชั่งดิจิตอล ความละเอียด 0.0001 กรัม ผลิตโดยบริษัท Sartorius
17. เครื่อง Plasma Cleaner PDC-001 (115V); PDC-002 (230V) ผลิตโดยบริษัท Harrick Plasma

3.2.4 เครื่องมือที่ใช้ในการวิเคราะห์

1. กล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด (Scanning Electron Microscope) ยี่ห้อ Zeiss รุ่น EVO MA 10
2. เครื่องอินฟราเรดสเปกโตรมิเตอร์ (Infrared Spectrometer :IR) ผลิตโดยบริษัท PerkinElmer
3. เครื่องตรวจการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ (X-ray diffractometer: XRD) ผลิตโดยบริษัท Siemens รุ่น D8 Advance

4. เครื่อง LCZ มิเตอร์ รุ่น Agilent E4980A ใช้วัดค่าความจุไฟฟ้า และค่าการสูญเสียไดอิเล็กทริก (dielectric loss) ในช่วงความถี่ 20 Hz ถึง 2 MHz

3.3 การเตรียม คอมโพลีเมอร์ของเส้นใยนาโนเลดเซอร์โคเนตกับพอลิไวนิลลิดีนฟลูออไรด์ (PZ-PVDF) และทำการปรับปรุงสมบัติ ด้วยแท่งนาโนคาร์บอน (PZ-PVDF-CNT)

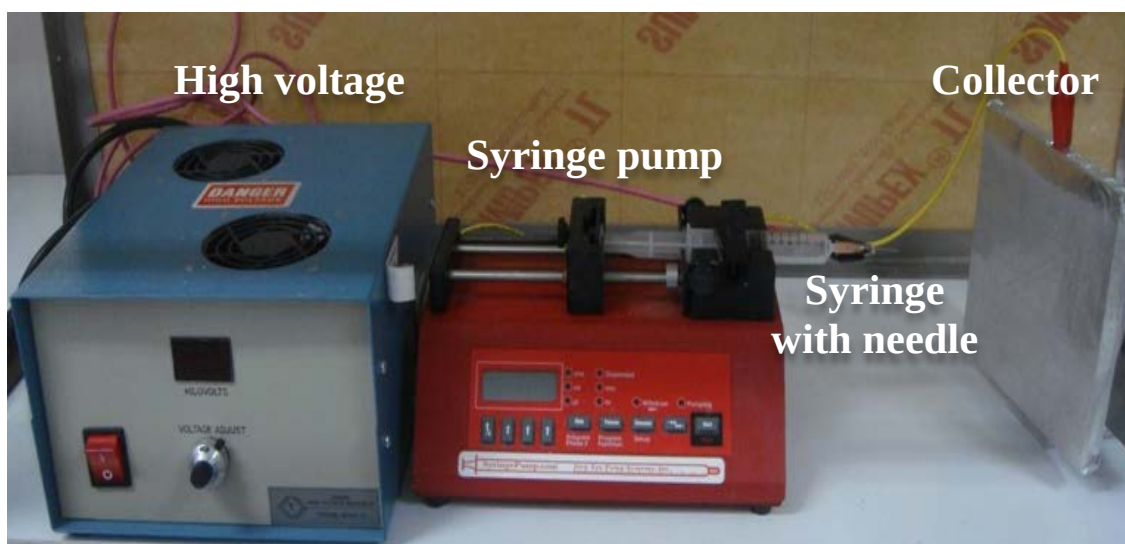
3.3.1 การเตรียมสารละลายตั้งต้นเลดเซอร์โคเนตด้วยกระบวนการโซล-เจล

ในการเตรียมสารละลายตั้งต้นเลดเซอร์โคเนต (PZ) ด้วยกระบวนการโซล-เจล จะใช้เลดอะซิเตตไตรไฮเดรต ($\text{Pb}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$) และสารละลายเซอร์โคเนียมบิวทอกไซด์ ($\text{C}_{16}\text{H}_{36}\text{O}_4\text{Zr}$) ที่มีความบริสุทธิ์สูงเป็นสารตั้งต้น และใช้ 2-เมทอกซีเอทานอล (2-Methoxyethanol; $\text{C}_2\text{H}_8\text{O}_2$) เป็นตัวทำละลาย โดยเริ่มจากการละลายเลดอะซิเตตไตรไฮเดรตและเซอร์โคเนียมบิวทอกไซด์ด้วย 2-เมทอกซีเอทานอลในปิกเกอร์แยกกัน ทำการปั่นจนเป็นเวลา 30 นาที โดยให้ความร้อนในการละลายเลดอะซิเตตที่ 70°C จากนั้นผสมสารละลายสองส่วนเข้าด้วยกันในขวดวัดปริมาตร 10 มิลลิลิตร เติมนอร์มอลเฮกเซน 1 มิลลิลิตร จากนั้นปรับปริมาตรด้วย 2-เมทอกซีเอทานอล โดยให้ความเข้มข้นสุดท้ายเป็น 1.0 โมลาร์ และใช้ปริมาณเลดอะซิเตตไตรไฮเดรตมากเกิดพอ 3%โดยโมล จากนั้นทำการปั่นจนที่อุณหภูมิ 70°C เป็นเวลา 1 ชั่วโมง

3.3.2 การเตรียมสารละลายของเลดเซอร์โคเนตกับพอลิเอทิลีนออกไซด์

นำพอลิเอทิลีนออกไซด์ (PEO; $M_w \sim 300,000$) มาละลายด้วยเอทานอลบริสุทธิ์ ให้ความเข้มข้น 5%โดยน้ำหนักจากนั้นนำสารละลายเลดเซอร์โคเนตที่เตรียมได้ข้างต้นผสมกับสารละลายพอลิเอทิลีนออกไซด์ (PEO) ในอัตราส่วนโดยปริมาตรของสารตั้งต้นเลดเซอร์โคเนตต่อพอลิเอทิลีนออกไซด์เป็น 10:3 ทำการปั่นจนที่อุณหภูมิห้อง เป็นเวลา 1 ชั่วโมง จะได้สารละลายคอมโพลีเมอร์ตั้งต้นสำหรับกระบวนการอิเล็กโตรสปินนิง

3.3.3 การประดิษฐ์เส้นใยด้วยกระบวนการอิเล็กโตรสปินนิง



ภาพที่ 3.1 ระบบอิเล็กทรอนิกส์สปินนิ่งสำหรับประดิษฐ์เส้นใยนาโนเซรามิกเลดเซอร์โคเนต (PZ)

นำสารละลายของเลดเซอร์โคเนตกับพอลิเอทิลีนออกไซด์ที่เตรียมไว้ข้างต้นมา 10 มิลลิลิตร บรรจุลงในหลอดฉีดยาพลาสติกที่ติดด้วยเข็มโลหะ จากนั้นติดตั้งลงในระบบอิเล็กทรอนิกส์สปินนิ่ง โดยเชื่อมต่อเข้ากับระบบควบคุมอัตราการไหล (syringe pump) และต่อปลายหัวบวทของเครื่องกำเนิดศักย์ไฟฟ้าแรงสูง (high voltage) เข้ากับเข็มโลหะ ส่วนอีกหัวต่อกับแผ่นอลูมิเนียมห่อด้วยอลูมิเนียมฟลอยด์ ซึ่งทำหน้าที่เป็นวัสดุรองรับแบบคงที่ ดังภาพที่ 3.1 โดยกำหนดให้ระยะห่างระหว่างปลายเข็มถึงวัสดุรองรับคงที่ที่ 15 เซนติเมตร ใช้ความต่างศักย์ไฟฟ้าที่ 10 kV และอัตราการไหล 0.5 มิลลิลิตรต่อชั่วโมง เมื่อได้เส้นใยคอมโพสิตจากกระบวนการอิเล็กทรอนิกส์สปินนิ่งแล้ว ลอกเส้นใยที่ได้ออกจากแผ่น อลูมิเนียมฟลอยด์ใส่ลงในครุชีเบิ้ลที่มีฝาปิด จากนั้นนำไปเผาแคลไซน์ที่อุณหภูมิ 850°C เพื่อให้เกิดเฟสบริสุทธิ์ของเพอโรฟสไกต์

3.3.4 การเตรียมคอมโพสิตของเลดเซอร์โคเนตกับพอลิไวนิลิดีนฟลูออไรด์ (PZ-PVDF) และปรับปรุงสมบัติด้วยแท่งนาโนคาร์บอน (PZ-PVDF-CNT)

นำเส้นใยนาโนเลดเซอร์โคเนตที่ได้มาเตรียมเป็นคอมโพสิตกับพอลิไวนิลิดีนฟลูออไรด์ โดยเริ่มจากการละลายพอลิไวนิลิดีนฟลูออไรด์ (PVDF; $M_w \sim 534,000$; Aldrich) ในไดเมทิลฟอร์มาไมด์ (DMF) เพื่อให้ได้พอลิเมอร์เมทริกของคอมโพสิต โดยทำการเตรียมสารสองชุด ชุดแรกไม่มีการเติมสารตัวเติมแท่งนาโนคาร์บอน (PZ/PVDF) ส่วนชุดที่สองนำไปผสมกับแท่งนาโนคาร์บอน (carbon nanotubes; CNT) ในอัตราส่วน 1wt% ของ CNT (PZ/CNT/PVDF) หลังจากทำการปั่นกวนเป็นเวลา 1 ชั่วโมง เทของผสมที่ได้ลงบนเส้นใยเลดเซอร์โคเนต และนำไปไล่ฟองอากาศเป็นเวลา 10 นาที จากนั้นอบให้แห้งที่อุณหภูมิ 80°C เป็นเวลา 24 ชั่วโมง

3.4 การเตรียมคอมโพสิตแบบเรียบไททานตกับพอลิไดเมทิลซิลอกเซน (BT-PDMS) และการปรับปรุงสมบัติด้วยแท่งนาโน คาร์บอน (BT-PDMS-CNT)

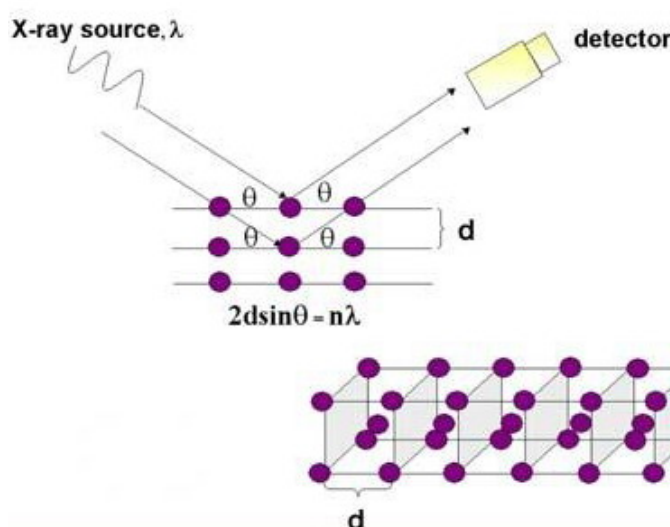
ซึ่งแบบเรียบไททานต ($BaTiO_3$) อนุภาคนาโน ตามอัตราส่วนที่ต้องการที่ 10-50% โดยน้ำหนัก ใส่ในบีกเกอร์ เติมพอลิไดเมทิลซิลอกเซน (C_2H_6OSi)_n 10 ml และซิลิโคน อีลาสโตเมอร์ เคียวริง เอเจนท์ 1 ml ปั่นกวนให้สารผสมเข้ากันเป็นเวลา 30 นาที จากนั้นเทของผสมที่ได้ลงแม่พิมพ์ แล้วเกลี่ยให้เสมอกัน ทิ้งไว้ เป็นเวลา 24 ชั่วโมง ที่อุณหภูมิห้อง จากนั้นทำการลอกชิ้นงานออกจากแม่พิมพ์ ทำเช่นเดียวกันจนครบทุกสัดส่วน โดยทำการเตรียมสารสองชุด ชุดแรกไม่มีการเติมสารตัวเติมแท่งนาโนคาร์บอน (PZ/PVDF) ส่วนชุดที่สองนำไปผสมกับแท่งนาโนคาร์บอน (carbon nanotubes; CNT) ในอัตราส่วน 1-5wt% ของ CNT (PZ/CNT/PVDF)

3.5 การตรวจสอบเอกลักษณ์ด้วยเทคนิคการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ (X-Ray Diffraction Analysis; XRD) [41]

เทคนิคการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ (X-ray diffraction technique) เป็นเทคนิคที่อาศัยหลักการเลี้ยวเบนและการกระเจิงของรังสีเอกซ์ภายในเนื้อวัสดุ โดยอาศัยองค์ความรู้พื้นฐานของวิชา โครงสร้างผลึก (Crystallography) ซึ่งเทคนิคการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์นี้ เป็นเทคนิคที่ใช้วิเคราะห์วัสดุแบบไม่ทำลาย (Non-destructive analysis) โดยสามารถใช้ศึกษาและวิเคราะห์โครงสร้างผลึก (Crystal structure) องค์ประกอบของสารประกอบ การจัดเรียงของอะตอมในโมเลกุลของ

สารประกอบ ทั้งในเชิงคุณภาพ (Qualitative) และเชิงปริมาณ (Quantitative) โดยเครื่องมือที่ใช้ในการศึกษาได้แก่ เครื่องเอกซเรย์ดิฟแฟรกชัน (X-ray diffraction) ซึ่งเป็นเครื่องมือที่มีความสำคัญมากในกระบวนการควบคุมและตรวจสอบคุณภาพของวัตถุดิบและผลิตภัณฑ์ในขั้นตอนต่าง ๆ

ในปี ค.ศ. 1915 W.H. Bragg และ W.L. Bragg ได้เสนอแนวคิดที่ว่าเราสามารถมองผลึกว่าประกอบด้วย ชั้น (Layer) หรือ ระนาบ (Plane) ของอะตอมซึ่งสะท้อนคลื่นที่ตกกระทบ โดยมุมตกกระทบจะเท่ากับมุมสะท้อน ทั้งนี้ลำคลื่นที่สะท้อนออกมาจากระนาบต่าง ๆ จะมีความเข้มสูง ถ้าหากความแตกต่างระหว่างระยะเดินทาง (Path difference) ของคลื่นที่สะท้อนจากระนาบที่อยู่ข้างเคียงมีค่าเป็นจำนวนเท่าของความยาวคลื่นที่ตกกระทบ ดังภาพที่ 3.2



ภาพที่ 3.2 แบบจำลองการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์

จากกฎของแบรกก์ (Bragg's law) จะสามารถคำนวณหาระยะห่างระหว่างระนาบได้ โดยปกติแล้วของแข็งที่เป็นผลึกจะมีโครงสร้างที่แน่นอน โดยผลึกจะประกอบด้วยอะตอม ไอออน หรือโมเลกุลที่เรียงตัวกันอย่างเป็นระเบียบมีการซ้ำกันเกิดขึ้นในทิศทางระยะไกลในทุกทิศทาง มีมุมและระยะห่างระหว่างอะตอมที่แน่นอน โดยจะศึกษาในรูปแบบโครงข่าย (Lattice) ที่มีรูปร่างที่แน่นอน

โดยงานวิจัยนี้จะนำผลตัวอย่างที่ได้จากการเผาแคลไซน์ไปทำการศึกษาพฤติกรรมของการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ (X-ray diffractometer หรือ XRD) เพื่อหาเฟสของโครงสร้างผลึก (Crystal phase identification) ซึ่งจะอาศัยการบังคับคลื่นเอกซเรย์ที่มีความยาวคลื่นเดียวตกกระทบตัวอย่าง เพื่อศึกษาชั้น (Layer) หรือระนาบ (Plane) ของอะตอมในผลึกที่มีมุมต่าง ๆ กัน นำผลการวิเคราะห์เทียบกับฐานข้อมูลมาตรฐาน (JCPDS) เพื่อระบุวิวัฒนาการของสารตัวอย่างการกระเจิงของรังสีเอกซ์ โดยเป็นไปตามกฎของแบรกก์ (Bragg's law) ซึ่งสามารถหาระยะห่างระหว่างระนาบได้ ดังสมการที่ 3.1

$$2d \sin \theta = n\lambda \quad (3.1)$$

- เมื่อ d คือ ระยะห่างระหว่างระนาบของผลึก hkl
 θ คือ มุมที่เกิดการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์
 n คือ เลขจำนวนเต็มใดๆ ($n = 1, 2, 3, \dots$)
 λ คือ ความยาวคลื่นของรังสีเอกซ์ที่ได้จากเป้าทองแดงมีค่า $1.54056 \text{ \AA}$

สภาวะที่ใช้ในการวิเคราะห์ในงานวิจัยนี้ คือ

อุณหภูมิ	25	องศาเซลเซียส
มุม 2θ เริ่มต้น – สิ้นสุด	20 – 80	องศา
Step size	0.02	องศา
Time step	1	วินาที

ซึ่งรูปแบบการเลี้ยวเบนของลำรังสีเอกซ์ที่ได้จะแสดงความสัมพันธ์ระหว่างมุม 2θ และความเข้มของรังสีเอกซ์ จากนั้นนำข้อมูลที่ได้มาเปรียบเทียบกับข้อมูลมาตรฐาน JCPDS (Joint Committee on Powder Diffraction Standard) เพื่อระบุวัฏภาคองค์ประกอบของสารตัวอย่าง และสามารถคำนวณหาขนาดผลึกจากรูปแบบการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ได้จากสมการที่ 3.2

$$D = \frac{k\lambda}{\beta \cos \theta} \quad (3.2)$$

- เมื่อ D คือ ขนาดของผลึก ($\text{\AA}$)
 k คือ ค่าคงที่มีค่าเท่ากับ 0.89
 λ คือ ความยาวคลื่นของรังสีเอกซ์ที่ได้จากเป้าทองแดงมีค่า $1.54056 \text{ \AA}$
 θ คือ มุมที่เกิดการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ (Degree)
 β คือ มุมที่เกิดการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ (Radian)

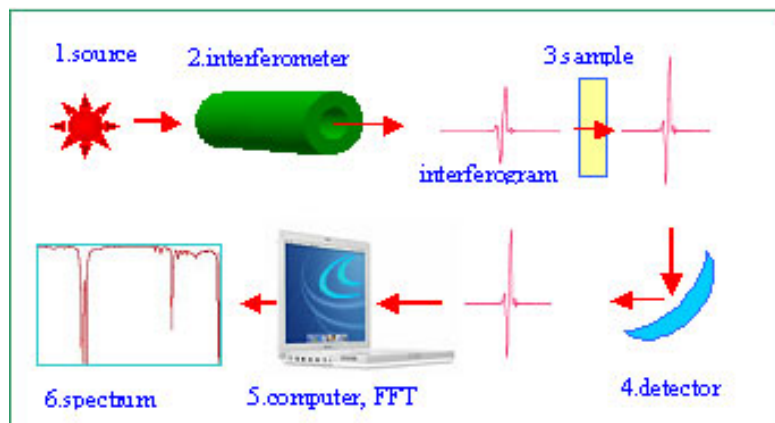
3.6 การตรวจสอบเอกลักษณ์ด้วยเครื่องอินฟราเรดสเปกโทรสโกปี (Fourier Transform Infrared Spectrometer; FT-IR) [42]

รังสีอินฟราเรดเป็นคลื่นแม่เหล็กไฟฟ้าที่มีความยาวคลื่นยาวกว่าคลื่นแสงวิสิเบิล รังสีอินฟราเรดนี้แบ่งได้เป็น 3 ช่วง คือ อินฟราเรดย่านใกล้ (Near IR) แล่บการดูดกลืนแสงของโมเลกุลในย่านนี้ส่วนใหญ่เกิดจากโอเวอร์โทนซึ่งจะเริ่มตั้งแต่ $0.8\text{-}2.5 \text{ }\mu\text{m}$ ($12500\text{-}4000 \text{ cm}^{-1}$) อินฟราเรดย่านกลาง (Middle IR) อยู่ระหว่าง $2.5\text{-}50 \text{ }\mu\text{m}$ ใช้ศึกษาคุณภาพวิเคราะห์และปริมาณวิเคราะห์ ในช่วงนี้จะแบ่งเป็นช่วงกลุ่มความถี่ที่ให้ข้อมูลเกี่ยวกับการดูดกลืนแสงของหมู่ฟังก์ชันและช่วงปลายนิ้วมือที่จะให้ข้อมูลเกี่ยวกับโครงสร้างของโมเลกุล และอินฟราเรดย่านไกล (Far IR) อยู่ระหว่าง $50\text{-}100 \text{ }\mu\text{m}$ ($200\text{-}10 \text{ cm}^{-1}$) จะให้ข้อมูลเกี่ยวกับการหมุนของโมเลกุลเนื่องจากพลังงานที่เกี่ยวข้องกับการทรานสิชันมีระดับพลังงานค่อนข้างต่ำ

เครื่องอินฟราเรดสเปกโตรโฟโตมิเตอร์ (Infrared spectrophotometer) จะใช้หลักการกระจายแสงของสเปกตรัม การแผ่รังสีแม่เหล็กไฟฟ้าในช่วงของอินฟราเรด แล้วทำการวัดค่าความเข้มแสงเปรียบเทียบกับความยาวคลื่นหรือเลขคลื่น (Frequency-domain spectrum) ซึ่งก็จะได้ออกมาเป็นสเปกตรัม แต่สำหรับอินฟราเรดสเปกโทรสโกปี (FT-IR) จะใช้การวัดความเข้มของแสงที่ความยาวคลื่นต่างๆ กันอย่างต่อเนื่องเปรียบเทียบกับเวลา (Time-domain spectrum) จากนั้นจะ

ถูกเปลี่ยนให้เป็นสเปกตรัมของความเข้มของแสงต่อความยาวคลื่นหรือเลขคลื่น โดยการ Fourier transform ด้วยคอมพิวเตอร์ จะได้ออกมาเป็น Fourier transform spectrum ด้วยวิธีการนี้จะช่วยให้การวิเคราะห์มีความรวดเร็วเพิ่มขึ้น พร้อมทั้งมีความละเอียดมากขึ้นด้วย

โดยเริ่มจากการนำสารตัวอย่างมาบดผสมกับโพแทสเซียมโบรไมด์ (KBr) ที่ปราศจากความชื้น จากนั้นใส่ลงในแม่พิมพ์ แล้วจึงนำเข้าเครื่องอัดเม็ด ภายใต้ความดัน 10^{-4} กิโลกรัมต่อตารางเมตร นาน 5 นาที แล้วจึงนำเม็ดโพแทสเซียมโบรไมด์ (KBr) ออกจากแม่พิมพ์ จะได้เม็ดโพแทสเซียมโบรไมด์ (KBr) ที่โปร่งแสง จากนั้นนำไปตรวจสอบเอกลักษณ์โดยใช้เครื่องอินฟราเรดสเปกโทรสโกปี (FT-IR)



ภาพที่ 3.3 ส่วนประกอบของเครื่อง FTIR spectrometer [43]

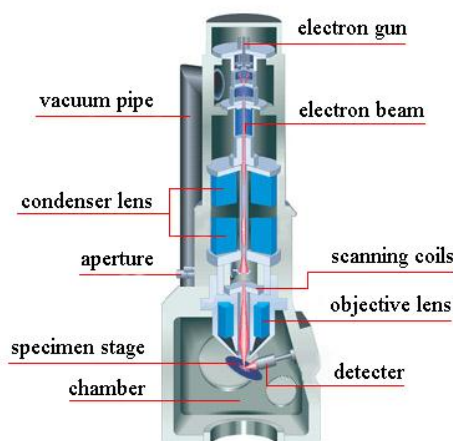
3.7 การตรวจสอบสัณฐานวิทยาด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด (Scanning Electron Microscope; SEM) [44]

กล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด เป็นระบบที่ภาพเกิดจากการสแกนด้วยลำอิเล็กตรอนกระทบชิ้นงานตัวอย่าง ทำให้เกิดอันตรกิริยากับอะตอมของโครงสร้างในชิ้นงานตัวอย่าง และเกิดการปลดปล่อยอนุภาคและคลื่นแม่เหล็กไฟฟ้าตามสมบัติทางกายภาพของชิ้นงานตัวอย่าง ได้เป็นสัญญาณอิเล็กตรอน (Electron signal) ซึ่งสามารถแบ่งประเภทได้ดังนี้

- (1) อิเล็กตรอนทุติยภูมิ (Secondary electrons) เป็นอิเล็กตรอนที่หลุดออกจากอะตอม เนื่องจากได้ดูดกลืนพลังงานจากอิเล็กตรอนปฐมภูมิ (Primary electrons) ดังนั้นทำให้อิเล็กตรอนทุติยภูมิมีค่าพลังงานต่ำ และเกิดได้ดีกับธาตุที่มีเลขอะตอมค่อนข้างต่ำ
- (2) อิเล็กตรอนกระเจิงกลับ (Backscattering electrons) เป็นอิเล็กตรอนที่มีการสูญเสียพลังงานบางส่วนให้กับอะตอมแล้วเกิดการกระเจิงกลับออกมา เกิดได้ดีกับธาตุที่มีเลขอะตอมสูง
- (3) อิเล็กตรอนทะลุผ่าน (Transmitted electrons) เป็นส่วนของอิเล็กตรอนที่เหลือจากการดูดกลืนพลังงานของชิ้นงานตัวอย่าง จึงสามารถทะลุผ่านออกมาได้
- (4) รังสีเอกซ์ (X-rays) เป็นคลื่นแม่เหล็กไฟฟ้าที่ปลดปล่อยออกมาหลังการทำอันตรกิริยาระหว่างอะตอมบนชิ้นงานตัวอย่างกับอิเล็กตรอนพลังงานสูง
- (5) อิเล็กตรอนที่ถูกดูดกลืนในชิ้นงานตัวอย่าง (Absorbed electrons) เป็นอิเล็กตรอนที่สูญเสียพลังงานให้กับอะตอมในชิ้นงานตัวอย่างหมด

ในการศึกษาสัณฐานวิทยาด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด ส่วนใหญ่เลือกวัดสัญญาณอิเล็กตรอน 2 แบบ คือ สัญญาณอิเล็กตรอนกระเจิงกลับ (Backscattering electrons) และสัญญาณอิเล็กตรอนทุติยภูมิ (Secondary electrons) ซึ่งสัญญาณอิเล็กตรอนทั้งสองแตกต่างกันที่ สัญญาณอิเล็กตรอนทุติยภูมิมีค่าพลังงานอิเล็กตรอนต่ำกว่าสัญญาณอิเล็กตรอนกระเจิงกลับ และพบว่าสัญญาณอิเล็กตรอนทุติยภูมิมาจากพื้นผิวของชิ้นงานตัวอย่างระดับนาโนเมตร ส่วนสัญญาณอิเล็กตรอนกระเจิงกลับมาจากพื้นผิวของชิ้นงานตัวอย่างที่ระดับลึกกว่า ทำให้สัญญาณอิเล็กตรอนกระเจิงกลับมีความสามารถในการແຈກແຈງต่ำกว่าสัญญาณอิเล็กตรอนทุติยภูมิ ความคมชัดของภาพที่ได้จากสัญญาณอิเล็กตรอนกระเจิงกลับขึ้นกับเลขอะตอมของชิ้นงานตัวอย่าง คือ ถ้าชิ้นงานมีเลขอะตอมมาก ทำให้ภาพที่ได้มีความคมชัดมาก ส่วนความชัดเจนของภาพที่ได้จากสัญญาณอิเล็กตรอนทุติยภูมิขึ้นกับเลขอะตอม และลักษณะพื้นผิว (Topograph) ของชิ้นงานตัวอย่าง เมื่อมีการเปลี่ยนแปลงสัญญาณอิเล็กตรอนเป็นภาพ จะปรากฏภาพให้เห็นบน CRT เหมือนสัญญาณภาพจากโทรทัศน์

โดยงานวิจัยนี้จะทำการการตรวจสอบสัณฐานวิทยาโดยใช้กล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด (SEM) เพื่อศึกษาลักษณะรูปร่างและขนาดของเกรนหรือสิ่งแปลกปลอมที่ได้ นำมาอธิบายความสัมพันธ์ที่มีต่อเงื่อนไขต่างๆ เริ่มจากติดสารตัวอย่างลงบนคาร์บอนเทป แล้วจึงนำแผ่นคาร์บอนเทปที่มีสารตัวอย่างติดอยู่นั้นไปติดลงบนแผ่นอะลูมิเนียม (Stub) จากนั้นเคลือบผิวหน้าชิ้นงานที่เตรียมได้ด้วยทองคำบริสุทธิ์ โดยใช้เทคนิคสปัตเตอริง (Sputtering) เป็นเวลา 1 นาที แล้วนำไปตรวจสอบสัณฐานวิทยาด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด (SEM)



ภาพที่ 3.4 ส่วนประกอบของกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด [45]

3.8 การตรวจสอบสมบัติไดอิเล็กทริก (Dielectric properties) [46-48]

ไดอิเล็กทริก เป็นสมบัติหนึ่งของฉนวนไฟฟ้า เมื่อนำมาคั่นระหว่างแผ่นตัวนำในตัวเก็บประจุ จะทำให้ตัวเก็บประจุสามารถเก็บสะสมพลังงานในรูปสนามไฟฟ้าระหว่างแผ่นตัวนำได้ โดยจะทำให้เกิดการเรียงตัวของโพลาริเซชันขึ้นภายในเนื้อสารไดอิเล็กทริก ทำให้เกิดโครงสร้างของตัวเก็บประจุขึ้น ค่าความเก็บประจุจะเป็นสัดส่วนโดยตรงกับค่าคงที่ไดอิเล็กทริกของสารที่คั่นระหว่างแผ่นตัวนำตามการทดลองของฟาราเดย์ ดังนั้น การศึกษาค่าคงที่ไดอิเล็กทริกของสารต่างๆ รวมถึงค่าการสูญเสียไดอิเล็กทริก สามารถทำได้โดยการวัดค่าตัวเก็บประจุของสารนั้นๆ ที่ค่าสนามไฟฟ้าต่างๆ โดยใช้วงจร RLC

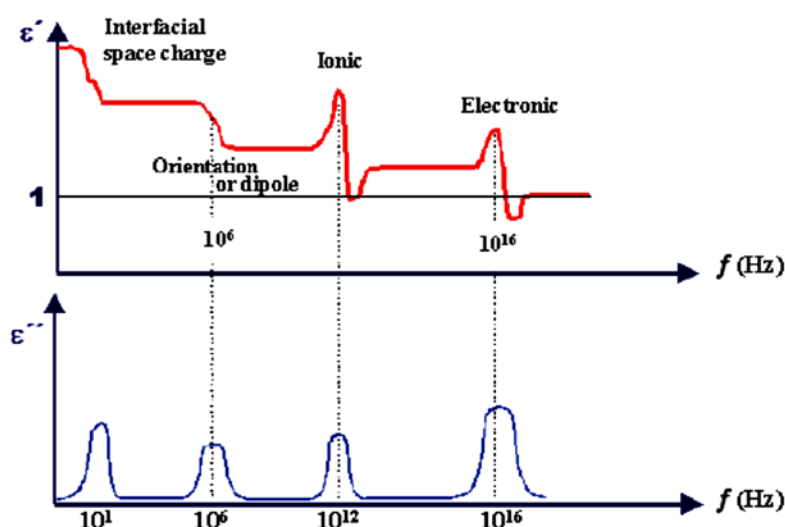
เมื่อให้สนามไฟฟ้าแก่สารไดอิเล็กทริก วัสดุจะถูกเหนี่ยวนำให้เกิดพฤติกรรมที่เรียกว่าโพลาไรเซชัน โดยทั่วไปโพลาไรเซชันในวัสดุสามารถเกิดได้ 4 แบบ ขึ้นอยู่กับอุณหภูมิและความถี่ ดังแสดงในภาพที่ 3.5 คือ อิเล็กทรอนิกส์ (electronic) อะตอมมิก (atomic polarization) โอเรียนเทชัน หรือไดโพล (orientation or dipole) และอินเทอร์เฟซเชียล หรือสเปซชาร์จ โพลาไรเซชัน (interfacial or space charge polarizations)

(1) อิเล็กทรอนิกส์โพลาไรเซชันเกิดขึ้นเนื่องจากการเปลี่ยนแปลงตำแหน่งศูนย์กลางของอิเล็กตรอนจากนิวเคลียส เมื่อได้รับสนามไฟฟ้า

(2) อะตอมมิกโพลาไรเซชัน เกิดจากพันธะ ระหว่างอะตอมถูกยืดออก หรือมีการเปลี่ยนแปลงการเรียงตัวของอะตอมมิกนิวคลีไอในโมเลกุลเมื่อได้รับสนามไฟฟ้า

(3) โอเรียนเทชันหรือไดโพลโพลาไรเซชันเกิดเนื่องจากโมเลกุลมีขั้วเกิดการหมุนสั่นหรือเคลื่อนที่เพื่อเรียงตัวในทิศทางตรงกันข้ามกับสนามไฟฟ้าที่ได้รับ

(4) อินเทอร์เฟซเชียลหรือสเปซชาร์จโพลาไรเซชันเป็นกระบวนการที่เกิดจากการสะสมของไอออนที่พื้นผิวของวัสดุกับพื้นผิวของอิเล็กโทรด หรือระหว่างพื้นผิวของวัสดุที่มีความต่างความสามารถในการนำไฟฟ้าซึ่งโดยทั่วไปจะเกิดขึ้นที่อุณหภูมิสูงและความถี่ต่ำ



ภาพที่ 3.5 กราฟแสดงโพลาไรเซชันของวัสดุในช่วงความถี่ต่างๆ

3.8.1 ค่าคงที่ไดอิเล็กทริก (Dielectric constant)

หลักการพื้นฐานของไดอิเล็กทริกเริ่มจากการให้สนามไฟฟ้ากับตัวเก็บประจุ หรือเรียกว่าคาปาซิเตอร์ (capacitor) ที่อยู่ระหว่างแผ่นอิเล็กโทรด 2 แผ่น สิ่งที่เกิดขึ้นคือ ประจุบวกถูกเก็บไว้ที่แผ่นอิเล็กโทรดแผ่นหนึ่ง ส่วนประจุลบถูกเก็บไว้ในแผ่นอิเล็กโทรดอีกแผ่นที่ขนานกัน (เห็นได้จากภาพที่ 2) ความจุไฟฟ้า (capacitance) ที่ปราศจากวัสดุที่เป็นตัวเก็บประจุและอยู่ในระบบสุญญากาศ (C_0) มีความสัมพันธ์กับปริมาณประจุที่เก็บในแผ่นอิเล็กโทรดคู่ขนานทั้ง 2 แผ่น (Q_0) และความต่างศักย์ของแผ่นคู่ขนาน (V_0) ดังสมการที่ 3.3

$$C_0 = \frac{Q_0}{V_0} \quad (3.3)$$

เมื่อใส่แผ่นวัสดุที่เป็นตัวเก็บประจุเข้าไประหว่างแผ่นอิเล็กโทรดคู่ขนานดังกล่าว ความจุไฟฟ้าบนแผ่นอิเล็กโทรดจะเพิ่มขึ้นเนื่องจากความสามารถของวัสดุเก็บประจุในการปรับสนามไฟฟ้าให้เป็นกลางซึ่งจะทำให้แผ่นคู่ขนานสามารถเก็บประจุได้เพิ่มขึ้น ประจุบนแผ่นอิเล็กโทรดทั้งสองจึงเพิ่มจาก Q_0 เป็น Q และค่าความจุไฟฟ้าจาก C_0 เพิ่มขึ้นเป็น C การเพิ่มของประจุ Q เกี่ยวข้องกับการเกิดโพลาไรเซชัน (polarization, P) ที่เหนี่ยวนำในวัสดุไดอิเล็กทริกภายใต้สนามไฟฟ้า (ดังภาพที่ 3.6) ส่งผลให้อัตราส่วนของ C ต่อ C_0 มีความสัมพันธ์กับ Q และ P เป็นดังสมการที่ 3.4

$$\epsilon = \frac{C}{C_0} = \frac{Q+P}{Q} \quad (3.4)$$

อัตราส่วนของ C ต่อ C_0 เรียกว่า เรเลทีฟ เพอร์มิททิวิตี (relative permittivity) หรือค่าคงที่ไดอิเล็กทริก เนื่องจากความจุไฟฟ้าเป็นฟังก์ชันกับพื้นที่ A และระยะห่างระหว่างแผ่นคู่ขนานอิเล็กโทรดหรือความหนาของวัสดุเก็บประจุ ดังนั้นจึงสามารถเขียนความสัมพันธ์ระหว่างความจุไฟฟ้า ค่าคงที่ไดอิเล็กทริก พื้นที่ และระยะห่างระหว่างแผ่นคู่ขนานอิเล็กโทรด ดังแสดงในสมการที่ (3.5) กรณีที่จ่ายความต่างศักย์ไฟฟ้าให้กับตัวเก็บประจุเท่ากัน ความสามารถในการเก็บพลังงานในรูปสนามไฟฟ้า (ประจุ) จะขึ้นกับค่าคงที่ไดอิเล็กทริกที่คั่นระหว่างแผ่นตัวนำ

$$C = \frac{\epsilon_r \epsilon_0 A}{d} \quad (3.5)$$

เมื่อ ϵ_0 เป็นค่าคงที่ไดอิเล็กทริกในสภาวะสุญญากาศ (vacuum permittivity) ซึ่งมีค่าเท่ากับ 8.85×10^{-12} ฟารัดต่อเมตร

ϵ_r เป็นสภาพ ยอมสัมพัทธ์ (relative permittivity) หรือที่นิยมเรียกกันว่า ค่าคงที่ไดอิเล็กทริก (dielectric constant) ของสารไดอิเล็กทริก

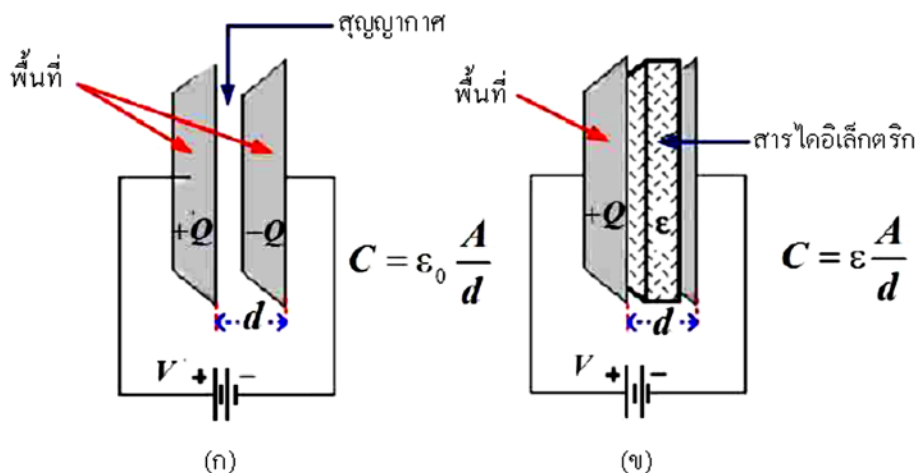
จากทฤษฎีแม่เหล็กไฟฟ้า ความหนาแน่นของฟลักซ์ไฟฟ้าหรือค่าการแทนที่ ไดอิเล็กทริก (dielectric displacement) K มีค่าเท่ากับปริมาณประจุที่เก็บอยู่ในแผ่นอิเล็กโทรด และผลของการเกิดโพลาไรเซชัน P ต่อสนามไฟฟ้าที่ได้รับ E สำหรับวัสดุใดๆ ที่วางอยู่ระหว่างแผ่นคู่ขนานอิเล็กโทรดเรียกว่า ไดอิเล็กทริก ซัสเซพทิบิลิตี (dielectric susceptibility) χ ซึ่งมีค่าเท่ากับ $\epsilon - 1$ ดังนั้นความสัมพันธ์ระหว่าง P , K , χ , E , ϵ จึงแสดงได้ดังสมการที่ 3.6

$$P = \chi \epsilon_0 E = K - \epsilon_0 E \quad (3.6)$$

เมื่อพิจารณาในระดับโมเลกุลสามารถอธิบายได้ว่าเมื่อวัสดุได้รับสนามไฟฟ้า ประจุที่อยู่ศูนย์กลางในโมเลกุลมีการขยับเคลื่อนที่ซึ่งจะทำให้ค่าไดโพลโมเมนต์ของโมเลกุลเปลี่ยนแปลง ตัวอย่างเช่น กรณีของการเกิดไดอิเล็กทริกโพลาไรเซชัน ถ้าศูนย์กลางของประจุ ไฟฟ้าขยับเคลื่อนด้วยปริมาณ δ และมีประจุทั้งหมดเป็นจำนวน e โมเลกุลจะมีค่าไดโพลโมเมนต์ μ เท่ากับ $e\delta$ ค่าไดโพลโมเมนต์ถือเป็นการวัดปริมาณเวกเตอร์ชนิดหนึ่ง เมื่อมีการให้ สนามไฟฟ้าในปริมาณน้อย ค่าไดโพลโมเมนต์ของโมเลกุลเดี่ยวจะเป็นสัดส่วนโดยตรงกับค่าสนามไฟฟ้าตั้งต้น ดังนั้นความสัมพันธ์ ระหว่าง

ค่าโพลาริเซชัน ไดโพลโมเมนต์ และจำนวนไดโพล ต่อหน่วยปริมาตร Nm สามารถเขียนได้ดังแสดงในสมการที่ 3.7

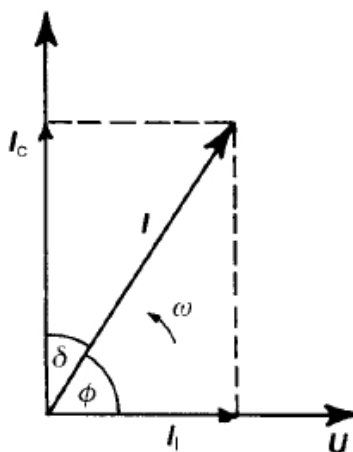
$$P = Nm\mu \quad (3.7)$$



ภาพที่ 3.6 (ก) ตัวเก็บประจุแผ่นโลหะขนานอย่างง่ายที่ตัวกลางระหว่างแผ่นเป็นสุญญากาศ (ข) ตัวเก็บประจุแบบเดียวกันแต่มีวัสดุไดอิเล็กตริกคั่นระหว่างแผ่นโลหะ

3.8.2 การสูญเสียทางไดอิเล็กตริก (Dielectric loss tangent)

เมื่อสารไดอิเล็กตริกอยู่ในสนามไฟฟ้ากระแสสลับ กระแสที่ไหลผ่านสารไดอิเล็กตริกจะมีเฟสหน้าความต่างศักย์เป็นมุม 90 องศา แต่ในทางปฏิบัติจะมีการสูญเสียเนื่องจากการที่ไดอิเล็กตริกมีความต้านทานไม่ถึงอนันต์ ทำให้เกิดเฟสของกระแสไฟฟ้านำหน้าความต่างศักย์น้อยกว่า 90 องศา ดังภาพที่ 2.36



ภาพที่ 3.7 ลักษณะเฟสที่เกิดขึ้นในสารไดอิเล็กตริกเมื่ออยู่ในสนามไฟฟ้ากระแสสลับ [38]

ด้วยเหตุนี้จึงเกิดเกิดการสูญเสียพลังงาน โดยการสูญเสียพลังงานเฉลี่ยสามารถหาได้โดยพิจารณากระแสที่ทำให้เกิดการสูญเสีย

$$\begin{aligned}\overline{P} &= \frac{1}{T} \int_0^T UI \, dt \\ &= \frac{1}{T} \int_0^T U_0 \sin(\omega t) I_0 \cos(\omega t - \delta) \, dt\end{aligned}\quad (3.8)$$

ทำการอินทิเกรตสมการ (3.8) จะได้

$$\overline{P} = \frac{1}{2} I_0 U_0 \sin \delta$$

เนื่องจาก $I_0 = I_c / \cos \delta$ และ $I_c = \omega U_0 C$ ดังนั้น พลังงานที่สูญเสียเฉลี่ย คือ

$$\overline{P} = \frac{1}{2} U_0^2 \omega C \tan \delta \quad (3.9)$$

เมื่อ $U_0 / \sqrt{2}$ และ $I_0 / \sqrt{2}$ คือ ความต่างศักย์รากที่สองของกำลังสองเฉลี่ย (rms voltage) และ กระแสรากที่สองของกำลังสองเฉลี่ย (rms current) ตามลำดับ โดยที่ $\tan \delta$ เรียกว่า การสูญเสียทางไดอิเล็กทริก (dielectric loss tangent)

งานวิจัยนี้ทำการตรวจสอบสมบัติไดอิเล็กทริก โดยทำการตรวจวัดค่าคงที่ไดอิเล็กทริก (ϵ_r) และ ค่าตัวประกอบการสูญเสียทางไดอิเล็กทริก ($\tan \delta$) ของเซรามิกที่เตรียมได้เทียบกับการเปลี่ยนแปลงความถี่และสัดส่วนองค์ประกอบ แล้วนำค่าความจุไฟฟ้าที่ได้มาคำนวณหาค่าคงที่ไดอิเล็กทริกได้จากสมการที่ 3.10

$$\epsilon_r = \frac{C_p d}{\epsilon_0 A} \quad (3.10)$$

เมื่อ ϵ_r คือ ค่าคงที่ไดอิเล็กทริก (dielectric constant) ของสารตัวอย่าง

C_p คือ ค่าความจุไฟฟ้า (capacitance) ของสารตัวอย่าง

d คือ ความหนาของสารตัวอย่าง (cm)

A คือ พื้นที่ของขั้วไฟฟ้าของสารตัวอย่าง (cm²)

ϵ_0 คือ ค่าคงที่ไดอิเล็กทริกของสุญญากาศ มีค่า 8.85×10^{-12} ฟารัด/เมตร

ค่าความสามารถเก็บประจุของสารสามารถวัดได้ที่มีความถี่ต่างๆ แต่โดยทั่วไปจะวัดที่ความถี่ 1 kHz ค่าคงที่ไดอิเล็กทริกจะมีค่าไม่คงที่ ขึ้นกับอุณหภูมิ (T) ของเนื้อสาร ตามสมการของ Curie-Weiss Law คือ

$$\epsilon_r - 1 = \frac{C}{T - T_c} \quad (3.11)$$

เมื่อ T คือ อุณหภูมิของสาร ($^{\circ}\text{C}$)

T_c คือ อุณหภูมิคูรี (curie temperature) หรือ อุณหภูมิที่สารเฟอร์ไรต์หรือเหล็กเซรามิกไม่มีขั้วไฟฟ้าหรือค่าโพราไรเซชันมีค่าเป็นศูนย์ ซึ่งเป็นค่าคงที่ขึ้นกับชนิดของสาร

C คือ ค่าคงที่คูรี (curie constant) มีค่าอยู่ระหว่าง 10^3 - 10^5