

ภาคผนวก ก

เครื่องมือในการวิเคราะห์คุณสมบัติของตัวเร่งปฏิกิริยา

1. การวิเคราะห์ขนาดผลึกของวัสดุด้วยเครื่องเอ็กซ์เรย์ดิฟแฟรคชัน (X-Ray Diffraction

Crystallography, XRD) (แม้น และอมร, 2534, Satterfield, 1993 และจตุพร และนุรักษ์, 2547)

เป็นการใช้อุปกรณ์เครื่องมือในการหาโครงสร้างอะตอมและโมเลกุลโดยอาศัยการกระเจิงของรังสีเอ็กซ์ผ่านเข้าไปในผลึกของวัสดุตัวอย่าง (crystalline material sample) วิธีนี้นับเป็นวิธีที่นิยมกันอย่างมากเพราะสามารถบอกเฟส (phases) ตำแหน่ง และขนาดเฉลี่ยของผลึกได้ ชัดจำกัดต่ำสุดในการตรวจวิเคราะห์ด้วยวิธีนี้สำหรับสารประกอบจะประมาณ 5% ส่วนธาตุจะประมาณ 1% โดยปริมาณ การวิเคราะห์จะแบ่งออกเป็น 2 ชนิด คือ สำหรับตัวอย่างที่เป็นผง (powder X-ray diffraction) และสำหรับตัวอย่างที่เป็นผลึกเดี่ยว (single-crystal X-ray diffraction)

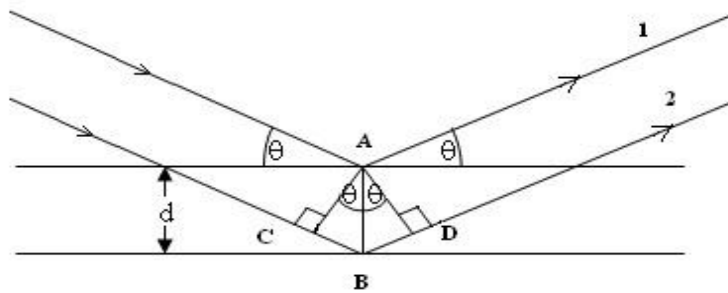
1. Powder X-Ray Diffraction ซึ่งสามารถวิเคราะห์ชนิดของวัสดุได้เนื่องจากการเกิดรังสีเอ็กซ์ Diffraction จะให้สเปกตรัมที่เป็นลักษณะเฉพาะของแต่ละธาตุ สามารถบอกวิถุภาคเชิงผลึกของวัสดุได้ว่ามีความเป็นผลึก หรือเป็นอสัณฐาน เทคนิค powder X-ray diffraction นี้มีประโยชน์ในการวิเคราะห์ลักษณะของตัวเร่งปฏิกิริยาวิวิพันธ์ เพราะสามารถบอกชนิดของสารที่อยู่ในตัวเร่งปฏิกิริยารวมทั้งวิถุภาคของวัสดุได้

2. Single-crystal X-Ray Diffraction หรือ X-Ray Crystallography สามารถหาโครงสร้างของโมเลกุลได้ คือสามารถบอกการจัดเรียงตัวของอะตอม ความยาวพันธะ มุมระหว่างอะตอมในโมเลกุลได้ เนื่องจากวัสดุตัวอย่างสำหรับเทคนิคนี้ต้องเป็นผลึกเดี่ยว ดังนั้นขั้นตอนการตกผลึกจึงมีความสำคัญมาก ขนาดความยาวคลื่นของรังสีเอ็กซ์ อยู่ในช่วงเดียวกับระยะห่างระหว่างอะตอมในผลึกของแข็งซึ่งทำให้รังสีเอ็กซ์สามารถเกิดการเลี้ยวเบนได้ การเลี้ยวเบนประกอบด้วย 2 ขั้นตอน ขั้นตอนแรก คือ การกระเจิง (Scattering) ของรังสีตกกระทบซึ่งทำมุม θ กับผิวหน้าของของแข็ง ซึ่งมุมของรังสีกระเจิงจะเท่ากับมุมของรังสีตกกระทบ ซึ่งในแต่ละระนาบของโครงผลึกจะมีการกระเจิงของรังสีเอ็กซ์ ขั้นตอนที่สอง คือ การเกิดการแทรกสอด (Interference) ของรังสีกระเจิงที่เกิดขึ้นจากระนาบต่าง ๆ ถ้าการแทรกสอดเป็นแบบเสริม (Constructive interference) เนื่องจากตำแหน่งของคลื่นจากต่างระนาบตรงกัน (In phase) จะทำให้รังสีกระเจิงมีค่าความสูงของคลื่นเพิ่มขึ้น ซึ่งถ้านำฟิล์มมารองรับจะเห็นเป็นจุดสว่างใหญ่ ถ้าการแทรกสอดเป็นแบบหักล้าง (Destructive interference) เนื่องจากตำแหน่งของคลื่นต่างเฟสกัน (Out of phase) รังสีกระเจิงจะมี

ค่าแอมพลิจูด (Amplitude) ลดลง ถ้านำฟิล์มมาองรับจะเห็นเป็นจุดที่เล็กกว่าหรือไม่เห็นอะไรเลย หากเกิดการหักล้างอย่างสมบูรณ์

เมื่อลำรังสีเอกซ์ตกกระทบผิวหน้าของผลึก โดยทำมุม θ บางส่วนของรังสีเอกซ์จะเกิดการกระเจิงด้วยชั้นของอะตอมที่ผิวหน้า อีกส่วนหนึ่งของลำรังสีเอกซ์จะผ่านไปยังชั้นที่ 2 ของอะตอม ซึ่งบางส่วนก็จะเกิดการกระเจิง ส่วนที่เหลือก็จะผ่านเข้าไปยังชั้นที่ 3 ของอะตอม ดังภาพที่ 1ก ลำแสงของรังสีเอกซ์ที่ผ่านเข้าไปในแต่ละชั้นของอะตอมจะเกิดการเลี้ยวเบนเป็นแบบเดียวกัน ถ้าอะตอมในผลึกอยู่กันอย่างเป็นระเบียบ และห่างเท่า ๆ กัน การเลี้ยวเบนนี้ก็มีลักษณะคล้ายกับการเลี้ยวเบนด้วยเกรตติงแบบสะท้อน (reflection) สิ่งสำคัญในการเกิดเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ขึ้นอยู่กับสภาวะ 2 ประการ คือ

- รังสีที่ตกกระทบ รังสีที่เลี้ยวเบน และเส้นตั้งฉากกับผิวหน้าจะต้องอยู่ในระนาบเดียวกัน
- ระยะห่างระหว่างชั้นของอะตอมควรมีค่าใกล้เคียงกับความยาวคลื่นของรังสีเอกซ์



ภาพที่ 1ก แสดงการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์เมื่อตกกระทบระนาบของผลึก
ที่มา : สถาบันเทคโนโลยีนิวเคลียร์แห่งชาติ, 2551

เมื่อปี ค.ศ. 1912 W.L. Bragg ได้ใช้ลำรังสีเอกซ์แคบๆ ให้กระทบผิวหน้าผลึกเป็นมุม θ เพื่อให้เกิดการเลี้ยวเบน และการกระเจิง เมื่อเกิดอันตรกิริยากับอะตอมที่ O, P และ R ถ้า

$$AP + PC = n\lambda \quad \text{เมื่อ } n = \text{ตัวเลขจำนวนเต็ม}$$

รังสีที่กระเจิงจะอยู่ในเฟส (phase) ที่ OCD ผลึกก็จะทำหน้าที่สะท้อนรังสีเอกซ์ จะเห็นว่า

$$AP = PC = d \sin \theta \quad \text{เมื่อ } d = \text{ระยะระหว่างระนาบของผลึก}$$

ดังนั้น อาจเขียนเสียใหม่ว่า เมื่อคลื่นแสงเกิดอินเทอร์เฟอเรนซ์แบบเสริม (Constructive interference) ที่มุม θ ได้เป็น $n\lambda = 2d \sin \theta$

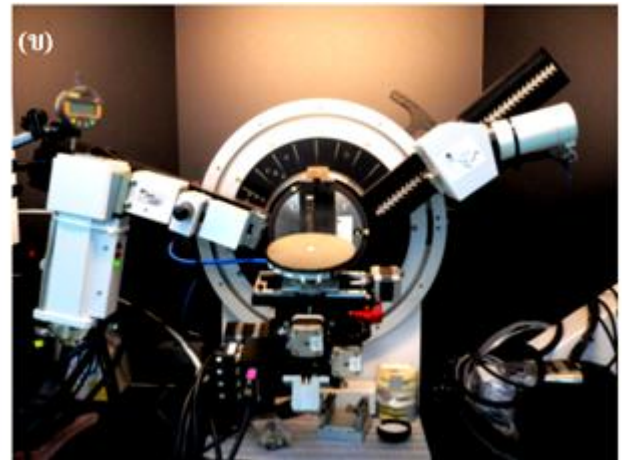
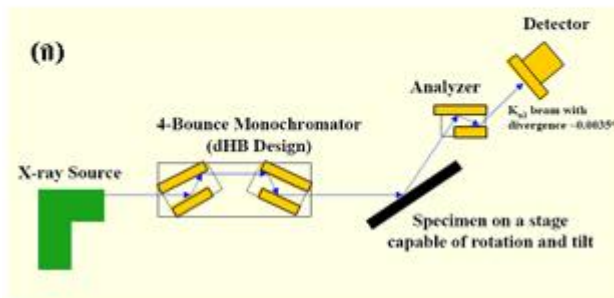
สมการนี้เรียกว่า Bragg equation ซึ่งเป็นความสัมพันธ์ระหว่างค่าความยาวคลื่นของรังสีเอกซ์กับระยะห่างระหว่างระนาบผลึกและมุมตกกระทบ โดย n คือ จำนวนเต็มที่เรียกว่าอันดับของ

การสะท้อน (Order of reflection) λ คือ ความยาวคลื่นของรังสีที่ใช้ d คือระยะห่างระหว่างระนาบผลึก และ θ คือ มุมระหว่างรังสีตกกระทบกับระนาบของผลึก

รังสีเอ็กซ์จะเกิดการสะท้อนจากผลึกได้ ถ้ามุมตกเป็นแบบ

$$\sin \theta = n\lambda / 2d$$

ส่วนมุมอื่น ๆ จะเกิดการหักล้างกัน (Destructive interference) และถ้าเราสามารถวัดมุม 2θ ซึ่งเป็นมุมระหว่างรังสีที่เกิดการแทรกสอดกับรังสีตกกระทบ เราจะสามารถหาค่า d ซึ่งเป็นลักษณะเฉพาะของสารแต่ละชนิดได้



ภาพที่ 2ก ส่วนประกอบที่สำคัญของเครื่องเอ็กซ์เรย์ดิฟแฟรคชั่น (ก) ภาพจำลององค์ประกอบในเครื่องเอ็กซ์เรย์ดิฟแฟรคชั่น (ข) ภาพองค์ประกอบของเครื่องเอ็กซ์เรย์ดิฟแฟรคชั่นที่สอดคล้องกับรูป (ก)

ที่มา : สมาคมฟิสิกส์ไทย, 2549

รายละเอียดของส่วนประกอบที่สำคัญของเครื่องเอ็กซ์เรย์ดิฟแฟรคชั่น ดังภาพที่ 2ก

1. แหล่งกำเนิดรังสีเอ็กซ์ (X-ray tube) สำหรับเทคนิคการเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์ คือ หลอดรังสีเอ็กซ์หรือหลอดคูลิดจ์ (Coolidge tube) ประกอบด้วยหลอดสุญญากาศ ซึ่งภายในบรรจุแคโทด ซึ่งเป็นเส้นลวดให้ความร้อน แอโนด คือ โลหะที่เป็นเป้า โดยแอโนดที่ใช้ในหลอดรังสีเอ็กซ์ต้องเป็นโลหะที่นำความร้อนได้ดี โลหะที่นิยมใช้ ได้แก่ ทองแดง และโมลิบดีนัม

2. อุปกรณ์สำหรับเลือกความยาวคลื่น อาจจะเป็นโมโนโครเมเตอร์ (Monochromator) หรือแผ่นกรองแสงซึ่งเป็นตัวดูดกลืนความยาวคลื่นที่ไม่ต้องการ และตัวทำขนาน (Collimator) ซึ่งบังคับทิศทางของรังสีให้ขนานกันตลอดจนตกกระทบตัวอย่าง

3. ที่ใส่ตัวอย่างและฐานวาง ที่ใส่ตัวอย่างอาจเป็นพลาสติกหรือโลหะก็ได้ ส่วนฐานวางอาจเป็นแท่งที่ไม่เคลื่อนที่หรือเป็นแท่งที่สามารถหมุนได้

4. ตัวตรวจวัดรังสีซึ่งจะเคลื่อนที่ได้ และสามารถวัดรังสีกระเจิงได้ ณ มุมต่าง ๆ ทำให้หาค่า 2θ ได้

2. การวิเคราะห์พื้นที่ผิวด้วยวิธี Brunauer-Emmett-Teller (Brunauer -Emmett-Teller Method, BET) (Satterfield, 1993 และ จตุพร และ นริศ, 2547)

การวัดพื้นที่ผิว ขนาดรูพรุน การกระจายตัวของรูพรุน และการศึกษารูปร่างของรูพรุนเป็นขั้นตอนหนึ่งของการศึกษาการเร่งปฏิกิริยา เนื่องจากพื้นผิวจะเป็นบริเวณที่ใช้ของค์ประกอบกัมมันต์ที่จะใช้ในการช่วยเกิดปฏิกิริยา การวัดพื้นที่ผิวภายในของวัสดุที่มีความพรุนทำได้โดยการศึกษาการดูดซับของแก๊สไนโตรเจนหรือแก๊สอื่นที่มีขนาดเล็ก เช่น อาร์กอน โดยใช้ประโยชน์จากไอโซเทอรั่มของการดูดซับทางกายภาพ หรือวิธีบีอีที ที่อุณหภูมิของแก๊สเหลว (ในที่นี้เป็นอุณหภูมิของไนโตรเจนเหลวหรืออาร์กอนเหลว) ซึ่งขึ้นอยู่กับชนิดของตัวดูดซับ โดยจะหาจำนวนโมเลกุลที่ใช้เพื่อเกิดการดูดซับแบบชั้นเดียว ซึ่งจะทำให้สามารถคำนวณหาพื้นที่ผิวภายในได้

ในการวัดพื้นที่ผิวทั้งหมดต้องการการดูดซับทางกายภาพที่ไม่จำเพาะเจาะจง แต่ไอโซเทอรั่มของการดูดซับทางกายภาพจะแปรผันตามธรรมชาติของตัวดูดซับ (ของแข็ง) ในเบื้องต้นส่วนใหญ่ไอโซเทอรั่มของการดูดซับทางกายภาพอาจแบ่งออกเป็น 5 กลุ่ม ตามแนวคิดของ Brunauer เดมิ่ง เดมิ่ง และเทลเลอร์ (BDDT, Brunauer และคณะ, 1940) ต่อมาการแบ่งกลุ่มได้จัดให้อยู่ในแบบ Brunauer-Emmett-Teller และเทลเลอร์ (BET, Brunauer และคณะ, 1938) ในทุก ๆ กรณีปริมาณของไอระเหยที่ถูกดูดซับจะเพิ่มขึ้น เมื่อความดันเพิ่มขึ้น ซึ่งพบได้ที่จุดสมมูลของการดูดซับแบบชั้นเดียว แต่หากเป็นการดูดซับแบบหลายชั้นซึ่งโดยทั่วไปแล้ว ไอระเหยจะรวมตัวกันเป็นคอนเดนเฟส (Condensed phase) ที่ความดันสัมพัทธ์ P/P_0 ไอโซเทอรั่มทั้ง 5 ชนิด มีชื่อเรียกที่เป็นไปตาม IUPAC ส่วนไอโซเทอรั่มแบบที่ 6 เป็นแบบที่ค้นพบใหม่

ชนิดที่ 1 (Type) เรียกว่าไอโซเทอรั่มแบบแลงเมียร์ (Langmuir isotherm) สำหรับการดูดซับที่ถือว่าเป็นชั้นเดียว ตามสมการของแลงเมียร์ (Langmuir isotherm) ไอโซเทอรั่มแบบนี้มักจะพบในวัสดุที่มีความพรุนแต่ผิวหน้ามีพื้นที่ผิวภายนอกต่ำ เช่น ซีโอไลต์ หรือ ถ่านกัมมันต์บางชนิด ทำให้การดูดซับเกิดขึ้นเร็วในตอนต้น และเกิดการอิ่มตัวอย่างรวดเร็วทำให้ค่าการดูดซับคงที่ กรณีเช่นนี้ปริมาตรของพรุนจะมีค่ามากกว่าปริมาตรที่ทำให้เกิดการดูดซับคงที่ กรณีเช่นนี้ปริมาตรของรูพรุนจะมีค่ามากกว่าปริมาตรที่ทำให้เกิดการดูดซับชั้นเดียวมาก การดูดซับแบบนี้จะพบได้ในการดูดซับที่ย้อนกลับได้

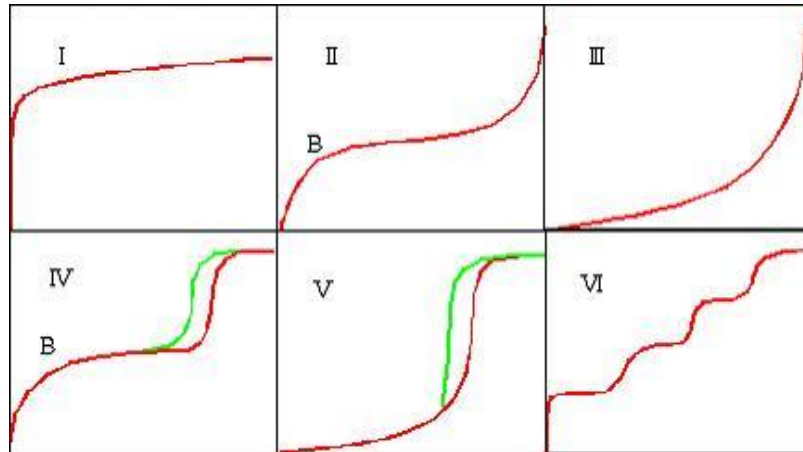
ชนิดที่ 2 (Type II) บางครั้งจะเรียกว่า Sigmoid หรือไอโซเทอมรูปตัวเอส (S-Shaped isotherm) มักจะเกิดกับวัสดุที่ไม่มีความพรุน หรือมีรูพรุนขนาดใหญ่หรือมาโครพอร์ส (Macroporous) ตำแหน่ง B ซึ่งเป็นคล้ายหัวเข้าเป็นตำแหน่งที่ผิวหน้าถูกคลุมแบบชั้นเดียว หลังจากนั้นจึงเริ่มการดูดซับแบบหลายชั้น ดังนั้นปริมาตรที่การดูดซับที่จุด B จะสามารถนำไปใช้ในการคำนวณหาพื้นที่ผิวได้ การดูดซับแบบนี้ย้อนกลับได้

ชนิดที่ 3 (Type III) มีรูปร่างเหมือนกระจกเงา และไม่มีตำแหน่งที่เหมือนหัวเข้า ไอโซเทอมแบบนี้ไม่ค่อยพบบ่อย จะเกิดกับการดูดซับที่อ่อน เกิดเนื่องจากอันตรกิริยาระหว่างตัวถูกดูดซับและตัวดูดซับมีค่าต่ำ เช่น การดูดซับของสารที่มีขั้วบนวัสดุที่ไม่มีขั้ว หลังจากผิวหน้าถูกคลุมหมดแล้ว การดูดซับจะเกิดขึ้นอย่างรวดเร็ว แสดงถึงแรงดูดซับระหว่างตัวถูกดูดซับกับตัวเองมีสูง ตัวอย่างการดูดซับแบบนี้ได้แก่ การดูดซับของไอน้ำบนแกรไฟต์

ชนิดที่ 4 (Type IV) มักจะพบในวัสดุที่มีรูพรุนแบบมีโซพอร์ส (Mesopore) คือมีขนาดของรูพรุนระหว่าง 2 ถึง 50 นาโนเมตร การดูดซับในช่วงแรกซึ่งมีค่า P/P_0 ต่ำจะเหมือนกับไอโซเทอมชนิดที่ 2 แต่หลังจากนั้นค่าการดูดซับจะเพิ่มขึ้นอย่างรวดเร็วเมื่อค่า P/P_0 มาก ซึ่งเกิดจากการควบแน่นในรูขนาดเล็กแบบกะปิลารีซึ่งทำให้เกิดฮิสเทอรีซิส ซึ่งเกิดจากเส้นกราฟของการดูดซับและเส้นกราฟของการคายไม่ทับกัน เพราะการคายเกิดได้ยากกว่าเพราะต้องเอาชนะแรงกะปิลารี ขนาดของการเกิดการควบแน่นในรูขนาดเล็กสามารถนำมาคำนวณหาการกระจายของขนาดรูพรุน (Pore-distribution) ได้

ชนิดที่ 5 (Type V) เหมือนกับชนิดที่ 4 ต่างกันเพียงการควบแน่นในรูพรุนในกรณีนี้เกิดขึ้นเมื่อค่า P/P_0 สูงกว่า เนื่องจากอันตรกิริยาระหว่างตัวถูกดูดซับและตัวดูดซับมีค่าต่ำ ส่วนฮิสเทอรีซิสจากการดูดซับและการคาย ก็เกิดจากการเอาชนะแรงคาปิลารีในการดึงตัวถูกดูดซับออกมา ไอโซเทอมชนิดนี้พบไม่บ่อยนัก

ชนิดที่ 6 (Type VI) เรียกว่าเป็นไอโซเทอมแบบขั้นบันได (Stepped isotherm) ซึ่งพบได้ไม่บ่อยนัก เกิดจากการดูดซับทีละชั้นบนผิวหน้าที่มีหลายชั้นและความเป็นระเบียบสูง ความชันของกราฟจะขึ้นอยู่กับอุณหภูมิ



ภาพที่ 3ก ไอโซเทอรั่มของการดูดซับประเภทต่าง ๆ
ที่มา : SAFCHEM, 2553

การวิเคราะห์พื้นที่ผิวด้วยวิธี Brunauer-Emmett-Teller (BET) เป็นวิธีการที่นิยมมากในการวัดพื้นที่ผิว (Surface Area) โดยอาศัยหลักการดูดซับระหว่างของแข็งกับก๊าซซึ่งส่วนมากใช้ก๊าซไนโตรเจนเป็นตัวถูกดูดซับ



ภาพที่ 4ก เครื่องวิเคราะห์พื้นที่ผิวด้วยก๊าซไนโตรเจน รุ่น Autosorb 1C
ที่มา : Quantachrome Chemisorption, 2553

โดยใช้ทฤษฎีบีอีที (BET theory) (Brunauer และคณะ, 1938) (wikipedia) ซึ่งเป็นกฎทางกายภาพในการดูดซับของโมเลกุลของก๊าซในของแข็งและเป็นเทคนิควิเคราะห์พื้นฐานที่สำคัญในการวัดพื้นที่ผิวจำเพาะของวัสดุ ซึ่งทฤษฎีนี้ขยายความมาจากทฤษฎีแลงเมียร์ (Langmuir theory) ที่อธิบายการดูดซับของโมเลกุลแบบชั้นเดียว มาเป็นการดูดซับแบบหลายชั้นโดยใช้สมมติฐานที่ว่า

ก) การดูดซับทางกายภาพของโมเลกุลก๊าซในของแข็งเป็นไปอย่างอิสระ

ข) ในแต่ละชั้นของการดูดซับไม่ทำปฏิกิริยาต่อกัน

ค) ทฤษฎีแลงเมียร์สามารถใช้ได้กับในแต่ละชั้นของการดูดซับ

ผลที่ได้จากสมการบีอีที (BET equation) แสดงดังสมการที่ (5)

$$1 / \{V[(P_0 / P) - 1]\} = \{[(c - 1) / V_m c] (P / P_0)\} + [1 + (V_m c)] \quad (5)$$

P และ P_0 เป็นความดันอิ่มตัวที่จุดสมดุลของสารที่ถูกดูดซับที่อุณหภูมิของการดูดซับ

V คือ ปริมาณของก๊าซที่ถูกดูดซับ (ตัวอย่างเช่น หน่วยเชิงปริมาตร)

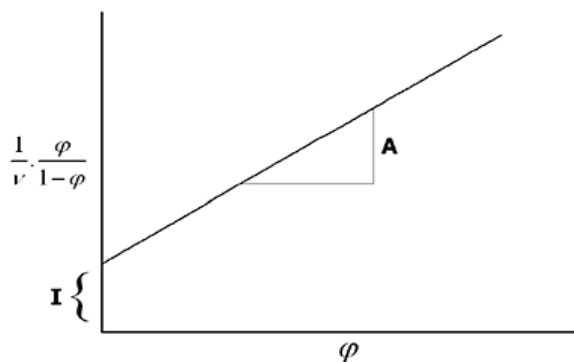
v_m คือ ปริมาณของก๊าซที่ถูกดูดซับในหนึ่งชั้น

c คือ ค่าคงที่ของบีอีที (BET constant) ซึ่งแสดงดังสมการที่ (6)

$$c = \exp \{[(E_1 - E_2) / RT]\} \quad (6)$$

E_1 คือ ความร้อนของการดูดซับแบบชั้นเดียว

E_2 คือ ความร้อนของการดูดซับที่ชั้นที่สองและชั้นต่อ ๆ ไปซึ่งเท่ากับความร้อนของการหลอมเหลว



ภาพที่ 5ก BET plot

ที่มา: Malvern, 2553

สมการ (5) คือ ไอโซเทอรั่มของการดูดซับและสามารถพล็อตกราฟให้เป็นเส้นตรงได้ด้วย

$1 / \{V[(P_0 / P) - 1]\}$ ของแกนแนวตั้ง และ $\phi = P / P_0$ ของแกนเอียงตามผลที่ได้จากการทดลอง

กราฟที่ได้นี้เรียกว่า บีอีที พล็อต (BET plot) สมการเส้นตรงที่ได้นี้จะอยู่ในช่วง $0.05 < P / P_0 < 0.35$

ค่าความชัน (A) และจุดตัดแกนแนวตั้ง (I) ใช้ในการคำนวณปริมาณการดูดซับก๊าซแบบชั้นเดียว (v_m)

และค่าคงที่ของบีอีที (c) ดังสมการต่อไปนี้

$$V_m = 1 / (A+I) \quad (7)$$

$$C = 1 + (A/I) \quad (8)$$

ทฤษฎีบีอีทีได้มีการใช้อย่างกว้างขวางในวิทยาศาสตร์ด้านพื้นที่ผิวสำหรับการคำนวณพื้นที่ผิวของแข็งโดยการดูดซับทางกายภาพของโมเลกุลก๊าซ พื้นที่ผิวทั้งหมด (S_{total}) และพื้นที่ผิวจำเพาะ (S) สามารถคำนวณได้จากสมการต่อไปนี้

$$S_{BET, total} = (v_m N_S) / V \quad (9)$$

$$S_{BET} = S_{total} / a \quad (10)$$

N คือ เลขอะโวกาโดร (Avogadro's number)

S คือ หน้าตัดของการดูดซับ (adsorption cross section)

V คือ ปริมาตรเป็นโมลาร์ของการดูดซับก๊าซ (molar volume of adsorbent gas)

a คือ มวลเป็นโมลาร์ของสารที่ดูดซับ (molar mass of adsorbed species)

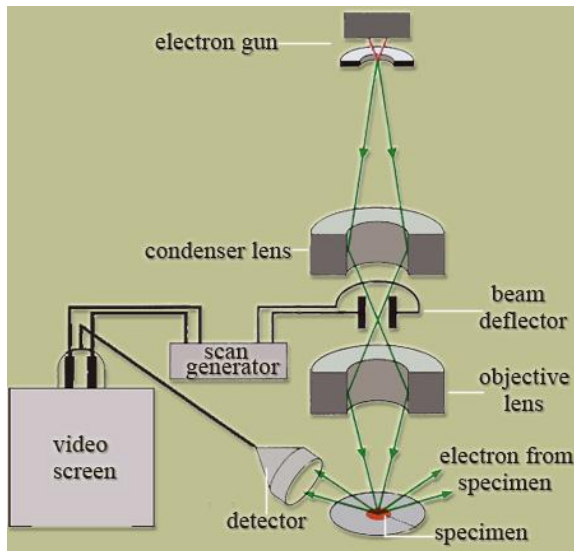
3. การวิเคราะห์ด้วยกล้องจุลทรรศน์แบบส่องกราด (Scanning Electron Microscope, SEM)

(Satterfield, 1993 และ จตุพร และ นุรักษ์, 2547)

เมื่อลำแสงอิเล็กตรอนขนาดเล็กประมาณ 5 nm ที่โฟกัสลงบนชิ้นตัวอย่างเคลื่อนที่กวาดไปตามพื้นที่เล็ก ๆ โดยวิธีการจัดเรียงตัวของดีเฟล็กต์ติ้งคอยล์ (Deflecting coils) พื้นที่ที่ลำแสงอิเล็กตรอนกวาดไปนั้นจะแสดงผลบนหลอดรังสีแคโทด (Cathode ray tube, CRT) เนื่องจากกระแสอิเล็กตรอนที่กระจายตัวออกจากตัวอย่างแล้วถูกเก็บไว้นั้น จะถูกนำไปขยายสัญญาณ ไหลผ่านสแกนนิ่งคอยล์ (scanning coils) และไหลเข้าสู่ดีเฟล็กต์ติ้งคอยล์ของหลอดรังสีแคโทด และใช้ในการปรับความสว่างของหลอดรังสีแคโทด เมื่อสภาวะสัญญาณภายใน SEM ยิ่งน้อยลง โดยทั่วไปพื้นผิวก็จะปนเปื้อนและอิมเมจคอนทราสต์ (image contrast) ก็จะถูกวิเคราะห์ด้วยโทโพกราฟี (topography) ถ้าหากทำการปรับเปลี่ยนจุดประสงค์ในการวิเคราะห์ตัวอย่างก็จะส่งผลต่อตัวรับสัญญาณ ค่าความสว่างหรือความมืดส่งผลต่อความเป็น 3 มิติของภาพ

ส่วนประกอบและหลักการโดยสังเขปของเครื่อง SEM (บัญชา และ ศุภกาญจน์, 2544) แสดงไว้ดังภาพที่ 6k ในส่วนบนสุด จะเป็นแหล่งกำเนิดอิเล็กตรอน (electron source) หรือ “ปืนอิเล็กตรอน (electron gun)” ซึ่งนับได้ว่าเป็นหัวใจของ SEM อิเล็กตรอนจากแหล่งกำเนิดจะถูกเร่งให้เคลื่อนที่ลงมาตามคอลัมน์ซึ่งภายในมีสภาพเป็นสุญญากาศด้วยความต่างศักย์ในช่วง 0-30 kV (บางเครื่องอาจทำได้สูงถึง 50 kV) โดยทิศทางการเคลื่อนที่จะควบคุมด้วยเลนส์แม่เหล็กไฟฟ้า (electromagnetic

lens) 2 ชุดหรือมากกว่า และปริมาณของอิเล็กตรอนจะควบคุมโดยแอฟเพอร์เจอร์ (aperture) หรือช่องเปิด ซึ่งมีขนาดต่าง ๆ กันตามลักษณะการใช้งาน เลนส์คอนเดนเซอร์ (condenser lens) อาจนับได้ว่าเป็นองค์ประกอบที่มีความสำคัญ



ภาพที่ 6ก การทำงานของ SEM

ที่มา : นานาเทคโนโลยี, สถาบันนวัตกรรมและพัฒนาระบบการเรียนรู้, 2552

สูงสุดต่อการควบคุมทัศนศาสตร์ของอิเล็กตรอน (electron optics) เนื่องจากเป็นเลนส์ที่ทำหน้าที่ “บีบ” ลำอิเล็กตรอนที่ส่งมาจากแหล่งกำเนิดให้มีขนาดพื้นที่หน้าตัดเล็กลง (demagnification) ส่วนเลนส์วัตถุ (objective lens) ซึ่งเป็นเลนส์อันสุดท้ายนั้นทำหน้าที่โฟกัสลำอิเล็กตรอนไปตกกระทบกับผิวของวัตถุเป้าหมาย โดยมีคอยล์กวาดภาพ (scan coil) ทำหน้าที่กวาดลำอิเล็กตรอนบนผิววัตถุในกรอบสี่เหลี่ยม คล้ายกับการกวาดภาพบนจอโทรทัศน์ อันตรกิริยาที่เกิดขึ้นอย่างซับซ้อนในเนื้อสารของวัสดุตัวอย่างจะให้สัญญาณต่าง ๆ ออกมาหลายประเภทซึ่งแต่ละประเภทอาจตรวจจับและนำไปแสดงผลได้ โดยหน้าที่ของส่วนประกอบแต่ละอันมีรายละเอียดดังนี้

1. แหล่งกำเนิดอิเล็กตรอนแบบปืนอิเล็กตรอน (Electron gun) โดยทั่วไปใช้ชนิดหลอดที่เป็นโลหะทั้งสแตน อิเล็กตรอนที่ใช้ในกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราดคืออิเล็กตรอนที่กระเจิงกลับและอิเล็กตรอนทุติยภูมิ

2. เลนส์รวมแสง (Condenser lens) ทำหน้าที่บังคับให้อิเล็กตรอนให้มีขนาดและความเข้มเหมาะสมกับตัวอย่าง เพื่อให้ได้ภาพที่ชัดที่สุดที่กำลังขยายที่ต้องการ การลดขนาดของลำอิเล็กตรอนจะช่วยเพิ่มขนาดของกำลังขยาย

3. ขดลวดสำหรับการส่องกราด (Scanning coil) ทำหน้าที่บังคับให้อิเล็กตรอนเคลื่อนในแนวนอนและแกนตั้งบนระนาบของตัวอย่างที่เป็นพื้นที่สี่เหลี่ยมผืนผ้า

4. เลนส์ใกล้วัตถุ (Objective lens) เป็นเลนส์อิเล็กตรอนที่ทำให้เกิดภาพขั้นต้นอาศัยอำนาจสนามไฟฟ้าและสนามแม่เหล็ก สามารถปรับเปลี่ยนกำลังขยายและความคมชัดของภาพได้โดยการปรับปริมาณกระแสไฟฟ้าในขดลวดแม่เหล็กไฟฟ้า เพื่อให้เกิดการเปลี่ยนแปลงความหนาแน่นของเส้นแรงแม่เหล็ก

5. ตัวตรวจวัดอิเล็กตรอน (Detector) ตัวเปลี่ยนสัญญาณอิเล็กตรอนให้เป็นสัญญาณไฟฟ้า หรือสัญญาณภาพ โดยจะเก็บสัญญาณภาพแต่ละจุดจากปลายอิเล็กตรอน ปรากฏเป็นภาพบนจอภาพ

การเตรียมตัวอย่างสำหรับการวิเคราะห์ด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด (SEM)

SEM สามารถใช้ศึกษาข้อมูลของวัสดุได้หลายประเภท ไม่ว่าจะเป็นรายละเอียดของพื้นผิวขนาด และรูปร่างของอนุภาค หรือใช้เทคนิค EDS ร่วมกับ SEM ในระดับจุลภาควิเคราะห์องค์ประกอบทางเคมีในระดับจุลภาคในเบื้องต้นการเตรียมตัวอย่าง เพื่อศึกษาด้วย SEM จำเป็นต้องคำนึงถึงลักษณะของข้อมูลที่ต้องการศึกษา และชนิดของ SEM ประกอบกัน ทั้งนี้วิธีการทั่วไปคือนำชิ้นงานติดบนแท่นโลหะสำหรับวางชิ้นงาน เรียกว่า “สตัป (stub)” ซึ่งลักษณะของสตัปก็จะขึ้นกับ SEM แต่ละรุ่น และชิ้นงานจะยึดติดกับสตัปด้วยเทปกาวนำไฟฟ้า (conductive tape)

ลักษณะของตัวอย่างและชนิดของ SEM

สำหรับ SEM แบบที่ต้องการสภาพสุญญากาศสูง ตัวอย่างที่จะศึกษาต้องแห้ง ไม่มีความชื้น และไม่ปนเปื้อนสารจำพวกไฮโดรคาร์บอน (เช่น น้ำมัน) เพราะเมื่อชิ้นงานอยู่ภายใต้สภาวะสุญญากาศ ความชื้นหรือสารไฮโดรคาร์บอนจะแตกตัวเป็นโมเลกุลเล็ก ๆ ขัดขวางเส้นทางของอิเล็กตรอน ทำให้ภาพที่ได้ไม่ชัดเจนอีกทั้งโมเลกุลเหล่านี้อาจไปเกาะส่วนต่าง ๆ ของกล้อง เช่น ผิวของแหล่งกำเนิดอิเล็กตรอน เป็นเหตุให้แหล่งกำเนิดอิเล็กตรอนมีอายุการใช้งานสั้นลง หากตัวอย่างเป็นวัสดุที่ไม่นำไฟฟ้าต้องเคลือบด้วยผิวหน้าชิ้นงานด้วยฟิล์มที่นำไฟฟ้าบาง ๆ (ประมาณ 100 อังสตรอม) ซึ่งวัสดุที่นิยมนำมาใช้เคลือบผิว ได้แก่ ทอง ทองผสมแพลทินัม และคาร์บอน การเคลือบด้วยตัวทองหรือทองผสมแพลทินัมจะให้ภาพที่คมชัดกว่าการเคลือบด้วยคาร์บอน แต่จะทำให้ข้อมูลทางเคมีของเทคนิค EDS บิดเบือนไปได้ในกรณีที่ต้องการวิเคราะห์องค์ประกอบทางเคมี สำหรับตัวอย่างที่ไม่นำไฟฟ้าอาจไม่ต้องการการเคลือบได้ โดยเลือกใช้ความต่างศักย์น้อย ๆ (ต่ำกว่า 3 kV) ซึ่งภายใต้

เงื่อนไขที่เหมาะสมจะไม่เกิดการสะสมประจุที่ผิว (charging) เนื่องจากปริมาณกระแสเข้าให้เท่ากับ กระแสออก หรือเลี้ยงไปใช้ SEM แบบสุญญากาศต่ำแทน

4. การทดสอบหาความแรงของเบส (Basic Strength)

วิธีHammett method (Frenkel, 1975) ทำได้โดยการนำตัวเร่งปฏิกิริยาที่ต้องการทดสอบ ละลายในเมทานอล แล้วเติมอินดิเคเตอร์ลงไป เขย่า และสังเกตการเปลี่ยนแปลงสีของสารละลาย โดยอินดิเคเตอร์ที่ใช้ได้แก่ เมทิลเรด (methyl red), นิวทรอลเรด (neutral red), โบรโมไทมอลบลู (bromothymol blue), ฟีนอล์ฟทาลีน (phenolphthalein), และไดไนโตรอะนิลีน (2,4-dinitroaniline)