บทที่ 1

บทนำ

1.1 ที่มาและความสำคัญของการวิจัย

ในปัจจุบัน สารประกอบอนินทรีย์ที่มีผลึกขนาดไมโครเมตรและนาโนเมตรกำลังเป็นที่รู้จักกันอย่างแพร่หลายและเป็นวัสดุที่ได้รับความนิยมในการทำการศึกษาวิจัยอย่างกว้างขวางเพราะมีสมบัติเฉพาะทั้งทางด้านฟิสิกส์และเคมีแตกต่างไปจากวัสดุแบบกลุ่มก้อน โดยเฉพาะสารประกอบโลหะซัลไฟด์ซึ่งเป็นสารประกอบอนินทรีย์ที่มีสมบัติที่เฉพาะตัวคือ เป็นวัสดุกึ่งตัวนำที่มีสมบัติทางแสง (optical properties) เช่นมีพฤติกรรมทางด้านการเรืองแสง (luminescent behavior) สมบัติทางไฟฟ้า (electrical properties) มีสมบัติในการเปลี่ยนพลังงานความร้อนเป็นพลังงานไฟฟ้า (thermoelectric effect) และมีสมบัตินำไฟฟ้าด้วยแสง (photoconductivity) ด้วยคุณสมบัติเหล่านี้[1] สารประกอบโลหะซัลไฟด์จึงถูกนำไปประยุกต์ใช้งานหลายด้านเช่น ใช้เป็นสารเร่งปฏิกิริยาต่างๆ สารหล่อลื่นและเป็นส่วนประกอบในอุปกรณ์ประเภทเทอร์โมอิเล็กทริก อิเล็กทรอนิก ออปโทอิเล็กทรอนิกส์ และในอุปกรณ์ตรวจวัดต่างๆ เนื่องจากขนาด รูปร่าง และโครงสร้างของสารอนินทรีย์นั้นมีผลอย่างมากต่อคุณสมบัติทางกายภาพของสาร[2] ดังนั้นจึงทำให้การควบคุมลักษณะโครงสร้างผลึกของสารในระดับไมโครเมตรและนาโนเมตรเป็นที่สนใจในการศึกษาและวิจัยเป็นอย่างมาก

จากการวิจัยกันอย่างกว้างขวางนั้นทำให้เกิดการพัฒนาวิธีการสังเคราะห์สารที่สามารถควบคุมตัวแปรต่างๆเพื่อให้เกิดลักษณะของสารที่แตกต่างกันออกไป โดยวิธีการสังเคราะห์สารนั้นสามารถแบ่งออกได้เป็นสองวิธีใหญ่ๆ คือ solid state reactions และ aqueous reactions วิธีการแรกนั้นต้องใช้อุณหภูมิที่สูงและใช้เวลานานและต้องมีการอบสารที่อุณหภูมิสูงมากเพื่อที่จะให้ได้สารที่บริสุทธิ์ขึ้นประกอบทั้งยังไม่สามารถหลีกเลี่ยงการจับตัวเป็นกลุ่มก้อนของสารได้ ดังนั้นจึงมีความพยายามอย่างมากในการพัฒนาการสังเคราะห์สารประกอบโลหะซัลไฟด์ โดยวิธีการ aqueous reactions เนื่องจากเป็นวิธีการที่มีประสิทธิภาพในการปรับเปลี่ยนค่าตัวแปรต่างๆได้หลายรูปแบบในการสังเคราะห์ หลักการของวิธีการนี้คือการลดพลังงานที่ใช้ เวลาที่ใช้และของเสียที่เกิดขึ้น วิธีการนี้ยังสามารถสร้างลักษณะและรูปร่างของสารในระดับไมโครเมตรและนาโนเมตรให้แตกต่างกัน โดยใช้พลังงานไม่มากเพื่อไม่ให้เกิดการสูญเสียพลังงานในรูปของความร้อนส่วนเกิน อีกทั้งเครื่องมืออุปกรณ์และสารตั้งต้นที่ใช้มีราคาไม่แพง วิธีการนี้จึงเป็นวิธีการที่ประหยัดและเป็นมิตรกับสิ่งแวดล้อม และเมื่อเปรียบเทียบกับวิธีการทาง solid state reactions วิธีการนี้ยังทำให้ความ

กลมกลืนเป็นเนื้อเดียวกันของสารมากกว่าเนื่องจากสารตั้งต้นได้มีการผสมกันอย่างทั่วถึงในระดับโมเลกุล

วิธีการ aqueous reactions[3] มีหลายวิธีได้แก่ hydrothermal และ solvothermal และในปัจจุบันวิธีการสังเคราะห์สารโดย microwave irradiation นั้นกำลังเป็นที่นิยมกันอย่างแพร่หลาย[4] เนื่องจาก ระยะเวลาที่ใช้นั้นสั้นมากเมื่อเทียบกับวิธีการอื่นๆ เนื่องมาจากการให้ความร้อนของสารนั้นเป็นการแผ่รังสีทำให้แต่ละโมเลกุลของสารได้รับพลังงานโดยตรงอย่างทั่วถึง วิธีการนี้จึงประหยัดพลังงานอย่างยิ่ง และยังทำให้สารที่สังเคราะห์เกิดอย่างทั่วถึงทุกส่วน ดังนั้นงานวิจัยนี้จึงมีเป้าหมายหลักที่จะศึกษาถึงวิธีการเตรียมและศึกษาถึงลักษณะเฉพาะ โครงสร้างในระดับไมโครเมตรและนาโนเมตรของสารประกอบโลหะซัลไฟด์ อันได้แก่ บิสมัทซัลไฟด์ และ ซิลเวอร์บิสมัทซัลไฟด์ โดยใช้วิธีการสังเคราะห์แบบ aqueous reactions ที่มี microwave เป็นตัวทำให้เกิดพลังงานความร้อน

1.2 สรุปสาระสำคัญจากเอกสารที่เกี่ยวข้อง

Xuelian Yu และคณะ[5] ศึกษาและเตรียมบิสมัสซัลไฟด์ (Bi_2S_3) เส้นใยนาโนโดยวิธี surfactant micelle-template inducing reaction พบว่า ขนาดของเส้นใยนาโนมีขนาดใหญ่ขึ้นเมื่อความเข้มข้นของสารตั้งต้นลดลง จากข้อมูลแถบรังสีการเปล่งแสงพบว่า ที่เส้นใยนาโนเส้นผ่าศูนย์กลางขนาด 80–100 nm มีจุดยอดของการเปล่งแสงอยู่ที่ 861 nm (1.44eV) แต่เมื่อขนาดของ เส้นใยนาโนเพิ่มขึ้นเป็น 200 nm มีจุดยอดของการเปล่งแสงอยู่ที่ 883 nm และเมื่อเทียบกับ Bi_2S_3 แบบกลุ่มก้อนซึ่งมีจุดยอดของการเปล่งแสงอยู่ที่ 954 nm (1.30eV) แสดงว่าเกิด blue shift เมื่อ Bi_2S_3 มีขนาดลดลงอันเป็นผลมาจาก quantum confinement effect ของเส้นใยนาโน

Biljana Pejova และคณะ[6] ศึกษาและเตรียมฟิล์มบางบิสมัสซัลไฟด์ (Bi_2S_3) โดยวิธี chemical deposition บนแผ่นแก้วพบว่า ในส่วนผลการทดสอบทางไฟฟ้า ค่าความต้านทานเมื่ออยู่ในที่ปลอดแสงของ Bi_2S_3 เมื่อวัดโดยวิธี four-point probe มีค่าอยู่ระหว่าง 10-50 GΩ ขึ้นอยู่กับความหนาของฟิล์มและพบว่าสามารถหาค่า thermal band gap energy (E_g) ได้ค่าเท่ากับ 1.50 eV จากความสัมพันธ์ระหว่างค่าความต้านทานเมื่ออยู่ในที่ปลอดแสง และอุณหภูมิ ผลการทดสอบทางไฟฟ้าพบว่าเมื่อสารได้รับแสงที่ความยาวคลื่น 770 nm ทำให้เกิดการนำไฟฟ้าได้สูงที่สุด จากแถบรังสีการนำไฟฟ้าสามารถหาค่า optical band gap energy ได้เท่ากับ 1.30 eV

Xiaoyi Zhu[7] ศึกษาและเตรียมบิสมัสซัลไฟด์ (Bi_2S_3) โดยวิธี hydrothermal เมื่อนำสารที่สังเคราะห์ได้ไปวิเคราะห์ด้วยวิธี XRD พบว่า จุดยอดของกราฟที่ได้ตรงกับค่ามาตรฐาน JCPDS : 06-0333 จึงเป็นการยืนยันว่าสารที่สังเคราะห์ได้เป็น Bi_2S_3 จริงผลจาก scanning electron

microscope (SEM) พบว่าลักษณะเฉพาะโครงสร้างของสารในระดับนาโนเมตรเปลี่ยนจากรูปร่างที่ไม่แน่นอนไปเป็นแท่งนาโนเมื่อเติม KOH จากแถบรังสีการเปล่งแสงพบว่ามีจุดยอดอยู่ที่ 385 nm

Gangqiang Zhu และคณะ[8] ศึกษาและเตรียมบิสมัสซัลไฟด์ (Bi_2S_3) โดยวิธี solvothermal ซึ่งใช้ตัวทำละลายดังต่อไปนี้ acetone, ethanol, methanol, water, ethylene glycol และ glycerol พบว่าสารที่สังเคราะห์ได้เป็น Bi_2S_3 จริง จากการวิเคราะห์ XRD ผล SEM และ TEM พบว่าลักษณะเฉพาะโครงสร้างของสารในระดับนาโนเมตรของ Bi_2S_3 มีลักษณะแตกต่างกันไปตามชนิดของตัวทำละลาย

V.V. Killedar และคณะ[9] ศึกษาและเตรียมฟิล์มบางบิสมัสซัลไฟด์ (Bi_2S_3) โดยวิธี spray pyrolysis พบว่า ผู้วิจัยคำนวณความหนาของฟิล์มได้ค่าระหว่าง 1 - 2 μm ผล XRD ยืนยันว่าได้ฟิล์ม Bi_2S_3 จริง ผลจาก SEM พบว่าลักษณะของฟิล์มเป็นอนุภาคขนาดนาโน ผลจากแถบรังสีการดูดกลืนแสงในช่วงตามองเห็นที่ได้จากการวัดโดย UV-visible-near-IR spectrophotometer สามารถนำไปคำนวณหาค่า energy band gap (E_g) ได้ค่าเท่ากับ 1.92 eV และสามารถหาค่าความต้านทานเมื่ออยู่ในที่ปลอดแสงของฟิล์มได้จากวิธี two-point probe ได้ค่าเท่ากับ 10^6 Ω

Juan Lu และคณะ[10] ศึกษาและเตรียมบิสมัสซัลไฟด์ (Bi_2S_3) โดยวิธี microwave solvothemal พบว่า ผลจาก XPS analysis พบจุดยอดกราฟที่ตำแหน่ง 158.5 eV และ 163.7 eV ได้แก่ Bi(4f7/2) และ Bi(4f5/2) transitions และที่ 225.5 eV คือ S(2s1/2) จากจุดยอดของ XPS analysis สามารถคำนวณหาอัตราส่วนระหว่าง Bi : S เท่ากับ 1.9 : 3.0 ซึ่งใกล้เคียงกับอัตราส่วนของ Bi_2S_3 ผลจาก FE-SEM พบว่าสารมีลักษณะเป็น 3D flower-like superstructures มีเส้นผ่าศูนย์กลางประมาณ 4 μm

Di Chen และคณะ[11] ศึกษาและเตรียมซิลเวอร์บิสมัส ($AgBiS_2$) โดยวิธีการ polyol พบว่าได้สาร $AgBiS_2$ ที่มีลักษณะเป็นแท่งนาโน ผลจาก selected-area electron diffraction (SAED) pattern ยืนยันว่าสารเป็นผลึกเดี่ยว

1.3 วัตถุประสงค์ของการศึกษา

เพื่อสังเคราะห์และวิเคราะห์คุณสมบัติเฉพาะของสารประกอบบิสมัทซัลไฟด์และซิลเวอร์บิสมัทซัลไฟด์

1.4 ประโยชน์ที่จะได้รับจากการศึกษา เชิงทฤษฎีและ/หรือเชิงประยุกต์

ทราบถึงวิธีการสังเคราะห์สารประกอบบิสมัทซัลไฟด์และซิลเวอร์บิสมัทซัลไฟด์ และทราบถึงลักษณะเฉพาะของสารที่สังเคราะห์

1.5 แผนดำเนินการ ขอบเขต และวิธีการวิจัย

1.5.1 ศึกษาค้นคว้ารวบรวมข้อมูลที่เกี่ยวข้อง

1.5.2 สังเคราะห์บิสมัทซัลไฟด์และซิลเวอร์บิสมัทซัลไฟด์โดยไมโครเวฟ

1.5.3 วิเคราะห์ลักษณะโครงสร้างของสารที่สังเคราะห์ได้ ด้วย X-ray diffractometer

1.5.4 ศึกษาลักษณะของสารที่สังเคราะห์ได้ด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด (Scanning Electron Microscope, SEM)

1.5.5 ศึกษาลักษณะและโครงสร้างของสารที่สังเคราะห์ได้ด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องผ่าน (Transmission Electron Microscope, TEM)

1.5.6 ศึกษาคุณสมบัติการเปล่งแสงของสารที่สังเคราะห์ได้ด้วย luminescence spectrometer

1.5.7 ศึกษาคุณสมบัติการดูดกลืนแสงของสารที่สังเคราะห์ได้ด้วย UV-VIS spectrophotometer

1.5.8 รวบรวมข้อมูล อภิปรายและสรุปผลทดลอง