

บทที่ 3

วิธีการทดลอง

3.1 อุปกรณ์และเครื่องมือที่ใช้ในงานวิจัย

1. ฟูเรียร์แทรนส์ฟอร์มอินฟราเรดสเปกโตรมิเตอร์ (Fourier Transform Infrared Spectrophotometer: FTIR) รุ่น V70.0255 ผลิตโดยบริษัท Bruker
2. เครื่องวิเคราะห์เทอร์โมกราวิเมตริก (Thermogravimetric Analyzer: TGA) รุ่น TGA7H7 ผลิตโดยบริษัท Perkin Elmer
3. นิวเคลียร์แมกเนติกเรโซแนนซ์สเปกโตรมิเตอร์ (Nuclear Magnetic Resonance Spectrometer: NMR) รุ่น 300 Ultrashield ผลิตโดยบริษัท Bruker
4. Simultaneous thermal analyzer (STA) รุ่น STA449C ผลิตโดยบริษัท NETZSCH
5. Muldi-TOF Mass Spectrometer (Multi-TOF MS) รุ่น ReflexIV ผลิตโดยบริษัท Bruker
6. Inductively Coupled Plasma Spectrometer (ICP) รุ่น Liberty 220 ผลิตโดยบริษัท Variant Tectron
7. กล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด (Scanning Electron Microscope: SEM) รุ่น S3400 ผลิตโดยบริษัท Hitachi
8. เครื่องวัดการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ (X-ray Diffractometer; XRD) รุ่น D8 Advance ผลิตโดยบริษัท Bruker
9. Four point probe รุ่น 302 Resistivity probe ผลิตโดยบริษัท Lucas Labs
10. Digital electrometer รุ่น 6517 A ผลิตโดยบริษัท Keithley
11. เครื่องหมุนเหวี่ยง (Centrifuge) รุ่น PLC Series ผลิตโดยบริษัท Gemmy
12. เตาเผา รุ่น Contol 201 ผลิตโดยบริษัท Carbolite

3.2 สารเคมีที่ใช้ในงานวิจัย

1. สารละลายแอมโมเนีย (Ammomia solution, 30%) จากบริษัท Carlo Erba
2. อะซิโตนไนไทรล์ (Acetonitrile) จากบริษัท Lab-Scan
3. แบเรียมไนเตรด (Barium nitrate) จากบริษัท Carlo Erba

4. คลอโรเบนซีน (Chlorobenzene) จากบริษัท Scharlau Chemie S.A
5. คลอโรฟอร์ม (Chloroform) จากบริษัท Lab-Scan
6. ไดเอทิลอีเทอร์ (Diethylether) จากบริษัท Lab-Scan
7. ไดเมทิลซัลฟอกไซด์ (Dimethylsulfoxide) จากบริษัท Lab-Scan
8. เอทิลีนไกลคอล (Ethylene glycol) จากบริษัท Carlo Erba
9. เหล็กอะซีทิลอะซิโตน (Iron (III) acetylacetonate) จากบริษัท Acros Organics
10. เหล็กไนเตรต (Iron (III) nitrate) จากบริษัท Carlo Erba
11. ไตรเอทานอลเอมีน (Triethanolamine) จากบริษัท Carlo Erba
12. ไตรเอทิลีนเททระเอมีน (Triethylenetetramine) จากบริษัท Acros Organics
13. แก๊สไนโตรเจน (99.99%) จากบริษัท Masser Specialty Gas

3.3 วิธีการ

งานวิจัยนี้ต้องการศึกษาการสังเคราะห์สารตั้งต้น (Precursor) โดยกระบวนการขั้นตอนเดียว (One-pot process) และกระบวนการ Oxide one pot synthesis (OOPS) จากนั้นศึกษาวิธีการเตรียมแบเรียมเฟอร์ไรต์ ($\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$) และทำการศึกษาสมบัติของแบเรียมเฟอร์ไรต์ที่เตรียมได้

งานวิจัยแบ่งเป็น 3 ส่วน คือ

ส่วนที่ 1 เป็นการศึกษาการสังเคราะห์สารตั้งต้นที่เป็นโลหะอัลคอกไซด์ชนิดใหม่ซึ่งเป็นอนุพันธ์อัลคอกไซด์ (Alkoxide derivatives) ของโลหะเหล็ก (Iron metal) โดยผ่านกระบวนการขั้นตอนเดียว (One-pot process) และกระบวนการ Oxide one pot synthesis (OOPS)

3.3.1 การสังเคราะห์ไกลโคลาโตเฟอร์เรท (Glycolato ferrate) ด้วยกระบวนการขั้นตอนเดียว (One-pot process)

ใช้เหล็กอะซีทิลอะซิโตน (Iron (III) acetylacetonate) 0.10 โมล และเอทิลีนไกลคอล (Ethylene glycol) ซึ่งทำหน้าที่เป็นทั้งสารตั้งต้นและตัวทำละลาย 30 มิลลิลิตร และตัวเร่งปฏิกิริยาไตรเอทิลีนเททระเอมีน (Triethylenetetramine) 0.16 โมล ใส่ลงในขวดก้นกลมและตั้งชุดเครื่องมือการทำปฏิกิริยา ให้ความร้อนที่อุณหภูมิ 200 องศาเซลเซียส และกวนสารตลอดเวลาอย่างต่อเนื่องเป็นเวลา 15 นาที ภายใต้บรรยากาศไนโตรเจน ในระหว่างการเกิดปฏิกิริยาน้ำจะเกิดขึ้นเป็นผลพลอยได้ (By-product) ซึ่งจะถูกกลั่นออกกับเอทิลีนไกลคอลเพื่อได้ผลิตภัณฑ์เป็นไกลโคลาโตเฟอร์เรทซึ่งเป็นสารตั้งต้นสำหรับการเตรียมเหล็กออกไซด์หรือโลหะออกไซด์ผสมของเหล็ก

กับโลหะอื่น ๆ จากนั้นทิ้งไว้ให้เย็นจนถึงอุณหภูมิห้อง ตกตะกอนด้วยสารผสมของคลอโรฟอร์ม (Chloroform) ไดเอทิลอีเทอร์ (Diethylether) อะซีโตนไนไตรล์ (Acetonitrile) และทำสารให้บริสุทธิ์ด้วยอะซีโตนไนไตรล์ แล้วทำให้แห้ง ณ อุณหภูมิห้องภายใต้สุญญากาศ

3.3.2 การพิสูจน์เอกลักษณ์ของสารไกลโคลาโตเฟอรัลที่เตรียมโดยกระบวนการขั้นตอนเดียว (One-pot process)

วิเคราะห์สารไกลโคลาโตเฟอรัลที่สังเคราะห์ได้โดยใช้เทคนิคต่าง ๆ ดังต่อไปนี้

- ฟูเรียร์แทรนส์ฟอร์มอินฟราเรดสเปกโทรสโกปี (Fourier Transform Infrared Spectroscopy) ด้วยการแยกชัด (Resolution) 4 เซนติเมตร⁻¹ โดยนำสารไกลโคลาโตเฟอรัลที่สังเคราะห์ได้ มาบดกับผงโพแทสเซียมโบรไมด์ (Potassium bromide; KBr) แล้วอัดเป็นเม็ด (Pellet)
- เทคนิค ¹H-NMR โดยละลายสารไกลโคลาโตเฟอรัลใน Deuterated dimethylsulfoxide (DMSO- d₆) ก่อนนำไปวิเคราะห์โครงสร้างด้วย ¹H-NMR ที่ความถี่ 300 เมกะเฮิร์ตซ์
- เทคนิค ¹³C-NMR โดยละลายสารไกลโคลาโตเฟอรัลใน Deuterated dimethylsulfoxide (DMSO- d₆) ก่อนนำไปวิเคราะห์โครงสร้างด้วย ¹³C-NMR ที่ความถี่ 300 เมกะเฮิร์ตซ์
- Maldi-TOF Mass Spectroscopy (Maldi-TOF MS) โดย Maldi-TOF Mass Spectrometer ยึดติดกับ Digitizer ขนาด 2 กิกะเฮิร์ตซ์ และเลเซอร์ในโตรเจน 337 นาโนเมตร
- เทคนิควิเคราะห์เทอร์โมกราวิเมตริก (Thermogravimetric analysis) โดยให้ความร้อนในช่วงอุณหภูมิ 50 องศาเซลเซียส ถึง 1,000 องศาเซลเซียส และเพิ่มอุณหภูมิด้วยอัตรา 10 องศาเซลเซียสต่อนาที ภายใต้สภาวะบรรยากาศไนโตรเจน อัตราการไหลของแก๊ส 40 มิลลิลิตรต่อนาที

3.3.3 การสังเคราะห์ไกลโคลาโตเฟอรัล (Glycolato ferrate) ด้วยกระบวนการ Oxide one pot synthesis (OOPS)

ผสมเหล็กไฮดรอกไซด์ไฮเดรต 0.10 โมล และเอทิลีนไกลคอลซึ่งทำหน้าที่เป็นทั้งสารตั้งต้นและตัวทำละลาย 20 มิลลิลิตร และตัวเร่งปฏิกิริยาไตรเอทิลีนเททระเอมีน 0.32 โมล ใส่ลงในขวดก้นกลมและตั้งชุดเครื่องมือการทำปฏิกิริยา ให้ความร้อนที่อุณหภูมิ 200 องศาเซลเซียส และกวนสารตลอดเวลาอย่างต่อเนื่องภายใต้บรรยากาศไนโตรเจนเป็นเวลา 2 ชั่วโมง ปฏิกิริยาจะเกิดอย่างสมบูรณ์ ในระหว่างการเกิดปฏิกิริยานั้นน้ำจะเกิดขึ้นเป็นผลพลอยได้ ซึ่งจะถูกลั่นออกกับเอทิลีนไกลคอลเพื่อได้ผลิตภัณฑ์เป็นสารไกลโคลาโตเฟอรัล จากนั้นทิ้งไว้ให้เย็นจนถึง

อุณหภูมิห้อง ตกตะกอนด้วยสารผสมของคลอโรฟอร์ม ไดเอทิลอีเทอร์ อะซีโทไนไตรล์ และทำ
สารให้บริสุทธิ์ด้วยอะซีโทไนไตรล์ แล้วทำให้แห้ง ณ อุณหภูมิห้องภายใต้สุญญากาศ

3.3.4 การพิสูจน์เอกลักษณ์ของสารไกลโคลาโตเฟอร์เรทที่เตรียมโดยกระบวนการ Oxide one pot synthesis (OOPS)

วิเคราะห์สารไกลโคลาโตเฟอร์เรทที่สังเคราะห์ได้โดยใช้เทคนิคต่าง ๆ ดังต่อไปนี้

- ฟูเรียร์แทรนส์ฟอร์มอินฟราเรดสเปกโทรสโกปี (Fourier Transform Infrared Spectroscopy) ด้วยการแยกชัด (Resolution) 4 เซนติเมตร⁻¹ โดยนำสารไกลโคลาโตเฟอร์เรทที่สังเคราะห์ได้ มาบดกับผงโพแทสเซียมโบรไมด์ แล้วอัดเป็นเม็ด (Pellet)
- เทคนิค ¹H-NMR โดยละลายสารไกลโคลาโตเฟอร์เรทใน Deuterated dimethylsulfoxide (DMSO- d₆) ก่อนนำไปวิเคราะห์โครงสร้างด้วย ¹H-NMR ที่ความถี่ 300 เมกะเฮิร์ตซ์
- เทคนิค ¹³C-NMR โดยละลายสารไกลโคลาโตเฟอร์เรทใน Deuterated dimethylsulfoxide (DMSO- d₆) ก่อนนำไปวิเคราะห์โครงสร้างด้วย ¹³C-NMR ที่ความถี่ 300 เมกะเฮิร์ตซ์
- Maldi-TOF Mass Spectroscopy (Maldi-TOF MS) โดย Maldi-TOF Mass Spectrometer ยึดติดกับ Digitizer ขนาด 2 กิโลเฮิร์ตซ์ และเลเซอร์ในโตรเจน 337 นาโนเมตร
- เทคนิควิเคราะห์เทอร์โมกราวิเมตริก (Thermogravimetric analysis) โดยให้ความร้อนในช่วงอุณหภูมิ 50 องศาเซลเซียส ถึง 1,000 องศาเซลเซียส และเพิ่มอุณหภูมิด้วยอัตรา 10 องศาเซลเซียสต่อนาที ภายใต้สภาวะบรรยากาศไนโตรเจน อัตราการไหลของแก๊ส 40 มิลลิลิตรต่อนาที

3.3.5 การสังเคราะห์เฟอร์ราเทรน (Ferratrane) ด้วยกระบวนการ Oxide one pot synthesis (OOPS)

ผสมเหล็กไฮดรอกไซด์ไฮเดรท 0.10 โมล ไตรเอทานอลเอมีน (Triethanolamine) 0.15 โมล เอทิลีนไกลคอลซึ่งทำหน้าที่เป็นตัวทำละลาย 20 มิลลิลิตร และตัวเร่งปฏิกิริยาไตรเอทิลลีนเทระเอมีน 0.32 โมล ใส่ลงในขวดก้นกลมและตั้งชุดเครื่องมือการทำปฏิกิริยา ให้ความร้อนที่อุณหภูมิ 200 องศาเซลเซียส และกวนสารตลอดเวลาอย่างต่อเนื่องภายใต้บรรยากาศไนโตรเจนเป็นเวลา 2 ชั่วโมง ปฏิกิริยาจะเกิดอย่างสมบูรณ์ ในระหว่างการเกิดปฏิกิริยานั้นน้ำจะเกิดขึ้นเป็นผลพลอยได้ ซึ่งจะถูกลั่นออกกับเอทิลีนไกลคอลเพื่อได้ผลิตภัณฑ์เป็นสารเฟอร์ราเทรน จากนั้นทิ้ง

ไว้ให้เย็นจนถึงอุณหภูมิห้อง ตกตะกอนด้วยสารผสมของคลอโรฟอร์ม ไดเอทิลอีเทอร์ อะซีโตน ไทแรล และทำสารให้บริสุทธิ์ด้วยอะซีโตนไทแรล แล้วทำให้แห้ง ณ อุณหภูมิห้องภายใต้สุญญากาศ

3.3.6 การพิสูจน์เอกลักษณ์ของสารเฟอร์ราเทรนที่เตรียมด้วยกระบวนการ Oxide one pot synthesis (OOPS)

วิเคราะห์สารเฟอร์ราเทรนที่สังเคราะห์ได้โดยใช้เทคนิคต่าง ๆ ดังต่อไปนี้

- ฟูเรียร์แทรนส์ฟอร์มอินฟราเรดสเปกโทรสโกปี (Fourier Transform Infrared Spectroscopy) ด้วยการแยกชัด (Resolution) 4 เซนติเมตร⁻¹ โดยนำสารเฟอร์ราเทรนที่สังเคราะห์ได้ มาบดกับผงโพแทสเซียมโบรไมด์ แล้วอัดเป็นเม็ด (Pellet)
- เทคนิค ¹H-NMR โดยละลายสารเฟอร์ราเทรนใน Deuterated dimethylsulfoxide (DMSO- d₆) ก่อนนำไปวิเคราะห์โครงสร้างด้วย ¹H-NMR ที่ความถี่ 300 เมกะเฮิร์ตซ์
- เทคนิค ¹³C-NMR โดยละลายสารเฟอร์ราเทรนใน Deuterated dimethylsulfoxide (DMSO- d₆) ก่อนนำไปวิเคราะห์โครงสร้างด้วย ¹³C-NMR ที่ความถี่ 300 เมกะเฮิร์ตซ์
- Maldi-TOF Mass Spectroscopy (Maldi-TOF MS) โดย Maldi-TOF Mass Spectrometer ยึดติดกับ Digitizer ขนาด 2 กิโลเฮิร์ตซ์ และเลเซอร์ในโดรเจน 337 นาโนเมตร
- เทคนิควิเคราะห์เทอร์โมกราวิเมตริก (Thermogravimetric analysis) โดยให้ความร้อนในช่วงอุณหภูมิ 50 องศาเซลเซียส ถึง 1,000 องศาเซลเซียส และเพิ่มอุณหภูมิด้วยอัตรา 10 องศาเซลเซียสต่อนาที ภายใต้สภาวะบรรยากาศไนโตรเจน อัตราการไหลของแก๊ส 40 มิลลิลิตรต่อนาที

ส่วนที่ 2 เป็นการเตรียมและศึกษาสมบัติของเหล็กออกไซด์ (Iron oxide) จากสารเฟอร์ราเทรนที่สังเคราะห์ได้โดยผ่านกระบวนการโซล-เจล (Sol-gel process)

3.3.7 การเตรียมเหล็กออกไซด์จากสารเฟอร์ราเทรนที่สังเคราะห์ได้ด้วยกระบวนการโซล-เจล

ผสมสารเฟอร์ราเทรนเข้ากับน้ำด้วยอัตราส่วนไฮโดรไลซิส (Hydrolysis ratio) เท่ากับ 8 หรือกล่าวอีกนัยคือ อัตราส่วนโดยโมลของน้ำต่อสารเฟอร์ราเทรนเท่ากับ 8 ณ อุณหภูมิห้อง โดยกวนอย่างสม่ำเสมอ จากนั้นทำการอบอ่อน (Aging) ที่อุณหภูมิห้องเป็นเวลา 5 ชั่วโมง แล้วนำสารที่ได้ไปผ่านการเผาในเตาเผาที่อุณหภูมิ 600, 800 และ 1000 องศาเซลเซียส ด้วยอัตราการให้ความร้อน 5 องศาเซลเซียสต่อนาที เป็นเวลา 3 ชั่วโมง จากนั้นนำผลิตภัณฑ์ที่เตรียม

ได้มาศึกษาสมบัติทางสัณฐานวิทยาด้วยเทคนิคจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด (SEM) สมบัติทางโครงสร้างจุลภาคด้วยเทคนิคการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ (XRD) และสมบัติการนำไฟฟ้าด้วยเทคนิค Four point probe

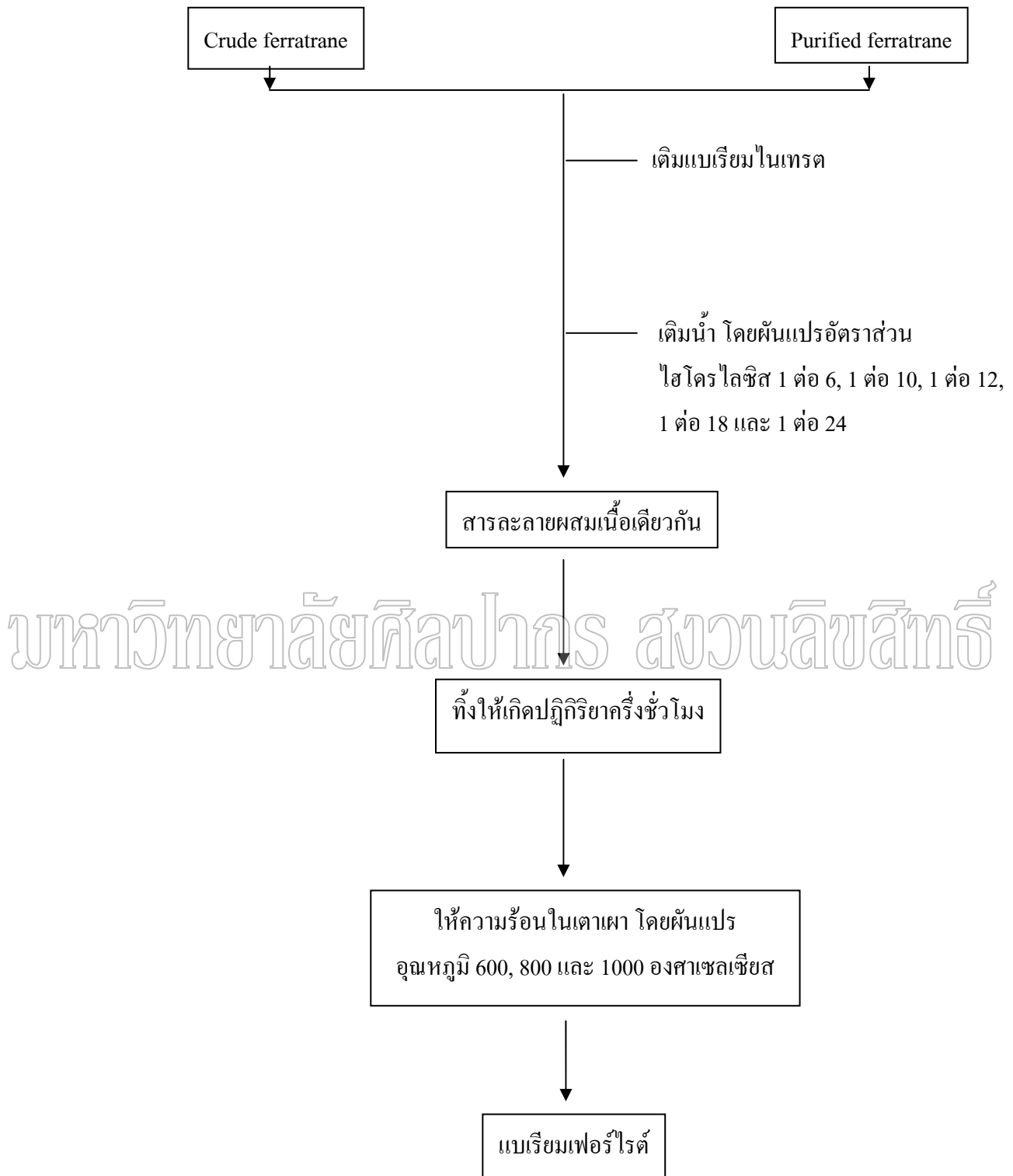
ส่วนที่ 3 เป็นการศึกษาปัจจัย สภาวะในการเตรียมวัสดุแบเรียมเฟอร์ไรต์โดยกระบวนการโซล-เจลและศึกษาสมบัติของวัสดุแบเรียมเฟอร์ไรต์ที่เตรียมได้

3.3.8 การเตรียมวัสดุแบเรียมเฟอร์ไรต์โดยกระบวนการโซล-เจล

ปัจจัยที่ศึกษาได้แก่

- สารเฟอร์ราเทรนที่ใช้ ได้แก่ สารเฟอร์ราเทรนที่อยู่ในรูปที่ยังไม่ได้ผ่านการทำให้บริสุทธิ์จากตัวทำละลายและสารตั้งต้นที่เหลือในการทำปฏิกิริยา หรือเรียกว่า Crude product และสารเฟอร์ราเทรนที่ผ่านกระบวนการในการทำให้บริสุทธิ์จากตัวทำละลายและสารตั้งต้นที่เหลือในการทำปฏิกิริยาแล้ว หรือที่เรียกว่า Purified product
- อัตราส่วนของอัตราส่วนไฮโดรไลซิส ได้แก่ 1 ต่อ 6, 1 ต่อ 10, 1 ต่อ 12, 1 ต่อ 18 และ 1 ต่อ 24
- อิทธิพลของอุณหภูมิในการเผา ได้แก่ 600, 800 และ 1000 องศาเซลเซียส

โดยซึ่งสารเฟอร์ราเทรนในรูปของ Crude product หรือ Purified product ลงในภาชนะแล้วเติมแบเรียมไนเตรด (Barium nitrate) ลงไปในปริมาณเพื่อให้ได้อัตราส่วนปริมาณสัมพันธ (Stoichiometric ratio) ของธาตุแบเรียมต่อเหล็ก (Ba:Fe) เท่ากับ 1 ต่อ 12 สำหรับเตรียมแบเรียมเฟอร์ไรต์ในรูปของ $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$ จากนั้นเติมน้ำลงไปเพื่อให้ได้อัตราส่วนไฮโดรไลซิส เท่ากับ 1 ต่อ 6, 1 ต่อ 10, 1 ต่อ 12, 1 ต่อ 18 และ 1 ต่อ 24 ตามลำดับ ผสมจนกระทั่งกลายเป็นสารละลายเนื้อเดียวกันทิ้งให้เกิดปฏิกิริยาโซล-เจลเป็นเวลาครึ่งชั่วโมง แล้วนำผลิตภัณฑ์ที่ได้ผ่านการเผาในเตาเผา ณ อุณหภูมิ 600, 800 และ 1000 องศาเซลเซียส ตามลำดับ ด้วยอัตราการให้ความร้อนเท่ากับ 10 องศาเซลเซียสต่อนาที เป็นเวลา 3 ชั่วโมง



รูปที่ 3.1 แผนภาพแสดงขั้นตอนการเตรียมวัสดุเบเรียมเฟอร์ไรต์

3.3.9 การวิเคราะห์สมบัติของแบเรียมเฟอร์ไรต์ที่เตรียมได้จากสารเฟอร์ราเทรนด้วยกระบวนการโซล-เจล

บดสารตัวอย่างที่เผาแล้วด้วยเครื่องบดแบบลูกหิน (Ball mill) ก่อนนำไปวิเคราะห์ด้วยเทคนิคต่าง ๆ ดังต่อไปนี้

1. เทคนิคฟูริเยร์แทรนส์ฟอร์มอินฟราเรดสเปกโทรสโกปี (Fourier Transform Infrared Spectroscopy)

โดยผสมสารแบเรียมเฟอร์ไรต์กับโพแทสเซียมโบรไมด์ที่แห้งบดด้วยกันให้ละเอียด จากนั้นนำไปอัดภายใต้แรงดัน ให้ได้แผ่นบางและโปร่งใส วัดสัญญาณในช่วงเลขคลื่น 4000 ถึง 400 เซนติเมตร⁻¹ ด้วยการแยกชัด (Resolution) 4 เซนติเมตร⁻¹

2. เทคนิคการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ (X-ray diffraction: XRD)

แหล่งรังสีเอกซ์ คือ Cu K-alpha ที่ 40 กิโลโวลต์ และ 30 มิลลิแอมแปร์ กราด (Scan) ในช่วง 10 ถึง 90 องศา ความเร็วที่ใช้ในการกราด (Scan speed) 5 องศาต่อนาที จังหวะที่กราด (Scan step) 0.02 องศา

3. การวิเคราะห์ลักษณะพื้นผิวเซรามิกแบเรียมเฟอร์ไรต์ด้วยเทคนิคจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด (Scanning Electron Microscopy: SEM)

นำสารไปติดกับที่ใส่ตัวอย่าง (Stub) นำไปทำให้เป็นสุญญากาศ จากนั้นเคลือบสารตัวอย่างด้วยทองคำ เพื่อช่วยให้นำไฟฟ้าได้ นำเข้าเครื่องอิเล็กตรอนแบบส่องกราด เพื่อใช้ดูลักษณะพื้นผิวและขนาดของอนุภาคของสารตัวอย่าง

4. การวิเคราะห์หาปริมาณธาตุในสารละลายตัวอย่างด้วยเทคนิค Inductively Coupled Plasma Spectroscopy