

บทที่ 4

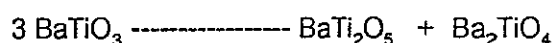
ผลการทดลองและอภิปราย

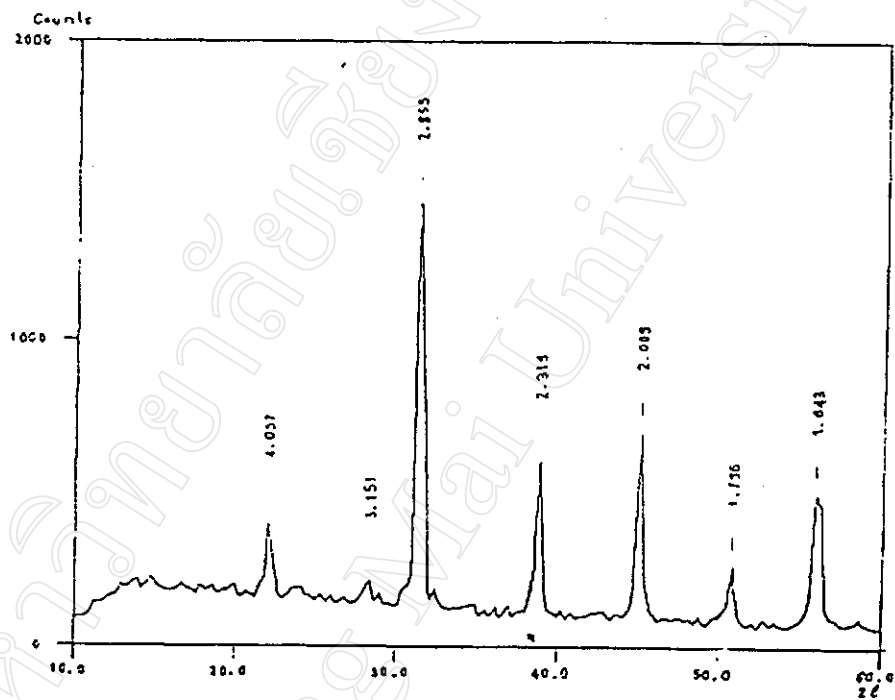
4.1 ผลการวิเคราะห์เชิงคุณภาพของสารตัวอย่างแบเรียมิตาเนตที่เตรียมขึ้นโดยวิธีออกซาเลตด้วยเทคนิค XRD

จากผลการวิเคราะห์เชิงคุณภาพพบว่า สารตัวอย่างที่เตรียมขึ้นโดยวิธีออกซาเลต ตัวอย่างที่ผ่านการเผาแคลไซน์ที่ 700°C เป็นเวลา 3 ชั่วโมง ตัวอย่างที่เผาแคลไซน์ 700°C แล้ว บด 16 ชั่วโมง และ ตัวอย่างที่เผาแคลไซน์ที่ 700°C แล้วลดอุณหภูมิลงอย่างรวดเร็ว เป็นไปตามรูปที่ 4.1-4.3 ซึ่งแสดงการเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์ ของตัวอย่าง นั้น พบว่าตัวอย่างทั้งหมด เมื่อเทียบกับตารางมาตรฐานใน JCPDS database พบว่าเป็นสารแบเรียมิตาเนต ที่มีโครงสร้างผลึกเป็นแบบคิวบิก ส่วนตัวอย่างที่เผาแคลไซน์ที่ 1200°C เป็นเวลา 3 ชั่วโมงนั้นมีโครงสร้างผลึกที่เป็น เตตระโกนอล และพบ second phase ของสาร Ba_2TiO_4 ที่มีค่า d-spacing เท่ากับ 3.151 แองสตรอม

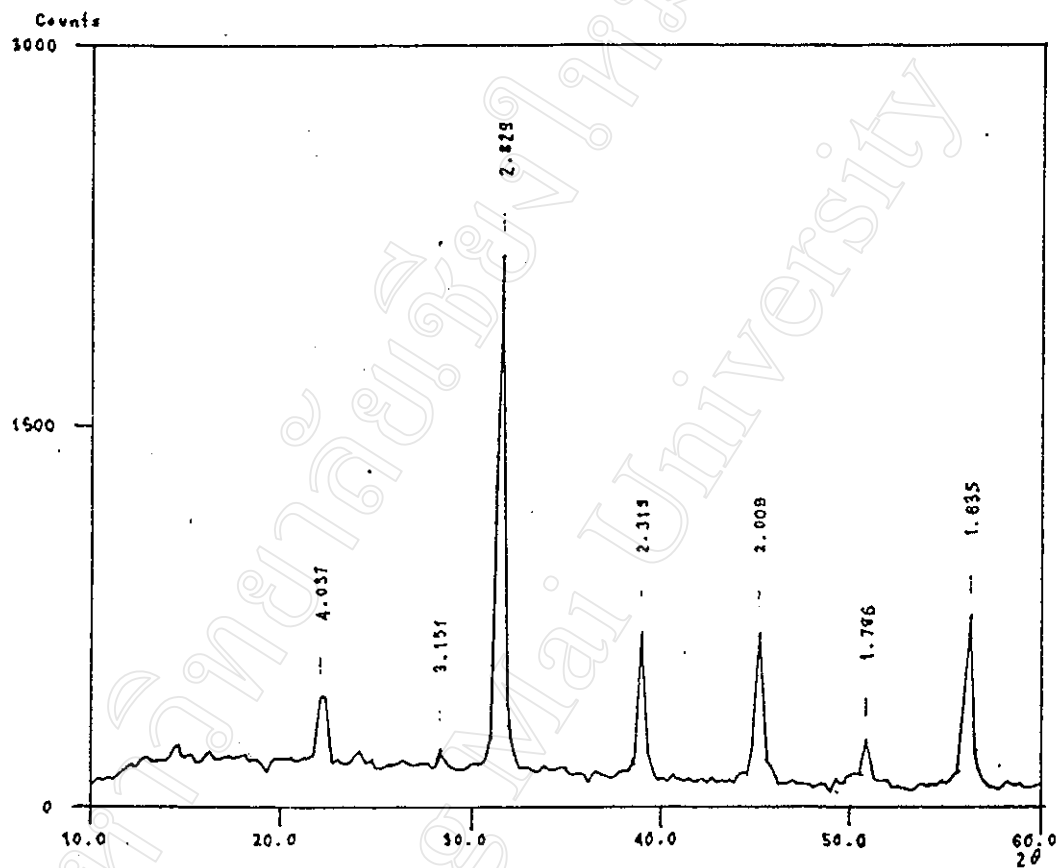
โดยจะพบในตัวอย่างที่เผาแคลไซน์ที่ 700°C ตัวอย่างที่เผาแคลไซน์ที่ 700°C แล้ว บด 16 ชั่วโมง และ พืคจะมีความเข้มของรังสีมากขึ้นในตัวอย่างที่เผาแคลไซน์ที่ 1200°C แต่ไม่พบในตัวอย่างที่เผาแคลไซน์ที่ 700°C แล้วลดอุณหภูมิลงอย่างรวดเร็ว แสดงว่ายิ่งเผาแคลไซน์ที่อุณหภูมิยิ่งสูงขึ้น และการแช่อุณหภูมิต้นานๆ มีผลต่อการเกิด Ba_2TiO_4

สำหรับ second phase ที่เกิดขึ้นนั้น จากการศึกษพบว่าเกิดจากการ แยกตัวของแบเรียมิตาเนตเอง และ second phase จะเกิดขึ้นตามสมการการแตกตัวดังนี้คือ

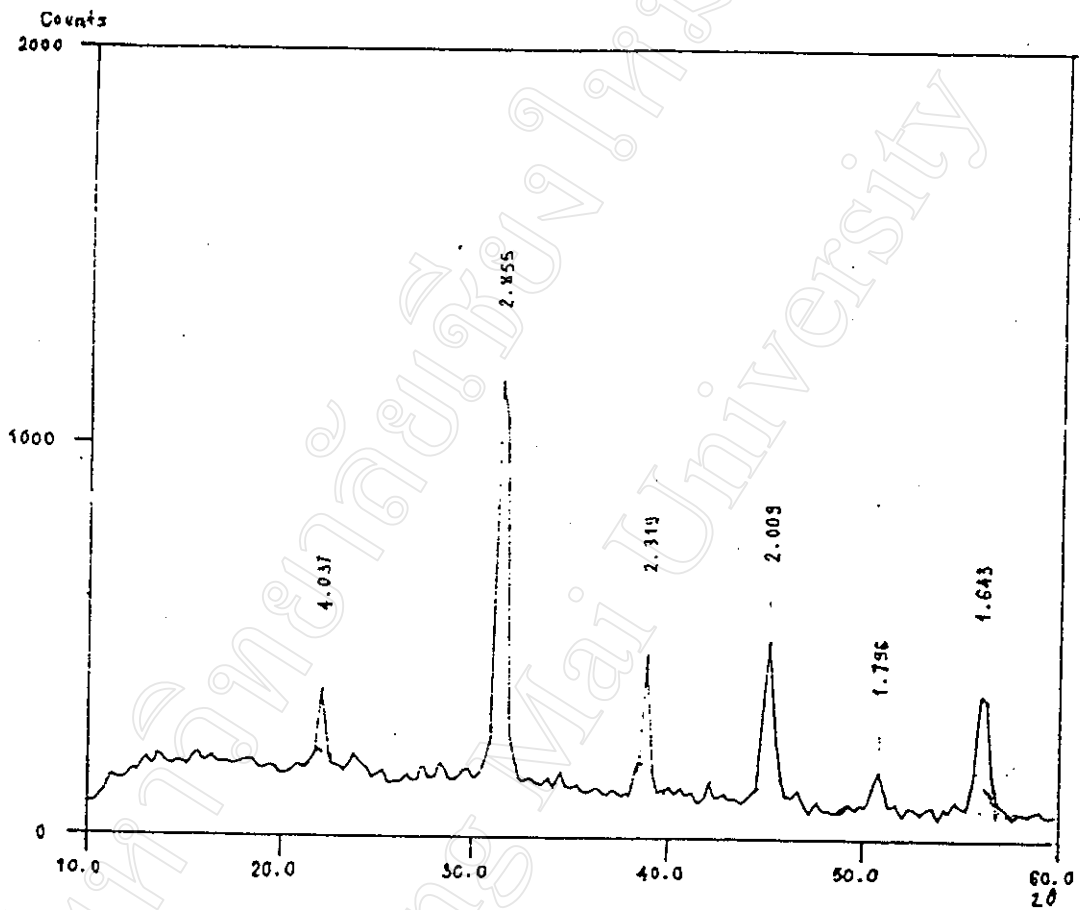




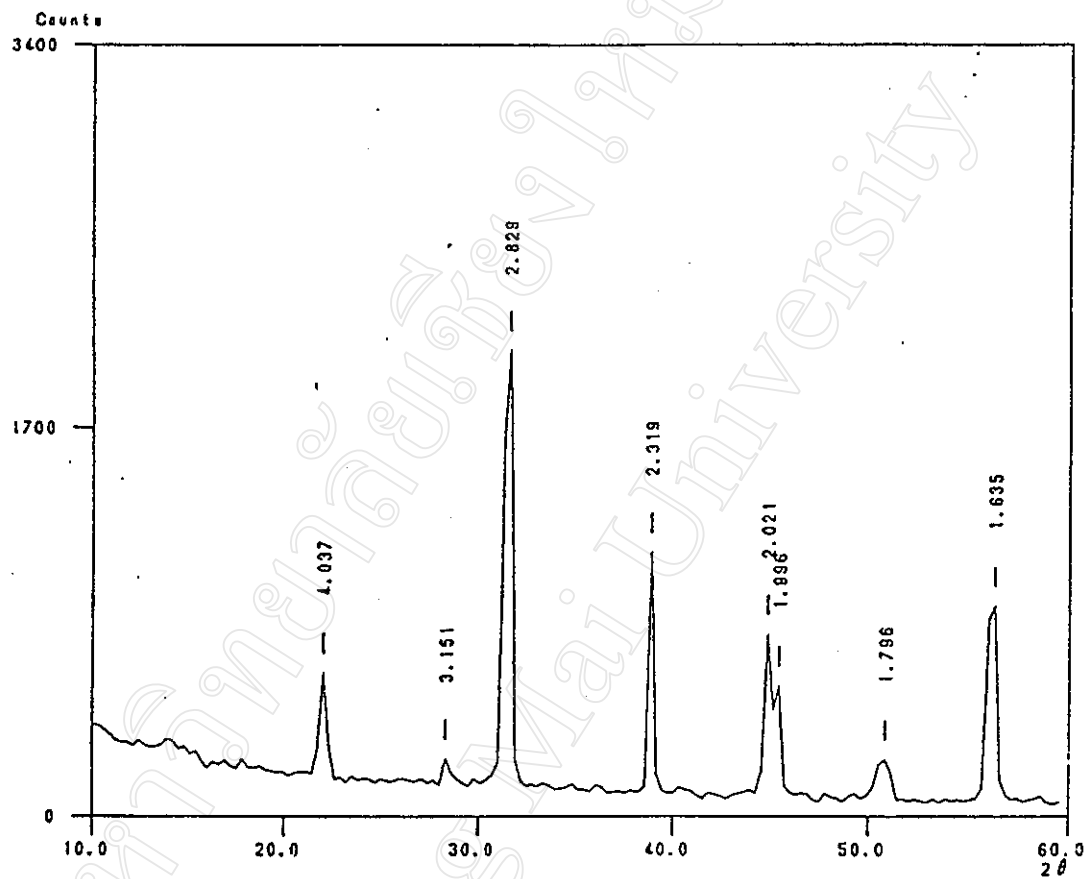
รูปที่ 4.1 รูปแบบการเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์ ของสารที่ผ่านการเผาแคลไซน์ที่ 700 °C เป็นเวลา 3 ชั่วโมง



รูปที่ 4.2 รูปแบบการเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์ของสารตัวอย่างที่ผ่านการเผาแคลไซน์
ที่ 700 °C เป็นเวลา 3 ชั่วโมง แล้ว บด 16 ชั่วโมง



รูปที่ 4.3 รูปแบบการเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์ของสารตัวอย่างที่ผ่านการเผา
แคลไซน์ที่ 700 °C เป็นเวลา 3 ชั่วโมง แล้วลดอุณหภูมิลงอย่างรวดเร็ว

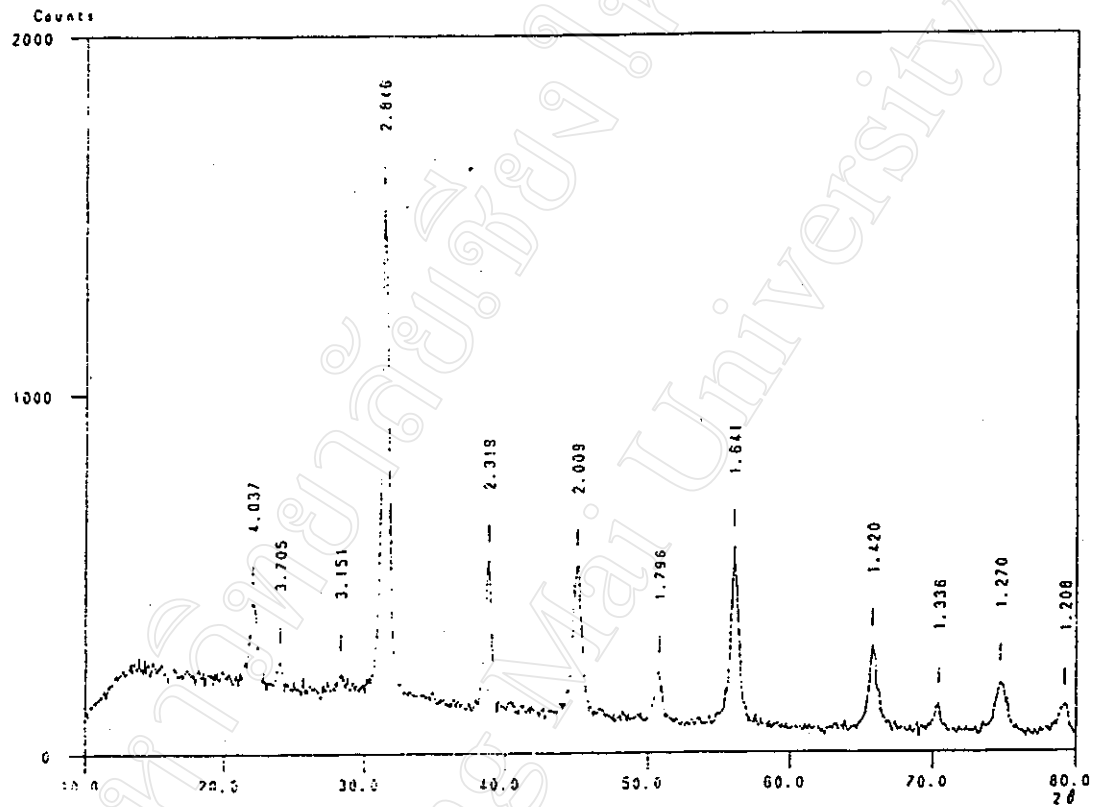


รูปที่ 4.4 รูปแบบการเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์ของสารตัวอย่างที่ผ่านการเผาแคลไซน์ที่ 1200 °C เป็นเวลา 3 ชั่วโมง

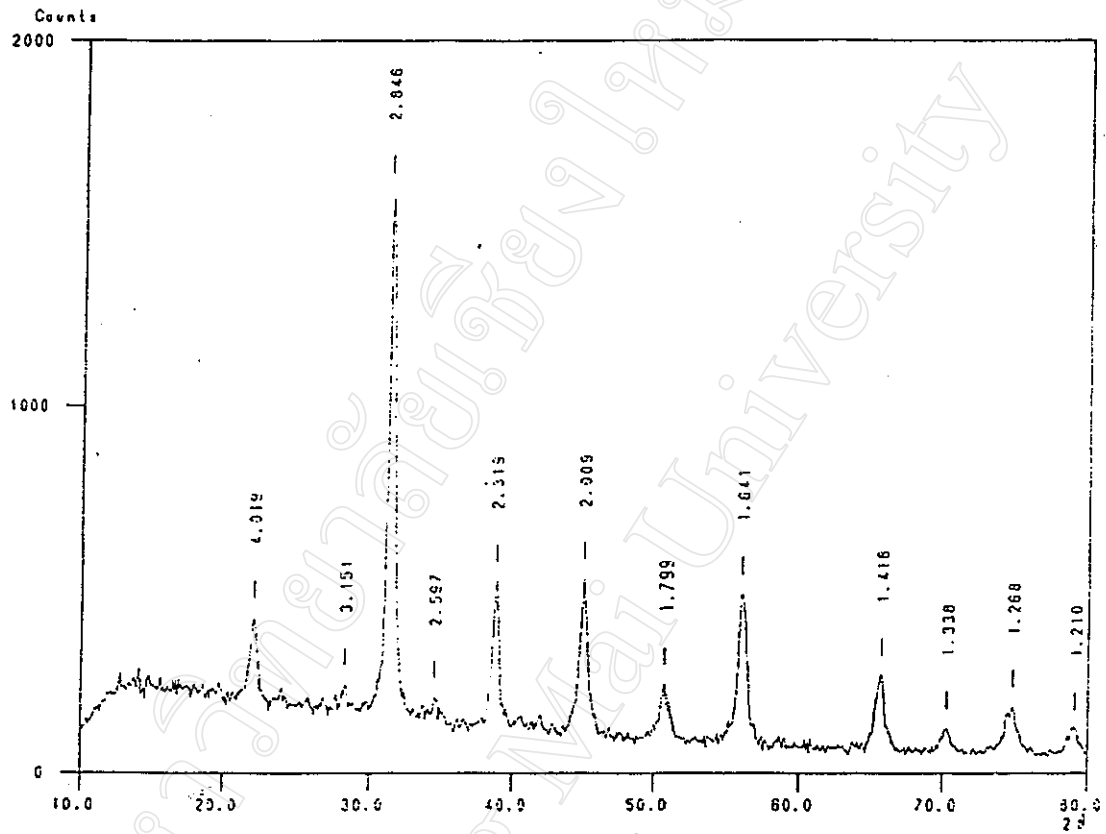
4.2 ผลการวิเคราะห์เชิงคุณภาพของตัวอย่างของสารแบเรียมไดทาเนตที่เตรียมโดยวิธีแคดดิคอลเลต ด้วยเทคนิค XRD

จากผลการวิเคราะห์ด้วยรูปแบบการเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์ พบว่าตัวอย่างที่ผ่านการเผาแคลไซน์ที่ 700°C ตัวอย่างที่เผาแคลไซน์ที่ 700°C แล้วบด 16 ชั่วโมง และ ตัวอย่างที่เผาที่ 700°C แล้วลดอุณหภูมิลงอย่างรวดเร็ว ซึ่งเป็นไปตามรูปที่ 4.5-4.7 นั้นเมื่อเปรียบเทียบกับตารางมาตรฐานใน JCPDS database พบว่ามีโครงสร้างเป็นแบบคิวบิก สำหรับสารที่เผาแคลไซน์ที่ 1200°C ตามรูปที่ 4.8 นั้นพบว่ามีโครงสร้างผลึกเป็นแบบเตตระโกนอล

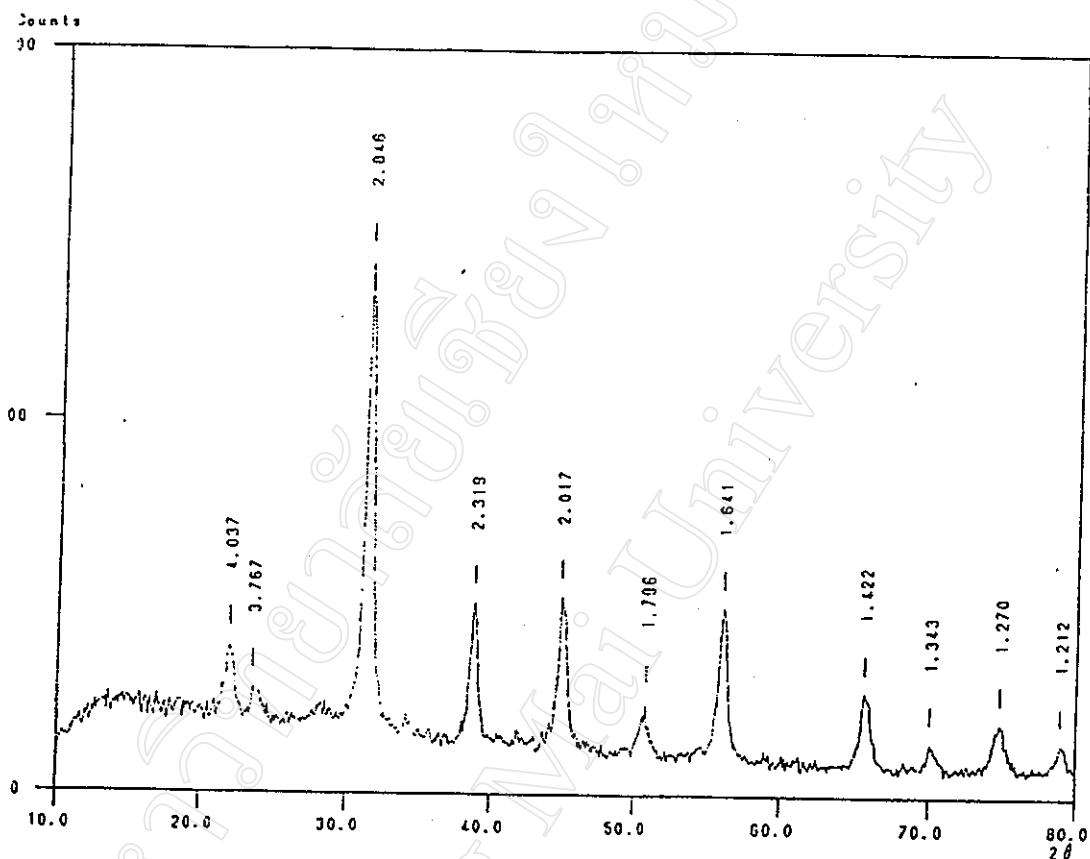
นอกจากนั้นยังพบ second phase เหมือนกับในตัวอย่างที่เตรียมโดยวิธีออกซาเลต และ น่าจะเกิดขึ้นด้วยเหตุผลเดียวกัน แต่ในตัวอย่างที่เตรียมโดยวิธีแคดดิคอลเลตยังพบสารแบเรียมคาร์บอเนต (BaCO_3) ซึ่งเป็นสารตั้งต้นของการเตรียมสารตัวอย่างด้วยทั้งนี้อาจจะเกิดจากขั้นตอนในการกรอง เนื่องจากแบเรียมคาร์บอเนตเป็นสารตั้งต้นที่ใช้ในปริมาณที่มากเกินไปในปฏิกิริยาแต่จะไม่ละลายปนกับสารตัวอย่างเนื่องจากสารตัวอย่างละลายน้ำได้ แต่ แบเรียมคาร์บอเนตไม่ละลายน้ำถ้ามีมากเกินไป ก็จะต้องกรองออกถ้ากรองออกไม่หมดก็จะตกค้างในสารตัวอย่าง และจะพบฟีดดังกล่าวได้ แต่ไม่พบในตัวอย่างที่เผาแคลไซน์ที่ 1200°C เนื่องจาก BaCO_3 ละลายตัวที่อุณหภูมิสูง d-spacing ของ BaCO_3 คือ 3.705



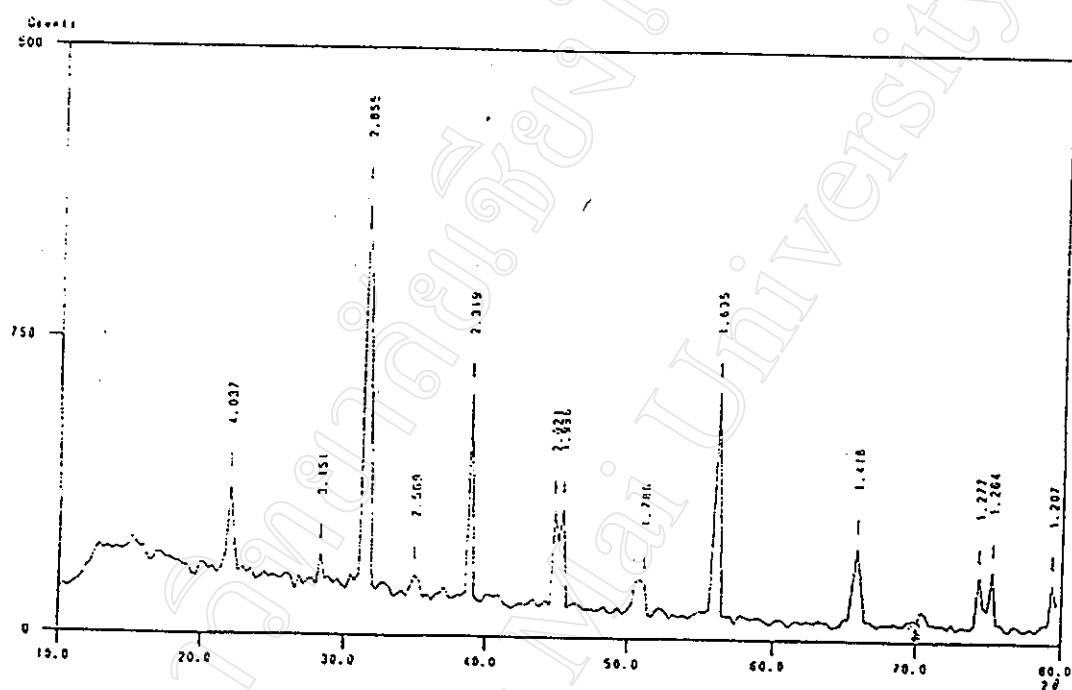
รูปที่ 4.5 รูปแบบการเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์ของสารตัวอย่างที่ผ่านการเผาแคลไซน์
ที่ 700°C เป็นเวลา 3 ชั่วโมง



รูปที่ 4.6 รูปแบบการเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์ของสารตัวอย่างที่ผ่านการเผาแคลไซน์
ที่ 700°C เป็นเวลา 3 ชั่วโมง แล้ว บด 16 ชั่วโมง



รูปที่ 4.7 รูปแบบการเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์ของสารตัวอย่างที่ผ่านการเผาแคลไซน์ที่ 700°C เป็นเวลา 3 ชั่วโมง แล้วลดอุณหภูมิลงอย่างรวดเร็ว



รูปที่ 4.8 รูปแบบการเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์ของสารตัวอย่างที่ผ่านการเผาแคลไซน์ที่ 1200 °C เป็นเวลา 3 ชั่วโมง

4.3 ผลการวิเคราะห์ขนาดอนุภาคเฉลี่ยของตัวอย่างด้วยเทคนิค XRD

จากผลการคำนวณหาขนาดอนุภาคเฉลี่ยจากรูปแบบการเลี้ยวเบนของสารตัวอย่างโดยเลือก peak ของ (111) เพียงค่าเดียว ในความเป็นจริงทุกพีคสามารถจะนำมาหาขนาดของอนุภาคเฉลี่ยได้ แต่ที่เลือกพีค (111) เนื่องจากมีผู้ที่ได้ทำการศึกษาพบว่า พีค (111) นั้นมีรูปร่างที่มีสมมาตร มากกว่าพีคอื่นๆ ทำให้เมื่อนำมาคำนวณแล้วจะได้ค่าที่มีความถูกต้องมากกว่าพีคอื่นๆ การหาค่าเฉลี่ยของอนุภาคโดยวิธีนี้ เพื่อหาขนาดของอนุภาคโดยเฉลี่ยของตัวอย่างที่เตรียมโดยวิธีทางเคมี และเพื่อศึกษาเปรียบเทียบกันของตัวอย่างในเงื่อนไขต่างๆ ได้แก่ การบด การแคลไซน์ แล้วอุณหภูมิลงอย่างรวดเร็ว และการเผาแคลไซน์ที่อุณหภูมิสูงที่ 1200 °C [9, 17]

พบว่า การเตรียมโดยวิธีวิธีออกซาเลตได้อนุภาคเฉลี่ยอยู่ในช่วง 25-28 นาโนเมตร และการบดจะทำให้อนุภาคเล็กลง แต่ลดอุณหภูมิลงอย่างรวดเร็วนั้นมีขนาดเล็กที่สุดในเงื่อนไขทั้งสาม และอนุภาคที่เผาแคลไซน์ที่อุณหภูมิสูงจะมีขนาดใหญ่กว่าเงื่อนไขอื่น ตามตารางที่ 2.5 และ ในวิธีแคตติคอลเลตได้อนุภาคเฉลี่ยประมาณ 15-25 นาโนเมตร ตามตารางที่ 2.6

การคำนวณหาขนาดของอนุภาคเฉลี่ยด้วยเทคนิค XRD ทำโดย

1. นำผลรูปแบบการเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์ของตัวอย่างมาเลือกพีค (111)
2. วัดระยะความกว้างของพีคที่ครึ่งหนึ่งของความสูงของพีค ให้เป็นค่า B มีหน่วยเป็นเรเดียน
3. คำนวณตามสูตร

$$t = \frac{\lambda}{B \cos \theta_B} \quad (57.27)$$

โดย t แทน ความหนาหรือขนาดของอนุภาค

B แทน ความกว้างที่ครึ่งหนึ่งของพีค หน่วยเป็นเรเดียน

θ_B แทน มุมของแบรกก์

57.27 เป็นตัวเลขที่ใช้เปลี่ยนหน่วยจากองศาเป็นเรเดียน

เนื่องจากผลที่วัดออกมาเป็นองศา

ตารางที่ 4.1 ผลการวิเคราะห์ขนาดของอนุภาคแบเรียมดีตาเนตที่เตรียมโดยวิธีออกซาเลต

ตัวอย่าง	ขนาดอนุภาคเฉลี่ย (nm)
1.ตัวอย่างที่เผาแคลไซน์ที่ 700 °C	25.4
2.ตัวอย่างที่เผาแคลไซน์ที่ 700 °C แล้วบด 16 ชม.	25.2
3.ตัวอย่างที่เผาแคลไซน์ที่ 700 °C แล้วลดอุณหภูมิอย่างรวดเร็ว	22.6
4.ตัวอย่างที่เผาแคลไซน์ที่ 1200 °C	28.3

ตารางที่ 4.2 ผลการวิเคราะห์ขนาดของอนุภาคแบเรียมดีตาเนตที่เตรียมโดยวิธีแคดดิคอลเลต

ตัวอย่าง	ขนาดอนุภาคเฉลี่ย (nm)
1.ตัวอย่างที่เผาแคลไซน์ที่ 700 °C	17.9
2.ตัวอย่างที่เผาแคลไซน์ที่ 700 °C แล้วบด 16 ชม.	15.9
3.ตัวอย่างที่เผาแคลไซน์ที่ 700 °C แล้วลดอุณหภูมิลงอย่างรวดเร็ว	19.8
4.ตัวอย่างที่เผาแคลไซน์ที่ 1200 °C	25.3

4.4 ผลการศึกษาโครงสร้างทวินในอนุภาคของสารตัวอย่างแบเรียมิตาเนตด้วยกล้อง TEM

4.4.1 ผลการศึกษาตัวอย่างสารที่เตรียมโดยวิธีออกซาเลต

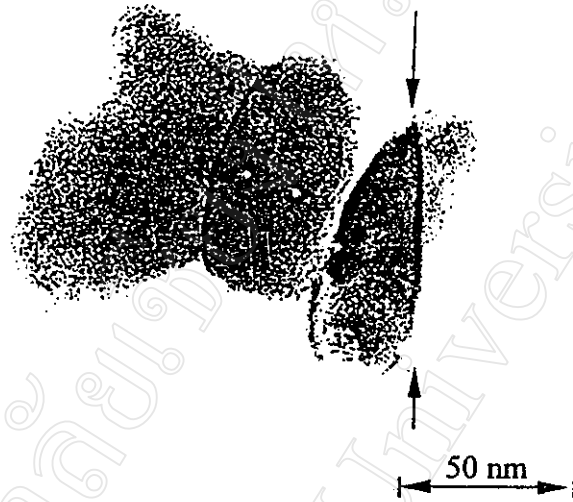
จากการศึกษาพบว่า ในสารตัวอย่างแบเรียมิตาเนตที่เตรียมโดยวิธีออกซาเลต ตามรูป ที่ 4.9 – 4.12 พบโครงสร้างทวิน ในอนุภาคขนาดประมาณ 100 นาโนเมตร ขึ้นไป

การวิเคราะห์ทวินในอนุภาคด้วยรูปถ่ายจากกล้อง TEM พบว่าอนุภาคโดยทั่วไปจะมีรูปร่างที่เป็นทรงกลม หรือโค้ง จะเห็นได้ชัดจาก รูปที่ 4.12 พบว่าอนุภาคมีขนาดใหญ่ประมาณ 150 นาโนเมตร และมีลักษณะเป็นทรงกลม แต่มีรอยต่อที่เกิดขึ้นตรงบริเวณกึ่งกลางของอนุภาค ทรงกลม และรอยต่อของอนุภาคจะเป็นเส้นตรง และยังตอบสนองต่อลำอิเล็กตรอนที่ส่องผ่านเป็นในลักษณะที่ตรงข้ามกัน คือ สว่างและมีมืด ทำให้คาดเดาว่าน่าจะเป็นโครงสร้างทวิน แต่ก็ยังมีความจำเป็นต้องใช้การวิเคราะห์ในวิธีอื่นๆประกอบด้วย

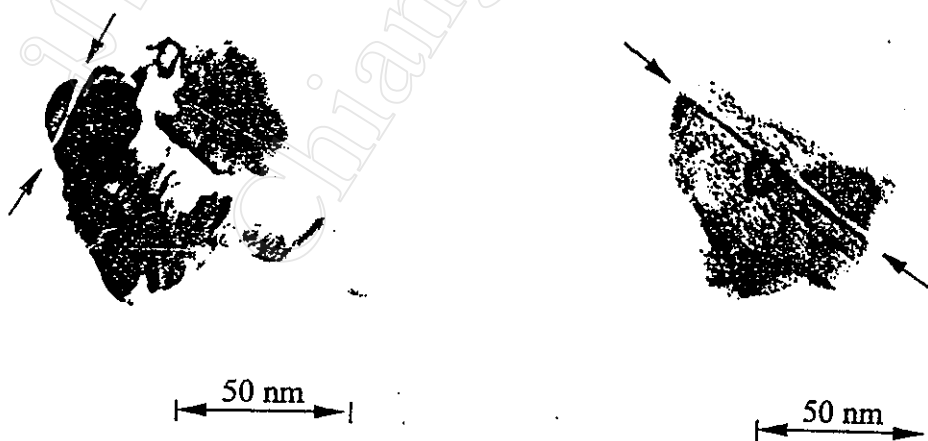
ในตัวอย่างที่มีการบด และการลดอุณหภูมิลงอย่างรวดเร็วนั้นพบว่า ถึงแม้ว่าจะมีขนาดโดยเฉลี่ยที่เล็กกว่าตัวอย่างที่เผาแคลไซน์ที่ 700°C และ 1200°C แต่อนุภาคที่พบทวินก็จะอยู่ในช่วงเดียวกันคือ ประมาณ 100 นาโนเมตร แต่เงื่อนไขของการบด ทำให้พบทวินในอนุภาคได้มากกว่า ทั้งนี้ น่าจะเป็นผลมาจากแรงกลที่ให้กับอนุภาค ทำให้อนุภาคเกิดการบิดรูป และสร้างรอยต่อทวินขึ้นเพื่อลดพลังงานของอนุภาคลง ตามทฤษฎีการเกิดทวินในโครงสร้างอนุภาคจากแรงกลเรียกทวินที่เกิดขึ้นนี้ว่า mechanical twin [16,18]

สำหรับเงื่อนไขการแคลไซน์แล้วลดอุณหภูมิลงอย่างรวดเร็ว นั้น พบว่าไม่มีผลต่อการเกิดทวินในโครงสร้างของอนุภาค

สำหรับการศึกษาวิเคราะห์โครงสร้างทวินด้วยรูปแบบการเลี้ยวเบนของอิเล็กตรอน ณ บริเวณที่อนุภาคเกิดโครงสร้างทวินขึ้นมา (SADP) ปรากฏว่าไม่ประสบความสำเร็จเนื่องจากอนุภาคมีขนาดเล็กเกินไป ทำให้ยากที่จะได้รูปแบบการเลี้ยวเบนของอิเล็กตรอนจากอนุภาคหนึ่งๆ มีเพียงบางตัวอย่างที่สามารถวิเคราะห์ค่า (hkl) ได้ ดังรูปที่ 4.12



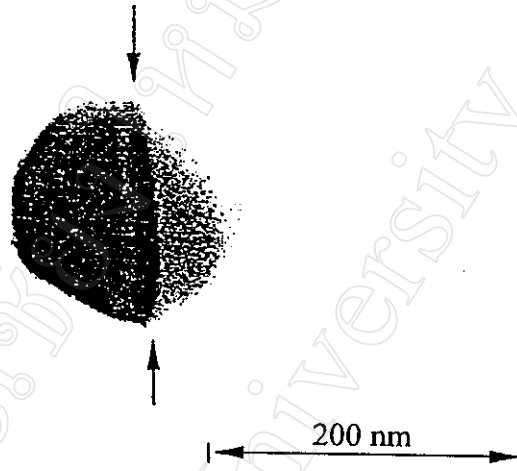
รูปที่ 4.9 ทวีนที่เกิดขึ้นในอนุภาคของตัวอย่างสารแบเรียมดิดาเนตที่ผ่านการเผา
แคลไซน์ ที่ 700 °C เป็นเวลา 3 ชั่วโมง



รูปที่ 4.10 โครงสร้างทวีนในอนุภาคของสารตัวอย่างแบเรียมดิดาเนตที่ผ่านการเผา
แคลไซน์ที่ 700 °C แล้วบด 16 ชั่วโมง



รูปที่ 4.11 โครงสร้างทวินในอนุภาคของสารตัวอย่างแบบเรียมิตาเนตที่ผ่านการเผา
แคลไซน์ที่ 700 °C เป็นเวลา 3 ชั่วโมง แล้วลดอุณหภูมิลงอย่างรวดเร็ว



(ก) โครงสร้างทวินในอนุภาคของสารตัวอย่างแบบเรียงติดกัน



(ข) การเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์บริเวณอนุภาคที่เกิดทวิน

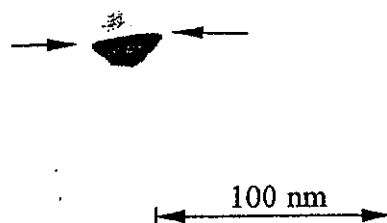
รูปที่ 4.12 โครงสร้างทวินในอนุภาคของสารแบบเรียงติดกันที่เคลือบที่ 1200°C ที่ศึกษาด้วยกล้อง TEM

4.4.2 ผลการศึกษาโครงสร้างทวินในอนุภาคด้วยรูปแบบการเลี้ยวเบนของอิเล็กตรอนของสารแบเรียมดีทาเนตที่เตรียมโดยวิธีแคตติคอลเลต ตามรูปที่ 4.13-4.16

จากการศึกษาพบโครงสร้างทวินในอนุภาคของสารตัวอย่างที่มีขนาดประมาณ 50-100 นาโนเมตร และ พบว่าเงื่อนไขของการทวินในโครงสร้างของอนุภาค เหมือนกับที่เกิดขึ้นกับสารตัวอย่างที่เตรียมโดยวิธีออกซาลเลต นั่นคือ การบิด ทำให้พบทวินในจำนวนมากขึ้น แต่การลดอุณหภูมิลงอย่างรวดเร็ว ไม่มีผลต่อการลดหรือ การเพิ่มของทวินในโครงสร้างของอนุภาค

ลักษณะของอนุภาคที่เกิดทวินของสารที่เตรียมโดยวิธีแคตติคอลเลตนั้น จะมีลักษณะที่เป็นอนุภาคทรงกลม และมีรอยต่อของทวินตรงกลาง แบ่ง สองด้านที่ สว่าง และมีดได้ อย่างชัดเจนบางอนุภาคส่วนที่เป็นรอยต่อได้หลุดออกไปแล้วทำให้เห็นเป็นลักษณะของอนุภาคที่เป็นครึ่งวงกลม ดังรูป 4.10 และ 4.11

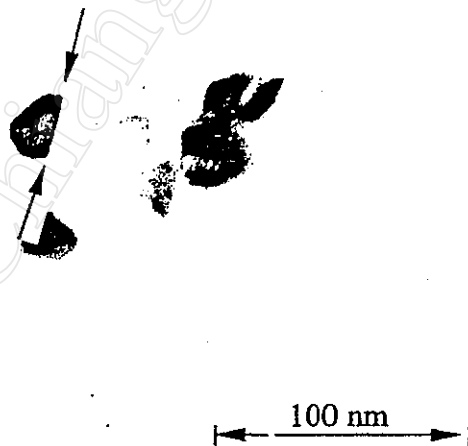
ในทำนองเดียวกันสำหรับการศึกษารูปแบบการเลี้ยวเบนของอิเล็กตรอนเนื่องจากอนุภาคมีขนาดเล็กเกินไปทำให้ไม่สามารถพิสูจน์โครงสร้างจากรูปแบบการเลี้ยวเบนของอิเล็กตรอนได้



รูปที่ 4.13 โครงสร้างทวินในอนุภาคของสารตัวอย่างที่ผ่านการเผาแคลไซน์ที่ 700 °C



รูปที่ 4.14 โครงสร้างทวินในอนุภาคของสารตัวอย่างที่ผ่านการเผา 700 °C แล้วบด 16 ชั่วโมง



รูปที่ 4.15 โครงสร้างทวินในอนุภาคของสารที่ผ่านการเผาแคลไซน์ที่ 700 °C แล้วลดอุณหภูมิลงอย่างรวดเร็ว



รูปที่ 4.16 แสดงโครงสร้างทวินในอนุภาคของสารตัวอย่างที่ผ่านการเผาแคลไซน์
ที่ 1200 °C เป็นเวลา 3 ชั่วโมง