

บทที่ 2

การทดลอง

ในบทนี้จะกล่าวถึง สารเคมี อุปกรณ์ วิธีการในการเตรียมและวิธีการตรวจวิเคราะห์ผลตัวอย่าง ซึ่งสามารถแสดงได้ดังรายละเอียดต่อไปนี้

2.1 สารเคมี

- 2.1.1 ไนโอเบียมเพนตะคลอไรด์ (Niobium pentachloride, NbCl_5) 99% ผลิตโดยบริษัท Aldrich ประเทศสหรัฐอเมริกา
- 2.1.2 แมกนีเซียมคลอไรด์ เฮกซะไฮเดรต (Magnesium chloride hexahydrate, $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) 98% ผลิตโดยบริษัท Fluka ประเทศสวิสเซอร์แลนด์
- 2.1.3 แอมโมเนียมไฮดรอกไซด์ (Ammonium hydroxide, NH_4OH) 25% ผลิตโดยบริษัท BDH ประเทศอังกฤษ
- 2.1.4 ไดเอทิลออกซาเลต (Diethyl oxalate, $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{C}_2\text{O}_4$) 99% ผลิตโดยบริษัท Aldrich ประเทศสหรัฐอเมริกา
- 2.1.5 เอทานอล (Ethanol, $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$) 99% ผลิตโดยบริษัท Merck ประเทศสหพันธ์สาธารณรัฐเยอรมัน
- 2.1.6 ไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์ (Hydrogen peroxide, H_2O_2) 99% ผลิตโดยบริษัท Carlo Erba ประเทศอิตาลี

2.2 อุปกรณ์และเครื่องมือ

- 2.2.1 ถ้วยอะลูมินาสำหรับเผาสาร
- 2.2.2 ครกบดสารทำด้วย agate
- 2.2.3 เครื่องวัดพีเอช รุ่น 5986-35 pH/mV meter ผลิตโดย Cole-Parmer ประเทศไต้หวัน
- 2.2.4 เตาอบสูญญากาศ (Vacuum oven) รุ่น VOS-300 SD ผลิตโดยบริษัท Eyela ประเทศญี่ปุ่น
- 2.2.5 เครื่องเทอร์โมแกรวิเมตรี (Thermogravimetric analysis, TGA) ผลิตโดยบริษัท Shimadzu ประเทศญี่ปุ่น
- 2.2.6 เครื่องดีฟเฟอเรนเชียลเทอร์มอล (Differential thermal analysis, DTA) ผลิตโดยบริษัท Shimadzu ประเทศญี่ปุ่น
- 2.2.7 เตาไฟฟ้าสำหรับเผาสาร ผลิตโดยบริษัท Lenton Furnaces ประเทศอังกฤษ
- 2.2.8 เครื่องกำเนิดรังสีเอ็กซ์ (X-ray Diffractometer, XRD) รุ่น JDX-8030 ผลิตโดยบริษัท JEOL ประเทศญี่ปุ่น
- 2.2.9 เครื่องฟูเรียร์ทรานสฟอร์มอินฟราเรดสเปกโตรมิเตอร์ (Fourier Transform Infrared Spectrometer, FT-IR) รุ่น IR 510 ผลิตโดยบริษัท Nicolet ประเทศสหรัฐอเมริกา
- 2.2.10 เครื่อง ultrasonic bath รุ่น 5880 ผลิตโดยบริษัท Cole-Parmer ประเทศไต้หวัน
- 2.2.11 กล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด (Scanning Electron Microscopy, SEM) รุ่น JSM-840A ผลิตโดยบริษัท JEOL ประเทศญี่ปุ่น
- 2.2.12 เครื่องวิเคราะห์ขนาดอนุภาค (Particle size analyser) รุ่น Mastersizer ผลิตโดยบริษัท Malvern ประเทศอังกฤษ

2.3 วิธีการทดลอง

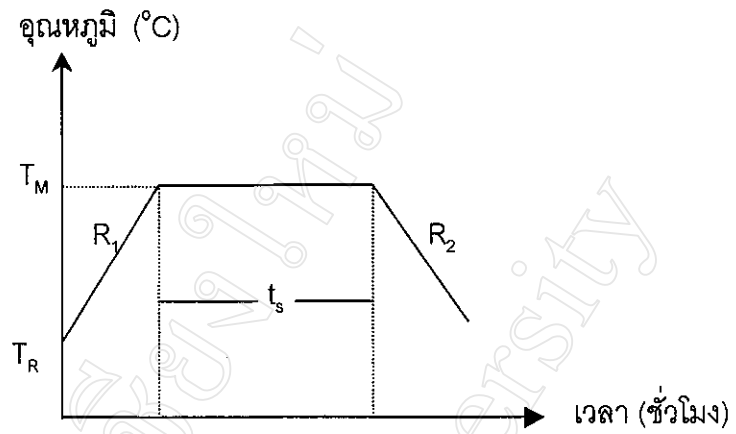
2.3.1 การเตรียมผงตัวอย่าง

งานวิจัยนี้ได้ทำการเตรียมผงตัวอย่างด้วยวิธีการตกตะกอนร่วมแบบออกซาเลต ในการทดลองเริ่มจากการเตรียมสารตั้งต้น คือ แมกนีเซียมคลอไรด์ เฮกซะไฮเดรตและไนโอเบียมเพนตะคลอไรด์ให้อยู่ในรูปของสารละลายของแต่ละชนิดก่อน จากนั้นจึงนำสารละลายทั้งสองที่เตรียมได้มาผสมกันเพื่อตกตะกอนให้อยู่ในรูปสารประกอบออกซาเลตต่อไป โดยมีรายละเอียดดังต่อไปนี้

1. ทำการเตรียมสารละลายไนโอเบียมเพนตะคลอไรด์ โดยการชั่งไนโอเบียมเพนตะคลอไรด์ด้วยปริมาณที่แน่นอนตามที่ได้คำนวณไว้ (จะต้องให้มีอัตราส่วนจำนวนโมลของ $Mg:Nb$ เป็น 1:2) จากนั้นนำไนโอเบียมเพนตะคลอไรด์ที่ชั่งได้มาเติมลงในสารละลายไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์ (ปริมาณของไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์ที่ใช้มีจำนวนโมลของ $H_2O_2:Nb$ เป็น 5:1) ที่แช่ในอ่างน้ำเย็นอย่างช้าๆ ทำการคนสารละลายผสมด้วยแท่งแม่เหล็กตลอดการทดลอง จะได้สารละลายของไนโอเบียมเพนตะคลอไรด์ที่มีสีเหลือง
2. ทำการเตรียมสารละลายแมกนีเซียมคลอไรด์ด้วยการชั่งสารละลายแมกนีเซียมคลอไรด์ เฮกซะไฮเดรต โดยให้มีจำนวนโมลของ $Mg:Nb = 1:2$ แล้วนำไปละลายในน้ำที่กำจัดไอออน (deionized water) จะได้สารละลายแมกนีเซียมคลอไรด์ที่ใสไม่มีสี
3. นำสารละลายที่เตรียมได้จากข้อ 1 ผสมกับสารละลายที่เตรียมได้จากข้อ 2 ทำการคนอย่างสม่ำเสมอด้วยแท่งแม่เหล็กเพื่อให้สารละลายผสมเข้ากันได้อย่างทั่วถึง
4. ปิเปตสารละลายไดเอทิลออกซาเลตโดยให้มีปริมาณเกินพอประมาณร้อยละ 30 แล้วนำมาหยดลงในสารละลายในข้อ 3 อย่างช้าๆ คนด้วยแท่งแม่เหล็กพร้อมทั้งให้ความร้อนที่อุณหภูมิ $80\text{ }^{\circ}\text{C}$ โดยแช่สารละลายผสมในอ่างน้ำร้อนเป็นเวลา 20 นาที
5. ทำการปรับค่าพีเอชของสารละลายให้เป็น 10 ด้วยการเติมแอมโมเนียมไฮดรอกไซด์อย่างช้าๆ จะได้ตะกอนสีขาว
6. ทำการกรองตะกอนที่ได้ ล้างตะกอนด้วยน้ำที่กำจัดไอออนเพื่อกำจัดไอออนที่ไม่ต้องการออกจากตะกอน และเพื่อให้ตะกอนแห้งเร็วขึ้นควรใช้เอธานอลล้างตะกอนในครั้งสุดท้ายก่อนนำไปอบ
7. ทำการอบที่อุณหภูมิ $80\text{ }^{\circ}\text{C}$ เป็นเวลา 2 ชั่วโมง แล้วนำสารที่ได้มาบดเบาๆ เพื่อไม่ให้สารเกาะกัน

8. นำตะกอนบางส่วนที่ได้ไปศึกษาพฤติกรรมการสลายตัวทางความร้อนด้วยเทคนิค TG-DTA เพื่อตรวจสอบหาช่วงอุณหภูมิที่เหมาะสมต่อการเผาแคลไซน์สาร
9. นำตะกอนที่เหลือไปเผาแคลไซน์ด้วยเงื่อนไขต่างๆ โดยใช้ช่วงอุณหภูมิในการแคลไซน์จากข้อมูลของเทคนิค TG-DTA ทำการแคลไซน์สารตัวอย่างด้วยอุณหภูมิและเวลาเผาแตกต่างกัน (แสดงได้ดังตาราง 2.1) โดยให้มีอัตราการขึ้น/ลงของอุณหภูมิเป็น $3^{\circ}\text{C}/\text{นาท}$ ดังแผนภาพแสดงในรูป 2.1
10. นำผงละเอียดที่ผ่านการเผาแคลไซน์ด้วยเงื่อนไขต่างๆ มาตรวจสอบชนิดของเฟสที่ปรากฏด้วยเทคนิค XRD
11. นำตะกอนบางส่วนไปเผาที่อุณหภูมิ 200, 300, 400, 500 และ 600°C แล้วนำไปตรวจสอบด้วยเทคนิค IR เพื่อตรวจสอบชนิดขององค์ประกอบที่มีอยู่ในสารตัวอย่าง
12. ทำการทดลองหาช่วงของอุณหภูมิในสารละลายผสม (ข้อ 4) ที่เหมาะสมต่อการสลายตัวของไดเอทิลออกซาลาเลตและการตกตะกอนของสารประกอบออกซาลาเลต โดยทำการทดลองเหมือนกับข้อ 1-7 แต่เปลี่ยนอุณหภูมิเป็น 70 และ 75°C แล้วนำตะกอนที่ได้ไปเผาด้วยเงื่อนไขที่เหมาะสมจากข้อ 9 จากนั้นจึงนำผงที่ผ่านการแคลไซน์ไปตรวจสอบชนิดของเฟสที่ปรากฏด้วยเทคนิค XRD
13. ทำการทดลองหาช่วงของค่าพีเอชของสารละลายที่เหมาะสมต่อการตกตะกอนของสารประกอบออกซาลาเลต โดยทำการทดลองเหมือนข้อ 1-7 แต่เปลี่ยนค่าพีเอชของสารละลายเป็น 8, 9 และ 11 แล้วนำตะกอนที่ได้ไปเผาด้วยเงื่อนไขที่เหมาะสมจากข้อ 9 จากนั้นจึงนำผงที่ผ่านการเผาไปตรวจสอบชนิดของเฟสที่ปรากฏด้วยเทคนิค XRD
14. เมื่อได้ผงแมกนีเซียมไนโอเบตที่ต้องการแล้วจึงนำผงที่ได้ไปตรวจสอบลักษณะทางสัณฐานวิทยาด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด พร้อมทั้งตรวจสอบชนิดของธาตุที่เป็นองค์ประกอบด้วยเทคนิค EDS
15. ทำการตรวจวัดการแจกแจงของขนาดอนุภาคด้วยเครื่องวัดขนาดอนุภาค
16. ทำการทดลองตรวจสอบการเปลี่ยนเฟสของสารประกอบที่เตรียมได้ โดยนำตะกอนของสารประกอบออกซาลาเลตที่ได้ไปเผาที่ช่วงอุณหภูมิ $500-1300^{\circ}\text{C}$ แล้วนำไปตรวจสอบชนิดของเฟสที่ปรากฏด้วยเทคนิค XRD พร้อมทั้งตรวจสอบลักษณะสัณฐานด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด

ขั้นตอนการเตรียมผงแมกนีเซียมไนโอเบตสรุปได้ดังรูป 2.2

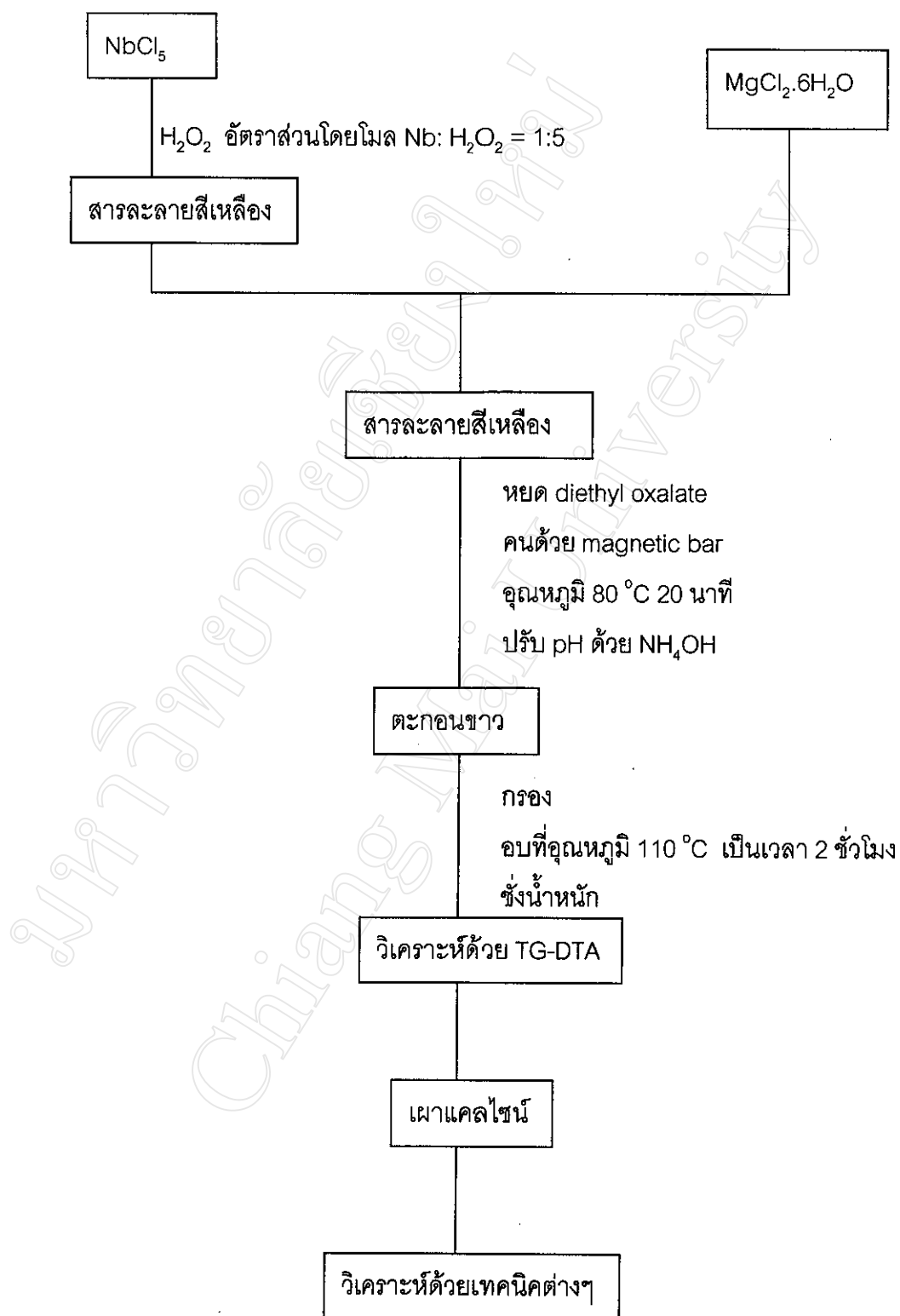


รูป 2.1 แผนผังการเผาแคลไซน์ที่ใช้

เมื่อ T_M เป็นอุณหภูมิแคลไซน์
 T_R เป็นอุณหภูมิห้องประมาณ $25^{\circ}\text{C} - 30^{\circ}\text{C}$
 t_s เป็นระยะเวลาเผาแช่ และ
 R_1 และ R_2 เป็นอัตราการขึ้นลงของอุณหภูมิตามลำดับ

ตาราง 2.1 เงื่อนไขของการเผาแคลไซน์ที่ทำการทดลอง

อุณหภูมิการแคลไซน์ ($^{\circ}\text{C}$)	เวลาในการเผาแช่ (ชั่วโมง)
500	2
500	3
500	4
550	2
550	3
550	4
600	1
600	2
600	3



รูป 2.2 ลำดับขั้นตอนการเตรียมผงแมกนีเซียมไนโอเบตที่เตรียมโดยวิธีออกซาเลต

2.3.2 การตรวจสอบผงที่เตรียมได้

2.3.2.1 วิธีการวิเคราะห์สารด้วยการวิเคราะห์แบบดิฟเฟอเรนเชียลเทอร์โมล

ชั่งสารตัวอย่างประมาณ 0.5 มิลลิกรัมและผงอลูมินาใส่ลงในถ้วยเพลาตินัมอย่างละใบ นำสารไปวางในเครื่อง DTA แล้วตั้งค่าอัตราการเพิ่ม/ลดของอุณหภูมิเท่ากับ 10°C /นาที่ โดยทำการตั้งอุณหภูมิเริ่มต้นที่อุณหภูมิห้องและอุณหภูมิสุดท้ายที่ 1100°C

2.3.2.2 วิธีการวิเคราะห์สารด้วยการวิเคราะห์แบบเทอร์โมแกรวิเมตรี

นำสารตัวอย่างประมาณ 20 มิลลิกรัมไปตรวจวิเคราะห์ด้วยเครื่อง TGA โดยตั้งค่าอัตราการเพิ่ม/ลดของอุณหภูมิเท่ากับ 10°C /นาที่ โดยทำการตั้งอุณหภูมิเริ่มต้นที่อุณหภูมิห้องและอุณหภูมิสุดท้ายที่ 1100°C

2.3.2.3 วิธีการวิเคราะห์ด้วยเทคนิคการวัดการเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์

- 1 นำสารตัวอย่างมาบดแตกใส่ลงในช่องตรงกลางของแผ่นยึดสารตัวอย่าง เกลลีผิว ด้านบนของสารให้เรียบด้วยกระจกสไลด์
- 2 นำแผ่นยึดสารตัวอย่างใส่เข้าไปในเครื่อง XRD ใช้ความต่างศักย์ไฟฟ้า 20 กิโลโวลต์ กระแสไฟฟ้า 20 มิลลิแอมแปร์
- 3 ใส่ค่ามุมเริ่มต้นที่ 2θ เป็น 10° และมุมสุดท้ายที่ 60°
- 4 ผลของ XRD ที่ได้อยู่ในรูปของกราฟความเข้มกับ 2θ นำข้อมูลที่ได้ไปเทียบกับข้อมูลในแฟ้ม JCPDS ของ MgNb_2O_6

2.3.2.4 การวิเคราะห์ด้วยอินฟราเรดสเปกโทรสโคปี

- 1 ทำ KBr-pellet โดยการใช้สารตัวอย่างประมาณ 2 มิลลิกรัมผสมกับ KBr 100-200 มิลลิกรัม (สารตัวอย่างมีความเข้มข้นประมาณ 0.1-2 %)
- 2 ใส่ในโกร่งอะเกต บดสารให้ละเอียดเป็นเนื้อเดียวกัน
- 3 นำไปใส่ในเครื่องอัดเพื่ออัดเป็นเม็ด
- 4 นำเม็ดที่อัดได้ไปวิเคราะห์ด้วยเครื่อง FT-IR

2.3.2.5 จุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด และการวิเคราะห์ด้วย EDS

- 1 นำสารตัวอย่างประมาณ 0.25 กรัม ใส่ลงในหลอดทดลองขนาด 10 มิลลิลิตร ที่บรรจุเอธานอลปริมาณ 7-8 มิลลิลิตร
- 2 นำหลอดทดลองไปทำการสั่นด้วยเครื่อง ultrasonic bath เป็นเวลา 20 นาที
- 3 หยดของแข็งแขวนลอยลงบนแผ่นทองแดงที่ติดอยู่กับแท่งทองเหลือง แล้วทิ้งไว้ให้แห้ง
- 4 นำแท่งทองเหลืองจากข้อ 3 ไปเคลือบด้วยไอออนของทองคำ ด้วยเทคนิค sputtering เป็นเวลา 8 นาที
- 5 แล้วนำไปตรวจสอบลักษณะสัณฐานด้วยกล้อง SEM และทำการวิเคราะห์ชนิดของธาตุที่อยู่ในแต่ละเกรนของอนุภาคด้วยเทคนิค EDS

2.3.2.6 การวิเคราะห์ด้วยเครื่องวัดขนาดอนุภาค

นำสารตัวอย่างประมาณ 0.25 กรัมมาบดเบาๆ หลังจากนั้นจึงเทสารตัวอย่างลงในบีกเกอร์ขนาด 600 มิลลิลิตรที่มีน้ำบรรจุอยู่ประมาณ 300 มิลลิลิตร ทำการสั่นด้วยโพรบอัลตราโซนิค จากนั้นจึงทำการวิเคราะห์ด้วยเครื่องวัดขนาดอนุภาค