

บทที่ 3

การทดลอง

เตรียมสาร $TM_xSn_{1-x}O_{2-\delta}$ (TM = Co, Mn, Fe, and Cr, $0 \leq x \leq 0.015$) โดยเทคนิคคอปโตคอมบัสชัน สารตั้งต้นที่ใช้ได้แก่ Tin(IV) chloride pentahydrate ($SnCl_4 \cdot 5H_2O$, Acros organics, 98%), Cobalt(III) nitrate hexahydrate ($Co(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$, Fluka, 99%), Chromium(III) nitrate nonahydrate ($Cr(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$, Fluka, 97%), Ferric(III) nitrate nonahydrate ($Fe(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$, Fluka, 99%), citric acid monohydrate ($HOC(COOH)CH_2COOH \cdot H_2O$, Fluka, 99%), ethylene glycol ($HOCH_2CH_2OH$, Fluka, 98%) and dilute nitric acid (1 M HNO_3 , BDH, 69%) โดยเตรียม $TM_xSn_{1-x}O_{2-\delta}$ ให้มีความเข้มข้นสุทธิเท่ากับ 0.01 โมล เริ่มจากปิเปตสารละลาย $SnCl_4 \cdot 5H_2O$ ความเข้มข้น 0.4 M และสารละลายโลหะทรานซิชันในกรด ความเข้มข้น 0.02 M ให้ได้อัตราส่วนเท่ากับ x ลงไปในสารละลาย 60% ซิตริกแอซิดโมโนไฮเดรต จากนั้นเติมกรดไนตริกเจือจาง ลงไปในสารละลายผสมเพื่อให้เกิดการเผาไหม้ที่ดีขึ้น และเติม 40% เอทิลีนไกลคอล (ปริมาตรรวมสุทธิ 300 ml) ให้ความร้อนที่อุณหภูมิ 80 °C พร้อมทั้งกวนอย่างต่อเนื่องโดยใช้ magnetic stirrer จนสารละลายเกิดปฏิกิริยาโพลีเอสเทอร์ฟิเคชันกลายเป็นเจล และให้ความร้อนต่อเนื่องที่อุณหภูมิประมาณ 150 °C จนเกิดการเผาไหม้ นำผงที่เหลือจากการเผาไหม้ไปเผาแคล์ไซน์ที่อุณหภูมิ 500 °C, 600 °C และ 700 °C เป็นเวลา 4 ชั่วโมง เพื่อให้เกิดเป็นสารประกอบออกไซด์ และกำจัดส่วนที่เป็นสารอินทรีย์ให้หมดไป

ศึกษาการดูดกลืนรังสีอินฟราเรดของสารประกอบ $TM_xSn_{1-x}O_{2-\delta}$ โดยใช้ FTIR 2000 PerkinElmer Spectrometer ใช้ช่วงความถี่ตั้งแต่ 4000 – 400 cm^{-1} scan resolution = 1.0 cm^{-1} และ scan repeat = 16 times โดยเตรียมตัวอย่างด้วยเทคนิคการอัดเม็ด KBr (Pelleting technique) เพื่อวิเคราะห์หมู่ฟังก์ชันในสารตัวอย่างเมื่อใช้อุณหภูมิในการเผาแตกต่างกัน

ศึกษาโครงสร้างผลึกและขนาดผลึกของสารประกอบ $TM_xSn_{1-x}O_{2-\delta}$ ที่บดเป็นผงละเอียดทั้งโดยเครื่อง X'Pert-MDP, PHILLIPS X-ray powder diffractometer โดยใช้แหล่งกำเนิดแสงเป็น $CuK\alpha$ ($\lambda_{CuK\alpha1} = 1.5406 \text{ \AA}$ และ $\lambda_{CuK\alpha2} = 1.5444 \text{ \AA}$) ที่กำลังไฟฟ้า 1400 วัตต์ กระแสไฟฟ้าและศักย์ไฟฟ้าเท่ากับ 35 mA และ 40 kV ตามลำดับ มีโลหะนิเกิลเป็นฟิเลเตอร์ วัดการเลี้ยวเบนในช่วง $20^\circ \leq 2\theta \leq 100^\circ$ step scan = 0.02° counting time = 8 s/step ทำการวิเคราะห์เฟสและโครงสร้างผลึกโดยเทคนิค Rietveld refinement [32] โดยใช้โปรแกรม FULLPROF [33] คำนวณหาขนาดผลึก (D) โดยสมการ Scherrer [34] ตามสมการ

$$D = \frac{k\lambda}{\beta_{size}(2\theta)\cos\theta} \quad (3.1)$$

เมื่อ D คือ ขนาดผลึก (nm) k คือ ค่าคงที่ ที่ขึ้นอยู่กับรูปร่างของผลึก ($k = 0.9$ สำหรับผลึกรูปร่างทรงกลม) λ คือค่าความยาวคลื่นของรังสีเอกซ์ (nm) $\beta_{size}(2\theta)$ คือ ความกว้างของพีค ณ ตำแหน่งความสูงครึ่งหนึ่งของพีค (Full Width at Half Maximum, FWHM) ที่ตำแหน่งการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ 2θ (radian) และ θ คือ มุมการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ (Bragg angle) (radian)

เนื่องจากความเค้นที่เกิดขึ้นในผลึก (Lattice strain) สามารถส่งผลถึงลักษณะความกว้างของสเปกตรากการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ ดังนั้นความกว้างของพีค FWHM เนื่องจากความเค้นที่เกิดขึ้นในผลึกเป็นตามสมการ

$$\beta_{strain} = 4\eta \tan \theta \quad (3.2)$$

เมื่อ β_{strain} คือ ความกว้างของพีค FWHM เนื่องจากความเค้นที่เกิดขึ้นในผลึก (radian) η คือ ความเค้นที่เกิดขึ้นในผลึก

เพราะฉะนั้นความกว้างของสเปกตรากการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ทั้งหมด เท่ากับ

$$\beta = \beta_{size} + \beta_{strain} \quad (3.3)$$

จากสมการ (3.1) จะได้

$$\beta \cos \theta = \frac{k\lambda}{D} + 4 \sin \theta \quad (3.4)$$

เมื่อทำการวาดกราฟระหว่าง $\beta \cos \theta$ กับ $4 \sin \theta$ สามารถหาขนาดผลึกได้จากจุดตัดบนแกน $\beta \cos \theta$ (แกน y) โดยที่ค่าคงที่ k สำหรับ Williamson-Hall analysis มีค่าเท่ากับ 1.0 เนื่องจากลักษณะความกว้างของสเปกตรากการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ ยังสามารถเกิดจากตัวเครื่อง XRD ได้ เรียกว่า Instrumental Broadening ทำให้ในการวิเคราะห์ขนาดผลึกต้องดำเนินการกำจัดความกว้างของพีค FWHM ที่เกิดจาก Instrumental Broadening ออกก่อน ทำได้โดยการนำค่าความกว้างของพีค FWHM ของสารประกอบมาตรฐานที่มีขนาดผลึกใหญ่ (มากกว่า $0.5 \mu m$) และมีตำแหน่งระนาบการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ ที่ตรงกันหรือใกล้เคียงกันกับสารประกอบตัวอย่างที่ต้องการจะวิเคราะห์ โดยอาศัยความสัมพันธ์ [35]

$$\beta_r = \sqrt{(\beta_0 - \beta_i) \sqrt{(\beta_0^2 - \beta_i^2)}} \quad (3.5)$$

เมื่อ β_r คือความกว้างของพีค FWHM หลังกำจัด Instrumental Broadening (radian)
 β_0 คือความกว้างของพีค FWHM ก่อนกำจัด Instrumental Broadening (radian)
 β_i คือความกว้างของพีค FWHM ที่เกิดจาก Instrumental Broadening (radian)

ในการทดลองนี้ได้ใช้สารประกอบ Commercial SnO_2 ผ่านการเผาที่ 1000°C เป็นเวลา 3 ชั่วโมง เป็นสารประกอบมาตรฐาน สำหรับขนาดผลึกของสารประกอบตัวอย่างที่เตรียมได้ ศึกษาจากการวิเคราะห์ลักษณะความกว้างของสเปกตรากการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ (Line-broadening analysis) ของระนาบ (110), (101) และ (211) สมการที่ 3.6 ใช้ฟังก์ชัน Pseudo-Voigt [36] คำนวณความกว้างของพีค FWHM สเปกตรากการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ โดยโปรแกรม XFIT [37]

ศึกษาการสมบัติเชิงแสงของสารประกอบ $\text{TM}_x\text{Sn}_{1-x}\text{O}_{2-\delta}$ โดยศึกษาสเปกตรากการสะท้อนแสง diffuse reflectance ด้วยเครื่อง UV-3101PC UV-VIS-NIR spectrophotometer (SHIMADZU, Japan) ณ ภาควิชาเคมี คณะวิทยาศาสตร์ มหาวิทยาลัยขอนแก่น บันทึกสเปกตรากในช่วงความยาวคลื่น 200 nm ถึง 900 nm คำนวณสเปกตรากการดูดกลืนแสงของอนุภาคนาโน $\text{TM}_x\text{Sn}_{1-x}\text{O}_{2-\delta}$ โดยการทำการานฟอร์เมชัน Kramers-Kronig

คำนวณค่าพลังงานแถบช่องว่าง (E_g) โดยอาศัยสมการ

$$(f(R)h\nu)^2 = \left(\frac{(1-R)^2 h\nu}{(2R)} \right)^2 = h\nu - E_g \quad (3.6)$$

ทำการวาดกราฟระหว่างค่า $(f(R)h\nu)^2$ กับ $h\nu$ แล้วเลือกช่วงของข้อมูลที่ให้กราฟเป็นเส้นตรง ($Y = aX + b$) ดังนั้น ที่ค่า $(f(R)h\nu)^2 = 0$ ทำให้จุดตัดแกน X เท่ากับค่า E_g

การศึกษาโครงสร้างจุลภาคโดยเครื่อง TEM JEOL JSM 2010 โดยใช้ศักย์ไฟฟ้า 200 kV ณ ศูนย์วิจัยและบริการจุลทรรศน์ศาสตร์อิเล็กตรอน คณะวิทยาศาสตร์ มหาวิทยาลัยเชียงใหม่ เตรียมตัวอย่างโดยการทำให้อยู่ในรูปสารแขวนลอย ในตัวทำละลายไอโซโพรพานอล และทำการหยดลงในแผ่น copper grid แล้วทิ้งให้ตัวทำละลายระเหยออกไป

ศึกษาสมบัติแม่เหล็กของสารประกอบ $\text{TM}_x\text{Sn}_{1-x}\text{O}_{2-\delta}$ โดยการวัดวงฮิสเตอร์รีซิส ณ อุณหภูมิห้อง ด้วยเครื่อง vibrating sample magnetometer, VSM (VSM 7403, LakeShore, USA) ณ ภาควิชาเคมี คณะวิทยาศาสตร์ มหาวิทยาลัยขอนแก่น ชั่งตัวอย่างประมาณ ~ 40 mg ใส่ในที่ใส่ตัวอย่างเทฟลอน วงฮิสเตอร์รีซิสในรายงานได้หักลบความเป็นไดอะแมกเนติกของที่ใส่ตัวอย่างเทฟลอนออกแล้ว คำนวณค่าเมกเนไทเซชัน M ในหน่วย μ_B/atomic โดยสมการ

$$M (\mu_B/\text{atomic}) = \frac{M (\text{EMU/g}) \times \text{MW} (\text{g/mol})}{N_A \times n \times 9.30 \times 10^{23} (\text{EMU}/\mu_B)} \quad (3.7)$$

เมื่อ MW คือน้ำหนักอะตอม N_A คือ เลขอะโวกาโด ($6.022 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1}$) และ n คือ จำนวนเมกเนติกอะตอม