

บทที่ 1

บทนำ

1.1 ความเป็นมาและความสำคัญของปัญหา

เส้นใยนาโนเซรามิกเป็นวัสดุที่ได้รับความสนใจอย่างมากในการนำไปประยุกต์ใช้งานที่หลากหลายด้วยสมบัติที่ขึ้นกับพื้นที่ผิวที่เพิ่มขึ้นและขนาดที่เล็กลงของวัสดุ นอกจากนี้เส้นใยนาโนยังมีสมบัติพิเศษทั้งทางด้านฟิสิกส์ เคมี และชีวภาพ ทั้งนี้ขึ้นกับวิธีและสารที่นำมาสังเคราะห์ อย่างไรก็ตามการสังเคราะห์เซรามิกที่มีโครงสร้างในระดับนาโนเพื่อการค้ำนั้น จะต้องมีการควบคุมขนาดที่แน่นอนทำให้มีข้อจำกัดในการนำไปใช้งานจริง ซึ่งเทคนิคอิเล็กโตรสปินนิง (Electrospinning technique) นับว่าเป็นกระบวนการที่มีประสิทธิภาพที่สามารถประดิษฐ์เส้นใยนาโนในระดับอุตสาหกรรมได้ โดยเป็นเทคนิคที่อาศัยแรงทางไฟฟ้าสถิตในการผลิตเส้นใยที่มีความต่อเนื่อง มีการจัดเรียงตัวของเส้นใยที่ดี มีพื้นที่ผิวจำเพาะสูง และอัตราส่วนความยาวต่อเส้นผ่านศูนย์กลางสูง สำหรับการประยุกต์ใช้งานทางด้านอิเล็กทรอนิกส์นั้น พบว่าในอุปกรณ์อิเล็กทรอนิกส์บางชนิด เช่น ตัวตรวจจับ (Sensor) หรือทรานสดิวเซอร์ (Transducer) จะมีสารเพียโซอิเล็กทริก (Piezoelectrics) เป็นองค์ประกอบหลัก อาทิเช่น เลดเซอร์โคเนต (PZ) เลดเซอร์โคเนตไททานเนต (PZT) แบเรียมไททานเนต (BT) และโพแทสเซียมไนโอเบต (KNN) เนื่องจากสารกลุ่มนี้มีสมบัติทางไฟฟ้าที่โดดเด่น ซึ่งการที่อุปกรณ์อิเล็กทรอนิกส์จะสามารถแสดงประสิทธิภาพออกมาได้อย่างเต็มที่นั้นก็ขึ้นอยู่กับสมบัติและโครงสร้างของสารที่นำมาใช้เป็นหลัก เช่น ความบริสุทธิ์ของสาร ขนาดอนุภาค และโครงสร้างจุลภาคของเซรามิก

เลดเซอร์โคเนต (Lead zirconate, $PbZrO_3$; PZ) เป็นสารเพียโซอิเล็กทริก (Piezoelectric) ชนิดหนึ่งที่มีโครงสร้างแบบเพอโรฟสไกต์ (Perovskite) ซึ่งแสดงสมบัติแอนติเฟอร์โรอิเล็กทริก (Antiferroelectric) ที่อุณหภูมิห้อง และมีอุณหภูมิคูรีประมาณ 230°C จากสมบัติที่โดดเด่นของเลดเซอร์โคเนต ทำให้เลดเซอร์โคเนตเป็นสารที่มีความสำคัญในอุตสาหกรรมอิเล็กทรอนิกส์เป็นอย่างมาก นอกจากนี้แล้วยังมีการนำเซรามิกที่แสดงสมบัติเด่นที่ต่างกันมาผสมเข้ากับเลดเซอร์โคเนต เพื่อให้เกิดเซรามิกชนิดใหม่ที่มีสมบัติที่โดดเด่นยิ่งขึ้น ซึ่งโดยทั่วไปมักเตรียมในรูปแบบของบัลค์เซรามิกหรือฟิล์มบาง โดยที่ผ่านมายังไม่พบการประดิษฐ์เส้นใยนาโนแอนติเฟอร์โรอิเล็กทริกของเลดเซอร์โคเนต ซึ่งจากสมบัติของเส้นใยที่ประกอบกับสมบัติของสารดังกล่าวจึงสามารถนำไปพัฒนาอุปกรณ์อิเล็กทรอนิกส์ให้มีประสิทธิภาพสูงขึ้นได้ เช่น ไฮโดรโฟน (Hydrophone) ตัวตรวจจับ (Sensor) และตัวขับเคลื่อน (Actuator) เป็นต้น โดยเส้นใยเพียโซอิเล็กทริกนับว่าเป็นวัสดุที่มีความน่าสนใจอย่างมาก เมื่อเทียบกับวัสดุเพียโซอิเล็กทริกที่มีโครงสร้างทั่วไป เช่น บัลค์ (Bulk) หรือ ฟิล์มบาง เนื่องจากมีความยืดหยุ่นในการออกแบบและการนำไปใช้งานในโครงสร้างที่หลากหลายและยังสามารถเตรียมเส้นใยได้จากสารเพียโซอิเล็กทริกของเซรามิกหลากหลายชนิด ซึ่งเส้นใยที่เตรียมจากสารเพียโซอิเล็กทริกเหล่านี้ได้ถูกนำไปใช้เป็นพื้นฐานสำหรับเครื่องมือ

อิเล็กทรอนิกส์ที่มีความไวและตอบสนองได้อย่างรวดเร็ว ซึ่งจะเห็นได้ว่าเส้นใยนาโนเพียโซเซรามิกมีบทบาทสำคัญต่อการนำไปใช้งานด้านต่างๆ อันเป็นประโยชน์ต่อการพัฒนาด้านวิทยาศาสตร์และเทคโนโลยี ตลอดจนอุตสาหกรรมของประเทศ

ซึ่งในปัจจุบันงานวิจัยที่เกี่ยวกับเส้นใยนาโนเพียโซเซรามิกนั้นยังค่อนข้างน้อย อีกทั้งการสังเคราะห์เส้นใยให้มีเส้นผ่านศูนย์กลางที่สม่ำเสมอ นั้นจะต้องทำการศึกษาเทคนิคเพิ่มเติมอีกมาก เนื่องจากมีตัวแปรที่เกี่ยวข้องมากมายไม่ว่าจะเป็นความหนืดของสารละลาย ความต่างศักย์ไฟฟ้า อัตราการไหล ระยะห่างระหว่างปลายเข็มถึงวัสดุรองรับ และเงื่อนไขในการเผา เพื่อให้เกิดปฏิกิริยาที่สมบูรณ์เป็นต้น อีกทั้งสารที่แตกต่างกันก็จำเป็นต้องใช้เงื่อนไขในการเตรียมที่ต่างกัน ดังนั้นงานวิจัยนี้จึงทำการศึกษาและพัฒนากระบวนการประดิษฐ์เส้นใยเลดเซอร์โคเนต (Lead zirconate; PbZrO_3 ; PZ) ด้วยเทคนิคอิเล็กโตรสปินนิง ร่วมกับกระบวนการโซลเจล (Sol-gel process) เพื่อให้ได้เส้นใยที่มีเส้นผ่านศูนย์กลางขนาดเล็กระดับนาโนเมตร นอกจากนี้ยังทำการศึกษาผลของเงื่อนไขต่างๆ ที่ใช้ในการเตรียมที่มีต่อลักษณะของเส้นใยที่ได้ ได้แก่ ความเข้มข้นของสารตั้งต้น อัตราส่วนโดยปริมาตรของสารตั้งต้นกับพอลิเมอร์ อัตราเร็วในการฉีดสารตั้งต้นและอุณหภูมิในการเผาแคลไซน์ จากนั้นทำการตรวจสอบเอกลักษณ์ สมบัติทางกายภาพ และสัณฐานวิทยาของเส้นใย โดยข้อมูลที่ได้จากการศึกษาเหล่านี้จะเป็นพื้นฐานที่สามารถนำไปประยุกต์ใช้งานและขยายวงกว้างสู่เทคโนโลยีด้านต่างๆ ที่มีความสำคัญต่อการพัฒนาประเทศให้มีความก้าวหน้ายิ่งขึ้นไป

1.2 วัตถุประสงค์ของการวิจัย

- 1.2.1 เพื่อศึกษาและพัฒนากระบวนการสังเคราะห์เส้นใยเลดเซอร์โคเนต (Lead zirconate; PbZrO_3) ด้วยเทคนิคอิเล็กโตรสปินนิง (Electrospinning technique) ร่วมกับกระบวนการโซลเจล (Sol-gel process) เพื่อให้ได้เส้นใยในระดับนาโนเมตร (Nanofibers)
- 1.2.2 เพื่อศึกษาสภาวะความเข้มข้นของสารตั้งต้น อัตราส่วนโดยปริมาตรของสารตั้งต้นกับพอลิเมอร์ อัตราเร็วในการฉีดสารตั้งต้นและอุณหภูมิในการเกิดปฏิกิริยา ในการสังเคราะห์เส้นใยนาโนเลดเซอร์โคเนต (Lead zirconate; PbZrO_3)
- 1.2.3 เพื่อศึกษาสมบัติทางกายภาพ เอกลักษณ์ และสัณฐานวิทยา ของเส้นใยนาโนเลดเซอร์โคเนต (Lead zirconate; PbZrO_3)

1.3 ขอบเขตของการวิจัย

- 1.3.1 เตรียมสารตั้งต้นเลดเซอร์โคเนต (PbZrO_3 precursor) โดยกระบวนการโซลเจล (Sol-gel process)

- 1.3.2 เตรียมเส้นใยเลดเซอร์โคเนต (Lead zirconate; PbZrO_3) ด้วยเทคนิคอิเล็กโตรสปินนิง (Electrospinning technique) ร่วมกับกระบวนการโซลเจล (Sol-gel process) เพื่อให้ได้เส้นใยในระดับนาโนเมตร
- 1.3.3 ศึกษาสถานะความเข้มข้นของสารตั้งต้น อัตราส่วน โดยปริมาตรของสารตั้งต้นกับพอลิเมอร์ อัตราเร็วในการฉีดสารตั้งต้นและอุณหภูมิในการเกิดปฏิกิริยา ในการเตรียมเส้นใยเลดเซอร์โคเนต (Lead zirconate; PbZrO_3) เพื่อให้ได้เส้นใยในระดับนาโนเมตร
- 1.3.4 ตรวจสอบสมบัติทางกายภาพ เอกซ์กษณ์ และสัณฐานวิทยา ของเส้นใยนาโนเลดเซอร์โคเนต (Lead zirconate; PbZrO_3)

1.4 วิธีดำเนินการวิจัย

- 1.4.1 ทำการเตรียมสารละลายตั้งต้นเลดเซอร์โคเนต (PbZrO_3 precursor) โดยกระบวนการโซลเจล (Sol-gel process)
- 1.4.2 เตรียมเส้นใยเลดเซอร์โคเนต (PbZrO_3) ด้วยเทคนิคอิเล็กโตรสปินนิง โดยใช้สารละลายผสมของสารละลายตั้งต้นเลดเซอร์โคเนตกับพอลิเอทิลีนออกไซด์ (Polyethylene oxide)
- 1.4.3 ศึกษาสถานะความเข้มข้นของสารตั้งต้น อัตราส่วน โดยปริมาตรของสารตั้งต้นกับพอลิเมอร์ อัตราเร็วในการฉีดสารตั้งต้นและอุณหภูมิในการเกิดปฏิกิริยา
- 1.4.4 ทำการตรวจสอบสมบัติทางกายภาพ เอกซ์กษณ์ และสัณฐานวิทยา ของเส้นใยนาโนเลดเซอร์โคเนต (Lead zirconate; PbZrO_3)

1.5 ประโยชน์ที่คาดว่าจะได้รับ

- 1.5.1 สามารถเข้าใจหลักการและกระบวนการเตรียมสารตั้งต้นเลดเซอร์โคเนต (PbZrO_3 precursor) ด้วยกระบวนการโซลเจล (Sol-gel process)
- 1.5.2 สามารถเข้าใจถึงหลักการการเตรียมเส้นใยเลดเซอร์โคเนต (Lead zirconate; PbZrO_3) เพื่อให้ได้เส้นใยในระดับนาโนเมตร
- 1.5.3 ทราบสถานะความเข้มข้นของสารตั้งต้น อัตราส่วน โดยปริมาตรของสารตั้งต้นกับพอลิเมอร์ อัตราเร็วในการฉีดสารตั้งต้นและอุณหภูมิในการเกิดปฏิกิริยา ในการเตรียมเส้นใยเลดเซอร์โคเนต (Lead zirconate; PbZrO_3) เพื่อให้ได้เส้นใยในระดับนาโนเมตรด้วยเทคนิคอิเล็กโตรสปินนิง (Electrospinning technique) ร่วมกับกระบวนการโซลเจล (Sol-gel process)
- 1.5.4 สามารถสังเคราะห์เส้นใยเลดเซอร์โคเนต (Lead zirconate; PbZrO_3) ที่มีขนาดเส้นผ่านศูนย์กลางในระดับนาโนเมตรได้

บทที่ 2

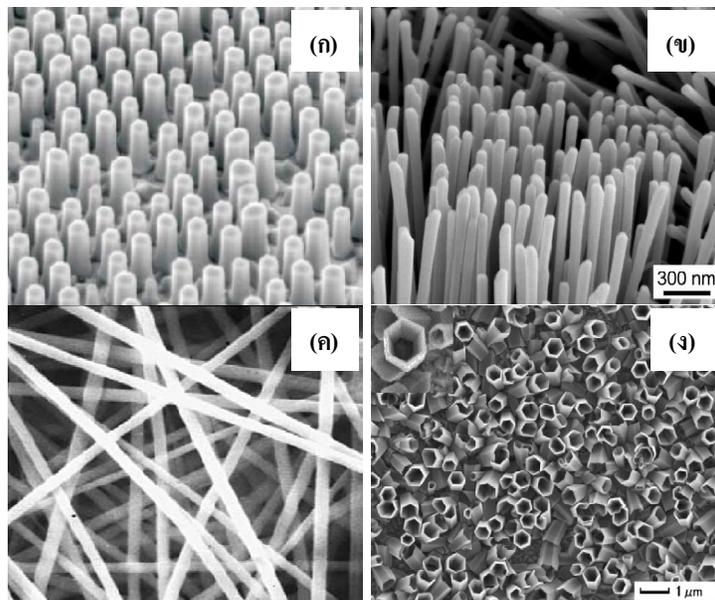
ทฤษฎีและงานวิจัยที่เกี่ยวข้อง

2.1 นาโนเทคโนโลยีและเส้นใยนาโน (Nanotechnology and nanofibers)

2.1.1 นาโนเทคโนโลยี (Nanotechnology) [1-5]

นาโนเทคโนโลยีคือ เทคโนโลยีประยุกต์ซึ่งเกี่ยวข้องกับการสร้าง การสังเคราะห์วัสดุหรือผลิตภัณฑ์ที่มีขนาดเล็กมากในระดับอนุภาคของอะตอมหรือโมเลกุล โดยทั่วไปกำหนดว่าต้องมีขนาด 0.1 นาโนเมตร ถึง 100 นาโนเมตร ส่งผลให้โครงสร้างของวัสดุหรือสารมีสมบัติพิเศษเพิ่มขึ้น ทั้งสมบัติเชิงกล สมบัติทางไฟฟ้า และสมบัติทางชีวภาพ ทำให้เกิดประโยชน์อย่างมากต่อการนำไปใช้งาน ซึ่งวัสดุนาโน (Nanomaterials) เป็นวัสดุที่นักวิทยาศาสตร์ทั่วโลกให้ความสนใจเป็นอย่างมาก เนื่องจากมีขนาดเล็ก (10^{-9} เมตร) และมีการนำไปใช้งานในด้านวัสดุศาสตร์ ซึ่งศักยภาพในการทำงานนั้นขึ้นอยู่กับโครงสร้างในระดับอะตอมที่จะเป็นตัวควบคุมสมบัติทางด้านวิศวกรรมศาสตร์ สมบัติทางฟิสิกส์และเคมี เช่น พฤติกรรมทางแสง ตัวกระตุ้นปฏิกิริยา หรือสภาพแม่เหล็ก เป็นต้น นอกจากนี้ยังทำให้เกิดการพัฒนาเทคโนโลยีด้านต่างๆ อีกมากมาย เพราะคุณสมบัติของวัสดุนาโนนั้นต่างจากวัสดุระดับไมครอน (10^{-6} เมตร) อาทิเช่น มีค่าความจุความร้อนสูง ค่าการกระจายแสงเพิ่มขึ้น ค่าความเครียดเชิงกลสูงขึ้น และค่าสภาพความต้านทานไฟฟ้าเปลี่ยนแปลงไป วัสดุนาโนสามารถแบ่งได้เป็น 2 แบบ คือ อนุภาคนาโน (Nanoparticle) ที่มีขนาดเส้นผ่านศูนย์กลางต่ำกว่า 100 นาโนเมตร และผลึคนาโน (Nanocrystalline) ที่เกิดจากการรวมตัวกันของอนุภาคนาโน การเตรียมอนุภาคนาโนสามารถเตรียมได้หลายวิธี ดังนั้นอนุภาคนาโนที่ได้จากการสังเคราะห์จากหลายวิธีการอาจจะมีโครงสร้างภายในที่แตกต่างกัน ซึ่งก็จะส่งผลต่อสมบัติของวัสดุนาโนที่เกิดขึ้น ลักษณะเฉพาะที่สำคัญมากอย่างหนึ่งของอนุภาคนาโน คือ มีอัตราส่วนระหว่างพื้นที่ผิวต่อปริมาตรค่อนข้างสูง ทำให้อนุภาคนาโนมีสมบัติต่างจากก้อนของวัสดุนาโนใหญ่

โครงสร้างระดับนาโนสามารถแบ่งออกเป็นกลุ่มๆ ได้โดยขึ้นอยู่กับทิศทางการวางตัวของอะตอม หรือมิติ คือ โครงสร้างนาโนไม่มีมิติ (Zero-dimensional nanostructures) โครงสร้างนาโน 1 มิติ (One-dimensional nanostructures) โครงสร้างนาโน 2 มิติ (Two-dimensional nanostructures) และโครงสร้าง 3 มิติ (Three-dimensional nanostructures) ซึ่งนักวิทยาศาสตร์ให้ความสนใจที่จะศึกษาและพัฒนาโครงสร้างนาโน 1 มิติ เช่น แท่งนาโน (Nanorods) เส้นใยนาโน (Nanofibers) ท่อนาโน (Nanotubes) และเส้นลวดนาโน (Nanowires) ที่มีขนาดและรูปร่างแตกต่างกันจึงมีสมบัติ และการนำไปใช้งานในประเภทที่ต่างกัน

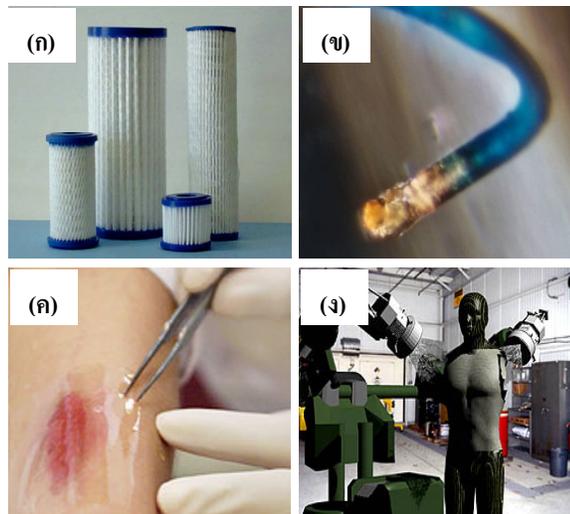


ภาพที่ 2.1 โครงสร้างนาโน 1 มิติแบบต่างๆ (ก) แท่งนาโน ZnO [2] (ง) เส้นลวดนาโน ZnO [3] (ข) เส้นใยนาโน ZnO [4] (ค) และ (ง) ท่อนาโน ZnO [5]

2.1.2 เส้นใยนาโน (Nanofibers) [1, 6]

เส้นใยนาโนคือเส้นใยสังเคราะห์ที่มีขนาดของเส้นผ่านศูนย์กลางในระดับนาโนเมตรถึง 1 ไมโครเมตร (โดยทั่วไปมีขนาด 50-500 นาโนเมตร) ซึ่งมีลักษณะเด่นคือ เป็นเส้นใยที่มีอัตราส่วนพื้นที่ผิวต่อปริมาตรสูงมาก (เช่น เส้นใยที่มีขนาดเส้นผ่านศูนย์กลาง 100 นาโนเมตร จะมีพื้นที่ผิวจำเพาะประมาณ 1000 ตารางเมตรต่อกรัม) มีขนาดของรูพรุนที่เล็ก โครงสร้างมีสมบัติเชิงกลที่ดี เช่น มีความแข็งแรงตามแนวแกนสูง ยืดหยุ่น และน้ำหนักเบา ด้วยสมบัตินี้จึงทำให้มีผู้สนใจศึกษาวิธีการผลิตเส้นใยที่มีขนาดนาโนเมตร ในการนำไปประยุกต์ใช้งานที่ต้องการพื้นที่ผิวสัมผัสสูง เช่น ตัวกรอง (Filter) วัสดุตรวจจับ (Sensor) ชุดเกราะป้องกันสารเคมี (Chemical protective armor) ใช้ในการแยกสาร (Separation) และในวิศวกรรมเนื้อเยื่อ (Tissue engineering) เป็นต้น

นอกจากนี้เส้นใยนาโนยังมีสมบัติพิเศษทั้งทางด้านฟิสิกส์ เคมี และชีวภาพ ทั้งนี้ขึ้นอยู่กับวิธีและสารที่นำมาใช้สังเคราะห์ โดยมีหลายวิธีที่ใช้ในการผลิตเส้นใยระดับนาโน เช่น การดึงยืด (Drawing) การสังเคราะห์แบบเทมเพลต (Template synthesis) การแยกเฟส (Phase separation) และการปั่นเส้นใยด้วยไฟฟ้าสถิตหรืออิเล็กโตรสปินนิง (Electrospinning) ฯลฯ



ภาพที่ 2.2 การประยุกต์ใช้งานของเส้นใยนาโน (ก) วัสดุกรอง (ข) วัสดุตรวจจับ (ค) วัสดุปิดแผล (ง) ชุดเกราะป้องกันสารเคมี

2.2 เทคนิคอิเล็กโตรสปินนิง (Electrospinning technique)

อิเล็กโตรสปินนิงเป็นเทคนิคในการเตรียมวัสดุที่มีโครงสร้างนาโนแบบ 1 มิติ [7, 8] โดยการฉีดลำของสารละลายหนืดหรือหลอมเหลวจากท่อออกมาเป็นเส้นใยบาง ซึ่งต่างจากกระบวนการฉีดเส้นใยแบบดั้งเดิมตรงที่ใช้อันตรกิริยาทางไฟฟ้าสถิตเป็นแรงขับเคลื่อนแทนการดึงยึดเชิงกล โดยเทคนิคอิเล็กโตรสปินนิงจะใช้ในการฉีดเส้นใยที่มีเส้นผ่านศูนย์กลางขนาดเล็กถึงระดับนาโนเมตร

เทคนิคอิเล็กโตรสปินนิงได้มีขึ้นเมื่อ 70 ปีมาแล้ว โดยใช้ในการเตรียมเส้นใยพอลิเมอร์ [7] ซึ่งเส้นใยที่ได้ถูกนำไปใช้เป็นส่วนเสริมแรงในวัสดุคอมโพสิต ตัวตรวจจับ วัสดุกรอง ตัวเร่งปฏิกิริยา วัสดุอุปกรณ์ทางการแพทย์ เป็นต้น [1] ซึ่งในปัจจุบันได้มีการนำมาเตรียมเส้นใยเซรามิกและท่อระดับนาโน โดยวิธีอิเล็กโตรสปินนิงได้รับการพัฒนาและขยายไปสู่การสังเคราะห์เส้นใยนาโนเซรามิกและคอมโพสิตหลายชนิด เช่น การสังเคราะห์วานาเดียมเพนทอกไซด์ (Vanadium pentoxide; V_2O_5) ไททาเนีย (Titania; TiO_2) เลดเซอร์โคเนตไททาเนต (Lead zirconate titanate; PZT) เป็นต้น [9] เนื่องจากวิธีอิเล็กโตรสปินนิงเป็นวิธีที่ง่าย และสังเคราะห์เส้นใยได้หลากหลาย

การประดิษฐ์เส้นใยนาโนเซรามิกได้รับความสนใจมากขึ้นเมื่อปี ค.ศ.2002 [6] ซึ่งวิธีใหม่ที่ใช้ในการประดิษฐ์เส้นใยนาโนเซรามิกกันอย่างกว้างขวางนั้นทำได้โดยใช้เทคนิคแบบดั้งเดิม 2 เทคนิคร่วมกัน ได้แก่ เทคนิคอิเล็กโตรสปินนิง และเทคนิคโซล-เจล (Sol-gel technique) โดยเทคนิคอิเล็กโตรสปินนิงเป็นกระบวนการในการผลิตเส้นใยนาโนต่อเนื้อที่มีอัตราส่วนพื้นที่ผิวต่อปริมาตรสูง ในกระบวนการนี้สารละลายจะถูกฉีดจากเข็มโลหะโดยการให้สนามไฟฟ้า หลังจากนั้นจะเกิดการระเหยของตัวทำละลายและเกิดการโค้งงอของลำสารละลายแล้วเกิดเป็นเส้นใยนาโนบนผิววัสดุรองรับ ส่วน

เทคนิคโซล-เจลนั้นเป็นเทคนิคหนึ่งที่ใช้ในการเตรียมวัสดุนาโนเซรามิก (ซึ่งได้อธิบายหลักการไว้ในหัวข้อที่ 2.3) โดยพบว่าเทคนิคนี้มีประโยชน์อย่างมากในการเตรียมอนุภาคนาโนเซรามิกสำหรับการทำงานที่หลากหลาย เช่น ฟิล์มบาง (Thin film) วัสดุเคลือบผิว (Coating) เซลล์แสงอาทิตย์ (Solar cell) ตัวตรวจจับ (Sensor) เป็นต้น

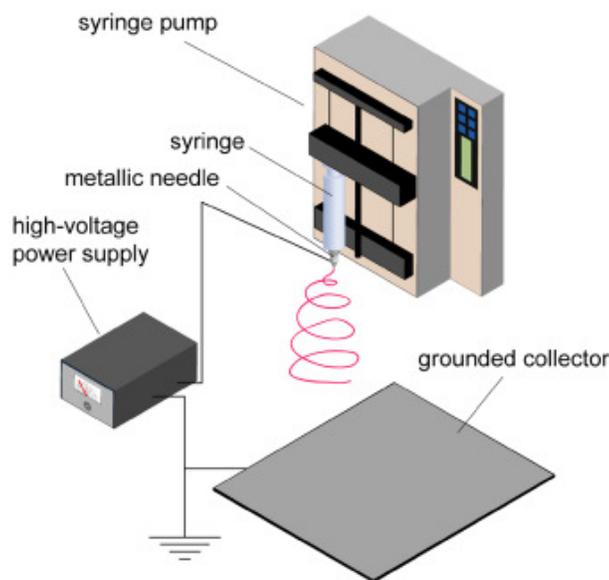
โดยทั่วไปเส้นใยนาโนเซรามิกที่ผลิตโดยใช้เทคนิคอิเล็กโตรสปินนิ่งจะเตรียมได้จากสารตั้งต้นเซรามิกในพอลิเมอร์ และทำการเผาแคลไซน์ที่อุณหภูมิสูง โดยการเตรียมสารตั้งต้นจะต้องมีการควบคุมเป็นพิเศษ เนื่องจากมีปัจจัยหลายอย่างที่ส่งผลต่อกระบวนการอิเล็กโตรสปินนิ่ง ได้แก่ ความสามารถในการระเหยของตัวทำละลาย ความหนืด แรงตึงผิว การนำไฟฟ้า กำลังไฟฟ้า และอื่นๆ ซึ่งจะต้องมีความเหมาะสมกับระบบ บางครั้งอาจมีการเติมตัวทำละลายร่วมหรือสารเพิ่มเสถียรภาพลงไป (Stabilizer) เพื่อให้ได้สภาวะที่เหมาะสมสำหรับการฉีดสารละลาย [6]

2.2.1 หลักการทำงานของระบบอิเล็กโตรสปินนิ่ง

การติดตั้งเครื่องอิเล็กโตรสปินนิ่งประกอบด้วยส่วนประกอบที่สำคัญ 3 ส่วน [7] ได้แก่ แหล่งกำเนิดไฟฟ้ากำลังสูง หัวฉีด และวัสดุรองรับที่นำไฟฟ้า โดยเข็มโลหะจะทำหน้าที่เป็นหัวฉีด และอลูมิเนียมฟอยล์ (Aluminium foil) ทำหน้าที่เป็นวัสดุรองรับ ดังภาพที่ 2.3 ซึ่งเป็นระบบที่ไม่มีควมซับซ้อน ค่าใช้จ่ายน้อยและใช้งานได้สะดวก ทั้งนี้ในระบบที่มีการพัฒนาอาจเพิ่มอุปกรณ์สำหรับควบคุมการไหลของสารละลาย ซึ่งจะทำให้อัตราการป้อนสารละลายคงที่ ทำให้การสังเคราะห์เส้นใยมีประสิทธิภาพโดยสามารถควบคุมขนาดและปริมาณการเกิดเส้นใยได้ต่อเนื่องมากขึ้น โดยมีวิธีการคือ จะบรรจุสารละลายที่ต้องการฉีดลงในหลอดฉีดยาพลาสติกที่ต่อกับเข็มโลหะ สำหรับการทดลองโดยเฉพาะการฉีดเส้นใยนาโนเซรามิกนั้นการติดตั้งเครื่องมือจะต้องทำในระบบปิด เนื่องจากอาจเกิดการเปลี่ยนแปลงของความชื้นและบรรยากาศได้ ส่วนวัสดุรองรับที่ใช้นั้นสามารถใช้วัสดุและรูปร่างได้หลากหลาย โดยเส้นใยอาจจะถูกรองรับด้วยแผ่นโลหะหรือถูกม้วนเก็บอย่างเป็นระเบียบ หรืออาจจะถูกรองรับด้วยน้ำหรือของเหลวอื่น แต่โดยทั่วไปจะนิยมใช้วัสดุที่เป็นตัวนำทางไฟฟ้า

อิเล็กโตรสปินนิ่งเป็นเทคนิคที่ใช้พื้นฐานทางไฟฟ้าสถิต เมื่อให้ศักย์ไฟฟ้ากำลังสูงแก่ระบบจะทำให้ศักย์ไฟฟ้าสูงขึ้นไปลายเข็ม และเมื่อให้ศักย์ไฟฟ้าจนถึงค่าหนึ่ง แรงทางไฟฟ้าสถิตจะมากกว่าแรงตึงผิวและเกิดแรงขับลำสารละลายออกจากเข็ม โดยลำของสารละลายจะพุ่งและเกิดการบิดโค้งอย่างรวดเร็วออกมาเป็นลำยาวอย่างต่อเนื่องทำให้เกิดเป็นเส้นใยบาง และสม่ำเสมอ เมื่อสารละลายเกิดการระเหยอย่างรวดเร็วขณะกระบวนการฉีด เส้นผ่านศูนย์กลางจะมีขนาดลดลง ทำให้เกิดเป็นเส้นใยที่มีขนาดเล็ก สุดท้ายเส้นใยจะไปเกาะบนวัสดุรองรับ ซึ่งเป็นผลของแรงดึงดูดทางไฟฟ้าสถิต โดยขนาดเส้นผ่านศูนย์กลางของเส้นใยสามารถเปลี่ยนแปลงได้ในช่วงของนาโนเมตรถึงไมโครเมตร ซึ่งขึ้นอยู่กับ

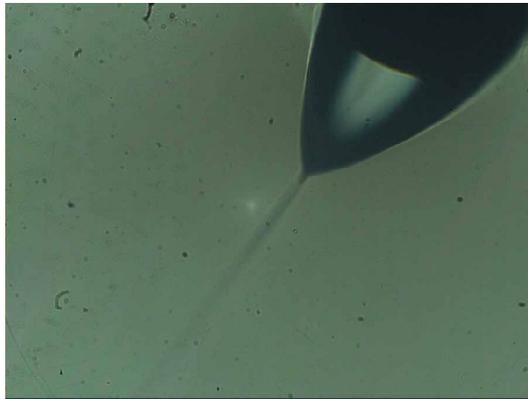
สมบัติของสารละลายและปัจจัยในการฉีดอื่นๆ โดยการฉีดเส้นใยสามารถทำได้ทั้งแนวราบและแนวตั้ง ทั้งนี้ขึ้นอยู่กับความหนืดของสารตัวอย่างที่ใช้ [10, 11]



ภาพที่ 2.3 แสดงส่วนประกอบและการติดตั้งเครื่องอิเล็กทรอนิกส์โทรสปินนิ่ง [7]

แม้ว่าอิเล็กทรอนิกส์โทรสปินนิ่งจะเป็นวิธีสำหรับสังเคราะห์เส้นใยนาโนที่ง่ายและสะดวกมาก แต่อย่างไรก็ตามในระหว่างที่เส้นใยนาโนเกิดขึ้นนั้น มีปรากฏการณ์ที่ซับซ้อนเกี่ยวข้องกับหลายอย่าง โดยเฉพาะการบิดโค้งที่ไม่มีเสถียรภาพ (Bending instability) ซึ่งส่งผลให้เส้นใยมีขนาดเล็กลงถึงระดับนาโนเมตรได้ โดยขั้นตอนสำคัญที่เกิดขึ้นในกระบวนการอิเล็กทรอนิกส์โทรสปินนิ่งมีดังนี้ [12-17]

(1) การเกิดลำสารละลาย (Jet initiation) ขั้นตอนนี้จะเกิดขึ้นเป็นลำดับแรก ภายหลังจากให้ศักย์ไฟฟ้ากำลังสูงแก่ระบบ ผิวของสารละลายจะถูกดึงเนื่องจากแรงทางไฟฟ้าที่เกิดขึ้น ส่งผลให้สารละลายที่ปลายเข็มโลหะเปลี่ยนรูปร่างจากครึ่งทรงกลมเป็นรูปกรวยที่เรียกว่า “กรวยของเทเลอร์” (Taylor cone) และเมื่อเพิ่มศักย์ไฟฟ้ามากขึ้นจนกระทั่งแรงทางไฟฟ้าสถิตมีค่ามากกว่าแรงตึงผิว จะทำให้สารละลายพุ่งออกมาเป็นลำ (Jet) จากปลายเข็ม ซึ่งถือว่าการเริ่มต้นของกระบวนการอิเล็กทรอนิกส์โทรสปินนิ่ง



ภาพที่ 2.4 กรวยของเทเลอร์ (Taylor cone) [12]

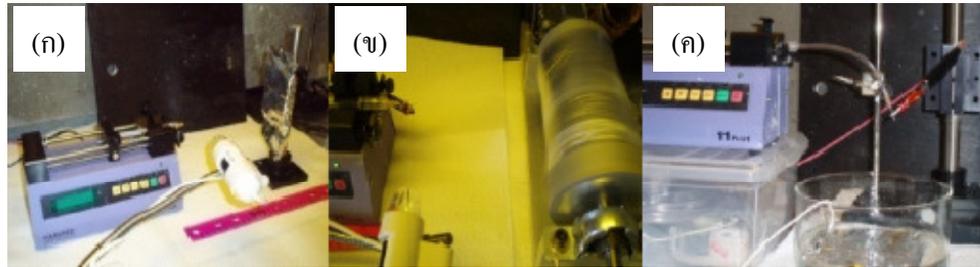
(2) บริเวณการเกิดลำของสารละลาย (Base region) ในบริเวณที่เกิดลำสารละลาย จะเกิดแรงทางไฟฟ้าเนื่องมาจากประจุ ส่งผลให้สารละลายมีการยืดออกโดยจะมีรูปร่างและขนาดเส้นผ่านศูนย์กลางขึ้นกับลักษณะของการไหล เช่น การไหลตามยาว (Elongational flow) รวมทั้งขึ้นกับระยะเวลา ซึ่งจะมากหรือน้อยนั้นขึ้นกับสมบัติด้านความยืดหยุ่น (Elasticity) ของสารละลาย

(3) การบิดโค้งที่ไม่มีเสถียรภาพ (Bending instability) ปรากฏการณ์นี้จะเกิดภายหลังจากที่ลำของสารละลายได้ยืดออกมาห่างจากจุดเริ่มต้นระยะหนึ่งแล้ว โดยสารละลายถูกจะเหนี่ยวมาให้เกิดประจุที่ผิวของสารละลาย และด้วยสนามไฟฟ้าภายนอกที่เกิดจากความต่างศักย์ระหว่างปลายเข็มถึงวัสดุรองรับที่เป็นตัวนำทั้งสอง จึงส่งผลให้เกิดลำของประจุขึ้น จากเหตุผลดังกล่าวจึงเกิดแรงที่ไม่สมดุล (Unbalance force) ทำให้ลำสารละลายยืดออกในเส้นทางที่ซับซ้อน ทำให้เส้นใยมีขนาดเส้นผ่านศูนย์กลางที่เล็กลงอย่างมาก และยิ่งรอบของการบิดโค้งมีจำนวนมากขึ้นจะทำให้สารละลายยืดออกเป็นเส้นที่เล็ก กอปรกับการระเหยของตัวทำละลายในที่สุดจะเกิดเป็นเส้นใยที่มีขนาดเส้นผ่านศูนย์กลางในระดับนาโนเมตรได้



ภาพที่ 2.5 การบิดโค้งที่ไม่มีเสถียรภาพ (Bending instability) [16]

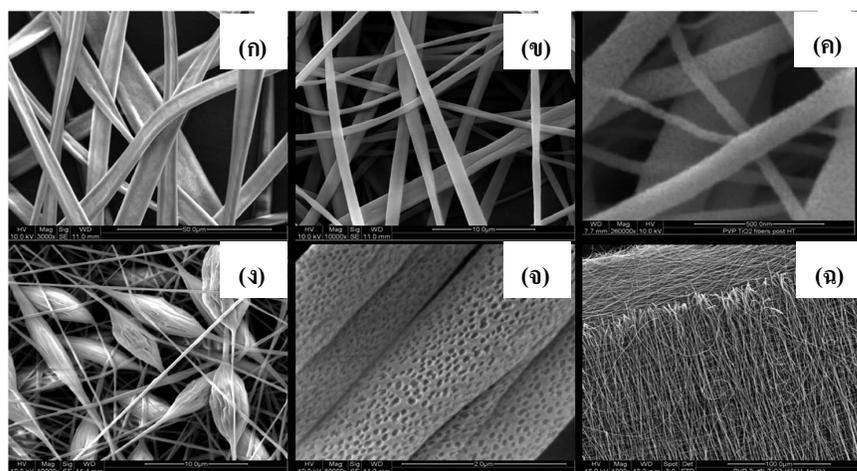
(4) บริเวณวัสดุรองรับ (Collection region) ในบริเวณนี้ถ้าของสารละลายจะไม่มีกรยึดออก และเส้นใยที่เกิดขึ้นจะติดอยู่บนวัสดุรองรับ โดยเส้นใยอาจจะถูกรองรับด้วยแผ่นโลหะหรือถูกม้วนเก็บอย่างเป็นระเบียบ หรืออาจจะถูกรองรับด้วยน้ำหรือของเหลวอื่น แต่โดยทั่วไปจะนิยมใช้วัสดุที่เป็นตัวนำทางไฟฟ้า ทั้งนี้ระยะห่างระหว่างปลายเข็มถึงวัสดุรองรับเป็นปัจจัยหนึ่งที่มีผลต่อขนาดเส้นผ่านศูนย์กลางของเส้นใย



ภาพที่ 2.6 แสดงการเก็บเส้นใยแบบต่างๆ (ก) รองรับด้วยแผ่นโลหะ (ข) ม้วนเก็บ (ค) รองรับด้วยน้ำหรือของเหลว [17]

2.2.2 ปัจจัยที่มีผลต่อกระบวนการอิเล็กโตรสปินนิง

รูปแบบโครงสร้างของเส้นใยเซรามิกที่ได้จากเทคนิคอิเล็กโตรสปินนิงนั้นสามารถเปลี่ยนแปลงได้โดยการควบคุมสภาวะในการฉีด



ภาพที่ 2.7 แสดงเส้นใยนาโนที่มีรูปแบบต่างๆ (ก) เส้นใยเบน (ข) เส้นใยที่มีปม (ค) เส้นใยเรียบไม่มีรูพรุน (ง) เส้นใยที่มีรูพรุน (จ) เส้นใยที่จัดเรียงตัวแบบสุ่ม และ (ฉ) เส้นใยที่จัดเรียงตัวเป็นระเบียบ [6]

เส้นใยที่สังเคราะห์ได้จากกระบวนการอิเล็กโทรสปินนิง มีลักษณะได้หลายรูปแบบ และมีขนาดเส้นผ่านศูนย์กลาง ตลอดจนความต่อเนื่องของเส้นใยแตกต่างกันออกไป ทั้งนี้ขึ้นกับปัจจัยต่างๆ ในปี ค.ศ. 2005 Ramakrishna และคณะ [18] ได้แบ่งตัวแปรสำคัญที่มีผลต่อลักษณะเส้นใยออกเป็น 3 กลุ่มได้แก่

2.2.2.1 สมบัติของสารละลาย

(1) มวลโมเลกุลและความหนืดของสารละลาย (Molecular weight and solution viscosity)

โดยทั่วไปพอลิเมอร์ที่มีมวลโมเลกุลมากเมื่อละลายในตัวทำละลายจะได้สารละลายที่มีความหนืดสูงกว่าพอลิเมอร์ที่มีมวลโมเลกุลน้อย ซึ่งในกระบวนการอิเล็กโทรสปินนิง ในระหว่างที่สารละลายพอลิเมอร์มีการยืดออก การเกี่ยวพันกันของสายโซ่โมเลกุลจะขัดขวางไม่ให้ลำของสารละลายกระจัดกระจายออกไป จึงทำให้เกิดเป็นเส้นใยที่มีความต่อเนื่อง โดยพบว่าถ้ามวลโมเลกุลสูงจะเกิดการเกี่ยวพันกันของสายโซ่มากขึ้นด้วย จึงควรเลือกใช้พอลิเมอร์ที่มีมวลโมเลกุลมากหรือเตรียมสารละลายให้มีความเข้มข้นมากพอ อย่างไรก็ตามสารละลายที่มีความหนืดมากเกินไปจะควบคุมการไหลได้ยาก และอาจเกิดปัญหาการแห้งตัวอย่างรวดเร็วที่ปลายเข็มโลหะ นอกจากนี้ถ้าความเข้มข้นของสารละลายมีค่ามากจะไปลดปรากฏการณ์การบิดโค้งที่ไม่มีเสถียรภาพ ส่งผลให้เส้นทางการเคลื่อนที่ของลำสารละลายลดลง ทำให้เส้นใยมีขนาดใหญ่ขึ้น

(2) แรงตึงผิว (Surface tension)

ในขณะที่สารละลายยืดออกเป็นเส้นใยอาจพบปมเกิดขึ้นเนื่องจากผลของแรงตึงผิวได้ ในกรณีที่สารละลายมีความหนืดน้อยโมเลกุลของตัวทำละลายที่ไม่ได้จับกับโมเลกุลของพอลิเมอร์จะมีความหนาแน่นมาก ส่งผลให้จับตัวกันเป็นก้อนทรงกลมเนื่องจากแรงตึงผิว

(3) สภาพการนำไฟฟ้า (Conductivity)

ถ้าสารละลายมีสภาพนำไฟฟ้าที่ดีจะส่งผลให้มีประจุเพิ่มมากขึ้น ทั้งนี้การเพิ่มสภาพนำไฟฟ้าอาจทำได้โดยการเติมไอออน (Ion) ดังนั้นหากเติมเกลืออิเล็กโทรไลต์ลงในสารละลายจะทำให้สารละลายยืดออกได้ดีขึ้น ซึ่งสามารถลดการเกิดปมในเส้นใยลงได้ อีกทั้งยังทำให้ขนาดของเส้นใยลดลงได้อีกด้วย

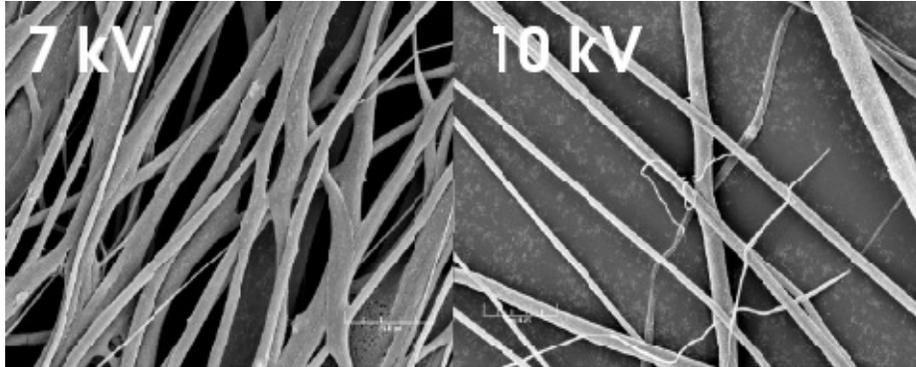
(4) ค่าไดอิเล็กทริก (Dielectric constant)

ถ้าสารละลายมีสมบัติไดอิเล็กทริกสูงจะช่วยลดการเกิดปมและขนาดของเส้นใยลงได้ ดังนั้นอาจเติมตัวทำละลายที่มีค่าไดอิเล็กทริกสูงในสารละลาย แต่อย่างไรก็ตามการเติมตัวทำละลายที่มีค่าไดอิเล็กทริกสูงในสารละลายต้องพิจารณาถึงความเข้ากันได้หรือสมบัติการละลายด้วย

2.2.2.2 ตัวแปรในระบบ

(1) ศักย์ไฟฟ้า (Voltage)

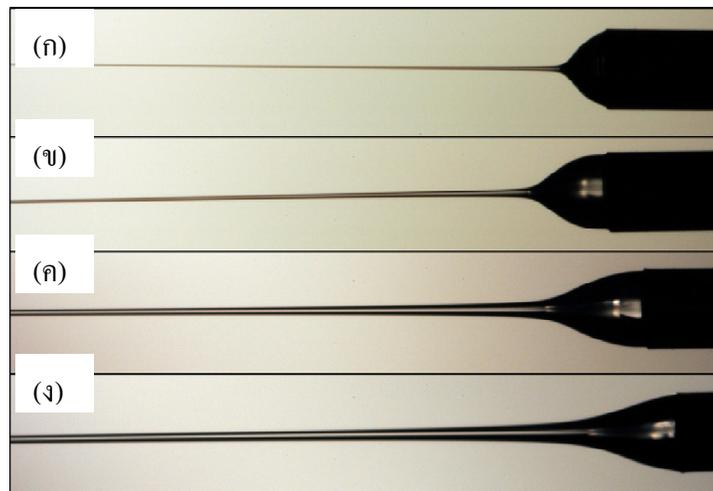
หากศักย์ไฟฟ้าที่ให้แก่ระบบมีค่ามาก จะส่งผลให้ขนาดของเส้นใยเล็กลง อีกทั้งยังทำให้สารละลายระเหยได้เร็วขึ้น แต่อย่างไรก็ตามพบว่า เมื่อให้ศักย์ไฟฟ้าเพิ่มขึ้นจะมีผลต่อการเกิดปม โดยปมจะเปลี่ยนรูปร่างจากทรงคล้ายลูกกรักบี้ (Spindle-like) เป็นรูปทรงกลมและมีจำนวนมากขึ้น



ภาพที่ 2.8 ผลของศักย์ไฟฟ้าที่มีต่อลักษณะของเส้นใย ที่ 7 kV และ 10 kV [17]

(2) อัตราการไหลของสารละลาย (Flow rate)

ถ้าอัตราการไหลมีค่ามากจะทำให้เส้นใยและปมมีขนาดใหญ่มากขึ้น อีกทั้งการเพิ่มอัตราการไหลที่มากเกินไปปริมาณสารละลายจะออกมาเยอะ ส่งผลให้ตัวทำละลายระเหยออกไม่ทัน ทำให้เส้นใยหลอมรวมกันเป็นแผ่น



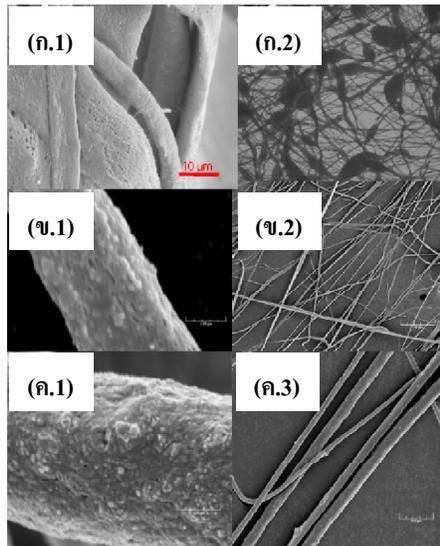
ภาพที่ 2.9 แสดงผลของอัตราการไหลต่อลำสารละลาย ที่อัตรา (ก) 0.02 (ข) 0.1 (ค) 0.5 และ (ง) 1.0 มิลลิลิตรต่อนาที [13]

(3) อุณหภูมิของสารละลาย

ถ้าอุณหภูมิของสารละลายสูงจะเพิ่มอัตราการระเหยให้สูงขึ้น แต่จะลดความหนืดให้น้อยลง ทำให้สารละลายยืดออกได้ง่าย นอกจากนี้เมื่อสารละลายมีความหนืดน้อยผลของแรงคูลอมบ์จะมากขึ้น ทำให้ขนาดของเส้นใยลดลง อย่างไรก็ตามหากเป็นการสังเคราะห์เส้นใยทางชีวภาพ เช่น เอนไซม์ โปรตีน อุณหภูมิที่สูงเกินไปอาจทำให้โครงสร้างและสมบัติบางประการสูญเสียไปได้

(4) วัสดุรองรับ (Collector)

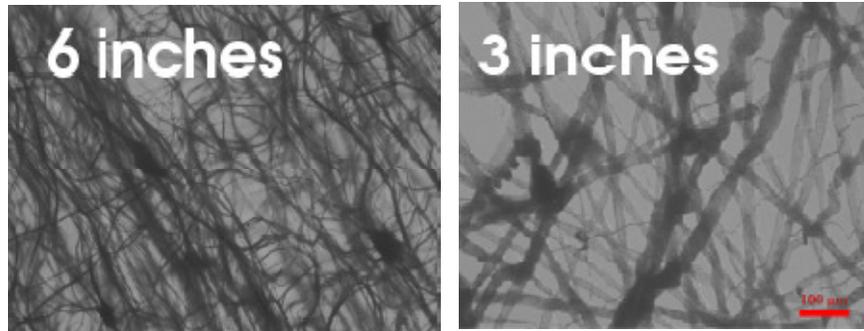
วัสดุรองรับควรมีสมบัติเป็นตัวนำไฟฟ้า เช่น แผ่นอลูมิเนียมฟอยล์ (Aluminum foil) หากวัสดุรองรับเป็นฉนวนไฟฟ้า ประจุบนลำของสารละลายจะสะสมบนวัสดุรองรับทำให้เกิดเส้นใยบนวัสดุรองรับน้อยลง นอกจากนี้หากวัสดุรองรับถูกทำให้เคลื่อนที่ได้จะทำให้เส้นใยมีการจัดเรียงตัวอย่างเป็นระเบียบ และยังช่วยให้ตัวทำละลายระเหยได้ดียิ่งขึ้น



ภาพที่ 2.10 ผลของการเก็บเส้นใยแบบต่างๆที่มีต่อ (1) ลักษณะของเส้นใย และ (2) รูปแบบเส้นใย เมื่อ (ก) วัสดุรองรับคงที่ (ข) วัสดุรองรับทรงกระบอกแบบหมุน (ค) รองรับด้วยน้ำ [17]

(5) ระยะห่างระหว่างปลายเข็มถึงวัสดุรองรับ (Distance between tip and collector)

ในกรณีที่ระยะห่างมีค่าน้อยเส้นใยจะเชื่อมต่อกันเนื่องจากตัวทำละลายระเหยออกไม่ทัน และยังพบปมเกิดขึ้น ซึ่งอาจเกิดจากผลของสนามไฟฟ้าที่มีค่ามากขึ้นเนื่องจากวัสดุรองรับอยู่ใกล้ปลายเข็ม และในกรณีที่ระยะห่างมีค่ามากขึ้นเส้นใยจะมีขนาดเล็กลงเนื่องจากลำของสารละลายมีเวลาในการยืดออกนานขึ้น



ภาพที่ 2.11 ผลของระยะห่างระหว่างเข็มกับวัสดุรองรับ ที่ระยะห่าง 6 และ 3 นิ้ว [17]

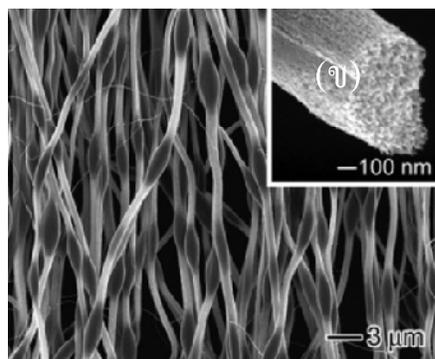
(6) ขนาดเส้นผ่านศูนย์กลางของเข็ม โลหะ (Diameter of needle)

เข็มที่มีขนาดเส้นผ่านศูนย์กลางของรูภายในเล็กจะช่วยลดการอุดตันที่ปลายเข็ม เนื่องจากสารละลายสัมผัสกับอากาศน้อยกว่าเข็มที่มีรูขนาดใหญ่ อีกทั้งยังช่วยให้ปริมาณปมลดลงด้วย แต่อย่างไรก็ตามเข็มที่มีขนาดเล็กเกินไปอาจไม่สามารถทำให้สารละลายไหลออกมาได้

2.2.2.3 สภาพแวดล้อม

(1) ความชื้น (Humidity)

ปริมาณความชื้นในอากาศอาจส่งผลต่อเส้นใยได้ ในกรณีที่มีความชื้นสูงจะเกิดปรากฏการณ์คล้ายกับการควบแน่นเป็นหยดน้ำบนผิวของเส้นใย ทำให้ลักษณะของเส้นใยเกิดการเปลี่ยนแปลง และเกิดรูพรุนบนเส้นใยในปริมาณมากขึ้น ในทางตรงข้ามหากระบบมีความชื้นต่ำจะส่งผลให้ตัวทำละลายระเหยเร็วขึ้น ในบางครั้งสารละลายอาจแข็งตัวอย่างรวดเร็วและอุดตันอยู่ภายในเข็มโลหะ



ภาพที่ 2.12 ลักษณะเส้นใย $\text{Ti}(\text{OiPr})_4/\text{PVP}$ ที่ความชื้นสัมพัทธ์มากกว่า 70% [19]

(2) ชนิดของบรรยากาศ (Type of atmosphere)

ส่วนประกอบของอากาศภายในระบบส่งผลต่อกระบวนการอิเล็กโตรสปินนิง โดยแก๊สต่างชนิดกันจะมีพฤติกรรมต่างกันออกไป ภายใต้สภาวะที่มีสนามไฟฟ้าสูง ตัวอย่างเช่น แก๊สฮีเลียมจะ

แตกตัวภายใต้สภาวะสนามไฟฟ้าสูงส่งผลให้กระบวนการอิเล็กโทรสปินนิงไม่เกิดขึ้น แต่ถ้าใช้ก๊าซที่แตกตัวได้ยากขึ้น เช่น ฟรีออน 12 (Freon®-12) พบว่ากระบวนการอิเล็กโทรสปินนิงสามารถเกิดขึ้นได้ โดยเส้นใยจะมีขนาดใหญ่ขึ้น 2 เท่า เมื่อเทียบกับการสังเคราะห์ในสภาวะอากาศปกติ

(3) ความดัน (Pressure)

การสังเคราะห์เส้นใยที่ความดันต่ำกว่าความดันบรรยากาศจะส่งผลให้สารละลายไหลออกจากหลอดบรรจุสารมากขึ้น ทำให้ลำสารละลายที่พุ่งออกมาไม่เสถียร และหากความดันในระบบต่ำมากๆ จะไม่เกิดกระบวนการอิเล็กโทรสปินนิงขึ้น เนื่องจากประจุไฟฟ้ามีการคายประจุโดยตรงภายในระบบ

2.3 กระบวนการโซล-เจล [7, 20]

กระบวนการเตรียมโซล - เจล (Sol-gel) เป็นกระบวนการเตรียมทางเคมีแบบเปียก (Wet process) ชนิดหนึ่งที่มีความนิยมอย่างมาก เนื่องจากเป็นวิธีการที่มีประสิทธิภาพสูงในการเตรียมเซรามิกที่มีคุณภาพ ความสนใจในเทคนิคโซล - เจล เริ่มศึกษาตั้งแต่กลางคริสต์ศตวรรษที่ 19 เมื่อมีการเตรียมซิลิกาเจล (Silica gel) จากปฏิกิริยาไฮโดรไลซิส (Hydrolysis) ภายใต้สภาวะกรดของสารเตตระเอทิลออร์โธซิลิเกต (Tetraethyl orthosilicate; $\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$); TEOS วิธีการนี้ได้รับความสนใจจากนักเคมีเป็นอย่างมาก แม้ว่านักเคมียังไม่ค่อยเข้าใจปรากฏการณ์ดังกล่าวมากนัก ในช่วงทศวรรษ 1980's ได้มีการประยุกต์ใช้การเตรียมแบบ โซล-เจล กับเซรามิกเพียโซอิเล็กทริก เช่น แบเรียมไทเทเนต (BaTiO_3) เลดเซอร์โคเนตไทเทเนต ($\text{Pb}(\text{Zr}_{1-x}\text{Ti}_x)\text{O}_3$) เป็นต้น

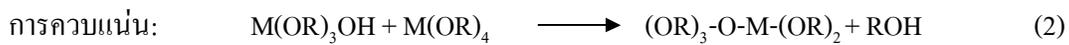
โดยการผลิตวัสดุนาโนจากวิธีโซล-เจล ถูกใช้กันอย่างแพร่หลายในกระบวนการผลิตเซรามิกทั่วไป และได้ถูกพัฒนาสำหรับการเตรียมเซรามิกที่อุณหภูมิต่ำในรูปของการเคลือบผิว (Coating) ฟิล์มบาง (Thin film) และเส้นใย (Fiber) ในการนำไปใช้งานต่างๆ เช่น ตัวเร่งปฏิกิริยา (Catalyst) เซลล์แสงอาทิตย์ (Solar cell) แบตเตอรี่ (Battery) ตัวตรวจจับ (Sensor) อุปกรณ์ไฟฟ้า (Electronics) และอุปกรณ์ทางแสง (Optic) เป็นต้น ซึ่งในปัจจุบันเทคนิคโซล-เจลได้ถูกนำมาใช้ควบคู่กับเทคนิคอิเล็กโทรสปินนิงในการผลิตเส้นใยนาโนเซรามิกและท่อนาโนที่มีการควบคุมสัดส่วน ขนาด และรูปร่างได้

ในการเลือกใช้สารละลายนั้น ส่วนใหญ่มักจะใช้สารละลายของสารประกอบโลหะอินทรีย์ เช่น โลหะอัลคอกไซด์ ที่อยู่ในแอลกอฮอล์ที่เหมาะสม โดยโลหะอัลคอกไซด์เหล่านี้มีสูตรทั่วไปว่า $\text{M}(\text{OR})_x$ ซึ่งอาจจะได้มาจากไฮดรอกไซด์ของโลหะ $\text{M}(\text{OH})_x$ หรือจากแอลกอฮอล์ (ROH) ที่มี R เป็นสารในกลุ่มแอลคิลและมีโลหะ M เข้าไปอยู่แทนที่ไฮดรอกซิลโปรตอน

โดยอาศัยการกวนให้เข้ากันอย่างสม่ำเสมอภายใต้อุณหภูมิที่สูงกว่าอุณหภูมิห้องเพียงเล็กน้อย (ปกติจะใช้อุณหภูมิประมาณ 50-90°C) ซึ่งจะต้องมีความเข้มข้นของตัวทำปฏิกิริยา และค่า พีเอชของ

สารละลายที่เหมาะสม จึงจะทำให้เกิดปฏิกิริยาไฮโดรไลซิส (Hydrolysis) และการควบแน่น (Condensation) แล้วได้สายโซ่พอลิเมอร์ออกมา

ยกตัวอย่างเช่น ในกรณีที่ใช้โลหะที่มีเวเลนซ์อิเล็กตรอนเท่ากับสี่ (M^{4+}) อาจเกิดปฏิกิริยาดังนี้



การเกิดเป็นพอลิเมอร์โดยอาศัยกลไกการแยกสลายด้วยน้ำและการควบแน่น แล้วเกิดมีการเชื่อมต่อข้ามสายจนเกิดการพันกันเป็นโครงข่ายสามมิติ จะทำให้สารผสมมีความหนืดสูงมากขึ้นเรื่อยๆ จนเข้าสู่สภาพที่เรียกว่า เจล กระบวนการต่อมา คือ ทำการระเหยของเหลวที่อยู่ในตัวเจลออกไป (Dehydration) ความแข็งแรงของเจลจะช่วยป้องกันไม่ให้อะตอมย้ายตำแหน่ง หรือหลุดออกไปจากกัน ในระหว่างที่มีการทำให้เจลแห้ง ช่วยให้ควบคุมความสม่ำเสมอและความเป็นเนื้อเดียวกัน ในระดับโมเลกุลให้คงอยู่ได้

ในกระบวนการเตรียมโซล-เจลนั้น การเตรียมสารให้เป็นเนื้อเดียวกันและเกิดเป็นโซลหรือเจลที่เสถียรนั้นทำได้ยาก เนื่องจากผลของปฏิกิริยาไฮโดรไลซิส (Hydrolysis) และการควบแน่น (Condensation) ของโลหะหรือเกลืออัลคอกไซด์ (Alkoxide salt) ถ้าสารตั้งต้นตั้งแต่ 2 ชนิด มีอัตราการเกิดปฏิกิริยาไฮโดรไลซิสที่ต่างกันจะทำให้การควบคุมความเป็นเนื้อเดียวกัน (Homogeneity) ของโซลทำได้ยาก โดยจะเกิดการแยกเฟส (Phase) ในระบบขึ้น ซึ่งปัญหานี้สามารถหลีกเลี่ยงได้โดยใช้เทคนิคอิเล็กโตรสปินนิง ในกระบวนการอิเล็กโตรสปินนิงนั้น ปฏิกิริยาของโซล-เจลได้แก่ ไฮโดรไลซิส (Hydrolysis) การควบแน่น (Condensation) และการเกิดเจล (Gelation) จะถูกจำกัดในบริเวณเล็กๆ (บนลำของสารและเส้นใยนาโน) อีกทั้งเนื่องจากการโค้งงออย่างรวดเร็วและการดึงยึดของ ลำสารละลาย ทำให้โมเลกุลของตัวทำละลายในลำสารละลายระเหยอย่างรวดเร็ว และองค์ประกอบอื่นๆจะแข็งตัวแล้วคงอยู่ในเส้นใย ซึ่งสามารถป้องกันหรือลดการแยกเฟสขององค์ประกอบต่างๆ ในผลิตภัณฑ์สุดท้ายได้ ตัวอย่างเช่น

การทำงานพื้นฐานในการเตรียมอิเล็กโตรสปินนิงของสารละลายตั้งต้นเซรามิกและสารละลายพอลิเมอร์นั้นมีความแตกต่างกันไม่มากนัก แต่อย่างไรก็ตามปฏิกิริยาบางชนิด เช่น ปฏิกิริยาไฮโดรไลซิส (Hydrolysis reaction) ปฏิกิริยาควบแน่น (Condensation reaction) และการเกิดเจล (Gelation) ของสารตั้งต้นเซรามิกมักมีผลต่อกระบวนการฉีด จึงต้องมีการควบคุมเป็นพิเศษเพื่อให้กระบวนการเป็นไปได้อย่างต่อเนื่องและสม่ำเสมอ ปัญหาหนึ่งที่พบในการฉีดเส้นใย ได้แก่ การอุดตันของหัวฉีด และเส้นใยที่ได้ไม่สม่ำเสมอ ซึ่งปัญหานี้มักเกิดจากการควบคุมปฏิกิริยาไฮโดรไลซิส และอัตราในการเกิดเจลของสารตั้งต้นเซรามิกได้ไม่ดี ถ้าการเกิดเจลเกิดขึ้นอย่างรวดเร็วในขณะที่ฉีดสารละลายจะทำให้ลำของสารละลาย

สามารถดึงยึดได้น้อย ทำให้เกิดเป็นเส้นใยที่หนาหรือเกิดการอุดตันของหัวฉีดขึ้นได้ ซึ่งมี 2 วิธีที่จะช่วยแก้ปัญหานี้ได้ วิธีแรกคือการเปลี่ยนสารตั้งต้นหรือการเติมตัวเร่งปฏิกิริยาลงในสารละลาย เพื่อควบคุมปฏิกิริยาไฮโดรไลซิส และอัตราในการเกิดเจล อีกวิธีคือการควบคุมสภาพแวดล้อมรอบๆ ถังสารละลาย โดยบรรยากาศที่มีความชื้นน้อยหรืออิมด้วยไอของตัวทำละลายจะสามารถลดอัตราเร็วในการเกิดปฏิกิริยาไฮโดรไลซิส และอัตราเร็วในการเกิดเจลได้ และยังทำให้การฉีดสารละลายทำได้ต่อเนื่องง่ายขึ้น

2.4 ชนิดของสารตั้งต้น [7]

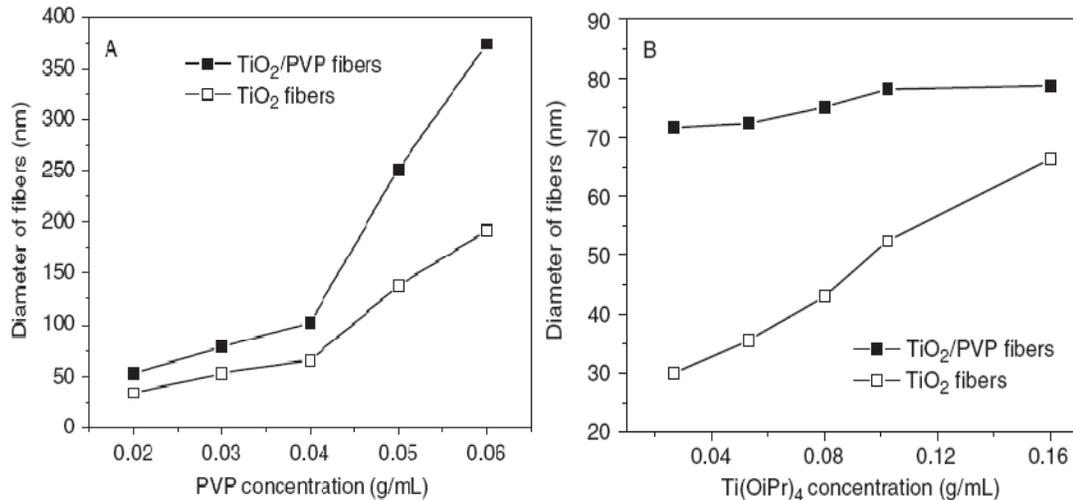
การเตรียมสารละลายตั้งต้นที่เหมาะสมนั้น สมบัติของสารเป็นกุญแจสำคัญในการเตรียมสำหรับเทคนิคอิเล็กโตรสปินนิง โดยมีสารตั้งต้นจำพวกออกไซด์หลากหลายชนิดที่นำมาใช้ในการเตรียมเส้นใยนาโน ซึ่งมีทั้งข้อดีและข้อเสียแตกต่างกัน Larsen และคณะ ได้ทำการเตรียมสารละลายอนินทรีย์ด้วยการควบคุมความหนืดโดยอาศัยปฏิกิริยาไฮโดรไลซิสและปฏิกิริยาควบแน่นของโลหะอัลคอกไซด์ ซึ่งใช้สำหรับเทคนิคอิเล็กโตรสปินนิงได้โดยตรง โดยสามารถเตรียมเส้นใยจากไททานเนียม-ซิลิกอนไดออกไซด์ ($\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$) อลูมิเนียมออกไซด์ (Al_2O_3) เลดเซอร์โคเนตไททานเนต ($\text{PbZr}_x\text{Ti}_{1-x}\text{O}_3$) และซิลิกอนไดออกไซด์ (SiO_2) ได้สำเร็จด้วยวิธีการนี้

ถึงแม้ว่าเส้นใยของสารละลายอนินทรีย์จะค่อนข้างต่อเนื่องกันและสามารถเตรียมเส้นใยเซรามิกจากออกไซด์ได้หลากหลาย แต่ขนาดเส้นผ่านศูนย์กลางของเส้นใยที่ได้มักจะมากกว่าหลายร้อยนาโนเมตร นอกจากนี้ความสามารถในการควบคุมขนาดและรูปแบบของเส้นใยนาโนยังค่อนข้างจำกัด เพราะการควบคุมสมบัติของสารละลายให้ถูกต้องแม่นยำและคงที่นั้นทำได้ยาก เนื่องจากสารละลายอนินทรีย์เป็นระบบที่ไม่เสถียรในการควบคุมความร้อน โดยความหนืดของสารละลายจะเปลี่ยนตามระยะเวลาในการแช่ (Aging) ซึ่งเป็นการยากในการฉีดเส้นใยให้ออกมาเป็นรูปแบบเดียวกันอย่างต่อเนื่อง นอกจากนี้ยังอาจต้องใช้เวลานาน (หลายวันหรือเป็นสัปดาห์) ในการเตรียมสารละลายสำหรับการฉีด

นอกจากนี้ยังได้มีการพัฒนาปรับปรุงวิธีการฉีดเส้นใยนาโนเซรามิกที่ต่อเนื่องกัน โดยในการเตรียมสารละลายสำหรับฉีดจะมีการเติมพอลิเมอร์ลงไปเพื่อควบคุมสมบัติของสารละลาย โดยพอลิเมอร์ที่ใช้จะสามารถละลายได้ทั้งในอัลกอฮอล์และน้ำ เช่น พอลิไวนิลไพโรลิโดน (PVP) ซึ่งจะทำให้มีความสะดวกมากขึ้นในการเตรียมสารละลายเนื่องจากสารตั้งต้นและพอลิเมอร์สามารถละลายร่วมกันได้ในอัลกอฮอล์ ที่สำคัญไปกว่านั้นยังมีความเสถียรพอที่จะสามารถผลิตเส้นใยนาโนได้อย่างต่อเนื่องจากชั่วโมงเป็นวันได้

โดยสามารถควบคุมขนาดเส้นผ่านศูนย์กลางของเส้นใยที่ได้ ดังภาพที่ 15 แสดงเส้นผ่านศูนย์กลางของเส้นใยนาโนไททานเนียมออกไซด์ (TiO_2) ที่สามารถเปลี่ยนแปลงจากระดับนาโนเมตรไปจนถึงหลายไมโครเมตรได้ โดยมีการกระจายตัวของขนาดอนุภาคที่ค่อนข้างแคบ โดยการเปลี่ยนแปลง

ความเข้มข้นของพอลิไวนิลไพโรลิโดน (PVP) หรืออัตราส่วนของสารตั้งต้นอัลคอกไซด์ต่อพอลิเมอร์ จะเห็นได้ว่าการปรับสัดส่วนของสารละลายตั้งต้นเป็นปัจจัยที่สำคัญของกระบวนการฉีดเส้นใย ซึ่งพบว่าสามารถเตรียมเส้นใยนาโนไททาเนียมออกไซด์ได้บางกว่า 20 นาโนเมตร



ภาพที่ 2.13 เส้นผ่านศูนย์กลางของเส้นใยนาโนไททาเนียมออกไซด์ (TiO₂) (ก) เมื่อทำการเปลี่ยนแปลงความเข้มข้นของพอลิไวนิลไพโรลิโดน (PVP) หรือ (ข) อัตราส่วนของสารตั้งต้นอัลคอกไซด์ต่อพอลิเมอร์ [7]

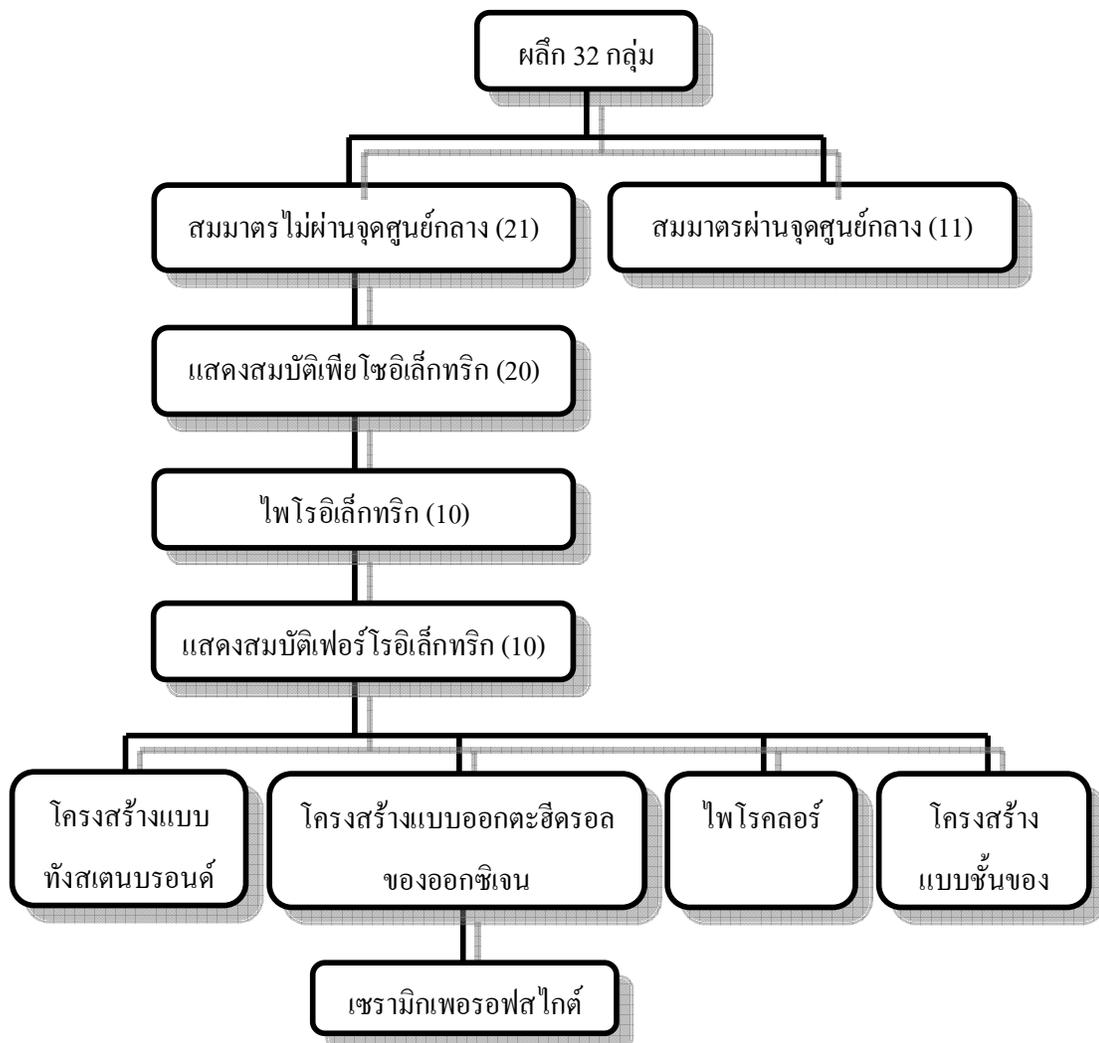
นอกจากพอลิไวนิลไพโรลิโดน (PVP) แล้วยังสามารถใช้พอลิไวนิลอัลกอฮอล์ (PVA) พอลิไวนิลอะซิเตท (PVAc) และพอลิเอทิลีนออกไซด์ (PEO) ได้อีกด้วย โดยทั้งหมดนี้จะทำหน้าที่เป็นพอลิเมอร์เมทริกซ์ของสารตั้งต้นอนินทรีย์พวกโลหะออกไซด์

เนื่องจากความสามารถในการฉีดของสารละลายจะถูกกำหนดโดยพอลิเมอร์ ซึ่งเป็นวิธีที่ง่ายในกระบวนการเตรียมออกไซด์ต่างชนิดกัน ไปเป็นเส้นใยนาโน แต่พบปัญหาคือ โลหะอัลคอกไซด์หรือเกลือบางชนิดไม่เข้ากันกับพอลิเมอร์ โดยขณะผสมจะเกิดการตกตะกอนออกมาจากสารละลาย ซึ่งปัญหานี้สามารถแก้ไขได้โดยการเปลี่ยนอัลคอกไซด์หรือเติมสารตัวเติมที่เหมาะสมลงในสารละลาย เช่น เมื่อเติมอะซิโตน (Acetylacetone) และกรดอะซิติก (Acetic acid) ปริมาณเล็กน้อยลงไปจะสามารถเตรียมสารละลายให้ใสได้ ซึ่งสามารถใช้วิธีนี้ในการเตรียมเส้นใยนาโนของออกไซด์ต่างๆ ได้หลากหลาย โดยมีนักวิจัยหลายกลุ่มได้นำวิธีการนี้มาปรับใช้ในการผลิตเส้นใยนาโนสำหรับการนำไปประยุกต์ใช้ในงานต่างๆ และยังได้มีการศึกษาการใช้สารตั้งต้นที่เป็นเกลือทั่วไปแทนเกลืออัลคอกไซด์ที่มีราคาแพงในการเตรียมเซรามิกอีกด้วย

โดยงานส่วนใหญ่ของการเตรียมเส้นใยเซรามิกด้วยเทคนิคอิเล็กทรอนิกส์สปินนิ่งนั้นจะเน้นการเตรียมจากออกไซด์ แต่อย่างไรก็ตามการเตรียมเส้นใยนาโนเซรามิกที่ไม่ใช่ออกไซด์ก็สามารถทำได้ ถ้ามีสารตั้งต้นและบรรยากาศในการเผาเคลือบที่เหมาะสม

2.5 วัสดุเฟอร์โรอิเล็กทริก (Ferroelectric material)

ปรากฏการณ์เฟอร์โรอิเล็กทริก เป็นปรากฏการณ์ของผลึกที่สามารถเกิดการโพลาไรเซชันได้เอง โดยที่ไม่มีการเหนี่ยวนำจากสนามไฟฟ้าภายนอก ซึ่งการโพลาไรเซชันนี้สามารถที่จะสลับเข้าไปในทิศทางของสนามไฟฟ้าภายนอกที่ให้เข้าไปได้ เมื่อมีการให้สนามไฟฟ้าภายนอกที่เหมาะสม



ภาพที่ 2.14 การจัดแบ่งกลุ่มของผลึกโดยการใช้พื้นฐานสมมาตรของผลึก [22]

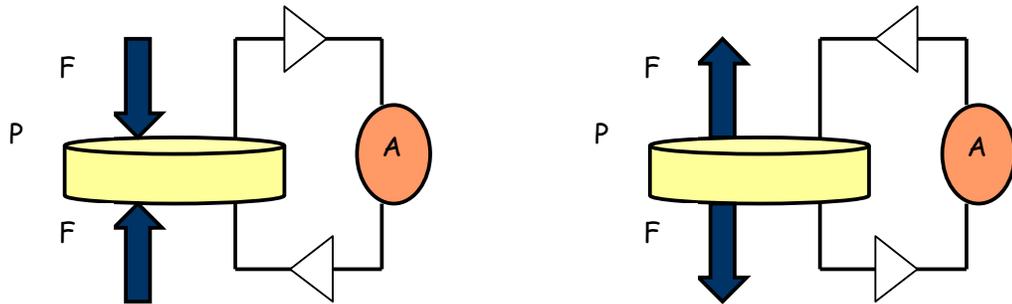
ปรากฏการณ์เฟอร์โรอิเล็กทริกนี้ ถูกค้นพบโดย J. Valasek [21] ในปี ค.ศ.1921 ซึ่งพบในผลึกเดี่ยว (Single crystal) ของเกลือโรเชลล์ (Rochelle salt) โดยทั่วไปผลึกสามารถแบ่งออกเป็น 32 กลุ่มตามความสมมาตร และในจำนวนนี้สามารถแบ่งเป็นผลึกที่มีลักษณะสมมาตรผ่านจุดศูนย์กลาง (Centrosymmetry) 11 กลุ่ม และที่มีลักษณะสมมาตรไม่ผ่านจุดศูนย์กลาง (Non-centrosymmetry) อีก 21 กลุ่ม ซึ่งในกลุ่มนี้สามารถแสดงสมบัติที่เป็นเพียโซอิเล็กทริก 20 กลุ่ม และใน 20 กลุ่มนี้มี 10 กลุ่มเท่านั้นที่สามารถแสดงสมบัติทางเฟอร์โรอิเล็กทริกได้ ดังภาพที่ 2.5

2.6 วัสดุเพียโซอิเล็กทริก (Piezoelectric Material) [21, 22]

วัสดุเพียโซอิเล็กทริก มีทั้งที่พบในธรรมชาติและจากการสังเคราะห์ โดยวัสดุที่พบในธรรมชาติ ได้แก่ แร่ควอตซ์ แร่ทัวร์มาลีน ส่วนวัสดุสังเคราะห์ ได้แก่ แบเรียมไททานเต (Barium titanate) เลดไททานเต (Lead titanate) และเลดเซอร์โคเนตไททานเต (PZT) เป็นต้น สมบัติเพียโซอิเล็กทริก (Piezoelectricity) ของสาร สามารถแบ่งได้เป็น 2 ลักษณะ คือ สมบัติเพียโซอิเล็กทริกแบบทางตรง (Direct effect) และสมบัติเพียโซอิเล็กทริกแบบทางอ้อม (Reverse effect)

2.6.1 สมบัติเพียโซอิเล็กทริกแบบทางตรง (Direct Effect)

คือสมบัติของสารที่สามารถสร้างประจุไฟฟ้าออกมาที่ผิวหน้า เมื่อมีแรงกด (Stress) มากระทำต่อสาร ดังภาพที่ 2.1



ภาพที่ 2.15 สมบัติเพียโซอิเล็กทริกแบบทางตรง (Direct effect)

โดยสัญลักษณ์ P แทนเวกเตอร์ของความเป็นขั้วไฟฟ้าในเนื้อสาร (Polarization)

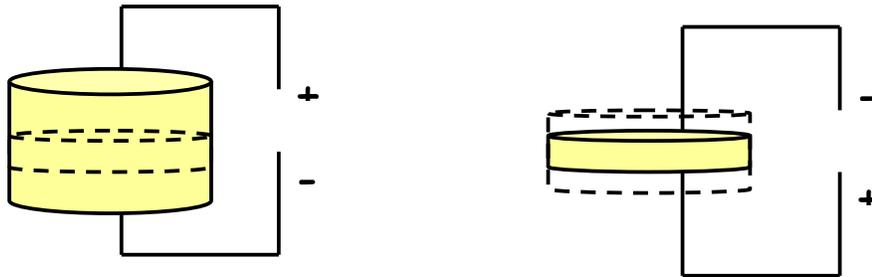
จะได้ว่า

$$D = \frac{Q}{A} = dT \quad (2.1)$$

- เมื่อ T คือ แรงที่มากกระทำต่อพื้นที่หน้าตัด (Stress) (N/m^2)
 D คือ ความหนาแน่นประจุบนผิวไดอิเล็กทริก (Dielectric displacement)
 Q คือ ประจุไฟฟ้า (Coulombs: C)
 d คือ ค่าคงที่เพียโซอิเล็กทริก (Piezoelectric constant) ของสาร (C/N)
 A คือ พื้นที่หน้าตัดของเนื้อสาร (m^2)

2.6.2 สมบัติเพียโซอิเล็กทริกแบบทางอ้อม (Reverse effect)

สมบัติเพียโซอิเล็กทริกแบบทางอ้อม เป็นสมบัติของสารที่สามารถยืดหรือหดตัวได้เมื่ออยู่ภายใต้สนามไฟฟ้า แสดงดังภาพที่ 2.2



ภาพที่ 2.16 สมบัติเพียโซอิเล็กทริกแบบทางอ้อม (Reverse effect)

สามารถเขียนสมการได้ดังนี้

$$S = dE \quad (2.2)$$

- เมื่อ S คือ ความเครียดที่เกิดขึ้นภายในเนื้อสาร (Strain) ($S = \Delta L/L_0$)
 E คือ สนามไฟฟ้า (N/C)

โดยสัญลักษณ์ d สามารถใช้แทนค่าคงที่เพียโซอิเล็กทริกทั้งแบบทางตรงและทางอ้อมได้ เนื่องจากเป็นอัตราส่วนของการเปลี่ยนรูปพลังงาน

จากสมการ 2.1 และ 2.2 เมื่อพิจารณาถึงสมบัติของค่าความยืดหยุ่น (Elastic) และค่าไดอิเล็กทริกของเนื้อสาร สามารถเขียนเป็นสมการเพียโซอิเล็กทริกได้ดังนี้

$$D = dT + \epsilon^T E \quad (2.3)$$

$$E = s^E T + dE \quad (2.4)$$

- เมื่อ D คือ ค่าความหนาแน่นประจุบนผิวไดอิเล็กทริก (Dielectric displacement)
 E คือ สนามไฟฟ้า (N/C)
 T คือ แรงที่กระทำต่อพื้นที่หน้าตัด (Stress) (N/m^2)
 d คือ ค่าคงที่เพียโซอิเล็กทริก (Piezoelectric constant) ของสาร (C/N)
 ϵ^T คือ ค่าคงที่ไดอิเล็กทริก (Dielectric constant) และสัญลักษณ์ด้วย T แทนสถานะที่แรงกด
 คงที่
 s^E คือ สัมประสิทธิ์ความยืดหยุ่นของสาร (Elastic coefficient) และสัญลักษณ์ด้วย E แทน
 สถานะที่สนามไฟฟ้าคงที่

วัสดุเพียโซอิเล็กทริกสามารถนำไปประยุกต์ใช้ในอุปกรณ์อิเล็กทรอนิกส์ได้หลากหลาย
 ขึ้นกับปรากฏการณ์การเปลี่ยนแปลง ในกรณีที่มีการป้อนแรงดันให้วัสดุทำให้มีการเปลี่ยนแปลงรูปร่าง
 หรือเกิดแรงกล สามารถนำมาใช้เป็นทรานสดิวเซอร์ (Transducer) ในอุปกรณ์อัลตราโซนิก (Ultrasonic)
 ทางการแพทย์ ไมโครโฟน (Microphone) และนำมาใช้เป็นตัวขับเคลื่อน (Actuator) ซึ่งเป็นอุปกรณ์
 ประกอบที่สำคัญของเครื่องพิมพ์ ชัตเตอร์ (Shutter) ในกล้องถ่ายรูป วาล์วไฮดรอลิก (Hydraulic valve)
 เป็นต้น และในกรณีให้แรงแกว่งตัวทำให้เกิดแรงเคลื่อนไฟฟ้า สามารถใช้เป็นอุปกรณ์จุดแก๊ส (Gas
 Ignitor) ในเตาเครื่องทำความร้อน ใช้เป็นเครื่องกำเนิดไฟฟ้า (Generator) ใช้เป็นตัวตรวจจับความดัน
 (Pressure sensor) เป็นต้น

2.7 การเกิดโพลาริเซชันตัวเอง (Spontaneous polarization) [23]

จากการแบ่งกลุ่มผลึก พบว่า มีผลึก 20 กลุ่ม ที่แสดงสมบัติเพียโซอิเล็กทริก แต่มีกลุ่มผลึก
 เพียง 10 กลุ่ม ที่สามารถเกิดโพลาริเซชันตัวเอง ในบรรดาสมาคมมาตร 20 กลุ่มที่แสดงปรากฏการณ์เพีย
 โซอิเล็กทริก จะมี 10 กลุ่มสมมาตรที่มีเพียงหนึ่งแกนทิศทาง ได้แก่ $1\ 2\ m\ mm2\ 4\ 4mm\ 3\ 3m\ 6$
 และ $6mm$ โดยผลึกที่มีกลุ่มสมมาตรนี้จะมีแกนหมุนเดียวแต่ไม่มีระนาบสะท้อนที่ตั้งฉากกับแกนนี้ ตาม
 แนวแกนหมุนนี้การจัดเรียงอะตอมที่ปลายหนึ่งจะต่างจากปลายอื่น (ปลายตรงข้าม) โดยจะเรียกผลึกนี้ว่า
 ผลึกขั้ว (Polar crystal) ซึ่งแสดงการเกิด โพลาริเซชันตัวเอง (Spontaneous polarization) การเกิดโพลาริ
 เซชันตัวเองคือค่าของโมเมนต์ขั้วคู่ (Dipole moment) ต่อหนึ่งหน่วยปริมาตร หรือค่าของประจุต่อหนึ่ง
 หน่วยพื้นที่บนพื้นผิวที่ตั้งฉากกับแกนโพลาริเซชัน โดยส่วนใหญ่แกนของโพลาริเซชันมักอยู่ในแนว
 เดียวกับแกนผลึก

ถึงแม้ว่าผลึกที่มีแกนขั้วจะแสดงปรากฏการณ์เพียโซอิเล็กทริก แต่ไม่จำเป็นต้องมีเวกเตอร์ของ
 การเกิดโพลาริเซชันตัวเอง เนื่องจากผลของโมเมนต์ไฟฟ้าตามแกนขั้วทั้งหมดอาจเท่ากับศูนย์ ดังนั้นจึง
 มีเพียงผลึกที่มีแกนขั้วเดียวที่แสดงเวกเตอร์การเกิดโพลาริเซชันตัวเอง (P_s) โดยทั่วไปการเกิดโพลาริเซ
 ชันตัวเองนี้ไม่สามารถวัดได้โดยตรงจากประจุบนพื้นผิวของผลึก เนื่องจากประจุนี้ถูกชดเชยด้วยตัวนำ

ภายในหรือภายนอกที่นำกระแสไฟฟ้าหรือโดยประจุนรอยต่อของผลึกแฝด (Twins) การเกิดโพลาริเซชันได้เองสามารถเขียนได้ในรูป

$$P_s = [\iiint \mu \, dv] / \text{volume} \quad (2.5)$$

เมื่อ μ คือ โมเมนต์ขั้วคู่ต่อหนึ่งหน่วยปริมาตร ซึ่งสูตรนี้แสดงให้เห็นว่าวัสดุพหุผลึก (เซรามิกหรือคอมโพสิต) อาจมีค่าโพลาริเซชันคงเหลือ (Remanent polarization)

ผลึกที่แสดงการเกิดโพลาริเซชันได้เองจะประกอบด้วยไอออนบวกและลบ ในบางช่วงอุณหภูมิ ไอออนนี้จะอยู่ที่ตำแหน่งสมมูลที่มีพลังงานอิสระของผลึกต่ำสุดและศูนย์กลางของประจุนจะไม่ถูกจำกัดด้วยศูนย์กลางของประจุน ดังตัวอย่างในภาพที่ 2.17 แสดงโครงสร้างผลึกของผลึกเพอโรอิเล็กทริกแบเรียมไททาเนต (Barium titanate) โดยที่เหนืออุณหภูมิคูรี (Curie temperature) ที่ 120 °ซ โครงสร้างผลึกต้นแบบจะเป็นคิวบิก (Cubic) ที่มี Ba^{2+} ไอออนอยู่ที่มุมของลูกบาศก์ O^{2-} ไอออนอยู่ที่กึ่งกลางของหน้าและ Ti^{4+} ไอออนอยู่ที่จุดศูนย์กลางของลูกบาศก์ ดังแสดงในภาพที่ 2.17(ก) และที่ต่ำกว่าอุณหภูมิคูรี โครงสร้างจะผิดรูปไปเล็กน้อย ด้วยการถูกแทนที่ของ Ba^{2+} และ Ti^{4+} ไอออนที่สัมพันธ์กับ O^{2-} ไอออน โดยการสร้างขั้ว ดังแสดงในภาพที่ 2.17(ข) ดังนั้นจึงอาจเห็นแต่ละคู่ของไอออนบวกและลบเป็นขั้วคู่ไฟฟ้า (Electric dipole) และการเกิดโพลาริเซชันได้เอง (โมเมนต์ขั้วคู่ต่อหนึ่งหน่วยปริมาตร) จะเกิดจากกลุ่มของขั้วคู่นี้ (ที่ชี้ในทิศทางเดียวกัน)

การเปลี่ยนแปลงปริมาณโพลาริเซชันเมื่อมีการเปลี่ยนแปลงอุณหภูมิ เรียกว่า ปรากฏการณ์ไพโรอิเล็กทริก (Pyroelectric effect) ซึ่งปรากฏการณ์ไพโรอิเล็กทริก (Pyroelectric effect) ถูกค้นพบในทัวร์มาลีน (Tourmaline) โดย Teophrast (314 ปีก่อนคริสต์ศักราช) และถูกตั้งชื่อโดย Brewster ในปี ค.ศ. 1824 ทฤษฎีเทอร์โมไดนามิก (Thermodynamic theory) แรกถูกแสดงโดย Thompson (ต่อมาคือ Lord Kelvin) ในปี ค.ศ. 1878 และได้รับการพัฒนาโดย Voigt ในปี ค.ศ. 1897 และทฤษฎีควอนตัม (Quantum theory) ในส่วนของไดนามิกแลตทิซของผลึก (Crystal lattice dynamics) และกลศาสตร์ควอนตัม (Quantum mechanics) ได้รับการพัฒนาโดย Born ในปี ค.ศ. 1945

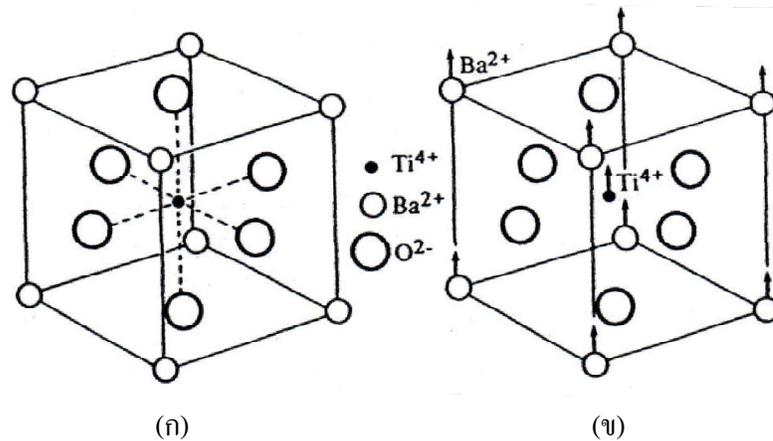
ปรากฏการณ์ไพโรอิเล็กทริก (Pyroelectric effect) สามารถอธิบายได้ดังสมการที่ 2.5

$$\Delta P_s = \pi \Delta T \quad (2.6)$$

เมื่อ ΔP_s คือ ปริมาณการเกิดโพลาริเซชันที่เปลี่ยนแปลงไป ($\mu\text{C}/\text{cm}^2$)

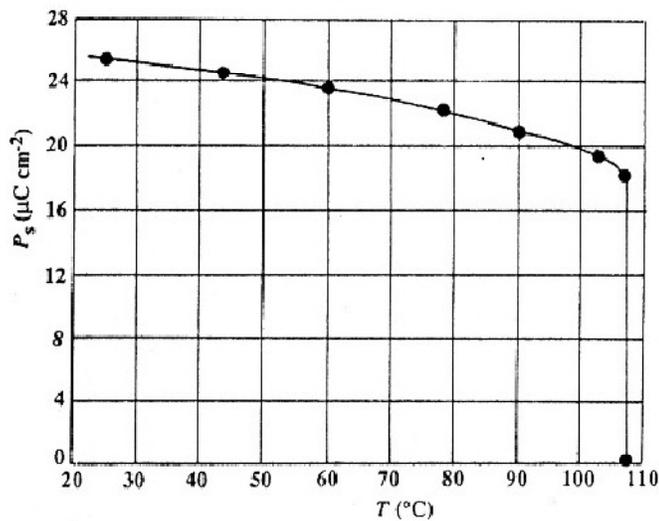
π คือ ค่าสัมประสิทธิ์ไพโรอิเล็กทริก (Pyroelectric coefficient)

ΔT คือ อุณหภูมิที่เปลี่ยนแปลงไป (°ซ)



ภาพที่ 2.17 โครงสร้างผลึกของแบเรียมไททานเตด (โครงสร้างแบบเพอโรฟสไกต์) (ก) เหนืออูณหภูมิคูรีมีโครงสร้างเป็นคิวบิก (ข) ต่ำกว่าอุณหภูมิคูรีมีโครงสร้างเป็นเตตระโกนอลที่มีไอออนของ Ba²⁺ และ Ti⁴⁺ เคลื่อนที่สัมพันธ์กับไอออนของ O²⁻ [23]

ภาพที่ 2.18 แสดงการเกิดปรากฏการณ์ไพโรอิเล็กทริกในผลึกเฟอโรอิเล็กทริก BaTiO₃ พบว่าเมื่ออุณหภูมิเปลี่ยนแปลงจะพบการเปลี่ยนแปลงของความหนาแน่นประจุบนพื้นผิวของตัวอย่างที่ตั้งฉากกับแกน z ในผลึก โดยเมื่ออุณหภูมิเพิ่มขึ้นจะทำให้ปริมาณการเกิดโพลาริเซชันลดลง และมีค่าลดลงอย่างรวดเร็วจนเป็นศูนย์เมื่อให้อุณหภูมิสูงกว่าอุณหภูมิคูรี

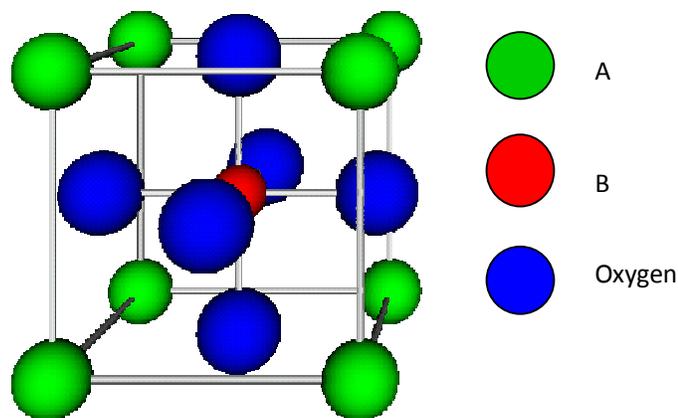


ภาพที่ 2.18 อิทธิพลของการเปลี่ยนแปลงอุณหภูมิต่อปริมาณการเกิดโพลาริเซชันของผลึก BaTiO₃ [23]

ซึ่งมีวัสดุไพโรอิเล็กทริกไม่มากที่มีสมบัติในการสลับขั้วหรือเปลี่ยนทิศทางของโพลาริเซชันด้วยการให้สนามไฟฟ้าเข้าไปหรือให้แรงเค้นเชิงกล เมื่อเกิดการเปลี่ยนทิศทางของโพลาริเซชันเนื่องจากสนามไฟฟ้าจะเรียกวัดนี้ว่า เฟอโรโรอิเล็กทริก (Ferroelectric) แต่เมื่อเกิดการเปลี่ยนแปลงเนื่องจากแรงเค้น จะเรียกว่าเฟอโรโรอิลาสติก (Ferroelastic) ซึ่งลักษณะดังกล่าวของวัสดุไพโรอิเล็กทริกไม่สามารถคาดเดาได้จากโครงสร้างผลึก จะต้องทำการทดลอง

2.8 โครงสร้างเพอโรฟสไกต์ (Perovskite structure) [22, 24]

โครงสร้างแบบเพอโรฟสไกต์ เป็นชื่อที่เรียกกันตามชื่อของแร่แคลเซียมไททานेट (CaTiO_3) มีสูตรโครงสร้างทั่วไปเป็น ABO_3 เมื่อ O คือ ออกซิเจน A คือ ไอออนบวกที่มีรัศมีไอออนขนาดใหญ่ และ B คือ ไอออนบวกที่มีรัศมีไอออนขนาดเล็ก แสดงดังภาพที่ 2.20 โครงสร้างแบบเพอโรฟสไกต์นี้มีพื้นฐานมาจากการเชื่อมต่อกันในสามมิติของทรงแปดหน้า (Octahedral) ที่เกิดจาก BO_6 ซึ่งไอออนบวก A และไอออนลบของออกซิเจนจะจัดเรียงตัวแบบบรรจุชิดรูปลูกบาศก์ (Cubic closed packed) โดยไอออนบวก A จะอยู่ที่มุมของหน่วยเซลล์ ออกซิเจนจะอยู่ที่หน้าของหน่วยเซลล์ และไอออนบวก B จะแทรกอยู่ในช่องว่างกลางทรงแปดหน้า (Octahedral side)



ภาพที่ 2.19 โครงสร้างแบบเพอโรฟสไกต์

เฟอโรโรอิเล็กทริกที่มีโครงสร้างเป็นแบบเพอโรฟสไกต์ส่วนใหญ่จะเป็นสารประกอบที่มีสูตรเคมีเป็น $\text{A}^{2+}\text{B}^{4+}\text{O}^{2-}_3$ หรือ $\text{A}^{1+}\text{B}^{5+}\text{O}^{2-}_3$ ส่วนสารประกอบเพอโรฟสไกต์ที่มีสูตรเคมีเป็น $\text{A}^{3+}\text{B}^{3+}\text{O}^{2-}_3$ นั้นมีอยู่หลายชนิด แต่ไม่พบที่แสดงสมบัติเฟอโรโรอิเล็กทริก นอกจากนี้ยังพบว่าในสารประกอบเพอโรฟสไกต์ชนิดต่างๆ ค่ารัศมีไอออนบวกของไอออน A และ B มีการเปลี่ยนแปลงในช่วงที่กว้าง

สถานะภาพของการบรรจุอะตอมของโครงสร้างเพอรอฟสไกต์จะถูกวิเคราะห์ด้วยค่าทอลาแรนซ์แฟกเตอร์ (Tolerance factor หรือ t) ซึ่งสามารถหาได้จากสมการที่ 1 หรือ 2

$$R_A + R_O = t(2)^{1/2} (R_B + R_O) \quad (2.7)$$

หรือ
$$t = (R_A + R_O)/(2)^{1/2} (R_B + R_O) \quad (2.8)$$

เมื่อ R_A, R_B, R_O คือ รัศมีไอออนของไอออน A B และออกซิเจนตามลำดับ

เมื่อ t มีค่าเท่ากับ 1 การบรรจุไอออนของโครงสร้างจะเป็นแบบในอุดมคติ ถ้าค่า t มีค่ามากกว่า 1 ที่ว่างจะมีขนาดใหญ่เกินไปสำหรับไอออน B ดังนั้นไอออน B จึงสามารถเคลื่อนที่ได้ภายในช่องว่างทรงแปดหน้า โดยทั่วไปการเกิดโครงสร้างเพอรอฟสไกต์ที่เสถียรจะมีค่า t อยู่ในช่วง $0.95 < t < 1.06$ การบรรจุอะตอมของโครงสร้างนอกจากขนาดของไอออนแล้วยังมีปัจจัยอื่นที่ต้องพิจารณาร่วมด้วยเช่นความสามารถในการเกิดขั้ว (Polarizability) และลักษณะของพันธะ ภาพที่ 2 แสดงการแบ่งประเภทของสารประกอบ $A^{2+}B^{4+}O_3$ ที่ถูกร่างขึ้นโดย Roth โดยพิจารณาจากความสามารถในการเกิดขั้วของไอออน A^{2+} และรัศมีไอออนของไอออน B^{4+}

โดยเพียโซอิเล็กทริกเซรามิกที่ถูกนำมาใช้ประโยชน์ส่วนใหญ่มีโครงสร้างผลึกเป็นแบบเพอรอฟสไกต์ ตัวอย่างเช่น แบเรียมไททานเนต ($BaTiO_3$) เลดไททานเนต ($PbTiO_3$) เลดเซอร์โคเนต ($PbZrO_3$) เลดเซอร์โคเนตไททานเนต ($PbZr_{1-x}Ti_xO_3$) เลดแลนทานัมเซอร์โคเนตไททานเนต (PLZT) โพแทสเซียมไนโอเบต (KNO_3) โพแทสเซียมโซเดียมไนโอเบต ($K_xNa_{1-x}NbO_3$) โพแทสเซียมแทนทาลเลตไนโอเบต ($KTa_xNb_{1-x}O_3$) เป็นต้น นอกจากนี้โครงสร้างเพอรอฟสไกต์ก็ยังจัดเป็นส่วนประกอบย่อยของหน่วยโครงสร้างที่อยู่ภายในโครงสร้างที่มีความสลับซับซ้อนมาก ๆ บางประเภท อย่างเช่นสารตัวนำยวดยิ่ง (Superconductors) อีกด้วย

เพียโซอิเล็กทริกเซรามิกตัวแรกที่มีโครงสร้างแบบเพอรอฟสไกต์ คือแบเรียมไททานเนต ($BaTiO_3$) สมบัติไดอิเล็กทริกที่โดดเด่นของแบเรียมไททานเนตถูกค้นพบในปี 1943 โดย Wainer และ Salomon ที่ประเทศสหรัฐอเมริกา Ogawa ในประเทศญี่ปุ่น และ Wul และ Goldman ในประเทศรัสเซีย ซึ่งการศึกษาสมบัติไดอิเล็กทริกทำได้โดยใช้ตัวอย่างเป็นเซรามิกแบเรียมไททานเนต ต่อมาในปี 1945-1946 มีการรายงานสมบัติความเป็นเฟอร์โรอิเล็กทริกของแบเรียมไททานเนต โดย Hippel และคณะ และ Wul และ Goldman ปี 1947 ปรากฏการณ์เพียโซอิเล็กทริกในแบเรียมไททานเนตได้ถูกค้นพบโดย Roberts และหลังจากนั้นไม่นานเซรามิกเพียโซอิเล็กทริกที่เป็นสารละลายของแข็งในกลุ่ม $(Pb_xBa_{1-x})TiO_3$ และ $(Ca_xBa_{1-x})TiO_3$ ได้ถูกศึกษาอย่างกว้างขวางและประสบความสำเร็จเป็นอย่างมากในการนำมาประยุกต์ใช้

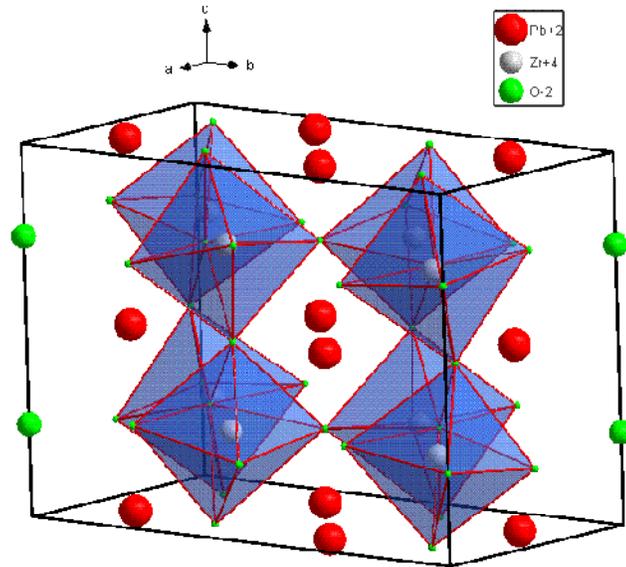
ขณะที่ความรู้ความเข้าใจเกี่ยวกับสารละลายของแข็งของสารในกลุ่มแบเรียมไททานเนตกำลังถูกพัฒนาขึ้นมานั้น ก็ได้มีการค้นพบสารเฟอร์โรอิเล็กทริกและแอนติเฟอร์โรอิเล็กทริกแบบ ABO_3 ที่มีโครงสร้างแบบทรงแปดหน้าของออกซิเจนมากมายหลายชนิดเช่น $PbTiO_3, KNbO_3, KTaO_3, NaNbO_3$

NaTaO_3 , PbZrO_3 , PbHfO_3 , LiNbO_3 และ LiTaO_3 ซึ่งในจำนวนสารที่ค้นพบทั้งหมดนี้ PbZrO_3 (เลดเซอร์โคเนต) และ PbTiO_3 (เลดไททานเนต) เป็นเซรามิกที่มีโครงสร้างเพอโรฟสไกต์ที่มีความสำคัญ ซึ่งในปี 1950 มีการรายงานสมบัติไดอิเล็กทริกที่โดดเด่นของเลดเซอร์โคเนต และมีการยืนยันสมบัติความเป็นแอนติเฟอร์โรอิเล็กทริก (Antiferroelectric) และมีการศึกษาวิจัยเกี่ยวกับวัสดุเฟอร์โรอิเล็กทริกที่มีโครงสร้างแบบเพอโรฟสไกต์ที่ซับซ้อนขึ้น (Complex perovskite) ซึ่งงานวิจัยนี้มีผลต่อการพัฒนาวัสดุเพียโซอิเล็กทริกเป็นอย่างมาก

2.9 เลดเซอร์โคเนต (Lead zirconate; PbZrO_3 or PZ)

เลดเซอร์โคเนต (PbZrO_3 or PZ) ค้นพบครั้งแรกในปี ค.ศ.1951 โดย Sawaguchi และคณะ ซึ่งเป็นสารเพียโซอิเล็กทริกชนิดหนึ่งที่มีโครงสร้างแบบเพอโรฟสไกต์ โดยมีไอออนของเลด (Pb^{2+}) อยู่ในตำแหน่ง A (A-site) ไอออนของเซอร์โคเนียม (Zr^{4+}) อยู่ในตำแหน่ง B (B-site) และอยู่ในออกตะฮีดรอล (Octahedral) ของออกซิเจนที่อยู่ตรงกลางของแต่ละหน้าของหน่วยเซลล์ ดังภาพที่ 1 ที่อุณหภูมิห้อง เลดเซอร์โคเนต (PZ) แสดงสมบัติแบบแอนติเฟอร์โรอิเล็กทริก (Antiferroelectric) มีโครงสร้างแบบออโรโธมบิก (Orthorhombic; $a = 5.89 \text{ \AA}$ $b = 11.76 \text{ \AA}$ และ $c = 8.22 \text{ \AA}$) [25] ซึ่งมีอุณหภูมิในการเปลี่ยนแปลงเฟสจากออโรโธมบิกไปเป็นคิวบิกที่อุณหภูมิประมาณ $230 \text{ }^\circ\text{C}$ โดยโครงสร้างของเลดเซอร์โคเนตหนึ่งยูนิตเซลล์ประกอบไปด้วยเพอโรฟสไกต์ 8 หน่วย และในปี ค.ศ.1952 Jaffe และคณะ ได้พบว่าเลดเซอร์โคเนตเป็นสารเพียโซอิเล็กทริกที่สามารถเปลี่ยนแปลงเฟสแอนติเฟอร์โรอิเล็กทริกไปเป็นเฟสเฟอร์โรอิเล็กทริกได้ (ภายใต้การให้สนามไฟฟ้าแก่สารที่มีเฟสแอนติเฟอร์โรอิเล็กทริก) ทำให้เกิดการสะสมของพลังงานขึ้น ดังนั้นเซรามิกเลดเซอร์โคเนตจึงเป็นวัสดุที่สามารถนำมาประยุกต์เป็นตัวกักเก็บพลังงาน (Energy storage) ได้

เลดเซอร์โคเนต (PZ) เป็นสารที่มีสมบัติทางเพียโซอิเล็กทริกที่โดดเด่นมาก สามารถที่จะเปลี่ยนพลังงานกลไปเป็นพลังงานไฟฟ้าได้สูง และยังมีค่าสัมประสิทธิ์คู่วบไฟฟ้าเชิงกลที่สูง ทำการจัดเรียงขั้วไฟฟ้าได้ง่าย มีค่าคงที่ไดอิเล็กทริกสูง และง่ายต่อการเผาซินเตอร์ (Sintering) เพราะใช้อุณหภูมิไม่สูงมากนัก จึงทำให้สามารถลดต้นทุนในกระบวนการผลิตลงได้อย่างมาก ยิ่งไปกว่านั้น การเตรียมเซรามิก PZ ให้มีความบริสุทธิ์สูงและความหนาแน่นสูงนั้นสามารถเตรียมได้ไม่ยุ่งยาก ดังนั้นจึงเป็นเหตุให้สารประกอบกลุ่มนี้ได้มีการศึกษาค้นคว้า และพัฒนากันอย่างกว้างขวางจนถึงปัจจุบัน อาทิเช่น สารในระบบเลดไททานเนต (PbTiO_3) เลดเซอร์โคเนต ไททานเนต (PZT) เลดแลนทานัมเซอร์โคเนตไททานเนต (PLZT) เลดแมกนีเซียมไนโอเบต (PMN) เลดนิเกิลไนโอเบต (PNN) และเลดซิงค์ไนโอเบต (PZN) เป็นต้น



ภาพที่ 2.20 โครงสร้างของเลดเซอร์โคเนต (Lead zirconate)

การประยุกต์ใช้สารเซรามิกที่มีโครงสร้างเพอโรฟไกต์ในงานทางด้านอิเล็กทรอนิกส์ที่สำคัญต่าง ๆ นั้น ล้วนแล้วแต่อาศัยกลไกการเกิดขั้วขึ้นเองตามธรรมชาติ (Spontaneous polarization) หรือจากการเหนี่ยวนำด้วยการให้สนามไฟฟ้าเข้าไปในผลึกตามความสมมาตร ซึ่งการเกิดขั้วคู่ไฟฟ้าแบบถาวรนั้น จะทำให้เกิดการคู่ควบกัน (Coupling) ระหว่างสนามไฟฟ้าที่ให้เข้าไปกับ สมบัติไดอิเล็กทริก สมบัติเชิงกล หรือสมบัติเชิงแสงของผลึกในระหว่างที่ผลึกนั้นมีการเปลี่ยนแปลงรูปร่าง (เฟส) โดยพบว่ามีงานวิจัยส่วนมากนิยมนำเลดเซอร์โคเนตมาทำวัสดุอิเล็กทรอนิกส์จำพวกไมโครอิเล็กทรอนิกส์ (Microelectronics) การนำไปใช้เป็นหน่วยเก็บพลังงานสำหรับไฟฟ้ากระแสตรง ตัวเก็บประจุ และแหล่งกำเนิดกระแสไฟฟ้า รวมทั้งยังทำหน้าที่เป็นตัวกระตุ้นในระบบไมโครอิเล็กทรอนิกส์เชิงกล (Microelectromechanical systems; MEMs) ได้เป็นอย่างดี

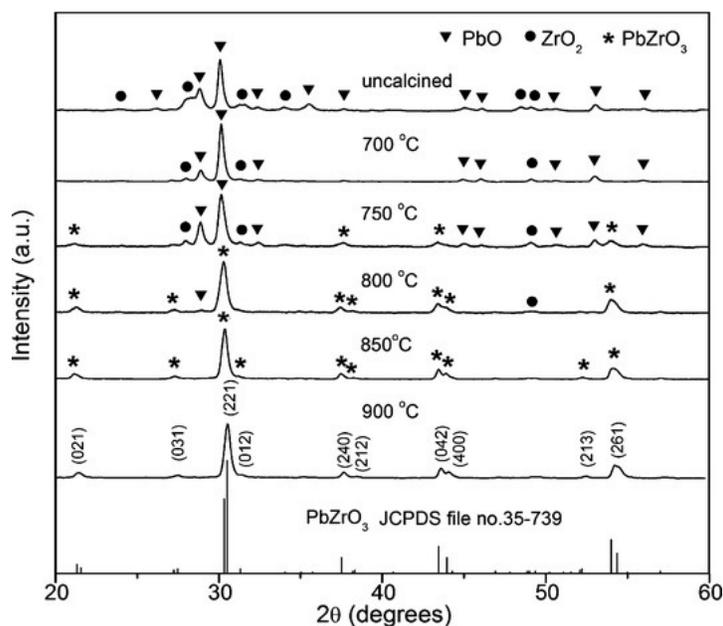


ภาพที่ 2.21 การประยุกต์ใช้เลดเซอร์โคเนต (ก) ตัวเก็บประจุ (ข) ตัวขับเคลื่อน (ค) ตัวกระตุ้นในระบบไมโครอิเล็กทรอนิกส์เชิงกล

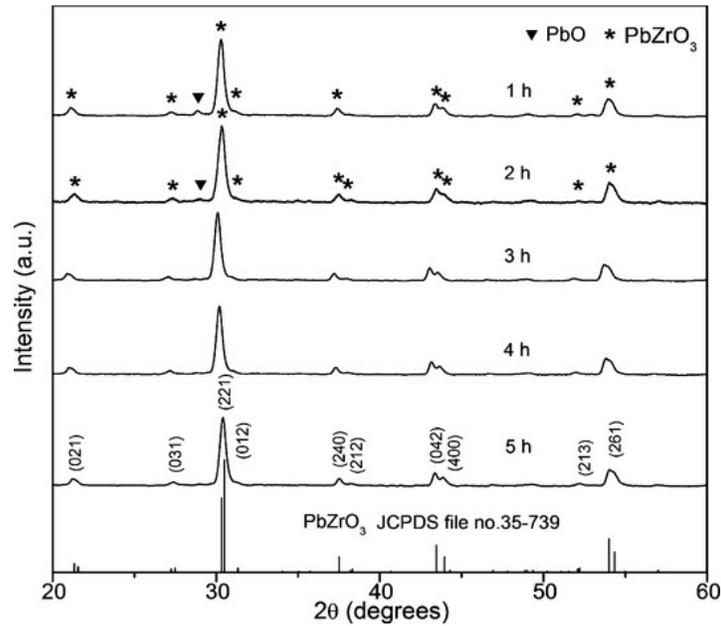
2.10 งานวิจัยที่เกี่ยวข้อง

จากการที่เลดเซอร์โคเนต (Lead zirconate; PZ) เป็นสารที่มีสมบัติทางเพียโซอิเล็กทริกที่โดดเด่นและแสดงสมบัติแบบแอนติเฟอร์โรอิเล็กทริก ทำให้มีการนำเลดเซอร์โคเนตไปประยุกต์ใช้งานหลายด้าน จึงทำให้นักวิทยาศาสตร์หลายท่านให้ความสนใจที่จะทำการศึกษาหลักการและวิธีการเตรียมเลดเซอร์โคเนต (PZ) จากสารตั้งต้นและวิธีการเตรียมที่แตกต่างกัน

ในปี Supon Ananta และคณะ [20] ได้ศึกษาเงื่อนไขในการเผาแคลไซน์ (Calcination) ที่มีผลต่อขนาดอนุภาคของผงผลึก PZ ที่สังเคราะห์ได้จากวิธีปฏิกิริยาสถานะของแข็ง (Solid-State reaction) จากสารตั้งต้นเลดออกไซด์ (PbO) และเซอร์โคเนียมออกไซด์ (ZrO₂) โดยการบดย่อยผสมด้วยลูกบด (Ball milling) ในตัวทำละลายเอทานอลเป็นเวลา 24 ชั่วโมง จากนั้นทำการเผาแคลไซน์ที่อุณหภูมิ 700-900°C เป็นเวลา 1-5 ชั่วโมง ด้วยอัตราการเพิ่มและลดอุณหภูมิ 1-20°C/นาทีกายใต้บรรยากาศของ PbZrO₂ ในถ้วยอะลูมินา (Alumina crucible) เมื่อได้ผงผลึกจากการเผาแคลไซน์แล้วนำไปตรวจสอบโครงสร้างที่ได้ด้วยเทคนิคการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ (XRD) โดยเทียบกับไฟล์มาตรฐาน JCPDS ข้อมูลหมายเลข 35-739 จากภาพที่ 2.22 พบว่าที่อุณหภูมิ 750°C เริ่มเกิดผลึกของ PZ ขึ้น แต่ยังคงมีสารตั้งต้นเหลืออยู่เมื่อเพิ่มอุณหภูมิสูงขึ้น พบว่าปฏิกิริยาเกิดได้สมบูรณ์มากขึ้น โดยที่อุณหภูมิ 800°C ขึ้นไปได้ผลึกของ PZ ที่มีความบริสุทธิ์ และใช้เวลาในการเผาแคลไซน์นาน 3 ชั่วโมง ที่อัตราเพิ่ม/ลดอุณหภูมิ 10°C/นาทีกิ่งภาพที่ 2.23



ภาพที่ 2.22 รูปแบบการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ของผงผลึก PZ ที่เวลาในการเผาแคลไซน์ 1 ชั่วโมง ด้วยอัตราการเพิ่มและลดอุณหภูมิ 10°C/นาทีก [20]

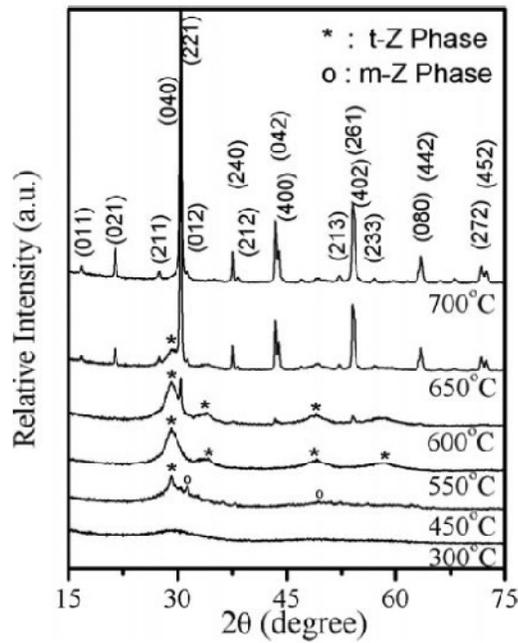


ภาพที่ 2.23 รูปแบบการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ของผงผลึก PZ จากการเผาแคลไซน์ที่อุณหภูมิ 800°C และอัตราการเพิ่มและลดอุณหภูมิ 10°C/นาที [20]

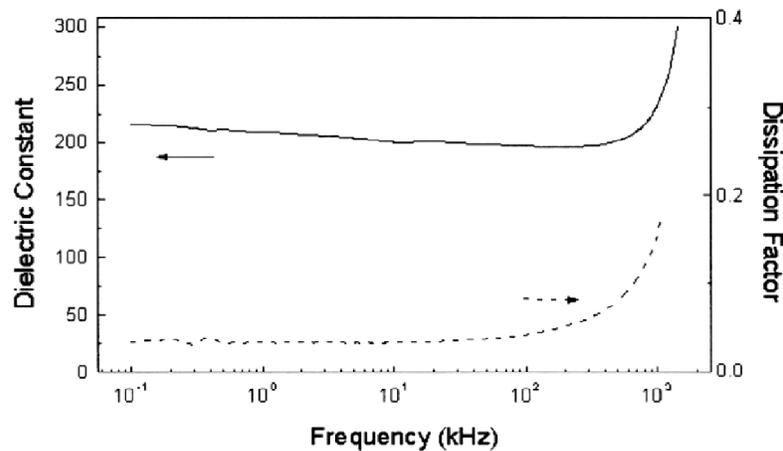
ในปี 2009 Singh และคณะ [26] ได้ทำการประดิษฐ์ผงผลึกนาโน PZ ด้วยเทคนิคโซลเจลโดยใช้เลดอะซิเตตไตรไฮเดรต (Lead acetate trihydrate; $\text{Pb}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$) และสารละลายเซอร์โคเนียมบิวทอกไซด์ (Zirconium (IV) butoxide; $\text{Zr}(\text{OC}_4\text{H}_9)_4$) เป็นสารตั้งต้น พบว่าผงผลึก PZ ที่เตรียมได้จากระบวนการโซลเจลใช้อุณหภูมิในการเผาแคลไซน์เพื่อให้เกิดผงผลึกบริสุทธิ์ที่ต่ำกว่าจากผงผลึก PZ ที่เตรียมจากวิธีปฏิบัติมาตรฐานของแข็งแบบทั่วไป โดยสามารถเตรียมผงผลึกบริสุทธิ์ PZ ได้ที่อุณหภูมิ 700°C เป็นเวลา 1 ชั่วโมง ดังภาพที่ 2.24

ในปี 1998 Kim และคณะ [27] ได้รายงานการเตรียม PZ ในรูปของฟิล์มบางด้วยเทคนิคแมกนีตรอนสปัตเตอร์ริงร่วม (Reactive magnetron co-sputtering) และทำการแอนนัลที่อุณหภูมิ 700°C ซึ่งพบว่ามีความโพลาริเซชันสูงสุดที่ $41 \mu\text{C}/\text{cm}^2$ และมีค่าคงที่ไดอิเล็กตริกที่อุณหภูมิห้องเป็น 196 ที่ความถี่ 100 kHz โดยมีค่ามากกว่าในรูปของบัลก์เซรามิก ซึ่งอาจเป็นผลมาจากการจัดเรียงตัวของฟิล์ม ดังภาพที่ 2.25

จะเห็นได้ว่าการเตรียมเซรามิก PZ ให้มีขนาดที่เล็กลงในระดับนาโนเมตรและการลดมิติลงเพื่อเพิ่มพื้นที่ผิวของวัสดุ ทำให้เซรามิกที่ได้มีสมบัติที่ดีขึ้น อย่างไรก็ตามการเตรียม PZ ในรูปของเส้นใยนาโนเซรามิกนั้นค่อนข้างยุ่งยากเนื่องจากมีปัจจัยที่เกี่ยวข้องหลายประการ



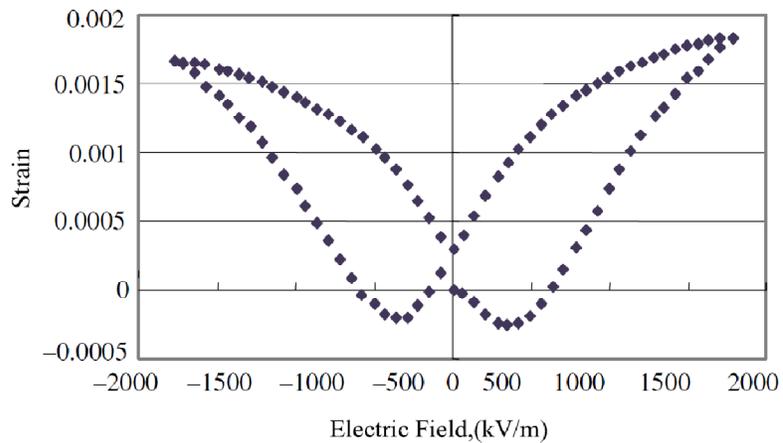
ภาพที่ 2.24 รูปแบบการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ของผลึก PZ ที่เตรียมได้จากกระบวนการโซลเจลภายหลังการเผาแคลไซน์ที่อุณหภูมิต่างๆเป็นเวลา 1 ชั่วโมง [26]



ภาพที่ 2.25 ค่าคงที่ไดอิเล็กทริกและค่าการสูญเสียไดอิเล็กทริกของฟิล์มบาง PZ ที่ความถี่ในช่วง 10^{-1} - 10^3 kHz [27]

โดยมีงานวิจัยต่างๆ ที่ศึกษาเกี่ยวกับการสังเคราะห์เส้นใยเพียโซอิเล็กทริกอย่างต่อเนื่อง ดังเช่น ในปี 2003 Jinhao Qiu และคณะ [28] ได้ทำการสังเคราะห์เส้นใยคอมโพสิตของ PZT ที่มีขนาดเส้นผ่านศูนย์กลาง 300 ไมโครเมตร ด้วยเทคนิคการอัดรีดซึ่งเส้นใยที่ได้ยังคงแสดงสมบัติเพียโซอิเล็กทริกที่ดี (ดังภาพที่ 2.26) และในปีเดียวกัน Helbig และคณะ [29] ได้ทำการศึกษาการเจือเลดแมงกานีสในโอเบต

(PMN) ลงใน PZT พบว่าเส้นใย PMN-PZT ที่ได้มีความยืดหยุ่นสามารถดัดโค้งงอได้ (ดังภาพที่ 2.27) และมีความแข็งแรงแตกหัก (Breaking strength) เพิ่มขึ้น เมื่อขนาดเส้นผ่านศูนย์กลางของเส้นใยลดลง (ดังภาพที่ 2.28)

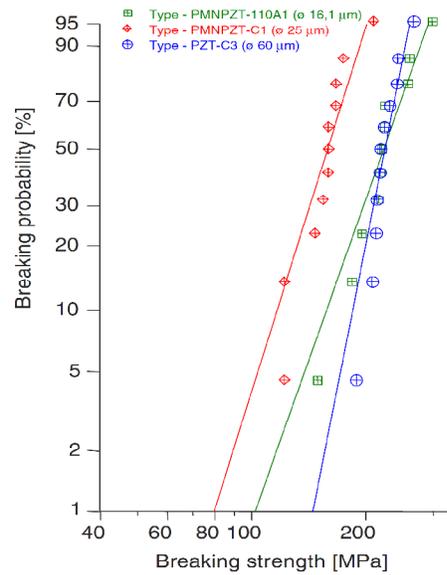


ภาพที่ 2.26 ความสัมพันธ์ระหว่างความเครียดกับความเข้มสนามไฟฟ้าของเส้นใยคอมโพสิต PZT [28]

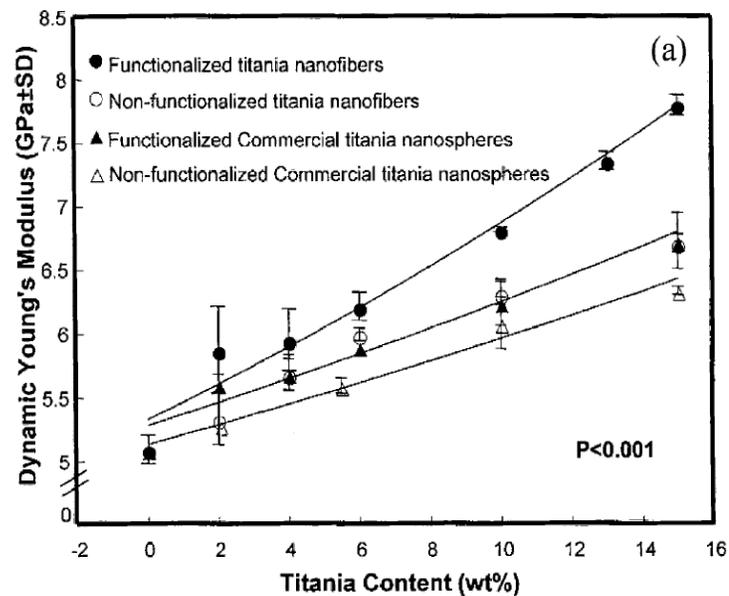
ในปี 2007 Khaled และคณะ [30] ได้ทำการศึกษาการเตรียมเส้นใยนาโนคอมโพสิตของไททานเนียมออกไซด์กับพอลิเมทิลเมทาอะคริเลท (TiO_2/PMMA) พบว่าเส้นใยคอมโพสิตที่เตรียมได้ให้ค่าความแข็งแรงยืดหยุ่น (Young's modulus) ที่สูงถึง 7.7 GPa ที่ปริมาณของไททานเนียม 15 % โดยน้ำหนัก ซึ่งให้ค่าความแข็งแรงสูงกว่าอนุภาคนาโน (6.5 GPa) ดังภาพที่ 2.29



ภาพที่ 2.27 เส้นใย PMN-PZT ที่ได้จากกระบวนการอัดรีด [29]

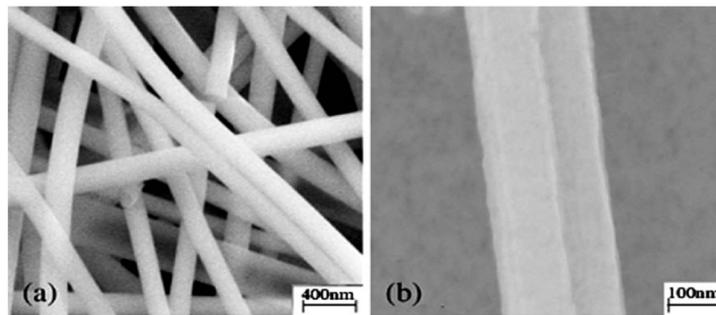


ภาพที่ 2.28 ความแข็งแรงแตกหัก (Breaking strength) ของเส้นใย PZT และเส้นใย PMN-PZT ที่มีขนาดเส้นผ่านศูนย์กลางแตกต่างกัน [29]

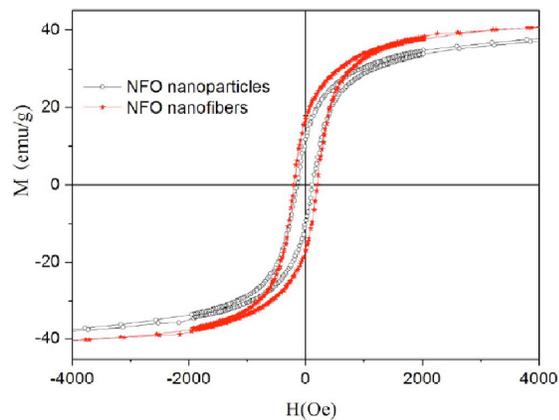


ภาพที่ 2.29 ค่าความแข็งแรงยืดหยุ่น (Young's modulus) เมื่อเปลี่ยนแปลงปริมาณไททาเนีย ของ (●) เส้นใยนาโนไททาเนียเปรียบเทียบกับ (▲) อนุภาคนาโน [30]

ในปี 2008 Xie และคณะ [31] ได้ทำการศึกษาเส้นใยในระบบ $\text{CoFe}_2\text{O}_4\text{-Pb}(\text{Zr}_{0.52}\text{Ti}_{0.48})\text{O}_3$ (CFO-PZT) โดยใช้เทคนิคอิเล็กโตรสปินนิง พบว่าเส้นใยที่ได้มีขนาดเส้นผ่านศูนย์กลางลดลงในระดับนาโนเมตร (100-300 นาโนเมตร) ดังภาพที่ 2.30 และมีค่าสัมประสิทธิ์เพียโซอิเล็กทริก (d_{33}) เพิ่มขึ้นเมื่อเพิ่มสัดส่วนของ PZT ซึ่งในปีเดียวกันนี้ Xie และคณะ [32] ยังได้ทำการศึกษาเส้นใยในระบบ $\text{NiFe}_2\text{O}_4\text{-Pb}(\text{Zr}_{0.52}\text{Ti}_{0.48})\text{O}_3$ (NFO-PZT) พบว่าเส้นใย NFO-PZT มีค่า d_{33} น้อยกว่าเส้นใยในระบบ CFO-PZT ซึ่งอาจเนื่องมาจากเส้นใย CFO-PZT มีความเป็นผลึกที่ดีกว่า แต่อย่างไรก็ตามเส้นใย NFO ในระดับนาโนที่สังเคราะห์ได้ยังคงมีสมบัติเฟอร์โรแมกเนติกที่ดีเมื่อเทียบกับอนุภาคนาโน NFO (ดังภาพที่ 2.31)



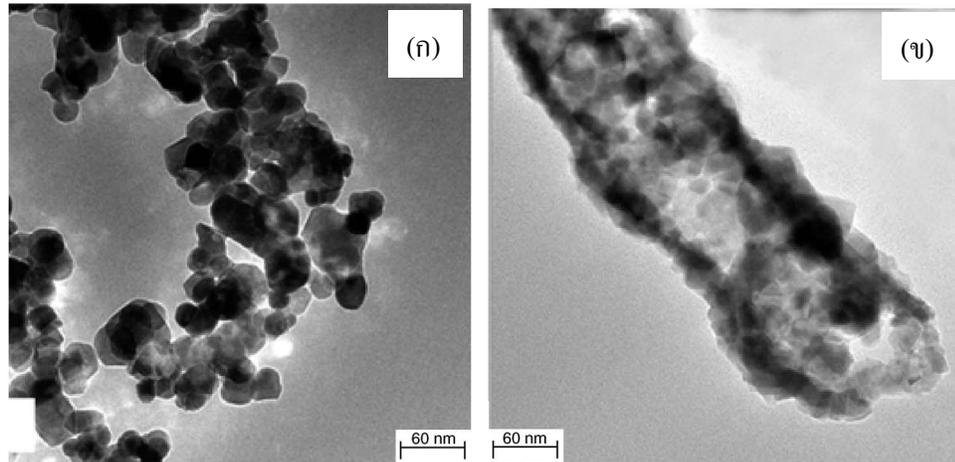
รูปที่ 2.30 ลักษณะ โครงสร้างจุลภาคของเส้นใยนาโนคอมโพสิต CFO-PZT ที่ได้จากกระบวนการอิเล็กโตรสปินนิง (ก) เส้นใย CFO-PZT-PVP ก่อนแคลไซน์ และ (ข) เส้นใย CFO-PZT แคลไซน์ที่ 550°C [31]



ภาพที่ 2.31 วฏวนแมกเนติกฮิสเตอร์ซิสของเส้นนาโน NFO และอนุภาคนาโน NFO [32]

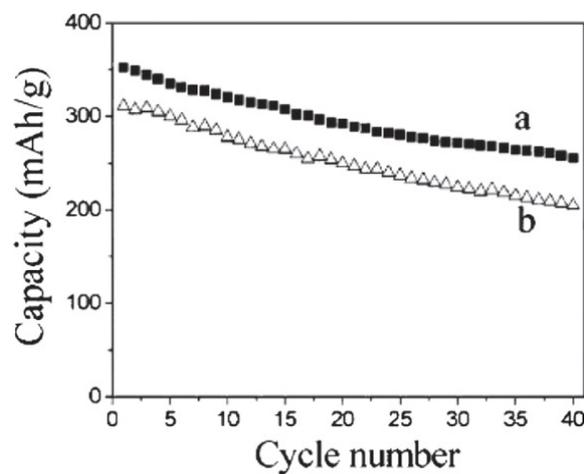
นอกจากนี้ Xie และคณะ [32] ยังได้ทำการศึกษาลักษณะ โครงสร้างจุลภาคของผลึกนาโนในเส้นใยเปรียบเทียบกับผลึก NiFe_2O_4 โดยเตรียมสารตั้งต้นจากกระบวนการโซลเจลพบว่าทิศทางของผลึกนาโนในเส้นใยของ NiFe_2O_4 จากวิธีอิเล็กโตรสปินนิง มีความสม่ำเสมอและมีรูปแบบเดียวกันมากกว่าการ

เตรียมเป็นผง ดังภาพที่ 2.32 เนื่องจาก NiO และ Fe₂O₃ ในเส้นใยนาโนจะมีการผสมกันอย่างทั่วถึงและสม่ำเสมอขณะกระบวนการอิเล็กโทรสปินนิง



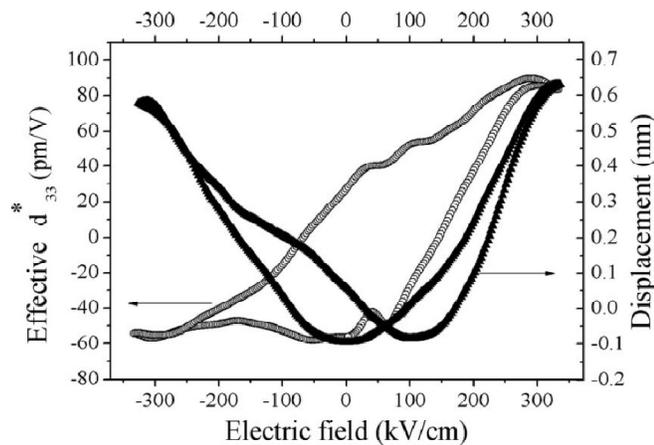
ภาพที่ 2.32 ลักษณะ โครงสร้างจุลภาคของ (ก) ผงผลึกของ NiFe₂O₄ ที่ได้จากกระบวนการ โซล-เจลแบบดั้งเดิม (ข) เส้นใยนาโน NiFe₂O₄ ที่ได้จากกระบวนการอิเล็กโทรสปินนิง [32]

ในปี 2009 Choi และคณะ [33] ได้รายงานถึงการเตรียมเส้นใยนาโนลิเทียมวานาเดียมออกไซด์ สำหรับการประยุกต์ใช้ในแบตเตอรี่เปรียบเทียบกับวัสดุ Li_{1+α}V₃O₈ ในรูปของแผ่นซีทในระดับนาโน พบว่าเส้นใยนาโน Li_{1+α}V₃O₈ ให้ค่าความสามารถในการประจุที่สูง (ประมาณ 350 mAh/g) ซึ่งมีความสูงกว่าในรูปของแผ่นซีท (300 mAh/g) ดังรูปที่ 2.33



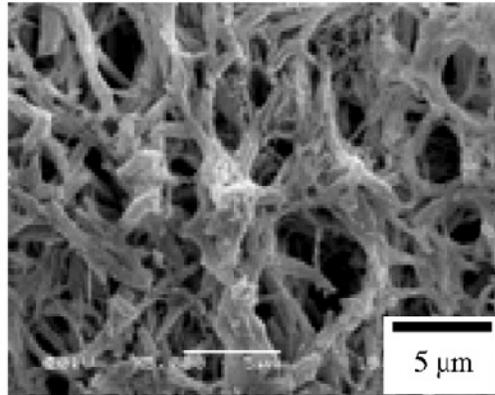
ภาพที่ 2.33 ค่าความสามารถในการประจุที่ขึ้นกับจำนวนรอบของ (■) เส้นใยนาโน Li_{1+α}V₃O₈ เปรียบเทียบกับ (△) แผ่นนาโน Li_{1+α}V₃O₈ [33]

ในปีเดียวกัน Li และคณะ [34] ได้ทำการสังเคราะห์เส้นใย BT ที่มีขนาดเส้นผ่านศูนย์กลาง 92-182 นาโนเมตร ด้วยเทคนิคอิเล็กโตรสปินนิงพบว่าเส้นใยที่ได้มีอุณหภูมิคูรีสูงถึง 220°C ซึ่งมากกว่าบัลก์ BT ($T_C \approx 130^\circ\text{C}$) และในปี 2010 Liao และคณะ [35] ได้ทำการสังเคราะห์เส้นใยในระบบ $\text{Bi}_{3.15}\text{Nd}_{0.85}\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ (BNT) ที่มีขนาดเส้นผ่านศูนย์กลาง 30-200 นาโนเมตร พบว่าเส้นใยที่ได้มีอุณหภูมิคูรีสูงถึง 500 °C และมีค่าสัมประสิทธิ์เพียโซอิเล็กทริกที่ 89 pm/V (ดังภาพที่ 2.34) ซึ่งสูงกว่าค่าที่วัดได้จากบัลก์ BNT



ภาพที่ 2.34 ความสัมพันธ์ระหว่างสมบัติเพียโซอิเล็กทริกกับสนามไฟฟ้าของเส้นใยนาโน BNT [35]

ในปี 2011 Chen และคณะ [36] ได้ทำการเตรียมเส้นใย PZT $\text{Pb}(\text{Zr}_{0.5}\text{Ti}_{0.5})\text{O}_3$ ด้วยกระบวนการอิเล็กโตรสปินนิง พบว่าเส้นใยที่ได้ให้ค่าคงที่เพียโซอิเล็กทริก (g_{33}) ที่สูงประมาณ 0.079 Vm/N ซึ่งมีค่าสูงกว่า PZT ในรูปของบัลก์ (0.025 Vm/N) และเส้นใยระดับไมครอน (0.059 Vm/N) นอกจากนี้สารตัวอย่างที่ได้ยังมีความยืดหยุ่นต่อการโค้งงอและความแข็งแรงเชิงกลสูง (Young's modulus; $E_p = 42.99$ GPa) อย่างไรก็ตามหลายงานวิจัยพบว่าเมื่อลดขนาดเส้นผ่านศูนย์กลางของเส้นใยลงในระดับนาโนเมตรด้วยวิธีอิเล็กโตรสปินนิงเส้นใยที่ได้จะเกิดการหลอมและเชื่อมต่อกันระหว่างเส้นใยภายหลังการเผาแคลไซน์ที่อุณหภูมิสูง เกิดเป็นเส้นใยที่ไม่ต่อเนื่องและมีพื้นผิวขรุขระ ดังเช่น ในปี 2005 N. Dharmaraj และคณะ [37] ได้รายงานการเตรียมเส้นใยนาโนเพียโซอิเล็กทริก PZT ด้วยวิธีอิเล็กโตรสปินนิง พบว่าเส้นใยที่ได้เกิดการเชื่อมติดกันภายหลังการเผาแคลไซน์ที่อุณหภูมิ 550°C ดังภาพที่ 2.35 ซึ่งแสดงให้เห็นว่าการเตรียมเส้นใยนาโนเซรามิกเพื่อให้ได้เส้นใยที่ต่อเนื่อง สม่ำเสมอ และมีพื้นผิวเรียบนั้นค่อนข้างยุ่งยาก



ภาพที่ 2.35 ลักษณะ โครงสร้างจุลภาคของเส้นใยนาโน PZT ภายหลังจากแคลไซน์ที่อุณหภูมิ 700°C [37]

2.11 การแคลไซน์ (Calcination) [20]

การแคลไซน์เป็นกระบวนการทางความร้อนที่ทำให้ส่วนประกอบต่างๆ เกิดมีอันตรกิริยาต่อกัน โดยอาศัยกลไกการแพร่ระหว่างกันของไอออน เกิดเป็นของแข็งชนิดใหม่ขึ้นมา การเผาแคลไซน์สาร โดยทั่วไปจะเกี่ยวข้องกับกระบวนการทางกายภาพ 4 ขั้นตอนคือ (1) การขยายตัวเชิงเส้นของอนุภาค (2) ปฏิริยาสถานะของแข็ง (3) การหดตัวของผลิตภัณฑ์ และ (4) การเติบโตของเกรน ซึ่งในหัวข้อนี้จะอธิบายในขั้นตอนปฏิริยาสถานะของแข็งเป็นหลัก

การเกิดปฏิริยาสถานะของแข็งเป็นการเกิดปฏิริยาที่มีการสลายตัวของตัวทำปฏิริยาเกิดเป็นของแข็งชนิดใหม่กับก๊าซ โดยการให้ความร้อนแก่สารตั้งต้นที่มีสถานะเป็นของแข็งเพื่อทำให้เกิดการสลายตัว หรือเกิดปฏิริยา และเกิดเป็นของแข็งชนิดใหม่ขึ้นมา โดยการสังเคราะห์สารประกอบด้วยปฏิริยาสถานะของแข็งจะทำให้เกิดปฏิริยาเคมีได้โดยการแพร่ของอะตอมไปตามเกรนซึ่งเกิดขึ้นที่อุณหภูมิต่ำกว่าจุดหลอมเหลวของวัตถุดิบที่ใช้ในการสังเคราะห์ จากกฎการแพร่และกำหนดให้เกรนมีลักษณะเป็นทรงกลม จะสามารถเขียนสมการอธิบายความเร็วของปฏิริยาสถานะของแข็งได้ดังสมการ

$$[1 - (1-x)^{1/3}]^2 = 2Dt/r^2 = 2Dt \quad (2.9)$$

$$\text{ที่} \quad D = C \exp\left(\frac{-Q}{RT}\right) \quad (2.10)$$

เมื่อ C คือค่าคงที่ r คือรัศมีของเกรน
 R คือค่าคงที่ของแก๊ส T คืออุณหภูมิสัมบูรณ์
 Q คือพลังงานกระตุ้น

จากสมการแสดงให้เห็นว่าอัตราส่วน x ของผลิตภัณฑ์จะเพิ่มขึ้นตามอุณหภูมิการเกิดปฏิกิริยา (T) และเวลาการเกิดปฏิกิริยา (t) และเนื่องจาก T อยู่ในเทอมเอ็กโพเนนเชียล ดังนั้น x จึงขึ้นอยู่กับ การเปลี่ยนแปลงของ T เป็นอย่างมาก

ซึ่งปัจจัยที่มีผลต่อการเกิดปฏิกิริยา ได้แก่ธรรมชาติทางเคมีของตัวทำปฏิกิริยาและผลิตภัณฑ์ ขนาดของอนุภาคและการกระจายของอนุภาค ขนาดของผงผสม ความสม่ำเสมอของผงผสม บรรยากาศ อุณหภูมิและเวลาในการเกิดปฏิกิริยา โดยที่อัตราการเกิดปฏิกิริยาจะลดลงเมื่อขนาดของตัวทำปฏิกิริยา เพิ่มขึ้น เนื่องจากระยะทางของการแพร่มากขึ้น และอัตราการเกิดปฏิกิริยาจะเพิ่มขึ้นเมื่ออุณหภูมิเพิ่มขึ้น ในกรณีที่มีแก๊สเกิดขึ้นในระหว่างการทำปฏิกิริยา บรรยากาศจะมีผลต่อพลังงานจลน์ของการเกิดปฏิกิริยา เป็นอย่างมาก นอกจากนี้ความสม่ำเสมอของสารผสมจะส่งผลกระทบต่อระยะการแพร่และจำนวนของจุดสัมผัสระหว่างตัวทำปฏิกิริยาอีกด้วย

การเคลือบนั้นสามารถทำได้โดยใส่อนุภาคผงที่ผ่านกระบวนการผสมสารมาแล้วลงไปในตัว หรือเบ้า (Crucible) ที่มีฝาปิดเพื่อป้องกันการสูญเสียส่วนประกอบขณะทำการเผาเคลือบที่อุณหภูมิสูง หากว่าสารที่เผามีส่วนประกอบทางเคมีที่สามารถเกิดการระเหยได้ง่าย เช่นกรณีที่มีตะกั่วออกไซด์รวมอยู่ ด้วย โดยพื้นผิวของถ้วยเผาสารที่มีการสัมผัสกับอนุภาคผงโดยตรงจะต้องไม่เกิดการทำปฏิกิริยาเคมี เพื่อ ป้องกันปัญหาการปนเปื้อน

บทที่ 3

วิธีดำเนินการวิจัย

งานวิจัยนี้ได้ทำการเตรียมเส้นใยนาโนเซรามิกเลดเซอร์โคเนตด้วยเทคนิคอิเล็กโตรสปินนิง (Electrospinning) หรือการปั่นเส้นใยด้วยไฟฟ้าสถิต ร่วมกับกระบวนการโซล-เจล (Sol-gel process) เพื่อศึกษาการเตรียมเส้นใยนาโนเซรามิก ลักษณะของเส้นใยที่สังเคราะห์ได้ รวมถึงศึกษาปัจจัยที่เหมาะสมในการเกิดโครงสร้างเพอรอฟสไกต์ของเส้นใยนาโนเซรามิก โดยจะมีรายละเอียดที่เกี่ยวกับสารเคมี วัสดุ อุปกรณ์ และวิธีการในการผลิตเส้นใยนาโนเซรามิกด้วยวิธีอิเล็กโตรสปินนิงร่วมกับกระบวนการโซล-เจล แสดงไว้ตามลำดับต่อไปนี้

3.1 สารเคมี

- 3.1.1 เลดอะซิเตตไตรไฮเดรต (Lead acetate trihydrate; $Pb(CH_3COO)_2 \cdot 3H_2O$) ผลิตโดยบริษัท Sigma-Aldrich ประเทศสหรัฐอเมริกา
- 3.1.2 สารละลายเซอร์โคเนียมโพรพอกไซด์ในโพรพานอลเข้มข้น 70% (Zirconium (IV) propoxide solution ~70% in propanol; $C_{16}H_{36}O_4Zr$) ผลิตโดยบริษัท Fluka ประเทศสวิตเซอร์แลนด์
- 3.1.3 2-เมทอกซีเอทานอล (2-Methoxyethanol; $C_2H_8O_2$) ผลิตโดยบริษัท Sigma-Aldrich ประเทศสหรัฐอเมริกา
- 3.1.4 โพลีเอทิลีนออกไซด์ (Polyethyleneoxide; PEO) มวลโมเลกุล 300 กรัมต่อโมล ผลิตโดยบริษัท Aldrich-Chemistry ประเทศสหรัฐอเมริกา
- 3.1.1 กรดอะซิติก (Acetic acid; CH_3COOH) ผลิตโดยบริษัท Carlo Erba ประเทศอิตาลี

3.2 วัสดุและอุปกรณ์

- 3.2.1 บีกเกอร์ ขนาด 25 50 และ 100 มิลลิลิตร
- 3.2.2 แท่งแม่เหล็กสำหรับกวนสาร ขนาด 1 เซนติเมตร
- 3.2.3 ช้อนตักสาร
- 3.2.4 เทอร์โมมิเตอร์ (Thermometer)
- 3.2.5 ขวดวัดปริมาตร ขนาด 10 25 และ 100 มิลลิลิตร
- 3.2.6 กระดาษฟอยล์ (Foil)
- 3.2.7 หลอดหยด
- 3.2.8 ภาชนะสำหรับเผาสาร (Crucible)

- 3.2.9 แท่งแก้วคนสาร
- 3.2.10 กระจกเอทานอล
- 3.2.11 เครื่องชั่งดิจิทัลความละเอียด 0.0001 กรัม ผลิตโดยบริษัท Fisher Scientific
- 3.2.12 เครื่องตรวจวัดการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ (X-ray diffractometer, XRD) ผลิตโดยบริษัท Siemens รุ่น D8 Advance
- 3.2.13 กล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด (Scanning electron microscope) รุ่น LED 1445 VP
- 3.2.14 เครื่องอินฟราเรดสเปกโตรสโคปี (FT-IR) ผลิตโดยบริษัท Perkin Elmer รุ่น Spectrum GX ประเทศสหรัฐอเมริกา
- 3.2.15 เตาเผาสารผลิตโดยบริษัท Fisher Scientific
- 3.2.16 เครื่องอัลตราโซนิกส์ ผลิตโดยบริษัท NDI รุ่น 136 H

3.3 อุปกรณ์และเครื่องมือในระบบอิเล็กทรอนิกส์ป็นนิง

- 3.3.1 แหล่งกำเนิดศักย์ไฟฟ้ากำลังสูง (High voltage)
- 3.3.2 หลอดบรรจุสารละลายขนาด 10 มิลลิลิตร
- 3.3.3 เข็มฉีดยาเบอร์ 24
- 3.3.4 อุปกรณ์ควบคุมการไหลของสารละลาย (Syringe pump)
- 3.3.5 วัสดุรองรับโลหะทำจากแผ่นอลูมิเนียม (Aluminium plate)

3.4 กระบวนการเตรียมสารละลายตั้งต้นสำหรับกระบวนการอิเล็กทรอนิกส์ป็นนิง

3.4.1 การเตรียมสารละลายตั้งต้นเลดเซอร์โคเนตด้วยกระบวนการโซล-เจล (Sol-gel process)

ในการเตรียมสารละลายตั้งต้นเลดเซอร์โคเนต (PZ) ด้วยกระบวนการโซล-เจล จะใช้เลดอะซิเตตไตรไฮเดรต ($\text{Pb}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$) และสารละลายเซอร์โคเนียมบิวทอกไซด์ ($\text{C}_{16}\text{H}_{36}\text{O}_4\text{Zr}$) ที่มีความบริสุทธิ์สูงเป็นสารตั้งต้น และใช้ 2-เมทอกซีเอทานอล (2-Methoxyethanol; $\text{C}_2\text{H}_8\text{O}_2$) เป็นตัวทำละลาย โดยทำหน้าที่เป็นคีเลตติ้งลิแกนด์ (Didentate chelating ligands) ซึ่งช่วยทำให้โซลมีความเสถียรที่อุณหภูมิห้อง โดยเริ่มจากการละลายเลดอะซิเตตไตรไฮเดรตและเซอร์โคเนียมโพรพอกไซด์ด้วย 2-เมทอกซีเอทานอลในบีกเกอร์แยกกัน ทำการปั่นกวนเป็นเวลา 30 นาที โดยให้ความร้อนในการละลายเลดอะซิเตตที่ 70°C จากนั้นผสมสารละลายสองส่วนเข้าด้วยกันในขวดวัดปริมาตร 10 มิลลิลิตร เติมกรดอะซิติกเข้มข้นลงไป 1 มิลลิลิตร เพื่อป้องกันการตกตะกอนของสารละลาย จากนั้นปรับปริมาตรด้วย 2-เมทอกซีเอทานอล โดยให้ความเข้มข้นสุดท้ายเป็น 0.3 0.5 0.7 0.9 และ 1.0 โมลาร์ และใช้ปริมาณเลดอะซิเตตไตรไฮเดรตมากเกิดพอ 3% โดยโมล เพื่อชดเชยเลดอะซิเตตที่อาจจะระเหยไประหว่างการเผาแคลไซน์ที่

อุณหภูมิสูง ทำการปั่นกวนที่อุณหภูมิ 70°ซ เป็นเวลา 1 ชั่วโมง โดยกระบวนการเตรียมสารละลายตั้งต้น PZ แสดงในภาพที่ และคำนวณปริมาณสารที่ใช้จากสมการต่อไปนี้

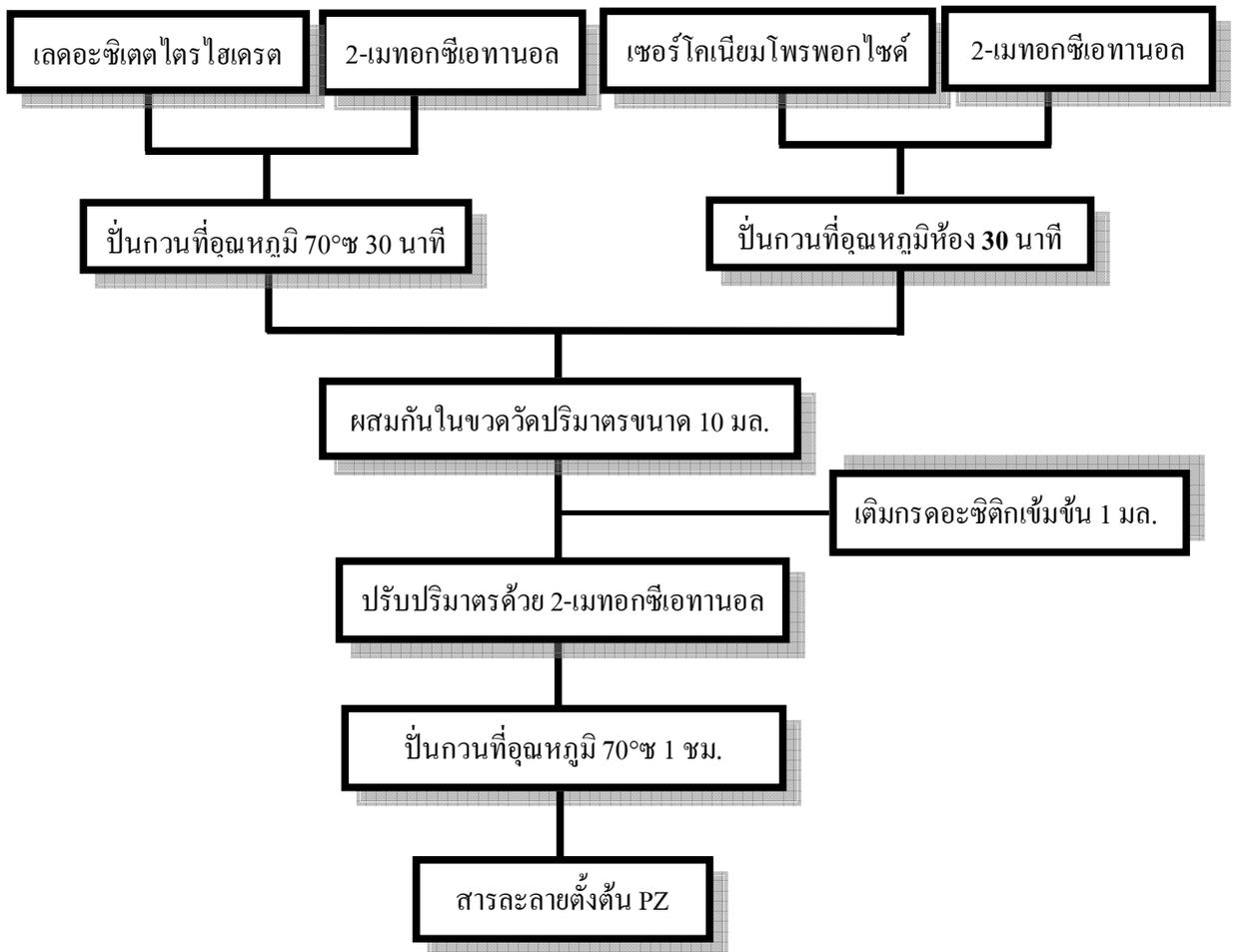
$$C = \frac{g}{MW} \times \frac{1000}{W} \quad (3.1)$$

เมื่อ C คือ ความเข้มข้นของสารละลาย (โมลาร์)

g คือ น้ำหนักสาร (กรัม)

MW คือ มวลโมเลกุล (กรัมต่อโมล)

W คือ ปริมาตรสาร (มิลลิลิตร)



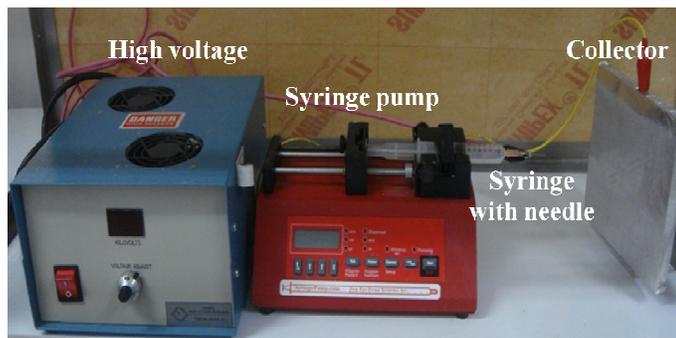
ภาพที่ 3.1 แผนผังแสดงขั้นตอนการเตรียมสารละลายตั้งต้นเลดเซอร์โคเนต (PZ) ด้วยกระบวนการโซล-เจล (Sol-gel process)

3.4.2 กระบวนการเตรียมสารละลายคอมพอลิทีลเลเซอร์โคเนตกับพอลิเอทิลีนออกไซด์

นำพอลิเอทิลีนออกไซด์ (PEO) มาละลายด้วยเอทานอลบริสุทธิ์ ให้ได้ความเข้มข้น 5% โดยน้ำหนักจากนั้นนำสารละลายเลเซอร์โคเนตที่เตรียมได้ข้างต้นผสมกับสารละลายพอลิเอทิลีนออกไซด์ (PEO) ในอัตราส่วน โดยปริมาตรของสารตั้งต้นเลเซอร์โคเนตต่อพอลิเอทิลีนออกไซด์เป็น 10:1 10:2 และ 10:3 ทำการปั่นกวนที่อุณหภูมิห้อง เป็นเวลา 1 ชั่วโมง จะได้สารละลายคอมพอลิทีลเลเซอร์โคเนตตั้งต้นสำหรับกระบวนการอิเล็กโตรสปินนิง

3.5 การประดิษฐ์เส้นใยด้วยกระบวนการอิเล็กโตรสปินนิง

นำสารละลายคอมพอลิทีลเลเซอร์โคเนตกับพอลิเอทิลีนออกไซด์ที่เตรียมไว้ข้างต้นมา 10 มิลลิลิตร บรรจุลงในหลอดฉีดยาพลาสติกที่ติดด้วยเข็มโลหะ จากนั้นติดตั้งลงในระบบอิเล็กโตรสปินนิง (แสดงดังรูป 3.3) โดยเชื่อมต่อเข้ากับระบบควบคุมอัตราการไหล (Syringe pump) และต่อปลายหัวบวกของเครื่องกำเนิดศักย์ไฟฟ้าแรงสูง (High voltage) เข้ากับเข็มโลหะ ส่วนอีกขั้วต่อกับแผ่นอลูมิเนียมห่อด้วยอลูมิเนียมฟอยล์ ซึ่งทำหน้าที่เป็นวัสดุรองรับแบบคงที่ โดยกำหนดให้ระยะห่างระหว่างปลายเข็มถึงวัสดุรองรับคงที่ที่ 15 เซนติเมตร ใช้ความต่างศักย์ไฟฟ้า 10 kV ตลอดการทดลอง โดยทำการปรับเปลี่ยนเงื่อนไขที่เกี่ยวข้อง 3 ส่วน คือ 1.อัตราส่วนโดยปริมาตรระหว่างสารละลายตั้งต้น PZ ต่อพอลิเอทิลีนออกไซด์พอลิเมอร์ (PEO) 2.ความเข้มข้นของสารละลายตั้งต้นเลเซอร์โคเนต 3. อัตราการไหลของสารละลายขณะกระบวนการอิเล็กโตรสปินนิง โดยมีวัตถุประสงค์เพื่อให้ได้เส้นใยนาโนที่มีความต่อเนื่องและสม่ำเสมอ รายละเอียดแสดงดังตารางที่ 3.1 และสำหรับการทดลองนี้การติดตั้งเครื่องมือจะทำงานล่องปิด



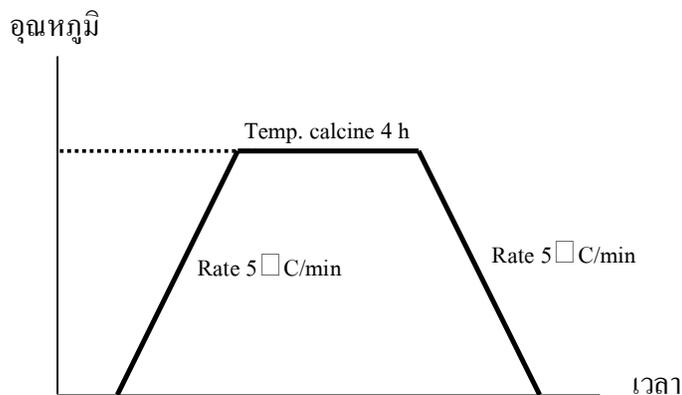
รูปที่ 3.2 ระบบอิเล็กโตรสปินนิงสำหรับประดิษฐ์เส้นใยนาโนเซรามิกเลเซอร์โคเนต (PZ)

ตารางที่ 3.1 เงื่อนไขที่ใช้ในการประดิษฐ์เส้นใยนาโนเซรามิกเลดเซอร์โคเนต (PZ)

ความเข้มข้นของ สารตั้งต้น PZ	เงื่อนไขของระบบอิเล็กทรอนิกส์สปินนิ่ง			
	อัตราส่วนระหว่าง สารละลาย PZ กับ PEO	ระยะห่างระหว่างปลาย เข็มถึงวัสดุรองรับ (cm.)	ความต่างศักย์ (kV)	อัตราการไหล
0.3	10:3	15.0	10.0	2.0
0.5	10:3	15.0	10.0	2.0
0.7	10:3	15.0	10.0	2.0
0.9	10:3	15.0	10.0	2.0
1.0	10:3	15.0	10.0	2.0
0.7	10:1	15.0	10.0	2.0
0.7	10:2	15.0	10.0	2.0
0.7	10:3	15.0	10.0	2.0
1.0	10:3	15.0	10.0	0.5

3.6 กระบวนการเตรียมเส้นใยเซรามิก

เมื่อได้เส้นใยคอมโพสิตจากกระบวนการอิเล็กทรอนิกส์สปินนิ่งแล้ว ลอกเส้นใยที่ได้ออกจากแผ่นอลูมิเนียมฟอยล์ใส่ลงในครุชชีเบิ้ลที่มีฝาปิด จากนั้นนำไปเผาแคลไซน์ที่อุณหภูมิต่างๆ เพื่อหาอุณหภูมิที่เหมาะสมในการเกิดเฟสบริสุทธิ์ของเพอโรฟสไกต์ โดยใช้ขั้นตอนการเผาแคลไซน์ตามภาพที่ 3.3



ภาพที่ 3.3 แผนผังแสดงการเผาแคลไซน์ T_c คือ อุณหภูมิที่ใช้ในการแคลไซน์ PZ

3.7 การตรวจสอบพฤติกรรมทางความร้อนด้วยเทคนิคเทอร์โมลกราวิเมตริกและดิฟเฟอเรนเชียลเทอร์โมลอนาไลซิส (Thermal Gravimetric and Differential Thermal Analysis; TG-DTA) [38]

3.7.1 เทคนิคเทอร์โมลกราวิเมตริก (Thermal Gravimetric Analysis; TGA)

เทอร์โมลกราวิเมตริกเป็นเทคนิคที่ใช้วิเคราะห์การสูญเสียน้ำหนักโดยใช้ความร้อน โดยเป็นการวัดน้ำหนักของสารตัวอย่าง เมื่อมีการเปลี่ยนแปลงทุกช่วงอุณหภูมิ โดยการทดลองจะทำในระบบปิด เครื่องจะประกอบด้วยเตาเผา (Furnace) ที่มีโปรแกรมควบคุมอุณหภูมิ ควบคุมบรรยากาศ ควบคุมความดัน และมีระบบการชั่งน้ำหนักเข้ามาประกอบ TGA เป็นเครื่องมือที่ใช้ในการวิเคราะห์สมบัติทางความร้อนของวัสดุ เป็นเทคนิคที่จำเป็นสำหรับการวิเคราะห์ลักษณะเฉพาะของวัสดุต่างๆ เช่น พอลิเมอร์ สารอินทรีย์ สารอนินทรีย์ เซรามิก โลหะ และวัสดุทั่วไปอื่นๆ การวิเคราะห์สมบัติทางความร้อน เป็นการวิเคราะห์การเปลี่ยนแปลงสมบัติทางกายภาพหรือทางเคมีของวัสดุที่ขึ้นกับอุณหภูมิและเวลา ผลการวิเคราะห์จะให้ข้อมูลเกี่ยวกับ สมบัติทางความร้อน เสถียรภาพต่อความร้อน เสถียรภาพต่อการเกิดปฏิกิริยา ออกซิเดชัน และลักษณะการผ่านกระบวนการทางความร้อนของวัสดุ โดยทำการศึกษาน้ำหนักที่หายไปเมื่อมีการเปลี่ยนแปลงอุณหภูมิ ความร้อนที่วัสดุดูดหรือคายเมื่อเกิดการเปลี่ยนแปลงอุณหภูมิหรือเวลา และการเปลี่ยนแปลงขนาดของวัสดุภายใต้การเปลี่ยนแปลงอุณหภูมิหรือเวลา

3.7.2 เทคนิคดิฟเฟอเรนเชียลเทอร์โมลอนาไลซิส (Differential Thermal analysis; DTA)

เทคนิค DTA ใช้ในการตรวจสอบการเกิดการเปลี่ยนแปลงทางความร้อนเมื่อมีการเกิดปฏิกิริยาเคมี การเปลี่ยนเฟส หรือการเปลี่ยนสถานะของสาร เมื่อพิจารณาการเกิดปฏิกิริยาจะพบว่าปฏิกิริยาที่เกิดขึ้นนั้นสารตั้งต้นจะต้องดูดพลังงานเข้าไปเพื่อสลายพันธะระหว่างแคทไอออน (Cation) กับแอนไอออน (anion) เมื่อมีการดูดพลังงานจะทำให้สารมีอุณหภูมิสูงขึ้นมากกว่าสารอ้างอิง ทำให้สังเกตเห็นความแตกต่างของอุณหภูมิเกิดเป็นพีคขึ้น เรียกว่า พีคการดูดพลังงาน (Endothermic peak)

และเมื่อสารทำปฏิกิริยากันเสร็จสมบูรณ์ สารตัวอย่างจะมีการคายพลังงานออกมาและเกิดเป็นพีกขึ้น เรียกว่า พีกการคายพลังงาน (Exothermic peak)

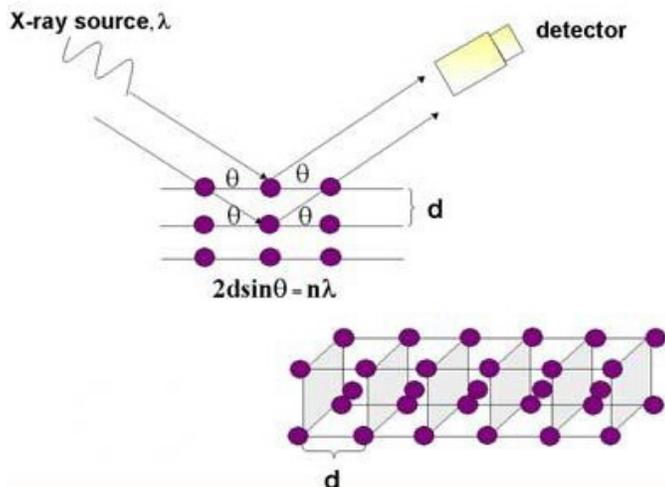
โดยงานวิจัยนี้จะทำการตรวจสอบพฤติกรรมทางความร้อนของเส้นใยคอมโพสิตที่ยังไม่ผ่านการเผาแคลไซน์ เพื่อหาช่วงของอุณหภูมิที่เหมาะสมในการเผาแคลไซน์ ข้อมูลที่ได้จะบอกถึงช่วงอุณหภูมิที่เกิดการเปลี่ยนแปลงเฟสของสาร ซึ่งจะช่วยในการเลือกอุณหภูมิในการแคลไซน์ให้เหมาะสมได้ โดยทำการศึกษาพฤติกรรมทางความร้อนของเส้นใยที่ยังไม่ผ่านการเผาแคลไซน์ด้วยเทคนิคเทอร์โมออลกราวิเมตริก (TGA) และดิฟเฟอเรนเชียลเทอร์มอลอนาไลซิส (DTA) โดยใช้สภาวะในการวิเคราะห์ดังนี้

ช่วงอุณหภูมิในการวิเคราะห์	50-1300°C
อัตราการขึ้นลงของอุณหภูมิ	10°C/นาที
ปริมาณของสารตัวอย่าง	20-30 มิลลิกรัม
บรรยากาศที่ใช้ในการวิเคราะห์	ก๊าซไนโตรเจน (N ₂)
อัตราการไหลของก๊าซไนโตรเจน	20 มิลลิลิตร/นาที

3.8 การตรวจสอบเอกลักษณ์ด้วยเทคนิคการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ (X-Ray Diffraction Analysis; XRD) [39]

เทคนิคการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ (X-ray diffraction technique) เป็นเทคนิคที่อาศัยหลักการเลี้ยวเบนและการกระเจิงของรังสีเอกซ์ภายในเนื้อวัสดุ โดยอาศัยองค์ความรู้พื้นฐานของวิชาโครงสร้างผลึก (Crystallography) ซึ่งเทคนิคการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์นี้ เป็นเทคนิคที่ใช้วิเคราะห์วัสดุแบบไม่ทำลาย (Non-destructive analysis) โดยสามารถใช้ศึกษาและวิเคราะห์โครงสร้างผลึก (Crystal structure) องค์ประกอบของสารประกอบ การจัดเรียงของอะตอมในโมเลกุลของสารประกอบ ทั้งในเชิงคุณภาพ (Qualitative) และเชิงปริมาณ (Quantitative) โดยเครื่องมือที่ใช้ในการศึกษานี้ ได้แก่ เครื่องเอกซเรย์ดิฟแฟรคชัน (X-ray diffraction) ซึ่งเป็นเครื่องมือที่มีความสำคัญมากในกระบวนการควบคุมและตรวจสอบคุณภาพของวัตถุดิบและผลิตภัณฑ์ในขั้นตอนต่าง ๆ

ในปี ค.ศ. 1915 W.H. Bragg และ W.L. Bragg ได้เสนอแนวคิดที่ว่าเราสามารถมองผลึกว่าประกอบด้วย ชั้น (Layer) หรือ ระนาบ (Plane) ของอะตอมซึ่งสะท้อนคลื่นที่ตกกระทบ โดยมุมตกกระทบจะเท่ากับมุมสะท้อน ทั้งนี้ลำคลื่นที่สะท้อนออกมาจากระนาบต่าง ๆ จะมีความเข้มสูง ถ้าหากความแตกต่างระหว่างระยะเดินทาง (Path difference) ของคลื่นที่สะท้อนจากระนาบที่อยู่ข้างเคียงมีค่าเป็นจำนวนเท่าของความยาวคลื่นที่ตกกระทบ ดังภาพที่ 3.4



ภาพที่ 3.4 แบบจำลองการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์

จากกฎของแบรค (Bragg's law) จะสามารถคำนวณหาระยะห่างระหว่างระนาบได้ โดยปกติแล้วของแข็งที่เป็นผลึกจะมีโครงสร้างที่แน่นอน โดยผลึกจะประกอบด้วยอะตอม ไอออน หรือโมเลกุลที่เรียงตัวกันอย่างเป็นระเบียบมีการซ้ำกันเกิดขึ้นในทิศทางใดทิศทางหนึ่งทุกทิศทาง มีมุมและระยะห่างระหว่างอะตอมที่แน่นอน โดยจะศึกษาในรูปแบบโครงข่าย (Lattice) ที่มีรูปร่างที่แน่นอน

โดยงานวิจัยนี้จะนำผลที่ได้จากการเผาผลาญไปทำการศึกษาพฤติกรรมการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ (X-ray diffractometer หรือ XRD) เพื่อหาเฟสของโครงสร้างผลึก (Crystal phase identification) ซึ่งจะอาศัยการบ่งคับคลื่นเอ็กซ์เรย์ที่มีความยาวคลื่นเดียวตกกระทบตัวอย่าง เพื่อศึกษาชั้น (Layer) หรือระนาบ (Plane) ของอะตอมในผลึกที่มุมต่างๆกัน นำผลการวิเคราะห์เทียบกับฐานข้อมูลมาตรฐาน (JCPDS) เพื่อระบุวิฤภาคของสารตัวอย่างการกระเจิงของรังสีเอกซ์ โดยเป็นไปตามกฎของแบรค (Bragg's law) ซึ่งสามารถหาระยะห่างระหว่างระนาบได้ ดังสมการที่ 3.2

$$2d \sin \theta = n\lambda \quad (3.2)$$

เมื่อ d คือ ระยะห่างระหว่างระนาบของผลึก hkl

θ คือ มุมที่เกิดการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์

n คือ เลขจำนวนเต็มใดๆ ($n = 1, 2, 3, \dots$)

λ คือ ความยาวคลื่นของรังสีเอกซ์ที่ได้จากเป่าทองแดงมีค่า 1.54056 \AA

สภาวะที่ใช้ในการวิเคราะห์ในงานวิจัยนี้ คือ

อุณหภูมิ	25	องศาเซลเซียส
มุม 2θ เริ่มต้น – สิ้นสุด	20 – 80	องศา

Step size	0.02	องศา
Time step	1	วินาที

ซึ่งรูปแบบการเลี้ยวเบนของลำรังสีเอกซ์ที่ได้จะแสดงความสัมพันธ์ระหว่างมุม 2θ และความเข้มของรังสีเอกซ์ จากนั้นนำข้อมูลที่ได้มาเปรียบเทียบกับข้อมูลมาตรฐาน JCPDS (Joint Committee on Powder Diffraction Standard) เพื่อระบุวิฤภาคองค์ประกอบของสารตัวอย่างและสามารถคำนวณหาค่าแลตทิสพารามิเตอร์ของโครงสร้างได้จากสมการที่ 3.3

Orthorhombic

$$1/d^2 = (h^2/a^2) + (k^2/b^2) + (l^2/c^2) \quad (3.3)$$

และสามารถคำนวณหาขนาดผลึกจากรูปแบบการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ได้จากสมการที่ 3.4

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

เมื่อ D คือ ขนาดของผลึก (Å)

k คือ ค่าคงที่มีค่าเท่ากับ 0.89

λ คือ ความยาวคลื่นของรังสีเอกซ์ที่ได้จากเป้าทองแดงมีค่า 1.54056 Å

θ คือ มุมที่เกิดการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ (Degree)

β คือ มุมที่เกิดการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ (Radian)

3.9 การตรวจสอบเอกลักษณ์ด้วยเครื่องอินฟราเรดสเปกโทรสโกปี (Fourier Transform Infrared Spectrometer; FT-IR) [40]

รังสีอินฟราเรดเป็นคลื่นแม่เหล็กไฟฟ้าที่มีความยาวคลื่นยาวกว่าคลื่นแสงวิสิเบิล รังสีอินฟราเรดนี้แบ่งได้เป็น 3 ช่วง คือ อินฟราเรดย่านใกล้ (Near IR) แถบการดูดกลืนแสงของโมเลกุลในย่านนี้ส่วนใหญ่เกิดจาก โอเวอร์ โทน ซึ่งจะเริ่มตั้งแต่ 0.8-2.5 μm ($12500-4000 \text{ cm}^{-1}$) อินฟราเรดย่านกลาง (Middle IR) อยู่ระหว่าง 2.5-50 μm ใช้ศึกษาคุณภาพวิเคราะห์และปริมาณวิเคราะห์ ในช่วงนี้จะแบ่งเป็นช่วงกลุ่มความถี่ที่ให้ข้อมูลเกี่ยวกับการดูดกลืนแสงของหมู่ฟังก์ชันและช่วงลายนิ้วมือที่จะให้ข้อมูลเกี่ยวกับโครงสร้างของโมเลกุล และอินฟราเรดย่านไกล (Far IR) อยู่ระหว่าง 50-100 μm ($200-10 \text{ cm}^{-1}$) จะให้ข้อมูลเกี่ยวกับการหมุนของโมเลกุลเนื่องจากพลังงานที่เกี่ยวข้องกับการทรานสิชันมีระดับพลังงานค่อนข้างต่ำ

เครื่องอินฟราเรดสเปกโตรโฟโตมิเตอร์ (Infrared spectrophotometer) จะใช้หลักการกระจายแสงของสเปกตรัม การแผ่รังสีแม่เหล็กไฟฟ้าในช่วงของอินฟราเรด แล้วทำการวัดค่าความเข้มแสง

เปรียบเทียบกับความยาวคลื่นหรือเลขคลื่น (Frequency-domain spectrum) ซึ่งก็จะได้ออกมาเป็นสเปกตรัม แต่สำหรับอินฟราเรดสเปกโทรสโกปี (FT-IR) จะใช้การวัดความเข้มของแสงที่ความยาวคลื่นต่างๆ กันอย่างต่อเนื่องเปรียบเทียบกับเวลา (Time-domain spectrum) จากนั้นจะถูกเปลี่ยนให้เป็นสเปกตรัมของความเข้มของแสงต่อความยาวคลื่นหรือเลขคลื่น โดยการ Fourier transform ด้วยคอมพิวเตอร์ จะได้ออกมาเป็น Fourier transform spectrum ด้วยวิธีการนี้จะช่วยให้การวิเคราะห์มีความรวดเร็วเพิ่มขึ้น พร้อมทั้งมีความละเอียดมากขึ้นด้วย

โดยเริ่มจากการนำสารตัวอย่างมาบดผสมกับโพแทสเซียมโบรไมด์ (KBr) ที่ปราศจากความชื้น จากนั้นใส่ลงในแม่พิมพ์ แล้วจึงนำเข้าเครื่องอัดเม็ด ภายใต้อุณหภูมิ 10^{-4} กิโลกรัมต่อตารางเมตร นาน 5 นาที แล้วจึงนำเม็ดโพแทสเซียมโบรไมด์ (KBr) ออกจากแม่พิมพ์ จะได้เม็ดโพแทสเซียมโบรไมด์ (KBr) ที่โปร่งแสง จากนั้นนำไปตรวจสอบเอกลักษณ์โดยใช้เครื่องอินฟราเรดสเปกโทรสโกปี (FT-IR)

3.10 การตรวจสอบสัณฐานวิทยาด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด (Scanning Electron Microscope; SEM) [38]

กล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด เป็นระบบที่ภาพเกิดจากการสแกนด้วยลำอิเล็กตรอนกระทบชิ้นงานตัวอย่าง ทำให้เกิดอันตรกิริยากับอะตอมของโครงสร้างในชิ้นงานตัวอย่าง และเกิดการปลดปล่อยอนุภาคและคลื่นแม่เหล็กไฟฟ้าตามสมบัติทางกายภาพของชิ้นงานตัวอย่าง ได้เป็นสัญญาณอิเล็กตรอน (Electron signal) ซึ่งสามารถแบ่งประเภทได้ดังนี้

- (1) อิเล็กตรอนทุติยภูมิ (Secondary electrons) เป็นอิเล็กตรอนที่หลุดออกจากอะตอมเนื่องจากได้ถูกคลื่นพลังงานจากอิเล็กตรอนปฐมภูมิ (Primary electrons) ดังนั้นทำให้อิเล็กตรอนทุติยภูมิมีก่าพลังงานต่ำ และเกิดได้ดีกับธาตุที่มีเลขอะตอมค่อนข้างต่ำ
- (2) อิเล็กตรอนกระเจิงกลับ (Backscattering electrons) เป็นอิเล็กตรอนที่มีการสูญเสียพลังงานบางส่วนให้กับอะตอมแล้วเกิดการกระเจิงกลับออกมา เกิดได้ดีกับธาตุที่มีเลขอะตอมสูง
- (3) อิเล็กตรอนทะลุผ่าน (Transmitted electrons) เป็นส่วนของอิเล็กตรอนที่เหลือจากการดูดกลืนพลังงานของชิ้นงานตัวอย่าง จึงสามารถทะลุผ่านออกมาได้
- (4) รังสีเอกซ์ (X-rays) เป็นคลื่นแม่เหล็กไฟฟ้าที่ปลดปล่อยออกมาหลังการทำอันตรกิริยาระหว่างอะตอมบนชิ้นงานตัวอย่างกับอิเล็กตรอนพลังงานสูง
- (5) อิเล็กตรอนที่ถูกดูดกลืนในชิ้นงานตัวอย่าง (Absorbed electrons) เป็นอิเล็กตรอนที่สูญเสียพลังงานให้กับอะตอมในชิ้นงานตัวอย่างหมด

ในการศึกษาพื้นฐานวิชาด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด ส่วนใหญ่เลือกวัดสัญญาณอิเล็กตรอน 2 แบบ คือ สัญญาณอิเล็กตรอนกระเจิงกลับ (Backscattering electrons) และสัญญาณอิเล็กตรอนทุติยภูมิ (Secondary electrons) ซึ่งสัญญาณอิเล็กตรอนทั้งสองแตกต่างกันที่สัญญาณอิเล็กตรอนทุติยภูมิมีค่าพลังงานอิเล็กตรอนต่ำกว่าสัญญาณอิเล็กตรอนกระเจิงกลับ และพบว่าสัญญาณอิเล็กตรอนทุติยภูมิมาจากพื้นผิวของชิ้นงานตัวอย่างระดับนาโนเมตร ส่วนสัญญาณอิเล็กตรอนกระเจิงกลับมาจากพื้นผิวของชิ้นงานตัวอย่างที่ระดับลึกกว่า ทำให้สัญญาณอิเล็กตรอนกระเจิงกลับมีความสามารถในการแจกแจงต่ำกว่าสัญญาณอิเล็กตรอนทุติยภูมิ ความคมชัดของภาพที่ได้จากสัญญาณอิเล็กตรอนกระเจิงกลับขึ้นกับเลขอะตอมของชิ้นงานตัวอย่าง คือ ถ้าชิ้นงานมีเลขอะตอมมาก ทำให้ภาพที่ได้มีความคมชัดมาก ส่วนความชัดเจนของภาพที่ได้จากสัญญาณอิเล็กตรอนทุติยภูมิขึ้นกับเลขอะตอมและลักษณะพื้นผิว (Topograph) ของชิ้นงานตัวอย่าง เมื่อมีการเปลี่ยนแปลงสัญญาณอิเล็กตรอนเป็นภาพ จะปรากฏภาพให้เห็นบน CRT เหมือนสัญญาณภาพจากโทรทัศน์

โดยงานวิจัยนี้จะทำการตรวจสอบพื้นฐานวิชาโดยใช้กล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด (SEM) เพื่อศึกษาลักษณะรูปร่างและขนาดของเกรนหรือสิ่งแปลกปลอมที่ได้ นำมาอธิบายความสัมพันธ์ที่มีต่อเงื่อนไขต่างๆ เริ่มจากคิดสารตัวอย่างลงบนคาร์บอนเทป แล้วจึงนำแผ่นคาร์บอนเทปที่มีสารตัวอย่างติดอยู่นั้น ไปติดลงบนแผ่นอะลูมิเนียม (Stub) จากนั้นเคลือบผิวหน้าชิ้นงานที่เตรียมได้ด้วยทองคำบริสุทธิ์ โดยใช้เทคนิคสปัตเตอริง (Sputtering) เป็นเวลา 1 นาที แล้วนำไปตรวจสอบพื้นฐานวิชาด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด (SEM)

3.11 การตรวจสอบสมบัติทางความร้อนโดยเทคนิคดิฟเฟอเรนเชียลสแกนนิ่งแคลลอริเมทรี (Differential Scanning Calorimeter; DSC) [41]

ดิฟเฟอเรนเชียลสแกนนิ่งแคลลอริเมทรี (Differential Scanning Calorimeter; DSC) เป็นเทคนิคที่ตรวจวัดความแตกต่างของเอนทัลปีของสารตัวอย่างและสารอ้างอิง โดยมีชุดให้ความร้อน 2 ชุดสำหรับสารตัวอย่างและสารอ้างอิง เมื่อทำการให้ความร้อนแก่สาร ถ้าสารตัวอย่างยังไม่เข้าสู่สภาวะทรานซิชันทำให้ไม่มีการเปลี่ยนแปลงเกิดขึ้น จึงไม่มีความแตกต่างของเอนทัลปีของสารทั้งสอง แต่เมื่อสารตัวอย่างเข้าสู่สภาวะทรานซิชันทำให้มีการดูดหรือคายความร้อนเกิดขึ้น จึงเกิดความแตกต่างของอุณหภูมิของสารตัวอย่างและสารอ้างอิง ชุดให้ความร้อนจะทำการให้ความร้อนหรือดึงความร้อนออกจากสารตัวอย่าง เพื่อให้อุณหภูมิของสารทั้งสองเท่ากัน จะได้เทอร์โมแกรมของการตรวจวิเคราะห์เป็นความสัมพันธ์ระหว่าง ความแตกต่างของอุณหภูมิ (ΔT) ค่าความจุความร้อน (C_p) หรือค่าความร้อน (Heat flow) กับอุณหภูมิหรือเวลา เทคนิคนี้สามารถใช้ตรวจวิเคราะห์ หรือหาค่าอุณหภูมิเปลี่ยนสถานะ คล้ายแก้ว (T_g) อุณหภูมิหลอมเหลว (T_m) และอุณหภูมิการตกผลึก (T_c)

โดยชั่งสารตัวอย่างไม่เกิน 10 มิลลิกรัม ลงในจานใส่สารตัวอย่าง (Sample pan) แล้วทำการปิดฝาด้วยเครื่องอัด จากนั้นจึงนำไปเข้าเครื่อง DSC เมื่อทำการให้ความร้อนแก่สาร ถ้าสารตัวอย่างยังไม่เข้าสู่สภาวะทรานซิชันทำให้ไม่มีการเปลี่ยนแปลงเกิดขึ้น จึงไม่มีความแตกต่างของเอนทัลปีของสารทั้งสอง แต่เมื่อสารตัวอย่างเข้าสู่สภาวะทรานซิชันทำให้มีการดูดหรือคายความร้อนเกิดขึ้น จึงเกิดความแตกต่างของอุณหภูมิของสารตัวอย่างและสารอ้างอิง ชุดให้ความร้อนจะทำการให้ความร้อนหรือดึงความร้อนออกจากสารตัวอย่าง เพื่อให้อุณหภูมิของสารทั้งสองเท่ากัน จะได้เทอร์โมแกรมของการตรวจวิเคราะห์เป็นความสัมพันธ์ของค่าความร้อน (Heat flow) กับอุณหภูมิหรือเวลา

บทที่ 4

ผลการวิจัย

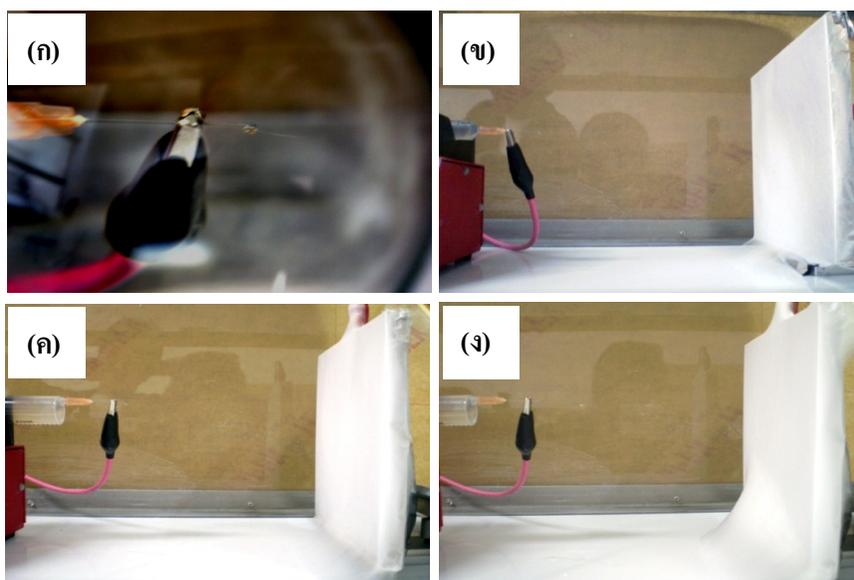
ในบทนี้จะนำเสนอผลการทดลองที่ได้จากการเตรียมเส้นใยนาโนเซรามิกเลดเซอร์โคเนต (Lead zirconate; PbZrO_3 ; PZ) ด้วยเทคนิคอิเล็กโตรสปินนิงร่วมกับกระบวนการโซล-เจล โดยทำการหาความเข้มข้นของสารตั้งต้น อัตราส่วน โดยปริมาตรของสารละลายตั้งต้นกับพอลิเมอร์ อัตราการไหลของสารละลายในกระบวนการอิเล็กโตรสปินนิง ที่เหมาะสมเพื่อให้ได้เส้นใยเซรามิกที่มีความต่อเนื่องสม่ำเสมอ และอุณหภูมิในการเผาแคลไซน์เพื่อให้ได้เฟสบริสุทธิ์ของเพอโรฟสไกต์ของผลึกในระบบ PZ โดยทำการศึกษาพฤติกรรมทางความร้อนด้วยเทคนิค TG-DTA ตรวจสอบพิกัดของผลึกด้วยเทคนิคการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ (XRD) และการวิเคราะห์สเปกตรัมการส่องผ่านรังสีอินฟราเรด (FTIR) ตรวจสอบลักษณะพื้นผิวด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด (SEM) และกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องผ่าน (TEM) และศึกษาอุณหภูมิในการเปลี่ยนเฟสด้วยเทคนิคดิฟเฟอเรนเชียลสแกนนิ่งแคลอรีเมทรี (DSC)

4.1 ผลการศึกษาการเกิดเส้นใยด้วยเทคนิคอิเล็กโตรสปินนิง (Electrospinning technique)

หลังจากที่ทำการเตรียมสารละลายคอมโพสิตเลดเซอร์โคเนตกับพอลิเอทิลีนออกไซด์ (Lead zirconate/Polyethylene oxide; PZ/PEO) ด้วยเทคนิคโซล-เจล และนำสารละลายผสมที่ได้ไปฉีดเป็นเส้นใยด้วยเทคนิคอิเล็กโตรสปินนิง โดยกำหนดให้ระยะห่างระหว่างปลายเข็มถึงวัสดุรองรับอยู่ที่ 15 เซนติเมตร อัตราการไหล 0.5 มิลลิลิตรต่อชั่วโมง และให้ความต่างศักย์ไฟฟ้าที่ 10 กิโลโวลต์ สามารถอธิบายขั้นตอนที่เกิดขึ้นในกระบวนการอิเล็กโตรสปินนิงได้ แสดงดังภาพที่ 4.1

เริ่มต้นเมื่อยังไม่ให้ศักย์ไฟฟ้ากำลังสูงแก่ระบบ จะไม่พบการเกิดขึ้นของเส้นใยนาโนเซรามิก แต่ที่บริเวณปลายเข็มโลหะซึ่งติดอยู่กับหลอดบรรจุสารละลายพบว่ามีสารละลายจำนวนหนึ่งรวมตัวกันเป็นหยด อันเนื่องมาจากแรงตึงผิว (Surface tension) ของสารละลาย เมื่อให้ศักย์ไฟฟ้ากำลังสูงแก่ระบบ จะส่งผลให้หยดของสารละลายที่อยู่ปลายเข็มยืดออกเป็นรูปร่างทรงกรวย ดังภาพที่ 4.1(ก) เนื่องจากเกิดสนามไฟฟ้าครอบคลุมส่วนปลายของเข็มโลหะ จึงส่งผลให้ที่ผิวของสารละลายมีประจุเกิดขึ้นจึงเกิดการเหนี่ยวนำประจุบนผิวของสารละลาย จึงมีแรงผลักทางไฟฟ้าสถิต (Electrostatic repulsion) เกิดขึ้นในทิศตรงกันข้ามกับแรงตึงผิว และเมื่อให้สนามไฟฟ้าแก่ระบบมากขึ้นจนกระทั่งแรงทางไฟฟ้าสถิตมีค่ามากกว่าแรงตึงผิว จะเกิดแรงขับดันให้สารละลายพุ่งออกมาเป็นลำ (Solution jet) ซึ่งสารละลายที่พุ่ง

ออกมาจะไม่เสถียรเกิดการส่ายไปมา ขณะเดียวกันตัวทำละลายจะระเหยออกไปเกิดเป็นเส้นใย ตกลงบน วัสดุรองรับในลักษณะเป็นผืนของเส้นใยที่ไม่เกิดการถักทอ (Non-woven mat) ดังรูป 4.1(ข)-4.1(ง) โดย พบว่าเมื่อทำการฉีดเส้นใยเป็นเวลา 10 นาที เริ่มเกิดเป็นฝ้ายสีขาวที่บริเวณแผ่นรองรับขึ้น และเมื่อเวลา ผ่านไป 2 ชั่วโมงจะเกิดเส้นใยคอมโพสิตของเลดเซอร์โคเนต (PZ) กับพอลิเอทิลีนออกไซด์ (PEO) ที่ แผ่นรองรับมากขึ้น เกิดลักษณะคล้ายใยแมงมุมเกาะที่แผ่นรองรับ เมื่อทำการฉีดเส้นใยเป็นเวลา 5 ชั่วโมง เส้นใยที่ได้จะหนาขึ้น และสามารถลอกออกเป็นแผ่นได้ โดยเส้นใยมีลักษณะคล้ายเยื่อกระดาษสีขาว และมีความเปราะบางมาก



ภาพที่ 4.1 การเกิดเส้นใยด้วยเทคนิคอิเล็กโตรสปินนิง เมื่อ (ก) เริ่มให้สนามไฟฟ้า (ข) เมื่อเวลาผ่านไป 10 นาที (ค) 2 ชั่วโมง (ง) 5 ชั่วโมง

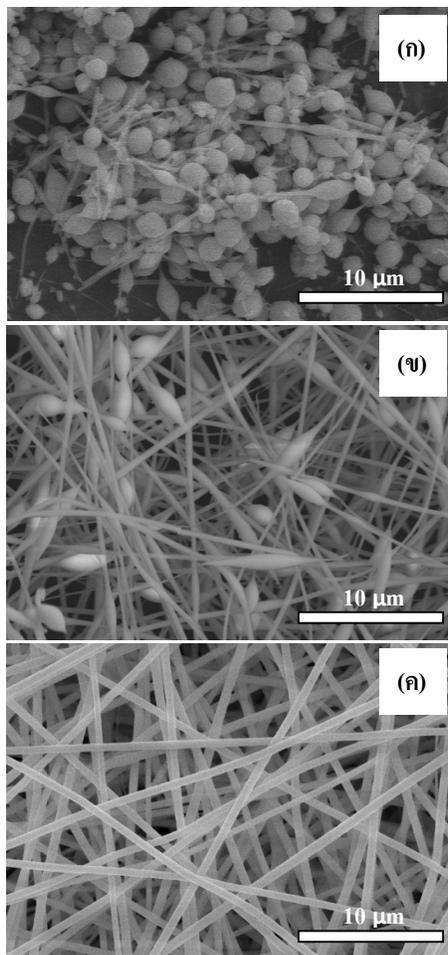
4.2 ผลการตรวจสอบทางสัณฐานวิทยาของเส้นใยคอมโพสิตเลดเซอร์โคเนตกับพอลิเอทิลีนออกไซด์ (Lead zirconate/Polyethylene oxide; PZ/PEO)

4.2.1 ผลของอัตราส่วนโดยปริมาตรของเลดเซอร์โคเนตกับพอลิเอทิลีนออกไซด์ (PZ:PEO)

หลังจากทำการเตรียมสารละลายตั้งต้นเลดเซอร์โคเนต (PZ) ที่ความเข้มข้น 0.7 โมลาร์ และนำไปผสมกับพอลิเอทิลีนออกไซด์ (PEO) โดยทำการปรับเปลี่ยนอัตราส่วนระหว่างสารละลายตั้งต้น เลดเซอร์โคเนตกับพอลิเอทิลีนออกไซด์เป็น 10:1 10:2 และ 10:3 เพื่อศึกษาผลของอัตราส่วนโดย ปริมาตรของสารตั้งต้นกับพอลิเมอร์ที่มีต่อลักษณะของเส้นใย

ภาพที่ 4.2 แสดงโครงสร้างจุลภาคของเส้นใยคอมโพสิตเลดเซอร์โคเนตกับพอลิเอทิลีนออกไซด์ (PZ/PEO) ที่ความเข้มข้นของเลดเซอร์โคเนต 0.7 โมลาร์ โดยใช้อัตราส่วนโดยปริมาตรของเลดเซอร์โคเนตกับพอลิเอทิลีนออกไซด์ (PZ:PEO) เป็น 10:1 10:2 และ 10:3 ตามลำดับ ภาพที่ 4.2(ก) แสดงให้เห็นว่าที่อัตราส่วนโดยปริมาตรของ PZ:PEO เป็น 10:1 จะพบปมเกิดขึ้นหรือมีลักษณะเป็นหยดของสารละลาย ไม่เกิดเป็นเส้นใยที่ต่อเนื่อง โดยรูปร่างของปมจะค่อนข้างเป็นทรงกลม ทั้งนี้เนื่องมาจากเมื่อปริมาณของพอลิเมอร์ต่ำมากแต่ละสายโซ่พอลิเมอร์ในสารละลายจะอยู่ห่างกันและแยกออกจากกัน สารละลายตั้งต้นจึงมีความหนืดต่ำ ส่งผลให้แรงดึงผิวมีอิทธิพลเหนือแรงผลัทางไฟฟ้าสถิตระหว่างประจุพื้นผิวของลำสารละลาย โดยแรงดึงผิวนั้นจะมีผลต่อการเปลี่ยนลำของเหลวให้กลายเป็นหยด เมื่อเพิ่มอัตราส่วนของพอลิเมอร์ขึ้นเป็น 10:2 พบว่าเริ่มเกิดเป็นเส้นใยแต่ยังคงพบปมเกิดขึ้น โดยรูปร่างของปมจะเปลี่ยนเป็นรูปทรงรี เส้นใยที่ได้มีขนาดเล็กแต่ไม่สม่ำเสมอ โดยมีขนาดเส้นผ่านศูนย์กลางเฉลี่ยอยู่ที่ 280 ± 88 นาโนเมตร ดังภาพที่ 4.2(ข) ซึ่งอาจเนื่องมาจากแรงดึงผิวยังคงชัดเจนมากกว่าแรงผลัทางไฟฟ้าสถิตเป็นผลทำให้เกิดเป็นปมขึ้นบนเส้นใยและทำให้ลำของสารละลายเบาบางลง และเมื่อเพิ่มอัตราส่วนของพอลิเมอร์เป็น 10:3 พบว่าเกิดเป็นเส้นใยที่มีความต่อเนื่อง เส้นใยที่ได้มีความเรียบและสม่ำเสมอ โดยมีขนาดเส้นผ่านศูนย์กลางอยู่ที่ 345 ± 43 นาโนเมตร ดังภาพที่ 4.2(ค) ซึ่งบ่งบอกถึงการกระจายตัวของสารละลาย PZ อย่างสม่ำเสมอในตัวกลางพอลิเมอร์ (PEO) ขณะกระบวนการอิเล็กโตรสปินนิง ทั้งนี้อาจเป็นผลมาจากปริมาณของพอลิเมอร์ที่เพิ่มขึ้นทำให้แต่ละสายโซ่พอลิเมอร์อยู่ใกล้ชิดกันมากขึ้นและเกิดการเกี่ยวพันกัน จึงส่งผลให้ความหนืดของสารละลายเพิ่มขึ้น ด้วยเหตุนี้จึงเกิดความต้านทานต่อสนามไฟฟ้ามากขึ้นซึ่งทำให้ลำของสารละลายมีความเสถียร และในระหว่างที่สารละลายพอลิเมอร์มีการยืดออก การเกี่ยวพันกันของสายโซ่โมเลกุลจะขัดขวางไม่ให้ลำของสารละลายกระจัดกระจายออกไป จึงทำให้เกิดเป็นเส้นใยที่มีความต่อเนื่อง อย่างไรก็ตามเมื่อเพิ่มอัตราส่วนโดยปริมาตรของสารละลายตั้งต้นกับพอลิเมอร์เส้นใยที่ได้จะมีขนาดเส้นผ่านศูนย์กลางเพิ่มขึ้น

โดยอัตราส่วน โดยปริมาตรของ PZ:PEO ที่เหมาะสมในการทดลองนี้อยู่ที่ 10:3 และอาจกล่าวได้ว่าปริมาณของพอลิเมอร์มีความสำคัญต่อกระบวนการอิเล็กโตรสปินนิงซึ่งปัจจัยที่แท้จริงในการควบคุมลักษณะของเส้นใยที่ได้ก็คือความหนืดของสารละลาย โดยเชื่อว่าปริมาณของพอลิเมอร์ที่ใช้จะเป็นตัวปรับความหนืดของสารละลายนั่นเอง โดยความหนืดของสารละลายจะเป็นสัดส่วนโดยตรงกับปริมาณของพอลิเมอร์ อย่างไรก็ตามเมื่อความหนืดของสารละลายเพิ่มขึ้นจะส่งผลให้เส้นใยที่ได้มีขนาดเส้นผ่านศูนย์กลางเพิ่มขึ้นด้วย

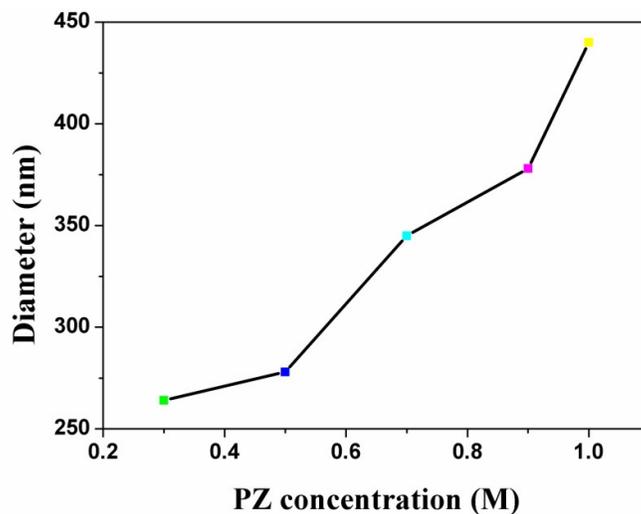


ภาพที่ 4.2 เส้นใยคอมโพสิตเลคเซอร์โคเนตกับพอลิเอทิลีนออกไซด์ ที่ความเข้มข้นของสารตั้งต้น เลคเซอร์โคเนตเป็น 0.7 โมลาร์ ที่อัตราส่วนโดยปริมาตรของสารละลายเลคเซอร์โคเนตต่อพอลิเมอร์ ต่างกัน (ก) 10:1 (ข) 10:2 และ (ค) 10:3 ใช้อัตราการไหล 0.5 มิลลิเมตรต่อชั่วโมง ความต่างศักย์ 10 กิโลโวลต์

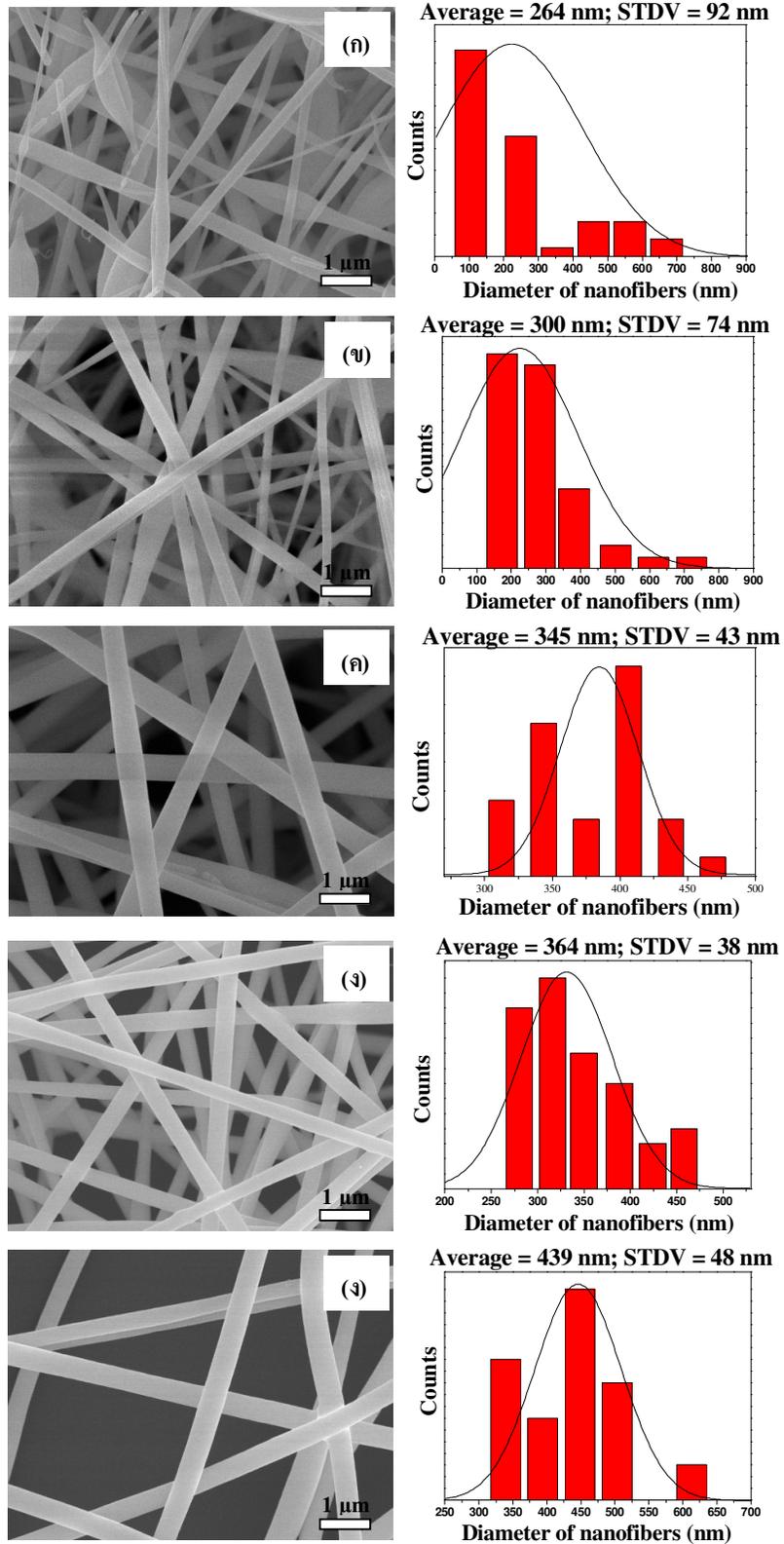
4.2.2 ผลของความเข้มข้นของสารละลายตั้งต้นเลคเซอร์โคเนต

จากการศึกษาโครงสร้างจุลภาคของเส้นใยคอมโพสิต PZ/PEO ที่อัตราส่วนโดยปริมาตรของ PZ:PEO เป็น 10:3 ที่ความเข้มข้นของ PZ แตกต่างกันได้แก่ 0.3 0.5 0.7 0.9 และ 1.0 โมลาร์ จากการเปรียบเทียบผลของความเข้มข้นของสารละลายตั้งต้น PZ พบว่าที่ความเข้มข้นของสารละลายตั้งต้นต่ำคือ 0.3 โมลาร์ (ภาพที่ 4.4(ก)) จะเกิดปมขึ้นบนเส้นใย เส้นใยที่ได้ไม่ต่อเนื่อง และจากกราฟการกระจายตัวของขนาดจะเห็นว่าขนาดของเส้นใยที่ได้ไม่สม่ำเสมอ เมื่อความเข้มข้นของสารละลาย PZ เพิ่มขึ้นเป็น 0.5 โมลาร์ (ภาพที่ 4.4(ข)) การเกิดปมในเส้นใยจะลดลง และเมื่อเพิ่มความเข้มข้นขึ้นไปอีก

ปมก็จะหายไป โดยเส้นใยคอมโพสิตของ PZ/PEO ที่ความเข้มข้นของสารละลาย PZ เป็น 0.7 0.9 และ 1.0 โมลาร์ (ภาพที่ 4.4(ค) 4.4(ง) และ 4.4(จ) ตามลำดับ) เส้นใยที่ได้มีผิวเรียบ ไม่พบปมหรือการเกาะกลุ่มกันของเส้นใยเกิดขึ้น และขนาดของเส้นใยค่อนข้างสม่ำเสมอแสดงดังกราฟการกระจายตัว แสดงให้เห็นว่า PZ มีการกระจายตัวอย่างสม่ำเสมอในตัวกลาง PEO ซึ่งจะเห็นได้ว่าปัจจัยที่มีความสำคัญต่อลักษณะของเส้นใยที่ได้คือความเข้มข้นสารละลายตั้งต้น ซึ่งความเข้มข้นนี้สัมพันธ์โดยตรงกับค่าความหนืดของสาร โดยค่าความหนืดจะเพิ่มขึ้นเมื่อความเข้มข้นของสารละลายเพิ่มขึ้น หากต้องการได้เส้นใยที่ดีไม่มีปมหรือหยดขนาดเล็ก สารละลายต้องมีความหนืดสูงพอ เพื่อให้เกิดการเกี่ยวพันกันของสายโซ่มากขึ้น นอกจากนี้ยังพบว่าเส้นผ่านศูนย์กลางของเส้นใยมีขนาดเพิ่มขึ้นเมื่อเพิ่มความเข้มข้นของสารละลายตั้งต้น แสดงดังภาพที่ 4.3 ทั้งนี้อาจเนื่องมาจากที่ความเข้มข้นของสารละลายตั้งต้นต่ำแรงตึงผิวมีอิทธิพลเหนือแรงผลักทางไฟฟ้าสถิต ซึ่งส่งผลให้เกิดเป็นเส้นใยที่มีขนาดเส้นผ่านศูนย์กลางขนาดเล็กหรือการเกิดปมขึ้นบนเส้นใย แต่เมื่อความเข้มข้นของสารละลายเพิ่มขึ้นประจุไฟฟ้าที่สูงขึ้นจะเหนี่ยวนำให้เกิดล้าของสารละลายไปเกาะบนแผ่นรองรับได้มากขึ้น และจะลดปรากฏการณ์การบิดโค้งที่ไม่มีเสถียรภาพ ส่งผลให้เส้นทางการเคลื่อนที่ของลำสารละลายลดลง ทำให้เส้นใยมีขนาดใหญ่ขึ้น โดยขนาดเส้นผ่านศูนย์กลางโดยเฉลี่ยของเส้นใย PZ ที่มีความเข้มข้น 0.3 0.5 0.7 0.9 และ 1.0 โมลาร์ มีขนาด 264 ± 92 นาโนเมตร 300 ± 74 นาโนเมตร 345 ± 43 นาโนเมตร 364 ± 38 และ 439 ± 48 นาโนเมตร ตามลำดับ ซึ่งจากการศึกษาข้างต้นพบว่าความเข้มข้นของสารละลายตั้งต้นแลคเซอร์โคเนตที่เหมาะสมอยู่ในช่วง 0.7 โมลาร์ ถึง 1.0 โมลาร์



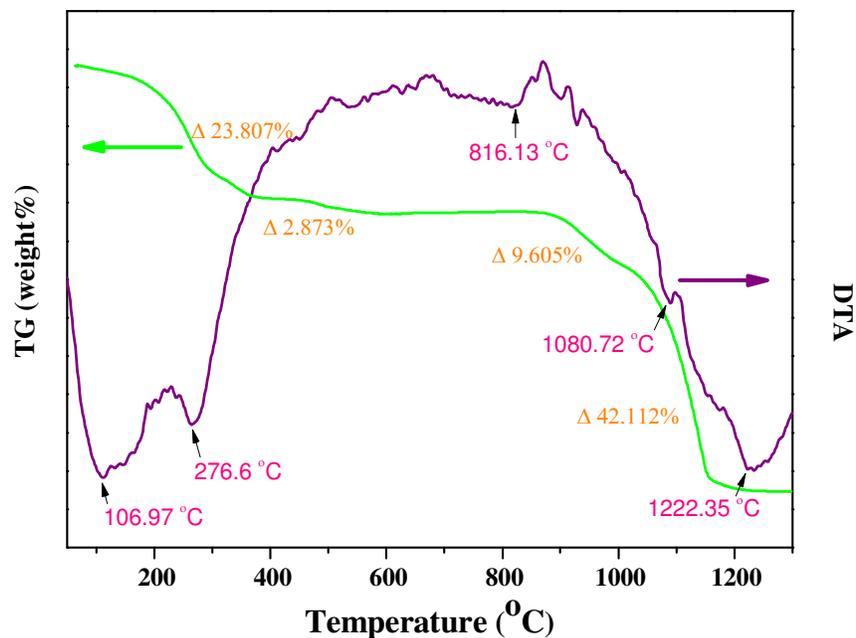
ภาพที่ 4.3 กราฟความสัมพันธ์ระหว่างขนาดของเส้นใยกับความเข้มข้นของสารละลายตั้งต้น PZ



ภาพที่ 4.4 เส้นใยคอมพอลิซิด PZ/PEO ที่อัตราส่วนโดยปริมาตรของ PZ:PEO เป็น 10:3 ที่ความเข้มข้นของ PZ ต่างกัน คือ (ก) 0.3 (ข) 0.5 (ค) 0.7 (ง) 0.9 และ (จ) 1.0 โมลาร์

4.3 การศึกษาพฤติกรรมทางความร้อนทางความร้อนของเส้นใยคอมโพสิต PZ/PEO ด้วยเทคนิค TG-DTA

หลังจากทำการฉีดสารละลายผสม PZ/PEO ด้วยเทคนิคอิเล็กโตรสปินนิงเป็นเวลา 5 ชั่วโมง จะได้เส้นใยคอมโพสิตของ PZ/PEO จากนั้นนำเส้นใยคอมโพสิตที่ได้ไปตรวจสอบพฤติกรรมทางความร้อนเพื่อกำหนดช่วงอุณหภูมิในการเผาแคลไซน์ให้เกิดโครงสร้างเพอโรฟสไกต์ที่สมบูรณ์ต่อไป โดยผลการตรวจสอบพฤติกรรมทางความร้อน (TG-DTA) ของเส้นใย PZ/PEO ที่เตรียมด้วยเทคนิคอิเล็กโตรสปินนิงร่วมกับกระบวนการโซล-เจล โดยทำการศึกษาในช่วงอุณหภูมิ 25 - 1300°C ด้วยอัตราการเพิ่มอุณหภูมิ 10°C/นาที แสดงดังภาพที่ 4.5



ภาพที่ 4.5 การสลายตัวด้วยความร้อน (TG-DTA) ของเส้นใยคอมโพสิต PZ/PEO

จากกราฟ DTA พบพีคของการดูดพลังงาน (Endothermic peak) ในช่วงอุณหภูมิประมาณ 107°C ซึ่งแสดงถึงการสูญเสียของความชื้นที่ถูกกักเก็บไว้ในเส้นใย [9] และพีคการดูดพลังงานในช่วงอุณหภูมิประมาณ 277°C ซึ่งแสดงถึงการระเหยออกของโมเลกุลของน้ำที่สลายตัวออกจากโมเลกุลของสารตั้งต้นซึ่งอยู่ในรูปของไฮเดรตเฟส (Hydrate phase) [42] และการสลายตัวของตัวทำละลายอินทรีย์ ทั้งนี้แม้ว่าการบิดโค้งอย่างไม่มีเสถียรภาพขณะกระบวนการอิเล็กโตรสปินนิงจะทำให้ระยะทางของลำสารละลายในกระบวนการเพิ่มขึ้น ซึ่งช่วยเพิ่มระยะเวลาในการระเหยของสารละลายก่อนที่จะเกิดเป็นของแข็งบนแผ่นรองรับ แต่ก็ยังคงมีสารละลายหลงเหลืออยู่ในเส้นใย ซึ่งสอดคล้องกับการสูญเสียน้ำหนักใน

เส้นกราฟ TGA ประมาณ 24% ที่อุณหภูมิต่ำกว่า 350°C ขณะที่พิกการดูดกลืนพลังงานและการสูญเสียน้ำหนักประมาณ 3% ในช่วงอุณหภูมิ 400-550°C เกิดจากการสลายตัวของพอลิเอทิลีนออกไซด์ (PEO) และไม่พบการสูญเสียน้ำหนักในช่วงอุณหภูมิ 550-900°C แต่พบพิกการคายพลังงาน (Exothermic peak) ในกราฟ DTA เกิดขึ้นในช่วงอุณหภูมิ 850°C โดยพลังงานดังกล่าวอาจจะถูกนำไปใช้ในการจัดเรียงตัวของโครงสร้างผลึก ซึ่งแสดงถึงความเป็นไปได้ในการเกิดเฟสเพอโรฟสไกต์ นอกจากนี้ยังพบพิกการดูดกลืนพลังงานใน DTA และการสูญเสียน้ำหนักในกราฟ TGA ประมาณ 10% ในช่วงอุณหภูมิ 900-1000°C เนื่องจากการสลายตัวของออกไซด์ (Lead oxide; PbO) ที่อุณหภูมิสูง และจากกราฟ TGA ยังพบว่าที่อุณหภูมิมากกว่า 1000°C เกิดการลดลงของน้ำหนักสารอย่างมาก ซึ่งเป็นการสลายตัวของสารบางชนิดออกจากสารตั้งต้น จากข้อมูลชี้ให้เห็นว่าสามารถทำการเผาแคลไซน์เส้นใยได้ไม่เกิน 1000°C จากข้อมูลที่ได้สามารถนำไปกำหนดช่วงอุณหภูมิในการเผาแคลไซน์ได้ในช่วง 550-850°C ต่อไป

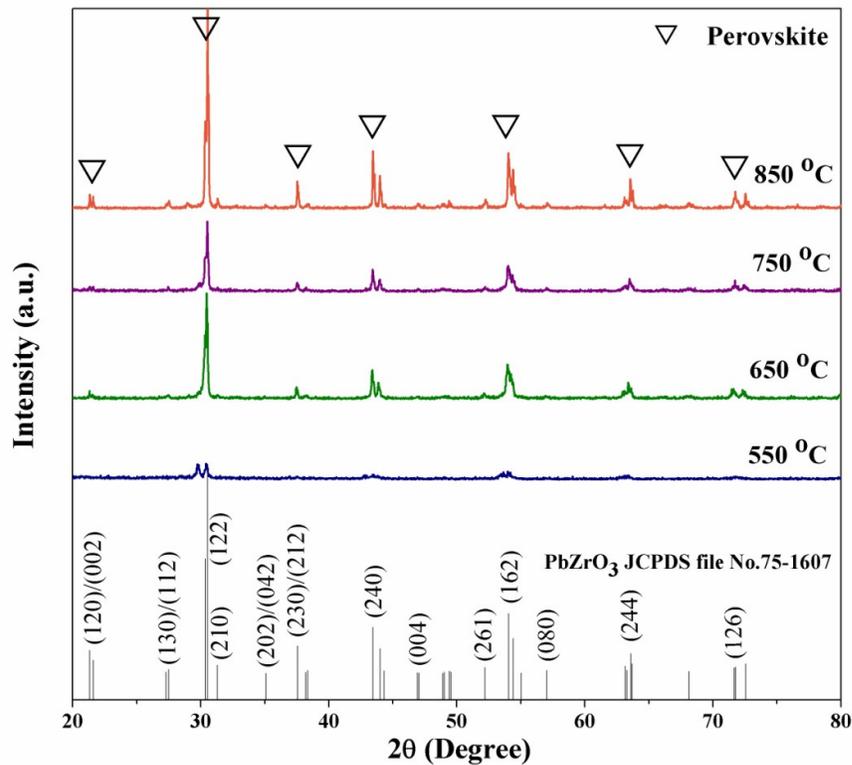
4.4 ผลการตรวจสอบโครงสร้างผลึกของเส้นใยเซรามิกเลดเซอร์โคเนต ด้วยเทคนิคการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ (XRD)

จากผลการตรวจสอบพฤติกรรมทางความร้อนของเส้นใยคอมโพสิต PZ/PEO สามารถกำหนดช่วงอุณหภูมิการเผาแคลไซน์สารในระบบ PbZrO_3 ที่เตรียมด้วยเทคนิคอิเล็กโตรสปินนิ่งร่วมกับกระบวนการโซล-เจล ในช่วงอุณหภูมิ 550 - 850°C โดยการลอกเส้นใยออกจากแผ่นอลูมิเนียมฟอยล์ที่ลดลงในครุชีเบิลปิด จากนั้นนำไปเผาแคลไซน์ในช่วงอุณหภูมิดังกล่าวเป็นเวลา 4 ชั่วโมง ด้วยอัตราการเปลี่ยนแปลงอุณหภูมิ 5°C/นาที ซึ่งมีขั้นตอนการเผาแคลไซน์ดังภาพที่ 3.3 จากนั้นนำเส้นใยที่ผ่านการเผาแคลไซน์แล้วไปตรวจสอบการพัฒนาของเฟสและชนิดของเฟสที่เกิดขึ้นด้วยเทคนิคการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ เพื่อหาสภาวะที่เหมาะสมในการเผาแคลไซน์ให้ได้เฟสบริสุทธิ์เพอโรฟสไกต์ของเส้นใยในระบบ PbZrO_3 (PZ) ต่อไป โดยรูปแบบการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ของผลึกเส้นใยในระบบ PbZrO_3 ที่ความเข้มข้นของสารตั้งต้น PZ เป็น 1.0 โมลาร์ และมีอัตราส่วนโดยปริมาตรของสารละลายตั้งต้น PZ กับพอลิเมอร์ PEO เป็น 10:3 ที่ผ่านการเผาแคลไซน์ในช่วงอุณหภูมิ 550°C ถึง 850°C แสดงดังภาพที่ 4.6

จากภาพที่ 4.6 แสดงรูปแบบการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ของผลึกเส้นใยในระบบ PZ พบว่าภายหลังการเผาแคลไซน์เส้นใยคอมโพสิต PZ/PEO ที่อุณหภูมิ 550 °C เป็นเวลา 4 ชั่วโมง เริ่มมีการพัฒนาของเฟสเพอโรฟสไกต์เกิดขึ้น โดยเมื่อนำรูปแบบการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ของผลึกเส้นใยในระบบ PbZrO_3 (PZ) ไปเปรียบเทียบกับฐานข้อมูลมาตรฐาน JCPDS พบว่ามีลักษณะสอดคล้องกับรูปแบบการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ของโครงสร้างเพอโรฟสไกต์ของระบบ PbZrO_3 ที่เป็นฐานข้อมูลมาตรฐาน JCPDS หมายเลข 75-1607 แต่อย่างไรก็ตามความเข้มของพิกหลักของเฟส PZ ยังคงไม่มาก และพบพิกแปลกปลอมที่

ประมาณ $2\theta=28^\circ$ ซึ่งเป็นพีกของเลคออกไซด์ (PbO) แสดงให้เห็นว่าเส้นใยเลคเซอร์โคเนตยังไม่เกิดเป็นผลึกที่สมบูรณ์และมีเฟสอสัณฐานอยู่ เมื่อเผาเคลือบที่อุณหภูมิ 650°C เส้นใย PZ จะเกิดเฟสบริสุทธิ์ของเพอโรฟสไกต์อย่างสมบูรณ์ โดยพบความเข้มของรังสีเอกซ์ของระนาบ 120 112 202 240 162 244 และ 126 ที่มุม 2θ เท่ากับ 21.29 30.52 37.60 43.44 54.04 63.56 และ 72.52 ตามลำดับ และเมื่อพิจารณาจากฐานข้อมูล JCPDS สามารถระบุได้ว่าเส้นใย PZ ที่ได้มีโครงสร้างเพอโรฟสไกต์เป็นแบบอโรธอมบิก โดยไม่พบพีกแปลกปลอมเกิดขึ้น ซึ่งแสดงให้เห็นว่าสารตัวอย่างปราศจากออกไซด์ของตะกั่ว (PbO) และผลึกของวัสดุอื่น โดยค่าเลททิสมิเตอร์ที่คำนวณได้จากรูปแบบการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์มีค่า $a = 5.8824 \text{ \AA}$ $b = 11.7711 \text{ \AA}$ และ $c = 8.2294 \text{ \AA}$ ซึ่งใกล้เคียงกับค่าที่ได้รายงานไว้ในงานวิจัยของ Vittayakorn และคณะ [43] และเมื่อพิจารณาสมบัติทางความร้อนของ PEO พบว่า PEO จะสลายตัวที่อุณหภูมิ 450°C ซึ่งสามารถยืนยันได้ว่าสารตัวอย่างที่ได้ปราศจากพอลิเมอร์ PEO แต่อย่างไรก็ตามเมื่อเพิ่มอุณหภูมิในการเผาเคลือบเป็น 750°C รูปแบบการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ยังคงมีรูปแบบเดิมแต่พบว่าความเข้มของพีกหลักลดลง และเมื่อเพิ่มอุณหภูมิเป็น 850°C ความเข้มของพีกหลักจะเพิ่มขึ้นอีกครั้ง ซึ่งจากภาพที่ 4.6 จะเห็นว่าความเข้มของพีก (hkl) ที่ (122) จะเพิ่มขึ้นและความกว้างของครึ่งพีกสูงสุดลดลง เมื่อเพิ่มอุณหภูมิในการเผาเคลือบเป็น 850°C แสดงให้เห็นว่าความเป็นผลึกของเส้นใยนาโน PZ เพิ่มขึ้น ซึ่งผลที่ได้สอดคล้องกับงานวิจัยของ Cakare และคณะ [44] ในการเตรียมฟิล์มบาง PZ นอกจากนี้ยังทำการคำนวณเปรียบเทียบขนาดผลึกของเส้นใยเลคเซอร์โคเนตที่ผ่านการเผาเคลือบที่อุณหภูมิต่างๆ จากรูปแบบการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ พบว่าเส้นใยที่ผ่านการเผาเคลือบที่อุณหภูมิ 650°C มีขนาดผลึก 56 ± 19 นาโนเมตร เส้นใยที่ผ่านการเผาเคลือบที่อุณหภูมิ 750°C มีขนาดผลึก 66 ± 20 นาโนเมตร และเส้นใยที่ผ่านการเผาเคลือบที่อุณหภูมิ 850°C มีขนาดผลึก 75 ± 27 นาโนเมตร จะเห็นได้ว่าเมื่อเพิ่มอุณหภูมิในการเผาเคลือบขนาดผลึกจะเพิ่มขึ้น ซึ่งเป็นผลมาจากการเติบโตของผลึกอันเนื่องมาจากอุณหภูมิ

จากข้อมูลข้างต้นพบว่าสามารถทำการเผาเคลือบเส้นใยเซรามิกในระบบ PZ ได้ที่อุณหภูมิต่ำกว่าผลึก PZ ที่เตรียมได้จากวิธีปฏิบัติสถานะของแข็งทั่วไป โดยสามารถทำการเตรียมผลึกเส้นใย PZ ที่ความเข้มข้นของสารละลายตั้งต้น PZ เป็น 1.0 โมลาร์ และใช้อัตราการไหลขณะกระบวนการอิเล็กโตรสปินนิง 0.5 มิลลิลิตรต่อชั่วโมง เพื่อให้ได้เฟสบริสุทธิ์ได้ที่อุณหภูมิ 650°C เป็นเวลา 4 ชั่วโมง ด้วยอัตราการผลิตเปลี่ยนแปลงอุณหภูมิ $5^\circ\text{C}/\text{นาที}$

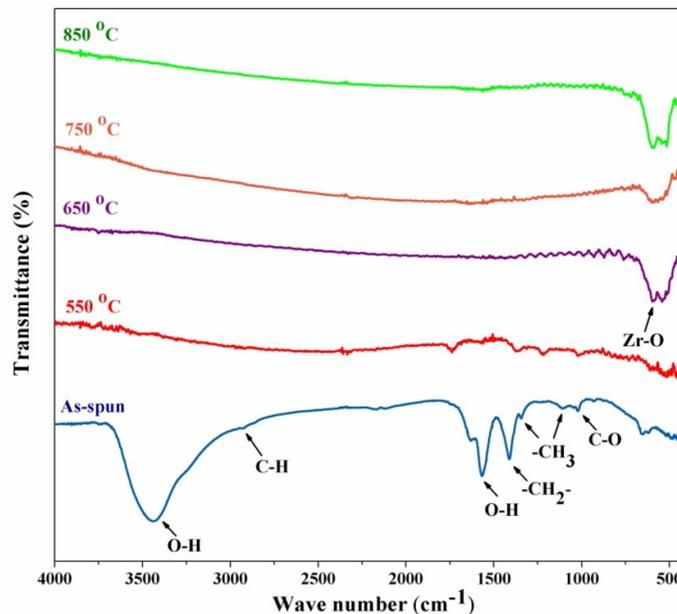


ภาพที่ 4.6 แสดงรูปแบบการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ของเส้นใยเซรามิก PZ ที่เผาเคลือบที่อุณหภูมิต่างๆ

4.5 การตรวจสอบเอกลักษณ์ของเส้นใยเซรามิกเลเซอร์โคเนตด้วยเครื่องอินฟราเรดสเปกโทรสโกปี (Fourier Transform Infrared Spectrometer; FT-IR)

การศึกษาการเกิดโครงสร้างเพอโรฟสไกต์ในเส้นใยเซรามิก PZ ที่ผ่านการเผาเคลือบแล้วจะถูกยืนยันด้วยสเปกตรัมการสั่นในช่วงอินฟราเรด ดังแสดงในภาพที่ 4.7 โดยสเปกตรัมของเส้นใยคอมโพสิต PZ/PEO จะแสดงแถบการดูดกลืนต่างๆ ในช่วงบริเวณ $1000-4,000\text{ cm}^{-1}$ ซึ่งสัมพันธ์กับการสั่นแบบยืดหดและบิดงอของ PEO และความชื้น โดยพีกที่ประมาณ $1,450\text{ cm}^{-1}$ สอดคล้องกับการสั่นของหมู่อะลิฟาติก CH ของรูปแบบ CH_2 แถบการสั่นที่ $1,337\text{ cm}^{-1}$ แสดงถึงการเกิดการสั่นของหมู่ CH_3 โดยพีกที่ประมาณ $1,020$ และ $1,048\text{ cm}^{-1}$ เป็นพีกการสั่นแบบยืดหดของพันธะ C-O ของ 2-เมทอกซีเอทานอลและการสั่นแบบร็อกกิ้ง (Rocking) ของหมู่ CH_3 พีกที่ประมาณ $1,600\text{ cm}^{-1}$ และประมาณ $3,400\text{ cm}^{-1}$ แสดงถึงการสั่นของพันธะ O-H และพีกขนาดเล็กที่ประมาณ $2,900\text{ cm}^{-1}$ สัมพันธ์กับการสั่นแบบยืดหดของพันธะ C-H โดยภายหลังการเผาเคลือบที่อุณหภูมิ 550°C เป็นเวลา 4 ชั่วโมง พบว่าพีกเหล่านี้หายไปเกือบทั้งหมด ซึ่งแสดงให้เห็นว่า PEO และสารอินทรีย์อื่นๆ ถูกกำจัดออกไป เมื่อเพิ่มอุณหภูมิในการเผาเคลือบเป็น 650°C จะพบพีกการดูดกลืนที่ประมาณ 548 cm^{-1} โดยบ่งบอกถึงการสั่นแบบยืดหดของพันธะ Zr-O ซึ่งแสดงถึงการเกิดเป็นผลึกของเส้นใย PZ โดยไม่พบพีกการดูดกลืนในช่วงอื่นๆ ซึ่ง

แสดงถึงการสลายตัวของ PEO อย่างสมบูรณ์เช่นเดียวกับที่แสดงไว้ในผลของ XRD และเมื่อเพิ่มอุณหภูมิในการเผาแคลไซน์เป็น 750°C และ 850°C จะพบรูปแบบสเปกตรัมที่คล้ายกัน



ภาพที่ 4.7 สเปกตรัมการส่องผ่านรังสีอินฟราเรดของเส้นใยเลเซอร์โคเนตก่อนและหลังเผาแคลไซน์ที่อุณหภูมิต่างๆ

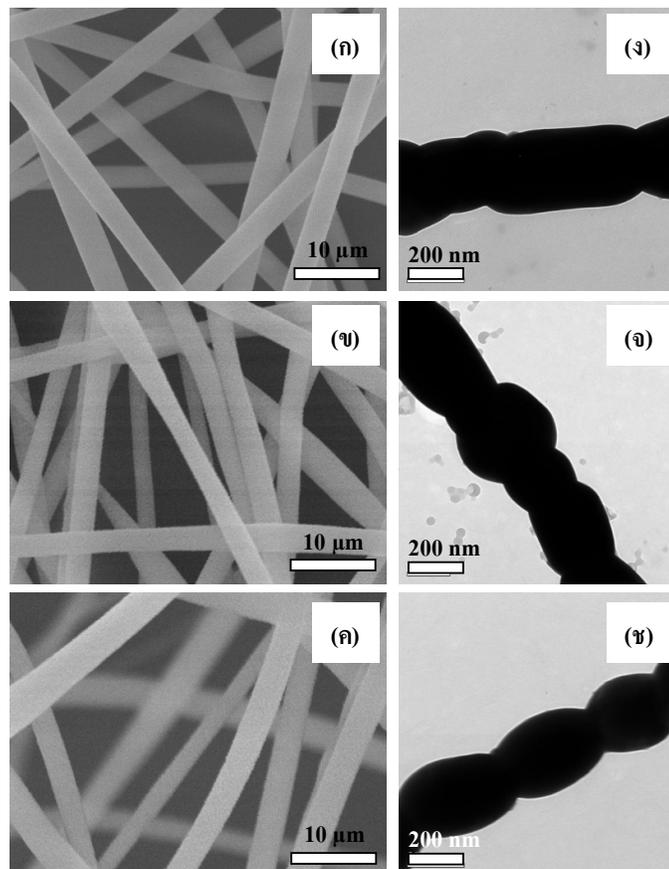
4.6 ผลการตรวจสอบทางสัณฐานวิทยาของเส้นใยเซรามิกเลเซอร์โคเนต

4.6.1 ผลของความเข้มข้นของสารละลายตั้งต้นเลเซอร์โคเนต

จากการเตรียมเส้นใยเซรามิกของเลเซอร์โคเนต (PZ) โดยนำเส้นใยคอมโพสิตที่ได้ไปทำการเผาแคลไซน์ที่อุณหภูมิต่างๆ โดยทำการศึกษาเส้นใยที่มีอัตราส่วน โดยปริมาตรของสารละลายตั้งต้นเลเซอร์โคเนตกับพอลิเอทิลีนออกไซด์เป็น 10:3 ที่ความเข้มข้นของสารละลายตั้งต้นเลเซอร์โคเนตในช่วง 0.7 ถึง 1.0 โมลาร์ เพื่อศึกษาลักษณะของเส้นใยที่ความเข้มข้นแตกต่างกันภายหลังการเผาแคลไซน์ โดยใช้อัตราการไหลของสารละลาย 0.5 มิลลิลิตรต่อชั่วโมง แสดงดังภาพที่ 4.8

ภาพที่ 4.8 แสดงโครงสร้างจุลภาคจากกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด (SEM) และกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องผ่าน (TEM) ของเส้นใย PZ ที่ผ่านการเผาแคลไซน์ที่อุณหภูมิ 650°C โดยมีอัตราส่วน โดยปริมาตรของ PZ:PEO เป็น 10:3 ที่ความเข้มข้นของ PZ เป็น 0.7 0.9 และ 1.0 โมลาร์ โดยมีขนาดเส้นผ่านศูนย์กลางของเส้นใยโดยเฉลี่ยภายหลังการเผาแคลไซน์อยู่ที่ 270 ± 38 นาโนเมตร 294 ± 48 นาโนเมตร และ 300 ± 64 นาโนเมตร ตามลำดับ จากภาพ SEM (ภาพที่ 4.8(ก)-(ค)) แสดงให้เห็นว่าเส้นใย PZ ที่ใช้ความเข้มข้นของสารละลายตั้งต้น PZ เป็น 0.7 0.9 และ 1.0 โมลาร์ ตามลำดับ มี

พื้นผิวเรียบและมีความสม่ำเสมอ ขณะที่ภาพที่ได้จาก TEM แสดงให้เห็นว่าเส้นใย PZ มีโครงสร้างที่เปลี่ยนแปลงไป โดยเส้นใยที่ความเข้มข้น 0.7 โมลาร์ (ภาพที่ 4.8(ง)) ผิวของเส้นใยจะเริ่มขรุขระ และเมื่อเพิ่มความเข้มข้นเป็น 0.9 โมลาร์ (ภาพที่ 4.8(จ)) จะเกิดเป็นคอคอดขึ้นตลอดเส้นใยแต่ไม่สม่ำเสมอ และเส้นใยที่ความเข้มข้นเป็น 1.0 โมลาร์ (ภาพที่ 4.8(ข)) จะเห็นว่าเส้นใยเกิดรอยต่อที่มีลักษณะเป็นคอคอดขึ้นตามทิศทางการจัดเรียงตัวของเส้นใย ซึ่งแสดงถึงรอยต่อระหว่างเกรน โดยมีการจัดเรียงตัวแบบเกรนต่อเกรนอย่างเป็นระเบียบ ซึ่งแสดงถึงความเป็นผลึกที่ดี



ภาพที่ 4.8 โครงสร้างจุลภาคของเส้นใยเซรามิกเลดเซอร์โคเนตที่ความเข้มข้นของสารละลายตั้งต้นแตกต่างกัน หลังการเผาแคลไซน์ที่อุณหภูมิ 650°C เป็นเวลา 4 ชั่วโมง เมื่อ

- (1) ภาพจาก SEM ที่ความเข้มข้น (ก) 0.7 โมลาร์ (ข) 0.9 โมลาร์ และ (ค) 1.0 โมลาร์
- (2) ภาพจาก TEM ที่ความเข้มข้น (ง) 0.7 โมลาร์ (จ) 0.9 โมลาร์ และ (ช) 1.0 โมลาร์

โดยผลการทดลองนี้แตกต่างจากงานวิจัยอื่นๆ ซึ่งแสดงการจับตัวกันเป็นกลุ่มของเกรน ยกตัวอย่างเช่น งานวิจัยของ G. Wang และคณะ (2006) [45] ที่ทำการประดิษฐ์เส้นใยนาโนทั้งสแตน

ออกไซด์ (WO_3) จากภาพ TEM พบว่าเส้นใยภายหลังการเผาแคลไซน์์แสดงโครงสร้างของเส้นใยที่ประกอบด้วยกลุ่มของเกรนจับตัวกันอย่างไม่เป็นระเบียบ และงานวิจัยของ A. Kumar และคณะ ในปี 2007 [46] ในการเตรียมเส้นใยนาโนไททานเนียมออกไซด์ (TiO_2) ที่ได้จากกระบวนการอิเล็กโตรสปินนิง พบว่าโครงสร้างจุลภาคของเส้นใยนาโนที่ให้ความร้อนที่ 650°C ประกอบด้วยเกรนที่เกาะกันเป็นกลุ่มหลายๆเกรนรวมกัน ซึ่งเส้นใย PZ ที่มีความเข้มข้นของสารละลายตั้งต้น PZ สูงจะมีโครงสร้างของเส้นใยเปลี่ยนแปลงไป อาจเนื่องมาจากแต่ละโมเลกุลของ PZ ที่ความเข้มข้นสูงนั้นอยู่ใกล้ชิดกันมากกว่าที่ความเข้มข้นต่ำ เมื่อให้อุณหภูมิสูงมากพอที่จะกำจัดพอลิเมอร์ระหว่างโมเลกุล ส่งผลให้โมเลกุลของ PZ ที่อยู่ใกล้ชิดกันเกิดการเชื่อมต่อกันระหว่างผลึกได้ง่ายกว่าจึงจัดเรียงตัวกันแน่นขึ้น

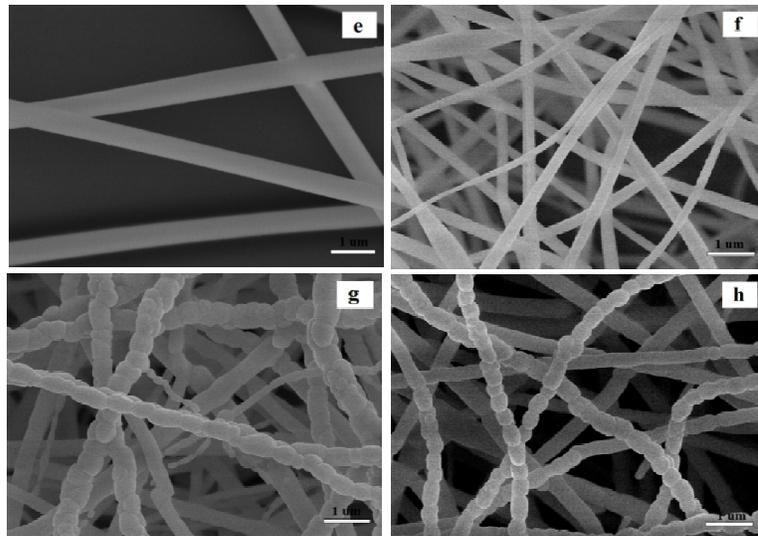
4.6.2 ผลของอุณหภูมิการเผาแคลไซน์์

หลังจากทำการเผาแคลไซน์์เส้นใยคอมโพสิตของเลดเซอร์โคเนตกับพอลิเอทิลีนออกไซด์ที่อุณหภูมิ 650°C 750°C และ 850°C เป็นเวลา 4 ชั่วโมง เพื่อให้ได้เส้นใยเซรามิกเลดเซอร์โคเนตที่มีโครงสร้างแบบเพอร์อฟสไกต์ที่มีความบริสุทธิ์สูง พบว่าเส้นใยที่ได้จะค่อนข้างเปราะและแตกหักง่ายกว่าเส้นใยที่ยังไม่ผ่านการเผาแคลไซน์์ ซึ่งความเปราะของเส้นใยอาจเป็นผลมาจากสัดส่วนของความเป็นผลึกที่สูงและการเชื่อมโยงกันแบบสามมิติระหว่างเส้นใยขณะการเผาแคลไซน์์ จากนั้นนำเส้นใยที่ได้ไปทำการตรวจสอบสัณฐานวิทยาด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด (SEM) เพื่อศึกษาถึงผลของอุณหภูมิที่มีต่อลักษณะของเส้นใย

โดยภาพที่ 4.9(ก)-(ง) แสดงภาพ SEM ของเส้นใย PZ ที่มีอัตราส่วนโดยปริมาตรของ PZ:PEO เป็น 10:3 ที่ความเข้มข้นของ PZ 1.0 โมลาร์ ก่อนและหลังแคลไซน์์ที่อุณหภูมิ 650°C 750°C และ 850°C ตามลำดับ โดยใช้อัตราการไหล 0.5 มิลลิลิตรต่อชั่วโมง ตัวอย่างที่ได้แสดงพื้นเส้นใยที่มีการจัดเรียงตัวกันแบบสุ่มที่มีช่องว่างอิสระระหว่างเส้นใย และเกิดเป็นโครงสร้างของผลึกที่จับตัวกันแน่น ขณะที่ PEO ถูกกำจัดออกไปขณะทำการเผาแคลไซน์์ที่อุณหภูมิ 650°C เส้นใยยังคงมีโครงสร้างที่ต่อเนื่อง มีพื้นผิวเรียบและสม่ำเสมอ โดยมีขนาดเส้นผ่านศูนย์กลางเฉลี่ยอยู่ที่ 300 ± 64 นาโนเมตร ดังภาพที่ 4.9(ข) โดยพบว่าขนาดเส้นผ่านศูนย์กลางโดยเฉลี่ยของเส้นใยภายหลังการเผาแคลไซน์์ที่อุณหภูมิ 650°C มีขนาดลดลงจาก 439 ± 48 nm (รูปที่ 4.9(ก)) ไปเป็น 300 ± 64 นาโนเมตร โดยการลดลงของขนาดเส้นใยนี้เนื่องมาจากการสูญเสียของพอลิเมอร์ PEO และการเกิดเป็นผลึกของเส้นใย PZ โดยหลังการเผาแคลไซน์์ที่อุณหภูมิ 750°C พบว่าลักษณะของเส้นใยที่ได้มีการเปลี่ยนแปลงอย่างมากโดยพบเกรนเกิดขึ้นตลอดทั้งเส้นใยและมีการจัดเรียงตัวกันแบบเกรนต่อเกรน โดยเกิดเป็นคอคอดขึ้น แสดงดังภาพที่ 4.9(ค) และมีขนาดเส้นผ่านศูนย์กลางเพิ่มขึ้น โดยมีขนาดเส้นผ่านศูนย์กลางเฉลี่ยอยู่ที่ 471 ± 60 นาโนเมตร โดยการเพิ่มขึ้นของเส้นผ่านศูนย์กลางของเส้นใยนี้เกิดจากการเติบโตของเกรนเนื่องมาจากอุณหภูมิและภายหลังการเผาแคลไซน์์ที่อุณหภูมิ 850°C เกรนที่เกิดขึ้นมีการจัดเรียงตัวเป็นระเบียบมากขึ้นและค่อนข้างสม่ำเสมอ ดังภาพที่

4.9(ง) แสดงถึงการจัดเรียงตัวของผลึกได้ดีขึ้นและทำให้ความเป็นผลึกของเส้นใยนาโน PZ เพิ่มขึ้น ซึ่งสอดคล้องกับผลที่ได้จากเทคนิคการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์

จะเห็นได้ว่าการเกิดเป็นเส้นใยเซรามิกเลดเซอร์โคเนตขณะกระบวนการเผาแคลไซน์จะประกอบด้วย 3 กระบวนการหลัก ได้แก่ (1) การระเหยของพอลิเมอร์ (PEO) (2) การเกิดนิวเคลียสและการเติบโตของผลึกเลดเซอร์โคเนต (PZ) และ (3) การส่งผ่านมวลของผลึกเลดเซอร์โคเนตไปในทิศทางเดียวกันเพื่อให้ได้เส้นใยที่มีความต่อเนื่อง

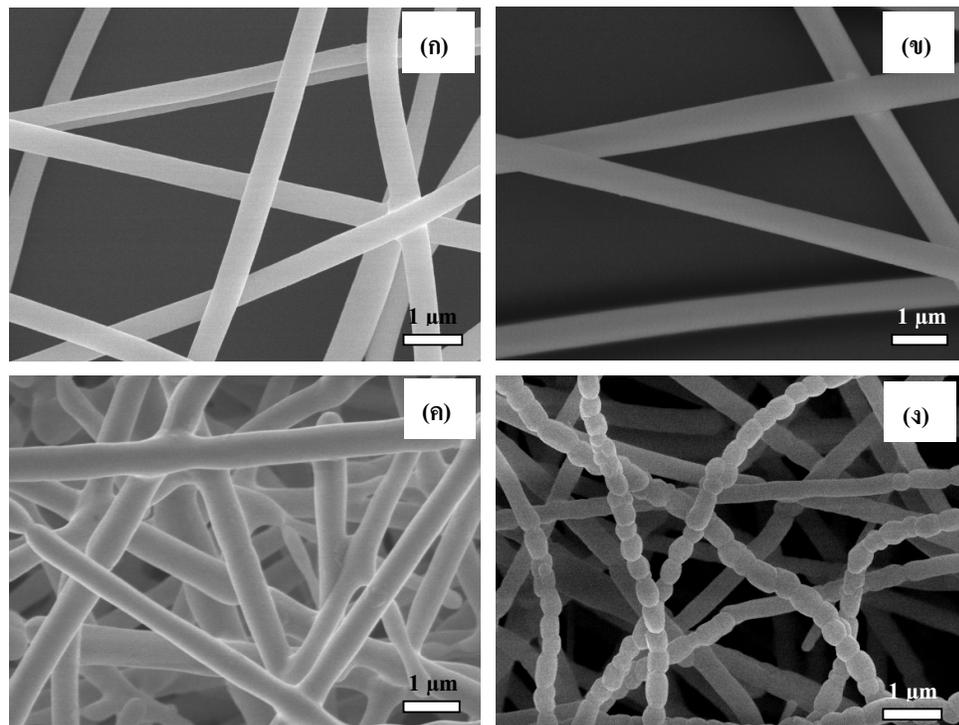


ภาพที่ 4.9 โครงสร้างจุลภาคของเส้นใยเซรามิกเลดเซอร์โคเนต (ก) ก่อนและหลังเผาแคลไซน์ที่อุณหภูมิ (ข) 650°C (ค) 750°C และ (ง) 850°C เมื่อใช้อัตราการไหล 0.5 มิลลิลิตรต่อชั่วโมง

4.6.3 ผลของอัตราการไหลของสารละลายขณะกระบวนการอิเล็กโตรสปินนิ่งที่มีต่อเส้นใย

จากการศึกษาผลของอัตราการไหลที่มีต่อเส้นใยเลดเซอร์โคเนต (PZ) พบว่าเมื่อเพิ่มอัตราการไหลจาก 0.5 มิลลิลิตรต่อชั่วโมง เป็น 2 มิลลิลิตรต่อชั่วโมง ขนาดเส้นผ่านศูนย์กลางโดยเฉลี่ยของเส้นใย PZ จะเพิ่มขึ้นจาก 378 ± 43 นาโนเมตร ดังภาพที่ 4.10(ก) เป็น 439 ± 74 นาโนเมตร ดังภาพที่ 4.10(ข) ทั้งนี้เนื่องมาจากอัตราการไหลที่ต่ำทำให้มีเวลายาวขึ้นในการเกิดการเกี่ยวพันกันของสายโซ่ซึ่งทำให้แต่ละโมเลกุลอยู่ใกล้ชิดกันมากขึ้น ส่งผลให้เส้นใยมีขนาดเล็กลงเมื่อใช้อัตราการไหลต่ำ ซึ่งผลการทดลองนี้สอดคล้องกับงานวิจัยของ G. C. Rutledge และคณะ [47] โดยพบว่าค่าของสารละลายจะบางลงเมื่อลดอัตราการไหลของสารละลาย แต่อย่างไรก็ตามเส้นใยเซรามิกเลดเซอร์โคเนตที่ได้ยังคงมีความต่อเนื่องและสม่ำเสมอ ภายหลังการเผาแคลไซน์เส้นใยที่อุณหภูมิ 850°C พบว่าลักษณะของเส้นใยที่ใช้อัตราการไหล 0.5 มิลลิลิตรต่อชั่วโมง และ 2 มิลลิลิตรต่อชั่วโมง มีความแตกต่างกันอย่างมาก จากภาพที่ 4.10(ค)

พบว่าเมื่อใช้อัตราการไหล 2 มิลลิลิตรต่อชั่วโมง เส้นใยที่ได้เกิดการหลอมเข้าหากันและเกิดการเชื่อมต่อกันระหว่างเส้นใย แต่เมื่อใช้อัตราการไหล 0.5 มิลลิลิตรต่อชั่วโมง (ภาพที่ 4.10(ง)) เส้นใยที่ได้มีเกรนเกิดขึ้นตลอดทั้งเส้นใย โดยลักษณะของเกรนที่ได้มีการจัดเรียงตัวกันแบบเกรนต่อเกรนที่ค่อนข้างสม่ำเสมอ และมีลักษณะเป็นคอคอดเกิดขึ้น จากผลการทดลองแสดงให้เห็นว่าอัตราการไหลมีผลอย่างมากต่อโครงสร้างจุลภาคของเส้นใย PZ ทั้งนี้อาจเนื่องมาจากอัตราการไหลที่ต่ำช่วยเพิ่มเวลาในการจัดเรียงตัวของสารจึงทำให้เกิดการจัดเรียงตัวของผลึกได้ดีขึ้นและทำให้ความเป็นผลึกของเส้นใยนาโน PZ เพิ่มขึ้น

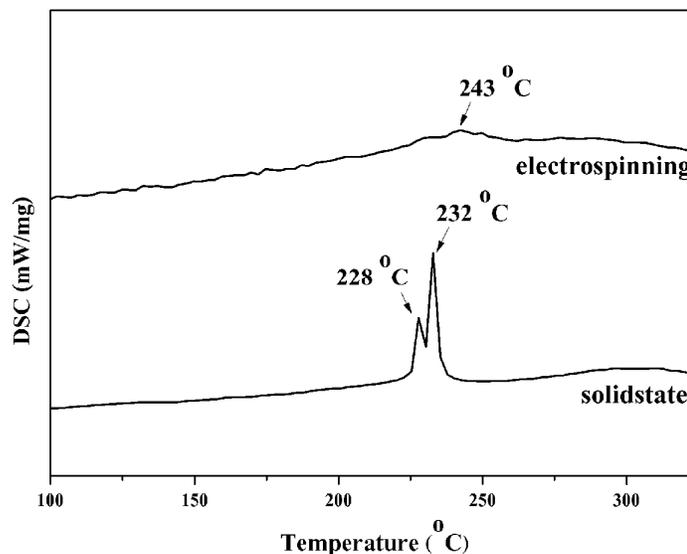


ภาพที่ 4.10 โครงสร้างจุลภาคของเส้นใยเซรามิกเลดเซอร์โคเนตที่ความเข้มข้นของสารตั้งต้น PZ 1.0 M ก่อนการเผาแคลไซน์เมื่อใช้อัตราการไหล (ก) 2 ml/h และ (ข) 0.5 ml/h และหลังเผาแคลไซน์ที่อุณหภูมิ 850°C เมื่อใช้อัตราการไหล (ค) 2 ml/h และ (ง) 0.5 ml/h

4.7 การตรวจสอบสมบัติทางความร้อนด้วยเทคนิคดีเฟอแรนเชียลสแกนนิ่งแคลอริเมทรี

จากการศึกษาสมบัติทางความร้อนของเส้นใยเซรามิก PZ ที่ได้จากกระบวนการอิเล็กโตรสปินนิง โดยทำการเปรียบเทียบกับอนุภาค PZ ที่ได้จากวิธีปฏิบัติวิธานะของแข็ง จะเห็นว่ากราฟ DSC ของอนุภาค PZ จะแสดงพีกการดูดกลืนที่ชัดเจนสองพีกซึ่งอยู่ติดกัน โดยที่อุณหภูมิต่ำกว่าจะสัมพันธ์กับอุณหภูมิการเปลี่ยนเฟสของแอนติเฟอโรอิเล็กทริกไปเป็นเฟอโรอิเล็กทริก ขณะที่อุณหภูมิที่สูงกว่าจะ

สัมพันธ์กับการเปลี่ยนเฟสจากเฟอโรอิเล็กทริกไปเป็นพาราอิเล็กทริก โดยมีอุณหภูมิการเปลี่ยนเฟสอยู่ที่ประมาณ 230°C แต่จากผลการตรวจสอบทางความร้อนของเส้นใยนาโน PZ กลับพบพีกการดูดกลืนเพียงหนึ่งพีก โดยพีกค่อนข้างกว้างและมีความเข้มของพีกต่ำ ซึ่งคล้ายกับงานวิจัยของ S. W. Lu และคณะ [48] ในการการสังเคราะห์ BT โดยไม่พบการเปลี่ยนเฟสเกิดขึ้น เมื่อทำการสังเคราะห์ BT ในระดับนาโนเมตรด้วยกระบวนการไฮโดรเทอร์มอล อย่างไรก็ตามจากภาพที่ 4.11 จะเห็นได้ว่าเส้นใยนาโนเซรามิก PZ ที่เตรียมได้จากกระบวนการอิเล็กโตรสปินนิงมีอุณหภูมิในการเปลี่ยนเฟสจากอโรโรมบิกไปเป็นคิวบิกเพิ่มขึ้นเป็น 243°C ซึ่งเพิ่มขึ้น 13°C เมื่อเปรียบเทียบกับอนุภาค PZ ระดับไมครอนที่เตรียมปฏิกิริยาสถานะของแข็ง ทั้งนี้อาจเนื่องมาจากเส้นใย PZ ซึ่งมีขนาดในระดับนาโนเมตร มีขนาดเล็กกว่าอนุภาค PZ ในระดับไมโครเมตรถึง 100 เท่า การลดลงของขนาดเกรนภายในเส้นใยนี้ทำให้เกิดพื้นที่ขอบเกรนมากขึ้น และเกิดการปลดปล่อยความเค้นภายในวัสดุออกมาได้มากเนื่องจากการเคลื่อนที่ของขอบเกรน ความเค้นตกค้างภายในที่เหลือเพียงเล็กน้อยทำให้พลังงานอิสระของแอนติเฟอโรอิเล็กทริกเฟสลดลงดังนั้นอุณหภูมิการเปลี่ยนเฟสจึงเพิ่มขึ้น ด้วยเหตุนี้เส้นใยนาโน PZ จึงมีอุณหภูมิสูงกว่าอนุภาค PZ



ภาพที่ 4.11 กราฟ DSC ของอนุภาค PZ จากวิธีปฏิกิริยาสถานะของแข็งเปรียบเทียบกับเส้นใย PZ ที่ได้จากวิธีอิเล็กโตรสปินนิง

บทที่ 5

สรุปผลการทดลองและข้อเสนอแนะ

5.1 สรุปผลการทดลอง

จากการศึกษาการเตรียมเส้นใยเลดเซอร์โคเนต (Lead zirconate; PbZrO_3 ; PZ) จากสารละลายตั้งต้นเลดเซอร์โคเนต และทำการผสมสารละลายตั้งต้นที่ได้กับพอลิเมอร์โพลีเอทิลีนออกไซด์ (Polyethylene oxide) ซึ่งอยู่ในรูปสารละลายโซล-เจล (Sol-gel) และนำไปประดิษฐ์เป็นเส้นใยด้วยเทคนิคอิเล็กโตรสปินนิงเพื่อให้ได้เส้นใยในระดับนาโนเมตร โดยการเปลี่ยนแปลงปัจจัยต่างๆที่เกี่ยวข้อง ได้แก่ อัตราส่วนโดยปริมาตรระหว่างสารละลายตั้งต้นกับพอลิเมอร์ ความเข้มข้นของสารละลายตั้งต้น อัตราการไหลของสารละลายขณะกระบวนการอิเล็กโตรสปินนิง และอุณหภูมิในการเผาแคลไซน์ สรุปผลได้ดังนี้

- 5.1.1 จากผลการศึกษาการเตรียมเส้นใยเซรามิกเลดเซอร์โคเนต พบว่า สามารถเตรียมเส้นใยเซรามิกของเลดเซอร์โคเนตในระดับนาโนเมตรได้ด้วยเทคนิคอิเล็กโตรสปินนิงร่วมกับกระบวนการโซลเจลได้สำเร็จโดยเส้นใยที่ได้มีลักษณะเป็นผืนที่ไม่เกิดการถักทอ (Non woven mat)
- 5.1.2 จากการศึกษาผลของอัตราส่วนโดยปริมาตรระหว่างสารละลายตั้งต้นเลดเซอร์โคเนตกับพอลิเอทิลีนออกไซด์ (PZ:PEO) มีผลต่อโครงสร้างจุลภาคของเส้นใยคอมโพสิต PZ/PEO พบว่าเมื่อเพิ่มอัตราส่วนโดยปริมาตรของสารละลายตั้งต้นกับพอลิเมอร์เส้นใยที่ได้จะมีความต่อเนื่อง มีผิวเรียบและสม่ำเสมอ โดยอัตราส่วนโดยปริมาตรของ PZ:PEO ที่เหมาะสมในการทดลองนี้อยู่ที่ 10:3 และมีขนาดเส้นผ่านศูนย์กลางเฉลี่ยอยู่ที่ 345 ± 43 นาโนเมตร อย่างไรก็ตามเมื่อเพิ่มอัตราส่วนโดยปริมาตรของสารละลายตั้งต้นกับพอลิเมอร์เส้นใยที่ได้จะมีขนาดเส้นผ่านศูนย์กลางเพิ่มขึ้น
- 5.1.3 จากการศึกษาผลของความเข้มข้นของสารละลายตั้งต้นเลดเซอร์โคเนตที่มีต่อลักษณะของเส้นใยคอมโพสิต PZ/PEO พบว่า
 - 1) ก่อนการเผาแคลไซน์ เมื่อความเข้มข้นของสารละลายตั้งต้น PZ เพิ่มขึ้น เส้นใยจะมีความต่อเนื่องและสม่ำเสมอมากขึ้น โดยที่ความเข้มข้น 0.7 ถึง 1.0 โมลาร์ เส้น

ใยที่ได้มีพื้นผิวเรียบ สม่ำเสมอ และไม่มีปมเกิดขึ้น นอกจากนี้ยังพบว่าเส้นผ่านศูนย์กลางของเส้นใยมีขนาดเพิ่มขึ้นเมื่อเพิ่มความเข้มข้นของสารละลายตั้งต้น

- 2) หลังการเผาแคลไซน์ที่อุณหภูมิ 650°C เมื่อความเข้มข้นของสารละลายตั้งต้น PZ เพิ่มขึ้น เส้นใยเซรามิกจะมีโครงสร้างที่เปลี่ยนแปลงไป เกิดเป็นเกรนขึ้นตามทิศทางการจัดเรียงตัวของเส้นใย โดยเส้นใยที่ความเข้มข้นเป็น 1.0 โมลาร์ มีการจัดเรียงตัวของเกรนแบบเกรนต่อเกรนอย่างเป็นระเบียบ และสม่ำเสมอ โดยมีขนาดเส้นผ่านศูนย์กลางเฉลี่ยอยู่ที่ 300 ± 64 นาโนเมตร

5.1.4 จากการศึกษากระบวนการสลายตัวทางความร้อนด้วยเทคนิคเทอร์โมกราวิเมตริกและการวิเคราะห์ห้อนุพันธ์เทอร์โมกราวิเมตริก (TG-DTA) ของเส้นใยคอมโพสิตเลดเซอร์โคเนตกับพอลิเอทิลีนออกไซด์ (PZ/PEO) พบว่า ไม่มีการสูญเสียน้ำหนักในช่วงอุณหภูมิ 550-900°C แต่พบพิกการคายพลังงานในกราฟ DTA ที่อุณหภูมิ 850°C ซึ่งแสดงถึงความเป็นไปได้ในการเกิดเฟสเพอรอฟสไกต์

5.1.5 จากผลการตรวจสอบเส้นใยนาโนเซรามิกด้วยเทคนิคการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ พบว่า

- 1) สามารถเตรียมเส้นใยนาโนเซรามิกในระบบ $PbZrO_3$ (PZ) ได้ที่อุณหภูมิแคลไซน์ 650°C เป็นเวลา 4 ชั่วโมง ด้วยอัตราการขึ้นลงของอุณหภูมิ 5°C/นาที่ ทำให้เกิดเฟสเชิงเดี่ยวที่สอดคล้องกับโครงสร้างเพอรอฟสไกต์ของระบบ $PbZrO_3$ (PZ) ที่เป็นฐานข้อมูลมาตรฐาน JCPDS file No. 75-1607 ซึ่งมีโครงสร้างแบบออร์โธโรมบิก และไม่เกิดเฟสแปลกปลอมขึ้นในระบบ โดยค่าแลททิสพารามิเตอร์ที่คำนวณได้จากรูปแบบการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์มีค่า $a = 5.8824 \text{ \AA}$ $b = 11.7711 \text{ \AA}$ และ $c = 8.2294 \text{ \AA}$
- 2) เมื่อเพิ่มอุณหภูมิในการเผาแคลไซน์ขนาดผลึกภายในเส้นใยนาโนเซรามิกเลดเซอร์โคเนตจะเพิ่มขึ้นตามลำดับ ซึ่งเป็นผลมาจากการเติบโตของผลึกอันเนื่องมาจากอุณหภูมิ โดยเส้นใยที่ผ่านการเผาแคลไซน์ที่อุณหภูมิ 850°C มีขนาดผลึก 75 ± 27 นาโนเมตร

5.1.6 จากผลการตรวจสอบโครงสร้างของเส้นใยนาโนเซรามิกในระบบ $PbZrO_3$ (PZ) ด้วยเทคนิคการส่องผ่านรังสีอินฟราเรด (FTIR) พบว่ามีพิกเกิดขึ้นที่เลขคลื่นประมาณ 548 cm^{-1} โดยบ่งบอกถึงการสั่นแบบยืดหดของพันธะ Zr-O ซึ่งแสดงถึงการเกิดเป็นผลึกของเส้นใยนาโนเซรามิก PZ ภายหลังการเผาแคลไซน์ที่อุณหภูมิ 650°C

5.1.7 จากการศึกษาผลของอุณหภูมิที่มีต่อเส้นใยนาโนเซรามิกเลดเซอร์โคเนต (PZ) พบว่า เมื่อเพิ่มอุณหภูมิในการเผาแคลไซน์จะเกิดเกรนขึ้นตามทิศทางการจัดเรียงตัวของเส้นใย โดยภายหลังการเผาแคลไซน์ที่อุณหภูมิ 850°C เกรนที่เกิดขึ้นมีการจัดเรียงตัวอย่างเป็น

ระเบียบและค่อนข้างสม่ำเสมอ ส่งผลให้ความเป็นผลึกของเส้นใยนาโนเซรามิก PZ เพิ่มขึ้น ซึ่งสอดคล้องกับผลที่ได้จากเทคนิคการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์

- 5.1.8 จากการศึกษาผลของอัตราการใช้โพลีเอทิลีนที่มีต่อเส้นใยเลดเซอร์โคเนต พบว่าเมื่อลดอัตราการใช้โพลีเอทิลีนของสารละลายขนาดเส้นผ่านศูนย์กลางของเส้นใยจะลดลง และเกิดเกรนขึ้นตามทิศทางการจัดเรียงตัวของเส้นใยภายหลังการเผาเคลือบที่อุณหภูมิสูง โดยเมื่อใช้อัตราการใช้โพลีเอทิลีน 0.5 มิลลิกรัมต่อชั่วโมง เส้นใยที่ได้จะมีเกรนเกิดขึ้นและการจัดเรียงตัวกันแบบเกรนต่อเกรนที่ค่อนข้างสม่ำเสมอ แสดงถึงการจัดเรียงตัวของผลึกได้ดีขึ้นทำให้ความเป็นผลึกของเส้นใยนาโน PZ เพิ่มขึ้น
- 5.1.9 จากผลการตรวจสอบทางความร้อนของเส้นใยนาโนเซรามิก PZ พบว่า เส้นใยนาโนเซรามิก PZ ที่เตรียมได้จากกระบวนการอิเล็กโตรสปินนิงมีอุณหภูมิในการเปลี่ยนเฟสจากออร์โธโรมบิกไปเป็นคิวบิกเพิ่มขึ้นเป็น 243°C ซึ่งเพิ่มขึ้น 13°C เมื่อเปรียบเทียบกับอนุภาค PZ ระดับไมครอนที่เตรียมจากวิธีปฏิกิริยาสถานะของแข็ง แต่พิกก่อนข้างกว้างและมีความเข้มของพิกต่ำ

5.2 ข้อเสนอแนะ

- 5.2.1 ในการเตรียมสารละลายตั้งต้นเลดเซอร์โคเนตเครื่องแก้วที่ใช้งานต้องแห้งเพื่อป้องกันการตกตะกอนของสารละลาย
- 5.2.2 เส้นใยนาโนเซรามิกที่ได้มีความเปราะมาก การนำเส้นใยไปใช้งานอาจเตรียมในรูปของคอมโพสิตกับพอลิเมอร์เพื่อเพิ่มความแข็งแรงและความยืดหยุ่น
- 5.2.3 ควรทำการศึกษาสมบัติทางไฟฟ้าของเส้นใยที่ได้เพิ่มเติม
- 5.2.4 ทำการตรวจสอบสมบัติไดอิเล็กทริก
- 5.2.5 ควรศึกษาสมบัติเฟอโรอิเล็กทริกเพิ่มเติม
- 5.2.6 ศึกษาเส้นใยนาโนเซรามิกในระบบอื่นๆ เพิ่มเติม เพื่อศึกษาถึงสมบัติต่างๆของสารที่เปลี่ยนแปลงไปเมื่ออยู่ในระดับนาเมตร

บรรณานุกรม

- [1] I. S. Chronakis. 2005. "Novel nanocomposites and nanoceramics based on polymer nanofibers using electrospinning process – A review". **Journal of Material Processing and Technology**. Volume 167, 283-293.
- [2] R. Hauschild, H. Lange, H. Priller, C. Klingshirn, R. Kling, A. Waag, H. J. Fan, M. Zacharias and H. Kalt. 2006. "Stimulated emission from ZnO nanorods". **Physica Status Solidi B: Basic Research**. Volume 243, Number 4, 853–857.
- [3] S. C. Lyu, Y. Zhang, H. Ruh, H. J. Lee, H. W. Shim, E. K. Suh and C. J. Lee. 2002. "Low temperature growth and photoluminescence of well-aligned zinc oxide nanowires". **Chemical Physics Letters**. Volume 363, 134–138.
- [4] X. Yang, C. Shao, H. Guan, X. Li and J. Gong. 2004. "Preparation and characterization of ZnO nanofibers by using electrospun PVA/zinc acetate composite fiber as precursor". **Inorganic Chemistry Communications**. Volume 7, 176–178.
- [5] D. Chu, Y. Masuda, T. Ohji and K. Kato. 2010. "Formation and photocatalytic application of ZnO nanotubes using aqueous solution". **Langmuir**. Volume 26, Number 4, 2811–2815.
- [6] R. Ramaseshan, S. Sundarrajan and R. Jose. 2007. "Applied physics reviews – focused review". **Journal of Applied Physics**. Volume 102, 111101.
- [7] D. Li, J. T. McCann and Y. Xia. 2006. "Electrospinning: A simple and versatile technique for producing ceramic nanofibers and nanotubes". **Journal of the American Ceramic Society**. Volume 89, Numbers 6, 1861-1869.
- [8] J. Yuh, L. Perez, W. M. Sigmund and J. C. Nino. 2007. "Sol-gel based synthesis of complex oxide nanofibers". **Journal of Sol-Gel Science Technology**. Volume 42, 323-329.
- [9] S. Maensiri, W. Nuansing, J. Klinkaewnarong, P. Laokul and J. Khemprasit. 2006. "Nanofibers of barium strontium titanate (BST) by sol-gel processing and electrospinning". **Journal of Colloid Interface Science**. Volume 297, 578-583.
- [10] P. Gupta and G. L. Wilkes. 2003. "Some investigations on the fiber formation by utilizing a side-by-side bicomponent electrospinning approach". **Polymer**. Volume 44, 6353-6359.
- [11] W. Teo and S. Ramakrishna. 2006. "A review on electrospinning design and nanofibre assemblies". **Nanotechnology**. Volume 17, 89-106.

- [12] L. Y. YEO and J. R. Friend. 2006. "Electrospinning carbon nanotube polymer composite nanofibers". **Journal of Experimental Nanoscience**. Volume 1, Number 2, 177-209.
- [13] G.-C. Rutledge and S.-V. Fridrikh. 2007. "Formation of fibers by electrospinning". **Advance drug delivery Reviews**. Volume 59, 1384-1391.
- [14] S. Koombhongse, W. Liu and D.-H. Reneker. 2001. "Flat polymer ribbons and other shapes by electrospinning". **Journal of Polymer Science, Polymer Physics Edition**. Volume 39, 2598-2606.
- [15] T. Subbiah, G.-S. Bhat, R.-W. Tock, S. Parameswaran and S.-S. Ramkumar. 2005. "Electrospinning of nanofibers". **Journal of Applied Polymer Science**. Volume 96, 557-569.
- [16] W. Sigmund, J. Yuh, H. Park, V. Maneeratana, G. Pyrgiotakis, A. Daga, J. Taylor and J. C. Nino. 2006. "Processing and structure relationships in electrospinning of ceramic fiber systems". **Journal of the American Ceramic Society**. Volume 89, Number 2, 395-407.
- [17] N. Lagoudas. "Electrospinning of continuous piezoelectric yarns for composite application- Thesis". Department of Aerospace Engineering, A&M University, Texas.
- [18] S. Ramakrishna and K. Fujihara. 2005. "An introduction to electrospinning and nanofibers". **Singapore**. Volume 44.
- [19] Z. Xi-Wen. 2008. "Fabrication of crystalline bismuth-substituted yttrium iron garnet nanofibers via sol-gel and calcinations-assised electrospinning". **Journal of Crystal Growth**. Volume 310, 3235-3239.
- [20] สุปถ อนันตา. 2543. **กระบวนการประดิษฐ์เซรามิกชั้นสูง**, ภาควิชาฟิสิกส์ คณะวิทยาศาสตร์ มหาวิทยาลัยเชียงใหม่.
- [21] J. Valasek. 1921. "Piezoelectricity and applied phenomena in Roshelle salt". **Journal of Physics Review**. Volume 17, 475-481.
- [22] G. H. Haertling. 1999. "Ferroelectric ceramics: History and technology". **Journal of the American Ceramic Society**. Volume 82, 797-818.
- [23] A. Safari, R. K. Panda and V. F. Janas. 1996. "Ferroelectric Ceramics : Processing, Properties and applications". **Key Engineering Material**. Volume 122-124, 35-70.
- [24] A. J. Moulson and J. M. Herbert. 2003. **Electroceramics**. 2nd ed. London: Johnwiley and Sons.
- [25] L. Hongbo. 2011. "Investigation of new multiferroic materials with coexistence of several ferroic and structureal instabilities". Ecole Centrale Paris Grande Voie des Vignes.

- [26] S. Singh and S. B. Krupanidhi. 2009. "Fabrication and phase transformation in crystalline nanoparticles of PbZrO_3 derived by sol-gel". **Current Nanoscience**. Volume 5, 489-492.
- [27] I. Kim, S. Bae, K. Kim and H. Kim. 1998. "Characteristics of antiferroelectric PbZrO_3 thin films". **Journal of the Korean Physical Society**. Volume 33, Number 2, 180-183.
- [28] J. Qiu, J. Tani, Y. Kobayashi, T. Y. Um and H. Takahashi. 2003. "Fabrication of piezoelectric ceramic fibers by extrusion of $\text{Pb}(\text{Zr},\text{Ti})\text{O}_3$ powder and $\text{Pb}(\text{Zr},\text{Ti})\text{O}_3$ sol mixture". **Smart Material Structure**. Volume 12, 331-337.
- [29] J. Helbig, W. Glaubitt, H. Spaniol, P. Vierhaus, U. Lange, R. Hansch, W. Watzka and D. Sporn. 2003. "Development and technology of doped sol-gel derived lead zirconate titanate fibers". **Smart Material Structure**. Volume 12, 987-992.
- [30] S. M. Khaled, R. Sui, P. A. Charpentier and A. S. Rizkalla. 2007. "Synthesis of TiO_2 -PMMA nanocomposite: using methacrylic acid as a coupling agent". **Langmuir**. Volume 23, 3988-3995.
- [31] S. H. Xie, J. Y. Li, Y. Qiao, Y. Y. Liu, L. N. Lan, Y. C. Zhou and S. T. Tan. 2008. "Multiferroic CoFe_2O_4 - $\text{Pb}(\text{Zr}_{0.52}\text{Ti}_{0.48})\text{O}_3$ nanofiber by electrospinning". **Applied Physics Letters**. Volume 92, 062901.
- [32] S. H. Xie, J. Y. Li, Y. Y. Liu, L. N. Lan, G. Jin and Y. C. Zhou. 2008. "Electrospinning and multiferroic properties of NiFe_2O_4 - $\text{Pb}(\text{Zr}_{0.52}\text{Ti}_{0.48})\text{O}_3$ composite nanofibers". **Journal Applied Physics**. Volume 104, 024115.
- [33] J. Miao, M. Miyauchi, T. J. Simmons, J. S. Dordick and R. J. Linhardt. 2010. "Electrospinning of nanomaterials and applications in electronic components and devices." **Journal of Nanoscience and Nanotechnology**. Volume 10, 5507-5519.
- [34] H. Li, H. Wu, D. Lin and W. Pan. 2009. "High T_c in electrospun BaTiO_3 nanofibers". **Journal of the American Ceramic Society**. Volume 92, Number 9, 2162-2164.
- [35] M. Liao, X. L. Zhong, J. B. Wang, S. H. Xie and Y. C. Zhou. 2010. "Structure and electrical properties of $\text{Bi}_{3.15}\text{Nd}_{0.85}\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ nanofibers synthesized by electrospinning and sol-gel method". **Applied Physics Letters**. Volume 96, 012904.
- [36] X. Chen, S. Xu, N. Yao and Y. Shi. 2010. "Nanogenerator for mechanical energy harvesting using PZT nanofibers". **Nano Letters**. Volume 10, 2133-2137.
- [37] N. Dharmaraj, C.H. Kim and H.Y. Kim. 2005. " $\text{Pb}(\text{Zr}_{0.5}, \text{Ti}_{0.5})\text{O}_3$ nanofibres by electrospinning". **Materials Letters**. Volume 59, 3085-3089.

- [38] รศ.แม่้น อมรสิทธิ์. 2534. **หลักการและเทคนิคการวิเคราะห์เชิงเครื่องมือ**, พิมพ์ครั้งที่ 1 ห้างหุ้นส่วนจำกัด โรงพิมพ์ชวนพิมพ์ กรุงเทพฯ.
- [39] บัญชา ชนบุญสมบัติ. 2544. **การศึกษาวัสดุโดยเทคนิคดิฟแฟรกชัน**, ส.ศ.ท., กรุงเทพมหานคร, ประเทศไทย.
- [40] [Online]. Available; <http://e-book.ram.edu/e-book/inside/html>.
- [41] [Online]. Available; <http://202.28.48.80/webmgr/downloadfiledoc>.
- [42] P. Bomlai, P. Wichianrat, S. Muensit and S. J. Milne. 2007. "Effect of calcination conditions and excess alkali carbonate on the phase formation and particle morphology of $\text{Na}_{0.5}\text{K}_{0.5}\text{NbO}_3$ powders". **Journal of the American Ceramic Society**. Volume 90, 1950-1655.
- [43] N. Vittayakorn, P. Charoonsuk, P. Kasiansin, S. Wirunchit and B. Boonchom. 2009. "Dielectric properties and phase transition behaviors in $(1-x)\text{PbZrO}_3-x\text{Pb}(\text{Mg}_{1/2}\text{W}_{1/2})\text{O}_3$ ceramics". **Journal of Applied Physics**. Volume 106, 064104.
- [44] L. Cakare, M Kosec and B. Malic. 2000. "Sol-gel processing of PbZrO_3 thin films". **Journal of Sol-Gel Science and Technology**. Volume 19, 603–606.
- [45] G. Wang, Y. Ji, X. Huang, X. Yang, P.I. Gouma and M. Dudley. 2006. "Fabrication and characterization of polycrystalline WO_3 nanofibers and their application for ammonia sensing". **Journal of Physical Chemistry B**. Volume 110, 23777.
- [46] A. Kumar, R. Jose, K. Fujihara, J. Wang and S. Ramakrishna. 2007. "Structural and optical properties of electrospun TiO_2 nanofibers". **Chemistry of Materials**. Volume 19, 6536.
- [47] G. C. Rutledge and S. V. Fridrikh. 2007. "Formation of fibers by electrospinning". **Advanced Drug Delivery Reviews**. Volume 59, 1384.
- [48] S.W. Lu, B.I. Lee, Z.L. Wang and W.D. Samuels. 2000. "Hydrothermal synthesis and structural characterization of BaTiO_3 nanocrystals". **Journal of Crystal Growth**. Volume 219, 269.