



รายงานผลการวิจัย

เรื่อง

การพัฒนาวัสดุดูดซับคาร์บอนไดออกไซด์จากผงแบเรียมออร์โทไทเทเนต

**Development of Carbon Dioxide Absorbent from
Barium Orthotitanate Powders**

โดย

สุพัตรา วงศ์แสนใหม่

มหาวิทยาลัยแม่โจ้

2556

มจ. 1-56-037



รายงานผลการวิจัย

เรื่อง การพัฒนาวัสดุดูดซับคาร์บอนไดออกไซด์จากผงแบเรียมออร์โทไทเทเนต
Development of Carbon Dioxide Absorbent from Barium Orthotitanate Powders

ได้รับการจัดสรรงบประมาณวิจัย ประจำปี 2556
จำนวน 349,860 บาท

หัวหน้าโครงการ สุพัตรา วงศ์แสนใหม่

งานวิจัยเสร็จสมบูรณ์
1 ธันวาคม 2556

กิตติกรรมประกาศ

โครงการวิจัยเรื่อง การพัฒนาวัสดุดูดซับคาร์บอนไดออกไซด์จากผงเบเรียมออร์โทไทเทเนต (Development of Carbon Dioxide Absorbent from Barium Orthotitanate Powders) ได้สำเร็จลุล่วง โดยได้รับทุนอุดหนุนการทำวิจัยจากสำนักวิจัยและส่งเสริมวิชาการการเกษตร มหาวิทยาลัยแม่โจ้ ประจำปีงบประมาณ 2556 ผู้วิจัยขอขอบคุณ สาขาวิชาวัสดุศาสตร์ คณะวิทยาศาสตร์ มหาวิทยาลัยแม่โจ้ ที่อนุเคราะห์เรื่องสถานที่และอุปกรณ์ที่ใช้ในการดำเนินการวิจัยให้เสร็จสมบูรณ์

ผู้วิจัย



สารบัญ

	หน้า
สารบัญตาราง	ข
สารบัญภาพ	ค
บทคัดย่อ	1
Abstract	2
คำนำ	3
วัตถุประสงค์ของการวิจัย	4
ประโยชน์ที่คาดว่าจะได้รับ	4
การตรวจเอกสาร	5
อุปกรณ์และวิธีการวิจัย	27
ผลการวิจัยและวิจารณ์ผลการวิจัย	31
สรุปผลการวิจัย	48
เอกสารอ้างอิง	49

สารบัญตาราง

	หน้า
ตารางที่ 1 การแจกแจงขนาดอนุภาคและขนาดอนุภาคของ $\text{Ba}_2(\text{Ti}_{1-x}\text{Ni}_x)\text{O}_4$	42
ตารางที่ 2 พื้นที่ผิวของ ผง $\text{Ba}_2(\text{Ti}_{1-x}\text{Ni}_x)\text{O}_4$ ที่ได้จากการวิเคราะห์โดย BET	45



สารบัญภาพ

	หน้า
รูปที่ 1	โครงสร้างแบบเรียบมอธอไททาเนต (Barium Orthotitanate; Ba_2TiO_4)
รูปที่ 2	ส่วนประกอบหลักของเครื่อง DTA
รูปที่ 3	กราฟ DTA กำหนดให้พื้นที่ของการดูดความร้อนซึ่งลงด้านล่าง ΔT แทน สัญลักษณ์ความแตกต่างของอุณหภูมิ
รูปที่ 4	เครื่องวิเคราะห์การสูญเสียน้ำหนักเชิงความร้อน (thermogravimetric analyzer, TGA) รุ่น Perkin Elmer TGA7
รูปที่ 5	ลักษณะกราฟของ TGA และ DTG
รูปที่ 6	หลักการทำงานของเครื่องทดสอบการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์
รูปที่ 7	ส่วนประกอบของหลอดรังสีเอกซ์
รูปที่ 8	การเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์
รูปที่ 9	เครื่องวัดการกระจายตัวของขนาดอนุภาค (particle size analyzer)
รูปที่ 10	ส่วนประกอบสำคัญของเครื่องวัดการกระจายตัวของขนาดอนุภาค
รูปที่ 11	แสดงแผนภาพส่วนประกอบหลักที่สำคัญที่ประกอบขึ้นเป็นกล้องจุลทรรศน์ อิเล็กตรอนแบบส่องกราด
รูปที่ 12	แสดงอันตรกิริยาที่สำคัญที่เกิดขึ้นบนชิ้นงานที่จะนำมาใช้ในการแปรสัญญาณ ในกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด
รูปที่ 13	หลักการทำงานของเครื่องวัดพื้นที่ผิว รุ่น FlowSorb LL 2300
รูปที่ 14	แสดงการดูดซับและการปล่อย CO_2 ของสารเซรามิกแบบเรียบมอธอไททาเนต
รูปที่ 15	กราฟ DTA-TGA ของสารแบบเรียบมอธอไททาเนต ($\text{Ba}_2\text{Ti}_{1-x}\text{Ni}_x\text{O}_4$)
รูปที่ 16	รูปแบบการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ของผง Ba_2TiO_4
รูปที่ 17	รูปแบบการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ของผง $\text{Ba}_2(\text{Ti}_{0.97}\text{Ni}_{0.03})\text{O}_4$
รูปที่ 18	รูปแบบการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ของผง $\text{Ba}_2(\text{Ti}_{0.94}\text{Ni}_{0.06})\text{O}_4$
รูปที่ 19	รูปแบบการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ของผง $\text{Ba}_2(\text{Ti}_{0.90}\text{Ni}_{0.10})\text{O}_4$
รูปที่ 20	รูปแบบการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ของผง $\text{Ba}_2(\text{Ti}_{0.84}\text{Ni}_{0.16})\text{O}_4$
รูปที่ 21	กราฟการแจกแจงขนาดอนุภาคของผง Ba_2TiO_4
รูปที่ 22	กราฟการแจกแจงขนาดอนุภาคของผง $\text{Ba}_2(\text{Ti}_{0.97}\text{Ni}_{0.03})\text{O}_4$

สารบัญภาพ (ต่อ)

		หน้า
รูปที่ 23	กราฟการแจกแจงขนาดอนุภาคของผง $\text{Ba}_2(\text{Ti}_{0.94}\text{Ni}_{0.06})\text{O}_4$	38
รูปที่ 24	กราฟการแจกแจงขนาดอนุภาคของผง $\text{Ba}_2(\text{Ti}_{0.90}\text{Ni}_{0.10})\text{O}_4$	38
รูปที่ 25	โครงสร้างทางจุลภาคของผง $\text{Ba}_2\text{Ti}_{1-x}\text{Ni}_x\text{O}_4$ โดยที่ (ก) $x=0.00$ (ข) $x=0.03$ (ค) $x=0.06$ (ง) $x=0.10$ และ (จ) $x=0.16$	39
รูปที่ 26	EDS สเปกตรัมของผง $\text{Ba}_2\text{Ti}_{1-x}\text{Ni}_x\text{O}_4$ โดยที่ (ก) $x=0.00$ (ข) $x=0.03$ (ค) $x=0.06$ (ง) $x=0.10$ และ (จ) $x=0.16$	43
รูปที่ 27	พฤติกรรมการดูดซับก๊าซคาร์บอนไดออกไซด์ของ $\text{Ba}_2(\text{Ti}_{1-x}\text{Ni}_x)\text{O}_4$	47

การพัฒนาวัสดุดูดซับคาร์บอนไดออกไซด์จากผงแบเรียมออร์โทไทเทเนต

Development of Carbon Dioxide Absorbent from Barium Orthotitanate Powders

สุพัตรา วงศ์แสนไหม

Supattra Wongsanenmai

คณะวิทยาศาสตร์ มหาวิทยาลัยแม่โจ้ จ.เชียงใหม่ 50290

บทคัดย่อ

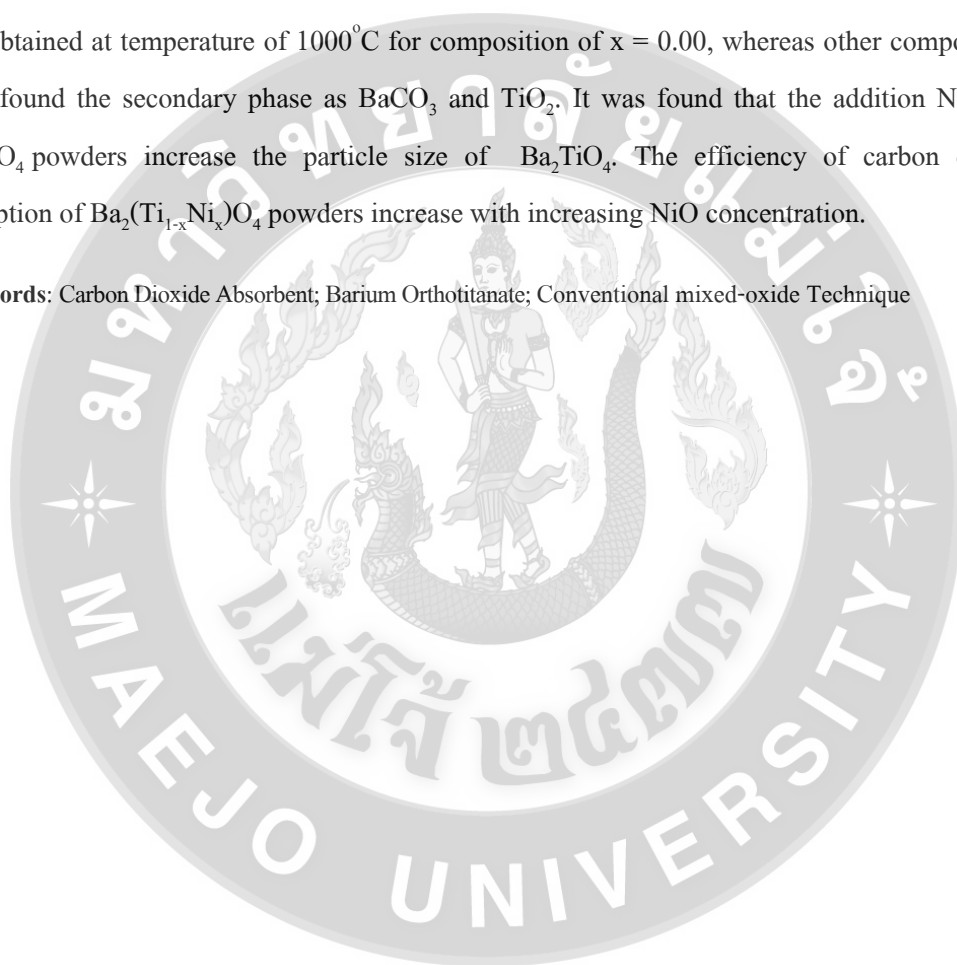
งานวิจัยนี้ได้ทำการเตรียมผงแบเรียมออร์โทไทเทเนตที่ถูกเจือด้วยนิกเกิลออกไซด์ ($\text{Ba}_2(\text{Ti}_{1-x}\text{Ni}_x)\text{O}_4$) เมื่อ x เป็น 0.00 0.03 0.06 0.10 และ 0.16 ด้วยเทคนิคการผสมออกไซด์แบบดั้งเดิม พฤติกรรมทางความร้อนของผงผสมถูกศึกษาโดยใช้เทคนิคการวิเคราะห์ผลต่างเชิงความร้อนและวิเคราะห์การสูญเสียน้ำหนักเชิงความร้อน (DTA/TGA) เพื่อให้ได้ช่วงอุณหภูมิการเผาแคลไซน์ พฤติกรรมการเกิดเฟสถูกศึกษาโดยใช้เทคนิคการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ (XRD) พบว่าเกิดโครงสร้างแบบโมโนคลินิกแบบเฟสเดียว สำหรับอัตราส่วน $x = 0.00$ เมื่อถูกเผาแคลไซน์ที่อุณหภูมิ 1000 องศาเซลเซียส ในขณะที่อัตราส่วนอื่นๆ พบเฟสแปลกปลอม BaCO_3 และ TiO_2 นอกจากนี้ยังพบว่าการเติมนิกเกิลออกไซด์เข้าสู่แบเรียมออร์โทไทเทเนตทำให้เพิ่มขนาดอนุภาคและทำให้ประสิทธิภาพการดูดซับคาร์บอนไดออกไซด์เพิ่มขึ้นตามปริมาณนิกเกิลออกไซด์

คำสำคัญ: วัสดุดูดซับคาร์บอนไดออกไซด์; แบเรียมออร์โทไทเทเนต; เทคนิคผสมออกไซด์แบบดั้งเดิม

Abstract

In this work, $\text{Ba}_2(\text{Ti}_{1-x}\text{Ni}_x)\text{O}_4$ powders with $x = 0.00, 0.03, 0.06, 0.10$ and 0.16 were prepared by conventional mixed-oxide technique. The thermal behavior of mixed powders was characterized by differential thermal analyzer (DTA) and thermogravimetric analysis (TGA) to obtain the calcination temperature range. The structural phase formations were characterized by x-ray diffraction technique (XRD). It has been found that the single phase monoclinic structure was obtained at temperature of 1000°C for composition of $x = 0.00$, whereas other compositions were found the secondary phase as BaCO_3 and TiO_2 . It was found that the addition NiO into Ba_2TiO_4 powders increase the particle size of Ba_2TiO_4 . The efficiency of carbon dioxide absorption of $\text{Ba}_2(\text{Ti}_{1-x}\text{Ni}_x)\text{O}_4$ powders increase with increasing NiO concentration.

Key words: Carbon Dioxide Absorbent; Barium Orthotitanate; Conventional mixed-oxide Technique



คำนำ

สภาวะโลกร้อนเป็นประเด็นสิ่งแวดล้อมที่สำคัญ ซึ่งได้รับความสนใจอย่างมากในปัจจุบัน โดยสาเหตุหลักของสภาวะโลกร้อนเกิดจากการปล่อยก๊าซเรือนกระจกสู่ชั้นบรรยากาศ คาร์บอนไดออกไซด์ (CO_2) เป็นส่วนหนึ่งของก๊าซเรือนกระจกที่มีแนวโน้มเพิ่มขึ้นอย่างต่อเนื่อง ได้มีรายงานว่า CO_2 มีแนวโน้มเพิ่มขึ้น 1.7% ต่อปี ตั้งแต่ปี พ.ศ. 2547 จนถึงปี พ.ศ. 2573 คิดเป็น 53% เมื่อสิ้นปี พ.ศ. 2573 (Hsien and Reginald, 2006) ซึ่งการเพิ่มขึ้นของ CO_2 มาจากการเผาถ่านหิน น้ำมัน และก๊าซธรรมชาติเพื่ออุตสาหกรรมการผลิตพลังงานไฟฟ้า การคมนาคมขนส่ง และอุตสาหกรรมเป็นสาเหตุหลัก ในปัจจุบันมีหลากหลายวิธีเพื่อลดการปล่อย CO_2 สู่บรรยากาศ เช่น การพัฒนาเทคโนโลยีการผลิต การใช้ซ้ำ การรีไซเคิล การใช้พลังงานสะอาด และการดักจับและการกักเก็บ CO_2 (Carbon Capture and Storage, CCS)

การดักจับและการกักเก็บ CO_2 เป็นการนำ CO_2 ที่ปล่อยออกจากระบบใดๆ มาเก็บไว้ในที่หนึ่ง โดยไม่ปล่อยออกสู่บรรยากาศ การดักจับ CO_2 มีหลายเทคนิค เช่น เทคนิคการดูดซับ (absorption) โดยใช้สารเคมี monoethanolamine (MEA) diethanolamine และ potassium carbonate เทคนิคการดูดซับที่ผิว (adsorption) โดยใช้ซีโอไลต์ และถ่านกัมมันต์ เทคนิคการใช้เมมเบรนแยกก๊าซโดยวัสดุที่เป็นสารพอลิเมอร์ และการลดอุณหภูมิให้ CO_2 ควบแน่นเป็นของเหลว ซึ่งแต่ละเทคนิคต้องใช้พลังงานและสภาวะที่เหมาะสมแตกต่างกัน (Yang *et al.*, 2008)

ในปัจจุบันเทคนิคการดูดซับด้วยสารเคมีในกลุ่มที่มี amine เป็นองค์ประกอบ ถูกนำไปประยุกต์ใช้ได้จริงในโรงงานอุตสาหกรรม เพื่อดักจับ CO_2 ที่ได้จากการเผาไหม้แล้วทำการแยกและนำมาใช้ได้ใหม่ แต่อย่างไรก็ตามในการประยุกต์ใช้วัสดุดูดซับประเภทนี้ต้องใช้พลังงานจำนวนมากเพื่อทำการแยก CO_2 แล้วนำมาใช้ใหม่อีก นอกจากนี้วัสดุดูดซับประเภทนี้ยังมีข้อจำกัดคือ สารเคมีในกลุ่มที่มี amine เป็นองค์ประกอบทำปฏิกิริยากับออกซิเจนที่เหลือจากการเผาไหม้ได้ผลผลิตที่เกิดการกัดกร่อนกับผลิตภัณฑ์ (Kittel *et al.*, 2009) ดังนั้นจึงได้มีการพัฒนาวัสดุเพื่อเป็นทางเลือกใหม่เพื่อดักจับ CO_2

สารเซรามิกเป็นอีกทางเลือกเพื่อพัฒนาเทคโนโลยีการดักจับ CO_2 ที่ได้จากการเผาไหม้แล้วทำการแยกและนำมาใช้ได้ใหม่ สารเซรามิกสามารถลดปัญหาการกัดกร่อน และสามารถใช้งานในช่วงอุณหภูมิสูงตั้งแต่ 400-600 องศาเซลเซียส เพื่อสามารถดักจับ CO_2 ที่เกิดจากการเผาไหม้โดยตรง (Nakagawa and Ohashi, 1998-1999) ในปัจจุบันได้มีการใช้วัสดุเซรามิกประเภท แคลเซียมออกไซด์ (CaO) และสารประกอบออกไซด์ของลิเทียม เนื่องจากวัสดุเหล่านี้ทำปฏิกิริยากับ CO_2 ได้ สารประกอบคาร์บอเนตที่มีความเสถียรกว่า CO_2 จึงไม่ปล่อย CO_2 สู่บรรยากาศ (Li *et al.*, 2008,

Fang *et al.*, 2009, Manovic *et al.* 2009, Kato *et al.* 20012) และได้มีรายงานการวิจัยที่เกี่ยวกับการเกิดปฏิกิริยาระหว่าง สารเซรามิกแบเรียมออกไซด์ไทเทเนต (Ba_2TiO_4) และ CO_2 ในช่วงอุณหภูมิสูง ตั้งแต่ 600-800 องศาเซลเซียส ซึ่งนำไปสู่การพัฒนาแนวความคิดที่จะนำสาร Ba_2TiO_4 เป็นวัสดุดูดซับคาร์บอนไดออกไซด์ (Marusawa and Saito, 2007) ดังนั้นทางผู้วิจัยจึงได้เกิดแนวคิดเพื่อศึกษาการสังเคราะห์สาร Ba_2TiO_4 ด้วยวิธีการเกิดปฏิกิริยาสถานะของแข็ง (เทคนิคการผสมออกไซด์แบบดั้งเดิม) ซึ่งเป็นวิธีการสังเคราะห์ที่ง่าย สามารถสังเคราะห์ได้ปริมาณมากและมีต้นทุนต่ำ เหมาะสำหรับการเตรียมสารในเชิงอุตสาหกรรม และเพื่อเป็นองค์ความรู้ใหม่ที่สามารถนำไปพัฒนาแนวทางการวิจัยและเพื่อเสริมองค์ความรู้เดิมที่มีอยู่ รวมทั้งมุ่งเน้นเพื่อพัฒนาวัสดุเซรามิกที่มีศักยภาพเพื่อนำไปประยุกต์ใช้งานทางด้านสิ่งแวดล้อม

วัตถุประสงค์ของการวิจัย

1. เพื่อศึกษาอิทธิพลของปัจจัยในกระบวนการสังเคราะห์สาร Ba_2TiO_4 และสาร Ba_2TiO_4 ที่ถูกเจือด้วย NiO ด้วยเทคนิคการเตรียมแบบผสมออกไซด์แบบดั้งเดิม (conventional mixed oxide) ด้วยสารตั้งต้น BaTiO_3 และ BaCO_3 ที่มีต่อพฤติกรรมการกักเก็บเฟส
2. เพื่อศึกษาประสิทธิภาพการดูดซับคาร์บอนไดออกไซด์ของสาร Ba_2TiO_4 และ สาร Ba_2TiO_4 ที่ถูกเจือด้วย NiO ที่เตรียมได้
3. เพื่อตีพิมพ์เผยแพร่ด้วยการนำเสนอในที่ประชุมวิชาการหรือตีพิมพ์เผยแพร่ในวารสารทางวิชาการระดับชาติหรือนานาชาติ

ประโยชน์ที่คาดว่าจะได้รับ

1. แก้ปัญหาในการดำเนินงานของหน่วยงานที่ทำการวิจัย

โครงการวิจัยนี้สามารถสร้างองค์ความรู้ใหม่ในเรื่องของการศึกษาและพัฒนาวัสดุที่มีประสิทธิภาพในการดูดซับคาร์บอนไดออกไซด์โดยใช้สาร Ba_2TiO_4 และ สาร Ba_2TiO_4 ที่ถูกเจือด้วย NiO ที่มีอัตราเร็วในการดูดซับคาร์บอนไดออกไซด์สูง สามารถดูดซับคาร์บอนไดออกไซด์ได้ในปริมาณมากเมื่อเปรียบเทียบกับน้ำหนักของสารดูดซับที่ใช้ และสามารถใช้งานได้ในช่วงอุณหภูมิได้สูง เพื่อเป็นความรู้พื้นฐานเพื่อนำไปประยุกต์ใช้งานในเชิงพาณิชย์ต่อไป โดยเฉพาะการนำไปประยุกต์ใช้เพื่อกำจัดคาร์บอนไดออกไซด์ในโรงงานอุตสาหกรรมหรือโรงงานถ่านหิน

2. เป็นองค์ความรู้ในการวิจัยต่อไป

โครงการวิจัยนี้ สามารถใช้เป็นตัวกำหนดทิศทางงานวิจัยที่จะทำต่อยอดในอนาคต และใช้เป็นส่วนช่วยในการกำหนดหัวข้อวิจัยในมุมมองอื่นๆ สำหรับนักศึกษาและกลุ่มนักวิจัยในสาขาอื่น ๆ ซึ่งเป็นประโยชน์ในการเชื่อมโยงความรู้ให้เกิดหลากหลายมากขึ้น เพื่อให้เกิดประโยชน์เชิงพาณิชย์และสาธารณะ

3. บริการความรู้แก่ประชาชน

ผลงานวิจัยที่ได้รับจากโครงการวิจัยนี้จะถูกนำมาเผยแพร่ในรูปแบบการนำเสนอในที่ประชุมวิชาการในระดับชาติหรือนานาชาติ

4. เป็นประโยชน์ต่อประชากรกลุ่มเป้าหมาย

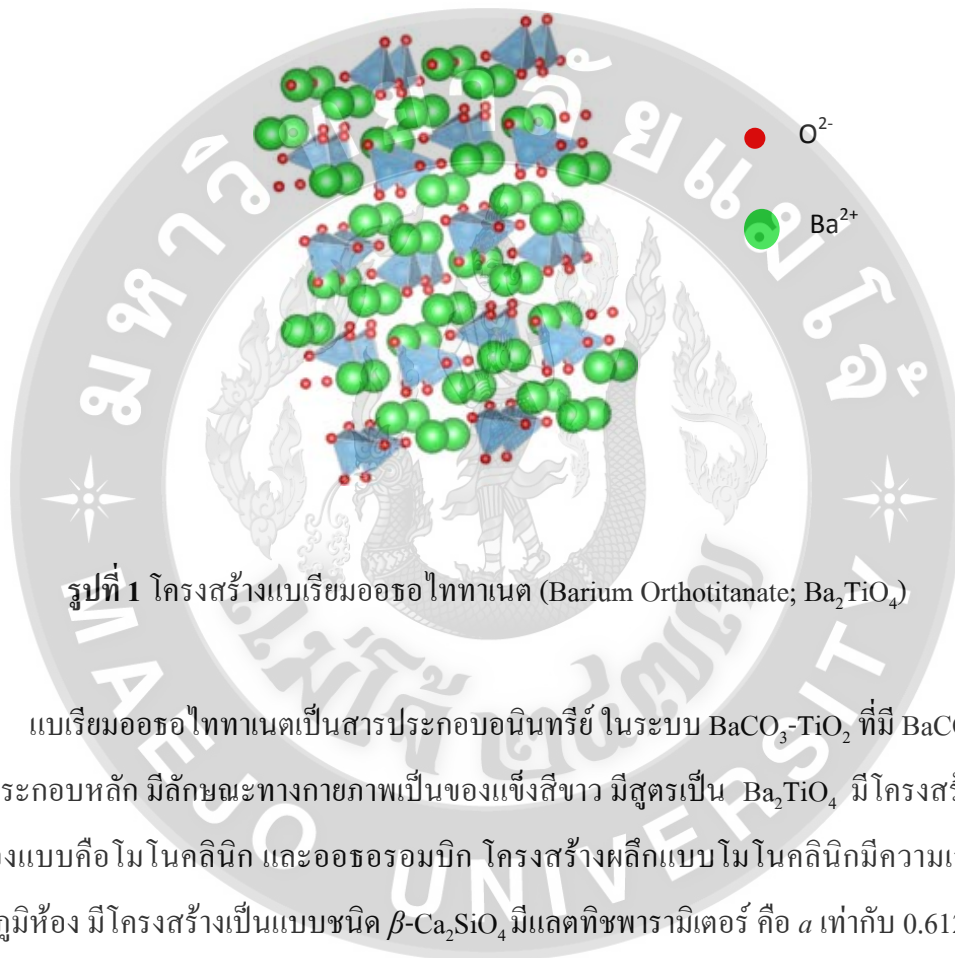
องค์ความรู้ที่ได้รับจากผลงานวิจัยนี้สามารถนำไปประยุกต์ใช้เป็นวัสดุกำจัดคาร์บอนไดออกไซด์ที่เกิดจากปฏิกิริยาการเผาไหม้ในช่วงอุณหภูมิสูงจากโรงงานอุตสาหกรรม โดยเฉพาะโรงไฟฟ้าถ่านหิน นอกจากนี้ผลจากการวิจัยบางส่วนจะถูกนำไปประยุกต์ใช้เพื่อพัฒนาการเรียนการสอนสำหรับนักศึกษาในระดับปริญญาตรี สาขาวัสดุศาสตร์ คณะวิทยาศาสตร์ มหาวิทยาลัยแม่โจ้ ใช้เป็นส่วนประกอบหนึ่งของการเรียนการสอน และนอกจากนี้ใช้เป็นส่วนช่วยในการกำหนดหัวข้อวิจัยในมุมมองอื่นๆ สำหรับนักศึกษาและกลุ่มนักวิจัยในสาขาอื่น ๆ

การตรวจเนื้อหา

1. แบเรียมออกไซด์ไททานเตด

ก๊าซคาร์บอนไดออกไซด์ (CO_2) ในชั้นบรรยากาศเกิดจากธรรมชาติ และเกิดจากมนุษย์ เช่น การเผาไหม้เชื้อเพลิงจากโรงงานอุตสาหกรรม ยานพาหนะต่างๆ และการตัดไม้ทำลายป่าเพื่อใช้เป็นที่อยู่อาศัยหรือ การเกษตรกรรม ก๊าซ CO_2 เป็นสาเหตุหลักที่ทำให้เกิดภาวะโลกร้อนและก๊าซเรือนกระจกที่ทำให้เกิดพลังงานความร้อนสะสมในบรรยากาศของโลกมากที่สุด ในบรรดาก๊าซเรือนกระจกชนิดอื่นๆ ทั้งยังมีแนวโน้มเพิ่มมากขึ้นด้วย ซึ่งหมายถึงผลกระทบต่ออุณหภูมิของผิวโลก และชั้นบรรยากาศเริ่มทวีความรุนแรงมากขึ้น นอกจากนี้มลพิษจากยานพาหนะนับว่าเป็นปัญหาหนึ่งที่สำคัญในการปล่อยก๊าซ CO_2 ขึ้นสู่ชั้นบรรยากาศ ทำให้เกิดการสะสมอยู่ในชั้นบรรยากาศมากขึ้น ดังนั้นจึงได้มีการสร้างวัสดุที่สามารถดูดซับ CO_2 เพื่อลดปัญหาภาวะโลกร้อน (Marten *et al.*, 2006)

แบเรียมออร์โทไททานेट (Barium Orthotitanate; Ba_2TiO_4) ถูกนำมาใช้เป็นวัสดุดูดซับก๊าซคาร์บอนไดออกไซด์ เนื่องจาก Ba_2TiO_4 สามารถดูดซับก๊าซ CO_2 ที่อุณหภูมิสูงประมาณ 800 องศาเซลเซียสเนื่องจากมีความเสถียรที่อุณหภูมิสูง และมีความเสถียรในการดูดซับและคายซับหลายครั้งเมื่อถูกนำไปใช้งานในช่วงอุณหภูมิสูง

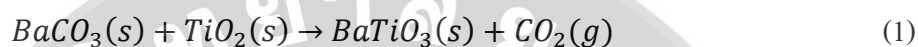


รูปที่ 1 โครงสร้างแบเรียมออร์โทไททานेट (Barium Orthotitanate; Ba_2TiO_4)

แบเรียมออร์โทไททานेटเป็นสารประกอบอนินทรีย์ ในระบบ $\text{BaCO}_3\text{-TiO}_2$ ที่มี BaCO_3 เป็นองค์ประกอบหลัก มีลักษณะทางกายภาพเป็นของแข็งสีขาว มีสูตรเป็น Ba_2TiO_4 มีโครงสร้างผลึกอยู่สองแบบคือ โมโนคลินิก และออร์โธโรมบิก โครงสร้างผลึกแบบโมโนคลินิกมีความเสถียรที่อุณหภูมิห้อง มีโครงสร้างเป็นแบบชนิด $\beta\text{-Ca}_2\text{SiO}_4$ มีแลตทิซพารามิเตอร์ คือ a เท่ากับ 0.612 นาโนเมตร b เท่ากับ 0.77 นาโนเมตร c เท่ากับ 1.05 นาโนเมตร และ β เท่ากับ 92.99° ในขณะที่โครงสร้างผลึกแบบออร์โธโรมบิกมีความเสถียรที่อุณหภูมิสูงกว่า 1000 องศาเซลเซียส มีโครงสร้างเป็นแบบชนิด $\beta\text{-K}_2\text{SO}_4$ มีแลตทิซพารามิเตอร์ คือ a เท่ากับ 0.765 นาโนเมตร b เท่ากับ 1.055 นาโนเมตร c เท่ากับ 0.61 นาโนเมตร และ β เท่ากับ 92.99° (Kang and Brown, 1973)

2. ปฏิกริยาสถานะของแข็ง

การเตรียมวัสดุผงจากปฏิกิริยาสถานะของแข็ง (solid state reaction) เป็นวิธีการที่อาศัยการเกิดปฏิกิริยาเคมีระหว่างสารตั้งต้นที่มีสถานะของแข็งผสมกันอยู่ซึ่งเป็นวิธีการที่นิยมใช้ในการเตรียมผงพวกรังสีประกอบออกไซด์เชิงซ้อนโดยใช้สารตั้งต้น ในกลุ่มคาร์บอเนต ไนเตรต ซัลไฟด์ แอซิเตทและออกซาเลต การสังเคราะห์สารแบเรียมออร์โทไททาเนต (Ba_2TiO_4) ได้จากการทำปฏิกิริยาระหว่าง แบเรียมคาร์บอเนต ($BaCO_3$) และแบเรียมไททาเนต ($BaTiO_3$) ดังสมการ 1



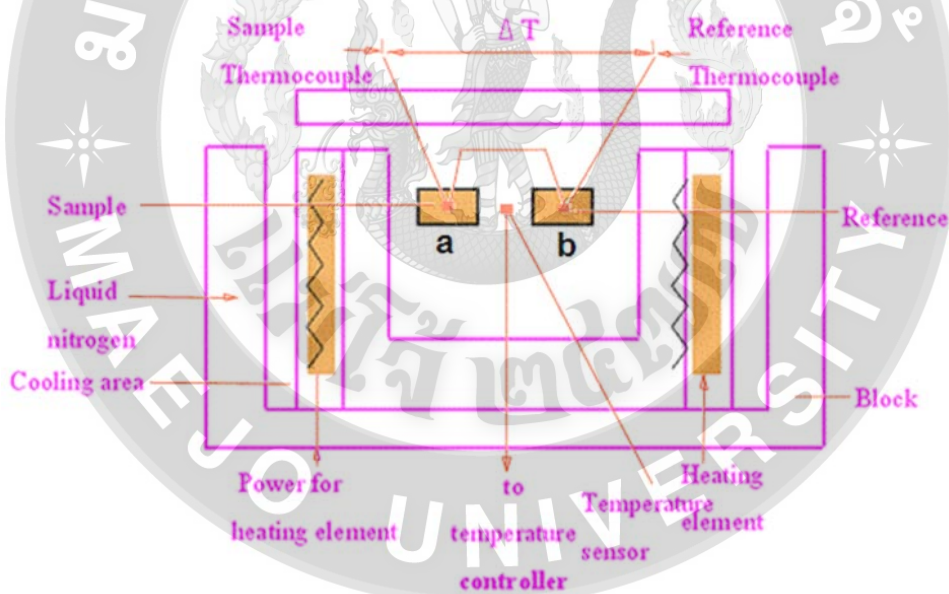
แบเรียมคาร์บอเนต ($BaCO_3$) และแบเรียมไททาเนต ($BaTiO_3$) สามารถเตรียมได้โดยการบดย่อยด้วยลูกบดแบบเปียก (wet ball milling) หลังจากนั้นทำให้สารละลายแห้งจนกลายเป็นของแข็งที่มีส่วนผสมของแบเรียมคาร์บอเนต ($BaCO_3$) และแบเรียมไททาเนต ($BaTiO_3$) จากนั้นให้ความร้อนเพื่อให้เกิดการสลายตัวหรือเกิดปฏิกิริยากันระหว่างสารตั้งต้นต่างชนิดกันแล้วเกิดเป็นชนิดใหม่ขึ้นมากระบวนการดังกล่าวเรียกว่าการเผาแคลไซน์ (calcination)

มีปัจจัยอยู่หลายประการที่มีอิทธิพลต่อการเกิดปฏิกิริยาสถานะของแข็งระหว่างอนุภาคของตัวทำปฏิกิริยาเช่นธรรมชาติทางเคมีของตัวทำปฏิกิริยาและสารที่เกิดขึ้นใหม่ขนาดของอนุภาคลักษณะการกระจายตัวของอนุภาคความแตกต่างของอนุภาคในวัสดุผสมความเป็นเนื้อเดียวกันของผสมสภาวะของบรรยากาศอุณหภูมิและระยะเวลาที่ใช้ในการเกิดปฏิกิริยาโดยทั่วไปแล้วถ้าใช้อนุภาคของวัสดุที่มีขนาดใหญ่อัตราการเกิดปฏิกิริยาในวัสดุผสมก็จะลดลงเนื่องจากอนุภาคของวัสดุต้องเคลื่อนที่ด้วยระยะทางที่ไกลขึ้นนอกจากนี้คุณภาพของการผสมอนุภาคของตัวทำปฏิกิริยาก็เป็นประเด็นสำคัญที่มีผลต่อระยะทางในการแพร่และปริมาณพื้นที่ผิวที่อนุภาคสัมผัสกันอีกด้วย

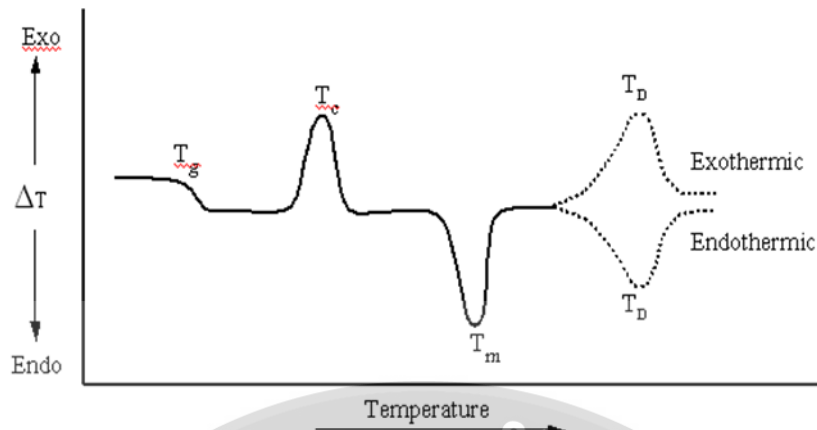
การเตรียมวัสดุผงจากปฏิกิริยาสถานะของแข็งมีค่าใช้จ่ายค่อนข้างน้อยวัสดุผงที่เตรียมได้มักจะมีปัญหาเรื่องการเกาะกลุ่มกันเป็นก้อนโต (agglomeration) ทำให้ต้องมีการบดย่อยลดขนาดอยู่เสมอเนื่องจากการบดย่อยต้องมีการใช้ลูกบด (media ball) จึงมีโอกาสทำให้วัสดุผงที่เตรียมได้มีสารแปลกปลอม (contamination) ปะปนมาด้วยและเมื่อนำไปใช้อาจจะทำให้เกิดเฟสที่ไม่ต้องการเกิดขึ้นในผลิตภัณฑ์ได้ (ไพรัช, 2553)

3. เครื่องวิเคราะห์ผลต่างเชิงความร้อน (Differential Thermal Analysis, DTA)

เครื่องวิเคราะห์ผลต่างเชิงความร้อนเป็นเครื่องที่ใช้วัดความแตกต่างของอุณหภูมิระหว่างสารตัวอย่าง และวัสดุที่ใช้เป็นสารอ้างอิงเทียบกับเวลาหรืออุณหภูมิ ขณะที่ตั้งโปรแกรมอุณหภูมิให้กับสารตัวอย่างไว้ในสารตัวอย่างในบรรยากาศใดบรรยากาศหนึ่งที่กำลังเผาไหม้ โดยทั่วไปแล้วจะได้กราฟ DTA จากการพล็อตค่าความแตกต่างของอุณหภูมิ (ΔT) บนแกนตั้งเทียบกับอุณหภูมิ (T) หรือเทียบกับเวลาในแกนนอน โดยระบุให้ปฏิกิริยาคูดความร้อน (endothermic reaction) เป็นพีคชี้ลงล่างและปฏิกิริยาคายความร้อน (exothermic reaction) เป็นพีคชี้ขึ้นบน หากไม่เกิดปฏิกิริยาใด ๆ กราฟจะเป็นเส้นตรง โดยที่ลักษณะ การเกิดปฏิกิริยา และตำแหน่งอุณหภูมิที่เกิดปฏิกิริยา สามารถบอกได้ ว่าเป็นปฏิกิริยาของวัตถุดิบ หรือออกไซด์ ชนิดใด รวมทั้งขนาด ของกราฟนำ มาคำนวณพื้นที่ใต้กราฟจะสามารถบอกปริมาณของวัตถุดิบ หรือออกไซด์นั้นๆ ได้



รูปที่ 2 ส่วนประกอบหลักของเครื่อง DTA



รูปที่ 3 กราฟ DTA กำหนดให้พีคของการดูดความร้อนชี้ลงด้านล่าง ΔT แทนสัญลักษณ์ความแตกต่างของอุณหภูมิ

รูปร่างและขนาดของกราฟ DTA เกิดการเปลี่ยนแปลงเชิงความร้อนในสภาพแวดล้อมของสารตัวอย่างและสารอ้างอิง และนำผลที่ได้มาศึกษากลไกการควบคุมปฏิกิริยาและลักษณะเฉพาะของสารตัวอย่าง ปกติแล้วแบ่งออกได้เป็น 2 ประเด็น คือ

1. สมการการถ่ายโอนความร้อน (heat transfer) ดังนี้

$$\frac{dq}{dt} = \frac{(T_a - T_b)}{R_{ab}} \quad (2)$$

เมื่อ $\frac{dq}{dt}$ คือ การไหลความร้อนระหว่างตำแหน่ง a กับ b

R_{ab} คือ ค่าความต้านทานความร้อน

2. สมการของปฏิกิริยาที่พัฒนาความสัมพันธ์ระหว่าง (ΔT) กับอุณหภูมิของสารตัวอย่าง ณ เวลาใดๆ และสามารถหาพลังงานกระตุ้นและอันดับของปฏิกิริยาได้

จากความสัมพันธ์ระหว่างการถ่ายโอนความร้อน และสมการที่แสดงปริมาณสัมพันธ์ของปฏิกิริยาที่เกิดขึ้น ทำให้สามารถศึกษาอิทธิพลของการไหลความร้อน ที่เกิดจากรูปร่างของกราฟ DTA และพื้นที่พีคนั้นได้ (วีระศักดิ์ และคณะ, 2543)

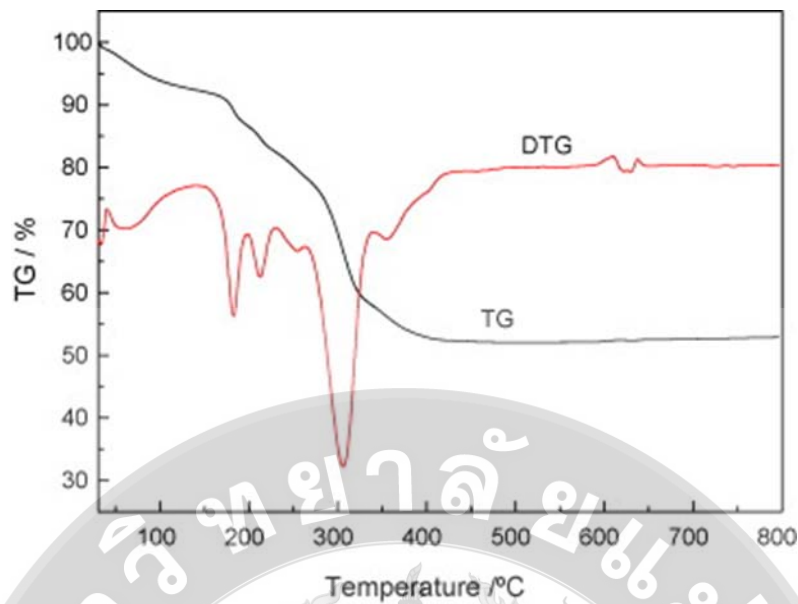
4. เครื่องวิเคราะห์การสูญเสียน้ำหนักเชิงความร้อน (Thermogravimetric analysis, TGA)



รูปที่ 4 เครื่องวิเคราะห์การสูญเสียน้ำหนักเชิงความร้อน (thermogravimetric analyzer, TGA)

รุ่น Perkin Elmer TGA7

เทอร์โมกราวิเมทรี (thermogravimetry) เป็นเทคนิคที่ใช้ตรวจสอบมวลของสารตัวอย่างเทียบกับเวลา หรือ อุณหภูมิให้แก่สารตัวอย่างนั้นในบรรยากาศเฉพาะตัว เรียกว่า การวิเคราะห์โดยวิธีชั่งน้ำหนักเชิงความร้อน (thermogravimetric analysis, TGA) ใช้อุปกรณ์ที่สำคัญ คือเครื่องชั่งสารเชิงความร้อน (thermobalance) หรือเครื่องมือที่ใช้วิเคราะห์โดยวิธีชั่งน้ำหนักเชิงความร้อน (thermogravimetric analyzer) ถ้าต้องการระบุเส้นกราฟ TGA ก็ใช้วิธีลากเส้นแบบอนุพันธ์ซึ่งเป็นเทคนิคที่ช่วยเพิ่มความถูกต้องแม่นยำในการตรวจวัดและให้ข้อมูลการวิเคราะห์ในแง่จลนพลศาสตร์ ณ อุณหภูมิต่างๆ ได้เป็นอย่างดี เทคนิคนี้มักจะเรียกว่า “เดริเวทีฟ เทอร์โมกราวิเมทริก อะนาลิซิส” (derivative thermogravimetric analysis, DTG) ซึ่งหมายถึง การพล็อตอัตราการสูญเสียมวลเทียบกับเวลา



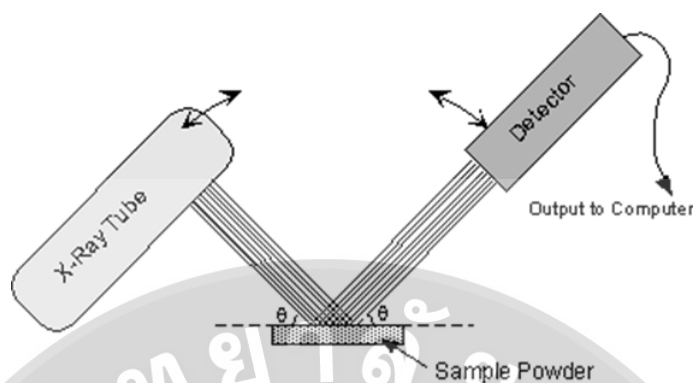
รูปที่ 5 ลักษณะกราฟของ TGA และ DTG

เทคนิคนี้เหมาะสำหรับการวิเคราะห์การเปลี่ยนแปลงสภาพของวัสดุที่เกี่ยวข้องกับการดูดซับแก๊สหรือระเหยของน้ำ การตกผลึก (crystallization) อันเนื่องมาจากการเปลี่ยนเฟส การแตกตัวของวัสดุ (decomposition) ศึกษาการเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชันและรีดักชัน หรือปริมาณสัมพัทธ์ (stoichiometry) ในการวิเคราะห์ตัวอย่าง ตัวอย่างจะถูกวางบนจานขนาดเล็ก ซึ่งเชื่อมต่อกับเครื่องชั่งละเอียดที่มีความไวต่อการเปลี่ยนแปลงสูง โดยที่ทั้งหมดจะอยู่ในเตาที่สามารถควบคุมอุณหภูมิและบรรยากาศได้ บรรยากาศภายในอาจจะเป็นแก๊สเฉื่อย เช่น อากาศ หรือ ออกซิเจน โดยน้ำหนักของตัวอย่างที่เปลี่ยนแปลงจะเกิดขึ้นที่อุณหภูมิของสารแต่ละชนิด โดยน้ำหนักที่หายไปนั้นเกิดมาจากการระเหย การย่อยสลาย หรือการเกิดปฏิกิริยาต่างๆ (ศักดิ์สิทธิ์, 2553)

5. เทคนิคการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ (X-Ray Diffraction)

เทคนิคการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ (X-ray Diffraction) เป็นเครื่องมือวิเคราะห์วัสดุพื้นฐานชนิดการวิเคราะห์แบบไม่ทำลาย (non-destructive analysis) เพื่อศึกษาเกี่ยวกับโครงสร้างของผลึก (crystal structure) การจัดเรียงตัวของโมเลกุลในสารประกอบต่างๆ ทั้งในเชิงคุณภาพ (qualitative) และปริมาณ (quantitative) โดยอาศัยหลักการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์และความรู้เกี่ยวกับระบบโครงสร้างผลึก (crystallography) เครื่องมือชนิดนี้มีความสำคัญมากในกระบวนการ

ควบคุมคุณภาพการผลิตสำหรับการตรวจสอบสมบัติวัสดุ และผลิตภัณฑ์ในกระบวนการผลิต
ขั้นตอนต่างๆ



รูปที่ 6 หลักการทำงานของเครื่องทดสอบการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์

จากรูปแสดงแผนผังการทำงานของเครื่องทดสอบการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ โดยเริ่มจากหม้อแปลงกระแสไฟฟ้าแรงดันสูง (high-tension transformer) ทำหน้าที่ปล่อยกระแสไฟฟ้าเข้าไปยังขั้วแคโทดทำให้เส้นลวดฟิลาเมนต์ที่ร้อนขึ้น และก่อให้เกิดการปลดปล่อยอิเล็กตรอนออกจากเส้นลวด ดังนั้น ค่าความต่างศักย์ ระหว่างขั้วแคโทดและแอโนดเพิ่มสูงขึ้น ทำให้อิเล็กตรอนวิ่งเข้าชนเป้า (target) ที่ขั้วแอโนด มีการปล่อยรังสีเอกซ์ออกมาผ่านหน้าต่างที่ทำด้วยเบอริลเลียม (Be window) หลอดรังสีเอกซ์ มีหลายชนิด เรียกชื่อตามชนิดของโลหะที่ใช้ทำแอโนด เช่น Mo W Cr Cu Co Ag Fe ซึ่งจะทำให้รังสีเอกซ์มีค่าความยาวคลื่นต่างๆ กัน ดังนั้นจึงควรเลือกใช้ให้เหมาะสมกับสารที่ต้องการวิเคราะห์ แต่โดยทั่วไปมักนิยมใช้ Cu ซึ่งให้ค่าความยาวคลื่น (λ) เท่ากับ 1.542 อังสตรอม จะมีทั้ง K_α และ K_β สำหรับการวิเคราะห์นี้มีความจำเป็นต้องใช้รังสีเอกซ์ความยาวคลื่นเดียว (monochromatic x-ray) ดังนั้นจึงต้องใช้แผ่นกรองเบต้าเพื่อกำจัด K_β เพื่อให้เหลือเพียง K_α อย่างเดียว การเลือกแผ่นกรองเบต้าควรเลือกให้เหมาะสมกับชนิดของหลอดรังสีเอกซ์ โดยดูจากค่าสัมประสิทธิ์การดูดซับมวล (mass absorption coefficient) จากนั้นรังสีเอกซ์ K_α จะถูกบีบให้เป็นลำแคบลงโดยไดเวอร์เจนสลิต ลำรังสีเอกซ์ที่ผ่านไดเวอร์เจนสลิตจะตกกระทบบนตัวอย่างซึ่งติดตั้งกับแกนของโกนิโอมิเตอร์ (goniometer) รังสีที่สะท้อนกลับจากสารตัวอย่างจะผ่านไปยังรีซีฟิงสลิตและเข้าไปยังหน่วยระบบสัญญาณเพื่อแปลงสัญญาณออกมาในรูปดิฟแฟร็กโตแกรม (diffractogram) แสดงความสัมพันธ์ระหว่างมุม 2θ และค่าความเข้มของรังสี (ศุภสโรช, 2543)

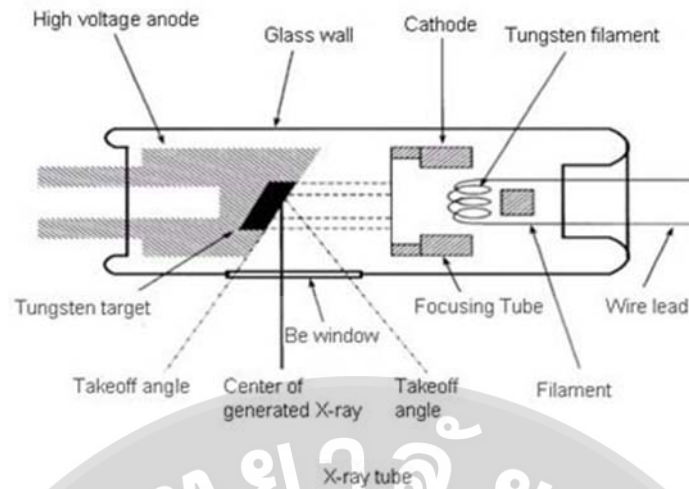
5.1 รังสีเอกซ์

รังสีเอกซ์ (X-Ray) จัดเป็นคลื่นแม่เหล็กไฟฟ้าซึ่งมีอำนาจทะลุทะลวงสูง มีความยาวคลื่นสั้นจัดอยู่ในช่วงระหว่าง 0.1-100 อังสตรอม หรือ 0.01 ถึง 10 นาโนเมตร ถูกค้นพบครั้งแรกในปี ค.ศ. 1895 โดยเรินต์เกน (W.C. Rontgen) ต่อมาได้มีการศึกษาเกี่ยวกับสมบัติและการเกิดอันตรกิริยาของรังสีต่อสาร ซึ่งเป็นประโยชน์ต่อวงการวิทยาศาสตร์อย่างมาก การเกิดอันตรกิริยาของรังสีเอกซ์กับสารนั้นก่อให้เกิดปรากฏการณ์ต่างๆ เช่น การเปล่งแสง (emission) การดูดกลืน (absorbance) การกระเจิง (scattering) หรือการเลี้ยวเบน (diffraction) เป็นต้น ปรากฏการณ์เหล่านี้ล้วนเป็นลักษณะเฉพาะของสารแต่ละชนิดซึ่งหลักการดังกล่าว สามารถนำมาใช้วิเคราะห์สารได้ดังนี้

1. ใช้วิเคราะห์หาองค์ประกอบของธาตุต่างๆ ในสารทั้งในเชิงปริมาณและคุณภาพ
2. ใช้ศึกษาหาโครงสร้างอิเล็กทรอนิกส์ (electronic structure) ซึ่งสามารถให้ข้อมูลเกี่ยวกับการเกิดพันธะเคมี (chemical bonding)
3. ใช้ศึกษาเกี่ยวกับโครงสร้างผลึก (crystal structure) หรือ โมเลกุลของสารด้วยการใช้เทคนิคการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์

5.2 แหล่งกำเนิดรังสีเอกซ์

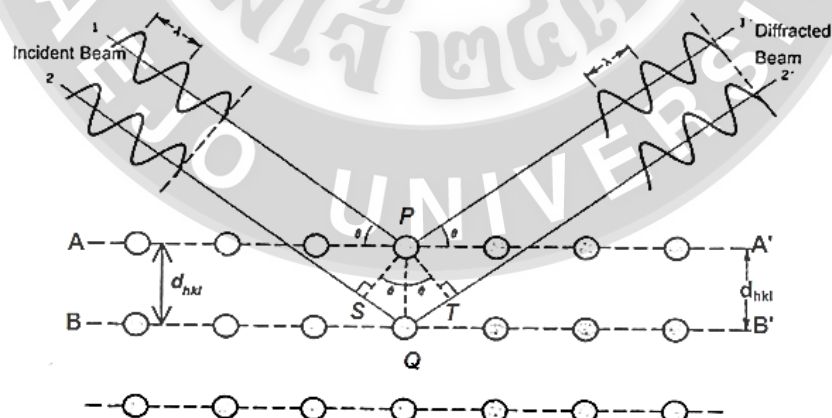
แหล่งกำเนิดรังสีเอกซ์มีทั้งที่เกิดขึ้นเองตามธรรมชาติจากการสลายตัวของนิวเคลียสธาตุกัมมันตรังสี และมนุษย์ผลิตขึ้นจากกลไกอิเล็กทรอนิกส์ กล่าวคือเมื่ออะตอมได้รับการกระตุ้น (excite) ด้วยอิเล็กตรอนที่มีพลังงานสูงวิ่งชนอะตอมทำให้เกิดอันตรกิริยา ระดับพลังงานของอิเล็กตรอนชั้นวงโคจรต่างๆ ของอะตอมมีค่าสูงขึ้นเกิดภาวะไม่เสถียร (unstable) ดังนั้นอิเล็กตรอนชั้นวงโคจรดังกล่าวจำเป็นต้องลดระดับพลังงานเข้าสู่ภาวะปกติ โดยมวลของอะตอมไม่เปลี่ยนแปลงปรากฏการณ์ดังกล่าวเป็นพลังงานปลดปล่อยพลังงานส่วนเกินในรูปแม่เหล็กไฟฟ้าฟोटอนออกมาในลักษณะพัลส์ (pulse) จากอะตอมทุกครั้งที่ได้รับการกระตุ้น คลื่นแม่เหล็กไฟฟ้าปลดปล่อยออกมาเรียกว่า “รังสีเอกซ์”



รูปที่ 7 ส่วนประกอบของหลอดรังสีเอกซ์

5.3 การเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์

เมื่อลำรังสีเอกซ์ตกกระทบบผิวหน้าของผลึกโดยทำมุม θ บางส่วนของรังสีเอกซ์จะเกิดการกระเจิงด้วยชั้นของอะตอมที่ผิวหน้า อีกส่วนหนึ่งของลำรังสีเอกซ์จะผ่านไปยังชั้นที่ 2 ของอะตอม ซึ่งบางส่วนจะเกิดการกระเจิง และส่วนที่เหลือจะผ่านเข้าไปยังชั้นที่ 3 ของอะตอมแสดงดังรูป



รูปที่ 8 การเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์

ถ้าอะตอมผลึกจัดเรียงตัวอย่างเป็นระเบียบและมีระยะห่างระหว่างอะตอมเท่าๆ กัน ลำรังสีเอกซ์ผ่านเข้าไปในแต่ละชั้นของอะตอมจะเกิดการเลี้ยวเบนเป็นลำขนานกัน การเลี้ยวเบนนี้ก็มีลักษณะคล้ายกับการเลี้ยวเบนแบบเกรตติงแบบสะท้อน (reflection grating) ซึ่งสำคัญในการเกิดการเลี้ยวเบน ของรังสีเอกซ์ขึ้นอยู่กับภาวะสองประการ คือ

1. รังสีที่ตกกระทบ รังสีเลี้ยวเบน และเส้นตั้งฉากกับผิวหน้าจะต้องอยู่ในระนาบเดียวกัน
2. ระยะห่างระหว่างชั้นของอะตอมควรมีค่าใกล้เคียงกับความยาวคลื่นของรังสีเอกซ์

จากรูป 2.10 จะพบว่ารังสีขนานตกลงบนผลึกที่จุด P และ Q ตามลำดับโดยทำมุม θ กับระนาบของผลึก การเลี้ยวเบนของรังสีจะเกิดขึ้นเมื่อระยะทางที่รังสีเอกซ์ 1 และ 2 เดินทางต่างกันเป็นจำนวนเท่าของความยาวคลื่น จะได้ว่า

$$n\lambda = 2d \sin \theta \quad (3)$$

โดยกำหนดให้

λ คือ ความยาวคลื่นของรังสีเอกซ์ (นาโนเมตร)

θ คือ มุมของเบรกก์ (องศา)

d คือ ระยะระหว่างระนาบของผลึก (นาโนเมตร)

โดยกฎข้อนี้เรียกว่ากฎของเบรกก์ (Bragg's law) ซึ่งแสดงให้เห็นว่า ถ้ารังสีเอกซ์ตกกระทบมีความยาวคลื่นคงที่แล้ว มุมของการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์จะเกิดขึ้นกับระยะห่างระหว่างระนาบของผลึก

6. เครื่องวัดการกระจายตัวของขนาดอนุภาค (Particle Size Analyzer)

ขนาดของอนุภาคเป็นสมบัติที่สำคัญอย่างหนึ่งที่น่าไปใช้ในการพัฒนาความเหมาะสมในการเรียงตัวของอนุภาคเมื่อนำไปพัฒนาในกระบวนการผลิตผลิตภัณฑ์ต่างๆ ให้มีคุณภาพดีขึ้น ซึ่งในการวัดขนาดอนุภาคสามารถทำได้หลายวิธี ทั้งนี้ขึ้นอยู่กับวิธีหรือเครื่องมือที่ใช้ในการวัด เครื่องมือที่ใช้วัดการกระจายตัวของอนุภาคขนาดต่างๆตั้งแต่ 0.1 ไมโครเมตร ถึง 300 ไมโครเมตร

โดยอาศัยหลักการดูดกลืนรังสีเอกซ์ในการหาปริมาณของอนุภาคที่มีขนาดหรือเส้นผ่านศูนย์กลางแตกต่างกันตามกฎของสโตก (Stoke's Law)

กฎของสโตก เป็นกฎที่ใช้อธิบายการตกของอนุภาคโดยอาศัยการกระจายตัวของอนุภาคในของเหลว กฎของสโตกนำมาใช้ในการวัดขนาดอนุภาคให้ได้ผลที่ถูกต้องแม่นยำที่สุดทั้งนี้ต้องขึ้นอยู่กับ

1. ในกรณีที่อนุภาคเป็นสารเซรามิก อนุภาคนั้นควรมีเส้นผ่านศูนย์กลางไม่เกิน 50 ไมครอน
2. ในระหว่างการวัดขนาดอนุภาคจำเป็นต้องควบคุมอุณหภูมิของสารแขวนลอยให้คงที่ตลอดเวลาของการตกตะกอน
3. อนุภาคแต่ละอนุภาคต้องตกตะกอนอย่างอิสระ โดยไม่มีอิทธิพลจากอนุภาคข้างเคียงมาเกี่ยวข้อง ดังนั้นสารแขวนลอยต้องมีความเข้มข้นไม่เกิน 50 เปอร์เซ็นต์ เพราะถ้าสารแขวนลอยมีความเข้มข้นมากเกินไปทำให้อนุภาคที่อยู่ใกล้กันเสียดสีหรือกระทบกันมาก ซึ่งเป็นอีกสาเหตุหนึ่งที่ทำให้ผลวิเคราะห์ที่ได้ผิดจากความเป็นจริง

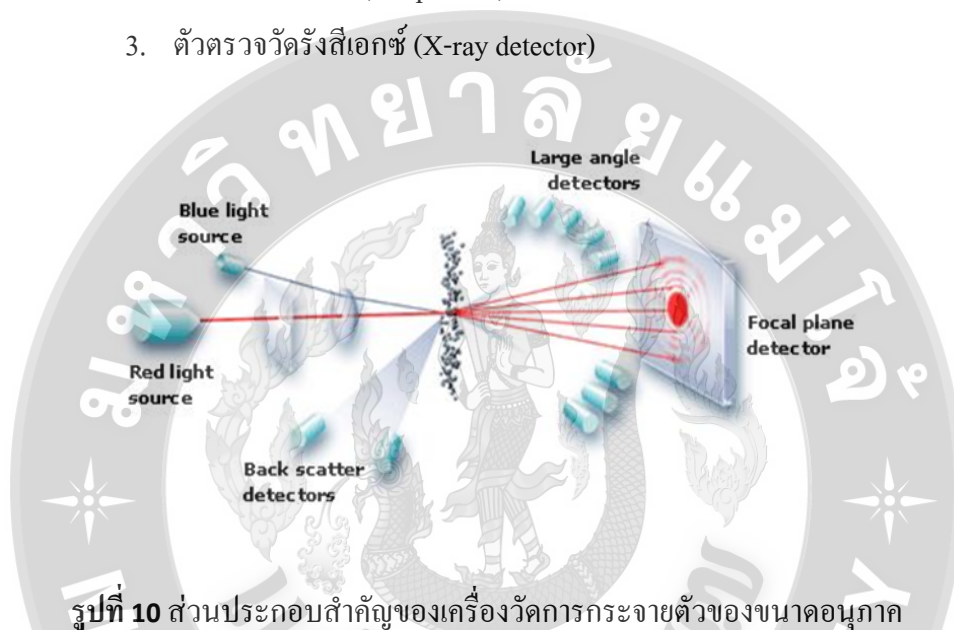


รูปที่ 9 เครื่องวัดการกระจายตัวของขนาดอนุภาค (particle size analyzer)

6.1 หลักการเบื้องต้น

การวัดขนาดอนุภาคอาศัยหลักการดัดกลืนรังสีเอกซ์ในการหาปริมาณของอนุภาคที่มีขนาดหรือเส้นผ่านศูนย์กลางแตกต่างกัน ตามกฎของสโต็ค ดังกล่าวไว้แล้วข้างต้น โดยทั่วไป เครื่องวัดขนาดอนุภาคจะมีส่วนประกอบที่สำคัญดังต่อไปนี้

1. แหล่งกำเนิดรังสีเอกซ์ (X-ray source)
2. เซลล์ใส่ตัวอย่าง (sample cell)
3. ตัวตรวจวัดรังสีเอกซ์ (X-ray detector)



รูปที่ 10 ส่วนประกอบสำคัญของเครื่องวัดการกระจายตัวของขนาดอนุภาค

จากแหล่งกำเนิดแสงเลเซอร์สีแดงและสีน้ำเงินเคลื่อนที่ผ่านกลุ่มตัวอย่างแสงสีแดงมีความยาวคลื่น 632.82 นาโนเมตร ใช้วัดอนุภาคขนาดใหญ่ และแสงสีน้ำเงินมีความยาวคลื่น 473.00 นาโนเมตร ใช้วัดอนุภาคขนาดเล็ก และมีตัวตรวจวัดรับแสงการเลี้ยวเบนของเลเซอร์ เพื่อทำการวิเคราะห์ค่าการกระจายตัวของขนาดอนุภาคและบันทึกค่าเฉลี่ยการกระจายตัวของขนาดอนุภาคด้วยการประมวลผลของเครื่องวัดการกระจายตัวของขนาดอนุภาคผ่านคอมพิวเตอร์

โดยมุมของการเลี้ยวเบนจะขึ้นกับขนาดอนุภาค ซึ่งความสัมพันธ์ดังนี้ (Rahaman, 2003)

$$\sin \theta = \frac{1.22\lambda}{T} \quad (4)$$

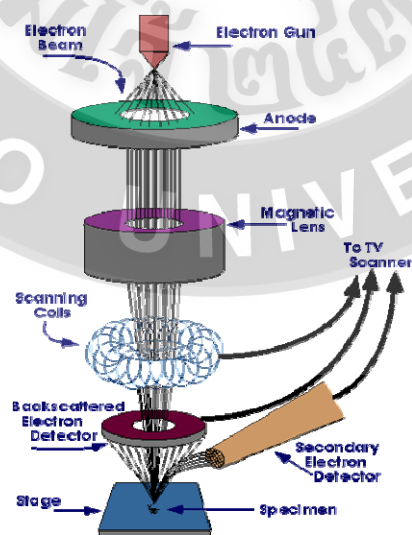
โดย θ คือ มุมของการเลี้ยวเบน (องศา)

T คือ ขนาดอนุภาค (นาโนเมตร)

λ คือ ความยาวคลื่นแสงที่กระทบอนุภาค (นาโนเมตร)

7. กล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด (Scanning Electron Microscope)

กล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนเป็นการศึกษาที่ผิวหรือบริเวณส่วนลึกใกล้ผิว โดยจะมี ส่วนประกอบสำคัญ คือ ปืนอิเล็กตรอนซึ่งจะมีการเร่งอิเล็กตรอนให้มีพลังงานประมาณ 20 กิโลอิเล็กตรอนโวลต์ ถึง 40 กิโลอิเล็กตรอนโวลต์ จากนั้นจะมีเลนส์คอนเดนเซอร์ เลนส์ใกล้วัตถุ และที่สำคัญมีส่วนที่เรียกว่า ขดลวดแสกน (scanning coil) ซึ่งคอยส่องกราดลำอิเล็กตรอนลงบนชิ้นงาน และเมื่ออิเล็กตรอนตกกระทบพื้นผิวของชิ้นงาน จะทำให้เกิดอิเล็กตรอนทุติยภูมิ อิเล็กตรอนสะท้อนกลับหรือรังสีอื่นๆ ที่ปลดปล่อยออกมาจากผิว ซึ่งจะถูกตรวจจับด้วยหัววัดแบบต่างๆ โดย จะทำการวัดแต่ละจุดที่มีการสแกน ซึ่งหลักการของกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด จะมี บางส่วนที่มีลักษณะการทำงานคล้ายการสแกนภาพในโทรทัศน์ สำหรับกำลังขยายภาพนั้นจะ พิจารณาจากกรอบสี่เหลี่ยม ซึ่งประกอบด้วยกลุ่มของเส้นตรงที่เรียกว่าเรสเตอร์ (raster) จะพบว่า เรสเตอร์ที่ถูกสแกนด้วยอิเล็กตรอนจะเล็กกว่าเรสเตอร์ที่ปรากฏบนจอภาพ



รูปที่ 11 แสดงแผนภาพส่วนประกอบหลักที่สำคัญที่ประกอบขึ้นเป็น

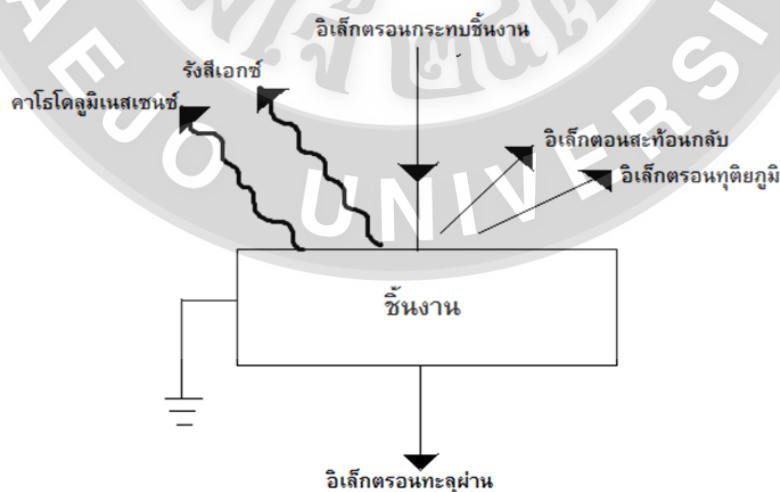
กล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด

ในการสร้างภาพในกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด จะใช้การตรวจจับอิเล็กตรอนที่หลุดออกจากผิว ซึ่งก็ได้จากการทำอันตรกิริยาของลำอิเล็กตรอนปฐมภูมิต่อชิ้นงานดังปรากฏในรูป ซึ่งแสดงแผนภาพของสิ่งที่เกิดขึ้น หรือลำอิเล็กตรอนตกกระทบชิ้นงาน โดยแปรเป็นสัญญาณต่างๆ ในกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด

สำหรับการสร้างภาพส่วนใหญ่แล้ว ในกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราดจะใช้สัญญาณจากอิเล็กตรอนทุติยภูมิ และอิเล็กตรอนสะท้อนกลับ นอกจากนั้นแล้วสัญญาณของรังสีเอกซ์ที่ถูกปลดปล่อยสามารถนำมาวิเคราะห์หาองค์ประกอบทางเคมีได้ (กอบวุฒิ, 2549)

ส่วนประกอบหลักหลักของกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราดที่สำคัญมีดังต่อไปนี้

1. แหล่งกำเนิดอิเล็กตรอน (electron source)
2. อิเล็กตรอนแมกเนติกเลนส์ (electromagnetic lens) หรือขดลวดทำหน้าที่ควบคุมการส่องกราดของลำอิเล็กตรอน
3. ปัมระบบสุญญากาศและควบคุมความดัน (control pressure lens system)
4. ช่องใส่ตัวอย่าง (specimen chamber)
5. ตัวตรวจวัดสัญญาณอิเล็กตรอน (electron signal detector)
6. อุปกรณ์สร้างภาพ (imaging devices)



รูปที่ 12 แสดงอันตรกิริยาที่สำคัญที่เกิดขึ้นบนชิ้นงานที่จะนำมาใช้ในการแปรสัญญาณ
ในกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด

สำหรับการสร้างภาพส่วนใหญ่แล้ว ในกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราดจะใช้สัญญาณจากอิเล็กตรอนทุติยภูมิ และอิเล็กตรอนสะท้อนกลับ นอกจากนั้นแล้วสัญญาณของรังสีเอ็กซ์ที่ถูกปลดปล่อยสามารถนำมาวิเคราะห์หาองค์ประกอบทางเคมีได้ (กอบวุฒิ, 2549)

8. เครื่องวิเคราะห์พื้นผิว (Surface Area Analyzer)

พื้นที่ผิว (surface area) เป็นสมบัติทางกายภาพที่มีความสำคัญต่อการนำไปใช้ประกอบการพิจารณาเพื่อนำสารนั้นไปพัฒนาเป็นผลิตภัณฑ์ต่างๆ ที่มีคุณภาพตามต้องการหรือตามมาตรฐานที่กำหนด

8.1 ทฤษฎีพื้นฐาน

บรูเนอร์เอ็มเมทท์และเทลเลอร์ (Stephen Brunauer, Paul Hugh Emmett and Edward Teller) ได้ศึกษาการดูดซับ (absorption) แก๊สในโตรเจนบนผิวของสารที่อยู่ในสถานะของแข็งที่มีลักษณะเป็นโมเลกุลหลายชั้น (multilayer) ภายใต้อุณหภูมิและความดันมาตรฐาน (Standard Temperature and Pressure, STP) พบว่าแก๊สในโตรเจนที่ถูกดูดซับนั้นจะมีส่วนหนึ่งที่เคลือบบนผิวของสารในลักษณะที่เป็นโมเลกุลชั้นเดียว (monolayer) และในขณะเดียวกันแก๊สในโตรเจนส่วนที่เหลือจะเคลือบบนผิวของสารในลักษณะที่เป็นโมเลกุลหลายชั้นซึ่งจากผลการศึกษาสามารถเขียนเป็นสมการที่เรียกว่า “สมการของ BET” (BET equation) (สุพะไชย์, 2555) ได้ดังนี้

$$\frac{P}{V} (P_0 - P) = \left[\frac{1}{V_m C} \right] + \left[\frac{C-1}{V_m C} \right] \cdot (P_0 - P) \quad (5)$$

โดยที่ P คือ ความดันของแก๊ส (ตัวถูกดูดซับ) ที่ใช้ในขณะที่ทำการทดลอง (มิลลิเมตรปรอท)

P_0 คือ ความดันอิ่มตัวของแก๊สที่เป็นตัวดูดซับ (มิลลิเมตรปรอท)

V คือ ปริมาตรของแก๊สที่ถูกดูดซับทั้งหมดที่ความดัน P (ลูกบาศก์เมตร)

V_m คือ ปริมาตรแก๊สโมโนเลเยอร์ที่ใช้ในการคลุมผิวของสารด้วยความหนา 1 ชั้นโมเลกุลเต็มพอดี (ลูกบาศก์เมตร)

C คือ ค่าคงที่ขึ้นอยู่กับพลังงานที่ใช้ในการดูดซับ

8.2 หลักการเบื้องต้น

การวัดพื้นที่ผิวจำเพาะของสารอาศัยหลักการวัดการเปลี่ยนแปลงปริมาตรของแก๊สในขณะแก๊สมีการเคลื่อนที่ (dynamic analysis) โดยแก๊สเป็นตัวดูดซับ (แก๊สไนโตรเจน) ผสมกับแก๊สเฉื่อย (inert gas) (แก๊สฮีเลียม) ในอัตราส่วนที่เหมาะสม และในการวัดปริมาตรของแก๊สไนโตรเจนที่ถูกดูดซับบนผิวของสารจะอาศัยความแตกต่างของสมบัติด้านการนำความร้อนของแก๊สแต่ละชนิด ทั้งนี้เพราะปริมาณการนำความร้อนของแก๊สแปรผันโดยตรงกับปริมาตรของแก๊สที่ไหลผ่านเซลล์นำความร้อน (Thermal Conductivity Cell, TCD) ซึ่งสามารถตรวจวัดได้

8.3 ส่วนประกอบและหลักการทำงานของเครื่อง

โดยทั่วไปเครื่องจะประกอบด้วย

1. ตัวจ่ายแก๊ส (gas supplier)
2. เครื่องควบคุมการไหล (flow controller) ของแก๊ส
3. ระบบใส่ตัวอย่าง
4. เซลล์นำความร้อน

1. ตัวจ่ายแก๊ส (gas supplier) ทำหน้าที่จ่ายแก๊สไปสู่ระบบต่างๆ ของเครื่อง

2. เครื่องควบคุมการไหล (flow controller) ของแก๊ส

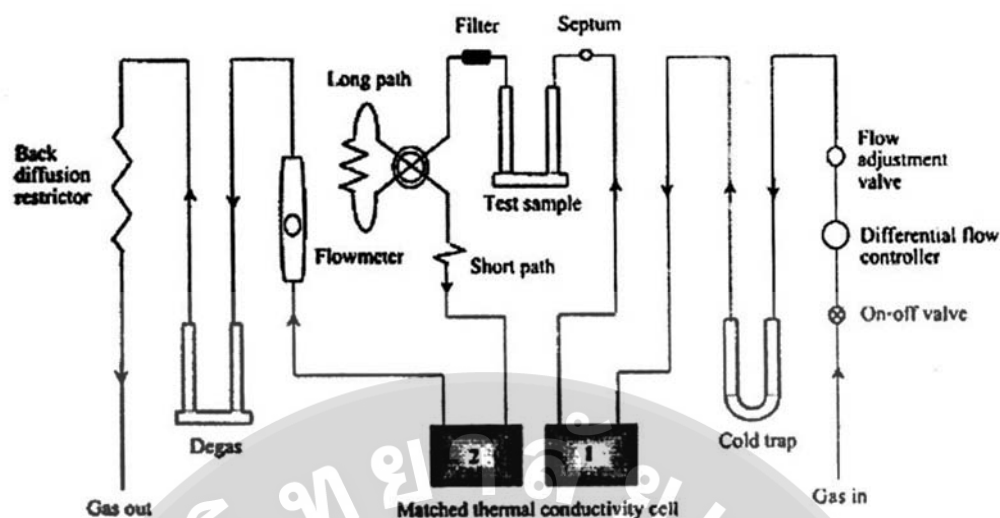
ทำหน้าที่ควบคุมอัตราการไหลของแก๊สผสม 2 ชนิด คือแก๊สไนโตรเจนและแก๊สฮีเลียม ซึ่งเป็นแก๊สพาหะ (carrier gas) ในอัตราส่วนที่เหมาะสมซึ่งอัตราการไหลของแก๊สผสมที่ผ่านเข้าเครื่องจะถูกควบคุมอยู่ที่ประมาณ 12 ถึง 15 ลูกบาศก์เซนติเมตรต่อนาที

3. ระบบใส่ตัวอย่าง

เป็นส่วนใหญ่สำหรับใส่ตัวอย่างที่ต้องการวัดพื้นที่ผิวซึ่งจะอยู่ระหว่างขั้วเซลล์นำความร้อนด้านขวาและซ้าย

4. เซลล์นำความร้อน

มีด้วยกันอยู่ 2 ชุดทำหน้าที่เป็นตัววัดปริมาณการนำความร้อนแตกต่างกันระหว่างขั้วเซลล์นำความร้อนทั้งสอง (ซึ่งเกิดจากความแตกต่างของปริมาณความเข้มข้นของแก๊สผสมของเซลล์นำความร้อนทั้งสอง) เมื่อเกิดการดูดซับและการคายออกมา



รูปที่ 13 หลักการทำงานของเครื่องวัดพื้นที่ผิว รุ่น FlowSorb LL 2300

จากรูป 2.18 แก๊สไนโตรเจนและแก๊สฮีเลียมจะถูกผสมในอัตราส่วนที่เหมาะสมตามที่ต้องการโดยเครื่องควบคุมการไหลของแก๊ส แก๊สผสมที่ได้จะไหลผ่านโคลด์แทรพ (cold trap) ที่หล่อเย็นด้วย ไนโตรเจนเหลว เพื่อให้สิ่งปนเปื้อนหรือแก๊สอื่นๆ ที่ไม่ต้องการควบแน่นอยู่ในหลอดแก้วโคลด์แทรพนี้ ส่วนแก๊สที่ผ่านเข้าไปในระบบจะเป็นแก๊สไนโตรเจนและแก๊สฮีเลียมบริสุทธิ์เท่านั้น ซึ่งแก๊สผสมนี้จะถูกส่งผ่านไปยังหัวเซลล์นำความร้อนด้านขวา (1) ผ่านหลอดใส่สารตัวอย่าง และหัวเซลล์นำความร้อนด้านซ้าย (2) หลังจากนั้นจะผ่านการวัดอัตราการไหลของแก๊ส (flowmeter) แล้วไหลออกสู่บรรยากาศภายนอก ณ อุณหภูมิห้อง โดยที่แก๊สไนโตรเจนจะยังไม่มีการดูดซับบนผิวของสารตัวอย่าง เนื่องจากแก๊สไนโตรเจนมีอุณหภูมิไม่ต่ำพอที่จะถูกดูดซับบนผิวของสารหรือมีน้อยมากจนทำให้ไม่สามารถวัดความแตกต่างของปริมาณการนำความร้อนระหว่างเซลล์นำความร้อนทั้งสองได้ ดังนั้นปริมาณการนำความร้อนของแก๊สไนโตรเจนในเซลล์นำความร้อนด้านขวา (1) จึงเท่ากับเซลล์นำความร้อนด้านซ้าย (2) และถือว่าสัญญาณนี้เป็น “สถานะเส้นฐาน” (base line)

เมื่อเริ่มทำการวิเคราะห์จะใช้ภาชนะบรรจุไนโตรเจนเหลวหล่อใส่หลอดสารตัวอย่างซึ่งขณะนี้สารตัวอย่างจะอยู่ภายใต้อุณหภูมิไนโตรเจนเหลว (ประมาณ 77 องศาเคลวิน หรือ -196 องศาเซลเซียส) แก๊สไนโตรเจนในแก๊สผสมจะควบแน่นแล้วถูกดูดซับลงบนผิวของสารตัวอย่าง โดยที่แก๊สฮีเลียมจะไม่มีการควบแน่น ทำให้ปริมาณแก๊สไนโตรเจนที่ไหลผ่านมายังเซลล์นำความร้อน

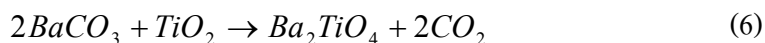
ร้อนด้านซ้าย (2) น้อยกว่าเซลล์นำความร้อนด้านขวา (1) จนกระทั่งแก๊สในโตรเจนถูกดูดซับครอบคุมทั่วผิวของสารตัวอย่างแล้ว ปริมาตรของแก๊สในโตรเจนที่เซลล์นำความร้อนด้านซ้าย (2) จึงกลับสู่สถานะเส้นฐาน ซึ่งขั้นตอนนี้เรียกว่า “การดูดซับ”

หลังจากนั้นจะทำการทดสอบเพื่อเป็นการยืนยันผลการวัดปริมาตรของแก๊สในโตรเจนที่ถูกดูดซับบนผิวของสารตัวอย่าง โดยนำภาชนะบรรจุในโตรเจนเหลวออกจากหลอดใส่สารตัวอย่าง เพื่อให้อุณหภูมิสารตัวอย่างสูงขึ้นและกลับสู่อุณหภูมิห้องอย่างรวดเร็วในขณะเดียวกันแก๊สในโตรเจนที่ควบแน่นและถูกดูดซับอยู่บนผิวของสารตัวอย่างก็จะกลับคืนสู่สถานะแก๊สอย่างรวดเร็วเช่นกัน ปริมาตรของแก๊สในโตรเจนส่วนนี้จะไหลผ่านไปยังเซลล์นำความร้อนด้านซ้าย (2) ทำให้เกิดความแตกต่างของปริมาณการนำความร้อนระหว่างเซลล์นำความร้อนอีกครั้งหนึ่ง และเมื่อเวลาผ่านไปสัญญาณนี้จะกลับสู่สถานะเส้นฐานดั้งเดิม ซึ่งเรียกขั้นตอนนี้ว่า “การคาย”

สัญญาณที่ได้จากขั้นตอนการคายนี้จะมีค่าต่ำกว่าสัญญาณในขั้นตอนของการดูดซับ ดังนั้นจึงมักนำข้อมูลจากขั้นตอนการคายนี้ไปประมวลผลเพื่อหาปริมาตรของแก๊สในโตรเจนที่ถูกดูดซับที่ผิวของสารตัวอย่าง

9. ผลงานวิจัยที่เกี่ยวข้อง

สารเซรามิกแบเรียมออร์โทไทเทเนต (Ba_2TiO_4) เป็นสารประกอบที่มีแบเรียมเป็นองค์ประกอบหลัก (Ba-rich compound) ในระบบ BaO-TiO_2 สาร Ba_2TiO_4 เป็นเฟสชั่วคราวที่พบในระหว่างการเตรียมแบเรียมไทเทเนต (BaTiO_3) จากสารตั้งต้น แบเรียมคาร์บอเนต (BaCO_3) และไทเทเนียมไดออกไซด์ (TiO_2) ด้วยวิธีการเกิดปฏิกิริยาสถานะของแข็ง สาร Ba_2TiO_4 มีสองโครงสร้างขึ้นอยู่กับช่วงอุณหภูมิ ในช่วงอุณหภูมิสูงถึง 1500 องศาเซลเซียส พบว่าโครงสร้างแบบออร์โธโรมบิก (orthorhombic) และในขณะที่ช่วงอุณหภูมิลดลงจะมีโครงสร้างแบบมอนอคลินิก (monoclinic) (Bland, 1961) เนื่องจาก Ba_2TiO_4 เป็นเฟสเปลี่ยนที่มักจะพบในการสังเคราะห์สารเซรามิก BaTiO_3 ซึ่งลดสมบัติทางไฟฟ้าของสารเซรามิกเฟอร์โรอิเล็กทริก BaTiO_3 จึงทำให้มีผลงานวิจัยในการสังเคราะห์สาร Ba_2TiO_4 มีจำนวนน้อย (Pfaff, 1991) แต่อย่างไรก็ตามก็ได้มีบางกลุ่มวิจัยได้รายงานสถานะการเกิดเฟส Ba_2TiO_4 จากระบบ BaO-TiO_2 เพื่อเป็นข้อมูลเบื้องต้นในการสังเคราะห์ BaTiO_3 ในปี ค.ศ. 1959 Templeton and Park ได้สังเคราะห์ Ba_2TiO_4 ด้วยเทคนิคปฏิกิริยาสถานะของแข็งที่สถานะ 1 บรรยากาศ CO_2 สาร Ba_2TiO_4 สามารถเกิดขึ้นได้ที่อุณหภูมิ 760 องศาเซลเซียส จากปฏิกิริยาดังแสดงในสมการ (6)



ในขณะที่สาร Ba_2TiO_4 สามารถเกิดขึ้นได้ที่อุณหภูมิ 1100 องศาเซลเซียส จากปฏิกิริยาดังแสดงในสมการ (7)



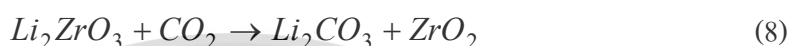
ต่อมาในปี ค.ศ. 1983 Beauger และคณะได้สังเคราะห์ BaTiO_3 ด้วยเทคนิคปฏิกิริยาสถานะของแข็ง และพบเฟส Ba_2TiO_4 ในระหว่างการเกิดปฏิกิริยา นอกจากนี้ในสภาวะการเผาแคลไซน์ในอากาศมีอัตราการเกิดเฟส Ba_2TiO_4 ได้ดีกว่าการเผาแคลไซน์ในบรรยากาศการเผาที่มีก๊าซ CO_2 และอัตราการเกิดเฟส Ba_2TiO_4 จะหยุดลงทันทีที่ปริมาณของ BaCO_3 หหมด (Beauger *et al.*, 1984) ในปี ค.ศ. 2004 Felgner และคณะ ได้สังเคราะห์ BaTiO_3 ด้วยเทคนิคปฏิกิริยาสถานะของแข็ง และพบว่าเฟส Ba_2TiO_4 แบบเฟสเดียวเมื่อทำการเผาแคลไซน์แบบดั้งเดิม ด้วยอุณหภูมิการเผาแคลไซน์ 950 องศาเซลเซียส (Felgner *et al.*, 2004)

ดังนั้นในงานวิจัยนี้จึงมุ่งเน้นการเตรียมผง Ba_2TiO_4 ที่มีความบริสุทธิ์สูง จากสารตั้งต้นแบเรียมคาร์บอเนต (BaCO_3) เข้าสู่แบเรียมไทเทเนต (BaTiO_3) ด้วยวิธีการเกิดปฏิกิริยาสถานะของแข็ง แล้วนำไปทดสอบประสิทธิภาพการดูดซับคาร์บอนไดออกไซด์ด้วยเทคนิค TGA และ DTA ในสภาวะที่แตกต่างกัน เช่น สภาวะบรรยากาศ ช่วงเวลา และอุณหภูมิ

ในปัจจุบันได้พัฒนาวัสดุเพื่อดูดซับคาร์บอนไดออกไซด์เพื่อให้ใช้งานได้ดีในช่วงอุณหภูมิสูง 400-600 องศาเซลเซียส โดยใช้สารเซรามิกในกลุ่มแคลเซียมออกไซด์ และสารประกอบออกไซด์ของลิเทียม (Kato *et al.*, 2002) ได้มีหลายรายงานวิจัยที่เกี่ยวข้องกับกระบวนการสังเคราะห์และวิธีการทดสอบประสิทธิภาพการดูดซับคาร์บอนไดออกไซด์ของสารเซรามิกในกลุ่มแคลเซียมออกไซด์ และสารประกอบออกไซด์ของลิเทียม Florin and Harris รายงานการวิจัยในปี 2008 (Florin and Harris, 2008) การเติมธาตุอัลคาไลน์เข้าสู่ CaO มีผลทำให้ได้ประสิทธิภาพการดูดซับคาร์บอนไดออกไซด์ได้เพิ่มมากขึ้นกว่าการใช้ CaO เป็นวัสดุดูดซับคาร์บอนไดออกไซด์เพียงอย่างเดียว จึงทำให้หลายกลุ่มวิจัยมุ่งเน้นศึกษาการเติมธาตุอัลคาไลน์เข้าสู่วัสดุ Derevschikov *et al.* ได้รายงานว่า การเติม Li_2CO_3 เข้าสู่ CaO สามารถเพิ่มประสิทธิภาพการดูดซับคาร์บอนไดออกไซด์ได้เพิ่มมากขึ้น แต่อย่างไรก็ตามพบว่าสารเซรามิกในกลุ่มที่มี CaO เป็น

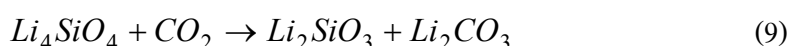
องค์ประกอบมีข้อจำกัดในเรื่องของประสิทธิภาพลดลงเมื่อนำมาใช้ดูดซับซ้ำ (Derevschikov *et al.*, 2011)

นอกจากนี้ได้มีการศึกษาสารประกอบออกไซด์ของลิเทียม ในปี 1998 Nakagawa and Ohashi ได้รายงานการวิจัยว่าลิเทียมเซอร์โคเนต (Li_2ZrO_3) สามารถทำปฏิกิริยากับ CO_2 ในช่วงอุณหภูมิ 450-550 องศาเซลเซียส ดังแสดงในสมการที่ (8)



จากการเกิดปฏิกิริยาสามารถทดสอบประสิทธิภาพการดูดซับคาร์บอนไดออกไซด์จากเทคนิค TG และผลจากการทดลองสามารถดูดซับคาร์บอนไดออกไซด์ได้ 20% โดยน้ำหนักของสารดูดซับ ซึ่งปริมาณการดูดซับคาร์บอนไดออกไซด์ได้มากกว่าสารดูดซับอื่น ๆ ที่มีรายงานในช่วงเวลานั้น แต่อย่างไรก็ตามสารดูดซับ Li_2ZrO_3 มีข้อจำกัดคือ อัตราการดูดซับคาร์บอนไดออกไซด์เกิดขึ้นช้ามาก (Nakagawa and Ohashi, 1998-1999) ในปี 2003 Ida and Lin ได้ศึกษาและอธิบายกลไกที่เกิดขึ้นในกระบวนการดูดซับคาร์บอนไดออกไซด์ของสาร Li_2ZrO_3 และได้นำเสนอ double-shell model ซึ่งเป็นการดูดซับคาร์บอนไดออกไซด์ด้วยการแพร่ผ่านของ CO_2 ผิวของอนุภาค Li_2ZrO_3 แล้วเริ่มทำปฏิกิริยากับ Li^+ และ O^{2-} แล้วเกิด ZrO_2 และ Li_2CO_3 นอกจากนี้พบว่าการเติม $\text{Li}_2\text{CO}_3/\text{K}_2\text{CO}_3$ เข้าสู่ Li_2ZrO_3 ช่วยเพิ่มอัตราเร็วในการดูดซับคาร์บอนไดออกไซด์ (Ida and Lin, 2003, Xiong *et al.* 2003) นอกจากนี้มีหลายกลุ่มวิจัยได้ศึกษาผลของโครงสร้างผลึกและโครงสร้างทางจุลภาคของ Li_2ZrO_3 ต่อประสิทธิภาพการดูดซับคาร์บอนไดออกไซด์ Li_2ZrO_3 พบว่าโครงสร้างผลึกไม่มีผลต่อประสิทธิภาพการดูดซับคาร์บอนไดออกไซด์ แต่อนุภาคที่ผ่านการอบผนึกที่อุณหภูมิ 950 องศาเซลเซียส ที่ทำให้อนุภาคมีขนาดใหญ่เป็นสองเท่าเมื่อเปรียบเทียบกับอนุภาคที่ไม่ผ่านการการอบผนึก และมีประสิทธิภาพการดูดซับคาร์บอนไดออกไซด์ลดลงเนื่องจากอนุภาคมีขนาดใหญ่ขึ้น (Nair, 2004)

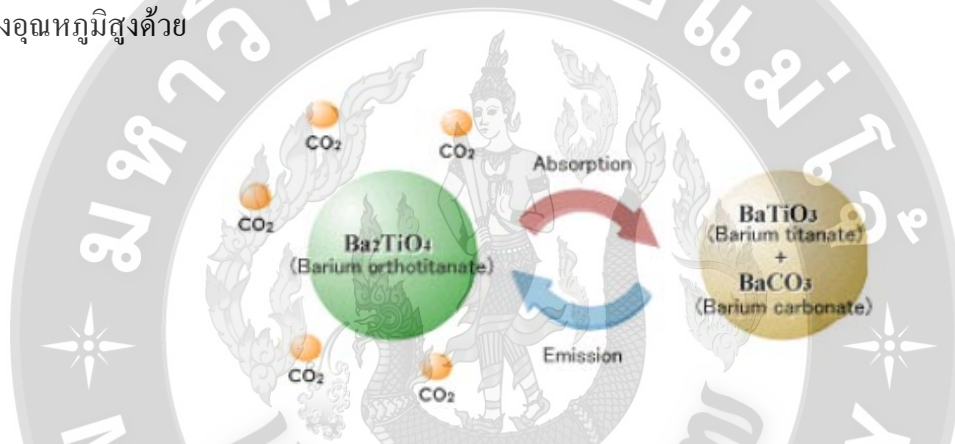
นอกจากนี้ในปี 2001 Nakagawa *et al.* ได้ทำการศึกษาสารเซรามิกในกลุ่มลิเทียมออร์โทไทเทเนต (Li_4SiO_4) สามารถเกิดปฏิกิริยากับ CO_2 ดังแสดงในสมการที่ (9)



จากการเกิดปฏิกิริยาสามารถทดสอบประสิทธิภาพการดูดซับคาร์บอนไดออกไซด์จากเทคนิค TG และผลจากการทดลองสามารถดูดซับคาร์บอนไดออกไซด์ได้ 36% โดยน้ำหนักของสาร

ดูดซับ ในช่วงอุณหภูมิ 700 องศาเซลเซียส ซึ่งปริมาณการดูดซับคาร์บอนไดออกไซด์ได้มากกว่า Li_2ZrO_3 (Kato and Nakagawa, 2001, Kato et al. 2002)

นอกจากนี้ในปี ค.ศ. 2007 Saito et al. ได้เริ่มสนใจศึกษาสารเซรามิก Ba_2TiO_4 เพื่อพัฒนาเป็นวัสดุดูดซับ CO_2 ที่สามารถใช้งานในช่วงอุณหภูมิมากกว่าสารเซรามิก Li_2ZrO_3 และ Li_4SiO_4 ในช่วงอุณหภูมิ 600-800 องศาเซลเซียส ซึ่งเป็นช่วงอุณหภูมิสูงกว่าในวัสดุเซรามิกประเภทแคลเซียมออกไซด์ (CaO) และสารประกอบออกไซด์ของลิเทียม (Marusawa and Saito, 2007) นอกจากนี้การเตรียมสารเซรามิก Ba_2TiO_4 สามารถสังเคราะห์ได้ง่ายจากการเติม BaCO_3 เข้าสู่ BaTiO_3 ด้วยวิธีการเกิดปฏิกิริยาสถานะของแข็ง (Solid State Reaction) ดังรูปที่ 14 สารเซรามิก Ba_2TiO_4 เสถียรในช่วงอุณหภูมิสูงกว่า 1000 องศาเซลเซียส ดังนั้นในการเกิดการดูดซับ CO_2 ได้ดีในช่วงอุณหภูมิสูงด้วย



รูปที่ 14 แสดงการดูดซับและการปล่อย CO_2 ของสารเซรามิกแบเรียมออธโอไทเทเนต (Saito and Sakabe, 2005)

จากการทบทวนวรรณกรรม พบว่างานวิจัยที่เกี่ยวข้องกับการศึกษาและพัฒนาวัสดุ Ba_2TiO_4 ที่ทำหน้าที่ดูดซับคาร์บอนไดออกไซด์มีน้อย ดังนั้นทางผู้วิจัยจึงได้เกิดแนวคิดที่จะศึกษาการสังเคราะห์สาร Ba_2TiO_4 และสาร Ba_2TiO_4 ที่ถูกเจือด้วย NiO ด้วยวิธีการเกิดปฏิกิริยาสถานะของแข็ง (ใช้เทคนิคการผสมออกไซด์แบบดั้งเดิม) เนื่องจากได้มีหลายงานวิจัยได้รายงานถึงผลของการเจือสาร NiO ต่อขนาดอนุภาคของสาร Ba_2TiO_4 ดังนั้นผู้วิจัยจึงสนใจนำ NiO เจือเข้าสู่ระบบ Ba_2TiO_4 เพื่อให้เกิดการเปลี่ยนแปลงขนาดของอนุภาคสารที่เตรียมได้ และเพื่อศึกษาผลของปริมาณ NiO ที่มีผลต่อประสิทธิภาพการดูดซับคาร์บอนไดออกไซด์ เพื่อเป็นองค์ความรู้ใหม่ที่สามารถนำไปพัฒนาแนวทางการวิจัยและเพื่อเสริมองค์ความรู้เดิมที่มีอยู่ รวมทั้งสามารถนำไปตีพิมพ์เผยแพร่และมุ่งเน้นเพื่อพัฒนาวัสดุเซรามิกที่มีศักยภาพเพื่อนำไปประยุกต์ใช้งานทางด้านสิ่งแวดล้อม

อุปกรณ์และวิธีการวิจัย

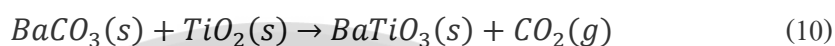
สารเคมีและอุปกรณ์ที่ใช้

1. แบเรียมคาร์บอเนต (BaCO_3) ความบริสุทธิ์ 99.0 เปอร์เซ็นต์ บริษัท Ajax Finechem
2. ไททาเนียมไดออกไซด์ (TiO_2) ความบริสุทธิ์ 99.0 เปอร์เซ็นต์ บริษัท Fluka
3. นิกเกิลออกไซด์ (NiO) ความบริสุทธิ์ 99.9 เปอร์เซ็นต์ บริษัท Aldrich
4. โพลีไวนิลแอลกอฮอล์ (polyvinyl alcohol: PVA) ผลิตโดยบริษัท Fluka ประเทศ
สวิตเซอร์แลนด์
5. เอทิลแอลกอฮอล์ (ethyl alcohol) ผลิตโดยบริษัท Merck ประเทศเยอรมัน
6. เครื่องซังคิจิตอล ผลิตโดยบริษัท AND รุ่น HM-300
7. กระป๋องพลาสติกพร้อมฝาปิดใช้ผสมสาร
8. ลูกบดเซอร์โคเนีย
9. เทปกาวยพลาสติก
10. เครื่องผสมสารแบบ ball-milling
11. ปีกเกอร์ขนาด 500 และ 1000 มิลลิลิตร
12. แท่งกวนสารขนาด 6 เซนติเมตร
13. เตาแผ่นความร้อน (hot plate) ผลิตโดยบริษัท Schott Gerate GMBH รุ่น SLK4
14. ตู้อบสาร ผลิตโดยบริษัท Griffin Grundy
15. ช้อนตักสาร
16. ครกบดสารที่ทำด้วยหยก (agate)
17. ถ้วยอลูมินา (alumina crucible)
18. เตาเผาสาร ผลิตโดยบริษัท Lenton Furnaces รุ่น 4280
19. Scanning Electron Microscopy (SEM) และอุปกรณ์ Energy Dispersive X-ray
Spectroscopy (EDX) พร้อม software (ศูนย์จุลทรรศน์อิเล็กตรอน คณะวิทยาศาสตร์
มหาวิทยาลัยเชียงใหม่)
20. Thermogravimetric and Differential Thermal Analysis (TG-DTA) (ศูนย์เครื่องมือ
วิทยาศาสตร์ มหาวิทยาลัยสงขลานครินทร์)
21. เครื่อง X-ray Diffractometer (XRD พร้อมฐานข้อมูล Powder Diffraction Files ของ
ICDD ใน CD-ROM (คณะวิทยาศาสตร์ มหาวิทยาลัยอุบลราชธานี)

การดำเนินการวิจัย

การเตรียมสารแบเรียมไททาเนต (BaTiO_3)

เตรียมสารแบเรียมไททาเนต จากสารตั้งต้น คือ ไททาเนียมไดออกไซด์ (TiO_2) และ แบเรียมคาร์บอเนต (BaCO_3) โดยคำนวณปริมาณสารตั้งต้นที่ต้องการใช้ เพื่อให้ได้ผงแบเรียมไททาเนตจำนวน 50 กรัม จากสมการเคมีต่อไปนี้



นำสารแบเรียมคาร์บอเนต (BaCO_3) และ ไททาเนียมไดออกไซด์ (TiO_2) เติลงหม้ออบพลาสติกผสมสาร ที่บรรจุลูกบดเซอร์โคเนีย พร้อมทั้งเติมเอทิลแอลกอฮอล์เพื่อช่วยเป็นสารหล่อลื่นในการบดผสมเปียกแล้วปิดฝาหม้ออบให้สนิท พันด้วยเทปกาวให้แน่น นำไปทำการบดย่อยเพื่อผสมสาร และลดขนาดอนุภาคด้วยเครื่องบดย่อยแบบใช้หม้อบดโดยใช้เวลาในการบด 24 ชั่วโมง

หลังจากผสมสารเสร็จแล้ว นำสารละลายเทลงในบีกเกอร์ที่มีแท่งคนสารแม่เหล็ก และทำให้แห้งโดยการให้ความร้อนและกวนสารด้วยแท่งคนสารพร้อมแม่เหล็ก จนกระทั่งของเหลวระเหยจนหมด นำผงที่ได้ อบที่อุณหภูมิ 120 องศาเซลเซียส นาน 24 ชั่วโมง นำออกจากเตาอบและทิ้งไว้ให้เย็น จากนั้นนำผงที่ได้ใส่ลงไปในถ้วยอะลูมินา และนำเข้าเตาเผาเพื่อเผาแคลไซน์ ที่อุณหภูมิ 1200 องศาเซลเซียส ด้วยอัตราการขึ้น/ลงของอุณหภูมิ 5 องศาเซลเซียสต่อนาที นาน 6 ชั่วโมง

การเตรียมแบเรียมออกซอไททาเนตที่ถูกเจือด้วยนิกเกิล ($\text{Ba}_2(\text{Ti}_{1-x}\text{Ni}_x)\text{O}_4$)

ในการทดลองนี้ทำการเตรียมสารแบเรียมออกซอไททาเนตที่ถูกเจือด้วยนิกเกิล มีสูตรทางเคมีเป็น $\text{Ba}_2(\text{Ti}_{1-x}\text{Ni}_x)\text{O}_4$ เมื่อ x มีค่าเป็น 0.00 0.03 0.06 0.10 และ 0.16 โดยเตรียมจากสารตั้งต้น คือ แบเรียมคาร์บอเนต และ แบเรียมไททาเนตที่สังเคราะห์ได้ เพื่อให้ได้ผงแบเรียมออกซอไททาเนตจำนวน 50 กรัม เมื่อคำนวณและชั่งสารเรียบร้อยแล้วนำสารตั้งต้น ที่ชั่งเสร็จแล้วเทลงหม้ออบพลาสติกผสมสาร ที่บรรจุลูกบดเซอร์โคเนีย พร้อมทั้งเติมเอทิลแอลกอฮอล์เพื่อช่วยเป็นสารหล่อลื่นในการบดผสมเปียกแล้วปิดฝาหม้ออบให้สนิท พันด้วยเทปกาวให้แน่น และนำไปทำการบดย่อยเพื่อผสมสาร และลดขนาดอนุภาคด้วยเครื่องบดย่อยแบบใช้หม้อบดโดยใช้เวลาในการบด 24 ชั่วโมง

หลังจากผสมสารเสร็จแล้ว นำสารละลายเทลงในบีกเกอร์ที่มีแท่งคนสารแม่เหล็ก และทำให้แห้งโดยการให้ความร้อนและกวนสารด้วยแท่งคนสารพร้อมแม่เหล็กจนกระทั่งของเหลวระเหย

จนหมด นำผงที่ได้ อบที่นำผงที่ได้ อบที่อุณหภูมิ 120 องศาเซลเซียส นาน 24 ชั่วโมง นำออกจากเตาอบและทิ้งไว้ให้เย็น และบดด้วยครกบดสาร และร่อนด้วยตะแกรงก็จะได้ผงละเอียดสีขาว และนำไปแคลไซน์ที่อุณหภูมิระหว่าง 800 และ 1200 องศาเซลเซียส

วิเคราะห์ผลต่างเชิงความร้อน และวิเคราะห์การสูญเสียน้ำหนักเชิงความร้อน

การศึกษาพฤติกรรมทางความร้อนของผงผสมทำได้โดยใช้เทคนิค การวิเคราะห์โดยวิธีชั่งน้ำหนักเชิงความร้อน (thermogravimetric analysis, TGA) เป็นเทคนิคที่ใช้ตรวจสอบมวลของสารตัวอย่างเทียบกับเวลา หรือ อุณหภูมิให้แก่สารตัวอย่างนั้นในบรรยากาศเฉพาะตัว และเครื่องวิเคราะห์ผลต่างเชิงความร้อน (Differential Thermal Analysis, DTA) ใช้วัดความแตกต่างของอุณหภูมิระหว่างสารตัวอย่าง และวัสดุที่ใช้เป็นสารอ้างอิงเทียบกับเวลาหรืออุณหภูมิ การวิเคราะห์พฤติกรรมทางความร้อนโดยใช้เทคนิค DTA-TGA นั้น สารตัวอย่างแบบรีมอธอไททานต์ที่เจือและไม่เจือ निकเกิด และสารอ้างอิง ถูกวางในถ้วยอะลูมิเนียมขนาดเล็ก โดยให้อุณหภูมิจนถึง 1300 องศาเซลเซียส โดยข้อมูลที่ได้จะอยู่ในรูปการดูดพลังงาน (endothermal) การคายพลังงาน (exothermal) และเปอร์เซ็นต์ในการสูญเสียน้ำหนักที่อุณหภูมิต่างๆ

การวิเคราะห์พฤติกรรมการเกิดเฟสด้วยเทคนิคการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ (XRD)

เป็นเครื่องมือที่ใช้ในการวิเคราะห์โครงสร้างผลึกของสารประกอบและแร่ที่สามารถแยกประเภทและชนิดของวัสดุที่พบในธรรมชาติว่ามีรูปแบบโครงสร้างผลึกแบบใดหรือจำแนกได้ว่าวัสดุที่พบเห็นนั้นเป็นแร่ชนิดใด โดยทำการวัดค่าความเข้มของรังสีที่สะท้อนออกมาที่มุมต่างๆ เปรียบเทียบกับข้อมูลมาตรฐานที่ทำการตรวจวัดโดยองค์กร JCPDS (Joint Committee of Powder Diffraction Standards)

การวิเคราะห์ขนาดอนุภาคโดยเทคนิคการเลี้ยวเบนของแสง (Diffraction Particle Size Analyzer)

การหาขนาดอนุภาค โดยใช้เทคนิคการวิเคราะห์ขนาดอนุภาคด้วยการเลี้ยวเบนของแสงเลเซอร์ (Laser diffraction) ซึ่งเป็นเทคนิคที่ใช้ตรวจสอบพฤติกรรมขนาดอนุภาค โดยอาศัยหลักการเลี้ยวเบนของคลื่นแม่เหล็กไฟฟ้า แล้วแสดงในกราฟความถี่สะสม

การวิเคราะห์ด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด (SEM)

นำผงแบบรีมอไททานต์ที่เจือและไม่เจือ निकเกิดบดให้เป็นผงละเอียด จากนั้นนำไปละลายในเอทานอล เพื่อให้อนุภาคผงมีการกระจายตัวแล้วนำไปเข้าเครื่องอัลตราโซนิคส์เพื่อช่วยให้

อนุภาคกระจายตัวได้ดีขึ้น ประมาณ 3 นาที่ นำอนุภาคแขวนลอยหยดลงบนผิวหน้าของสับทำให้แห้งแล้วนำไปเคลือบทองคำเพื่อนำไปวิเคราะห์ด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนต่อไป

การวิเคราะห์พื้นที่ผิว (BET)

การวัดพื้นที่ผิวจะเพาะของสารอาศัยหลักการวัดการเปลี่ยนแปลงปริมาตรของแก๊สในขณะทีแก๊สมีการเคลื่อนที่ (dynamic analysis) โดยแก๊สเป็นตัวดูดซับ (แก๊สไนโตรเจน) ผสมกับแก๊สเฉื่อย (แก๊สฮีเลียม) ในอัตราส่วนที่เหมาะสม และในการวัดปริมาตรของแก๊สไนโตรเจนที่ถูกดูดซับบนผิวของสารจะอาศัยความแตกต่างของสมบัติการนำความร้อนของแก๊สแต่ละชนิด

ก่อนที่จะทำการวัดพื้นที่ผิวของสาร สิ่งสำคัญที่ควรคำนึงถึง คือสารที่ใช้ในการวัดต้องแห้งและปราศจากสิ่งปนเปื้อนที่อาจจะเป็นสาเหตุทำให้ค่าพื้นที่ผิวของสารที่ได้นั้นเปลี่ยนแปลงไป ดังนั้นจึงต้องทำการไล่แก๊ส (degassing) ออกจากสารก่อนทุกครั้งที่จะนำมาวัด โดยใช้อุณหภูมิและเวลาที่เหมาะสมกับสารนั้นจากนั้นสัญญาณที่ได้ไปประมวลผลเพื่อหาปริมาตรของแก๊สไนโตรเจนที่ถูกดูดซับที่ผิวของสารตัวอย่าง

การวิเคราะห์ประสิทธิภาพการดูดซับ CO_2

การศึกษาประสิทธิภาพการดูดซับ CO_2 ของผงที่เตรียมได้นั้น ทำได้โดยใช้เทคนิคการวิเคราะห์ผลต่างของน้ำหนักเชิงความร้อน (thermogravimetric analysis, TGA) ภายใต้สภาวะที่มี CO_2 แล้วเปรียบเทียบลักษณะกราฟและการเปลี่ยนแปลงของน้ำหนัก ซึ่งแสดงการดูดซับ CO_2 ที่แตกต่างกันของสารตัวอย่าง

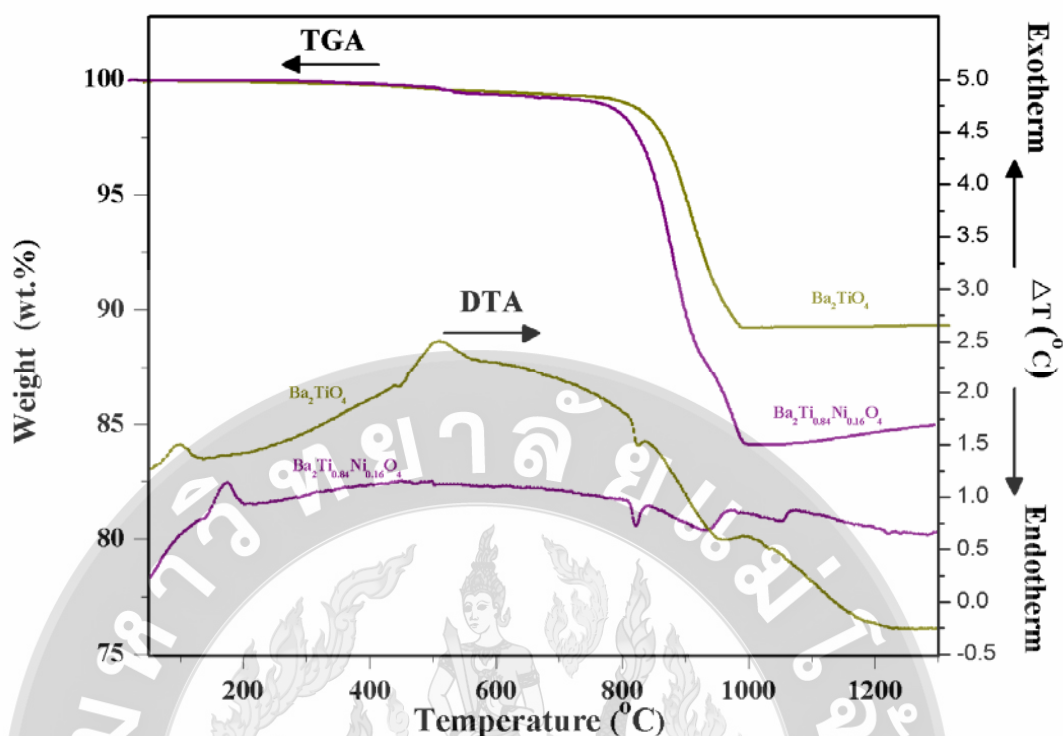
ผลการวิจัยและวิจารณ์ผลการวิจัย

ผลการวิเคราะห์พฤติกรรมทางความร้อน

จากผลการวิเคราะห์พฤติกรรมทางความร้อนของผงผสม Ba_2TiO_4 และ $\text{Ba}_2\text{Ti}_{0.84}\text{Ni}_{0.16}\text{O}_4$ แสดงดังรูป 15 พบว่าในช่วงอุณหภูมิประมาณ 140 ถึง 170 องศาเซลเซียสกราฟ DTA ของทั้งสองผงผสมแสดงปฏิกิริยาคายพลังงานความร้อน ซึ่งคาดว่าเกิดจากความคลาดเคลื่อนของเครื่องมือในช่วงอุณหภูมิต่ำ ที่อุณหภูมิ 520 และ 620 องศาเซลเซียสเกิดปฏิกิริยาคูดพลังงานความร้อนของผงผสม Ba_2TiO_4 และ $\text{Ba}_2\text{Ti}_{0.84}\text{Ni}_{0.16}\text{O}_4$ คาดว่าเกิดการสลายตัวของสารประกอบอินทรีย์ที่เกิดขึ้นระหว่างการบดผสม (อ่อนละมี, 2552 และ ราชนาสุรณ์, 2553)

สำหรับกราฟแสดงพฤติกรรมทางความร้อนกราฟ DTA ของผงผสม Ba_2TiO_4 พบว่าที่อุณหภูมิ 800 องศาเซลเซียส เกิดปฏิกิริยาคูดพลังงานความร้อน และเกิดปฏิกิริยาคายพลังงานความร้อนที่อุณหภูมิ 1000 องศาเซลเซียส ซึ่งสอดคล้องกับกราฟ TGA ที่สูญเสียน้ำหนักมากที่สุดประมาณ 10.76 % ในช่วงอุณหภูมิระหว่าง 800 และ 1000 องศาเซลเซียส คาดว่าในช่วงอุณหภูมินี้ จะเริ่มเกิดการสลายตัวของสารตั้งต้น BaCO_3 ซึ่งมีอุณหภูมิการสลายตัวที่ 800 องศาเซลเซียสแล้วรวมกับ BaTiO_3 เกิดเป็นสารประกอบ Ba_2TiO_4

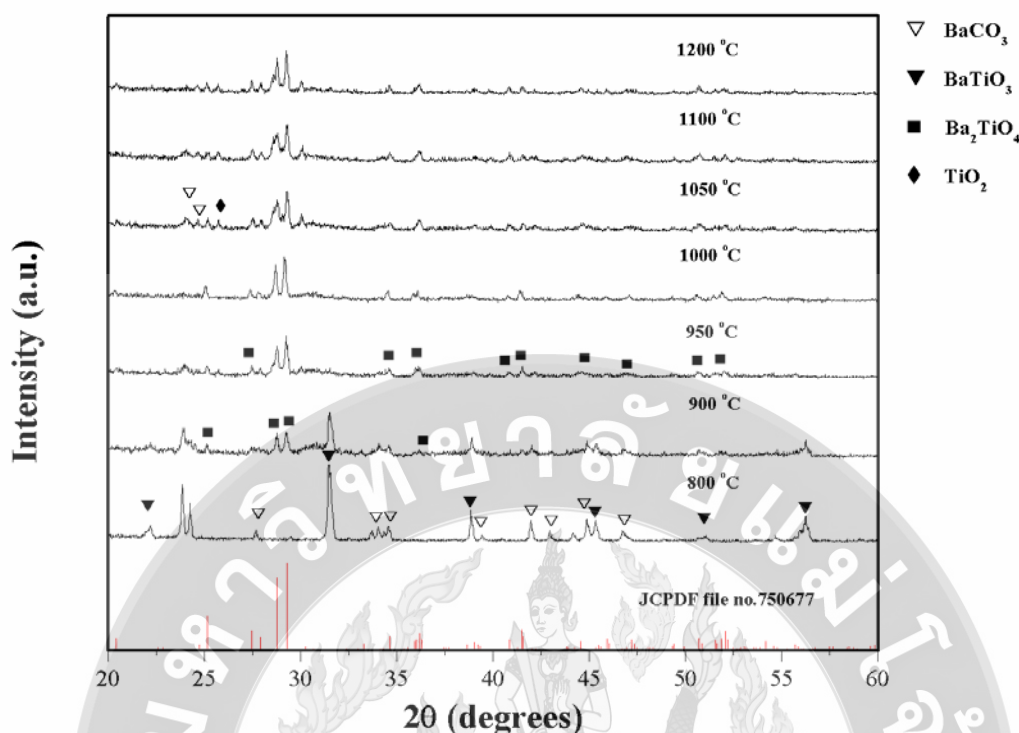
ในขณะที่ระบบ $\text{Ba}_2\text{Ti}_{0.84}\text{Ni}_{0.16}\text{O}_4$ พบว่าที่อุณหภูมิ 800 องศาเซลเซียส เกิดปฏิกิริยาคูดพลังงานความร้อน และเกิดปฏิกิริยาคายพลังงานความร้อนที่อุณหภูมิ 1000 และ 1050 องศาเซลเซียส ซึ่งสอดคล้องกับกราฟ TGA ที่สูญเสียน้ำหนักมากที่สุดประมาณ 15.14 % ในช่วงอุณหภูมิระหว่าง 800 และ 1050 องศาเซลเซียส คาดว่าในช่วงอุณหภูมินี้จะเริ่มเกิดการสลายตัวของสารตั้งต้น BaCO_3 ซึ่งมีอุณหภูมิการสลายตัวที่ 800 องศาเซลเซียสแล้วรวมกับ BaTiO_3 c|NiO เกิดเป็นสารประกอบ $\text{Ba}_2\text{Ti}_{0.84}\text{Ni}_{0.16}\text{O}_4$ จากกราฟการวิเคราะห์เชิงความร้อน (TGA-DTA) ของผงผสม Ba_2TiO_4 และ $\text{Ba}_2\text{Ti}_{0.84}\text{Ni}_{0.16}\text{O}_4$ ทำให้สามารถเลือกช่วงอุณหภูมิในการเผาแคลไซน์อยู่ในช่วงอุณหภูมิ 800 ถึง 1200 องศาเซลเซียส



รูปที่ 15 กราฟ DTA-TGA ของสารแบเรียมออร์โทไททาเนต ($\text{Ba}_2\text{Ti}_{1-x}\text{Ni}_x\text{O}_4$)

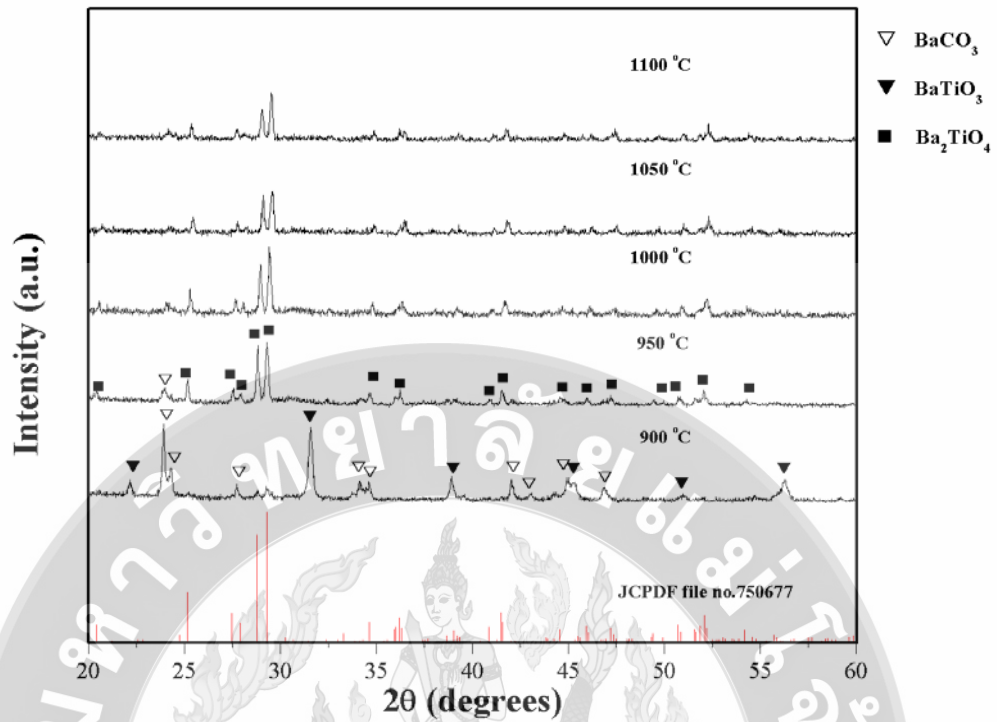
ผลการวิเคราะห์พฤติกรรมการเกิดเฟสด้วยเทคนิค XRD

จากผลการวิเคราะห์พฤติกรรมการเกิดเฟสด้วยเทคนิคการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ (X-Ray Diffraction, XRD) ของผง Ba_2TiO_4 เวกเคลไซน์ที่อุณหภูมิ 800 ถึง 1200 องศาเซลเซียส นาน 2 ชั่วโมง ด้วยอัตราการขึ้น/ลงของอุณหภูมิ 5 องศาเซลเซียสต่อนาที แสดงดังรูปที่ 16 พบว่า ที่อุณหภูมิ 800 องศาเซลเซียสเกิดปฏิกิริยาของสารตั้งต้นเพียงบางส่วน จึงพบฟีกของสารตั้งต้น BaCO_3 , BaTiO_3 ปะปนกับฟีก Ba_2TiO_4 เมื่อเพิ่มอุณหภูมิเป็น 900 และ 950 องศาเซลเซียส เริ่มเกิด Ba_2TiO_4 เพิ่มขึ้นแต่ยังมีสารตั้งต้นปะปนอยู่ ที่อุณหภูมิ 1000 องศาเซลเซียส เกิดเป็น Ba_2TiO_4 เพียงเฟสเดียว ซึ่งตรงกับข้อมูลมาตรฐานในแฟ้มข้อมูล JCPDS file no. 75-0677 เป็นเฟสโมโนคลินิก และในช่วงอุณหภูมิมากขึ้น คือ 1100 และ 1200 องศาเซลเซียส เริ่มเกิดเฟสแปดเหลี่ยม TiO_2 เกิดขึ้น (ราชานุสรณ์, 2553)

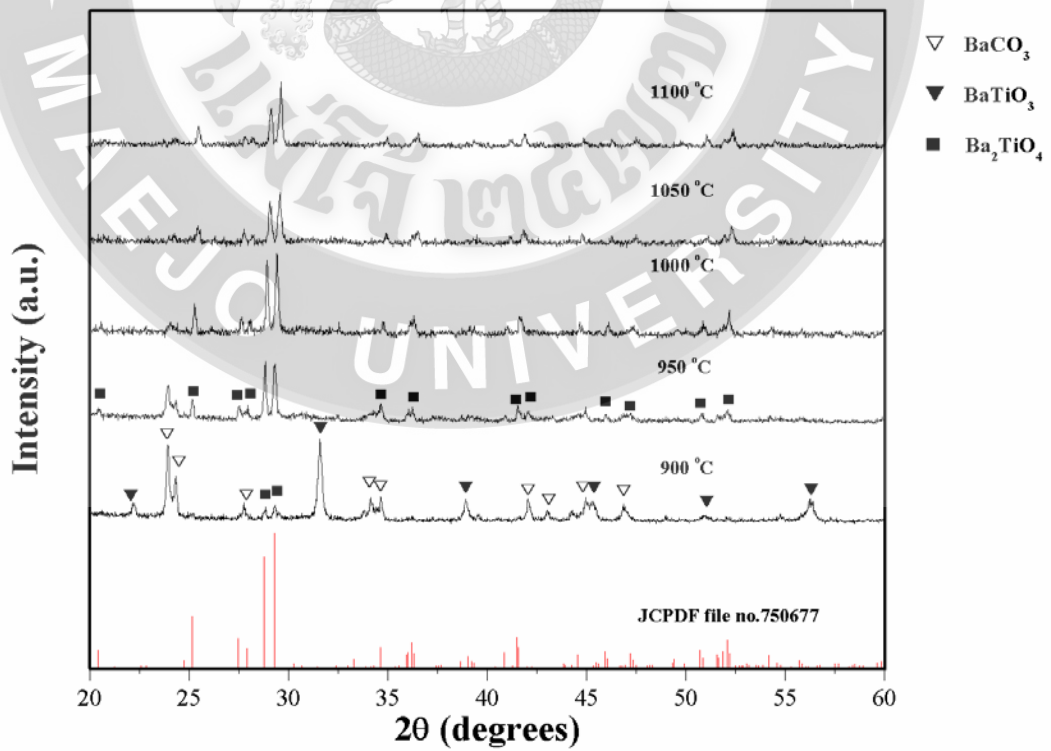


รูปที่ 16 รูปแบบการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ของผง Ba_2TiO_4

ผง $\text{Ba}_2(\text{Ti}_{0.97}\text{Ni}_{0.03})\text{O}_4$ และ $\text{Ba}_2(\text{Ti}_{0.94}\text{Ni}_{0.06})\text{O}_4$ เผาแคลไซต์ที่อุณหภูมิ 900 ถึง 1100 องศาเซลเซียส นาน 2 ชั่วโมง ด้วยอัตราการขึ้น/ลงของอุณหภูมิ 5 องศาเซลเซียสต่อนาที แสดงดังรูปที่ 17 และ 18 พบว่าที่อุณหภูมิ 900 องศาเซลเซียส เกิดการก่อตัวเป็น $\text{Ba}_2(\text{Ti}_{0.97}\text{Ni}_{0.03})\text{O}_4$ และ $\text{Ba}_2(\text{Ti}_{0.94}\text{Ni}_{0.06})\text{O}_4$ แต่อย่างไรก็ตามยังคงมีสารตั้งต้น BaTiO_3 กับ BaCO_3 เหลืออยู่และไม่พบฟลักของ NiO เนื่องจากไอออน Ni^{2+} เข้าแทนที่ตำแหน่งของไอออน Ti^{4+} ได้อย่างสมบูรณ์จึงส่งผลให้มีขนาดผลึกที่เปลี่ยนแปลงไป [32] ที่อุณหภูมิ 950 องศาเซลเซียส เริ่มเกิด $\text{Ba}_2(\text{Ti}_{0.97}\text{Ni}_{0.03})\text{O}_4$ และ $\text{Ba}_2(\text{Ti}_{0.94}\text{Ni}_{0.06})\text{O}_4$ ที่เป็นเฟสโมโนคลินิกเพิ่มมากขึ้น ยังคงพบเฟสปะปนจากสารตั้งต้นคือ BaTiO_3 กับ BaCO_3 ที่อุณหภูมิ 1000-1100 องศาเซลเซียส เกิดเป็นเฟสของ $\text{Ba}_2(\text{Ti}_{0.97}\text{Ni}_{0.03})\text{O}_4$ และ $\text{Ba}_2(\text{Ti}_{0.94}\text{Ni}_{0.06})\text{O}_4$ ที่เป็นเฟสโมโนคลินิกและยังคงมีสารตั้งต้น BaCO_3 ปะปนอยู่ ดังนั้นจึงไม่สามารถเตรียมผง $\text{Ba}_2(\text{Ti}_{0.97}\text{Ni}_{0.03})\text{O}_4$ และ $\text{Ba}_2(\text{Ti}_{0.94}\text{Ni}_{0.06})\text{O}_4$ ที่เป็นเฟสเดียวได้

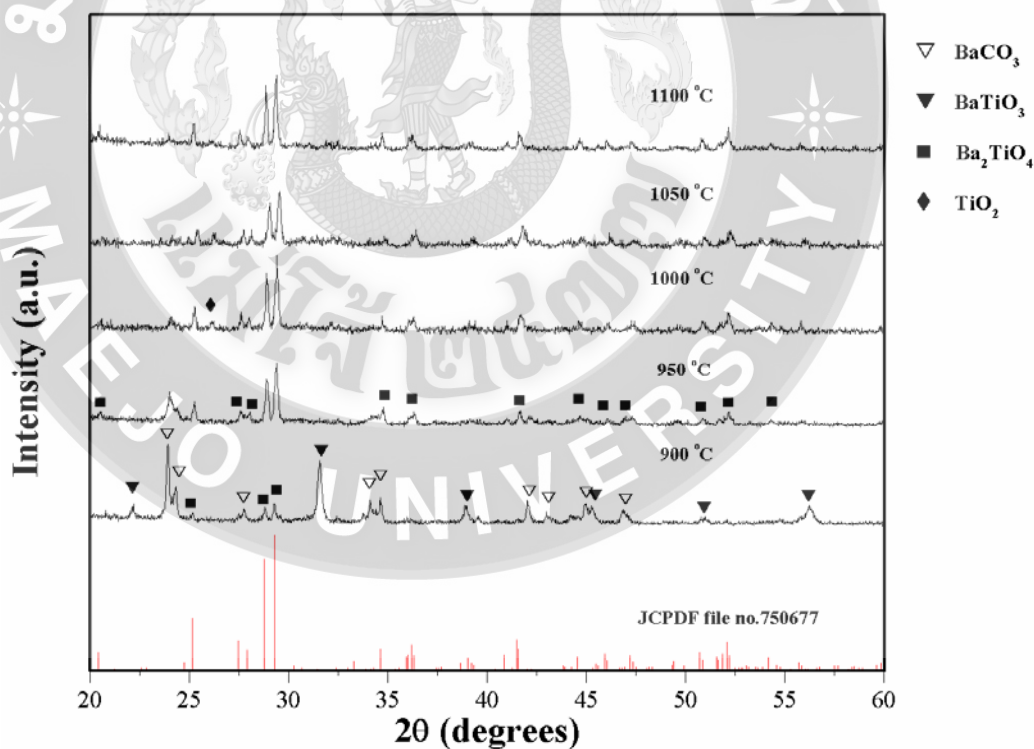


รูปที่ 17 รูปแบบการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ของผง $\text{Ba}_2(\text{Ti}_{0.97}\text{Ni}_{0.03})\text{O}_4$

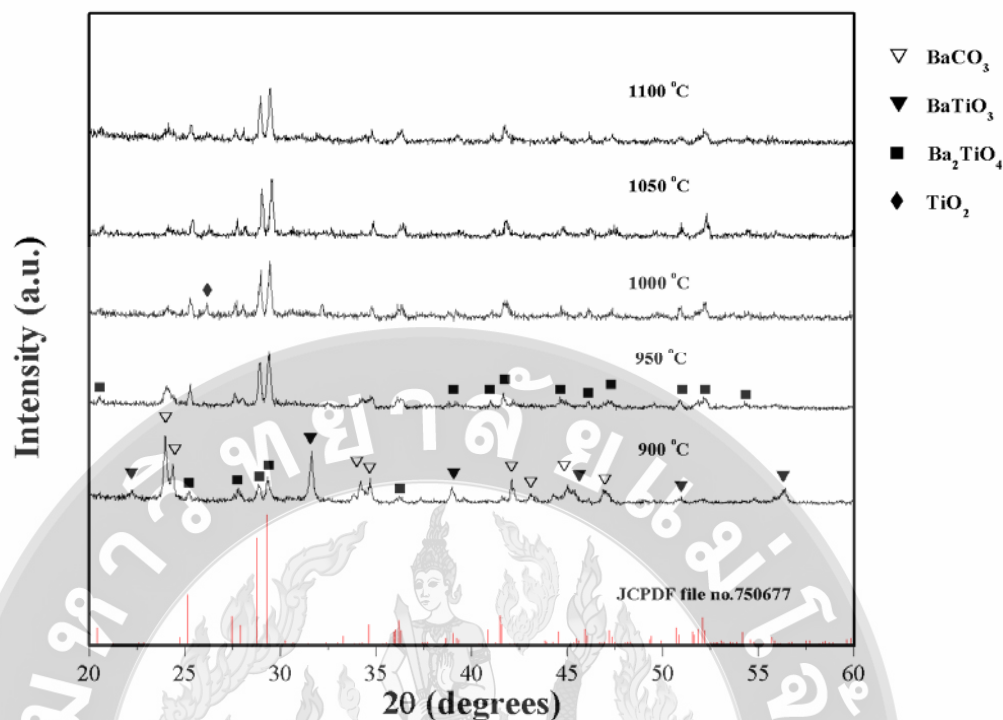


รูปที่ 18 รูปแบบการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ของผง $\text{Ba}_2(\text{Ti}_{0.94}\text{Ni}_{0.06})\text{O}_4$

ผง $\text{Ba}_2(\text{Ti}_{0.90}\text{Ni}_{0.10})\text{O}_4$ และ $\text{Ba}_2(\text{Ti}_{0.84}\text{Ni}_{0.16})\text{O}_4$ เผาแคลไซน์ที่อุณหภูมิ 900 ถึง 1100 องศาเซลเซียส นาน 2 ชั่วโมง ด้วยอัตราการขึ้น/ลงของอุณหภูมิ 5 องศาเซลเซียสต่อนาที แสดงดังรูปที่ 19 และ 20 พบว่าที่อุณหภูมิ 900 องศาเซลเซียส เกิดการก่อตัวเป็น $\text{Ba}_2(\text{Ti}_{0.90}\text{Ni}_{0.10})\text{O}_4$ และ $\text{Ba}_2(\text{Ti}_{0.84}\text{Ni}_{0.16})\text{O}_4$ แต่อย่างไรก็ตามยังคงมีสารตั้งต้น BaTiO_3 กับ BaCO_3 เหลืออยู่และไม่พบฟลักของ NiO เนื่องจากไอออน Ni^{2+} เข้าแทนที่ตำแหน่งของไอออน Ti^{4+} ได้อย่างสมบูรณ์จึงส่งผลให้มีขนาดผลึกที่เปลี่ยนแปลงไป (Huang, 2008) ที่อุณหภูมิ 950 องศาเซลเซียส เริ่มเกิด $\text{Ba}_2(\text{Ti}_{0.90}\text{Ni}_{0.10})\text{O}_4$ และ $\text{Ba}_2(\text{Ti}_{0.84}\text{Ni}_{0.16})\text{O}_4$ ที่เป็นเฟสโมโนคลินิกเพิ่มมากขึ้น ยังคงพบเฟสปะปนจากสารตั้งต้นคือ BaTiO_3 กับ BaCO_3 ที่อุณหภูมิ 1000-1100 องศาเซลเซียส เกิดเป็นเฟสของ $\text{Ba}_2(\text{Ti}_{0.90}\text{Ni}_{0.10})\text{O}_4$ และ $\text{Ba}_2(\text{Ti}_{0.84}\text{Ni}_{0.16})\text{O}_4$ ที่เป็นเฟสโมโนคลินิกและยังคงมีสารตั้งต้น TiO_2 ปะปนอยู่ ดังนั้นจึงไม่สามารถเตรียมผง $\text{Ba}_2(\text{Ti}_{0.90}\text{Ni}_{0.10})\text{O}_4$ และ $\text{Ba}_2(\text{Ti}_{0.84}\text{Ni}_{0.16})\text{O}_4$ ที่เป็นเฟสเดียวได้



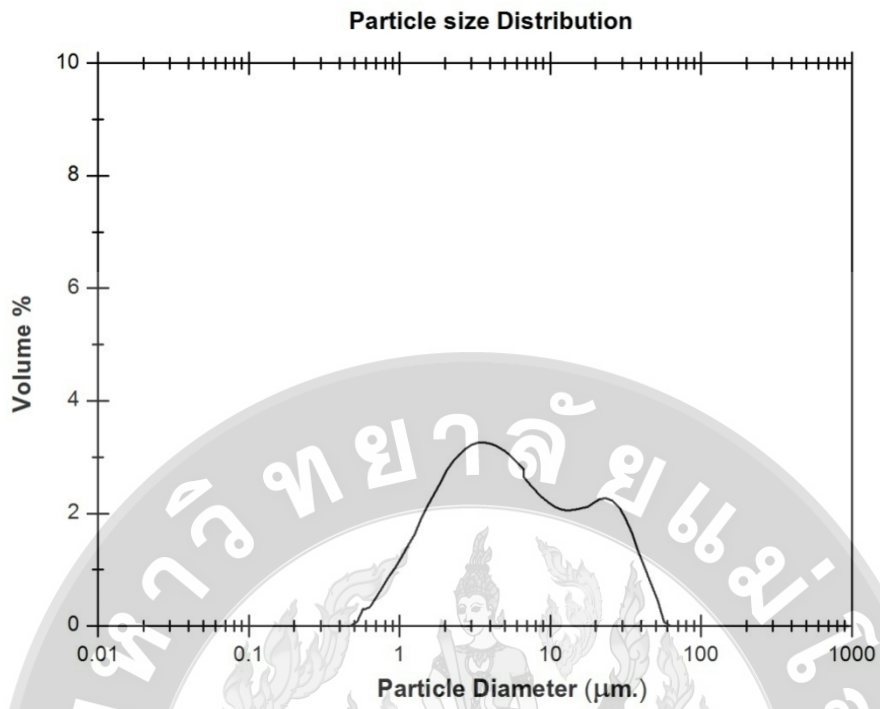
รูปที่ 19 รูปแบบการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ของผง $\text{Ba}_2(\text{Ti}_{0.90}\text{Ni}_{0.10})\text{O}_4$



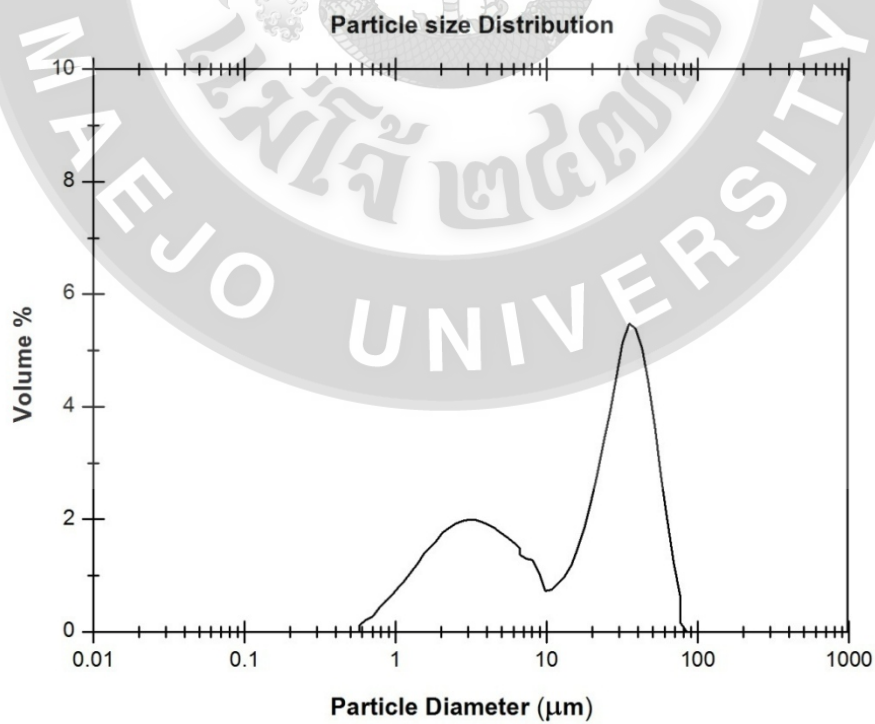
รูปที่ 20 รูปแบบการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ของผง $\text{Ba}_2(\text{Ti}_{0.84}\text{Ni}_{0.16})\text{O}_4$

ผลการวิเคราะห์ขนาดอนุภาคโดยเทคนิคการเลี้ยวเบนของแสง

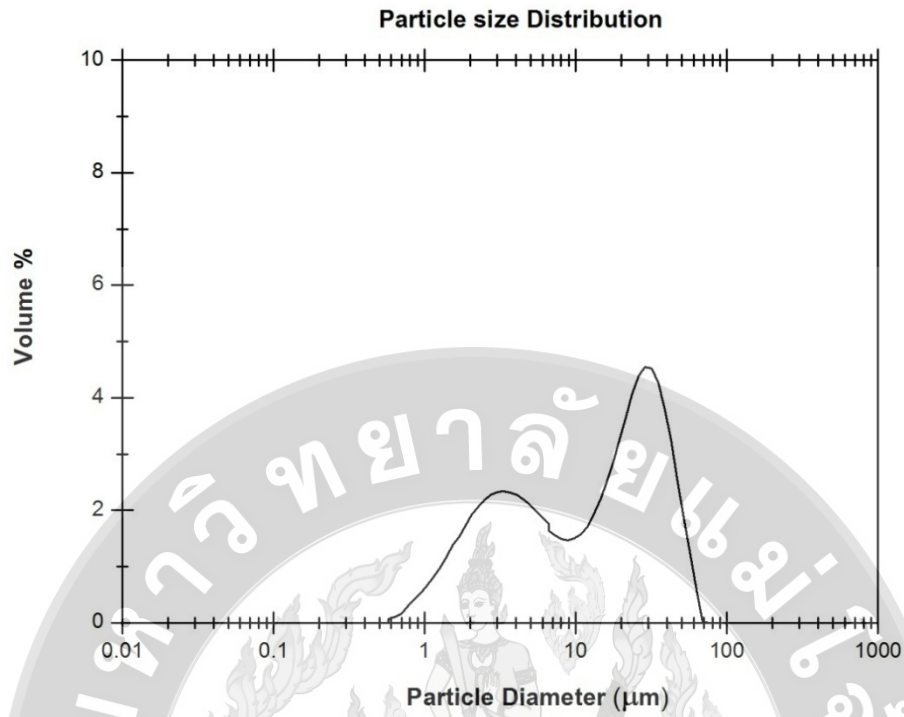
จากการพิจารณาพฤติกรรมการแจกแจงของขนาดอนุภาค $\text{Ba}_2(\text{Ti}_{1-x}\text{Ni}_x)\text{O}_4$ แสดงดังรูปที่ 21 ถึง 25 ลักษณะกราฟของทุกอัตราส่วนพบว่าเกิดพีกหลักสองพีก เป็นไปได้ว่าเกิดการเกาะกันเป็นกลุ่มก้อน (agglomeration) มีช่วงของการกระจายตัวของขนาดอนุภาค 2 ช่วง อย่างเห็นได้ชัดเจน โดยช่วงที่ 1 มีขนาดอนุภาคเฉลี่ย 0.6 ถึง 10.25 ไมโครเมตร และช่วงที่ 2 มีขนาดอนุภาคเฉลี่ย 10.25 ถึง 110 ไมโครเมตร และที่อัตราส่วน $x = 0.00$ ลักษณะเส้นกราฟกว้างกว่าอัตราส่วนอื่นๆ เมื่อพิจารณาผลต่างของขนาดอนุภาคระหว่าง $D(v,0.1)$ และ $D(v,0.9)$ จากตารางที่ 1 เนื่องจากการกระจายของขนาดอนุภาคมีมาก ขนาดของอนุภาคมีขนาดแตกต่างกันมาก ในขณะที่อัตราส่วนที่เจือ NiO พบว่าลักษณะพีกแคบลง ขนาดของอนุภาคมีขนาดใกล้เคียงกัน (Saito and Sakabe, 2005) นอกจากนี้ขนาดอนุภาคเฉลี่ยที่ได้จากการวิเคราะห์ขนาดอนุภาคโดยเทคนิคการเลี้ยวเบนของแสงของผง $\text{Ba}_2(\text{Ti}_{1-x}\text{Ni}_x)\text{O}_4$ ผ่านการเผาแคลไซน์อุณหภูมิ 1000-1050 องศาเซลเซียส อัตราการขึ้น/ลงของอุณหภูมิ 5 องศาเซลเซียสต่อนาที นาน 2 ชั่วโมง ดังแสดงในตารางที่ 1 พบว่าขนาดอนุภาคเฉลี่ยเป็น 12.60 ถึง 48.93 ไมโครเมตร โดยมีขนาดใหญ่มากขึ้นตามปริมาณของนิกเกิลออกไซด์ ที่เพิ่มขึ้น



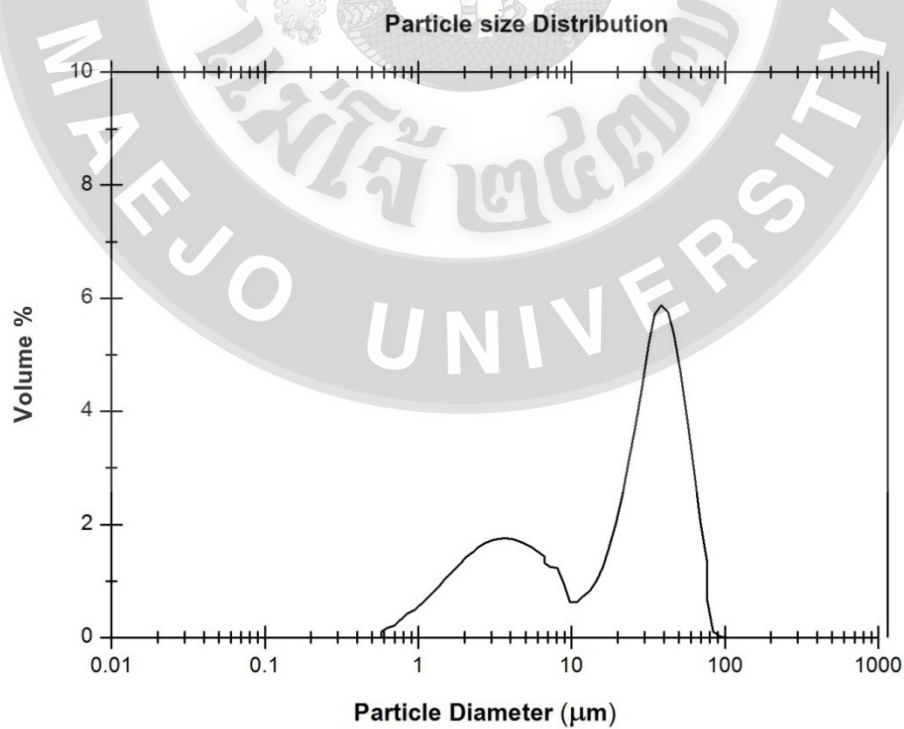
รูปที่ 21 กราฟการแจกแจงขนาดอนุภาคของผง Ba_2TiO_4



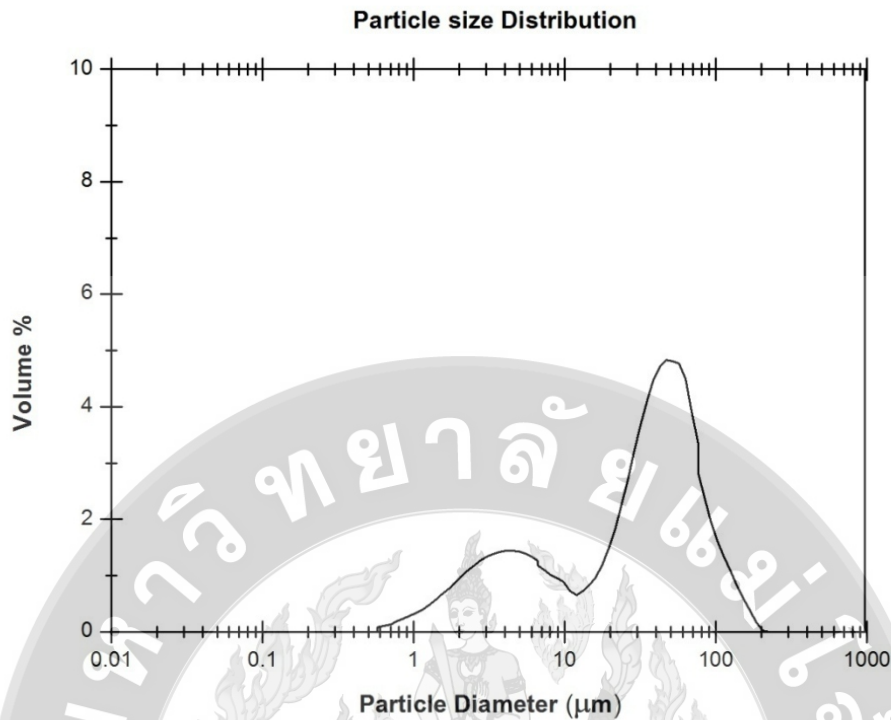
รูปที่ 22 กราฟการแจกแจงขนาดอนุภาคของผง $\text{Ba}_2(\text{Ti}_{0.97}\text{Ni}_{0.03})\text{O}_4$



รูปที่ 23 กราฟการแจกแจงขนาดอนุภาคของผง $\text{Ba}_2(\text{Ti}_{0.94}\text{Ni}_{0.06})\text{O}_4$



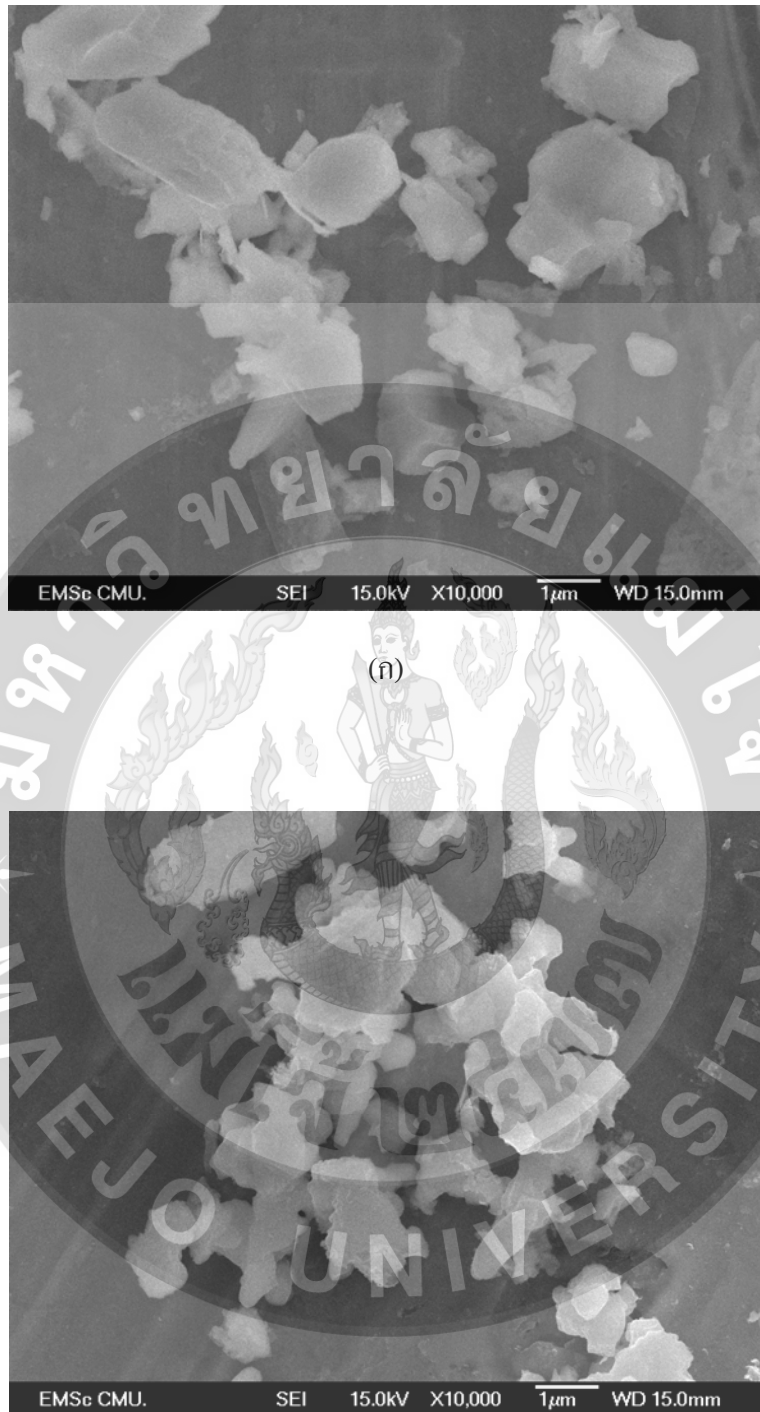
รูปที่ 24 กราฟการแจกแจงขนาดอนุภาคของผง $\text{Ba}_2(\text{Ti}_{0.90}\text{Ni}_{0.10})\text{O}_4$



รูปที่ 25 กราฟการแจกแจงขนาดอนุภาคของผง $\text{Ba}_2(\text{Ti}_{0.84}\text{Ni}_{0.16})\text{O}_4$

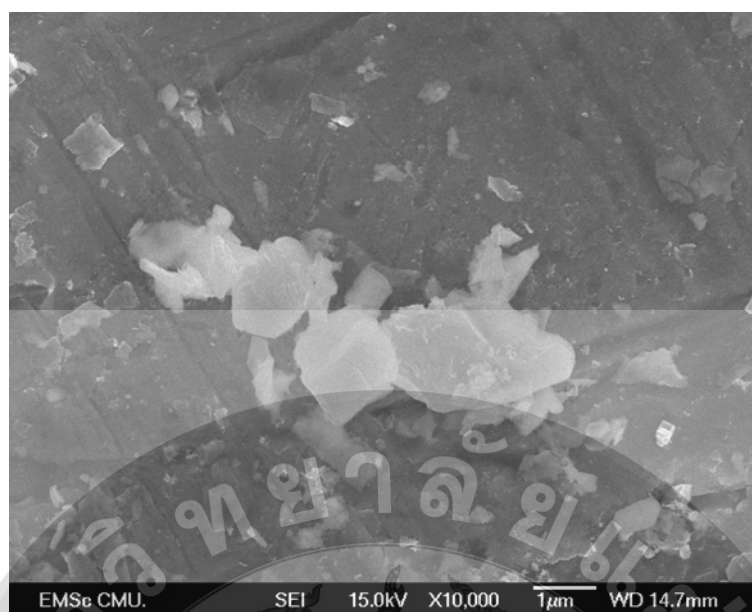
ผลการศึกษาโครงสร้างทางจุลภาคด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด (SEM)

จากการวิเคราะห์โครงสร้างทางจุลภาคของผง $\text{Ba}_2(\text{Ti}_{1-x}\text{Ni}_x)\text{O}_4$ ผ่านการเผาแคลไซน์ อุณหภูมิ 1000-1050 องศาเซลเซียส อัตราการขึ้น/ลงของอุณหภูมิ 5 องศาเซลเซียสต่อนาที นาน 2 ชั่วโมง จากรูปที่ 26 แสดงภาพที่ได้จากกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด (SEM) ผง $\text{Ba}_2\text{Ti}_{1-x}\text{Ni}_x\text{O}_4$ เมื่อ $x = 0.00$ 0.03 0.06 0.10 และ 0.16 ตามลำดับ พบว่าอนุภาคของผงผสมมีลักษณะไม่แน่นอน มีการเกาะกันเป็นกลุ่มก้อนใหญ่ (agglomeration) นอกจากนี้ ขนาดอนุภาคเพิ่มขึ้นตามปริมาณนิกเกิลออกไซด์ เนื่องจาก Ni^{2+} ที่มีรัศมีไอออนขนาด 0.072 นาโนเมตร เข้าแทนที่ในตำแหน่งของ Ti^{4+} ที่มีรัศมีไอออนขนาด 0.068 นาโนเมตร ซึ่งมีขนาดเล็กกว่า ทำให้ขนาดผลึกมีขนาดใหญ่ขึ้น และส่งผลให้ขนาดอนุภาคใหญ่ขึ้น (Huang *et al.* 2008) และมีขนาดอนุภาคใหญ่ขึ้นตามปริมาณ NiO ที่เพิ่มมากขึ้น

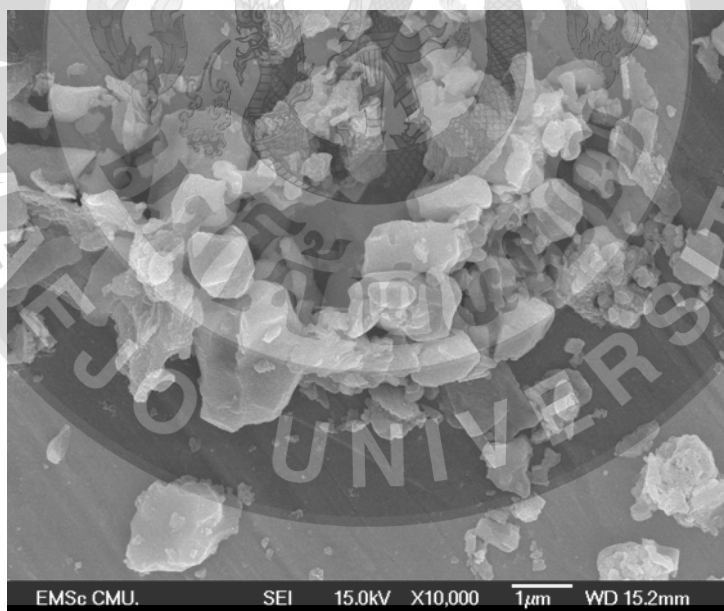


(ข)

รูปที่ 26 โครงสร้างทางจุลภาคของผง $\text{Ba}_2\text{Ti}_{1-x}\text{Ni}_x\text{O}_4$ โดยที่ (ก) $x=0.00$ (ข) $x=0.03$ (ค) $x=0.06$ (ง) $x=0.10$ และ (จ) $x=0.16$

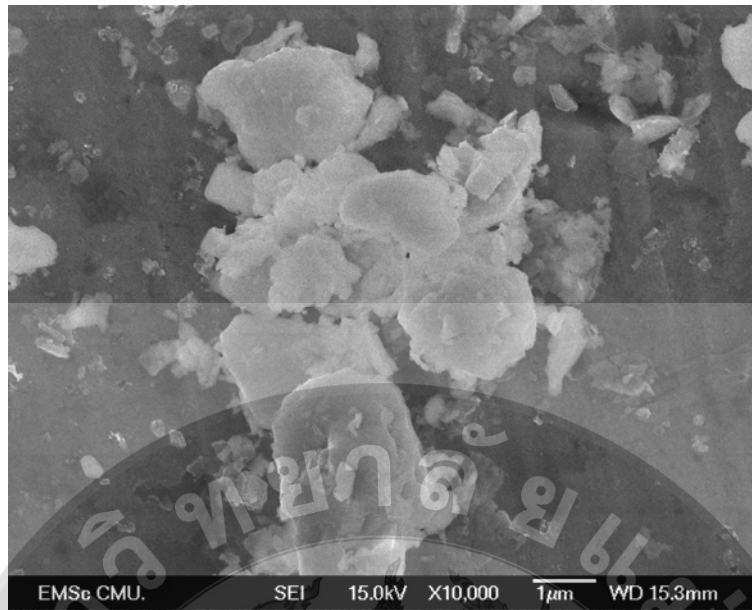


(ค)



(ง)

รูปที่ 26 โครงสร้างทางจุลภาคของผง $\text{Ba}_2\text{Ti}_{1-x}\text{Ni}_x\text{O}_4$ โดยที่ (ก) $x=0.00$ (ข) $x=0.03$ (ค) $x=0.06$
(ง) $x=0.10$ และ (จ) $x=0.16$



(จ)

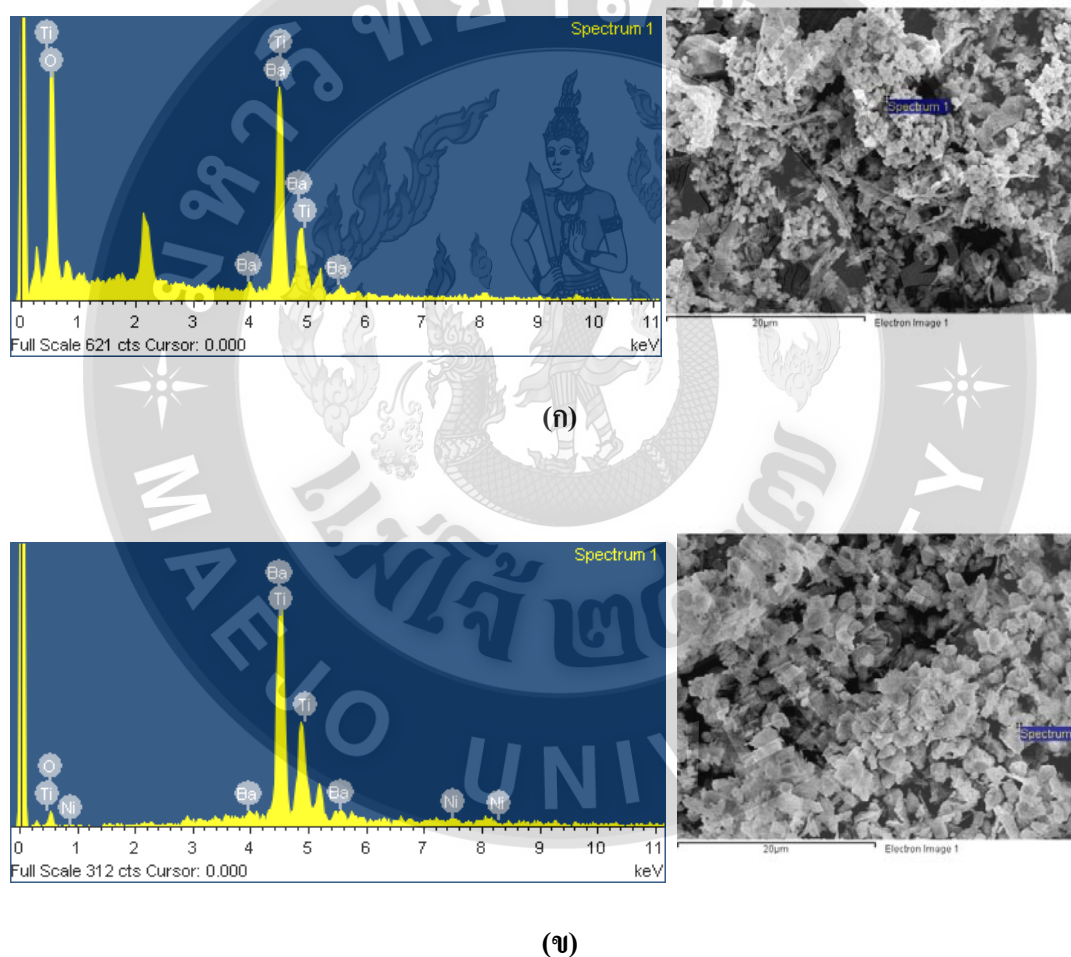
รูปที่ 26 โครงสร้างทางจุลภาคของผง $\text{Ba}_2\text{Ti}_{1-x}\text{Ni}_x\text{O}_4$ โดยที่ (ก) $x=0.00$ (ข) $x=0.03$ (ค) $x=0.06$ (ง) $x=0.10$ และ (จ) $x=0.16$

ตารางที่ 1 การแจกแจงขนาดอนุภาคและขนาดอนุภาคของ $\text{Ba}_2(\text{Ti}_{1-x}\text{Ni}_x)\text{O}_4$

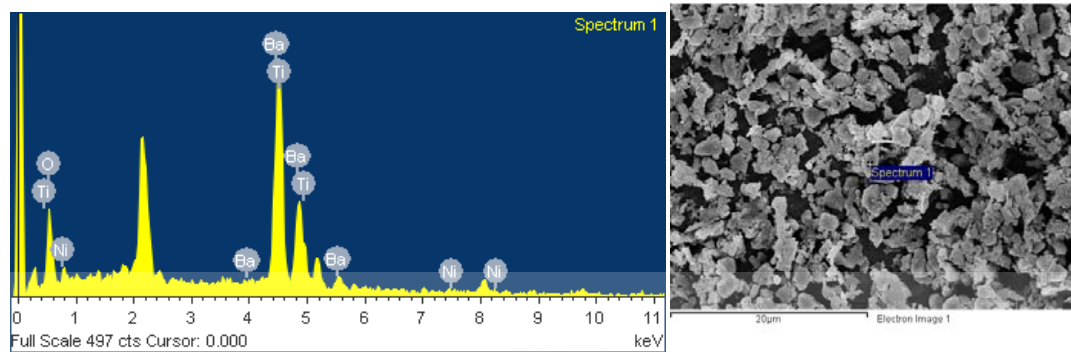
$\text{Ba}_2(\text{Ti}_{1-x}\text{Ni}_x)\text{O}_4$	ขนาดอนุภาคด้วยเทคนิคการเลี้ยวเบนของแสง (ไมโครเมตร)				ช่วงของขนาดอนุภาคด้วย เทคนิค SEM (ไมโครเมตร)
	D(v,0.1)*	D(v,0.5)*	D(v,0.9)*	เฉลี่ย	
x = 0.00	1.52	5.80	30.47	12.60 ± 0.06	0.55-1.60
x = 0.03	2.01	24.15	26.33	17.50 ± 0.22	0.58-2.35
x = 0.06	2.07	15.84	46.45	21.45 ± 0.41	0.62-2.40
x = 0.10	2.31	29.48	63.62	31.80 ± 0.38	0.65-2.51
x = 0.16	3.18	40.86	102.74	48.93 ± 0.56	0.67-2.68

*เมื่อ D(v,n) คือ ขนาดอนุภาคซึ่งมีจำนวนเท่ากับหรือน้อยกว่า 10 % 50 % 90 % ของอนุภาคทั้งหมดโดยปริมาตร

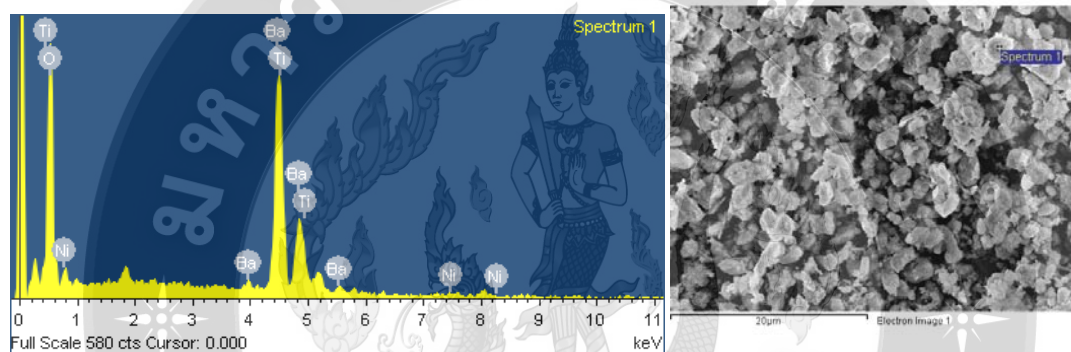
จากการวิเคราะห์หาปริมาณองค์ประกอบโดยใช้เครื่องวัดการกระจายพลังงานสเปกโทรมิเตอร์ (EDS) ของผง $\text{Ba}_2\text{Ti}_{1-x}\text{Ni}_x\text{O}_4$ พบว่า มีปริมาณออกซิเจน (O) มากที่สุด รองลงมาคือ แบเรียม (Ba) และไทเทเนียม (Ti) ตามลำดับ ซึ่งเป็นองค์ประกอบหลักของสารตัวอย่าง นอกจากนี้ยังพบฟีดของทองคำ (Au) ที่ตำแหน่งพลังงานประมาณ 2.1 กิโลโวลต์ มาจากการเคลือบผิวของชิ้นงาน เพื่อให้เกิดการนำไฟฟ้า และพบว่าอนุภาคของอัตราส่วนที่ $x = 0.03-0.16$ ไม่พบฟีดพลังงานที่ตรงกับธาตุ Ni ซึ่งสอดคล้องกับผลการวิเคราะห์ด้วยเทคนิค XRD ที่ไม่พบฟีดของ NiO ในระบบสารตัวอย่างเนื่องจาก Ni^{2+} ที่เข้าแทนที่ในตำแหน่งของ Ti^{4+} ได้อย่างสมบูรณ์



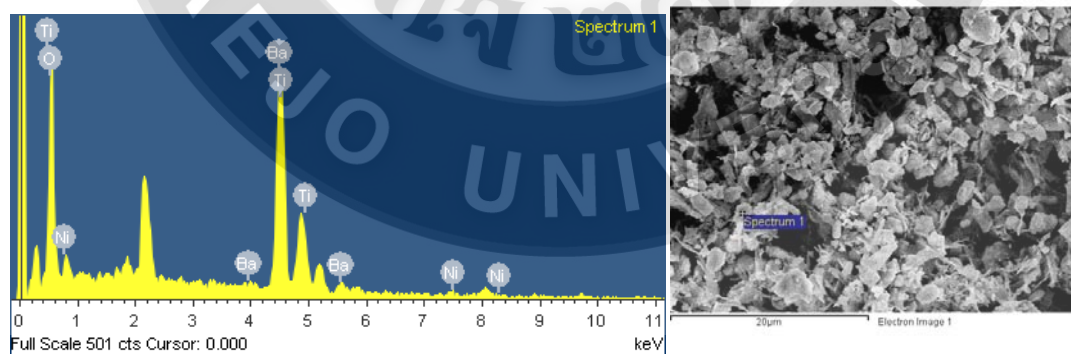
รูปที่ 27 EDS สเปกตรัมของผง $\text{Ba}_2\text{Ti}_{1-x}\text{Ni}_x\text{O}_4$ โดยที่ (ก) $x=0.00$ (ข) $x=0.03$ (ค) $x=0.06$ (ง) $x=0.10$ และ (จ) $x=0.16$



(ก)



(ข)



(ค)

รูปที่ 27 EDS สเปกตรัมของผง $\text{Ba}_2\text{Ti}_{1-x}\text{Ni}_x\text{O}_4$ โดยที่ (ก) $x=0.00$ (ข) $x=0.03$ (ค) $x=0.06$
(ง) $x=0.10$ และ (จ) $x=0.16$

ผลการวิเคราะห์พื้นที่ผิวด้วยเทคนิค BET

จากการวิเคราะห์พื้นที่ผิวของสาร $\text{Ba}_2(\text{Ti}_{1-x}\text{Ni}_x)\text{O}_4$ ที่ผ่านกระบวนการเผาแคลไซน์ที่อุณหภูมิ 1000 องศาเซลเซียส อัตราการขึ้นอุณหภูมิ 5 องศาเซลเซียสต่อนาที นาน 2 ชั่วโมง ด้วยเทคนิค BET พบว่า Ba_2TiO_4 มีค่าพื้นที่ผิวจำเพาะมีค่ามากที่สุดคือ 2.57 ตารางเมตรต่อกรัม เมื่อมีการเจือปนในปริมาณที่เพิ่มขึ้นพบว่าค่าพื้นที่ผิวมีค่าลดลงเล็กน้อยอย่างไม่สม่ำเสมอ และมีค่าน้อยที่สุดที่ $\text{Ba}_2(\text{Ti}_{0.84}\text{Ni}_{0.16})\text{O}_4$ คือ 2.07 ตารางเมตรต่อกรัม ซึ่งเห็นได้ว่าค่าพื้นที่ผิวลดลงตามปริมาณของนิกเกิลที่เพิ่มขึ้น (Huang *et al.* 2008) โดยทั่วไปแล้วถ้าอนุภาคของสารมีขนาดใหญ่ อัตราการเกิดปฏิกิริยาในวัสดุของสารจะลดลงเนื่องจากอนุภาคของวัสดุจะต้องเคลื่อนที่ด้วยระยะทางที่ไกลขึ้นนอกจากนี้คุณภาพของการผสมอนุภาคของตัวทำปฏิกิริยาก็เป็นประเด็นสำคัญที่มีผลต่อระยะทางในการแพร่และปริมาณพื้นที่ผิวที่อนุภาคสัมผัสกันอีกด้วย (Manovic *et al.*, 2009) จากผลการทดลองส่วนของการวิเคราะห์พื้นที่ผิวของอนุภาคสอดคล้องกับผลของการวัดขนาดอนุภาค เมื่อ Ba_2TiO_4 ถูกเจือด้วย NiO จะทำให้อนุภาคมีขนาดใหญ่ขึ้น จึงทำให้พื้นที่ผิวลดลงเนื่องจากการดูดซับในโตรเจนที่ผิวได้น้อยลง จึงคาดว่าผง Ba_2TiO_4 ถูกเจือด้วย NiO สามารถดูดซับก๊าซอื่นๆ ที่ผิวได้น้อยลงด้วย แต่อย่างไรก็ตามตัวเลขพื้นที่ผิวของแต่ละอัตราส่วนมีความแตกต่างกันน้อย อาจทำให้ประสิทธิภาพการดูดซับก๊าซไม่แตกต่างกันมากนัก

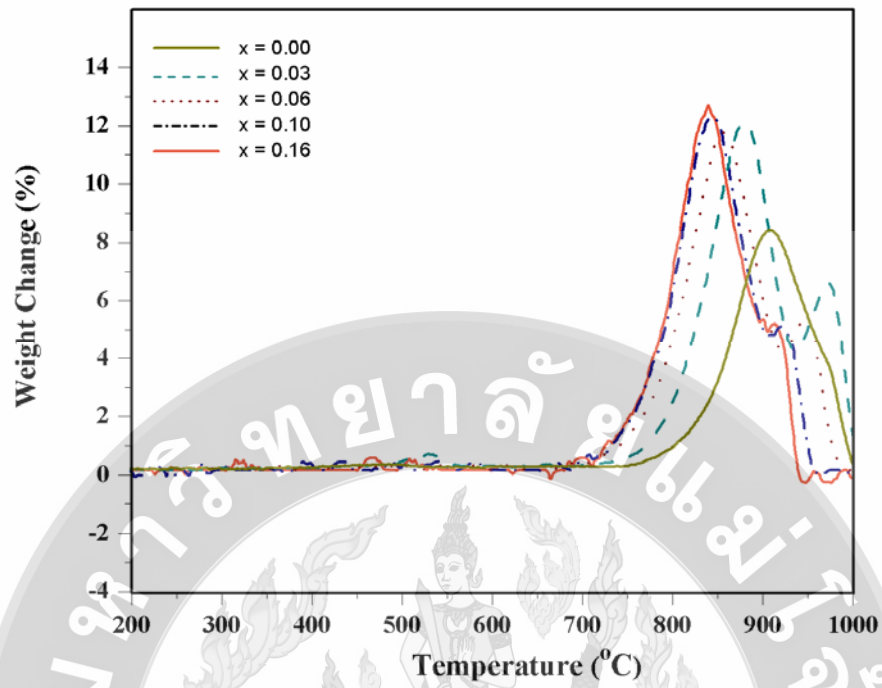
ตารางที่ 2 พื้นที่ผิวของ ผง $\text{Ba}_2(\text{Ti}_{1-x}\text{Ni}_x)\text{O}_4$ ที่ได้จากการวิเคราะห์โดย BET

$\text{Ba}_2(\text{Ti}_{1-x}\text{Ni}_x)\text{O}_4$	พื้นที่ผิวจำเพาะ (ตารางเมตรต่อกรัม)
x = 0.00	2.57
x = 0.03	2.38
x = 0.06	2.46
x = 0.10	2.47
x = 0.16	2.07

ผลการวิเคราะห์ประสิทธิภาพการดูดซับ CO₂

จากผลการทดลองเพื่อศึกษาพฤติกรรมการดูดซับก๊าซคาร์บอนไดออกไซด์ของผง Ba₂(Ti_{1-x}Ni_x)O₄ ที่เตรียมได้ ด้วยเทคนิคการวิเคราะห์ผลต่างของน้ำหนักเชิงความร้อน (thermogravimetric analysis, TGA) โดยศึกษาการเปลี่ยนแปลงของน้ำหนักภายใต้สภาวะบรรยากาศที่มีก๊าซคาร์บอนไดออกไซด์ และอุณหภูมิระหว่าง 200 ถึง 1000 องศาเซลเซียส ด้วยอัตราการเพิ่มของอุณหภูมิเป็น 10 องศาเซลเซียสต่อนาที จากกราฟแสดงผลการทดลองในรูปที่ 28 เมื่อพิจารณาการเปลี่ยนแปลงน้ำหนักกับอุณหภูมิ พบว่าเกิดการเปลี่ยนแปลงของน้ำหนักอย่างรวดเร็วในช่วงอุณหภูมิตั้งแต่ 700 องศาเซลเซียสจนถึง 900 องศาเซลเซียส ขึ้นอยู่กับอัตราส่วน x ที่อัตราส่วน x = 0.00 พบว่าน้ำหนักเริ่มเพิ่มมากขึ้นที่อุณหภูมิประมาณ 750 องศาเซลเซียส และเพิ่มมากขึ้นอย่างรวดเร็วจนกระทั่งอุณหภูมิประมาณ 900 องศาเซลเซียส เป็นไปได้ว่าเกิดการเปลี่ยนจาก Ba₂TiO₄ ไปเป็น BaTiO₃ และ BaCO₃ เมื่อเพิ่มอุณหภูมิมากกว่า 900 องศาเซลเซียส น้ำหนักลดลง คาดว่าสาร BaTiO₃ และ BaCO₃ กลับคืนเป็น Ba₂TiO₄ (Saito and Sakabe, 2005) ในขณะที่อัตราส่วนอื่นๆ ที่ถูกเจือด้วย NiO พบว่าเริ่มมีน้ำหนักเพิ่มขึ้นอย่างรวดเร็วตั้งแต่อุณหภูมิ 700 องศาเซลเซียส เนื่องจาก Ba₂(Ti_{1-x}Ni_x)O₄ มีความเสถียรทางอุณหภูมิต่ำกว่า Ba₂TiO₄ แต่อย่างไรก็ตามเมื่อพิจารณาปริมาณน้ำหนักที่เพิ่มมากขึ้นสูงสุดพบว่าที่อัตราส่วน x = 0.16 มีน้ำหนักเพิ่มมากขึ้นถึง 12 เปอร์เซ็นต์ เป็นไปได้ว่าเกิดการดูดซับคาร์บอนไดออกไซด์ได้มากที่สุดเมื่อเปรียบเทียบกับอัตราส่วนอื่นๆ ถึงแม้ว่าจะขัดแย้งกับจากการทดลองที่ขนาดอนุภาคมีขนาดใหญ่และมีพื้นที่ผิวน้อยจะทำให้การดูดซับก๊าซคาร์บอนไดออกไซด์ที่ผิวได้น้อยแต่เมื่อเปรียบเทียบตัวเลขเหล่านี้มีความแตกต่างกันเพียงเล็กน้อยเท่านั้น จึงคาดว่าขนาดของอนุภาคจึงไม่น่าจะมีผลต่อประสิทธิภาพการดูดซับของผง Ba₂(Ti_{1-x}Ni_x)O₄ มากนัก แต่ความเสถียรต่อความร้อนน่าจะมีผลมากกว่า

ดังนั้นจากการผลของการทดลองนี้ พบว่าการเจือ NiO เข้าสู่ Ba₂TiO₄ สามารถเพิ่มประสิทธิภาพการดูดซับคาร์บอนไดออกไซด์ได้ แต่อย่างไรก็ตามกลับลดช่วงอุณหภูมิที่เสถียรต่อความร้อนของผง ทำให้การนำไปใช้งานมีข้อจำกัดเรื่องช่วงอุณหภูมิการดูดซับก๊าซคาร์บอนไดออกไซด์



รูปที่ 28 พฤติกรรมการดูดซับก๊าซคาร์บอนไดออกไซด์ของ $\text{Ba}_2(\text{Ti}_{1-x}\text{Ni}_x)\text{O}_4$

สรุปผลการวิจัย

จากผลการวิจัยเรื่องการพัฒนาวัสดุดูดซับคาร์บอนไดออกไซด์จากผงแบเรียมออกไซด์ไทเทเนต เป็นไปตามวัตถุประสงค์ของการวิจัยดังนี้

1. สามารถเตรียมผง $\text{Ba}_2(\text{Ti}_{1-x}\text{Ni}_x)\text{O}_4$ ที่อัตราส่วน $x = 0.00$ 0.03 0.06 0.10 และ 0.16 ได้ด้วยเทคนิคการเตรียมแบบผสมออกไซด์แบบดั้งเดิม (conventional mixed oxide) และพบว่าสามารถเตรียมผง $\text{Ba}_2(\text{Ti}_{1-x}\text{Ni}_x)\text{O}_4$ แบบเฟสเดียวเมื่อ $x = 0.00$ ในขณะที่อัตราส่วนอื่นๆ พบเฟสแปลกปลอม BaCO_3 และ TiO_2
2. การเจือ NiO เข้าสู่ Ba_2TiO_4 สามารถเพิ่มประสิทธิภาพการดูดซับคาร์บอนไดออกไซด์ได้ แต่อย่างไรก็ตามกลับลดช่วงอุณหภูมิที่เสถียรต่อความร้อนของผง ทำให้การนำไปใช้งานมีข้อจำกัดเรื่องช่วงอุณหภูมิการดูดซับก๊าซคาร์บอนไดออกไซด์
3. ได้เผยแพร่ผลการวิจัยด้วยการนำเสนอในที่ประชุมวิชาการระดับนานาชาติ

จากผลการวิจัยควรมีการทำการทดลองเพิ่มเติมเพื่อยืนยันผลการทดลองในเรื่องของการทดสอบประสิทธิภาพการดูดซับก๊าซคาร์บอนไดออกไซด์ด้วยเทคนิคอื่นๆ โดยการนำผงที่เตรียมได้ไปทำการให้ความร้อนในช่วงอุณหภูมิ 700 องศาเซลเซียสจนถึง 900 องศาเซลเซียส นานมากกว่า 24 ชั่วโมง ในสภาวะบรรยากาศที่มีก๊าซคาร์บอนไดออกไซด์ แล้วทำการหาลักษณะเฉพาะด้วยเทคนิค XRD หรือ FTIR เพื่อระบุว่าการเปลี่ยนแปลงจาก Ba_2TiO_4 ไปเป็น BaTiO_3 และ BaCO_3 จริง ซึ่งกระบวนการศึกษาเพิ่มเติมเหล่านี้ ไม่ได้ทำต่อในงานวิจัยนี้เนื่องด้วยเวลาในการทำวิจัยเรื่องการพัฒนาวัสดุดูดซับคาร์บอนไดออกไซด์จากผงแบเรียมออกไซด์ไทเทเนตนี้ใช้เวลานานเกือบ 1 ปี แล้วหากต้องทำการทดลองในส่วนดังกล่าวเพิ่มเติมต้องใช้เวลาาน จึงขอเป็นข้อเสนอแนะเพื่อเป็นองค์ความรู้ใหม่ที่สามารถนำไปพัฒนาแนวทางการวิจัยอื่นๆ และเพื่อเสริมองค์ความรู้เดิมที่มีอยู่ต่อไป

เอกสารอ้างอิง

- กอบบุฒิ รุจจินากุล. 2549. การวิเคราะห์ของแข็งเชิงฟิสิกส์. มหาวิทยาลัยเชียงใหม่: เชียงใหม่.
- ไพรัช ทองละเอียด. 2553. การปรับปรุงคุณสมบัติเชิงกลของวัสดุชีวภาพเชิงประกอบไฮดรอกซีอะปาทาइट-อะลูมินาด้วยอนุภาคเซอร์โคเนีย. วิศวกรรมศาสตรมหาบัณฑิต สาขาวิชาวิศวกรรมเซรามิก. มหาวิทยาลัยเทคโนโลยีสุรนารี: นครราชสีมา.
- ราชานุสรณ์ รุ่งเต่า. 2553. การเตรียมและการหาลักษณะเฉพาะของเซรามิกในระบบ $(1-x)\text{BaTiO}_3-x\text{Ba}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$. วิทยาศาสตร์มหาบัณฑิต (เกษตรศาสตร์) สาขาวิชาพืชสวน. มหาวิทยาลัยเชียงใหม่: เชียงใหม่.
- วีระศักดิ์ อุดมกิจเดชา และคณะ. 2543. เครื่องมือวิจัยทางวัสดุศาสตร์. พิมพ์ครั้งที่ 1. โรงพิมพ์แห่งจุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย: กรุงเทพมหานคร.
- ศักดิ์สิทธิ์ จันทน์ไทย. 2553. การวิเคราะห์เชิงความร้อนและแคลอริเมตรี. พิมพ์ครั้งที่ 1. โรงพิมพ์มหาวิทยาลัยขอนแก่น: ขอนแก่น.
- ศุภสโรช หมั่นสิทธิ์. 2543. ฟิสิกส์ของวัสดุ. พิมพ์ครั้งที่ 3. โรงพิมพ์ บริษัทพิมพ์ดีจำกัด: กรุงเทพมหานคร.
- สุพะไชย์ จินดาวุฒิ. 2555. การวัดพื้นที่ผิวจำเพาะและปริมาตรรูพรุนของวัสดุดูดซับ. กรมวิทยาศาสตร์บริการ.
- อ่อนลมี กมลอินทร์. 2552. การศึกษาการเติมสารเจือใน PTCR BaTiO_3 โดยใช้เทคนิคสเปกโทรสโกปีการดูดกลืนรังสีเอกซ์. วิศวกรรมศาสตรมหาบัณฑิต สาขาวิชาวิศวกรรมเซรามิก. มหาวิทยาลัยเทคโนโลยีสุรนารี: นครราชสีมา.
- Bland, J.A. 1961. The Crystal Structure of Barium Orthotitanate, Ba_2TiO_4 . *Acta. Cryst.* 14: 875-879.
- Beauger, A., Mutin, J.C. and Niepce, J.C. 1984. Synthesis Reaction of Metatitanate BaTiO_3 . *J. Mater. Sci.*, 19: 3041-3046.
- Derevshikov, V. S., Lysikov, A. and Okunev, A.G. 2011. Sorption Properties of Lithium Carbonate Doped CaO and Its Performance in Sorption Enhanced Methane Reforming. *Chem. Eng. Sci.* 66: 3030-3038.
- Fang, F., Li, Z.S., and Cai, N.S. 2009. CO_2 Capture from Fluegases Using a Fluidized Bed Reactor with Limestone. *Korean J. Chem. Eng.* 26: 1414-1421.

- Felgner, K.H., Müller, T., Langhammer, H.T. and Abicht, H.P. 2004. On the Formation of BaTiO_3 from BaCO_3 and TiO_2 by Microwave and Conventional Heating, **Mater. Lett.**, 58: 1943-1947.
- Florin, N.H. and Harris, A.T. 2008. Screening CaO-Based Sorbents for CO_2 Capture in Biomass Gasifiers. **Energy & Fuels**. 22: 2734–2742.
- Hsien, H. K., and Reginald, B. H. 2006. Life Cycle Investigation of CO_2 Recovery and Sequestration. **Environ. Sci. Technol.** 40: 4016-4024.
- Huang J.Q., Du P.V., Weng W.J. and Han G.R. 2008. Effect of Ni^{2+} on the Dielectric Properties of NiO-BaTiO_3 Composites. **J. Electron.** 21: 394-397.
- Ida, J. and Lin, Y. S. 2003. Mechanism of High Temperature CO_2 Sorption on Lithium Zirconate. **Environ. Sci. Tech.** 37: 1999–2004.
- Kato, M. and Nakagawa, K. J. 2001. New Series of Lithium Containing Complex Oxides, Lithium Silicates, for Application as a High Temperature CO_2 Absorbent. **Ceram. Soc. Jpn.** 109(11): 911–914.
- Kato, M. and Nakagawa, K, Ohashi T, Yoshikawa S, Essaki K. Carbon dioxide gas absorbent containing lithium silicate. United States patent #6387845, May 14; 2002.
- Kato, M., Yoshikawa, S. and Nakagawa, K. 2002. Carbon Dioxide Absorption by Lithium Orthosilicate in a Wide Range of Temperature and Carbon Dioxide Concentrations. **J. Mater. Sci. Lett.** 21: 485–487.
- Kittel, J., Idem, R., Gelowitz, D., Tontiwachwuthikul, P., Parrain, G., and Bonneau. A. 2009. Corrosion in MEA Units for CO_2 Capture: Pilot Plant Studies. **Energy Procedia**. 1: 791-797.
- Kato, M., Yoshikawa, S. and Nakagawa, K. 2002. Carbon Dioxide Absorption by Lithium Orthosilicate in a Wide Range of Temperature and Carbon Dioxide Concentrations. **J. Mater. Sci. Lett.** 21: 485-487.
- Kang W. K. and Brown I. D. 1973. The Crystal Structure of β -Barium Orthotitanate $\beta\text{-Ba}_2\text{TiO}_4$ and the Bond Strength-Bond Length Curve of Ti-O. **Acta. Crystallogr. A** . 29 : 2009-2012.
- Li, Z.S., Cai, N.S., and Croiset, E., 2008. Process Analysis of CO_2 capture from Flue Gas Using Carbonation/Calcinations Cycles. **AIChE J.** 54: 1912–1925.
- Marten S., Victor B. and Peter M. 2006. Positive Feedback Between Global Warming and

- Atmospheric CO₂ Concentration Inferred From Past Climate Change. **Geophys. Res. Lett.** 33 : L10702-L10706.
- Manovic, V., Charland, J.P., Blamey, J., Fennell, P.S., and Lu, D.Y., Anthony, E.J. 2009. Influence of Calcinations Conditions on Carrying Capacity of CaO-based Sorbent in CO₂ Looping Cycles. **Fuel**. 88: 1893–1900.
- Marusawa, H., and Saito, Y. 2007. CO₂ Absorption Properties of Barium Orthotitanate under Continuous Operation. **Key. Eng. Mater.** v350: 143-146.
- Nakagawa, K., and Ohashi, T. 1998. A Novel Method of CO₂ Capture from High Temperature Gases. **J. Electrochem. Soc.** 145(4): 1344–1346.
- Nakagawa, K., and Ohashi, T. 1998. High Temperature CO₂ Absorption Using Lithium Zirconate Powder. **Proceedings—Electrochemical Society**. 98–111 (Molten Salts XI), 370–376.
- Nakagawa, K., and Ohashi, T. 1999. A Reversible Change Between Lithium Zirconate and Zirconia in Molten Carbonate. **Electrochemistry (Tokyo)**. 67(6): 618–621.
- Nair, B.N., Yamaguchi, T., Kawamura, H., Nakagawa, K. and Nakao, S.I. 2004. Processing of Lithium Zirconate for Applications in Carbon Dioxide Separation : Structure and Properties of the Powders. **J. Am. Ceram. Soc.** 87(1): 68–74.
- Pfaff, G. 1991. Synthesis and Characterization of Ba₂TiO₄. **J. Mater. Sci. Lett.** 10: 1059-1060.
- Saito, Y. and Sakabe, Y. 2005. Development of CO₂ Absorbent with Barium Orthotitanate Ceramics. **Fuel Cell**. 5(2): 261-276.
- Xiong, R. Ida, J. and Lin, Y. S. 2003. Kinetics of Carbon Dioxide Sorption on Potassium-doped Lithium Zirconate. **Chem. Eng. Sci.** 58: 4377-4385.
- Yang, H., Xu, Z., Fan, M., Gupta, R., Slimane, R. B., Bland, A. E. And Wright, I. 2008. Progress in Carbon Dioxide Separation and Capture: a Review. **J. Environ. Sci.** 20: 14-37.