

การสังเคราะห์และคุณสมบัติเฉพาะของสารตัวอย่างซีเรียมออกไซด์ที่เจือด้วยแคลเซียม
ซึ่งสังเคราะห์ด้วยวิธีโซล-เจล

Synthesis and Characterization of Ca-doped CeO₂ Powders Prepared
by Sol-gel Method

ปิลัน งามฉาย (Pilan Ngiewlay)* ดร.อภิโชค ตั้งตระการ (Dr.Apishok Tangtrakam)**

บทคัดย่อ

งานวิจัยนี้ได้ทำการสังเคราะห์ซีเรียมออกไซด์ที่เจือด้วยแคลเซียม (Ce_{1-x}Ca_xO_{2-δ} เมื่อ x = 0, 0.05, 0.1, 0.15 และ 0.2) ซึ่งเตรียมด้วยวิธีโซล-เจล จากข้อมูล TG-DTA พบว่าสารตัวอย่างก่อตัวเกิดเป็นผลึกที่อุณหภูมิ 350 °C จากข้อมูล XRD และ TEM พบว่าค่าคงที่แลตทิซเพิ่มขึ้นจาก 5.411 Å เป็น 5.444 Å และขนาดของเกรนลดลงจาก 59.5 nm เป็น 20.9 nm หลังเจือแคลเซียม 20% เข้าไปในโครงสร้างซีเรียมออกไซด์ เนื่องจากโครงสร้างซีเรียมออกไซด์ได้มีการแทนที่ตำแหน่งไอออนของซีเรียมด้วยไอออนของแคลเซียม จากข้อมูล Raman พบว่าพีค F_{2g} (464 cm⁻¹) ลดลงเมื่อมีการเจือปริมาณแคลเซียมเพิ่มขึ้น และทำให้เกิดพีคขึ้นที่ตำแหน่ง 600 cm⁻¹ ซึ่งเป็นพีคของช่องว่างออกซิเจนที่เกิดจากการเจือแคลเซียมเข้าไป และจากข้อมูล UV-vis พบว่าความกว้างของแถบพลังงานมีค่าเพิ่มขึ้นเมื่อมีการเจือแคลเซียมเข้าไปในโครงสร้างซีเรียมออกไซด์

ABSTRACT

This research explored the synthesis of calcium doped cerium oxide (Ce_{1-x}Ca_xO_{2-δ} when x = 0, 0.05, 0.1, 0.15 and 0.2) were prepared by a simple sol-gel method. From TG-DTA results, the crystallization temperature at 350 °C. After 20% Ca-dopant, XRD and TEM data shows the lattice parameter increased from 5.411 Å to 5.444 Å and the crystallite size decreased from 59.5 nm to 20.9 nm. Cause cerium oxide structure have position replacement of cerium ionic by calcium ionic. The Raman data, shows the degeneration of F_{2g} (464 cm⁻¹) with the increasing Ca-dopant amount, also indicates the success of doping. After doping, additional peaks are identified about 600 cm⁻¹, representing the oxygen vacancy generated from doping effect. And UV-vis data, the band gap energy increased with increase Ca into cerium oxide structure.

คำสำคัญ: ซีเรียมออกไซด์ การสังเคราะห์ สารตัวอย่าง

Keywords: Cerium oxide, Synthesis, Samples

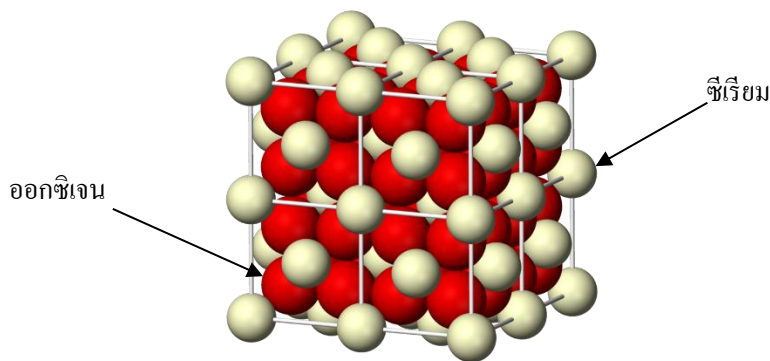
* นักศึกษา หลักสูตรวิทยาศาสตรมหาบัณฑิต สาขาวิชาวัสดุศาสตร์และนาโนเทคโนโลยี คณะวิทยาศาสตร์ มหาวิทยาลัยขอนแก่น

** ผู้ช่วยศาสตราจารย์ ภาควิชาฟิสิกส์ คณะวิทยาศาสตร์ มหาวิทยาลัยขอนแก่น

บทนำ

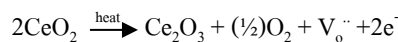
เนื่องจากปัจจุบันนี้มีการศึกษาเกี่ยวกับซีเรียมออกไซด์กันอย่างแพร่หลายที่มีการเจือด้วยธาตุต่างๆ ในการศึกษาคุณสมบัติที่เปลี่ยนแปลงไปของคุณสมบัติและโครงสร้างซีเรียมออกไซด์หลังการเจือด้วยธาตุอื่น เพื่อนำสารตัวอย่างที่ได้ไปประยุกต์ใช้ในการทำสิ่งต่างๆ อย่างเช่น โลชั่นกันแดด เซลล์เชื้อเพลิง และอุปกรณ์ที่เกี่ยวกับทางด้านแม่เหล็ก เป็นต้น

ซีเรียมออกไซด์มีโครงสร้างเป็นลูกบาศก์แบบฟลูออไรต์ (Fluorite cubic structure) และมีค่าคงที่แลตทิซ (Lattice parameter) เท่ากับ 5.411 Å (JCPDS: 34-0394) โดยทั่วไปซีเรียมมีสถานะของวาเลนซ์อิเล็กตรอน (Valence state) อยู่ 2 สถานะ คือ Ce^{3+} และ Ce^{4+} ส่งผลให้เกิดซีเรียมออกไซด์ได้สองชนิด คือ CeO_2 (Ce^{4+}) และ Ce_2O_3 (Ce^{3+}) ซึ่งซีเรียมออกไซด์ทั้งสองชนิดนี้มีโครงสร้างผลึกเป็นลูกบาศก์แบบฟลูออไรต์เหมือนกัน ส่งผลให้การเปลี่ยนสถานะระหว่าง Ce^{3+} และ Ce^{4+} จึงสามารถเกิดขึ้นได้ง่าย (Skorodumova et al., 2002)

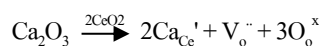


รูปที่ 1 โครงสร้างของซีเรียมออกไซด์

โครงสร้างปกติของซีเรียมออกไซด์นั้นจะมีอะตอมอยู่ที่ตำแหน่งต่างๆภายในโครงสร้างอย่างสมบูรณ์ กล่าวคือ ในหนึ่งหน่วยเซลล์จะประกอบไปด้วยไอออนของ Ce^{4+} อยู่ที่ตำแหน่งแลตทิซของ FCC ในขณะที่ไอออนของ O^{2-} จะอยู่ที่ตำแหน่งว่างระหว่างไอออนแบบเตตระฮีดรอล (Tetrahedral) ทั้ง 8 ช่อง ส่วนช่องว่างระหว่างไอออนแบบออกตะฮีดรอล (Octahedral) อีก 4 ช่องที่เหลืออยู่จะไปจับเป็นพันธะ 4 พันธะกับ Ce^{4+} ดังรูปที่ 1 เมื่อมีการเผาไหม้สารประกอบของโลหะออกไซด์ในบรรยากาศที่ไม่มีออกซิเจนหรือมีออกซิเจนน้อย จะส่งผลให้ออกซิเจนหลุดออกจากโครงสร้าง ทำให้เกิดเป็นตำแหน่งว่างของออกซิเจน (Oxygen vacancy) ขึ้น (Atkinso, 1997) ซึ่งเกิดการรีดิวซ์จาก CeO_2 ไปเป็น Ce_2O_3 ดังสมการ



การเจือออกไซด์ของโลหะเข้าไปในโครงสร้างปกติของซีเรียมออกไซด์จะทำให้เกิดจุดบกพร่องขึ้นในลักษณะที่เป็นตำแหน่งว่างของออกซิเจน โดยทั่วไปสารประกอบออกไซด์เมื่อถูกเผาไหม้ในบรรยากาศที่ไม่มีออกซิเจนหรือมีออกซิเจนต่ำมาก (Reducing atmosphere) จะทำให้มีออกซิเจนหลุดออกจากโครงสร้าง และจะเกิดเป็นตำแหน่งว่างของออกซิเจนขึ้นในโครงสร้าง อย่างเช่นกรณีเจือ Ca_2O_3 เข้าไปใน CeO_2 นั้นเป็นการแทนที่ไอออนของซีเรียมด้วยไอออนของแคลเซียม ทำให้เกิดช่องว่างของออกซิเจนขึ้นในโครงสร้างของซีเรียมออกไซด์ ซึ่งสามารถเขียนให้อยู่ในรูปของสมการการเกิดปฏิกิริยาได้ดังสมการ



ตัวอย่างงานวิจัยที่ทำการศึกษาศรีเรียมออกไซด์เกี่ยวกับด้านการนำไฟฟ้า เช่น งานวิจัยที่สังเคราะห์ด้วยวิธี Sol-Gel โดยใช้กรดซिटริกในกระบวนการสังเคราะห์ ทำการเผาแคลไซน์ (Calcine) ที่อุณหภูมิ 600 °C เป็นเวลา 2 ชั่วโมง หลังเผาแคลไซน์ทำการอัดเม็ดที่มีเส้นผ่านศูนย์กลาง 13 mm หนา 1 mm ด้วยความดัน 300 MPa แล้วทำการเผาซินเตอร์ (Sinter) ที่อุณหภูมิ 1,500 °C เป็นเวลา 5 ชั่วโมง ซึ่งมีค่าการนำไฟฟ้าเท่ากับ 0.041 S/cm ที่อุณหภูมิ 800 °C สำหรับการเจือแคลเซียม 20% เข้าไปในโครงสร้างซีเรียมออกไซด์ (Yanhong et al., 2005) และงานวิจัยที่สังเคราะห์ด้วยวิธี co-precipitation ทำการเผาแคลไซน์ที่อุณหภูมิ 700 °C เป็นเวลา 4 ชั่วโมง และอัดเม็ดที่มีเส้นผ่านศูนย์กลาง 13 mm หนา 3 mm แล้วทำการเผาซินเตอร์ที่อุณหภูมิ 700 °C เป็นเวลา 1 ชั่วโมง ซึ่งมีค่าการนำไฟฟ้าเท่ากับ 0.1 S/cm ที่อุณหภูมิ 600 °C (Abbas et al., 2011)

นอกจากนี้ ยังมีงานวิจัยเกี่ยวกับทางด้าน UV ตัวอย่างเช่น งานวิจัยที่สังเคราะห์สารตัวอย่างด้วยวิธี chemical reaction ที่อุณหภูมิ 40 °C ค่า pH อยู่ระหว่าง 6-12 ซึ่งได้สารที่มีอนุภาคเล็กถึงประมาณ 2 nm ถึง 4 nm ในการเจือแคลเซียมเข้าไปในโครงสร้างซีเรียมออกไซด์ ทำให้ได้อนุภาคที่ลดลงและสามารถป้องกัน UV ได้ดีขึ้นด้วย (Yamashita et al., 2002) และอีกงานวิจัยที่สังเคราะห์ด้วยวิธี co-precipitation ซึ่งได้อนุภาคของสารตัวอย่างอยู่ในช่วง 9.3 nm ถึง 5.7 nm เมื่อทำการเจือแคลเซียมเข้าไปในโครงสร้างซีเรียมออกไซด์ 20% พบว่า ได้ค่าความกว้างของแถบพลังงาน (Energy band gap) เพิ่มขึ้นจาก 3.20 eV เป็น 3.51 eV และสามารถป้องกัน UV ได้ดีขึ้นเป็นอย่างมาก (Truffault et al., 2010)

เนื่องจากคุณสมบัติที่น่าสนใจของซีเรียมออกไซด์จากงานวิจัยที่กล่าวมาเบื้องต้น ดังนั้น งานวิจัยนี้จึงได้ทำการทดลองและศึกษาเกี่ยวกับคุณสมบัติและลักษณะ โครงสร้างของซีเรียมออกไซด์ที่เปลี่ยนแปลงไปหลังจากทำการเจือด้วยธาตุแคลเซียมว่ามีคุณสมบัติที่ดีขึ้นจากเดิมอย่างไร

วัตถุประสงค์การวิจัย

เพื่อสังเคราะห์สารตัวอย่างซีเรียมออกไซด์บริสุทธิ์และซีเรียมออกไซด์ที่เจือด้วยแคลเซียม และศึกษาคุณสมบัติของสารตัวอย่างที่ได้จากการสังเคราะห์

วิธีการวิจัย

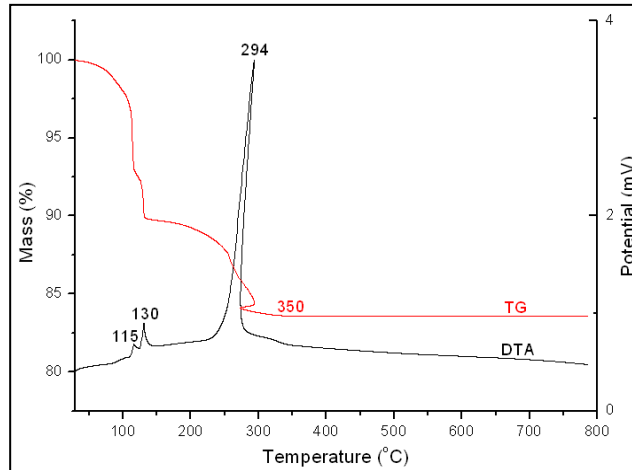
เตรียมสารละลายซีเรียมออกไซด์บริสุทธิ์ (CeO_2) และซีเรียมออกไซด์ที่เจือด้วยแคลเซียม 5%, 10%, 15% และ 20% ซึ่งมีความเข้มข้น 0.25 M โดยใช้สารตั้งต้นซีเรียมไนเตรตเฮกซะไฮเดรต ($\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) ที่มีความบริสุทธิ์ 99.9% ของยี่ห้อ Aldrich และแคลเซียมไนเตรตเฮกซะไฮเดรต ($\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) ที่มีความบริสุทธิ์ 99.9% ของยี่ห้อ Aldrich

กวนสารละลายซีเรียมออกไซด์บริสุทธิ์และซีเรียมออกไซด์ที่เจือด้วยแคลเซียมที่อุณหภูมิ 70 องศาเซลเซียสเป็นเวลา 2 ชั่วโมง จากนั้น เติมกรดซिटริก ($\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7$) ในสารละลายและทำการกวนสารละลายต่อไปอีก 3 ชั่วโมง หลังจากทำการกวนเสร็จนำสารละลายที่ได้ไปทำการระเหยที่อุณหภูมิ 120 °C จนได้สารตัวอย่างที่เป็นผงสีเหลือง จากนั้น นำสารตัวอย่างที่ได้ไปเผาแคลไซน์ที่อุณหภูมิ 300, 400, 500, 600, 700, 800 และ 900 °C โดยใช้เวลา 2 ชั่วโมง ในอากาศ หลังจากนั้นนำสารตัวอย่างที่ได้หลังการเผาแคลไซน์ไปบดให้ละเอียดและนำไปทำการวิเคราะห์ด้วยเทคนิคต่างๆ

ทำการวิเคราะห์สารตัวอย่างเพื่อดูว่าจะเกิดเป็นผลึกที่อุณหภูมิเท่าไรด้วยเทคนิค Thermo Gravimetric and Differential Thermal Analysis (TG-DTA) โดยทำการวิเคราะห์จากอุณหภูมิห้องจนถึงอุณหภูมิ 800 องศาเซลเซียส วิเคราะห์เฟสและการที่แคลเซียมเข้าไปแทนที่ตำแหน่งซีเรียมด้วยเทคนิคการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ (X-ray powder diffraction; XRD) และ Raman spectroscopy วิเคราะห์ลักษณะอนุภาคของสารตัวอย่างด้วยเทคนิค Transmission

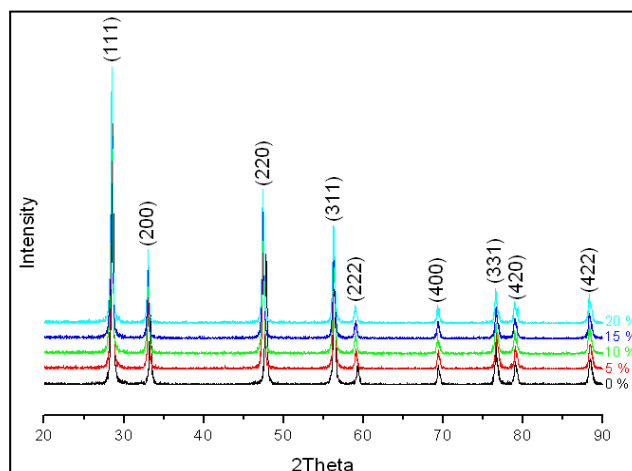
electron microscopy (TEM) วิเคราะห์หมู่ฟังก์ชันด้วยเทคนิค Fourier transform infrared spectroscopy (FTIR) และวิเคราะห์สมบัติการดูดกลืนแสงด้วยเทคนิค Ultraviolet-visible spectroscopy (UV-vis)

ผลการวิจัย



รูปที่ 2 กราฟ TG-DTA ของสารตัวอย่างซีเรียมออกไซด์

จากรูปที่ 2 เป็นกราฟที่ได้จากเทคนิค TG-DTA ที่วิเคราะห์โดยการให้ความร้อนแก่สารละลายซีเรียมออกไซด์จากอุณหภูมิห้องจนถึง 800 °C ซึ่งกราฟ TG จะแสดงการลดลงของน้ำหนักสารตัวอย่างจาก 100% โดยลดลงอย่างรวดเร็วที่อุณหภูมิประมาณ 115 และ 130 °C ซึ่งตรงกับกราฟ DTA ที่มีพีคขึ้นที่อุณหภูมิดังกล่าวแสดงให้เห็นถึงการหายไปของน้ำและกรดซัลฟริกที่มีอยู่ในสารตัวอย่าง หลังจากนั้นที่อุณหภูมิประมาณ 294 °C กราฟ DTA มีพีคขึ้นสูงมาก แสดงให้เห็นถึงการเริ่มก่อตัวกันเป็นผลึกแต่ยังไม่ได้เป็นผลึกที่สมบูรณ์ และเมื่อถึงอุณหภูมิประมาณ 350 °C กราฟ TG เริ่มคงที่และคงที่ไปเรื่อยๆ ถึงแม้อุณหภูมิจะเพิ่มขึ้นเรื่อยๆ แสดงให้เห็นว่าน้ำหนักของสารตัวอย่างไม่ได้ลดลงไปอีกหลังจากให้ความร้อนเกิน 350 °C ดังนั้น สารตัวอย่างนี้จะก่อตัวกันเป็นผลึกที่สมบูรณ์เมื่อเผาหรือให้ความร้อนตั้งแต่อุณหภูมิ 350 °C ขึ้นไป



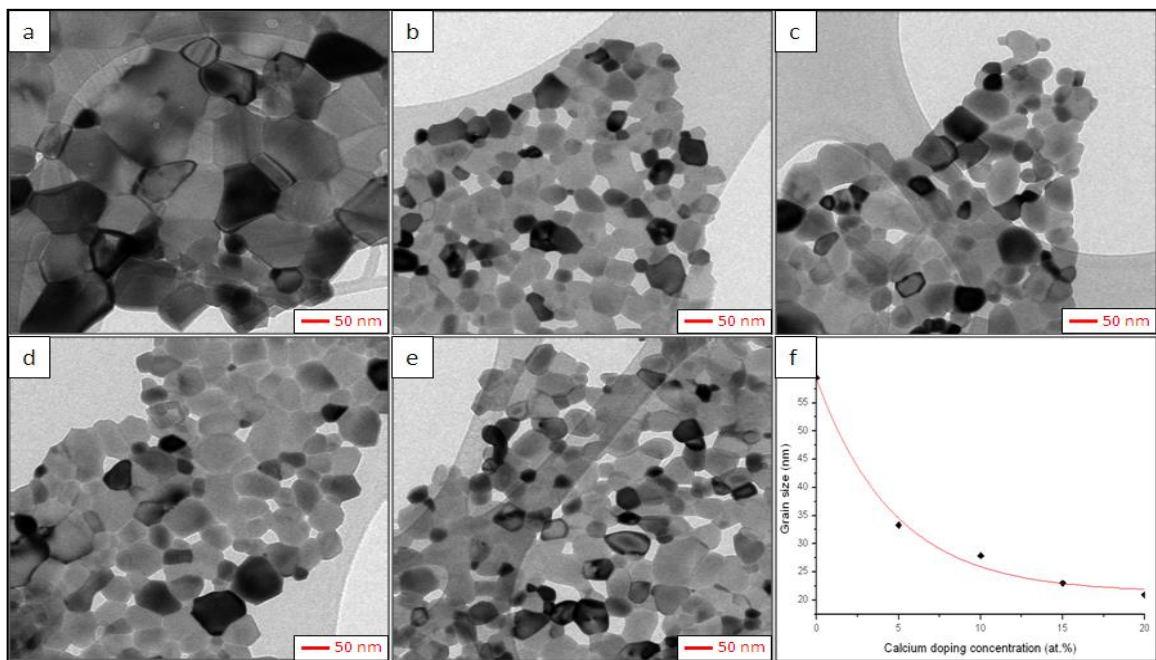
รูปที่ 3 รูปแบบการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ของสารตัวอย่างซีเรียมออกไซด์ที่เจือด้วยแคลเซียม ภายหลังจากการผลึกที่อุณหภูมิ 800 °C เป็นเวลา 2 ชั่วโมง ในอากาศ

รูปแบบการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ของสารตัวอย่างซีเรียมออกไซด์ที่เจือด้วยแคลเซียม 0%, 5%, 10%, 15% และ 20% แสดงดังรูปที่ 3 จะเห็นว่าเมื่อเจือแคลเซียมเข้าไปในซีเรียมออกไซด์ในปริมาณที่เพิ่มขึ้นจะทำให้พิกการเลื่อนไปทางซ้ายและความสูงของพิกจะลดลง แสดงให้เห็นว่าแคลเซียมมีการเข้าไปแทนที่ตำแหน่งของซีเรียมในโครงสร้างของซีเรียมออกไซด์ และนำข้อมูลที่ได้ออกมาคำนวณค่าคงที่แลตทิซตามสมการ

$$\left(\frac{1}{d_{hkl}}\right)^2 = \left(\frac{h^2 + k^2 + l^2}{a^2}\right)$$

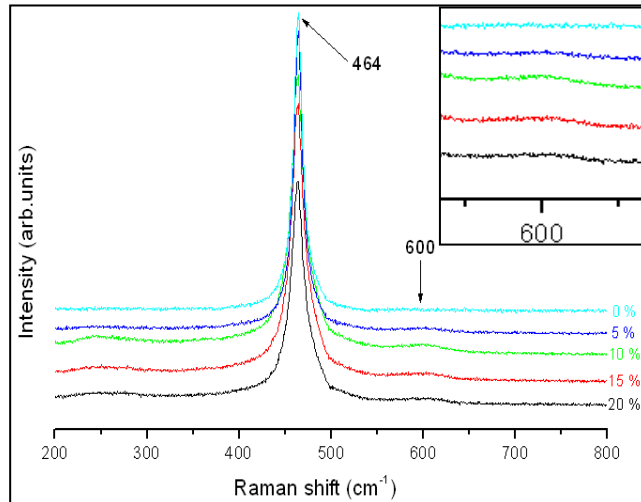
- เมื่อ a คือ ค่าคงที่แลตทิซ
 h k l คือ ชุดระนาบที่จัดเรียงในทิศทางที่ต่างกัน (hkl)
 d_{hkl} คือ ระยะห่างระหว่างระนาบในผลึก

หลังจากคำนวณค่าคงที่แลตทิซพบว่ามีความเท่ากับ 5.411 Å, 5.420 Å, 5.427 Å, 5.433 Å และ 5.444 Å ตามลำดับ ซึ่งเมื่อทำการเจือแคลเซียมเข้าไปในโครงสร้างของซีเรียมออกไซด์ในปริมาณที่มากขึ้น เนื่องจากรัศมีไอออนของแคลเซียม (1.12 Å) มีขนาดใหญ่มากกว่ารัศมีไอออนของซีเรียม (0.97 Å) จึงทำให้แลตทิซเกิดการขยายตัวขึ้นเรื่อยๆ ตามปริมาณแคลเซียมที่เจือเข้าไป (Yamashita et al., 2002)



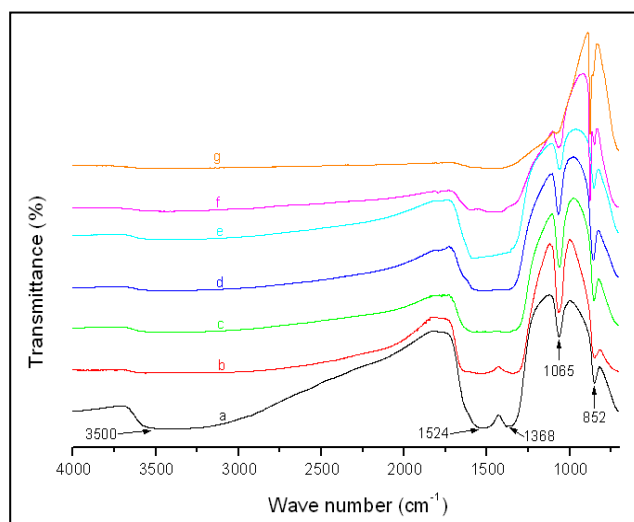
รูปที่ 4 ภาพถ่าย TEM ของสารตัวอย่างซีเรียมออกไซด์ (a) ที่เจือด้วยแคลเซียม 5% (b), 10% (c), 15% (d) และ 20% (e) ภายหลังการผลึกที่อุณหภูมิ 800 °C เป็นเวลา 2 ชั่วโมง ในอากาศ และกราฟความสัมพันธ์ระหว่างขนาดเกรนกับปริมาณแคลเซียมที่เจือเข้าไปในโครงสร้างซีเรียมออกไซด์ (f)

จากรูปที่ 4 จะเห็นว่าเมื่อเจือแคลเซียมเข้าไปในโครงสร้างของซีเรียมออกไซด์ในปริมาณที่เพิ่มขึ้นจะทำให้มีขนาดของเกรนที่เล็กลง เนื่องจากแคลเซียมจะเข้าไปขัดขวางการเคลื่อนที่ของอะตอมในโครงสร้างซีเรียมออกไซด์ทำให้การเติบโตของเกรนนั้นช้าลง และเมื่อทำการหาขนาดเกรนของสารตัวอย่างซีเรียมออกไซด์ที่เจือด้วยแคลเซียม 0%, 5%, 10%, 15% และ 20% สามารถหาขนาดของเกรนของสารตัวอย่างได้เท่ากับ 59.5 nm, 33.3 nm, 27.9 nm, 23 nm และ 20.9 nm ตามลำดับ ซึ่งจะมีแนวโน้มที่ลดลงเมื่อมีการเจือแคลเซียมเพิ่มขึ้นดังแสดงในรูปที่ 4f



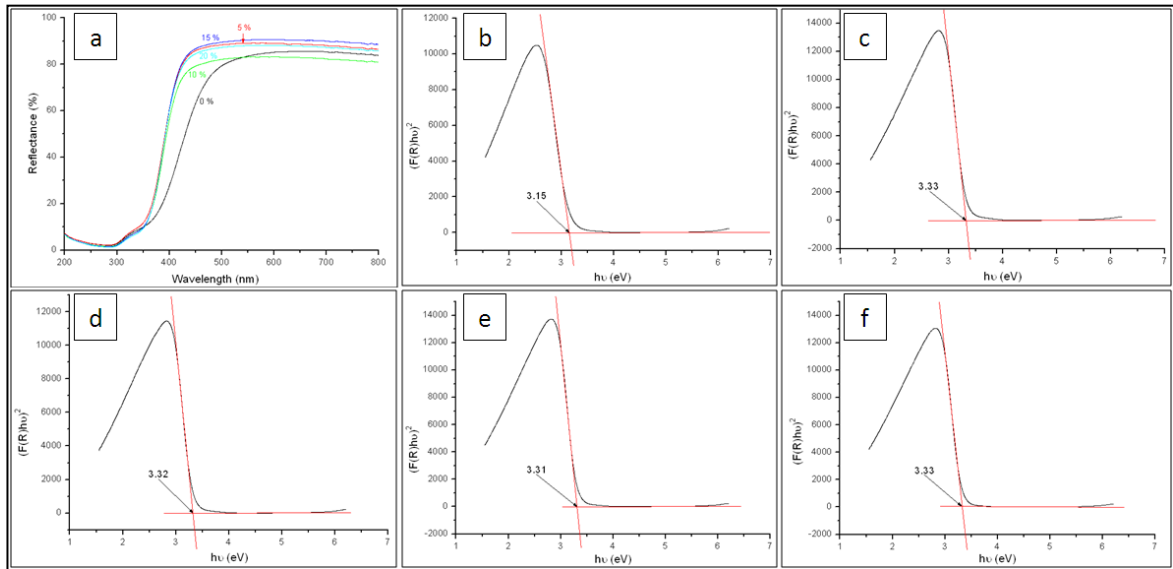
รูปที่ 5 กราฟ Raman spectra ของสารตัวอย่างซีเรียมออกไซด์ที่เจือด้วยแคลเซียมจาก 0% ถึง 20% ภายหลังจากการผลึกที่อุณหภูมิ 800 °C เป็นเวลา 2 ชั่วโมง ในอากาศ

จากรูปที่ 5 พบว่าเกิดฟิสิกการสั่นที่ตำแหน่งเลขคลื่นประมาณ 464 cm^{-1} ซึ่งสอดคล้องกับตำแหน่งการสั่นของซีเรียมออกไซด์ เมื่อมีการเจือแคลเซียมเข้าไปในโครงสร้างของซีเรียมออกไซด์ในปริมาณที่เพิ่มขึ้น พบว่าความเข้มของการกระเจิงรามานลดลง ในขณะที่เดียวกันมีฟิสิกการสั่นเกิดขึ้นอีกตำแหน่งที่ตำแหน่งเลขคลื่นประมาณ 600 cm^{-1} โดยตำแหน่งประมาณ 600 cm^{-1} เกิดช่องว่างของออกซิเจน (Oxygen vacancy) ขึ้น เนื่องจากไอออนของแคลเซียมเข้าไปแทนที่ตำแหน่งไอออนของซีเรียม ทำให้ออกซิเจนไอออนหลุดออกจากแลตทิซเพื่อให้ประจุเกิดความสมดุลในโครงสร้าง นอกจากนี้ จะเห็นว่าเมื่อเจือแคลเซียมเข้าไปในโครงสร้างซีเรียมออกไซด์ในปริมาณที่เพิ่มขึ้นจะส่งผลให้ฟิสิกการสั่นที่ตำแหน่งเลขคลื่นประมาณ 464 cm^{-1} มีความสูงลดลงและขนาดของพีคขยายขึ้น และที่ตำแหน่งเลขคลื่นประมาณ 600 cm^{-1} มีพีคเกิดขึ้น แสดงให้เห็นว่าแคลเซียมมีการเข้าไปแทนที่ตำแหน่งของซีเรียมในโครงสร้างของซีเรียมออกไซด์ ซึ่งมีความสอดคล้องกับผลที่ได้จากข้อมูลการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ข้างต้น



รูปที่ 6 กราฟ FTIR spectra ของสารตัวอย่างซีเรียมออกไซด์ที่เจือด้วยแคลเซียม 10% หลังเผาแคลไซน์ที่อุณหภูมิ 300 °C (a), 400 °C (b), 500 °C (c), 600 °C (d), 700 °C (e), 800 °C (f) และ 900 °C เป็นเวลา 2 ชั่วโมง ในอากาศ

จากผลการศึกษาหมู่ฟังก์ชันของสารตัวอย่างซีเรียมออกไซด์ที่เจือด้วยแคลเซียม 10% หลังเผาแคลไซน์ที่อุณหภูมิ 300 °C ถึง 900 °C เป็นเวลา 2 ชั่วโมง ในอากาศ ทำให้ได้กราฟความสัมพันธ์ระหว่างแถบการดูดกลืนแสงในย่านอินฟราเรดกับการส่องผ่านดังรูปที่ 6 พบว่ามีแถบการดูดกลืนแสงที่ตำแหน่งเลขคลื่นประมาณ 3,500 cm^{-1} , 1,524 cm^{-1} , 1,368 cm^{-1} , 1,065 cm^{-1} และ 852 cm^{-1} ซึ่งเป็นตำแหน่งของพันธะ O-H, C=O, C-H, C-N และ C-O ตามลำดับ จากกราฟแสดงให้เห็นว่าเมื่อทำการเผาแคลไซน์ในอุณหภูมิที่เพิ่มขึ้นจะส่งผลให้สารตัวอย่างมีความบริสุทธิ์มากขึ้นเนื่องจากการลดลงของหมู่ฟังก์ชันต่างๆ ที่ไม่ต้องการ



รูปที่ 7 Reflection spectra ของสารตัวอย่างซีเรียมออกไซด์ที่เจือด้วยแคลเซียม (a) และกราฟความสัมพันธ์ระหว่าง $[F(R)h\nu]^2$ กับ $h\nu$ ของซีเรียมออกไซด์ที่เจือด้วยแคลเซียม 0% (b), 5% (c), 10% (d), 15% (e) และ 20% (f)

จากการศึกษาสมบัติการดูดกลืนแสงของสารตัวอย่างซีเรียมออกไซด์ที่เจือด้วยแคลเซียมสามารถได้กราฟดังรูปที่ 7a และเมื่อนำข้อมูลที่ได้ออกไปวิเคราะห์หาช่องว่างระหว่างแถบพลังงานสามารถได้กราฟความสัมพันธ์ระหว่าง $[F(R)h\nu]^2$ กับ $h\nu$ ดังรูปที่ 7b (0%), 7c (5%), 7d (10%), 7e (15%) และ 7f (20%) ซึ่งสามารถคำนวณค่าช่องว่างระหว่างแถบพลังงานได้เท่ากับ 3.15, 3.33, 3.32, 3.31 และ 3.33 eV ตามลำดับ แสดงให้เห็นว่าความกว้างของแถบพลังงานมีค่าเปลี่ยนไป เมื่อมีการเจือแคลเซียมเข้าไปในโครงสร้าง ดังนั้นจึงสรุปได้ว่าปริมาณการเจือแคลเซียมในโครงสร้างของซีเรียมออกไซด์ส่งผลกระทบต่อความกว้างของแถบพลังงาน เนื่องจากการเจือแคลเซียมเข้าไปในโครงสร้างของซีเรียมออกไซด์จะทำให้อะตอมของ Ce^{3+} เพิ่มขึ้นในโครงสร้าง (Truffault et al., 2010)

อภิปรายและสรุปผลการวิจัย

จากการทดลองนี้พบว่าสารตัวอย่างซีเรียมออกไซด์จะก่อตัวกันเป็นผลึกที่สมบูรณ์เมื่อทำการเผาตั้งแต่อุณหภูมิ 350 °C ขึ้นไป เมื่อเจือแคลเซียมเข้าไปในโครงสร้างของซีเรียมออกไซด์ในปริมาณที่มากขึ้น จะส่งผลให้เกิดการขยายตัวขึ้นเรื่อยๆ ส่วนขนาดของเกรนจะมีค่าน้อยลง และช่องว่างออกซิเจนเพิ่มขึ้น แสดงให้เห็นว่าแคลเซียมมีการเข้าไปแทนที่ตำแหน่งของซีเรียมในโครงสร้างซีเรียมออกไซด์ และจากข้อมูล FTIR พบว่าควรเผาที่อุณหภูมิ 800 °C ขึ้น

ไป จึงจะได้สารที่มีความบริสุทธิ์สูง นอกจากนี้ ความกว้างของแถบพลังงานมีค่าเปลี่ยนไป เมื่อมีการเจือแคลเซียมเข้าไปในโครงสร้าง ดังนั้น การเจือแคลเซียมในโครงสร้างของซีเรียออกไซด์ส่งผลกระทบต่อความกว้างของแถบพลังงาน ทำให้การดูดกลืนแสงของสารตัวอย่างมีค่าที่เปลี่ยนแปลงไปด้วย

กิตติกรรมประกาศ

ขอขอบพระคุณอาจารย์ที่ปรึกษาและคณาจารย์ประจำหลักสูตรวัสดุศาสตร์และนาโนเทคโนโลยี คณะวิทยาศาสตร์ มหาวิทยาลัยขอนแก่น ทุกท่านที่ได้กรุณาประสิทธิประสาทความรู้และประสบการณ์อันมีค่ายิ่ง

ขอขอบพระคุณโครงการส่งเสริมการวิจัยและพัฒนา มหาวิทยาลัยวิจัยแห่งชาติของสำนักงานคณะกรรมการอุดมศึกษาที่ให้ทุนสนับสนุนในการทำงานวิจัยนี้

เอกสารอ้างอิง

- Abbas G, Raza R, Chaudhry MA, Zhu B. Preparation and Characterization of Nanocomposite Calcium Doped Ceria Electrolyte With Alkali Carbonates (NK-CDC) for SOFC. *Journal of Fuel Cell Science and Technology* 2011; 8: 1-5.
- Atkinso A. Chemically-induced stresses in gadolinium-doped ceria solid oxide fuel cell electrolytes. *Solid State Ionics* 1997; 95: 249-258.
- Skorodumova NV, Simak SI, Lundqvist BI, Abrikosov IA, Johansson B. Quantum origin of the oxygen storage capability of ceria. *Physical Review Letters* 2002; 89: 166601.
- Truffault L, Minh-Tri T, Devers T, Konstantinov K, Harel V, Simmonard C, Andrezza C, Nevirkovets IP, Pineau A, Veron O, Blondeau JP. Application of nanostructured Ca doped CeO₂ for ultraviolet filtration. *Materials Research Bulletin* 2010; 45: 527-535.
- Yanhong Y, Shaoyu L, Wei Z, Changrong X, Guangyao M. Research on Calcium Doped Ceria Used in Intermediate-Temperature SOFCs Anodes. *Journal of Rare earths* 2005; 23(4): 433-436.
- Yamashita M, Kameyama K, Yabe S, Yoshida S, Fujishiro Y, Kawai T, Sato T. Synthesis and microstructure of calcia doped ceria as UV filters. *Journal of materials science* 2002; 37: 683-687.