



รายงานการวิจัยฉบับสมบูรณ์

สัญญาเลขที่ KREF025301

โครงการ : การสังเคราะห์สารประกอบออกไซด์เชิงซ้อนที่มีอนุภาคระดับนาโน  
เมตรด้วยกระบวนการใช้คลื่นเสียง

PCN  
ทศ 2337  
รศศบ

b. 12700228  
i.

เลขหมู่.....  
เลขทะเบียน **137803**  
รับ.เดือน.ปี. **6 ส.ค. 2558**

ผศ.ดร.นราธิป วิทยากร และคณะ

สนับสนุนโดยกองทุนวิจัย สถาบันเทคโนโลยีพระจอมเกล้าเจ้าคุณทหารลาดกระบัง

สัญญาเลขที่ KREF025301

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า  
ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

## บทคัดย่อ

1. รหัสโครงการ: KREF025301
2. ชื่อโครงการ: การสังเคราะห์สารประกอบออกไซด์เชิงซ้อนที่มีอนุภาคระดับนาโนเมตร ด้วยกระบวนการใช้คลื่นเสียง
3. ชื่อหัวหน้าโครงการ  
ผศ. ดร. นราธิป วิทยากร  
สาขาวิชาเคมี คณะวิทยาศาสตร์ สถาบันเทคโนโลยีพระจอมเกล้าเจ้าคุณทหารลาดกระบัง  
ถนนฉลองกรุง เขตลาดกระบัง กรุงเทพฯ 10520  
Email address: naratipcmu@yahoo.com
4. ระยะเวลาดำเนินงาน: 3 ปี

## บทคัดย่อ

ในงานวิจัยนี้ได้ทำการศึกษการสังเคราะห์ผลึกออกไซด์ด้วยกระบวนการใช้คลื่นเสียง (โซโนเคมี) และทำการหาเงื่อนไขที่เหมาะสมต่อการสังเคราะห์ผลึกคุณภาพสูง โดยผลการวิจัยพบว่าสามารถสังเคราะห์ผลึกออกไซด์จากกระบวนการดังกล่าวได้ทั้งหมด 12 ระบบด้วยกัน อันประกอบไปด้วย เลดเซอร์โคเนต ( $\text{PbZrO}_3$ ) ซึ่งพบว่า สามารถสังเคราะห์เฟสเพอโรฟสไกต์ PZ ที่สมบูรณ์ได้ที่อุณหภูมิ  $900^\circ\text{C}$  ซึ่งในงานวิจัยนี้เป็นงานวิจัยแรกที่ได้ทำการศึกษาและอธิบายถึงกลไกการเกิดเฟสเพอโรฟสไกต์ PZ ที่ได้ โดยพบว่าเกิดเฟสกึ่งกลางของสารประกอบเซอร์โคเนียมไดออกไซด์เกิดขึ้นที่อุณหภูมิต่ำกว่า  $900^\circ\text{C}$  ซึ่งยืนยันได้จากรูปแบบการกระเจิงแสงย่านรามานที่ตรวจพบ และพบว่าถึงแม้ว่าผลึก PZ จะสามารถสังเคราะห์ได้ที่อุณหภูมิสูง แต่ผลึก PZ ที่สังเคราะห์ได้นี้มีขนาดอนุภาคอยู่ในระดับนาโนเมตร โดยมีขนาดอนุภาคโดยเฉลี่ยที่ได้จากการสังเคราะห์ด้วยวิธีโซโนเคมี และวิธีการตกตะกอนรวมเท่ากับ  $10.60 \pm 2$  และ  $19.31 \pm 4$  nm ตามลำดับ

ในระบบ  $\text{BaTiO}_3$  พบว่า ประสบความสำเร็จจากการสังเคราะห์ผลึกแบเรียมไททานेटทั้งหมด 4 โครงสร้าง คือ  $\text{BaTiO}_3$ ,  $\text{BaTi}_4\text{O}_9$ ,  $\text{Ba}_2\text{Ti}_9\text{O}_{20}$ ,  $\text{BaTi}_2\text{O}_5$  ภายใต้สภาวะความเป็นเบสเข้มข้น เมื่อใช้เวลาในการเกิดปฏิกิริยา 2 ชั่วโมง พบว่าได้ผลึกที่มีความบริสุทธิ์ที่สูงและมีเฟสที่สอดคล้องกับแบเรียมไททานेट ( $\text{BaTiO}_3$ ) ซึ่งมีโครงสร้างเป็นแบบคิวบิก (Cubic structure) โดยอนุภาคของแบเรียมไททานेटที่เตรียมได้จะมีลักษณะเป็นทรงกลมและมีการกระจายตัวที่แคบโดยจะมีขนาดของอนุภาคเฉลี่ยประมาณ  $120.15 \pm 15.36$  นาโนเมตร ที่ระบุด้วยเทคนิค SEM

ในระบบแบเรียมเซอร์โคเนต ( $\text{BaZrO}_3$ ) พบว่าสามารถสังเคราะห์ให้เกิดเป็นผลึก BZ ที่บริสุทธิ์ได้ที่เวลา 60 นาที โดยไม่ต้องผ่านกระบวนการเผาใดๆ ยืนยันการเกิดเฟสได้โดยเทคนิค XRD และ Raman โดยอนุภาค BZ ที่สังเคราะห์ได้นี้มีขนาดอยู่ในช่วง 100-300 nm นอกจากนี้ยังพบว่า

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

เวลาในการส่งผ่านคลื่นยังส่งผลต่อการกระจายตัวของขนาดอนุภาค กล่าวคือ เมื่อระยะเวลาในการส่งผ่านคลื่นเพิ่มขึ้นจะส่งผลให้การกระจายตัวของขนาดอนุภาคที่ได้มีแนวโน้มลดลง

ในระบบแบเรียมเซอร์โคเนียมไททาเนต  $Ba(Zr_xTi_{1-x})O_3$  ที่สัดส่วนองค์ประกอบ  $x = 0.3$  พบว่าสามารถเตรียมผงผลึก BZT บริสุทธิ์ที่มีโครงสร้างแบบลูกบาศก์ในสภาวะที่เป็นเบสสูง (15 M หรือ 20 M NaOH) และทำการเผาแคลไซน์ที่อุณหภูมิ 1000 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 4 ชั่วโมง จากการตรวจสอบสัณฐานวิทยาด้วยเครื่อง SEM พบว่า BZT ที่สังเคราะห์ได้มีรูปร่างเป็นทรงกลมที่มีการกระจายตัวของอนุภาคอย่างสม่ำเสมอ โดยมีขนาดอนุภาคประมาณ 100 นาโนเมตร

ในระบบแคลเซียมทังสเตต ( $CaWO_4$ ) พบว่าแคลเซียมทังสเตตที่สังเคราะห์ได้มีโครงสร้างผลึกแบบเทตระโกนอลซีไลต์ (tetragonal scheelite structure) และผงแคลเซียมทังสเตตที่สังเคราะห์จากการใช้เอทิลีนไกลคอลเป็นตัวทำละลายจะให้ขนาดอนุภาคที่เล็กกว่าการใช้ น้ำกลั่นเป็นตัวทำละลาย เพราะมวลโมเลกุลของเอทิลีนไกลคอลมากกว่าน้ำ ทำให้ถูกกีดกันจากโมเลกุลไอออนขนาดใหญ่ของตัวทำละลาย ส่งผลให้ผลึกที่เกิดขึ้นรวมตัวกันเป็นผลึกที่ใหญ่ขึ้นได้ยาก

ในระบบทินออกไซด์เจือด้วยแอนติโมนี ( $SnO_2$ -ATO) พบว่าสามารถสังเคราะห์ผง  $SnO_2$  ได้ที่อุณหภูมิ 400 °C ซึ่งเป็นอุณหภูมิต่ำกว่าการสังเคราะห์แบบทั่วไป และหลังจากการเจือแอนติโมนีพบว่าไม่ปรากฏพีคการเลี้ยวเบนที่แสดงถึงระนาบการเลี้ยวเบนของแอนติโมนีออกไซด์ จนกระทั่งปริมาณการเจือแอนติโมนี 20mol% พบพีคการเลี้ยวเบนตำแหน่ง  $2\theta = 31.6^\circ$  และเมื่อทำการตรวจวัดค่าความต้านทานไฟฟ้าด้วยเทคนิค 2point probe พบว่าค่าความต้านทานลดลงอย่างรวดเร็วเมื่อมีการเจือ Sb เข้าไปใน  $SnO_2$  โดยจะลดลงต่ำสุดเมื่อปริมาณการเจือ Sb เท่ากับ 5mol% ให้ค่าความต้านทาน 17.49  $\Omega$

ในระบบของไททาเนียมไดออกไซด์เจือด้วยคอปเปอร์ (Cu-doped  $TiO_2$ ) พบว่าการเพิ่มอุณหภูมิการเผาจะส่งผลต่อการก่อตัวของไททาเนียมไดออกไซด์ ( $TiO_2$ ) และการก่อตัวของคอปเปอร์ออกไซด์ (CuO) ที่ดีขึ้นรวมทั้งสังเกตพบเฟสของสารประกอบของ  $CuTiO_3$  เมื่ออุณหภูมิเพิ่มขึ้น ซึ่งลักษณะทางสัณฐานวิทยาที่ได้มีลักษณะเป็นแท่ง จากนั้นนำสารตั้งต้นที่สังเคราะห์ได้ด้วยวิธีการใช้คลื่นเสียงช่วย ไปประยุกต์ใช้ในการยับยั้งเชื้อราของคอปเปอร์ออกไซด์ เพื่อเพิ่มประสิทธิภาพตัวเร่งปฏิกิริยาทางแสงของไททาเนียมไดออกไซด์ ไททาเนียมไดออกไซด์ที่เจือด้วยคอปเปอร์ และสมบัติสารไดอิเล็กทริกของแคลเซียมคอปเปอร์ไททาเนต

ในระบบของไททาเนียมไดออกไซด์เจือด้วยวานาเดียม (V-doped  $TiO_2$ ) พบว่าสามารถสังเคราะห์ไททาเนียมไดออกไซด์ที่มีโครงสร้างแบบอะนาเทสได้โดยไม่ต้องผ่านกระบวนการเผาด้วยความร้อนสูง เมื่อนำไททาเนียมไดออกไซด์ที่เจือด้วยวานาเดียมเผาด้วยอุณหภูมิ 500-1000 องศาเซลเซียส พบว่าไททาเนียมไดออกไซด์มีการเปลี่ยนเฟสจากอะนาเทสเป็นรูไทล์ที่อุณหภูมิ 600 องศาเซลเซียสและมีความเป็นผลึกสูงขึ้นตามอุณหภูมิที่เพิ่มขึ้น เมื่อทำการเจือไททาเนียมไดออกไซด์ด้วยวานาเดียมพบว่าวานาเดียมไอออนได้มีส่วนเข้าไปรวมในโครงสร้างของไททาเนียมไดออกไซด์ทำให้ระยะห่างระหว่างโครงผลึกเกิดการเปลี่ยนแปลง

และในระบบของแมงกานีสซิงค์ไพโรฟอสเฟต ( $Mn_xZn_{(2-x)}P_2O_7$ ) ทุกสัดส่วนองค์ประกอบของสารมีรูปแบบของการดูดกลืนของสาร มีลักษณะเหมือนกันกับกลุ่มของโลหะไพโรฟอสเฟต โดยสามารถสังเคราะห์ให้เกิดผลึกบริสุทธิ์ได้ที่อุณหภูมิ 800°C เป็นเวลา 24 ชั่วโมง โดยจากผลการเอกซเรย์เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

วิเคราะห์รูปแบบการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ สามารถสรุปได้ว่า  $Mn^{2+}$  สามารถเข้าไปแทนที่  $Zn^{2+}$  ในสารประกอบ  $Zn_2P_2O_7$  ได้ ยิ่งไปกว่านั้นสารในระบบนี้ทุกสัดส่วนไม่สามารถตรวจพบเฟสไพโรคลอร์ได้ ซึ่งชี้ให้เห็นว่า  $Mn^{2+}$  สามารถเข้าไปแทนที่  $Zn^{2+}$  ในสารประกอบ  $Zn_2P_2O_7$  ได้เป็นสารละลายของแข็ง (Solid solution) ของสารในระบบ  $Mn_xZn_{(2-x)}P_2O_7$  ได้อย่างสมบูรณ์

จากการสังเคราะห์ในทุกระบบจะเห็นได้ว่าสารประกอบออกไซด์เชิงซ้อนสามารถที่จะสังเคราะห์ให้มีขนาดอนุภาคขนาดเล็กด้วยกระบวนการโซโนเคมีโดยไม่จำเป็นต้องผ่านกระบวนการเผาแคลไซน์หรือเผาแคลไซน์ที่อุณหภูมิต่ำ อีกทั้งผลึกที่เตรียมได้นอกจากจะมีขนาดอนุภาคเล็กอยู่ในระดับนาโนเมตรแล้ว ยังมีความสม่ำเสมอทั้งทางเคมีค่อนข้างสูงและที่สำคัญมีการกระจายตัวของขนาดอนุภาคต่ำอีกด้วย



คำสำคัญ : สารประกอบออกไซด์, กระบวนการใช้คลื่นเสียง, โซโนเคมี

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

### กิตติกรรมประกาศ

งานวิจัยนี้สำเร็จลงได้ด้วยการสนับสนุนอันดีจากกองทุนวิจัยสถาบันเทคโนโลยีพระจอมเกล้าเจ้าคุณทหารลาดกระบัง ขอขอบคุณ คณะวิทยาศาสตร์ สถาบันเทคโนโลยีพระจอมเกล้าเจ้าคุณทหารลาดกระบังที่อำนวยความสะดวกในการใช้เครื่องมือ สถานที่ ขอขอบคุณห้องปฏิบัติการอิเล็กทรอนิกส์โทรเซรามิก วิทยาลัยนาโนเทคโนโลยี สถาบันเทคโนโลยีพระจอมเกล้าเจ้าคุณทหารลาดกระบัง ที่อำนวยความสะดวกในการใช้ห้องปฏิบัติการและเครื่องมือบางส่วน รวมไปถึงการช่วยเหลือที่ดีจากผู้ร่วมวิจัยทุกท่าน ดร. ปานไพลิน สีหาราช ดร. รั้งสรรค์ เมืองเหลือ และนักศึกษาทั้งปริญญาตรี โท และเอก ที่ช่วยกันสร้างห้องวิจัยให้เป็นรูปเป็นร่าง สุดท้ายขอขอบคุณ ภรรยา พ่อ แม่ และน้องสาวที่เป็นกำลังใจสำคัญและให้การสนับสนุนด้วยดีตลอดมา

(ผศ. ดร. นราธิป วิทยากร)  
หัวหน้าโครงการ



เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

1. Output จากโครงการวิจัยที่ได้รับทุนการสนับสนุนจากโครงการพัฒนากลุ่มและเครือข่ายวิจัย  
ผลงานตีพิมพ์ในวารสารวิชาการระดับนานาชาติจำนวนทั้งสิ้น 23 เรื่อง

1. Narongdet Wongpisutpaisan, Naratip Vittayakorn, Piyanut Charoonsuk and Wisanu Pecharapa "Sonochemical Synthesis and Characterization of Copper Oxide Nanoparticles", *Energy Procedia*, 9 (2011) 404-409
2. Nopsiri Chaiyo, Rangson Muanghlua, Surasak Niemcharoen, Banjong Boonchom and Naratip Vittayakorn "Solution combustion synthesis and characterization of lead-free piezoelectric sodium niobate (NaNbO<sub>3</sub>) powders" *Journal of Alloys and Compounds*, 509 (2011) 2445-2449
3. Nopsiri Chaiyo, Anucha Ruangphanit, Banjong Boonchom and Naratip Vittayakorn "Facile synthesis of lead-free piezoelectric sodium niobate (NaNbO<sub>3</sub>) powders via the solution combustion method" *Ferroelectrics*, 415 (2011) 75-82
4. Manoon Sutapun, Banjong Boonchom and Naratip Vittayakorn "Sonochemical synthesis of Zn<sub>3</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>·4H<sub>2</sub>O and Zn<sub>3</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> powders" *Advanced Materials Research*, 506 (2012) 94-97
5. Piyanut Charoonsuk, Wanwilai Vittayakorn, Rangson Muanghua, Banjong Boonchom, Surasak Niumcharoen and Naratip Vittayakorn "Aqueous Co-precipitated Spherical Shape PbZrO<sub>3</sub> Nanopowders : Perovskite Phase Formation" *Ceramics International*, 39 (2013) S107-S111
6. Piyanut Charoonsuk, Wanwilai Vittayakorn, Banjong Boonchom, and Naratip Vittayakorn "Perovskite Phase Formation of Characterized Lead Zirconate (PbZrO<sub>3</sub>) Nanoparticles Prepared by The Sono-Assisted Co-Precipitation Method" *Journal of Nanoscience and Nanotechnology*. 13 (2013) 3529-3534
7. Sagulthai Kahatta, Nopsiri Chaiyo, Chesta Ruttanapun, Wicharn Techitdheera, Wisanu Pecharapa and Naratip Vittayakorn. "Microwave-assisted solution combustion synthesis and characterization of thermoelectric Ca<sub>3</sub>Co<sub>2</sub>O<sub>6</sub> powder" *Advanced Materials Research*, 802 (2013) 84-88
8. Panpailin Seeharaj, Banjong Boonchom, Piyanut Charoonsuk, P-Kim Lohsoontorn and Naratip Vittayakorn "Barium zirconate titanate nanoparticles synthesized by the sonochemical method" *Ceramics International* 39 (2013) S559-S562
9. Narongdet Wongpisutpaisan, Naratip Vittayakorn, Anucha Ruangphanit, and Wisanu Pecharapa "Cu-Doped TiO<sub>2</sub> Nanopowders Synthesized by Sonochemical- assisted Process" *Sains Malaysiana*, 42 (2013) 175-181

10. Chokchai Kahattha, Narongdet. Wongpisutpaisan, Naratip Vittayakorn and Wisanu. Pecharapa, "Physical properties of V-doped TiO<sub>2</sub> nanoparticles synthesized by sonochemical-assisted process" *Ceramics International*, 39 (2013) S389-S393
11. Chokchai Kahattha, Naratip Vittayakorn and Wisanu. Pecharapa, "Effect of sonication time and calcination temperature on physical properties of Titanium dioxide synthesized via sonochemical-assisted process", *Advanced Materials Research*, 802 (2013) 252-256
12. Supamas Wirunchit, Rangson Muanghlua, Narin Atiwongsangthong, Wanwilai Vittayakorn and Naratip Vittayakorn. "Nanocrystalline barium zirconium titanate synthesized by the sonochemical process." *Advanced Materials Research*, 802 (2013) 119-123
13. Manoon Sutapun, Rangson Muanghlua, Surasak Niemcharoen, Wanwilai Vittayakorn, Panpailin Seeharaj and Naratip Vittayakorn "Synthesis, Characterization and Dielectric Properties of Mn<sub>(2-x)</sub>Zn<sub>x</sub>P<sub>2</sub>O<sub>7</sub> Ceramics" *Advanced Material Research*, 802 (2013) 12-16
14. Russameeruk Noonuruk, Wanichaya Mekprasart, Narongdet Wongpisutpaisan, Naratip Vittayakorn and Wisanu Pecharapa "SnO<sub>2</sub> nanoparticle synthesized by ultrasonic-assisted process" *Advanced Material Research*, 770 (2013) 299-302
15. Kritsana Chongsri, Narongdet Wongpisutpaisan, Naratip Vittayakorn and Wisanu Pecharapa "Al-doped ZnO nanoparticles synthesized by sonochemical-assisted method" *Advanced Material Research*, 770 (2013) 354-357
16. Narongdet Wongpisutpaisan, Naratip Vittayakorn, Anucha Ruangphanit, and Wisanu Pecharapa "CaCu<sub>3</sub>Ti<sub>4</sub>O<sub>12</sub> ceramic synthesized by sonochemical-assisted process", *Integrated Ferroelectrics*, (Accepted)
17. Nopsiri Chaiyo, Rangson Muanghlua, Yothin Wongprasert, Panpailin Seeharaj and Naratip Vittayakorn "Rapid Synthesis of Potassium Sodium Niobate (K<sub>1/2</sub>Na<sub>1/2</sub>NbO<sub>3</sub>) Lead-free Piezoelectric Powder using the Combustion Method" *Integrated Ferroelectric* (2013) (accepted)
18. Chokchai Kahattha, Narongdet. Wongpisutpaisan, Naratip Vittayakorn and Wisanu. Pecharapa, "Synthesis of Titanium dioxide/Vanadium oxide nanocomposites via sonochemical and hydrothermal process for energy storage application" *International Journal of Nanotechnology*, (Accepted)
19. Panpailin Seeharaj, Piyanut Charoonsuk, Pattaraporn Kim-Lohsoontorn and Naratip Vittayakorn "BaZr<sub>0.3</sub>Ti<sub>0.7</sub>O<sub>3</sub> nanoparticles synthesized by glycine-nitrate autocombustion" *Ferroelectrics* (accepted)

20. Rachanusorn Roongtao, Rattanai Baitahe, Naratip Vittayakorn, Panpailin Seeharaj and Wanwilai C. Vittayakorn, "Structural and Magnetic Properties of Zn Doped  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$ " *Integrated Ferroelectrics* (accepted)
21. Piyanut Charoonsuk, Wanwilai Vittayakorn, Narin Atiwongsangthong, Panpailin Seeharaj and Naratip Vittayakorn "Synthesis of Monodispersed Perovskite Barium Zirconate ( $\text{BaZrO}_3$ ) by the Sonochemical Method" *Ferroelectrics* (accepted)
22. Sirajit Vuttivong, Surasak Niemcharoen, Panpailin Seeharaj, Wanwilai Vittayakorn and Naratip Vittayakorn, "Sonochemical Synthesis of Spherical  $\text{BaTiO}_3$  Nanoparticles" *Ferroelectrics* (Accepted)
23. Panpailin Seeharaj, Supamas Wirunchit, Piyanut Charoonsuk, K-Lohsoontorn and Naratip Vittayakorn "Spherical nanocrystalline barium zirconate titanate prepared by co-precipitation in highly aqueous basic solution" *Ferroelectrics* (accepted)

#### การนำเสนอผลงานในงานประชุมวิชาการระดับชาติทั้งสิ้น 4 เรื่อง

1. Piyanut Charoonsuk, Wanwilai Vittayakorn, Banjong Boonchom and Naratip Vittayakorn "Sono-assisted preparation of nanocrystalline  $\text{PbZrO}_3$  powders" *The 7<sup>th</sup> Annual Conference of the Thai Physics Society* May 9-12, Phra Nakhon Si Ayutthaya, Thailand (2012) (Oral presentation)
2. Sirajit Vuttivong, Supamas Wirunchit and Naratip Vittayakorn "Preparation and Characterization of Barium Titanate ( $\text{BaTiO}_3$ ) Nanoparticles via Sonochemical Method" *The 7<sup>th</sup> Annual Conference of the Thai Physics Society* May 9-12, Phra Nakhon Si Ayutthaya, Thailand (2012) (Poster presentation)
3. Piyanut Charoonsuk, Wanwilai Vittayakorn, Narin Atiwongsangthong, Banjong Boonchom and Naratip Vittayakorn "Rapid synthesis of fine nano-sized barium zirconate ( $\text{BaZrO}_3$ ) powders by sono-assisted precipitation method" *The 38<sup>th</sup> Congress on Science and Technology of Thailand* Oct 17-19, Chiang Mai, Thailand (2012) (Oral Presentation)
4. Sirajit Vuttivong, Surasak Niemcharoen, Banjong Boonchom, Wanwilai Vittayakorn and Naratip Vittayakorn "Effect of Reaction Time of Morphology of Monosized  $\text{BaTiO}_3$  Nano-powder Synthesized by Sonochemical Processes" *The 38<sup>th</sup> Congress on Science and Technology of Thailand* Oct 17-19, Chiang Mai, Thailand (2012) (Oral Presentation)

การนำเสนอผลงานในงานประชุมวิชาการระดับนานาชาติทั้งสิ้น 21 เรื่อง

1. Narongdet Wongpisutpaisan, Naratip Vittayakorn, Piyanut Charoonsuk and Wisanu Pecharapa “Sonochemical Synthesis and Characterization of Copper Oxide Nanoparticles” The 9<sup>th</sup> Eco-Energy and Materials Science and Engineering Symposium (EMSES 2011)
2. Piyanut Charoonsuk, Wanwilai Vittayakorn, Banjong Boonchom and Naratip Vittayakorn “Phase formation of monosized lead zirconate (PbZrO<sub>3</sub>) nanoparticles prepared by sonocatalyzed precipitation method” *International Conference on Advance Electromaterials 2011*, Ramada Plaza Jeju Hotel, Jeju, Korea (2011) (Poster presentation)
3. Narongdet Wongpisutpaisan, Chokchai Kahattha, Naratip Vittayakorn, Anucha Ruangphanit and Wisanu Pecharapa “Titanium dioxide nanostructures synthesized by sonochemical-hydrothermal process” *The 7<sup>th</sup> International Conference on Materials Science and Technology*, Metal and Materials Technology Center, MTEC, Thailand (2012) (Oral presentation)
4. Piyanut Charoonsuk, Wanwilai Vittayakorn, Rangson Muanghua, Narin Atiwongsangthong, Banjong Boonchom and Naratip Vittayakorn “Sonoassisted precipitation method of monosized PbZrO<sub>3</sub> particles” *The 6<sup>th</sup> Pure and Applied Chemistry International Conference 2012*, The Empress Convention Center, Chiang Mai, Thailand (2012) (Poster presentation)
5. Sirajit Vuttivong, Rangson Muanghua, Banjong Boonchom, Wanwilai Vittayakorn, Naratip Vittayakorn “Sonochemical Synthesis of Barium Titanate (BaTiO<sub>3</sub>) Nanoparticles” *The 6<sup>th</sup> Pure and Applied Chemistry International Conference 2012*, The Empress Convention Center, Chiang Mai, Thailand (2012) (Poster presentation)
6. Narongdet Wongpisutpaisan, Naratip Vittayakorn, Anucha Ruangphanit, Wisanu Pecharapa “Cu-Doped TiO<sub>2</sub> Nanopowders Synthesized by Sonochemical-assisted Process” *International Conference on Enabling Science and Nanotechnology (ESciNano 2012)*, Persada Johor International Convention Centre, Johor Bahru, Malaysia (2012) (Poster presentation)
7. Piyanut Charoonsuk, Wanwilai Vittayakorn, Rangson Muanghua, Banjong Boonchom, Surasak Niumcharoen, Naratip Vittayakorn “Aqueous Coprecipitated Spherical Shape PbZrO<sub>3</sub> Nanopowders : Perovskite Phase Formation” *International conference on The 8th Asian Meeting on Electroceramics ( AMEC-8 ) 2012* Shangri-La's Rasa Sayang Resort and Spa, Penang, Malaysia (2012) (Poster presentation)

8. Panpailin Seeharaj, Banjong Boonchom, Piyanut Charoonsuk, K-Lohsoontorn and Naratip Vittayakorn “Barium Zirconate Titanate Nanoparticles Synthesized by Sonochemical Method” *International conference on The 8th Asian Meeting on Electroceramics ( AMEC-8 ) 2012*, Shangri-La's Rasa Sayang Resort and Spa, Penang, Malaysia (2012) (Poster presentation)
9. Chokchai Kahattha, Narongdet Wongpisutpaisan, Naratip Vittayakorn and Wisanu Pecharapa “Physical properties of V-doped TiO<sub>2</sub> nanoparticles synthesized by sonochemical-assisted process” *International conference on The 8th Asian Meeting on Electroceramics ( AMEC-8 ) 2012*, Shangri-La's Rasa Sayang Resort and Spa, Penang, Malaysia (2012) (Poster presentation)
10. Piyanut Charoonsuk, Wanwilai Vittayakorn, Narin Atiwongsangthong, Panpailin Seeharaj and Naratip Vittayakorn “Synthesis of Perovskite Barium Zirconate (BaZrO<sub>3</sub>) Nanoparticles by the Sonochemical Method” *The 8th Asian Meeting on Ferroelectrics (AMF-8)*, Amari Orchid Hotel, Pattaya, Thailand (2012) (Oral presentation)
11. Sirajit Vuttivong, Surasak Niemcharoen, Panpailin Seeharaj, Banjong Boonchom, Wanwilai Vittayakorn and Naratip Vittayakorn “Sonochemical Synthesis of Spherical BaTiO<sub>3</sub> Nanoparticles” *The 8th Asian Meeting on Ferroelectrics (AMF-8)*, Amari Orchid Hotel, Pattaya, Thailand (2012) (Poster presentation)
12. Panpailin Seeharaj, Supamas Wirunchit, Piyanut Charoonsuk, K-Lohsoontorn and Naratip Vittayakorn “Spherical nanocrystalline barium zirconate titanate prepared by co-precipitation in highly aqueous basic solution” *The 8th Asian Meeting on Ferroelectrics (AMF-8)*, Amari Orchid Hotel, Pattaya, Thailand (2012) (Poster presentation)
13. Sirajit Vuttivong, Surasak Niemcharoen, Panpailin Seeharaj, Banjong Boonchom, Wanwilai Vittayakorn and Naratip Vittayakorn “Synthesis and Morphology of Potassium Niobate Powders via Hydrothermal Method” *Specical International Workshop And Symposium on Emerging Frontiers in Multiferroics and Electronic Metamaterial (INAMM)*, Pattaya, Thailand (2012) (Poster presentation)
14. Narongdit Wongpisutpaisan, Naratip Vittayakorn, Anucha Ruangphanit, Wisanu Pecharapa “CaCu<sub>3</sub>Ti<sub>4</sub>O<sub>12</sub> ceramic synthesized by sonochemical-assisted process” *Specical International Workshop And Symposium on Emerging Frontiers in Multiferroics and Electronic Metamaterial (INAMM)*, Pattaya, Thailand (2012) (Poster presentation)
15. Chokchai Kahattha, Naratip Vittayakorn and Wisanu Pecharapa “Titanium dioxide/Vanadium oxide nanocomposites synthesized via sonochemical and

- hydrothermal process for energy storage application” *The 5th IEEE International Nanoelectronics Conference*, Resorts World Sentosa, Singapore (2013) (Poster presentation)
16. Chokchai Kahattha, Naratip Vittayakorn and Wisanu Pecharapa “Effect of sonication time and calcination temperature on physical properties of Titanium dioxide synthesized via sonochemical-assisted process” *International Conference on Engineering, Applied Sciences, and Technology (ICEAST 2013)*, The Sukosol Bangkok, Thailand (2013) (Oral presentation)
  17. Manoon Sutapun, Rangson Muanghua, Surasak Niemcharoen, Wanwilai Vittayakorn, Panpailin Seeharaj and Naratip Vittayakorn “Synthesis, Characterization and Dielectric Properties of  $Mn_{(2-x)}Zn_xP_2O_7$  Ceramics” *International Conference on Engineering, Applied Sciences, and Technology (ICEAST 2013)*, The Sukosol Bangkok, Thailand (2013) (Oral presentation)
  18. Sagulthai Kahatta, Nopsiri Chaiyo, Chesta Ruttanapun, Wicharn Techitdheera, Wisanu Pecharapa and Naratip Vittayakorn. “Microwave-assisted solution combustion synthesis and characterization of thermoelectric  $Ca_3Co_2O_6$  powder” *International Conference on Engineering, Applied Sciences, and Technology (ICEAST 2013)*, The Sukosol Bangkok, Thailand (2013) (Oral presentation)
  19. Supamas Wirunchit, Rangson Muanghua, Narin Atiwongsangthong, Wanwilai Vittayakorn and Naratip Vittayakorn. “Nanocrystalline barium zirconium titanate synthesized by the sonochemical process.” *International Conference on Engineering, Applied Sciences, and Technology (ICEAST 2013)*, The Sukosol Bangkok, Thailand (2013) (Oral presentation)
  20. Russameeruk Noonuruk, Wanichaya Mekprasart, Narongdet Wongpisutpaisan, Naratip Vittayakorn and Wisanu Pecharapa “ $SnO_2$  nanoparticle synthesized by ultrasonic-assisted process” *International Conference on Engineering, Applied Sciences, and Technology (ICEAST 2013)*, The Sukosol Bangkok, Thailand (2013) (Oral presentation)
  21. Kritsana Chongsri, Narongdet Wongpisutpaisan, Naratip Vittayakorn and Wisanu Pecharapa “Al-doped ZnO nanoparticles synthesized by sonochemical-assisted method” *International Conference on Engineering, Applied Sciences, and Technology (ICEAST 2013)*, The Sukosol Bangkok, Thailand (2013) (Oral presentation)

### ผลงานได้รับรางวัลจากงานประชุมวิชาการระดับนานาชาติทั้งสิ้น 3 เรื่อง

1. **Best Oral Presentation Award** “Synthesis of Monodispersed Perovskite Barium Zirconate ( $\text{BaZrO}_3$ ) by the Sonochemical” *The 8th Asian Meeting on Ferroelectrics (AMF-8)*, Amari Orchid Hotel, Pattaya, Thailand (2012), Piyanut Charoonsuk, Wanwilai Vittayakorn, Narin Atiwongsangthong, Panpailin Seeharaj and Naratip Vittayakorn
2. **Best Poster Presentation Award** “Spherical nanocrystalline barium zirconate titanate prepared by co-precipitation in highly aqueous basic solution” *The 8th Asian Meeting on Ferroelectrics (AMF-8)*, Amari Orchid Hotel, Pattaya, Thailand (2012), Panpailin Seeharaj, Supamas Wirunchit, Piyanut Charoonsuk, K-Lohsoontorn and Naratip Vittayakorn
3. **Best Student Poster Award** “The Influence of BMN addition on the phase formation, microstructure and dielectric property of  $\text{BaTiO}_3$  ceramics” *The 8th Asian Meeting on Ferroelectrics (AMF-8)*, Amari Orchid Hotel, Pattaya, Thailand (2012), Wanwilai Vittayakorn, Nattakarn Pulphol, Rachanusorn Roongtao, Rangson Muanghlua and Naratip Vittayakorn

### 2. การนำผลงานวิจัยไปใช้ประโยชน์

#### - เชิงนโยบาย

ผลงานวิจัยที่เกิดจากโครงการนี้ได้ถูกนำเสนอในที่ประชุมวิชาการและตีพิมพ์เผยแพร่ผลงานในวารสารทางวิชาการระดับชาติและนานาชาติ เพื่อเป็นกรณีศึกษาและให้ข้อมูลสำหรับบุคลากรรุ่นใหม่ที่มีความสนใจรวมไปถึงผู้ทำวิจัยในด้านที่เกี่ยวข้อง เพื่อใช้เป็นตัวกำหนดทิศทางการวิจัยที่จะทำต่อในอนาคต

#### - เชิงสาธารณะ

โครงการวิจัยนี้ได้ก่อให้เกิดเครือข่ายงานวิจัยกับหลากหลายภาคส่วนด้วยกันทั้งองค์กรภายในสถาบัน เช่น ดร. รังสรรค์ เมืองเหลือ สังกัดภาควิชาอิเล็กทรอนิกส์ คณะวิศวกรรมศาสตร์ สถาบันเทคโนโลยีพระจอมเกล้าเจ้าคุณทหารลาดกระบัง คุณอนุชา เรืองพาณิชย์ สังกัดศูนย์วิจัยไมโครอิเล็กทรอนิกส์แห่งประเทศไทย (Thai Microelectronics Center) นอกจากนี้ยังได้ร่วมมือกับอาจารย์นักวิจัยภายนอกสถาบันด้วยเช่นกัน ได้แก่ กลุ่มวิจัยของ ผศ.ดร.ธีระชัย บงการณัฏ สังกัดภาควิชาฟิสิกส์ คณะวิทยาศาสตร์ มหาวิทยาลัยนครสวรรค์ จังหวัดพิษณุโลก

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้าไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

- **เชิงวิชาการ**

ผลงานวิจัยที่เกิดขึ้นบางส่วนได้นำไปใช้สอนในรายวิชาการกระบวนการเตรียมวัสดุ (Material precessing) ในระดับปริญญาตรี นอกจากนั้นประสบการณ์ที่ได้จากงานวิจัยยังสามารถนำไปประยุกต์ใช้ในการอบรมเจ้าหน้าที่และผู้ช่วยวิจัยก่อให้เกิดทักษะและความชำนาญมากยิ่งขึ้น รวมไปถึงถึงผลงานวิจัยที่ได้ส่วนใหญ่ผู้นั้นได้ผ่านการนำเสนอในงานประชุมวิชาการทั้งในระดับชาติและระดับนานาชาติมากมาย อีกทั้งยังได้รับการยอมรับให้ตีพิมพ์ผลงานลงในวารสารวิชาการระดับนานาชาติ นอกจากนี้จากโครงการดังกล่าวนี้ที่ได้ทำการวิจัยภายใต้กรอบของระยะเวลา 3 ปี นั้นก่อให้เกิดการผลิตมหาบัณฑิตที่มีความรู้และความชำนาญในสาขาวิชาตามโครงการนี้แล้วทั้งสิ้น 3 ท่าน รวมไปถึงผู้ที่คาดว่าจะสำเร็จการศึกษาในระดับปริญญาตรีบัณฑิตภายในภาคการศึกษา 2/2556 อีก 2 ท่านด้วยกัน ดังนี้

**มหาบัณฑิตที่สำเร็จการศึกษาภายใต้โครงการรวม 3 ท่าน สำเร็จการศึกษาในภาคการศึกษาที่ 2/2555**

1. นางสาวศิริระจิต วุฒิมวงศ์ รหัสนักศึกษา 53670208  
สาขาวิชานาโนวิทยาและนาโนเทคโนโลยี วิทยาลัยนาโนเทคโนโลยี
2. นางสาวปิยนุช จรรย์สุข รหัสนักศึกษา 53670252  
สาขาวิชานาโนวิทยาและนาโนเทคโนโลยี วิทยาลัยนาโนเทคโนโลยี
3. นายณรงค์เดช วงศ์พิสุทธิไพศาล รหัสนักศึกษา 53670253  
สาขาวิชานาโนวิทยาและนาโนเทคโนโลยี วิทยาลัยนาโนเทคโนโลยี

**นักศึกษาในหลักสูตรปริญญาตรีบัณฑิตที่คาดว่าจะสำเร็จการศึกษารวม 2 ท่าน**

1. นายโชคชัย คหัทธรา รหัสนักศึกษา 53670102  
สาขาวิชานาโนวิทยาและนาโนเทคโนโลยี วิทยาลัยนาโนเทคโนโลยี
2. นางสาวศุภมาส วิรุณจิตร์ รหัสนักศึกษา 53670103  
สาขาวิชานาโนวิทยาและนาโนเทคโนโลยี วิทยาลัยนาโนเทคโนโลยี

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้าไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

## สารบัญ

	หน้า
บทคัดย่อ.....	I
กิตติกรรมประกาศ.....	IV
สารบัญ.....	XIII
สารบัญตาราง.....	XXI
สารบัญรูป.....	XXIV
<b>บทที่ 1 บทนำ.....</b>	<b>1</b>
1.1 ความเป็นมาและความสำคัญของงานวิจัย.....	1
1.2 วัตถุประสงค์ของงานวิจัย.....	4
1.3 ขอบเขตของงานวิจัย.....	5
1.4 ประโยชน์ที่คาดว่าจะได้รับจากงานวิจัย.....	6
<b>บทที่ 2 ทฤษฎีและงานวิจัยที่เกี่ยวข้อง.....</b>	<b>7</b>
2.1 วิธีโซโนเคมี (Sonochemical method).....	7
2.1.1 คลื่นอัลตราโซนิกหรือคลื่นอัลตราซาวนด์.....	9
(ultrasonic or ultrasound wave)	
2.1.2 อะคูสติค คาวิตชัน (Acoustic cavitation).....	10
2.1.3 ปฏิกิริยาโซโนเคมี (sonochemical reaction).....	11
2.1.4 การประยุกต์ใช้กระบวนการโซโนเคมีในการสังเคราะห์วัสดุต่างๆ.....	12
(applications of sonochemistry to materials synthesis)	
2.1.4.1 สามารถสังเคราะห์ผงผลึกได้โดยไม่ต้องผ่านกระบวนการ	
เผาแคลไซน์.....	12
2.1.4.2 ผงผลึกที่สังเคราะห์ได้จากวิธีโซโนเคมีมีขนาดอนุภาคเล็กอยู่	
ในระดับนาโนเมตรและมีการกระจายตัวของขนาดอนุภาคต่ำ.....	16
2.1.4.3 ผงผลึกที่สังเคราะห์จากวิธีโซโนเคมีมีลักษณะทางสัณฐานวิทยา	
ได้หลากหลาย.....	20
2.1.5 ตัวแปรที่มีอิทธิพลต่อการสังเคราะห์ผงผลึกต่างๆด้วยวิธีโซโนเคมี.....	22
2.1.5.1 อิทธิพลของความเข้มหรือกำลังคลื่น ( $W/cm^2$ ).....	22
2.1.5.2 ระยะเวลาในการเกิดปฏิกิริยาหรือระยะเวลาในการส่งผ่าน	
คลื่นอัลตราซาวนด์ (reaction time or irradiation time).....	24

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า  
ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

## สารบัญ (ต่อ)

	หน้า
<b>บทที่ 3 วิธีดำเนินงานวิจัย.....</b>	<b>26</b>
3.1 เครื่องมือและอุปกรณ์.....	26
3.2 สารเคมี.....	27
3.3 การเตรียมผงผลึก $PbZrO_3$ ด้วยวิธีโซโนเคมี.....	28
3.4 การเตรียมผงผลึก $PbZrO_3$ ด้วยวิธีการตกตะกอนร่วม.....	32
3.5 กระบวนการสังเคราะห์แบเรียมไททานเตต ( $BaTiO_3$ ).....	36
3.6 กระบวนการสังเคราะห์แบเรียมเซอร์โคเนต ( $BaZrO_3$ ).....	38
3.6.1 ขั้นตอนการทดลอง.....	38
3.7 ขั้นตอนการสังเคราะห์แคลเซียมทั้งสแตดด้วยกระบวนการโซโนเคมี.....	39
3.8 การสังเคราะห์อนุภาคทินออกไซด์ที่เจือด้วยแอนติโมนีด้วยวิธีการตกตะกอนร่วม ที่ใช้คลื่นอัลตราโซนิคเข้าร่วม.....	41
3.8.1 ขั้นตอนการเตรียม.....	41
3.8.2 การตรวจสอบสมบัติทางไฟฟ้าของสารทินออกไซด์ที่เจือด้วย แอนติโมนีด้วย ด้วยเทคนิค 2 point probe.....	41
3.9 การสังเคราะห์อนุภาคทินออกไซด์ที่เจือด้วยแอนติโมนีด้วยวิธีการตกตะกอน ร่วมที่ใช้คลื่นอัลตราโซนิคเข้าร่วม.....	42
3.9.1 ขั้นตอนการดำเนินงานวิจัย.....	42
3.10 การตรวจสอบเอกลักษณ์เฉพาะด้วยเทคนิคการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ (X-ray diffraction spectroscopy).....	43
3.11 การตรวจสอบเอกลักษณ์เฉพาะด้วยเทคนิคการดูดกลืนแสงอินฟราเรด อินฟราเรด (FT-IR spectroscopy).....	44
3.12 การตรวจสอบเอกลักษณ์เฉพาะด้วยเทคนิคการดูดกลืนแสงรามาน (Raman spectroscopy).....	45
3.13 การตรวจสอบลักษณะทางสัณฐานวิทยาด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบ ส่องผ่าน(Transmission electron microscope; TEM).....	47
3.14 การตรวจสอบพฤติกรรมทางความร้อนด้วยเทคนิคดิฟเฟอเรนเชียล สแกนนิ่งแคลอริเมทรี (Differential scanning calorimetry; DSC).....	48
3.15 การตรวจสอบสัณฐานวิทยาโดยใช้กล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด (Scanning electron microscope; SEM).....	50
<b>บทที่ 4 ผลการวิจัยและการอภิปรายผลวิจัย.....</b>	<b>51</b>
4.1 ผลการวิจัยและอภิปรายผลการวิจัยการสังเคราะห์ผงผลึกนาโนเลดเซอร์โคเนต ( $PbZrO_3$ ) ด้วยวิธีโซโนเคมีเปรียบเทียบกับวิธีการตะกอน.....	51

## สารบัญ (ต่อ)

	หน้า
4.1.1 การสังเคราะห์ผงผลึกเลดเซอร์โคเนต (PbZrO <sub>3</sub> ; PZ) ด้วยวิธีโซโนเคมี.....	52
4.1.2 การสังเคราะห์ผงผลึกเลดเซอร์โคเนต (PbZrO <sub>3</sub> ; PZ) ด้วย วิธีการตกตะกอนร่วม.....	85
4.2 ผลการวิจัยและอภิปรายผลการวิจัยการสังเคราะห์ผงผลึกนาโน แบเรียมไททานเตต (BaTiO <sub>3</sub> ) ด้วยวิธีโซโนเคมี.....	111
4.2.1 ผลการศึกษาอิทธิพลของความเข้มข้นของสารตั้งต้น (Precursor concentrations).....	111
4.2.1.1 ผลการเตรียมสารละลายไทเทเนียม (Ti <sup>4+</sup> solution).....	111
4.2.1.2 ผลการเตรียมสารละลายแบเรียม (Ba <sup>2+</sup> solution).....	114
4.2.2 ผลการศึกษาอิทธิพลของอัตราส่วนโดยโมลระหว่างแบเรียมต่อ ไทเทเนียม(Molar ratio of Ba : Ti).....	128
4.2.3 ผลการศึกษาอิทธิพลของความเข้มข้นของโซเดียมไฮดรอกไซด์ (NaOH).....	138
4.2.4 ผลการศึกษาอิทธิพลของเวลาที่ใช้ในการเกิดปฏิกิริยา (Sonication times).....	146
4.3 การเตรียมผงผลึก BaTi <sub>4</sub> O <sub>9</sub> ด้วยกระบวนการโซโนเคมี (Sonochemical).....	157
4.4 การสังเคราะห์วัสดุเพียโซอิเล็กทริกไร้สารตะกั่วของ BaTi <sub>2</sub> O <sub>5</sub> ด้วยวิธีโซโนเคมี.....	158
4.5 การสังเคราะห์วัสดุเพียโซอิเล็กทริกไร้สารตะกั่วของ BaTi <sub>2</sub> O <sub>5</sub> ด้วยวิธีการตกตะกอน.....	160
4.6 การเตรียมผงผลึกแบเรียมเซอร์โคเนต (BaZrO <sub>3</sub> ) โดยเทคนิคโซโนเคมี (Synthesis barium zirconate (BaZrO <sub>3</sub> ) powders by Sonochemical method).....	163
4.7 ผลการวิจัยและอภิปรายผลการวิจัยการสังเคราะห์ผงผลึกนาโน แบเรียมเซอร์โคเนต (BaZr <sub>0.3</sub> Ti <sub>0.7</sub> O <sub>3</sub> ) ด้วยวิธีโซโนเคมี.....	168
4.7.1 การตรวจสอบเอกลักษณ์ของสารด้วยเครื่องฟูเรียรทรานส์ฟอร์ม อินฟราเรดสเปกโตรมิเตอร์ (FT-IR).....	168
4.7.2 การตรวจสอบเอกลักษณ์ของสารด้วยเครื่องรามานสเปกโตรสโกปี (Raman Spectroscopy).....	171
4.7.3 การตรวจสอบสมบัติทางความร้อนด้วยเทคนิค TGA.....	173
4.7.4 การตรวจสอบเอกลักษณ์โดยเทคนิคการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ (X-ray diffraction , XRD).....	175
4.7.5 การตรวจสอบสัณฐานวิทยาโดยใช้กล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบ ส่องกราด (scanning electron Microscopy, SEM).....	178

## สารบัญ (ต่อ)

	หน้า
4.8 ผลการวิจัยและอภิปรายผลการวิจัยการสังเคราะห์ผงฟลิคนาโนแคลเซียมทั้งสเตรต (CaWO <sub>3</sub> ) ด้วยวิธีโซโนเคมี.....	184
4.8.1 ผลจากการตรวจสอบการกระเจิงของโมเลกุลด้วยเครื่องรามานสเปกโตรโฟโตมิเตอร์ (Raman spectrophotometer).....	184
4.8.2 ผลจากการตรวจสอบหาหมู่ฟังก์ชันของสารอินทรีย์และสารอินทรีย์ด้วยเครื่องฟูเรียรทรานส์ฟอร์มอินฟราเรดสเปกโทรมิเตอร์ (Fourier transform infrared spectrometer; FTIR).....	187
4.8.3 ผลจากการตรวจสอบหาโครงสร้างผลึกด้วยเทคนิคการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ (X-ray diffractometer ; XRD).....	189
4.8.4 ผลจากการตรวจสอบโครงสร้างจุลภาคของสารด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด (Scanning electron microscope; SEM).....	195
4.8.5 ผลจากการตรวจสอบสมบัติการคายแสงด้วยเครื่องสเปกโตรฟลูออโรมิเตอร์ (Spectrofluorometer).....	202
4.8.6 เปรียบเทียบข้อดี ข้อด้อยของวิธีการสังเคราะห์แคลเซียมทั้งสเตรตจากงานวิจัยอื่นกับวิธีโซโนเคมี.....	205
4.9 การสังเคราะห์อนุภาคทินออกไซด์ที่เจือด้วยแอนติโมนีด้วยวิธีการตกตะกอนร่วมที่ใช้คลื่นอัลตราโซนิกเข้าร่วม.....	206
4.10 ผลการวิจัยและอภิปรายผลการวิจัยการสังเคราะห์ผงฟลิคนาโนคอปเปอร์ออกไซด์ (CuO) ด้วยวิธีโซโนเคมี.....	211
4.10.1 การวิเคราะห์สมบัติพื้นฐานของคอปเปอร์ออกไซด์ด้วยวิธีการใช้คลื่นเสียง.....	211
4.10.1.1 ผลการวิเคราะห์สมบัติทางโครงสร้างด้วยเครื่องวิเคราะห์การเลี้ยวเบนด้วยรังสีเอกซ์ของคอปเปอร์ออกไซด์ด้วยวิธีการใช้คลื่นเสียงช่วยภายใต้เงื่อนไขการเปลี่ยนแปลงอุณหภูมิการเผา.....	211
4.10.1.2 ผลการวิเคราะห์ลักษณะสมบัติทางพื้นผิวด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราดของคอปเปอร์ออกไซด์ด้วยวิธีการใช้คลื่นเสียงภายใต้เงื่อนไขการเปลี่ยนแปลงอุณหภูมิการเผา.....	213
4.10.2 การวิเคราะห์สมบัติพื้นฐานของไททาเนียมไดออกไซด์ด้วยวิธีการใช้คลื่นเสียง.....	217
4.10.2.1 ผลการวิเคราะห์สมบัติทางโครงสร้างของไททาเนียมไดออกไซด์ด้วยวิธีการใช้คลื่นเสียง ด้วยเครื่องวิเคราะห์การเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ภายใต้เงื่อนไขการเปลี่ยนแปลงอุณหภูมิการเผา.....	217

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้าไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

## สารบัญ (ต่อ)

หน้า

4.10.2.2 ผลการวิเคราะห์สมบัติทางพื้นผิวด้วยกล้องจุลทรรศน์ อิเล็กตรอนแบบเลือนกราดของไททาเนียมไดออกไซด์ที่ สังเคราะห์ด้วยวิธีการใช้คลื่นเสียงช่วยภายใต้เงื่อนไขการ เปลี่ยนแปลงอุณหภูมิการเผา.....	219
4.10.2.3 ผลการวิเคราะห์พื้นระด้วยเครื่องรามานสเปกโตรสโคปี ของไททาเนียมไดออกไซด์ที่สังเคราะห์ด้วยวิธีการใช้คลื่นเสียง ช่วยภายใต้เงื่อนไขการเปลี่ยนแปลงอุณหภูมิการเผา.....	223
4.10.3 การวิเคราะห์สมบัติพื้นฐานของไททาเนียมไดออกไซด์ที่เจือด้วย คอปเปอร์ที่สังเคราะห์ด้วยวิธีการใช้คลื่นเสียง.....	224
4.10.3.1 ผลการวิเคราะห์สมบัติทางโครงสร้างของไททาเนียมได ออกไซด์ที่เจือด้วยคอปเปอร์ที่สังเคราะห์ด้วยวิธีการใช้คลื่น เสียงช่วยด้วยเครื่องวิเคราะห์การเลี้ยวเบนรังสีเอ็กซ์ภายใต้ เงื่อนไขการเปลี่ยนแปลงอุณหภูมิการเผา.....	224
4.10.3.2 ผลการวิเคราะห์สมบัติทางพื้นผิวของของไททาเนียมได ออกไซด์ที่เจือด้วยคอปเปอร์ที่สังเคราะห์ด้วยวิธีการใช้คลื่น เสียงด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบเลือนกราดภายใต้ เงื่อนไขการเปลี่ยนแปลงอุณหภูมิการเผา.....	225
4.10.3.3 ผลการวิเคราะห์สมบัติทางโครงสร้างด้วยเครื่องวิเคราะห์การ เลี้ยวเบนรังสีเอ็กซ์ของไททาเนียมไดออกไซด์ที่เจือด้วย คอปเปอร์ด้วยวิธีการใช้คลื่นเสียงภายใต้เงื่อนไขการ เปลี่ยนแปลงปริมาณการเจือคอปเปอร์.....	229
4.10.3.4 ผลการวิเคราะห์สมบัติทางพื้นผิวของไททาเนียมไดออกไซด์ ที่เจือด้วยคอปเปอร์สังเคราะห์ด้วยวิธีการใช้คลื่นเสียงช่วย ด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบเลือนกราดภายใต้ เงื่อนไขการเปลี่ยนแปลงปริมาณการเจือคอปเปอร์.....	230
4.10.3.5 ผลการวิเคราะห์พื้นระด้วยเครื่องรามานสเปกโตรสโคปี ของไททาเนียมไดออกไซด์ที่เจือด้วยคอปเปอร์ที่สังเคราะห์ ด้วยวิธีการใช้คลื่นเสียงช่วยภายใต้เงื่อนไขการเปลี่ยนแปลง ปริมาณการเจือคอปเปอร์.....	233
4.10.4 การวิเคราะห์สมบัติพื้นฐานของแคลเซียมคอปเปอร์ไททาเนตด้วย วิธีการใช้คลื่นเสียง.....	234

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า  
ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

## สารบัญ (ต่อ)

หน้า

4.10.4.1 ผลการวิเคราะห์สมบัติทางโครงสร้างด้วยเครื่องวิเคราะห์การเลี้ยวเบนรังสีเอ็กซ์ของแคลเซียมคอปเปอร์ไททานาตที่สังเคราะห์ด้วยวิธีการใช้คลื่นเสียงภายใต้เงื่อนไขการเปลี่ยนแปลงปริมาณการเจือแคลเซียม.....	234
4.10.4.2 ผลการวิเคราะห์สมบัติทางพื้นผิวของสารแคลเซียมคอปเปอร์ไททานาตที่สังเคราะห์ด้วยวิธีการใช้คลื่นเสียงช่วย ด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบเลือนกราดภายใต้เงื่อนไขการเปลี่ยนแปลงปริมาณการเจือแคลเซียม.....	236
4.10.4.3 ผลการวิเคราะห์สมบัติทางโครงสร้างด้วยเครื่องวิเคราะห์การเลี้ยวเบนรังสีเอ็กซ์ของแคลเซียมคอปเปอร์ไททานาตที่สังเคราะห์ด้วยวิธีการใช้คลื่นเสียงภายใต้เงื่อนไขการเปลี่ยนแปลงอุณหภูมิการเผา.....	238
4.10.4.4 ผลการวิเคราะห์สมบัติทางพื้นผิวของไททานาเนียมไดออกไซด์ที่เจือด้วยคอปเปอร์ออกไซด์ที่สังเคราะห์ด้วยวิธีการใช้คลื่นเสียงช่วยด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบเลือนกราดภายใต้เงื่อนไขการเปลี่ยนแปลงอุณหภูมิการเผา.....	239
4.10.5 การประยุกต์ใช้สารคอปเปอร์ออกไซด์ที่สังเคราะห์ด้วยวิธีการใช้คลื่นเสียงช่วยเพื่อการยับยั้งเชื้อรา <i>Trichoderma</i> .....	242
4.10.6 การประยุกต์ใช้สารไททานาเนียมไดออกไซด์และไททานาเนียมไดออกไซด์ที่เจือด้วยคอปเปอร์สังเคราะห์ด้วยวิธีการใช้คลื่นเสียงช่วยเพื่อเป็นตัวเร่งปฏิกิริยาทางแสงในการย่อยสลายสีย้อม Rhodamine B.....	246
4.10.6.1 การทดสอบการย่อยสลายสีย้อม Rhodamine B ภายใต้การฉายแสงอัลตราไวโอเล็ตและไม่ฉายแสงอัลตราไวโอเล็ต...	246
4.10.6.2 การทดสอบการย่อยสลายสีย้อม Rhodamine B โดยใช้ไททานาเนียมไดออกไซด์(P-25) และคอปเปอร์ออกไซด์ (เผาที่อุณหภูมิ 500 °C) เพื่อเป็นตัวเร่งปฏิกิริยาทางแสง.....	248
4.10.6.3 การทดสอบการย่อยสลายสีย้อม Rhodamine B โดยใช้สารไททานาเนียมไดออกไซด์และไททานาเนียมไดออกไซด์ที่เจือด้วยคอปเปอร์สังเคราะห์ด้วยวิธีการใช้คลื่นเสียงช่วยเพื่อเป็นตัวเร่งปฏิกิริยาทางแสง.....	250
4.10.7 การประยุกต์ใช้สารแคลเซียมคอปเปอร์ไททานาตที่สังเคราะห์ด้วยวิธีการใช้คลื่นเสียงช่วยเป็นสารไดอิเล็กทริก.....	254

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้าไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

## สารบัญ (ต่อ)

หน้า

4.10.7.1 ผลการวิเคราะห์สมบัติทางไดอิเล็กทริกของแคลเซียมคอปเปอร์ไททาเนตภายใต้เงื่อนไขการเปลี่ยนแปลงปริมาณการเจือ.....	254
4.10.7.2 ผลการวิเคราะห์สมบัติทางไดอิเล็กทริกของแคลเซียมคอปเปอร์ไททาเนตภายใต้เงื่อนไขการเปลี่ยนแปลงอุณหภูมิการเผา.....	256
4.11 การสังเคราะห์อนุภาคนาโนไททาเนียมไดออกไซด์ที่เจือด้วยวานาเดียม (V-doped TiO <sub>2</sub> ) ด้วยวิธีการใช้คลื่นอัลตราโซนิกเข้าร่วม.....	258
4.11.1 การสังเคราะห์อนุภาคนาโนไททาเนียมไดออกไซด์ที่เจือด้วยวานาเดียมด้วยวิธีการใช้คลื่นอัลตราโซนิกเข้าร่วม.....	258
4.11.2 ผลกระทบของระยะเวลาในการสั่นด้วยคลื่นอัลตราโซนิกและอุณหภูมิในการเผาต่อสมบัติทางกายภาพของไททาเนียมไดออกไซด์ที่สังเคราะห์ด้วยวิธีการใช้คลื่นอัลตราโซนิกเข้า.....	263
4.11.3 การสังเคราะห์วัสดุประกอบของวานาเดียมออกไซด์/ไททาเนียมไดออกไซด์ด้วยวิธีใช้คลื่นอัลตราโซนิกและไฮโดรเทอร์มอล และการประยุกต์ใช้สำหรับเป็นวัสดุกักเก็บพลังงาน.....	267
4.12 ศึกษาและเปรียบเทียบวิธีการสังเคราะห์สารในระบบ Mn <sub>x</sub> Zn <sub>(2-x)</sub> P <sub>2</sub> O <sub>7</sub> ด้วยเทคนิคปฏิกิริยาสถานะของแข็ง(Solid state reaction) และเทคนิคโซโนเคมี (Sonochemical).....	272
4.12.1 การสังเคราะห์สารในระบบ Mn <sub>x</sub> Zn <sub>(2-x)</sub> P <sub>2</sub> O <sub>7</sub> ด้วยเทคนิคปฏิกิริยาสถานะของแข็ง (Solid state reaction).....	272
<b>บทที่ 5 สรุปผลการวิจัยและข้อเสนอแนะ.....</b>	<b>277</b>
5.1 สรุปผลการวิจัยการสังเคราะห์สารประกอบ PbZrO <sub>3</sub> ด้วยวิธีการใช้คลื่นเสียง (โซโนเคมี) เปรียบเทียบกับวิธีการตกตะกอน.....	277
5.1.1 สรุปผลการวิจัย.....	277
5.1.2 ข้อเสนอแนะ.....	280
5.2 สรุปผลการวิจัยการสังเคราะห์สารประกอบ BaTiO <sub>3</sub> , BaTi <sub>4</sub> O <sub>9</sub> , Ba <sub>2</sub> Ti <sub>9</sub> O <sub>20</sub> , BaTi <sub>2</sub> O <sub>5</sub> ด้วยวิธีการใช้คลื่นเสียง (โซโนเคมี).....	280
5.2.1 สรุปผลการทดลอง.....	280
5.2.1.1 ผลการศึกษาอิทธิพลของความเข้มข้นของสารตั้งต้น (Precursor concentrations).....	281
5.2.1.2 ผลการศึกษาอิทธิพลของอัตราส่วนโดยโมลระหว่างแบเรียมต่อไทเทเนียม (Molar ratio of Ba : Ti).....	281

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้าไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

## สารบัญ (ต่อ)

หน้า

5.2.1.3 ผลการศึกษาอิทธิพลของความเข้มข้นของโซเดียมไฮดรอกไซด์ (NaOH).....	281
5.2.1.4 ผลการศึกษาอิทธิพลของเวลาที่ใช้ในการเกิดปฏิกิริยา (Sonication times).....	281
5.2.2 ข้อเสนอแนะและแนวทางในการศึกษาต่อ.....	283
5.3 สรุปผลการวิจัยการสังเคราะห์สารประกอบ $\text{CaWO}_4$ ด้วยวิธีการใช้คลื่นเสียง.....	283
5.3.1 สรุปผลการทดลอง.....	283
5.3.2 ข้อเสนอแนะ.....	284
5.4 สรุปผลการวิจัยการสังเคราะห์สารประกอบ Cu-doped $\text{TiO}_2$ ด้วยวิธีการใช้คลื่นเสียง (โซโนเคมี).....	284
5.4.1 สรุปผลการทดลอง.....	284
5.4.2 ปัญหาและแนวทางแก้ไข.....	287
5.4.3 ข้อเสนอแนะ.....	288
5.5 สรุปผลการวิจัยการสังเคราะห์สารประกอบ V-doped $\text{TiO}_2$ ด้วยวิธีการใช้คลื่นเสียง (โซโนเคมี).....	288
5.5.1 สรุปผลการทดลอง.....	288
เอกสารอ้างอิง.....	290

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

## สารบัญตาราง

	หน้า
ตารางที่ 4.1 แสดงสัดส่วนของเฟสเพอโรฟสไกต์ (%wt Perovskite) ค่าแลตทิซพารามิเตอร์ ( $a$ $b$ และ $c$ ) และขนาดผลึกของผงผลึก PZ ที่อุณหภูมิแคลไซน์ 600-900 °C โดยเปรียบเทียบค่าแลตทิซพารามิเตอร์ระหว่างที่คำนวณได้จากการสังเคราะห์และจากข้อมูลมาตรฐาน (JCPDS: 20-0608).....	63
ตารางที่ 4.2 แสดงการคำนวณสัดส่วนของพื้นที่ผิวของเฟสต่างๆกับพีคหลักของผงตัวอย่าง PZ ทั้งที่ยังไม่ผ่านการเผาแคลไซน์และผ่านการเผาแคลไซน์ที่อุณหภูมิ 400-900 °C.....	69
ตารางที่ 4.3 แสดงตำแหน่งแถบการกระเจิงแสงย่านรามานของสารประกอบเพอโรฟสไกต์ PZ (โครงสร้างแบบอโรธอมบิก) ที่เป็นผลึกเชิงเดี่ยว (single crystal).....	70
ตารางที่ 4.4 แสดงตำแหน่งแถบการกระเจิงแสงย่านรามานสำหรับสารประกอบเพอโรฟสไกต์ PZ (โครงสร้างแบบอโรธอมบิก) ที่ผ่านการสังเคราะห์ด้วยวิธีโซโนเคมีที่อุณหภูมิแคลไซน์ 600-900 °C.....	73
ตารางที่ 4.5 แสดงผลการคำนวณสัดส่วนเฟสเพอโรฟสไกต์และสัดส่วนปริมาณของเฟสกึ่งกลาง ( $t$ -ZrO <sub>2</sub> ; $t$ -Z) ของผงผลึกที่ผ่านการแคลไซน์ที่อุณหภูมิ 600-900 °C เป็นเวลา 4 ชั่วโมง.....	74
ตารางที่ 4.6 แสดงการเปรียบเทียบอุณหภูมิที่ใช้เผาแคลไซน์ ขนาดผลึก และขนาดอนุภาคโดยเฉลี่ยของผงผลึก PZ ที่สังเคราะห์ด้วยวิธีการทางเคมีต่างๆ เปรียบเทียบกับวิธีโซโนเคมี.....	79
ตารางที่ 4.7 แสดงสัดส่วนของเฟสเพอโรฟสไกต์ (%wt Perovskite) ค่าแลตทิซพารามิเตอร์ ( $a$ $b$ และ $c$ ) และขนาดผลึกของผงผลึก PZ ที่อุณหภูมิแคลไซน์ 500-900 °C ที่สังเคราะห์ได้โดยวิธีการตกตะกอนร่วม โดยเปรียบเทียบค่าแลตทิซพารามิเตอร์ระหว่างที่คำนวณได้จากการสังเคราะห์ในแต่ละอุณหภูมิแคลไซน์ เทียบกับค่าแลตทิซพารามิเตอร์จากข้อมูลมาตรฐาน (JCPDS: 20-0608).....	94
ตารางที่ 4.8 แสดงการคำนวณสัดส่วนของพื้นที่ผิวของเฟสต่างๆกับพีคหลัก ของผงตัวอย่าง PZ ที่สังเคราะห์โดยวิธีโซโนเคมี ทั้งที่ยังไม่ผ่านการเผาแคลไซน์และผ่านการเผาแคลไซน์ที่อุณหภูมิ 400-900 °C .....	98
ตารางที่ 4.9 แสดงตำแหน่งแถบการกระเจิงแสงย่านรามานสำหรับสารประกอบเพอโรฟสไกต์ PZ (โครงสร้างแบบอโรธอมบิก) ที่ผ่านการสังเคราะห์ด้วยวิธีการตกตะกอนร่วมที่อุณหภูมิแคลไซน์ 500-900 °C.....	101
ตารางที่ 4.10 แสดงผลการคำนวณสัดส่วนระหว่างเฟสเพอโรฟสไกต์ PZ และเฟส $t$ -ZrO <sub>2</sub> ซึ่งเป็นเฟสกึ่งกลาง ของผลึกที่ผ่านการแคลไซน์ที่อุณหภูมิ 500-900 °C.....	102

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้าไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

## สารบัญตาราง (ต่อ)

	หน้า
ตารางที่ 4.11 แสดงการเปรียบเทียบคุณสมบัติที่ใช้เผาแคลไซน์ ขนาดผลึก และขนาดอนุภาค โดยเฉลี่ยของผงผลึก PZ ที่สังเคราะห์ด้วยวิธีการตกตะกอนร่วม (งานวิจัยนี้) กับวิธีโซโนเคมี (งานวิจัยนี้) กับวิธีการทางเคมีจากงานวิจัยที่ผ่านมา.....	108
ตารางที่ 4.12 แสดงลักษณะของสารละลายไทเทเนียมที่เตรียมได้ที่ความเข้มข้นต่างๆ.....	112
ตารางที่ 4.13 แสดงลักษณะของสารละลายแบเรียมที่เตรียมได้ที่ความเข้มข้นต่างๆ.....	114
ตารางที่ 4.14 แสดงค่าสัดส่วนของเฟสเพอโรฟสไกต์ของผงผลึกแบเรียมไททานิตที่ความเข้มข้นของสารตั้งต้นต่างๆ กัน.....	121
ตารางที่ 4.15 แสดงการเปรียบเทียบผลที่ได้จากการเตรียมผงผลึกแบเรียมไททานิตด้วยวิธีการต่างๆ.....	125
ตารางที่ 4.16 แสดงความสัมพันธ์ระหว่างค่าแลตทิซพารามิเตอร์และสัดส่วนของเฟสเพอโรฟสไกต์ของผงผลึกเมื่อใช้อัตราส่วนโดยโมลระหว่างแบเรียมต่อไทเทเนียมที่แตกต่างกัน.....	130
ตารางที่ 4.17 แสดงการเปรียบเทียบผลที่ได้จากการเตรียมผงผลึกแบเรียมไททานิตด้วยวิธีการต่างๆ.....	135
ตารางที่ 4.18 แสดงความสัมพันธ์ระหว่างค่าแลตทิซพารามิเตอร์และสัดส่วนของเฟสเพอโรฟสไกต์ของผงผลึกเมื่อใช้ความเข้มข้นของโซเดียมไฮดรอกไซด์ที่แตกต่างกัน.....	140
ตารางที่ 4.19 แสดงการเปรียบเทียบผลที่ได้จากการเตรียมผงผลึกแบเรียมไททานิตด้วยวิธีการต่างๆ.....	144
ตารางที่ 4.20 แสดงความสัมพันธ์ระหว่างค่าสัดส่วนของเฟสเพอโรฟสไกต์ของผงผลึกแบเรียมไททานิตเมื่อเวลาที่ใช้ในการเกิดปฏิกิริยาที่แตกต่างกัน.....	149
ตารางที่ 4.21 แสดงค่าแลตทิซพารามิเตอร์ (Lattice parameters) ปริมาตรของยูนิตเซลล์ (Unit cell volume) อัตราส่วน c/a และตำแหน่งอะตอมของผงผลึกแบเรียมไททานิต.....	150
ตารางที่ 4.22 แสดงค่าพารามิเตอร์และปริมาณแบเรียมคาร์บอเนต (mol%) ของผงผลึกแบเรียมเซอร์โคเนตที่ระยะเวลาต่างๆ.....	164
ตารางที่ 4.23 แสดงค่าแลตทิซพารามิเตอร์และขนาดผลึกของ $Ba(Zr_{0.3}Ti_{0.7})O_3$ .....	178
ตารางที่ 4.24 แสดงขนาดอนุภาคของ $Ba(Zr_{0.3}Ti_{0.7})O_3$ ที่ได้จากเทคนิค SEM.....	183
ตารางที่ 4.25 ค่าคงที่แลตทิซ (Lattice parameters) ที่คำนวณจากโปรแกรม FULLPROF ของแคลเซียมทั้งสแตตที่สังเคราะห์จากวิธีโซโนเคมีโดยใช้เอทิลีนไกลคอลเป็นตัวทำละลาย.....	194
ตารางที่ 4.26 ค่าคงที่แลตทิซ (Lattice parameters) ที่คำนวณจากโปรแกรม FULLPROF ของแคลเซียมทั้งสแตตที่สังเคราะห์จากวิธีโซโนเคมีโดยใช้น้ำกลั่นเป็นตัวทำละลาย.....	194

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

## สารบัญตาราง (ต่อ)

	หน้า
ตารางที่ 4.27 ผลการคำนวณขนาดผลึกของแคลเซียมทั้งสแตตที่สังเคราะห์จากวิธีโซโคเคมี.....	194
ตารางที่ 4.28 แสดงสมบัติทางกายภาพของตัวทำละลายที่เลือกใช้ในการทดลอง.....	201
ตารางที่ 4.29 เปรียบเทียบข้อดีข้อด้อยของวิธีการสังเคราะห์แคลเซียมทั้งสแตต จากงานวิจัยอื่นกับวิธีโซโคเคมี.....	205
ตารางที่ 4.30 แสดงผลการคำนวณโครงสร้างผลึกที่ระนาบ (110).....	207
ตารางที่ 4.31 แสดงค่าความต้านทานไฟฟ้าของผงหินออกไซด์เจือด้วยแอนติโมนี ที่ปริมาณการเจือต่างๆ ด้วยเทคนิค 2 point probe.....	210
ตารางที่ 4.32 ผลการยับยั้งเชื้อราTrichoderma โดยสารคอปเปอร์ออกไซด์ที่ ความเข้มข้นต่างๆ.....	244
ตารางที่ 4.33 ค่าระยะห่างระหว่างโครงผลึกและขนาดของเม็ดเกรดของโททานเนียมได ออกไซด์ที่เจือด้วยวานาเดียม สังเคราะห์ด้วยวิธีการสันด้วยคลื่นเสียงโดย ใช้ปริมาณในการเจือและอุณหภูมิในการเผาที่แตกต่างกัน.....	260
ตารางที่ 4.34 แสดงช่วงและรูปแบบการดูดกลืนรังสีอินฟราเรดของผงผลึก $Mn_xZn_{(2-x)}P_2O_7$ ที่เตรียมได้.....	274
ตารางที่ 5.1 แสดงการเปรียบเทียบกลไกการเกิดเฟสในแต่ละอุณหภูมิของการสังเคราะห์ ผงผลึกเพอรอฟสไกต์ PZ จากวิธีโซโคเคมีและวิธีการตกตะกอนร่วม.....	278
ตารางที่ 5.2 แสดงการเปรียบเทียบผลที่ได้จากการเตรียมผงผลึกแบเรียมไททานเนต ด้วยวิธีการต่างๆ.....	282

## สารบัญรูป

	หน้า
รูปที่ 1.1 การพัฒนาการเตรียมแบเรียมไททาเนต.....	2
รูปที่ 2.1 แสดงการเคลื่อนที่ของโมเลกุลของอากาศเทียบกับลักษณะของคลื่นเมื่อ แหล่งกำเนิดเสียงเกิดการสั่นสะเทือน.....	8
รูปที่ 2.2 แผนภาพแสดงย่านความถี่ของคลื่นเสียง.....	10
รูปที่ 2.3 แสดงแผนภาพอย่างง่ายของการเกิดปรากฏการณ์อะคูสติกคาวิตชัน (acoustic cavitation) ในกระบวนการโซโนเคมี.....	11
รูปที่ 2.4 แสดงรูปแบบการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ของผงผลึก ZnO ที่สังเคราะห์ได้จาก วิธีโซโนเคมีโดยทำการเปลี่ยนแปลงเวลาในการทำปฏิกิริยาตั้งแต่ 5 15 30 และ 60 นาทีตามลำดับ.....	13
รูปที่ 2.5 แสดงรูปแบบการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ของผงผลึก BT ที่สังเคราะห์จากวิธีโซโนเคมี ที่ความถี่เท่ากับ 20 kHz กำลังที่ใช้ต่อหนึ่งหน่วยพื้นที่เท่ากับ 150 W/cm <sup>2</sup> ทำการส่งผ่านคลื่นโซโนเป็นเวลา 40 นาที.....	14
รูปที่ 2.6 แสดงรูปแบบการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ของผงผลึก SrTiO <sub>3</sub> ที่สามารถสังเคราะห์ได้ ด้วยวิธีโซโนเคมีที่เวลา 40 นาที ใช้ความถี่ 20 kHz กำลัง 150 W/cm <sup>2</sup> .....	15
รูปที่ 2.7 แสดงรูปแบบการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ของผงผลึก BT ที่ผ่านการสังเคราะห์ด้วย วิธีโซโนเคมีที่เวลา 20 นาที.....	16
รูปที่ 2.8 แสดงภาพถ่าย SEM ของผงผลึก BT ที่สังเคราะห์จากวิธีโซโนเคมีที่ความถี่เท่ากับ 20 kHz กำลังที่ใช้ต่อหนึ่งหน่วยพื้นที่เท่ากับ 150 W/cm <sup>2</sup> ทำการส่งผ่าน คลื่นโซโนเป็นเวลา 40 นาที มีขนาดอนุภาคอยู่ในช่วง 100-200 nm.....	17
รูปที่ 2.9 แสดงกราฟกระจายตัวของขนาดอนุภาคของผงผลึก BT ที่สังเคราะห์ได้จาก วิธีโซโนเคมีที่ความถี่เท่ากับ 20 kHz กำลังที่ใช้ต่อหนึ่งหน่วยพื้นที่เท่ากับ 150 W/cm <sup>2</sup> ทำการส่งผ่านคลื่นโซโนเป็นเวลา 40 นาทีโดยเปลี่ยนแปลงความเข้มข้นของสารตั้งต้น....	17
รูปที่ 2.10 แสดงภาพถ่าย SEM ของผงผลึก BT ที่สังเคราะห์ได้ด้วยวิธีโซโนเคมีที่เวลา 20 นาที.....	18
รูปที่ 2.11 แสดงกราฟกระจายตัวของขนาดอนุภาคของผงผลึก BT ที่สังเคราะห์ได้จาก วิธีโซโนเคมีที่เวลา 20 นาที.....	18
รูปที่ 2.12 แสดงภาพถ่าย TEM ที่ได้จากผงผลึก BaTiO <sub>3</sub> เมื่อ (a - c) เป็นผงผลึกที่ได้จาก วิธีโซโนเคมี (d) เป็นผงผลึกที่ได้จากวิธีการตกตะกอนแบบปั่นกวานต่อเนื่อง และ (e) เป็นรูปแบบการเลี้ยวเบนของ (b).....	19
รูปที่ 2.13 แสดงภาพถ่าย SEM (ซ้าย) และภาพถ่าย TEM (ขวา) ของเหล็กอนุภาค ขนาดนาโนเมตร.....	20
รูปที่ 2.14 แสดงลักษณะสัณฐานวิทยาของทองที่มีรูปทรงยาวคล้ายเข็มขัดที่มีขนาดอยู่ใน ระดับนาโนเมตร (nanobelts).....	21
รูปที่ 2.15 แสดงภาพถ่าย SEM ของอนุภาค MoS <sub>2</sub> ที่สังเคราะห์ได้จากวิธีปฏิกิริยาสถานะ ของแข็งเปรียบเทียบกับวิธีโซโนเคมี.....	21

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า  
ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

## สารบัญรูป (ต่อ)

	หน้า
รูปที่ 2.16 แสดงภาพถ่าย TEM ของอนุภาคแม่เหล็กที่สังเคราะห์ได้จากวิธีโซโนเคมี ที่เวลา 1 ชั่วโมง.....	22
รูปที่ 2.17 แสดงภาพถ่าย TEM ของอนุภาค TiO <sub>2</sub> ที่ทำการสังเคราะห์ในสภาวะที่มี พลังงานต่อหนึ่งหน่วยพื้นที่ต่างกัน โดย (a) 48 W/cm <sup>2</sup> (b) 33 W/cm <sup>2</sup> (c) 24 W/cm <sup>2</sup> (d) 15 W/cm <sup>2</sup> (e) 9 W/cm <sup>2</sup> .....	23
รูปที่ 2.18 แสดงกราฟความสัมพันธ์ระหว่างขนาดอนุภาคของ TiO <sub>2</sub> เทียบกับความเข้มข้นของ คลื่นอัลตราซาวด์ (พลังงานต่อหนึ่งหน่วยพื้นที่; W/cm <sup>2</sup> ).....	24
รูปที่ 2.19 แสดงภาพถ่าย SEM ของอนุภาค BaTiO <sub>3</sub> ที่สังเคราะห์โดยวิธีโซโนเคมีเป็นเวลา 3 7.5 20 และ 120 นาที.....	25
รูปที่ 3.1 แสดงการวางชุดอุปกรณ์สำหรับวิธีโซโนเคมี.....	29
รูปที่ 3.2 แสดงค่าตัวแปรต่างๆที่ปรากฏบนหน้าจอของเครื่องก่อนการเปิดเครื่อง.....	30
รูปที่ 3.3 แสดงการเกิดตะกอนสีขาวขุ่นในขณะทำปฏิกิริยาโซโนเคมี.....	30
รูปที่ 3.4 แสดงแผนภาพสรุปขั้นตอนในการสังเคราะห์ผงผลึก PZ ด้วยวิธีโซโนเคมี.....	32
รูปที่ 3.5 แสดงการวางชุดอุปกรณ์สำหรับวิธีการตกตะกอนร่วม.....	34
รูปที่ 3.6 แสดงแผนภาพสรุปขั้นตอนการสังเคราะห์ผงผลึก PZ ด้วยวิธีการตกตะกอนร่วม.....	35
รูปที่ 3.7 แสดงแผนภาพกระบวนการสังเคราะห์แบบเตรียมไททานเนตด้วยวิธีโซโนเคมี.....	37
รูปที่ 3.8 แสดงลักษณะของการติดตั้งอุปกรณ์เครื่องมือโซโนมิเตอร์ (Sonometer).....	38
รูปที่ 3.9 แผนผังกระบวนการสังเคราะห์แคลเซียมทั้งสแตตด้วยกระบวนการโซโนเคมี.....	40
รูปที่ 3.10 ภาพของผงSb-doped SnO <sub>2</sub> หลังจากอัดเม็ดด้วยแรงดัน 4 tons (a) ก่อนเผา และ (b) หลังเผา ที่อุณหภูมิ 1000°C.....	42
รูปที่ 3.11 แสดงลักษณะการเตรียมตัวอย่างบนแท่นบรรจุตัวอย่างสำหรับตัวอย่างที่มีลักษณะ เป็นผงเพื่อนำไปตรวจสอบเอกลักษณ์ด้วยเทคนิคการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์.....	43
รูปที่ 3.12 เครื่องตรวจสอบเอกลักษณ์ของสารด้วยเทคนิคการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ (X-ray diffractometer) รุ่น D8 Advance.....	44
รูปที่ 3.13 แผนภาพแสดงขั้นตอนการเตรียมตัวอย่างก่อนทำการตรวจวัดด้วยเทคนิค การดูดกลืนแสงในย่านอินฟราเรด.....	45
รูปที่ 3.14 เครื่องตรวจวัดการดูดกลืนแสงในย่านอินฟราเรด (FT-IR spectrometer) รุ่น SpectrumGX.....	45
รูปที่ 3.15 แสดงตัวอย่างชุดอุปกรณ์บรรจุตัวอย่างสำหรับวิธีรามาน.....	46
รูปที่ 3.16 เครื่องตรวจวัดการกระเจิงแสงในย่านรามาน (Raman spectrometer) รุ่น DXR Raman microscope.....	47
รูปที่ 3.17 แสดงลักษณะภายนอกของกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องผ่าน (TEM) รุ่น TECNAI 20 .....	48
รูปที่ 3.18 (a) แสดงตัวอย่างถั่วยวิเคราะห์ (b) แสดงการวางถั่วยวิเคราะห์บนแท่น ใส่ตัวอย่างในเทคนิค DSC.....	49

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า  
ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

## สารบัญรูป (ต่อ)

	หน้า
รูปที่ 3.19 เครื่องดีฟเฟอเรนเชียลสแกนนิ่งแคลอริมิเตอร์ (Differential scanning calorimetry) รุ่น DSC 2920.....	49
รูปที่ 3.20 กล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด (Scanning electron microscope) รุ่น Hitachi SU-70.....	50
รูปที่ 4.1 แสดงลักษณะของสารตัวอย่างที่สังเคราะห์ได้หลังจากทำการส่งผ่านคลื่นโซโน เป็นเวลา 20 นาที.....	53
รูปที่ 4.2 แสดงการเปรียบเทียบลักษณะทางกายภาพ (สี) ของผงตัวอย่างที่สังเคราะห์ได้ จากวิธีโซโนเคมีเป็นเวลา 20 นาที ทั้งที่ยังไม่ผ่านการเผาแคลไซน์ (as-prepared) และที่ผ่านการเผาแคลไซน์ที่อุณหภูมิ 400-900 °C เป็นเวลา 4 ชั่วโมง.....	54
รูปที่ 4.3 แสดงรูปแบบการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ของผลึก PZ ที่สังเคราะห์ได้จากวิธีโซโนเคมี เป็นเวลา 20 นาที ทั้งที่ยังไม่ผ่านการเผาแคลไซน์ (as-prepared) และผ่านการเผา แคลไซน์ที่อุณหภูมิ 400-900 °C เป็นเวลา 4 ชั่วโมง.....	55
รูปที่ 4.4 กราฟความสัมพันธ์ระหว่างสัดส่วนของเฟสเพอโรฟสไกต์ (%wt perovskite) เทียบกับอุณหภูมิการเผาแคลไซน์ (°C).....	61
รูปที่ 4.5 แสดงรูปแบบการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์เฉพาะมุม $2\theta = 40-50^\circ$ ซึ่งแสดงการแยก ออกของระนาบ (2 4 0) และ (0 0 4) ของผลึก PZ ที่อุณหภูมิแคลไซน์เท่ากับ 600-900 °C.....	62
รูปที่ 4.6 แสดงรูปแบบการดูดกลืนรังสีอินฟราเรด (FT-IR spectrum) ของผลึก PZ ที่ยังไม่ผ่านการเผาแคลไซน์ (as-prepared) และที่ผ่านการแคลไซน์ที่อุณหภูมิ 400-900 °C .....	68
รูปที่ 4.7 แสดงรูปแบบการดูดกลืนรังสียานรามานของผลึก PZ ที่สังเคราะห์ได้จาก วิธีโซโนเคมีเป็นเวลา 20 นาที ทั้งที่ยังไม่ผ่านการเผาแคลไซน์ (as-prepared) และผ่านการเผาแคลไซน์ที่อุณหภูมิ 400-900 °C.....	72
รูปที่ 4.8 แสดงภาพถ่ายลักษณะทางสัณฐานวิทยาจากกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบ ส่องผ่าน (transmission electron microscope; TEM) ของผลึก PZ ที่ สังเคราะห์ได้จากวิธีโซโนเคมีเป็นเวลา 20 นาที และผ่านการเผาแคลไซน์ที่อุณหภูมิ 900 °C เป็นเวลา 4 ชั่วโมง.....	77
รูปที่ 4.9 แสดงกราฟการกระจายตัวของขนาดอนุภาค (particle size distribution) ของผลึก PZ ที่สังเคราะห์ได้จากวิธีโซโนเคมีเป็นเวลา 20 นาที และผ่านกระบวนการ เผาแคลไซน์ที่อุณหภูมิ 900 °C.....	78
รูปที่ 4.10 แสดงผลพฤติกรรมทางความร้อนจากเทคนิค DSC ของผลึก PZ ที่สังเคราะห์ได้ จากวิธีโซโนเคมีที่อุณหภูมิแคลไซน์เท่ากับ 900 °C ซึ่งมีขนาดอนุภาคอยู่ในระดับ นาโนเมตร (nanocrystalline PbZrO <sub>3</sub> ) เปรียบเทียบกับเซรามิก PZ ที่เตรียมได้จาก วิธีปฏิกิริยาสถานะของแข็งซึ่งมีขนาดอยู่ในระดับไมโครเมตร (micrometer size PbZrO <sub>3</sub> ).....	82

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า  
ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

## สารบัญรูป (ต่อ)

	หน้า
รูปที่ 4.11 แสดงลักษณะของสารตัวอย่างที่สังเคราะห์ได้จากวิธีการตกตะกอนร่วมหลังจากทำการปั่นกวานทิ้งไว้เป็นเวลา 20 นาที.....	85
รูปที่ 4.12 แสดงการเปรียบเทียบลักษณะทางกายภาพ (สี) ของผงตัวอย่างที่สังเคราะห์ได้จากวิธีการตกตะกอนร่วม ทั้งที่ยังไม่ผ่านการเผาแคลไซน์ (as-prepared) และที่ผ่านการเผาแคลไซน์ที่อุณหภูมิ 400-900 °C เป็นเวลา 4 ชั่วโมง.....	86
รูปที่ 4.13 แสดงรูปแบบการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ของผงผลึก PZ ที่สังเคราะห์ได้จากวิธีการตกตะกอนร่วมทั้งที่ไม่ผ่านการเผาแคลไซน์ (as-prepared) และผ่านการเผาแคลไซน์ที่อุณหภูมิ 400-900 °C.....	87
รูปที่ 4.14 กราฟความสัมพันธ์ระหว่างสัดส่วนของเฟสเพอโรฟสไกต์ (%wt perovskite) เทียบกับอุณหภูมิการเผาแคลไซน์ (°C) ของผงผลึกที่สังเคราะห์ได้จากวิธีการตกตะกอนร่วม.....	90
รูปที่ 4.15 แสดงรูปแบบการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์เฉพาะมุม $2\theta = 40-50^\circ$ ซึ่งแสดงการแยกออกของระนาบ (2 4 0) และ (0 0 4) ของผงผลึก PZ ที่อุณหภูมิแคลไซน์เท่ากับ 600-900 °C.....	92
รูปที่ 4.16 แสดงรูปแบบการดูดกลืนรังสีอินฟราเรดของผลผลึก PZ ที่สังเคราะห์ได้จากวิธีการตกตะกอนร่วม โดยเป็นผงผลึกทั้งที่ยังไม่ผ่านการเผาแคลไซน์และที่ผ่านการเผาแคลไซน์ที่อุณหภูมิ 400-900 °C เป็นเวลา 4 ชั่วโมง.....	97
รูปที่ 4.17 รูปแบบการกระจายแสงย่านรามานของผลผลึก PZ ที่สังเคราะห์ได้จากวิธีการตกตะกอนร่วม โดยเป็นผงผลึกทั้งที่ยังไม่ผ่านการเผาแคลไซน์และที่ผ่านการเผาแคลไซน์ที่อุณหภูมิ 400-900 °C เป็นเวลา 4 ชั่วโมง.....	100
รูปที่ 4.18 แสดงภาพถ่ายจากกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องผ่าน (transmission electron microscope; TEM) ของผงผลึก PZ ที่สังเคราะห์ได้จากวิธีการตกตะกอนร่วม และผ่านการเผาแคลไซน์ที่อุณหภูมิ 900 °C.....	105
รูปที่ 4.19 แสดงกราฟการกระจายตัวของขนาดอนุภาค (particle size distribution) ของผงผลึก PZ ที่สังเคราะห์ได้จากวิธีการตกตะกอนร่วม เมื่อผ่านกระบวนการเผาแคลไซน์ที่อุณหภูมิ 900 °C.....	106
รูปที่ 4.20 แสดงผลพฤติกรรมทางความร้อนจากเทคนิค DSC ของผงผลึก PZ ที่สังเคราะห์ได้จากวิธีการตกตะกอนร่วมที่อุณหภูมิแคลไซน์เท่ากับ 900 °C ซึ่งมีขนาดอนุภาคอยู่ในระดับนาโนเมตร (nanocrystalline PbZrO <sub>3</sub> ) เปรียบเทียบกับเซรามิก PZ เติร์ยมได้จากวิธีปฏิกิริยาสถานะของแข็งซึ่งมีขนาดอยู่ในระดับไมโครเมตร (micrometer size PbZrO <sub>3</sub> ).....	109
รูปที่ 4.21 แสดงลักษณะของสารละลายไทเทเนียมที่เติร์ยมได้โดยจะมีลักษณะเป็นสารละลายใสสามารถใช้เติร์ยมในขั้นตอนต่อไปได้.....	113

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

## สารบัญรูป (ต่อ)

	หน้า
รูปที่ 4.22 แสดงลักษณะของสารละลายไทเทเนียมที่เตรียมได้โดยจะมีลักษณะเป็นสีขาวขุ่นไม่ สามารถใช้เตรียมในขั้นตอนต่อไปได้.....	113
รูปที่ 4.23 แสดงลักษณะของสารละลายแบเรียมที่เตรียมได้โดยจะละลายไม่หมดซึ่งไม่ สามารถใช้เตรียมในขั้นตอนต่อไปได้.....	115
รูปที่ 4.24 แสดงลักษณะของสารตัวอย่างที่ได้เมื่อเวลาในการเกิดปฏิกิริยาเปลี่ยนแปลงไป.....	116
รูปที่ 4.25 แสดงลักษณะของสารตัวอย่างที่ได้เมื่อเวลาในการเกิดปฏิกิริยา 30 นาที.....	116
รูปที่ 4.26 แสดงรูปแบบการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ของผงผลึกแบเรียมไททาเนตที่ความเข้มข้น ของสารตั้งต้นต่างๆ.....	120
รูปที่ 4.27 แสดงผลจาก IR spectra ของผงผลึกแบเรียมไททาเนตที่ความเข้มข้นของ สารตั้งต้นต่างๆ กัน.....	122
รูปที่ 4.28 ภาพถ่าย SEM ของผงผลึกแบเรียมไททาเนตโดยทำการเตรียมที่ความเข้มข้น ของสารตั้งต้นเป็น (a) 0.05 โมลาร์ (b) 0.10 โมลาร์ (c) 0.20 โมลาร์ (d) 0.30 โมลาร์ และ (e) 0.50 โมลาร์ ตามลำดับ.....	126
รูปที่ 4.29 แสดงความสัมพันธ์ระหว่างขนาดของอนุภาคกับความเข้มข้นของสารตั้งต้นของ ผงผลึกที่เตรียมได้.....	127
รูปที่ 4.30 แสดงความสัมพันธ์ระหว่างความเข้มข้นของสารตั้งต้นกับเปอร์เซ็นต์การกระจาย ตัวของอนุภาคของผงผลึก.....	127
รูปที่ 4.31 แสดงรูปแบบการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ของผงผลึกแบเรียมไททาเนตที่อัตราส่วนโดย โมลระหว่างแบเรียมต่อไทเทเนียมต่างๆ กัน.....	129
รูปที่ 4.32 แสดงผลจาก IR spectra ของผงผลึกแบเรียมไททาเนตที่อัตราส่วนโดยโมล ระหว่างแบเรียมต่อไทเทเนียมต่างๆ กัน.....	132
รูปที่ 4.33 แสดงผลจาก Raman spectra ของผงผลึกแบเรียมไททาเนตที่อัตราส่วนโดยโมล ระหว่างแบเรียมต่อไทเทเนียมต่างๆ กัน.....	133
รูปที่ 4.34 ภาพถ่าย SEM ของผงผลึกที่เตรียมได้โดยทำการเตรียมที่อัตราส่วนโดยโมลระหว่าง แบเรียมต่อไทเทเนียม (a) 1 : 1 (b) 1.2 : 1 และ (c) 1.5 : 1 ตามลำดับ.....	136
รูปที่ 4.35 แสดงความสัมพันธ์ระหว่างขนาดของอนุภาคกับอัตราส่วนโดยโมลระหว่างแบเรียม ต่อไทเทเนียมของผงผลึกที่เตรียมได้.....	137
รูปที่ 4.36 แสดงความสัมพันธ์ระหว่างอัตราส่วนโดยโมลระหว่างแบเรียมต่อไทเทเนียมกับ เปอร์เซ็นต์การกระจายตัวของอนุภาคของผงผลึกที่เตรียมได้.....	137
รูปที่ 4.37 แสดงรูปแบบการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ของผงผลึกแบเรียมไททาเนตที่ความเข้มข้นของ โซเดียมไฮดรอกไซด์ต่างๆ กัน.....	139
รูปที่ 4.38 แสดงผลจาก IR spectra ของผงผลึกแบเรียมไททาเนตที่ความเข้มข้นของ โซเดียมไฮดรอกไซด์ต่างๆ กัน.....	141
รูปที่ 4.39 แสดงผลจาก Raman spectra ของผงผลึกแบเรียมไททาเนตที่ความเข้มข้นของ โซเดียมไฮดรอกไซด์ต่างๆ กัน.....	142

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า  
ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

## สารบัญรูป (ต่อ)

	หน้า
รูปที่ 4.40 ภาพถ่าย SEM ของผงผลึกแบเรียมไททานตโดยทำการเตรียมที่ ความเข้มข้นของโซเดียมไฮดรอกไซด์ (a) 5 โมลาร์ (b) 12 โมลาร์ และ (c) 20 โมลาร์ ตามลำดับ.....	145
รูปที่ 4.41 แสดงความสัมพันธ์ระหว่างความเข้มข้นของโซเดียมไฮดรอกไซด์กับเปอร์เซ็นต์ การกระจายตัวของอนุภาคของผงผลึกที่เตรียมได้.....	146
รูปที่ 4.42 แสดงรูปแบบการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ของผงผลึกแบเรียมไททานตเมื่อเวลาที่ใช้ ในการเกิดปฏิกิริยาต่างๆ กัน.....	148
รูปที่ 4.43 แสดงผลที่ได้จาก Rietveld refinements ของผงผลึกแบเรียมไททานตเมื่อ เวลาที่ใช้ในการเกิดปฏิกิริยา 2 ชั่วโมง.....	149
รูปที่ 4.44 แสดงผลจาก IR spectra ของผงผลึกแบเรียมไททานตเมื่อเวลาที่ใช้ในการ เกิดปฏิกิริยาต่างๆ กัน.....	150
รูปที่ 4.45 แสดงผลจาก Raman spectra ของผงผลึกแบเรียมไททานตเมื่อเวลาที่ใช้ในการ เกิดปฏิกิริยาต่างๆ กัน.....	152
รูปที่ 4.46 ภาพถ่าย SEM ของผงผลึกแบเรียมไททานตโดยทำการเตรียมที่เวลาในการเกิด ปฏิกิริยา(a) 5 นาที (b) 10 นาที (c) 20 นาที (d) 30 นาที (e) 1 ชั่วโมง (f) 1.5 ชั่วโมง และ (g) 2 ชั่วโมง ตามลำดับ.....	155
รูปที่ 4.47 แสดงความสัมพันธ์ระหว่างขนาดของอนุภาคที่ได้กับเวลาที่ใช้ในการเกิดปฏิกิริยา ของผงผลึกที่เตรียมได้.....	156
รูปที่ 4.48 แสดงความสัมพันธ์ระหว่างเวลาที่ใช้ในการเกิดปฏิกิริยากับเปอร์เซ็นต์การ กระจายตัวของอนุภาคของผงผลึกที่เตรียมได้.....	156
รูปที่ 4.49 แสดงผลการตรวจสอบผงผลึก $BaTi_4O_9$ ด้วยเทคนิคอินฟราเรสเปกโทรสโกปี (FT-IR).	157
รูปที่ 4.50 แสดงผลการตรวจสอบผงผลึก $BaTi_4O_9$ ด้วยเทคนิคอินฟราเรสเปกโทรสโกปี (FT-IR).	158
รูปที่ 4.51 แสดงผลจากการตรวจสอบผงผลึก $BaTi_2O_5$ ด้วยเทคนิคอินฟราเรสเปกโทรสโกปี (FT-IR) ที่ความเข้มข้นต่างๆกัน.....	159
รูปที่ 4.52 แสดงผลการตรวจสอบผงผลึก $BaTi_2O_5$ ด้วยเทคนิครามานสเปกโทรสโกปี (Raman) ที่ความเข้มข้นต่างๆกัน.....	159
รูปที่ 4.53 แสดงผล IR spectra ของผงผลึก $BaTi_2O_5$ โดยทำการเตรียมที่ความเข้มข้นของ สารตั้งต้นต่างๆกัน.....	160
รูปที่ 4.54 แสดงผล Raman spectra ของผงผลึก $BaTi_2O_5$ โดยทำการเตรียมที่ความเข้มข้น ของสารตั้งต้นต่างๆกัน.....	161
รูปที่ 4.55 แสดงผล IR spectra ของผงผลึก $BaTi_2O_5$ โดยทำการเตรียมที่ความเข้มข้นของ สารตั้งต้น 0.3 โมลาร์ แล้วทำการเปลี่ยนแปลงอุณหภูมิในการเผาแคลไซน์ที่ต่างๆกัน.	162
รูปที่ 4.56 แสดงผล Raman spectra ของผงผลึก $BaTi_2O_5$ โดยทำการเตรียมที่ความ เข้มข้นของสารตั้งต้น 0.3 โมลาร์ แล้วทำการเปลี่ยนแปลงอุณหภูมิในการเผา แคลไซน์ที่ต่างๆกัน.....	162

## สารบัญรูป (ต่อ)

	หน้า
รูปที่ 4.57 แสดงรูปแบบการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ของผงผลึกแบเรียมเซอร์โคเนตจากวิธีโซโนเคมีที่ระยะเวลาต่างกัน.....	163
รูปที่ 4.58 แสดงรูปแบบการดูดกลืนแสงอินฟราเรดของผงผลึกแบเรียมเซอร์โคเนตจากวิธีโซโนเคมีที่ระยะเวลาต่างกัน.....	164
รูปที่ 4.59 แสดงรูปแบบการกระเจิงในย่านรามานของผงผลึกแบเรียมเซอร์โคเนตจากวิธีโซโนเคมีที่ระยะเวลาต่างกัน.....	160
รูปที่ 4.60 แสดงลักษณะทางสัณฐานวิทยาของผงผลึกแบเรียมเซอร์โคเนตที่ระยะเวลา (a) 5 นาที (b) 15 นาที (c) 30 นาที และ (d) 60 นาที ตามลำดับ.....	167
รูปที่ 4.61 แสดงการกระจายตัวของอนุภาคแบเรียมเซอร์โคเนตที่ระยะเวลา (a) 5 นาที (b) 15 นาที (c) 30 นาที และ (d) 60 นาที ตามลำดับ.....	167
รูปที่ 4.62 แสดงผลการการวิเคราะห์ด้วยเครื่อง FT-IR ของผงผลึก $BaZr_{0.3}Ti_{0.7}O_3$ ด้วยวิธีตกตะกอนโดยใช้ NaOH เข้มข้น 15 M และเผาแคลไซน์ที่อุณหภูมิ 700, 800, 900, 1000, 1100 และ 1200 °C ตามลำดับ.....	169
รูปที่ 4.63 แสดงผลการการวิเคราะห์ด้วยเครื่อง FT-IR ของผงผลึก $BaZr_{0.3}Ti_{0.7}O_3$ ด้วยวิธีโซโนเคมีโดยใช้ NaOH เข้มข้น 15 M และเผาแคลไซน์ที่อุณหภูมิ 700, 800, 900, 1000, 1100 และ 1200 °C ตามลำดับ.....	170
รูปที่ 4.64 แสดงผลการการวิเคราะห์ด้วยเครื่อง Raman Spectroscopy ของผงผลึก $BaZr_{0.3}Ti_{0.7}O_3$ ด้วยวิธีการตกตะกอนโดยใช้ NaOH เข้มข้น 15 M และเผาแคลไซน์ที่อุณหภูมิ 700, 800, 900, 1000, 1100 และ 1200 °C ตามลำดับ.....	171
รูปที่ 4.65 แสดงผลการการวิเคราะห์ด้วยเครื่อง Raman Spectroscopy ของผงผลึก $BaZr_{0.3}Ti_{0.7}O_3$ ด้วยวิธีโซโนเคมี โดยใช้ NaOH เข้มข้น 15 M และเผาแคลไซน์ที่อุณหภูมิ 700, 800, 900, 1000, 1100 และ 1200 °C ตามลำดับ.....	172
รูปที่ 4.66 ผลการวิเคราะห์จากเทคนิค TGA ของ BZT ที่สังเคราะห์ได้จากการตกตะกอน ที่ 20 M NaOH.....	173
รูปที่ 4.67 ผลการวิเคราะห์จากเทคนิค TGA ของ BZT ที่สังเคราะห์ได้จากวิธีโซโนเคมี ที่ 20 M NaOH.....	174
รูปที่ 4.68 แสดงผลการวิเคราะห์ด้วย XRD $Ba(Zr_{0.30}Ti_{0.70})O_3$ ด้วยวิธีการตกตะกอนที่ NaOH เข้มข้น 15 M ที่ไม่ทำการเผาแคลไซน์ (as-prepared powder) และเผาแคลไซน์ที่อุณหภูมิ 1000 °C.....	176
รูปที่ 4.69 แสดงผลการวิเคราะห์ด้วย XRD $Ba(Zr_{0.30}Ti_{0.70})O_3$ ด้วยวิธีการโซโนเคมีที่ NaOH เข้มข้น 15 M ที่ไม่ทำการเผาแคลไซน์ (as-prepared powder) และเผาแคลไซน์ที่อุณหภูมิ 1000 °C.....	177
รูปที่ 4.70 แสดงสัณฐานวิทยาของ $Ba(Zr_{0.30}Ti_{0.70})O_3$ ที่สังเคราะห์ได้จากการตกตะกอน โดยใช้ NaOH 15 M a.) as-prepared powder และ b.) เผาที่ T = 900 °C.....	179

## สารบัญรูป (ต่อ)

	หน้า
รูปที่ 4.71 แสดงสัณฐานวิทยาของ $Ba(Zr_{0.30}Ti_{0.70})O_3$ ที่สังเคราะห์ได้จากวิธีการตกตะกอน โดยใช้ NaOH 15 M a.) as-prepared powder และ b.) เผาที่ $T = 1000\text{ }^{\circ}C$ .....	179
รูปที่ 4.72 แสดงสัณฐานวิทยาของ $Ba(Zr_{0.30}Ti_{0.70})O_3$ ที่สังเคราะห์ได้จากวิธีการตกตะกอน โดยใช้ NaOH 20 M a.) as-prepared powder และ b.) เผาที่ $T = 1000\text{ }^{\circ}C$ .....	180
รูปที่ 4.73 แสดงสัณฐานวิทยาของ $Ba(Zr_{0.30}Ti_{0.70})O_3$ ที่สังเคราะห์ได้จากวิธีโซโนเคมี โดยที่ใช้ NaOH 15 M a.) as-prepared powder และ b.) เผาที่ $T = 900\text{ }^{\circ}C$ .....	181
รูปที่ 4.74 แสดงสัณฐานวิทยาของ $Ba(Zr_{0.30}Ti_{0.70})O_3$ ที่สังเคราะห์ได้จากวิธีโซโนเคมี โดยที่ใช้ NaOH 15 M a.) as-prepared powder และ b.) เผาที่ $T = 1000\text{ }^{\circ}C$ .....	181
รูปที่ 4.75 แสดงสัณฐานวิทยาของ $Ba(Zr_{0.30}Ti_{0.70})O_3$ ที่สังเคราะห์ได้จากวิธีโซโนเคมี โดยที่ใช้ NaOH 20 M a.) as-prepared powder และ b.) เผาที่ $T = 1000\text{ }^{\circ}C$ .....	182
รูปที่ 4.76 แสดงรามานสเปกตรัมของผงแคลเซียมทั้งสแตตที่สังเคราะห์จากวิธีโซโนเคมีโดยใช้ เอทิลีนไกลคอลเป็นตัวทำละลาย.....	184
รูปที่ 4.77 แสดงรามานสเปกตรัมของผงแคลเซียมทั้งสแตตที่สังเคราะห์จากวิธีโซโนเคมีโดยใช้น้ำกลั่นเป็นตัวทำละลาย.....	185
รูปที่ 4.78 แสดงฟูเรียรทรานส์ฟอร์มอินฟราเรดสเปกตรัมของผงแคลเซียมทั้งสแตตที่สังเคราะห์จากวิธีโซโนเคมีโดยใช้เอทิลีนไกลคอลเป็นตัวทำละลาย.....	187
รูปที่ 4.79 แสดงฟูเรียรทรานส์ฟอร์มอินฟราเรดสเปกตรัมของผงแคลเซียมทั้งสแตตที่สังเคราะห์จากวิธีโซโนเคมีโดยใช้น้ำกลั่นเป็นตัวทำละลาย.....	188
รูปที่ 4.80 แสดงรูปแบบการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ของผงแคลเซียมทั้งสแตตที่สังเคราะห์จากวิธีโซโนเคมีโดยใช้เอทิลีนไกลคอลเป็นตัวทำละลาย.....	189
รูปที่ 4.81 แสดงรูปแบบการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ของผงแคลเซียมทั้งสแตตที่สังเคราะห์จากวิธีโซโนเคมีโดยใช้น้ำกลั่นเป็นตัวทำละลาย.....	190
รูปที่ 4.82 กราฟระหว่างเปอร์เซ็นต์ผลผลิตกับเวลาโซโนของแคลเซียมทั้งสแตตที่สังเคราะห์จากวิธีโซโนเคมีโดยใช้เอทิลีนไกลคอลเป็นตัวทำละลาย.....	191
รูปที่ 4.83 กราฟระหว่างเปอร์เซ็นต์ผลผลิตกับเวลาโซโนของแคลเซียมทั้งสแตตที่สังเคราะห์จากวิธีโซโนเคมีโดยใช้น้ำกลั่นเป็นตัวทำละลาย.....	191
รูปที่ 4.84 แสดงรูปแบบการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ของผงแคลเซียมทั้งสแตตที่สังเคราะห์จากวิธีโซโนเคมีโดยใช้เอทิลีนไกลคอลเป็นตัวทำละลายที่ได้จากโปรแกรม FULLPROF.....	192
รูปที่ 4.85 แสดงรูปแบบการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ของผงแคลเซียมทั้งสแตตที่สังเคราะห์จากวิธีโซโนเคมีโดยใช้น้ำกลั่นเป็นตัวทำละลายที่ได้จากโปรแกรม FULLPROF.....	193
รูปที่ 4.86 แสดงโครงสร้างจุลภาคของผงแคลเซียมทั้งสแตตที่สังเคราะห์จากวิธีโซโนเคมีโดยใช้เอทิลีนไกลคอลเป็นตัวทำละลายที่เวลา (ก) 1 นาที (ข) 5 นาที และ (ค) 15 นาที (ง) 30 นาที.....	195

## สารบัญรูป (ต่อ)

	หน้า
รูปที่ 4.87 กราฟการกระจายตัวของขนาดอนุภาคของผงแคลเซียมทั้งสแตตที่สังเคราะห์จากวิธีโซโนเคมีโดยใช้เอทิลีนไกลคอลเป็นตัวทำละลายที่เวลา (ก) 1 นาที (ข) 5 นาที และ (ค) 15 นาที (ง) 30 นาที.....	197
รูปที่ 4.88 แสดงโครงสร้างจุลภาคของผงแคลเซียมทั้งสแตตที่สังเคราะห์จากวิธีโซโนเคมีโดยใช้น้ำกลั่นเป็นตัวทำละลายที่เวลา (ก) 1 นาที (ข) 5 นาที (ค) 15 นาที และ (ง) 30 นาที.....	198
รูปที่ 4.89 กราฟการกระจายตัวของขนาดอนุภาคของผงแคลเซียมทั้งสแตตที่สังเคราะห์จากวิธีโซโนเคมีโดยใช้น้ำกลั่นเป็นตัวทำละลายที่เวลา (ก) 1 นาที (ข) 5 นาที (ค) 15 นาที และ (ง) 30 นาที.....	200
รูปที่ 4.90 แสดงสเปกตรัมการคายแสงของผงแคลเซียมทั้งสแตตที่สังเคราะห์จากวิธีโซโนเคมีโดยใช้เอทิลีนไกลคอลเป็นตัวทำละลาย.....	202
รูปที่ 4.91 แสดงสเปกตรัมการคายแสงของผงแคลเซียมทั้งสแตตที่สังเคราะห์จากวิธีโซโนเคมีโดยใช้น้ำกลั่นเป็นตัวทำละลาย.....	202
รูปที่ 4.92 แสดงสเปกตรัมการคายแสงของผงแคลเซียมทั้งสแตตที่สังเคราะห์จากวิธีโซโนเคมีโดยเส้นประคือใช้น้ำกลั่นเป็นตัวทำละลายและเส้นทึบคือใช้เอทิลีนไกลคอลเป็นตัวทำละลาย.....	203
รูปที่ 4.93 แผนภาพแสดงการแยกของสนามผลึกและการไฮบริดเซชันของออร์บิทัลโมเลกุลแบบเทระโกนอลของ $[WO_4]^{2-}$ .....	204
รูปที่ 4.94 แสดงรูปแบบการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ของผงทินออกไซด์ที่เจือด้วยแอนติโมนีที่ปริมาณการเจือต่างๆ (a) ก่อนเผา และ (b) หลังเผา ที่อุณหภูมิ 400°C.....	206
รูปที่ 4.95 แสดงการกระเจิงทางแสงด้วยเทคนิครามานสเปกโตรสโคปีของผงทินออกไซด์เจือด้วยแอนติโมนีที่ปริมาณการเจือต่างๆ (a) ก่อนเผา และ (b) หลังเผา ที่อุณหภูมิ 400°C.....	208
รูปที่ 4.96 (a) แสดงภาพถ่ายด้วยกล้องอิเล็กตรอนแบบส่องผ่านและ (b) รีวรอยการแทรกสอดของลำอิเล็กตรอนของผงทินออกไซด์.....	210
รูปที่ 4.97 แผนภาพแสดงระดับชั้นพลังงานของ Sb-doped $SnO_2$ (a) doner level เกิดจากแทนที่ด้วย $Sb^{5+}$ , (b) acceptor level เกิดจากแทนที่ด้วย $Sb^{3+}$ (c) เกิดจากการแทนที่ทั้ง $Sb^{5+}$ และ $Sb^{3+}$ .....	210
รูปที่ 4.98 (ก) กราฟการวิเคราะห์สมบัติทางโครงสร้างด้วยรังสีเอกซ์ของคอปเปอร์ออกไซด์ภายใต้เงื่อนไขการเปลี่ยนแปลงอุณหภูมิการเผาเป็นเวลา 2 ชั่วโมง.....	211
รูปที่ 4.98 (ข) ขนาดผลึกของคอปเปอร์ออกไซด์ ภายใต้เงื่อนไขการเปลี่ยนแปลงอุณหภูมิการเผาเป็นเวลา 2 ชั่วโมง.....	213

## สารบัญรูป (ต่อ)

หน้า

รูปที่ 4.99 ผลการวิเคราะห์ลักษณะสมบัติทางพื้นผิวของคอปเปอร์ออกไซด์ด้วยวิธีการใช้คลื่นเสียงช่วยด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบเลือนกราดภายใต้เงื่อนไขการเปลี่ยนแปลงอุณหภูมิการเผา (ก) ก่อนเผา (ข) 400 องศาเซลเซียส (ค) 500 องศาเซลเซียส (ง) 600 องศาเซลเซียส และ (จ) 700 องศาเซลเซียส.....	213
รูปที่ 4.99 (ต่อ) ผลการวิเคราะห์ลักษณะสมบัติทางพื้นผิวของคอปเปอร์ออกไซด์ด้วยวิธีการใช้คลื่นเสียงช่วยด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบเลือนกราดภายใต้เงื่อนไขการเปลี่ยนแปลงอุณหภูมิการเผา(ก) ก่อนเผา (ข) 400 องศาเซลเซียส (ค) 500 องศาเซลเซียส (ง) 600 องศาเซลเซียส และ (จ) 700 องศาเซลเซียส.....	214
รูปที่ 4.99 (ต่อ) ผลการวิเคราะห์ลักษณะสมบัติทางพื้นผิวของคอปเปอร์ออกไซด์ด้วยวิธีการใช้คลื่นเสียงช่วยด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบเลือนกราดภายใต้เงื่อนไขการเปลี่ยนแปลงอุณหภูมิการเผา (ก) ก่อนเผา (ข) 400 องศาเซลเซียส (ค) 500 องศาเซลเซียส (ง) 600 องศาเซลเซียส และ (จ) 700 องศาเซลเซียส.....	215
รูปที่ 4.100 (ก) กราฟการวิเคราะห์สมบัติทางโครงสร้างของไททานเนียมไดออกไซด์ด้วยการเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์ภายใต้เงื่อนไขการเปลี่ยนแปลงของอุณหภูมิการเผาเป็นเวลา 2 ชั่วโมง.....	217
รูปที่ 4.100 (ข) ขนาดของผลึกของไททานเนียมไดออกไซด์ ภายใต้เงื่อนไขการเปลี่ยนแปลงอุณหภูมิการเผาเป็นเวลา 2 ชั่วโมง.....	218
รูปที่ 4.101 ภาพถ่ายลักษณะทางพื้นผิวของไททานเนียมไดออกไซด์ภายใต้เงื่อนไขการเปลี่ยนแปลงอุณหภูมิการเผา (ก) ก่อนเผา (ข) 400 องศาเซลเซียส (ค) 500 องศาเซลเซียส (ง) 600 องศาเซลเซียส และ (จ) 700 องศาเซลเซียส.....	219
รูปที่ 4.101 ภาพถ่ายลักษณะทางพื้นผิวของไททานเนียมไดออกไซด์ภายใต้เงื่อนไขการเปลี่ยนแปลงอุณหภูมิการเผา (ก) ก่อนเผา (ข) 400 องศาเซลเซียส (ค) 500 องศาเซลเซียส (ง) 600 องศาเซลเซียส และ (จ) 700 องศาเซลเซียส.....	220
รูปที่ 4.101 (ต่อ) ภาพถ่ายลักษณะทางพื้นผิวของไททานเนียมไดออกไซด์ภายใต้เงื่อนไขการเปลี่ยนแปลงอุณหภูมิการเผา (ก) ก่อนเผา (ข) 400 องศาเซลเซียส (ค) 500 องศาเซลเซียส (ง) 600 องศาเซลเซียส และ (จ) 700 องศาเซลเซียส.....	221
รูปที่ 4.102 กราฟการวิเคราะห์พื้นที่ด้วยเครื่องรามาโนสเปกโตรสโคปีของไททานเนียมไดออกไซด์ภายใต้เงื่อนไขการเปลี่ยนแปลงอุณหภูมิในการเผา.....	223
รูปที่ 4.103 กราฟการวิเคราะห์สมบัติทางโครงสร้างของไททานเนียมไดออกไซด์ที่เจือด้วยคอปเปอร์ด้วยการเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์ภายใต้เงื่อนไขการเปลี่ยนแปลงอุณหภูมิในการเผา.....	224
รูปที่ 4.104 ภาพถ่ายลักษณะทางพื้นผิวของไททานเนียมไดออกไซด์ที่เจือด้วยคอปเปอร์ภายใต้เงื่อนไขการเปลี่ยนแปลงอุณหภูมิการเผา (ก) ก่อนเผา (ข) 500 องศาเซลเซียส (ค) 600 องศาเซลเซียส (ง) 800 องศาเซลเซียส (จ) 900 องศาเซลเซียส และ (ฉ) 1000 องศาเซลเซียส.....	226

## สารบัญรูป (ต่อ)

หน้า

รูปที่ 4.104 (ต่อ) ภาพถ่ายลักษณะทางพื้นผิวของไททานเนียมไดออกไซด์ที่เจือด้วยคอปเปอร์ ภายใต้เงื่อนไขการเปลี่ยนแปลงอุณหภูมิการเผา (ก) ก่อนเผา (ข) 500 องศาเซลเซียส (ค) 600 องศาเซลเซียส (ง) 800 องศาเซลเซียส (จ) 900 องศาเซลเซียส และ (ฉ) 1000 องศาเซลเซียส.....	227รูป
รูปที่ 4.104 (ต่อ) ภาพถ่ายลักษณะทางพื้นผิวของไททานเนียมไดออกไซด์ที่เจือด้วยคอปเปอร์ ภายใต้เงื่อนไขการเปลี่ยนแปลงอุณหภูมิการเผา (ก) ก่อนเผา (ข) 500 องศาเซลเซียส (ค) 600 องศาเซลเซียส (ง) 800 องศาเซลเซียส (จ) 900 องศาเซลเซียส และ (ฉ) 1000 องศาเซลเซียส.....	228
รูปที่ 4.105 กราฟการวิเคราะห์สมบัติทางโครงสร้างของไททานเนียมไดออกไซด์ที่เจือด้วย คอปเปอร์ด้วยการเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์ภายใต้เงื่อนไขการเปลี่ยนแปลง ปริมาณการเจือคอปเปอร์ออกไซด์อุณหภูมิการเผา 500 องศาเซลเซียส.....	229
รูปที่ 4.106 ภาพถ่ายลักษณะทางพื้นผิวของไททานเนียมไดออกไซด์ที่เจือด้วยคอปเปอร์ ภายใต้เงื่อนไขการเปลี่ยนแปลงปริมาณการเจือคอปเปอร์ ปริมาณต่างๆ (ก) 1% (ข) 3% (ค) 5% และ (ง) 10% เผาที่อุณหภูมิ 500 องศาเซลเซียส.....	231
รูปที่ 4.106 (ต่อ) ภาพถ่ายลักษณะทางพื้นผิวของไททานเนียมไดออกไซด์ที่เจือด้วย คอปเปอร์ภายใต้เงื่อนไขการเปลี่ยนแปลงปริมาณการเจือคอปเปอร์ ปริมาณต่างๆ (ก) 1% (ข) 3% (ค) 5% และ (ง) 10% เผาที่อุณหภูมิ 500 องศาเซลเซียส.....	232
รูปที่ 4.107 กราฟการวิเคราะห์พื้นที่ด้วยเครื่องรามานสเปกโตรสโคปีของไททานเนียมได ออกไซด์ที่เจือด้วยคอปเปอร์ ภายใต้เงื่อนไขการเปลี่ยนแปลงปริมาณการเจือคอปเปอร์ ออกไซด์ปริมาณ 1% 3% 5% และ 10%.....	233
รูปที่ 4.108 กราฟการวิเคราะห์สมบัติทางโครงสร้างด้วยรังสีเอ็กซ์ของแคลเซียมคอปเปอร์ ไททานเนตภายใต้เงื่อนไขการเปลี่ยนแปลงปริมาณการเจือแคลเซียมในอัตราส่วน ของ $\text{Ca}:\text{Cu}_3\text{Ti}_4$ (ก) 0.75:1 (ข) 1:1 และ (ค) 1.25:1 ที่อุณหภูมิการเผา 1000 องศาเซลเซียส.....	234
รูปที่ 4.109 ภาพถ่ายลักษณะทางพื้นผิวของแคลเซียมคอปเปอร์ไททานเนตภายใต้เงื่อนไขการ เปลี่ยนแปลงปริมาณการเจือแคลเซียมในอัตราส่วนของ $\text{Ca}:\text{Cu}_3\text{Ti}_4$ (ก) 0.75:1 (ข) 1:1 และ (ค) 1.25:1 ที่อุณหภูมิ 1000 องศาเซลเซียส.....	236
รูปที่ 4.109 (ต่อ) ภาพถ่ายลักษณะทางพื้นผิวของแคลเซียมคอปเปอร์ไททานเนตภายใต้ เงื่อนไขการเปลี่ยนแปลงปริมาณการเจือแคลเซียมในอัตราส่วนของ $\text{Ca}:\text{Cu}_3\text{Ti}_4$ (ก) 0.75:1 (ข) 1:1 และ (ค) 1.25:1 ที่อุณหภูมิ 1000 องศาเซลเซียส.....	237
รูปที่ 4.110 กราฟการวิเคราะห์สมบัติทางโครงสร้างด้วยรังสีเอ็กซ์ของแคลเซียมคอปเปอร์ ไททานเนต ภายใต้เงื่อนไขการเปลี่ยนแปลงอุณหภูมิการเผาเป็นเวลา 2 ชั่วโมง.....	238
รูปที่ 4.111 ภาพถ่ายลักษณะทางพื้นผิวของสารแคลเซียมคอปเปอร์ไททานเนต ภายใต้เงื่อนไข การเผาด้วยอุณหภูมิต่างๆเป็นเวลา 2 ชั่วโมง.....	239

## สารบัญรูป (ต่อ)

หน้า

รูปที่ 4.111 (ต่อ) ภาพถ่ายลักษณะทางพื้นผิวของสารแคลเซียมคอปเปอร์โททานेट ภายใต้เงื่อนไขภายใต้เงื่อนไขการเผาด้วยอุณหภูมิต่างๆเป็นเวลา 2 ชั่วโมง.....	240
รูปที่ 4.111 (ต่อ) ภาพถ่ายลักษณะทางพื้นผิวของสารแคลเซียมคอปเปอร์โททานेट ภายใต้เงื่อนไขการเผาด้วยอุณหภูมิต่างๆเป็นเวลา 2 ชั่วโมง.....	241
รูปที่ 4.112 ภาพการยับยั้งเชื้อรา Trichoderma บนอาหารเลี้ยงเชื้อ PDA อายุ 4 วัน ที่อุณหภูมิ 30 องศาเซลเซียส ทดสอบโดยสารคอปเปอร์ออกไซด์เผาที่ อุณหภูมิต่างๆ ความเข้มข้น; (ก) 0 กรัม/ลิตร (ข) 0.01 กรัม/ลิตร (ค) 0.1 กรัม/ลิตร (ง) 1 กรัม/ลิตร.....	242
รูปที่ 4.112 (ต่อ) ภาพการยับยั้งเชื้อรา Trichoderma บนอาหารเลี้ยงเชื้อ PDA อายุ 4 วัน ที่อุณหภูมิ 30 องศาเซลเซียส ทดสอบโดยสารคอปเปอร์ออกไซด์เผาที่ อุณหภูมิต่างๆ ความเข้มข้น; (ก) 0 กรัม/ลิตร (ข) 0.01 กรัม/ลิตร (ค) 0.1 กรัม/ลิตร (ง) 1 กรัม/ลิตร.....	243
รูปที่ 4.112 (ต่อ) ภาพการยับยั้งเชื้อรา Trichoderma บนอาหารเลี้ยงเชื้อ PDA อายุ 4 วัน ที่อุณหภูมิ 30 องศาเซลเซียส ทดสอบโดยสารคอปเปอร์ออกไซด์เผาที่ อุณหภูมิต่างๆ ความเข้มข้น; (ก) 0 กรัม/ลิตร (ข) 0.01 กรัม/ลิตร (ค) 0.1 กรัม/ลิตร (ง) 1 กรัม/ลิตร.....	244
รูปที่ 4.113 ภาพสารละลาย RbB ณ. เวลาต่างๆ (ก) ฉายแสงอัลตราไวโอเลต (ข) ไม่ฉายแสงอัลตราไวโอเลต (ค) ความสัมพันธ์อัตราส่วนความเข้มข้น C/C <sub>0</sub> ของสีย้อมRhodamine B ณ. เวลาต่างๆในการฉายแสงอัลตราไวโอเลต และไม่ฉายแสงอัลตราไวโอเลต .....	246
รูปที่ 4.113 (ต่อ) ภาพสารละลาย RbB ณ. เวลาต่างๆ (ก) ฉายแสงอัลตราไวโอเลต (ข) ไม่ฉายแสงอัลตราไวโอเลต (ค) ความสัมพันธ์อัตราส่วนความเข้มข้น C/C <sub>0</sub> ของสีย้อมRhodamine B ณ. เวลาต่างๆในการฉายแสงอัลตราไวโอเลต และไม่ฉายแสงอัลตราไวโอเลต .....	247
รูปที่ 4.114 ภาพถ่ายสีย้อม Rhodamine B ในระยะเวลาต่างๆของสาร (ก) โททานเนียมไดออกไซด์ (P-25) (ข) คอปเปอร์ออกไซด์ (เผาที่อุณหภูมิ 500°C) (ค) ความสัมพันธ์อัตราส่วนความเข้มข้น C/C <sub>0</sub> ของสีย้อมRhodamine B ณ. เวลาต่างๆในการฉายแสงอัลตราไวโอเลต และไม่ฉายแสงอัลตราไวโอเลต.....	248
รูปที่ 4.114 (ต่อ) ภาพถ่ายสีย้อม Rhodamine B ในระยะเวลาต่างๆของสาร (ก) โททานเนียมไดออกไซด์ (P-25) (ข) คอปเปอร์ออกไซด์ (เผาที่อุณหภูมิ 500°C) (ค) ความสัมพันธ์อัตราส่วนความเข้มข้น C/C <sub>0</sub> ของสีย้อม Rhodamine B ณ. เวลาต่างๆ.....	249
รูปที่ 4.115 ภาพถ่ายสีย้อม Rhodamine B ในระยะเวลาต่างๆของสาร (ก) โททานเนียมไดออกไซด์ (ข) โททานเนียมออกไซด์ที่เจือด้วยคอปเปอร์ 1 %.....	250

## สารบัญรูป (ต่อ)

หน้า

รูปที่ 4.116 กราฟการวิเคราะห์สมบัติทางแสงด้วยเครื่องวัดการดูดกลืนแสงของสีย้อม Rhodamine B ภายใต้การย่อยสลายด้วยแสงอัลตราไวโอเล็ต (ก) ไททาเนียมไดออกไซด์ (ข) ไททาเนียมไดออกไซด์ที่เจือด้วยคอปเปอร์ 1%.....	251
รูปที่ 4.117 แบบจำลองการเกิดปฏิกิริยาโฟโตคะตาไลซิสของไททาเนียมไดออกไซด์ ที่เจือด้วยคอปเปอร์.....	252
รูปที่ 4.118 ความสัมพันธ์อัตราส่วนความเข้มข้น $C/C_0$ ของสีย้อม Rhodamine B ภายใต้เงื่อนไขการเปลี่ยนแปลงปริมาณการเจือคอปเปอร์ ปริมาณต่างๆ 1% 3% 5% และ 10% ในระยะเวลาการฉายแสงอัลตราไวโอเล็ตต่างๆ.....	254
รูปที่ 4.119 กราฟการเปรียบเทียบค่าคงที่ไดอิเล็กทริกและค่าสูญเสียไดอิเล็กทริกของ สารเคลือบเซรามิกคอปเปอร์ไททาเนตในอัตราส่วนของ $Ca:Cu_3Ti_4$ , (0.75:1) (1:1) และ (1.25:1) ที่อุณหภูมิในการเผา 1000 องศาเซลเซียส (ทดสอบที่อุณหภูมิห้อง).....	255
รูปที่ 4.120 กราฟการเปรียบเทียบค่าคงที่ไดอิเล็กทริกและค่าสูญเสียไดอิเล็กทริกของ สารเคลือบเซรามิกคอปเปอร์ไททาเนต ที่อุณหภูมิในการเผาต่างๆ (ทดสอบที่อุณหภูมิห้อง).....	256
รูปที่ 4.120 (ต่อ) กราฟการเปรียบเทียบค่าคงที่ไดอิเล็กทริกและค่าสูญเสียไดอิเล็กทริก ของสารเคลือบเซรามิกคอปเปอร์ไททาเนต ที่อุณหภูมิในการเผาต่างๆ (ทดสอบที่อุณหภูมิห้อง).....	257
รูปที่ 4.121 รีจรอยการเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์ของอนุภาคนาโนไททาเนียมไดออกไซด์ที่ เจือด้วยวานาเดียม (a) ใช้อุณหภูมิในการเผาต่างกัน และ (b) ปริมาณการเจือด้วยวานาเดียมต่างกัน.....	258
รูปที่ 4.122 การกระเจิงแบบรามานของอนุภาคนาโนไททาเนียมไดออกไซด์ที่เจือด้วย วานาเดียม (a) ใช้อุณหภูมิในการเผาต่างกัน และ (b) ปริมาณการเจือด้วย วานาเดียมต่างกัน.....	261
รูปที่ 4.123 เอ็กรายโฟโตอิเล็กตรอนสเปกตรัมของไททาเนียมไดออกไซด์ที่เจือด้วย วานาเดียมปริมาณ 5 mol% เผาที่อุณหภูมิ 1000 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 4 ชั่วโมง.....	261
รูปที่ 4.124 ภาพถ่ายด้วยกล้องอิเล็กตรอนแบบเล็อนกราดของอนุภาคนาโนไททาเนียม ไดออกไซด์ที่เจือด้วยวานาเดียม 5 mol% เผาที่อุณหภูมิ (a) 500 °C (b) 600 °C, (c) 700 °C, (d) 800 °C, (e) 900 °C และ (f) 1000 °C.....	262
รูปที่ 4.125 ภาพถ่ายด้วยกล้องอิเล็กตรอนแบบส่องผ่านของอนุภาคนาโนไททาเนียมได ออกไซด์เผาที่อุณหภูมิ 1000 °C เป็นเวลา 4 ชั่วโมง (a) ไม่เจือด้วยวานาเดียม และ (b) เจือด้วยวานาเดียม 5 mol%.....	262

## สารบัญรูป (ต่อ)

หน้า

รูปที่ 4.126	รีวรอยการเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์ของอนุภาคนาโนไททาเนียมไดออกไซด์ โดยใช้ระยะเวลาในการสั่นด้วยคลื่นอัลตราโซนิกและอุณหภูมิในการเผาที่แตกต่างกัน (a) และ ขนาดของโครงสร้างผลึกที่คำนวณได้เทียบกับอุณหภูมิในการเผา (b).....	263
รูปที่ 4.127	การกระเจิงแบบรามานของอนุภาคนาโนไททาเนียมไดออกไซด์โดยใช้ระยะเวลาในการสั่นด้วยคลื่นอัลตราโซนิกและอุณหภูมิในการเผาที่แตกต่างกัน.....	265
รูปที่ 4.128	ภาพถ่ายด้วยกล้องอิเล็กตรอนแบบเลื่อนกราดของอนุภาคนาโนไททาเนียมไดออกไซด์โดยใช้ระยะเวลาในการสั่นด้วยคลื่นอัลตราโซนิก 10 นาที (a), สั่นด้วยคลื่นอัลตราโซนิก 30 นาที (b) และ สั่นด้วยคลื่นอัลตราโซนิก 30 นาที แล้วเผาด้วยอุณหภูมิ 500 °C (c) .....	266
รูปที่ 4.129	ภาพถ่ายด้วยกล้องอิเล็กตรอนแบบส่องผ่านของอนุภาคนาโนไททาเนียมไดออกไซด์เผาที่อุณหภูมิ 500 °C เป็นเวลา 4 ชั่วโมง (a) และ รีวรอยการเลี้ยวเบนเนื่องจากลำอิเล็กตรอน (b).....	266
รูปที่ 4.130	รีวรอยการเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์ของวัสดุประกอบวานาเดียมเพนทอกไซด์/ไททาเนียมไดออกไซด์.....	267
รูปที่ 4.131	ภาพถ่ายด้วยกล้องอิเล็กตรอนแบบเลื่อนกราดของ (a) แท่งนาโนวานาเดียมเพนทอกไซด์ (b) อนุภาคนาโนไททาเนียมไดออกไซด์ (c) วัสดุประกอบวานาเดียมเพนทอกไซด์/ไททาเนียมไดออกไซด์.....	268
รูปที่ 4.132	ภาพถ่ายด้วยกล้องอิเล็กตรอนแบบส่องผ่านและรีวรอยการแทรกสอดของอิเล็กตรอนของอนุภาคนาโนไททาเนียมไดออกไซด์เผาที่อุณหภูมิ 500 °C เป็นเวลา 4 ชั่วโมง (a-b) และ แท่งนาโนวานาเดียมเพนทอกไซด์ (c-d).....	269
รูปที่ 4.133	สมบัติการดูดกลืนแสงในย่านอัลตราไวโอเลตถึงวิจิเบิลของอนุภาคนาโนไททาเนียมไดออกไซด์และแท่งนาโนวานาเดียมเพนทอกไซด์.....	270
รูปที่ 4.134	ไซคลิกโวลแทมโมแกรมของวัสดุประกอบวานาเดียม/ไททาเนียมไดออกไซด์ที่มีอัตราส่วนผสมแตกต่างกัน.....	271
รูปที่ 4.135	รูปแบบการดูดกลืนคลื่นในช่วงอินฟราเรดของผงผลึก $Mn_xZn_{(2-x)}P_2O_7$ ที่เตรียมได้.....	273
รูปที่ 4.136	รูปแบบการเลี้ยวเบนของเอกซ์ของผงผลึก $Mn_xZn_{(2-x)}P_2O_7$ ที่เตรียมได้.....	275
รูปที่ 4.137	ขยายรูปแบบการเลี้ยวเบนของเอกซ์ในช่วง ( $2\theta = 33 - 37$ ) ของผงผลึก $Mn_xZn_{(2-x)}P_2O_7$ ที่เตรียมได้.....	276
รูปที่ 5.1	แสดงการเปรียบเทียบกราฟการกระจายตัวของขนาดอนุภาค PZ ที่ได้จาก การสังเคราะห์ด้วยวิธีโซโนเคมี (ซ้าย) และวิธีการตกตะกอนร่วม (ขวา).....	279

# บทที่ 1

## บทนำ

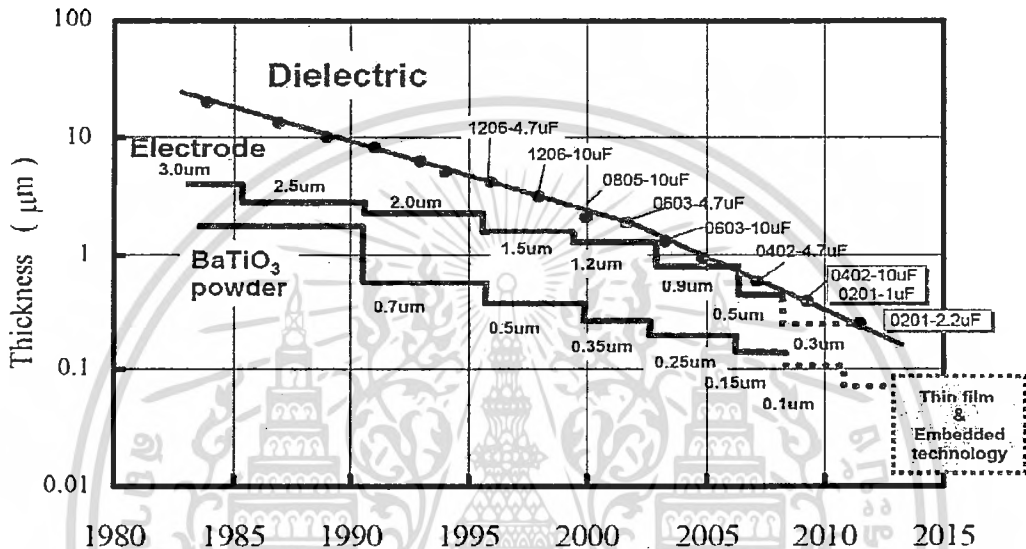
### 1.1 ความเป็นมาของงานวิจัย

ตัวเก็บประจุ (Capacitors) เป็นอุปกรณ์ที่สามารถใช้ในการเก็บประจุ (Charge) และคายประจุ (Discharge) ได้ โดยจะนิยมนำมาประกอบในวงจรทางด้านไฟฟ้าอิเล็กทรอนิกส์ทั่วไป โดยส่วนใหญ่แล้วตัวเก็บประจุนั้นสามารถแบ่งได้เป็นหลายชนิดด้วยกันตามลักษณะโครงสร้างหรือสารที่จะนำมาใช้เป็นไดอิเล็กทริก (Dielectric) ซึ่งตัวเก็บประจุชนิดเซรามิก (Ceramic capacitors) นั้นก็จัดอยู่ในกลุ่มของตัวเก็บประจุชนิดคงที่ (Fixed capacitors) ชนิดหนึ่งที่มีค่าความจุที่ไม่สามารถเปลี่ยนแปลงค่าได้ ในปัจจุบันตามท้องตลาดทั่วไปพบว่าความต้องการในการใช้ตัวเก็บประจุชนิดเซรามิก (Ceramic capacitors) ในระยะเวลา 1 ปีนั้นมีค่าสูงถึง 1 ล้านล้านเหรียญสหรัฐ [1] นอกจากนี้ในอุตสาหกรรมการผลิตตัวเก็บประจุชนิดเซรามิกนั้นได้มีการเจริญเติบโตเพิ่มขึ้น 25 เปอร์เซ็นต์ ในระยะเวลา 3 ปีอีกด้วย [2] ซึ่งแสดงให้เห็นว่ามนุษย์นั้นมีความต้องการที่จะนำไปใช้งานเป็นจำนวนมาก นอกจากนี้แล้วยังมีการพัฒนาไปใช้ทำพวกตัวเก็บประจุเซรามิกแบบหลายชั้น (Multilayer ceramic capacitors; MLCCs) เพื่อทำให้ค่าความจุ (Capacitance) มีค่าเพิ่มขึ้นอีกด้วย โดยลักษณะโครงสร้างของตัวเก็บประจุแบบหลายชั้นนั้นสามารถที่จะนำความจุสูงสุดที่ได้จากไดอิเล็กทริกแบบบางมาบรรจุในพื้นที่ที่น้อยที่สุดในรูปแบบที่มีความแข็งแกร่งเชิงกลเป็นอย่างมาก ซึ่งในปัจจุบันได้มีการผลิตตัวเก็บประจุแบบหลายชั้น (MLCCs) ที่มีขนาดใหญ่ขึ้นมากโดยมีความจุสูงถึง 300 ไมโครฟารัด

ในปัจจุบันนี้ 90 เปอร์เซ็นต์ของตัวเก็บประจุชนิดเซรามิก (Ceramic capacitors) ส่วนใหญ่นั้นจะนิยมใช้แบเรียมไททาเนต ( $BaTiO_3$ ) เนื่องจากแบเรียมไททาเนตเป็นสารประกอบออกไซด์เชิงซ้อนที่จัดเป็นวัสดุไดอิเล็กทริกชนิดหนึ่งที่มีความน่าสนใจเพราะเป็นสารไททาเนตที่มีค่าคงที่ไดอิเล็กทริก (Dielectric constant) ที่สูงกว่าสารไททาเนตชนิดอื่น โดยสมบัติของสารกลุ่มนี้จะแปรผันตามปัจจัยการผลิต เช่น สารตั้งต้น เวลาการบดผสม แร่อัด อุณหภูมิขณะเตรียมสาร อุณหภูมิขณะวัดค่า และความถี่ เป็นต้น อีกทั้งยังพบว่ามีค่าสภาพยอมที่สูง (High permittivity) เมื่อเกรนมีขนาดเล็กลงอยู่ในช่วง 1 ไมครอน และไม่เกิดมลพิษต่อสิ่งแวดล้อมเหมือนกับวัสดุไดอิเล็กทริกที่มีตะกั่วเป็นองค์ประกอบอีกด้วย แต่อย่างไรก็ตามข้อเสียของแบเรียมไททาเนตก็คือ ต้องใช้อุณหภูมิในการเผาซินเตอร์ (Sintering) ที่สูงประมาณ 1,400 องศาเซลเซียส ดังนั้นจึงได้มีการศึกษา ปรับปรุง และพัฒนากระบวนการเตรียมแบเรียมไททาเนตเรื่อยๆ มา เพื่อลดขนาดของอนุภาคให้มีขนาดเล็กลงและมีการกระจายตัวที่แคบดังแสดงในรูปที่ 1.1 โดยในปี ค.ศ. 1990 พบว่าขนาดของผลึกแบเรียมไททาเนตที่เตรียมได้มีขนาดอนุภาคเฉลี่ยประมาณ 0.7 ไมครอน ซึ่งเมื่อเวลาผ่านไปพบว่าขนาดของอนุภาคที่เตรียมได้จะเริ่มเล็กลงเรื่อยๆ โดยในปี ค.ศ. 2010 พบว่าผลึกแบเรียมไททาเนตมีขนาดอนุภาคเฉลี่ยประมาณ 0.1 ไมครอน นอกจากนี้ยังพบว่าเมื่อขนาดของอนุภาคผลึกแบเรียมไททาเนตมีค่าลดลงยังส่งผลทำให้ค่าคงที่ไดอิเล็กทริกมีค่าลดลงอีกด้วย แต่อย่างไรก็ตามขนาดของอนุภาคที่ลดลงนี้จะไม่

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้าไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

ผลต่อค่าคงที่ไดอิเล็กทริกอย่างมีนัยสำคัญ ดังนั้นนักวิจัยหลายๆ กลุ่มจึงสนใจทำการปรับปรุงกระบวนการเตรียมแบเรียมไททาเนตเพื่อที่จะลดขนาดของอนุภาคให้เล็กลงเนื่องจากจะส่งผลทำให้จำนวนชั้น (Layer) ในการขึ้นรูปเป็นชั้นงานฟิล์มมีลักษณะที่บางลงและสามารถเพิ่มจำนวนชั้นของชั้นงานฟิล์มที่มากขึ้นได้อีกด้วยซึ่งจะส่งผลทำให้ค่าความจุที่ได้มีค่ามากขึ้น แต่เมื่อไม่นานมานี้ได้มีนักวิจัยกลุ่มหนึ่งได้ทำการเตรียมแบเรียมไททาเนตให้มีขนาดเกรนอยู่ในระดับนาโนเมตรได้สำเร็จ ซึ่งส่งผลทำให้มีค่าคงที่ไดอิเล็กทริก ( $\epsilon_r$ ) ที่สูงขึ้นเป็นอย่างมาก



รูปที่ 1.1 การพัฒนาการเตรียมแบเรียมไททาเนต [3]

โดยจากงานวิจัยที่ผ่านมาได้มีการศึกษาและค้นคว้าเกี่ยวกับวัสดุที่มีค่าคงที่ไดอิเล็กทริกที่สูงที่สามารถนำมาใช้ทดแทนแบเรียมไททาเนตได้นั้นพบว่าเป็นเรื่องที่ยาก ดังนั้นหลายๆ งานวิจัยจึงหันมาสนใจที่จะปรับปรุงกระบวนการสังเคราะห์ผงผลึกแบเรียมไททาเนตด้วยวิธีต่างๆ แทน แต่สำหรับอุปกรณ์อิเล็กทรอนิกส์ที่ต้องการแหล่งจ่ายประจุไฟฟ้ากำลังสูง (pulsed power electronics) เช่น แหล่งกำเนิดเลเซอร์กำลังสูง (high power laser) ตัวจุดพลาสมา (plasma generators) ตัวจุดระเบิด (detonators) หรือ แฟลชอิเล็กทรอนิกส์ (electronic flash lamp) ในกล้องถ่ายรูปและโทรศัพท์มือถืออื่น [4] ตัวเก็บประจุแบบทั่วไปไม่เหมาะสมในการนำมาใช้งานเนื่องจากอุปกรณ์อิเล็กทรอนิกส์ต่างๆ เหล่านี้ต้องการตัวเก็บประจุที่สามารถกักเก็บประจุไว้ได้มากและมีวงจรในการเก็บและปลดปล่อย (charge-discharge cycle) ประจุจำนวนมากเหล่านั้นในระยะเวลาที่รวดเร็ว (ไมโครวินาที) ซึ่งตัวเก็บประจุแบบทั่วไปมีประสิทธิภาพไม่เพียงพอ ดังนั้นจึงต้องอาศัยตัวเก็บประจุในรูปแบบที่เหมาะสมกับการนำมาใช้งานในอุปกรณ์เหล่านั้นก็คือตัวเก็บประจุความหนาแน่นสูง (high energy density capacitors) ซึ่งสามารถกักเก็บประจุไว้ในปริมาณมาก ( $> 10 \text{ J/cm}^2$ ; 2011) [4] อีกทั้งสามารถเก็บและปลดปล่อยประจุจำนวนมากเหล่านั้นได้ในระยะเวลาอันรวดเร็ว (ไมโครวินาที)

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

โดยตัวเก็บประจุความหนาแน่นสูงที่เป็นที่นิยมและถูกนำมาใช้งานมากที่สุดก็คือตัวเก็บประจุชนิดอิเล็กโทรไลต์ (electrolytic capacitors) เช่น ลิเทียมไอออนและอะลูมิเนียมอิเล็กโทรไลต์ แต่ตัวเก็บประจุชนิดดังกล่าวนี้มีข้อจำกัดคือมีค่าการสูญเสียทางไดอิเล็กทริกสูงซึ่งค่าการสูญเสียนี้ส่งผลต่อความเร็วในการปลดปล่อยประจุไฟฟ้าให้ช้าลง อีกทั้งยังจำเป็นต้องจำกัดอุณหภูมิในการใช้งานในช่วง 80-100 °C [5] ดังนั้นจึงเกิดการพัฒนาตัวเก็บประจุความหนาแน่นสูงอีกชนิดหนึ่งที่มีประสิทธิภาพเหมาะสมกับการใช้งานนั่นก็คือตัวเก็บประจุชนิดเซรามิกที่ทำจากวัสดุแอนติเฟอร์โรอิเล็กทริก เนื่องจากช่วงการเปลี่ยนเฟสของวัสดุแอนติเฟอร์โรอิเล็กทริกนั้นก่อให้เกิดความสามารถในการกักเก็บประจุที่สูงโดดเด่น และสามารถใช้งานได้ที่อุณหภูมิสูงถึง 200 °C อีกทั้งวัสดุแอนติเฟอร์โรอิเล็กทริกยังมีค่าการต้านทานไฟฟ้าทางไดอิเล็กทริก (dielectric breakdown strength) ที่สูงด้วย [5] ซึ่งวัสดุแอนติเฟอร์โรอิเล็กทริกที่สำคัญและได้รับความสนใจมากที่สุด ก็คือ เลดเซอร์โคเนต ( $\text{PbZrO}_3$ ; PZ) และสารแอนติเฟอร์โรอิเล็กทริกที่มี PZ เป็นองค์ประกอบหลัก (PZ-based antiferroelectric)

เลดเซอร์โคเนต ( $\text{PbZrO}_3$ ; PZ) เป็นสารประกอบออกไซด์เชิงซ้อนที่แสดงสมบัติแอนติเฟอร์โรอิเล็กทริกชนิดแรกที่ถูกค้นพบ มีโครงสร้างเป็นแบบเฟอร์รอฟสไกต์ มีอุณหภูมิคูรี (Curie temperature;  $T_c$ ) อยู่ที่ 230 °C ที่อุณหภูมิห้อง PZ จะมีโครงสร้างผลึกเป็นแบบออโรธอมบิกและจะแสดงสมบัติแอนติเฟอร์โรอิเล็กทริกเมื่ออุณหภูมิเพิ่มขึ้นจนถึง 225 °C สมบัติจะเปลี่ยนจากแอนติเฟอร์โรอิเล็กทริกเป็นเฟอร์โรอิเล็กทริกแบบปกติ โดยโครงสร้างจะเปลี่ยนจากออโรธอมบิกเป็นรอมโบฮีดรอล และเมื่ออุณหภูมิสูงขึ้นมากกว่าอุณหภูมิคูรี (230 °C) แล้ว โครงสร้างผลึกจะเปลี่ยนเป็นคิวบิก และสมบัติจะเปลี่ยนไปเป็นพาราอิเล็กทริก [6] PZ ถูกนำมาประยุกต์ใช้เป็นตัวเก็บประจุชนิดความหนาแน่นสูง โดยพบว่ามีค่าความสามารถในการเก็บประจุสูงถึง  $\sim 50 \text{ J/cm}^3$  ที่สนามไฟฟ้า 80 kV/mm โดยมีค่าการต้านทานไฟฟ้าทางไดอิเล็กทริกเท่ากับ 250 kV/cm [7] นอกจากนี้ยังมีสารประกอบออกไซด์ชนิดอื่นที่มีผู้สนใจทำการศึกษาค้นคว้ากันมาเป็นระยะเวลานานและในปัจจุบันยังคงเป็นที่น่าสนใจตลอดมา อาทิเช่น คอปเปอร์ออกไซด์และไททาเนียมออกไซด์ขนาดอนุภาคระดับนาโนเมตร โดยคอปเปอร์ออกไซด์ (Copper Oxide;  $\text{CuO}$ ) เป็นสารกึ่งตัวนำชนิดพี (p-type) มีโครงสร้างเป็นโมโนคลินิกโดยเฉพาะอย่างยิ่งเมื่อสามารถทำการสังเคราะห์ให้อยู่ในระดับนาโนได้ยิ่งมีความน่าสนใจมากขึ้นเพราะทำให้มีสมบัติด้านต่างๆที่แตกต่างออกไป เช่น เมื่อมีขนาดใหญ่ (bulk) แแถบพลังงาน (band gap) ของคอปเปอร์ออกไซด์มีค่า 1.85 อิเล็กตรอนโวลต์ ถ้าคอปเปอร์ออกไซด์มีขนาดระดับ นาโนแถบพลังงานจะมีค่าเพิ่มขึ้นเป็น 2.3 อิเล็กตรอนโวลต์ ขณะที่ไททาเนียมไดออกไซด์ (Titanium dioxide;  $\text{TiO}_2$ ) มีสมบัติที่ตีหลายประการ อาทิ เช่น แถบพลังงานดูดกลืนกว้างประมาณ 3.2 อิเล็กตรอนโวลต์ ทำให้มีความสามารถในการดูดกลืนความยาวคลื่นแสงในย่านรังสีอัลตราไวโอเล็ตได้ดี มีประสิทธิภาพในการเปลี่ยนพลังงานสูง อีกทั้งไม่เป็นอันตรายต่อสิ่งแวดล้อม ส่วนการประยุกต์ใช้งานของ  $\text{TiO}_2$  จะนิยมใช้เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาดูดซับแสง กระบวนการทำความสะอาดด้วยตัวเอง (Self-cleaning) การใช้งานด้านอุปกรณ์อิเล็กทรอนิกส์ นอกจากนี้ยังสามารถนำสารประกอบคอปเปอร์ออกไซด์และไททาเนียมไดออกไซด์ มาเพิ่มประสิทธิภาพโดยสังเคราะห์เป็นสารประกอบออกไซด์คอปเปอร์และไททาเนียมที่มีสมบัติทางแสงและทางไฟฟ้าที่ดีขึ้น เช่น ตัวเร่ง

ปฏิกิริยาเชิงแสงทำให้ตอบสนองในย่านแสงที่ตามองเห็นทำให้อุปกรณ์อิเล็กทรอนิกส์มีประสิทธิภาพการทำงานสูงขึ้นซึ่งมีขนาดที่เล็กลง โดยวิธีการสังเคราะห์สารประกอบออกไซด์และออกไซด์เชิงซ้อนแบบทั่วไปคือวิธีปฏิกิริยาสถานะของแข็ง [8] ซึ่งเป็นวิธีการแบบดั้งเดิมและเป็นวิธีที่มีข้อจำกัดอยู่หลายประการด้วยกัน อาทิเช่น เป็นวิธีที่ให้ความบริสุทธิ์ต่ำ และผงผลึกมีความไม่สม่ำเสมอทางเคมี (chemical inhomogeneity) เนื่องจากลักษณะเฉพาะของอนุภาคผงที่ต้องการมีดังนี้ ผงผลึกที่ได้จะต้องมีความบริสุทธิ์สูง มีขนาดอนุภาคที่เล็กละเอียด (น้อยกว่า 1 ไมครอน) มีการกระจายตัวของอนุภาคที่ค่อนข้างแคบ และมีลักษณะรูปร่างของอนุภาคเป็นทรงกลมหรือทรงสมส่วนเท่ากันทุกด้าน เป็นต้น จึงทำให้เกิดการประยุกต์ใช้วิธีการอื่นๆ ในการสังเคราะห์เพื่อหลีกเลี่ยงข้อจำกัดที่เกิดขึ้นกับวิธีการดั้งเดิม ซึ่งวิธีการที่ได้รับความนิยมนั้นก็คือ วิธีการทางเคมี เช่น วิธีการตกตะกอนร่วมโดยใช้การสลายตัวของยูเรีย [9, 10] วิธีไมโครอิมัลชัน (microemulsion method) [11] วิธีปฏิกิริยาเปอร์ออกไซด์ (peroxide based route) [12] วิธีปฏิกิริยากับออกซาเลต (oxalate route) [13] วิธีไฮโดรเทอร์มอล (hydrothermal method) [14] และวิธีโซลเจล (sol-gel method) [15] ตามลำดับ ต่อมาเมื่อได้มีการพัฒนาวิธีการสังเคราะห์ทางเคมีอีกวิธีการหนึ่งซึ่งเรียกว่าวิธีโซโนเคมีเข้ามาใช้ในการสังเคราะห์วัสดุเพอรอฟสไกต์ โดยวิธีการโซโนเคมีนี้เป็นการสังเคราะห์สารโดยใช้พลังงานที่คายออกมาหลังการเกิดควิเดชันของฟองอากาศที่อยู่ในสารละลาย ซึ่งภายในฟองอากาศนี้จะมีการเก็บสะสมพลังงานไว้ที่อุณหภูมิสูงถึง 5,000 K มีความดันสูงประมาณ 20 MPa และมีอัตราในการเย็นตัวสูงถึง  $10^{10}$  K/S ดังนั้น เมื่อเกิดการแตกสลายของฟองอากาศ จึงส่งผลให้ในระบบมีพลังงานมากพอที่จะใช้ในการสังเคราะห์สารประกอบที่ต้องการได้ในระยะเวลาอันสั้นและไม่ต้องผ่านกระบวนการเผาแคลไซน์ [16] นอกจากนี้ยังพบว่าวิธีการโซโนเคมียังช่วยให้ผงผลึกที่เตรียมได้มีลักษณะทางสัณฐานวิทยาเหมือนกันทั้งหมด มีขนาดเล็กและที่สำคัญผงผลึกที่ได้จากวิธีโซโนเคมีจะมีการกระจายตัวของขนาดอนุภาคต่ำอีกด้วย [16, 17]

ดังนั้นในงานวิจัยนี้จึงได้ทำการศึกษาการสังเคราะห์ผงผลึกออกไซด์และออกไซด์เชิงซ้อนในระบบต่างๆ ด้วยกระบวนการโซโนเคมีเนื่องจากเป็นวิธีที่สามารถเตรียมผงผลึกได้โดยไม่ต้องผ่านกระบวนการแคลไซน์ และผงผลึกที่ได้มีการกระจายตัวของขนาดอนุภาคต่ำ ซึ่งจะทำการศึกษาปัจจัยในการสังเคราะห์ต่างๆ ที่มีผลต่อการได้มาซึ่งผงผลึกออกไซด์ที่มีคุณภาพ แล้วทำการศึกษาโครงสร้างผลึก สัณฐานวิทยา และเอกลักษณ์ของผงผลึกในระบบต่างๆ ที่เงื่อนไขต่างๆ กัน

## 1.2 วัตถุประสงค์ของงานวิจัย

- 1.2.1 ศึกษาการสังเคราะห์ผงผลึกนาโนในระบบ  $PbZrO_3$  ด้วยกระบวนการใช้คลื่นเสียงและหาเงื่อนไขที่เหมาะสมต่อการเตรียมผงคุณภาพสูงเปรียบเทียบกับวิธีการตกตะกอน

- 1.2.2 ศึกษาการสังเคราะห์ผงผลึกนาโนในระบบแบเรียมไททานเตทั้งหมด 4 โครงสร้าง คือ  $\text{BaTiO}_3$ ,  $\text{BaTi}_4\text{O}_9$ ,  $\text{Ba}_2\text{Ti}_9\text{O}_{20}$ ,  $\text{BaTi}_2\text{O}_5$  ด้วยกระบวนการใช้คลื่นเสียงและหาเงื่อนไขที่เหมาะสมต่อการเตรียมผงคุณภาพสูง
- 1.2.3 ศึกษาการสังเคราะห์ผงผลึกในระบบ  $\text{BaZrO}_3$  ด้วยกระบวนการใช้คลื่นเสียงและหาเงื่อนไขที่เหมาะสมต่อการเตรียมผงคุณภาพสูง
- 1.2.4 ศึกษาการสังเคราะห์ผงผลึกนาโนในระบบ  $\text{BaZr}_{0.3}\text{Ti}_{0.7}\text{O}_3$  ด้วยกระบวนการใช้คลื่นเสียง
- 1.2.5 ศึกษาการสังเคราะห์ผงผลึกนาโนในระบบ  $\text{CaWO}_3$  ด้วยกระบวนการใช้คลื่นเสียงและทดสอบสมบัติทางแสง
- 1.2.6 ศึกษาการสังเคราะห์ผงผลึกในระบบทินออกไซด์ ( $\text{SnO}_2$ ) ที่เจือด้วยแอนติโมนี (ATO) ด้วยกระบวนการใช้คลื่นเสียง
- 1.2.7 ศึกษาการสังเคราะห์ผงผลึกในระบบ  $\text{CuO}$  และ  $\text{TiO}_2$  ด้วยกระบวนการใช้คลื่นเสียงและหาเงื่อนไขที่เหมาะสมต่อการเตรียมผงคุณภาพสูงและนำไปทดสอบใช้งานจริง โดยการระงับเชื้อแบคทีเรีย
- 1.2.8 ศึกษาการสังเคราะห์ผงผลึกในระบบ  $\text{TiO}_2$  เจือ  $\text{V}_2\text{O}_5$  ด้วยกระบวนการใช้คลื่นเสียงและหาเงื่อนไขที่เหมาะสมต่อการเตรียมผงคุณภาพสูง
- 1.2.9 ศึกษาการสังเคราะห์ผงผลึกในระบบแมงกานีสซิงค์ไพโรฟอสเฟต ( $\text{Mn}_x\text{Zn}_{(2-x)}\text{P}_2\text{O}_7$ ) ด้วยกระบวนการใช้คลื่นเสียงและหาเงื่อนไขที่เหมาะสมต่อการเตรียมผงคุณภาพสูง

### 1.3 ขอบเขตของงานวิจัย

- 1.3.1 ดำเนินการศึกษการสังเคราะห์ผงผลึกนาโนในระบบ  $\text{PbZrO}_3$  ด้วยกระบวนการใช้คลื่นเสียงและหาเงื่อนไขที่เหมาะสมต่อการเตรียมผงคุณภาพสูงเปรียบเทียบกับวิธีการตกตะกอน
- 1.3.2 ดำเนินการศึกษการสังเคราะห์ผงผลึกนาโนในระบบแบเรียมไททานเตทั้งหมด 4 โครงสร้าง คือ  $\text{BaTiO}_3$ ,  $\text{BaTi}_4\text{O}_9$ ,  $\text{Ba}_2\text{Ti}_9\text{O}_{20}$ ,  $\text{BaTi}_2\text{O}_5$  ด้วยกระบวนการใช้คลื่นเสียงและหาเงื่อนไขที่เหมาะสมต่อการเตรียมผงคุณภาพสูง
- 1.3.3 ดำเนินการศึกษการสังเคราะห์ผงผลึกในระบบ  $\text{BaZrO}_3$  ด้วยกระบวนการใช้คลื่นเสียงและหาเงื่อนไขที่เหมาะสมต่อการเตรียมผงคุณภาพสูง
- 1.3.4 ดำเนินการศึกษการสังเคราะห์ผงผลึกนาโนในระบบ  $\text{BaZr}_{0.3}\text{Ti}_{0.7}\text{O}_3$  ด้วยกระบวนการใช้คลื่นเสียง
- 1.3.5 ดำเนินการศึกษการสังเคราะห์ผงผลึกนาโนในระบบ  $\text{CaWO}_3$  ด้วยกระบวนการใช้คลื่นเสียงและทดสอบสมบัติทางแสง

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้าไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

- 1.3.6 ดำเนินการศึกษาการสังเคราะห์ผงผลึกในระบบทินออกไซด์ ( $\text{SnO}_2$ ) ที่เจือด้วยแอนติโมนี (ATO) ด้วยกระบวนการใช้คลื่นเสียง
- 1.3.7 ดำเนินการศึกษาการสังเคราะห์ผงผลึกในระบบ  $\text{CuO}$  และ  $\text{TiO}_2$  ด้วยกระบวนการใช้คลื่นเสียงและหาเงื่อนไขที่เหมาะสมต่อการเตรียมผงคุณภาพสูงและนำไปทดสอบใช้งานจริงโดยการระงับเชื้อแบคทีเรีย
- 1.3.8 ดำเนินการศึกษาการสังเคราะห์ผงผลึกในระบบ  $\text{TiO}_2$  เจือ  $\text{V}_2\text{O}_5$  ด้วยกระบวนการใช้คลื่นเสียงและหาเงื่อนไขที่เหมาะสมต่อการเตรียมผงคุณภาพสูง
- 1.3.9 ดำเนินการศึกษาการสังเคราะห์ผงผลึกในระบบแมงกานีสซิงค์ไพโรฟอสเฟต ( $\text{Mn}_x\text{Zn}_{(2-x)}\text{P}_2\text{O}_7$ ) ด้วยกระบวนการใช้คลื่นเสียงและหาเงื่อนไขที่เหมาะสมต่อการเตรียมผงคุณภาพสูง

#### 1.4 ประโยชน์ที่คาดว่าจะได้รับจากงานวิจัย

- 1.4.1 สามารถสังเคราะห์ผงผลึกออกไซด์จากกระบวนการใช้คลื่นเสียง (โซโนเคมี) ได้ทั้งหมด 12 ระบบด้วยกัน อันประกอบไปด้วย เลดเซอร์โคเนต ( $\text{PbZrO}_3$ ) แบเรียมไททานเนตทั้งหมด 4 โครงสร้าง คือ  $\text{BaTiO}_3$   $\text{BaTi}_4\text{O}_9$   $\text{Ba}_2\text{Ti}_9\text{O}_{20}$   $\text{BaTi}_2\text{O}_5$  แบเรียมเซอร์โคเนต ( $\text{BaZrO}_3$ ) แบเรียมเซอร์โคเนียมไททานเนต  $\text{Ba}(\text{Zr}_x\text{Ti}_{1-x})\text{O}_3$  ที่สัดส่วนองค์ประกอบ  $x = 0.3$  แคลเซียมทังสเตต ( $\text{CaWO}_4$ ) ทินออกไซด์เจือด้วยแอนติโมนี ( $\text{SnO}_2$ -ATO) สารประกอบไททานเนียมไดออกไซด์เจือด้วยคอปเปอร์ (Cu-doped  $\text{TiO}_2$ ) สารประกอบไททานเนียมไดออกไซด์เจือด้วยวานาเดียม (V-doped  $\text{TiO}_2$ ) และสารประกอบแมงกานีสซิงค์ไพโรฟอสเฟต ( $\text{Mn}_x\text{Zn}_{(2-x)}\text{P}_2\text{O}_7$ )
- 1.4.2 มีความรู้ความเข้าใจถึงหลักการและวิธีการสังเคราะห์ผงผลึกออกไซด์และออกไซด์เชิงซ้อนให้มีความบริสุทธิ์ที่สูง
- 1.4.3 เข้าใจถึงหลักการและวิธีการเตรียมผงผลึกด้วยวิธีโซโนเคมีและทราบถึงสถานะและเงื่อนไขที่เหมาะสมในกระบวนการเตรียมผงผลึกออกไซด์และออกไซด์เชิงซ้อนด้วยกระบวนการใช้คลื่นเสียง (โซโนเคมี)

## บทที่ 2

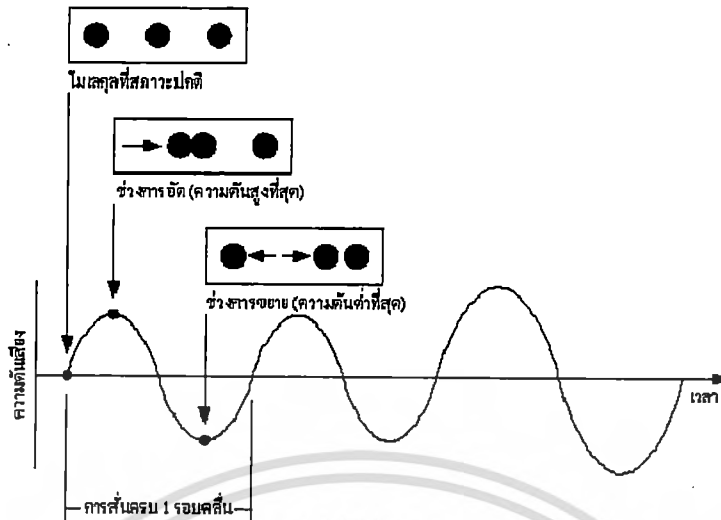
# ทฤษฎีและงานวิจัยที่เกี่ยวข้อง

### 2.1 วิธีโซโนเคมี (Sonochemical method) [18]

การนำเอาคลื่นอัลตราซาวด์ (Ultrasound) ซึ่งมีความเข้มที่สูงมาใช้ประโยชน์ในกระบวนการทางเคมีนั้นจะมีชื่อเรียกกระบวนการนี้ว่า “โซโนเคมี (Sonochemistry)” ซึ่งในปัจจุบันวิธีนี้เป็นวิธีที่ได้รับความนิยมเป็นอย่างมากอันเนื่องมาจากมีขั้นตอนการเตรียมที่ไม่ยุ่งยาก สารตั้งต้นที่ใช้มีราคาไม่แพง ใช้เวลาน้อย อีกทั้งผลิตภัณฑ์ที่ได้ยังมีขนาดอนุภาคที่เล็กในระดับนาโนเมตรและมีการกระจายตัวที่ค่อนข้างแคบและสม่ำเสมออีกด้วย

#### อัลตราซาวด์ (Ultrasound)

“เสียง” เริ่มเกิดขึ้นเมื่อวัตถุหรือแหล่งกำเนิดเสียงมีการสั่นสะเทือนส่งผลต่อการเคลื่อนที่ของโมเลกุลของอากาศที่อยู่โดยรอบกล่าวคือ โมเลกุลของอากาศเหล่านี้จะเคลื่อนที่จากตำแหน่งเดิมไปชนกับโมเลกุลที่อยู่ถัดไปก่อให้เกิดการถ่ายโอนโมเมนตัม (Momentum) จากโมเลกุลที่มีการเคลื่อนที่ให้กับโมเลกุลที่อยู่ในสภาวะปกติ จากนั้นโมเลกุลที่ชนกันนี้จะแยกออกจากกัน โดยโมเลกุลที่มีการเคลื่อนที่มาจะถูกดึงกลับไปยังตำแหน่งเดิมด้วยแรงปฏิกิริยาและโมเลกุลที่ได้รับการถ่ายโอนพลังงานจะเคลื่อนที่ไปชนกับโมเลกุลที่อยู่ถัดไป ปรากฏการณ์นี้จะเกิดขึ้นสลับกันไปมาได้เมื่อมีตัวกลางในที่นี้คืออากาศ ซึ่งการเคลื่อนที่ของโมเลกุลอากาศนี้จึงเกิดเป็นคลื่นเสียงดังแสดงในรูปที่ 2.28 แสดงการเคลื่อนที่ของโมเลกุลอากาศเทียบกับลักษณะของคลื่นเมื่อแหล่งกำเนิดเสียงมีการสั่นสะเทือน ซึ่งจากรูปจะพบว่าขณะที่แหล่งกำเนิดเสียงไม่มีการสั่นสะเทือนหรือโมเลกุลของอากาศอยู่ในสภาวะปกติ ความดันเสียง (Sound pressure) ในขณะนี้จะคงที่ที่ค่าหนึ่ง แต่เมื่อโมเลกุลของอากาศมีการชนกันเกิดขึ้นความดันอากาศจะมีค่าเพิ่มมากขึ้นจากปกติจึงส่งผลให้ความดันเสียง ณ ช่วงเวลานี้เพิ่มมากขึ้นด้วยเสมือนเป็นช่วงการอัด (Compression) เกิดเป็นยอดคลื่นที่มีความดันเสียงสูงที่สุดในคลื่นเสียง และเมื่อโมเลกุลของอากาศแยกออกจากกันความดันอากาศจะมีค่าลดลงจากปกติส่งผลให้ความดันเสียง ณ ช่วงเวลานี้ลดลงด้วยเสมือนเป็นช่วงการขยาย (Expansion) เกิดเป็นจุดที่มีความดันเสียงต่ำที่สุดในคลื่นเสียงนั่นเอง



รูปที่ 2.28 แสดงการเคลื่อนที่ของโมเลกุลของอากาศเทียบกับลักษณะของคลื่นเมื่อแหล่งกำเนิดเสียงเกิดการสั่นสะเทือน [38]

ลักษณะของคลื่นเสียงที่สำคัญ คือ ความยาวคลื่นและแอมพลิจูดทางความดัน ซึ่งความยาวคลื่น ( $\lambda$ ) มีความเกี่ยวข้องกับความถี่ของแหล่งกำเนิดเสียง ( $f$ ) และความเร็วของเสียง ( $c$ ) ดังแสดงในสมการที่ 2.4 [39]

$$\lambda = c/f$$

(2.4)

ซึ่งความเร็วของเสียงนั้นจะพิจารณาจากความหนาแน่น ( $\rho$ ) และการอัดของตัวกลางที่คลื่นเสียงเดินทางผ่าน โดยปกติความเร็วของเสียงในก๊าซและของเหลวมีค่าเป็น 300-400 และ 1,000-1,500 เมตรต่อวินาที ตามลำดับ คลื่นเสียงสามารถแบ่งได้เป็น 3 กลุ่มด้วยกัน คือ โดยปกติมนุษย์จะได้ยินเสียงที่มีช่วงความถี่อยู่ในช่วง 20 เฮิรตซ์ ถึง 20 กิโลเฮิรตซ์ ส่วนเสียงที่มีค่าความถี่สูงกว่านั้นหรือต่ำกว่านั้นหูของเราจะไม่สามารถได้ยินได้ เสียงที่นอกเหนือจากการได้ยินของมนุษย์หากคลื่นเสียงมีความถี่ต่ำกว่า 20 เฮิรตซ์ จะเรียกว่า “คลื่นใต้เสียง (Infrasound) หรือ Infrasonic wave” ซึ่งจะเกิดจากการสั่นของตัวก่อกำเนิดเสียงขนาดใหญ่ ส่วนคลื่นเสียงที่มีความถี่สูงกว่า 20 กิโลเฮิรตซ์ จะเรียกว่า “คลื่นเหนือเสียง (Ultrasound) หรือ Ultrasonic wave” นั้นเอง ซึ่งจะเกิดจากการสั่นของตัวก่อกำเนิดเสียงขนาดเล็ก [30] ซึ่งกระบวนการโซโนเคมี (Sonochemistry) นั้นจะมีช่วงความถี่อยู่ในช่วง 20 กิโลเฮิรตซ์ ถึง 2 เมกะเฮิรตซ์ ดังแสดงในรูป 2.29 อัลตราซาวด์เป็นที่รู้จักกันดีในทางการแพทย์จะใช้ในโรงพยาบาลในการถ่ายภาพ ใช้ในอุตสาหกรรมสำหรับการเชื่อมพลาสติก ทำความสะอาดวัสดุใ้ในบ้านเรือน สัญญาณเตือนภายในบ้าน เครื่องที่ทำให้เกิดไอเพื่อช่วยในเรื่องความสวย

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

ความงาม และใช้ในการสื่อสารของสัตว์ เป็นต้น ซึ่งการนำเอาคลื่นเสียงไปใช้งานนั้นสามารถใช้งานได้หลายสาขาด้วยกันดังแสดงในตารางที่ 2.7 โดยสามารถจำแนกได้ตามความถี่รวมทั้งความเข้มเสียง โดยความเข้มเสียง ( $I_0$ ) นั้นจะถูกกำหนดด้วยแอมพลิจูดทางความดัน ( $P_a$ ) ของคลื่นเสียงดังแสดงในสมการที่ 2.5 [39]

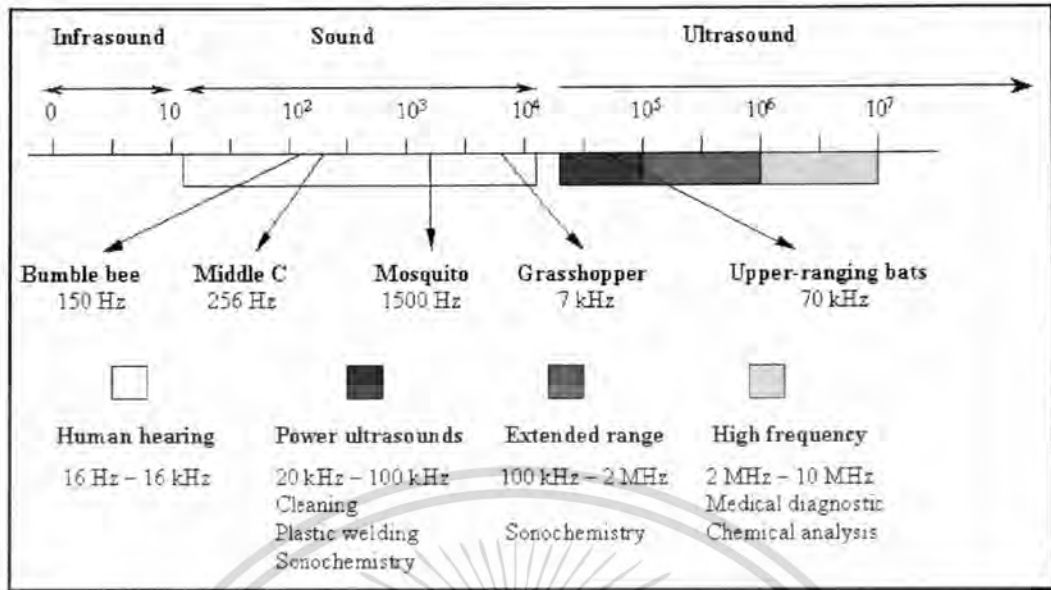
$$P_a = \sqrt{2\rho c I_0} \quad (2.5)$$

### 2.1.1 คลื่นอัลตราโซนิกหรือคลื่นอัลตราซาวด์ (ultrasonic or ultrasound wave)

[18]

คลื่นอัลตราซาวด์ คือ คลื่นเสียงชนิดหนึ่ง ซึ่งโดยปกติแล้วคลื่นเสียงนั้นจะแบ่งออกเป็น 2 ชนิดใหญ่ๆคือ คลื่นเสียงที่มนุษย์ได้ยินซึ่งมีความถี่อยู่ที่ 16 Hz ถึง 16 kHz และคลื่นเสียงเหนือการได้ยินของมนุษย์ ซึ่งมีความถี่  $> 16$  kHz โดยคลื่นอัลตราซาวด์ก็คือคลื่นเสียงที่มีความถี่อยู่ระหว่าง 20 kHz ถึง 10 MHz ซึ่งเป็นความถี่ที่อยู่ในย่านเหนือการได้ยินของมนุษย์ โดยคลื่นอัลตราซาวด์นั้นถูกเป็นย่อยออกเป็น 3 ย่านด้วยกัน ดังแสดงในแผนภาพดังรูปที่ 2.49 คือ

1. ย่านความถี่ต่ำ-พลังงานสูง มีความถี่อยู่ที่ 20 kHz – 100 kHz เรียกย่านนี้ว่า ย่านอัลตราซาวด์กำลังสูง (power ultrasound) ซึ่งย่านนี้จะใช้สำหรับการทำความสะอาดเครื่องมือหรืออุปกรณ์ต่างๆ ใช้ในงานด้านการเชื่อมพลาสติก และใช้ในกระบวนการสังเคราะห์ทางโซโนเคมี
2. ย่านกลาง (extended range) มีความถี่อยู่ที่ 100 kHz – 2 MHz เป็นย่านที่ใช้ประโยชน์สำหรับการสังเคราะห์ทางโซโนเคมี
3. ย่านความถี่สูง (high frequency) มีความถี่อยู่ที่ 2 MHz – 10 MHz เป็นย่านที่ใช้ประโยชน์ด้านการแพทย์ ยารักษาโรค และใช้ในการวิเคราะห์ทางเคมี

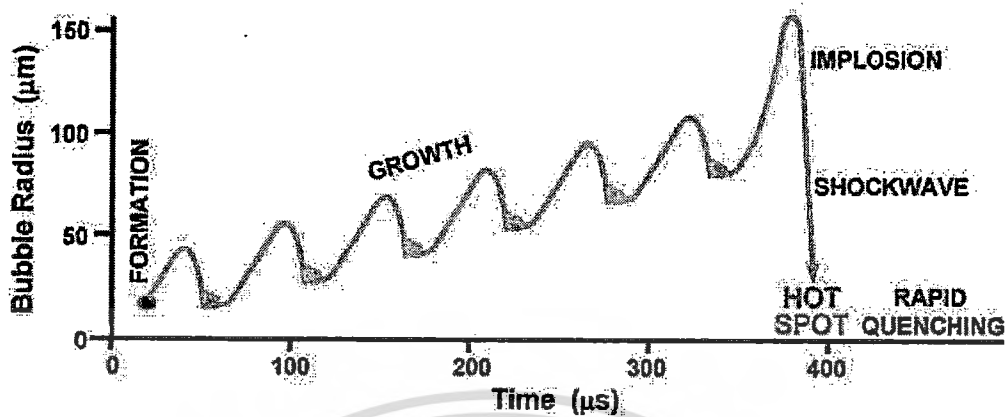


รูปที่ 2.1 แผนภาพแสดงย่านความถี่ของคลื่นเสียง [18]

### 2.1.2 อะคูสติก คาวิตีชัน (Acoustic cavitation) [19]

เมื่อปล่อยคลื่นอัลตราซาวด์ในช่วงความถี่ 20 kHz - 1 MHz ซึ่งเป็นช่วงความถี่ที่ใช้ในกระบวนการโซโนเคมี ผ่านลงสู่ตัวกลางที่เป็นของเหลว ผลทางเคมีของคลื่นอัลตราซาวด์นั้นไม่สามารถเกิดได้จากอันตรกิริยาโดยตรงระหว่างคลื่นอัลตราซาวด์ กับโมเลกุล (ไม่เหมือนกับการให้พลังงานย่านรังสีอินฟราเรด หรือรังสีอัลตราไวโอเล็ต) เนื่องจากคลื่นอัลตราซาวด์นั้นมีความถี่อยู่ที่ 15 kHz - 1GHz มีความเร็วเสียงในตัวกลางของเหลวอยู่ที่ 1,500 m/s มีความยาวคลื่นอยู่ในช่วง 10-10<sup>4</sup> cm ซึ่งไม่ใช่ช่วงที่โมเลกุลสามารถดูดซึมได้ เพราะฉะนั้น จึงไม่สามารถเกิดอันตรกิริยาโดยตรงต่อกันได้ แต่การเกิดอันตรกิริยานั้นสามารถเกิดขึ้นได้ผ่านกระบวนการ “อะคูสติก คาวิตีชัน (acoustic cavitation)” ซึ่งก็คือปรากฏการณ์ของการเกิด การเติบโต และการแตกสลายของฟองอากาศ เมื่อคลื่นเสียงถูกผ่านมายังตัวอย่างที่เป็นของเหลว โดยคลื่นเสียงที่ผ่านลงมานั้นก่อให้เกิดการกดอัดกันระหว่างคลื่นเสียงกับของเหลวเป็นผลให้เกิดเป็นฟองอากาศจำนวนมากมายกเกิดขึ้นในของเหลว ซึ่งมีขนาดอยู่ในช่วง 170-300 ไมโครเมตร ฟองอากาศแต่ละฟองจะเติบโตขึ้นพร้อมทั้งเก็บสะสมพลังงานไปในระหว่างการเติบโตนี้ด้วย (ในฟองอากาศมีอุณหภูมิสูง 5,000 K ความดัน 100 atm) ซึ่งจะใช้เวลาในการเติบโตประมาณ 300  $\mu$ s และโดยธรรมชาติแล้วฟองอากาศเหล่านี้จะไม่เสถียร เมื่อถึงระยะเวลาดังกล่าวฟองอากาศแต่ละฟองก็จะระเบิดออกพร้อมทั้งให้พลังงานออกมาอย่างมหาศาลกลายเป็นจุดกำเนิดพลังงานหรือความร้อนที่เรียกว่า “จุดความร้อน (hot spot)” แสดงแผนภาพอย่างง่ายของกระบวนการอะคูสติก คาวิตีชัน ดังรูปที่ 2.50 ซึ่งปรากฏการณ์ลักษณะนี้จะเกิดขึ้นแบบเป็นวัฏจักรไปตลอดระยะเวลาที่มีการส่งผ่านคลื่นไปยังของเหลว

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้



รูปที่ 2.2 แสดงแผนภาพอย่างง่ายของการเกิดปรากฏการณ์อะคูสติก คาวิเทชัน (acoustic cavitation) ในกระบวนการโซโนเคมี [19]

### 2.1.3 ปฏิกริยาโซโนเคมี (sonochemical reaction)

การสังเคราะห์สารต่างๆเกิดขึ้นได้นั้นต้องอาศัยปฏิกริยาทางเคมี โดยปฏิกริยาทางเคมีที่เกิดขึ้นในระหว่างกระบวนการโซโนเคมี เรียกว่า ปฏิกริยาโซโนเคมี ซึ่งปฏิกริยาดังกล่าวจะเกิดขึ้นได้ต้องอาศัยพลังงานจากการเกิดกระบวนการอะคูสติก คาวิเทชัน กล่าวคือ เมื่อปล่อยคลื่นอัลตราซาวด์ (20 kHz – 1 MHz) ลงสู่สารละลายซึ่งภายในสารละลายเต็มไปด้วยไอออนของสารตั้งต้น คลื่นอัลตราซาวด์นั้นจะเกิดอันตรกิริยากับตัวกลางที่เป็นของเหลว ก่อให้เกิดฟองอากาศจำนวนมาก ฟองอากาศเหล่านี้จะเก็บสะสมพลังงานและขยายขนาดใหญ่ขึ้นจนถึงสภาวะหนึ่งซึ่งมีพลังงานมากพอ ฟองอากาศเหล่านี้จะเกิดความไม่เสถียรจนทำให้เกิดการแตกออกพร้อมทั้งให้พลังงานออกมาอย่างมหาศาล ซึ่งหลังจากเกิดกระบวนการดังกล่าวแล้วจะทำให้ในระบบมีพลังงานสูงขึ้นด้วย เนื่องจากภายในฟองอากาศดังกล่าวนี้มีอุณหภูมิสูงถึง 5,000 เคลวิน มีความดันสูงถึง 1,000 atm และมีอัตราการเย็นตัวอยู่ที่  $10^{10}$  K/s [20, 21] ดังนั้นเมื่อฟองอากาศเหล่านี้เกิดการระเบิดหรือแตกออกก็จะปลดปล่อยพลังงานภายในออกมาด้วย และหากพลังงานที่เกิดขึ้นนี้เพียงพอที่จะเอาชนะค่าพลังงานกระตุ้นของไอออนที่อยู่ในสารละลายได้ ก็จะส่งผลให้ไอออนในสารละลายเกิดเกิดปฏิกริยาทางเคมีต่อกันได้สารใหม่เกิดขึ้น อีกทั้งการระเบิดของฟองอากาศจำนวนมากมานั้นเกิดขึ้นเป็นวัฏจักรตลอดระยะเวลาและเกิดทั่วทั้งบริเวณจึงส่งผลให้สารที่สังเคราะห์ได้เกิดความสม่ำเสมอทั้งทางเคมี (chemical homogeneous) อีกด้วย [19-21]

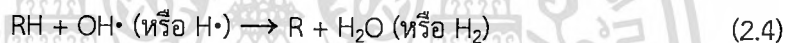
การอธิบายผลทางเคมีที่เกิดขึ้นเมื่อมีการส่งผ่านคลื่นอัลตราซาวด์ไปยังตัวกลางที่เป็นน้ำได้ถูกนำเสนอไว้ว่า เมื่อส่งผ่านคลื่นอัลตราซาวด์มายังตัวกลางที่เป็นน้ำ พลังงานของการเกิดกระบวนการอะคูสติก คาวิเทชัน จะทำให้โมเลกุลของน้ำเกิดเป็นอนุมูลอิสระ 2 ชนิดคือ H• และ OH• ดังสมการที่ 2.1 ซึ่งอนุมูลอิสระเหล่านี้จะเกิดเป็นวัฏจักรอยู่ในสารละลาย โดยอนุมูลอิสระทั้ง 2 ชนิดนั้นสามารถรวมตัวกับอนุมูลอิสระที่เป็นต้นแบบของตัวเองแล้วเกิดเป็นแก๊สไฮโดรเจน ( $H_2$ ) หรือ

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาค้นคว้าเท่านั้น เมื่อนักผู้จัดทำไปใช้ประโยชน์ด้านการศึกษาไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

แก๊สไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์ ( $\text{H}_2\text{O}_2$ ) ดังสมการที่ 2.2 และ 2.3 ดังนั้นเมื่อในสารละลายมีอนุมูลอิสระหรือไอออนตัวอื่น ๆ ที่มีความว่องไวต่อการเกิดปฏิกิริยาแล้ว อนุมูลอิสระเหล่านี้จะเป็นตัวช่วยเป็นตัวกลางให้โลหะตัวอื่น ๆ สามารถเข้ามาเกิดปฏิกิริยาเป็นสารประกอบที่ต้องการได้ ดังสมการที่ 2.4



จากสมการที่ 2.9 และ 2.10 เมื่อมีโลหะเข้ามาจับกับอนุมูลอิสระแล้วได้รับพลังงานต่อเนื่อง จะเกิดปฏิกิริยาดังสมการต่อไปนี้

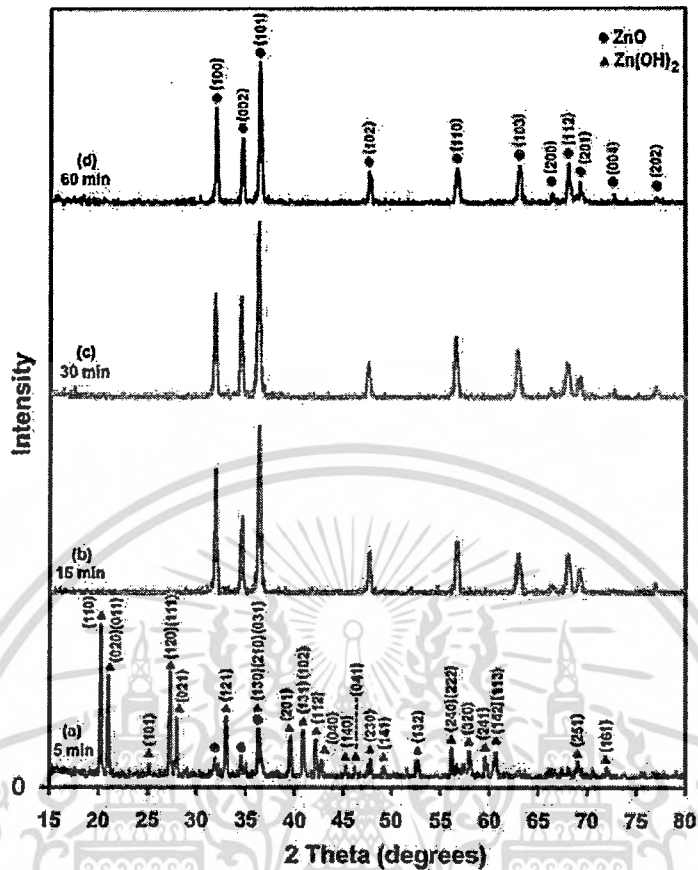


#### 2.1.4 การประยุกต์ใช้กระบวนการโซโนเคมีในการสังเคราะห์วัสดุต่างๆ (applications of sonochemistry to materials synthesis)

การประยุกต์ใช้เทคนิคโซโนเคมีนั้นแต่เดิมมีการใช้กันอย่างแพร่หลายในการสังเคราะห์สารประกอบอินทรีย์ (organic compounds) แต่ในหลายปีให้หลังก็มีการพัฒนาวิธีการโซโนเคมีมาใช้กับสารประกอบอนินทรีย์ (inorganic compounds) ซึ่งโดยส่วนใหญ่แล้วการพัฒนาจะเน้นหนักไปในทางการสังเคราะห์โลหะหรือสารประกอบเหล่านี้ให้มีขนาดอนุภาคอยู่ในระดับนาโนเมตรและมีการกระจายตัวของขนาดอนุภาคสม่ำเสมอ โดยลักษณะเด่นของวิธีการสังเคราะห์ผงผลึกของวัสดุต่างๆด้วยวิธีการโซโนเคมีนั้นมีอยู่ 3 ลักษณะเด่นสำคัญด้วยกัน

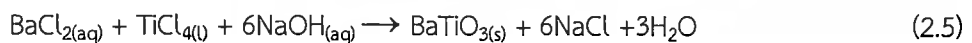
##### 2.1.4.1 สามารถสังเคราะห์ผงผลึกได้โดยไม่ต้องผ่านกระบวนการเผาแคลไซน์

A. K. Zak และคณะ [50] ได้ทำการสังเคราะห์ผงผลึกซิงค์ออกไซด์ ( $\text{ZnO}$ ) ด้วยวิธีโซโนเคมี จากสารตั้งต้นคือสารประกอบซิงค์ไฮดรอกไซด์ ( $\text{Zn(OH)}_2$ ) โดยใช้เวลาในการทำปฏิกิริยา 5 15 30 และ 60 นาที โดยพบว่าผงผลึกบริสุทธิ์ของ  $\text{ZnO}$  สามารถสังเคราะห์ได้ตั้งแต่วิธีเพียง 15 นาที โดยไม่ต้องผ่านกระบวนการเผาแคลไซน์ แสดงรูปแบบการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ได้ดังรูปที่ 2.3



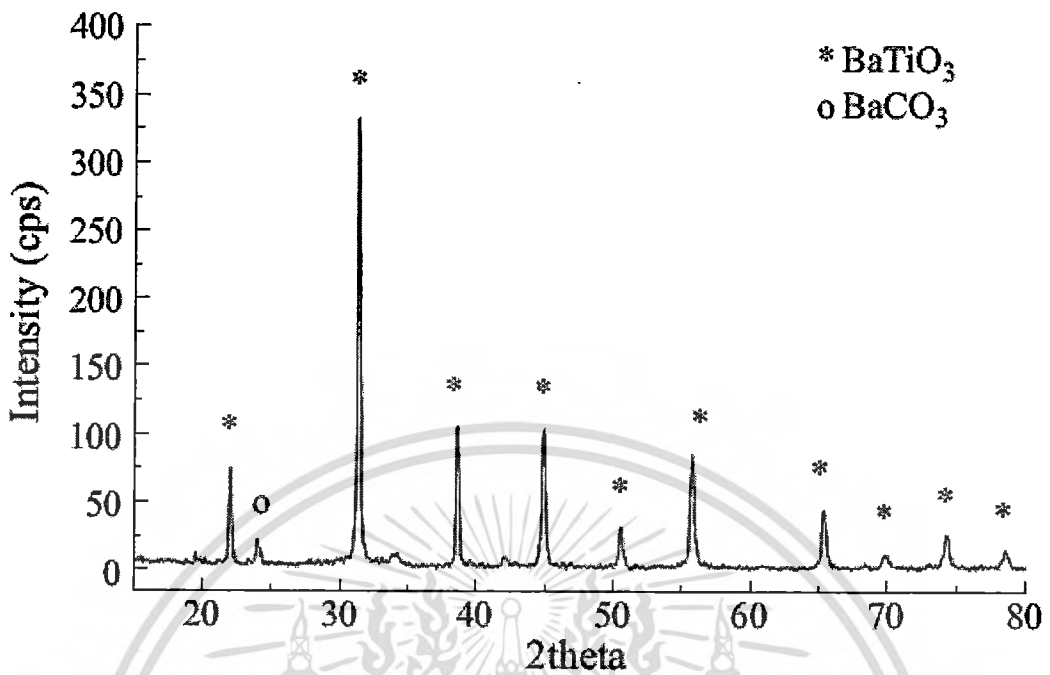
รูปที่ 2.3 แสดงรูปแบบการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ของผงผลึก ZnO ที่สังเคราะห์ได้จากวิธีโซโนเคมี โดยทำการเปลี่ยนแปลงเวลาในการทำปฏิกิริยาตั้งแต่ 5 15 30 และ 60 นาทีตามลำดับ [22]

ในปี ค.ศ. 2006 M. Xu และคณะ [16] ได้นำวิธีโซโนเคมีมาประยุกต์ใช้ในการสังเคราะห์ผงผลึกเพอรอฟสไกต์ แบบรีอมโททานेट (BT) จากสารตั้งต้นคือ  $\text{BaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$   $\text{TiCl}_4$  และมีสารละลาย  $\text{NaOH}$  เป็นตัวช่วยควบคุมค่า pH และเป็นตัวช่วยให้เกิดตะกอน โดยปฏิกิริยาเกิดขึ้นดังสมการที่ 2.5



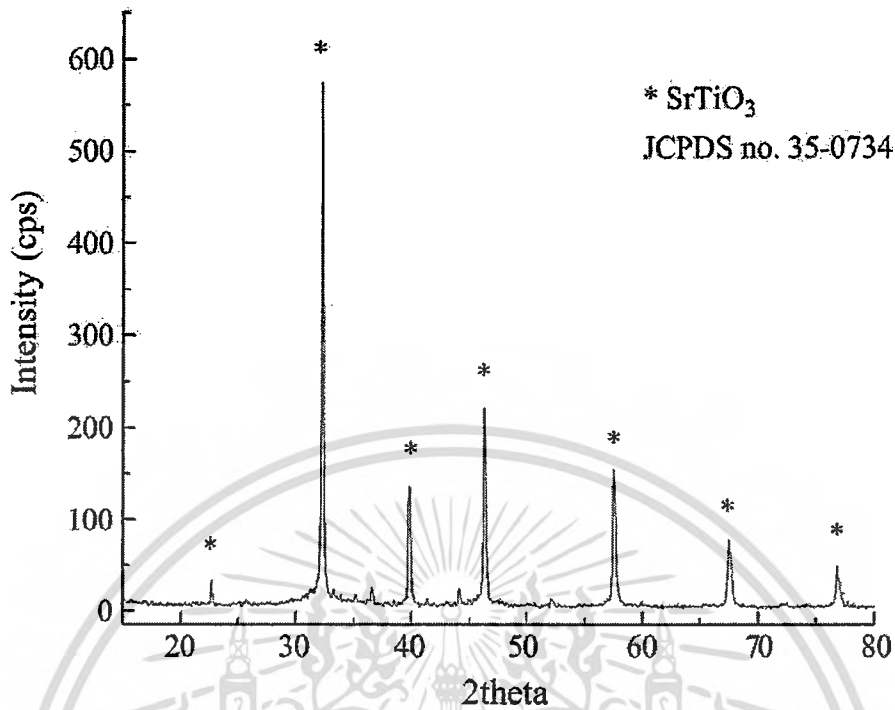
ปฏิกิริยาดังกล่าวนี้อาจเกิดขึ้นได้โดยใช้การส่งผ่านคลื่นอัลตราซาวด์ (ความถี่ 20 kHz กำลังที่ใช้ต่อหนึ่งหน่วยพื้นที่เท่ากับ  $150 \text{ W/cm}^2$ ) เป็นเวลา 40 นาที ผลปรากฏว่าคณะผู้วิจัยสามารถสังเคราะห์ผงผลึก  $\text{BaTiO}_3$  ที่มีโครงสร้างแบบคิวบิกได้ที่อุณหภูมิต่ำกว่า  $100^\circ\text{C}$  (อุณหภูมิในการทำปฏิกิริยาโซโนเคมีขณะนั้น) โดยใช้สัดส่วนของสารตั้งต้น  $[\text{Ba}^{2+}] = [\text{Ti}^{4+}] = 0.2 \text{ mol/dm}^3$  แสดงรูปแบบการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ของผงผลึก BT ที่สังเคราะห์ได้ดังรูปที่ 2.4

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้



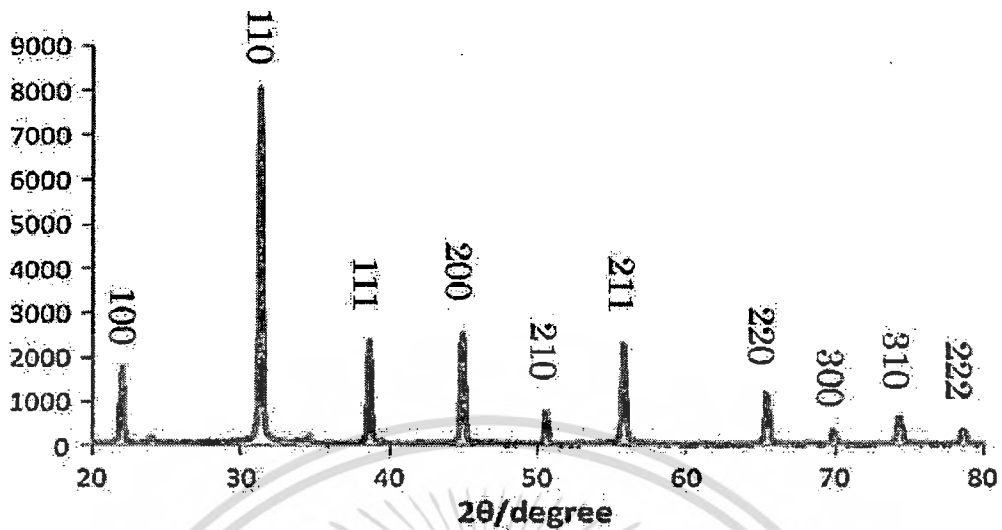
รูปที่ 2.4 แสดงรูปแบบการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ของผงผลึก BT ที่สังเคราะห์จากวิธีโซโนเคมีที่ความถี่เท่ากับ 20 kHz กำลังที่ใช้ต่อหนึ่งหน่วยพื้นที่เท่ากับ 150 W/cm<sup>2</sup> ทำการส่งผ่านคลื่นโซโนเป็นเวลา 40 นาที [16]

นอกจากนี้คณะผู้วิจัยเดียวกันยังสามารถสังเคราะห์สารประกอบเพอโรฟสไกต์ SrTiO<sub>3</sub> หรือ ST ได้โดยใช้วิธีโซโนเคมีด้วยเช่นกัน โดยสามารถสังเคราะห์ได้ที่เวลา 40 นาที ใช้ความถี่ 20 kHz กำลัง 150 W/cm<sup>2</sup> ยืนยันได้ด้วยรูปแบบการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ดังรูปที่ 2.5 ซึ่งจากรูปผงผลึกที่สังเคราะห์ได้มีโครงสร้างแบบคิวบิก



รูปที่ 2.5 แสดงรูปแบบการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ของผงผลึก SrTiO<sub>3</sub> ที่สามารถสังเคราะห์ได้ด้วยวิธีโซโนเคมีที่เวลา 40 นาที ใช้ความถี่ 20 kHz กำลัง 150 W/cm<sup>2</sup> [16]

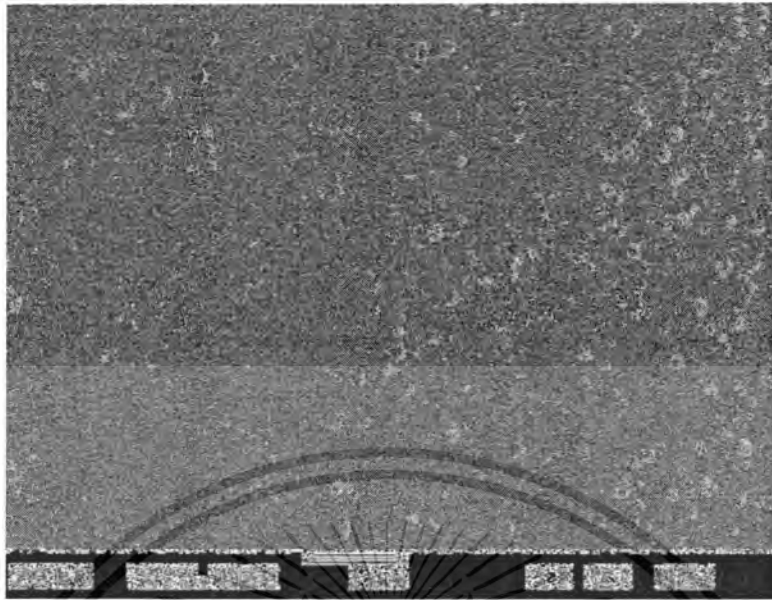
และในปี ค.ศ. 2010 F. Dang และคณะ นักวิจัยจากญี่ปุ่น [17] ได้ทำการสังเคราะห์ผงผลึก BT ด้วยวิธีโซโนเคมี จากสารตั้งต้นเช่นเดียวกับงานวิจัยของ M. Xu และคณะ [16] BaCl<sub>2</sub>·2H<sub>2</sub>O TiCl<sub>4</sub> โดยใช้สารละลาย NaOH เข้มข้น 5 mol/dm<sup>3</sup> เป็นตัวช่วยให้เกิดตะกอน ซึ่งจากงานวิจัยของ F. Dang พบว่าสามารถสังเคราะห์ผงผลึก BT ได้โดยไม่ต้องผ่านกระบวนการแคลไซน์เช่นเดียวกัน แต่สามารถสังเคราะห์ได้ที่เวลาเพียง 20 นาที ซึ่งใช้เวลาในการสังเคราะห์น้อยกว่างานวิจัยที่ผ่านมาของ M. Xu โดยแสดงรูปแบบการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ได้ดังรูปที่ 2.6 ซึ่งผงผลึก BT ที่ได้มีโครงสร้างเป็นแบบคิวบิก และมีขนาดผลึกเท่ากับ 39 nm



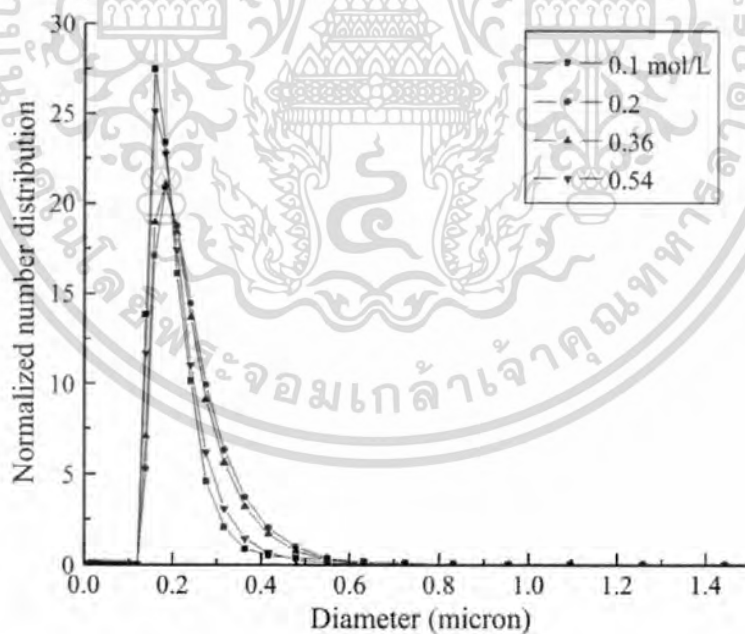
รูปที่ 2.6 แสดงรูปแบบการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ของผงผลึก BT ที่ผ่านการสังเคราะห์ด้วยวิธีโซโนเคมีที่เวลา 20 นาที [14]

#### 2.1.4.2 ผงผลึกที่สังเคราะห์ได้จากวิธีโซโนเคมีมีขนาดอนุภาคเล็กอยู่ในระดับนาโนเมตรและมีการกระจายตัวของขนาดอนุภาคต่ำ

โดยจากงานวิจัยของ M. Xu [16] ซึ่งทำการสังเคราะห์ผงผลึก BT นั้นพบว่านอกจากจะสามารถสังเคราะห์ได้โดยไม่ต้องผ่านกระบวนการเผาแคลไซน์ดังกล่าวไปแล้วข้างต้น ยังพบว่าผงผลึก BT ที่สังเคราะห์ได้มีขนาดอนุภาคขนาดเล็กอยู่ในช่วงระหว่าง 100-200 nm ซึ่งผงผลึกที่ได้มีลักษณะกลมและสม่ำเสมอเหมือนกันหมดทุกอนุภาค ยืนยันได้จากภาพถ่าย SEM ดังรูปที่ 2.7 และที่สำคัญ การสังเคราะห์ผงผลึกด้วยวิธีโซโนเคมียังส่งผลให้ผงผลึก BT มีการกระจายตัวของขนาดอนุภาคในระดับต่ำ ได้กราฟการกระจายตัวของขนาดอนุภาคออกมาในลักษณะแคบดังแสดงในรูปที่ 2.8



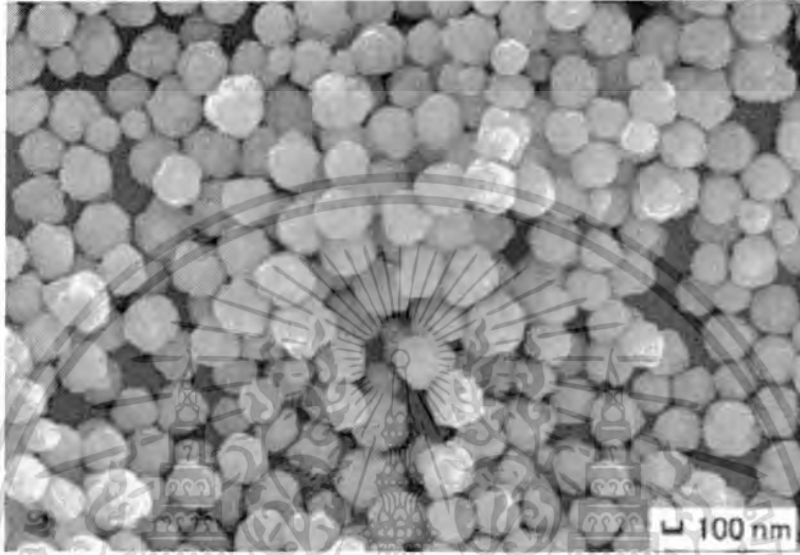
รูปที่ 2.7 แสดงภาพถ่าย SEM ของผงผลึก BT ที่สังเคราะห์จากวิธีโซโนเคมีที่ความถี่เท่ากับ 20 kHz กำลังที่ใช้ต่อหนึ่งหน่วยพื้นที่เท่ากับ  $150 \text{ W/cm}^2$  ทำการส่งผ่านคลื่นโซโนเป็นเวลา 40 นาที มีขนาดอนุภาคอยู่ในช่วง 100-200 nm [16]



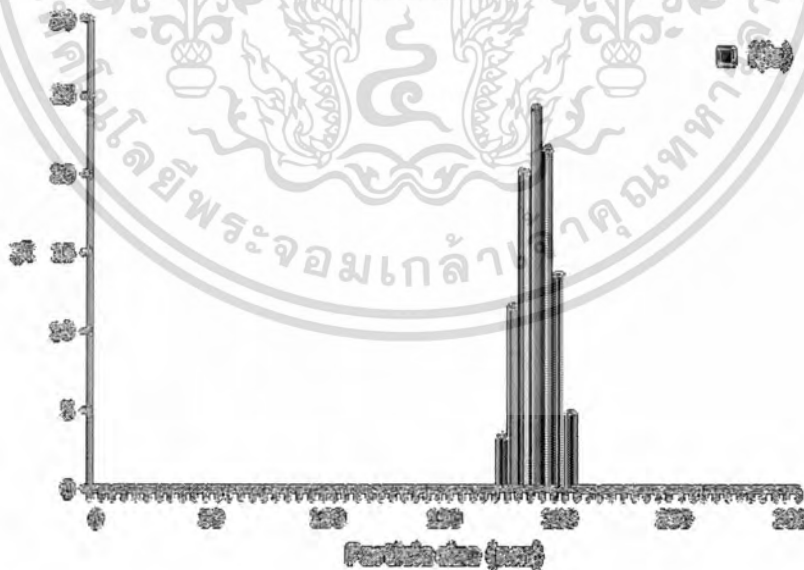
รูปที่ 2.8 แสดงกราฟกระจายตัวของขนาดอนุภาคของผงผลึก BT ที่สังเคราะห์ที่ได้จากวิธีโซโนเคมีที่ความถี่เท่ากับ 20 kHz กำลังที่ใช้ต่อหนึ่งหน่วยพื้นที่เท่ากับ  $150 \text{ W/cm}^2$  ทำการส่งผ่านคลื่นโซโนเป็นเวลา 40 นาทีโดยเปลี่ยนแปลงความเข้มข้นของสารตั้งต้น [16]

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

ในปี 2010 ก็เช่นเดียวกัน ผงผลึก BT ที่ถูกสังเคราะห์โดยคณะนักวิจัยจากญี่ปุ่น ด้วยการใช้วิธีโซโนเคมีที่ระยะเวลาเพียง 20 นาทีก็พบว่า ผงผลึก BT ที่สังเคราะห์ได้มีขนาดเล็กอยู่ระหว่าง 180-200 nm และมีการกระจายตัวของขนาดอนุภาคอยู่ในลักษณะแคบเช่นเดียวกัน ดังแสดงภาพถ่าย SEM ในรูปที่ 2.9 และ 2.10 ตามลำดับ



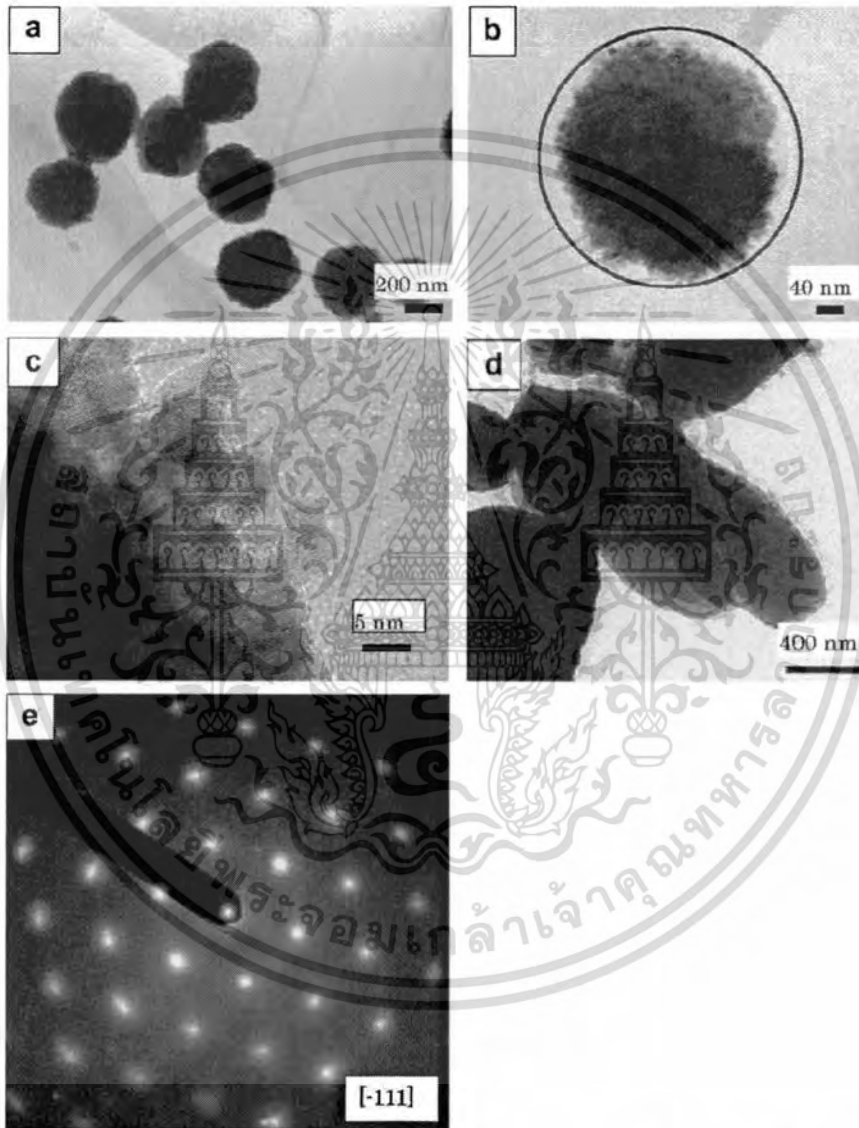
รูปที่ 2.9 แสดงภาพถ่าย SEM ของผงผลึก BT ที่สังเคราะห์ได้ด้วยวิธีโซโนเคมีที่เวลา 20 นาที [17]



รูปที่ 2.10 แสดงกราฟกระจายตัวของขนาดอนุภาคของผงผลึก BT ที่สังเคราะห์ได้จากวิธีโซโนเคมีที่เวลา 20 นาที [17]

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

นอกจากนี้งานวิจัยของ F. Dang และคณะยังพบว่าอนุภาค  $\text{BaTiO}_3$  ขนาด 180-200 นาโนเมตรนั้นประกอบไปด้วยการเกาะกันเป็นกลุ่ม (agglomerate) ของอนุภาค  $\text{BaTiO}_3$  แบบผลึกเดี่ยว (single crystal) ที่มีขนาดตั้งแต่ 5-10 นาโนเมตรโดยพิสูจน์ได้จากการตรวจสอบด้วยเครื่อง TEM ฟังก์ชันเลือกพื้นที่เฉพาะ (selected area) ดังแสดงในรูปที่ 2.11

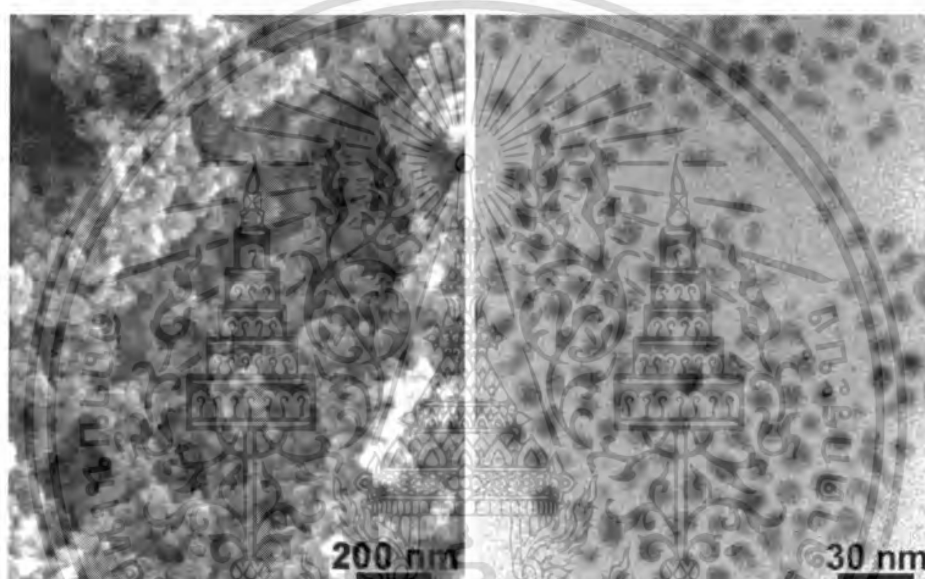


รูปที่ 2.11 แสดงภาพถ่าย TEM ที่ได้จากผงผลึก  $\text{BaTiO}_3$  เมื่อ (a – c) เป็นผงผลึกที่ได้จากวิธีโซโนเคมี (d) เป็นผงผลึกที่ได้จากวิธีการตกตะกอนแบบปั่นกววนต่อเนื่อง และ (e) เป็นรูปแบบการเลี้ยวเบนของ (b) [17]

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

### 2.1.4.3 ผงผลึกที่สังเคราะห์จากวิธีโซโนเคมีมีลักษณะทางสัณฐานวิทยาได้หลากหลาย

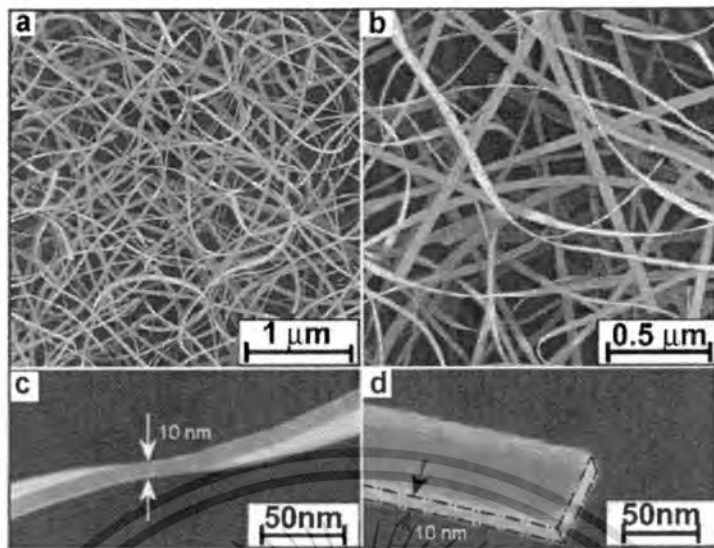
เริ่มด้วยการสังเคราะห์โลหะอย่างง่าย เช่น การสังเคราะห์อนุภาคสัณฐานของเหล็ก ที่มีขนาดอนุภาคอยู่ในระดับนาโนเมตร ในปี ค.ศ. 1996 [19] โดยพบว่าลักษณะทางสัณฐานวิทยาของอนุภาคที่ได้เป็นแบบปะการัง (coral-like) มีพื้นที่บริเวณพื้นผิว (surface area)  $150 \text{ m}^2/\text{g}$  และมีการกระจายตัวของขนาดอนุภาคเป็นแบบแคบ (narrow size distributions) โดยมีขนาดอนุภาคเฉลี่ยเท่ากับ 8 นาโนเมตร ดังแสดงในรูปที่ 2.12



รูปที่ 2.12 แสดงภาพถ่าย SEM (ซ้าย) และภาพถ่าย TEM (ขวา) ของเหล็กอนุภาคขนาดนาโนเมตร [19]

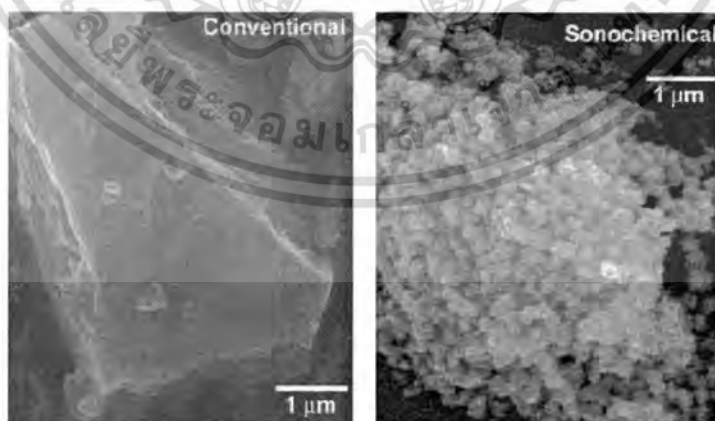
นอกจากวิธีโซโนเคมีจะใช้ในการสังเคราะห์อนุภาคให้มีลักษณะทรงกลมแล้ว ยังสามารถใช้สังเคราะห์อนุภาคของโลหะให้มีลักษณะเป็นรูปทรงแบบแท่งตัน (nanorods) และเป็นเส้นยาวคล้ายเข็มขัด (nanobelts) ได้ด้วย เช่น ในปี ค.ศ.2006 [19] ได้ใช้วิธีโซโนเคมีในการสังเคราะห์อนุภาคทองให้มีลักษณะเป็นเส้นยาวคล้ายเข็มขัด (nanobelts) โดยขนาดของเส้นเข็มขัดอยู่ที่ความกว้าง 30-50 นาโนเมตรและความยาวในระดับหลายไมโครเมตร แสดงในรูปที่ 2.13 นอกจากนี้ยังมีการสังเคราะห์ให้มีลักษณะทางสัณฐานวิทยาเป็นแบบอื่นๆอีกเช่น การสังเคราะห์อนุภาคเงินให้มีลักษณะเป็นแผ่น (plate) ขนาดนาโนเมตร โดย Zhu ในปี ค.ศ. 2004 [19] และการสังเคราะห์อนุภาคทองให้มีลักษณะเป็นรูปทรง 10 เหลี่ยม (dodecahedra) โดย Liz-Marzan ในปี ค.ศ.2007 เป็นต้น

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้



รูปที่ 2.13 แสดงลักษณะสัณฐานวิทยาของท่อนที่มีรูปทรงยาวคล้ายเข็มขัดที่มีขนาดอยู่ในระดับนาโนเมตร (nanobelts) [19]

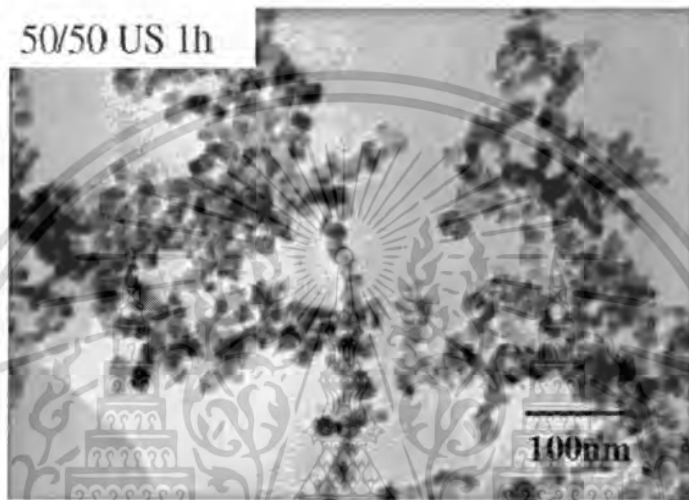
ในปี 1998 การสังเคราะห์อนุภาคนาโนของโมลิบดีนัมซัลไฟด์ ( $\text{MoS}_2$ ) ด้วยวิธีโซโนเคมีได้ถูกรายงานโดย Meleleni และคณะ [19] พบว่า  $\text{MoS}_2$  ที่สังเคราะห์ได้จากวิธีปฏิริยาสถานะของแข็งโดยทั่วไป จะให้  $\text{MoS}_2$  ที่มีลักษณะเป็นแผ่นหนา ส่วน  $\text{MoS}_2$  ที่ได้จากวิธีการโซโนเคมีจะให้อนุภาค  $\text{MoS}_2$  ที่มีลักษณะเป็นทรงกลมสม่ำเสมอซึ่งมาจากการจับตัวกันเป็นกลุ่มก้อนของอนุภาคเริ่มต้นโดยอนุภาคที่ได้มีขนาดเฉลี่ยเท่ากับ 15 นาโนเมตร ซึ่งงานวิจัยนี้ได้แสดงความแตกต่างกันของลักษณะทางสัณฐานวิทยาให้เห็นดังรูปที่ 2.14



รูปที่ 2.14 แสดงภาพถ่าย SEM ของอนุภาค  $\text{MoS}_2$  ที่สังเคราะห์ได้จากวิธีปฏิริยาสถานะของแข็งเปรียบเทียบกับวิธีโซโนเคมี [19]

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้าไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

ในปี ค.ศ. 2009 [23] ได้มีนักวิจัยชาวญี่ปุ่นนำวิธีการโซโนเคมีมาประยุกต์ใช้กับการสังเคราะห์วัสดุแม่เหล็ก จากสารละลายเหล็กคลอไรด์ ( $\text{FeCl}_2$ ) และใช้สารละลาย  $\text{NaOH}$  เป็นตัวช่วยให้เกิดตะกอน พร้อมทั้งศึกษาผลของการเปลี่ยนแปลงสัดส่วนตัวทำละลายระหว่างเอทานอลกับน้ำ จากผลการศึกษาวีจยพบว่า สามารถเตรียมผงแม่เหล็กที่มีโครงสร้างแบบคิวิกได้ใช้เวลา 1 ชั่วโมง ที่อัตราส่วนเอทานอลกับน้ำ เท่ากับ 50/50 แสดงลักษณะทางสัณฐานวิทยาได้ดังภาพถ่าย TEM ในรูปที่ 2.15



รูปที่ 2.15 แสดงภาพถ่าย TEM ของอนุภาคแม่เหล็กที่สังเคราะห์ได้จากวิธีโซโนเคมีเป็นเวลา 1 ชั่วโมง [25]

### 2.1.5 ตัวแปรที่มีอิทธิพลต่อการสังเคราะห์ผงผลึกต่างๆด้วยวิธีโซโนเคมี

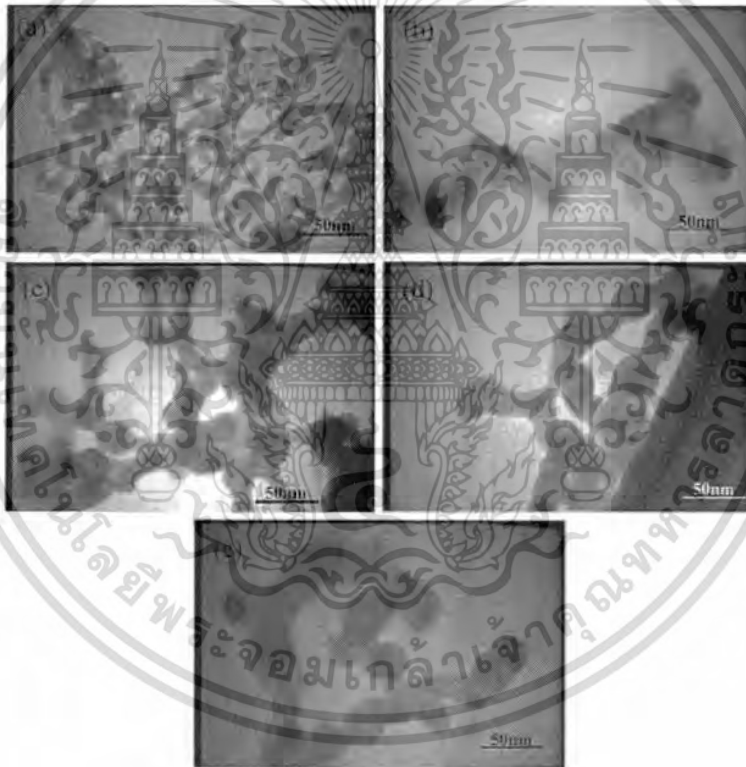
การสังเคราะห์ผงผลึกต่างๆด้วยวิธีโซโนเคมีนั้นจะสามารถเกิดขึ้นได้ขึ้นอยู่กับตัวแปรที่มีอิทธิพลต่อกระบวนการโซโนเคมีที่สำคัญอยู่ 2 ประการ คือ ความเข้มหรือกำลังของคลื่นต่อ 1 หน่วยพื้นที่ ( $\text{W}/\text{cm}^2$ ) และระยะเวลาในการเกิดปฏิกิริยาหรือระยะเวลาในการส่งผ่านคลื่นอัลตราซาวด์ (reaction time or irradiation time)

#### 2.1.5.1 อิทธิพลของความเข้มหรือกำลังคลื่น ( $\text{W}/\text{cm}^2$ )

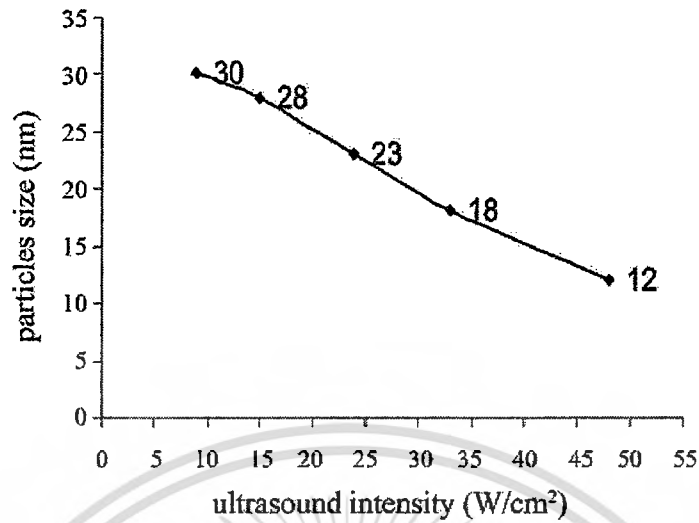
ในปี ค.ศ. 2011 [24] ได้มีการศึกษาอิทธิพลของความเข้มของคลื่นอัลตราซาวด์ที่มีผลต่อขนาดอนุภาคของสารประกอบออกไซด์ของไททาเนียม หรือ ไททาเนียมออกไซด์ ( $\text{TiO}_2$ ) โดยจากการตรวจสอบลักษณะทางสัณฐานวิทยาจากเทคนิค TEM (แสดงในรูปที่ 2.16) พบว่า เมื่อมีความเข้มของคลื่นอัลตราซาวด์มาก หรืออีกนัยหนึ่งคือ เมื่อมีพลังงานต่อหนึ่งหน่วยพื้นที่ ( $\text{W}/\text{cm}^2$ ) มาก ขนาดของอนุภาคจะเล็ก ซึ่งขนาดของอนุภาคจะเพิ่มขึ้นทีละน้อยเมื่อลดพลังงานต่อหนึ่งหน่วยพื้นที่ลง และเมื่อมีพลังงานต่อหนึ่งหน่วยพื้นที่น้อยจะส่งผลให้อนุภาคเกิดการจับรวมกันเป็นก้อน เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

(agglomerate) ดังนั้นงานวิจัยนี้จึงสรุปว่า ความเข้มข้นหรือกำลังของคลื่นอัลตราซาวด์นั้นส่งผลต่อขนาดอนุภาคและการกระจายตัวของอนุภาค กล่าวคือ ที่ความเข้มข้นต่ำ อนุภาคจะเกิดการเกาะกลุ่มกันเป็นก้อนและเมื่อความเข้มข้นของคลื่นอัลตราซาวด์เพิ่มขึ้น ขนาดอนุภาคจะมีขนาดเล็กลงและเกิดการกระจายตัวที่สม่ำเสมอมากขึ้น ดังแสดงในภาพถ่าย TEM ในรูปที่ 2.16 และแสดงเป็นกราฟความสัมพันธ์ระหว่างขนาดอนุภาคและความเข้มข้นของคลื่นอัลตราซาวด์ ( $W/cm^2$ ) ได้ดังรูปที่ 2.17

จากงานวิจัยดังกล่าวจะเห็นได้ว่า ความเข้มข้นของคลื่นอัลตราซาวด์นั้นมีส่วนสำคัญในการเกิดอนุภาคในระดับนาโนเมตร และมีส่วนสำคัญต่อลักษณะทางสัณฐานวิทยาที่เกิดขึ้น กล่าวคือ ในกระบวนการของการแตกสลายของฟองอากาศ ถ้าหากมีความเข้มข้นมากก็เท่ากับว่ามีโอกาสที่จะเกิดกระบวนการควิเตชันมากขึ้นและเกิดพร้อมกันทั่วบริเวณมากขึ้น จึงเป็นการสกัดกั้นการเกิดการรวมตัวกันเป็นก้อนของอนุภาคขนาดเล็ก ขนาดอนุภาคที่ได้โดยเฉลี่ยจึงลดลง



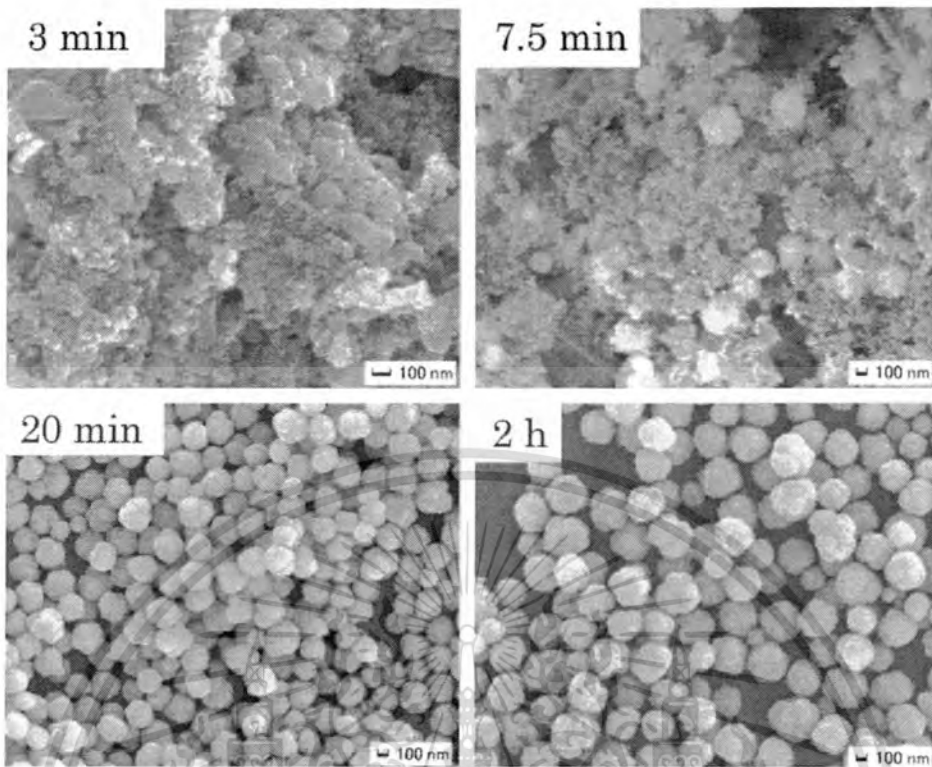
รูปที่ 2.16 แสดงภาพถ่าย TEM ของอนุภาค  $TiO_2$  ที่ทำการสังเคราะห์ในสภาวะที่มีพลังงานต่อหนึ่งหน่วยพื้นที่ต่างกัน โดย (a)  $48 W/cm^2$  (b)  $33 W/cm^2$  (c)  $24 W/cm^2$  (d)  $15 W/cm^2$  (e)  $9 W/cm^2$  [24]



รูปที่ 2.17 แสดงกราฟความสัมพันธ์ระหว่างขนาดอนุภาคของ  $\text{TiO}_2$  เทียบกับความเข้มของคลื่นอัลตราซาวด์ (พลังงานต่อหนึ่งหน่วยพื้นที่;  $\text{W/cm}^2$ ) [24]

#### 2.1.5.2 ระยะเวลาในการเกิดปฏิกิริยาหรือระยะเวลาในการส่งผ่านคลื่นอัลตราซาวด์ (reaction time or irradiation time)

ต่อเนื่องมาจากงานวิจัยของ Junzhong Wang ในปี ค.ศ. 2006 [25] ที่สามารถสังเคราะห์ผลึก  $\text{BaTiO}_3$  ได้จากวิธีโซโนเคมี ดังนั้น ในปี ค.ศ. 2010 [26] ได้มีการศึกษาถึงอิทธิพลของระยะเวลาในการทำโซโนเคมีต่อการเกิดอนุภาคของ  $\text{BaTiO}_3$  คณะผู้วิจัยชาวญี่ปุ่น นำโดย Feng Dang พบว่า อนุภาคขนาดเล็กของ  $\text{BaTiO}_3$  สามารถเกิดได้ตั้งแต่เวลา 3 นาที จากนั้นอนุภาคขนาดเล็กจะเกาะกลุ่มกันเป็นจมนมีขนาดใหญ่ขึ้นภายใต้ระยะเวลาในการโซโนเคมีที่นานมากขึ้น จากนั้นเมื่อเวลาผ่านไป 20 นาที พบว่าอนุภาค  $\text{BaTiO}_3$  ทั้งหมดมีลักษณะเป็นทรงกลมแบบเดียวกันทั้งหมด และมีลักษณะการกระจายตัวของอนุภาคเป็นแบบแคบ แสดงอิทธิพลของเวลาในการโซโนเคมีที่มีต่อการเกิดอนุภาค  $\text{BaTiO}_3$  ได้ดังรูปที่ 2.18 โดยในงานวิจัยนี้จึงได้สรุปเบื้องต้นไว้ว่าการส่งผ่านคลื่นอัลตราซาวด์ในกระบวนการโซโนเคมีนั้น เริ่มแรก จะส่งผลทำให้เกิดจุดของอนุภาคขนาดเล็กกระจายตัวอยู่ในสารละลาย ขั้นตอนต่อมาเมื่อให้ระยะเวลานานขึ้น โซโนเคมีจะทำให้อนุภาคขนาดเล็กที่เกิดขึ้นมานั้นเกิดการเกาะกลุ่มกันให้มีขนาดอนุภาคใหญ่ขึ้น และเมื่ออนุภาคที่เกิดขึ้นมานั้นมีความเสถียรมากขึ้น กระบวนการโซโนเคมีจะก่อให้เกิดการกระจายตัวของขนาดอนุภาคน้อยลง นั่นคือจะได้กราฟการกระจายตัวของขนาดอนุภาคเป็นแบบแคบ (narrow size distribution)



รูปที่ 2.18 แสดงภาพถ่าย SEM ของอนุภาค  $\text{BaTiO}_3$  ที่สังเคราะห์โดยวิธีโซลโนเคมีเป็นเวลา 3 7.5 20 และ 120 นาที [26]

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

## บทที่ 3

### วิธีการดำเนินงานวิจัย

ในส่วนของบทนี้จะกล่าวถึงขั้นตอนในการเตรียมผงผลึกออกไซด์และออกไซด์เชิงซ้อนในระบบต่างๆ ด้วยวิธีโซโนเคมี รวมไปถึงการตรวจสอบลักษณะเฉพาะของผงผลึกที่เตรียมได้ด้วยเทคนิคต่างๆ โดยจะเริ่มต้นอธิบายตั้งแต่เครื่องมือและอุปกรณ์ สารเคมี กระบวนการเตรียมผงผลึกด้วยวิธีโซโนเคมี กระบวนการเตรียมผงผลึกด้วยวิธีตกตะกอนร่วม จากนั้นจะเป็นการตรวจสอบเอกลักษณ์ด้วยเทคนิคการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ (X-ray diffraction spectroscopy; XRD) เทคนิคการดูดกลืนรังสีอินฟราเรด (Fourier transform infrared spectroscopy; FT-IR) เทคนิคการกระเจิงแสงในช่วงคลื่นรามาน (Raman spectroscopy) การตรวจสอบลักษณะทางสัณฐานวิทยาของผงผลึก  $\text{PbZrO}_3$  ด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องผ่าน (Transmission electron microscope; TEM) และตรวจสอบพฤติกรรมทางความร้อนด้วยเทคนิคดิฟเฟอเรนเชียลสแกนนิ่งแคลอริเมทรี (Differential Scanning Calorimetry; DSC) ตามลำดับ

#### 3.1 เครื่องมือและอุปกรณ์

- 3.1.1 กระดาษฟอยล์
- 3.1.2 ซ้อนตักสารพลาสติก
- 3.1.3 ซ้อนตักสารสแตกเลส
- 3.1.4 บีกเกอร์ขนาด 50 มิลลิลิตร
- 3.1.5 บีกเกอร์ขนาด 100 มิลลิลิตร
- 3.1.6 ปีเปตขนาด 2 มิลลิลิตร
- 3.1.7 ปีเปตขนาด 5 มิลลิลิตร
- 3.1.8 บิวเรตขนาด 50 มิลลิลิตร
- 3.1.9 หลอดหยดสารพร้อมจุกยาง
- 3.1.10 แท่งแก้วคนสาร
- 3.1.11 แท่งแม่เหล็กสำหรับกวนสาร (Magnetic bar) ขนาด 2.5 เซนติเมตร
- 3.1.12 หลอดสำหรับปั่นเหวี่ยง ขนาด 14 มิลลิลิตร
- 3.1.13 ภาชนะบรรจุสารแบบสำหรับเครื่องโซโนเคมี
- 3.1.14 เตาแผ่นให้ความร้อน (Hot plate) ผลิตโดยบริษัท Fisher Scientific ประเทศสหรัฐอเมริกา
- 3.1.15 ครกบดสาร
- 3.1.16 ถ้วยอะลูมินาพร้อมฝาปิด (Alumina Crucible)
- 3.1.17 เครื่องชั่งสารดิจิทัลชนิดนิยม 4 ตำแหน่ง ผลิตโดยบริษัท Sartorius

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น เมื่อนำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้าไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

- 3.1.18 เครื่องโซนเคมี รุ่น VCX 750 มีกำลัง 750 วัตต์ ความถี่ 20 กิโลเฮิร์ต หัวโพรบที่ใช้เป็นชนิดไททาเนียม ขนาดเส้นผ่านศูนย์กลาง 13 มิลลิเมตร ผลิตจากบริษัท SONICS and MATERIALS
- 3.1.19 เครื่องปั่นเหวี่ยง (Centrifugal) รุ่น VARISPEED ผลิตโดยบริษัท LABQUIP
- 3.1.20 ตู้อบสารอุณหภูมิ 200 องศาเซลเซียส ผลิตโดยบริษัท Fisher Scientific
- 3.1.21 เตาเผาสารอุณหภูมิสูงสุด 1200 องศาเซลเซียส ผลิตโดยบริษัท Vecstar
- 3.1.22 เครื่องตรวจสอบการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ (X-ray diffractometer) รุ่น D8 Advance ผลิตโดยบริษัท Siemens
- 3.1.23 เครื่องวัดการดูดกลืนแสงในย่านอินฟราเรด (FT-IR spectrometer) รุ่น Spectrum GX ผลิตโดยบริษัท Perkin Elmer
- 3.1.24 เครื่องวัดการกระเจิงแสงในย่านรามาน (Raman spectrometer) รุ่น DXR Raman microscope ผลิตโดยบริษัท Thermo Scientific
- 3.1.25 กล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องผ่าน (TEM) รุ่น TECNAI 20 ผลิตโดยบริษัท Philips
- 3.1.26 เครื่องตรวจสอบพฤติกรรมทางความร้อน (Differential scanning calorimeter; DSC) รุ่น 2920 ผลิตโดยบริษัท TA Instrument

## 3.2 สารเคมี

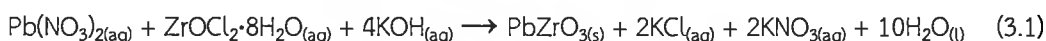
- 3.2.1 เลดไนเตรท (Lead nitrate;  $Pb(NO_3)_2$ ) ความบริสุทธิ์ร้อยละ 99.5 ผลิตโดยบริษัท Kanto Chemical
- 3.2.2 เซอร์โคเนียมออกซีคลอไรด์ (Zirconium oxychloride;  $ZrOCl_2 \cdot 8H_2O$ ) ความบริสุทธิ์ร้อยละ 99.5 ผลิตโดยบริษัท sigma-aldrich
- 3.2.3 โพแทสเซียมไฮดรอกไซด์ (Potassium hydroxide; KOH) ความบริสุทธิ์ร้อยละ 99 ผลิตโดยบริษัท Merck
- 3.2.4 แบเรียมคลอไรด์ไดไฮเดรต (Barium chloride dehydrate;  $BaCl_2 \cdot 2H_2O$ ) ความบริสุทธิ์ร้อยละ 99 ผลิตโดยบริษัท Sigma-Aldrich
- 3.2.5 ไทเทเนียมเตตระคลอไรด์ (Titanium tetrachloride;  $TiCl_4$ ) ความบริสุทธิ์ร้อยละ 99 ผลิตโดยบริษัท Wako ประเทศญี่ปุ่น
- 3.2.6 โซเดียมคลอไรด์ (Sodium chloride; NaOH) ความบริสุทธิ์ร้อยละ 99 ผลิตโดยบริษัท Lobachemie ประเทศอินเดีย
- 3.2.7 กรดฟอร์มิก (Formic acid;  $HCOOH$ ) ความบริสุทธิ์ร้อยละ 85 ผลิตโดยบริษัท Carlo Erba ประเทศฝรั่งเศส
- 3.2.8 น้ำปราศจากไอออน (Deionized water)

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้าไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

### 3.2.9 แก๊สอาร์กอน (Ar gas)

## 3.3 การเตรียมผงผลึก $\text{PbZrO}_3$ ด้วยวิธีโซโนเคมี

3.3.1 จำนวนสารตั้งต้นที่ใช้และปริมาณโพแทสเซียมไฮดรอกไซด์ที่พอดีตามสมการเคมีที่ 3.1



3.3.2 เตรียมสารละลายโพแทสเซียมไฮดรอกไซด์ (KOH) เข้มข้น  $15 \text{ mol/dm}^3$  ตามขั้นตอนดังนี้

- (1) ทำการชั่งสารโพแทสเซียมไฮดรอกไซด์ใส่บีกเกอร์ขนาด 100 ml ที่แห้งสนิท ตามสัดส่วนที่คำนวณได้ ด้วยเครื่องชั่งสารดิจิทัลทศนิยม 4 ตำแหน่ง
- (2) เติมน้ำปราศจากไอออนปริมาตร 100 มิลลิลิตรลงในบีกเกอร์ที่ชั่งสารไว้
- (3) นำไปปั่นจนจนสารผสมละลายเป็นเนื้อเดียวกันทั้งหมด จะได้สารละลายใส

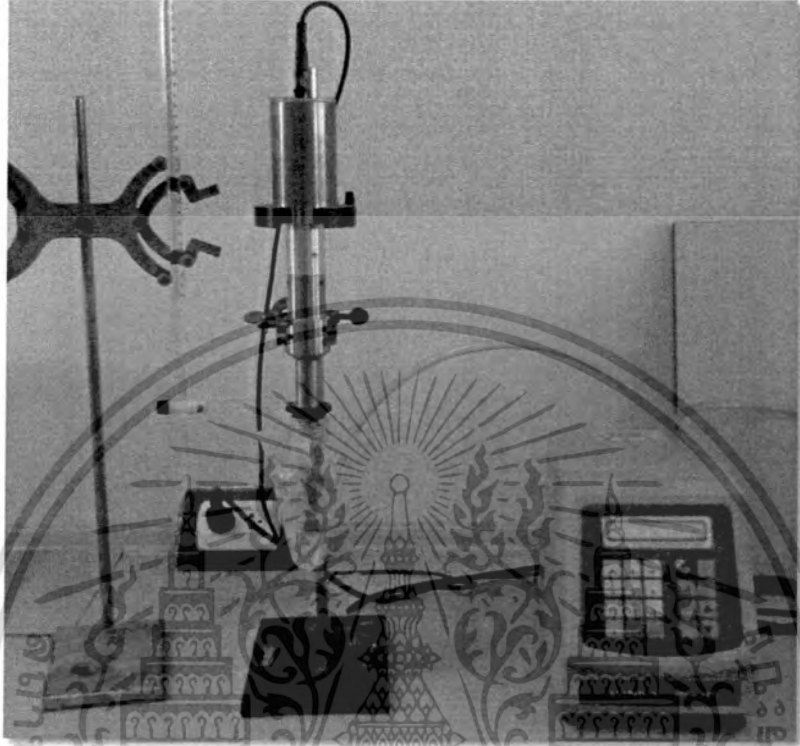
3.3.3 เตรียมสารละลายเลดไนเตรท ( $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ ) เข้มข้น  $1 \text{ mol/dm}^3$  ตามขั้นตอนในข้อ 3.3.2 (1)-(3) โดยเปลี่ยนจากสารโพแทสเซียมไฮดรอกไซด์เป็นเลดไนเตรท ( $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ )

3.3.4 เตรียมสารละลายเซอร์โคเนียมออกซีคลอไรด์ ออกตะไฮเดรท ( $\text{ZrOCl}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ ) เข้มข้น  $1 \text{ mol/dm}^3$  ตามขั้นตอนในข้อ 3.3.2 (1)-(3) โดยเปลี่ยนจากสารโพแทสเซียมไฮดรอกไซด์เป็นเซอร์โคเนียมออกซีคลอไรด์ ออกตะไฮเดรท ( $\text{ZrOCl}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ )

3.3.5 นำสารละลาย  $\text{ZrOCl}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$  เข้มข้น  $1 \text{ mol/dm}^3$  ที่เตรียมได้ในข้อ 3.3.4 ผสมกับสารละลาย KOH เข้มข้น  $15 \text{ mol/dm}^3$  ที่เตรียมได้ในข้อที่ 3.3.2 ในอัตราส่วน 1:1 พร้อมปั่นจนตลอดเวลา จะได้เกิดเป็นอนุภาคคอลลอยด์สีขาวขุ่นอยู่ในสารละลาย

3.3.6 เตรียมชุดอุปกรณ์ดังรูปที่ 3.1 โดยสารผสมในข้อที่ 3.3.5 อยู่ในภาชนะบรรจุสารและสารละลาย  $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$  อยู่ในบิวเรต จากนั้นทำการตั้งค่าตัวแปรของเครื่องโดยกำหนดเวลาที่ 20 นาที ระยะเวลาการส่งผ่านคลื่นไปยังสารละลาย (pulse) ใช้เวลา 2 วินาที หยุดพัก 1 วินาที และตั้งกำลังในการส่งผ่านคลื่น (amplitude) ไว้ที่ 80%

ซึ่งเท่ากับ  $750 \text{ W/cm}^2$  ซึ่งการตั้งค่าตัวแปรต่างๆบนหน้าจอของเครื่องโซโนสแตงไว้ดังรูปที่ 3.2



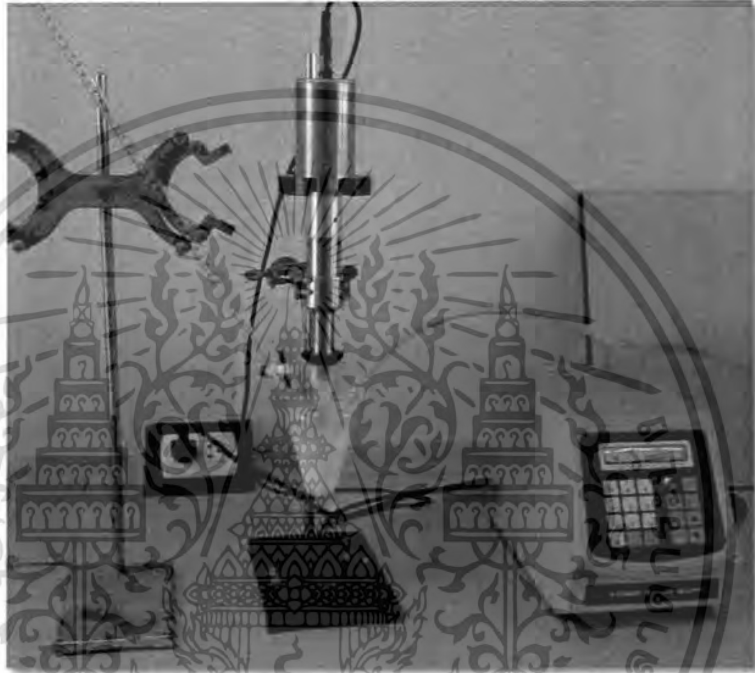
รูปที่ 3.1 แสดงการวางชุดอุปกรณ์สำหรับวิธีโซโนเคมี



เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

รูปที่ 3.2 แสดงค่าตัวแปรต่างๆที่ปรากฏบนหน้าจอของเครื่องก่อนการเปิดเครื่อง

- 3.3.7 กดปุ่ม start บนเครื่องเพื่อให้เครื่องทำงาน ระหว่างที่เครื่องทำงาน ก็ทำการหยดสารละลาย  $Pb(NO_3)_2$  จากบิวเรตลงในสารผสมด้วยอัตรา 10 มิลลิลิตรต่อนาทีจนสารละลายในบิวเรตหมด ระหว่างการทำปฏิกิริยาจะได้ตะกอนสีขาวขุ่นเกิดขึ้น ดังแสดงในรูปที่ 3.3 รองนเครื่องทำงานจนครบเวลาที่กำหนด คือ 20 นาที แล้วจึงทำการแยกตะกอน

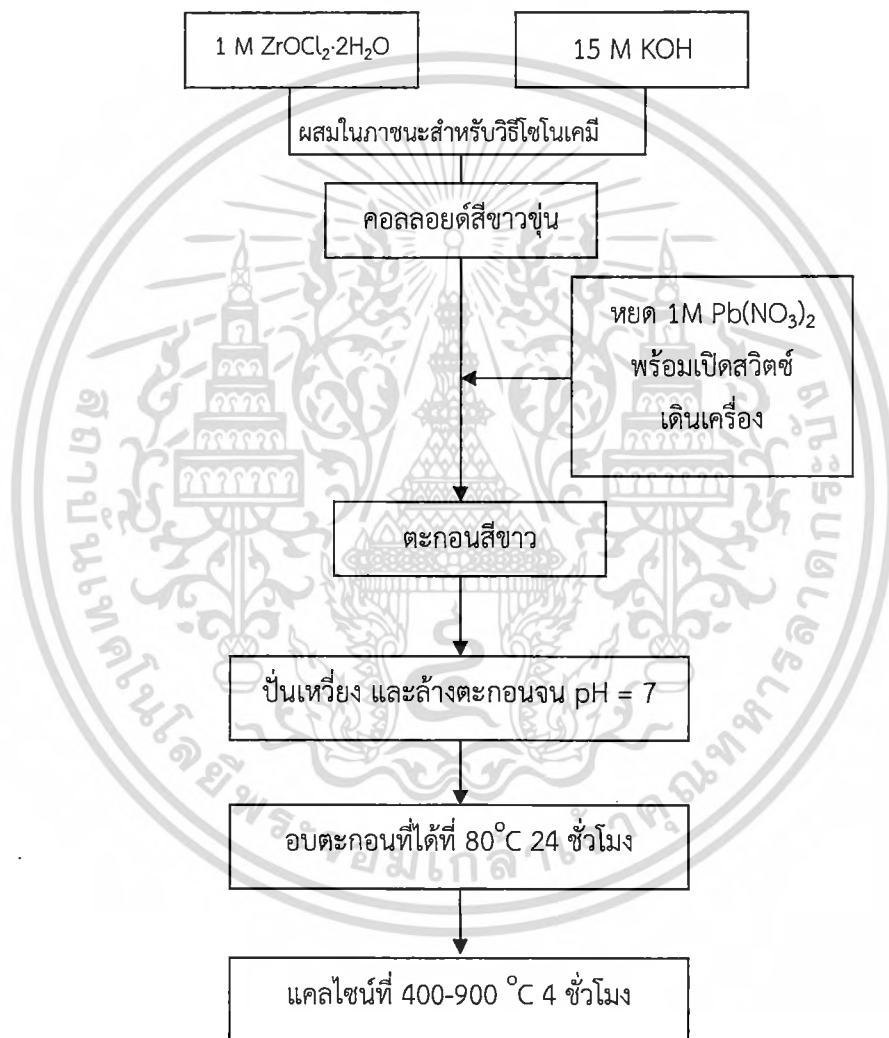


รูปที่ 3.3 แสดงการเกิดตะกอนสีขาวขุ่นในขณะที่ทำปฏิกิริยาโซโนเคมี

- 3.3.8 ทำการแยกตะกอนที่ได้โดยการนำตะกอนที่ได้ใส่ในหลอดเฉพาะสำหรับการปั่นเหวี่ยง จากนั้นนำไปปั่นเหวี่ยงด้วยเครื่องปั่นเหวี่ยง พร้อมล้างตะกอนด้วยน้ำปราศจากไอออนและทำการวัด pH ของสารละลายจนได้สารละลายที่เป็นกลาง ( $pH = 7$ )
- 3.3.9 นำตะกอนที่ได้หลังการปั่นเหวี่ยงไปอบในตู้อบอุณหภูมิ  $90^{\circ}C$  เป็นเวลา 24 ชั่วโมง
- 3.3.10 นำตะกอนที่อบไว้จนแห้งมาทำการบดแล้วนำไปใส่ในถ้วยอะลูมินาพร้อมปิดฝา จากนั้น ทำการเผาแคลไซน์ที่อุณหภูมิตั้งแต่  $400-900^{\circ}C$  เป็นเวลา 4 ชั่วโมง โดยใช้อัตราการขึ้น-ลงของอุณหภูมิเท่ากับ  $10^{\circ}C/นาที่$  แสดงแผนภาพสรุปขั้นตอนการสังเคราะห์ผงผลึก PZ ด้วยวิธีโซโนเคมีได้ดังรูปที่ 3.4
- 3.3.11 นำผงผลึกที่ได้ไปทำการตรวจสอบเอกลักษณ์เฉพาะด้วยเทคนิคการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ (X-ray diffraction spectroscopy; XRD) เทคนิคการดูดกลืนรังสี

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

อินฟราเรด (Fourier transform infrared spectroscopy; FT-IR) เทคนิคการกระเจิงแสงในช่วงคลื่นรามาน (Raman spectroscopy) การตรวจสอบลักษณะทางสัณฐานวิทยาของผลึก  $\text{PbZrO}_3$  ด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องผ่าน (Transmission electron microscope; TEM) และตรวจสอบพฤติกรรมทางความร้อนด้วยเทคนิคดิฟเฟอเรนเชียลสแกนนิ่งแคลอริเมทรี (DSC) ตามลำดับ



รูปที่ 3.4 แสดงแผนภาพสรุปขั้นตอนในการสังเคราะห์ผงผลึก PZ ด้วยวิธีโซโนเคมี (แผนภาพหลังจากการติดตั้งเครื่องมือดังรูปที่ 3.1 เรียบร้อยแล้ว)

### 3.4 การเตรียมผงผลึก $PbZrO_3$ ด้วยวิธีการตกตะกอนร่วม

- 3.4.1 คำนวณสารตั้งต้นที่ใช้และปริมาณโพแทสเซียมไฮดรอกไซด์ที่พอดีตามสมการเคมีที่ (3.1)
- 3.4.2 เตรียมสารละลายโพแทสเซียมไฮดรอกไซด์ (KOH) เข้มข้น  $15 \text{ mol/dm}^3$  ตามขั้นตอนดังนี้
- (1) ทำการชั่งสารโพแทสเซียมไฮดรอกไซด์ใส่บีกเกอร์ขนาด 100 ml ที่แห้งสนิท ตามสัดส่วนที่คำนวณได้ ด้วยเครื่องชั่งสารดิจิทัลทศนิยม 4 ตำแหน่ง
  - (2) เทน้ำปราศจากไอออนปริมาตร 100 มิลลิลิตรลงในบีกเกอร์ที่ชั่งสารไว้
  - (3) นำไปปั่นจนจนสารผสมละลายเป็นเนื้อเดียวกันทั้งหมด จะได้สารละลายใส
- 3.4.3 เตรียมสารละลายเลดไนเตรท ( $Pb(NO_3)_2$ ) เข้มข้น  $1 \text{ mol/dm}^3$  ตามขั้นตอนในข้อ 3.4.2 (1)-(3) โดยเปลี่ยนจากสารโพแทสเซียมไฮดรอกไซด์ (KOH) เป็นเลดไนเตรท ( $Pb(NO_3)_2$ )
- 3.4.4 เตรียมสารละลายเซอร์โคเนียมออกซีคลอไรด์ ออกตะไฮเดรท ( $ZrOCl_2 \cdot 8H_2O$ ) เข้มข้น  $1 \text{ mol/dm}^3$  ตามขั้นตอนในข้อ 3.4.2 (1)-(3) โดยเปลี่ยนจากสารโพแทสเซียมไฮดรอกไซด์ (KOH) เป็นเซอร์โคเนียมออกซีคลอไรด์ ออกตะไฮเดรท ( $ZrOCl_2 \cdot 8H_2O$ )
- 3.4.5 นำสารละลาย  $ZrOCl_2 \cdot 8H_2O$  เข้มข้น  $1 \text{ mol/dm}^3$  ที่เตรียมได้ในข้อ 3.4.4 ผสมกับสารละลาย KOH เข้มข้น  $15 \text{ mol/dm}^3$  ที่เตรียมได้ในข้อที่ 3.4.2 ในอัตราส่วน 1:1 พร้อมปั่นจนตลอดเวลา จะเกิดเป็นอนุภาคคอลลอยด์สีขาวขุ่นอยู่ในสารละลาย
- 3.4.6 เตรียมชุดอุปกรณ์ดังรูปที่ 3.5 โดยสารผสมในข้อที่ 3.4.5 อยู่ด้านล่าง และสารละลาย  $Pb(NO_3)_2$  อยู่ในบิวเรต

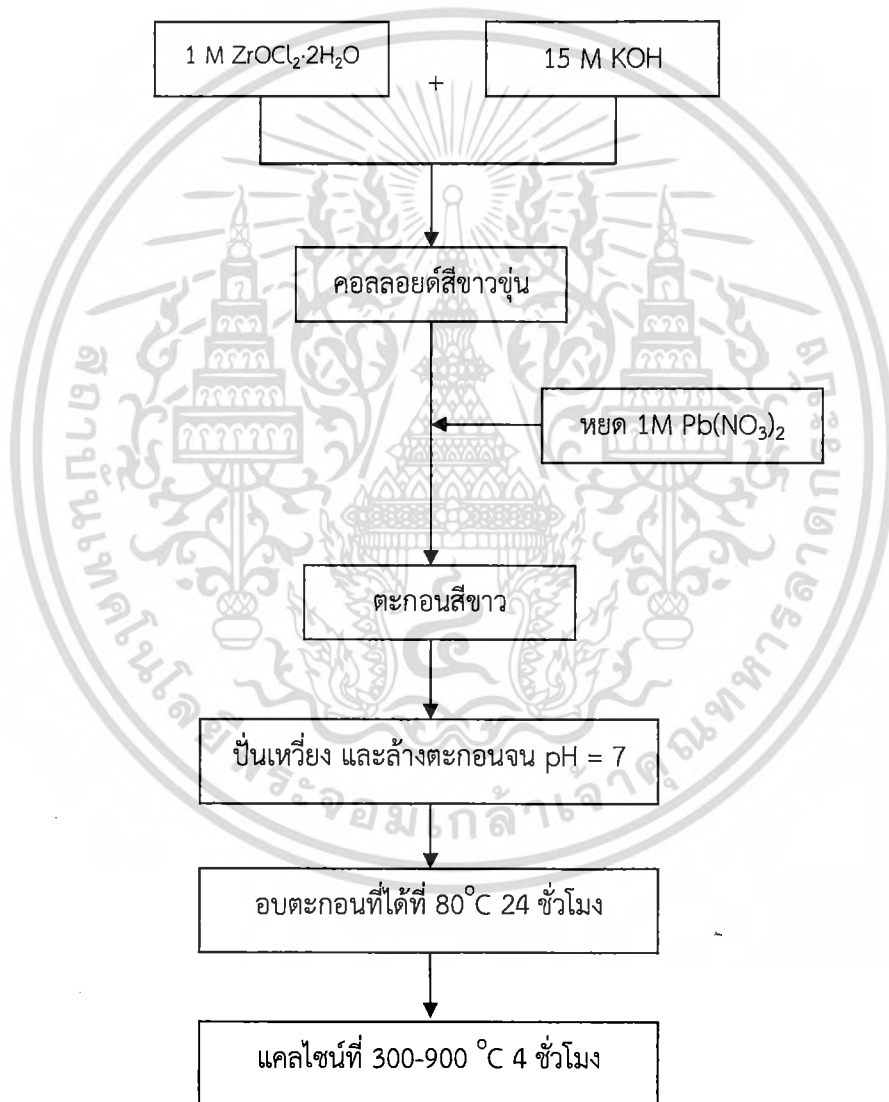


รูปที่ 3.5 แสดงการวางชุดอุปกรณ์สำหรับวิธีการตกตะกอนร่วม

- 3.4.7 ค่อยๆหยดสารละลาย  $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$  จากบิวเรตลงในสารผสมด้วยอัตรา 10 มิลลิลิตร ต่อนาทีจนสารละลายในบิวเรตหมด ระหว่างการทำปฏิกิริยาจะได้ตะกอนสีขาวขุ่นเกิดขึ้น
- 3.4.8 ทำการปั่นกววนของผสมที่ได้ทิ้งไว้เป็นเวลา 20 นาที
- 3.4.9 แยกตะกอนที่ได้โดยการนำตะกอนที่ได้ใส่ในหลอดเฉพาะสำหรับการปั่นเหวี่ยง จากนั้นนำไปปั่นเหวี่ยงด้วยเครื่องปั่นเหวี่ยง พร้อมล้างตะกอนด้วยน้ำปราศจากไอออนและทำการวัด pH ของสารละลาย ทำการล้างตะกอนจนได้สารละลายที่เป็นกลาง ( $\text{pH} = 7$ )
- 3.4.10 นำตะกอนที่ได้หลังการปั่นเหวี่ยงไปอบในตู้อบอุณหภูมิ  $90^\circ\text{C}$  เป็นเวลา 24 ชั่วโมง
- 3.4.11 ทำการบดตะกอนที่แห้งแล้ว จากนั้นนำไปใส่ในถ้วยอะลูมินาพร้อมปิดฝา แล้วนำไปเผาแคลไซน์ที่อุณหภูมิตั้งแต่  $300\text{-}900^\circ\text{C}$  เป็นเวลา 4 ชั่วโมง โดยใช้อัตราการขึ้น-ลงของอุณหภูมิเท่ากับ  $10^\circ\text{C}/\text{นาที}$  แสดงแผนภาพสรุปขั้นตอนดังรูปที่ 3.6

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

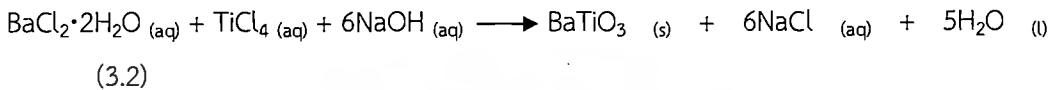
3.4.12 นำผงผลึกที่ได้ไปทำการตรวจสอบเอกลักษณ์เฉพาะด้วยเทคนิคการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ (X-ray diffraction spectroscopy; XRD) เทคนิคการดูดกลืนรังสีอินฟราเรด (Fourier transform infrared spectroscopy; FT-IR) เทคนิคการกระเจิงแสงในช่วงคลื่นรามาน (Raman spectroscopy) การตรวจสอบลักษณะทางสัณฐานวิทยาของผงผลึก  $\text{PbZrO}_3$  ด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องผ่าน (Transmission electron microscope; TEM) และตรวจสอบพฤติกรรมทางความร้อนด้วยเทคนิคดิฟเฟอเรนเชียลสแกนนิ่งแคลอริเมทรี (DSC) ตามลำดับ



รูปที่ 3.6 แสดงแผนภาพสรุปขั้นตอนการสังเคราะห์ผงผลึก PZ ด้วยวิธีการตกตะกอนร่วม

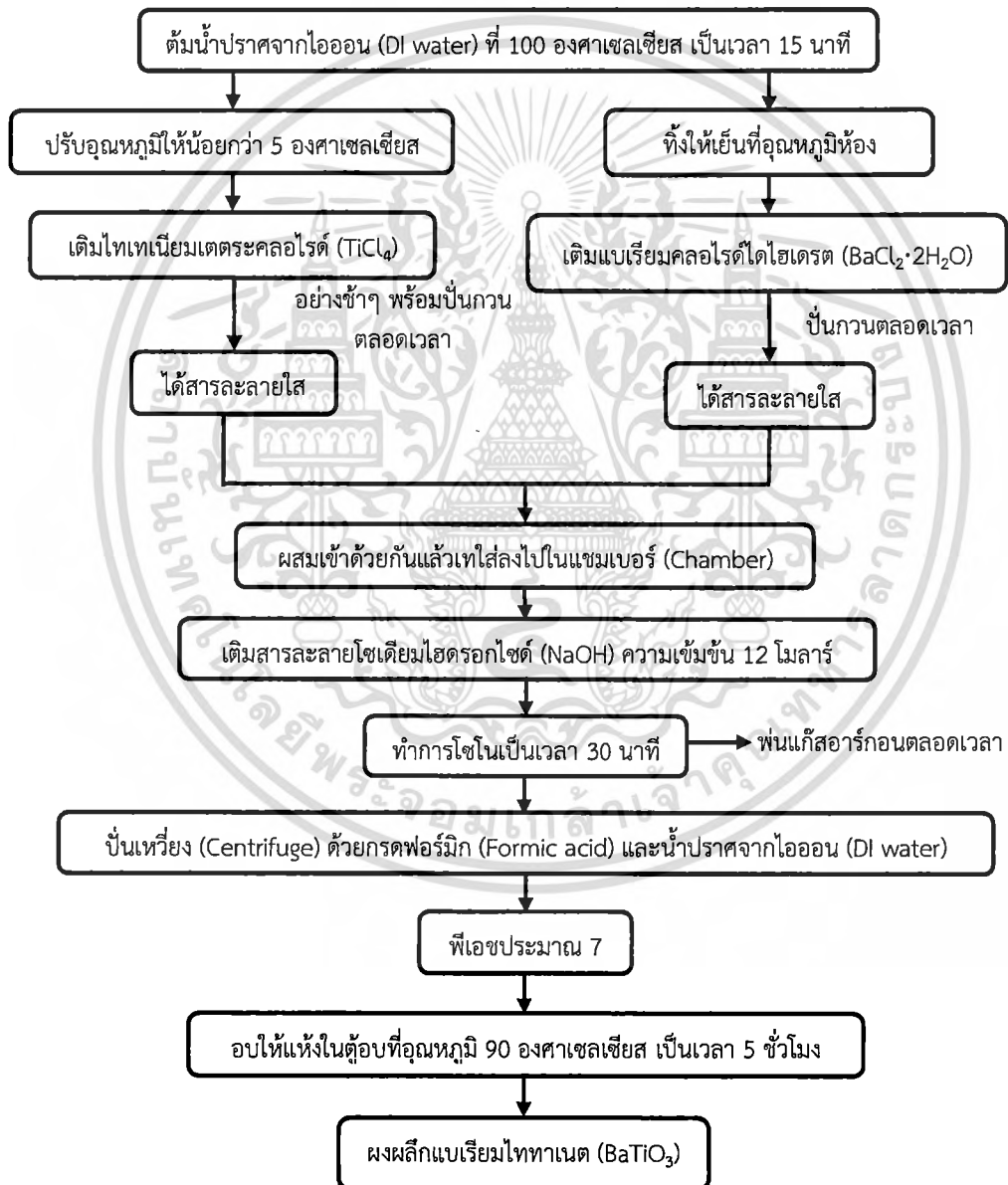
### 3.5 กระบวนการสังเคราะห์แบเรียมไททานेट (BaTiO<sub>3</sub>)

ในการสังเคราะห์ผงผลึกแบเรียมไททานेटด้วยวิธีโซโนเคมีโดยใช้แบเรียมคลอไรด์ไดไฮเดรต (BaCl<sub>2</sub>·2H<sub>2</sub>O) และไทเทเนียมเตตระคลอไรด์ (TiCl<sub>4</sub>) เป็นสารตั้งต้นภายใต้สภาวะความเป็นเบสที่สูงนั้น ปฏิกิริยาที่เกิดขึ้นจะแสดงดังสมการที่ 3.2



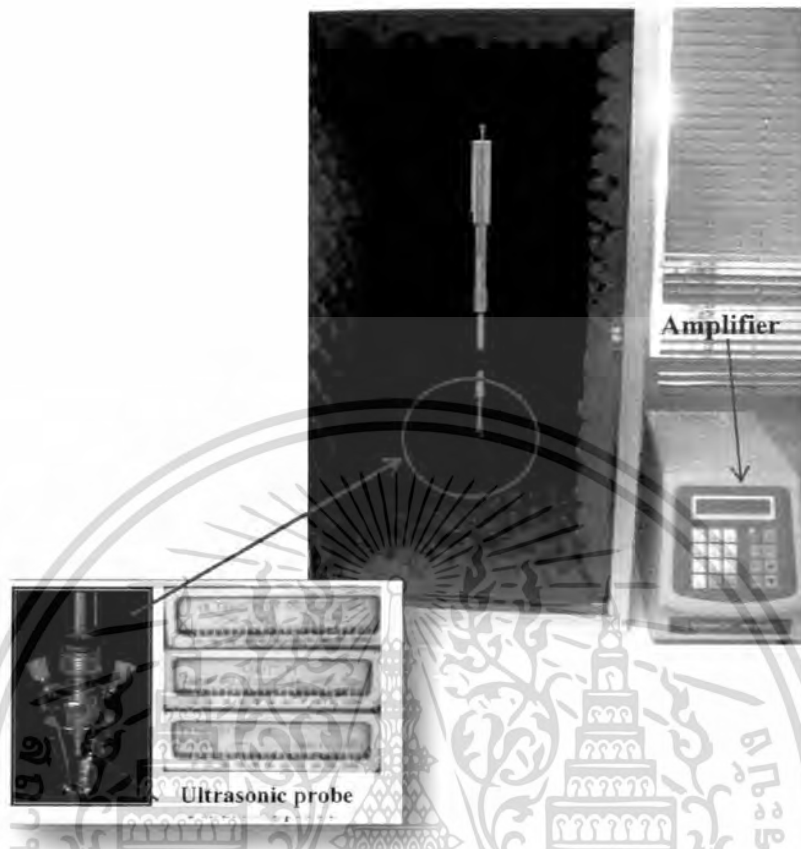
โดยมีแผนภาพกระบวนการสังเคราะห์ผงผลึกแบเรียมไททานेटด้วยวิธีโซโนเคมีดังแสดงในรูปที่ 3.2 ในขั้นตอนแรกจะนำน้ำปราศจากไอออน (DI water) ที่จะใช้ในกระบวนการทดลองนำมาต้มที่อุณหภูมิ 100 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 15 นาที เพื่อทำการกำจัดก๊าซคาร์บอนไดออกไซด์ (CO<sub>2</sub>) ออกไป เนื่องจากอาจเกิดการรวมตัวกัน (Formed) เป็นแบเรียมคาร์บอเนต (BaCO<sub>3</sub>) ซึ่งเป็นเฟสแปลกปลอมเกิดขึ้นได้ จากนั้นจะทำการปรับอุณหภูมิให้ต่ำกว่า 5 องศาเซลเซียส เพื่อให้ปฏิกิริยาเกิดช้าลง แล้วจึงค่อยๆ เติมสารละลายไทเทเนียมเตตระคลอไรด์ลงไปอย่างช้าๆ พร้อมทั้งปั่นกวนตลอดเวลาจนได้สารละลายไทเทเนียม (Ti<sup>4+</sup> solution) ที่มีลักษณะใส หากทำการเติมสารละลายไทเทเนียมเตตระคลอไรด์เร็วเกินไปสารละลายที่ได้จะมีลักษณะเป็นสีขาวขุ่น ดังนั้นจึงควรระมัดระวังในส่วนนี้ ต่อมาจึงทำการเตรียมสารละลายแบเรียม (Ba<sup>2+</sup> solution) โดยทำการเติมแบเรียมคลอไรด์ไดไฮเดรตลงไปใต้น้ำปราศจากไอออน (DI water) พร้อมปั่นกวนจนได้สารละลายใส หลังจากนั้นจึงนำมาผสมเข้าด้วยกันและเทลงไปในแชมเบอร์ (Chamber) แล้วเติมสารละลายโซเดียมไฮดรอกไซด์ (NaOH) ความเข้มข้น 12 โมลาร์ ลงไปมากเกินพอ แล้วทำการติดตั้งอุปกรณ์เครื่องมือโซโนเมเตอร์ดังแสดงในรูปที่ 3.2 โดยในขั้นตอนนี้จะทำการเปลี่ยนแปลงเวลาในการโซโนที่ 5 นาที, 10 นาที, 20 นาที, 30 นาที, 1 ชั่วโมง, 1.5 ชั่วโมง และ 2 ชั่วโมง ตามลำดับ ซึ่งจะต้องทำภายใต้สภาวะแก๊สอาร์กอน (Ar gas) หลังจากนั้นจะนำสารตัวอย่างที่ได้มาทำการปั่นเหวี่ยง (Centrifuge) ที่ความเร็วรอบในการหมุน 3,500 รอบต่อนาที ด้วยกรดฟอร์มิก (Formic acid) ความเข้มข้น 0.1 โมลาร์ เพื่อกำจัดแบเรียมคาร์บอเนตที่หลงเหลืออยู่ในระบบ และตามด้วยน้ำปราศจากไอออนหลายๆ ครั้งจนได้สารละลายที่เป็นกลาง (พีเอช (pH) ประมาณ 7) หลังจากนั้นนำสารตัวอย่างที่ได้ไปอบให้แห้งในตู้อบที่อุณหภูมิ 90 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 5 ชั่วโมง ก็จะได้ผลิตภัณฑ์ (Product) ที่มีลักษณะเป็นผงผลึกสีขาว ซึ่งผงผลึกที่ได้จะนำไปตรวจสอบโครงสร้างผลึกด้วยเทคนิคการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ (XRD) ตรวจสอบหาหมู่ฟังก์ชันด้วยเทคนิคฟูเรียร์ทรานสฟอร์มอินฟราเรดสเปกโทรสโกปี (FT-IR) และเทคนิครามานสเปกโทรสโกปี (Raman) ตรวจสอบลักษณะสัณฐานวิทยาและขนาดของอนุภาคด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด (SEM) ตามลำดับต่อไป

ในงานวิจัยนี้จะทำการศึกษาอิทธิพลที่เปลี่ยนแปลงไปของความเข้มข้นของสารตั้งต้นที่ 0.05 0.10 0.20 0.30 0.50 1 และ 2 โมลาร์ ตามลำดับ อัตราส่วนโดยโมลระหว่างแบเรียมต่อไทเทเนียมที่ 1 : 1 1.2 : 1 และ 1.5 : 1 ตามลำดับ เวลาในการเกิดปฏิกิริยาที่ 5 นาที 10 นาที 20 นาที 30 นาที 1 ชั่วโมง 1.5 ชั่วโมง และ 2 ชั่วโมง ตามลำดับ และความเข้มข้นของโซเดียมไฮดรอกไซด์ (NaOH) ซึ่งเป็นสารพรีซิพิแทนท์ (Precipitant) ที่ 5 12 และ 20 โมลาร์ ที่มีผลต่อผงผลึกแบเรียม ไททาเนตที่เตรียมได้



รูปที่ 3.7 แสดงแผนภาพกระบวนการสังเคราะห์แบเรียมไททาเนตด้วยวิธีโซโนเคมี

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้



รูปที่ 3.8 แสดงลักษณะของการติดตั้งอุปกรณ์เครื่องมือโซนมิเตอร์ (Sonometer)

### 3.6 กระบวนการสังเคราะห์แบเรียมเซอร์โคเนต ( $\text{BaZrO}_3$ )

เป็นการเตรียมผงผลึกแบเรียมเซอร์โคเนตด้วยวิธีโซโนเคมีโดยเปลี่ยนแปลงเวลาในการทำปฏิกิริยาและศึกษาผลของเวลาในการทำปฏิกิริยาต่อการเกิดเฟสของแบเรียมเซอร์โคเนต เมื่อได้เป็นผงผลึกแล้วนำไปทำการตรวจสอบด้วยเทคนิคการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ (X-ray diffraction spectroscopy; XRD) การดูดกลืนแสงช่วงอินฟราเรด (Fourier transform infrared spectroscopy; FT-IR) การกระเจิงแสงในย่านรามาน (Raman spectroscopy) ตรวจสอบลักษณะทางสัณฐานวิทยาด้วยเครื่องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด (Scanning electron microscope; SEM) ตามลำดับ

#### 3.6.1 ขั้นตอนการทดลอง

1. เตรียมสารละลายแบเรียมคลอไรด์ความเข้มข้น 1 โมล/ลิตร โดยใช้น้ำปราศจากไอออน
2. เตรียมสารละลายเซอร์โคเนียมออกไซด์คลอไรด์ ความเข้มข้น 1 โมล/ลิตร โดยใช้น้ำปราศจากไอออน

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

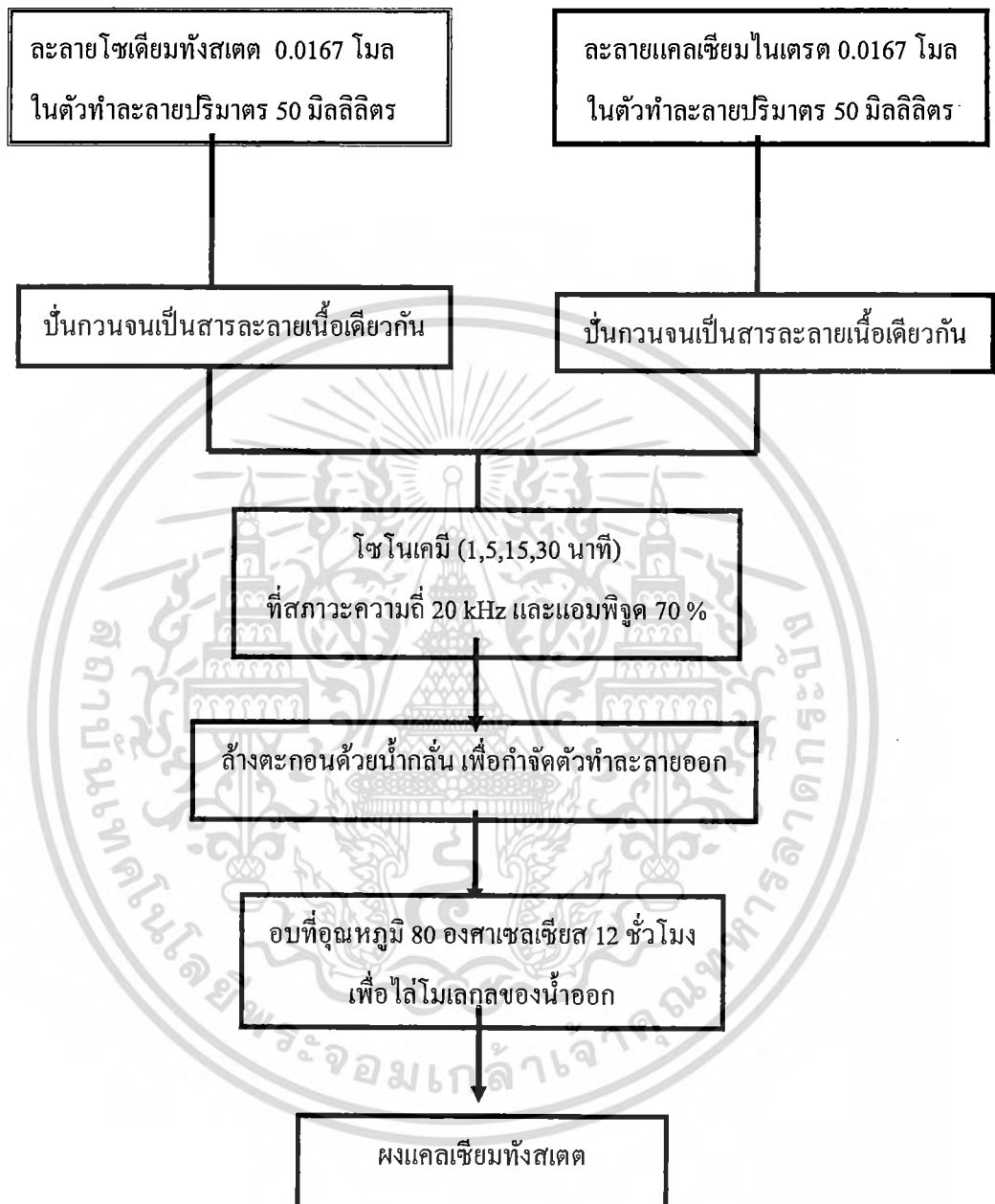
3. ทำการผสมสารละลายในข้อที่ 1 และข้อที่ 2 ในอัตราส่วน 1:1 ลงในบีกเกอร์ขนาด 100 มิลลิลิตร
4. เตรียมเครื่องมือ โดยใส่สารละลายโซเดียมไฮดรอกไซด์เข้มข้น 20 โมล/ลิตร ลงในภาชนะแก้วสำหรับบรรจุสาร
5. ทำการหยดสารละลายในข้อที่ 3 ลงในสารละลายโซเดียมไฮดรอกไซด์ซึ่งบรรจุอยู่ในภาชนะแก้วพร้อมกับเปิดเครื่องโซนิเคเตอร์ไปจนครบเวลา 5 นาที
6. ทำซ้ำจากข้อที่ 3 ถึงข้อที่ 5 โดยเปลี่ยนแปลงเวลาจาก 5 นาทีเป็น 10 15 30 และ 60 นาทีตามลำดับ
7. ทำการแยกตะกอนที่ได้โดยการปั่นเหวี่ยง และล้างด้วยน้ำปราศจากไอออนจนมีค่าพีเอชเท่ากับ 7
8. นำตะกอนที่ได้ไปทำให้แห้งที่อุณหภูมิ 80 องศาเซลเซียสเป็นเวลา 24 ชั่วโมง
9. ทำการตรวจสอบเอกลักษณ์ด้วยเทคนิคการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ (X-ray diffraction spectroscopy; XRD) การดูดกลืนแสงช่วงอินฟราเรด (Fourier transform infrared spectroscopy; FT-IR) การกระเจิงแสงในย่านรามาน (Raman spectroscopy) ) ตรวจสอบลักษณะทางสัณฐานวิทยาด้วยเครื่องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด (Scanning electron microscope; SEM) ตามลำดับ

### 3.7 ขั้นตอนการสังเคราะห์แคลเซียมทังสเตตด้วยกระบวนการโซโนเคมี

1. ละลายโซเดียมทังสเตต 0.0167 โมล ในตัวทำละลายปริมาตร 50 มิลลิลิตร ลงในบีกเกอร์ขนาด 150 มิลลิลิตร (ตัวทำละลายที่ใช้คือ เอทิลีนไกลคอล น้ำกลั่น)
2. ละลายแคลเซียมไนเตรต 0.0167 โมล ในตัวทำละลายปริมาตร 50 มิลลิลิตร ลงในบีกเกอร์ขนาด 150 มิลลิลิตร (ตัวทำละลายที่ใช้คือ เอทิลีนไกลคอลและน้ำกลั่น )
3. นำสารละลายจากข้อ 1 และ 2 ปิดบีกเกอร์ด้วยพลาสติกให้สนิทแล้วไปปั่นกวนด้วยเครื่องปั่นกวนจนสารละลายเป็นเนื้อเดียวกันที่อุณหภูมิห้อง
4. จากนั้นนำสารละลายที่ได้มาผสมกันลงในภาชนะ (Chamber) สำหรับทำโซโนเคมี
5. ทำการโซโนเคมีเป็นเวลา 1 นาที ที่สภาวะความถี่ 20 kHz และแอมพิจูด 70 % จะได้ตะกอนสีขาวของแคลเซียมทังสเตตเกิดขึ้นปฏิกิริยาที่ เกิดขึ้นคือ
 
$$\text{Na}_2\text{WO}_4 + \text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \longrightarrow \text{CaWO}_4 + 2\text{NaNO}_3$$
6. ทำซ้ำข้อ 1 – 5 แต่เปลี่ยนเวลาในการโซโนเคมีเป็น 5 15 และ 30 นาที
7. ล้างตะกอนที่ได้ด้วยน้ำกลั่นหลายๆครั้ง แล้วนำไปอบที่อุณหภูมิ 80 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 12 ชั่วโมง จะได้ผงแคลเซียมทังสเตต
8. นำผงแคลเซียมทังสเตตตรวจสอบหาเอกลักษณ์

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

แผนผังของกระบวนการเตรียมแคลเซียมทั้งสเตรตด้วยกระบวนการโซโนเคมีแสดงไว้ในรูปที่ 3.1



รูปที่ 3.9 แผนผังกระบวนการสังเคราะห์แคลเซียมทั้งสเตรตด้วยกระบวนการโซโนเคมี

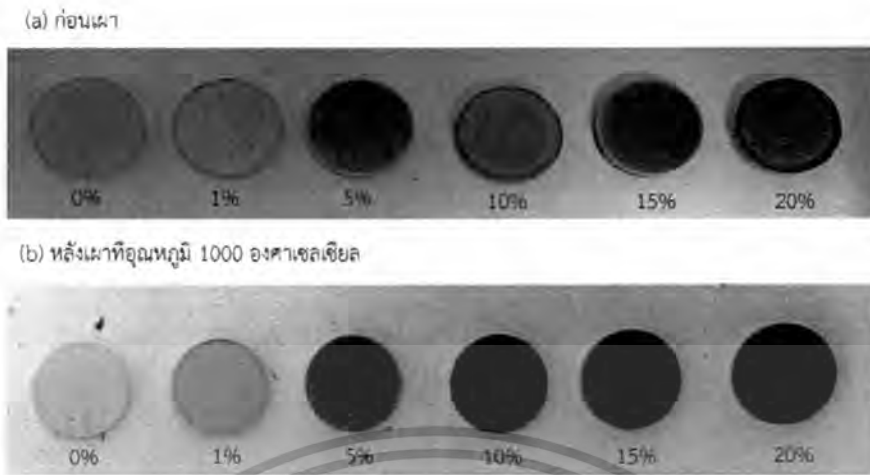
### 3.8 การสังเคราะห์อนุภาคทินออกไซด์ที่เจือด้วยแอนติโมนีด้วยวิธีการตกตะกอนร่วมที่ใช้คลื่นอัลตราโซนิกเข้าร่วม

#### 3.8.1 ขั้นตอนการเตรียม

1. เตรียมสาร ทินคลอไรด์( $\text{SnCl}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ ) และ แอนติโมนีคลอไรด์( $\text{SbCl}_3$ ) ที่ความเข้มข้น 0.2M
2. เปลี่ยนปริมาณการเจือสารแอนติโมนีที่เจือไนซ์ 1, 5, 10, 15 และ 20mol%
3. นำสารตั้งต้นละลายในเอทานอลบริสุทธิ์ 99% ปริมาณ 200ml และ acetylacetone 5ml และ ทำให้เข้ากันด้วยเครื่องปั่นกวนสารละลาย เป็นเวลา 20min
4. หยดสารละลายแอนติโมนีความเข้มข้น 30% ปริมาณ 20ml ขณะสั่นด้วยเครื่องสั่นเหนือ เสียงเป็นเวลา 2 ชั่วโมง ที่ความถี่ 20kHz กำลัง 750W
5. ตั้งสารที่ตกตะกอนทิ้งไว้เป็นเวลา 24h และล้างด้วยน้ำปลอดประจุกับเอทานอลด้วยเครื่องปั่น เหยียงที่ความเร็ว 4500 rpm เป็นเวลา 4 นาที และทำซ้ำจนกระทั่ง ความเป็นกรด เบส เท่ากับ 7
6. นำสารอบให้แห้งด้วยเตาอบที่อุณหภูมิ 80 °C
7. นำสารเผาที่อุณหภูมิ 400°C เป็นเวลา 2h เพื่อเปลี่ยนสารให้อยู่ในเฟสของ  $\text{SnO}_2$
8. นำผงทินออกไซด์ที่เจือแอนติโมนีที่สังเคราะห์ได้นำไปวิเคราะห์ลักษณะทางโครงสร้างและพันธะ ด้วยเทคนิค X-ray diffraction (XRD)

#### 3.8.2 การตรวจสอบสมบัติทางไฟฟ้าของสารทินออกไซด์ที่เจือด้วยแอนติโมนีด้วย ด้วยเทคนิค 2 point probe

1. เตรียมผงทินออกไซด์ที่เจือแอนติโมนีที่สังเคราะห์ได้ ปริมาณ 0.4g
2. นำสารที่ขังได้อัดเป็นเม็ดด้วยเครื่องอัดเม็ด ที่มีเส้นผ่านศูนย์กลางขนาด 10 mm ด้วยแรง 4 tons เป็นเวลา 4 นาที ลักษณะที่ได้แสดงดังรูปที่ 3.10 (a)
3. นำทินออกไซด์ที่เจือด้วยแอนติโมนีที่ผ่านการอัดเม็ด นำไปเผาที่อุณหภูมิ 1000°C ลักษณะที่ได้ แสดงดังรูปที่ 3.10 (b)
4. นำไปวัดความต้านทานด้วยเทคนิค 2point probe



รูปที่ 3.10 ภาพของผงSb-doped SnO<sub>2</sub> หลังจากอัดเม็ดด้วยแรงดัน 4 tons (a) ก่อนเผา และ (b) หลังเผา ที่อุณหภูมิ 1000°C

### 3.9 การสังเคราะห์หอนุภาคทินออกไซด์ที่เจือด้วยแอนติโมนีด้วยวิธีการตกตะกอนร่วมที่ใช้คลื่นอัลตราโซนิกเข้าร่วม

#### 3.9.1 ขั้นตอนการดำเนินงานวิจัย

1. ละลายวานาดีล อะซิติกอะซิเตนท ปริมาณ 1-5 mol% ลงในไททาเนียมไอโซพโรพอกไซด์
2. ปั่นกวนสารละลายในข้อ 1 เป็นเวลา 24 ชั่วโมง
3. นำสารละลายในข้อ 2 ปริมาตร 10 มล. เติมลงในถังปฏิกรณ์ จากนั้นเติมน้ำปลอดประจุ ปริมาตร 150 มล. ลงในถังปฏิกรณ์
4. ทำการสั่นด้วยคลื่นเหนือเสียงเป็นเวลา 20 นาที
5. ทำการล้างสารที่ได้จากกระบวนการสั่นด้วยคลื่นเหนือเสียง ด้วยน้ำปลอดประจุและเอทานอล
6. อบให้แห้งที่อุณหภูมิ 80 °C
7. บดสารให้ละเอียดด้วยครกบด จากนั้นทำการเผาที่อุณหภูมิ 500 °C เป็นเวลา 2 ชั่วโมง
8. ทำการบดอัดสารที่ได้จากการเผาให้เป็นเม็ดโดยใช้สารละลายโพลีไวนิลแอลกอฮอล์ในน้ำ เป็นตัวประสาน ด้วยแรง 2 ตัน
9. ทำการเผาเม็ดของสารไททาเนียมไดออกไซด์ที่เจือด้วยวานาเดียมด้วยอุณหภูมิ 500-1000 °C เป็นเวลา 2 ชั่วโมง
10. ตรวจสอบสมบัติทางโครงสร้าง สมบัติทางพันธะเคมี สมบัติทางพื้นผิว ของเม็ดสารไททาเนียมไดออกไซด์ที่เจือด้วยวานาเดียมที่ได้จากการเผาด้วยอุณหภูมิต่างๆ

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

### 3.10 การตรวจสอบเอกลักษณ์เฉพาะด้วยเทคนิคการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ (X-ray diffraction spectroscopy)

นำผงผลึกที่ได้หลังการเผาแคลไซน์ทั้งโดยวิธีการตกตะกอนร่วมและวิธีโซโนเคมีไปทำการตรวจพิสูจน์เอกลักษณ์ด้วยเทคนิคการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ โดยอาศัยหลักการตกกระทบของรังสีเอกซ์บนผิววัสดุแล้วเกิดการกระเจิง (Scattering) และเลี้ยวเบน (Diffraction) โดยมุมที่เกิดการเลี้ยวเบนจะแตกต่างกันไปขึ้นอยู่กับโครงสร้างผลึกและระนาบ (h k l) ที่รังสีตกกระทบภายในวัสดุ ทำให้เกิดรูปแบบการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ที่แตกต่างกันเป็นลักษณะเฉพาะของสาร ซึ่งผลการวิเคราะห์ที่ได้จะถูกนำไปเปรียบเทียบกับฐานข้อมูลมาตรฐาน เพื่อระบุวิฤภาคองค์ประกอบของสารตัวอย่าง โดยมีวิธีการเตรียมตัวอย่างมีดังนี้คือ ทำการบดผงผลึกที่ต้องการนำไปตรวจสอบให้ละเอียด จากนั้นนำไปใส่บนแท่นบรรจุตัวอย่าง (sample holder) พร้อมทั้งปาดตัวอย่างให้ผิวหน้ามีลักษณะเรียบ ดังแสดงในรูปที่ 3.11 จากนั้นนำไปตรวจวัดด้วยเครื่อง X-ray diffractometer รุ่น D8 Advance ดังแสดงในรูปที่ 3.12 โดยค่าตัวแปรที่ใช้ตรวจวัดผงผลึกสำหรับงานวิจัยมีดังนี้คือ

อุณหภูมิในการวิเคราะห์	25 °C
มุม 2θ เริ่มต้น-สิ้นสุด	15°-60°
อัตราการตรวจวัด	0.02 องศา/1 วินาที



รูปที่ 3.11 แสดงลักษณะการเตรียมตัวอย่างบนแท่นบรรจุตัวอย่างสำหรับตัวอย่างที่มีลักษณะเป็นผง เพื่อนำไปตรวจสอบเอกลักษณ์ด้วยเทคนิคการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้



รูปที่ 3.12 เครื่องตรวจสอบเอกลักษณ์ของสารด้วยเทคนิคการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ (X-ray diffractometer) รุ่น D8 Advance

### 3.11 การตรวจสอบเอกลักษณ์เฉพาะด้วยเทคนิคการดูดกลืนแสงในย่านอินฟราเรด (FT-IR spectroscopy)

นำผงผลึกที่ได้ไปตรวจสอบหาหมู่ฟังก์ชันเฉพาะของสารเพอรอพลกัตต์ด้วยเทคนิคการดูดกลืนแสงในย่านอินฟราเรด โดยนำผงผลึกที่ได้จากการเผาแคลไซรมาทำการบดผสมกับผงโพแทสเซียมโบรไมด์ (KBr) ในอัตราส่วน 1:10 จากนั้นทำการอัดด้วยเครื่องอัดไฮดรอลิกที่ความดัน 5 ตันเป็นเวลา 1 นาทีเพื่อให้ได้เป็นเม็ดบาง ดังแสดงในรูปที่ 3.13 ซึ่งผง KBr มีคุณสมบัติเฉพาะที่ทำให้เม็ดของสารผสมที่ได้มีความโปร่งแสง แสงผ่านได้ดีทำให้ผลการทดลองที่ได้นั้นมีเปอร์เซ็นต์การส่องผ่านแสง (% transmittance) ที่สูง จากนั้นนำเม็ดที่อัดได้ไปใส่ในแผ่นรองรับตัวอย่างแบบประกบ ก่อนนำเข้าเครื่อง FT-IR spectrometer รุ่น Spectrum GX ดังแสดงในรูป 3.14



รูปที่ 3.13 แผนภาพแสดงขั้นตอนการเตรียมตัวอย่างก่อนทำการตรวจวัดด้วยเทคนิคการดูดกลืนแสงในย่านอินฟราเรด

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

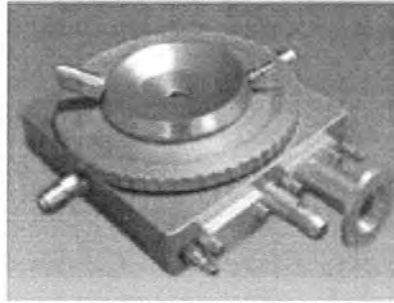


รูปที่ 3.14 เครื่องตรวจวัดการดูดกลืนแสงในย่านอินฟราเรด (FT-IR spectrometer) รุ่น SpectrumGX

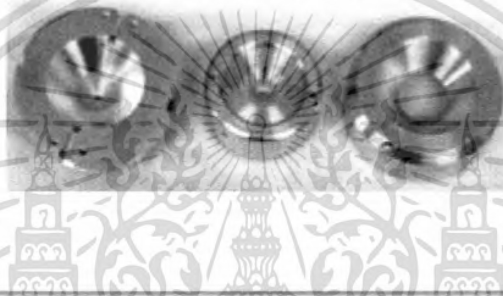
### 3.12 การตรวจสอบเอกลักษณ์เฉพาะด้วยเทคนิคการดูดกลืนแสงในย่านรามาน (Raman spectroscopy)

เทคนิครามานเป็นอีกวิธีหนึ่งที่ใช้ในการตรวจสอบเอกลักษณ์ของสาร ซึ่งอาศัยหลักการกระเจิงแสงของโมเลกุลย่านรามาน ที่บริเวณช่วงคลื่นต่างๆ ซึ่งแสงที่กระเจิงออกมาจะมีพลังงานหรือความยาวคลื่นเปลี่ยนแปลงไป เมื่อเทียบกับความยาวคลื่นเริ่มต้นของแสงที่ตกกระทบ ทำให้เกิดเป็นสัญญาณรามาน ในงานวิจัยนี้ทำการทดสอบเอกลักษณ์ของผงผลึกที่สังเคราะห์ได้โดยการนำตัวอย่างประมาณ 0.5 กรัม นำไปใส่ในชุดอุปกรณ์การอัดตัวอย่างดังแสดงในรูปที่ 3.15 ก่อนนำเข้าเครื่องตรวจวิเคราะห์รามาน (raman spectrometer) ดังแสดงในรูปที่ 3.16 เพื่อทำการวัดต่อไป

## Heating stage



## Diamond anvil cell



รูปที่ 3.15 แสดงตัวอย่างชุดอุปกรณ์บรรจุตัวอย่างสำหรับวิสิรามาน

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า  
ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้



รูปที่ 3.16 เครื่องตรวจวัดการกระเจิงแสงในย่านรามาน (Raman spectrometer) รุ่น DXR Raman microscope

### 3.13 การตรวจสอบลักษณะทางสัณฐานวิทยาด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องผ่าน (Transmission electron microscope; TEM)

นำผงผลึกที่ผ่านการแคลไซน์ที่อุณหภูมิต่างๆมาทำการตรวจสอบลักษณะทางสัณฐานวิทยาด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องผ่าน โดยมีวิธีการเตรียมตัวอย่างคือ นำผงผลึกที่เตรียมได้กระจายตัวในสารละลายเอทิลแอลกอฮอล์แล้วนำไปผ่านคลื่นอัลตราโซนิคด้วยเครื่องล้างความถี่สูง (ultrasonic bath) เป็นเวลา 15 นาทีเพื่อให้อนุภาคกระจายตัวให้ได้มากที่สุด เมื่อครบเวลาที่กำหนดตั้งสารทิ้งไว้ประมาณ 5 นาที ให้อนุภาคขนาดใหญ่ตกลงไปด้านล่าง ก่อนจะใช้หลอดหยดดูดสารละลายเอทิลแอลกอฮอล์ด้านบนมาทำการหยดลงในแผ่นทองแดงสำหรับเตรียมตัวอย่าง ปลอบยึ่งไว้ให้แห้งสนิท ก่อนนำไปใส่ในช่องใส่ตัวอย่างของกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอน ลักษณะของกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแสดงดังรูปที่ 3.17

ในกรณีนี้ ผงผลึกที่เตรียมได้นั้นมีสมบัติไม่นำไฟฟ้า ดังนั้นจึงต้องมีขั้นตอนของการทำให้สารตัวอย่างนำไฟฟ้า โดยการนำสารตัวอย่างไปทำการเคลือบด้วยทองหรือโลหะแพลททินัม เพื่อให้มีสภาพนำไฟฟ้าและอิเล็กตรอนสามารถทะลุผ่านได้



รูปที่ 3.17 แสดงลักษณะภายนอกของกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องผ่าน (TEM) รุ่น TECNAI 20

### 3.14 การตรวจสอบพฤติกรรมทางความร้อนด้วยเทคนิคดิฟเฟอเรนเชียล สแกนนิ่ง แคลอริเมทรี (Differential scanning calorimetry; DSC)

ดิฟเฟอเรนเชียลสแกนนิ่งแคลอริมิเตอร์ หรือที่เรียกกันย่อ ๆ ว่าเครื่อง DSC เป็นเครื่องมือวิเคราะห์การเปลี่ยนแปลงทางความร้อนของสารตัวอย่างที่เกี่ยวข้องกับการเปลี่ยนแปลงพลังงาน (การดูดหรือคายพลังงาน) ของสารตัวอย่าง เมื่อถูกเพิ่ม (หรือลด) อุณหภูมิในบรรยากาศที่ถูกควบคุมโดยหลักพื้นฐานของ DSC สำหรับงานวิจัยนี้ได้ทำการวัดการเปลี่ยนแปลงทางความร้อนของวัสดุแอนติเพอร์โรอิเล็กทริกซึ่งจะเกิดการเปลี่ยนเฟสอย่างฉับพลันเมื่อได้รับอุณหภูมิที่เหมาะสม โดยนำชิ้นงานที่ผ่านการเผาแคลไซน์แล้วมาทำการบดให้ละเอียดแล้วนำไปตรวจวัดที่ช่วงอุณหภูมิที่กำหนด เมื่อตัวอย่างมีการดูดพลังงานจะทำให้สารตัวอย่างมีอุณหภูมิสูงกว่าสารอ้างอิงทำให้เกิดผลต่างของอุณหภูมิซึ่งพิกที่ได้จะมีลักษณะสูงขึ้น (Exothermic peak) และเมื่อสารเกิดการเปลี่ยนเฟสที่สมบูรณ์แล้วจะคายพลังงานออกมาทำให้ได้พิกที่มีลักษณะลดต่ำลง(Endothermic peak)

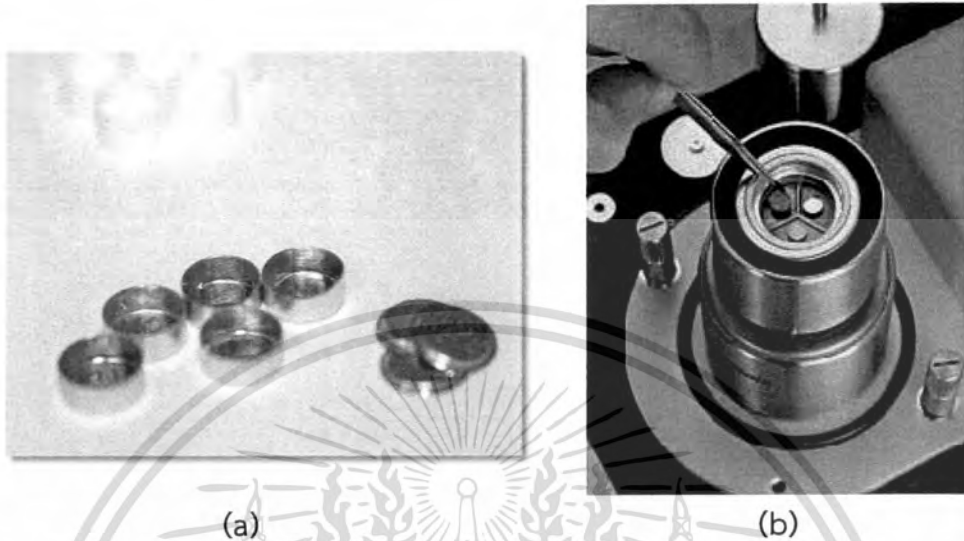
การเตรียมตัวอย่างทำได้โดยการชั่งผลึกที่ได้จากการเผาแคลไซน์แล้วนำมาใส่ถ้วยสำหรับวิเคราะห์ที่ตั้งแสดงในรูปที่ 3.18 (a) จากนั้นนำใส่แทนบรรจุสารตัวอย่างดังรูปที่ 3.18 (b) เพื่อตรวจวัดพฤติกรรมทางความร้อนด้วยเครื่องดิฟเฟอเรนเชียล สแกนนิ่ง แคลอริมิเตอร์ (Differential scanning calorimetry) รุ่น DSC 2920 ดังแสดงในรูปที่ 3.19 โดยตัวแปรที่ใช้ในงานวิจัยนี้มีดังนี้ คือ

อุณหภูมิของการตรวจวัด	50-300°C
อัตราการขึ้น-ลงของอุณหภูมิ	10°C/นาที

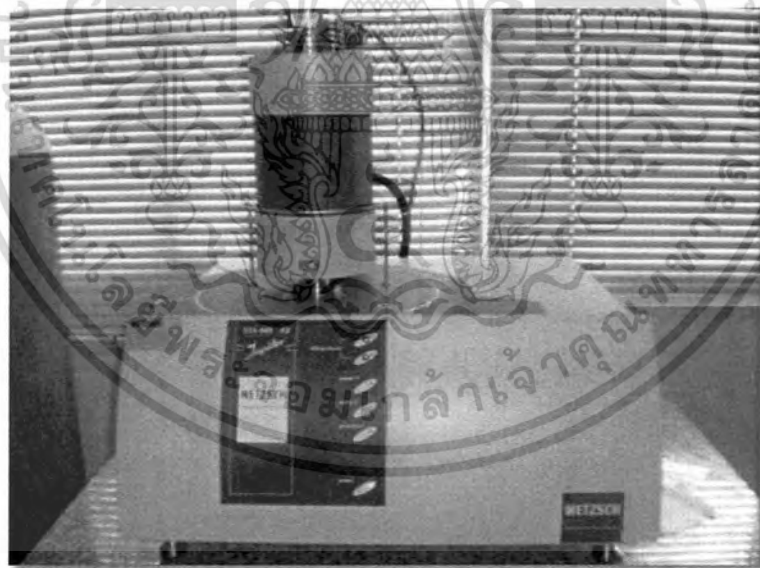
เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

ทำในบรรยากาศ  
อัตราการไหลของก๊าซไนโตรเจน

ไนโตรเจน  
20 มิลลิลิตร/นาที



รูปที่ 3.18 (a) แสดงตัวอย่างถ้วยวิเคราะห์ (b) แสดงการวางถ้วยวิเคราะห์บนแท่นใส่ตัวอย่างในเทคนิค DSC



รูปที่ 3.19 เครื่องดิฟเฟอเรนเชียล สแกนนิ่ง แคลอริมิเตอร์ (Differential scanning calorimetry) รุ่น DSC 2920

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า  
ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

### 3.15 การตรวจสอบสัณฐานวิทยาโดยใช้กล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด (Scanning electron microscope; SEM)

ซึ่งเทคนิคนี้จะใช้ในการศึกษาถึงลักษณะรูปร่างและขนาดของอนุภาคหรือสิ่งแปลกปลอมที่เกิดขึ้น เพื่อนำมาอธิบายถึงความสัมพันธ์ระหว่างปัจจัยในกระบวนการเตรียมที่แตกต่างกันซึ่งมีผลต่อผลผลิตที่เตรียมได้โดยเริ่มจากการเตรียมตัวอย่างที่มีลักษณะเป็นผงสีขาวให้เป็นสารแขวนลอย (Suspension) โดยนำไปละลายด้วยอะซิโตน (Acetone) หรือเอทิลแอลกอฮอล์ (Ethyl alcohol) แล้วทำการอัลตราโซนิก (Ultrasonic) ประมาณ 5-30 นาที อนุภาคตัวอย่างจะกระจายตัวออกจากนั้นติดเทปคาร์บอน (Carbon tapes) บนแท่นอะลูมิเนียม (Stub) แล้วติดแผ่นทองแดงลงไป ต่อมาค่อยๆหยดสารตัวอย่างที่เตรียมไว้ลงตรงกลางแผ่นทองแดงประมาณ 1-2 หยด ทิ้งไว้ให้แห้งที่อุณหภูมิห้องหลังจากนั้นนำไปเคลือบผิวหน้าของชิ้นงานด้วยทองคำบริสุทธิ์โดยใช้เทคนิคสปัตเตอริง (Sputtering) เป็นเวลา 30 วินาที แล้วนำไปตรวจสอบสัณฐานวิทยาโดยใช้กล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด (SEM) ดังแสดงในรูปที่ 3.20



รูปที่ 3.20 กล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด (Scanning electron microscope) รุ่น Hitachi SU-70

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

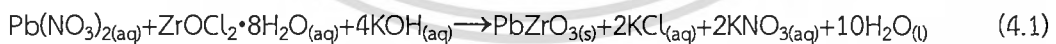
## บทที่ 4

### ผลการวิจัยและอภิปรายผลการวิจัย

ในช่วงตลอดระยะเวลาที่ผ่านมาภายใต้การสนับสนุนของโครงการ คณะผู้วิจัยได้ทำการศึกษาและค้นคว้าข้อมูลต่างๆที่เกี่ยวข้องกับงานวิจัย และจัดซื้อสารเคมีที่จำเป็นต่อการเตรียมผงผลึกออกไซด์ในระบบต่างๆทั้งหมด 12 ระบบด้วยกัน อันประกอบไปด้วย เลดเซอร์โคเนต (PbZrO<sub>3</sub>) แบเรียมไททานเนตทั้งหมด 4 โครงสร้าง คือ BaTiO<sub>3</sub> BaTi<sub>4</sub>O<sub>9</sub> Ba<sub>2</sub>Ti<sub>9</sub>O<sub>20</sub> BaTi<sub>2</sub>O<sub>5</sub> แบเรียมเซอร์โคเนต (BaZrO<sub>3</sub>) แบเรียมเซอร์โคเนียมไททานเนต Ba(Zr<sub>x</sub>Ti<sub>1-x</sub>)O<sub>3</sub> ที่สัดส่วนองค์ประกอบ  $x = 0.3$  แคลเซียมทังสเตต (CaWO<sub>4</sub>) ทินออกไซด์เจือด้วยแอนติโมนี (SnO<sub>2</sub>-ATO) สารประกอบไททานเนียมไดออกไซด์เจือด้วยคอปเปอร์ (Cu-doped TiO<sub>2</sub>) สารประกอบไททานเนียมไดออกไซด์เจือด้วยวานาเดียม (V-doped TiO<sub>2</sub>) และสารประกอบแมงกานีสซิงค์ไพโรฟอสเฟต (Mn<sub>x</sub>Zn<sub>(2-x)</sub>P<sub>2</sub>O<sub>7</sub>)

#### 4.1 ผลการวิจัยและอภิปรายผลการวิจัยการสังเคราะห์ผงผลึกนาโนเลดเซอร์โคเนต (PbZrO<sub>3</sub>) ด้วยวิธีโซโนเคมีเปรียบเทียบกับวิธีการตกตะกอน

ในส่วนนี้นั้นจะกล่าวถึงผลการวิจัยและการอภิปรายผลการวิจัยที่ได้ทำการศึกษาการสังเคราะห์ผงผลึกเลดเซอร์โคเนต (PbZrO<sub>3</sub>; PZ) ขนาดอนุภาคนาโนเมตรด้วยวิธีโซโนเคมีและวิธีการตกตะกอนร่วมจากการทำปฏิกิริยาของสารตั้งต้นระหว่างสารประกอบเลดไนเตรท (Pb(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>) เข้มข้น 1 mol/dm<sup>3</sup> และสารประกอบเซอร์โคเนียมออกซีคลอไรด์ ออกตะไฮเดรท (ZrOCl<sub>2</sub>·8H<sub>2</sub>O) เข้มข้น 1 mol/dm<sup>3</sup> ซึ่งทำปฏิกิริยากันในอัตราส่วน 1:1 โดยใช้สารละลายโพแทสเซียมไฮดรอกไซด์ (KOH) เข้มข้น 15 mol/dm<sup>3</sup> เป็นสารควบคุมความเป็นกรด-เบสเพื่อช่วยในการตกตะกอน ซึ่งปฏิกิริยาในการเกิดปฏิกิริยาเป็นไปดังสมการที่ (4.1)



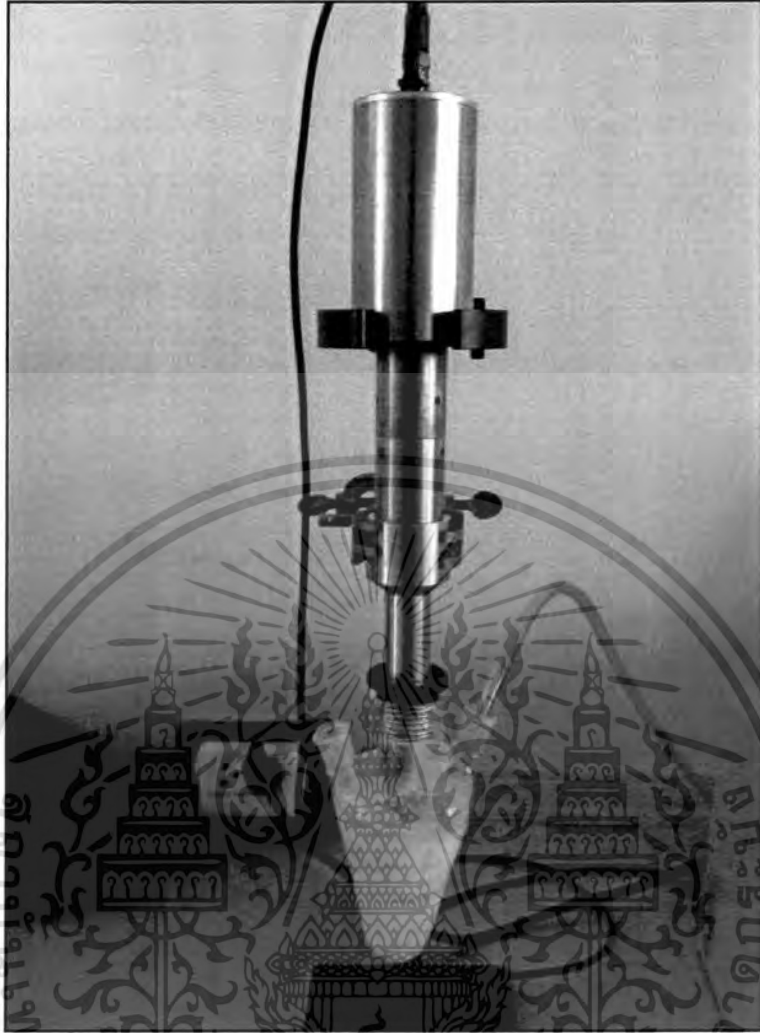
จากนั้นนำผงตัวอย่างที่เตรียมได้ไปทำการเผาแคลไซน์ที่อุณหภูมิ 400-900 °C เป็นเวลา 4 ชั่วโมง แล้วนำผงตัวอย่างทั้งก่อนการเผาแคลไซน์และผงตัวอย่างที่ผ่านการเผาแคลไซน์ที่อุณหภูมิ 400-900 °C ไปตรวจสอบเอกลักษณ์เฉพาะด้วยเทคนิคการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ (x-ray diffraction technique; XRD) เทคนิคการดูดกลืนรังสีอินฟราเรด (FT-IR spectroscopy) และเทคนิคการกระเจิงแสงย่านรามาน (Raman spectroscopy) เพื่อทำการศึกษาโครงสร้างผลึกและการเกิดเฟสเพอร์รอฟสไกต์ของผงผลึก PZ รวมถึงทำการศึกษาอิทธิพลของอุณหภูมิการเผาแคลไซน์ที่มีต่อการเกิดเฟสเพอร์รอฟสไกต์ของผงผลึก PZ ที่เตรียมได้จากวิธีโซโนเคมีเปรียบเทียบกับวิธีการตกตะกอน โดยงานวิจัยนี้เป็น

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

งานวิจัยแรกที่ทำการศึกษาสังเคราะห์ผงผลึก PZ ด้วยวิธีโซโนเคมี และเป็นงานวิจัยแรกที่ทำการศึกษาและอธิบายถึงกลไกการเกิดเฟสเพอโรฟสไกต์ของสารประกอบเพอโรฟสไกต์ PZ และนอกจากนี้ ในงานวิจัยนี้ยังได้ทำการศึกษาลักษณะทางสัณฐานวิทยาของอนุภาค PZ ที่เตรียมได้จากทั้งสองวิธีด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องผ่าน (transmission electron microscope; TEM) และท้ายที่สุด งานวิจัยนี้ได้ทำการศึกษาพฤติกรรมทางความร้อนของผงผลึก PZ ขนาดอนุภาคระดับนาโนเมตร ที่เตรียมได้จากทั้งสองวิธีคือ วิธีโซโนเคมีและวิธีการตกตะกอนร่วมเปรียบเทียบกับพฤติกรรมทางความร้อนของเซรามิก PZ ซึ่งมีขนาดอนุภาคในระดับไมโครเมตร ที่เตรียมได้จากวิธีปฏิกิริยาสถานะของแข็ง ซึ่งนำมาจากงานวิจัยที่ผ่านมา [27] ด้วยเทคนิคดิฟเฟอเรนเชียลสแกนนิ่งแคลอริเมทรี (differential scanning calorimetry; DSC) โดยในเนื้อหาบทที่ 4 นั้นจะทำการรายงานผลการสังเคราะห์ผงผลึกเพอโรฟสไกต์ PZ ด้วยวิธีโซโนเคมีและวิธีการตกตะกอนร่วมตามลำดับ

#### 4.1.1 การสังเคราะห์ผงผลึกเลดเซอร์โคเนต ( $\text{PbZrO}_3$ ; PZ) ด้วยวิธีโซโนเคมี

การสังเคราะห์ผงผลึก PZ ด้วยวิธีโซโนเคมีทำได้โดยนำสารตั้งต้น  $\text{ZrOCl}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$  เข้มข้น  $1 \text{ mol/dm}^3$  ผสมกับสารละลาย  $\text{KOH}$  เข้มข้น  $15 \text{ mol/dm}^3$  แล้วนำสารผสมที่ได้ไปใส่ในภาชนะเฉพาะสำหรับวิธีโซโนเคมี จากนั้นทำการหยดสารละลาย  $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$  เข้มข้น  $1 \text{ mol/dm}^3$  ใส่ในสารผสมพร้อมกับเปิดเครื่องส่งผ่านคลื่นโซโนเคมีเป็นเวลา 20 นาที โดยควบคุมค่า pH ตลอดการทดลองเท่ากับ 14 เมื่อครบเวลา 20 นาทีแล้วจะได้สารตัวอย่างออกมาในลักษณะเป็นสารประกอบคอลลอยด์สีขาวขุ่นดังแสดงดังรูปที่ 4.1

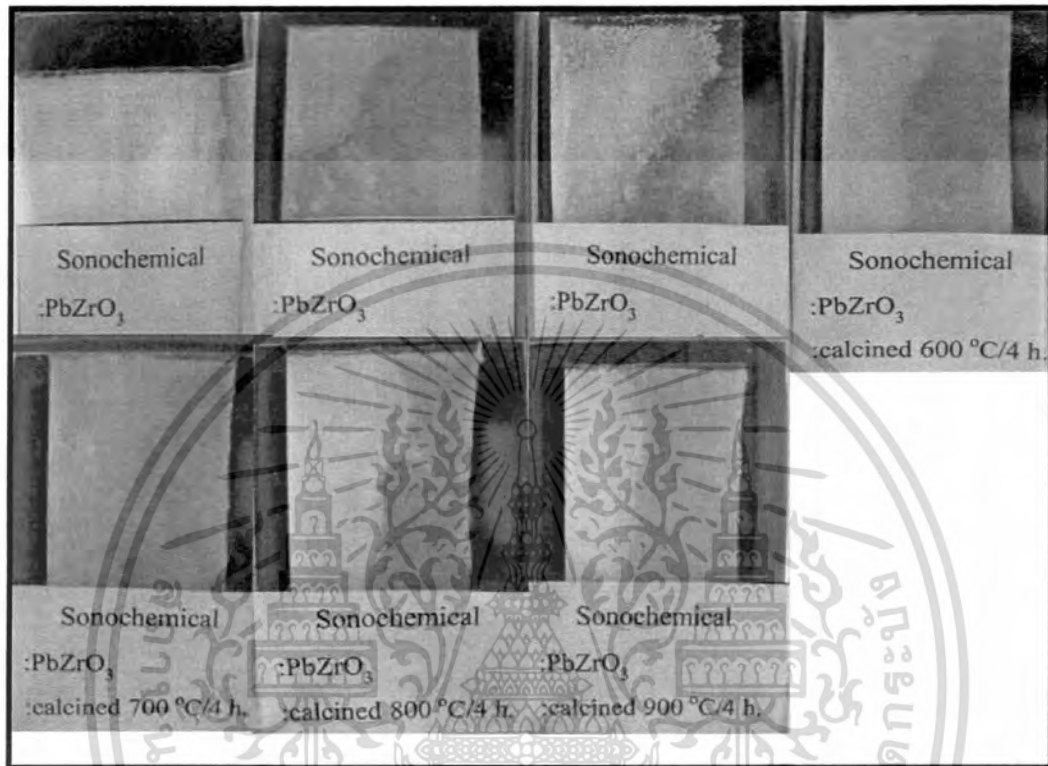


รูปที่ 4.1 แสดงลักษณะของสารตัวอย่างที่สังเคราะห์ได้หลังจากทำการส่งผ่านคลื่นโซโนเป็นเวลา 20 นาที

จากนั้นนำสารที่สังเคราะห์ได้มาทำการปั่นเหวี่ยงเพื่อแยกตะกอนพร้อมทั้งล้างตะกอนด้วยน้ำปราศจากไอออน (DI) จนมีค่า pH เท่ากับ 7 จากนั้นทำการอบที่อุณหภูมิ  $80^{\circ}\text{C}$  เป็นเวลา 24 ชั่วโมง จะได้สารตัวอย่างออกมามีลักษณะเป็นผงละเอียด สีขาว ซึ่งเรียกผงตัวอย่างที่สังเคราะห์ได้เมื่อยังไม่ผ่านกระบวนการเผาแคลไซน์นี้ว่า ผงตัวอย่างก่อนการแคลไซน์ (as-prepared) ต่อจากนั้นจึงนำผงผลึกที่สังเคราะห์ได้นี้มาทำการเผาแคลไซน์ที่อุณหภูมิ  $400-900^{\circ}\text{C}$  เป็นเวลา 4 ชั่วโมง โดยใช้อัตราการขึ้น-ลงของอุณหภูมิเท่ากับ  $10^{\circ}\text{C}$  ต่อนาที ได้ผงผลึกซึ่งมีลักษณะทางกายภาพเป็นผงละเอียด มีสีแตกต่างกันดังแสดงในรูปที่ 4.2 ซึ่งผงตัวอย่างก่อนการเผาแคลไซน์ (as-prepared) จะมีลักษณะเป็นผงสีขาว ส่วนผงตัวอย่างที่ผ่านการเผาแคลไซน์ที่อุณหภูมิ  $400-500^{\circ}\text{C}$  จะมีสีเหลืองเข้ม จากนั้นเมื่ออุณหภูมิในการเผาแคลไซน์เพิ่มสูงขึ้นเป็น  $600-900^{\circ}\text{C}$  พบว่า ผงผลึก PZ ที่ได้จะมีสีเป็นสีเหลืองอ่อน จากนั้นจึงนำผงที่สังเคราะห์ได้ทั้งที่ยังไม่ผ่านการเผาแคลไซน์และที่ผ่านการเผาแคลไซน์ที่อุณหภูมิ

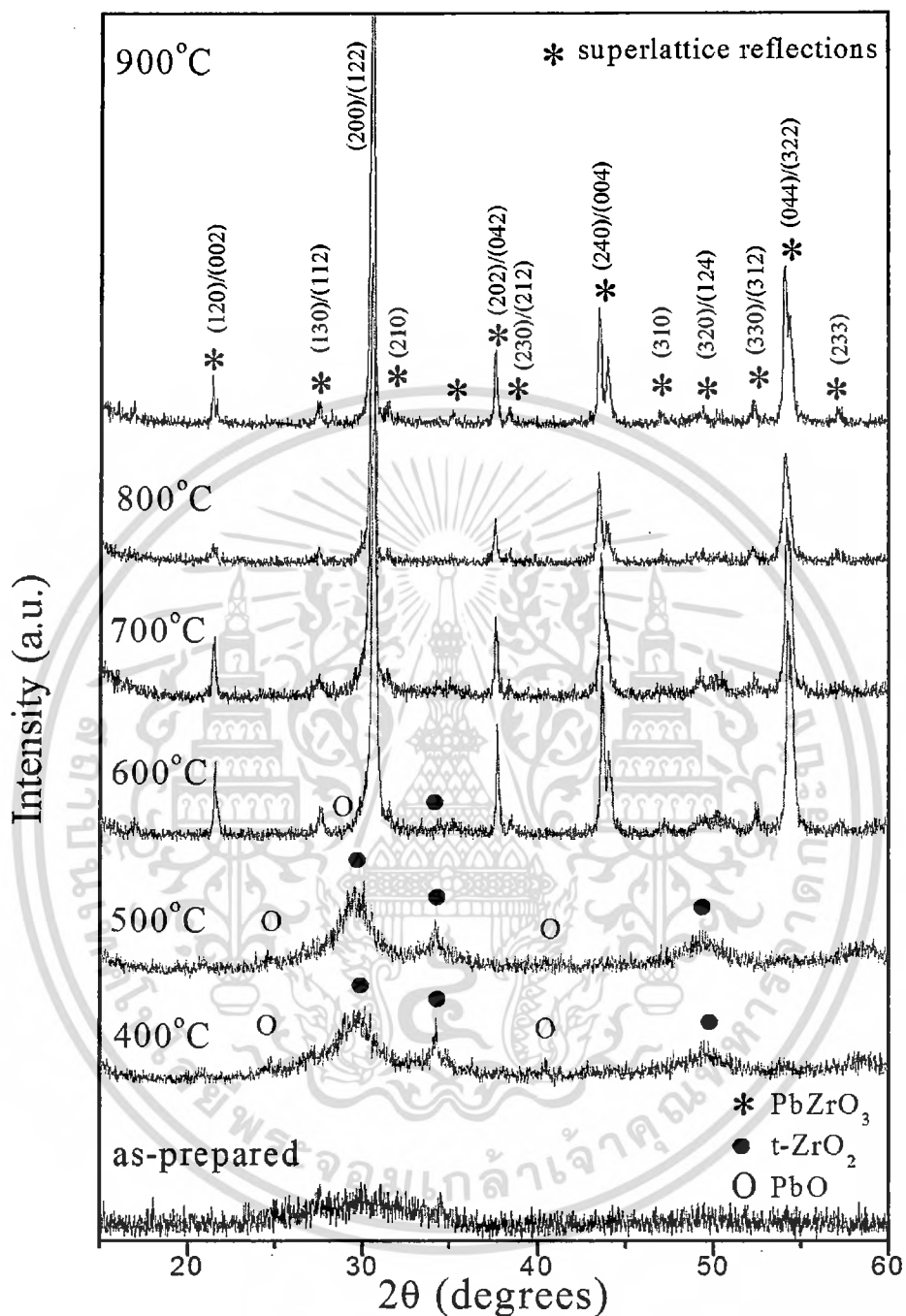
เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

400-900 °C ไปทำการตรวจสอบโครงสร้างผลึกและการเกิดเฟสเพอรอฟสไกต์ด้วยเทคนิคการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ (XRD) ซึ่งได้รูปแบบการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ดังแสดงในรูปที่ 4.3



รูปที่ 4.2 แสดงการเปรียบเทียบลักษณะทางกายภาพ (สี) ของผงตัวอย่างที่สังเคราะห์ได้จากวิธีโซโนเคมีที่เวลา 20 นาที ทั้งที่ยังไม่ผ่านการเผาแคลไซน์ (as-prepared) และที่ผ่านการเผาแคลไซน์ที่อุณหภูมิ 400-900 °C เป็นเวลา 4 ชั่วโมง

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้



รูปที่ 4.3 แสดงรูปแบบการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ของผงผลึก PZ ที่สังเคราะห์ได้จากวิธีโซโนเคมีเป็นเวลา 20 นาที ทั้งที่ไม่ผ่านการเผาแคลไซน์ (as-prepared) และผ่านการเผาแคลไซน์ที่อุณหภูมิ 400-900 °C เป็นเวลา 4 ชั่วโมง

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

จากรูปที่ 4.3 พบว่า รูปแบบการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ที่ได้จากผงผลึกก่อนการเผาแคลไซน์ (as-prepared) มีลักษณะสอดคล้องกับรูปแบบการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ของสารประกอบที่แสดงเฟสชนิดอสัณฐาน (amorphous phase) ซึ่งเมื่อทำการตรวจสอบแล้วปรากฏว่า เฟสอสัณฐานที่แสดงอยู่ในรูปแบบการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ของผงผลึกก่อนการเผาแคลไซน์ (as-prepared) ดังกล่าวนั้น สอดคล้องกับเฟสอสัณฐานของสารประกอบเซอร์โคเนียมไฮดรอกไซด์ ( $Zr(OH)_4$ ) เนื่องจากพีกรูปแบบการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ของสารประกอบ  $Zr(OH)_4$  ที่เป็นเฟสชนิดอสัณฐานดังกล่าวจะมีลักษณะเป็นพีกฐานกว้าง (broad peak) มีจุดศูนย์กลางของพีกอยู่ที่บริเวณ  $2\theta = 30^\circ$  [28, 29] ซึ่งตรงกันกับรูปแบบการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ที่ได้จากผงผลึกก่อนการเผาแคลไซน์ (as-prepared) ดังแสดงในรูปที่ 4.3 โดยเฟสอสัณฐานของสารประกอบเซอร์โคเนียมไฮดรอกไซด์ชนิดดังกล่าวนี้เกิดจากการที่สารตั้งต้นเซอร์โคเนียมออกไซด์คลอไรด์ออกตะไฮเดรท ( $ZrOCl_2 \cdot 8H_2O$ ) เกิดปฏิกิริยากับสารละลายโพแทสเซียมไฮดรอกไซด์ (KOH) เข้มข้น โดยเมื่อสารทั้ง 2 ชนิดเกิดปฏิกิริยากันแล้วจะทำให้เกิดเป็นสารประกอบเซอร์โคเนียมไฮดรอกไซด์ ( $Zr(OH)_4$ ) ซึ่งมีลักษณะเป็นคอลลอยด์สีขาวขุ่น ซึ่งผลที่ได้จากรูปแบบการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ของผงตัวอย่างก่อนการเผาแคลไซน์นี้สอดคล้องกับรูปแบบการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ของผงตัวอย่างก่อนการแคลไซน์ที่เตรียมได้จากงานวิจัยของ T. Ko และ D. K. Hwang [30] และงานวิจัยของ Camargo และคณะ [29] โดยในงานวิจัยของ T. Ko และ D. K. Hwang ได้ทำการสังเคราะห์ผงผลึกเพอรอฟสไกต์ PZ ด้วยวิธีการตกตะกอนร่วมซึ่งอาศัยการสลายตัวของสารประกอบยูเรีย ( $(NH_2)_2CO$ ) และสารประกอบไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์ ( $H_2O_2$ ) เป็นตัวช่วยให้เกิดตะกอน โดยสารตั้งต้นที่ใช้คือเลดไนเตรท ( $Pb(NO_3)_2$ ) และเซอร์โคเนียมออกไซด์คลอไรด์ออกตะไฮเดรท ( $ZrOCl_2 \cdot 8H_2O$ ) ซึ่งพบว่า ตัวอย่างที่สังเคราะห์ได้หลังจากสิ้นสุดปฏิกิริยาโดยไม่ผ่านการเผาแคลไซน์นั้นแสดงรูปแบบการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์เป็นพีกฐานกว้างมีจุดศูนย์กลางที่ตำแหน่ง  $30^\circ$  เช่นเดียวกับการสังเคราะห์ด้วยวิธีโซโนเคมี (งานวิจัยนี้) ซึ่งเมื่อทำการตรวจสอบแล้วพบว่าพีกที่บริเวณดังกล่าวเป็นลักษณะเฉพาะของเฟสอสัณฐานของสารประกอบเซอร์โคเนียมไฮดรอกไซด์ [30] ส่วนงานวิจัยของ Camargo [29] และคณะนั้นได้ทำการสังเคราะห์ผงผลึกเพอรอฟสไกต์ PZ ด้วยวิธีปฏิกิริยาเปอร์ออกไซด์ โดยอาศัยการเกิดปฏิกิริยาการสลายตัวของสารประกอบเปอร์ออกไซด์เป็นตัวควบคุมสภาวะความเป็นเบสและเป็นตัวช่วยให้เกิดตะกอน โดยสารตั้งต้นที่ใช้คือสารประกอบเลดไนเตรท ( $Pb(NO_3)_2$ ) และเซอร์โคเนียมออกไซด์ไนเตรท ( $ZrO(NO_3)_2$ ) ซึ่งเมื่อสิ้นสุดการเกิดปฏิกิริยาแล้วนำตะกอนที่สังเคราะห์ได้ไปทำการตรวจสอบเอกลักษณ์ด้วยเทคนิคการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ พบว่า ผงตัวอย่างแสดงรูปแบบการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์สอดคล้องกับเฟสอสัณฐานของสารประกอบเซอร์โคเนียมไฮดรอกไซด์เช่นกัน ซึ่งจากงานวิจัยที่ผ่านมาแสดงให้เห็นว่าก่อนการเผาแคลไซน์นั้นสารตั้งต้นไม่สามารถเกิดปฏิกิริยาเป็นเฟสเพอรอฟสไกต์ PZ ได้ [28, 30] โดยเฟสที่พบในตัวอย่างก่อนการเผาแคลไซน์ก็คือสารประกอบเซอร์โคเนียมไฮดรอกไซด์ซึ่งยืนยันได้โดยรูปแบบการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ที่ตรวจพบ แต่อย่างไรก็ตาม ผงตัวอย่างที่สังเคราะห์ได้จากสารตั้งต้น เลดไนเตรท ( $Pb(NO_3)_2$ ) และเซอร์โคเนียมออกไซด์คลอไรด์ออกตะไฮเดรท ( $ZrOCl_2 \cdot 8H_2O$ ) หรือ เลดไนเตรท ( $Pb(NO_3)_2$ ) และเซอร์โคเนียมออกไซด์ไนเตรท ( $ZrO(NO_3)_2$ ) ที่สภาวะก่อนการเผาแคลไซน์นั้นไม่ได้เกิดเป็นเฟสของ

สารประกอบเซอร์โคเนียมไฮดรอกไซด์เพียงชนิดเดียวเท่านั้น แต่จะเกิดเป็นเฟสออสฐานของสารประกอบ 2 ชนิดผสมกันอยู่ ซึ่งสารประกอบชนิดที่ 2 ที่เป็นองค์ประกอบอยู่ในผงตัวอย่างด้วยนั้นก็คือ สารประกอบเลดไฮดรอกไซด์ ( $\text{Pb}(\text{OH})_2$ ) โดยในงานวิจัยของ C. Jin และคณะ [31] ซึ่งทำการสังเคราะห์สารประกอบ  $\text{Pb}(\text{OH})_2$  ในสภาวะเบส ได้รายงานไว้ว่า เมื่อมีสารตั้งต้น  $\text{Pb}^{2+}$  อยู่ในสารละลายที่มีสภาพแวดล้อมของความเป็นเบสเข้มข้น จะทำให้  $\text{Pb}^{2+}$  ที่อยู่ในสารละลายนั้นเกิดปฏิกิริยากับไฮดรอกไซด์ไอออน ( $\text{OH}^-$ ) ที่อยู่ในสภาวะเบสทันทีและเกิดเป็นสารประกอบเลดไฮดรอกไซด์  $\text{Pb}(\text{OH})_2$  ซึ่งโดยปกติแล้วจะแสดงพีคหลักในรูปแบบการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์อยู่ที่ตำแหน่ง  $2\theta = 35^\circ$  แต่สารประกอบเลดไฮดรอกไซด์  $\text{Pb}(\text{OH})_2$  ที่อยู่ในสภาวะเบสเข้มข้นนั้นสามารถเปลี่ยนรูปจาก  $\text{Pb}(\text{OH})_2$  ไปอยู่ในรูปของเลดไฮดรอกไซด์ไอออน  $\text{Pb}(\text{OH})_3^-$  ซึ่งเป็นไอออนละลายอยู่ในสารละลาย ซึ่งในกรณีนี้ ในงานวิจัยของ R. Zhu และคณะ ซึ่งทำการสังเคราะห์ผลึกเลดแลนทานัมเซอร์โคเนตไททาเนต (lead lanthanum zirconate titanate; PLZT) ด้วยวิธีการไฮโดรเทอร์มอล โดยใช้สารตั้งต้นเป็นเลดไนเตรท ( $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ ) แลนทานัมไนเตรท ( $\text{La}(\text{NO}_3)_3$ ) เซอร์โคเนียมไนเตรท ( $\text{Zr}(\text{NO}_3)_4$ ) และเตตระบิวทิลไททาเนต ( $(\text{C}_4\text{H}_9\text{O})_4\text{Ti}$ ) ทำปฏิกิริยากันในสภาวะเบสเข้มข้นของสารละลายโพแทสเซียมไฮดรอกไซด์ ( $\text{KOH}$ ) ได้ทำการอธิบายไว้ว่าสารตั้งต้น  $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$  จะทำปฏิกิริยากับไฮดรอกไซด์ไอออนแล้วเกิดเป็นสารประกอบ  $\text{Pb}(\text{OH})_2$  ขึ้นที่ แต่ที่สภาวะ  $\text{pH} > 9.34$  จะทำให้ความสามารถในการละลายของสารประกอบ  $\text{Pb}(\text{OH})_2$  มีเพิ่มมากขึ้น ส่งผลทำให้มีสารประกอบ  $\text{Pb}(\text{OH})_2$  บางส่วนเกิดการละลายไปอยู่ในรูปของเลดไฮดรอกไซด์ไอออน ( $\text{Pb}(\text{OH})_3^-$ ) ซึ่งเมื่อผ่านกระบวนการปั่นเหวี่ยงและล้างด้วยน้ำปราศจากไอออน จะทำให้เลดไฮดรอกไซด์ไอออนในรูปนี้ถูกล้างออกไปพร้อมกับน้ำ ดังนั้นเฟสของสารประกอบเลดไฮดรอกไซด์ ( $\text{Pb}(\text{OH})_2$ ) ที่เกิดขึ้นในตัวอย่างจึงมีปริมาณน้อยกว่าเมื่อเทียบกับเฟสของสารประกอบเซอร์โคเนียมไฮดรอกไซด์ ( $\text{Zr}(\text{OH})_4$ ) นอกจากนี้ สารประกอบเลดไฮดรอกไซด์ ( $\text{Pb}(\text{OH})_2$ ) ที่เกิดขึ้นเป็นสารประกอบที่มีความเป็นผลึกต่ำกว่าสารประกอบเซอร์โคเนียมไฮดรอกไซด์ ( $\text{Zr}(\text{OH})_4$ ) อีกทั้งพีคหลักของสารประกอบ ( $\text{Pb}(\text{OH})_2$ ) ที่แสดงในรูปแบบการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์นั้นเกิดขึ้นที่ตำแหน่ง  $2\theta = 35^\circ$  ซึ่งเป็นตำแหน่งที่ใกล้เคียงกับสารประกอบเซอร์โคเนียมไฮดรอกไซด์ ( $2\theta = 35^\circ$ ) ดังนั้นจึงทำให้ในรูปแบบการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์นั้นไม่พบพีคของสารประกอบออสฐานเลดไฮดรอกไซด์ ปรากฏในรูปแบบการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ ดังนั้นจึงสรุปว่าสารตัวอย่างที่สังเคราะห์ได้จากวิธีโซโนเคมีที่สภาวะการส่งผ่านคลื่น 20 นาที่ โดยยังไม่ผ่านการเผาแคลไซน์ (as-prepared) ประกอบไปด้วยเฟสผสมระหว่างสารประกอบเลดไฮดรอกไซด์ ( $\text{Pb}(\text{OH})_2$ ) และสารประกอบเซอร์โคเนียมไฮดรอกไซด์ ( $\text{Zr}(\text{OH})_4$ )

จากนั้นเมื่อนำผงตัวอย่างไปทำการเผาแคลไซน์ที่อุณหภูมิ 400 และ 500 °C แล้วนำมาตรวจวิเคราะห์ด้วยเทคนิคการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ พบว่า รูปแบบการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ที่ได้นั้นมีลักษณะแตกต่างไปจากรูปแบบการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ของผงตัวอย่างก่อนการเผาแคลไซน์ (as-prepared) โดยที่อุณหภูมิ 400 และ 500 °C นั้นตรวจพบเฟสหลักซึ่งสอดคล้องกับเฟสของสารประกอบเซอร์โคเนียมไดออกไซด์ ( $\text{ZrO}_2$ ) และตรวจพบเฟสรองซึ่งสอดคล้องกับเฟสของสารประกอบเลดออกไซด์ ( $\text{PbO}$ ) โดยไม่พบพีคเอกลักษณ์เฉพาะของสารประกอบเพอโรฟสไกต์ PZ แต่อย่างใด ซึ่งจากรูป

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น เมื่อนำมาใช้ประโยชน์ในการค้าไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

ที่ 4.3 (400 และ 500 °C) พีกที่บริเวณ  $2\theta = 29.9^\circ$   $34.8^\circ$  และ  $49.9^\circ$  (แสดงแทนด้วยสัญลักษณ์วงกลมสีดำ (●)) นั้นสอดคล้องกับพีกการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ของระนาบ (1 0 1) (0 0 2) และ (1 1 2) ของสารประกอบเซอร์โคเนียมไดออกไซด์ ( $ZrO_2$ ) ซึ่งพีกที่ได้ทั้งหมดนี้ตรงกับพีกที่ระบุอยู่ในชุดข้อมูลมาตรฐาน (JCPDS) หมายเลข 79-1769 แสดงโครงสร้างผลึกเป็นแบบเตตระโกนอล ซึ่งต่อไปนี้จะเขียนแทนเฟสของสารประกอบเซอร์โคเนียมไดออกไซด์ที่มีโครงสร้างแบบเตตระโกนอลด้วยตัวย่อ t- $ZrO_2$  หรือ t-Z ส่วนพีกที่บริเวณ  $2\theta = 24.8^\circ$  และ  $42.2^\circ$  (แทนด้วยสัญลักษณ์วงกลมสีขาว (○)) นั้นสอดคล้องกับพีกการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ของระนาบ (1 1 0) และ (2 1 0) ของสารประกอบเลดออกไซด์ ( $PbO$ ) ซึ่งพีกที่ได้นี้ตรงกับพีกที่ระบุอยู่ในชุดข้อมูลมาตรฐาน (JCPDS) หมายเลข 65-2826 มีโครงสร้างผลึกเป็นแบบออร์โธโรมบิก ซึ่งเฟสของสารประกอบออกไซด์ทั้งสองชนิดในที่นี้จะถูกเรียกว่าเฟสกึ่งกลาง (intermediate phase) เนื่องจากเป็นเฟสที่เกิดอยู่ระหว่างการเกิดเฟสสัณฐานของสารประกอบไฮดรอกไซด์และการเกิดเฟสเพอรอสไกต์ของสารประกอบเพอรอสไกต์ PZ ซึ่งในงานวิจัยของ C. Jin และคณะ [31] อธิบายว่าสารประกอบเลดไฮดรอกไซด์ ( $Pb(OH)_2$ ) นั้นเมื่อได้รับการกระตุ้นด้วยความร้อนจะเกิดปฏิกิริยาการกำจัดน้ำ (Dehydration) เกิดเป็นสารประกอบเลดออกไซด์ ( $PbO$ ) ดังสมการที่ (4.2) [31] จึงทำให้ในงานวิจัยนี้นั้นเชื่อว่า เมื่อทำการให้ความร้อนแก่สารตัวอย่างโดยการเผาแคลไซน์แล้วจะส่งผลให้สารประกอบเซอร์โคเนียมไฮดรอกไซด์ ( $Zr(OH)_4$ ) นั้นเกิดปฏิกิริยาการกำจัดน้ำ (Dehydration) เช่นเดียวกันกับปฏิกิริยาที่เกิดในสารประกอบเลดไฮดรอกไซด์ โดยแสดงปฏิกิริยาการกำจัดน้ำของสารประกอบเซอร์โคเนียมไฮดรอกไซด์ ( $Zr(OH)_4$ ) ได้ดังสมการที่ (4.3)



ดังนั้น จากรูปแบบการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ของผงตัวอย่างที่สังเคราะห์โดยวิธีโซโนเคมี ที่อุณหภูมิการเผาแคลไซน์เท่ากับ 400-500 °C (รูปที่ 4.3) จึงแสดงให้เห็นว่า ที่อุณหภูมิ 400-500 °C ผงตัวอย่างก่อนการเผาแคลไซน์ซึ่งก็คือสารประกอบเลดไฮดรอกไซด์ ( $Pb(OH)_2$ ) และสารประกอบเซอร์โคเนียมไฮดรอกไซด์ ( $Zr(OH)_4$ ) จะถูกเปลี่ยนเป็นสารประกอบเลดออกไซด์ ( $PbO$ ) และสารประกอบเซอร์โคเนียมไดออกไซด์ ( $ZrO_2$ ) ซึ่งสารประกอบ  $ZrO_2$  โดยทั่วไปนั้นจะมีโครงสร้างผลึกได้ 3 รูปแบบ คือ โครงสร้างแบบโมโนคลินิก โครงสร้างแบบเตตระโกนอล และโครงสร้างแบบคิวบิก [32] ซึ่งในที่นี้ เมื่อทำการตรวจสอบโครงสร้างผลึกด้วยเทคนิคการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์แล้วพบว่าสารประกอบเซอร์โคเนียมไดออกไซด์ที่เกิดขึ้นมีโครงสร้างผลึกเป็นแบบเตตระโกนอล (t- $ZrO_2$ ) โดยเฟสของสารประกอบออกไซด์ที่ถูกตรวจพบโดยเทคนิคการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ในงานวิจัยนี้สอดคล้องกับผลที่ได้จากงานวิจัยของ Carmago [28] โดยในงานวิจัยของ Carmago และคณะ

พบว่า สารประกอบออกไซด์ฐานไฮดรอกไซด์จะเปลี่ยนไปเป็นสารประกอบเลดออกไซด์ (PbO) และ สารประกอบเซอร์โคเนียมไดออกไซด์ที่มีโครงสร้างแบบเตตระโกนอล ( $t\text{-ZrO}_2$ ) ที่อุณหภูมิ 500 และ 550 °C ก่อนจะเปลี่ยนไปเป็นเฟสเพอโรฟสไกต์ที่อุณหภูมิ 600 °C ซึ่งยืนยันได้จากผลรูปแบบการ เลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ที่ได้ [28] นอกจากนี้ การสังเคราะห์ผงผลึกเพอโรฟสไกต์ PZ ด้วยกระบวนการ ทางเคมีอื่นๆ เช่น วิธีการตกตะกอนโดยอาศัยการสลายตัวของยูเรีย [30] และวิธีโซลเจล [7] ก็ตรวจ พบเฟสของสารประกอบเลดออกไซด์ (PbO) และเซอร์โคเนียมออกไซด์ ( $ZrO_2$ ) ที่อุณหภูมิต่ำกว่า 600 °C ด้วยเช่นเดียวกัน เช่น การสังเคราะห์ผงผลึก PZ ด้วยวิธีการตกตะกอนโดยใช้การสลายตัว ของยูเรียพบเฟสที่กกลางซึ่งเป็นของสารประกอบเลดออกไซด์ (PbO) และ เซอร์โคเนียมไดออกไซด์ทั้ง ที่มีโครงสร้างแบบโมนอกลิติก ( $m\text{-ZrO}_2$ ) และเตตระโกนอล ( $t\text{-ZrO}_2$ ) เกิดขึ้นที่อุณหภูมิ 300-550 °C [28] ส่วนในงานวิจัยของ E. D. Ion และคณะ ซึ่งทำการสังเคราะห์ผงผลึก PZ ด้วยกระบวนการโซล เจล ก็พบเฟสของสารประกอบ PbO เกิดขึ้นที่อุณหภูมิต่ำกว่า 500 °C [33] เป็นต้น จากผลการวิจัยที่ ได้จึงแสดงให้เห็นว่า ที่อุณหภูมิต่ำกว่า 500 °C นั้นสารตั้งต้นยังคงไม่สามารถเกิดปฏิกิริยากันเป็น สารประกอบเพอโรฟสไกต์ของ PZ ได้

จากนั้นเมื่ออุณหภูมิในการเผาแคลไซน์เพิ่มขึ้นเป็น 600 °C พบเฟสของสารประกอบ โครงสร้างเพอโรฟสไกต์เริ่มปรากฏขึ้นในรูปแบบการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ โดยเฟสหลักที่ปรากฏขึ้นนั้น แสดงรูปแบบการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์สอดคล้องกับรูปแบบการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ของสารประกอบเพ อโรฟสไกต์ PZ (จากรูป 1.3 แสดงด้วยสัญลักษณ์ \*) แสดงให้เห็นว่า สารตั้งต้นสามารถเกิดปฏิกิริยา กันเกิดเป็นสารประกอบเพอโรฟสไกต์ PZ ได้ที่อุณหภูมิ 600 °C แต่อย่างไรก็ตาม พบว่า ปฏิกิริยา การเกิดเฟสเพอโรฟสไกต์ PZ ดังกล่าวนี้อย่างเกิดขึ้นได้ไม่สมบูรณ์ เนื่องจากที่อุณหภูมิ 600 °C ยังคง พบพิคของเฟสแปลกปลอมปรากฏอยู่ ซึ่งเมื่อทำการตรวจสอบแล้วพบว่า เป็นพิคการเลี้ยวเบนรังสี เอกซ์ของสารประกอบ PbO และ  $t\text{-ZrO}_2$  แสดงให้เห็นว่าสารประกอบ PbO และ  $t\text{-ZrO}_2$  นั้นไม่ สามารถกำจัดให้หายไปได้ที่อุณหภูมิ 600 °C ปฏิกิริยาการเกิดสารประกอบเพอโรฟสไกต์ PZ จึง เกิดขึ้นได้ไม่สมบูรณ์ โดยเมื่อทำการคำนวณสัดส่วนของเฟสเพอโรฟสไกต์ (wt% perovskite) แล้ว พบว่า ที่อุณหภูมิ 600 °C มีค่าสัดส่วนของเฟสเพอโรฟสไกต์เท่ากับ 91.64% โดยการคำนวณนั้น สามารถคำนวณได้จากความเข้ม ( $I$ ) ของพิคหลักซึ่งเป็นพิคที่มีความเข้มมากที่สุดของทุกเฟสที่ปรากฏ อยู่ คือ เฟสเพอโรฟสไกต์ (เลดเซอร์โคเนต; PZ) เฟสของเลดออกไซด์ (PbO) และเซอร์โคเนียม ออกไซด์ ( $t\text{-ZrO}_2$ ) โดยสามารถคำนวณได้ดังสมการที่ (4.4) [34]

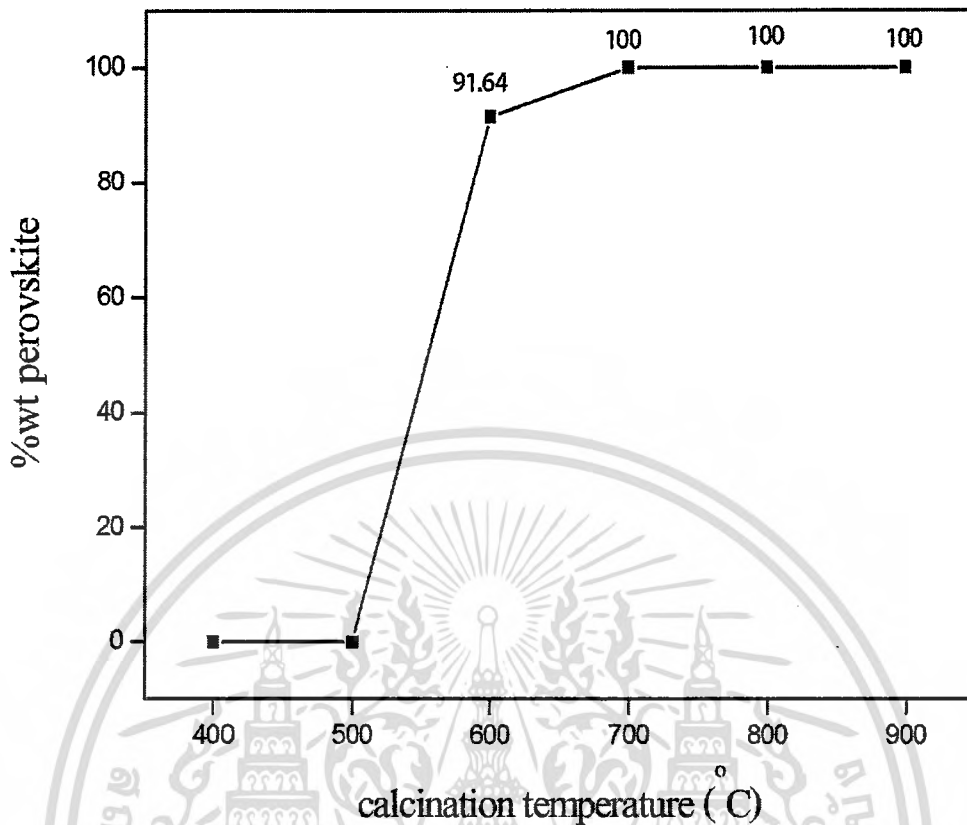
$$\%wt \text{ perovskite} = \frac{I_{\text{perovskite}}}{I_{\text{perovskite}} + I_{\text{PbO}} + I_{\text{t-ZrO}_2}} \times 100 \% \quad (4.4)$$

เมื่อ %wt perovskite คือ สัดส่วนของเฟสเพอโรฟสไกต์ (%)  
 $I_{\text{perovskite}}$  คือ ความเข้มของพิคเพอโรฟสไกต์ PZ (a.u.) โดยใช้พิคที่มี ความเข้มสูงที่สุด

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

$I_{PbO}$	คือ	ความเข้มของพีก PbO (a.u.) โดยใช้พีกที่มีความเข้มสูงที่สุด
$I_{t-ZrO_2}$	คือ	ความเข้มของพีก t-ZrO <sub>2</sub> (a.u.) โดยใช้พีกที่มีความเข้มสูงที่สุด

จากนั้นเมื่ออุณหภูมิในการเผาแคลไซน์เพิ่มขึ้นเป็น 700 800 และ 900 °C พบว่าพีกที่แสดงในรูปแบบการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ที่ได้ทั้งหมดนั้นสอดคล้องกับรูปแบบการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ของเฟสเพอรอฟสไกต์ PZ เพียงเฟสเดียว ซึ่งพีกรูปแบบการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ดังกล่าวนี้ตรงกับพีกรูปแบบการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ของผงผลึก PZ ที่ได้จากงานวิจัยที่ผ่านมาที่มีการใช้วิธีการทางเคมีในการสังเคราะห์ผงผลึก PZ [33] และตรงกับรูปแบบการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ที่ระบุอยู่ในชุดข้อมูลมาตรฐาน JCPDS หมายเลข 20-0608 โดยเมื่อทำการคำนวณสัดส่วนเฟสเพอรอฟสไกต์ (%) แล้วพบว่าทั้งอุณหภูมิ 700 800 และ 900 °C มีสัดส่วนของเฟสเพอรอฟสไกต์เท่ากับ 100% โดยแสดงความสัมพันธ์ระหว่างสัดส่วนของเฟสเพอรอฟสไกต์ (wt% perovskite) กับอุณหภูมิการเผาแคลไซน์ (°C) ได้ดังรูปที่ 4.4 ซึ่งจากรูปที่ 4.4 แสดงให้เห็นว่าอุณหภูมิการแคลไซน์นั้นมีอิทธิพลต่อการเกิดเฟสเพอรอฟสไกต์ PZ โดยเฟสเพอรอฟสไกต์นั้นไม่สามารถเกิดขึ้นได้เมื่อผงตัวอย่างยังไม่ผ่านกระบวนการเผาแคลไซน์ จากนั้นเมื่อนำผงตัวอย่างไปทำการเผาแคลไซน์ อิทธิพลของอุณหภูมิในการเผาแคลไซน์จะส่งผลต่อการเกิดเฟสเพอรอฟสไกต์ โดยสัดส่วนของเฟสเพอรอฟสไกต์จะเพิ่มสูงขึ้นเมื่ออุณหภูมิในการเผาแคลไซน์เพิ่มสูงขึ้น จนกระทั่งอุณหภูมิเพิ่มขึ้นถึง 700 800 และ 900 °C สัดส่วนของเฟสเพอรอฟสไกต์ที่ได้เท่ากับ 100 % ซึ่งในงานวิจัยที่ผ่านมาที่มีการสังเคราะห์สารประกอบเพอรอฟสไกต์ PZ ด้วยกระบวนการทางเคมี เช่น การสังเคราะห์ผงผลึก PZ ด้วยวิธีการตกตะกอน [30] วิธีไมโครอิมัลชัน [35] วิธีปฏิกิริยาเปอร์ออกไซด์ [36] วิธีปฏิกิริยาออกซาลेट [37] วิธีไฮโดรเทอร์มอล [38] และวิธีโซลเจล [33] ไม่มีการรายงานถึงสัดส่วนของเฟสเพอรอฟสไกต์ที่เกิดขึ้น ณ อุณหภูมิแคลไซน์ต่างๆ งานวิจัยนี้จึงเป็นงานวิจัยแรกที่ได้ทำการศึกษาอิทธิพลของอุณหภูมิแคลไซน์ที่มีต่อการเกิดเฟสเพอรอฟสไกต์ของสารประกอบ PZ พร้อมทั้งรายงานสัดส่วนของเฟสเพอรอฟสไกต์ (%) ไว้ในที่นี้ด้วย

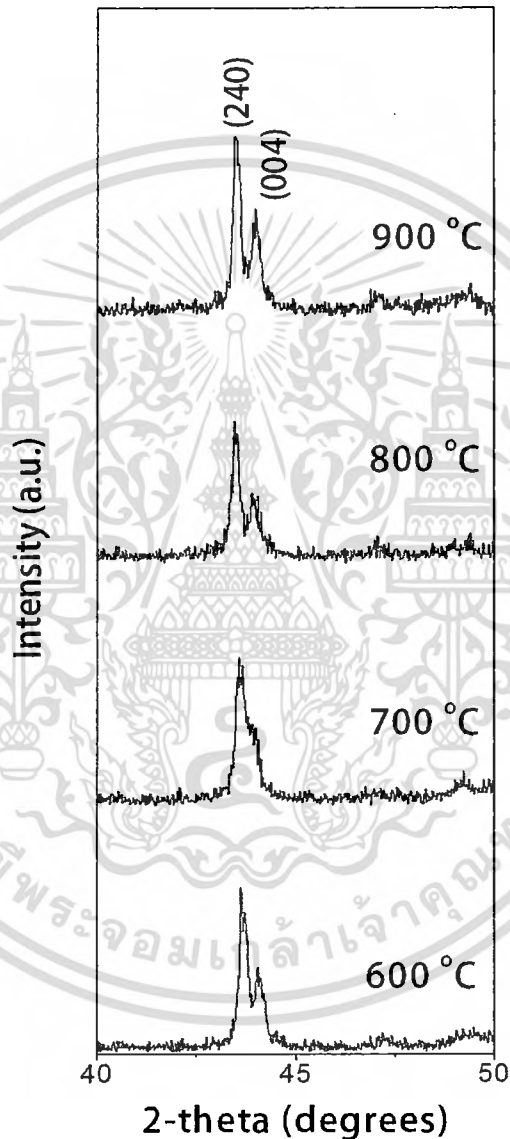


รูปที่ 4.4 กราฟความสัมพันธ์ระหว่างสัดส่วนของเฟสเพอโรฟสไกต์ (%wt perovskite) เทียบกับ อุณหภูมิการเผาแคลไซน์ (°C)

จากนั้นเมื่อทำการพิจารณารูปแบบการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ของผงผลึก PZ ที่แสดงในรูปที่ 4.3 นั้น จะสังเกตเห็นพีกในตำแหน่งที่แสดงด้วยสัญลักษณ์ (\*) ซึ่งเป็นพีกที่เกิดจากการเลื่อนของอะตอม  $Pb^{2+}$  ในลักษณะแอนติพาราเรลของสารประกอบแอนติเฟอร์โรอิเล็กทริก PZ ซึ่งมีโครงสร้างแบบ ออโรโรมบิก [39] (ดังแสดงในรูปที่ 2.12) ซึ่งการเกิดการเลื่อนของอะตอมในลักษณะดังกล่าวส่งผลให้รังสีเอกซ์ที่ผ่านเข้ามายังตัวอย่างผงผลึก PZ นั้นไม่สามารถแยกแยะการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ของ ระนาบ (h k l) ของทั้ง 4 หน่วยเซลล์ออกจากกันได้ เครื่องมือจึงสรุปว่าการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ของ ระนาบ (h k l) จากทั้ง 4 หน่วยเซลล์ดังกล่าวนี้เป็นเพียง 1 หน่วยเซลล์เท่านั้น จึงเกิดเป็นพีกขนาดเล็กที่ตำแหน่งต่างๆแสดงแทนด้วยสัญลักษณ์ (\*) ในรูปที่ 4.3 ซึ่งพีกดังกล่าวนี้ถูกเรียกว่า “ $\frac{1}{4}$  (h k l) superlattice reflections” ซึ่งการเกิดพีก “ $\frac{1}{4}$  (h k l) superlattice reflections” ดังกล่าวใน รูปแบบการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์จะช่วยยืนยันการมีโครงสร้างแบบออโรโรมบิกของสารประกอบ PZ ได้ [39, 40] นอกจากนี้ เมื่อสังเกตรูปแบบการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ที่ได้จากผงผลึก PZ ที่อุณหภูมิ 600-900 °C จากรูปที่ 4.3 จะสังเกตเห็นการแยกออกของพีกที่ระนาบ (2 4 0) และ (0 0 4) เกิดขึ้นใน

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

รูปแบบการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ที่ได้ (แสดงให้เห็นชัดเจนยิ่งขึ้นดังรูปที่ 4.5) โดยการแยกออกของฟีกที่ระนาบ (2 4 0) และ (0 0 4) ที่เกิดขึ้นนั้นเป็นลักษณะเฉพาะที่แสดงให้เห็นถึงการมีโครงสร้างผลึกแบบอโรธโรมบิกของสารประกอบเพอโรฟสไกต์ PZ [39-40, 41-42] ดังนั้นจึงเป็นการช่วยยืนยันว่าสารประกอบเพอโรฟสไกต์ PZ ที่สังเคราะห์ได้จากวิธีโซโนเคมีนั้นมีโครงสร้างผลึกเป็นแบบอโรธโรมบิก ซึ่งตรงกับโครงสร้างที่ระบุในชุดข้อมูลมาตรฐาน 20-0608



รูปที่ 4.5 แสดงรูปแบบการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์เฉพาะมุม  $2\theta = 40-50^\circ$  ซึ่งแสดงการแยกออกของระนาบ (2 4 0) และ (0 0 4) ของผลึก PZ ที่อุณหภูมิแคลไซน์เท่ากับ 600-900 °C

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

จากนั้นทำการคำนวณค่าแลตทิซพารามิเตอร์ ( $a$   $b$  และ  $c$ ) โดยการคำนวณค่าแลตทิซพารามิเตอร์เป็นไปตามสูตรการคำนวณค่าแลตทิซพารามิเตอร์ของโครงสร้างแบบอโรโรมบิก ดังสมการที่ (1.5) [43]

$$\frac{1}{d^2} = \frac{h^2}{a^2} + \frac{k^2}{b^2} + \frac{l^2}{c^2} \quad (1.5)$$

เมื่อ	$h k l$	คือ	ระนาบการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ ( $h k l$ ) ที่ปรากฏในรูปแบบการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์
	$a b c$	คือ	ความยาวของแกน $a$ $b$ และ $c$ ในโครงสร้างผลึก รวมเรียกว่าค่าแลตทิซพารามิเตอร์ (Å)
	$d$	คือ	ค่าระยะห่างระหว่างระนาบ

โดยนำผลค่าแลตทิซพารามิเตอร์ที่คำนวณได้จากผงผลึก PZ ที่อุณหภูมิแคลไซน์ 600-900 °C เปรียบเทียบกับค่าแลตทิซพารามิเตอร์ที่ระบุในชุดข้อมูลมาตรฐาน (JCPDS) หมายเลข 20-0608 แสดงดังตารางที่ 4.1 พบว่าค่าแลตทิซพารามิเตอร์ที่คำนวณได้นั้นสอดคล้อง ( $\pm 0.05$ ) กับค่าแลตทิซพารามิเตอร์ที่ระบุไว้ในชุดข้อมูลมาตรฐาน

ตารางที่ 4.1 แสดงสัดส่วนของเฟสเพอโรฟสไกต์ (%wt Perovskite) ค่าแลตทิซพารามิเตอร์ ( $a$   $b$  และ  $c$ ) และขนาดผลึกของผงผลึก PZ ที่อุณหภูมิแคลไซน์ 600-900 °C โดยเปรียบเทียบค่าแลตทิซพารามิเตอร์ระหว่างที่คำนวณได้จากการสังเคราะห์และจากข้อมูลมาตรฐาน (JCPDS: 20-0608)

อุณหภูมิแคลไซน์ (°C)	%wt Perovskite (%)	แลตทิซพารามิเตอร์			ขนาดผลึก (nm)
		$a$	$b$	$c$	
600	91.6	5.912(1)	11.913(3)	8.288(4)	$8.73 \pm 0.25$
700	100.0	5.889(2)	11.843(5)	8.292(0)	$9.13 \pm 0.11$
800	100.0	5.886(1)	11.892(5)	8.285(1)	$9.28 \pm 0.21$
900	100.0	5.859(1)	11.771(4)	8.247(3)	$9.36 \pm 0.10$
JCPDS: 20-0608	-	5.880	11.750	8.210	-

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้าไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

นอกจากนี้ในงานวิจัยนี้ได้ทำการคำนวณขนาดผลึกโดยเฉลี่ย (average crystalline size) ของผงผลึก PZ ที่สังเคราะห์ได้ที่อุณหภูมิแคลไซน์ 600-900 °C ซึ่งคำนวณจากสมการเชอร์เรอร์ (Scherrer's equation) [44] ดังสมการที่ (3.2) พบว่าผงผลึก PZ ที่สังเคราะห์ได้โดยวิธีโซโนเคมี ที่อุณหภูมิการเผาแคลไซน์เท่ากับ 600 °C มีขนาดผลึกโดยเฉลี่ยเท่ากับ  $8.73 \pm 0.25$  nm และเมื่ออุณหภูมิการเผาแคลไซน์เพิ่มสูงขึ้นพบว่าขนาดผลึกที่คำนวณได้นั้นมีขนาดใหญ่ขึ้นเล็กน้อย จนกระทั่งที่อุณหภูมิ 900 °C ผงผลึก PZ มีขนาดผลึกโดยเฉลี่ยเท่ากับ  $9.36 \pm 0.10$  nm โดยแสดงการสรุปค่าขนาดผลึกโดยเฉลี่ยที่คำนวณได้ในแต่ละอุณหภูมิการเผาแคลไซน์ดังตารางที่ 4.1 ซึ่งพบว่า ขนาดผลึกเฉลี่ยที่คำนวณได้ของผงผลึก PZ ที่ได้จากการสังเคราะห์ด้วยวิธีโซโนเคมีนั้นมีขนาดเล็กกว่าขนาดผลึกที่ได้จากวิธีการสังเคราะห์ทางเคมีอื่นๆ เช่น วิธีตกตะกอนร่วมโดยการสลายตัวของยูเรียซึ่งได้ขนาดผลึกเท่ากับ 14 nm [30] วิธีไมโครอิมัลชัน ซึ่งมีขนาดผลึกเท่ากับ 28.5 nm [35] และวิธีโซลเจลซึ่งมีขนาดผลึกเท่ากับ 26 nm [33] เป็นต้น ซึ่งสาเหตุที่วิธีโซโนเคมีนั้นสามารถสังเคราะห์ผงผลึกให้มีขนาดผลึกเล็กกว่าการสังเคราะห์ด้วยวิธีทางเคมีอื่นๆนั้นเป็นเพราะอิทธิพลของกระบวนการอะคูสติกคาวิตชันเมื่อทำการส่งผ่านคลื่นโซโนเคมีไปยังสารละลาย โดยในงานวิจัยของ F. Dang และคณะ [45] ซึ่งทำการสังเคราะห์ผงผลึกแบเรียมไททาเนต ( $\text{BaTiO}_3$ ) ด้วยวิธีโซโนเคมีนั้นได้อธิบายว่า เมื่อทำการส่งผ่านคลื่นโซโนไปยังสารละลาย ซึ่งภายในสารละลายนั้นแวดล้อมไปด้วยไอออนของสารตั้งต้นที่พร้อมจะทำปฏิกิริยาอยู่ คลื่นโซโนก็จะส่งผลให้มีฟองอากาศจำนวนมากเกิดขึ้นภายในสารละลาย โดยฟองอากาศจำนวนมากที่เกิดขึ้นเหล่านี้ ก็จะเกิดการเติบโตขึ้นพร้อมกับการเก็บสะสมพลังงานไว้ภายในจนถึงระดับหนึ่งซึ่งฟองอากาศเหล่านี้มีพลังงานมากพอ ในที่สุดก็จะแตกระเบิดออก เรียกกระบวนการนี้ว่า “กระบวนการอะคูสติกคาวิตชัน (acoustic cavitation)” ซึ่งการแตกระเบิดของฟองอากาศนั้นจะปลดปล่อยพลังงานจำนวนมากออกมาด้วย ส่งผลให้ภายในสารละลายมีอุณหภูมิและพลังงานสูง ซึ่งก็จะทำหน้าที่ในการเร่งให้เกิดปฏิกิริยาระหว่างสารตั้งต้นเพื่อเกิดเป็นนิวคลีโอไซด์ของผลึกสารตั้งต้นเกิดขึ้น โดย “กระบวนการอะคูสติกคาวิตชัน” ของฟองอากาศที่เกิดขึ้นนี้จะเกิดขึ้นอย่างต่อเนื่องและเกิดทั่วทั้งบริเวณของภาชนะที่บรรจุสารละลายไว้ จึงเปรียบเสมือนกับการปั่นกวน แต่ในที่นี้จะเป็นการปั่นกวนที่เกิดขึ้นในขอบเขตระดับไมครอน เรียกการปั่นกวนลักษณะเช่นนี้ว่า “microscopic stirring” ซึ่งผลของการปั่นกวนแบบ “microscopic stirring” ดังกล่าวนี้อาจจะทำให้นิวคลีโอไซด์ตั้งต้นที่เกิดขึ้นนั้นจะเกิดจำนวนมากสม่ำเสมอทั่วทั้งบริเวณและเมื่อนิวคลีโอไซด์เหล่านี้เกิดการโตขึ้นเป็นผลึกก็จะไม่เกิดการโตรวมกันเป็นผลึกขนาดใหญ่ จึงทำให้ขนาดผลึกที่สังเคราะห์ด้วยวิธีการโซโนเคมีนั้นมีขนาดเล็กกว่าการสังเคราะห์ด้วยวิธีการทางเคมีอื่นๆ โดยพบว่าผงผลึกแบเรียมไททาเนต ( $\text{BaTiO}_3$ ) ที่สังเคราะห์ได้จากงานวิจัยของ F. Dang และคณะนั้นมีความหนาแน่นของผลึก (crystalline size) เท่ากับ 49 nm ซึ่งเล็กกว่าการสังเคราะห์ผงผลึก  $\text{BaTiO}_3$  ที่สังเคราะห์ด้วยวิธีทางเคมีอื่นๆ [45]

ผลที่ได้จากรูปแบบการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์แสดงให้เห็นว่าอุณหภูมิในการเผาแคลไซน์นั้นมีผลต่อการเกิดเฟสเพอโรฟสไกต์ของ PZ โดยก่อนการเผาแคลไซน์นั้น สารตั้งต้นไม่สามารถเกิดปฏิกิริยากันได้เป็นสารประกอบเพอโรฟสไกต์ PZ เนื่องจาก รูปแบบการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์นั้นแสดงให้เห็นเอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาค้นคว้าเท่านั้น เมื่ออนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้าไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

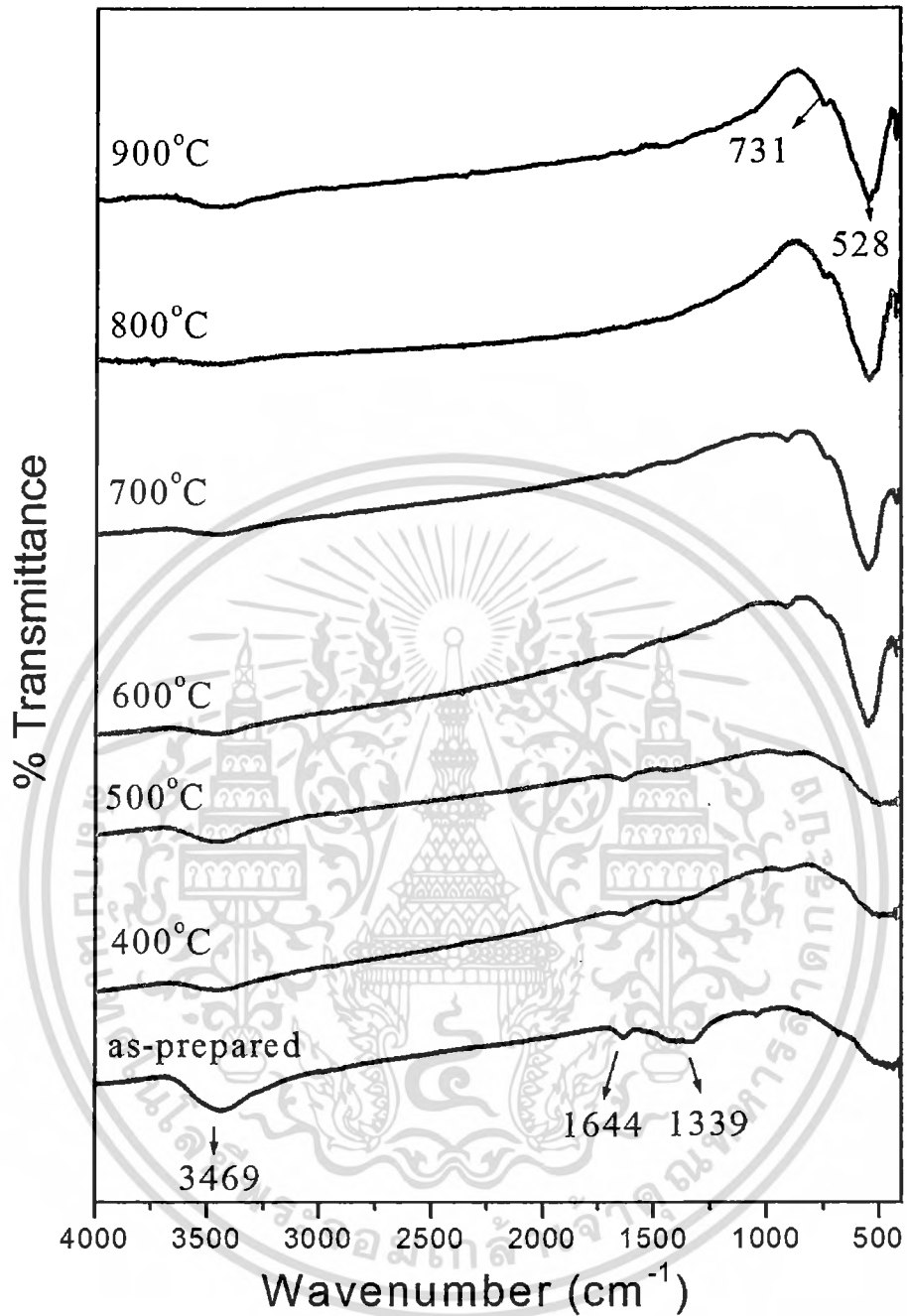
อย่างชัดเจนว่า ผงตัวอย่างที่สังเคราะห์ได้คือสารประกอบไฮดรอกไซด์ที่มีลักษณะเป็นเฟสอสมุฐาน จากนั้นเมื่ออุณหภูมิการเผาแคลไซน์เพิ่มสูงขึ้นเป็น 400-500 °C พบว่าเฟสอสมุฐานของสารประกอบไฮดรอกไซด์เปลี่ยนเป็นเฟสหลักคือสารประกอบเซอร์โคเนียมไดออกไซด์โครงสร้างเตตระโกนอล ( $t\text{-ZrO}_2$ ) และเฟสรองคือเฟสของสารประกอบเลดออกไซด์ (PbO) ซึ่งแสดงให้เห็นในรูปแบบการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ในรูปแบบที่ 4.3 ดังนั้นที่อุณหภูมิ 400-500 °C นั้น สารตั้งต้นยังคงไม่สามารถทำปฏิกิริยากันเกิดเป็นสารประกอบเพอโรฟสไกต์ PZ ได้ จากนั้นเมื่ออุณหภูมิเพิ่มสูงขึ้นเป็น 600 °C พบว่าเฟสหลักของผงผลึกที่สังเคราะห์ได้นั้นคือเฟสเพอโรฟสไกต์ PZ แต่ยังคงพบเฟสของสารประกอบ PbO และ  $t\text{-ZrO}_2$  อยู่ ซึ่งแสดงให้เห็นว่า ที่อุณหภูมิ 600 °C นี้ ปฏิกิริยาการเกิดสารประกอบเพอโรฟสไกต์ PZ นั้นสามารถเกิดขึ้นได้แต่ยังเกิดได้ไม่สมบูรณ์ โดยมีสัดส่วนของเฟสเพอโรฟสไกต์ (%wt perovskite) เท่ากับ 91.61 % จนกระทั่งเมื่ออุณหภูมิการเผาแคลไซน์เพิ่มสูงขึ้นเป็น 700-900 °C พบว่าผงผลึกที่สังเคราะห์ได้นั้นแสดงรูปแบบการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ตรงกับรูปแบบการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ของผงผลึกเพอโรฟสไกต์ PZ เพียงเฟสเดียว โดยมีสัดส่วนของเฟสเพอโรฟสไกต์ (%wt perovskite) เท่ากับ 100 % แสดงให้เห็นว่าอุณหภูมิในการเผาแคลไซน์มีอิทธิพลต่อการเกิดเฟสเพอโรฟสไกต์ของ PZ ซึ่งจากผลที่ได้จากการตรวจวัดโครงสร้างผลึกและการเกิดเฟสโดยเทคนิคการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์จึงแสดงให้เห็นว่า ที่อุณหภูมิ 700-900 °C สารตั้งต้นสามารถเกิดปฏิกิริยากันเกิดเป็นสารประกอบ PZ ที่สมบูรณ์เพียงเฟสเดียวได้ ซึ่งผลจากรูปแบบการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ที่ได้นี้สอดคล้องกับผลที่ได้จากรูปแบบการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ของการสังเคราะห์ผงผลึก PZ จากกระบวนการทางเคมีอื่นๆ เช่น การสังเคราะห์ผงผลึก PZ ด้วยวิธีการตกตะกอนร่วมโดยอาศัยการสลายตัวของยูเรีย [4] และการสังเคราะห์ผงผลึก PZ ด้วยวิธีการโซลเจล [33] ซึ่งสามารถสังเคราะห์ผงผลึก PZ ได้ที่อุณหภูมิ 700 °C แต่อย่างไรก็ตาม ในงานวิจัยนี้ได้ทำการตรวจสอบการเกิดเฟสเพอโรฟสไกต์ในแต่ละอุณหภูมิเพิ่มเติมด้วยเทคนิคการกระเจิงแสงย่านรามาน พบว่า เมื่อนำผงผลึกที่ผ่านการแคลไซน์ที่อุณหภูมิ 700-900 °C ไปตรวจสอบด้วยเทคนิคการกระเจิงแสงย่านรามานกลับพบเฟสที่กึ่งกลางของ  $t\text{-ZrO}_2$  ปรากฏอยู่ที่อุณหภูมิการเผาแคลไซน์เท่ากับ 700-800 °C และหายไปเมื่ออุณหภูมิการเผาแคลไซน์เพิ่มสูงขึ้นเป็น 900 °C (ดังจะอธิบายต่อไปในผลของรูปแบบการกระเจิงแสงย่านรามานที่แสดงไว้ในรูปที่ 4.7) ซึ่งเฟส  $t\text{-ZrO}_2$  ดังกล่าวนี้นี้เป็นเฟสที่มีความเป็นผลึกต่ำและมีปริมาณอยู่น้อยเมื่อเทียบกับเฟสเพอโรฟสไกต์ของสารประกอบ PZ ทำให้เทคนิคการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ไม่สามารถตรวจพบเฟสดังกล่าวได้ เพราะฉะนั้น จึงกล่าวได้ว่าปฏิกิริยาการเกิดเฟสเพอโรฟสไกต์ PZ ยังไม่สามารถเกิดได้อย่างสมบูรณ์ที่อุณหภูมิ 700-800 °C จนกระทั่งอุณหภูมิเพิ่มขึ้นถึง 900 °C จึงจะเป็นอุณหภูมิที่สารประกอบเพอโรฟสไกต์ PZ สามารถเกิดขึ้นได้อย่างสมบูรณ์เพียงเฟสเดียว

จากนั้น หลังจากทำการตรวจสอบด้วยเทคนิคการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์แล้ว ได้มีการนำผงผลึกที่สังเคราะห์ได้มาทำการตรวจสอบหาหมู่ฟังก์ชันต่างๆขององค์ประกอบที่เกิดขึ้นด้วยเทคนิคการดูดกลืนรังสีอินฟราเรด (FT-IR spectroscopy) เพื่อเป็นการช่วยสนับสนุนการเกิดเฟสและยืนยันเฟสที่เกิดขึ้นในแต่ละอุณหภูมิของการเผาแคลไซน์ โดยการนำผงตัวอย่างทั้งที่ยังไม่ผ่านการเผาแคลไซน์ (as-prepared) และผ่านการเผาแคลไซน์ที่อุณหภูมิ 400-900 °C มาทำการตรวจสอบเอกลักษณ์ด้วย

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น เมื่ออนุญาตให้ไปใช้ประโยชน์ในการค้าไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

เครื่องวัดการดูดกลืนรังสีอินฟราเรด (เตรียมตัวอย่างโดยใช้วิธีการบดผสมกับ KBr) โดยทำการตรวจสอบที่บริเวณเลขคลื่น (wavenumber)  $4,000-400\text{ cm}^{-1}$  ที่อุณหภูมิห้อง ได้รูปแบบการดูดกลืนรังสีอินฟราเรด (FT-IR spectrum) ดังแสดงในรูปที่ 4.6 ซึ่งจากรูปที่ 4.6 สำหรับพีกของผงตัวอย่างที่ยังไม่ผ่านการเผาแคลไซน์ (as-prepared) พบพีกฐานกว้าง (broad peak) ที่บริเวณเลขคลื่น  $3,469\text{ cm}^{-1}$  ซึ่งสอดคล้องกับพีกของการสั่นแบบยืดหดของพันธะ O-H (O-H stretching vibration) และพีกที่บริเวณเลขคลื่น  $1,644\text{ cm}^{-1}$  นั้นสอดคล้องกับพีกการสั่นแบบงอของพันธะ O-H (O-H bending vibration) ซึ่งโดยทั่วไปแล้วพีกที่ทั้ง 2 บริเวณนี้จะเป็นพีกของพันธะ O-H ที่มาจากโมเลกุลของน้ำซึ่งอาจจะมาจากความชื้นในตัวอย่างและสารตัวอย่างนั้นมีการดูดความชื้น ซึ่งเป็นที่ทราบกันดีอยู่แล้วว่าน้ำโดยปกตินั้นจะระเหยออกได้ที่อุณหภูมิ  $100\text{ }^{\circ}\text{C}$  แต่เมื่อนำผงตัวอย่างที่สังเคราะห์ได้นั้นมาผ่านกระบวนการเผาแคลไซน์ที่อุณหภูมิ  $400-900\text{ }^{\circ}\text{C}$  แล้วพบว่าพีกของพันธะ O-H ทั้งสองบริเวณนั้นยังคงปรากฏอยู่ ซึ่งจากงานวิจัยของ S. Khalameida และคณะ [46] รวมถึงงานวิจัยของ P. Badheka และคณะ [47] ซึ่งทำการสังเคราะห์ผงผลึก  $\text{BaTiO}_3$  ด้วยกระบวนการทางเคมีในสถานะเบส ได้ทำการรายงานไว้ว่า พีกของพันธะ O-H ที่ปรากฏขึ้นในรูปแบบการดูดกลืนรังสีอินฟราเรดดังกล่าวนี้เป็นผลมาจากการมีอยู่ของกลุ่มไฮดรอกไซด์ไอออน ( $\text{OH}^-$  groups) ซึ่งไฮดรอกไซด์ไอออนเหล่านั้นได้เข้าไปจับตัวอยู่บริเวณพื้นผิว (surface area) ของผลึกสารตัวอย่างหรือเข้าไปจับอยู่ภายในโครงสร้างผลึกของสารตัวอย่าง โดยไฮดรอกไซด์ไอออน ( $\text{OH}^-$ ) เหล่านี้นั้นมาจากวิธีการสังเคราะห์ โดยวิธีการสังเคราะห์ที่กระทำภายใต้สภาวะเบสนั้น ภายในสารละลายตั้งต้นจะแวดล้อมไปด้วยไฮดรอกไซด์ไอออน ( $\text{OH}^-$ ) โดยถ้ายังสภาวะในการสังเคราะห์นั้นกระทำที่สภาวะเบสเข้มข้นมาก กลุ่มไฮดรอกไซด์ไอออนก็ยิ่งมีความเข้มข้นมากตามไปด้วย ดังนั้น เมื่อการสังเคราะห์ตัวอย่างอยู่ภายใต้สภาวะที่แวดล้อมด้วยไฮดรอกไซด์ไอออนในปริมาณมาก จึงมีโอกาสนในการทำให้เกิดปฏิกิริยาการจับตัวกันระหว่างไฮดรอกไซด์ไอออนกับผลึกของสารตัวอย่างเกิดขึ้นได้ในระหว่างขั้นตอนการเติบโต (Growth) ของผลึก [46-47] แต่เนื่องจากในงานวิจัยของ P. Badheka และคณะ [47] ได้ทำการศึกษาการสลายตัวของไฮดรอกไซด์ไอออนด้วยการนำผงผลึกแบบเรียมไททานเตด ( $\text{BaTiO}_3$ ) ที่ผ่านการเตรียมด้วยวิธีการทางเคมีไปทำการตรวจวิเคราะห์การสลายตัวทางความร้อนด้วยเทคนิค TG/DTA แล้วพบว่า ผงผลึก  $\text{BaTiO}_3$  ดังกล่าว เกิดมีการสลายตัวทางความร้อนเกิดขึ้นที่ 2 บริเวณ คือที่อุณหภูมิ  $350\text{ }^{\circ}\text{C}$  และ  $550\text{ }^{\circ}\text{C}$  เมื่อทำการตรวจสอบแล้วพบว่า ที่อุณหภูมิ  $350\text{ }^{\circ}\text{C}$  เป็นการสลายตัวของไฮดรอกไซด์ไอออนที่อยู่บริเวณพื้นผิว จากนั้นเมื่ออุณหภูมิเพิ่มสูงขึ้นเท่ากับ  $550\text{ }^{\circ}\text{C}$  พบว่าเป็นการสลายตัวของไฮดรอกไซด์ไอออนที่แทรกตัวอยู่ในโครงสร้างผลึก ดังนั้น ผลที่ได้จากงานวิจัยของ P. Badheka และคณะ [47] จึงแสดงให้เห็นว่า ไฮดรอกไซด์ไอออนที่จับอยู่บริเวณพื้นผิวนั้นสามารถกำจัดออกได้โดยการเผาที่อุณหภูมิ  $350\text{ }^{\circ}\text{C}$  ส่วนไฮดรอกไซด์ไอออนที่จับตัวอยู่ภายในโครงสร้างผลึกนั้นจะสามารถกำจัดได้โดยการเผาที่อุณหภูมิมากกว่า  $550\text{ }^{\circ}\text{C}$  จากนั้นเมื่อย้อนกลับมาพิจารณารูปแบบการดูดกลืนรังสีอินฟราเรดที่แสดงในรูปที่ 4.6 จะเห็นว่า แม้ว่าผงผลึกเพอโรฟสไกต์ PZ ที่เตรียมได้นั้นจะผ่านการเผาแคลไซน์ด้วยอุณหภูมิสูงถึง  $900\text{ }^{\circ}\text{C}$  พีกของพันธะ O-H ทั้งสอง

O-H ที่บริเวณดังกล่าวเทียบกับพีคการสั่นหลักในแต่ละช่วงอุณหภูมิแสดงไว้ในตารางที่ 4.2 โดยการคำนวณนั้นอาศัยความสัมพันธ์ระหว่างพื้นที่ใต้กราฟของพีคการสั่นในตำแหน่งที่ต้องการเปรียบเทียบกับปริมาณ เทียบกับพื้นที่ใต้กราฟของพีคการสั่นในตำแหน่งหลัก (พีคที่มีเปอร์เซ็นต์การส่องผ่านของแสงมากที่สุด) ที่อุณหภูมิการแคลไซน์นั้นๆ ซึ่งวิธีการดังกล่าวเป็นหนึ่งในวิธีการหาปริมาณจากเทคนิคการดูดกลืนรังสีอินฟราเรด [48, 49] โดยในที่นี้กำหนดให้พื้นที่ของพีคการสั่นแบบยืดหดของพันธะ O-H แทนด้วยสัญลักษณ์  $A_{3400}$  พีคการสั่นแบบงอของพันธะ O-H แทนด้วยสัญลักษณ์  $A_{1600}$  พีคการสั่นของพันธะ Zr-O จากสารประกอบไฮดรอกไซด์แทนด้วยสัญลักษณ์  $A_{480}$  และพีคการสั่นของพันธะ Zr-O ที่เกิดจากสารประกอบโครงสร้างแบบเพอโรฟสไกต์แทนด้วยสัญลักษณ์  $A_{528}$  ซึ่งผลการคำนวณในตารางที่ 4.2 พบว่า เมื่ออุณหภูมิในการแคลไซน์เพิ่มสูงขึ้นเป็น 400 และ 500 °C สัดส่วนพีคของพันธะ O-H ในทั้งสองบริเวณจะมีปริมาณลดลงเพียงเล็กน้อย จากนั้นสัดส่วนของพีคดังกล่าวจะลดลงอย่างเห็นได้ชัดเมื่อผงผลึก PZ นั้นผ่านการเผาแคลไซน์ที่อุณหภูมิ 600 °C ซึ่งเป็นอุณหภูมิที่มากกว่าการสลายตัวของไฮดรอกไซด์ไอออนที่แทรกตัวอยู่ในโครงสร้าง [47] และเป็นอุณหภูมิที่เกิดเฟสเพอโรฟสไกต์ ซึ่งสอดคล้องกับงานวิจัยที่ผ่านมาของ P. Badheka [47] และ B. I. Lee [50] และถึงแม้ว่าสัดส่วนของพันธะ O-H ที่เกิดขึ้นนี้จะมีปริมาณลดลงเมื่ออุณหภูมิแคลไซน์เพิ่มสูงขึ้น แต่ก็ไม่สามารถกำจัดให้หายไปได้แม้ว่าจะผ่านการแคลไซน์ที่อุณหภูมิสูงถึง 900 °C ก็ตาม ดังนั้น งานวิจัยนี้จึงเชื่อว่า พีคของพันธะ O-H ที่เกิดขึ้นนี้เป็นพีคที่เกิดจากกลุ่มไฮดรอกไซด์ไอออนที่แทรกตัวอยู่ในโครงสร้างผลึก (lattice hydroxyl groups) มากกว่าจะเป็นพีคของไฮดรอกไซด์ไอออนที่จับตัวอยู่ที่บริเวณพื้นผิว (surface hydroxyl groups) แต่อย่างไรก็ตาม การตรวจสอบด้วยเทคนิคการดูดกลืนรังสีอินฟราเรดเพียงเทคนิคเดียวนั้นไม่สามารถแยกแยะกลุ่มไฮดรอกไซด์ไอออนที่บริเวณพื้นผิวกับกลุ่มไฮดรอกไซด์ไอออนที่อยู่ภายในโครงสร้างผลึกออกจากกันอย่างชัดเจนได้ ดังนั้น เพื่อให้มีความชัดเจนมากยิ่งขึ้น จึงควรนำผงตัวอย่างไปตรวจวิเคราะห์ด้วยเทคนิคนิวเคลียร์แมกเนติกเรโซแนนซ์สเปกโตรสโคปี (nuclear magnetic resonance spectroscopy; NMR) ซึ่งเป็นเทคนิคที่เกี่ยวข้องกับการดูดกลืนคลื่นแม่เหล็กไฟฟ้าในช่วงคลื่นวิทยุซึ่งมีพลังงานอยู่ในช่วงที่จะทำให้เกิดการเปลี่ยนแปลง "สปิน" ซึ่งเป็นสมบัติเฉพาะของนิวเคลียสแต่ละชนิดเมื่ออยู่ภายใต้สนามแม่เหล็ก [51] ซึ่งในงานวิจัยของ B. I. Lee และคณะ [50] ได้นำผงผลึก  $BaTiO_3$  ที่สังเคราะห์ด้วยกระบวนการเคมีไปตรวจสอบด้วยเทคนิค NMR โดยพบว่า เทคนิค NMR สามารถแยกไฮดรอกไซด์ไอออน ( $OH^-$ ) ที่มาจากบริเวณพื้นผิวของผลึกและไฮดรอกไซด์ไอออน ( $OH^-$ ) ที่อยู่ภายในโครงสร้างผลึกออกจากกัน ได้ผลเป็นพีคลักษณะเฉพาะแยกออกจากกันเป็น 2 พีค โดยที่ตำแหน่ง 5.0 ppm เป็นตำแหน่งของ  $OH^-$  บริเวณพื้นผิว และ 5.8 ppm เป็นตำแหน่งของ  $OH^-$  ที่อยู่ภายในโครงสร้างผลึก



รูปที่ 4.6 แสดงรูปแบบการดูดกลืนรังสีอินฟราเรด (FT-IR spectrum) ของผงผลึก PZ ที่ยังไม่ผ่านการเผาแคลไซน์ (as-prepared) และที่ผ่านการแคลไซน์ที่อุณหภูมิ 400-900 °C

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

ตารางที่ 4.2 แสดงการคำนวณสัดส่วนของพื้นที่ใต้พีคของเฟสต่างๆกับพีคหลัก ของผงตัวอย่าง PZ ทั้งที่ยังไม่ผ่านการเผาแคลไซน์และผ่านการเผาแคลไซน์ที่อุณหภูมิ 400-900 °C

อุณหภูมิ (°C)	$A_{3400}/A_{480}$	$A_{1600}/A_{480}$	$A_{3400}/A_{528}$	$A_{1600}/A_{528}$
As-prepared	0.51	0.10	-	-
400	0.49	0.09	-	-
500	0.39	0.08	-	-
600	-	-	0.22	0.05
700	-	-	0.16	0.03
800	-	-	0.10	0.00
900	-	-	0.05	0.00

ต่อมา เมื่อพิจารณาที่รูปแบบการดูดกลืนรังสีอินฟราเรดที่แสดงในรูปที่ 4.6 นั้น นอกจากจะพบพีคการดูดกลืนรังสีอินฟราเรดของพันธะ O-H แล้ว จะเห็นพีคที่ปรากฏ ณ บริเวณเลขคลื่น  $1,339 \text{ cm}^{-1}$  ซึ่งพีคดังกล่าวนี้เป็นพีคที่สอดคล้องกับพีคการสั่นแบบสมมาตร (symmetric vibration) ของกลุ่มโมเลกุลไนเตรท ( $\text{NO}_3^-$  group) [52] ซึ่งกลุ่มโมเลกุลของไนเตรท ( $\text{NO}_3^-$ ) ที่เกิดขึ้นนั้นเป็นผลมาจากการหลงเหลืออยู่ของสารประกอบ  $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$  ซึ่งใช้เป็นสารตั้งต้น โดยเมื่อนำมาคำนวณปริมาณการเกิดเฟสของพีคดังกล่าวแล้วพบว่า พีคการสั่นของกลุ่มโมเลกุลไนเตรทนี้มีค่ามากที่สุดเมื่อผงตัวอย่างที่สังเคราะห์ได้ยังไม่ผ่านกระบวนการเผาแคลไซน์และความเข้มของพีคจะมีปริมาณลดลงเมื่ออุณหภูมิในการเผาแคลไซน์เพิ่มสูงขึ้น จนกระทั่ง ไม่พบพีคการดูดกลืนรังสีอินฟราเรดของกลุ่มโมเลกุล  $\text{NO}_3^-$  เมื่ออุณหภูมิในการเผาแคลไซน์อยู่ที่  $600 \text{ }^\circ\text{C}$  ซึ่งผลที่ได้นี้แสดงให้เห็นว่าสารตั้งต้นที่หลงเหลืออยู่นั้นสามารถกำจัดออกได้ที่อุณหภูมิ  $600 \text{ }^\circ\text{C}$  ส่วนพีคฐานกว้างที่บริเวณเลขคลื่น  $480 \text{ cm}^{-1}$  ที่ปรากฏขึ้นในตัวอย่างก่อนการเผาแคลไซน์และตัวอย่างที่ผ่านการเผาแคลไซน์ที่อุณหภูมิ 400-500 °C นั้นสอดคล้องกับพีคการดูดกลืนรังสีอินฟราเรดของพันธะ Zr-O ที่อยู่ในสารประกอบประเภทไฮดรอกไซด์ ดังรายงานการสังเคราะห์ผงสารประกอบไฮดรอกไซด์ของ F. Quiles และคณะ [52] ซึ่งพีคดังกล่าวนี้จะหายไปเมื่ออุณหภูมิการแคลไซน์เพิ่มสูงขึ้นเป็น  $600 \text{ }^\circ\text{C}$  และที่อุณหภูมิเดียวกัน คือ  $600 \text{ }^\circ\text{C}$  พบว่าพีคแสดงลักษณะเฉพาะของสารประกอบที่มีโครงสร้างแบบเพอโรฟสไกต์นั้นเริ่มปรากฏขึ้น โดยพีคที่มีลักษณะเป็นพีคแหลม (sharp peak) ที่บริเวณเลขคลื่น  $528 \text{ cm}^{-1}$  และพีคขนาดเล็กที่บริเวณเลขคลื่น  $731 \text{ cm}^{-1}$  ที่ปรากฏขึ้นนั้นเป็นพีคการดูดกลืนรังสีอินฟราเรดที่สอดคล้องกับการสั่นแบบยืดหดของพันธะ Zr-O (Zr-O stretching vibration) ซึ่งพีคที่ตำแหน่งดังกล่าวนี้เป็นลักษณะเฉพาะของการสั่นของอะตอมในตำแหน่ง B ซึ่งในที่นี้คืออะตอมของเซอร์โคเนียม (Zr) ที่เกิดพันธะกับออกซิเจน (O) ในโครงสร้างแบบเพอโรฟสไกต์ [30, 53] โดยเมื่ออุณหภูมิในการเผาแคลไซน์เพิ่มสูงขึ้น ปริมาณความเข้มพีคที่ตำแหน่งเลขคลื่นดังกล่าวจะเพิ่มสูงขึ้น ซึ่งผลที่ได้จากรูปแบบการ

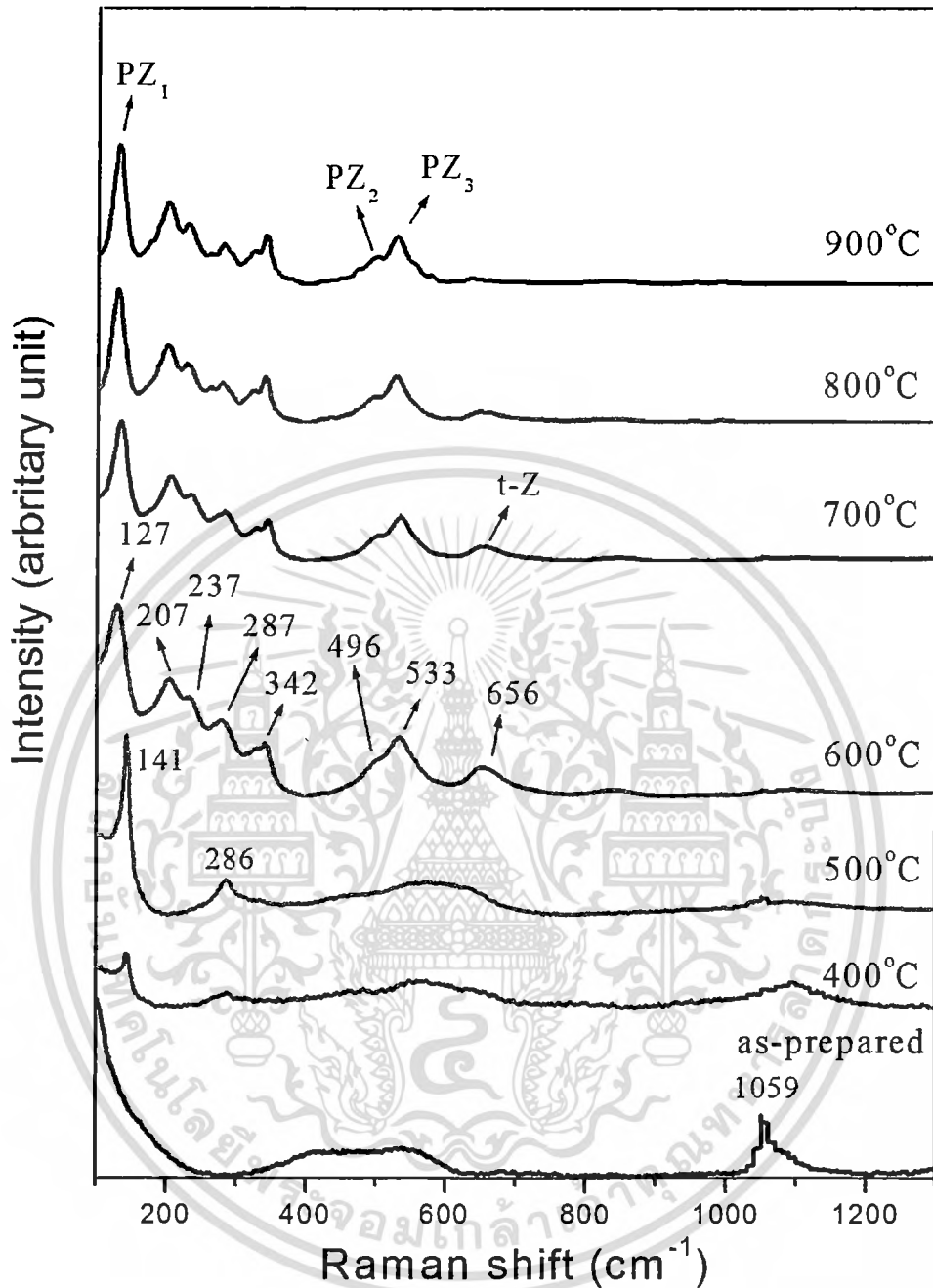
ดุดกลืนรังสีอินฟราเรดนี้แสดงให้เห็นว่าสารตั้งต้น (precursors) นั้นไม่สามารถเกิดปฏิกิริยาเป็นสารประกอบเพอโรฟสไกต์ที่อุณหภูมิในการเผาแคลไซน์ต่ำกว่า  $600^{\circ}\text{C}$  แต่สามารถเกิดเฟสเพอโรฟสไกต์ได้ที่อุณหภูมิ  $600-900^{\circ}\text{C}$  ซึ่งผลที่ได้จากรูปแบบการดุดกลืนรังสีอินฟราเรดนี้สอดคล้องกับผลที่ได้จากรูปแบบการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ที่แสดงในรูปที่ 4.3 และจากรูปแบบการดุดกลืนรังสีอินฟราเรดดังรูปที่ 4.6 นั้นเป็นที่น่าสังเกตว่า ไม่มีการตรวจพบฟีกการสั่นของพันธะ Pb-O ปรากฏให้เห็นในรูปแบบการดุดกลืนรังสีอินฟราเรดที่บริเวณเลขคลื่น  $4,000-400\text{ cm}^{-1}$  เนื่องจากโมเลกุล Pb-O นั้นไม่ตอบสนองต่อการกระตุ้นด้วยรังสีอินฟราเรดในย่านกลาง (mid-infrared) ซึ่งเป็นย่านที่ใช้ในการวิเคราะห์ ดังนั้นจึงไม่ปรากฏฟีกของ Pb-O เกิดขึ้นในรูปแบบการดุดกลืนรังสีอินฟราเรดในย่านดังกล่าว [53]

ต่อมาในงานวิจัยนี้ได้นำเทคนิควิเคราะห์การกระเจิงแสงย่านรามานมาใช้เป็นเทคนิควิเคราะห์สารอีกเทคนิคหนึ่งในการตรวจวัดเอกลักษณ์เฉพาะของสารตัวอย่างโดยอาศัยการกระเจิงแสงของแต่ละพันธะในแต่ละโมเลกุลที่เป็นองค์ประกอบอยู่ในสารตัวอย่าง เพื่อทำการยืนยันเฟสและยืนยันโครงสร้างที่เกิดขึ้น ซึ่งเทคนิคการกระเจิงแสงย่านรามานสำหรับการวิเคราะห์วัสดุในกลุ่มโครงสร้างเพอโรฟสไกต์นั้นยังมีการวิเคราะห์ที่กว้างขวางนัก และมีข้อมูลค่อนข้างน้อย โดยเฉพาะสารประกอบเพอโรฟสไกต์ PZ ที่ผู้วิจัยสนใจทำการศึกษา โดยทั่วไปแล้วสารประกอบเพอโรฟสไกต์ PZ จะสามารถตอบสนองต่อความยาวคลื่นในย่านรามานได้ที่บริเวณเลขคลื่นรามาน (Raman shift;  $\text{cm}^{-1}$ ) ในช่วง  $39-600\text{ cm}^{-1}$  [54] โดยมีฟีกการสั่นของพันธะต่างๆที่สามารถเกิดขึ้นได้ดังแสดงในตารางที่ 4.3 ซึ่งทำการรายงานโดย A. E. Pasto และ R. A. Condrate ซึ่งทำการวิเคราะห์รูปแบบการกระเจิงแสงย่านรามานของผลึกเดี่ยว (single crystal) ของสารประกอบเพอโรฟสไกต์ PZ [54] ตารางที่ 4.3 แสดงตำแหน่งแถบการกระเจิงแสงย่านรามานของสารประกอบเพอโรฟสไกต์ PZ (โครงสร้างแบบออร์โธอมบิก) ที่เป็นผลึกเชิงเดี่ยว (single crystal)

Pb-(ZrO <sub>3</sub> ) lattice soft mode	O-Zr-O bending modes	ZrO <sub>3</sub> -torsional modes	Zr-O stretching modes
39 $\text{cm}^{-1}$	212 $\text{cm}^{-1}$	288 $\text{cm}^{-1}$	508 $\text{cm}^{-1}$
49 $\text{cm}^{-1}$	238 $\text{cm}^{-1}$	302 $\text{cm}^{-1}$	535 $\text{cm}^{-1}$
55 $\text{cm}^{-1}$		332 $\text{cm}^{-1}$	560 $\text{cm}^{-1}$
60 $\text{cm}^{-1}$		336 $\text{cm}^{-1}$	
75 $\text{cm}^{-1}$		350 $\text{cm}^{-1}$	
140 $\text{cm}^{-1}$			

ซึ่งสำหรับงานวิจัยนี้ เทคนิคการกระเจิงแสงย่านรามานถูกนำมาใช้วิเคราะห์สารตัวอย่าง PZ ที่สังเคราะห์ได้ โดยทำการนำผงตัวอย่างที่สังเคราะห์ได้ทั้งที่ยังไม่ผ่านการเผาแคลไซน์ (as-prepared) เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

และผลึกที่ผ่านการเผาแคลไซน์ที่อุณหภูมิ 400-900 °C มาทำการตรวจสอบเอกลักษณ์เฉพาะโดยใช้เครื่องวิเคราะห์การกระเจิงแสงย่านรามานรุ่น DXR Raman microscope โดยทำการตรวจวัดที่บริเวณเลขคลื่นรามาน (raman shift) 100-1,300  $\text{cm}^{-1}$  ที่อุณหภูมิห้อง ได้ผลออกมาในรูปแบบของการกระเจิงแสงย่านรามาน (raman spectra) ดังแสดงในรูปที่ 4.7 ซึ่งจากรูปแบบการกระเจิงแสงย่านรามาน (รูปที่ 4.7) สำหรับผงตัวอย่างก่อนการเผาแคลไซน์ (as-prepared) พบพีคการกระเจิงแสงย่านรามานเกิดขึ้นที่บริเวณ 1,059  $\text{cm}^{-1}$  ซึ่งมีลักษณะเป็นพีคแหลม (sharp peak) ซึ่งพีคการกระเจิงแสงย่านรามานที่ตำแหน่งดังกล่าวสอดคล้องกับพีคการกระเจิงแสงย่านรามานที่เป็นลักษณะเฉพาะของกลุ่มโมเลกุลไนเตรท ( $\text{NO}_3^-$  group) [49] ซึ่งเป็นผลมาจากการหลงเหลืออยู่ของสารประกอบ  $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$  ซึ่งเป็นสารตั้งต้น โดยพีคดังกล่าวจะมีความเข้มพีค (intensity) สูงที่สุดเมื่อผงตัวอย่างที่สังเคราะห์ได้นั้นยังไม่ผ่านการเผาแคลไซน์และความเข้มของพีคนั้นจะลดลงเมื่ออุณหภูมิในการเผาแคลไซน์เพิ่มสูงขึ้นไปที่ 400 และ 500 °C จนหายไปมากที่สุดเมื่ออุณหภูมิในการเผาแคลไซน์เพิ่มสูงขึ้นถึง 600 °C จึงแสดงให้เห็นว่าสารประกอบ  $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$  ซึ่งเป็นสารตั้งต้นนั้นยังคงหลงเหลืออยู่ในผงตัวอย่างที่สังเคราะห์ได้โดยไม่ผ่านการเผาแคลไซน์ (as-prepared) จากนั้นปริมาณไนเตรทจะค่อยๆลดลงเมื่ออุณหภูมิในการเผาแคลไซน์เพิ่มสูงขึ้น และถูกกำจัดออกไปมากที่สุดเมื่ออุณหภูมิการเผาแคลไซน์เพิ่มถึง 600 °C นอกจากนี้ยังพบว่าที่อุณหภูมิเดียวกันคือ 600 °C นั้นเป็นอุณหภูมิที่พีคการกระเจิงแสงย่านรามานซึ่งเป็นลักษณะเฉพาะของสารประกอบเพอโรฟสไกต์ PZ นั้นเริ่มปรากฏขึ้นที่บริเวณตั้งแต่ 100-600  $\text{cm}^{-1}$  โดยพีคที่พบที่บริเวณ 127  $\text{cm}^{-1}$  นั้นเป็นพีคของการสั่นในระดับแลตทิซ (lattice vibration) ของไอออนบวก (cation) ที่อยู่ในตำแหน่ง a ของโครงสร้างแบบเพอโรฟสไกต์ ซึ่งในที่นี้คือ  $\text{Pb}^{2+}$  [36, 54] จากรูปแทนด้วยสัญลักษณ์  $\text{PZ}_1$  ส่วนพีคที่ตำแหน่ง 207 และ 237  $\text{cm}^{-1}$  นั้นสอดคล้องกับพีคของการสั่นแบบงอของพันธะ O-Zr-O (O-Zr-O bending vibration) ส่วนพีคที่ตำแหน่ง 287 และ 342  $\text{cm}^{-1}$  สอดคล้องกับพีคการสั่นแบบบิดเบี้ยวของกลุ่มโมเลกุล  $\text{ZrO}_3$  ( $\text{ZrO}_3$  torsional vibration) และพีคที่ตำแหน่ง 496 และ 533  $\text{cm}^{-1}$  สอดคล้องกับพีคการสั่นแบบยืดหดของพันธะ Zr-O (Zr-O stretching vibration) ซึ่งจากรูปแสดงแทนด้วยสัญลักษณ์  $\text{PZ}_2$  และ  $\text{PZ}_3$  ตามลำดับ โดยพีคดังกล่าวนี้เป็นพีคซึ่งเป็นเอกลักษณ์เฉพาะของโครงสร้างแบบเพอโรฟสไกต์ของสารประกอบเพอโรฟสไกต์ PZ ที่มีโครงสร้างเป็นแบบอโรธอมบิก [36, 54] สรุปพีคการกระเจิงแสงย่านรามานที่เป็นเอกลักษณ์เฉพาะของสารประกอบเพอโรฟสไกต์ PZ ที่ได้เมื่อผงผลึกผ่านการเผาแคลไซน์ที่อุณหภูมิ 600-900 °C (จากงานวิจัยนี้) ได้ดังตารางที่ 4.4



รูปที่ 4.7 แสดงรูปแบบการดูดกลืนรังสีย่านรามานของผงผลึก PZ ที่สังเคราะห์ได้จากวิธีโซโนเคมีเป็นเวลา 20 นาที ทั้งที่ไม่ผ่านการเผาแคลไซน์ (as-prepared) และผ่านการเผาแคลไซน์ที่อุณหภูมิ 400-900 °C

ตารางที่ 4.4 แสดงตำแหน่งแถบการกระเจิงแสงย่านรามานสำหรับสารประกอบเพอโรฟสไกต์ PZ (โครงสร้างแบบอโรธอมบิก) ที่ผ่านการสังเคราะห์ด้วยวิธีโซโนเคมีที่อุณหภูมิแคลไซน์ 600-900 °C

Pb-(ZrO <sub>3</sub> ) lattice soft mode	O-Zr-O bending modes	ZrO <sub>3</sub> -torsional modes	Zr-O stretching modes
127 cm <sup>-1</sup>	207 cm <sup>-1</sup>	287 cm <sup>-1</sup>	496 cm <sup>-1</sup>
	237 cm <sup>-1</sup>	342 cm <sup>-1</sup>	533 cm <sup>-1</sup>

ซึ่งจากตารางที่ 4.4 และจากรูปแบบการกระเจิงแสงย่านรามาน (รูปที่ 4.7) พบว่าพีกซึ่งเป็นเอกลักษณ์ของสารประกอบเพอโรฟสไกต์ PZ จะเกิดขึ้นที่อุณหภูมิตั้งแต่ 600-900 °C ในขณะที่รูปแบบการกระเจิงแสงย่านรามานของผงตัวอย่าง as-prepared และผงตัวอย่างที่ผ่านการแคลไซน์ 400 และ 500 °C นั้น ไม่ปรากฏพีกใดๆซึ่งเป็นลักษณะเฉพาะของวัสดุเพอโรฟสไกต์ PZ จึงแสดงให้เห็นว่าเฟสเพอโรฟสไกต์ PZ นั้นไม่สามารถเกิดขึ้นได้ที่อุณหภูมิต่ำกว่า 600 °C ซึ่งผลที่ได้นี้สอดคล้องกับผลที่ได้จากการวิเคราะห์ด้วยเทคนิคการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์และการวิเคราะห์ด้วยเทคนิคการดูดกลืนรังสีอินฟราเรดดังกล่าวไปแล้วข้างต้น ในรูปที่ 4.3 และ 4.6 ตามลำดับ แต่อย่างไรก็ตาม ที่อุณหภูมิ 600-800 °C นั้นปรากฏพีกแปลกลบลงอยู่ที่บริเวณ 656 cm<sup>-1</sup> ซึ่งพีกที่ตำแหน่งดังกล่าวนี้สอดคล้องกับพีกการกระเจิงแสงย่านรามานของโมเลกุล ZrO<sub>2</sub> ที่มีโครงสร้างเป็นแบบเตตระโกนอล (t-ZrO<sub>2</sub>; t-Z) ซึ่งเราเรียกเฟส t-ZrO<sub>2</sub> ที่เกิดขึ้นนี้ว่าเป็นเฟสกึ่งกลาง (intermediate phase) [36] พีกของสารประกอบ t-ZrO<sub>2</sub> นั้นเกิดขึ้นอย่างชัดเจนและมีความเข้มสูงที่สุดที่อุณหภูมิ 600 °C จากนั้นเมื่ออุณหภูมิการเผาแคลไซน์เพิ่มสูงขึ้นเป็น 700 และ 800 °C พบว่าพีกดังกล่าวมีความเข้มลดลงจนกระทั่งเมื่ออุณหภูมิเพิ่มสูงขึ้นถึง 900 °C พบว่าพีกการกระเจิงแสงย่านรามานของเฟส t-ZrO<sub>2</sub> นั้นหายไป จากผลที่ได้นี้แสดงให้เห็นว่าการสังเคราะห์ผงผลึก PZ ที่อุณหภูมิ 600-800 °C นั้น ถึงแม้ว่าจะมีการปรากฏขึ้นของเฟสเพอโรฟสไกต์ PZ แต่ปฏิกิริยาการเกิดเฟสเพอโรฟสไกต์นั้นถือว่ายังเกิดได้ไม่สมบูรณ์ เนื่องจากการพบเฟสกึ่งกลางซึ่งก็คือ สารประกอบ t-ZrO<sub>2</sub> ปรากฏอยู่ และปฏิกิริยาจะเกิดได้อย่างสมบูรณ์ก็ต่อเมื่อเฟส t-ZrO<sub>2</sub> ดังกล่าวนั้นหายไป ซึ่งในที่นี้ก็คือที่อุณหภูมิ 900 °C ดังนั้น จึงทำการคำนวณปริมาณสัดส่วนของเฟสเพอโรฟสไกต์ที่เกิดขึ้นในแต่ละอุณหภูมิ โดยกำหนดให้พีกหลักของเฟสเพอโรฟสไกต์ PZ คือ พีกที่ตำแหน่ง PZ<sub>1</sub> PZ<sub>2</sub> และ PZ<sub>3</sub> ตามลำดับ โดยกำหนดพีกอ้างอิงจากงานวิจัยที่ผ่านมาของ E. R. Camargo และคณะ [36] ซึ่งการคำนวณจะคำนวณโดยอาศัยความสัมพันธ์ระหว่างความเข้มพีก (intensity) ของเฟสเพอโรฟสไกต์หลัก (PZ<sub>1</sub>) เปรียบเทียบกับความเข้มพีกของสารประกอบ t-ZrO<sub>2</sub> (t-Z) และความสัมพันธ์ระหว่างความเข้มของสารประกอบเพอโรฟสไกต์ PZ<sub>2</sub> และ PZ<sub>3</sub> เปรียบเทียบกับความเข้มของเฟสเพอโรฟสไกต์ PZ<sub>1</sub> ซึ่ง

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

ผลการคำนวณปริมาณสัดส่วนของเฟสเพอโรฟสไกต์ที่เกิดขึ้น ณ อุณหภูมิ 600-900 °C แสดงดังตารางที่ 4.5

ตารางที่ 4.5 แสดงผลการคำนวณสัดส่วนเฟสเพอโรฟสไกต์และสัดส่วนปริมาณของเฟสกึ่งกลาง (t-ZrO<sub>2</sub>; t-Z) ของผงผลึกที่ผ่านการแคลไซน์ที่อุณหภูมิ 600-900 °C เป็นเวลา 4 ชั่วโมง

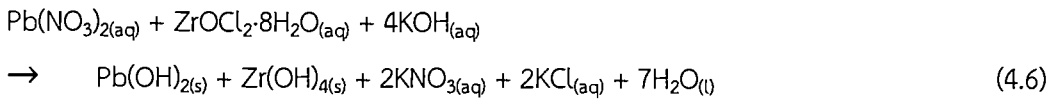
อุณหภูมิแคลไซน์ (°C)	t-Z/PZ <sub>1</sub>	PZ <sub>2</sub> /PZ <sub>1</sub>	PZ <sub>3</sub> /PZ <sub>1</sub>
600	1.30	0.15	0.31
700	0.84	0.17	0.32
800	0.52	0.18	0.35
900	0.00	0.17	0.34

จากตารางที่ 4.5 เมื่อพิจารณาสัดส่วนของความเข้มพีระหว่างเฟส t-ZrO<sub>2</sub> และ PZ (t-Z/PZ<sub>1</sub>) ที่อุณหภูมิ 600 °C ซึ่งเป็นอุณหภูมิแรกที่มีการเกิดเฟสเพอโรฟสไกต์ PZ พบว่ามีสัดส่วนระหว่างเฟส t-ZrO<sub>2</sub>/PZ<sub>1</sub> เท่ากับ 1.30 ซึ่งเป็นค่าที่มากที่สุดจากทุกอุณหภูมิ จากนั้นเมื่ออุณหภูมิในการเผาแคลไซน์เพิ่มขึ้นเป็น 700 และ 800 °C พบว่าสัดส่วนของความเข้มพีระหว่างเฟส t-Z/PZ<sub>1</sub> นั้นมีค่าลดลงเป็น 0.84 และ 0.52 ตามลำดับ จนกระทั่งอุณหภูมิในการเผาแคลไซน์เพิ่มสูงขึ้นเป็น 900 °C พบว่าสัดส่วนของความเข้มพีระหว่างเฟส t-Z/PZ<sub>1</sub> นั้นมีค่าเท่ากับ 0.00 แสดงให้เห็นว่าการลดลงของปริมาณเฟสกึ่งกลาง (t-ZrO<sub>2</sub>) นั้นขึ้นกับอุณหภูมิในการเผาแคลไซน์ โดยอุณหภูมิในการเผาแคลไซน์จะมีผลทำให้ปริมาณของเฟสกึ่งกลาง (t-ZrO<sub>2</sub>) นั้นลดลงและสามารถกำจัดออกไปได้ในที่สุดที่อุณหภูมิ 900 °C ซึ่งเป็นผลทำให้ที่อุณหภูมิดังกล่าวนี้จึงเป็นอุณหภูมิที่เฟสกึ่งกลางซึ่งในที่นี้คือเฟสของสารประกอบ t-ZrO<sub>2</sub> นั้นสามารถเกิดปฏิกิริยาไปเป็นสารประกอบเพอโรฟสไกต์ PZ ได้อย่างสมบูรณ์ ดังนั้นเฟสที่พบจึงเป็นเฟสเพอโรฟสไกต์ PZ เพียงเฟสเดียว แต่ในขณะเดียวกัน เมื่อพิจารณาถึงสัดส่วนของเฟสเพอโรฟสไกต์ที่ได้จากการเปรียบเทียบความเข้มของพีหลักระหว่าง PZ<sub>2</sub>/PZ<sub>1</sub> และ PZ<sub>3</sub>/PZ<sub>1</sub> นั้นพบว่า สัดส่วนของเฟสเพอโรฟสไกต์ที่คำนวณได้นั้นมีการเปลี่ยนแปลงเพียงเล็กน้อยแม้ว่าอุณหภูมิในการแคลไซน์จะเพิ่มสูงขึ้น จึงถือว่าการเปลี่ยนแปลงดังกล่าวนี้เป็นการเปลี่ยนแปลงอย่างไม่มีนัยสำคัญ ซึ่งจากผลการคำนวณดังกล่าวแสดงให้เห็นว่าอุณหภูมิในการเผาแคลไซน์นั้นไม่มีผลต่อปริมาณเฟสเพอโรฟสไกต์ PZ ที่เกิดขึ้น เนื่องจากปริมาณของเฟสเพอโรฟสไกต์ PZ นั้นไม่ได้เพิ่มสูงขึ้นตามการเพิ่มของอุณหภูมิในการเผาแคลไซน์ ดังนั้นจากผลการวิเคราะห์ผงผลึก PZ ด้วยเทคนิคการกระเจิงแสงย่านรามานจึงสามารถกล่าวได้ว่า การสังเคราะห์ผงผลึก PZ ด้วยวิธีโซโนเคมีนั้นสามารถสังเคราะห์ผงผลึก PZ ให้มีความบริสุทธิ์ได้ที่อุณหภูมิ 900 °C เป็นเวลา 4 ชั่วโมง ซึ่งผลที่ได้นี้แตกต่างจากผลที่ได้จากการวิเคราะห์ด้วยเทคนิคการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ เนื่องจากการวิเคราะห์ด้วยเทคนิคการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ไม่ปรากฏพีคของเฟสกึ่งกลาง (t-ZrO<sub>2</sub>) เกิดขึ้นที่อุณหภูมิ 700 และ 800 °C ซึ่งการที่เทคนิคการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์นั้นไม่สามารถตรวจวัดเฟสของสารประกอบ t-ZrO<sub>2</sub> ที่อุณหภูมิ 700 และ 800 °C ได้นั้นเนื่องมาจากข้อจำกัดของเทคนิคการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ซึ่ง

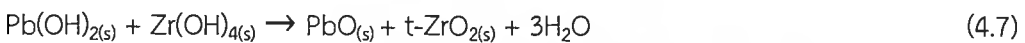
ไม่ว่องไวต่อเฟสที่มีความเป็นผลึกต่ำและมีปริมาณน้อย โดยที่นี้มีความเป็นไปได้ว่าสารประกอบ  $t\text{-ZrO}_2$  ดังกล่าวนี้มีอยู่ในสารตัวอย่างไม่ถึง 5% mole ซึ่งเทคนิคการกระเจิงแสงย่านรามานนั้นเป็นเทคนิคที่มีความไวมากกว่าเทคนิคการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ในด้านความสามารถในการตรวจสอบองค์ประกอบต่างๆในสารตัวอย่างได้แม้ว่าองค์ประกอบนั้นๆจะมีความเป็นผลึกต่ำและมีปริมาณเพียงเล็กน้อยก็ตาม [10, 26-27] ซึ่งผลที่ได้จากงานวิจัยนี้สอดคล้องกับงานวิจัยที่ผ่านมาโดยคณะนักวิจัยจากประเทศญี่ปุ่น นำโดย Emerson Camargo [36] ได้ทำการสังเคราะห์ผงผลึก PZ ด้วยวิธีการทำปฏิกิริยาเปอร์ออกไซด์ พบว่าอุณหภูมิในการเผาแคลไซน์มีผลต่อการเกิดเฟสเพอร์อฟสไกต์ของ PZ โดยเมื่อทำการศึกษาด้วยเทคนิคการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ พบว่า จากเทคนิคการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์นั้นเฟสเพอร์อฟสไกต์ PZ สามารถเกิดขึ้นเพียงเฟสเดียวได้ที่อุณหภูมิ 700 °C แต่อย่างไรก็ตาม เมื่องานวิจัยดังกล่าวได้ใช้เทคนิคการวิเคราะห์สารด้วยเทคนิคการกระเจิงแสงย่านรามาน (Raman spectroscopy) มาร่วมวิเคราะห์ผงผลึกที่สังเคราะห์ได้ กลับพบว่า ที่อุณหภูมิ 700 °C ยังคงมีเฟสแปลกปลอมของ  $\text{ZrO}_2$  ที่มีโครงสร้างเป็นแบบเตตระโกนอล ( $t\text{-ZrO}_2$ ) อยู่ และเมื่ออุณหภูมิเพิ่มสูงขึ้นเฟสแปลกปลอมดังกล่าวมีความเข้มข้นลงจนกระทั่งหายไปเมื่ออุณหภูมิอยู่ที่ 900 °C แสดงให้เห็นว่าผงผลึก PZ ที่เตรียมได้มีความบริสุทธิ์ที่อุณหภูมิ 900 °C ซึ่งผลที่ได้จากเป็นไปในลักษณะเดียวกันกับงานวิจัยนี้ ดังนั้น จึงเป็นน่าสังเกตและเป็นที่น่าสนใจสำหรับในงานวิจัยที่ผ่านมาหลากหลายงานวิจัยที่ได้มีการรายงานเกี่ยวกับการสังเคราะห์ผงผลึก PZ ว่าสามารถทำการสังเคราะห์ผงผลึกเพอร์อฟสไกต์ PZ ได้ที่อุณหภูมิต่ำกว่า 900 °C โดยใช้เทคนิคทางเคมีต่างๆ ไม่ว่าจะเป็นเทคนิคการตกตะกอนร่วมโดยใช้การละลายตัวของยูเรีย [29, 30] เทคนิคไมโครอิมัลชัน [35] เทคนิคปฏิกิริยาออกซาลेट [37] เทคนิคไฮโดรเทอร์มอล [38] และเทคนิคโซลเจล [33] ซึ่งในงานวิจัยดังกล่าวนี้ทำการยืนยันการเกิดเฟสบริสุทธิ์ของผงผลึกเพอร์อฟสไกต์ PZ ที่สังเคราะห์ได้โดยใช้เทคนิควิเคราะห์การเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์เพียงวิธีเดียว ซึ่งเป็นที่น่าทึ่งแล้วว่าเทคนิคการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์มีข้อจำกัดในการตรวจวัดสารที่มีความเป็นผลึกต่ำและมีปริมาณน้อย จึงมีความเป็นไปได้ว่า หากได้นำเทคนิคการกระเจิงแสงย่านรามานเข้ามาใช้เป็นเทคนิคการวิเคราะห์อีกวิธีหนึ่งเพื่อช่วยยืนยันการเกิดเฟสบริสุทธิ์ด้วยแล้ว ผงผลึกที่เตรียมได้จากวิธีการทางเคมีต่างๆเหล่านี้ก็มีความเป็นไปได้ที่เทคนิคการกระเจิงแสงย่านรามานจะทำการตรวจพบเฟสแปลกปลอม โดยเฉพาะการตรวจพบเฟสของสารประกอบ  $t\text{-ZrO}_2$  ซึ่งอาจมีการเจือปนอยู่ในปริมาณเพียงเล็กน้อยได้เช่นกัน ซึ่งจากผลของงานวิจัยนี้ได้แสดงให้เห็นแล้วว่าการวิเคราะห์ลักษณะเฉพาะของสารตัวอย่างด้วยเทคนิคการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์เพียงเทคนิคเดียวนั้นไม่เพียงพอต่อการใช้ตรวจสอบเพื่อยืนยันเฟสบริสุทธิ์ของสารประกอบที่ทำการสังเคราะห์ได้ แต่ควรใช้เทคนิคการกระเจิงแสงย่านรามานเข้ามาร่วมเพื่อทำการตรวจสอบและยืนยันเฟสบริสุทธิ์ควบคู่ไปกับเทคนิคการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ จึงจะสามารถระบุและยืนยันเฟสบริสุทธิ์ได้อย่างชัดเจนมากยิ่งขึ้น และจากงานวิจัยที่ผ่านมาที่มีการสังเคราะห์ผงผลึก PZ ด้วยกระบวนการทางเคมีต่างๆนั้น ยังไม่มีงานวิจัยใดเคยทำการศึกษาและอธิบายถึงกลไกการเกิดเฟสเพอร์อฟสไกต์ PZ ดังนั้น ในงานวิจัยนี้จึงเป็นงานวิจัยแรกที่ได้นำผลการวิจัยที่ได้ทั้งหมด ทั้งจากเทคนิคการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ เทคนิคการดูดกลืนรังสีอินฟราเรด และเทคนิคการกระเจิงแสงย่านรามาน มาทำการนำเสนอและอธิบายเป็นกลไกการเกิด

เฟสเพอโรฟสไกต์ PZ ก่อนการเผาแคลไซน์ (as-prepared) และที่อุณหภูมิการเผาแคลไซน์เท่ากับ 400-900 °C ซึ่งสรุปกลไกการเกิดเฟสเพอโรฟสไกต์ได้ดังสมการที่ (4.6)-(4.9)

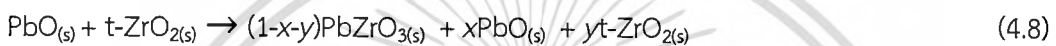
ผงที่ยังไม่ผ่านการเผาแคลไซน์ (as-prepared powders) :



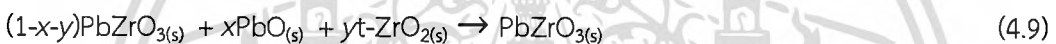
ที่อุณหภูมิ 400-500 °C :



ที่อุณหภูมิ 600-800 °C :

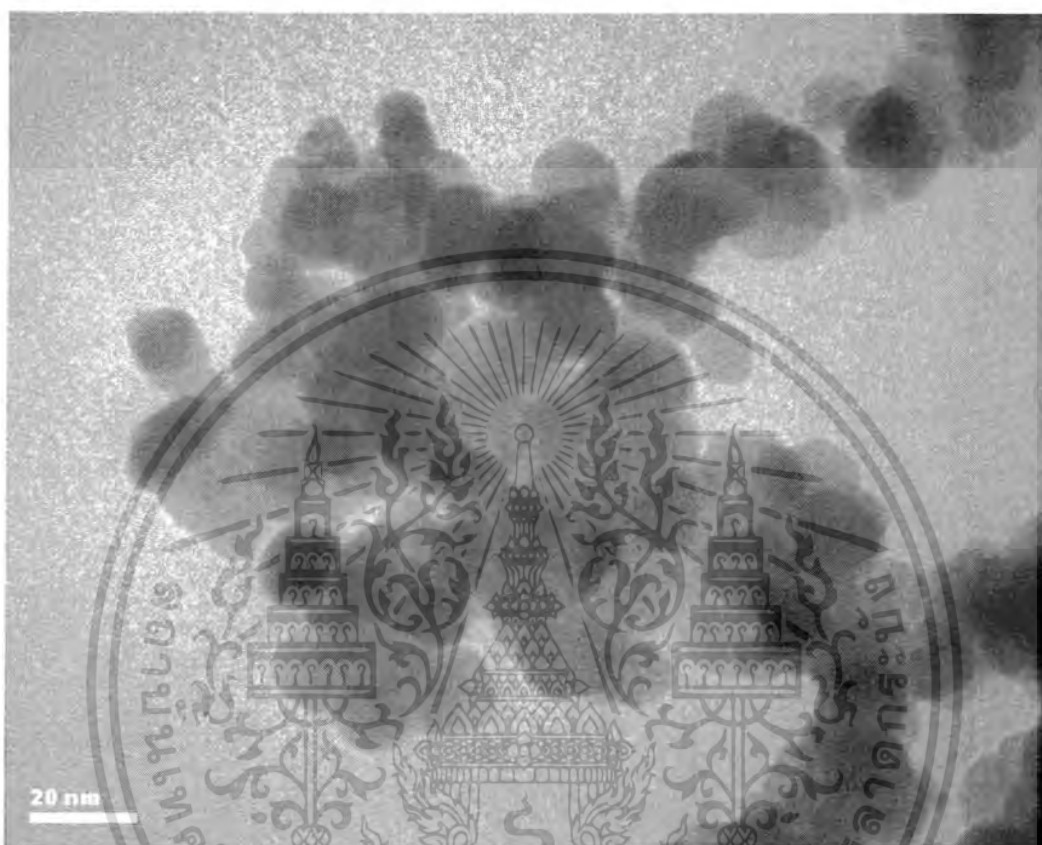


ที่อุณหภูมิ 900 °C :



จากสมการที่ (4.4)-(4.7) นั้นสามารถอธิบายได้ว่าผงตัวอย่างที่สังเคราะห์ได้จากวิธีโซโนเคมีที่เวลา 20 นาที โดยยังไม่ผ่านการเผาแคลไซน์นั้นคือผงของสารผสมไฮดรอกไซด์ระหว่างสารประกอบเลดไฮดรอกไซด์ ( $\text{Pb}(\text{OH})_2$ ) และ สารประกอบเซอร์โคเนียมไฮดรอกไซด์ ( $\text{Zr}(\text{OH})_4$ ) ซึ่งมีลักษณะเป็นเฟสอสัณฐาน (amorphous phase) ดังแสดงในสมการ (4.6) หลังจากนั้นเมื่อผงตัวอย่างได้ผ่านการเผาแคลไซน์ที่อุณหภูมิ 400-500 °C พบว่า เฟสอสัณฐานของสารประกอบ  $\text{Pb}(\text{OH})_2$  จะเปลี่ยนไปเป็นเฟสของสารประกอบเลดออกไซด์ ( $\text{PbO}$ ) และเฟสอสัณฐานของสารประกอบ  $\text{Zr}(\text{OH})_4$  จะเปลี่ยนไปเป็นสารประกอบเซอร์โคเนียมไดออกไซด์ที่มีโครงสร้างแบบเตตระโกนอล ( $\text{t-ZrO}_2$ ) โดยไม่มีการเกิดเฟสเพอโรฟสไกต์ PZ เกิดขึ้นที่อุณหภูมิดังกล่าว แสดงเป็นสมการได้ดังสมการที่ (4.7) จากนั้นเมื่ออุณหภูมิในการเผาแคลไซน์เพิ่มสูงขึ้นเป็น 600-800 °C เฟสของสารประกอบ  $\text{PbO}$  และ  $\text{t-ZrO}_2$  ที่เกิดขึ้นนั้นสามารถเกิดปฏิกิริยากลายเป็นสารประกอบเพอโรฟสไกต์ของ PZ ได้ แต่อย่างไรก็ตาม การเกิดปฏิกิริยากลายเป็นสารประกอบเพอโรฟสไกต์ PZ ที่อุณหภูมิ 600-800 °C นั้นยังเกิดได้ไม่สมบูรณ์เนื่องจากเกิดเฟส  $\text{t-ZrO}_2$  หลงเหลืออยู่ ดังตรวจพบได้จากเทคนิคการกระเจิงแสงย่านรามาน สามารถอธิบายปฏิกิริยาการเกิดเฟสดังกล่าวได้จากสมการที่ (4.8) และจากนั้นเมื่ออุณหภูมิเพิ่มสูงขึ้นเป็น 900 °C สารตั้งต้นทั้งหมดจะเกิดปฏิกิริยากันอย่างสมบูรณ์เกิดเป็นสารประกอบเพอโรฟสไกต์ PZ เพียงองค์ประกอบเดียว อธิบายกลไกในขั้นตอนนี้ได้ดังสมการที่ (4.9) ดังนั้นที่อุณหภูมิ 900 °C จึงเป็นอุณหภูมิที่ทำให้เกิดเฟสบริสุทธิ์ของสารประกอบเพอโรฟสไกต์ PZ ที่ทำการสังเคราะห์ด้วยวิธีโซโนเคมี

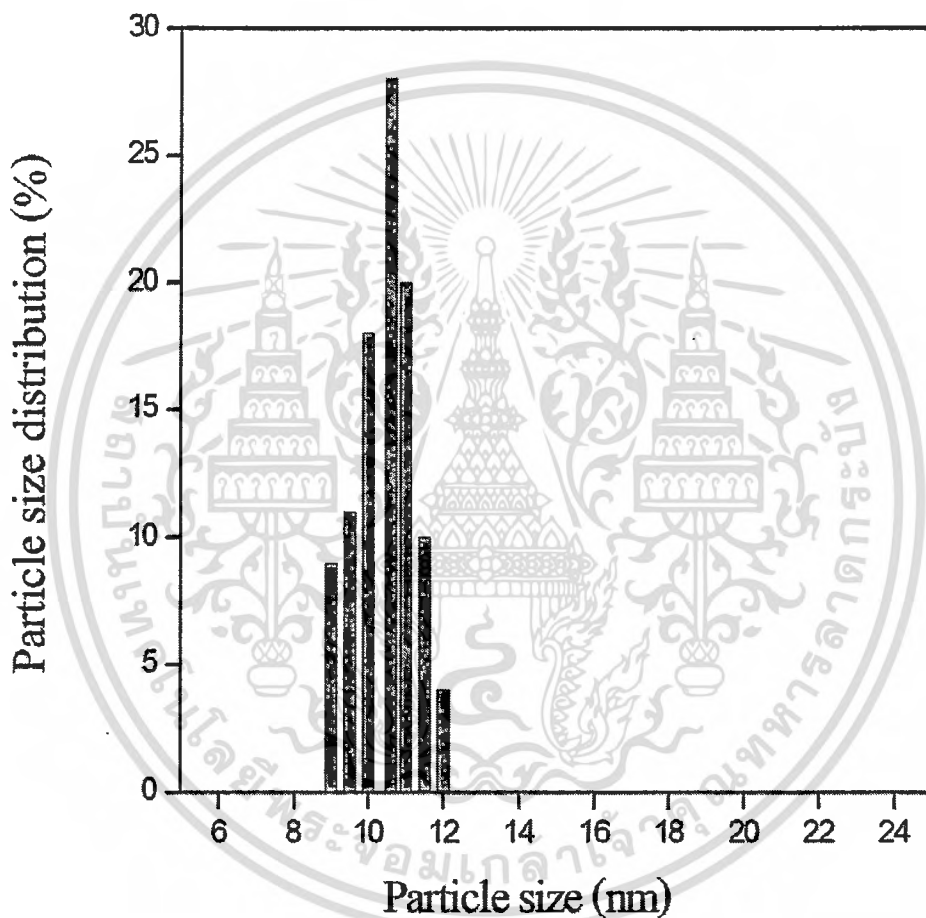
ต่อมาได้ทำการศึกษาลักษณะทางสัณฐานวิทยา โดยนำผงผลึกที่ผ่านการเผาแคลไซน์ที่อุณหภูมิ 900 °C มาทำการตรวจสอบลักษณะทางสัณฐานวิทยาด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องผ่าน (Transmission electron microscope; TEM) แสดงภาพถ่ายดังรูปที่ 4.8



รูปที่ 4.8 แสดงภาพถ่ายลักษณะทางสัณฐานวิทยาจากกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องผ่าน (transmission electron microscope; TEM) ของผงผลึก PZ ที่สังเคราะห์ได้จากวิธีโซโนเคมีเป็นเวลา 20 นาที และผ่านการเผาแคลไซน์ที่อุณหภูมิ 900 °C เป็นเวลา 4 ชั่วโมง

จากรูปที่ 4.8 พบว่า ผงผลึก PZ ที่สังเคราะห์ได้ด้วยวิธีโซโนเคมีเมื่อผ่านการเผาแคลไซน์ที่อุณหภูมิ 900 °C นั้นประกอบไปด้วยอนุภาคซึ่งเป็นอนุภาคเดี่ยว ไม่เกิดการเกาะกันเป็นกลุ่ม มีลักษณะเป็นทรงกลม (sphere) และเป็นลักษณะทรงกลมเช่นนี้เหมือนกันทั้งหมด ซึ่งจากรูปที่ 1.8 นั้นไม่พบลักษณะของอนุภาคในรูปแบบและรูปทรงอื่นๆรวมทั้งไม่พบอนุภาคของเฟสแปลกปลอมเกิดขึ้น ซึ่งอนุภาคเดี่ยวที่ได้จากผงผลึก PZ นี้มีขนาดอนุภาคโดยเฉลี่ย (average particle size) เท่ากับ  $10.60 \pm 2$  nm ซึ่งขนาดอนุภาคที่ได้นี้มีค่าใกล้เคียงกับขนาดผลึกโดยเฉลี่ย (average crystalline size) ที่คำนวณได้จากสมการเชอร์เรอร์ดังแสดงไว้ในส่วนของการรายงานผลจากรูปแบบการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ ซึ่งเป็นการแสดงให้เห็นว่าอนุภาคของ PZ ไม่เกิดการเกาะกันเป็นกลุ่มก่อน เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

(agglomerated) และมีความใกล้เคียงกับการเป็นผลึกเชิงเดี่ยว (single crystal) ดังนั้นเมื่อทำการพล็อตกราฟการกระจายตัวของขนาดอนุภาค PZ โดยเป็นการแสดงความสัมพันธ์ระหว่างปริมาณการกระจายตัวของขนาดอนุภาค (%) เทียบกับขนาดอนุภาค (nm) จึงได้กราฟออกมาในลักษณะของกราฟฐานแคบ (narrow size distribution) ดังแสดงในรูปที่ 4.9 แสดงให้เห็นว่าผงผลึก PZ ที่สังเคราะห์ได้ที่อุณหภูมิ 900 °C นี้มีการกระจายตัวของขนาดอนุภาคต่ำ ซึ่งถือเป็นจุดเด่นของการสังเคราะห์สารประกอบขนาดอนุภาคนาโนเมตรโดยใช้วิธีโซโนเคมี



รูปที่ 4.9 แสดงกราฟการกระจายตัวของขนาดอนุภาค (particle size distribution) ของผงผลึก PZ ที่สังเคราะห์ได้จากวิธีโซโนเคมีที่เวลา 20 นาที และผ่านกระบวนการเผาแคลไซน์ที่อุณหภูมิ 900 °C

อย่างไรก็ตาม ถึงแม้ว่าการสังเคราะห์ผงผลึก PZ โดยวิธีโซโนเคมีในงานวิจัยนี้จะสามารถสังเคราะห์ผงผลึก PZ ที่มีความบริสุทธิ์ได้ที่อุณหภูมิสูงถึง 900 °C ซึ่งเป็นอุณหภูมิที่สูงมากกว่าการสังเคราะห์ผงผลึก PZ ด้วยวิธีการทางเคมีอื่นๆ จากงานวิจัยที่ผ่านมา อาทิเช่น วิธีตกตะกอนร่วมโดยใช้การสลายตัวของยูเรีย [30] วิธีไมโครอิมัลชัน [35] และวิธีโซลเจล [33] แต่ผงผลึกเพอโรฟสไกต์ PZ ที่สังเคราะห์ได้ด้วยวิธีโซโนเคมีนั้นกลับมีขนาดผลึกและขนาดอนุภาคเล็กกว่างานวิจัยที่ผ่านมา เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

อย่างเห็นได้ชัด ดังแสดงการเปรียบเทียบไว้ในตารางที่ 4.6 ซึ่งเป็นตารางแสดงอุณหภูมิการเผาแคลไซน์ที่ทำให้เกิดเฟสบริสุทธิ์ของผงผลึก PZ ( $^{\circ}\text{C}$ ) ขนาดผลึก (nm) และขนาดอนุภาค (nm) ที่ได้จากการบวนการสังเคราะห์ทางเคมีคือ การสังเคราะห์ด้วยวิธีการตกตะกอนโดยใช้การสลายตัวของยูเรีย [30] วิธีไมโครอิมัลชัน [35] และวิธีโซลเจล [33] เปรียบเทียบกับผงผลึก PZ ที่สังเคราะห์ได้จากวิธีโซโนเคมี (งานวิจัยนี้)

ตารางที่ 4.6 แสดงการเปรียบเทียบอุณหภูมิที่ใช้เผาแคลไซน์ ขนาดผลึก และขนาดอนุภาคโดยเฉลี่ยของผงผลึก PZ ที่สังเคราะห์ด้วยวิธีการทางเคมีต่างๆ เปรียบเทียบกับวิธีโซโนเคมี

วิธีการทางเคมี	อุณหภูมิในการเผาแคลไซน์ ( $^{\circ}\text{C}$ )	ขนาดผลึก (nm)	ขนาดอนุภาค (nm)
การตกตะกอนโดยใช้การ สลายตัวของยูเรีย [33]	700	14	20
ไมโครอิมัลชัน [36]	700	28.5	20
โซลเจล [30]	700	26	25
วิธีโซโนเคมี (งานวิจัยนี้)	900	$9.36 \pm 0.1$	$10.60 \pm 2$

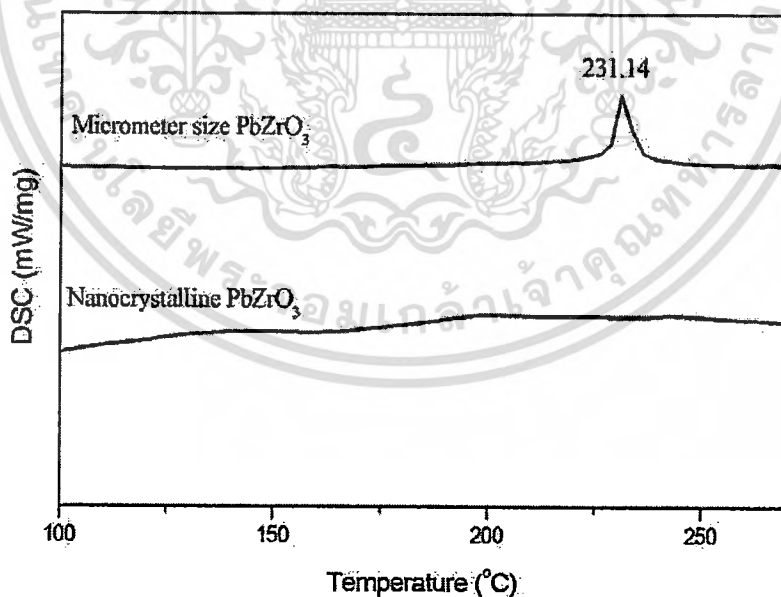
จากตารางที่ 4.6 แสดงให้เห็นว่าคลื่นอัลตราซาวด์ความเข้มสูงหรือคลื่นโซโนนั้นมียุทธพลต่อขนาดอนุภาคของผงผลึกที่สังเคราะห์ได้ โดยสามารถสังเคราะห์ผงผลึก PZ ให้มีขนาดเล็กกว่าวิธีการทางเคมีอื่นถึง 2 เท่า ซึ่งในงานวิจัยนี้พบว่า วิธีการโซโนเคมีนั้นสามารถสังเคราะห์ผงผลึก PZ ให้มีขนาดอนุภาคเล็กอยู่ในระดับนาโนเมตรได้อีกทั้งมีการกระจายตัวของขนาดอนุภาคต่ำ เช่นเดียวกับการสังเคราะห์ผงผลึกแบเรียมไททาเนต ( $\text{BaTiO}_3$ ) ด้วยวิธีโซโนเคมีจากงานวิจัยของ M. Xu และคณะ [13] โดยงานวิจัยของ M. Xu และคณะ เป็นงานวิจัยแรกที่สามารถสังเคราะห์ผงผลึก BT ได้ด้วยวิธีโซโนเคมี ซึ่งสามารถสังเคราะห์ผงผลึก BT ให้มีขนาดอนุภาคอยู่ระหว่าง 60-70 nm ซึ่งต่อมงานวิจัยของ F. Dang และคณะ [14] ซึ่งทำการสังเคราะห์ผงผลึก BT ขนาดนาโนเมตรด้วยวิธีโซโนเคมีและศึกษาถึงอิทธิพลของการส่งผ่านคลื่นโซโนที่มีผลต่อขนาดอนุภาค BT ที่สังเคราะห์ได้ โดยในงานวิจัยดังกล่าวได้มีการอธิบายถึงผลของคลื่นอัลตราซาวด์ความเข้มสูง (คลื่นโซโน) ที่มีต่อการเกิดอนุภาคในระดับนาโนเมตร ระบุว่า เมื่อคลื่นอัลตราซาวด์ความเข้มสูงนั้นถูกส่งผ่านไปยังตัวกลางของเหลวหรือสารละลาย ซึ่งในตัวกลางของเหลวนั้นจะเต็มไปด้วยไอออนของสารตั้งต้นที่พร้อมจะทำปฏิกิริยาหรือที่เรียกว่าแรดิคัล (radicals) ภายในตัวกลางของเหลวหรือสารละลายก็จะเกิดฟองอากาศจำนวนมาก

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่นับญาติให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

เกิดขึ้น โดยฟองอากาศเหล่านี้จะเก็บสะสมพลังงานแล้วเกิดกระบวนการอะคูสติคควิเตชันปลดปล่อยพลังงานจำนวนหนึ่งออกมาให้กับระบบ ซึ่งการเกิดกระบวนการดังกล่าวของฟองอากาศจะทำหน้าที่ไปช่วยเร่งอัตราการเกิดปฏิกิริยาของสารตั้งต้น ส่งผลทำให้เรติคัลของสารตั้งต้นเหล่านี้ทำปฏิกิริยากันเกิดเป็นนิวคลีไอด์ของสารประกอบตั้งต้น (ซึ่งสำหรับงานวิจัยนี้คือนิวคลีไอด์ของสารประกอบไฮดรอกไซด์) โดยนิวคลีไอด์เหล่านี้จะเกิดขึ้นทั่วบริเวณภายในตัวกลางของเหลว จากนั้น นิวคลีไอด์ที่เกิดขึ้นเหล่านี้ก็จะเกิดการโตขึ้นเป็นผลึก ซึ่งการเติบโตของนิวคลีไอด์เหล่านี้จะเป็นไปอย่างสม่ำเสมอทั่วทั้งบริเวณเนื่องจาก การเกิดกระบวนการอะคูสติคควิเตชันของฟองอากาศนั้นเปรียบเสมือนการปั่นกววนซึ่งอยู่ในระดับไมครอน (microscopic stirring) เนื่องจากการแตกกระเปาะเปิดของฟองอากาศเหล่านี้จะปลดปล่อยพลังงานออกมาพร้อมกับฟองอากาศขนาดเล็กในระดับไมครอนซึ่งภายในมีพลังงานสูงอีกนับหมื่นฟองอากาศ คล้ายกับการมีแท่งเข็มจำนวนมากปะทุออกมาจากการแตกออกของฟองอากาศเหล่านี้ โดยที่ฟองอากาศขนาดเล็กที่พุ่งออกมาเหล่านั้นก็พร้อมที่จะเติบโตและแตกกระเปาะเช่นเดียวกัน ซึ่งการเกิดกระบวนการอะคูสติคควิเตชันนั้นจะเกิดวนซ้ำเป็นวัฏจักรในลักษณะเช่นนี้ตลอดเวลาการส่งผ่านคลื่น ส่งผลให้ภายในตัวกลางเสมือนอยู่ในสภาวะของการปั่นกววนด้วยพลังงานสูงตลอดเวลาและเป็นไปอย่างสม่ำเสมอทั่วบริเวณ จึงทำให้อนุภาคที่สังเคราะห์ผ่านวิธีโซโนเคมีนั้นมีการเติบโตของอนุภาคที่สม่ำเสมอและไม่เกิดการรวมตัวกันเป็นกลุ่มก้อน (agglomerated) จึงได้กราฟการกระจายตัวของขนาดอนุภาคในลักษณะแคบ [45] และในงานวิจัย J. Wang และคณะ [59] ซึ่งได้ทำการสังเคราะห์ผงผลึกเลดเซอร์โคเนตไททาเนต (lead zirconate titanate; PZT) ด้วยวิธีโซโนเคมี และได้ทำการเปรียบเทียบลักษณะทางสัณฐานวิทยาและขนาดอนุภาคของผงตัวอย่างที่ผ่านการเผาแคลไซน์ที่อุณหภูมิ 400 °C กับผงตัวอย่างที่ผ่านการเผาแคลไซน์ที่อุณหภูมิ 700 °C พบว่า ผงตัวอย่างจากทั้งสองอุณหภูมิมีลักษณะทรงกลมเช่นเดียวกันและมีขนาดอนุภาคใกล้เคียงกันคือมีขนาดอนุภาคอยู่ในช่วง 6-8 nm โดยในงานวิจัยดังกล่าวได้ทำการอธิบายว่า อนุภาคขนาดเล็กของ PZT นั้นเป็นผลมาจากอิทธิพลของกระบวนการอะคูสติคควิเตชันที่เกิดจากการส่งผ่านคลื่นอัลตราซาวด์ความเข้มสูง (คลื่นโซโน) ที่ทำให้เกิดกระบวนการเกิดนิวเคลียส (nucleation) สม่ำเสมอทั่วทั้งบริเวณ ดังนั้น นิวคลีไอด์ที่เกิดจะถูกจำกัดพื้นที่การเติบโตเป็นผลึกด้วยอิทธิพลของการเกิดฟองอากาศขนาดเล็กซึ่งมีพลังงานสูงนับหมื่นฟองที่ระเบิดออกมาพร้อมกับการแตกออกของฟองอากาศในกระบวนการควิเตชันดังกล่าว โดยเรียก ฟองอากาศขนาดเล็กนับหมื่นฟองเหล่านี้ว่า “microjet” ซึ่ง “microjet” ที่เกิดขึ้นเหล่านี้จะเปรียบเสมือนการปั่นกววนสารละลายด้วยพลังงานสูงตลอดเวลา แต่เป็นการปั่นกววนในระดับไมครอน ซึ่งจะทำให้อนุภาคที่ได้จากวิธีโซโนเคมีนั้นมีความสม่ำเสมอ และงานวิจัยดังกล่าวพบว่า ผงผลึก PZT ที่ได้นั้นจะยังคงมีขนาดเล็กและมีการกระจายตัวของขนาดอนุภาคสม่ำเสมอเช่นนี้แม้ว่าจะมีการให้พลังงานโดยทำการเผาที่อุณหภูมิสูงก็ตาม เนื่องจากแต่ละอนุภาคที่เติบโตขึ้นในช่วงของปฏิกิริยาการสังเคราะห์นั้นมีความเสถียรมากพอ จึงทำให้แต่ละอนุภาคนั้นไม่เกิดการเกาะกันเป็นกลุ่มก้อนแล้วเติบโตขึ้นเป็นอนุภาคที่มีขนาดใหญ่ ซึ่งพิสูจน์ได้จากภาพถ่าย TEM [58] ดังนั้น พลังงานที่ได้รับจากการเผาแคลไซน์จึงไปส่งผลต่อการเกิดเฟสบริสุทธิ์และสัดส่วนของเฟสเพอโรฟสไกต์ของผงผลึก มากกว่าจะส่งผลต่อการเติบโตของอนุภาคขนาดเล็ก [58] จากงานวิจัยที่ผ่านมาที่มีการ

สังเคราะห์ผงผลึก BT และ PZT รวมถึงงานวิจัยปัจจุบันการสังเคราะห์ผงผลึก PZ ด้วยวิธีโซโนเคมีนั้น ให้ผลในส่วนของขนาดอนุภาคและการกระจายตัวของขนาดอนุภาคเป็นไปในลักษณะเดียวกันคือ อิทธิพลของคลื่นโซโนนั้นทำให้ผงผลึกที่สังเคราะห์ได้มีอนุภาคขนาดเล็ก และมีการกระจายตัวของขนาดอนุภาคต่ำ ซึ่งสิ่งเหล่านี้คือจุดเด่นของวิธีโซโนเคมีที่มีเหนือกว่าเทคนิคการสังเคราะห์ทางเคมีอื่นๆ ทำให้เทคนิคโซโนเคมีเป็นเทคนิคที่น่าสนใจในการนำมาประยุกต์ใช้ในการสังเคราะห์สารประกอบต่างๆ ในปัจจุบัน

ต่อมา หลังจากทำการตรวจสอบการเกิดเฟสเพอโรฟสไกต์ของ PZ และการตรวจสอบลักษณะทางสัณฐานวิทยาของผงผลึกที่เตรียมได้แล้ว ในการวิจัยนี้ยังได้มีนำผงผลึก PZ ที่สังเคราะห์ได้จากวิธีโซโนเคมีมาทำการตรวจสอบพฤติกรรมทางความร้อน โดยทำการนำผงผลึก PZ ที่สังเคราะห์ได้จากวิธีโซโนเคมีที่อุณหภูมิแคลไซน์เท่ากับ  $900^{\circ}\text{C}$  ซึ่งมีขนาดอนุภาคอยู่ในระดับนาโนเมตร (nanocrystalline  $\text{PbZrO}_3$ ) มาทำการตรวจสอบพฤติกรรมทางความร้อนด้วยเทคนิคดิฟเฟอเรนเชียล สแกนนิ่ง แคลอริเมทรี (differential scanning calorimetry; DSC) ที่อุณหภูมิ  $100\text{-}300^{\circ}\text{C}$  ใช้อัตราการขึ้น-ลงของอุณหภูมิเท่ากับ  $10^{\circ}\text{C}/\text{นาที}$  ภายใต้สภาวะบรรยากาศไนโตรเจน โดยนำผลพฤติกรรมทางความร้อนที่ได้จากผงผลึกขนาดอนุภาคนาโนเมตรซึ่งสังเคราะห์จากวิธีโซโนเคมี มาทำการเปรียบเทียบกับผลพฤติกรรมทางความร้อนของเซรามิก PZ ที่มีขนาดอนุภาคอยู่ในระดับไมโครเมตร (micrometer size  $\text{PbZrO}_3$ ) ที่เตรียมได้จากปฏิกิริยาสถานะของแข็ง จากงานวิจัยที่ผ่านมา [27] ได้ผลพฤติกรรมทางความร้อนดังแสดงในรูปที่ 4.10



รูปที่ 4.10 แสดงผลพฤติกรรมทางความร้อนจากเทคนิค DSC ของผงผลึก PZ ที่สังเคราะห์ได้จากวิธีโซโนเคมีที่อุณหภูมิแคลไซน์เท่ากับ  $900^{\circ}\text{C}$  ซึ่งมีขนาดอนุภาคอยู่ในระดับนาโนเมตร (nanocrystalline  $\text{PbZrO}_3$ ) เปรียบเทียบกับเซรามิก PZ ที่เตรียมได้จากวิธีปฏิกิริยาสถานะของแข็ง ซึ่งมีขนาดอยู่ในระดับไมโครเมตร (micrometer size  $\text{PbZrO}_3$ )

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาค้นคว้าเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า  
ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

จากรูปที่ 4.10 พบว่าเซรามิก PZ ที่มีขนาดอยู่ในระดับไมโครเมตร (micrometer size  $\text{PbZrO}_3$ ) นั้นแสดงพีการดูดความร้อน (endothermic peak) เกิดขึ้นที่บริเวณอุณหภูมิเท่ากับ  $231.14^\circ\text{C}$  ซึ่งตรงกับอุณหภูมิคูรีของ PZ ซึ่งเป็นอุณหภูมิที่เกิดการเปลี่ยนเฟสจากโครงสร้างผลึกแบบอโรธอมบิกไปเป็นโครงสร้างผลึกแบบคิวบิก โดยมีพลังงานที่ใช้ในการเปลี่ยนเฟส หรือพลังงานเอนทาลปี ( $\Delta H$ ) ซึ่งคำนวณได้จากพื้นที่ใต้พีการพบว่ามีค่าเท่ากับ  $4.0\text{ J/g}$  แต่ในช่วงอุณหภูมิที่ใช้ในการทำตรวจวัดวัดเดียวกันคือ  $100\text{-}300^\circ\text{C}$  กลับไม่พบพีการดูดกลืนความร้อนหรือพีการเปลี่ยนเฟสดังกล่าวปรากฏในพฤติกรรมทางความร้อนที่ได้จากผลึก PZ ที่มีขนาดอนุภาคอยู่ในระดับนาโนเมตร (nanocrystalline  $\text{PbZrO}_3$ ) ซึ่งจากงานวิจัยที่ผ่านมาพบว่า ยังไม่มีการศึกษาถึงผลพฤติกรรมทางความร้อนของอนุภาค PZ ที่มีขนาดอนุภาคอยู่ในระดับนาโนเมตรและไม่มีการรายงานมาก่อนหน้านี้ แต่ถึงแม้ว่าผลพฤติกรรมทางความร้อนรวมถึงการรายงานถึงการหายไปของพีการดูดกลืนความร้อนที่เกิดขึ้นสำหรับอนุภาค  $\text{PbZrO}_3$  ขนาดนาโนเมตรนั้นไม่เคยมีการรายงานและวิเคราะห์ในงานวิจัยที่ผ่านมา แต่สำหรับการหายไปของพีการดูดกลืนความร้อนอันเนื่องมาจากผลของขนาดอนุภาค (size effect) ของการสังเคราะห์อนุภาค  $\text{BaTiO}_3$  (BT) ในระดับนาโนเมตรนั้นมีการทำการศึกษาไว้อย่างแพร่หลาย ซึ่งในงานวิจัยนี้ได้นำข้อมูลที่ได้จากผลึก BT ดังกล่าวมาใช้วิเคราะห์สำหรับผลการหายไปของพีการดูดกลืนของอนุภาค PZ เมื่อมีขนาดอนุภาคนาโนเมตร โดยเป็นที่ทราบกันดีอยู่แล้วว่า เมื่ออนุภาค BT มีขนาดเล็กอยู่ในระดับนาโนเมตร จะส่งผลให้เกิดการเปลี่ยนแปลงในส่วนโครงสร้างผลึก ซึ่งจะทำให้ความเป็นเตตระโกนอลนั้นลดลงและหายไปในที่สุดที่จุดวิกฤต (critical point) โดยที่จุดวิกฤตนั้นอนุภาค BT ที่สังเคราะห์ได้จะมีโครงสร้างเปลี่ยนจากเตตระโกนอลกลายเป็นโครงสร้างแบบคิวบิก [60-62] ซึ่งต่อมาในงานวิจัยของ P. K. Dutta และคณะ [61] พบว่า เมื่อความเป็นโครงสร้างเตตระโกนอล ( $c/a$ ) นั้นลดลงเข้าใกล้ความเป็นคิวบิกแล้วจะส่งผลต่อพฤติกรรมทางความร้อนของผลึก BT ด้วย โดยจะทำให้พลังงานในการเปลี่ยนเฟส (พลังงานเอนทาลปี;  $\Delta H$ ) ของพีการที่เกิดขึ้น ณ บริเวณอุณหภูมิ  $T_c$  นั้นลดลง จนกระทั่งเมื่อโครงสร้างเปลี่ยนเป็นคิวบิก พบว่าพีการเปลี่ยนเฟสที่บริเวณดังกล่าวหายไป ซึ่งจากงานวิจัยดังกล่าวแสดงให้เห็นว่าการหายไปของพีการเปลี่ยนเฟสเมื่ออนุภาคอยู่ในระดับนาโนเมตรของผลึก BT ที่แสดงในผลพฤติกรรมทางความร้อนนั้นเป็นผลมาจากการเกิดการเปลี่ยนแปลงโครงสร้างจากเตตระโกนอลไปเป็นโครงสร้างแบบคิวบิก แต่ในงานวิจัยนี้สามารถสังเคราะห์ผลึก PZ ให้มีขนาดอนุภาคนาโนเมตรได้โดยที่ไม่เกิดการเปลี่ยนแปลงโครงสร้าง (อนุภาค PZ ที่สังเคราะห์ได้ยังคงมีโครงสร้างแบบอโรธอมบิกเช่นเดียวกับ PZ ที่มีอนุภาคอยู่ในระดับไมโครเมตร) ดังนั้นจึงเป็นไปได้ว่า การหายไปของพีการเปลี่ยนเฟสที่บริเวณอุณหภูมิ  $T_c$  ของผลึก PZ ในระดับนาโนเมตรนั้นไม่ได้เป็นผลมาจากการเปลี่ยนแปลงโครงสร้างผลึก ดังนั้นผลที่ได้จึงไม่สอดคล้องกับการหายไปของพีการเปลี่ยนเฟสที่เกิดกับการสังเคราะห์ผลึก BT ให้มีขนาดในระดับนาโนเมตร ดังรายงานของ P. K. Dutta และคณะ [61] ต่อมาในปี 2006 P. Badheka และคณะ [47] พบว่านอกจากการหายไปของพีการเปลี่ยนเฟสที่แสดงในผลพฤติกรรมทางความร้อนของผลึก BT ขนาดอนุภาคนาโนเมตรนั้นจะเป็นผลมาจากการเปลี่ยนแปลงโครงสร้างผลึกแล้ว ยังสามารถเกิดได้จากอิทธิพลของกลุ่มไฮดรอกไซด์ไอออน ( $\text{OH}^-$ )

groups) ที่เข้าไปแทรกอยู่ในโครงสร้างผลึกด้วย กล่าวคือ ในงานวิจัยนี้ นำผงผลึก BT ขนาดอนุภาคนาโนเมตรเกรดการค้า (Cabot, BT-08) ที่สังเคราะห์ได้จากกระบวนการทางเคมี โดยเมื่อนำไปตรวจสอบพฤติกรรมทางความร้อนพบว่าไม่ปรากฏพีกการเปลี่ยนเฟสเกิดขึ้นในช่วงอุณหภูมิ 75-175 °C จากนั้นนำผงผลึกเดียวกันมาทำการให้ความร้อนผ่านกระบวนการโซลโวลเทอมอลที่อุณหภูมิ 170 °C เป็นเวลา 24 ชั่วโมง โดยใช้สารละลายไดเมทิลฟอร์มาไมด์ (Dimethylformamide; DMF) เป็นตัวทำละลาย จากนั้นนำมาตรวจสอบผลพฤติกรรมทางความร้อน พบว่า ปรากฏพีกการเปลี่ยนเฟสเกิดขึ้นที่บริเวณเดียวกับอุณหภูมิ  $T_c$  (170 °C) ซึ่งสารละลายไดเมทิลฟอร์มาไมด์ (DMF) นั้นทำหน้าที่เฉพาะในการเป็นตัวจับไฮดรอกไซด์ไอออนดังกล่าวที่แทรกอยู่และนำออกจากโครงสร้างผลึก ดังนั้นหลังจากเสร็จสิ้นกระบวนการจึงทำให้สามารถตรวจพบพีกการดูดกลืนความร้อนดังกล่าวปรากฏขึ้น จากงานวิจัยนี้จึงสรุปว่าการหายไปของพีกการเปลี่ยนเฟสในพฤติกรรมทางความร้อนนั้นเป็นผลมาจากกลุ่มไฮดรอกไซด์ไอออนที่แทรกตัวอยู่ในโครงสร้างผลึก ซึ่งสำหรับในงานวิจัยนี้ เมื่อพิจารณาผลพฤติกรรมทางความร้อนที่ได้ (รูปที่ 4.10) ควบคู่ไปกับการพิจารณาย้อนกลับไปยังผลการดูดกลืนรังสีอินฟราเรดที่มีการตรวจพบพีกการสั่นของพันธะ O-H ที่อุณหภูมิแคลไซน์ 400-900 °C (รูปที่ 4.6) ซึ่งพบว่าพีกการดูดกลืนรังสีอินฟราเรดของพันธะ O-H ที่เกิดขึ้นดังกล่าวนี้จะเป็ผลมาจากกลุ่มไฮดรอกไซด์ไอออน (OH<sup>-</sup> groups) ที่จับตัวอยู่ในโครงสร้างผลึก ดังนั้นเมื่อพิจารณาถึงผลพฤติกรรมความร้อนที่ได้จากผงผลึกขนาดอนุภาคนาโนเมตร (วิธีโซโนเคมี) ซึ่งมีการหายไปของพีกการดูดกลืนความร้อน จึงเชื่อได้ว่า การหายไปของพีกการดูดกลืนความร้อนที่อุณหภูมิ 231 °C นั้นเป็นผลมาจากอิทธิพลของไฮดรอกไซด์ไอออนที่อยู่ภายในโครงสร้าง ซึ่งสอดคล้องกับงานวิจัยของ Badheka และคณะ [47]

จากผลการสังเคราะห์ผงผลึกเพอรอฟสไกต์ PZ ด้วยวิธีโซโนเคมีแสดงให้เห็นว่าผงผลึกเพอรอฟสไกต์ PZ ขนาดอนุภาคนาโนเมตรนั้นสามารถสังเคราะห์ให้เกิดเฟสบริสุทธิ์ได้ด้วยวิธีโซโนเคมีที่อุณหภูมิแคลไซน์เท่ากับ 900 °C เป็นเวลา 4 ชั่วโมง ซึ่งอุณหภูมิในการเผาแคลไซน์นั้นมีผลต่อการลดลงและการหายไปของเฟสกึ่งกลางเซอร์โคเนียมไฮดรอกไซด์โครงสร้างเตตระโกนอล (t-ZrO<sub>2</sub> intermediate phase) และมีผลต่อการเกิดเฟสเพอรอฟสไกต์ของ PZ โดยสามารถอธิบายกลไกการเกิดเฟสเพอรอฟสไกต์ PZ ได้ดังสมการที่ (4.4)-(4.7) ซึ่งผงผลึก PZ ที่สังเคราะห์ได้ที่อุณหภูมิ 900 °C มีลักษณะทางสัณฐานวิทยาเป็นทรงกลมสม่ำเสมอทั้งหมด มีขนาดผลึกโดยเฉลี่ย (average crystalline size) เท่ากับ  $9.36 \pm 0.1$  nm มีขนาดอนุภาคโดยเฉลี่ย (average particle size) เท่ากับ  $10.60 \pm 2$  nm และอิทธิพลของคลื่นอัลตราซาวด์ความเข้มสูง (คลื่นโซโน) ส่งผลให้ผงผลึก PZ ที่สังเคราะห์ด้วยวิธีการโซโนเคมีนั้นมีการกระจายตัวของขนาดอนุภาคต่ำ ได้กราฟการกระจายตัวของขนาดอนุภาคในลักษณะแคบ (narrow size distribution) ซึ่งอิทธิพลของคลื่นอัลตราซาวด์ความเข้มสูง (คลื่นโซโนเคมี) นั้นมีผลต่อการสังเคราะห์อนุภาคของสารประกอบ PZ ได้ในสามขั้นตอนสำคัญคือ การเร่งให้แรติคัลต่างๆเกิดปฏิกิริยาเกิดเป็นนิวคลีไอด์จำนวนมากขึ้นในตัวกลาง จากนั้นการส่งผ่านคลื่นโซโนไปยังสารตัวกลางจะเปรียบเสมือนการปั่นกววนตลอดเวลาในระดับไมโครเมตร (microscopic stirring) ทำให้นิวคลีไอด์ที่เกิดขึ้นเกิดการเติบโตอย่างสม่ำเสมอไปทั่วบริเวณ จากนั้น

เนื่องจากการเติบโตของอนุภาคจำนวนมากเป็นไปอย่างสม่ำเสมอแล้ว ผลที่ตามมาคืออนุภาคที่สังเคราะห์ได้จากกระบวนการโซโนเคมีจะมีการกระจายตัวของขนาดอนุภาคต่ำ ได้กราฟการกระจายตัวของอนุภาคเป็นแบบแคบ (narrow size distribution) จากนั้นเมื่อนำผงผลึกที่อุณหภูมิ 900 °C มาทำการตรวจสอบพฤติกรรมทางความร้อนด้วยเทคนิค DSC แล้วพบว่าไม่ปรากฏพีคการเปลี่ยนเฟสเกิดขึ้นในช่วงอุณหภูมิ 100-300 °C ซึ่งจากการวิเคราะห์แล้วเชื่อว่าการหายไปของพีคการเปลี่ยนเฟสนี้เป็นผลมาจากอิทธิพลของไฮดรอกไซด์ไอออนซึ่งแทรกอยู่ในโครงสร้างผลึก โดยงานวิจัยนี้เป็นงานวิจัยแรกที่ทำการสังเคราะห์ผงผลึกเพอโรฟสไกต์ PZ ด้วยเทคนิคโซโนเคมี และมีการศึกษาพร้อมทั้งอธิบายกลไกการเกิดเฟสเพอโรฟสไกต์ PZ ในแต่ละช่วงอุณหภูมิ พร้อมทั้งเป็นงานวิจัยแรกที่ทำการศึกษาผลพฤติกรรมทางความร้อนของผงผลึก PZ ขนาดอนุภาคนาโนเมตร

#### 4.1.2 การสังเคราะห์ผงผลึกเลดเซอร์โคเนต ( $\text{PbZrO}_3$ ; PZ) ด้วยวิธีการตกตะกอนร่วม

การสังเคราะห์ผงผลึกเลดเซอร์โคเนต ( $\text{PbZrO}_3$ ; PZ) ด้วยวิธีการตกตะกอนร่วมนั้นทำได้โดยนำสารตั้งต้น  $\text{ZrOCl}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$  เข้มข้น 1 mol/dm<sup>3</sup> ผสมกับสารละลาย KOH เข้มข้น 15 mol/dm<sup>3</sup> ตามสัดส่วนที่คำนวณไว้ ในบีกเกอร์ปริมาตร 100 ml จะเกิดเป็นสารผสมคอลลอยด์มีลักษณะขุ่นเกิดขึ้น จากนั้นทำการหยดสารละลาย  $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$  เข้มข้น 1 mol/dm<sup>3</sup> ใส่ในสารผสมดังกล่าวจนครบปริมาตรตามที่คำนวณไว้ โดยควบคุมค่า pH ตลอดการทดลองเท่ากับ 14 จากนั้นทำการปั่นกวนทิ้งไว้เป็นอีกเป็นเวลา 20 นาที จะได้สารตัวอย่างออกมามีลักษณะเป็นคอลลอยด์สีขาวคล้ายน้ำนมดังแสดงในรูปที่ 4.11



รูปที่ 4.11 แสดงลักษณะของสารตัวอย่างที่สังเคราะห์ได้จากวิธีการตกตะกอนร่วม หลังจากทำการปั่นกวนทิ้งไว้เป็นเวลา 20 นาที

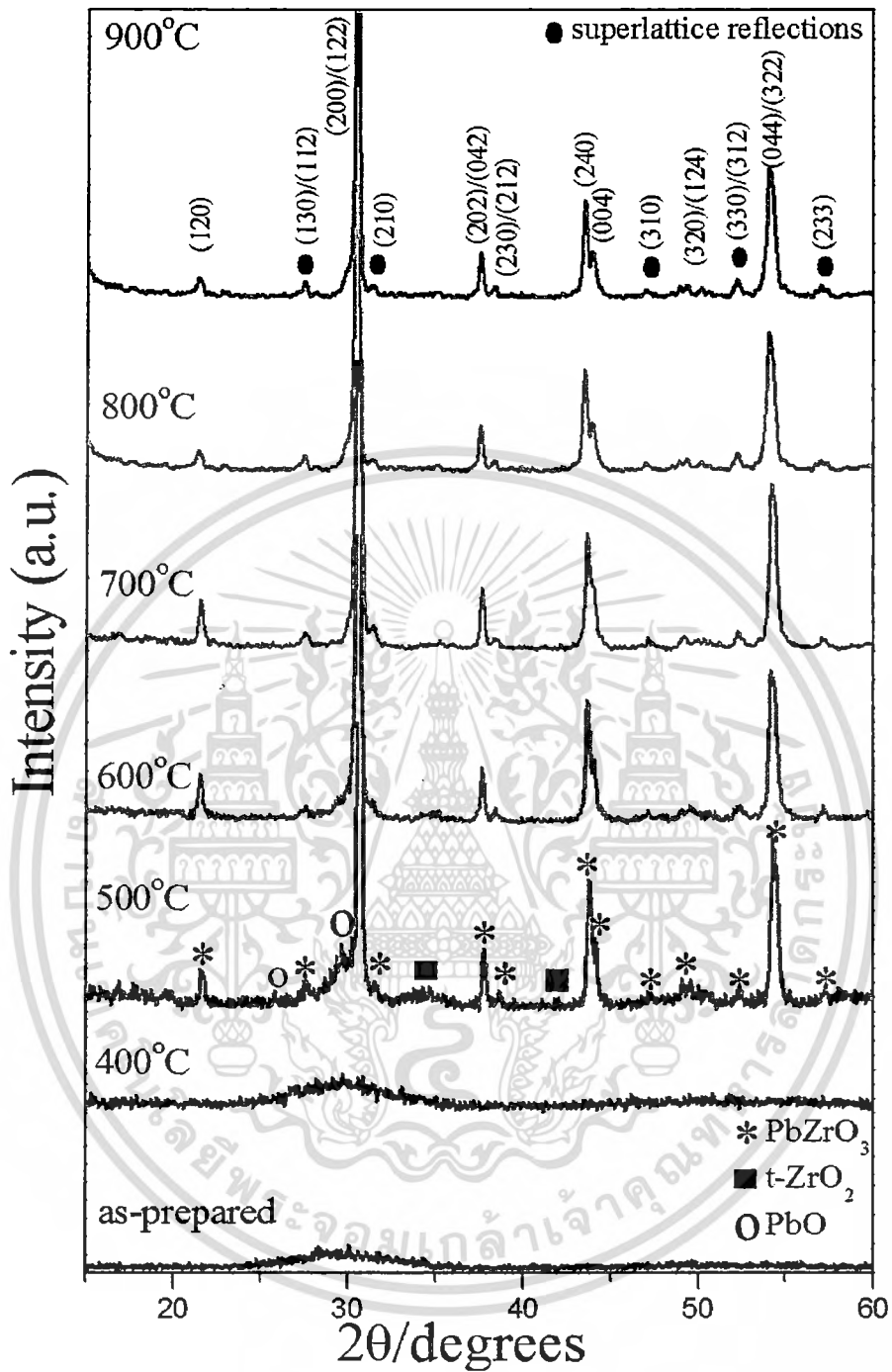
เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

หลังจากปั่นกวนทิ้งไว้จนครบ 20 นาทีแล้วจึงนำสารตัวอย่างที่สังเคราะห์ได้มาทำการปั่นเหวี่ยงและล้างด้วยน้ำปราศจากไอออน (DI) จนมีค่าความเป็นกรด-เบส (pH) เท่ากับ 7 (ตรวจสอบด้วยกระดาษยูนิเวอร์ซอล (universal indicator)) จากนั้นนำตัวอย่างที่ได้มาทำการอบที่อุณหภูมิ  $80^{\circ}\text{C}$  เป็นเวลา 24 ชั่วโมง แล้วนำไปเผาแคลไซน์ที่อุณหภูมิ  $400-900^{\circ}\text{C}$  เป็นเวลา 4 ชั่วโมง โดยใช้อัตราการขึ้นลงของอุณหภูมิเท่ากับ  $10^{\circ}\text{C}$  ต่อนาที ได้ผงผลึกของแต่ละอุณหภูมิซึ่งมีลักษณะเป็นผงละเอียดมีสีแตกต่างกันดังแสดงในรูปที่ 4.12 โดยผงตัวอย่างที่ยังไม่ผ่านการเผาแคลไซน์ (as-prepared) และตัวอย่างที่ผ่านการเผาแคลไซน์ที่อุณหภูมิ  $400^{\circ}\text{C}$  จะมีลักษณะเป็นผงสีขาว ส่วนผงตัวอย่างที่ผ่านการเผาแคลไซน์ที่อุณหภูมิ  $500-600^{\circ}\text{C}$  จะมีสีเหลืองเข้ม จากนั้นเมื่ออุณหภูมิในการเผาแคลไซน์เพิ่มสูงขึ้นเป็น  $700-900^{\circ}\text{C}$  พบว่า ผงผลึก PZ ที่ได้จะมีสีเป็นสีเหลืองอ่อน ซึ่งลักษณะทางกายภาพของผงตัวอย่างที่ได้จากวิธีการตกตะกอนร่วมนี้มีความแตกต่างจากตัวอย่างที่ได้จากการสังเคราะห์ด้วยวิธีโซโนเคมี (รูปที่ 4.2) เมื่อได้ผงผลึกแล้ว จากนั้นก็นำผงผลึกที่สังเคราะห์ได้ทั้งที่ยังไม่ผ่านการเผาแคลไซน์ (as-prepared) และที่ผ่านการเผาแคลไซน์ที่อุณหภูมิ  $400-900^{\circ}\text{C}$  ไปตรวจสอบโครงสร้างผลึกและการเกิดเฟสเพอรอฟสไกต์ด้วยเทคนิค XRD ได้รูปแบบการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ดังแสดงในรูป 4.13



รูปที่ 4.12 แสดงการเปรียบเทียบลักษณะทางกายภาพ (สี) ของผงตัวอย่างที่สังเคราะห์ได้จากวิธีการตกตะกอนร่วม ทั้งที่ยังไม่ผ่านการเผาแคลไซน์ (as-prepared) และที่ผ่านการเผาแคลไซน์ที่อุณหภูมิ  $400-900^{\circ}\text{C}$  เป็นเวลา 4 ชั่วโมง

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้



รูปที่ 4.13 แสดงรูปแบบการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ของผลึก PZ ที่สังเคราะห์ได้จากวิธีการตกตะกอนร่วม ทั้งที่ไม่ผ่านการเผาแคลไซน์ (as-prepared) และผ่านการเผาแคลไซน์ที่อุณหภูมิ 400-900 °C

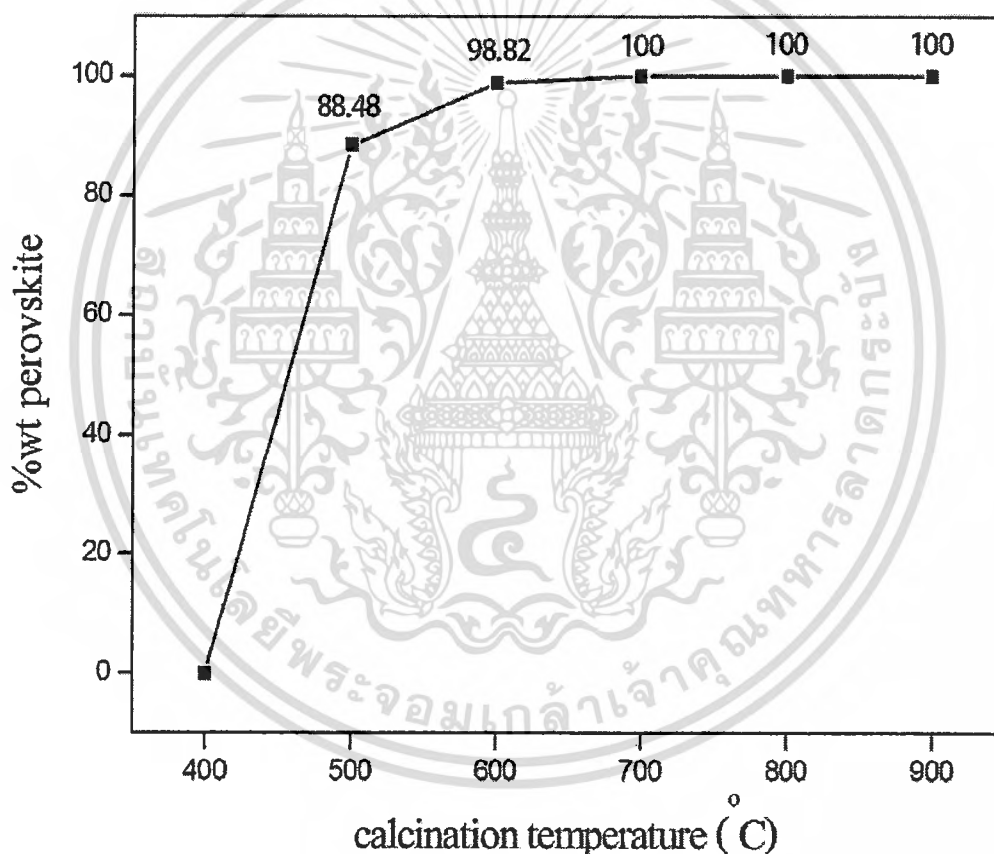
เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

จากรูปที่ 4.13 พบว่า ผงตัวอย่างที่ยังไม่ผ่านการเผาแคลไซน์ (as-prepared) แสดงรูปแบบการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ออกมาในลักษณะเป็นพีคฐานกว้าง (broad peak) จุดศูนย์กลางพีคอยู่ที่ตำแหน่ง  $2\theta$  ซึ่งพีคการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ในลักษณะดังกล่าวนั้นสอดคล้องกับรูปแบบการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ของสารประกอบเซอร์โคเนียมไฮดรอกไซด์ ( $Zr(OH)_4$ ) ที่มีลักษณะเป็นเฟสอสัณฐาน [29] โดยปฏิกิริยาการเกิดเฟสอสัณฐานเซอร์โคเนียมไฮดรอกไซด์ ( $Zr(OH)_4$ ) นั้นเป็นไปในลักษณะเช่นเดียวกับการเกิดเฟสอสัณฐานเซอร์โคเนียมไฮดรอกไซด์ที่เกิดจากการสังเคราะห์ด้วยกระบวนการโซโนเคมี กล่าวคือ เมื่อสารตั้งต้นเซอร์โคเนียมออกซิคลอไรด์ ( $ZrOCl_2 \cdot 8H_2O$ ) และเลดไนเตรท ( $Pb(NO_3)_2$ ) ถูกนำไปผสมกับสารละลายโพแทสเซียมไฮดรอกไซด์ ( $KOH$ ) จะทำให้เกิดปฏิกิริยาระหว่างสารตั้งต้นกับสารละลายโพแทสเซียมไฮดรอกไซด์เกิดเป็นสารประกอบเซอร์โคเนียมไฮดรอกไซด์ ( $Zr(OH)_4$ ) และสารประกอบเลดไฮดรอกไซด์ ( $Pb(OH)_2$ ) มีลักษณะเป็นคอลลอยด์สีขาวขุ่นคล้ายน้ำนม แต่เนื่องจากที่สภาวะเบสเข้มข้น ( $pH > 9.34$ ) สารประกอบ  $Pb(OH)_2$  นั้นมีความสามารถในการละลายมากกว่าสารประกอบ  $Zr(OH)_4$  ทำให้สารประกอบ  $Pb(OH)_2$  บางส่วนนั้นละลายอยู่ในรูปของ  $Pb(OH)_3^-$  ทำให้เมื่อสิ้นสุดปฏิกิริยาแล้ว ปริมาณของสารประกอบ  $Pb(OH)_2$  ที่เกิดขึ้นจึงมีน้อยกว่าสารประกอบ  $Zr(OH)_4$  ซึ่งเฟสของสารประกอบ  $Pb(OH)_2$  ที่เกิดขึ้นนี้มีความเป็นผลึกต่ำกว่าสารประกอบ  $Zr(OH)_4$  ดังนั้น เฟสของสารประกอบ  $Pb(OH)_2$  ที่ตอบสนองต่อเทคนิคการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์จึงมีความเข้มต่ำมากเมื่อเทียบกับเฟสของสารประกอบ  $Zr(OH)_4$  ทำให้ในรูปแบบการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ (รูปที่ 4.13) จึงปรากฏเพียงเฟสอสัณฐานของสารประกอบเซอร์โคเนียมไฮดรอกไซด์  $Zr(OH)_4$  เท่านั้น ซึ่งรูปแบบการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ผงตัวอย่างก่อนการเผาแคลไซน์ (as-prepared) ที่ได้จากวิธีการตกตะกอนร่วมนี้สอดคล้องกับรูปแบบการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ของผงตัวอย่างก่อนการเผาแคลไซน์ที่ได้จากวิธีโซโนเคมี ดังนั้นกลไกการเกิดปฏิกิริยาในขั้นตอนของการเกิดเฟสในสารตัวอย่างก่อนการเผาแคลไซน์ (as-prepared) จึงเกิดขึ้นในลักษณะเดียวกันกับการเกิดเฟสของสารตัวอย่างก่อนการเผาแคลไซน์ที่สังเคราะห์ได้จากวิธีโซโนเคมี ซึ่งได้ทำการอธิบายปฏิกิริยาดังกล่าวไปแล้วข้างต้น จากนั้น เมื่อนำผงตัวอย่างที่ได้มาทำการเผาแคลไซน์ที่อุณหภูมิ  $400^\circ C$  พบว่ารูปแบบการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ที่ได้นั้นยังคงมีลักษณะเหมือนกันกับรูปแบบการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ของผงตัวอย่างก่อนการเผาแคลไซน์ (as-prepared) แสดงให้เห็นว่าการเผาแคลไซน์ที่อุณหภูมิ  $400^\circ C$  สำหรับการเตรียมด้วยวิธีการตกตะกอนนั้นยังไม่เพียงพอในการทำให้สารประกอบไฮดรอกไซด์เกิดการเปลี่ยนเฟส โดยผลที่ได้จากรูปแบบการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ของผงตัวอย่างที่อุณหภูมิ  $400^\circ C$  จากวิธีการตกตะกอนร่วมนี้แตกต่างจากรูปแบบการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ที่ได้จากผงตัวอย่างที่อุณหภูมิ  $400^\circ C$  ที่ได้จากวิธีโซโนเคมี กล่าวคือ สารตัวอย่างที่อุณหภูมิ  $400^\circ C$  จากวิธีโซโนเคมีนั้นเกิดการเปลี่ยนเฟสจากสารประกอบไฮดรอกไซด์ไปเป็นเฟสผสมระหว่างสารประกอบ  $PbO$  และสารประกอบ  $t-ZrO_2$  ดังแสดงในรูปที่ 1.3 โดยในงานวิจัยของ F. Boschini และคณะ [62] ซึ่งทำการสังเคราะห์ผงผลึกแบเรียมเซอร์โคเนต ( $BaZrO_3$ ; BZ) ด้วยวิธีการตกตะกอนร่วมซึ่งใช้สารตั้งต้นเซอร์โคเนียม (Zr) เป็นสารประกอบเซอร์โคเนียมออกซิคลอไรด์ออกตะไฮเดรท ( $ZrOCl_2 \cdot 8H_2O$ ) เช่นเดียวกัน และใช้สารละลาย  $NaOH$  เป็นตัวช่วยในการตกตะกอน โดยในงานวิจัยดังกล่าวได้ทำการอธิบายไว้ว่า วิธีการ

ตกตะกอนโดยการค่อยๆเพิ่มค่า pH ให้แก่สารละลาย (ปรับ pH ด้วยสารละลายเบส) นั้น ในสภาวะ pH ต่ำ สารประกอบ  $ZrOCl_2 \cdot 8H_2O$  บางส่วนมีโอกาที่จะแตกตัวออกและเกิดการต่อสายโซ่ กลายเป็นเจลของสารประกอบเซอร์โคเนียมออกซีไฮดรอกไซด์ ( $ZrO_{1+x}(OH)_{2-2x}$ ) ก่อนการจับตัวกัน เป็นสารประกอบไฮดรอกไซด์ ซึ่งจะต้องใช้พลังงานสูงในการทำให้สารประกอบเซอร์โคเนียมออกซีไฮดรอกไซด์ ( $ZrO_{1+x}(OH)_{2-2x}$ ) ดังกล่าวนี้ออกฤทธิ์การกำจัดน้ำ (dehydration) เพื่อกลายเป็น สารประกอบออกไซด์ มากกว่าปฏิกิริยาการกำจัดน้ำของสารประกอบ  $Zr(OH)_4$  [58] ดังนั้นจึงทำให้ที่ อุณหภูมิ 400 °C ของผงตัวอย่างที่ผ่านการเตรียมด้วยวิธีการตกตะกอนร่วมในงานวิจัยนี้จึงยังมี ลักษณะเป็นเฟสอสัณฐานอยู่ ต่อมาเมื่ออุณหภูมิเพิ่มสูงขึ้นเป็น 500 °C พบว่ารูปแบบการเลี้ยวเบน รังสีเอกซ์ที่ได้แตกต่างไปรูปแบบการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ของผงตัวอย่างก่อนการแคลไซน์และผง ตัวอย่างซึ่งแคลไซน์ที่อุณหภูมิ 400 °C คือ ที่อุณหภูมิแคลไซน์เท่ากับ 500 °C จากวิธีการตกตะกอน ร่วมนั้นเริ่มปรากฏที่การเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ของเฟสหลักซึ่งเมื่อตรวจสอบแล้วพบว่าสอดคล้องกับ รูปแบบการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ของเฟสเพอโรฟสไกต์ของ PZ โดยจากรูปที่ 4.13 นั้นได้ทำการระบุพิก ที่ของสารประกอบเพอโรฟสไกต์ PZ ด้วยสัญลักษณ์ (\*) จึงแสดงให้เห็นว่า ที่อุณหภูมิ 500 °C สาร ตั้งต้นสามารถเกิดปฏิกิริยาเกิดเป็นสารประกอบเพอโรฟสไกต์ PZ ได้ แต่อย่างไรก็ตาม มีการตรวจ พบพิกของเฟสแปลกปลอมปรากฏในรูปแบบการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ที่อุณหภูมิดังกล่าวนี้ด้วย โดยเมื่อ ทำการตรวจสอบแล้วพบว่า พิกของเฟสแปลกปลอมดังกล่าวนี้สอดคล้องกับรูปแบบการเลี้ยวเบนรังสี เอกซ์ของสารประกอบ  $PbO$  และ  $t-ZrO_2$  โดยพิกที่ตำแหน่ง 25.14° และ 29.08° (จากรูปที่ 4.13 ระบุพิกด้วยสัญลักษณ์วงกลมสีขาว) คือพิกในรูปแบบการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ของสารประกอบ  $PbO$  ซึ่ง ตรงกับรูปแบบการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ที่อยู่ในชุดข้อมูลมาตรฐาน (JCPDS) หมายเลข 77-1971 ซึ่งมี โครงสร้างแบบอโรรมบิก ส่วนพิกที่ตำแหน่ง 34.5° และ 50.13° (จากรูปที่ 4.13 ระบุพิกด้วย สัญลักษณ์สี่เหลี่ยมสีดำ) คือพิกของสารประกอบ  $ZrO_2$  ซึ่งตรงกับรูปแบบการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ในชุด ข้อมูลมาตรฐาน (JCPDS) หมายเลข 79-1769 มีโครงสร้างผลึกแบบเตตระโกนอล ( $t-ZrO_2$ ) ซึ่งเรียก เฟสดังกล่าวนี้อาจเป็นเฟสกึ่งกลาง (intermediate phase) เนื่องจากเป็นเฟสที่เกิดขึ้นระหว่างเฟส ออสัณฐานของ  $Zr(OH)_4$  และเฟสเพอโรฟสไกต์ PZ ดังนั้น จากรูปแบบการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ที่ได้จาก ผงผลึกที่อุณหภูมิ 500 °C จึงแสดงให้เห็นว่าปฏิกิริยาการเกิดสารประกอบเพอโรฟสไกต์ PZ นั้น สามารถเกิดขึ้นได้แต่ปฏิกิริยาการเกิดสารประกอบเพอโรฟสไกต์ดังกล่าวยังไม่สามารถเกิดได้อย่าง สมบูรณ์ ซึ่งเมื่อทำการคำนวณสัดส่วนของเฟสเพอโรฟสไกต์ (%wt perovskite) ดังสมการที่ (4.4) แล้วพบว่าผลึกที่อุณหภูมิ 500 °C มีสัดส่วนของเฟสเพอโรฟสไกต์เท่ากับ 88.48 % จากนั้นเมื่อ อุณหภูมิในการแคลไซน์เพิ่มสูงขึ้นเป็น 600 °C พบว่า ความเข้มพิก (intensity; a. u.) ของ สารประกอบ  $PbO$  และ  $t-ZrO_2$  ซึ่งเป็นเฟสกึ่งกลางนั้นมีปริมาณลดลง โดยเมื่อคำนวณสัดส่วนเฟส เพอโรฟสไกต์พบว่าที่อุณหภูมิ 600 °C แล้วพบว่าผลึก PZ ที่สังเคราะห์ได้มีสัดส่วนของเฟส เพอโรฟสไกต์เพิ่มขึ้นเป็น 98.82 % จนกระทั่งอุณหภูมิในการแคลไซน์เพิ่มสูงขึ้นเป็น 700-900 °C พบว่ารูปแบบการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ที่ได้ทั้งหมดนั้นสอดคล้องกับรูปแบบการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ของ

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

เฟสเพอโรฟสไกต์ PZ เพียงเฟสเดียวโดยไม่พบรูปแบบการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ของเฟสอื่นเจือปน ซึ่งพิกที่ปรากฏในรูปแบบการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ของเฟสเพอโรฟสไกต์ PZ นี้ตรงกับรูปแบบการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ที่ได้จากวิธีโซโนเคมีซึ่งตรงกันกับพิกที่ปรากฏอยู่ในชุดข้อมูลมาตรฐาน (JCPDS) หมายเลข 20-0608 โดยมีโครงสร้างผลึกเป็นแบบออร์โธโรมบิก โดยเมื่อทำการคำนวณสัดส่วนของเฟสเพอโรฟสไกต์ (%wt perovskite) ของผงผลึกที่อุณหภูมิ 700-900 °C แล้วพบว่ามีความเท่ากับ 100 % ดังแสดงความสัมพันธ์ระหว่างสัดส่วนของเฟสเพอโรฟสไกต์ PZ (%wt perovskite) กับอุณหภูมิในการเผาแคลไซน์ (°C) ดังรูปที่ 4.14 ซึ่งจากรูปที่ 4.14 แสดงให้เห็นแนวโน้มการเพิ่มขึ้นของสัดส่วนเฟสเพอโรฟสไกต์ (%wt perovskite) เมื่ออุณหภูมิในการเผาแคลไซน์เพิ่มสูงขึ้น ดังนั้น อุณหภูมิในการเผาแคลไซน์จึงมีอิทธิพลต่อการเกิดเฟสเพอโรฟสไกต์ของสารประกอบ PZ

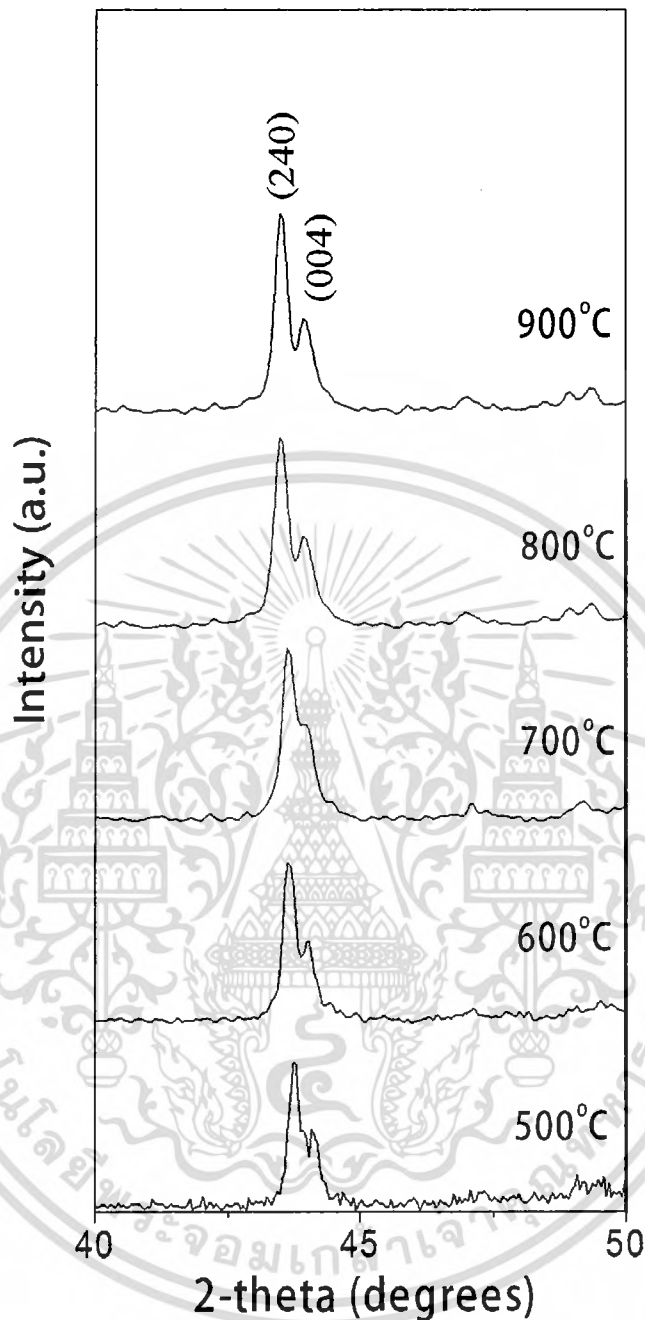


รูปที่ 4.14 กราฟความสัมพันธ์ระหว่างสัดส่วนของเฟสเพอโรฟสไกต์ (%wt perovskite) เทียบกับอุณหภูมิการเผาแคลไซน์ (°C) ของผงผลึกที่สังเคราะห์ได้จากวิธีการตกตะกอนร่วม

จากนั้นเมื่อพิจารณารูปแบบการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ที่ได้จากรูปที่ 4.13 ที่อุณหภูมิแคลไซน์เท่ากับ 600-900 °C นั้นพบว่า รูปแบบการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ของสารประกอบเพอโรฟสไกต์ PZ นั้น เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษเท่านั้น เมื่อผู้ใดเห็นใบเขียวระบุชื่อในการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

ปรากฏฟีกซุเปอร์แลตทิซของ 4 หน่วยเซลล์ ( $1/4$  (h k l) superlattice) เกิดขึ้นที่ตำแหน่งเดียวกับฟีกซุเปอร์แลตทิซที่เกิดในผงผลึก PZ ที่ผ่านการสังเคราะห์ด้วยวิธีโซโนเคมี ซึ่งในงานวิจัยที่ผ่านมา รายงานว่า ฟีกซุเปอร์แลตทิซดังกล่าวนี้เป็นการช่วยยืนยันการมีโครงสร้างผลึกแบบอโรธโรมบิกของผงผลึก PZ [40, 43] และเมื่อพิจารณารูปแบบการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ที่ได้เฉพาะที่บริเวณมุม ( $2\theta$ ) =  $40-50^\circ$  พบฟีกการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์มีลักษณะของการแยกออกของระนาบ (2 4 0) และ (0 0 4) ดังแสดงให้เห็นชัดเจนในรูปที่ 1.15 ซึ่งฟีกการแยกออกของระนาบ (2 4 0) และ (0 0 4) ที่ปรากฏในรูปแบบการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ดังกล่าวนี้ก็เป็ฟีกที่ช่วยยืนยันการที่ผงผลึก PZ มีโครงสร้างเป็นแบบอโรธโรมบิกด้วยเช่นกัน [40, 43] ซึ่งผลที่ได้นี้ตรงกับกรายงานโครงสร้างของสารประกอบเพอโรฟสไกต์ PZ จากงานวิจัยที่ผ่านมา และสอดคล้องกับผลที่ได้จากการสังเคราะห์ด้วยวิธีโซโนเคมี รวมถึงโครงสร้างอโรธโรมบิกที่พบนั้นสอดคล้องกับชุดข้อมูลมาตรฐาน (JCPDS) หมายเลข 20-0608 ของสารประกอบเพอโรฟสไกต์ PZ

จากนั้น นำฟีกของรูปแบบการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ของผงผลึกที่ผ่านการแคลไซน์ที่อุณหภูมิ  $600-900^\circ\text{C}$  มาทำการคำนวณค่าแลตทิซพารามิเตอร์ ( $a$   $b$  และ  $c$ ) โดยใช้วิธีการคำนวณตามสมการการคำนวณค่าแลตทิซพารามิเตอร์ของโครงสร้างแบบอโรธโรมบิกดังแสดงในสมการที่ (4.5) จากนั้นนำผลของค่าแลตทิซพารามิเตอร์ที่คำนวณได้มาเปรียบเทียบกับค่าแลตทิซพารามิเตอร์ที่ได้จากการสังเคราะห์ด้วยวิธีโซโนเคมี (ตารางที่ 4.1) พร้อมทั้งเปรียบเทียบกับค่าแลตทิซพารามิเตอร์ที่ได้จากชุดข้อมูลมาตรฐาน (JCPDS) หมายเลข 20-0608 แสดงผลการเปรียบเทียบได้ดังตารางที่ 4.7 ซึ่งจากตารางที่ 4.7 พบว่าค่าแลตทิซพารามิเตอร์ที่คำนวณได้นั้นสอดคล้องกับค่าแลตทิซพารามิเตอร์ที่คำนวณได้จากวิธีโซโนเคมี ( $\pm 0.01$ ) และสอดคล้องกับค่าแลตทิซพารามิเตอร์ที่ถูกระบุไว้ในชุดข้อมูลมาตรฐาน ( $\pm 0.005$ )



รูปที่ 4.15 แสดงรูปแบบการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์เฉพาะมุม  $2\theta = 40-50^\circ$  ซึ่งแสดงการแยกออกของระนาบ (2 4 0) และ (0 0 4) ของผงผลึก PZ ที่อุณหภูมิแคลไซน์เท่ากับ  $600-900^\circ\text{C}$

จากนั้นหลังจากทำการคำนวณค่าแลตทิซพารามิเตอร์แล้ว ในงานวิจัยนี้ยังได้ทำการคำนวณขนาดผลึกโดยเฉลี่ย (average crystalline size) โดยใช้การคำนวณจากสมการเชอร์เรอร์ (Scherrer equation) [44] พบว่าผงผลึก PZ ที่อุณหภูมิ  $500^\circ\text{C}$  มีขนาดผลึกโดยเฉลี่ยเท่ากับ  $10.06 \pm 0.2\text{ nm}$

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

จากนั้นเมื่ออุณหภูมิในการแคลไซน์เพิ่มสูงขึ้นส่งผลให้ขนาดผลึกมีขนาดใหญ่ขึ้นเพียงเล็กน้อยอันเนื่องมาจากผลของพลังงานที่ได้รับจากอุณหภูมิในการเผาแคลไซน์ (แสดงผลการคำนวณดังตารางที่ 4.7) จนกระทั่งที่อุณหภูมิ 900 °C พบว่า ผงผลึก PZ ที่อุณหภูมิดังกล่าวมีขนาดผลึกเท่ากับ  $12.06 \pm 0.2$  nm ซึ่งเมื่อเปรียบเทียบกับการสังเคราะห์ด้วยวิธีโซโนเคมีแล้วพบว่าการสังเคราะห์ด้วยวิธีการตกตะกอนร่วมนั้นให้ผงผลึก PZ ที่มีขนาดอนุภาคใหญ่กว่าการสังเคราะห์ด้วยวิธีโซโนเคมี เนื่องจากอิทธิพลของคลื่นโซโนเคมีนั้นทำให้เกิดการปั่นกววนอย่างสม่ำเสมอทั่วบริเวณในระดับไมครอน (microscopic stirring) จึงทำให้ผลึกที่เกิดขึ้นนั้นไม่เกิดการรวมตัวกับผลึกข้างเคียงกลายเป็นผลึกขนาดใหญ่ ดังได้อธิบายแล้วในการสังเคราะห์ผงผลึก PZ ด้วยวิธีการโซโนเคมี (หน้า 100) แต่การปั่นกววนโดยใช้แท่งแม่เหล็กในวิธีการตกตะกอนนั้นมีความสม่ำเสมอน้อยกว่าวิธีโซโนเคมี ทำให้นิวคลีโอไซด์ที่เกิดขึ้นนั้นเกิดการรวมตัวกับอนุภาคข้างเคียงแล้วเติบโตกลายเป็นผลึกขนาดใหญ่ แต่อย่างไรก็ตามเมื่อเปรียบเทียบกับวิธีการสังเคราะห์ PZ วิธีอื่นๆ แล้วพบว่า การสังเคราะห์ผงผลึก PZ ด้วยวิธีการตกตะกอนร่วมนั้นสามารถสังเคราะห์ผงผลึก PZ ให้มีขนาดเล็กกว่าผงผลึก PZ ที่สังเคราะห์ได้จากวิธีการทางเคมีอื่นๆ เช่น วิธีการตกตะกอนร่วมโดยใช้สารละลายตัวของสารประกอบยูเรีย (ขนาดผลึกเท่ากับ 14 nm) [30] วิธีไมโครอิมัลชัน (ขนาดผลึกเท่ากับ 28.5 nm) [35] และวิธีโซลเจล (ขนาดผลึกเท่ากับ 26 nm) [33] เป็นต้น เนื่องจากการสังเคราะห์ผงผลึก PZ ในงานวิจัยนี้ทำการสังเคราะห์ในสภาวะเบสเข้มข้น โดยใช้สารละลายโพแทสเซียมไฮดรอกไซด์ (KOH) เป็นตัวช่วยในการตกตะกอนซึ่งมีความเข้มข้นถึง  $15 \text{ mol/dm}^3$  ส่งผลให้ในระบบมีความเป็นเบสสูงตลอดการทดลอง ( $\text{pH} = 14$ ) ซึ่งสูงมากกว่าสภาวะเบสในงานวิจัยอื่น [30, 33] ซึ่งผลที่ได้นี้สอดคล้องกับการอธิบายในงานวิจัยที่ผ่านมาของ F. Boschini และคณะ [62] ซึ่ง F. Boschini และคณะ ได้ทำการสังเคราะห์ผงผลึกแบเรียมเซอร์โคเนต ( $\text{BaZrO}_3$ ) และได้มีการศึกษาอิทธิพลของค่าความเข้มข้นของตัวช่วยในการตกตะกอน (NaOH) พบว่า ความเข้มข้นของสารละลาย NaOH นั้นส่งผลต่อความบริสุทธิ์ของสารประกอบ  $\text{BaZrO}_3$  ที่สังเคราะห์ได้โดยที่สภาวะความเข้มข้นของ NaOH สูงจะส่งผลให้ผงตัวอย่างที่สังเคราะห์ได้มีความบริสุทธิ์มากกว่าผงผลึกที่ได้จากสภาวะความเข้มข้นของ NaOH ต่ำและความเข้มข้นของสารละลาย NaOH ก็ส่งผลต่อขนาดผลึกรวมถึงขนาดอนุภาค  $\text{BaZrO}_3$  ที่สังเคราะห์ได้ด้วยเช่นกัน โดยงานวิจัยดังกล่าว พบว่า อนุภาค  $\text{BaZrO}_3$  ที่ได้นั้นมีขนาดผลึกและขนาดอนุภาคเล็กลงเมื่อความเข้มข้นของสารละลาย NaOH เพิ่มขึ้น [62] โดย F. Boschini และคณะได้อธิบายเพิ่มเติมว่าการเพิ่มความเข้มข้นของสารละลาย NaOH นี้จะไปส่งผลให้เกิดภาวะการอิ่มตัวอย่างยิ่งยวด (supersaturation) ของไอออนในสารละลายเมื่อสารตั้งต้นทำปฏิกิริยากันเกิดเป็นนิวคลีโอไซด์เกิดขึ้นจำนวนมาก ซึ่งในสภาวะเบสเข้มข้นนี้ นิวคลีโอไซด์ที่เกิดขึ้นจะถูกจำกัดพื้นที่การเติบโตของผลึกทำให้ไม่เกิดการรวมกลุ่มกับนิวคลีโอไซด์ข้างเคียง ดังนั้น ยิ่งมีความเข้มข้นของสารละลายเบสมากก็จะส่งผลให้มีจำนวนนิวคลีโอไซด์เกิดขึ้นมากในขณะเดียวกันก็จะมีอัตราการเติบโตของผลึกเกิดขึ้นน้อย ดังนั้นในงานวิจัยนี้ซึ่งใช้ความเข้มข้นของสารละลายเบสในการสังเคราะห์มากกว่างานวิจัยที่ผ่านมา ผงผลึกที่สังเคราะห์ได้จากงานวิจัยนี้จึงมีขนาดเล็กกว่างานวิจัยที่ผ่านมา [30, 33]

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้าไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

ตารางที่ 4.7 แสดงสัดส่วนของเฟสเพอโรฟสไกต์ (%wt Perovskite) ค่าแลตทิซพารามิเตอร์ ( $a$ ,  $b$  และ  $c$ ) และขนาดผลึกของผลึก PZ ที่อุณหภูมิแคลไซน์ 500-900 °C ที่สังเคราะห์ได้โดยวิธีการตกตะกอนร่วม โดยเปรียบเทียบค่าแลตทิซพารามิเตอร์ระหว่างที่คำนวณได้จากการสังเคราะห์ในแต่ ละอุณหภูมิแคลไซน์ เทียบกับค่าแลตทิซพารามิเตอร์จากข้อมูลมาตรฐาน (JCPDS: 20-0608)

อุณหภูมิแคลไซน์ (°C)	%wt Perovskite (%)	แลตทิซพารามิเตอร์			ขนาดผลึก (nm)
		$A$	$b$	$c$	
500	88.48	5.886(2)	11.892(4)	8.255(1)	10.06 ± 0.20
600	98.82	5.885(1)	11.911(1)	8.283(2)	10.93 ± 0.10
700	100.00	5.881(1)	11.843(3)	8.288(2)	11.28 ± 0.15
800	100.00	5.879(3)	11.788(2)	8.291(1)	12.04 ± 0.50
900	100.00	5.875(3)	11.718(1)	8.310(3)	12.06 ± 0.20
JCPDS: 20-0608	-	5.880	11.750	8.210	-

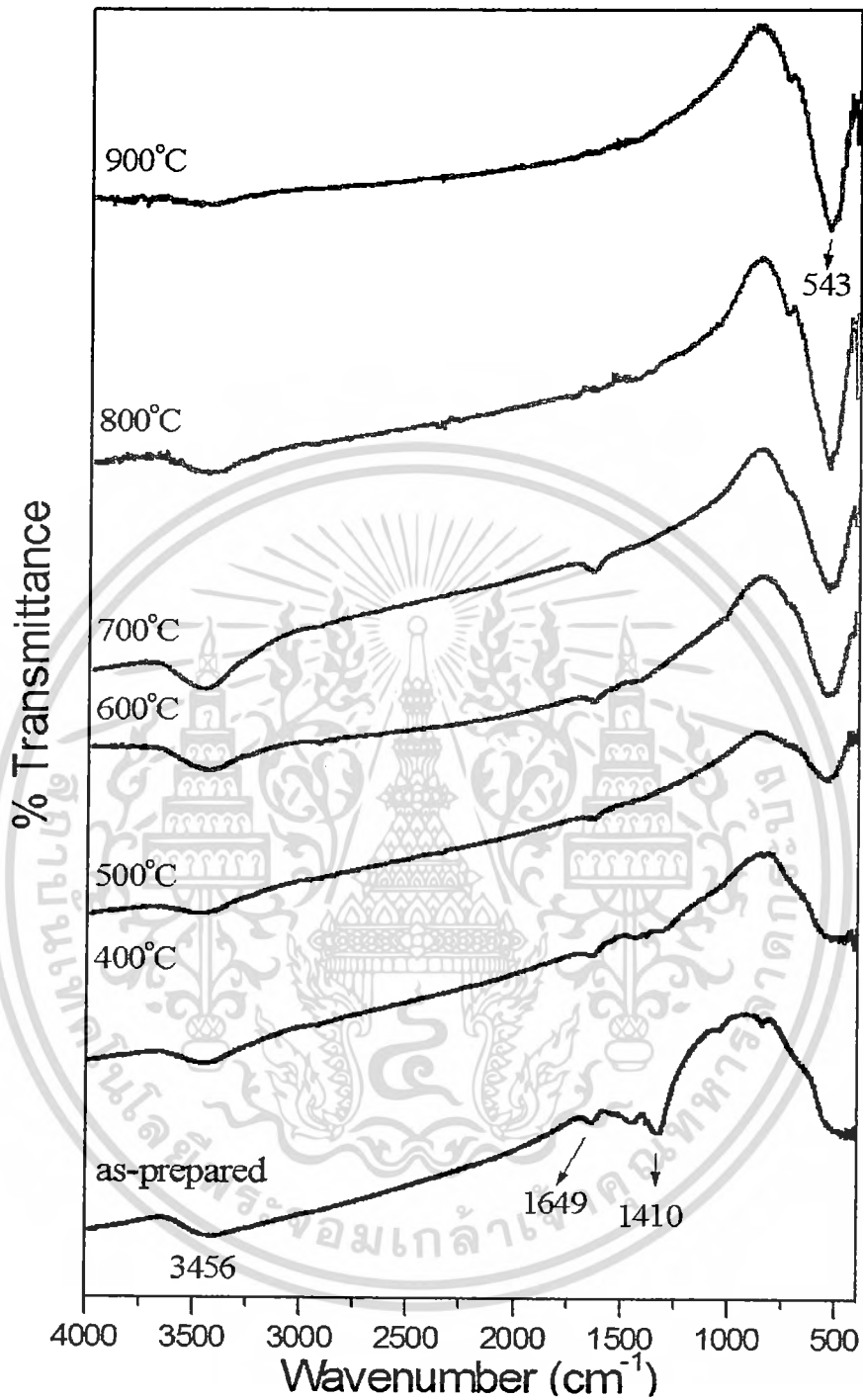
ผลที่ได้จากรูปแบบการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์แสดงให้เห็นว่าอุณหภูมิในการเผาแคลไซน์มีผลต่อการเกิดเฟสเพอโรฟสไกต์ของ PZ โดยผงตัวอย่างก่อนการเผาแคลไซน์ (as-prepared) นั้นแสดงให้เห็นว่า สารตั้งต้นนั้นทำปฏิกิริยากันได้เป็นสารประกอบออสตรอนไฮดรอกไซด์ โดยไม่สามารถเกิดปฏิกิริยาเป็นสารประกอบเพอโรฟสไกต์ PZ ได้ ซึ่งยืนยันได้จากรูปแบบการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ (รูปที่ 4.13) จากนั้นเมื่ออุณหภูมิการเผาแคลไซน์เพิ่มสูงขึ้นเป็น 400 °C พบว่าสารประกอบที่อุณหภูมินี้ยังคงเป็นสารประกอบเพอโรฟสไกต์อยู่ เนื่องจากแสดงรูปแบบการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์เหมือนกันกับรูปแบบการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ของผงตัวอย่างก่อนการเผาแคลไซน์ ซึ่งแสดงให้เห็นว่าที่อุณหภูมินี้ยังมีพลังงานไม่เพียงพอต่อการทำให้เกิดปฏิกิริยาเปลี่ยนเป็นสารประกอบออกไซด์อื่นๆและไม่เพียงพอต่อการทำปฏิกิริยาเกิดเป็นเฟสเพอโรฟสไกต์ PZ จากนั้นเมื่ออุณหภูมิเพิ่มสูงขึ้นเป็น 500 °C พบว่าเฟสหลักของผลึกที่สังเคราะห์ได้นั้นคือเฟสเพอโรฟสไกต์ PZ ที่มีโครงสร้างเป็นแบบออร์โธโรมบิก แสดงให้เห็นว่าปฏิกิริยาการเกิดสารประกอบเพอโรฟสไกต์ PZ สามารถเกิดขึ้นได้ที่อุณหภูมิ 500 °C แต่อย่างไรก็ตามที่อุณหภูมินี้มีการตรวจพบเฟสของสารประกอบ PbO และ t-ZrO<sub>2</sub> ปะปนอยู่ด้วย ซึ่งแสดงให้เห็นว่า ถึงแม้ปฏิกิริยาการเกิดสารประกอบเพอโรฟสไกต์ PZ จะสามารถเกิดขึ้นได้ที่อุณหภูมิ 500 °C แต่ปฏิกิริยาก็ไม่สามารถเกิดขึ้นได้อย่างสมบูรณ์ ซึ่งเมื่อทำการคำนวณสัดส่วนของเฟสเพอโรฟสไกต์ (%wt perovskite) แล้วพบว่าที่อุณหภูมิ 500 °C มีสัดส่วนของเฟสเพอโรฟสไกต์เท่ากับ 88.48 % จากนั้นเมื่ออุณหภูมิเพิ่มขึ้นเป็น 600 °C พบว่าเฟสแปลกปลอมของสารประกอบ PbO และ t-ZrO<sub>2</sub> นั้นลดลง ทำให้สัดส่วนของเฟสเพอโรฟสไกต์เพิ่มขึ้นเป็น 98.82 % จนกระทั่งเมื่ออุณหภูมิการเผาแคลไซน์เพิ่มสูงขึ้นเป็น 700-900 °C พบว่าผลึกที่สังเคราะห์ได้ทั้งหมดนั้นแสดงรูปแบบการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ตรงกับรูปแบบการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ของผลึกเพอโรฟสไกต์ PZ เพียงเฟสเดียว โดยมีสัดส่วนของเฟสเพอโรฟสไกต์ (%wt perovskite) เท่ากับ 100 % ดังนั้น จาก

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ทางการค้า  
ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

รูปแบบการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์จึงแสดงให้เห็นว่าอุณหภูมิในการเผาแคลไซน์มีผลต่อการเกิดเฟสเพอโรฟสไกต์ของ PZ โดยมีผลต่อสัดส่วนของเฟสเพอโรฟสไกต์ที่เกิดขึ้น ซึ่งผลที่ได้จากการตรวจวัดโครงสร้างผลึกและการเกิดเฟสโดยเทคนิคการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ (รูปที่ 4.13) และจากกราฟแสดงความสัมพันธ์ระหว่างสัดส่วนเฟสเพอโรฟสไกต์กับอุณหภูมิการเผาแคลไซน์ในรูปที่ 4.15 จึงแสดงให้เห็นว่า ที่อุณหภูมิ 700-900 °C สารตั้งต้นสามารถเกิดปฏิกิริยากันเกิดเป็นสารประกอบ PZ ที่สมบูรณ์เพียงเฟสเดียวได้ แต่อย่างไรก็ตาม เมื่อนำผลึกที่ผ่านการแคลไซน์ที่อุณหภูมิ 700-900 °C ไปตรวจสอบด้วยเทคนิคการกระเจิงแสงย่านรามาน (raman spectroscopy) กลับพบว่า ที่อุณหภูมิ 700-800 °C นั้นยังคงพบเฟสที่กลางของ t-ZrO<sub>2</sub> ปรากฏอยู่เช่นเดียวกับการสังเคราะห์ด้วยวิธีโซโนเคมี (ดังจะอธิบายต่อไปในรูปที่ 4.17) แต่เฟส t-ZrO<sub>2</sub> ดังกล่าวนี้อาจไม่แสดงในรูปแบบการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์เนื่องจาก เฟส t-ZrO<sub>2</sub> ที่เจือปนอยู่นั้นไม่มีความเป็นผลึกต่ำและมีปริมาณน้อยมากเมื่อเทียบกับเฟสของสารประกอบเพอโรฟสไกต์ PZ ดังนั้นจึงเป็นข้อจำกัดของเทคนิคการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ที่ทำให้เทคนิคการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ไม่สามารถตรวจพบเฟสดังกล่าวได้ จากผลในลักษณะเช่นนี้จึงแสดงให้เห็นว่าปฏิกิริยาการเกิดเฟสเพอโรฟสไกต์ของผลึก PZ ที่อุณหภูมิ 700-800 °C นั้นยังคงเกิดขึ้นได้อย่างไม่สมบูรณ์ จนกระทั่งที่อุณหภูมิ 900 °C พบว่า เฟส t-ZrO<sub>2</sub> หายไปเกิดเฟสเพอโรฟสไกต์ PZ เพียงเฟสเดียว เพราะฉะนั้น ปฏิกิริยาการเกิดเป็นสารประกอบเพอโรฟสไกต์ PZ จึงถือว่าเกิดได้อย่างสมบูรณ์ที่อุณหภูมิ 900 °C ซึ่งผลที่ได้นี้สอดคล้องกับผลที่ได้จากการสังเคราะห์ผลึก PZ ด้วยวิธีโซโนเคมี และสอดคล้องกับงานวิจัยที่ผ่านมาที่ทำการวิจัยโดย camargo และคณะซึ่งทำการสังเคราะห์ผลึก PZ ด้วยวิธีปฏิกิริยาเปอร์ออกไซด์ [36] ซึ่งได้ทำการอธิบายไปแล้วข้างต้น

ต่อมาได้นำผลึกที่เตรียมได้ทั้งที่ยังไม่ผ่านการเผาแคลไซน์และที่ผ่านการแคลไซน์ที่อุณหภูมิ 400-900 °C มาทำการตรวจสอบลักษณะเฉพาะ และศึกษาการเกิดเฟสเพอโรฟสไกต์โดยการหาหมู่ฟังก์ชันของสารประกอบที่เกิดขึ้นด้วยเทคนิคการดูดกลืนรังสีอินฟราเรด (FT-IR spectroscopy) เพื่อช่วยสนับสนุนและช่วยยืนยันเฟสที่เกิดขึ้นในแต่ละช่วงอุณหภูมิ โดยทำการตรวจวิเคราะห์ที่ตำแหน่งเลขคลื่น 4,000-400 cm<sup>-1</sup> ที่อุณหภูมิห้อง ได้รูปแบบการดูดกลืนรังสีอินฟราเรดแสดงดังรูป 4.16 ซึ่งจากรูปที่ 4.16 พบแถบการดูดกลืนรังสีอินฟราเรดที่บริเวณตำแหน่ง 3,456 และ 1,649 cm<sup>-1</sup> ทั้งในผลึกก่อนการเผาแคลไซน์ (as-prepared) และผลึกที่ผ่านการเผาแคลไซน์ที่อุณหภูมิ 400-900 °C ซึ่งแถบการดูดกลืนรังสีอินฟราเรดดังกล่าวนี้สอดคล้องกับแถบการดูดกลืนของพันธะ O-H ซึ่งพิกที่ตำแหน่ง 3,456 cm<sup>-1</sup> ตรงกับการสั่นแบบยืดหด (stretching vibration) และพิกที่ตำแหน่ง 1,649 cm<sup>-1</sup> ตรงกับการสั่นแบบงอ (bending vibration) ซึ่งพิกของพันธะ O-H ที่เกิดขึ้นนี้เกิดในลักษณะเช่นเดียวกับรูปแบบการดูดกลืนรังสีอินฟราเรดของผลึก PZ ที่ได้จากวิธีโซโนเคมี (รูปที่ 4.3) ซึ่งเชื่อว่าพิกของพันธะ O-H ในที่นี้นั้นเกิดมาจากการมีอยู่ของกลุ่มไฮดรอกไซด์ไอออน (OH<sup>-</sup> groups) ที่เข้าไปอยู่ภายในโครงสร้างอันเนื่องมาจากปฏิกิริยานี้เกิดขึ้นในสภาวะเบสเข้มข้น (pH = 14) [20, 21] เนื่องจากกลุ่มไฮดรอกไซด์ไอออน (OH<sup>-</sup> groups) ที่บริเวณโดยรอบพื้นผิวนั้นสามารถกำจัดได้ที่อุณหภูมิ 350 °C [47] แต่ในรูปแบบการดูดกลืนรังสีอินฟราเรดของผลึก PZ ที่ได้จากวิธีการตกตะกอนร่วม (รูปที่ 4.16) นั้นมีการตรวจพบพิกการดูดกลืนของ O-H ทั้งๆที่ผลึกผ่านการ

แคลไซน์มากกว่า  $350\text{ }^{\circ}\text{C}$  และพิกัดดังกล่าวนี้ไม่หายไปแม้ว่าผลึกจะผ่านกระบวนการเผาแคลไซน์ที่อุณหภูมิสูงถึง  $900\text{ }^{\circ}\text{C}$  เมื่อคำนวณปริมาณสัดส่วนพิกของพันธะ O-H ของแต่ละอุณหภูมิโดยใช้พื้นที่ใต้พิกเทียบกับพื้นที่ใต้พิกที่ได้จากพิกหลัง แสดงผลการคำนวณได้ดังตารางที่ 4.8 ซึ่งพบว่า ผลที่ได้นี้สอดคล้องกับการสังเคราะห์ด้วยวิธีโซโนเคมีดังได้กล่าวมาแล้วข้างต้น โดยงานวิจัยของ P. Badhekaca และคณะ [47] พบว่าไฮดรอกไซด์ที่เข้าไปอยู่ในโครงสร้างสามารถกำจัดได้โดยการนำไปผ่านการให้ความร้อนด้วยวิธีโซลโวลเทอร์มอลที่อุณหภูมิ  $170\text{ }^{\circ}\text{C}$  เป็นเวลา 24 ชั่วโมง โดยใช้สารละลายไดเมทิลฟอร์มเอไมด์ (Dimethylformamide; DMF) เป็นตัวทำละลาย [47] จากนั้นทำการพิจารณาพิกที่เกิดในตำแหน่งเลขคลื่นอื่นๆ ที่แสดงในรูปแบบการดูดกลืนรังสีอินฟราเรด โดยพิกการดูดกลืนรังสีอินฟราเรดที่ตำแหน่ง เลขคลื่น  $1,410\text{ cm}^{-1}$  ที่พบในผงตัวอย่างก่อนการแคลไซน์ (as-prepared) และผงตัวอย่างที่ทำการแคลไซน์ที่อุณหภูมิ  $400\text{ }^{\circ}\text{C}$  เป็นเวลา 4 ชั่วโมงนั้นสอดคล้องกับพิกการดูดกลืนรังสีอินฟราเรดของกลุ่มโมเลกุลไนเตรท ( $\text{NO}_3^-$  groups) [52] และพิกดังกล่าวนี้มีความเข้มของการส่องผ่าน (% transmittance) สูงที่สุดเมื่อผงที่สังเคราะห์ได้ยังไม่ผ่านการเผาแคลไซน์และความเข้มของพิกดังกล่าวนี้จะลดลงเมื่ออุณหภูมิในการเผาแคลไซน์เพิ่มสูงขึ้น และหายไปในที่สุดเมื่อที่อุณหภูมิ  $500\text{ }^{\circ}\text{C}$  โดยการมีอยู่ของกลุ่ม  $\text{NO}_3^-$  ดังกล่าวมาจากการหลงเหลืออยู่ของสารตั้งต้น ซึ่งจากรูปแบบการดูดกลืนรังสีอินฟราเรดในรูปที่ 1.17 แสดงให้เห็นว่าผงตัวอย่างที่สังเคราะห์ได้ก่อนการเผาแคลไซน์นั้นมีสารตั้งต้นซึ่งก็คือเลดไนเตรท ( $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ ) หลงเหลืออยู่มากที่สุด และสารตั้งต้น ( $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ ) ที่หลงเหลืออยู่นี้มีปริมาณลดลงเมื่ออุณหภูมิการเผาแคลไซน์เพิ่มสูงขึ้นจนกระทั่งถูกกำจัดได้ที่อุณหภูมิ  $500\text{ }^{\circ}\text{C}$  เนื่องจากไม่ปรากฏพิกการดูดกลืนที่ตำแหน่งดังกล่าวในรูปแบบการดูดกลืนรังสีอินฟราเรดสำหรับตัวอย่างที่ผ่านการเผาแคลไซน์อุณหภูมิ  $500\text{ }^{\circ}\text{C}$  และที่อุณหภูมิเดียวกันคือ  $500\text{ }^{\circ}\text{C}$  นอกจากนี้จะไม่ปรากฏพิกการดูดกลืนรังสีอินฟราเรดของโมเลกุลไนเตรทที่อุณหภูมิดังกล่าวแล้ว ที่อุณหภูมิ  $500\text{ }^{\circ}\text{C}$  ยังเป็นอุณหภูมิแรกที่มีการตรวจพบพิกซึ่งเป็นลักษณะเฉพาะของสารประกอบเพอโรฟสไกต์ปรากฏขึ้นในรูปแบบการดูดกลืนรังสีอินฟราเรด ซึ่งแถบการดูดกลืนความเข้มสูงที่บริเวณเลขคลื่นเท่ากับ  $543\text{ cm}^{-1}$  และพิกขนาดเล็กที่บริเวณ  $915\text{ cm}^{-1}$  ซึ่งพิกดังกล่าวนี้จะปรากฏในผลึกที่ผ่านการเผาแคลไซน์ตั้งแต่อุณหภูมิเท่ากับ  $500\text{--}900\text{ }^{\circ}\text{C}$  ซึ่งเป็นพิกการดูดกลืนรังสีอินฟราเรดซึ่งตรงกับ การสั่นแบบยืดหดของพันธะ Zr-O (Zr-O stretching vibration) โดยพิกดังกล่าวนี้เป็นพิกการสั่นของอะตอมในตำแหน่ง B (ในที่นี้คืออะตอม Zr) เกิดพันธะกับออกซิเจน (O) จึงเป็นลักษณะเฉพาะที่เกิดกับโครงสร้างแบบเพอโรฟสไกต์ ส่วนการสั่นของอะตอมในตำแหน่ง A (ในที่นี้คืออะตอม Pb) กับออกซิเจนนั้นจะไม่สามารถตอบสนองต่อรังสีอินฟราเรดในย่านกลาง ( $4000\text{--}400\text{ cm}^{-1}$ ) ได้ ดังนั้น จึงไม่ปรากฏพิกการสั่นของพันธะ Pb-O เกิดขึ้นในรูปแบบการดูดกลืนรังสีอินฟราเรดในช่วงเลขคลื่น  $4000\text{--}400\text{ cm}^{-1}$  ดังกล่าว [53]



รูปที่ 4.16 แสดงรูปแบบการดูดกลืนรังสีอินฟราเรดของผลผลึก PZ ที่สังเคราะห์ได้จากวิธีการตกตะกอนร่วม โดยเป็นผลผลึกทั้งที่ยังไม่ผ่านการเผาแคลไซน์และที่ผ่านการเผาแคลไซน์ที่อุณหภูมิ 400-900 °C เป็นเวลา 4 ชั่วโมง

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

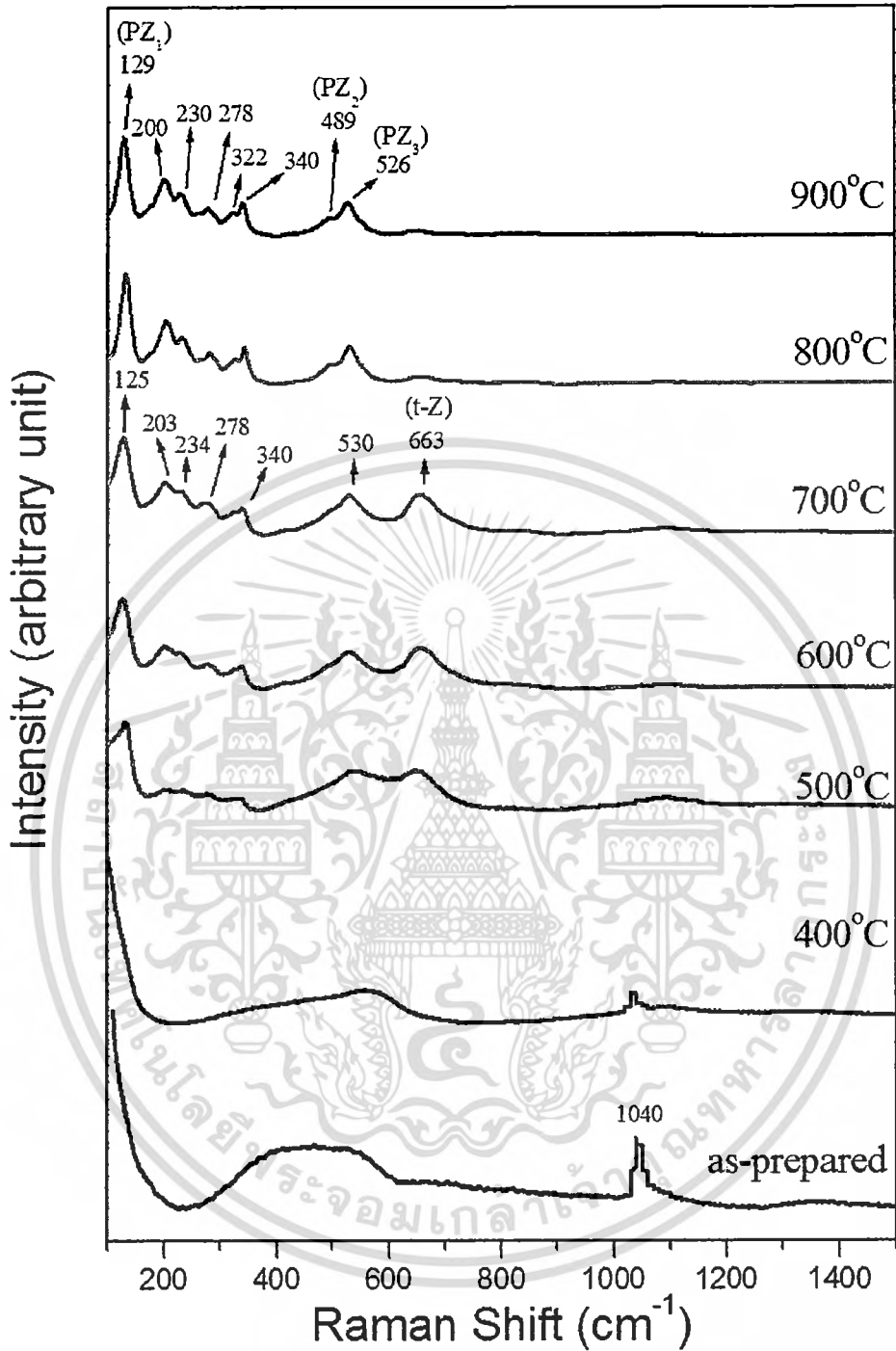
ตารางที่ 4.8 แสดงการคำนวณสัดส่วนของพื้นที่ใต้พีคของเฟสต่างๆกับพีคหลัก ของผงตัวอย่าง PZ ที่สังเคราะห์โดยวิธีโซโนเคมี ทั้งที่ยังไม่ผ่านการเผาแคลไซน์และผ่านการเผาแคลไซน์ที่อุณหภูมิ 400-900 °C

อุณหภูมิ (°C)	$A_{3400}/A_{480}$	$A_{1600}/A_{480}$	$A_{3400}/A_{528}$	$A_{1600}/A_{528}$
As-prepared	0.54	0.12	-	-
400	0.41	0.10	-	-
500	-	-	0.29	0.09
600	-	-	0.28	0.09
700	-	-	0.27	0.07
800	-	-	0.19	0.00
900	-	-	0.09	0.00

จากผลที่ได้จากการวิเคราะห์ด้วยเทคนิคการดูดกลืนรังสีอินฟราเรดของผงผลึก PZ ที่ผ่านการสังเคราะห์ด้วยวิธีการตกตะกอนร่วมนั้นแสดงให้เห็นว่าไม่เกิดปฏิกิริยาการเกิดสารประกอบเพอโรฟสไกต์ PZ ในผงตัวอย่างก่อนการเผาแคลไซน์และผงตัวอย่างที่ผ่านการแคลไซน์ที่อุณหภูมิ 400 °C โดยพบเฟส  $Pb(NO_3)_2$  ซึ่งเป็นสารตั้งต้นหลงเหลืออยู่ จากนั้นเมื่ออุณหภูมิในการแคลไซน์เพิ่มสูงขึ้นเป็น 500 °C พบว่า ปริมาณสารตั้งต้นที่หลงเหลืออยู่ดังกล่าวหายไปพร้อมกับเริ่มเกิดปฏิกิริยาเป็นสารประกอบเพอโรฟสไกต์ PZ ที่อุณหภูมิดังกล่าวด้วย ซึ่งผลที่ได้นี้สอดคล้องกับผลที่ได้จากการวิเคราะห์โครงสร้างผลึกและการเกิดเฟสด้วยเทคนิคการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ (รูปที่ 4.13) จากนั้นเมื่ออุณหภูมิเพิ่มสูงขึ้นพบว่าพีคของพันธะ O-H ที่บริเวณ 3,400 และ 1,600  $cm^{-1}$  ยังคงปรากฏอยู่ ซึ่งสรุปว่าเป็นอิทธิพลของการมีกลุ่มไฮดรอกไซด์ไอออนแทรกตัวอยู่ภายในโครงสร้าง ซึ่งผลจากรูปแบบการดูดกลืนรังสีอินฟราเรดที่ได้จากวิธีการตกตะกอนร่วมนี้เป็นไปในลักษณะเช่นเดียวกันกับผลที่ได้จากวิธีการโซโนเคมีดังกล่าวไปแล้วข้างต้น

เนื่องด้วยเทคนิคเพียงสองเทคนิคคือเทคนิคการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ (XRD) และเทคนิคการดูดกลืนรังสีอินฟราเรด (FT-IR) ที่ได้ทำการวิเคราะห์ข้างต้นนั้นยังไม่เพียงพอต่อการยืนยันการเกิดเฟสเพอโรฟสไกต์และยังไม่สามารถระบุกลไกการเกิดเฟสเพอโรฟสไกต์ของผงผลึกเพอโรฟสไกต์ PZ ที่มีความชัดเจนได้ ในงานวิจัยนี้จึงได้นำผงผลึกที่สังเคราะห์ได้มาทำการตรวจสอบเอกลักษณ์เฉพาะด้วยเทคนิคการกระเจิงแสงย่านรามานเพื่อช่วยทำการยืนยันเฟสที่เกิดขึ้นในแต่ละอุณหภูมิร่วมกับเทคนิคการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์และเทคนิคการดูดกลืนรังสีอินฟราเรด โดยนำผงที่สังเคราะห์ได้ทั้งที่ยังไม่ผ่านการเผาแคลไซน์และผ่านการเผาแคลไซน์ที่อุณหภูมิ 400-900 °C มาทำการตรวจสอบด้วยเครื่องวัดการกระเจิงแสงย่านรามาน ซึ่งจากงานวิจัยที่ผ่านมาพบว่า สารประกอบเพอโรฟสไกต์ PZ ผลึก

เชิงเดี่ยว (single crystal) จะสามารถตอบสนองต่อความยาวคลื่นในย่านรามานได้ที่บริเวณเลขคลื่นรามาน (raman shift;  $\text{cm}^{-1}$ ) ในช่วง  $39\text{-}600\text{ cm}^{-1}$  [53] ซึ่งในงานวิจัยนี้จะทำการตรวจวัดที่เลขคลื่นรามานเท่ากับ  $100\text{-}1,500\text{ cm}^{-1}$  ซึ่งอยู่ในช่วงกว้างกว่าช่วงที่ใช้จากงานวิจัยที่ผ่านมา โดยทำการตรวจวัดที่อุณหภูมิห้อง ได้รูปแบบการกระเจิงแสงย่านรามานดังแสดงในรูปที่ 4.17 จากรูปที่ 4.17 พบว่าผลึกที่ยังไม่ผ่านการเผาแคลไซน์ (as-prepared) และผลึกที่ผ่านการเผาแคลไซน์ที่อุณหภูมิ  $400\text{ }^{\circ}\text{C}$  ปรากฏพีกการกระเจิงแสงย่านรามานที่ตำแหน่ง  $1,040\text{ cm}^{-1}$  ซึ่งตรงกับพีกการกระเจิงแสงย่านรามานของกลุ่มโมเลกุลไนเตรท ( $\text{NO}_3^-$  groups) [52] แสดงให้เห็นว่าผลึกดังกล่าวมีสารตั้งต้น  $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$  หลงเหลืออยู่ โดยพีกดังกล่าวจะมีความเข้ม (intensity; a.u.) ลดลงเมื่ออุณหภูมิการเผาแคลไซน์เพิ่มสูงขึ้นและหายไปที่อุณหภูมิ  $500\text{ }^{\circ}\text{C}$  ซึ่งสอดคล้องกับผลที่ได้จากเทคนิคการดูดกลืนรังสีอินฟราเรดที่แสดงดังรูปที่ 4.16 และนอกจากพีกของสารตั้งต้นจะหายไปที่อุณหภูมิ  $500\text{ }^{\circ}\text{C}$  แล้วยังพบว่ารูปแบบการกระเจิงแสงย่านรามานของสารประกอบเพอโรฟสไกต์ PZ เริ่มปรากฏขึ้นที่อุณหภูมินี้ด้วยเช่นกัน โดยพีกที่บริเวณ  $129\text{ cm}^{-1}$  เป็นพีกการกระเจิงแสงย่านรามานของ  $\text{Pb}^{2+}$  ซึ่งเป็นอะตอมในตำแหน่ง A ที่อยู่ในโครงสร้างแบบเพอโรฟสไกต์ของ PZ เรียกการสั่นบริเวณนี้ว่า Pb lattice soft mode จากนั้นการสั่นที่บริเวณ  $200$  และ  $230\text{ cm}^{-1}$  นั้นสอดคล้องกับพีกของการสั่นแบบงอของพันธะ O-Zr-O (O-Zr-O bending vibration) ส่วนพีกที่ตำแหน่ง  $278$   $322$  และ  $340\text{ cm}^{-1}$  สอดคล้องกับพีกการสั่นแบบบิดเบี้ยวของกลุ่มโมเลกุล  $\text{ZrO}_3$  ( $\text{ZrO}_3$  torsional vibration) และพีกที่ตำแหน่ง  $489$  และ  $526\text{ cm}^{-1}$  สอดคล้องกับพีกการสั่นแบบยืดหดของพันธะ Zr-O (Zr-O stretching vibration) ซึ่งพีกที่ได้กล่าวมาทั้งหมดนั้นเป็นพีกที่เป็นเอกลักษณ์เฉพาะของโครงสร้างแบบเพอโรฟสไกต์สำหรับสารประกอบ PZ [53, 54] ซึ่งสามารถสรุปพีกการกระเจิงแสงย่านรามานของผลึกเพอโรฟสไกต์ PZ ที่เตรียมได้จากวิธีการตกตะกอนร่วมได้ดังตารางที่ 4.9



รูปที่ 4.17 รูปแบบการกระเจิงแสงย่านรามานของผลผลึก PZ ที่สังเคราะห์ได้จากวิธีการตกตะกอนร่วม โดยเป็นผงผลึกทั้งที่ยังไม่ผ่านการเผาแคลไซน์และที่ผ่านการเผาแคลไซน์ที่อุณหภูมิ 400-900 °C เป็นเวลา 4 ชั่วโมง

ตารางที่ 4.9 แสดงตำแหน่งแถบการกระเจิงแสงย่านรามานสำหรับสารประกอบเพอโรฟสไกต์ PZ (โครงสร้างแบบอโรโรมิบิก) ที่ผ่านการสังเคราะห์ด้วยวิธีการตกตะกอนร่วมที่อุณหภูมิแคลไซน์ 500-900 °C

Pb-(ZrO <sub>3</sub> ) lattice soft mode	O-Zr-O bending modes	ZrO <sub>3</sub> -torsional modes	Zr-O stretching modes
129 cm <sup>-1</sup>	200 cm <sup>-1</sup>	278 cm <sup>-1</sup>	489 cm <sup>-1</sup>
	230 cm <sup>-1</sup>	322 cm <sup>-1</sup>	526 cm <sup>-1</sup>
		340 cm <sup>-1</sup>	

ซึ่งผลที่ได้จากรูปแบบการกระเจิงแสงย่านรามานนั้นปรากฏพีกของเฟสเพอโรฟสไกต์ PZ (ดังตารางที่ 4.9) ที่อุณหภูมิตั้งแต่ 500-900 °C ซึ่งแสดงให้เห็นว่า สารตั้งต้นนั้นสามารถเกิดปฏิกิริยาเกิดเป็นสารประกอบเพอโรฟสไกต์ PZ ได้ที่อุณหภูมิตั้งแต่ 500-900 °C แต่อย่างไรก็ตาม ปฏิกิริยาการเกิดเป็นสารประกอบเพอโรฟสไกต์ PZ ที่อุณหภูมิ 500-800 °C ดังกล่าวนี้ยังไม่สามารถเกิดได้อย่างสมบูรณ์เนื่องจากพบว่าที่อุณหภูมิช่วงดังกล่าวมีพีกของเฟสกึ่งกลาง คือ เฟสของสารประกอบเซอร์โคเนียมไดออกไซด์โครงสร้างผลึกแบบเตตระโกนอล (t-ZrO<sub>2</sub>) (หรือในรูปแบบการกระเจิงแสงย่านรามาน (รูปที่ 4.17 ใช้สัญลักษณ์ t-Z) ปรากฏอยู่ที่บริเวณตำแหน่ง 663 cm<sup>-1</sup> ซึ่งพีกดังกล่าวมีความเข้มสูงที่สุดที่อุณหภูมิ 500 °C จากนั้นความเข้มของพีกดังกล่าวจะลดลงเมื่ออุณหภูมิการเผาแคลไซน์เพิ่มสูงขึ้น จนกระทั่งหายไปในที่สุดที่อุณหภูมิ 900 °C หมายความว่าสารประกอบ t-ZrO<sub>2</sub> สามารถถูกกำจัดได้ก่อนต่อเมื่ออุณหภูมิการเผาแคลไซน์เพิ่มขึ้นเป็น 900 °C จึงจะสามารถกล่าวได้ว่า สารประกอบเพอโรฟสไกต์ PZ สามารถสังเคราะห์ให้มีเฟสบริสุทธิ์โดยเกิดปฏิกิริยาอย่างสมบูรณ์ได้ที่อุณหภูมิ 900 °C ซึ่งสามารถทำการยืนยันปริมาณเฟส t-ZrO<sub>2</sub> ที่เกิดขึ้น ณ ช่วงอุณหภูมิการแคลไซน์ต่างๆ ได้จากการคำนวณความสัมพันธ์จากความเข้มพีกของเฟสเพอโรฟสไกต์ที่ทำการเลือกเฉพาะ (ในรูปที่ 4.17 คือ PZ<sub>1</sub>) เทียบสัดส่วนกับพีกของ t-ZrO<sub>2</sub> (จากรูป 4.17 คือ t-Z) และคำนวณปริมาณเฟสเพอโรฟสไกต์ที่อุณหภูมิต่างๆโดยคำนวณจากความเข้มของพีกเพอโรฟสไกต์ PZ ที่เลือกเฉพาะ (PZ<sub>1</sub>/PZ<sub>2</sub> และ PZ<sub>1</sub>/PZ<sub>3</sub>) โดยอ้างอิงพีกจากงานวิจัยที่ผ่านมา ที่ทำการสังเคราะห์ผลึก PZ ด้วยวิธีปฏิกิริยาเปอร์ออกไซด์ [33] แสดงผลการคำนวณดังตารางที่ 4.10

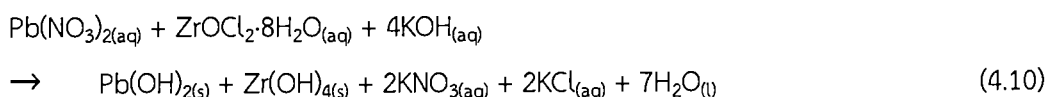
ตารางที่ 4.10 แสดงผลการคำนวณสัดส่วนระหว่างเฟสเพอโรฟสไกต์ PZ และเฟส t-ZrO<sub>2</sub> ซึ่งเป็นเฟสกึ่งกลาง ของผลผลึกที่ผ่านการแคลไซน์ที่อุณหภูมิ 500-900 °C

อุณหภูมิแคลไซน์ (°C)	t-Z/PZ <sub>1</sub>	PZ <sub>2</sub> /PZ <sub>1</sub>	PZ <sub>3</sub> /PZ <sub>1</sub>
500	1.23	0.16	0.33
600	1.22	0.17	0.34
700	1.22	0.16	0.31
800	0.10	0.18	0.34
900	0.00	0.17	0.35

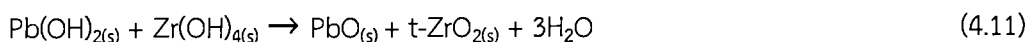
จากตารางที่ 4.10 พบว่า ที่อุณหภูมิ 500 °C เฟสของสารประกอบ t-ZrO<sub>2</sub> มีสัดส่วนอยู่ที่ 1.23 จากนั้นเมื่ออุณหภูมิเพิ่มสูงขึ้นจาก 500 เป็น 600-900 °C พบว่า เฟส t-ZrO<sub>2</sub> ที่เกิดขึ้นนี้มีปริมาณลดลงและมีค่าเท่ากับ 0.00 ที่อุณหภูมิ 900 °C ซึ่งการที่ปริมาณของเฟส t-ZrO<sub>2</sub> นั้นค่อยๆ ลดลงจนเท่ากับ 0 ที่อุณหภูมิ 900 °C นั้นเป็นการช่วยยืนยันว่า ที่อุณหภูมิดังกล่าว เฟสกึ่งกลางซึ่งเกิดขึ้นนั้นสามารถเกิดเป็นเฟสของสารประกอบเพอโรฟสไกต์ PZ ได้อย่างสมบูรณ์ ดังนั้นอุณหภูมิในการเผาแคลไซน์จึงมีผลต่อการลดลงของปริมาณเฟส t-ZrO<sub>2</sub> และการเกิดเฟสเพอโรฟสไกต์ PZ แต่ในขณะเดียวกันเมื่อทำการเปรียบเทียบปริมาณเฟสเพอโรฟสไกต์ PZ ที่เกิดขึ้นที่อุณหภูมิต่างๆจากปริมาณพีคหลักของสารประกอบเพอโรฟสไกต์ PZ (PZ<sub>1</sub>, PZ<sub>2</sub> และ PZ<sub>3</sub>) แล้วพบว่า สัดส่วนระหว่าง PZ<sub>2</sub>/PZ<sub>1</sub> และ PZ<sub>3</sub>/PZ<sub>1</sub> มีการเปลี่ยนแปลงเพียงเล็กน้อย ซึ่งถือเป็นการเปลี่ยนแปลงอย่างไม่มีนัยสำคัญ ผลที่ได้นี้จึงเป็นการแสดงให้เห็นว่าอุณหภูมิแคลไซน์นั้นมีผลต่อการลดลงของเฟส t-ZrO<sub>2</sub> ซึ่งเป็นเฟสกึ่งกลาง (intermediate phase) ทำให้มีผลต่อการเกิดเฟสบริสุทธิ์ของสารประกอบเพอโรฟสไกต์ PZ แต่ไม่มีผลต่อการเพิ่มขึ้นของปริมาณเฟสเพอโรฟสไกต์ PZ ซึ่งผลที่ได้จากการสังเคราะห์ด้วยวิธีการตกตะกอนร่วมเป็นไปในลักษณะเช่นเดียวกับการสังเคราะห์ด้วยวิธีโซโนเคมี ซึ่งจากผลการวิเคราะห์ทั้งหมดที่ได้จากรูปแบบการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ รูปแบบการดูดกลืนรังสีอินฟราเรด และรูปแบบการกระเจิงแสงย่านรามานนั้นสามารถนำมาอธิบายเป็นกลไกการเกิดเฟสเพอโรฟสไกต์ของสารประกอบ PZ ทั้งก่อนการเผาแคลไซน์ (as-prepared) และที่ผ่านการเผาแคลไซน์ที่อุณหภูมิ 400-900 °C ได้ดังสมการที่ (4.10)-(4.13)

ผงที่ยังไม่ผ่านการเผาแคลไซน์ (as-prepared powders) และที่ผ่านการเผาแคลไซน์ที่  $\leq 400$  °C:

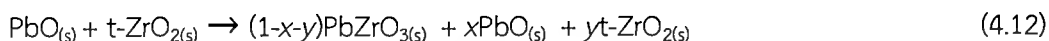
เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนลิขสิทธิ์สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้



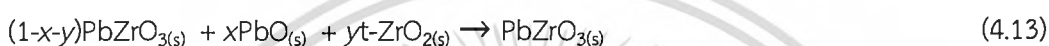
ที่อุณหภูมิ  $400 < t < 500 \text{ }^\circ\text{C}$  :



ที่อุณหภูมิ  $500 \leq t < 900 \text{ }^\circ\text{C}$  :



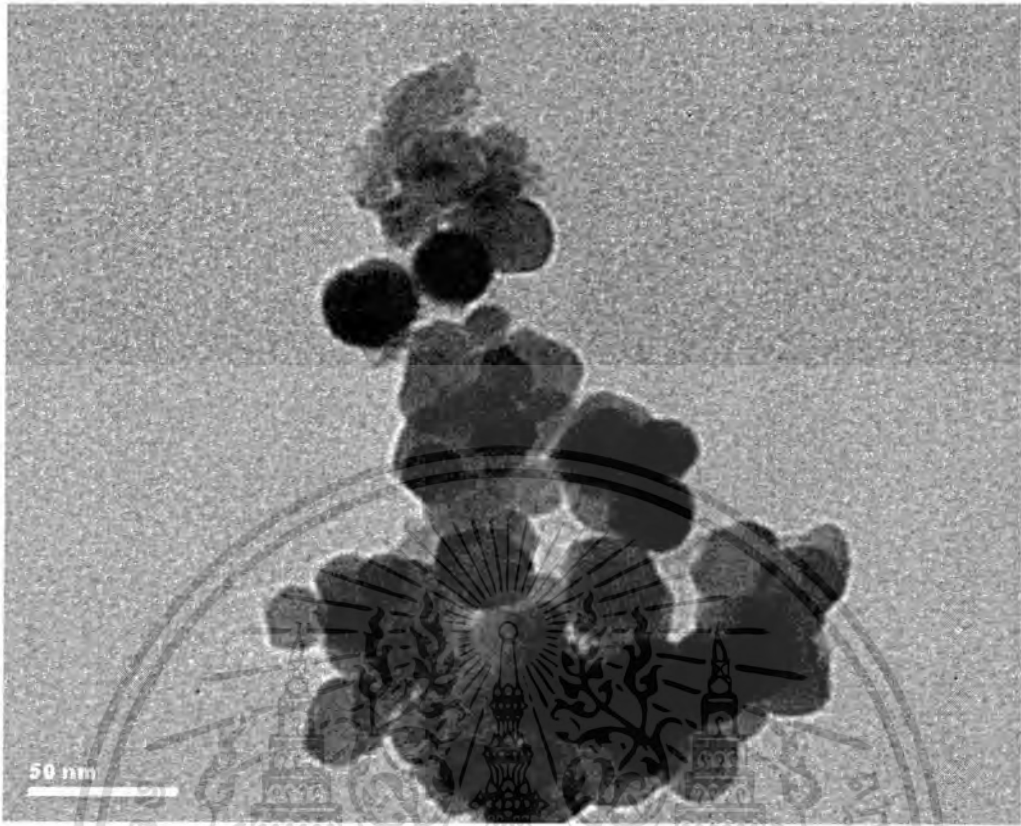
ที่อุณหภูมิ  $\geq 900 \text{ }^\circ\text{C}$  :



จากสมการที่ (4.10)-(4.13) อธิบายได้ว่าผงที่สังเคราะห์ได้โดยยังไม่ผ่านการเผาแคลไซน์และที่ผ่านการเผาแคลไซน์ที่อุณหภูมิ  $\leq 400$  นั้นคือผงตัวอย่างของสารผสมไฮดรอกไซด์ระหว่าง  $\text{Pb}(\text{OH})_2$  และ  $\text{Zr}(\text{OH})_4$  ซึ่งมีลักษณะเป็นเฟสอสัณฐาน (amorphous phase) ดังแสดงในสมการ (4.10) หลังจากนั้นเมื่อผ่านการเผาแคลไซน์ที่อุณหภูมิ  $400 < t < 500 \text{ }^\circ\text{C}$  เฟสอสัณฐานของ  $\text{Pb}(\text{OH})_2$  และ  $\text{Zr}(\text{OH})_4$  จะเปลี่ยนเป็นเฟสผลผลึกของสารประกอบ  $\text{PbO}$  และ  $\text{ZrO}_2$  โดย  $\text{Pb}(\text{OH})_2$  จะเปลี่ยนเป็นสารประกอบ  $\text{PbO}$  และสารประกอบ  $\text{Zr}(\text{OH})_4$  จะเปลี่ยนเป็นสารประกอบ  $t\text{-ZrO}_2$  ดังแสดงในสมการ (4.11) จากนั้นเมื่ออุณหภูมิในการเผาแคลไซน์เพิ่มสูงขึ้นเป็น  $500 \leq t < 900 \text{ }^\circ\text{C}$  พบว่าเฟสผลผลึกของสารประกอบออกไซด์ดังกล่าวจะถูกเปลี่ยนเป็นสารประกอบเพอโรฟสไกต์ของ PZ แต่การเกิดปฏิกิริยานั้นยังเกิดได้ไม่สมบูรณ์ เนื่องจากยังคงมีเฟส  $t\text{-ZrO}_2$  หลงเหลืออยู่ ดังแสดงในรูปแบบการกระเจิงแสงย่านรามานในรูปที่ 4.17 โดยสามารถอธิบายกลไกได้ดังสมการ (4.12) จนเมื่ออุณหภูมิเพิ่มสูงขึ้นเป็น  $900 \text{ }^\circ\text{C}$  สารตั้งต้นทั้งหมดจะเกิดปฏิกิริยากันอย่างสมบูรณ์กลายเป็นสารประกอบเพอโรฟสไกต์ PZ เพียงองค์ประกอบเดียว อธิบายการเกิดเฟสได้ดังสมการ (4.13) ดังนั้นที่อุณหภูมิ  $900 \text{ }^\circ\text{C}$  จึงเป็นอุณหภูมิที่ทำให้เกิดเฟสบริสุทธิ์ของ PZ ซึ่งจากงานวิจัยนี้พบว่ากลไกการเกิดเฟสเพอโรฟสไกต์ของ PZ ที่ได้จากวิธีการสังเคราะห์แบบการตกตะกอนร่วมนั้นมีลำดับขั้นตอนในลักษณะเช่นเดียวกับการสังเคราะห์ด้วยวิธีโซโนเคมีกล่าวคือ เริ่มต้นจากเฟสอสัณฐานของสารประกอบไฮดรอกไซด์ จากนั้นเปลี่ยนเป็นเฟสผลผลึกของสารประกอบออกไซด์ระหว่าง  $\text{PbO}$  และ  $t\text{-ZrO}_2$  จากนั้นเมื่ออุณหภูมิเพิ่มขึ้น ( $< 900 \text{ }^\circ\text{C}$ ) เฟสผลผลึกของสารประกอบออกไซด์เปลี่ยนเป็นสารประกอบเพอโรฟสไกต์ PZ ในขณะที่ยังคงหลงเหลือเฟสกึ่งกลางซึ่งเป็นของเฟส  $t\text{-ZrO}_2$  ปรากฏอยู่ จนกระทั่งเฟสดังกล่าวหายไปที่อุณหภูมิ  $900 \text{ }^\circ\text{C}$  สารประกอบเพอโรฟสไกต์ PZ จึงจะเกิดได้อย่างสมบูรณ์ แต่สิ่งที่แตกต่างกันสำหรับกลไกการเกิดเฟสเพอโรฟสไกต์ PZ ที่สังเคราะห์ได้จากวิธีการทั้งสองวิธีก็คือ ช่วงอุณหภูมิที่ใช้ในการเกิดเฟสต่าง ๆ นั้นต่างกัน (โดยเฉพาะที่อุณหภูมิ  $400$  และ  $500 \text{ }^\circ\text{C}$ ) คือ อุณหภูมิในการเกิดเฟสเพอโรฟสไกต์ PZ โดยเฟสเพอโรฟสไกต์ PZ จากวิธีการโซโนเคมีเริ่มเกิดขึ้นเมื่ออุณหภูมิในการ

เผาแคลไซน์อยู่ที่  $600\text{ }^{\circ}\text{C}$  นั้นหมายความว่าก่อนการเผาแคลไซน์และหลังการเผาแคลไซน์ที่อุณหภูมิ  $400$  และ  $500\text{ }^{\circ}\text{C}$  นั้นปฏิกิริยาการเกิดสารประกอบเพอโรฟสไกต์ไม่สามารถเกิดได้ แต่เฟสเพอโรฟสไกต์ PZ จากวิธีการตกตะกอนร่วมนั้นเริ่มเกิดเมื่ออุณหภูมิในการเผาแคลไซน์อยู่ที่  $500\text{ }^{\circ}\text{C}$  ซึ่งแสดงว่าปฏิกิริยาการเกิดสารประกอบเพอโรฟสไกต์ PZ นั้นสามารถเกิดได้ที่อุณหภูมิต่ำกว่าวิธีการไฮโดรเคมี  $100\text{ }^{\circ}\text{C}$  แต่อย่างไรก็ตาม ทั้งสองวิธีสามารถสังเคราะห์ผงผลึกเพอโรฟสไกต์ PZ ให้มีความบริสุทธิ์ได้ที่อุณหภูมิ  $900\text{ }^{\circ}\text{C}$  ซึ่งอุณหภูมิในการเกิดเฟสบริสุทธิ์ที่ได้จากงานวิจัยนี้นั้นแตกต่างจากผลที่ได้จากการสังเคราะห์ด้วยวิธีการทางเคมีอื่นๆ [55-56, 37-38] ซึ่งสามารถทำการสังเคราะห์ผงผลึก PZ ให้มีความบริสุทธิ์ได้ที่อุณหภูมิต่ำกว่า  $900\text{ }^{\circ}\text{C}$  เนื่องจากงานวิจัยอื่นๆ เหล่านี้นั้นทำการตรวจสอบการเกิดเฟสบริสุทธิ์ของสารประกอบเพอโรฟสไกต์ PZ ด้วยเทคนิคการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์เพียงเทคนิคเดียว แต่ในงานวิจัยนี้มีการนำเทคนิคการกระเจิงแสงย่านรามานมาทำการวิเคราะห์เพื่อช่วยยืนยันการเกิดเฟสด้วย ซึ่งผลที่ได้ก็สอดคล้องกับการสังเคราะห์ด้วยวิธีไฮโดรเคมีและเป็นไปในลักษณะเดียวกันกับงานวิจัยของ carmago [33] เนื่องจากมีการตรวจสอบการเกิดเฟสเพอโรฟสไกต์ด้วยเทคนิคการกระเจิงแสงย่านรามานซึ่งให้ผลออกมาในลักษณะเช่นเดียวกัน และเชื่อว่า หากงานวิจัยอื่นๆ นั้นได้มีการนำเทคนิคดังกล่าวเข้าไปใช้ยืนยันเฟสที่เกิดขึ้น ก็จะทำให้ผลออกมาในลักษณะเช่นเดียวกัน ซึ่งการตรวจวิเคราะห์สำหรับสารที่มีความเป็นผลึกต่ำและมีปริมาณน้อยนั้นเป็นข้อจำกัดที่อยู่นอกเหนือขีดความสามารถของเทคนิคการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ แต่ความสามารถในการตรวจสอบเฟสที่มีความเป็นผลึกต่ำและมีปริมาณน้อยได้นั้นถือเป็นจุดเด่นของวิธีการกระเจิงแสงย่านรามาน ซึ่งเมื่อทำการวิเคราะห์ด้วยทั้งสองเทคนิคนี้ควบคู่กันแล้ว จะทำให้งานวิจัยมีคุณภาพมากยิ่งขึ้น

ต่อมาหลังจากทำการศึกษากลไกการเกิดเฟสเพอโรฟสไกต์ PZ ด้วย ทำให้ทราบว่าที่อุณหภูมิ  $900\text{ }^{\circ}\text{C}$  เป็นอุณหภูมิที่ทำให้ผงผลึกเกิดเฟสบริสุทธิ์ จึงได้ทำการนำผงผลึก PZ ที่ผ่านการเผาแคลไซน์ที่อุณหภูมิ  $900\text{ }^{\circ}\text{C}$  ดังกล่าวมาทำการตรวจวิเคราะห์ลักษณะทางสัณฐานวิทยาด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องผ่าน (TEM) แสดงภาพถ่ายดังรูปที่ 4.18

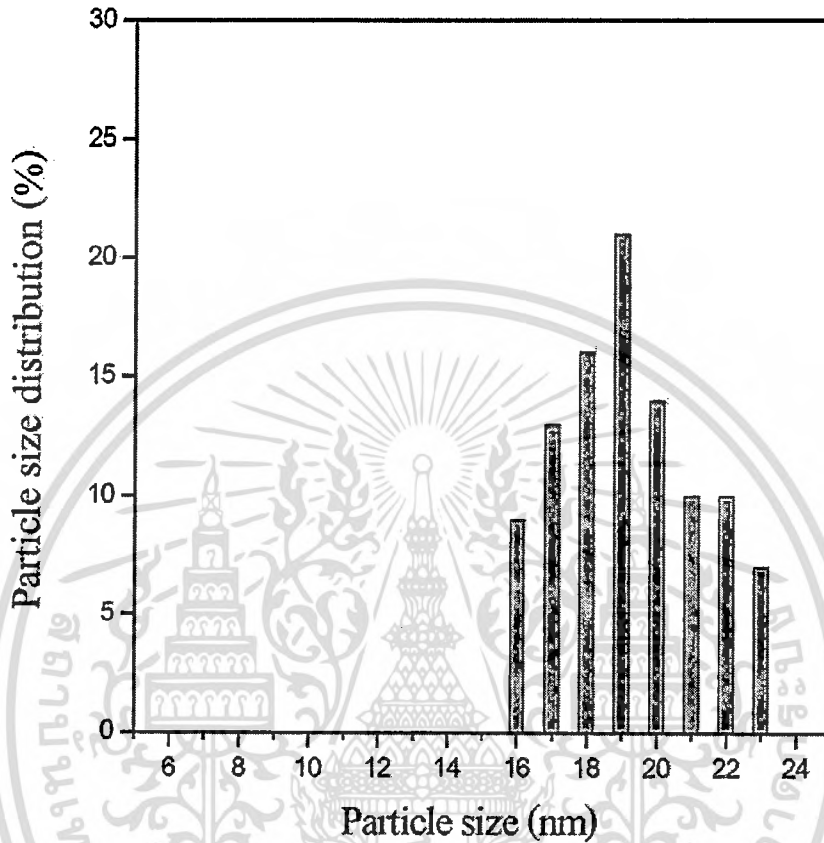


รูปที่ 4.18 แสดงภาพถ่ายจากกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องผ่าน (transmission electron microscope; TEM) ของผงผลึก PZ ที่สังเคราะห์ได้จากวิธีการตกตะกอนร่วม และผ่านการเผาแคลไซน์ที่อุณหภูมิ 900 °C

จากรูปที่ 4.18 ผงผลึก PZ ที่สังเคราะห์ได้นั้นประกอบไปด้วยอนุภาคที่เป็นอนุภาคเดี่ยว มีลักษณะเป็นทรงกลม (sphere) เหมือนกันทั้งหมด โดยไม่พบลักษณะของอนุภาคในรูปแบบอื่นและไม่พบเฟสแปลกปลอมเกิดขึ้น ซึ่งอนุภาคเดี่ยวที่ได้จากผงผลึก PZ นี้มีขนาดอนุภาคโดยเฉลี่ยเท่ากับ  $19.31 \pm 4$  nm ซึ่งขนาดอนุภาคที่ได้นี้มีค่าใกล้เคียงกับขนาดผลึกโดยเฉลี่ยที่ได้จากการคำนวณโดยใช้สมการเชอร์เรอร์ดังได้อธิบายไว้ในส่วนของการรายงานผลที่ได้จากรูปแบบการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ในรูปที่ 1.13 ซึ่งแสดงให้เห็นว่าอนุภาค PZ ที่สังเคราะห์ได้นี้ไม่เกิดการเกาะกันเป็นกลุ่มก้อน (agglomerated) ซึ่งงานวิจัยนี้เป็นงานวิจัยแรกที่มีการสังเคราะห์ผงผลึกจากวิธีการโซโนเคมีเปรียบเทียบกับวิธีการตกตะกอน ซึ่งจากภาพถ่าย TEM แสดงให้เห็นว่า ผงผลึกที่สังเคราะห์ได้จากวิธีการตกตะกอนร่วมนั้นมีความสม่ำเสมอทั้งทางด้านของรูปร่างและขนาดอนุภาคน้อยกว่าการสังเคราะห์ด้วยวิธีโซโนเคมี เมื่อทำการพล็อตกราฟการกระจายตัวของขนาดอนุภาค PZ โดยแสดงความสัมพันธ์ระหว่างปริมาณการกระจายตัวของขนาดอนุภาค (%) เทียบกับขนาดอนุภาค (nm) ได้กราฟการกระจายตัวของอนุภาค PZ ที่สังเคราะห์จากวิธีการตกตะกอนร่วม ดังแสดงในรูปที่ 4.19 ซึ่งเมื่อเปรียบเทียบกับกราฟการกระจายตัวของขนาดอนุภาคที่ได้จากวิธีโซโนเคมีแล้ว กราฟที่ได้จาก

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

วิธีการตกตะกอนร่วมมีลักษณะฐานกราฟกว้างมากกว่ากราฟการกระจายตัวของขนาดอนุภาคที่ได้จากวิธีโซโนเคมี



รูปที่ 4.19 แสดงกราฟการกระจายตัวของขนาดอนุภาค (particle size distribution) ของผงผลึก PZ ที่สังเคราะห์ได้จากวิธีการตกตะกอนร่วม เมื่อผ่านกระบวนการเผาแคลไซน์ที่อุณหภูมิ 900 °C

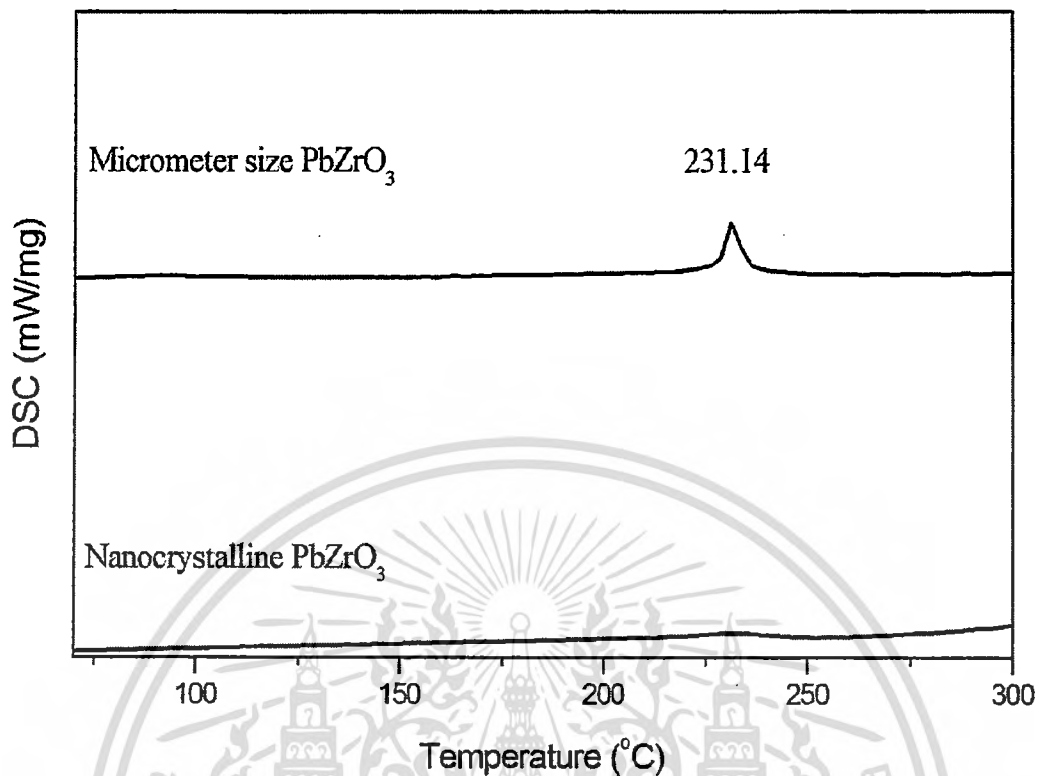
การที่วิธีโซโนเคมีนั้นสามารถสังเคราะห์ผงผลึก PZ ให้มีขนาดเล็กและมีการกระจายตัวของขนาดอนุภาคในลักษณะแคบกว่าผงผลึก PZ ที่สังเคราะห์ได้จากวิธีการตกตะกอนร่วม ทั้งนี้ในงานวิจัยของ S. Markovic และคณะ [63] และงานวิจัยของ K. Yasui และคณะ [64] ซึ่งทำการศึกษาและอธิบายผลของคลื่นอัลตราซาวด์ความเข้มสูงที่ทำให้อนุภาคที่สังเคราะห์ได้มีขนาดเล็กและมีการกระจายตัวของขนาดอนุภาคต่ำนั้นเนื่องมาจากการเกิดนิวคลีโอไซด์ของสารตัวอย่างที่สังเคราะห์ด้วยวิธีโซโนเคมีนั้นสามารถเกิดได้ปริมาณมาก มีขนาดเล็ก และเกิดได้อย่างสม่ำเสมอทั่วบริเวณ อันเป็นผลมาจากการปั่นกวนในระดับไมครอน (microscopic stirring) ที่เกิดขึ้นอย่างต่อเนื่องตลอดเวลาเมื่อมีการส่งผ่านคลื่นอัลตราซาวด์ความเข้มสูง (คลื่นโซโนเคมี) ไปยังตัวกลางซึ่งบรรจุด้วยไอออนของสารตั้งต้น เมื่อเวลาผ่านไปนานมากขึ้น ทำให้นิวคลีโอไซด์ที่เกิดขึ้นทั้งหมดนั้นเกิดการเติบโตขึ้นซึ่งการเติบโตของนิวคลีโอไซด์ทั้งหมดจะเป็นไปอย่างสม่ำเสมอ เกิดพร้อมกันทั้งหมดทั่วบริเวณ ทำให้โอกาสในการเอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่นิยมนำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

เติบโตของผลึกให้มีขนาดใหญ่ขึ้นได้น้อย และความสม่ำเสมอในขั้นตอนของการเติบโตของนิวคลีโอไอด์ดังกล่าวนี้จึงส่งผลให้เกิดความแตกต่างกันของขนาดอนุภาคน้อย ทำให้ได้กราฟการกระจายตัวของอนุภาคอยู่ในลักษณะแคบ (narrow size distribution) นอกจากนี้ในงานวิจัยของ S. Markovic และคณะ [63] ซึ่งได้ทำการเปรียบเทียบผลึก BT ที่สังเคราะห์ได้โดยไม่มีการส่งผ่านคลื่นโซโนเคมี และผลึก BT ที่มีการส่งผ่านคลื่นโซโนเคมีที่ระยะเวลาต่างๆ พบว่า อนุภาค BT ที่ไม่มีการส่งผ่านคลื่นโซโนเคมีนั้นมีการกระจายตัวของขนาดอนุภาคมากกว่า ได้กราฟการกระจายตัวของขนาดอนุภาคเป็นกราฟฐานกว้างมากกว่าการกระจายตัวของขนาดอนุภาค BT ที่ได้จากการสังเคราะห์โดยการส่งผ่านคลื่นโซโน ซึ่งในงานวิจัยดังกล่าวอธิบายว่า การเกิดนิวคลีโอไอด์ของวิธีการตกตะกอนร่วมนั้นจะเกิดเป็นบางจุด ไม่เกิดอย่างสม่ำเสมอทั่วบริเวณ และการปั่นกวาดด้วยแท่งแม่เหล็กธรรมดา นั้นส่งผลให้นิวคลีโอไอด์ที่เกิดขึ้นมีโอกาสในการเกาะกลุ่มกันกับนิวคลีโอไอด์ข้างเคียงจนทำให้เกิดการเติบโตขึ้นเป็นอนุภาคขนาดใหญ่ได้ในที่สุด ดังนั้น การกระจายตัวของขนาดอนุภาคจึงมีลักษณะกว้างกว่าอนุภาคที่ได้จากการสังเคราะห์ด้วยวิธีโซโนเคมี [63] แต่อย่างไรก็ตาม อนุภาค PZ ที่สังเคราะห์ได้จากวิธีการตกตะกอนร่วมนในงานวิจัยนี้ก็ยังมีขนาดอนุภาคขนาดเล็กกว่าที่สังเคราะห์ได้ด้วยวิธีการทางเคมีอื่นๆ ในงานวิจัยที่ผ่านมา เปรียบเทียบได้ดังตารางที่ 4.11 เนื่องจากการสังเคราะห์ผลึก PZ ด้วยวิธีการตกตะกอนร่วมนในงานวิจัยนี้นั้นใช้สารละลายเบสที่มีความเข้มข้นมากกว่าการสังเคราะห์ผลึก PZ ด้วยวิธีการทางเคมีอื่นๆ ซึ่งเมื่อความเข้มข้นของสารละลายเบสมากก็จะส่งผลทำให้อนุภาคที่สังเคราะห์ได้นั้นมีขนาดเล็ก โดยการเพิ่มความเข้มข้นของสารละลายเบสไฮดรอกไซด์นี้จะไปส่งผลให้เกิดภาวะการอิ่มตัวอย่างยิ่งยวด (supersaturation) ของไอออนในสารละลายเมื่อสารตั้งต้นทำปฏิกิริยากันเกิดเป็นนิวคลีโอไอด์เกิดขึ้นจำนวนมาก ซึ่งในสภาวะเบสเข้มข้นนี้นิวคลีโอไอด์ที่เกิดขึ้นจะถูกจำกัดพื้นที่การเติบโตของผลึกทำให้การเติบโตขึ้นเป็นอนุภาคนั้นไม่เกิดการเกาะกันเป็นก้อน อนุภาคที่ได้จึงมีขนาดเล็กกว่าวิธีการทางเคมีที่สังเคราะห์ได้จากงานวิจัยอื่น [33, 55] ซึ่งสอดคล้องกับงานวิจัยของ F. Boschini ที่ทำการสังเคราะห์ผลึก BZ ด้วยวิธีการตกตะกอน [62] ดังอธิบายไว้แล้วก่อนหน้านี้

ตารางที่ 4.11 แสดงการเปรียบเทียบอุณหภูมิที่ใช้เผาแคลไซน์ ขนาดผลึก และขนาดอนุภาคโดยเฉลี่ยของผงผลึก PZ ที่สังเคราะห์ด้วยวิธีการตกตะกอนร่วม (งานวิจัยนี้) กับวิธีโซโนเคมี (งานวิจัยนี้) กับวิธีการทางเคมีจากงานวิจัยที่ผ่านมา

วิธีการทางเคมี	อุณหภูมิในการเผาแคลไซน์ (°C)	ขนาดผลึก (nm)	ขนาดอนุภาค (nm)
การตกตะกอนโดยใช้การ			
สลายตัวของยูเรีย [33]	600	14	20
ไมโครอิมัลชัน [36]	800	28.5	20
โซลเจล [30]	700	26	25
วิธีโซโนเคมี	900	9.36 ± 0.1	10.60 ± 2
วิธีการตกตะกอนร่วม	900	12.06 ± 0.2	19.31 ± 4

นอกจากทำการศึกษากการเกิดเฟสเพอร์อฟสไกต์และศึกษาลักษณะทางสัณฐานวิทยาของผงผลึก PZ แล้ว งานวิจัยนี้ได้ทำการตรวจสอบพฤติกรรมทางความร้อนของผงผลึกที่สังเคราะห์ได้ โดยการนำผงผลึก PZ ที่สังเคราะห์ได้จากวิธีการตกตะกอนร่วม เมื่อผ่านกระบวนการเผาแคลไซน์ที่อุณหภูมิ 900 °C ซึ่งมีขนาดอนุภาคอยู่ในระดับนาโนเมตร (nanocrystalline PbZrO<sub>3</sub>) มาทำการตรวจสอบพฤติกรรมทางความร้อนด้วยเทคนิคดิฟเฟอเรนเชียล สแกนนิ่ง แคลอริเมทรี (differential scanning calorimetry; DSC) ที่อุณหภูมิ 50-300 °C ใช้อัตราการขึ้น-ลงของอุณหภูมิเท่ากับ 10 °C/นาที ภายใต้สภาวะบรรยากาศไนโตรเจน โดยนำผลที่ได้มาทำการเปรียบเทียบกับผลพฤติกรรมทางความร้อนของเซรามิก PZ ที่มีขนาดอนุภาคอยู่ในระดับไมโครเมตร (micrometer size PbZrO<sub>3</sub>) ที่เตรียมได้จากปฏิกิริยาสถานะของแข็ง จากงานวิจัยที่ผ่านมา [27] ได้ผลดังแสดงในรูปที่ 4.20



รูปที่ 4.20 แสดงผลพฤติกรรมทางความร้อนจากเทคนิค DSC ของผงผลึก PZ ที่สังเคราะห์ได้จากวิธีการตกตะกอนร่วมที่อุณหภูมิแคลไซน์เท่ากับ  $900\text{ }^{\circ}\text{C}$  ซึ่งมีขนาดอนุภาคอยู่ในระดับนาโนเมตร (nanocrystalline  $\text{PbZrO}_3$ ) เปรียบเทียบกับเซรามิก PZ ที่เตรียมได้จากวิธีปฏิกิริยาสถานะของแข็ง ซึ่งมีขนาดอยู่ในระดับไมโครเมตร (micrometer size  $\text{PbZrO}_3$ )

จากรูปที่ 4.20 พบว่าเซรามิก PZ ที่มีขนาดอยู่ในระดับไมโครเมตรนั้นแสดงพีกการดูดความร้อน (endothermic peak) เกิดขึ้นที่บริเวณอุณหภูมิเท่ากับ  $231.14\text{ }^{\circ}\text{C}$  ซึ่งตรงกับอุณหภูมิคูรี ซึ่งเป็นอุณหภูมิที่เกิดการเปลี่ยนเฟสจากอโรธอมบิกไปเป็นคิวบิก โดยมีพลังงานที่ใช้ในการเปลี่ยนเฟสหรือพลังงานเอนทาลปี ( $\Delta H$ ) ซึ่งคำนวณได้จากพื้นที่ใต้พีก เท่ากับ  $4.0\text{ J/g}$  แต่ในช่วงอุณหภูมิเดียวกันคือ  $50\text{-}300\text{ }^{\circ}\text{C}$  กลับไม่พบพีกการดูดกลืนความร้อนหรือพีกเปลี่ยนเฟสดังกล่าวในผงผลึก PZ ที่มีขนาดอนุภาคอยู่ในระดับนาโนเมตร ที่เตรียมได้จากวิธีการตกตะกอนร่วม ซึ่งผลที่ได้นี้สอดคล้องกับผลพฤติกรรมทางความร้อนที่ได้จากอนุภาคนาโนเมตรของ PZ ที่สังเคราะห์ด้วยวิธีโซโนเคมี โดยการหายไปของพีกการดูดกลืนความร้อนนั้นเป็นผลมาจากอิทธิพลของกลุ่มไฮดรอกไซด์ไอออนที่เข้าไปแทรกตัวอยู่ในโครงสร้าง ซึ่งทำให้พีกการดูดกลืนความร้อนนั้นไม่สามารถตรวจวัดได้ ซึ่งผลของไฮดรอกไซด์ไอออนที่ได้นี้สอดคล้องกับการตรวจพบพีกของพันธะ O-H ที่เกิดจากกลุ่มไฮดรอกไซด์ไอออนที่ปรากฏในรูปแบบการดูดกลืนรังสีอินฟราเรด (รูปที่ 4.16) ซึ่งพบแถบการดูดกลืนของพันธะ O-H เกิดขึ้นในผงผลึกที่ผ่านการแคลไซน์สูงถึง  $900\text{ }^{\circ}\text{C}$  ซึ่งงานวิจัยของ P. Badheka และคณะ [47]

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

พบว่า กลุ่มไฮดรอกไซด์ไอออนที่อยู่ในโครงสร้างผลึกนี้สามารถกำจัดได้โดยการนำไปผ่านกระบวนการให้ความร้อนด้วยวิธีโซลโวลเคมี ที่อุณหภูมิ  $170\text{ }^{\circ}\text{C}$  เป็นเวลา 24 ชั่วโมง โดยใช้สารละลายไดเมทิลฟอร์มาไมด์ (dimethyl formamide; DMF) เป็นตัวทำละลาย ซึ่งสารละลาย DMF จะทำหน้าที่พา กลุ่มไฮดรอกไซด์ไอออนนั้นหลุดออกจากโครงสร้าง ซึ่งเมื่อทำการกำจัดไฮดรอกไซด์ไอออนเหล่านี้แล้ว ก็จะสามารถทำการตรวจพบฟิสิกการเปลี่ยนเฟสเกิดขึ้นในผลพฏิกกรรมทางความร้อนได้ที่บริเวณอุณหภูมิ  $T_c$  เช่นเดียวกับผลึกที่มีขนาดอนุภาคอยู่ในระดับไมโครเมตร

จากผลการสังเคราะห์ผงผลึกเพอโรฟสไกต์ PZ ด้วยวิธีการตกตะกอนร่วมนั้นแสดงให้เห็นว่า ผงผลึกเพอโรฟสไกต์ PZ ขนาดอนุภาคนาโนเมตรนั้นสามารถสังเคราะห์ให้เกิดเฟสบริสุทธิ์ได้ด้วยวิธีโซลโวลเคมีที่อุณหภูมิแคลไซน์เท่ากับ  $900\text{ }^{\circ}\text{C}$  เป็นเวลา 4 ชั่วโมง ซึ่งอุณหภูมิในการเผาแคลไซน์นั้นมีผลต่อการลดลงและการหายไปของเฟสกึ่งกลางเซอร์โคเนียมไฮดรอกไซด์โครงสร้างเตตระโกนอล ( $t\text{-ZrO}_2$  intermediate phase) และมีผลต่อการเกิดเฟสเพอโรฟสไกต์ของ PZ โดยสามารถอธิบายกลไกการเกิดเฟสเพอโรฟสไกต์ PZ ได้ดังสมการที่ (4.8)-(4.11) ซึ่งผงผลึก PZ ที่สังเคราะห์ได้ที่อุณหภูมิ  $900\text{ }^{\circ}\text{C}$  มีลักษณะทางสัณฐานวิทยาเป็นทรงกลมสม่ำเสมอทั้งหมด มีขนาดผลึกโดยเฉลี่ย (average crystalline size) เท่ากับ  $12.06 \pm 0.20\text{ nm}$  มีขนาดอนุภาคโดยเฉลี่ย (average particle size) เท่ากับ  $19.31 \pm 4\text{ nm}$  ซึ่งทั้งขนาดผลึกและขนาดอนุภาคที่ได้จากวิธีการตกตะกอนร่วมนี้มีขนาดใหญ่กว่าอนุภาค PZ ที่สังเคราะห์ได้จากวิธีโซลโวลเคมี เนื่องจากอิทธิพลของคลื่นอัลตราซาวด์ความเข้มสูง (คลื่นโซโน) ส่งผลให้เกิดพลังงานสูงและการแตกกระเปาะออกของฟองอากาศนั้น ก่อให้เกิดการปั่นกวนที่อยู่ในระดับไมโครอน (microscopic stirring) ไปทั่วทั้งบริเวณ ทำให้ผงผลึก PZ ที่สังเคราะห์ด้วยวิธีการโซลโวลเคมีนั้นมีการกระจายตัวของขนาดอนุภาคต่ำ ได้กราฟการกระจายตัวของขนาดอนุภาคในลักษณะแคบ (narrow size distribution) ซึ่งแตกต่างจากการปั่นกวนแบบธรรมดาทั่วไปที่ใช้ในวิธีการตกตะกอนร่วม จากนั้นเมื่อนำผงผลึกที่อุณหภูมิ  $900\text{ }^{\circ}\text{C}$  มาทำการตรวจสอบพฏิกกรรมทางความร้อนด้วยเทคนิค DSC แล้วพบว่าไม่ปรากฏฟิสิกการเปลี่ยนเฟสเกิดขึ้นในช่วงอุณหภูมิ  $100\text{-}300\text{ }^{\circ}\text{C}$  ซึ่งจากการวิเคราะห์แล้วเชื่อว่าการหายไปของฟิสิกการเปลี่ยนเฟสนี้เป็นผลมาจากอิทธิพลของไฮดรอกไซด์ไอออนซึ่งแทรกอยู่ในโครงสร้างผลึก ซึ่งพฏิกกรรมทางความร้อนที่ได้จากอนุภาคนาโนเมตรของ PZ ที่ได้จากการสังเคราะห์ด้วยวิธีการตกตะกอนร่วมนั้นเกิดในลักษณะเช่นเดียวกับผลพฏิกกรรมทางความร้อนที่ได้จากอนุภาค PZ ขนาดนาโนเมตรที่ได้จากวิธีโซลโวลเคมี

## 4.2 ผลการวิจัยและอภิปรายผลการวิจัยการสังเคราะห์ผงผลึกนาโนแบเรียมไททาเนต (BaTiO<sub>3</sub>) ด้วยวิธีโซโนเคมี

สำหรับในบทนี้จะกล่าวถึงผลการทดลองรวมถึงการวิเคราะห์ผลที่ได้จากการสังเคราะห์ผงผลึกแบเรียมไททาเนตด้วยวิธีการโซโนเคมีภายใต้สภาวะความเป็นเบสที่สูง โดยจะทำการศึกษาอิทธิพลของความเข้มข้นของสารตั้งต้น (Precursor concentrations) อัตราส่วนโดยโมลระหว่างแบเรียมต่อไทเทเนียม (Molar ratio of Ba : Ti) เวลาในการเกิดปฏิกิริยา (Sonication times) และความเข้มข้นของโซเดียมไฮดรอกไซด์ (NaOH) ซึ่งใช้เป็นสารพรีซิพิแทนท์ (Precipitant) ที่มีผลต่อผงผลึกแบเรียมไททาเนตที่เตรียมได้ จากนั้นจะทำการศึกษาโครงสร้างผลึก สัณฐานวิทยา และเอกลักษณ์ของผงผลึกแบเรียมไททาเนตที่เงื่อนไขต่างๆ กัน เพื่อทราบถึงสภาวะที่เหมาะสมในกระบวนการเตรียมผงผลึกแบเรียมไททาเนตด้วยวิธีโซโนเคมี โดยผงผลึกที่ได้นั้นจะต้องมีความบริสุทธิ์ที่สูงและมีขนาดอนุภาคที่เล็กอยู่ในระดับนาโนเมตรตามลำดับต่อไป

ซึ่งจากกลไกในการเกิดปฏิกิริยาของผงผลึกแบเรียมไททาเนตที่เกิดขึ้นภายในสารละลายแบเรียมคลอไรด์ไดไฮเดรต (BaCl<sub>2</sub>·2H<sub>2</sub>O) และสารละลายไทเทเนียมเตตระคลอไรด์ (TiCl<sub>4</sub>) ภายใต้สภาวะความเป็นเบสที่สูงที่พีเอช (pH) ประมาณ 14 นั้น สามารถอธิบายได้จากปฏิกิริยาโดยรวมดังนี้



### 4.2.1 ผลการศึกษาอิทธิพลของความเข้มข้นของสารตั้งต้น (Precursor concentrations)

#### 4.2.1.1 ผลการเตรียมสารละลายไทเทเนียม (Ti<sup>4+</sup> solution)

ในกระบวนการเตรียมสารละลายไทเทเนียมจะทำการเตรียมที่ความเข้มข้น 0.05 0.10 0.20 0.30 0.50 1 และ 2 โมลาร์ ตามลำดับ โดยในขั้นตอนแรกนั้นจะนำน้ำที่ปราศจากไอออน (DI water) ที่จะใช้ในกระบวนการทดลองนำมาต้มที่อุณหภูมิ 100 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 15 นาที เพื่อทำการกำจัดก๊าซคาร์บอนไดออกไซด์ (CO<sub>2</sub>) ออกไป เนื่องจากอาจเกิดการรวมตัวกัน (Formed) เป็นแบเรียมคาร์บอเนต (BaCO<sub>3</sub>) ซึ่งเป็นเฟสแปลกปลอมเกิดขึ้นได้ จากนั้นจะทำการปรับอุณหภูมิของน้ำปราศจากไอออนให้ต่ำกว่า 5 องศาเซลเซียส เพื่อให้ปฏิกิริยาที่เกิดขึ้นนั้นเกิดช้าลง หากไม่ทำการลดอุณหภูมิของน้ำปราศจากไอออนเมื่อเติมไทเทเนียมเตตระคลอไรด์ (TiCl<sub>4</sub>) ลงไปสารละลายไทเทเนียมที่ได้จะมีลักษณะสีขาวขุ่นซึ่งจะเกิดการรวมตัวเป็นไทเทเนียมไฮดรอกไซด์ในรูปที่ไม่สามารถละลายน้ำได้เกิดขึ้น นอกจากนี้ในขั้นตอนการเติมสารละลายไทเทเนียมเตตระคลอไรด์นั้นจะต้องค่อยๆ เติมน้ำลงไปอย่างช้าๆ พร้อมทั้งปั่นกววนตลอดเวลาจนได้สารละลายใสดังแสดงในรูปที่ 4.21 ซึ่งสามารถที่จะนำไปใช้งานในขั้นตอนต่อไปได้ หากทำการเติมสารละลายไทเทเนียมเตตระคลอไรด์เร็ว

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

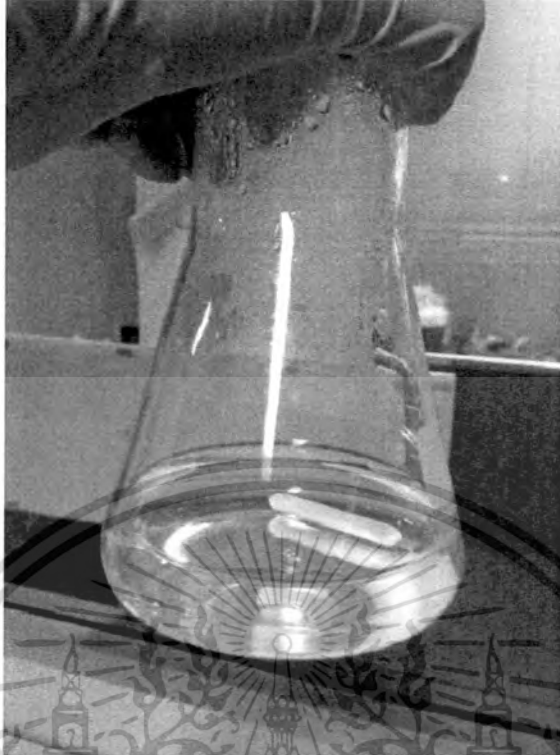
จนเกินไปสารละลายที่ได้จะมีลักษณะเป็นสีขาวขุ่นดังแสดงในรูปที่ 4.22 ซึ่งจะไม่สามารถนำไปใช้งานในขั้นตอนต่อไปได้ โดยในกระบวนการเตรียมสารละลายไทเทเนียม ( $Ti^{4+}$  solution) ที่ความเข้มข้นต่างๆ กันสามารถสรุปได้ดังตารางที่ 4.12

ตารางที่ 4.12 แสดงลักษณะของสารละลายไทเทเนียมที่เตรียมได้ที่ความเข้มข้นต่างๆ

ความเข้มข้นของไทเทเนียม (โมลาร์)	ลักษณะของสารละลายไทเทเนียมที่เตรียมได้
0.05	สารละลายใส
0.10	สารละลายใส
0.20	สารละลายใส
0.30	สารละลายใส
0.50	สารละลายใส
1	สารละลายสีขาวขุ่น
2	สารละลายสีขาวขุ่น

เพราะฉะนั้นผลของอุณหภูมิที่ใช้ในขั้นตอนการเตรียมสารละลายไทเทเนียมและอัตราเร็วของการหยดสารจึงเป็นปัจจัยที่มีผลต่อกระบวนการเตรียมสารละลายไทเทเนียม

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้



รูปที่ 4.21 แสดงลักษณะของสารละลายไทเทเนียมที่เตรียมได้โดยจะมีลักษณะเป็นสารละลายใสสามารถใช้เตรียมในขั้นตอนต่อไปได้



รูปที่ 4.22 แสดงลักษณะของสารละลายไทเทเนียมที่เตรียมได้โดยจะมีลักษณะเป็นสีขาวขุ่นไม่สามารถใช้เตรียมในขั้นตอนต่อไปได้

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

#### 4.2.1.2 ผลการเตรียมสารละลายแบเรียม ( $Ba^{2+}$ solution)

ต่อมาจึงทำการเตรียมสารละลายแบเรียมที่ความเข้มข้น 0.05 0.10 0.20 0.30 0.50 1 และ 2 โมลาร์ ตามลำดับ โดยในขั้นตอนแรกจะนำน้ำปราศจากไอออน (DI water) ที่จะใช้ในกระบวนการทดลองนำมาต้มที่อุณหภูมิ 100 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 15 นาที จากนั้นจึงปิดฝาให้สนิทแล้วทิ้งไว้ให้เย็นที่อุณหภูมิห้อง ต่อมาจึงทำการเติมแบเรียมคลอไรด์ไดไฮเดรต ( $BaCl_2 \cdot 2H_2O$ ) ลงไปพร้อมปั่นจนตลอดเวลากจนได้สารละลายใสซึ่งผลที่ได้จากกระบวนการเตรียมสารละลายแบเรียม ( $Ba^{2+}$  solution) ที่ความเข้มข้นต่างๆ กันนั้นสามารถสรุปได้ดังตารางที่ 4.13

ตารางที่ 4.13 แสดงลักษณะของสารละลายแบเรียมที่เตรียมได้ที่ความเข้มข้นต่างๆ

ความเข้มข้นของแบเรียม (โมลาร์)	ลักษณะของสารละลายแบเรียมที่เตรียมได้
0.05	ละลายหมดได้สารละลายใส
0.10	ละลายหมดได้สารละลายใส
0.20	ละลายหมดได้สารละลายใส
0.30	ละลายหมดได้สารละลายใส
0.50	ละลายหมดได้สารละลายใส
1	ละลายหมดได้สารละลายใส
2	ละลายไม่หมด

จากผลการทดลองที่ความเข้มข้นของแบเรียมเป็น 2 โมลาร์ พบว่าสารตั้งต้นแบเรียมคลอไรด์ไดไฮเดรตที่เติมลงไปนั้นจะไม่สามารถละลายได้หมดดังแสดงในรูปที่ 4.23 อาจเนื่องมาจากความเข้มข้นที่ใช้ในการเตรียมสารละลายแบเรียมนั้นมีค่าสูงจนเกินไป

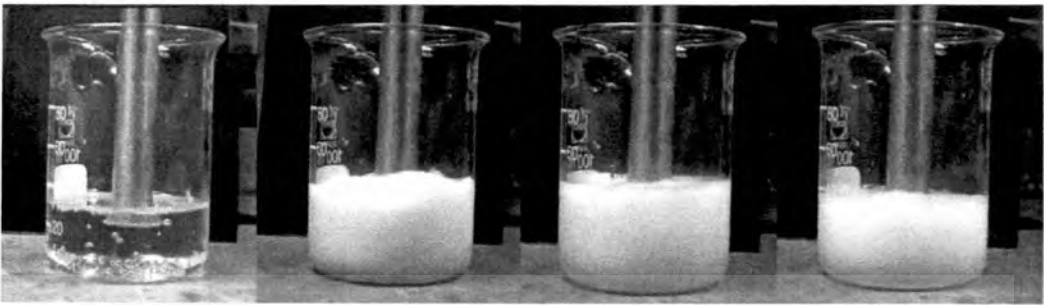


รูปที่ 4.23 แสดงลักษณะของสารละลายแบเรียมที่เตรียมได้โดยจะละลายไม่หมดซึ่งไม่สามารถใช้เตรียมในขั้นตอนต่อไปได้

หลังจากนั้นจึงนำสารละลายไทเทเนียม ( $Ti^{4+}$  solution) และสารละลายแบเรียม ( $Ba^{2+}$  solution) ที่เตรียมได้ข้างต้นนั้นมาทำการผสมเข้าด้วยกันพร้อมปั่นจนตลอดเวลาจนได้สารละลายใส จากนั้นจึงเทใส่ลงในแชมเบอร์ (Chamber) และเติมสารละลายโซเดียมไฮดรอกไซด์ (NaOH) ความเข้มข้น 12 โมลาร์ ลงไปปริมาณมากเกินพอ แล้วจึงทำการโซโนภายใต้สภาวะแก๊สอาร์กอน (Ar gas) โดยจะทำการเปลี่ยนแปลงเวลาในการเกิดปฏิกิริยาที่แตกต่างกัน พบว่าลักษณะของสารตัวอย่างที่ได้ จะเกิดการเปลี่ยนแปลงดังแสดงในรูปที่ 4.24 หลังจากทำการโซโนเสร็จแล้วพบว่าสารตัวอย่างที่ได้จะมีสีขาวขุ่นและเกิดตะกอนสีขาวเกิดขึ้นดังแสดงในรูปที่ 4.25 ต่อมาจึงนำสารตัวอย่างที่ได้ไปทำการปั่นจนและล้างด้วยกรดฟอร์มิก (Formic acid) ความเข้มข้น 0.1 โมลาร์ เพื่อกำจัดแบเรียมคาร์บอเนต ( $BaCO_3$ ) ที่หลงเหลืออยู่ในระบบ และล้างด้วยน้ำปราศจากไอออน (DI water) จนได้สารละลายที่เป็นกลาง (พีเอช (pH) ประมาณ 7) หลังจากนั้นนำผลิตภัณฑ์ (Product) ที่ได้ไปอบให้แห้งจะได้ผงผลึกที่มีลักษณะเป็นสีขาว

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

Sonication times



รูปที่ 4.24 แสดงลักษณะของสารตัวอย่างที่ได้เมื่อเวลาในการเกิดปฏิกิริยาเปลี่ยนแปลงไป

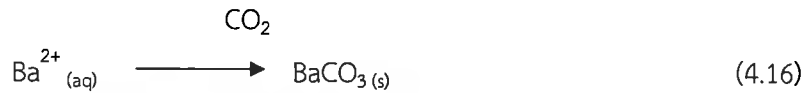
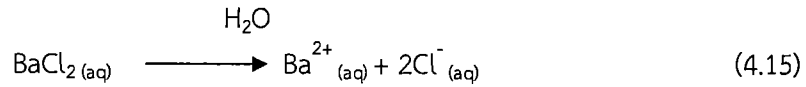
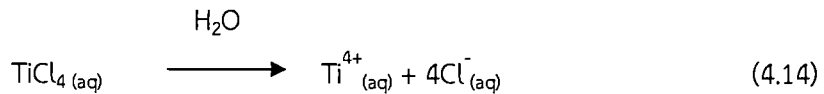


รูปที่ 4.25 แสดงลักษณะของสารตัวอย่างที่ได้เมื่อเวลาในการเกิดปฏิกิริยา 30 นาที

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า  
ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

ดังนั้นในงานวิจัยนี้จึงทำการสังเคราะห์ผงผลึกแบเรียมไททาเนตด้วยวิธีโซโนเคมีโดยจะทำการศึกษาอิทธิพลของความเข้มข้นของสารตั้งต้น (Precursor concentrations) ที่ 0.05 0.10 0.20 0.30 และ 0.50 โมลาร์ ตามลำดับ ซึ่งจะทำให้การเตรียมที่อัตราส่วนโดยโมลระหว่างแบเรียมต่อไทเทเนียม (Molar ratio of Ba : Ti) เป็น 1 : 1 และใช้เวลาในการเกิดปฏิกิริยา 30 นาที แล้วใช้ความเข้มข้นของโซเดียมไฮดรอกไซด์ 12 โมลาร์ เป็นสารพรีซิพิแทนท์ (Precipitant)

ทำการตรวจสอบชนิดเฟสที่เกิดขึ้นและโครงสร้างของผงผลึกที่เตรียมได้ด้วยเทคนิคการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ (X-ray diffraction; XRD) จากผลการทดลองพบว่าที่ความเข้มข้นของสารตั้งต้นเป็น 0.05 โมลาร์ จะยังไม่พบเฟสบริสุทธิ์ของแบเรียมไททาเนต ( $BaTiO_3$ ) ซึ่งเป็นเฟสที่ต้องการแต่จะพบเฟสแปลกปลอม (Pyrochlore phase) เกิดขึ้น เมื่อนำไปเปรียบเทียบกับแฟ้มข้อมูลมาตรฐานพบว่ามีการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ที่สอดคล้องกับฐานข้อมูลมาตรฐาน JCPDS หมายเลข 41-0373 ของแบเรียมคาร์บอเนต ( $BaCO_3$ ) ดังแสดงในรูปที่ 4.26 อาจเนื่องมาจากที่ความเข้มข้นของสารตั้งต้นเป็น 0.05 โมลาร์ นั้นมีความเข้มข้นที่น้อยจนเกินไปจึงส่งผลทำให้ปริมาณไอออนของไทเทเนียมและไอออนของแบเรียมที่เกิดขึ้นจึงมีปริมาณที่น้อยดังสมการที่ 4.22 และ 4.23 ซึ่งโอกาสที่ไอออนของไทเทเนียมและไอออนของแบเรียมจะเกิดการรวมตัวกัน (Formed) เป็นแบเรียมไททาเนตนั้นจึงยาก ดังนั้นไอออนของแบเรียมจึงไปจับกับคาร์บอนไดออกไซด์ ( $CO_2$ ) ที่อยู่ในอากาศแล้วเกิดการรวมตัว เป็นแบเรียมคาร์บอเนตเกิดขึ้นได้ง่ายกว่าดังสมการที่ 4.14 เฟสที่เกิดขึ้นจึงพบเฟสของแบเรียมคาร์บอเนตเกิดขึ้นเด่นชัด ส่วนไอออนของไทเทเนียมที่หลงเหลืออยู่ในระบบนั้นก็จะถูกชะล้างออกไปในขั้นตอนสุดท้ายซึ่งผลที่ได้จะสอดคล้องกับงานวิจัยของ H.S. Lee และคณะ [65] ที่ได้ทำการเตรียมอนุภาคแบเรียมไททาเนตด้วยวิธีการตกตะกอน (Precipitation) จากการศึกษาอิทธิพลของความเข้มข้นของสารตั้งต้นที่เปลี่ยนแปลงไป (จาก 0.10 ถึง 0.40 โมลาร์) ผลที่ได้จากเทคนิค XRD พบว่าที่ความเข้มข้นของสารตั้งต้นเป็น 0.10 โมลาร์ จะยังไม่พบเฟสของแบเรียมไททาเนตที่ต้องการแต่จะพบแปลกปลอมของแบเรียมคาร์บอเนตเกิดขึ้น และเมื่อความเข้มข้นของสารตั้งต้นเพิ่มขึ้นเป็น 0.20 โมลาร์ พบว่าได้เฟสที่มีความบริสุทธิ์ของแบเรียมไททาเนตเกิดขึ้น โดยจะมีโครงสร้างเป็นแบบคิวบิก (Cubic structure) และยังคงพบเฟสของแบเรียมคาร์บอเนตหลงเหลืออยู่เพียงเล็กน้อยอีกด้วย โดยที่ความเข้มข้นของสารตั้งต้น 0.40 โมลาร์ พบว่าเฟสแปลกปลอมของแบเรียมคาร์บอเนตก็จะหายไป



ต่อมาจึงเพิ่มความเข้มข้นของสารตั้งต้นเป็น 0.20 โมลาร์ และ 0.30 โมลาร์ พบว่าจะเริ่มเกิดเฟสของแบเรียมไททาเนตที่เด่นชัดมากขึ้นที่มุม  $2\theta$  เท่ากับ  $22^\circ$   $31^\circ$   $38^\circ$   $44^\circ$   $50^\circ$   $55^\circ$   $65^\circ$   $70^\circ$   $74^\circ$  และ  $78^\circ$  ซึ่งจะสอดคล้องกับระนาบ (1 0 0) (1 1 0) (1 1 1) (2 0 0) (2 1 0) (2 1 1) (2 2 0) (3 0 0) (3 1 0) และ (3 1 1) ตามลำดับ เมื่อนำไปเปรียบเทียบกับแฟ้มข้อมูลมาตรฐานพบว่ามีการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ที่สอดคล้องกับฐานข้อมูลมาตรฐาน JCPDS หมายเลข 31-0174 ซึ่งมีโครงสร้างเป็นแบบเพอโรฟสไกต์ (Perovskite structure) ในระบบผลึกคิวบิก (Cubic) [66] โดยมีค่าแลตทิซพารามิเตอร์  $a = 4.0310 \text{ \AA}$  เพราะเมื่อความเข้มข้นของสารตั้งต้นเพิ่มมากขึ้นจะส่งผลทำให้ปริมาณไอออนของไทเทเนียม ( $\text{Ti}^{4+}$  ion) และไอออนของแบเรียม ( $\text{Ba}^{2+}$  ion) นั้นมีปริมาณที่มากขึ้นด้วยโอกาสที่จะเกิดการรวมตัวกัน (Formed) เป็นแบเรียมไททาเนตก็จะง่ายขึ้น ดังนั้นจากผลที่ได้จึงทำให้พบเฟสของแบเรียมไททาเนตที่เด่นชัดมากขึ้น แต่อย่างไรก็ตามยังพบเฟสแปลกปลอม (Pyrochlore phase) ของแบเรียมคาร์บอเนตเกิดขึ้นที่มุม  $2\theta$  เท่ากับ  $24^\circ$  ซึ่งสอดคล้องกับระนาบ (1 1 1) หลงเหลืออยู่เพียงเล็กน้อยอีกด้วย อาจเนื่องมาจากในขั้นตอนของการทดลองนั้นจะทำการเตรียมสารตัวอย่างในระบบเปิด (Open system) จึงทำให้ก๊าซคาร์บอนไดออกไซด์ ( $\text{CO}_2$ ) ที่อยู่ในอากาศเข้ามารบกวนการเกิดปฏิกิริยาและเกิดการรวมตัวกันเป็นเฟสแปลกปลอมของแบเรียมคาร์บอเนตเกิดขึ้นได้ เพราะฉะนั้นวิธีการแก้ปัญหา นี้ คือ จะต้องทำการเตรียมสารตัวอย่างในระบบปิด (Closed system) และทำการพ่นก๊าซอาร์กอน (Ar gas) เพื่อลดปริมาณก๊าซคาร์บอนไดออกไซด์ที่มีอยู่ในระบบ โดยสามารถนำมาคำนวณหาสัดส่วนของเฟสเพอโรฟสไกต์ (% wt perovskite) ได้จากสมการที่ 4.17

$$\% \text{ wt perovskite} = \frac{I_{\text{perovskite}}}{I_{\text{Perovskite}} + I_{\text{BaCO}_3}} \times 100 \quad (4.17)$$

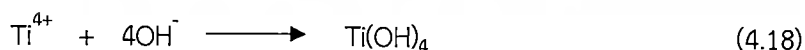
เมื่อ % wt perovskite คือ สัดส่วนของเฟสเพอโรฟสไกต์ (%)

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

$I_{\text{perovskite}}$	คือ ความเข้มของพีคที่สูงที่สุดของเพอโรฟสไกต์ $\text{BaTiO}_3$ (a.u.)
$I_{\text{BaCO}_3}$	คือ ความเข้มของพีคที่สูงที่สุดของเฟสแลกเปลี่ยน $\text{BaCO}_3$ (a.u.)

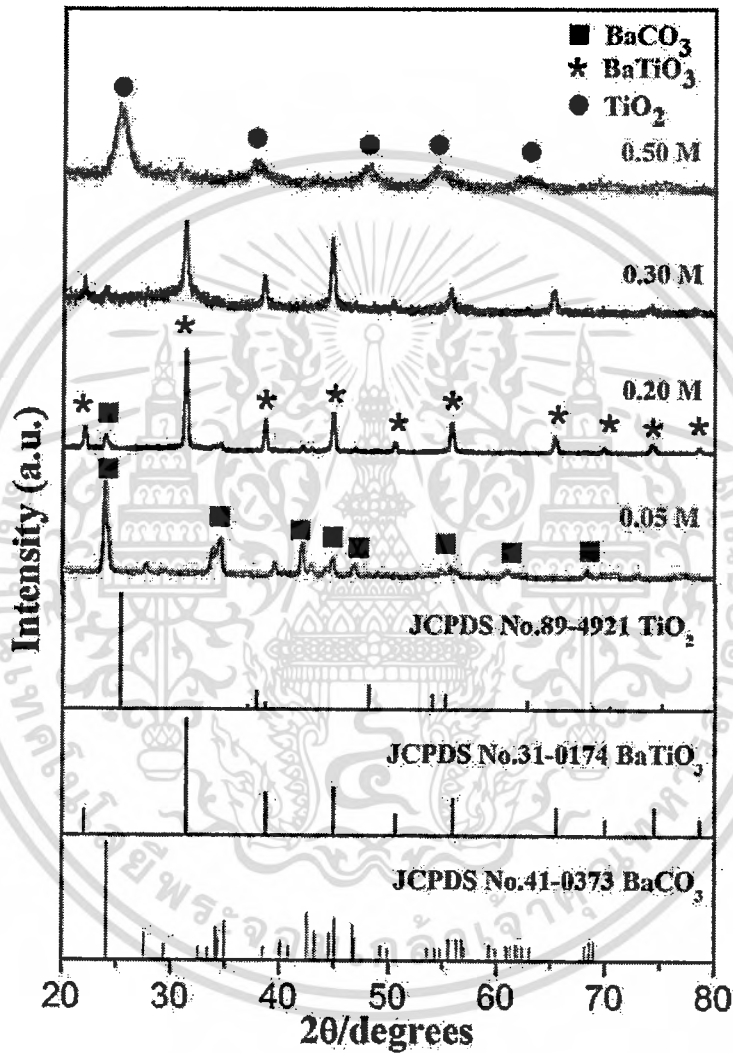
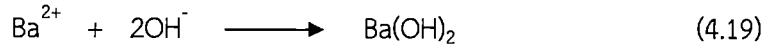
ซึ่งผลที่ได้จากการคำนวณหาสัดส่วนของเฟสเพอโรฟสไกต์ที่ความเข้มข้นของสารตั้งต้นเป็น 0.20 โมลาร์ และ 0.30 โมลาร์ จะแสดงในตารางที่ 4.14 โดยที่ความเข้มข้นของสารตั้งต้นเป็น 0.20 โมลาร์ พบว่ามีสัดส่วนของเฟสเพอโรฟสไกต์ที่สูงที่สุด ซึ่งจะสอดคล้องกับงานวิจัยของ M. Xu และคณะ [67] ที่ได้ทำการสังเคราะห์ผงผลึกแบเรียมไททานเตต ( $\text{BaTiO}_3$ ) ด้วยกระบวนการโซโนเคมี ซึ่งจะทำการศึกษาผลของความเข้มข้นของสารตั้งต้นที่แตกต่างกัน และใช้อัตราส่วนโดยโมลระหว่างแบเรียมต่อไทเทเนียมเป็น 1 : 1 แล้วใช้เวลาในการเกิดปฏิกิริยา 40 นาที จากผลการตรวจสอบด้วยเทคนิค XRD ของผงผลึกแบเรียมไททานเตต เมื่อใช้ความเข้มข้นของสารตั้งต้น 0.20 โมลาร์ พบว่าได้เฟสบริสุทธิ์ของแบเรียมไททานเตตเกิดขึ้น โดยจะมีโครงสร้างเป็นแบบคิวบิก (Cubic structure) นอกจากนี้ยังพบเฟสแลกเปลี่ยนของแบเรียมคาร์บอเนต ( $\text{BaCO}_3$ ) ปนเปื้อนอยู่ด้วย ซึ่งสารปนเปื้อนนี้สามารถกำจัดออกได้โดยการนำน้ำที่ปราศจากไอออนที่จะใช้ในการทดลองมาทำการต้มที่อุณหภูมิ 100 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 15 นาที และทำการเตรียมสารตัวอย่างในระบบปิด (Closed system)

หลังจากนั้นเมื่อเพิ่มความเข้มข้นของสารตั้งต้นเป็น 0.50 โมลาร์ จะพบเฟสแลกเปลี่ยนเกิดขึ้น ที่มุม  $2\theta$  เท่ากับ  $25^\circ$ ,  $37^\circ$ ,  $48^\circ$ ,  $53^\circ$  และ  $62^\circ$  ตามลำดับ เมื่อนำไปเปรียบเทียบกับไฟล์ข้อมูลมาตรฐานพบว่าจะมีรูปแบบการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ที่สอดคล้องกับฐานข้อมูลมาตรฐาน JCPDS หมายเลข 89-4921 ของไทเทเนียมไดออกไซด์ ( $\text{TiO}_2$ ) อาจเนื่องมาจากการที่ความเข้มข้นของสารตั้งต้นเพิ่มมากขึ้นจึงส่งผลทำให้ปริมาณไอออนของไทเทเนียม ( $\text{Ti}^{4+}$  ion) และไอออนของแบเรียม ( $\text{Ba}^{2+}$  ion) ที่เกิดขึ้นมีจำนวนมาก ดังนั้นไอออนของไทเทเนียมที่มากเกินไปจะไปจับกับไฮดรอกไซด์แล้วจึงเกิดการรวมตัว (Formed) เป็นไทเทเนียมไฮดรอกไซด์เกิดขึ้นซึ่งจะเกิดได้เร็วกว่าดังสมการที่ 4.18 เพราะฉะนั้นเมื่อได้รับพลังงานเข้าไปทำให้โอกาสในการรวมตัวเป็นไทเทเนียมไดออกไซด์ก็จะง่ายขึ้น จึงส่งผลทำให้ผลที่ได้จากเทคนิค XRD พบพีคของไทเทเนียมไดออกไซด์เกิดขึ้น



ส่วนไอออนของแบเรียมที่มากเกินไปนั้นจะเข้าไปจับกับไฮดรอกไซด์แล้วเกิดการรวมตัวกัน (Formed) เป็นแบเรียมไฮดรอกไซด์เกิดขึ้นดังสมการที่ 2.7 เมื่อได้รับพลังงานเข้าไปทำให้โอกาสในการรวมตัวเป็นแบเรียมออกไซด์ ( $\text{BaO}$ ) ก็ง่ายขึ้น แต่อย่างไรก็ตามไอออนของแบเรียมบางส่วนก็จะไปจับกับคาร์บอนไดออกไซด์ ( $\text{CO}_2$ ) ที่อยู่ในอากาศแล้วเกิดการรวมตัวกันเป็นแบเรียมคาร์บอเนต

เกิดขึ้นด้วย ซึ่งปริมาณของแบเรียมออกไซด์และแบเรียมคาร์บอเนต ( $\text{BaCO}_3$ ) ที่เกิดขึ้นนั้นอาจมีปริมาณที่น้อยมากจึงไม่สามารถที่จะตรวจวัดได้



รูปที่ 4.26 แสดงรูปแบบการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ของผงผลึกแบเรียมไททาเนตที่ความเข้มข้นของสารตั้งต้นต่างๆ

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

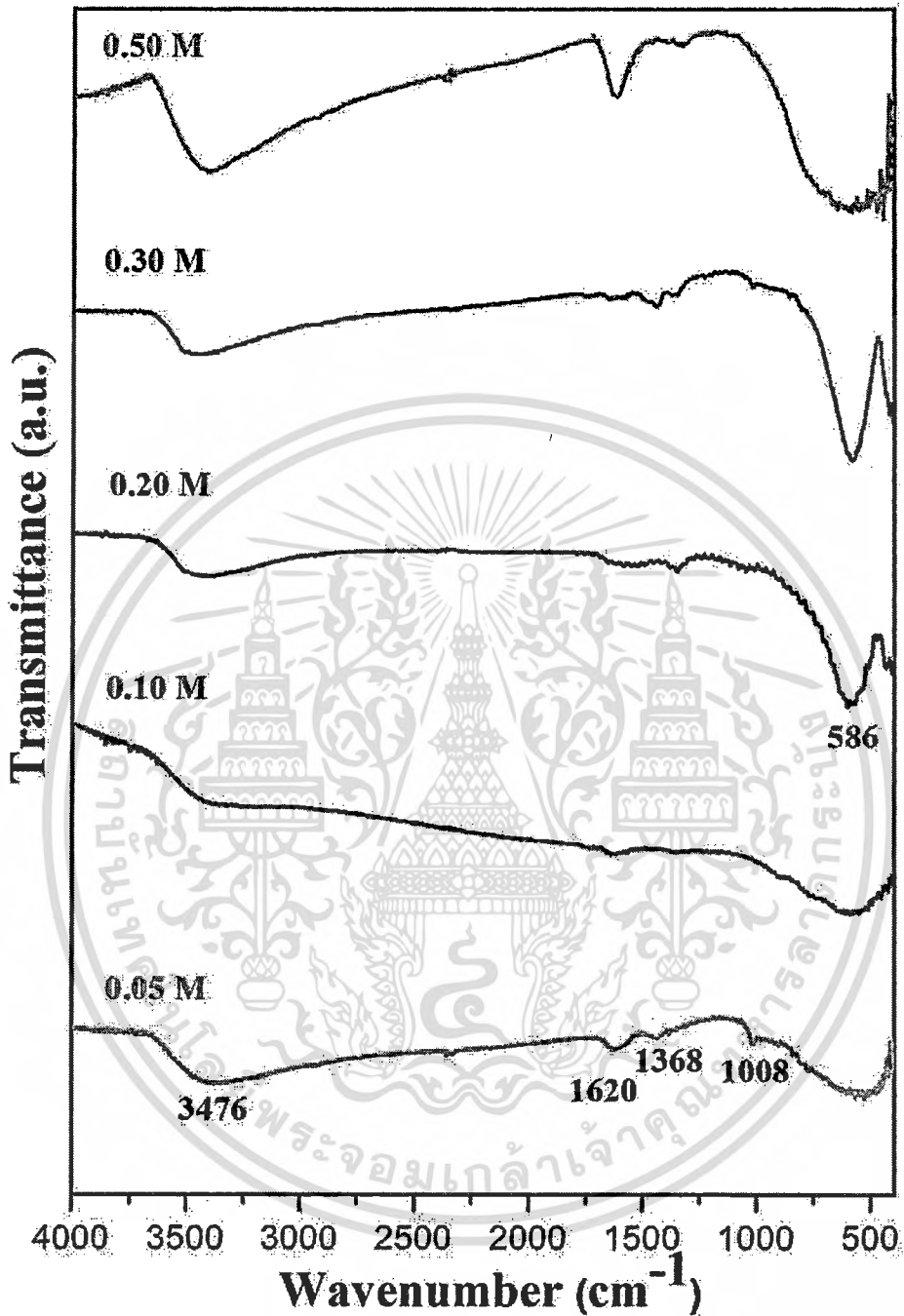
ตารางที่ 4.14 แสดงค่าสัดส่วนของเฟสเพอโรฟสไกต์ของผงผลึกแบเรียมไททานेटที่ความเข้มข้นของสารตั้งต้นต่างๆ กัน

ความเข้มข้นของสารตั้งต้น (โมลาร์)	สัดส่วนของเฟสเพอโรฟสไกต์ (%)
0.20	87.46
0.30	82.12

**หมายเหตุ** ค่าแลตทิซพารามิเตอร์ของแบเรียมไททานेटจากฐานข้อมูลมาตรฐาน JCPDS หมายเลข 31-0174 ซึ่งมีโครงสร้างเป็นแบบคิวบิก (Cubic structure) โดยมีค่าแลตทิซพารามิเตอร์ที่  $a = 4.0310 \text{ \AA}$

ต่อมาเมื่อนำไปตรวจสอบเอกลักษณ์ด้วยเทคนิคฟูเรียร์ทรานสฟอร์มอินฟราเรดสเปกโทรสโกปี (FT-IR) ของผงผลึกแบเรียมไททานेटที่เตรียมได้ โดยจะทำการวิเคราะห์ในช่วงความถี่ 400-4,000 (เซนติเมตร)<sup>-1</sup> แล้วทำการศึกษาอิทธิพลของความเข้มข้นของสารตั้งต้นที่เปลี่ยนแปลงไปดังแสดงในรูปที่ 2.7 จากผลการทดลองพบว่าที่ความเข้มข้นของสารตั้งต้นเป็น 0.05 โมลาร์ จะพบการสั่นแบบยืดหด (Stretching) และแบบบิดงอ (Bending) ของพันธะ O-H เกิดขึ้นภายในโมเลกุลของน้ำ (H<sub>2</sub>O) ที่เลขคลื่นประมาณ 3,476 (เซนติเมตร)<sup>-1</sup> และ 1,620 (เซนติเมตร)<sup>-1</sup> ตามลำดับ [68, 69] นอกจากนี้ที่เลขคลื่น 1,008 และ 1,368 (เซนติเมตร)<sup>-1</sup> ยังพบการสั่นแบบยืดหดของพันธะ C-O ของแบเรียมคาร์บอเนต (BaCO<sub>3</sub>) ซึ่งเป็นเฟสแปลกปลอม (Pyrochlore phase) ที่หลงเหลืออยู่ในระบบอีกด้วย [44] แต่จะยังไม่พบการสั่นแบบยืดหดของพันธะ Ti-O ของออกตะฮีดรอล TiO<sub>6</sub> เกิดขึ้น ซึ่งจะสอดคล้องกับผลที่ได้จากเทคนิค XRD โดยจะยังไม่พบเฟสบริสุทธิ์ของแบเรียมไททานेटเกิดขึ้น แต่พบว่าเฟสที่เกิดขึ้นนี้เป็นเฟสของแบเรียมคาร์บอเนตซึ่งเป็นเฟสแปลกปลอม เมื่อความเข้มข้นของสารตั้งต้นเพิ่มมากขึ้นเป็น 0.20 โมลาร์ และ 0.30 โมลาร์ จะพบพีคการสั่นแบบยืดหดของพันธะ Ti-O ของออกตะฮีดรอล TiO<sub>6</sub> เกิดขึ้นที่เลขคลื่น 586 (เซนติเมตร)<sup>-1</sup> โดยมีลักษณะของพีคที่แหลม (Sharp) มากขึ้นและมีความเข้มของพีคค่อนข้างสูงซึ่งจะบ่งบอกถึงโอกาสในการเกิด Ti-O ของโครงสร้างเพอโรฟสไกต์ (Perovskite structure) ได้ [70] นอกจากนี้ที่ความเข้มข้นของสารตั้งต้นเป็น 0.50 โมลาร์ จากผลการทดลองจะพบการสั่นของพีคที่เลขคลื่นประมาณ 400-600 (เซนติเมตร)<sup>-1</sup> ซึ่งพบว่าลักษณะของพีคที่เกิดขึ้นนี้มีลักษณะปลายพีคที่ค่อนข้างกว้างซึ่งแสดงให้เห็นว่าโอกาสในการเกิด Ti-O ของโครงสร้างเพอโรฟสไกต์นั้นมีค่าลดน้อยลง โดยจากผลที่ได้นี้จะสอดคล้องกับผลที่ได้จากการตรวจสอบด้วยเทคนิค XRD ซึ่งพบว่าเฟสที่เกิดขึ้นนี้เป็นเฟสของไทเทเนียมไดออกไซด์ (TiO<sub>2</sub>) ซึ่งเป็นเฟสแปลกปลอม

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้



รูปที่ 4.27 แสดงผลจาก IR spectra ของผงลิกแบะเรียมไททานเนตที่ความเข้มข้นของสารตั้งต้นต่างๆกัน

หลังจากทำการสังเคราะห์ผงลิกแบะเรียมไททานเนตด้วยวิธีการโซโนเคมีได้ผงลิกที่มีความบริสุทธิ์แล้ว จากนั้นจะนำผงลิกที่ได้ไปตรวจสอบสัณฐานวิทยาโดยใช้กล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด (SEM) จากผลการทดลองพบว่าที่ความเข้มข้นของสารตั้งต้นเป็น 0.05 โมลาร์ และ 0.10 โมลาร์ อนุภาคที่ได้จะมีลักษณะเป็นทรงกลมที่มีขนาดเล็กรวมตัวเป็นเนื้อเดียวกันและมีการเอกลากรนเป็นเอกลากรที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่นิยมนำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

กระจายค่อนข้างไม่สม่ำเสมอ ซึ่งจากผลที่ได้จากเทคนิค XRD พบว่าเฟสที่เกิดขึ้นนี้เป็นเฟสของแบเรียมคาร์บอเนต ( $\text{BaCO}_3$ ) ซึ่งเป็นเฟสแปลกปลอม (Pyrochlore phase) ดังแสดงในรูปที่ 4.28 (a-b) และเมื่อความเข้มข้นของสารตั้งต้นเพิ่มขึ้นเป็น 0.20 โมลาร์ และ 0.30 โมลาร์ ตามลำดับ ดังแสดงในรูปที่ 2.8 (c-d) พบว่าลักษณะของอนุภาคที่ได้จะมีลักษณะเป็นทรงกลมซึ่งเกิดจากอนุภาคขนาดเล็กที่มีขนาดอนุภาคประมาณ 5-10 นาโนเมตร เกาะรวมตัวกันเป็นอนุภาคที่มีขนาดใหญ่ขึ้น โดยมีขนาดอนุภาคเฉลี่ยประมาณ  $95.31 \pm 12.98$  นาโนเมตร และ  $68.38 \pm 17.09$  นาโนเมตร ตามลำดับ เมื่อความเข้มข้นของไทเทเนียมเพิ่มมากขึ้นพบว่าขนาดของอนุภาคที่ได้นั้นจะมีขนาดเล็กลงและมีการกระจายตัวที่ค่อนข้างสม่ำเสมอ ดังแสดงในรูปที่ 4.29 เนื่องมาจากเมื่อใช้ความเข้มข้นของสารตั้งต้นที่น้อยจะส่งผลทำให้จำนวนนิวคลีโอ (Nuclei) ที่เกิดขึ้นนั้นมีจำนวนที่น้อยจึงทำให้โอกาสที่จะเกิดการรวมตัว (Formed) กันเป็นผลึกนั้นค่อนข้างยากมากขึ้นดังนั้นจึงส่งผลทำให้อนุภาคที่ได้นั้นมีขนาดใหญ่ แต่เมื่อความเข้มข้นของสารตั้งต้นเพิ่มมากขึ้นพบว่าจำนวนนิวคลีโอที่เกิดขึ้นนั้นมีจำนวนมากขึ้นด้วย จึงส่งผลทำให้โอกาสที่จะเกิดการรวมตัวกันเป็นผลึกก็จะง่าย แต่เมื่อมีปริมาณนิวคลีโอมากก็จะส่งผลทำให้ผลึกที่ได้นั้นมีขนาดอนุภาคที่เล็กอีกด้วย โดยเมื่อใช้ความเข้มข้นของสารตั้งต้นเป็น 0.20 โมลาร์ พบว่ามีเปอร์เซ็นต์การกระจายตัวของอนุภาคที่ค่อนข้างแคบที่สุดดังรูปที่ 4.30

ซึ่งจะสอดคล้องกับงานวิจัยของ M. Xu และคณะ [67] ได้ทำการสังเคราะห์อนุภาคนาโนของผงผลึกแบเรียมไททาเนตด้วยวิธีโซโนเคมี โดยจะศึกษาความเข้มข้นที่ใช้ในการเกิดปฏิกิริยาที่แตกต่างกัน แล้วใช้เวลาในการเกิดปฏิกิริยา 40 นาที พบว่าอนุภาคที่ได้จะมีลักษณะเป็นทรงกลมที่มีขนาดเล็กกว่าการเตรียมด้วยวิธีการอื่น โดยมีขนาดอนุภาคเฉลี่ยอยู่ในระดับไมครอน (600–800 นาโนเมตร) ถึงระดับนาโนเมตร (60–70 นาโนเมตร) เมื่อความเข้มข้นในการเกิดปฏิกิริยาเพิ่มมากขึ้น (จาก 0.10 ถึง 0.75 โมลาร์) นอกจากนี้ยังพบว่ามี การกระจายตัวที่แคบและสม่ำเสมออีกด้วย เพราะฉะนั้นจากผลที่ได้จากงานวิจัยของ M. Xu และคณะ [67] เมื่อนำมาเปรียบเทียบกับงานวิจัยนี้พบว่าที่ความเข้มข้นของสารตั้งต้น 0.20 โมลาร์ นั้นเป็นสัดส่วนที่ดีที่สุดในการเตรียมผงผลึกที่เหมือนกัน แต่ขนาดอนุภาคที่ได้จากงานวิจัยนี้จะมีลักษณะทรงกลมที่มีขนาดอนุภาคที่เล็กกว่า อาจเนื่องมาจากความเข้มข้นของโซเดียมไฮดรอกไซด์ที่ใช้ในงานวิจัยนี้มีความเข้มข้นที่สูงกว่าจึงทำให้อัตราเร็วในการตกตะกอนเร็วมากขึ้นจึงส่งผลทำให้อนุภาคที่ได้มีขนาดที่เล็กกว่าดังแสดงในตารางที่ 4.15 นอกจากนี้จากงานวิจัยของ Y. Mao และคณะ [71] ได้ทำการเตรียมอนุภาคนาโนแบเรียมไททาเนตด้วยกระบวนการโซลโวเทอร์มอล (Solvothermal synthesis) จากสารตั้งต้นแบเรียมไฮดรอกไซด์ออกไซด์ไฮเดรต ( $\text{Ba(OH)}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ ) และไทเทเนียมบิวทอกไซด์ ( $\text{Ti(OBu)}_4$ ) จากผลการศึกษาการเปลี่ยนแปลงความเข้มข้นของสารละลาย ( $\text{Ba(OH)}_2$ )/ $\text{H}_2\text{O}$  และสารละลาย ( $\text{Ti(OBu)}_4$ )/ $\text{C}_6\text{H}_{14}$  ที่ 0.20 โมลาร์ และ 1 โมลาร์ ในกระบวนการเจริญเติบโตของอนุภาคที่ความเข้มข้นของสารตั้งต้น 0.20 โมลาร์ อนุภาคที่ได้จะมีขนาดใหญ่โดยมีขนาดอนุภาคประมาณ 200 นาโนเมตร เมื่อความเข้มข้นของสารตั้งต้นเพิ่มขึ้นเป็น 1 โมลาร์ พบว่าขนาดของผงผลึกแบเรียมไททาเนตมีขนาดที่เล็กลง โดยมีขนาดอนุภาคประมาณ 100 นาโนเมตร และมีการกระจายตัวที่ดีขึ้น แสดงให้เห็นว่าการเพิ่มความเข้มข้น

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

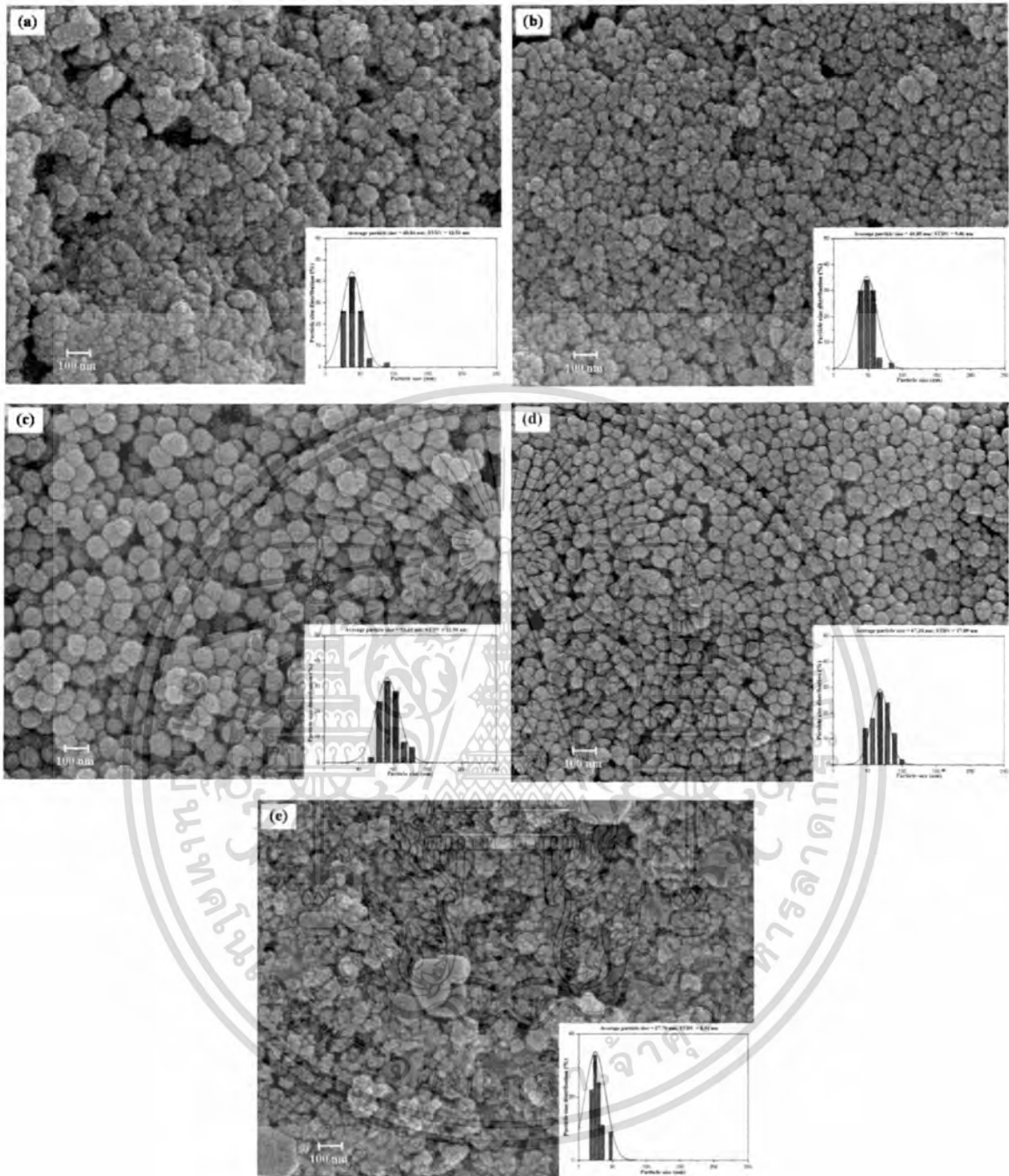
ของสารตั้งต้นให้สูงขึ้นจนเกินจุดอิ่มตัวนั้นจะทำให้การเกิดนิวคลีเอชัน (Nucleations) เกิดง่ายขึ้นจึงส่งผลทำให้อนุภาคแบเรียมไททาเนตที่เตรียมได้มีขนาดเล็ก ซึ่งจะแตกต่างกับงานวิจัยนี้ คือ ในการสังเคราะห์ผงผลึกด้วยวิธีโซโนเคมีนี้จะใช้ความเข้มข้นของสารตั้งต้นที่น้อยกว่าและขนาดอนุภาคที่ได้จะมีขนาดเล็กกว่า นอกจากนี้ยังมีการกระจายตัวของอนุภาคที่แคบและสม่ำเสมออีกด้วย

นอกจากนี้ที่ความเข้มข้นของสารตั้งต้นเป็น 0.50 โมลาร์ พบว่าลักษณะของอนุภาคที่ได้ค่อนข้างแตกต่างกันอย่างเห็นได้ชัดโดยจะมีอนุภาคขนาดเล็กและขนาดใหญ่ปะปนกันอยู่ ซึ่งอนุภาคที่มีขนาดใหญ่นี้อาจจะเป็นไทเทเนียมไดออกไซด์ ( $\text{TiO}_2$ ) ซึ่งเป็นเฟสแปลกปลอมดังแสดงในรูปที่ 4.29 (e) ซึ่งผลที่ได้นี้จะสอดคล้องกับผลที่ได้จากเทคนิค XRD

ตารางที่ 4.15 แสดงการเปรียบเทียบผลที่ได้จากการเตรียมผงผลึกแบเรียมไททาเนตด้วยวิธีการต่างๆ

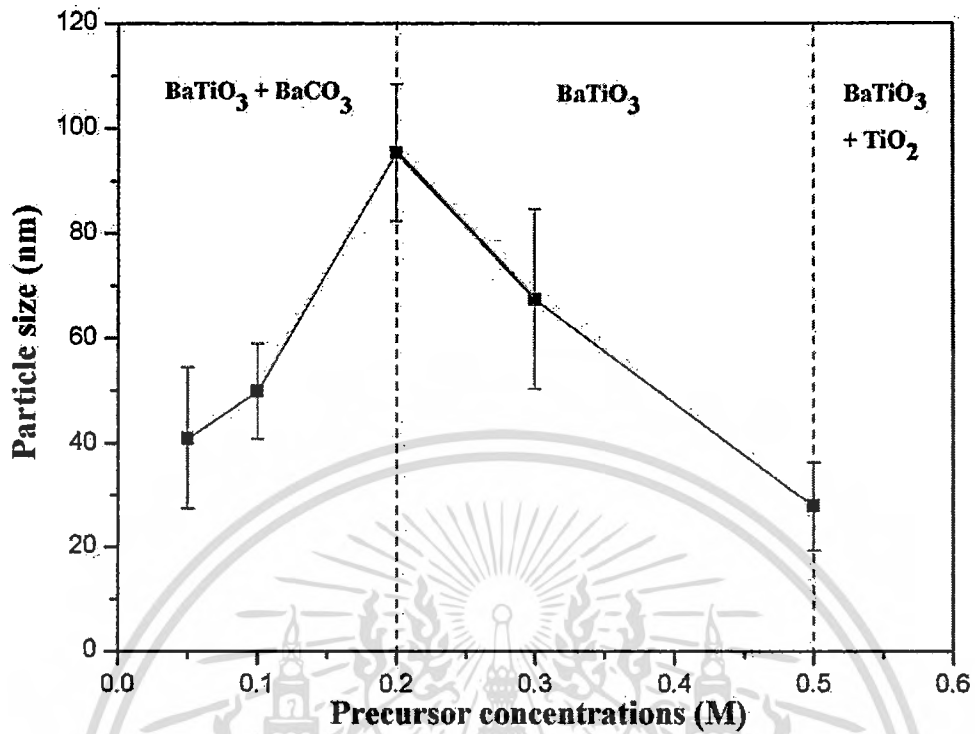
สิ่งที่ต้องการศึกษา	ผลที่ได้จากการทดลอง		
	วิธีโซลโวเทอร์มอล	วิธีโซโนเคมี	วิธีโซโนเคมี
สารตั้งต้นที่ใช้	( $\text{Ba}(\text{OH})_2$ ) และ ( $\text{Ti}(\text{OBu})_4$ )	$\text{BaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ และ $\text{TiCl}_4$	$\text{BaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ และ $\text{TiCl}_4$
เงื่อนไข	0.20 โมลาร์ และ 1 โมลาร์	0.10-0.75 โมลาร์ และเวลาในการเกิดปฏิกิริยา 40 นาที	0.20 โมลาร์, อัตราส่วน Ba : Ti = 1 : 1, NaOH 12 โมลาร์ และเวลาในการเกิดปฏิกิริยา 30 นาที
รูปร่าง	ไม่แน่นอน	ทรงกลมที่มีขนาดเล็ก	ทรงกลมที่มีขนาดเล็ก
ขนาดของอนุภาค	200 นาโนเมตร และ 100 นาโนเมตร	ระดับไมครอน (600-800 นาโนเมตร) ถึงระดับนาโนเมตร (60-70 นาโนเมตร)	$95.31 \pm 12.98$ นาโนเมตร
การกระจายตัว	ไม่สม่ำเสมอ	ค่อนข้างแคบและสม่ำเสมอ	ค่อนข้างแคบและสม่ำเสมอ
ผู้วิจัย	Y. Mao และคณะ	M. Xu และคณะ	งานวิจัยนี้

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

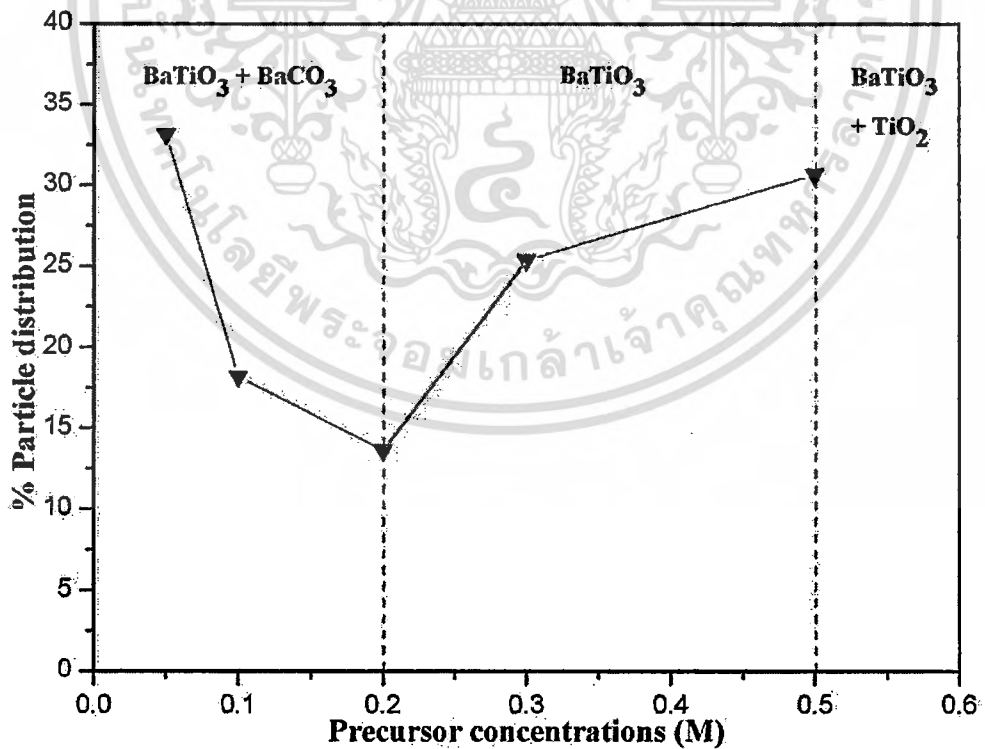


รูปที่ 4.28 ภาพถ่าย SEM ของผงผลึกแบเรียมไททาเนตโดยทำการเตรียมที่ความเข้มข้นของสารตั้งต้นเป็น (a) 0.05 โมลาร์ (b) 0.10 โมลาร์ (c) 0.20 โมลาร์ (d) 0.30 โมลาร์ และ (e) 0.50 โมลาร์ ตามลำดับ

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้



รูปที่ 4.29 แสดงความสัมพันธ์ระหว่างขนาดของอนุภาคกับความเข้มข้นของสารตั้งต้นของผงผลึกที่เตรียมได้

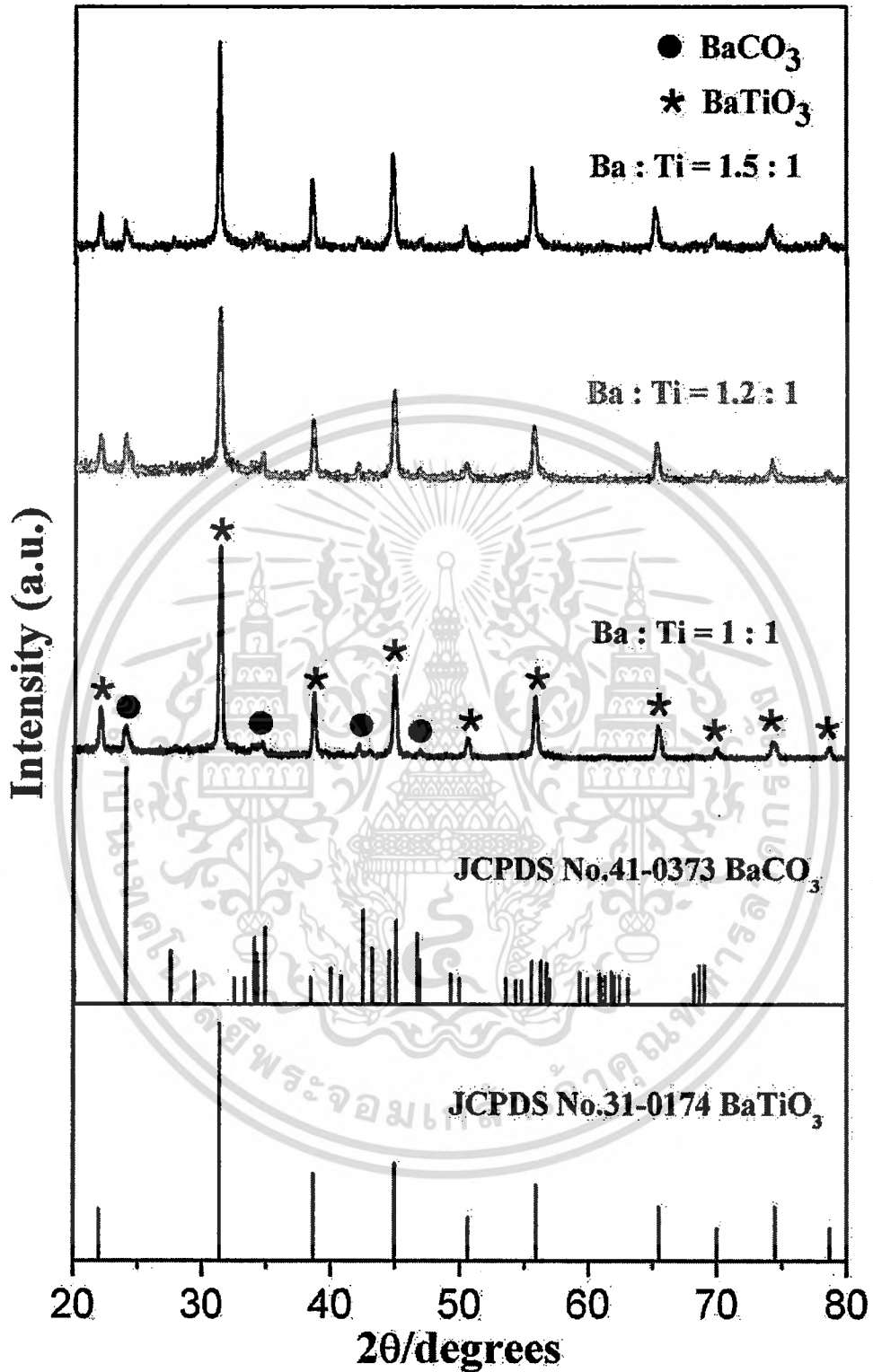


รูปที่ 4.30 แสดงความสัมพันธ์ระหว่างความเข้มข้นของสารตั้งต้นกับเปอร์เซ็นต์การกระจายตัวของอนุภาคของผงผลึก

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

#### 4.2.2 ผลการศึกษาอิทธิพลของอัตราส่วนโดยโมลระหว่างแบเรียมต่อไทเทเนียม (Molar ratio of Ba : Ti

ต่อมาจึงเลือกสัดส่วนของความเข้มข้นของสารตั้งต้นที่ดีที่สุดมาทำการสังเคราะห์ผงผลึกแบเรียมไททาเนตด้วยวิธีการโซโนเคมี เพื่อศึกษาอิทธิพลของอัตราส่วนโดยโมลระหว่างแบเรียมต่อไทเทเนียมที่มีผลต่อผงผลึกที่เตรียมได้ โดยจะให้ความเข้มข้นของสารตั้งต้นเป็น 0.20 โมลาร์ เวลาในการเกิดปฏิกิริยา 30 นาที และให้ความเข้มข้นของโซเดียมไฮดรอกไซด์ 12 โมลาร์ เป็นสารพรีซิพิแทนท์ (Precipitant) แล้วจึงทำการเปลี่ยนแปลงอัตราส่วนโดยโมลระหว่างแบเรียมต่อไทเทเนียมที่ 1 : 1 1.2 : 1 และ 1.5 : 1 ตามลำดับ ซึ่งจากผลการตรวจสอบโครงสร้างผลึกด้วยเทคนิคการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ (XRD) พบว่าที่อัตราส่วนโดยโมลระหว่างแบเรียมต่อไทเทเนียมเป็น 1 : 1 พบเฟสของแบเรียมไททาเนต ( $\text{BaTiO}_3$ ) เกิดขึ้นที่มุม  $2\theta$  เท่ากับ  $22^\circ$   $31^\circ$   $38^\circ$   $44^\circ$   $50^\circ$   $55^\circ$   $65^\circ$   $70^\circ$   $74^\circ$  และ  $78^\circ$  ซึ่งจะสอดคล้องกับระนาบ (1 0 0) (1 1 0) (1 1 1) (2 0 0) (2 1 0) (2 1 1) (2 2 0) (3 0 0) (3 1 0) และ (3 1 1) ตามลำดับ โดยจะมีรูปแบบการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ที่สอดคล้องกับฐานข้อมูลมาตรฐาน JCPDS หมายเลข 31-0174 ซึ่งมีโครงสร้างเป็นแบบคิวบิก (Cubic structure) [66] นอกจากนี้ยังพบเฟสแปลกปลอม (Pyrochlore phase) ของแบเรียมคาร์บอเนต ( $\text{BaCO}_3$ ) ที่มุม  $2\theta$  เท่ากับ  $24^\circ$  ซึ่งสอดคล้องกับระนาบ (1 1 1) หลงเหลืออยู่เพียงเล็กน้อยอีกด้วยดังแสดงในรูปที่ 4.11 เมื่ออัตราส่วนโดยโมลระหว่างแบเรียมต่อไทเทเนียมเพิ่มมากขึ้นพบว่าความเข้มของพีคแบเรียมไททาเนตมีค่าเพิ่มขึ้นเล็กน้อยและมีค่าแลตทิซพารามิเตอร์ลดลง โดยที่อัตราส่วนโดยโมลระหว่างแบเรียมต่อไทเทเนียม 1.5 : 1 พบว่ามีค่าสัดส่วนของเฟสเพอโรฟสไกต์ที่สูงที่สุดดังแสดงในตารางที่ 4.16 โดยจากงานวิจัยของ M.M. Lencka และคณะ [72] ได้นำเสนอรูปแบบของการเปลี่ยนแปลงทางความร้อนในการสังเคราะห์ผงผลึกแบเรียมไททาเนตด้วยวิธีไฮโดรเทอร์มอล (Hydrothermal method) โดยพบว่าอัตราส่วนของแบเรียมต่อไทเทเนียม (Ba/Ti ratio) เป็นปัจจัยที่มีความสำคัญเป็นอย่างมากในกระบวนการสังเคราะห์ ซึ่งพบว่าจำนวนที่มากเกินไปของไทเทเนียม (อัตราส่วนของแบเรียมต่อไทเทเนียมน้อยกว่า ( $\text{Ba/Ti} < 1$ ) อาจจะทำให้เกิดการปนเปื้อนของไทเทเนียมไดออกไซด์ ( $\text{TiO}_2$ ) ปะปนอยู่ในผงผลึกแบเรียมไททาเนต ( $\text{BaTiO}_3$ ) ได้ และหากมีจำนวนแบเรียมที่มากพอประมาณ (อัตราส่วนแบเรียมต่อไทเทเนียมมากกว่า 1 ( $\text{Ba/Ti} > 1$ ) นั้นจะส่งผลทำให้ปฏิกิริยาเกิดขึ้นอย่างสมบูรณ์ได้



รูปที่ 4.31 แสดงรูปแบบการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ของผงผลึกแบเรียมไททาเนตที่อัตราส่วนโดยโมลระหว่างแบเรียมต่อไทเทเนียมต่างๆ กัน

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

ตารางที่ 4.16 แสดงความสัมพันธ์ระหว่างค่าแลตทิซพารามิเตอร์และสัดส่วนของเฟสเพอโรฟสไกต์ของผงผลึกเมื่อใช้อัตราส่วนโดยโมลระหว่างแบเรียมต่อไทเทเนียมที่แตกต่างกัน

อัตราส่วนโดยโมลระหว่างแบเรียมต่อไทเทเนียม (Molar ratio of Ba : Ti)	ค่าแลตทิซพารามิเตอร์ (อังสตรอม; Å)	สัดส่วนของเฟสเพอโรฟสไกต์ (% wt perovskite)
1 : 1	4.0375 ± 0.0042	87.46
1.2 : 1	4.0360 ± 0.0053	78.75
1.5 : 1	4.0330 ± 0.0038	89.04

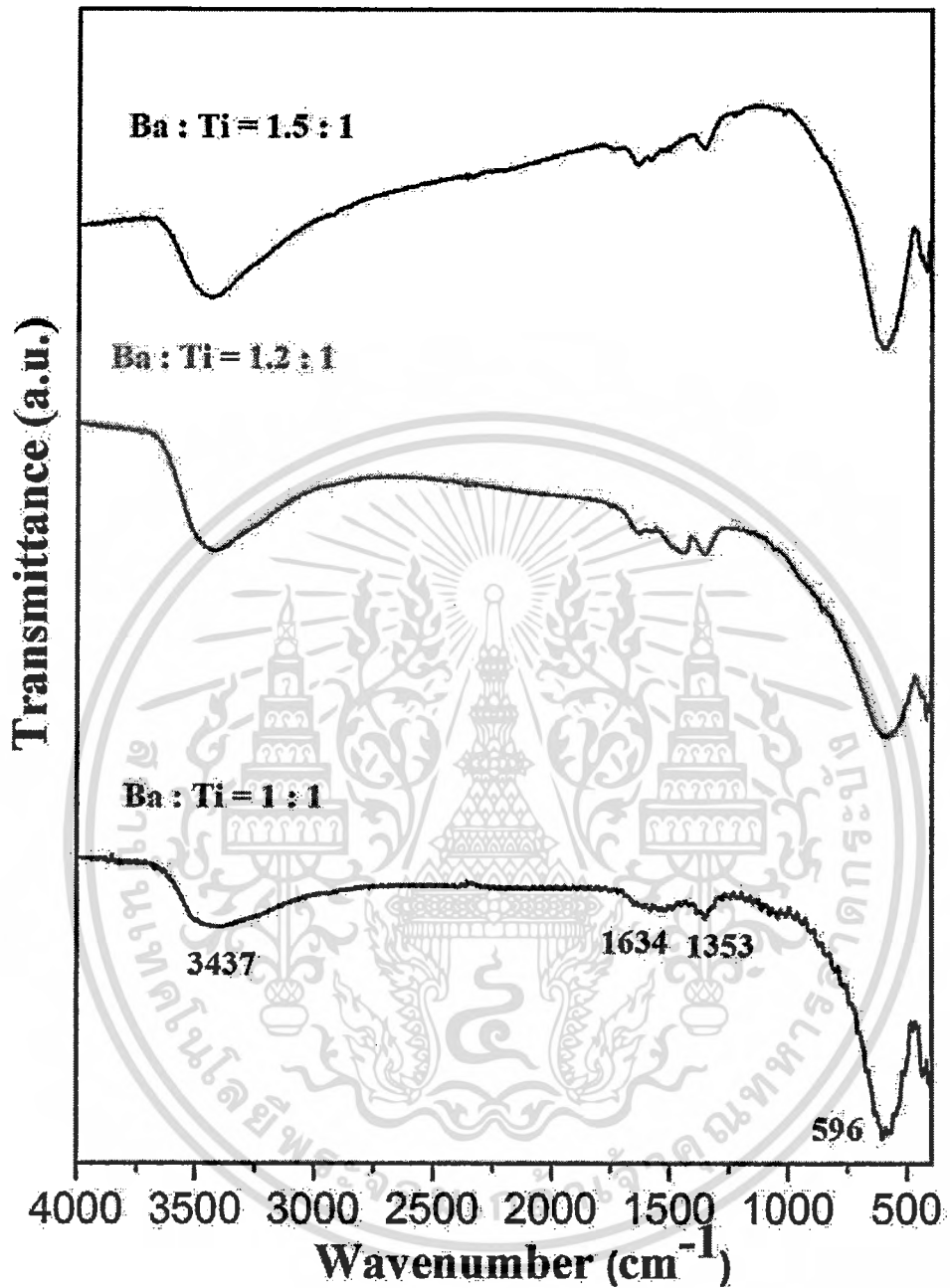
หมายเหตุ ค่าแลตทิซพารามิเตอร์ของแบเรียมไททาเนต ( $\text{BaTiO}_3$ ) จากฐานข้อมูลมาตรฐาน JCPDS หมายเลข 31-0174 ซึ่งมีโครงสร้างเป็นแบบคิวบิก (Cubic structure) โดยมีค่าแลตทิซพารามิเตอร์ที่  $a = 4.0310 \text{ \AA}$

จากนั้นจะนำไปตรวจสอบเอกลักษณ์ด้วยเทคนิคฟูเรียร์ทรานสฟอร์มอินฟราเรดสเปกโทรสโกปี (FT-IR) ของผงผลึกแบเรียมไททาเนต ( $\text{BaTiO}_3$ ) ที่เตรียมได้ โดยจะศึกษาอิทธิพลของอัตราส่วนโดยโมลระหว่างแบเรียมต่อไทเทเนียมที่เปลี่ยนแปลงไปดังแสดงในรูปที่ 4.31 ที่อัตราส่วนโดยโมลระหว่างแบเรียมต่อไทเทเนียมเป็น 1 : 1 จะพบการสั่นแบบยืดหดและแบบบิดงอของพันธะ O-H เกิดขึ้นภายในโมเลกุลของน้ำ ( $\text{H}_2\text{O}$ ) ที่เลขคลื่นประมาณ  $3,437 \text{ (เซนติเมตร)}^{-1}$  และ  $1,634 \text{ (เซนติเมตร)}^{-1}$  ตามลำดับ [68, 69] และยังพบการสั่นแบบยืดหดของพันธะ Ti-O ของออกตะฮีดรอล  $\text{TiO}_6$  ที่เลขคลื่น  $596 \text{ (เซนติเมตร)}^{-1}$  อีกด้วย ซึ่งจะบ่งบอกถึงโอกาสในการเกิด Ti-O ของโครงสร้างเพอโรฟสไกต์ (Perovskite structure) [42] นอกจากนี้ที่เลขคลื่น  $1,353 \text{ (เซนติเมตร)}^{-1}$  พบการสั่นแบบยืดหดของพันธะ C-O ของแบเรียมคาร์บอเนต ( $\text{BaCO}_3$ ) ที่หลงเหลืออยู่เพียงเล็กน้อยอีกด้วย [70] เมื่ออัตราส่วนโดยโมลระหว่างแบเรียมต่อไทเทเนียมเพิ่มมากขึ้นเป็น 1.5 : 1 พบว่าความเข้มของพีคแบเรียมคาร์บอเนต ( $\text{BaCO}_3$ ) ที่ตรวจวัดได้มีค่าลดน้อยลง โดยจากงานวิจัยของ Z.C. Zhang และคณะ [73] ได้ทำการสังเคราะห์แบเรียมไททาเนต ( $\text{BaTiO}_3$ ) ด้วยวิธีปฏิกิริยาสถานะของเหลว - ของแข็ง (Liquid - solid reaction method) จากผลที่ได้จากเทคนิค FTIR จะพบการสั่นแบบยืดหดและแบบบิดงอของพันธะ Ti-O ที่เลขคลื่นประมาณ  $565$  และ  $441 \text{ (เซนติเมตร)}^{-1}$  ตามลำดับ

ต่อมาจึงนำไปตรวจสอบด้วยเทคนิครามานสเปกโทรสโกปี (Raman) ซึ่งเป็นเทคนิคสเปกโทรสโกปีที่มีความไวสูง โดยทั่วไปแล้วจะใช้สำหรับวิเคราะห์ถึงโครงสร้างในระดับอะตอมบนพื้นฐานของการสั่นสมมาตร [74] ที่อัตราส่วนโดยโมลระหว่างแบเรียมต่อไทเทเนียมที่ 1 : 1 พบว่ายังไม่สามารถตรวจพบตำแหน่งพีคหลักของแบเรียมไททาเนตเกิดขึ้น เมื่ออัตราส่วนโดยโมลระหว่างแบเรียมต่อไทเทเนียมเพิ่มขึ้นเป็น 1.2 : 1 จะพบพีคที่ตำแหน่งเลขคลื่น  $180$   $297$   $527$  และ  $710$

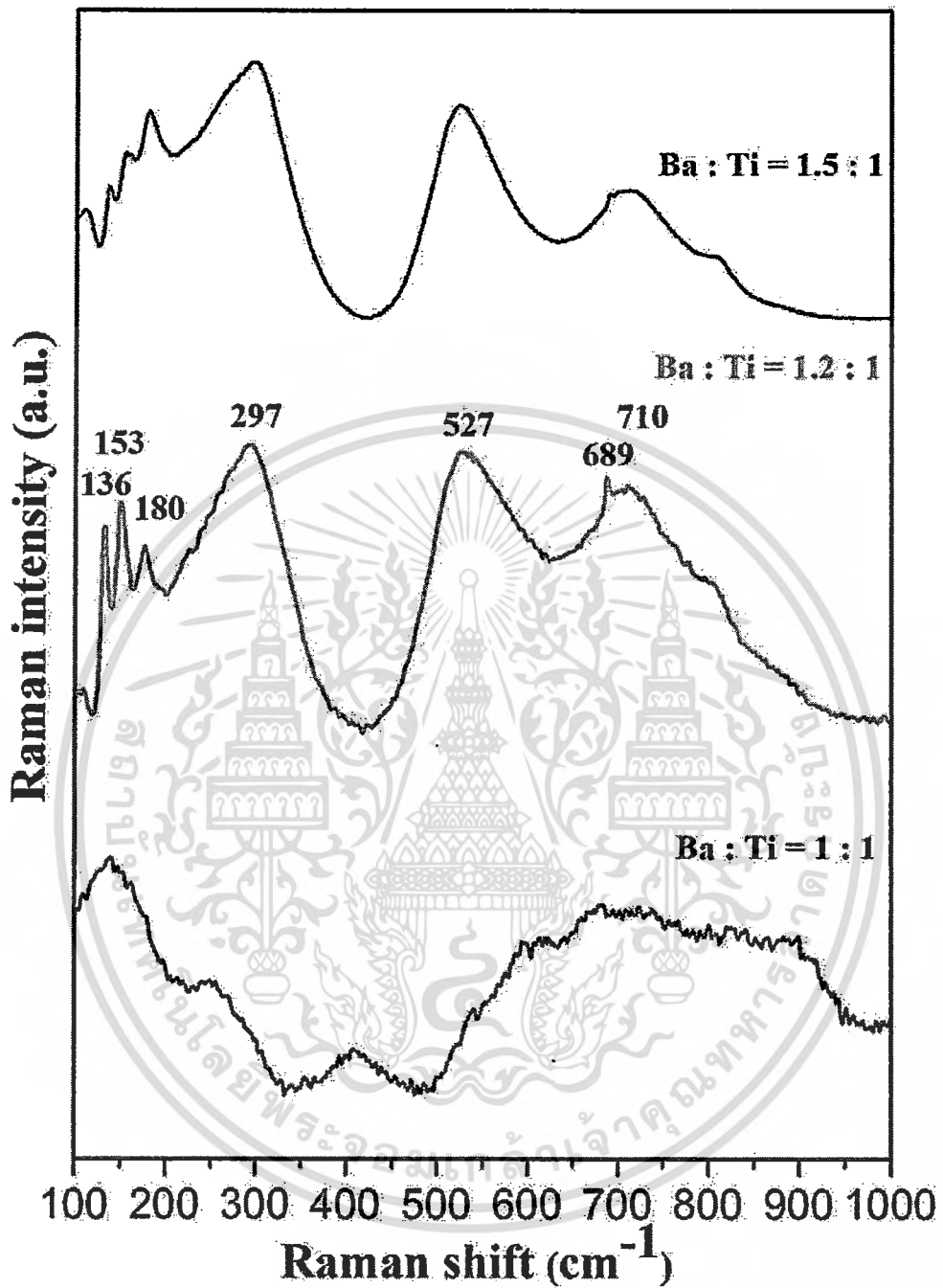
(เซนติเมตร)<sup>-1</sup> โดยจะเป็นการสั่นแบบยืดหดของพันธะ Ti-O ของออกตะฮีดรอล TiO<sub>6</sub> ซึ่งเป็นพีคหลักของแบเรียมไททานेटเกิดขึ้น [75] นอกจากนี้แล้วยังพบการสั่นที่เลขคลื่น 136 153 และ 689 (เซนติเมตร)<sup>-1</sup> ซึ่งเป็นการสั่นแบบยืดหดของพันธะ C-O ของแบเรียมคาร์บอเนต (BaCO<sub>3</sub>) อีกด้วย ซึ่งจะสอดคล้องกับงานวิจัยของ Z. Deng และคณะ [76] ที่ได้ทำการสังเคราะห์ผงผลึกแบเรียมไททานेटที่มีขนาดเล็กอยู่ในระดับนาโนเมตรด้วยวิธีไฮโดรเทอร์มอล จากผลการตรวจสอบด้วยเทคนิครามานสเปกโทรสโกปีของผงผลึกที่เตรียมได้ จะพบพีคการสั่นในสเปกตรัมรามานที่เลขคลื่น 261 304 517 และ 715 (เซนติเมตร)<sup>-1</sup> ซึ่งโดยทั่วไปแล้วเป็นพีคของสเปกตรัมรามานของแบเรียมไททานेट

เมื่ออัตราส่วนโดยโมลระหว่างแบเรียมต่อไทเทเนียมเพิ่มขึ้นเป็น 1.5 : 1 พบว่าปริมาณของแบเรียมคาร์บอเนตที่เกิดขึ้นนั้นลดน้อยลงดังแสดงในรูปที่ 4.32 สำหรับผงผลึกแบเรียมไททานेटนั้นพบว่าที่เลขคลื่นประมาณ 307 (เซนติเมตร)<sup>-1</sup> จะแสดงให้เห็นถึงความไม่สมมาตรภายในโครงสร้างออกตะฮีดรอล TiO<sub>6</sub> ที่มีลักษณะโครงสร้างผลึกเป็นแบบเตตระโกนอล (Tetragonal structure) [76] หากไม่สามารถตรวจพบพีคที่เลขคลื่นประมาณ 307 (เซนติเมตร)<sup>-1</sup> แสดงว่าผงผลึกที่ได้จะมีลักษณะโครงสร้างผลึกเป็นแบบคิวบิก (Cubic structure) ดังนั้นสำหรับงานวิจัยนี้ในการเตรียมผงผลึกแบเรียมไททานेटโดยใช้อัตราส่วนโดยโมลระหว่างแบเรียมต่อไทเทเนียมเป็น 1.5 : 1 จะไม่พบพีคการสั่นที่เลขคลื่น 307 (เซนติเมตร)<sup>-1</sup> แสดงให้เห็นว่าลักษณะของโครงสร้างผลึกที่ได้นั้นมีโครงสร้างเป็นแบบคิวบิกซึ่งจะสอดคล้องกับผลที่ได้จากเทคนิค XRD ข้างต้น



รูปที่ 4.32 แสดงผลจาก IR spectra ของผลึกแบเรียมไททาเนตที่อัตราส่วนโดยโมลระหว่างแบเรียมต่อไทเทเนียมต่างๆ กัน

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า  
ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้



รูปที่ 4.33 แสดงผลจาก Raman spectra ของผงผลึกแบเรียมไททานตที่อัตราส่วนโดยโมลระหว่างแบเรียมต่อไทเทเนียมต่างๆ กัน

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า  
ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

หลังจากนั้นนำผงผลึกที่ได้ไปทำการตรวจสอบสัณฐานวิทยาโดยใช้กล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด (SEM) จากผลการทดลองพบว่าที่อัตราส่วนโดยโมลระหว่างแบเรียมต่อไทเทเนียมเป็น 1 : 1 และเวลาในการเกิดปฏิกิริยา 30 นาที ดังแสดงในรูปที่ 4.34 (a) พบว่าอนุภาคที่ได้จะมีลักษณะเป็นทรงกลมที่มีขนาดเล็กอยู่ในระดับนาโนเมตร มีการกระจายตัวที่ค่อนข้างแคบและสม่ำเสมอ เมื่ออัตราส่วนโดยโมลระหว่างแบเรียมต่อไทเทเนียมเพิ่มมากขึ้นเป็น 1.2 : 1 และ 1.5 : 1 (รูปที่ 4.34 (b-c)) พบว่าขนาดอนุภาคที่ได้มีขนาดเล็กลงและมีการกระจายตัวที่ค่อนข้างแคบ เนื่องจากการที่อัตราส่วนโดยโมลระหว่างแบเรียมต่อไทเทเนียมเพิ่มขึ้นจะส่งผลทำให้ความเข้มข้นของของสารตั้งต้นมีค่าเพิ่มมากขึ้นด้วย ซึ่งในงานวิจัยนี้จะใช้สารตั้งต้นแบเรียมคลอไรด์ไดไฮเดรต ( $BaCl_2 \cdot 2H_2O$ ) เพราะฉะนั้นเมื่อความเข้มข้นเพิ่มมากขึ้นก็จะส่งผลทำให้จำนวนการเกิดนิวเคลียส (Nuclei) เพิ่มขึ้นจึงส่งผลทำให้โอกาสที่จะเกิดการรวมตัวกันเป็นผลึกก็จะง่าย และเมื่อมีจำนวนปริมาณนิวเคลียสความหนาแน่น (Density) ของการรวมตัวกันเป็นผลึกก็จะมากขึ้นจึงส่งผลทำให้ผงผลึกที่เตรียมได้นั้นมีขนาดที่เล็กลง โดยจะมีขนาดอนุภาคเฉลี่ยประมาณ  $79.38 \pm 11.36$  นาโนเมตร ถึง  $95.31 \pm 12.98$  นาโนเมตร เมื่ออัตราส่วนโดยโมลระหว่างแบเรียมต่อไทเทเนียมลดน้อยลงดังแสดงในรูปที่ 4.35 เมื่อนำมาคำนวณหาเปอร์เซ็นต์ของการกระจายตัวของอนุภาคพบว่าที่อัตราส่วนโดยโมลระหว่างแบเรียมต่อไทเทเนียมเป็น 1.5 : 1 จะมีเปอร์เซ็นต์ของการกระจายตัวของอนุภาคที่ค่อนข้างแคบที่สุด ดังแสดงในรูปที่ 4.36

ซึ่งจะสอดคล้องกับงานวิจัยของ X. Wei และคณะ [77] ได้ทำการเตรียมผงผลึกแบเรียมไททานेटโดยใช้วิธีไฮโดรเทอร์มอล (Hydrothermal) โดยใช้อุณหภูมิ 200 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 12 ชั่วโมง จากปัจจัยของอัตราส่วนโดยโมลระหว่างแบเรียมต่อไทเทเนียมที่แตกต่างกัน พบว่ารูปร่างของอนุภาคที่ได้จากการสังเคราะห์ผงผลึกแบเรียมไททานेटที่อัตราส่วนระหว่างแบเรียมต่อไทเทเนียม (Ba/Ti) เท่ากับ 1 และใช้น้ำที่บริสุทธิ์เป็นตัวทำละลาย พบว่าอนุภาคที่ได้จะมีขนาดที่ใหญ่มากกว่า 100 นาโนเมตร และยังมีอนุภาคที่มีขนาดเล็กปะปนอยู่ด้วยโดยมีขนาดที่น้อยกว่า 40 นาโนเมตร เมื่อเพิ่มอัตราส่วนระหว่างแบเรียมต่อไทเทเนียม (Ba/Ti) เท่ากับ 3 พบว่าอนุภาคที่ได้จะมีขนาดที่เล็กลงซึ่งอนุภาคที่ได้มีลักษณะทรงกลมและมีการกระจายตัวที่ค่อนข้างสม่ำเสมอโดยมีขนาดอนุภาคประมาณ 75 นาโนเมตร นอกจากนี้จากงานวิจัยของ M. Xu และคณะ [67] ได้ทำการสังเคราะห์อนุภาคนาโนของผงผลึกแบเรียมไททานेटด้วยวิธีโซโนเคมี โดยจะศึกษาอิทธิพลของอัตราส่วนของแบเรียมต่อไทเทเนียม (R) ที่แตกต่างกัน แล้วใช้ความเข้มข้นของไทเทเนียมเป็น 0.20 โมลาร์ โดยจากงานวิจัยของ M. Xu และคณะ [67] ได้กล่าวไว้ว่าอัตราส่วนของแบเรียมต่อไทเทเนียมเป็นปัจจัยที่มีความสำคัญต่อสัดส่วนและขนาดของอนุภาคของผงผลึก เมื่ออัตราส่วนของแบเรียมต่อไทเทเนียม (R) มีค่าน้อยกว่า 1 ผงผลึกที่เตรียมได้นั้นจะเกิดการปนเปื้อนเกิดขึ้นโดยจะไม่ปรากฏเฟสที่แน่นอน เมื่ออัตราส่วนของแบเรียมต่อไทเทเนียม (R) มีค่ามากขึ้นจากผลที่ได้พบว่าขนาดของอนุภาคที่ได้นั้นจะลดลง โดยที่อัตราส่วนของแบเรียมต่อไทเทเนียม (R) เพิ่มมากขึ้น (ค่า R มีค่าเท่ากับ 0.9-1.5) พบว่ามีขนาดอนุภาคเฉลี่ยประมาณ 171-329 นาโนเมตร ดังแสดงในตารางที่ 4.17 ซึ่งผลที่ได้จะแตกต่างกับ

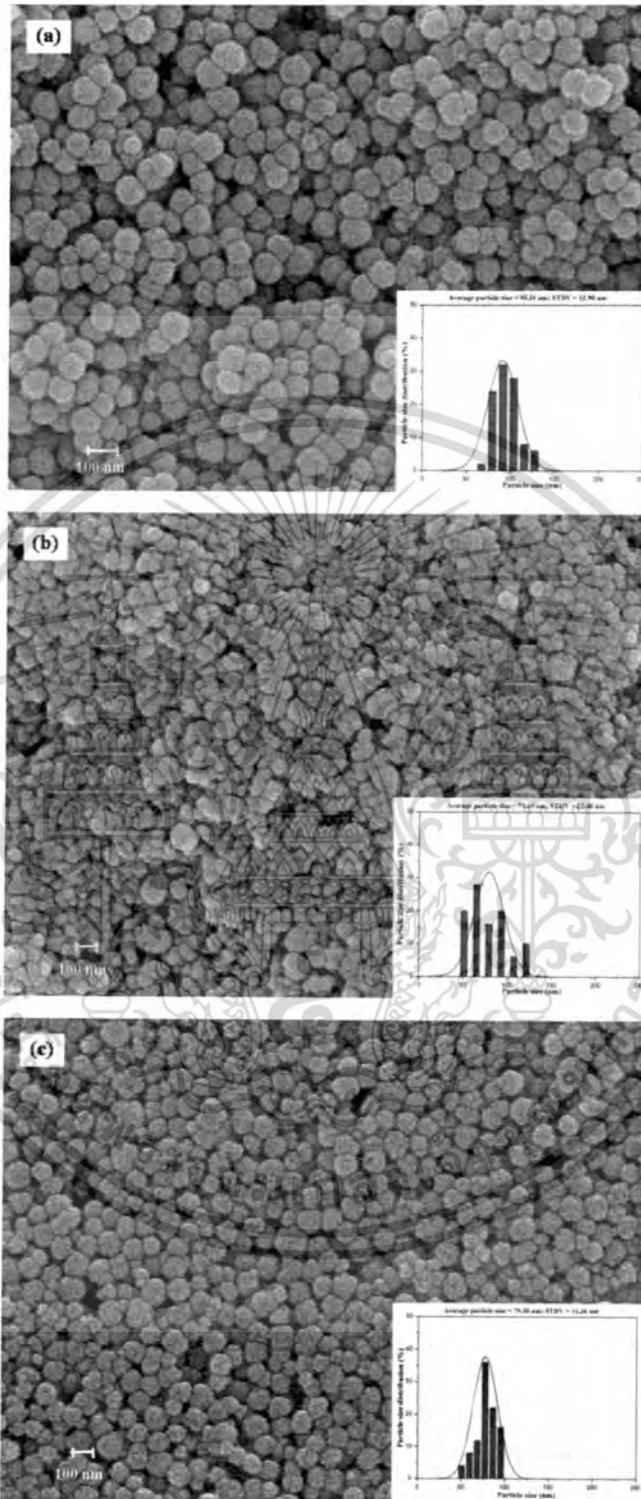
เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า  
ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

งานวิจัยนี้ คือ ขนาดอนุภาคที่ได้จากงานวิจัยนี้จะมีขนาดเล็กกว่า อาจเนื่องมาจากความเข้มข้นของ โซเดียมไฮดรอกไซด์ที่ใช้ในงานวิจัยนี้มีความเข้มข้นที่แตกต่างกับงานวิจัยของ M. Xu และคณะ [67] ซึ่งไม่ได้รายงานไว้

ตารางที่ 4.17 แสดงการเปรียบเทียบผลที่ได้จากการเตรียมผลึกแบเรียมไททาเนตด้วยวิธีการต่างๆ

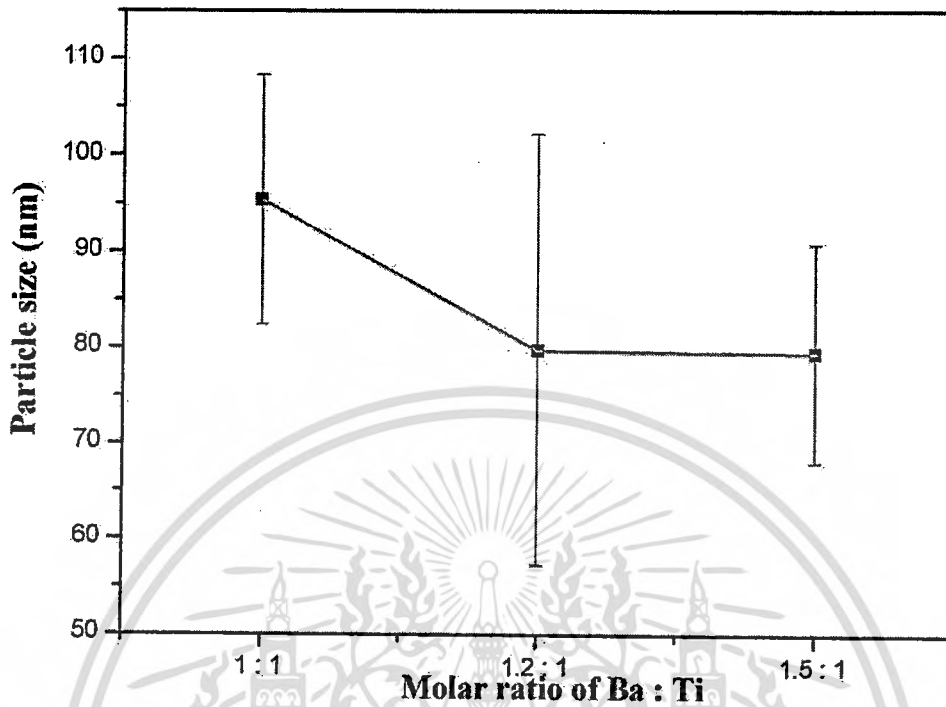
สิ่งที่ต้องการศึกษา	ผลที่ได้จากการทดลอง		
	วิธีไฮโดรเทอร์มอล	วิธีโซโนเคมี	วิธีโซโนเคมี
สารตั้งต้นที่ใช้	$(\text{Ba}(\text{OH})_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O})$ และ $(\text{Ti}(\text{OBU})_4)$	$\text{BaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ และ $\text{TiCl}_4$	$\text{BaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ และ $\text{TiCl}_4$
เงื่อนไข	200 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 12 ชั่วโมง และอัตราส่วนระหว่างแบเรียมต่อไทเทเนียมเท่ากับ 3	อัตราส่วนระหว่างแบเรียมต่อไทเทเนียมเป็น 0.9-1.5 และใช้เวลาในการเกิดปฏิกิริยา 40 นาที	อัตราส่วนระหว่างแบเรียมต่อไทเทเนียมเป็น 1-1.5, NaOH 12 โมลาร์ และใช้เวลาในการเกิดปฏิกิริยา 30 นาที
รูปร่าง	ทรงกลม	ทรงกลมที่มีขนาดเล็ก	ทรงกลมที่มีขนาดเล็ก
ขนาดของอนุภาค	75 นาโนเมตร	171-329 นาโนเมตร	$79.38 \pm 11.36$ นาโนเมตร ถึง $95.31 \pm 12.98$ นาโนเมตร
การกระจายตัว	สม่ำเสมอ	ค่อนข้างแคบและสม่ำเสมอ	ค่อนข้างแคบและสม่ำเสมอ
ผู้วิจัย	X. Wei และคณะ	M. Xu และคณะ	งานวิจัยนี้

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

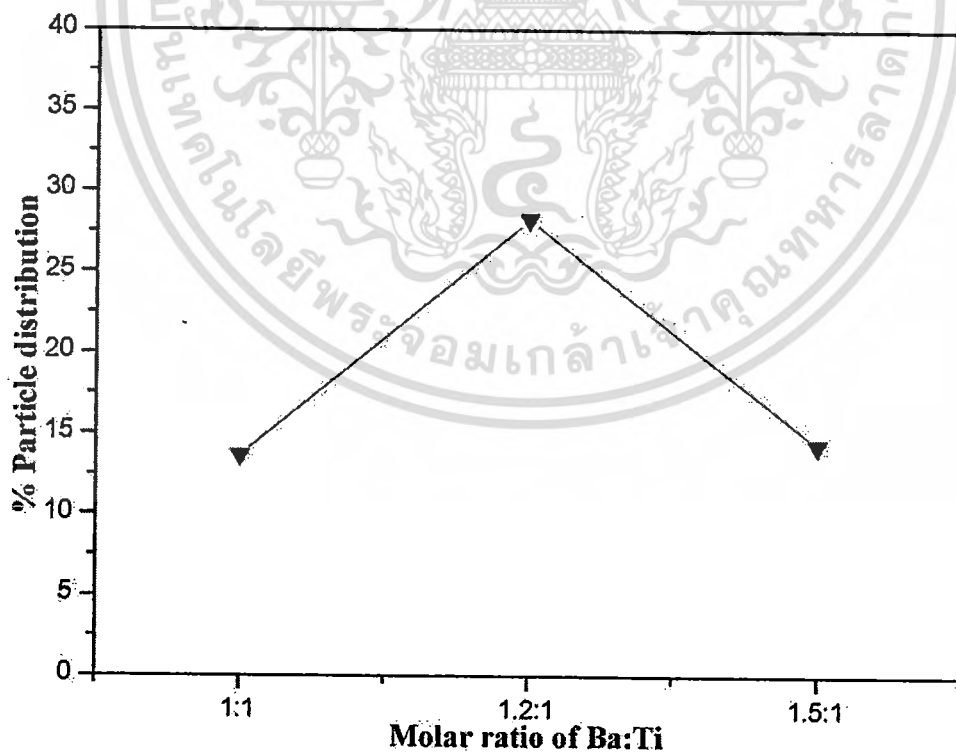


รูปที่ 4.34 ภาพถ่าย SEM ของผงผลึกที่เตรียมได้โดยทำการเตรียมที่อัตราส่วนโดยโมลระหว่าง  
 แบริยมต่อโทเทเนียม (a) 1 : 1 (b) 1.2 : 1 และ (c) 1.5 : 1 ตามลำดับ

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า  
 ไม่ว่าจะกรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้



รูปที่ 4.35 แสดงความสัมพันธ์ระหว่างขนาดของอนุภาคกับอัตราส่วนโดยโมลระหว่างแบเรียมต่อไทเทเนียมของผงผลึกที่เตรียมได้

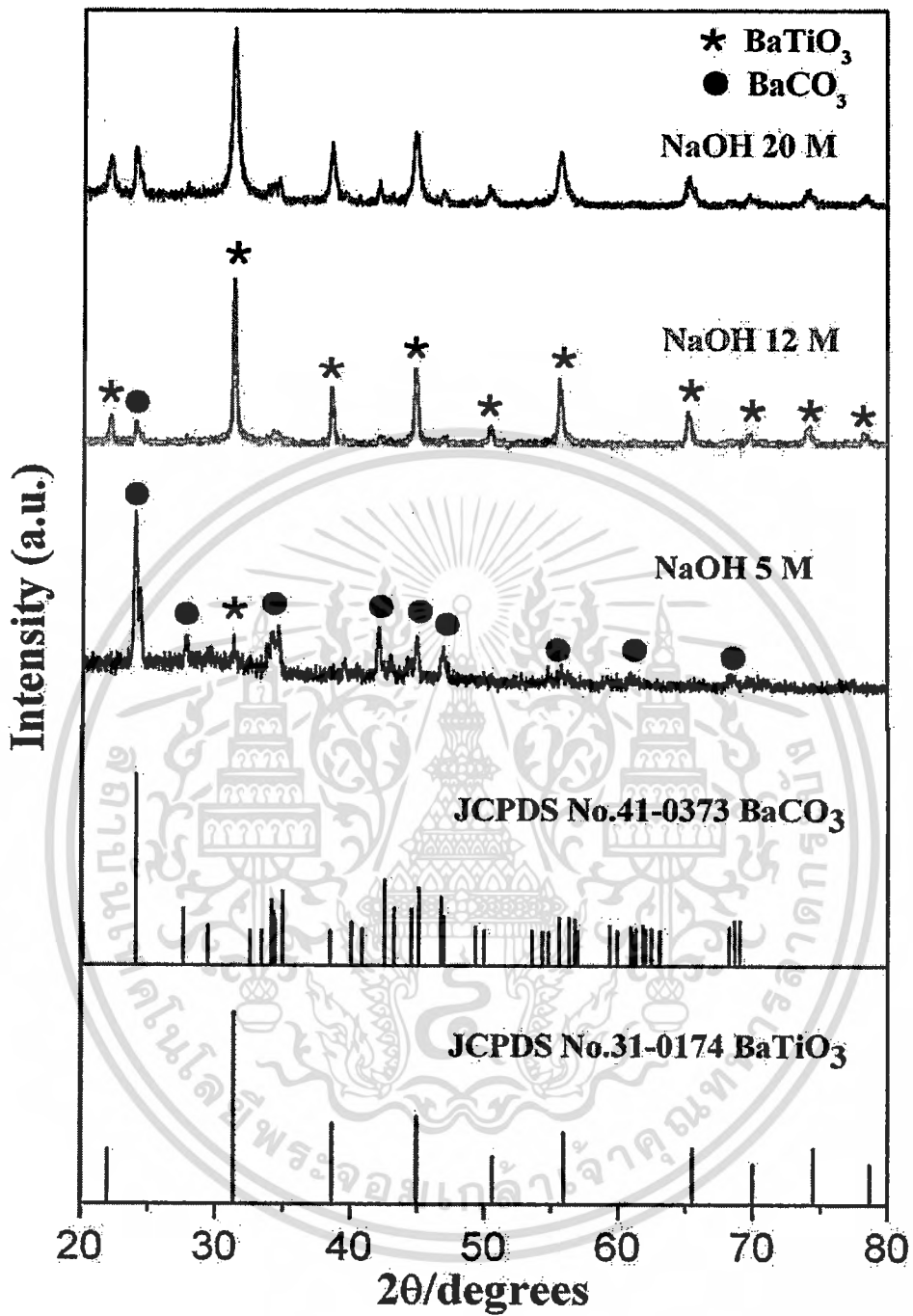


รูปที่ 4.36 แสดงความสัมพันธ์ระหว่างอัตราส่วนโดยโมลระหว่างแบเรียมต่อไทเทเนียมกับเปอร์เซ็นต์การกระจายตัวของอนุภาคของผงผลึกที่เตรียมได้

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า  
ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

#### 4.2.3 ผลการศึกษาอิทธิพลของความเข้มข้นของโซเดียมไฮดรอกไซด์ (NaOH)

ต่อมาจึงทำการเตรียมผงผลึกแบเรียมไททานเตต ( $\text{BaTiO}_3$ ) ด้วยวิธีโซโนเคมี (Sonochemical method) โดยจะเลือกสัดส่วนที่ดีที่สุดของความเข้มข้นของสารตั้งต้นเป็น 0.20 โมลาร์ และอัตราส่วนโดยโมลระหว่างแบเรียมต่อไทเทเนียมเป็น 1.5 : 1 แล้วทำการศึกษาอิทธิพลของความเข้มข้นของโซเดียมไฮดรอกไซด์ซึ่งเป็นสารพีซีพีพีทีที่เปลี่ยนแปลงไป 5 12 และ 20 โมลาร์ ตามลำดับ แล้วใช้เวลาในการเกิดปฏิกิริยา 30 นาที จากผลการตรวจสอบชนิดของเฟสที่เกิดขึ้นและลักษณะโครงสร้างของผงผลึกแบเรียมไททานเตตที่เตรียมได้ด้วยเทคนิคการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ (XRD) พบว่าที่ความเข้มข้นของโซเดียมไฮดรอกไซด์เป็น 5 โมลาร์ จะเริ่มเกิดเฟสของแบเรียมไททานเตตเกิดขึ้นที่มุม  $2\theta$  เท่ากับ  $31^\circ$  และยังพบเฟสแปลกปลอม (Pyrochlore phase) ปะปนอยู่อย่างชัดเจน โดยจะมีรูปแบบการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ที่สอดคล้องกับฐานข้อมูลมาตรฐาน JCPDS หมายเลข 41-0373 ของแบเรียมคาร์บอเนต ( $\text{BaCO}_3$ ) ดังแสดงในรูปที่ 4.37 และเมื่อความเข้มข้นของโซเดียมไฮดรอกไซด์เพิ่มขึ้นเป็น 12 โมลาร์ จากผลการทดลองจะพบเฟสของแบเรียมไททานเตตที่ชัดเจนมากขึ้นที่มุม  $2\theta$  เท่ากับ  $22^\circ$   $31^\circ$   $38^\circ$   $44^\circ$   $50^\circ$   $55^\circ$   $65^\circ$   $70^\circ$   $74^\circ$  และ  $78^\circ$  ซึ่งจะสอดคล้องกับระนาบ (1 0 0) (1 1 0) (1 1 1) (2 0 0) (2 1 0) (2 1 1) (2 2 0) (3 0 0) (3 1 0) และ (3 1 1) ตามลำดับ เมื่อนำไปเปรียบเทียบกับข้อมูลมาตรฐานพบว่ามีรูปแบบการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ที่สอดคล้องกับฐานข้อมูลมาตรฐาน JCPDS หมายเลข 31-0174 ซึ่งมีโครงสร้างเป็นแบบคิวบิก (Cubic structure) โดยมีค่าแลตทิซพารามิเตอร์  $a = 4.0310 \text{ \AA}$  [66] นอกจากนี้ยังพบเฟสแปลกปลอมของแบเรียมคาร์บอเนตที่มุม  $2\theta$  เท่ากับ  $24^\circ$  ซึ่งสอดคล้องกับระนาบ (1 1 1) หลงเหลืออยู่เพียงเล็กน้อยอีกด้วย ต่อมาเมื่อเพิ่มความเข้มข้นของโซเดียมไฮดรอกไซด์เป็น 20 โมลาร์ พบว่าปริมาณของแบเรียมคาร์บอเนตซึ่งเป็นเฟสแปลกปลอมมีค่าเพิ่มมากขึ้นอาจเนื่องมาจากเมื่อความเข้มข้นของโซเดียมไฮดรอกไซด์เพิ่มขึ้นจะส่งผลทำให้สมดุลของปฏิกิริยาเลื่อนไปข้างหน้ามากขึ้นจึงทำให้ความเข้มข้นของฟิคแบเรียมไททานเตตและแบเรียมคาร์บอเนตมีค่าสูงขึ้นด้วย จึงทำให้ผลที่ได้จากเทคนิค XRD พบปริมาณของฟิคแบเรียมคาร์บอเนตที่มากขึ้น เมื่อนำไปคำนวณหาสัดส่วนของเฟสเพอโรฟสไกต์ (% wt perovskite) ของผงผลึกแบเรียมไททานเตตพบว่าเมื่อใช้ความเข้มข้นของโซเดียมไฮดรอกไซด์เป็น 12 โมลาร์ พบว่ามีค่าสัดส่วนของเฟสเพอโรฟสไกต์ที่สูงที่สุดแสดงในตารางที่ 4.18



รูปที่ 4.37 แสดงรูปแบบการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ของผงผลึกแบเรียมไททานेटที่ความเข้มข้นของโซเดียมไฮดรอกไซด์ต่างๆ กัน

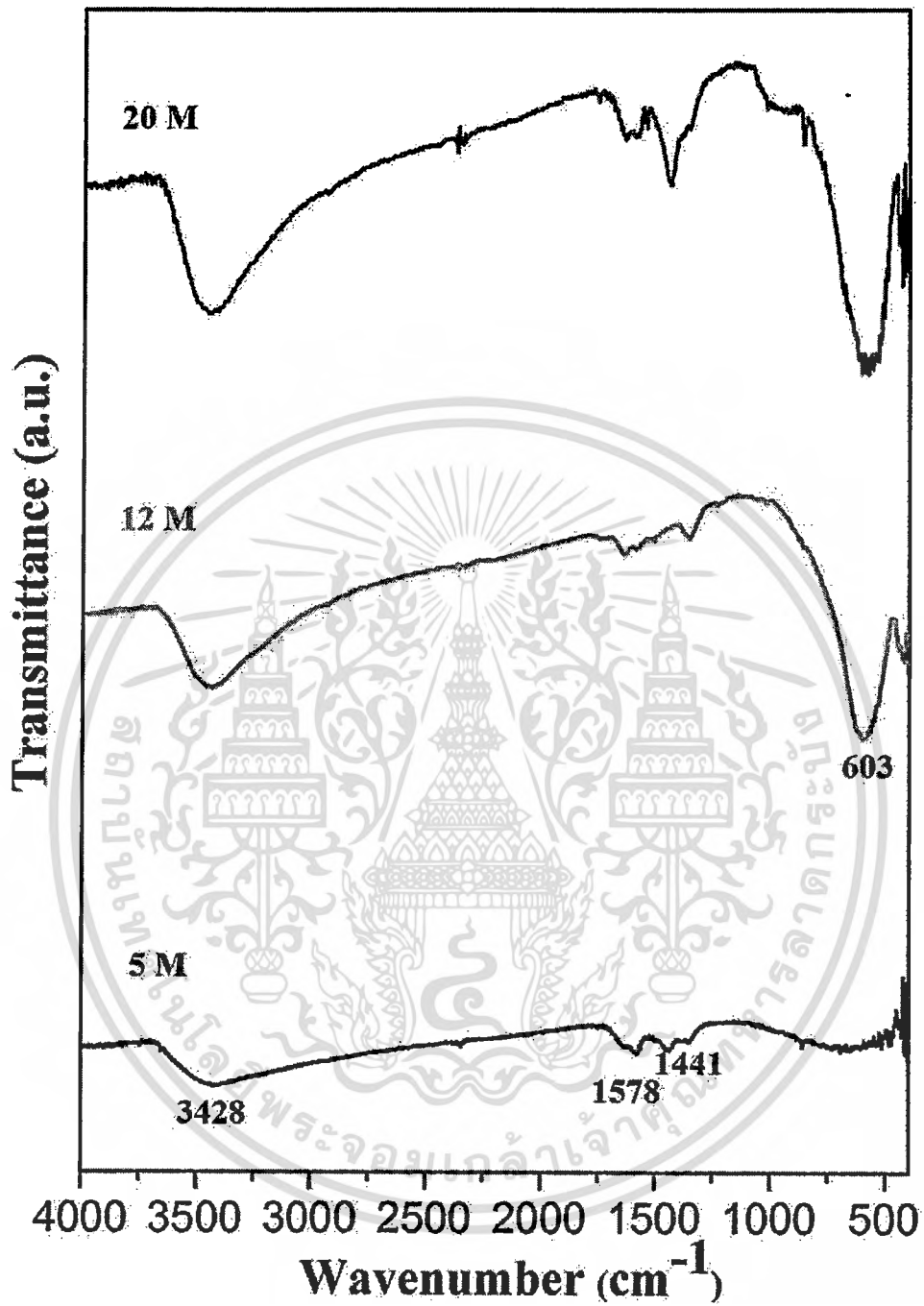
เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า  
ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

ตารางที่ 4.18 แสดงความสัมพันธ์ระหว่างค่าแลตทิซพารามิเตอร์และสัดส่วนของเฟสเพอโรฟสไกต์ของผงผลึกเมื่อใช้ความเข้มข้นของโซเดียมไฮดรอกไซด์ที่แตกต่างกัน

ความเข้มข้นของโซเดียมไฮดรอกไซด์ (โมลาร์)	ค่าแลตทิซพารามิเตอร์ (อังสตรอม; Å)	สัดส่วนของเฟสเพอโรฟสไกต์ (% wt perovskite)
12	4.0330 ± 0.0038	89.04
20	4.0317 ± 0.0064	75.96

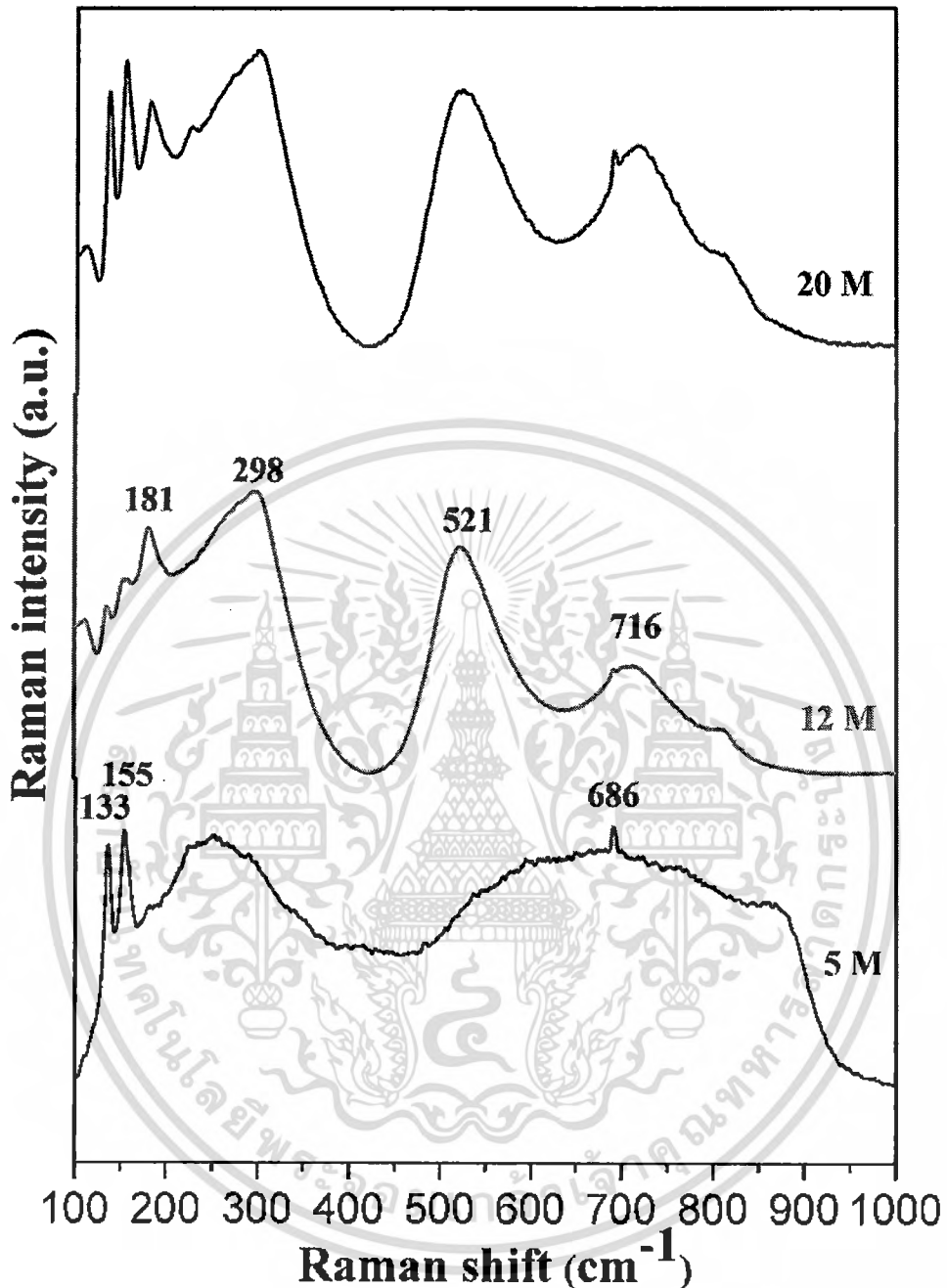
หมายเหตุ ค่าแลตทิซพารามิเตอร์ของแบเรียมไททานเตต ( $\text{BaTiO}_3$ ) จากฐานข้อมูลมาตรฐาน JCPDS หมายเลข 31-0174 ซึ่งมีโครงสร้างเป็นแบบคิวบิก (Cubic structure) โดยมีค่าแลตทิซพารามิเตอร์ที่  $a = 4.0310 \text{ \AA}$

จากนั้นจึงนำผงผลึกแบเรียมไททานเตตที่เตรียมได้ไปทำการตรวจสอบด้วยเทคนิคฟูเรียร์ทรานสฟอร์มอินฟราเรดสเปกโทรสโกปี (FT-IR) โดยจะศึกษาอิทธิพลของความเข้มข้นของโซเดียมไฮดรอกไซด์ที่เปลี่ยนแปลงไปดังแสดงในรูปที่ 4.38 จากผลการทดลองที่ความเข้มข้นของโซเดียมไฮดรอกไซด์ 5 โมลาร์ จะพบการสั่นที่เลขคลื่นประมาณ  $3,428 \text{ (เซนติเมตร)}^{-1}$  และ  $1,578 \text{ (เซนติเมตร)}^{-1}$  ซึ่งเป็นการสั่นแบบยืดหดและแบบบิดงอของพันธะ O-H ที่เกิดขึ้นภายในโมเลกุลของน้ำ ( $\text{H}_2\text{O}$ ) [68, 69] นอกจากนี้ยังพบการสั่นที่เลขคลื่น  $1,441 \text{ (เซนติเมตร)}^{-1}$  ซึ่งพบว่าเป็นการสั่นแบบยืดหดของพันธะ C-O ของแบเรียมคาร์บอเนต ( $\text{BaCO}_3$ ) ซึ่งเป็นเฟสแปลกปลอม (Pyrochlore phase) อีกด้วย [83] และจะไม่พบการสั่นแบบยืดหดของพันธะ Ti-O เกิดขึ้น เมื่อความเข้มข้นของโซเดียมไฮดรอกไซด์เพิ่มขึ้นเป็น 12 โมลาร์ จะพบการสั่นแบบยืดหดของพันธะ Ti-O ของออกตะฮีดรอล  $\text{TiO}_6$  เกิดขึ้นที่เลขคลื่นประมาณ  $603 \text{ (เซนติเมตร)}^{-1}$  [68] นอกจากนี้ที่ความเข้มข้นของโซเดียมไฮดรอกไซด์เป็น 20 โมลาร์ พบว่าปริมาณของแบเรียมคาร์บอเนตที่ตรวจวัดได้จะมีค่าเพิ่มมากขึ้นอีกด้วย



รูปที่ 4.38 แสดงผลจาก IR spectra ของผงฟลิกแบรียมไททานตที่ความเข้มข้นของโซเดียมไฮดรอกไซด์ต่างๆ กัน

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า  
ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้



รูปที่ 4.39 แสดงผลจาก Raman spectra ของผงผลึกแบเรียมไททาเนตที่ความเข้มข้นของไฮเดียมไฮดรอกไซด์ต่างๆ กัน

ต่อมาเมื่อนำผงผลึกที่ได้ไปตรวจสอบด้วยเทคนิครามานสเปกโทรสโกปี (Raman) จากรูปที่ 4.39 ที่ความเข้มข้นของไฮเดียมไฮดรอกไซด์เป็น 5 โมลาร์ จะเริ่มพบการสั่นแบบยืดหดของพันธะ Ti-O ของแบเรียมไททาเนตเกิดขึ้นที่เลขคลื่นประมาณ 298 (เซนติเมตร)<sup>-1</sup> นอกจากนี้ยังพบการสั่นที่เลขคลื่นประมาณ 133 155 และ 686 (เซนติเมตร)<sup>-1</sup> ซึ่งเป็นการสั่นแบบยืดหดของพันธะ C-O ของ

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

แบเรียมคาร์บอเนต เมื่อความเข้มข้นของโซเดียมไฮดรอกไซด์เพิ่มขึ้นเป็น 12 โมลาร์ จะพบพีคการสั่นแบบยืดหดของพันธะ Ti-O ของออกตะฮีดรอล  $\text{TiO}_6$  ที่เลขคลื่นประมาณ 181 298 521 และ 716 (เซนติเมตร)<sup>-1</sup> เกิดขึ้น [75] และยังพบการสั่นแบบยืดหดของพันธะ C-O หลงเหลืออยู่เพียงเล็กน้อยอีกด้วย แต่อย่างไรก็ตามจะไม่พบพีคการสั่นที่เลขคลื่นประมาณ 307 (เซนติเมตร)<sup>-1</sup> แสดงให้เห็นว่าผลึกที่ได้นั้นมีลักษณะโครงสร้างผลึกเป็นแบบคิวบิก (Cubic structure) [74] ซึ่งจะสอดคล้องกับผลที่ได้จากเทคนิค XRD และเทคนิค FTIR นอกจากนี้เมื่อความเข้มข้นของโซเดียมไฮดรอกไซด์เพิ่มขึ้นเป็น 20 โมลาร์ พบว่าปริมาณของแบเรียมคาร์บอเนต ( $\text{BaCO}_3$ ) ที่ตรวจวัดได้มีค่าเพิ่มมากขึ้น

หลังจากนั้นจึงนำผลึกที่ได้ไปทำการตรวจสอบพื้นฐานวิทยาโดยใช้กล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด (SEM) จากผลการทดลองพบว่าที่ความเข้มข้นของโซเดียมไฮดรอกไซด์เป็น 5 โมลาร์ พบว่าลักษณะของอนุภาคที่ได้นั้นจะมีขนาดเล็กโดยจะเกาะรวมตัวกันเป็นก้อนๆ ซึ่งมีลักษณะของอนุภาคที่ไม่แน่นอนและมีการกระจายตัวที่ค่อนข้างไม่สม่ำเสมอดังแสดงในรูปที่ 4.40 (a) ซึ่งจะสอดคล้องกับผลที่ได้จากเทคนิค XRD พบว่าผลึกที่ไคยังไม่เกิดเฟสบริสุทธิ์ของแบเรียมไททานเนตแต่พบว่าเฟสที่เกิดขึ้นนั้นเป็นเฟสของแบเรียมคาร์บอเนต ต่อมาเมื่อใช้ความเข้มข้นของโซเดียมไฮดรอกไซด์เพิ่มขึ้นเป็น 12 โมลาร์ ดังแสดงในรูปที่ 4.40 (b) พบว่าอนุภาคที่ได้มีลักษณะเป็นทรงกลม (Spherical) ซึ่งเกิดจากอนุภาคทรงกลมที่มีขนาดเล็กๆ มารวมตัวกันเป็นอนุภาคที่มีขนาดใหญ่ขึ้น โดยมีขนาดอนุภาคเฉลี่ยประมาณ  $79.38 \pm 11.36$  นาโนเมตร และยังมีมีการกระจายตัว (Distribution) ที่ค่อนข้างแคบและสม่ำเสมอดังแสดงในรูปที่ 2.21 นอกจากนี้เมื่อความเข้มข้นของโซเดียมไฮดรอกไซด์เพิ่มขึ้นเป็น 20 โมลาร์ ดังแสดงในรูปที่ 2.20 (c) พบว่าอนุภาคที่ได้มีลักษณะทรงกลมและมีขนาดเล็กโดยมีขนาดอนุภาคเฉลี่ยประมาณ  $59.27 \pm 14.95$  นาโนเมตร แต่อย่างไรก็ตามจากผลที่ได้จากเทคนิค XRD ที่กล่าวมาข้างต้นพบว่าที่ความเข้มข้นของโซเดียมไฮดรอกไซด์เป็น 20 โมลาร์ มีปริมาณของเฟสแปลกปลอมหลงเหลืออยู่เป็นจำนวนมาก เพราะฉะนั้นที่ความเข้มข้นของโซเดียมไฮดรอกไซด์เป็น 12 โมลาร์ จึงเป็นสัดส่วนที่ดีที่สุดในการเตรียมผลึกแบเรียมไททานเนตด้วยวิธีโซโนเคมี

ซึ่งจะสอดคล้องกับงานวิจัยของ R. Vijayalakshmi และคณะ [78] ได้ประสบความสำเร็จในการสังเคราะห์แบเรียมไททานเนตด้วยวิธีไฮโดรเทอร์มอล โดยจะใช้อุณหภูมิ 240 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 20 ชั่วโมง แล้วทำการศึกษาความเข้มข้นของโซเดียมไฮดรอกไซด์ที่เปลี่ยนแปลงไปที่ 1% 2% และ 3% ตามลำดับ อนุภาคที่ได้จากการสังเคราะห์ที่ 1% NaOH พบว่าอนุภาคที่ได้มีลักษณะทรงกลมและมีการกระจายตัวค่อนข้างสม่ำเสมอ เมื่อความเข้มข้นเพิ่มขึ้นเป็น 2% NaOH พบว่าอนุภาคที่มีลักษณะทรงกลมจะเริ่มมีการเปลี่ยนแปลงเป็นลักษณะต่างๆ ปะปนอยู่ แต่อย่างไรก็ตามที่ 3% NaOH พบว่าจะเกิดการเปลี่ยนแปลงรูปร่างเป็นลักษณะต่างๆ โดยมีเส้นผ่าศูนย์กลาง 20-30 นาโนเมตร และมีความยาวมากกว่า 90 นาโนเมตร นอกจากนี้ยังพบว่าอนุภาคที่ได้นั้นจะมีขนาดใหญ่ขึ้นเมื่อความเข้มข้นของโซเดียมไฮดรอกไซด์เพิ่มมากขึ้น ซึ่งผลที่ได้จะมีขัดแย้งกับงานวิจัยนี้ คือ เมื่อความเข้มข้นของโซเดียมไฮดรอกไซด์เพิ่มมากขึ้นพบว่าอนุภาคที่ได้จะมีขนาดเล็กและอนุภาคที่ได้

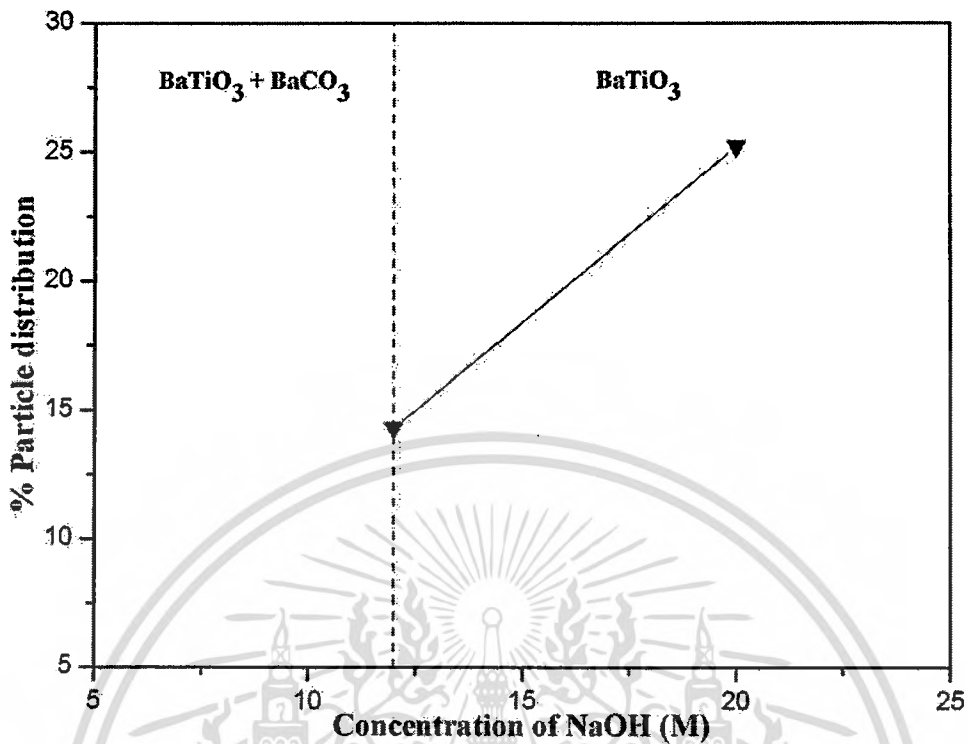
จะมีลักษณะทรงกลมดังแสดงในตารางที่ 4.8 นอกจากนี้จากงานวิจัยของ W. Wang และคณะ [79] ได้ทำการเตรียมแบเรียมไททานต์ด้วยวิธีโซลเจล-ไฮโดรเทอร์มอล จากผลของการศึกษาอิทธิพลของความเข้มข้นของโพแทสเซียมไฮดรอกไซด์ที่แตกต่างกันที่ 0.5 1 4 และ 8 โมลาร์ ตามลำดับ ที่ความเข้มข้นของโพแทสเซียมไฮดรอกไซด์เป็น 0.50 โมลาร์ ลักษณะของอนุภาคที่ได้จะมีขนาดใหญ่และมีลักษณะที่ไม่เป็นเนื้อเดียวกัน โดยเมื่อความเข้มข้นของโพแทสเซียมไฮดรอกไซด์เพิ่มขึ้นเป็น 1 โมลาร์ พบว่าอนุภาคที่ได้จะมีลักษณะทรงกลมที่เล็กและมีการกระจายตัวที่สม่ำเสมอโดยจะมีขนาดของอนุภาคประมาณ 375 นาโนเมตร เมื่อความเข้มข้นของโพแทสเซียมไฮดรอกไซด์เพิ่มมากขึ้นพบว่าขนาดของอนุภาคที่ได้จะมีขนาดที่เล็กลงและมีการกระจายตัวที่แคบ ซึ่งผลที่ได้จะสอดคล้องกับงานวิจัยนี้ คือ เมื่อความเข้มข้นของโซเดียมไฮดรอกไซด์เพิ่มมากขึ้นพบว่าอนุภาคที่ได้จะมีขนาดที่เล็กลง แต่ผลที่ได้จากงานวิจัยนี้พบว่าขนาดของอนุภาคที่ได้จะมีขนาดที่เล็กกว่าเนื่องจากใช้ความเข้มข้นของโซเดียมไฮดรอกไซด์ที่สูงกว่า

ตารางที่ 4.19 แสดงการเปรียบเทียบผลที่ได้จากการเตรียมผงสีกแบเรียมไททานต์ด้วยวิธีการต่างๆ

สิ่งที่ต้องการศึกษา	ผลที่ได้จากการทดลอง		
	วิธีโซลเจล-ไฮโดรเทอร์มอล	วิธีไฮโดรเทอร์มอล	วิธีโซโนเคมี
สารตั้งต้นที่ใช้	$C_{16}H_{36}O_4Ti$ และ $Ba(C_2H_3O_2)_2$	$BaCl_2$ และ $TiCl_4$	$BaCl_2 \cdot 2H_2O$ และ $TiCl_4$
เงื่อนไข	120 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 12 ชั่วโมง KOH 1-8 โมลาร์	1%, 2% และ 3% NaOH	NaOH 12 โมลาร์, อัตราส่วนระหว่างแบเรียมต่อไทเทเนียมเป็น 1:1 แล้วใช้เวลาในการเกิดปฏิกิริยา 30 นาที
รูปร่าง	ทรงกลม	เป็นแท่งๆ	ทรงกลมที่มีขนาดเล็ก
ขนาดของอนุภาค	120-375 นาโนเมตร	เส้นผ่าศูนย์กลาง 20-30 นาโนเมตร และความยาวมากกว่า 90 นาโนเมตร	$79.38 \pm 11.36$ นาโนเมตร
การกระจายตัว	ค่อนข้างแคบและสม่ำเสมอ	ค่อนข้างแคบและสม่ำเสมอ	ค่อนข้างแคบและสม่ำเสมอ
ผู้วิจัย	W. Wang และคณะ	R. Vijayalakshmi และคณะ	งานวิจัยนี้

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้





รูปที่ 4.41 แสดงความสัมพันธ์ระหว่างความเข้มข้นของโซเดียมไฮดรอกไซด์กับเปอร์เซ็นต์การกระจายตัวของอนุภาคของผงผลึกที่เตรียมได้

#### 4.2.4 ผลการศึกษาอิทธิพลของเวลาที่ใช้ในการเกิดปฏิกิริยา (Sonication times)

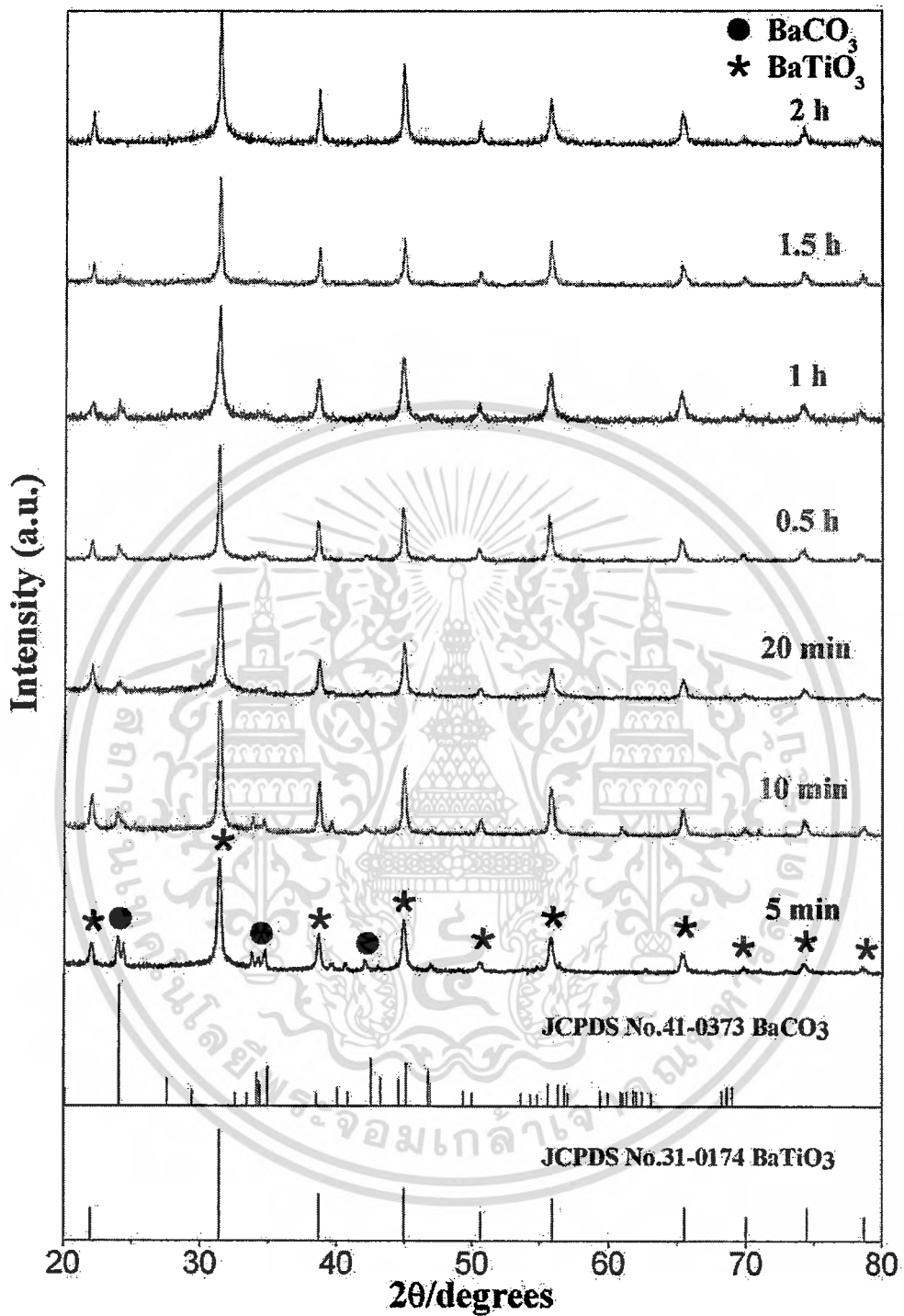
ต่อมาจึงเลือกสัดส่วนที่ดีที่สุดในการเตรียมผงผลึกแบเรียมไททานเนต ( $\text{BaTiO}_3$ ) ด้วยวิธีการโซโนเคมีโดยจะใช้ความเข้มข้นของสารตั้งต้นเป็น 0.20 โมลาร์ ที่อัตราส่วนโดยโมลระหว่างแบเรียมต่อไทเทเนียมเป็น 1.5 : 1 และใช้ความเข้มข้นของโซเดียมไฮดรอกไซด์ 12 โมลาร์ แล้วทำการศึกษาอิทธิพลของเวลาที่ใช้ในการเกิดปฏิกิริยาที่เปลี่ยนแปลงไปที่ 5 นาที 10 นาที 20 นาที 30 นาที 1 ชั่วโมง 1.5 ชั่วโมง และ 2 ชั่วโมง ตามลำดับ จากรูปที่ 4.42 แสดงผลที่ได้จากการตรวจสอบโครงสร้างผลึกด้วยเทคนิคการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ (XRD) พบว่าเมื่อเวลาที่ใช้ในการเกิดปฏิกิริยา 5 นาที จะเริ่มพบเฟสของแบเรียมไททานเนตเกิดขึ้นที่มุม  $2\theta$  เท่ากับ  $22^\circ$   $31^\circ$   $38^\circ$   $44^\circ$   $50^\circ$   $55^\circ$  และ  $65^\circ$  ซึ่งจะสอดคล้องกับระนาบ (1 0 0) (1 1 0) (1 1 1) (2 0 0) (2 1 0) (2 1 1) และ (2 2 0) ตามลำดับ เมื่อนำไปเปรียบเทียบกับไฟล์ข้อมูลมาตรฐานพบว่า มีรูปแบบการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ที่สอดคล้องกับฐานข้อมูลมาตรฐาน JCPDS หมายเลข 31-0174 ซึ่งมีโครงสร้างเป็นแบบคิวบิก (Cubic structure) [66] นอกจากนี้ยังมีเฟสแปลกปลอม (Pyrochlore phase) หลงเหลืออยู่อีกด้วย โดยจะมีรูปแบบการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ที่สอดคล้องกับฐานข้อมูลมาตรฐาน JCPDS หมายเลข 41-0373 ของแบเรียมคาร์บอเนต ( $\text{BaCO}_3$ ) เมื่อเวลาที่ใช้ในการเกิดปฏิกิริยาเพิ่มมากขึ้นจาก 10 นาที ถึง 2 ชั่วโมง พบว่าปริมาณของแบเรียมคาร์บอเนตซึ่งเป็นเฟสแปลกปลอมที่ตรวจพบได้นั้นมีค่าลดน้อยลง

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

โดยจะสามารถนำมาคำนวณหาสัดส่วนของเฟสเพอโรฟสไกต์ (% wt perovskite) ได้ดังแสดงในตารางที่ 4.20 ซึ่งพบว่าเมื่อเวลาที่ใช้ในการเกิดปฏิกิริยาเพิ่มมากขึ้นค่าสัดส่วนของเฟสเพอโรฟสไกต์ก็จะมีค่าสูงขึ้น โดยเวลาที่ใช้ในการเกิดปฏิกิริยา 2 ชั่วโมง จากผลการทดลองพบว่าได้เฟสบริสุทธิ์ของแบเรียมไททาเนตเกิดขึ้นโดยเฟสแปลกปลอมของแบเรียมคาร์บอเนต ( $\text{BaCO}_3$ ) ก็หายไปแล้ว แสดงให้เห็นว่าปฏิกิริยานั้นเกิดขึ้นอย่างสมบูรณ์ (Complete reaction) ซึ่งโดยทั่วไปแล้วผลึกแบเรียมไททาเนตที่มีสมมาตรความเป็นเตตระโกนอล (Tetragonal symmetric) โดยมีรูปแบบ space group เป็นแบบ  $4mm$  นั้นจะต้องปรากฏพีค 2 พีค ที่ตำแหน่งมุม  $2\theta$  เท่ากับ  $44^\circ - 46^\circ$  ซึ่งจะสอดคล้องกับระนาบ (0 0 2) และ (2 0 0) แต่อย่างไรก็ตามสำหรับงานวิจัยนี้จะพบสมมาตรของพีคแค่เพียง 1 พีคเท่านั้น คือ ที่มุม  $2\theta$  เท่ากับ  $44.8^\circ$  ซึ่งแสดงให้เห็นว่าผลึกที่ได้นั้นมีโครงสร้างเป็นแบบคิวบิก (Cubic structure) เมื่อนำไปเปรียบเทียบกับงานวิจัยที่ผ่านมาของ L. Simon-Seveyrat และคณะ [80] ที่ได้ทำการเตรียมแบเรียมไททาเนตด้วยวิธีปฏิกิริยาสถานะของแข็ง (Solid state reaction) พบว่าผลที่ได้จากวิธีการโซโนเคมี (Sonochemical method) นี้จะได้เฟสที่มีความบริสุทธิ์ของแบเรียมไททาเนตโดยไม่ต้องทำการเผาแคลไซด์ (Calcination) และใช้เวลาในขั้นตอนของการเตรียมที่น้อยซึ่งเป็นการประหยัดพลังงานได้อีกด้วย

หลังจากนั้นจะใช้วิธีรีเฟลเนชัน (Rietveld refinement) เพื่อเป็นการยืนยันความบริสุทธิ์ของเฟสที่เกิดขึ้นของผลึกที่เตรียมได้ โดยจะใช้โปรแกรมที่มีชื่อว่า “Full prof” [86] จากผลที่ได้จากการวิเคราะห์รีเฟลเนชัน (Rietveld refinement) ดังรูปที่ 4.43 พบว่าเส้นสีดำ ( $Y_{\text{Observed}}$ ) คือ ผลที่ได้จากการทดลอง เส้นสีแดง ( $Y_{\text{Calculated}}$ ) คือ ผลที่ได้จากการคำนวณ ส่วนเส้นสีเขียว (Bragg peaks) คือ ตำแหน่งของพีคหลัก และเส้นสีน้ำเงิน ( $Y_{\text{Observed}} - Y_{\text{Calculated}}$ ) คือ ผลต่างของผลที่ได้จากการทดลองและผลที่ได้จากการคำนวณ ซึ่งผลที่ได้จากการวิเคราะห์รีเฟลเนชันสามารถสรุปได้ดังตารางที่ 4.21 โดยค่าความผิดพลาดที่ได้จากการคำนวณ ( $\chi^2$ ) ที่สามารถยอมรับได้มีค่าประมาณ 1-2 ซึ่งจากผลการรีเฟลเนชัน (Refinement) ข้อมูลที่ได้นี้พบว่ามีค่าความผิดพลาดที่ได้จากการคำนวณ ( $\chi^2$ ) เท่ากับ 1.5 แสดงให้เห็นว่าข้อมูลที่ได้มีความน่าเชื่อถือ นอกจากนี้ยังพบว่าเวลาที่ใช้ในการเกิดปฏิกิริยา 2 ชั่วโมง ผลึกที่ได้จะมีโครงสร้างเป็นแบบคิวบิก (Cubic structure) โดยมีค่าแลตทิซพารามิเตอร์  $a = 4.0413 \pm 0.0004 \text{ \AA}$  ซึ่งเมื่อนำไปเปรียบเทียบกับไฟล์ข้อมูลมาตรฐานพบว่ามีค่าที่ใกล้เคียงกัน

หลังจากนั้นนำมาคำนวณหาขนาดของผลึก (Crystalline size) ได้โดยใช้สมการเชียร์เรอร์ (Scherrer's equation) จากความกว้างของสัญญาณที่ตำแหน่งครึ่งหนึ่งของค่าสูงสุดที่ระนาบ (1 1 0) ของผลที่ได้จากรูปแบบ XRD พบว่ามีขนาดของผลึก (Crystalline size) ประมาณ 29.13 นาโนเมตร เมื่อเวลาที่ใช้ในการเกิดปฏิกิริยา 2 ชั่วโมง

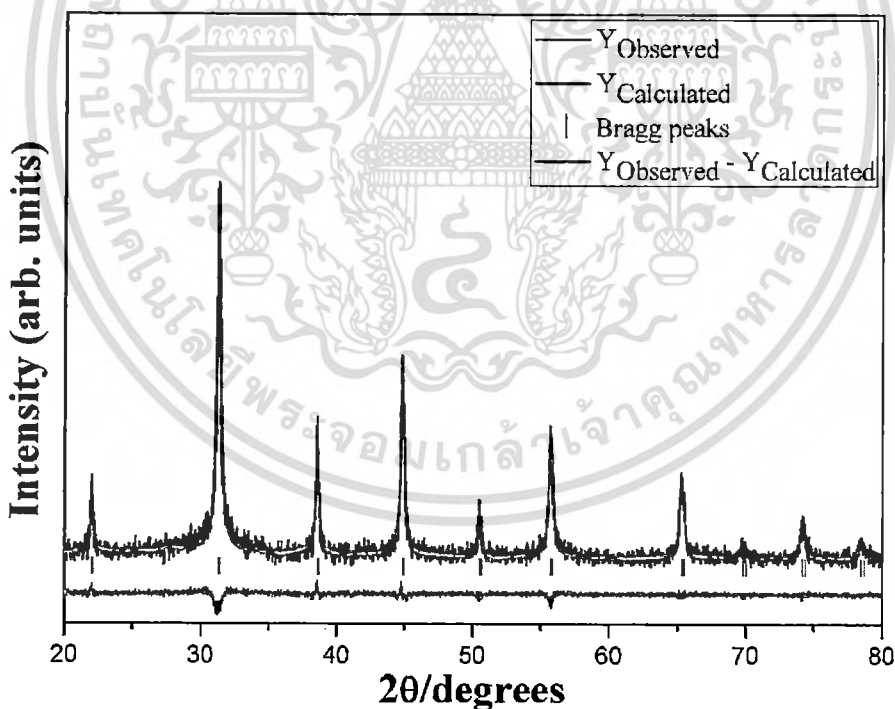


รูปที่ 4.42 แสดงรูปแบบการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ของผงผลึกแบเรียมไททาเนตเมื่อเวลาที่ใช้ในการเกิดปฏิกิริยาต่างๆ กัน

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

ตารางที่ 4.20 แสดงความสัมพันธ์ระหว่างค่าสัดส่วนของเฟสเพอโรฟสไกต์ของผงผลึกแบเรียมไททานเนตเมื่อเวลาที่ใช้ในการเกิดปฏิกิริยาที่แตกต่างกัน

เวลาที่ใช้ในการเกิดปฏิกิริยา	สัดส่วนของเฟสเพอโรฟสไกต์ (% wt Perovskite)
5 นาที	77.08
10 นาที	83.78
20 นาที	87.37
30 นาที	89.04
1 ชั่วโมง	89.35
1.5 ชั่วโมง	92.72
2 ชั่วโมง	100



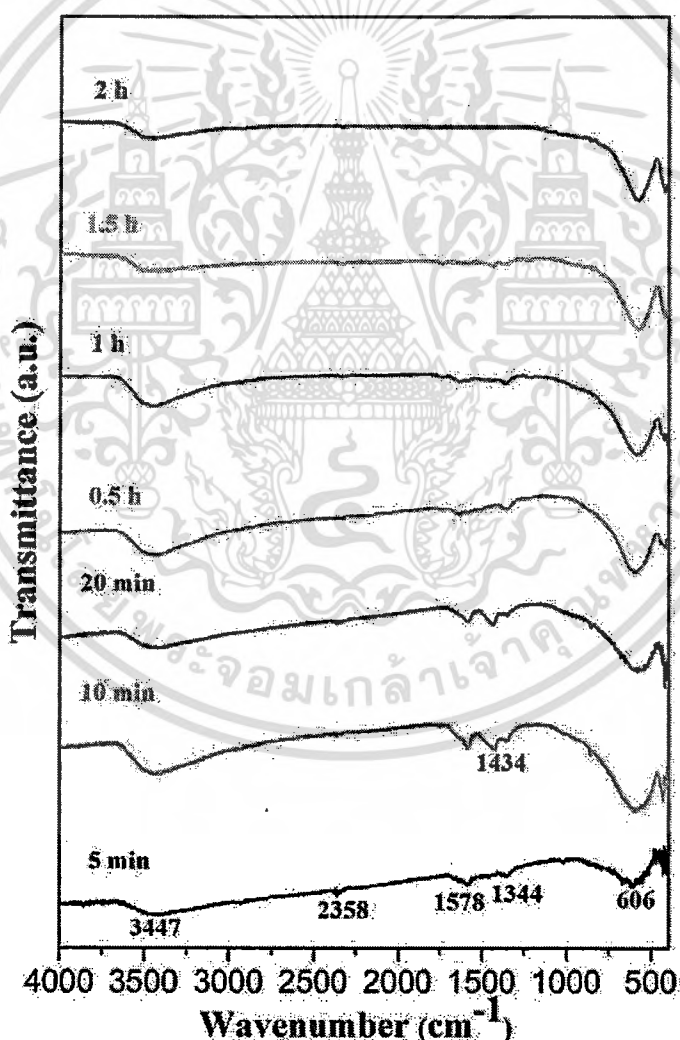
รูปที่ 4.43 แสดงผลที่ได้จาก Rietveld refinements ของผงผลึกแบเรียมไททานเนตเมื่อเวลาที่ใช้ในการเกิดปฏิกิริยา 2 ชั่วโมง

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

ตารางที่ 4.21 แสดงค่าแลตทิซพารามิเตอร์ (Lattice parameters) ปริมาตรของยูนิตเซลล์ (Unit cell volume) อัตราส่วน  $c/a$  และตำแหน่งอะตอมของผงผลึกแบเรียมไททานต

อะตอม	Wyckoff	Site	x	y	z	Occupancy
Ba	1a	m-3m	0	0	0	1
Ti	1b	m-3m	0.5	0.5	0.5	1
O	3c	4/mm.m	0	0.5	0.5	1

$Pm-3m$  (221), Cubic ( $a = b = c = 4.0413 \pm 0.0004 \text{ \AA}$ ;  $c/a = 1$ ;  $V = 66.0 \text{ \AA}^3$ ),  $\chi^2 = 1.50$

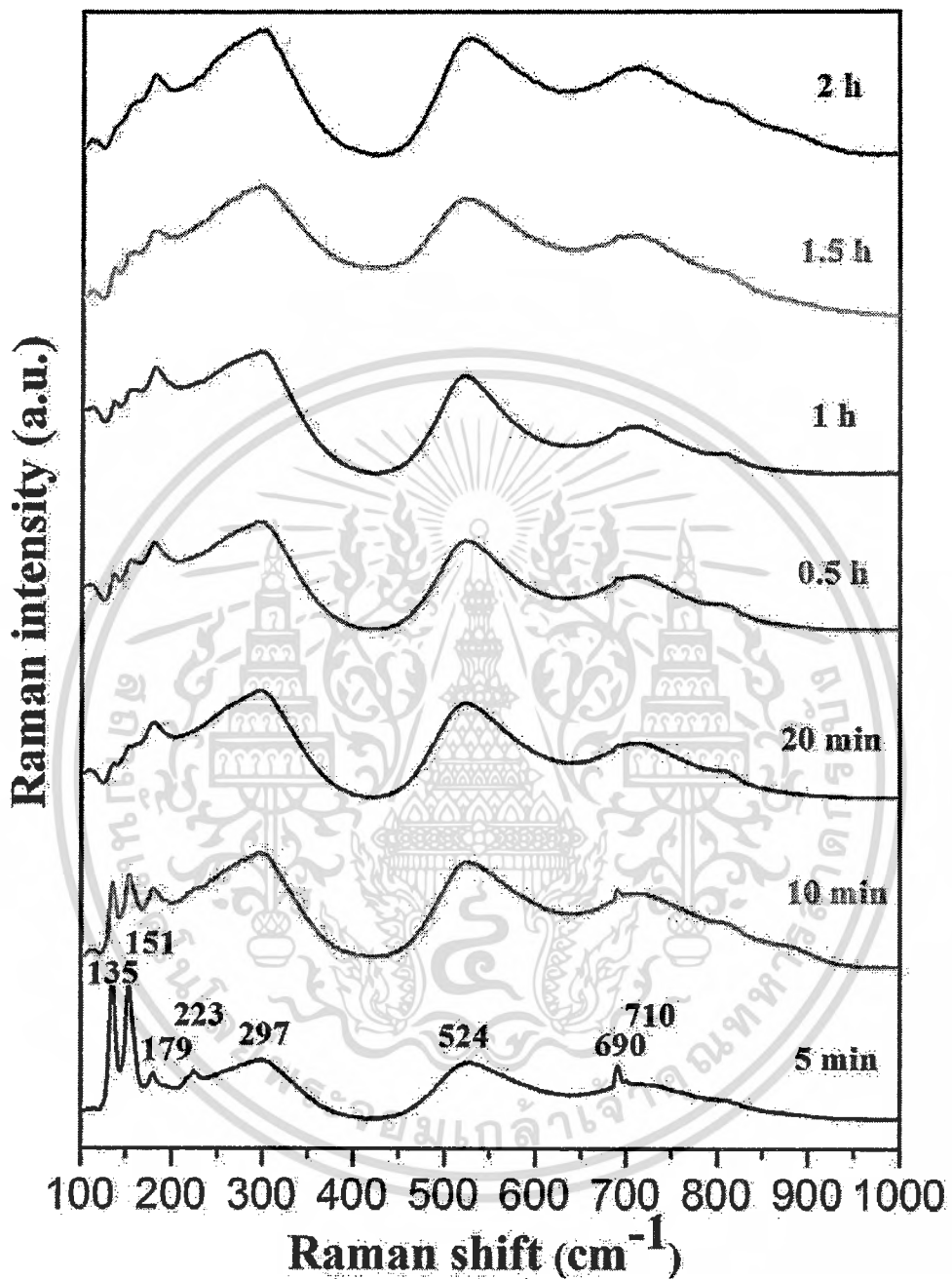


รูปที่ 4.44 แสดงผลจาก IR spectra ของผงผลึกแบเรียมไททานตเมื่อเวลาที่ใช้ในการเกิดปฏิกิริยาต่างๆ กัน

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

จากนั้นจึงนำผงผลึกแบเรียมไททานेटที่เตรียมได้ไปตรวจสอบด้วยเทคนิคฟูเรียร์ทรานสฟอร์มอินฟราเรดสเปกโทรสโกปี (FT-IR) โดยจะศึกษาอิทธิพลของเวลาที่ใช้ในการเกิดปฏิกิริยาที่เปลี่ยนแปลงไปในช่วง 5 นาที ถึง 2 ชั่วโมง ตามลำดับ ดังแสดงในรูปที่ 4.44 จากผลการทดลองเวลาที่ใช้ในการเกิดปฏิกิริยา 5 นาที จะพบการสั่นเกิดขึ้นที่เลขคลื่นประมาณ 3,447 (เซนติเมตร)<sup>-1</sup> และ 1,578 (เซนติเมตร)<sup>-1</sup> ซึ่งเป็นการสั่นแบบยืดหดและแบบบิดงอของพันธะ O-H เกิดขึ้นภายในโมเลกุลของน้ำ (H<sub>2</sub>O) [68, 69] และที่เลขคลื่นประมาณ 606 (เซนติเมตร)<sup>-1</sup> พบว่าเป็นการสั่นแบบยืดหดของพันธะ Ti-O ของออกตะฮีดรอล TiO<sub>6</sub> [68] นอกจากนี้ยังพบการสั่นแบบยืดหดของพันธะ C-O ของแบเรียมคาร์บอเนต (BaCO<sub>3</sub>) ซึ่งเป็นเฟสแปลกปลอมเกิดขึ้นที่เลขคลื่นประมาณ 1,344 และ 1,434 (เซนติเมตร)<sup>-1</sup> [70] เมื่อใช้เวลาที่ใช้ในการเกิดปฏิกิริยาเพิ่มขึ้นพบว่าความเข้มของพีคการสั่นแบบยืดหดของพันธะ Ti-O มีค่าสูงขึ้นและลักษณะของพีคแหลมมากขึ้นแสดงให้เห็นว่าผงผลึกที่ได้มีโอกาสในการเกิด Ti-O ของโครงสร้างเพอโรฟสไกต์ (Perovskite structure) ที่มากขึ้น แต่อย่างไรก็ตามยังพบเฟสแปลกปลอม (Pyrochlore phase) หลงเหลืออยู่เพียงเล็กน้อยอีกด้วย โดยเมื่อเวลาที่ใช้ในการเกิดปฏิกิริยา 2 ชั่วโมง พบว่าปริมาณของแบเรียมคาร์บอเนตซึ่งเป็นเฟสแปลกปลอมที่ตรวจวัดได้จะหายไป

หลังจากนั้นจึงนำผงผลึกแบเรียมไททานेटที่เตรียมได้ไปตรวจสอบเอกลักษณ์ด้วยเทคนิครามานสเปกโทรสโกปี (Raman) เพื่อศึกษาอิทธิพลของเวลาที่ใช้ในการเกิดปฏิกิริยาที่แตกต่างกันที่มีผลต่อผงผลึกแบเรียมไททานेटที่เตรียมได้ จากผลการทดลองเมื่อเวลาที่ใช้ในการเกิดปฏิกิริยา 5 นาที จะพบการสั่นของหมู่ฟังก์ชันของพีคหลักของแบเรียมไททานेटเกิดขึ้นที่เลขคลื่นประมาณ 179 297 524 และ 710 (เซนติเมตร)<sup>-1</sup> ซึ่งเป็นการสั่นแบบยืดหดของพันธะ Ti-O ของออกตะฮีดรอล TiO<sub>6</sub> เกิดขึ้น [75] แต่อย่างไรก็ตามยังพบการสั่นแบบยืดหดของพันธะ C-O ของแบเรียมคาร์บอเนต (BaCO<sub>3</sub>) เกิดขึ้น ที่เลขคลื่นประมาณ 135 151 223 และ 690 (เซนติเมตร)<sup>-1</sup> อีกด้วย เมื่อเวลาที่ใช้ในการเกิดปฏิกิริยาเพิ่มมากขึ้นจาก 5 นาที ถึง 2 ชั่วโมง พบว่าปริมาณของแบเรียมคาร์บอเนตที่ตรวจวัดได้มีค่าน้อยลง เมื่อเวลาที่ใช้ในการเกิดปฏิกิริยา 2 ชั่วโมง พบว่าลักษณะความเข้มของพีคการสั่นแบบยืดหดของพันธะ Ti-O จะเพิ่มมากขึ้นและปริมาณของพีคแปลกปลอม (Pyrochlore phase) ก็จะไปหายไปดังแสดงในรูปที่ 4.45 ซึ่งผลที่ได้นี้จะสอดคล้องกับผลที่ได้จากเทคนิค FTIR และเทคนิค XRD ข้างต้น



รูปที่ 4.45 แสดงผลจาก Raman spectra ของผงสลิคแบเรียมไททาเนตเมื่อเวลาที่ใช้ในการเกิดปฏิกิริยาต่างๆ กัน

ต่อมาเมื่อนำผงสลิคที่ได้ไปทำการตรวจสอบสัณฐานวิทยาโดยใช้กล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด (SEM) จากรูปที่ 4.46 (a) ที่เวลาที่ใช้ในการเกิดปฏิกิริยา 5 นาที พบว่าอนุภาคที่ได้มีลักษณะเป็นทรงกลมที่มีขนาดเล็กโดยมีขนาดอนุภาคเฉลี่ยประมาณ 5-10 นาโนเมตร เมื่อเวลาที่ใช้ในเอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาค้นคว้าเท่านั้น เมื่อนำข้อมูลเหล่านี้ไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้คัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

การเกิดปฏิกิริยาเพิ่มขึ้นเป็น 10 นาที่ พบว่าอนุภาคที่มีขนาดเล็กนี้จะเริ่มเกาะและรวมตัวกันเป็นอนุภาคทรงกลมที่มีขนาดใหญ่มากขึ้นดังแสดงในรูปที่ 4.46 (b) และจากรูปที่ 4.46 (c) เวลาที่ใช้ในการเกิดปฏิกิริยาเพิ่มขึ้นเป็น 20 นาที่ พบว่าอนุภาคที่ได้มีลักษณะทรงกลมที่มีขนาดใหญ่ขึ้น โดยเกิดจากการรวมตัวกันของอนุภาคที่มีขนาดเล็กและมีการกระจายตัวของอนุภาคค่อนข้างแคบและสม่ำเสมอ นอกจากนี้เมื่อเวลาที่ใช้ในการเกิดปฏิกิริยาเพิ่มมากขึ้นเป็น 2 ชั่วโมง พบว่าขนาดของอนุภาคที่ได้มีขนาดใหญ่ขึ้นอาจเนื่องมาจากการที่เวลาในการเกิดปฏิกิริยาเพิ่มมากขึ้นจะส่งผลทำให้โอกาสที่อนุภาคที่มีขนาดเล็กจะเกาะรวมตัวกันเป็นอนุภาคที่มีขนาดใหญ่ก็จะเพิ่มสูงขึ้น เพราะฉะนั้นจากการศึกษาอิทธิพลของเวลาที่ใช้ในการเกิดปฏิกิริยาพบว่าเมื่อเวลาที่ใช้ในการเกิดปฏิกิริยาเพิ่มมากขึ้นจะส่งผลทำให้ขนาดของอนุภาคที่ได้มีขนาดใหญ่ขึ้นดังแสดงในรูปที่ 4.47 นอกจากนี้เมื่อนำมาคำนวณหาเปอร์เซ็นต์การกระจายตัวของอนุภาคพบว่าที่เวลาที่ใช้ในการเกิดปฏิกิริยา 2 ชั่วโมง จะมีการกระจายตัวของอนุภาคที่ค่อนข้างแคบดังแสดงในรูปที่ 2.28

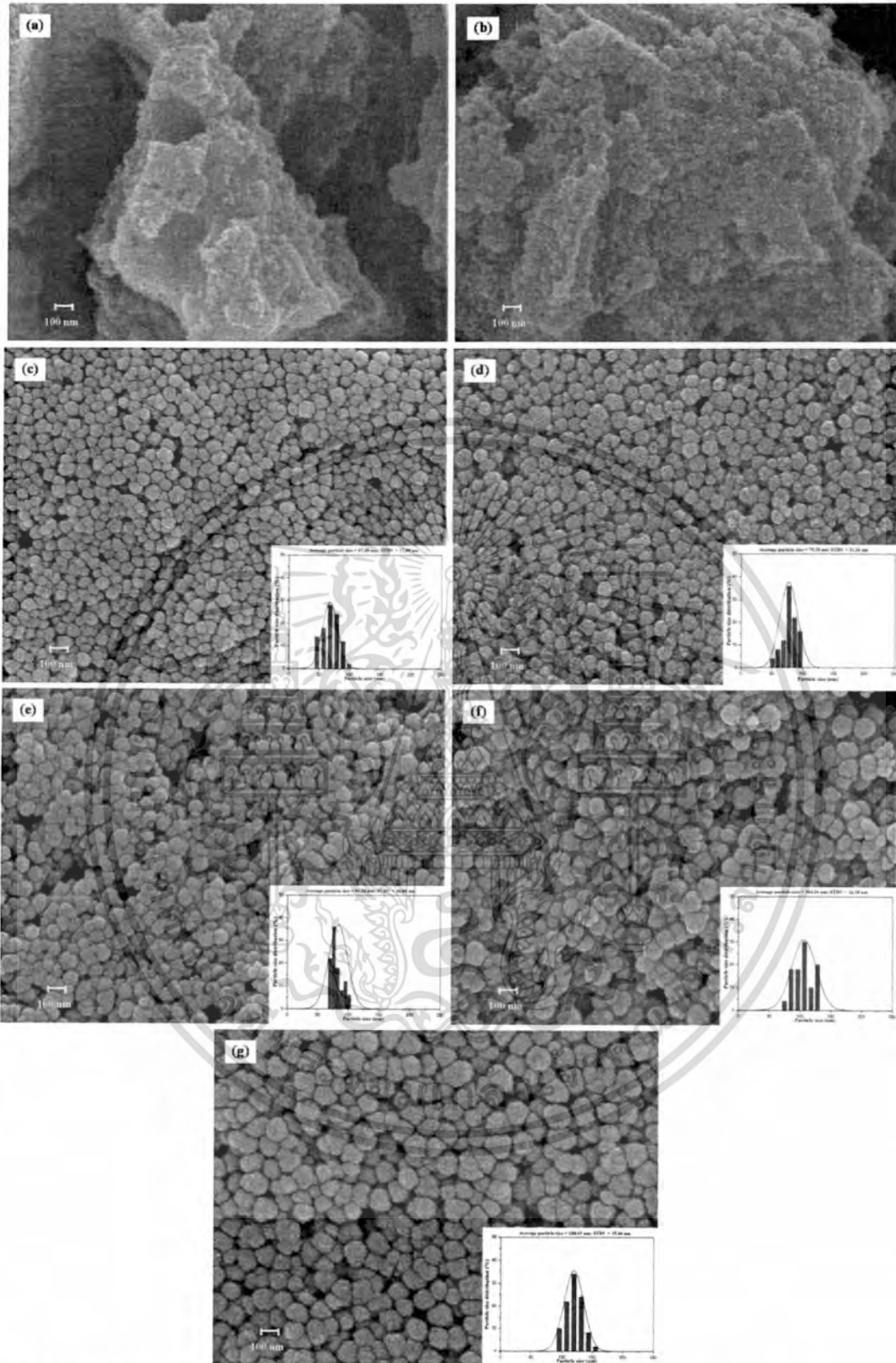
ซึ่งจะสอดคล้องกับงานวิจัยของ H.T. Kim และคณะ [71] ได้ทำการเตรียมแบเรียมไททาเนตโดยใช้วิธีการเผาซินเตอร์แบบสองขั้นตอน (Two-step sintering method) โดยจะทำการแคลไซด์ (Calcined) ที่อุณหภูมิ 600 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 30 นาที่ และทำการเผาซินเตอร์ที่อุณหภูมิ 1,200 องศาเซลเซียส แล้วทำการเปลี่ยนแปลงเวลาที่ 1 3 และ 5 ชั่วโมง ตามลำดับ พบว่าเมื่อเวลาในการเผาซินเตอร์เพิ่มมากขึ้นขนาดของเกรนที่ได้จะมีขนาดใหญ่ขึ้น โดยที่เวลาในการเผาซินเตอร์ 5 ชั่วโมง พบว่ามีขนาดของเกรนเฉลี่ยประมาณ 5-6 ไมครอน และมีความหนาแน่นเท่ากับ 5.6 กรัมต่อลูกบาศก์เซนติเมตร ( $\text{g/cm}^3$ ) แต่อย่างไรก็ตามพบว่าตัวอย่างที่ทำการเผาซินเตอร์เป็นเวลา 1 ชั่วโมง พบว่ามีขนาดของเกรนที่เล็กกว่าแต่จะมีความหนาแน่นที่ต่ำ ต่อมาจางานวิจัยของ H. Maie และคณะ [81] ได้ทำการสังเคราะห์ผงผลึกแบเรียมไททาเนตด้วยกระบวนการโซลเจล โดยศึกษาเวลาที่ใช้ในการเกิดปฏิกิริยาที่แตกต่างกันในช่วง 4-24 ชั่วโมง และใช้ความเข้มข้นของแบเรียมเป็น 0.20 โมลาร์ จากผลการทดลองที่เวลาในการเกิดปฏิกิริยา 4 ชั่วโมง พบว่าอนุภาคที่ได้มีการกระจายตัวที่เป็นเนื้อเดียวกันและมีลักษณะเป็นทรงกลมเกือบทั้งหมด แต่อย่างไรก็ตามเมื่อเวลาในการเกิดปฏิกิริยาเพิ่มขึ้นพบว่าลักษณะรูปร่างของผงผลึกที่ได้จะมีการเปลี่ยนแปลงจากอนุภาคที่มีลักษณะทรงกลมเปลี่ยนเป็นอนุภาคที่มีลักษณะหลายเหลี่ยมและมีความเป็นรูพรุนซึ่งอาจเกิดจากการรวมตัวกันของอนุภาคที่มีขนาดเล็กโดยมีขนาดอนุภาคประมาณ 350 นาโนเมตร

นอกจากนี้จากงานวิจัยของ E.K. Nyutu และคณะ [76] ได้ใช้วิธีไฮโดรเทอร์มอล (Hydrothermal synthesis) ในการสังเคราะห์ผงผลึกแบเรียมไททาเนตที่มีโครงสร้างเป็นแบบเตตระโกนอล โดยจะศึกษาผลของความถี่ของคลื่นไมโครเวฟที่เวลาต่างๆ กันจากผลการตรวจสอบด้วยเทคนิค (SEM) พบว่าในการเตรียมผงผลึกแบเรียมไททาเนตเมื่อใช้ความถี่ของคลื่นไมโครเวฟเป็น 2.45 จิกะเฮิร์ต (GHz) และทำการเปลี่ยนแปลงเวลาที่ 2 ชั่วโมง และ 10 ชั่วโมง ตามลำดับ ที่เวลา 2 ชั่วโมง พบว่าอนุภาคที่ได้มีลักษณะทรงกลมและมีการกระจายตัวที่ค่อนข้างสม่ำเสมอโดยมีขนาดอนุภาคเฉลี่ย  $47 \pm 11$  นาโนเมตร เมื่อเวลาเพิ่มขึ้นเป็น 10 ชั่วโมง พบว่าอนุภาคที่ได้จะมีขนาดใหญ่

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า  
ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

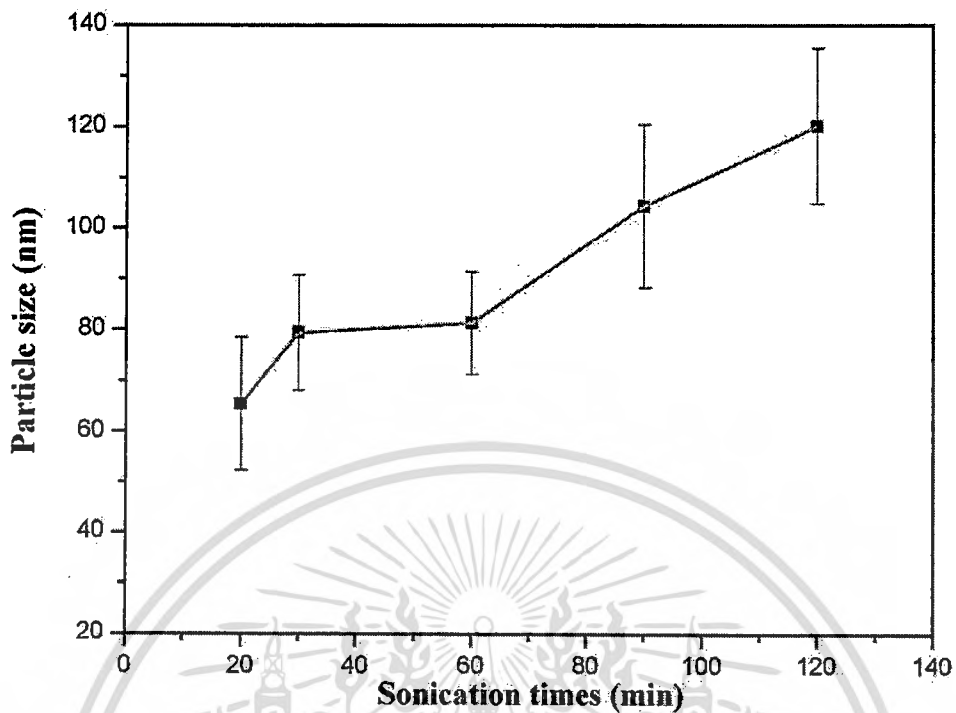
มากขึ้นและมีลักษณะเกาะรวมตัวกันเป็นก้อนซึ่งจะมีการกระจายตัวที่ไม่สม่ำเสมอโดยจะมีขนาดอนุภาคเฉลี่ยประมาณ  $77 \pm 13$  นาโนเมตร หลังจากนั้นจึงทำการเปลี่ยนแปลงความถี่ของคลื่นไมโครเวฟให้เพิ่มขึ้นเป็น 4 จิกกะเฮิร์ต แล้วทำการศึกษาเวลาที่เปลี่ยนแปลงไปที่เวลา 2 ชั่วโมง พบว่าอนุภาคที่ได้มีลักษณะทรงกลมเกาะรวมตัวกันเป็นก้อนโดยมีการกระจายตัวที่ไม่สม่ำเสมอและมีขนาดอนุภาคเฉลี่ย  $77.15 \pm 15$  นาโนเมตร เมื่อเวลาเพิ่มขึ้นเป็น 10 ชั่วโมง พบว่าขนาดของอนุภาคที่ได้นั้นมีขนาดที่เล็กลงโดยมีขนาดอนุภาคเฉลี่ย  $59 \pm 18$  นาโนเมตร เพราะฉะนั้นความถี่ของคลื่นไมโครเวฟและเวลาที่ให้มีผลต่อขนาดและลักษณะอนุภาคของผงผลึกแบเรียมไททาเนตที่เตรียมได้

จากงานวิจัยของ W. Wang และคณะ [79] ได้ประสบความสำเร็จในการเตรียมผงผลึกแบเรียมไททาเนตด้วยวิธีโซลเจล-ไฮโดรเทอร์มอล (Sol-gel-hydrothermal method) จากสารตั้งต้นเตตระบิวทิลไททาเนต (Tetrabutyl titanate) และแบเรียมอะซิเตรต (Barium acetate) โดยทำการสังเคราะห์ผงผลึกแบเรียมไททาเนตที่อุณหภูมิ 120 องศาเซลเซียส แล้วทำการเปลี่ยนแปลงเวลาที่ใช้ในการเกิดปฏิกิริยาที่ต่างๆ กัน จากเทคนิค SEM พบว่าที่เวลา 6 ชั่วโมง ลักษณะของอนุภาคที่ได้จะเกิดการรวมตัวกันกลายเป็นอนุภาคที่มีลักษณะเป็นก้อนขนาดใหญ่ซึ่งประกอบจากอนุภาคทรงกลมที่มีขนาดเล็กในระดับนาโนเมตรรวมตัวกัน อาจเนื่องมาจากเวลาที่ใช้ในการเกิดปฏิกิริยานั้นน้อยจนเกินไปจึงทำอนุภาคที่ได้ยังเกิดการเจริญเติบโตไม่สมบูรณ์ เมื่อเวลาที่ใช้ในการเกิดปฏิกิริยาไฮโดรเทอร์มอลเพิ่มมากขึ้นจาก 12 ถึง 48 ชั่วโมง พบว่าในการเกิดผลึกของสารตัวอย่างจะมีการพัฒนาที่ดีขึ้น แต่อย่างไรก็ตามในการเปลี่ยนแปลงสัณฐานวิทยาของผลึกนั้นจะค่อนข้างไม่ชัดเจน ดังนั้นในงานวิจัยของ W. Wang และคณะ [79] จึงเลือกเวลาในการเกิดปฏิกิริยาที่ 12 ชั่วโมง ซึ่งเป็นเวลาที่เหมาะสมที่สุดในกระบวนการเตรียมผงผลึกแบเรียมไททาเนตโดยจะมีขนาดอนุภาคเฉลี่ยประมาณ 190 นาโนเมตร ต่อมาจากงานวิจัยของ F. Dang และคณะ [82] ได้ใช้คลื่นอัลตราซาวด์ในกระบวนการสังเคราะห์ผงผลึกแบเรียมไททาเนตโดยใช้แบเรียมคลอไรด์ ( $\text{BaCl}_2$ ) และไทเทเนียมเตตระคลอไรด์ ( $\text{TiCl}_4$ ) เป็นสารตั้งต้น ซึ่งจะศึกษาถึงอิทธิพลของเวลาที่ใช้ในการเกิดปฏิกิริยาที่ 3 นาที 7.5 นาที 20 นาที และ 2 ชั่วโมง ตามลำดับ พบว่าเมื่อเวลาที่ใช้ในการเกิดปฏิกิริยาเพิ่มมากขึ้นขนาดอนุภาคที่ได้จะมีขนาดใหญ่ขึ้น โดยที่เวลาที่ใช้ในการเกิดปฏิกิริยา 20 นาที พบว่าอนุภาคที่ได้จะมีลักษณะเป็นทรงกลมและมีการกระจายตัวที่แคบโดยมีขนาดอนุภาคเฉลี่ยประมาณ 250 นาโนเมตร

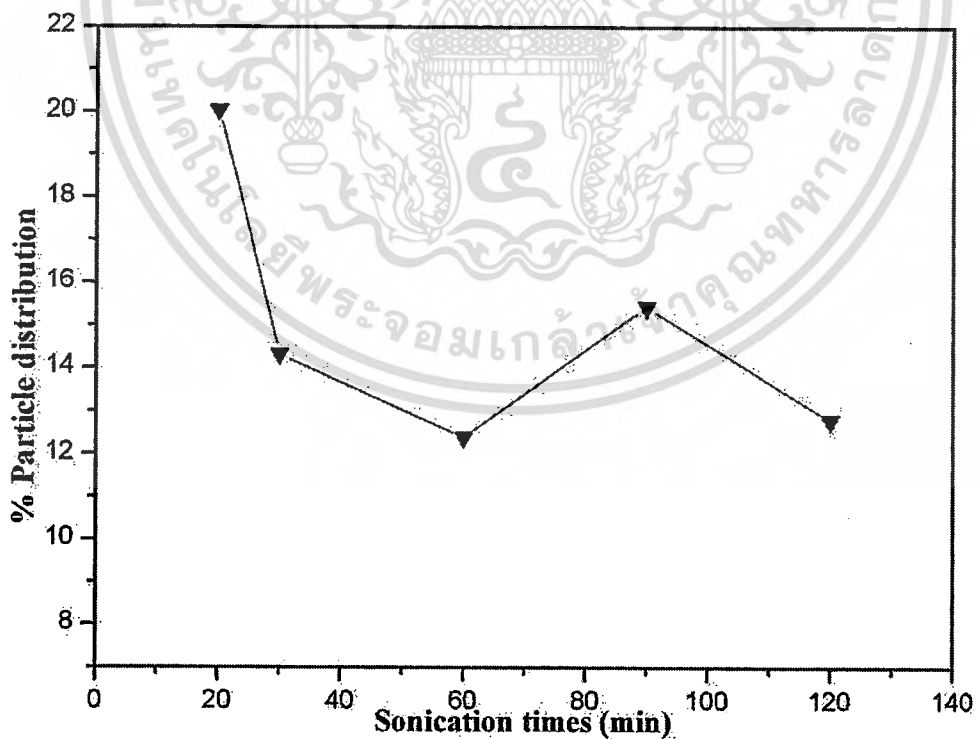


รูปที่ 4.46 ภาพถ่าย SEM ของผงสลิคแบเรียมไททาเนตโดยการเตรียมที่เวลาในการเกิดปฏิกิริยา (a) 5 นาที (b) 10 นาที (c) 20 นาที (d) 30 นาที (e) 1 ชั่วโมง (f) 1.5 ชั่วโมง และ (g) 2 ชั่วโมง ตามลำดับ

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้



รูปที่ 4.47 แสดงความสัมพันธ์ระหว่างขนาดของอนุภาคที่ได้กับเวลาที่ใช้ในการเกิดปฏิกิริยาของผงผลิตภัณฑ์ที่เตรียมได้

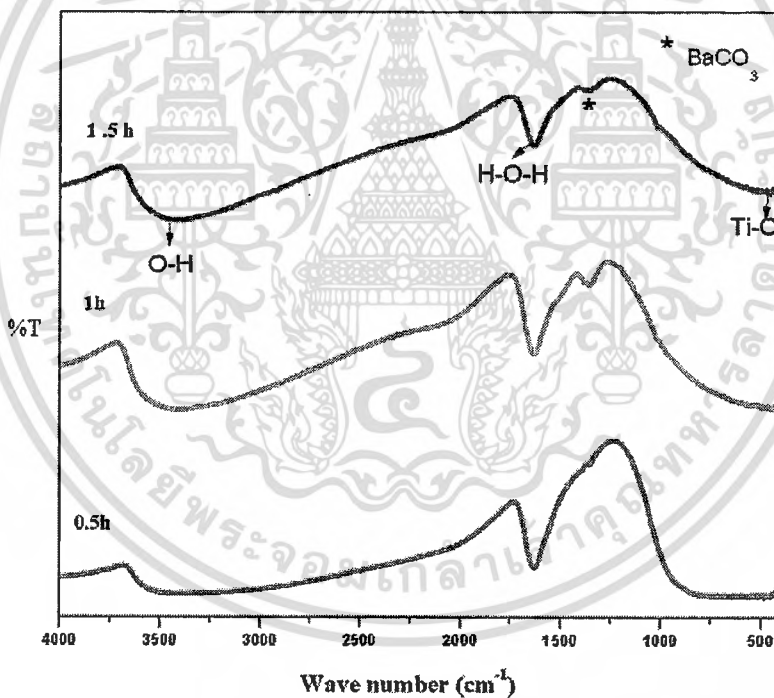


รูปที่ 4.48 แสดงความสัมพันธ์ระหว่างเวลาที่ใช้ในการเกิดปฏิกิริยากับเปอร์เซ็นต์การกระจายตัวของอนุภาคของผงผลิตภัณฑ์ที่เตรียมได้

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

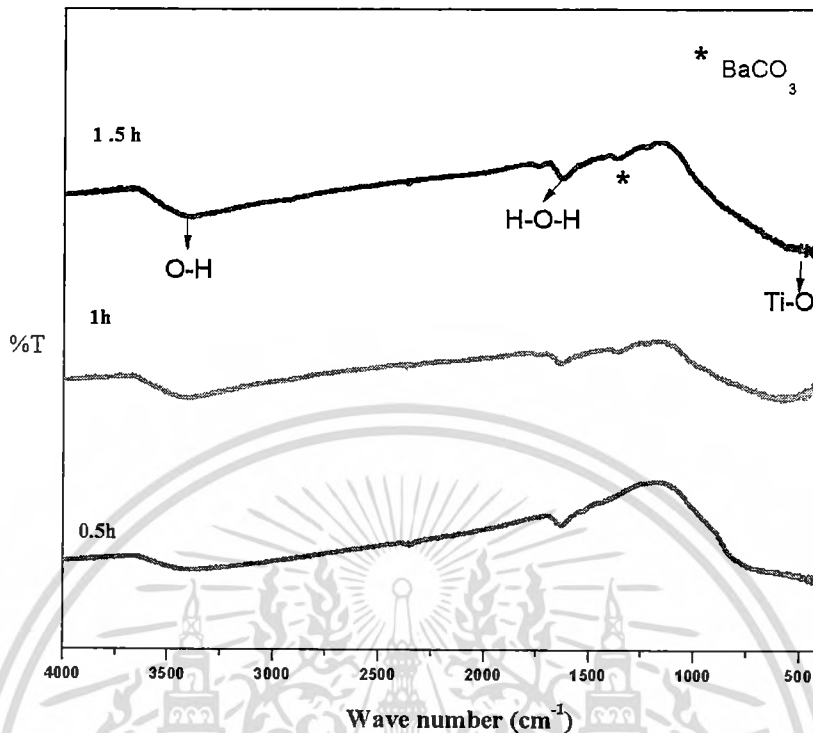
### 1.3 การเตรียมผงผลึก $\text{BaTi}_4\text{O}_9$ ด้วยกระบวนการโซโนเคมี (Sonochemical)

ในการเตรียมผงผลึก  $\text{BaTi}_4\text{O}_9$  ด้วยกระบวนการโซโนเคมี ที่ความเข้มข้น 0.20 โมลาร์ และ สัดส่วนโดย โมลของ Ba:Ti เท่ากับ 1:4 แล้วทำการศึกษาอิทธิพลของเวลาที่ใช้ในการเกิดปฏิกิริยาที่ 30 นาที จนกระทั่งถึง 1 ชั่วโมง 30 นาที จากนั้นตรวจสอบรูปแบบของการดูดกลืนของสารด้วย เทคนิคอินฟราเรดสเปกโทรสโกปี (FT-IR) (ดังแสดงในรูปที่ 4.49) เมื่อให้ระยะเวลาในการเกิดปฏิกิริยา 30 นาทีพบโหมดการสั่นของ O-H stretching และ H-O-H bending ในช่วงเลขคลื่น 3464 และ 1625  $\text{cm}^{-1}$  ตามลำดับ นอกจากนี้ยังพบโหมดการสั่นในช่วงเลขคลื่น 1357  $\text{cm}^{-1}$  ของ แบเรียมคาร์บอเนต ( $\text{BaCO}_3$ ) สำหรับโหมดการสั่นของ Ti-O stretching นั้นยังคงเห็นไม่ชัดเจน เนื่องจากโหมดการสั่นของ Ti-O stretching จะปรากฏอยู่ในช่วงเลขคลื่นที่ต่ำกว่า 500  $\text{cm}^{-1}$  อีกทั้ง หมู่ O-H นั้นมีความเข้มข้นสูงมากอีกด้วย และเมื่อให้ระยะเวลาในการเกิดปฏิกิริยาเพิ่มมากขึ้นก็ ยังคงพบรูปแบบการสั่นในลักษณะที่คล้ายคลึงกัน ดังนั้นถึงทำการกำจัดหมู่ O-H ด้วยการเผาที่ อุณหภูมิ 300 องศาเซลเซียส พบว่าความเข้มของโหมดการสั่นในช่วงเลขคลื่น 3464 และ 1625  $\text{cm}^{-1}$  ของ O-H stretching และ H-O-H bending ลดลงอย่างมากดังแสดงในรูปที่ 4.50 อีกทั้งยัง



เพียงแต่ในช่วงเลขคลื่น 1357  $\text{cm}^{-1}$  ของแบเรียมคาร์บอเนต ( $\text{BaCO}_3$ ) มีการดูดกลืนลดลง

รูปที่ 4.49 แสดงผลการตรวจสอบผงผลึก  $\text{BaTi}_4\text{O}_9$  ด้วยเทคนิคอินฟราเรดสเปกโทรสโกปี (FT-IR)



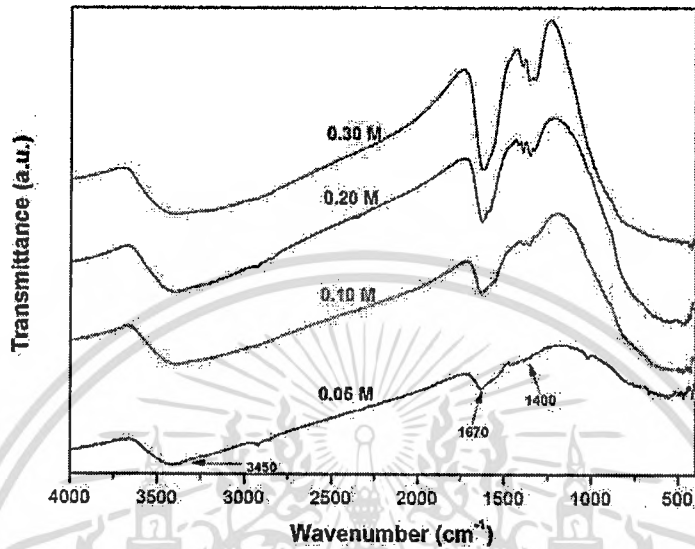
รูปที่ 4.50 แสดงผลการตรวจสอบผงผลึก  $\text{BaTi}_4\text{O}_9$  ด้วยเทคนิคอินฟราเรสเปกโทรสโกปี (FT-IR)

#### 1.4 การสังเคราะห์วัสดุเพียโซอิเล็กทริกไร้สารตะกั่วของ $\text{BaTi}_2\text{O}_5$ ด้วยวิธีโซโนเคมี

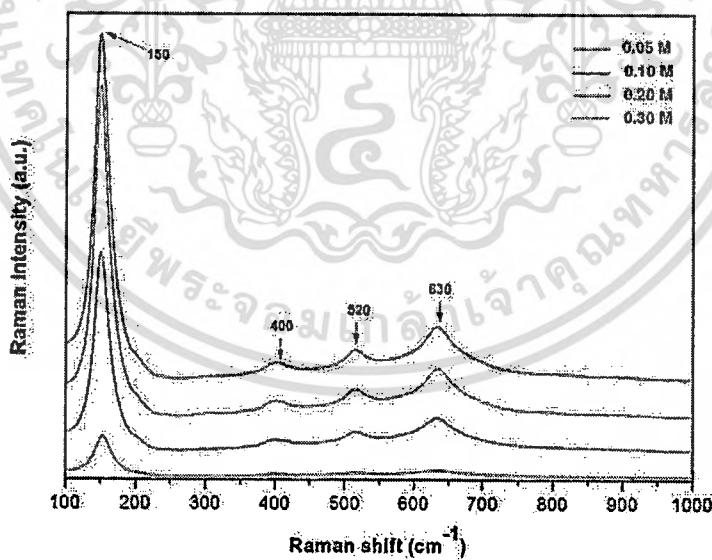
ในการสังเคราะห์ผงผลึก  $\text{BaTi}_2\text{O}_5$  ด้วยวิธีโซโนเคมี ที่สัดส่วนโมลของ Ba : Ti เท่ากับ 1 : 2 และใช้เวลาในการโซโน 0.5 ชั่วโมง โดยทำการศึกษาอิทธิพลของความเข้มข้นของสารตั้งต้นที่มีผลต่อการเกิดปฏิกิริยาที่ 0.05-0.30 โมลาร์ จากรูปที่ 4.51 เป็นผลที่ได้จากการตรวจสอบหาหมู่ฟังก์ชันด้วยเทคนิคอินฟราเรดสเปกโทรสโกปี (FT-IR) จากผลการทดลองที่ความเข้มข้น 0.05 โมลาร์ พบการสั่นของหมู่ฟังก์ชันของ O-H stretching และ H-O-H bending เกิดขึ้นภายในโมเลกุล ที่เลขคลื่น  $3450 \text{ cm}^{-1}$  และ  $1670 \text{ cm}^{-1}$  ตามลำดับ และยังพบตำแหน่งพีกของแบเรียมคาร์บอเนต ( $\text{BaCO}_3$ ) ที่เลขคลื่น  $1400 \text{ cm}^{-1}$  ซึ่งเป็นเฟสแปลกปลอมหลงเหลืออยู่ด้วย อีกทั้งยังว่าผงผลึก  $\text{BaTi}_2\text{O}_5$  จะ active ที่บริเวณตำแหน่งเลขคลื่นต่างๆ ซึ่งจากการตรวจสอบด้วยเทคนิคอินฟราเรดสเปกโทรสโกปี (FT-IR) นั้นไม่สามารถตรวจสอบได้ ต่อมาจึงนำผงผลึกที่ได้มาทำการตรวจสอบด้วยเทคนิครามานสเปกโทรสโกปี (Raman) ดังแสดงในรูปที่ 4.52 พบการสั่นของหมู่ฟังก์ชันที่เลขคลื่น 150, 400, 520 และ  $630 \text{ cm}^{-1}$  เกิดขึ้น ซึ่งเมื่อนำไปเปรียบเทียบกับงานวิจัยที่ผ่านมาที่มีการสังเคราะห์ผงผลึก  $\text{BaTi}_2\text{O}_5$  ด้วยวิธีอื่นๆ พบว่าลักษณะตำแหน่งการสั่นของพีกที่เกิดขึ้นนั้นมีแนวโน้มที่อาจจะใช้สารที่เราต้องการ แต่ทั้งนี้ก็ยังไม่สามารถที่จะบ่งบอกได้แน่ชัด

ต่อมาจึงนำผงผลึก  $\text{BaTi}_2\text{O}_5$  ที่ได้จากการเตรียมที่สัดส่วนโมลของ Ba : Ti เท่ากับ 1 : 2 ใช้เวลาในการโซโน 0.5 ชั่วโมง และเตรียมที่ความเข้มข้นของสารตั้งต้นเท่ากับ 0.3 โมลาร์ แล้วนำผง

ผลึกที่ได้ไปทำการเผาแคลไซน์โดยทำการเปลี่ยนแปลงอุณหภูมิในการแคลไซน์ที่ 600-1300 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 4 ชั่วโมง แล้วจึงนำผงผลึกที่ได้ไปทำการตรวจสอบหาหมู่ฟังก์ชันด้วยเทคนิคอินฟราเรดสเปกโทรสโกปี (FT-IR) และเทคนิครามานสเปกโทรสโกปี (Raman) ต่อไป



รูปที่ 4.51 แสดงผลจากการตรวจสอบผงผลึก  $\text{BaTi}_2\text{O}_5$  ด้วยเทคนิคอินฟราเรดสเปกโทรสโกปี (FT-IR) ที่ความเข้มข้นต่างๆกัน

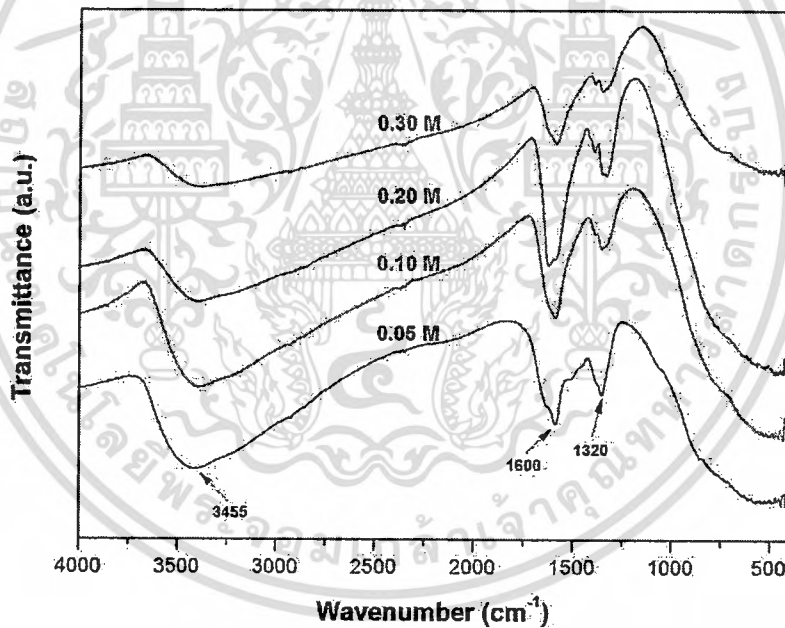


รูปที่ 4.52 แสดงผลการตรวจสอบผงผลึก  $\text{BaTi}_2\text{O}_5$  ด้วยเทคนิครามานสเปกโทรสโกปี (Raman) ที่ความเข้มข้นต่างๆกัน

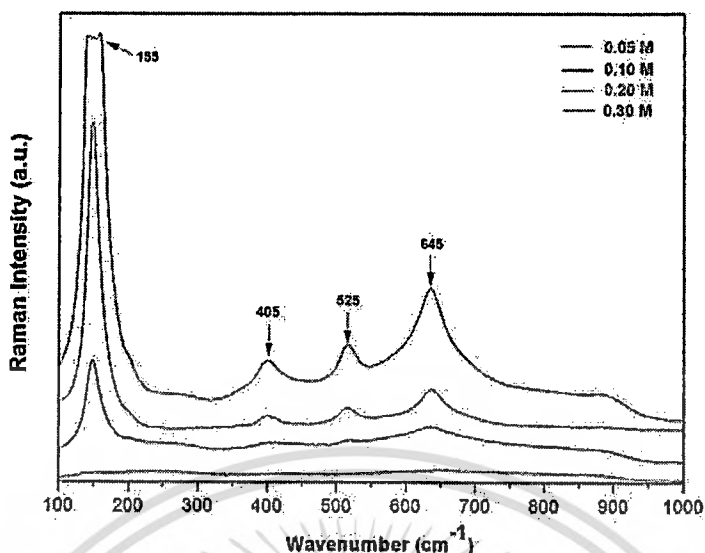
### 1.5 การสังเคราะห์วัสดุเพียโซอิเล็กทริกไร้สารตะกั่วของ $\text{BaTi}_2\text{O}_5$ ด้วยวิธีการตกตะกอน

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น เมื่อนุญาตให้เข้าไปไซเบอร์โยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

ในการสังเคราะห์ผงผลึก  $\text{BaTi}_2\text{O}_5$  ด้วยวิธีตกตะกอน ที่สัดส่วนโมลของ  $\text{Ba} : \text{Ti}$  เท่ากับ  $1 : 2$  และทำการศึกษาอิทธิพลของความเข้มข้นของสารตั้งต้นที่มีผลต่อการเกิดปฏิกิริยาที่  $0.05\text{-}0.30$  โมลาร์ จากรูปที่ 5.1 เป็นผลที่ได้จากการตรวจสอบหาหมู่ฟังก์ชันด้วยเทคนิคอินฟราเรดสเปกโทรสโกปี (FT-IR) จากผลการทดลองที่ความเข้มข้น  $0.05$  โมลาร์ พบการสั่นของหมู่ฟังก์ชันของ O-H stretching และ H-O-H bending เกิดขึ้นภายในโมเลกุล ที่เลขคลื่น  $3455\text{ cm}^{-1}$  และ  $1600\text{ cm}^{-1}$  ตามลำดับ และยังพบตำแหน่งพีคของแบเรียมคาร์บอเนต ( $\text{BaCO}_3$ ) ที่เลขคลื่น  $1320\text{ cm}^{-1}$  ซึ่งเป็นเฟสแปลกปลอมปะปนอยู่ด้วย อีกทั้งยังพบว่าผงผลึก  $\text{BaTi}_2\text{O}_5$  ที่ได้นั้นจะ active ที่บริเวณตำแหน่งเลขคลื่นต่ำๆ ซึ่งจากการตรวจสอบด้วยเทคนิคอินฟราเรดสเปกโทรสโกปี (FT-IR) นั้นไม่สามารถตรวจสอบได้ ต่อมาจึงนำผงผลึกที่ได้มาทำการตรวจสอบด้วยเทคนิครามาน สเปกโทรสโกปี (Raman) ดังแสดงในรูปที่ 4.53 จากผลการทดลองที่ความเข้มข้น  $0.3$  โมลาร์ พบการสั่นของหมู่ฟังก์ชันที่เลขคลื่น  $155, 405, 525$  และ  $645\text{ cm}^{-1}$  เกิดขึ้น โดยเมื่อความเข้มข้นของสารตั้งต้นลดลงพบว่าตำแหน่งของพีคที่เกิดขึ้นนี้มีความเข้มข้นลดลงด้วย ซึ่งเมื่อนำผลที่ได้มาทำการเปรียบเทียบกับงานวิจัยที่ผ่านมาที่มีการสังเคราะห์ผงผลึก  $\text{BaTi}_2\text{O}_5$  ด้วยวิธีอื่นๆ พบว่าลักษณะการสั่นของพีคที่เกิดขึ้นนั้นมีแนวโน้มที่อาจจะใช้สารที่เราต้องการ แต่ทั้งนี้ก็ยังไม่สามารถที่จะบ่งบอกได้แน่ชัด

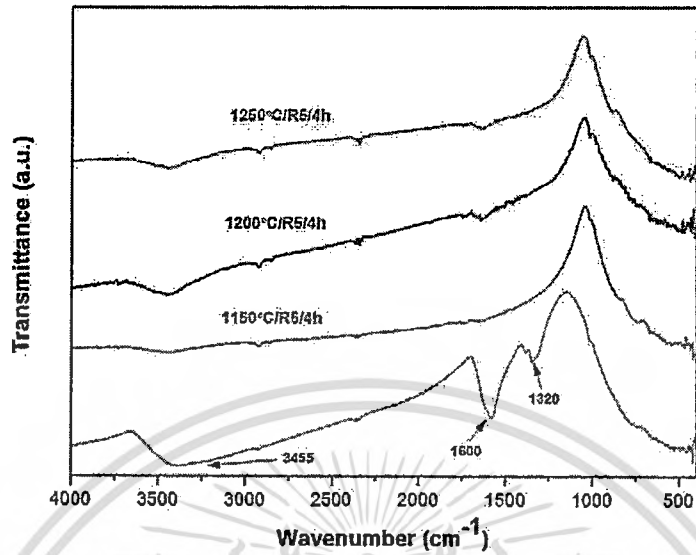


รูปที่ 4.53 แสดงผล IR spectra ของผงผลึก  $\text{BaTi}_2\text{O}_5$  โดยทำการเตรียมที่ความเข้มข้นของสารตั้งต้นต่างๆกัน

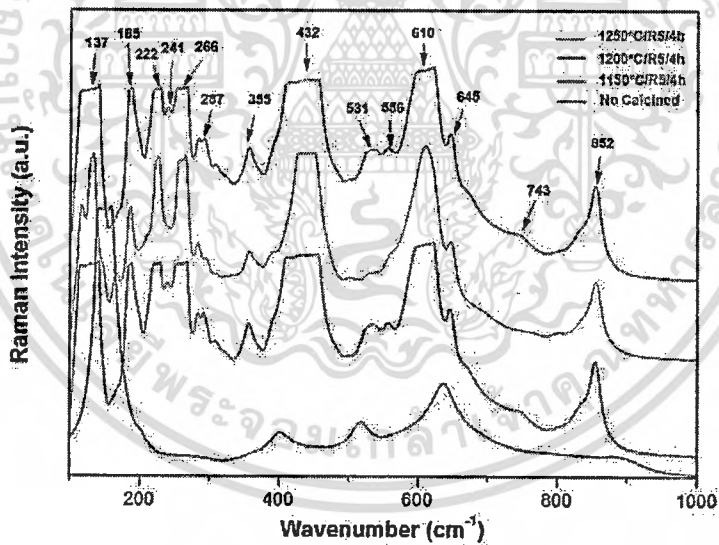


รูปที่ 4.54 แสดงผล Raman spectra ของผงผลึก  $\text{BaTi}_2\text{O}_5$  โดยทำการเตรียมที่ความเข้มข้นของสารตั้งต้นต่าง ๆ กัน

ต่อมาจึงนำผงผลึก  $\text{BaTi}_2\text{O}_5$  ที่ได้จากการเตรียมที่สัดส่วนโมลของ Ba : Ti เท่ากับ 1 : 2 และที่ความเข้มข้นของสารตั้งต้นเท่ากับ 0.3 โมลาร์ ด้วยวิธีตกตะกอน แล้วนำผงผลึกที่ได้ไปทำการเผาแคลไซน์โดยทำการเปลี่ยนแปลงอุณหภูมิในการแคลไซน์ที่ 1150-1250 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 4 ชั่วโมง แล้วจึงนำผงผลึกที่ได้ไปทำการตรวจสอบหาหมู่ฟังก์ชันด้วยเทคนิคอินฟราเรดสเปกโทรสโกปี (FT-IR) ดังแสดงในรูปที่ 4.55 จากผลการทดลองพบว่าเมื่ออุณหภูมิในการเผาแคลไซน์เพิ่มมากขึ้นจะไม่พบตำแหน่งการสั่นของหมู่ฟังก์ชัน O-H stretching และ H-O-H bending หลงเหลืออยู่ รวมทั้งพีคของ  $\text{BaCO}_3$  ซึ่งเป็นเฟสแปลกปลอมหลงเหลืออยู่ด้วย แต่ที่บริเวณเลขคลื่น  $550 \text{ cm}^{-1}$  พบว่าเมื่ออุณหภูมิในการเผาแคลไซน์เพิ่มขึ้นลักษณะของพีคตรงบริเวณตำแหน่งเลขคลื่นดังกล่าวเกิดการเปลี่ยนแปลงไม่ชัดเจน เนื่องจากผงผลึก  $\text{BaTi}_2\text{O}_5$  ที่เตรียมได้นั้นจะ active ที่เลขคลื่นต่ำๆซึ่งใช้เทคนิคอินฟราเรดสเปกโทรสโกปีในการตรวจวัดไม่ได้ ต่อมาจึงนำผงผลึกที่ได้มาทำการตรวจสอบด้วยเทคนิครามานสเปกโทรสโกปี (Raman) ดังแสดงในรูปที่ 4.56 โดยเปลี่ยนแปลงอุณหภูมิในการเผาแคลไซน์ที่ 1150-1250 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 4 ชั่วโมง จากผลการทดลองที่อุณหภูมิในการเผาแคลไซน์ 1250 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 4 ชั่วโมง พบการสั่นของหมู่ฟังก์ชันที่เลขคลื่น 137, 185, 222, 241, 266, 287, 355, 432, 531, 556, 610, 645, 743 และ  $852 \text{ cm}^{-1}$  เกิดขึ้นภายในโมเลกุลของ  $\text{BaTi}_2\text{O}_5$  โดยเมื่ออุณหภูมิในการเผาแคลไซน์เพิ่มขึ้นบริเวณตำแหน่งของพีคดังกล่าวมีความเข้มข้นของพีคเพิ่มมากขึ้นด้วย



รูปที่ 4.55 แสดงผล IR spectra ของผงผลึก  $\text{BaTi}_2\text{O}_5$  โดยทำการเตรียมที่ความเข้มข้นของสารตั้งต้น 0.3 โมลาร์ แล้วทำการเปลี่ยนแปลงอุณหภูมิในการเผาแคลไซน์ที่ต่าง ๆ กัน



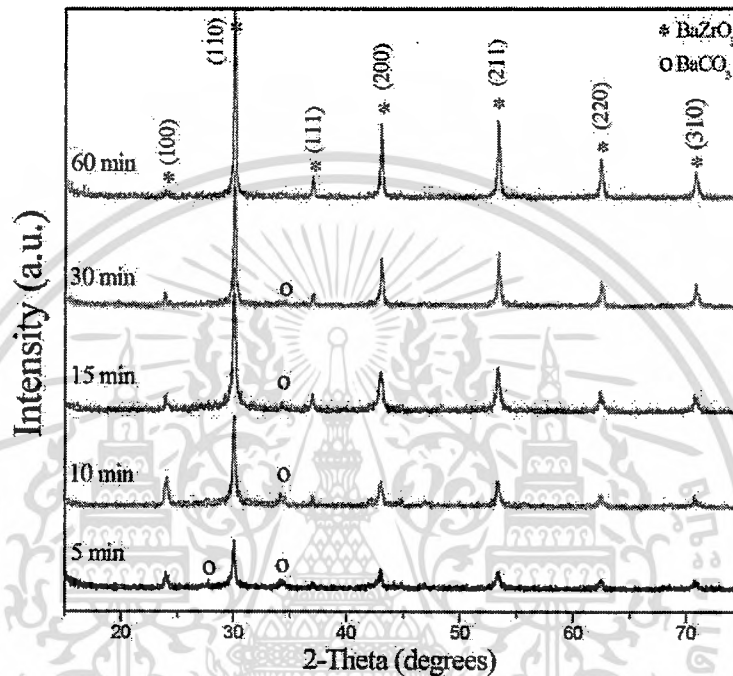
รูปที่ 4.56 แสดงผล Raman spectra ของผงผลึก  $\text{BaTi}_2\text{O}_5$  โดยทำการเตรียมที่ความเข้มข้นของสารตั้งต้น

0.3 โมลาร์ แล้วทำการเปลี่ยนแปลงอุณหภูมิในการเผาแคลไซน์ที่ต่าง ๆ กัน

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า  
ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

## 1.6 การเตรียมผงผลึกแบเรียมเซอร์โคเนต ( $\text{BaZrO}_3$ ) โดยเทคนิคโซโนเคมี (Synthesis barium zirconate ( $\text{BaZrO}_3$ ) powders by Sonochemical method)

รูปแบบการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ของผงผลึกแบเรียมเซอร์โคเนต โดยผ่านกระบวนการโซโนเคมี ในระยะเวลาต่างกัน แสดงดังรูปที่ 4.57



รูปที่ 4.57 แสดงรูปแบบการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ของผงผลึกแบเรียมเซอร์โคเนตจากวิธีโซโนเคมีที่ระยะเวลาต่างๆกัน

จากรูปแบบการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ที่ได้พบว่า รูปแบบการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์หลัก (แสดงด้วยสัญลักษณ์รูปดาว) ของผงผลึกแบเรียมเซอร์โคเนตทั้งหมดนั้นสอดคล้องกับรูปแบบการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ของแบเรียมเซอร์โคเนตตามข้อมูลมาตรฐาน (JCPDS: 06-0399) โดยมีโครงสร้างเป็นแบบคิวบิก [83] ส่วนพีกเล็ก (แสดงสัญลักษณ์ด้วยรูปวงกลม) สอดคล้องกับรูปแบบการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ของแบเรียมคาร์บอเนตที่มีโครงสร้างเป็นแบบออร์โธโรมบิก [84] ซึ่งเป็นเฟสที่เราไม่ต้องการ โดยเฟสดังกล่าวนี้เป็นเฟสที่เกิดระหว่างการทดลองเนื่องจากในการทดลองนี้ ระบบมีการสัมผัสกับอากาศจึงเป็นเหตุให้เกิดเฟสแปลกปลอมดังกล่าวขึ้นได้ จากผลการทดลองที่แสดงดังรูปที่ 4.57 นี้แสดงให้เห็นว่า เริ่มเกิดเฟสของแบเรียมเซอร์โคเนตตั้งแต่วเวลา 5 นาทีแต่ปฏิกิริยายังไม่สมบูรณ์ที่ระยะเวลาดังกล่าวนี้ เมื่อเพิ่มเวลาในการเกิดปฏิกิริยาให้มากขึ้น พบว่าความเข้มพีกของเฟสแบเรียมเซอร์โคเนตค่อยๆเพิ่มขึ้นและความเข้มพีกของเฟสแบเรียมคาร์บอเนตค่อยๆลดลงอย่างเห็นได้ชัด จนกระทั่งที่เวลา 60 นาที สามารถเกิดเฟสของแบเรียมเซอร์โคเนตได้อย่างสมบูรณ์โดยไม่มีเฟสอื่นแปลกปลอม

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

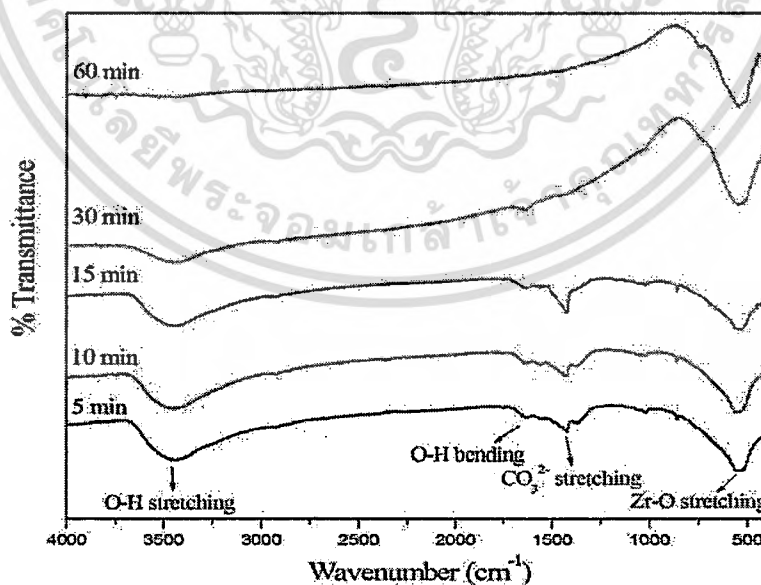
โดยปริมาณ (mol%) ของเฟสแบเรียมคาร์บอเนตลดลงตามเวลาแสดงดังตารางที่ 4.22 และทำการคำนวณค่าแลตทิซพารามิเตอร์ที่ 60 นาทีได้ดังนี้คือ  $a = b = c$  เท่ากับ 4.2016(2) อังสตรอม และพบว่าค่าแลตทิซพารามิเตอร์ที่ได้จากผลึกแบเรียมเซอร์โคเนตไม่ต่างกันเมื่อระยะเวลาต่างกัน แสดงดังตารางที่ 9.1

## 2.

ตารางที่ 4.22 แสดงค่าพารามิเตอร์และปริมาณแบเรียมคาร์บอเนต (mol%) ของผลึกแบเรียมเซอร์โคเนตที่ระยะเวลาต่างๆ

Sample	$a = b = c$ (Å)	BaCO <sub>3</sub> (mol %)
5 min	4.2057(4)	18.99
10 min	4.2058(6)	11.17
15 min	4.2061(6)	6.96
30 min	4.1918(2)	2.04
60 min	4.2016(2)	0.00

จากผลการทดลองที่แสดงในรูปแบบการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์สามารถสรุปได้เบื้องต้นว่า ผลึกแบเรียมเซอร์โคเนตสามารถเตรียมได้โดยวิธีการโซโนเคมีที่ระยะเวลา 60 นาที โดยไม่ต้องผ่านขั้นตอนการเผาแคลไซน์ จากนั้นเฟสแบเรียมเซอร์โคเนตจะถูกยืนยันอีกครั้งโดยใช้เทคนิคการดูดกลืนแสงอินฟราเรด ซึ่งรูปแบบการดูดกลืนแสงอินฟราเรดแสดงดังรูปที่ 4.58



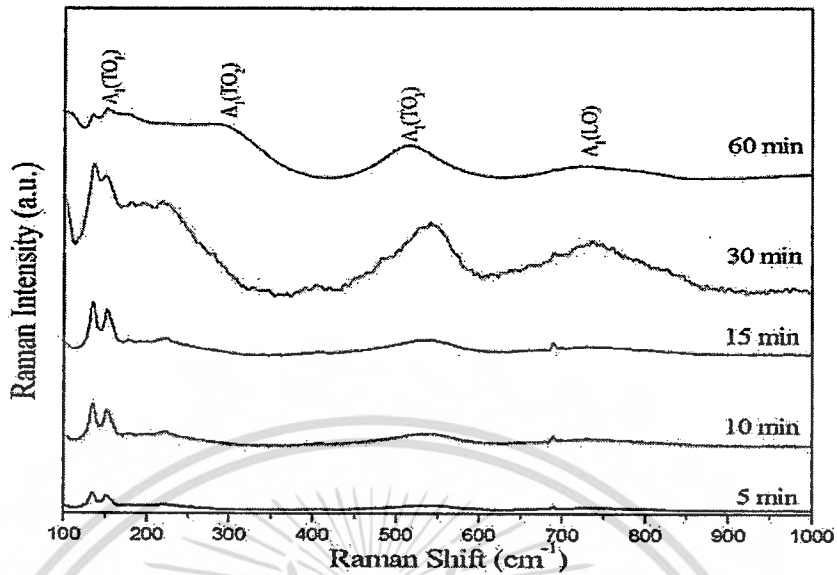
รูปที่ 4.58 แสดงรูปแบบการดูดกลืนแสงอินฟราเรดของผลึกแบเรียมเซอร์โคเนตจากวิธีโซโนเคมีที่ระยะเวลาต่างๆกัน

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

จากรูปแบบการดูดกลืนแสงในช่วงอินฟราเรดแสดงดังรูปที่ 9.2 พบแถบการสั่นของไฮดรอกไซด์ ซึ่งเป็นแถบการสั่นของ O-H stretching vibration band ( $\nu_1$  และ  $\nu_3$ ) ในช่วง  $3000-3500\text{ cm}^{-1}$  และโหมดการสั่นของ H-O-H bending band ( $\nu_2$ ) ที่เลขคลื่น  $1644\text{ cm}^{-1}$  [85] ซึ่งเมื่อระยะเวลาในการทำปฏิกิริยาไฮโดรเคมีเพิ่มขึ้น ความเข้มของพีกในช่วงคลื่นดังกล่าวลดลง ส่วนพีกที่บริเวณเลขคลื่นที่  $1344\text{ cm}^{-1}$  นั้นสอดคล้องกับพีกการสั่นแบบยืดหดของคาร์บอเนต ( $\text{CO}_3^{2-}$  stretching) [86] ซึ่งพีกดังกล่าวนี้จะลดลงเมื่อระยะเวลาในการทำไฮโดรเคมีเพิ่มขึ้นและหายไปที่ระยะเวลา 60 นาที และพบพีกที่บริเวณเลขคลื่น  $546\text{ cm}^{-1}$  ซึ่งเมื่อพิจารณาแล้วพบว่าตรงกับโหมดการสั่นของ Zr-O ซึ่งเป็นลักษณะเฉพาะของสารที่มีโครงสร้างแบบเพอรอฟสไกต์ [87] จากรูปแบบการดูดกลืนแสงในย่านอินฟราเรดนี้กล่าวได้ว่า เฟสแบเรียมเซอร์โคเนตสามารถเกิดได้ที่เวลา 5 นาทีและเกิดอย่างสมบูรณ์โดยไม่มีเฟสอื่นเจือปนที่ระยะเวลา 60 นาทีของการทำไฮโดรเคมี ซึ่งผลดังกล่าวนี้สอดคล้องกับผลที่ได้จากรูปแบบการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ในรูปที่ 4.57 จากนั้นเมื่อนำผงผลึกแบเรียมเซอร์โคเนตที่เตรียมได้มาทำการศึกษาคู่ด้วยเทคนิครามานพบรูปแบบการกระเจิงแสงในช่วงคลื่นรามานแสดงดังรูป 4.59

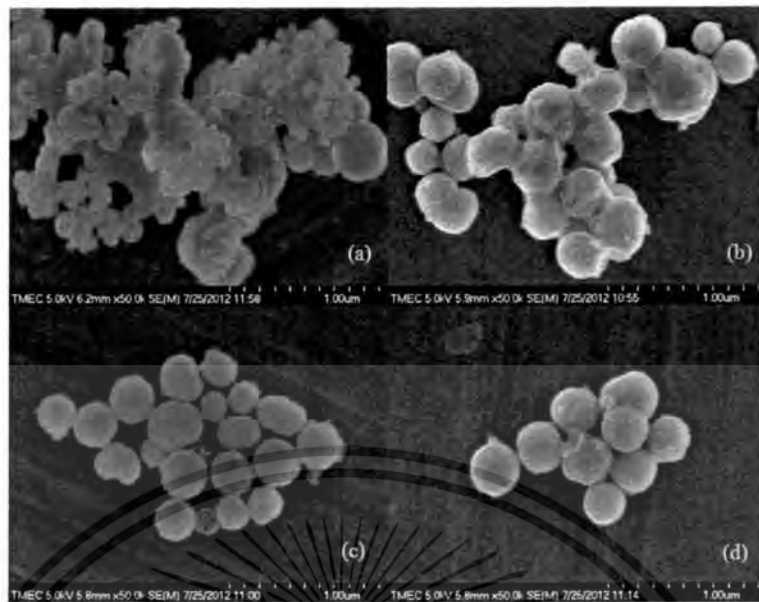
จากรูปที่ 4.59 พบว่าผงผลึกแบเรียมเซอร์โคเนตที่ระยะเวลา 5 10 15 และ 30 นาทีของเวลาในการทำไฮโดรเคมีนั้น พบว่ารูปแบบพิกรามานที่เกิดขึ้นนี้เป็นรูปแบบที่สอดคล้องกับรูปแบบการเกิดพิกรามานของแบเรียมคาร์บอเนต [84] เนื่องจากแบเรียมคาร์บอเนตว่องไวต่อเทคนิครามานมากกว่าเฟสของ

แบเรียมเซอร์โคเนต ส่วนพิกรูปแบบรามานของแบเรียมเซอร์โคเนตเริ่มเกิดที่เวลาในการทำไฮโดรเคมีเท่ากับ 30 นาทีและเมื่อเวลาเพิ่มขึ้นไปจนถึง 60 นาทีพบว่ารูปแบบการเกิดพิกรามานเปลี่ยนไปเป็นรูปแบบการเกิดพิกรามานของแบเรียมเซอร์โคเนต [6] ทั้งหมด กล่าวได้ว่า เฟสของแบเรียมเซอร์โคเนตนั้นเกิดสมบูรณ์ได้จากการทำไฮโดรเคมีที่เวลา 60 นาที ซึ่งผลที่ได้นี้สอดคล้องกับผลที่ได้จากเทคนิคการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์และเทคนิคการดูดกลืนแสงในย่านอินฟราเรด

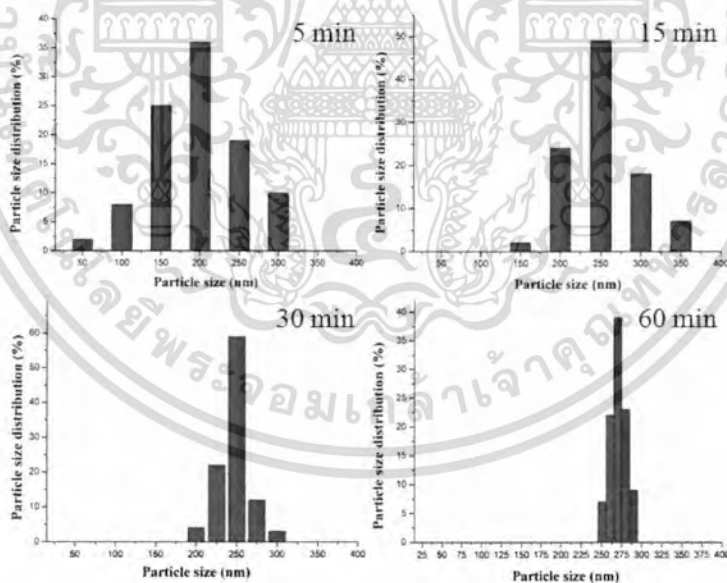


รูปที่ 4.59 แสดงรูปแบบการกระเจิงในย่านรามานของผงผลึกแบเรียมเซอร์โคเนตจากวิธีโซโนเคมี ที่ระยะเวลาต่าง ๆ กัน

ต่อมาทำการศึกษาลักษณะทางสัณฐานวิทยาด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด (SEM) แสดงดังรูปที่ 4.60 พบว่า ผงผลึกแบเรียมเซอร์โคเนตที่ระยะเวลาต่าง ๆ นั้น แสดงลักษณะทางสัณฐานวิทยาเป็นไปในลักษณะเดียวกัน กล่าวคือ ผงผลึกแบเรียมเซอร์โคเนตที่ได้มีลักษณะทรงกลม มีการกระจายตัวแบบเดี่ยว (monodisperse) ไม่ปรากฏลักษณะทางสัณฐานวิทยาของเฟสแปลกปลอม โดยที่ระยะเวลา 5 นาทีของการทำโซโนเคมีพบว่าขนาดของอนุภาคโดยเฉลี่ยแล้วเท่ากับ  $157.2 \pm 95$  นาโนเมตร และขนาดอนุภาคโดยเฉลี่ยจะมีขนาดเพิ่มขึ้นเมื่อระยะเวลาในการทำโซโนเคมีเพิ่มมากขึ้น จนเมื่อระยะเวลาในการทำโซโนเคมีเท่ากับ 60 นาที พบว่าขนาดอนุภาคโดยเฉลี่ยเท่ากับ  $276.3 \pm 16$  นาโนเมตร ในขณะที่การกระจายตัวของขนาดอนุภาคกลับลดลงเมื่อระยะเวลาเพิ่มขึ้นแสดงในรูปที่ 4.61



รูปที่ 4.60 แสดงลักษณะทางสัณฐานวิทยาของผงผลึกแบเรียมเซอร์โคเนตที่ระยะเวลา (a) 5 นาที (b) 15 นาที (c) 30 นาที และ (d) 60 นาที ตามลำดับ



รูปที่ 4.61 แสดงการกระจายตัวของอนุภาคแบเรียมเซอร์โคเนตที่ระยะเวลา (a) 5 นาที (b) 15 นาที (c) 30 นาที และ (d) 60 นาที ตามลำดับ

จากรูปที่ 4.61 พบว่า เมื่อระยะเวลาในการทำโซโนเคมีเพิ่มขึ้นจะได้ขนาดการกระจายตัวของขนาดอนุภาคมีลักษณะแคบลงอย่างเห็นได้ชัด แสดงให้เห็นว่าการทำโซโนเคมีที่ระยะเวลาเพิ่มขึ้นส่งผลให้เกิดการกระจายตัวแบบเดี่ยวของอนุภาคแบเรียมเซอร์โคเนต

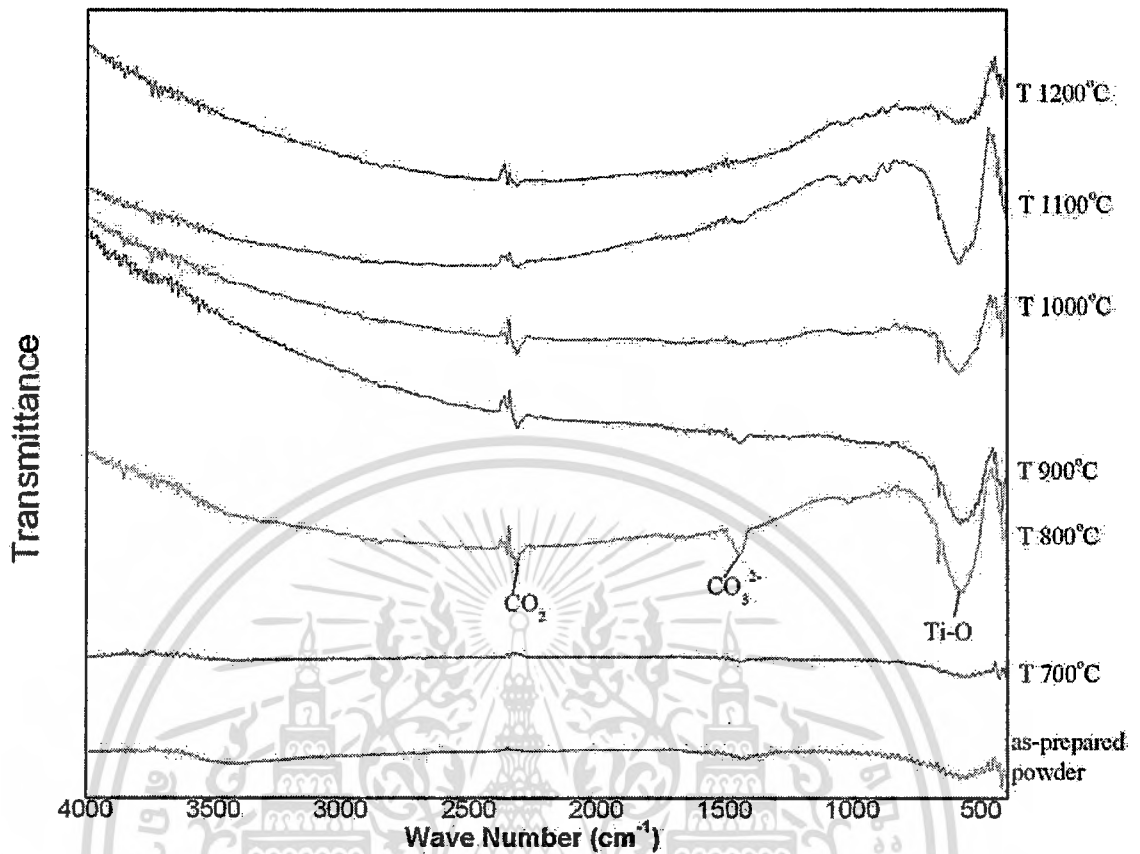
เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

#### 4.7 ผลการวิจัยและอภิปรายผลการวิจัยการสังเคราะห์ผลึกนาโนแบเรียมเซอร์โคเนียมไททานาเนต ( $\text{BaZr}_{0.3}\text{Ti}_{0.7}\text{O}_3$ ) ด้วยวิธีโซโนเคมี

ในบทนี้จะกล่าวถึงผลการทดลองจากการเตรียมผลึกแบเรียมเซอร์โคเนียมไททานาเนต ( $\text{BaZr}_{0.3}\text{Ti}_{0.7}\text{O}_3$ ) ด้วยกระบวนการตกตะกอนและกระบวนการโซโนเคมี ซึ่งจะแสดงผลการศึกษาการตรวจสอบเอกลักษณ์โดยอินฟราเรดสเปกโทรสโกปี (FT-IR) และเทคนิครามานสเปกโทรสโกปี (Raman Spectroscopy) ผลการสลายตัวทางความร้อนโดยเทคนิคการวิเคราะห์มวล (TGA) ผลการตรวจพิสูจน์เอกลักษณ์โดยเทคนิคการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ (XRD) ผลของการศึกษาสัณฐานวิทยาโดยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด (SEM) พร้อมทั้งอภิปรายผลการทดลองที่ได้ตามลำดับ

##### 4.7.1 การตรวจสอบเอกลักษณ์ของสารด้วยเครื่องฟูเรียร์ทรานส์ฟอร์มอินฟราเรดสเปกโตรมิเตอร์ (FT-IR)

เมื่อทำการสังเคราะห์ผลึกแบเรียมเซอร์โคเนียมไททานาเนตจากเซอร์โคเนียมต่อไททานเนียม  $\text{BaZr}_{0.3}\text{Ti}_{0.7}\text{O}_3$  ด้วยกระบวนการตกตะกอนและกระบวนการโซโนเคมี จากนั้นนำสารที่ได้ไปเผาแคลไซน์ที่อุณหภูมิ 700 – 1200 องศาเซลเซียส แล้วนำไปตรวจสอบเอกลักษณ์ด้วยเครื่องฟูเรียร์ทรานส์ฟอร์มอินฟราเรดสเปกโตรมิเตอร์เพื่อเป็นการยืนยันผลการตรวจสอบเอกลักษณ์โดยเทคนิคการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ โดยเริ่มจากนำสารตัวอย่างมาอัดเป็นเม็ดร่วมกับโพแทสเซียมโบรไมด์ (Potassium bromide, KBr) ซึ่งโพแทสเซียมโบรไมด์ จัดเป็นสารเนื้ออ่อนยอมให้คลื่นรังสีอินฟราเรดผ่านได้และมีช่วงคลื่นอินฟราเรดที่กว้างกว่าสารอื่นๆ ที่มีสมบัติเดียวกัน

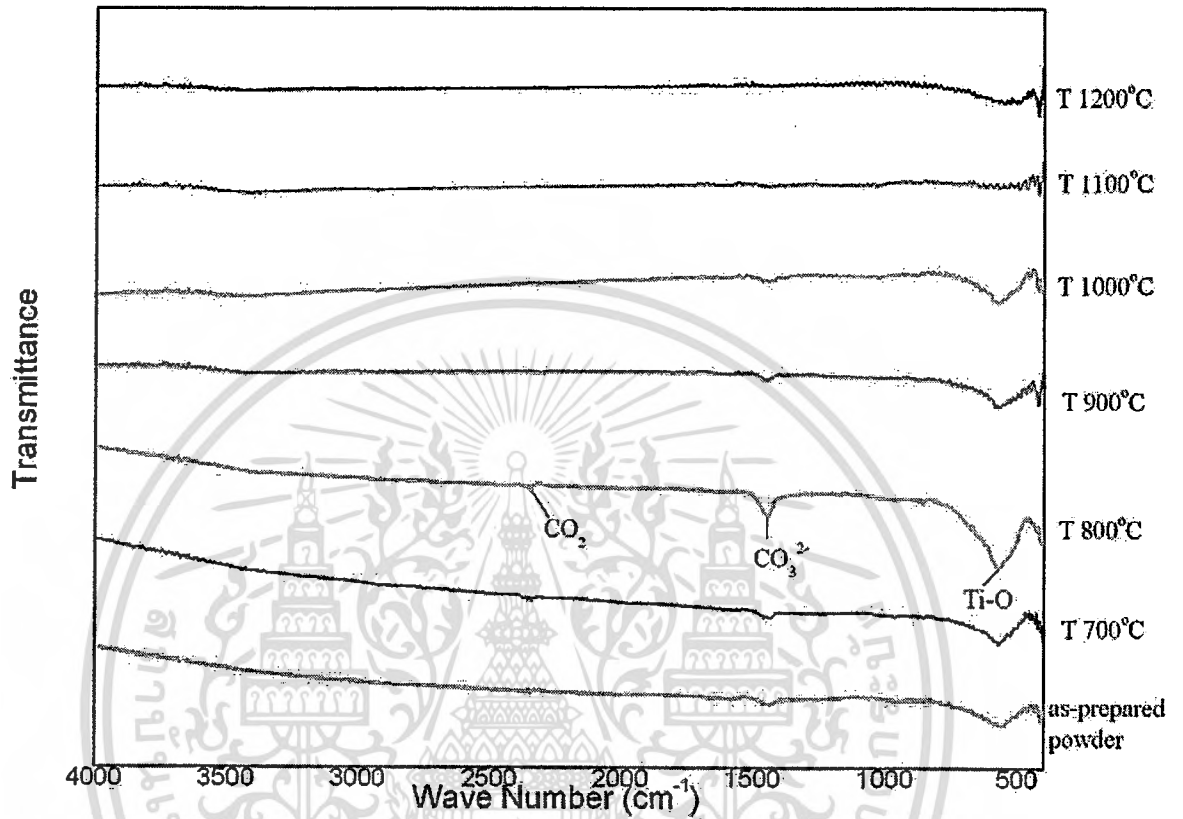


รูปที่ 4.62 แสดงผลการการวิเคราะห์ด้วยเครื่อง FT-IR ของผงผลึก  $\text{BaZr}_{0.3}\text{Ti}_{0.7}\text{O}_3$  ด้วยวิธีตกตะกอนโดยใช้  $\text{NaOH}$  เข้มข้น 15 M และเผาแคลไซน์ที่อุณหภูมิ 700, 800, 900, 1000, 1100 และ 1200 °C ตามลำดับ

จากรูปที่ 4.1 แสดงอินฟราเรดสเปกตรัมของผงผลึก  $\text{BaZr}_{0.3}\text{Ti}_{0.7}\text{O}_3$  ด้วยวิธีตกตะกอนโดยใช้ความเข้มข้นของโซเดียมไฮดรอกไซด์เท่ากับ 15 โมลาร์ และนำไปเผาแคลไซน์ที่อุณหภูมิ 700, 800, 900, 1000, 1100 และ 1200 องศาเซลเซียส ตามลำดับ พบว่าสารที่สังเคราะห์ได้ในทุก ๆ ตัวอย่างมีการดูดกลืนแสงอินฟราเรดที่เลขคลื่นเท่ากับ  $2320\text{ cm}^{-1}$  ซึ่งตรงกับการดูดกลืนแสงของพันธะของ  $\text{CO}_2$  ที่เลขคลื่นเท่ากับ  $1445\text{ cm}^{-1}$  ซึ่งตรงกับการดูดกลืนแสงของพันธะของ  $\text{CO}_3^{2-}$  และการดูดกลืนแสงที่เลขคลื่นเท่ากับ  $578\text{ cm}^{-1}$  ซึ่งแสดงถึงการดูดกลืนแสงของพันธะการสั่นแบบยืดของพันธะระหว่างไททาเนียมกับออกซิเจน (Ti-O) ซึ่งสอดคล้องกับงานวิจัยของ Nibedita Chakrabarti และ Himadri S. Maiti [89] ที่ได้ผลในลักษณะเดียวกันนี้

จากนั้นทำการตรวจสอบเอกลักษณ์ด้วยเครื่องฟูเรียรทรานส์ฟอร์มอินฟราเรดสเปกโตรมิเตอร์ของวิธีโซโนเคมีโดยใช้ความเข้มข้นของโซเดียมไฮดรอกไซด์เท่ากับ 15 โมลาร์ มีการแสดงอินฟราเรดสเปกตรัมของผงผลึก  $\text{BaZr}_{0.3}\text{Ti}_{0.7}\text{O}_3$  แนวโน้มเดียวกันกับผลของวิธีการตกตะกอนโดยใช้ความเข้มข้นของโซเดียมไฮดรอกไซด์เท่ากับ 15 โมลาร์ คือเมื่อเผาแคลไซน์ที่อุณหภูมิสูงขึ้นจะมีช่วงการดูดกลืนแสงของพันธะของ  $\text{CO}_2$  และ  $\text{CO}_3^{2-}$  น้อยลงและมีแถบการดูดกลืนแสงของพันธะระหว่าง

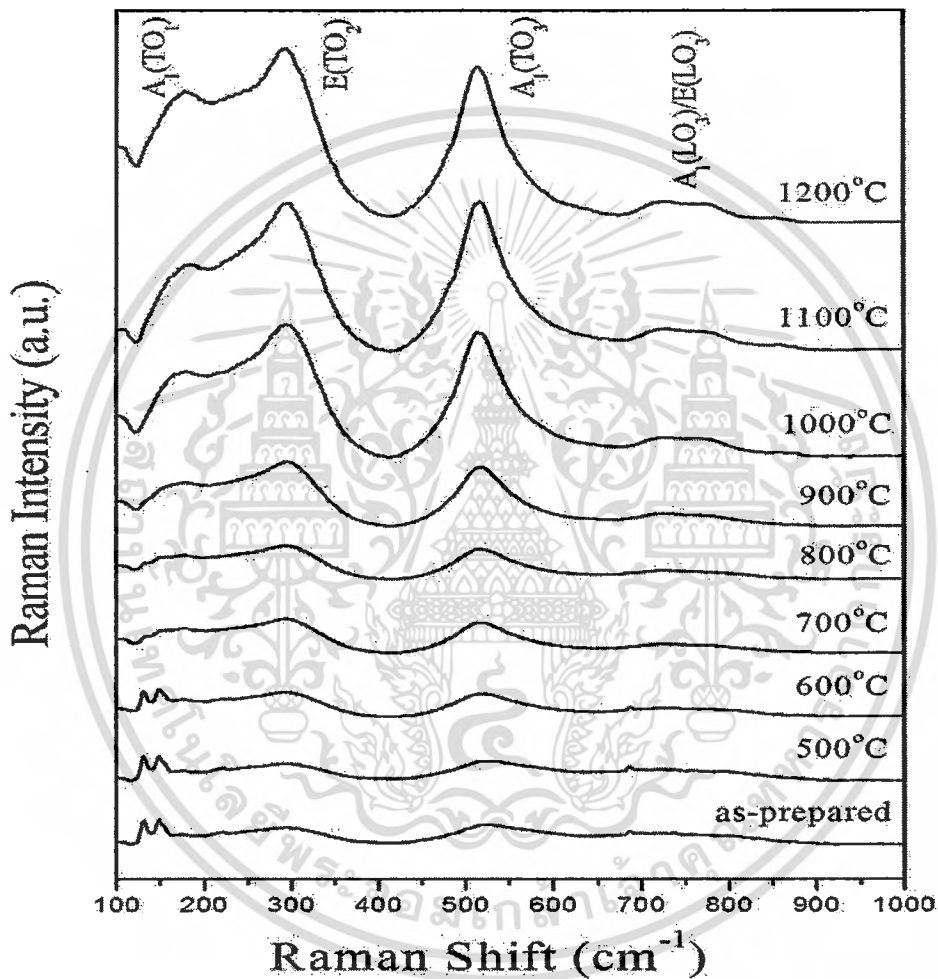
ไททาเนียมกับออกซิเจน (Ti-O) เพิ่มขึ้นแต่น้อยกว่าวิธีการตกตะกอนโดยใช้ความเข้มข้นของ โซเดียมไฮดรอกไซด์เท่ากับ 15 โมลาร์ ดังแสดงไว้ในรูปที่ 4.63



รูปที่ 4.63 แสดงผลการการวิเคราะห์ด้วยเครื่อง FT-IR ของผงผลึก  $\text{BaZr}_{0.3}\text{Ti}_{0.7}\text{O}_3$  ด้วยวิธีโซโนเคมี โดยใช้  $\text{NaOH}$  เข้มข้น 15 M และเผาแคลไซน์ที่อุณหภูมิ 700, 800, 900, 1000, 1100 และ 1200 °C ตามลำดับ

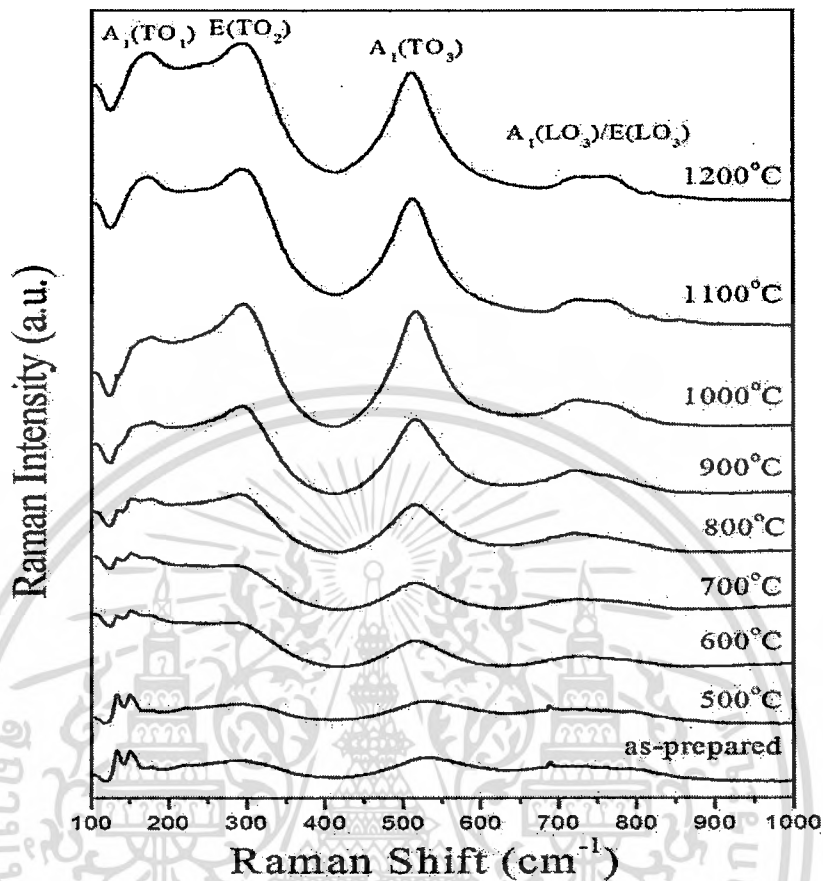
#### 4.7.2 การตรวจสอบเอกลักษณ์ของสารด้วยเครื่องรามานสเปกโตรสโกปี (Raman Spectroscopy)

เมื่อทำการสังเคราะห์ผงผลึก  $\text{Ba}(\text{Zr}_{0.30}\text{Ti}_{0.70})\text{O}_3$  ด้วยวิธีการตกตะกอนในสภาวะเบส NaOH เข้มข้น 15 โมลาร์ จากนั้นนำสารที่ได้ไปเผาแคลไซน์ที่อุณหภูมิ 700 – 1200 องศาเซลเซียส แล้วนำไปตรวจสอบเอกลักษณ์ด้วยเครื่องรามานสเปกโตรสโกปี



รูปที่ 4.64 แสดงผลการวิเคราะห์ด้วยเครื่อง Raman Spectroscopy ของผงผลึก  $\text{BaZr}_{0.3}\text{Ti}_{0.7}\text{O}_3$  ด้วยวิธีการตกตะกอนโดยใช้ NaOH เข้มข้น 15 M และเผาแคลไซน์ที่อุณหภูมิ 700, 800, 900, 1000, 1100 และ 1200 °C ตามลำดับ

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้



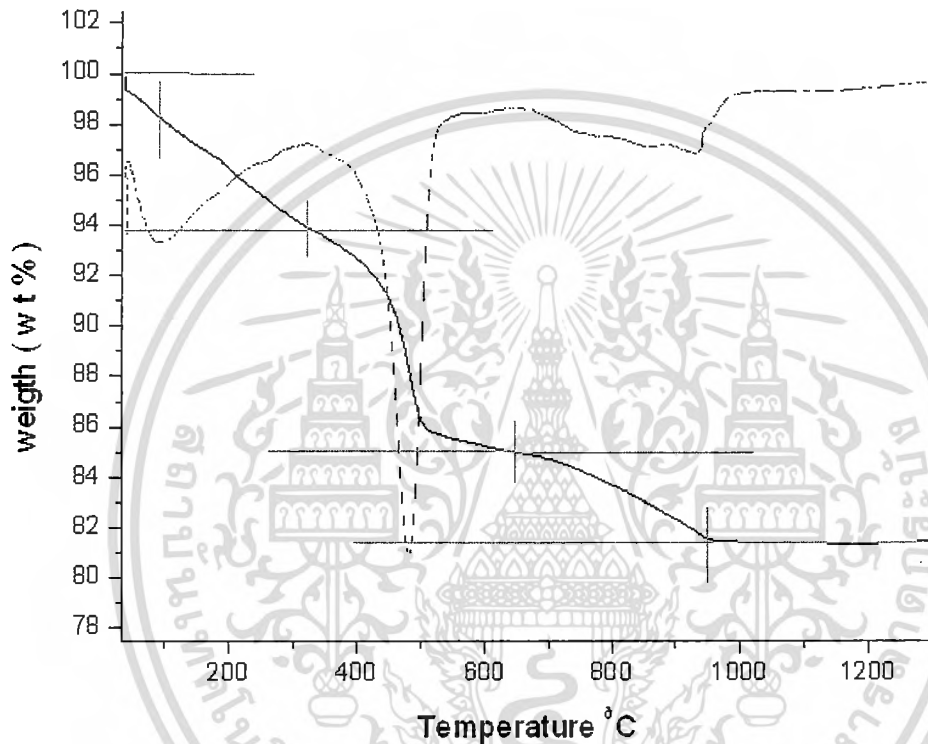
รูปที่ 4.65 แสดงผลการวิเคราะห์ด้วยเครื่อง Raman Spectroscopy ของผงผลึก  $\text{BaZr}_{0.3}\text{Ti}_{0.7}\text{O}_3$  ด้วยวิธีโซโนเคมี โดยใช้  $\text{NaOH}$  เข้มข้น 15 M และเผาแคลไซน์ที่อุณหภูมิ 700, 800, 900, 1000, 1100 และ 1200 °C ตามลำดับ

จากรูปที่ 4.64 และ 4.65 แสดงผลการวิเคราะห์ด้วยเครื่องรามานสเปกโตรสโกปีของผงผลึก  $\text{BaZr}_{0.3}\text{Ti}_{0.7}\text{O}_3$  ด้วยวิธีการตกตะกอนโดยใช้ความเข้มข้นของโซเดียมไฮดรอกไซด์เท่ากับ 15 โมลาร์ และวิธีโซโนเคมีโดยใช้ความเข้มข้นของโซเดียมไฮดรอกไซด์เท่ากับ 15 โมลาร์ แล้วทำการเผาแคลไซน์ที่อุณหภูมิ 500, 600, 700, 800, 900, 1000, 1100 และ 1200 °C ตามลำดับ พบว่าสารที่สังเคราะห์ได้พบพีคที่ตำแหน่งประมาณ  $180 \text{ cm}^{-1}$  ซึ่งตรงกับพีคของ  $A_1(\text{TO}_1)$  ที่ตำแหน่งประมาณ  $300 \text{ cm}^{-1}$  ตรงกับพีคของ  $E(\text{TO}_2)$  ที่ตำแหน่งประมาณ  $500 \text{ cm}^{-1}$  ตรงกับพีคของ  $A_1(\text{TO}_3)$  และที่ตำแหน่งประมาณ  $690 \text{ cm}^{-1}$  ตรงกับพีคของ  $A_1(\text{LO}_3)/E(\text{LO}_3)$  ซึ่งแสดงถึงพีคเอกลักษณ์ของแบเรียมเซอร์โคเนตไททานเนต

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

#### 4.7.3 การตรวจสอบสมบัติทางความร้อนด้วยเทคนิค TGA

ทำการสังเคราะห์ ( $\text{Ba}(\text{Zr}_{0.30}\text{Ti}_{0.70})\text{O}_3$ ) โดยวิธีตกตะกอนและโซโนเคมีโดยใช้สารตั้งต้น  $\text{BaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{ZrOCl}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{TiCl}_4$  ที่ปฏิกิริยาในสภาวะเบส NaOH เข้มข้น 20 โมลาร์แล้วนำสารที่สังเคราะห์ได้มาวิเคราะห์การสลายตัวทางความร้อนและการเปลี่ยนแปลงโครงสร้างด้วยเทคนิค TGA ผลที่ได้แสดงในรูปที่ 4.66 และ 4.67

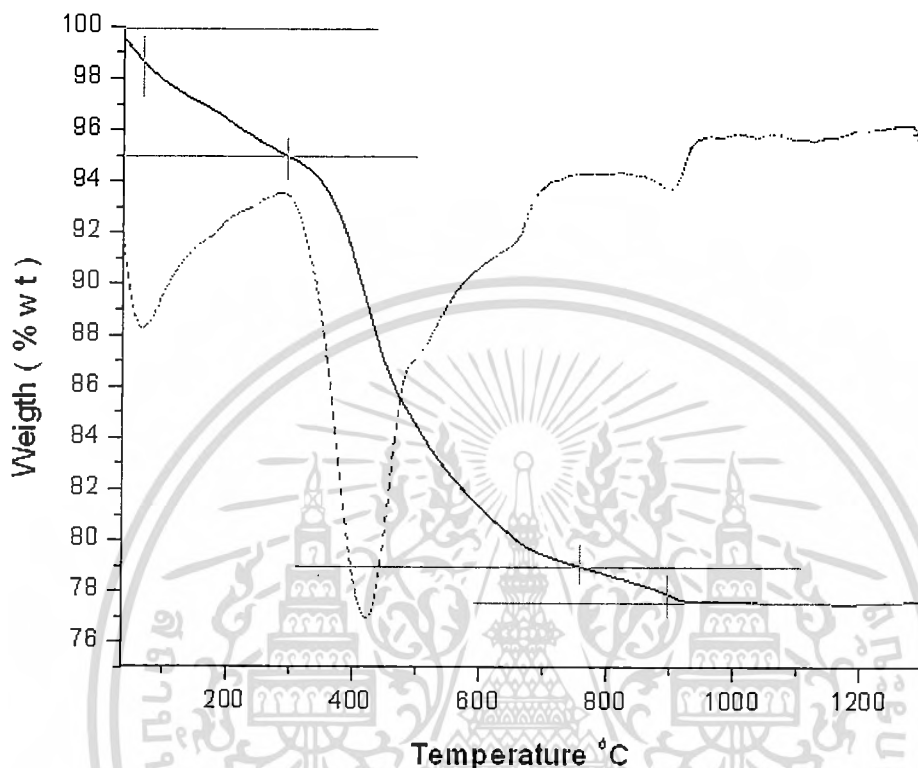


รูปที่ 4.66 ผลการวิเคราะห์จากเทคนิค TGA ของ BZT ที่สังเคราะห์ได้จากการตกตะกอนที่ 20 M NaOH

ในรูปที่ 4.66 แสดงผลการวิเคราะห์จากเทคนิค TGA ของ BZT ที่สังเคราะห์ได้จากวิธีการตกตะกอนที่ NaOH เข้มข้น 20 โมลาร์ โดยใช้อัตราการให้ความร้อน 10 องศาเซลเซียสต่อนาที พบว่าจากกราฟมีการสูญเสียน้ำหนัก 3 ช่วง ในช่วงแรกเกิดที่อุณหภูมิ 40 - 325 องศาเซลเซียส โดยมีการสูญเสียน้ำหนักร้อยละ 5.92 ซึ่งปฏิกิริยาที่เกิดขึ้นในช่วงอุณหภูมินี้ น่าจะเป็นผลมาจากการสลายตัวของน้ำในส่วนของเป็นความชื้นที่เกาะติดกับสารที่สังเคราะห์ได้ (physical adsorbed water) การสลายตัวในช่วงที่ 2 จากผล TGA เกิดขึ้นที่อุณหภูมิในช่วง 325 - 640 องศาเซลเซียส โดยมีการสูญเสียน้ำหนักร้อยละ 8.851 ซึ่งเป็นช่วงอุณหภูมิที่ตรงกับการสลายตัวของหมู่ไฮดรอกซิล ดังนั้นปฏิกิริยาที่เกิดขึ้นในช่วงนี้จึงน่าจะเป็นผลมาจากการสลายตัวทางความร้อนของน้ำที่อยู่ในโครงสร้างผลึก (chemical bonding water) ของสารที่สังเคราะห์ได้ การสลายตัวทางความร้อนจากกราฟ TGA เกิดขึ้นในช่วงสุดท้ายที่อุณหภูมิ 640 - 1020 องศาเซลเซียส ซึ่งน่าจะเป็นผลมาจากการ

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

สลายตัวของ คาร์บอนเนต แล้วเกิดการปล่อยก๊าซคาร์บอนไดออกไซด์ ( $\text{CO}_2$ ) ออกมาและพบว่าที่อุณหภูมิสูงขึ้นมากกว่า 950 องศาเซลเซียส นั้นไม่มีการสูญเสียน้ำหนักแล้ว จึงเลือกใช้อุณหภูมิตั้งแต่ 950 องศาเซลเซียส ขึ้นไปในการเผาแคลไซน์



รูปที่ 4.67 ผลการวิเคราะห์จากเทคนิค TGA ของ BZT ที่สังเคราะห์ได้จากวิธีโซโนเคมี ที่ 20 M NaOH

ในรูปที่ 4.67 แสดงผลการวิเคราะห์จากเทคนิค TGA ของ BZT ที่สังเคราะห์ได้จากวิธีโซโนเคมี ที่ NaOH เข้มข้น 20 โมลาร์ โดยใช้อัตราการให้ความร้อน 10 องศาเซลเซียสต่อนาที พบว่าจากกราฟมีการสูญเสียน้ำหนัก 3 ช่วง ในช่วงแรกเกิดที่อุณหภูมิ 35 - 285 องศาเซลเซียส โดยมีการสูญเสียน้ำหนักร้อยละ 4.89 ซึ่งปฏิกิริยาที่เกิดขึ้นในช่วงอุณหภูมินี้ น่าจะเป็นผลมาจากการสลายตัวของน้ำในส่วนของเป็นความชื้นที่เกาะติดกับสารที่สังเคราะห์ได้ (physical adsorbed water) การสลายตัวในช่วงที่ 2 จากผล TGA เกิดขึ้นที่อุณหภูมิในช่วง 285 - 425 องศาเซลเซียส โดยมีการสูญเสียน้ำหนักร้อยละ 16.22 ซึ่งเป็นช่วงอุณหภูมิที่ตรงกับการสลายตัวของหมู่ไฮดรอกซิลดังนั้นปฏิกิริยาที่เกิดขึ้นในช่วงนี้จึงน่าจะเป็นผลมาจากการสลายตัวทางความร้อนของน้ำที่อยู่ในโครงร่างผลึก (chemical bonding water) ของสารที่สังเคราะห์ได้ การสลายตัวทางความร้อนจากกราฟ TGA เกิดขึ้นในช่วงสุดท้ายที่อุณหภูมิ 780 - 980 องศาเซลเซียส ซึ่งน่าจะเป็นผลมาจากการสลายตัวของ คาร์บอนเนต แล้วเกิดการปล่อยก๊าซคาร์บอนไดออกไซด์ ( $\text{CO}_2$ ) ออกมาและพบว่าที่อุณหภูมิสูงขึ้นมากกว่า 900 องศาเซลเซียส นั้นไม่มีการสูญเสียน้ำหนักแล้ว จึงเลือกใช้อุณหภูมิตั้งแต่ 900 องศาเซลเซียส ขึ้นไปในการเผาแคลไซน์

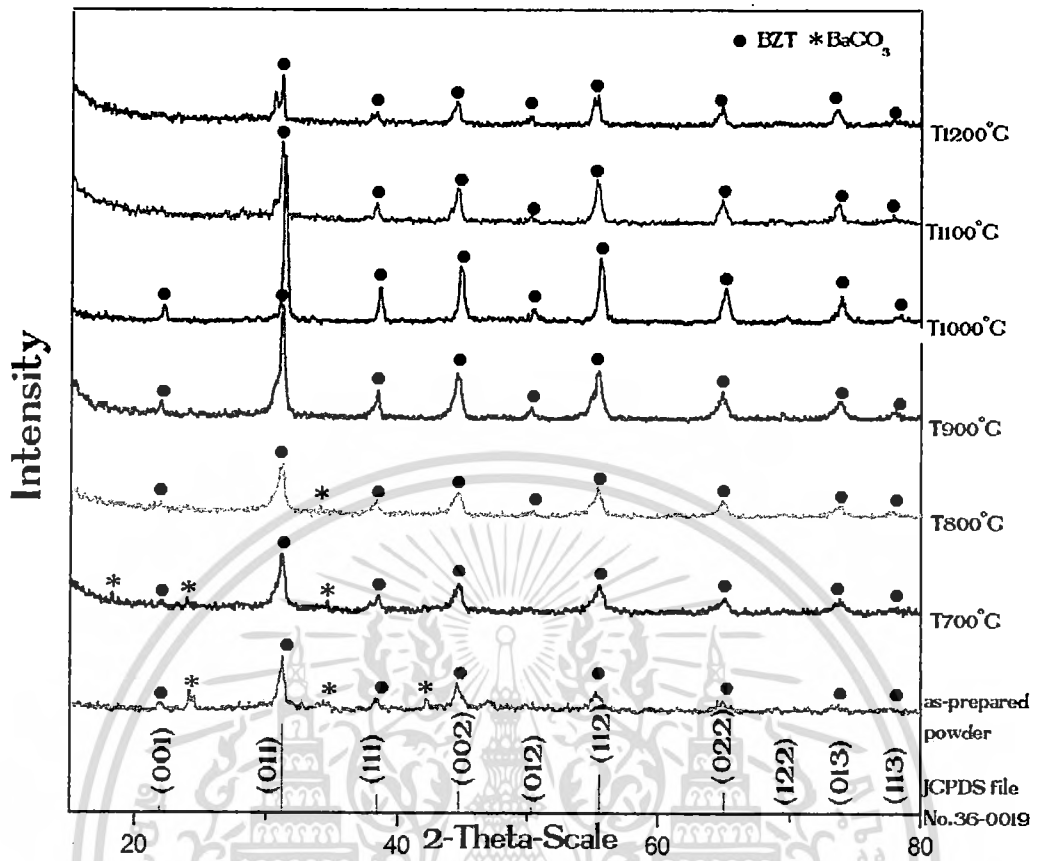
จากผลการวิเคราะห์ด้วยเทคนิค TGA ของการสังเคราะห์ BZT ด้วยวิธีตกตะกอนและโซโนเคมีมีอุณหภูมิการสลายตัวทางความร้อนใกล้เคียงกันผลของตังนั้นอุณหภูมิที่เลือกใช้ในการแคลไซน์จะมีค่าไม่แตกต่างกัน โดยที่อุณหภูมิแคลไซน์ของวิธีตกตะกอนและโซโนเคมีจะใช้ที่ 900 องศาเซลเซียสขึ้นไป

#### 4.7.4 การตรวจสอบเอกลักษณ์โดยเทคนิคการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ (X-ray diffraction , XRD)

เมื่อทำการสังเคราะห์ผงผลึก  $Ba(Zr_{0.30}Ti_{0.70})O_3$  ด้วยวิธีการตกตะกอนและวิธีโซโนเคมีในสภาวะเบสที่มีความเข้มข้นสูง (15 โมลาร์ ) จากนั้นนำสารที่ได้ไปเผาแคลไซน์ที่อุณหภูมิ 700 – 1200 องศาเซลเซียส แล้วนำไปตรวจสอบชนิดของเฟสที่เกิดขึ้นและลักษณะโครงสร้างของสารตัวอย่างด้วยเทคนิคการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ (XRD) เพื่อศึกษาผลของอุณหภูมิที่เหมาะสม ในการสังเคราะห์ผงผลึกให้ได้เฟสบริสุทธิ์ของผงผลึกแบเรียมเซอร์โคเนตไททานต

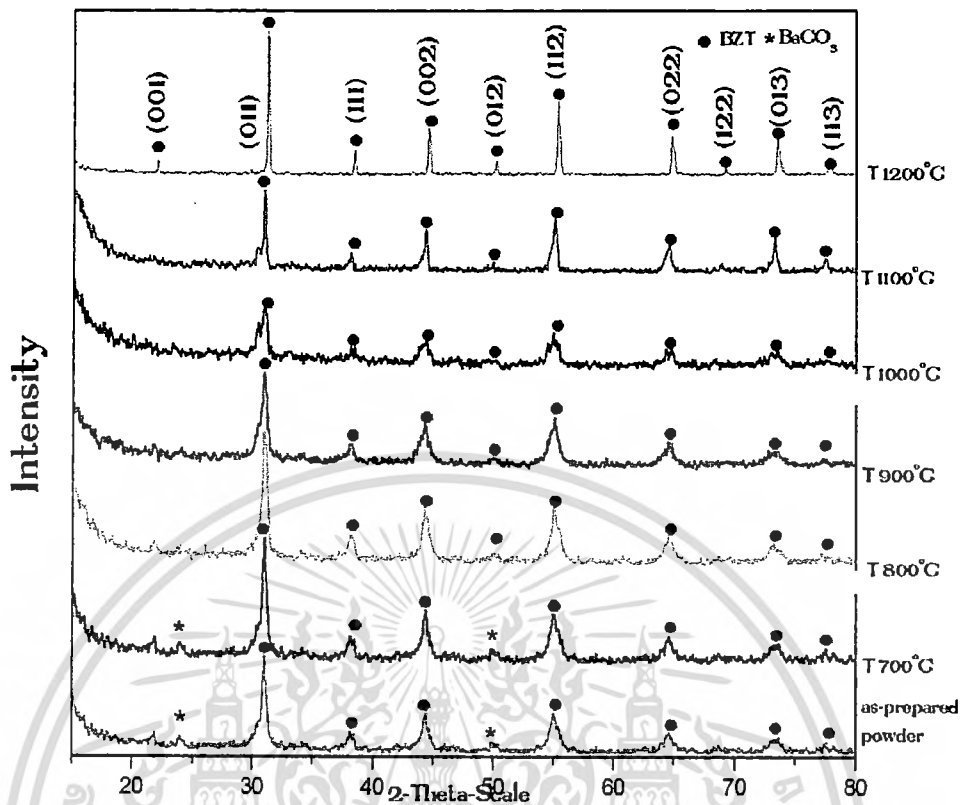


เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้



รูปที่ 4.68 แสดงผลการวิเคราะห์ด้วย XRD  $\text{Ba}(\text{Zr}_{0.30}\text{Ti}_{0.70})\text{O}_3$  ด้วยวิธีการตกตะกอนที่  $\text{NaOH}$  เข้มข้น 15 M ที่ไม่ทำการเผาแคลไซน์ (as-prepared powder) และเผาแคลไซน์ที่อุณหภูมิ 1000 °C

จากรูปที่ 4.68 แสดงรูปแบบการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ของผงผลึกแบเรียมเซอร์โคเนตไททานเนต  $\text{Ba}(\text{Zr}_{0.30}\text{Ti}_{0.70})\text{O}_3$  ด้วยวิธีการตกตะกอนที่ความเข้มข้นโซเดียมไฮดรอกไซด์ 15 โมลาร์ พบว่าผงที่ไม่ผ่านการเผาแคลไซน์จะมีฟีกแปลกปลอมเกิดขึ้นซึ่งก็คือฟีกของแบเรียมคาร์บอเนต ( $\text{BaCO}_3$ ) ทำให้ผงผลึก  $\text{Ba}(\text{Zr}_{0.30}\text{Ti}_{0.70})\text{O}_3$  ที่สังเคราะห์ได้ยังไม่บริสุทธิ์ แต่เมื่อนำผงไปเผาแคลไซน์ที่อุณหภูมิตั้งแต่ 700 - 1200 องศาเซลเซียส ฟีกแปลกปลอมหายไปเหลือแต่เฟสบริสุทธิ์ของแบเรียมเซอร์โคเนตไททานเนต และจะเกิดรูปแบบการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ของผงผลึกแบเรียมเซอร์โคเนตไททานเนตที่สมบูรณ์และมีความบริสุทธิ์มากขึ้นที่อุณหภูมิเผาแคลไซน์ตั้งแต่ 900 องศาเซลเซียสขึ้นไป และพบว่าผลึกมีโครงสร้างแบบลูกบาศก์ (cubic) ซึ่งสอดคล้องกับรูปแบบการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ของผลึกแบเรียมเซอร์โคเนตไททานเนตจาก JCPDS file No.36-0019 แล้วนำผลไปคำนวณหาขนาดผลึกดังแสดงผลในตาราง 4.23



รูปที่ 4.69 แสดงผลการวิเคราะห์ด้วย XRD  $\text{Ba}(\text{Zr}_{0.30}\text{Ti}_{0.70})\text{O}_3$  ด้วยวิธีการโซโนเคมีที่  $\text{NaOH}$  เข้มข้น 15 M ที่ไม่ทำการเผาแคลไซน์ (as-prepared powder) และเผาแคลไซน์ที่อุณหภูมิ 1000 °C

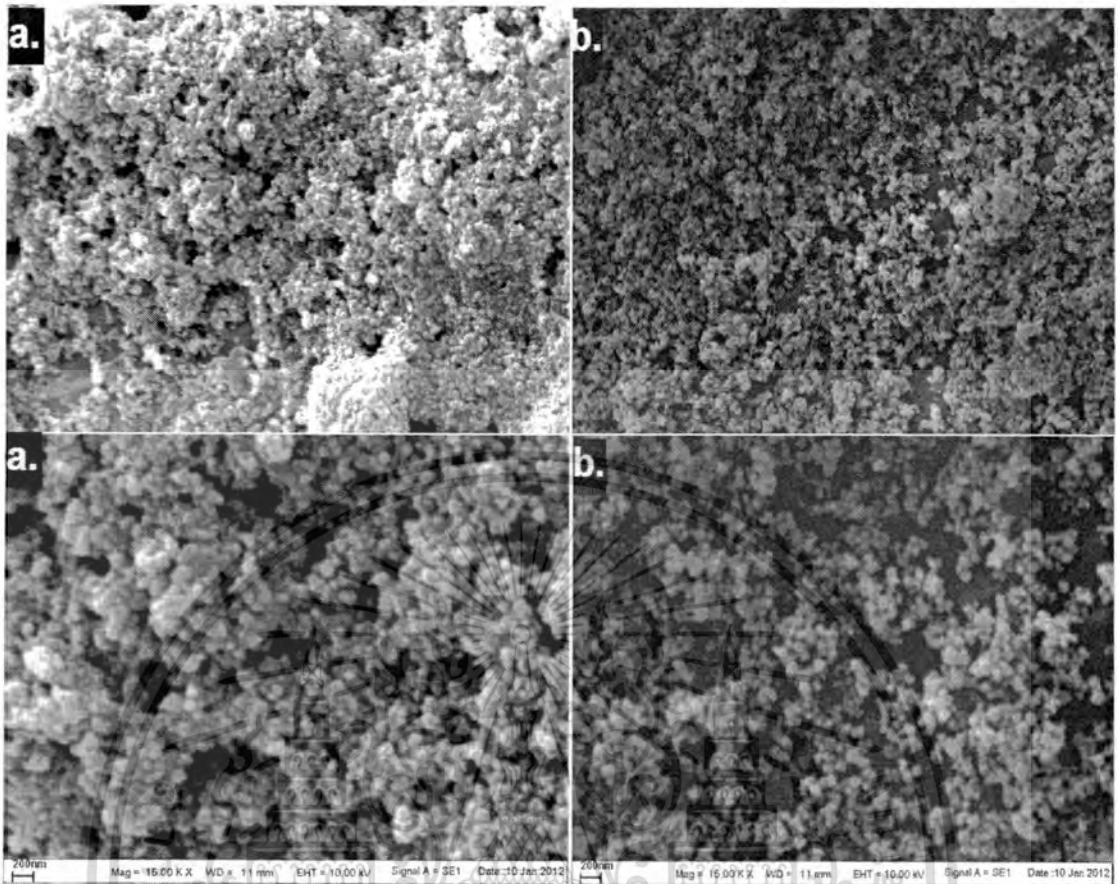
จากรูปที่ 4.69 แสดงรูปแบบการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ของผงผลึกแบเรียมเซอร์โคเนตไททานต  $\text{Ba}(\text{Zr}_{0.30}\text{Ti}_{0.70})\text{O}_3$  ด้วยวิธีการโซโนเคมีที่ความเข้มข้นโซเดียมไฮดรอกไซด์ 15 โมลาร์ พบว่าผงที่ไม่ผ่านการเผาแคลไซน์จะมีฟีกแปลกปลอมเกิดขึ้นซึ่งก็คือฟีกของแบเรียมคาร์บอเนต ( $\text{BaCO}_3$ ) ทำให้ผงผลึก  $\text{Ba}(\text{Zr}_{0.30}\text{Ti}_{0.70})\text{O}_3$  ที่สังเคราะห์ได้ยังไม่บริสุทธิ์ แต่เมื่อนำผงไปเผาแคลไซน์ที่อุณหภูมิตั้งแต่ 700 - 1200 องศาเซลเซียส ฟีกแปลกปลอมหายไปเหลือแต่เฟสบริสุทธิ์ของแบเรียมเซอร์โคเนตไททานต และจะเกิดรูปแบบการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ของผงผลึกแบเรียมเซอร์โคเนตไททานตที่สมบูรณ์และมีความบริสุทธิ์มากขึ้นที่อุณหภูมิเผาแคลไซน์ตั้งแต่ 900 องศาเซลเซียสขึ้นไป และพบว่าผลึกมีโครงสร้างแบบลูกบาศก์ (cubic) ซึ่งสอดคล้องกับรูปแบบการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ของผลึกแบเรียมเซอร์โคเนตไททานตจาก JCPDS file No.36-0019 แล้วนำผลไปคำนวณหาขนาดผลึกดังแสดงผลในตาราง 4.23

ตารางที่ 4.23 แสดงค่าแลทธิขพารามิเตอร์และขนาดผลึกของ  $Ba(Zr_{0.3}Ti_{0.7})O_3$  ที่ได้จากเทคนิค

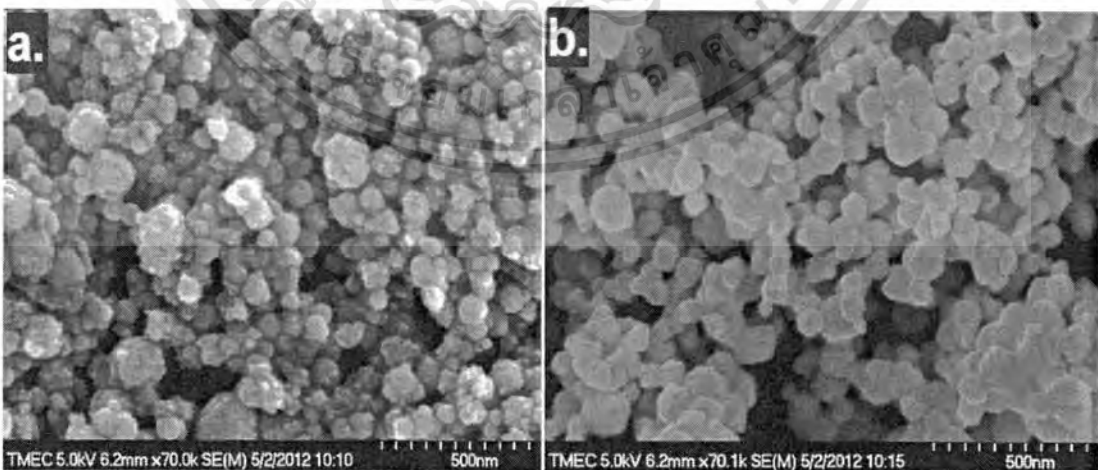
วิธีสังเคราะห์	ความเข้มข้น NaOH (M)	อุณหภูมิ (°C)	a=b=c	Crystal size (nm)
ตกตะกอน	15	ไม่ได้เผา	4.0539	8
	15	700	4.0533	8
	15	800	4.0455	10
	15	900	4.0433	17
	15	1000	4.0412	17
	15	1100	4.0300	17
	15	1200	4.0373	34
โซโนเคมี	15	ไม่ได้เผา	4.0859	13
	15	700	4.0850	14
	15	800	4.0775	14
	15	900	4.0545	14
	15	1000	4.0291	17
	15	1100	4.0233	23
	15	1200	4.0221	34

#### 4.7.5 การตรวจสอบสัณฐานวิทยาโดยใช้กล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด (scanning electron Microscopy, SEM)

เมื่อทำการสังเคราะห์ผงผลึก  $Ba(Zr_{0.30}Ti_{0.70})O_3$  ด้วยวิธีการตกตะกอนในสภาวะเบสที่มีความเข้มข้นสูง (15 โมลาร์ หรือ 20 โมลาร์) จากนั้นนำสารที่ได้ไปเผาแคลไซน์ที่อุณหภูมิ 700 – 1200 องศาเซลเซียส และเมื่อนำไปตรวจสอบลักษณะสัณฐานวิทยาโดยใช้กล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด (SEM) ในการตรวจสอบรูปร่าง ดังแสดงในรูปที่ 4.70, 4.71 และ 4.72

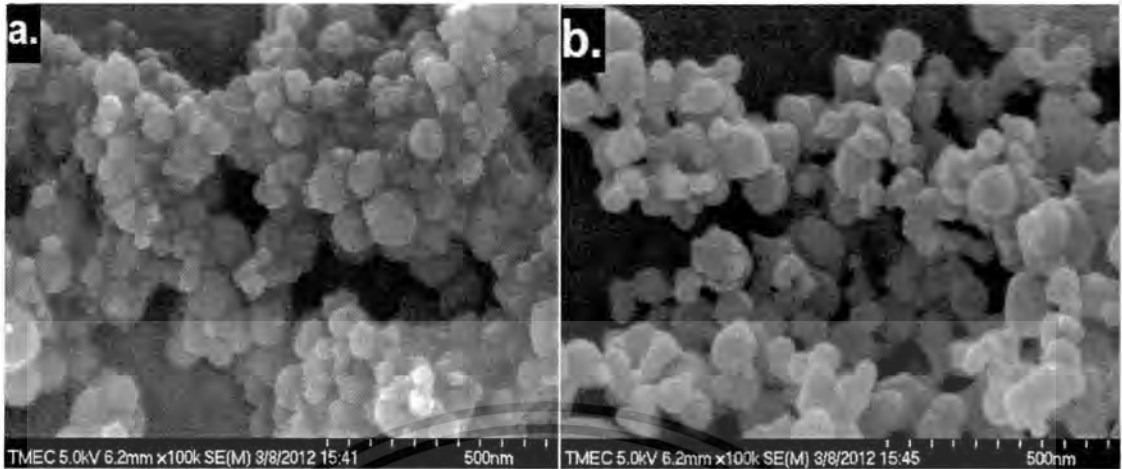


รูปที่ 4.70 แสดงสัณฐานวิทยาของ  $\text{Ba}(\text{Zr}_{0.30}\text{Ti}_{0.70})\text{O}_3$  ที่สังเคราะห์ได้จากวิธีการตกตะกอน โดยใช้  $\text{NaOH}$  15 M a.) as-prepared powder และ b.) เผาที่  $T = 900^\circ\text{C}$



รูปที่ 4.71 แสดงสัณฐานวิทยาของ  $\text{Ba}(\text{Zr}_{0.30}\text{Ti}_{0.70})\text{O}_3$  ที่สังเคราะห์ได้จากวิธีการตกตะกอน โดยใช้  $\text{NaOH}$  15 M a.) as-prepared powder และ b.) เผาที่  $T = 1000^\circ\text{C}$

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

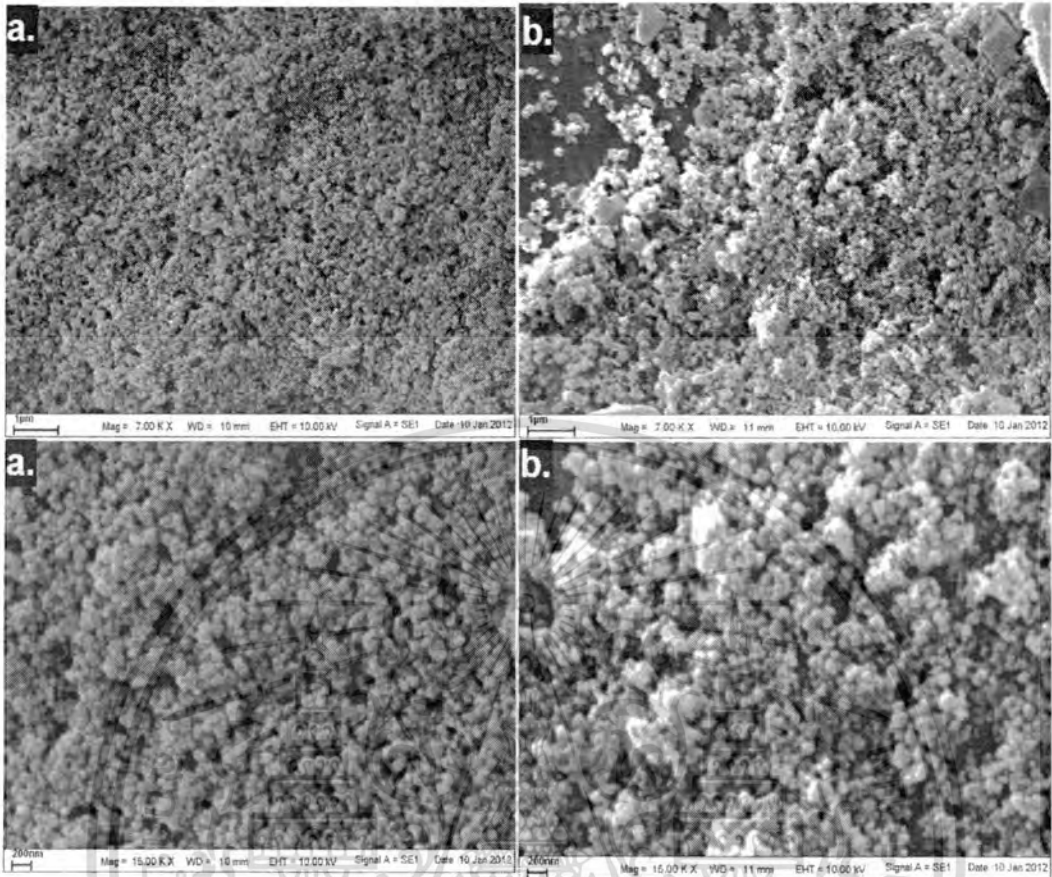


รูปที่ 4.72 แสดงสัณฐานวิทยาของ  $\text{Ba}(\text{Zr}_{0.30}\text{Ti}_{0.70})\text{O}_3$  ที่สังเคราะห์ได้จากวิธีการตกตะกอน โดยใช้  $\text{NaOH}$  20 M a.) as-prepared powder และ b.) เผาที่  $T = 1000\text{ }^{\circ}\text{C}$

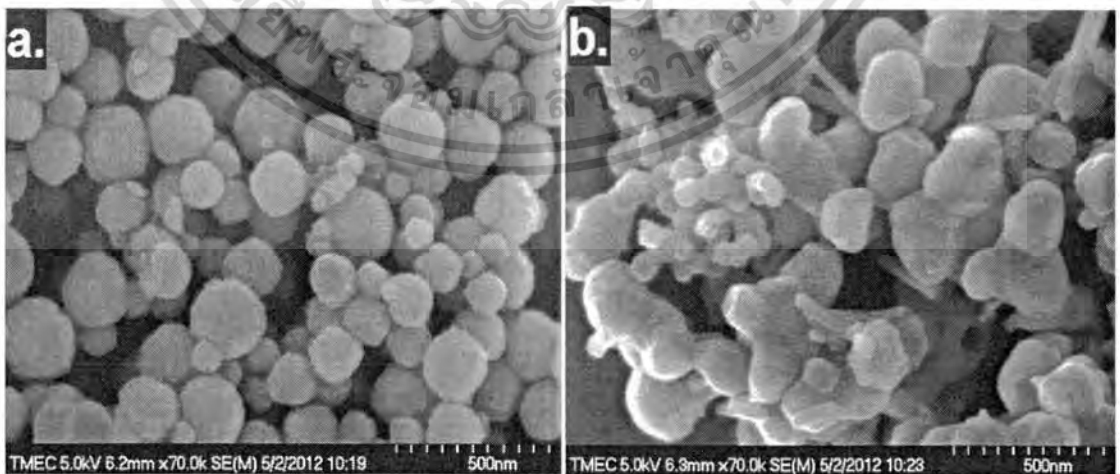
จากรูปที่ 4.70, 4.71 และ 4.72 เป็นการวิเคราะห์ภาพจากกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด (SEM) ของผงผลึก  $\text{Ba}(\text{Zr}_{0.30}\text{Ti}_{0.70})\text{O}_3$  ซึ่งพบว่าอนุภาคของสารมีลักษณะทรงกลมคล้ายคลึงกัน เกาะตัวกันเป็นกลุ่มก้อนและมีขนาดอนุภาคใกล้เคียงกัน และพบว่าบางกลุ่มก้อนมีอนุภาคเล็ก ๆ หลายอนุภาคมารวมตัวกันเป็นอนุภาคขนาดใหญ่ โดยรูปที่ 4.70a. และ 4.71a เป็นการสังเคราะห์สารโดยใช้ความเข้มข้นของ  $\text{NaOH}$  15 โมลาร์ ที่ไม่ได้ทำการเผาแคลไซน์ และ รูปที่ 4.72 a. เป็นกาสังเคราะห์สารโดยใช้ความเข้มข้นของ  $\text{NaOH}$  20 โมลาร์ ที่ไม่ได้ทำการเผาแคลไซน์ จากการคำนวณขนาดอนุภาคเฉลี่ยประมาณ 60 – 150 นาโนเมตร และเมื่อนำสารที่ได้ไปทำการเผาแคลไซน์ที่อุณหภูมิ 900 องศาเซลเซียส (ดังแสดงในรูป 4.70b.) และ 1000 องศาเซลเซียส (ดังแสดงในรูป 4.71b. และ 4.72b.) พบว่าอนุภาคมีขนาดใหญ่ขึ้น จากการคำนวณขนาดเฉลี่ยของอนุภาคประมาณ 70 – 100 นาโนเมตร และ 80 – 180 นาโนเมตร ตามลำดับ

เมื่อทำการสังเคราะห์ผงผลึก  $\text{Ba}(\text{Zr}_{0.30}\text{Ti}_{0.70})\text{O}_3$  ด้วยวิธีการโซโนเคมีในสภาวะเบสที่มีความเข้มข้นสูง (15 โมลาร์ หรือ 20 โมลาร์) จากนั้นนำสารที่ได้ไปเผาแคลไซน์ที่อุณหภูมิ 700 – 1200 องศาเซลเซียส และเมื่อนำไปตรวจสอบลักษณะสัณฐานวิทยาโดยใช้กล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด (SEM) ในการตรวจสอบรูปร่าง ดังแสดงในรูปที่ 4.73, 4.74 และ 4.75

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

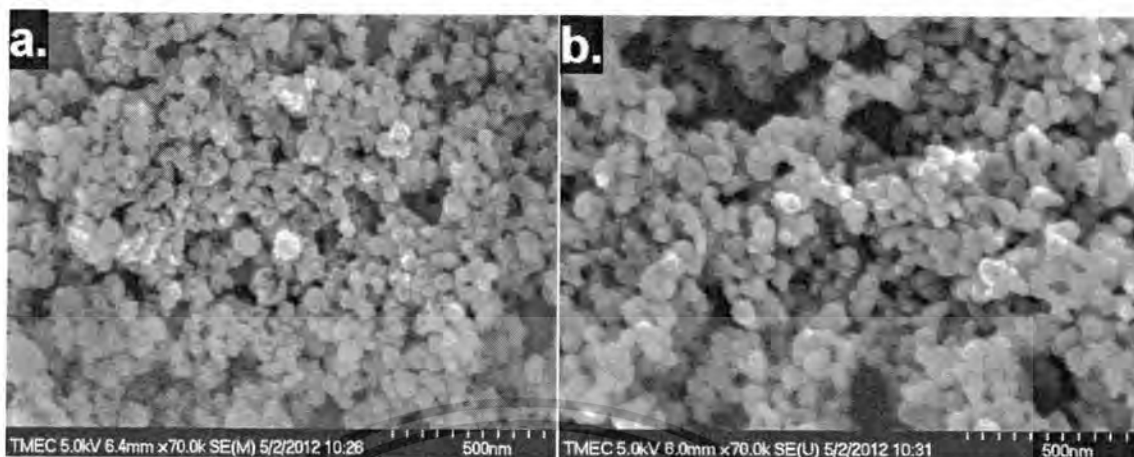


รูปที่ 4.73 แสดงสัณฐานวิทยาของ  $\text{Ba}(\text{Zr}_{0.30}\text{Ti}_{0.70})\text{O}_3$  ที่สังเคราะห์ได้จากวิธีโซโนเคมี โดยที่ใช้  $\text{NaOH}$  15 M a.) as-prepared powder และ b.) เผาที่  $T = 900\text{ }^{\circ}\text{C}$



รูปที่ 4.74 แสดงสัณฐานวิทยาของ  $\text{Ba}(\text{Zr}_{0.30}\text{Ti}_{0.70})\text{O}_3$  ที่สังเคราะห์ได้จากวิธีโซโนเคมี โดยที่ใช้  $\text{NaOH}$  15 M a.) as-prepared powder และ b.) เผาที่  $T = 1000\text{ }^{\circ}\text{C}$

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้



รูปที่ 4.75 แสดงสัณฐานวิทยาของ  $\text{Ba}(\text{Zr}_{0.30}\text{Ti}_{0.70})\text{O}_3$  ที่สังเคราะห์ได้จากวิธีโซโนเคมี โดยที่ใช้  $\text{NaOH}$  20 M a.) as-prepared powder และ b.) เผาที่  $T = 1000^\circ\text{C}$

จากรูปที่ 4.73, 4.74 และ 4.75 เป็นการวิเคราะห์ภาพจากกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด (SEM) ของผงผลึก  $\text{Ba}(\text{Zr}_{0.30}\text{Ti}_{0.70})\text{O}_3$  ซึ่งพบว่าอนุภาคของสารมีลักษณะทรงกลมคล้ายคลึงกัน เกาะตัวกันเป็นกลุ่มก้อนและมีขนาดอนุภาคใกล้เคียงกัน และพบว่าบางกลุ่มก้อนมีอนุภาคเล็ก ๆ หลายอนุภาคมารวมตัวกันเป็นอนุภาคขนาดใหญ่ โดยรูปที่ 4.73a. และ 4.74a. เป็นการสังเคราะห์สารโดยใช้ความเข้มข้นของ  $\text{NaOH}$  15 โมลาร์ ที่ไม่ได้ทำการเผาแคลไซน์ และ รูปที่ 4.75 a. เป็นกาสังเคราะห์สารโดยใช้ความเข้มข้นของ  $\text{NaOH}$  20 โมลาร์ ที่ไม่ได้ทำการเผาแคลไซน์ จากการคำนวณขนาดอนุภาคเฉลี่ยประมาณ  $40 \pm 140$  นาโนเมตร และเมื่อนำสารที่ได้ไปทำการเผาแคลไซน์ที่อุณหภูมิ 900 องศาเซลเซียส (ดังแสดงในรูป 4.73b.) และ 1000 องศาเซลเซียส (ดังแสดงในรูป 4.74b. และ 4.75b.) พบว่าอนุภาคมีขนาดใหญ่ขึ้น จากการคำนวณขนาดเฉลี่ยของอนุภาคประมาณ 90 - 150 นาโนเมตร และ 60 - 200 นาโนเมตร ตามลำดับ

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

จากการศึกษาและวิเคราะห์ลักษณะสัณฐานวิทยาของผงผลึก  $\text{Ba}(\text{Zr}_{0.30}\text{Ti}_{0.70})\text{O}_3$  ที่สังเคราะห์โดยวิธีการตกตะกอนและวิธีโซโนเคมีในสภาวะเบสที่มีความเข้มข้นสูง (15 โมลาร์ หรือ 20 โมลาร์) พบว่าสารที่สังเคราะห์ได้จากทั้ง 2 วิธี มีรูปร่างทรงกลมที่คล้ายคลึงกันและมีขนาดใกล้เคียงกัน เกาะรวมกันเป็นกลุ่มก้อน โดยอนุภาคขนาดเล็ก ๆ หลาย ๆ อนุภาครวมตัวกันเป็นอนุภาคขนาดใหญ่ และจะมีขนาดอนุภาคใหญ่ขึ้นเมื่อทำการเผาแคลไซน์

ตารางที่ 4.24 แสดงขนาดอนุภาคของ  $\text{Ba}(\text{Zr}_{0.3}\text{Ti}_{0.7})\text{O}_3$  ที่ได้จากเทคนิค SEM

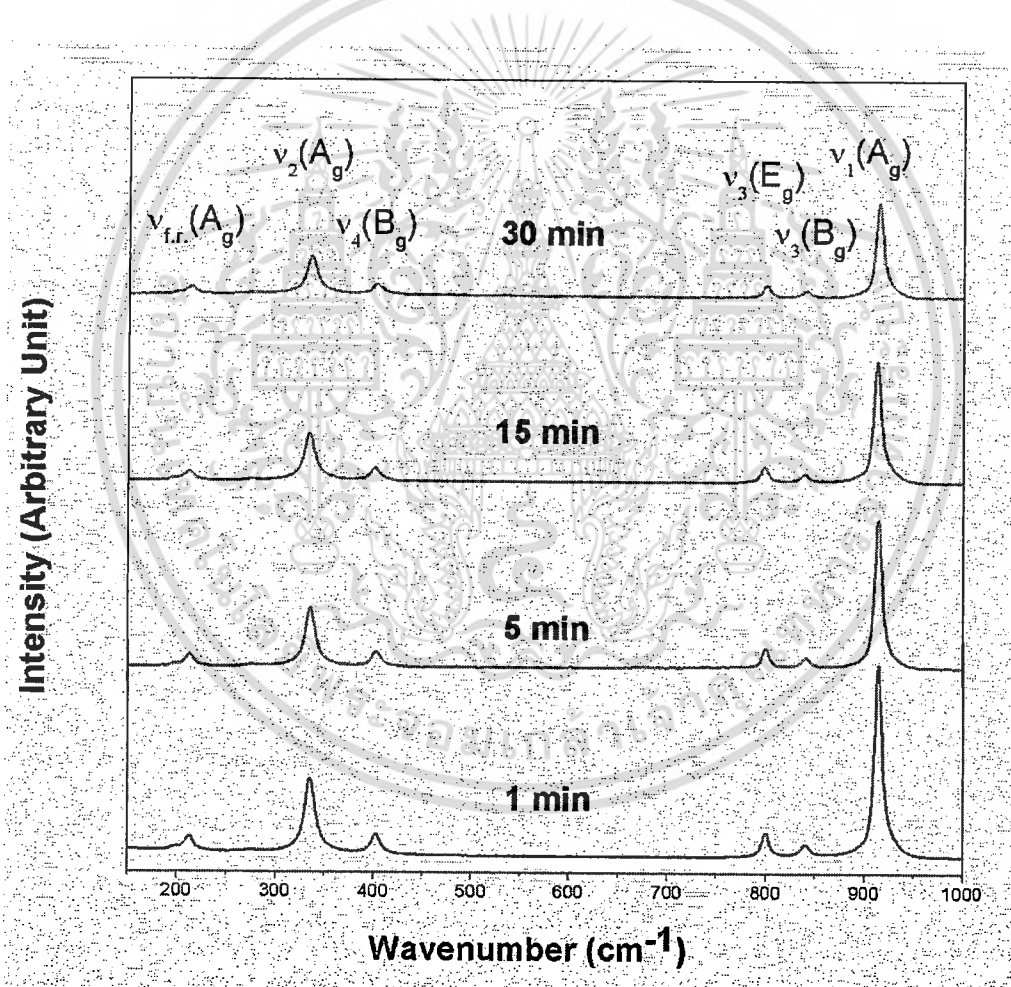
วิธีสังเคราะห์	ความเข้มข้น NaOH (M)	อุณหภูมิ ( $^{\circ}\text{C}$ )	ขนาดอนุภาค (nm)
ตกตะกอน	15	ไม่ได้เผา	60-100
	15	900	70-100
	15	1000	80-100
	20	ไม่ได้เผา	70-150
	20	1000	140-180
โซโนเคมี	15	ไม่ได้เผา	80-140
	15	900	90-150
	15	1000	150-200
	20	ไม่ได้เผา	40-50
	20	1000	60-70

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

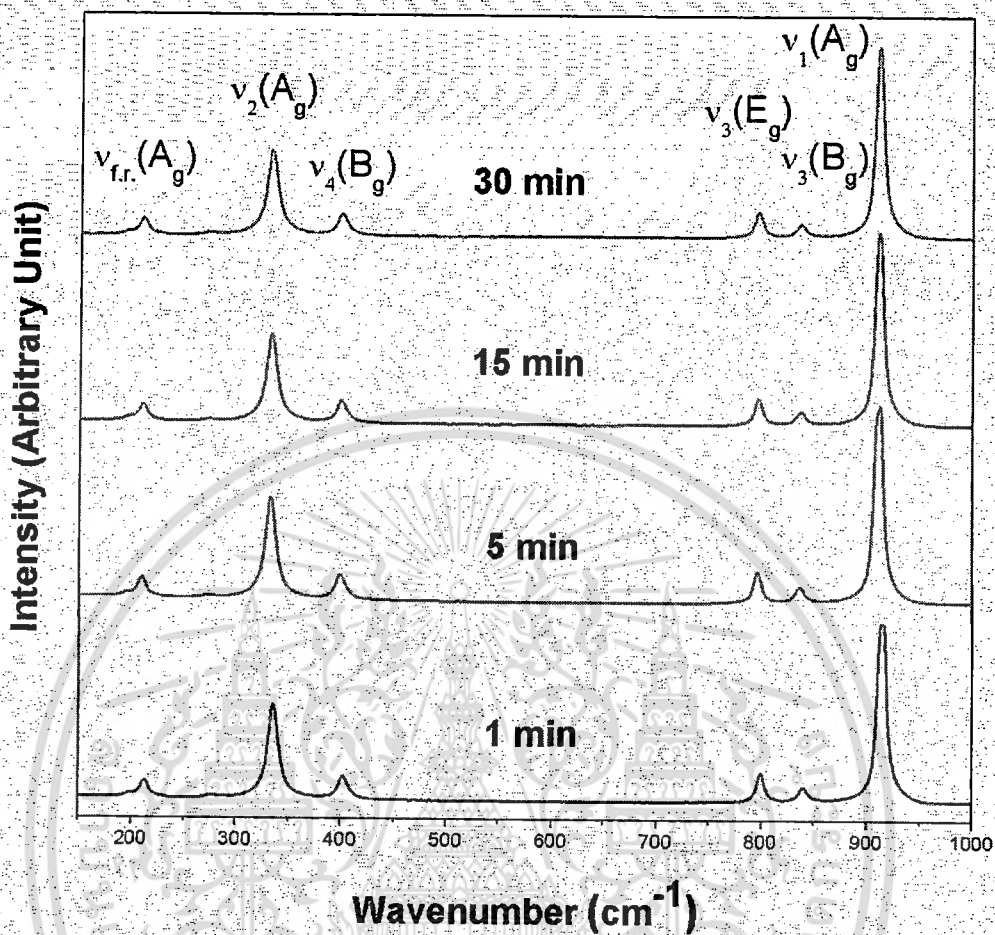
#### 4.8 ผลการวิจัยและอภิปรายผลการวิจัยการสังเคราะห์ผงผลึกนาโนแคลเซียมทังสเตต ( $\text{CaWO}_3$ ) ด้วยวิธีโซโนเคมี

ในบทนี้จะรายงานผลและการอภิปรายผลจากการตรวจสอบเอกลักษณ์ของผงแคลเซียมทังสเตตที่สังเคราะห์จากวิธีโซโนเคมีที่ใช้ตัวทำละลายและระยะเวลาที่ให้คลื่นอัลตราซาวด์ที่ต่างกัันๆ ดังต่อไปนี้

##### 4.8.1 ผลจากการตรวจสอบการกระเจิงของโมเลกุลด้วยเครื่องรามานสเปคโตรโฟโตมิเตอร์ (Raman spectrophotometer)



รูปที่ 4.76 แสดงรามานสเปกตรัมของผงแคลเซียมทังสเตตที่สังเคราะห์จากวิธีโซโนเคมีโดยใช้ เอทิลีนไกลคอลเป็นตัวทำละลาย



รูปที่ 4.77 แสดงรามานสเปกตรัมของพอลิอะเซทิลีนทั้งสแตตที่สังเคราะห์จากวิธีโซโนเคมีโดยใช้ น้ำกลั่นเป็นตัวทำละลาย

จากการคำนวณทางทฤษฎีแสดงให้เห็นว่ามีการสั่นที่เกิดขึ้นในผลึกของแคลเซียมทั้งสแตต 26 การสั่นที่แตกต่างกัน ดังสมการที่ 4.21 [88-91]

$$\Gamma = 3A_g + 5A_u + 5B_g + 3B_u + 5E_g + 5E_u \quad (4.21)$$

และหากพิจารณาเฉพาะโหมดที่พบในอินฟราเรดและรามานสเปกตรัม (IR และ Raman-active) การสั่นจะลดลงเหลือ 21 การสั่นดังสมการที่ 4.22

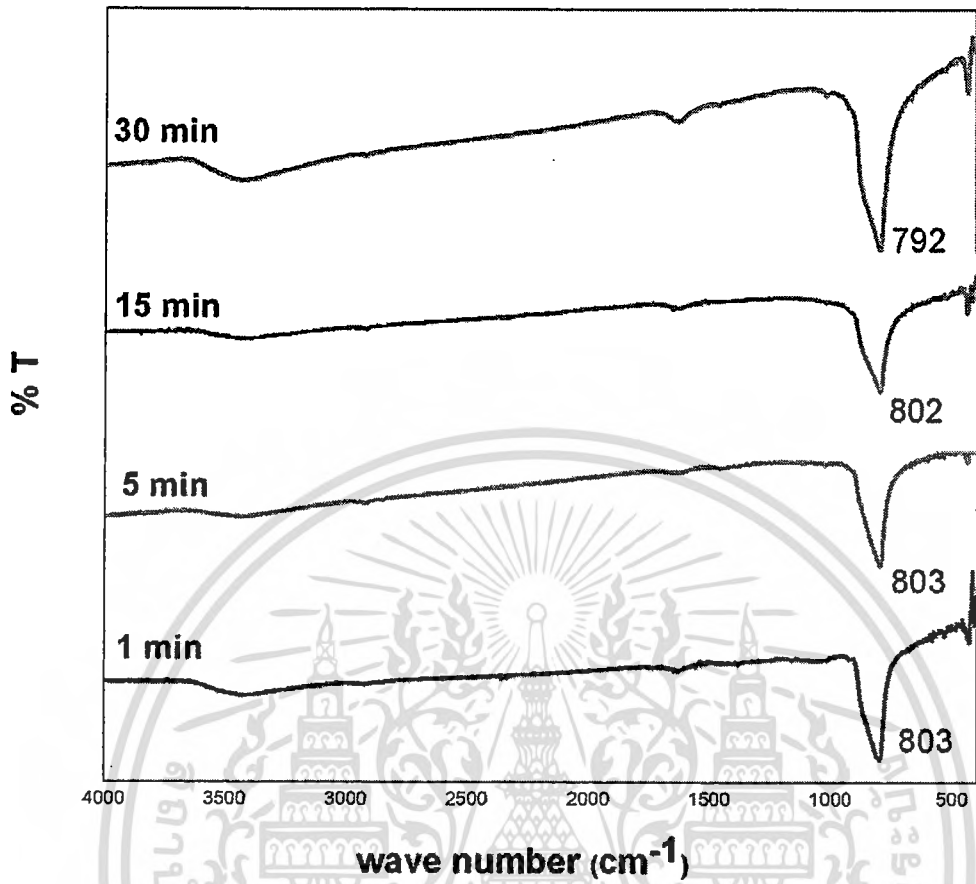
$$\Gamma = 3A_g + 4A_u + 5B_g + 5E_g + 4E_u \quad (4.22)$$

โดยที่  $3A_g$ ,  $5B_g$  และ  $5E_g$  คือโหมดที่พบในรามาน (Raman-active) และ  $4A_u$  กับ  $4E_u$  คือโหมดที่พบในอินฟราเรด (IR-active) ซึ่ง A และ B คือ โหมดนอนดีเจเนอเรท (Nondegenerate) โดยที่ A เกี่ยวข้องกับการหมุนในแกนหลักแบบสมมาตรและ B เกี่ยวข้องกับการหมุนในแกนหลักแบบไม่สมมาตร โหมด E คือ ดีเจเนอเรทเป็นสองเท่า (Doubly degenerate) ตัวห้อย “g” แสดงถึง

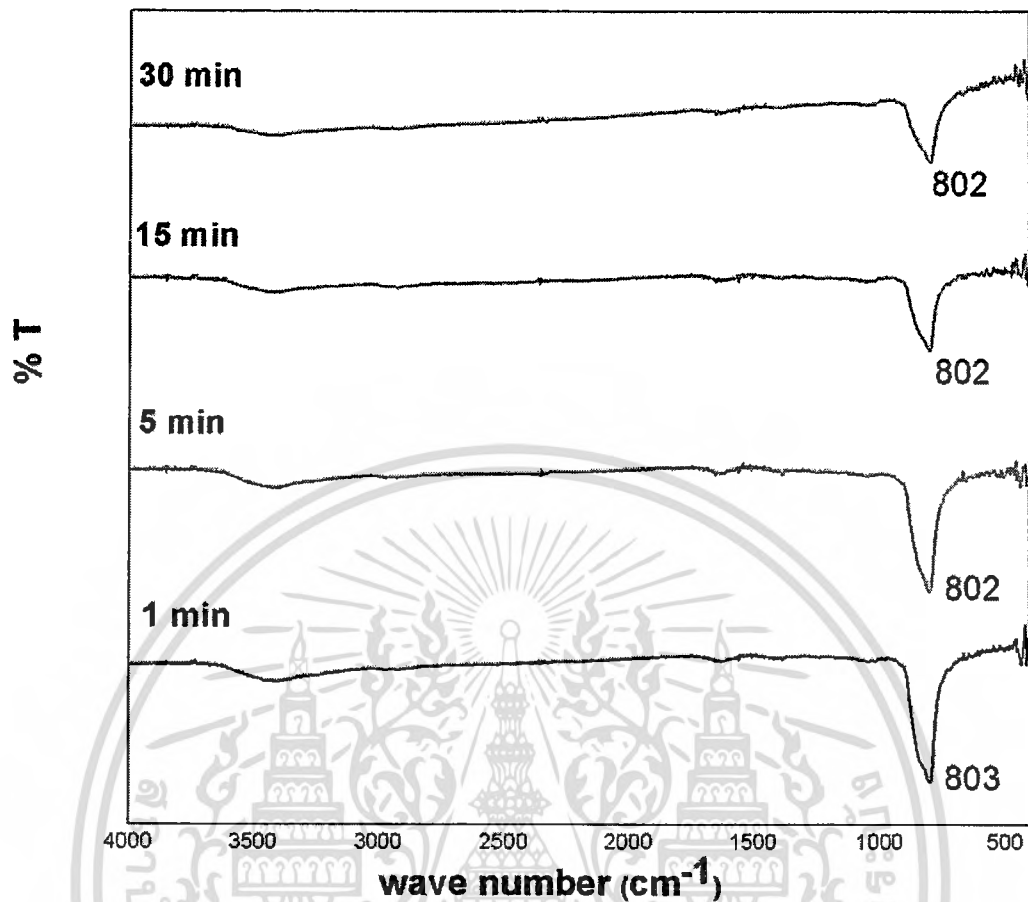
เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

ความผกผันแบบสมมาตรและ “u” แสดงถึงความผกผันแบบไม่สมมาตรภายในผลึกที่มีลักษณะสมมาตรผ่านจุดศูนย์กลาง (Centrosymmetric crystal) โหมดการสั่นที่พบในรามาน (Raman-active) สามารถแบ่งได้เป็นสองกลุ่มคือ โหมดการสั่นภายใน (Internal mode) และโหมดการสั่นภายนอก (External mode) โดยที่โหมดการสั่นภายนอกสอดคล้องกับการเคลื่อนไหวของแคทไอออนของโลหะ ( $M^{2+}$  cations) ที่สัมพันธ์กับโมเลกุลไอออนแบบเตตระฮีดรัล  $[WO_4]^{2-}$  และโหมดการสั่นภายในจะเกิดภายในโมเลกุล  $[WO_4]^{2-}$  ที่มีความสมมาตรแบบ  $T_d$  (Tetrahedral shape) ประกอบด้วย 4 โหมดการสั่นภายใน ได้แก่  $V_1(A_1)$   $V_2(E_1)$   $V_3(F_1)$  และ  $V_4(F_2)$  และยังมี 1 โหมดการหมุนแบบอิสระในแกน z (Free rotation mode ;  $V_{fr.}$ ) จากรูปที่ 4.76 และ 4.77 แสดงรามานสเปกตรัมของผงแคลเซียมทั้งสแตต (CaWO<sub>4</sub>) ที่สังเคราะห์จากวิธีโซโนเคมีโดยใช้เอทิลีนไกลคอลและน้ำกลั่นเป็นตัวทำละลายตามลำดับ โดยโหมดการสั่นที่พบในรามานสเปกตรัม คือ  $3A_g$   $5B_g$  และ  $5E_g$  ซึ่งพิกที่พบส่วนใหญ่เป็นการสั่นแบบสมมาตรในโครงสร้างเตตระฮีดรัลในโมเลกุล  $[WO_4]^{2-}$  และพบหนึ่งพิกเป็นการหมุนแบบอิสระ (free rotation) ในแกน z รวมพิกที่พบทั้งหมด 6 พิก คือ  $V_1(A_g)$   $V_3(B_g)$   $V_3(E_g)$   $V_4(B_g)$   $V_2(A_g)$  และ  $V_{fr.}(A_g)$  สอดคล้องกับผลงานวิจัยของ Titipun Thongtem และคณะ [58] [61] และ L.S. Cavalcante และคณะ [91] จากรูปจะเห็นว่ารามานสเปกตรัมที่ได้ไม่มีการเลื่อน (Shift) ของพิกเมื่อใช้ตัวทำละลายและเวลาโซนที่แตกต่างกัน และจะเห็นว่าเชื่อมโยงกับผลของฟูเรียรทรานส์ฟอร์มอินฟราเรดสเปกตรัมที่พบพิกการสั่นแบบไม่สมมาตรของ W-O ในโมเลกุล  $[WO_4]^{2-}$  ที่มีการดูดกลืนสูงที่เลขคลื่นประมาณ  $800\text{ cm}^{-1}$  กับโหมด  $V_3(B_g)$  ที่พบในรามานสเปกตรัมว่ามีความเข้มของพิกต่ำ แสดงให้เห็นว่าเทคนิครามานสเปกโตรสโกปีสามารถที่จะใช้หาการสั่นของพันธะแบบสมมาตรในโมเลกุลของผงแคลเซียมทั้งสแตตเบื้องต้นได้

#### 4.8.2 ผลจากการตรวจสอบหาหมู่ฟังก์ชันกึ่งของสารอินทรีย์และสารอินทรีย์ด้วยเครื่องฟูเรียรทรานส์ฟอร์มอินฟราเรดสเปกโตรมิเตอร์ (Fourier transform infrared spectrometer; FTIR)



รูปที่ 4.78 แสดงฟูเรียรทรานส์ฟอร์มอินฟราเรดสเปกตรัมของผงแคลเซียมทั้งสแตตที่สังเคราะห์จากวิธีโซโนเคมีโดยใช้เอทิลีนไกลคอลเป็นตัวทำละลาย



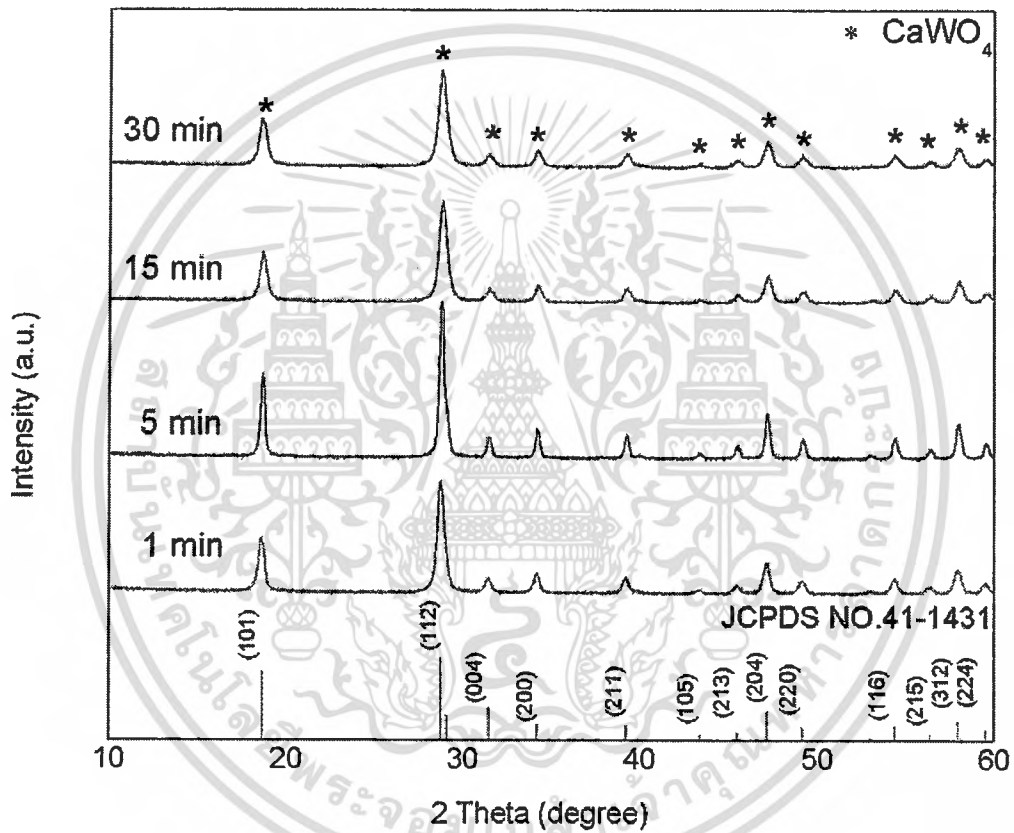
รูปที่ 4.79 แสดงฟูเรียทรานส์ฟอร์มอินฟราเรดสเปกตรัมของผงแคลเซียมทั้งสแตตที่สังเคราะห์จากวิธีโซโนเคมีโดยใช้น้ำกลั่นเป็นตัวทำละลาย

จากรูปที่ 3.3 และ 3.4 ฟูเรียทรานส์ฟอร์มอินฟราเรดสเปกตรัมของผงแคลเซียมทั้งสแตตพบว่ามีส่วนการสั่นคือ  $4A_u$  และ  $4E_u$  [88-91] โดยในผงแคลเซียมทั้งสแตตที่สังเคราะห์จากวิธีโซโนเคมีโดยใช้เอทิลีนไกลคอลเป็นตัวทำละลายที่เวลา 1 5 15 และ 30 นาที พบพีกการสั่นแบบยืดหดของพันธะในโมเลกุล (Stretching vibration) ของการสั่นแบบไม่สมมาตรของ W-O ในโมเลกุล  $[WO_4]^{2-}$  ที่มีการดูดกลืนสูงที่เลขคลื่น 803 803 802 และ  $792\text{ cm}^{-1}$  ตามลำดับ และยังพบการสั่นแบบงอ (Bending vibration) ที่มีการดูดกลืนต่ำที่เลขคลื่น 433 443 444 และ  $433\text{ cm}^{-1}$  ตามลำดับ ซึ่งสอดคล้องกับผลวิจัยของ Shu-Jian Chen และคณะ [93] Lingna Suna และคณะ [94] Titipun Thongtem และคณะ [88] [89] ส่วนผงแคลเซียมทั้งสแตตที่สังเคราะห์จากวิธีโซโนเคมีโดยใช้น้ำกลั่นเป็นตัวทำละลายที่เวลา 1 5 15 และ 30 นาที พบพีกการสั่นแบบยืดหดของพันธะแบบไม่สมมาตรของ W-O ในโมเลกุล  $[WO_4]^{2-}$  ที่มีการดูดกลืนสูงที่เลขคลื่น 803 802 802 และ  $802\text{ cm}^{-1}$  ตามลำดับ และพบพีกการสั่นแบบงอที่มีการดูดกลืนต่ำที่เลขคลื่น 445 443 443 และ  $442\text{ cm}^{-1}$  ตามลำดับ โดยผลการตรวจสอบนี้สอดคล้องกับ Shu-Jian Chen และคณะ [93] Lingna Suna และคณะ [94] Titipun Thongtem และคณะ [88-89] นอกจากนี้ยังพบการสั่นพันธะ

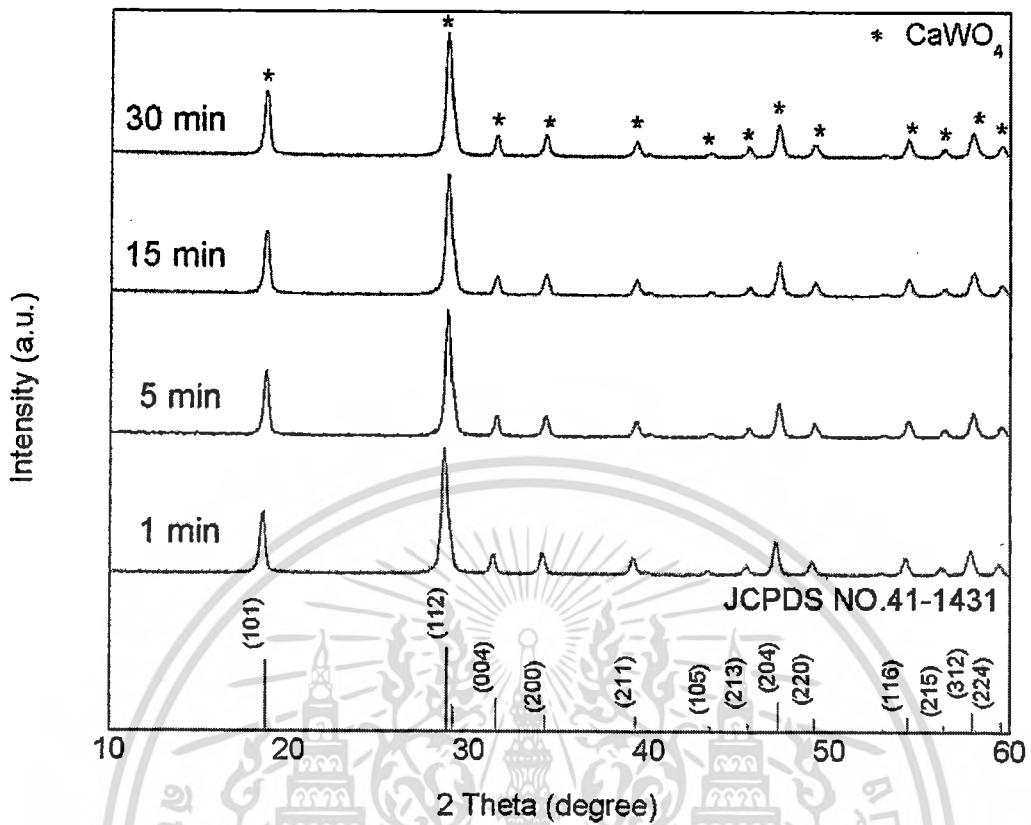
เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

แบบดัดงอและพบการสั่นพ้องแบบของ O-H ซึ่งเป็นของโมเลกุลของน้ำที่เกิดจากความชื้นที่หลงเหลืออยู่ที่เลขคลื่นประมาณ  $3445$  และ  $1642\text{ cm}^{-1}$  ตามลำดับ [88] แสดงให้เห็นว่าเทคนิคฟูเรียรทรานส์ฟอร์มอินฟราเรดสเปกโตรสโกปีสามารถใช้หาการสั่นของพันธะแบบไม่สมมาตรในโมเลกุลของผงแคลเซียมทั้งสแตบเบื้องต้นได้ อีกทั้งยังสอดคล้องกับผลที่ได้จากเทคนิครามานสเปกโตรสโกปี

### 3.8.3 ผลจากการตรวจสอบหาโครงสร้างผลึกด้วยเทคนิคการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ (X-ray diffractometer ; XRD)



รูปที่ 4.80 แสดงรูปแบบการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ของผงแคลเซียมทั้งสแตบที่สังเคราะห์จากวิธีโซโนเคมี โดยใช้เอทิลีนไกลคอลเป็นตัวทำละลาย

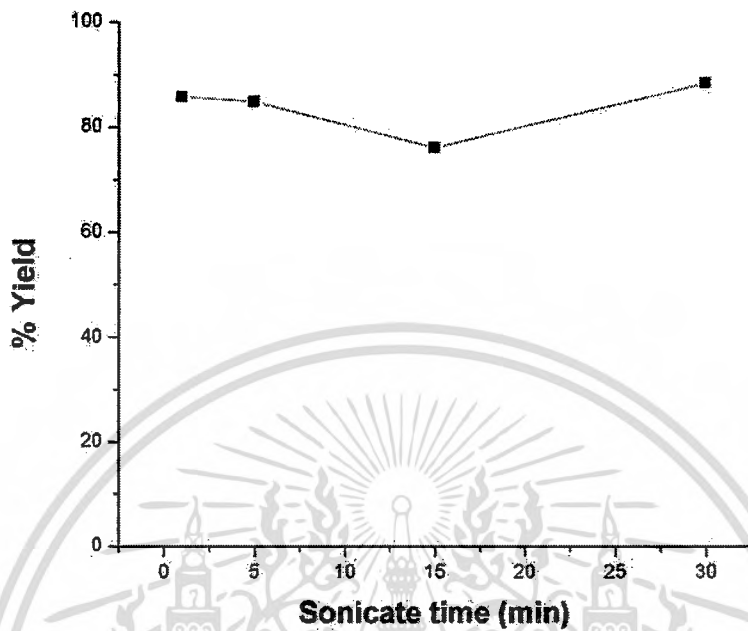


รูปที่ 4.81 แสดงรูปแบบการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ของผงแคลเซียมทั้งสแตตที่สังเคราะห์จากวิธีโซโนเคมี โดยใช้น้ำกลั่นเป็นตัวทำละลาย

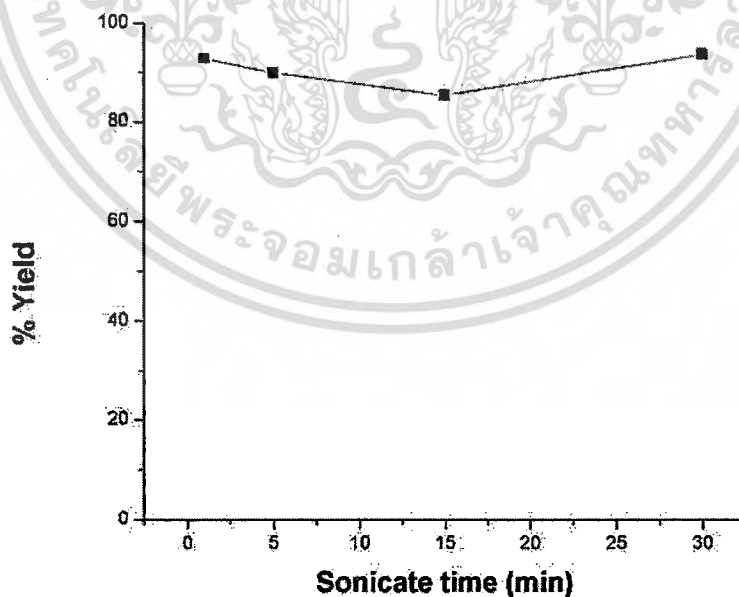
จากรูปที่ 4.80 และ 4.81 แสดงรูปแบบการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ของผงแคลเซียมทั้งสแตต ที่สังเคราะห์จากวิธีโซโนเคมีโดยใช้เอทิลีนไกลคอลและน้ำกลั่นเป็นตัวทำละลายตามลำดับโดยเปรียบเทียบกับ JCPDS NO.41-1431 ซึ่งพบว่าแคลเซียมทั้งสแตตที่สังเคราะห์ได้มีโครงสร้างผลึกแบบเทตระโกนอลซีไลต์ (Tetragonal scheelite structure) และพบพิกที่สำคัญของแคลเซียมทั้งสแตต 13 พิกที่ระนาบ (101) (112) (004) (200) (211) (105) (213) (204) (220) (116) (215) (303) และ (224) ซึ่งผลจากรูปแบบการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ของแคลเซียมทั้งสแตตที่สังเคราะห์ได้จากวิธีการโซโนเคมีพบว่าไม่มีพิกแปลกปลอมเกิดขึ้นและไม่มีการเลื่อน (Shift) ของพิกที่เวลาการทำโซโนต่างๆ อีกทั้งพบว่าที่เวลาโซโน 1 นาที สามารถสังเคราะห์แคลเซียมทั้งสแตตได้ เมื่อเปรียบเทียบกับงานวิจัยในปี ค.ศ.2010 ได้สังเคราะห์แคลเซียมทั้งสแตตจากวิธีตกตะกอนร่วมโดยใช้ระยะเวลาสังเคราะห์ 24 ชั่วโมงจึงเกิดเฟสบริสุทธิ์ของแคลเซียมทั้งสแตต [89] นอกจากนี้ในปี ค.ศ.2006 ได้สังเคราะห์แคลเซียมทั้งสแตตโดยใช้วิธีโซลโวเทอร์มัลโดยต้องควบคุมอุณหภูมิ 140 องศาเซลเซียสให้คงที่และใช้เวลา 24 ชั่วโมงจะ เห็นได้ชัดเลยว่าจากผลการทดลองของโครงการพิเศษนี้สามารถสังเคราะห์แคลเซียมทั้งสแตตได้โดยใช้เวลาที่น้อยกว่างานวิจัยข้างต้นมาก และจากการคำนวณเปอร์เซ็นต์ผลผลิตที่ได้พบว่าไม่แตกต่างกันเมื่อเพิ่มเวลาในการโซโนเป็น 5 15 และ 30 นาที ดังรูปที่ 4.82 และ 4.83 จากรูปจะเห็นได้ว่าที่เวลาโซโนเคมี 15 นาที ที่ใช้เอทิลีนไกลคอลและน้ำกลั่นเป็นตัว

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ทางการค้าไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้คัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

ทำละลายพบว่าเปอร์เซ็นต์ผลผลิตที่ได้น้อยที่สุด เนื่องจากความผิดพลาดจากผู้ทดลองที่เกิดขึ้นในขั้นตอนการล้างผงแคลเซียมทั้งหมด



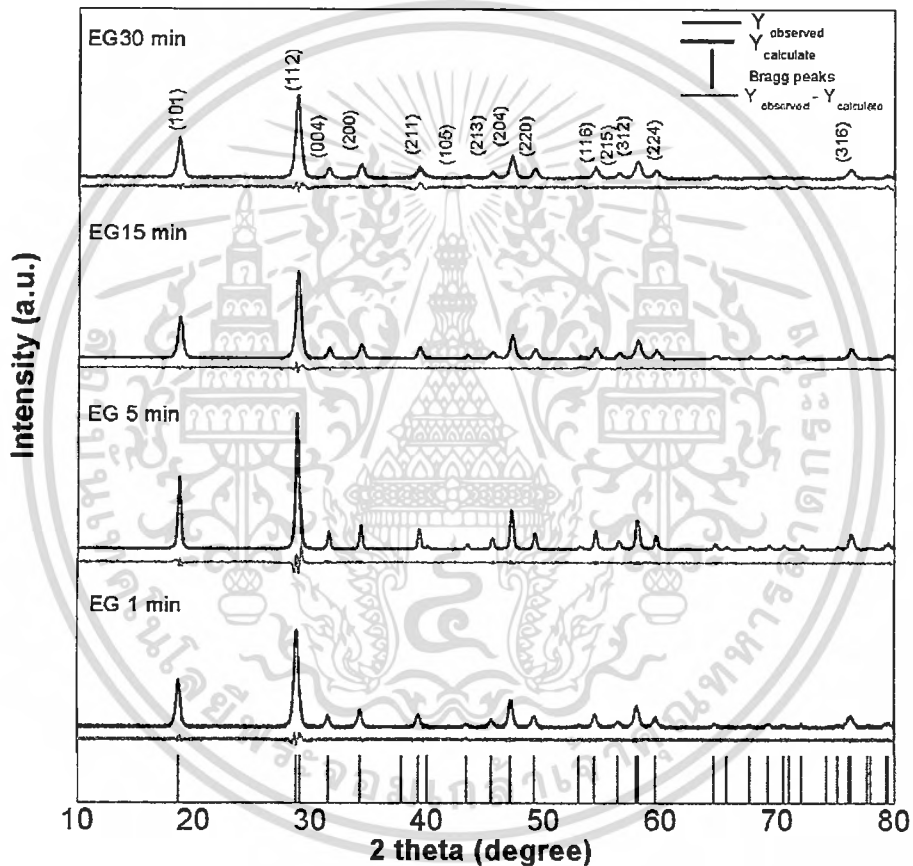
รูปที่ 4.82 กราฟระหว่างเปอร์เซ็นต์ผลผลิตกับเวลาโซนของแคลเซียมทั้งหมดที่สังเคราะห์จากวิธีโซโนเคมีโดยใช้เอทิลีนไกลคอลเป็นตัวทำละลาย



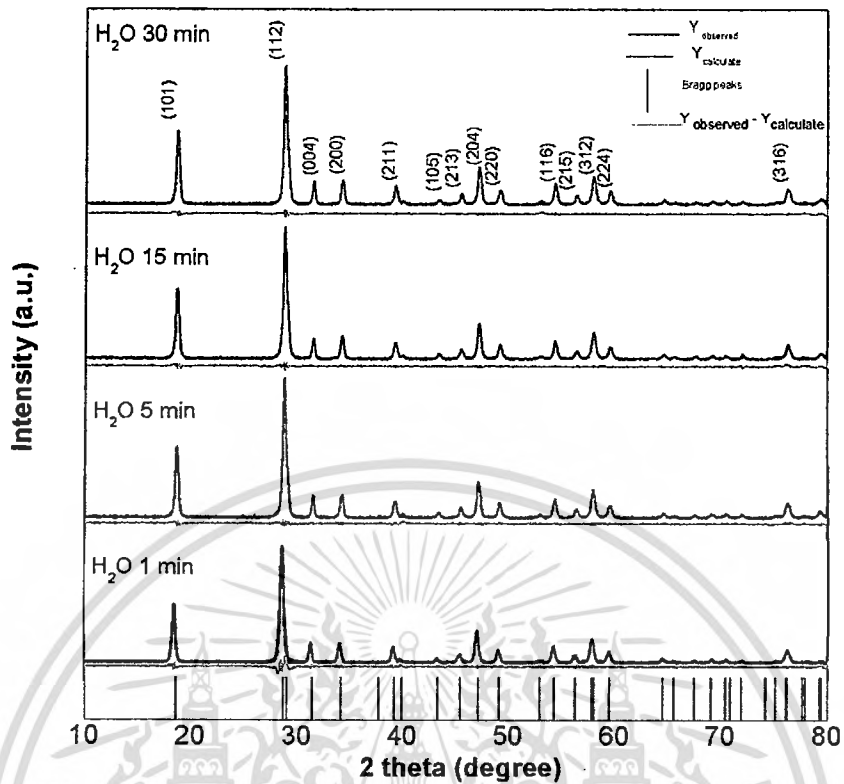
รูปที่ 4.83 กราฟระหว่างเปอร์เซ็นต์ผลผลิตกับเวลาโซนของแคลเซียมทั้งหมดที่สังเคราะห์จากวิธีโซโนเคมีโดยใช้น้ำกลั่นเป็นตัวทำละลาย

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

จากนั้นใช้โปรแกรม FULLPROF เพื่อเปรียบเทียบผลจากรูปแบบการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ของแคลเซียมทังสเตตที่สังเคราะห์ได้ด้วยกระบวนการโซเคมีกับผลจากรูปแบบการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ของแคลเซียมทังสเตตที่คำนวณได้ทางทฤษฎี ดังรูปที่ 4.84 และ 4.85 โดยเส้นสีดำ คือ ผลจากรูปแบบการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ของแคลเซียมทังสเตตที่สังเคราะห์ได้ด้วยกระบวนการโซเคมี เส้นสีแดง คือ ผลจากรูปแบบการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ของแคลเซียมทังสเตตที่คำนวณได้ทางทฤษฎี เส้นสีเขียว คือ ความแตกต่างระหว่างผลที่ได้จากการทดลองกับผลทางทฤษฎี และเส้นสีม่วง คือ ระนาบที่ได้จากไฟล์มาตรฐาน JCPDS NO.41-1431



รูปที่ 4.84 แสดงรูปแบบการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ของผงแคลเซียมทังสเตตที่สังเคราะห์จากวิธีโซเคมี โดยใช้เอทิลีนไกลคอลเป็นตัวทำละลายที่ได้จากโปรแกรม FULLPROF



รูปที่ 4.85 แสดงรูปแบบการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ของผงแคลเซียมทั้งสแตตที่สังเคราะห์จากวิธีโซโนเคมีโดยใช้น้ำกลั่นเป็นตัวทำละลายที่ได้จากโปรแกรม FULLPROF

และจากการคำนวณค่าคงที่แลตทิซ (Lattice parameters) ด้วยโปรแกรม FULLPROF เพื่อเป็นการยืนยันความน่าเชื่อถือของงานวิจัยนี้ จะเห็นได้จากค่า  $x^2$  ซึ่งเป็นค่าความแตกต่างระหว่างผลที่ได้จากการทดลองกับผลทางทฤษฎีนั้นควรมีค่าอยู่ในช่วง 1 ถึง 3 ซึ่งเป็นค่าที่ยอมรับได้ และพบว่าในการสังเคราะห์แคลเซียมทั้งสแตตจากวิธีโซโนเคมีได้ค่าคงที่แลตทิซไม่แตกต่างกัน ซึ่งบ่งบอกว่าระบบผลึกยังคงเป็นแบบเทตระโกนอล (Tetragonal,  $a = b \neq c$ ) เมื่อใช้ชนิดของตัวทำละลายและระยะเวลาโซโนต่างกัน และได้แสดงค่าคงที่แลตทิซไว้ในตารางที่ 4.24 และ 4.25

ตารางที่ 4.24 ค่าคงที่แลตทิซ (Lattice parameters) ที่คำนวณจากโปรแกรม FULLPROF ของแคลเซียมทังสเตตที่สังเคราะห์จากวิธีโซโนเคมีโดยใช้เอทิลีนไกลคอลเป็นตัวทำละลาย

เวลาในการทำโซโน (นาที)	ค่าแลตทิซพารามิเตอร์ (Lattice parameters)		x <sup>2</sup>
	a	c	
1	5.240 ± 0.001	11.374 ± 0.003	1.10
5	5.2394 ± 0.0009	11.387 ± 0.005	2.09
15	5.237 ± 0.002	11.39 ± 0.01	1.89
30	5.241 ± 0.001	11.374 ± 0.004	2.23

ตารางที่ 4.25 ค่าคงที่แลตทิซ (Lattice parameters) ที่คำนวณจากโปรแกรม FULLPROF ของแคลเซียมทังสเตตที่สังเคราะห์จากวิธีโซโนเคมีโดยใช้น้ำกลั่นเป็นตัวทำละลาย

เวลาในการทำโซโน (นาที)	ค่าแลตทิซพารามิเตอร์ (Lattice parameters)		x <sup>2</sup>
	a	c	
1	5.238 ± 0.002	11.389 ± 0.003	1.27
5	5.243 ± 0.001	11.370 ± 0.004	1.63
15	5.235 ± 0.001	11.369 ± 0.003	2.11
30	5.240 ± 0.001	11.379 ± 0.005	2.34

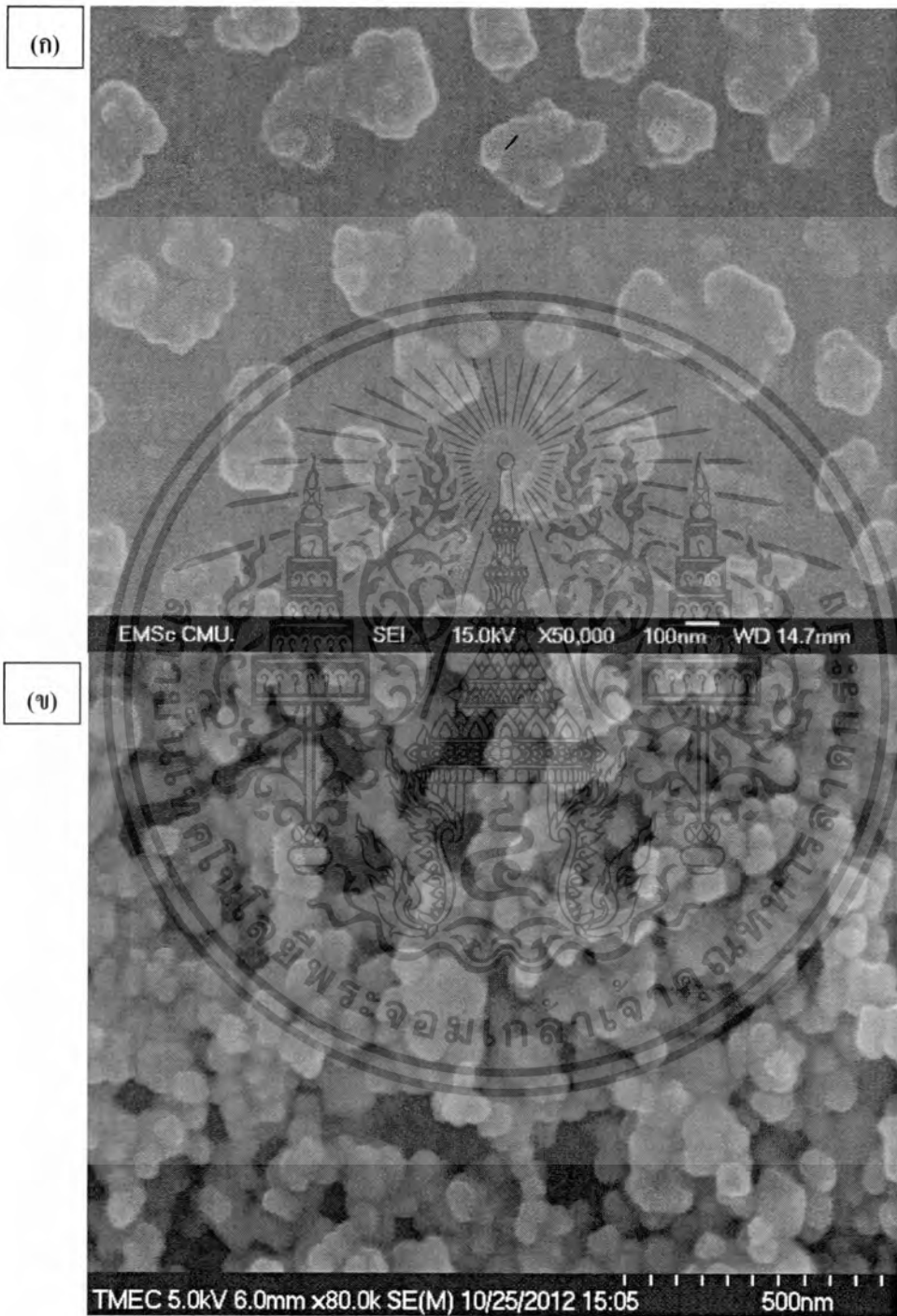
จากนั้นได้คำนวณขนาดผลึก (Crystalline size) จากสมการของเชอเรอร์ (Scherrer's equation) ดังแสดงไว้ในตารางที่ 4.26

ตารางที่ 4.26 ผลการคำนวณขนาดผลึกของแคลเซียมทังสเตตที่สังเคราะห์จากวิธีโซโนเคมี

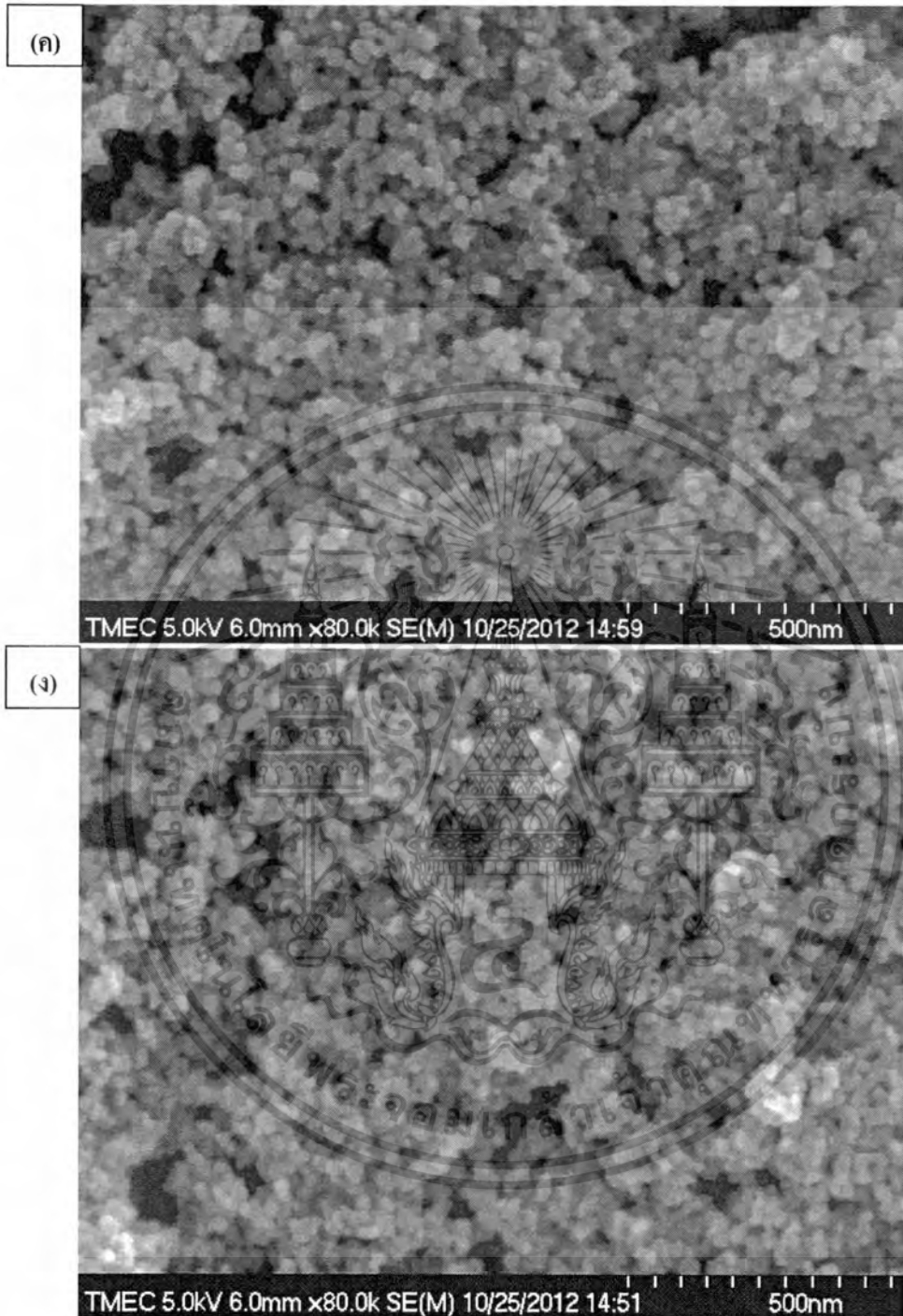
เวลาในการทำโซโน (นาที)	ตัวทำละลาย	
	เอทิลีนไกลคอล	น้ำกลั่น
1	18.05 ± 2.38	20.00 ± 2.81
5	28.03 ± 1.41	21.26 ± 3.37
15	16.85 ± 2.26	19.19 ± 2.56
30	15.66 ± 2.06	20.58 ± 2.98

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สวอนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

4.8.4 ผลจากการตรวจสอบโครงสร้างจุลภาคของสารด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด (Scanning electron microscope; SEM)

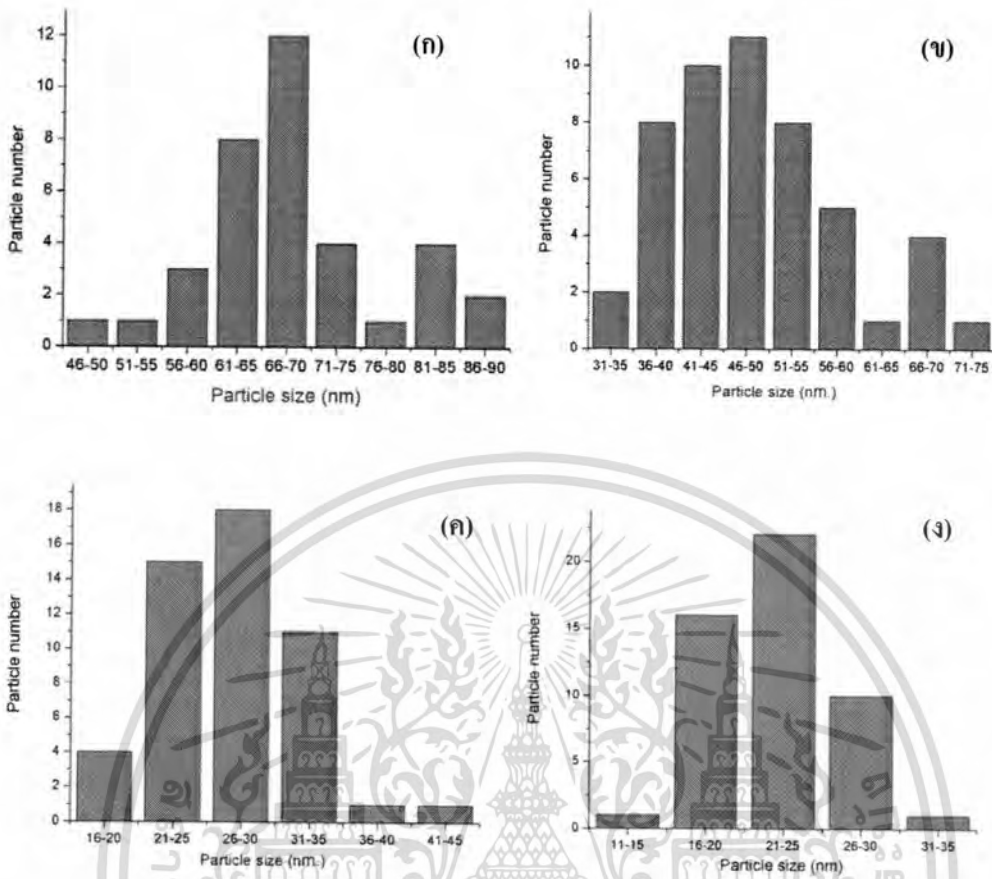


เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า  
ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้



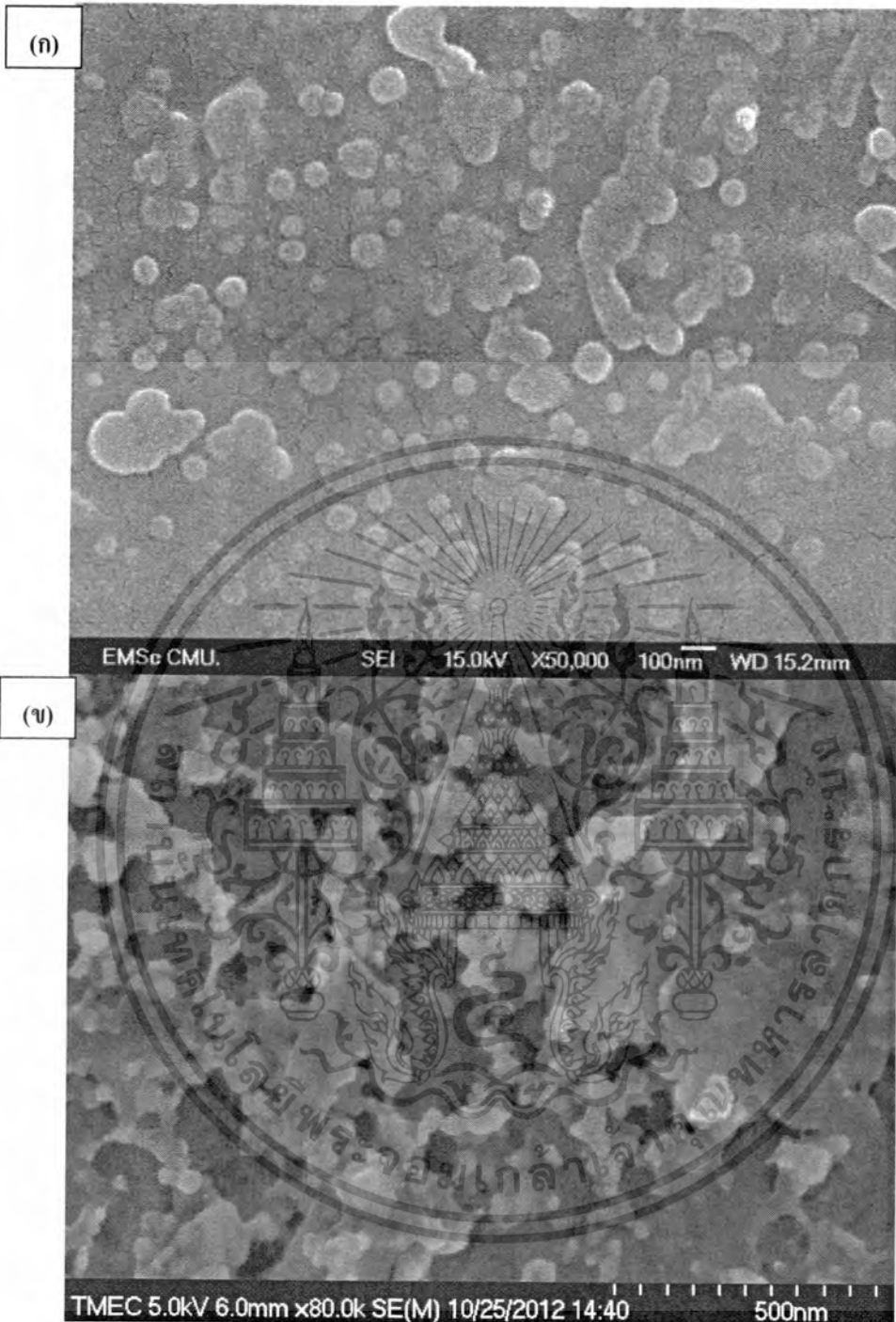
รูปที่ 4.86 แสดงโครงสร้างจุลภาคของผงแคลเซียมทั้งสแตตที่สังเคราะห์จากวิธีโซโนเคมีโดยใช้ เอทิลีนไกลคอลเป็นตัวทำละลายที่เวลา (ก) 1 นาที (ข) 5 นาที และ (ค) 15 นาที (ง) 30 นาที

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

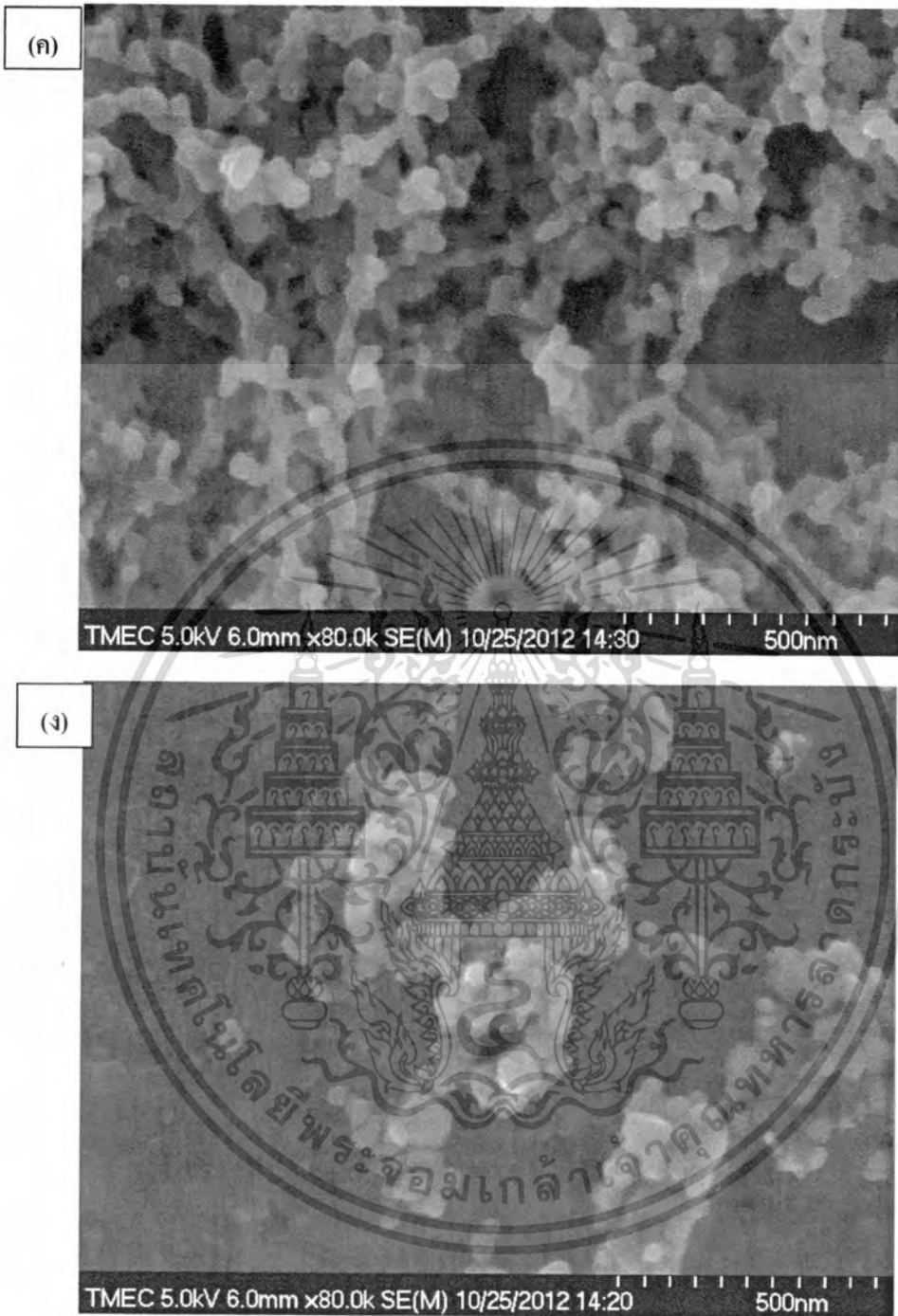


รูปที่ 4.87 กราฟการกระจายตัวของขนาดอนุภาคของผงแคลเซียมทั้งสเตรทที่สังเคราะห์จากวิธีโซโนเคมีโดยใช้เอทิลีนไกลคอลเป็นตัวทำละลายที่เวลา (ก) 1 นาที (ข) 5 นาที และ (ค) 15 นาที (ง) 30 นาที

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า  
ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

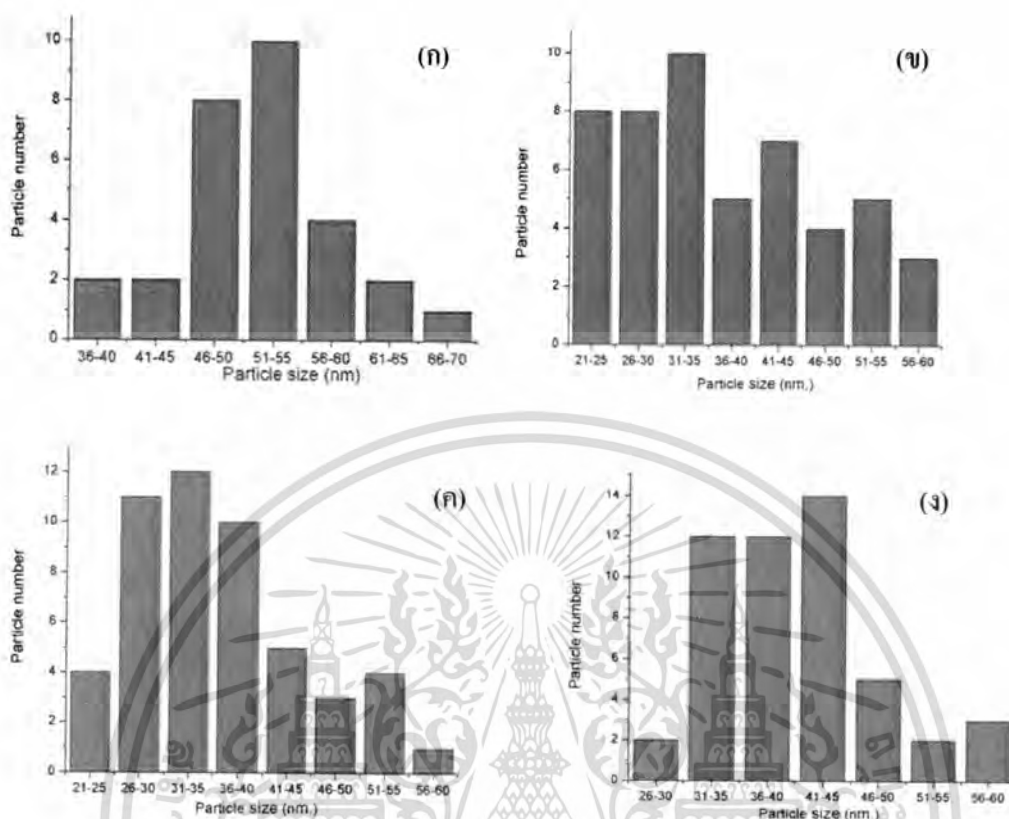


เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า  
ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้



รูปที่ 4.88 แสดงโครงสร้างจุลภาคของผงแคลเซียมทั้งสดที่สังเคราะห์จากวิธีโซโนเคมีโดยใช้ น้ำกลั่นเป็นตัวทำละลายที่เวลา (ก) 1 นาที (ข) 5 นาที และ (ค) 15 นาที (ง) 30 นาที

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้



รูปที่ 4.89 กราฟการกระจายตัวของขนาดอนุภาคของผงแคลเซียมทั้งสเตรทที่สังเคราะห์จากวิธีโซโนเคมีโดยใช้น้ำกลั่นเป็นตัวทำละลายที่เวลา (ก) 1 นาที (ข) 5 นาที และ (ค) 15 นาที (ง) 30 นาที

จากรูปที่ 4.86 แสดงโครงสร้างจุลภาคของผงแคลเซียมทั้งสเตรทที่สังเคราะห์จากวิธีโซโนเคมีโดยใช้เอทิลีนไกลคอล พบว่าผงแคลเซียมทั้งสเตรทมีขนาดอนุภาคขนาดเล็กในระดับนาโนเมตร มีลักษณะเป็นทรงกลมและเกาะกันแน่นเป็นกลุ่ม จากการคำนวณหาขนาดอนุภาคที่เวลาโซโน 1 5 15 และ 30 นาทีได้ขนาดอนุภาคเท่ากับ  $69.15 \pm 11.04$   $50.88 \pm 9.98$   $26.58 \pm 5.09$  และ  $24.31 \pm 4.33$  นาโนเมตร ตามลำดับ และพบว่าในเวลากการทำโซโนเคมีมากขึ้นทำให้ขนาดอนุภาคเล็กลงและพบว่าการกระจายตัวของอนุภาคอยู่ในช่วงที่แคบ ดังรูปที่ 4.87 และจากรูปที่ 4.88 แสดงโครงสร้างจุลภาคของผงแคลเซียมทั้งสเตรทที่สังเคราะห์จากวิธีโซโนเคมีโดยใช้น้ำกลั่น พบว่าผงแคลเซียมทั้งสเตรทมีขนาดอนุภาคขนาดเล็กในระดับนาโนเมตรและมีลักษณะเป็นทรงกลม จากการคำนวณหาขนาดอนุภาคที่เวลาโซโน 1 5 15 และ 30 นาที ได้ขนาด  $55.35 \pm 8.05$   $31.63 \pm 8.31$   $35.34 \pm 6.86$   $42.33 \pm 9.16$  นาโนเมตร พบว่าในเวลากการทำโซโนเคมีมากขึ้นทำให้ขนาดอนุภาคใหญ่ [93] [95] ขึ้นเนื่องจากเมื่อเพิ่มเวลาโซโนจะเกิดความดันและอุณหภูมิที่สูงขึ้น ทำให้นิวเคลียส

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

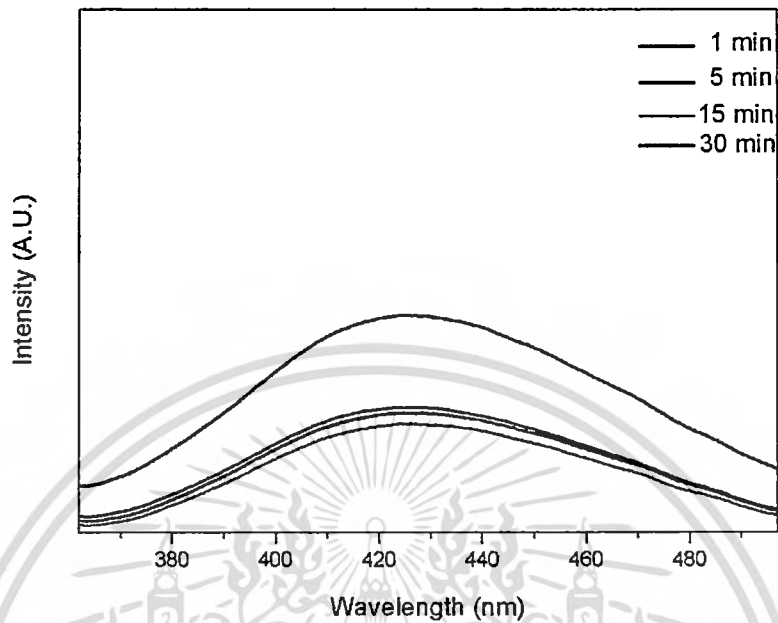
ของผลึกเกิดการรวมตัวเป็นอนุภาคที่ใหญ่ขึ้น แต่ที่เวลาโซโน 1 นาที ได้ขนาดอนุภาคใหญ่ที่สุด (เมื่อนำน้ำกลั่นเป็นตัวทำละลาย) คาดว่าเนื่องมาจากผู้ทดลองเตรียมตัวอย่างผงไปวัด SEM ไม่ได้ทำให้การวัดหาขนาดอนุภาคคลาดเคลื่อนได้ ดังรูปที่ 4.89

จะเห็นได้ว่าขนาดอนุภาคของแคลเซียมทั้งสเตรทที่สังเคราะห์ขึ้นโดยใช้น้ำเป็นตัวทำละลายมีแนวโน้มของขนาดอนุภาคใหญ่กว่าการใช้เอทิลีนไกลคอลเป็นตัวทำละลาย ซึ่งสมบัติทางกายภาพของตัวทำละลายเป็นปัจจัยสำคัญที่ส่งผลต่อขนาดของผลิตภัณฑ์ที่สังเคราะห์ได้ โดยสมบัติทางกายภาพของตัวทำละลายที่เลือกใช้ในการทดลองนี้ได้แสดงไว้ในตารางที่ 4.4 โดยตัวทำละลายที่มีมวลโมเลกุลสูงกว่าจะช่วยในการแยกไอออนของสารตั้งต้นละลายอยู่ในสารละลายให้แยกออกจากกันได้มากกว่าตัวทำละลายที่มีมวลโมเลกุลต่ำ ดังนั้นขนาดอนุภาคที่ได้จะมีขนาดเล็กกว่าเพราะถูกกีดกันจากโมเลกุลไอออนขนาดใหญ่ของตัวทำละลายส่งผลให้ผลึกที่เกิดขึ้นรวมตัวกันเป็นผลึกที่ใหญ่ขึ้นได้ยาก ซึ่งสอดคล้องกับผลงานวิจัยของ Shu-Jian Chen และคณะในปี 2003 [93] และผลงานวิจัยของ Sulawan Kaowphong และคณะในปี 2010 [96]

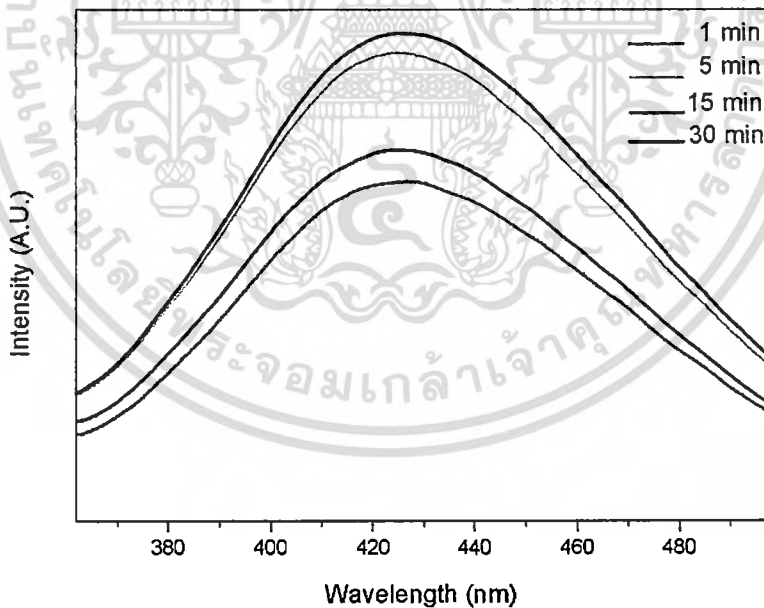
ตารางที่ 4.26 แสดงสมบัติทางกายภาพของตัวทำละลายที่เลือกใช้ในการทดลอง

สมบัติทางกายภาพ	ตัวทำละลายที่ใช้ในการทดลอง	
	น้ำ	เอทิลีนไกลคอล
สูตรโมเลกุล	H <sub>2</sub> O	C <sub>2</sub> H <sub>6</sub> O <sub>2</sub>
มวลโมเลกุล	18.02	62.07
จุดเดือด (°C)	100	197.3
ความหนาแน่น (g cm <sup>-3</sup> , 20°C)	0.997	1.1132

#### 4.8.5 ผลจากการตรวจสอบสมบัติการคายแสงด้วยเครื่องสเปกโตรฟลูออโรมิเตอร์ (Spectrofluorometer)

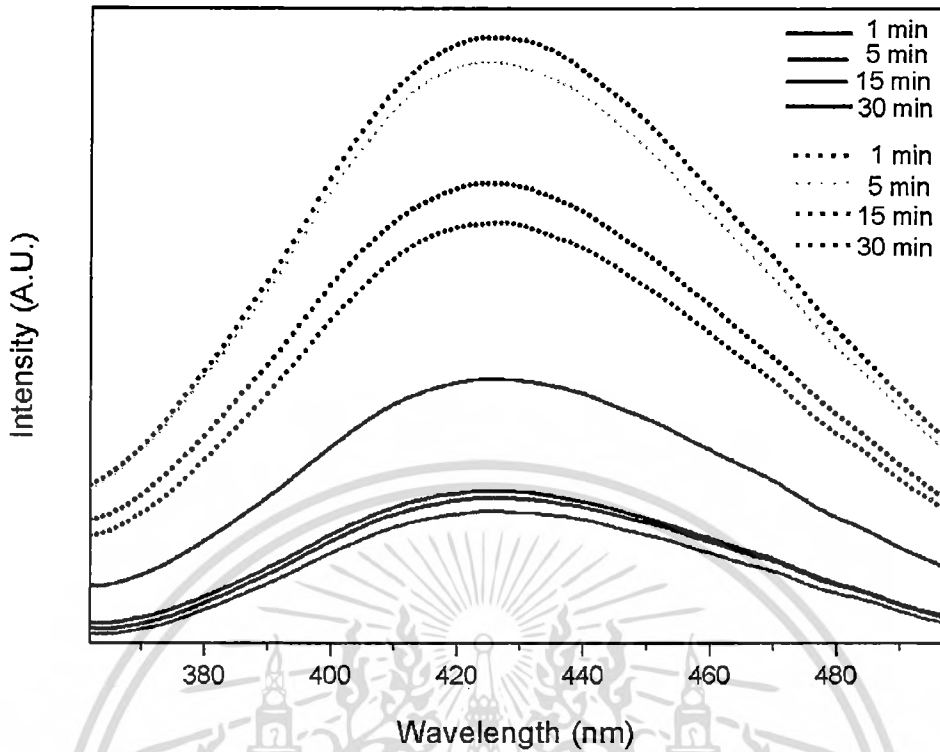


รูปที่ 4.90 แสดงสเปกตรัมการคายแสงของพวงแคลเซียมทั้งสแตตที่สังเคราะห์จากวิธีโซโนเคมีโดยใช้เอทิลีนไกลคอลเป็นตัวทำละลาย



รูปที่ 4.91 แสดงสเปกตรัมการคายแสงของพวงแคลเซียมทั้งสแตตที่สังเคราะห์จากวิธีโซโนเคมีโดยใช้น้ำกลั่นเป็นตัวทำละลาย

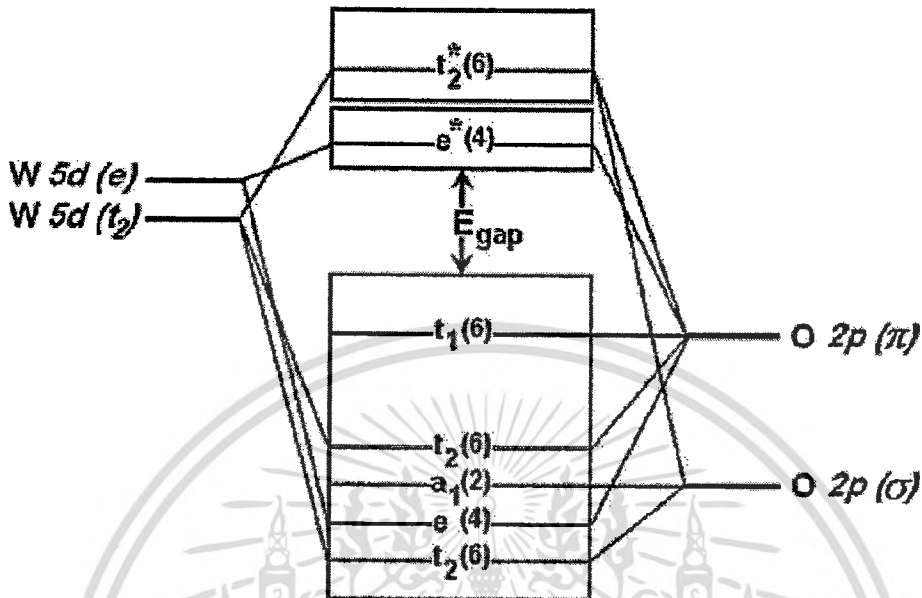
เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้



รูปที่ 4.92 แสดงสเปกตรัมการคายแสงของผงแคลเซียมทั้งสแตตที่สังเคราะห์จากวิธีโซโนเคมีโดยเส้นประคือใช้น้ำกลั่นเป็นตัวทำละลายและเส้นทึบคือใช้เอทิลีนไกลคอลเป็นตัวทำละลาย

จากทฤษฎีสถานะผลึก (Crystal Field Theory) และการไฮบริไดเซชัน (Hybridization) ของออร์บิทัลของโมเลกุลไอออน  $[WO_4]^{2-}$  ดังรูปที่ 4.93 เนื่องจากโมเลกุลไอออนของ  $[WO_4]^{2-}$  เป็นแบบเททเรฮีดรอลที่มีการแยกระดับพลังงานใน 5d ออร์บิทัลออกเป็นระดับพลังงาน  $t_2$  และ  $e$  การเกิดไฮบริไดเซชันระหว่างใน 5d ออร์บิทัลของอะตอมทั้งสแตตที่ระดับพลังงาน  $t_2$  ( $W 5d(t_2)$ ) และ 5d ออร์บิทัลของอะตอมทั้งสแตตที่ระดับพลังงาน  $e$  ( $W 5d(e)$ ) กับ 2p ออร์บิทัลของอะตอมออกซิเจนแบบพันธะซิกมาและพันธะไพ ( $O 2p(\sigma)$ ) และ ( $O 2p(\pi)$ ) ซึ่งเป็นลิแกนด์ที่สร้างโมเลกุลไอออนของ  $[WO_4]^{2-}$  เป็นแบบเททเรฮีดรอลขึ้น โดยมี 4 ลิแกนด์ของพันธะซิกมาแบบสมมาตรคือ  $p(\sigma)$  ออร์บิทัลแสดงเป็นสัญลักษณ์  $a_1$  และ  $t_2$  และมี 8 ลิแกนด์ของพันธะไพ  $p(\pi)$  ออร์บิทัลแสดงเป็นสัญลักษณ์  $t_1$   $t_2$  และ  $e$  ระดับพลังงานที่สูงที่สุดที่มีอิเล็กตรอน (Top occupied state) อยู่ คือ  $t_1$  ที่เกิดจาก  $O 2p(\pi)$  ระดับพลังงานที่ต่ำที่สุดที่ไม่มีอิเล็กตรอน (Lowest unoccupied state) คือ  $e$  ที่เกิดจากรวมตัวของ  $W 5d(e)$  และ  $O 2p(\pi)$  ที่ให้การสร้างพันธะแบบต้าน (Antibonding\*) ในการเกิดไฮบริไดเซชันระหว่างออร์บิทัล  $W 5d$  และ  $O 2p$  เป็นการเกิดพันธะโควาเลนต์ โดยที่สถานะพื้น (Ground state) คือด้านล่างของช่องว่างพลังงาน (Band gap) จะถูกเติมด้วยอิเล็กตรอนจะเรียกว่าเป็นสถานะ  $^1A_1$  จากนั้นอิเล็กตรอนถูกกระตุ้นจากชั้น  $t_1$  ( $O 2p(\pi)$ ) ไปยังชั้น  $e^*$  โดยที่ชั้น  $e^*$  นี้จะมีสถานะย่อย 4 ชั้นคือ  $^1T_1$   $^3T_1$   $^1T_2$  และ  $^3T_2$  จากนั้นอิเล็กตรอนที่ถูกกระตุ้นตกจะกลับมายังออร์

บิทัลที่ว่างของชั้น  $t_1$  ( $O\ 2p\ (\pi)$ ) โดยการเปล่งแสงในช่วงที่ตามองเห็นจะเกิดเฉพาะการทรานซิชันจาก  ${}^1T_2$  ไปยัง  ${}^1A_1$  เท่านั้น [89, 92, 96-97]



รูปที่ 4.93 แผนภาพแสดงการแยกของสนามผลึกและการไฮบริไดเซชันของออร์บิทัลโมเลกุลแบบเททระโกนอลของ  $[WO_4]^{2-}$  [97]

จากรูปที่ 4.90 และ 4.91 สเปกตรัมการคายแสงของผงแคลเซียมทั้งสแตตที่สังเคราะห์จากวิธีโซโนเคมีใช้ความยาวคลื่นที่กระตุ้น ( $\lambda_{ex}$ ) ประมาณ 257 นาโนเมตร พบว่าคายแสงในช่วงที่ตาคนเรามองเห็นได้ที่มีความยาวคลื่นประมาณ 426 นาโนเมตร เป็นช่วงแสงสีฟ้าพอดี ซึ่งสอดคล้องกับผลการวิจัยของ Shu-Jian Chen [93] Lingna Suna [94] และ Hongli Pan [95] โดยแสงสีฟ้าที่คายออกมาเกิดจากการเปลี่ยนแปลงอิเล็กตรอนจากสถานะ  ${}^1T_2$  ไปยัง  ${}^1A_1$  ภายในโมเลกุลไอออนของ  $[WO_4]^{2-}$  [89] โดยใช้ความยาวคลื่นที่กระตุ้นประมาณ 257-260 นาโนเมตร และจะเห็นได้ว่าเมื่อนำน้ำเป็นตัวทำละลายในการสังเคราะห์แคลเซียมทั้งสแตตจะมีความเข้มของการคายแสงมากกว่าใช้เอทิลีนไกลคอลเป็นตัวทำละลายดังรูปที่ 4.92 คาดว่าเพราะเป็นผลจากขนาดของอนุภาคผงแคลเซียมทั้งสแตตที่ใช้เป็นตัวทำละลายมีขนาดอนุภาคที่ใหญ่กว่าขนาดอนุภาคของผงแคลเซียมทั้งสแตตที่ใช้เอทิลีนไกลคอลเป็นตัวทำละลาย ซึ่งสอดคล้องกับผลงานวิจัยของ Sulawan Kaowphong และคณะในปี 2010 [96]

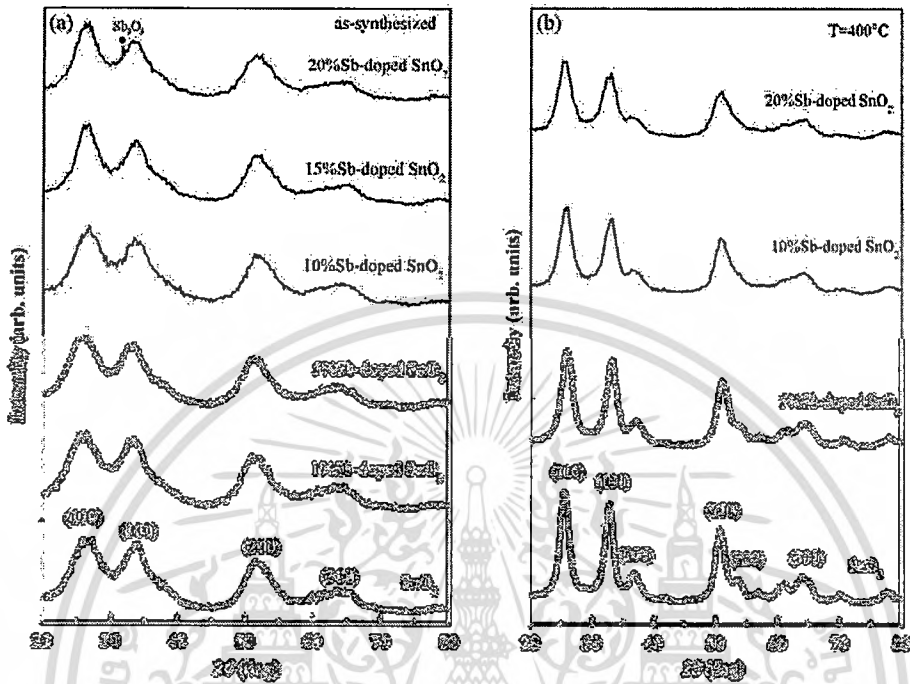
#### 4.8.6 เปรียบเทียบข้อดี ข้อด้อยของวิธีการสังเคราะห์แคลเซียมทั้งสเตรตจากงานวิจัยอื่นกับวิธีโซโนเคมี

ตารางที่ 4.27 เปรียบเทียบข้อดีข้อด้อยของวิธีการสังเคราะห์แคลเซียมทั้งสเตรตจากงานวิจัยอื่นกับวิธีโซโนเคมี

หัวข้อ	วิธี	โซลโวเทอร์มัล [93]	เกลือหลอมเหลว [98]	ไมโครเวฟ [88]	ตกตะกอนร่วม [89]	โซโนเคมี
ความซับซ้อนของวิธี	-	-	ซับซ้อน	-	-	-
พลังงานที่ใช้	สูง	สูง	ต่ำ	ต่ำ	ต่ำ	ต่ำ
เวลาที่ใช้	24 ชั่วโมง	2 วัน	10 นาที	24 ชั่วโมง	1 นาที	1 นาที
อันตราย	มาก	มาก	มาก	น้อย	น้อย	น้อย
ปริมาณสารที่ได้	น้อย	มาก	น้อย	มาก	น้อย	น้อย
ความบริสุทธิ์	สูง	ต่ำ	ต่ำ	ต่ำ	สูง	สูง
ขนาดอนุภาค	นาโนเมตร	ไมโครเมตร	ไมโครเมตร	ไมโครเมตรหรือนาโนเมตร	นาโนเมตร	นาโนเมตร
การกระจายตัว	แคบ	กว้าง	กว้าง	กว้าง	แคบ	แคบ

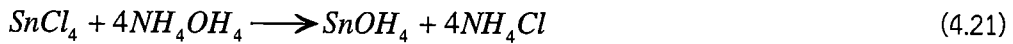
เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

#### 4.9 การสังเคราะห์อนุภาคทินออกไซด์ที่เจือด้วยแอนติโมนีด้วยวิธีการตกตะกอนร่วมที่ใช้คลื่นอัลตราโซนิกเข้าร่วม



รูปที่ 4.94 แสดงรูปแบบการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ของผงทินออกไซด์ที่เจือด้วยแอนติโมนีที่ปริมาณการเจือต่างๆ (a) ก่อนเผา และ (b) หลังเผา ที่อุณหภูมิ 400°C

การวิเคราะห์สมบัติทางโครงสร้างด้วยเทคนิคการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์แสดงดังรูปที่ 4.94 (a) และ (b) รูปแบบการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ของผงทินออกไซด์ที่สังเคราะห์ได้จากวิธีการตกตะกอนร่วม ปรากฏพีคการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ที่มุมการเลี้ยวเบน  $2\theta = 26.22, 33.54, 51.77$  และ  $64.35^\circ$  สอดคล้องกับระนาบการเลี้ยวเบน (100), (101), (211) และ (301) ตามลำดับ ซึ่งเป็นระนาบการเลี้ยวเบนที่สอดคล้องกับทินออกไซด์ที่มีโครงสร้างแบบเตตระโกนอล และรูปที่ 2(b) แสดงผลการวิเคราะห์ของผงทินออกไซด์หลังจากเผาที่อุณหภูมิ 400 °C พบรูปแบบการเลี้ยวเบนมีลักษณะคล้ายคลึงกันแต่สัญญาณการเลี้ยวเบนที่ตรวจวัดได้มีความคมชัดมากกว่า และเมื่อนำไปคำนวณหาขนาดโครงผลึกพบว่าขนาดเพิ่มขึ้นจาก 2.64 เป็น 11.6 หลังจากการเผาอุณหภูมิ 400 °C แสดงถึงความเป็นผลึกของผงทินออกไซด์ดีขึ้นเมื่อได้รับพลังงานความร้อนจากผลการวิเคราะห์ชี้ให้เห็นการนำคลื่นอัลตราโซนิกเข้าร่วมในขั้นตอนการเตรียมสารสามารถสังเคราะห์อนุภาคทินออกไซด์ที่มีโครงสร้างแบบเตตระโกนอลโดยไม่ผ่านขั้นตอนการเผาด้วยความร้อน เนื่องจากในขณะที่ทำการสังเคราะห์สารและใช้คลื่นอัลตราโซนิกเข้าร่วมก่อให้เกิดพลังงานความร้อนมากพอที่จะทำให้เกิดการเปลี่ยนโครงสร้างจากทินไฮดรอกไซด์เป็นทินไดออกไซด์ ดังสมการ

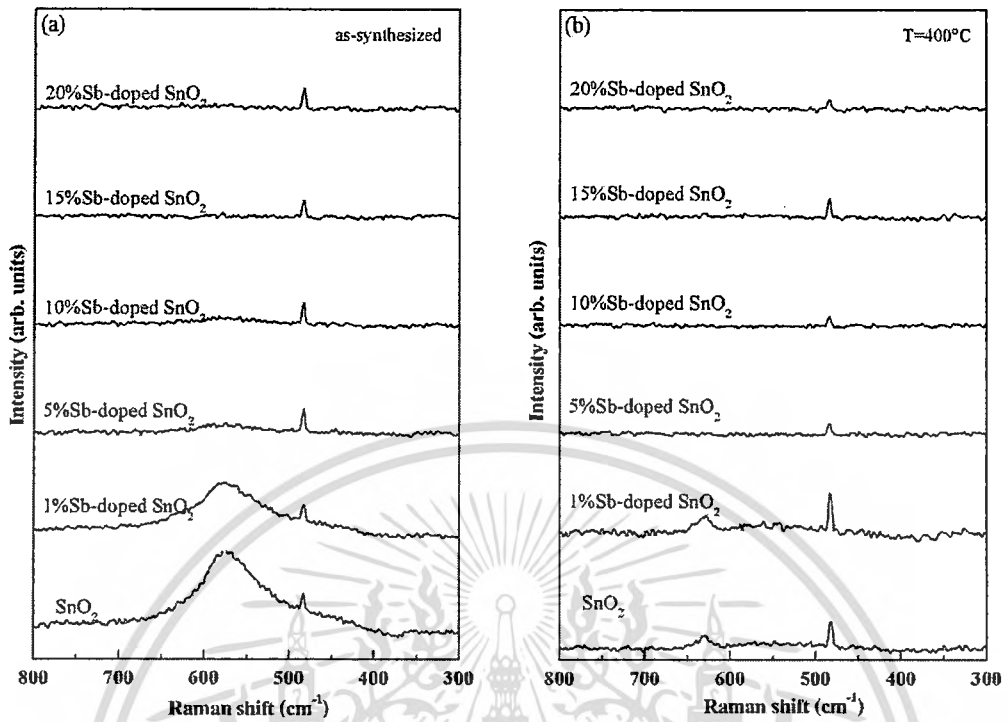


การวิเคราะห์การเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์หลังจากการเจือแอนติโมนีพบว่ารูปแบบการเลี้ยวเบนมีลักษณะเหมือนกับการเลี้ยวเบนของฟิงเกอร์ออกไซด์และไม่ปรากฏพีคการเลี้ยวเบนที่แสดงถึงระนาบการเลี้ยวเบนของแอนติโมนีออกไซด์ จนกระทั่งปริมาณการเจือแอนติโมนี 20 mol% พบพีคการเลี้ยวเบนตำแหน่ง  $2\theta = 31.6^\circ$  ซึ่งสัมพันธ์กับระนาบ (400) ของ  $\text{Sb}_2\text{O}_3$  สาเหตุที่พบพีคการเลี้ยวเบนของ  $\text{Sb}_2\text{O}_3$  เมื่อปริมาณการเจือแอนติโมนีเพิ่มขึ้น เนื่องจากการที่แอนติโมนีเข้าไปแทนที่ในแลตทิซของฟิงเกอร์ออกไซด์มีสองสถานะ คือ  $\text{Sb}^{3+}$  และ  $\text{Sb}^{5+}$  และมีขนาดของรัศมีไอออนเท่ากับ 0.76 Å และ 0.62 Å ตามลำดับ ซึ่งขนาดรัศมีไอออนของ  $\text{Sb}^{5+}$  มีขนาดเล็กกว่า  $\text{Sn}^{4+}$  ( $r=0.69$  Å) จึงทำให้  $\text{Sb}^{5+}$  เข้าไปแทนที่ในแลตทิซของ  $\text{Sn}^{4+}$  ได้ง่าย ในขณะที่รัศมีไอออนของ  $\text{Sb}^{3+}$  มีขนาดใหญ่กว่าจึงทำให้การเข้าไปแทนที่ในตำแหน่งของ  $\text{Sn}^{4+}$  เป็นไปได้ยาก ดังนั้นจึงเกิดการแยกเฟสเป็น  $\text{Sb}_2\text{O}_3$  เมื่อปริมาณการเจือเพิ่มมากขึ้น จากการคำนวณขนาดโครงสร้างผลึก พบว่าขนาดโครงสร้างผลึกเล็กลงเมื่อปริมาณการเจือแอนติโมนี ต่ำกว่า 5 mol% แสดงในตารางที่ 1 และขนาดโครงสร้างผลึกของฟิงเกอร์ออกไซด์เพิ่มขึ้นจาก 2.64 เป็น 3.27 nm เมื่อปริมาณการเจือแอนติโมนีตั้งแต่ 10 mol% ขึ้นไป สาเหตุจากขนาดรัศมีไอออนดังที่ได้กล่าวไปข้างต้น ส่วนการวิเคราะห์ฟิงเกอร์ออกไซด์ที่เจือด้วยแอนติโมนีหลังจากเผาที่อุณหภูมิ 400 °C แสดงดังรูปที่ 2 (b) ไม่พบระนาบของ  $\text{Sb}_2\text{O}_3$  อาจเกิดจากความไม่เสถียรของ  $\text{Sb}^{3+}$  เนื่องจากมีขนาดรัศมีไอออนค่อนข้างใหญ่กว่า  $\text{Sn}^{4+}$  จึงไปขัดขวางการก่อตัวเป็นผลึกของฟิงเกอร์ออกไซด์ ซึ่งสัมพันธ์กับขนาดโครงสร้างผลึกที่คำนวณได้ พบว่ามีขนาดเล็กลงเมื่อปริมาณการเจือแอนติโมนีเพิ่มขึ้นหลังจากเผาที่ 400 °C

ตารางที่ 4.28 แสดงผลการคำนวณโครงสร้างผลึกที่ระนาบ (110)

% Sb concentrations	as-synthesized $D$ (nm)	Calcination at 400 °C $D$ (nm)
0%	2.64	11.6
1%	2.25	-
5%	2.59	9.33
10%	2.71	7.65
15%	3.71	-
20%	3.27	6.99

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้



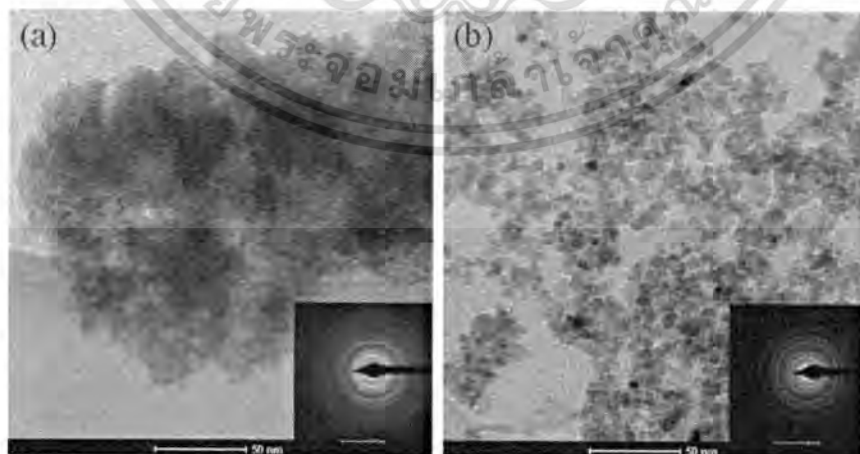
รูปที่ 4.95 แสดงการกระเจิงทางแสงด้วยเทคนิครามานสเปกโตรสโคปีของผงทินออกไซด์เจือด้วยแอนติโมนีที่ปริมาณการเจือต่างๆ (a) ก่อนเผา และ (b) หลังเผา ที่อุณหภูมิ 400°C

การวิเคราะห์การกระเจิงทางแสงด้วยเทคนิครามานสเปกโตรสโคปีของทินออกไซด์ที่เจือด้วยแอนติโมนีก่อนและหลังเผาที่อุณหภูมิ 400 °C แสดงดังรูปที่ 4.95 (a) และ (b) ตามลำดับ จากรูปที่ 4.95 (a) พบพีคที่ตำแหน่ง 477 และ 575 $\text{cm}^{-1}$  สัมพันธ์กับการสั่นของออกซิเจนและผลกระทบของอนุภาคทินออกไซด์ที่มีขนาดเล็ก ตามลำดับ และพีคที่ตำแหน่ง 575  $\text{cm}^{-1}$  ตรวจสอบไม่พบหลังจากแอนติโมนีมีความเข้มข้นเพิ่มถึง 10 mol% อาจเกิดจากการแยกเฟสของแอนติโมนีที่เกิดจากการแทนที่ของ  $\text{Sb}^{3+}$  ส่งผลให้เกิดการขยายของโครงผลึกจึงไม่สามารถตรวจพบการสั่นที่ตำแหน่ง 575 $\text{cm}^{-1}$  ส่วนในรูปที่ 3(b) แสดงผลการวิเคราะห์ของผงทินออกไซด์ที่เจือด้วยแอนติโมนีหลังจากเผาที่อุณหภูมิ 400 °C พบว่าพลังงานความร้อนนั้นส่งผลให้พีคที่ตำแหน่ง 575  $\text{cm}^{-1}$  หายไป และตรวจพบพีคที่ตำแหน่ง 627 $\text{cm}^{-1}$  ซึ่งที่ตำแหน่งนี้สัมพันธ์กับการสั่นแบบสมมาตรของ Sn-O (symmetric Sn-O stretching mode) จากผลการวิเคราะห์ชี้ให้เห็นว่าความเป็นผลึกของทินออกไซด์ดีขึ้นเมื่อได้รับพลังงานความร้อน แต่อย่างไรก็ตามพีคการสั่นของ Sn-O หายไปหลังจากปริมาณความเข้มข้นของ Sb เพิ่มมากขึ้น ซึ่งผลการวิเคราะห์ด้วยเทคนิครามานสเปกโตรสโคปีสอดคล้องกับผลการวิเคราะห์ด้วยเทคนิคการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์

รูปที่ 4.96 แสดงภาพถ่ายด้วยกล้องอิเล็กตรอนแบบส่องผ่านและวีรรอยการแทรกสอดของลำอิเล็กตรอนของผงทินออกไซด์พบว่าเม็ดทินออกไซด์ก่อนเผามีขนาดเล็กมากไม่สามารถระบุลักษณะรูปร่างได้ แต่หลังจากผ่านกระบวนการเผาด้วยอุณหภูมิ 400 °C ความเป็นผลึกของทินออกไซด์ดีขึ้น เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

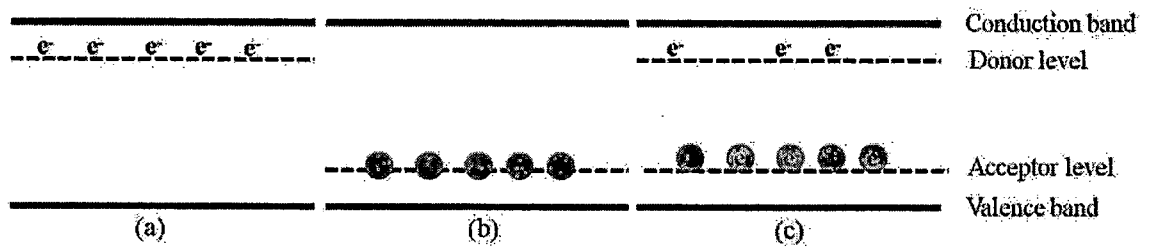
และรื้อรอยการแทรกสอดของลำอิเล็กตรอนก็เด่นชัดขึ้นเมื่อผงทินออกไซด์ได้รับพลังงานความร้อน ในภาพที่ 4.96 (b) แสดงภาพอนุภาคทินออกไซด์ที่สังเคราะห์ได้มีการกระจายตัวที่ดีและมีขนาดสม่ำเสมอประมาณ 10-13 nm จากการวิเคราะห์ที่ได้กล่าวมาแล้วนั้น พบว่าการนำกระบวนการใช้คลื่นอัลตราโซนิกเข้าร่วมมีส่วนช่วยในการก่อตัวเป็นผลึกของสารและช่วยให้สารมีการกระจายตัวที่ดี

การวิเคราะห์สมบัติทางไฟฟ้าของผงทินออกไซด์เจือด้วยแอนติโมนี โดยนำผงทินออกไซด์ที่ผ่านการอัดเม็ดและเผาที่ 1000°C ตรวจวัดค่าความต้านทานไฟฟ้าด้วยเทคนิค 2 point probe แสดงค่าในตารางที่ 4.29 พบว่าค่าความต้านทานลดลงอย่างรวดเร็วเมื่อมีการเจือ Sb เข้าไปใน SnO<sub>2</sub> ค่าความต้านทานลดลงจาก 2190.58 Ω เป็น 26.65 Ω และลดลงต่ำสุดเมื่อปริมาณการเจือ Sb เท่ากับ 5mol% ให้ค่าความต้านทาน 17.49 Ω ดังตารางที่ 2 ซึ่งความสัมพันธ์ระหว่างความต้านทานไฟฟ้ากับการนำไฟฟ้า คือถ้าค่าความต้านทานน้อยแสดงถึงวัตถุนั้นความนำไฟฟ้าที่ดีการที่ผงทินออกไซด์มีความนำไฟฟ้าที่ดีขึ้นนั้น เนื่องจากการเจือ Sb เข้าไปในแลตทิซของ SnO<sub>2</sub> ก่อให้เกิดระดับชั้นพลังงานที่เรียกว่า donor level ดังรูปที่ 4.97 (a) ซึ่งเป็นชั้นที่อยู่ใกล้ชั้นตัวนำ (conduction band) และมีอิเล็กตรอนอิสระเกิดขึ้น จึงส่งผลต่อการนำไฟฟ้าของทินออกไซด์ให้มีการนำไฟฟ้าได้ดีขึ้น แต่เมื่อปริมาณการเจือ Sb เพิ่มมากขึ้น Sb<sup>5+</sup> เกิดการลดเลขออกซิเดชันเป็น Sb<sup>3+</sup> มากขึ้น ดังผลการวิเคราะห์ด้วยเทคนิครามานสเปคโตรสโคปีและเทคนิคการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ ซึ่งแอนติโมนีในสถานะของเลขออกซิเดชัน Sb<sup>3+</sup> ก่อให้เกิดระดับชั้นพลังงานที่เรียกว่า acceptor level ดังรูปที่ 6 (b) ซึ่งอยู่ใกล้กับชั้นวาเลนซ์ (valence band) ซึ่งเมื่อมีการเจือที่เพิ่มมากขึ้น จึงทำให้อิเล็กตรอนอิสระที่เกิดขึ้นโดนขังด้วยชั้น acceptor จึงส่งผลให้ค่าความต้านทานเพิ่มขึ้นอีกครั้ง แต่อย่างไรก็ตามค่าความต้านทานที่ได้ก็ยังไม่ต่ำกว่า SnO<sub>2</sub> และปริมาณการเจือ Sb ที่เหมาะสมที่สุดในการเพิ่มสมบัติทางไฟฟ้าของ SnO<sub>2</sub> คือ 5mol%



รูปที่ 4.96 (a) แสดงภาพถ่ายด้วยกล้องอิเล็กตรอนแบบส่องผ่านและ (b) รื้อรอยการแทรกสอดของลำอิเล็กตรอนของผงทินออกไซด์

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้



รูปที่ 4.97 แผนภาพแสดงระดับชั้นพลังงานของ Sb-doped SnO<sub>2</sub> (a) doner level เกิดจากแทนที่ด้วย Sb<sup>5+</sup>, (b) acceptor level เกิดจากแทนที่ด้วย Sb<sup>3+</sup> (c) เกิดจากการแทนที่ทั้ง Sb<sup>5+</sup> และ Sb<sup>3+</sup>

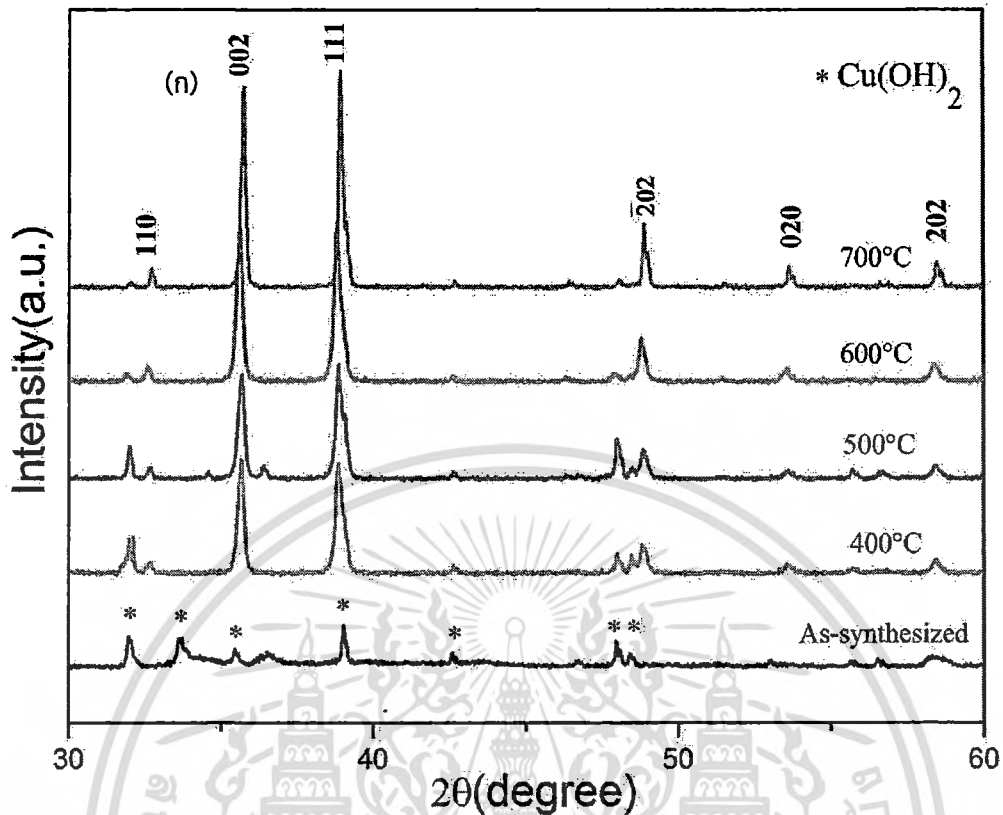
ตารางที่ 4.29 แสดงค่าความต้านทานไฟฟ้าของผงทินออกไซด์เจือด้วยแอนติโมนี ที่ปริมาณการเจือต่างๆ ด้วยเทคนิค 2 point probe

% Sb concentrations	Resistance ( $\Omega$ )
0%	2190.58
1%	26.65
5%	17.49
10%	18.37
15%	57.86
20%	82.83

#### 4.10 ผลการวิจัยและอภิปรายผลการวิจัยการสังเคราะห์ผงผลึกนาโนคอปเปอร์ออกไซด์ (CuO) ด้วยวิธีโซโนเคมี

##### 4.10.1 การวิเคราะห์สมบัติพื้นฐานของคอปเปอร์ออกไซด์ด้วยวิธีการใช้คลื่นเสียง

4.10.1.1 ผลการวิเคราะห์สมบัติทางโครงสร้างด้วยเครื่องวิเคราะห์การเลี้ยวเบนด้วยรังสีเอ็กซ์ของคอปเปอร์ออกไซด์ด้วยวิธีการใช้คลื่นเสียงช่วยภายใต้เงื่อนไขการเปลี่ยนแปลงอุณหภูมิ การเผา



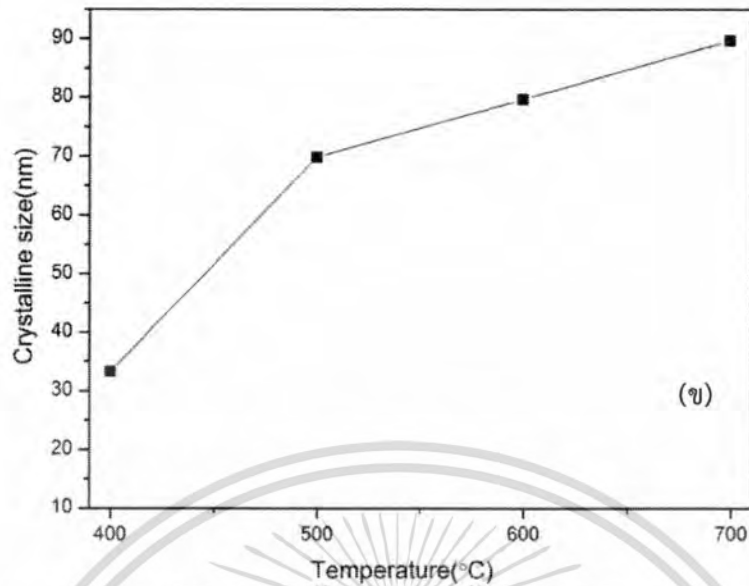
รูปที่ 4.98 (ก) กราฟการวิเคราะห์สมบัติทางโครงสร้างด้วยรังสีเอ็กซ์ของคอปเปอร์ออกไซด์ภายใต้เงื่อนไขการเปลี่ยนแปลงอุณหภูมิการเผาเป็นเวลา 2 ชั่วโมง

การวิเคราะห์โครงสร้างของคอปเปอร์ออกไซด์ภายใต้เงื่อนไขการเปลี่ยนแปลงอุณหภูมิการเผาด้วยเครื่องวัดการเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์ ดังรูปที่ 4.98 (ก) พบว่า เมื่อสังเคราะห์โดยใช้คลื่นเสียงช่วยเพียงอย่างเดียวก่อนการเผา (as-synthesized) ตรวจพบเฟสของคอปเปอร์ไฮดรอกไซด์ ( $\text{Cu}(\text{OH})_2$ ) ซึ่งสอดคล้องกับระนาบการเลี้ยวเบนที่ตำแหน่งมุม  $2\theta = 31.97^\circ, 34.05^\circ, 35.45^\circ, 39.41^\circ, 42.61^\circ, 47.97^\circ,$  และ  $48.41^\circ$  ตามลำดับ (แสดงด้วยสัญลักษณ์ \*) เป็นลักษณะโครงสร้างแบบออร์โธโรมบิก (orthorhombic) โดยเฟสที่ตรวจพบสอดคล้องกับงานวิจัยของ Wenzeng jia และคณะ [99] ซึ่งระนาบการเลี้ยวเบนที่ได้ตรงกับชุดข้อมูลมาตรฐาน (JCPDS) หมายเลข 13-420 เนื่องจากคอปเปอร์ไฮดรอกไซด์เป็นเฟสที่เกิดอยู่ระหว่างการเกิดเฟสของคอปเปอร์ออกไซด์ เมื่อคอปเปอร์ไฮดรอกไซด์ถูกกระตุ้นด้วยความร้อนจะเกิดปฏิกิริยาการกำจัดน้ำ (dehydration) เกิดเป็นสารคอปเปอร์ออกไซด์ ดังนั้นสารที่สังเคราะห์ด้วยวิธีใช้คลื่นเสียงช่วยเพียงอย่างเดียว ไม่สามารถทำให้สารเกิดระนาบของคอปเปอร์ออกไซด์ได้

จากนั้นทำการเผาที่อุณหภูมิ 400 และ 500 องศาเซลเซียส คอปเปอร์ไฮดรอกไซด์จะถูกเปลี่ยนเป็นคอปเปอร์ออกไซด์ โดยทั่วไปมีลักษณะโครงสร้างแบบคิวบิก [100] พบรูปแบบการเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์ที่ตำแหน่งมุม  $2\theta = 37.95^\circ, 38.82^\circ, 48.83^\circ, 53.60^\circ$  และ  $58.38^\circ$  สัมพันธ์กับ

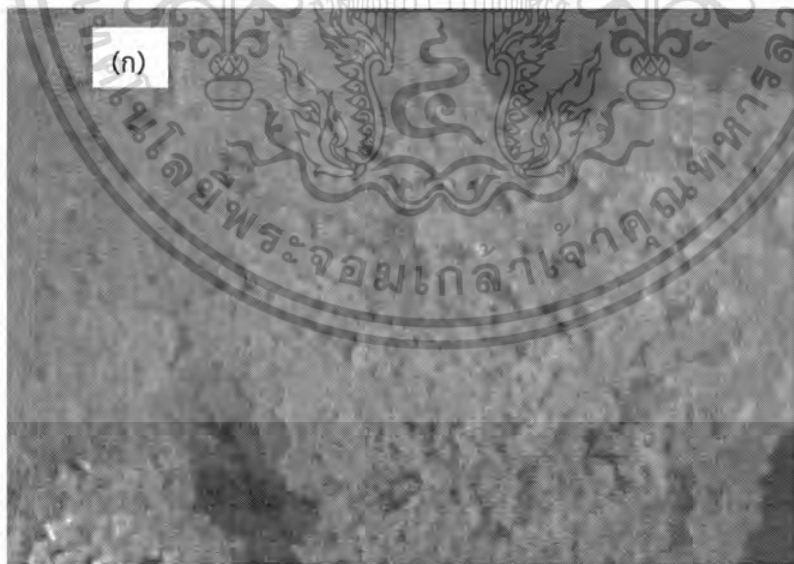
ระนาบเลี้ยวเบน(002)(111) (202) (020) และ (202) ตามลำดับ อย่างไรก็ตาม ระนาบของคอปเปอร์ออกไซด์ยังไม่สมบูรณ์ เนื่องจากพบระนาบของคอปเปอร์ไฮดรอกไซด์ที่สังเกตเห็น และเผาที่อุณหภูมิที่สูงขึ้นที่อุณหภูมิ 600 และ 700 องศาเซลเซียสทำให้ระนาบของคอปเปอร์ไฮดรอกไซด์ลดลงอย่างเห็นได้ชัด โดยปรากฏระนาบการเลี้ยวเบนของคอปเปอร์ออกไซด์ที่ชัดเจนมากขึ้นที่ระนาบ (202) (020) และ (202) แสดงให้เห็นถึงการก่อตัวเป็นผลึกของคอปเปอร์ออกไซด์เพิ่มมากขึ้นเนื่องจากได้รับพลังงานความร้อนมากขึ้น ผลึกมีการจัดเรียงตัวส่งผลต่อการเกิดเป็นโครงสร้างของคอปเปอร์ออกไซด์ที่ดีที่สุดให้เกิดพันธะของผลึกแข็งแรง

จากผลการวิเคราะห์โครงสร้างของคอปเปอร์ออกไซด์ด้วยเครื่องวัดการเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์สามารถคำนวณขนาดของผลึกของคอปเปอร์ออกไซด์กับอุณหภูมิในการเผา ดังรูปที่ 4.98 (ข) จากสมการ Scherrer's formula ดังสมการ 2.18 ในการคำนวณหาขนาดของผลึกจะคำนวณจากค่าความกว้างที่มีความสูงเป็นครึ่งหนึ่งของค่าสูงสุด(Full Width at Half-Maximum of the diffraction peak; FWHM) ที่ระนาบการเลี้ยวเบน (200) และ (111) พบว่าเมื่อทำการเผาที่อุณหภูมิ 400 500 600 และ 700 องศาเซลเซียสพบว่าขนาดของผลึกมีค่าเท่ากับ 3264 78 และ 90 นาโนเมตร ตามลำดับ แสดงให้เห็นว่าอุณหภูมิในการเผานั้นมีอิทธิพลต่อขนาด เมื่อทำการเผาที่อุณหภูมิที่สูงขึ้นขนาดของผลึกมีขนาดใหญ่ขึ้น ซึ่งสัมพันธ์กับผลการวิเคราะห์ทางโครงสร้างด้วยรังสีเอ็กซ์จากการทดลองดังกล่าวมีความสอดคล้องกับงานวิจัยอื่นเช่น Reza Ranjbar-Karimi และ คณะ [101] ได้ทำการสังเคราะห์คอปเปอร์ออกไซด์ด้วยวิธีโซโนเคมีคัล (Sonochemical synthesis) โดยผลการวิเคราะห์การเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์มีระนาบที่ตำแหน่งเดียวกันและเมื่อทำการเผาที่อุณหภูมิ 500 องศาเซลเซียสเป็นเวลา 2 ชั่วโมง สามารถคำนวณขนาดโครงสร้างผลึกเฉลี่ย 70 นาโนเมตร จากงานวิจัยของ Jeyaraman Ramyadevi และคณะ [102] ได้ทำการสังเคราะห์คอปเปอร์ออกไซด์ด้วยวิธีทางเคมี โดยมีโครงสร้างของคอปเปอร์ออกไซด์แบบคิวบิก สามารถนำไปยับยั้งเชื้อราได้หลากหลายชนิดเช่น *Aspergillus flavus* และ *Candida albicans*



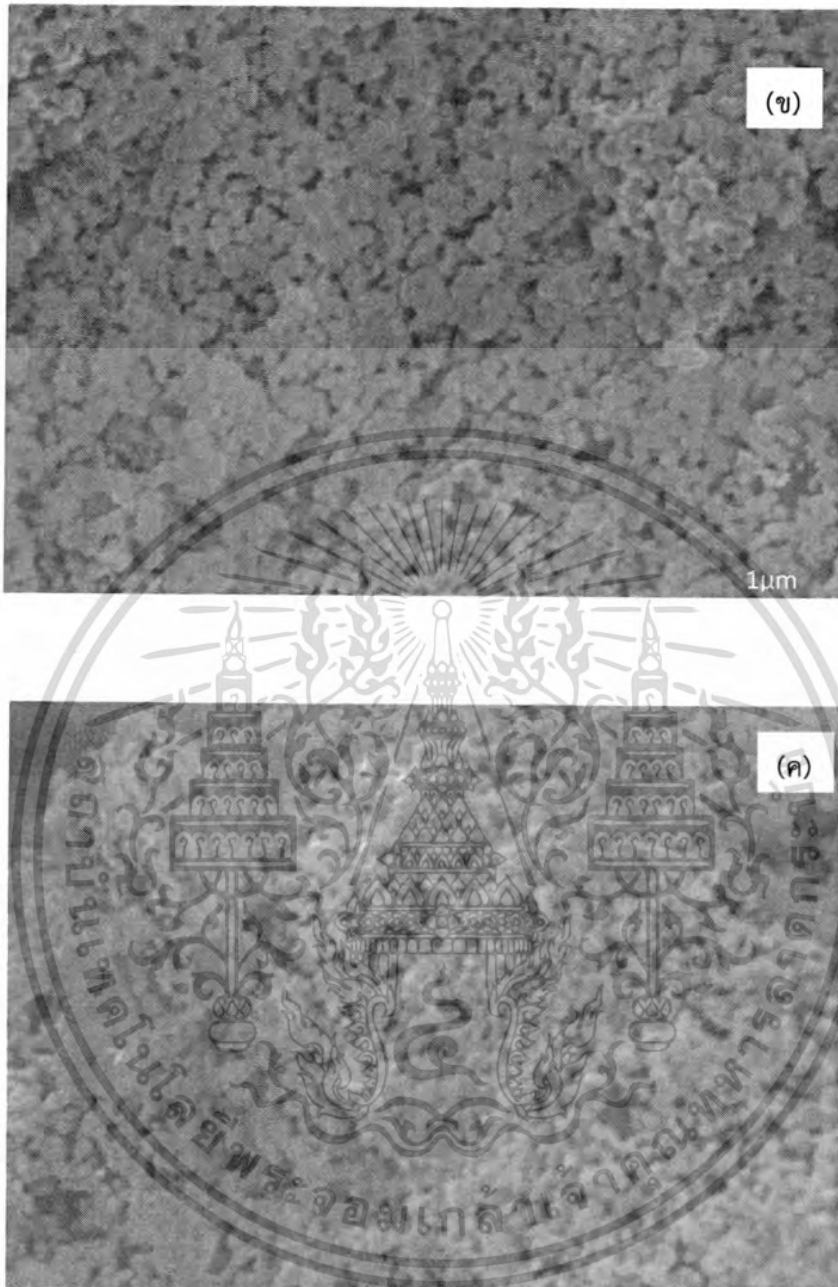
รูปที่ 4.98 (ข) ขนาดผลึกของคอปเปอร์ออกไซด์ ภายใต้เงื่อนไขการเปลี่ยนแปลงอุณหภูมิการเผาเป็นเวลา 2 ชั่วโมง

4.10.1.2 ผลการวิเคราะห์ลักษณะสมบัติทางพื้นผิวด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบเลื่อนกราดของคอปเปอร์ออกไซด์ด้วยวิธีการใช้คลื่นเสียงภายใต้เงื่อนไขการเปลี่ยนแปลงอุณหภูมิการเผา



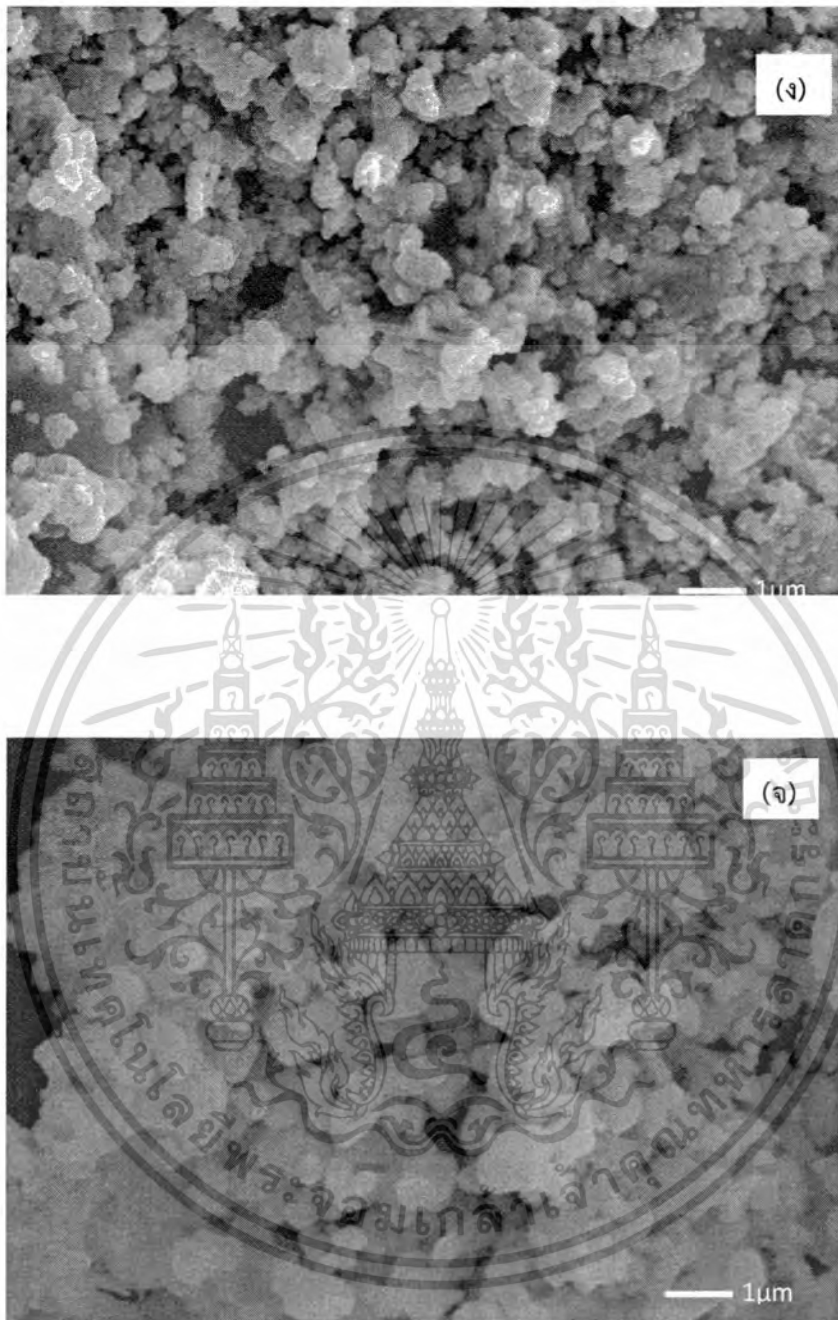
รูปที่ 4.99 ผลการวิเคราะห์ลักษณะสมบัติทางพื้นผิวของคอปเปอร์ออกไซด์ด้วยวิธีการใช้คลื่นเสียงช่วย ด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบเลื่อนกราดภายใต้เงื่อนไขการเปลี่ยนแปลงอุณหภูมิการเผา (ก) ก่อนเผา (ข) 400 องศาเซลเซียส (ค) 500 องศาเซลเซียส (ง) 600 องศาเซลเซียสและ (จ) 700 องศาเซลเซียส

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้



รูปที่ 4.99 (ต่อ)ผลการวิเคราะห์ลักษณะสมบัติทางพื้นผิวของคอปเปอร์ออกไซด์ด้วยวิธีการใช้คลื่นเสียงช่วยด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบเลื่อนกราดภายใต้เงื่อนไขการเปลี่ยนแปลงอุณหภูมิการเผา(ก) ก่อนเผา (ข) 400องศาเซลเซียส(ค)500องศาเซลเซียส(ง) 600องศาเซลเซียสและ (จ) 700องศาเซลเซียส

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า  
ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

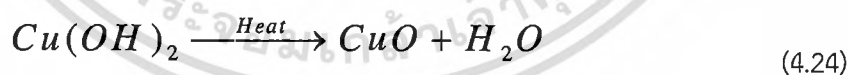
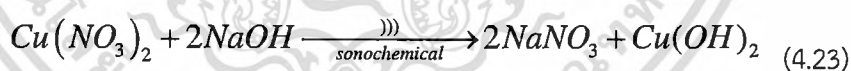


รูปที่ 4.99 (ต่อ) ผลการวิเคราะห์ลักษณะสมบัติทางพื้นผิวของคอปเปอร์ออกไซด์ด้วยวิธีการใช้คลื่นเสียงช่วยด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบเลือนกราดภายใต้เงื่อนไขการเปลี่ยนแปลงอุณหภูมิการเผา (ก) ก่อนเผา (ข) 400 องศาเซลเซียส (ค) 500 องศาเซลเซียส (ง) 600 องศาเซลเซียส และ (จ) 700 องศาเซลเซียส

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

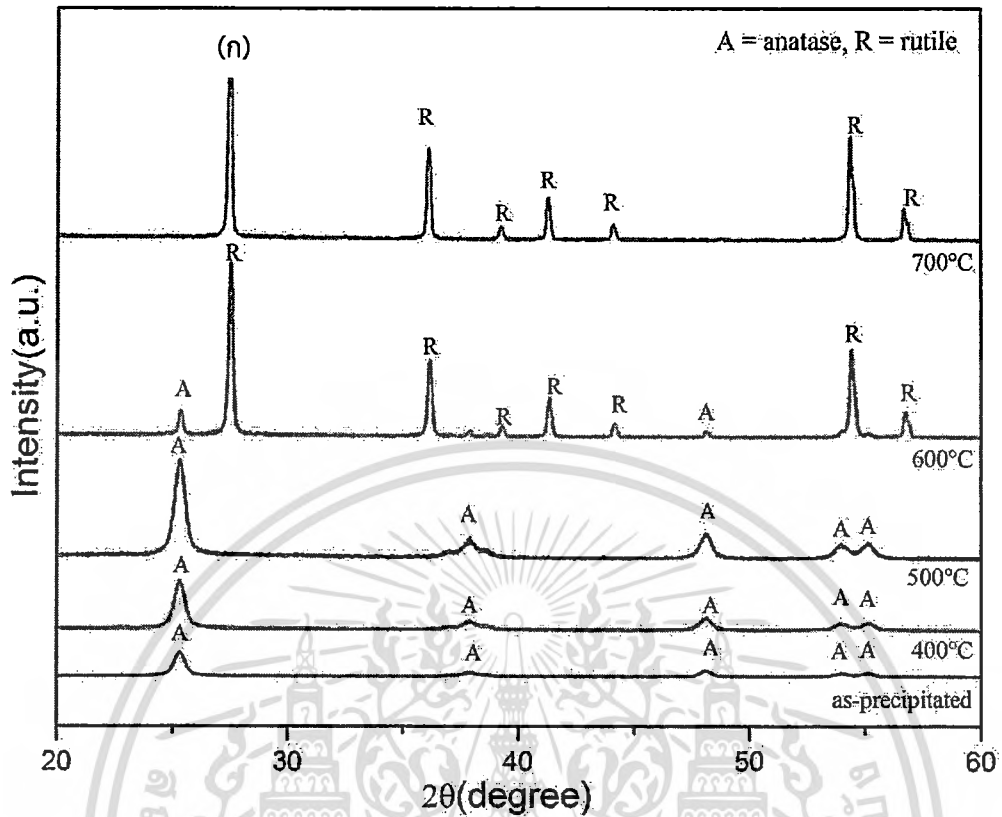
จากภาพถ่ายลักษณะทางพื้นผิวด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบเลือนกราดของคอปเปอร์ออกไซด์ที่สังเคราะห์ด้วยวิธีการใช้คลื่นเสียงช่วยภายใต้เงื่อนไขการเปลี่ยนแปลงอุณหภูมิการเผา (ก) ก่อนเผา (ข) 400 องศาเซลเซียส (ค) 500 องศาเซลเซียส (ง) 600 องศาเซลเซียสและ (จ) 700 องศาเซลเซียสตามลำดับ แสดงดังรูปที่ 6.2 จากรูปที่ 6.2 (ก) เป็นคอปเปอร์ออกไซด์ที่ได้จากการสังเคราะห์ด้วยวิธีการใช้คลื่นเสียงเพียงอย่างเดียว พบว่าของผงคอปเปอร์ออกไซด์ปรากฏเม็ดผลึกทรงกลมขนาดเล็กจำนวนมากจัดเรียงตัวกันอย่างหนาแน่นเมื่อเผาด้วยอุณหภูมิเพิ่มขึ้นทำให้เม็ดผลึกมีขนาดใหญ่ขึ้น และเมื่อเผาที่อุณหภูมิถึง 700 องศาเซลเซียสเกิดการก่อตัวเป็นผลึกและเกิดจัดเรียงตัวของคอปเปอร์ออกไซด์ ซึ่งมีขนาดของอนุภาคผลึกประมาณ 50 – 70 นาโนเมตร

สมการที่ 4.23 เป็นการสังเคราะห์คอปเปอร์ออกไซด์ด้วยวิธีใช้คลื่นเสียงช่วย เมื่อได้รับคลื่นเสียงอัลตราโซนิกความเข้มสูง จะถูกส่งผ่านไปยังตัวกลางของคอปเปอร์ออกไซด์ถูกบีบอัดและคลายตัวซ้ำไปมาเป็นจำนวนหลายพันรอบทำให้เกิดฟองอากาศขึ้นและฟองอากาศที่เกิดขึ้นภายในของคอปเปอร์ออกไซด์นี้จะสัมผัสกับแรงสั่นที่เกิดจากคลื่นเสียงเป็นระยะที่พร้อมจะทำปฏิกิริยาเกิดการแลกเปลี่ยนแก๊สระหว่างกันเป็นผลให้ฟองอากาศมีขนาดใหญ่ขึ้นไปเรื่อยๆจนกระทั่งแตกของฟองอากาศเกิดการปลดปล่อยพลังงานที่ใช้ในการก่อตัวเป็นผลึกของคอปเปอร์ไฮดรอกไซด์ เมื่อให้พลังงานความร้อนด้วยการเผามากขึ้น ส่งผลต่อการรวมตัวเป็นโครงสร้างของคอปเปอร์ออกไซด์มีขนาดใหญ่ขึ้นดังสมการที่ 4.24 ซึ่งสัมพันธ์กับการวิเคราะห์ด้วยเครื่องวัดการเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์ [103]



#### 4.10.2 การวิเคราะห์สมบัติพื้นฐานของไททาเนียมไดออกไซด์ด้วยวิธีการใช้คลื่นเสียง

4.10.2.1 ผลการวิเคราะห์สมบัติทางโครงสร้างของไททาเนียมไดออกไซด์ด้วยวิธีการใช้คลื่นเสียง ด้วยเครื่องวิเคราะห์การเลี้ยวเบนรังสีเอ็กซ์ภายใต้เงื่อนไขการเปลี่ยนแปลงอุณหภูมิการเผา

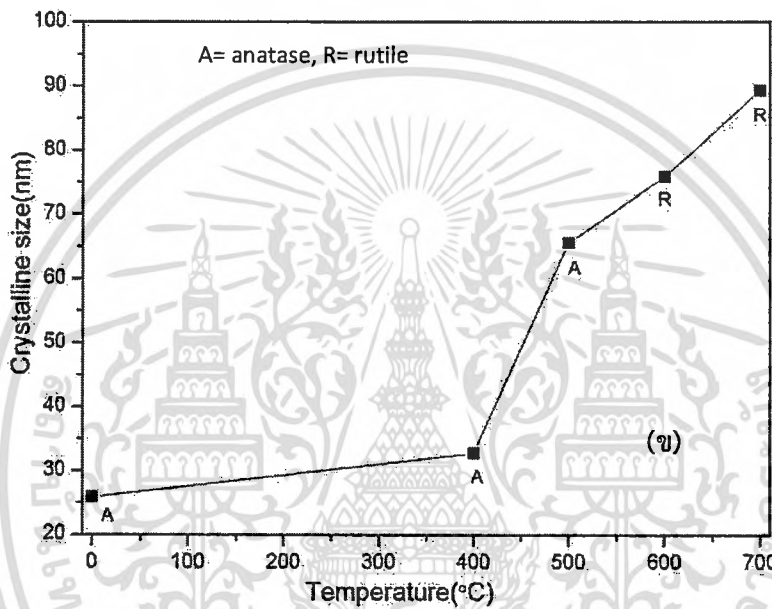


รูปที่ 4.100 (ก) กราฟการวิเคราะห์สมบัติทางโครงสร้างของไททาเนียมไดออกไซด์ด้วยการเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์ภายใต้เงื่อนไขการเปลี่ยนแปลงของอุณหภูมิการเผาเป็นเวลา 2 ชั่วโมง

การวิเคราะห์สมบัติทางโครงสร้างของไททาเนียมไดออกไซด์ที่สังเคราะห์ด้วยวิธีการใช้คลื่นเสียงภายใต้เงื่อนไขการเปลี่ยนแปลงของอุณหภูมิการเผา (ก) ก่อนเผา (ข) 400 องศาเซลเซียส (ค) 500 องศาเซลเซียส (ง) 600 องศาเซลเซียส และ (จ) 700 องศาเซลเซียสเป็นเวลา 2 ชั่วโมง แสดงดังรูปที่ 4.100 (ก) พบว่าเมื่อสังเคราะห์โดยใช้คลื่นเสียงช่วยเพียงอย่างเดียว ก่อนการเผาตรวจพบระนาบการเลี้ยวเบนอนาเทสเฟสของไททาเนียมไดออกไซด์ ซึ่งสอดคล้องกับระนาบการเลี้ยวเบนที่ตำแหน่งมุม  $2\theta = 25.90^\circ, 37.82^\circ, 48.07^\circ, 53.99^\circ$  และ  $55.12^\circ$  สัมพันธ์กับระนาบเลี้ยวเบน (101) (004) (200) (105) และ (211) ตามลำดับ (แสดงด้วยสัญลักษณ์ A) เป็นลักษณะโครงสร้างแบบเตตระโกนอล (tetragonal) โดยเฟสที่ตรวจพบสอดคล้องกับงานวิจัยของ S. Mahshid และคณะ [104]

จากนั้นเมื่อเพิ่มอุณหภูมิในการเผาเพิ่มขึ้นเป็น 400 และ 500 องศาเซลเซียสพบเฟสของอนาเทสที่ระนาบ (101) ซึ่งปรากฏชัดเด่น อย่างไรก็ตามเมื่อเผาที่อุณหภูมิ 600 องศาเซลเซียส พบว่าเฟสของอนาเทสที่ระนาบ (101) ลดลงอย่างเห็นได้ชัดและพบเฟสของรูไทล์ที่ระนาบ (110) ซึ่งปรากฏอย่างชัดเจนเมื่อเพิ่มอุณหภูมิในการเผาที่อุณหภูมิ 700 องศาเซลเซียสเกิดการเปลี่ยนเฟสของไททาเนียมไดออกไซด์จากอนาเทสเฟส เป็น รูไทล์เฟสแสดงรูปแบบระนาบเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์ที่เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้าไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

ตำแหน่งมุม  $2\theta = 27.49^\circ, 36.12^\circ, 39.26^\circ, 41.29^\circ, 44.12^\circ, 54.40^\circ$  และ  $56.73^\circ$  สัมพันธ์กับระนาบเลี้ยวเบน (110)(101) (200) (111) (210) (211) และ (220) ตามลำดับ (แสดงด้วยสัญลักษณ์ R) ซึ่งระนาบดังกล่าวมีลักษณะโครงสร้างแบบรูทิลของไททาเนียมไดออกไซด์ แสดงว่าการเปลี่ยนแปลงอุณหภูมิในการเผาเพิ่มมากขึ้นส่งผลต่อการก่อตัวของไททาเนียมไดออกไซด์ โดยการเผาเป็นกระบวนการให้พลังงานความร้อนส่งผลให้ผลึกมีการจัดเรียงตัวอย่างเป็นระเบียบ เกิดโครงสร้างแบบอนาเทสเฟส ในช่วงอุณหภูมิในการเผาประมาณ 600 องศาเซลเซียส และในช่วงอุณหภูมิในการเผาที่สูงกว่า 600 องศาเซลเซียสเกิดโครงสร้างแบบรูทิลเฟส



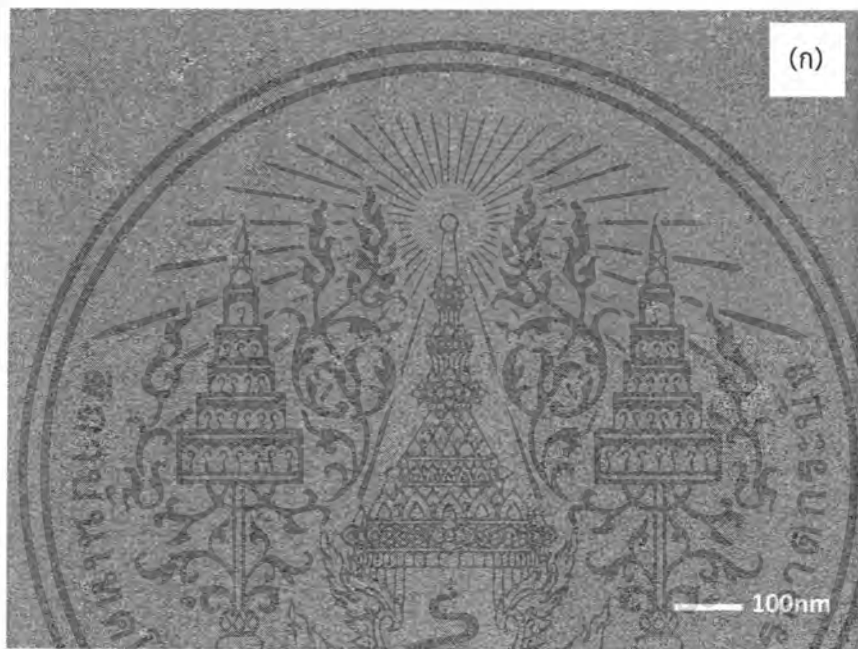
รูปที่ 4.100 (ข) ขนาดของผลึกของไททาเนียมไดออกไซด์ ภายใต้เงื่อนไขการเปลี่ยนแปลงอุณหภูมิการเผาเป็นเวลา 2 ชั่วโมง

จากผลการวิเคราะห์โครงสร้างของไททาเนียมไดออกไซด์ด้วยเครื่องวัดการเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์ สามารถคำนวณขนาดของผลึกของไททาเนียมไดออกไซด์กับอุณหภูมิในการเผาดังรูปที่ 4.100 (ข) คำนวณขนาดของผลึกของคอปเปอร์ออกไซด์ จากสมการ Scherrer's formula ดังสมการ 2.18 ในการคำนวณหาขนาดของผลึกจะคำนวณจากค่าความกว้างที่มีความสูงเป็นครึ่งหนึ่งของค่าสูงสุด (Full Width at Half-Maximum of the diffraction peak; FWHM) ที่ระนาบการเลี้ยวเบน (110) โครงสร้างอนาเทสเฟส พบว่าเมื่อก่อนเผา และเผาที่อุณหภูมิ 400 และ 500 องศาเซลเซียส ที่ระนาบการเลี้ยวเบน (101) โครงสร้างอนาเทสเฟส พบว่าขนาดของผลึกมีค่าเท่ากับ 26 33 และ 65 นาโนเมตร ตามลำดับเมื่อเผาที่อุณหภูมิ 600 และ 700 องศาเซลเซียส พบว่าขนาดของผลึกมีค่าเท่ากับ 78 และ 89 นาโนเมตร ตามลำดับ ซึ่งขนาดของผลึกมีค่าเพิ่มมากขึ้นเมื่อทำการเผาที่อุณหภูมิที่สูงขึ้น ซึ่งสัมพันธ์กับผลการวิเคราะห์ทางโครงสร้างด้วยรังสีเอ็กซ์ ซึ่งสอดคล้องกับงานวิจัย M.M. Viana และคณะ [105] ได้ทำการศึกษาผลกระทบของอุณหภูมิในการเผา พบว่าเมื่อเผาไททาเนียมไดออกไซด์ที่

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

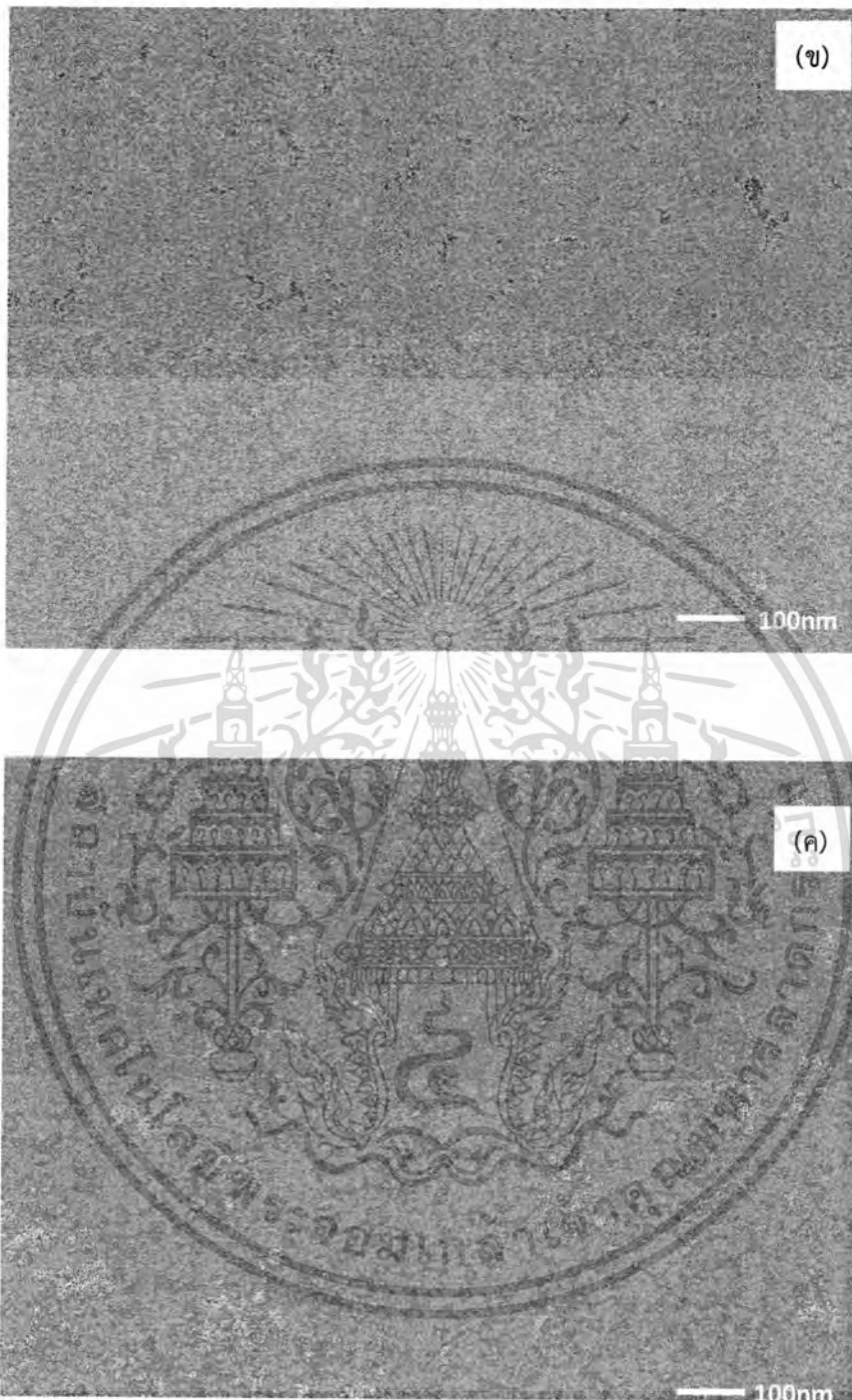
อนุหภูมิ 300-500 องศาเซลเซียสขนาดของผลึกที่คำนวณได้เฉลี่ย 7 - 17 นาโนเมตรจะมีโครงสร้างเป็นแบบอานาเทสเฟส และเมื่อเพิ่มอนุหภูมิ 700-1100 องศาเซลเซียสจะมีโครงสร้างแบบรูไทล์เฟสขนาดของผลึกที่คำนวณได้เฉลี่ย 45 - 165 นาโนเมตร ซึ่งมีความสอดคล้องกับการทดลองดังกล่าวข้างต้น

4.10.2.2 ผลการวิเคราะห์สมบัติทางพื้นผิวด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบเลือนกราดของไททาเนียมไดออกไซด์ที่สังเคราะห์ด้วยวิธีการใช้คลื่นเสียงช่วยภายใต้เงื่อนไขการเปลี่ยนแปลงอนุหภูมิการเผา



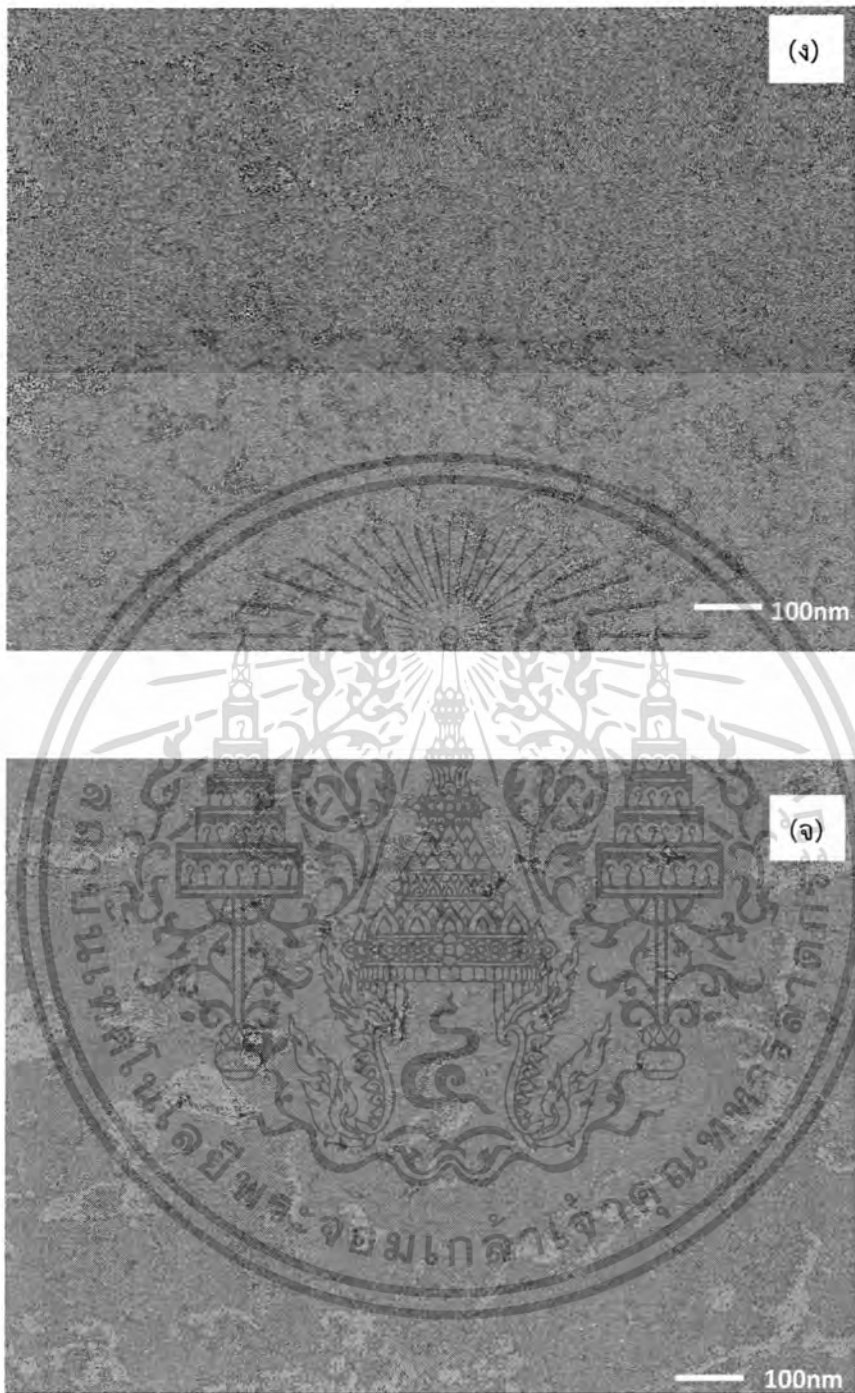
รูปที่ 4.101 ภาพถ่ายลักษณะทางพื้นผิวของไททาเนียมไดออกไซด์ภายใต้เงื่อนไขการเปลี่ยนแปลงอนุหภูมิการเผา (ก) ก่อนเผา (ข) 400 องศาเซลเซียส (ค) 500 องศาเซลเซียส (ง) 600 องศาเซลเซียส และ (จ) 700 องศาเซลเซียส

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้าไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้



รูปที่ 4.101 ภาพถ่ายลักษณะทางพื้นผิวของไททาเนียมไดออกไซด์ภายใต้เงื่อนไขการเปลี่ยนแปลงอุณหภูมิการเผา (ก) ก่อนเผา (ข) 400 องศาเซลเซียส (ค) 500 องศาเซลเซียส (ง) 600 องศาเซลเซียส และ (จ) 700 องศาเซลเซียส

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

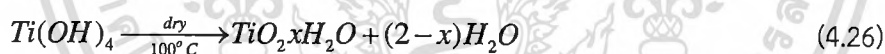
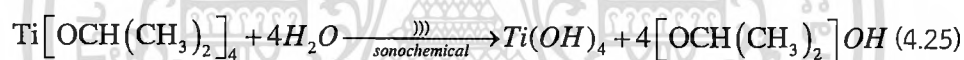


รูปที่ 4.101 (ต่อ) ภาพถ่ายลักษณะทางพื้นผิวของโพลิเอทิลีนไดออกไซด์ภายใต้เงื่อนไขการเปลี่ยนแปลงอุณหภูมิการเผา (ก) ก่อนเผา (ข) 400 องศาเซลเซียส (ค) 500 องศาเซลเซียส (ง) 600 องศาเซลเซียสและ (จ) 700 องศาเซลเซียส

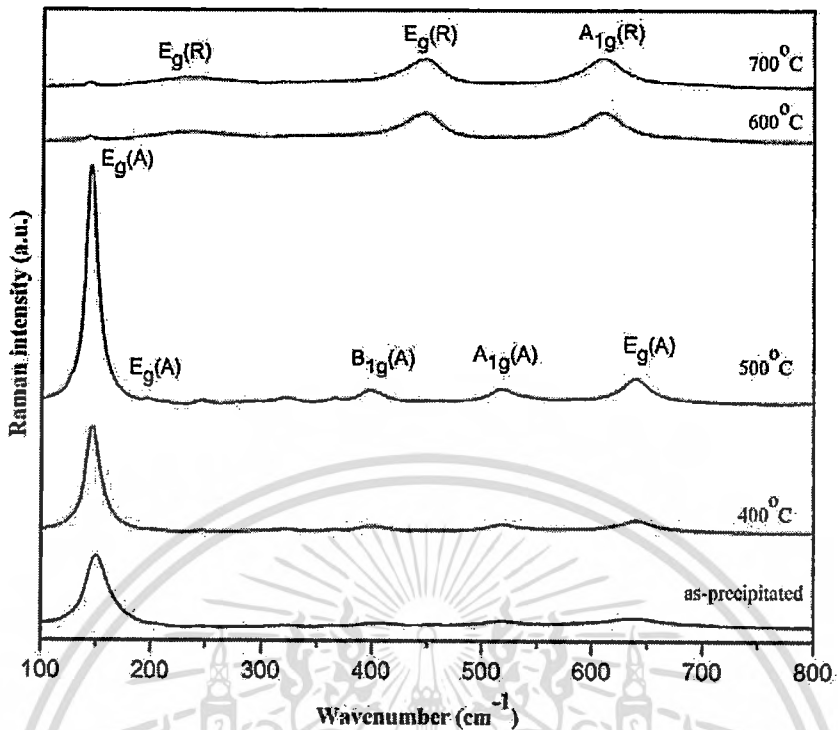
จากภาพถ่ายลักษณะทางพื้นผิวของโพลิเอทิลีนไดออกไซด์ด้วยวิธีการใช้คลื่นเสียงช่วย ที่ ภายใต้เงื่อนไขการเผาด้วยอุณหภูมิ (ก) ก่อนเผา (ข) 400 องศาเซลเซียส (ค) 500 องศาเซลเซียส (ง) 600 องศาเซลเซียสเป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

องศาเซลเซียสและ (จ) 700 องศาเซลเซียสแสดงดังรูปที่ 4.101 จากรูปที่ 4.101 (ก) เป็นไททาเนียมไดออกไซด์ที่ได้จากการสังเคราะห์ด้วยวิธีการใช้คลื่นเสียงเพียงอย่างเดียว พบว่าลักษณะของไททาเนียมไดออกไซด์ปรากฏเม็ดผลึกขนาดเล็กจำนวนมากจัดเรียงตัวกันอย่างหนาแน่น จากรูปที่ 4.101 (ข-จ) เมื่อเผาด้วยอุณหภูมิ 400-700 องศาเซลเซียสเกิดการจัดเรียงตัวของผลึกของไททาเนียมไดออกไซด์ที่มีขนาดใหญ่ขึ้นเกิดการก่อตัวเป็นผลึกและเกิดจัดเรียงตัวของไททาเนียมไดออกไซด์ที่สมบูรณ์ ซึ่งมีขนาดของอนุภาคผลึกประมาณ 25 – 60 นาโนเมตร

สมการที่ 4.25 เป็นการสังเคราะห์ไททาเนียมไดออกไซด์ด้วยวิธีใช้คลื่นเสียงช่วย สารละลายไททาเนียมไดออกไซด์ที่ได้รับคลื่นเสียงจะถูกบีบอัดและคลายตัวซ้ำไปมาเป็นจำนวนหลายพันรอบทำให้เกิดฟองอากาศขึ้นและฟองอากาศที่เกิดขึ้นภายในของสารละลายไททาเนียมไดออกไซด์นี้จะสัมผัสกับแรงสั่นที่เกิดจากคลื่นเสียงเป็นระยะและเกิดการแลกเปลี่ยนแก๊สระหว่างกันเป็นผลให้ฟองอากาศมีขนาดใหญ่ขึ้นไปเรื่อยๆจนกระทั่งแตกของฟองอากาศเกิดการปลดปล่อยพลังงานที่ใช้ในการก่อตัวเป็นผลึกของไททาเนียมไดออกไซด์ เมื่อให้พลังงานความร้อนด้วยการเผามากขึ้น ส่งผลต่อการรวมตัวเป็นโครงสร้างของไททาเนียมไดออกไซด์ที่มีขนาดใหญ่ขึ้นดังสมการที่ 4.26 ซึ่งสัมพันธ์กับการวิเคราะห์ด้วยเครื่องวัดการเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์ [106]



4.10.2.3 ผลการวิเคราะห์พันธะด้วยเครื่องรามานสเปกโตรสโคปีของไททาเนียมไดออกไซด์ที่สังเคราะห์ด้วยวิธีการใช้คลื่นเสียงช่วย ภายใต้เงื่อนไขการเปลี่ยนแปลงอุณหภูมิการเผา



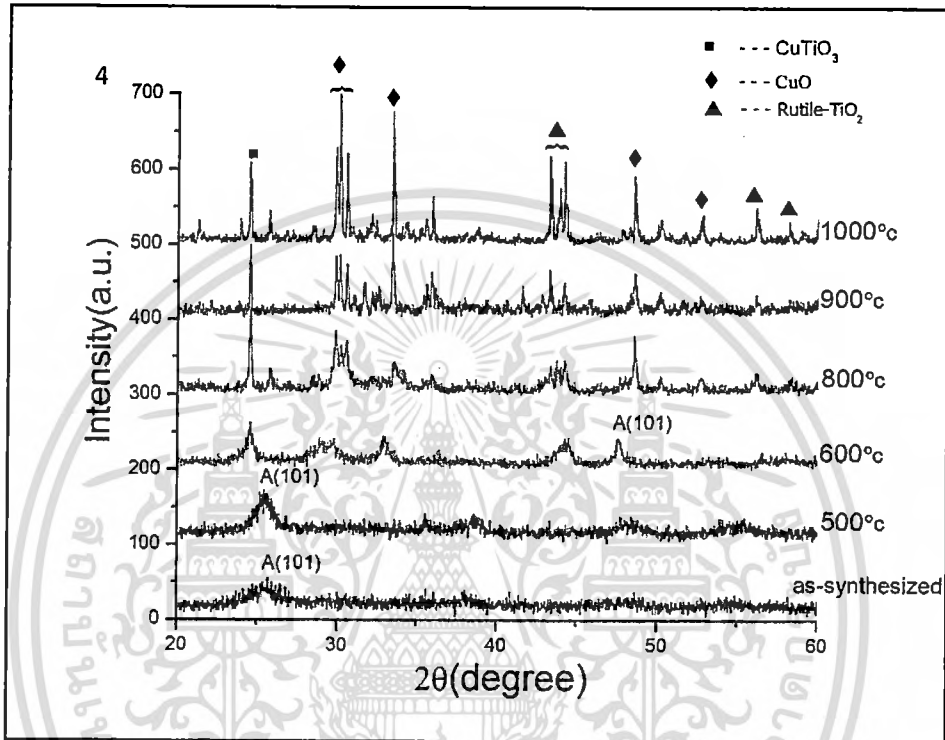
รูปที่ 4.102 กราฟการวิเคราะห์พื้นระด้วยเครื่องรามานสเปกโตรสโคปีของไททาเนียมไดออกไซด์ ภายใต้เงื่อนไขการเปลี่ยนแปลงอุณหภูมิในการเผา

จากการสังเคราะห์ไททาเนียมไดออกไซด์ด้วยวิธีใช้คลื่นเสียงช่วย โดยนำสารที่สังเคราะห์ได้ก่อนการเผา และเผาที่อุณหภูมิ 400 – 700 องศาเซลเซียส วิเคราะห์พื้นระด้วยเครื่องรามานสเปกโตรสโคปีโดยการตรวจวัดที่บริเวณเลขคลื่นรามาน 100 – 800 cm<sup>-1</sup> ที่อุณหภูมิห้อง แสดงดังรูปที่ 4.102 พบว่าก่อนการเผา เผาที่อุณหภูมิ 400 และ 500 องศาเซลเซียสพบระนาบการกระเจิงแสงย่านรามานบริเวณ 144 ,198, 394, 514 และ 634 cm<sup>-1</sup> (แสดงด้วยสัญลักษณ์ A ) โดยระนาบดังกล่าวมีโครงสร้างของไททาเนียมอนาเทสเฟส เมื่อเผาที่อุณหภูมิ 600 และ 700 องศาเซลเซียส พบระนาบการกระเจิงแสงย่านรามานบริเวณ 240 443 และ 610 cm<sup>-1</sup> (แสดงด้วยสัญลักษณ์ R )โดยระนาบดังกล่าวมีโครงสร้างของไททาเนียมรูไทล์เฟส ซึ่งสอดคล้องกับการวิเคราะห์ด้วยเครื่องวัดการเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์และซึ่งสอดคล้องกับงานวิจัยของ F.D. Hard castle [107] ได้ทำการสังเคราะห์ไททาเนียมไดออกไซด์ โดยวิเคราะห์พื้นระด้วยเครื่องรามานสเปกโตรสโคปีของการจัดเรียงตัวของ Ti – O ของอนาเทสเฟส และ รูไทล์เฟส ซึ่งสอดคล้องกับผลการทดลอง

#### 4.10.3 การวิเคราะห์สมบัติพื้นฐานของไททาเนียมไดออกไซด์ที่เจือด้วยคอปเปอร์ที่สังเคราะห์ด้วยวิธีการใช้คลื่นเสียง

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้คัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

4.10.3.1 ผลการวิเคราะห์สมบัติทางโครงสร้างของ ไททานียมไดออกไซด์ที่เจือด้วยคอปเปอร์ที่สังเคราะห์ด้วยวิธีการใช้คลื่นเสียงช่วย ด้วยเครื่องวิเคราะห์การเลี้ยวเบนรังสีเอ็กซ์ภายใต้เงื่อนไขการเปลี่ยนแปลงอุณหภูมิการเผา



รูปที่ 4.103 กราฟการวิเคราะห์สมบัติทางโครงสร้างของไททานียมไดออกไซด์ที่เจือด้วยคอปเปอร์ด้วยการเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์ภายใต้เงื่อนไขการเปลี่ยนแปลงอุณหภูมิในการเผา

การวิเคราะห์สมบัติทางโครงสร้างของไททานียมไดออกไซด์ที่เจือด้วยคอปเปอร์ด้วยวิธีการใช้คลื่นเสียงภายใต้เงื่อนไขการเผาที่อุณหภูมิ 500 องศาเซลเซียส 600 องศาเซลเซียส 800 องศาเซลเซียส 900 องศาเซลเซียสและ 1000 องศาเซลเซียสตามลำดับ แสดงดังรูปที่ 5.6 พบว่าเมื่อสังเคราะห์โดยการใช้คลื่นเสียงช่วยเพียงอย่างเดียว ก่อนการเผา และที่อุณหภูมิ 500 องศาเซลเซียส ปรากฏระนาบเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์ที่มุมเลี้ยวเบน  $2\theta = 25.5^\circ$  สัมพันธ์กับระนาบเลี้ยวเบน (101) (แสดงด้วยสัญลักษณ์ A) สังเกตเห็นว่าเมื่อสังเคราะห์โดยการใช้คลื่นเสียงช่วยเพียงอย่างเดียว ปรากฏระนาบของไททานียมไดออกไซด์ที่เป็นเฟสอนาเทส

เมื่อเผาที่อุณหภูมิ 600 องศาเซลเซียส พบว่าเกิดการเปลี่ยนเฟสเป็นรูไทล์เฟส อย่างไรก็ตามพบว่าปฏิกิริยาการเกิดไททาเนียมไดออกไซด์ที่เจือด้วยคอปเปอร์ยังเกิดขึ้นได้ไม่สมบูรณ์เนื่องจากที่อุณหภูมิ 600 องศาเซลเซียส ไม่สามารถตรวจพบระนาบของคอปเปอร์

และเมื่อเผาที่อุณหภูมิ 800– 1000 องศาเซลเซียสเกิดการเปลี่ยนเฟสของไททาเนียมไดออกไซด์ที่เจือด้วยคอปเปอร์ ปรากฏระนาบเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์ที่มุมเลี้ยวเบน  $2\theta=24.7^\circ$  เกิดการเปลี่ยนเฟสเป็น  $\text{CuTiO}_3$  (แสดงด้วยสัญลักษณ์■) และระนาบเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์ที่มุมเลี้ยวเบน  $2\theta=44.6^\circ, 48.9^\circ$  สัมพันธ์กับระนาบเลี้ยวเบน (210) และ (200) ซึ่งมีโครงสร้างแบบรูไทล์เฟส สังเกตเห็นว่าที่อุณหภูมิ 800-1000 องศาเซลเซียสเกิดการก่อตัวของโครงสร้างของคอปเปอร์ออกไซด์ (แสดงด้วยสัญลักษณ์◆) และไททาเนียมไดออกไซด์(แสดงด้วยสัญลักษณ์▲) เพิ่มขึ้น ระบุได้ว่าการก่อตัวเป็นผลึกของไททาเนียมไดออกไซด์ที่เจือด้วยคอปเปอร์เมื่อเพิ่มอุณหภูมิในการเผาสูงขึ้นได้รับพลังงานความร้อน เกิดการก่อตัวเป็นผลึกที่ชัดเจน ซึ่งผลสอดคล้องกับการวิเคราะห์ของการเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์ของคอปเปอร์ออกไซด์ และไททาเนียมไดออกไซด์ที่ได้สังเคราะห์ขึ้นมาข้างต้น [108]

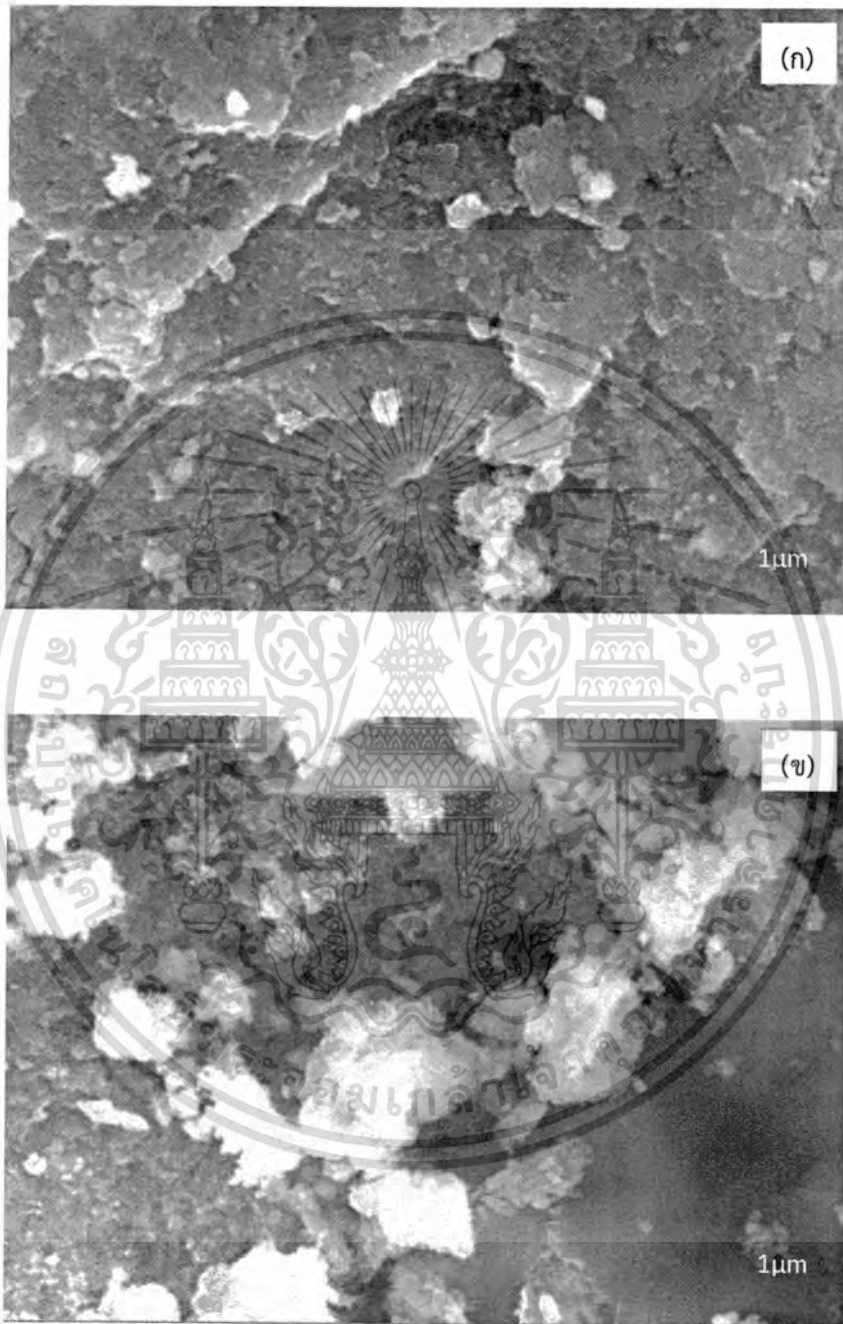
จากผลการวิเคราะห์โครงสร้างของไททาเนียมไดออกไซด์ที่เจือด้วยคอปเปอร์ด้วยเครื่องวัดการเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์ สามารถคำนวณขนาดของผลึกของไททาเนียมไดออกไซด์ที่เจือด้วยคอปเปอร์กับอุณหภูมิในการเผาจากสมการ Scherrer's formula ดังสมการ ในการคำนวณหาขนาดของผลึกจะคำนวณจากค่าความกว้างที่มีความสูงเป็นครึ่งหนึ่งของค่าสูงสุดพบว่าขนาดของผลึกที่คำนวณได้เฉลี่ย 40 – 80 นาโนเมตร และสอดคล้องกับงานวิจัย S. Mahshid และคณะ [104] ได้ทำการสังเคราะห์ไททาเนียมไฮดรอกไซด์ที่เป็นสารละลาย ให้ได้เป็นไททาเนียมไดออกไซด์ที่มีอนุภาคนาโน พบว่ามีผลที่สอดคล้องกับการทดลอง

**4.10.3.2 ผลการวิเคราะห์สมบัติทางพื้นผิวของของไททาเนียมไดออกไซด์ที่เจือด้วยคอปเปอร์ที่สังเคราะห์ด้วยวิธีการใช้คลื่นเสียงด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบเลือนกราด ภายใต้เงื่อนไขการเปลี่ยนแปลงอุณหภูมิการเผา**

จากภาพถ่ายลักษณะทางพื้นผิวของไททาเนียมไดออกไซด์ที่เจือด้วยคอปเปอร์ด้วยวิธีการใช้คลื่นเสียงช่วย ที่ภายใต้เงื่อนไขเผาด้วยอุณหภูมิ (ก) ก่อนเผา (ข) 500 องศาเซลเซียส (ค) 600 องศาเซลเซียส (ง) 800 องศาเซลเซียส (จ) 900 องศาเซลเซียสและ (ฉ) 1000 องศาเซลเซียสตามลำดับแสดงดังรูปที่ 4.104 จากผลการทดลองสังเกตเห็นว่าลักษณะพื้นผิวของไททาเนียมไดออกไซด์ด้วยวิธีการใช้คลื่นเสียงเมื่อเผาด้วยอุณหภูมิต่ำกว่า 500 องศาเซลเซียสเกิดการจัดเรียงตัวของผลึกที่ยังไม่สมบูรณ์ โดยขนาดของอนุภาคผลึกประมาณ 50 นาโนเมตร เมื่อเผาที่อุณหภูมิ 800 องศาเซลเซียสเกิดลักษณะของโครงสร้างแบบแท่งโดยมีความยาวของแท่งประมาณ 500 นาโนเมตร และเมื่อเผาที่

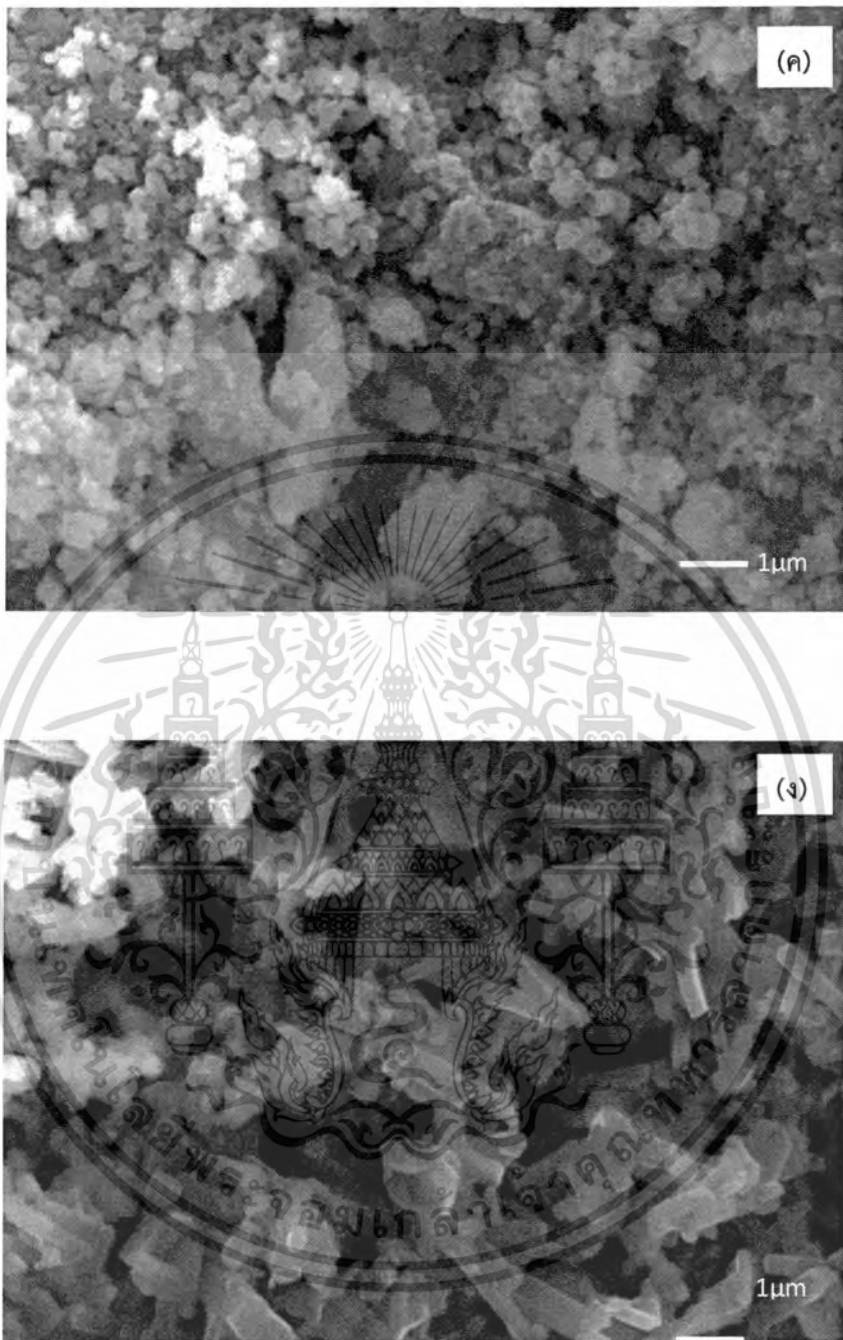
เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้าไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

อุณหภูมิ 900–1000 องศาเซลเซียส พบว่าเกิดการรวมตัวของแท่งที่ใหญ่ขึ้นโดยเป็นไปตามผลของการเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์ที่เกิดการเปลี่ยนเฟสเป็น  $\text{CuTiO}_3$  [109]



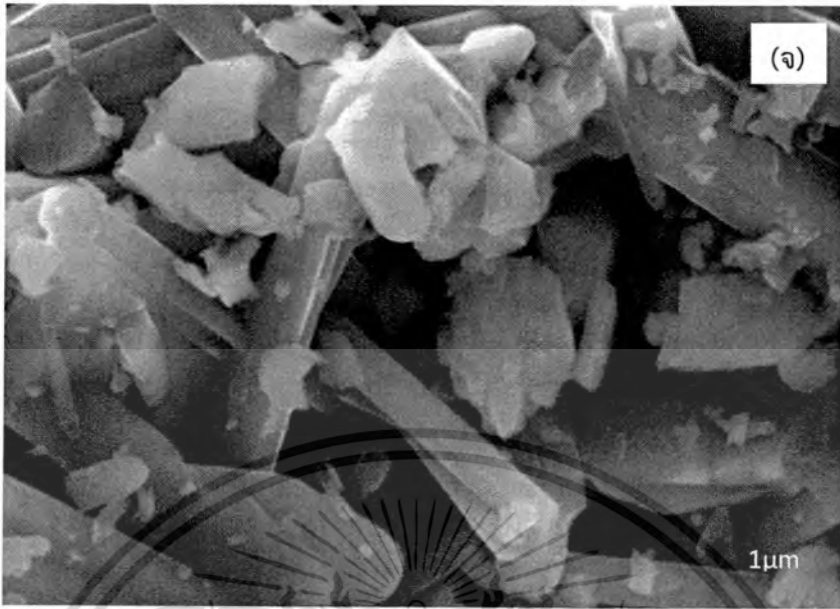
รูปที่ 4.104 ภาพถ่ายลักษณะทางพื้นผิวของไททาเนียมไดออกไซด์ที่เจือด้วยคอปเปอร์ ภายใต้เงื่อนไขการเปลี่ยนแปลงอุณหภูมิการเผา (ก) ก่อนเผา (ข) 500 องศาเซลเซียส (ค) 600 องศาเซลเซียส (ง) 800 องศาเซลเซียส (จ) 900 องศาเซลเซียส และ (ฉ) 1000 องศาเซลเซียส

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้าไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้



รูปที่ 4.104 (ต่อ) ภาพถ่ายลักษณะทางพื้นผิวของไททานเนียมไดออกไซด์ที่เจือด้วยคอปเปอร์ ภายใต้เงื่อนไขการเปลี่ยนแปลงอุณหภูมิการเผา (ก) ก่อนเผา (ข) 500 องศาเซลเซียส (ค) 600 องศาเซลเซียส (ง) 800 องศาเซลเซียส (จ) 900 องศาเซลเซียส และ (ฉ) 1000 องศาเซลเซียส

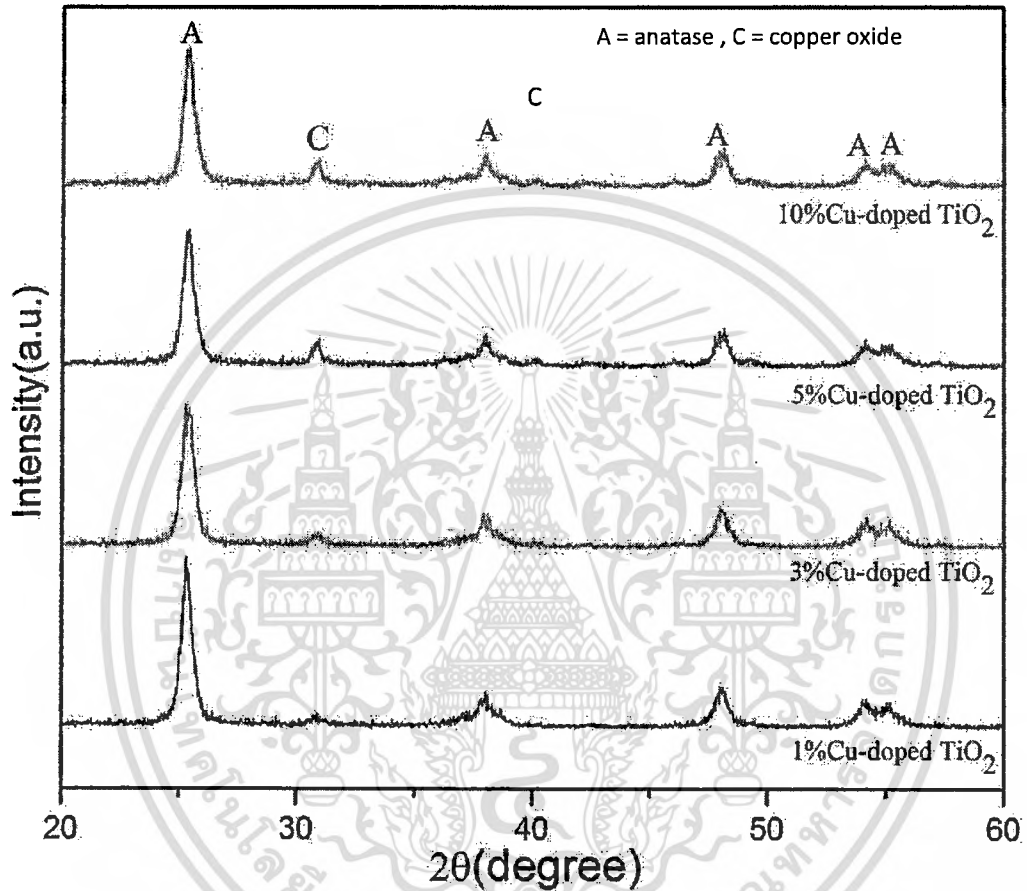
เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้



รูปที่ 4.104 (ต่อ) ภาพถ่ายลักษณะทางพื้นผิวของโททาเนียมไดออกไซด์ที่เจือด้วยคอปเปอร์ ภายใต้เงื่อนไขการเปลี่ยนแปลงอุณหภูมิการเผา (ก) ก่อนเผา (ข) 500 องศาเซลเซียส (ค) 600 องศาเซลเซียส (ง) 800 องศาเซลเซียส (จ) 900 องศาเซลเซียส และ (ฉ) 1000 องศาเซลเซียส

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

4.10.3.3 ผลการวิเคราะห์สมบัติทางโครงสร้างด้วยเครื่องวิเคราะห์การเลี้ยวเบนรังสีเอ็กซ์ของไททานเนียมไดออกไซด์ที่เจือด้วยคอปเปอร์ด้วยวิธีการใช้คลื่นเสียงภายใต้เงื่อนไขการเปลี่ยนแปลงปริมาณการเจือคอปเปอร์



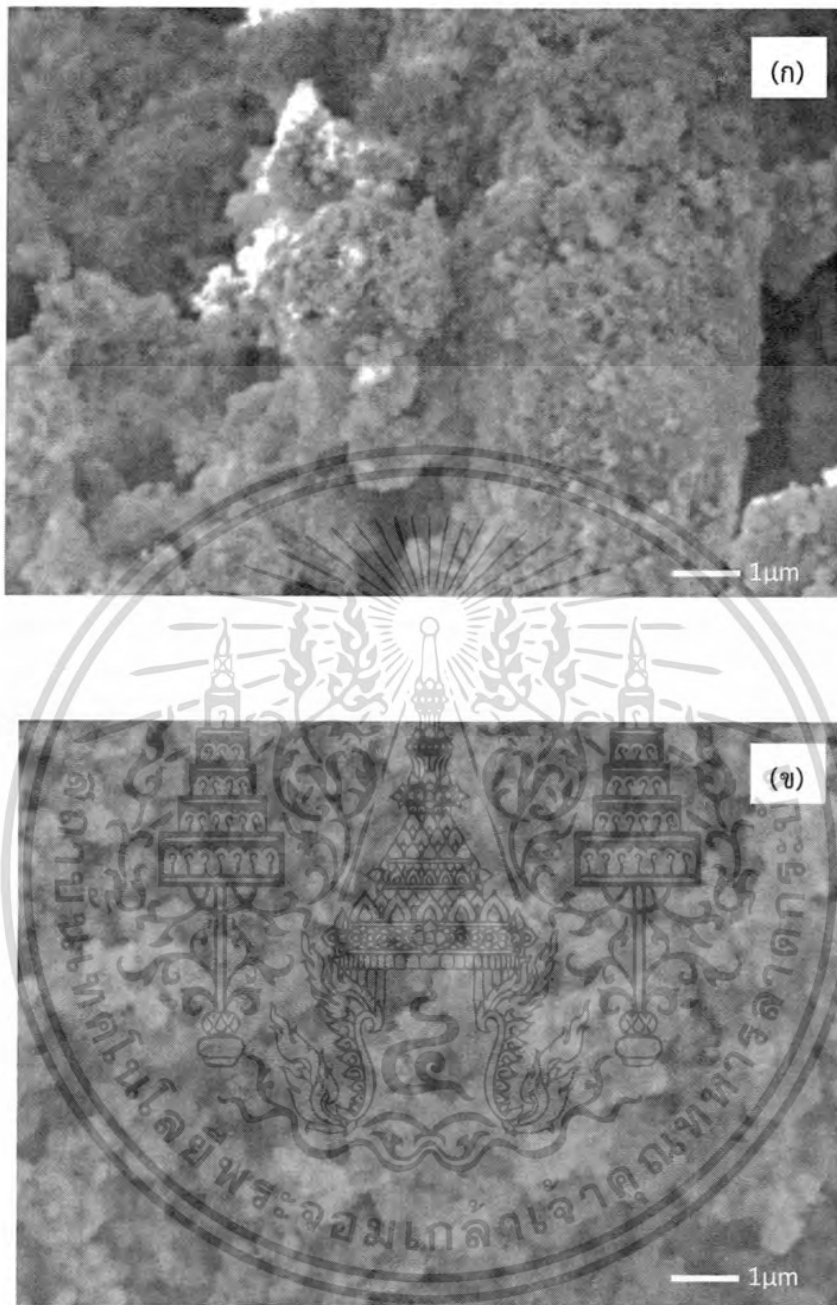
รูปที่ 4.105 กราฟการวิเคราะห์สมบัติทางโครงสร้างของไททานเนียมไดออกไซด์ที่เจือด้วยคอปเปอร์ด้วยการเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์ภายใต้เงื่อนไขการเปลี่ยนแปลงปริมาณการเจือคอปเปอร์ออกไซด์อุณหภูมิการเผา 500 องศาเซลเซียส

การวิเคราะห์สมบัติทางโครงสร้างของไททานเนียมไดออกไซด์ที่เจือด้วยคอปเปอร์ภายใต้เงื่อนไขการเปลี่ยนแปลงปริมาณการเจือคอปเปอร์ 1% 3% 5% และ 10% แสดงดังรูปที่ 4.105 พบว่าไททานเนียมไดออกไซด์ที่เจือด้วยคอปเปอร์ปริมาณ 1% ปรากฏระนาบการเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์ที่มุมเลี้ยวเบน  $2\theta = 25.5^\circ$  สัมพันธ์กับระนาบเลี้ยวเบน (101) ของไททานเนียมไดออกไซด์อนาเทสเฟส (แสดงด้วยสัญลักษณ์ A ) แต่เมื่อปริมาณการเจือคอปเปอร์เพิ่มมากขึ้น 5% และ 10% ส่งผลทำให้ระนาบการเลี้ยวเบน (101) ของไททานเนียมไดออกไซด์ลดลงอย่างเห็นได้ชัด ซึ่งการเจือคอปเปอร์อาจเอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

ทำให้เข้าไปแทรกหรือแทนที่ตำแหน่งของไททานีียมไดออกไซด์ โดยจะปรากฏระนาบการเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์ ที่มุมเลี้ยวเบน  $2\theta=37.93^\circ$  สัมพันธ์กับระนาบเลี้ยวเบน (200) ซึ่งเป็นระนาบการเลี้ยวเบนของคอปเปอร์ออกไซด์ (CuO) ที่เพิ่มขึ้นอย่างเห็นได้ชัด (แสดงด้วยสัญลักษณ์ C) แสดงว่าการเจือคอปเปอร์ไม่ทำให้โครงสร้างของไททานีียมไดออกไซด์เปลี่ยนไป

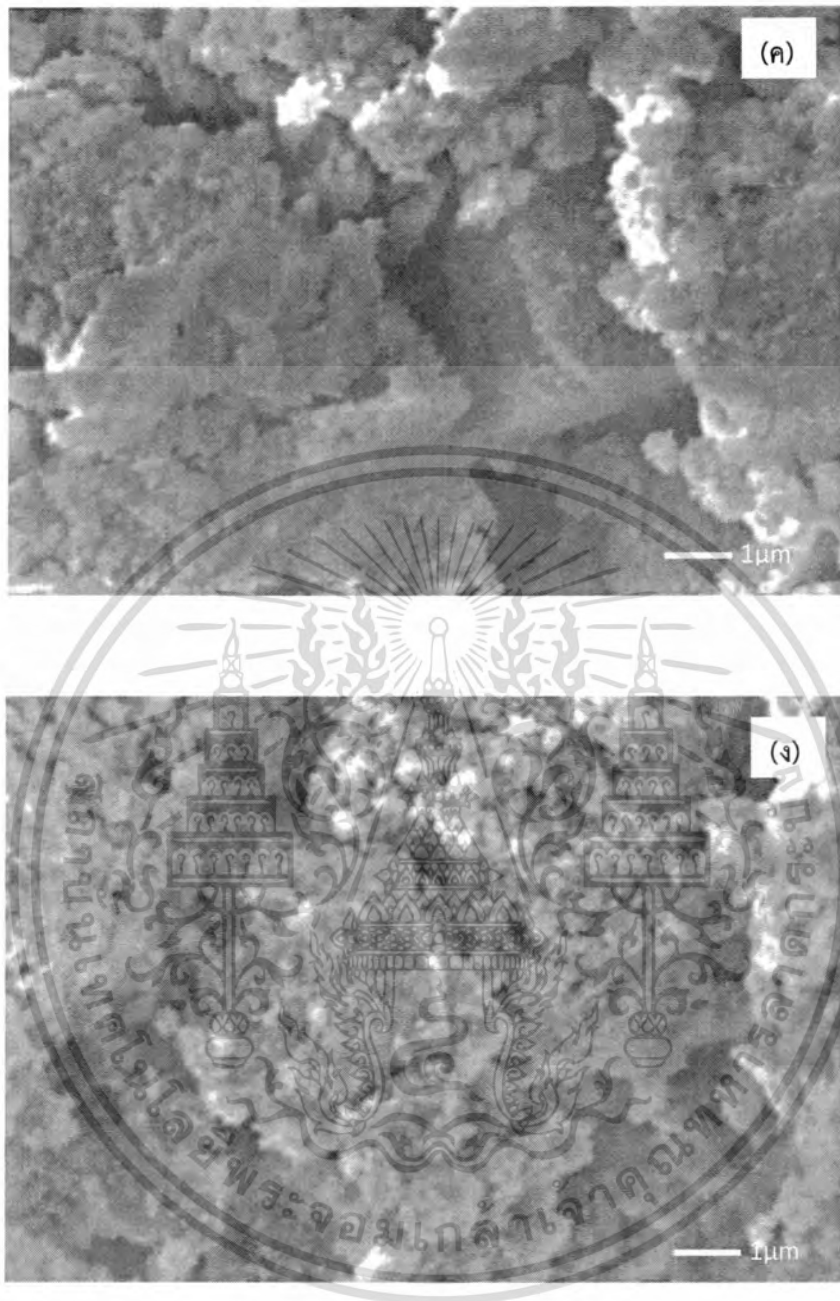
จากการศึกษาผลกระทบของการเจือคอปเปอร์อุณหภูมิการเผา 500 องศาเซลเซียส เนื่องจากผลการทดลองข้างต้นการวิเคราะห์สมบัติทางโครงสร้าง และ ผลจากภาพถ่ายลักษณะทางพื้นผิวด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบเลือนนกราด ระบุว่า คอปเปอร์ออกไซด์ ไททานีียมไดออกไซด์ และ ไททานีียมไดออกไซด์ที่เจือด้วยคอปเปอร์ เผาที่อุณหภูมิ 500 องศาเซลเซียส มีความเป็นผลึกที่เหมาะสมและสามารถนำไปประยุกต์ใช้ในด้านตัวเร่งปฏิกิริยาทางแสงของสารไททานีียมไดออกไซด์ที่เจือด้วยคอปเปอร์ พบว่าความสัมพันธ์ของไททานีียมไดออกไซด์ที่สามารถเป็นตัวเร่งปฏิกิริยาทางแสงต้องมีลักษณะทางโครงสร้างของ ไททานีียมไดออกไซด์ที่มีเฟสอานาเทสที่เอื้ออำนวยในการประยุกต์ใช้ในด้านตัวเร่งปฏิกิริยาทางแสง [110] ซึ่งผลดังกล่าวมีความสอดคล้องกับงานวิจัยอื่นๆ เช่น Baifu Xin และ คณะ [111] ได้ศึกษาการเตรียม คอปเปอร์ และไททานีียมไดออกไซด์ด้วยวิธีโซลเจล ผลการศึกษาโครงสร้างผลึกของคอปเปอร์ออกไซด์ และไททานีียมไดออกไซด์พบว่าอุณหภูมิในการเผาที่สูงกว่า 600 องศาเซลเซียส เกิดการเปลี่ยนจากอานาเทสเฟสเป็นรูไทล์เฟส จึงเลือกอุณหภูมิในการเผา 500 องศาเซลเซียสเพื่อเป็นตัวเร่งปฏิกิริยาทางแสงโดยคอปเปอร์ที่เจือปริมาณเพียงเล็กน้อย และเป็นตัวเร่งปฏิกิริยาทางแสงได้ดี

4.10.3.4 ผลการวิเคราะห์สมบัติทางพื้นผิวของไททานีียมไดออกไซด์ที่เจือด้วยคอปเปอร์สังเคราะห์ด้วยวิธีการใช้คลื่นเสียงช่วย ด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบเลือนนกราด ภายใต้เงื่อนไขการเปลี่ยนแปลงปริมาณการเจือคอปเปอร์



รูปที่ 4.106 ภาพถ่ายลักษณะทางพื้นผิวของโพลิเอทิลีนไดออกไซด์ที่เจือด้วยคอปเปอร์ภายใต้เงื่อนไขการเปลี่ยนแปลงปริมาณการเจือคอปเปอร์ ปริมาณต่างๆ (ก) 1% (ข) 3% (ค) 5% และ (ง) 10% เผาที่อุณหภูมิ 500 องศาเซลเซียส

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้าไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

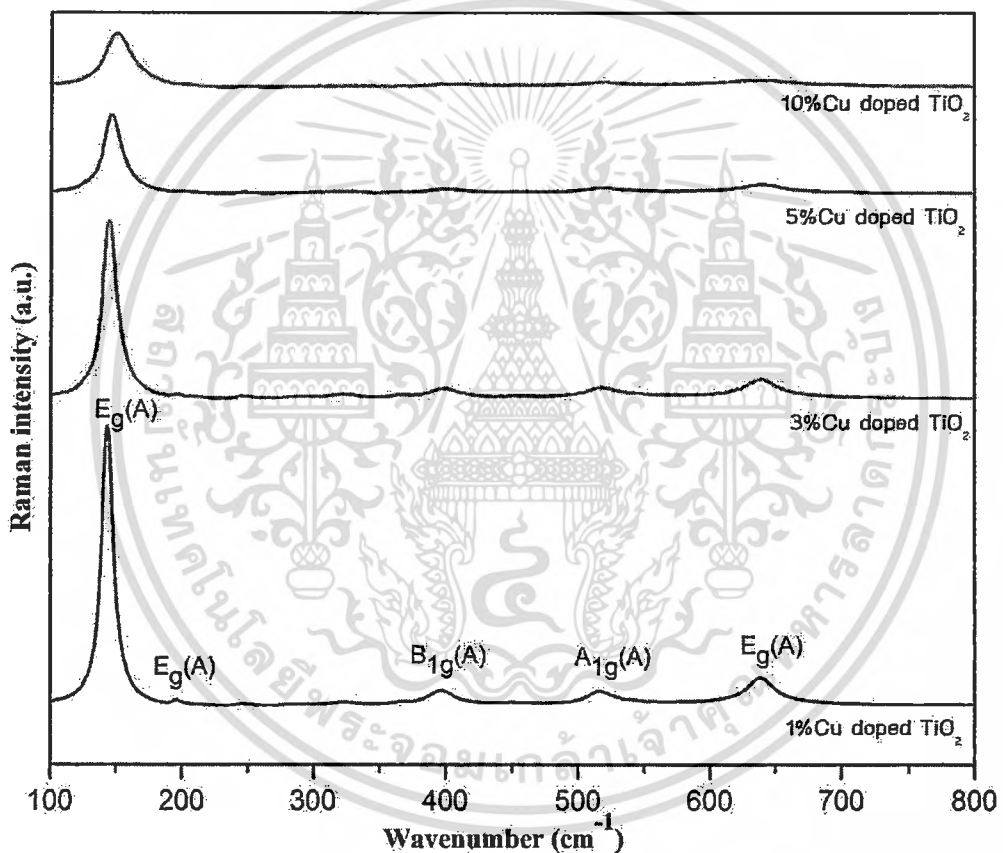


รูปที่ 4.106 (ต่อ) ภาพถ่ายลักษณะทางพื้นผิวของโททาเนียมไดออกไซด์ที่เจือด้วยคอปเปอร์ภายใต้เงื่อนไขการเปลี่ยนแปลงปริมาณการเจือคอปเปอร์ ปริมาณต่างๆ (ก) 1% (ข) 3% (ค) 5% และ(ง) 10% เมาที่อุณหภูมิ 500 องศาเซลเซียส

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้าไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

จากภาพถ่ายลักษณะทางพื้นผิวของไททาเนียมไดออกไซด์ที่เจือด้วยคอปเปอร์ ภายใต้เงื่อนไขการเปลี่ยนแปลงปริมาณการเจือคอปเปอร์ออกไซด์ปริมาณต่างๆ (ก) 1% (ข) 3% (ค) 5% และ (ง) 10% เมทริกซ์อนุภาค 500 องศาเซลเซียส ตามลำดับ แสดงดังรูปที่ 4.9 แสดงการเปลี่ยนแปลงลักษณะทางพื้นผิวโดยมีลักษณะประกอบด้วยกลุ่มทรงกลมขนาดเล็กที่มีลักษณะใกล้เคียงกันในแต่ละปริมาณการเจือคอปเปอร์และสัมพันธ์กับผลการวิเคราะห์ด้วยเครื่องวัดการเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์ [111]

4.10.3.5 ผลการวิเคราะห์พื้นระด้วยเครื่องรามานสเปกโตรสโคปีของไททาเนียมไดออกไซด์ที่เจือด้วยคอปเปอร์ที่สังเคราะห์ด้วยวิธีการใช้คลื่นเสียงช่วย ภายใต้เงื่อนไขการเปลี่ยนแปลงปริมาณการเจือคอปเปอร์



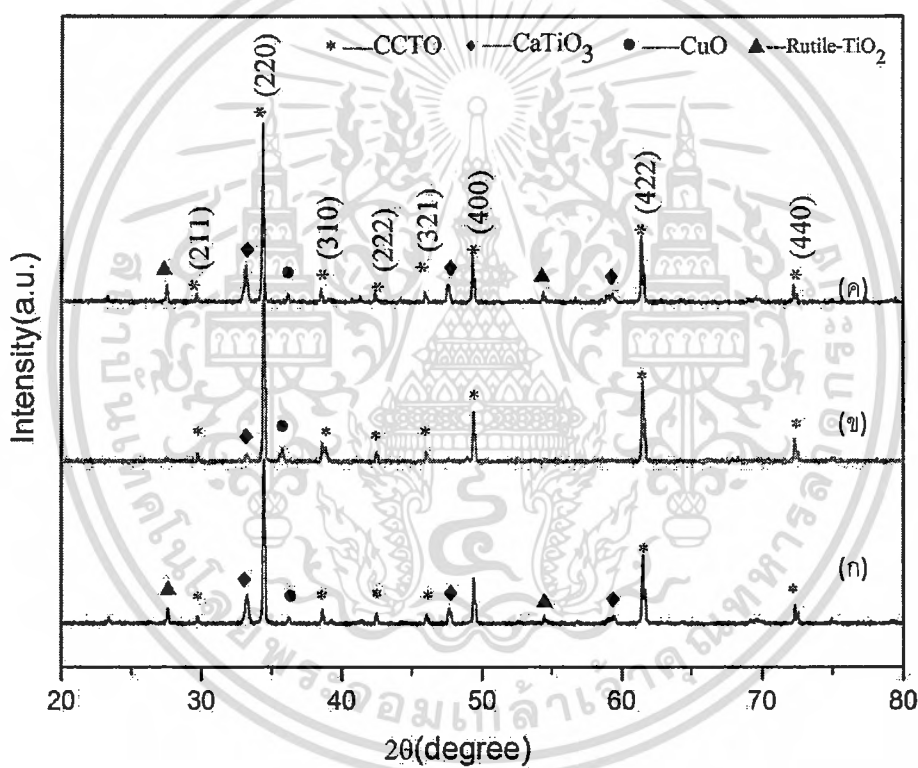
รูปที่ 4.107 กราฟการวิเคราะห์พื้นระด้วยเครื่องรามานสเปกโตรสโคปีของไททาเนียมไดออกไซด์ที่เจือด้วยคอปเปอร์ ภายใต้เงื่อนไขการเปลี่ยนแปลงปริมาณการเจือคอปเปอร์ออกไซด์ปริมาณ 1% 3% 5% และ 10%

จากการสังเคราะห์ไททาเนียมไดออกไซด์เจือด้วยคอปเปอร์ ปริมาณ 1% 3% 5% และ 10% ด้วยวิธีใช้คลื่นเสียงช่วย วิเคราะห์พื้นระด้วยเครื่องรามานสเปกโตรสโคปีโดยทำการตรวจวัดที่บริเวณเลขคลื่นรามาน 100 – 800  $\text{cm}^{-1}$  ที่อุณหภูมิห้อง แสดงดังรูปที่ 6.10 พบว่าปริมาณการเจือคอปเปอร์เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้าไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

1%พบระนาบการกระเจิงแสงย่านรามานบริเวณ 144, 198, 394, 514 และ 634  $\text{cm}^{-1}$  ตามลำดับ (แสดงด้วยสัญลักษณ์ A) [112] โดยระนาบดังกล่าวมีโครงสร้างของไททาเนียมอนาเทสเฟส เมื่อเพิ่มปริมาณการเจือคอปเปอร์ 3% 5% และ 10% ระนาบการกระเจิงแสงย่านรามานลดลงอย่างเห็นได้ชัด โดยปริมาณการเจือคอปเปอร์เข้าไปแทรกทำให้ไททาเนียมไดออกไซด์มีความเข้มของระนาบลดลง ซึ่งสอดคล้องกับผลการวิเคราะห์ด้วยเครื่องวัดการเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์

#### 4.10.4 การวิเคราะห์สมบัติพื้นฐานของแคลเซียมคอปเปอร์ไททาเนตด้วยวิธีการใช้คลื่นเสียง

4.10.4.1 ผลการวิเคราะห์สมบัติทางโครงสร้างด้วยเครื่องวิเคราะห์การเลี้ยวเบนรังสีเอ็กซ์ของแคลเซียมคอปเปอร์ไททาเนตที่สังเคราะห์ด้วยวิธีการใช้คลื่นเสียงภายใต้เงื่อนไขการเปลี่ยนแปลงปริมาณการเจือแคลเซียม



รูปที่ 4.108 กราฟการวิเคราะห์สมบัติทางโครงสร้างด้วยรังสีเอ็กซ์ของแคลเซียมคอปเปอร์ไททาเนตภายใต้เงื่อนไขการเปลี่ยนแปลงปริมาณการเจือแคลเซียมในอัตราส่วนของ Ca:Cu<sub>3</sub>Ti<sub>4</sub> (ก) 0.75:1 (ข) 1:1 และ (ค) 1.25:1 ที่อุณหภูมิการเผา 1000 องศาเซลเซียส

กระบวนการสังเคราะห์สารแคลเซียมคอปเปอร์ไททาเนตด้วยกระบวนการใช้คลื่นเสียงช่วยโดยนำสารตั้งต้นไททาเนียมไอโซโพรพอกไซด์ และ คอปเปอร์ไนเตรตเตตระไฮเดรต ผ่านกระบวนการใช้คลื่นเสียงช่วย และสารที่สังเคราะห์ได้จากกระบวนการใช้คลื่นเสียงช่วย มาผสมด้วยวิธีบดด้วยลูกบด

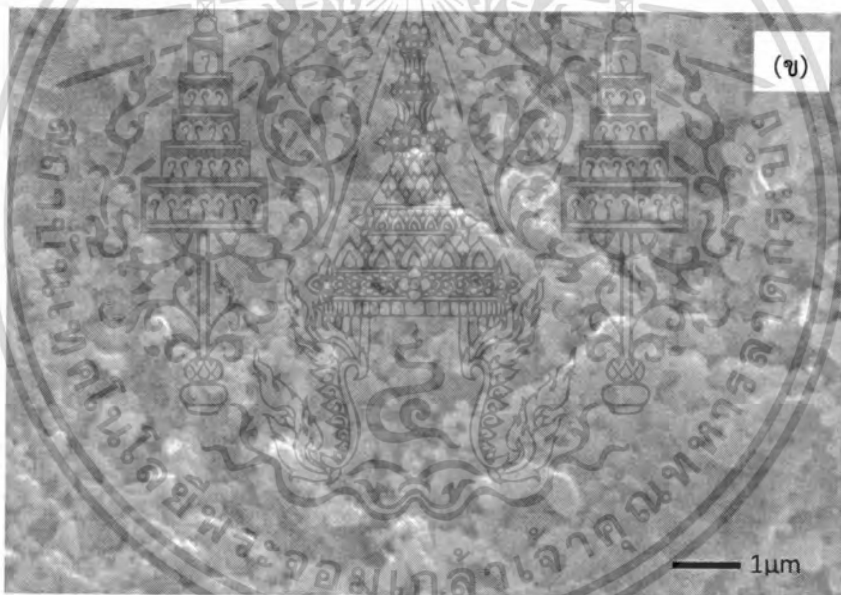
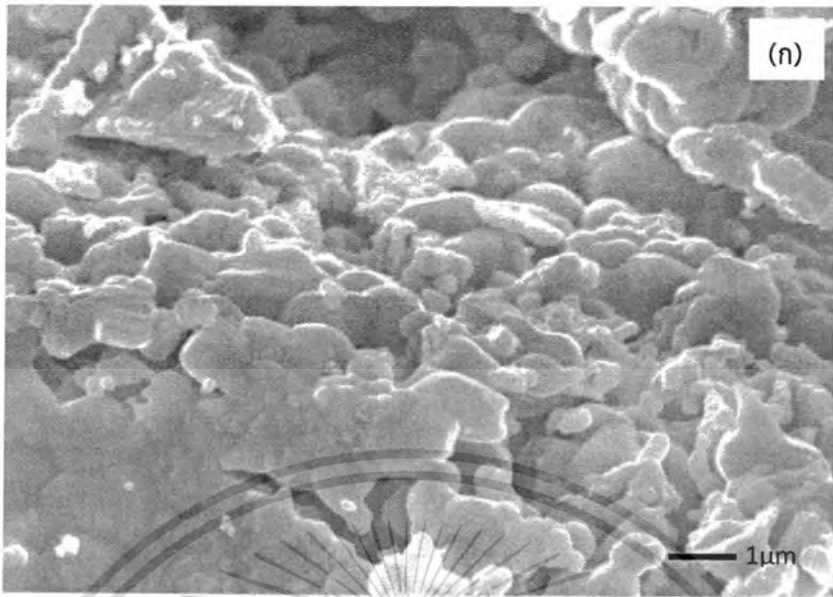
เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

(ball milling) และผสมสารแคลเซียมไนเตรตเตตระไฮเดรตที่ผ่านกระบวนการให้ความร้อน 200 องศาเซลเซียสซึ่งสารที่ได้จะมีลักษณะเป็นผงสีขาวขนาดเล็ก มีรูปแบบการเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์ของแคลเซียมไนเตรตเตตระไฮเดรต สอดคล้องกับงานวิจัยของ Ming-Fa Hsieh และคณะ [113] ซึ่งได้ทำการนำแคลเซียมไนเตรตเตตระไฮเดรต มาเผาด้วยอุณหภูมิในช่วง 200-650 องศาเซลเซียส ซึ่งรูปแบบการเลี้ยวเบนจะมีลักษณะเป็นลักษณะเป็นระนาบฐานกว้าง แสดงเป็นลักษณะออสัญฐาน โดยยังไม่เกิดระนาบการเลี้ยวเบนของแคลเซียมออกไซด์ (CaO)

การวิเคราะห์สมบัติทางโครงสร้างของแคลเซียมคอปเปอร์ไททาเนต ( $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ ) ภายใต้เงื่อนไขภายใต้เงื่อนไขการเปลี่ยนแปลงอัตราส่วนของ Ca :  $\text{Cu}_3\text{Ti}_4(\text{n})$  0.75:1 (ข) 1:1 และ (ค) 1.25:1 แสดงดังรูปที่ 4.108 โดยอุณหภูมิที่ใช้ในการเผาเพื่อการศึกษาผลกระทบโครงสร้างของแคลเซียมคอปเปอร์ไททาเนต 1000 องศาเซลเซียส 2 ชั่วโมง (ก) พบว่าที่อัตราส่วนปริมาณ 0.75:1 ปรากฏระนาบของไททานเนียมไดออกไซด์ที่มีเฟสรูไทล์ (แสดงด้วยสัญลักษณ์ ▲) คอปเปอร์ออกไซด์(แสดงด้วยสัญลักษณ์ ●) และแคลเซียมไททาเนต (แสดงด้วยสัญลักษณ์ ◆) เนื่องจากเกิดจากปฏิกิริยาระหว่างสารตั้งต้นในอัตราส่วนที่ยังไม่พอเหมาะสมควรที่ทำให้การเกิดผลึกของสารแคลเซียมคอปเปอร์ไททาเนตเพียงอย่างเดียวทำให้เกิดระนาบอื่นๆด้วยพบว่าที่อัตราส่วนปริมาณ 1:1 ปรากฏรูปแบบการเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์ที่ตำแหน่งมุม  $2\theta = 29.71^\circ, 34.41^\circ, 38.59^\circ, 42.47^\circ, 46.02^\circ, 49.38^\circ, 61.50^\circ,$  และ  $72.32^\circ$  สัมพันธ์กับระนาบเลี้ยวเบน (211) (220) (310) (222) (321) (400) (442) และ (440) ตามลำดับ (Reference Pattern : 01-075-288) ซึ่งระนาบของสารแคลเซียมคอปเปอร์ไททาเนต (แสดงด้วยสัญลักษณ์ \*) มีลักษณะโครงสร้างเป็นแบบเพอโรฟสไกต์คิวบิก [114]

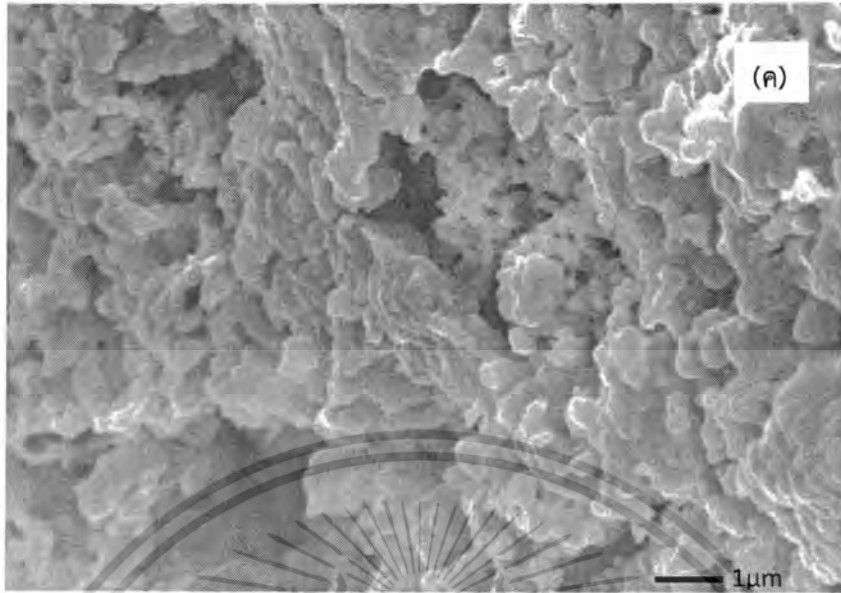
จากการวิเคราะห์ด้วยเครื่องวิเคราะห์การเลี้ยวเบนรังสีเอ็กซ์สามารถคำนวณขนาดของผลึกได้จากสมการ Scherrer's formula ดังสมการ ขนาดผลึกของสารแคลเซียมคอปเปอร์ไททาเนตที่คำนวณได้เฉลี่ย 75 นาโนเมตรซึ่งผลดังกล่าวมีความสอดคล้องกับงานวิจัยอื่น เช่น Jesurani S. และคณะ [114] ได้ศึกษาการเตรียมอนุภาคนาโนแคลเซียมคอปเปอร์ไททาเนตด้วยวิธีโซลเจล ผลการศึกษาสมบัติทางโครงสร้างของรังสีเอ็กซ์ พบว่า ที่อุณหภูมิสูงกว่า 950 องศาเซลเซียส มีลักษณะความเป็นผลึกที่สมบูรณ์ และขนาดของผลึกได้จากการคำนวณ ประมาณ 65 – 75 นาโนเมตรนอกจากนี้กลุ่มวิจัยของ Jianjun Liu และคณะ [115] ได้ศึกษาการสังเคราะห์แคลเซียมคอปเปอร์ไททาเนตด้วยวิธีการเผาไหม้ พบว่า สารที่สังเคราะห์ได้จะมีค่าไดอิเล็กทริกในปริมาณที่สูงมาก ซึ่งผลการวิเคราะห์เหล่านี้มีผลสอดคล้องกับการวิเคราะห์โครงสร้างของแคลเซียมคอปเปอร์ไททาเนต

**4.10.4.2 ผลการวิเคราะห์สมบัติทางพื้นผิวของสารแคลเซียมคอปเปอร์ไททาเนตที่สังเคราะห์ด้วยวิธีการใช้คลื่นเสียงช่วย ด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบเลือนกราดภายใต้เงื่อนไขการเปลี่ยนแปลงปริมาณการเจือแคลเซียม**



รูปที่ 4.109 ภาพถ่ายลักษณะทางพื้นผิวของแคลเซียมคอปเปอร์ไททาเนตภายใต้เงื่อนไขการเปลี่ยนแปลงปริมาณการเจือแคลเซียมในอัตราส่วนของ  $\text{Ca}:\text{Cu}_3\text{Ti}_4$  (ก) 0.75:1 (ข) 1:1 และ (ค) 1.25:1 ที่อุณหภูมิ 1000 องศาเซลเซียส

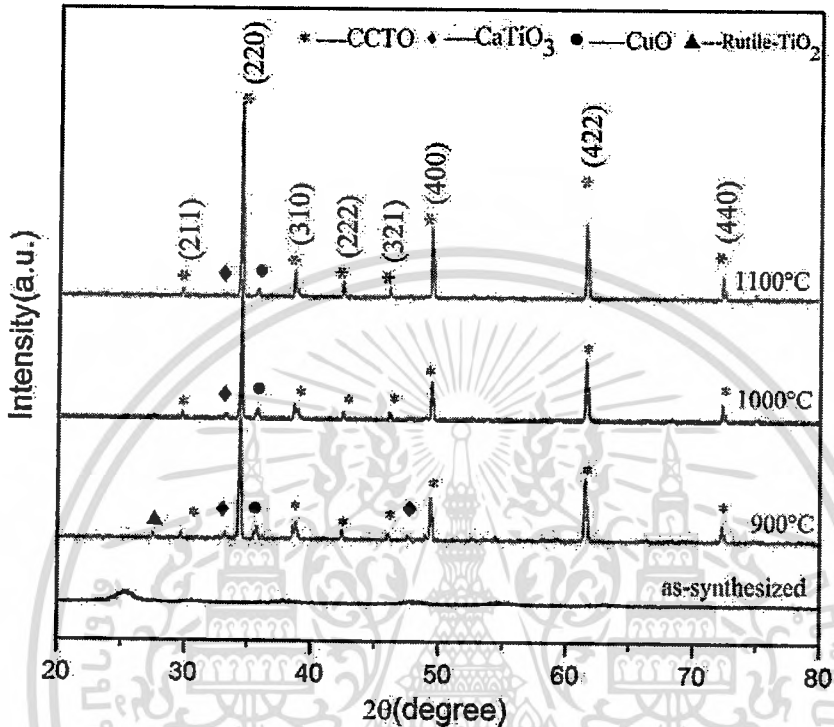
เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้



รูปที่ 4.109 (ต่อ) ภาพถ่ายลักษณะทางพื้นผิวของแคลเซียมคอปเปอร์ไททาเนตภายใต้เงื่อนไขการเปลี่ยนแปลงปริมาณการเจือแคลเซียมในอัตราส่วนของ  $\text{Ca}:\text{Cu}_3\text{Ti}_4$  (ก) 0.75:1 (ข) 1:1 และ (ค) 1.25:1 ที่อุณหภูมิ 1000 องศาเซลเซียส

จากภาพถ่ายลักษณะทางพื้นผิวของแคลเซียมคอปเปอร์ไททาเนตในอัตราส่วนของ  $\text{Ca}:\text{Cu}_3\text{Ti}_4$  (ก) 0.75:1 (ข) 1:1 และ (ค) 1.25:1 ด้วยการเผาอุณหภูมิ 1000 องศาเซลเซียสตามลำดับ แสดงดังรูปที่ 4.109 พบว่าผงของแคลเซียมคอปเปอร์ไททาเนตพื้นผิวมีลักษณะอนุภาคค่อนข้างทรงกลมขนาดเล็ก เกาะรวมตัวกันโดยขนาดของอนุภาคเฉลี่ย 300 - 500 นาโนเมตร ซึ่งสัมพันธ์กับผลการวิเคราะห์ด้วยเครื่องวัดการเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์ ซึ่งอัตราส่วนในการเตรียมสารตั้งต้นมีปริมาณที่แตกต่างกันเพียงเล็กน้อยภาพถ่ายลักษณะทางพื้นผิวของสารแคลเซียมคอปเปอร์ไททาเนตจึงมีลักษณะที่ใกล้เคียงกัน [116]

4.10.4.3 ผลการวิเคราะห์สมบัติทางโครงสร้างด้วยเครื่องวิเคราะห์การเลี้ยวเบนรังสีเอ็กซ์ของแคลเซียมคอปเปอร์ไททาเนตที่สังเคราะห์ด้วยวิธีการใช้คลื่นเสียงภายใต้เงื่อนไขการเปลี่ยนแปลงอุณหภูมิการเผา

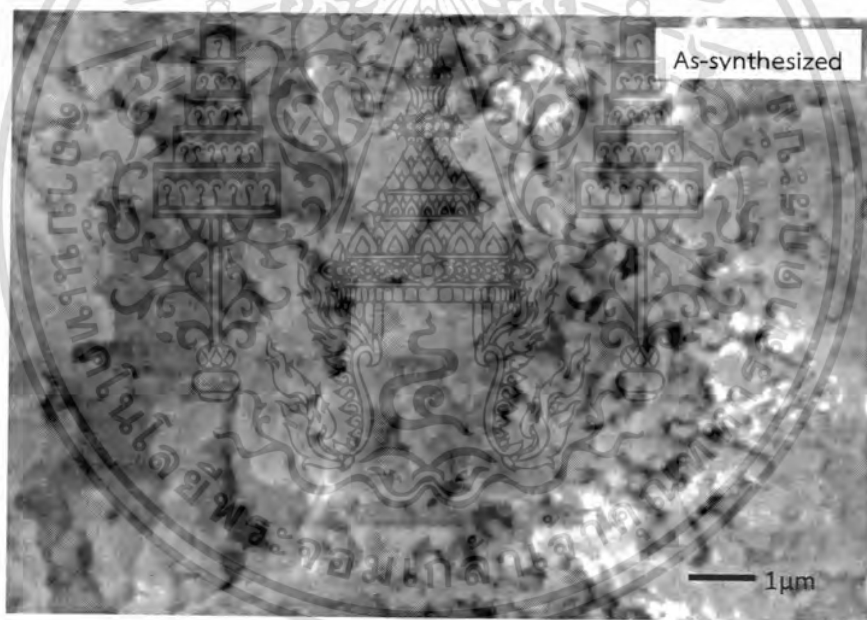


รูปที่ 4.110 กราฟการวิเคราะห์สมบัติทางโครงสร้างด้วยรังสีเอ็กซ์ของแคลเซียมคอปเปอร์ไททาเนตภายใต้เงื่อนไขการเปลี่ยนแปลงอุณหภูมิการเผา เป็นเวลา 2 ชั่วโมง

การวิเคราะห์สมบัติทางโครงสร้างของแคลเซียมคอปเปอร์ไททาเนต ( $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ ) ภายใต้เงื่อนไขภายใต้เงื่อนไขการเผาด้วยอุณหภูมิต่างๆเป็นเวลา 2 ชั่วโมงแสดงดังรูปที่ 4.110 พบว่าสารที่สังเคราะห์ได้ก่อนเผา ไม่สามารถตรวจพบลักษณะโครงสร้างของสารแคลเซียมคอปเปอร์ไททาเนตเนื่องจากพลังงานความร้อนที่ไม่เพียงพอทำให้ผลึกไม่สามารถการจัดเรียงตัวสมบูรณ์ เมื่อเผาที่อุณหภูมิ 900 องศาเซลเซียส พบรูปแบบการเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์ของไททาเนียมไดออกไซด์ คอปเปอร์ออกไซด์ และแคลเซียมไททาเนตเมื่อเพิ่มอุณหภูมิที่ 1000 – 1100 องศาเซลเซียสพบรูปแบบการเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์ที่ตำแหน่งมุม  $2\theta = 34.41^\circ$  ที่ชัดเจนมากขึ้น และพบรูปแบบการเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์ที่ตำแหน่งมุม  $2\theta = 29.71^\circ, 34.41^\circ, 38.59^\circ, 42.47^\circ, 46.02^\circ, 49.38^\circ, 61.50^\circ,$  และ  $72.32^\circ$  สัมพันธ์กับระนาบเลี้ยวเบน (211) (220) (310) (222) (321) (400) (442) และ (440) ตามลำดับ ระบุได้ว่าการก่อตัวเป็นผลึกของแคลเซียมคอปเปอร์ไททาเนต ซึ่งมีลักษณะโครงสร้างแบบเพอรอฟสไกต์คิวบิก [117] เนื่องจากได้รับพลังงานความร้อนมากขึ้นส่งผลต่อการก่อตัวเป็นผลึก และเมื่ออุณหภูมิสูงขึ้นเฟสต่างๆของ ไททาเนียมไดออกไซด์ คอปเปอร์ออกไซด์ และแคลเซียมไททาเนตจะลดลงเกิดเป็นโครงสร้างของผลึกแคลเซียมคอปเปอร์ไททาเนตที่สมบูรณ์ขึ้น จากการวิเคราะห์ด้วยเครื่องวิเคราะห์เอกซเรย์เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไมอนุญาตให้นำไปเผยแพร่ภายนอกได้ ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

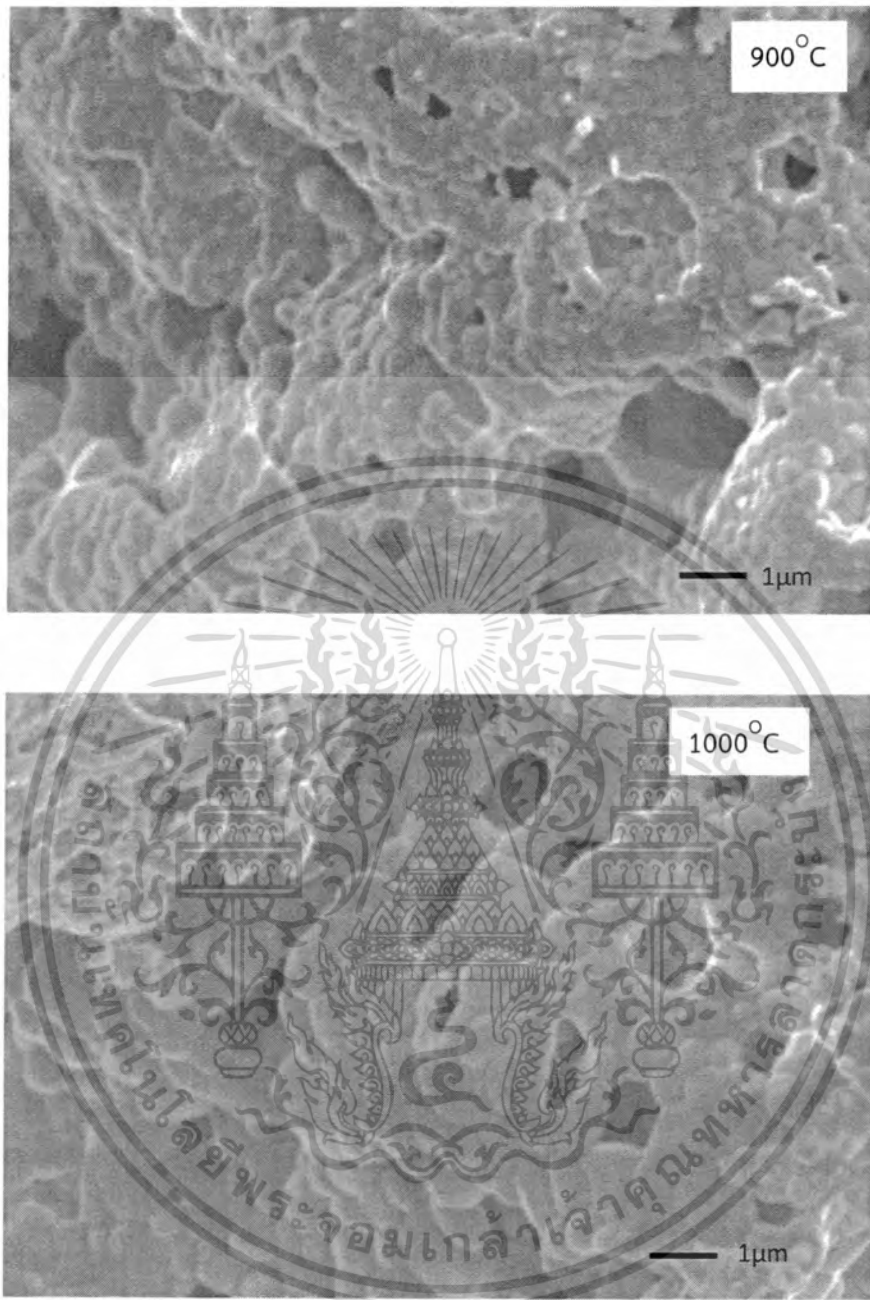
การเลี้ยวเบนรังสีเอ็กซ์สามารถคำนวณขนาดของผลึกได้จากสมการ Scherrer's formula ขนาดผลึกของสารแคลเซียมคอปเปอร์ไททาเนตที่คำนวณได้เฉลี่ย 70-80 นาโนเมตรซึ่งผลดังกล่าวมีความสอดคล้องกับงานวิจัยอื่นๆ เช่น X. H. Zheng และคณะ [118] ได้ศึกษาการก่อตัวของสารแคลเซียมคอปเปอร์ไททาเนต จากสาร แคลเซียมไททาเนตคอปเปอร์ออกไซด์ และไททาเนียมไดออกไซด์ ด้วยวิธี Solid state reaction พบว่า เกิดการฟอร์มตัวเป็นสารแคลเซียมคอปเปอร์ไททาเนต ด้วยการเผาที่อุณหภูมิ 1200 องศาเซลเซียส และมีค่าไดอิเล็กทริกสูงมาก

4.10.4.4 ผลการวิเคราะห์สมบัติทางพื้นผิวของไททาเนียมไดออกไซด์ที่เจือด้วยคอปเปอร์ออกไซด์ที่สังเคราะห์ด้วยวิธีการใช้คลื่นเสียงช่วย ด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบเลือนกราด ภายใต้เงื่อนไขการเปลี่ยนแปลงอุณหภูมิการเผา



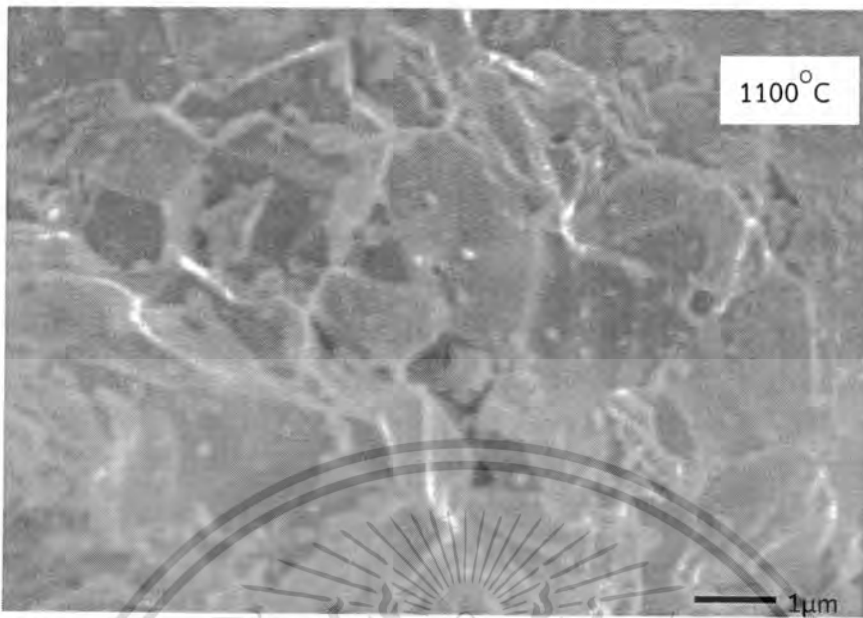
รูปที่ 4.111 ภาพถ่ายลักษณะทางพื้นผิวของสารแคลเซียมคอปเปอร์ไททาเนต ภายใต้เงื่อนไขการเผาด้วยอุณหภูมิต่างๆเป็นเวลา 2 ชั่วโมง

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้



รูปที่ 4.111 (ต่อ) ภาพถ่ายลักษณะทางพื้นผิวของสารเคลือบเซรามิกคอปเปอร์โททานต์ ภายใต้เงื่อนไข ภายใต้เงื่อนไขการเผาด้วยอุณหภูมิต่างๆเป็นเวลา 2 ชั่วโมง

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

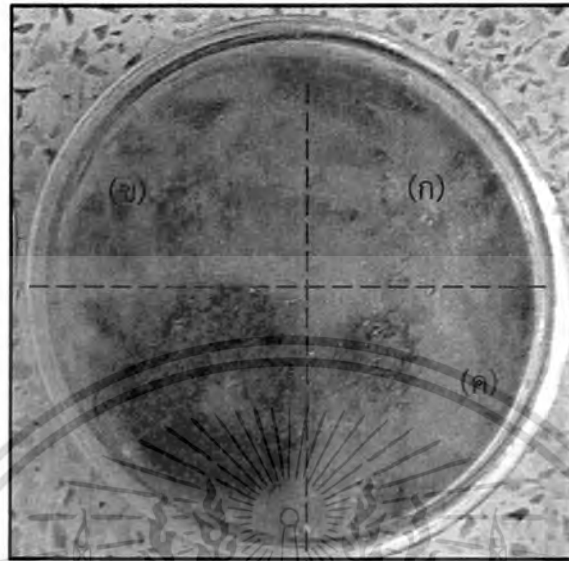


รูปที่ 4.111 (ต่อ) ภาพถ่ายลักษณะทางพื้นผิวของสารเคลือบเซียมคอปเปอร์โททานเนต ภายใต้เงื่อนไขการเผาด้วยอุณหภูมิต่างๆเป็นเวลา 2 ชั่วโมง

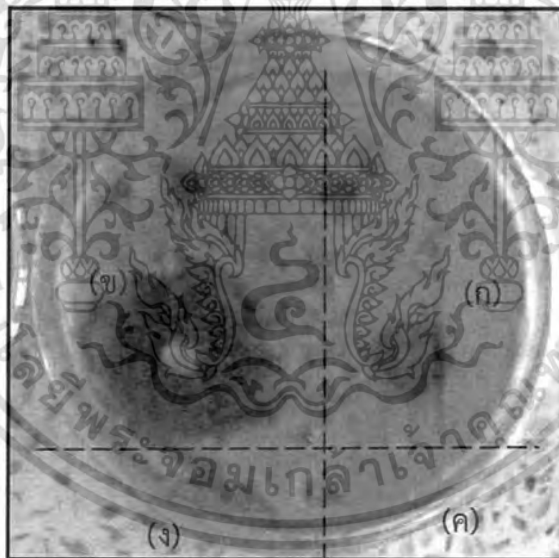
จากภาพถ่ายลักษณะทางพื้นผิวของสารเคลือบเซียมคอปเปอร์โททานเนตภายใต้เงื่อนไขการเผาด้วยอุณหภูมิต่างๆเป็นเวลา 2 ชั่วโมงแสดงดังรูปที่ 4.111 สังเกตได้ว่าสารที่สังเคราะห์ได้ก่อนเผา 1000 องศาเซลเซียสพื้นผิวมีลักษณะเป็นรูพรุน โดยขนาดของเกรนเฉลี่ย 500 นาโนเมตร และเมื่ออุณหภูมิ 1100 องศาเซลเซียสมีลักษณะพื้นผิวการเกิดเกรนขึ้น โดยขนาดของเกรนเฉลี่ย 0.5 -1.5 ไมโครเมตรซึ่งสัมพันธ์กับการวิเคราะห์ด้วยเครื่องวัดการเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์ โดยเมื่อได้รับพลังงานความร้อนมากขึ้น ส่งผลต่อการรวมตัวเป็นโครงสร้างของสารเคลือบเซียมคอปเปอร์โททานเนต มีขนาดใหญ่ขึ้น [119]

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

4.10.5 การประยุกต์ใช้สารคอปเปอร์ออกไซด์ที่สังเคราะห์ด้วยวิธีการใช้คลื่นเสียงช่วย เพื่อการยับยั้งเชื้อรา Trichoderma



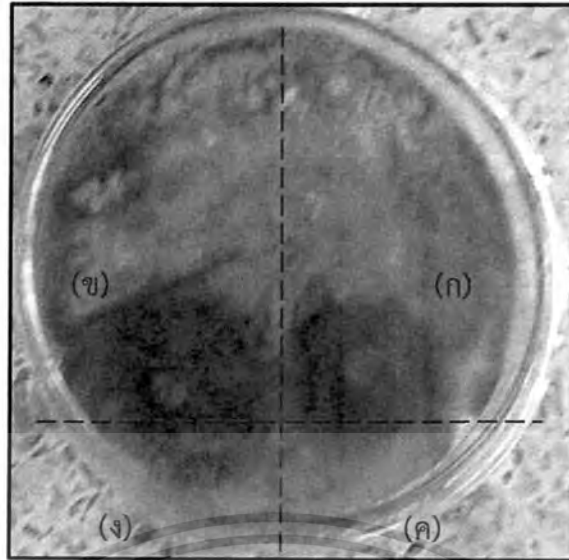
0°C



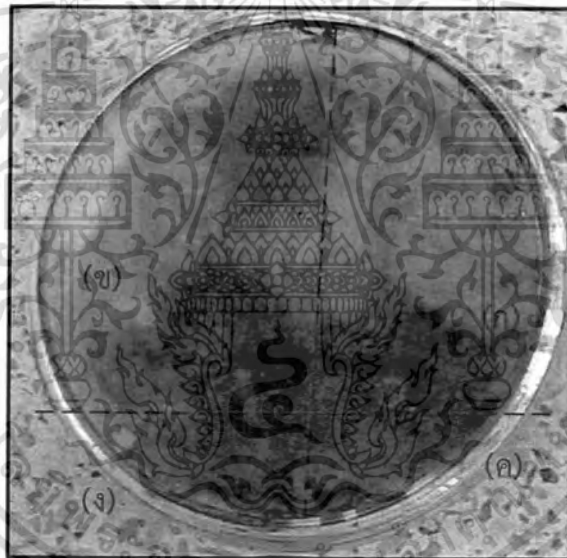
400°C

รูปที่ 4.112 ภาพการยับยั้งเชื้อรา Trichoderma บนอาหารเลี้ยงเชื้อ PDA อายุ 4 วัน ที่อุณหภูมิ 30 องศาเซลเซียส ทดสอบโดยสารคอปเปอร์ออกไซด์เผาที่อุณหภูมิต่างๆ ความเข้มข้น; (ก) 0 กรัม/ลิตร (ข) 0.01 กรัม/ลิตร (ค) 0.1กรัม/ลิตร (ง ) 1 กรัม/ลิตร

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้



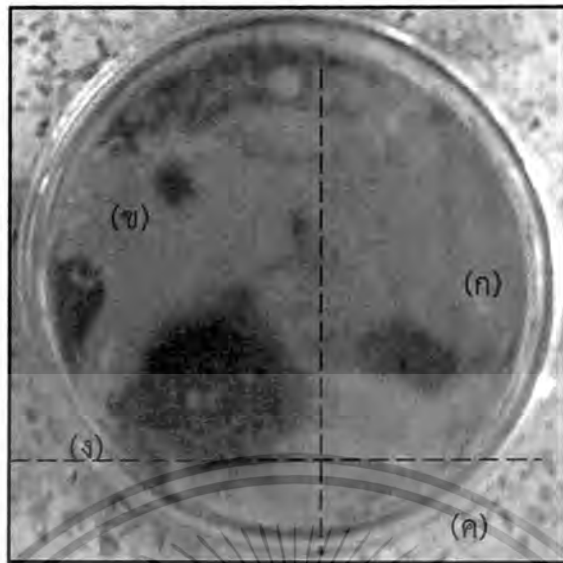
500°C



600°C

รูปที่ 4.112 (ต่อ) ภาพการยับยั้งเชื้อรา *Trichoderma* บนอาหารเลี้ยงเชื้อ PDA อายุ 4 วัน ที่  
 อุณหภูมิ 30 องศาเซลเซียส ทดสอบโดยสารคอปเปอร์ออกไซด์เผาที่อุณหภูมิต่างๆ ความเข้มข้น; (ก)  
 0 กรัม/ลิตร (ข) 0.01 กรัม/ลิตร (ค) 0.1กรัม/ลิตร (ง) 1 กรัม/ลิตร

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า  
 ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้



รูปที่ 4.112 (ต่อ) ภาพการยับยั้งเชื้อรา *Trichoderma* บนอาหารเลี้ยงเชื้อ PDA อายุ 4 วัน ที่อุณหภูมิ 30 องศาเซลเซียส ทดสอบโดยสารคอปเปอร์ออกไซด์เผาที่อุณหภูมิต่างๆ ความเข้มข้น; (ก) 0 กรัม/ลิตร (ข) 0.01 กรัม/ลิตร (ค) 0.1 กรัม/ลิตร (ง) 1 กรัม/ลิตร

ตารางที่ 4.30 ผลการยับยั้งเชื้อรา *Trichoderma* โดยสารคอปเปอร์ออกไซด์ที่ความเข้มข้นต่างๆ

สารคอปเปอร์ออกไซด์ที่เผาด้วยอุณหภูมิต่างๆ (องศาเซลเซียส)	ขนาดบริเวณของการยับยั้งการเจริญเติบโตของเชื้อรา <i>Trichoderma</i> เฉลี่ย 3 ครั้ง (ซม <sup>2</sup> )			
	0 กรัม/ลิตร	0.01 กรัม/ลิตร	0.1 กรัม/ลิตร	1 กรัม/ลิตร
0	0	0	0.8	2.6
400	0	0.5	0.8	2.4
500	0	0.5	1.8	2.6
600	0	0.8	2.5	3.8
700	0	0.5	0.9	1.3

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้าไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

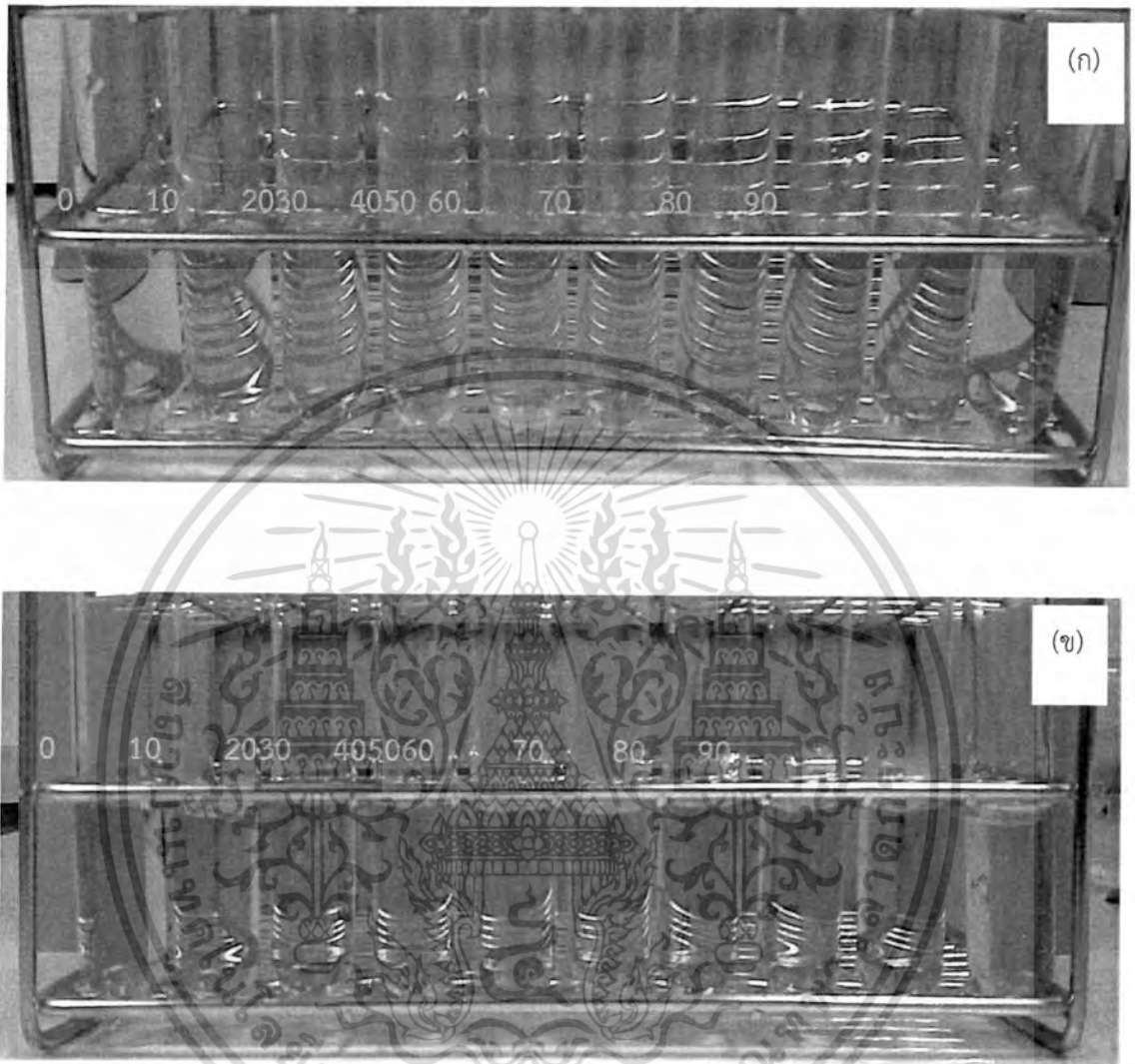
จากการทดลองการยับยั้งการเจริญเติบโตของเชื้อรา *Trichoderma* ใช้สารคอปเปอร์ออกไซด์ที่สังเคราะห์ด้วยวิธีการใช้คลื่นเสียงช่วยโดยปริมาณของสารคอปเปอร์ออกไซด์ในอัตราส่วน 0, 0.01, 0.1 และ 1 กรัมต่อน้ำ 1 ลิตร การทดลองนี้สนใจผลการยับยั้งเชื้อราในอัตราส่วนต่างๆ ดังตารางที่ 4.30 พบว่าที่อัตราส่วน 0 กรัม ต่อน้ำ 1 ลิตรของสารคอปเปอร์ออกไซด์ที่เผาด้วยอุณหภูมิต่างๆ เชื้อราเกิดการเจริญเติบโตทั่วบริเวณ ไม่สามารถยับยั้งเชื้อราได้ เมื่อใช้ปริมาณสารคอปเปอร์ออกไซด์ในอัตราส่วน 0.01 กรัม ต่อน้ำ 1 ลิตร ของสารคอปเปอร์ออกไซด์ที่เผาด้วยอุณหภูมิต่างๆ พบว่าเกิดบริเวณที่มีการยับยั้งเชื้อราเพียงเล็กน้อย ซึ่งในปริมาณของสารที่ใช้มีปริมาณน้อยจะส่งให้เกิดการยับยั้งเชื้อราได้ไม่ดีเท่าที่ควร แต่หากใส่ปริมาณของสารในอัตราส่วน 1 กรัม ต่อน้ำ 1 ลิตรของสารคอปเปอร์ออกไซด์ที่เผาด้วยอุณหภูมิต่างๆ เพิ่มมากขึ้นจะทำให้บริเวณการยับยั้งเชื้อราได้ดียิ่งขึ้น และลักษณะของสารคอปเปอร์ออกไซด์ที่เผาด้วยอุณหภูมิต่างๆ สังเกตเห็นว่าที่อุณหภูมิการเผาที่อุณหภูมิ 600 องศาเซลเซียส การยับยั้งเชื้อราก็เห็นผลในการยับยั้งที่ดีที่สุด เนื่องมาจากคอปเปอร์ออกไซด์เข้าไปจับกับองค์ประกอบของโครงสร้างของเชื้อราที่บริเวณของผนังเซลล์ทำให้เกิดการยับยั้งการงอกของสปอร์ หรือสารคอปเปอร์ออกไซด์จะซึมผ่านเข้าไปทางผนังเซลล์ และไปกระตุ้นให้องค์ประกอบทางเคมีใน ไซโตพลาสซึม ลดความแข็งแรงทำให้ผนังเซลล์แตก และทำให้เกิดรอยร้าวเกิดการสูญเสียแร่ธาตุซึ่งทำให้เซลล์ตายในที่สุดซึ่งเชื้อราไม่สามารถสังเคราะห์อาหารขึ้นมาเองได้ จึงทำให้เซลล์เชื้อราขาดความสมบูรณ์และตายในที่สุด อย่างไรก็ตามเมื่ออุณหภูมิในการเผาที่อุณหภูมิ 700 องศาเซลเซียสทำให้ผลการยับยั้งเชื้อราลดลง ซึ่งขนาดการก่อตัวของผลึกของคอปเปอร์ออกไซด์มีขนาดใหญ่ขึ้น ซึ่งสัมพันธ์กับการวิเคราะห์ด้วยเครื่องวัดการเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์ ซึ่งมีขนาดของอนุภาคผลึกที่ไม่เหมาะสมในการยับยั้งเชื้อราได้ [107]

ปัจจัยที่มีผลต่อการยับยั้งการเจริญเติบโตของเชื้อรามีหลายอย่างเช่นความชื้นในอากาศ อุณหภูมิ แสงสว่าง ซึ่งผลการทดลองดังกล่าวมีความสอดคล้องกับงานวิจัยอื่นๆ เช่น Jeyaraman Ramyadevi และ คณะ [120] ได้ศึกษาการสังเคราะห์อนุภาคนาโนของคอปเปอร์ออกไซด์ เพื่อใช้ในการยับยั้งเชื้อราต่างๆ เช่น *Aspergillus flavus*, *Aspergillus niger* และ *Candida albicans* ในกลุ่มวิจัยของ Muthu K Kathiravan และ คณะ [121] ศึกษาการยับยั้งเชื้อราในชนิดต่างๆ สารบางอย่างมีผลในการยับยั้งการสังเคราะห์ DNA และ RNA โดยสารนั้นจะไปขัดขวางการสร้างหน่วยพื้นฐานของกรดนิวคลีอิก นอกจากนี้กลุ่มงานวิจัยของ M. Shamshi Hassan และ คณะ [104] ได้ศึกษาลักษณะทางโครงสร้างของคอปเปอร์ออกไซด์ และขนาดอนุภาคของคอปเปอร์ออกไซด์ที่ส่งผลในการยับยั้งเชื้อราโดยการแทรกเข้าไปภายในเซลล์และเซลล์ตายในที่สุด

#### 4.10.6 การประยุกต์ใช้สารไททาเนียมไดออกไซด์ และไททาเนียมไดออกไซด์ที่เจือด้วยคอปเปอร์สังเคราะห์ด้วยวิธีการใช้คลื่นเสียงช่วย เพื่อเป็นตัวเร่งปฏิกิริยาทางแสงในการย่อยสลายสีย้อม Rhodamine B

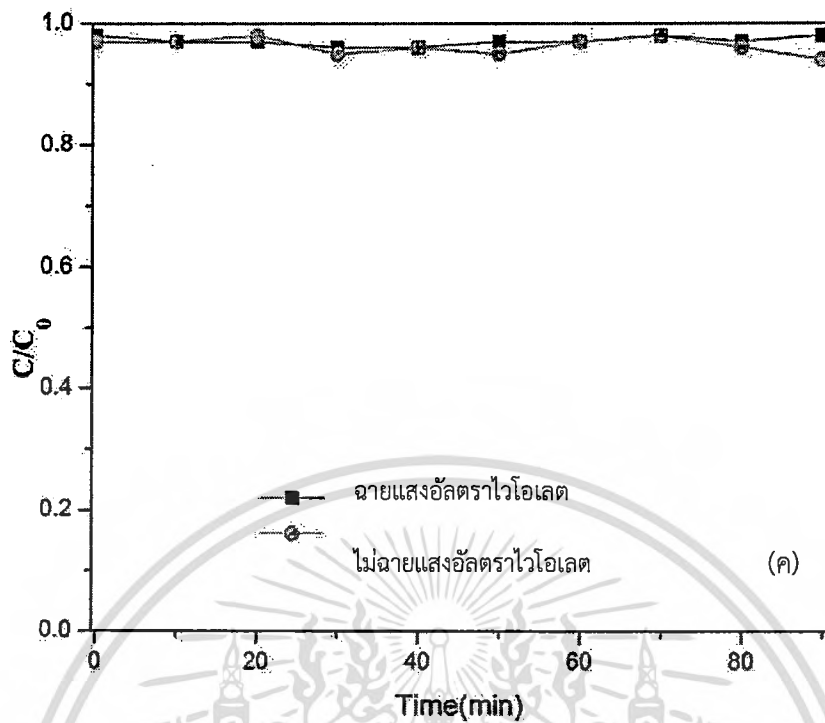
เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

4.10.6.1 การทดสอบการย่อยสลายสีย้อม Rhodamine B ภายใต้การฉายแสงอัลตราไวโอเล็ต และ ไม่ฉายแสงอัลตราไวโอเล็ต



รูปที่ 4.113 ภาพสารละลาย RbB ณ. เวลาต่างๆ (ก) ฉายแสงอัลตราไวโอเล็ต, (ข) ไม่ฉายแสงอัลตราไวโอเล็ต (ค) ความสัมพันธ์อัตราส่วนความเข้มข้น  $C/C_0$  ของสีย้อม Rhodamine B ณ. เวลาต่างๆในการฉายแสงอัลตราไวโอเล็ต และไม่ฉายแสงอัลตราไวโอเล็ต

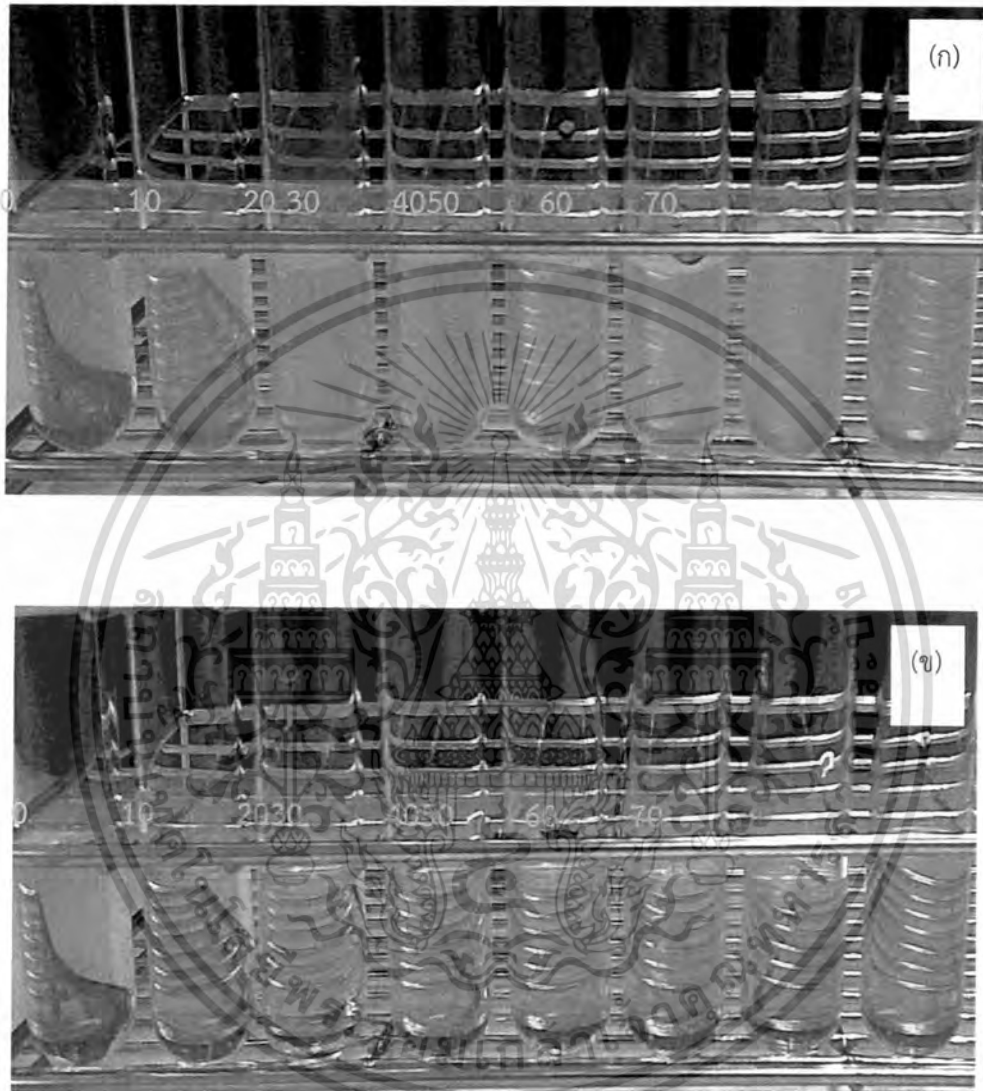
เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้



รูปที่ 4.113 (ต่อ) ภาพสารละลาย RbB ณ. เวลาต่างๆ (ก) ฉายแสงอัลตราไวโอเล็ต, (ข) ไม่ฉายแสงอัลตราไวโอเล็ต (ค) ความสัมพันธ์อัตราส่วนความเข้มข้น  $C/C_0$  ของสีย้อม Rhodamine B ณ. เวลาต่างๆในการฉายแสงอัลตราไวโอเล็ต และไม่ฉายแสงอัลตราไวโอเล็ต

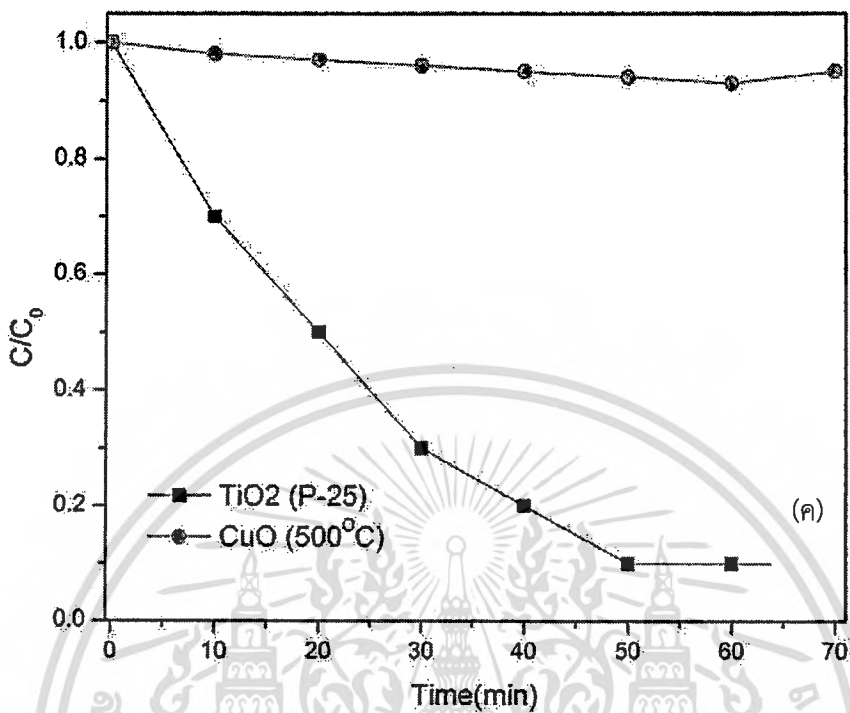
จากการทดสอบปฏิกิริยาการย่อยสลายสีย้อม Rhodamine B โดยใช้เวลาทดสอบเป็นเวลา 90 นาที ทำการทดลองภายใต้การฉายแสงอัลตราไวโอเล็ต และไม่ฉายอัลตราไวโอเล็ตพบว่าการฉายแสงอัลตราไวโอเล็ตเมื่อเวลาผ่านไป 90 นาที สีย้อม Rhodamine B ที่มีสีชมพู และเมื่อทดลองโดยไม่ฉายแสงอัลตราไวโอเล็ต สีย้อม Rhodamine B มีสีชมพูเช่นเดิมดังรูปที่ 4.113 (ก) และ (ข) จากความสัมพันธ์อัตราส่วนความเข้มข้น  $C/C_0$  ของสีย้อม Rhodamine B ณ. เวลาต่างๆไม่สามารถย่อยสลายสีย้อม Rhodamine B ได้แสดงดังรูปที่ 4.113 (ค)

4.10.6.2 การทดสอบการย่อยสลายสีย้อม Rhodamine B โดยใช้ไททาเนียมไดออกไซด์ (P-25) และคอปเปอร์ออกไซด์ (เผาที่อุณหภูมิ 500°C) เพื่อเป็นตัวเร่งปฏิกิริยาทางแสง



รูปที่ 4.114 ภาพถ่ายสีย้อม Rhodamine B ในระยะเวลาต่างๆของสาร (ก) ไททาเนียมไดออกไซด์ (P-25) (ข) คอปเปอร์ออกไซด์ (เผาที่อุณหภูมิ 500°C) (ค) ความสัมพันธ์อัตราส่วนความเข้มข้น  $C/C_0$  ของสีย้อม Rhodamine B ณ เวลาต่างๆในการฉายแสงอัลตราไวโอเล็ต และไม่ฉายแสงอัลตราไวโอเล็ต

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้



รูปที่ 4.114 (ต่อ) ภาพถ่ายสีย้อม Rhodamine B ในระยะเวลาต่างๆของสาร (ก) ไททาเนียมไดออกไซด์ (P-25) (ข) คอปเปอร์ออกไซด์ (เผาที่อุณหภูมิ 500°C) (ค) ความสัมพันธ์อัตราส่วนความเข้มข้น  $C/C_0$  ของสีย้อม Rhodamine B ณ. เวลาต่างๆ

จากการทดลองตัวเร่งปฏิกิริยาทางแสงของสารไททาเนียมไดออกไซด์ (P-25) คอปเปอร์ออกไซด์ (เผาที่อุณหภูมิ 500°C) ในการย่อยสลายสีย้อม Rhodamine B ภายใต้แสงอัลตราไวโอเล็ต แสดงดังรูปที่ 4.114 พบว่าการทำให้สีย้อมย่อยสลายโดยใช้สารไททาเนียมไดออกไซด์ เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาทางแสงในการย่อยสลายสีย้อมจะใช้เวลาประมาณ 50 นาทีภายใต้แสงอัลตราไวโอเล็ต ในขณะที่สารคอปเปอร์ออกไซด์ (เผาที่อุณหภูมิ 500°C) สังเกตเห็นว่าคอปเปอร์ออกไซด์ไม่สามารถเป็นตัวเร่งปฏิกิริยาทางแสงเนื่องจากคอปเปอร์ออกไซด์ มีแถบช่องว่างพลังงาน 1.2 eV ซึ่งแสงที่ใช้ในการทดสอบเป็นแสงอัลตราไวโอเล็ตต้องมีแถบช่องว่างพลังงานที่สูงกว่า จึงทำให้คอปเปอร์ออกไซด์ ไม่สามารถเป็นตัวเร่งปฏิกิริยาทางแสงอัลตราไวโอเล็ตได้

4.10.6.3 การทดสอบการย่อยสลายสีย้อม Rhodamine B โดยใช้สารไททาเนียมไดออกไซด์ และไททาเนียมไดออกไซด์ที่เจือด้วยคอปเปอร์สังเคราะห์ด้วยวิธีการใช้คลื่นเสียงช่วย เพื่อเป็นตัวเร่งปฏิกิริยาทางแสง

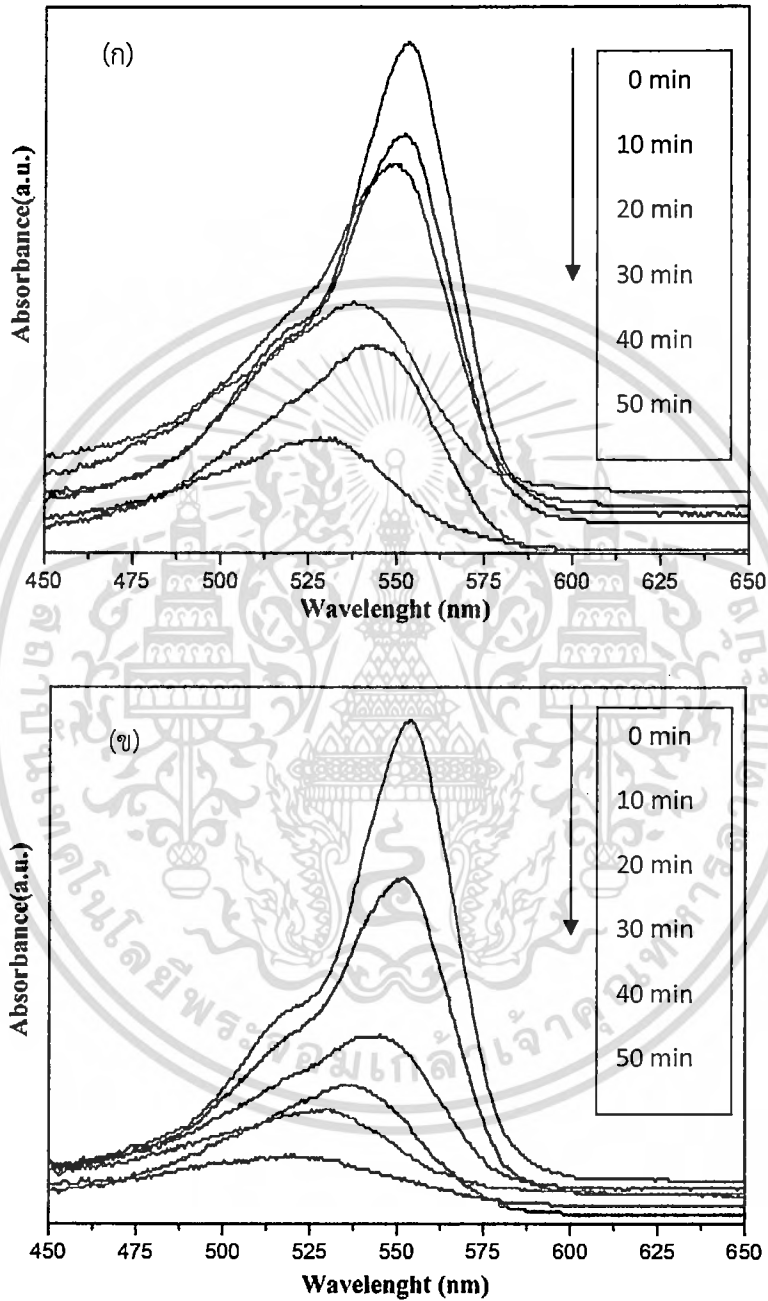


รูปที่ 4.115 ภาพถ่ายสีย้อม Rhodamine B ในระยะเวลาต่างๆของสาร (ก) ไททาเนียมไดออกไซด์ (ข) ไททาเนียมออกไซด์ที่เจือด้วยคอปเปอร์ 1 %

จากการทดลองตัวเร่งปฏิกิริยาทางแสงของสารไททาเนียมไดออกไซด์ และ ไททาเนียมที่เจือด้วยคอปเปอร์ 1 % ในการย่อยสลายสีย้อม Rhodamine B ภายใต้แสงอัลตราไวโอเล็ต แสดงดังรูปที่ 4.115 พบว่าการทำให้สีย้อมย่อยสลายโดยใช้สารไททาเนียมไดออกไซด์ เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาทางแสงในการย่อยสลายสีย้อมจะใช้เวลาประมาณ 90 นาทีภายใต้แสงอัลตราไวโอเล็ตในขณะที่สารไททา

เนียมไดออกไซด์เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้าไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

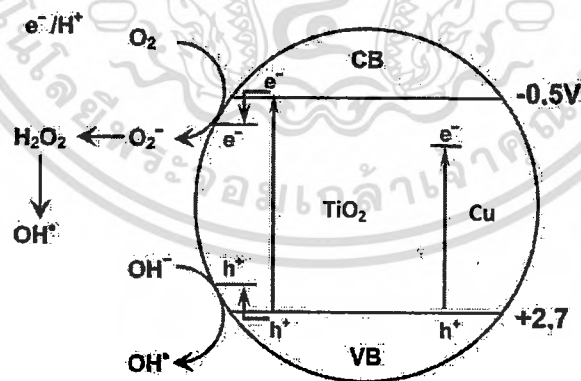
เนียมไดออกไซด์ที่เจือด้วยคอปเปอร์ 1 % จะใช้เวลาในการย่อยสลายสี้อมประมาณ 60 นาที สังเกตเห็นว่าเมื่อทำการเจือคอปเปอร์ ทำให้ไททานเนียมไดออกไซด์เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาทางแสงที่มีประสิทธิภาพเพิ่มขึ้น



รูปที่ 4.116 กราฟการวิเคราะห์สมบัติทางแสงด้วยเครื่องวัดการดูดกลืนแสงของสี้อม Rhodamine B ภายใต้การย่อยสลายด้วยแสงอัลตราไวโอเล็ต (ก) ไททานเนียมไดออกไซด์ (ข) ไททานเนียมไดออกไซด์ที่เจือด้วยคอปเปอร์ 1%

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

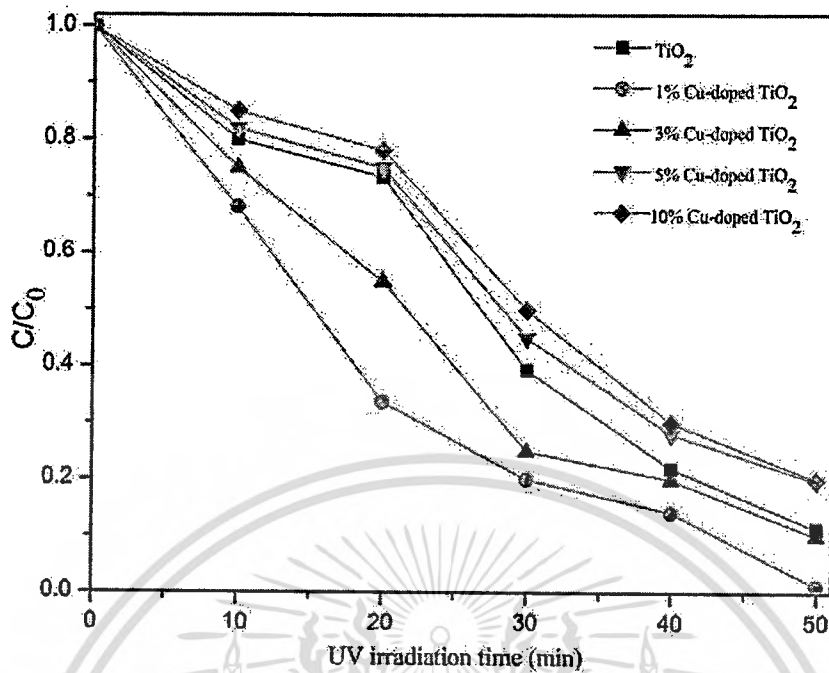
จากการวิเคราะห์สมบัติทางแสงด้วยเครื่องวัดการดูดกลืนแสงของสีย้อม Rhodamine B ภายใต้การย่อยสลายสีย้อม Rhodamine B ด้วยแสงอัลตราไวโอเลต ( $\lambda$ ) ไททาเนียมไดออกไซด์ ( $\chi$ ) ไททาเนียมไดออกไซด์ที่เจือด้วยคอปเปอร์ 1 เปอร์เซ็นต์ แสดงดังรูปที่ 4.116 พบว่าค่าการดูดกลืนแสงที่ใช้สารไททาเนียมเป็นตัวเร่งปฏิกิริยา ที่ความยาวคลื่นที่ 554 นาโนเมตร มีค่าการดูดกลืนของแสงมากที่สุดแสดงให้เห็นว่าสีย้อม Rhodamine B มีปริมาณมากและเมื่อเวลาผ่านไปสังเกตเห็นว่าค่าการดูดกลืนของแสงจะลดลงดังรูป 4.116 โดยปกติไททาเนียมไดออกไซด์จะแสดงความเป็นตัวเร่งปฏิกิริยาได้เมื่อมีแสงมากระตุ้น ซึ่งแสงที่มากระตุ้นจะต้องมีพลังงานเท่ากับหรือมากกว่าช่องว่างพลังงาน โดยไททาเนียมไดออกไซด์มีระดับพลังงานในช่วง 3.2 eV [119] ซึ่งอยู่ในช่วงของแสงอัลตราไวโอเลต และเมื่อทำการเจือคอปเปอร์ 1 เปอร์เซ็นต์ซึ่งอาจทำให้อะตอมของคอปเปอร์เข้าไปแทรกในโครงสร้างของไททาเนียมไดออกไซด์ ทำให้ระดับชั้นคอนดักชันแบนด์ลดลงส่งผลให้ช่องว่างพลังงานแคบลงมีค่าน้อยกว่า 3.2 eV ดังนั้นเมื่อได้รับแสงในช่วงอัลตราไวโอเลตซึ่งมีพลังงานมากกว่าระดับช่องว่างพลังงานของไททาเนียมไดออกไซด์ที่แคบลงอิเล็กตรอนสามารถถูกกระตุ้นเปลี่ยนที่อยู่จากวาเลนซ์แบนด์ไปยังคอนดักชันแบนด์ได้ง่ายขึ้นโดยอิเล็กตรอนสามารถเกิดปฏิกิริยารีดักชันกับสารอินทรีย์ทำให้เกิดการลดออกซิเดชันสเตทเห็นได้จากเมื่อได้รับแสงในช่วงอัลตราไวโอเลตไททาเนียมที่เจือด้วยคอปเปอร์ 1 เปอร์เซ็นต์ ทำให้การสลายตัวของสารละลายสีย้อม Rhodamine B ได้ดีกว่าเมื่อเปรียบเทียบกับไททาเนียมไดออกไซด์ที่ไม่ผ่านการเจือคอปเปอร์ทำให้ในการทดลองตัวเร่งปฏิกิริยาทางแสงความเข้มของสีย้อม Rhodamine B ที่ใช้สารไททาเนียมจะใช้เวลามากกว่าสารไททาเนียมที่เจือด้วยคอปเปอร์ 1 %



รูปที่ 4.117 แบบจำลองการเกิดปฏิกิริยาโฟโตคะตาไลซิสของไททาเนียมไดออกไซด์ที่เจือด้วยคอปเปอร์

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้าไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

เมื่ออนุภาคสารกึ่งตัวนำที่ถูกอนุภาคของแสงซึ่งมีพลังงานเท่ากับหรือสูงกว่าช่องว่างพลังงาน (Eg) ตกกระทบผิวหน้าอนุภาคสารกึ่งตัวนำทำให้อิเล็กตรอนถูกกระตุ้นเปลี่ยนที่อยู่จากวาเลนซ์แบนด์ไปยังคอนดักชันแบนด์ทำให้เกิดสภาวะขาดแคลนอิเล็กตรอนที่วาเลนซ์แบนด์เรียกว่าโฮล (Hole) ส่วนอิเล็กตรอนที่ถูกกระตุ้นไปอยู่ในคอนดักชันแบนด์เมื่อคะตาลีสต์ถูกฉายด้วยแสงอัลตราไวโอเล็ต(UV) จะทำให้เกิดคู่ของอิเล็กตรอน (e-) และโฮล (h+) ซึ่งอิเล็กตรอนและโฮลมีบทบาทในการเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชันรีดักชันโดยอิเล็กตรอนสามารถเกิดปฏิกิริยาการสลายตัวของสารอินทรีย์ได้เมื่อเจืออะตอมของคอปเปอร์เข้าไปในโครงสร้างไททาเนียมไดออกไซด์จะส่งผลต่อการดูดกลืนแสงของไททาเนียมไดออกไซด์ให้มีประสิทธิภาพเพิ่มมากขึ้นเนื่องจากอะตอมของคอปเปอร์ที่เข้าไปแทรกในโครงสร้างของไททาเนียมไดออกไซด์เมื่อมีการเติมคอปเปอร์ลงไปไนไททาเนียมไดออกไซด์ซึ่งเป็นสารกึ่งตัวนำทำให้เกิดอิเล็กตรอนอิสระขึ้นที่เหนือระดับชั้นของวาเลนซ์แบนด์จึงส่งผลให้ช่องว่างพลังงานแคบลง (น้อยกว่า 3.2 eV)โดยปกติไททาเนียมไดออกไซด์มีช่องว่างพลังงานอยู่ที่ 3.2 eV อิเล็กตรอนจึงสามารถถูกกระตุ้นเกิดการเปลี่ยนที่อยู่จากวาเลนซ์แบนด์ไปยังคอนดักชันแบนด์ได้ง่ายขึ้นและเมื่อมีการเจือคอปเปอร์จะส่งผลต่อการเพิ่มประสิทธิภาพการเกิดปฏิกิริยาการสลายตัวของสารอินทรีย์ได้มากขึ้นเนื่องจากไอออนของคอปเปอร์จะมารับอิเล็กตรอนจากชั้นคอนดักชันแบนด์ของไททาเนียมไดออกไซด์ทำให้อิเล็กตรอนเหล่านั้นไม่สามารถกลับลงมาสู่ชั้นวาเลนซ์แบนด์ได้ซึ่งเป็นการลดการเกิดรีคอมบิเนชัน (recombination) เมื่อไอออนของคอปเปอร์ได้รับอิเล็กตรอนไปแล้วจะทำให้สามารถเกิดปฏิกิริยาการสลายตัวของสารอินทรีย์ขึ้นพบว่าไททาเนียมไดออกไซด์ที่ถูกเจือด้วยคอปเปอร์ ทำให้แถบพลังงานต้องห้ามของไททาเนียมไดออกไซด์ลดลงดังนั้นจึงทำให้ประสิทธิภาพในการสลายสารอินทรีย์ของไททาเนียมไดออกไซด์ที่เจือด้วยคอปเปอร์มีประสิทธิภาพที่ดี [122] ดังแสดงรูปที่ 4.117



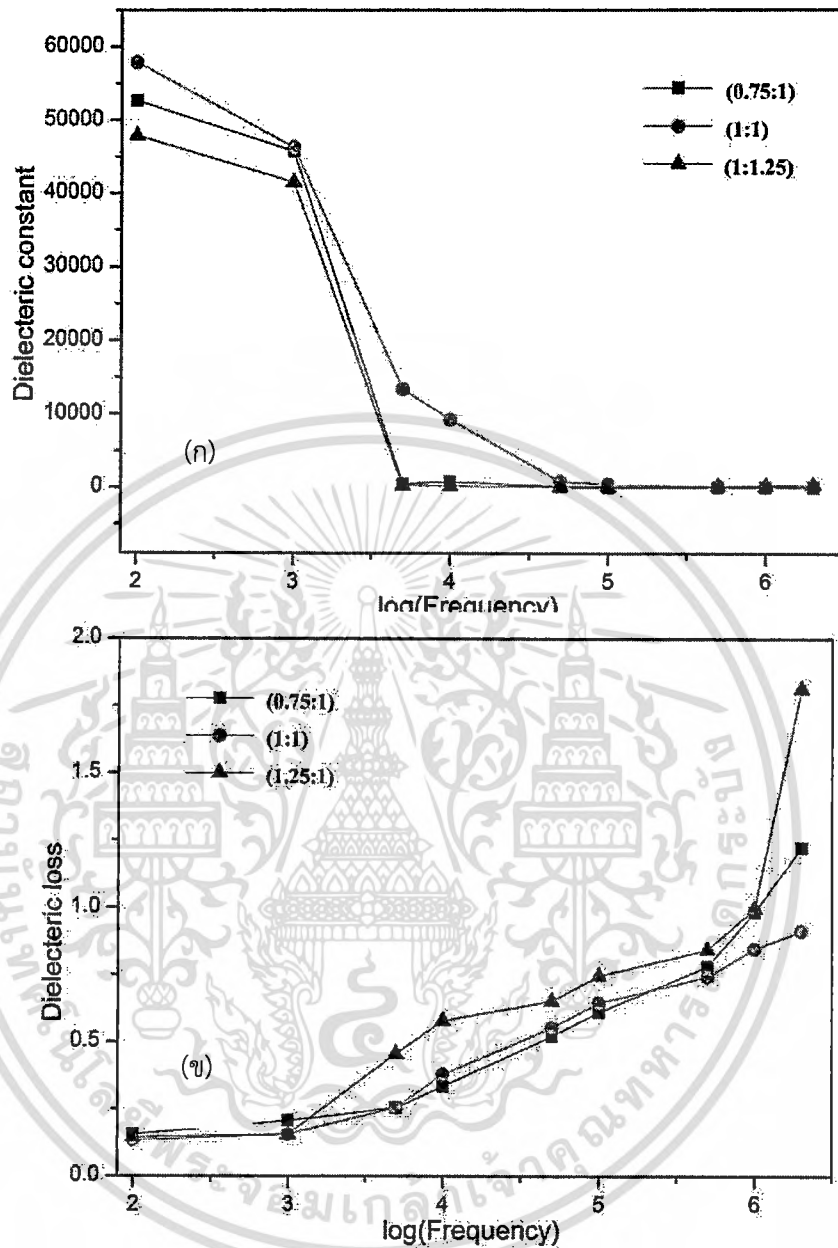
รูปที่ 4.118 ความสัมพันธ์อัตราส่วนความเข้มข้น  $C/C_0$  ของสีย้อม Rhodamine B ภายใต้เงื่อนไขการเปลี่ยนแปลงปริมาณการเจือคอปเปอร์ ปริมาณต่างๆ 1% 3% 5% และ 10% ในระยะเวลาการฉายแสงอัลตราไวโอเล็ตต่างๆ

จากการทดสอบปฏิกิริยาการย่อยสลายสีย้อม Rhodamine B ภายใต้เงื่อนไขการเปลี่ยนแปลงปริมาณการเจือคอปเปอร์ ปริมาณต่างๆ 1% 3% 5% และ 10% โดยใช้เวลาทดสอบในระยะเวลาต่างๆ ภายใต้แสงอัลตราไวโอเล็ต พบว่าปริมาณของสารไททาเนียมไดออกไซด์ที่เจือคอปเปอร์ 1% สามารถทำปฏิกิริยาย่อยสลายสีย้อม Rhodamine B ได้ดีที่สุด แสดงดังรูปที่ 4.118 รองลงมาคือไททาเนียมไดออกไซด์เจือคอปเปอร์ 3 % ต่อมาเป็น ไททาเนียมไดออกไซด์ ไททาเนียมไดออกไซด์เจือคอปเปอร์ 5 % และ 10% ตามลำดับ

#### 4.10.7 การประยุกต์ใช้สารแคลเซียมคอปเปอร์ไททาเนตที่สังเคราะห์ด้วยวิธีการใช้คลื่นเสียงช่วยเป็นสารไดอิเล็กทริก

##### 4.10.7.1 ผลการวิเคราะห์สมบัติทางไดอิเล็กทริกของแคลเซียมคอปเปอร์ไททาเนตภายใต้เงื่อนไขการเปลี่ยนแปลงปริมาณการเจือ

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

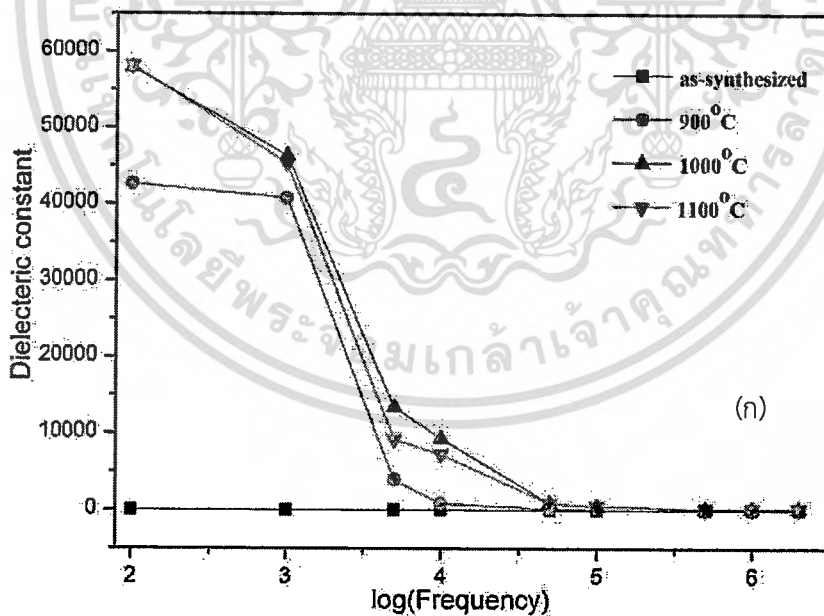


รูปที่ 4.119 กราฟการเปรียบเทียบค่าคงที่ไดอิเล็กทริกและค่าสูญเสียไดอิเล็กทริกของสารแคลเซียมคอปเปอร์ไททาเนตในอัตราส่วนของ  $\text{Ca:Cu}_3\text{Ti}_4$ , (0.75:1) (1:1) และ (1.25:1) ที่อุณหภูมิในการเผา 1000 องศาเซลเซียส (ทดสอบที่อุณหภูมิห้อง)

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

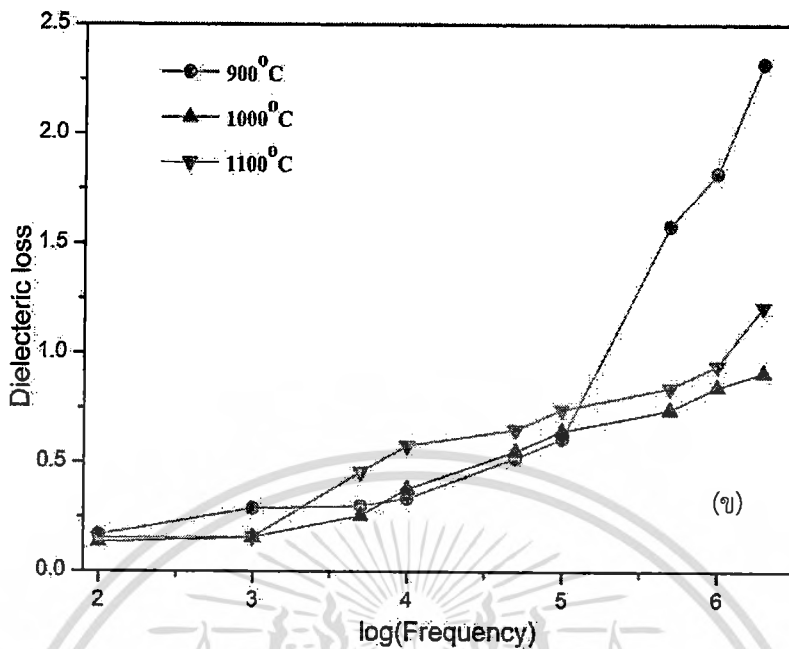
ในงานวิจัยนี้ได้ศึกษาสมบัติทางไดอิเล็กทริกของสารแคลเซียมคอปเปอร์ไททาเนตในอัตราส่วนของCa:Cu<sub>3</sub>Ti<sub>4</sub> (0.75:1) (1:1) และ (1.25:1) ที่อุณหภูมิในการเผา 1000 องศาเซลเซียส (ทดสอบที่อุณหภูมิห้อง) โดยศึกษาการเปลี่ยนแปลงความถี่ของค่าไดอิเล็กทริก และค่าแทนเจนต์ของการสูญเสียทางไดอิเล็กทริก ในช่วงความถี่ 100 Hz ถึง 1 MHz ดังรูปที่ 4.22 (ก) พบว่า ที่อัตราส่วน (1:1) ของสารแคลเซียมคอปเปอร์ไททาเนต มีค่าคงที่ไดอิเล็กทริกสูงมากในช่วงความถี่ 100 Hz ถึง 10 kHz เมื่อความถี่สูงกว่า 10 kHz จะมีค่าลดลงอย่างเฉียบพลัน และที่อัตราส่วน (0.75:1) และ (1.25:1) ของสารแคลเซียมคอปเปอร์ไททาเนต สังเกตเห็นว่ามีค่าน้อยกว่าในอัตราส่วน (1:1) รูปที่ 4.119 (ข) พบว่าและค่าแทนเจนต์ของการสูญเสียทางไดอิเล็กทริกมีค่าลดลงโดยเป็นการตอบสนองที่ตรงข้ามกับค่าคงที่ไดอิเล็กทริก ซึ่งโดยทั่วไปแล้วจะมีการตอบสนองทางไดอิเล็กทริกจะประกอบด้วย 2 ส่วน คือ ส่วนของเกรน และฉนวนระหว่างเกรน โดยที่ไดโพลไฟฟ้าภายในไดอิเล็กทริกถูกกระตุ้น ส่งผลให้ไดโพลไฟฟ้าเกิดการตอบสนองที่สะสมบริเวณขอบระหว่างเกรนทำให้ค่าไดอิเล็กทริกที่ความถี่ต่ำมีค่าสูงมาก [123] ซึ่งเป็นไปตามผลการทดลอง

#### 4.10.7.2 ผลการวิเคราะห์สมบัติทางไดอิเล็กทริกของแคลเซียมคอปเปอร์ไททาเนตภายใต้เงื่อนไขการเปลี่ยนแปลงอุณหภูมิการเผา



รูปที่ 4.120 กราฟการเปรียบเทียบค่าคงที่ไดอิเล็กทริกและค่าสูญเสียไดอิเล็กทริกของสารแคลเซียมคอปเปอร์ไททาเนต ที่อุณหภูมิในการเผาต่างๆ (ทดสอบที่อุณหภูมิห้อง)

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

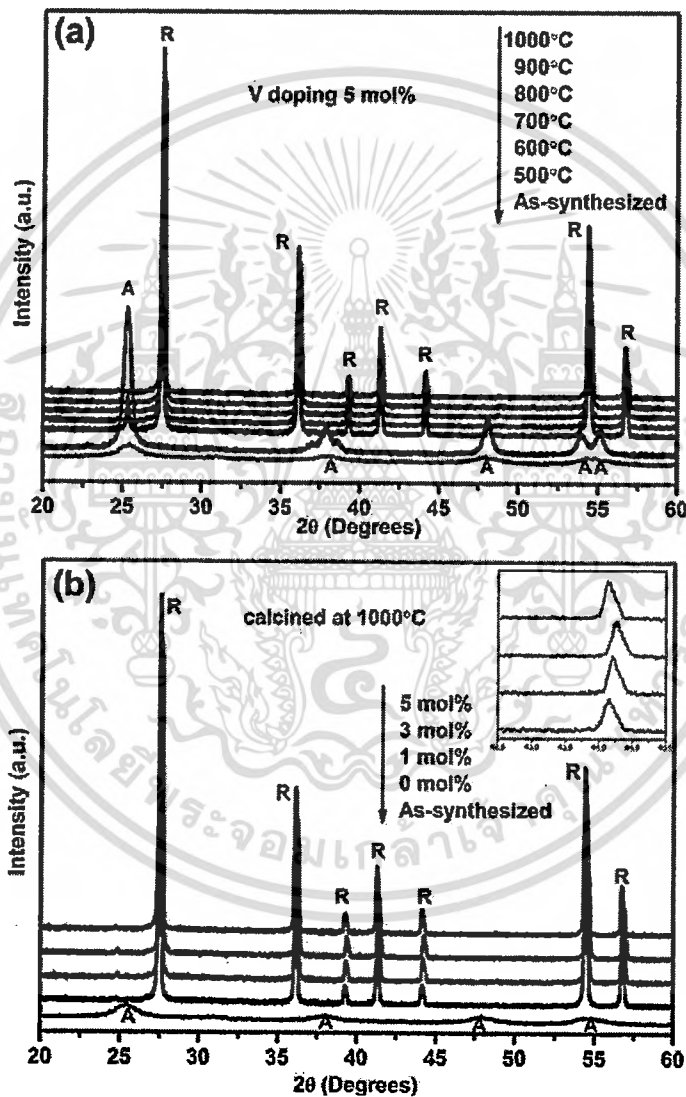


รูปที่ 4.120 (ต่อ) กราฟการเปรียบเทียบค่าคงที่ไดอิเล็กทริกและค่าสูญเสียไดอิเล็กทริกของสารแคลเซียมคอปเปอร์ไททาเนต ที่อุณหภูมิในการเผาต่างๆ (ทดสอบที่อุณหภูมิห้อง)

ในงานวิจัยนี้ได้ศึกษาสมบัติทางไดอิเล็กทริกของสารแคลเซียมคอปเปอร์ไททาเนต ที่อุณหภูมิในการเผาต่างๆ (ทดสอบที่อุณหภูมิห้อง) โดยศึกษาการเปลี่ยนแปลงความถี่ของค่าไดอิเล็กทริก และค่าแทนเจนต์ของการสูญเสียทางไดอิเล็กทริก ในช่วงความถี่ 100 Hz ถึง 1 MHz ดังรูปที่ 4.120 (ก) สังเกตได้ว่าสารที่สังเคราะห์ได้ก่อนเผา ไม่สามารถวัดค่าคงที่ไดอิเล็กทริกได้ และเมื่อเผาอุณหภูมิในช่วง 900 – 1100 องศาเซลเซียสมีค่าคงที่ไดอิเล็กทริกสูงมากในช่วงความถี่ 100 Hz ถึง 10 kHz เมื่อความถี่สูงกว่า 10 kHz จะมีค่าลดลงอย่างเฉียบพลันซึ่งสอดคล้องกับการวิเคราะห์โครงสร้างด้วยรังสีเอ็กซ์และการวิเคราะห์พื้นผิวด้วยกล้องจุลทรรศน์แบบเลือนนград เนื่องจากมีลักษณะโครงสร้างแบบเพอรอฟสไกต์และมีขนาดเกรนที่ใหญ่ รูปที่ 4.120 (ข) พบว่าและค่าแทนเจนต์ของการสูญเสียทางไดอิเล็กทริกมีค่าลดลงโดยเป็นการตอบสนองที่ตรงข้ามกับค่าคงที่ไดอิเล็กทริกโดยสอดคล้องกับงานวิจัยของ F. Amaral และคณะ [124] พบว่า ศึกษาการสังเคราะห์สารแคลเซียมคอปเปอร์ไททาเนตเพื่อให้มีค่าไดอิเล็กทริกที่สูง ในช่วงความถี่ในช่วงต่ำ เมื่อมีความถี่สูงขึ้นค่าไดอิเล็กทริกลดลงเกิดจากไดโพลไฟฟ้าจะไม่มีการตอบสนองทางไดอิเล็กทริกทำให้ค่าคงที่ไดอิเล็กทริกมีค่าลดลงอย่างรวดเร็ว

#### 4.11 การสังเคราะห์อนุภาคนาโนไททาเนียมไดออกไซด์ที่เจือด้วยวานาเดียม (V-doped $\text{TiO}_2$ ) ด้วยวิธีการใช้คลื่นอัลตราโซนิกเข้าร่วม

##### 4.11.1 การสังเคราะห์อนุภาคนาโนไททาเนียมไดออกไซด์ที่เจือด้วยวานาเดียมด้วยวิธีการใช้คลื่นอัลตราโซนิกเข้าร่วม



รูปที่ 4.121 รีจรอยการเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์ของอนุภาคนาโนไททาเนียมไดออกไซด์ที่เจือด้วยวานาเดียม (a) ใช้ข้อมูลหมู่ในการเผาต่างกัน และ (b) ปริมาณการเจือด้วยวานาเดียมต่างกัน

การวิเคราะห์สมบัติทางโครงสร้างด้วยเทคนิคการเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์ของอนุภาคนาโนไททาเนียมไดออกไซด์ที่เจือด้วยวานาเดียมปริมาณ 5 mol% เผาที่อุณหภูมิ 500-1000 องศาเซลเซียส ในบรรยากาศปกติเป็นเวลา 24 ชั่วโมง แสดงในรูปที่ 4.121 (a) จากการวิเคราะห์พบว่า อนุภาคนาโนไททาเนียมไดออกไซด์ที่สังเคราะห์ขึ้นมีโครงสร้างเป็นanatase เมื่ออุณหภูมิเพิ่มขึ้น แต่จะปรับโครงสร้างเป็น rutile เมื่ออุณหภูมิสูงขึ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

ทาเนียมไดออกไซด์ที่เจือด้วยวานาเดียมปริมาณ 5 mol% ก่อนเผาและหลังจากเผาที่อุณหภูมิ 500 องศาเซลเซียส ปรากฏพีคการเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์ที่มุมการเลี้ยวเบน  $2\theta = 25.29^\circ, 37.82^\circ, 48.07^\circ, 53.99^\circ$  และ  $55.12^\circ$  สอดคล้องกับระนาบการเลี้ยวเบน (101), (004), (200), (105) และ (211) ตามลำดับ ซึ่งเป็นระนาบการเลี้ยวเบนที่สอดคล้องกับไททาเนียมไดออกไซด์ที่มีโครงสร้างแบบอะนาเทส [JCPDS89-4921] จากผลการวิเคราะห์ชี้ให้เห็นว่าสามารถสังเคราะห์อนุภาคนาโนไททาเนียมไดออกไซด์ที่มีโครงสร้างแบบอะนาเทสโดยไม่ต้องผ่านการเผาด้วยความร้อน โดยวิธีการใช้คลื่นอัลตราโซนิกเข้าร่วมในกระบวนการสังเคราะห์ด้วยเสียง [125] เนื่องจากในขณะทำการละลายไททาเนียมไอโซพโรพอกไซด์ในน้ำปอลอดประจุจะเกิดหมู่ไฮดรอกซิลที่ไททาเนียมทำให้เกิดไททาเนียมไฮดรอกไซด์ด้วยกระบวนการไฮโรไลซิสและคอนเดนเซชัน ในขณะเดียวกันนั้นเมื่อฉายคลื่นอัลตราโซนิกด้วยหัวสั่นจะทำให้เกิดพลังงานความร้อนพอที่จะทำให้ไททาเนียมไฮดรอกไซด์เกิดการเปลี่ยนโครงสร้างโมเลกุลกลายเป็นไททาเนียมไดออกไซด์ที่มีโครงสร้างเป็นแบบอะนาเทส เมื่อทำการเผาสารตัวอย่างด้วยอุณหภูมิ 600 องศาเซลเซียส พบว่าปรากฏพีคการเลี้ยวเบนที่แสดงถึงระนาบการเลี้ยวเบนของไททาเนียมไดออกไซด์ที่มีโครงสร้างแบบอะนาเทสและแบบรูไทล์อยู่ในรีเวิร์รอยการเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์เดียวกัน ทำให้ทราบว่าเมื่ออุณหภูมิในการเผาสูงกว่า 600 องศาเซลเซียส ไททาเนียมไดออกไซด์เกิดการเปลี่ยนโครงสร้างจากอะนาเทสเป็นรูไทล์อย่างสมบูรณ์ รูปที่ 4.121 (b) แสดงรีเวิร์รอยการเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์ของไททาเนียมไดออกไซด์ที่เจือด้วยวานาเดียมด้วยปริมาณการเจือที่แตกต่างกันและเผาที่อุณหภูมิ 1000 องศาเซลเซียส พบว่าอนุภาคนาโนไททาเนียมไดออกไซด์ที่เจือด้วยวานาเดียมในปริมาณ 1-5 mol% ปรากฏพีคการเลี้ยวเบนที่แสดงถึงระนาบการเลี้ยวเบนของไททาเนียมไดออกไซด์ที่มีโครงสร้างแบบรูไทล์ [JCPDS89-4920] ที่มุมการเลี้ยวเบน  $2\theta = 27.49^\circ, 36.12^\circ, 39.26^\circ, 41.29^\circ, 44.12^\circ, 54.40^\circ$  และ  $56.73^\circ$  สอดคล้องกับระนาบการเลี้ยวเบน (110), (101), (200), (111), (210), (211) และ (220) ตามลำดับ และไม่ปรากฏพีคการเลี้ยวเบนที่แสดงถึงระนาบการเลี้ยวเบนของวานาเดียมออกไซด์ (เช่น  $V_2O_5$  หรือ  $VO_2$ ) ทำให้ทราบว่ามีความเจือเข้าไปในแลตทิซของไททาเนียมไดออกไซด์ [126] เมื่อสังเกตตำแหน่งของพีคพบว่าเกิดการเลื่อนตำแหน่งไปทางด้านมุมการเลี้ยวเบนที่มากขึ้นตามปริมาณที่เจือวานาเดียมที่เพิ่มขึ้นจนถึงปริมาณ 3 mol% และตำแหน่งของพีคเลื่อนกลับมาที่ตำแหน่งมุมการเลี้ยวเบนน้อยลงเมื่อเจือวานาเดียมปริมาณ 5 mol% ชี้ให้เห็นว่าระยะห่างระหว่างโครงผลึกมีค่าน้อยลงเมื่อเพิ่มปริมาณการเจือมากขึ้นและมีค่าน้อยที่สุดเมื่อเจือวานาเดียมด้วยปริมาณ 3 mol% สอดคล้องกับค่าระยะห่างระหว่างโครงผลึกที่คำนวณด้วยกฎของแบรกก์ (แสดงในตารางที่ 1) การที่ระยะห่างระหว่างโครงผลึกมีค่าน้อยลงเมื่อเจือวานาเดียมเข้าไปนั้นเป็นไปได้ว่าวานาเดียมที่มีขนาดรัศมีไอออน ( $0.72\text{\AA}$ ) เล็กกว่าไททาเนียม ( $0.75\text{\AA}$ ) เข้าไปแทนที่ตำแหน่งของไททาเนียม [127]

รูปที่ 4.122 แสดงการกระเจิงทางแสงด้วยเทคนิครามานสเปคโตรสโคปีของไททาเนียมไดออกไซด์ที่เจือด้วยวานาเดียมที่ใช้อุณหภูมิในการเผาและปริมาณการเจือวานาเดียมที่แตกต่างกัน จากรูปที่ 4.122 (a) เมื่อเผาสารตัวอย่างด้วยอุณหภูมิ 500 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 4 ชั่วโมง พบว่าปรากฏพีคแบบ  $B_{1g}$ ,  $A_{1g}$  และ  $E_g$  ที่ตำแหน่ง 399, 516 และ  $639\text{ cm}^{-1}$  ซึ่งเป็นพีคที่แสดงสมบัติทาง

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนลิขสิทธิ์การใช้งานเพื่อการศึกษาค้นคว้า เมื่ออนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า  
ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

โครงสร้างของไททานเนียมไดออกไซด์โครงสร้างแบบอะนาเทส และเมื่อเพิ่มอุณหภูมิในการเผาเป็น 600 องศาเซลเซียส ปรากฏพีคที่แสดงสมบัติทางโครงสร้างของไททานเนียมไดออกไซด์โครงสร้างแบบรูไทล์ที่ตำแหน่ง 235, 447 และ 612  $\text{cm}^{-1}$  ซึ่งเป็นการกระเจิงแบบ  $E_g$  และ  $A_{1g}$  [128] โดยสอดคล้องกับการวิเคราะห์สมบัติทางโครงสร้างด้วยเทคนิคการเลี้ยวของรังสีเอ็กซ์ จากรูปที่ 4.122 (b) เมื่อเผาสารตัวอย่างด้วยอุณหภูมิในการเผา 1000 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 4 ชั่วโมง พบว่าปรากฏพีคที่ตำแหน่ง 235, 447 และ 612  $\text{cm}^{-1}$  ซึ่งเป็นพีคที่แสดงสมบัติทางโครงสร้างของไททานเนียมไดออกไซด์โครงสร้างแบบรูไทล์ และเมื่อเพิ่มปริมาณการเจือวานาเดียมมากขึ้นพบว่าความเข้มแสงของการกระเจิงมีค่าน้อยลงแต่กลับไม่ปรากฏพีคการกระเจิงที่แสดงสมบัติทางโครงสร้างของวานาเดียมออกไซด์ (V-O) ซึ่งให้เห็นว่ามีความเข้าปะเจืออยู่ในแลตทิซของไททานเนียมไดออกไซด์ [129] ซึ่งสอดคล้องกับการวิเคราะห์ด้วยเทคนิคการเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์

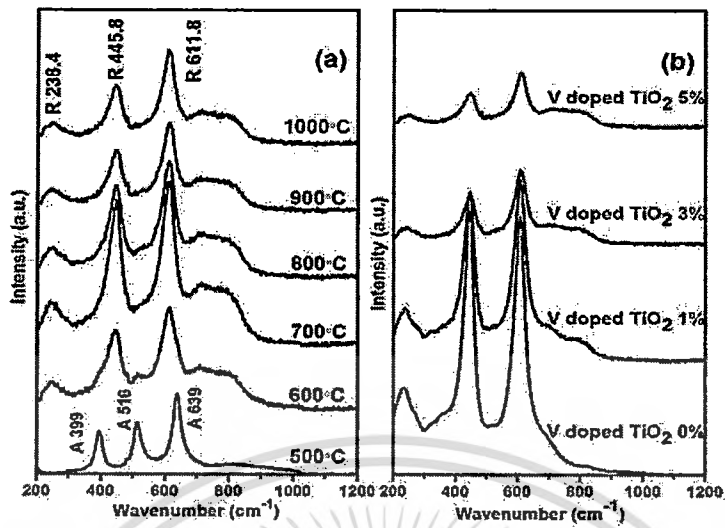
**ตารางที่ 4.31** ค่าระยะห่างระหว่างโครงผลึกและขนาดของเม็ดเกรด ของไททานเนียมไดออกไซด์ที่เจือด้วยวานาเดียม สังเคราะห์ด้วยวิธีการสันด้วยคลื่นเสียง โดยใช้ปริมาณในการเจือและอุณหภูมิในการเผาที่แตกต่างกัน

V-contents (mol%)	Temperature (°C)	d-spacing (Å)	Crystallite size (nm)
0	1000	3.24 <sup>R</sup>	51.57 <sup>R</sup>
1	1000	3.23 <sup>R</sup>	67.31 <sup>R</sup>
3	1000	3.22 <sup>R</sup>	57.35 <sup>R</sup>
5	1000	3.24 <sup>R</sup>	67.25 <sup>R</sup>
5	500	3.51 <sup>A</sup>	15.81 <sup>A</sup>
5	600	3.24 <sup>R</sup>	46.88 <sup>R</sup>
5	700	3.24 <sup>R</sup>	57.27 <sup>R</sup>
5	800	3.24 <sup>R</sup>	61.87 <sup>R</sup>
5	900	3.23 <sup>R</sup>	61.92 <sup>R</sup>

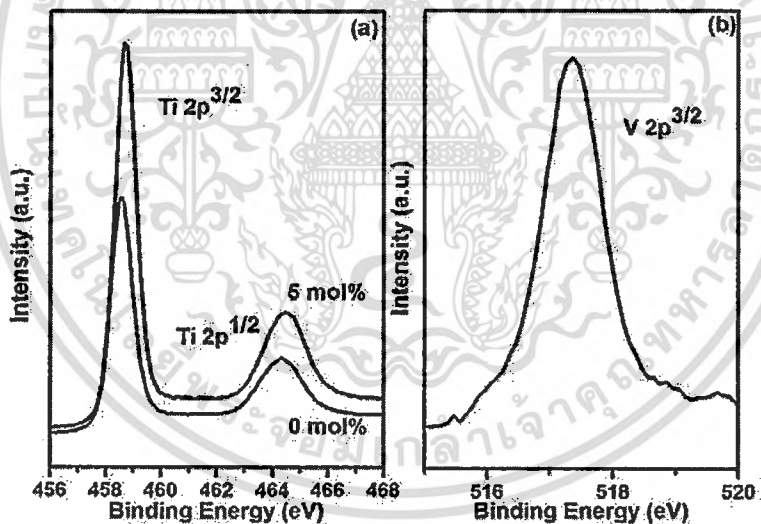
<sup>A</sup> คำนวณจากระนาบ (101) ของไททานเนียมไดออกไซด์โครงสร้างแบบอะนาเทส

<sup>R</sup> คำนวณจากระนาบ (110) ของไททานเนียมไดออกไซด์โครงสร้างแบบรูไทล์

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้



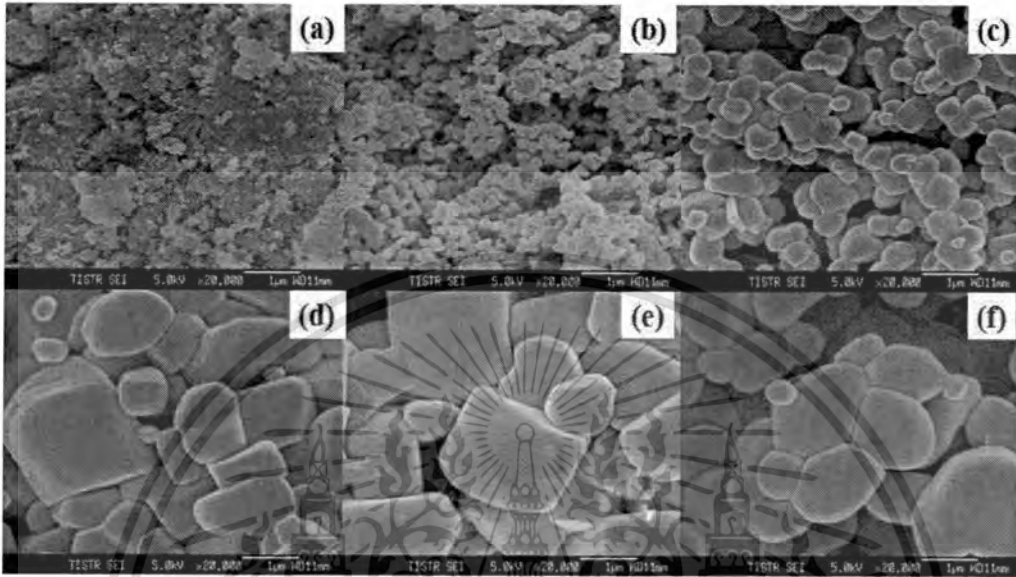
รูปที่ 4.122 การกระเจิงแบบรามานของอนุภาคนาโนไททาเนียมไดออกไซด์ที่เจือด้วยวานาเดียม (a) ใช้อุณหภูมิในการเผาต่างกัน และ (b) ปริมาณการเจือด้วยวานาเดียมต่างกัน



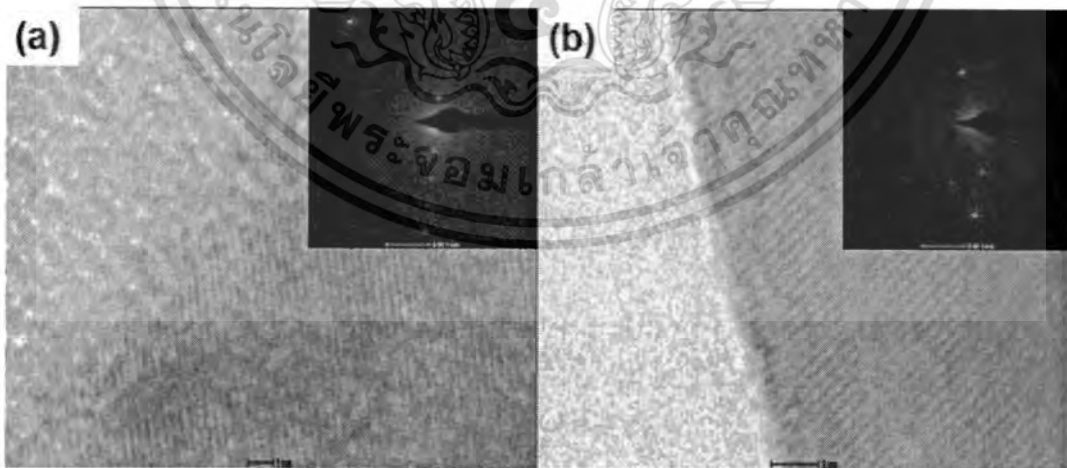
รูปที่ 4.123 เอ็กซ์เรย์โฟโตอิเล็กตรอนสเปกตรัมของไททาเนียมไดออกไซด์ที่เจือด้วยวานาเดียมปริมาณ 5 mol% เผาที่อุณหภูมิ 1000 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 4 ชั่วโมง

องค์ประกอบทางเคมีของไททาเนียมไดออกไซด์ที่เจือด้วยวานาเดียมวิเคราะห์ด้วยเทคนิคเอ็กซ์เรย์โฟโตอิเล็กตรอนสเปกโตรสโคปีแสดงในรูปที่ 3 จากการวิเคราะห์ปรากฏพิคที่ตำแหน่ง 458.7 และ 464.3 eV ซึ่งเป็นพิคแสดงสมบัติของ  $Ti^{4+} 2p^{3/2}$  และ  $Ti^{4+} 2p^{1/2}$  ตามลำดับ [130] ซึ่งให้เห็ว่ามี  $Ti^{4+}$  ไอออนอยู่ในสารตัวอย่าง และเมื่อเจือด้วยวานาเดียมพบว่าตำแหน่งพิคแสดงสมบัติของ  $Ti 2p$  มีการเลื่อนตำแหน่งไปทางด้านพลังงานพันธะที่สูงซึ่งให้เห็ว่ามีวานาเดียมเจืออยู่ในแลตทิซของไททาเนียม เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

ไดออกไซด์ [131] จากรูปที่ 4.123 (b) ปรากฏพีคที่ตำแหน่ง 517.2 eV ซึ่งเป็นพีคแสดงสมบัติของ  $V^{4+} 2p^{3/2}$  เป็นการยืนยันว่ามี  $V^{4+}$  เจืออยู่ในแลตทิซของไททาเนียมไดออกไซด์ [126] สอดคล้องกับผลการวิเคราะห์ด้วยเทคนิคการเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์และเทคนิครามานสเปกโตรสโคปี



รูปที่ 4.124 ภาพถ่ายด้วยกล้องอิเล็กตรอนแบบเลื่อนกราดของอนุภาคนาโนไททาเนียมไดออกไซด์ที่เจือด้วยวานาเดียม 5 mol% เผาที่อุณหภูมิ (a) 500 °C, (b) 600 °C, (c) 700 °C, (d) 800 °C, (e) 900 °C และ (f) 1000 °C

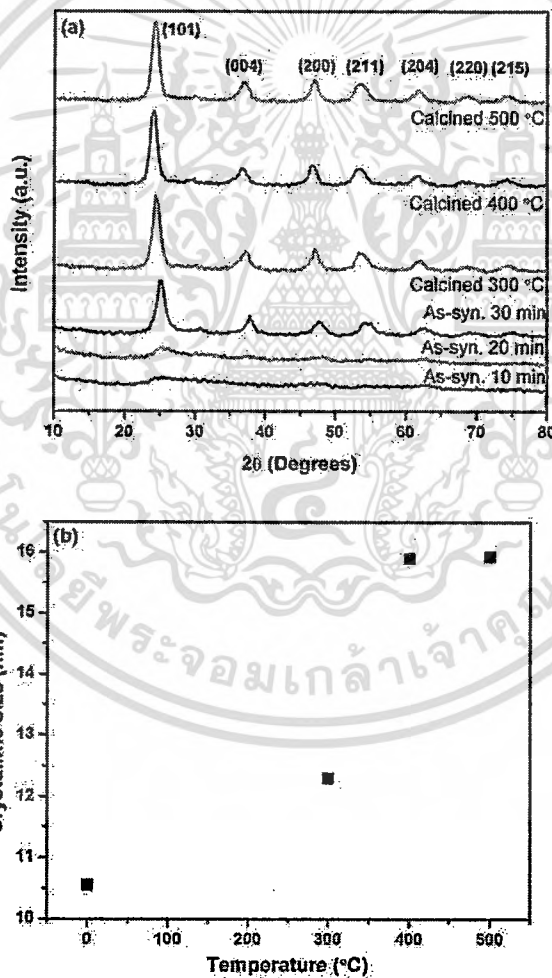


รูปที่ 4.125 ภาพถ่ายด้วยกล้องอิเล็กตรอนแบบส่องผ่านของอนุภาคนาโนไททาเนียมไดออกไซด์เผาที่อุณหภูมิ 1000 °C เป็นเวลา 4 ชั่วโมง (a) ไม่เจือด้วยวานาเดียม และ (b) เจือด้วยวานาเดียม 5 mol%

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

จากภาพถ่ายด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบเลือนกราดในรูปที่ 4 พบว่าอนุภาคนาโนไททาเนียมไดออกไซด์ที่เจือด้วยวานาเดียมมีขนาดของอนุภาคใหญ่ขึ้นจากระดับนาโนเมตรเป็นไมโครเมตรเมื่อทำการเพิ่มอุณหภูมิในการเผาจาก 500 องศาเซลเซียส เป็น 1000 องศาเซลเซียส โดยเกิดจากการรวมตัวกันของหม่อนุภาคนาโนไททาเนียมไดออกไซด์ รูปที่ 5 แสดงภาพถ่ายด้วยกล้องอิเล็กตรอนแบบส่องผ่านของอนุภาคนาโนไททาเนียมไดออกไซด์เผาที่อุณหภูมิ 1000 °C เป็นเวลา 4 ชั่วโมง พบว่าค่าระยะห่างระหว่างระนาบของไททาเนียมไดออกไซด์ลดลงจาก 3.27 Å เป็น 3.25 Å เมื่อเจือด้วยวานาเดียม โดยสอดคล้องกับผลการวิเคราะห์และคำนวณด้วยเทคนิคการเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์

#### 4.11.2 ผลกระทบของระยะเวลาในการสังเคราะห์ด้วยคลื่นอัลตราโซนิกและอุณหภูมิในการเผาต่อสมบัติทางกายภาพของไททาเนียมไดออกไซด์ที่สังเคราะห์ด้วยวิธีการใช้คลื่นอัลตราโซนิกเข้า

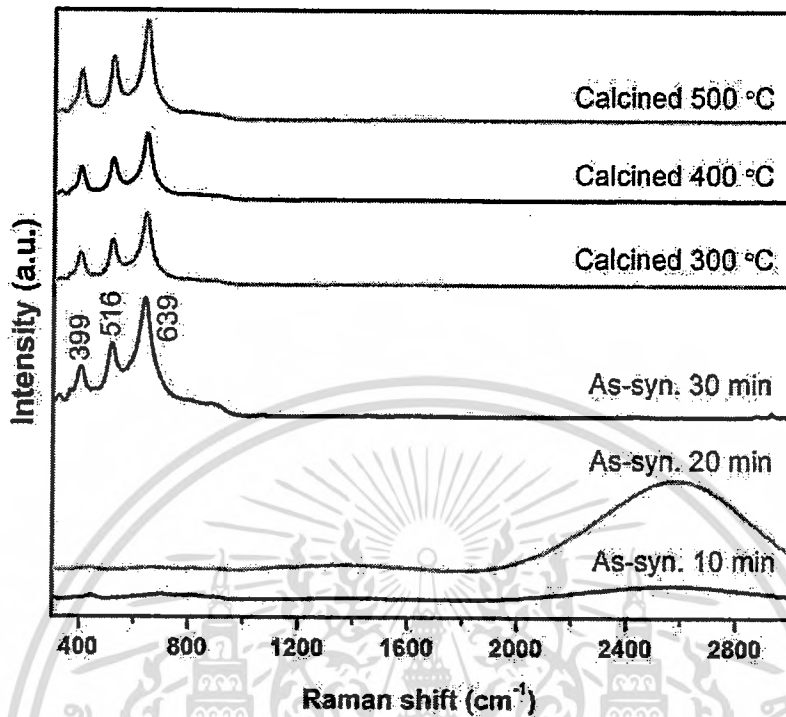


รูปที่ 4.126 รีวรอยการเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์ของอนุภาคนาโนไททาเนียมไดออกไซด์ โดยใช้ระยะเวลาในการสังเคราะห์ด้วยคลื่นอัลตราโซนิกและอุณหภูมิในการเผาที่แตกต่างกัน (a) และ ขนาดของโครงสร้างผลึกที่คำนวณได้เทียบกับอุณหภูมิในการเผา (b)

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

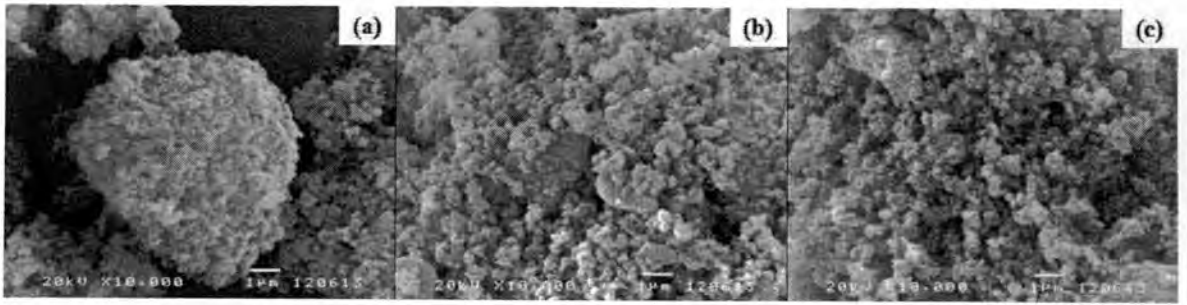
การวิเคราะห์สมบัติทางโครงสร้างด้วยเทคนิคการเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์ของอนุภาคนาโนไททานเนียมไดออกไซด์โดยใช้ระยะเวลาในการสั่นด้วยคลื่นอัลตราโซนิก 10-30 นาที และเผาที่อุณหภูมิ 300-500 องศาเซลเซียส ในบรรยากาศปกติเป็นเวลา 4 ชั่วโมง แสดงในรูปที่ 4.126 (a) จากการวิเคราะห์พบว่า ไม่ปรากฏพีคการเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์ในรีเวิร์รอยการเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์ของสารตัวอย่างที่ใช้ระยะเวลาในการสั่นด้วยคลื่นอัลตราโซนิกเป็นระยะเวลา 10 และ 20 นาที เมื่อทำการสั่นด้วยคลื่นอัลตราโซนิกเป็นระยะเวลา 30 นาที ปรากฏพีคการเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์ที่มุมการเลี้ยวเบน  $2\theta = 25.30^\circ, 37.80^\circ, 48.10^\circ, 55.20^\circ, 62.80^\circ, 70.50^\circ$  และ  $75.20^\circ$  สอดคล้องกับระนาบการเลี้ยวเบน (101), (004), (200), (211), (204), (220) และ (215) ตามลำดับ ซึ่งเป็นระนาบการเลี้ยวเบนที่สอดคล้องกับไททานเนียมไดออกไซด์ที่มีโครงสร้างแบบเตตระโกนอลเฟสอะนาเทส [JCPDS89-4921] จากผลการวิเคราะห์ชี้ให้เห็นว่าสามารถสังเคราะห์อนุภาคนาโนไททานเนียมไดออกไซด์ที่มีโครงสร้างแบบอะนาเทสโดยไม่ต้องผ่านการเผาด้วยความร้อนโดยใช้ระยะเวลาในการสั่นด้วยคลื่นอัลตราโซนิกเป็นระยะเวลา 30 นาที [137] หลังจากผ่านกระบวนการเผาด้วยความร้อนสูงพบว่าความเข้มของพีคการเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์มีค่าสูงขึ้น จากผลการวิเคราะห์ชี้ให้เห็นว่าอนุภาคนาโนไททานเนียมไดออกไซด์โครงสร้างอะนาเทสสามารถทำให้ผลึกมีคุณภาพสูงได้ด้วยกระบวนการเผาด้วยความร้อน โดยขนาดของโครงสร้างที่คำนวณได้เทียบกับอุณหภูมิในการเผาแสดงในรูปที่ 4.126 (b) พบว่าขนาดของโครงสร้างมีขนาดใหญ่ขึ้นเมื่อใช้อุณหภูมิในการเผาเพิ่มขึ้น

รูปที่ 4.127 แสดงการกระเจิงทางแสงด้วยเทคนิครามานสเปคโตรสโคปีของไททานเนียมไดออกไซด์โดยใช้ระยะเวลาในการสั่นด้วยคลื่นอัลตราโซนิกและอุณหภูมิในการเผาที่แตกต่างกัน จากรูปที่ 4.127 ไม่ปรากฏพีคที่แสดงถึงคุณลักษณะของไททานเนียมไดออกไซด์ในรามานสเปคตรัมของสารตัวอย่างที่ใช้ระยะเวลาในการสั่นด้วยคลื่นอัลตราโซนิกเป็นระยะเวลา 10 และ 20 นาที ในขณะที่ สารตัวอย่างที่ใช้ระยะเวลาในการสั่นด้วยคลื่นอัลตราโซนิกเป็นระยะเวลา 30 นาที และเผาด้วยอุณหภูมิ 300-500 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 4 ชั่วโมง พบว่าปรากฏพีคแบบ  $B_{1g}$ ,  $A_{1g}$  และ  $E_g$  ที่ตำแหน่ง 399, 516 และ  $639\text{ cm}^{-1}$  ตามลำดับ ซึ่งเป็นพีคที่แสดงคุณลักษณะของไททานเนียมไดออกไซด์โครงสร้างแบบอะนาเทส [138] โดยสอดคล้องกับการวิเคราะห์สมบัติทางโครงสร้างด้วยเทคนิคการเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์ กลไกการเกิดอนุภาคนาโนของไททานเนียมไดออกไซด์ที่สังเคราะห์ด้วยวิธีใช้คลื่นอัลตราโซนิกเข้าร่วมเนื่องจากในขณะที่ทำการละลายไททานเนียมไฮดรอกไซด์ในน้ำปอดประจุจะเกิดหมู่ไฮดรอกซิลที่ไททานเนียมทำให้เกิดไททานเนียมไฮดรอกไซด์ด้วยกระบวนการไฮโรไลซิสและคอนเดนเซชัน ในขณะเดียวกันนั้นเมื่อฉายคลื่นอัลตราโซนิก ด้วยหัวสั่นจะทำให้เกิดพลังงานความร้อนมากพอที่จะทำให้ไททานเนียมไฮดรอกไซด์เกิดการเปลี่ยนโครงสร้างโมเลกุลกลายเป็นไททานเนียมไดออกไซด์ที่มีโครงสร้างเป็นแบบอะนาเทส [139]

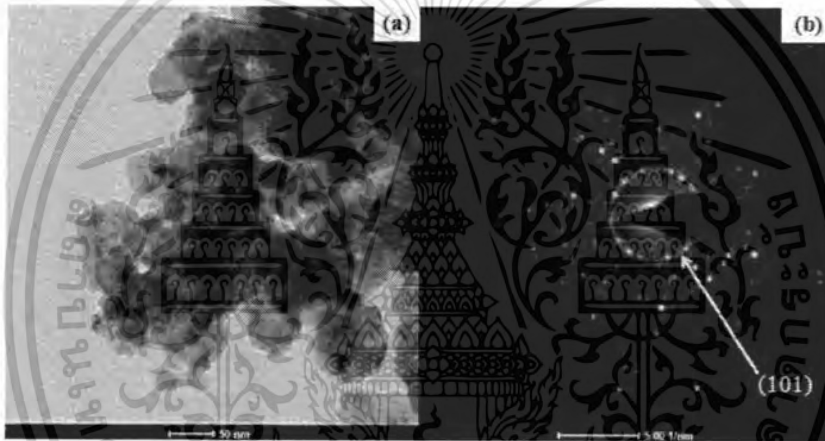


รูปที่ 4.127 การกระเจิงแบบรามานของอนุภาคนาโนไททาเนียมไดออกไซด์ที่ใช้ระยะเวลาในการสังเคราะห์ด้วยคลื่นอัลตราโซนิกและอุณหภูมิในการเผาที่แตกต่างกัน

จากภาพถ่ายด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบเลื่อนกราดในรูปที่ 4.128 พบว่าอนุภาคนาโนไททาเนียมไดออกไซด์มีขนาดจากระดับไมโครเมตรเล็กลงจนถึงระดับนาโนเมตรเมื่อใช้ระยะเวลาในการสังเคราะห์ด้วยคลื่นอัลตราโซนิกเป็นระยะเวลา 30 นาที และเผาด้วยอุณหภูมิ 500 องศาเซลเซียส เป็นระยะเวลา 4 รูปที่ 4.129 แสดงภาพถ่ายด้วยกล้องอิเล็กตรอนแบบส่องผ่านของอนุภาคนาโนไททาเนียมไดออกไซด์เผาที่อุณหภูมิ 500 °C เป็นเวลา 4 ชั่วโมง พบว่าอนุภาคนาโนไททาเนียมไดออกไซด์มีลักษณะเป็นกิ่งทรงกลมที่มีเส้นผ่านศูนย์กลางประมาณ 20-30 นาโนเมตร และมีความเป็นผลึกสูงเมื่อผ่านกระบวนการเผาด้วยอุณหภูมิ 500 องศาเซลเซียส



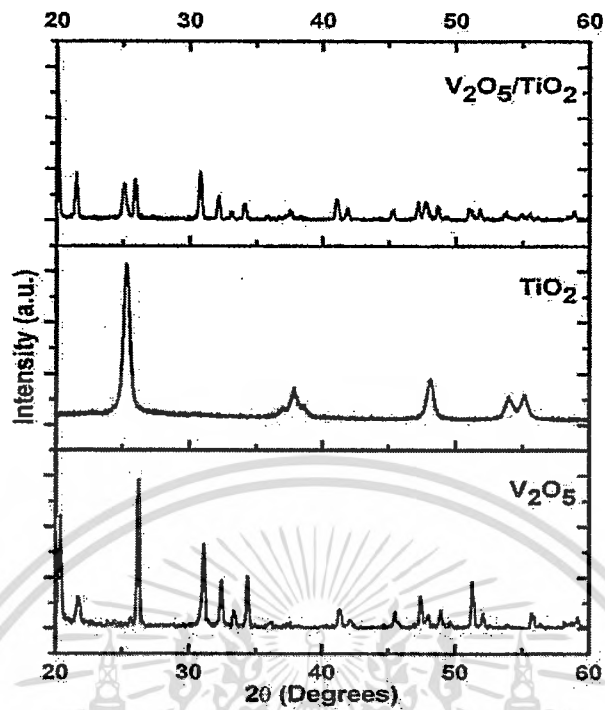
รูปที่ 4.128 ภาพถ่ายด้วยกล้องอิเล็กตรอนแบบเลือนกราดของอนุภาคนาโนไททาเนียมไดออกไซด์ โดยใช้ระยะเวลาในการสั่นด้วยคลื่นอัลตราโซนิก 10 นาที (a), สั่นด้วยคลื่นอัลตราโซนิก 30 นาที (b) และ สั่นด้วยคลื่นอัลตราโซนิก 30 นาที แล้วเผาด้วยอุณหภูมิ 500 °C (c)



รูปที่ 4.129 ภาพถ่ายด้วยกล้องอิเล็กตรอนแบบส่องผ่านของอนุภาคนาโนไททาเนียมไดออกไซด์เผาที่อุณหภูมิ 500 °C เป็นเวลา 4 ชั่วโมง (a) และ รั้วรอยการเลี้ยวเบนเนื่องจากลำอิเล็กตรอน (b)

#### 4.11.3 การสังเคราะห์วัสดุประกอบของวานาเดียมออกไซด์/ไททาเนียมไดออกไซด์ด้วยวิธีใช้คลื่นอัลตราโซนิกและไฮโดรเทอร์มอล และการประยุกต์ใช้สำหรับเป็นวัสดุกักเก็บพลังงาน

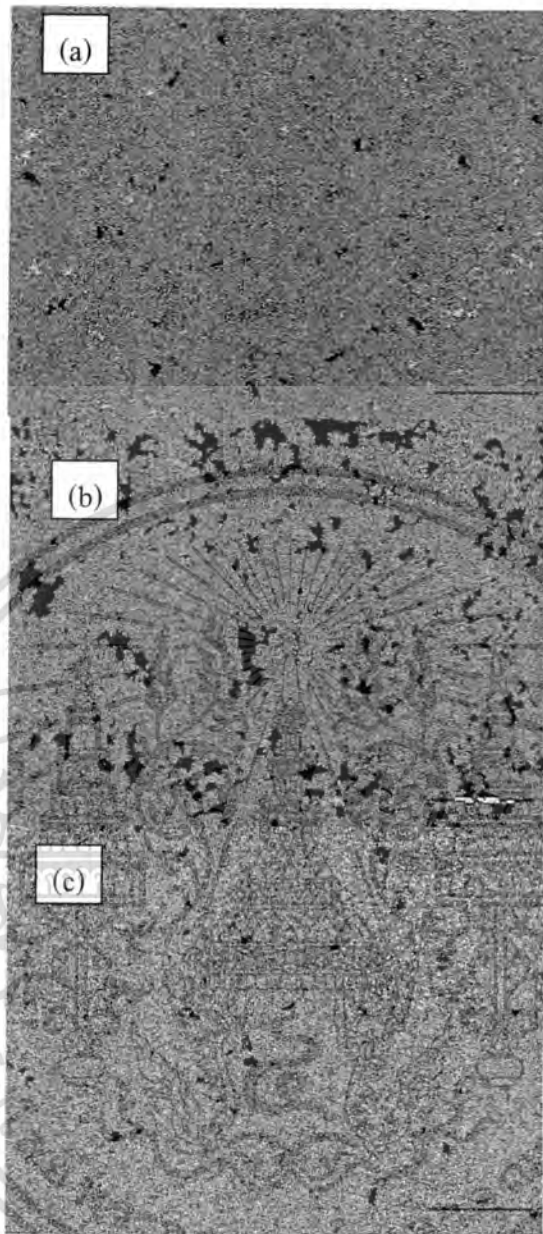
เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้



รูปที่ 4.130 รีวรอยการเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์ของวัสดุประกอบวานาเดียมเพนทอกไซด์/ไททาเนียมไดออกไซด์

การวิเคราะห์สมบัติทางโครงสร้างด้วยเทคนิคการเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์ของวัสดุประกอบวานาเดียมเพนทอกไซด์/ไททาเนียมไดออกไซด์ แสดงในรูปที่ 4.130 ปรากฏพีคการเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์ซึ่งสอดคล้องกับระนาบการเลี้ยวเบนของวานาเดียมเพนทอกไซด์และไททาเนียมไดออกไซด์ [JCPDS89-061 และ JCPDS89-4921] กลไกการเกิดอนุภาคนาโนของไททาเนียมไดออกไซด์ที่สังเคราะห์ด้วยวิธีใช้คลื่นอัลตราโซนิกเข้าร่วมเนื่องจากในขณะทำการละลายไททาเนียมไอโซพโรพอกไซด์ในน้ำปอลดประจุจะเกิดหมู่ไฮดรอกซิลที่ไททาเนียมทำให้เกิดไททาเนียมไฮดรอกไซด์ด้วยกระบวนการไฮโรไลซิสและคอนเดนเซชัน ในขณะเดียวกันนั้นเมื่อฉายคลื่นอัลตราโซนิก ด้วยหัวสั่นจะทำให้เกิดพลังงานความร้อนมากพอที่จะทำให้ไททาเนียมไฮดรอกไซด์เกิดการเปลี่ยนโครงสร้างโมเลกุลกลายเป็นไททาเนียมไดออกไซด์ที่มีโครงสร้างเป็นแบบอะนาเทส [139] ในขณะที่กลไกการเกิดแท่งนาโนวานาเดียมเพนทอกไซด์มีความเป็นไปได้ที่จะเกิดจากการที่ผงวานาเดียมเพนทอกไซด์ที่ละลายในสารละลายระหว่างบิวทานอลกับอะซิโตนเกิดการเปลี่ยนสถานะออกซิเดชันจาก +5 เป็น +4 และเมื่ออยู่ภายใต้ปฏิกิริยาไฮโดรเทอร์มอล intermediate species จะเกิดปฏิกิริยาคอนเดนเซชันและนิวคลิเอชันทำให้เกิดการก่อตัวเป็นวัสดุนาโนที่มีลักษณะเป็นวัสดุหนึ่งมิติ เช่น แท่งนาโน และ เข็มชัตนาโน เป็นต้น [140]

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้



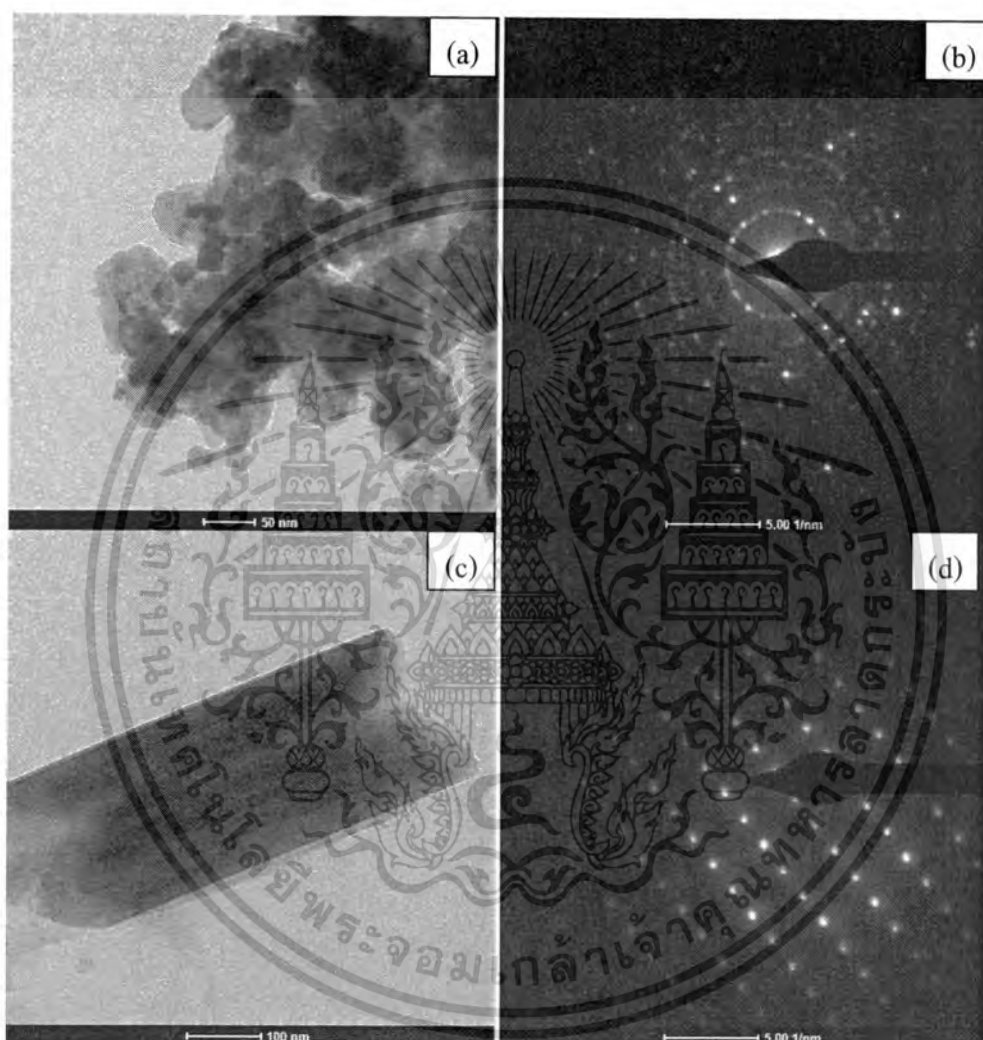
รูปที่ 4.131 ภาพถ่ายด้วยกล้องอิเล็กตรอนแบบเลื่อนกราดของ (a) แท่งนาโนวานาเดียมเพนทอกไซด์ (b) อนุภาคนาโนไททาเนียมไดออกไซด์ (c) วัสดุประกอบวานาเดียมเพนทอกไซด์/ไททาเนียมไดออกไซด์

จากภาพถ่ายด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบเลื่อนกราดในรูปที่ 4.131 พบว่าอนุภาคนาโนไททาเนียมไดออกไซด์มีการกระจายตัวที่ในเมทริกซ์ของแท่งนาโนวานาเดียมเพนทอกไซด์ ซึ่งเห็นว่าสามารถเตรียมวัสดุประกอบวานาเดียมเพนทอกไซด์/ไททาเนียมไดออกไซด์ได้ด้วยวิธีการอย่างง่ายแบบวิธีปาดเคลือบ

รูปที่ 4.132 แสดงภาพถ่ายด้วยกล้องอิเล็กตรอนแบบส่องผ่านและรีรอยการแทรกสอดของลำ

อิเล็กตรอนของอนุภาคนาโนไททาเนียมไดออกไซด์และแท่งนาโนวานาเดียมเพนทอกไซด์ พบว่าเอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้าไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

อนุภาคนาโนไททานเนียมไดออกไซด์มีลักษณะเป็นกิ่งทรงกลมที่มีเส้นผ่านศูนย์กลางประมาณ 20-30 นาโนเมตร และมีความเป็นผลึกสูงเมื่อผ่านกระบวนการเผาด้วยอุณหภูมิ 500 องศาเซลเซียส ในขณะที่แท่งนาโนวานาเดียมเพนทอกไซด์ที่สังเคราะห์ได้จากวิธีไฮโดรเทอร์มอลแล้วเผาด้วยอุณหภูมิ 500 องศาเซลเซียสมีความเป็นผลึกเดี่ยวสูง ซึ่งสอดคล้องกับผลการวิเคราะห์ด้วยเทคนิคการเลี้ยวเบนด้วยรังสีเอ็กซ์และภาพถ่ายด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบเลือนกราด

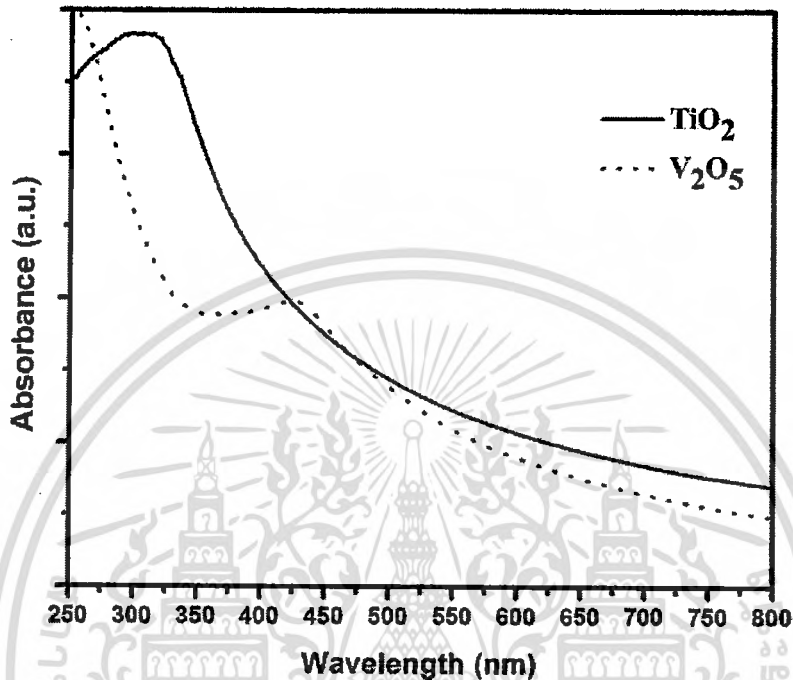


รูปที่ 4.132 ภาพถ่ายด้วยกล้องอิเล็กตรอนแบบส่องผ่านและวีรรอยการแทรกสอดของอิเล็กตรอนของอนุภาคนาโนไททานเนียมไดออกไซด์เผาที่อุณหภูมิ 500 °C เป็นเวลา 4 ชั่วโมง (a-b) และ แท่งนาโนวานาเดียมเพนทอกไซด์ (c-d)

สมบัติการดูดกลืนพลังงานแสงของไททานเนียมไดออกไซด์และวานาเดียมไดออกไซด์ในย่านความยาวคลื่นแสงอัลตราไวโอเลตถึงวิชิเบิลแสดงในรูปที่ 4.133 จากผลการวิเคราะห์พบว่าไททานเนียมไดออกไซด์มีการดูดกลืนพลังงานแสงในย่านอัลตราไวโอเลตในช่วงความยาวคลื่นประมาณ 300-400 นาโนเมตร ซึ่งเกิดจากการสอดคล้องกันกับค่าแถบพลังงานต้องห้ามของไททานเนียมไดออกไซด์

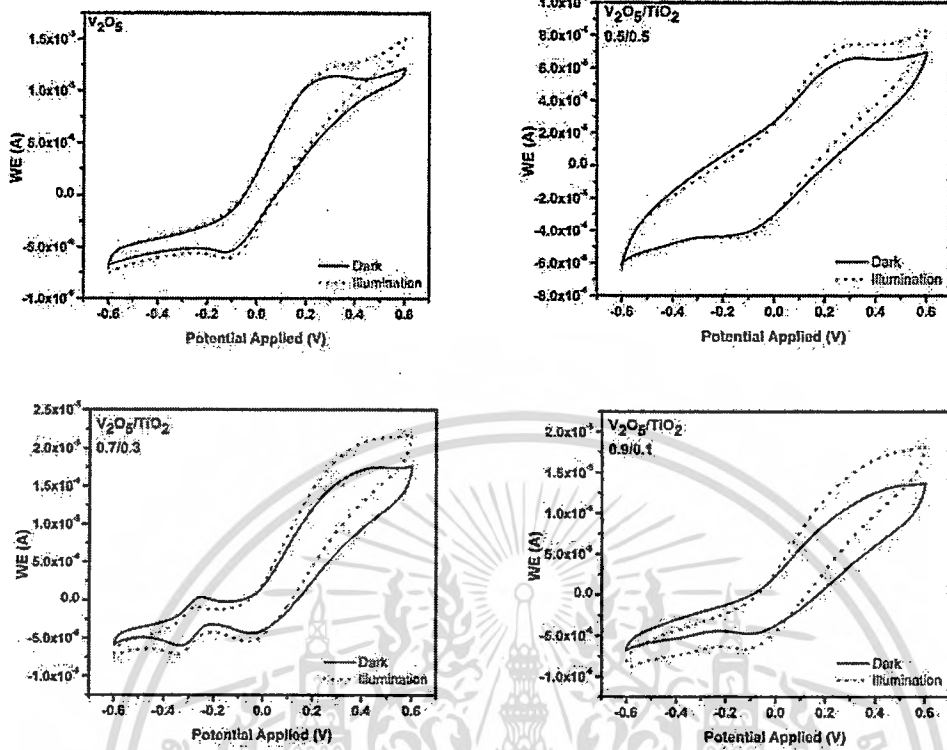
ในขณะที่วานาเดียมเพนทอกไซด์สามารถดูดกลืนพลังงานแสงในช่วงความยาวคลื่นประมาณ 450-  
เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปเผยแพร่  
ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

470 นาโนเมตร ซึ่งสอดคล้องกับงานวิจัยก่อนหน้านี้ [141] จากผลการทดลองดังกล่าวทำให้ทราบว่าไททาเนียมไดออกไซด์สามารถสร้างโฟโตอิเล็กตรอนภายใต้การฉายแสงอัลตราไวโอเล็ตเพื่อสนับสนุนกระบวนการไฟฟ้าเคมีเชิงแสงของวานาเดียมเพนทอกไซด์ได้



รูปที่ 4.133 สมบัติการดูดกลืนแสงในย่านอัลตราไวโอเล็ตถึงวิซิเบิลของอนุภาคนาโนไททาเนียมไดออกไซด์และแท่งนาโนวานาเดียมเพนทอกไซด์

สมบัติทางไฟฟ้าเคมีเชิงแสงของวัสดุประกอบวานาเดียมเพนทอกไซด์/ไททาเนียมไดออกไซด์ที่มีอัตราส่วนแตกต่างกันแสดงในรูปที่ 4.134 ในกรณีที่ไม่มีการผลิตไททาเนียมในวัสดุประกอบพบว่าความหนาแน่นของกระแสเมื่อฉายด้วยแสงอาทิตย์จำลองมีค่าเพิ่มขึ้น สาเหตุเนื่องมาจากวานาเดียมเพนทอกไซด์สามารถดูดกลืนแสงในย่านวิซิเบิลได้ดีจึงทำให้เกิดการกระตุ้นอิเล็กตรอนไปที่ชั้นระดับพลังงานนำไฟฟ้าได้ โดยอิเล็กตรอนเหล่านี้เป็นสาเหตุของความหนาแน่นของกระแสที่เพิ่มขึ้น [142] สำหรับกรณีของสารตัวอย่างทุกตัวอย่าง สามารถสังเกตเห็นออกซิเดชันและรีดักชันพีคในไซคลิกโวลแทมโมแกรมชี้ให้เห็นว่าวานาเดียมเพนทอกไซด์มีพฤติกรรมในการเก็บประจุ  $\text{Li}^+$  เข้าไปในแมทริก [143] เมื่อฉายด้วยแสงอาทิตย์จำลองพบว่าค่าความหนาแน่นกระแสมีค่ามากขึ้นเนื่องจากเกิดการเคลื่อนที่ของโฟโตอิเล็กตรอนจาก  $\text{Ti}(3d)$  ไปยัง  $\text{V}(3d)$  ออพิทล ซึ่งคล้ายกับงานวิจัยก่อนหน้านี้ [144]



รูปที่ 4.134 ไชคลิคโวลแทมโมแกรมของวัสดุประกอบวานาเดียม/ไททาเนียมไดออกไซด์ ที่มีอัตราส่วนผสมแตกต่างกัน

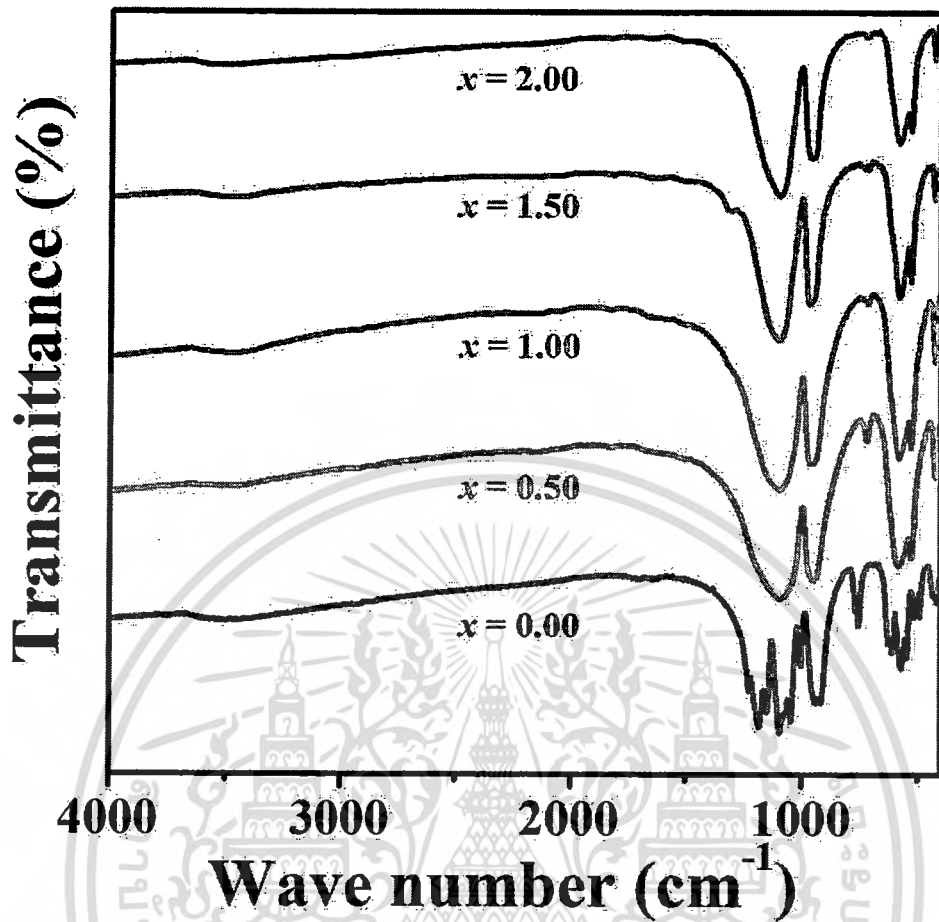
เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้าไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

#### 4.12 ศึกษาและเปรียบเทียบวิธีการสังเคราะห์สารในระบบ $Mn_xZn_{(2-x)}P_2O_7$ ด้วยเทคนิคปฏิกิริยาสถานะของแข็ง(Solid state reaction) และเทคนิคโซโนเคมี (Sonochemical)

งานวิจัยนี้ได้มุ่งศึกษาเปรียบเทียบวิธีการสังเคราะห์ผงผลึกแมงกานีสซิงค์ไพโรฟอสเฟต ( $Mn_xZn_{(2-x)}P_2O_7$ ) ด้วยวิธีปฏิกิริยาสถานะของแข็ง (Solid state reaction) และเทคนิคโซโนเคมี (Sonochemical) โดยขั้นต้นได้ทำการศึกษากการสังเคราะห์ผงผลึก  $Mn_xZn_{(2-x)}P_2O_7$  ด้วยวิธีปฏิกิริยาสถานะของแข็งก่อน

##### 4.12.1 การสังเคราะห์สารในระบบ $Mn_xZn_{(2-x)}P_2O_7$ ด้วยเทคนิคปฏิกิริยาสถานะของแข็ง (Solid state reaction)

หลังจากนำสารไปทำการเผาแคลไซน์ อุณหภูมิ  $800^{\circ}C$  เป็นเวลา 24 ชั่วโมง นำผลิตภัณฑ์ที่ได้ ไปทดสอบด้วยเทคนิค FT-IR (Perkin-Elmer Spectrum GX spectrometer) แสดงดังรูปที่ 4.135 จากรูป ทุกสัดส่วนองค์ประกอบของสารมีรูปแบบของการดูดกลืนของสาร มีลักษณะเหมือนกันกับกลุ่มของโลหะไพโรฟอสเฟต กล่าวคือ สามารถตรวจพบแถบการสั่นของ 3 กลุ่ม คือ  $PO_4^{3-}$  POP-bridge และ Metal oxide สำหรับกลุ่มของ  $PO_4^{3-}$  สามารถตรวจพบโหมดการสั่น คือ P-O antisymmetric stretching vibration band ( $\nu_3$ ) ตรวจพบ ในช่วง  $1000-1200\text{ cm}^{-1}$  และ O-P-O antisymmetric bending band ( $\nu_4$ ) ตรวจพบในช่วง  $500-650\text{ cm}^{-1}$  สำหรับกลุ่ม POP-bridge ซึ่งเป็นรูปแบบการดูดกลืน ที่เป็นลักษณะเฉพาะของกลุ่มไพโรฟอสเฟต สามารถตรวจพบโหมดการสั่น คือ P-O-P symmetric stretching vibration band ( $\nu_1$ ) ตรวจพบในช่วง  $700-800\text{ cm}^{-1}$  และ P-O-P antisymmetric stretching vibration band ( $\nu_3$ ) ตรวจพบ ในช่วง  $900-980\text{ cm}^{-1}$  นอกจากนี้ยังสามารถตรวจพบรูปแบบการดูดกลืน ของโลหะออกไซด์ (M-O symmetric stretching vibration band ( $\nu_1$ )) ในช่วง  $370-450\text{ cm}^{-1}$  สำหรับรายละเอียดเกี่ยวกับรูปแบบการดูดกลืน แสดงไว้ดังตารางที่ 4.32



รูปที่ 4.135 รูปแบบการดูดกลืนคลื่นในช่วงอินฟราเรดของผงผลึก  $\text{Mn}_x\text{Zn}_{(2-x)}\text{P}_2\text{O}_7$  ที่เตรียมได้

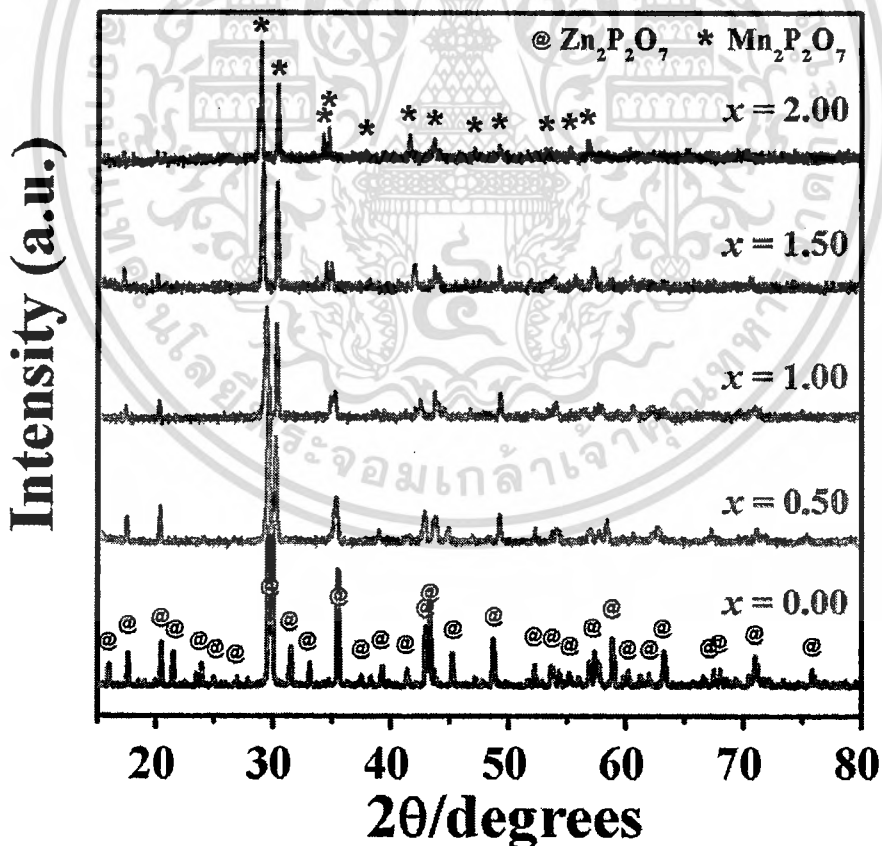
จากผลการทดสอบด้วยเทคนิค FT-IR ซึ่งให้เห็นว่า ผงผลึกที่สังเคราะห์ได้ มีแนวโน้มที่จะเกิดเป็นสาร ที่ต้องการ คือ  $\text{Mn}_x\text{Zn}_{(2-x)}\text{P}_2\text{O}_7$  อย่างไรก็ตาม เพื่อเป็นการยืนยันความบริสุทธิ์ของผงผลึกที่สังเคราะห์ได้ จึงทำการตรวจสอบเอกลักษณ์ด้วยเทคนิคการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ต่อไป

ตารางที่ 4.32 แสดงช่วงและรูปแบบการดูดกลืนรังสีอินฟราเรดของผงผลึก  $Mn_xZn_{(2-x)}P_2O_7$  ที่เตรียมได้

Wave Number ( $cm^{-1}$ )					Assignment
x = 0.00	x = 0.50	x = 1.00	x = 1.5	x = 2.00	
1220		1000 – 1200 ( Broad peak)			Antisymmetric stretching ( $\nu_3$ ) of $PO_4^{3-}$
1180					
1151					
1094					
1065					
1043					
951	959	960	969	969	Antisymmetric stretching ( $\nu_3$ ) of P-O-P
925					
913					
768	718	718	718	718	Symmetric stretching ( $\nu_1$ ) of P-O-P
758					
630	579	577	577	575	Antisymmetric bending ( $\nu_4$ ) of $PO_4^{3-}$
615	521	526	526	526	
567					
544					
515					
484					
433	422	422	422	422	Symmetric stretching ( $\nu_1$ ) of M-O

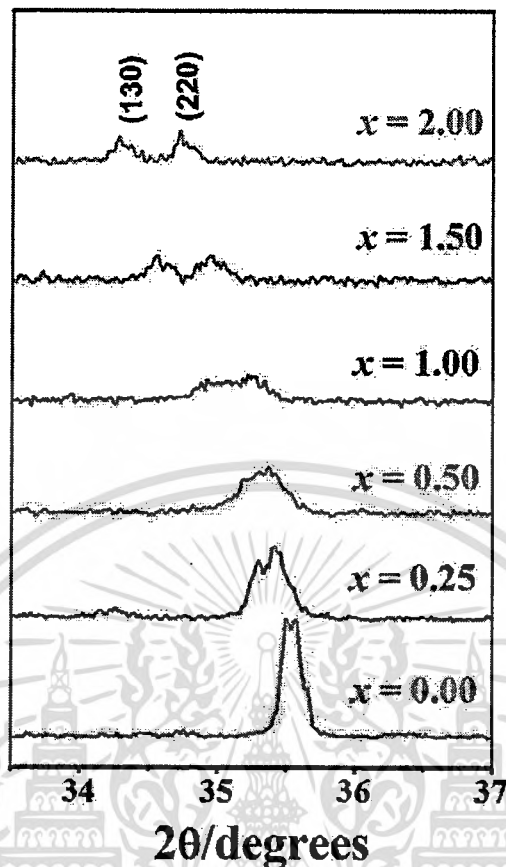
เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า  
ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

นำผงผลึกที่ผ่านการเผาแคลไซน์ไปทำการตรวจสอบเอกลักษณ์ด้วยเทคนิค การเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ แสดงดังรูปที่ 4.136 ที่สัดส่วน  $x = 0.00$  เมื่อพิจารณารูปแบบการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์พบว่าผงผลึกที่เตรียมได้ สอดคล้องกับแฟ้มข้อมูล ICDD หมายเลข 89-7020 ของสารแอลฟาซิงค์ไพโรฟอสเฟต ( $\alpha$ - $\text{Zn}_2\text{P}_2\text{O}_7$ ) ซึ่งมีโครงสร้างแบบมอนอคลินิก Space group I2/c ( $Z=12$ ) นอกจากนี้ยังพบว่า ไม่สามารถตรวจพบพีคแปลกปลอมของสารอื่นเลย จากผลการทดลองชี้ให้เห็นว่าสามารถเตรียมเฟสบริสุทธิ์ของ  $\alpha$ - $\text{Zn}_2\text{P}_2\text{O}_7$  ได้ด้วยวิธีปฏิบัติที่อธิบายของข้างต้น จากนั้นได้ทำการเจือ  $\text{Mn}^{2+}$  ลงไปเล็กน้อย ( $x = 0.50$ ) พบว่ารูปแบบ การเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์เปลี่ยนแปลงไปอย่างเด่นชัด โดยรูปแบบที่ได้มีลักษณะเหมือนกันกับ  $\beta$ - $\text{Zn}_2\text{P}_2\text{O}_7$  ซึ่งมีโครงสร้างแบบมอนอคลินิก Space group C2/m ( $Z=2$ ) ซึ่งปกติเฟสนี้สามารถพบได้ที่อุณหภูมิสูงเท่านั้น ( $>130^\circ\text{C}$ ) จากผลการทดลองแสดงให้เห็นว่า เมื่อทำการเจือ  $\text{Mn}^{2+}$  ลงไปสามารถทำให้เฟสของ  $\beta$ - $\text{Zn}_2\text{P}_2\text{O}_7$  สามารถเกิดความเสถียรที่อุณหภูมิต่ำได้ และเมื่อทำการเพิ่มปริมาณของ  $\text{Mn}^{2+}$  มากขึ้น ( $x = 1.00 - 1.50$ ) พบว่ารูปแบบการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์มีแนวโน้มเปลี่ยนแปลงใกล้เคียงกับ  $\text{Mn}_2\text{P}_2\text{O}_7$  มากขึ้นตามปริมาณ ของ  $\text{Mn}^{2+}$  ที่มากขึ้นโดย  $\text{Mn}_2\text{P}_2\text{O}_7$  มีโครงสร้างเป็นแบบมอนอคลินิก Space group C2/m ( $Z=2$ ) เช่นเดียวกับกับเฟสของ  $\beta$ - $\text{Zn}_2\text{P}_2\text{O}_7$



รูปที่ 4.136 รูปแบบการเลี้ยวเบนของเอกซ์ของผงผลึก  $\text{Mn}_x\text{Zn}_{(2-x)}\text{P}_2\text{O}_7$  ที่เตรียมได้

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้



รูปที่ 4.137 ขยายรูปแบบการเลี้ยวเบนของเอกซใน ช่วง ( $2\theta = 33 - 37$ ) ของผงผลึก  $Mn_xZn_{(2-x)}P_2O_7$  ที่เตรียมได้

จากรูปแบบการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ เพื่อให้เห็นการเปลี่ยนแปลงชัดเจนมากขึ้น ได้ทำการขยายพืด ในช่วง  $2\theta = 33 - 37$  แสดงดังรูปที่ 1.3 จากรูปแสดงให้เห็นระนาบ (130) และ (220) เกิดการเลื่อนตำแหน่งไป ยิ่ง  $2\theta$  ที่น้อยกว่า เมื่อปริมาณของ  $Mn^{2+}$  เพิ่มมากขึ้น ทั้งนี้เนื่องจาก  $Mn^{2+}$  (0.97Å) ซึ่งมีขนาดไอออนใหญ่ กว่าเข้าไปแทนที่ในแลตทิซของ  $Zn^{2+}$  ซึ่งมีขนาดเล็กกว่า ดังนั้นจึงทำให้แลตทิซพารามิเตอร์มีค่ามากขึ้น ตามปริมาณของ  $Mn^{2+}$  ที่เพิ่มขึ้น ทำให้เกิดการเลื่อนตำแหน่งไป ยิ่ง  $2\theta$  ที่น้อยกว่านั้นเอง จากผลการ วิเคราะห์รูปแบบการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ สามารถสรุปได้ว่า  $Mn^{2+}$  สามารถเข้าไปแทนที่  $Zn^{2+}$  ในสารประกอบ  $Zn_2P_2O_7$  ได้ ยิ่งไปกว่านั้นสารในระบบนี้ทุก สัดส่วนไม่สามารถตรวจพบเฟสไพโรคลอร์ได้ ซึ่งชี้ให้เห็นว่า  $Mn^{2+}$  สามารถเข้าไปแทนที่  $Zn^{2+}$  ใน สารประกอบ  $Zn_2P_2O_7$  ได้เป็นสารละลายของแข็ง (Solid solution) ของสารในระบบ  $Mn_xZn_{(2-x)}P_2O_7$  ได้อย่างสมบูรณ์

## บทที่ 5

### สรุปผลการวิจัยและข้อเสนอแนะ

5.1 สรุปผลการวิจัยการสังเคราะห์สารประกอบ  $PbZrO_3$  ด้วยวิธีการใช้คลื่นเสียง (โซโนเคมี) เปรียบเทียบกับวิธีการตกตะกอน

#### 5.1.1 สรุปผลการวิจัย

ในงานวิจัยนี้ เป็นการศึกษาการสังเคราะห์ผงผลึกเลดเซอร์โคเนต ( $PbZrO_3$ ; PZ) ขนาดอนุภาคนาโนเมตรจากระบวนการโซโนเคมีและกระบวนการตกตะกอนร่วมจากสารตั้งต้นเลดไนเตรท ( $Pb(NO_3)_2$ ) เข้มข้น  $1 \text{ mol/dm}^3$  และเซอร์โคเนียมออกซีคลอไรด์ ออกตะไฮเดรท ( $ZrOCl_2 \cdot 8H_2O$ ) เข้มข้น  $1 \text{ mol/dm}^3$  และใช้สารละลายโพแทสเซียมไฮดรอกไซด์ (KOH) เข้มข้น  $15 \text{ mol/dm}^3$  เป็นสารช่วยในการตกตะกอน จากนั้นทำการศึกษาอิทธิพลของอุณหภูมิที่ใช้ในการเผาแคลไซน์ต่อการเกิดเฟสเพอรอฟสไกต์ของผงผลึก PZ ที่สังเคราะห์ได้จากกระบวนการโซโนเคมี เปรียบเทียบกับกระบวนการตกตะกอนร่วม โดยทำการตรวจสอบโครงสร้างผลึกและยืนยันการเกิดเฟสเพอรอฟสไกต์ที่เกิดขึ้นในแต่ละช่วงอุณหภูมิการเผาแคลไซน์ด้วยเทคนิคการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ (X-ray diffraction technique; XRD) เทคนิคการดูดกลืนรังสีอินฟราเรด (Fourier transform infrared spectroscopy; FT-IR) และเทคนิคการกระเจิงแสงย่านรามาน (Raman spectroscopy) จากนั้นทำการตรวจสอบลักษณะทางสัณฐานวิทยาของผงผลึกที่ได้จากทั้งสองวิธีด้วยกล้องจุลทรรศน์แบบส่องกราด (scanning electron microscope) และกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องผ่าน (Transmission electron microscope; TEM) และทำการตรวจสอบพฤติกรรมทางความร้อนด้วยเทคนิคดิฟเฟอเรนเชียล สแกนนิ่ง แคลอริเมทรี (Differential scanning calorimetry; DSC) ของผงผลึก PZ ที่ได้จากการสังเคราะห์ด้วยวิธีโซโนเคมีและวิธีการตกตะกอนร่วมเปรียบเทียบกับพฤติกรรมทางความร้อนของเซรามิก PZ ที่ได้จากวิธีปฏิบัติกิจยาสถานะของแข็ง ซึ่งในส่วนของเนื้อหาบทนี้จะแบ่งการสรุปผลออกเป็นข้อๆ ดังนี้

1.1 ผงผลึก PZ ขนาดอนุภาคนาโนเมตรสามารถสังเคราะห์ได้โดยใช้วิธีโซโนเคมีและวิธีการตกตะกอนร่วม จากสารตั้งต้นเลดไนเตรท ( $Pb(NO_3)_2$ ) และเซอร์โคเนียมออกซีคลอไรด์ ออกตะไฮเดรท ( $ZrOCl_2 \cdot 8H_2O$ ) โดยทั้งสองวิธีนั้นสามารถสังเคราะห์ผงผลึก PZ ที่มีความบริสุทธิ์ได้ที่อุณหภูมิการเผาแคลไซน์เท่ากับ  $900 \text{ }^\circ\text{C}$  เป็นเวลา 4 ชั่วโมง

1.2 จากการสังเคราะห์ผงผลึกเพอรอฟสไกต์ PZ จากทั้งสองวิธีพบว่าอุณหภูมิในการเผาแคลไซน์นั้นมีผลต่อการเกิดเฟสเพอรอฟสไกต์ของผงผลึก PZ กล่าวคือ เมื่อผงผลึกยังไม่ผ่านกระบวนการเผาแคลไซน์ หรือผ่านการเผาแคลไซน์ที่อุณหภูมิต่ำ ปฏิกริยาการเกิดสารประกอบ PZ นั้นยังไม่สามารถเกิดขึ้นได้ เมื่ออุณหภูมิแคลไซน์เพิ่มสูงขึ้น ปฏิกริยาการ

เกิดสารประกอบเพอรอฟสไกต์ PZ จึงเริ่มเกิดขึ้น และเกิดอย่างสมบูรณ์ในที่สุดที่อุณหภูมิ การแคลไซน์เท่ากับ 900 °C

1.3 ในงานวิจัยนี้สามารถตรวจพบเฟสกึ่งกลาง คือ เฟสเซอร์โรเนียมไดออกไซด์โครงสร้างแบบเตตระโกนอล ( $t\text{-ZrO}_2$ ) โดยใช้เทคนิคการกระเจิงแสงย่านรามาน (raman spectroscopy) และพบว่า อุณหภูมิในการเผาแคลไซน์ที่สูงขึ้นนั้นส่งผลให้เฟสของสารประกอบเซอร์โคเนียม ไดออกไซด์ที่มีโครงสร้างแบบเตตระโกนอล ( $t\text{-ZrO}_2$ ) นั้นมีปริมาณลดลง และหายไป ที่อุณหภูมิ 900 °C ซึ่งเป็นอุณหภูมิที่สามารถสังเคราะห์ผงผลึกเพอรอฟสไกต์ PZ บริสุทธิ์

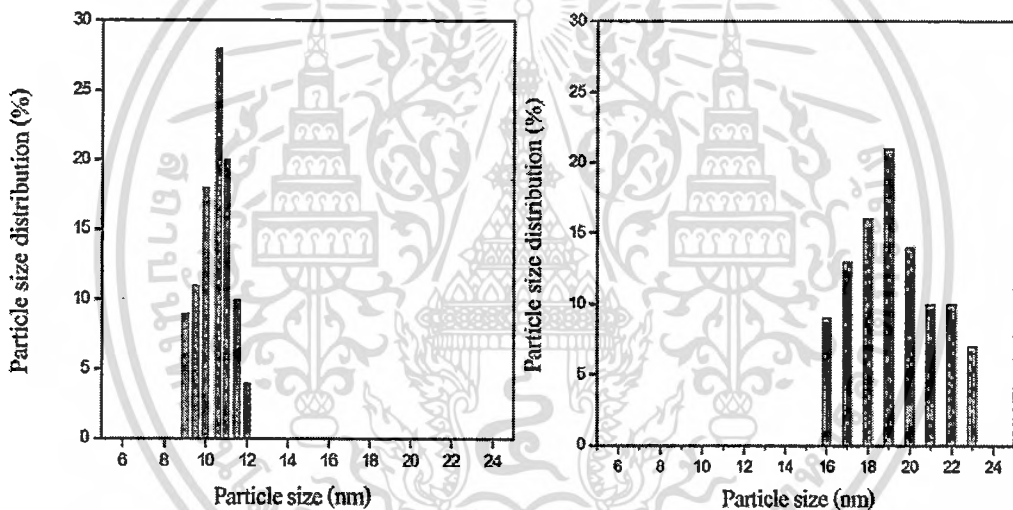
1.4 กลไกในการเกิดเฟสเพอรอฟสไกต์ PZ ในแต่ละช่วงอุณหภูมิการเผาแคลไซน์ที่สังเคราะห์ได้ จากวิธีการโซโนเคมีเปรียบเทียบกับวิธีการตกตะกอนร่วมแสดงได้ตารางที่ 1.1 โดยตัวอักษร ตัวหนาที่ระบุในตารางที่ 1.1 แสดงให้เห็นความแตกต่างของเฟสที่เกิดขึ้นที่อุณหภูมิ 400 และ 500 °C ที่ได้จากทั้ง 2 วิธี

ตารางที่ 5.1 แสดงการเปรียบเทียบกลไกการเกิดเฟสในแต่ละอุณหภูมิของการสังเคราะห์ผงผลึก เพอรอฟสไกต์ PZ จากวิธีโซโนเคมีและวิธีการตกตะกอนร่วม

อุณหภูมิการ เผาแคลไซน์ (°C)	เฟสที่เกิดขึ้น	
	วิธีโซโนเคมี	วิธีการตกตะกอนร่วม
ไม่เผาแคลไซน์	$\text{Pb(OH)}_{2(s)} + \text{Zr(OH)}_{4(s)}$	$\text{Pb(OH)}_{2(s)} + \text{Zr(OH)}_{4(s)}$
400	$\text{PbO}_{(s)} + t\text{-ZrO}_{2(s)}$	$\text{Pb(OH)}_{2(s)} + \text{Zr(OH)}_{4(s)}$
500	$\text{PbO}_{(s)} + t\text{-ZrO}_{2(s)}$	$(1-x-y)\text{PbZrO}_{3(s)} + x\text{PbO}_{(s)} + y\text{t-ZrO}_{2(s)}$
600	$(1-x-y)\text{PbZrO}_{3(s)} + x\text{PbO}_{(s)} + y\text{t-ZrO}_{2(s)}$	$(1-x-y)\text{PbZrO}_{3(s)} + x\text{PbO}_{(s)} + y\text{t-ZrO}_{2(s)}$
700	$(1-x-y)\text{PbZrO}_{3(s)} + x\text{PbO}_{(s)} + y\text{t-ZrO}_{2(s)}$	$(1-x-y)\text{PbZrO}_{3(s)} + x\text{PbO}_{(s)} + y\text{t-ZrO}_{2(s)}$
800	$(1-x-y)\text{PbZrO}_{3(s)} + x\text{PbO}_{(s)} + y\text{t-ZrO}_{2(s)}$	$(1-x-y)\text{PbZrO}_{3(s)} + x\text{PbO}_{(s)} + y\text{t-ZrO}_{2(s)}$
900	$\text{PbZrO}_{3(s)}$	$\text{PbZrO}_{3(s)}$

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

1.5 ผงผลึก PZ ที่สังเคราะห์ได้จากวิธีการโซโนเคมีและวิธีการตกตะกอนร่วมมีขนาดอนุภาคอยู่ในระดับนาโนเมตร โดยผงผลึก PZ (ที่อุณหภูมิ 900 °C) ที่สังเคราะห์ได้จากวิธีโซโนเคมีมีขนาดอนุภาคโดยเฉลี่ยเท่ากับ  $10.60 \pm 2$  nm ส่วนผงผลึก PZ ที่สังเคราะห์ได้จากวิธีการตกตะกอนร่วม มีขนาดอนุภาคโดยเฉลี่ยเท่ากับ  $19.31 \pm 4$  nm ซึ่งผงผลึก PZ ที่ได้จากวิธีการโซโนเคมีมีขนาดเล็กกว่าผงผลึก PZ ที่สังเคราะห์ได้จากวิธีการตกตะกอนร่วม และอนุภาค PZ ที่สังเคราะห์ได้จากวิธีโซโนเคมีมีความสม่ำเสมอทั้งทางรูปร่างและขนาดมากกว่าอนุภาค PZ ที่สังเคราะห์ได้จากวิธีการตกตะกอนร่วม ซึ่งกราฟการกระจายตัวของขนาดอนุภาคของผงผลึก PZ ที่ได้จากวิธีการโซโนเคมีนั้นมีลักษณะแคบกว่าการกระจายตัวของขนาดอนุภาคของผงผลึก PZ ที่ได้จากวิธีการตกตะกอนร่วม แสดงการเปรียบเทียบกราฟการกระจายตัวของขนาดอนุภาคที่ได้จากทั้งสองวิธีดังรูปที่ 1.1



รูปที่ 5.1 แสดงการเปรียบเทียบกราฟการกระจายตัวของขนาดอนุภาค PZ ที่ได้จากการสังเคราะห์ด้วยวิธีโซโนเคมี (ซ้าย) และวิธีการตกตะกอนร่วม (ขวา)

1.6 จากการนำผงผลึก PZ ที่ผ่านการแคลไซน์ที่อุณหภูมิ 900 °C ทั้งที่ได้จากวิธีโซโนเคมีและวิธีการตกตะกอนร่วม ไปทำการตรวจสอบพฤติกรรมทางความร้อนด้วยเทคนิคดิฟเฟอเรนเชียลสแกนนิ่งแคลอริเมทรี (DSC) พบว่าผงผลึก PZ จากทั้งสองวิธีให้ผลพฤติกรรมทางความร้อนเป็นไปในลักษณะเดียวกันคือไม่พบพีกการดูดความร้อนหรือพีกการเปลี่ยนแปลงเกิดขึ้นในช่วงอุณหภูมิ 50-300 °C

### 5.1.2 ข้อเสนอแนะ

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้าไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

- ผลจากงานวิจัยนี้สามารถนำไปเป็นแนวทางในการทำการวิจัยในส่วนอื่นๆ เนื่องจากวิธีการโซโนเคมีนั้นเป็นวิธีการสังเคราะห์ทางเคมีอีกวิธีการหนึ่งที่น่าสนใจ ที่สามารถนำไปใช้ในการสังเคราะห์ผงผลึกเพอโรฟสไกต์ชนิดอื่นๆได้อีก อาทิเช่น แบเรียมเซอร์โคเนต ( $\text{BaZrO}_3$ ) แคลเซียมเซอร์โคเนต ( $\text{CaZrO}_3$ ) หรือสตรอนเทียมเซอร์โคเนต ( $\text{SrZrO}_3$ ) เป็นต้น ซึ่งเป็นที่น่าสนใจว่าผงผลึกในระบบต่างๆเหล่านี้จะสามารถสังเคราะห์ได้ด้วยวิธีโซโนเคมีโดยที่ไม่ต้องผ่านกระบวนการเผาแคลไซน์ได้หรือไม่ และในกรณีที่ต้องผ่านการเผาแคลไซน์ จะมีกลไกในการเกิดเฟสเพอโรฟสไกต์เป็นอย่างไร เหมือนหรือแตกต่างไปจากสารประกอบเพอโรฟสไกต์เลดเซอร์โคเนต ( $\text{PbZrO}_3$ ; PZ)
- ในด้านของเทคนิคการวิเคราะห์นั้น เทคนิคการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์เพียงเทคนิคเดียวนั้นไม่เพียงพอต่อการใช้ตรวจสอบเพื่อยืนยันเฟสบริสุทธิ์ของสารประกอบที่ทำการสังเคราะห์ได้ เนื่องมาจากข้อจำกัดของเทคนิคการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ซึ่งไม่ไวต่อเฟสที่มีความเป็นผลึกต่ำและมีปริมาณน้อย ดังนั้นจึงควรใช้เทคนิคการกระเจิงแสงย่านรามานเข้ามาร่วมเพื่อทำการตรวจสอบและยืนยันเฟสบริสุทธิ์ควบคู่ไปกับเทคนิคการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ จึงจะสามารถระบุและยืนยันเฟสบริสุทธิ์ได้อย่างชัดเจนมากยิ่งขึ้น เนื่องจากเทคนิคการกระเจิงแสงย่านรามานนั้นเป็นเทคนิคที่ไวในการตรวจสอบองค์ประกอบต่างๆในตัวอย่างไม่่ว่าองค์ประกอบนั้นๆจะมีความเป็นผลึกต่ำและมีปริมาณเพียงเล็กน้อยก็ตาม

## 5.2 สรุปผลการวิจัยการสังเคราะห์สารประกอบ $\text{BaTiO}_3$ , $\text{BaTi}_4\text{O}_9$ , $\text{Ba}_2\text{Ti}_6\text{O}_{20}$ , $\text{BaTi}_2\text{O}_5$ ด้วยวิธีการใช้คลื่นเสียง (โซโนเคมี)

### 5.2.1 สรุปผลการทดลอง

ในกระบวนการสังเคราะห์ผงผลึกแบเรียมไททาเนต ( $\text{BaTiO}_3$ ) ด้วยวิธีการโซโนเคมี (Sonochemical method) ภายใต้สภาวะความเป็นเบสที่สูง โดยจะทำการศึกษาอิทธิพลของความเข้มข้นของสารตั้งต้น (Precursor concentrations) อัตราส่วนโดยโมลระหว่างแบเรียมต่อไทเทเนียม (Molar ratio of Ba : Ti) เวลาที่ใช้ในการเกิดปฏิกิริยา (Sonication times) และความเข้มข้นของโซเดียมไฮดรอกไซด์ ( $\text{NaOH}$ ) ซึ่งเป็นสารพรีซิพิแทนท์ (Precipitant) ที่มีผลต่อผงผลึกแบเรียมไททาเนตจากผลการทดลองที่กล่าวมาข้างต้นนั้นสามารถวิเคราะห์และสรุปผลการทดลองได้ดังต่อไปนี้

#### 5.2.1.1 ผลการศึกษาอิทธิพลของความเข้มข้นของสารตั้งต้น (Precursor concentrations)

จากการสังเคราะห์ผงผลึกแบเรียมไททาเนตด้วยวิธีการโซโนเคมีโดยจะทำการศึกษาอิทธิพลของความเข้มข้นของสารตั้งต้นที่เปลี่ยนแปลงไป พบว่าที่ความเข้มข้นของสารตั้งต้นน้อยกว่า 0.20 โม

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้คัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

ลาร์ จะพบเฟสของแบเรียมไททานิตและเฟสแลกเปลี่ยนของแบเรียมคาร์บอเนต ( $\text{BaCO}_3$ ) ปะปนกันอยู่ เมื่อความเข้มข้นของสารตั้งต้นเพิ่มมากขึ้นพบว่าได้เฟสของแบเรียมไททานิตที่ชัดเจนมากขึ้นโดยจะมีโครงสร้างเป็นแบบคิวบิก (Cubic structure) นอกจากนี้อนุภาคที่ได้จะมีขนาดที่เล็กอยู่ในระดับนาโนเมตร ซึ่งขนาดของอนุภาคที่ได้จะมีขนาดเล็กลงเมื่อความเข้มข้นของสารตั้งต้นเพิ่มมากขึ้น ต่อมาเมื่อเพิ่มความเข้มข้นของสารตั้งต้นเป็น 0.50 โมลาร์ พบว่าจะเกิดเฟสแลกเปลี่ยนของไทเทเนียมออกไซด์ ( $\text{TiO}_2$ ) เกิดขึ้น จากผลที่ได้แสดงให้เห็นว่าความเข้มข้นของสารตั้งต้นที่เปลี่ยนแปลงไปมีผลต่อการเกิดเฟสและขนาดของอนุภาคของผงผลึกที่เตรียมได้

#### 5.2.1.2 ผลการศึกษาอิทธิพลของอัตราส่วนโดยโมลระหว่างแบเรียมต่อไทเทเนียม (Molar ratio of Ba : Ti)

ต่อมาทำการศึกษาอิทธิพลของอัตราส่วนโดยโมลระหว่างแบเรียมต่อไทเทเนียมที่มีผลต่อผงผลึกที่เตรียมได้ เมื่ออัตราส่วนโดยโมลระหว่างแบเรียมต่อไทเทเนียมเพิ่มมากขึ้นพบว่าสัดส่วนของเฟสเพอโรฟสไกต์ (% wt perovskite) ของผงผลึกมีค่าสูงขึ้น โดยขนาดของอนุภาคที่ได้จะมีลักษณะทรงกลมที่มีขนาดเล็กลงเมื่อเพิ่มอัตราส่วนโดยโมลระหว่างแบเรียมต่อไทเทเนียม นอกจากนี้ยังมีการกระจายตัวของอนุภาคที่ค่อนข้างสม่ำเสมออีกด้วย

#### 5.2.1.3 ผลการศึกษาอิทธิพลของความเข้มข้นของโซเดียมไฮดรอกไซด์ (NaOH)

หลังจากนั้นในการศึกษาอิทธิพลของความเข้มข้นของโซเดียมไฮดรอกไซด์ซึ่งเป็นสารปรับสภาพที่เปลี่ยนแปลงไป พบว่าที่ความเข้มข้นของโซเดียมไฮดรอกไซด์ 12 โมลาร์ จะได้เฟสของแบเรียมไททานิตที่ชัดเจนมากขึ้น โดยจะมีโครงสร้างเป็นแบบคิวบิก (Cubic structure) และอนุภาคที่ได้จะมีขนาดเล็กอยู่ในระดับนาโนเมตรและมีการกระจายตัวที่สม่ำเสมอ เมื่อความเข้มข้นของโซเดียมไฮดรอกไซด์เพิ่มมากขึ้นพบว่าปริมาณของเฟสแลกเปลี่ยนของแบเรียมคาร์บอเนตจะเพิ่มขึ้นและมีสัดส่วนของเฟสเพอโรฟสไกต์ที่น้อยลงนอกจากนี้ขนาดของอนุภาคที่ได้ยังมีขนาดลดลงอีกด้วย

#### 5.2.1.4 ผลการศึกษาอิทธิพลของเวลาที่ใช้ในการเกิดปฏิกิริยา (Sonication times)

ในการศึกษาอิทธิพลของเวลาที่ใช้ในการเกิดปฏิกิริยาที่เปลี่ยนแปลงไป พบว่าเมื่อเวลาที่ใช้ในการเกิดปฏิกิริยาเพิ่มมากขึ้นค่าสัดส่วนของเฟสเพอโรฟสไกต์ที่ได้จะมีค่าสูงขึ้น โดยที่เวลาที่ใช้ในการเกิดปฏิกิริยา 2 ชั่วโมง พบว่าได้เฟสบริสุทธิ์ของแบเรียมไททานิต ( $\text{BaTiO}_3$ ) เกิดขึ้นโดยจะมีโครงสร้างเป็นแบบคิวบิก (Cubic structure) ซึ่งมีขนาดของผลึก (Crystalline size) ประมาณ 29.13 นาโนเมตร นอกจากนี้เมื่อเวลาที่ใช้ในการเกิดปฏิกิริยาเพิ่มมากขึ้นพบว่าขนาดของอนุภาคที่ได้จะมีขนาดที่ใหญ่ขึ้น แสดงให้เห็นว่าเวลาที่ใช้ในการเกิดปฏิกิริยามีผลต่อการเกิดเฟสและขนาดของอนุภาคของผงผลึกที่เตรียมได้ ดังนั้นเมื่อทำการเปรียบเทียบผลที่ได้จากการสังเคราะห์ผงผลึกแบเรียมไททานิตด้วยวิธีโซโนเคมีกับวิธีการอื่นๆ จากงานวิจัยที่ผ่านดังตารางที่ 5.2 จากผลการทดลองพบว่าวิธีโซโนเคมีนั้นจะมีขั้นตอนการเตรียมที่ง่าย ใช้เวลาน้อย อนุภาคที่ได้จะมีขนาดเล็กอยู่ในระดับนาโนเมตรและมีการ

กระจายตัวของอนุภาคค่อนข้างแคบ ยิ่งไปกว่านั้นผงผลึกที่ได้จะมีความบริสุทธิ์ที่สูงโดยไม่ต้องทำการเผาแคลไซต์ (Calcination) ซึ่งเป็นการประหยัดพลังงานอีกด้วย

ดังนั้นจากการสังเคราะห์ผงผลึกแบเรียมไททาเนตด้วยวิธีโซโนเคมีภายใต้สภาวะความเป็นเบสที่สูง โดยทำการศึกษาอิทธิพลต่างๆ ที่มีผลต่อผงผลึกที่เตรียมได้ พบว่าสัดส่วนที่ดีที่สุดในการกระบวนการเตรียมผงผลึกแบเรียมไททาเนตคือ ที่ความเข้มข้นของสารตั้งต้นเป็น 0.20 โมลาร์ อัตราส่วนโดยโมลระหว่างแบเรียมต่อไทเทเนียมเป็น 1.5 : 1 ความเข้มข้นของโซเดียมไฮดรอกไซด์ 12 โมลาร์ แล้วใช้เวลาในการเกิดปฏิกิริยา 2 ชั่วโมง จะได้ผงผลึกของแบเรียมไททาเนตที่มีความบริสุทธิ์ที่สูงและอนุภาคที่ได้จะมีขนาดที่เล็กอยู่ในระดับนาโนเมตร

ตารางที่ 5.2 แสดงการเปรียบเทียบผลที่ได้จากการเตรียมผงผลึกแบเรียมไททาเนตด้วยวิธีการต่างๆ

สิ่งที่ต้องการศึกษา	ผลที่ได้จากการทดลอง					
	วิธีปฏิบัติ สถานะ ของแข็ง	วิธีการ ตกตะกอน	วิธีโซล-เจล	วิธีไฮโดร เทอร์มอล	วิธีโซลโวล เทอร์มอล	วิธีโซโน เคมี
ราคาของสารตั้งต้น	ราคาถูก	ราคาแพง	ราคาแพง	ราคาถูก	ราคาแพง	ราคาถูก
ขั้นตอนการเตรียม	ยุ่งยาก	ง่าย	ง่าย	ง่าย	ง่าย	ง่าย
ความเป็นอันตราย จากขั้นตอนการ เตรียม	ไม่อันตราย	ไม่อันตราย	ไม่อันตราย	อันตราย	อันตราย	ไม่อันตราย
เวลาที่ใช้	มาก	มาก	มาก	มาก	มาก	น้อย
ปริมาณของ ผลิตภัณฑ์ที่ได้	จำนวนมาก	จำนวนมาก	จำนวนมาก	น้อย	น้อย	จำนวนน้อย
ความบริสุทธิ์	ต่ำ	ต่ำ	ต่ำ	สูง	สูง	สูง
การเผาแคลไซต์	ต้องเผาแคล ไซต์	ต้องเผาแคล ไซต์	ต้องเผาแคล ไซต์	ไม่ต้องเผา แคลไซต์	ไม่ต้องเผา แคลไซต์	ไม่ต้องเผา แคลไซต์
ขนาดของอนุภาค	ใหญ่	ใหญ่	ใหญ่	เล็ก	เล็ก	เล็ก
การกระจายตัว	กว้าง	กว้าง	แคบ	แคบ	แคบ	แคบ

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า  
ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

## 5.2.2 ข้อเสนอแนะและแนวทางในการศึกษาต่อ

1. ในขั้นตอนการเตรียมสารตัวอย่างควรทำการเตรียมในระบบปิด (Close system) เพื่อลดปริมาณก๊าซคาร์บอนไดออกไซด์ ( $\text{CO}_2$ ) ในระบบ
2. ในขั้นตอนก่อนการทดลองควรทำความสะอาดอุปกรณ์เครื่องใช้ให้สะอาดทุกครั้งเพื่อป้องกันสิ่งแปลกปลอมปนเปื้อน
3. ศึกษาปัจจัยของตัวทำละลาย (Solvent) ชนิดอื่นๆ ที่มีผลต่อผงผลึกแบเรียมไททาเนต ( $\text{BaTiO}_3$ )
4. ศึกษาการเตรียมผงผลึกในระบบ  $\text{BaO-TiO}_2$  ด้วยวิธีการโซโนเคมีเพื่อให้ได้อนุภาคที่มีขนาดเล็กอยู่ในระดับนาโนเมตรและได้เฟสที่มีความบริสุทธิ์ที่สูง

## 5.3 สรุปผลการวิจัยการสังเคราะห์สารประกอบ $\text{CaWO}_4$ ด้วยวิธีการใช้คลื่นเสียง (โซโนเคมี)

### 5.3.1 สรุปผลการทดลอง

งานวิจัยนี้ได้สังเคราะห์ผงแคลเซียมทังสเตต ( $\text{CaWO}_4$ ) จากกระบวนการโซโนเคมี โดยศึกษาอิทธิพลของชนิดตัวทำละลายที่ต่างกันระหว่างน้ำกลั่นและเอทิลีนไกลคอล และศึกษาผลของระยะเวลาโซโนที่เวลาต่างๆกัน จากนั้นนำไปวิเคราะห์ด้วยเทคนิคต่างๆดังนี้

1.1 จากผลการตรวจสอบการกระเจิงของโมเลกุลด้วยเครื่องรามานสเปกโตรโฟโตมิเตอร์ (Raman spectrophotometer) พบพีกทั้งหมด 6 พีก คือ  $\nu_1$  ( $A_g$ )  $\nu_3$  ( $B_g$ )  $\nu_3$  ( $E_g$ )  $\nu_4$  ( $B_g$ )  $\nu_2$  ( $A_g$ ) และ  $\nu_{fr}$  ( $A_g$ ) ที่เลขคลื่นประมาณ 912 837 796 402 335 และ 213  $\text{cm}^{-1}$  ตามลำดับ ซึ่งเป็นพีกการสั่นแบบสมมาตรในโครงสร้างเตตระฮีดรัลในโมเลกุล  $[\text{WO}_4]^{2-}$  และพบหนึ่งพีกเป็นการหมุนแบบอิสระ (free rotation) ในแกน z

1.2 ผลจากการตรวจสอบหาหมู่ฟังก์ชันของสารอนินทรีย์และสารอินทรีย์ด้วยเครื่องฟูเรียรทรานส์ฟอร์มอินฟราเรดสเปกโตรมิเตอร์ (Fourier transform infrared spectrometer; FTIR) พบพีกการสั่นแบบยืดหดของพันธะในโมเลกุล ของการสั่นแบบไม่สมมาตรของ W-O ในโมเลกุล  $[\text{WO}_4]^{2-}$  ที่มีการดูดกลืนสูงที่เลขคลื่นประมาณ 802  $\text{cm}^{-1}$  และยังพบการสั่นแบบงอที่มีการดูดกลืนต่ำที่เลขคลื่น 443  $\text{cm}^{-1}$

1.3 จากผลตรวจสอบหาโครงสร้างผลึกด้วยเทคนิคการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ (XRD) เมื่อเปรียบเทียบกับไฟล์มาตรฐาน JCPDS NO.41-1431 ซึ่งพบว่าแคลเซียมทังสเตตที่สังเคราะห์ได้มีโครงสร้างผลึกแบบเทระโกนอลซีไลต์ (tetragonal scheelite structure)

1.4 ผลจากการตรวจสอบโครงสร้างจุลภาคของสารด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอน แบบ ส่อง กราด (Scanning electron microscope; SEM) พบว่าผงแคลเซียมทั้งสแตตที่ สังเคราะห์จากการใช้ เอทิลีนไกลคอลเป็นตัวทำละลายจะให้ขนาดอนุภาคที่เล็กกว่าการใช้ น้ำกลั่นเป็นตัวทำละลาย เพราะ มวลโมเลกุลของเอทิลีนไกลคอลมากกว่าน้ำ ทำให้ถูกกีดกันจากโมเลกุลไอออนขนาดใหญ่ของตัวทำ ละลาย ส่งผลให้ผลึกที่เกิดขึ้นรวมตัวกันเป็นผลึกที่ใหญ่ขึ้นได้ยาก

1.5 ผลจากการตรวจสอบสมบัติการคายแสงด้วยเครื่องสเปกโตรฟลูออโรมิเตอร์ (Spectrofluorometer) พบว่าผงแคลเซียมทั้งสแตตที่สังเคราะห์จากการใช้เอทิลีนไกลคอลเป็นตัวทำ ละลายให้ความเข้มของการคายแสงต่ำกว่าการใช้ น้ำกลั่นเป็นตัวทำละลาย ซึ่งผงแคลเซียมทั้งสแตตที่ สังเคราะห์ได้ทุกตัวนั้นให้การคายแสงในช่วงสีฟ้าที่ความยาวคลื่นประมาณ 426 นาโนเมตร

### 5.3.2 ข้อเสนอแนะ

- 1 เนื่องจากเครื่องโซโนเคมีมีข้อจำกัดในการปรับเปลี่ยนตัวแปรต่างๆ ที่ใช้ศึกษาในการ สังเคราะห์สาร ซึ่งปรับเปลี่ยนตัวแปรได้แค่สองอย่างคือ เวลาโซโนและ แอมพลิจูด ดังนั้นจึงคิดว่าในการใช้วิธีโซโนในครั้งต่อไปควรศึกษาตัวทำละลายที่ใช้ สังเคราะห์สารและศึกษาผลของสารที่สังเคราะห์ได้เมื่อเปลี่ยนแอมพลิจูด
- 2 เนื่องจากตัวทำละลายมีผลต่อขนาดอนุภาคที่สังเคราะห์ได้ ดังนั้นในการทำการวิจัย ครั้งต่อไปควรศึกษาผลของตัวทำละลายอื่นๆที่ทำให้ขนาดอนุภาคเล็กกว่า 10 นาโน เมตร เพราะถ้าหากเราควบคุมขนาดอนุภาคได้จะทำให้สามารถควบคุมการคายแสงของ แคลเซียมทั้งสแตตได้อีกด้วย

## 5.4 สรุปผลการวิจัยการสังเคราะห์สารประกอบ Cu-doped TiO<sub>2</sub> ด้วยวิธีการใช้คลื่นเสียง (โซโน เคมี)

### 5.4.1 สรุปผลการทดลอง

ในงานวิจัยนี้ได้ศึกษาการสังเคราะห์สารประกอบออกไซด์ระดับนาโนของคอปเปอร์และไททาเนียมซึ่งเตรียมด้วยวิธีการใช้คลื่นเสียงช่วยโดยใช้สารคอปเปอร์ไนเตรตและไททาเนียมไอโซพรอกไซด์เป็นสารตั้งต้นซึ่งมีโซเดียมไฮดรอกไซด์และโพลีไวนิลแอลกอฮอล์เป็นตัวทำปฏิกิริยาในน้ำปลอด ประจุระบบสังเคราะห์ด้วยคลื่นเสียงจะใช้คลื่นอัลตราโซนิกพลังงานสูงด้วยเครื่อง Sonics Model VCX 750 จนกระทั่งสารตั้งต้นเกิดการแตกตัวที่มีอนุภาคขนาดเล็กหลังจากนั้นสารตกตะกอน ภายใต้เงื่อนไขการเปลี่ยนแปลงอุณหภูมิการเผา เพื่อทำการศึกษผลต่อการก่อตัวเป็นผลึกของคอปเปอร์ ออกไซด์ และไททาเนียมไดออกไซด์ ในช่วงอุณหภูมิ 400 – 700 องศาเซลเซียส หลังจากนั้นนำไททา

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปเผยแพร่โดยไม่ได้รับอนุญาต  
ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

นิยมได้ออกไซด์เจือด้วยคอปเปอร์ภายใต้เงื่อนไขการเปลี่ยนแปลงอุณหภูมิการเผา 500 - 1000 องศาเซลเซียส และ ภายใต้เงื่อนไขการเปลี่ยนแปลงปริมาณการเจือคอปเปอร์ 1% - 10% เมื่อนำแคลเซียมไนเตรตมาผสมกับไททานเนียมไดออกไซด์ที่เจือด้วยคอปเปอร์ ในอัตราส่วนพอเหมาะที่ทำให้เกิดเป็นสารแคลเซียมคอปเปอร์ไททาเนต นำสารที่เตรียมได้จากการตกตะกอนมาอบให้แห้งในบรรยากาศปกติ และนำไปเผาโดยให้ความร้อนที่อุณหภูมิ 400-1100 องศาเซลเซียสทำการศึกษาสมบัติทางโครงสร้างของสารประกอบที่เตรียมได้ด้วยเครื่องวัดการเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์ และสมบัติทางพื้นผิวและรูปร่างด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด

ผลการวิเคราะห์คอปเปอร์ออกไซด์ที่ทำการเผาด้วยอุณหภูมิ 400 500 600 และ 700 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 2 ชั่วโมง เมื่อสังเคราะห์โดยการใช้คลื่นเสียงช่วยเพียงอย่างเดียวพบว่าการก่อตัวเป็นคอปเปอร์ออกไซด์เพียงเล็กน้อยและเมื่อเพิ่มอุณหภูมิในการเผาที่ 500 - 600 องศาเซลเซียส พบว่าการก่อตัวของผลึกเด่นชัดขึ้น ซึ่งปรากฏระนาบการเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์ 2 ระนาบคือ (002) และ (111) มีความเข้มของสเปกตรัมเพิ่มมากขึ้นเมื่อเผาที่อุณหภูมิที่สูงขึ้นที่อุณหภูมิ 600-700 องศาเซลเซียสจะเห็นสเปกตรัมของระนาบ(202) (020) และ (202) ที่ชัดเจน แสดงให้เห็นถึงการก่อตัวเป็นผลึกของคอปเปอร์ออกไซด์เพิ่มมากขึ้นซึ่งขนาดของผลึกที่คำนวณได้เฉลี่ย 40 - 85 นาโนเมตร

ผลการวิเคราะห์ไททานเนียมไดออกไซด์ที่ทำการเผาด้วยอุณหภูมิ 400 500 600 และ 700 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 2 ชั่วโมง พบว่าเมื่อสังเคราะห์โดยการใช้คลื่นเสียงช่วยเพียงอย่างเดียว เกิดการก่อตัวเป็นไททานเนียมไดออกไซด์เพียงเล็กน้อยพบว่ามีผลึกขนาดเล็กเพียงอย่างเดียว เกิดการก่อตัวเป็นไททานเนียมไดออกไซด์เพียงเล็กน้อย ลักษณะโครงสร้างแบบอานาเทสเฟสของไททานเนียมไดออกไซด์ และเมื่อเพิ่มอุณหภูมิในการเผาที่อุณหภูมิ 600 - 700 องศาเซลเซียส เกิดการเปลี่ยนเฟสของไททานเนียมไดออกไซด์จากอานาเทสเฟส เป็น รูไทล์เฟส ซึ่งขนาดของผลึกที่คำนวณได้เฉลี่ย 40 - 80 นาโนเมตร

ผลการวิเคราะห์ไททานเนียมไดออกไซด์ที่เจือด้วยคอปเปอร์ ภายใต้เงื่อนไขการเปลี่ยนแปลงอุณหภูมิการเผาที่อุณหภูมิ 500 600 800 900 และ 1000 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 2 ชั่วโมง สังเกตเห็นว่าเมื่อสังเคราะห์โดยการใช้คลื่นเสียงช่วยเพียงอย่างเดียว สามารถเกิดไททานเนียมไดออกไซด์ที่เป็นเฟสอานาเทส เมื่อเผาที่อุณหภูมิ 600 องศาเซลเซียส พบว่าการเปลี่ยนเฟสเป็นรูไทล์เฟสและเมื่อเผาที่อุณหภูมิ 800- 1000 องศาเซลเซียส เกิดการเปลี่ยนเฟสของไททานเนียมไดออกไซด์ ปรากฏการเปลี่ยนเฟสเป็น สังเกตเห็นว่าที่อุณหภูมิ 800-1000 องศาเซลเซียสเกิดการก่อตัวของโครงสร้างออกไซด์ของคอปเปอร์และไททานเนียมเพิ่มมากขึ้น ระบุได้ว่า การก่อตัวเป็นผลึกของไททานเนียมที่เจือด้วยคอปเปอร์เมื่อเพิ่มอุณหภูมิสูงขึ้นจากภาพถ่ายพื้นผิวของไททานเนียมไดออกไซด์ที่เจือด้วยคอปเปอร์เผาด้วยอุณหภูมิต่ำกว่า 500 องศาเซลเซียสเกิดการจัดเรียงตัวของผลึกที่ยังไม่สมบูรณ์ โดยขนาดของอนุภาคผลึกประมาณ 50 นาโนเมตร เมื่อเผาที่อุณหภูมิ 800 องศาเซลเซียสเกิดลักษณะ

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า  
ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

ของโครงสร้างแบบแท่งโดยมีความยาวของแท่งประมาณ 500 นาโนเมตร และเมื่อเผาที่อุณหภูมิ 900–1000 องศาเซลเซียส พบว่าเกิดการรวมตัวขึ้น

ผลการวิเคราะห์ไททาเนียมไดออกไซด์ที่เจือด้วยคอปเปอร์ ภายใต้เงื่อนไขปริมาณการเจือคอปเปอร์พบว่าไททาเนียมไดออกไซด์ที่เจือด้วยคอปเปอร์ปริมาณ 1% ปรากฏไททาเนียมไดออกไซด์อานาเทสเฟส แต่เมื่อปริมาณการเจือคอปเปอร์เพิ่มมากขึ้น 5% และ 10% ส่งผลทำให้ระนาบการเลี้ยวเบน (101) ของไททาเนียมไดออกไซด์ลดลงอย่างเห็นได้ชัด ซึ่งการเจือคอปเปอร์อาจทำให้เข้าไปแทรกหรือแทนที่ตำแหน่งของไททาเนียมไดออกไซด์ ซึ่งเป็นระนาบการเลี้ยวเบนของคอปเปอร์ออกไซด์ที่เพิ่มขึ้นอย่างเห็นได้ชัด

ผลการวิเคราะห์แคลเซียมคอปเปอร์ไททาเนตภายใต้เงื่อนไขการเปลี่ยนแปลงอัตราส่วนของ  $\text{Ca} : \text{Cu}_3\text{Ti}_4$  (ก) 0.75:1 (ข) 1:1 และ (ค) 1.25:1 อุณหภูมิการเผา 1000 องศาเซลเซียส 2 ชั่วโมง พบว่าที่อัตราส่วนปริมาณ 0.75:1 ปรากฏระนาบของไททาเนียมไดออกไซด์ที่มีเฟสรูไทล์ คอปเปอร์ออกไซด์ และแคลเซียมไททาเนต เนื่องจากเกิดจากปฏิกิริยาระหว่างสารตั้งต้นในอัตราส่วนที่ยังไม่พอเหมาะสมควรที่ทำให้การเกิดผลึกของสารแคลเซียมคอปเปอร์ไททาเนตเพียงอย่างเดียวทำให้เกิดระนาบอื่นๆ ด้วยและพบว่าที่อัตราส่วนปริมาณ 1:1 มีลักษณะโครงสร้างเป็นแบบเพอโรฟสไกต์คิวบิกที่สมบูรณ์

ผลการวิเคราะห์แคลเซียมคอปเปอร์ไททาเนตภายใต้เงื่อนไขการเผาด้วยอุณหภูมิต่างๆ เป็นเวลา 2 ชั่วโมง พบว่าสารที่สังเคราะห์ได้ก่อนเผา ไม่สามารถตรวจพบลักษณะโครงสร้างของสารแคลเซียมคอปเปอร์ไททาเนต เนื่องจากพลังงานความร้อนที่ไม่เพียงพอทำให้ผลึกไม่สามารถการจัดเรียงตัวสมบูรณ์ เมื่อเผาที่อุณหภูมิ 900 องศาเซลเซียส พบรูปแบบการเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์ของไททาเนียมไดออกไซด์ คอปเปอร์ออกไซด์ และแคลเซียมไททาเนตเมื่อเพิ่มอุณหภูมิที่ 1000 – 1100 องศาเซลเซียสการก่อตัวเป็นผลึกของแคลเซียมคอปเปอร์ไททาเนต ซึ่งมีลักษณะโครงสร้างแบบเพอโรฟสไกต์คิวบิกเนื่องจากได้รับพลังงานความร้อนมากขึ้นส่งผลต่อการก่อตัวเป็นผลึก และเมื่ออุณหภูมิสูงขึ้นเฟสต่างๆของ ไททาเนียมไดออกไซด์ คอปเปอร์ออกไซด์ และแคลเซียมไททาเนตจะลดลงเกิดเป็นโครงสร้างของผลึกแคลเซียมคอปเปอร์ไททาเนตที่สมบูรณ์ขึ้น

คอปเปอร์ออกไซด์ ไททาเนียมไดออกไซด์ ไททาเนียมไดออกไซด์เจือด้วยคอปเปอร์ และแคลเซียมคอปเปอร์ไททาเนต ที่สังเคราะห์ด้วยวิธีการใช้คลื่นเสียงช่วย สามารถนำไปประยุกต์ใช้ในด้านต่างๆ เช่น

1. คอปเปอร์ออกไซด์สามารถประยุกต์ใช้ในงานด้านการยับยั้งเชื้อราจากการทดลองการยับยั้งการเจริญเติบโตของเชื้อรา *Trichoderma* ใช้สารคอปเปอร์ออกไซด์ที่สังเคราะห์ด้วยวิธีการใช้คลื่นเสียงช่วยโดยปริมาณของสารคอปเปอร์ออกไซด์ในอัตราส่วน 0, 0.01, 0.1 และ 1 กรัม ต่อน้ำ 1 ลิตร เมื่อใช้ปริมาณสารคอปเปอร์ออกไซด์ในอัตราส่วน ในอัตราส่วน 1 กรัม ต่อน้ำ 1 ลิตร ทำให้บริเวณการยับยั้งเชื้อราได้ดี และลักษณะของสารคอปเปอร์ออกไซด์ที่เผาด้วยอุณหภูมิต่างๆจะ

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ทางการค้า  
ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

สังเกตเห็นว่าที่อุณหภูมิการเผาที่อุณหภูมิ 600 องศาเซลเซียส การยับยั้งเชื้อราถือเห็นผลในการยับยั้งที่ดีที่สุด

2. ไททาเนียมไดออกไซด์ และไททาเนียมที่เจือด้วยคอปเปอร์สามารถประยุกต์ใช้เพื่อเป็นตัวเร่งปฏิกิริยาทางแสง จากการทดลองตัวเร่งปฏิกิริยาทางแสงของสารไททาเนียมไดออกไซด์ และ ไททาเนียมที่เจือด้วยคอปเปอร์ 1 % ในการย่อยสลายสีย้อมRhodamine B ภายใต้แสงอัลตราไวโอเล็ต พบว่าการทำให้สีย้อมย่อยสลายโดยใช้สารไททาเนียมไดออกไซด์ เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาทางแสงในการย่อยสลายสีย้อมจะใช้เวลาประมาณ 90 นาทีภายใต้แสงอัลตราไวโอเล็ตในขณะที่สารไททาเนียมไดออกไซด์ที่เจือด้วยคอปเปอร์ 1 % จะใช้เวลาในการย่อยสลายสีย้อมประมาณ 60 นาที สังเกตเห็นว่าเมื่อทำการเจือคอปเปอร์ ทำให้ไททาเนียมไดออกไซด์เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาทางแสงที่มีประสิทธิภาพเพิ่มขึ้น

3. แคลเซียมคอปเปอร์ไททาเนต สามารถประยุกต์ใช้ด้านไฟฟ้าเพื่อเป็นสารไดอิเล็กทริก จากการทดลองภายใต้เงื่อนไขการเปลี่ยนแปลงปริมาณการเจือภายใต้เงื่อนไขการเปลี่ยนแปลงปริมาณการเจือ อัตราส่วนของ  $\text{Ca}:\text{Cu}_3\text{Ti}_4$  (0.75:1) (1:1) และ (1.25:1) ที่อุณหภูมิในการเผา 1000 องศาเซลเซียส และ ภายใต้เงื่อนไขการเปลี่ยนแปลงอุณหภูมิการเผา ผลการทดลองพบว่า มีค่าคงที่ไดอิเล็กทริกสูงมากในช่วงความถี่ 100 Hz ถึง 10 kHz เมื่อความถี่สูงกว่า 10 kHz จะมีค่าลดลงอย่างเฉียบพลัน

#### 5.4.2 ปัญหาและแนวทางแก้ไข

1. ขั้นตอนการล้างทำความสะอาดสารที่เตรียมได้เป็นขั้นตอนที่สำคัญ โดยหากล้างสารไม่สะอาดส่งผลให้เกิดการปนเปื้อนจากสารตั้งต้นจากการเตรียม ส่งผลให้สารที่สังเคราะห์ได้เกิดความไม่สมบูรณ์ในการก่อตัวเป็นโครงสร้างผลึกที่ดี และขนาดอนุภาคไม่สม่ำเสมอได้

2. ความชื้นในบรรยากาศมีผลต่อสารที่สังเคราะห์ได้เป็นอย่างมาก จึงควรเก็บสารในตู้ดูดความชื้นเพื่อสามารถนำไปใช้ได้สะดวก

3. การยับยั้งเชื้อรา ขั้นตอนการใส่เชื้อราบนอาหารเชื้อ หากใส่เชื้อราไม่ทั่วบริเวณจานเพาะเชื้อ จะทำให้ผลการยับยั้งเชื้อราได้ไม่แน่นอน จึงควรทำการทำลองซ้ำอย่างน้อย 3 ครั้ง เพื่อความแน่นอนของผลการทดลอง

4. การวัดค่าการดูดกลืนแสงของสีย้อมRhodamine Bของสารละลายสีย้อมRhodamine B ควรให้สารที่ตัวเร่งปฏิกิริยาทางแสงตกตะกอน เพื่อให้ค่าการวัดค่าการดูดกลืนแสงของสีย้อมRhodamine B มีความสมบูรณ์

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้คัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

5. ขั้นตอนการขึ้นรูปของสารแคลเซียมคอปเปอร์ไททาเนต เป็นลักษณะเป็นแผ่นกลมแบน ด้วยเครื่องอัดแบบไฮดรอลิก ควรใช้ปริมาณสารที่เท่าๆกัน และมีความหนาที่ใกล้เคียงกัน เพื่อให้ได้ค่าไดอิเล็กทริกมีความสอดคล้อง

#### 5.4.3 ข้อเสนอแนะ

5.3.1 อุปกรณ์ในการเตรียมสารเพื่อใช้การสังเคราะห์ต้องมีความสะอาด เพื่อลดการปนเปื้อนของสารได้  
5.3.2 ขณะการทำกรทดลองควรป้องกันตัวเองทุกครั้งด้วยการสวมถุงมือ ใส่หน้ากากอนามัย เพื่อป้องกันสารเคมีเข้าสู่ร่างกาย

5.3.3 ควรทำการทดลองซ้ำหลายๆครั้ง และหลากหลายเงื่อนไข เพื่อให้ผลการทดลองที่ได้มีค่าที่สมบูรณ์ที่สุด

#### 5.5 สรุปผลการวิจัยการสังเคราะห์สารประกอบ V-doped TiO<sub>2</sub> ด้วยวิธีการใช้คลื่นเสียง (โซโนเคมี) 5.5.1 สรุปผลการทดลอง

อนุภาคนาโนไททาเนียมไดออกไซด์ที่เจือด้วยวานาเดียมสามารถสังเคราะห์ได้ด้วยวิธีการใช้คลื่นอัลตราโซนิคเข้าร่วมในกระบวนการสันด้วยคลื่นเสียงและเผาที่อุณหภูมิ 500-1000 องศาเซลเซียส จากผลการวิเคราะห์ด้วยเทคนิคการเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์พบว่าสามารถเตรียมไททาเนียมไดออกไซด์โครงสร้างแบบอะนาเทสด้วยวิธีการใช้คลื่นอัลตราโซนิคเข้าร่วมในกระบวนการสันด้วยคลื่นเสียงโดยไม่ต้องผ่านกระบวนการเผา และเมื่อเจือด้วยวานาเดียมทำให้สมบัติทางโครงสร้างเกิดการเปลี่ยนแปลง การวิเคราะห์ด้วยเทคนิครามานสเปคโตรสโคปีทำให้ทราบว่าไททาเนียมไดออกไซด์โครงสร้างแบบอะนาเทสสามารถเปลี่ยนเป็นโครงสร้างแบบรูไทล์เมื่อทำการเผาด้วยอุณหภูมิที่สูงกว่า 500 องศาเซลเซียส การตรวจสอบองค์ประกอบทางเคมีด้วยเทคนิคเอ็กเรย์เอเล็กตรอนสเปคโตรสโคปีทำให้ทราบว่ามีความเจืออยู่ในแลตทิซของไททาเนียมไดออกไซด์ และจากภาพถ่ายด้วยกล้องจุลทรรศน์แบบอิเล็กตรอนเล็กราดและส่องผ่านพบว่าเมื่อใช้อุณหภูมิในการเผาสูงขึ้นขนาดของอนุภาคนาโนไททาเนียมไดออกไซด์มีขนาดใหญ่ขึ้นถึงระดับไมโครเมตร และเมื่อเจือด้วยวานาเดียมขนาดของระยะห่างระหว่างโครงผลึกมีค่าลดลงเมื่อเพิ่มปริมาณวานาเดียมที่เจือ

อนุภาคนาโนไททาเนียมไดออกไซด์สามารถสังเคราะห์ได้ด้วยวิธีการใช้คลื่นอัลตราโซนิคเข้าร่วมจากผลการวิเคราะห์ด้วยเทคนิคการเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์พบว่าสามารถเตรียมไททาเนียมไดออกไซด์โครงสร้างแบบอะนาเทสโดยใช้ระยะเวลาในการสันด้วยคลื่นอัลตราโซนิคเป็นระยะเวลา 30 นาที ในขณะที่เดียวกันขนาดของโครงผลึกมีขนาดใหญ่ขึ้นเมื่ออุณหภูมิในการเผามากขึ้น จากภาพถ่ายด้วยกล้องจุลทรรศน์แบบอิเล็กตรอนเล็กราดและส่องผ่านพบว่าอนุภาคนาโนไททาเนียมไดออกไซด์มีลักษณะเป็นกึ่งทรงกลมและมีขนาดเล็กกลางจากระดับไมโครเมตรถึงนาโนเมตรโดยมีขนาด 20-30 นา

โนเมตร และมีความเป็นผลึกสูงขึ้นเมื่อใช้อุณหภูมิในการเผา 500 องศาเซลเซียส

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า  
ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

แท่งนาโนวานาเดียมเพนทอกไซด์ อนุภาคนาโนไททาเนียมไดออกไซด์ และวัสดุประกอบวานาเดียมเพนทอกไซด์/ไททาเนียมไดออกไซด์สามารถสังเคราะห์ได้ด้วยวิธีไฮโรเทอร์มอล ใช้คลื่นอัลตราโซนิกเข้าร่วม และการปาดเคลือบ ตามลำดับ จากผลการวิเคราะห์ด้วยเทคนิคการเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์พบว่าวัสดุประกอบวานาเดียมเพนทอกไซด์/ไททาเนียมไดออกไซด์มีระนาบการเลี้ยวเบนที่สอดคล้องกับโครงสร้างอโพรอมบิคและอะนาเทส จากภาพถ่ายด้วยกล้องจุลทรรศน์แบบอิเล็กตรอนเลือนกราดพบว่าอนุภาคนาโนไททาเนียมไดออกไซด์มีการกระจายตัวที่ดีในเมทริกซ์ของวานาเดียมเพนทอกไซด์ จากผลการวิเคราะห์ไฟฟ้าเคมีเชิงแสงพบว่าไททาเนียมไดออกไซด์ที่ประกอบอยู่ในวัสดุประกอบสามารถช่วยในการเพิ่มความสามารถในการจ่ายประจุของวานาเดียมเพนทอกไซด์



เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า  
ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

## เอกสารอ้างอิง

- [1] P. Partners, "Pushing the shrinking envelope", **A Status Report of Embedded Passives in PCBs**, Cold Spring Harbor, NY, 2000.
- [2] T. Zennicek, S. Zednicek, Z. Sita, C. Mccracken, W. Millman and J. Gill, "Technology of niobium oxide capacitor", **Advancing Microelectronics**, 6-10 (2004).
- [3] M. Cannon, "Focus on powder: advancements in ceramic capacitors", **Applied Energy and Conversion Conference**, TDK, America, 2011.
- [4] S. J. Rzac, S. M. Gasworth, C. W. Reed and et al. **Advanced materials for high energy density capacitors**. General Research and Development Center, General Electric Company, New York, 2011. pp. 358-362
- [5] W. Hackenberger, S. Kwon and E. Alberta. **Advanced Multilayer Capacitors Using High Energy Density Antiferroelectric Ceramics**. Department of TRS Technologies, East College Avenue State College.
- [6] L. E. Balyunist, V. Y. Rpoi, B. Ibrahima and et al. "The S-type domain and twin boundaries in platelike  $PbZrO_3$  crystals having complicated twinned structures" **Journal of Physics: Condensed Matter**. Vol. 5, 1993. pp. 1415-1426
- [7] N. Chen, G. R. Bai, O. Auciello and et al. "Properties and Orientation of Antiferroelectric Lead Zirconate by MOCVD" **Materials Research Society**. Vol. 541, 1999. pp. 345-350
- [8] C. Puchmark, S. Jiansirisomboon, G. Rujijanagul and et al. "Effect of sintering temperatures on phase transition of lead zirconate ceramics" **Current Applied Physics**. Vol. 4, 2004. pp. 179-181
- [9] E. E. Oren, E. Taspinar and A. C. Tas. "Preparation of Lead Zirconate by Homogeneous Precipitation and Calcination" **Journal of Ceramic Society**. Vol. 80, 1997. pp. 2714-2716

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า  
ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

## เอกสารอ้างอิง (ต่อ)

- [10] T. Ko and D. K. Hwang. "Preparation of Nanocrystalline Lead Zirconate Powder by Homogeneous Precipitation Using Hydrogen Peroxide and Urea" **Materials Letters**. Vol. 57, 2003. pp. 2472-2479
- [11] J. Fang, J. Wang, S. C. Ng and et al. "Synthesis of Lead Zirconate Powders Via A Polyaniline-Mediated Microemulsion Processing Route" **Materials Letters**. Vol. 36, 1998. pp. 179-185
- [12] E. R. Camargo, M. Popa, J. Frantti and et al. "Wet-Chemical' Route for The Preparation of Lead Zirconate: An Amorphous Carbon- and Halide-Free Precursor Synthesized by The Hydrogen Peroxide Based Route" **Chemistry Materials**. Vol. 13, 2001. pp. 3943-3948
- [13] Y. S. Malghe. "Nanosized PbZrO<sub>3</sub> Powder from Oxalate Precursor: Microwave-Aided Synthesis and Thermal Characterization" **Journal of American Ceramic Society**. Vol. 92, 2009. pp. 2155-2158
- [14] A. Rujiwatra, S. Tapala, S. Luachan and et al. "One-Pot Hydrothermal Synthesis of Highly Dispersed, Phase-Pure and Stoichiometric Lead Zirconate" **Materials Letters**. Vol. 60, 2006. pp. 2893-2895
- [15] E. D. Ion, B. Malic and M. Kosec. "Characterization of PbZrO<sub>3</sub> Prepared Using an Alkoxide-Based Sol-Gel Synthesis Route with Different Hydrolysis Conditions" **Journal of The European Ceramic Society**. Vol. 27, 2007. pp. 4349-4352
- [16] M. Xu, Y. N. Lu, Y. F. Liu and et al. "Sonochemical Synthesis of Monosized Spherical BaTiO<sub>3</sub> Particles" **Powder Technology**. Vol. 161, 2006. pp. 185-189
- [17] F. Dang, K. Kato, H. Imai and et al. "A New Effect of Ultrasonication on The Formation of BaTiO<sub>3</sub> Nanoparticles" **Ultrasonics Sonochemistry**. Vol.17, 2010. pp. 310-314

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า  
ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

## เอกสารอ้างอิง (ต่อ)

- [18] T. J. Mason and J. P. Lorimer. **Sonochemistry: Theory, Applications and Used of Ultrasound in Chemistry**. England : Ellis Horwood Limited, 1988
- [19] J. H. Bang and K. S. Suslick. “Applications of Ultrasound to The Synthesis of Nanostructrued Materials” **Advanced Materials**. Vol. 22, 2010. pp. 1039-1059
- [20] K. S. Suslick. “The Chemical Effects of Ultrasound” **Scientific American**. Vol. 62, 1989. pp. 62-68
- [21] K. S. Suslick. **Sonochemistry**. University of Lllinois at Urbana-Champaign, Urbana, IL, USA. 1989
- [22] A. K. Zak, W. H. Abd, H. Z. Wang and et al. “Sonochemical Synthesis of Hierarchical ZnO Nanostructures” **Ultrasonics Sonochemistry**. Vol. 20, 2013. pp. 395–400
- [23] F. Boschini, A. Rulmont, R. Cloots and et al. “Rapid Synthesis of Submicron Crystalline Barium Zirconate BaZrO<sub>3</sub> by Precipitation in Aqueous Basic Solution Below 100°C” **Journal of the European Ceramic Society**. Vol. 29, 2009. pp. 1457-1462
- [24] H. R. Amir, M. K. Seyed, R. V. Mohammad and et al. “The Effect of Sonication Powder on The Sonochemical Synthesis of Titania Nono-Particles” **Journal of Ceramic Processing Research**. Vol. 12, 2011. pp. 299-303
- [25] M. Xu, Y. N. Lu, Y. F. Liu and et al. “Sonochemical Synthesis of Monosized Spherical BaTiO<sub>3</sub> Particles” **Powder Technology**. Vol. 161, 2006. pp. 185-189
- [26] F. Dang, K. Kato, H. Imai and et al. “A New Effect of Ultrasonication on The Formation of BaTiO<sub>3</sub> Nanoparticles” **Ultrasonics Sonochemistry**. Vol. 17, 2010. pp. 310-314

## เอกสารอ้างอิง (ต่อ)

- [27] รัฐติพงษ์ รำเทียมเมฆ, ปาณิสรา เกษียรสินธุ์ และ ปิยนุช จรรย์สุข. การสังเคราะห์และศึกษาโครงสร้างผลึกและการเปลี่ยนเฟสของเซรามิกในระบบเลดเซอร์โคเนตเลดแมกนีเซียมทั้งสแตต ( $\text{Pb}(\text{Mg}_{1/2}\text{W}_{1/2})\text{O}_3$ ). วิทยานิพนธ์วิทยาศาสตร์บัณฑิต สาขาเคมีอุตสาหกรรม-เครื่องมือวิเคราะห์ สถาบันเทคโนโลยีพระจอมเกล้าเจ้าคุณทหารลาดกระบัง. 2552
- [28] K. S. Suslick. **Sonochemistry**. University of Illinois at Urbana-Champaign, Urbana, IL, USA. 1989
- [29] B. Djuricic, S. Pickering, D. McGarry and et al. "The Properties of Zirconia Powders Produced by Homogeneous Precipitation" **Ceramics International**. Vol. 21, 1995. pp. 195-206
- [30] T. Ko and D. K. Hwang. "Preparation of Nanocrystalline Lead Zirconate Powder by Homogeneous Precipitation Using Hydrogen Peroxide and Urea" **Materials Letters**. Vol. 57, 2003. pp. 2472-2479
- [31] C. Jin, X. P. Zou, W. L. Song and et al. "Shape-Controlled Synthesis and Related Growth Mechanism of  $\text{Pb}(\text{OH})_2$  Nanorods by Solution-Phase Reaction" **Chinese Physics Letter**. Vol. 27, 2010. pp. 057302
- [32] J. R. Sohn, T. D. Kwon and S. B. Kim. "Characterization of Zirconium Sulfate Supported on Zirconia and Activity for Acid Catalysis" **Bulletin Korean Chemical Society**. Vol. 22, 2001. pp. 1309-1315
- [33] E. D. Ion, B. Malic and M. Kosec. "Characterization of  $\text{PbZrO}_3$  Prepared Using an Alkoxide-Based Sol-Gel Synthesis Route with Different Hydrolysis Conditions" **Journal of The European Ceramic Society**. Vol. 27, 2007. pp. 4349-4352
- [34] N. Vittayakorn and S. Wirunchit. "Perovskite Formation, Dielectric and Ferroelectric Properties of  $\text{PbZrO}_3$ - $\text{Pb}(\text{Ni}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$  Ceramics Via a Columbite Precursor Synthetic Route" **Smart Materials And Structures**. Vol. 16, 2007. pp. 851-857

## เอกสารอ้างอิง (ต่อ)

- [35] J. Fang, J. Wang, S. C. Ng and et al. "Synthesis of Lead Zirconate Powders Via A Polyaniline-Mediated Microemulsion Processing Route" **Materials Letters**. Vol. 36, 1998. pp. 179-185
- [36] E. R. Camargo, M. Popa, J. Frantti and et al. "Wet-Chemical Route for The Preparation of Lead Zirconate: An Amorphous Carbon- and Halide-Free Precursor Synthesized by The Hydrogen Peroxide Based Route" **Chemistry Materials**. Vol. 13, 2001. pp. 3943-3948
- [37] Y. S. Malghe. "Nanosized  $\text{PbZrO}_3$  Powder from Oxalate Precursor: Microwave-Aided Synthesis and Thermal Characterization" **Journal of American Ceramic Society**. Vol. 92, 2009. pp. 2155-2158
- [38] A. Rujiwatra, S. Tapala, S. Luachan and et al. "One-Pot Hydrothermal Synthesis of Highly Dispersed, Phase-Pure and Stoichiometric Lead Zirconate" **Materials Letters**. Vol. 60, 2006. pp. 2893-2895
- [39] N. Vittayakorn and S. Wirunchit. "Perovskite Formation, Dielectric and Ferroelectric Properties of  $\text{PbZrO}_3\text{-Pb}_{(\text{Ni}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})}\text{O}_3$  Ceramics Via a Columbite Precursor Synthetic Route" **Smart Materials And Structures**. Vol. 16, 2007. pp. 851-857
- [40] N. Vittayakorn, P. Charoonsuk, P. Kasiansin, and et al. "Dielectric Properties and Phase Transition Behaviors in  $(1-x)\text{PbZrO}_3\text{-xPb}(\text{Mg}_{1/2}\text{W}_{1/2})\text{O}_3$  ceramics" **Journal of Applied Physics**. Vol 106, 2009. pp. 064104
- [41] C. Puchmark, S. Jiansirisomboon, G. Rujijanagul and et al. "Effect of Sintering Temperatures on Phase Transition of Lead Zirconate Ceramics" **Current Applied Physics**. Vol. 4, 2004. pp. 179-181
- [42] O. Khamman, T. Sarakonsri, A. Rujiwatra and et al. "Effects of Milling Time and Calcination Condition on Phase Formation and Particle Size of Lead Zirconate Nanopowders Prepared by Vibro-milling" **Journal of Materials Science**. Vol. 42, 2007. pp. 8438-8446

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า  
ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

## เอกสารอ้างอิง (ต่อ)

- [43] นราธิป วิทยากร เทคนิคการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์. ภาควิชาเคมี, คณะวิทยาศาสตร์, สถาบันเทคโนโลยีพระจอมเกล้าเจ้าคุณทหารลาดกระบัง, กรุงเทพฯ, 2552
- [44] H. P. Klug and L. E. Alexander. *X-ray Diffraction Procedure of Polycrystalline and Amorphous Materials*. New York, John Wiley and Sons, 1974.
- [45] F. Dang, K. Kato, H. Imai and et al. "Growth of BaTiO<sub>3</sub> Nanoparticles in Ethanol-Water Mixture Solvent under An Ultrasound-Assisted Synthesis" *Chemical Engineering Journal*. 170, 2011. pp. 333-337
- [46] S. Khalameida, V. Sydoruk, J. Skubiszewska and et al. "Synthesis, Thermoanalytical, and Spectroscopical Studies of Dispersed Barium Titanate" *Journal of Thermal Analytical Calorimetry*. Vol. 101, 2010. pp. 779-784
- [47] P. Badheka, L. Qi and B. I. Lee. "Phase Transition in BaTiO<sub>3</sub> Nanocrystals by Chemical Treatment" *Journal of the European Ceramic Society*. Vol. 26, 2006. pp. 1393-1400
- [48] B. C. Smith. *Fundamentals of Fourier Transform Infrared Spectroscopy*. Taylor and Francis Group, New York, 2011
- [49] สราวุธ แหยมศิริ และคณะ "Determination of the Age of Bloodstain by Fourier Transform Infrared Spectroscopy" *Veridian E-Journal, SU*. Vol. 5, 2012. pp. 721-729
- [50] B. I. Lee, X. Wang, D. H. Yoon and et al. *Synthesis and Modification of Submicron Barium Titanate Powders*. Chemical Processing of Ceramics, Second Edition, 1998
- [51] วีรยุทธ วิไลวัลย์ และ วรวรรณ พันธุมนาวิน. *นิวเคลียร์แมกเนติกเรโซแนนซ์สเปกโตรสโคปี*, ภาควิชาเคมี, คณะวิทยาศาสตร์, จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย, 2548

## เอกสารอ้างอิง (ต่อ)

- [52] F. Quiles and A. Burneau. "Infrared and Raman Spectroscopic Study of Uranyl Complexes: Hydroxide and Acetate Derivatives in Aqueous Solution" **Vibration Spectroscopy**. Vol. 18, 1998. pp. 61-75
- [53] S. Li, R. A. Condrate, S. D. Jang and et al. "FTIR and Raman Spectral Study of the Preparation of Lead Zirconate ( $\text{PbZrO}_3$ ) by A Solgel Process in A Non-Flowing Air Atmosphere" **Journal of Materials Science**. Vol. 24, 1989. pp. 3873
- [54] A. E. Pasto and R. A. Condrate. **Raman Spectrum of  $\text{PbZrO}_3$** . Division of Engineering and Science, New York State College of Ceramics, Alfred University, New York, 1973
- [55] E. E. Oren, E. Taspinar and A. C. Tas. "Preparation of Lead Zirconate by Homogeneous Precipitation and Calcination" **Journal of Ceramic Society**. Vol. 80, 1997. pp. 2714-2716
- [56] T. Ko and D. K. Hwang. "Preparation of Nanocrystalline Lead Zirconate Powder by Homogeneous Precipitation Using Hydrogen Peroxide and Urea" **Materials Letters**. Vol. 57, 2003. pp. 2472-2479
- [57] M. Xu, Y. N. Lu, Y. F. Liu and et al. "Sonochemical Synthesis of Monosized Spherical  $\text{BaTiO}_3$  Particles" **Powder Technology**. Vol. 161, 2006. pp. 185-189
- [58] J. Wang, Y. Hu, R. Zhang and et al. "Sonochemical Preparation of Net-Lead Zirconate (PZT)" **Journal of Crystal Growth**. Vol. 263, 2004. pp. 377-384
- [59] V. J. Tennery. "High-Temperature Phase Transitions in  $\text{PbZrO}_3$ " **Journal of American Ceramic Society**. Vol. 49, 1966. pp. 483-486
- [60] C. J. Xial, Z. X. Li and X. R. Deng. "Grain-Size effects on Thermal Properties of  $\text{BaTiO}_3$  Ceramics" **Bulletin of Materials Science**. Vol. 34, 2011. pp. 963-966

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า  
ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

## เอกสารอ้างอิง (ต่อ)

- [61] P. Mark, M. Neal, S. J. Jang and et al. "The Effect of Grain and Particle Size on the Microwave Properties of Barium Titanate .BaTiO<sub>3</sub>" **Journal of Applied Physics**. Vol. 83, 1998. pp. 3238-3297
- [62] J. H. Qiu and Q. Jiang. "Grain size effect on the electrocaloric effect of dense BaTiO<sub>3</sub> nanoceramics" **Journal of Applied Physics**. Vol. 105, 2009. pp. 034110
- [63] P. K. Dutta, R. Asiaie, S. A. Akbar and et al. "Hydrothermal Synthesis and Dielectric Properties of Tetragonal BaTiO<sub>3</sub>" **Chemical Materials**. Vol. 6, 1994. pp. 1542-1548
- [64] F. Boschini, B. Robertz, A. Rulmont and et al. "Preparation of Nanosized Barium Zirconate Powder by Thermal Decomposition of Urea in An Aqueous Solution Containing Barium and Zirconium, and by Calcination of The Precipitate" **Journal of the European Ceramic Society**. Vol. 23, 2003. pp. 3035-3042
- [65] H.S. Lee, S.M. Koo and J.W. Yoo, "Characteristics of BaTiO<sub>3</sub> particles synthesized by precipitation from low-temperature aqueous solutions", **Journal of Materials and Engineering**, A 2 (1), 7-15 (2012).
- [66] Y.V. Kolen'ko, K.A. Kovnir, I.S. Neira, T. Taniguchi, T. Ishigaki, T. Watanabe, N. Sakamoto and M. Yoshimura, "A novel, controlled and high-yield solvothermal drying route to nanosized barium titanate powders", **J. Phys. Chem.**, 7306-7318 (2007).
- [67] M. Xu, Y.-N. Lu, Y.-F. Liu, S.-Z Shi, T.-Sheng Q and D.-Y. Lu, "Sonochemical synthesis of monosized spherical BaTiO<sub>3</sub> particles", **Powder Technology**, 161, 185-189 (2006).
- [68] E.B. Siamovich and I.A. Aksay, "Structure evolution in hydrothermally processed (<100°C) BaTiO<sub>3</sub> films", **J. Am. Ceram. Soc.**, 79, 239-247 (1996).

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า  
ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

## เอกสารอ้างอิง (ต่อ)

- [69] S. Li, R.A. Condrate, S.D. Jang and R.M. Spriggs, "FTIR and Raman spectral study of the preparation of lead zirconate ( $\text{PbZrO}_3$ ) by a sol gel process in a non-flowing air atmosphere", *J. Mater. Sci.*, 24 (11), 3873-3877 (1989).
- [70] P. Agus, W. Wei-Ning, L.I. Weled and O. Kikuo, "Formation of  $\text{BaTiO}_3$  nanoparticles from an aqueous precursor by flame-assisted spray pyrolysis", *J. Eur. Ceram. Soc.*, 27, 4489-4497 (2007).
- [71] Y. Mao, S. Mao, Z.-G. Ye, Z. Xie and L. Zheng, "Solvothermal synthesis and curie temperature of monodispersed barium titanate nanoparticles", *Mater. Chem. Phys.*, 124, 1232-1238 (2010).
- [72] M.M. Lencka and R.E. Riman, "Thermodynamic modeling of hydrothermal synthesis of ceramic powders," *Chem. Mater.*, 5, 61-70 (1993).
- [73] Y.C. Zhanf, G.L. Wang, K.W. Li, M. Zhang, X.Y. Hu and H. Wang, "Facile synthesis of submicron  $\text{BaTiO}_3$  crystalline by a liquid-solid reaction method", *J.Crys. Growth*, 290, 513-517 (2006).
- [74] Y. Shiratori, C. Pithan, J. Dornseiffer and R. Waser, "Raman scattering studies on nanocrystalline  $\text{BaTiO}_3$  Part I – isolated particles and aggregates", *J. Raman Spectrosc.*, 38, 1288-1299 (2007).
- [75] M.B. Smith, K. Page, T. Siegrist, P.L. Redmond, E.C. Walter, R. Seshadri, L.E. Brus and M.L. Steigerwald, "Crystal structure and the paraelectric- to-ferroelectric phase transition of nanoscale  $\text{BaTiO}_3$ ", *J. Am. Chem. Soc.*, 130, 6955-6963 (2008).
- [76] E.K. Nyutu, C.-H. Chen, P.K. Dutta and S.L. Suib, "Effect of microwave frequency on hydrothermal synthesis of nanocrystalline tetragonal barium titanate", *J. Phys. Chem.*, 112, 9659-9667 (2008).
- [77] X. Wei, G. Xu, Z. Ren, Y. Wang, G. Shen and G. Han, "Size-controlled synthesis of  $\text{BaTiO}_3$  nanocrystals via a hydrothermal route", *Materials Letters*, 62, 3666-3669 (2008).

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า  
ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

## เอกสารอ้างอิง (ต่อ)

- [78] R. Vijayalakshmi and V. Rajendran, "Synthesis and characterization of cubic BaTiO<sub>3</sub> nanorods via facile hydrothermal method and their optical properties", *Digest Journal of Nanomaterials and Biostructures*, 5 (2), 511-517 (2010).
- [79] W. Wang, L. Cao, W. Liu, G. Su and W. Zhang, "Low-temperature synthesis of BaTiO<sub>3</sub> powders by the sol-gel-hydrothermal method", *Ceramics International* (Accepted 17 Feb 2013)
- [80] L. Simon-Seveyrat, A. Hajjaji, Y. Emziane, B. Guiffard and D. Guyomar, "Re-investigation of synthesis of BaTiO<sub>3</sub> by conventional solid-state reaction and oxalate coprecipitation route for piezoelectric applications", *Ceram. Int.*, 33, 35 (2007).
- [81] H. Maie and B.I. Lee, "The hydroxyl concentration and the dielectric properties of barium titanate nano-powder synthesized by water-based ambient condition sol process", *J. Mater. Sci: Mater Electron*, 20, 619-627 (2009).
- [82] F. Dang, K. Kato, H. Imai, S. Wada, H. Haneda and M. Kuwabara, "A new effect of ultrasonication on the formation of BaTiO<sub>3</sub> nanoparticles", *Ultrasonics Sonochemistry*, 17, 310-314 (2010).
- [83] L. R. Macario, M. L. Moreira, J. Andres, E. Longo, *Cryst. Eng. Comm.* 12 (2010) 3612.
- [84] P. S. Dobał, A. Dixit, R. S. Katiyar, Z. Yu, *J. Appl. Phys.* 89 (2001) 8085.
- [85] Y.J. Lee, F.S. Yen, *J. Cryst. Growth.* 178 (1997) 335.
- [86] H. P. Kumar, C. Vijayakumar, C. N. George, S. Solimon, R. Jose, J. K. Thomas, J. Koshy, *J. Alloy. Compd.* 458 (2008) 528
- [87] S. Li, R.A. Condrate, S.D. Jang, R. M. Spriggs, *J. Mater. Sci.* 24 (1989) 3873.
- [88] Titipun Thongtem, Sulawan Kaowphong and Somchai Thongtem. 2008. Influence of cetyltrimethylammonium bromide on the morphology of AWO<sub>4</sub> (A = Ca, Sr) prepared by cyclic microwave irradiation, *Applied Surface Science*. 254, 7765-7769.

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า  
ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

## เอกสารอ้างอิง (ต่อ)

- [89] Titipun Thongtem , Sukjit Kungwankunakorn, Budsabong Kuntalue, Anukorn Phuruangrat and Somchai Thongtem. 2010. Luminescence and absorbance of highly crystalline  $\text{CaMoO}_4$ ,  $\text{SrMoO}_4$ ,  $\text{CaWO}_4$  and  $\text{SrWO}_4$  nanoparticles synthesized by co-precipitation method at room temperature. **Journal of Alloys and Compounds**. Volume 506, Issue 1, Pages 475–481.
- [90] L.S. Cavalcante, J.C. Sczancoski, R.L. Tranquilin, M.R. Joya, P.S. Pizani, J.A. Varela and E. Longo. 2008.  $\text{BaMoO}_4$  powders processed in domestic microwave-hydrothermal : Synthesis, characterization and photoluminescence at room temperature. **Journal of Physics and Chemistry of Solids**. 69, 2674–2680.
- [91] L.S. Cavalcante, J.C. Sczancoskia, J.W.M. Espinosa, J.A. Varela, P.S. Pizani and E. Longo. 2009. Photoluminescent behavior of  $\text{BaWO}_4$  powders processed in microwave-hydrothermal. **Journal of Alloys and Compounds**. 474, 195–200.
- [92] Titipun Thongtem, Anukorn Phuruangrat and Somchai Thongtem. 2008. Synthesis of  $\text{CaWO}_4$ ,  $\text{SrWO}_4$  and  $\text{BaWO}_4$  with nanosized particles using cyclic microwave radiation. **Journal of Ceramic Processing Research**. Vol. 9, No. 3, Pages 258-261.
- [93] Shu-Jian Chen, Jing Li, Xue-Tai Chen, Jian-Ming Hong, Ziling Xue and Xiao-Zeng You. 2003. Solvothermal synthesis and characterization of crystalline  $\text{CaWO}_4$  nanoparticles. **Journal of Crystal Growth**. 253, 361–365.
- [94] Lingna Suna, Minhua Cao, Yonghui Wang, Genban Suna and Changwen Hu. 2006. The synthesis and photoluminescent properties of calcium tungstate nanocrystals. **Journal of Crystal Growth**. 289, 231–235.

## เอกสารอ้างอิง (ต่อ)

- [95] Hongli Pan, Mirabbos Hojamberdiev and Gangqiang Zhu. 2012. Hydrothermal synthesis of quasi-monodisperse  $AWO_4$  (A = Ca, Sr, and Ba) microspheres, *Journal Mater Science*. 47, 746–753.
- [96] Sulawan Kaowphong, Titipun Thongtem and Somchai Thongtem. 2010. Effect of solvents on the microstructure of  $CaWO_4$  prepared by a solvothermal synthesis. *Journal of Ceramic Processing Research*. Vol. 11, No. 4, Pages 432- 436.
- [97] [Online]. Available from :[http://upload.wikimedia.org/wikipedia/commons/2/2e/Scintillation\\_Counter\\_Schematic.jpg](http://upload.wikimedia.org/wikipedia/commons/2/2e/Scintillation_Counter_Schematic.jpg)
- [98] Yonggang Wang , Junfeng Ma, Jiantao Tao, Xiaoyi Zhu, Jun Zhou, Zhongqiang Zhao, Lijin Xie and Hua Tian. 2006. Synthesis of  $CaWO_4$  nanoparticles by a molten salt method. *Materials Letters*. 60, 291–293.
- [99] Wenzhao Jia, Eliot Reitz, Hui Sun, Heng Zhang, Yu Lei, “ Synthesis and characterization of novel nanostructured fishbone-like  $Cu(OH)_2$  and  $CuO$  from  $Cu_4SO_4(OH)_6$ ”, *Materials Letters*, Vol. 63 (2009), pp. 519–522
- [100] Chonghai Deng, Hanmei Hu, Xinqing Ge, Chengliang Han, Difang Zhao, Guoquan Shao, “One-pot sonochemical fabrication of hierarchical hollow  $CuO$  submicrospheres”, *Ultrasonics Sonochemistry*, vol. 18 (2011), pp. 932-937
- [101] Reza Ranjbar-Karimi, Alireza Bazmandegan-Shamili, Alireza Aslani, Karim Kaviani, “Sonochemical synthesis, characterization and thermal and optical analysis of  $CuO$  nanoparticles”, *Physica B*, vol. 405 (2010), pp. 3099-3101
- [102] R. Vijaya Kumar, R. Elgamiel, Y. Diamant, A. Gedanken, “Sonochemical Preparation and Characterization of Nanocrystalline Copper Oxide Embedded in Poly(vinyl alcohol) and Its Effect on Crystal Growth of Copper Oxide”, *Langmuir*, vol. 17 (2001), pp. 1406-1410

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า  
ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

## เอกสารอ้างอิง (ต่อ)

- [103] G. Colon, M. Maicu, M.C. Hidalgo, J.A. Navio, "Cu-doped TiO<sub>2</sub> systems with improved photocatalytic activity", **Applied Catalysis B:Environmental**, vol. 67 (2006), pp. 41-51
- [104] S. Mahshid, M. Askari, M. Sasani Ghamsari, "Synthesis of TiO<sub>2</sub> nanoparticles by hydrolysis and peptization of titanium isopropoxide solution", **Journal of Materials Processing Technology**, Vol. 189 (2007), pp. 296-300
- [105] M.M. Viana, V.F. Soares, N.D.S. Mohallem, "Synthesis and characterization of TiO<sub>2</sub> nanoparticles", **Ceramics international**, vol. 36 (2010), pp. 2047-2053
- [106] M. Muneer, M. Saquib, M. Qamar, D. Bahnemann "Titanium-dioxide mediated photocatalysis reaction of three selected pesticide derivatives", **Research on Chemical Intermediates**, vol. 30 (2004), pp. 663-672
- [107] F.D. Hardcastle, "Raman spectroscopy of titania (TiO<sub>2</sub>) nanotubular water-splitting catalysts", **Journal of the Arkansas Academy of science**, Vol. 65 (2011), pp. 43-48
- [108] Moulson, A.J., Herbert, J.M., "Electroceramics, Chapman and Hall", London, (1990), pp. 1-451.
- [109] Truaistaru G.A., Covaliu C.I., Opear O., Matei V., Cursaru D.L., Jitaru I., Matel D. "MTiO<sub>3</sub> (M= Cu, Ni) as catalysts in toluene oxidation", **Revista De Chimie**, Vol. 62 (2011), pp. 773-776
- [110] W. Baran, E. Adamek, A. Makowski "The influence of selected parameters on the photocatalytic degradation of azo-dyes in the presence of TiO<sub>2</sub> aqueous suspension", **Chemical Engineering Journal**, vol. 145 (2008), pp. 242-248

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า  
ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

## เอกสารอ้างอิง (ต่อ)

- [111] Baifu Xin, Peng Wang, Dandan Ding, Jia Liu, Zhiyu Ren, Honggang Fu, "Effect of surface species on Cu-TiO<sub>2</sub> photocatalytic activity", **Applied Surface Science**, Vol. 254 (2008), pp. 2569-2574
- [112] Alexandra Teleki, Nada Bjelobrk, Sotiris E. Pratsinis, "Flame-made Nb and Cu-doped TiO<sub>2</sub> sensors for CO and ethanol", **Sensors and Actuators B**, Vol. 130 (2008), pp. 449-457
- [113] Ming-Fa Hsieh, Li-Hsiang Perng, Tsung-Shune Chin, Huann-Guang Perng, "Phase purity of sol-gel-derived hydroxyapatite ceramic", **Biomaterials**, Vol. 22 (2001), pp. 2601-2607
- [114] S. Jesurani, S. Kanagesan, R. Velmurugan, T. Kalaivani, "Phase formation and high dielectric constant of calcium copper titanate using sol-gel route", **J. Mater. Sci-Mater**, Vol. 23 (2012), pp. 668-674
- [115] J. Liu, Y. Sui, C. G. Duan, W. N. Mei, R. W. Smith, J. R. Hardy, "CaCu<sub>3</sub>Ti<sub>4</sub>O<sub>12</sub>: Low-Temperature Synthesis by Pyrolysis of an Organic Solution", **Chem. Mater**, Vol. 18 (2006), pp. 3878-3882
- [116] G. L. Li, Z. Yin, M. S. Zhang, "Study on optical and dielectric properties of CaCu<sub>3</sub>Ti<sub>4</sub>O<sub>12</sub> by first-principles calculation", **Mat. Sci. Eng. B**. Vol. 150 (2008), pp. 163-167
- [117] S. Jin, H. Xia, Y. Zhang, J. Guo, J. Xu, "Synthesis of CaCu<sub>3</sub>Ti<sub>4</sub>O<sub>12</sub> ceramic via a sol-gel method", **Mater. Lett.** Vol. 61 (2007), pp. 1404-1407
- [118] X. H. Zheng, J. Xia, X. Huang, D. P. Tang, X. L. Liu, "Formation behavior of CaCu<sub>3</sub>Ti<sub>4</sub>O<sub>12</sub> from CaTiO<sub>3</sub>, CuO and TiO<sub>2</sub>", **J Mater Sci: Mater Electron**, Vol. 22 (2011), pp. 1116-1119
- [119] Yu, J., Hai, Y., Jaroniec, "Photocatalytic hydrogen production over CuO-modified Titania". **Journal of Colloid and Interface Science**, Vol. 357 (2011), pp. 223-228

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า  
ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

## เอกสารอ้างอิง (ต่อ)

- [120] Jeyaraman Ramyadevi, Kadarkaraithangam Jeyasubramanian, Arumugam Marikani, Govindasamy Rajakumar, Abdul Abdul Rahuman, "Synthesis and antimicrobial activity of copper nanoparticles", **Materials Letters**, Vol. 71 (2012), pp. 114-116
- [121] Muthu K Kathiravan, Amol B Salake, Aparna S Chothe, Prashik B Dudhe, Rahul P Watode, Maheshwar S Mukta, Sandeep Gadhwe, "The biology and chemistry of antifungal agents: A review", **Bioorganic & Medicinal Chemistry**, Vol. 20 (2012), pp. 5678-5698
- [122] Yan, X., He, J., Evans, D.G., Zhu, Y., Duan, X., "Preparation Characterization and Photocatalytic Activity of  $\text{TiO}_2$  Formed from a Mesoporous Precursor", **Journal of Porous Materials**, Vol. 11 (2004), pp. 131-139
- [123] B. P. Zhu, Z. W. Wang, Y. Zhang, Z. S. Yu, J. Shi, R. Xiong, "Low temperature fabrication of the giant dielectric material  $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$  by oxalate coprecipitation method", **Mat. Chem. Phy.** Vol. 113 (2009), pp. 746-748
- [124] F. Amaral M.A. Valente, L.C. Costa, "Dielectric properties of  $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$  doped with  $\text{GeO}_2$ ", **Journal of Non-Crystalline Solids**, Vol. 356 (2010), pp. 822-827
- [125] K.S. Rane, R. Mhalsiker, S. Yin, T. Sato, K. Cho, E. Dunbar, P. Biswas, Visible light-sensitive yellow  $\text{TiO}_{2-x}\text{N}_x$  and Fe-N co-doped  $\text{Ti}_{1-y}\text{Fe}_y\text{O}_{2-x}\text{N}_x$  anatase photocatalysts, **J. Solid. State. Chem.** 179 (2006) 3033-3044.
- [126] S. S. Mali, P. S. Shinde, C.A. Betty, P. N. Bhosale, W. J. Lee, P. S. Patil, Nanocoral architecture of  $\text{TiO}_2$  by hydrothermal process: Synthesis and characterization, **Appl. Surf. Sci.** 257 (2011) 9737- 9746.

## เอกสารอ้างอิง (ต่อ)

- [127] K. K. Akurati, A. Vital, J.-Philippe Dellemann, K. Michalow, T. Graule, D. Ferri, A. Baiker, Flame-made  $\text{WO}_3/\text{TiO}_2$  nanoparticles: Relation between surface acidity, structure and photocatalytic activity, **Appl. Catal. B-Environ.** 79 (2008) 53–62.
- [128] R. Zanella, S. Giorgio, C. H. Shin, C. R. Henry, C. Louis, Characterization and reactivity in CO oxidation of gold nanoparticles supported on  $\text{TiO}_2$  prepared by deposition-precipitation with NaOH and urea, **J. Catal.** 222 (2004) 357–367.
- [129] L. G. Reyes, I. H. Perez, L. D. Barriga-Arceo, H. D. Rosales, E. A. Estrada, R. S. Parra, J.J. Cruz-Rivera, Temperature effects during Ostwald ripening on structural and bandgap properties of  $\text{TiO}_2$  nanoparticles prepared by sonochemical synthesis, **Mat. Sci. Eng. B-Solid.** 175 (2010) 9–13.
- [130] C. Yu, J. C. Yu, M. Chan, Sonochemical fabrication of fluorinated mesoporous titanium dioxide microspheres, **J. Solid. State. Chem.** 182 (2009) 1061–1069.
- [131] X. Lü, J. Li, X. Mou, J. Wu, S. Ding, F. Huang, Y. Wang, F. Xu, Room-temperature ferromagnetism in  $\text{Ti}_{1-x}\text{V}_x\text{O}_2$  nanocrystals synthesized from an organic-free and water-soluble precursor, **J. Alloy. Compd.** 499 (2010) 160–165.
- [132] Z. Zhang, C. Shao, L. Zhang, X. Li, Y. Liu, Electrospun nanofibers of V-doped  $\text{TiO}_2$  with high photocatalytic activity, **J. Colloid. Interf. Sci.** 351 (2010) 57–62.
- [133] X. Shen, J. Zhang, B. Tian, Microemulsion-mediated solvothermal synthesis and photocatalytic properties of crystalline titania with controllable phases of anatase and rutile, **J. Hazard. Mater.** 192 (2011) 651– 657.

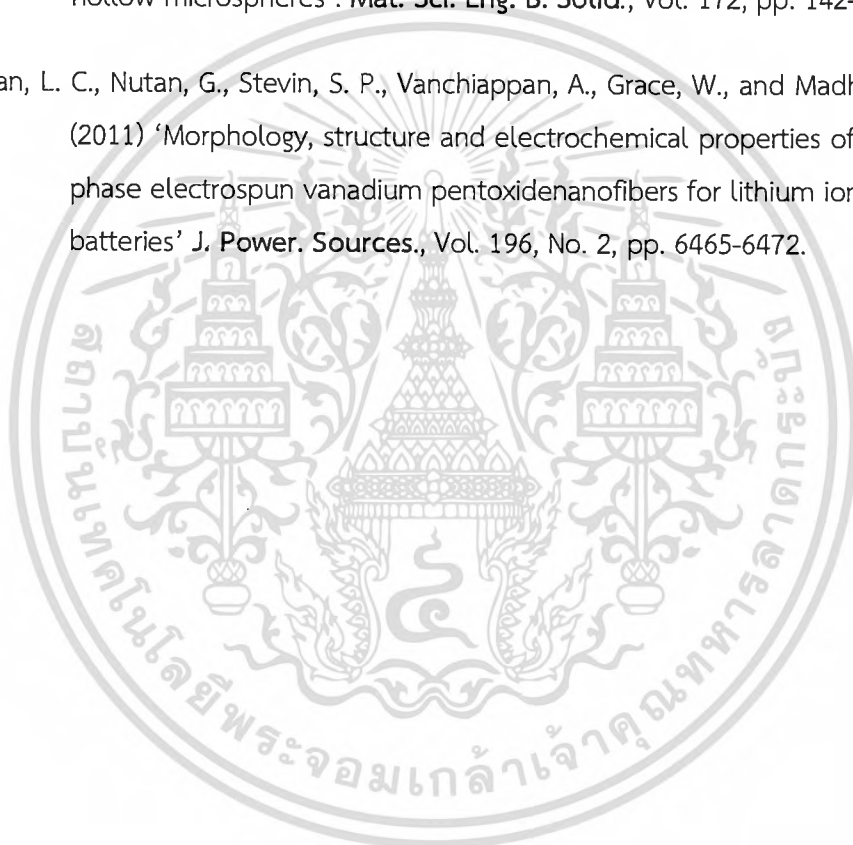
## เอกสารอ้างอิง (ต่อ)

- [134] D. de la Cruz, J.C. Arevalo, G. Torres, R.G. Bautista Margulis, C. Ornelas, A. Aguilar-Elguezabal, TiO<sub>2</sub> doped with Sm<sup>3+</sup> by sol-gel: Synthesis, characterization and photocatalytic activity of diuron under solar light, *Catal. Today* 166 (2011) 152–158.
- [135] B. Tian, C. Li, J. Zhang, One-step preparation, characterization and visible-light photocatalytic activity of Cr-doped TiO<sub>2</sub> with anatase and rutile bicrystalline phases, *Chem. Eng. J.* 191 (2012) 402–409.
- [136] R. Dholam, N. Patel, A. Miotello, Efficient H<sub>2</sub> production by water-splitting using indium-tin-oxide/V-doped TiO<sub>2</sub> multilayer thin film photocatalyst, *Int. J. Hydrogen. Energ.* 36 (2011) 6519–6528.
- [137] X. K. Wang, C. Wang, W. L. Guo, J. G. Wang, A novel single-step synthesis of N-doped TiO<sub>2</sub> via a sonochemical method, *Mater. Res. Bull.* 46 (2011) 2041–2044.
- [138] C. Yu, J. C. Yu, M. Chan, Sonochemical fabrication of fluorinated mesoporous titanium dioxide microspheres, *J. Solid. State. Chem.* 182 (2009) 1061–1069.
- [139] L. González-Reyes, I. Hernández-Pérez, F.C. Robles Hernández, Effect of coarsening of sonochemical synthesized anatase on BET surface characteristics, *Chem. Eng. Sci.* 66 (2011) 721–728
- [140] Jingjing, G., Shenmin, Z., Zhixin, C., Yao, L., Ziyong, Y., Qinglei, L., Jingbo, L., Chuanliang, F., and Di, Z. (2011) 'Sonochemical synthesis of TiO<sub>2</sub> nanoparticles on graphene for use as photocatalyst'. *Ultrason.Sonochem.*, Vol. 18, No. 5, pp. 1082-1090.
- [141] Yu, C., Yu, J.C., and Chan, M. (2009) 'Sonochemical fabrication fluorinated of mesoporous titanium dioxide microspheres'. *J. Solid State Chem.*, Vol. 182, No. 5, pp. 1061-1069.

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า  
ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

## เอกสารอ้างอิง (ต่อ)

- [142] Zhang, Y., Chen, C., Wu, W., Niu, F., Liu, X., Zhong, Y., Cao, Y., Liu, X., and Huang, C. (2013) 'Facile hydrothermal synthesis of vanadium oxides nanobelts by ethanol reduction of peroxovanadium complexes'. *Ceram. Int.*, Vol. 39, No. 1, pp. 129-141.
- [143] Jingbing, L., Lin, C., Jinshu, W., Mankang, Z., and Wenxiong, Z. (2010) 'A facile one-step approach to visible-light-sensitive vanadium-doped TiO<sub>2</sub> hollow microspheres'. *Mat. Sci. Eng. B. Solid.*, Vol. 172, pp. 142-145.
- [144] Yan, L. C., Nutan, G., Stevin, S. P., Vanchiappan, A., Grace, W., and Madhavi, S. (2011) 'Morphology, structure and electrochemical properties of single phase electrospun vanadium pentoxide nanofibers for lithium ion batteries' *J. Power. Sources.*, Vol. 196, No. 2, pp. 6465-6472.



เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า  
ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้



เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า  
ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้



9<sup>th</sup> Eco-Energy and Materials Science and Engineering Symposium

## Sonochemical Synthesis and Characterization of Copper Oxide Nanoparticles

Narongdet Wongpisutpaisan<sup>a\*</sup>, Piyanut Charoonsuk<sup>a,b</sup>,  
Naratip Vittayakorn<sup>a,c,d</sup> and Wisanu Pecharapa<sup>a,b</sup>

<sup>a</sup>College of KMITL Nanotechnology, King Mongkut's Institute of Technology Ladkrabang,  
Chalongkrung Rd., Ladkrabang, Bangkok 10520, Thailand

<sup>b</sup>ThEP center, CHE.328, Si Ayutthaya Rd. Bangkok 10520, Thailand.

<sup>c</sup>Department of Nanoscience and Nanotechnology, College of KMITL Nanotechnology,  
King Mongkut's Institute of Technology Ladkrabang, Chalongkrung Rd., Ladkrabang Bangkok 10520, Thailand, and

<sup>d</sup>Advanced Materials Science Research Unit, Department of Chemistry, Faculty of Science,  
King Mongkut's Institute of Technology Ladkrabang, Bangkok 10520, Thailand

### Abstract

Copper oxide (CuO) nanoparticles were synthesized by a sonochemical process using copper nitrate and sodium hydroxide in the presence of polyvinyl alcohol (PVA) as a starting precursor. The precipitated product was calcined at various temperature ranging from 400-700°C. The physical microstructure and morphology of as-calcined nanoparticles were characterized by X-ray diffraction (XRD) and scanning electron microscope (SEM). From XRD observation, it is evident that the high purity CuO nanoparticles were obtained by this synthesis process. It was additionally revealed that its crystallization and particle size was strongly dependent on the reaction time and calcination temperature.

© 2011 Published by Elsevier Ltd. Selection and/or peer-review under responsibility of CEO of Sustainable Energy System, Rajamangala University of Technology Thanyaburi (RMUTT).

**Keywords:** Copper oxide; sonochemical; polyvinyl alcohol

### 1. Introduction

Ultrasound is the part of the sonic spectrum which ranges from about 20 kHz to 10 MHz and can be roughly subdivided in three main regions: The range from 20 kHz to around 1 MHz is used in sonochemistry. Sonochemistry is typically based on acoustic cavitation phenomenon resulting from the continuous formation, growth and implosive collapse of bubbles in the aqueous solution [1].

\* Corresponding author. Tel.: +66-42-772-391.; fax: +66-42-772-392.

E-mail address: [narongdet.wo@gmail.com](mailto:narongdet.wo@gmail.com).

When solutions are exposed to strong ultrasound irradiation, sufficient sound energy can drive the formation of novel nanostructures to occur under ultrasonic irradiation [2]. As an important p-type semiconductor metal oxide with a narrow band gap (1.2 eV), copper oxide (CuO) has been extensively studied because of its diverse applications as material for heterogeneous catalysts, gas sensors [3], field emission devices [4], lithium-ion electrode materials [5], dye-sensitized solar cells [6], etc. In recent years, various processing routes have been developed for synthesizing CuO nanoparticles, which include chemical vapor deposition [7], sol-gel process [8], pulsed laser evaporation [9], and hydrothermal technique [10]. More recently, there have been related works employed the potential of sonochemical process to synthesize nanostructures of CuO. Chonghai Deng et.al. [11] reported on the fabrication of hierarchical hollow CuO submicrospheres process with the assistant of  $\text{CH}_4\text{ON}_2$  in a mix solution. Reza Sanjbar-Karimi et.al. [12] successfully prepared CuO nanoparticles from copper acetate in the presence of PEG. R. Vijaya Kumar et.al. [13] reported on the preparation and characterization of nanocrystalline CuO embedded in poly(vinyl alcohol) and its effect on crystal growth of CuO.

In the present work, the attempt was made to synthesize nanometer-sized CuO particles by the assistance of ultrasonic irradiation in sonochemical process. The effects of calcined temperature and sonication time on its physical properties and microstructure were investigated.

## 2. Experiment

A stoichiometric amount of copper nitrate trihydrate ( $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ , Sigma-aldrich), and sodium hydroxide anhydrous pellets (NaOH, Carlo erba) in the presence of polyvinyl alcohol (PVA, Sigma-aldrich) was used as starting precursor. NaOH was dissolved in deionized water and the obtained solution (0.5M, 50 mL) was added drop-wise to an aqueous  $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  solution (0.1 M, 50 mL) for 30 min. Sonication of the solution was performed by a Sonics Model VCX 750 until the completely precipitated product was reached. Finally, the as-precipitated powders were calcined at different temperature range of 100-700°C for 2 hr. Thermo-Gravimetry (TG) of powder was conducted in air with a heating rate of 10°C/min to investigate thermal behavior of this material. The structural properties and microstructure of copper oxide nanoparticles were characterized by X-ray diffractometer (Panalytical x'Pert Pro MPD) using  $\text{Cu-K}\alpha$  radiation, operating at 40 kV and 30 mA and SEM (JEOL JSM-6510), respectively.

## 3. Results and Discussion

Thermo-Gravimetric and Differential-Thermal Analyses of copper oxide nanoparticles sonicated for 30 min was performed. There are two weight losses in temperature range of 180-250°C and 500-700°C as shown in Fig. 1. The first weight loss is originated from evaporation of polyvinyl alcohol and deionized water in mixed solution. The second weight loss is due to the oxidation of metal copper in air [12,14] resulting to the crystallization of CuO.

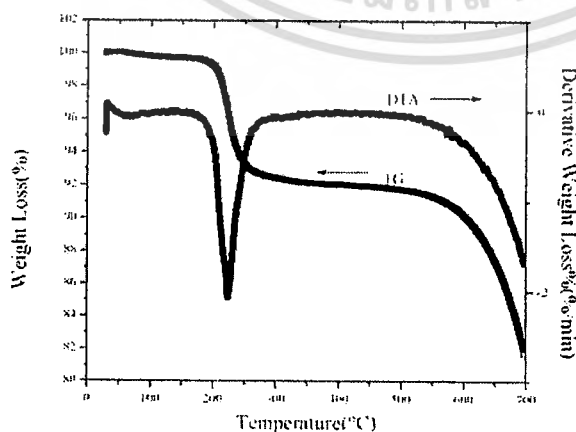


Fig. 1. TG and DTA curves of as-precipitated product sonicated for 30 min.

Figure 2 shows the XRD for the precursor calcined at different temperatures. The noticeable diffraction peaks positioned at  $2\theta = 35.64^\circ, 37.95^\circ, 38.82^\circ, 48.83^\circ, 53.60^\circ$  and  $58.38^\circ$  attribute to (110),

ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้คัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

002), (111), ( $\bar{2}02$ ), (020), and (202) orientation plane of CuO with cubic structure, respectively [11]. There are three observable peaks of (002), (111), ( $\bar{2}02$ ) orientation for XRD patterns of as-precipitated sample and as-calcined sample at calcined temperature of 400°C to 500°C without other peaks of impurities. This characteristic indicates that good powder of CuO particles can be obtained by sonochemical process. This feature is also in good agreement to other work [11]. However, for better crystallization accompanying the TG-DTA results, the calcination at higher temperature is necessary. As calcined temperature elevated to be at the range of 600-700°C, all characteristic peaks of XRD patterns are prominent, suggesting that as-prepared powder have good crystalline structure. Furthermore, ( $\bar{2}02$ ), (020) and (202) peaks initially appeared as the calcined temperature reached to 600°C, reflecting to the better crystallinity and higher purity of CuO. This result is in good accordance with the TG-DTA result.

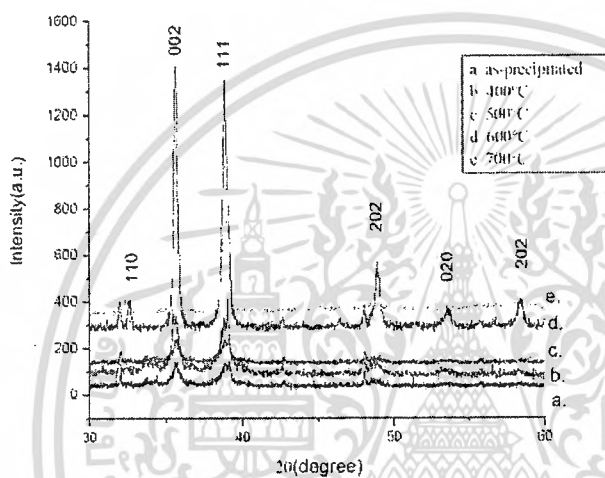


Figure 2. XRD patterns of as-precipitated product and CuO nanoparticles calcined at different temperature.

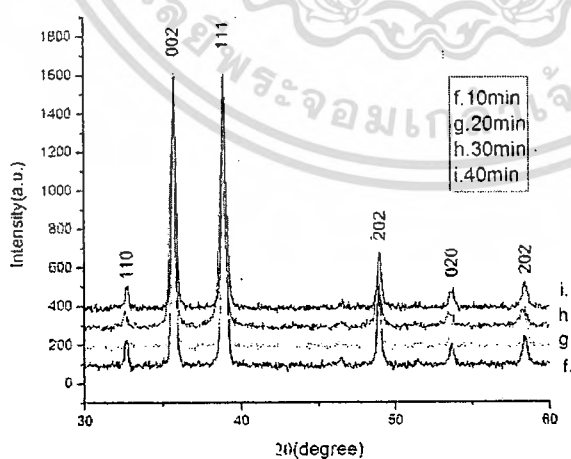


Figure 3. XRD patterns of copper oxide nanoparticles sonicated with different time.

Figure 3 shows the XRD pattern for the precursor obtained by sonochemical process with different sonication times and calcined at 700°C. It can be observed that all four samples exhibit characteristic XRD peaks which belong to CuO. The effect of the sonochemical reaction times on particle size of CuO as investigated by mean of XRD measurement for different sonochemical reaction time of 10–40 min and calcined at 700°C without changing any other parameters. CuO particles obtained from sonochemical

reaction with reaction time less than 20 min is about 80 nm in their size. Further increase in the reaction time to 30 min results to significant decrease in their particle size to of 45 nm. This may due to the sufficient energy supplied to the system by ultrasound after certain reaction period of time, which can induce the disintegration of nucleation. After extending reaction time reaching 40 min, the particle size inversely tends to increase. This manner may related to the change of crystallite structure induced by abundant energy from ultrasound after critical time. No other detection of impurities is observed, indicating the high purity of as-synthesized products by this method. The Scherrer's formula expressed in equation (1) is employed to determine as average crystalline size of CuO:

$$D = \frac{K\lambda}{\beta \cos \theta}, \quad (1)$$

where  $D$  is the grain size,  $K$  the shape factor,  $\lambda$  the X-ray wavelength of Cu  $K_{\alpha}$  (0.154 nm),  $\beta$  the full-width at half maximum (FWHM), and  $\theta$  the Bragg angle. The measured FWHM of (111) orientation peak and the calculated grain size of the powder samples versus calcined temperature and sonication time are represented in Figs. 4(a). and (b), respectively.

The calcined temperature plays a key role in the crystallization and particle size of the CuO. Fig. 2. shows different XRD patterns for the precursor calcined at different temperatures. At the temperature range of 400-500°C, the crystallization of CuO somewhat improves accompanying slightly increasing XRD peak intensity. Further increasing calcined temperature upto 700°C, its crystallization drastically increases and its particle size also increases correspondingly as indicated in Fig. 4(a). This result revealed by XRD measurement is in harmony with the TG-DTA results.

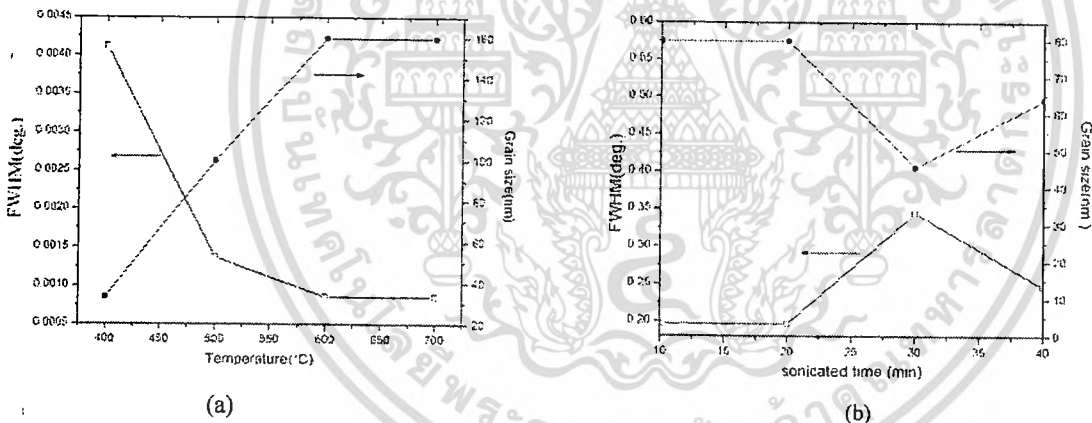


Fig. 4. FWHM and grain size of CuO nanoparticles versus (a) calcined temperature and (b) sonication time.

The calcined temperature plays a key role in the crystallization and particle size of the CuO. Fig. 2. shows different XRD patterns for the precursor calcined at different temperatures. At the temperature range of 400-500°C, the crystallization of CuO somewhat improves accompanying slightly increasing XRD peak intensity. Further increasing calcined temperature upto 700°C, its crystallization drastically increases and its particle size also increases correspondingly as indicated in Fig. 4(a). This result revealed by XRD measurement is in harmony with the TG-DTA results.

The microstructure of as-prepared CuO are shown in Fig. 5. As the calcined temperature was lower than 600°C, the formation of CuO is incomplete, reflecting to ill-defined microstructure or agglomeration of as-synthesized products. Further increase in calcined temperature leads to the completeness of crystallization of CuO, accompanying the well-defined and uniform crystalline particles with particle size ~50–70 nm.

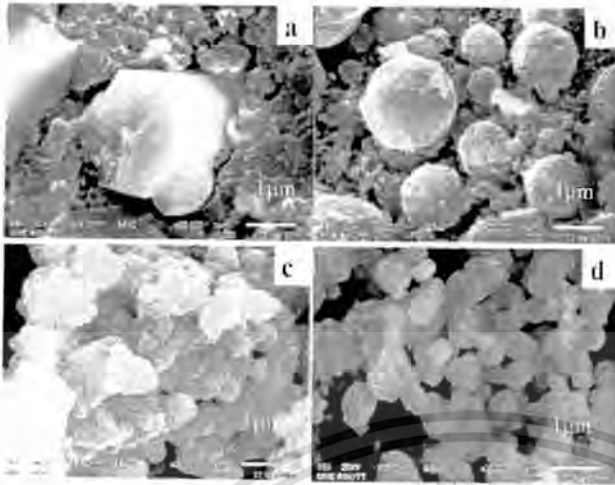


Fig. 5. SEM images of CuO nanoparticles calcined at (a) 400°C, (b) 500°C, (c) 600°C, and (d) 700°C.

## Conclusion

In summary, CuO nanoparticles were successfully synthesized by a sonochemical synthesis. The corresponding TG-DTA, XRD, SEM and results suggested that well-defined CuO nanoparticles were obtained by the assistance of ultrasound with the reaction time upto 30 min and calcination at 600–700 °C. The sonicated time and calcined temperature are crucial factors having the drastic effects on the formation and crystallization of CuO nanoparticles.

## Acknowledgements

This work has partially been supported by the National Nanotechnology Center (NANOTEC), NSTDA, Ministry of Science and Technology, Thailand, through its program of Center of Excellence network. Authors would like to thank Rajamangala University of Technology Thanyaburi (RMUTT) for XRD and SEM measurement.

## References

- Cuiling Gong.; and Douglas P Hart.; 1998; Ultrasound Induced Cavitation and Sonochemical Yields; Journal of the Acoustical Society of America; 104; 1-16.
- Weizhong Lv.; Zhongkuan Luo.; Hui Yang.; Bo Liu.; Wenjiang Weng.; and Jianhong Liu.; 2010; Effect of processing conditions on sonochemical synthesis of nanosized copper aluminate powders; Ultrasonics Sonochemistry; 17; 344–351.
- Jeong Duk Choi.; and Gyeong Man Choi; 2000; Electrical and CO gas sensing properties of layered ZnO–CuO sensor; Sensors Actuator B; 69; 120-122.
- Choon-Hoong Teo.; Yanwu Zhu.; Xingyu Gao.; Andrew Thye-Shen Wee.; and Chong-Haur Sow; 2008; Field emission from hybrid CuO and CuCO<sub>3</sub> nanosystems; Solid State Communication 145; 241-242.
- Chao Li.; Wei Weia.; Shaoming Fanga.; Huanxin Wang.; Yong Zhanga.; Yanghai Guia.; and Rongfeng Chenb; 2010; A novel CuO-nanotube /SnO<sub>2</sub> composite as the anode material for lithium ion Batteries; Journal of Power Sources; 195; 2939–2944.
- Xue Wang.; Chenguo Hua.; Hong Liu.; Guojun Du.; Xiaoshan He.; and Yi Xi; 2010; Synthesis of CuO nanostructures and their application for nonenzymatic glucose sensing; Sensors Actuator B-Chemical; 144; 220-222.
- Mikael Ottosson.; and Jan-Otto Carlsson; 1996; Chemical vapour deposition of Cu<sub>2</sub>O and CuO from CuI and O<sub>2</sub> or N<sub>2</sub>O; Surface and Coatings Technology; 78; 263-273.
- M. Gartner.; R. Scurtu.; A. Ghita.; M. Zahar.; M. Modr.; C. Trapalis.; M. Kokkoris.; and G. Kordas.; 2004; Spectroellipsometric characterization of sol-gel TiO<sub>2</sub>-CuO thin coatings; Thin Solid Films; 455–456; 417–421.
- Aiping Chen.; Hua Long.; Xiangcheng Li.; Yuhua Li.; Guang Yang.; and Peixiang Lu; 2009; Controlled growth and characteristics of single-phase Cu<sub>2</sub>O and CuO films by pulsed laser deposition. Vacuum 83; 927–930.
- M.A. Dar.; Q. Ahsanulhaq.; Y.S. Kim.; J.M. Sohn.; W.B. Kim.; and H.S. Shin; 2009; Versatile synthesis of rectangular shaped nanobal-like CuO nanostructures by hydrothermal method, structural properties and growth mechanism; Applied Surface Science; 255; 6279–6284.
- Chonghai Deng.; Haiwei Hu.; Xinqing Ge.; Chengliang Han.; Difang Zhao.; and Guoquan Shao; 2011; One-pot sonochemical fabrication of hierarchical hollow CuO submicrospheres. Ultrasonics Sonochemistry; article in press

ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งยังมีให้คิดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

- 2] Reza Ranjbar-Karimi.; Alireza Bazmandegan-Shamili.; AlirezaAslani.; and KarimKaviani; 2010; Sonochemical synthesis, characterization and thermal and optical analysis of CuO nanoparticles; PhysicaB; 405; 3099-3101
- 3] R. Vijaya Kumar.; R. Elgamiel.; Y. Diamant.; and A. Gedanken; 2001; Sonochemical Preparation and Characterization of Nanocrystalline Copper Oxide Embedded in Poly(vinyl alcohol) and Its Effect on Crystal Growth of Copper Oxide; Langmuir; 17; 1406-1410
- 4] Younghee Ko Kim.; Doh-Hyung Riu.; Soo-Ryong Kim.; and Byung-Ik Kim; 2002; Preparation of shape-controlled copper oxide powders from copper-containing solution; Materials Letters; 54; 229–237



เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า  
ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้



## Solution combustion synthesis and characterization of lead-free piezoelectric sodium niobate ( $\text{NaNbO}_3$ ) powders

Woraporn Chaiyo<sup>a,b</sup>, Rangson Muanghlua<sup>c</sup>, Surasak Niemcharoen<sup>c</sup>,  
Anjong Boonchom<sup>d</sup>, Naratip Vittayakorn<sup>a,b,e,\*</sup>

<sup>a</sup> Electroceramic Research Laboratory, College of KMITL Nanotechnology, King Mongkut's Institute of Technology Ladkrabang, Bangkok 10520, Thailand

<sup>b</sup> EP Center, CHE, 328 Si Ayutthaya Rd., Bangkok 10400, Thailand

<sup>c</sup> Department of Electronics, Faculty of Engineering, King Mongkut's Institute of Technology Ladkrabang, Bangkok 10520, Thailand

<sup>d</sup> King Mongkut's Institute of Technology Ladkrabang, Chumphon Campus, 17/1 M.6 Pha Thiew District, Chumphon 86160, Thailand

<sup>e</sup> Department of Chemistry, Faculty of Science, King Mongkut's Institute of Technology Ladkrabang, Bangkok 10520, Thailand

### ARTICLE INFO

#### Article history:

Received 20 July 2010

Received in revised form 27 October 2010

Accepted 8 November 2010

Available online 13 November 2010

#### Keywords:

Sodium niobate

Solution combustion synthesis

### ABSTRACT

Nano-crystalline sodium niobate ( $\text{NaNbO}_3$ ) powder was synthesized by the solution combustion synthesis of sodium nitrate ( $\text{NaNbO}_3$ ) and  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  using glycine as the fuel. The chemical reaction, nucleation mechanisms and influence of the fuel-to-oxidizer ratio to phase formation were studied. The precursor and product powders were characterized, using thermo gravimetric analysis (TGA), differential thermal analysis (DTA), the X-ray diffraction technique (XRD), scanning electron microscope (SEM) and Fourier transform infrared (FTIR) spectroscopy. As-prepared powder possesses an orthorhombic crystal structure with an X-ray diffraction pattern that could be matched with the perovskite,  $\text{NaNbO}_3$  JCPDS no. 82-0606. Perovskite  $\text{NaNbO}_3$  phase, with a mean crystalline size (calculated by X-ray line broadening) ranging from  $44.51 \pm 11.99$  nm (ratio of 0.7) to  $26.11 \pm 13.69$  nm (ratio of 2.0) was obtained. The SEM image shows polyhedral-shaped powder with a mean particle size of  $137 \pm 52$  nm and  $226 \pm 46$  nm for as-prepared and calcined powder, respectively.

© 2010 Elsevier B.V. All rights reserved.

### Introduction

Sodium niobate ( $\text{NaNbO}_3$ ) is a perovskite with an inorganic complex oxide and the empirical formula,  $\text{ABO}_3$ . It is among the candidates for lead-free substances that avoid toxicity of lead-based piezoelectric materials (e.g. PZT [1,2]), and is concerned about the environment.  $\text{NaNbO}_3$  has been studied widely for its usual structural transition series [3–7]. It has a ferroelectric orthorhombic phase below  $-100^\circ\text{C}$ , and is antiferroelectric with orthorhombic symmetry between  $-100^\circ\text{C}$  and  $640^\circ\text{C}$  [4]. Finally, it possesses cubic paraelectric above  $640^\circ\text{C}$  [5], and in addition, antiferroelectric, perovskite-type nature can transform into a ferroelectric one by chemical doping, i.e.  $\text{K}^+$  [6,7] and  $\text{Li}^+$  [8].

Generally, alkali niobate powders are synthesized by conventional solid state reaction, where alkali metal carbonate or oxide compound of starting materials are heated at high temperature ( $900^\circ\text{C}$  or above) for a long duration [8,9]. High calcination temperature can cause volatilization of alkali metal, thus causing this

classical method difficulty in achieving a homogeneous mixture of the component [8–10]. Powder agglomeration can occur during heating, which could affect properties such as low surface area and low sinterability [10]. Thus, this method does not always allow for the production of dense, homogeneous single phase ceramics. Therefore, development of alternative methods that can produce powder with high sinterability and controlled stoichiometric composition is necessary. In recent years, ultra fine ceramic powder, which is synthesized using mechanochemical synthesis [11], polymeric precursors [12], and hydrothermal and polymerized complex methods [13], has been described in the literature to enable production of desired compositions. While synthesizing powder rapidly, with the desired composition, high porosity and high sinterability remains a challenge, combustion synthesis (CS) has been found as a potential solution for this problem.

Combustion synthesis (CS) or self-propagating high temperature synthesis (SHS) is an effective, low-cost method for producing various industrially useful materials. It has been introduced as a quick, straightforward preparation process for producing homogeneous, very fine, crystalline and unagglomerated multicomponent oxide ceramic powders, without intermediate decomposition and/or calcination steps [14,15]. The combustion synthesis technique begins with a mixture of easily oxidized reactants (such as nitrates) and a suitable organic fuel (such as urea [16], tartalic acid

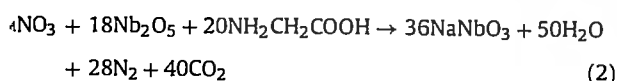
\* Corresponding author at: Department of Chemistry, Faculty of Science, King Mongkut's Institute of Technology Ladkrabang, Bangkok 10520, Thailand.  
E-mail address: [naratipcmu@yahoo.com](mailto:naratipcmu@yahoo.com) (N. Vittayakorn).

alanine [18], glycine [19], etc.), which acts as a reducing agent. The mixture is then heated until it ignites, which is when the temperature of rapid exothermal chemical reaction commences, and a sustaining combustion reaction starts. This highly exothermic reaction produces a high temperature and duration long enough for the synthesis to occur, even in the absence of an external heat source [20]. Ultrafine nano-sized powder also can be prepared by releasing a large amount of gas from the system. This process results in a dry, fluffy, crystalline, unagglomerated and fine oxide powder. Metal nitrate was found to be the salt preferred, due to its water solubility, and homogeneous solution could be achieved simply by melting at a low temperature [16].

However, it was reported that an exothermic redox reaction (oxidation and reduction reaction taking place simultaneously) can be initiated only when the oxidizer and fuel are mixed initially in a fixed proportion. The basis of the combustion synthesis process derives from the thermochemical concepts used in propellant chemistry [21,22]. The method consists of establishing a valency balance, irrespective of whether the elements are present in the oxidizer or fuel components of the mixture, and calculating the stoichiometric composition of the starting mixture which is equivalent to the release of maximum energy. The reduced valencies, which are presented as usual products of the combustion reaction, consist of CO<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>O and N<sub>2</sub>. Therefore, carbon and hydrogen are considered as reducing elements with the corresponding valencies of +4 and +1, whereas oxygen is thought to be an oxidizing agent with a valency of -2, and nitrogen a valency of 0. To interpolate the concept of combustion synthesis of ceramic oxide by considering metals as reducing agents with their valencies in their corresponding oxide or nitrate, i.e. +2 for magnesium (oxide), +3 for cerium (nitrate) and +4 for cerium (oxide). In the case of multiple valence elements, the final product is used for calculation. The elemental stoichiometric coefficient,  $\phi$ , which is the ratio between the total valencies of fuel (glycine; NH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>COOH) and oxidizer (sodium nitrate), can be calculated following the method proposed by Jain et al. [21]:

$$\phi = \frac{n(O_{(N)} + 2 \times n(H) + 4(C) + 2 \times n(H) + 4(C) - 2(O) - 2(O) + 1(H))}{n(Na) + n(O_{(N)}) + 3 \times -2(O)} \quad (1)$$

where  $n$  is the mole of glycine. According to the propellant chemistry for stoichiometric redox reaction between fuel and oxidizer, the  $\phi$  ratio should be united (stoichiometric). A  $\phi < 1$  is oxidant-rich condition and  $\phi > 1$  means fuel-rich condition. To satisfy the principle in the present system, the sodium nitrate (oxidizing valency = 5-) to glycine (reducing valency = 9+) molar ratio was found to be 1:0.56. The comprehensive reaction that formed NaNbO<sub>3</sub> can be written as:



It should be noted that various fuel-to-oxidizer ratios should be used for investigating and comparing the effect of fuel-to-fuel-lean mixtures on the synthesis of sodium niobate powder. In this study, sodium niobate powder was synthesized via the combustion synthesis technique for the first time. This process used sodium nitrate and niobium pentoxide as starting materials, and glycine was used as fuel. The different fuel-to-oxidizer molar ratios as fuel-deficient (<0.56), equivalent stoichiometric (0.56) and fuel-rich (>0.56) condition were applied.

#### Experimental procedure

For the combustion synthesis of perovskite sodium niobate powder, AR grade sodium nitrate (NaNO<sub>3</sub> 99.5%) and niobium pentoxide (Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 99.95%) were used as oxidizer, and glycine (NH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>COOH 99.7%) as fuel. The appropriate amount

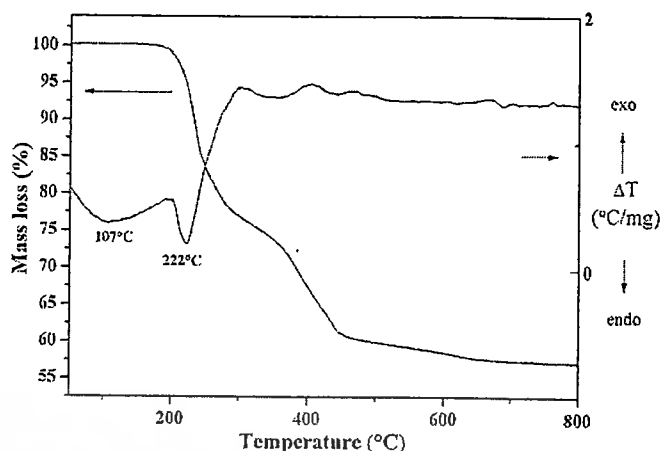


Fig. 1. TG-DTA curves of the precursor mixed in the stoichiometric proportion of NaNbO<sub>3</sub>.

of starting materials was weighed, mixed with de-ionized water in a glass beaker and stirred regularly for 30 min. The fuel (glycine) was then added and the mixture stirred for 30 min. After that, the solution precursor was boiled on a hotplate and then evaporated. Once the solution had thickened and begun to dry, the ignition took place when the temperature rapidly increased, which resulted in self-sustaining combustion with rapid evolution of a large volume of gas products, and formation of voluminous powder. For investigating thermal behavior of the precursor, the mixture of starting material was determined using thermo gravimetric analysis (TGA) and differential thermal analysis (DTA). The X-ray diffraction (XRD, Advance D8) technique was carried out on the combustion synthesized powder, using Ni-filtered CuK<sub>α</sub> radiation for phase identification and mean crystalline size estimation. The final powder product was characterized by using the Fourier transform infrared (FTIR) technique and scanning electron microscope (SEM, Hitachi S4700).

### 3. Results and discussion

Fig. 1 shows the TG/DTA plots of the stoichiometric precursor for NaNbO<sub>3</sub> powder synthesis. From observations of the TGA curve, there appeared to be three-stages of weight loss from room temperature to 800 °C. The definition of initial temperature ( $T_{in}$ ) is when the sample weight starts changing rapidly during the chemical reaction [23]. As the precursor was heated, a significant weight loss was observed as the temperature reached 170 °C, indicating that the  $T_{in}$  was around this heat. The weight loss did not stop until the temperature reached 480 °C. It was indicated clearly that this reaction belongs to a multi-stage reaction. The overall weight loss was found to be about 40%, which is close to the theoretical value of 36.87% that corresponds to the release of 50 mol H<sub>2</sub>O, 28 mol N<sub>2</sub> and 40 mol CO<sub>2</sub> related to Eq. (2). This outcome supported our conception that a hotplate can be used as a heating source because it is capable of initiating the combustion reaction at a temperature as low as that of the  $T_{in}$ .

The evolution XRD pattern of the combustion synthesized ceramic powder, with the fuel-to-oxidizer molar ratio, is illustrated in Fig. 2. The fuel-deficient (0.5) and equivalent stoichiometric ratio (0.56), were found (according to experimental observation) to have no ignition and combustion reaction in those compositions. Their XRD patterns correlated to detection results of the diffraction peaks of Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> (●) (JCPDS file no. 30-0873) and NaNO<sub>3</sub> (■) (JCPDS file no. 85-0859) starting materials, with no evidence of perovskite NaNbO<sub>3</sub> phase found. Although the equivalent stoichiometric ratio (0.56) was calculated for maximum energy release, auto-ignition did not occur in this study. This could indicate that oxygen deficiency in the system and its environment might lead to combustion reaction and fail to follow the theory. The fuel-to-oxidizer molar ratio was increased by using the fuel-rich condition (>0.56), which was found to produce the perovskite NaNbO<sub>3</sub> ceramic powder, due to its diffraction peaks being detected for all different fuel contents

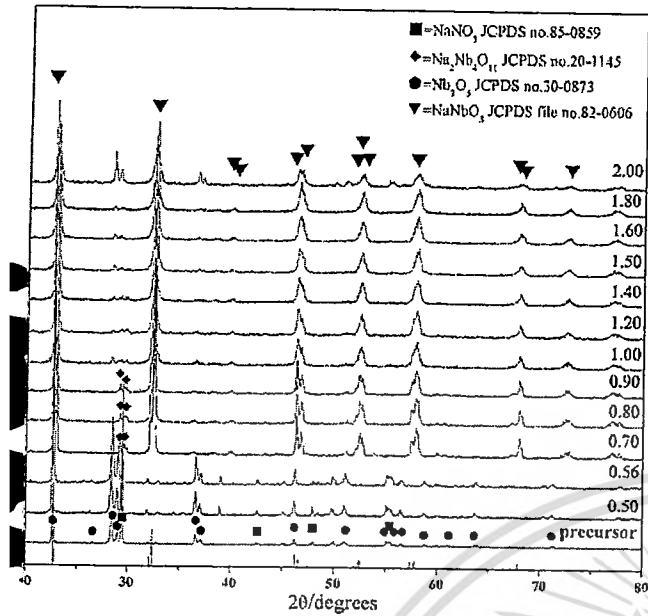


Fig. 2. X-ray diffraction patterns of NaNbO<sub>3</sub> powder obtained from various fuel-to-oxidant molar ratios.

fuel-to-oxidizer molar ratio ranging from 0.7 to 2.0). This NaNbO<sub>3</sub> phase (▼) was consistent with JCPDS file no. 82-0606, which corresponded to an orthorhombic structure with the space group, P2<sub>1</sub>ma (C<sub>2h</sub>). For a fuel-rich condition (fuel-to-oxidizer molar ratio of 0.7, 0.8 and 0.9), the NaNbO<sub>3</sub> phase (▼) was detected with the accompanying pyrochlore phase of Na<sub>2</sub>Nb<sub>4</sub>O<sub>11</sub> (◆), which matched JCPDS file no. 20-1145. No evidence of unreacted Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> and/or NaNO<sub>3</sub> diffraction peak was found. As fuel content increased from the fuel-to-oxidizer molar ratio of 1.0–2.0, unreacted Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> (●) (JCPDS file no. 30-0873) was found together with a majority of NaNbO<sub>3</sub> diffraction peaks. From the reflection peak, the average crystalline size (*D*) of NaNbO<sub>3</sub> powders was considered as a function of fuel content using X-ray line broadening through Scherrer's equation [24]:

$$D = \frac{k\lambda}{\beta \cos \theta_B} \quad (3)$$

where *D* is the average crystalline size, *k* a constant taken as 0.89,  $\lambda$  the wavelength of X-ray radiation,  $\beta$  the full width at half maximum (FWHM) and  $\theta_B$  the diffraction angle. The consequent values are reported in Table 1. As the fuel content increased, the average crystalline size (*D*) was found to decrease from 44.51 ± 11.99 nm (ratio of 0.7) to 26.11 ± 13.69 nm (ratio of 2.0). This suggested that elevated fuel content could lead to the production of a smaller crystalline size (related to a small particle size) of powder. Nevertheless, as a consequence of additional cost and more carbon residual, an extremely high fuel-to-oxidizer molar ratio (fuel-rich ratio) did not always result in the desired production of powder [25].

Therefore, from findings on the fine nucleation condition of monophasic NaNbO<sub>3</sub> phase, the fuel-to-oxidizer molar ratio of 1.0 was selected to investigate the effect of calcination temperature. From this ratio, the volume fraction of the perovskite phase formation (%perovskite) of as-prepared powder was found to be as high as 93%. This relative value was considered by approximately calculating the ratio of the main X-ray peak intensities of NaNbO<sub>3</sub> and Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> phases [26], according to the following equation; % perovskite =  $(I_{\text{perovskite}} / (I_{\text{perovskite}} + I_{\text{Nb}_2\text{O}_5})) \times 100$ . Thus, the as-prepared powder was calcined at different temperatures for 4 h with a heating/cooling rate of 20 °C/min. The X-ray diffraction (XRD) patterns of sodium niobate (NaNbO<sub>3</sub>) powder, calcined for 4 h at different temperatures, are illustrated in Fig. 3. As the XRD

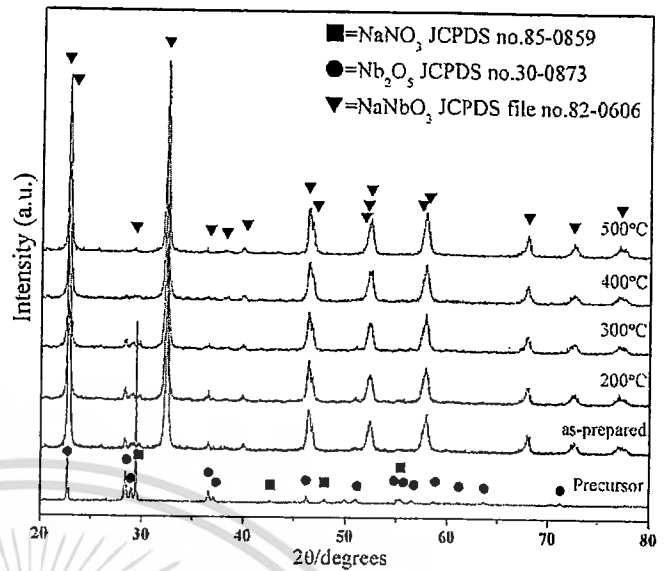


Fig. 3. X-ray diffraction patterns of NaNbO<sub>3</sub> powder (obtained from the fuel-to-oxidant molar ratio of 1.0) calcined at various temperatures for 4 h with a heating/cooling rate of 20 °C/min.

pattern of as-prepared powder was composed of a slight Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> (●) (JCPDS file no. 30-0873) phase, the intensity of that phase was found to decrease with increasing calcination temperature. The diffraction peak corresponded to the Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, which disappeared after calcination at 400 °C for 4 h, whereas monophasic perovskite NaNbO<sub>3</sub> phase was obtained. This result suggested that the perovskite NaNbO<sub>3</sub> powder could be synthesized by using the combustion synthesis process and calcinations at 400 °C for 4 h. This process was found to be a simple, rapid and cost-effective method when compared with the traditional solid-state reaction, which takes longer time and requires higher temperature [8,9]. In addition, the mean crystalline size (*D*), which is reported in Table 1, was not significantly varied between as-prepared powder (29.28 ± 5.29 nm) and increasing calcination temperatures of up to 400 °C (27.84 ± 7.12 nm). It can be suggested that calcina-

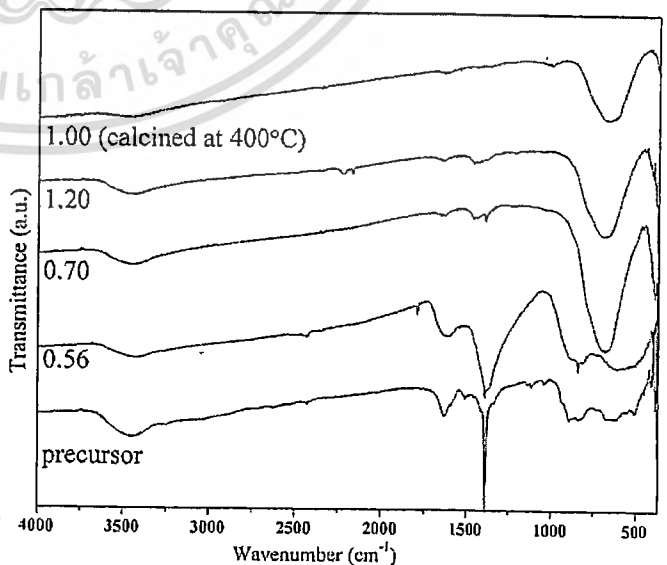


Fig. 4. FT-IR spectra of the precursor mixed in the stoichiometric proportion of NaNbO<sub>3</sub> powder obtained from various fuel-to-oxidant molar ratios and after the calcination step.

crystalline size,  $D$ , of  $\text{NaNbO}_3$  powder obtained from various fuel-to-oxidant molar ratios.

	Fuel-to-oxidant molar ratios								
	0.7	0.8	0.9	1.0	1.2	1.4	1.6	1.8	2.0
As-prepared	44.51 ± 11.99	42.59 ± 11.54	37.31 ± 8.54	29.09 ± 5.29	27.45 ± 5.86	26.29 ± 5.97	24.40 ± 4.92	23.79 ± 5.52	26.12 ± 13.69
	Calcination temperature (°C)								
	200 °C	300 °C	400 °C	500 °C	600 °C	700 °C	800 °C	900 °C	
Calced powder	29.95 ± 4.51	31.51 ± 4.02	27.84 ± 7.12	30 ± 82 ± 5.43	38.84 ± 8.09	60.72 ± 8.09	70.87 ± 9.22	85.27 ± 15.65	

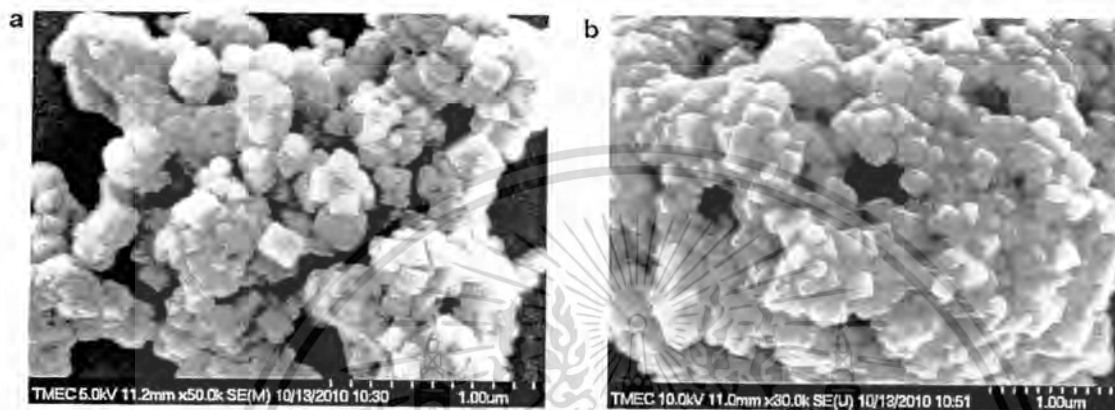


Fig. 5. SEM micrograph showing as-prepared  $\text{NaNbO}_3$  powder synthesized using the fuel-to-oxidant molar ratio of 1.0 (a) and powder calcined at 400 °C for 4 h (b).

at this low temperature also produced a lower crystalline size when compared with the traditional solid state reaction method.

Fig. 4 shows the FT-IR spectroscopic studies of the crystalline  $\text{NaNbO}_3$  obtained after combustion synthesis, its precursor without heat treatment and powder calcined at 400 °C for 4 h. For all samples, an IR band of around 3400  $\text{cm}^{-1}$  was assigned to O–H asymmetric stretching ( $\nu_3$ ) [27], and on observation, it related to moisture content of KBr. Regarding the precursor of  $\text{NaNbO}_3$  without heat treatment, and as-prepared powder with a stoichiometric ratio (0.56), the IR spectrum indicated peaking of the characteristic band at  $\sim 1612$ ,  $\sim 1385$  and  $\sim 890$   $\text{cm}^{-1}$ , which correlated to the anti-symmetric carboxyl group stretching vibration, asymmetric  $\text{NO}_3^{-1}$  stretching and bending vibration, respectively [28]. This result proved existence of the carboxyl and  $\text{NO}_3^{-1}$  (belonging to the starting material) in those samples. With regard to fuel-rich ratios (0.7 and 1.2), the new broad absorption bands appeared after combustion at a low wave number of  $\sim 1000$   $\text{cm}^{-1}$ , suggesting that the Nb–O bond formation did occur. The Nb–O bond was believed to be the vibration ( $\nu_3$ ) mode in the Nb–O–Nb shared  $\text{NbO}_6$  octahedron, according to reported IR spectra of perovskite glass ceramics [28]. This result led to the assumption that the perovskite  $\text{NaNbO}_3$  phase was synthesized (which correlated to XRD analysis). However, the IR band of anti-symmetric stretching and that of anti-symmetry  $\text{NO}_3^{-1}$  stretching vibration also were observed. This clearly indicated traces of existent carboxyl group and nitrate in as-prepared  $\text{NaNbO}_3$  powder, which cannot be detected when using the XRD technique. For powder calcined at 400 °C for 4 h, the spectra band of vibration ( $\nu_3$ ) mode belonged to the Nb–O bond was found without observation of any starting material band. This can indicate that monophasic perovskite  $\text{NaNbO}_3$  has been synthesized successfully after calcination at a temperature as low as 400 °C for 4 h. Fig. 5 shows an SEM micrograph of the as-prepared  $\text{NaNbO}_3$  powder using the fuel-to-oxidant molar ratio of 1.0 (a) and powder calcined at 400 °C for 4 h (b). The powder was found to be polyhedral in shape, with uni-

form features. No evidence of a different or pyrochlore phase was found, which suggested the homogeneous character of the prepared powder. The average particle size, which can be estimated from micrographs, was found to be  $137 \pm 52$  nm and  $226 \pm 46$  nm for as-prepared and calcined powder, respectively. These particle size values are greater than the average crystalline size calculated from X-ray line broadening because a particle can be formed generally of many crystallites [29–31]. The particle growth for calcined powder seemed to be detected. It can be said that the firing process tends to produce agglomerated particles and grain growth, as reported by other works [32,33].

#### 4. Conclusions

Crystalline  $\text{NaNbO}_3$  powder, with a volume fraction of the perovskite phase formation (% perovskite) as high as 93%, was synthesized directly via the solution combustion process using  $\text{NaNbO}_3$ ,  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  and glycine. Monophasic perovskite  $\text{NaNbO}_3$  powder was obtained after calcination at 400 °C for 4 h. The fuel-to-oxidizer molar ratio was found to affect the combustion reaction and character of the powder obtained. The average crystalline size ( $D$ ) was found to decrease from  $44.51 \pm 11.99$  nm (ratio of 0.7) to  $26.11 \pm 13.69$  nm (ratio of 2.0). This method is a simple, rapid, cost- and time-saving way of synthesizing stoichiometric, homogeneous and fine  $\text{NaNbO}_3$  powder with a low calcination temperature. The powder obtained was found to be a uniform soft agglomerated particle.

#### Acknowledgements

This work was supported by the Thailand Research Fund (TRF), Thailand Graduate Institute of Science and Technology (TGIST), King Mongkut's Institute of Technology Ladkrabang Research (KMIL Research), and the National Nanotechnology Center (NANOTEC) NSTDA, Ministry of Science and Technology, Thailand through its "Center of Excellence Network" Program.

ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

## References

- [1] B. Jaffe, W.R. Cook Jr., H. Jaffe, *Piezoelectric Ceramics*, Academic Press, New York, 1971.
- [2] B. Jaffe, R.S. Roth, S. Marzullo, *J. Appl. Phys.* 25 (1954) 809–810.
- [3] N. Chaiyo, B. Boonchom, N. Vittayakorn, *J. Mater. Sci.* 45 (2010) 1443.
- [4] H.D. Megaw, *Ferroelectrics* 7 (1974) 87–89.
- [5] L.E. Cross, B. Nicholson, *J. Phil. Magn. Ser.* 46 (1955) 453–466.
- [6] G. Shirane, B. Newnham, R. Pepinsky, *Phys. Rev.* 96 (1954) 581–588.
- [7] Y. Shiratori, A. Magrez, C. Pithan, *J. Eur. Ceram. Soc.* 25 (2005) 2075–2079.
- [8] T. Nitta, *J. Am. Ceram. Soc.* 51 (1968) 626–629.
- [9] T. Rojac, O. Masson, R. Guinebreière, M. Kosec, B. Malič, J. Holc, *J. Eur. Ceram. Soc.* 17 (2007) 2265–2271.
- [10] C.C. Hwang, T.Y. Wu, J.S. Tsai, *Mater. Sci. Eng. B* 111 (2004) 49–56.
- [11] T. Rojac, M. Kosec, B. Malič, J. Holc, *Mater. Res. Bull.* 40 (2005) 341–345.
- [12] M.A.L. Nobre, E. Longo, E.R. Leite, J.A. Varela, *Mater. Lett.* 28 (1996) 215–220.
- [13] G. Li, T. Kako, D. Wang, Z. Zou, J. Ye, *J. Phys. Chem.* 69 (2008) 2487–2491.
- [14] K.C. Patil, S.T. Aruna, S. Ekambaram, *Curr. Opin. Solid State Mater. Sci.* 2 (1997) 158–165.
- [15] K.C. Patil, S.T. Aruna, T. Mimani, *Curr. Opin. Solid State Mater. Sci.* 6 (2002) 507–512.
- [16] D.A. Fumo, M.R. Morelli, A.M. Segadães, *Mater. Res. Bull.* 31 (1996) 1243–1255.
- [17] M.A. Raza, I.Z. Rahman, S. Beloshapkin, *J. Alloys Compd.* 485 (2009) 593–597.
- [18] M.W. Raja, S. Mahanty, P. Ghosh, R.N. Basu, H.S. Maiti, *Mater. Res. Bull.* 42 (2007) 1499–1506.
- [19] S.V. Chavan, P.U.M. Sastry, A.K. Tyagi, *J. Alloys Compd.* 456 (2008) 51–56.
- [20] N.P. Bansal, Z. Zhong, *J. Power Sources* 158 (2006) 148–153.
- [21] S.R. Jain, K.C. Adiga, V.R.P. Verneker, *Combust. Flame* 40 (1981) 71–79.
- [22] S.S. Manoharan, K.C. Patil, *J. Am. Ceram. Soc.* 75 (1992) 1012–1015.
- [23] L.A. Chick, L.R. Pederson, G.D. Maupin, J.L. Bates, L.E. Thomas, G.J. Exarhos, *Mater. Lett* 10 (1990) 6–12.
- [24] H.P. Klug, L.E. Alexander, *X-ray Diffraction Procedure of Polycrystalline and Amorphous Materials*, John Wiley & Sons, New York, 1974.
- [25] A. Civera, M. Pavese, G. Saracco, V. Specchia, *Catal. Today* 83 (2003) 199–211.
- [26] G. Feng, H. Rongzi, L. Jiaji, L. Zhen, C. Lihong, T. Changsheng, *J. Eur. Ceram. Soc.* 29 (2009) 1687–1693.
- [27] C. Weifan, L. Fengsheng, L. Leili, L. Yang, *J. Rare Earths* 24 (2006) 782–787.
- [28] S.H. Xiao, W.F. Jiang, L.Y. Li, X.J. Li, *Mater. Chem. Phys.* 106 (2007) 82–87.
- [29] M.L. Lavčević, A. Turković, *Scripta Mater.* 46 (2002) 501–505.
- [30] W.-N. Wang, W. Widiyastuti, T. Ogi, I.W. Lenggono, *Chem. Mater.* 19 (2007) 1723–1730.
- [31] N. Izu, W. Shin, I. Matsubara, N. Murayama, *Sens. Actuators B* 94 (2003) 222–227.
- [32] Y. Terashi, A. Purwanto, W.N. Wang, F. Iskandar, K. Okuyama, *J. Eur. Ceram. Soc.* 28 (2008) 2573.
- [33] R. Wongmaneeerung, W. Chaisan, O. Khamman, R. Yimnirun, S. Ananta, *Ceram. Int.* 34 (2008) 813.



เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า  
ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

# Facile Synthesis of Lead-Free Piezoelectric Sodium Niobate ( $\text{NaNbO}_3$ ) Powders via the Solution Combustion Method

NOPSIRI CHAIYO,<sup>1,2</sup> ANUCHA RUANGPHANIT,<sup>3</sup> BANJONG BOONCHOM,<sup>4</sup> AND NARATIP VITTAYAKORN<sup>1,2,5,\*</sup>

<sup>1</sup>Electroceramic Research Laboratory, College of Nanotechnology, King Mongkut's Institute of Technology Ladkrabang, Bangkok 10520, Thailand

<sup>2</sup>ThEP Center, CHE, 328 Si Ayutthaya Rd., Bangkok 10400, Thailand

<sup>3</sup>Thai Micro Electronics Center (TMEC), National Electronics and Computer Technology Center Chachoengsao, Chachoengsao, Thailand

<sup>4</sup>King Mongkut's Institute of Technology Ladkrabang, Chumphon Campus, 17/1 M. 6 Pha Thiew District, Chumphon 86160, Thailand

<sup>5</sup>Advanced Materials Science Research Unit, Department of Chemistry, Faculty of Science, King Mongkut's Institute of Technology Ladkrabang, Bangkok 10520, Thailand

*Nanocrystalline perovskite sodium niobate,  $\text{NaNbO}_3$  (NN), was prepared by means of the glycine-nitrate combustion process (GNP). This was achieved by using sodium nitrate and niobium pentoxide as starting materials. The X-ray diffraction technique (XRD) was used to investigate the phase formation and purity of synthesized powder. The morphology of the powder obtained was characterized using a scanning electron microscope (SEM). The amount of glycine in the starting solution was found to have significant influence on the combustion process and the final phase purity. The fuel-rich ratio (fuel-to-oxidant molar ratio of 1.0) was found to produce  $\text{NaNbO}_3$  powder of an average crystalline size (defined by XRD) of  $31.31 \pm 4.37$  nm. Calcination at  $400^\circ\text{C}$  for 4 h produced single phase NN with an average crystalline size of about 26.60 to 37.14 nm.*

**Keywords** Sodium niobate; glycine-nitrate combustion process; combustion method

## 1. Introduction

Sodium niobate,  $\text{NaNbO}_3$ , is a well known lead-free piezoelectric material, which has attracted considerable attention due to its unique and environmentally friendly properties [1, 2]. Unlike other oxide perovskites,  $\text{NaNbO}_3$  undergoes six phase transitions from the ferroelectric phase at low temperature (rhombohedral) to the antiferroelectric room temperature phase (orthorhombic) and non-polar cubic structure at  $640^\circ\text{C}$  [2, 3]. When  $\text{NaNbO}_3$  is antiferroelectric at room temperature, it can be induced to ferroelectric via solid solutions combined with Li- or K- based niobates [4]. The production of  $\text{NaNbO}_3$  by traditional solid

Received June 20, 2010.

\*Corresponding author. E-mail: naratipcmu@yahoo.com

ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลง [281]/75 ต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

state reaction, with high temperature and long duration, provides volatilization of alkali metal, which results in stoichiometric controlled problems [5, 6]. Moreover, agglomerates can occur during heating [6]. These can affect the piezoelectric and physical properties of synthesized powders and ceramics. Thus, alternative processes have been developed to fabricate alkali niobate powder with a controllable condition.

Combustion synthesis (CS); called 'self-propagating high-temperature synthesis (SHS)', is known as a novel process for synthesizing very fine crystalline multi component oxide powders without intermediate decomposition and/or calcination steps [7]. In CS, the energy released by highly exothermic chemical reaction (simultaneous oxidation and reduction reaction between oxidizer and fuel), which is very rapid and self-sustaining, can drive the chemical reaction itself without an external source [8, 9]. The simple nature of CS results in low operational costs and energy efficiency. Solution combustion synthesis is one of many CS categories. Advanced materials with nanoparticles have been prepared through the redox mixture solution of metal nitrate and fuel [8–10]. Numerous fuels, such as urea, glycine, alanine, etc., have been used.

An efficient solution combustion method is the glycine-nitrate combustion process (GNP), which uses metal nitrate and glycine as starting material and fuel, respectively [11, 12]. Glycine is among the cheapest amino acids that can act as a complexing agent, since it has a carboxylic acid group at one end and amino group at the other [13]. This molecular characteristic is known as zwitterionic; an effective complex with metal ions of various ionic sizes.

In this study,  $\text{NaNbO}_3$  powder was prepared via the solution combustion method or GNP, using sodium nitrate,  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  and glycine. In order to explore the possibility of preparing nano-crystalline  $\text{NaNbO}_3$  powder by a combustion technique, a composition of sodium and niobium was fixed. Also, different fuel-to-oxidant molar ratios and calcination temperatures were used to investigate the effect of fuel content on the combustion process and powder characteristics.

## 2. Experiment

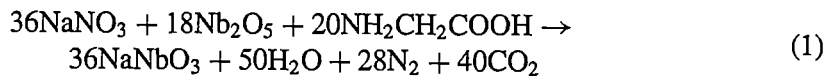
Nanoparticles of  $\text{NaNbO}_3$  were synthesized by a solution combustion technique. The precursor of the composition,  $\text{NaNbO}_3$ , was prepared by mixing AR grade sodium nitrate ( $\text{NaNO}_3$  99.5%) and niobium pentoxide ( $\text{Nb}_2\text{O}_5$  99.95%) in stoichiometric proportions. The starting materials were mixed with de-ionized water in a glass beaker, and then a stoichiometric amount of glycine ( $\text{NH}_2\text{CH}_2\text{COOH}$  99.7%) was added into the mixed solution with regular stirring for 30 min. Different fuel-to-oxidant molar ratios were applied. The mixture in the glass beaker was heated on a hotplate until the ignition and self-sustaining combustion took place, resulting in a fluffy powder. Then, the powder was calcined at different temperatures ranging from  $300^\circ\text{C}$  to  $900^\circ\text{C}$  for 4 h. As-prepared and calcined powders were subsequently inspected by room temperature X-ray diffraction (XRD, Advance D8), using Ni-filtered  $\text{CuK}\alpha$  radiation to examine the effect of fuel content, and thermal treatment was given for the combustion process and phase development of crystalline  $\text{NaNbO}_3$  powders. Powder morphologies and particle size were figured directly using a scanning electron microscope (SEM, Hitachi S4700).

## 3. Results and Discussion

In order to alter the properties of synthesized  $\text{NaNbO}_3$  powder, the fuel-to-oxidant molar ratio was systematically varied. On the principle of propellant chemistry [14], the

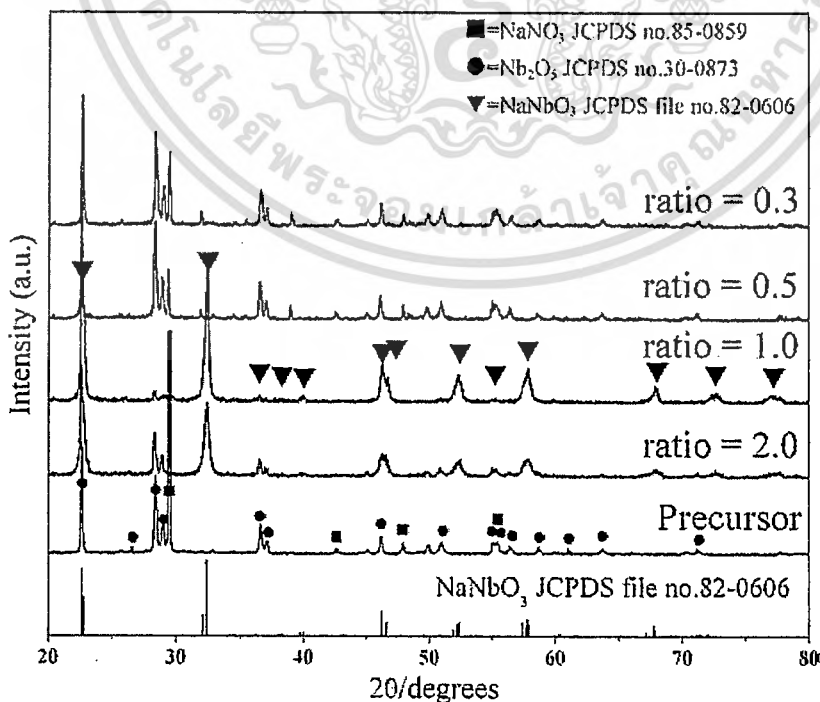
ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้คัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

stoichiometric redox reaction between fuel and oxidizer could be assumed by estimating the ratio of the net reducing valency of the glycine (9+) to the net oxidizing valency of sodium nitrate (5-), which should be united. In this case, the stoichiometric ratio of the fuel-to-oxidant molar ratio was found to be 0.56, which could represent combustion reaction as follows:



In this study, the powder synthesis was studied in detail by varying the fuel-to-oxidant molar ratio on either side of this ratio, i.e. fuel-deficient composition as 0.3 and 0.5, and fuel-rich composition as 1.0 and 2.0.

The X-ray diffraction (XRD) patterns of the powder synthesized from various fuel-to-oxidant molar ratios are illustrated in Fig. 1. In the ratios (0.3 and 0.5) of the fuel-deficient composition, no ignition or combustion reaction was found, according to experimental observations. The XRD patterns belonging to those sample compositions showed that phases of Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> (●) (JCPDS file no. 30-0873) and NaNO<sub>3</sub> (■) (JCPDS file no.85-0859) starting materials were detected without evidence of a perovskite NaNbO<sub>3</sub> phase. These XRD patterns corresponded with those of the precursor mixture without the combustion process. This observation suggests that the nucleation of the perovskite NaNbO<sub>3</sub> phase did not occur without the ignition and exothermic chemical reaction, which was an important source of energy for driving the formation reaction. On the other hand, it can be noted that the ignition did not take place when low fuel content or fuel-deficient composition was applied [9, 15]. As fuel content increased, it could be seen clearly that the perovskite NaNbO<sub>3</sub> phase (▼) was obtained by the GNP when using fuel-rich ratios. The volume fraction of the perovskite phase formation was considered at various fuel-rich ratios. These relative amounts of perovskite NaNbO<sub>3</sub> phase were approximated by calculating the ratio



**Figure 1.** X-ray diffraction patterns of NaNbO<sub>3</sub> powder obtained from various fuel-to-oxidant molar ratios.

ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้คัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

of the main X-ray peak intensities of  $\text{NaNbO}_3$  and  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  phases [16], according to the following equation;  $\%_{\text{perovskite}} = I_{\text{perovskite}} / (I_{\text{perovskite}} + I_{\text{Nb}_2\text{O}_5}) \times 100$ . The volume fractions of the perovskite phase formation ( $\%_{\text{perovskite}}$ ) were found to be 93% and 63% for the fuel-to-oxidant molar ratio of 1.0 and 2.0, respectively. This outcome could support the advantages of the GNP by proposing that this method is a simple, rapid and cost effective way to fabricate perovskite  $\text{NaNbO}_3$  ceramic powder. This  $\text{NaNbO}_3$  phase could be indexed according to an orthorhombic structure, with the space group  $\text{P2}_1\text{ma}$  (26), which is consistent with JCPDS file no. 82-0606. However, that perovskite  $\text{NaNbO}_3$  phase was found to accompany the phase of unreacted  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  ( $\bullet$ ) (JCPDS file no. 30-0873) starting materials in slight content.

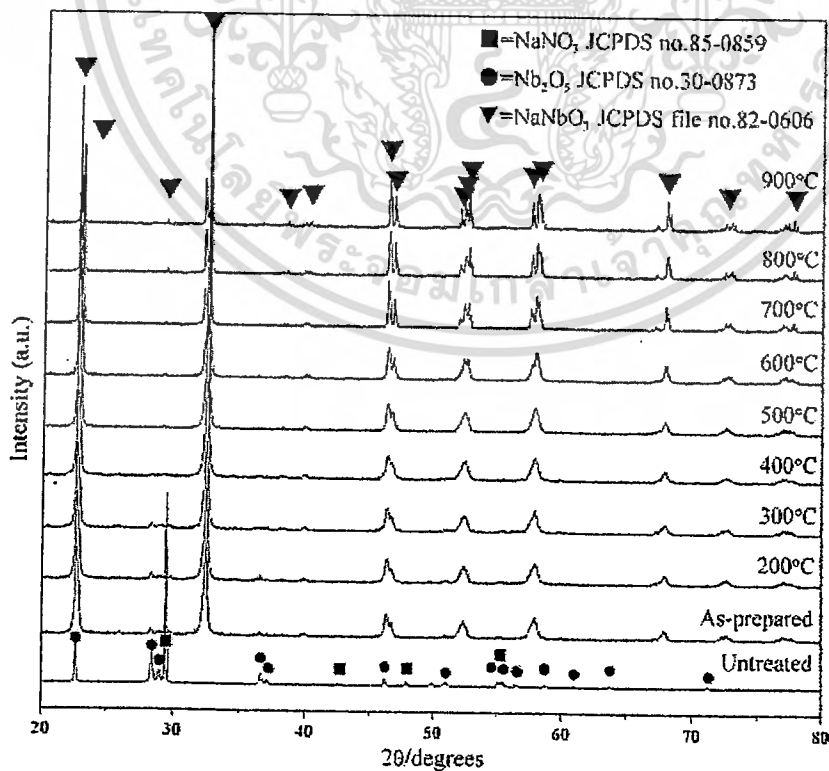
In order to observe the morphology and microstructure of the synthesized perovskite powder, a scanning electron microscope (SEM) was used. Figure 2 shows an SEM micrograph of perovskite  $\text{NaNbO}_3$  powder prepared by using the fuel-to-oxidant molar ratio of 1.0. The synthesized powder was found to be cubic in shape, with uniform features. The other unexpected phase could not be observed, which suggested the homogeneous character of the as-prepared powder. The mean particle size of the primary particle, which can be estimated from SEM micrographs, was found to be  $74.56 \pm 24.99$  nm. This value was found to be about 5 times less than that used in a solid-state reaction method or alternative methods previously reported [17, 18]. This mean particle size was greater than the average crystalline size ( $31.31 \pm 4.37$ ), which was calculated from X-ray line broadening using the Scherrer's equation [19];  $D = k\lambda / \beta \cos\theta$ , where  $D$  is the average crystallite size,  $k$  a constant equal to 0.89,  $\lambda$  the wavelength of X-ray radiation,  $\beta$  the full width at half maximum (FWHM), and  $\theta$  the diffraction angle. The inconsistency value could indicate the agglomerate of the synthesized powders. However, these observations indicated that the nano-sized powder could be obtained by this proposed method, as previously reported [20].



Figure 2. SEM micrograph showing as-prepared  $\text{NaNbO}_3$  powder synthesized using the fuel-to-oxidant molar ratio of 1.0.

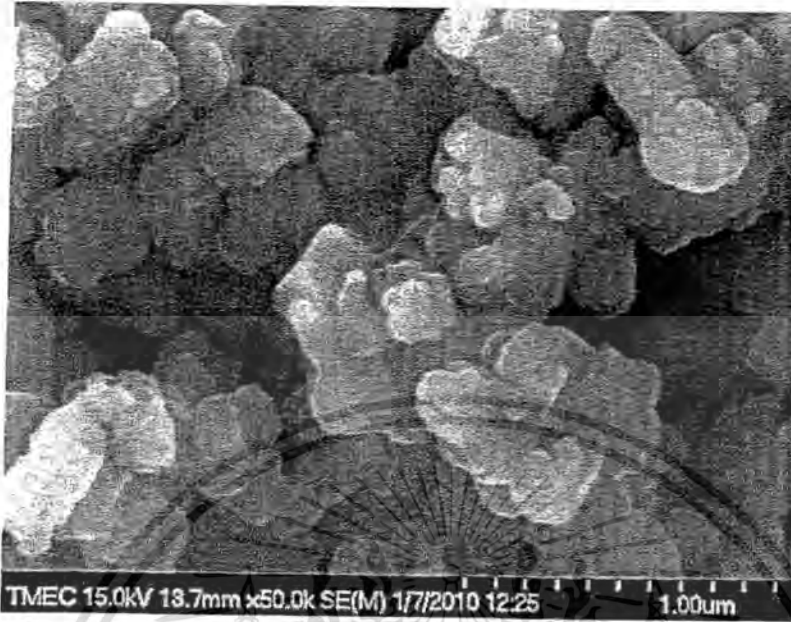
ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

The combustion synthesis has been known and reported as the synthesis process without a calcination step, nevertheless, in this case, those observations suggested that monophasic perovskite  $\text{NaNbO}_3$  powder could not be synthesized completely through the GNP, which is concordant to the literature [10, 21]. Hence, to investigate the phase formation of monophasic perovskite  $\text{NaNbO}_3$  powder, the as-prepared powder obtained from the GNP, with a fuel-to-oxidant molar ratio of 1.0, was selected for further calcination steps. As-prepared  $\text{NaNbO}_3$  powder, with a fuel-to-oxidant molar ratio of 1.0, was calcined at different calcination temperatures that ranged from 300°C to 900°C. Figure 3 shows the XRD pattern of the  $\text{NaNbO}_3$  powder calcined at different temperatures for 4 h, with a heating/cooling rate of 20°C/min. The X-ray diffraction patterns of the powder calcined at low temperatures of 200°C and 300°C suggests existing composition of perovskite  $\text{NaNbO}_3$  phase ( $\blacktriangledown$ ) JCPDS file no. 82-0606, accompanied by the phase of  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  ( $\bullet$ ) (JCPDS file no.30-0873). As the calcination temperature increased, the reflection peaks of unreacted starting material decreased and disappeared when using a calcination temperature of 400°C. In comparison with a solid-state reaction method [22] and other processes [23], this temperature was quite low. In addition, based on the average crystalline size ( $D$ ) considered by Scherrer's equation, using X-ray line broadening, no significant difference was found between  $D$  of the powder calcined at 400°C for 4 h ( $27.84 \pm 7.12$ ) and as-prepared powder ( $31.31 \pm 4.37$ ). This outcome demonstrated that this relatively low calcination temperature was suitable for producing a nano-sized particle and could avoid particle growth. These results have led the combustion synthesis into being a cost- and time-saving process. However, when the calcination temperature was increased further to 900°C, the crystallinity of synthesized powder was amplified, which could be noticed by higher intensity of the reflection peak.



**Figure 3.** X-ray diffraction patterns of  $\text{NaNbO}_3$  powder (obtained from the fuel-to-oxidant molar ratio of 1.0) calcined at various temperatures for 4 h with a heating/cooling rate of 20°C/min.

ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้คัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้



**Figure 4.** SEM micrographs showing  $\text{NaNbO}_3$  powder (obtained from the fuel-to-oxidant molar ratio of 1.0) calcined at  $400^\circ\text{C}$  for 4 h with a heating/cooling rate of  $20^\circ\text{C}/\text{min}$ .

Since the increase in calcination temperature affected the increase of crystalline size [24], atomic mobility could be improved, based on the diffusion coefficient being a temperature dependent parameter, with higher temperatures having an extreme effect on the rate of diffusion [25, 26]. A high crystallization temperature leads to a large particle size powder, which can be obviously demonstrated by the increase in average crystalline size ( $D$ ) from 28 nm (when calcined at  $400^\circ\text{C}$ ) to 85 nm (when calcined at  $900^\circ\text{C}$ ).

The SEM micrograph of powders calcined at  $400^\circ\text{C}$  for 4 h, with a heating/cooling rate of  $20^\circ\text{C}/\text{min}$  is illustrated in Figure 4. After the calcination step, the  $\text{NaNbO}_3$  powder was found to be polyhedral in shape, with uniform features. The other secondary phase could not be observed, which suggested the homogeneous character of the prepared powder. Its particle size, which was estimated from the SEM micrograph, was found to be about  $196.48 \pm 55.12$  nm. This value was found to be higher than the average crystalline size ( $D$ ) of  $27.84 \pm 7.12$  nm (calculated by Scherrer's equation using X-ray line broadening). The contradictory value could indicate the agglomerate of the calcined powders.

#### 4. Conclusion

Crystalline  $\text{NaNbO}_3$  powder was successfully synthesized through the glycine-nitrate combustion process (GNP) for the first time. Glycine was used as fuel according to its combustion and complexation nature. The final product was confirmed by XRD and SEM techniques. This method is a relatively simple, rapid and straightforward preparation process for producing homogeneous, very fine, crystalline and unagglomerated  $\text{NaNbO}_3$  powders, with 93% of phase purity in the as-prepared powder. Monophasic perovskite  $\text{NaNbO}_3$  can be obtained at a relatively low calcination temperature of  $400^\circ\text{C}$  for 4 h. The powder obtained (ratio of 1.0) was found to be a uniform particle that possessed an average crystalline size (defined by XRD) of  $27.84 \pm 7.12$ , and a mean particle size (defined by SEM micrograph) of  $196.48 \pm 55.12$  nm. This method is expected to be suitable for mass production of other niobate-based powder.

## Acknowledgments

This work was supported by KMITL Research Fund, Thailand Graduate Institute of Science and Technology (TGIST), and the National Nanotechnology Center (NANOTEC) NSTDA, Ministry of Science and Technology, Thailand through its "Center of Excellence Network" Program.

## References

1. T. Rojac, O. Masson, R. Guinebretière, M. Kosec, B. Malič, and J. Holc, A study of the mechanochemical synthesis of  $\text{NaNbO}_3$ . *J Eur Ceram Soc.* **27**, 2265–2271 (2007).
2. N. Chaiyo, B. Boonchom, and N. Vittayakorn, Solid-state reaction synthesis of sodium niobate ( $\text{NaNbO}_3$ ) powder at low temperature. *J Mater Sci.* **45**, 1443–1447 (2010).
3. X. B. Wang, Z. Shen, Z. P. Hu, L. Qin, S. H. Tang, and M. H. Kuok, High temperature Raman study of phase transitions in antiferroelectric  $\text{NaNbO}_3$ . *J Mol Struct.* **385**, 1–6 (1996).
4. T. Hungría, L. Pardo, A. Moure, and A. Castro, Effect of mechanochemical activation on the synthesis of  $\text{NaNbO}_3$  and processing of environmentally friendly piezoceramics. *J Alloys Compd.* **395**, 166–173 (2005).
5. S. Lanfredi, L. Dessemond, and A. C. M. Rodrigues, Dense ceramics of  $\text{NaNbO}_3$  produced from powders prepared by a new chemical route. *J Eur Ceram Soc.* **20**, 983–990 (2000).
6. T. Rojac, M. Kosec, B. Malič, and J. Holc, Mechanochemical synthesis of  $\text{NaNbO}_3$ . *Mater Res Bull.* **40**, 341–345 (2005).
7. D. A. Fumo, M. R. Morelli, and A. M. Segadães, Combustion synthesis of calcium aluminates. *Mater Res Bull.* **31**, 1243–1255 (1996).
8. R. D. Purohit, B. P. Sharma, K. T. Pillai, and A. K. Tyagi, Ultrafine ceria powders via glycine-nitrate combustion. *Mater Res Bull.* **36**, 2711–2721 (2001).
9. M. Liu, D. Xue, and C. Luo, Facile synthesis of lithium niobate squares by a combustion route. *J Am Ceram Soc.* **89**, 1551–1556 (2006).
10. S. H. Xiao, W. F. Jiang, L. Y. Li, and X. J. Li, Low-temperature auto-combustion synthesis and magnetic properties of cobalt ferrite nanopowder. *Mater Chem Phys.* **106**, 82–87 (2007).
11. P. Blennow, K. K. Hansen, L. R. Wallenberg, and M. Mogensen, Synthesis of Nb-doped  $\text{SrTiO}_3$  by a modified glycine-nitrate process. *J Eur Ceram Soc.* **27**, 3609–3612 (2007).
12. N. P. Bansal and Z. Zhong, Combustion synthesis of  $\text{Sm}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{CoO}_{3-x}$  and  $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{CoO}_{3-x}$  nanopowders for solid oxide fuel cell cathodes. *J Power Source.* **158**, 148–153 (2006).
13. R. D. Purohit, B. P. Sharma, K. T. Pillai, and A. K. Tyagi, Ultra ceria powders via glycine-nitrate combustion. *Mater Res Bull.* **36**, 2711–2721 (2001).
14. S. R. Jain, K. C. Adiga, and V. R. P. Verneker, New approach to thermochemical calculation of condensed fuel-oxidizer mixtures. *Combust Flame.* **40**, 71–79 (1981).
15. S. Luo, Z. Tang, W. Yao, and Z. Zhang, Low-temperature combustion synthesis and characterization of nanosized tetragonal barium titanate powders. *Microelectron Eng.* **66**, 147–152 (2003).
16. G. Feng, H. Rongzi, L. Jiaji, L. Zhen, C. Lihong, and T. Changsheng, Phase formation and characterization of high Curie temperature  $x\text{BiYbO}_3-(1-x)\text{PbTiO}_3$  piezoelectric ceramics. *J Eur Ceram Soc.* **29**, 1687–1693 (2009).
17. G. Li, T. Kako, D. Wang, Z. Zou, and J. Ye, Synthesis and enhanced photocatalytic activity of  $\text{NaNbO}_3$  prepared by hydrothermal and polymerized complex methods. *J Phys Chem Solids.* **69**, 2487–2491 (2008).
18. S. Y. Wu, X. Q. Liu, and X. M. Chen, Hydrothermal synthesis of  $\text{NaNbO}_3$  with low NaOH concentration. *Ceram Inter.* **36**, 871–877 (2010).
19. H. P. Klug and L. E. Alexander, *X-ray diffraction procedure of polycrystalline and amorphous materials*. New York: Wiley; 1974.
20. T. Mimani and K. C. Patil, Solution combustion synthesis of nanoscale oxide and their composites. *Mater Phys Mech.* **4**, 134–137 (2001).

เอกสารนี้เป็นลิขสิทธิ์ของงานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปเผยแพร่โดยไม่ได้รับอนุญาต

ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

21. Z. Tian, L. Lin, F. Meng, and W. Huang, Combustion synthesis and characterization of nanocrystalline  $\text{Ba}(\text{Mg}_{1/2}\text{Nb}_{1/2})\text{O}_3$  powders. *Mater Sci Eng B*. **158**, 88–91 (2009).
22. T. Hungria, L. Pardo, A. Moure, and A. Castro, Effect of mechanochemical activation on the synthesis of  $\text{NaNbO}_3$  and processing of environmentally friendly piezoceramics. *J Alloys Compd*. **395**, 166–173 (2005).
23. M. A. L. Nobre, E. Longo, E. R. Leite, and J. A. Varela, Synthesis and sintering of ultra fine  $\text{NaNbO}_3$  powder by use of polymeric precursors. *Mater Lett*. **28**, 215–220 (1996).
24. S. V. Chavan, P. U. M. Sastry, and A. K. Tyagi, Combustion synthesis of nano-crystalline Nd-doped ceria and  $\text{Nd}_2\text{O}_3$  and their fractal behavior as studied by small angle X-ray scattering. *J Alloys Compd*. **456**, 51–56 (2008).
25. W. D. Callister, *Materials science and engineering: an introduction*. New York: Wiley; 2007.
26. Y. J. Hsiao, Y. H. Chang, Y. S. Chang, T. H. Fang, Y. L. Chai, G. J. Chen, and T.-W. Huang, Growth and characterization of  $\text{NaNbO}_3$  synthesized using reaction-sintering method. *Mater Sci Eng B*. **136**, 129–133 (2007).



เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า  
ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

## Sonochemical Synthesis of $Zn_3(PO_4)_2 \cdot 4H_2O$ and $Zn_3(PO_4)_2$ Powders

M. Sutapun<sup>1,2,a,\*</sup>, B. Boonchom<sup>3,b</sup>, N. Vittayakorn<sup>1,2,4,c</sup>

<sup>1</sup>College of KMITL Nanotechnology, King Mongkut's Institute of Technology Ladkrabang, Bangkok 10520, Thailand

<sup>2</sup>Thep Center, CHE, 328 Si Ayutthaya Rd., Bangkok 10400, Thailand

<sup>3</sup>King Mongkut's Institute of Technology Ladkrabang, Chumphon Campus, 17/1 M. 6 Pha Thiew District, Chumphon 86160, Thailand

<sup>4</sup>Advanced Materials Science Research Unit, Department of Chemistry, Faculty of Science, King Mongkut's Institute of Technology Ladkrabang, Bangkok 10520, Thailand

<sup>a</sup>manoonsut@yahoo.com, <sup>b</sup>kbbanjon@gmail.com, <sup>c</sup>naratipcmu@yahoo.com

**Keywords:**  $\alpha$ -Hopeite, Zinc Phosphate Cement, Sonochemical Synthesis.

**Abstract.**  $Zn_3(PO_4)_2 \cdot 4H_2O$ , which is an important component of biomedical zinc phosphate cement, was synthesized from an aqueous solution of zinc oxide and orthophosphoric acid by the sonochemical method. This synthesis method yielded best results with respect to high purity and crystallinity. Structural characteristics of the compound were investigated by X-ray diffraction (XRD), Fourier transform infrared (FT-IR) and scanning electron microscopy (SEM). FT-IR spectra indicated the presences of different crystallographic  $PO_4^{3-}$  ion and  $H_2O$  molecules for the  $Zn_3(PO_4)_2 \cdot 4H_2O$  and  $Zn_3(PO_4)_2$  structures. The resulting XRD patterns showed the purity phases of orthorhombic  $Zn_3(PO_4)_2 \cdot 4H_2O$  and the monoclinic for its final decomposed  $Zn_3(PO_4)_2$  product. The thermal stability, crystallite size, and plate-like microparticles of  $Zn_3(PO_4)_2 \cdot 4H_2O$  and  $Zn_3(PO_4)_2$  are different in this work from those in previous reports, which may be caused by the starting reagents and reaction condition for the sonochemical method.

### Introduction

The trizincdiphosphatetetrahydrate,  $Zn_3(PO_4)_2 \cdot 4H_2O$ , is an important metal phosphate, widely found for application in coating, electric motors, transformers, and the automotive industry. Furthermore, this important application is a crystalline reaction product of biomedical zinc phosphate cement, used in dentistry as joining material between a tooth root and crown. Crystals of  $Zn_3(PO_4)_2 \cdot 4H_2O$  grow on the outermost cement surface, in direct contact with human dentine and enamel [1-3]. Recently, there has been an increasing need for the synthesis of  $Zn_3(PO_4)_2 \cdot 4H_2O$  as a standard material for the analysis of phosphate biomedical cements in quality control and industrial research or development [4-6].

The  $Zn_3(PO_4)_2 \cdot 4H_2O$  is an orthorhombic structure, dominated by the presence of puckered corner-sharing tetrahedral sheets of O atoms perpendicular to the *b*-axis, and separated by face-sharing O octahedral sheets. The Zn atoms are divided at a ratio of 2:1 between one-half of the tetrahedral ( $ZnO_4$ ) and octahedral sites ( $ZnO_2(H_2O)_4$ ). The two O atoms of the  $ZnO_2(H_2O)_4$  octahedra are arranged in a *cis*-configuration, and the remaining tetrahedral positions contain P [7]. Many methods such as the hydrothermal and sol-gel technique, and precipitation and solid-state reactions have been employed to prepare  $Zn_3(PO_4)_2 \cdot 4H_2O$ . It is evident that every method has its own shortcomings. The hydrothermal method needs high pressure, while starting materials are expensive for synthesizing  $Zn_3(PO_4)_2 \cdot 4H_2O$  by the sol-gel technique, and no particles of less than 1  $\mu m$  can be prepared by precipitation or solid-state reactions. Sonochemical synthesis is one of the

best techniques for synthesizing homogeneous and fine ceramic powders from aqueous solution. Ultrasonic irradiation enables the generation of high energy in a solution from acoustic cavitation, resulting in the formation, growth, and implosive collapse of bubbles in liquids. The bubbles act as local 'hot spots' that generate temperatures exceeding  $5,000^{\circ}\text{C}$  and pressures of more than 100 MPa during their compression or collapse phase. Treatment with ultrasonic irradiation is considered to enhance chemical reactivity, resulting in acceleration of the heterogeneous reactions between liquid and solid reactants of inorganic, organic or organometallic reactions [8-9].

In this work, the sonochemical effect was applied successfully to obtain zinc phosphate powders by a wet chemical reaction of orthophosphoric acid and zinc oxide.

### Experimental Procedure

Deionized water and stoichiometric amounts of high purity zinc oxide, ZnO (99.99 %, Merck),  $\text{H}_3\text{PO}_4$  (86.4 %w/w, Merck) and ethanol (99.99 %, Merck) were used to prepare the required aqueous solution. ZnO at 0.1M and  $\text{H}_3\text{PO}_4$  at 0.1M in deionized water were used as the starting solution for sonochemistry. The solutions were sonicated using 750 kHz for 30 min (Sonic & materials, INC, VC750). The sonication cell had a volume capacity of 220 mL, which contained 50 mL of 0.1M ZnO and 50 mL of 0.1M  $\text{H}_3\text{PO}_4$ . Then, 30 mL of ethanol were added slowly to the solution, with continuous sonication for 30 min. Finally, the white precipitation of  $\text{Zn}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  was obtained, filtered by suction pump, washed with deionized water and ethanol until free from phosphate ion and air dried. The structures and crystallite sizes of the prepared hydrated sample and its dehydration product were identified by X-ray powder diffraction (Bruker-D8 Advanced) with  $\text{Cu K}\alpha$  radiation ( $\lambda = 0.1546 \text{ nm}$ ). The room temperature FT-IR spectra were recorded in the range of  $4,000\text{-}400 \text{ cm}^{-1}$  by 8 scans on a Perkin-Elmer Spectrum GX spectrometer, with a resolution of  $4 \text{ cm}^{-1}$  using KBr pellets. The morphologies of the prepared hydrated sample and its dehydration powder were characterized by scanning electron microscope (JEOL- JSM5910LV) after gold coating.

### Results and Discussion

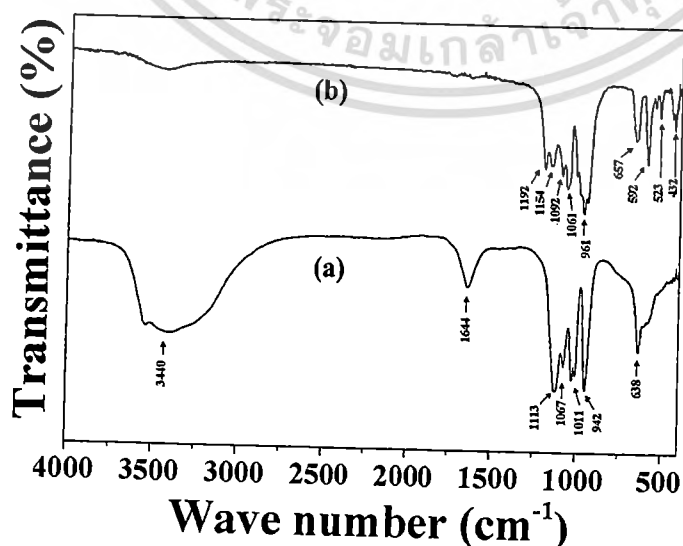


Fig. 1 FT-IR spectra of the synthesized  $\text{Zn}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  (a) and its dehydration product,  $\text{Zn}_3(\text{PO}_4)_2$  (b).

เอกลสารนี้เป็นเอกลสารที่สงวนไว้สำหรับใช้ในงานวิจัยเท่านั้น ไม่ควรนำไปใช้  
ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้คัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกลสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

The synthesis of  $Zn_3(PO_4)_2 \cdot 4H_2O$  from aqueous solution of zinc oxide and orthophosphoric acid by the sonochemical method yielded best results with respect to purity and crystallinity. When the ethanol was added slowly to solution with continuous sonication for 30 min, the white precipitate of  $Zn_3(PO_4)_2 \cdot 4H_2O$  was obtained. The efficiency of the reaction reached between 85 and 90%. This result was similar to that reported in the literature (78-91%) [3,10]. The FT-IR spectra of the  $Zn_3(PO_4)_2 \cdot 4H_2O$  obtained (a) and its decomposed  $Zn_3(PO_4)_2$  (b) samples are shown in Figure 1. The spectra reflected characteristic absorptions of  $H_2O$  and  $PO_4^{3-}$  for  $Zn_3(PO_4)_2 \cdot 4H_2O$ , and  $PO_4^{3-}$  for  $Zn_3(PO_4)_2$ . In  $Zn_3(PO_4)_2 \cdot 4H_2O$ , the spectra showed characteristic absorptions, due to the  $PO_4^{3-}$  group ( $\nu_1$ :  $942\text{ cm}^{-1}$ ;  $\nu_2$ :  $480\text{--}380\text{ cm}^{-1}$ ;  $\nu_3$ :  $1,113, 1,067, 1,011$  and  $1,000\text{ cm}^{-1}$ ;  $\nu_4$ :  $650\text{--}500\text{ cm}^{-1}$ ). In addition, water bending ( $1,644\text{ cm}^{-1}$ ) and O-H stretching ( $3,550$  and a broad band centered at  $3,400\text{--}3,300\text{ cm}^{-1}$ ) vibrations were observed. Regarding  $Zn_3(PO_4)_2$ , the spectra were observed at  $961$  and  $946\text{ cm}^{-1}$  ( $\nu_1$ ),  $456$  and  $432\text{ cm}^{-1}$  ( $\nu_2$ ),  $1,192, 1,154, 1,092$  and  $1,061\text{ cm}^{-1}$  ( $\nu_3$ ) and  $657, 592, 553, 523$  and  $500\text{ cm}^{-1}$  ( $\nu_4$ ). The numerous bands in the phosphate region ( $1,200\text{--}400\text{ cm}^{-1}$ ) for  $Zn_3(PO_4)_2 \cdot 4H_2O$  and  $Zn_3(PO_4)_2$  were observed as different, due to separating vibrations in the crystalline state into internal and external modes of the phosphate  $T_d$  point group. This result confirmed the existence of distinct non-equivalent phosphate units in each structure and the loss of vibrational mode degeneracy, due to low site symmetry of phosphate ion, which affected correlation to field splitting [11].

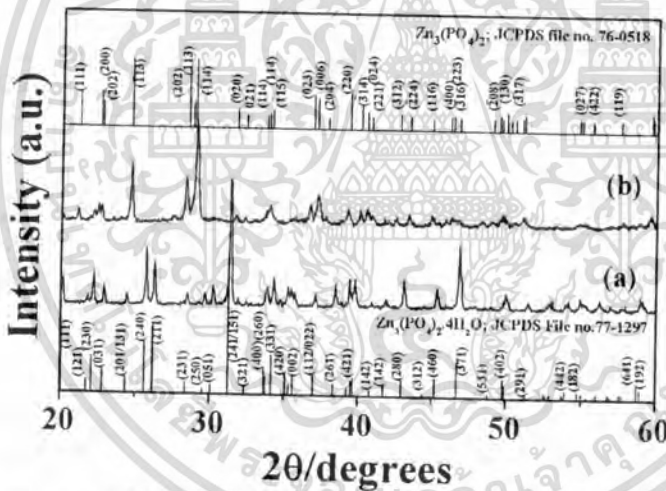


Fig. 2 XRD patterns of the synthesized  $Zn_3(PO_4)_2 \cdot 4H_2O$  (a) and its dehydration product,  $Zn_3(PO_4)_2$  (b).

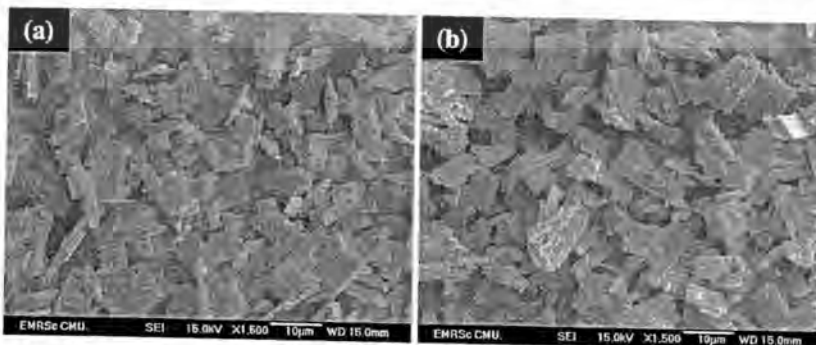


Fig. 3 SEM micrographs of the synthesized  $Zn_3(PO_4)_2 \cdot 4H_2O$  (a) and its dehydration product,  $Zn_3(PO_4)_2$  (b).

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า  
ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

Figure 2 shows the XRD patterns of the synthesized  $Zn_3(PO_4)_2 \cdot 4H_2O$  and its dehydration product,  $Zn_3(PO_4)_2$  powder. The phase structure of both samples was a pure phase and no secondary impurity could be certified, which matched well with the phases reported in the powder diffraction database [JCPDS File no. 77-1297 for  $Zn_3(PO_4)_2 \cdot 4H_2O$  and JCPDS File no. 76-0518 for  $Zn_3(PO_4)_2$ ]. The synthesized  $Zn_3(PO_4)_2 \cdot 4H_2O$  crystal showed an orthorhombic structure with the space group Pnma ( $Z=4$ ), while its decomposed  $Zn_3(PO_4)_2$  crystal showed a monoclinic structure with the space group C2/c ( $Z=4$ ). The average crystallite size of the  $Zn_3(PO_4)_2 \cdot 4H_2O$  and  $Zn_3(PO_4)_2$  samples was calculated from X-ray line broadening of the reflections, using the Scherrer equation, resulting in  $55 \pm 10$  and  $43 \pm 14$  nm, respectively. The crystallite sample sizes in this work were larger than those reported by Boonchom et al. ( $34 \pm 8$  nm for  $Zn_3(PO_4)_2 \cdot 4H_2O$  and  $26 \pm 12$  nm for  $Zn_3(PO_4)_2$ ) [10]. The SEM micrographs of the synthesized  $Zn_3(PO_4)_2 \cdot 4H_2O$  and its decomposed  $Zn_3(PO_4)_2$  are obtained in Figure 3. The SEM clearly confirmed the homogeneous phase of  $Zn_3(PO_4)_2 \cdot 4H_2O$  and  $Zn_3(PO_4)_2$  crystal powder, indicating an absence of impurity formation. Plate-like particles were observed in both samples, which highly agglomerated small and large particles. Average values of particles size, as measured by the linear intercept method, ranged from about 5 to 8  $\mu m$ .

## Conclusion

In summary, plate-like particles of the  $Zn_3(PO_4)_2 \cdot 4H_2O$  sample were synthesized successfully by the sonochemical technique from the solution of ZnO and  $H_3PO_4$ , which reached reaction efficiency of between 85 and 90%. The FT-IR and XRD data clearly confirmed the pure phase formation of  $Zn_3(PO_4)_2 \cdot 4H_2O$  and  $Zn_3(PO_4)_2$ , showing orthorhombic and monoclinic structure, respectively. These zinc phosphates, which were synthesized by the sonochemical method using an ethanol-precipitating agent, can be suggested as an alternative technique, with low cost raw materials, high percentage yield and high homogeneous crystal powder. The results can be applied to the production of  $Zn_3(PO_4)_2 \cdot 4H_2O$  and  $Zn_3(PO_4)_2$ , which play an important role in industrial applications.

## Acknowledgements

This work was supported financially by the KMITL research fund.

## References

- 1] S. Yan, W. He, C. Sun, X. Zhang, H. Zhao, Z. Li, W. Zhou, X. Tian, X. Sun, X. Han: *Dyes Pigment*. Vol.80 (2009), p.254.
- 2] G. E. Servais, L. Cartz: *J. Dent. Res.* Vol.50 (1971), p.613.
- 3] O. Pawlig, R. Trettin: *Mater. Res. Bull.* Vol.34 (1999), p.1959.
- 4] S. Narayanan: *Rev. Adv. Mater. Sci.* Vol.9 (2005), p.130.
- 5] B. Grzmil, B. Kic, K. Lubkowski: *Rev. Adv. Mater. Sci.* Vol.14 (2007), p.46.
- 6] J. W. Nicholson, B. Czarnecka: *J. Mater. Sci.: Mater. Med.* Vol.19 (2008), p.1719.
- 7] R.J. Hill, J.B. Jones: *Am. Mineral.* Vol. 61 (1976), p.987.
- 8] W. Kim, F. Saito: *Ultrason. Sonochem.* Vol. 8 (2001), p.85.
- 9] G. Servant, J. L. Laborde, A. Hita, J. P. Caltagirone, A. Gerard: *Ultrason. Sonochem.* Vol.8 (2001), p.163.
- 10] B. Boonchom, R. Baitahe, S. Kongtaweelert, N. Vittayakorn: *Ind. Eng. Chem. Res.* Vol.49 (2010), p.3571.
- 11] O. Pawlig, V. Schellens, H. D. Lutz, R. Trettin: *Spectro. Chim. Acta.* Vol.57 (2001), p.581.



## Aqueous Co-precipitated spherical shape PbZrO<sub>3</sub> nanopowders: Perovskite phase formation

Narayan Charoonsuk<sup>a</sup>, Wanwilai Vittayakorn<sup>a,b</sup>, Rangson Muanghlua<sup>c</sup>, Banjong Boonchom<sup>d</sup>,  
Surasak Niemcharoen<sup>c</sup>, Naratip Vittayakorn<sup>a,b,e,\*</sup>

<sup>a</sup>Electroc ceramic Research Laboratory, College of Nanotechnology, King Mongkut's Institute of Technology Ladkrabang, Bangkok 10520, Thailand

<sup>b</sup>TheP Center, CHE, 328 Si Ayutthaya Road, Bangkok 10400, Thailand

<sup>c</sup>Department of Electronics, Faculty of Engineering, King Mongkut's Institute of Technology Ladkrabang, Bangkok 10520, Thailand

<sup>d</sup>King Mongkut's Institute of Technology Ladkrabang, Chumphon Campus, 17/1M. 6 PhaThiew District, Chumphon 86160, Thailand

<sup>e</sup>Department of Chemistry, Faculty of Science, King Mongkut's Institute of Technology Ladkrabang, Bangkok 10520, Thailand

Available online 23 October 2012

### Abstract

The perovskite phase formation of nanocrystalline powder of lead zirconate (PbZrO<sub>3</sub>, PZ) was investigated. The structure, phase formation and morphology of PZ powders were characterized using the X-ray diffraction technique (XRD), Fourier transform infrared (FT-IR) spectroscopy, Raman spectroscopy, transmission electron microscope (TEM) and differential scanning calorimetry (DSC). Tetragonal zirconia (t-ZrO<sub>2</sub>) phase was found as an intermediate phase during the calcinations process, followed by the transformation of the orthorhombic PZ phase. The change in relative amount of the residual t-ZrO<sub>2</sub> phase as a function of calcination temperature was estimated from the relative intensities of selected Raman peaks. From a TEM photograph, the PbZrO<sub>3</sub> powder was found to be spherical in shape with uniform nanosized features. The average particle size for the calcined powders was about 4 ± 1.21 nm.

© 2012 Elsevier Ltd and Techna Group S.r.l. All rights reserved.

Keywords: Antiferroelectric; PbZrO<sub>3</sub>; Precipitation method

### Introduction

There has been increasing interest over the past few years in the synthesis of ferroelectric nanocrystals because of their scientific importance and widespread application in the electronics industry [1]. Lead zirconate (PbZrO<sub>3</sub>, PZ) is an ferroelectric ceramic used in high energy density capacitors and large strain actuators, due to the behavior of electric field-induced antiferroelectric to ferroelectric phase transformation [2]. The traditional solid state reaction route, in which appropriate amount of zirconium and lead oxide is mixed and fired together, can be a simple technique to synthesize lead zirconate. However, the volatility of PbO is a major problem in this method, and the preparation of PbZrO<sub>3</sub>

requires a high temperature [2]. It is well known that the synthesis of multicationic oxides by traditional solid-state reaction suffers from several drawbacks. Therefore, various techniques have been developed, with many investigations focusing on wet chemical methods. Wet-chemical or chemical solution methods are also used to produce more homogeneous, finer particle size and lower impurity level powders than those produced by the solid state reaction method [1], and they can be excellent for the synthesis of pure and highly reactive multicomponent powders. On the other hand, it is also possible to synthesize perovskite PZ from aqueous solution by the co-precipitation method. The formation from Pb(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>, ZrOCl<sub>2</sub> · 8H<sub>2</sub>O and KOH precursor mixture is not available in the literature.

This work reports on the perovskite phase formation of PbZrO<sub>3</sub> synthesized by the aqueous co-precipitation method. The phase formation and mechanism of the powders calcined in various conditions are studied and discussed in this paper.

\*Corresponding author at: Electroc ceramic Research Laboratory, College of Nanotechnology, King Mongkut's Institute of Technology Ladkrabang, Bangkok 10520, Thailand. Fax: +66 2 326 4415.  
E-mail address: [naratipcmu@yahoo.com](mailto:naratipcmu@yahoo.com) (N. Vittayakorn).

Experiment

$\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$  (purity 99.5%) and  $\text{ZrOCl}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$  (purity 99.5%) were used as starting materials. 15 mol/L of  $\text{HNO}_3$  was used as a mineralizer. An aqueous solution of 0.1 mol/L lead nitrate was prepared using deionized water. The required amount of  $\text{ZrOCl}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$  was dissolved in 5.0 mol/L of KOH with continuous stirring to form a solution.  $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$  was added drop-wise into the solution of  $\text{ZrOCl}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$  under vigorous stirring. Immediately, the white precipitate was formed. The recovered precipitate was separated by centrifugal filtration (3000 rpm) and washed with deionized water before drying at 90 °C overnight. The final precipitate was calcined at various temperatures (300–900 °C) in air, followed by phase identification measurement using an X-ray diffractometer (Bruker D8 Advance diffractometer). IR spectra were measured by an FT-IR spectrometer (Perkin-Elmer, Spectrum GX spectrometer). Visible laser light was used for Raman measurements (DXR Raman microscope, Renishaw Scientific). The powder morphology and size characterization were performed by transmission electron microscope (TEM, Philips TECNAI 20). The phase transition was also measured by a differential scanning calorimeter (DSC 2920, TA Instrument).

Results and discussion

The X-ray diffraction pattern of PZ powder, during 4 h calcination at temperatures ranging from 300 to 900 °C, is shown in Fig. 1. Powders at 300 and 400 °C showed two humps centered at 28° of 2-theta degrees, thus indicating the presence of an amorphous hydrated zirconia [3] with no evidence of a perovskite PZ phase. When the calcination temperature increased to 500–800 °C, the perovskite-type PZ phase (indicated by a star) appeared, revealing the presence of a pyrochlore phase. The intensity reflection peaks at around 25.14° and 29.08° of 2-theta degrees (indicated by an open circle) could be attributed to the PbO phase, which agreed well with the standard data (JCPDS: 77-1971). The small peaks at around 34.50° and 50.13° of 2-theta degrees (indicated by a solid square) corresponded to the  $\text{ZrO}_2$  phase, which was consistent with the standard data (JCPDS: 79-1769) for monoclinic structure. Although XRD is not sensitive enough to distinguish the tetragonal zirconia (t- $\text{ZrO}_2$ ) in small amounts, Raman spectroscopy [see Fig. 2(b)] could identify it. The precursors were transformed into  $\text{PbZrO}_3$  phase only when the calcination temperature increased to 900 °C. It can be seen that the perovskite-type PZ phase was presented clearly in the diffraction pattern at 900 °C, as no diffraction from  $\text{ZrO}_2$  and the other phase was detected. The XRD data show that 1/4 (h k l) superlattice reflection (indicated by solid circles) and splitting peaks are observed clearly for powder calcined at 500–900 °C, indicating that the major phase in these powders

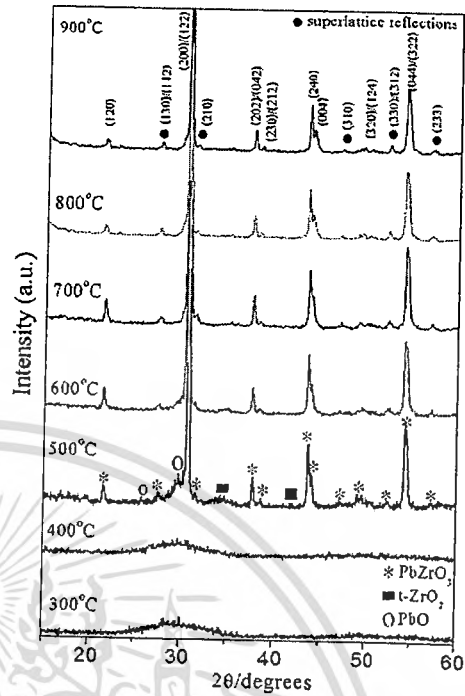
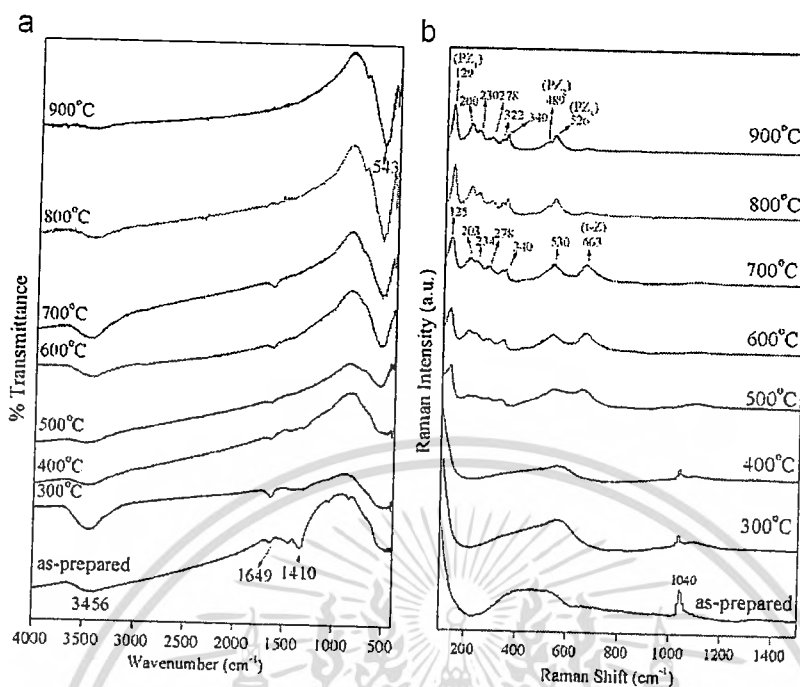


Fig. 1. XRD pattern of  $\text{PbZrO}_3$  powder at various calcination temperatures from 300 °C to 900 °C.

had an orthorhombic symmetry. The reflections of  $\text{PbZrO}_3$  were consistent with JCPDS file no. 20-0608. The cell parameters were calculated by the Rietveld method using REX software, and found to be  $a=5.875(3)$  Å,  $b=11.718(1)$  Å and  $c=8.310(3)$  Å. The values of cell parameters were close to (within 0.20) that reported for  $\text{PbZrO}_3$  in standard data (JCPDS: 20-0608). From the reflection peak, the average crystalline size of  $\text{PbZrO}_3$  powder was  $9.03 \pm 0.2$  nm, calculated from Full Width Half Maximum (FWHM) using the Scherrer equation [4].

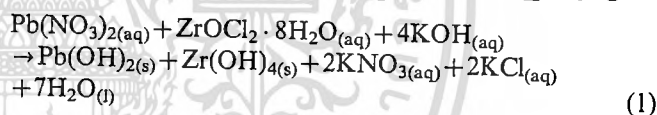
The FT-IR spectra are shown in Fig. 2(a). For all powders, the intensive broad band of around  $3457 \text{ cm}^{-1}$  and less intensive band at  $1630 \text{ cm}^{-1}$  can be attributed to the asymmetric stretching and bending vibrations of the O–H bond, respectively [3]. It is noteworthy that vibrations of around  $3457$  and  $1630 \text{ cm}^{-1}$  were found for powders calcined at 300–900 °C, despite the powder passing through the calcination process. Two absorption bands in the vicinity of  $1347 \text{ cm}^{-1}$  and  $1570 \text{ cm}^{-1}$  can be attributed to the symmetric and asymmetric vibrations of the  $\text{NO}_3^-$  group, which is due to the existence of a small amount of nitrate from the precursor. The peak of around  $417 \text{ cm}^{-1}$ , shoulder at  $915 \text{ cm}^{-1}$  and strong absorption peak at  $530 \text{ cm}^{-1}$ , can be assigned to intrinsic stretching vibration of metal-oxygen of Zr–O modes [3,4], which emerged when the calcination temperature increased to 500 °C, and intensity increased with increasing calcination temperature. No bands associated with vibrations involving mainly lead ions were observed in the mid-infrared spectral region.



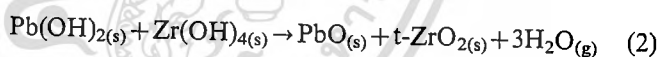
2. (a) IR spectra of PbZrO<sub>3</sub> powder and (b) Raman spectra for as-prepared powders and powders calcined in the range from 300 °C to 900 °C.

These results suggest that the perovskite phase can be obtained at 500 °C, while no reaction is initiated from the as-prepared and calcined powder at temperatures lower than 500 °C. The result by Raman spectrum is shown in Fig. 2(b). The presence of a band at 1046 cm<sup>-1</sup>, which is due to symmetric stretching of NO<sub>3</sub><sup>-</sup> in as-prepared powder, can be assigned to the residual nitrate staying in powder. Intensity of the peak at 1046 cm<sup>-1</sup> decreased with increasing calcination temperature and disappeared when the temperature rose to 500 °C, which corresponded to the FT-IR result. Regarding powder calcined at 500 °C or higher temperature, the presence of a peak at 133 cm<sup>-1</sup> related to the Pb lattice soft mode. A peak of around 201 and 209 cm<sup>-1</sup> could be related to bending motions of the Pb-O mode; to a peak in the range from 300 to 450 cm<sup>-1</sup> related to 490 to 600 cm<sup>-1</sup> that could be attributed to the Zr-O<sub>3</sub> vibrational modes and Zr-O stretching motions, respectively. These peaks were a typical Raman spectrum of the perovskite phase [5], indicating that the PZ phase was started at 500 °C, and in agreement with the XRD results. Intensity of the PZ peak increased with increasing calcination temperature. In addition, conclusive evidence of the tetragonal zirconia (t-ZrO<sub>2</sub>) intermediate phase was present at 500 °C before increasing intensity of this peak appeared at 900 °C; a temperature that could change the perovskite phase to the PbZrO<sub>3</sub> phase. According to the formation mechanism, this work could propose perovskite phase formation of lead zirconate (PbZrO<sub>3</sub>) in the following steps.

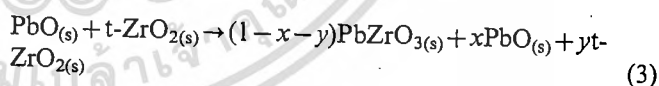
For as-prepared powders and powders at  $t \leq 400$  °C



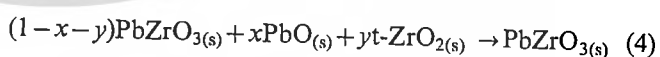
At 400 °C <  $t$  < 500 °C



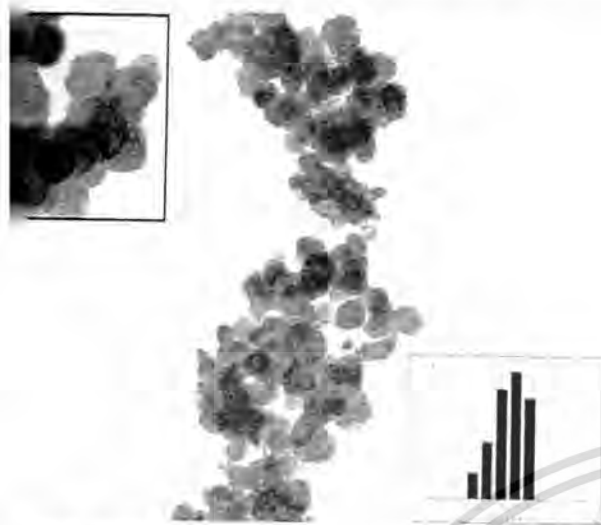
At 500 °C <  $t$  < 800 °C



At  $\geq 900$  °C



The amorphous precipitate of lead hydroxide (Pb(OH)<sub>2</sub>) and zirconium hydroxides (Zr(OH)<sub>4</sub>) for as-prepared powders and powders calcined at a temperature less than 400 °C was formed according to reaction (1), which indicated that amorphous hydroxide is suitable for forming in an early state. Then, when the temperature was in the range from > 400 to < 500 °C, the Pb(OH)<sub>2</sub> was changed to the PbO phase, while Zr(OH)<sub>4</sub> was changed to the intermediate phase of the tetragonal zirconia (t-ZrO<sub>2</sub>) phase, according to the reaction (2). The PbO and t-ZrO<sub>2</sub> were reacted to form PbZrO<sub>3</sub> subsequently when the calcination temperature was between 500 °C and 800 °C. However, a small amount of PbO and t-ZrO<sub>2</sub> phase was still present at these temperatures, according to the



TEM photograph of PbZrO<sub>3</sub> nanoparticles calcined for 4 h at 900 °C.

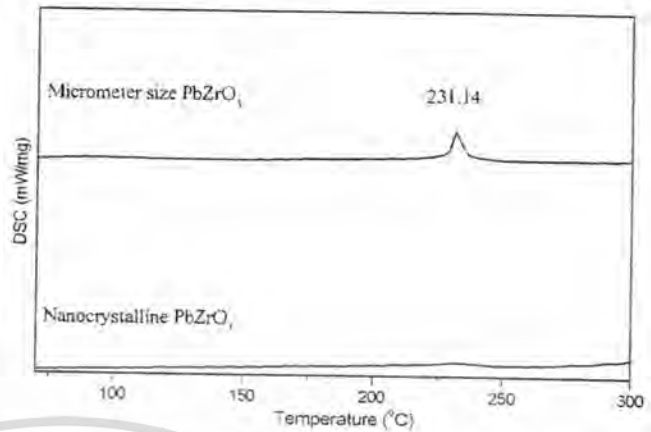


Fig. 4. DSC curves from PbZrO<sub>3</sub> nanocrystals calcined for 4 h at 900 °C, and the micrometer size of PbZrO<sub>3</sub> ceramic.

on (3). The amount of t-ZrO<sub>2</sub> phase decreased when temperature was increased, as revealed by Raman spectroscopy. This suggested that the perovskite, PbZrO<sub>3</sub>, formed at a temperature between 500 °C and 800 °C, not completely. Finally, the precursor was transformed completely into a single phase, with the orthorhombic perovskite, PbZrO<sub>3</sub>, and t-ZrO<sub>2</sub> intermediate phase disappearing after 4 h calcination at 900 °C, according to the Raman spectroscopy (Fig. 3). It is noteworthy that the t-ZrO<sub>2</sub> phase in perovskite calcined at 500–800 °C was not detected by the Raman spectroscopy method, probably because of its small amount, and the intensity of the t-ZrO<sub>2</sub> phase being very low when compared with that of perovskite phase. Raman spectroscopy can be used to distinguish the crystal phases of small size zirconium solid solutions, since vibrational frequencies are dependent strongly on structure and composition [5,6]. Transmission electron microscopy also was employed for the study of morphology. The morphology of the powder calcined for 4 h at 900 °C is shown in Fig. 3. The powder was found to be only spherical in shape, with uniform features. No other phase or pyrochlore phases were found, which suggested that this powder was homogeneous. The powder consisted of primary particles that were measured in nanometers. The average particle size, which can be estimated from TEM photographs, was found to be 10.44 ± 1.21 nm.

The change in enthalpy ( $\Delta H$ ), as measured by differential scanning calorimetry of a sintered PbZrO<sub>3</sub> sample and PbZrO<sub>3</sub> nanocrystal, is shown in Fig. 4. An endothermic peak is evident clearly at around 231.14 °C for a micrometer size of PbZrO<sub>3</sub>, with a change in enthalpy of 1.14 J/g. It is well known that the phase transition of PZT is a first-order phase transition, due to the volume change associated with the transformation of the orthorhombic to cubic structure at the Curie temperature of 350 °C, whereas the nanocrystal PbZrO<sub>3</sub> showed no phase transition.

It is interesting to note that the effect of size influences the  $\Delta H$  value and Curie temperature. The absence of exothermic peak at around 230 °C may lead to suggest that the peak value of enthalpy ( $\Delta H$ ) became weaker, and the enthalpy ( $\Delta H$ ) anomaly gradually broader, with decreasing micrometers to nanometers in size. Also, the Curie temperature may be shifted lower or higher than the Curie temperature in this range (100–300 °C), which corresponds to the report from Xiao et al. [7]. On the other hand, the endothermic transition peak could not be detected because of the lattice hydroxyl ion (OH<sup>-</sup>) effect on the perovskite structure, which corresponds to the research on BaTiO<sub>3</sub> [8]. Badheka et al. [8] reported no change in phase transition for BaTiO<sub>3</sub> nanoparticles, but a change occurs in the phase transition when the powder is treated with DMF for 24 h at 170 °C. They reported that the hydroxyl ions (OH<sup>-</sup>) stabilized in the tetragonal form of BaTiO<sub>3</sub> at room temperature, and the extraction of the lattice hydroxyl ions (OH<sup>-</sup>) helps in the phase transition of BaTiO<sub>3</sub>.

#### 4. Conclusion

Nanopowders of lead zirconate (PbZrO<sub>3</sub>) were synthesized by the aqueous co-precipitation method using the KOH mineralizer. The X-ray diffraction showed that the orthorhombic PbZrO<sub>3</sub> started to form at 500 °C and formed completely at 900 °C, with a crystalline size of about 9.03 ± 0.2 nm. The intermediate tetragonal (t-ZrO<sub>2</sub>) phase was indicated by Raman spectroscopy. Although the powder was calcined at high temperatures, the size of the particles was in nanometer range, when investigated by TEM. The average particle size was found to be 10.44 ± 1.21 nm.

#### Acknowledgments

This research was supported by the KMITL research fund and National Nanotechnology Center (NANOTEC)

STDA, Ministry of Science and Technology, Thailand, through its “Center of Excellence Network” program.

## References

A.J. Moulson, J.M. Herbert, *Electroceraamics*, 2nd ed., Wiley, New York, 2003.

F. Jona, G. Shirane, F. Mazzi, R. Pepinsky, X-ray and neutron diffraction study of antiferroelectric  $\text{PbZrO}_3$ , *Physical Review* 105 (1957) 849–856.

K. Taegyung, H.D. Ki, Preparation of nanocrystalline lead zirconate powder by homogeneous precipitation using hydrogen peroxide and urea, *Materials Letters* 57 (2003) 2472–2479.

[4] J. Fang, J. Wang, S.C. Ng, L.M. Gan, C.H. Quck, C.H. Chew, Synthesis of lead zirconate powder via a polyaniline-mediated microemulsion processing route, *Materials Letters* 36 (1998) 179–185.

[5] T. Martinc, H. Larguem, M. Madon, Structural investigation of  $(\text{Ca}, \text{Sr})\text{ZrO}_3$  and  $\text{Ca}(\text{Sn}, \text{Zr})\text{O}_3$  perovskite compounds, *Physics and Chemistry of Minerals* 36 (2009) 403–413.

[6] P. Bouvier, G. Lucazeau, Raman spectra and vibrational analysis of nanometric tetragonal zirconia under high pressure, *Journal of Physics and Chemistry of Solids* 61 (2000) 569–578.

[7] C.J. Xiao, Z.X. Li, X.R. Deng, Grain-size effects on thermal properties of  $\text{BaTiO}_3$  ceramics, *Bulletin of Materials Science* 34 (2011) 963–966.

[8] P. Badheka, L. Qi, B.I. Lee, Phase transition in  $\text{BaTiO}_3$  nanocrystals by chemical treatment, *Journal of the European Ceramic Society* 26 (2006) 1393–1400.



เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า  
ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้



# Perovskite Phase Formation of Monosized Lead Zirconate ( $\text{PbZrO}_3$ ) Nanoparticles Prepared by the Sono-Assisted Co-Precipitation Method

Piyanut Charoonsuk<sup>1</sup> and Naratip Vittayakorn<sup>1,2,\*</sup>

<sup>1</sup>College of Nanotechnology, King Mongkut's Institute of Technology Ladkrabang, Bangkok 10520, Thailand

<sup>2</sup>Department of Chemistry, Faculty of Science, King Mongkut's Institute of Technology Ladkrabang, Bangkok 10520, Thailand

The chemical reaction and phase evolution of perovskite lead zirconate ( $\text{PbZrO}_3$ ; PZ) nanoparticles, synthesized by the sono-assisted co-precipitation method, have been investigated. The nanopowders were characterized using the X-ray diffraction technique (XRD), fourier transform infrared (FT-IR) spectroscopy, Raman spectroscopy, transmission electron microscope (TEM) and differential scanning calorimetry (DSC). The perovskite phase,  $\text{PbZrO}_3$ , begins to form at 600 °C and was completed at 900 °C. During the reaction of  $\text{PbZrO}_3$ , only the tetragonal zirconia ( $t\text{-ZrO}_2$ ) phase was formed as an intermediate phase with low temperature range. Only Raman spectroscopy can identify the intermediate tetragonal zirconia ( $t\text{-ZrO}_2$ ) phase in  $\text{PbZrO}_3$  powders during calcinations process. The change in amount of the  $t\text{-ZrO}_2$  phase in  $\text{PbZrO}_3$  powders was estimated from Raman spectra as a function of the calcination temperature. Observations by transmission electron microscopy revealed that the  $\text{PbZrO}_3$  powders have a uniform spherical shape with nanosized particles. The average size of the particles is about  $10.60 \pm 2$  nm with narrow size distribution.

**Keywords:**  $\text{PbZrO}_3$ , Sonocatalyst, Nanoparticles, Tetragonal Zirconia,  $t\text{-ZrO}_2$ .

## 1. INTRODUCTION

Lead zirconate has been reported in antiferroelectric material that exhibits a perovskite structure.<sup>1</sup> PZ ceramic has an orthorhombic crystal structure at ambient condition, and the orthorhombic phase transform to cubic at the Curie point (230 °C).<sup>1,2</sup> It was reported that antiferroelectric (AFE) to ferroelectric transition can be induced when PZ is subjected to a sufficiently large electric field, which leads to significant energy storage for the dc field. This feature of PZ makes it a candidate material for energy storage applications.<sup>3,4</sup>

The double hysteresis behavior of the PZ observed has made this material also a potential candidate for microelectronic and micro-electromechanical systems (MEMs).<sup>5-7</sup> Also, nanoparticles have become a very attractive field of study recently. The evolution of a method to produce nanopowders of precise stoichiometry and desired properties is complex, depending on a number of variables such as starting materials, processing history, temperature, etc.<sup>8-12</sup> Accordingly, wet-chemical procedures are excellent techniques for synthesizing phase pure

and highly reactive multicomponent powders. Although various wet-chemical techniques are currently available for the preparation of PZ powders, e.g., co-precipitation,<sup>13</sup> hydrothermal,<sup>14</sup> sol gel,<sup>15</sup> and microemulsion methods,<sup>16</sup> only a few of them offer reasonable controllability of powder characteristics. Nevertheless, it has been proved that the ultrasound-assisted technique possesses such controllability on phase formation, stoichiometry, particle size and morphology,<sup>17,18</sup> and ultrasound-assisted synthesis is a potential method for synthesizing high performance ceramic particles in a short period of time.<sup>19</sup> Dissolution of materials, nucleation and crystal growth of particles can be accelerated, since extremely high temperature of about 5,000 K, pressure of ~20 MPa, and very high cooling rate of ~10 K/s,<sup>19</sup> come in a very localized space, due to collapse of the small bubbles generated in aqueous solution during ultrasonication.<sup>20,21</sup> Although some research into preparation of PZ powders via a co-precipitation technique has been carried out, the hybridization of two techniques between co-precipitation and sonochemical preparation has not been reported widely. Therefore, the primary aim of this study was towards the production of stoichiometric  $\text{PbZrO}_3$  nanopowders by a sono-assisted co-precipitation method. The perovskite phase formation of the powders

RESEARCH ARTICLE

\* Author to whom correspondence should be addressed.

calced at various conditions are studied and discussed in this paper.

## 2. EXPERIMENTAL DETAILS

All reactants of analytical grade [ $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$  (purity 99.5%),  $\text{ZrOCl}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$  (purity 99.5%)] were used as starting materials. Solvent of 4M  $\text{NH}_4\text{OH}$  was used with 15 M KOH as an additional  $\text{OH}^-$  ion source. The stoichiometric amounts of  $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$  were dissolved in DI-water and the  $\text{ZrOCl}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$  was dissolved in 4 M  $\text{NH}_4\text{OH}$  to form  $\text{Zr}(\text{OH})_4$ .<sup>22</sup> The  $\text{Zr}(\text{OH})_4$  precipitate was dispersed in DI-water, and then added to lead nitrate solution while stirring for 5 min. After that, the suspension was transferred to dried sonication glassware (total capacity 15 ml) before 15 M KOH was added quickly into mixed suspension. The initial pH value was controlled at 14 during reaction. Then, the suspension was exposed to high-intensity ultrasound irradiation under ambient air for a given time. The ultrasound irradiation was carried out by employing a direct immersion of ultrasonic probe (3 mm diameter; Ti-horn, 20 kHz). After being synthesized, the white precipitate was separated by centrifugal filtration (3,000 rpm) and washed by DI-water several times to neutralize the pH. The washed precipitate was dried at 90 °C overnight and calcined at various temperatures ranging from 400 to 900 °C in air atmosphere. The final products were characterized by various techniques. Phase identification was performed using an X-ray diffractometer (Bruker D8 Advance diffractometer). The XRD pattern was recorded in the 2-theta range of 15–60° with step width of 0.02°, using  $\text{CuK}\alpha$  radiation. IR-spectra were measured in a range of 4000–400  $\text{cm}^{-1}$  at room temperature by an FTIR spectrometer (Perkin-Elmer, Spectrum GX spectrometer) using the KBr pellet method. Visible laser light was used for Raman measurements (DXR Raman microscope, Thermo Scientific). The powder morphology and size characterization were performed by transmission electron microscope (TEM, Philips TECNAI 20). The phase transitions also were measured by a differential scanning calorimeter (DSC 2920, TA Instrument) between ambient temperature and 300 °C at a rate of 10 °C/min.

## 3. RESULTS AND DISCUSSION

To study the perovskite phase formation of as-prepared and calcined powders at varied temperatures ranging from 400 to 900 °C for 4 h in air, phase analysis followed use of the XRD technique, and the XRD pattern is shown in Figure 1. In this figure, the as-prepared powders present the amorphous phase features, which are assigned to an amorphous hydrate zirconia phase.<sup>13</sup> When the dried precipitate was calcined at 400 and 500 °C, the diffraction peak of PbO and tetragonal zirconia ( $t\text{-ZrO}_2$ ) were observed. The three peaks were presented at around 29°, 34° and 48°, which

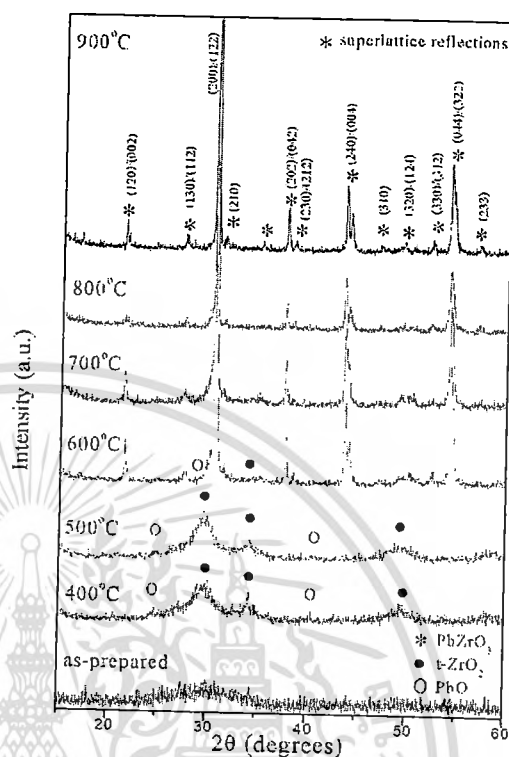


Fig. 1. XRD pattern of  $\text{PbZrO}_3$ , as-prepared powder and various calcination temperatures ranging from 400 to 900 °C.

corresponded to the (1 0 1), (0 0 2) and (1 1 2) diffraction plane of an intermediate  $t\text{-ZrO}_2$  phase that agreed well with the standard data (JCPDS: 79-1769) for the tetragonal structure. Diffraction peaks at around 25° and 41° corresponded to the (1 -1 0) and (2 1 0) diffraction plane of a PbO phase, which was consistent with standard data (JCPDS: 65-2826) for the tetragonal structure. The XRD result showed that the  $t\text{-ZrO}_2$  phase is formed as an intermediate phase at a low temperature range. Furthermore, as the temperature rises to 600 °C, the perovskite type  $\text{PbZrO}_3$  phase starts to form, while PbO and  $t\text{-ZrO}_2$  phases are still present in the pattern, thus indicating that the temperature is not high enough to complete the reaction. When the temperature reached 900 °C, the pure perovskite type  $\text{PbZrO}_3$  phase was observed clearly in the XRD pattern. All diffractions have been assigned to the perovskite (JCPDS: 20-0608) without a trace of pyrochlore or the other second phase. This indicated that the precursors were transformed to the  $\text{PbZrO}_3$  phase completely at this temperature. It is interesting to note that the XRD technique is not sensitive enough in a temperature range of 700–800 °C to distinguish the  $t\text{-ZrO}_2$  phase; while the  $t\text{-ZrO}_2$  phase was identified clearly by Raman spectroscopy (see Fig. 3). The X-ray diffraction pattern showed the  $1/4$  ( $h k l$ ) superlattice reflection peaks. Splitting of the (2 4 0) peaks are observed clearly in powder calcined

at 600–900 °C, indicating that the major phase in these powders has orthorhombic symmetry. The cell parameters calculated by the Rietveld method,<sup>23</sup> using REX software, were found to be  $a = 5.859(1)$  Å,  $b = 11.771(4)$  Å and  $c = 8.247(3)$  Å. The values of the cell parameter were close to (within 0.02) that reported for  $\text{PbZrO}_3$  in the standard data (JCPDS: 20-0608). The average crystalline size of  $\text{PbZrO}_3$  powder ( $9.36 \pm 0.10$  nm) was calculated by Scherrer's equation ( $D = K\lambda/(\beta \cos \theta)$ ), where  $\lambda$  is the wavelength of the X-ray radiation,  $K$  is a constant taken as 0.9,  $\beta$  is for line broadening at half the maximum intensity of the diffraction peak, and  $\theta$  is the Bragg angle.<sup>24,25</sup> Although the perovskite  $\text{PbZrO}_3$  phase could be obtained at a calcination temperature higher than others reported from, for example, the vibro milling method,<sup>26</sup> sol-gel method,<sup>15</sup> and microemulsion process,<sup>16</sup> the average crystalline size from this research was significantly smaller, as compared in Table I.

In order to monitor the formation mechanism of the precursor, FT-IR spectra were taken at room temperature for powders treated thermally at various temperatures, as shown in Figure 2. A broad band of around  $3,400 \text{ cm}^{-1}$  in the as-prepared powder can be attributed to the vibration of asymmetric O–H stretching of the  $\text{H}_2\text{O}$  bond, while a band at  $1,644 \text{ cm}^{-1}$  can be attributed to the O–H bending vibrations of  $\text{H}_2\text{O}$ ,<sup>27</sup> and its intensity decreased as the calcination temperature was increased. Absorption bands in the vicinity of  $1,339 \text{ cm}^{-1}$  can be attributed to the symmetric vibrations of the  $\text{NO}_3^-$  group, due to existence of a small amount of nitrate from the precursor.<sup>28</sup> This peak disappeared in the powder calcined at 600 °C. The strong absorption peak at around  $528 \text{ cm}^{-1}$  and a shoulder at  $731 \text{ cm}^{-1}$ , which can be assigned to Zr–O stretching modes that are typical for crystallized perovskite  $\text{PbZrO}_3$ ,<sup>29</sup> emerged when the calcination temperature increased to 600 °C, and intensity increased with increasing calcination temperature. No bands associated with vibrations involving mainly lead ions were observed in the mid-infrared spectral region.<sup>29</sup> These results suggest that the perovskite phase can be obtained at 600 °C, while no reaction is initiated from the as-prepared and calcined powder at temperatures lower than 600 °C, which corresponds to the XRD results.

The Raman scattering technique was used as a secondary tool to monitor the formation mechanism of

Table I. Comparison of different preparation methods for calculating calcination temperature, crystalline size, average particle size and shape.

Method for preparation	Crystalline size	Average particle size	Shape
This work	$9.36 \pm 0.1$ nm	$10.60 \pm 2$ nm	Sphere
Co-precipitation method <sup>13</sup>	–	20 nm	–
Sol-gel method <sup>15</sup>	26 nm	20–30 nm	Sphere
microemulsion method <sup>16</sup>	24–33 nm	20 nm	–
Vibro-milling technique <sup>25</sup>	19–57 nm	0.29–0.3 nm	–

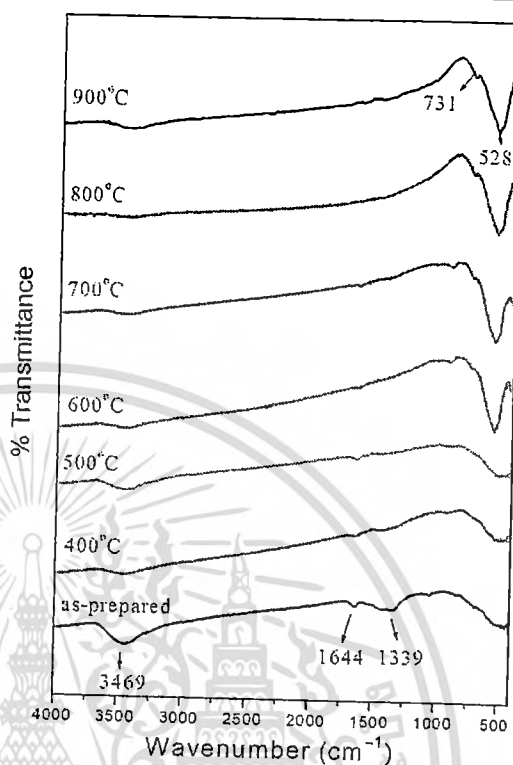


Fig. 2. IR spectra of  $\text{PbZrO}_3$  as-prepared powder and various calcination temperatures ranging from 400 to 900 °C.

the precursor. Raman spectra were measured between  $100 \text{ cm}^{-1}$  and  $1,300 \text{ cm}^{-1}$  at room temperature for powders treated thermally at various temperatures, as shown in Figure 3. The as-prepared powder also verified that residual nitrate stays in the powders by the presence of a band at  $1,059 \text{ cm}^{-1}$ , which relates to symmetric stretching of  $\text{NO}_3^-$ .<sup>30</sup> The intensity of the peak decreased at  $1,059 \text{ cm}^{-1}$  when increasing the calcination temperature, which corresponded to the FT-IR result. For the powders calcined at 600–900 °C, the presence of peak associated with the Pb lattice soft mode at around  $140 \text{ cm}^{-1}$ . The Raman peak could be related to Zr–O bending motions at around  $207$  and  $237 \text{ cm}^{-1}$ ; to the Zr–O<sub>3</sub> torsional modes at a peak range from  $300$  to  $450 \text{ cm}^{-1}$ ; and to Zr–O stretching motions at around  $490$  to  $600 \text{ cm}^{-1}$ . These peaks were linked to the typical Raman spectrum of the  $\text{PbZrO}_3$  phase.<sup>31</sup> The main peak (PZ<sub>1</sub>, PZ<sub>2</sub> and PZ<sub>3</sub> in Fig. 3) of the  $\text{PbZrO}_3$  phase was started at 600 °C, and when intensity was increased with increasing calcination temperature, the crystallinity improved. In addition, it can be seen that the presence of a peak at around  $656 \text{ cm}^{-1}$  in the Raman spectrum, can be attributed to conclusive evidence of the *t*-ZrO<sub>2</sub> phase.<sup>32</sup> The intensity of this peak decreased with increasing calcination temperature, and was used to extrapolate the change in relative amounts of *t*-ZrO<sub>2</sub> and  $\text{PbZrO}_3$ .

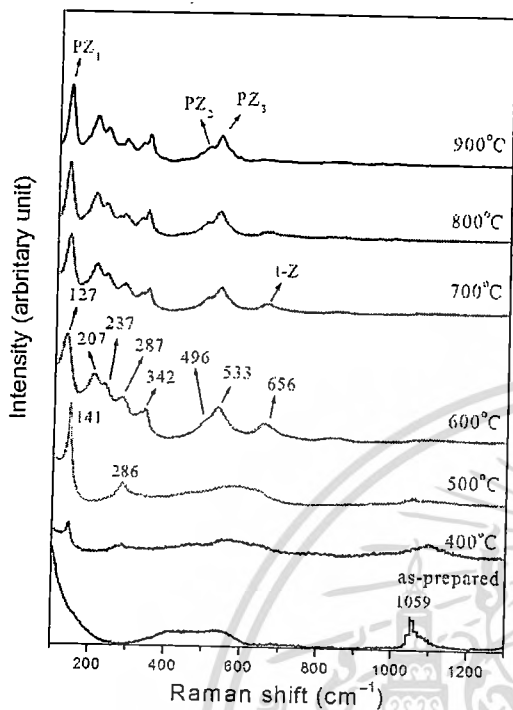


Fig. 3. Raman spectra of  $\text{PbZrO}_3$  as-prepared powder and various calcination temperatures ranging from 400 to 900 °C.

phases. The relative intensities of selected peaks are shown in Table II, where constant values of the  $\text{PZ}_2/\text{PZ}_1$  and  $\text{PZ}_3/\text{PZ}_1$  ratios are not significantly different when increasing calcination temperature, thus indicating that the calcination temperature had no observable influence on the relative intensity of the  $\text{PbZrO}_3$  phase. The intensity ratio of  $t\text{-ZrO}_2/\text{PZ}_1$  approached zero when the calcination temperature increased, which indicated that the relative amount of  $t\text{-ZrO}_2$  phase also decreased. From this result, the calcination temperature had an effect on decreasing the intermediate  $t\text{-ZrO}_2$  phase. As seen in Figure 3, the  $t\text{-ZrO}_2$  phase started to present at 600 °C and the intensity of this peak decreased with increasing calcination temperature until disappearing at 900 °C, thus indicating that the  $t\text{-ZrO}_2$  intermediate phase could be changed completely to the  $\text{PbZrO}_3$  phase at this temperature. It is interesting to note that many researches claimed that the phase pure

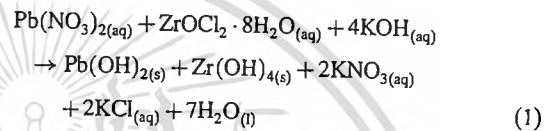
Table II. Relative intensities of selected Raman peaks of powders calcined under different temperatures<sup>a</sup>.

Calcination temperature	$t\text{-Z}/\text{PZ}_1$	$\text{PZ}_2/\text{PZ}_1$	$\text{PZ}_3/\text{PZ}_1$
600 °C	1.30	0.15	0.31
700 °C	0.84	0.17	0.32
800 °C	0.52	0.18	0.35
900 °C	0.044	0.17	0.34

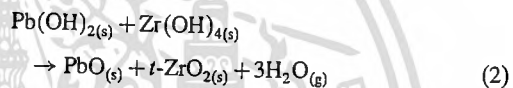
Notes: <sup>a</sup>Peak  $t\text{-Z}$  at 656  $\text{cm}^{-1}$  corresponds to the  $t\text{-Z}$  phase, and peaks  $\text{PZ}_1$  at 127  $\text{cm}^{-1}$ ,  $\text{PZ}_2$  at 496  $\text{cm}^{-1}$ , and  $\text{PZ}_3$  at 533  $\text{cm}^{-1}$  correspond to the PZ phase.

perovskite structure of  $\text{PbZrO}_3$ , could be obtained at low temperature, as characterized by the XRD technique.<sup>13–16</sup> It is well known that the XRD technique is a powerful tool for identifying pure perovskite phase. However, it is not suitable for clarifying phase pure perovskite in the synthesis of  $\text{PbZrO}_3$  particles. Raman spectroscopy needs to be performed together with XRD,<sup>33</sup> since while the Raman technique can be used to distinguish the crystal phases in a small amount or small-sized particle of the zirconium phase, vibrational modes are strongly dependent on the structure and composition.<sup>34,35</sup> According to the mechanism, this report proposed the perovskite phase formation of lead zirconate ( $\text{PbZrO}_3$ ) in the following equation.

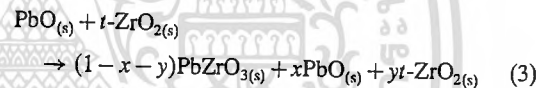
As-prepared powder:



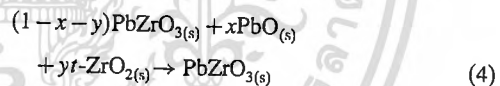
At 400–500 °C:



At 600 °C–800 °C:



At > 900 °C:



The formation of perovskite  $\text{PbZrO}_3$  at the as-prepared stage could be related to the homogeneous mixing of hydroxides. The amorphous precipitate of lead hydroxide [ $\text{Pb}(\text{OH})_2$ ] and zirconium hydroxides [ $\text{Zr}(\text{OH})_4$ ] was formed according to the reaction (1), thus suggesting that  $\text{Pb}(\text{OH})_2$  and  $\text{Zr}(\text{OH})_4$  are suitable for realizing precipitation simultaneously in the early stage of the process. However,  $\text{Pb}(\text{OH})_2$  was changed to  $\text{PbO}$  phase when the temperature reached 400 °C, while  $\text{Zr}(\text{OH})_4$  was changed to the intermediate  $t\text{-ZrO}_2$  phase. The perovskite phase was not obtained at this temperature according to the reaction (2). When the calcination temperature was between 600 to 800 °C, the  $\text{PbO}$  reacted, with  $t\text{-ZrO}_2$  forming the perovskite  $\text{PbZrO}_3$  phase, according to the reaction (3). However, at temperature < 800 °C, the perovskite phase was not formed completely. Finally, when the powders were calcined at 900 °C, monophasic perovskite  $\text{PbZrO}_3$  was obtained, while the precursors were transformed completely to  $\text{PbZrO}_3$  phase according to the reaction (4).

The morphology and structure of the PZ powder was investigated by transmission electron microscope (TEM). Figure 4 shows the TEM studies on morphology of the

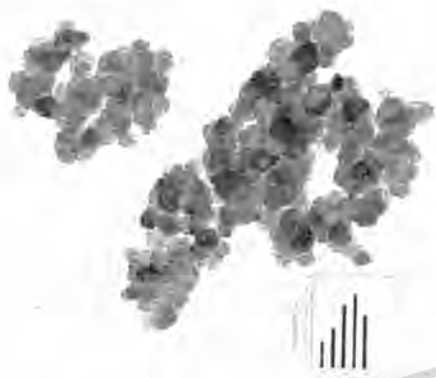


Fig. 4. TEM photograph of  $\text{PbZrO}_3$  nanoparticles calcined at  $600\text{ }^\circ\text{C}$  for 4 h.

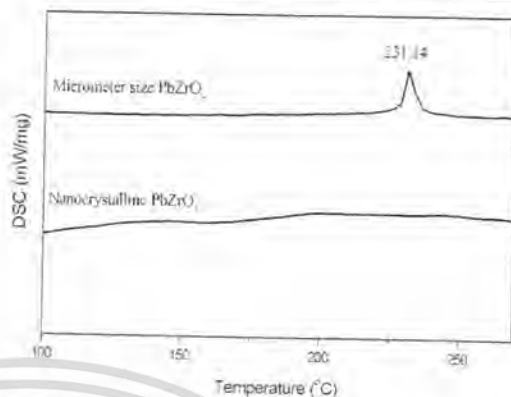


Fig. 5. DSC curves from  $\text{PbZrO}_3$  nanocrystals calcined at  $700\text{ }^\circ\text{C}$  for 4 h and the micrometer size of  $\text{PbZrO}_3$  ceramic.

powder calcined at  $600\text{ }^\circ\text{C}$ , from which the powder particles were seen as only sphere-like in shape with uniform features. The impurity or pyrochlore phase disappeared, which suggested that this powder was homogeneous. The powder consisted of primary particles that had an average particle size of  $10.60 \pm 2\text{ nm}$ . The particle size was close to the crystalline size from XRD data, and it was noticeable that the  $\text{PbZrO}_3$  nanoparticles were not agglomerated. However, although the powder was calcined at high temperatures, small-sized particles were found to be in the nanometer range. The comparison to PZ powder derives from other methods, as shown in Table I. The Three effects of ultrasonication on the formation of nanoparticles were considerable. Firstly, ultrasonic irradiation accelerated the formation of precursor particles. Secondly, ultrasonic irradiation caused aggregation of the original particles; and thirdly, narrow size distribution was obtained for the aggregated particles. The formation, growth, and collapse of bubbles in aqueous solution created extremely high temperature and pressure in a very local area to accelerate the formation of particles. Microscopic stirring could create a relatively uniform reaction condition in liquid medium to improve the monodispersibility of the nanoparticles.<sup>36</sup>

The phase transition temperature in PZ was characterized by DSC measurement, as presented in Figure 5, which shows the DSC results of PZ nanocrystalline calcined at  $700\text{ }^\circ\text{C}$  for 4 h, and the micrometer size of PZ. In the DSC results of micrometer size, PZ shows an endothermic peak at  $231.14\text{ }^\circ\text{C}$  with an enthalpy ( $\Delta H$ ) change of  $4.0\text{ J/g}$ . This corresponds with the orthorhombic to cubic transition (Curie point). A sharp exothermic and endothermic peak in DSC curves is expected while heating and cooling a micrometer-sized PZ. As one can expect, there is no endothermic peak between  $100$  and  $300\text{ }^\circ\text{C}$  in the nanocrystalline PZ. Absence of the endothermic peak may lead to suggest that the peak value of enthalpy ( $\Delta H$ ) became weaker, and the enthalpy ( $\Delta H$ ) anomaly gradually broader, with decreasing micrometers to nanometers

in size. It is interesting to note that the effect of size influences the  $\Delta H$  value. This result relates to that of a report by Lu et al.<sup>37</sup>

#### 4. CONCLUSION

$\text{PbZrO}_3$  powder with orthorhombic structure was synthesized successfully using the sonocatalytic precipitation method. The  $\text{PbZrO}_3$  phase was formed at around  $600\text{ }^\circ\text{C}$ , with an average crystalline size of about  $9.36 \pm 0.10\text{ nm}$ . An intermediate phase of tetragonal zirconia ( $t\text{-ZrO}_2$ ) was revealed by Raman spectroscopy. The change in the relative amount of  $t\text{-ZrO}_2$  phases, as a function of calcination temperature, was estimated from the relative intensities of selected Raman peaks. Only sphere-like particles were investigated. Narrow size distribution was obtained with a uniform size of about  $10.60 \pm 2\text{ nm}$ . The results revealed that the  $\text{PbZrO}_3$  powders had a perfect crystallized perovskite phase with homogeneous and ultrafine grain size.

**Acknowledgment:** This research was supported by the KMITL research fund and National Nanotechnology Center (NANOTEC) NSTDA, Ministry of Science and Technology, Thailand, through its "Center of Excellence Network" program.

#### References and Notes

1. G. Shirane, E. Sawaguchi, and Y. Takagi, *Phys. Rev.* 84, 476 (1951).
2. F. Jona, G. Shirane, F. Mazzi, and R. Pepinsky, *Phys. Rev.* 105, 849 (1957).
3. B. Jaffe, W. R. Cook, and H. Jaffe, *Piezoelectric Ceramics*, Academic Press, London (1971).
4. L. B. Kong, J. Ma, W. Zhu, and O. K. Tan, *Mater. Lett.* 49, 96 (2001).
5. K. Singh, *Ferroelectrics* 94, 433 (1989).
6. B. P. Pokharel and D. Pandey, *J. Appl. Phys.* 86, 3327 (1999).
7. G. H. Haertling, *J. Am. Ceram. Soc.* 82, 797 (1999).
8. D. Hongchu, W. Sebastian, W. Margarita, and K. Stefan, *J. Mater. Chem.* 17, 4605 (2007).

9. S. Ghasemi, M. F. Mousavi, M. Shamsipur, and H. Karami, *Ultrason. Sonochem.* 15, 448 (2008).
10. X. G. Tang, J. Wang, X. X. Wang, and H. L. W. Chan, *Solid State Commun.* 130, 373 (2004).
11. Z. Tang and X. Tang, *Mater. Chem. Phys.* 80, 294 (2003).
12. A. J. Moulson and J. M. Herbert, *Electroceramics*, 2nd edn., Wiley, New York (2003).
13. K. Taegyung and H. Deok-Ki, *Mater. Lett.* 57, 2472, (2003).
14. A. Rujjwatra, S. Tapala, S. Luachan, O. Khamman, and S. Ananta, *Mater. Lett.* 60, 2893 (2007).
15. E. D. Ion, B. Malic, and M. Kosec, *J. Eur. Ceram. Soc.* 27, 4349 (2007).
16. F. Jiye, W. Jiye, N. Ser-Choong, G. Leong-Ming, Q. C. Hoon, and C. Chwee-Har, *Mater. Lett.* 36, 179 (1998).
17. F. Dang, K. Kato, H. Imai, S. Wada, H. Haneda, and M. Kuwabara, *Chem. Eng. J.* 170, 333 (2011).
18. A. Rujjwatra, C. Wongtaewan, W. Pinyo, and S. Ananta, *Mater. Lett.* 61, 4522 (2007).
19. A. Gedanken, *Mater. Res. Bull.* 38, 11 (2003).
20. A. Gedanken, *Ultrason. Sonochem.* 11, 47 (2004).
21. G. Dmitry and M. Hwlmuth, *Phys. Chem.* 8, 3496 (2006).
22. Y. Kolen, V. D. Maximov, A. A. Burukhin, V. A. Muhanov, and B. R. Churagulov, *Mater. Sci. Eng. C* 23, 1033 (2003).
23. H. M. Rietveld, *J. Appl. Crystallogr.* 2, 65 (1969).
24. S. Singh and S. B. Krupanidhi, *Current Nanoscience* 5, 489 (2009).
25. F. Maxim, P. Ferreira, P. M. Vilarinho, A. Aimable, and P. Bowen, *Cryst. Growth Des.* 10, 3996 (2010).
26. O. Khamman, W. Chaisan, R. Yimniran, and S. Ananta, *Mater. Lett.* 61, 2822 (2007).
27. Y. J. Lee and F. S. Yen, *J. Cryst. Growth* 178, 335 (1997).
28. R. Zhu, K. Zhu, J. Qiu, L. Bai, and H. Ji, *Mater. Res. Bull.* 45, 969 (2010).
29. S. Li, R. A. Condrate, S. D. Jang, and R. M. Spriggs, *J. Mater. Sci.* 24, 3873 (1989).
30. F. Quiles and A. Burneau, *Vibrational Spectroscopy* 18, 75 (1998).
31. T. Martine, H. Larguem, and M. Madon, *Phys. Chem. Minerals* 36, 403 (2009).
32. H. Fujimori, M. Yashima, M. Kakihana, and M. Yoshimura, *J. Am. Ceram. Soc.* 81, 2885 (1998).
33. M. Yashima and M. Kakihana, *J. Mater. Res.* 11, 1410 (1996).
34. M. Yashima, H. Arashi, and M. Yoshimura, *J. Am. Ceram. Soc.* 77, 1067 (1994).
35. M. Kakihana, *Trends Appl. Spectrosc.* 1, 261 (1993).
36. F. Dang, K. Kato, H. Imai, S. Wada, and M. Kuwabara, *Ultrason. Sonochem.* 17, 310 (2010).
37. S. W. Lu, B. I. Lee, Z. L. Wang, and W. D. Samuels, *J. Cryst. Growth.* 219, 269 (2000).

Received: 2 November 2011. Accepted: 4 May 2012.

## Microwave-assisted solution combustion synthesis and characterization of thermoelectric $\text{Ca}_3\text{Co}_2\text{O}_6$ powders

Sagulthai Kahatta<sup>1,a</sup>, Nopsiri Chaiyo<sup>2,b</sup>, Chesta Ruttanapun<sup>1,c</sup>,  
Wicharn Techitdheera<sup>1,d</sup>, Wisanu Pecharapa<sup>2,3,e</sup> and Naratip Vittayakorn<sup>2,3,4,5,f</sup>

<sup>1</sup>School of Applied Physics, King Mongkut's Institute of Technology Ladkrabang, Bangkok 10520, Thailand

<sup>2</sup>College of Nanotechnology, King Mongkut's Institute of Technology Ladkrabang, Bangkok 10520, Thailand

<sup>3</sup>ThEP Center, CHE, 328 Si Ayutthaya Rd., Bangkok 10400, Thailand

<sup>4</sup>Department of Chemistry, Faculty of Science, King Mongkut's Institute of Technology Ladkrabang, Bangkok 10520, Thailand

<sup>5</sup>Advanced ceramic research unit, Faculty of Science, King Mongkut's Institute of Technology Ladkrabang, Bangkok 10520, Thailand

<sup>a</sup>sagulthai@hotmail.com, <sup>b</sup>azino\_noise@hotmail.com, <sup>c</sup>chesta.ruttanapun@gmail.com,  
<sup>d</sup>wdheera@gmail.com, <sup>e</sup>kpewisan@gmail.com, <sup>f</sup>naratipcmu@yahoo.com.

**Keywords:** Calcium cobaltite, Thermoelectric Properties.

**Abstract.** The microwave-assisted solution combustion synthesis was applied to the initial synthesizing of  $\text{Ca}_3\text{Co}_2\text{O}_6$  powder using glycine as a fuel and nitrate as an oxidant. The as-synthesized powders were calcined at 700-1,000°C for 4h. Product characterization was performed using Fourier transform infrared spectroscopy (FT-IR), X-ray diffraction (XRD) and Scanning electron microscope (SEM). The fuel-to-oxidizer molar ratio was found to affect the combustion reaction and character of the powder obtained. The phase composition of powder after calcination at various temperatures has shown that the formation of  $\text{Ca}_3\text{Co}_2\text{O}_6$  occurs directly. The calcined powder possesses a rhombohedral crystal structure with an X-ray diffraction pattern that could be matched with the  $\text{Ca}_3\text{Co}_2\text{O}_6$ JCPDS: 89-0629. This method is a simple way of synthesizing fine  $\text{Ca}_3\text{Co}_2\text{O}_6$  powder with a low calcination temperature.

### Introduction

Recently, thermoelectric devices have attracted interested in terms of clean energy conversion materials [1,2]. At present, materials such as Bi-Ca/Sr-Co-O, Bi-Pb-Sr-Co-O [1] and Si-Ge alloys [2] have the highest thermoelectric(TE) performance with a dimensionless figure of merit,  $ZT = S^2\sigma T / \kappa$ , where  $S$  is the Seebeck coefficient,  $\sigma$  is the electrical conductivity,  $\kappa$  is the total thermal conductivity, and  $T$  is the absolute temperature. However, Si-Ge has applications based on thermoelectric conversion devices and is very limited at high thermal stability because of the material decomposition. The thermoelectric performance of functional oxides is considered as low because of their high electrical resistivity resulting from poor carrier mobility. In 1997, Terasakiet al. [3] reported that transition of the metal oxide,  $\text{NaCo}_2\text{O}_4$ , had a high Seebeck coefficient of 100  $\text{mVK}^{-1}$  and low resistivity of 200 $\mu\Omega\text{cm}$  at 300 K. Discovery of giant thermoelectric power in the metallic oxide,  $\text{NaCo}_2\text{O}_4$ , has shown that functional oxides are potential candidates for thermoelectric applications, due to their merit of having long-term stability in air at high temperature. The decomposed phase material of  $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$ , such as  $\text{Ca}_3\text{Co}_2\text{O}_6$ , which belongs to the  $\text{A}_3\text{B}_2\text{O}_6$  formula oxides (A=Ca, Sr, Ni, Cu, Zn and B=Co, Ir, Pt) [4], is stable chemically at high temperatures of up to 1,300K[5]. The  $\text{Ca}_3\text{Co}_2\text{O}_6$  device is expected to possess high conversion

efficiency at higher temperatures and is considered to be a potential candidate for use as thermoelectric materials at high temperatures. There are several techniques for preparing such thermoelectric materials, such as the solid-state reaction method [6], flux method [7], sol-gel cum combustion method [8], and the citric route method [9]. However, to enable reactivity of the starting materials to the final product, these reaction processes require a high temperature and more time than other methods. Among these techniques, the microwave-assisted solution combustion method has been considered for synthesizing thermoelectric material, due to its fascinating low time consumption and high reaction energy.

In this work, microwave-assisted solution combustion synthesis was applied to the initial synthesizing of  $\text{Ca}_3\text{Co}_2\text{O}_6$  nanopowders using glycine and an oxidant as fuel and nitrate, respectively. After one-step combustion reaction for less than 10 min in a modified domestic microwave oven, the thermoelectric parameters were investigated and discussed.

### Experimental procedure

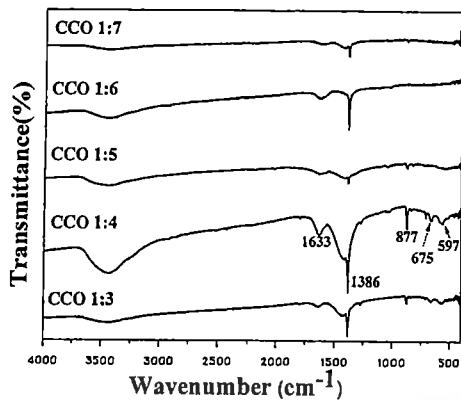
$\text{Ca}_3\text{Co}_2\text{O}_6$  powder was prepared by microwave-assisted solution combustion synthesis (MSCS). Analytical grade powder of  $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  (Aldrich, USA),  $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  (Aldrich, USA) and  $\text{NH}_2\text{CH}_2\text{COOH}$  99.7% (Aldrich, USA) was used initially as starting material, dissolved completely in deionized water and stirred by magnetic stirrer for 30 min, and then fuel, in which glycine was added at a different oxidizer to glycine molar ratio (1.0:3.0, 1.0:4.0, 1.0:5.0, 1.0:6.0 and 1.0:7.0). Then, the solution was irradiated using a modified domestic microwave oven inside a ventilated fume-cupboard. The temperature increased rapidly and resulted in self-sustaining combustion. The mixture was irradiated further until an explosive combustion of glycine occurred.  $\text{Ca}_3\text{Co}_2\text{O}_6$  powder was synthesized by the intense heat generated during the exothermic reaction (combustion of glycine). The synthesized powder was blown out by violent reaction during the powder synthesis, resulting in a large voluminous fluffy mass of precursor. This precursor was calcined at temperatures of 700-1,000°C for 4 h in order to remove unreacted carbon compounds and other organic matter.

The phase of the powder obtained was identified by X-ray diffraction (XRD) at room temperature on a model Advance D8 using Ni-filtered  $\text{CuK}_\alpha$  radiation in the range of 10-70° and a rate of 0.02°/sec. Scherrer's formula was used for phase identification and mean crystalline size estimation. Fourier transform infrared (FT-IR) spectra were recorded with a Perkin-Elmer Spectrum GX spectrometer in the range 400-4,000  $\text{cm}^{-1}$  using  $\text{KBr}$  pellets. The morphology of the products was examined using a scanning electron microscope (SEM, EVO MA10).

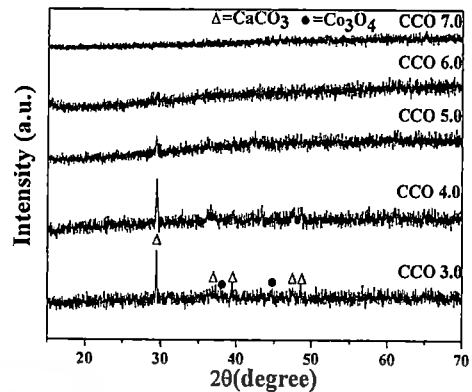
### Results and discussion

Fig 1 shows the FT-IR spectra of the as-synthesized  $\text{Ca}_3\text{Co}_2\text{O}_6$  powders, with a different oxidizer-to-glycine molar ratio. The broad band at 3,000–3,600  $\text{cm}^{-1}$  is the result of antisymmetric and symmetric stretching of  $\text{H}_2\text{O}$  and  $\text{OH}^-$  bond groups, while the band at 1,630  $\text{cm}^{-1}$  corresponds to the bending vibrations of  $\text{H}_2\text{O}$ . Broad peaks at about 877  $\text{cm}^{-1}$  were observed in the as-synthesized powders corresponding to vibration of the carbonate groups. The band at around 1,386  $\text{cm}^{-1}$  was due to the presence of vibration in the  $\text{NO}_3^-$  group. Specifically, small absorptive peaks at about 675 and 597  $\text{cm}^{-1}$  were attributed to the Ca-O stretching and Co-O stretching vibration mode, respectively, which is characteristic of the octahedral  $\text{CoO}_6$  groups in layered structure compounds. However, Ca-O and Co-O stretching was not observed with an increase in the molar ratio of glycine. Figure 2 shows the XRD patterns of as-synthesized  $\text{Ca}_3\text{Co}_2\text{O}_6$  powders that were prepared with a different oxidizer-to-glycine molar ratio (1:3.0, 1:4.0, 1:5.0, 1:6.0 and 1:7.0).

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า  
ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้



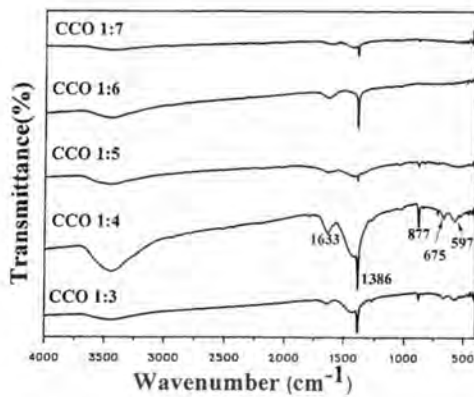
**Fig. 1** Illustrating the FT-IR spectra of the as-synthesize  $\text{Ca}_3\text{Co}_2\text{O}_6$  powders with a different oxidizer-to-glycine molar ratio.



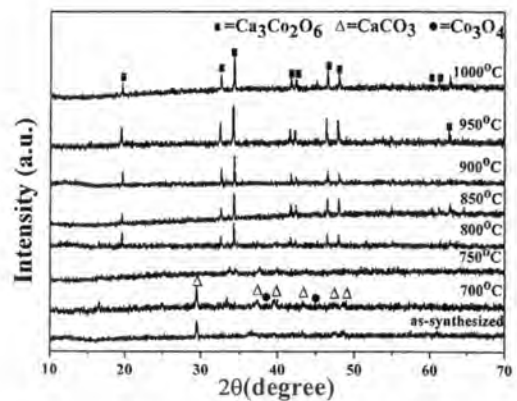
**Fig. 2** Showing the XRD pattern of as-synthesize  $\text{Ca}_3\text{Co}_2\text{O}_6$  powders prepared through a different oxidizer-to-glycine molar ratio.

The  $\text{CaCO}_3$  and  $\text{Co}_3\text{O}_4$  phase were observed clearly at the oxidizer-to-glycine molar ratio of 1:3.0 and 1:4.0. Unfortunately, there was no evidence of the  $\text{Ca}_3\text{Co}_2\text{O}_6$  phase from the XRD pattern. This indicated that the free energy released from spontaneous redox reaction is not enough to complete formation of the  $\text{Ca}_3\text{Co}_2\text{O}_6$  structure. However, when considering crystallinity of a product from XRD patterns, using a fuel-rich ratio (1:4.0), the result in a good crystalline peak can be compared to an equal stoichiometric ratio, which shows higher intensity and sharper peaks. Therefore, in order to optimize the fine nucleation condition of the monophasic  $\text{Ca}_3\text{Co}_2\text{O}_6$  phase, a fuel-to-oxidizer molar ratio of 1:4.0 was selected to investigate the effect of calcination temperature on evolution of the  $\text{Ca}_3\text{Co}_2\text{O}_6$  phase. FT-IR spectra were recorded for the as-synthesized powder of the fuel-to-oxidizer molar ratio of 1:4.0, after calcining at different temperatures between 700-1,000°C for 4 h. In Figure 3, the carbonate group still presents in the calcined powder at 700°C, but the nitrate group cannot be observed. After calcinations at 800°C, two bands performed at 667 and 589  $\text{cm}^{-1}$ , and were assignable to clear detection of vibrations in the Ca-O and Co-O group. An XRD diffractometer was used to confirm formation of the  $\text{Ca}_3\text{Co}_2\text{O}_6$  phase.

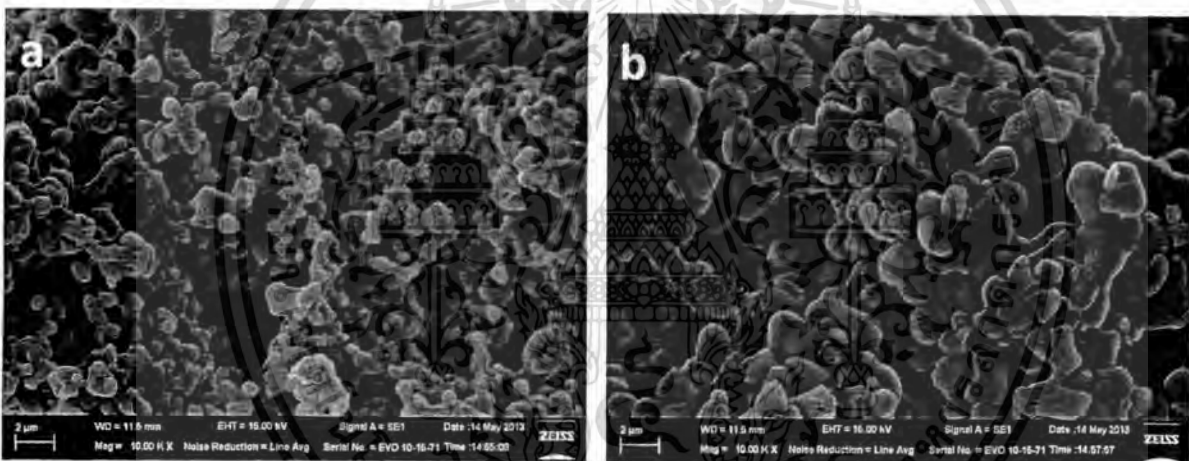
Fig.4 shows XRD patterns of the as-prepared powder calcined at different temperatures between 700-1,000°C for 4 h, using the oxidizer-to-glycine molar ratio of 1:4.0. Position of the diffraction peak at  $\sim 38^\circ$  and  $\sim 45^\circ$  corresponded to the pyrochlore  $\text{Co}_3\text{O}_4$  phase. Position of the diffraction peak at  $\sim 29^\circ$ ,  $\sim 37^\circ$ ,  $\sim 39^\circ$ ,  $\sim 47^\circ$  and  $\sim 48^\circ$  corresponded to the pyrochlore  $\text{CaCO}_3$  phase, which was detected in as-prepared powder and seen to disappear after calcination at, at least 800 °C for 4 h. After the calcination process, the purity and single phase of  $\text{Ca}_3\text{Co}_2\text{O}_6$ , corresponding to the rhombohedral structure of the space group,  $R\bar{3}c$  (JCPDS: 89-0629), were obtained. The effect of calcination temperature (in the range from 800 to 1,000°C) on phase formation was found to be insignificant. A single phase of  $\text{Ca}_3\text{Co}_2\text{O}_6$  was obtained in samples calcined at 800 to 1,000°C. This was due probably to a carefully optimized reaction to form single-phase precursor powders.



**Fig. 3.** Showing the FT-IR spectra of the crystalline  $\text{Ca}_3\text{Co}_2\text{O}_6$  obtained through combustion synthesis, and powder calcined at different temperatures for 4 h



**Fig. 4.** XRD pattern of as-synthesize  $\text{Ca}_3\text{Co}_2\text{O}_6$  powders prepared at different temperature.



**Fig. 5.** SEM micrographs belonging to  $\text{Ca}_3\text{Co}_2\text{O}_6$  powders synthesized using an oxidizer-to-glycine molar ratio of 4.0, and calcination temperatures for 4 h (a) 850°C and (b) 1,000°C.

Micro structural development during calcination was investigated by scanning electron microscopy (SEM). Micrographs of  $\text{Ca}_3\text{Co}_2\text{O}_6$  powder calcined at 850 and 1,000°C are shown in Figure 5. The particle size increases with increasing calcination temperature. The SEM micrographs of  $\text{Ca}_3\text{Co}_2\text{O}_6$  show a spongy-like structure with high porosity and strong agglomeration, which is similar to the morphology of  $\text{Co}_3\text{Co}_4\text{O}_9$  compound. The average size of agglomerated particles was in the range of 200–300 nm.

## Summary

The spongy-like particle of  $\text{Ca}_3\text{Co}_2\text{O}_6$  was synthesized successfully by the microwave-assisted solution combustion method using glycine as fuel. The effect of oxidizer-to-glycine molar ratio (in the range from 1:3 to 1:7) on phase formation was found to be insignificant. The free energy released from spontaneous redox reaction was not enough to complete formation of the  $\text{Ca}_3\text{Co}_2\text{O}_6$  structure. Single phase  $\text{Ca}_3\text{Co}_2\text{O}_6$  was formed by heat treatment of the precursor at 850–1,000°C for 4 h. This result indicates that the present microwave-assisted solution combustion process has advantages as a starting powder for sintered nanoscale  $\text{Ca}_3\text{Co}_2\text{O}_6$  ceramics.

### Acknowledgements

This work has partially been supported by the KMITL research fund and National Research Council of Thailand (NRCT) and the National Nanotechnology Center (NANOTEC), NSTDA, Ministry of Science and Technology, Thailand, through its program of Center of Excellence Network.

### References

- [1] M. Hervieu, P. H. Boullay, C. Michel, A. Maignan and B. Raveau, "A New Family of Misfit Layered Oxides with Double Rock Salt Layers  $\text{Bi}_x (\text{A}_{0.75\pm\epsilon}\text{Bi}_{0.25\pm\epsilon} \text{O})_{(3+3x)/2}\text{MO}_2$  (A=Ca, Sr and M=Co, Cr)," *J. Solid State Chem.* 142(1999)305–318.
- [2] M. W. Heller, R. D. Nasby and R. T. I. Johnson Jr, "Electrical transport properties of SiGe thermoelectric alloys doped with As, P, and As+P," *J. Appl Phys.* (47) 1976.
- [3] I. Terasaki, Y. Sasago and K. Uchinokura, "Large thermoelectric power in  $\text{NaCo}_2\text{O}_4$  single crystals," *Phys. Rev.* 56(1997)12685-12687.
- [4] M. Mikami, R. Funahashi, M. Yoshimura, et. al, *J. Appl.*, "High-temperature thermoelectric properties of single-crystal  $\text{Ca}_3\text{Co}_2\text{O}_6$ ," *J. Appl.* 94(2003)6579-6582.
- [5] E. Woermann and A. Muan, "Phase equilibria in the system CaO-cobalt oxide in air," *J. Inorg. Nucl. Chem.* 32(1970)1457.
- [6] K. Iwasaki, H. Yamane, S. Kubota, J. Takahashi and M. Shimada, "Power factors of  $\text{Ca}_3\text{Co}_2\text{O}_6$  and  $\text{Ca}_3\text{Co}_2\text{O}_6$ -based solid solutions," *J. Alloys Compd.* 358(2003)210–215.
- [7] J. Takahashi, M. Shimada and H. Yamane, "Thermoelectric properties of Fe-doped  $\text{Ca}_3\text{Co}_2\text{O}_6$  single crystals with a pseudo-one-dimensional structure," *Phys. stat. sol.* 203(2006)2836–2840.
- [8] M. Senthilkumar and R. Vijayaraghavan, "High-Temperature resistivity and thermoelectric properties of coupled substituted  $\text{Ca}_3\text{Co}_2\text{O}_6$ ," *Sci. Technol. Adv. Mater.* 10(2009).
- [9] L. Dongqing, C. Gang, P. Jian, Y. Xi and X. Hengze, "Effect of erbium substitution on thermoelectric properties of complex oxide  $\text{Ca}_3\text{Co}_2\text{O}_6$  at high temperatures," *J. rare earths.* (2008)168-172.

**Microwave-Assisted Solution Combustion Synthesis and Characterization of Thermoelectric  $\text{Ca}_3\text{Co}_2\text{O}_6$  Powders**

10.4028/www.scientific.net/AMR.802.84



เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า  
ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้



## Barium zirconate titanate nanoparticles synthesized by the sonochemical method

Panpailin Seeharaj<sup>a,\*</sup>, Banjong Boonchom<sup>b</sup>, Piyanut Charoonsuk<sup>c</sup>,  
Pattaraporn Kim-Lohsoontorn<sup>d</sup>, Naratip Vittayakorn<sup>a,c</sup>

<sup>a</sup>Department of Chemistry, King Mongkut's Institute of Technology Ladkrabang, 1 Chalong kurng Road, 10520 Bangkok, Thailand

<sup>b</sup>King Mongkut's Institute of Technology Ladkrabang, Chumphon Campus, 86160 Chumphon, Thailand

<sup>c</sup>Electroceramic Research Laboratory, College of Nanotechnology, King Mongkut's Institute of Technology Ladkrabang, 10520 Bangkok, Thailand

<sup>d</sup>Department of Chemical Engineering, Mahidol University, 73210 Nakorn Pathom, Thailand

Available online 1 November 2012

### Abstract

A new route for preparing barium zirconate titanate nanoparticles ( $\text{BaZr}_{0.3}\text{Ti}_{0.7}\text{O}_3$  (BZT)) has been developed by ultrasonication of  $\text{Cl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{ZrOCl}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$  and  $\text{TiCl}_4$  precursors in a high concentration of NaOH aqueous solution. The as-prepared powders were identified by X-ray diffraction (XRD) as cubic perovskite BZT. The phase formation was confirmed by FT-IR and Raman spectroscopy. The increase of NaOH concentration resulted in BZT powders with smaller particle size and less  $\text{BaCO}_3$  contamination. The microstructure of BZT powders prepared in 20 M NaOH examined by scanning electron microscopy (SEM) showed nanosized spherical morphology with the average particle sizes of  $51 \pm 6$  nm.

© 2012 Elsevier Ltd and Techna Group S.r.l. All rights reserved.

**Keywords:** A. Powders chemical preparation; Barium zirconate titanate

### Introduction

In recent year, environmentally friendly lead-free barium zirconate titanate ceramics ( $\text{Ba}(\text{Zr}_x\text{Ti}_{1-x})\text{O}_3$  (BZT)) have been extensively studied due to their potentiality for various microwave applications e.g. phase shifters, resonator, antennas, MEMS based sensors and actuators [1–3]. BZT has great benefits for such applications as it exhibits high dielectric constant, low dielectric loss and particularly high tunability. BZT with perovskite structure ( $\text{ABO}_3$ ) is formed by a complete solid solution of ferroelectric  $\text{BaTiO}_3$  and paraelectric  $\text{BaZrO}_3$ . Substitution of  $\text{Ti}^{4+}$  ions (ionic radius = 0.745 Å) by chemically more stable  $\text{Zr}^{4+}$  ions (ionic radius = 0.860 Å) on the B-sites leads to stability of the system and single diffuse phase transition temperature [3,4]. The dielectric properties of  $\text{Ba}(\text{Zr}_x\text{Ti}_{1-x})\text{O}_3$  ceramics are found to depend on Zr concentration. It has been reported that for  $\text{Ba}(\text{Zr}_x\text{Ti}_{1-x})\text{O}_3$  with  $x$

in the compositional range of  $0.26 \leq x \leq 0.42$ , the solid solution exhibits typical relaxor-like behavior in both bulk and thin film materials [4,5].

BZT powders can be prepared by various methods including solid state reaction [1] auto-combustion [6], sol-gel [7], hydrothermal [8] and co-precipitation [9] techniques. For the wet chemical processes, it has been suggested by Reddy et al. [9] that a strong alkaline condition ( $\geq 15$  M NaOH) is favored for the chemical equilibrium of reaction of the BZT formation. In addition, precipitation of oxides in highly basic solution was found to increase the purity of products [10]. In order to improve sinterability and dielectric properties, BZT powders are expected to be nanosized with homogeneous distribution of the composition [4,9]. Among the various preparing methods, sonochemical synthesis based on irradiation of high-intensity ultrasound (20 kHz to 10 MHz) into a liquid medium seems to be an interesting method to fulfill the requirements. Sonochemistry yields the benefits of an acoustic cavitation phenomenon i.e. the formation, growth and implosive collapse of the bubbles stimulated by ultrasonication. This phenomenon can create an extreme condition (intense

\*Corresponding author. Tel.: +66 23298400; fax: +66 23298428.  
E-mail address: [kspanpai@kmitl.ac.th](mailto:kspanpai@kmitl.ac.th) (P. Seeharaj).

heat  $\sim 5000$  K, high pressure  $\sim 20$  MPa and rapid heating and cooling rates  $> 10^{10}$  K s $^{-1}$ ) [11,12] initiating a wide range of chemical reactions and resulting in novel materials with unique properties. To the best of our knowledge, the study on preparation of BaZr $_{0.3}$ Ti $_{0.7}$ O $_3$  nanoparticles by a sonochemical method in a highly basic solution has not been reported yet. Therefore, the effects of ultrasound irradiation and concentration of alkaline solution on the formation and morphology of BZT were investigated in this work.

### Material and methods

Stoichiometric amounts of barium chloride dihydrate (BaCl $_2 \cdot 2$  H $_2$ O, Fluka, 99% purity), zirconium oxychloride octahydrate (ZrOCl $_2 \cdot 8$  H $_2$ O, Sigma-Aldrich, 99.5% purity) and titanium chloride (TiCl $_4$ , Waka, 99% purity) were dissolved in de-ionized water. The mixed solution was added to a sonication chamber containing 15 or 20 M (mol/l) sodium hydroxide solution (NaOH, Carla Erba, 97% purity). The pH of the synthesis solution was maintained at pH  $\approx 14$  during the reaction. The irradiation process was carried out by direct immersion of a high-intensity ultrasonic probe (Titanium (Sonic and Material Inc., VC 750), 2.5 cm diameter, 150 W/cm $^2$ ) into the reaction solution under flowing argon gas for 30 min. After the reaction finished and cooled down to room temperature, products were separated and washed with de-ionized water until the washed solution was neutralized (pH  $\sim 7$ ) followed by drying in an oven at 60  $^{\circ}$ C for 24 h. Phase characterization was carried out using X-ray diffractometer (XRD, Bruker D8 Advance, CuK $\alpha$  radiation 1.5418  $\text{Å}$ ,  $2\theta = 20\text{--}80^{\circ}$ ), Fourier-transform infrared spectrometer (FT-TR, Perkin-Elmer GX 8500, KBr mixing, measuring in the range of 400–4000 cm $^{-1}$ ) and a Raman spectrometer (Thermo scientific DXR, measuring in the range of 100–1000 cm $^{-1}$ ). The microstructure was examined by a scanning electron microscope (SEM, Hitachi 54700).

### Results and discussion

XRD patterns of as-prepared powders obtained after sonication in different concentrations of NaOH solution for 30 min are shown in Fig. 1. The XRD patterns showed well-defined diffraction peaks and the major peaks were identified to cubic perovskite BZT phase (JCPDS no. 03-065-174) indicating that well-crystallized BZT powders can be achieved by ultrasonication in  $\geq 15$  M NaOH solution. Reaction peaks assigned to BaCO $_3$  phase were also detected in the XRD patterns. The formation of BaCO $_3$  is probably a result of the open-air synthesis system. Contamination was suggested to be eliminated by using a closed system or washing the products with formic acid [13]. The calculated crystallite sizes using Debye-Scherrer equation were  $13.9 \pm 0.02$  nm and  $16.1 \pm 0.02$  nm for BZT powders prepared in 15 M and 20 M NaOH, respectively.

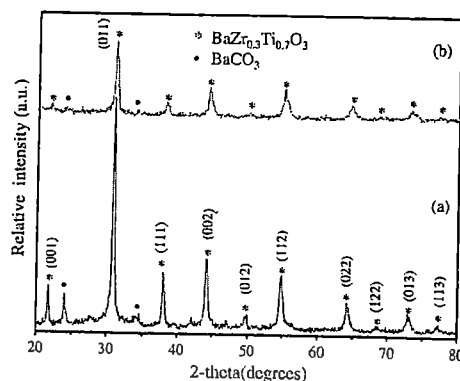


Fig. 1. XRD patterns of as-prepared BZT powders obtained from ultrasonication in (a) 15 M NaOH and (b) 20 M NaOH aqueous solution for 30 min.

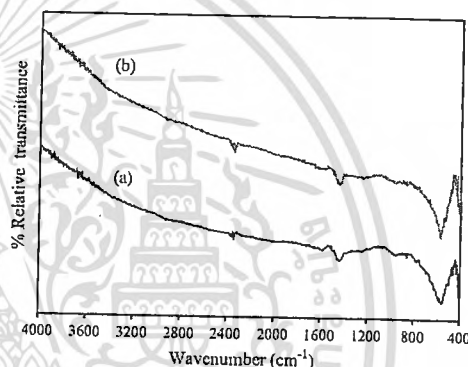


Fig. 2. IR spectra of BZT powders prepared using (a) 15 M NaOH and (b) 20 M NaOH solution.

The phase identification of BZT powders prepared by the sonochemical method was further investigated by FT-IR and Raman spectroscopy. IR spectra of BZT powders prepared using 15 M and 20 M NaOH (Fig. 2) showed strong absorption bands at 540 cm $^{-1}$  corresponding to the characteristic absorption bands of the perovskite phase (vibration of BO $_6$  octahedra, when B=Ti or Zr) [6] along with absorption bands of the carbonate phase at 1450 cm $^{-1}$  [14].

Room temperature Raman spectra of BZT powders prepared by ultrasonication in different NaOH concentrations (Fig. 3) compared well with literature reports [4,15]. The characteristic Raman modes of BZT were observed at 185, 220, 300 and 512 cm $^{-1}$  (A $_1$ (TO) modes) associating with the asymmetry within the BO $_6$  octahedra along with the modes at region 600–800 cm $^{-1}$  assigned to the locally distorted ZrO $_6$  octahedra and a signature of the ferroelectric relaxor phase. The bands related to BaCO $_3$  were also observed at 135, 155 and 694 cm $^{-1}$  [14,16]. As shown in Fig. 3, these bands exhibited less intensity in the spectra of BZT prepared using the higher NaOH concentration. This observation is in good agreement with the XRD investigation (Fig. 1) in which low intensity of BaCO $_3$  diffraction peaks was detected in the XRD pattern of BZT prepared from 20 M NaOH. These results suggest that

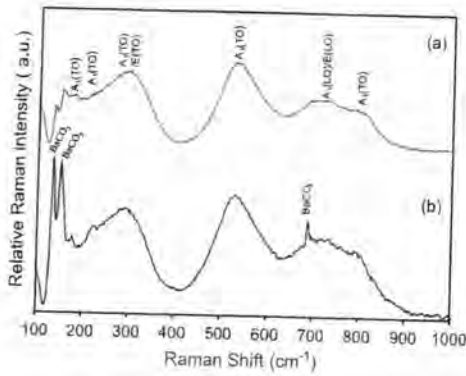


Fig. 3. Room temperature Raman spectra of BZT powders prepared using (a) 15 M NaOH and (b) 20 M NaOH solution.

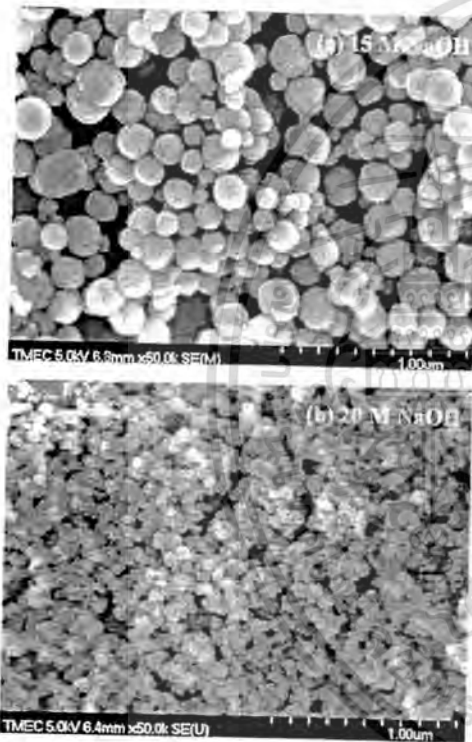


Fig. 4. SEM images of BZT powders prepared using (a) 15 M NaOH and (b) 20 M NaOH solution.

Using higher concentration of NaOH (20 M) can reduce the formation of  $\text{BaCO}_3$  impurity and it could be due to the effect of pH condition. Since at high hydroxide ion ( $\text{OH}^-$ ) concentration, the chemical equilibrium of the reaction favors the BZT formation over the carbonate formation [9].

Fig. 4 shows SEM images of BZT powders prepared using different NaOH concentrations. The BZT powders showed spherical morphology with the average particle sizes of  $7 \pm 14$  nm and  $51 \pm 6$  nm for the powders prepared using 15 M and 20 M NaOH solution, respectively. As can be seen in Fig. 4, especially for the powders prepared using 15 M NaOH, the BZT particles were aggregates formed by the axial growth of primary nanocrystals. This result is consistent with the calculated crystallite size obtained from

the XRD study ( $13.9 \pm 0.02$  nm for 15 M NaOH and  $16.1 \pm 0.02$  nm for 20 M NaOH). Similar observations have been reported by Dang et al. in the preparation of  $\text{BaTiO}_3$  by the sonochemical method [17,18]. The unique morphology of the oxides was suggested to be due to the effect of ultrasonic irradiation. The smaller particle size obtained from BZT powders prepared using 20 M NaOH is consistent with the lower intensity of XRD peaks shown in Fig. 1. The decrease of particle size observed in BZT prepared using 20 M NaOH solution could be a result of the higher concentration of hydrolyzed metal species leading to supersaturated solution, thus the nucleation process is more favorable than the grain growth process [10].

#### 4. Conclusions

Barium zirconate titanate nanoparticles ( $\text{BaZr}_{0.3}\text{Ti}_{0.7}\text{O}_3$ ) were successfully prepared by a sonochemical method in a strong alkaline environment (15 M and 20 M NaOH aqueous solution) using  $\text{BaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{ZrOCl}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$  and  $\text{TiCl}_4$  as precursors. The as-prepared powders were characterized to cubic perovskite BZT with a nanosized spherical shape. The concentration of NaOH solution was found to affect the phase formation and morphology of the BZT products in which using higher NaOH concentration resulted in BZT with smaller particle size and less  $\text{BaCO}_3$  contamination. BZT powders prepared by ultrasonication in 20 M NaOH showed well-crystallized materials with the average particle sizes of  $51 \pm 6$  nm and the crystal sizes of  $16.1 \pm 0.02$  nm. These results indicate that the sonochemical method could offer a new approach to produce BZT nanoparticles.

#### Acknowledgments

This work was supported by Thailand research fund (TRF; MRG5480190), KMITL research fund (KREF015420) and faculty of science KMITL.

#### References

- [1] T. Maiti, R. Guo, A.S. Bhalla, Enhanced electric field tunable dielectric properties of  $\text{BaZr}_x\text{Ti}_{1-x}\text{O}_3$  relaxor ferroelectrics, *Applied Physics Letters* 90 (2007) 182901–182903.
- [2] A. Dixit, S.B. Majumder, R.S. Katiyar, A.S. Bhalla, Dielectric and tunable properties of  $\text{BaZr}_x\text{Ti}_{1-x}\text{O}_3$  thin films, *Ferroelectrics Letters* 32 (2005) 131–137.
- [3] J. Xu, D. Zhou, W. Menesklou, E. Ivers-Tiffée, Ferroelectric relaxor behavior and microwave dielectric properties of  $\text{Ba}(\text{Zr}_{0.3}\text{Ti}_{0.7})\text{O}_3$  thin films grown by radio frequency magnetron sputtering, *Journal of Applied Physics* 106 (7) (2009) 07410.
- [4] P.S. Dobal, A. Dixit, R.S. Katiyar, Z. Yu, R. Guo, Micro-Raman scattering and dielectric investigations of phase transition behavior in the  $\text{BaTiO}_3$ – $\text{BaZrO}_3$  system, *Journal of Applied Physics* 89 (2001) 8085.
- [5] A. Dixit, S.B. Majumder, P.S. Dobal, R.S. Katiyar, A.S. Bhalla, Phase transition studies of sol-gel deposited barium zirconate titanate thin films, *Thin Solid Films* 447–448 (2004) 284–288.

13. Chakrabarti, H.S. Maiti, Chemical synthesis of barium zirconate titanate powder by an autocombustion technique, *Journal of Materials Chemistry* 6 (7) (1996) 1169–1173.
14. J. Binhayecniyi, P. Sukvisut, C. Thanachayanont, S. Mucnsit, Physical and electromechanical properties of barium zirconium titanate synthesized at low-sintering temperature, *Materials Letters* 4 (3) (2010) 305–308.
15. Y.W. Lee, S.-B. Cho, Preparation of  $BaZr_xTi_{1-x}O_3$  by the hydrothermal process from peroxy-precursors, *Journal of the European Ceramic Society* 25 (12) (2005) 2009–2012.
16. B. Reddy, K.P. Rao, M.S.R. Rao, Nanocrystalline barium zirconate titanate synthesized at low temperature by an aqueous co-precipitation technique, *Scripta Materialia* 57 (7) (2007) 591–594.
17. F. Boschini, A. Rulmont, R. Cloots, B. Vertruyen, Rapid synthesis of submicron crystalline barium zirconate  $BaZrO_3$  by precipitation in aqueous basic solution below 100 °C, *Journal of the European Ceramic Society* 29 (8) (2009) 1457–1462.
18. M. Gedanken, Using sonochemistry for the fabrication of nanomaterials, *Ultrasonics Sonochemistry* 11 (2) (2004) 47–55.
19. S. Suslick, G.J. Pricc, Applications of ultrasound to materials chemistry, *Annual Review of Materials Science* 29 (1999) 295–326.
- [13] K.-Y. Chen, Y.-W. Chen, Preparation of barium titanate ultrafine particles from rutile titania by a hydrothermal conversion, *Powder Technology* 141 (1–2) (2004) 69–74.
- [14] P. Pasierb, S. Komornicki, M. Rokita, M. Rkas, Structural properties of  $Li_2CO_3$ – $BaCO_3$  system derived from IR and Raman spectroscopy, *Journal of Molecular Structure* 596 (1–3) (2001) 151–156.
- [15] P.S. Dobal, A. Dixit, R.S. Katiyar, Z. Yu, R. Guo, A.S. Bhalla, Phase transition behavior of  $BaZr_xTi_{1-x}O_3$  ceramics, *Journal of Raman Spectroscopy* 32 (1) (2001) 69–71.
- [16] F. Maxim, P.M. Vilarinho, P. Ferreira, I.M. Rancay, I. Levin, Kinetic study of the static hydrothermal synthesis of  $BaTiO_3$  using titanate nanotubes precursors, *Crystal Growth & Design* 11 (8) (2008) 3358–3365.
- [17] F. Dang, K. Kato, H. Imai, S. Wada, H. Hancda, M. Kuwabara, A new effect of ultrasonication on the formation of  $BaTiO_3$  nanoparticles, *Ultrasonics Sonochemistry* 17 (2) (2010) 310–314.
- [18] F. Dang, K. Kato, H. Imai, S. Wada, H. Hancda, M. Kuwabara, Growth of  $BaTiO_3$  nanoparticles in ethanol–water mixture solvent under an ultrasound-assisted synthesis, *Chemical Engineering Journal* 170 (1) (2011) 333–337.



เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า  
ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้คัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

## Cu-Doped TiO<sub>2</sub> Nanopowders Synthesized by Sonochemical-assisted Process (Serbuk Nano Cu-terdop TiO<sub>2</sub> Disediakan Melalui Proses Sonokimia Terbantu)

NARONGDET WONGPISUTPAISAN\*, NARATIP VITTAYAKORN,  
ANUCHA RUANGPHANT & WISANU PECHARAPA

### ABSTRACT

*Cu-doped TiO<sub>2</sub> nanopowders were prepared by sonochemical-assisted process via a precursor solution of titanium isopropoxide, copper nitrate trihydrate and sodium hydroxide in the presence of polyvinyl alcohol in combination with calcinations process. The as-synthesized products were calcined at various temperatures ranging from 500-1000°C. The physical microstructures, morphologies and chemical bonding of as-calcined nanopowders were characterized by X-ray diffraction, scanning electron microscopy and Fourier transform infrared spectroscopy. It was noted that the crystallization, structure and size of the powders were strongly dependent on calcinations temperature. Their optical absorption properties were investigated and the results suggested that Cu dopant could significantly improve the optical absorption properties of TiO<sub>2</sub>.*

*Keywords: Cu-doped TiO<sub>2</sub>; nanopowders; sonochemical-assisted process*

### ABSTRAK

*Serbuk nano Cu-terdop TiO<sub>2</sub> telah disediakan melalui proses sonokimia terbantu melalui penggunaan larutan titanium isopropoksida, kuprum nitrat trihidrat dan natrium hidroksida dengan kehadiran polivinil alkohol berserta gabungan proses pemanasan. Produk yang tersintesis dipanaskan pada suhu yang berbeza, antara 500-1000°C. Mikrostruktur, morfologi dan ikatan kimia serbuk nano yang dipanaskan telah dicirikan menggunakan pembelauan sinar-X, mikroskop elektron imbasan dan spektroskopi transformasi Fourier inframerah. Penghabluran, struktur dan saiz serbuk sangat dapat meningkatkan sifat penyerapan optik TiO<sub>2</sub> secara signifikan.*

*Kata kunci: Cu-terdop TiO<sub>2</sub>; proses sonokimia terbantu; serbuk nano*

### INTRODUCTION

In the past few decades, TiO<sub>2</sub> has been recognized as one of the most widely used metal oxide semiconductors due to its exceptional properties such as wide bandgap (3.2 eV), strong ultraviolet absorptivity, good photocatalytic activity, high energy conversion efficiency, non-toxicity and long-term chemical stability (Jitputti et al. 2007; Wang et al. 2009). The wide applications of titanium oxide (TiO<sub>2</sub>) in the fields of photocatalysis, gas sensors, pigments, photovoltaic cells and semiconductors have made this material the focus of many interesting projects (Deng et al. 2011; Viana et al. 2010; Yu et al. 2011).

Owing it to the increasing interest in the application of nanosize TiO<sub>2</sub> in different fields, a large number of literatures on TiO<sub>2</sub> dealing with the synthesis, properties and applications of the different nanosize and structures TiO<sub>2</sub> crystalline forms have been reported. Low-dimensional TiO<sub>2</sub>-related nanomaterials could be synthesized by various methods including, electrospinning (Li & Xia 2003), hydrogen treatment (Yoo et al. 2004), anodic oxidation of a titanium sheet (Gong et al. 2001), hydrothermal process (Kasuga et al.

1999), co-precipitation process (Viana et al. 2010) and sonochemical process (Arami et al. 2001).

A sonochemical method has been proven as a versatile and promising technique for generating a variety of novel materials metal oxide. Recently, it has been reported that the fundamental properties of TiO<sub>2</sub> can be enhanced by many techniques such as doping with variety elements and composited with compatible materials. There are a number of publications reported on the synthesis and characterization of TiO<sub>2</sub> powders doped with various transition metals such as Fe, Ni and Cu (Karimipour et al. 2011; Kokil et al. 2011; You et al. 2009). To our best knowledge, the synthesis of Cu-doped TiO<sub>2</sub> via sonochemical process with post thermal treatment has not been available in the literatures.

In the present work, an attempt was carried out to synthesize Cu-doped TiO<sub>2</sub> nanopowders by sonochemical process via a precursor solution of titanium isopropoxide and copper nitrate trihydrate. The effects of calcination temperatures and different Cu dopant content on their physical properties and microstructure were investigated.

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับกรใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า

ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

## MATERIALS AND METHODS

Appropriate amounts of titanium (IV) isopropoxide ( $C_{12}H_{28}O_4Ti$ , Sigma-Aldrich), copper nitrate trihydrate ( $Cu(NO_3)_2 \cdot 3H_2O$ , Sigma-Aldrich) and sodium hydroxide anhydrous pellets (NaOH) in the presence of polyvinyl alcohol (PVA, Sigma-Aldrich) was used as starting precursor. The Cu doping concentration was varied from 0.1- 0.5 W%. NaOH was added drop-wise to solution until pH became 11-12. The sonication of solution was performed by a Sonics Model VCX 750 until the completely precipitated product was reached. After it was cooled down to room temperature, the precipitates were washed with deionized water and centrifuged at 5,000 rpm for 5 min. The powders were washed several times until it became neutral. Finally, the as-precipitated powders were dried at 100°C for 12 h and calcined at different temperature range of 500-1000°C for 2 h. The corresponding diagram of synthesis processes is schematically illustrated in Figure 1.

The powder X-ray diffraction (XRD) patterns of the samples were measured by PANalytical diffractometer (X'Pert PRO MPD model pw 3040/60) using Cu  $K_{\alpha}$  ( $\lambda = 0.154$  nm) irradiation at a scanning rate ( $2\theta$ ) of  $0.02^\circ s^{-1}$  and a  $2\theta$  range of  $10-60^\circ$  which operated at 40 kV and 30 mA. The morphology of the prepared samples was analyzed using scanning electron microscope (SEM, JEOLJSM-6510). Chemical bonding of the composites was characterized by Fourier transform infrared spectroscopy (FTIR) carried out in the range of  $400-4,000$   $cm^{-1}$  in the transmittance mode.

## RESULTS AND DISCUSSION

The XRD patterns of 2% Cu-doped  $TiO_2$  powders calcined at different temperatures for 2 h are shown in Figure 2. A noticeable diffraction peak positioned at  $2\theta = 25.5^\circ$ , which is observed on the spectra of as-synthesized products and the powders calcined at 500°C attribute to (101) orientation plane of anatase- $TiO_2$ . This result indicated that the as-synthesized powder in anatase phase of  $TiO_2$  can be obtained by single step sonochemical process. The possible mechanism for the formation of  $TiO_2$  by sonochemical process is proposed.

At the beginning, dissolved titanium isopropoxide in deionized water under sonication undergoes hydrolysis and condensation process to form hydrolyzed alcoxides, which have great amount of functional hydroxyl groups. Meanwhile, rapid collision driven by strong ultrasound energy can generate localized high temperature area, which can accelerate the condensation reactions of hydroxyl groups to produce the nucleation of fine spherical nanoparticles of  $TiO_2$  (Yu et al. 2009). As the calcinations temperature elevates to 600°C, the main anatase peak is not detected but new distinct peaks are observed due to rapid phase transformation of  $TiO_2$  at about 600°C (Xin et al. 2008). The XRD peak located at  $24.7^\circ$  is indexed to  $CuTiO_3$  phase (Truaistaru et al. 2011), meanwhile the observable peaks at  $44.6^\circ$  and  $48.9^\circ$  are assigned to R(210) and A(200), respectively. The other two broad peaks at about  $29.4^\circ$  and  $33.2^\circ$  could be originated from the metastable oxide of Cu and Ti. These features imply the existence of bi-crystalline structure of  $TiO_2$  and the compound oxide of Cu and Ti arises at this temperature.

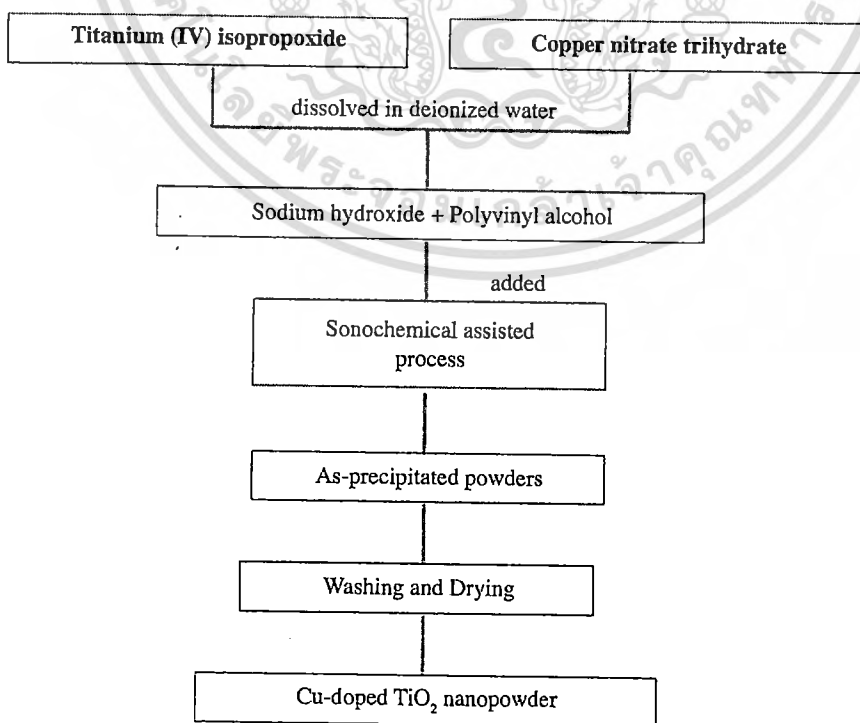


FIGURE 1. Flow chart of the sonochemical process

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนลิขสิทธิ์ของมหาวิทยาลัยเทคโนโลยีพระจอมเกล้าธนบุรี ไม่ควรนำเอกสารนี้ไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า  
ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

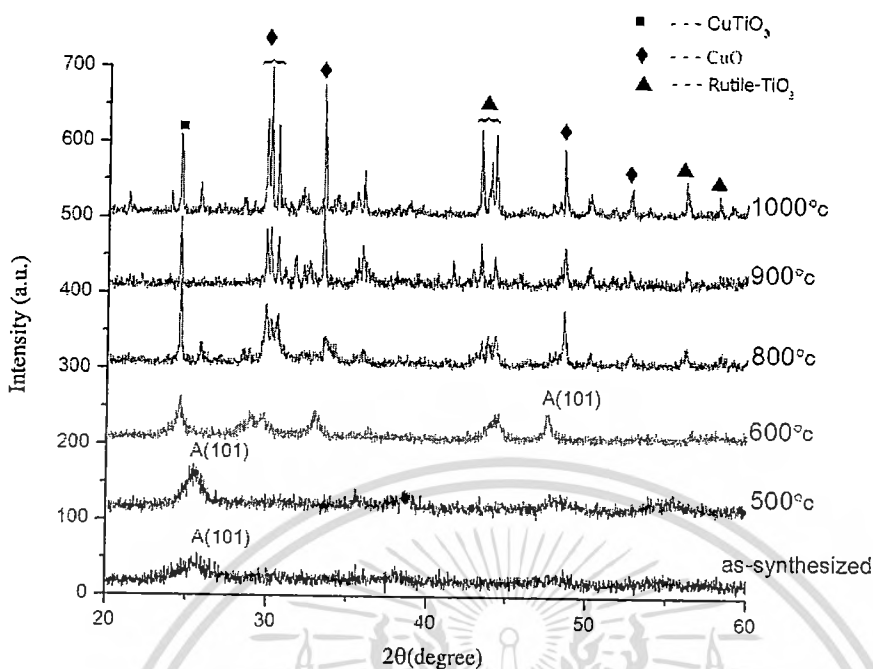


FIGURE 2. The XRD patterns of the 2% Cu-doped  $\text{TiO}_2$  calcined at different temperatures

As calcinations temperature increases from this point up to  $1000^\circ\text{C}$ , several prominent XRD patterns are detected. The characteristic peaks of  $\text{CuTiO}_3$ ,  $\text{CuO}$  (Wang et al. 2009) and rutile- $\text{TiO}_2$  are well indexed by solid square, solid diamond and solid triangle, respectively, showing that the formation of crystalline  $\text{CuO}$  can be obtained after calcinations at higher temperature of  $800\text{--}1000^\circ\text{C}$ . Besides, all indexed XRD peak intensities drastically increase with increasing calcinations temperature, reflecting the better crystallization of the oxide compounds with greater grain size. The average crystallite size of nanopowders can be calculated from the full-width at half maximum (FWHM) by well-known Scherrer's formula expressed as:

$$D = \frac{K\lambda}{\beta \cos \theta}, \quad (1)$$

where  $D$  is the grain size,  $K$  is the shape factor,  $\lambda$  is the X-ray wavelength of  $\text{Cu } K_\alpha$  ( $0.154 \text{ nm}$ ),  $\beta$  is the full-width at half maximum (FWHM) and  $\theta$  is the Bragg angle. The (101) peak is used for anatase as the temperature is below  $600^\circ\text{C}$ . Meanwhile, as the calcinations temperature is above  $600^\circ\text{C}$ , the strongest peak of  $\text{CuTiO}_3$  was used for the calculation. The temperature-dependent grain size of Cu-doped  $\text{TiO}_2$  synthesized by sonochemical-assisted route is illustrated in Figure 4.

By calculation, the smallest crystallite size of  $\sim 10 \text{ nm}$  was obtained from as-synthesized product via sonochemical process of titanium (IV) isopropoxide in the base solution of pH 10-12 and drying at  $100^\circ\text{C}$ . At higher calcinations temperatures, the crystallites became larger in size, which can be attributed to the thermally promoted crystallite growth. The size of the anatase crystallites increases from

10 to  $16.5 \text{ nm}$  when the temperature is raised to  $500^\circ\text{C}$ . As the temperature elevates from  $500\text{--}900^\circ\text{C}$ , the grain size of the powder greatly increases to  $\sim 180 \text{ nm}$  with increasing temperature and no further increment in grain size was noticed beyond  $900^\circ\text{C}$ . This critical feature may come from the better formation of  $\text{CuO}$  at this temperature range accompanying the increase in peak intensity of  $\text{CuO}$  at  $800\text{--}1000^\circ\text{C}$  that could quench the grain growth of  $\text{CuTiO}_3$  phase. The same manner of decreasing crystal grain size at elevated temperature is agreeable to previous research work conducted by González-Reyes et al (2010) who reported on the reduction in crystalline size of anatase- $\text{TiO}_2$  beyond  $700^\circ\text{C}$  due to phase transformation anatase-to-rutile. In this case, the  $\text{CuTiO}_3$  phase shows quite different behavior in which the formation of Cu-Ti oxide phase is somewhat larger than that of anatase phase of  $\text{TiO}_2$ . XRD patterns of Cu-doped  $\text{TiO}_2$  nanopowders with Cu doping contents of 2% and 3% prepared by sonochemical process and calcined at  $900^\circ\text{C}$  are represented in Figure 3. It can be seen that the characteristic peaks of  $\text{CuTiO}_3$  and  $\text{CuO}$  become stronger and more intense with increasing Cu content, suggesting that Cu dopant could promote the better formation of Cu-based oxides.

The SEM images of 2% Cu-doped  $\text{TiO}_2$  nanopowders calcined at different temperature are shown in Figure 5. It can be clearly seen that the microstructures of the powders are strongly affected by calcinations temperature. The image of as-synthesized powders as shown in Figure 5(a) is in irregular structure comprising small granular clusters. In temperature range of  $500\text{--}600^\circ\text{C}$ , the corresponding images disclose the agglomeration of the nanoparticles of the size less than  $50 \text{ nm}$ . These SEM results are in good

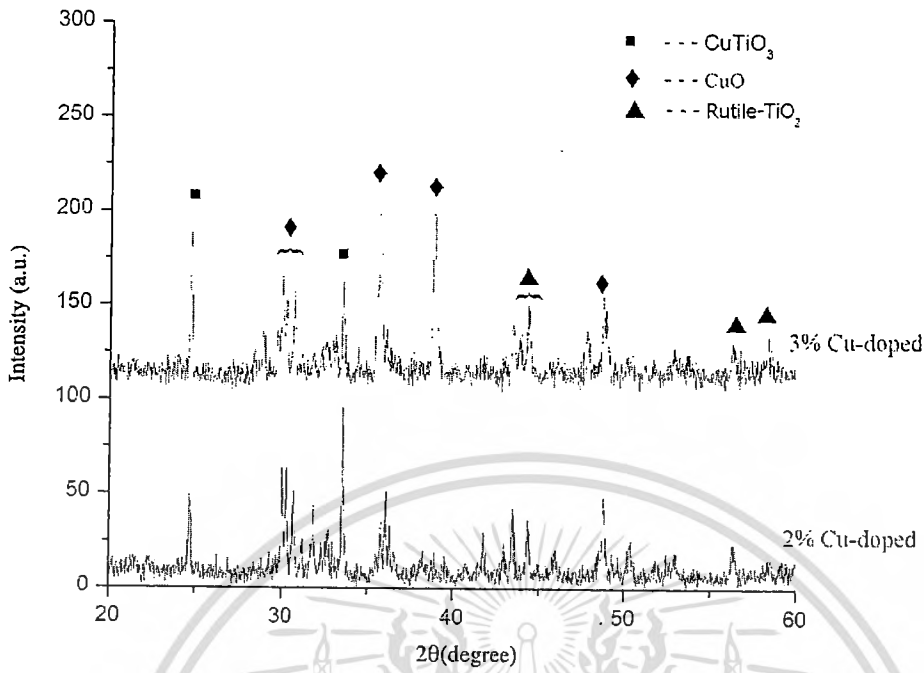


FIGURE 3. The XRD patterns of Cu-doped TiO<sub>2</sub> with different Cu contents calcined at 900°C

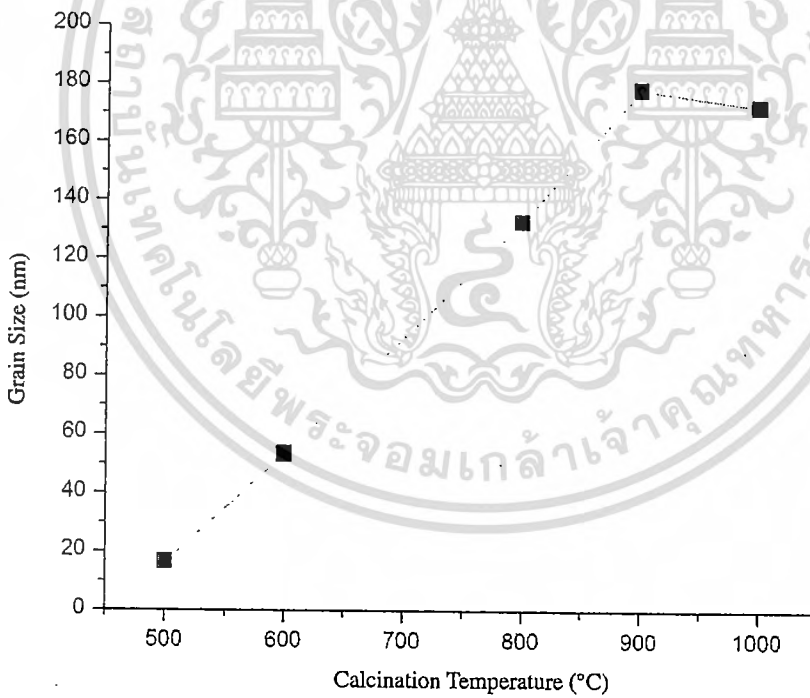


FIGURE 4. The grain size of Cu-doped TiO<sub>2</sub> synthesized by sonochemical-assisted process

agreement with the results interpreted from XRD patterns. As temperature ascends to 800°C, the microstructure of the powders as seen in Figure 5(d) dramatically change and transforms to uniform rectangle rod-like structures with average length greater than 500 nm. Further increasing temperature results to the bigger size of rod-like structure and the formation of platelet shape structure as the

temperature elevates to 1000°C. The SEM results of the samples calcined at high temperature coincidentally affirm the phase transformation of Cu-TiO<sub>2</sub>, which is in good agreement to XRD results.

FT-IR measurements of as-prepared powders, powders calcined at 600°C and 1000°C were carried out in the range of 400- 4000 cm<sup>-1</sup> and the corresponding results are

เอ็กซ์เรย์เป็นเอ็กซ์เรย์ที่ส่งผ่านวัสดุหรือเป็นการแข่งขันเพื่อให้เกิดการเกิดใหม่ เมื่ออยู่ใต้เห็นเป็นอิมพัลส์ที่เป็นการค้า  
ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้คัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

shown in Figure 6. The chemical bonding of the powders was scrutinized by correlating the developed peaks in the spectrum to the vibration or stretching of various functional groups. The broad band situated at  $3400\text{ cm}^{-1}$  and  $1600\text{ cm}^{-1}$ , which are observable in as-prepared powders, are attributed to the stretching and bending vibration of O-H group due to absorbed water molecules, respectively (Li et al. 2005). These two bands are not detected on the spectra of calcined powders due to dehydration during calcinations. The absorption band at  $1380\text{ cm}^{-1}$ , that is attributed to the existence of nitrate group can only be observed in as-synthesized sample, suggesting the complete removal of this functional group can be obtained after calcinations process. For the samples calcined at certain temperature, the appearance of new bands below  $1000\text{ cm}^{-1}$  are observed.

These bands are associated to the stretching mode of Cu-O and Ti-O (Wang et al. 2009; Yan et al. 2004).

Figure 7 shows the absorption spectra in the wavelength range of 200-700 nm of as-prepared Cu-doped  $\text{TiO}_2$  powders and the powders calcined at  $500^\circ\text{C}$  and  $700^\circ\text{C}$  for 2 h. It can be seen that the enhancement in optical absorption was indicated after the calcinations at high temperature. The strong absorption spectra in range of 200-300 nm with corresponding photon energy of 3.2 eV is due to typical bandgap of  $\text{TiO}_2$ . Comparing to as-synthesized sample, the enhancement of absorption spectra in UV and the significant increase of red-shift toward the visible range from 300-700 nm occurred in the raising of temperature at  $500^\circ\text{C}$  and  $700^\circ\text{C}$  because of the coverage of CuO spectra in UV and visible region (Colon et al. 2006).

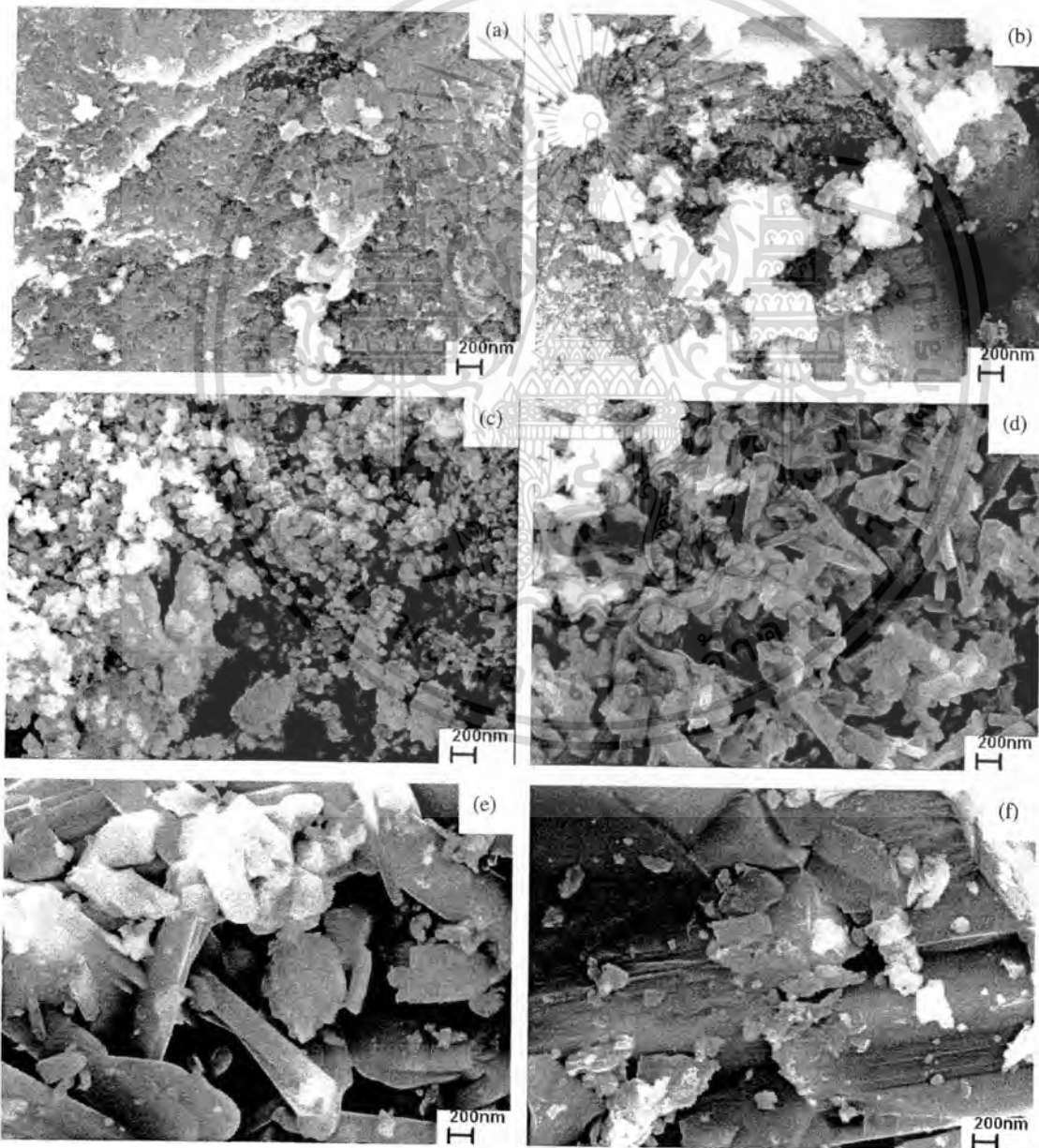


FIGURE 5. SEM images of (a) as-prepared Cu-doped  $\text{TiO}_2$ , calcined at (b)  $500^\circ\text{C}$ ,

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวน (c)  $600^\circ\text{C}$ , (d)  $800^\circ\text{C}$ , (e)  $900^\circ\text{C}$  and (f)  $1000^\circ\text{C}$  ไมออนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า  
ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

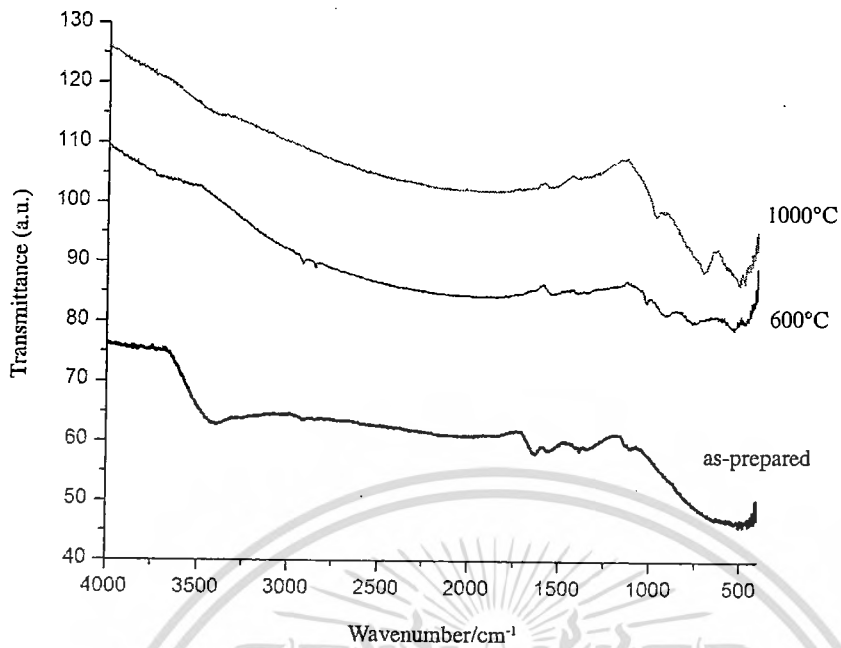


FIGURE 6. The FTIR spectra of the 2% Cu-doped TiO<sub>2</sub> calcined at different temperatures

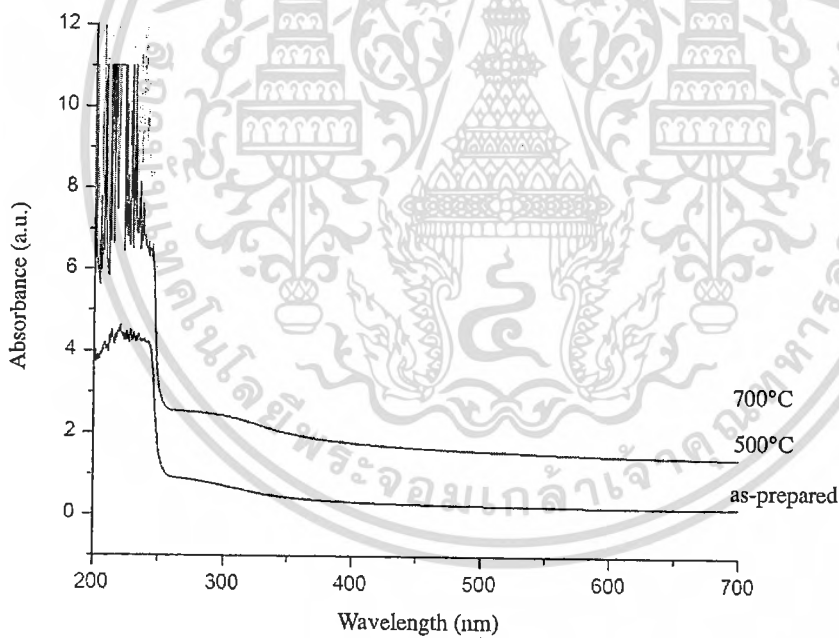


FIGURE 7. The absorption spectra of the 2% Cu-doped TiO<sub>2</sub> calcined at different temperatures

This result implies that the incorporation of Cu additive can effectively enhance the visible response of TiO<sub>2</sub>.

CONCLUSION

In summary, Cu-doped TiO<sub>2</sub> nanopowders were prepared by sonochemical-assisted and calcinations process in temperature range of 500-1000°C. The characterizations of the powders were conducted and the results revealed that as-synthesized powders has an anatase phase of TiO<sub>2</sub>. It was

further acknowledged that the calcinations temperature and the incorporation of Cu dopant have strong influence on physical and optical properties of the powders. The obvious transformation of anatase to rutile phase and the existence of Cu-based oxide were initiated at around 600°C. Further increasing temperature can significantly ameliorate the crystallinity and grain size of all oxide compounds. Their optical absorption results suggested that Cu dopant could significantly improve the optical absorption properties of TiO<sub>2</sub>.

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนลิขสิทธิ์ไว้เพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า  
 ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

## ACKNOWLEDGEMENTS

This work has been partially supported by the National Nanotechnology Center (NANOTEC), NSTDA, Ministry of Science and Technology, Thailand, through its program of Center of Excellence Network. Authors gratefully acknowledge the support from College of Nanotechnology, King Mongkut's Institute of Technology Ladkrabang (KMIL) and Thai Microelectronics Center (TMEC). This work was financially supported by KMIL research fund.

## REFERENCES

- Arami, H., Mazloumi, M., Khalifehzadeh, R. & Sadrmezhad, S.K. 2001. Sonochemical preparation of TiO<sub>2</sub> nanoparticles. *Materials Letters* 61: 4559-4561.
- Colon, G., Maicu, M., Hidalgo, M.C. & Navio, J.A. 2006. Cup-doped TiO<sub>2</sub> system with improved photocatalytic activity. *Applied Catalysis B: Environmental* 67: 41-51.
- Deng, C., Hu, H., Ge, X., Han, C., Zhao, D. & Shao, G. 2011. One-pot sonochemical fabrication of hierarchical hollow CuO submicrospheres. *Ultrasonics Sonochemistry* 18: 932-937.
- Gong, D., Grimes, C.A., Varghese, O.K., Hu, W.C., Singh, R.S., Chen, Z. & Dickey, E.C. 2001. Titanium oxide nanotube arrays prepared by anodic oxidation. *Journal of Materials Research* 16: 3331-3334.
- Gonzalez-Reyes, L., Hernandez-Perez, I., Diaz-Barriga Arceo, L., Dorantes-Rosales, H., Arce-Estrada, E., Suarez-Parra, R. & Cruz-Rivera, J.J. 2010. Temperature effects during Ostwald ripening on structural and bandgap properties of TiO<sub>2</sub> nanoparticles prepared by sonochemical synthesis. *Materials Science and Engineering B* 175: 9-13.
- Jitputti, J., Pavasupree, S., Suzuki, Y. & Yoshikawa, S. 2007. Synthesis and photocatalytic activity for water-splitting reaction of nanocrystalline mesoporous Titania prepared by hydrothermal method. *Journal of Solid State Chemistry* 180: 1743-1749.
- Karimipour, M., Wikberg, J.M., Kapaklis, V., Shahtahmasebi, N., Abad, M.R.R., Yeganeh, M., Bagheri-Mohagheghi, M.M. & Svedlindh, P. 2011. Nanoparticles of Ni/ NiO embedded in TiO<sub>2</sub> synthesized by the complex-polymer sol-gel method. *Physica Scripta* 84: 1-5.
- Kasuga, T., Hiramatsu, M., Hoson, A., Sekino, T. & Niihara, K. 1999. Titania nanotubes prepared by chemical processing. *Advanced Materials* 11(15): 1307-1311.
- Kokil, P., Senthilkumar, V. & Nazeer, K.P. 2011. Preparation and photo catalytic activity of Fe<sup>3+</sup> doped TiO<sub>2</sub> nanoparticles. *Archives of Physics Research* 2(1): 246-253.
- Li, D. & Xia, Y. 2003. Fabrication of Titania nanofibers by electrospinning. *Nano Letters* 3(4): 555-560.
- Li, Z., Hou, B., Xu, Y., Wu, D., Sun, Y., Hu, W. & Deng, F. 2005. Comparative study of sol-gel-hydrothermal and sol-gel synthesis of Titania-Silica composite nanoparticles. *Journal of Solid State Chemistry* 178(5): 1395-1405.
- Truaistaru, G.A., Covaliu, C.I., Opear, O., Matei, V., Cursaru, D.L., Jitaru, I. & Matel, D. 2011. MTiO<sub>3</sub> (M=Cu,Ni) as catalysts in toluene oxidation. *Revista De Chimie* 62(8): 773-776.
- Viana, M.M., Soares, V.F. & Mohallem, N.D.S. 2010. Synthesis and characterization of TiO<sub>2</sub> nanoparticles. *Ceramics International* 36: 2047-2053.
- Wang, D., Zhang, J., Luo, Q., Li, X., Duan, Y. & An, J. 2009. Characterization and photocatalytic activity of poly (3-hexylthiophene)-modified TiO<sub>2</sub> for degradation of methyl orange under visible light. *Journal of Hazardous Materials* 169: 546-550.
- Wang, S., Xu, H., Qian, L., Jia, X., Wang, J., Liu, Y. & Tang, W. 2009. CTAB-assisted synthesis and photocatalytic property of CuO hollow microspheres. *Journal Solid State Chemistry* 182: 1088-1093.
- Xin, B., Wang, P., Ding, D., Liu, J., Ren, Z. & Fu, H. 2008. Effect of surface species in Cu-TiO<sub>2</sub> Photocatalytic activity. *Applied Surface Science* 254: 2569-2574.
- Yan, X., He, J., Evans, D.G., Zhu, Y. & Duan, X. 2004. Preparation characterization and photocatalytic activity of TiO<sub>2</sub> formed from a mesoporous precursor. *Journal of Porous Materials* 11(3): 131-139.
- Yoo, S., Akbar, S.A. & Sandhage, K.H. 2004. Nanocarving of blank Titania crystals into oriented arrays of single-crystal nanofiber via reaction with hydrogen-bearing gas. *Advanced Materials* 16: 260-264.
- You, M., Kim, T.G. & Sung, Y.M. 2009. Synthesis of Cup-doped TiO<sub>2</sub> nanorods with various aspect ratios and dopant concentrations. *Crystal Growth & Design* 10(2): 983-987.
- Yu, C., Yu, J.C. & Chan, M. 2009. Sonochemical fabrication of mesoporous titanium dioxide microspheres. *Journal of Solid State Chemistry* 182: 1061-1069.
- Yu, J., Hai, Y. & Jaroniec, M. 2011. Photocatalytic hydrogen production over CuO- modified Titania. *Journal of Colloid and Interface Science* 357: 223-228.

Narongdet Wongpisutpaisan\*, Naratip Vittayakorn & Wisanu Pecharapa  
College of Nanotechnology  
King Mongkut's Institute of Technology Ladkrabang  
Chalongkrung Rd., Ladkrabang  
Bangkok 10520  
Thailand

Naratip Vittayakorn  
Department of Chemistry  
Faculty of Science  
King Mongkut's Institute of Technology Ladkrabang  
Chalongkrung Rd., Ladkrabang  
Bangkok, 10520  
Thailand

Anucha Ruangphanit  
Thai Microelectronics Center  
Wangtakien District, Amphur Muang  
Chachoengsao, 24000  
Thailand

Wisanu Pecharapa  
ThEP Center, CHE  
328 Si Ayutthaya Rd.  
Bangkok 10400  
Thailand

\*Corresponding author; email: narongdet.wo@gmail.com

Received: 7 January 2012

Accepted: 21 May 2012

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนลิขสิทธิ์การใช้งานเพื่อการศึกษเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า  
ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้



# Physical properties of V-doped TiO<sub>2</sub> nanoparticles synthesized by sonochemical-assisted process

C. Kahattha<sup>a,b</sup>, N. Wongpisutpaisan<sup>a</sup>, N. Vittayakorn<sup>a,b,c</sup>, W. Pecharapa<sup>a,b,\*</sup>

<sup>a</sup>College of Nanotechnology, King Mongkut's Institute of Technology Ladkrabang (KMITL), Bangkok 10520, Thailand

<sup>b</sup>Thailand and Center of Excellence in Physics (ThEP Center), CHE, 328 Siayuthtaya RD, Bangkok 10400, Thailand

<sup>c</sup>Department of Chemistry, King Mongkut's Institute of Technology Ladkrabang (KMITL), Bangkok 10520, Thailand

Available online 22 October 2012

## Abstract

V-doped TiO<sub>2</sub> nanoparticles were synthesized by sonochemical process using titanium isopropoxide as a titanium source, vanadyl acetylacetonate as a dopant source. Sonication was conducted using sonic horn operated at 20 kHz for 20 min until the completely precipitated product was reached. The as-synthesized precipitates with various vanadium dopant (1–5 mol %) were calcined at 500–700 °C for 4 h. The relevant physical properties of the nanoparticles were characterized by X-ray diffraction (XRD), Raman spectroscopy, X-ray photoelectron spectroscopy (XPS), scanning electron microscope (SEM) and transmission electron microscope (TEM). The anatase phase TiO<sub>2</sub> nanoparticles can be synthesized by sonochemical process. Post calcinations process results in the anatase-to-rutile phase transformation and the enhancement in crystallinity with increasing temperature. The results also indicate good incorporation of V ions in TiO<sub>2</sub> lattices and significant effect of V dopant on alternation of interplanar spacing of TiO<sub>2</sub>. © 2012 Elsevier Ltd and Techna Group S.r.l. All rights reserved.

**Keywords:** A. Powders; Chemical preparation; B. Microstructure-final; D. TiO<sub>2</sub>

## Introduction

In recent years, titanium dioxide (TiO<sub>2</sub>) has attracted considerable interest due to their promising applications in many areas such as smart window, buffer layer in dye-sensitized solar cell, self-cleaning materials, UV-detector, photodegradation and gas sensor. Due to the limitation of properties such as rather high recombination of photo-generated electron-hole pairs, weak absorption in the visible region and weak magnetic property, the findings in this study examining doping with various elements such as N, Cu, Ag and Pd could indicate a promising method to solve these problems [1]. Among transition metal ions, vanadium (V) is an attractive potential candidate as an active additive into TiO<sub>2</sub> due to the close ionic radius between these two elements. Recently, there have been a number of research works focusing on effective techniques

for synthesizing TiO<sub>2</sub> such as hydrothermal process [2], flame spray pyrolysis [3], co-precipitation process [4] and sonochemical process [5]. Among these techniques, the sonochemical process is well suited for the synthesis of these materials because of its simplicity, low equipment cost, ease of synthesis and doping. To our best knowledge, the synthesis of V-doped TiO<sub>2</sub> via sonochemical process in combination with post thermal calcinations has is not available in the literatures.

In this work, we report on the simple synthesis of V-doped TiO<sub>2</sub> nanoparticles by sonochemical precipitation process. The effect of vanadium content and the calcinations temperature on crucial physical properties of as-prepared products were thoroughly scrutinized.

## 2. Experimental and method

V-doped TiO<sub>2</sub> with various vanadium contents were synthesized by sonochemical-assisted process. Titanium isopropoxide [Ti(C<sub>6</sub>H<sub>14</sub>O<sub>2</sub>)<sub>2</sub>] and vanadylacetylacetonate [VO(C<sub>5</sub>H<sub>8</sub>O<sub>2</sub>)<sub>2</sub>] were used as starting source materials for Ti and V, respectively. All chemicals were purchased from

\*Corresponding author at: College of Nanotechnology, King Mongkut's Institute of Technology Ladkrabang (KMITL), Bangkok 10520, Thailand. +66 81 6116884.

E-mail address: [kpcwisan@gmail.com](mailto:kpcwisan@gmail.com) (W. Pecharapa).

na Aldrich. In the synthesis process, certain doping amount of vanadylacetylacetonate was dissolved into a certain amount of titanium isopropoxide and stirred at room temperature for 24 h until a transparent pale yellow solution was obtained. The V doping concentration varied from 1–5 mol %. 10 mL of the stocked solution and 150 mL of deionized water was filled into the chamber and then the mixed liquid was irradiated with high intensity ultrasound (650 W 20 kHz) by a Sonics Model W-750 at room temperature in ambient air for 20 min until the completely precipitated product was reached. After cooling down to room temperature, the resulting precipitates were washed with deionized water and ethanol and centrifuged at 5000 rpm for 5 min. After that the dried precipitates were calcined at different temperatures from 500–1000 °C for 4 h. The crystal structure and phase transformation of the samples were investigated by X-ray diffraction with a monochromatic source of Cu K $\alpha$  radiation (0.15405 nm). Raman spectroscopy (Thermo Scientific Renishaw Raman Microscope with 532 nm DPSS laser) was employed to verify the substitution of the Ti sites with V in the TiO $_2$  lattice. X-ray photoelectron spectroscopy (AXIS Ultra DLD with dual anode Mg and Al K $\alpha$  X-ray source) was applied to verify the chemical states of Ti and V. Their morphologies were monitored with JEOL JSM-6340 F scanning emission scanning electron microscope with an accelerating voltage of 5.0 kV. Transmission electron microscopy images and selected area electron diffraction (SAED) patterns were taken with TECNAI G2 20 transmission electron microscope, using an accelerating voltage of 200 kV.

## Results and discussion

Fig. 1(a) shows the XRD patterns of the 5 mol% V-doped TiO $_2$  powders calcined at different temperatures from 500–1000 °C in air for 4 h. Noticeable diffraction peaks positioned at  $2\theta = 25.29^\circ, 37.82^\circ, 48.07^\circ, 53.99^\circ$  and  $55.12^\circ$  which are indexed on the spectra of as-sonochemically-synthesized anatase and doped sample calcined at 500 °C was attributed to (101), (004), (200), (105) and (211) orientation plane of anatase-TiO $_2$  [JCPDS89-4921]. This result indicates that the as-sonochemically-synthesized powder in anatase phase of TiO $_2$  was obtained by single-step sonochemical process without calcination [6]. Plausible formation mechanism of TiO $_2$  nanoparticles initiated by the sonochemical process is suggested. During sonication, dissolved titanium isopropoxide in deionized water can undergo hydrolysis and condensation process to form hydrolyzed alcoxides, which have numerous amount of functional hydroxyl groups. Simultaneously, rapid collision driven by intense ultrasound energy can sufficiently create a localized high temperature region, which is able to initiate the condensation reactions of hydroxyl groups to promote the nucleation of fine TiO $_2$  nanoparticles. When the calcination temperature elevated to 600 °C, the mixture of the anatase and rutile phase were observed with anatase phase being predominant and completely transformed

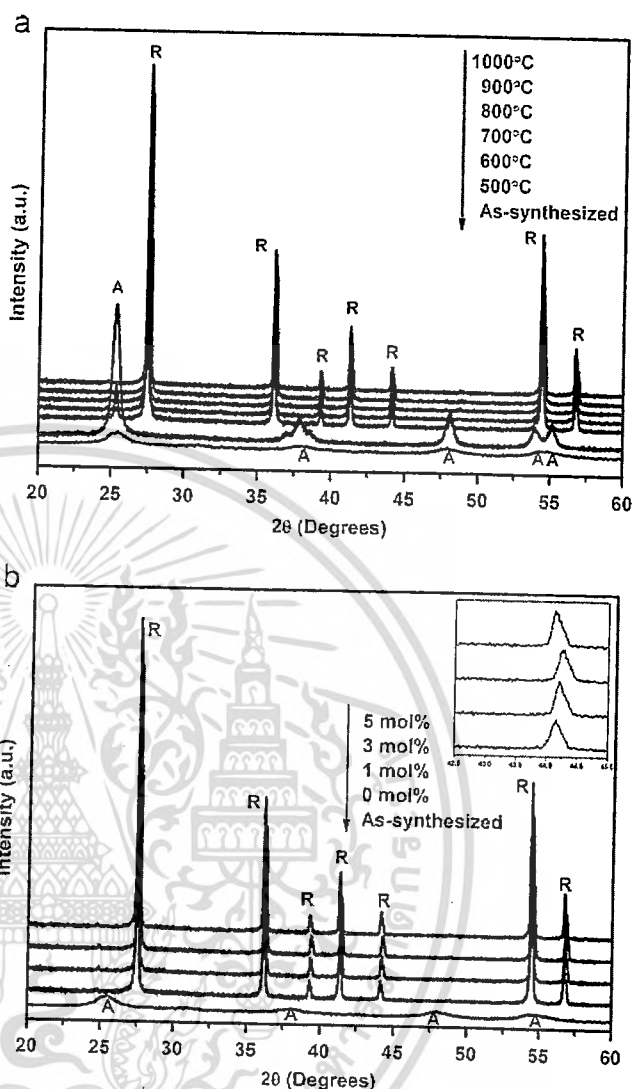


Fig. 1. XRD patterns of the V-doped TiO $_2$  nanoparticles synthesized by sonochemical process with different (a) calcination temperatures and (b) vanadium doping contents.

to rutile phase as the temperature was over 600 °C. These results indicate that the phase transformation between anatase and rutile phase is activated at calcinations temperature higher than 500 °C. Fig. 1(b) exhibits the XRD patterns of the V-doped TiO $_2$  with different V doping contents. As observed in all doped samples, the intense and sharp diffraction peaks situated at  $2\theta = 27.49^\circ, 36.12^\circ, 39.26^\circ, 41.29^\circ, 44.12^\circ, 54.40^\circ$  and  $56.73^\circ$  are assigned to (110), (101), (200), (111), (210), (211) and (220) plane of rutile phase [JCPDS89-4920]. No characteristic peaks ascribed to vanadium oxides (such as V $_2$ O $_5$  or VO $_2$ ) were detected, indicating that the V ions can suitably be doped into TiO $_2$  lattice [7]. In addition, the significant shifts of peak positions to higher angle are observed (an inset of Fig.1(b)) as V doping content increases up to 3 mol% thereafter shifts back to lower angle, indicating the alternation of *d*-spacing of TiO $_2$  with specific V doping content. The interplanar spacing (*d*-spacing) and crystallite size of the V-doped TiO $_2$  could be determined by Bragg's law and

the Scherrer equation as shown in Table 1. This alternation in spacing may be attributed to the proper replacement of smaller ionic radius of  $V^{4+}$  (0.72 Å) at specific content on some of  $Ti^{4+}$  (0.75 Å) sites leading to the noticeable spacing shrinkage in  $TiO_2$  [8].

Raman spectra of the samples prepared at different calcination temperatures and with different V doping contents are illustrated in Fig. 2(a) and (b), respectively. In Fig. 2(a), for the sample calcined at 500 °C for 4 h, the characteristic peaks at around 399, 516 and 639  $cm^{-1}$  are attributed to  $B_{1g}$ ,  $A_{1g}$  and  $E_g$  mode of anatase phase, respectively [9]. The rutile phase peaks obtained as the calcinations temperature ascended to 700 °C or even higher, the characteristic peaks of rutile phase 235, 447 and 612  $cm^{-1}$  ascribed to two-phonon scattering,

$E_g$  and  $A_{1g}$  mode of rutile phase are clearly noticed [9]. These results are in harmony with the results revealed by XRD spectra. Fig. 2(b) displays the Raman scattering of the V-doped  $TiO_2$  with different V doping contents and calcined at 1000 °C for 4 h. All results indicate the scattering peaks around 235, 447 and 612  $cm^{-1}$  corresponded to the characteristic peaks of rutile phase and the intensities of all characteristic peaks decrease with increasing doping content. Furthermore, the scattering peaks associated to the V–O compounds were undetectable. These results also imply the suitable doping of vanadium into rutile  $TiO_2$  [10], that is well agreeable to the presumption from XRD results.

Additionally, the chemical composition of V-doped  $TiO_2$  nanoparticle was analyzed by XPS as shown in Fig. 3. The peaks appearing at 458.7 and 464.3 eV are associated with  $Ti^{4+} 2p^{3/2}$  and  $Ti^{4+} 2p^{1/2}$ , respectively [11]. It is an indication of the existence of  $Ti^{4+}$  ions in the sample. For V-doped  $TiO_2$ , The peak positions of Ti 2p slightly shift to high binding energies, suggesting that V ions are incorporated into  $TiO_2$  lattice [12]. In Fig. 3(b), the peaks appearing at binding energies of 517.2 eV could be ascribed to  $V^{4+} 2p^{3/2}$  [7]. It is confirmed that the  $V^{4+}$  ions exist in the V-doped  $TiO_2$  but the vanishment of V 2p<sup>1/2</sup> binding energy is due to the low level of V doping [7]. This result strongly confirmed that the  $V^{4+}$  were appropriately incorporated into  $TiO_2$  lattice and substituted to  $Ti^{4+}$  site due to its close ionic radius ( $Ti^{4+}=0.75$  Å and  $V^{4+}=0.72$  Å) [8].

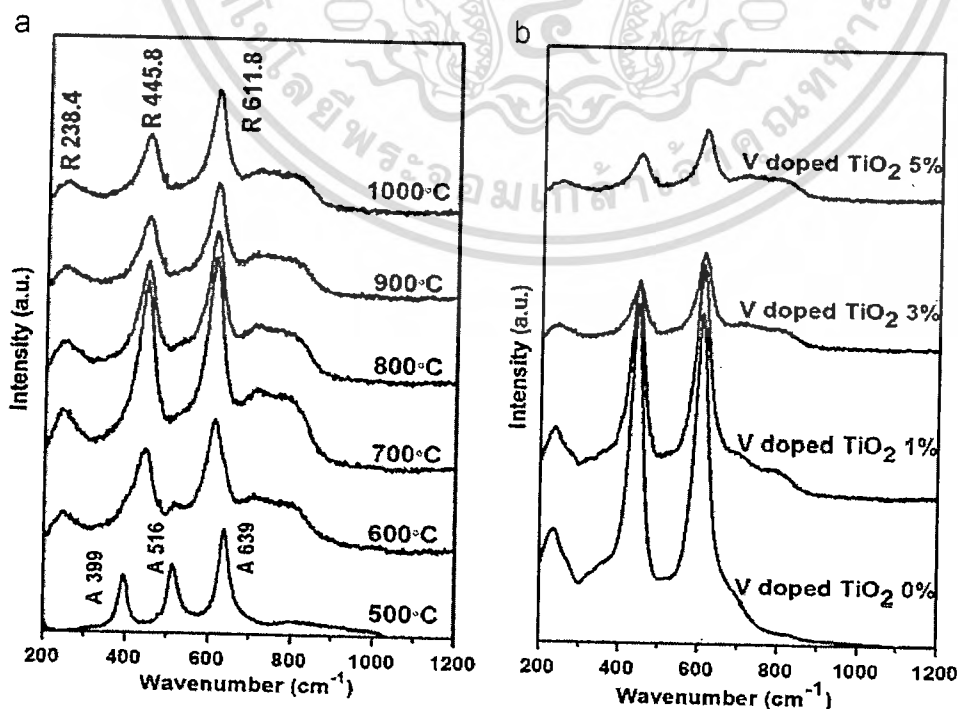
The SEM images exhibiting the morphologies of 5 mol% V-doped  $TiO_2$  calcined at different temperatures are demonstrated in Fig. 4. The SEM images disclose that the precipitate powders from sonochemical process are

Table 1  
Characteristics of V-doped  $TiO_2$  with different condition

Doping contents (mol%)	Temperature (°C)	d-spacing (Å)	Crystallite size (nm)
	1000	3.24 <sup>R</sup>	51.57 <sup>R</sup>
	1000	3.23 <sup>R</sup>	67.31 <sup>R</sup>
	1000	3.22 <sup>R</sup>	57.35 <sup>R</sup>
	1000	3.24 <sup>R</sup>	67.25 <sup>R</sup>
	500	3.51 <sup>A</sup>	15.81 <sup>A</sup>
	600	3.24 <sup>R</sup>	46.88 <sup>R</sup>
	700	3.24 <sup>R</sup>	57.27 <sup>R</sup>
	800	3.24 <sup>R</sup>	61.87 <sup>R</sup>
	900	3.23 <sup>R</sup>	61.92 <sup>R</sup>

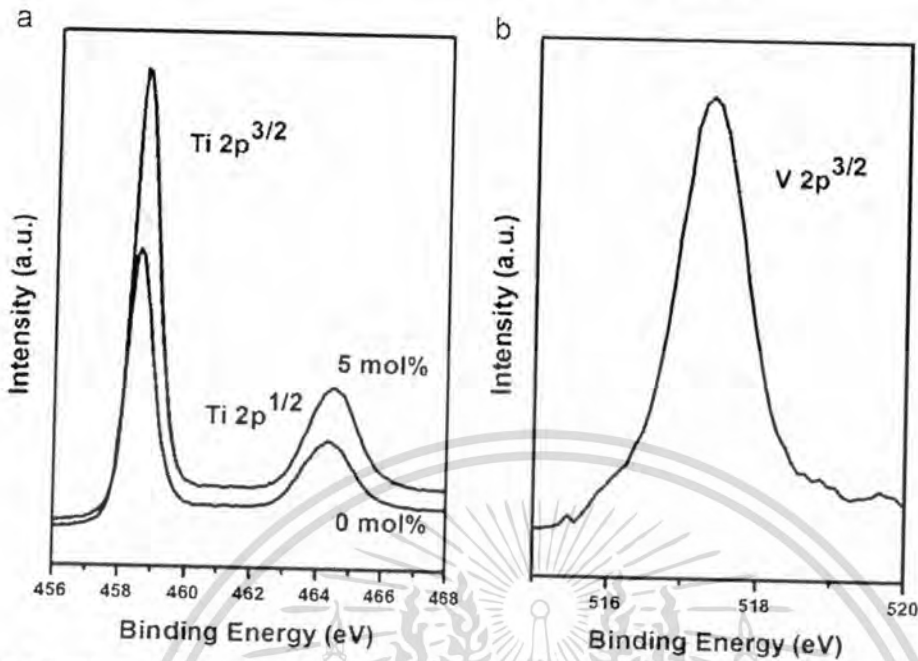
<sup>R</sup> Calculated from (101) orientation plane of anatase.

<sup>A</sup> Calculated from (110) orientation plane of rutile.

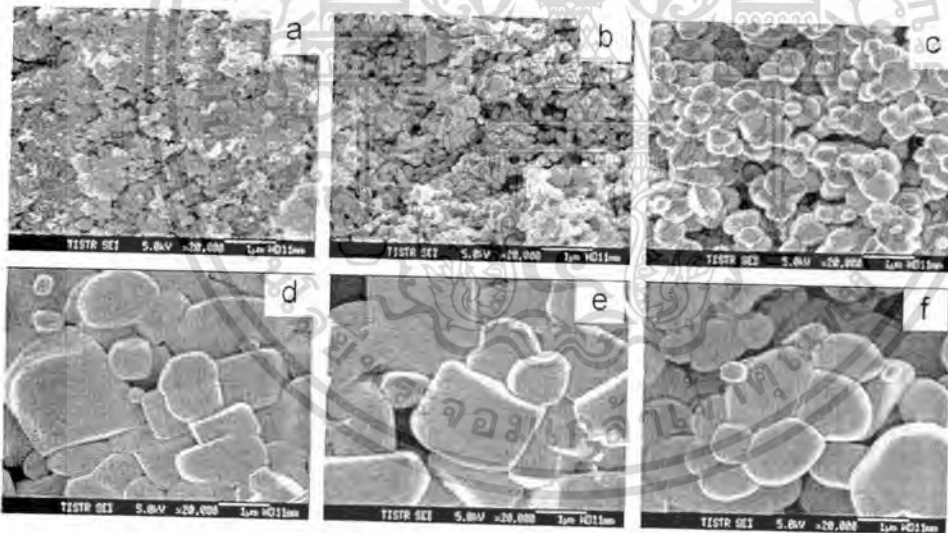


2. Raman spectra of the V-doped  $TiO_2$  nanoparticles synthesized by sonochemical process (a) at different calcination temperatures and (b) with different V doping contents (calcined at 1000 °C for 4 h).

ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้



XPS spectra of the V-doped TiO<sub>2</sub> 5 mol% calcined at 1000 °C for 4 h synthesized by sonochemical process in (a) the Ti 2p regime and (b) the V 2p regime.



SEM images of 5 mol% V-doped TiO<sub>2</sub> synthesized by sonochemical process and calcined at (a) 500 °C, (b) 600 °C, (c) 700 °C, (d) 800 °C, (e) 900 °C and (f) 1000 °C.

gated from nanosize to microsize after calcina-  
 temperature elevates from 500 °C to 1000 °C. High  
 resolution and Selected Area Electron Diffraction  
 (SAED) mode of undoped and 5 mol% V-doped TiO<sub>2</sub>  
 articles are shown in Fig. 5. The results reveal that  
 the samples consist of interplanar spacing along the  
 c-direction of 3.27 Å and 3.25 Å for undoped and  
 V-doped TiO<sub>2</sub>, respectively. The TEM results revealing the  
 decrease of interplanar spacing of TiO<sub>2</sub> due to V dopant is  
 in accordance with the values calculated from XRD  
 results.

#### 4. Conclusions

In summary, V-doped TiO<sub>2</sub> nanoparticles were success-  
 fully synthesized by sonochemical-assisted process in  
 combination with calcinations process in temperature  
 range of 500–1000 °C. The XRD result disclosed that as-  
 synthesized powder has an anatase phase of TiO<sub>2</sub>. It was  
 further notified that the calcinations temperature and the  
 incorporation of V dopant have significant influence on  
 physical properties of the powders. XRD and Raman  
 spectra showed that the transformation of anatase to rutile

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานที่ถูกต้องเท่านั้น. ไม่อนุญาตให้เผยแพร่โดยไม่ได้รับอนุญาต  
 ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

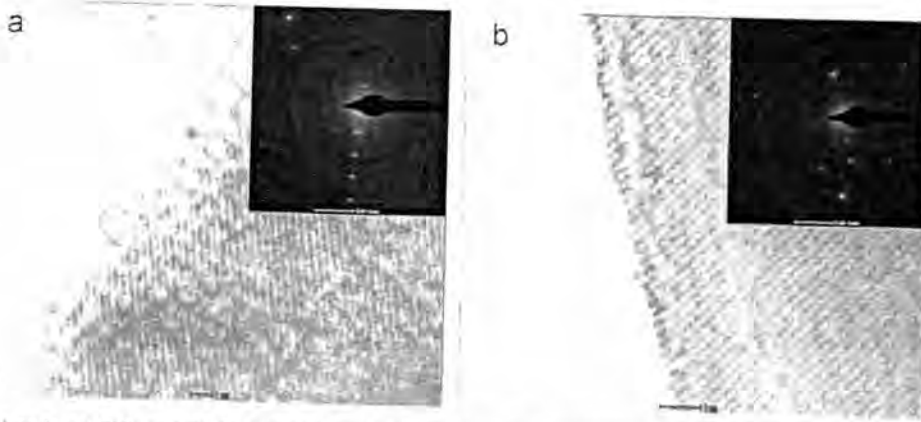


Fig. 5. TEM images of (a) undoped  $\text{TiO}_2$  and (b) 5 mol% V-doped  $\text{TiO}_2$  synthesized by sonochemical process and calcined at  $1000^\circ\text{C}$  for 4 h (scale bar is 2 nm; the inset images are SEAD mode).

ase was activated after the calcinations was over  $500^\circ\text{C}$ . The amelioration in crystallinity was achieved with increasing calcinations temperature accompanying XRD and SEM results. XPS results revealed the existence of V incorporated into the  $\text{TiO}_2$  lattice due to the close ionic radius between  $\text{V}^{4+}$  and  $\text{Ti}^{4+}$ . Noticeable interplanar spacing alternation was observed as the V doping content increased.

#### Acknowledgments

This work has partially been supported by the National Nanotechnology Center (NANOTEC), NSTDA, Ministry of Science and Technology, Thailand, through its program Center of Excellence Network and was financially supported by KMITL research fund. Authors would like to thank Energy Policy and Planning Office, Ministry of Energy, Thailand, for research funding support.

#### References

[1] K.S. Rane, R. Mhalsiker, S. Yin, T. Sato, K. Cho, E. Dunbar, P. Biswas, Visible light-sensitive yellow  $\text{TiO}_2\cdot x\text{N}_x$  and Fe-N co-doped  $\text{Ti}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_{2-x}\text{N}_x$  anatase photocatalysts, *Journal of Solid State Chemistry* 179 (2006) 3033–3044.  
 [2] S.S. Mali, P.S. Shinde, C.A. Betty, P.N. Bhosale, W.J. Lee, P.S. Patil, Nanocoral architecture of  $\text{TiO}_2$  by hydrothermal process: synthesis and characterization, *Applied Surface Science* 257 (2011) 9737–9746.  
 [3] K.K. Akurati, A. Vital, J.-P. Dellemann, K. Michalow, T. Graule, D. Ferri, A. Baiker, Flame-made  $\text{WO}_3/\text{TiO}_2$  nanoparticles: relation between surface acidity, structure and photocatalytic activity, *Applied Catalysis B-Environmental* 79 (2008) 53–62.

[4] R. Zanella, S. Giorgio, C.H. Shin, C.R. Henry, C. Louis, Characterization and reactivity in CO oxidation of gold nanoparticles supported on  $\text{TiO}_2$  prepared by deposition-precipitation with NaOH and urea, *Journal of Catalysis* 222 (2004) 357–367.  
 [5] L.G. Reyes, I.H. Perez, L.D. Barriga-Arcco, H.D. Rosales, E.A. Estrada, R.S. Parra, J.J. Cruz-Rivera, Temperature effects during Ostwald ripening on structural and bandgap properties of  $\text{TiO}_2$  nanoparticles prepared by sonochemical synthesis, *Materials Science and Engineering B-Solid* 175 (2010) 9–13.  
 [6] C. Yu, J.C. Yu, M. Chan, Sonochemical fabrication of fluorinated mesoporous titanium dioxide microspheres, *Journal of Solid State Chemistry* 182 (2009) 1061–1069.  
 [7] X. Lü, J. Li, X. Mou, J. Wu, S. Ding, F. Huang, Y. Wang, F. Xu, Room-temperature ferromagnetism in  $\text{Ti}_{1-x}\text{V}_x\text{O}_2$  nanocrystals synthesized from an organic-free and water-soluble precursor, *Journal of Alloys and Compounds* 499 (2010) 160–165.  
 [8] Z. Zhang, C. Shao, L. Zhang, X. Li, Y. Liu, Electrospun nanofibers of V-doped  $\text{TiO}_2$  with high photocatalytic activity, *Journal of Colloid and Interface Science* 351 (2010) 57–62.  
 [9] X. Shen, J. Zhang, B. Tian, Microemulsion-mediated solvothermal synthesis and photocatalytic properties of crystalline titania with controllable phases of anatase and rutile, *Journal of Hazardous Materials* 192 (2011) 651–657.  
 [10] D. de la Cruz, J.C. Arevalo, G. Torres, R.G. Bautista Margulis, C. Ornelas, A. Aguilar-Elguczabal,  $\text{TiO}_2$  doped with  $\text{Sm}^{3+}$  by sol-gel: synthesis, characterization and photocatalytic activity of diuron under solar light, *Catalysis Today* 166 (2011) 152–158.  
 [11] B. Tian, C. Li, J. Zhang, One-step preparation, characterization and visible-light photocatalytic activity of Cr-doped  $\text{TiO}_2$  with anatase and rutile bicrystalline phases, *Chemical Engineering Journal* 191 (2012) 402–409.  
 [12] R. Dholam, N. Patel, A. Miotello, Efficient  $\text{H}_2$  production by water-splitting using indium-tin-oxide/V-doped  $\text{TiO}_2$  multilayer thin film photocatalyst, *International Journal of Hydrogen Energy* 36 (2011) 6519–6528.

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า  
 ไม่ว่าจะกรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

## Effect of Sonication Time and Calcination Temperature on Physical Properties of Titanium Dioxide Synthesized via Sonochemical-assisted Process

Chokchai Kahattha<sup>1,2,3,a</sup>, Naratip Vittayakorn<sup>1,2,3,b</sup> and Wisanu Pecharapa<sup>1,2,3,c</sup>

<sup>1</sup> College of Nanotechnology, King Mongkut's Institute of Technology Ladkrabang (KMITL), Bangkok 10520, Thailand

<sup>2</sup> Thailand and Center of Excellence in Physics (ThEP Center), CHE, 328 Siayuthaya RD, Bangkok 10400, Thailand

<sup>3</sup> Department of Chemistry, King Mongkut's Institute of Technology Ladkrabang (KMITL), Bangkok 10520, Thailand

<sup>a</sup>kahattha@gmail.com, <sup>b</sup>naratipcmu@yahoo.com, <sup>c</sup>kpewisan@gmail.com

**Keywords:** Sonochemical, TiO<sub>2</sub>, Snatase

**Abstract.** Titanium dioxide nanoparticles (TiO<sub>2</sub>) were successfully synthesized via a sonochemical-assisted process using titanium isopropoxide as the titanium sources and calcination process at 300-500 °C. The effect of sonication time and heat treatment temperature on structural and nanostructure properties of the nanoparticles were characterized by X-ray diffraction (XRD), Raman spectroscopy, scanning electron microscope (SEM) and transmission electron microscope (TEM). The XRD and Raman results indicated that the crystalline of as-sonochemically synthesized TiO<sub>2</sub> nanoparticles corresponded to anatase phase of TiO<sub>2</sub> after sonication for 30 min. The high quality crystalline anatase phase and increasing of crystalline size can be obtained after calcinations process.

### Introduction

Titanium dioxide (TiO<sub>2</sub>) has attracted great attention in many practical applications such as optical electrode [1], gas sensor [2], self-cleaning windows [3], UV-detector [4] and photodegradation [5]. Recently, there have been a number of research works focusing on the effective techniques for synthesizing TiO<sub>2</sub> such as sol-gel technique [6], hydrothermal [7], flame spray pyrolysis [8] and sonochemical process [9]. Among these techniques, the sonochemical process has been attracted for the synthesis of these materials because of its simplicity. The chemical effects of ultrasound do not come from a direct interaction with molecular species. However, sonochemistry arises from acoustic cavitation namely the formation, growth, and implosive collapse of bubbles in a liquid. Cavitation collapse generates high intense local heating (about 5000 K), high pressures (about 1000 atm), and high heating and cooling rates (>10<sup>9</sup> K/s). The chemical effects of ultrasound have been explained as the consequence of localized hot spots created during bubble collapse. The collapse of bubbles caused by cavitation produces intense local heating and high pressures, with very short lifetimes. Cavitation can create extraordinary physical and chemical conditions in otherwise cold fluid [10]. The major advantage of this technique, apart from its fast quenching rate and operation at ambient conditions, is that it is a simple and energy efficient process.

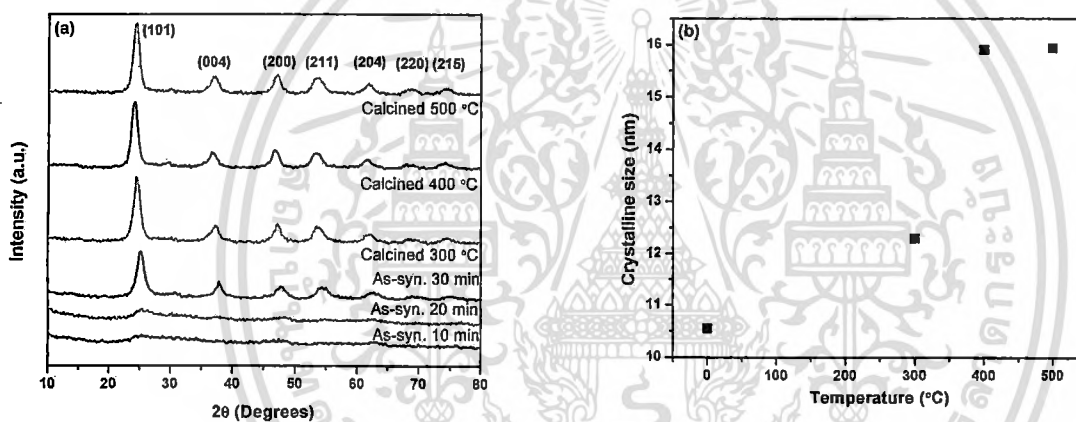
In this work, we report on the simple synthesis of TiO<sub>2</sub> nanoparticles by sonochemical-assisted process and investigation of the effect of sonication time and calcinations temperature on its physical properties using X-ray diffraction (XRD), Raman spectroscopy, scanning electron microscope (SEM) and transmission electron microscope (TEM).

### Materials and methods

TiO<sub>2</sub> nanoparticles were synthesized by sonochemical-assisted process. Titanium isopropoxide [Ti(C<sub>6</sub>H<sub>14</sub>O<sub>2</sub>)<sub>2</sub>] were used as starting source materials for Ti. The chemical precursor was purchased from Sigma Aldrich without purification. In the typical synthesis process, titanium

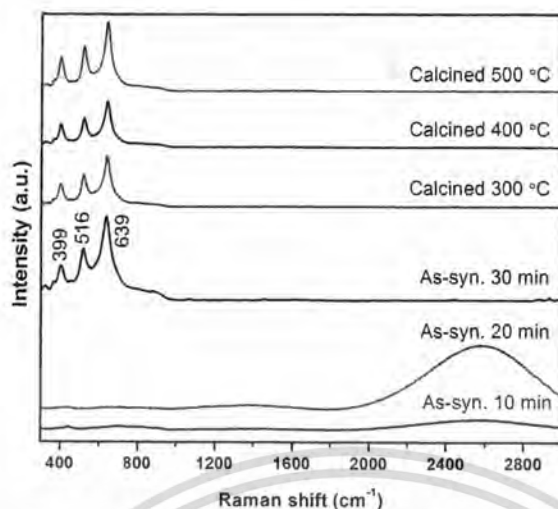
isopropoxide was dissolved in 20 mL of absolute ethanol and stirred at room temperature for 2 h. Furthermore, deionized water was filled into stocked solution until the total volume at 100 mL and stirred for 2 h. The stocked suspension was filled into the chamber and then the mixed liquid was irradiated with direct immersion of high intensity ultrasound titanium horn (750 W 20 kHz) by a Sonics Model VCX 750 at room temperature in ambient air for 10-30 min until the completely precipitated product was reached. After cooled down to room temperature, the resulting precipitates were washed with deionized water and ethanol. After that the cleaned precipitates were calcined at different temperatures from 300-500 °C for 4 h. The crystal structure and phase identification of the samples were investigated by X-ray diffraction with a monochromatic source of Cu K $\alpha$  ( $\lambda=0.15405$  nm) and Raman spectroscopy (Thermo Scientific DXR Raman Microscope with 532 nm DPSS laser). Their morphologies were monitored with JEOL JSM-5410LV scanning electron microscope with an accelerating voltage of 20.0 kV. Transmission electron microscopy images and selected area electron diffraction (SAED) patterns were taken with TECNAI G2 20 transmission electron microscope, using an accelerating voltage of 200 kV.

## Results and discussions



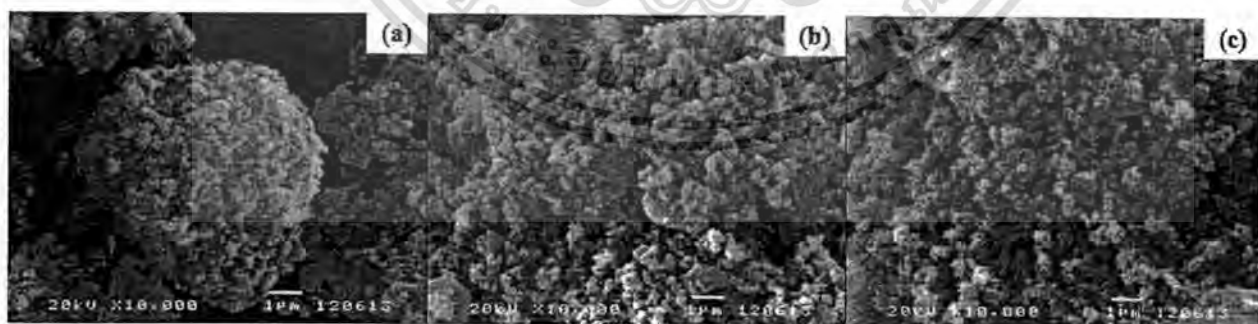
**Figures. 1** (a) XRD patterns of the as-synthesized with various sonication time and calcined TiO<sub>2</sub> nanoparticles and (b) the crystalline size as a function of calcinations temperature.

The structural properties of as-synthesized and TiO<sub>2</sub> powders synthesized by sonochemical-assisted method with different sonication times and calcinations temperature were investigated by XRD patterns as shown in Fig. 1(a). The XRD patterns of the product obtained with sonication times for 10 and 20 min do not show any sharp diffraction peaks with characteristics of crystalline phase. When the sonication time rise to 30 min, the sample shows prominent diffraction peaks situated at  $2\theta = 25.3^\circ, 37.8^\circ, 48.1^\circ, 55.2^\circ, 62.8^\circ, 70.5^\circ$  and  $75.2^\circ$ , which correspond to (101), (004), (200), (211), (204), (220) and (215) orientation plane with tetragonal structure of anatase phase (JCPDS File No. 89-4921), respectively. This result implies that as-sonochemically synthesized powder in anatase phase of TiO<sub>2</sub> can be produced by one-step sonochemical process using sonication time above 30 min without the heat treatment process [11]. After heat treatment process, it is observed that there is increasing intensity of the diffraction peaks. This result indicates that the high quality crystalline anatase phase can be obtained by calcinations process and crystalline size as a function of calcinations temperature is shown in Fig. 1(b).



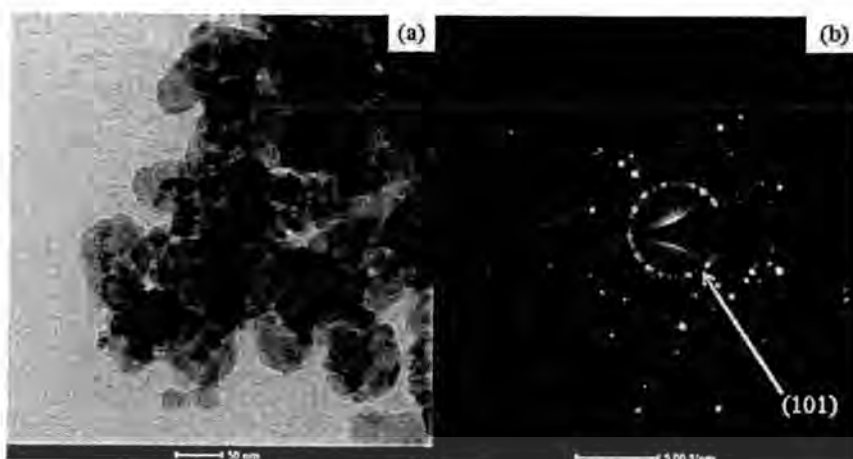
**Figures. 2** Raman spectra of the as-synthesized and calcined  $\text{TiO}_2$  nanoparticles with various sonication times and calcinations temperatures.

Raman spectra of the samples synthesized at different sonication times and calcinations temperatures are illustrated in Fig. 2. In Fig. 2, there is no characteristic peaks of  $\text{TiO}_2$  in Raman spectra of as-sonochemically obtained powder with sonication times for 10 and 20 min. Meanwhile, the samples sonicated with high intensity ultrasound for 30 min and calcined at 300-500 °C for 4 h, the characteristic peaks at around 399, 516 and 639  $\text{cm}^{-1}$  are attributed to  $B_{1g}$ ,  $A_{1g}$  and  $E_g$  mode of anatase phase, respectively [12]. These results are in agreement with the results revealed by XRD spectra. From XRD and Raman results, the formation mechanism of anatase  $\text{TiO}_2$  particles initiated by sonochemical-assisted process is proposed. During stirred with magnetic stirrer, dissolved titanium isopropoxide in deionized water can proceed hydrolysis and condensation process to create functional hydrolyzed alcoxides, which have great amount of Ti-OH. Simultaneously, rapid collision driven by high intensity ultrasound energy can sufficiently generate localized high temperature region, which is able to expedite the condensation reactions of hydroxyl groups to produce the nucleation of fine  $\text{TiO}_2$  nanoparticles [13].



**Figure. 3** SEM images of  $\text{TiO}_2$  synthesized by sonochemical-assisted process with (a) sonication time 10 min, (b) sonication time 30 min and (c) calcined at 500 °C for 4 h.

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า  
ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้



**Figure. 4** (a) TEM and (b) SAED images of  $\text{TiO}_2$  synthesized by sonochemical-assisted process and calcined at  $500\text{ }^\circ\text{C}$  for 4 h.

The SEM images illustrate the morphologies of  $\text{TiO}_2$  synthesized by sonochemical-assisted process and calcined at  $500\text{ }^\circ\text{C}$  for 4 h as demonstrated in Fig. 3. The SEM images disclose that the high intensity ultrasound can be reduced size of the powders from microsize to nanosize regime. High magnification and Selected Area Electron Diffraction (SEAD) mode of as-calcined  $\text{TiO}_2$  nanoparticles are shown in Fig. 4. It clearly seen that the fine  $\text{TiO}_2$  nanoparticles have a quasi-spherical structure with diameter 20-30 nm and show the polycrystalline structure after calcined at  $500\text{ }^\circ\text{C}$ .

### Summary

In summary,  $\text{TiO}_2$  nanoparticles were successfully synthesized by sonochemical-assisted process. The XRD and Raman results revealed that as-synthesized powder has an anatase phase of  $\text{TiO}_2$  after sonication for 30 min. Furthermore, the calcinations temperature has significant influence on crystalline size. SEM and TEM results indicated that the quasi-spherical polycrystalline nanopowder with diameter 20-30 nm can be produced by sonochemical-assisted process and calcination at  $500\text{ }^\circ\text{C}$ .

### Acknowledgments

This work has partially been supported by the National Nanotechnology Center (NANOTEC), NSTDA, Ministry of Science and Technology, Thailand, through its program of Center of Excellence Network and was financially supported by KMITL research fund. Authors would like to thank Energy Policy and Planning Office, Ministry of Energy, Thailand, for research funding support.

### References

- [1] G. Waldner, M. Pourmodjib, R. Bauer, M. Neumann-Spallart, Photoelectrocatalytic degradation of 4-chlorophenol and oxalic acid on titanium dioxide electrodes, *Chemosphere*. 50 (2003) 989–998.
- [2] Zachary M.S., Amit B., Susmita, B., Titanium dioxide thin films for high temperature gas sensors, *Thin Solid Films*. 519 (2010) 434–438.
- [3] N.P. Mellott, C. Durucan, C.G. Pantano, M. Guglielmi, Commercial and laboratory prepared titanium dioxide thin films for self-cleaning glasses: Photocatalytic performance and chemical durability, *Thin Solid Films*. 502 (2006) 112-120.
- [4] Yangang, H., Gang, W., Mang, W., Hongzheng, C., Hybrid ultraviolet photodetectors with high photosensitivity based on  $\text{TiO}_2$  nanorods array and polyfluorene, *Appl. Surf. Sci.* 256 (2009) 1530-1533.

- [5] M.V. Diamanti, M. Ormellese, E. Marin, A. Lanzutti, A. Mele, M.P. Pedferri, Anodic titanium oxide as immobilized photocatalyst in UV or visible light devices, *J. Hazard. Mater.* 186 (2011) 2103–2109.
- [6] M. Bestetti, D. Sacco, M.F. Brunella, S. Franz, R. Amadelli, L. Samiolo, Photocatalytic degradation activity of titanium dioxide sol–gel coatings on stainless steel wire meshes, *Mater Chem Phys.* 124 (2010) 1225-1231.
- [7] S. Song, J. Tu, Z. He, F. Hong, W. Liu, J. Chen, Visible light-driven iodine-doped titanium dioxide nanotubes prepared by hydrothermal process and post-calcination, *Appl. Catal. A:Gen.* 378 (2010) 169-174.
- [8] G. L. Chiarello, E. Selli, L. Forni, Photocatalytic hydrogen production over flame spray pyrolysis-synthesised TiO<sub>2</sub> and Au/TiO<sub>2</sub>, *Appl. Catal. B: Environ.* 84 (2008) 332-339.
- [9] C. Yu, Q. Fan, Y. Xie, J. Chen, Q. shu, J. C. Yu, Sonochemical fabrication of novel square-shaped F doped TiO<sub>2</sub> nanocrystals with enhanced performance in photocatalytic degradation of phenol, *J. Hazard. Mater.* 237–238 (2012) 38-45.
- [10] X. K. Wang, C. Wang, W. L. Guo, J. G. Wang, A novel single-step synthesis of N-doped TiO<sub>2</sub> via a sonochemical method, *Mater. Res. Bull.* 46 (2011) 2041-2044.
- [11] C. Yu, J. C. Yu, M. Chan, Sonochemical fabrication of fluorinated mesoporous titanium dioxide microspheres, *J. Solid. State. Chem.* 182 (2009) 1061–1069.
- [12] L. González-Reyes, I. Hernández-Pérez, F.C. Robles Hernández, Effect of coarsening of sonochemical synthesized anatase on BET surface characteristics, *Chem. Eng. Sci.* 66 (2011) 721-728.
- [13] K. Prasad, D.V. Pinjari, A.B. Pandit, S.T. Mhaske, Phase transformation of nanostructured titanium dioxide from anatase-to-rutile via combined ultrasound assisted sol–gel technique, *Ultrason. Sonochem.* 17 (2010) 409-415.

## Nanocrystalline barium zirconium titanate synthesized by the sonochemical process

Supamas Wirunchit<sup>1,a</sup>, Rangson Muanghlua<sup>2,b</sup>, Narin Atiwongsangthong<sup>2,c</sup>,  
Wanwilai Vittayakorn<sup>1,d</sup> and Naratip Vittayakorn<sup>1,3,4,e</sup>

<sup>1</sup>Electroceramics Research Laboratory, College of Nanotechnology, King Mongkut's Institute of Technology Ladkrabang, Bangkok 10520, Thailand

<sup>2</sup>Department of Chemistry, Faculty of Science, King Mongkut's Institute of Technology Ladkrabang, Bangkok 10520, Thailand

<sup>3</sup>Advanced Ceramic Research Unit, Faculty of Science, King Mongkut's Institute of Technology Ladkrabang, Bangkok 10520, Thailand

<sup>4</sup>Department of Electronics, Faculty of Engineering, King Mongkut's Institute of Technology Ladkrabang, Bangkok 10520, Thailand

<sup>a</sup>ester\_cins@hotmail.com, <sup>b</sup>kmrangso@kmitl.ac.th, <sup>c</sup>kanarin@kmitl.ac.th <sup>d</sup>kwwanwil@kmitl.ac.th, <sup>e</sup>naratipcmu@yahoo.com

**Keywords:** Barium zirconium titanate, Sonochemical process, Nanocrystalline, BZT

**Abstract.** Nanocrystalline barium zirconium titanate,  $\text{BaZr}_{0.4}\text{Ti}_{0.6}\text{O}_3$ , was synthesized successfully via the sonochemical process. The effects of reaction time on the precipitation of  $\text{Ba}(\text{Zr},\text{Ti})\text{O}_3$  particles were investigated briefly. The crystal structure as well as molecular vibrations and morphology were investigated. X-ray diffraction indicated that the powders exhibited a single phase perovskite structure, without the presence of pyrochlore or unwanted phases at the reaction time of 60 min. Nanocrystals were formed before being oriented and aggregated into large particles in aqueous solution under ultrasonic irradiation. A scanning electron microscopy (SEM) photograph showed the BZT powder as spherical in shape with uniform nanosized features.

### Introduction

Due to environmental concerns, lead free ceramics, for example, KNN, BNT and BT[1] have growing interest in applications such as capacitors, actuators and sensors, with barium zirconium titanate ( $\text{Ba}(\text{Zr}_x\text{Ti}_{1-x})\text{O}_3$ ; BZT) being the most attractive because it is based on the solid solution of barium titanate ( $\text{BaTiO}_3$ ) and barium zirconate ( $\text{BaZrO}_3$ ). This ceramic has been studied widely owing to its very high and broad relative permittivity maximum at the Curie temperature point [2-4]. However, it is known that the ferroelectric-related properties of the  $\text{Ba}(\text{Zr}_x\text{Ti}_{1-x})\text{O}_3$  system were significantly dependent on the Zr contents [5]. When the Zr content is less than 10 mol %, the BZT ceramics show normal ferroelectric behavior and the dielectric anomalies corresponding to the cubic to tetragonal ( $T_c$ ), tetragonal to orthorhombic ( $T_2$ ), and orthorhombic to rhombohedral ( $T_3$ ) phases have been clearly observed. At around 27 mol %, Zr-concentration BZT ceramics exhibit typical diffuse paraelectric to ferroelectric phase transition behavior in which  $T_c$  shifts to higher temperature with increase in frequency [6], which is caused by the inhomogeneous distribution of Zr ions on Ti sites and mechanical stress in the grain [7]. When increase of Zr (>30 mol %) content the BZT materials exhibit like relaxor ferroelectric behavior. In this case of  $\text{Ba}(\text{Zr}_{0.4}\text{Ti}_{0.6})\text{O}_3$  ceramic, it is of great interest due to its high dielectric constant, low dielectric loss broad dielectric curve and the relaxor ferroelectric phase can be stabilized below the freezing temperature [8].

Conventional preparation of this ceramic is based on solid state reaction employing respective oxides, and requires repeated cycles of mixing and heat treatment to achieve complete phase formation. In contrast, chemical processing methods provide atomic level mixing of individual components, and they reduce the diffusion path in the nanometer scale to form

nanocrystalline materials at a much lower temperature than that from solid state reaction. While chemical processing methods such as sol-gel [9-10], hydrothermal [11-12], combustion [13-14] and co-precipitation techniques [15] have attracted great attention, these methods often require expensive precursor materials, longer processing time, complex procedure and a relatively high heat treatment temperature of the prepared powders to obtain single phase material.

The sonochemical technique is an effective method for improving the properties of synthesized nanoparticles. The main event in sonochemistry is the creation, growth and collapse of a bubble that forms in liquid. The stage that leads to bubble growth occurs through diffusion of solute vapor into the volume of the bubble. The last stage is collapse of the bubble, which occurs when its size reaches maximum value. An extremely high temperature of about 5,000K, pressure of ~20 MPa and a very high cooling rate of  $\sim 10^{10}$  K/S occur in a very localized space, when the small bubble generated in aqueous solution collapses during ultrasonication. Then, unique properties of the sonochemically synthesized particles are expected [16].

In this study, nanocrystalline barium zirconium titanate ( $\text{Ba}(\text{Zr}_{0.4}\text{Ti}_{0.6})\text{O}_3$ ) was synthesized under ultrasonic irradiation. The effect of reaction time on the formation of  $\text{Ba}(\text{Zr}_{0.4}\text{Ti}_{0.6})\text{O}_3$  particles was identified.

### Experimental Procedure

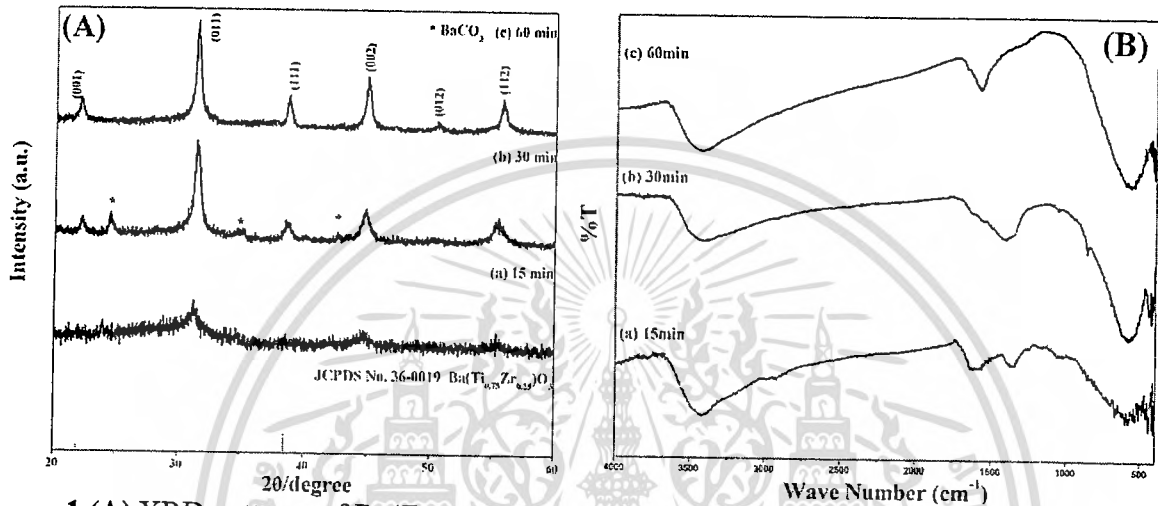
Barium zirconium titanate nanoparticles, with a composition of  $\text{Ba}(\text{Zr}_{0.4}\text{Ti}_{0.6})\text{O}_3$ , were synthesized by a sonochemical process in a strong alkaline solution. Chemical routes had the advantage of mixing constituents on an atomic scale, with good control of stoichiometry therefore being possible. Appropriate proportions of high purity  $\text{BaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  (99%, Merck),  $\text{ZrOCl}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$  (99.5%, Advance Material) and  $\text{TiCl}_4$  (99.5%, Wako) were weighed and used as raw materials for preparing precursor solution. Firstly, one concentration of molar precursor solution comprising titanium tetrachloride (1 M  $\text{TiCl}_4$ ) was prepared by slowly adding concentrated  $\text{TiCl}_4$  to near freezing distilled water ( $\sim 278\text{K}$ ), while stirring constantly. Secondly, both  $\text{ZrOCl}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$  and  $\text{BaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  were dissolved in distilled water to one concentration of molar precursor solution comprising zirconium (IV) oxychloride (1M  $\text{ZrOCl}_2$ ), and one concentration of molar precursor consisting of barium chloride (1M  $\text{BaCl}_2$ ). Then, 1M  $\text{TiCl}_4$  and 1M  $\text{ZrOCl}_2$  were mixed thoroughly before 1M  $\text{BaCl}_2$  was added to this mixture. The precursor solutions were mixed continuously for 15 min. Twenty molar concentrations of sodium hydroxide (20M NaOH) were used for precipitation. After that, Ar gas bubbled the 20M NaOH for 30 min, and the precursor solution mixture was added to 20M NaOH. During the addition, Ti-based sol suspension began to form immediately. The suspension was irradiated with an ultrasonic horn for 15, 30 and 60 min, consecutively. After the synthesis, the precipitate was separated centrifugally and washed in deionized water, before drying at  $80^\circ\text{C}$  for 24 hr.

Characterization of the  $\text{Ba}(\text{Zr}_{0.4}\text{Ti}_{0.6})\text{O}_3$  particles was conducted by X-ray diffraction (XRD), fourier transform infrared spectroscopy (FT-IR) and scanning electron microscope (SEM).

### Result and discussion

The XRD patterns of  $\text{Ba}(\text{Zr}_{0.4}\text{Ti}_{0.6})\text{O}_3$  particles, synthesized under irradiation of ultrasonic sound, with various reaction times (15, 30 and 60 min), are presented in Figure 1(A), in which low crystallinity and a small amount of amorphous material also are observed. This indicates (a) that the crystallization process remains incomplete for up to 15 min, after which the cubic  $\text{Ba}(\text{Zr}_{0.4}\text{Ti}_{0.6})\text{O}_3$  phase can be identified clearly by the  $\text{Ba}(\text{Zr}_{0.4}\text{Ti}_{0.6})\text{O}_3$  cubic structure from the JCPDS file No. 36-0019. However, in (b) the crystallization process renders the existence of intense diffraction in the  $\text{Ba}(\text{Zr}_{0.4}\text{Ti}_{0.6})\text{O}_3$  phase for 30 min during the sonochemical process together with a few impure peaks corresponding to  $\text{BaCO}_3$  from the JDPDS file No. 45-1471. At 60 min of the sonochemical process, (c) displays a complete crystallite of perovskite structure that is formed without the presence of an impure or unwanted phase. By increasing the reaction time from 15 to 60 min, the

yield of perovskite phase is significant until it reaches 60 min. This study also reflects the growth of powder crystallinity with increasing reaction time. The crystallite size can be estimated from the XRD result using Scherrer's equation :  $L = \frac{K\lambda}{\beta \cos\theta}$  Where  $L$  is the crystallite size,  $\lambda$  is the wavelength of X-ray radiation (0.15418 nm for Cu  $K_{\alpha}$ ),  $K$  is taken usually as 0.89,  $\beta$  is the line width at half-maximum of the 011 plane in the XRD pattern, and  $\theta$  is the diffraction angle. With properly indexed peaks, a lattice parameter was determined using the UnitCell, which is a linear least squares refinement program. The calculated lattice parameter and crystallite size of  $\text{Ba}(\text{Zr}_{0.4}\text{Ti}_{0.6})\text{O}_3$  particles are presented in Table 1.



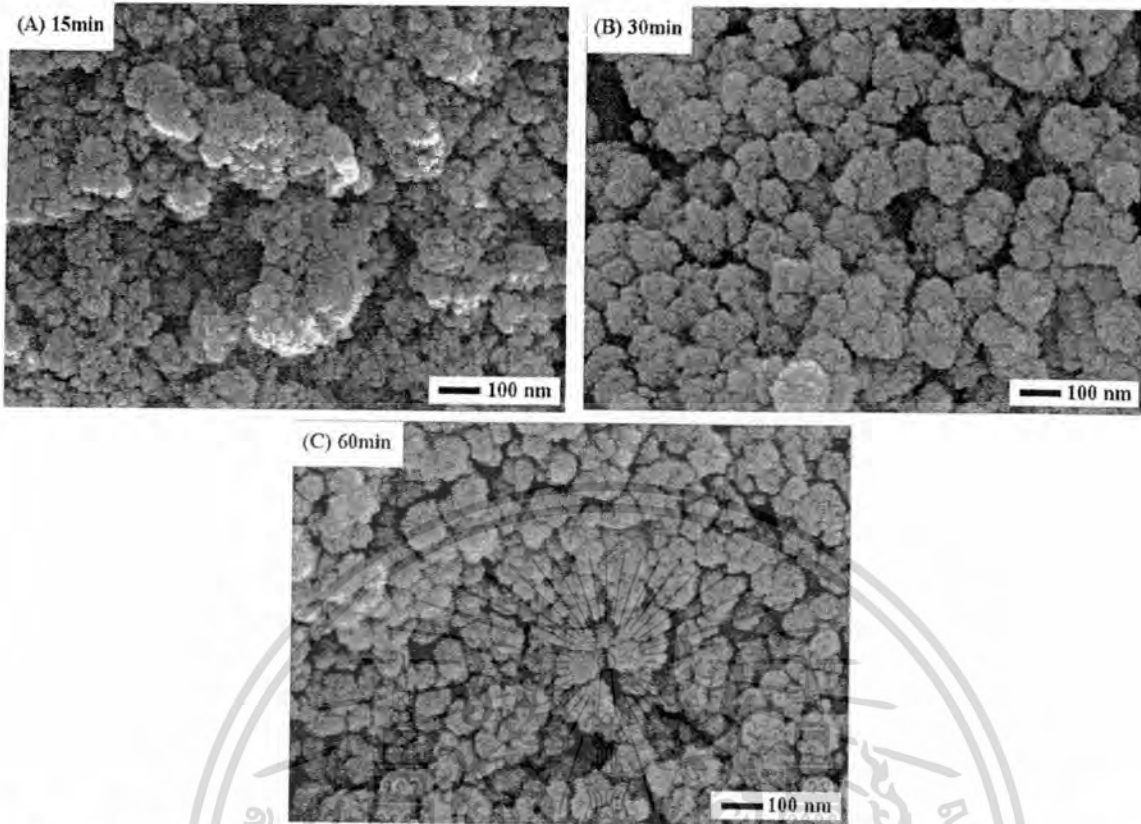
**Figure 1** (A) XRD patterns of  $\text{Ba}(\text{Zr}_{0.4}\text{Ti}_{0.6})\text{O}_3$  powders with different reaction times. (B) FT-IR spectrums of  $\text{Ba}(\text{Zr}_{0.4}\text{Ti}_{0.6})\text{O}_3$  powders with different reaction times.

The result of FT-IR spectroscopy supports the XRD patterns (Figure 1(A)) in that the perovskite phase is formed without the presence of a  $\text{BaCO}_3$  phase at 60 min of the sonochemical process. The FT-IR spectrum of  $\text{Ba}(\text{Zr}_{0.4}\text{Ti}_{0.6})\text{O}_3$  powders, with different reaction times, are shown in Figure 1(B). All of the FT-IR spectrums show metal-oxygen absorption of the perovskite phase in the region of  $450\text{--}640\text{ cm}^{-1}$  [17] and hydrogen-oxygen vibration at  $3,450$  and  $1,650\text{ cm}^{-1}$  [13]. Furthermore, the vibration band at  $1,450$  and  $850\text{ cm}^{-1}$  of the  $\text{BaCO}_3$  phase [18] was observed in the reaction time of 15 and 30 min in the XRD result.

Formation of  $\text{Ba}(\text{Zr}_{0.4}\text{Ti}_{0.6})\text{O}_3$  aggregated particles in the sonochemical synthesis process was investigated. As shown in SEM photographs (Figure 2),  $\text{Ba}(\text{Zr}_{0.4}\text{Ti}_{0.6})\text{O}_3$  nanoparticles formed under ultrasonic irradiation before the  $\text{Ba}(\text{Zr}_{0.4}\text{Ti}_{0.6})\text{O}_3$  nanoparticles were aggregated by a short period under ultrasonic irradiation. Only sphere-like particles were obtained after 30 min, and the particle size increased after 60 min under ultrasonic irradiation. The size of  $\text{Ba}(\text{Zr}_{0.4}\text{Ti}_{0.6})\text{O}_3$  particles is shown in Table 1.

**Table 1** Preparatory condition and powder properties of the  $\text{Ba}(\text{Zr}_{0.4}\text{Ti}_{0.6})\text{O}_3$  particles synthesized by the sonochemical process.

Reaction time (min)	Lattice constant (Å)	XRD Crystallite size (nm)	SEM Particle size (nm)
15	-	-	-
30	$4.0617 \pm 0.0268$	38.16	$34.31 \pm 0.29$
60	$4.0867 \pm 0.0229$	40.79	$41.18 \pm 0.01$



**Figure. 2** SEM photographs of  $\text{Ba}(\text{Zr}_{0.4}\text{Ti}_{0.6})\text{O}_3$  powders with different reaction times; (a) 15min, (b) 30 min and (c) 60 min.

### Summary

At a reaction time of 60 min, the  $\text{Ba}(\text{Zr}_{0.4}\text{Ti}_{0.6})\text{O}_3$  nanoparticles were completely crystallite with perovskite phase under ultrasonic irradiation in the sonochemical synthesis process. The shape of the nanoparticles was sphere-like and  $34.31 \pm 0.29$  and  $41.18 \pm 0.01$  nm at the reaction time 30 and 60 min, respectively.

### Acknowledgments

This work has partially been supported by the KMITL Research Fund (KMITL Fund) and National Nanotechnology Center (NANOTEC) NSTDA, Ministry of Science and Technology, Thailand, through its “Center of Excellence Network” program, The Royal Golden Jubilee Ph.D. Program (RGJ) and Thailand Research Fund.

### Reference

- [1] R.T. Shrout, S.J. Zhang, Lead-free piezoelectric ceramics: Alternatives for PZT?, *J. Electroceram.* 19 (2007) 113.
- [2] S.M. Neirmam, The Curie point temperature of  $\text{Ba}(\text{Ti}_{1-x}\text{Zr}_x)\text{O}_3$  solid solutions, *J. Mater. Sci.* 23 (1988) 3973.
- [3] D. Hennigs, A. Schnell, G. Simon, Diffuse ferroelectric phase transition in  $\text{Ba}(\text{Ti}_{1-y}\text{Zr}_y)\text{O}_3$  ceramics, *J. Am. Ceram. Soc.* 65 (1982) 539.
- [4] C.E. Ciomaaga, R. Calderone, M.T. Buscaglia, M. Viviani, V. Buscaglia, L. Mitoseriu, A. Stanca, P. Nanni, Relaxor properties of  $\text{Ba}(\text{Zr,Ti})\text{O}_3$  ceramics, *J. Optoelectron. Adv. Mater.* 8 (2006) 944.

ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

- [5] H. Chen, C. Yang, C. Fu, J. Shi, J. Zhang, W. Leng, Microstructure and dielectric properties of  $Ba(Zr_xTi_{1-x})O_3$  ceramics, *J. Mater. Sci.* 19 (2008) 379-382.
- [6] D. Hennings, A. Schnell, G. Simon, Diffuse Ferroelectric phase transition in  $Ba(Ti_{1-y}Zr_y)O_3$  ceramics, *J. Am. Ceram. Soc.* 65 (1982) 539-544.
- [7] U. Weber, G. Greuel, U. Boettger, S. Weber, D. Hennings, R. Waser, Dielectric properties of  $Ba(Zr, Ti)O_3$ -Based ferroelectrics for capacitor applications, *J. Am. Ceram. Soc.* 84 (2001) 759-766.
- [8] A. Dixit, S. B. Majumder, R. S. Katiyar, A. S. Bhalla, Studies on the relaxor behavior of sol-gel derived  $Ba(Zr_xTi_{1-x})O_3$  ( $0.30 \leq x \leq 0.70$ ) thin films, *J. Mater. Sci.* 41 (2006) 87-96.
- [9] M. Veith, S. Mathur, N. Lecerf, V. Huch, T. Decker, Sol-gel synthesis of nano-scaled  $BaTiO_3$ ,  $BaZrO_3$  and  $BaTi_{0.5}Zr_{0.5}O_3$  oxides via single-source alkoxide precursors and semi-alkoxide routes, *J. Sol-Gel. Sci. Techn.* 17 (2000) 145.
- [10] X.G. Tang, K.H. Chew, H.L.W. Chan, Diffuse phase transition and dielectric tenability of  $Ba(Zr_yTi_{1-y})O_3$  relaxor ferroelectric ceramics, *Acta. Mater.* 52 (2004) 5177.
- [11] X.B.W. Lee, S.B. Cho, Preparation of  $BaZr_xTi_{1-x}O_3$  by the hydrothermal process from peroxo-precursors, *J. Eur. Ceram. Soc.* 25 (2005) 2009.
- [12] A. Outzourhit, M.A.E.I. Raghni, M.L. Hafid, Characterization of hydrothermally prepared  $BaTi_{1-x}Zr_xO_3$ , *J. Alloys Compd.* 340 (2002) 214.
- [13] C.N. Georde, J.K. Thomas, H.P. Kumar, M.K. Suresh, V.R. Kumar, P.R.S. Warier, R. Jose, J. Koshy, Characterization, sintering and dielectric properties of nanocrystalline barium titanate synthesized through a modified combustion process, *Mater. Charact.* 60 (2009) 322.
- [14] Q. Feng, X.H. Ma, Q.Z. Yan, C.C. Ge, Preparation of soft-agglomerated nano-sized ceramic powders by sol-gel combustion process, *Mat. Sci. Eng. B-solid.* 162 (2009) 53.
- [15] S. B. Reddy, K.P. Rao, M.S.R. Rao, Nanocrystalline barium zirconate titanate synthesized at low temperature by an aqueous co-precipitation technique, *J. Scripta Mat.* 57 (2007) 591.
- [16] A. Gedanken, Using sonochemistry for the fabrication of nanomaterials, *J. Ult. Sonch.* 11 (2004) 47.
- [17] F.G. Garcia, C.R. Foschini, J.A. Varela, E. Longo, F. Moura, A.Z. Simoes, Structural and functional characterization of barium zirconium titanate/epoxy composites, *Processing and Application Ceram.* 54 (2011) 205.
- [18] F. Boschini, A. Rulmont, R. Cloots, B. Vertruyen, Rapid synthesis of submicron crystalline barium zirconate  $BaZrO_3$  by precipitation in aqueous basic solution below  $100^\circ C$ , *J. Eur. Ceram. Soc.* 29 (2009) 1457.

## Synthesis, Characterization and Dielectric Properties of $Mn_{(2-x)}Zn_xP_2O_7$ Ceramics

Manoon Sutapun<sup>1,2,a</sup>, Rangson Muanghlua<sup>3,b</sup>, Surasak Niemcharoen<sup>3,c</sup>,  
Wanwilai C. Vittayakorn<sup>1,d</sup>, Panpailin Seeharaj<sup>4,5,e</sup> and Naratip Vittayakorn<sup>1,2,4,5,f</sup>

<sup>1</sup>Electroceramic Research Laboratory, College of Nanotechnology, King Mongkut's Institute of Technology Ladkrabang, Bangkok 10520, THAILAND

<sup>2</sup>Thep Center, CHE, 328 Si Ayutthaya Road, Bangkok 10400, THAILAND

<sup>3</sup>Department of Electronics, Faculty of Engineering, King Mongkut's Institute of Technology Ladkrabang, Bangkok 10520, THAILAND

<sup>4</sup>Department of Chemistry, Faculty of Science, King Mongkut's Institute of Technology Ladkrabang, Bangkok 10520, THAILAND

<sup>5</sup>Advanced Ceramic Research Unit, Faculty of Science, King Mongkut's Institute of Technology Ladkrabang, Bangkok 10520, THAILAND

<sup>a</sup>manoonsut@gmail.com, <sup>b</sup>rangsonkmitl@yahoo.com, <sup>c</sup>knsurasa@kmitl.ac.th,  
<sup>d</sup>wanwilai\_chaisan@yahoo.com, <sup>e</sup>panpailin@hotmail.com, <sup>f</sup>naratipcmu@yahoo.com

**Keywords:** Zinc pyrophosphate; Manganese pyrophosphate; Dielectric properties

**Abstract.** Manganese zinc pyrophosphate ( $Mn_{(2-x)}Zn_xP_2O_7$  when  $x = 0.0, 0.5, 1.0, 1.5$  and  $2.0$ ) ceramics were fabricated by conventionally mixing oxide using the normal sintering method. The samples were characterized by X-ray diffraction (XRD), Fourier transform infrared (FT-IR), Raman spectroscopy and scanning electron microscopy (SEM). The XRD results indicated that synthesized  $Mn_{(2-x)}Zn_xP_2O_7$  systems have a pure monoclinic phase without the presence of phase impurities. The lattice parameters and crystalline sizes analyzed from XRD data were changed depending on the amount of added  $Zn^{2+}$  ion concentration in the  $Mn_2P_2O_7$  structure. The FT-IR and Raman results showed the fundamental vibrations of  $P_2O_7^{4-}$  ion and Mn-O or Zn-O, which confirmed the  $Mn_{(2-x)}Zn_xP_2O_7$  formation. In addition, dielectric stability of temperature and frequency was observed in the composition,  $x = 1.0$ , with a dielectric constant value of 11.5 at 1 MHz.

### Introduction

The metal pyrophosphate,  $M_2P_2O_7$  ( $M = Ca, Sr, Ba, Mg, Zn, Fe, Co, Cu, Ni, Mn$ ), is found to have a wide range of applications that can be used as catalysts, reactants in ionic conditions, intercalation reactions, laser hosts, ceramic dye pigments, ion exchangers, ionic conductors, and superphosphate fertilizers [1-2]. Phosphorous in the compound exhibits tetrahedral coordination with oxygen atoms, forming  $P_2O_7$  polyhedra. Salts of diphosphate anions  $P_2O_7^{4-}$ , which appear in various crystalline and amorphous forms, are considered to have interesting properties for dielectric and electric applications [3-4], such as materials for rechargeable lithium batteries [5-6] and microwave dielectric materials [7-8].

The important metal manganese pyrophosphate,  $Mn_2P_2O_7$ , has a monoclinic symmetry with space group  $C2/m$  ( $Z=2$ ), and lattice parameters equal to  $a = 6.640$ ,  $b = 8.570$ ,  $c = 4.510$  and  $\beta = 102.86$  [9]. Regarding  $Zn_2P_2O_7$ , two polymorphic transformations of zinc pyrophosphate have been known to exist hitherto. These are  $\alpha$  and  $\beta$ -modifications connected with each other by reversible transformations at  $132^\circ C$ . High-temperature  $\beta$ -modifications exist up to the temperature of congruent melting at  $1,015^\circ C$ .  $Zn_2P_2O_7$  has lattice parameters equal to  $a = 6.608$ ,  $b = 8.279$ ,  $c = 4.523$  and  $\beta = 105.43$ . The crystal structure of  $\alpha - Zn_2O_2O_7$  is a monoclinic symmetry, space group  $I2/c$  ( $Z=12$ ), and it exhibits reversible phase transformation to  $\beta - Zn_2P_2O_7$ , which has a crystal structure of monoclinic symmetry, space group  $C2/m$  ( $Z=2$ ) [9]. These data indicate that the crystal structure and lattice

parameters of  $\beta$ - $\text{Zn}_2\text{P}_2\text{O}_7$  are similar to those of  $\text{Mn}_2\text{P}_2\text{O}_7$ . Thus, the possibility of  $\text{Zn}_2\text{P}_2\text{O}_7$  being diffused completely into the  $\text{Mn}_2\text{P}_2\text{O}_7$  lattice to form a new solid solution of  $\text{Mn}_{(2-x)}\text{Zn}_x\text{P}_2\text{O}_7$  materials needed investigation.

Therefore, the purpose of this research was to investigate what effect  $\text{Zn}_2\text{P}_2\text{O}_7$  diffused into  $\text{Mn}_2\text{P}_2\text{O}_7$  materials had on the crystal structure, phase transformation and dielectric properties.

### Experimental Procedure

Manganese zinc pyrophosphate ( $\text{Mn}_{(2-x)}\text{Zn}_x\text{P}_2\text{O}_7$  when  $x = 0.0, 0.5, 1.0, 1.5$  and  $2.0$ ) ceramics were fabricated by conventionally mixing oxide using the normal sintering method. High purity Zinc oxide ( $\text{ZnO}$ ; 99.9%),  $\text{Mn}_2\text{CO}_3$  (99.8%) and  $\text{NH}_4\text{H}_2\text{P}_2\text{O}_7$  (99.9%) were used as starting materials. Stoichiometric weights of all the powders were mixed and ball milled with ethanol for 18h, using zirconia balls as grinding media. After the slurry had dried in an oven, calcination was carried out at  $800^\circ\text{C}$  for 4 h. Structure of the calcined powders was identified by X-ray powder diffraction (Bruker-D8 advanced), with  $\text{Cu K}_\alpha$  radiation ( $\lambda=0.1546$  nm) in  $2\theta$  scans ranging from  $20$ - $80^\circ$ . Room temperature FT-IR spectra were recorded in the range of  $4,000$ - $400$   $\text{cm}^{-1}$  by 8 scans on a Perkin-Elmer Spectrum GX spectrometer. The Raman spectrum was recorded on a DXR Raman microscope thermo scientific with a HeNe laser. Laser power in the range  $1,300$ - $300$   $\text{cm}^{-1}$  was used for excitation. To prepare the ceramics, calcined powders were mixed with 10%wt polyvinyl alcohol (PVA) before being uniaxial cold-pressed into 13 mm diameter pellets at 150 MPa. Following binder burnout at  $500^\circ\text{C}$  for 2 h, the pellets were sintered in sealed crucibles at between  $850$  and  $1,100^\circ\text{C}$  for 4 h, with a heating/cooling rate of  $5^\circ\text{C}/\text{min}$ . The sintered pellets were polished in order to obtain smooth and parallel surfaces. Silver plate (Heraeus C1000) was applied as electrodes for dielectric measurements by firing at  $650^\circ\text{C}$  for 20 min. Temperature dependence on the dielectric constant, and loss of the samples, were examined using a programmable furnace with an LCR analyzer (HP-4284, Hewlett-Packard Inc.). The dielectric constant and loss of the samples were measured at 10, 100 and 1,000 kHz, and temperatures varied between 30 and  $250^\circ\text{C}$ .

### Results and Discussion

The Fourier transform infrared and Raman spectra of  $\text{Mn}_{(2-x)}\text{Zn}_x\text{P}_2\text{O}_7$  powders calcined at  $800^\circ\text{C}$  for 4h are shown in Figure 1(a) and 1(b), respectively. The spectra of the composition,  $0.0 \leq x \leq 1.5$  and  $x = 2.0$ , are similar to those of  $\text{Mn}_2\text{P}_2\text{O}_7$  [10] and  $\alpha$ - $\text{Zn}_2\text{O}_2\text{O}_7$  [11], respectively. The spectra reflected characteristic absorptions of  $\text{P}_2\text{O}_7^{4-}$  and M-O vibrational modes for all compositions. The  $\text{P}_2\text{O}_7^{4-}$  vibrational modes were observed within the range of  $1,400$ - $400$   $\text{cm}^{-1}$  for FT-IR spectra, and  $1,200$ - $350$   $\text{cm}^{-1}$ , which contained the  $\text{PO}_3^{2-}$  and the P-O-P bridge species. The  $\text{PO}_3^{2-}$  stretching modes have 12 predicted main bands that usually occur in the region of  $1,250$ - $975$   $\text{cm}^{-1}$  [12,13]. These

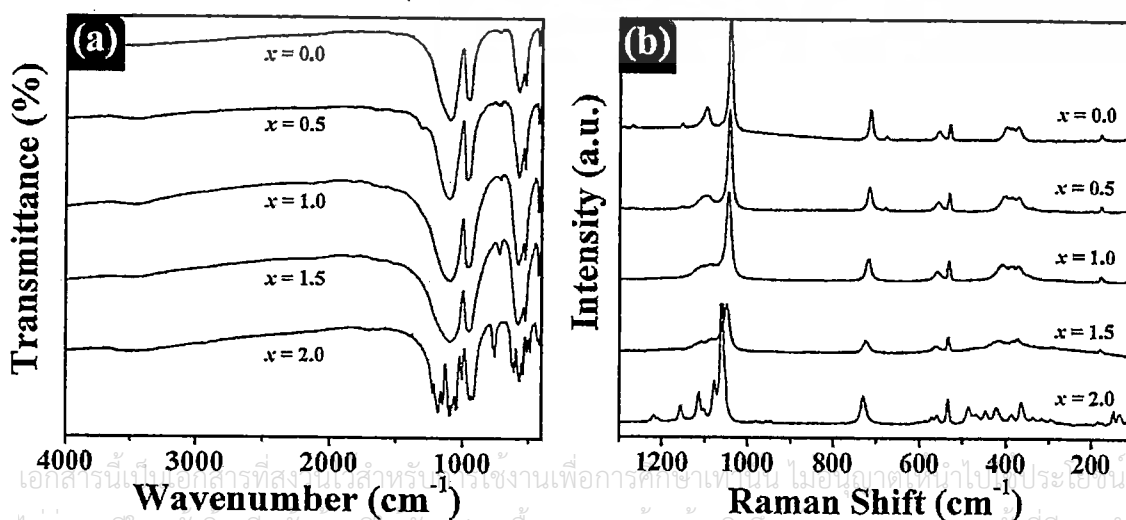


Fig. 1. FT-IR spectra (a) and Raman spectra (b) of  $\text{Mn}_{(2-x)}\text{Zn}_x\text{P}_2\text{O}_7$  powders calcined at  $800^\circ\text{C}$  for 4h.

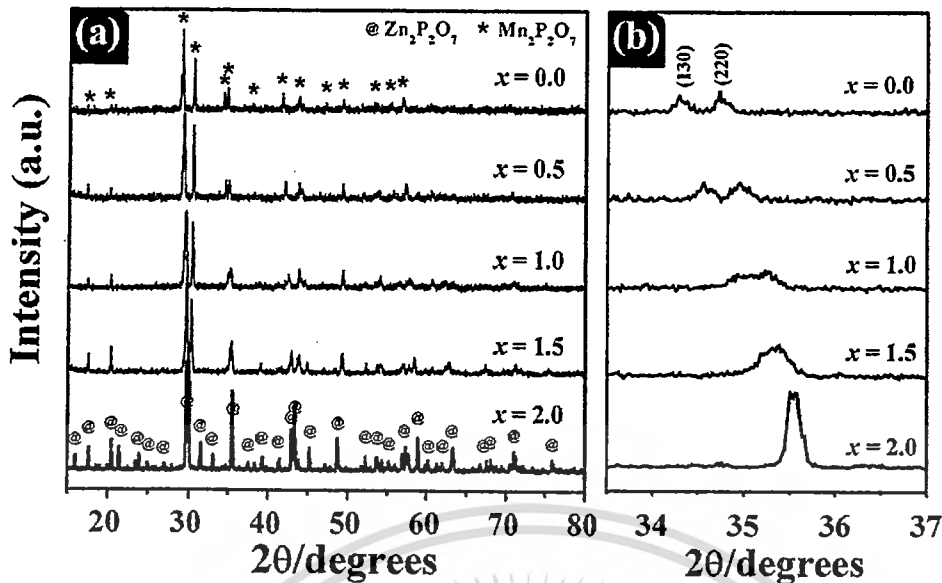


Fig. 2. XRD patterns of  $Mn_{(2-x)}Zn_xP_2O_7$  powders calcined at  $800^\circ\text{C}$  for 4h.

vibrational modes belong to the following representation:  $3A_g$  (Raman) +  $3B_g$  (Raman) +  $3A_u$  (IR) +  $3B_u$  (IR) or six in infrared and six Raman active modes. In the composition,  $0.0 \leq x \leq 1.5$ , the spectra observed had broad absorption bands in the range of  $1,250 - 975 \text{ cm}^{-1}$  and two Raman bands ( $1,097$  and  $1,044 \text{ cm}^{-1}$ ), some of which were not well resolved. However, the IR and Raman active modes were seen in all bands of the composition,  $x = 2.0$ , of which six IR absorption bands were found at  $1,228, 1,187, 1,149, 1,094, 1,046$  and  $1,044 \text{ cm}^{-1}$  and six Raman bands at  $1,217, 1,155, 1,111, 1,099, 1,078$  and  $1,061 \text{ cm}^{-1}$ , while the rocking and deformation of  $PO_3^{2-}$  modes appeared in the region of  $600 - 400 \text{ cm}^{-1}$  in both Raman and infrared spectra [9]. POP bridge stretching modes were observed at wave numbers lower than the terminal  $PO_3^{2-}$  stretches. The bridge vibrations could only give one Raman peak for the symmetric stretching ( $A_g+Au$ ) mode, which was seen at about  $720 \text{ cm}^{-1}$ . Regarding the infrared spectrum, asymmetric stretching ( $A_g+Au$ ) and symmetric stretching ( $B_g+Bu$ ) modes were observed at about  $960$  and  $735 \text{ cm}^{-1}$ , respectively. In addition, the POP deformations, and torsional and external modes, were found in the region of  $350-230 \text{ cm}^{-1}$  [14]. Presence of the POP bridge vibration modes indicated that the formation of metal pyrophosphates occurred in all compositions. This result was confirmed in the X-ray diffraction study.

The XRD patterns of  $Mn_{(2-x)}Zn_xP_2O_7$  powders are shown in Figure 2. In Figure 2(a), a series of solid solutions clearly formed between  $Mn_2P_2O_7$  and  $Zn_2P_2O_7$ . All compositions that exhibited a single phase of monoclinic symmetry, and no secondary phase, could be certified. The results indicated that the dopants of  $Zn_2P_2O_7$  were diffused completely into the  $Mn_2P_2O_7$  structure, with the  $Zn^{2+}$  ion entering the  $Mn^{2+}$  ion site of the  $Mn_2P_2O_7$  structure to form a new solid solution in all compositions. The composition,  $x = 0.0$ , exhibited a monoclinic symmetry with space group  $C2/m$  ( $Z=2$ ), which matched well with the phase reported in the database (JCPDS File no. 77-1243 of  $Mn_2P_2O_7$ ). When  $Zn_2P_2O_7$  was added, the structure of the samples remained similar to that of  $Mn_2P_2O_7$ . However, the space group of the samples changed from  $C2/m$  ( $Z = 2$ ) to  $I2/c$  ( $Z = 12$ ) of  $\alpha$ -

Table 1. Symmetry, unit cell parameters and unit cell volume of the  $Mn_{(2-x)}Zn_xP_2O_7$  powders calculated from XRD data

Compounds	Symmetry	Space group	a (Å)	b (Å)	c (Å)	$\beta$ ( $^\circ$ )	$V$ (Å <sup>3</sup> )
$x = 0.0$	Monoclinic	$C2/m$ ( $Z=2$ )	6.695(1)	8.601(4)	4.675(5)	101.4(2)	263.82
$x = 0.5$	Monoclinic	$C2/m$ ( $Z=2$ )	6.793(7)	8.505(3)	4.634(6)	101.3(6)	262.37
$x = 1.0$	Monoclinic	$C2/m$ ( $Z=2$ )	6.818(6)	8.464(4)	4.621(1)	101.8(9)	261.33
$x = 1.5$	Monoclinic	$C2/m$ ( $Z=2$ )	6.834(0)	8.401(1)	4.618(3)	102.5(0)	259.83
$x = 2.0$	Monoclinic	$I2/c$ ( $Z=12$ )	20.119(2)	8.273(7)	9.110(6)	106.2(5)	1465.7

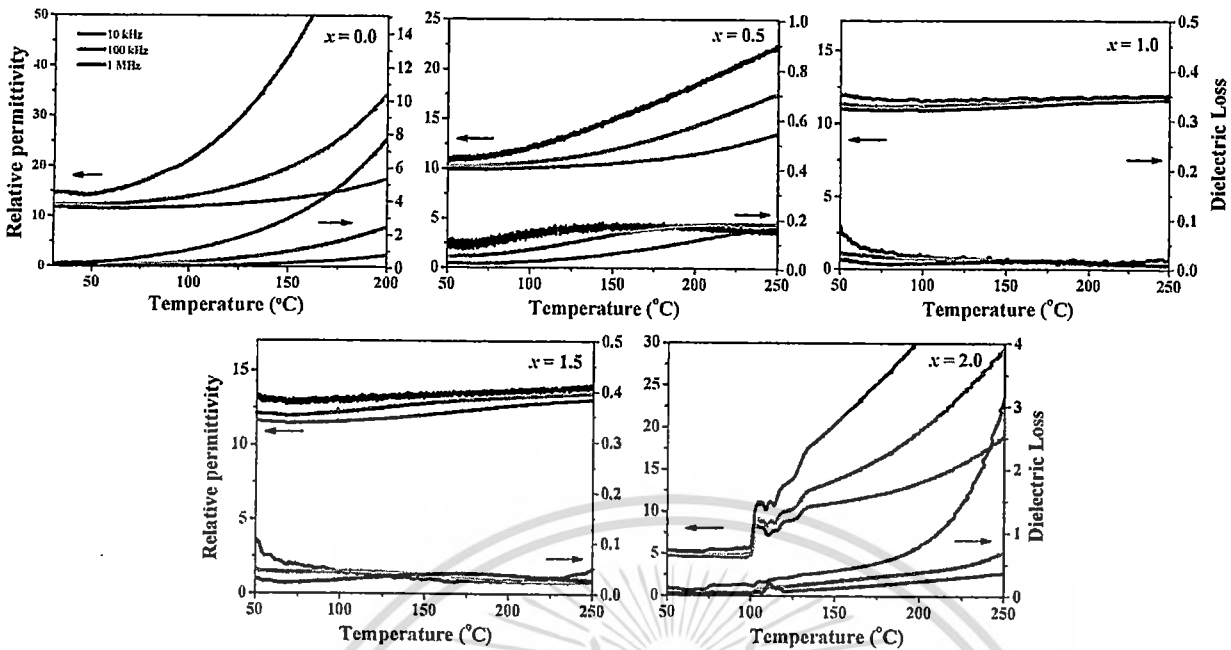


Fig. 3. Dielectric constant as a function of temperature of  $\text{Mn}_{(2-x)}\text{Zn}_x\text{P}_2\text{O}_7$  ceramic

$\text{Zn}_2\text{P}_2\text{O}_7$  at  $x = 2.0$  (JCPDS File no. 72-1702). Figure 2(b) shows the XRD patterns of  $\text{Mn}_{(2-x)}\text{Zn}_x\text{P}_2\text{O}_7$  powders in the  $2\theta$  scan range of  $33\text{--}37^\circ$ . Interestingly, the diffraction peaks located at (130) and (220), tended to shift slightly to higher angles with increasing  $\text{Zn}_2\text{P}_2\text{O}_7$  content, thus indicating a change in unit cell parameters. The results showed that the unit cell volume decreased with increasing  $\text{Zn}_2\text{P}_2\text{O}_7$  content, and it changed due to substitution of the smaller sized metal site cation of  $\text{Zn}^{2+}$  ( $0.74 \text{ \AA}$ ) by  $\text{Mn}^{2+}$  ( $0.83 \text{ \AA}$ ). The difference in the unit cell volume between  $\text{Mn}_2\text{P}_2\text{O}_7$  ( $263.82 \text{ \AA}^3$ ) and  $\beta\text{-Zn}_2\text{P}_2\text{O}_7$  ( $238.52 \text{ \AA}^3$ ) was  $25.42 \text{ \AA}^3$ . The calculated unit cell parameters and unit cell volume of the samples are presented in Table 1. Although the length of the a-axis gradually increases with increasing  $\text{Zn}_2\text{P}_2\text{O}_7$  content, the unit cell volume decreases with increasing  $\text{Zn}_2\text{P}_2\text{O}_7$  content, due to the length of the b and c-axis being decreased. However, the large volume unit cell ( $1386.55 \text{ \AA}^3$ ) was found at the composition,  $x = 2.0$ , because the space group changed from  $C2/m$  ( $Z = 2$ ) to  $I2/c$  ( $Z = 12$ ).

The temperature dependence of the dielectric constant ( $\epsilon_r$ ) and loss ( $\delta$ ) of  $\text{Mn}_{(2-x)}\text{Zn}_x\text{P}_2\text{O}_7$  ceramics, as the frequency varies between 10, 100 and 1,000 kHz, is shown in Figure 3. This result indicated that the dielectric constant depended on the temperature and frequency of all compositions. The composition,  $x = 2.0$ , showed that the phase transitions correspond to those of  $\alpha\text{-Zn}_2\text{P}_2\text{O}_7$  to  $\beta\text{-Zn}_2\text{P}_2\text{O}_7$  phase formation at about  $120^\circ\text{C}$ . When  $\alpha\text{-Zn}_2\text{P}_2\text{O}_7$  shows that the  $\epsilon_r$  is stable on temperature and frequency, the pyrophosphate group has a lower melting point than the metal oxide component and, thus, the first dielectric transition in the range of  $\alpha\text{-Zn}_2\text{P}_2\text{O}_7$  is related to motion of the P–O–P bridge in pyrophosphate [4]. However, the  $\epsilon_r$  increased with increasing phase transition temperature, as above, due to the effect of the phase, even though flexibility that is influenced by bond length, weight, and polarizability of the O–M–O octahedra increased. Regarding the solid solution of  $\text{Mn}_{(2-x)}\text{Zn}_x\text{P}_2\text{O}_7$  ( $0.5 \leq x \leq 1.5$ ), the  $\epsilon_r$  is stable in a wide temperature range and independent of frequency because the substitution effect of  $\text{Zn}^{2+}$  to  $\text{Mn}^{2+}$  of the  $\text{Mn}_2\text{P}_2\text{O}_7$  lattice on the O–M–O octahedral site is more firmly fixed, thus demanding higher activation energy for thermal motion in the metal ions. In addition, the dielectric stability of temperature and frequency was observed in the composition,  $x = 1.0$ , with a dielectric constant value of 11.5 at 1 MHz.

## Summary

This study successfully fabricated the  $\text{Mn}_{(2-x)}\text{Zn}_x\text{P}_2\text{O}_7$  ceramics by conventionally mixing oxide using the normal sintering method. The results indicated that the additions of  $\text{Zn}_2\text{P}_2\text{O}_7$  were diffused completely into the  $\text{Mn}_2\text{P}_2\text{O}_7$  structure to form a new solid solution in all composition ranges. The

solid solution of  $Mn_{(2-x)}Zn_xP_2O_7$  has a pure monoclinic symmetry. When  $Zn^{2+}$  increases, the space group changes from  $C2/m$  ( $Z=2$ ) to  $I2/c$  ( $Z=12$ ) at  $x = 2.0$ . The dielectric stability of temperature and frequency was observed in the composition,  $x = 1.0$ , with a dielectric constant value of 11.5 at 1 MHz.

### Acknowledgment

This work was supported financially by the KMITL research fund and Thailand Center of Excellence in Physics (ThEP Center) and National Research Council of Thailand (NRCT) and the National Nanotechnology Center (NANOTEC), NSTDA, Ministry of Science and Technology, Thailand, through its program of Center of Excellence Network.

### References

- [1] H. Onoda, K. Kojima, and H. Nariai, Additional effects of rare earth elements on formation and properties of some transition metal pyrophosphates, *J. Alloys. Compd.* 408–412 (2006) 568-572.
- [2] B. Boonchom, S. Youngme, S. Maensiri, and C. Danvirutai, Nanocrystalline serrabrancaite ( $MnPO_4 \cdot H_2O$ ) prepared by a simple precipitation route at low temperature, *J. Alloys. Compd.* 454 (2008) 78–82.
- [3] J.-J. Bian, D.-W. Kim, and K.S. Hong, Microwave dielectric properties of  $Ca_2P_2O_7$ , *J. Eur. Ceram. Soc.* 23 (2003) 2589-2592.
- [4] C.H. Kim, and H.S. Yim, The effect of tetravalent metal on dielectric property in  $ZrP_2O_7$  and  $TiP_2O_7$ , *Solid State Commun.* 110 (1999) 137-142.
- [5] Y. W. Xiao, J. Y. Lee, A. S. Yu, and Z. L. Liu, Electrochemical performance of amorphous and crystalline  $Sn_2P_2O_7$  anodes in secondary lithium batteries, *J. Electrochem. Soc.* 146 (1999) 3623-3629.
- [6] Y. Uebou, S. Okada, and M. Egashira, Cathode properties of pyrophosphates for rechargeable lithium batteries, *Solid State Ionics.* 148 (2002) 323-328.
- [7] J. Bian, D. W. Kim, and K. Hong, Microwave dielectric properties of  $(Ca_{1-x}Zn_x)_2P_2O_7$ , *Mater. Lett.* 59 (2005) 257–260.
- [8] J. J. Bian, D. W. Kim, and K. S. Hong, Microwave Dielectric Properties of  $A_2P_2O_7$  ( $A = Ca, Sr, Ba; Mg, Zn, Mn$ ), *Jpn. J. Appl. Phys.* 43 (2004) 3521–3525.
- [9] B. Boonchom, and R. Baitahe, Synthesis and characterization of nanocrystalline manganese pyrophosphate  $Mn_2P_2O_7$ , *Mater. Lett.* 63 (2009) 2218–2220.
- [10] B. Boonchom, C. Danvirutai, and S. Maensiri, Soft solution synthesis, non-isothermal decomposition kinetics and characterization of manganese dihydrogen phosphate dihydrate  $Mn(H_2PO_4)_2 \cdot 2H_2O$  and its thermal transformation products, *Mater. Chem. Phys.* 109 (2008) 404–410.
- [11] M. A. Petrova, V. I. Shitova, G. A. Mikirticheva, V. F. Popova, and A. E. Malshikov, New data on  $Zn_2P_2O_7$  phase transformations, *Chem.* 119 (1995) 219–223.
- [12] M. Harcharras, A. Ennaciri, A. Rulmont, and B. Gilbert, Vibrational spectra and structures of double diphosphates  $M_2CdP_2O_7$  ( $M = Li, Na, K, Rb, Cs$ ), *Spectrochim. Acta A.* 53 (1997) 345–352.
- [13] M. Harcharras, A. Ennaciri, and H. Assaoudi, Vibrational spectra of double diphosphates  $M_2SrP_2O_7$  ( $M = Li, Na, K, Rb, Cs$ ), *Can. J. Anal. Sci. Spectrosc.* 46(3) (2001) 83–88.
- [14] M. Harcharras, A. Ennaciri, F. Capitelli, and G. Mattei, Vibrational spectra and thermal dehydration of  $Co_2P_2O_7 \cdot 6H_2O$  diphosphate, *Vibra. Spectrosc.* 33 (2003) 189–196.

**Advances in Material Science and Technology**

10.4028/www.scientific.net/AMR.802

**Synthesis, Characterization and Dielectric Properties of  $Mn_{(2-x)}Zn_xP_2O_7$  Ceramics**

10.4028/www.scientific.net/AMR.802.12



เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า  
ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

## SnO<sub>2</sub> Nanoparticle Synthesized by Ultrasonic-Assisted Process

Russameeruk Noonuruk<sup>a</sup>, Wanichaya Mekprasart<sup>b</sup>,  
Narongdet Wongpisutpaisan<sup>c</sup>, Naratip Vittayakorn<sup>d</sup> and Wisanu Pecharapa<sup>e</sup>

College of Nanotechnology, King Mongkut's Institute of Technology Ladkrabang,  
Bangkok, 10520, Thailand

Thailand and Center of Excellence in Physics (ThEP Center), CHE,  
328 SiAyutthaya RD, Bangkok, 10400, Thailand

<sup>a</sup>russameeruk@gmail.com, <sup>b</sup>wani.mek@gmail.com, <sup>c</sup>mong\_mooo@hotmail.com,  
<sup>d</sup>naratipcmu@yahoo.com, <sup>e</sup>kpewisan@gmail.com

**Keywords:** SnO<sub>2</sub> nanoparticles, Ultrasonic-assisted, Precipitation

**Abstract.** SnO<sub>2</sub> nanoparticles were synthesized by ultrasonic-assisted precipitation process using stannic chloride pentahydrate (SnCl<sub>4</sub>·5H<sub>2</sub>O) as a precursor. The stannic chloride aqueous solution was precipitated by ammonia under sonication. The as-synthesized precipitates were dried at 80 °C and then calcined at 400 °C for 2 h. The physical properties of nanoparticles with/without sonication were characterized by thermogravimetric and differential thermal analysis, X-ray diffraction, and transmission electron microscope. The results reveal that ultrasonic radiation has significant influence on phase transformation mechanism from Sn(OH)<sub>4</sub> to SnO<sub>2</sub>, grain size and uniformity of SnO<sub>2</sub> nanoparticles.

### Introduction

Tin oxide nanoparticles (SnO<sub>2</sub>) have received great interest from researchers owing to their wide varieties of applications in different fields such as photovoltaics, photocatalysis, energy storage, sensing and optoelectronic devices [1]. The performance of these devices can be improved by controlling the structural properties of SnO<sub>2</sub> in form of low dimensional nanostructures. It is recognized that an improvement in physical, optical, catalytic and electric properties can be effectively achieved by reducing the size of the particles down to nanoscale regime. Due to high surface to volume ratio, the nanomaterials have fewer adjacent coordinate atoms as compared with the bulk atoms resulting to drastic increase of large specific surface areas [2]. Meanwhile, several methods have been conducted on the preparation of SnO<sub>2</sub> nanostructure bottom-up building form including the sol-gel methods, chemical vapor deposition, precipitation, solvothermal and hydrothermal methods. Among these techniques, the precipitation method has significant advantages over the others such as simple synthesis process, low energy consumption and simplicity of solution concentration. However, this method still has crucial problems which are the high degree of agglomeration and difficulty of controllable size distribution [3]. Recently, synthesis technology of ultra-fine nano-structured materials can be attained by utilizing ultrasonic radiation because it is able to provide high frequency clean energy to prevent the agglomeration [4]. This paper reports the synthesis of SnO<sub>2</sub> nanoparticles using ultrasonic-assisted precipitation process. The physical properties of nanoparticles with/without sonication were characterized by thermogravimetric and differential thermal analysis (TG/DTA), X-ray diffraction (XRD) and transmission electron microscope (TEM). Effects of sonication supplied during precipitation process on physical structures of SnO<sub>2</sub> nanoparticles were analysed and involved mechanisms are proposed.

### Experimental

SnO<sub>2</sub> nanoparticles were synthesized by ultrasonic-assisted precipitation process using 0.2 M stannic chloride pentahydrate. The sonication was operated at 120 W with frequency of 40 kHz using ultrasonic bath. Firstly, 14.024 g SnCl<sub>4</sub>·5H<sub>2</sub>O was dissolved in 200 ml deionized water and

kept under sonication in ultrasonic bath at 60 °C for 20 min until homogeneous solution was reached. Then, the aqueous ammonia was added dropwise into solution under ultrasonic bath for 1 h. The precipitate of tin hydroxide was obtained and then aged for 24 h at room temperature. The precipitate was washed several times with deionized water and ethanol via centrifugation to remove chlorine ions and other residues. The conventional precipitation method was prepared by magnetic stirrer under similar condition. Finally, the as-synthesized precipitates were dried in oven at 80 °C and then calcined at 400 °C for 2 h.

The thermal behaviour of as-synthesized precipitates were characterized by thermogravimetric and differential thermal analysis (DTA, Perkin Elmer Pyris) operated in ambient air with heating rate of 5 °C/min in range of 40-900 °C. The physical properties of nanoparticles prepared with/without sonication were characterized by X-ray diffraction, and transmission electron microscope. XRD (Burker, D8) operated at 40 kV and 30 mA over a  $2\theta$  in the range of 20-70° using Cu- $K_{\alpha}$  radiation. The diffraction patterns were recorded with a scanning rate 2°/min. The size, shape and crystal structure of as-synthesized SnO<sub>2</sub> nanoparticles were observed by TEM (FEI, TECNAI G<sup>2</sup>20) operated at 200 kV. Before TEM analyse, the samples was suspended in ethanol and dropped on a carbon-film coated copper grid.

## Results and Discussion

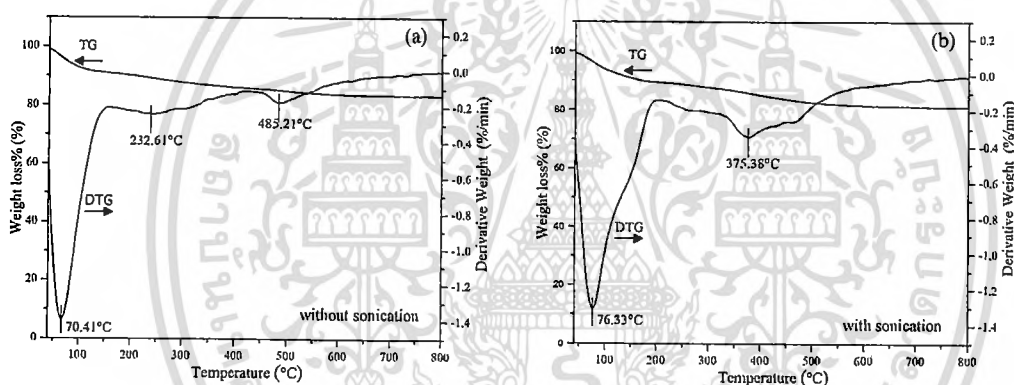


Fig. 1 TG/DTA curves of as-synthesized SnO<sub>2</sub> powders (a) without and (b) with sonication.

The thermal behaviors of as-synthesized precipitates SnO<sub>2</sub> powders prepared with and without sonication are shown in Fig.1 (a) and (b), respectively. The TG/DTA curves of as-synthesized precipitates detected at around 70 °C and 230 °C are assigned to the removal of absorbed water and alcohol and the decomposition of NH<sub>4</sub><sup>+</sup> in the powder according to the Eq.1 [5],



The noticeable peak position about 485 °C of sample prepared without sonication is attributed to the dehydroxylation and phase transformation of the as-precipitated product according to the Eq. 2,



Interestingly, the phase transformation peak of sample synthesized by ultrasonic-assisted method clearly shifts to lower temperature at around 375 °C. The shift could be due to increase of the surface area possibly resulting from the size decrease of material. During ultrasonic radiation through a liquid, ultrasound can efficiently generates expansion and compression cycles leading to the cavitations in an aqueous medium. The cavitation effect in chemical process by restrains aggregation of particles can consequently decrease the particle size and reduce temperature of phase transformation [6].

Fig. 2 shows the XRD patterns of as-synthesized and SnO<sub>2</sub> nanoparticles synthesized with and without sonication assistance. After calcinations at 400 °C, the sharpness and intensity of diffraction peaks increases distinguishedly indicating the transformation of amorphous phase to well-defined

crystallization of  $\text{SnO}_2$  after calcination at this temperature range. All diffraction peaks of  $\text{SnO}_2$  nanoparticles prepared with/without sonication evidently reveal polycrystalline phase of tetragonal  $\text{SnO}_2$  crystal structure [7]. From Scherrer's equation [8], the broader intensity peaks of as-precipitated powders indicate that their average size is about 13-15 nm.

It is noticed that the diffraction peaks of  $\text{SnO}_2$  powders prepared by an assistance of ultrasonic possess higher sharpness than one prepared by conventional process due to the lower temperature phase transformation of  $\text{Sn}(\text{OH})_4$  to  $\text{SnO}_2$ .

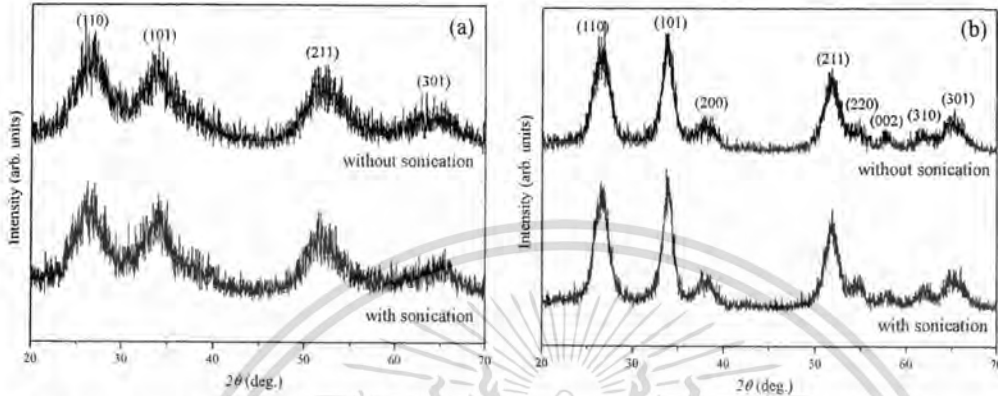


Fig. 2 XRD patterns of (a) as-precipitated powders and (b) after-calcined  $\text{SnO}_2$  nanoparticles with/without sonication.

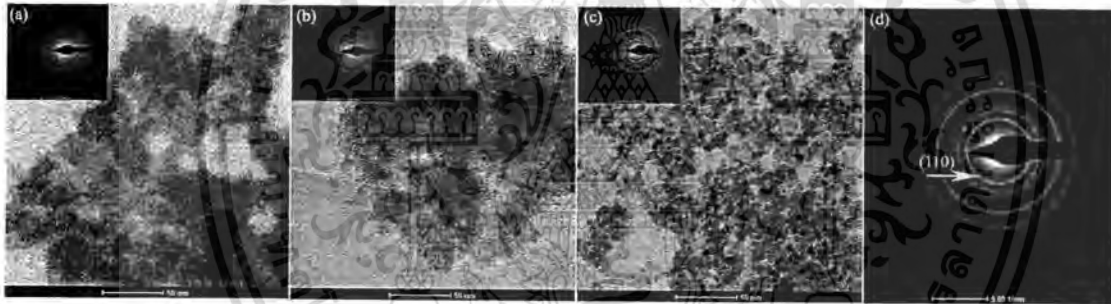


Fig. 3 TEM images and SAED patterns of  $\text{SnO}_2$  powders at different conditions (a) as-synthesized without (b) and (c,d) synthesized  $\text{SnO}_2$  nanoparticles with sonication.

The TEM images and selected area electron diffraction (SAED) patterns of  $\text{SnO}_2$  nanoparticles synthesized by precipitation method are illustrated in Fig.3. As seen in Fig. 3 (a) and (b), the morphologies and particle size of as-precipitated  $\text{SnO}_2$  nanoparticles prepared with/without sonication are unable to identify due to extremely tiny structures of the as-prepared particles reflecting their amorphosity in nature. After calcinations, the TEM image of  $\text{SnO}_2$  nanoparticles shows excellent disperse siveness with less agglomeration and an uniformity in particle size of estimately 10-15 nm. The SAED patterns of as-precipitated nanoparticles show soft halo rings reflecting an amorphous phase. While SAED of after-calcined  $\text{SnO}_2$  nanoparticles exhibits several strong halo rings confirming to polycrystalline and the brightest inner ring attributes to the (110) plane of  $\text{SnO}_2$  [9].

## Conclusion

$\text{SnO}_2$  nanoparticles were synthesized by ultrasonic-assisted precipitation method. From the TG/DTA results, ultrasonic-assisted has considerable effect on reduced temperature of phase transformation from  $\text{Sn}(\text{OH})_4$  to  $\text{SnO}_2$  due to cavitations in solution during ultrasonic radiation. The XRD and TEM results exhibits that, by an assistance of ultrasonic energy during precipitation process in combination of calcination at rather low temperature, the well-dispersed  $\text{SnO}_2$  nanoparticles with uniform size in the range of 10-15 nm can be successfully prepared.

### Acknowledgments

This work has partially been supported by the National Nanotechnology Center (NANOTEC), NSTDA, Ministry of Science and Technology, Thailand, through its program of Center of Excellence Network. Authors would like to express deep thank to Rajamangala University of Technology Thanyaburi (RMUTT) for XRD measurement and King Mongkut's Institute of Technology Ladkrabang Research Fund (KMRTL) for financially support.

### References

- [1] H. Mahmoudi Chenari, L. Weinhardt, N.S. Rodriguez Lastra, M.A. Ernst, F. Reinert, M.M. Golzan and A. Hassanzadeh, Structural properties and x-ray photoelectron spectroscopic study of SnO<sub>2</sub> nanoparticles, *Mater.Lett.* 85 (2012) 168-170.
- [2] T. Krishnakumar, R. Jayaprakash, N. Pinna, A.R. Phani, M. Passacantando and S. Santucci, Structural, optical and electrical characterization of antimony-substituted tin oxide nanoparticles, *J. Phy.Chem.Solids.* 70 (2009) 993-999.
- [3] K.Chang Song and Y.kang, Preparation of high surface area tin oxide powders by a homogeneous precipitation method, *Mater.Lett.* 42 (2000) 283-289.
- [4] S.Mosadegh Sedghi, Y.Mortazavi and A. Khodadadi, Low temperature CO and CH<sub>4</sub> dual selective gas sensor using SnO<sub>2</sub> quantum dots prepared by sonochemical method, *Sen.Actuat. B-chem.* 145 (2010) 7-12.
- [5] S.Xiaolan, L. Dongfeng, Z. Yimeng, D. Yi, L. Mei, W. Shunkui, H. Xi and Q. Yixin, Grain Growth Kinetics of SnO<sub>2</sub> nanocrystals Synthesized by Precipitation Method, *Journal of Wuhan University of Technology-Mater, Sci.Ed.* (2010) 929-934.
- [6] J.F Huang, X.R. Zeng, L.Y. Cao, N.B. Xiong, Preparation of Y<sub>2</sub>BaCuO<sub>5</sub> nanoparticles by a co-precipitation process with the aid of ultrasonic irradiation, *J.Mmater.Process.Tech.* 209 (2009) 2963-2966.
- [7] S. Takenaka, R. Takahashi, S. Sato, T. Sodesawa, F. Matsumoto and S. Yoshida, Pore size control of mesoporous SnO<sub>2</sub> prepared by using stearic acid, *Micropor.Mesopor.Mat.* 59 (2003) 123-131.
- [8] J.S Lee and S.C Choi, Solvent effect on synthesis of indium tin oxide nano-powders by a solvothermal process, *J.Eur.Ceram.Soc.* 25 (2005) 3307-3314.
- [9] A. Hassanzadeh, B. Moazzez, H. Haghgooie, M. Nasserri, M. Maqsood Golzan and H. Sedghi, Synthesis of SnO<sub>2</sub> nanopowders by a sol-gel process using propanol-isopropanol mixture, *Central European Journal of Chemistry*, 6(4), (2008)651-656.

**SnO<sub>2</sub> Nanoparticle Synthesized by Ultrasonic-Assisted Process**



เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า  
ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

## Al-doped ZnO Nanoparticles Synthesized by Sonochemical-assisted Method

\*K. Chongsri<sup>1, a</sup>, N. Wongpisutpaisan<sup>2, b</sup>, A. Sungthong<sup>1, c</sup>  
N. Vittayakorn<sup>2,3, d</sup> and W. Pecharapa<sup>2,4, e</sup>

<sup>1</sup>Department of Applied Physics, Faculty of Science and Technology, Rajabhat Rajanagarindra University Chachoengsao 24000, Thailand

<sup>2</sup>College of Nanotechnology, King Mongkut's Institute of Technology Ladkrabang, Bangkok 10520, Thailand

<sup>3</sup>Department of Chemistry, Faculty of Science, King Mongkut's Institute of Technology Ladkrabang, Bangkok 10520, Thailand

<sup>4</sup>TheP Center, CHE, 328 SiAyutthaya Rd., Bangkok 10400, Thailand

e-mail: <sup>a</sup>krisana\_81@hotmail.com, <sup>b</sup>narongdet.wo@gmail.com, <sup>c</sup>sttchart@hotmail.com, <sup>d</sup>naratipcmu@yahoo.com, <sup>e</sup>kpewisan@gmail.com

**Keywords:** Al-doped ZnO, nanoparticles, sonochemical method.

**Abstract.** Al-doped ZnO nanoparticles were synthesized by sonochemical method from zinc acetate dehydrate and aluminum acetate as starting precursors. The deionized (DI) water was selected as the solvent. Sonication of the precursor was performed by a Sonics Model VCX 750 for 30 minutes until precipitated product was finally obtained. The as-precipitated powders were calcined at different temperature range of 550-1100 °C for 2 hr. For all samples, their crystal structures were investigated by X-ray diffraction (XRD) and surface morphologies were observed by scanning electron microscope (SEM). The XRD results revealed that, the purity of as-synthesized powders increases when the calcination temperature increases. Moreover, it is noticed that the AlZnO partial peaks will appear when the as-synthesized powders were calcined at 800 – 1000 °C. In addition, SEM micrographs show the increase of agglomeration and the particles when the calcination temperature increases.

### INTRODUCTION

Because of its suitable optical band gap of 3.37 eV and high exciton binding energy (60 meV) [1], ZnO have drawn great attraction as a potential material for UV-Visible optoelectronic applications including light emitting diodes(LED)[2], laser diodes [3] and ultraviolet photodetector. Many efforts such as doping, alloying, and heterostructures [4] have been conducted to adjust electronic and optical properties of ZnO in order to reach assigned operating wavelength region. Al is one of the most proper element widely used as a dopant for ZnO. Al-doped ZnO is reported to be a useful material for a variety of technological applications[5]. Metal-doped ZnO can be obtained by various growth techniques such as radio frequency magnetron sputtering (RFMS), pulsed laser deposition (PLD), laser molecular beam epitaxy(P-MBE) [6], spray pyrolysis [7], metal organic vapour-phase epitaxy (MOVPE), metal organic chemical vapour deposition (MOCVD)[8], and sol-gel spin coating method [9]. However, wet-chemical approaches still face the problems of poly dispersity, special conditions and time consuming procedure. Therefore, it is desirable to develop a more facile and rapid method to synthesize monodisperse ZnO nanoparticles. The sonochemistry is typically based on acoustic cavitation phenomenon resulting from the continuous formation, growth and implosive collapse of bubbles in the aqueous solution[10]. The range from 20 kHz to around 1MHz is generally used in sonochemistry. Recently, there have been related works employed the potential of sonochemical process to synthesize nanostructures of ZnO. Iqbal Ahmed Siddiquey et.al. [11] reported on the synthesis of silica-coated ZnO nanoparticles by ultrasound irradiation. Xianyong Lu et.al. [12]successfully prepared Mg-doped ZnO nanoparticle by sonochemical method. Raghvendra S et.al. [13] reported on the synthesis of ZnO nanoparticles by ultrasonic irradiation of zinc nitrate and sodium hydroxide in a mix solution.

ไมวารณี่ใ้จ้ท้งสััน อึ้ท้งท้ห้มมึ้เ้ค้ดค้ป้เล้งน้ือท้ห้ และต้องอ้วอ้งถึ้งเจ้้ช้ของเอ้กส้ารท้กค้ร้งท้ห้มึ้การน้้ไปช้

In this work, the attempt was conducted to synthesize nanometer-sized Al-doped ZnO (AZO) particles by the assistance of ultrasonic irradiation in sonochemical process in the combination with calcination process.

## EXPERIMENTS

Al-doped ZnO nanoparticles were prepared by sonochemical method based on zinc acetate dehydrate  $(\text{CH}_3\text{COO})_2\text{Zn}\cdot 2\text{H}_2\text{O}$  and aluminum acetate  $(\text{C}_4\text{H}_7\text{AlO}_5)$  as starting precursors. The deionized (DI) water was selected as the solvent (0.5 M, 100 mL). Sonication of the precursor was performed by a Sonics model VCX 750 for 30 min until the completely precipitated product was reached. The as-obtained powders were calcined at various temperatures ranging from 550-1000 °C for 2 h. The crystal structures and morphologies of as-synthesized and as-calcined powders were determined by X-ray diffraction (Panalytical X'Pert Pro MPD8 PW3040/60) using  $\text{Cu-K}\alpha$  radiation, operating at 40 kV and scanning electron microscope (JSM-6510), respectively.

## Results and Discussion

The XRD patterns of AZO nanoparticles with various temperature range of 550-1000 °C are shown in Fig. 1. For the AZO nanoparticles, characteristic peaks ( $2\theta = 31.77^\circ, 34.42^\circ, 36.25^\circ, 47.54^\circ$  and  $56.60^\circ$ ) are marked by their miller indices ((100), (002), (101), (102) and (110)). All these peaks are well matched and indexed to ZnO with hexagonal wurtzite structure, respectively. Meanwhile, peak position appeared at  $31.41^\circ$  and  $36.97^\circ$  initially appeared as calcination temperature reached to 900-1000 °C, are plane of  $\text{AlZnO}$  (JCPDS card number 96-900-7020).

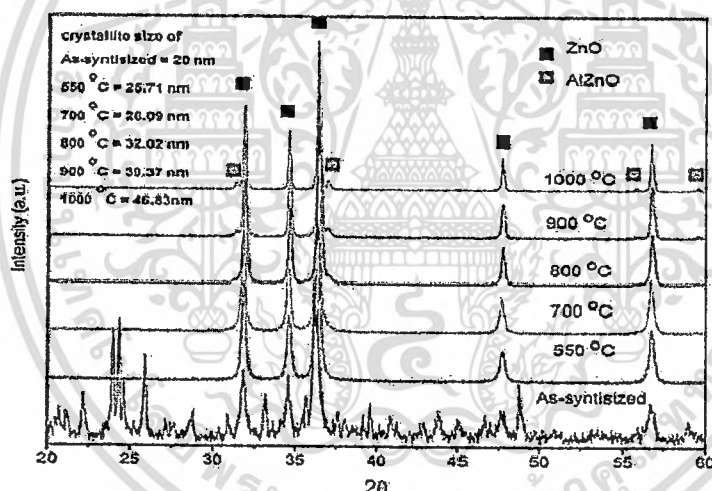


Fig. 1 XRD patterns of as-synthesized powders and obtained powders calcined at difference temperatures.

Possible mechanism for the formation of ZnO by sonochemical process is suggested. At the beginning, zinc acetate dehydrate dissolved in deionized water under sonication may face hydrolysis and condensation process and create great amount of functional hydroxyl groups. Meanwhile, rapid collision forced by strong ultrasound energy can provide locally high temperature region, which can accelerate the condensation reactions of hydroxyl groups to produce the nucleation of intermediate product of ZnO. After calcinations, this product can transform to well-defined ZnO nanoparticles. Furthermore, the crystallite size of the particles can be calculated from the full width at half maximum (FWHM) and angular position of the (002) diffraction peak by Scherrer's formula as shown in Fig. 2. The average crystallite size of AZO nanoparticles increases from 20 to 47 nm as the calcinations temperature increases from 550 to 1000 °C. This feature implies that the crystallinity of the nanoparticles improves with increasing post-treated temperature. The Scherrer's formula expressed in equation (1) is employed to determine as average crystalline size of AZO nanoparticles: e.g.

$$D = \frac{K\lambda}{\beta \cos \theta} \quad (1)$$

ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้คัดลอกและเผยแพร่โดยไม่ได้รับอนุญาตจากเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไป

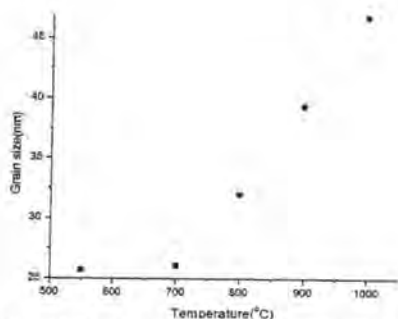


Fig. 2 Variation of grain size of AZO nanoparticles calcined at various temperatures.

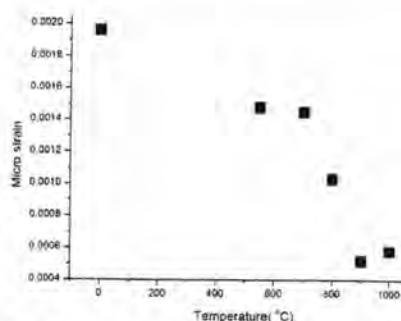


Fig. 3 Micro-strain of AZO nanoparticles versus calcined temperature.

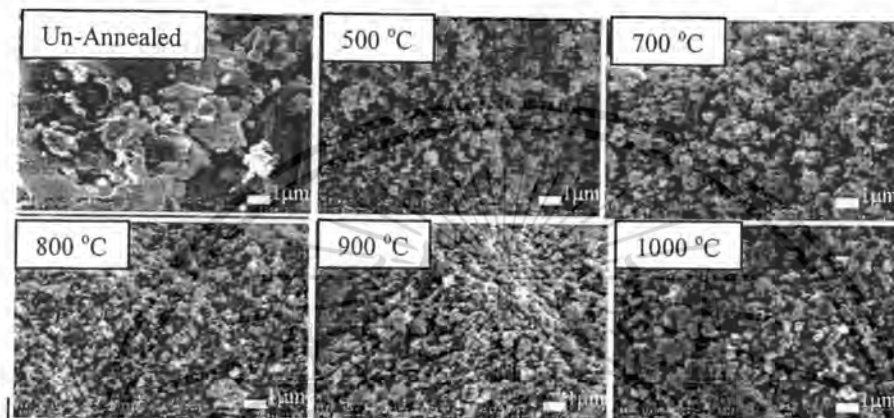


Fig. 4 SEM micrographs of as-synthesized powders and obtained powders calcined at different temperatures.

Where  $D$  is the grain size,  $K$  is the shape factor,  $\lambda$  is the X-ray wavelength of  $\text{CuK}\alpha$ ,  $\beta$  is the full-width at half maximum (FWHM) and  $\theta$  is the Bragg angle. The calculated crystallite sizes of AZO nanoparticles are exhibited in Fig. 2. The lattice constant for hexagonal wurtzite ZnO nanopowders are estimated from equation: e.g.

$$\frac{1}{d^2} = \frac{4}{3(h^2 + hk + k^2/a^2)} + \frac{l^2}{c^2} \quad (2)$$

Where  $a$  and  $b$  are the lattice constant,  $h$ ,  $k$  and  $l$  are the miller indices and  $d$  is the interplanar spacing. Note that, the interplanar spacing can be calculated from Bragg's law; e.g.

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

In addition, the micro-strain ( $\varepsilon$ ) of samples are calculated by the following equation: e.g.

$$\text{Micro-strain } (\varepsilon) = \frac{\beta \cos \theta}{4} \quad (4)$$

Where  $\varepsilon$  is the micro-strain,  $\beta$  is the full-width at the half maximum (FWHM) in radius on  $2\theta$  scale and  $\theta$  is the Bragg's diffraction angle. The lattice parameter was found to be about 3.3-3.6 Å for  $a$  and  $b$  and 6.4-7.1 Å for  $c$ , varying on the calcinations temperature. Meanwhile, the calculated temperature-dependent micro-strains of AZO presented in Fig. 3 are found to decrease with increasing calcinations temperature due to temperature-induced relaxation. The surface morphologies of the AZO nanoparticles calcined at 550-1000 °C are illustrated in Fig. 4. As the calcinations temperature is in the range of 550-700 °C, the powders comprise small nanoparticles with good uniformity in their size tending to increase with increasing temperature. Further increasing calcinations temperature from this range up to 1000 °C results to the drastic increase in grain size and high degree of agglomeration and the particles. The grain size of the particles observed from SEM images is well agreeable to the calculated value from XRD results.

ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้คัดลอกเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

## Conclusion

In summary, AZO nanoparticles were synthesized by a sonochemical process. The corresponding XRD, SEM and corresponding results suggested that well-defined AZO nanoparticles could be obtained by the assistance of ultrasound with the reaction time upto 30 min and calcinations. The calcination temperature is an important factor having the significant effect on the formation, crystallization, corresponding interplanar spacing, lattice constant and micro-strain of AZO nanoparticles.

## Acknowledgements

This work has partially been supported by the National Nanotechnology Center (NANOTEC), NSTDA, Ministry of Science and Technology, Thailand, through its program of Center of Excellence Network. Authors would like to express deep thank to Rajamangala University of Technology Thanyaburi (RMUTT) for XRD measurement, King Mongkut's Institute of Technology Ladkrabang Research Fund (KMUTL Research Fund) and Department of Applied Physics, Faculty of Science and Technology, Rajabhat Rajanagarindra University Chachoengsao for financially support.

## References

- [1] Z. Jun, W. Sen, T. Peng, and X. Jincheng, Luminescence properties of nanostructure MgZnO prepared by thermal oxidation, *J. Alloys Compd*, 476, (2009) 60-63.
- [2] M. Wang, E.J. Kim, S. Kim, J-S. Chung, I.K. Yoo, E.W. Shin, S.H. Hahn and C. Park, Optical and structural properties of sol-gel prepared MgZnO alloy thin films, *Thin Solid Films*, 516, (2008) 1124-1129.
- [3] W. Liu, B. Yao, Y. Li, B. Li, C. Zheng, B. Zhang, C. Shan, Z. Zhang, J. Zhang, D. Shen, Annealing temperature dependent electrical and optical properties of ZnO and MgZnO films in hydrogen ambient, *Appl. Surf. Sci*, 255, (2009) 6745-6749.
- [4] W. Pecharapa, C. Kahattha and W. Techitdeera, Optical properties of MgZnO alloyed films characterized by transision spectroscopy, *Proc. International workshop and symposium on science and technology 2008 December 15 – 16, 2008 Nongkhai, Thailand*.
- [5] L. Yuan-Chang, Microstructure and optical properties of electrodeposited Al-doped ZnO nanosheets, *Ceram. Int*, 38, (2012) 119-124.
- [6] J.H. Li, Y.C. Liu, C.L. Shao, X.T. Zhang, D.Z. Shen, Y.M. Lu, J.Y. Zhang and X.W. Fan, Effects of thermal annealing on the structural and optical properties of  $Mg_xZn_{1-x}O$  nanocrystals, *J. Colloid Interf Sci*, 283, (2005) 513-517.
- [7] M. Krunks, T. Dedova, and I.O. Açık, Spray pyrolysis deposition of zinc oxide nanostructured layers, *Thin Solid Films*, 515, (2006) 1157-1160.
- [8] R.N. Gayen, S.N. Das, S. Dalui, R. Bhar and A.K. Pal, Zinc magnesium oxide nanofibers on glass substrate by solution growth technique, *Journal of Crystal Growth*, 310, (2008) 4073-4080.
- [9] H. Wang, K.P. Yan, J. Xie and M. Duan, Fabrication of ZnO colloidal photonic crystal by spin-coating method, *Mat Sci Semicon Proc*, 11, (2008) 44-47.
- [10] N. Wongpisutpaisan, P. Charoonsuk, N. vittayakorn and W. Pecharapa, Sonochemical synthesis and characterization of Copper Oxide Nanoparticles, *Eco-Energy and Materials Science and Engineering Symposium*, Chiang Rai. Thailand 25-28 May (2011).
- [11] S. Iqbal Ahmed, F. Takeshi, S. Masahide, B. Newaz Mohammed, Md. Mahbulul Alam, S. Noboru, Sonochemical synthesis, photocatalytic activity and optical properties of silica coated ZnO nanoparticles, *Ultrason Sonochem*, (2012).
- [12] L. Xianyong, L. Zhaoyue, Z. Ying, J. Lei, Sonochemical synthesis and photocatalytic property of zinc oxide nanoparticles doped with magnesium(II), *Mater Res Bull*, 46, (2011) 1638-1641.
- [13] Y. Raghvendra S, M. Priya, P. Avinash C, Growth mechanism and optical property of ZnO nanoparticles synthesized by sonochemical method, *Ultrason Sonochem*, 15, (2008) 863-868.

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า  
ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้คัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้



Re:  $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$  ceramic synthesized by sonochemical-assisted process  
Ref: INAMM: P1-25

Dear Mr. NarongdetWongpisutpaisan

We are happy to inform you that your revised manuscript submitted to INAMM Workshop has been accepted for publication in special issue of *Integrated Ferroelectrics*.

The manuscript will soon be forwarded to *Integrated Ferroelectrics* for editorial checking. If you have any questions about the production of your manuscript, you may find contact information of *Integrated Ferroelectrics*  
<http://www.tandfonline.com/action/aboutThisJournal?journalCode=ginf20>.

Thank you once again for your supports in making INAMM Workshop a great success and your full cooperation in getting its Proceedings published.

Sincerely yours,

SukitLimpijumngong, RattikornYimnirun, and Amar S. Bhalla

Co-Guest Editors

INAMM Publication Committee

INAMM, 2012

Pattaya, Thailand

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า  
ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

# CaCu<sub>3</sub>Ti<sub>4</sub>O<sub>12</sub> ceramic synthesized by sonochemical-assisted process

Narongdet Wongpisutpaisan<sup>\*1</sup>, Naratip Vittayakorn<sup>1,2</sup>,

Anucha Ruangphanit<sup>3</sup>, and Wisanu Pecharapa<sup>1,4</sup>

<sup>1</sup>*College of Nanotechnology, King Mongkut's Institute of Technology Ladkrabang,  
Chalongkrung Rd., Ladkrabang Bangkok 10520, Thailand*

<sup>2</sup>*Department of Chemistry, Faculty of Science, King Mongkut's Institute of Technology  
Ladkrabang, Bangkok, 10520, Thailand*

<sup>3</sup>*Thai Microelectronics Center, Wangtakien District, AmphurMuang, Chachoengsao,  
24000, Thailand*

<sup>4</sup>*TheEP Center, CHE, 328 Si Ayutthaya Rd., Bangkok 10400, Thailand*

CaCu<sub>3</sub>Ti<sub>4</sub>O<sub>12</sub> powders were synthesized by sonochemical-assisted process via a precursor solution of calcium nitrate trihydrate, titanium isopropoxide and copper nitrate trihydrate. The reaction process was conducted with the assistance of intense sonication using Sonics Model VCX 750 until the completely precipitated product was reached, followed by calcinations process. The physical microstructures, morphologies of as-prepared samples were characterized by X-ray diffraction, scanning electron microscopy and transmission electron microscopy. From XRD observation, it is evident that CaCu<sub>3</sub>Ti<sub>4</sub>O<sub>12</sub> ceramic could be obtained by this synthesis process. It was additionally revealed that its crystallization and particle size was strongly dependent on the reaction time and calcinations temperature.

\*Corresponding author. E-mail address: narongdet.wo@gmail.com

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า  
ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

## 1. Introduction

Copper Calcium Titanate (CCTO) is one of an inorganic compound, which has the perovskite cubic crystal structure, with the formula  $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ . Because of very high dielectric constant including temperature and frequency independent over a large ranges, CCTO has been widely used for many technological applications such as electronic devices, computer memory and microwave devices [1]. In recent years, various processing routes have been developed for synthesis  $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$  powders such as solid-state reaction method, sol-gel method, microwave method and sonochemical technique [2-4]. A sonochemical technique has been proven as a versatile and promising technique for creation of many novel materials. There are many related works which proceed on this potential giant dielectric material using a sol-gel technique [5]. W. Q. Ni et al. reported on the sintering effects on structure and dielectric properties of dielectrics CCTO, meanwhile J. Liu et al. successfully synthesized CCTO at the low temperature by pyrolysis of an organic solution [6-7].

Therefore, the purpose of this work is to synthesize  $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$  ceramic by sonochemical-assisted process via a precursor solution of calcium nitrate trihydrate, titanium isopropoxide and copper nitrate trihydrate. The crystal structure, morphologies and dielectric properties of as-prepared samples were investigated and discussed.

## 2. Materials and Methods

The analytical grade of calcium nitrate trihydrate ( $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ , Ajax Finechem), copper nitrate trihydrate ( $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ , Ajax Finechem) and titanium (IV) isopropoxide ( $\text{Ti}[\text{C}_{12}\text{H}_{28}\text{O}_4]$ , Sigma-Aldrich) were used as starting materials. For the synthesis of CCTO, the specific amounts of titanium (IV) isopropoxide and copper nitrate trihydrate were dissolved in DI water and stirred for 10 min using a magnetic stirrer. Then, the sonication of this solution was performed by a Sonics Model VCX 750 for 30 min while the calcium nitrate trihydrate were dried at 200 °C. The mix solution of  $\text{CuN}_2\text{O}_6 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  and  $\text{Ti}[\text{C}_{12}\text{H}_{28}\text{O}_4]$  were mixed with the dried calcium nitrate trihydrate powders in the ethanol by ball-milling process for 2 h using the zirconia balls. After that, these mixed powders were dried at 150 °C for 8 h and calcined at

1000°C for 2 h in air. Finally, the CCTO powders were obtained. A portion of as-synthesized powders was granulated using PVA as a binder and was uniaxial pressed at a pressure of 3 MPa to form pellets and heated at 550 °C to remove the binder material. The corresponding diagram of synthesis processes was schematically illustrated in Figure 1.

The crystal structure and phase identification of CCTO powders were performed by X-ray diffraction (XRD, PANalytical X'Pert PRO MPD model pw 3040/60) using Cu K $\alpha$  ( $\lambda = 0.154$  nm) irradiation at a scanning rate ( $2\theta$ ) of  $0.02^\circ \text{ s}^{-1}$  in the  $2\theta$  range of 20–80°. The morphology of the as-prepared powders was carried out by scanning electron microscope (SEM, JEOL JSM-6510). The dielectric constant of this compound was measured at the room temperature using the LCR meter (Agilent E4980A precision LCR meter) from 100 Hz to 2 MHz.

### 3. Results and Discussion

Figure 2 shows the XRD patterns of  $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$  powders with the different concentration of Ca and  $\text{Cu}_3\text{Ti}_4$  composition synthesized by sonochemical-assisted process and calcined at 1000 °C for 2 h. All of samples possess the characteristic reflections of perovskite cubic crystal structure. In case of the equal ratio (1:1), it can be observed that there are very small strange diffraction peaks such as Rutile  $\text{TiO}_2$  and CuO phases comparing with the other samples. The main CCTO peaks appeared at  $29.71^\circ$ ,  $34.41^\circ$ ,  $38.59^\circ$ ,  $42.47^\circ$ ,  $46.02^\circ$ ,  $49.38^\circ$ ,  $61.50^\circ$ , and  $72.32^\circ$ , are attributed to (211), (200), (310), (222), (321), (400), (442) and (440) orientation planes of perovskite phase [8]. The crystallite size ( $D$ ) of this CCTO powders was calculated from the full width at half-maximum (FWHM) of the strongest diffraction peak (220) using the Scherrer's equation and found to be about  $\sim 75$  nm.

Figure 3 illustrates the morphologies of  $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$  powders through the SEM photograph with 10,000 times magnification. It is clearly seen that the CCTO powder with the equal ratio of Ca: $\text{Cu}_3\text{Ti}_4$  (Fig. 3b) exhibits uniform shape with homogenous size distribution comparing with the other samples. In addition, the average grain size of this sample is approximately 500 nm which is smaller than other samples.

Figure 4 displays the frequency dependence of the dielectric constant ( $\epsilon_r$ ) in the range of 100 Hz to 2 MHz at room temperature of as-prepared samples with different composition of Ca: $\text{Cu}_3\text{Ti}_4$ . It is noticed that the sample with Ca: $\text{Cu}_3\text{Ti}_4$  Composition 1:1 exhibits the giant

dielectric constant at low frequency (100-1000 Hz). However, when the frequency increases over 1 kHz, the dielectric constant rapidly decreases. In addition, the higher dielectric constant values at lower frequency could be related to the possibility of presence of interfacial polarization [9].

#### 4. Conclusions

In this work,  $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$  powders were successfully synthesized by sonochemical-assisted process. The diffraction patterns show the formation of perovskite structure with the nano-sized crystallite. Meanwhile the SEM photograph presents the aspect of as-synthesized powders with the uniform grain size of 500 nm. Moreover, the electric measurement shows a giant dielectric constant of the samples in order of  $10^4$  at low frequency.

#### 5. Acknowledgments

This work has partially been supported by National Nanotechnology Center (NANOTEC), NSTDA, Ministry of Science and Technology, Thailand, through its program of Center of Excellence Network. Authors gratefully acknowledge the support College of Nanotechnology, King Mongkut's Institute of Technology Ladkrabang (KMITL), and Thai Microelectronics Center (TMEC). This work was financially supported by KMITL research fund. Authors would like to thank Rajamangala University of Technology Thanyaburi (RMUTT) for XRD and SEM measurement.

#### 6. References

1. G. L. Li, Z. Yin, and M. S. Zhang, Study on optical and dielectric properties of  $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$  by first-principles calculation. *Mat. Sci. Eng. B.* **150**, 163–167 (2008).
2. J. Liu, R. W. Smith, and W. N. Me, Synthesis of the Giant Dielectric Constant Material  $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$  by Wet-Chemistry Methods. *Chem. Mater.* **19**, 6020–6024 (2007).
3. S. Jin, H. Xia, Y. Zhang, J. Guo, J. Xu, Synthesis of  $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$  ceramic via a sol-gel method. *Mater. Lett.* **61**, 1404–1407 (2007).

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า  
ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

4. P. Thomas, L. N. Sathapath, K. Dwarakanth and K. B. R. Varma, Microwave synthesis and sintering characteristics of  $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ . *B. Mater. Sci.* **30(6)**, 567–570 (2007).
5. J. Zhao, Jia Liu, and Guang Ma, Preparation, characterization and dielectric properties of  $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$  Ceramics. *Ceram. Int.* **38**, 1221–1225 (2012).
6. W. Q. Ni, X. H. Zheng, and J. C. Yu, Sintering effects on structure and dielectric properties of dielectrics  $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ . *J. Mater. Sci.* **42**, 1037–1041 (2007).
7. J. Liu, Y. Sui, C. G. Duan, W. N. Mei, R. W. Smith, and J. R. Hardy,  $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ : Low-Temperature Synthesis by Pyrolysis of an Organic Solution. *Chem. Mater.* **18**, 3878–3882 (2006).
8. S. Jesurani, S. Kanagesan, R. Velmurugan, and T. Kalaivani, Phase formation and high dielectric constant of calcium copper titanate using sol–gel route. *J. Mater. Sci-Mater. El.* **23**, 668–674 (2012).
9. B. P. Zhu, Z. W. Wang, Y. Zhang, Z. S. Yu, J. Shi, and R. Xiong, Low temperature fabrication of the giant dielectric material  $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$  by oxalate coprecipitation method. *Mat. Chem. Phy.* **113**, 746–748 (2009).

## Figure captions

**Figure 1.** Diagram of preparing the CCTO powders.

**Figure 2.** XRD patterns of  $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$  powders with the different of Ca: $\text{Cu}_3\text{Ti}_4$  composition (a) 0.75:1, (b) 1:1 and (c) 1.25:1.

**Figure 3.** SEM photographs of  $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$  powders with the different composition of Ca: $\text{Cu}_3\text{Ti}_4$  (a) 0.75:1, (b) 1:1 and (c) 1.25:1.

**Figure 4.** Frequency dependence of the dielectric constant of  $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$  sintered ceramic samples with the different of Ca: $\text{Cu}_3\text{Ti}_4$  composition (a) 0.75:1, (b) 1:1 and (c) 1.25:1.

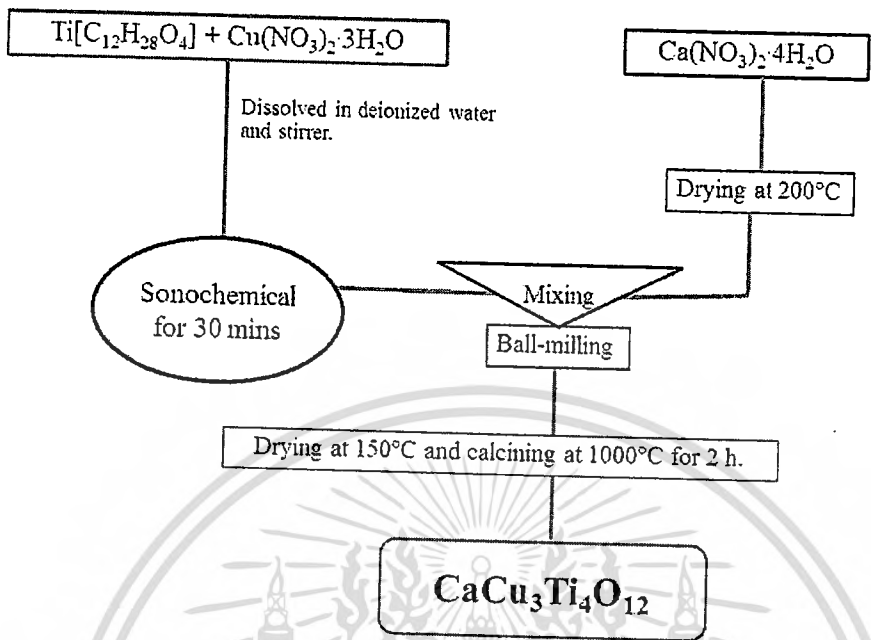


Figure 1.

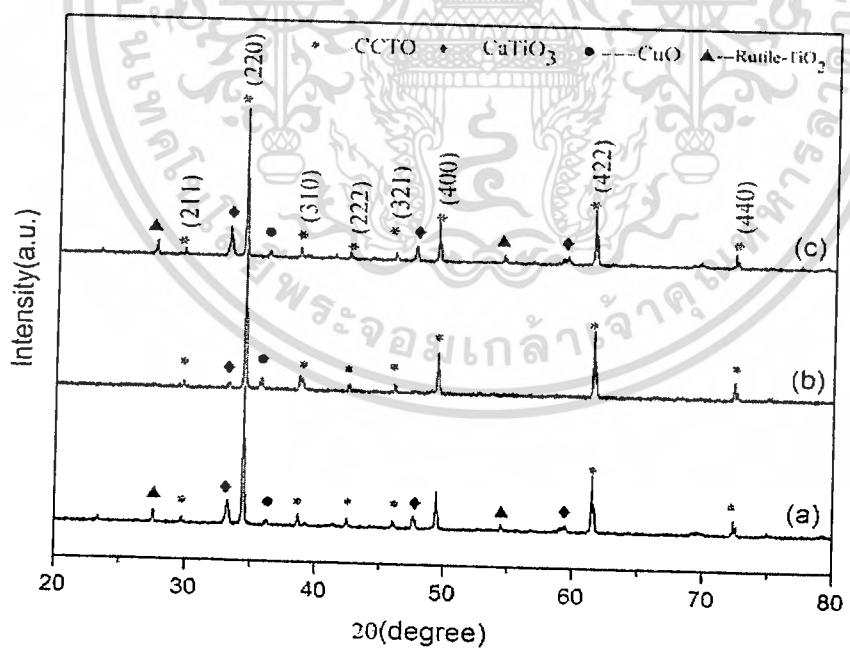


Figure 2.

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า  
 ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

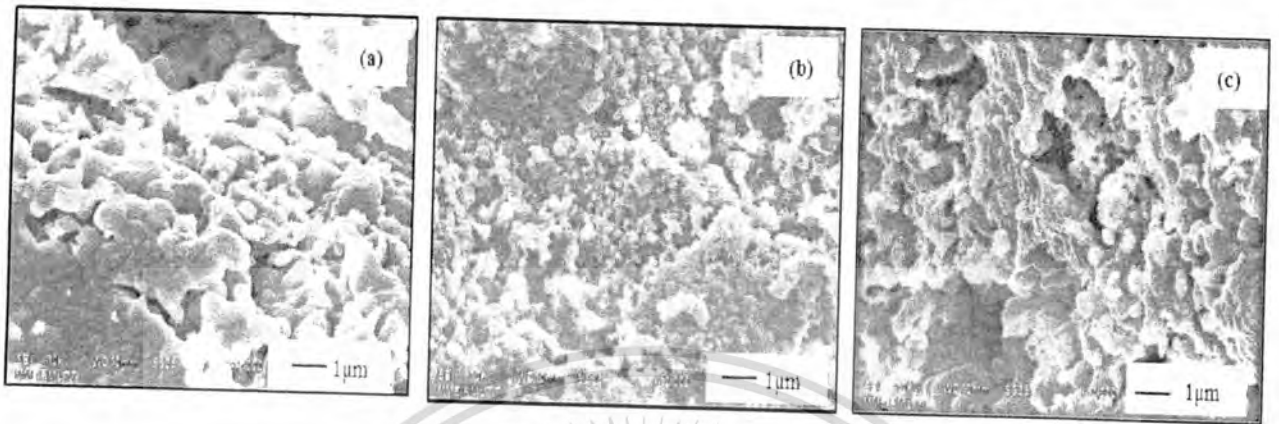


Figure 3.

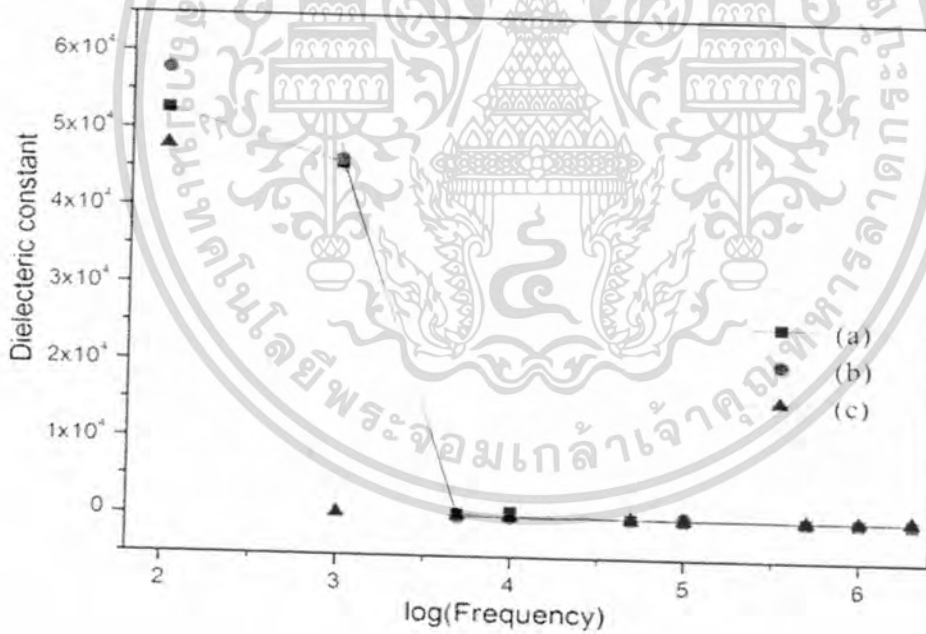


Figure 4.

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า  
ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

GINF #853591, VOL 149, ISS 1

## **Rapid Synthesis of Potassium Sodium Niobate ( $K_{1/2}Na_{1/2}NbO_3$ ) Lead-free Piezoelectric Powder Using the Combustion Method**

**NOPSIRI CHAIYO, RANGSON MUANGHLUA, YOTHIN  
WONGPRASERT, PANPAILIN SEEHARAJ, AND NARATIP  
VITTAYAKORN**

### **QUERY SHEET**

This page lists questions we have about your paper. The numbers displayed at left can be found in the text of the paper for reference. In addition, please review your paper as a whole for correctness.

**Q1.** Au: Please provide 3 to 6 keywords.

### **TABLE OF CONTENTS LISTING**

The table of contents for the journal will list your paper exactly as it appears below:

**Rapid Synthesis of Potassium Sodium Niobate ( $K_{1/2}Na_{1/2}NbO_3$ ) Lead-free Piezoelectric  
Powder Using the Combustion Method**

**Nopsiri Chaiyo, Rangson Muanghlua, Yothin Wongprasert, Panpailin Seeharaj, and  
Naratip Vittayakorn**

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า  
ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

# Rapid Synthesis of Potassium Sodium Niobate ( $K_{1/2}Na_{1/2}NbO_3$ ) Lead-free Piezoelectric Powder Using the Combustion Method

NOPSIRI CHAIYO,<sup>1</sup> RANGSON MUANGHLUA,<sup>2</sup>  
YOTHIN WONGPRASERT,<sup>2</sup> PANPAILIN SEEHARAJ,<sup>3</sup>  
AND NARATIP VITTAYAKORN<sup>1,3,\*</sup>

<sup>1</sup>Electroceramic Research Laboratory, College of Nanotechnology, King  
Mongkut's Institute of Technology Ladkrabang, Bangkok 10520, Thailand  
<sup>2</sup>Department of Electronics Engineering, Faculty of Engineering, King  
Mongkut's Institute of Technology Ladkrabang, Bangkok 10520, Thailand  
<sup>3</sup>Department of Chemistry, Faculty of Science, King Mongkut's Institute of  
Technology Ladkrabang, Bangkok 10520, Thailand

*Potassium sodium niobate ( $K_{1/2}Na_{1/2}NbO_3$ ) powder was synthesized successfully by the combustion synthesis. The raw materials of  $KNO_3$ ,  $NaNO_3$  and  $Nb_2O_5$  were used with glycine as fuel. The thermal behaviour of the precursor was determined using thermo gravimetric analysis (TGA) and derivative thermo gravimetric (DTG) analysis. The conditions for preparing perovskite phase formation, influence of the fuel-to-oxidizer molar ratio, and crystal structure were characterized by the X-ray diffraction technique (XRD) and Fourier transform infrared (FTIR) spectroscopy. The morphology and particle size were investigated through a scanning electron microscope (SEM).*

**Keywords**

Q1

## 1. Introduction

Potassium sodium niobate [(K,Na)NbO<sub>3</sub>; KNN] is one of the best-known perovskite alkali niobate families [1]. It has been studied since the 1950s and showed promise, due to its outstanding piezoelectric and ferroelectric properties [2]. Moreover, severe restrictions were put in force by recent directives on the use of hazardous substances in electronic equipment, from which lead and other heavy metals should have been banned or phased out [3]. Therefore, development of low-lead-content and/or lead-free piezoelectric materials has been more attractive for replacing lead-based materials in commercial applications [4]. According to superior properties, KNN was proposed as alternative piezoelectric materials [5]. KNN powders have been prepared by a conventional solid-state reaction method using oxide or carbonate compound as raw materials [6]. The use of this method was found to be difficult in obtaining fine particles with stoichiometric chemical composition, which can cause problems from the moisture-sensitive nature of starting materials [7]. Furthermore,

Received December 9, 2012; in final form August 25, 2013.

\*Corresponding author. E-mail: naratipcmu@yahoo.com

35 high calcination temperature and long heating time can lead to the evaporation of volatile  
36 compound and agglomerate particles. Thus, the manufacture of dense, homogeneous single-  
37 phase ceramics is not always released.

38 Combustion synthesis (CS) or self-propagating high temperature synthesis (SHS) has  
39 been reported as an effective, low-cost method for producing various industrially useful  
40 materials. It commenced as a quick, straightforward preparation process for producing  
41 homogeneous, very fine, crystalline and unagglomerated multicomponent oxide ceramic  
42 powders, without intermediate decomposition and/or calcination steps [8]. This synthesis  
43 technique uses a mixture of easily oxidized reactants (such as nitrates) and a suitable organic  
44 fuel on the basis of redox reaction. Then, a highly exothermic reaction occurs, which  
45 produces a long duration of temperature that is high enough for the synthesis to take place,  
46 even without an external heating source [9]. A large amount of gas released from the system  
47 results in ultrafine nano-sized powder with dry, fluffy, crystalline, unagglomerated features.  
48 Metal nitrate was found to be the salt preferred, due to its water solubility, and homogeneous  
49 solution could be achieved easily by melting at a low temperature [10]. Recently, this method  
50 has been applied also to synthesize lead-free alkali niobate sodium niobate ( $\text{NaNbO}_3$ )  
51 powders using sodium nitrate ( $\text{NaNO}_3$ ) and  $\text{Nb}_2\text{O}_5$ . Monophasic nanocrystalline  $\text{NaNbO}_3$   
52 powder was obtained after calcinations at a relatively low temperature of  $400^\circ\text{C}$  [11]. In  
53 this study, the combustion synthesis was used to synthesize potassium sodium niobate  
54 ( $\text{K}_{1/2}\text{Na}_{1/2}\text{NbO}_3$ ) powder using glycine as fuel. Effects of various fuel-to-oxidizer molar  
55 ratios on the phase evolution and particle morphology were studied.

## 56 2. Experimental Procedure

57 Potassium sodium niobate ( $\text{K}_{1/2}\text{Na}_{1/2}\text{NbO}_3$ ) powder was synthesized via the combustion  
58 synthesis. AR grade potassium nitrate ( $\text{KNO}_3$  99.5%), sodium nitrate ( $\text{NaNO}_3$  99.5%)  
59 and niobium pentoxide ( $\text{Nb}_2\text{O}_5$  99.95%) were used as the oxidizer and starting material.  
60 Glycine ( $\text{NH}_2\text{CH}_2\text{COOH}$  99.7%) was a selected fuel. First, the appropriate amount of  
61  $\text{KNO}_3$ ,  $\text{NaNbO}_3$  and  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  was weighed, mixed with de-ionized water in a glass beaker  
62 and stirred regularly for 30 min. The fuel (glycine) was then added and the mixture stirred  
63 for 30 min. After stirring, the precursor solution was heated using a hotplate before being  
64 boiled and evaporated. Once the solution had thickened and begun to dry, ignition took  
65 place when the temperature rapidly increased, which resulted in self-sustaining combustion.  
66 Rapid evolution of gas products in a large volume and formation of voluminous powder  
67 occurred, and potassium sodium niobate ( $\text{K}_{1/2}\text{Na}_{1/2}\text{NbO}_3$ ) powder was obtained.

68 For investigation on thermal behaviour of the precursor, the mixture of starting material  
69 was determined using thermo gravimetric analysis (TGA) and derivative thermo gravimetric  
70 (DTG) analysis. The X-ray diffraction (XRD, Advance D8) technique was carried out on the  
71 combustion synthesized powder, using Ni-filtered  $\text{CuK}\alpha$  radiation for phase identification  
72 and mean crystalline size estimation. The final powder product was characterized by using  
73 the Fourier transform infrared (FT-IR) technique and scanning electron microscope (SEM,  
74 Hitachi S4700).

75

## 76 3. Results and Discussion

77 Figure 1 shows the TG/DTG plots of the stoichiometric precursor for  $\text{K}_{1/2}\text{Na}_{1/2}\text{NbO}_3$   
78 powder synthesis. From observations of the TGA curve, there appeared to be a three-staged  
79 weight loss from room temperature to  $800^\circ\text{C}$ , which related to DTG peak at 243, 430 and

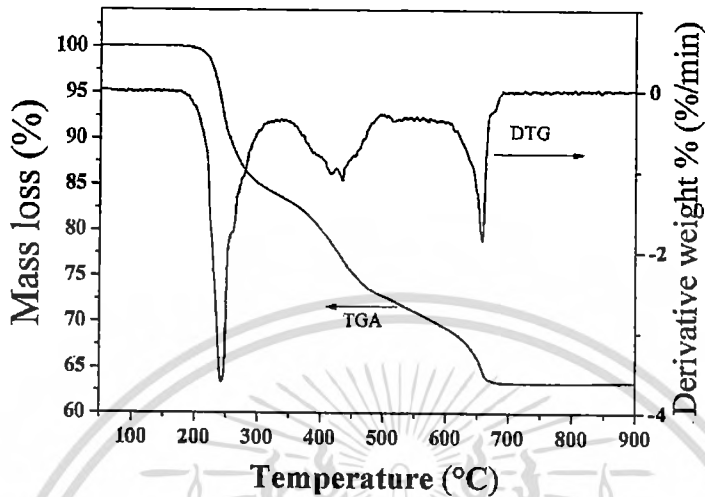
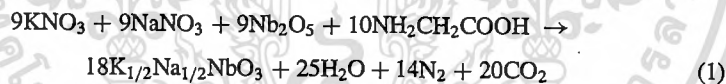


Figure 1. TG-DTG curves of the precursor mixed in the equivalent stoichiometric proportion of  $K_{1/2}Na_{1/2}NbO_3$ .

80 658°C. As suspected, the initial temperature ( $T_{in}$ ) occurred when the sample weight started  
 81 changing rapidly during the chemical reaction [12]. A significant weight loss was observed  
 82 as the temperature increased from 200°C to 250°C, indicating that the  $T_{in}$  was around this  
 83 temperature. The overall weight loss of about 36.66% was close to the theoretical value of  
 84 35.75%, which corresponded to the release of 25 mol  $H_2O$ , 14 mol  $N_2$  and 20 mol  $CO_2$ ,  
 85 and related to the following reaction:



86 This result supported our idea that a hotplate can be a suitable heating source, since it is  
 87 capable of initiating the combustion reaction at a temperature as low as that of the  $T_{in}$ .

88 The X-ray diffraction (XRD) patterns of potassium sodium niobate ( $K_{1/2}Na_{1/2}NbO_3$ )  
 89 powder, which was synthesized using different fuel-to-oxidant molar ratios, are illustrated  
 90 in Fig. 2. The diffraction pattern of the powder with a fuel-to-oxidant molar ratio of 1:0.56,  
 91 which is the equivalent stoichiometric ratio calculated for maximum energy release, sug-  
 92 gests a perovskite phase. These diffraction peaks are detected for all different fuel content  
 93 molar ratios (fuel-to-oxidant molar ratio ranging from 0.56 to 1.80). The well-split diffrac-  
 94 tion peak can be observed by using a fuel-to-oxidant molar ratio of 0.56 to 0.80. As the  
 95 fuel-to-oxidant molar ratio increased to over 0.80, the peak split of (400)(004) and peak  
 96 intensity were found to decrease, thus indicating a decrease in synthesized powder crys-  
 97 tallinity. In addition, a fuel-rich composition resulted in less crystallinity, and a diffraction  
 98 peak of un-reacted  $Nb_2O_5$  raw material also was found (JCPDS file no. 30-0873).

99 The average crystalline size ( $D$ ) of as-prepared  $K_{1/2}Na_{1/2}NbO_3$  powders was considered  
 100 from the diffraction peak as a function of fuel content by using X-ray line broadening  
 101 through Scherrer's equation [13]:

$$D = k\lambda / \beta \cos \theta_B \quad (2)$$

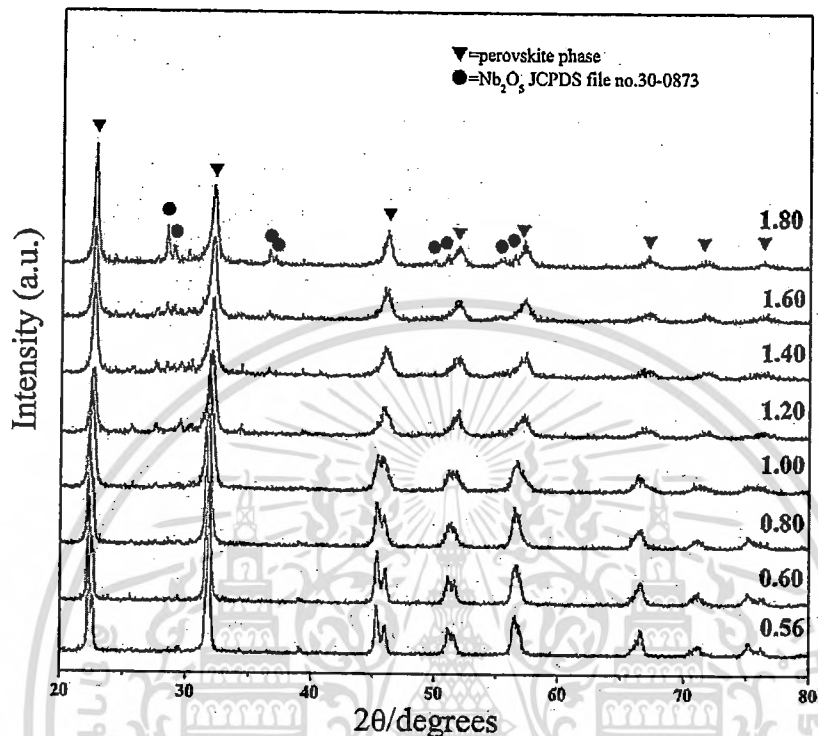


Figure 2. X-ray diffraction patterns of  $K_{1/2}Na_{1/2}NbO_3$  powder obtained from various fuel-to-oxidant molar ratios.

102 where  $D$  is the average crystalline size,  $k$  a constant taken as 0.89; the wavelength of  
 103 X-ray radiation,  $\beta$  the full width at half maximum (FWHM) and  $\theta_B$  the diffraction angle.  
 104 Figure 3 shows average crystallite sizes of  $K_{1/2}Na_{1/2}NbO_3$  powder obtained from various  
 105 fuel-to-oxidant molar ratios. In powder synthesized using a fuel-to-oxidant molar ratio of  
 106 0.56, the average crystallite size was found to be  $29 \pm 11$  nm. As fuel content increased to  
 107 to the molar ratio of 1.0, its average crystallite size was found to decrease regularly to  
 108  $14 \pm 3$  nm. As fuel content increased to more than that used, the average crystallite sizes  
 109 were stable and increased slightly when the fuel content reached the ratio of 1.8 ( $16 \pm 6$  nm).  
 110 This observation of decreased crystallite size with increasing fuel content could be caused  
 111 by a larger amount of gas product produced from the combustion reaction [10–11]. This  
 112 suggested that elevated fuel content could lead to the production of a smaller crystalline  
 113 size (related to a small particle size) of powder.

114 Nevertheless, as a consequence of additional cost and more carbon residual, an ex-  
 115 tremely high fuel-to-oxidizer molar ratio (fuel-rich ratio) did not always result in the desired  
 116 production of powder, as reported initially. Figure 4 shows the FT-IR spectroscopic studies  
 117 of the crystalline potassium sodium niobate ( $K_{1/2}Na_{1/2}NbO_3$ ) before and after combustion  
 118 synthesis. An IR band of around  $3,450\text{ cm}^{-1}$  assigned to O–H asymmetric stretching ( $\nu_3$ )  
 119 [14] was observed in the precursor mixture without heat treatment. This band related to the  
 120 moisture content that could belong to KBr media. In addition, the IR spectrum indicated  
 121 peaking of the characteristic band at  $1,626$ ,  $1,385$  and  $828\text{ cm}^{-1}$ , which corresponded to

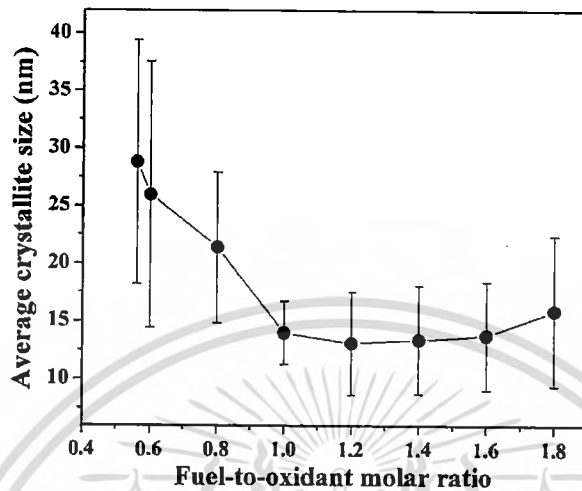


Figure 3. Average crystallite sizes of  $K_{1/2}Na_{1/2}NbO_3$  powder obtained from various fuel-to-oxidant molar ratios.

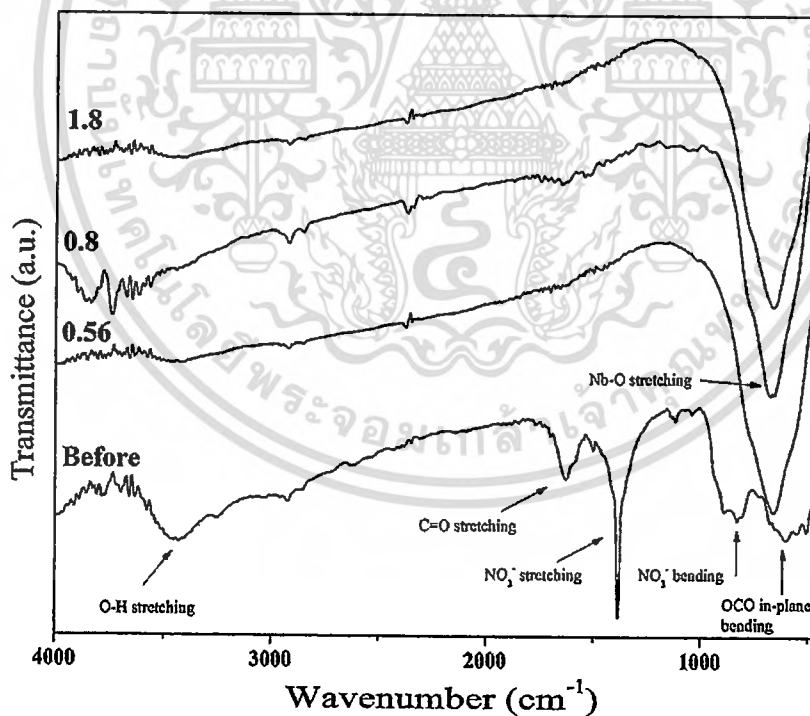


Figure 4. FT-IR spectra of the precursor mixed in the stoichiometric proportion of  $K_{1/2}Na_{1/2}NbO_3$  and powder obtained from various fuel-to-oxidant molar ratios.



Figure 5. SEM micrographs showing  $K_{1/2}Na_{1/2}NbO_3$  powder obtained from fuel-to-oxidant molar ratio of 0.6.

122 the anti-symmetric carboxyl group stretching vibration, anti-symmetry  $NO_3^{-1}$  stretching  
 123 and bending vibration, respectively [15]. This result indicated existence of the carboxyl  
 124 and  $NO_3^{-1}$  group belonging to the starting material.

125 After combustion reaction, an FT-IR band was detected at a low wave number of  
 126 around  $600$  to  $1,000\text{ cm}^{-1}$ , without others bands. This outcome suggests an Nb—O bond  
 127 formation, which was believed to be the vibration ( $\nu_3$ ) mode in the corner-shared  $NbO_6$   
 128 octahedron, as reported IR spectra of niobate glass ceramics [15]. Therefore, this result  
 129 led to the assumption that the perovskite  $K_{1/2}Na_{1/2}NbO_3$  phase was synthesized (which  
 130 correlated to XRD analysis).

131 Figure 5 illustrates an SEM micrograph of the as-prepared  $K_{1/2}Na_{1/2}NbO_3$  powder  
 132 using the fuel-to-oxidant molar ratio of 0.6. The agglomerated uniform cubic-like particle,  
 133  $K_{1/2}Na_{1/2}NbO_3$ , was observed. No evidence of secondary phase was found. The mean  
 134 particle size estimation using the linear intercept method was found to be about  $229 \pm$   
 135  $52\text{ nm}$ . This observation agreed well with evidence suggested from the XRD technique,  
 136 in which  $K_{1/2}Na_{1/2}NbO_3$  powder was synthesized via the combustion method without the  
 137 calcinations step.

#### 138 4. Conclusions

139 Crystalline  $K_{1/2}Na_{1/2}NbO_3$  powder was prepared rapidly from the combustion synthesis.  
 140 Glycine was used as the fuel. The final product was confirmed by XRD, FT-IR and SEM  
 141 techniques. This is a facile, simple cost and time-saving method for synthesizing stoichio-  
 142 metric, homogeneous, and fine  $K_{1/2}Na_{1/2}NbO_3$  powder. The powder obtained was found to  
 143 be a uniform agglomerated particle that possesses an average crystallite size (defined by  
 144 XRD) decreasing from  $29 \pm 11\text{ nm}$  (ratio of 0.56) to  $16 \pm 6\text{ nm}$  (ratio of 1.8), and a mean  
 145 particle size (defined by SEM micrograph) of  $229 \pm 52\text{ nm}$ .

#### 146 Acknowledgments

147 This work was supported by the Thailand Research Fund (TRF) through The Royal Golden  
 148 Jubilee Ph.D. Program (RGJ), KMITL Research Fund, Faculty of Science, King Mongkut's

149 Institute of Technology Ladkrabang, and the National Nanotechnology Center (NANOTEC)  
150 NSTDA, Ministry of Science and Technology, Thailand, through its program of Center of  
151 Excellence Network.

## 152 References

- 153 1. Y. Shiratori, A. Magrez, C. and Pithan, Particle size effect on the crystal structure symmetry of  
154  $K_{0.5}Na_{0.5}NbO_3$ . *J Eur Ceram Soc.* **25**, 2075–2079 (2005).
- 155 2. G. Shirane, R. Newnham, and R. Pepinsky, Dielectric Properties and Phase Transitions of  
156  $NaNbO_3$  and  $(Na, K)NbO_3$ . *Phys Rev.* **96**, 581–588 (1954).
- 157 3. DIRECTIVE 2002/96/EC OF THE EUROPEAN PARLIAMENT AND OF THE COUNCIL of  
158 27 January 2003 on waste electrical and electronic equipment (WEEE), Official Journal of the  
159 European Union.
- 160 4. E. Cross, Materials science: Lead-free at last. *Nature.* **432**: 24–25 (2004).
- 161 5. Y. Saito, H. Takao, T. Tani, T. Nonoyama, K. Takatori, T. Homma, T. Nagaya, and M. Nakamura,  
162 Lead-free piezoceramics. *Nature.* **432**, 84–87 (2004).
- 163 6. K. Singh, V. Lingwal, S. C. Bhatt, N. S. Panwar, and B. S. Semwal, Dielectric properties of  
164 potassium sodium niobate mixed system. *Mater Res Bull.* **36**, 2365–2374 (2001).
- 165 7. E. Ringgard, and T. Wurlitzer, Lead-free piezoelectric based on alkali niobates. *J Eur Ceram*  
166 *Soc.* **25**, 2701–2706 (2005).
- 167 8. K. C. Patil, S. T. Aruna, and S. Ekambaram, Combustion synthesis. *Curr Opin Solid State Mater*  
168 *Sci.* **2**, 158–165 (1997).
- 169 9. K. C. Patil, S. T. Aruna, and T. Mimani, Combustion synthesis: an update. *Curr Opin Solid State*  
170 *Mater Sci.* **6**, 507–512 (2002).
- 171 10. D. A. Fumo, M. R. Morelli, and A. M. Segadães, Combustion synthesis of calcium aluminates.  
172 *Mater Res Bull.* **31**, 1243–1255 (1996).
- 173 11. N. Chaiyo, R. Muanghlua, S. Niemcharoen, B. Boonchom, and N. Vittayakorn, Solution combustion  
174 synthesis and characterization of lead-free piezoelectric sodium niobate ( $NaNbO_3$ ) powders.  
175 *J Alloys Comd.* **509**, 2445–2449 (2011).
- 176 12. L. A. Chick, L. R. Pederson, G. D. Maupin, J. L. Bates, L. E. Thomas, and G. J. Exarthos,  
177 Glycine-nitrate combustion synthesis of oxide ceramic powders. *Mater Lett* **10**, 6–12.(1990).
- 178 13. H. P. Klug, and L. E. Alexander, *X-ray Diffraction Procedure of Polycrystalline and Amorphous*  
179 *Materials*, John Wiley & Sons, New York, 1974.
- 180 14. C. Weifan, L. Fengsheng, L. Leili, and L. Yang, One-Step Synthesis of Nanocrystalline Per-  
181 ovskite  $LaMnO_3$  Powders via Microwave-Induced Solution Combustion Route. *J Rare Earths.*  
182 **24**, 782–787 (2006).
- 183 15. S. H. Xiao, W. F. Jiang, and L. Y. Li, Low-temperature auto-combustion synthesis and magnetic  
184 properties of cobalt ferrite nanopowder. *Mater Chem Phys.* **106**, 82–87 (2007).

## Synthesis of vanadium oxide/titanium dioxide nanocomposites via sonochemical and hydrothermal process and their utilization for energy storage application

C. Kahattha<sup>1,2</sup>, W. Techitdheera<sup>3</sup>,  
N. Vittayakorn<sup>1,4</sup> and W. Pecharapa<sup>1,2\*</sup>

<sup>1</sup>College of Nanotechnology, King Mongkut's Institute of Technology Ladkrabang, Chalongkrung Rd., Ladkrabang Bangkok 10520, Thailand

<sup>2</sup>ThEP Center, CHE, 328 Siayuthaya Rd., Bangkok 10400, Thailand

<sup>3</sup>School of Applied Physics, Faculty of Science, King Mongkut's Institute of Technology Ladkrabang, Bangkok 10520, Thailand

<sup>4</sup>Advanced Materials Science Research Unit, Department of Chemistry, Faculty of Science, King Mongkut's Institute of Technology Ladkrabang, Bangkok 10520, Thailand

Fax: +66-23298265 E-mail: kahattha@gmail.com, naratipcmu@yahoo.com, wdheera@gmail.com and

\*kpewisan@gmail.com

\*Corresponding: W. Pecharapa

**Abstract:** This work focuses on the synthesis of V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>/TiO<sub>2</sub> nanocomposites by sonochemical and hydrothermal process. First, titanium dioxide (TiO<sub>2</sub>) nanopowders were synthesized by sonochemical process using titanium isopropoxide as a titanium source. Meanwhile, hydrothermal process was employed to modify the structure of commercial V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> powder to be nanorod-like structure V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> to increase its specific surface area. Structural and morphological properties of the composites were characterized by X-ray diffraction, scanning electron microscope and transmission electron microscope. The XRD results indicate that the crystallization of the composite corresponds to anatase and orthorhombic structures of TiO<sub>2</sub> and V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, respectively. The significant variation of charge storage properties of the composites under ultraviolet irradiation were obtained by varying V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> content in the composite. Results suggest that V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> loaded into the nanocomposite play a key role as a storage material of photoelectron generated by TiO<sub>2</sub> illuminated by ultraviolet irradiation.

**Keywords:** TiO<sub>2</sub>, V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, sonochemical, hydrothermal, energy storage

**Reference** for publisher use only

**Biographical notes:** Chokchai Kahattha received his B.S. and M.S in Applied Physics from King Mongkut's Institute of Technology Ladkrabang (KMITL) in 2005 and 2009, respectively. He is now a Ph.D. student at Collage of Nanotechnology from King Mongkut's Institute of Technology Ladkrabang (KMITL). His current researches are focused on the synthesis processes, characterization techniques of metal oxide-based materials such as ZnO, SnO<sub>2</sub>, TiO<sub>2</sub>, VO<sub>2</sub> and V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, composite and transition-doped TiO<sub>2</sub>.

Copyright © 200x Inderscience Enterprises Ltd.

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า  
ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้คัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

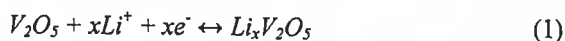
Wicharn Techitdheera received his B.Sc. in Physics from Khon Khaen University in 1985, M.Sc. in Physics from Chulalongkorn University in 1990, He is currently Associate Professor at Department of Physics, King Mongkut's Institute of Technology Ladkrabang (KMITL). His active researches are based on the materials science and computational physics.

Naratip Vittayakorn was born in Chiang Mai, Thailand. He earned his Ph.D. degree in materials science from Chiang Mai University in 2004. He was a visiting scientist at Iowa state university from 2002–2004, and at Oregon state university in 2006. He is currently an assistant Professor of material science in the department of chemistry and a research scientist in the College of Nanotechnology Ladkrabang, at the King Mongkut's institute of technology Ladkrabang, Bangkok, Thailand. He received the Thailand Young Scientist Award from the Foundation for the Promotion of Science and Technology under the Patronage of His Majesty the King (2008). He has over 60 publications in the research areas of ferroelectric, piezoelectric, dielectric, and nano-materials.

Dr. Wisanu Pecharapa received his B.S. in Physics from Chiangmai University in 1992, M.S in Physics from University of Central Florida, USA in 1997, and Ph.D. in Applied Physics from King Mongkut's Institute of Technology Ladkrabang (KMITL) in 2007. He is currently Associate Professor and permanent academic staff at College of Nanotechnology, King Mongkut's Institute of Technology Ladkrabang (KMITL). His current researches are focused on the synthesis processes, characterization techniques of metal oxide-based materials such as TiO<sub>2</sub>, ZnO, WO<sub>3</sub>, NiO, SnO<sub>2</sub> and their alloys and composite, especially in low-dimensional structures that can be applied for optical, optoelectronics, catalysts and energy applications.

## 1 Introduction

Vanadium pentoxide (V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>) has been intensively studied in the field of nanomaterial due to its excellent and suitable properties for various applications such as sensors, catalysts, cathode materials for batteries and electrochemical applications [1-2]. For charge storage mechanism of V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, the intercalation/deintercalation of Li<sup>+</sup> between the vanadium pentoxide layers in the electrode can be explained by the following redox reaction:



The high Li<sup>+</sup> intercalation/deintercalation in V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> is dependent upon the nearly complete redox reaction between V<sup>4+</sup> and V<sup>5+</sup> [3]. Previously, many techniques such as sputtering, atmospheric chemical vapor deposition, co-precipitation and hydrothermal method [4-5] have been successfully employed to synthesize functional V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> nanostructures. M.B. Sahana *et. al* [6] prepared V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> by spin coating and observed the crucial electrochemical properties of the thin films. Metalorganic, organic and inorganic were selected as the starting precursors in this process. The results indicated that the Li<sup>+</sup> intercalation capacity and Li<sup>+</sup> diffusion coefficient was increased by an order of

magnitude in the non-stoichiometric films. A. Dhayal *et al.* [7] reported on gas sensing properties of  $V_2O_5$  hollow spheres made up of self-assembled nanorods synthesized by solvothermal method and the corresponding results indicated that  $V_2O_5$  nanorods had superior sensing response for ethanol when compared to that of ammonia. Keng-Cheet *et al.* [8] gave a report on electrochromic properties of  $V_2O_5$  nanowires derived from commercial  $V_2O_5$  powder. The deposition of  $V_2O_5$  nanowires were carried out by thermal evaporation onto ITO substrate and the results indicated that  $V_2O_5$  nanowires were obtained after kept in a pressure of  $8 \times 10^{-4}$  Torr and 650 °C. The transmittance spectrum change of  $V_2O_5$  nanowires is 37.4% at 415 nm. It is believed that the properties of  $V_2O_5$  can be enhanced by the incorporation of functional materials in form of compatible composites. Among many metal oxide compounds,  $TiO_2$  has been attracted numerous attentions due to its fascinating properties including wide band gap, excellent response in ultraviolet region, non-toxicity and chemical stability.  $TiO_2$  can efficiently generate photoelectron under UV irradiation, which can effectively assist the optical performance of  $V_2O_5$ . Recently,  $TiO_2$  nanostructures have been synthesized by variety of methods such as hydrothermal technique [9], solvothermal technique [10], electrospinning method [11], frame spray pyrolysis [12] and sonochemical process [13]. Among these methods, sonochemical is suitable for synthesis this metaloxide due to its simplicity, short time process and comfort of nanopowder synthesis with high yield. However, few report on the composite of these two materials originally synthesized by two different methods has been yet acknowledged.

In this work, we report the synthesis of  $V_2O_5$  nanorods by hythermal process,  $TiO_2$  nanoparticles by sonochemical process and the composite of these materials. As-prepared composites was utilized as energy storage material. The effect of weight ratio of  $V_2O_5:TiO_2$  on photoelectrochemical properties of the products were studied and discussed.

## 2 Material and method

### A. Synthesis of $TiO_2$ by sonochemical process

$TiO_2$  powders were synthesized by sonochemical-assisted process. In the synthesis process, certain amount of titanium isopropoxide was dissolved into solution of absolute ethanol and acetylacetone and then stirred at room temperature for 24 h until transparent pale yellow solution was obtained. 10 mL of the stocked solution and 50 mL of deionized water was filled into the chamber and then the mixed liquid was irradiated with high intensity ultrasound (650 W 20 kHz) by a Sonics Model VCX 750 at room temperature in ambient air for 30 min until the completely precipitated product was reached. After cooled down to room temperature, the resulting precipitates were washed with deionized water and ethanol. After that the cleaned precipitates were calcined at 500 °C for 4 h.

### B. Synthesis of $V_2O_5$ nanorods by hydrothermal method

The  $V_2O_5$  nanorods were synthesized by hydrothermal method using commercial  $V_2O_5$  powder as the source of vanadium and *n*-butanol, acetylacetone was chosen as the reducing agents. In a typical process, 3.62 g of commercial  $V_2O_5$  powder, 10 mL of *n*-butanol, 10 mL of acetylacetone and 100 mL of deionized water were vigorously magnetically stirred at room temperature for 1 h. The suspension was transferred into a

250 mL Teflon-lined stainless autoclave, which was then filled with deionized water up to 200 mL of total volume. The autoclave was sealed and kept at 120 °C for 24 h and then cooled down to room temperature for 24 h. The obtained dark blue precipitate was filtered and washed for several times with deionized water, acetone and absolute ethanol and dried in air at 80 °C for several time, followed by calcinations at 500 °C for 4 h.

#### *C. Fabrication of $V_2O_5/TiO_2$ nanocomposite films*

In this process,  $V_2O_5/TiO_2$  nanocomposites with different ratio of  $V_2O_5:TiO_2$  were dissolved in the solution of nitric acid, DI water, absolute ethanol and terpineol. After that, the mixed solution was stirred at room temperature for 30 min and assigned as solution A. The solution B was prepared using ethylcellulose dissolved in absolute ethanol and sonicated until the opaque solution was obtained. After that, the final mixed solution between solution A and B was homogenized at 6000 rpm for 30 min and stirred at 120 °C until the viscous yellow suspension was obtained. Secondly, the well mixed suspension was slowly dropped and spread onto the FTO glass substrate followed by drying in air at 80 °C for 10 min to yield the as-prepared thin film. Finally, the as-prepared composites film was further continued residual removal by heating at 500 °C in air for 2 h to obtain the  $V_2O_5/TiO_2$  nanocomposite film. The schematic draw of the device is shown in Fig. 1.

#### *D. Film characterization*

The crystal structures of the samples were investigated by X' Pert PRO X-ray diffraction with a monochromatic source of Cu  $K_\alpha$  ( $\lambda=0.15405$  nm). Their morphologies were monitored with JEOL JSM-6510 scanning electron microscope with an accelerating voltage of 5.0 kV. Transmission electron microscopy images and selected area electron diffraction (SAED) patterns were carried out by TECNAI G2 20 transmission electron microscope, using an accelerating voltage of 200 kV. Its optical absorption was investigated by Helios  $\gamma$  UV-Vis spectrophotometer.

#### *E. Photoelectrochemical measurement*

Photoelectrochemical measurement was conducted using Autolab PGSTAT302 with  $V_2O_5/TiO_2$  nanocomposite film as the working electrode and Pt films as the counter electrode. Photocurrent measurement was carried out in the electrolyte of 0.1 M  $LiClO_4$  at room temperature. The current-potential curves were measured at a potential sweep rate of 20 mV/s in dark and under sun light irradiated by solar simulator lamp.

### **3 Result and discussion**

The crystalline structure of the  $V_2O_5/TiO_2$  nanocomposite films was investigated by XRD and their corresponding patterns are shown in Fig. 1. The noticeable diffraction peaks, which appeared in diffraction spectra of  $V_2O_5$  synthesized by hydrothermal method and  $TiO_2$  synthesized via the sonochemical process attributed to orientation plane of orthorhombic structure of  $V_2O_5$  corresponded to JCPDS file No. 89-061 and anatase phase of  $TiO_2$  corresponded to JCPDS file No. 89-4921. These results indicated that  $V_2O_5$  orthorhombic structure and  $TiO_2$  with pure anatase phase were obtained with calcinations

route at 500 °C. Meanwhile, dual spectra were appeared in the diffraction peaks of  $V_2O_5/TiO_2$  nanocomposite and disappearance of unusual diffraction peaks in the spectra. These results imply that the  $V_2O_5/TiO_2$  nanocomposite can be obtained. The possible mechanisms anticipated to the formation of  $TiO_2$  nanoparticles during sonochemical process are proposed. During the process, titanium isopropoxide dissolved in deionized water may transform to hydrolyzed alkoxides via hydrolysis and condensation processes. This intermediate form processes relevant functional groups that can further transform to fine  $TiO_2$  nanoparticles by condensation process by the assistance of rapid collision driven by intense ultrasound energy provided by ultrasonic irradiation [14]. Meanwhile the plausible mechanisms responsible for the formation of  $V_2O_5$  nanorods via hydrothermal process are suggested. First, the starting  $V_2O_5$  powders were dissolved and the oxidation state +5 of vanadium is reduced to +4 by the presence of *n*-butanol and acetylacetone acting as reducing agents. Under hydrothermal, the intermediate species can undergo condensation and nucleation of vanadium oxide nuclei that can rapidly develop to various types of low dimensional nanostructures including nanorods and nanobelts [15]. The SEM image of the nanorod-like  $V_2O_5$  is shown in Fig. 3(a). Meanwhile the SEM image of  $TiO_2$  nanoparticles synthesized by sonochemical-assisted process is exhibited in Fig. 3(b). Fig. 3(c) illustrates the morphology of  $V_2O_5/TiO_2$  nanocomposite with weight ratio 0.9:0.1. It is clearly seen that the nanorod-like  $V_2O_5$  with diameter about 200 nm can be synthesized by hydrothermal method. From Fig. 3(c), it is observed that  $TiO_2$  nanoparticles are uniformly dispersed in  $V_2O_5$  nanorod matrix. These results implied that  $V_2O_5/TiO_2$  nanocomposite films can be prepared by mixing oxide materials using facile technique.

TEM images and electron diffraction patterns of  $TiO_2$  nanopowders and  $V_2O_5$  nanorod are shown in Fig. 4. It clearly seen that the  $TiO_2$  nanoparticles have a quasi-spherical structure with diameter 20-30 nm and exhibit the polycrystalline after calcinations at 500 °C as shown in Fig. 4 (a) and 4 (b). Meanwhile,  $V_2O_5$  nanorods synthesized via hydrothermal method and calcined at 500 °C exhibit the single crystalline phase as shown in Fig. 4 (c) and 4 (d). These result are in good accordance with XRD and SEM results. The optical absorption of  $TiO_2$  and  $V_2O_5$  was investigated by UV-Vis spectroscopy and the corresponding spectra are shown in Fig. 5. It clearly seen that the UV light in range 300-400 nm was absorbed by  $TiO_2$  nanoparticle due to its typical optical band gap of  $TiO_2$  [16]. Meanwhile,  $V_2O_5$  can absorb light with photon energy in the range 450-470 nm. This characteristic feature was also observed in previous report [17]. From the result, the absorption in UV region of  $TiO_2$  nanoparticles can initiate the generation of photoelectron under illumination, which support the photoelectrochemical process of  $V_2O_5$ .

The photoelectrochemical properties of  $V_2O_5/TiO_2$  nanocomposites with different weight ratio are shown in Fig. 6. For bare  $V_2O_5$  case, it is noticed that the current density of the film increases when illuminated by solar simulator light due to its absorption properties in the visible region of this material [18]. For all samples, both oxidation and reduction peak are observed in cyclic voltammogram revealing that the  $V_2O_5$  nanorods exhibit charge capacitive behavior owing to intercalation/deintercalation of  $Li^+$  in  $V_2O_5$  matrix [17]. Furthermore, the changing of color on the  $V_2O_5$  nanorods working electrode from brown to dark grey associated with the reduction of oxidation number of  $V^{5+}$  to  $V^{4+}$  is observed [19]. The increasing of current density in the composites used as working electrode is probably proceeded following the relative energies of the conduction bands of  $TiO_2$  and  $V_2O_5$ . Under illumination, photo-generated electrons can easily be transferred from  $Ti(3d)$  to  $V(3d)$  orbitals, supporting the charges transfer and leading to the higher current density of the device. This presumption is supported by previous work

that the performance of  $N_xTiO_{2-x}/NiO$  bilayer thin film electrodes was investigated [20]. It was found that the efficient separation of photogenerated charge carriers occurs in the interconnected  $N_xTiO_{2-x}$  and NiO thin film. This phenomenon implies that the enhancement in light-induced photoelectron generation can be achieved by the incorporation of  $TiO_2$  into  $V_2O_5$  due to the photoelectron generated by  $TiO_2$  during illumination. The optimized weight ratio of  $V_2O_5/TiO_2$  for superiority in current density is found to be 0.7:0.3. Further detailed studies on roles of both materials on the performance of composite are underway so that the better understanding of corresponding processes could be clearly understood.

#### 4 Conclusion

In summary,  $V_2O_5$ ,  $TiO_2$  and  $V_2O_5/TiO_2$  nanocomposite were successfully prepared by hydrothermal, sonochemical and mechanical mixing method, respectively. The XRD results revealed that the diffraction spectrum of nanocomposites film consist of dual diffraction peaks of orthorhombic  $V_2O_5$  and anatase  $TiO_2$  structures. The possible mechanisms for the formation of  $TiO_2$  and  $V_2O_5$  nanostructures are proposed. SEM results indicated that the  $TiO_2$  nanoparticles are well-dispersed in  $V_2O_5$  nanorod host matrix. The photoelectrochemical results suggest that the performance of nanocomposite films utilized as working electrode can be enhanced by loading  $TiO_2$  in  $V_2O_5$  nanorods and the maximum current is about 22  $\mu A$  at the weight ratio is 0.7:0.3. The amelioration in their performance may due to the higher of charge transfer in the device with the presence of  $TiO_2$  in the  $V_2O_5$  matrix.

**Figure 1** The schematic draw of the device using  $V_2O_5/TiO_2$  nanocomposite film as working electrode.

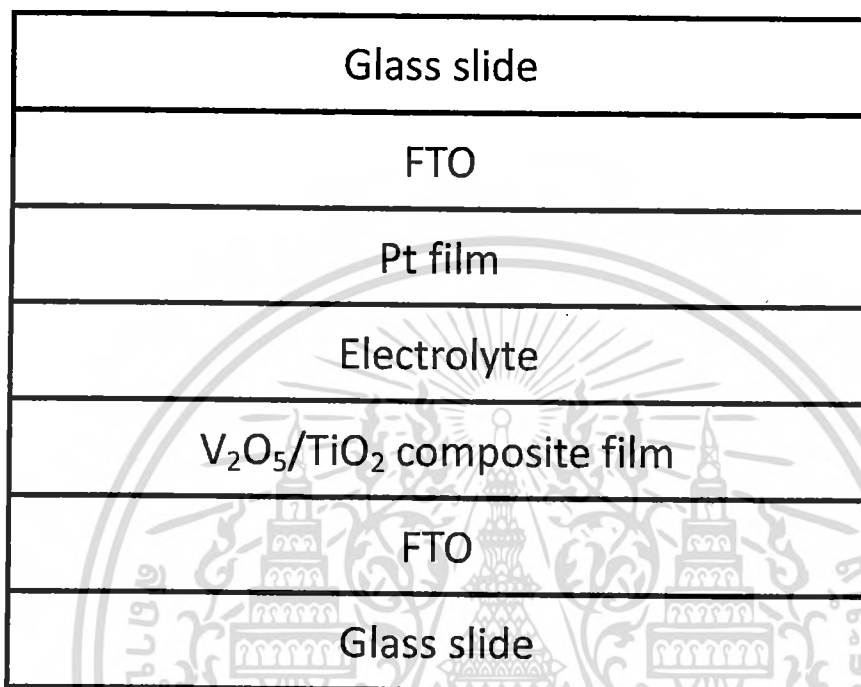
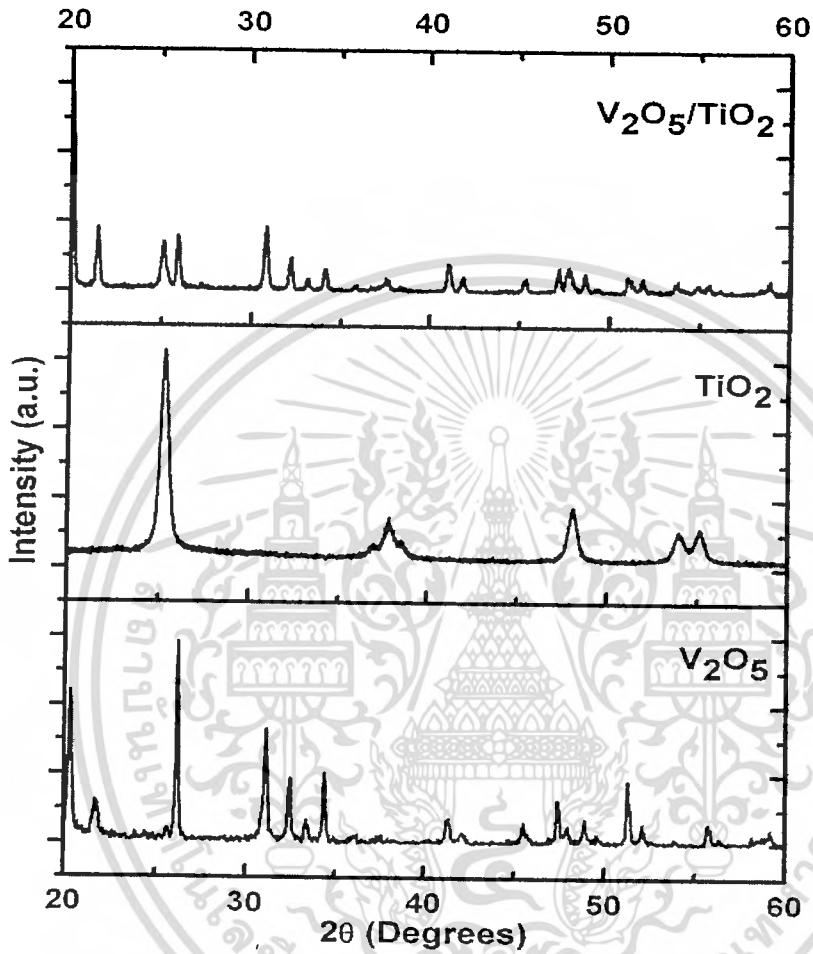
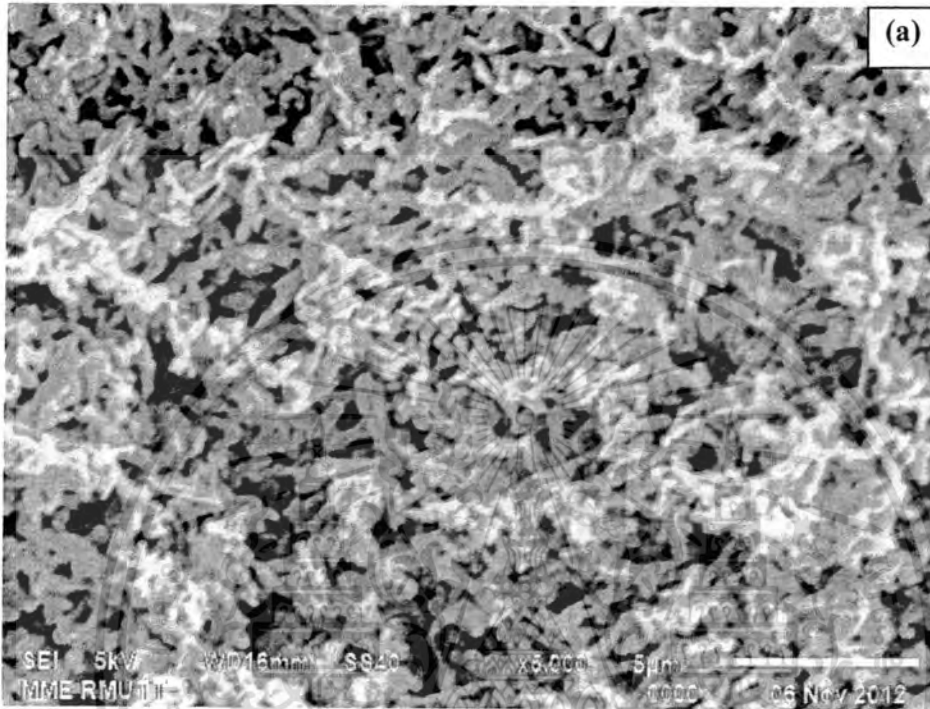


Figure 2 XRD patterns of  $V_2O_5$  nanocomposite films.

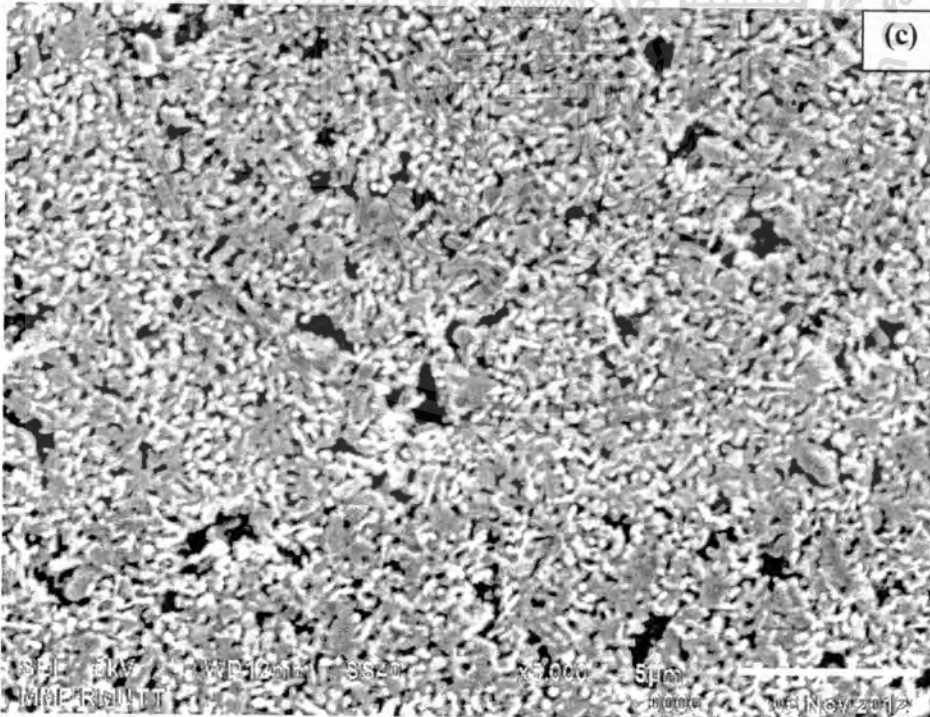
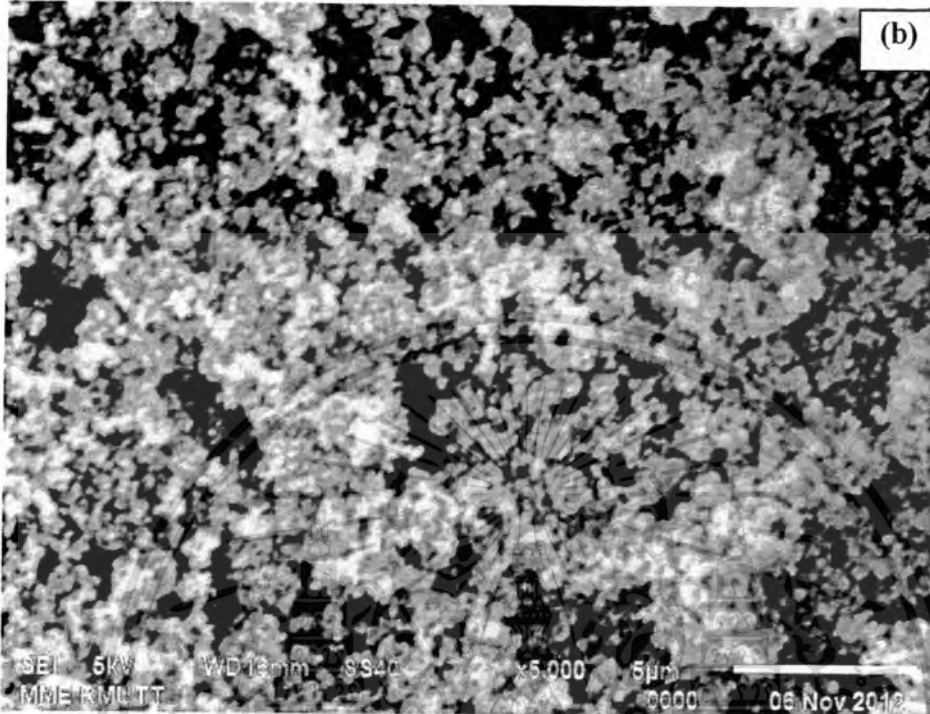


เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า  
ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

Figure 3 SEM images of (a)  $V_2O_5$  nanorods, (b)  $TiO_2$  nanoparticles and (c)  $V_2O_5/TiO_2$  nanocomposites (the scale bar = 5  $\mu m$ ).

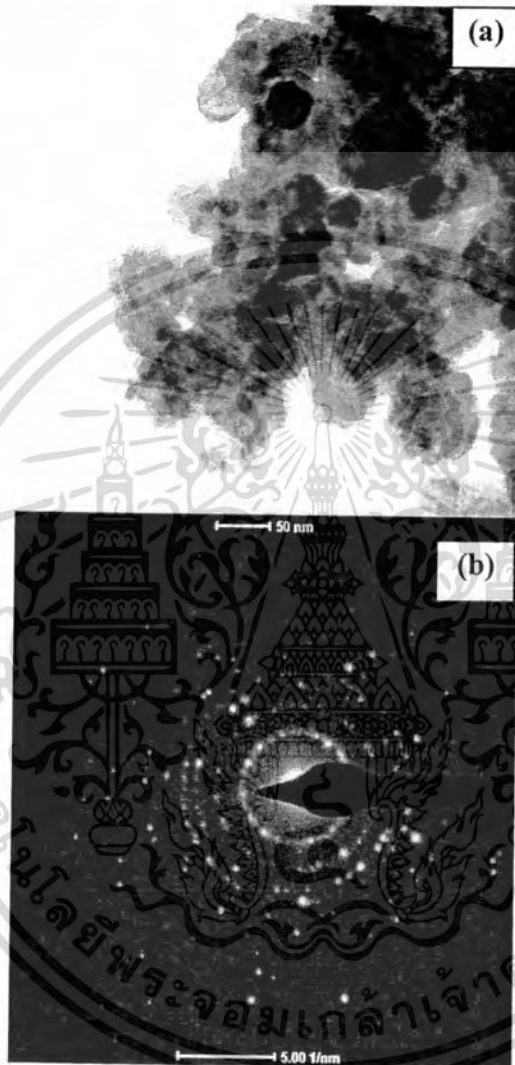


เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า  
ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้



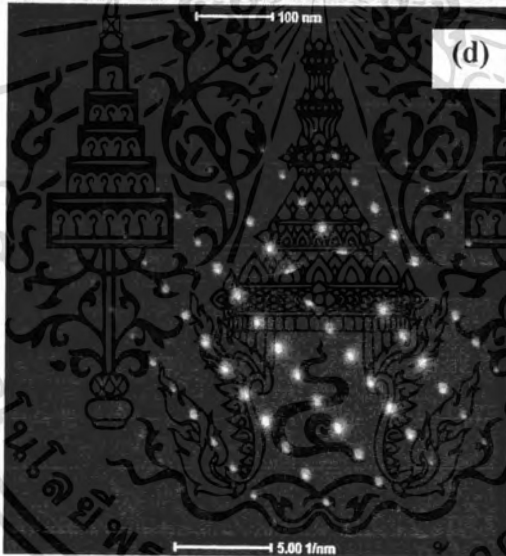
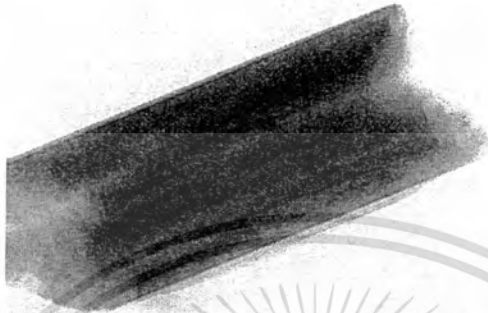
เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า  
ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

**Figure 4** TEM images of (a)  $\text{TiO}_2$  nanoparticles, (b) SAED image of  $\text{TiO}_2$ , (c)  $\text{V}_2\text{O}_5$  nanorods and (d) SAED image of  $\text{V}_2\text{O}_5$ .



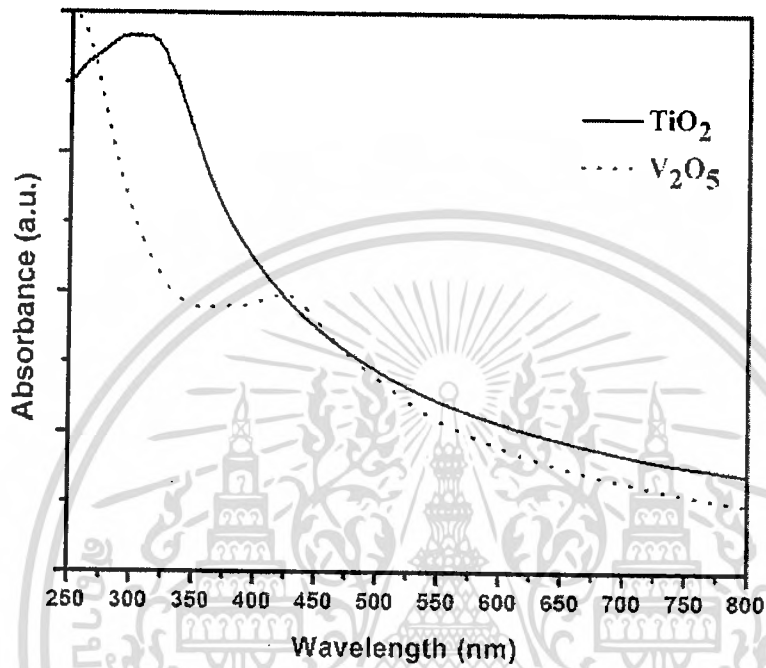
เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า  
ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

(c)



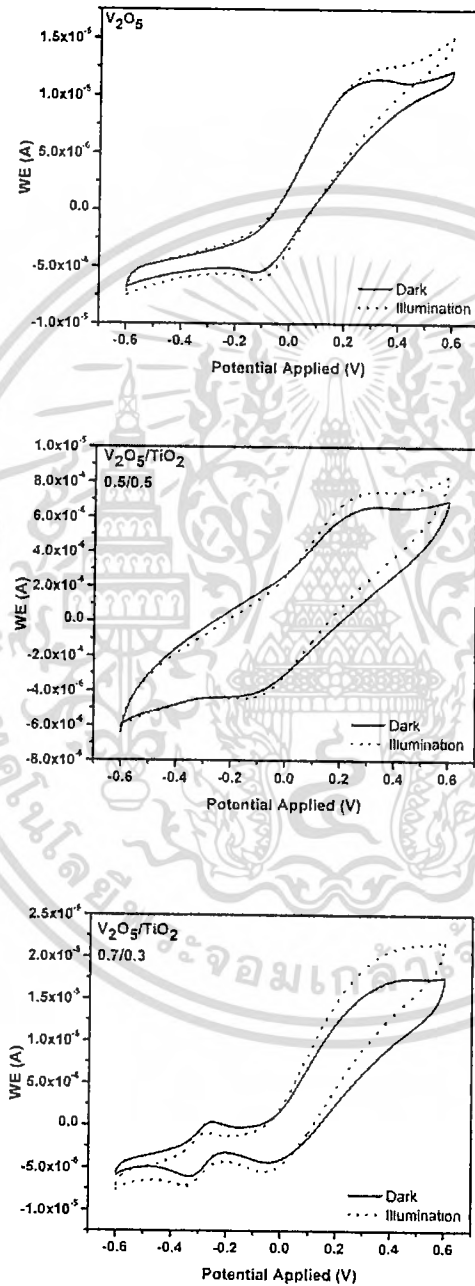
เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า  
ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

Figure 5 Optical absorption spectrum of TiO<sub>2</sub> nanoparticles and V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> nanorods synthesized by sonochemical and hydrothermal method, respectively.

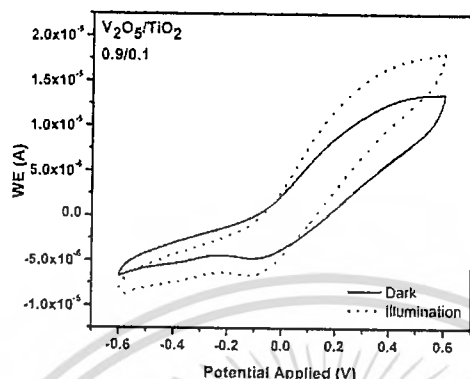


เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า  
ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

Figure 6 Cyclic voltammograms of  $V_2O_5/TiO_2$  nanocomposites with different weight ratio at scan rate 20 mV/s. (Electrode area was  $0.5 \times 0.5 \text{ cm}^2$ ).



เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า  
ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้



### Acknowledgements

This work has partially been supported by the National Nanotechnology Center (NANOTEC), NSTDA, Ministry of Science and Technology, Thailand, through its program of Center of Excellence Network and was financially supported by KMITL research fund. Authors would like to thank Energy Policy and Planning Office, Ministry of Energy, Thailand, for research funding support. Authors would like to thank Rajamangala University of Technology Thanyaburi (RMUTT) for XRD and SEM measurement.

### References

- 1 Lian-Mei, C., Qiong-Yu, L., Yan-Jing, H., Yan, Z., and Xiao-Yang, J. (2009) 'Investigations on capacitive properties of the AC/V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> hybrid supercapacitor in various aqueous electrolytes'. *J. Alloy. Compd.*, Vol. 467, No. 1-2, pp. 465-471.
- 2 Ivanava, T., and Harizanova, A., (2005) 'Electrochromic investigation of sol-gel derived thin films of TiO<sub>2</sub>-V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>'. *Mat. Res. Bull.*, Vol. 40, No. 3, pp. 411-419.
- 3 Groult, H., Le Van, K., Mantoux, A., Perrigaud, L., and Doppelt, P. (2007) 'Study of the Li<sup>+</sup> insertion into V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> films deposited by CVD onto various substrates'. *J. Power. Sources.*, Vol. 174, No. 1, pp. 312-320.
- 4 Navaneetha, K. N., and Edmund G. S. (2011) 'Low temperature chemical vapor deposition of nanocrystalline V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> thin films'. *Thin Solid Film*, Vol. 519, No. 11, pp. 3663- 3668.
- 5 Chuan, C., Dongsheng, G., and Ying, W. (2011) 'Solution processing of V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>-WO<sub>3</sub> composite films for enhanced Li-ion intercalation properties'. *J. Alloy. Compd.*, Vol. 509, No. 3, pp. 909-915.
- 6 Sahana, M.B., Sudakar, C., Thapa, C., Lawes, G., Naik, V.M., Baird, R.J., Auner, G.W., Naik, R., and Padmanabhan, K.R. (2007) 'Electrochemical properties of V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> thin films deposited by spin coating'. *Mat. Sci. Eng. B. Solid.*, Vol. 143, No. 3, pp. 42-50.
- 7 Dhayal Raj, A., Pazhanivel, T., Suresh Kumar, P., Mangalaraj, D., Nataraj, D., Ponpandian, N. (2010) 'Self assembled V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> nanorods for gas sensors'. *Curr. Appl. Phys.*, Vol. 10, No. 2, pp. 531-537.

- 8 Keng-Che, C., Fu-Rong, C., and Ji-Jung, K. (2006) 'V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> nanowires as a functional material for electrochromic device'. *Sol. Energ. Mat. Sol. C.*, Vol. 90, No. 7-8, pp. 1156-1165.
- 9 Souvereyns, B., Elen, K., De Dobbelaere, C., Kelchtermans, A., Peys, N., D'Haen, J., Mertens, M., Mullens, S., Van den Rul, H., Meynen, V., Cool, P., Hardy, A., and Van Bael, M.K.. (2013) 'Hydrothermal synthesis of a concentrated and stable dispersion of TiO<sub>2</sub> nanoparticles'. *Chem. Eng. J.*, Vol. 223, pp. 135-144.
- 10 Yeji, L., Jinho C., and Misook, K. (2010) 'Comparison of the photovoltaic efficiency on DSSC for nanometer sized TiO<sub>2</sub> using a conventional sol-gel and solvothermal methods'. *J. Ind. Eng. Chem.*, Vol. 16, No. 4, pp. 609-614.
- 11 Touseef, A., M. Shamshi, H., Woon-Seob, S., Hoa Van, B., Hak-Kyo, L., Myung-Seob, K., and I.H. Hwang. (2013) 'TiO<sub>2</sub> nanorods via one-step electrospinning technique: A novel nanomatrix for mouse myoblasts adhesion and propagation'. *Colloid.Surface. B.*, Vol. 101, pp. 424-429.
- 12 Gian L. C., Elena S., and Lucio F. (2008) 'Photocatalytic hydrogen production over flame spray pyrolysis-synthesised TiO<sub>2</sub> and Au/TiO<sub>2</sub>'. *Appl. Catal. B. Environ.*, Vol. 84, No. 1-2, pp. 332-339.
- 13 Jingjing, G., Shenmin, Z., Zhixin, C., Yao, L., Ziyong, Y., Qinglei, L., Jingbo, L., Chuanliang, F., and Di, Z. (2011) 'Sonochemical synthesis of TiO<sub>2</sub> nanoparticles on graphene for use as photocatalyst'. *Ultrason.Sonochem.*, Vol. 18, No. 5, pp. 1082-1090.
- 14 Yu, C., Yu, J.C., and Chan, M. (2009) 'Sonochemical fabrication fluorinated of mesoporous titanium dioxide microspheres'. *J. Solid State Chem.*, Vol. 182, No. 5, pp. 1061-1069.
- 15 Zhang, Y., Chen, C., Wu, W., Niu, F., Liu, X., Zhong, Y., Cao, Y., Liu, X., and Huang, C. (2013) 'Facile hydrothermal synthesis of vanadium oxides nanobelts by ethanol reduction of peroxovanadium complexes'. *Ceram. Int.*, Vol. 39, No. 1, pp. 129-141.
- 16 Jingbing, L., Lin, C., Jinshu, W., Mankang, Z., and Wenxiong, Z. (2010) 'A facile one-step approach to visible-light-sensitive vanadium-doped TiO<sub>2</sub> hollow microspheres'. *Mat. Sci. Eng. B. Solid.*, Vol. 172, pp. 142-145.
- 17 Yan, L. C., Nutan, G., Stevin, S. P., Vanchiappan, A., Grace, W., and Madhavi, S. (2011) 'Morphology, structure and electrochemical properties of single phase electrospun vanadium pentoxidenanofibers for lithium ion batteries'. *J. Power. Sources.*, Vol. 196, No. 2, pp. 6465-6472.
- 18 Boudaoud, L., Benramdane, N., Desfeux, R., Khelifa, B., and Mathieu, C. (2006) 'Structural and optical properties of MoO<sub>3</sub> and V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> thin films prepared by Spray Pyrolysis'. *Catal.Today.*, Vol. 113, No. 3-4, pp. 230-234.
- 19 Sooyeon, K., and Minoru, T. (2012) 'Electrochromic windows based on V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>-TiO<sub>2</sub> and poly(3,3-dimethyl-3,4-dihydro-2H-thieno[3,4-b][1,4]dioxepine) coatings'. *Sol. Energ. Mat. Sol. C.*, Vol. 107, pp. 225-229.
- 20 Huang, H., Jiang, L., Zhang, W.K., Gan, Y.P., Tao, X.Y., and Chen, H.F. (2010) 'Photoelectrochromic properties and energy storage of TiO<sub>2-x</sub>N<sub>x</sub>/NiO bilayer thin films'. *Sol. Energ. Mat. Sol. C.*, Vol. 94, No. 2, pp. 355-359.

Re: BaZr<sub>0.3</sub>Ti<sub>0.7</sub>O<sub>3</sub> nanoparticles synthesized by glycine-nitrate autocombustion

Ref: AMF-8: P2-66

Dear Dr. Panpailin Seeharaj

We are happy to inform you that your revised manuscript submitted to AMF-8 has been accepted for publication in special issue of *Ferroelectrics*.

The manuscript will soon be forwarded to *Ferroelectrics* for editorial checking. If you have any questions about the production of your manuscript, you may find contact information of *Ferroelectrics* at <http://www.tandfonline.com/action/aboutThisJournal?journalCode=gfer20>.

Thank you once again for your supports in making AMF-8 meeting a great success and your full cooperation in getting its Proceedings published.

Sincerely yours,

Sukit Limpijumngong, Rattikom Yimnirun, and Amar S. Bhalla

Co-Guest Editors

AMF-8 Publication Committee

AMF-8, 2012

Pattaya, Thailand

Panpailin Seeharaj

[kspanpai@kmitl.ac.th](mailto:kspanpai@kmitl.ac.th)

16 Sep 2013

Dear Panpailin Seeharaj

Re: BaZr<sub>0.3</sub>Ti<sub>0.7</sub>O<sub>3</sub> Nanoparticles Synthesized by Glycine-Nitrate Autocombustion

Production tracking number: GFER 846199

Your paper for *Ferroelectrics* has been received by the Taylor & Francis production department. Contact details for the assigned production editor are listed below.

A user account has been created for you for our online CATS system.

<http://cats.informa.com/PTS/in?>

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า  
ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

If available, a projected date of proof distribution is provided on the author page. You will receive another e-mail when your proof is ready for correction.

Please print, sign, and scan the attached copyright form, then log in to CATS to return the form electronically. Alternatively, the form can be mailed to the address given at the end of this email.

Yours sincerely,

Peggy Rote

Production Editor

Email: [peggy.rote@taylorandfrancis.com](mailto:peggy.rote@taylorandfrancis.com)

Phone: 703-750-1167

Fax: 703-352-8862

7804 Inverton Road, Suite 302

Annandale

VA

22003

Re: Spherical nanocrystalline barium zirconate titanate prepared by co-precipitation in highly basic aqueous solution

Ref: AMF-8: P1-99

Dear Dr. Panpailin Seeharaj

We are happy to inform you that your revised manuscript submitted to AMF-8 has been accepted for publication in special issue of *Ferroelectrics*.

The manuscript will soon be forwarded to *Ferroelectrics* for editorial checking. If you have any questions about the production of your manuscript, you may find contact information of *Ferroelectrics* at <http://www.tandfonline.com/action/aboutThisJournal?journalCode=gfer20>.

Thank you once again for your supports in making AMF-8 meeting a great success and your full cooperation in getting its Proceedings published.

Sincerely yours,

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า  
ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

Sukit Limpijumnong, Rattikorn Yimnirun, and Amar S. Bhalla

Co-Guest Editors

AMF-8 Publication Committee

AMF-8, 2012

Pattaya, Thailand



เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า  
ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

# BaZr<sub>0.3</sub>Ti<sub>0.7</sub>O<sub>3</sub> nanoparticles synthesized by glycine-nitrate autocombustion

Panpailin Seeharaj<sup>1,\*</sup> Piyanut Charoonsuk<sup>2</sup>, Pattaraporn Kim-Lohsoontorn<sup>3</sup>  
and Naratip Vittayakorn<sup>1,2</sup>

<sup>1</sup>Advanced materials research unit, Department of Chemistry,

King Mongkut's Institute of Technology Ladkrabang, Bangkok 10520, Thailand

<sup>2</sup>Electroceramic Research Laboratory, College of Nanotechnology,

King Mongkut's Institute of Technology Ladkrabang, Bangkok 10520, Thailand

<sup>3</sup>Department of Chemical Engineering, Mahidol University, Nakorn Pathom 73210, Thailand

BaZr<sub>0.3</sub>Ti<sub>0.7</sub>O<sub>3</sub> (BZT) nanoparticles were prepared by glycine-nitrate autocombustion method. The effects of synthesis condition and calcination temperature on phase formation and microstructure of the BZT were investigated. XRD and FT-IR study indicated that BZT with cubic perovskite-type structure can be obtained from the synthesis condition using glycine-to-nitrate molar ratio of 2:3 and calcined in air at 1000 °C for 4 h. The microstructure examined by SEM and TEM showed that BZT had agglomerate particles consisted of primary spherical nanocrystals with the crystallite sizes of 8-20 nm.

**Keywords:** Autocombustion, glycine-nitrate, BaZr<sub>0.3</sub>Ti<sub>0.7</sub>O<sub>3</sub>, nanoparticles

**\*Presenting author's email:** kspanpai@kmitl.ac.th

Tel.: +66 23298400; fax: +66 23298428

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า  
ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา 1 และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

## Introduction

Barium titanate ( $\text{BaTiO}_3$ ) ceramics are the well known lead-free ferroelectric materials. The dielectric properties of  $\text{BaTiO}_3$  (perovskite-type oxide structure ( $\text{ABO}_3$ )) can be modified by doping a variety of additives *e.g.* zirconium or strontium [1-3]. For example, the replacement of titanium cations ( $\text{Ti}^{4+}$ ) by higher chemical stability cations, zirconium ( $\text{Zr}^{4+}$ ), in  $\text{BaTiO}_3$  leads to the materials with diffuse phase transition and shift in the Curie temperatures [4, 5]. The incorporation of zirconium is, therefore, benefits in improving the structural and temperature stabilities, lowering dielectric loss together with inducing microwave tunability. These advantages make barium zirconate titanate ceramics ( $\text{Ba}(\text{Zr}_x\text{Ti}_{1-x})\text{O}_3$  (BZT)) having potential for using in dynamic random access memory (DRAM) and tunable microwave dielectric applications [1-3].

To produce BZT powders, chemical synthesizes such as autocombustion [6], co-precipitation [7], sol-gel [8] and sonochemical methods [9] are preferred for the advantage of mixing the starting materials in a molecular level. These methods provide great benefits in reducing the impurity formation and phase heterogeneity, resulting in BZT materials with good sinterability and optimizing the dielectric properties [5, 7]. Combustion synthesis is a self-propagating high temperature technique. It is a rapid, effective, energy saving and low cost technique for preparing multi-component oxides with a precise stoichiometry. The precursors used for combustion synthesis of metal oxide powders are typically a mixture of high oxygen content metal salts *e.g.* metal nitrates and an organic complexant, acting as a reducing agent, *e.g.* urea, glycine and citric acid. In this method, the heat generating from exothermic and redox reactions during the combustion (can be  $> 2000$  K) [10] provides the energy for initiating and propagating the chemical reactions. The large amount of gases released from the combustion process rapidly cools down the product stimulating the

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาค้นคว้าเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปเผยแพร่โดยไม่ได้รับอนุญาต  
ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

nucleation process and inhibiting the substantial crystal growth [11]] These phenomena result in high purity and homogeneous nanopowders with (or without in some cases) requiring low calcination temperature and short soaking time [1]. For preparing BZT by combustion technique, organic complexants such as urea [12] and citric acid [6] have been used as sources of fuels for combustion, however, glycine which is an inexpensive fuel and provides more negative heat of combustion than urea and citric acid (heat of combustion of glycine = - 3.24 kcal/g, urea = - 2.98 kcal/g and citric acid = - 2.76 kcal/g [13]) has not been reported for preparing BZT yet. In addition, the use of glycine could benefit in increasing the solubility of metal complexes and preventing selective precipitation during evaporation process [14].

The work described the synthesis and characterization of  $\text{BaZr}_{0.3}\text{Ti}_{0.7}\text{O}_3$  by glycine-nitrate autocombustion technique. The effects of glycine-to-nitrate ratio and calcination temperature on phase formation and microstructure of the BZT were examined by TG-DTA, XRD FT-IR, SEM and TEM.

### Experimental Procedure

Barium zirconium titanate ( $\text{BaZr}_{0.3}\text{Ti}_{0.7}\text{O}_3$ ) nanoparticles were prepared by microwave-assisted autocombustion method. Barium chloride dihydrate ( $\text{BaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ , Fluka, 99% purity), zirconium oxychloride octahydrate ( $\text{ZrOCl}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ , Sigma-Aldrich, 99.5% purity), titanium chloride ( $\text{TiCl}_4$ , Waka, 99% purity), nitric acid ( $\text{HNO}_3$ , Carlo Erba, 65%) and glycine ( $\text{NH}_2\text{CH}_2\text{COOH}$ , Sigma-Aldrich, 99.7% purity) were used as starting materials. In this method, nitrate acted as an oxidant and glycine fuel was used as a reducing reagent. Stoichiometry of redox mixture for combustion was calculated based on the propellant chemistry to give the equivalent ratio (total valencies of the fuel to oxidizer) [15]. Since

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า  
ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา 3 และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

the total valencies of the reducing ( $\text{NH}_2\text{CH}_2\text{COOH}$ ) and oxidizing species ( $\text{HNO}_3$ ), are +9 and -5 (valencies of N = 0, H = +1, C = +4, and O = -2), the stoichiometric condition for combustion is at fuel to oxidizer molar ratio (glycine-to-nitrate) of 0.56:1. In this study, the glycine-to-nitrate ratios were varied at 0.56:1, 1:1, 2:1, 2:2, 2:3, 3:2, and 3:3. The precursors with required molar ratio were dissolved in a minimum volume of deionized water and after obtaining a homogeneous solution, the mixture was heated in a microwave oven (Shape R248, 700 W). Upon heating the aqueous solution turned into a viscous gel and became swelling followed by an autocombustion in which producing a short flame and gaseous decomposition products *i.e.*  $\text{CO}_2$ ,  $\text{N}_2$ ,  $\text{Cl}_2$  and  $\text{H}_2\text{O}$ . As the heat is generated by the interaction between microwave and the materials in a molecular level, the used of microwave irradiation resulting in uniform heating and shorter reaction time (in this study, all reactions were finished within 30 min) compared the conventional combustion method carried out in a hot plate. It should be noted that the autoignition reaction occurred only in the conditions using glycine-to-nitrate molar ratios of 2:2, 2:3, 3:2 and 3:3. There was no flame produced in the conditions prepared using glycine-to-nitrate molar ratios of 0.56:1, 1:1 and 2:1. This was suggested to be because a small amount of the fuel and oxidant used in these conditions was not sufficient for initiating the autoignition process. After the reactions completed, the as-synthesized powders were calcined in air at 500 and 1000 °C for 4 h. The thermal decomposition of BZT dried gel in static air was examined by thermogravimetric and differential thermal analyses (TG-DTA, Perkin Elmer TG-DTA 7, heating rate 10 °C/min, 50-1300 °C). The phase formation of the BZT powders was characterized by X-ray diffraction (XRD, Bruker D8 Advance,  $\text{CuK}\alpha$  radiation 1.5418 Å,  $2\theta = 20\text{--}80^\circ$ ) and Fourier-transform infrared spectroscopy (FT-TR, Perkin-Elmer GX 8500, KBr mixing, measuring between 400-4000  $\text{cm}^{-1}$ ). The microstructure was studied

using scanning electron microscopy (SEM, LEO 1450 VP) and transmission electron microscopy (TEM, JEOL JSM-2100).

## Results and Discussion

TG-DTA analyses of BZT dried gel prepared by glycine-nitrate autocombustion (molar ratio of 2:3) are presented in Figure 1. TG-DTA curves showed multi-step decomposition with both endothermic and exothermic reactions. The thermal decomposition of the BZT dried gel with total weight loss of ~59 wt.% could be roughly divided into four stages. The first weight loss (~7 wt.%) in TG curve occurred below 200 °C. This loss could be associated with the dehydration of water as indicated by an endothermic peak centered at 120 °C in the DTA measurement. The second weight loss of ~16 wt.% was observed between 200-300 °C. This loss was correlated with an endothermic peak centered at 210 °C in the DTA curve and it was probably a result of the decomposition of volatile matters *i.e.* ammonia (NH<sub>3</sub>) from glycine (melting point of glycine is 233 °C) [13]. The major weight loss of ~29 wt.% was observed between 300-600 °C corresponding to sharp exothermic peaks at 488, 510 and 544 °C. This observation was attributed to the combustion reaction occurred during the decomposition of glycine-nitrate dried gel. The final weight losses (~7 wt.%) in TG curve exhibited between 700-1200 °C associating with the DTA exothermic peaks at 820, 970 and 1200 °C. These losses could be due to the decomposition of the carbonate species [[16]] and the reaction of oxide materials [12].

The X-ray diffraction patterns of BZT powders prepared using various glycine-to-nitrate ratios and calcined in air at 500 °C for 4 h are presented in Figure 2. XRD analysis of the samples obtained from the molar ratios of 0.56:1, 1:1, 2:1, 2:2, 3:2, and 3:3 showed a mixture of crystalline and amorphous phases with the phases identified to barium carbonate

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ทางการค้า  
ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา 5 และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

(BaCO<sub>3</sub>; JCPDS 45-1471), barium orthotitanate (Ba<sub>2</sub>TiO<sub>4</sub> ; JCPDS 38-1481) and tetragonal zirconia (t-ZrO<sub>2</sub>; JCPDS no.79-1769) [17, 18] . The formation of cubic perovskite BZT (JCPDS no.36-0019) occurred only in the sample prepared using glycine-to-nitrate molar ratio of 2:3. The trace of BaTiO<sub>3</sub>, BaCO<sub>3</sub> and t-ZrO<sub>2</sub> impurity phases was also observed in the XRD pattern. This indicates that BZT powders can be synthesized via the condition containing the glycine-to-nitrate molar ratio of 2:3. Figure 3 shows XRD patterns of BZT (the molar ratio of 2:3) calcined in air at 500 and 1000 C° for 4 h. By increasing the calcination temperature to 1000 °C, the diffraction peaks corresponded to BZT exhibited high intensity and well-defined peaks indicating the higher degree of crystallinity and the increase of crystallite size. The average crystallite sizes of BZT powders calculated using the Debye-Scherrer equation ( $D = K\lambda/(\beta\cos\theta)$ ), where D is a crystal size, K is a constant taken as 0.9,  $\lambda$  is the wavelength of the X-ray radiation,  $\beta$  is a full width at half maximum of intensity of the diffraction peak and  $\theta$  is the Bragg angle [17]) were  $7.7 \pm 0.03$  nm and  $20.6 \pm 0.02$  nm for the powders calcined at 500 and 1000 C°, respectively. Figure 4 shows IR spectra of BZT powders prepared by glycine-nitrate combustion calcined in air at 500 and 1000 °C for 4 h. The FT-IR study supported the XRD data by showing strong absorption band of characteristic perovskite oxide, BO<sub>6</sub> octahedra (B = Ti or Zr) at 540 cm<sup>-1</sup>[6], indicating the formation of the perovskite oxide phase. The absorption bands corresponded to hydroxyl group of physically absorbed water at 3400 and 1600 cm<sup>-1</sup> and carbonate group at 2900, 1400 and 1010 cm<sup>-1</sup> were also observed in the IR spectra [6, 17]. The XRD and FT-IR results showed that the BZT powder calcined at 1000 °C for 4 h contained some impurity phases of BaTiO<sub>3</sub>, BaCO<sub>3</sub> and t-ZrO<sub>2</sub>. To obtain high purity of BZT powders, the calcination temperature up to 1200 °C might be necessary as indicated by the TG-DTA analyses. In addition, to improve the BZT quality and to reduce the calcination temperature, the glycine-to-nitrate molar ratio used might need to be optimized. Generally, highly exothermic reaction

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า  
ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

with shape single step decomposition in TG-DTA curves is preferred for autocombustion synthesis as it could produce much higher heat of combustion resulting in the products with homogeneous composition and lowering the calcination temperature [6, 19].

The microstructure of BZT powders examined by SEM is shown in Figure 5. The BZT powders calcined in air at 500 °C for 4 h exhibited loose aggregated particles with spherical morphology. The particle sizes were in the range between 50-100 nm. By increasing the calcinations temperature to 1000 °C, the higher degree of agglomeration and the increase in particle sizes (70-120 nm) were observed as expected. The impurity phases of BaCO<sub>3</sub>, Ba<sub>2</sub>TiO<sub>4</sub> and t-ZrO<sub>2</sub> were also observed in the SEM images. TEM image of BZT powders calcined at in air 1000 °C for 4 h is presented in Figure 6. As can be seen, TEM study agreed well with the SEM analysis by showing agglomerate BZT particles formed by primary spherical nanocrystals. The crystallite sizes of BZT observed by TEM were 8-20 nm. These values were consistent with those estimated by XRD.

## Summary

This study investigated the preparation of BaZr<sub>0.3</sub>Ti<sub>0.7</sub>O<sub>3</sub> nanoparticles by autocombustion method using glycine as a fuel and nitric acid as an oxidizer. XRD analysis indicated that cubic perovskite BZT with the trace of impurities can be obtained from the synthesis condition using glycine-to-nitrate molar ratio of 2:3 and calcined in air at 1000 °C for 4 h. The microstructure the BZT examined by SEM and TEM showed agglomerate particles consisted of primary spherical nanocrystals. The crystal sizes of BZT obtained by TEM analysis were 8-20 nm. These results suggested that nanocrystalline BZT can be prepared using the glycine-nitrate autocombustion method.

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า  
ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา 7 และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

## Acknowledgements

This study was supported by Thailand research fund (TRF; MRG5480190), KMITL research fund (KREF015420) and faculty of science KMITL. The authors would like to thank K. Jamnongtham, M. Muangkaew, S. Sirikraiwatanawong, S. Chupan, S. Lalitathiti and S. Kitprasert for laboratory assistance.

## References

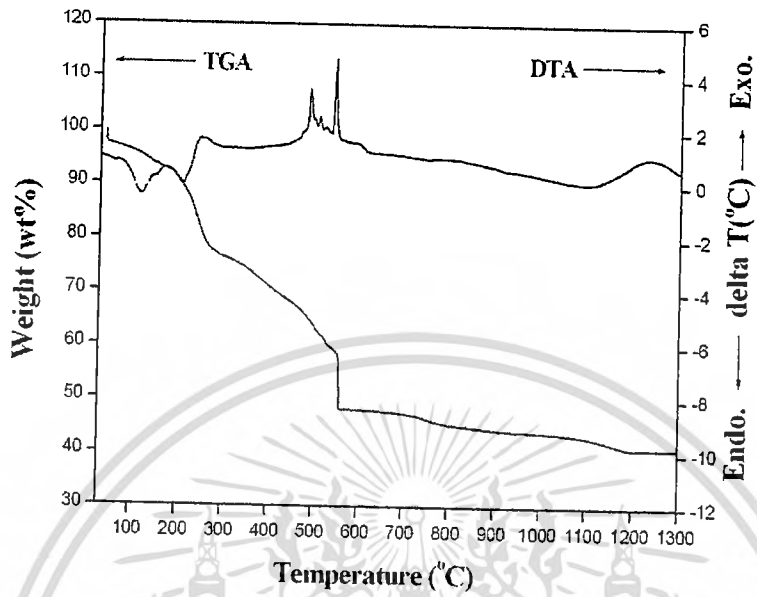
1. Maiti T, Guo R, Bhalla AS: Enhanced electric field tunable dielectric properties of  $BaZr_xTi_{1-x}O_3$  relaxor ferroelectrics. *Appl Phys Lett*. 2007;90: 182901-3.
2. Dixit A, Majumder SB, Katiyar RS, Bhalla AS: Dielectric and Tunable Properties of  $BaZr_xTi_{1-x}O_3$  Thin Films. *Ferroelectrics Letters*. 2005;Section 32: 131 - 7.
3. Xu J, Zhou D, Menesklou W, Ivers-Tiffée E: Ferroelectric relaxor behavior and microwave dielectric properties of  $Ba(Zr_{0.3}Ti_{0.7})O_3$  thin films grown by radio frequency magnetron sputtering. *Journal of applied Physics*. 2009;106(7): 074107.
4. Dixit A, Majumder SB, Dobal PS, Katiyar RS, Bhalla AS: Phase transition studies of sol-gel deposited barium zirconate titanate thin films. *Thin Solid Films*. 2004;447-448(0): 284-8.
5. Dobal PS, Dixit A, Katiyar RS, Yu Z, Guo R. Micro-Raman scattering and dielectric investigations of phase transition behavior in the  $BaTiO_3$ - $BaZrO_3$  system. *J Appl Phys*. 2001;89(2001):8085.
6. Chakrabarti N, Maiti HS: Chemical synthesis of barium zirconate titanate powder by an autocombustion technique. *Journal of Materials Chemistry*. 1996;6(7): 1169-73.
7. Reddy SB, Rao KP, Rao MSR: Nanocrystalline barium zirconate titanate synthesized at low temperature by an aqueous co-precipitation technique. *Scripta Materialia*. 2007;57(7): 591-4.

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า  
ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหาก็ต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

8. Binhayeeniyi N, Sukvisut P, Thanachayanont C, Muensit S: Physical and electromechanical properties of barium zirconium titanate synthesized at low-sintering temperature. *Materials Letters*. 2010;64(3):305-8.
9. Seeharaj P, Boonchom B, Charoonsuk P, Kim-Lohsoontorn P, Vittayakorn N. Barium zirconate titanate nanoparticles synthesized by the sonochemical method. *Ceramics International*. 2012(In Press, Corrected Proof).
10. Aruna ST, Mukasyan AS: Combustion synthesis and nanomaterials. *Current Opinion in Solid State and Materials Science*. 2008;12(3-4): 44-50.
11. Jacquin M, Jing Y, Essoumhi A, Taillades G, Jones DJ, Rozière J: Flash Combustion Synthesis and Characterisation of Nanosized Proton Conducting Yttria-doped Barium Cerate. *Journal of New Materials for Electrochemical Systems* 2007;10: 243-8.
12. Julphunthong P, Bongkarn T: Phase formation, microstructure and dielectric properties of  $\text{Ba}(\text{Zr}_{0.1}\text{Ti}_{0.9})\text{O}_3$  ceramics prepared via the combustion technique. *Current Applied Physics*. 2010;In Press, Corrected Proof:1-6.
13. Hwang C-C, Wu T-Y: Synthesis and characterization of nanocrystalline ZnO powders by a novel combustion synthesis method. *Materials Science and Engineering: B*. 2004;111(2-3): 197-206.
14. K. Christine Stella, A. Samson Nesaraj: Effect of fuels on the combustion synthesis of  $\text{NiAl}_2\text{O}_4$  spinel particles. *Iranian Journal of Materials Science & Engineering*. 2010;7(2): 36-44.
15. Jain SR, Adiga KC, Pai Verneker VR: A new approach to thermochemical calculations of condensed fuel-oxidizer mixtures. *Combustion and Flame*. 1981;40(0): 71-9.

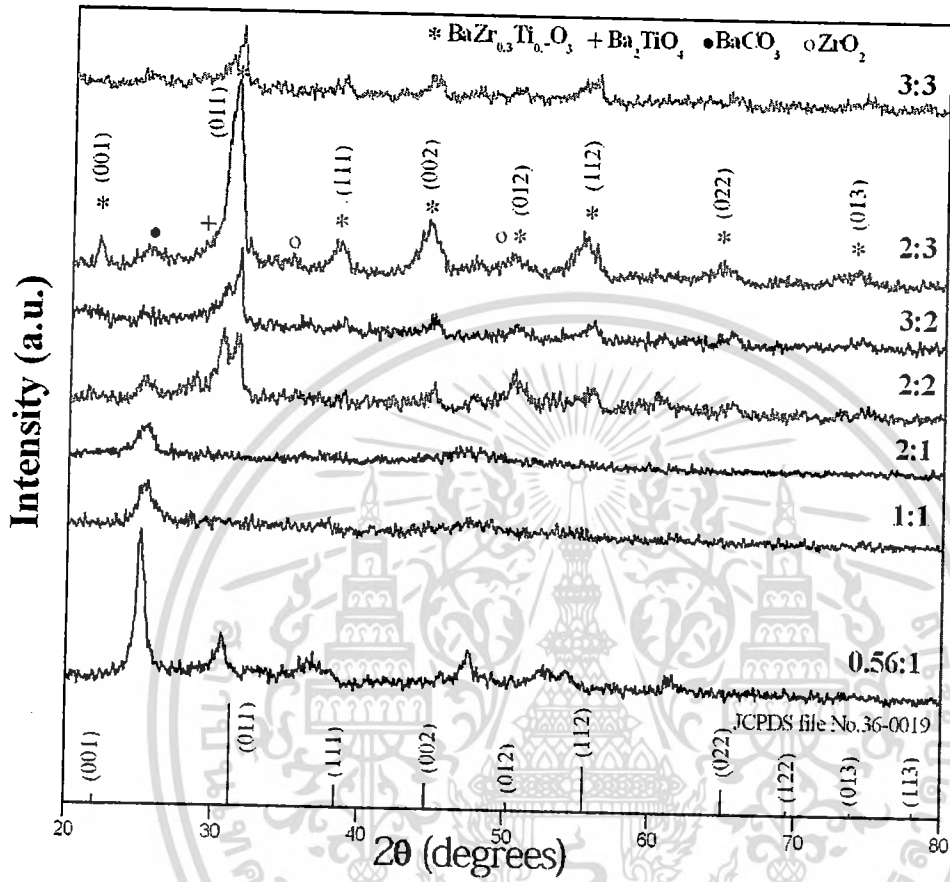
16. Ubaldini A, Buscaglia V, Uliana C, Costa G, Ferretti M: Kinetics and Mechanism of Formation of barium zirconate from barium carbonate and zirconia Powders. *Journal of the American Ceramic Society*. 2003;86(1):19-25.
17. Charoonsuk P, Vittayakorn W, Muanghlua R, Boonchom B, Niemcharoen S, Vittayakorn N. Aqueous Co-precipitated spherical shape  $\text{PbZrO}_3$  nanopowders: Perovskite phase formation. *Ceramics International*. (In Press, Corrected Proof).
18. Lotnyk A, Senz S, Hesse D: Formation of  $\text{BaTiO}_3$  thin films from (110)  $\text{TiO}_2$  rutile single crystals and  $\text{BaCO}_3$  by solid state reactions. *Solid State Ionics*. 2006;177: 429 - 36.
19. Peng T, Liu X, Dai K, Xiao J, Song H: Effect of acidity on the glycine/nitrate combustion synthesis of nanocrystalline alumina powder. *Materials Research Bulletin*. 2006;41(9): 1638-45.

FIGURE 1. TG and DTA curves of the BZT dried gel.



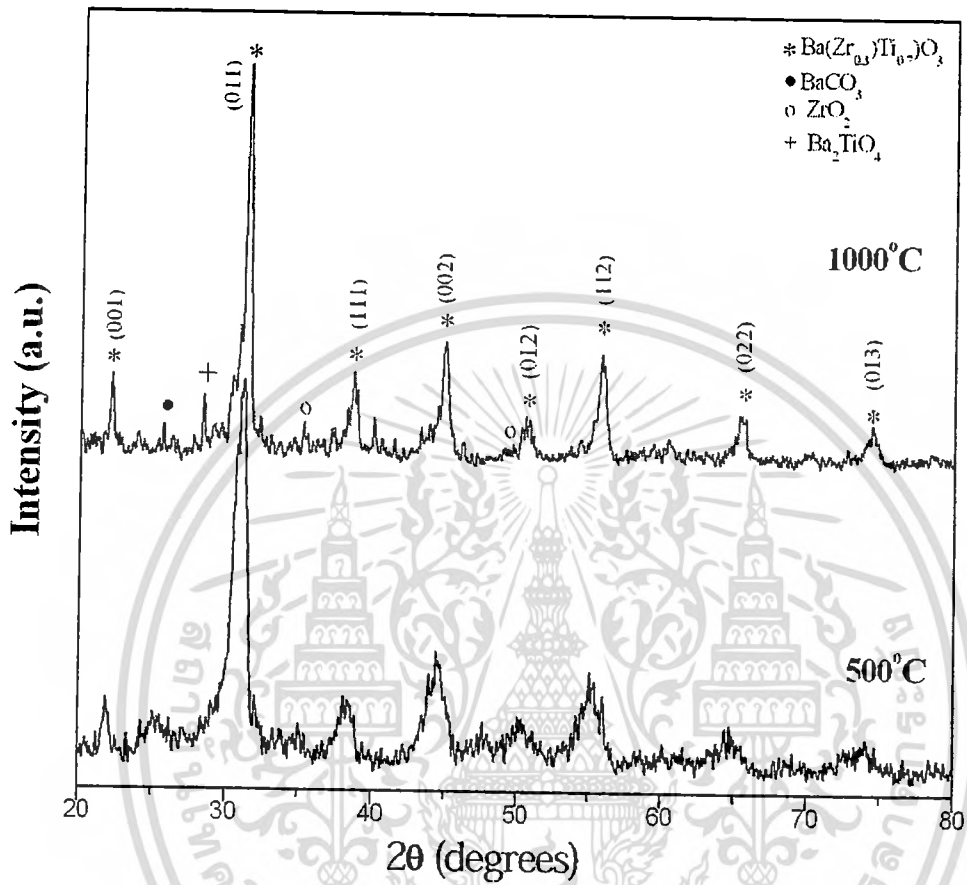
เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า  
ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อ **11** และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

**FIGURE 2.** XRD patterns of BZT powders as a function of glycine-nitrate molar ratios of 0.56:1, 1:1, 2:1, 2:2, 3:2, 2:3 and 3:3 calcined in air at 500 for 4 h.



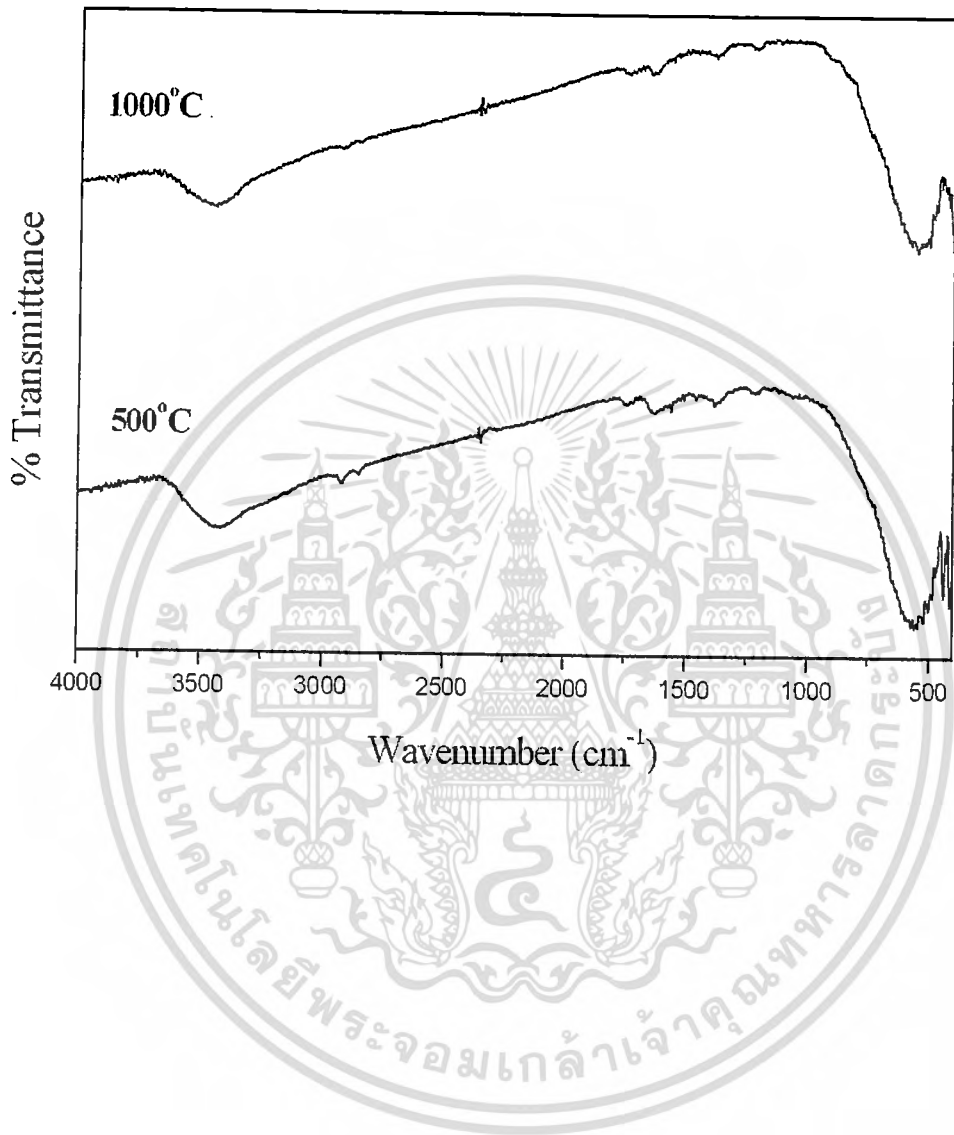
เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า  
 ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา<sup>12</sup>และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

FIGURE 3. XRD patterns of BZT powders calcined in air at 500 and 1000 °C for 4 h.



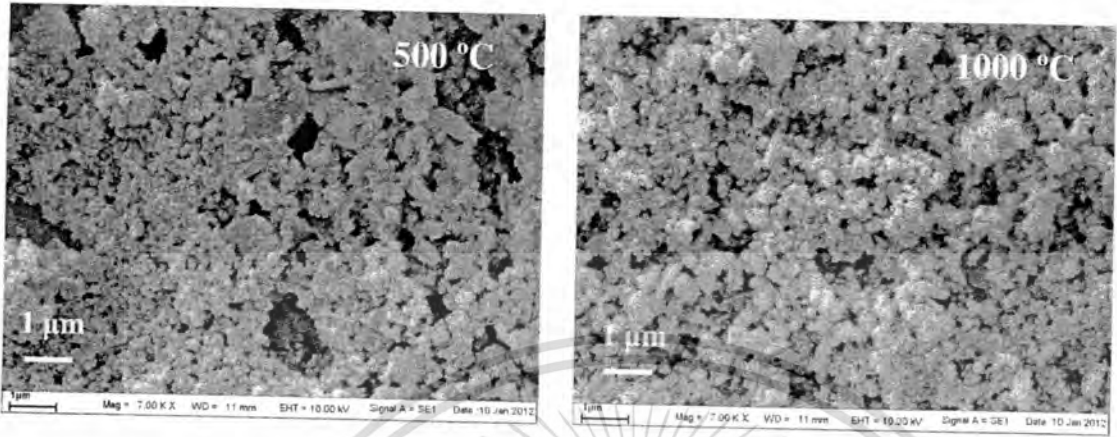
เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า  
ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อห<sup>13</sup> ะต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

FIGURE 4. IR spectra of BZT powders calcined in air at 500 and 1000 °C for 4 h.



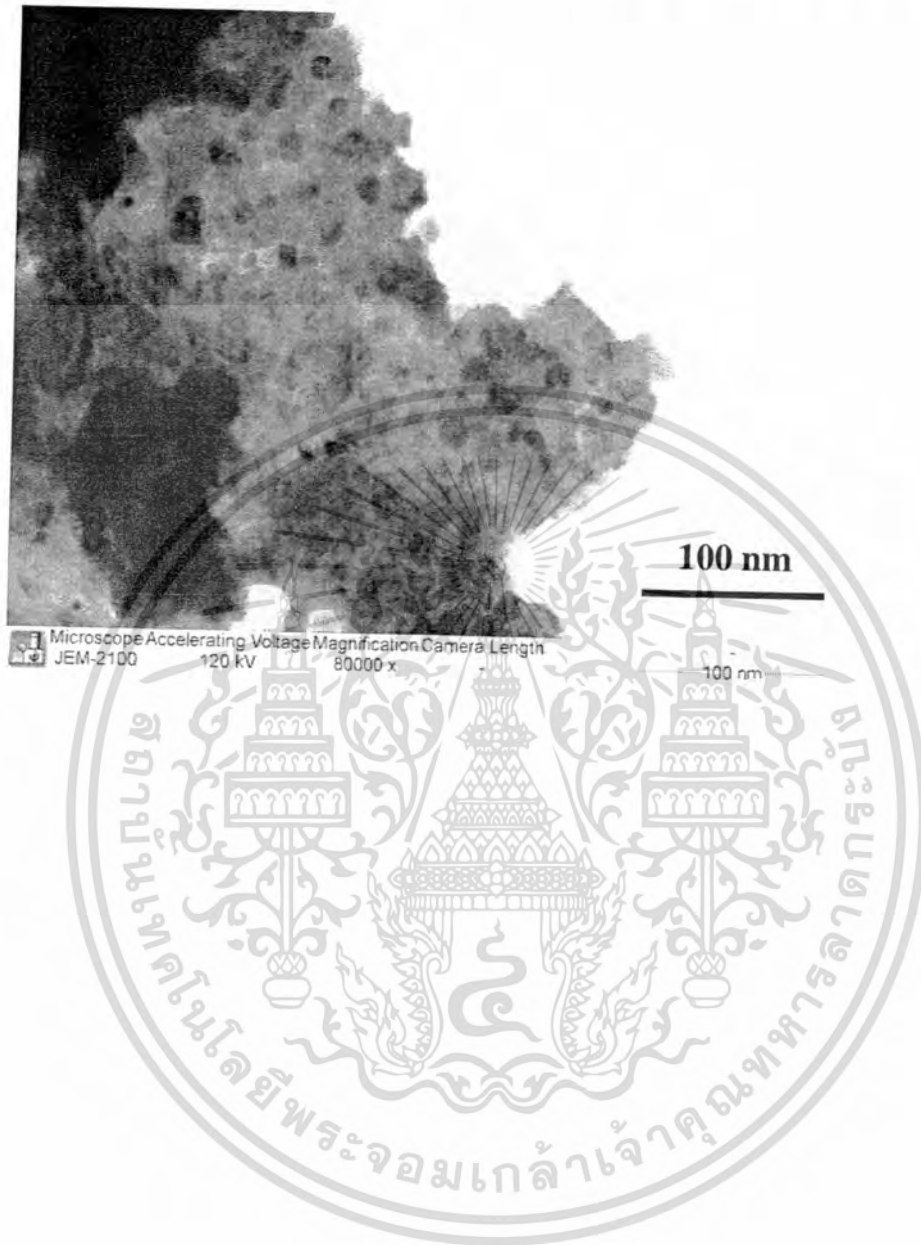
เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า  
ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา 14 จะต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

FIGURE 5. SEM images of BZT powders calcined in air at 500 and 1000 °C for 4 h.



เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า  
ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

FIGURE 6. TEM image of BZT powders calcined in air at 1000 °C for 4 h.



เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า  
ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อที่ 16 และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

GINF #852450, VOL 148, ISS 1

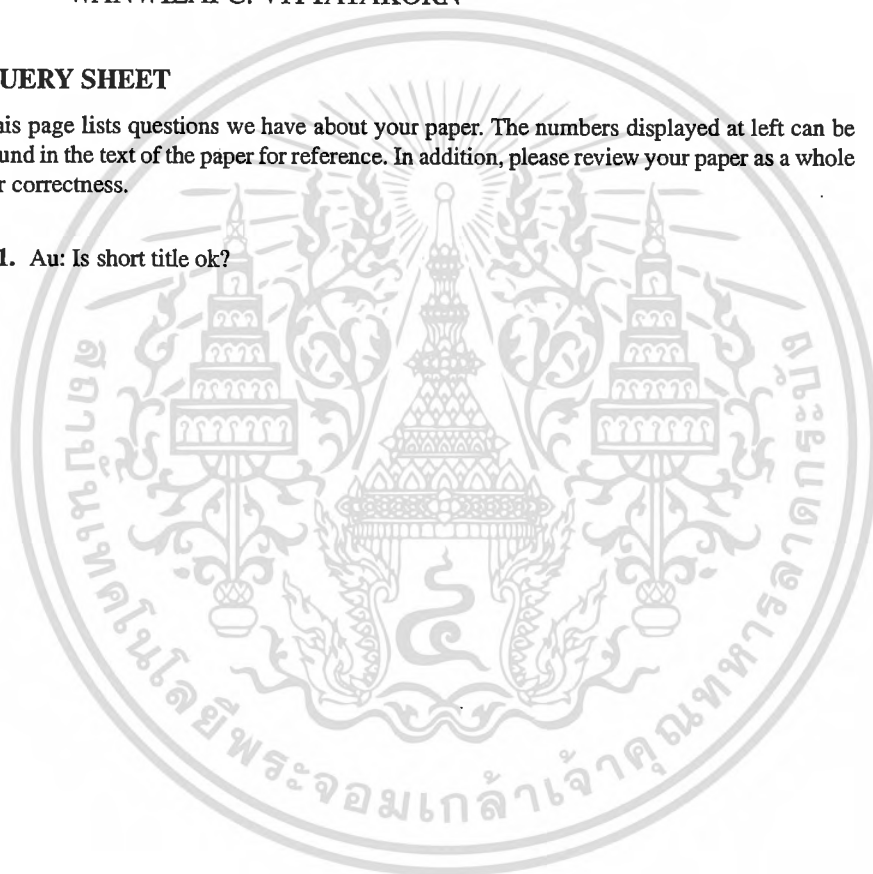
## Structural and Magnetic Properties of Zn Doped $\text{CoFe}_2\text{O}_4$

RACHANUSORN ROONGTAO, RATTANAI BAITAHE,  
NARATIP VITTAYAKORN, PANPAILIN SEEHARAJ, AND  
WANWILAI C. VITTAYAKORN

### QUERY SHEET

This page lists questions we have about your paper. The numbers displayed at left can be found in the text of the paper for reference. In addition, please review your paper as a whole for correctness.

Q1. Au: Is short title ok?



### TABLE OF CONTENTS LISTING

The table of contents for the journal will list your paper exactly as it appears below:

Structural and Magnetic Properties of Zn Doped  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$   
Rachanusorn Roongtao, Rattanaï Baitahe, Naratip Vittayakorn, Panpailin Seeharaj,  
and Wanwilai C. Vittayakorn

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า  
ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

## Structural and Magnetic Properties of Zn Doped $\text{CoFe}_2\text{O}_4$

RACHANUSORN ROONGTAO,<sup>1,2</sup> RATTANAI BAITAHE,<sup>1</sup>  
NARATIP VITTAYAKORN,<sup>1,3</sup> PANPAILIN SEEHARAJ,<sup>4</sup>  
AND WANWILAI C. VITTAYAKORN<sup>1,\*</sup>

<sup>1</sup>College of Nanotechnology, King Mongkut's Institute of Technology  
Ladkrabang, Bangkok 10520, Thailand

<sup>2</sup>National Synchrotron Research Center, 111 University Avenue, Muang District,  
Nakhon Ratchasima 30000, Thailand

<sup>3</sup>Advanced Materials Science Research Unit, Department of Chemistry, Faculty  
of Science, King Mongkut's Institute of Technology Ladkrabang, Bangkok  
10520, Thailand

<sup>4</sup>Department of Chemistry, Faculty of Science, King Mongkut's Institute of  
Technology Ladkrabang, Bangkok 10520, Thailand

*Zinc doped cobalt ferrite powders were prepared by the solid state reaction method. The effect of zinc substitution on structure, morphology and magnetic properties was investigated. The X-ray analysis confirmed existence of the single phase cubic spinel structure, while Rietveld refinement data showed increasing of lattice parameters with zinc content. In addition, saturated magnetization increased with increasing zinc concentration and it was contained at maximum in  $\text{CoFe}_{1.9}\text{Zn}_{0.1}\text{O}_4$  powders. However, the value of coercivity was decreased with zinc doped content. Furthermore, the oxidative states were characterized by X-ray absorption spectroscopy. The results confirm that the structure contained  $\text{Co}^{2+}$ ,  $\text{Fe}^{3+}$  and  $\text{Zn}^{2+}$  ions.*

**Keywords** Cobalt ferrite; zinc doping; magnetic properties; XANES spectra

### Introduction

Cobalt ferrite is a ferromagnetic cubic spinel and important in many technological applications such as magnetic recording media, magnetic refrigerators, microwave devices and other high frequency appliances [1]. It is a well-known hard ferrite material that has been studied in detail, due to its very high cubic magnetocrystalline anisotropy, reasonably saturated magnetization, high wear resistance and good electrical insulation [2]. It shows various magnetic properties depending on the thermal history, composition and site preference of the cations among the tetrahedral (A) and octahedral (B) sites [1–3]. The partial substitution of transition metal in the  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$  offers an excellent opportunity for engineering specific magnetic interactions in the crystal lattice [4]. The addition of nonmagnetic zinc in cobalt ferrite raises saturated magnetization, due to zinc being the transition metal with strong

Received December 9, 2012; in final form August 25, 2013.

\*Corresponding author. E-mail: w.vittayakorn@yahoo.com

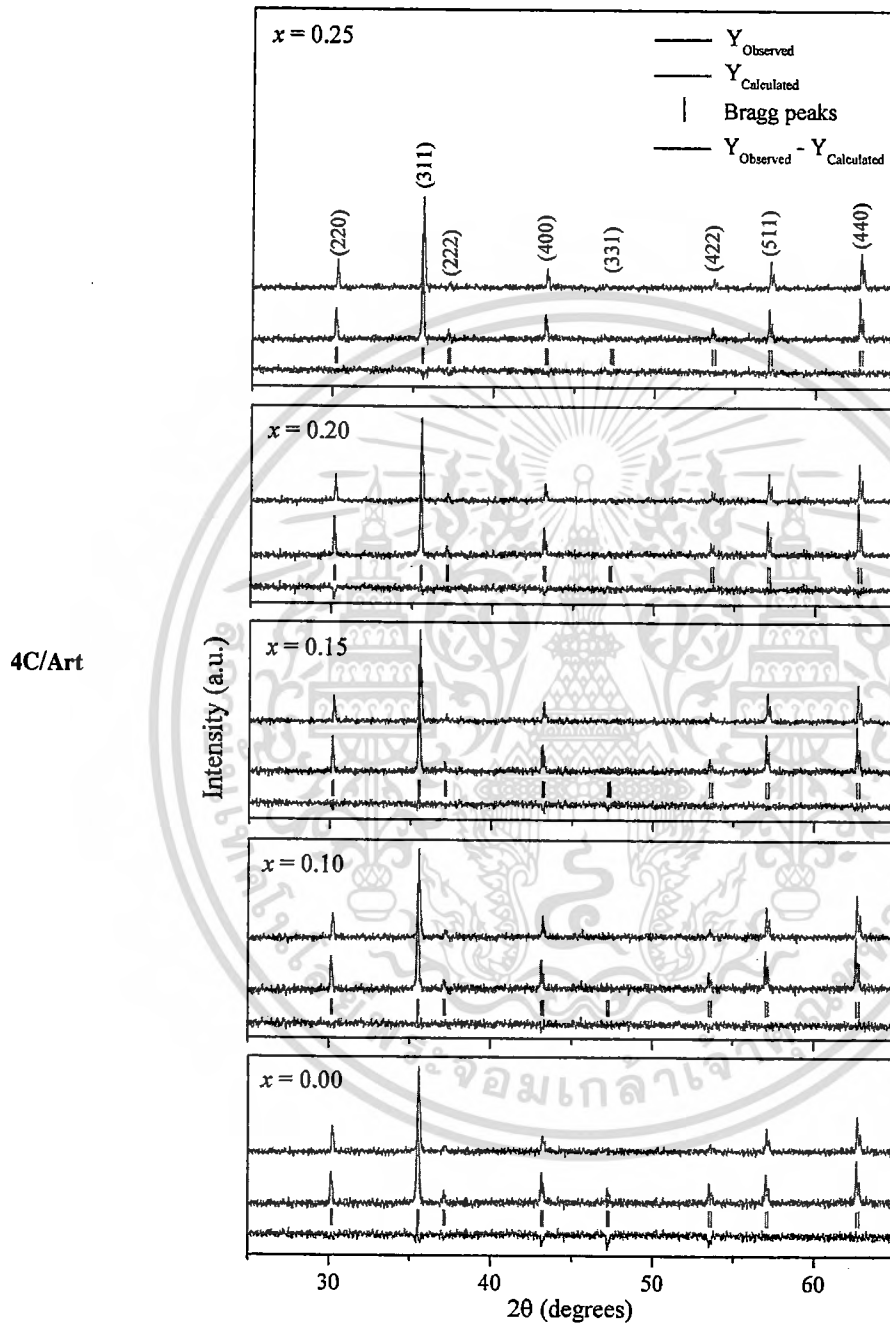


Figure 1. XRD patterns and Rietveld refinement plots of  $\text{CoFe}_{2-x}\text{Zn}_x\text{O}_4$  powder calcined for 48 h at  $900^\circ\text{C}$ . (Figure available in color online).

36 A-site preference [3]. Thus, Y. Köseoğlu *et al.* [2] prepared a cobalt zinc ferrite nanoparti-  
 37 cle by using the microwave method. It was reported from the magnetic properties studied  
 38 that the composition,  $\text{Co}_{0.8}\text{Zn}_{0.2}\text{Fe}_2\text{O}_4$ , has the highest value of saturated magnetization.  
 39 However, the oxidative state of each element in the samples has yet to be investigated in any  
 40 great extent. Therefore, this work aimed to study the valence state of structural elements by  
 41 synthesizing  $\text{CoFe}_{2-x}\text{Zn}_x\text{O}_4$  powders using solid state reaction, which is a very simple and  
 42 the most economical method [5]. The samples were characterized by various techniques  
 43 and then studied for their structure, magnetic behavior and oxidative state of each structural  
 44 element.  
 45

#### 46 Experimental Procedure

47 A series of  $\text{CoFe}_{2-x}\text{Zn}_x\text{O}_4$  ferrites (where  $x = 0.00, 0.10, 0.15, 0.20, 0.25$ ) were prepared by  
 48 conventional ceramic processing. Raw material of  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  (Sigma-Aldrich,  $\geq 99.0\%$  purity),  
 49  $\text{Co}_3\text{O}_4$  (Aldrich,  $\geq 99.0\%$  purity) and  $\text{ZnO}$  (Fluka,  $\geq 99.0\%$  purity) powders were weighed  
 50 and mixed by the ball milling technique for 24 h in a PVC container, using an alumina  
 51 ball and ethanol as the medium. The mixed powders were dried in a hot air oven and  
 52 calcined at  $900^\circ\text{C}$  for 48 h with a heating/cooling rate of  $5^\circ\text{C}/\text{min}$  in air. The calcined  
 53 powders were well ground using an agate mortar, and a single phase of spinel ferrite  
 54 was confirmed at room temperature by X-ray diffractometer (XRD). The morphologic  
 55 characterizations of the samples were performed by scanning electron microscopy (SEM).  
 56 The saturated magnetization and coercivity of the powder were measured with a vibrating  
 57 sample magnetometer (VSM) at a maximum applied field of 8 kOe at room temperature.  
 58 The oxidative states of the element in the samples were measured using X-ray absorption  
 59 spectroscopy (XAS). XANES data were collected from the Co K-edge (7709 eV) and Fe K-  
 60 edge (7112 eV) in the transmission mode, and Zn K-edge (9659 eV) at room temperature  
 61 in the fluorescence mode, at the XAS facility (BL-8) of the Siam Photon Laboratory,  
 62 Synchrotron Light Research Institute, Nakhon Ratchasima.

#### 63 Results and Discussion

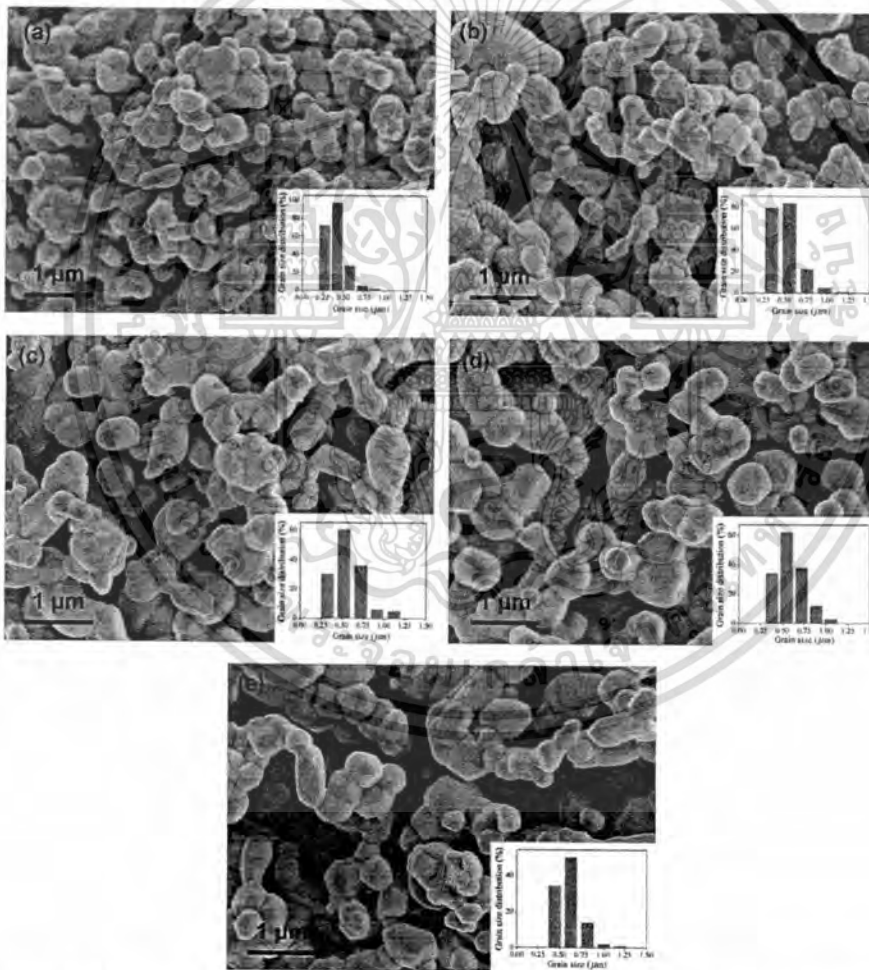
64 Figure 1 shows the X-ray diffraction pattern and Rietveld refinement of  $\text{CoFe}_{2-x}\text{Mn}_x\text{O}_4$   
 65 ( $0.00 \leq x \leq 0.25$ ) powder, calcined at  $900^\circ\text{C}$  for 48 h. All peaks in the pattern correspond

**Table 1**  
 Rietveld refinement result, average particle size, and magnetic properties of  $\text{CoFe}_{2-x}\text{Zn}_x\text{O}_4$   
 at room temperature

x	a (Å)	V ( $10^6\text{pm}^3$ )	$R_w$ (%)	$\chi^2$	Average particle size ( $\mu\text{m}$ )	$M_s$ (emu/g)	$M_r$ (emu/g)	$H_c$ (Oe)
0.00	8.3843 (6)	589.385	4.823	1.408	$0.40 \pm 0.12$	97.32	34.55	844.10
0.10	8.3851 (5)	589.554	5.304	1.525	$0.52 \pm 0.21$	124.02	33.53	181.09
0.15	8.3820 (4)	588.897	5.124	1.470	$0.57 \pm 0.19$	103.91	22.86	119.75
0.20	8.3776 (4)	587.982	5.228	1.432	$0.59 \pm 0.16$	111.25	17.22	75.94
0.25	8.3720 (5)	586.799	5.028	1.418	$0.60 \pm 0.14$	96.30	9.21	52.57

66 to the cubic  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$  phase, according to the standard JCPDS file no. 22-1086, with the  
 67 lattice parameters,  $a = 8.3910 \text{ \AA}$ , and space group,  $\text{Fd}3\text{m}$  (no. 227) [6]. No other impurity  
 68 phases with increased zinc contents were observed. This confirms the formation of a single  
 69 spinel phase, and the lattice parameters were performed by the Rietveld refinement method.  
 70 The lattice parameters and results of a quantitative phase analysis from the refinement are  
 71 given in Table 1. The structure refinement shows the corresponding fits and confirms that  
 72 the structure is a truly cubic type. Furthermore, the lattice constant and unit cell volume for  
 73 each composition were seen to decrease with increasing Zn substitution. This was probably  
 74 due to the ionic radius of  $0.65 \text{ \AA}$  for low spin and  $0.745 \text{ \AA}$  for high spin of  $\text{Co}^{2+}$  ions.  $\text{Co}^{2+}$   
 75 ions coordinated six-fold with  $\text{O}^{2-}$  ions was larger than the  $0.6 \text{ \AA}$  for  $\text{Zn}^{2+}$  ions, which  
 76 were coordinated four-fold with  $\text{O}^{2-}$  ions in the spinel structure [7]. Also, the unit cell

4C/Art



**Figure 2.** Morphology and particle size distribution of the  $\text{CoFe}_{2-x}\text{Zn}_x\text{O}_4$  powders for (a)  $x = 0.00$ , (b)  $x = 0.10$ , (c)  $x = 0.15$ , (d)  $x = 0.20$  and (e)  $x = 0.25$ . (Figure available in color online).

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า  
 ไม่ว่าจะกรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

77 parameters varied linearly with the composition for continuous substitution, in which ions  
78 that substitute each other are distributed randomly according to Vegard's law [6].

79 Figure 2(a)–(e) shows SEM micrographs and particle size distribution measurement of  
80 the  $\text{CoFe}_{2-x}\text{Zn}_x\text{O}_4$  powders, with different Zn doped content, calcined at  $900^\circ\text{C}$  for 48 h.  
81 From the morphology, all powders are agglomerated and basically irregular in shape, with  
82 a substantial variation in particle sizes. Heating resulted in calcinations for the well-faceted  
83 particle to form solid bodies [2]. Results of the average particle sizes are shown in Table 1,  
84 in which they increase with increasing amount of dopant, due to any Zn content having  
85 corresponding effect on the resulting particle size. In addition, the particle size distribution  
86 observed from the SEM image had narrow range distribution and increased with increasing  
87 Zn doping.

88 Figure 3 shows the magnetic hysteresis loop of  $\text{CoFe}_{2-x}\text{Zn}_x\text{O}_4$  powders at room tem-  
89 perature, with a maximum applied field of up to 8 kOe. The saturated magnetization,  
90 remanence and coercivity are summarized in Table 1. The magnetization value of doped  
91 samples increases sharply with the external magnetic field strength at the low field region.  
92 The highest saturated magnetization can be obtained in  $x = 0.1$  of Zn doped cobalt fer-  
93 rrites. Increases in saturated magnetization can be attributed to influence of the cationic  
94 stoichiometry and its occupancy in specific sites. The magnetic order in the cubic system  
95 of ferromagnetic spinels is due to occurrence of the super-exchange interaction mechanism  
96 between metal ions in the tetrahedral A-site and octahedral B-site [2]. When the nonmag-  
97 netic zinc ion is substituted by the cobalt ferrite lattice, due to the zinc ferrite being a normal  
98 spinel, it has a stronger preference for the tetrahedral site and thus reduces the amount of

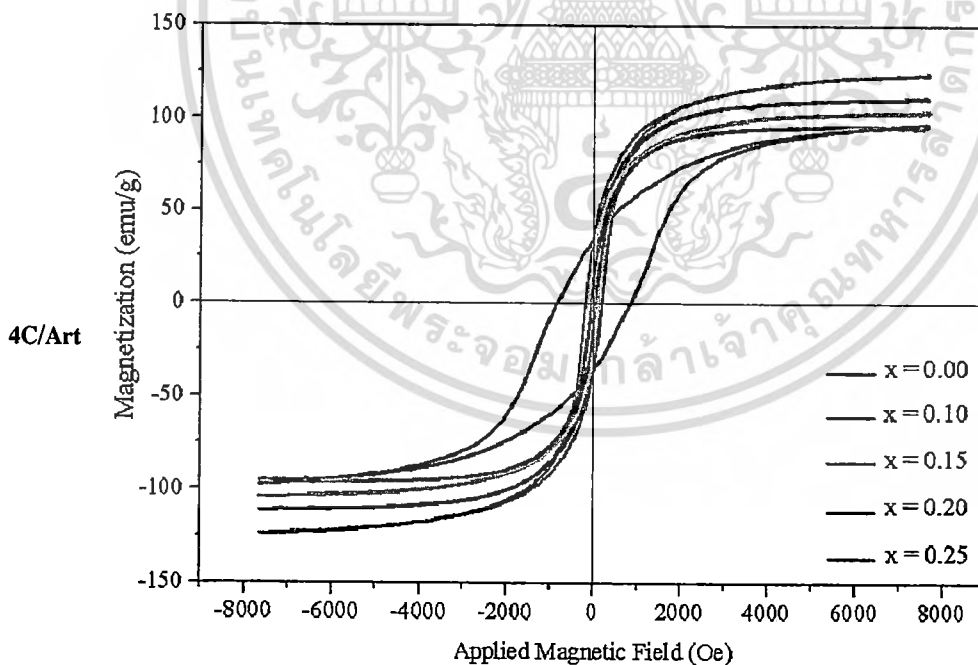
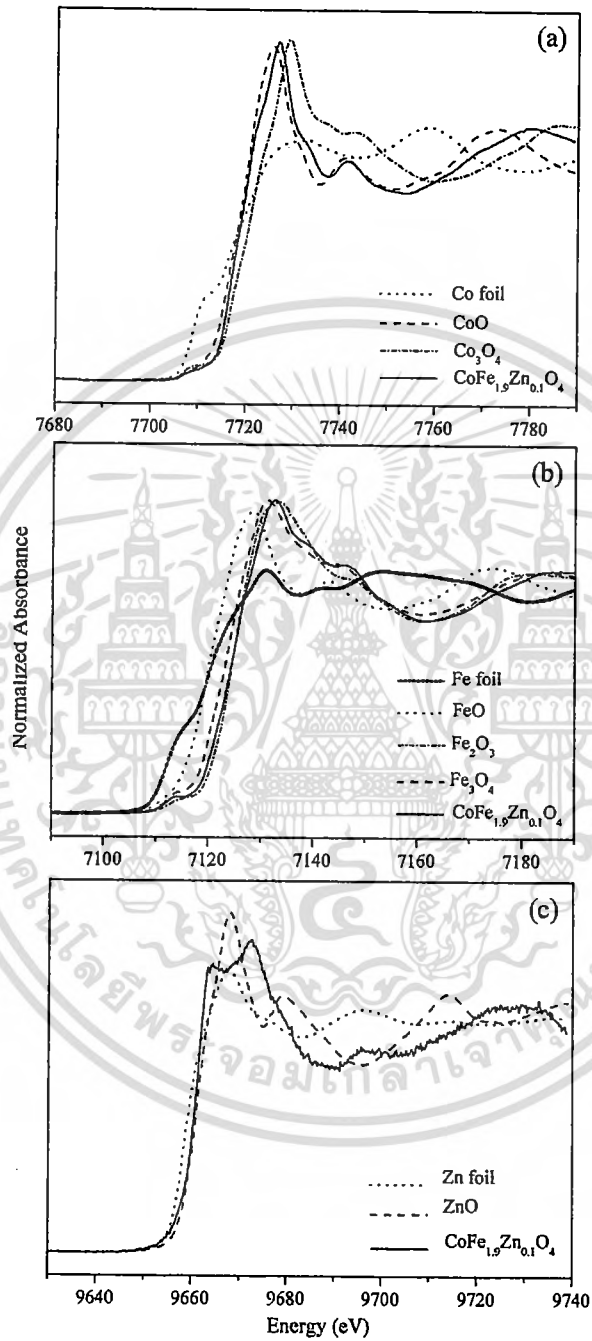


Figure 3. Magnetic hysteresis loops of  $\text{CoFe}_{2-x}\text{Zn}_x\text{O}_4$  powders at room temperature. (Figure available in color online).



**Figure 4.** XANES spectra of CoFe<sub>1.9</sub>Mn<sub>0.1</sub>O<sub>4</sub> samples and the standards obtained at (a) Co K-edge, (b) Fe K-edge and (c) Zn K-edge.

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า  
ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

99  $\text{Fe}^{3+}$  in the A site. The net result, due to antiferromagnetic coupling, is an increase in  
100 magnetic moment on the B lattice and an increase in saturated magnetization. However,  
101 at high levels of zinc substitution in  $x > 0.1$ , the A-site magnetic ion becomes so diluted  
102 that coupling between the two lattices is lost, and the saturated magnetization drops [3].  
103 Furthermore, the changes in remanence and coercivity of the samples by increasing the  
104 Zn content can be attributed to the magnetic character and anisotropic nature of cobalt. As  
105 more Zn ions are replaced with Co ions by increasing the “ $x$ ”, the remanence and coercivity  
106 decreases [8].

107 The XANES regions of the absorption spectrum are important because they contain  
108 electronic information on the immediate environment of the absorbing atom, which in  
109 principle can be translated into spatial, geometrical information. The first derivative of the  
110 XANES spectra is useful because it highlights the features around the absorption edge  
111 and facilitates determination of the oxidative state [9–10]. Figure 4(a) shows the XANES  
112 spectra of  $\text{CoFe}_{1.9}\text{Zn}_{0.1}\text{O}_4$  samples and varied cobalt standards obtained at the Co K-edge.  
113 The valence state of Co in the ferrite samples was determined from energy of the main  
114 maxima in the spectra [11]. The curves of samples in the threshold region are close to that  
115 of CoO, suggesting existence of a divalent state. The  $E_0$  values of  $\text{CoFe}_{1.9}\text{Zn}_{0.1}\text{O}_4$  samples,  
116 Co foil, CoO and  $\text{Co}_3\text{O}_4$  are 7718.408, 7708.960, 7718.750 and 7721.194, respectively. As  
117 observed, the spectra for the samples are similar to those obtained for the CoO standard,  
118 in which  $\text{Co}^{2+}$  is coordinated six-fold with  $\text{O}^{2-}$  ions, suggesting that Co ions exist in a  
119 divalent state in six coordinated oxygen atoms [12]. Figure 4 (b) shows XANES spectra  
120 of  $\text{CoFe}_{1.9}\text{Zn}_{0.1}\text{O}_4$ , Fe foil, FeO,  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  and  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  in the vicinity of the Fe K-edge, with  
121 their  $E_0$  of 7125.540, 7112.061, 7121.192, 7124.186 and 7125.525, respectively, which  
122 leads to existence of  $\text{Fe}^{3+}$  in the samples. Fig. 4 (c) shows that the threshold energy of  
123  $\text{CoFe}_{1.9}\text{Zn}_{0.1}\text{O}_4$  samples is higher than that of Zn foil, but close to the energy of ZnO.  
124 The  $E_0$  values of  $\text{CoFe}_{1.9}\text{Zn}_{0.1}\text{O}_4$ , Zn foil and ZnO are 9661.148, 9658.964 and 9661.104,  
125 respectively, suggesting existence of a divalent state of Zn in the samples.

## 126 Conclusion

127 In summary, zinc doped  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$  powders were synthesized successfully by the mixed-  
128 oxide method. The structural characteristics revealed that all samples have a single spinel  
129 structure, and Rietveld refinement showed that the lattice parameters were decreased by  
130 Zn content, whereas the size of particles increased. VSM measurements showed that sat-  
131 urated magnetization of the samples increased with increasing Zn content. The coercivity  
132 and remnant magnetization of the samples decreased with increasing Zn content, which  
133 attributed to the anisotropic nature of Co ions. Furthermore,  $\text{Co}^{2+}$ ,  $\text{Fe}^{3+}$  and  $\text{Zn}^{2+}$  ions are  
134 the valence states of element in the structure.

## 135 Acknowledgments

136 This research was supported by the National Nanotechnology Center (NANOTEC),  
137 NSTDA, Ministry of Science and Technology, Thailand, through its program of Cen-  
138 ter of Excellence Network, Synchrotron Light Research Institute (Public Organization),  
139 Nakhon Ratchasima, Thailand and the KMITL research fund.

## 140 References

- 141 1. L. Zhao, H. Yang, X. Zhao, L. Yu, Y. Cui, and S. Feng, Magnetic properties of  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$  ferrite  
142 doped with rare earth ion. *Materials Letter*. 60, 1–6 (2006).

- 143 2. Y. Köseoğlu, A. Baykal, F. Gözüak, and H. Kavas, Structural and magnetic properties of  
144  $\text{Co}_x\text{Zn}_{1-x}\text{Fe}_2\text{O}_4$  nanocrystals synthesized by microwave method. *Polyhedron*. **28**, 2887–2892  
145 (2009).
- 146 3. R. C. Buchanan, *Ceramic Materials for Electronics*. USA: Marcel Dekker, 2004.
- 147 4. A. Goldman, *Modern Ferrite Technology*. USA: Pittsburgh, 2006.
- 148 5. G. H. Haertling, Ferroelectric ceramics: history and technology. *J Am Ceram Soc*. **82**, 797–818  
149 (1999).
- 150 6. Y. Köseoğlu, F. Alan, M. Tan, R. Yilgin, and M. Öztürk, *Low temperature hydrothermal synthesis*  
151 *and characterization of Mn doped cobalt ferrite nanoparticles*. *Ceram Int*. 2012 (in press).
- 152 7. R. D. Shannon, Revised Effective Ionic Radii and Systematic Studies of Interatomic Distances  
153 in Halides and Chalcogenides. *Acta Crystallogr*. **A32**, 751–767 (1976).
- 154 8. A. J. Moulson and J. M. Herbert, *Electroceramics*. England: John Wiley & Sons, 2003.
- 155 9. M. H. Nilson, C. Nordhei, A. L. Ramstad, D. G. Nicholson, M. Poliakoff, and A. Cabañas, XAS  
156 (XANES and EXAFS) Investigations of nanoparticulate ferrites synthesized continuously in near  
157 critical and supercritical water. *J Phys Chem C*. **111**, 6252–6262 (2007).
- 158 10. M. F. F. Lelis, A. O. Portob, C. M. Gonçalvesb, and J. D. Fabris, Cation occupancy sites in  
159 synthetic Co-doped magnetites as determined with X-ray absorption (XAS) and Mössbauer  
160 Spectroscopies. *J Magn Magn Mater*. **278**, 263–269 (2004).
- 161 11. G. Bonsdorf, M. A. Denecke, K. Schäfer, S. Christen, H. Langbein, and W. Gunßer, X-ray  
162 absorption spectroscopic and Mössbauer studies of redox and cation-ordering processes in man-  
163 ganese ferrite. *Solid State Ionics*. **101–103**, 351–357 (1997).
- 164 12. M. F. F. Lelis, A. O. Portob, C. M. Gonçalvesb, and J. D. Fabris, Cation occupancy sites in  
165 synthetic Co-doped magnetites as determined with X-ray absorption (XAS) and Mössbauer  
166 Spectroscopies. *J Magn Magn Mater*. **278**, 263–269 (2004).

GFER #842105, VOL 00, ISS 00

## Synthesis of Monodispersed Perovskite Barium Zirconate ( $\text{BaZrO}_3$ ) by the Sonochemical Method

PIYANUT CHAROONSUK, RATTANAI BAITAHE, WANWILAI VITTAYAKORN, NARIN ATIWONGSANGTHONG, RANGSON MUANGHUA, PANPAILIN SEEHARAJ, AND NARATIP VITTAYAKORN

### QUERY SHEET

This page lists questions we have about your paper. The numbers displayed at left can be found in the text of the paper for reference. In addition, please review your paper as a whole for correctness.

There are no Editor Queries for this paper.

### TABLE OF CONTENTS LISTING

The table of contents for the journal will list your paper exactly as it appears below:

Synthesis of Monodispersed Perovskite Barium Zirconate ( $\text{BaZrO}_3$ ) by the Sonochemical Method

Piyanut Charoonsuk, Rattanaï Baitahe, Wanwilai Vittayakorn, Narin Atiwongsangthong, Rangson Muanghua, Panpailin Seeharaj, and Naratip Vittayakorn

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า  
ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

# 1 Synthesis of Monodispersed Perovskite Barium 2 Zirconate ( $\text{BaZrO}_3$ ) by the Sonochemical Method

3 PIYANUT CHAROONSUK,<sup>1</sup> RATTANAI BAITAHE,<sup>1</sup>  
4 WANWILAI VITTAYAKORN,<sup>1,2</sup> NARIN  
5 ATIWONGSANGTHONG,<sup>3</sup> RANGSON MUANGHUA,<sup>3</sup>  
6 PANPAILIN SEEHARAJ,<sup>4</sup> AND NARATIP VITTAYAKORN<sup>1,2,4,\*</sup>

7 <sup>1</sup>College of Nanotechnology, King Mongkut's Institute of Technology  
8 Ladkrabang, Bangkok 10520, Thailand

9 <sup>2</sup>ThEp Center, CHE, 328 Si Ayutthaya Road, Bangkok 10400, Thailand

10 <sup>3</sup>Department of Electronics, Faculty of Engineering, King Mongkut's Institute of  
11 Technology Ladkrabang, Bangkok 10520, Thailand

12 <sup>4</sup>Department of Chemistry, Faculty of Science, King Mongkut's Institute of  
13 Technology Ladkrabang, Bangkok 10520, Thailand

14 *Barium zirconate ( $\text{BaZrO}_3$ ) was synthesized successfully by the sonochemical method.*  
15 *The monophasic  $\text{BaZrO}_3$  was formed completely in short irradiation time without the*  
16 *calcination process. X-ray diffraction, Fourier transform and Raman spectroscopy were*  
17 *used to characterize formation of the perovskite  $\text{BaZrO}_3$  phase, which occurs in a 60*  
18 *minute single phase with a cubic crystal structure at room temperature. Therefore, sono-*  
19 *chemical irradiation could accelerate the formation of  $\text{BaZrO}_3$  particles significantly.*  
20 *Furthermore, scanning electron microscopy investigated the uniform shape and size.*  
21 *The size distribution became narrow with increasing time, as a function of irradiation.*

22 **Keywords** Barium zirconate; sonochemical method

## 23 1. Introduction

24 Barium zirconate ( $\text{BaZrO}_3$ ; BZ) is one of the most studied perovskite materials, presenting  
25 a wide range of technological applications [1]. At room temperature,  $\text{BaZrO}_3$  has a cubic  
26 crystal structure that does not undergo phase transitions in the range of 4–1,600 K, and it has  
27 a high dielectric constant of about 30 [2]. It is a well known refractory material with very high  
28 melting point (2,600°C), small thermal expansion coefficient, poor thermal conductivity,  
29 and excellent mechanical properties towards corrosive compound [1]. Therefore, it is a good  
30 candidate for many structural applications.  $\text{BaZrO}_3$  is used in the functional utility as an  
31 inert crucible material and substrate for thin film deposition, and it demonstrates its sensor  
32 applications at high temperature in  $\text{H}_2$  containing atmosphere [1]. The quality of powders  
33 used for producing electronic devices is a key for obtaining optimal properties. Thus,

---

Received December 11, 2012; in final form March 5, 2013.

\*Corresponding author. E-mail: naratipcmu@yahoo.com

highly disagglomerated, submicro-size powders are interesting because of their physical properties depending on grain size. Conventionally, barium zirconate has been synthesized through solid-state reaction of barium carbonate and zirconium oxide. The solid state reaction was performed at temperatures of up to 1,300°C [3]. The powder prepared by this method has several drawbacks such as lack of reproducibility, large particle size, wide size distribution, and chemical inhomogeneity. Therefore, a number of chemical techniques have been developed. The chemical routes provide atomic level mixing of elements, thus reducing the diffusion path to nanometric scale for obtaining the desired material, and needing lower synthesis temperature than that by solid state reaction. Regarding the existing solid-state method, “soft-chemistry” techniques are increasingly important in barium zirconate synthesis such as precipitation [4], oxalate route [5] and sol-gel method [6]. However, these techniques still need the calcination process and only a few of them can control particles size, shape and size distribution. Recently, the sonochemical synthesis became an effective method for improving the properties of synthesized particles. According to Gedanken, nanomaterials were obtained in almost all sonochemical reactions leading to inorganic products. It has been proved that the ultrasound-assisted technique possesses such controllability on phase formation, stoichiometry, morphology, particle size and size distribution, and ultrasound-assisted synthesis is a potential method for synthesizing high performance ceramic particles in a short period of time [7]. In 2006, Xu et al. successfully synthesized BaTiO<sub>3</sub> particles by using the sonochemical method [8]. Grainne et al. reported that ultrasonic irradiation caused self-assembling of sonochemically synthesized BaTiO<sub>3</sub> particles [9]. Otherwise, sonochemical synthesis of BaZrO<sub>3</sub> has not been report until now.

This study reported the first synthesis of monodispersed perovskite barium zirconate (BaZrO<sub>3</sub>) by the sonochemical method. BaZrO<sub>3</sub> was formed completely without the calcinations process. The single phase of BaZrO<sub>3</sub> occurred in a short period of time. The monodisperse shape and size of BaZrO<sub>3</sub> particles could be obtained under ultrasonic irradiation.

## 2. Experimental Procedure

All reagents were pure analytically and used without further purification. The sonochemical process was carried out in sonication glassware (total capacity, 15 ml). Stoichiometric amounts of BaCl<sub>2</sub>·2H<sub>2</sub>O and ZrOCl<sub>2</sub>·8H<sub>2</sub>O were dissolved typically in DI-water. The total concentration of cations in the mixed solution was kept at 1 mol/dm<sup>3</sup> with a molar ratio of Ba/Zr equal to 1.00. The mixed solution was added drop by drop to the sonication glassware, which contained 20 mol/dm<sup>3</sup> of NaOH solution. Then, the suspension was exposed to high-intensity ultrasound irradiation under argon gas flow for a given time. The ultrasound irradiation was carried out by employing a direct immersion of ultrasonic probe (3 mm diameter; Ti-horn, 20 kHz). The white precipitate was separated by centrifugation at 3,000 rpm, washed with DI-water and dried at 80°C overnight. The precipitates were characterized by the X-ray diffraction (XRD) technique with a Bruker D8 Advance diffractometer (monochromatized CuKα radiation) for crystallographic identification. Fourier transforms infrared (FT-IR) spectroscopy with a Perkin-Elmer, Spectrum GX FT-IR spectrometer was used to identify the IR active functional groups using the KBr pellet technique. Phase identification was supported further by Raman spectroscopy. Visible laser light was used for Raman measurements (DXR Raman microscope, Thermo Scientific). The particle sizes and morphology of the powders were studied by scanning electron microscope (SEM, Hitachi 54700).

### 81 3. Results and Discussion

82 XRD patterns of the as-prepared  $\text{BaZrO}_3$  powders, with different times of ultrasound  
 83 irradiation are presented in Fig. 1, in which the main peaks (indexed by a star) of powders  
 84 for all conditions correspond to the perovskite  $\text{BaZrO}_3$  phase with a cubic crystal structure.  
 85 The main (110) diffraction plane relates to the periodic arrangement of the dodecahedral  
 86 ( $\text{BaO}_{12}$ ) and octahedral ( $\text{ZrO}_6$ ) sites [2]. Peak position of the  $\text{BaZrO}_3$  phase agrees well with  
 87 standard data (JCPDS: 06-0399) that has a  $Pm\bar{3}m$  space group. The weak peak (indexed  
 88 by a circle) is assigned to the orthorhombic  $\text{BaCO}_3$  phase (JCPDS: 05-0378) with a  $Pmcn$   
 89 space group, as seen in the powders at 5, 10 and 15 min. The  $\text{BaCO}_3$  could be formed,  
 90 due to dissolution of  $\text{CO}_2$  from the air in solution. The XRD result indicated that low  
 91 crystalline  $\text{BaZrO}_3$  was formed for the first time at 5 min together with the reflections  
 92 of  $\text{BaCO}_3$ , thus the crystallization process remained incomplete in this condition. By  
 93 increasing the irradiation time, intensity of  $\text{BaZrO}_3$  diffraction peaks increased, while that  
 94 of the diffraction peaks of  $\text{BaCO}_3$  gradually decreased. The mol% of  $\text{BaCO}_3$  (calculated  
 95 from the ReX program [10]) was founded to be 18.99, 11.17, 6.96 and 2.04% for 5, 10, 15  
 96 and 30 min of irradiation, respectively. Finally, the crystalline  $\text{BaZrO}_3$  phase was observed  
 97 clearly at 60 min of irradiation, and the  $\text{BaCO}_3$  mol% was about 0.00%. It is interesting  
 98 to note that the  $\text{BaZrO}_3$  phase was formed completely during the sonochemical synthesis,  
 99 without further heating or the calcination process. Structural refinement by the Rietveld  
 100 method [10] was performed to confirm the  $\text{BaZrO}_3$  structure, and the refinement results for  
 101  $\text{BaZrO}_3$  at 60 min of irradiation are shown in Table 1. The results confirmed that  $\text{BaZrO}_3$   
 102 powder has a cubic structure with a space group ( $Pm\bar{3}m$ ), as established from the pattern  
 103 matching analysis. The atomic coordinate positions were the same as those found from  
 104 results in the literature [10]. Furthermore, the refined lattice parameter ( $a = b = c =$   
 105  $4.2016(2) \text{ \AA}$ ) was calculated and identified by the ReX program, which is close to (within

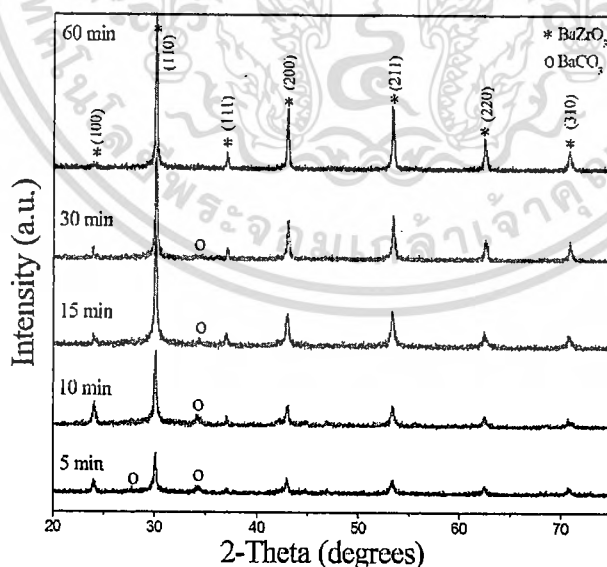


Figure 1. XRD pattern of  $\text{BaZrO}_3$  powders at various irradiation times from 5 to 60 min. (Color figure available online.)

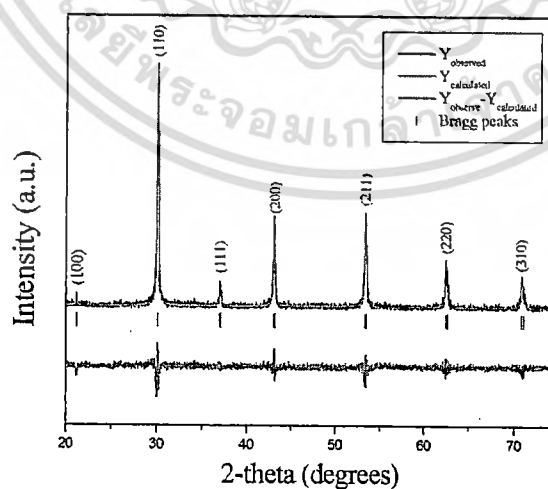
**Table 1**  
Rietveld refinement results of the X-ray diffraction data of BaZrO<sub>3</sub> powders synthesized at 60 min of irradiation

Atom	Wyckoff	x	y	z	Occupancy
Ba1	1a	0.000000	0.000000	0.000000	1.000000
Zr1	1b	0.500000	0.500000	0.500000	1.000000
O1	3c	0.000000	0.500000	0.500000	1.000000

*Pm3m* (2 2 1) – cubic ( $a = b = c = 4.2016(2)$  Å; Vol = 74.174 Å<sup>3</sup>)  
 $R_{exp} = 33.033$ ;  $R_p = 18.093$ ;  $R_{wp} = 25.088$ ;  $R_{bragg} = 3.856$  and  $\chi^2 = 1.68$

106 0.02) the lattice parameter from JCPDS No. 06–0399 ( $a = b = c = 4.18$  Å). The refinement  
 107 was continuous until convergence reached the value of the quality factor,  $\chi^2$  approaching  
 108 1, which confirmed the quality of the refinement. The R-values were  $R_{exp} = 33.033$ ,  $R_p$   
 109 = 18.093,  $R_{wp} = 25.088$  and  $R_{bragg} = 3.856$ . In addition, the representative of a typical  
 110 Rietveld refinement analysis output for the quality of fitting is shown in Fig. 2. This figure  
 111 illustrates the BaZrO<sub>3</sub> phase from experimental XRD data, indicating good agreement with  
 112 theoretical data.

113 FT-IR spectroscopy gave further support to the presence of significant amounts of  
 114 BaZrO<sub>3</sub> phase in powders, as shown in Fig. 3. All conditions have shown that a very broad  
 115 band at around 3,400 cm<sup>-1</sup> and peak at 1,640 cm<sup>-1</sup> correspond to O–H stretching and  
 116 O–H bending, respectively, which is typical of hydroxyl species [11]. The presence of  
 117 O–H groups could be due to adsorbed moisture or the process occurring in a strong alkaline  
 118 base (pH value ~14). The band at around 1,450 cm<sup>-1</sup> corresponded to the presence of  
 119 CO<sub>3</sub><sup>2-</sup> species by comparison with pure BaCO<sub>3</sub> [11]. When increasing irradiation time,  
 120 intensity of the characteristic carbonate peak decreased until disappearing in the powders at  
 121 60 min. Finally, the peak at around 545 cm<sup>-1</sup> can be attributed to the stretching vibration of



**Figure 2.** Rietveld refinement fits of BaZrO<sub>3</sub> powders synthesized at 60 min of irradiation. (Color figure available online.)

Synthesis of Monodispersed Perovskite ( $\text{BaZrO}_3$ )

5

4C/Art

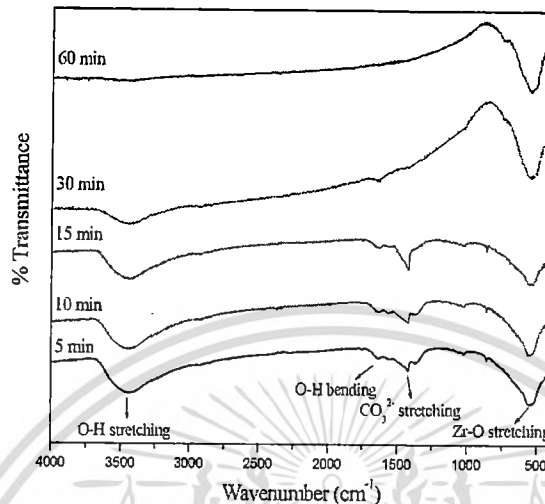


Figure 3. FT-IR spectra of  $\text{BaZrO}_3$  powders at various irradiation times from 5 to 60 min. (Color figure available online.)

122 Zr-O octahedra in the perovskite structure [11], which is seen to sharpen and intensify after  
 123 synthesis at 60 min of irradiation. These FT-IR results suggest that the perovskite  $\text{BaZrO}_3$ ,  
 124 without any other phase, can be obtained in powders at 60 min of irradiation, which agrees  
 125 well with the result from XRD measurement.

126 The Raman scattering technique was used as a secondary tool to support the formation  
 127 of  $\text{BaZrO}_3$ . For the first-order, cubic  $\text{BaZrO}_3$  possesses 4 Raman active modes that are split  
 128 into 2 longitudinal (LO) and 2 transverse (TO) modes, as well as 2 Raman active modes  
 129 in a secondary order structure [2]. However, the Raman spectra of  $\text{BaZrO}_3$  have showed  
 130 weak bands because of the perovskite structure, in which all atoms occupy sites with  
 131 inversion symmetry. Figure 4 shows the Raman spectra of the  $\text{BaZrO}_3$  powders ranging  
 132 from 100–1,000  $\text{cm}^{-1}$ . Powders at 5, 10 and 15 min of irradiation showed typical Raman  
 133 active modes of  $\text{BaCO}_3$  at around 130, 150 and 690  $\text{cm}^{-1}$  [12] respectively, without the  
 134 Raman active mode of  $\text{BaZrO}_3$ . The Raman active mode of the  $\text{BaZrO}_3$  phase was not  
 135 observed because the vibration mode superposition of the  $\text{BaCO}_3$ . In addition,  $\text{BaCO}_3$   
 136 phase is more sensitive than that of  $\text{BaZrO}_3$  in Raman spectroscopy [2, 12]. At 30 min of  
 137 irradiation, Raman active  $\text{BaZrO}_3$  began to be seen in powders at around 218 and 404  $\text{cm}^{-1}$ ,  
 138 which corresponded to the secondary order structure of  $\text{BaZrO}_3$ . Also, the peak at around  
 139 484  $\text{cm}^{-1}$  corresponded to the  $A_1(\text{LO}_2)$  Raman active mode of the  $\text{BaZrO}_3$  first order. When  
 140 the irradiation time was increased to 60 min, the orthorhombic  $\text{BaCO}_3$  reacted completely to  
 141 the cubic  $\text{BaZrO}_3$  phase. New peaks were observed at around 105, 186 and 515  $\text{cm}^{-1}$ , which  
 142 can be attributed to the vibration of  $A_1(\text{TO}_1)$ ,  $A_1(\text{TO}_2)$ , and  $A_1(\text{TO}_4)$  modes, respectively.  
 143 These vibrational groups are typical modes of  $\text{BaZrO}_3$  with a cubic structure [2, 12]. The  
 144 Raman result can indicate that the cubic barium zirconate phase was the main one, which  
 145 became more favorable than the barium and zirconium individual phases after 60 min of  
 146 synthesis. It is interesting to note that XRD, FT-IR and Raman spectroscopy are used to  
 147 carry out analysis of the crystal evolution together with the synthesis process. The result  
 148 could conclude that the low crystalline  $\text{BaZrO}_3$  phase has initial formation at 5 min of  
 149 irradiation. Then, the  $\text{BaZrO}_3$  phase can be put into action after 60 min of processing, as a  
 150 suitable crystalline cubic phase with a well defined spherical shape, as seen in Fig. 5.

4C/Art

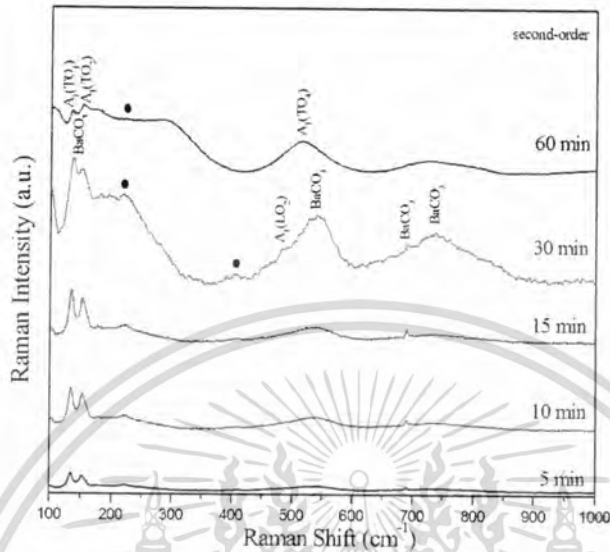


Figure 4. Raman spectra of  $\text{BaZrO}_3$  powders at various irradiation times from 5 to 60 min. (Color figure available online.)

4C/Art

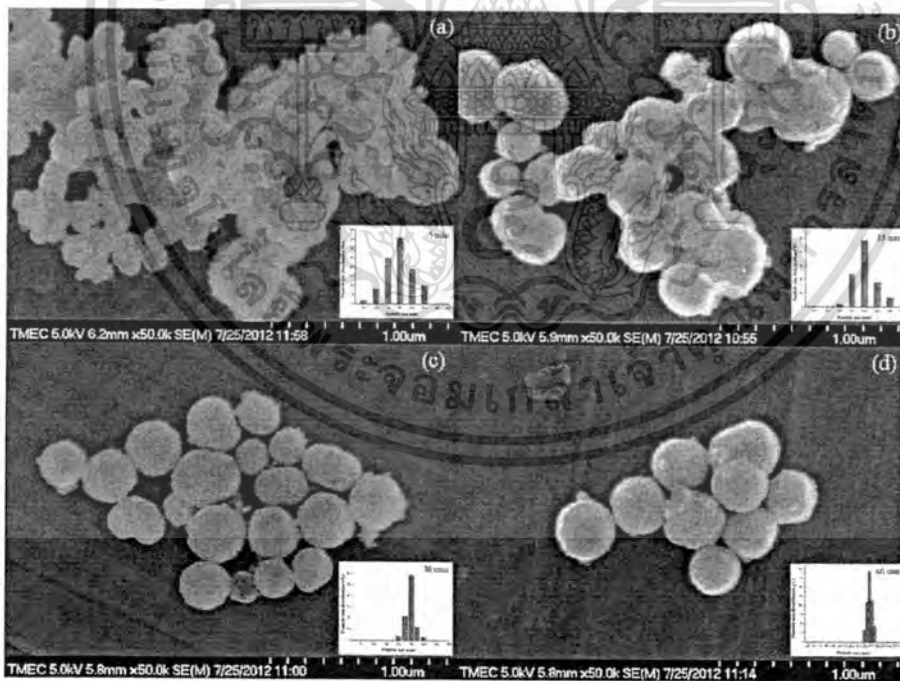


Figure 5. SEM micrograph of  $\text{BaZrO}_3$  powders at 5, 15, 30 and 60 min of irradiation. (Color figure available online.)

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า  
ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

*Synthesis of Monodispersed Perovskite (BaZrO<sub>3</sub>)*

7

**Table 2**  
Comparison of different preparation methods for calculating calcination temperature, reaction time and average particle size

Method	Calcination temperature (°C)	Time	Particle size
Precipitation method [8]	1200	4 h	1.0–2.0 μm
Oxalate method [9]	900	6 h	3.0–7.0 μm
Sol-gel method [10]	1000	3 h	0.5–2.5 μm
Polymerization [11]	1100	4 h	1.0–3.0 μm
Sonochemical (this study)	Non-calcined	1h	276.3 ± 16 nm

151 Morphology of BaZrO<sub>3</sub> powders that were synthesized with different reaction times  
 152 by the sonochemical method is shown in Fig. 5. A distorted spherical shape of BaZrO<sub>3</sub>  
 153 was formed initially in 5 min of irradiation, with an average particle size of about 157.2  
 154 ± 95 nm. Then, the BaZrO<sub>3</sub> particle caused aggregation in a short period of time under  
 155 ultrasonic irradiation. The mono spherical shape of the BaZrO<sub>3</sub> particles began after 15 min  
 156 of irradiation, and the average particle size increased with increasing irradiation time up  
 157 until 60 min, when it was found to be 276.3 ± 16 nm. Although the average particles size  
 158 increased with increasing time, the size distribution narrowed. According to the mechanism,  
 159 this report could propose the four step mechanisms of ultrasound on the formation of BaZrO<sub>3</sub>  
 160 particles. The first step involves ultrasonic irradiation that accelerates the formation of  
 161 BaZrO<sub>3</sub> particles in liquid by chemical reaction, which is used for a short period of time  
 162 (about 60 min). The second step is nucleation of BaZrO<sub>3</sub> crystals, and the third crystal  
 163 growth. The last step involves aggregation of the BaZrO<sub>3</sub> particles caused by ultrasonic  
 164 irradiation, and the narrow size distribution obtained [13]. The same reaction was performed  
 165 with precipitation [4], without sono-assisted synthesis. BaZrO<sub>3</sub> particles from precipitation  
 166 were produced at the same temperature (80°C), but the particle size of about 1–2 μm [4]  
 167 was much larger than that 276.3 ± 16 nm of the sonochemical synthesis. Table 2 shows  
 168 comparison with other methods, which are still needed for the calcination process, but not  
 169 required in this method. Reaction time of the synthesis was clearly shorter. Furthermore,  
 170 the average particle size was smaller than that in other methods.

#### 171 4. Conclusion

172 In this study, BaZrO<sub>3</sub> powders were synthesized successfully by the sonochemical method  
 173 in a short period of time, without the calcination process. XRD showed that the single  
 174 phase of BaZrO<sub>3</sub> can be obtained at 60 min of irradiation, with a cubic crystal structure.  
 175 The monodispersed shape and size of BaZrO<sub>3</sub> could be obtained. The average particle size  
 176 increased with increasing time, and was found to be about 276.3 ± 16 nm, while the size  
 177 distribution became narrower when the irradiation time increased. However, the particle  
 178 size of BaZrO<sub>3</sub> from the sonochemical method was smaller than that in other techniques.  
 179 The main advantages of this process are its short time synthesis, and ability to obtain well-  
 180 disperse BaZrO<sub>3</sub> particles under ultrasonic irradiation. BaZrO<sub>3</sub> powders were obtained in a  
 181 single-step process by directly subjecting a precursor complex of the respective metal ions,  
 182 with no need for a calcination process.

183 **Acknowledgments**

184 This study has partially been supported by the National Nanotechnology Center (NAN-  
185 OTEC), NSTDA, Ministry of Science and Technology, Thailand, through its program of  
186 Center of Excellence Network and the KMITL research fund.

187 **References**

- 188 1. A. M. Azad, S. Subramaniam, and T. W. Dung, On the development of high density barium  
189 metazirconate ( $\text{BaZrO}_3$ ) ceramics. *J Alloys Compd.* **334**, 118–130 (2002).  
190 2. L. R. Macario, M. L. Moreira, J. Andres, et al., An efficient microwave-assisted hydrothermal  
191 synthesis of  $\text{BaZrO}_3$  microcrystals: growth mechanism and photoluminescence emissions. *Cryst*  
192 *Eng Comm.* **12**, 3612–3619 (2010).  
193 3. S. Tao and J. T. S. Irvine, Conductivity studies of dense yttrium-doped  $\text{BaZrO}_3$  sintered at  
194  $1325^\circ\text{C}$ . *J Solid State Chem.* **180**, 3493–3499 (2007).  
195 4. F. Boschini, B. Robertz, A. Rulmont, et al., Preparation of nanosized barium zirconate powder  
196 by thermal decomposition of urea in an aqueous solution containing barium and zirconium, and  
197 by calcination of the precipitate. *J Eur Ceram Soc.* **23**, 3035–3042 (2003).  
198 5. B. Robertz, F. Boschini, R. Cloots, et al., Importance of soft solution processing for advanced  
199  $\text{BaZrO}_3$  materials. *Int J Inorg Mater.* **3**, 1185–1187 (2001).  
200 6. S. Agusti, B. E. Montaser, and O. Philippe, Synthesis and sintering of large batches of barium  
201 zirconate nanopowders. *J Am Ceram Soc.* **85**, 1928–1932 (2002).  
202 7. A. Gedanken, Using sonochemistry for the fabrication of nanomaterials. *Ultrason Sonochem.* **11**,  
203 47–55 (2004).  
204 8. M. Xu, Y. Lu, Y. Liu, et al., Sonochemical synthesis of monosized spherical  $\text{BaTiO}_3$  particles.  
205 *Powder Technol.* **161**, 185–189 (2003).  
206 9. F. Dang, K. Kato, H. Lmai, et al., Growth of  $\text{BaTiO}_3$  nanoparticles in ethanol-water mixture  
207 solvent under ultrasound assisted synthesis. *Chem Eng.* **170**, 333–337 (2011).  
208 10. S. Parida, S. K. Rout, L. S. Cavalante, et al., Structural refinement, optical and microwave  
209 dielectric properties of  $\text{BaZrO}_3$ . *Ceram Int.* **38**, 2129–2138 (2012).  
210 11. H. P. Kumar, C. Vijayakumar, C. N. George, et al., Characterization and sintering of  $\text{BaZrO}_3$   
211 nanoparticles synthesized through a sing-step combustion process. *J Alloy Compd.* **458**, 528–531  
212 (2008).  
213 12. P. S. Dobal, A. Dixit, R. S. Katiyar, et al., Micro-Raman scattering and dielectric investigation  
214 of phase transition behavior in the  $\text{BaTiO}_3$ - $\text{BaZrO}_3$  system. *J Appl Phys.* **89**, 8085–8091 (2001).  
215 13. K. Yasui, T. Tuziuti, and K. Kato, Numerical simulations of sonochemical production of  $\text{BaTiO}_3$   
216 nanoparticles. *Ultrason Sonochem.* **18**, 1211–1217 (2009).

GFER #847332, VOL 00, ISS 00

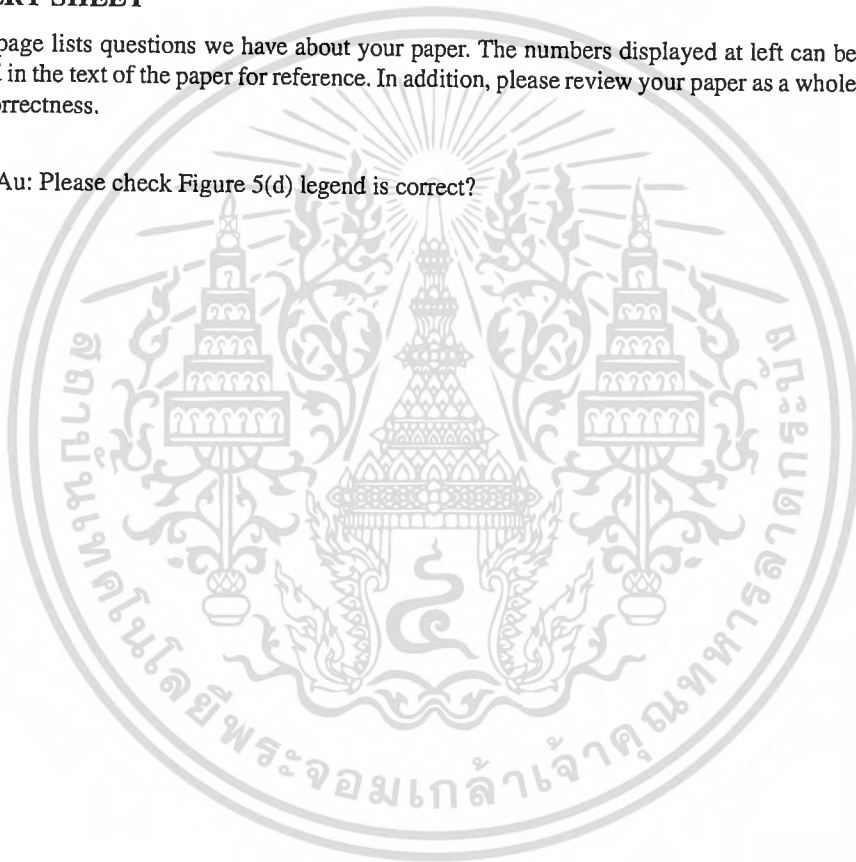
## Sonochemical Synthesis of Spherical BaTiO<sub>3</sub> Nanoparticles

SIRAJIT VUTTIVONG, SURASAK NIEMCHAROEN,  
PANPAILIN SEEHARAJ, WANWILAI C. VITTAYAKORN,  
AND NARATIP VITTAYAKORN

### QUERY SHEET

This page lists questions we have about your paper. The numbers displayed at left can be found in the text of the paper for reference. In addition, please review your paper as a whole for correctness.

Q1. Au: Please check Figure 5(d) legend is correct?



### TABLE OF CONTENTS LISTING

The table of contents for the journal will list your paper exactly as it appears below:

Sonochemical Synthesis of Spherical BaTiO<sub>3</sub> Nanoparticles  
Sirajit Vuttivong, Surasak Niemcharoen, Panpailin Seeharaj, Wanwilai C. Vittayakorn, and Naratip Vittayakorn

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า  
ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

# Sonochemical Synthesis of Spherical BaTiO<sub>3</sub> Nanoparticles

SIRAJIT VUTTIVONG,<sup>1,4</sup> SURASAK NIEMCHAROEN,<sup>2</sup>  
PANPAILIN SEEHARAJ,<sup>3</sup> WANWILAI C. VITTAYAKORN,<sup>1</sup>  
AND NARATIP VITTAYAKORN<sup>1,3,4,\*</sup>

<sup>1</sup>Electroceramic Research Laboratory, College of Nanotechnology, King Mongkut's Institute of Technology Ladkrabang, Bangkok 10520, Thailand

<sup>2</sup>Department of Electronics, Faculty of Engineering, King Mongkut's Institute of Technology Ladkrabang, Bangkok 10520, Thailand

<sup>3</sup>Department of Chemistry, Faculty of Science, King Mongkut's Institute of Technology Ladkrabang, Bangkok 10520, Thailand

<sup>4</sup>Thailand Center of Excellence in Physics, CHE, Ministry of Education, Bangkok 10400, Thailand

*Monosized spherical barium titanate (BaTiO<sub>3</sub>) nanoparticles have been synthesized successfully via sonochemical reaction. The as-synthesized BaTiO<sub>3</sub> nanoparticles were characterized using X-ray diffraction of powder, Fourier transform infrared spectroscopy, Raman spectroscopy, scanning electron microscopy and transmission electron microscopy. The XRD pattern of BaTiO<sub>3</sub> particles, which were synthesized under irradiation of ultrasonic sound for 0.5 h, showed sharp diffraction peaks that corresponded to the cubic BaTiO<sub>3</sub> phase. Only a small amount of BaCO<sub>3</sub> contamination was present in the sample. The Raman active modes of the samples in this study were similar to the cubic phase of BaTiO<sub>3</sub>. The average diameter of sonochemical synthesized particles was  $\sim 99.54 \pm 18.25$  nm. The synthesized BaTiO<sub>3</sub> nanoparticles were almost spherical.*

**Keywords** Barium titanate (BaTiO<sub>3</sub>); sonochemical method; nanoparticles

## 1. Introduction

Barium titanate (BaTiO<sub>3</sub>) has been one of the most widely used ceramics for electronic devices in the technological ceramic industry, such as fabrication of multilayer ceramic capacitors (MLCCs), pyroelectric elements, heaters with a positive temperature coefficient of resistivity (PTCR) and embedded capacitance in printed circuit boards (PCB). This is because it has ferroelectric, thermoelectric and piezoelectric properties when assuming a tetragonal structure [1]. The conventional method of preparing BaTiO<sub>3</sub> particles is via a solid-state reaction from the calcinations of BaCO<sub>3</sub> and TiO<sub>2</sub> [2, 3]. The as-prepared powder is typically coarse and highly agglomerated. BaTiO<sub>3</sub> nanoparticles have been prepared recently via solid-state reaction from nanocrystalline TiO<sub>2</sub> with BaCO<sub>3</sub> of different particle sizes [3]. However, solid-state reaction is time-consuming and energy-intensive. Several chemical techniques are available for synthesizing pure BaTiO<sub>3</sub> powders with uniform

Received December 11, 2012; in final form March 13, 2013.

\*Corresponding author. E-mail: naratipcmu@yahoo.com

37 and fine particle size such as the precipitation, hydrothermal, solvothermal, sol-gel and  
38 combustion methods [4, 5]. The preparations of BaTiO<sub>3</sub> powders are required with a well-  
39 crystallized, smaller and more uniform particle size.

40 In 1927, Wood and Loomis conducted a preliminary survey on the chemical effects  
41 of ultrasound. Since then, various chemical effects have been reported and reviewed [6,  
42 7]. Currently, the sonochemical method is used extensively to generate novel materials  
43 with unusual properties because it causes much smaller particle formation and higher  
44 surface area than that reported by other methods. The chemical effects of ultrasound arise  
45 from acoustic cavitations, i.e., the formation, growth, and implosive collapse of bubbles in  
46 liquid. The implosive collapse of the bubbles generates a localized hotspot through adiabatic  
47 compression or shock wave formation within the gas phase of the collapsing bubble. The  
48 conditions formed in these hotspots have been determined experimentally, with transient  
49 temperatures of ~5,000 K, pressures of 1,800 atm, and cooling rates in excess of 10<sup>10</sup> K/s.  
50 Until now, only a few studies have reported the sonochemical synthesis of perovskite-type  
51 oxides with the general formula, ABO<sub>3</sub> [8].

52 This research reported the preparations of barium titanate (BaTiO<sub>3</sub>) nanoparticles via  
53 the sonochemical method in a strong alkaline environment, using barium chloride dehydrate  
54 (BaCl<sub>2</sub>·2H<sub>2</sub>O) as the barium source and titanium (IV) chloride (TiCl<sub>4</sub>) as the titanium  
55 source. The effects of different reaction times on the formation of BaTiO<sub>3</sub> nanoparticles  
56 were reported as well.

## 58 2. Experimental Procedure

59 BaTiO<sub>3</sub> nanoparticles were prepared by sonochemical synthesis. Appropriate proportions  
60 of high-purity barium chloride dehydrate (BaCl<sub>2</sub>·2H<sub>2</sub>O; 99%) and titanium (IV) chloride  
61 (TiCl<sub>4</sub>; 99%) were used as the Ba and Ti sources. The deionized water used in this exper-  
62 iment was boiled for 15 min at 100°C in order to remove the CO<sub>2</sub> dissolved in it. Then,  
63 the dilution procedure involved 0.20 M of concentrated TiCl<sub>4</sub> being added slowly to 15 ml  
64 of deionized water at a temperature lower than ~5°C, while stirring until it turned into a  
65 homogeneous solution. The solution was brought to bubble for 15 min with Ar gas, and  
66 BaCl<sub>2</sub>·2H<sub>2</sub>O was added and stirred into the Ti<sup>4+</sup> solution. After that, 12 M of excess NaOH  
67 was added in the chamber. The initial pH value of the suspension was controlled at 14.  
68 Ultrasound irradiation was accomplished with a high-intensity ultrasonic probe, immersed  
69 directly at 0.5 h in the reaction solution. After completion of the reaction at 0.5 h, the white  
70 precipitation was separated centrifugally and washed several times with deionized water.  
71 Next, the products were dried at 90°C for 5 h before the white products were obtained.

72 The product was analyzed by X-ray powder diffraction (Bruker AXD, D8 Advance,  
73 Karlsruhe Germany) using Ni-filtered Cu K<sub>α</sub> radiation ( $\lambda = 0.1546$  nm) to identify the phase  
74 formed and optimum condition for the formation of BaTiO<sub>3</sub> powders. Room temperature  
75 FT-IR spectra were recorded in the range of 4,000–400 cm<sup>-1</sup> with eight scans on a Perkin-  
76 Elmer Spectrum GX spectrometer, and in the resolution of 4 cm<sup>-1</sup>. A thermo scientific  
77 DXR Raman microscope was used to analyze the content of residual inorganic and organic  
78 carbon contaminations in the powders. Powder morphology and grain size were imaged  
79 directly using a scanning electron microscope (Hitachi S4700, USA) and transmission  
80 electron microscope (Philips, Tecnai 20, Holland).

## 81 3. Results and Discussion

82 Figure 1 shows the XRD patterns of the as-synthesized nanoparticles synthesized at different  
83 ultrasonic reaction times. Perovskite phase was detected at 0.5 h of ultrasonic reaction time,

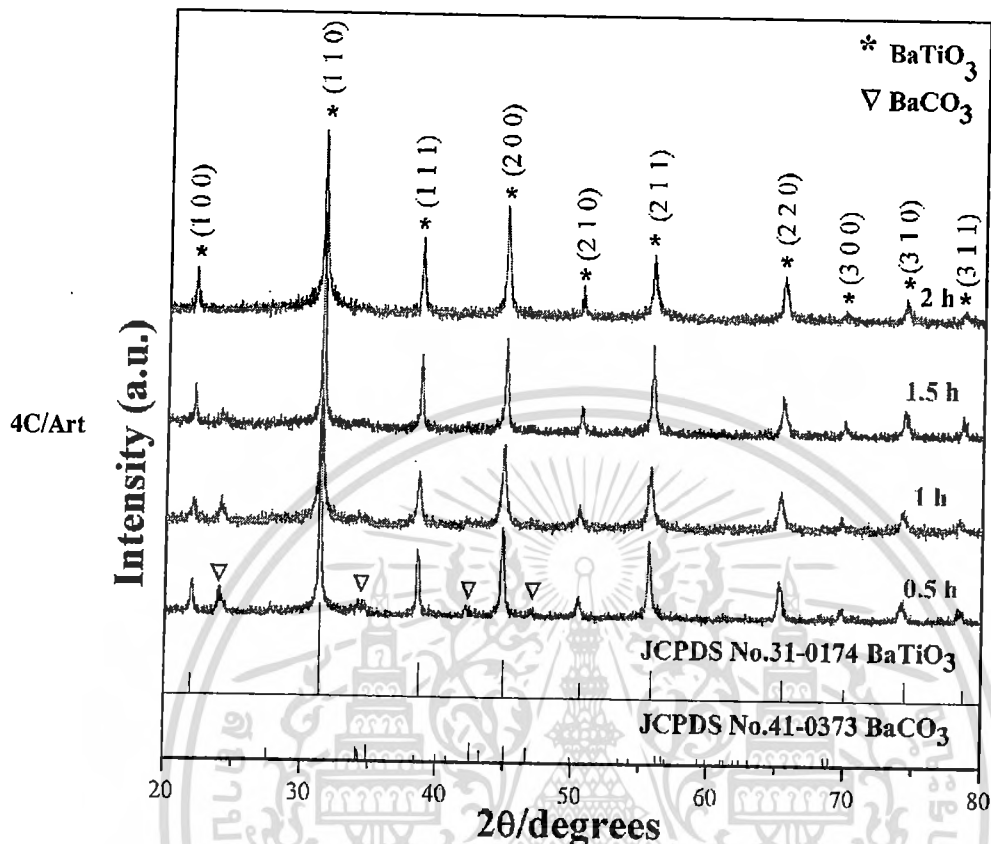


Figure 1. The XRD patterns of the BaTiO<sub>3</sub> nanoparticles synthesized at different ultrasonic reaction times. (Color figure available online).

84 while the BaCO<sub>3</sub> phase also could be found. BaCO<sub>3</sub> usually coexists with the perovskite  
 85 BaTiO<sub>3</sub> phase, which should be attributed to the open-air synthesis system. The BaCO<sub>3</sub>  
 86 could be reduced or eliminated by using a closed system. As the reaction time increases,  
 87 the peaks of BaCO<sub>3</sub> disappear. A pure perovskite phase is obtained at 2 h of reaction  
 88 time. Regarding BaTiO<sub>3</sub> crystal with a 4 mm tetragonal symmetry, two peaks are seen  
 89 from 44° to 46° that correspond with (0 0 2) and (2 0 0) planes. However, at 44.8° only  
 90 one symmetric peak was observed in all of the samples in this study, which suggested  
 91 that the particles obtained the cubic BaTiO<sub>3</sub> phase. When compared to traditional solid  
 92 state synthesis, this result indicates that the BaTiO<sub>3</sub> phase was formed completely during  
 93 the sonochemical synthesis without further heating or calcination. The Rietveld method  
 94 was used to confirm the cubic structure of BaTiO<sub>3</sub>. Structure refinement of the BaTiO<sub>3</sub>  
 95 nanoparticles was performed by the REX program [9]. Figure 2 shows the refinement  
 96 result for BaTiO<sub>3</sub>, and the R- and S-values were  $R_p = 19.00$ ,  $R_{wp} = 24.20$ , and  $S = 1.50$ ,  
 97 respectively. Table 1 presents the refinement results of BaTiO<sub>3</sub>. The results in Table 1 and  
 98 Fig. 2 show that the Rietveld refinement method indicates good agreement between the  
 99 XRD patterns observed experimentally and those calculated theoretically. According to the  
 100 literature [9], quality of the data from structural refinement is checked generally by R-values  
 101 ( $R_p$ ,  $R_{exp}$ ,  $R_{wp}$ ) as well as the quality of fit ( $GoF = R_{wp}/R_{exp}$ ). Additionally, the difference

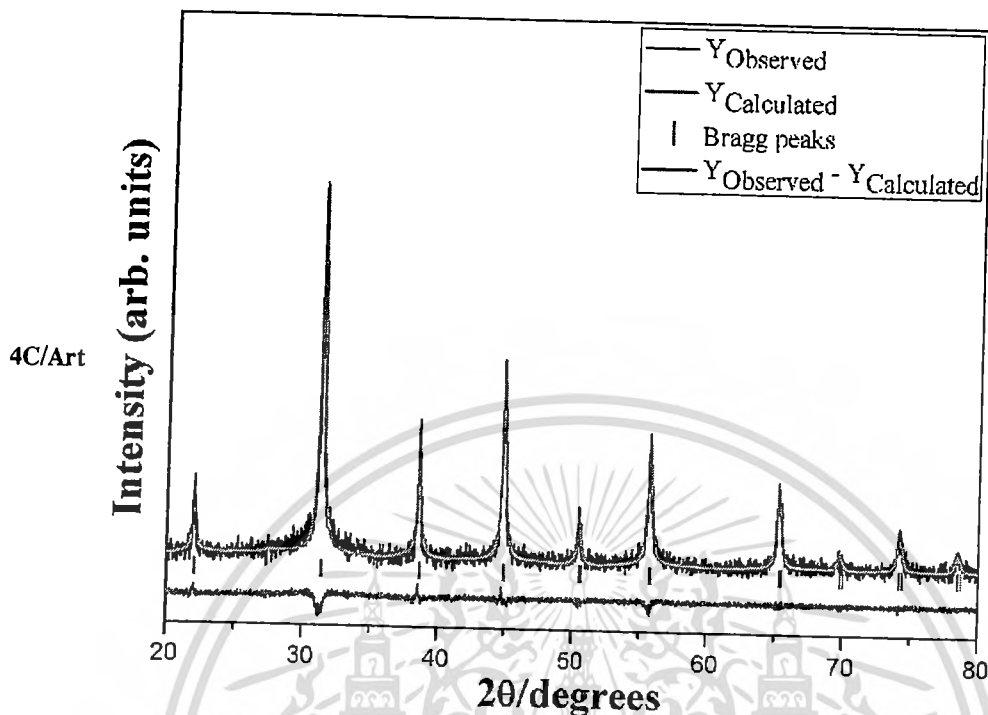


Figure 2. Rietveld refinements of the  $\text{BaTiO}_3$  nanoparticles synthesized in the reaction time of 2 h. (Color figure available online).

102 between experimental profiles of XRD patterns and calculated data is slightly different in  
 103 the scale of intensity, as illustrated by the line,  $Y_{\text{Observed}} - Y_{\text{Calculated}}$ . Furthermore, the  
 104 crystalline size of 29.13 nm was calculated using the Scherrer equation from the full width  
 105 at half-maximum of the 110 planes in the XRD pattern.

106 FT-IR spectra of the as-synthesized samples were performed in order to trace possible  
 107 organic substances. Figure 3 shows the FT-IR spectra of samples synthesized at different  
 108 ultrasonic reaction times. The FT-IR spectrum consisted mainly of three regions: the first  
 109 region shows bands at 3,440 and 1,627  $\text{cm}^{-1}$ , which are due to the OH stretching vibration

Table 1

Lattice parameters, unit cell volume,  $c/a$  ratio and atomic position of the  $\text{BaTiO}_3$  nanoparticles

Atoms	Wyckoff	Site	x	y	z	Occupancy
Ba	1a	m-3 m	0	0	0	1
Ti	1b	m-3 m	0.5	0.5	0.5	1
O	3c	4/mm. m	0	0.5	0.5	1

Pm-3 m (221), Cubic ( $a = b = c = 4.0413 \pm 0.0004 \text{ \AA}$ ;  $c/a = 1$ ;  $V = 66.0 \text{ \AA}^3$ ,  $\chi^2 = 1.50$ )

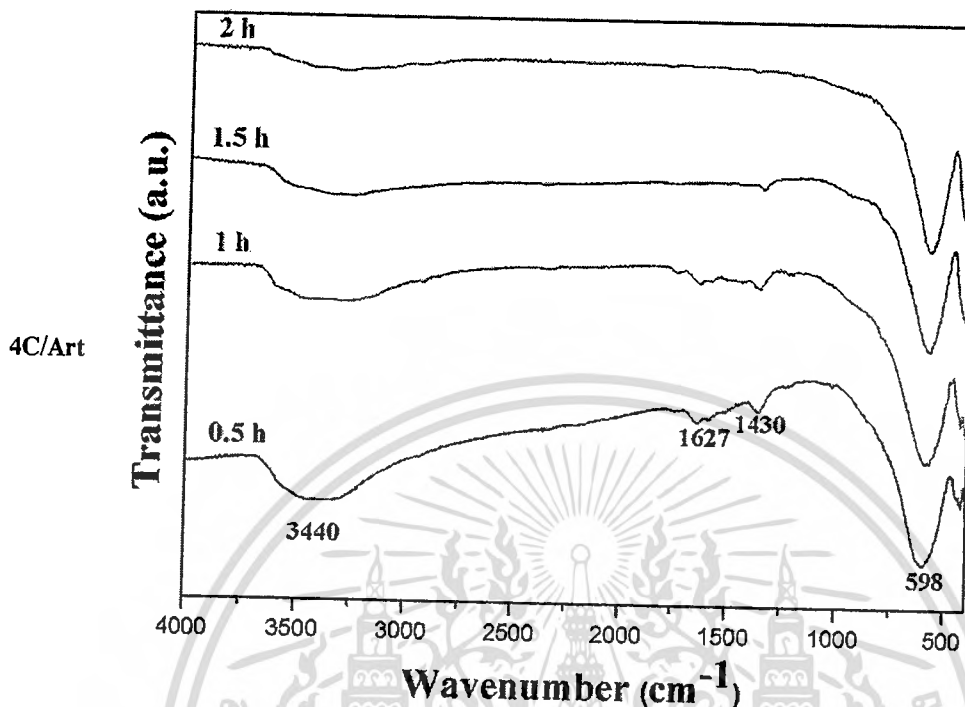


Figure 3. IR spectra of the BaTiO<sub>3</sub> nanoparticles synthesized at different ultrasonic reaction times. (Color figure available online).

110 ( $\nu$ ) and OH deformation vibration ( $\delta$ ), respectively, arising from the water present in the sur-  
 111 face of the barium titanate nanoparticle. The second region corresponds to the absorption  
 112 bands at 1,430 cm<sup>-1</sup>, characteristic for the asymmetric stretch vibration of the carbonate  
 113 groups and Ba<sup>2+</sup> ions. The third region, 600–380 cm<sup>-1</sup>, represents the characteristic in-  
 114 frared absorptions of the Ti-O vibrations. The band situated around 598 cm<sup>-1</sup> is due to TiO<sub>6</sub>  
 115 stretching vibration connected to the barium [10]. Finally, the peak at 414 cm<sup>-1</sup> can be  
 116 attributed to normal TiO<sub>n</sub> bending vibrations [10, 11]. By increasing the ultrasonic reaction  
 117 time, the absorption bands of about 598 cm<sup>-1</sup> became increasingly stronger, indicating that  
 118 the BaTiO<sub>3</sub> phase was created initially at about 0.5 h of reaction. The asymmetric stretch  
 119 vibration of the carbonate groups decreased significantly and disappears at reaction time  
 120 of 2 h. This result indicated that, BaTiO<sub>3</sub> crystallites grew increasingly by increasing the  
 121 reaction time, which was also consistent with the XRD determined previously. The peak  
 122 position of TiO<sub>6</sub> stretching vibration mode shifted to lower wave number with the increase  
 123 of the reaction time. The frequency shifts in FTIR spectra are related to the change of the  
 124 bonding characteristics, such as bond angle and bond length and also the structure of the  
 125 material.

126 Raman spectroscopy is a highly sensitive spectroscopic technique generally used for  
 127 probing structure in atomic scale on the basis of vibrational symmetry [12]. Cubic BaTiO<sub>3</sub>  
 128 has no inherent Raman-active modes, which are however, expected for noncentrosymmetric  
 129 tetragonal structure. Raman spectra of as-synthesized powders, synthesized at different

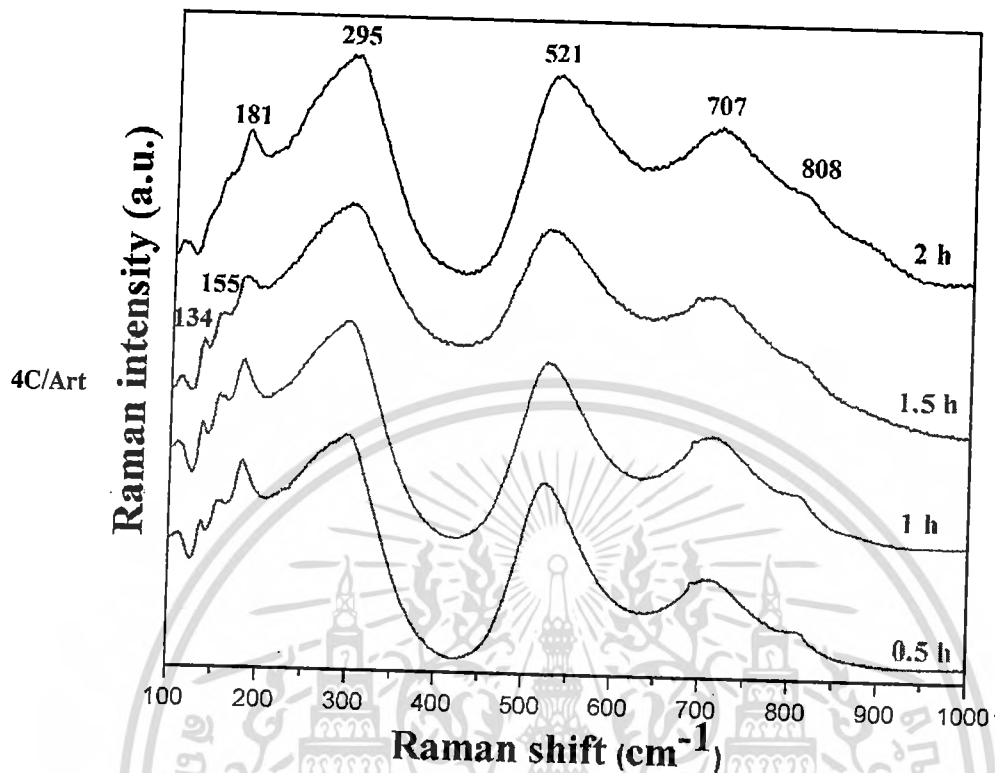
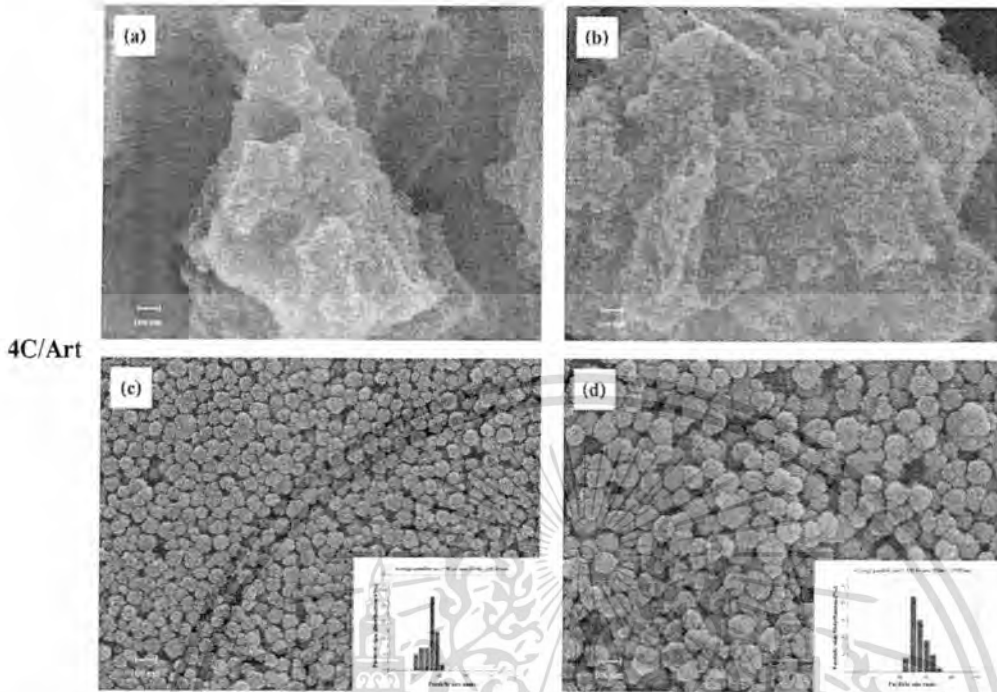


Figure 4. Raman spectra of the BaTiO<sub>3</sub> nanoparticles synthesized at different ultrasonic reaction times. (Color figure available online).

ultrasonic reaction times, are presented in Fig. 4. It is well known that BaTiO<sub>3</sub> has five atoms, fifteen degrees of freedom per unit cell, octahedral rotational symmetry in the cubic phase, and fifteen degrees of freedom divided into the optical representations,  $3F_{1u} + F_{2u}$ , while another  $F_{1u}$  symmetry mode corresponds to the acoustical branch. The BaTiO<sub>3</sub> spectra revealed the presence of a tetragonal structure, mainly characterized by the  $A_1(1TO)$ ,  $A_1(2TO)$ ,  $E(2TO)$ ,  $A_1(3TO)$ , and  $A_1(3LO)/E(LO)$  Raman modes, while no Raman-active mode is predicted for the cubic phase ( $Pm3m$ ) [12]. When the reaction time at 0.5 h, the Raman shift peaks located at around 181, 295, 521 and 707  $\text{cm}^{-1}$  match well with the typical Raman peaks of BaTiO<sub>3</sub> [13]. The bands around 295 and 521  $\text{cm}^{-1}$  are assigned to the transverse optical (TO) modes of  $A_1$  symmetry, whereas the peak at 181  $\text{cm}^{-1}$  arises due to interference from anharmonic coupling between the three  $A_1(\text{TO})$  phonons. The peak at 707  $\text{cm}^{-1}$  is related to the highest frequency longitudinal optical mode (LO) with  $A_1$  symmetry [14]. In addition, the small peaks at around 134, 155 and 808  $\text{cm}^{-1}$  correspond to the symmetric stretching mode of C–O bond from minimal BaCO<sub>3</sub> traces. With increasing reaction time, the symmetric C–O stretching vibration becomes weaker and disappears at 2 h of reaction. The decreasing of symmetric C–O stretching vibration band in Raman is corresponded well with FT-IR spectrum. For such compound, the  $E(2TO)$  ( $\sim 307 \text{ cm}^{-1}$ ) phonon mode indicates an asymmetry within the TiO<sub>6</sub> octahedra, suggesting the presence of a tetragonal crystalline structure. The  $E(2TO)$  ( $\sim 307 \text{ cm}^{-1}$ ) phonon mode



**Figure 5.** SEM micrographs of the BaTiO<sub>3</sub> nanoparticles prepared in the reaction times of (a) 0.5 h, (b) 1 h, (c) 1.5 h and (d) 2 h, respectively. (Color figure available online).

149 was not observed at all in any compositions. Thus, these powders present a cubic structure  
150 that is in agreement with XRD and Rietveld refinement results.

151 Figure 5 shows formation of the BaTiO<sub>3</sub> aggregated particles sonochemically syn-  
152 thesized in different reaction times. As shown in Fig. 5(a), a large amount of BaTiO<sub>3</sub>  
153 nanocrystals was created initially from the Ti-based precursor under ultrasonic irradiation  
154 before aggregation of BaTiO<sub>3</sub> particles from large particles. Sphere-like particles were  
155 obtained after 0.5 h, and the particle size increased slightly after 2 h under ultrasonic irra-  
156 diation. The BaTiO<sub>3</sub> particles showed a monosized spherical shape that was different from  
157 that in other preparation methods. The products had a spherical or very close to spherical  
158 morphology, and the particle size distribution was rather narrow. In addition, the average  
159 grain size was increased from  $81.13 \pm 12.93$  nm to  $138.34 \pm 17.52$  nm in diameter by  
160 increasing the reaction times from 1.5 h to 2 h, respectively, as seen in Fig. 5(a-d). Figure 6  
161 shows TEM micrographs of the BaTiO<sub>3</sub> nanoparticles. The particle size calculated from  
162 Scherrer analysis was not consistent with the TEM result. In this research, the average di-  
163 ameter of the sonochemically synthesized particles was about  $99.54 \pm 18.25$  nm. Figure 5  
164 shows that the large BaTiO<sub>3</sub> particles were characterized as aggregates of 5–10 nm small  
165 nanocrystals. The difference between the XRD crystallite size and TEM primary particle  
166 size is thought to associate with the existence of hierarchical structure [15]. The XRD  
167 crystallite size may stem from the secondary mesostructure that consisted of the primary  
168 smaller particles.

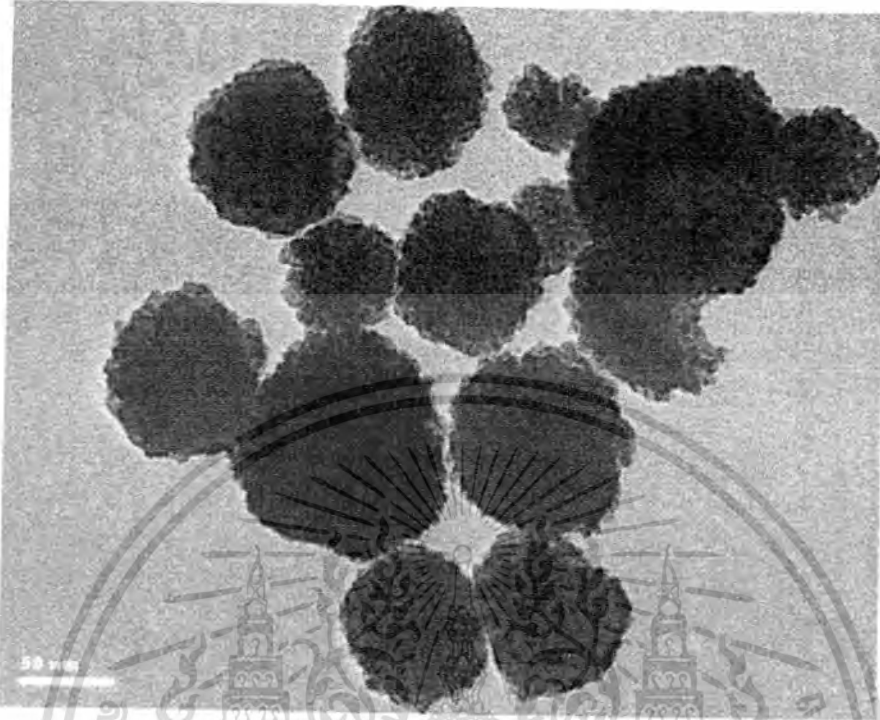


Figure 6. TEM micrographs of the BaTiO<sub>3</sub> nanoparticles.

#### 169 4. Conclusion

170 In this research, the spherical nanoparticles of barium titanate (BaTiO<sub>3</sub>) were prepared suc-  
171 cessfully by the sonochemical method in a strong alkaline environment, using BaCl<sub>2</sub>·2H<sub>2</sub>O  
172 and TiCl<sub>4</sub> as starting materials. The effects of reaction times on BaTiO<sub>3</sub> nanoparticles were  
173 investigated. The XRD patterns that revealed the sample at 2 h had good crystalline, and  
174 all the main diffraction peaks corresponded to peaks of the cubic BaTiO<sub>3</sub> particles. The  
175 FT-IR and Raman spectra indicated presence of the bonding vibration of Ti-O stretching  
176 within the BaTiO<sub>3</sub> structure. The BaTiO<sub>3</sub> particles from sonochemical synthesis showed  
177 a monosized spherical shape and narrow size distribution. The average diameter of the  
178 sonochemically synthesized particles was  $99.54 \pm 18.25$  nm at 2 h of ultrasonic reaction  
179 time, as identified by TEM.

#### 180 Acknowledgments

181 This work has partially been supported by the National Nanotechnology Center  
182 (NANOTEC), NSTDA, Ministry of Science and Technology, Thailand, through its pro-  
183 gram of Excellence Network and KMITL Research Fund (KMITL Fund).

#### 184 References

- 185 1. D. Hennings, M. Klee, and R. Waser, Advanced dielectrics: bulk ceramics and thin films. *Adv.*  
186 *Mater.* 3, 334–340 (1991).

- 187 2. D. F. K. Hennings, B. S. Schrenemacher, and H. Schrenemacher, Solid-state preparation of  
188 BaTiO<sub>3</sub>-based dielectrics, using ultrafine raw materials. *J. Am. Ceram. Soc.* **84**, 2777–2782  
189 (2001).
- 190 3. M. T. Buscaglia, M. Bassoli, and V. Buscaglia, Solid-state synthesis of ultrafine BaTiO<sub>3</sub> powders  
191 from nanocrystalline BaCO<sub>3</sub> and TiO<sub>2</sub>. *J. Am. Ceram. Soc.* **88**, 2374–2379 (2005).
- 192 4. M. Boulos, S. Guilemet-Fritsch, F. Mathieu, B. Durand, T. Lebey, and V. Bley, Hydrothermal  
193 synthesis of nanosized BaTiO<sub>3</sub> powders and dielectric properties of corresponding ceramics.  
194 *Solid State Ion.* **176**, 1301–1309 (2005).
- 195 5. N. Maso, H. Beltran, E. Cordoncillo, A. A. Flores, P. Escribano, and D. C. Sinclair, Synthesis  
196 and electrical properties of Nb-doped BaTiO<sub>3</sub>. *J. Mater. Chem.* **16**, 3114–3119 (2006).
- 197 6. R. W. Wood and A. L. Loomis, The physical and biological effects of high frequency sound  
198 waves of great intensity. *Philos. Mag.* **4**, 414 (1927).
- 199 7. T. J. Mason, *Chemistry with ultrasound*. University of Michigan, New York, 1990.
- 200 8. Y. C. Yu, L. Z. Zhang, Q. Li, K. W. Xu, and J. Lin, Sonochemical preparation of nanoporous  
201 composites of titanium. *Langmuir.* **19**, 7673–7675 (2003).
- 202 9. S. Parida, S. K. Rout, and L. S. Cavalcante, Structural refinement, optical and microwave dielectric  
203 properties of BaZrO<sub>3</sub>. *Ceram Int.* **38**, 2129–2138 (2011).
- 204 10. Y. Zhang, L. Wang, and D. Xue, Molten salt route of well dispersive barium titanate nanoparticles.  
205 *Powder Technol.* **217**, 629–633 (2012).
- 206 11. E. B. Slamovich and I. A. Aksay, Structure evolution in hydrothermally processed (<100°C)  
207 BaTiO<sub>3</sub> films. **79**, 239–247 (1996).
- 208 12. Y. Shiratori, C. Pithan, J. Dornseiffer, and R. Waser, Raman scattering studies on nanocrystalline  
209 BaTiO<sub>3</sub> Part I – isolated particles and aggregates. *J. Raman. Spectrosc.* **38**, 1288–1299 (2007).
- 210 13. M. B. Smith, K. Page, T. Siegrist, P. L. Redmond, E. C. Walter, R. Seshadri, L. E. Brus, and M. L.  
211 Steigerwald, Crystal structure and the paraelectric-to-ferroelectric phase transition of nanoscale  
212 BaTiO<sub>3</sub>. *J. Am. Chem. Soc.* **130**, 6955–6963 (2008).
- 213 14. Z. Deng, Y. Dai, W. Chen, X. Pei, and J. Liao, Synthesis and characterization of bowl-like  
214 single-crystalline BaTiO<sub>3</sub> nanoparticles. *Nanoscale Res. Lett.* **5**, 1217–1221 (2010).
- 215 15. A. Clauset, C. Moore, and M. E. J. Newman, Hierarchical structure and the prediction of missing  
216 links in networks. *Nature.* **453**, 98–101 (2008).

Re: Spherical nanocrystalline barium zirconate titanate prepared by co-precipitation in highly basic aqueous solution

Ref: AMF-8: P1-99

Dear Dr. Panpailin Seeharaj

We are happy to inform you that your revised manuscript submitted to AMF-8 has been accepted for publication in special issue of *Ferroelectrics*.

The manuscript will soon be forwarded to *Ferroelectrics* for editorial checking. If you have any questions about the production of your manuscript, you may find contact information of *Ferroelectrics* at <http://www.tandfonline.com/action/aboutThisJournal?journalCode=gfer20>.

Thank you once again for your supports in making AMF-8 meeting a great success and your full cooperation in getting its Proceedings published.

Sincerely yours,

Sukit Limpijumnong, Rattikorn Yimnirun, and Amar S. Bhalla

Co-Guest Editors

AMF-8 Publication Committee

AMF-8, 2012

Pattaya, Thailand

Dear Panpailin Seeharaj

Re: Spherical nanocrystalline barium zirconate titanate prepared by co-precipitation in highly basic aqueous solution

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า  
ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

Production tracking number: GFER 844054

Your paper for Ferroelectrics has been received by the Taylor & Francis production department. Contact details for the assigned production editor are listed below.

A user account has been created for you for our online CATS system.

<http://cats.informa.com/PTS/in?>

If available, a projected date of proof distribution is provided on the author page. You will receive another e-mail when your proof is ready for correction.

Yours sincerely,

Peggy Rote

Production Editor

Email: [peggy.rote@taylorandfrancis.com](mailto:peggy.rote@taylorandfrancis.com)

Phone: 703-750-1167

Fax: 703-352-8862

7804 Inverton Road, Suite 302

Annandale

VA

22003



เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า  
ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

# Spherical nanocrystalline barium zirconate titanate prepared by co-precipitation in highly basic aqueous solution

Panpailin Seeharaj<sup>1\*</sup>, Supamas Wirunchit<sup>2</sup>, Piyanut Charoonsuk<sup>2</sup>,  
Pattaraporn Kim-Lohsoontorn<sup>3</sup> and Naratip Vittayakorn<sup>1,2</sup>

<sup>1</sup>Advanced materials research unit, Department of Chemistry, King Mongkut's Institute of Technology  
Ladkrabang, Bangkok 10520, Thailand

<sup>2</sup>Electroceramic Research Laboratory, College of Nanotechnology, King Mongkut's Institute of Technology  
Ladkrabang, Bangkok 10520, Thailand

<sup>3</sup>Department of Chemical Engineering, Mahidol University, Nakorn Pathom 73210, Thailand

Spherical monosized barium zirconate titanate nanoparticles ( $\text{Ba}(\text{Zr}_x\text{Ti}_{1-x})\text{O}_3$  (BZT) when  $x = 0.25, 0.30$  and  $0.35$ ) have been prepared by co-precipitation in a strongly alkaline solution (20 M NaOH) at 80 °C. The phase formation of the as-precipitated powders was characterized by XRD, FT-IR and Raman spectroscopy as a single-phase BZT with cubic perovskite oxide structure. This indicates that crystalline BZT powders can be obtained from the co-precipitation in 20 M NaOH without the requirement of calcination process. SEM analysis showed that BZT had nanosized spherical morphology with uniform shape and size. The crystal sizes obtained by TEM analysis were 20-40 nm.

**Keywords:** Co-precipitation, barium zirconate titanate, nanoparticles

**\*Corresponding author's email:** panpailin@hotmail.com

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า  
ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา<sup>1</sup>และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

Tel.: +66 23298400; fax: +66 23298428

## Introduction

Barium zirconate titanate ceramics ( $\text{Ba}(\text{Zr}_x\text{Ti}_{1-x})\text{O}_3$  (BZT)) is one of the most promising microwave tuneable dielectric materials to be developed for tunable microwave devices such as tunable filters, phase shifters, antennas and actuators [1-3]. BZT with perovskite-type oxide structure ( $\text{ABO}_3$ ) is formed by a solid solution of barium titanate ( $\text{BaTiO}_3$ ) and barium zirconate ( $\text{BaZrO}_3$ ). The substitution of isovalent cations,  $\text{Zr}^{4+}$ , for  $\text{Ti}^{4+}$  results in altering the crystal features together with broadening and shifting in the phase transition (Curie temperature,  $T_c$ ) [3-5]. The dielectric properties and tunability of  $\text{Ba}(\text{Zr}_x\text{Ti}_{1-x})\text{O}_3$  ceramics can be optimized by manipulating the Zr:Ti concentration. BZT with  $x$  in the compositional range of  $0.26 \leq x \leq 0.42$  was reported to exhibit relaxor-like behavior (diffuse phase transition) with high thermal stability, high electric field tunability and low dielectric loss constant [4, 6].

Nanocrystalline BZT with homogeneous distribution of composition and uniform particle size and shape are required in order to improve the sinterability and dielectric properties of electroceramics [4, 7]. To produce materials with the desired properties, many factors need to be taken into consideration *e.g.* nature of starting materials and processing routes. Various wet chemical methods including co-precipitation [7], sol-gel [8], hydrothermal [9] and sonochemical techniques [10] have been reported for preparing BZT powders. Comparing to the others, a co-precipitation is seemed to be a simplest and effective method to produce BZT nanoparticles. As a strong alkaline environment is favored for the chemical equilibrium of reaction of the BZT formation, BZT can simply be precipitated in a solution containing highly hydroxide ion ( $\text{OH}^-$ ) concentration [7]. In addition, this method does not require expensive reagents, complex procedures, sophisticate instruments and high temperature calcination treatment steps. Reddy *et al.* has reported that nanocrystalline BZT

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า  
ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา 2 และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

(Ba(Zr<sub>x</sub>Ti<sub>1-x</sub>)O<sub>3</sub> for x = 0.10, 0.20 and 0.30) with mixture of shapes including spherical, elliptical, acicular and cube with truncated edged shapes can be obtained by co-precipitation in 15 M NaOH [7]. As increasing of hydroxide concentration was suggested to increase the purity [11] and decreasing the particle sizes of BZT [10]. This study focused on the investigation of the phase formation and microstructure BZT (Ba(Zr<sub>x</sub>Ti<sub>1-x</sub>)O<sub>3</sub> when x = 0.25, 0.30 0.35) prepared by co-precipitation in highly aqueous basic solution (20 M NaOH).

### Experimental Procedure

BZT nanoparticles (Ba(Zr<sub>x</sub>Ti<sub>1-x</sub>)O<sub>3</sub> for x = 0.25, 0.30 and 0.35) were prepared by co-precipitation in 20 M NaOH at low temperature (80 °C). The stoichiometric amounts of barium chloride dihydrate (BaCl<sub>2</sub>.2H<sub>2</sub>O, Fluka, 99% purity), zirconium oxychloride octahydrate (ZrOCl<sub>2</sub>.8H<sub>2</sub>O, Sigma-Aldrich, 99.5% purity) and titanium chloride (TiCl<sub>4</sub>, Waka, 99% purity) were dissolved in de-ionized water. The mixed solution was slowly dropped into a 20 M (mol/l) sodium hydroxide solution (NaOH, Carla Erba, 97% purity) at a constant rate of 10 ml/min. The reaction was carried out at 80 °C under flowing of argon gas and a pH of the synthesis solution was maintained at pH~14. After the adding process was completed, the solution was continuously stirred at constant rate for 15 min. The precipitates were separated by centrifuge at 4000 rpm and washed with de-ionized water until the washed solution was neutralized (pH~7) followed by washing with formic acid (HCOOH, Carla Erba, 98% purity) to remove any possible carbonate contamination [12]. The as-precipitates were then dried in oven at 100 °C for 24 hours. Phase formation and crystal structure of the synthesis powders was studied using X-ray diffraction (XRD, Bruker D8 Advance, CuKα, 2θ = 20–80°, the measurements were made relative to an external silicon standard and the phases were identified using the JCPDS (ICDD) index, the crystal sizes was calculated based on the

Debye-Scherrer equation ( $D = K\lambda/(\beta\cos\theta)$ ), where D is a crystal size, K is a constant taken as

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า  
ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา 3 และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

0.9,  $\lambda$  is the wavelength of the X-ray radiation (CuK $\alpha$  radiation 1.5418 Å),  $\beta$  is a full width at half maximum of intensity of the diffraction peak and  $\theta$  is the Bragg's angle) [3], Fourier-transform infrared spectroscopy (FT-TR, Perkin-Elmer GX 8500, KBr mixing, measuring in the range of 400-4000 cm<sup>-1</sup>) and Raman spectroscopy (Thermo scientific DXR, measuring in the range of 100-1000 cm<sup>-1</sup>). The microstructure was studied using scanning electron microscopy (SEM, Hitachi 54700) and transmission electron microscopy (TEM, Phillips TECNAI 20).

## Results and Discussion

XRD studies of the as-prepared powders with different zirconium concentrations (Ba(Zr<sub>x</sub>Ti<sub>1-x</sub>)O<sub>3</sub> when  $x = 0.25, 0.3$  and  $0.35$ ) obtained by co-precipitation in 20 M NaOH solution are shown in Figure 1. The XRD patterns of all samples showed well-defined diffraction peaks with the phases identified to be cubic perovskite BZT phase (JCPDS no. 36-0019). No other diffraction peaks were observed in all samples. This indicates that single phase crystalline BZT can be obtained by precipitation in 20 M NaOH solution. By increasing of zirconium concentration, the XRD peaks are appeared to shift to slightly lower angles. This shift in angle is consistent with the increasing of zirconium concentration indicating the replacement of smaller titanium cations by larger zirconium cations (ionic radii (8-fold coordination) of Ti<sup>4+</sup> = 0.745 Å and Zr<sup>4+</sup> = 0.860 Å) [3]. The calculated crystallite sizes using Debye-Scherrer equation were  $36.8 \pm 0.02$  nm,  $28.3 \pm 0.02$  nm and  $18.9 \pm 0.02$  nm for Ba(Zr<sub>0.25</sub>Ti<sub>0.75</sub>)O<sub>3</sub>, Ba(Zr<sub>0.30</sub>Ti<sub>0.70</sub>)O<sub>3</sub> and Ba(Zr<sub>0.35</sub>Ti<sub>0.65</sub>)O<sub>3</sub> powders, respectively.

The phase formation of the as-precipitated BZT (Ba(Zr<sub>x</sub>Ti<sub>1-x</sub>)O<sub>3</sub> for  $x = 0.25, 0.3$  and  $0.35$ ) was further studied by FT-IR and Raman spectroscopy. IR spectra of BZT powders (Figure 2) showed the characteristic absorption bands of the perovskite phase (vibration of

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า  
ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา 4 และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

BO<sub>6</sub> octrahedra, when B = Ti or Zr) at 540 cm<sup>-1</sup> [13]. It should be noted that absorption bands observed at 3400 cm<sup>-1</sup> and 1600 cm<sup>-1</sup> can be attributed to the asymmetric vibration of O-H stretching and O-H bending of physically absorbed moisture containing in the samples or in KBr during sample preparation.

Figure 3 shows room temperature Raman spectra of BZT powders prepared by a co-precipitation in 20 M NaOH aqueous solution. The Raman spectra of all samples are comparable with those have been reported in literatures [4, 5]. The characteristic Raman modes of BZT associating with the asymmetry within the BO<sub>6</sub> octrahedra were observed at 185, 220, 300 and 512 cm<sup>-1</sup> (A<sub>1</sub>(TO) modes) along with the modes corresponded to zirconium substitution (locally distorted ZrO<sub>6</sub> octrahedra) and a signature of the ferroelectric relaxor phase at region 600-800 cm<sup>-1</sup>. The weak bands assigned to BaCO<sub>3</sub> were observed at 135, 155 and 694 cm<sup>-1</sup> [14, 15], this carbonate contamination was probably formed during storing the samples. The results from XRD, FT-IR and Raman spectroscopy confirmed that high purity crystalline BZT powders can be prepared by co-precipitation in 20 M NaOH solution without a requirement of further calcination process.

The microstructure of the Ba(Zr<sub>0.3</sub>Ti<sub>0.7</sub>)O<sub>3</sub> powders examined by SEM is presented in Figure 4. The BZT powders showed spherical morphology with high degree of uniformity with respect to shape and size. TEM micrographs of BZT (Ba(Zr<sub>x</sub>Ti<sub>1-x</sub>)O<sub>3</sub> for x = 0.25, 0.3 and 0.35) with particle size distributions are shown in Figure 5. As can be seen, TEM study supported the SEM analysis by showing spherical morphology with narrow size distribution. The BZT with spherical shape obtained from this study is different from that has been reported by Reddy *et al.* [7]. As the dispersive force and electrostatic interactions of ions are important factors to control the crystal formation, increasing hydroxide ion (OH<sup>-</sup>)

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่นอนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า  
ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา 5 และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

concentration of medium solution (20 M NaOH) could lead to the isoelectric condition which is favored for the spherical shape formation [16]. The average crystal sizes observed by TEM ( $26 \pm 5$  nm,  $36 \pm 8$  nm and  $31 \pm 6$  nm, for  $\text{Ba}(\text{Zr}_{0.25}\text{Ti}_{0.72})\text{O}_3$ ,  $\text{Ba}(\text{Zr}_{0.30}\text{Ti}_{0.70})\text{O}_3$ ,  $\text{Ba}(\text{Zr}_{0.35}\text{Ti}_{0.75})\text{O}_3$  respectively) were in that same ranges with those calculated by XRD.

## Summary

This study investigated the preparation of spherical monosized barium zirconate titanate nanoparticles ( $\text{Ba}(\text{Zr}_x\text{Ti}_{1-x})\text{O}_3$  for  $x = 0.25, 0.30$  and  $0.35$ ) by co-precipitation in a highly basic solution (20 M NaOH) at  $80^\circ\text{C}$  using  $\text{BaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{ZrOCl}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$  and  $\text{TiCl}_4$  as the precursors. The phase formation of the as-precipitated powders characterized by XRD, FT-IR and Raman spectroscopy exhibited single-phase cubic perovskite BZT. These results indicate that high purity nanocrystalline BZT can be prepared directly by co-precipitation in 20 M NaOH without the need of any further calcination treatment. The microstructure examined by SEM and TEM showed that BZT powders had spherical morphology with uniform size and shape. The crystal sizes of BZT obtained by TEM analysis were 20-40 nm. This study exhibits that spherical nanocrystalline BZT with uniform size and shape can simply be prepared via co-precipitation in 20 M NaOH solution. This simple, effective and low cost procedure could probably be applied for producing some other perovskite oxide materials.

## Acknowledgements

This work was supported by Thailand research fund (TRG5680019), KMITL research fund (KREF015420) and faculty of science KMITL.

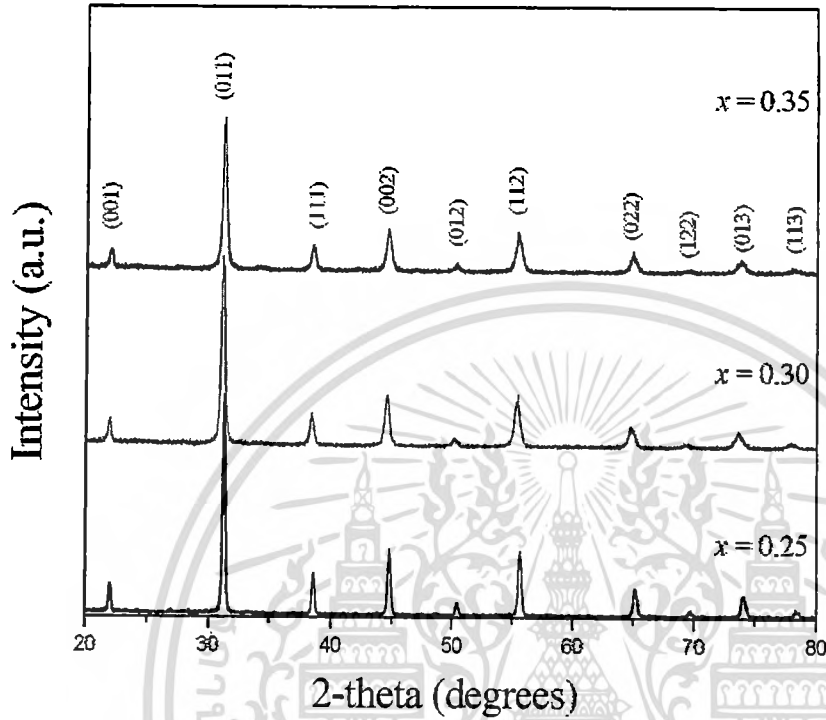
## References

1. Maiti, T., R. Guo, and A.S. Bhalla: Enhanced electric field tunable dielectric properties of  $\text{BaZr}_x\text{Ti}_{1-x}\text{O}_3$  relaxor ferroelectrics. *Appl. Phys. Lett.* 2007; 90: 182901-3.
2. Dixit, A., et al.: Dielectric and Tunable Properties of  $\text{BaZr}_x\text{Ti}_{1-x}\text{O}_3$  Thin Films. *Ferroelectrics Letters.* 2005; 32: 131 - 137.
3. Xu, J., et al.: Ferroelectric relaxor behavior and microwave dielectric properties of  $\text{Ba}(\text{Zr}_{0.3}\text{Ti}_{0.7})\text{O}_3$  thin films grown by radio frequency magnetron sputtering. *Journal of applied Physics.* 2009;106(7): 074107.
4. Dobal, P.S., et al.: Micro-Raman scattering and dielectric investigations of phase transition behavior in the  $\text{BaTiO}_3$ - $\text{BaZrO}_3$  system. *J. Appl. Phys.* 2001;89(2001): 8085.
5. Dobal, P.S., et al.: Phase transition behavior of  $\text{BaZr}_x\text{Ti}_{1-x}\text{O}_3$  ceramics. *Journal of Raman Spectroscopy.* 2001;32(1): 69-71.
6. Dixit, A., et al.: Phase transition studies of sol-gel deposited barium zirconate titanate thin films. *Thin Solid Films.* 2004;447-448: 284-288.
7. Reddy, S.B., K.P. Rao, and M.S.R. Rao: Nanocrystalline barium zirconate titanate synthesized at low temperature by an aqueous co-precipitation technique. *Scripta Materialia.* 2007;57(7): 591-594.
8. Binhayeeniyi, N., et al.: Physical and electromechanical properties of barium zirconium titanate synthesized at low-sintering temperature. *Materials Letters.* 2010;64(3): 305-308.
9. Lee, B.W. and S.-B. Cho: Preparation of  $\text{BaZr}_x\text{Ti}_{1-x}\text{O}_3$  by the hydrothermal process from peroxo-precursors. *Journal of the European Ceramic Society.* 2005;25(12): 2009-2012.

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า  
ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา 7 และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

10. Seeharaj, P., et al.: Barium zirconate titanate nanoparticles synthesized by the sonochemical method. *Ceramics International*, 2012(In press Corrected proof).
11. Boschini, F., et al.: Rapid synthesis of submicron crystalline barium zirconate BaZrO<sub>3</sub> by precipitation in aqueous basic solution below 100°C. *Journal of the European Ceramic Society*. 2009; 29(8): 1457-1462.
12. Chen, K.-Y. and Y.-W. Chen: Preparation of barium titanate ultrafine particles from rutile titania by a hydrothermal conversion. *Powder Technology*. 2004; 141(1-2): 69-74.
13. Chakrabarti, N. and H.S. Maiti: Chemical synthesis of barium zirconate titanate powder by an autocombustion technique. *Journal of Materials Chemistry*. 1996; 6(7): 1169-1173.
14. Pasierb, P., et al.: Structural properties of Li<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>-BaCO<sub>3</sub> system derived from IR and Raman spectroscopy. *Journal of Molecular Structure*. 2001; 596(1-3): 151-156.
15. Maxim, F., et al.: Kinetic Study of the Static Hydrothermal synthesis of BaTiO<sub>3</sub> using Titanate nanotubes precursors. *Crystal Growth & Design*. 2011;11(8): 3358-3365.
16. Subrt, J., et al.: Synthesis of spherical metal oxide particles using homogeneous precipitation of aqueous solutions of metal sulfates with urea. *Powder Technology*, 2006;169(1): 33-40.

FIGURE 1. XRD patterns of as-precipitated  $\text{Ba}(\text{Zr}_x\text{Ti}_{1-x})\text{O}_3$  for  $x = 0.25, 0.3$  and  $0.35$  obtained from co-precipitation in 20 M NaOH aqueous solution.



เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า  
ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

**FIGURE 2.** IR spectra of  $\text{Ba}(\text{Zr}_x\text{Ti}_{1-x})\text{O}_3$  for  $x = 0.25, 0.3$  and  $0.35$ .

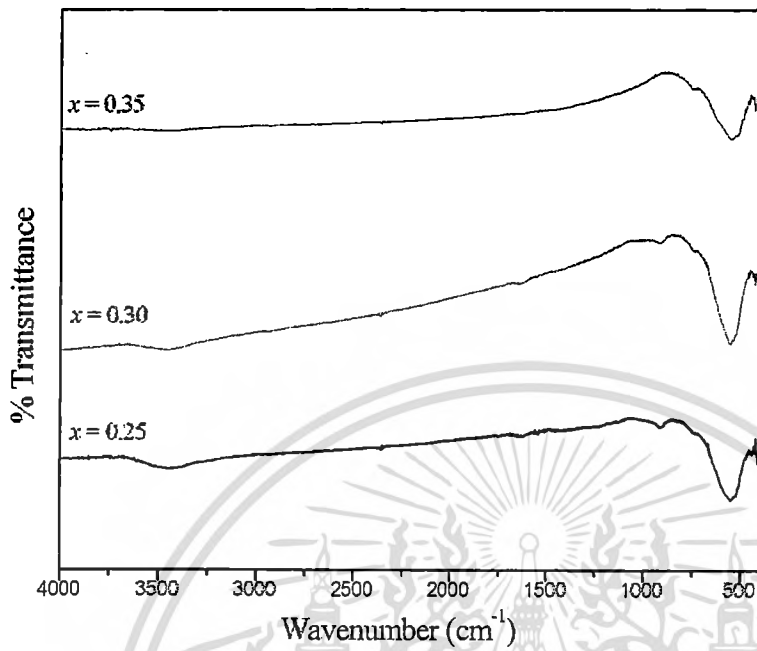
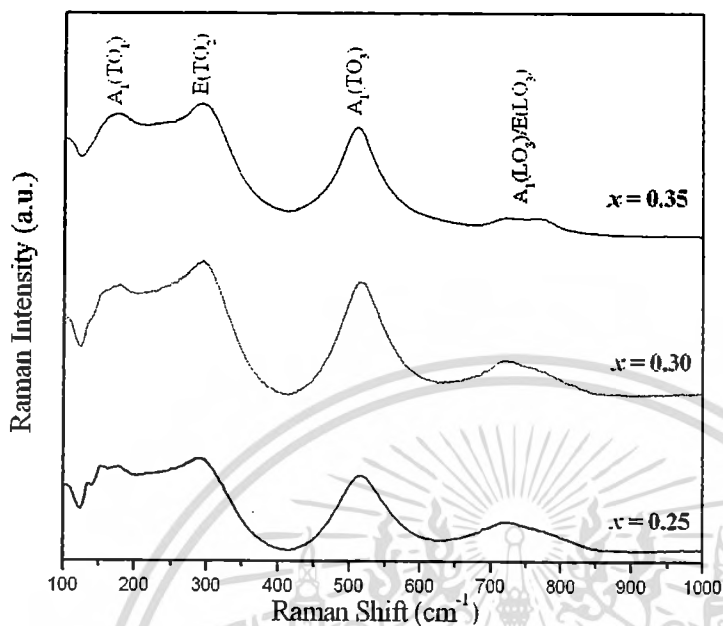
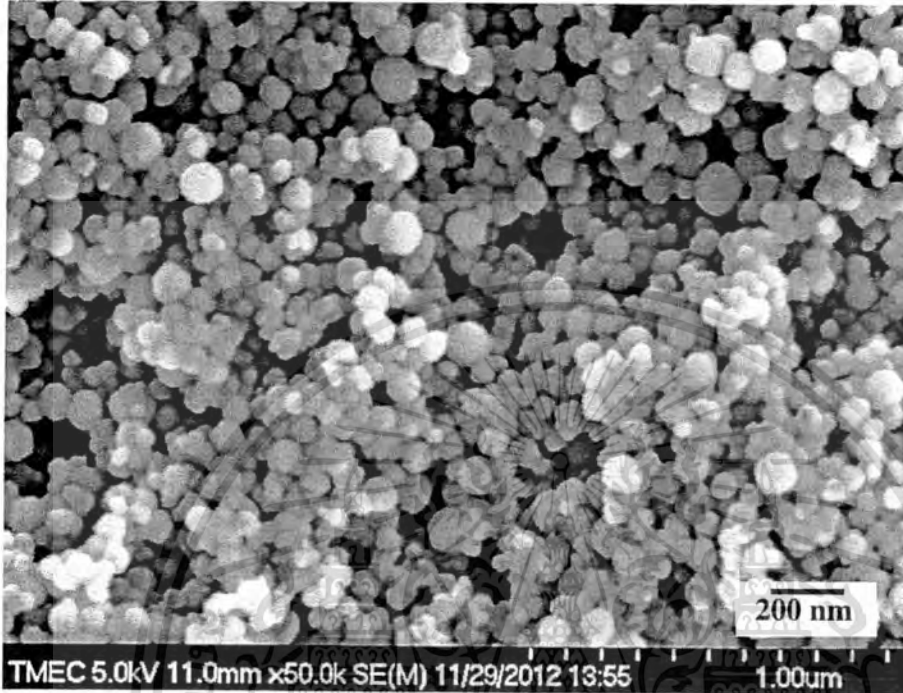


FIGURE 3. Room temperature Raman spectra of  $\text{Ba}(\text{Zr}_x\text{Ti}_{1-x})\text{O}_3$  for  $x = 0.25, 0.3$  and  $0.35$ .



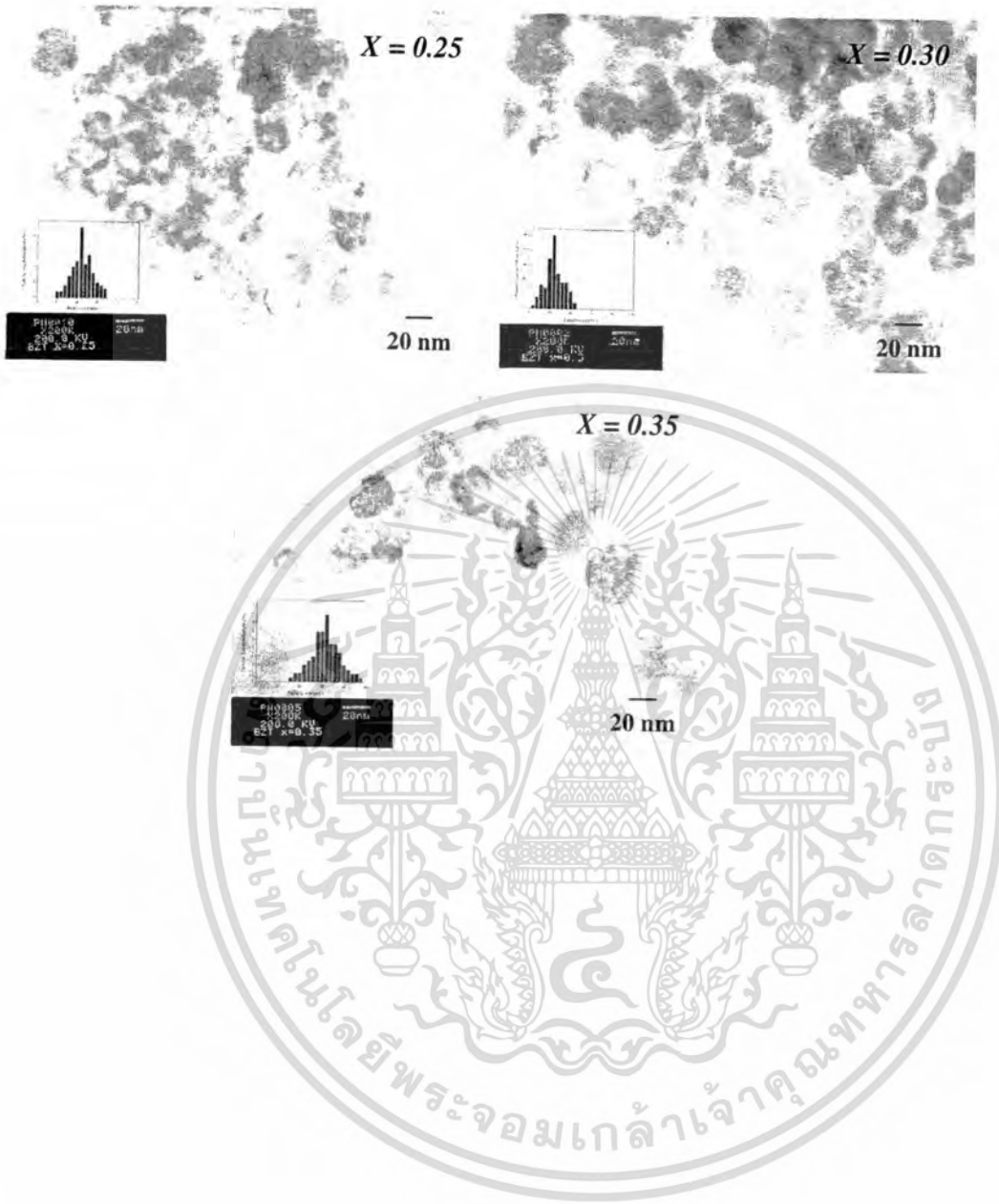
เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า  
ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา **11** และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

**FIGURE 4.** SEM image of  $\text{Ba}(\text{Zr}_{0.3}\text{Ti}_{0.7})\text{O}_3$  powders obtained from precipitation in 20 M NaOH.



เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า  
ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา<sup>12</sup> และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

**FIGURE 5.** TEM images and size distributions of  $\text{Ba}(\text{Zr}_x\text{Ti}_{1-x})\text{O}_3$  for  $x = 0.25, 0.3$  and  $0.35$ .



เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า  
ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อที่13 และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้