



รายงานการวิจัยฉบับสมบูรณ์

การสังเคราะห์ผงผลึกไร้สารตะกั่วโพแทสเซียมไนโอเบต (KNbO_3) โดยวิธีแบบเผาไหม้

Synthesis of lead-free potassium niobate (KNbO_3) powder via
the combustion synthesis

ผศ. ดร. นราธิป วิทยากร

รศ.
ทอ ๒๓๓ ๑
๒๕๕๖

.b. 12๗0๑4๗5
.i.

เลขที่
เลขทะเบียน 138244
วันเดือนปี - 5 ต.ค. 2558

ได้รับทุนสนับสนุนงานวิจัยจากเงินรายได้คณะวิทยาศาสตร์ ประจำปีงบประมาณ 2556
สถาบันเทคโนโลยีพระจอมเกล้าเจ้าคุณทหารลาดกระบัง

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

ชื่อโครงการ การสังเคราะห์ผงผลึกไร้สารตะกั่วโพแทสเซียมไนโอเบต (KNbO_3) โดยวิธีแบบเผาใหม่
แหล่งเงิน ทุนวิจัยเงินรายได้คณะวิทยาศาสตร์

ประจำปีงบประมาณ 2556 จำนวนเงินที่ได้รับการสนับสนุน 50,000 บาท

ระยะเวลาทำการวิจัย 1 ปี ตั้งแต่ 1 ตุลาคม 2555 ถึง 30 กันยายน 2556

ชื่อ-สกุล หัวหน้าโครงการ

ผู้ช่วยศาสตราจารย์ ดร. นราธิป วิทยากร สาขาวิชาเคมี คณะวิทยาศาสตร์ สจล (หัวหน้าโครงการ)

บทคัดย่อ

งานวิจัยนี้ศึกษาการสังเคราะห์ผงผลึกของวัสดุเพียโซอิเล็กทริกไร้สารตะกั่วที่มีโครงสร้างแบบเพอโรฟสไกต์โพแทสเซียมไนโอเบต (KNbO_3) จากวิธีแบบเผาใหม่ โดยใช้โพแทสเซียมไนเตรท (KNO_3) และไนโอเบียมเพนตะออกไซด์ (Nb_2O_5) เป็นสารตั้งต้นและใช้ไกลซีน ($\text{NH}_2\text{CH}_2\text{COOH}$) เป็นสารเชื้อเพลิง โดยทำการศึกษาพฤติกรรมทางความร้อนของสารตั้งต้น โดยใช้เทคนิคเทอร์โมกราวิเมตริกและดิฟเฟอเรนเชียลเทอร์มอลออะนาไลซิส (TG-DTA) จากนั้นทำการศึกษาการเกิดเฟสเพอโรฟสไกต์ที่ได้รับอิทธิพลจากสัดส่วนโดยโมลของสารเชื้อเพลิงต่อตัวออกซิไดส์ และโครงสร้างผลึก ศึกษาอิทธิพลของอุณหภูมิการเผาแคลไซน์ต่อการเกิดเฟสโดยใช้เทคนิคการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ (XRD) จากนั้นศึกษาสัณฐานวิทยาและขนาดอนุภาคด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด (SEM)

คำสำคัญ : วัสดุเพียโซอิเล็กทริกไร้สารตะกั่ว โพแทสเซียมไนโอเบต KNbO_3 วิธีแบบเผาใหม่

Research Title: Synthesis of lead-free potassium niobate (KNbO₃) powder via the combustion synthesis

Researcher: Asst.Prof.Dr.Naratip Vittayakorn

Faculty: Faculty of Science

Department: Chemistry

ABSTRACT

Lead-free potassium niobate (KNbO₃) powders were synthesized by the combustion synthesis of nitrate compounds (KNbO₃) and niobium pentoxide (Nb₂O₅) using glycine (NH₂CH₂COOH) 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 the thermo gravimetric analysis (TGA), X-ray diffraction (XRD) technique, and scanning electron microscopy (SEM). Different fuel-to-oxidizer ratios were found to be a key factor of the process. As-prepared and calcined powders provided the perovskite structure with a nano-scale of mean crystalline size.

Keywords : lead-free piezoelectric materials, potassium niobate, KNbO₃, combustion synthesis

กิตติกรรมประกาศ

คณะผู้วิจัยขอขอบพระคุณอย่างสูงต่อ คณะวิทยาศาสตร์ สถาบันเทคโนโลยีนานาชาติสิรินธร จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย เนื่องด้วยการวิจัยครั้งนี้ได้รับทุนสนับสนุนงานวิจัยจากเงินรายได้คณะวิทยาศาสตร์ ประจำปีงบประมาณ พ.ศ. 2556 ขอขอบคุณ หน่วยวิจัยเซรามิกขั้นสูง คณะวิทยาศาสตร์ สถาบันเทคโนโลยีนานาชาติสิรินธร จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย ในการอำนวยความสะดวกในการใช้เครื่องมือและสถานที่ในการทำวิจัย ขอขอบคุณ นักวิจัย อาจารย์ และเจ้าหน้าที่ภาควิชาเคมีทุกท่านที่ให้ความร่วมมือเป็นอย่างดีในด้านของงานดำเนินงานของโครงการ



ผศ.ดร.นราธิป วิทยากร

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

ผลผลิตที่ได้จากโครงการวิจัย

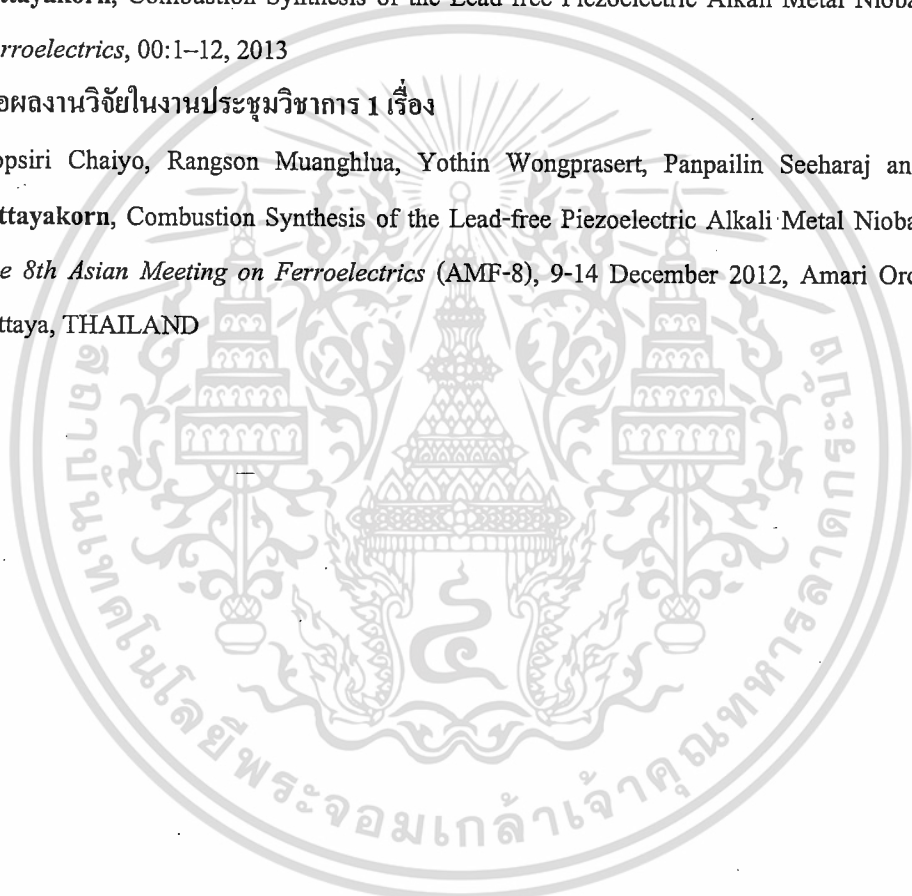
งานวิจัยในโครงการการสังเคราะห์ผลึกไร้สารตะกั่วโพแทสเซียมไนโอเบต (KNbO_3) โดยวิธีแบบเผาไหม้ เป็นส่วนหนึ่งในผลงานตีพิมพ์ในวารสารวิชาการระดับนานาชาติและการนำเสนอผลงานวิจัยในงานประชุมวิชาการดังนี้

ผลงานตีพิมพ์ในวารสารวิชาการระดับนานาชาติจำนวน 1 เรื่อง

1. Nopsiri Chaiyo, Rangson Muanghlua, Yothin Wongprasert, Panpailin Seeharaj and **Naratip Vittayakorn**, Combustion Synthesis of the Lead-free Piezoelectric Alkali Metal Niobate Family, *Ferroelectrics*, 00:1–12, 2013

การนำเสนอผลงานวิจัยในงานประชุมวิชาการ 1 เรื่อง

1. Nopsiri Chaiyo, Rangson Muanghlua, Yothin Wongprasert, Panpailin Seeharaj and **Naratip Vittayakorn**, Combustion Synthesis of the Lead-free Piezoelectric Alkali Metal Niobate Family, *The 8th Asian Meeting on Ferroelectrics (AMF-8)*, 9-14 December 2012, Amari Orchid Hotel, Pattaya, THAILAND



สารบัญ

| | หน้า |
|--|-----------|
| บทคัดย่อภาษาไทย..... | I |
| บทคัดย่อภาษาอังกฤษ..... | II |
| กิตติกรรมประกาศ..... | III |
| ผลผลิตที่ได้จากโครงการวิจัย..... | IV |
| สารบัญ..... | V |
| สารบัญตาราง..... | VII |
| สารบัญภาพ..... | VIII |
| บทที่ 1 บทนำ | 1 |
| 1.1 ความเป็นมาและความสำคัญของปัญหา..... | 1 |
| 1.2 วัตถุประสงค์ของการวิจัย..... | 2 |
| 1.3 ขอบเขตของการวิจัย..... | 2 |
| 1.4 ระเบียบวิธีวิจัย..... | 3 |
| 1.5 ประโยชน์ที่คาดว่าจะได้รับ..... | 3 |
| บทที่ 2 ทฤษฎีและงานวิจัยที่เกี่ยวข้อง | 4 |
| 2.1 ทฤษฎีที่เกี่ยวข้อง..... | 4 |
| 2.2 งานวิจัยที่เกี่ยวข้อง..... | 4 |
| บทที่ 3 วิธีดำเนินการวิจัย | 7 |
| 3.1 การสังเคราะห์ผงผลึก..... | 7 |
| 3.2 การตรวจสอบเอกลักษณ์เฉพาะของผงผลึก..... | 8 |
| 3.2.1 เทคนิคการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ (X-ray diffraction technique, XRD)..... | 8 |
| 3.2.2 การศึกษาโครงสร้างจุลภาคด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด (SEM)..... | 8 |
| บทที่ 4 ผลการวิจัย | 10 |
| 4.1 การศึกษาพฤติกรรมทางความร้อนของสารตั้งต้นและสารเชื่อมเพลิง โดยเทคนิคเทอร์โมกราวิเมตริกและดิฟเฟอเรนเชียลเทอร์มัลอะนาไลซิส (TG-DTA)..... | 10 |

สารบัญ (ต่อ)

| | หน้า |
|---|-----------|
| 4.2 การตรวจสอบเอกลักษณ์เฉพาะด้วยเทคนิคการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ (XRD)..... | 11 |
| 4.3 การศึกษาโครงสร้างจุลภาคและสัญญาณวิทยาของผลึกจากกล้องจุลทรรศน์ อิเล็กตรอนแบบส่องกราด (SEM)..... | 14 |
| บทที่ 5 สรุปผลการวิจัยและข้อเสนอแนะ | 16 |
| 5.1 สรุปผลการวิจัย..... | 16 |
| บรรณานุกรม/เอกสารอ้างอิง..... | 17 |
| ประวัตินักวิจัย..... | 18 |
| ภาคผนวก..... | 20 |



VII

สารบัญตาราง

| ตารางที่ | หน้า |
|---|------|
| 4.1 แสดงร้อยละของเฟสเพอรอฟสไกต์ของผงผลึกโพแทสเซียมไนโอเบตก่อนและหลังการเผาเคลือบที่อุณหภูมิต่างๆ..... | 14 |



เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

VIII

สารบัญภาพ

| ภาพที่ | หน้า |
|--|------|
| 2.1 แสดงกระบวนการเตรียมโพแทสเซียมไนโอเบตจากซิเตรท..... | 5 |
| 3.1 ตัวอย่างรูปแบบการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์..... | 9 |
| 3.2 เครื่อง X-ray diffractometer รุ่น D 8 Advane..... | 9 |
| 4.1 ผลการศึกษาพฤติกรรมทางความร้อนของสารตั้งต้นในการสังเคราะห์ผงผลึกโพแทสเซียมไนโอเบต (KNbO ₃) ด้วยวิธีแบบเผาใหม่ โดยเทคนิคเทอร์โมกราวิเมตริกและดิฟเฟอเรนเชียลอะนาไลซิส (TG-DTA)..... | 12 |
| 4.2 รูปแบบการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ (XRD) ของผงผลึกที่สังเคราะห์ด้วยวิธีแบบเผาใหม่ โดยเปลี่ยนแปลงสัดส่วนโดยโมลของสารเชื่อมเพลิงต่อสารตั้งต้น..... | 13 |
| 4.3 รูปแบบการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ (XRD) ของผงผลึกที่สังเคราะห์ โดยใช้สัดส่วนโดยโมลของสารเชื่อมเพลิงต่อสารตั้งต้นเท่ากับ 1.0 ภายหลังจากการเผาแคลไซน์ที่อุณหภูมิต่างๆ..... | 13 |
| 4.4 โครงสร้างจุลภาคจากกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด (SEM) ของผงผลึกโพแทสเซียมไนโอเบตก่อนและหลังการเผาแคลไซน์ที่อุณหภูมิ 900 องศาเซลเซียส..... | 15 |

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

บทที่ 1

บทนำ

เนื้อหาในบทนำนี้ประกอบด้วยความเป็นมาและความสำคัญของปัญหา วัตถุประสงค์ของการวิจัย ขอบเขตของการวิจัยและวิธีดำเนินการวิจัยของโครงการวิจัยนี้

1.1 ความเป็นมาและความสำคัญของปัญหา

วัสดุเพียโซอิเล็กทริก คือ วัสดุที่สามารถเปลี่ยนระหว่างพลังงานกลกับพลังงานไฟฟ้าได้ ซึ่งเป็นส่วนประกอบสำคัญในอุปกรณ์อิเล็กทรอนิกส์หลากหลายประเภท เช่น ตัวตรวจจับเพียโซอิเล็กทริก (piezoelectric sensor) หัวฉีดน้ำมันเชื้อเพลิงเพียโซอิเล็กทริก (piezoelectric fuel injection) หัวฉีดในเครื่องพิมพ์ (piezoelectric printing machine) เป็นต้น โดยวัสดุที่นิยมใช้เป็นส่วนใหญ่คือ เกล็ดเซอร์โคเนตไทเทเนต (PZT) เนื่องจากสมบัติทางไฟฟ้าที่โดดเด่น [1] ทั้งนี้กระบวนการผลิตและกำจัดเศษเหลือทิ้งของผลิตภัณฑ์เหล่านั้น พบว่ามีการปลดปล่อยสารประกอบออกไซด์ของตะกั่ว (PbO) ออกมา ซึ่งมีความเป็นพิษและส่งผลกระทบต่อร่างกายสิ่งมีชีวิต ทั้งนี้ในประเทศอุตสาหกรรมต่างๆ จึงมีการออกระเบียบข้อบังคับเกี่ยวกับสารพิษในอุปกรณ์อิเล็กทรอนิกส์ โดยมีการออกข้อบังคับต่าง เช่น การออกกฎหมายบังคับใช้ในกลุ่มประเทศสหภาพยุโรป (EU) เกี่ยวกับระเบียบว่าด้วยการจัดการเศษเหลือทิ้งของผลิตภัณฑ์ไฟฟ้าและอิเล็กทรอนิกส์ (Waste Electrical and Electronic Equipment; WEEE) [2] โดยกำหนดมาตรฐานขั้นต่ำในการจัดการเศษเหลือทิ้งของผลิตภัณฑ์ ระเบียบว่าด้วยการจำกัดการใช้สารอันตรายบางชนิดในผลิตภัณฑ์ไฟฟ้าและอิเล็กทรอนิกส์ (The Restriction of the use of certain Hazardous Substance in electrical and electronic equipment; RoHS) [3] ที่มุ่งเน้นจำกัดการใช้สารที่เป็นพิษต่อสิ่งแวดล้อม โดยการจำกัดการใช้สารอันตรายบางประเภทในผลิตภัณฑ์ไฟฟ้าและอิเล็กทรอนิกส์ และเสนอให้ใช้สารอื่นทดแทนสารตะกั่ว (Pb) ปรอท (Hg) แคดเมียม (Cd) โครเมียม-6 (Cr-VI) โพลีโบรมิเนทไบฟีนิล (polybrominated biphenyls; PBB) และโพลีโบรมิเนทไดฟีนิลอีเทอร์ (poly brominated diphenyl ethers; PBDE) ระเบียบว่าด้วยการบำบัดซากยานยนต์ (End of Life Vehicles; ELV) [4] ซึ่งในยานยนต์แต่ละอะไหล่สำหรับยานยนต์ต้องปราศจากตะกั่ว (Pb) ปรอท (Hg) แคดเมียม (Cd) และโครเมียม-6 (Cr-VI) ไม่ว่าจะอยู่ในรูปใด รวมทั้งการรวบรวม การขนส่ง การนำกลับมาใช้ใหม่และการกำจัดเศษซากผลิตภัณฑ์ ซึ่งก่อให้เกิดค่าใช้จ่ายที่ตกเป็นของผู้ผลิตเอง ดังนั้นจึงก่อให้เกิดความสนใจและตื่นตัวในการวิจัยและพัฒนาวัสดุเพียโซอิเล็กทริกไร้สารตะกั่ว เพื่อนำมาใช้ทดแทนผลิตภัณฑ์ที่มีตะกั่วเป็นองค์ประกอบ

โพแทสเซียมไนโอเบต (KNbO_3) เป็นสารในกลุ่มวัสดุเพียโซอิเล็กทริกไร้สารตะกั่วที่มีโครงสร้างแบบเพอรอฟสไกต์ที่น่าสนใจ โดยสามารถเกิดสารละลายของแข็งกับโซเดียมไนโอเบต (NaNbO_3) ได้ โพแทสเซียมโซเดียมไนโอเบต ($\text{K}_{1/2}\text{Na}_{1/2}\text{NbO}_3$; KNN) ซึ่งเป็นที่รู้จักอย่างกว้างขวางและมีสมบัติที่โดดเด่น [5] โพแทสเซียมไนโอเบต (KNbO_3) มีสมบัติทางเพียโซอิเล็กทริกที่โดดเด่น พบว่าสามารถเปลี่ยนระหว่างพลังงานกลกับพลังงานไฟฟ้าได้ถึง 69 เปอร์เซ็นต์ [6] โดยที่ปัญหาในการเตรียมเซรามิกส์จำพวกไร้สารตะกั่วคือการขึ้นรูปให้ได้เซรามิกส์ที่มีความหนาแน่นสูงนั้นทำได้ยาก เนื่องจากผงผลึกที่สังเคราะห์ด้วยวิธีปฏิกิริยาสถานะของแข็งแบบดั้งเดิมนั้นมีขนาดใหญ่ อาจเกิดปัญหาการสูญเสียสัดส่วนองค์ประกอบเนื่องจากการใช้อุณหภูมิสูงในการสังเคราะห์ ดังนั้นจึงการงานวิจัยที่เกี่ยวข้องในการสังเคราะห์ผงผลึกโดยวิธีทางเลือกอื่น เช่น โซล-เจล [7] ไฮโดรเทอร์มอล [8] เป็นต้น ในส่วนของวิธีการเตรียมทางเคมีเหล่านั้น วิธีการสังเคราะห์แบบเผาไหม้ (combustion synthesis) [9] เป็นกระบวนการหนึ่งที่มีความสะดวก ค่าใช้จ่ายต่ำและรวดเร็ว โดยมีศักยภาพในการผลิตอนุภาคที่มีขนาดเล็กระดับนาโนเมตรได้อีกด้วย เพียงเติมสารเชื้อเพลิงลงไป เช่น ยูเรีย ไกลซีน เอทิลีน ไกลคอล กรดซิทริกและอะลามีน เป็นต้น ซึ่งทำให้สามารถเตรียมเซรามิกส์ที่มีความหนาแน่นสูงได้ อย่างไรก็ตามการสังเคราะห์สารผลิตภัณฑ์ที่แตกต่างกันจำเป็นต้องมีเงื่อนไขในการเตรียมที่แตกต่างกันด้วย ปัจจัยที่มีส่วนเกี่ยวข้อง คือ ชนิดสารเชื้อเพลิง อุณหภูมิในการทำปฏิกิริยา สัดส่วนสารเชื้อเพลิงต่อสารตั้งต้น เป็นต้น งานวิจัยนี้มุ่งความสนใจไปที่การสังเคราะห์ผงโพแทสเซียมไนโอเบต (KNbO_3) ด้วยวิธีแบบเผาไหม้โดยใช้ไกลซีนเป็นสารเชื้อเพลิง จากนั้นศึกษาอิทธิพลของสารเชื้อเพลิง สัดส่วนสารเชื้อเพลิงต่อสารตั้งต้นและอุณหภูมิการเผาแคลไซน์ต่อการเกิดเฟส KNbO_3

1.2 วัตถุประสงค์ของโครงการวิจัย

- 1.2.1 สังเคราะห์ผงผลึกโพแทสเซียมไนโอเบตที่มีความบริสุทธิ์โดยวิธีแบบเผาไหม้
- 1.2.2 ศึกษาสัดส่วนสารเชื้อเพลิงต่อสารตั้งต้นที่เหมาะสม ในการสังเคราะห์ผงผลึกโพแทสเซียมไนโอเบตให้มีความบริสุทธิ์ โดยวิธีแบบเผาไหม้
- 1.2.3 ศึกษาอุณหภูมิที่เหมาะสมในการสังเคราะห์ผงผลึกโพแทสเซียมไนโอเบตที่มีความบริสุทธิ์
- 1.2.4 ศึกษาขนาดอนุภาคและสัญญาณวิทยาของผงผลึกโพแทสเซียมไนโอเบตที่สังเคราะห์ได้จากวิธีแบบเผาไหม้

1.3 ขอบเขตของโครงการวิจัย

- 1.3.1 สังเคราะห์ผงผลึกโพแทสเซียมไนโอเบตจากวิธีแบบเผาไหม้ โดยเปลี่ยนแปลงสัดส่วนของสารเชื้อเพลิงต่อสารตั้งต้น 1:1 ถึง 1:4

1.3.2 ศึกษาอิทธิพลของอุณหภูมิต่อการเกิดเฟสโพแทสเซียมไนโอเบต โดยเปลี่ยนแปลงอุณหภูมิในการเผาแคลไซน์ระหว่าง 300-600 องศาเซลเซียส

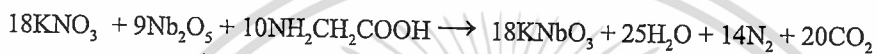
1.4 ระเบียบวิธีวิจัย

1.4.1 ศึกษาค้นคว้ารวบรวมข้อมูลที่เกี่ยวข้อง

1.4.2 จัดเตรียมสารเคมีและทดสอบอุปกรณ์ให้มีความพร้อม

1.4.3 ทำการสังเคราะห์ผงโพแทสเซียมไนโอเบต โดยเปลี่ยนแปลงอัตราส่วนของสารเชื้อเพลิง

1.4.4 ชั่งสารตั้งต้นในอัตราส่วนที่ต้องการ ตามสมการ



1.4.5 ละลายสารตั้งต้นด้วยน้ำปราศจากไอออน แล้วทำการปั่นกวนเป็นเวลา 30 นาที

1.4.6 ให้ความร้อนแก่ของผสมโดยใช้แผ่นให้ความร้อน จนกระทั่งเกิดปฏิกิริยาเผาไหม้

1.4.7 ล้างตะกอนที่ได้จากปฏิกิริยาเผาไหม้ด้วยน้ำปราศจากไอออน

1.4.8 อบตะกอนที่ได้ที่อุณหภูมิประมาณ 80 องศาเซลเซียสให้แห้ง

1.4.9 นำผงที่สังเคราะห์ได้ไปเผาแคลไซน์ในเตาไฟฟ้าที่อุณหภูมิ 300-900 องศาเซลเซียส

1.4.10 นำผงที่สังเคราะห์ได้ไปตรวจสอบเอกลักษณ์เฉพาะด้วยเทคนิค TG-DTA XRD FTIR และ

SEM

1.5 ประโยชน์ที่คาดว่าจะได้รับของโครงการวิจัย

1.5.1 สามารถสร้างองค์ความรู้ใหม่เกี่ยวกับอิทธิพลของสัดส่วนของสารเชื้อเพลิงต่อสารตั้งต้น ในการสังเคราะห์ผงผลึกโพแทสเซียมไนโอเบตให้มีความบริสุทธิ์ โดยวิธีแบบเผาไหม้

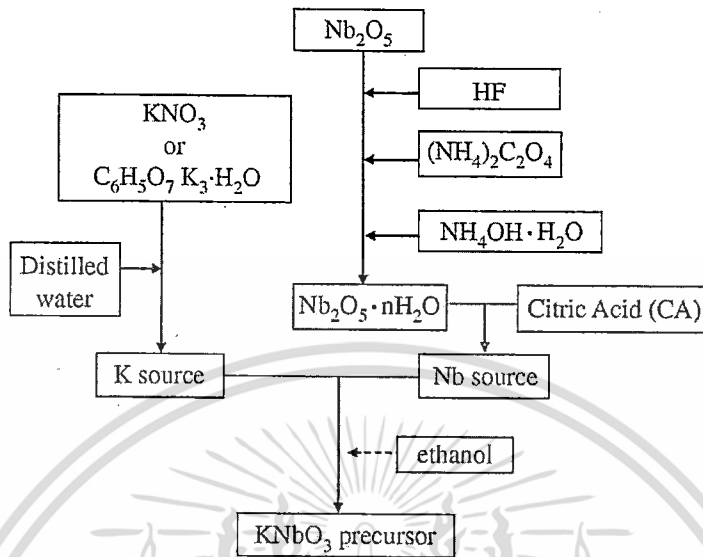
1.5.2 สามารถสร้างองค์ความรู้ใหม่เกี่ยวกับอิทธิพลของอุณหภูมิที่มีต่อการเกิดเฟสโพแทสเซียมไนโอเบต ซึ่งสังเคราะห์จากวิธีแบบเผาไหม้

1.5.3 สามารถสร้างองค์ความรู้ใหม่เกี่ยวกับขนาดอนุภาคและสัญญาณวิทยาของผงผลึกโพแทสเซียมไนโอเบต ที่สังเคราะห์จากวิธีแบบเผาไหม้

บทที่ 2

ทฤษฎีและงานวิจัยที่เกี่ยวข้อง

โพแทสเซียมไนโอเบต (KNbO_3) เป็นวัสดุเพียโซอิเล็กทริกไร้สารตะกั่วที่เป็นที่รู้จัก และมีความสนใจให้เป็นวัสดุหนึ่งที่มีความสามารถใช้แทนวัสดุเพียโซอิเล็กทริกที่มีตะกั่วเป็นองค์ประกอบ เนื่องจากผลึกเดี่ยวของโพแทสเซียมไนโอเบต (KNbO_3) นั้นแสดงสมบัติทางเพียโซอิเล็กทริกที่สูงโดดเด่น ($k_p = 0.69$) นับว่าเป็นค่าที่สูงที่สุดในกลุ่มวัสดุไร้สารตะกั่ว [10] นอกจากนี้โพแทสเซียมไนโอเบต (KNbO_3) ยังแสดงสมบัติทางแสงซึ่งสามารถนำไปประยุกต์ใช้เป็นตัวนำคลื่นแสง (optical waveguides) หรือวงจรทวิความถี่สองเท่า (frequency doublers) อีกด้วย [11] การเตรียมเซรามิกสในระบบไร้สารตะกั่วนี้มักประสบปัญหาเมื่อใช้วิธีปฏิกิริยาสถานะของแข็งแบบดั้งเดิม เซรามิกสมีความหนาแน่นต่ำและเกิดการสูญเสียสัดส่วนองค์ประกอบ วิธีการสังเคราะห์ทางเคมีจึงถูกเลือกให้เป็นวิธีทางเลือกในการสังเคราะห์ผงของวัสดุเพียโซอิเล็กทริกอย่างแพร่หลาย ในปี ค.ศ. 1998 [12] มีการสังเคราะห์โพแทสเซียมไนโอเบต (KNbO_3) จากวิธีไฮโดรเทอร์มอล โดยใช้โพแทสเซียมไฮดรอกไซด์ความเข้มข้น 0.02-8 โมลต่อลิตร ทำปฏิกิริยากับอนุภาคไนโอเบียมเพนตะออกไซด์ (Nb_2O_5) ที่อุณหภูมิ 200 องศาเซลเซียส เป็นเวลาต่างกัน พบว่าสามารถสังเคราะห์ KNbO_3 ได้เมื่อใช้สารละลายโพแทสเซียมไฮดรอกไซด์ที่ความเข้มข้นสูงเท่ากับ 8 โมลต่อลิตร ในปี ค.ศ. 2008 นักวิจัยชาวญี่ปุ่น [13] ได้ทำการสังเคราะห์โพแทสเซียมไนโอเบต (KNbO_3) โดยใช้ซีเทรทเป็นสารตั้งต้น โดยการเตรียมสารตั้งต้นสองส่วน ส่วนแรกเป็นการเตรียมแหล่งของโพแทสเซียม โดยใช้โพแทสเซียมไนเตรท (KNO_3) หรือโพแทสเซียมซีเทรท ($\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7 \cdot \text{H}_2\text{O}$) ซึ่งมีความสามารถในการละลายน้ำ ส่วนที่สองเป็นการเตรียมแหล่งไนโอเบต โดยการละลายไนโอเบียมเพนตะออกไซด์ (Nb_2O_5) โดยใช้กรดไฮโดรฟลูออริก (HF) และเติมสารเคมีอีกหลายตัว ดังกระบวนการแสดงในรูปที่ 1 ซึ่งจากการสังเคราะห์โดยวิธีทางเคมีส่วนใหญ่แล้ว อาศัยกระบวนการทางเคมีที่ซับซ้อนซึ่งไม่เหมาะสมในทางอุตสาหกรรม อีกทั้งสารเคมีที่ใช้ส่วนใหญ่มีความบริสุทธิ์สูงซึ่งมีราคาแพง



ภาพที่ 2.1 แสดงกระบวนการเตรียมโพแทสเซียมไนโอเบตจากซิเตรท [4]

วิธีการสังเคราะห์แบบเผาไหม้ (Combustion synthesis) ถูกพัฒนาขึ้นและใช้ในการสังเคราะห์และเตรียมเซรามิกส์ขั้นสูง ตัวเร่ง วัสดุประกอบ อัดลอย สารประกอบเชิงโลหะและวัสดุนาโนมาแล้วกว่า 500 ชนิด [14] ซึ่งวิธีนี้เป็นที่รู้จักกันในชื่อของระบบที่สามารถเกิดปฏิกิริยาอย่างต่อเนื่องได้เองที่อุณหภูมิสูง (Self-propagating high-temperature synthesis; SHS) โดยไม่อาศัยแหล่งพลังงานภายนอก ซึ่งวิธีการสังเคราะห์แบบเผาไหม้นี้อาศัยพื้นฐานของการเกิดปฏิกิริยารีดอกซ์ (Redox reaction) หรือปฏิกิริยาออกซิเดชัน-รีดักชัน (Oxidation-reduction reaction) ของสารตั้งต้น ที่เป็นปฏิกิริยาการคายความร้อนสูง (high exothermic reaction) และมีอัตราการเพิ่มขึ้นของอุณหภูมิที่รวดเร็ว เวลาที่ใช้ในการเกิดปฏิกิริยาสั้นมาก (ในหน่วยของวินาทีหรือนาที) สามารถเตรียมผงละเอียดของสารผลิตภัณฑ์ โดยไม่จำเป็นต้องผ่านกระบวนการบดย่อยลดขนาด หรือกระบวนการเผาแคลไซน์ดังเช่นในกระบวนการเตรียมแบบดั้งเดิม ทำให้วิธีนี้เป็นวิธีที่สามารถประหยัดค่าใช้จ่าย โดยสามารถสังเคราะห์ผงละเอียด ที่มีความเป็นเนื้อเดียวกันของสัดส่วนองค์ประกอบอนุภาคไม่จับตัวกัน สามารถเตรียมอนุภาคที่มีขนาดในระดับนาโนเมตรได้โดยใช้เวลานับวินาที ปฏิกิริยาการเผาไหม้จากสารละลาย (solution combustion; SC) นับว่าเป็นเทคนิคที่ได้มีการปรับปรุงขึ้นมาใหม่ กระบวนการสังเคราะห์จากสารละลายนี้ เริ่มจากสารละลายที่มีความเป็นเนื้อเดียวกัน ซึ่งประกอบด้วยตัวออกซิไดซ์ที่มักเป็นสารประกอบโลหะไนเตรท ซึ่งได้รับความนิยมเนื่องจากมีจุดหลอมเหลวต่ำและมีความสามารถในการละลายน้ำสูง ทำให้เกิดความเป็นเนื้อเดียวกันของสารละลาย อีกทั้งสารประกอบโลหะไนเตรทที่มีน้ำในโมเลกุลก็เป็นที่น่าสนใจ เนื่องจากโมเลกุลน้ำนั้นไม่มีผลต่อความแรงในการเกิดปฏิกิริยารีดอกซ์

ดอกซ์ [15] ส่วนสารเชื้อเพลิง (ยูเรีย ไกลซีน ไฮดราไซด์) มักเลือกใช้สารอินทรีย์ที่ประกอบด้วยไนโตรเจน เนื่องจากมีราคาถูก และสามารถนำมาใช้งานโดยไม่ต้องผ่านกระบวนการเตรียม ทั้งนี้สารเชื้อเพลิงที่เติมลงไปจะทำหน้าที่สองส่วน ส่วนที่หนึ่งเป็นแหล่งให้คาร์บอนและไฮโดรเจน เพื่อใช้ในการเกิดปฏิกิริยาเผาไหม้แล้วให้เกิดคาร์บอนมอนอกไซด์และน้ำออกมาเป็นผลิตภัณฑ์ ส่วนที่สองสารเชื้อเพลิงทำหน้าที่ก่อให้เกิดสารประกอบเชิงซ้อนกับไอออนของโลหะ เพื่อก่อให้เกิดความเป็นเนื้อเดียวกันของสารละลายมากขึ้น จากหน้าที่ของสารเชื้อเพลิงดังกล่าวนี้เอง ที่ทำให้วิธีนี้นอกจากจะสามารถสังเคราะห์วัสดุที่มีขนาดอนุภาคในระดับนาโนเมตรได้แล้ว ยังสามารถเตรียมวัสดุในสัดส่วนองค์ประกอบที่ต้องการและมีความเป็นเนื้อเดียวกันสูงได้อีกด้วย ตัวอย่างคือการสังเคราะห์ผงซีเรีย (CeO) [16] จากการสังเคราะห์แบบเผาไหม้จากสารละลายซีเรียมไนเตรทกับไกลซีน ซึ่งพบว่ามีขนาดอนุภาคระหว่าง 2.5 ถึง 12 นาโนเมตร และอีกตัวอย่างหนึ่งคือแบเรียมแมกนีเซียมไนโอเบต ($\text{BaMg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3}\text{O}_3$) [17] ซึ่งภายหลังจากการเผาเคลือบที่อุณหภูมิ 800 องศาเซลเซียส พบว่ามีขนาดอนุภาคเท่ากับ 40 นาโนเมตร



เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

บทที่ 3

วิธีดำเนินการวิจัย

บทนี้เป็นวิธีดำเนินการวิจัยของการสังเคราะห์ผงผลึกโพแทสเซียมไนโอเบตด้วยวิธีแบบเผาไหม้โดยใช้ไกลซีนเป็นสารเชื้อเพลิง การศึกษาพฤติกรรมทางความร้อนของสารตั้งต้นและสารเชื้อเพลิงโดยเทคนิคเทอร์โมกราวิเมตริกและดิฟเฟอเรนเชียลเทอร์มัลอะนาไลซิส (TG-DTA) กระบวนการตรวจสอบเอกลักษณ์เฉพาะของผงผลึกที่สังเคราะห์ได้โดยใช้เทคนิคการเลี้ยวของรังสีเอกซ์ (XRD) และศึกษาโครงสร้างจุลภาคด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด (SEM)

3.1 การสังเคราะห์ผงผลึก

การสังเคราะห์ผงผลึกโพแทสเซียมไนโอเบตด้วยวิธีแบบเผาไหม้ เริ่มจากการศึกษาค้นคว้ารวบรวมข้อมูลที่เกี่ยวข้องและจัดเตรียมสารเคมี แล้วทำการสังเคราะห์ผงผลึกโพแทสเซียมไนโอเบตโดยเปลี่ยนแปลงอัตราส่วนของสารเชื้อเพลิงในสัดส่วนต่างกัน โดยเริ่มจากการชั่งสารตั้งต้นในอัตราส่วนที่ต้องการ ตามสมการ (3.1)



จากนั้นละลายสารตั้งต้นด้วยน้ำปราศจากไอออน แล้วทำการปั่นคววนในบีกเกอร์โดยใช้แท่งแม่เหล็กเป็นเวลา 30 นาที จากนั้นเป็นการให้ความร้อนแก่ของผสมโดยใช้เตาแผ่นให้ความร้อนเป็นระยะเวลาหนึ่ง จนกระทั่งเกิดปฏิกิริยาเผาไหม้ สามารถสังเกตได้จากการเกิดแก๊สและเขม่าปริมาณมากอย่างรวดเร็ว จากนั้นจึงล้างตะกอนที่ได้จากปฏิกิริยาเผาไหม้ด้วยน้ำปราศจากไอออนและแยกผงผลึกออกโดยการกรองลดความดัน แล้วทำการอบผงผลึกที่ได้ที่อุณหภูมิประมาณ 80 องศาเซลเซียสเป็นเวลา 24 ชั่วโมง นำผงที่สังเคราะห์ได้ไปเผาแคลไซน์ในเตาไฟฟ้าที่อุณหภูมิ 300-900 องศาเซลเซียส โดยใช้อัตราการขึ้นลงอุณหภูมิเท่ากับ 10 องศาต่อ นาที แล้วนำผงที่สังเคราะห์ได้ไปตรวจสอบเอกลักษณ์เฉพาะต่อไป

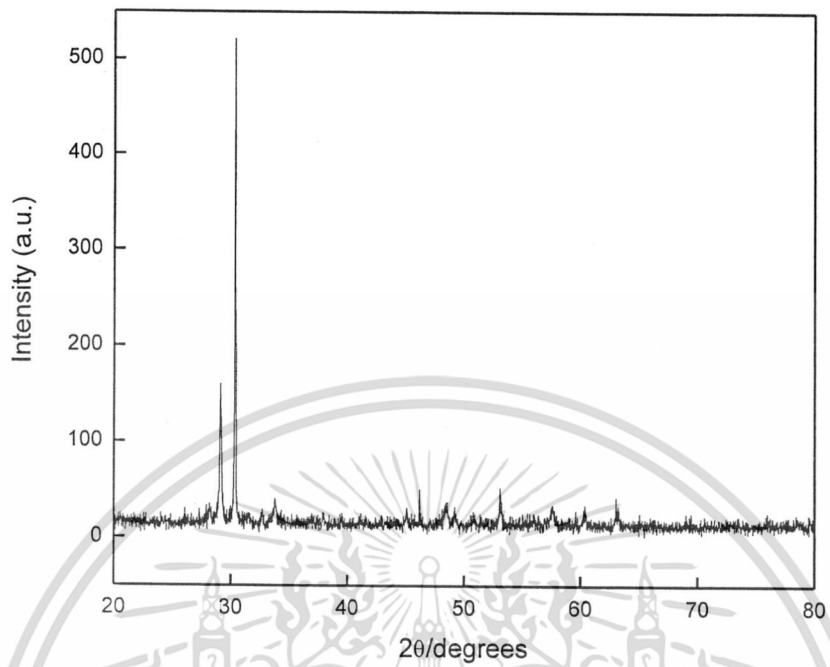
3.2 การตรวจสอบเอกลักษณ์เฉพาะของผงผลึก

3.2.1 เทคนิคการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ (X-ray diffraction technique, XRD)

เทคนิคการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ (X-ray diffraction technique, XRD) ถูกนำมาใช้ในการตรวจสอบหาชนิดและปริมาณเฟสที่เกิดขึ้น โดยอาศัยหลักการตกกระทบของรังสีเอกซ์บนผิววัสดุแล้วเกิดการกระเจิง (scattering) และเลี้ยวเบน (diffraction) โดยมุมที่เกิดการเลี้ยวเบนจะแตกต่างกันไปขึ้นอยู่กับโครงสร้างผลึกและระนาบ ($h k l$) ที่รังสีตกกระทบภายในวัสดุ ทำให้เกิดรูปแบบการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ที่แตกต่างกันเป็นลักษณะเฉพาะของสาร ดังนั้นเมื่อนำอุปกรณ์ตรวจวัด (detector) มารับรังสีเอกซ์ที่กระเจิงออกมาจากวัสดุในตำแหน่งต่างๆ ก็จะสามารถตรวจสอบชนิดของวัสดุต่างๆ ได้ โดยพิจารณาความสัมพันธ์ระหว่างค่ามุมของแบรกก์ (Bragg's angle) และความเข้มของพีก (intensity; I) ของรูปแบบการเลี้ยวเบนที่ปรากฏ (ภาพที่ 3.1) เมื่อนำรูปแบบการเลี้ยวเบนที่ตรวจสอบได้มาเปรียบเทียบกับฐานข้อมูลมาตรฐาน (JCPDS files) จะสามารถตรวจสอบชนิดของเฟสที่เกิดขึ้นได้ การตรวจสอบทำได้โดยนำผงผลึกโพแทสเซียมไนโอเบตบรรจุลงใน holder โดยให้ได้ระนาบไปกับผิวหน้า holder แล้วใส่ลงในเครื่อง X-ray diffractometer (ภาพที่ 3.2) แล้วจึงเดินเครื่องโดยใช้เป้าทองแดง ($\text{CuK}\alpha$) เป็นตัวกำเนิดรังสีเอกซ์ ค่าความยาวคลื่นประมาณ 1.54 \AA โดยตั้งค่าองศาการเคลื่อนที่ของตัวตรวจวัดที่ประมาณ 2 องศาต่อนาที จากมุม 20 เริ่มต้นที่ 20 องศาไปจนถึง 80 องศา ผลการวิเคราะห์จากการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ (XRD) จะแสดงในรูปแบบของกราฟความสัมพันธ์ระหว่างความเข้มของพีก (intensity; I) กับค่ามุม 2θ ดังแสดงในภาพที่ 3.1

3.2.2 การศึกษาโครงสร้างจุลภาคด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด (SEM)

ผงผลึกโพแทสเซียมไนโอเบตก่อนและหลังการเผาแคลไซน์ที่อุณหภูมิ 900 องศาเซลเซียส ถูกนำมาตรวจสอบโครงสร้างจุลภาคโดยใช้กล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด (SEM) เพื่อนำข้อมูลในเชิงลักษณะ รูปร่างและขนาดอนุภาคหรือของสิ่งแปลกปลอมที่ได้ มาอธิบายความสัมพันธ์ที่มีต่อเงื่อนไขต่างๆ ในกระบวนการสังเคราะห์และกระบวนการทางความร้อน โดยเริ่มจากนำผงผลึกใส่ลงในหลอดทดลองที่บรรจุด้วยเอทิลแอลกอฮอล์ และทำการกระจายผงผลึก โดยใช้เครื่องอัลตราโซนิคเป็นเวลานาน 15 – 35 นาที แล้วใช้หลอดหยดดูดของเหลวนำไปหยดบนเทปอะลูมินาที่ติดแท่นอลูมิเนียม (stub) แล้วเคลือบผิวหน้าชิ้นงานด้วยทองคำโดยใช้เทคนิค sputtering เป็นเวลานาน 1 นาที แล้วนำไปตรวจสอบด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด (SEM)



ภาพที่ 3.1 ตัวอย่างรูปแบบการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์



ภาพที่ 3.2 เครื่อง X-ray diffractometer รุ่น D 8 Advane

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

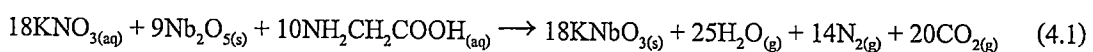
บทที่ 4

ผลการวิจัย

การสังเคราะห์ผงผลึกโพแทสเซียมไนโอเบต (KNbO_3) ด้วยวิธีแบบเผาไหม้ เริ่มจากสารตั้งต้นคือ โพแทสเซียมไนเตรท (KNO_3) และไนโอเบียมเพนตะออกไซด์ (Nb_2O_5) โดยใช้ไกลซีน ($\text{NH}_2\text{CH}_2\text{COOH}$) เป็นสารเชื้อเพลิง จากนั้นศึกษาพฤติกรรมทางความร้อนของของผสมระหว่างสารตั้งต้นและสารเชื้อเพลิง โดยเทคนิคเทอร์โมกราวิเมตริกและดิฟเฟอเรนเชียลเทอร์มอลอะนาไลซิส (TG-DTA) การตรวจสอบเอกลักษณ์เฉพาะด้วยเทคนิคการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ (XRD) และศึกษาโครงสร้างจุลภาคด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด (SEM)

4.1 การศึกษาพฤติกรรมทางความร้อนของสารตั้งต้นและสารเชื้อเพลิงโดยเทคนิคเทอร์โมกราวิเมตริกและดิฟเฟอเรนเชียลเทอร์มอลอะนาไลซิส (TG-DTA)

จากนั้นศึกษาพฤติกรรมทางความร้อนของของผสมระหว่างสารตั้งต้นและสารเชื้อเพลิง โดยเทคนิคเทอร์โมกราวิเมตริกและดิฟเฟอเรนเชียลอะนาไลซิส (TG-DTA) จากอุณหภูมิห้องถึง 1300 องศาเซลเซียส ดังแสดงผลในภาพที่ 4.1 จากกราฟความสัมพันธ์ระหว่างร้อยละโดยน้ำหนักและอุณหภูมิ พบการลดลงของน้ำหนักอย่างมีนัยสำคัญในช่วงอุณหภูมิ 200 องศาเซลเซียส ซึ่งสอดคล้องกับปฏิกิริยาการดูดความร้อนที่อุณหภูมิ 226 องศาเซลเซียส ของกราฟจากเทคนิคดิฟเฟอเรนเชียลเทอร์มอลอะนาไลซิส (DTA) แสดงถึงการดูดความร้อนและเกิดการสลายตัวเป็นแก๊สออกจากระบบ โดยอุณหภูมิดังกล่าว สามารถอนุมานได้ว่าเป็นอุณหภูมิเริ่มต้นของการเกิดปฏิกิริยาเผาไหม้ (initial temperature T_{in}) แสดงให้เห็นว่าสามารถใช้เตาเผาในการเป็นแหล่งให้ความร้อนและสามารถให้พลังงานที่เพียงพอต่อระบบ เพื่อให้เกิดปฏิกิริยาการเผาไหม้ได้ เมื่อพิจารณาการสูญเสียน้ำหนักทั้งหมด พบว่าปฏิกิริยาการสังเคราะห์ผงผลึกโพแทสเซียมไนโอเบต (KNbO_3) ด้วยวิธีแบบเผาไหม้เป็นปฏิกิริยาแบบหลายขั้นตอน (multi-stage reaction) เนื่องจากมีการสูญเสียน้ำหนักหลายขั้นตอนเนื่องจกกระทั่งอุณหภูมิเท่ากับ 700 องศาเซลเซียส ร้อยละการสูญเสียน้ำหนักทั้งหมดเท่ากับร้อยละ 34.99 ซึ่งสอดคล้องกับค่าการสูญเสียน้ำหนักทางทฤษฎีที่เท่ากับร้อยละ 34.71 โดยเป็นการสลายตัวแล้วปลดปล่อยโมเลกุลของ H_2O 25 โมล N_2 14 โมล และ CO_2 20 โมล ดังสมการเคมี (4.1) ซึ่งเป็นสมการเคมีที่ใช้สัดส่วนโดยโมลของสารเชื้อเพลิงเท่ากับ 0.56



เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

4.2 การตรวจสอบเอกลักษณ์เฉพาะด้วยเทคนิคการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ (XRD)

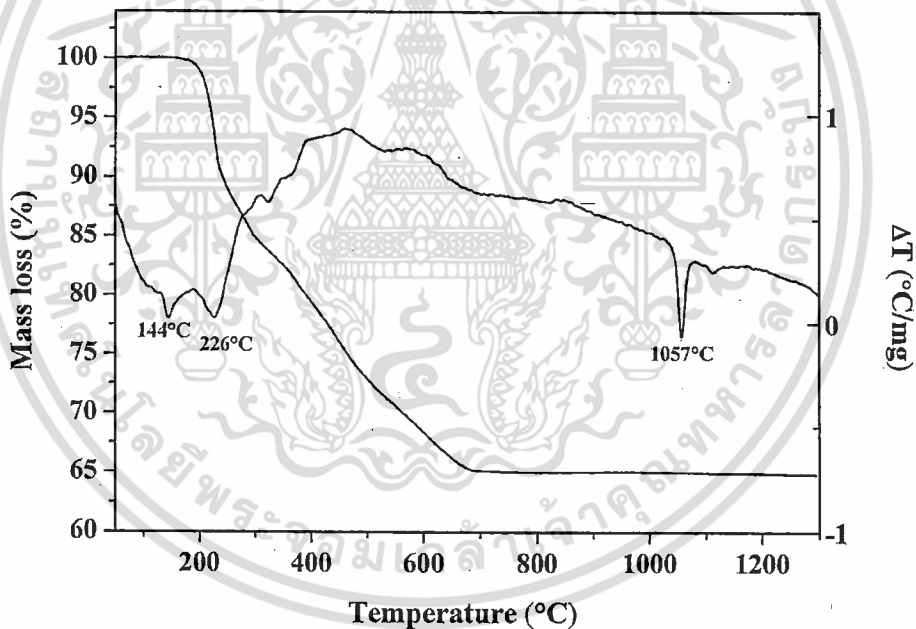
เมื่อสังเคราะห์ผงผลึกโพแทสเซียมไนโอเบต (KNbO_3) ด้วยวิธีแบบเผาไหม้โดยการเปลี่ยนแปลงปริมาณสารเชื้อเพลิง โดยใช้สัดส่วนสารเชื้อเพลิงต่อสารตั้งต้น ตั้งแต่ 0.5 ถึง 3.0 แล้วนำไปตรวจสอบการเกิดเฟสและโครงสร้างด้วยเทคนิคการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ (XRD) จากรูปแบบการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ดังแสดงในภาพที่ 4.2 พบว่าเมื่อใช้สารเชื้อเพลิงในปริมาณต่ำ คือสัดส่วนโดยโมลของสารเชื้อเพลิงต่อสารตั้งต้นเท่ากับ 0.5 และสัดส่วนที่พอดีเพื่อให้คายพลังงานมากที่สุดเท่ากับ 0.56 พบรูปแบบการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ที่สอดคล้องกับไนโอเบียมเพนตะออกไซด์ (Nb_2O_5 , JCPDS file no. 30-0873, ●) และโพแทสเซียมไนเตรท (KNO_3 , JCPDS file no. 88-1171, ○) ซึ่งเป็นสารตั้งต้น โดยไม่พบฟีกที่สอดคล้องกับเฟสเพอรอฟสไกต์โพแทสเซียมไนโอเบต (KNbO_3) ทั้งนี้ ผลการตรวจสอบส่วนนี้มีความสอดคล้องกับผลการสังเกตจากการทดลอง คือ ไม่เกิดปฏิกิริยาการเผาไหม้ระหว่างการสังเคราะห์ผงผลึก อย่างไรก็ตาม ได้มีการใช้สารเชื้อเพลิงในปริมาณมากเกินไป ในสัดส่วนโดยโมลของสารเชื้อเพลิงต่อสารตั้งต้นเท่ากับ 3.0 ก็ไม่พบรูปแบบการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ที่สอดคล้องกับเฟสเพอรอฟสไกต์เช่นเดียวกัน หากเมื่อใช้สารเชื้อเพลิงในสัดส่วนโดยโมลเท่ากับ 1.0 และ 2.0 นั้นพบรูปแบบการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ที่สอดคล้องกับโพแทสเซียมไนโอเบต (KNbO_3 , JCPDS file no. 32-0822, ◆) มีโครงสร้างผลึกแบบออร์โธโรมบิกและมีระบบผลึกเป็น $\text{Cm}2\text{m}$ (38) โดยแสดงเป็นเฟสรองอยู่ร่วมกับโพแทสเซียมไนโอเบต ($\text{K}_2\text{Nb}_2\text{O}_7$, JCPDS file no. 84-0812, □) ซึ่งเป็นเฟสหลัก โดยผงผลึกที่มีสัดส่วนของเฟสเพอรอฟสไกต์มากที่สุดเท่ากับร้อยละ 35.42 คือผงผลึกที่สังเคราะห์ได้จากการใช้สารเชื้อเพลิงในสัดส่วนโดยโมลของสารเชื้อเพลิงต่อสารตั้งต้นเท่ากับ 1.0

จากนั้นเป็นการศึกษาอิทธิพลของอุณหภูมิการเผาแคลไซน์ที่มีผลต่อการเกิดเฟสเพอรอฟสไกต์ จึงเลือกผงผลึกที่สังเคราะห์โดยใช้สารเชื้อเพลิงในสัดส่วนเท่ากับ 1.0 นำไปเผาแคลไซน์ที่อุณหภูมิต่างๆ เป็นเวลา 4 ชั่วโมง โดยใช้อัตราการขึ้น-ลงของอุณหภูมิเท่ากับ 20 องศาเซลเซียสต่อนาที เมื่อพิจารณารูปแบบการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ของผงผลึกหลังจากเผาแคลไซน์แล้ว (แสดงในภาพที่ 4.3) พบว่าเมื่ออุณหภูมิการเผาแคลไซน์เท่ากับ 300 และ 400 องศาเซลเซียส รูปแบบการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์แสดงเฟสของสารตั้งต้นไนโอเบียมเพนตะออกไซด์ (Nb_2O_5 , JCPDS file no. 30-0873, ●) และโพแทสเซียมไนเตรท (KNO_3 , JCPDS file no. 88-1171, ○) เป็นเฟสหลัก และมีเฟสเพอรอฟสไกต์เป็นเฟสรอง เช่นเดียวกับผงผลึกก่อนการเผาแคลไซน์ เมื่อเพิ่มอุณหภูมิการเผาแคลไซน์เท่ากับ 500 องศาเซลเซียส จึงพบรูปแบบการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ที่สอดคล้องกับโพแทสเซียมไนโอเบต (KNbO_3 , JCPDS file no. 32-0822, ◆) เป็นเฟสหลัก โดยพบเฟสรองคือโพแทสเซียมไนโอเบต ($\text{K}_2\text{Nb}_2\text{O}_7$, JCPDS file no. 84-0812, □) อย่างไรก็ตาม พบว่าเฟสรองดังกล่าวไม่สามารถกำจัดได้ แม้กระทั่งมีการใช้อุณหภูมิในการเผาแคลไซน์สูงถึง 900 องศาเซลเซียสแล้วก็ตาม ซึ่งปัญหาการเกิดเฟสแปลกปลอมนี้มีรายงานว่ามักพบได้ในการสังเคราะห์สารในระบบ $\text{K}_2\text{O}-\text{Nb}_2\text{O}_5$

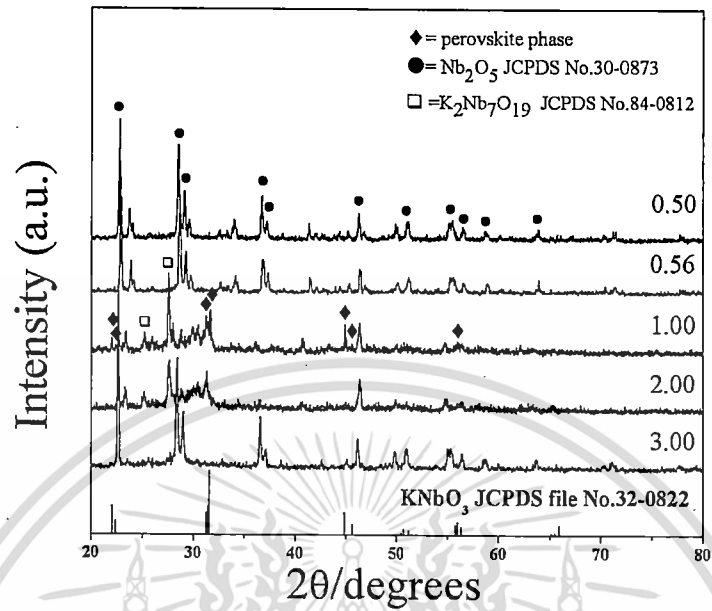
จากรูปแบบการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ สามารถคำนวณสัดส่วนของเฟสเพอโรฟสไกต์ (wt% perovskite) ได้จากความเข้มของพีคหลักซึ่งเป็นพีคที่มีความเข้มมากที่สุดของทุกเฟสที่ปรากฏอยู่ คือ โพแทสเซียมไนโอเบต (KNbO_3) โพแทสเซียมไนเตรท (KNbO_3) และ $\text{K}_2\text{Nb}_7\text{O}_{19}$ ดังสมการ (4.2)

$$\text{wt\% perovskite} = (I_{\text{perovskite}} / (I_{\text{perovskite}} + I_{\text{KNO}_3} + I_{\text{K}_2\text{Nb}_7\text{O}_{19}})) \times 100\% \quad (4.2)$$

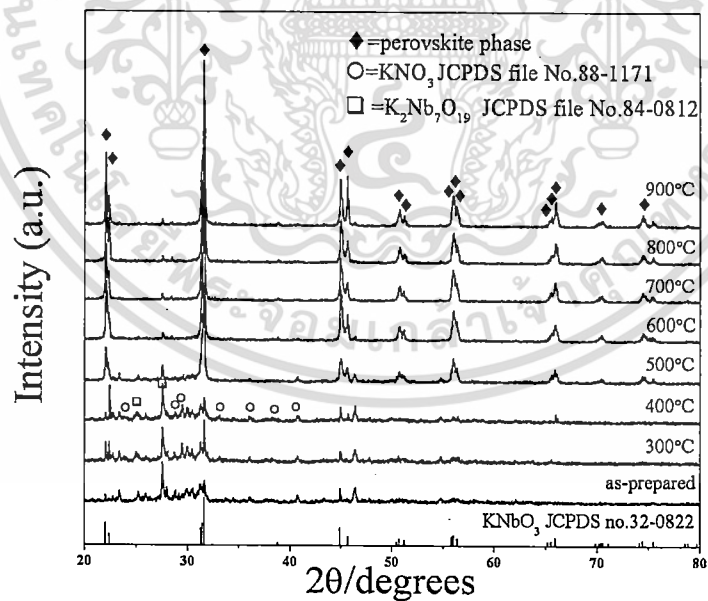
ค่าร้อยละของเฟสเพอโรฟสไกต์แสดงในตารางที่ 4.1 พบว่า เมื่อเพิ่มอุณหภูมิในการเผาแคลไซน์ ปริมาณเฟสเพอโรฟสไกต์มีแนวโน้มเพิ่มสูงขึ้นจากร้อยละ 35.42 เป็นร้อยละ 96.49



ภาพที่ 4.1 ผลการศึกษาพฤติกรรมทางความร้อนของสารตั้งต้นในการสังเคราะห์ผงผลึกโพแทสเซียมไนโอเบต (KNbO_3) ด้วยวิธีแบบเผาไหม้ โดยเทคนิคเทอร์โมกราวิเมตริกและดิฟเฟอเรนเชียลเทอร์มอลอะนาไลซิส (TG-DTA)



ภาพที่ 4.2 รูปแบบการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ (XRD) ของผงผลึกที่สังเคราะห์ด้วยวิธีแบบเผาไหม้ โดยเปลี่ยนแปลงสัดส่วนโดยโมลของสารเชื้อเพลิงต่อสารตั้งต้น



ภาพที่ 4.3 รูปแบบการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ (XRD) ของผงผลึกที่สังเคราะห์ โดยใช้สัดส่วนโดยโมลของสารเชื้อเพลิงต่อสารตั้งต้นเท่ากับ 1.0 ภายหลังจากการเผาแคลไซน์ที่อุณหภูมิต่างๆ

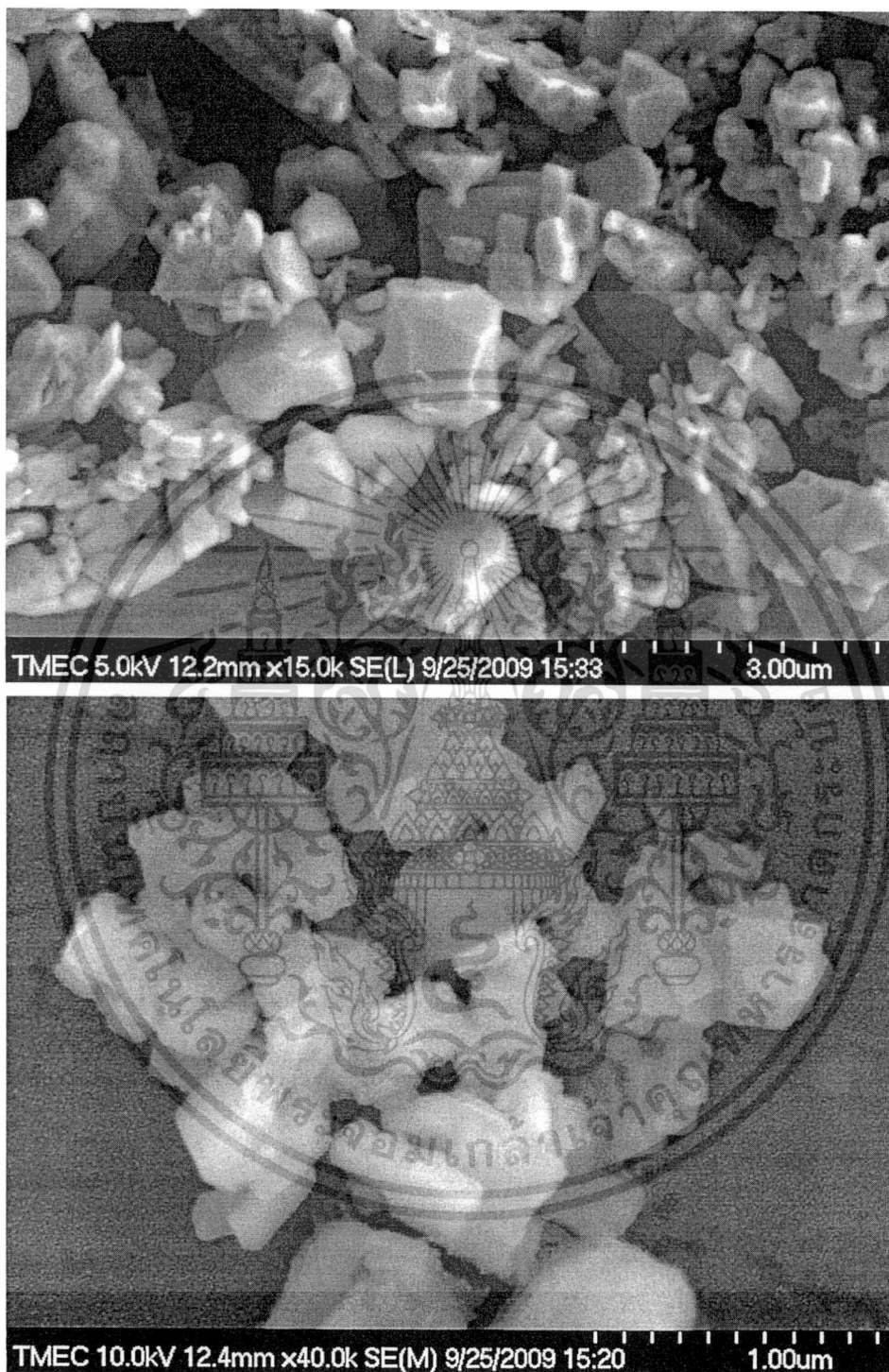
เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

ตาราง 4.1 แสดงร้อยละของเฟสเพอโรฟสไกต์ของผงผลึกโพแทสเซียมไนโอเบตก่อนและหลังการเผาแคลไซน์ที่อุณหภูมิต่างๆ

| %wt perovskite | Calcination temperature ($^{\circ}\text{C}$) | | | | | | | |
|-------------------|--|------------------------|------------------------|------------------------|------------------------|------------------------|------------------------|------------------------|
| | As-prepared | 300 $^{\circ}\text{C}$ | 400 $^{\circ}\text{C}$ | 500 $^{\circ}\text{C}$ | 600 $^{\circ}\text{C}$ | 700 $^{\circ}\text{C}$ | 800 $^{\circ}\text{C}$ | 900 $^{\circ}\text{C}$ |
| KNbO ₃ | 35.42 | 44.69 | 30.92 | 85.47 | 95.47 | 95.65 | 96.65 | 96.49 |

4.4 การศึกษาโครงสร้างจุลภาคและสัญญาณวิทยาของผงผลึกจากกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด (SEM)

โครงสร้างจุลภาคจากกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด (SEM) ของผงผลึกโพแทสเซียมไนโอเบตก่อนและหลังการเผาแคลไซน์ที่อุณหภูมิ 900 องศาเซลเซียส แสดงในภาพที่ 4.4 เมื่อพิจารณาผงผลึกก่อนการเผาแคลไซน์ที่สังเคราะห์โดยใช้สัดส่วนสารเชื้อเพลิงเท่ากับ 1.0 พบว่าอนุภาคมีลักษณะเป็นเหลี่ยมมุมคล้ายกล่องสี่เหลี่ยม แต่อย่างไรก็ตาม พบว่าเกิดความไม่เป็นเนื้อเดียวกันในผงผลึก โดยสามารถพบอนุภาค 2 กลุ่มคือ กลุ่มที่มีขนาดอนุภาคขนาดใหญ่กว่า 1 ไมโครเมตร และอนุภาคขนาดเล็ก 200-300 นาโนเมตร โดยภายหลังการเผาแคลไซน์ลักษณะของอนุภาคพบการเปลี่ยนแปลงอย่างมีนัยสำคัญ อนุภาคมีลักษณะเป็นเหลี่ยมมุมคล้ายกล่องสี่เหลี่ยม



ภาพที่ 4.4 โครงสร้างจุลภาคจากกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด (SEM) ของผงฟลักโปแทสเซียมไนโอเบตก่อนและหลังการเผาเคลือบที่อุณหภูมิ 900 องศาเซลเซียส

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้าไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

บทที่ 5

สรุปผลการวิจัยและข้อเสนอแนะ

1.5 สรุปผลการวิจัย

จากการศึกษาอิทธิพลของสัดส่วนโดยโมลของสารเชื้อเพลิงต่อตัวออกซิไดส์ที่มีผลต่อการเกิดเฟสเพอรอฟสไกต์ พบว่าสัดส่วนโดยโมลของสารเชื้อเพลิงต่อตัวออกซิไดส์มีผลต่อปฏิกิริยาการเผาไหม้และลักษณะเฉพาะของผงผลึก เมื่อใช้สารเชื้อเพลิงในปริมาณต่ำ คือสัดส่วนโดยโมลของสารเชื้อเพลิงต่อสารตั้งต้นเท่ากับ 0.5 และ 0.56 พบรูปแบบการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ที่สอดคล้องกับไนโอเบียมเพนตะออกไซด์ (Nb_2O_5 , JCPDS file no. 30-0873, ●) และโพแทสเซียมไนเตรท (KNO_3 , JCPDS file no. 88-1171, ○) ซึ่งเป็นสารตั้งต้น โดยไม่พบฟีกที่สอดคล้องกับเฟสเพอรอฟสไกต์โพแทสเซียมไนโอเบต (KNbO_3) เนื่องจากไม่เกิดปฏิกิริยาการเผาไหม้ระหว่างการสังเคราะห์ผงผลึก เมื่อใช้สารเชื้อเพลิงในปริมาณมากเกินไปเท่ากับ 3.0 ก็ไม่พบรูปแบบการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ที่สอดคล้องกับเฟสเพอรอฟสไกต์เช่นเดียวกัน หากเมื่อใช้สารเชื้อเพลิงในสัดส่วนโดยโมลเท่ากับ 1.0 และ 2.0 นั้นพบรูปแบบการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ที่สอดคล้องกับโพแทสเซียมไนโอเบต (KNbO_3 , JCPDS file no. 32-0822, ◆) มีโครงสร้างผลึกแบบอโรทอมบิกและมีระบบผลึกเป็น $\text{Cm}2\text{m}$ (38) โดยแสดงเป็นเฟสรองอยู่ร่วมกับโพแทสเซียมไนโอเบต ($\text{K}_2\text{Nb}_2\text{O}_7$, JCPDS file no. 84-0812, □) ซึ่งเป็นเฟสหลัก โดยผงผลึกที่มีสัดส่วนของเฟสเพอรอฟสไกต์มากที่สุดเท่ากับร้อยละ 35.42 คือผงผลึกที่สังเคราะห์ได้จากการใช้สารเชื้อเพลิงในสัดส่วนโดยโมลของสารเชื้อเพลิงต่อสารตั้งต้นเท่ากับ 1.0 จากนั้นเลือกผงผลึกที่มีร้อยละของเฟสเพอรอฟสไกต์สูงที่สุดซึ่งเท่ากับ 93 ไปเผาแคลไซน์เพื่อศึกษาอิทธิพลของอุณหภูมิต่อการเกิดเฟสเพอรอฟสไกต์ เมื่ออุณหภูมิการเผาแคลไซน์เท่ากับ 300 และ 400 องศาเซลเซียส รูปแบบการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์แสดงเฟสของสารตั้งต้นไนโอเบียมเพนตะออกไซด์ (Nb_2O_5 , JCPDS file no. 30-0873, ●) และโพแทสเซียมไนเตรท (KNO_3 , JCPDS file no. 88-1171, ○) เป็นเฟสหลัก และมีเฟสเพอรอฟสไกต์เป็นเฟสรอง เช่นเดียวกับผงผลึกก่อนการเผาแคลไซน์ เมื่อเพิ่มอุณหภูมิการเผาแคลไซน์เท่ากับ 500 องศาเซลเซียส จึงพบรูปแบบการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ที่สอดคล้องกับโพแทสเซียมไนโอเบต (KNbO_3 , JCPDS file no. 32-0822, ◆) เป็นเฟสหลัก โดยพบเฟสรองคือ โพแทสเซียมไนโอเบต ($\text{K}_2\text{Nb}_2\text{O}_7$, JCPDS file no. 84-0812, □) อย่างไรก็ตาม พบว่าเฟสรองดังกล่าวไม่สามารถกำจัดได้ แม้กระทั่งมีการใช้อุณหภูมิในการเผาแคลไซน์สูงถึง 900 องศาเซลเซียสแล้วก็ตาม ซึ่งปัญหาการเกิดเฟสแปลกปลอมนี้มีรายงานว่ามักพบได้ในการสังเคราะห์สารในระบบ $\text{K}_2\text{O}-\text{Nb}_2\text{O}_5$

บรรณานุกรม

- [1] M. Okayasu, S. Aoki and M. Mizuno, *Int. J. Fatigue*, 30(6) (2008) 1115.
- [2] DIRECTIVE 2002/96/EC OF THE EUROPEAN PARLIAMENT AND OF THE COUNCIL of 27 January 2003 on waste electrical and electronic equipment (WEEE), Official Journal of the European Union.
- [3] DIRECTIVE 2002/95/EC OF THE EUROPEAN PARLIAMENT AND OF THE COUNCIL of 27 January 2003 on the restriction of the use of certain hazardous substances in electrical and electronic equipment (RoHS), Official Journal of the European Union.
- [4] S. Jofre and T. Morioka, *J. Mater. Cycles Waste Manag.* 7 (2005) 24.
- [5] M. Ichiki, L. Zhang, M. Tanaka, R. Maeda, *J. Eur. Ceram. Soc.* 24 (2004) 1693.
- [6] K. Nakamura, Y. Kawamura, *Proc. IEEE Ultrason. Symp.* 2 (1999) 1013.
- [7] M.M. Amini, M. Mirzaee, *Ceram. Int.* 35 (2009) 2367.
- [8] Chang Y, Yang Z, Wei L, Liu B (2006) *Mater Sci Eng A* 437:301
- [9] K.C. Patil, S.T. Aruna, T. Mimani, *Curr. Opin. Solid State Mater. Sci.* 6 (2002) 507.
- [10] K. Nakamura, Y. Kawamura, *Proc. IEEE Ultrason. Symp.* 2 (1999) 1013.
- [11] M.K. Chun, L. Goldberg, J.F. Weller, *Appl. Phys. Lett.* 53 (1988) 1170.
- [12] C.H. Lu, S.Y. Lo, H.C. Lin, *Mater. Lett.* 34 (1998) 172.
- [13] K. Kakimoto, T. Ito, H. Ohsato, *Jap. J. Appl. Phys.* 47 (2008) 7669.
- [14] K.C. Patil, S.T. Aruna, T. Mimani, *Curr. Opin. Solid State Mater. Sci.* 6 (2002) 507.
- [15] D.A. Fumo, M.R. Morelli, A.M. Segadães, *Mater. Res. Bull.* 31 (1996) 1243.
- [16] R.D. Purohita, B.P. Sharma, K.T. Pillaib, A.K. Tyagi, *Mater. Res. Bull.* 36 (2001) 2711.
- [17] Z. Tian, L. Lin, F. Meng, W. Huang, *Mater. Sci. Eng., B* 158 (2009) 88.

ข้อมูลประวัติคณะผู้วิจัย

1. ชื่อ-นามสกุล (ภาษาไทย) นาย นราธิป วิทยากร
2. ชื่อ - นามสกุล (ภาษาอังกฤษ) Mr. Naratip Vittayakorn
3. เลขหมายบัตรประจำตัวประชาชน 3500100413242
4. ตำแหน่งปัจจุบัน ผู้ช่วยศาสตราจารย์
5. หน่วยงาน สาขาวิชาเคมี คณะวิทยาศาสตร์
สถาบันเทคโนโลยีพระจอมเกล้าเจ้าคุณทหารลาดกระบัง
เขต ลาดกระบัง กรุงเทพฯ 10520
โทรศัพท์ 082-9013663
โทรสาร 02-3264415
naratipcmu@yahoo.com, kvnarati@kmitl.ac.th
6. ประวัติการศึกษา

| | |
|-----------------------------|------------------|
| ปริญญาตรีสาขา วัสดุศาสตร์ | ปีที่จบ ค.ศ.1999 |
| สถาบันมหาวิทยาลัยเชียงใหม่ | ประเทศไทย |
| ปริญญาโทสาขา วัสดุศาสตร์ | ปีที่จบ ค.ศ.2001 |
| สถาบัน มหาวิทยาลัยเชียงใหม่ | ประเทศไทย |
| ปริญญาเอกสาขา วัสดุศาสตร์ | ปีที่จบ ค.ศ.2005 |
| สถาบัน มหาวิทยาลัยเชียงใหม่ | ประเทศไทย |
7. รางวัล
 1. นักวิจัยรุ่นใหม่ดีเด่น จาก สำนักงานกองทุนสนับสนุนการวิจัย
 2. นักวิทยาศาสตร์รุ่นใหม่ จาก มูลนิธิส่งเสริมวิทยาศาสตร์และเทคโนโลยีในพระบรมราชูปถัมภ์
8. ประสบการณ์ที่เกี่ยวข้องกับการบริหารงานวิจัยทั้งภายในและภายนอกประเทศ

ประสบการณ์ที่เกี่ยวข้องกับงานวิจัย

 1. ผู้ช่วยศาสตราจารย์ สาขา วัสดุศาสตร์ สถาบันเทคโนโลยีพระจอมเกล้าเจ้าคุณทหารลาดกระบัง
 2. นักวิจัย วิทยาลัยนาโนเทคโนโลยีพระจอมเกล้าลาดกระบัง

3. นักวิจัยรับเชิญ (Visiting scientist) มหาวิทยาลัย โอไอโวา และ มหาวิทยาลัย โอไอคอน ประเทศสหรัฐอเมริกา
4. ผู้ประเมินวารสารวิชาการระดับนานาชาติ เช่น Journal of Material Science, Solid State Science, Journal of European Ceramic Society, Phase Transition, Journal of Physica Scripta, Journal of Alloy and compound, Journal of American Ceramic Society, Ferroelectrics, Materials Science and Engineering B

9. ผลงานวิจัย

ผลงานวิจัยที่ยื่นขอจดทะเบียนสิทธิบัตร

1. เลขที่คำขอจดทะเบียน 1201003872 กรรมวิธีการประดิษฐ์คอปเปอร์ไทเทเนียมออกไซด์ ($\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$; CCTO) โดยใช้เปลือกไข่เป็นแหล่งแคลเซียมคาร์บอเนต, 31 กรกฎาคม 2555

ผลงานวิจัยที่ตีพิมพ์ในวารสารระดับนานาชาติ (มากกว่า 80 เรื่อง)

ผลงานวิจัยบางส่วน

1. N. Vittayakorn, G. Rujjanagul, X. Tan, M. A. Marquardt, and D. P. Cann, "The morphotropic phase boundary and dielectric properties of $x\text{Pb}(\text{Zr}_{1/2}\text{Ti}_{1/2})\text{O}_3 - (1-x)\text{Pb}(\text{Ni}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$ binary solid solution" *Journal of Applied Physics*, **96**(9):5103-5109 (2004) Impact Factor 2.255
2. X. Zhao, H. He, N. Vittayakorn, and X. Tan, "Influence of Cation Order on the Electric Field-Induced Phase Transition in $\text{Pb}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$ -Based Relaxor Ferroelectrics" *Journal of American ceramic society* **89**(1) (2006) 202-209 Impact Factor 2.167
3. Sukkha, U., Muanghlua, R., Niemcharoen, S., Boonchom, B., Vittayakorn, N. "Influence of $\text{Pb}(\text{In}_{1/2}\text{Nb}_{1/2})\text{O}_3$ on the Phase Transitions, Electrical, and Thermal Properties of a PbZrO_3 Ceramic" *Journal of The American Ceramic Society* **94**(10) pp.3397-3404 (2011) Impact factor = 2.167
4. Kolodiazny, T., Sakurai, H., Vittayakorn, N. "Spin-flop driven magneto-dielectric effect in $\text{Co}_4\text{Nb}_2\text{O}_9$ " *Applied Physics Letters* **99** (13), art. no. 132906, (2011) Impact factor = 3.82



ภาคผนวก

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

Combustion Synthesis of Lead-free Piezoelectric Alkali Metal Niobate Family

Nopsiri Chaiyo,¹ Rangson Muanghlua,² Yothin Wongprasert,² Panpailin Seeharaj³ and Naratip Vittayakorn^{1,3,*}

¹*Electroceramic Research Laboratory, College of Nanotechnology, King Mongkut's Institute of Technology Ladkrabang, Bangkok 10520, Thailand*

²*Department of Electronics Engineering, Faculty of Engineering, King Mongkut's Institute of Technology Ladkrabang, Bangkok 10520, Thailand*

³*Department of Chemistry, Faculty of Science, King Mongkut's Institute of Technology Ladkrabang, Bangkok 10520, Thailand*

Abstract

Nano-crystalline alkali metal niobate (ANbO_3 ; A = K and Na) powders were synthesized by the combustion of nitrate compounds and Nb_2O_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 the thermo gravimetric analysis (TGA), Fourier transform infrared (FT-IR) spectroscopy, X-ray diffraction (XRD) technique, and scanning electron microscopy (SEM). Different fuel-to-oxidizer ratios were found to be a key factor of the process. As-prepared and calcined powders provided the perovskite structure with a nano-scale of mean crystalline size.

*Corresponding author:

Naratip Vittayakorn, Department of Chemistry, Faculty of Science, King Mongkut's Institute of Technology Ladkrabang, Bangkok 10520, THAILAND

Fax No. 66-2-3264415; E-mail: naratipcmu@yahoo.com

1. Introduction

Combustion synthesis (CS) or self-propagating high temperature synthesis (SHS) has been reported as a simple, rapid, energetically economic and low-cost method for producing various industrially useful advanced materials [1]. This process is provided, based on the fundamentals of a highly exothermic redox chemical reaction, in which an oxidation and a reduction reaction take place simultaneously. This synthesis technique begins with a mixture of easily oxidized reactants (such as nitrates) and a suitable organic fuel (as a reducing agent). The mixture is then heated until ignition, when it produces a self-sustaining combustion reaction with long duration of temperature that is high enough for the synthesis to take place, even without an external heating source [2]. A large amount of gas released during chemical reaction results in ultrafine nano-sized powder with dry, fluffy, usually crystalline and unagglomerated features [3]. Thus, combustion synthesis is known 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 [4]. Metal nitrate was found to be the oxidizing salt preferred, due to its water solubility. Furthermore, it possesses a relatively low melting temperature and permits achievement of a homogeneous solution [1]. Combustion synthesis has been

utilized to produce numerous industrially useful refractory, magnetic, dielectric, semiconducting, insulator, catalyst, sensor, phosphor, etc. oxide materials and carbide, boride, silicide, nitride, etc. non-oxide materials [1]. When compared with conventional ceramic processing, the most obvious advantages of combustion synthesis are primarily: (1) high reaction temperature production that can volatilize low boiling point impurities and, therefore, result in higher purity products; (2) reaction that has a simple exothermic nature, and needs inexpensive processing facilities and equipment; (3) short exothermic reaction time that results in low operating and processing costs; (4) high thermal gradients and rapid cooling rates that can produce new non-equilibrium or metastable phases; (5) inorganic materials that can be synthesized and consolidated simultaneously into a final product by utilizing the chemical energy of the reactants; and (6) formation of nearly all sizes and shapes of the products [5]. These advantages have engrossed researchers enough to become more active in researching the combustion synthesis of new and improved materials, with specialized mechanical, electrical, optical and chemical properties.

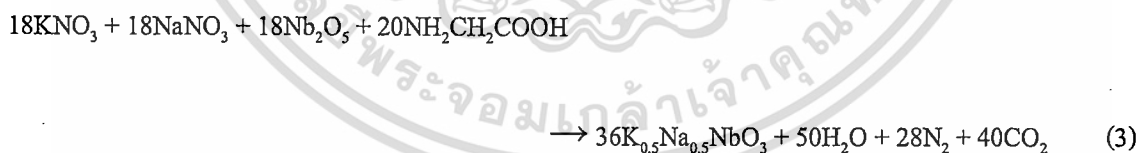
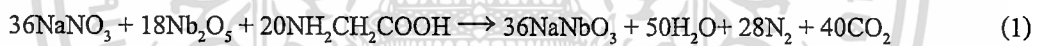
Solid state reaction is a traditional and conventional method used for synthesizing oxide ceramics [6], and has been used widely for mass production of several advanced industrial materials. It is probably one of the most fundamental and practical routine methods being used. The stoichiometric constituent of

oxides and carbonate starting materials are mixed and then calcined for an appropriate duration at a high temperature in air or oxygen. Intermediate grinding is required to obtain phase-pure and homogeneous products. This method is found to be relatively simple, but time-consuming and energy intensive. As the Directives on Waste from Electrical and Electronic Equipment (WEEE), Restriction of Hazardous Substances (RoHS) and End-of-Life Vehicles (ELV) have enforced EU legislation on disposal of waste products since 2004, 2006 and 2003, respectively, non-lead piezoelectric materials need to be considered for environmental protection [7-8]. One of the main obstacles for commercial development of non-lead piezoelectric materials seems to be difficulties in processing, especially densification. Therefore, development of alternative methods, which can produce powder with high sinterability and controlled stoichiometric composition, are necessary and challenging.

The combustion synthesis was found to be a superior alternative chemical process because of its characteristics, as explained above. This work synthesized perovskite alkali metal niobate ($ANbO_3$; A = K and Na) powders via the combustion synthesis technique for the first time. The chemical reaction, nucleation mechanisms and influence of fuel content to phase formation were studied.

2. Experimental Procedure

Exothermic redox reaction could be initiated only when oxidizer and fuel were mixed intimately in a fixed proportion. The elemental stoichiometric coefficient, Φ , could be calculated for releasing maximum energy by following the method of Jain *et al.* [9], which is based on thermochemical concepts used in propellant chemistry. The ratio between the total valencies of fuel (glycine; $\text{NH}_2\text{CH}_2\text{COOH}$) and that of the oxidizer (sodium nitrate and/or potassium nitrate) should be united. To satisfy the principle in the present system, the nitrate (oxidizing valency = 5⁻) to glycine (reducing valency = 9⁺) molar ratio was found to be 1:0.56. The comprehensive reaction that formed alkali niobate can be written as:



Various fuel-to-oxidizer ratios should be calculated for investigating and comparing the effect of fuel-rich/fuel-lean mixtures on the synthesis of alkali niobate powder. Different fuel-to-oxidizer molar ratios,

such as fuel-deficient (<0.56), equivalent stoichiometric (0.56) and fuel-rich (>0.56) condition, were applied.

For the combustion synthesis, AR grade sodium nitrate (NaNO_3 ; 99.5%), potassium nitrate (KNO_3 ; 99.5%) and niobium pentoxide (Nb_2O_5 ; 99.95%) were used as the starting materials, and glycine ($\text{NH}_2\text{CH}_2\text{COOH}$; 99.7%) was used as fuel. Without a purification step, the appropriate amount 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 inside a fume-cupboard under ventilation and then evaporated. Once the solution had thickened and begun to dry, the ignition took place when the temperature rapidly increased, resulting in self-sustaining combustion, with a large volume of rapidly evolving gas products, and formation of voluminous powder.

To investigate thermal behavior of the precursor, the mixture of starting material was determined using thermo gravimetric analysis (TGA, Perkin Elmer). The X-ray diffraction (XRD, Advance D8) technique was performed on the combustion synthesized and calcined powders, using Ni-filtered $\text{CuK}\alpha$ radiation for phase identification and mean crystalline size calculation. The volume fraction of the

perovskite phase formation was considered by approximate calculation of the main X-ray peak intensity ratio of alkali niobate and/or other secondary phases [10], according to the following equation; %

perovskite = $(I_{\text{perovskite}} / (I_{\text{perovskite}} + I_{\text{nd}})) \times 100$, where $I_{\text{perovskite}}$ and I_{nd} stand for intensities belonging to the

strongest reflection peak of perovskite and secondary phase, respectively. Based on the X-ray powder

diffraction data, Scherrer's formula [11] was used to calculate the crystallite sizes; $D = \frac{k\lambda}{\beta \cos \theta_B}$, where

D is the average crystallite size, k a constant equal to 0.94, λ the wavelength of X-ray radiation, β the full

width at half maximum (FWHM) and θ_B the diffraction angle. As-synthesized and final powder products

were characterized by using the Fourier transform infrared (FT-IR, Perkin-Elmer Spectrum GX spectrometer) technique and scanning electron microscopy (SEM, Hitachi S4700).

3. Results and Discussion

The TG/DTG plots of the stoichiometric precursor for NaNbO_3 , KNbO_3 and $\text{K}_{0.5}\text{Na}_{0.5}\text{NbO}_3$ powders are shown in Figure 1. The combination observed on the TGA and DTG curves appeared to show three-stages of weight loss from room temperature to 900°C . The first one is of relative importance, as it is assumed to be at an initial temperature (T_{in}) when the sample weight starts to change rapidly during the

chemical reaction [12]. A significant weight loss was observed as the temperature reached 200°C, demonstrating that the T_{in} was at around this heat. This result supported the concept of this study in that a hotplate can be applied as a heating source to initiate the combustion reaction at a temperature as low as that of the T_{in} . As the temperature increased, weight loss proceeded continuously until residual mass finally remained. It was indicated that this reaction belongs to a multi-stage reaction. The overall weight loss was found to be about 34.99%, 40.00% and 36.66%, which is close to the theoretical value of 34.71%, 36.87% and 35.75% for KNbO_3 , NaNbO_3 and $\text{K}_{0.5}\text{Na}_{0.5}\text{NbO}_3$, respectively. These overall weight losses correspond to the release of 50 mol H_2O , 28 mol N_2 and 40 mol CO_2 related to Eq. (1), (2) and (3), respectively.

To investigate the effect of fuel proportion and oxidizing agent on phase formation, the nitrate-to-glycine molar ratio of 1:0.56 (equivalent stoichiometric ratio) was used for the combustion synthesis. Figure 2 shows XRD patterns of the as-synthesized NaNbO_3 , KNbO_3 and $\text{K}_{0.5}\text{Na}_{0.5}\text{NbO}_3$ powders. Regarding $\text{K}_{0.5}\text{Na}_{0.5}\text{NbO}_3$, the presence of reflection peaks ascribed to the crystalline perovskite phase of the sample could be matched with orthorhombic potassium sodium niobate JCPDS file no. 74-2025. This illustrated that the perovskite phase of $\text{K}_{0.5}\text{Na}_{0.5}\text{NbO}_3$ was produced directly after the combustion process. The XRD patterns of KNbO_3 and NaNbO_3 could be correlated to the diffraction peaks of Nb_2O_5 (●)

(JCPDS file no. 30-0873) and NaNO_3 (■) (JCPDS file no. 85-0859) starting materials, with no evidence found of a perovskite phase. This was correlated with the experimental observation that auto-ignition did not occur in those conditions, although the equivalent stoichiometric ratio was calculated for maximum energy release. Oxygen deficiency then could be indicated in the system, and its environment might lead to combustion reaction and failure to follow the theory. Thereby, various fuel-to-oxidizer ratios were carried out for investigating and comparing the effect of fuel-rich/fuel-lean mixtures on phase formation. Figure 3 shows the XRD patterns of as-synthesized KNbO_3 ceramic powders obtained from various fuel-to-oxidant molar ratios. For the equivalent stoichiometric (0.56) and fuel-deficient (0.5) ratios, diffraction peaks of Nb_2O_5 (●) (JCPDS file no. 30-0873) starting materials were detected, with no evidence of perovskite phase. These results were correlated with the experimental observation of no ignition and combustion reaction in those compositions. Furthermore, despite ultra-high fuel content with the fuel-to-oxidant molar ratio of 3 being studied, no diffraction peak of perovskite phase was apparent. However, the diffraction pattern correlated to the orthorhombic KNbO_3 perovskite phase (◆) JCPDS file no. 32-0822, and the space group, $\text{Cm}2\text{m}$ (38), was found when using fuel-rich mixture with fuel-to-oxidant molar ratios of 1.0 and 2.0. These KNbO_3 minor peaks were found to accompany the major peak of $\text{K}_2\text{Nb}_7\text{O}_{19}$ (□) JCPDS file no. 84-

0812. Therefore, results from the fine nucleation condition of the monophasic KNbO_3 phase, found that the fuel-to-oxidizer molar ratio of 1.0 created the highest volume fraction of the perovskite phase formation (% perovskite), and was selected to investigate the effect of calcination temperature. The volume fraction of the perovskite phase powder formation, which resulted from the combustion method that used various fuel-to-oxidizer molar ratios, is shown in Table 1. Thus, the as-prepared powder was calcined for 4 h at different temperatures, with a heating/cooling rate of $20^\circ\text{C}/\text{min}$. The XRD patterns of those calcined KNbO_3 powders are illustrated in Figure 4. With regard to the powders calcined at relatively low temperatures of 300°C and 400°C , their diffraction patterns suggested apparent un-reacted raw materials accompanied by a minor perovskite phase, similar to those in as-prepared powder. As calcination temperatures increased to 500°C , diffraction peaks that could correspond to the orthorhombic potassium niobate perovskite phase (KNbO_3) JCPDS no.32-0822 (◆) were shown clearly with the minor peak of the $\text{K}_2\text{Nb}_7\text{O}_9$ secondary phase. The secondary phase was found to be a main problem, which was usually discovered in synthesizing KNbO_3 , as many kinds of potassium niobate compounds with various crystal structures could occur in the $\text{K}_2\text{O}-\text{Nb}_2\text{O}_5$ system, such as $\text{K}_4\text{Nb}_6\text{O}_{17}$ or $\text{K}_2\text{Nb}_7\text{O}_9$ [13]. Apart from KNbO_3 , the combustion synthesis method also was used systematically to synthesize NaNbO_3 . In the $\text{Na}_2\text{O}-\text{Nb}_2\text{O}_5$

system, as shown in Figure 2, the stoichiometric fuel-to-oxidize molar ratio of 0.56 was found to be unsuitable. No perovskite phase occurred when using the above fuel content. After trying various fuel contents, as-synthesized NaNbO_3 with a fuel-to-oxidize molar ratio of 1 was found to possess the highest value of 93% volume fraction of the perovskite phase, comprising a slight Nb_2O_5 (\bullet) (JCPDS file no. 30-0873) phase, as shown in Figure 5 (c). After calcination, intensity of the Nb_2O_5 phase was found to decrease with increasing calcination temperature (data not shown). The diffraction peak corresponding to the Nb_2O_5 disappeared after calcination for 4 h at 400°C , whereas the monophasic perovskite NaNbO_3 phase was obtained, as illustrated in Figure 5 (d). This NaNbO_3 phase (\blacktriangledown) was consistent with JCPDS file no. 82-0606, which corresponded to an orthorhombic structure with the space group, $P2_1ma$ (26). When comparing with a KNbO_3 preparation [XRD pattern shown in Fig. 5 (a) and (b)], the calcination temperature used to achieve the monophasic NaNbO_3 phase was lower because the perovskite phase of 35% found for as-synthesized KNbO_3 powder was lower than that of 93% for NaNbO_3 . Nevertheless, these results implied that the fuel content and calcination temperature play an important role in perovskite phase formation. The most suitable fuel-to-oxidize molar ratio should be used in order to produce a high perovskite phase form or monophasic phase power. In addition, corresponding average crystallite sizes, as

determined from the XRD pattern in accordance with Scherrer's equation, are shown in Table 2. As $K_{0.5}Na_{0.5}NbO_3$ powder increased in fuel content, the average crystalline size (D) was found to decrease with regularity from 29 ± 11 nm (ratio of 0.56) to 14 ± 3 nm (ratio of 1.0). As the fuel content increase exceeded that used, the values were stable and increased slightly when the fuel content reached the ratio of 1.8 (16 ± 6 nm). Likewise, the average crystalline size (D) of $NaNbO_3$ was found to decrease from 44.51 ± 11.99 nm (ratio of 0.7) to 23.79 ± 5.52 (ratio of 1.8), and then increase to 26.11 ± 13.69 nm (ratio of 2.0). The elevated fuel content was found to result in a smaller crystalline size (related to a small particle size) of powder, due to the larger amount of gas evolved. Nevertheless, higher fuel content that releases more energy can accelerate the crystallite growth and lead to formation of agglomerates. As a consequence of additional cost and more carbon residual, an extremely high fuel-to-oxidizer molar ratio (fuel-rich ratio) did not always provide the desired powder production.

Figure 6 shows the FT-IR spectroscopic studies of the as-synthesized and calcined alkali niobate powders. The IR band at $\sim 3,500$ cm^{-1} was assigned to O-H asymmetric stretching (ν_3), as observed in all samples. It also was related to the moisture content of the KBr pellet, as the scissor bending mode (ν_2) of HO-H at $1,600$ cm^{-1} . Regarding the precursor powders of $K_{0.5}Na_{0.5}NbO_3$ and $NaNbO_3$ without heat

treatment [Figure 6 (a) and (c)], the IR spectrum indicated characteristic band peaking at $\sim 1,612$, $\sim 1,385$ and $\sim 890 \text{ cm}^{-1}$, which corresponded to the anti-symmetric carboxyl group stretching vibration, anti-symmetry NO_3^{-1} stretching and bending vibration, respectively [14]. These spectrums also were found in as-prepared NaNbO_3 powder [Figure 6 (d)]. These results showed existence of the carboxyl and NO_3^{-1} group that belonged to the starting material in samples without apparent broad absorption bands at a low wave number of $\sim 673 \text{ cm}^{-1}$, which was believed to be the vibration (V3) mode of the Nb–O bond in the corner-shared NbO_6 octahedron [15]. However, this broad band of Nb–O bond was newly found in as-synthesized $\text{K}_{0.5}\text{Na}_{0.5}\text{NbO}_3$ powder and NaNbO_3 powder calcined for 4 h at 400°C [Figure 6 (b) and (e)], without observation of any starting material band. This result led to assumption that the perovskite niobate phase was synthesized, which correlated to XRD analysis, and indicated success in synthesizing monophasic perovskite $\text{K}_{0.5}\text{Na}_{0.5}\text{NbO}_3$ and NaNbO_3 after the combustion process and calcination for 4 h at a temperature as low as 400°C , respectively.

SEM images of the as-prepared powders, KNbO_3 (a), $\text{K}_{0.5}\text{Na}_{0.5}\text{NbO}_3$ (b), NaNbO_3 (c) and NaNbO_3 calcined at 400°C (d), are presented in Figure 7. No evidence of a different phase was found in those results. The as-prepared KNbO_3 SEM image [Figure 7 (a)] reveals rectangular particles with an average

particle size of 230 ± 54 nm. The as-prepared powders, $K_{0.5}Na_{0.5}NbO_3$ and $NaNbO_3$ [Figure 7 (b) and (c)], are composed of aggregated polyhedral in nanoparticle shape, due to their extremely small dimensions and high surface energy of the powders obtained [16]. The average particle sizes, which can be estimated from micrographs, were found to be in the range of 229 ± 52 nm and 137 ± 52 nm for as-prepared $K_{0.5}Na_{0.5}NbO_3$ and $NaNbO_3$, respectively. However, the particle growth of calcined powder appeared to be seen in the calcined powder of $NaNbO_3$, with a relatively higher average particle size of 226 ± 46 nm. It can be said that the firing process tends to produce agglomerated particles and grain growth.

4. Conclusion

The combustion synthesis was used successfully for synthesizing alkali metal niobate ($ANbO_3$; A = K and Na) powders. Crystalline $K_{0.5}Na_{0.5}NbO_3$ powder was synthesized directly after the combustion process. Monophasic perovskite $NaNbO_3$ and $KNbO_3$ powders were obtained following an additional calcination step. The fuel-to-oxidizer ratio was found to be the key factor for perovskite phase formation and characteristics of the powder obtained. This combustion synthesis method was studied as an alternative way to produce nano-crystalline powder alkali metal niobates ($ANbO_3$; A = K and Na), with the desired chemical composition, and reduced time and cost.

Acknowledgements

This work was supported by the Thailand Research Fund (TRF) through The Royal Golden Jubilee

Ph.D. Program (RGJ), KMITL research Fund, and the National Nanotechnology Center (NANOTEC)

NSTDA, Ministry of Science and Technology, Thailand, through its program of Center of Excellence

Network.



เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

References

1. Patil KC, Aruna ST, Ekambaram S: Combustion synthesis. *Curr Opin Solid State Mater Sci.* 1997;2:158-165.
2. Bansal NP, Zhong Z: 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 Sources.* 2006;158:148–153.
3. Xiao SH, Jiang WF, Li LY: Low-temperature auto-combustion synthesis and magnetic properties of cobalt ferrite nanopowder. *Mater Chem Phys.* 2007;106:82-87.
4. Patil KC, Aruna ST, Mimani T: Combustion synthesis: an update. *Curr Opin Solid State Mater Sci.* 2002;6:507-512.
5. Moore JJ, Feng HJ: Combustion synthesis of advanced materials: part I. reaction parameters. *Progress in Matter Sci.* 1995;39:243-273.
6. Ringgard E, Wurlitzer T: Lead-free piezoelectric based on alkali niobates. *J Eur Ceram Soc.* 2005;25:2701-2706.

7. DIRECTIVE 2002/96/EC OF THE EUROPEAN PARLIAMENT AND OF THE COUNCIL of 27 January 2003 on waste electrical and electronic equipment (WEEE), Official Journal of the European Union.
8. DIRECTIVE 2002/95/EC OF THE EUROPEAN PARLIAMENT AND OF THE COUNCIL of 27 January 2003 on the restriction of the use of certain hazardous substances in electrical and electronic equipment, Official Journal of the European Union.
9. Jain SR, Adiga KC, Verneker VRP: A New Approach to Thermochemical Calculations of Condensed Fuel-Oxidizer Mixtures. *Combust Flame*. 1981;40:71-79.
10. Feng G, Rongzi H, Jiaji L, Zhen L, Lihong C, Changsheng T: Phase formation and characterization of high temperature $x\text{BiYbO}_3-(1-x)\text{PbTiO}_3$ piezoelectric ceramics. *J Eur Ceram Soc*. 2009;29:1687-1693.
11. Klug HP, Alexander LE, X-ray Diffraction Procedure of Polycrystalline and Amorphous Materials, John Wiley & Sons, New York, 1974.
12. Chick LA, Pederson LR, Maupin GD, Bates JL, Thomas LE, Exarthos GJ: Glycine-nitrate combustion synthesis of oxide ceramic powders. *Mater Lett*. 1990;10:6-12.

13. Saito Y, Takao H: Synthesis of polycrystalline plate like KNbO_3 particles by the topochemical micro-crystal conversion method and fabrication of grain-oriented $(\text{K}_{0.5}\text{Na}_{0.5})\text{NbO}_3$ ceramics. *J Eur Ceram Soc.* 2007;27:4085–4092.
14. Xiao SH, Jiang WF, Li LY: Low-temperature auto-combustion synthesis and magnetic properties of cobalt ferrite nanopowder. *Mater Chem Phys.* 2007;106:82-87.
15. Weifan C, Fengsheng L, Leili L, Yang L: One-Step Synthesis of Nanocrystalline Perovskite LaMnO_3 Powders via Microwave-Induced Solution Combustion Route. *J Rare Earths.* 2006;24:782-787.

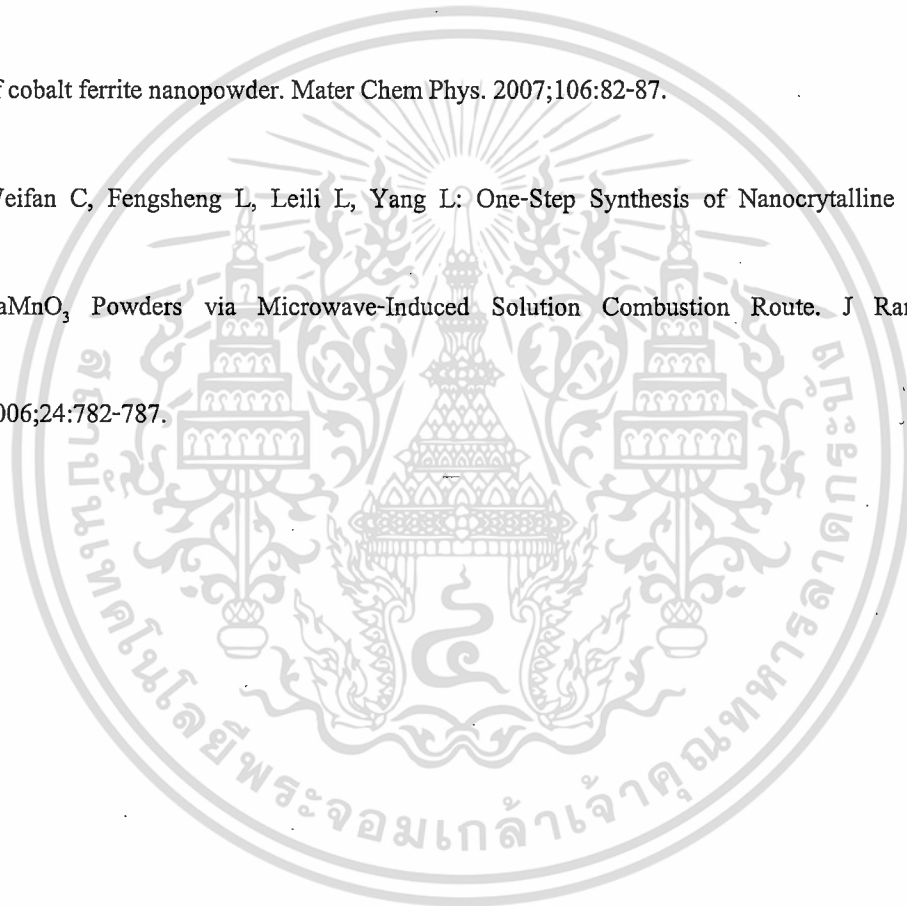


Figure legends

Fig. 1 The TG/DTG plots of the stoichiometric precursor for NaNbO_3 , KNbO_3 and $\text{K}_{0.5}\text{Na}_{0.5}\text{NbO}_3$ powders.

Fig. 2 XRD patterns of the as-synthesized NaNbO_3 , KNbO_3 and $\text{K}_{0.5}\text{Na}_{0.5}\text{NbO}_3$ powders.

Fig. 3 XRD patterns of as-synthesized KNbO_3 ceramic powders obtained from various fuel-to-oxidant molar ratios.

Fig. 4 XRD patterns of KNbO_3 powders calcined at different temperatures for 4h with a heating/cooling rate of $20^\circ\text{C}/\text{min}$.

Fig. 5 XRD patterns of the as-prepared powders, KNbO_3 (a), KNbO_3 calcined at 900°C (b), as-prepared NaNbO_3 (c) and NaNbO_3 calcined for 4 h at 400°C .

Fig. 6 FT-IR spectroscopic studies of the precursor of the powders, $\text{K}_{0.5}\text{Na}_{0.5}\text{NbO}_3$ (a), as-synthesized $\text{K}_{0.5}\text{Na}_{0.5}\text{NbO}_3$ using a ratio of 0.56 (b), NaNbO_3 (c), as-synthesized NaNbO_3 using a ratio of 1.0 (d) and NaNbO_3 calcined at 400°C (e).

Fig. 7 SEM images showing as-synthesized powders of KNbO_3 using a ratio of 1.0 (a), as-synthesized $\text{K}_{0.5}\text{Na}_{0.5}\text{NbO}_3$ using a ratio of 0.56 (b), as-synthesized NaNbO_3 using a ratio of 1.0 (c) and NaNbO_3 calcined at 400°C (d).

Table headings

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

Table 1 Volume fractions of the perovskite phase formation of KNbO_3 , NaNbO_3 and $\text{K}_{0.5}\text{Na}_{0.5}\text{NbO}_3$ powders obtained from various fuel-to-oxidant molar ratios

Table 2 Average crystalline sizes of KNbO_3 , NaNbO_3 and $\text{K}_{0.5}\text{Na}_{0.5}\text{NbO}_3$ powders obtained from various fuel-to-oxidant molar ratios



เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

Table 1

| %wtperovskite | Fuel-to-oxidant molar ratios | | | | | | | | |
|---------------------------------------|---|-----------------|-----------------|-----------------|-----------------|-----------------|-----------------|-----------------|-------|
| | 0.56 | 0.6 | 0.8 | 1.0 | 1.2 | 1.4 | 1.6 | 1.8 | |
| As-prepared $K_{0.5}Na_{0.5}NbO_3$ | 100.00 | 100.00 | 100.00 | 100.00 | 83.04 | 74.13 | 75.22 | 76.83 | |
| As-prepared $NaNbO_3$ | Calcination temperature ($^{\circ}C$) | | | | | | | | |
| | As-prepared | 300 $^{\circ}C$ | 400 $^{\circ}C$ | 500 $^{\circ}C$ | 600 $^{\circ}C$ | 700 $^{\circ}C$ | 800 $^{\circ}C$ | 900 $^{\circ}C$ | |
| $KNbO_3$ | 92.87 | 92.48 | 92.53 | 92.91 | 91.33 | 89.49 | 88.89 | 91.35 | 62.77 |
| | 35.42 | 44.69 | 30.92 | 85.47 | 95.47 | 95.65 | 96.65 | 96.49 | |

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

Table 2

| <i>D</i> | Fuel-to-oxidant molar ratios | | | | | | | | |
|---|------------------------------|---------|--------|---------|----------|--------|--------|--------|--------|
| | 0.7 | 0.8 | 0.9 | 1.0 | 1.2 | 1.4 | 1.6 | 1.8 | 2.0 |
| As- | 44.51±1 | 42.59± | 37.31± | 29.09± | 27.45± | 26.29± | 24.40± | 23.79± | 26.12± |
| prepared | 1.99 | 11.54 | 8.54 | 5.29 | 5.86 | 5.97 | 4.92 | 5.52 | 13.69 |
| NaNbO ₃ | | | | | | | | | |
| | Calcination temperature (°C) | | | | | | | | |
| | 200°C | 300°C | 400°C | 500°C | 600°C | 700°C | 800°C | 900°C | |
| CalcinedN | 29.95±4 | 31.51± | 27.84± | 30.82± | 38.84± | 60.72± | 70.87± | 85.27± | |
| aNbO ₃ | .51 | 4.02 | 7.12 | 5.43 | 8.09 | 8.09 | 9.22 | 15.65 | |
| | | 0.56 | 0.6 | -0.8 | 1.0 | -1.2 | 1.4 | 1.6 | 1.8 |
| As-prepared | | 28.83±1 | 25.99 | 21.40±6 | 13.99±2. | 13.10± | 13.39± | 13.75± | 15.88± |
| K _{0.5} Na _{0.5} NbO ₃ | | 0.58 | ±11.5 | .56 | .72 | 4.43 | 4.68 | 4.67 | 6.48 |

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

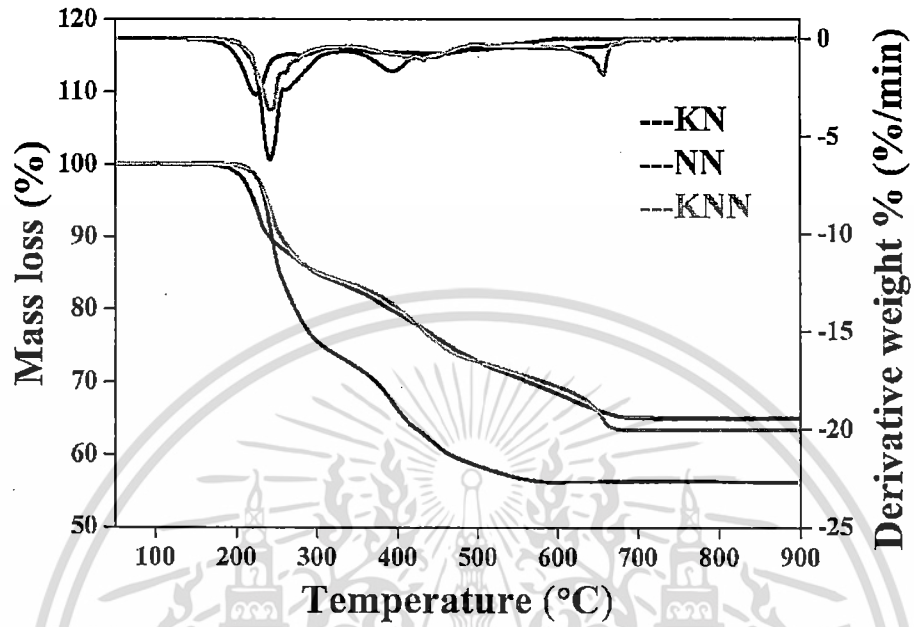


Fig. 1 The TG/DTG plots of the stoichiometric precursor for NaNbO_3 , KNbO_3 and $\text{K}_{0.5}\text{Na}_{0.5}\text{NbO}_3$ powders.

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

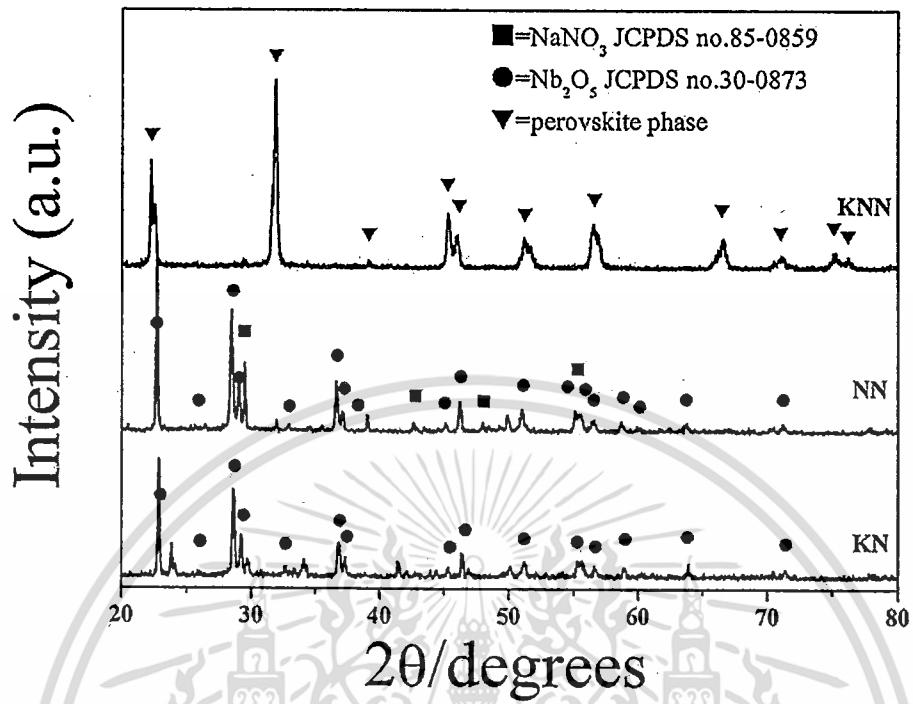


Fig. 2 XRD patterns of the as-synthesized NaNbO_3 , KNbO_3 and $\text{K}_{0.5}\text{Na}_{0.5}\text{NbO}_3$ powders.

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

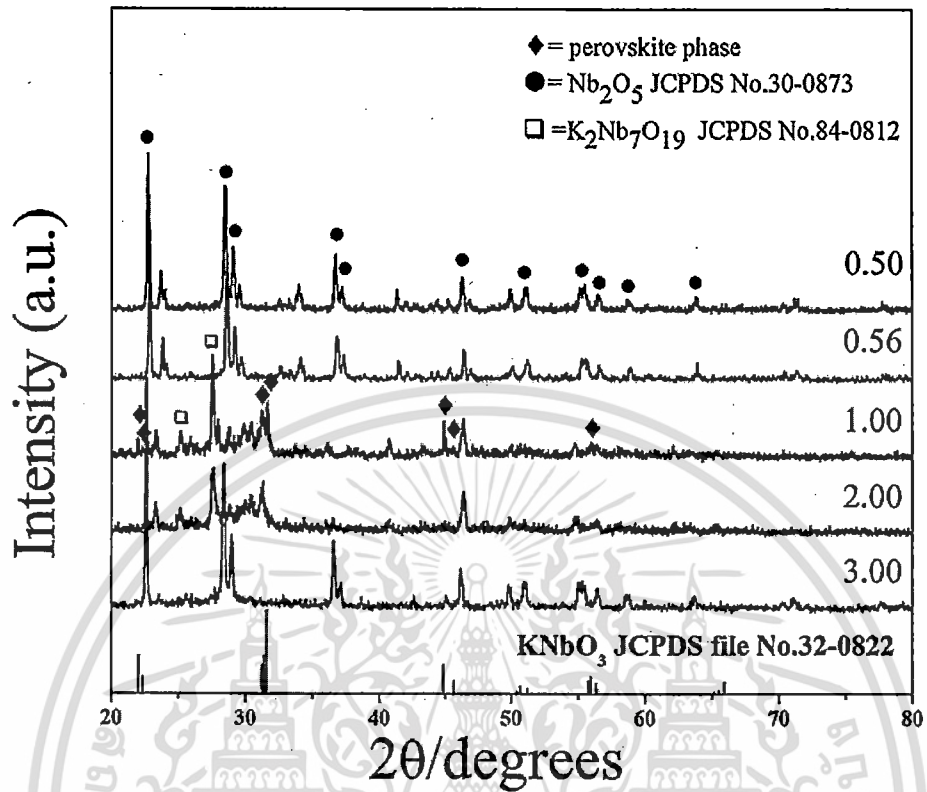


Fig. 3 XRD patterns of as-synthesized KNbO₃ ceramic powders obtained from various fuel-to-oxidant molar ratios.

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
 ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

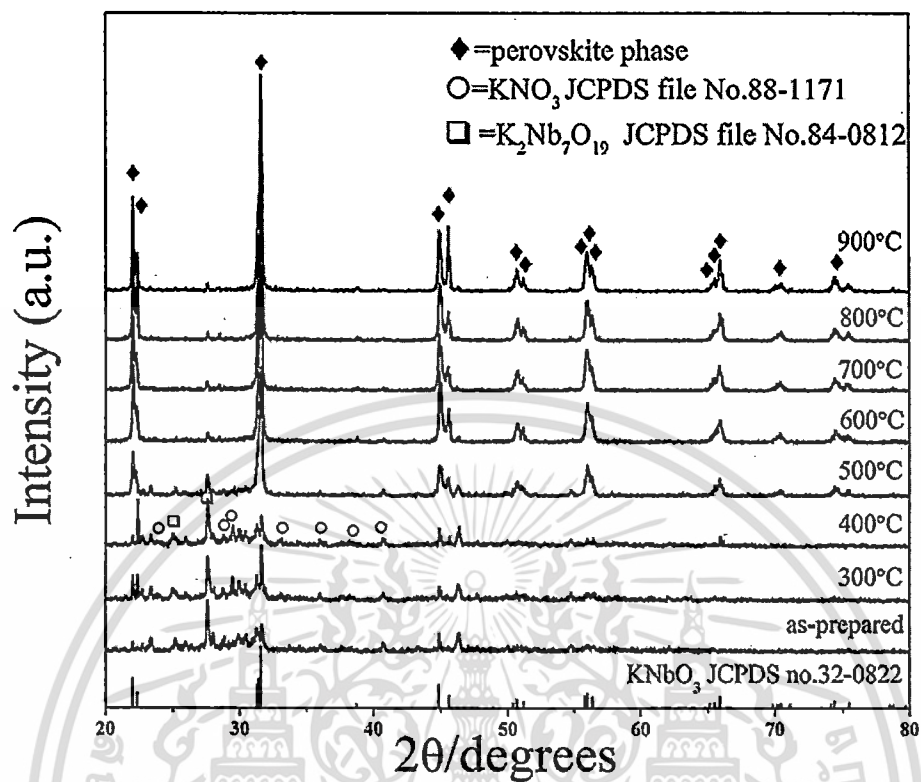


Fig. 4 XRD patterns of KNbO_3 powders calcined at different temperatures for 4h with a heating/cooling rate of $20^\circ\text{C}/\text{min}$.

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

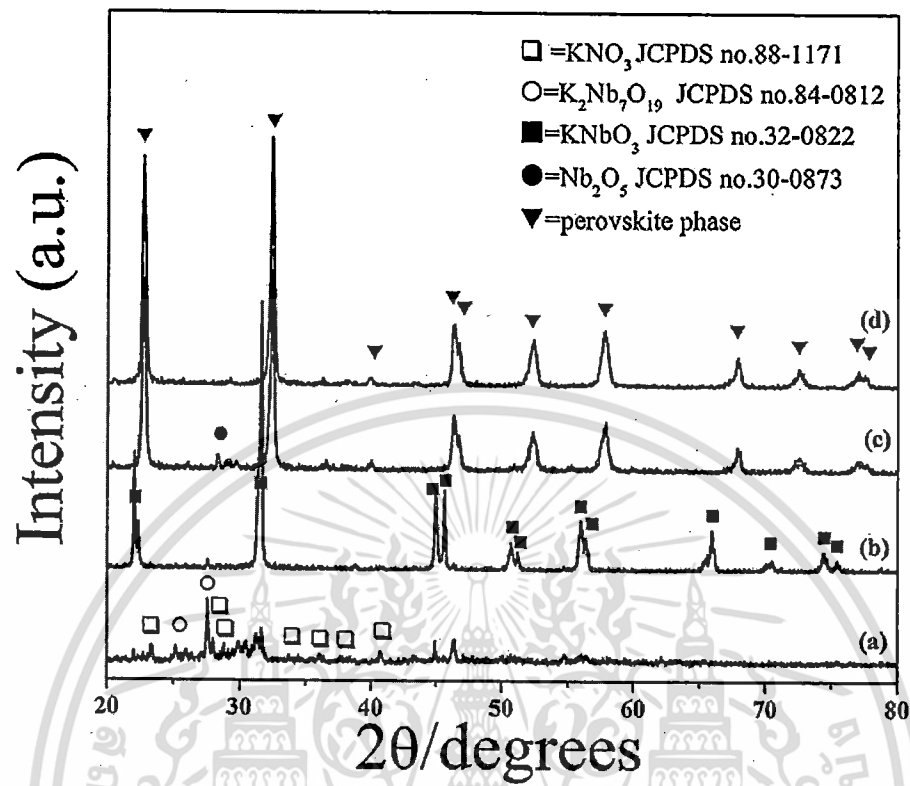


Fig. 5 XRD patterns of the as-prepared powders, KNbO_3 (a), KNbO_3 calcined at 900°C (b), as-prepared NaNbO_3 (c) and NaNbO_3 calcined for 4 h at 400°C .

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

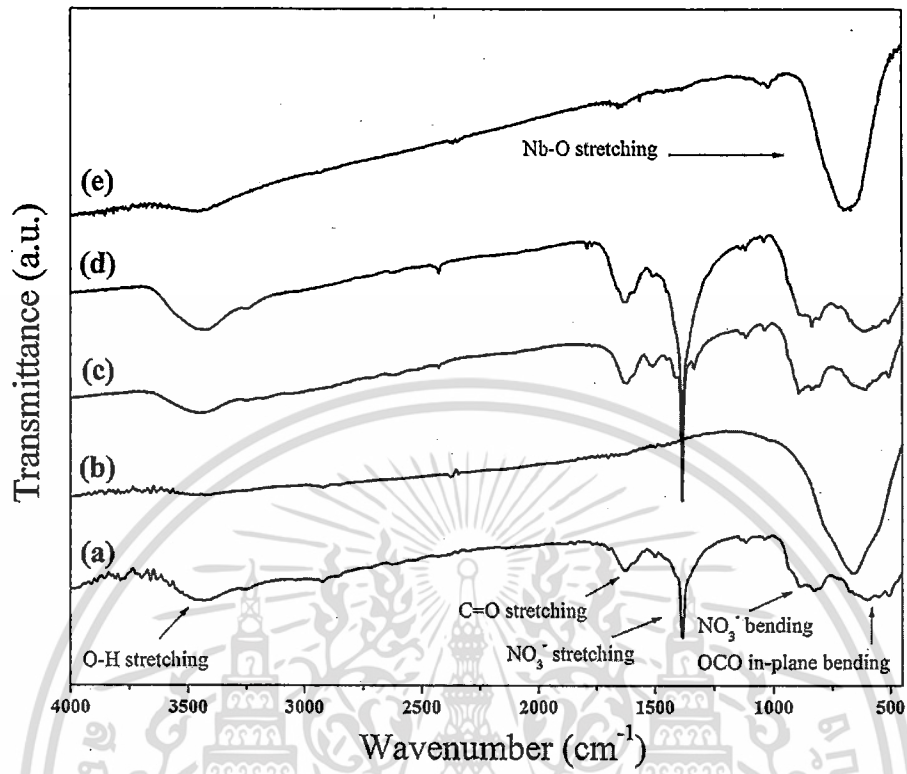


Fig. 6 FT-IR spectroscopic studies of the precursor of the powders, $K_{0.5}Na_{0.5}NbO_3$ (a), as-synthesized $K_{0.5}Na_{0.5}NbO_3$ using a ratio of 0.56 (b), $NaNbO_3$ (c), as-synthesized $NaNbO_3$ using a ratio of 1.0 (d) and $NaNbO_3$ calcined at 400°C (e).

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

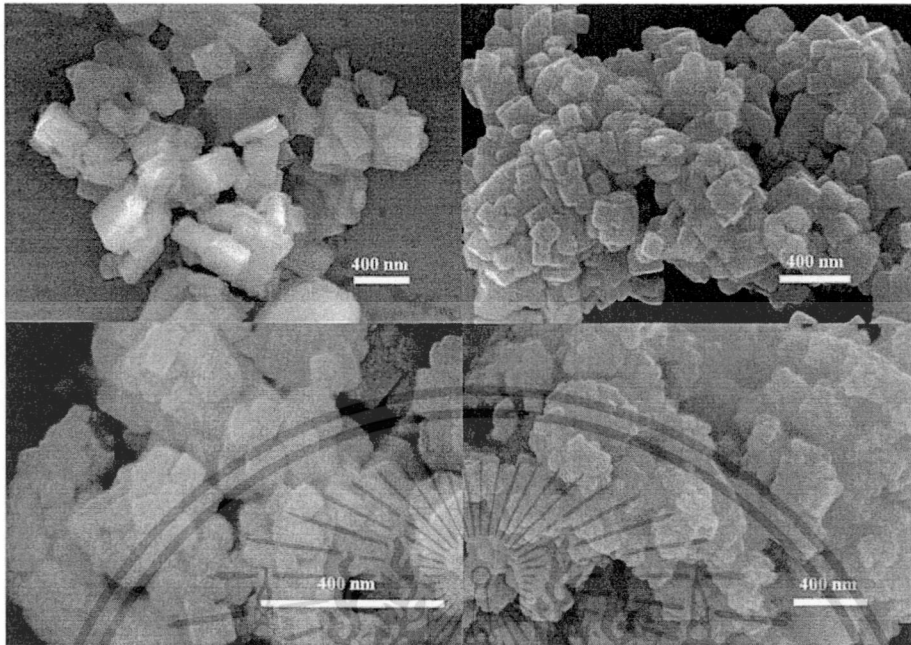


Fig. 7 SEM images showing as-synthesized powders of KNbO_3 using a ratio of 1.0 (a), as-synthesized $\text{K}_{0.5}\text{Na}_{0.5}\text{NbO}_3$ using a ratio of 0.56 (b), as-synthesized NaNbO_3 using a ratio of 1.0 (c) and NaNbO_3 calcined at 400°C (d).

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้