



รายงานการวิจัยฉบับสมบูรณ์

การสังเคราะห์ผงผลึกไร้สารตะกั่วโซเดียมไนโอเบต ( $\text{NaNbO}_3$ ) โดยวิธีแบบเผา

ใหม่

Synthesis of lead-free sodium niobate ( $\text{NaNbO}_3$ ) powder via  
the combustion synthesis

ผศ.ดร. นราธิป วิทยากร

รศช  
ท 233๓  
๒๕๕๖

b.....12๗09360  
i.....

เลขหมู่  
เลขทะเบียน 138145  
ปี 18 ก.ย. 2558

ได้รับทุนสนับสนุนงานวิจัยจากเงินรายได้คณะวิทยาศาสตร์ ประจำปีงบประมาณ 2556  
สถาบันเทคโนโลยีพระจอมเกล้าเจ้าคุณทหารลาดกระบัง

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า  
ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

ชื่อโครงการ การสังเคราะห์ผงผลึกไร้สารตะกั่วโซเดียมไนโอเบต ( $\text{NaNbO}_3$ ) โดยวิธีแบบเผาไหม้

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

ผงผลึกเพียโซอิเล็กทริกไร้สารตะกั่วที่มีโครงสร้างแบบเพอโรฟสไกต์โซเดียมไนโอเบต ( $\text{NaNbO}_3$ ) ถูกสังเคราะห์จากวิธีแบบเผาไหม้ ได้โดยใช้โซเดียมไนเตรท ( $\text{NaNO}_3$ ) และไนโอเบียมเพนตะออกไซด์ ( $\text{Nb}_2\text{O}_5$ ) เป็นสารตั้งต้นและใช้ไกลซีน ( $\text{NH}_2\text{CH}_2\text{COOH}$ ) เป็นสารเชื้อเพลิง การศึกษาพฤติกรรมทางความร้อนของสารตั้งต้น โดยใช้เทคนิคเทอร์โมกราวิเมตริกและดิฟเฟอเรนเชียลเทอร์มอลอะนาไลซิส (TG-DTA) พบว่าปฏิกิริยาเป็นแบบหลายขั้นตอน (multi-stage reaction) อุณหภูมิเริ่มต้นของการเกิดปฏิกิริยาเผาไหม้ (initial temperature  $T_{in}$ ) เท่ากับ 200 องศาเซลเซียส ผลจากเทคนิคการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ (XRD) และเทคนิคฟูเรียร์ทรานสฟอร์มอินฟราเรดสเปกโทรสโกปี (FT-IR) พบว่าสัดส่วนโดยโมลของสารเชื้อเพลิงต่อตัวออกซิไดส์และอุณหภูมิการเผาแคลไซน์มีอิทธิพลต่อการเกิดเฟสเพอโรฟสไกต์และขนาดผลึกเฉลี่ย เมื่อปริมาณสารเชื้อเพลิงเพิ่มมากขึ้น ขนาดผลึกเฉลี่ยมีค่าลดลง โดยที่สัดส่วนเฟสเพอโรฟสไกต์มีปริมาณสูงสุดเท่ากับร้อยละ 93 เมื่อใช้สัดส่วนโดยโมลของสารเชื้อเพลิงต่อตัวออกซิไดส์เท่ากับ 1.0 และสามารถสังเคราะห์เฟสบริสุทธิ์ได้ หลังจากทำการเผาแคลไซน์ที่อุณหภูมิ 400 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 4 ชั่วโมง ขนาดอนุภาคเฉลี่ยจากกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด (SEM) มีค่าเท่ากับ  $226 \pm 46$  นาโนเมตร

คำสำคัญ : วัสดุเพียโซอิเล็กทริกไร้สารตะกั่ว โซเดียมไนโอเบต  $\text{NaNbO}_3$ , วิธีแบบเผาไหม้

**Research Title: Synthesis of lead-free sodium niobate (NaNbO<sub>3</sub>) powder via the combustion synthesis**

**Researcher: Asst. Prof. Dr. Naratip Vittayakorn**

**Faculty: Faculty of Science**

**Department: Chemistry**

### ABSTRACT

Lead-free piezoelectric sodium niobate (NaNbO<sub>3</sub>) powder was synthesized by the combustion synthesis of sodium nitrate (NaNbO<sub>3</sub>) and niobium pentoxide (Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>) using glycine (NH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>COOH) as the fuel. Thermal behavior of precursor studied by thermogravimetric and differential thermal analysis (TG-DTA) suggested the multi-stage reaction after an initial temperature  $T_{in}$  around 200°C. The product powders were characterized after ignition using the X-ray diffraction technique (XRD) and Fourier transform infrared (FTIR) spectroscopy. The fuel-to-oxidizer molar ratio and calcination temperature were found to play an important role on the perovskite phase formation and crystallite size. As increased in fuel amount, crystallite size was found to be decreased. The maximum %wt perovskite equal to 93% was established using the fuel-to-oxidizer molar ratio of 1.0. Monophasic perovskite phase NaNbO<sub>3</sub> was observed after calcination at 400°C for 4 h with an average particle size of 226±46 nm.

**Keywords :** lead-free piezoelectric materials, sodium niobate, NaNbO<sub>3</sub>, combustion synthesis

## กิตติกรรมประกาศ

คณะผู้วิจัยขอขอบพระคุณอย่างสูงต่อ คณะวิทยาศาสตร์ สถาบันเทคโนโลยีพระจอมเกล้าเจ้าคุณทหารลาดกระบัง เนื่องด้วยการวิจัยครั้งนี้ได้รับทุนสนับสนุนงานวิจัยจากเงินรายได้คณะวิทยาศาสตร์ ประจำปีงบประมาณ พ.ศ. 2556 ขอขอบคุณ หน่วยวิจัยเซรามิกขั้นสูง คณะวิทยาศาสตร์ สถาบันเทคโนโลยีพระจอมเกล้าเจ้าคุณทหารลาดกระบัง ในการอำนวยความสะดวกในการใช้เครื่องมือและสถานที่ในการทำวิจัย ขอขอบคุณ นักวิจัย อาจารย์ และเจ้าหน้าที่ สาขาวิชาเคมี ทุกท่านที่ให้ความร่วมมือเป็นอย่างดีในด้านของงานดำเนินงานของโครงการ

ผศ.ดร. นราธิป วิทยากร



เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

### ผลผลิตที่ได้จากโครงการวิจัย

งานวิจัยในโครงการการสังเคราะห์ผลึกไร้สารตะกั่วโซเดียมไนโอเบต ( $\text{NaNbO}_3$ ) 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.....	3
1.4 ระเบียบวิธีวิจัย.....	3
1.5 ประโยชน์ที่คาดว่าจะได้รับ.....	3
บทที่ 2 ทฤษฎีและงานวิจัยที่เกี่ยวข้อง.....	4
บทที่ 3 วิธีดำเนินการวิจัย.....	6
3.1 การสังเคราะห์ผงผลึก.....	6
3.2 การตรวจสอบเอกลักษณ์เฉพาะของผงผลึก.....	7
บทที่ 4 ผลการวิจัย.....	9
4.1 การศึกษาพฤติกรรมทางความร้อนของสารตั้งต้นและสารเชื้อเพลิง โดยเทคนิคเทอร์โมกราวิเมตริกและดิฟเฟอเรนเชียลเทอร์มัลอะนาไลซิส (TG-DTA).....	9
4.2 การตรวจสอบเอกลักษณ์เฉพาะด้วยเทคนิคการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ (XRD).....	10
4.3 การตรวจสอบองค์ประกอบทางเคมีของผงผลึกด้วยเทคนิคฟูเรียร์ทรานสฟอร์ม อินฟราเรดสเปกโตรสโกปี (Fourier transform infrared spectroscopy; FTIR).....	15

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า  
ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

## สารบัญ (ต่อ)

	หน้า
4.4 การศึกษาโครงสร้างจุลภาคและสัญญาณวิทยาของผลึกจากกล้องจุลทรรศน์ อิเล็กตรอนแบบส่องกราด (SEM).....	16
บทที่ 5 สรุปผลการวิจัยและข้อเสนอแนะ.....	19
5.1 สรุปผลการวิจัย.....	19
บรรณานุกรม/เอกสารอ้างอิง.....	20
ประวัตินักวิจัย.....	21
ภาคผนวก.....	23



VII

สารบัญตาราง

ตารางที่	หน้า
4.1 ตารางแสดงขนาดผลึกเฉลี่ยของผงผลึกโซเดียมไนโอเบตที่สังเคราะห์ด้วยวิธีแบบเผาใหม่ โดยเปลี่ยนแปลงสัดส่วนโดยโมลของสารเชื้อเพลิงต่อสารตั้งต้นและอุณหภูมิในการเผาแคลไซน์	17



เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้าไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

## VIII

### สารบัญภาพ

ภาพที่	หน้า
3.1 ตัวอย่างรูปแบบการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์.....	8
3.2 เครื่อง X-ray diffractometer รุ่น D 8 Advane.....	8
4.1 ผลการศึกษาพฤติกรรมทางความร้อนของสารตั้งต้นในการสังเคราะห์ผงผลึกโซเดียมไนโอเบต (NaNbO <sub>3</sub> ) ด้วยวิธีแบบเผาไหม้ โดยเทคนิคเทอร์โมกราวิเมตริกและดิฟเฟอเรนเชียลเทอร์มัลอะนาไลซิส (TG-DTA).....	11
4.2 รูปแบบการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ (XRD) ของผงผลึกที่สังเคราะห์ด้วยวิธีแบบเผาไหม้ โดยเปลี่ยนแปลงสัดส่วนโดยโมลของสารเชื้อเพลิงต่อสารตั้งต้น.....	11
4.3 รูปแบบการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ (XRD) ของผงผลึกที่สังเคราะห์ โดยใช้สัดส่วนโดยโมลของสารเชื้อเพลิงต่อสารตั้งต้นเท่ากับ 1.0 ภายหลังจากการเผาแคลไซน์ที่อุณหภูมิต่างๆ.....	14
4.4 รูปแบบการดูดกลืนรังสีอินฟราเรดของสารตั้งต้น (precursor) และผงผลึกที่สังเคราะห์ด้วยวิธีแบบเผาไหม้ก่อนและหลังการเผาแคลไซน์.....	17
4.5 โครงสร้างจุลภาคจากกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด (SEM) ของผงผลึกโซเดียมไนโอเบตก่อนและหลังการเผาแคลไซน์ที่อุณหภูมิ 400 องศาเซลเซียส.....	18

## 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 ทั้งนี้โซเดียมไนโอเบต ( $\text{NaNbO}_3$ ) [1] ซึ่งมีโครงสร้างแบบเพอโรฟสไกต์ที่มีสูตรอย่างง่ายคือ  $\text{ABO}_3$  พบว่าวัสดุดังกล่าวเป็นที่สนใจในงานวิจัยด้านวัสดุเพียโซอิเล็กทริกไร้สารตะกั่วเป็นจำนวนมาก เนื่องจากแต่เดิมนั้นวัสดุที่นิยมใช้งานด้านเพียโซอิเล็กทริกส่วนใหญ่ คือ เลดเซอร์โคเนตไทเทเนต (PZT) เนื่องจากมีสมบัติทางไฟฟ้าที่โดดเด่น [2] แต่อย่างไรก็ตามกระบวนการผลิตและกำจัดเศษเหลือทิ้งของผลิตภัณฑ์เหล่านั้น พบว่ามีการปลดปล่อยสารประกอบออกไซด์ของตะกั่ว ( $\text{PbO}$ ) ออกมา ซึ่งมีความเป็นพิษและส่งผลกระทบต่อร่างกายสิ่งมีชีวิตทั้งนี้ในประเทศอุตสาหกรรมต่างๆ จึงมีการออกระเบียบข้อบังคับเกี่ยวกับสารพิษในอุปกรณ์อิเล็กทรอนิกส์ โดยมีการออกข้อบังคับต่าง เช่น การออกกฎหมายบังคับใช้ในกลุ่มประเทศสหภาพยุโรป (EU) เกี่ยวกับระเบียบว่าด้วยการจัดการเศษเหลือทิ้งของผลิตภัณฑ์ไฟฟ้าและอิเล็กทรอนิกส์ (Waste Electrical and Electronic Equipment; WEEE) [3] โดยกำหนดมาตรฐานขั้นต่ำในการจัดการเศษเหลือทิ้งของผลิตภัณฑ์ ระเบียบว่าด้วยการจำกัดการใช้สารอันตรายบางชนิดในผลิตภัณฑ์ไฟฟ้าและอิเล็กทรอนิกส์ (The Restriction of the use of certain Hazardous Substance in electrical and electronic equipment; RoHS) [4] 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) [5] ซึ่งในยานยนต์และอะไหล่สำหรับยานยนต์ต้องปราศจากตะกั่ว (Pb) ปรอท (Hg) แคดเมียม (Cd) และโครเมียม-6 (Cr-VI) ไม่ว่าจะอยู่ในรูปใด รวมทั้งการรวบรวม การขนส่ง การนำกลับมาใช้ใหม่และการกำจัดเศษซากผลิตภัณฑ์ ซึ่ง

ก่อให้เกิดค่าใช้จ่ายที่ตกเป็นของผู้ผลิตเอง ดังนั้นจึงก่อให้เกิดความสนใจและตื่นตัวในการวิจัยและพัฒนาวัสดุเพียโซอิเล็กทริกไร้สารตะกั่ว เพื่อนำมาใช้ทดแทนผลิตภัณฑ์ที่มีตะกั่วเป็นองค์ประกอบดังกล่าวข้างต้น

โดยที่ปัญหาในการเตรียมเซรามิกสังกะยารไร้สารตะกั่ว คือการขึ้นรูปให้ได้เซรามิกที่มีความหนาแน่นสูงนั้นทำได้ยาก เนื่องจากผลึกที่สังเคราะห์ด้วยวิธีปฏิกิริยาสถานะของแข็งแบบดั้งเดิมนั้นมีขนาดใหญ่ อาจเกิดปัญหาการสูญเสียสัดส่วนองค์ประกอบเนื่องจากการใช้อุณหภูมิสูงในการสังเคราะห์ ดังนั้นจึงการงานวิจัยที่เกี่ยวข้องในการสังเคราะห์ผลึกโดยวิธีทางเลือกอื่น เช่น โซล-เจล [6] ไฮโดรเทอร์มอล [7] เป็นต้น ในส่วนของวิธีการเตรียมทางเคมีเหล่านี้ วิธีการสังเคราะห์แบบเผาไหม้ (combustion synthesis) [8] เป็นกระบวนการหนึ่งที่มีความสะดวก ค่าใช้จ่ายต่ำและรวดเร็ว โดยมีศักยภาพในการผลิตอนุภาคที่มีขนาดเล็กระดับนาโนเมตรได้อีกด้วย เพียงเติมสารเชื้อเพลิงลงไป เช่น ยูเรีย ไกลซีน เอทิลีนไกลคอล กรดซิตริกและอะลามีน เป็นต้น ซึ่งอนุภาคในระดับนาโนเมตรนั้นทำให้สามารถเตรียมเซรามิกที่มีความหนาแน่นสูงได้ อย่างไรก็ตามการสังเคราะห์สารผลิตภัณฑ์ที่แตกต่างกันจำเป็นต้องมีเงื่อนไขในการเตรียมที่แตกต่างกันด้วย ปัจจัยที่มีส่วนเกี่ยวข้อง คือ ชนิดสารเชื้อเพลิง อุณหภูมิในการทำปฏิกิริยา สัดส่วนสารเชื้อเพลิงต่อสารตั้งต้น เป็นต้น งานวิจัยนี้มุ่งความสนใจไปที่การสังเคราะห์ผงโซเดียมไนโอเบต ( $\text{NaNbO}_3$ ) ด้วยวิธีแบบเผาไหม้โดยใช้ไกลซีนเป็นสารเชื้อเพลิง จากนั้นศึกษาอิทธิพลของสารเชื้อเพลิง สัดส่วนสารเชื้อเพลิงต่อสารตั้งต้นและอุณหภูมิการเผาแคลไซน์ต่อการเกิดเฟสโซเดียมไนโอเบต ( $\text{NaNbO}_3$ )

## 1.2 วัตถุประสงค์ของโครงการวิจัย

- 1.2.1 สังเคราะห์ผงผลึกโซเดียมไนโอเบตที่มีความบริสุทธิ์โดยวิธีแบบเผาไหม้
- 1.2.2 ศึกษาสัดส่วนสารเชื้อเพลิงต่อสารตั้งต้นที่เหมาะสมในการสังเคราะห์ผงผลึกโซเดียมไนโอเบตให้มีความบริสุทธิ์ โดยวิธีแบบเผาไหม้
- 1.2.3 ศึกษาอุณหภูมิที่เหมาะสมในการสังเคราะห์ผงผลึกโซเดียมไนโอเบตที่มีความบริสุทธิ์
- 1.2.4 ศึกษาขนาดอนุภาคและสัญญาณวิทยาของผงผลึกโซเดียมไนโอเบตที่สังเคราะห์ได้จากวิธีแบบเผาไหม้

### 1.3 ขอบเขตของโครงการวิจัย

- 1.3.1 สังเคราะห์ผงฟลักโซเดียมไนโอเบตจากวิธีแบบเผาไหม้ โดยเปลี่ยนแปลงสัดส่วนของสารเชื้อเพลิงต่อสารตั้งต้น 0.5-2.0
- 1.3.2 ศึกษาอิทธิพลของอุณหภูมิต่อการเกิดเฟสโซเดียมไนโอเบต โดยเปลี่ยนแปลงอุณหภูมิในการเผาแคลไซน์ระหว่าง 300-900 องศาเซลเซียส

### 1.4 ระเบียบวิธีวิจัย

- 1.4.1 ศึกษาค้นคว้ารวบรวมข้อมูลที่เกี่ยวข้อง
- 1.4.2 จัดเตรียมสารเคมีและทดสอบอุปกรณ์ให้มีความพร้อม
- 1.4.3 ทำการสังเคราะห์ผงโซเดียมไนโอเบตโดยเปลี่ยนแปลงอัตราส่วนของสารเชื้อเพลิง
- 1.4.4 ชั่งสารตั้งต้นในอัตราส่วนที่ต้องการ ตามสมการ
 
$$18\text{NaNO}_3 + 9\text{Nb}_2\text{O}_5 + 10\text{NH}_2\text{CH}_2\text{COOH} \rightarrow 18\text{NaNbO}_3 + 25\text{H}_2\text{O} + 14\text{N}_2 + 20\text{CO}_2$$
- 1.4.5 ละลายสารตั้งต้นด้วยน้ำปราศจากไอออน แล้วทำการปั่นกวนเป็นเวลา 30 นาที
- 1.4.6 ให้ความร้อนแก่ของผสมโดยใช้แผ่นให้ความร้อน จนกระทั่งเกิดปฏิกิริยาเผาไหม้
- 1.4.7 ล้างตะกอนที่ได้จากปฏิกิริยาเผาไหม้ด้วยน้ำปราศจากไอออน
- 1.4.8 อบตะกอนได้ที่อุณหภูมิประมาณ 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 สามารถสร้างองค์ความรู้ใหม่เกี่ยวกับอิทธิพลของสัดส่วนของสารเชื้อเพลิงต่อสารตั้งต้นในการสังเคราะห์ผงฟลักโซเดียมไนโอเบตให้มีความบริสุทธิ์ โดยวิธีแบบเผาไหม้
- 1.5.2 สามารถสร้างองค์ความรู้ใหม่เกี่ยวกับอิทธิพลของอุณหภูมิที่มีต่อการเกิดเฟสโซเดียมไนโอเบตซึ่งสังเคราะห์จากวิธีแบบเผาไหม้
- 1.5.3 สามารถสร้างองค์ความรู้ใหม่เกี่ยวกับขนาดอนุภาคและสัญญาณวิทยาของผงฟลักโซเดียมไนโอเบต ที่สังเคราะห์จากวิธีแบบเผาไหม้

## บทที่ 2

### ทฤษฎีและงานวิจัยที่เกี่ยวข้อง

โซเดียมไนโอเบต ( $\text{NaNbO}_3$ ) [9] เป็นวัสดุเพียโซอิเล็กทริกไร้สารตะกั่วระบบที่เป็นที่สนใจอย่างมาก เนื่องจากมีการเปลี่ยนเฟสที่ซับซ้อนจากโครงสร้างรอมโบฮีดรอลที่แสดงสมบัติเฟอร์โรอิเล็กทริกที่อุณหภูมิต่ำกว่า 100 องศาเซลเซียส จากนั้นเมื่ออุณหภูมิสูงขึ้นจนถึง 640 องศาเซลเซียส วัสดุเปลี่ยนจากการแสดงสมบัติแอนติเฟอร์โรอิเล็กทริกโดยมีโครงสร้างแบบออร์โธโรมบิก เป็นโครงสร้างแบบคิวบิกและแสดงสมบัติพาราอิเล็กทริก โดยสมบัติแอนติเฟอร์โรอิเล็กทริกที่อุณหภูมิห้องนั้นสามารถเปลี่ยนเป็นแบบอื่นได้โดยการเจืออไอออนบวกชนิดอื่นลงไป เช่น  $\text{K}^+$   $\text{Li}^+$  เป็นต้น [10] การเตรียมผงโซเดียมไนโอเบตด้วยวิธีปฏิกิริยาสถานะของแข็งแบบดั้งเดิมนั้น ใช้สารประกอบออกไซด์และคาร์บอเนตเป็นสารตั้งต้น จากนั้นนำไปเผาแคลไซน์ที่อุณหภูมิสูงเป็นระยะเวลาานาน ซึ่งมักก่อให้เกิดการจับตัวกันของอนุภาค อีกทั้งอาจเกิดการระเหยของสารที่ความดันไอสูง เป็นสาเหตุของการเปลี่ยนแปลงสัดส่วนองค์ประกอบ ทั้งนี้จึงก่อให้เกิดปัญหาในการขึ้นรูปเซรามิกส์ให้มีความหนาแน่นสูง จากสาเหตุดังกล่าว จึงมีการพัฒนาและวิจัยเกี่ยวกับกระบวนการสังเคราะห์ทางเลือกอื่นขึ้น เช่น วิธีไฮโดรเทอร์มอล [11] วิธีทางกล [12] เป็นต้น ซึ่งวิธีเหล่านี้หากเป็นวิธีทางเคมี ส่วนใหญ่ต้องการสารเคมีที่มีความบริสุทธิ์สูงซึ่งมีราคาแพง อีกทั้งวิธีทางกลนั้นอาศัยระยะเวลาานานและต้องการอุปกรณ์เฉพาะเจาะจง

วิธีการสังเคราะห์แบบเผาไหม้ (Combustion synthesis) ถูกพัฒนาขึ้นและใช้ในการสังเคราะห์และเตรียมเซรามิกส์ขั้นสูง ตัวเร่ง วัสดุประกอบ อัลลอย สารประกอบเชิงโลหะและวัสดุนาโนมาแล้วกว่า 500 ชนิด [13] 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 ที่มีความเป็นเนื้อเดียวกันของสัดส่วนองค์ประกอบ อนุภาคไม่จับตัวกัน สามารถเตรียมอนุภาคที่มีขนาดในระดับนาโนเมตรได้โดยใช้เวลาอันรวดเร็ว ปฏิกิริยาการเผาไหม้จากสารละลาย (solution combustion;

SC) นับว่าเป็นเทคนิคที่ได้มีการปรับปรุงขึ้นมาใหม่ กระบวนการสังเคราะห์จากสารละลายนี้ เริ่มจากสารละลายที่มีความเป็นเนื้อเดียวกัน ซึ่งประกอบด้วยตัวออกซิไดซ์ที่มักเป็นสารประกอบโลหะไนเตรท ซึ่งได้รับความนิยมเนื่องจากมีจุดหลอมเหลวต่ำและมีความสามารถในการละลายน้ำสูง ทำให้เกิดความเป็นเนื้อเดียวกันของสารละลาย อีกทั้งสารประกอบโลหะไนเตรทที่มีน้ำในโมเลกุลก็เป็นที่สนใจเนื่องจากโมเลกุลน้ำนั้นไม่มีผลต่อความแรงในการเกิดปฏิกิริยารีดอกซ์ [14] ส่วนสารเชื้อเพลิง (ยูเรีย ไกลซีน ไฮดราไซค์) มักเลือกใช้สารอินทรีย์ที่ประกอบด้วยไนโตรเจน เนื่องจากมีราคาถูก และสามารถนำมาใช้งานโดยไม่ต้องผ่านกระบวนการเตรียม ทั้งนี้สารเชื้อเพลิงที่เติมลงไปจะทำหน้าที่สองส่วน ส่วนที่หนึ่งเป็นแหล่งให้คาร์บอนและไฮโดรเจน เพื่อใช้ในการเกิดปฏิกิริยาเผาไหม้แล้วให้แก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์และน้ำออกมาเป็นผลิตภัณฑ์ ส่วนที่สองสารเชื้อเพลิงทำหน้าที่ก่อให้เกิดสารประกอบเชิงซ้อนกับไอออนของโลหะ เพื่อก่อให้เกิดความเป็นเนื้อเดียวกันของสารละลายมากขึ้น จากหน้าที่ของสารเชื้อเพลิงดังกล่าวนี้เอง ที่ทำให้วิธีนี้นอกจากจะสามารถสังเคราะห์วัสดุที่มีขนาดอนุภาคในระดับนาโนเมตรได้แล้ว ยังสามารถเตรียมวัสดุในสัดส่วนองค์ประกอบที่ต้องการและมีความเป็นเนื้อเดียวกันสูงได้อีกด้วย ตัวอย่างคือการสังเคราะห์ผงซีเรีย ( $\text{CeO}$ ) [15] จากการสังเคราะห์แบบเผาไหม้จากสารละลายซีเรียไนเตรทกับไกลซีน ซึ่งพบว่ามีขนาดอนุภาคระหว่าง 2.5 ถึง 12 นาโนเมตร และอีกตัวอย่างหนึ่งคือแบเรียมแมกนีเซียมไนโอเบต ( $\text{BaMg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3}\text{O}_3$ ) [16] ซึ่งภายหลังจากการเผาแคลไซน์ที่อุณหภูมิ 800 องศาเซลเซียส พบว่ามีขนาดอนุภาคเท่ากับ 40 นาโนเมตร

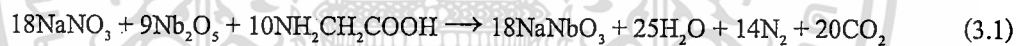
### บทที่ 3

#### วิธีดำเนินการวิจัย

บทนี้เป็นวิธีดำเนินการวิจัยของการสังเคราะห์ผงผลึก โซเดียมไนโอเบตด้วยวิธีแบบเผาไหม้โดยใช้ ไกลซีนเป็นสารเชื้อเพลิง การศึกษาพฤติกรรมทางความร้อนของสารตั้งต้นและสารเชื้อเพลิงโดยเทคนิค เทอร์โมกราวิเมตริกและดิฟเฟอเรนเชียลเทอร์มอลอะนาลิซิส (TG-DTA) กระบวนการตรวจสอบเอกลักษณ์เฉพาะของผงผลึกที่สังเคราะห์ได้โดยใช้เทคนิคการเลี้ยวของรังสีเอกซ์ (XRD) การตรวจสอบองค์ประกอบทางเคมีของผงผลึกด้วยเทคนิคฟูเรียร์ทรานสฟอร์มอินฟราเรดสเปกโทรสโกปี (FTIR) และศึกษาโครงสร้างจุลภาคด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด (SEM)

#### 3.1 การสังเคราะห์ผงผลึก

การสังเคราะห์ผงผลึก โซเดียมไนโอเบตด้วยวิธีแบบเผาไหม้ เริ่มจากการศึกษาค้นคว้ารวบรวม ข้อมูลที่เกี่ยวข้องและจัดเตรียมสารเคมี แล้วทำการสังเคราะห์ผงผลึก โซเดียมไนโอเบต โดยเปลี่ยนแปลง อัตราส่วนของสารเชื้อเพลิงในสัดส่วนต่างกัน โดยเริ่มจากการชั่งสารตั้งต้นในอัตราส่วนที่ต้องการ ตาม สมการ (3.1)



จากนั้นละลายสารตั้งต้นด้วยน้ำปราศจากไอออน แล้วทำการปั่นกวนในบีกเกอร์โดยใช้แท่งแม่เหล็ก เป็นเวลา 30 นาที จากนั้นเป็นการให้ความร้อนแก่ของผสม โดยใช้เตาเผาให้ความร้อนเป็นระยะเวลา หนึ่ง จนกระทั่งเกิดปฏิกิริยาเผาไหม้ สามารถสังเกตได้จากการเกิดแก๊สและเขม่าปริมาณมากอย่างรวดเร็ว จากนั้นจึงล้างตะกอนที่ได้จากปฏิกิริยาเผาไหม้ด้วยน้ำปราศจากไอออนและแยกผงผลึกออก โดยการกรองลดความดัน แล้วทำการอบผงผลึกที่ได้ที่อุณหภูมิประมาณ 80 องศาเซลเซียสเป็นเวลา 24 ชั่วโมง นำผงที่สังเคราะห์ได้ไปเผาแคลไซน์ในเตาไฟฟ้าที่อุณหภูมิ 200-900 องศาเซลเซียส โดยใช้ อัตราการขึ้นลงอุณหภูมิเท่ากับ 10 องศาต่อนาที แล้วนำผงที่สังเคราะห์ได้ไปตรวจสอบเอกลักษณ์เฉพาะต่อไป

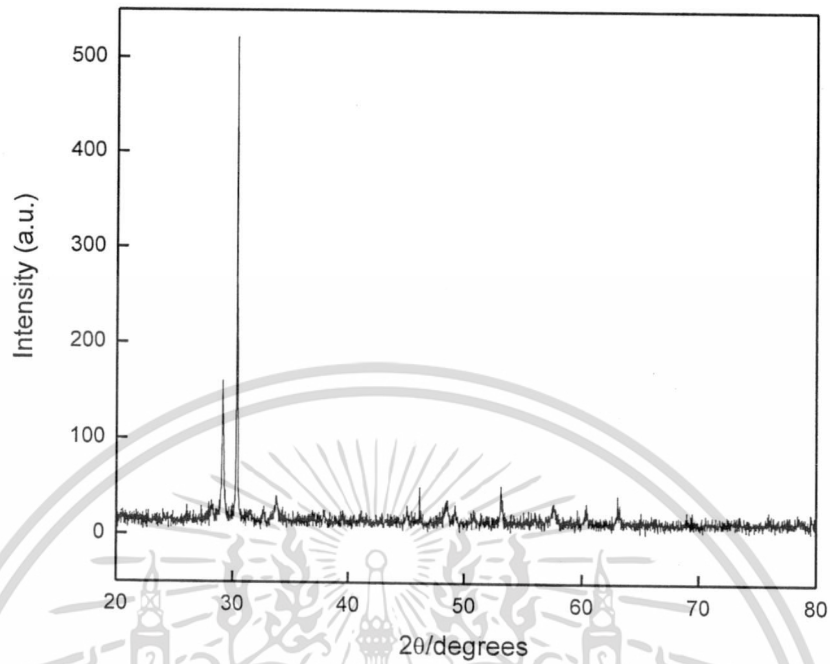
### 3.2 การตรวจสอบเอกลักษณ์เฉพาะของผงผลึก

#### 3.2.1 เทคนิคการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ (X-ray diffraction technique, XRD)

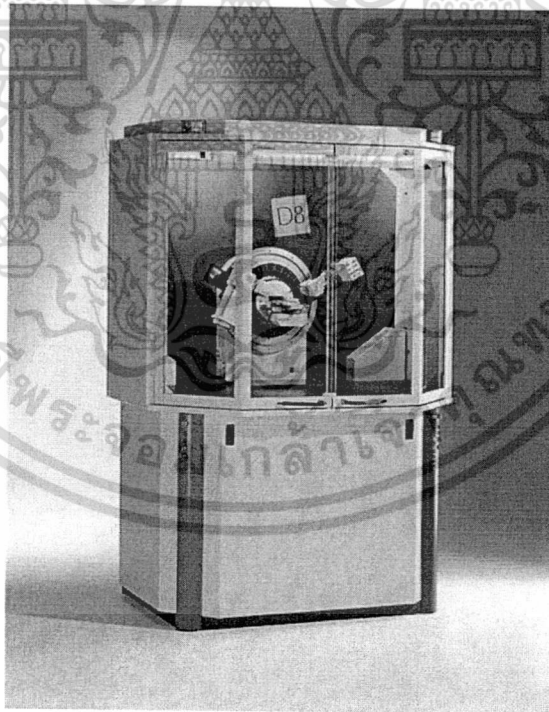
เทคนิคการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ (X-ray diffraction technique, XRD) ถูกนำมาใช้ในการตรวจสอบหาชนิดและปริมาณเฟสที่เกิดขึ้น โดยอาศัยหลักการตกกระทบของรังสีเอกซ์บนผิววัสดุแล้วเกิดการกระเจิง (scattering) และเลี้ยวเบน (diffraction) โดยมุมที่เกิดการเลี้ยวเบนจะแตกต่างกันไปขึ้นอยู่กับโครงสร้างผลึกและระนาบ (h k l)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

#### 3.2.2 การศึกษาโครงสร้างจุลภาคด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด (SEM)

ผงผลึกโซเดียมไนโอเบตก่อนและหลังการเผาเคลือบที่อุณหภูมิ 400 องศาเซลเซียส ถูกนำมาตรวจสอบโครงสร้างจุลภาคโดยใช้กล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด (SEM) เพื่อนำข้อมูลในเชิงลักษณะ รูปร่างและขนาดอนุภาคหรือของสิ่งแปลกปลอมที่ได้ มาอธิบายความสัมพันธ์ที่มีต่อเงื่อนไขต่างๆ ในกระบวนการสังเคราะห์และกระบวนการทางความร้อน โดยเริ่มจากนำผงผลึกใส่ลงในหลอดทดลองที่บรรจุด้วยเอทิลแอลกอฮอล์ และทำการกระจายผงผลึกโดยใช้เครื่องอัลตราโซนิกเป็นเวลานาน 15 – 35 นาที แล้วใช้หลอดหยดดูดของเหลวนำไปหยดบนเทปอะลูมินาที่ติดแท่นอะลูมิเนียม (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

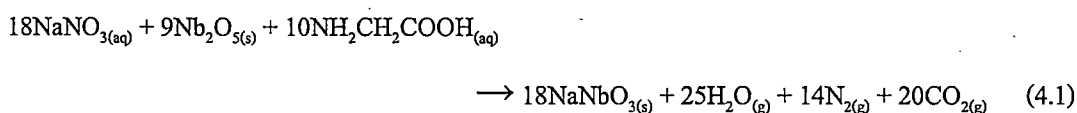
## บทที่ 4

### ผลการวิจัย

การสังเคราะห์ผงผลึกโซเดียมไนโอเบต ( $\text{NaNbO}_3$ ) ด้วยวิธีแบบเผาไหม้ เริ่มจากสารตั้งต้นคือ โซเดียมไนเตรต ( $\text{NaNO}_3$ ) และไนโอเบียมเพนตะออกไซด์ ( $\text{Nb}_2\text{O}_5$ ) โดยใช้ไกลซีน ( $\text{NH}_2\text{CH}_2\text{COOH}$ ) เป็นสารเชื้อเพลิง จากนั้นศึกษาพฤติกรรมทางความร้อนของของผสมระหว่างสารตั้งต้นและสารเชื้อเพลิง โดยเทคนิคเทอร์โมกราวิเมตริกและดิฟเฟอเรนเชียลเทอร์มอลอะนาไลซิส (TG-DTA) การตรวจสอบเอกลักษณ์เฉพาะด้วยเทคนิคการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ (XRD) การตรวจสอบองค์ประกอบทางเคมีของผงผลึกด้วยเทคนิคฟูเรียร์ทรานสฟอร์มอินฟราเรดสเปกโตรสโกปี (FTIR) และศึกษาโครงสร้างจุลภาคด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด (SEM)

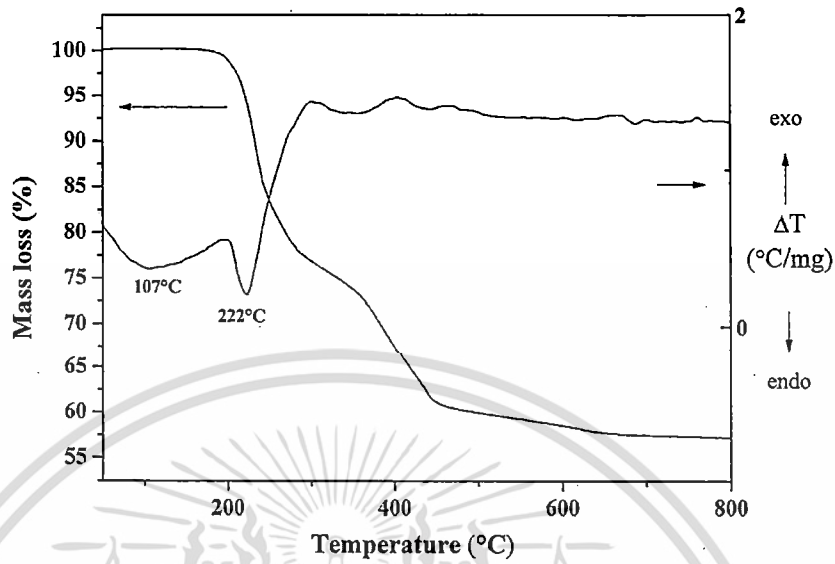
#### 4.1 การศึกษาพฤติกรรมทางความร้อนของสารตั้งต้นและสารเชื้อเพลิงโดยเทคนิคเทอร์โมกราวิเมตริกและดิฟเฟอเรนเชียลเทอร์มอลอะนาไลซิส (TG-DTA)

ดังแสดงผลในภาพที่ 4.1 จากกราฟความสัมพันธ์ระหว่างร้อยละโดยน้ำหนักและอุณหภูมิโดยเทคนิคเทอร์โมกราวิเมตริกอะนาไลซิส (TGA) พบการลดลงของน้ำหนักอย่างมีนัยสำคัญในช่วงอุณหภูมิ 200 องศาเซลเซียส ซึ่งสอดคล้องกับปฏิกิริยาการดูดความร้อนที่อุณหภูมิ 222 องศาเซลเซียส ของกราฟจากเทคนิคดิฟเฟอเรนเชียลเทอร์มอลอะนาไลซิส (DTA) แสดงถึงกระบวนการดูดความร้อนของระบบ และปฏิกิริยาการสลายตัวเป็นแก๊สออกจากระบบ โดยอุณหภูมิดังกล่าว สามารถอนุมานได้ว่าเป็นอุณหภูมิเริ่มต้นของการเกิดปฏิกิริยาเผาไหม้ (initial temperature  $T_{in}$ ) แสดงให้เห็นว่าสามารถใช้เตาแผ่น (hot plate) ในการเป็นแหล่งให้ความร้อนและสามารถให้พลังงานที่เพียงพอเพื่อให้เกิดปฏิกิริยาการเผาไหม้ได้ เนื่องจากเป็นอุณหภูมิที่เตาแผ่นสามารถให้แก่ระบบได้ จากนั้นเมื่อพิจารณาการสูญเสียน้ำหนักทั้งหมด พบว่าปฏิกิริยาการสังเคราะห์ผงผลึกโซเดียมไนโอเบต ( $\text{NaNbO}_3$ ) ด้วยวิธีแบบเผาไหม้เป็นปฏิกิริยาแบบหลายขั้นตอน (multi-stage reaction) เนื่องจากมีการสูญเสียน้ำหนักหลายขั้นและเกิดขึ้นอย่างต่อเนื่อง หลังจากอุณหภูมิเริ่มต้นของการเกิดปฏิกิริยาเผาไหม้ (initial temperature  $T_{in}$ ) จนกระทั่งอุณหภูมิเท่ากับ 750 องศาเซลเซียส โดยที่ร้อยละการสูญเสียน้ำหนักทั้งหมดเท่ากับร้อยละ 40 ซึ่งสอดคล้องกับการสูญเสียน้ำหนักทางทฤษฎีที่เท่ากับร้อยละ 36.87 โดยเกิดปฏิกิริยาการสลายตัวทางความร้อนและเกิดผลิตภัณฑ์แล้วปลดปล่อยโมเลกุลของ  $\text{H}_2\text{O}$  25 โมล  $\text{N}_2$  14 โมล และ  $\text{CO}_2$  20 โมล ดังสมการเคมี (4.1) ซึ่งเป็นสมการเคมีที่ใช้สัดส่วนโดยโมลของสารเชื้อเพลิงต่อสารตั้งต้นเท่ากับ 0.56 เป็นสัดส่วนที่พอดีในการเกิดปฏิกิริยา

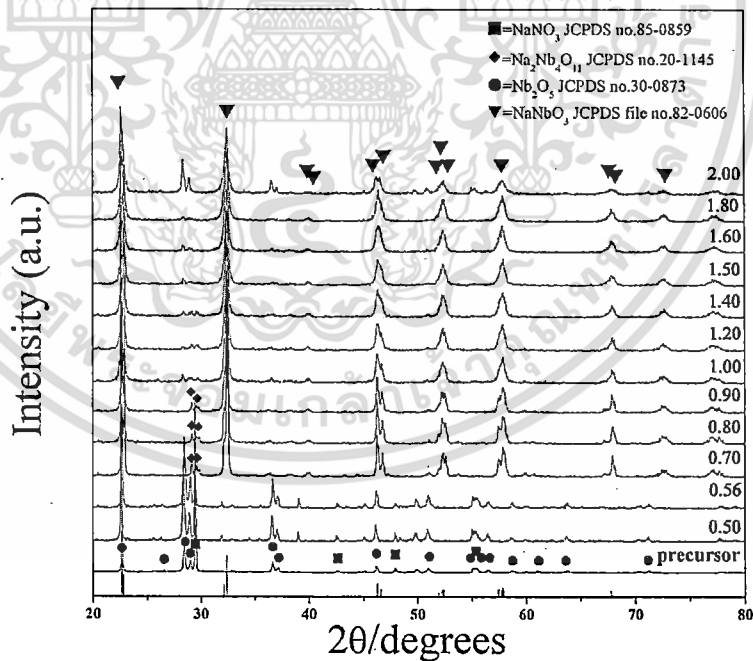


#### 4.2 การตรวจสอบเอกลักษณ์เฉพาะด้วยเทคนิคการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ (XRD)

จากการสังเคราะห์ผงผลึกโซเดียมไนโอเบต ( $\text{NaNbO}_3$ ) ด้วยวิธีแบบเผาไหม้ โดยการเปลี่ยนแปลงสัดส่วนโดยโมลของสารเชื้อเพลิงต่อสารตั้งต้นตั้งแต่ 0.5 ถึง 2.0 พบว่าเมื่อใช้สัดส่วนโดยโมลของสารเชื้อเพลิงในระดับต่ำ (0.5 และ 0.56) นั้น จากการทดลองพบว่าไม่เกิดการจุดระเบิดและไม่เกิดปฏิกิริยาการเผาไหม้ และเมื่อพิจารณาร่วมกับรูปแบบการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ (XRD) ดังแสดงในภาพที่ 4.2 พบพิกการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ที่สอดคล้องกับไนโอเบียมเพนตะออกไซด์ ( $\text{Nb}_2\text{O}_5$ , JCPDS file no. 30-0873, ●) และ โซเดียมไนเตรท ( $\text{NaNO}_3$ , JCPDS file no. 85-0859, ■) ซึ่งเป็นสารตั้งต้น โดยไม่พบพิกการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ที่สอดคล้องกับเฟสเพอรอฟสไกต์ของโซเดียมไนโอเบต ( $\text{NaNbO}_3$ ) แม้ว่าจากการคำนวณสัดส่วนโดยโมลสารเชื้อเพลิงต่อสารตั้งต้นนั้น พบว่าสัดส่วนที่เท่ากับ 0.56 เป็นสัดส่วนที่พอดี เหมาะสมในการเกิดปฏิกิริยาการเผาไหม้แล้วคายพลังงานมากที่สุด แต่จากการทดลองไม่เกิดการเผาไหม้ สาเหตุอาจเนื่องมาจากการมีออกซิเจนในระบบไม่เพียงพอ ทำให้ผลการทดลองไม่เป็นไปตามการคำนวณทางทฤษฎี เมื่อเพิ่มสัดส่วนโดยโมลของสารเชื้อเพลิงต่อสารตั้งต้นสูงกว่า 0.56 จนถึง 2.0 พบว่าเกิดการเผาไหม้และสามารถสังเคราะห์เฟสเพอรอฟสไกต์ของโซเดียมไนโอเบต ( $\text{NaNbO}_3$ ) ได้ในทุกสัดส่วนโดยโมลของสารเชื้อเพลิงตั้งแต่ 0.7 ถึง 2.0 เนื่องจากพบรูปแบบการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ที่สอดคล้องกับโซเดียมไนโอเบต ( $\text{NaNbO}_3$ , JCPDS file no. 82-0606, ▼) ที่มีโครงสร้างผลึกแบบอโรทอมบิกและระบบผลึก  $P2_1ma$  (26) อย่างไรก็ตาม เมื่อพิจารณารูปแบบการเลี้ยวเบนของผงผลึกโซเดียมไนโอเบตที่สังเคราะห์โดยใช้สัดส่วนโดยโมลของสารเชื้อเพลิงต่อสารตั้งต้นเท่ากับ 0.7 0.8 และ 0.9 ยังพบพิกการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ของเฟสรองซึ่งสอดคล้องกับ  $\text{Na}_2\text{Nb}_4\text{O}_{11}$ , JCPDS file no. 20-1145 (◆) ร่วมกับเฟสเพอรอฟสไกต์ของโซเดียมไนโอเบต ( $\text{NaNbO}_3$ ) โดยไม่พบเฟสของไนโอเบียมเพนตะออกไซด์ ( $\text{Nb}_2\text{O}_5$ ) และ โซเดียมไนเตรท ( $\text{NaNO}_3$ ) ซึ่งเป็นสารตั้งต้น จากนั้นเมื่อเพิ่มปริมาณสารเชื้อเพลิงขึ้นเป็นสัดส่วนโดยโมลเท่ากับ 1.0 ถึง 2.0 กลับพบเฟสไนโอเบียมเพนตะออกไซด์ ( $\text{Nb}_2\text{O}_5$ , JCPDS file no. 30-0873, ●) เป็นเฟสรองร่วมกับเฟสเพอรอฟสไกต์โซเดียมไนโอเบตเป็นเฟสหลัก



ภาพที่ 4.1 ผลการศึกษาพฤติกรรมทางความร้อนของสารตั้งต้นในการสังเคราะห์ผงฟลักโซเดียมไนโอเบต ( $\text{NaNbO}_3$ ) ด้วยวิธีแบบเผาไหม้ โดยเทคนิคเทอร์โมกราวิเมตริกและดิฟเฟอเรนเชียลเทอร์มอลอะนาไลซิส (TG-DTA)



ภาพที่ 4.2 รูปแบบการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ (XRD) ของผงฟลักซ์ที่สังเคราะห์ด้วยวิธีแบบเผาไหม้ โดยเปลี่ยนแปลงสัดส่วนโดยโมลของสารเชื้อเพลิงต่อสารตั้งต้น

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

ดังนั้นเพื่อเป็นการศึกษาเงื่อนไขที่เหมาะสมในการสังเคราะห์ผงผลึกโซเดียมไนโอเบตที่มีความบริสุทธิ์ ผู้วิจัยจึงได้เลือกสัดส่วนสารเชื้อเพลิงต่อสารตั้งต้นเท่ากับ 1.0 ในการศึกษาผลของอุณหภูมิแคลไซน์ที่มีอิทธิพลต่อการเกิดเฟสเพอโรฟสไกต์ต่อไป เนื่องจากสัดส่วนสารเชื้อเพลิงต่อสารตั้งต้นเท่ากับ 1.0 พบว่าผลิตภัณฑ์มีปริมาณเฟสเพอโรฟสไกต์ (wt% perovskite) สูงที่สุด เท่ากับร้อยละ 93 ซึ่งคำนวณจากสัดส่วนความเข้ม (Intensity,  $I$ ) ของพีกหลักของทุกเฟสที่ปรากฏอยู่ในรูปแบบการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ ซึ่งเป็นพีกที่มีความเข้มมากที่สุด ซึ่งประกอบด้วยเฟสเพอโรฟสไกต์ของโซเดียมไนโอเบต ( $\text{NaNbO}_3$ , ▼) ซึ่งเป็นเฟสหลัก และเฟสรองของไนโอเบียมเพนตะออกไซด์ ( $\text{Nb}_2\text{O}_5$ , ●) โซเดียมไนเตรต ( $\text{NaNO}_3$ , ■) และ/หรือ  $\text{Na}_2\text{Nb}_4\text{O}_{11}$  (◆) ดังสมการ (4.2)

$$\text{wt\% perovskite} = \left\{ \frac{I_{\text{perovskite}}}{I_{\text{perovskite}} + I_{\text{Nb}_2\text{O}_5} + I_{\text{NaNO}_3} + I_{\text{Na}_2\text{Nb}_4\text{O}_{11}}} \right\} \times 100\% \quad (4.2)$$

จากนั้นผงผลึกที่ผ่านการสังเคราะห์โดยวิธีแบบเผาไหม้ จึงถูกนำไปเผาแคลไซน์ที่อุณหภูมิต่างๆ เป็นเวลา 4 ชั่วโมง โดยใช้อัตราการขึ้น-ลงของอุณหภูมิเท่ากับ 20 องศาเซลเซียสต่อนาที โดยช่วงอุณหภูมิการเผาแคลไซน์ระหว่าง 200-900 องศาเซลเซียส นั้นได้จากการศึกษาพฤติกรรมทางความร้อนของสารตั้งต้นและสารเชื้อเพลิงโดยเทคนิคเทอร์โมกราวิเมตริกและดิฟเฟอเรนเชียลเทอร์มัลอะนาไลซิส (TG-DTA) ซึ่งรูปแบบการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ของผงผลึกที่ผ่านการเผาแคลไซน์แล้วแสดงในภาพที่ 4.3 จากรูปแบบการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ของผงผลึกก่อนทำการเผาแคลไซน์ ที่พบพีกของไนโอเบียมเพนตะออกไซด์ ( $\text{Nb}_2\text{O}_5$ , JCPDS file no. 30-0873, ●) แต่ภายหลังจากการเผาแคลไซน์พบว่าพีกดังกล่าวมีปริมาณลดลง โดยเมื่ออุณหภูมิในการเผาแคลไซน์เพิ่มสูงขึ้นพีกดังกล่าวมีปริมาณลดลงอย่างมีนัยสำคัญ อีกทั้งยังไม่พบพีกที่แสดงถึงเฟสดังกล่าวภายหลังจากทำการเผาแคลไซน์ที่อุณหภูมิ 400 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 4 ชั่วโมง โดยพบเพียงรูปแบบการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ที่แสดงเฟสเดี่ยวของเฟสเพอโรฟสไกต์โซเดียมไนโอเบต ( $\text{NaNbO}_3$ , JCPDS file no. 82-0606, ▼) จากผลการทดลองข้างต้น แสดงให้เห็นถึงความสามารถในการสังเคราะห์ผงผลึกโซเดียมไนโอเบต ( $\text{NaNbO}_3$ ) ด้วยวิธีแบบเผาไหม้โดยใช้ไกลซีนเป็นสารตั้งต้นและใช้เตาแผ่นเป็นแหล่งให้ความร้อน ซึ่งการสังเคราะห์ด้วยวิธีแบบเผาไหม้นั้นมีขั้นตอนไม่ซับซ้อน รวดเร็วและค่าใช้จ่ายต่ำกว่า เมื่อเทียบกับวิธีแบบดั้งเดิมที่ใช้ระยะเวลายาวนานกว่าและต้องการอุณหภูมิในการสังเคราะห์ที่สูงกว่าจึงก่อให้เกิดการจับตัวกันของอนุภาค การเติบโตของเกรนและทำให้ได้อนุภาคที่มีขนาดใหญ่

จากรูปแบบการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ของผงผลึก โซเดียมไนโอเบตที่สังเคราะห์โดยการเปลี่ยนแปลงสัดส่วนโมลของสารเชื้อเพลิง สามารถหาขนาดผลึกเฉลี่ย (average crystalline size,  $D$ ) โดยอาศัยสมการของเชอร์เรอร์ (Scherrer's equation) ดังสมการ (4.3)

$$D = \frac{k\lambda}{\beta \cos \theta_B} \quad (4.3)$$

เมื่อ  $D$  คือ ขนาดผลึกเฉลี่ย (average crystalline size)

$k$  คือ ค่าคงที่เท่ากับ 0.94

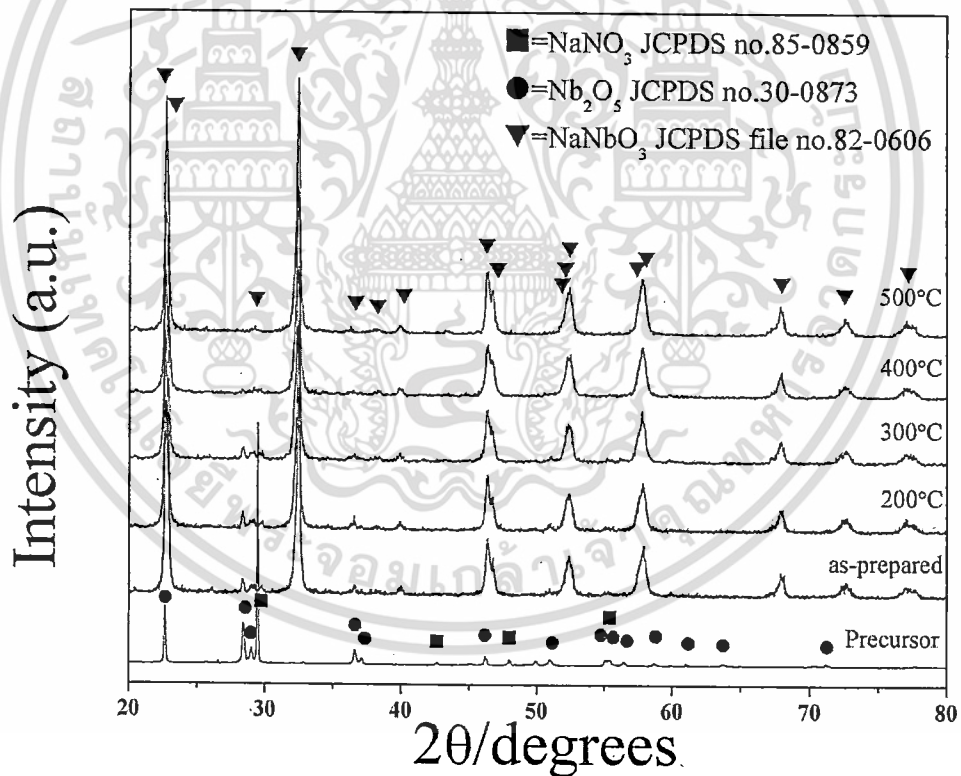
$\lambda$  คือ ความยาวคลื่นของรังสีเอกซ์

$\beta$  คือ the full width at half maximum (FWHM)

$\theta_B$  คือ มุมของการเลี้ยวเบน

ขนาดผลึกเฉลี่ยของผงผลึก โซเดียมไนโอเบตที่คำนวณได้ จากรายงานในตารางที่ 4.1 ซึ่งพบว่า เมื่อใช้สัดส่วนโดยโมลของสารเชื้อเพลิงเท่ากับ 0.7 ขนาดผลึกเฉลี่ยมีค่าเท่ากับ  $44.51 \pm 11.99$  นาโนเมตร และลดลงเป็น  $26.12 \pm 13.69$  นาโนเมตร เมื่อใช้สารเชื้อเพลิงในสัดส่วน 2.0 ผลการทดลองในส่วนนี้ชี้ให้เห็นว่า เมื่อสัดส่วนโดยโมลของสารเชื้อเพลิงต่อสารตั้งต้นเพิ่มสูงขึ้น ทำให้ขนาดผลึกเฉลี่ยของผงผลึกที่สังเคราะห์ได้มีแนวโน้มลดลง ซึ่งส่งผลต่อขนาดอนุภาคที่ลดลงด้วย เนื่องจากปริมาณสารเชื้อเพลิงที่มากขึ้นนั้นแม้ว่าจะเป็นการเพิ่มพลังงานแก่ระบบ แต่ยังคงก่อให้เกิดผลิตภัณฑ์ซึ่งเป็นแก๊สในปริมาณที่มากขึ้นอีกด้วย โดยอิทธิพลของปริมาณแก๊สที่เกิดขึ้นนั้นส่งผลต่อขนาดผลึกมากกว่าพลังงานที่เพิ่มขึ้น ซึ่งทำให้ขนาดผลึกเล็กลงเมื่อเพิ่มปริมาณสารเชื้อเพลิง แต่อย่างไรก็ตาม การเพิ่มปริมาณสารเชื้อเพลิงนั้นเป็นการเพิ่มค่าใช้จ่ายและยังเป็นการเพิ่มปริมาณคาร์บอนที่อาจจะตกค้างในระบบ ซึ่งการใช้สารเชื้อเพลิงในปริมาณที่มากเกินไปนั้น พบว่าไม่เป็นผลดีต่อการผลิตอนุภาคในระดับนาโนเมตรเสมอไป

เมื่อพิจารณาขนาดผลึกหลังจากการเผาแคลไซน์ พบว่าเมื่อทำการเผาแคลไซน์ที่อุณหภูมิ 200-600 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 4 ชั่วโมง พบว่าขนาดผลึกเฉลี่ยไม่มีการเพิ่มขึ้นอย่างมีนัยสำคัญ เมื่อเทียบกับขนาดผลึกที่ผ่านการเผาแคลไซน์ที่อุณหภูมิ >600 องศาเซลเซียส ซึ่งมีขนาดผลึกเฉลี่ยมีค่าเพิ่มขึ้นกว่า 2 เท่าตัว ซึ่งจากผลการตรวจสอบเอกลักษณ์เฉพาะด้วยเทคนิคการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ (XRD) นั้นไม่พบพีกที่แสดงถึงเฟสรองใดๆ ภายหลังจากทำการเผาแคลไซน์ที่อุณหภูมิ 400 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 4 ชั่วโมง โดยพบเพียงรูปแบบการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ที่แสดงเฟสเดียวของเฟสเพอรอฟสไกต์โซเดียมไนโอเบต ( $\text{NaNbO}_3$ , JCPDS file no. 82-0606, ▼) จึงแสดงให้เห็นว่าเมื่อทำการสังเคราะห์ผงผลึกด้วยวิธีแบบเผาไหม้ แล้วเผาแคลไซน์ที่อุณหภูมิต่ำนั้นสามารถสังเคราะห์ผงผลึกที่มีขนาดเล็กกว่า เมื่อเทียบกับการสังเคราะห์โดยวิธีดั้งเดิม



ภาพที่ 4.3 รูปแบบการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ (XRD) ของผงผลึกที่สังเคราะห์ โดยใช้สัดส่วนโดยโมลของสารเชื้อเพลิงต่อสารตั้งต้นเท่ากับ 1.0 ภายหลังจากการเผาแคลไซน์ที่อุณหภูมิต่างๆ

#### 4.3 การตรวจสอบองค์ประกอบทางเคมีของผงผลึกด้วยเทคนิคฟูเรียร์ทรานสฟอร์มอินฟราเรดสเปกโตรสโกปี (Fourier transform infrared spectroscopy; FTIR)

หลังจากการตรวจสอบเฟสโดยเทคนิคการเลี้ยวของรังสีเอกซ์ (XRD) เพื่อยืนยันการเกิดเฟสเพอโรฟสไกต์ จากนั้นจึงเป็นการตรวจสอบองค์ประกอบทางเคมีของผงผลึกด้วยเทคนิคฟูเรียร์ทรานสฟอร์มอินฟราเรดสเปกโตรสโกปี (Fourier transform infrared spectroscopy; FTIR) จากภาพที่ 4.4 แสดงรูปแบบการดูดกลืนรังสีอินฟราเรดของผงผลึกโซเดียมไนโอเบต ( $\text{NaNbO}_3$ ) ที่สังเคราะห์ด้วยวิธีแบบเผาใหม่ทั้งก่อนและหลังการเผาแคลไซน์ จากภาพพบการดูดกลืนบริเวณเลขคลื่น  $\sim 3400 \text{ cm}^{-1}$  ในทุกตัวอย่าง ซึ่งสอดคล้องกับการสั่นแบบสมมาตร (asymmetric stretching,  $\nu_2$ ) ของพันธะระหว่างออกซิเจนกับไฮดรอกซิล (O-H) แสดงถึงโมเลกุลของน้ำ ( $\text{H}_2\text{O}$ ) หรือการมีความชื้นในสารตัวอย่างและโพแทสเซียมโบรไมด์ (KBr) ที่ใช้ในการเตรียมตัวอย่างเพื่อตรวจวิเคราะห์ เมื่อพิจารณาสารตั้งต้น (precursor) และผงผลึกก่อนการเผาแคลไซน์ที่สังเคราะห์โดยใช้สัดส่วนสารเชื้อเพลิงเท่ากับ 0.56 พบว่าแสดงพีกการดูดกลืนรังสีอินฟราเรดบริเวณเลขคลื่น  $\sim 1612$ ,  $\sim 1385$  และ  $\sim 890 \text{ cm}^{-1}$  ซึ่งสอดคล้องกับการสั่นแบบยืด (stretching) อย่างสมมาตรของพันธะคู่ระหว่างคาร์บอนกับออกซิเจน (C=O) ในหมู่ฟังก์ชันคาร์บอกซิลิก การสั่นแบบยืด (stretching) อย่างสมมาตรและการสั่นแบบงอ (bending) ของพันธะระหว่างไนโตรเจนกับออกซิเจน (N-O) ใน  $\text{NO}_3^-$  ตามลำดับ ซึ่งพีกการดูดกลืนดังกล่าวสอดคล้องกับการสั่นของพันธะที่มีอยู่ในสารตั้งต้น ซึ่งประกอบด้วยสารประกอบไนเตรตและไกลซีนที่เป็นสารเชื้อเพลิง แสดงว่ายังมีสารตั้งต้นและสารเชื้อเพลิงหลงเหลืออยู่ภายหลังการเกิดปฏิกิริยาเผาใหม่ โดยไม่เกิดเฟสเพอโรฟสไกต์เนื่องจากไม่พบพีกการดูดกลืนที่สอดคล้องกับการสั่นของพันธะในโซเดียมไนโอเบต ซึ่งสอดคล้องกับผลการตรวจสอบโดยเทคนิคการเลี้ยวของรังสีเอกซ์ (XRD) ดังที่กล่าวไปแล้วข้างต้น อย่างไรก็ตาม เมื่อเพิ่มสัดส่วนสารเชื้อเพลิงต่อสารตั้งต้นเป็น 0.7 และ 1.2 จึงพบพีกการดูดกลืนรังสีอินฟราเรดที่ในบริเวณเลขคลื่น  $\sim 673 \text{ cm}^{-1}$  ซึ่งสอดคล้องกับการสั่นของพันธะระหว่างไนโอเบียมกับออกซิเจน (Nb-O) ในทรงแปดหน้าของ  $\text{NbO}_6$  ซึ่งอยู่ในโครงสร้างเพอโรฟสไกต์ จึงเป็นการบ่งบอกถึงการเกิดเฟสเพอโรฟสไกต์ของโซเดียมไนโอเบตในตัวอย่างได้ แต่อย่างไรก็ตามยังมีการพบพีกการดูดกลืนรังสีอินฟราเรดของสารตั้งต้นและสารเชื้อเพลิง ดังที่กล่าวไปแล้วข้างต้นหลงเหลืออยู่ เมื่อพิจารณาผงผลึกที่สังเคราะห์โดยใช้สัดส่วนสารเชื้อเพลิงเท่ากับ 1.0 และผ่านการเผาแคลไซน์ที่อุณหภูมิ 400 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 4 ชั่วโมงแล้ว ก็มีการพบพีกการดูดกลืนรังสีอินฟราเรดที่บริเวณเลขคลื่น  $\sim 673 \text{ cm}^{-1}$  ที่สอดคล้องกับการเกิดเฟสเพอโรฟสไกต์ในตัวอย่าง โดยไม่พบพีกการดูดกลืนรังสีอินฟราเรดที่สอดคล้องกับการสั่นของพันธะอื่นใดในสารตั้งต้นหรือสาร

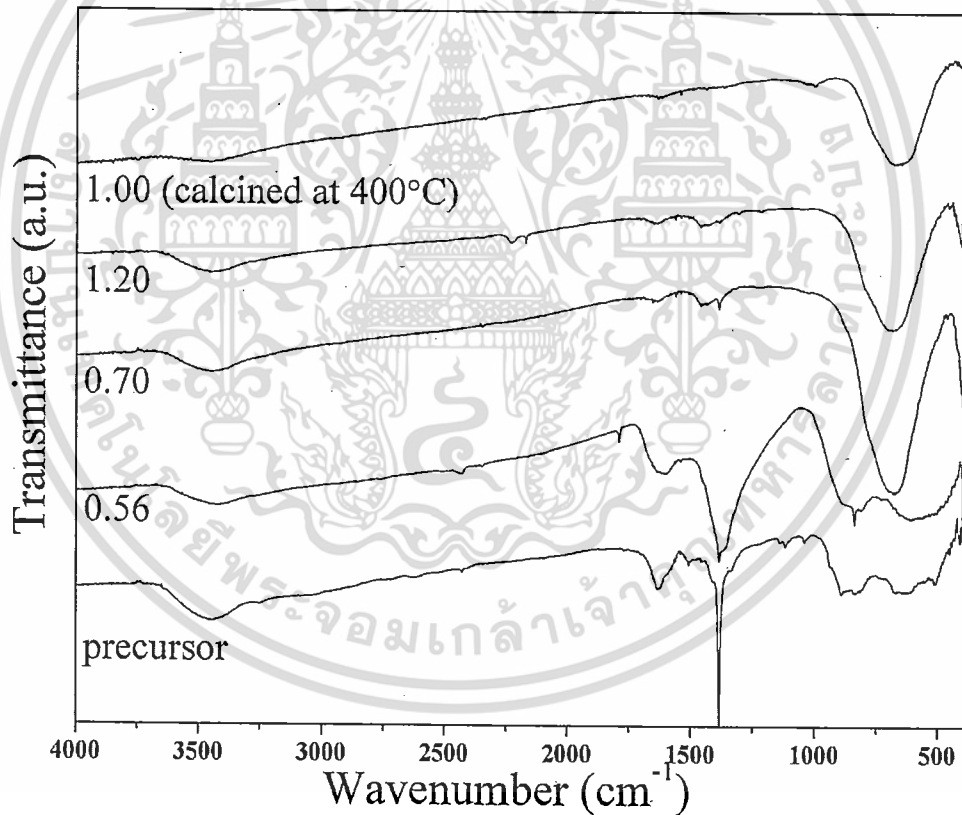
เชื้อเพลิง ทั้งนี้จึงสามารถอนุมานได้ว่าวิธีแบบเผาไหม้สามารถใช้ในการสังเคราะห์ผงฟลักโซเดียมไนโอเบตได้ แต่ยังมีสารตั้งต้นและสารเชื้อเพลิงหลงเหลืออยู่ จึงต้องมีการกำจัดเฟสดังกล่าวด้วยกระบวนการทางความร้อน โดยการนำไปเผาแคลไซน์เพื่อให้ได้ผงฟลักที่บริสุทธิ์ ซึ่งอุณหภูมิในการเผาแคลไซน์ที่เหมาะสมคือ 400 องศาเซลเซียสนั่นเอง

#### 4.4 การศึกษาโครงสร้างจุลภาคและสัญญาณวิทยาของผงฟลักจากกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด (SEM)

โครงสร้างจุลภาคจากกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด (SEM) ของผงฟลักโซเดียมไนโอเบตก่อนและหลังการเผาแคลไซน์ที่อุณหภูมิ 400 องศาเซลเซียส แสดงในภาพที่ 4.5 เมื่อพิจารณาผงฟลักก่อนการเผาแคลไซน์ที่สังเคราะห์โดยใช้สัดส่วนสารเชื้อเพลิงเท่ากับ 1.0 พบว่าอนุภาคมีลักษณะเป็นเหลี่ยมมุมคล้ายกล่องสี่เหลี่ยม อนุภาคมีลักษณะคล้ายคลึงกันโดยไม่พบอนุภาคที่มีลักษณะแปลกแยก ขนาดอนุภาคเฉลี่ยมีค่าเท่ากับ  $137 \pm 52$  นาโนเมตร โดยภายหลังการเผาแคลไซน์ลักษณะของอนุภาคไม่พบการเปลี่ยนแปลงอย่างมีนัยสำคัญ ส่วนขนาดอนุภาคเฉลี่ยมีค่าเพิ่มขึ้นเป็น  $226 \pm 46$  นาโนเมตร

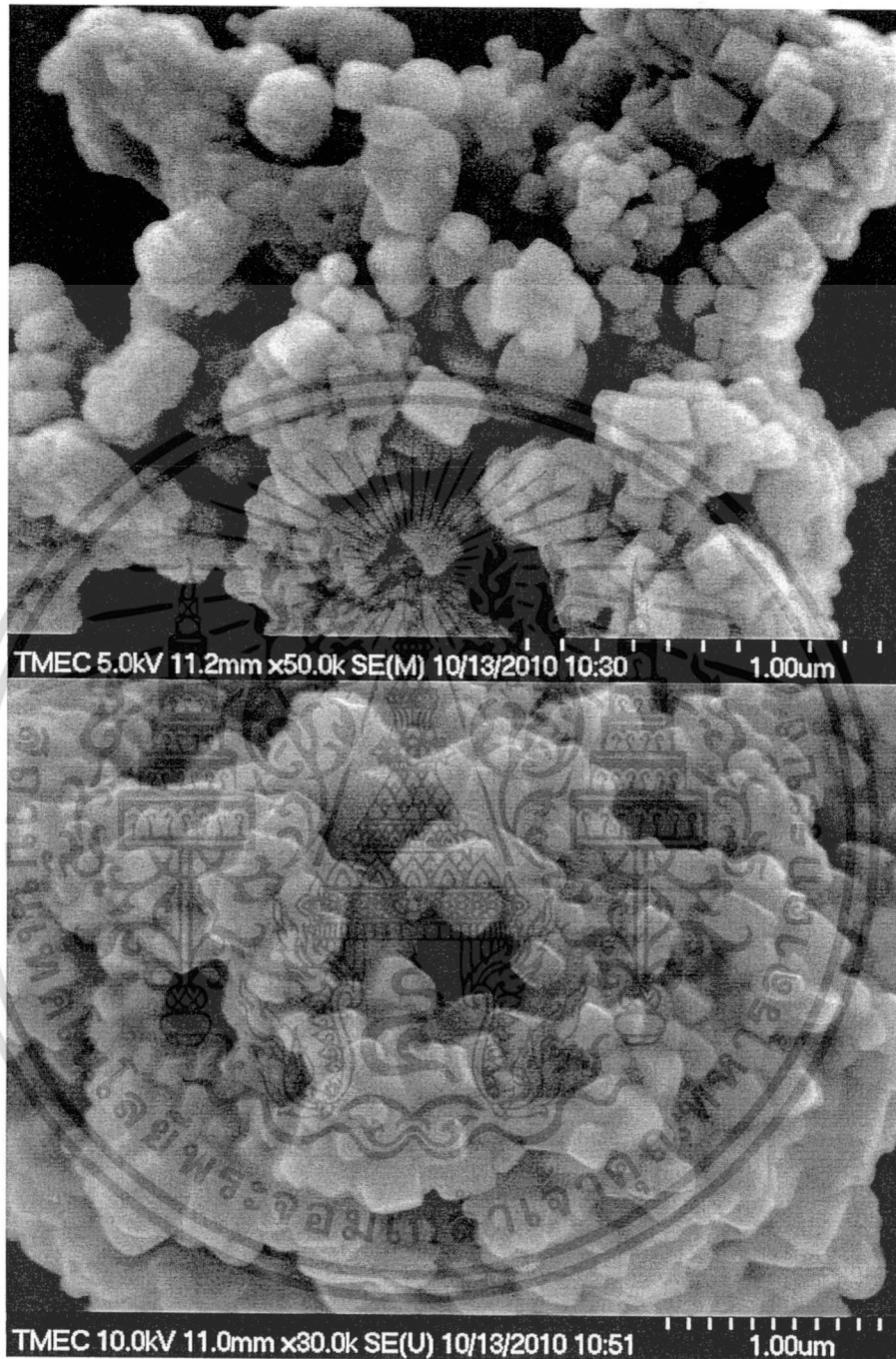
ตารางที่ 4.1 แสดงขนาดผลึกเฉลี่ยของผงผลึกโซเดียมไนโอเบตที่สังเคราะห์ด้วยวิธีแบบเผาไหม้ โดยเปลี่ยนแปลงสัดส่วนโดยโมลของสารเชื้อเพลิงต่อสารตั้งต้นและอุณหภูมิในการเผาแคลไซน์

D (nm)	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	
Calcined 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	



ภาพที่ 4.4 รูปแบบการดูดกลืนรังสีอินฟราเรดของสารตั้งต้น (precursor) และผงผลึกที่สังเคราะห์ด้วยวิธีแบบเผาไหม้ก่อนและหลังการเผาแคลไซน์

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้



ภาพที่ 4.5 โครงสร้างจุลภาคจากกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด (SEM) ของผงผลึกโซเดียมไนโอเบตก่อนและหลังการเผาเคลสไนท์ที่อุณหภูมิ 400 องศาเซลเซียส

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้าไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

## บทที่ 5

### สรุปผลการวิจัยและข้อเสนอแนะ

#### 1.5 สรุปผลการวิจัย

จากการศึกษาอิทธิพลของสัดส่วนโดยโมลของสารเชื่อมเพลิงต่อตัวออกซิไดส์ที่มีผลต่อการเกิดเฟสเพอรอฟสไกต์ พบว่าสัดส่วนโดยโมลของสารเชื่อมเพลิงต่อตัวออกซิไดส์มีผลต่อปฏิกิริยาการเผาไหม้และลักษณะเฉพาะของผงผลึก โดยไม่พบปฏิกิริยาการเผาไหม้เมื่อใช้สัดส่วนสารเชื่อมเพลิงน้อยกว่าสมมูล (0.56) แต่ในทางตรงกันข้าม เมื่อใช้สัดส่วนสารเชื่อมเพลิงที่สมมูล (0.56) และมากเกินไป (>0.56) พบว่าสามารถเกิดปฏิกิริยาการเผาไหม้ได้ และสามารถสังเคราะห์เฟสเพอรอฟสไกต์ของโซเดียมไนโอเบต ( $\text{NaNbO}_3$ ) ได้ ทั้งนี้เมื่อสัดส่วนโดยโมลของสารเชื่อมเพลิงต่อสารตั้งต้นเพิ่มสูงขึ้น ขนาดผลึกเฉลี่ยของผงผลึกที่สังเคราะห์ได้มีแนวโน้มลดลงจาก  $47.01 \pm 12.66$  นาโนเมตร และ  $27.58 \pm 14.45$  นาโนเมตร เมื่อใช้สัดส่วนสารเชื่อมเพลิงต่อตัวออกซิไดส์เท่ากับ 0.7 และ 2.0 ตามลำดับ เมื่อเพิ่มปริมาณสารเชื่อมเพลิงมากขึ้น พบว่าปฏิกิริยาการเผาไหม้สามารถเกิดขึ้นได้ดียิ่งขึ้น ขนาดผลึกเฉลี่ยมีค่าลดน้อยลง ซึ่งส่งผลต่อขนาดอนุภาคที่ลดลง แต่กลับพบสารประกอบคาร์บอนคงเหลือในปริมาณมากขึ้น จากนั้นเลือกผงผลึกที่มีร้อยละของเฟสเพอรอฟสไกต์สูงที่สุดซึ่งเท่ากับ 93 ไปเผาแคลไซน์เพื่อศึกษาอิทธิพลของอุณหภูมิต่อการเกิดเฟสเพอรอฟสไกต์ พบว่าเมื่ออุณหภูมิการเผาแคลไซน์เพิ่มสูงขึ้น ปริมาณเฟสลดลงน้อยลง จนกระทั่งไม่พบพีกที่แสดงถึงเฟสดังกล่าว ภายหลังจากทำการเผาแคลไซน์ที่อุณหภูมิ 400 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 4 ชั่วโมง โดยผงผลึกมีขนาดผลึกเฉลี่ยเท่ากับ  $27.84 \pm 7.12$  นาโนเมตร จากผลงานวิจัยข้างต้น แสดงให้เห็นถึงความสามารถในการสังเคราะห์ผงผลึกโซเดียมไนโอเบต ( $\text{NaNbO}_3$ ) ด้วยวิธีแบบเผาไหม้โดยใช้ไกลซินเป็นสารเชื่อมเพลิงในสัดส่วนโดยโมลของสารเชื่อมเพลิงต่อสารตั้งต้นมากกว่า 0.56 และใช้เตาแผ่นเป็นแหล่งให้ความร้อน ซึ่งกระบวนการสังเคราะห์มีขั้นตอนไม่ซับซ้อน มีความรวดเร็วและค่าใช้จ่ายต่ำ เมื่อเทียบกับวิธีการสังเคราะห์แบบดั้งเดิมที่ใช้ระยะเวลายาวนานกว่าและต้องการอุณหภูมิในการสังเคราะห์ที่สูง

บรรณานุกรม

- [1] H.D. Megaw, *Ferroelectrics* 7 (1974) 87–89.
- [2] M. Okayasu, S. Aoki and M. Mizuno, *Int. J. Fatigue*, 30(6) (2008) 1115.
- [3] 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.
- [4] 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.
- [5] S. Jofre and T. Morioka, *J. Mater. Cycles Waste Manag.* 7 (2005) 24.
- [6] M.M. Amini, M. Mirzaee, *Ceram. Int.* 35 (2009) 2367.
- [7] Chang Y, Yang Z, Wei L, Liu B (2006) *Mater Sci Eng A* 437:301
- [8] K.C. Patil, S.T. Aruna, T. Mimani, *Curr. Opin. Solid State Mater. Sci.* 6 (2002) 507.
- [9] L.E. Cross, B. Nicholson, *J. Phil. Magn. Ser.* 46 (1955) 453.
- [10] T. Nitta, *J. Am. Ceram. Soc.* 51 (1968) 626.
- [11] G.K.L. Goh, F.F. Lange, S.M. Haile, C.G. Levi, *J. Mater. Res.* 18 (2003) 338.
- [12] A. Moure, T. Hungria, A. Castro, L. Pardo, *J. Eur. Ceram. Soc.* 29 (2009) 2297.
- [13] K.C. Patil, S.T. Aruna, T. Mimani, *Curr. Opin. Solid State Mater. Sci.* 6 (2002) 507–512.
- [14] D.A. Fumo, M.R. Morelli, A.M. Segadães, *Mater. Res. Bull.* 31 (1996) 1243–1255.
- [15] R.D. Purohita, B.P. Sharma, K.T. Pillaib, A.K. Tyagi, *Mater. Res. Bull.* 36 (2001) 2711–2721.
- [16] Z. Tian, L. Lin, F. Meng, W. Huang, *Mater. Sci. Eng., B* 158 (2009) 88–91.

## ข้อมูลประวัติคณะผู้วิจัย

1. ชื่อ-นามสกุล (ภาษาไทย) นาย นราริป วิทยาकर
2. ชื่อ - นามสกุล (ภาษาอังกฤษ) Mr. Naratip Vittayakorn
3. เลขหมายบัตรประจำตัวประชาชน 3500100413242
4. ตำแหน่งปัจจุบัน ผู้ช่วยศาสตราจารย์
5. หน่วยงาน สาขาวิชาเคมี คณะวิทยาศาสตร์  
สถาบันเทคโนโลยีพระจอมเกล้าเจ้าคุณทหาร  
ลาดกระบัง เขต ลาดกระบัง กรุงเทพฯ 10520  
โทรศัพท์ 082-9013663  
โทรสาร 02-3264415  
[naratipcmu@yahoo.com](mailto:naratipcmu@yahoo.com), [kvnarati@kmitl.ac.th](mailto: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

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า  
ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

3. นักวิจัยรับเชิญ (Visiting scientist) มหาวิทยาลัย โอไอโวา และ มหาวิทยาลัย โอไอโวกอน ประเทศ สหรัฐอเมริกา
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

##### ผลงานวิจัยที่ขึ้นของจดทะเบียนสิทธิบัตร

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. Rujijanagul, 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  $\text{PbZrO}_3$  Ceramic" *Journal of The American Ceramic Society* **94**(10) pp.3397-3404 (2011) Impact factor = 2.167
4. Kolodiazhnyi, 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



เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า  
ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

## Combustion Synthesis of Lead-free Piezoelectric Alkali Metal Niobate Family

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*

### 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:

NaratipVittayakorn, 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](mailto: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.

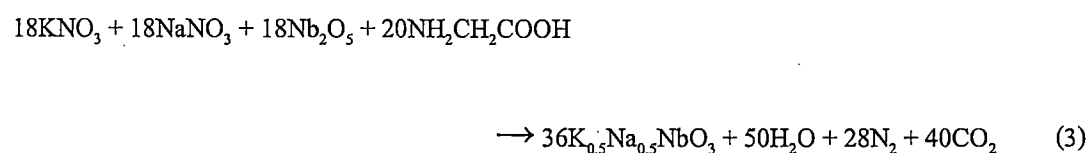
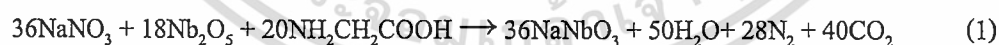
It is probably one of the most fundamental and practical routine methods being used. The stoichiometric constituent of oxides and carbonate starting materials are mixed and then calcined for an appropriate duration at a high temperature in air or oxygen. Intermediate grinding is required to obtain phase-pure 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 ( $\text{ANbO}_3$ ;

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,  $\phi$ , 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<sup>-</sup>) to glycine (reducing valency = 9<sup>+</sup>) 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 ( $\text{NaNO}_3$ ; 99.5%), potassium nitrate ( $\text{KNO}_3$ ; 99.5%) and niobium pentoxide ( $\text{Nb}_2\text{O}_5$ ; 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  $I_{\text{nd}}$  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,  $\lambda$  the wavelength of X-ray radiation,  $\beta$  the full width at half maximum (FWHM) and  $\theta_B$  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  $\text{NaNbO}_3$ ,  $\text{KNbO}_3$  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  $\text{KNbO}_3$ ,  $\text{NaNbO}_3$  and  $\text{K}_{0.5}\text{Na}_{0.5}\text{NbO}_3$ , respectively. These overall weight losses correspond to the release of 50 mol  $\text{H}_2\text{O}$ , 28 mol  $\text{N}_2$  and 40 mol  $\text{CO}_2$  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  $\text{NaNbO}_3$ ,  $\text{KNbO}_3$  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  $K_{0.5}Na_{0.5}NbO_3$  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  $\text{KNbO}_3$  perovskite phase ( $\blacklozenge$ ) 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  $\text{KNbO}_3$  minor peaks were found to accompany the major peak of  $\text{K}_2\text{Nb}_7\text{O}_9$  ( $\square$ ) JCPDS file no. 84-0812. Therefore, results from the fine nucleation condition of the monophasic  $\text{KNbO}_3$  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  $\text{KNbO}_3$  powders are illustrated in Figure 4. With regard to the powders calcined at relatively low temperatures of  $300^\circ\text{C}$  and  $400^\circ\text{C}$ , 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  $500^\circ\text{C}$ , diffraction peaks that could correspond to the orthorhombic potassium niobate perovskite

phase ( $\text{KNbO}_3$ ) JCPDS no.32-0822 ( $\blacklozenge$ ) 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  $\text{KNbO}_3$ , as many kinds of potassium niobate compounds with various crystal structures could occur in the  $\text{K}_2\text{O-Nb}_2\text{O}_5$  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  $\text{KNbO}_3$ , the combustion synthesis method also was used systematically to synthesize  $\text{NaNbO}_3$ . In the  $\text{Na}_2\text{O-Nb}_2\text{O}_5$  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  $\text{NaNbO}_3$  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  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  ( $\bullet$ ) (JCPDS file no. 30-0873) phase, as shown in Figure 5 (c). After calcination, intensity of the  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  phase was found to decrease with increasing calcination temperature (data not shown). The diffraction peak corresponding to the  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  disappeared after calcination for 4 h at  $400^\circ\text{C}$ , whereas the monophasic perovskite  $\text{NaNbO}_3$  phase was obtained, as illustrated in Figure 5 (d). This  $\text{NaNbO}_3$  phase ( $\blacktriangledown$ ) was consistent with JCPDS file no. 82-0606, which corresponded to an orthorhombic structure with the space group,  $\text{P2}_1\text{ma}$  (26). When comparing with a  $\text{KNbO}_3$  preparation

[XRD pattern shown in Fig. 5 (a) and (b)], the calcination temperature used to achieve the monophasic  $\text{NaNbO}_3$  phase was lower because the perovskite phase of 35% found for as-synthesized  $\text{KNbO}_3$  powder was lower than that of 93% for  $\text{NaNbO}_3$ . 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  $\text{K}_{0.5}\text{Na}_{0.5}\text{NbO}_3$  powder increased in fuel content, the average crystalline size ( $D$ ) was found to decrease with regularity from  $29 \pm 11\text{nm}$  (ratio of 0.56) to  $14 \pm 3\text{ nm}$  (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 ( $16 \pm 6\text{ nm}$ ). Likewise, the average crystalline size ( $D$ ) of  $\text{NaNbO}_3$  was found to decrease from  $44.51 \pm 11.99\text{ nm}$  (ratio of 0.7) to  $23.79 \pm 5.52$  (ratio of 1.8), and then increase to  $26.11 \pm 13.69\text{ nm}$  (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  $\sim 3,500 \text{ cm}^{-1}$  was assigned to O-H asymmetric stretching ( $V_3$ ), as observed in all samples. It also was related to the moisture content of the KBr pellet, as the scissor bending mode ( $V_2$ ) of HO-H at  $1,600 \text{ cm}^{-1}$ . Regarding the precursor powders of  $\text{K}_{0.5}\text{Na}_{0.5}\text{NbO}_3$  and  $\text{NaNbO}_3$  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  $\text{NO}_3^-$  stretching and bending vibration, respectively [14]. These spectrums also were found in as-prepared  $\text{NaNbO}_3$  powder [Figure 6 (d)]. These results showed existence of the carboxyl and  $\text{NO}_3^-$  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 ( $V_3$ ) mode of the Nb-O bond in the corner-shared  $\text{NbO}_6$  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  $\text{NaNbO}_3$  powder calcined for 4 h at  $400^\circ\text{C}$  [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  $\text{NaNbO}_3$  after the combustion process and calcination for 4 h at a temperature as low as  $400^\circ\text{C}$ , respectively.

SEM images of the as-prepared powders,  $\text{KNbO}_3$  (a),  $\text{K}_{0.5}\text{Na}_{0.5}\text{NbO}_3$  (b),  $\text{NaNbO}_3$  (c) and  $\text{NaNbO}_3$  calcined at  $400^\circ\text{C}$  (d), are presented in Figure 7. No evidence of a different phase was found in those results. The as-prepared  $\text{KNbO}_3$  SEM image [Figure 7 (a)] reveals rectangular particles with an average particle size of  $230 \pm 54$  nm. The as-prepared powders,  $\text{K}_{0.5}\text{Na}_{0.5}\text{NbO}_3$  and  $\text{NaNbO}_3$  [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  $229 \pm 52$  nm and  $137 \pm 52$  nm for as-prepared  $\text{K}_{0.5}\text{Na}_{0.5}\text{NbO}_3$  and  $\text{NaNbO}_3$ , respectively. However, the particle growth of calcined powder appeared to be seen in the calcined powder of  $\text{NaNbO}_3$ , with a relatively

higher average particle size of  $226 \pm 46$  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 ( $\text{ANbO}_3$ ; A = K and Na) powders. Crystalline  $\text{K}_{0.5}\text{Na}_{0.5}\text{NbO}_3$  powder was synthesized directly after the combustion process. Monophasic perovskite  $\text{NaNbO}_3$  and  $\text{KNbO}_3$  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 ( $\text{ANbO}_3$ ; 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.

## 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  $\text{KNbO}_3$  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  $\text{LaMnO}_3$  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  $\text{NaNbO}_3$ ,  $\text{KNbO}_3$  and  $\text{K}_{0.5}\text{Na}_{0.5}\text{NbO}_3$  powders.

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

Fig. 3 XRD patterns of as-synthesized  $\text{KNbO}_3$  ceramic powders obtained from various fuel-to-oxidant molar ratios.

Fig. 4 XRD patterns of  $\text{KNbO}_3$  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,  $\text{KNbO}_3$  (a),  $\text{KNbO}_3$  calcined at  $900^\circ\text{C}$  (b), as-prepared  $\text{NaNbO}_3$  (c) and  $\text{NaNbO}_3$  calcined for 4 h at  $400^\circ\text{C}$ .

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),  $\text{NaNbO}_3$  (c), as-synthesized  $\text{NaNbO}_3$  using a ratio of 1.0 (d) and  $\text{NaNbO}_3$  calcined at  $400^\circ\text{C}$  (e).

Fig. 7 SEM images showing as-synthesized powders of  $\text{KNbO}_3$  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  $\text{NaNbO}_3$  using a ratio of 1.0 (c) and  $\text{NaNbO}_3$  calcined at  $400^\circ\text{C}$  (d).

**Table headings**

Table 1 Volume fractions of the perovskite phase formation of  $\text{KNbO}_3$ ,  $\text{NaNbO}_3$  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  $\text{KNbO}_3$ ,  $\text{NaNbO}_3$  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	
	0.7	0.8	0.9	1.0	1.2	1.4	1.6	1.8	2.0
As-prepared $NaNbO_3$	92.87	92.48	92.53	92.91	91.33	89.49	88.89	91.35	62.77
	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 $^{\circ}C$	
$KNbO_3$	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 <sub>3</sub>									
	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 <sub>3</sub>	.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 <sub>0.5</sub> Na <sub>0.5</sub> NbO <sub>3</sub>		0.58	±11.5	.56	72	4.43	4.68	4.67	6.48
			7						

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า  
ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

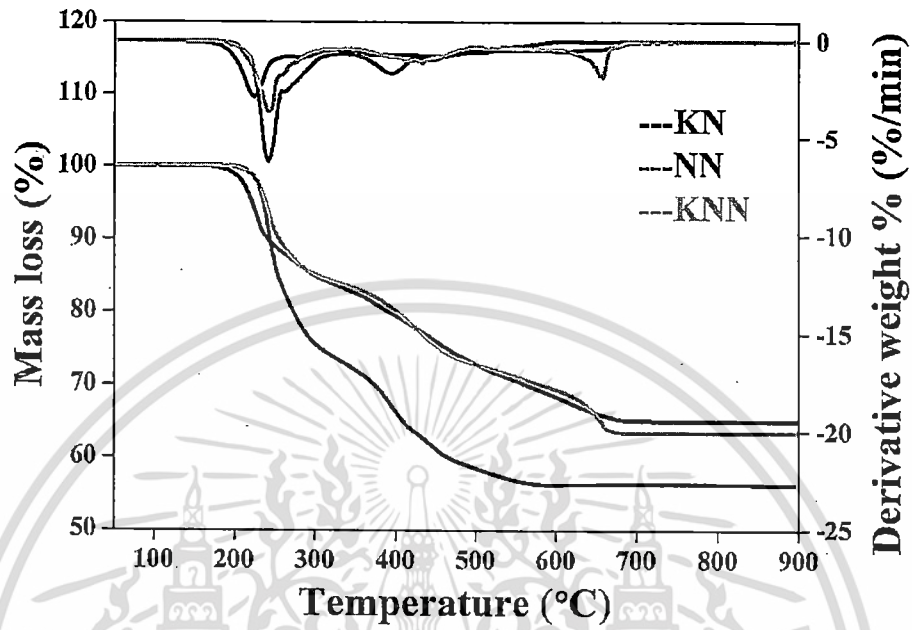


Fig. 1 The TG/DTG plots of the stoichiometric precursor for  $\text{NaNbO}_3$ ,  $\text{KNbO}_3$  and  $\text{K}_{0.5}\text{Na}_{0.5}\text{NbO}_3$  powders.

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า  
ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

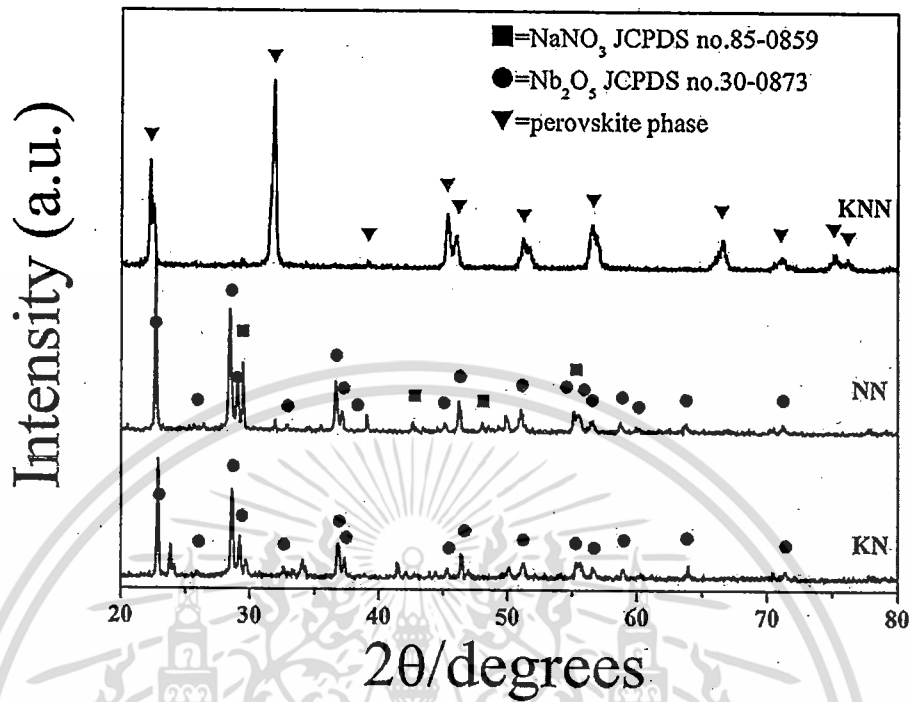


Fig. 2 XRD patterns of the as-synthesized NaNbO<sub>3</sub>, KNbO<sub>3</sub> and K<sub>0.5</sub>Na<sub>0.5</sub>NbO<sub>3</sub> powders.

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า  
ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

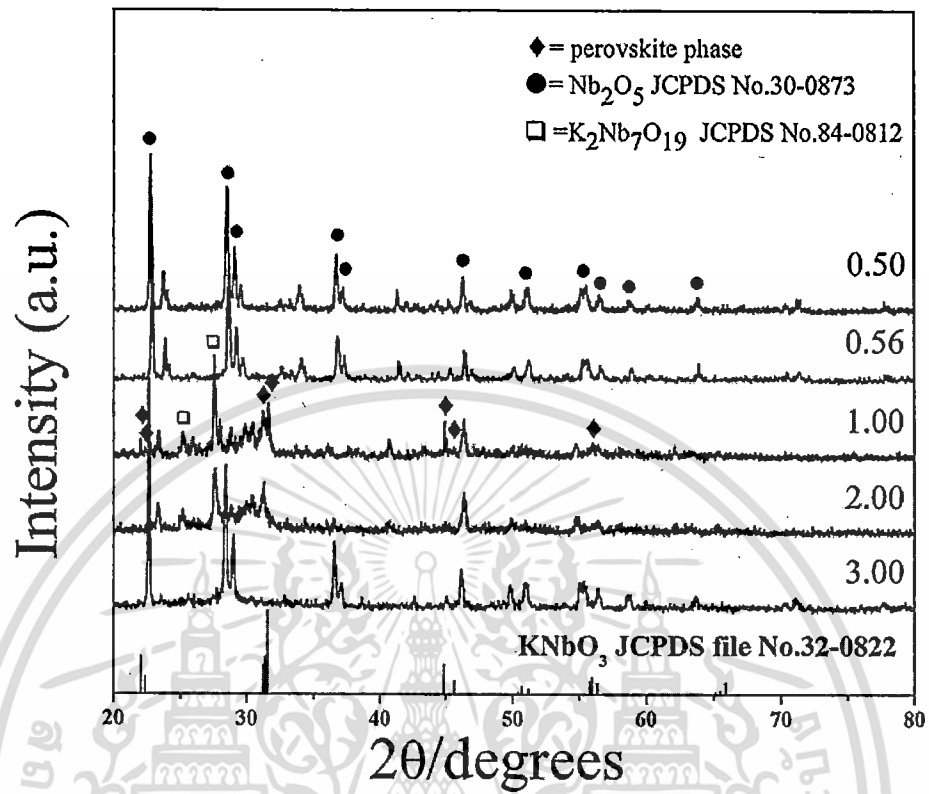


Fig. 3 XRD patterns of as-synthesized  $\text{KNbO}_3$  ceramic powders obtained from various fuel-to-oxidant molar ratios.

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า  
ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

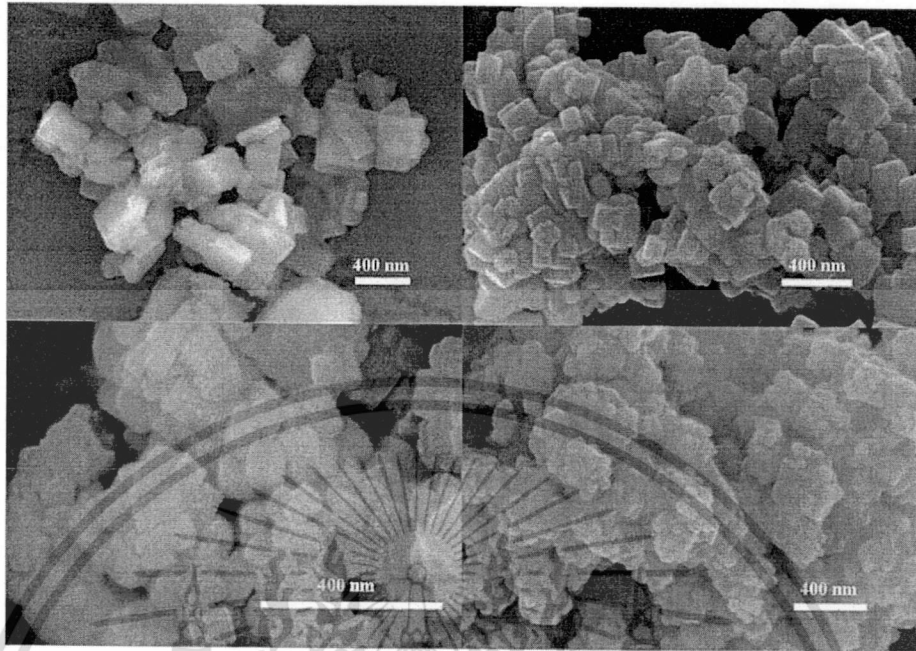


Fig. 7 SEM images showing as-synthesized powders of  $\text{KNbO}_3$  using a ratio of 1.0 (a), as-synthesized  $\text{K}_{0.5}\text{Na}_{0.5}\text{NbO}_3$  using a ratio of 0.56 (b), as-synthesized  $\text{NaNbO}_3$  using a ratio of 1.0 (c) and  $\text{NaNbO}_3$  calcined at  $400^\circ\text{C}$  (d).

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า  
ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้