



รายงานวิจัยฉบับสมบูรณ์

เรื่อง

การเตรียมเซรามิก  $La_{1-x}A_xMnO_3$ ; A = Ca, Ba, Sr ที่เปลี่ยนสีตามอุณหภูมิเพื่อเป็นวัสดุฉลาด  
A Preparation of  $La_{1-x}A_xMnO_3$ ; A = Ca, Ba, Sr Thermo-chromic Ceramics as a Smart Material

จัดทำโดย

ผศ.ดร. นราธิป วิทยากร

สาขาวิชาเคมี คณะวิทยาศาสตร์

ได้รับทุนสนับสนุนการวิจัยจาก งบประมาณเงินรายได้

คณะวิทยาศาสตร์ ประจำปี 2553

ประเภท บุรณาการและเชิงพาณิชย์

RCH

TK

4841.15

04

น.233ก

น.1

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้  
ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดปะลอกข้อความ และต้องอ้างอิงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

เลขที่ 116816  
สช.ทะเบียน  
ณ.เดือน,ปี 16 ส.ย. 2554

1979967  
b.....  
i.....



## รายงานวิจัยฉบับสมบูรณ์

เรื่อง

การเตรียมเซรามิก  $\text{La}_{1-x}\text{A}_x\text{MnO}_3$ ; A = Ca, Ba, Sr ที่เปลี่ยนสีตามอุณหภูมิเพื่อเป็นวัสดุฉลาด  
A Preparation of  $\text{La}_{1-x}\text{A}_x\text{MnO}_3$ ; A = Ca, Ba, Sr Thermochromic Ceramics as a Smart  
Material

จัดทำโดย

ผศ.ดร. นราธิป วิทยากร

สาขาวิชาเคมี คณะวิทยาศาสตร์

ได้รับทุนสนับสนุนการวิจัยจาก งบประมาณเงินรายได้

คณะวิทยาศาสตร์ ประจำปี 2553

ประเภท บุรณาการและเชิงพาณิชย์

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า  
ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

## กิตติกรรมประกาศ

คณะผู้วิจัยขอขอบพระคุณอย่างสูงต่อคณะวิทยาศาสตร์ สถาบันเทคโนโลยีพระจอมเกล้าเจ้าคุณทหารลาดกระบัง ที่ให้ทุนอุดหนุนงานวิจัยในโครงการนี้ ขอขอบคุณ สาขาวิชาเคมี และ ฟิสิกส์ ในการอำนวยความสะดวกในการใช้เครื่องมือ และสถานที่ในการทำวิจัย ขอขอบคุณ นักวิจัย อาจารย์ และเจ้าหน้าที่ ทุกคนที่ให้ความร่วมมือเป็นอย่างดีในด้านของการดำเนินงานของโครงการ

ผศ.ดร. นราธิป วิทยากร



เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

## บทคัดย่อ

ชื่อโครงการ การเตรียมเซรามิก  $La_{1-x}A_xMnO_3$ ;  $A = Ca, Ba, Sr$  ที่เปลี่ยนสีตามอุณหภูมิเพื่อเป็นวัสดุฉลาด

### 1. ชื่อหัวหน้าโครงการ

ผศ.ดร. นราธิป วิทยากร

ภาควิชาเคมี คณะวิทยาศาสตร์ สถาบันเทคโนโลยีพระจอมเกล้าเจ้าคุณทหารลาดกระบัง

ถนนฉลองกรุง เขตลาดกระบัง กรุงเทพมหานคร 10520

### 2. ระยะเวลาดำเนินงาน 1 ปี

#### บทคัดย่อ

งานวิจัยนี้มุ่งเน้นที่จะศึกษาการเตรียมเซรามิกเพอโรฟสไกต์ในระบบ  $La_{1-x}A_xMnO_3$ ;  $A = Ca$  (LCMO) โดยศึกษาที่สัดส่วน  $x = 0.25$  ด้วยเตรียมด้วยเทคนิคกระบวนการเผาไหม้โดยใช้ไมโครเวฟช่วยในการเผาไหม้ จากนั้นทำการศึกษาโครงสร้างผลึกของเซรามิก LCMO ด้วยเทคนิคการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ (X-ray diffraction techniques, XRD) เมื่อทำการตรวจสอบพฤติกรรมการเปลี่ยนเฟสด้วยเทคนิคดิฟเฟอเรนเชียลสแกนนิ่งแคลอริเมทรี (Differential Scanning Calorimetry, DSC) นอกจากนี้ยังทำการศึกษาโครงสร้างจุลภาคด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด (Scanning electron microscope, SEM) จากผลการทดลองพบว่าสามารถสังเคราะห์ผลึก LCMO ได้โดยกระบวนการดังกล่าว โดยขนาดผลึกที่สังเคราะห์ได้มีขนาดที่สม่ำเสมออยู่ในระดับนาโนเมตร (~100 nm) และยังพบว่า การใช้ไมโครเวฟใช้เวลาในการสังเคราะห์น้อยกว่าและให้ผลไม่แตกต่างกับวิธีการเตรียมแบบดั้งเดิม โดยสามารถสรุปจากงานวิจัยได้ว่า วิธีการเผาไหม้โดยใช้ไมโครเวฟช่วยนั้นเป็นวิธีการที่ง่าย สะดวกและรวดเร็วกว่าวิธีการดั้งเดิมและให้ผลการทดลองไม่แตกต่างอย่างมีนัยสำคัญ

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า  
ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

## Output โครงการ

1. “Synthesis and characterization of thermochromic  $\text{La}_{0.75}\text{Ca}_{0.25}\text{MnO}_3$  perovskite manganites nano-powders by microwave-assisted solution combustion synthesis” Sagulthai Kahatta; Nopsiri Chaiyo; Wichan Techitdheera; Wisanu Pecharapa; Banjong Boonchom; Naratip Vittayakorn, (Submitted to Materials Research Bulletin)



เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า  
ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

# บทที่ 1

## บทนำ

ในบทนี้จะกล่าวถึงที่มาของงานวิจัย วัตถุประสงค์ ขอบเขตและประโยชน์ที่คาดว่าจะได้รับจากงานวิจัยนี้

### 1.1 ที่มาของงานวิจัย

เป็นที่ทราบกันดีว่า การดูดกลืน และการปลดปล่อยสเปกตรัมแสงในย่านความถี่ต่างๆ ของวัสดุส่งผลโดยตรงต่อการแสดงสีในวัสดุ โดยหากวัสดุแสดงสีแดง หมายความว่าวัตถุนั้นดูดกลืนแสงย่านความถี่อื่น แต่ปลดปล่อยสเปกตรัมแสงย่านสีแดงออกมา ส่งผลให้มนุษย์มองเห็นวัตถุนั้นเป็นสีแดง แต่อย่างไรก็ตาม ปรากฏการณ์ดังกล่าวไม่จำเป็นต้องเกิดขึ้นในย่านที่ตามองเห็นเสมอไป ปรากฏการณ์เปลี่ยนสีของวัสดุกับอุณหภูมิ (Thermochromic Effect) คือ ปรากฏการณ์ที่วัสดุสามารถเกิดการเปลี่ยนแปลงสเปกตรัมของการปลดปล่อยแสงเมื่อเกิดการเปลี่ยนแปลงของอุณหภูมิ ส่งผลให้สีของวัสดุเปลี่ยนแปลงไป โดยปรากฏการณ์ดังกล่าวสามารถส่งผลให้เกิดการประยุกต์ใช้งานวัสดุในหลากหลายด้าน เช่น วัสดุอินทรีย์ที่ใช้เป็นหมึก (Organic thermochromic ink) เซนเซอร์ความร้อน (Thermal sensor) และถูกประยุกต์ใช้งานในอุปกรณ์อิเล็กทรอนิกส์มากมาย

โลหะออกไซด์ (Metal oxide) หลายชนิดแสดงปรากฏการณ์เปลี่ยนสีเช่น ซิงค์ออกไซด์ (ZnO) ที่อุณหภูมิห้อง มีสีขาวและเมื่อได้รับความร้อน ZnO เกิดการเปลี่ยนแปลงสีเป็นสีเหลืองเนื่องจากการเปลี่ยนโครงสร้างผลึกภายใน หรือแม้กระทั่ง สารประกอบเชิงซ้อน คิวบัสเมอคิวไรโอไอโอดาต (Cu<sub>2</sub>Hgl<sub>4</sub>) ซึ่งมีอุณหภูมิการเปลี่ยนเฟสอยู่ที่ประมาณ 55 °C โดยสามารถเปลี่ยนสีจากแดงสดที่อุณหภูมิต่ำไปเป็นสีน้ำตาลเข้มที่อุณหภูมิสูง จากงานวิจัยที่เกี่ยวข้องพบว่าสารที่แสดงสมบัติ Thermochromic นั้นจะเกิดขึ้นกับสารที่แสดงสมบัติ การเปลี่ยนสถานะจากโลหะไปเป็นฉนวน (metal-insulator transition) เช่น วัสดุ VO<sub>2</sub> เป็นโลหะออกไซด์อีกชนิดหนึ่งที่ได้รับคานยนิมในการศึกษา โดย VO<sub>2</sub> แสดงอุณหภูมิของการเปลี่ยนสถานะจากโลหะไปเป็นฉนวน (metal-insulator transition) ประมาณ 68 °C โดยอุณหภูมิที่ต่ำกว่า VO<sub>2</sub> จะแสดงสมบัติความเป็นฉนวน และเมื่ออุณหภูมิเพิ่มสูงขึ้นถึง 68 °C หรือมากกว่า วัสดุจะแสดงสมบัติเป็นสารที่นำไฟฟ้าได้ ซึ่งเกิดจากพันธะของวานาเดียมแตกออก ทำให้อิเล็กตรอนดังกล่าวสามารถนำไฟฟ้าได้ และเมื่ออยู่ในสถานะนำไฟฟ้าได้ VO<sub>2</sub> จะมีความสามารถในการสะท้อนแสงอินฟราเรดได้ดีมาก และถ้าโดยดียวทั้งสะท้อนในปริมาณที่เหมาะสมยังสามารถลดอุณหภูมิของการทรานส์ชันลงไปถึง 29°C ซึ่งสามารถนำไปทำเป็นฟิล์มกันแดดได้ จะเห็นได้ว่าอุณหภูมิการเปลี่ยนสถานะของวัสดุแต่ละชนิดนั้น

จะเป็นสมบัติเฉพาะของวัสดุ ซึ่งหากสามารถควบคุมอุณหภูมิดังกล่าวได้ ก็สามารถที่จะนำวัสดุไปประยุกต์ใช้งานได้ตามความต้องการ งานวิจัยนี้ได้มุ่งศึกษาวัสดุที่แสดงสมบัติ Thermo-chromic โดยให้ความสนใจกับสารประกอบเชิงซ้อน  $La_{1-x}A_xMnO_3$  โดยที่ ( $A = Ca, Ba$ ) ซึ่งเป็นออกไซด์ของแมงกานีส เนื่องจากผู้วิจัยคาดว่าจะสามารถควบคุมอุณหภูมิการเปลี่ยนสถานะของโลหะออกไซด์ดังกล่าวได้เมื่อทำการเปลี่ยนแปลงสัดส่วนขององค์ประกอบ ซึ่งแตกต่างจากวัสดุ thermo-chromic ที่เป็น โลหะออกไซด์เดี่ยว (Metal oxide) และ สารอินทรีย์ (Organic) ที่ไม่สามารถควบคุมอุณหภูมิการเปลี่ยนสีได้ดีเท่าที่ควร และจากงานวิจัยที่เกี่ยวข้องขององค์ความรู้เกี่ยวข้องกับ ระบบออกไซด์เชิงซ้อนของแมงกานีสนั้นยังได้รับการศึกษาอยู่ไม่แพร่หลายมากนัก ดังนั้น องค์ความรู้จึงยังไม่เปิดกว้างเท่าที่ควร งานวิจัยนี้จึงคาดว่าจะน่าจะเป็นประโยชน์ในเชิงการสร้างองค์ความรู้ใหม่

## 1.2 วัตถุประสงค์ของงานวิจัย

- 1.2.1 เพื่อศึกษาปัจจัยที่มีผลต่อการสังเคราะห์  $La_{1-x}A_xMnO_3$  โดยที่ ( $A = Ca, Ba, Sr$ ) ให้มีความบริสุทธิ์สูงด้วยเทคนิคปฏิกิริยาสถานะของแข็ง
- 1.2.2 เพื่อศึกษาโครงสร้างผลึก การเปลี่ยนเฟส สมบัติทางกายภาพ สมบัติทางความร้อน สมบัติทางแสง และสัณฐานวิทยาของวัสดุที่เตรียมได้ในสัดส่วนต่างๆ กัน
- 1.2.3 ศึกษาการ Aging ของสมบัติ Photoluminescence ของเซรามิกที่เตรียมได้
- 1.2.4 เพื่อสร้างองค์ความรู้ใหม่เกี่ยวกับวัสดุที่เปลี่ยนสีตามอุณหภูมิให้และเกิดประโยชน์ต่อการประยุกต์พัฒนาเป็นฟิล์มบางบนกระจกต่อไปในอนาคต

## 1.3 ขอบเขตของงานวิจัย

- 1.3.1 เตรียมผงผลึกของ  $La_{1-x}A_xMnO_3$  โดยที่ ( $A = Ca, Ba, Sr$ ) โดยกระบวนการปฏิกิริยาสถานะของแข็ง
- 1.3.2 ศึกษาโครงสร้างผลึก การเปลี่ยนเฟส สมบัติทางกายภาพ สมบัติทางความร้อน สมบัติทางแสง และสัณฐานวิทยาของวัสดุที่เตรียมได้ในสัดส่วนต่างๆ กัน
- 1.3.3 ศึกษาการปลดปล่อยแสงที่อุณหภูมิต่างๆกัน (คาดว่าอยู่ระหว่าง 77 K ถึงอุณหภูมิห้อง) เมื่อกระตุ้นด้วยแหล่งกำเนิดแสง แล้วดูว่าสเปกตรัมที่เกิดขึ้นเปลี่ยนแปลงกับอุณหภูมิอย่างไร
- 1.3.4 ศึกษาหาองค์ประกอบที่เหมาะสมที่  $La_{1-x}A_xMnO_3$  โดยที่ ( $A = Ca, Ba, Sr$ ) จะแสดงสมบัติทางไฟฟ้าที่เหมาะสมโดยเฉพาะการเพิ่มอุณหภูมิของการทรานซิสชันให้สูงขึ้น

#### 1.4 ประโยชน์ที่คาดว่าจะได้รับ

- 1.4.1 เข้าใจถึงหลักการและวิธีการเตรียมผงผลึก  $La_{1-x}A_xMnO_3$  โดยที่ ( $A = Ca, Ba, Sr$ ) ด้วยกระบวนการปฏิกิริยาสถานะของแข็งให้มีความบริสุทธิ์
- 1.4.2 ทราบถึงสัดส่วนองค์ประกอบของสารที่ทำให้  $La_{1-x}A_xMnO_3$  โดยที่ ( $A = Ca, Ba, Sr$ ) ในแต่ละระบบมีสมบัติที่โดดเด่นที่สุด
- 1.4.3 สามารถควบคุมสัดส่วนองค์ประกอบของ  $La_{1-x}A_xMnO_3$  โดยที่ ( $A = Ca, Ba, Sr$ ) ในแต่ละสัดส่วนเพื่อนำไปประยุกต์ใช้ในอุตสาหกรรมในอนาคตได้อย่างเหมาะสม
- 1.4.4 เกิดความรู้ความเข้าใจในเรื่องของการสังเคราะห์ผงผลึกThermochromic ซึ่งจะเป็นฐานข้อมูลสำหรับการวิจัยเพื่อนำไปสู่การแก้ไขปัญหาเซรามิกกลุ่มอื่นๆ ที่เตรียมได้ยากต่อไป
- 1.4.5 ได้ผลงานวิจัยที่สามารถนำไปเสนอในที่ประชุมวิชาการและตีพิมพ์เผยแพร่ผลงานลงในวารสารทางวิชาการระดับชาติและระดับนานาชาติ ตลอดจนถึงการนำไปเป็นกรณีศึกษาสำหรับประกอบการเรียนการสอนในกระบวนวิชาต่างๆ เช่น อิเล็กทรอนิกส์เซรามิกและการประดิษฐ์วัสดุสำหรับนักศึกษาในหลักสูตรวิศวกรรมศาสตร์ วัสดุศาสตร์ และเคมีอุตสาหกรรม ทุกระดับชั้นต่อไป
- 1.4.6 เพื่อฝึกฝนทักษะการวิจัยและถ่ายทอดความรู้รวมทั้งเทคนิคต่างๆ ไปสู่บุคลากรรุ่นใหม่ ให้มีความรู้ความเชี่ยวชาญในเรื่องที่เกี่ยวข้องในระดับสูงเพิ่มมากขึ้นซึ่งจะเป็นกำลังสำคัญของการพัฒนางานทางวิทยาศาสตร์และวงการอุตสาหกรรมของประเทศสืบต่อไป นำไปสู่การพัฒนาประเทศไทยที่ยั่งยืน

## บทที่ 2 ทฤษฎีและหลักการ

ในบทนี้จะกล่าวถึงทฤษฎีและหลักการอันประกอบไปด้วย สมบัติเทอร์โมโครมิกของแมงกานีสออกไซด์ ข้อมูลเบื้องต้นของสารประกอบเพอโรฟสไกต์  $\text{La}_{1-x}\text{A}_x\text{MnO}_3$  การเตรียมเซรามิกด้วยการสังเคราะห์โดยวิธีการเกิดปฏิกิริยาการเผาไหม้หรือคายความร้อน (Solution combustion synthesis) แนะนำวิธี SHS (Self-propagating high-temperature synthesis)

### 2.1 คุณสมบัติทางเทอร์โมโครมิกของแมงกานีสออกไซด์

(Thermochromic properties of manganese oxide)

วัสดุเทอร์โมโครมิก (Thermochromic) เป็นวัสดุชนิดพิเศษที่มีความสามารถในการเปลี่ยนสีของวัสดุได้เองเมื่ออุณหภูมิเกิดการเปลี่ยนแปลง โดยปกติสามารถแบ่งวัสดุเทอร์โมโครมิกออกเป็น 2 ชนิดด้วยกันซึ่งได้แก่ ผลึกเหลว (Liquid crystals) และลูโค ไคซ์ (Leuco dyes) โดยปรากฏการณ์เปลี่ยนสีของวัสดุนี้ค้นพบในทศวรรษที่ 1970 และผลึกเหลวก็เป็นวัสดุที่ได้รับความสนใจและใช้งานกันอย่างแพร่หลายในปัจจุบัน โดยนิยมนำไปประยุกต์ใช้งานเป็นตัววัดอุณหภูมิในอะควาเรียม (Aquarium thermometers) เครื่องวัดความเครียด (Stress testers) อย่างไรก็ตาม แม้ว่าผลึกเหลวนั้นจะถูกนำไปประยุกต์ใช้งานอย่างมากมาย แต่อย่างไรก็ตามวัสดุดังกล่าวนี้ มีขั้นตอนการสังเคราะห์ที่ค่อนข้างยุ่งยากและจำเป็นต้องใช้กระบวนการผลิตที่ซับซ้อน วัสดุ Thermochromic อีกประเภทหนึ่งคือ ลูโค ไคซ์ (Leuco dyes) นิยมใช้ในงานพิมพ์ เช่น แก้วเปลี่ยนสีกับอุณหภูมิและนิยมใช้มากในงานพิมพ์ที่ต้องการเก็บความลับ (Security printing) หรือในงานนิติวิทยาศาสตร์

โลหะออกไซด์ที่นิยมศึกษาในเชิงวัสดุเทอร์โมโครมิก ได้แก่  $\text{VO}_2$  วัสดุ  $\text{VO}_2$  เป็นโลหะออกไซด์อีกชนิดหนึ่งที่มีความนิยมในการศึกษา โดย  $\text{VO}_2$  เป็นต้นแบบของวัสดุรับรู้อุณหภูมิ (Thermosensitive) ซึ่งวัสดุดังกล่าวสามารถเปลี่ยนคุณสมบัติจากโลหะ (metal) เป็น ฉนวน (insulator) หรือจากฉนวนกลับมาเป็นโลหะได้เมื่อถึงอุณหภูมิหนึ่ง โดย  $\text{VO}_2$  แสดงอุณหภูมิการเปลี่ยนเฟส ( $T_M$ ) ที่อุณหภูมิ  $68^\circ\text{C}$  ที่อุณหภูมินี้สมบัติบางประเภทเกิดการเปลี่ยนแปลงอย่างรวดเร็ว เช่น สมบัติทางไฟฟ้า และสมบัติทางแสง ปรากฏการณ์ดังกล่าวเกิดขึ้นเนื่องจากการเปลี่ยนสถานะจาก สารกึ่งตัวนำไปเป็นตัวนำ (Semiconductor – metal phase transition) โดยโครงสร้างผลึกเปลี่ยนจาก โมโนคลินิก (Monoclinic  $P2_1/c$ ) สู่วัสดุเตตระโกนอล (Tetragonal  $P4_2/mnm$ ) วัสดุ  $\text{VO}_2$  เกิดการเปลี่ยนแปลงและจะแสดงสมบัติเป็นสารที่นำไฟฟ้าได้ ซึ่งเกิดจากพันธะวาเลนซ์เดี่ยวแตกออก ทำให้อิเล็กตรอนดังกล่าวสามารถนำไฟฟ้าได้และเมื่ออยู่ในสถานะนำไฟฟ้าได้

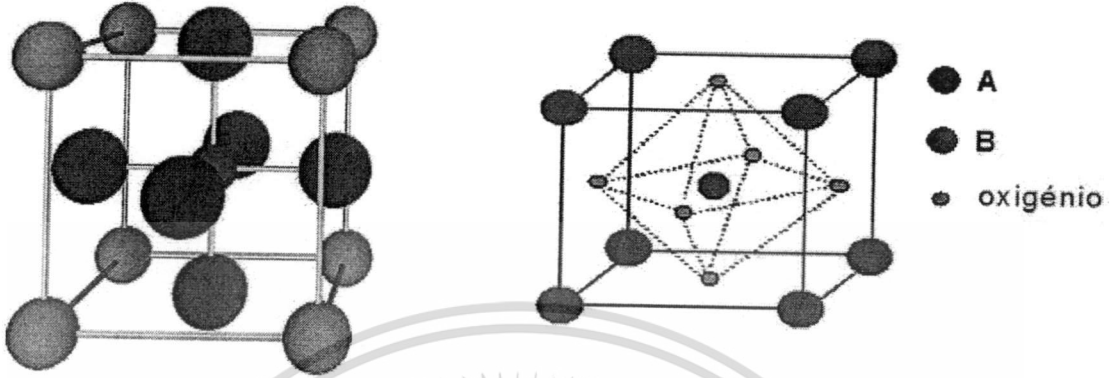
VO<sub>2</sub> จะมีความสามารถในการสะท้อนแสงอินฟราเรดได้ดีมากและถ้าโดปด้วย Mo, Nb, W และ F อะตอมในปริมาณที่เหมาะสมยังสามารถลดอุณหภูมิของการทรานซิชันลงไปถึง 29 °C ซึ่งสามารถนำไปทำเป็นฟิล์มกันแดดได้ และเมื่อไม่นานมานี้ปรากฏการณ์เปลี่ยนสีกับอุณหภูมิในวัสดุถูกค้นพบในผลึกสารประกอบเชิงซ้อนในกลุ่มออกไซด์ของแมงกานีส เช่น (Ba,Sr)MnO<sub>3</sub> โดย (Ba,Sr)MnO<sub>3</sub> เป็นโลหะออกไซด์ของแมงกานีสที่มีโครงสร้างแบบเสมือนเพอโรฟสไกต์แบบหกเหลี่ยม (Hexagonal perovskite-like) โดยงานวิจัยพบว่าเซรามิก La<sub>1-x</sub>A<sub>x</sub>MnO<sub>3</sub> โดยที่ (A = Sr, Ba, Ca) กลุ่มนี้แสดงการเปลี่ยนสีของวัสดุที่อุณหภูมิประมาณ 250 K ซึ่งเป็นอุณหภูมิ T<sub>Mi</sub> ซึ่งเป็นอุณหภูมิที่แสดงคุณสมบัติได้เช่นเดียวกับ VO<sub>2</sub> และยังเป็นต้นแบบของวัสดุรับรู้อุณหภูมิได้อีกด้วย

## 2.2 โครงสร้างเพอโรฟสไกต์ (Perovskite structure)

โครงสร้างแบบต่างๆ ของออกไซด์ทั่วไปของเซรามิกส่วนมากจะอยู่ในรูปอนุกรมออกซิเจนอัดตัวกันแน่น และมีอนุบลวก แทรกอยู่ตามช่องว่าง ซึ่งมีลักษณะหลายแบบอาทิเช่น โครงสร้างแบบ Rock salt โครงสร้าง Wurtzite โครงสร้างของ Zinc Blend โครงสร้าง Spinel โครงสร้าง Corundum โครงสร้าง Rutile โครงสร้างซีเซียมคลอไรด์ (Cesium Chloride Structure) โครงสร้างฟลูออไรด์ (Fluoride Structure) และโครงสร้างแบบเพอโรฟสไกต์ (Perovskite Structure) เป็นต้น

กลุ่มผลึกที่มีโครงสร้างแบบเพอโรฟสไกต์ (Perovskite structure) นั้นจะมีสูตรโมเลกุลเป็นแบบ ABO<sub>3</sub> โดยเริ่มแรกนั้นชื่อเพอโรฟสไกต์เป็นชื่อโครงสร้างของแร่แคลเซียมิตาเนต (CaTiO<sub>3</sub>) [24] ถึงแม้ว่าโครงสร้างชนิดนี้จะไม่มีแม้แต่เพียงแลตทิซ (Lattice) ย่อยใดๆเลยที่มีการบรรจุจุดสุดอย่างแท้จริงก็ตาม แต่ยังสามารถที่จะทำการพิจารณาโครงสร้างเพอโรฟสไกต์ว่าเป็นอนุพันธ์ของโครงสร้างที่พัฒนามาจากโครงสร้างพื้นฐานแบบ FCC หรือที่เรียกว่า FCC-derivative structure ได้ ซึ่งภายในโครงสร้างจะประกอบด้วยตำแหน่ง A (A-site) ที่เป็นไอออนบวกขนาดใหญ่ เช่น Pb<sup>2+</sup> Ca<sup>2+</sup> Ba<sup>2+</sup> Sr<sup>2+</sup> Na<sup>+</sup> K<sup>+</sup> เป็นต้น จะยึดเกาะอยู่กับอะตอมของออกซิเจนจนก่อรูปขึ้นมาเป็นแลตทิซแบบ FCC ส่วนตำแหน่ง B (B-site) เป็นพวกไอออนบวกขนาดเล็กที่มีค่าประจุสูง เช่น Ti<sup>4+</sup> Zr<sup>4+</sup> Nb<sup>5+</sup> Ta<sup>5+</sup> W<sup>5+</sup> เป็นต้น จะเข้าไปอาศัยอยู่ในช่องว่างทรงแปดหน้าที่เกิดขึ้นมาจากการจัดเรียงกันแบบ FCC ภายในโครงสร้างดังกล่าว โดยมีเพียงอะตอมของออกซิเจนเท่านั้นที่เป็นอะตอมข้างเคียงที่ล้อมรอบอยู่ใกล้ที่สุด ดังรูปที่ 2.1 แสดงลักษณะหน่วยเซลล์ของโครงสร้างเพอโรฟสไกต์ ซึ่งสารประกอบเพอโรฟสไกต์ที่ถูกค้นพบว่าสามารถแสดงสมบัติเฟอร์โรอิเล็กทริกได้เป็นชนิดแรก คือ แบเรียมิตาเนต (BaTiO<sub>3</sub>) จากนั้นจึงได้กำหนดชื่อ “เพอโรฟสไกต์” ให้เป็นชื่อตระกูลของสารประกอบที่มีโครงสร้างผลึกลักษณะคล้ายๆ กันนี้ อาทิเช่น BaTiO<sub>3</sub> PbTiO<sub>3</sub> PbZrO<sub>3</sub>

NaNbO<sub>3</sub> และ SrTiO<sub>3</sub> เป็นต้น ซึ่งสารประกอบเพอโรฟสไกต์ส่วนใหญ่มีค่าความต้านทานสูง มักเป็นฉนวนไฟฟ้า



รูปที่ 2.1 หน่วยเซลล์ (Unit cell) ของโครงสร้างเพอโรฟสไกต์

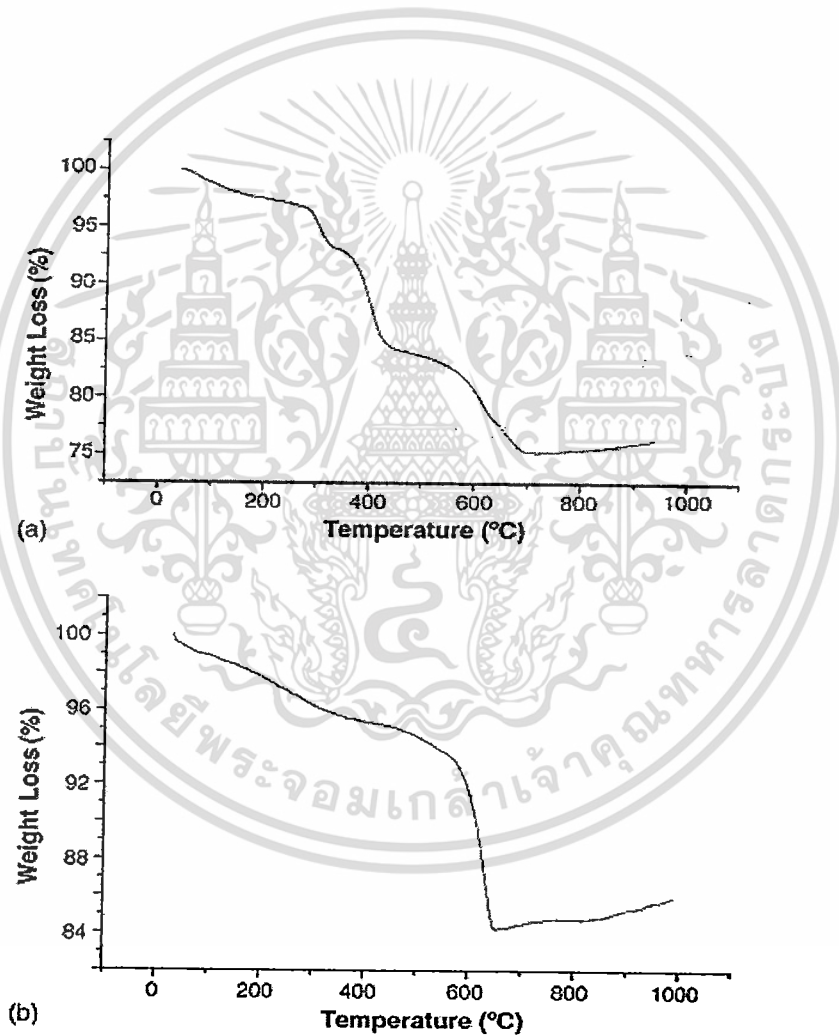
### 2.3 สารประกอบเซรามิก La<sub>1-x</sub>A<sub>x</sub>MnO<sub>3</sub> (A = Sr, Ba, Ca)

โดยทั่วไปค่าความต้านทานของตัวนำไฟฟ้าจะเพิ่มขึ้นเมื่ออยู่ภายใต้สนามแม่เหล็กซึ่งเกิดขึ้นจากการไหลของอิเล็กตรอนอย่างช้าๆ และก็มีบางวัสดุที่มีการลดลงของความต้านทานเมื่ออยู่ภายใต้สนามแม่เหล็กเช่นกัน บางวัสดุก็มีการเพิ่มขึ้นของความต้านทานเมื่ออยู่ภายใต้สนามแม่เหล็กน้อยมากเมื่อเทียบกับวัสดุที่กล่าวมาข้างต้น ซึ่งวัสดุนี้เรียกว่า Colossal magnetoresistance (CMR) ซึ่งในราวปี 1950 ได้มีการศึกษาวัสดุที่กล่าวมาอย่างจริงจังแต่ก็ยังไม่มีการนำมาประยุกต์ใช้ และเมื่อไม่นานมานี้ได้มีการนำวัสดุที่ความไวต่อการตอบสนองและวัสดุ CMR มาพัฒนาเทคโนโลยีในการเก็บข้อมูลแบบ High-Speed และยังเพิ่มเปอร์เซ็นต์ของความไวในการตอบสนองเพิ่มขึ้นอีก 10% เมื่อมีการทำวัสดุให้เป็นแบบหลายชั้น (multi-layer) เพื่อนำไปประยุกต์เป็นหัวอ่านแบบ MR ซึ่งสมบัติดังกล่าวก็ยังเป็นอุปสรรคในการตอบสนองของหัวอ่านเมื่อเกิดการหมุนอย่างรวดเร็ว วัสดุ CMR ซึ่งมีออกไซด์เป็นส่วนประกอบที่กล่าวมานั้นก็ยังได้รับความสนใจต่อมาเรื่อยๆ

ในงานวิจัยส่วนใหญ่ทำการศึกษาสารประกอบ R<sub>1-x</sub>A<sub>x</sub>MnO<sub>3</sub> (R: La, A: Ca, Sr, Ba และ Pb; x = 0.2-0.5) สำหรับในการประยุกต์ใช้ CMR ซึ่งโครงสร้างและผลต่อ CMR นั้นจะขึ้นอยู่กับค่า (x) ใน La<sub>1-x</sub>Ca<sub>x</sub>MnO<sub>3</sub> ซึ่งจากรายงานที่ผ่านมาพบว่าโครงสร้างของสารประกอบที่ได้มาคือโครงสร้างแบบ Perovskite โดยในการทดลองนี้จะใช้ A คือ Ca<sup>2+</sup> และการเปลี่ยนแปลงปริมาณค่า

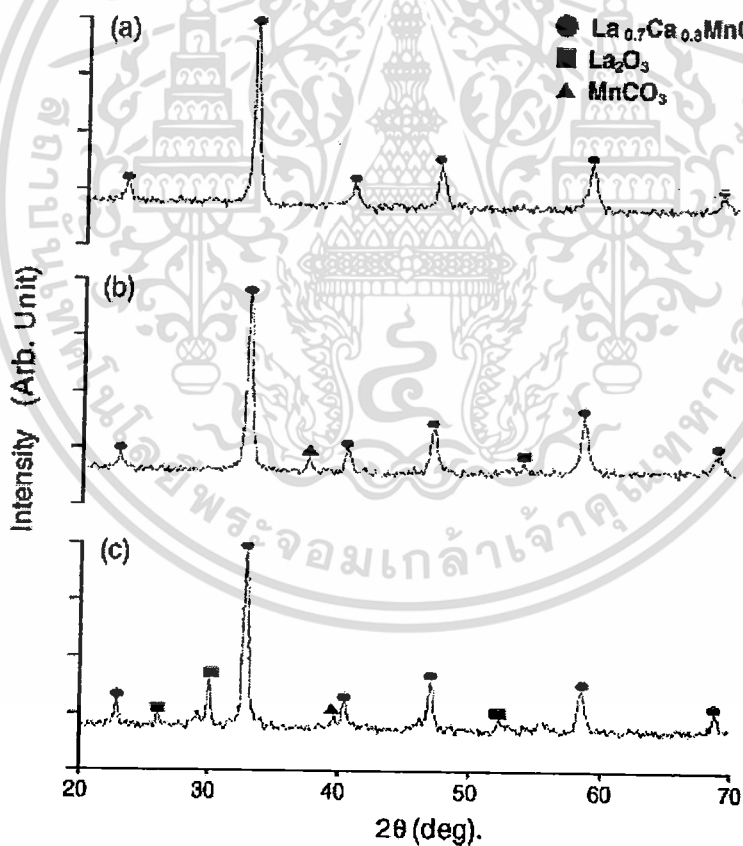
x ซึ่งในการทดลองจะได้สารประกอบ  $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$  ซึ่งจะแสดงคุณสมบัติ CMR โดยจะใช้ปริมาณค่า x เท่ากับ 0.3 ในการทดลอง

ในงานวิจัยของ Park และคณะได้ใช้วิธี Solution combustion method (SCM) ซึ่งเป็นวิธีอย่างง่ายที่ทำให้ได้ผลิตภัณฑ์จากหลายสารประกอบรวมตัวกันเป็นวัสดุเซรามิก ซึ่งวัสดุเซรามิกเกิดจากการผสมกันของสารกลุ่มที่เป็นไนเตรท (Nitrate group) และสารเชื้อเพลิง (Glycine) แต่ก็ยังเป็นวิธีที่ยังไม่สมดุลงเท่าไร แต่ก็ยังมีผู้สนใจในการสังเคราะห์สารประกอบ  $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$  ด้วยวิธี SCM อยู่มากมาย วิธีที่คนส่วนมากนิยมและทดลองกันมากส่วนใหญ่อีกจะเป็นวิธี Solid state reaction method (SSRM) และ Solution combustion method (SCM) ซึ่งสารประกอบที่ได้จากทั้งสองวิธีข้างต้นก็นำมาวิเคราะห์และเปรียบเทียบคุณสมบัติต่อไป



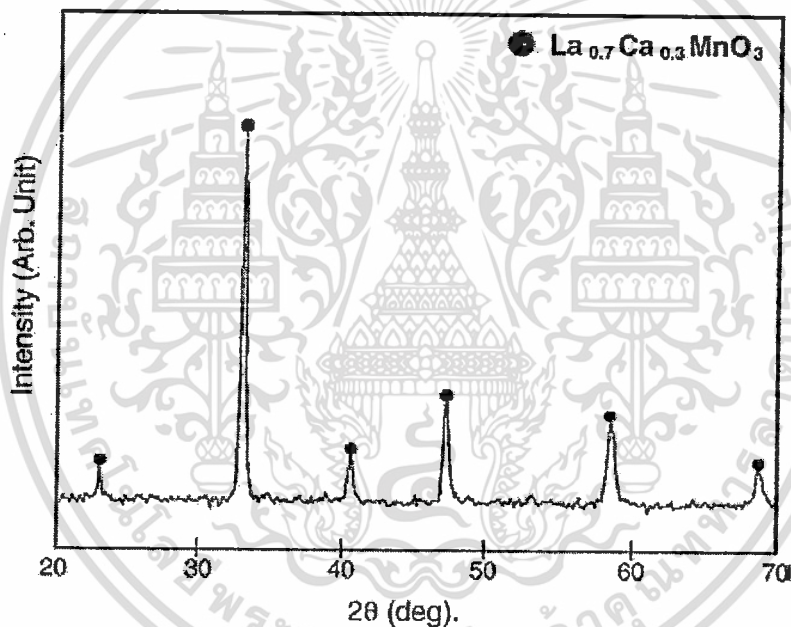
รูปที่ 2.2 แสดงกราฟ TGA ของสารเซรามิก  $\text{La}_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{MnO}_3$  ซึ่งเตรียมโดยวิธี (a) SSRM powder กับ (b) SCM powder ตามลำดับ

ในการศึกษาผงของสารประกอบ  $\text{La}_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{MnO}_3$  ซึ่งเปรียบเทียบการทดลองระหว่างวิธี SSRM และ SCM ซึ่งใน SSRM มีโลหะที่มีออกไซด์เป็นส่วนประกอบและโลหะที่มีคาร์บอเนตเป็นส่วนประกอบซึ่งเป็นวัสดุในการทดลองและใน SCM มีโลหะที่มีไนเตรทเป็นส่วนประกอบและสารเชื้อเพลิงไกลซินมาเป็นวัสดุในการทดลอง รูปที่ 2.2 แสดงถึงการวิเคราะห์ด้วยเทคนิค thermogravimetric analysis (TGA) จากกราฟแสดงถึงปริมาณของอุณหภูมิในแกนแนเคลไฮนซ์ รูป 2.2 a และ b อธิบายกราฟ TGA ของ SSRM powder กับ as-prepared powder SCM ตามลำดับซึ่ง SSRM powder จะเกิดขึ้นอย่างช้าๆ น้ำหนักสูญหายไป 25% เมื่ออุณหภูมิแคลไซน์อยู่ที่  $700^\circ\text{C}$  ซึ่งน้ำหนักที่สูญหายไปนั้นบ่งบอกถึงการละลายออกไปถึงสาร  $\text{MnCO}_3$  และสาร organic ในระหว่างการขึ้นรูปเป็นสารประกอบ ใน SCM น้ำหนักที่สูญหายไปจะเห็นกราฟได้ชัดเมื่ออุณหภูมิมากกว่า  $500^\circ\text{C}$  และเริ่มถึงจุดสมดุลที่อุณหภูมิ  $650^\circ\text{C}$  ที่อุณหภูมิต่ำกว่า  $500^\circ\text{C}$  ยังคงมีสาร organic เหลืออยู่ โดยที่อุณหภูมิ  $500^\circ\text{C}$  ขึ้นไปจะมีการดูดกลืน  $\text{NO}_x$  ไปจากกราฟจึงบอกได้ว่าอุณหภูมิเหมาะสำหรับเผาแคลไซน์ของ SSRM และ SCM จะอยู่ที่  $700^\circ\text{C}$  และ  $650^\circ\text{C}$  ตามลำดับ



รูปที่ 2.3 แสดงกราฟ XRD ของสารเซรามิก  $\text{La}_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{MnO}_3$  ซึ่งเตรียมโดยวิธี SSRM method ในการเผาแคลไซน์ที่ (a)  $1000^\circ\text{C}$  (b)  $900^\circ\text{C}$  และ (c)  $700^\circ\text{C}$  เป็นเวลา 24 ชั่วโมงตามลำดับ

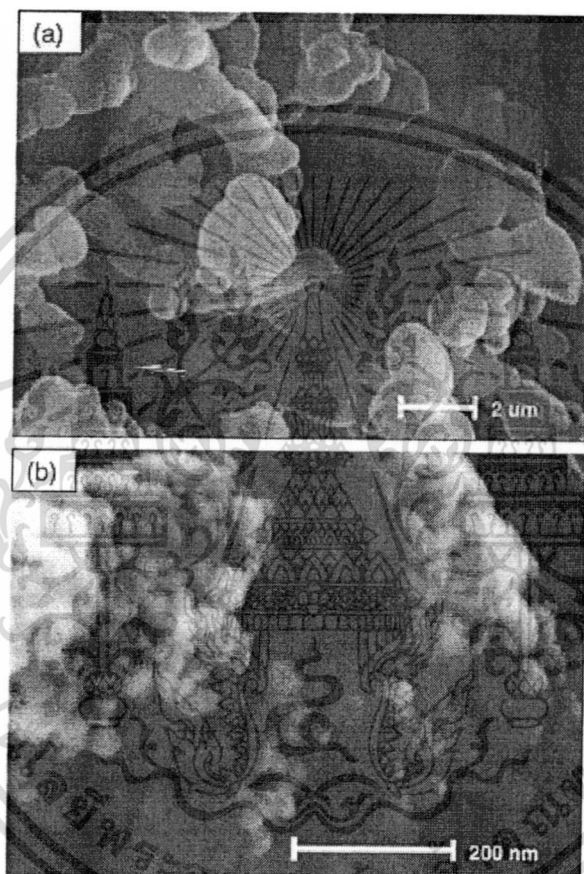
รูปที่ 2.3 แสดงกราฟ XRD ของผง SSRM ที่เผาแคลไซน์เป็นเวลา 24 ชั่วโมงที่อุณหภูมิ 1000 °C, 900°C และ 700°C ตามลำดับ จากรูป XRD จะเห็นว่าความเป็นเฟสเดียว (single phase) ของ  $\text{La}_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{MnO}_3$  ที่อุณหภูมิ 700°C ถึง 900°C เกิดขึ้นแต่ปฏิกิริยาที่เกิดขึ้นยังไม่สมบูรณ์ ยังมีสารประกอบอื่นหลงเหลืออยู่ และที่อุณหภูมิ 1000°C ความเป็น  $\text{La}_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{MnO}_3$  เฟสเดียวจะเกิดอย่างสมบูรณ์ ไม่มีสารประกอบอื่นแปลกปลอม ซึ่งที่อุณหภูมิเผาแคลไซน์สูงจะทำให้ความบริสุทธิ์ของสารดียิ่งขึ้น ในช่วงขั้นตอนของการบดสาร (ball milling) นั้นการรวมตัวกันของ La, Ca และ Mn ในการฟอร์มตัวค่อนข้างยากมากจึงใช้อุณหภูมิในการเผาแคลไซน์ช่วยในการฟอร์มตัว โดยในช่วงเริ่มต้นของการเผา metal ion จะมีการกระจายตัวอยู่และจากนั้นจะค่อยๆ ฟอร์มตัวขึ้นเรื่อยๆ จนถึงอุณหภูมิที่เหมาะสมและเกิดเป็นเฟสเพอโรฟสไกต์ที่บริสุทธิ์ (single phase perovskite structure) ขึ้นมา



รูปที่ 2.3 แสดงกราฟ XRD ของสารเซรามิก  $\text{La}_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{MnO}_3$  ซึ่งเตรียมโดยวิธี SCM ในการเผาแคลไซน์ที่อุณหภูมิ 600°C เป็นเวลา 1 ชั่วโมง

ในรูปที่ 2.3 แสดงกราฟ XRD ของผงเฟสเดียวของ  $\text{La}_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{MnO}_3$  ซึ่งเตรียมโดยวิธี SCM ที่เผาแคลไซน์ที่อุณหภูมิ 600°C เป็นเวลา 1 ชั่วโมง ซึ่งจากรูปจะเห็นว่าพีค XRD ที่ได้จะมีความเข้มสูงกว่าวิธี SSRM ซึ่งยิ่งความเข้มสูงความเป็น Crystalline ก็ยิ่งสูงไปด้วย ซึ่งผงที่เตรียมด้วย SCM จะมีความเป็นผลึกสูงแต่ก็ต้องการอุณหภูมิในการเผ่าต่ำกว่าผงที่เตรียมด้วย SSRM ซึ่ง

อุณหภูมิที่เกิดขึ้นอย่างรวดเร็วที่  $1500^{\circ}\text{C}$  จะทำให้เกิดเปลวไฟขึ้นมาทันที โดยจะเกิดการเผาไหม้ของสารเชื้อเพลิงซึ่งแสดงถึงกระบวนการเกิด Solution combustion synthesis ขึ้นมาทันที ผงผลึกที่ได้จากการสังเคราะห์โดยการให้ความร้อนนั้นถึงอุณหภูมิมากกว่านี้ก็ไม่มีผลต่อการเกิด SCM อีกต่อไป นั่นคืออุณหภูมิ  $1500^{\circ}\text{C}$  คืออุณหภูมิที่เหมาะสมที่ทำให้เกิดปฏิกิริยา combustion ขึ้น ซึ่งทำให้เกิดฟีด XRD ที่มีความเข้มสูงสำหรับผงที่เตรียมด้วย SCM ซึ่งผลที่ได้นี้ทำให้เกิดผลึกขนาดนาโนเมตรขึ้นมา



รูปที่ 2.4 แสดงภาพ SEM ของผงที่เตรียมด้วยวิธี (a) SSRM (x5500) และ (b) SCM (x120,000)

รูปที่ 2.4a และ 2.4b แสดงภาพ SEM ของผงที่เตรียมด้วย SSRM (x5500) และ SCM (x120,000) ขนาดอนุภาคที่ได้คือ 2-3 ไมโครเมตร และ 30-50 นาโนเมตรตามลำดับ ซึ่งเมื่อเปรียบเทียบกับรูปที่ 2.4a และ 2.4b ซึ่งแสดงถึงขนาดอนุภาคของ SSRM ที่มีขนาดใหญ่กว่า SCM ถึง 60 เท่าเมื่อผง SSRM ผ่านการบดย่อยเป็นเวลา 24 ชั่วโมง โดยเกรนจะเกิดขึ้นเมื่อการเผาไหม้ที่อุณหภูมิสูง ซึ่งก่อนที่จะเกิดการเผาไหม้นั้นเริ่มจากการที่วัตถุดิบผสมแล้วจะละลายเข้ากันเมื่อ

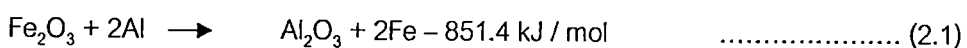
ให้ความร้อนจะค่อยๆ ระเหยและกลายเป็น gel-like จากนั้นก็จะค่อยๆ แห้งและเกิดระเบิดขึ้นอย่างทันทีซึ่งการระเบิดเกิดจากสารเชื้อเพลิงนั่นเอง ซึ่งปฏิกิริยาที่เกิดขึ้นคือปฏิกิริยาคายความร้อนซึ่งขนาดอนุภาคที่ได้แต่ละการทดลองจะมีผลต่อปริมาณในหนึ่งพื้นที่ผิว ซึ่งปริมาณของอนุภาคต่อหนึ่งหน่วยพื้นที่ผิวของผงผลึกเมื่อเปรียบเทียบระหว่าง SCM powder กับ SSRM powder ตามลำดับ โดยที่ปริมาณของอนุภาคต่อหนึ่งหน่วยพื้นที่ผิวของ SCM จะมีขนาด 26 เท่าของ SSRM และ SCM powder จากรูปที่ 2.4 จะเห็นได้ว่ามีลักษณะค่อนข้างจะกลมกว่า SSRM powder โดยการเปลี่ยนปริมาณความร้อนซึ่งมีปัจจัยต่ออุณหภูมิในการเผาซินเตอร์ ของ SSRM และ SCM ซึ่งอุณหภูมิจะเริ่มลดลงที่ประมาณ 650°C และ 850°C ตามลำดับ อุณหภูมิที่เหมาะสมในการเผาซินเตอร์ของ SCM powder จะต่ำกว่า SSRM powder อยู่ 200°C

ในการศึกษาการสังเคราะห์  $\text{La}_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{MnO}_3$  powder โดยวิธีการทดลองที่ส่วนใหญ่นิยมใช้คือ SSRM กับ SCM นำผงผลึกที่ได้มาวิเคราะห์และวัดเพื่อดูคุณสมบัติเพื่อเปรียบเทียบสองวิธีโดยใน SSRM,  $\text{La}_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{MnO}_3$  single phase นั้นทำการเผาที่อุณหภูมิ 1000°C เป็นเวลา 24 ชั่วโมง และ SCM,  $\text{La}_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{MnO}_3$  single phase nano - size ที่ได้จากการให้ความร้อนและเกิดปฏิกิริยาการเผาไหม้จากนั้นนำผงผลึกที่ได้มาเผาแคลไซน์ที่อุณหภูมิ 650°C เป็นเวลา 1 ชั่วโมง โดยเฉพาะพื้นที่ผิวของ polycrystalline  $\text{La}_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{MnO}_3$  powder สำหรับ SCM นั้นวัดได้ 92 m<sup>2</sup>/g ซึ่งมากกว่า SSRM 26 เท่าและขนาดอนุภาคของ SCM จะมีขนาดเล็กกว่า SSRM อยู่ 60 เท่า อุณหภูมิที่เหมาะสมในการเผาซินเตอร์ของ SCM จะต่ำกว่า SSRM อยู่ 200°C

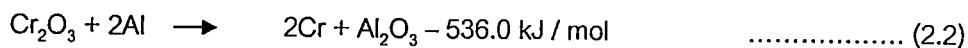
ดังนั้นอาจกล่าวได้ว่าวิธี Solution combustion method (SCM) จึงเป็นวิธีที่น่าสนใจเนื่องจากเป็นการสังเคราะห์แบบง่ายอุณหภูมิในการเผาแคลไซน์ต่ำใช้เวลาสั้นและขั้นตอนก็ง่ายต่อการทดลอง

## 2.4 การสังเคราะห์โดยวิธีการเกิดปฏิกิริยาเผาไหม้หรือคายความร้อน (Combustion synthesis)

การสังเคราะห์สารอนินทรีย์เป็นเทคโนโลยีที่มีกันมานานกว่าหนึ่งร้อยปีแล้วความเข้าใจในการสังเคราะห์สารเริ่มตั้งต้นแต่ศตวรรษที่ 19 โดย Berzelius ต่อมา Goldschmidt ซึ่งเป็นนักโลหวิทยาชาวเยอรมันได้ค้นพบปรากฏการณ์ที่เกิดขึ้นด้วยตัวเอง (Self-propagating phenomena) ในปี 1985 (Hlavacek, 1991) เขาสามารถอธิบายหลักการเกิดปฏิกิริยาที่เกิดขึ้นดังสมการที่ 1.1



จากสมการที่ 2.1 สรุปได้ดังนี้ ฮีมาไทต์สลายตัวโดยอะลูมิเนียมเกิดเป็นอะลูมินาตะกรันและเหล็กปฏิกิริยาที่เกิดขึ้นมีปริมาณความร้อนที่สูงถูกปล่อยออกมาด้วย Walton and Poulos. (1959) นักวิทยาศาสตร์ชาวอเมริกันใช้หลักการของ Goldschmidt สังเคราะห์เซอร์เมต Cermet ขึ้น ตัวอย่างของปฏิกิริยาที่เกิดขึ้นดังสมการที่ 1.2



ขณะที่การวิจัยของอเมริกาเริ่มซบเซาลง ประเทศสหภาพโซเวียตกำลังเดินหน้าการวิจัยในกลางยุค 60 จนถึงปลายยุค 70 ในปี 1967 Merzhanov และคณะ (1971) ได้ค้นพบปรากฏการณ์ Self-propagating High-temperature synthesis (SHS) ในระหว่างการศึกษาการเผาไหม้ของไทเทเนียมโบรอน (Titanium-boron) จากจุดเริ่มต้นตรงนี้ ทำให้การวิจัยสารประกอบอื่นๆ โดยให้วิธี SHS มีมากขึ้นตามมา เช่นผงขัดไทเทเนียมคาร์ไบด์ (TiC) จนถึงตัวนำยิ่งยวด Superconducting oxide (YBa<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>7</sub>) เป็นต้นในปี 1987 Institute of structural Macrokinetics of the USSR Academy of sciences ก่อตั้งขึ้นในเมือง Chernogolarka เพื่อเป็นศูนย์กลางในการค้นคว้าวิจัยทางด้าน SHS โดยมี Merzhanov เป็นผู้อำนวยการหลังจากนั้นสารประกอบกว่า 30 ชนิดถูกสังเคราะห์โดยกระบวนการ SHS ต่อมาสถาบันและมหาวิทยาลัยในรัสเซียมากกว่า 30 แห่งรวมทั้ง USSR ได้เข้าร่วมพัฒนาอย่างต่อเนื่องงานวิจัยทางด้าน SHS ทำให้มีผลงานตีพิมพ์มากมาย ในช่วงต้นปี 1980 มีหลายประเทศเริ่มมีการวิจัยทางด้านนี้ ในปี 1984 อเมริกามีสถาบันที่ทำการวิจัยทางด้าน SHS คือ Defense Advanced Research Projects ในญี่ปุ่นเริ่มมีการวิจัยในปี 1984 เช่นกัน ได้มีการศึกษาทางด้าน SHS โดย Koizumi และ Miyamoto ต่อมางานวิจัยทางด้านนี้ก็ได้มีการพัฒนาต่อเนื่องจนมีวารสารชื่อว่า "International Journal of SHS" ถูกตีพิมพ์เป็นครั้งแรกในปี 1992 โดยมี Merzhanov เป็นบรรณาธิการ

กระบวนการเผาไหม้หรือกระบวนการแผ่ความร้อนด้วยตัวเอง (Self-propagating high temperature synthesis หรือ SHS) เป็นวิธีสังเคราะห์สารที่สามารถนำไปใช้กับผลิตภัณฑ์ในวัสดุศาสตร์ได้อย่างหลากหลาย มีประสิทธิภาพและใช้ต้นทุนต่ำ ในปัจจุบันนี้กระบวนการเผาไหม้ได้รับความนิยมเป็นอย่างมากในการเตรียมวัสดุให้มีขนาดอนุภาคนาโนเมตร และเมื่อไม่นานนี้มีจำนวนของนวัตกรรมใหม่ที่สำคัญในสาขานี้เกิดขึ้นเป็นจำนวนมากเนื่องมาจากการเตรียมผลิตภัณฑ์ที่มีขนาดอนุภาคนาโนจะทำให้มีคุณสมบัติดีกว่าผลิตภัณฑ์ที่มีอยู่เดิม อีกทั้งกระบวนการเผาไหม้เป็นกระบวนการที่ประหยัดพลังงานและเป็นมิตรต่อสิ่งแวดล้อม

เทคนิคในกระบวนการเผาไหม้นั้นมีอยู่มากมายหลายเทคนิค เช่น กระบวนการเผาไหม้ อุณหภูมิต่ำ (Low-temperature synthesis หรือ LCS) กระบวนการเผาไหม้โซล-เจล (sol-gel

combustion synthesis) กระบวนการเผาไหม้อิมัลชัน (emulsion combustion synthesis) และอื่นๆ อีกมากมาย แต่เทคนิคที่ได้รับความนิยมเป็นอย่างมากมีอยู่ 2 เทคนิค ได้แก่ กระบวนการเผาไหม้ในสถานะของแข็ง (solid state combustion synthesis หรือ SSC) และกระบวนการเผาไหม้ในสารละลาย (solution combustion synthesis หรือ SCS) ซึ่งกระบวนการเผาไหม้ในสถานะของแข็ง ในการที่จะสังเคราะห์ผลิตภัณฑ์ให้มีระดับอนุภาคนาโนเมตรและมีพื้นที่ผิวจำนวนมากๆ จะทำได้ค่อนข้างยากเนื่องจากสารตั้งต้นที่เป็นของแข็งจะมีขนาดอนุภาคประมาณ 10-100  $\mu\text{m}$  ซึ่งเป็นขนาดอนุภาคที่ค่อนข้างใหญ่ ดังนั้นอุณหภูมิที่ใช้จึงต้องใช้อุณหภูมิสูงอีกทั้งอนุภาคของผลิตภัณฑ์ที่ได้จากกระบวนการเผาไหม้ในสถานะของแข็งจะมีความหยาบเมื่อเปรียบเทียบกับอนุภาคของผลิตภัณฑ์ที่ได้จากกระบวนการเผาไหม้ในสารละลาย

กระบวนการเผาไหม้ในสารละลายเป็นกระบวนการที่สามารถทำได้ง่าย รวดเร็ว และมีประโยชน์มากมายในการสังเคราะห์วัสดุที่มีอนุภาคในระดับนาโนเมตร กระบวนการนี้จะทำอยู่ในรูปของสารละลายโดยอาศัยปฏิกิริยาระหว่างตัวออกซิไดซ์ (Oxidizer) เช่น โลหะไนเตรต (Metal nitrate) และ สารเชื้อเพลิง เช่น ยูเรีย (Urea) ไกลซีน (Glycine) ไฮดราไซด์ (hydrazides) ซึ่งกระบวนการนี้นอกจากจะให้ผลผลิตที่สูงแล้ว ผลิตภัณฑ์ที่ได้ยังมีความเป็นเนื้อเดียวกัน (homogeneous) และมีความบริสุทธิ์สูง

สารเชื้อเพลิงที่นิยมใช้ในกระบวนการเผาไหม้ในสารละลายนั้นได้แก่ ยูเรียและไกลซีน ซึ่งสารทั้งสองนิยมนำไปใช้สำหรับการสังเคราะห์ โครงสร้างที่มีความสม่ำเสมอ สารประกอบออกไซด์ต่าง ๆ ผงเซรามิก และอื่น ๆ อีกมากมาย ซึ่งสารทั้งสองตัวนี้ยังเป็นมิตรต่อสิ่งแวดล้อม นอกจากนี้ยังมีการนำสารประกอบอินทรีย์ เช่น อะลานีน (alanine) แอสพาราจีน (asparagines) เซอรีน (serine) เมทิลเซลลูโลส (methyl cellulose) แอมโมเนียมอะซิเตต (ammonium acetate) แอมโมเนียมซิเตรต (ammonium citrate) และ แอมโมเนียมทาร์เทรต (ammonium tartarate) เป็นสารเชื้อเพลิง เอกสารวิชาการในหลาย ๆ เรื่องได้มีการนำสารประกอบอินทรีย์มาผสมกับสารเชื้อเพลิง เช่น ซิตริก (citric) กับกรดซัคซินิก (succinic acid) กรดซิตริก (citric acid) กับไกลซีน กรดซิตริกกับยูเรีย กรดซิตริกกับอะลานีนฯ และอื่น ๆ อีกมากมาย เนื่องมาจากการที่นำสารประกอบอินทรีย์มาผสมกับเชื้อเพลิงนี้จะช่วยทำให้ผลิตภัณฑ์มีอนุภาคในระดับนาโนเมตรที่มีความบริสุทธิ์สูง

กระบวนการเผาไหม้ในสารละลายจะมีคุณสมบัติพิเศษในการสังเคราะห์ผลิตภัณฑ์ต่างๆ อยู่ 3 ข้อคือ 1. กระบวนการนี้จะทำในสถานะของเหลว จึงสามารถสังเคราะห์ผลิตภัณฑ์ให้มีโครงสร้างอนุภาคของผลิตภัณฑ์ในระดับนาโนเมตรตามที่ต้องการได้ 2. กระบวนการนี้ต้องใช้อุณหภูมิสูงในการเกิดปฏิกิริยาจึงสามารถมั่นใจได้ว่า ผลิตภัณฑ์ที่ได้จะมีความบริสุทธิ์สูง และ 3. ระยะเวลาในกระบวนการนี้จะใช้เวลาที่สั้นและจะเกิดการรวมตัวกันของแก๊สในกระบวนการเผา

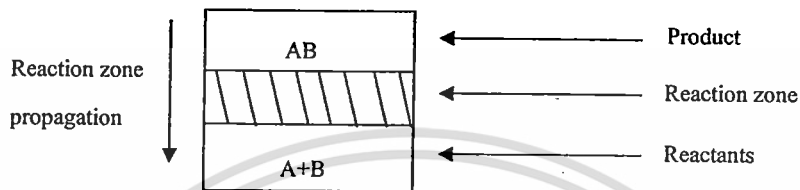
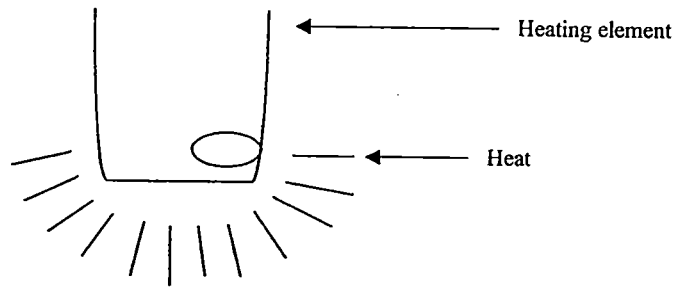
ใหม่ในสารละลาย แก๊สจะยับยั้งการเติบโตของขนาดอนุภาคทำให้ผลิตภัณฑ์ที่สังเคราะห์ได้นั้นมีขนาดอนุภาคอยู่ในระดับนาโนเมตร

ดังนั้นกระบวนการเผาไหม้ในสารละลายเป็นวิธีสังเคราะห์ที่มีประโยชน์อย่างมากสำหรับการสังเคราะห์วัสดุที่มีอนุภาคในระดับนาโนเมตร และยังสามารถนำไปใช้สังเคราะห์สารออกไซด์ต่าง ๆ เพื่อประยุกต์ใช้กับผลิตภัณฑ์ได้อย่างมากมายรวมถึงตัวเร่ง (catalysts) เซลล์เชื้อเพลิง (Fuel Cell) เทคโนโลยีชีวภาพ (biotechnology) และอื่น ๆ อีกมากมาย

## 2.5 แนะนำวิธี SHS (Self-propagating High-temperature synthesis)

SHS หมายถึง กระบวนการซึ่งสารตั้งต้นเมื่อถูกจุดระเบิดในสภาวะปกติหรือบรรยากาศก๊าซเฉื่อย จะเกิดการเปลี่ยนแปลงอย่างรวดเร็วไปเป็นผลิตภัณฑ์เพราะการคายความร้อนของปฏิกิริยา วัสดุที่นำมาใช้จุดระเบิดมีหลายอย่าง เช่น การอาร์คด้วยไฟฟ้า ขดลวดความร้อนไมโครเวฟ และเลเซอร์เป็นต้น ปฏิกิริยาการเผาไหม้เกิดได้ทั้งแบบการแพร่ด้วยตัวเอง (Self-propagating mode) หรือการระเบิดเชิงความร้อน (Thermal explosion mode) งานวิจัยของ Biswas (2005) ทำการสังเคราะห์โลหะจำรูป NiTi พูนโดยวิธีการระเบิดเชิงความร้อน ซึ่งวิธีนี้ไม่ต้องใช้ขดลวดในการจุดระเบิด โดยสามารถสังเคราะห์ NiTi เฟสเดียว (Single phase porous NiTi) ได้สำเร็จ ตัวแปรที่ศึกษาคือ อัตราการให้ความร้อนและความหนาแน่นของชิ้นงานเริ่มต้นจากการทดลองพบว่าจุดเริ่มต้นของอัตราการให้ความร้อน (Threshold heating rate) ขึ้นกับค่าความหนาแน่นของตัวอย่าง ถ้าอัตราการให้ความร้อนสูงกว่าค่านี้ จะทำให้ชิ้นงานหลอมมีเฟสเดียว ส่งผลให้ความพูนที่ได้ต่ำ ถ้าอัตราการให้ความร้อนต่ำกว่าค่านี้จะทำให้ชิ้นงานเกิดรูพูนแต่จะมีหลายเฟส ในส่วนของการแพร่ด้วยตัวเอง ปฏิกิริยาจะเริ่มที่ปลายด้านหนึ่งของตัวอย่างแล้วคลื่นความร้อนจะเคลื่อนที่ผ่านความเร็วประมาณ 0.15-15 เซนติเมตรต่อวินาที ผ่านสารตั้งต้นจนกลายเป็นผลิตภัณฑ์

รูปที่ 2.5 แสดงการเกิดปฏิกิริยา SHS จากรูปขดลวดความร้อนจะเป็นตัวช่วยให้อุณหภูมิของสารตั้งต้นสูงขึ้น (A+B) เมื่อปฏิกิริยาเกิดขึ้น ปลายที่ใกล้กับขดลวดความร้อนเริ่มเกิดเป็นผลิตภัณฑ์ (AB) จนสิ้นสุดปฏิกิริยาก็จะได้ผลิตภัณฑ์ทั้งหมด ในส่วนของการระเบิดเชิงความร้อน ชิ้นตัวอย่างจะถูกให้ความร้อนทั่วทั้งชิ้น ปฏิกิริยาจะเกิดทั่วทั้งชิ้นงานอย่างรวดเร็วกลายเป็นผลิตภัณฑ์



รูปที่ 2.5 ลักษณะการเกิดปฏิกิริยา SHS

## 2.6 ข้อดีของวิธี SHS

1. ปฏิกิริยาเกิดที่อุณหภูมิสูง (  $800 - 3500^{\circ}\text{C}$  ) สารมลทินเกิดการระเหยออกมาหมดให้ผลิตภัณฑ์ที่มีความบริสุทธิ์สูง
2. เวลาที่ใช้สั้น (เป็นนาที) แต่ถ้าเป็นการอบผนึกต้องใช้เวลาหลายชั่วโมงหรือเป็นวัน ทำให้ประหยัดพลังงานและต้นทุนการผลิต
3. ระดับความร้อนที่สูง อัตราการเย็นตัวอย่างรวดเร็วทำให้เกิดเฟสกึ่งเสถียรซึ่งมากกว่าการอบผนึก

## 2.7 ผลิตภัณฑ์ของวิธี SHS

1. วัสดุที่ทนต่อการเสียดสี โบรมีดกลิ่ง ผงขัด เช่น ไทเทเนียมคาร์ไบด์ ซีเมนต์คาร์ไบด์ และคาร์ไบโดโรไซด์
2. ขดลวดทนความร้อน เช่น  $\text{MoSi}_2$
3. วัสดุจำรูป เช่น NiTi
4. ฟิล์มบางที่ใช้ในการเคลือบผิว เช่น  $\text{MoSi}_2$  และ  $\text{TiB}_2$
5. วัสดุผสมเช่น  $\text{TiC}+\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{TiC}+\text{Al}_2\text{O}_3+\text{Al}$
6. วัสดุที่มีค่าจำเพาะทางแม่เหล็กไฟฟ้าหรือสมบัติทางฟิสิกส์  $\text{BaTiO}_3$  และ  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$
7. อิเล็กโทรด เช่น  $\text{TiN}+\text{TiB}_2$

8. สารประกอบที่ทนอุณหภูมิสูง เช่น นิกเกิล อลูมิเนียม

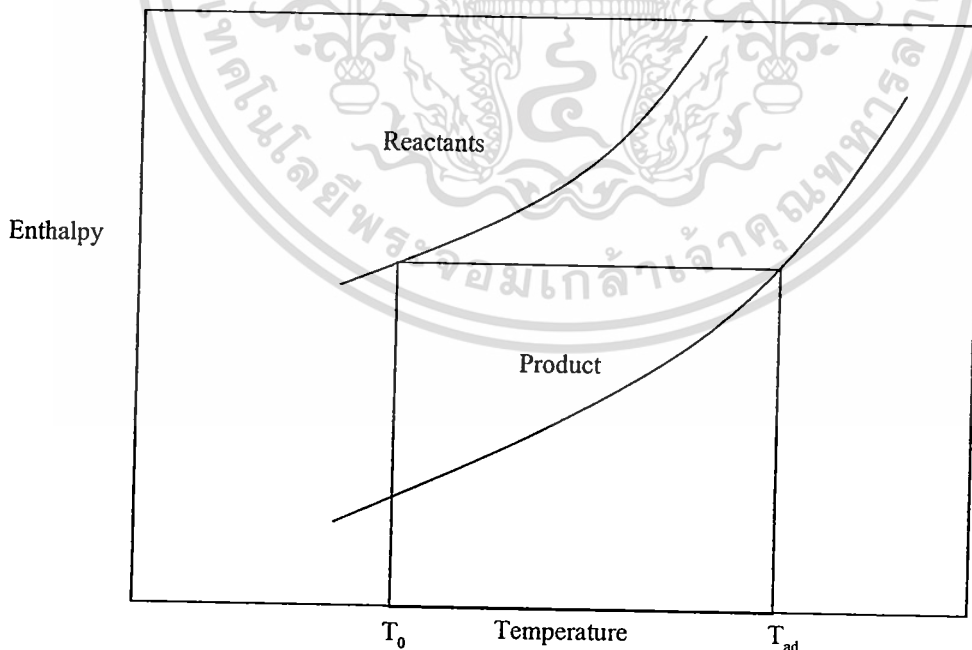
9. วัสดุเกรดพิเศษ เช่น TiC+Ni

### 2.8 อุณหพลศาสตร์ของการเผาไหม้

เมื่อเกิดปฏิกิริยา SHS อุณหภูมิที่เกิดขึ้นจะสูงมาก ใช้เวลาในการเกิดปฏิกิริยาน้อย ประมาณ 3-4 วินาทีและเกิดการคายความร้อนที่สูงมาก ซึ่งเป็นลักษณะเฉพาะตัวของวิธี SHS เนื่องจากความร้อนที่ถูกปล่อยออกมาจากระบบยังคงอยู่ มีเวลาน้อยมากที่ให้ความร้อนกระจายสู่สิ่งแวดล้อมบริเวณรอบๆ ทำให้อุณหภูมิของชิ้นงานเพิ่มสูงขึ้น เรียกอุณหภูมินี้ว่า Adiabatic Temperature,  $T_{ad}$  ภายใต้เงื่อนไขที่ไม่มี การสูญเสียของพลังงาน จะได้ว่า เอนทาลปี (Enthalpy) ของสารตั้งต้นที่อุณหภูมิเริ่มต้น  $T_0$  จะต้องเท่ากับเอนทาลปีของผลิตภัณฑ์ที่อุณหภูมิสุดท้าย  $T_{ad}$  ดังสมการ

$$\sum_{i=1}^d [H(T_{ad}) - H(T_0)]_i Q \dots\dots\dots(2.3)$$

- เมื่อ  $H(T_{ad})$  คือ เอนทาลปีของผลิตภัณฑ์  $i$  ที่อุณหภูมิ  $T_{ad}$
- $H(T_0)$  คือ เอนทาลปีของผลิตภัณฑ์  $i$  ที่อุณหภูมิ  $T_0$
- $Q$  คือ ความร้อนที่สูญเสียในระหว่างเกิดปฏิกิริยา
- $d$  คือ จำนวนเฟสที่เกิดขึ้นทั้งหมด



รูปที่ 2.6 การคำนวณหาอุณหภูมิ  $T_{ad}$

ถ้าสมการที่ 2.3 เกิดขึ้นภายใต้สภาวะอุณหภูมิและความดันมาตรฐาน ค่าความร้อนที่เกิดขึ้นเป็นลบ ( $-\Delta H_{f,298}^0$ ) แสดงให้เห็นว่าเป็นปฏิกิริยาคายความร้อน โดยทั่วไปอุณหภูมิเริ่มต้นจะสูงกว่าอุณหภูมิห้อง ( $T_{ig}$ ) ดังนั้นค่าของ  $Q$  จะต้องจัดรูปแบบดังสมการที่ 2.4

$$(-\Delta H_{f,298}^0) - \int_{298}^{T_{ig}} \Delta C_p dT \dots\dots\dots (2.4)$$

เมื่อค่า  $\Delta C_p$  คือความแตกต่างระหว่างความร้อนจำเพาะของสารตั้งต้นและของผลิตภัณฑ์ที่ความดันคงที่ ซึ่งสำหรับวัสดุโดยส่วนใหญ่เป็นไปตามกฎของ Neumann-Kopp จะได้ว่า  $\Delta C_p = 0$  ดังนั้นค่า  $Q = -\Delta H_{f,298}^0$  ทำให้สมการที่ 2.4 กลายมาเป็น

ถ้า  $T_{ad} < T_{mp}$ :

$$-\Delta H_{f,298}^0 - \int_{298}^{T_{ig}} \Delta C_p (product) dT \dots\dots\dots (2.5)$$

ถ้า  $T_{ad} = T_{mp}$ :

$$-\Delta H_{f,298}^0 - \int_{298}^{T_{ig}} \Delta C_p (product) dT + v\Delta H_m \dots\dots\dots (2.6)$$

เมื่อ  $v$  คือ สัดส่วนของการหลอมเหลวตามทฤษฎี  
 $\Delta H_m$  คือ ความร้อนที่ใช้ในกานหลอมเหลวของ NiTi

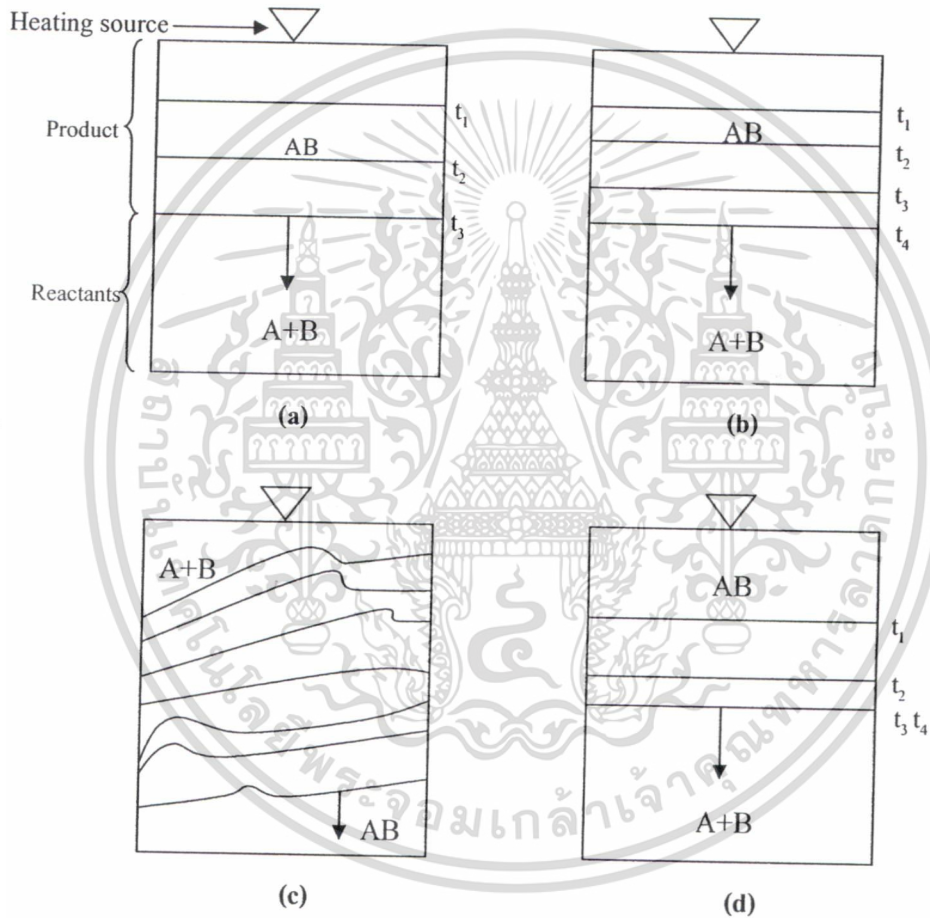
ถ้า  $T_{ad} > T_{mp}$ :

$$-\Delta H_{f,298}^0 - \int_{298}^{T_{ig}} \Delta C_p (product, solid) dT + \Delta H_m + \int_{T_{mp}}^{T_{ad}} \Delta C_p (product, liquid) dT \dots\dots\dots (2.7)$$

จากสมการที่กล่าวมาข้างต้นสามารถคำนวณค่าทางอุณหพลศาสตร์ได้ โดยคอมพิวเตอร์เข้าช่วยในการหา  $T_{ad}$  ของการเกิดปฏิกิริยาสารประกอบต่างๆ ในกรณีของนิกเกิล-ไทเทเนียม การคำนวณทางด้านอุณหภูมิจุณหพลศาสตร์มีความสำคัญเพราะสามารถเป็นตัวบ่งชี้ความสามารถในการเกิดปฏิกิริยาได้และช่วยให้หาอุณหภูมิในการอุ่นขึ้นงานได้อย่างถูกต้องอีกด้วย ตัวแปรสำคัญที่เป็นตัวบ่งชี้ที่มาจากอุณหภูมิมือเมื่อเกิดปฏิกิริยา SHS คือ  $T_{ad}$

2.9 ทฤษฎีการเกิดคลื่นความร้อน (Combustion wave theory)

รูปแบบของคลื่นความร้อน ระบบที่สารตั้งต้นมีสถานะของแข็งแล้วเกิดปฏิกิริยากัน (Solid-solid reaction) สามารถแบ่งออกได้เป็นสองแบบ ตามลักษณะของการเกิดปฏิกิริยาในบริเวณการเผาไหม้ (Combustion zone) แบบแรกปฏิกิริยาเกิดสมบูรณ์ช่วงบริเวณการเผาไหม้จะแคบ เพราะการผสมกระจายตัวดีและสม่ำเสมอ แบบที่สอง ระบบไม่มีความต่อเนื่อง การเกิดปฏิกิริยาในบริเวณการเผาไหม้ไม่สมบูรณ์ ปฏิกิริยาเกิดต่อเนื่องหลังจากเกิดคลื่นความร้อนผ่านไปแล้ว ชิ้นงานในระบบนี้จะเกิดการแพร่ผ่านเท่านั้น ส่งผลให้อัตราการเกิดปฏิกิริยาค่ำ



รูปที่ 2.7 การเกิดคลื่นความร้อนลักษณะต่างๆ

- (a) แบบเสถียร (Stable)
- (b) เกิดการแกว่ง (Oscillation)
- (c) เกิดการหมุน (Spin)
- (d) เกิดการไหม้หลอมละลาย (Burn-out) (Munir, 1988)

## 2.10 ความมีเสถียรภาพของคลื่นความร้อน (Stability of combustion wave)

การเกิดคลื่นความร้อนมีทั้งแบบเสถียร (Stable) และไม่เสถียร (Unstable) แบบเสถียรหรือการเผาไหม้คงที่สภาวะคงที่ (Steady state combustion) คลื่นความร้อนที่เกิดขึ้นจะมีความเร็วสม่ำเสมอผ่านสารตั้งต้น ความเร็วของคลื่นที่เคลื่อนที่ไปข้างหน้าถูกควบคุมโดยความร้อนที่เกิดขึ้นและความร้อนที่สูญเสีย ส่วนแบบไม่เสถียรความร้อนของการเกิดปฏิกิริยาต่ำหรืออัตราการสูญเสียความร้อนเพิ่มขึ้นเนื่องจากหลายปัจจัย เช่น ขนาดอนุภาคที่ใหญ่และการลดอุณหภูมิการอุ่นขึ้นงาน เป็นต้น ภายใต้สภาวะแบบไม่เสถียรคลื่นความร้อนที่เกิดขึ้นจะไม่สม่ำเสมอเมื่อเวลาผ่านไปทำให้เกิดการแกว่ง (Oscillation) การหมุน (Spin) การเผาไหม้ซ้ำที่เดิม (Repeated combustion) และเกิดการไหม้ละลาย (Burn-out)

## 2.11 ตัวแปรที่สำคัญของ SHS

ตัวแปรที่มีอิทธิพลต่อปฏิกิริยา SHS มีหลายตัวแปร เช่น สัดส่วนการผสมสารตั้งต้น (Stoichiometry) ความหนาแน่นเริ่มต้น ขนาดรูปร่างชิ้นงานก่อนการสังเคราะห์ ขนาด รูปร่าง และการกระจายตัวของสารตั้งต้นและสภาวะของการเผาไหม้ เป็นต้น ตัวแปรเหล่านี้ควบคุมทั้งการจุดระเบิดและการเผาไหม้ ปริมาณของผลิตภัณฑ์ ความเร็วของคลื่นความร้อน จึงมีผลต่อโครงสร้างจุลภาคและสมบัติทางกล เพื่อให้ได้สภาวะที่ดีที่สุด จำเป็นต้องเข้าใจพื้นฐานของกลไกการเกิดปฏิกิริยาและอิทธิพลของตัวแปรต่างๆ เหล่านี้ก่อน ซึ่งสรุปอย่างคร่าวๆ ดังนี้

### 2.11.1 สัดส่วนการผสมสารตั้งต้น (Stoichiometric ratio)

ถ้าสัดส่วนการผสมไม่ดี ทำให้ปฏิกิริยาเกิดช้าไม่รุนแรง อุณหภูมิของการเผาไหม้ต่ำ สารมลทินไม่ละเอียดออกไปทำให้ชิ้นงานที่ได้มีความบริสุทธิ์ต่ำ

### 2.11.2. ขนาดและรูปร่างชิ้นงานก่อนการสังเคราะห์ (Sample dimension and shape before synthesis)

ความร้อนที่เกิดการสูญเสียในระหว่างการสังเคราะห์หรืออุณหภูมิการเผาไหม้ อัตราการเกิดปฏิกิริยาและความเสถียร ตัวแปรที่มีผลสำคัญคือขนาดรูปร่างชิ้นงานก่อนการสังเคราะห์ เพราะว่าผลของขนาดชิ้นงานมีผลต่อการสูญเสียความร้อน จากรายงานพบว่าอัตราการเผาไหม้เพิ่มขึ้นเมื่อเพิ่มขนาดของตัวอย่างและจะคงที่หลังจากที่ขนาดเพิ่มขึ้นจนถึงค่าหนึ่ง (Threshold value)

### 2.11.3. ขนาดและรูปร่างการกระจายตัวของสารตั้งต้น

อนุภาคที่มีขนาดเล็กมีความจำเป็นต่อระบบที่เกิดจากปฏิกิริยาการเผาไหม้มากขนาดอนุภาคที่ลดลงทำให้อุณหภูมิการเผาไหม้เพิ่มขึ้น อัตราการเกิดปฏิกิริยาเพิ่มขึ้น ขนาดอนุภาคที่เล็กมากๆ จะช่วยเพิ่มปริมาณวัสดุที่ทำปฏิกิริยา

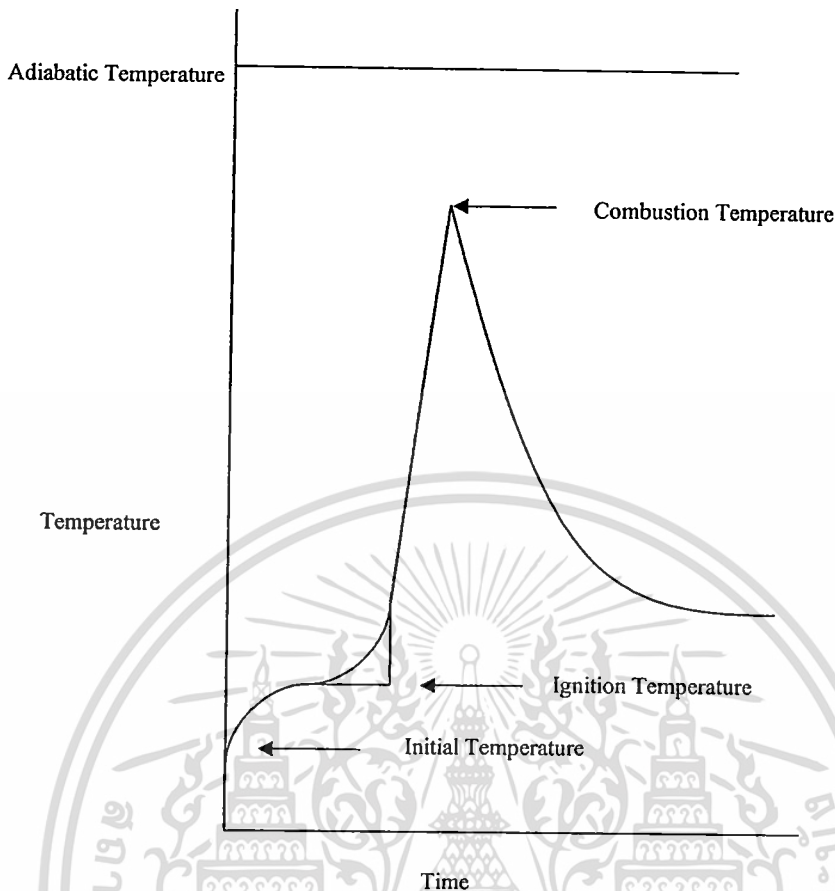
#### 2.11.4. อัตราการให้ความร้อนและอัตราการเย็นตัว (Heating and cooling rate)

ผลของอัตราความร้อนก่อนปฏิกิริยา SHS จะพิจารณาจากจลศาสตร์ของปฏิกิริยาที่อัตราความร้อนต่างๆ จะต้องเพิ่มอัตราความร้อนให้สูงถึงระดับหนึ่งถึงจะทำให้เกิดการแพร่ระหว่างอนุภาคก่อนที่จะเริ่มเกิดปฏิกิริยา SHS การเกิดการแพร่ระหว่างกันจะทำให้เกิดเฟสคั่นกลาง (Intermediate phase) ขึ้น จะส่งผลต่อปฏิกิริยาโดยรวม เมื่ออัตราความร้อนเพิ่มขึ้น เวลารวมของการเกิดปฏิกิริยาจะลดลง ทำให้เกิดเฟสคั่นกลางขึ้นไม่ทัน แต่อย่างไรก็ตาม อัตราความร้อนที่สูงเกินไปจะทำให้การเปลี่ยนแปลงความร้อนสูง ส่งผลให้ผลิตภัณฑ์ที่ได้มีความไม่ต่อเนื่องของโครงสร้างจุลภาคและการกระจายตัว จากงานวิจัยของ Yi and Moore (1992) ที่ทำการศึกษาโครงสร้างจุลภาคของ NiTi ที่สังเคราะห์ด้วยวิธี SHS พบว่าโครงสร้างหลักประกอบไปด้วยเฟส NiTi และ NiTi<sub>2</sub> ลักษณะของเฟส NiTi<sub>2</sub> ที่เกิดจากการเย็นตัวต่ำมีลักษณะคล้ายกิ่งไม้ขนาดหยาบ (coarse dendritic)

#### 2.11.5. อุณหภูมิการจุดระเบิดและอุณหภูมิการเผาไหม้

รูปที่ 2.7 แสดงรูปแบบของอุณหภูมิที่เกี่ยวข้องกับการเกิดปฏิกิริยา SHS อุณหภูมิจุดระเบิด คืออุณหภูมิที่ปฏิกิริยาเริ่มจุดระเบิด ขณะที่  $T_{add}$  คืออุณหภูมิที่ปฏิกิริยาเริ่มขยายตัวเพิ่มขึ้นอย่างไรก็ตามเมื่อเกิดการจุดระเบิดอุณหภูมิตัวอย่างเพิ่มขึ้นอย่างรวดเร็วเป็นอุณหภูมิการเผาไหม้  $T_c$  ซึ่งต่ำกว่า  $T_{add}$  เนื่องจากเกิดการสูญเสียความร้อนในระหว่างเกิดปฏิกิริยาแก๊สแวดล้อม

อุณหภูมิการเผาไหม้มีผลต่อกลไกการเกิดปฏิกิริยา ลำดับของปฏิกิริยาและรวมถึงเฟสคั่นกลางในระหว่างกระบวนการ SHS จากการศึกษาพบว่าที่อุณหภูมิการเผาไหม้อยู่ระหว่างอุณหภูมิการหลอมเหลวของสารตั้งต้นผลิตภัณฑ์ที่ได้ส่วนใหญ่จะคงรูปและเกิดรูพรุนขนาดเล็กภายในเนื้อ เช่น TiC และ SiC ถ้าอุณหภูมิการเผาไหม้มากกว่าอุณหภูมิการหลอมเหลว ทั้งสารตั้งต้นและผลิตภัณฑ์ เมื่อเกิดปฏิกิริยาจะเกิดเฟสของเหลวและเกิดการบิดตัวของชิ้นงานเช่น NiTi และ ZrNi นอกจากนี้อุณหภูมิการเผาไหม้ที่สูง จะทำให้เพิ่มอัตราของการเกิดปฏิกิริยาเพราะอัตราจลศาสตร์ (Kinetic rate) ของปฏิกิริยาเป็นสัดส่วนโดยตรงกับอุณหภูมิทำปฏิกิริยา



รูปที่ 2.8 การเปลี่ยนแปลงของอุณหภูมิเมื่อเกิดปฏิกิริยา SHS (Henshaw, 1983)

อุณหภูมิการเผาไหม้ขึ้นอยู่กับอุณหภูมิการจุดระเบิดและอุณหภูมิเริ่มต้น ถ้าอุณหภูมิทั้งสองนี้แตกต่างกันมากจะทำให้อุณหภูมิการเผาไหม้ต่ำ โดยทั่วไปการจุดระเบิดเมื่ออัตราความร้อนมาจากแหล่งความร้อนภายนอก (ขดลวดทั้งสแตน) เท่ากับอัตราความร้อนที่เกิดจากปฏิกิริยาเคมี ดังนั้นการจุดระเบิดไม่ได้ขึ้นกับลักษณะสัดส่วนการผสมทางเคมีอย่างใดแต่ขึ้นกับพลังงานจากภายนอกด้วย

อุณหภูมิการจุดระเบิดคืออุณหภูมิที่เราควบคุมผ่านการอุ่นชิ้นงาน คือการให้ความร้อนแก่สารตั้งต้นจนถึงอุณหภูมิหนึ่ง ดังนั้นอุณหภูมิการจุดระเบิดมีผลไม่เฉพาะความเร็วของคลื่นความร้อนเท่านั้น ยังมีผลต่อความมีเสถียรภาพของปฏิกิริยาด้วย ทั้งอุณหภูมิการเผาไหม้และความเร็วของคลื่นความร้อนเพิ่มขึ้นเมื่ออุณหภูมิการจุดระเบิดเพิ่มขึ้น การลดอุณหภูมิการจุดระเบิดจะทำให้เกิดความไม่เสถียรภาพของการเผาไหม้หรือต้องใช้เวลาานมากขึ้นเพื่อที่จะทำให้เกิดความมีเสถียรภาพของการเผาไหม้

## บทที่ 3

### วิธีการทดลอง

ในบทนี้จะกล่าวถึงขั้นตอนการเตรียมและการตรวจสอบชิ้นงานที่ใช้ในงานวิจัย โดยเริ่มจากการเตรียมชิ้นงานเซรามิกในระบบ  $La_{1-x}A_xMnO_3$  โดยที่ (A = Sr,Ca) ที่ x มีค่าเท่ากับ 0.25 และค่า  $\varphi$  (อัตราส่วนระหว่างสารตั้งต้นต่อสารเชื้อเพลิง) มีค่าเท่ากับ 2.5, 2.7 และ 3.0 ด้วยเทคนิคปฏิกิริยาการเผาไหม้ (Microwave -assisted solution combustion methods) จากนั้นจะกล่าวถึงกระบวนการในการตรวจสอบสมบัติทางกายภาพ โครงสร้างทางจุลภาค ของสารเซรามิกที่เตรียมได้ โดยมีรายละเอียดดังต่อไปนี้

#### 3.1 สารเคมีที่ใช้ในการทดลอง

1. แลนทานัมไนเตรท  $La(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$  ความบริสุทธิ์ร้อยละ  $\geq 99.0\%$  ผลิตโดยบริษัท Fluka ประเทศสวีเดน
2. สทรอนเนียมไนเตรท  $Sr(NO_3)_2$  ความบริสุทธิ์ร้อยละ  $\geq 99.0\%$  ผลิตโดยบริษัท Aldrich ประเทศสหรัฐอเมริกา
3. แคลเซียมไนเตรท  $Ca(NO_3)_2$  ความบริสุทธิ์ร้อยละ  $99.0\%$  ผลิตโดยบริษัท Aldrich ประเทศสหรัฐอเมริกา
4. แมงกานีสคาร์บอเนต  $MnCO_3$  ความบริสุทธิ์ร้อยละ  $99.0\%$  ผลิตโดยบริษัท Aldrich ประเทศสหรัฐอเมริกา
5. ไกลซีน  $NH_2CH_2COOH$  ผลิตโดยบริษัท Aldrich ประเทศสหรัฐอเมริกา
6. Ethanol หรือ Ethyl alcohol  $C_2H_5OH$
7. น้ำ DI

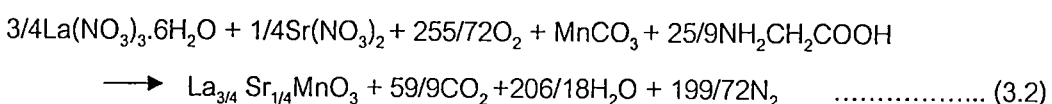
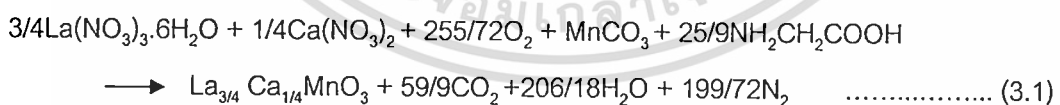
#### 3.2 อุปกรณ์และเครื่องมือที่ใช้ในการทดลอง

1. เครื่องชั่งดิจิตอลความละเอียด 0.0001 กรัม ผลิตโดยบริษัท Sartorius
2. บีกเกอร์ขนาด 500 มิลลิลิตร
3. เตาแผ่นให้ความร้อน (Hot plate) พร้อมตัวผสมสารแบบแม่เหล็ก (Magnetic stirrer)
4. แท่งแม่เหล็กสำหรับกวนสาร (Magnetic bar)
5. กระดาษฟอยล์ (Foil)
6. ช้อนตักสารทำด้วยสแตนเลส
7. ช้อนตักสารทำด้วยพลาสติก

8. ตู้อบสารอุณหภูมิ 200°C ผลิตโดยบริษัท Memmert
9. เตาอบไมโครเวฟ
10. เตาไฟฟ้าอุณหภูมิ 1500 °C สำหรับเผาสาร ผลิตโดยบริษัท Vecstar
11. ถ้วยอลูมินา (Alumina crucible) พร้อมฝาปิด
12. คีมหนีบ
13. เครื่องดีฟเฟอเรนเชียลเทอร์โมลอนาไลเซอร์ (Differential Thermal Analyzer) ผลิตโดยบริษัท Perkin Elmer รุ่น DTA 7
14. เครื่องเทอร์โมกราวิเมตริกอนาไลเซอร์ (Thermogravimetric Analyzer) ผลิตโดยบริษัท Perkin Elmer รุ่น TGA 7
15. เครื่องตรวจสอบการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ (X-ray diffractometer) รุ่น D 8 Advane
16. กล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด (Scanning electron microscope) ผลิตโดยบริษัท LEO รุ่น LEO 1455 VP
17. เครื่องฟูเรียร์ทรานสฟอร์มอินฟราเรดไมโครสเปกโทรสโคปี (FT-IR microspectroscopy)
18. ถังก๊าซออกซิเจน
19. ครกหยกบดสาร non-lead

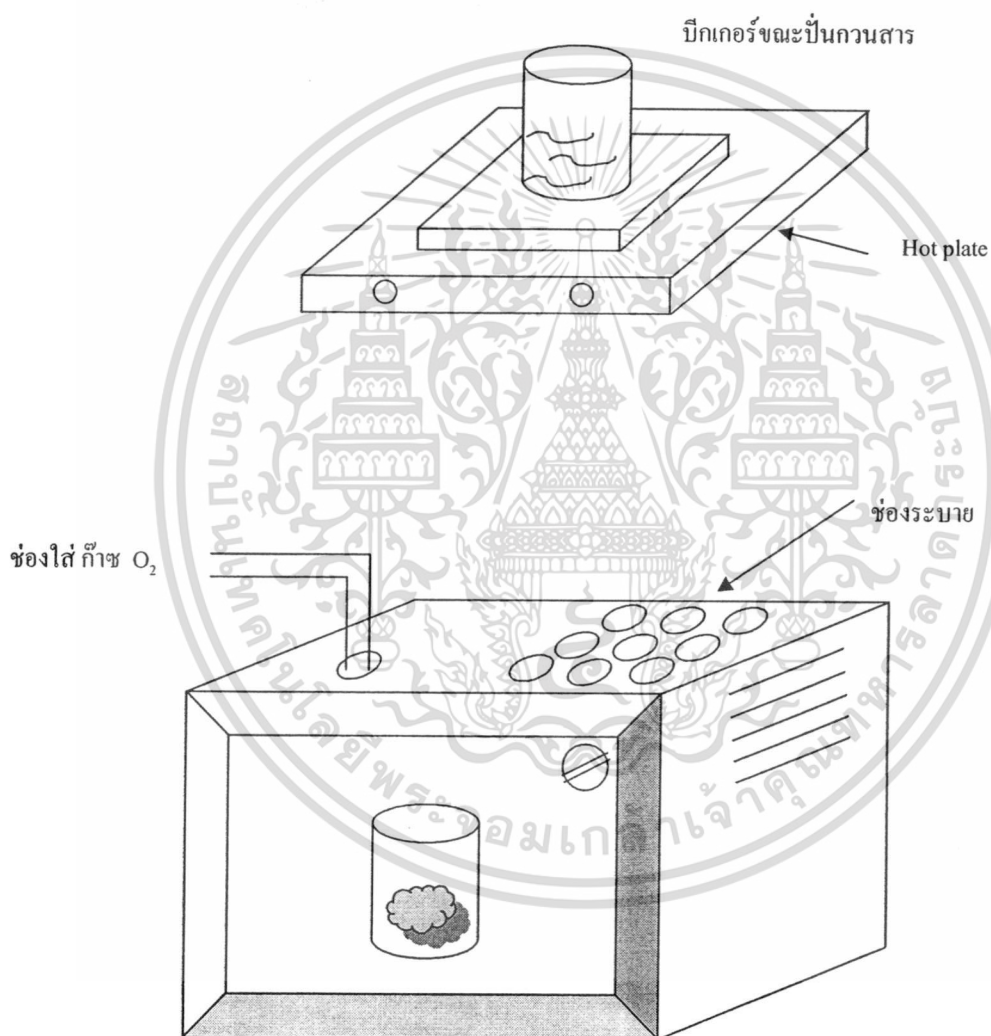
### 3.3 กระบวนการเตรียมสารเซรามิก $La_{1-x}A_xMnO_3$ โดยที่ (A = Sr, Ba, Ca)

ทำการเตรียมสารเซรามิก  $La_{1-x}A_xMnO_3$  ด้วยเทคนิควิธีการเผาไหม้ (Microwave – assisted solution combustion methods) เริ่มจากสารตั้งต้นซึ่งก็คือแลนทานัมไนเตรท  $La(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$ , สทรอนเชียมไนเตรท  $Sr(NO_3)_2$ , แคลเซียมไนเตรท  $Ca(NO_3)_2$ , แมงกานีสคาร์บอเนต  $MnCO_3$  และ Ethanol หรือ Ethyl alcohol  $C_2H_5OH$  ตามสัดส่วนที่เหมาะสมโดยอาศัยสมการเคมีที่ 3.1 ดังนี้



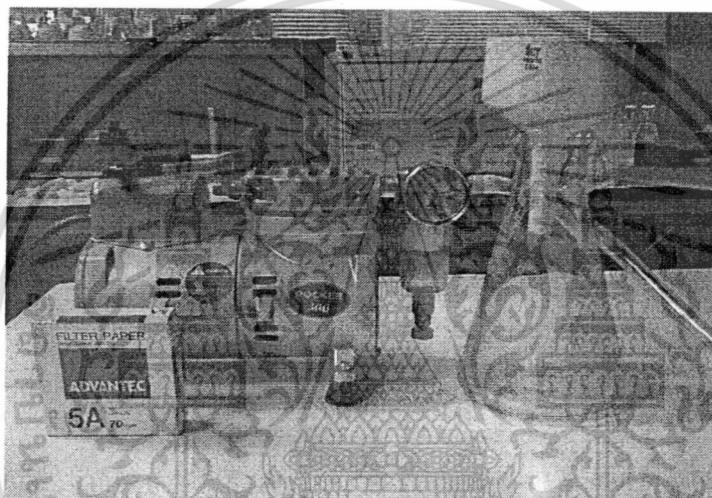
นำสารตั้งต้นที่ได้จากการคำนวณตามสัดส่วนโดยโมลมาชั่งแล้วนำไปใส่ลงในบีกเกอร์ขนาด 500 ml เติมน้ำ DI ปริมาณ 100 ml ลงไปในบีกเกอร์ จากนั้นนำไปปั่นจนบนเตาแผ่นให้ความร้อน (Hot

plate) พร้อมด้วยผสมสารแบบแม่เหล็ก (Magnetic stirrer) ใส่แท่งแม่เหล็กสำหรับกวนสาร (Magnetic bar) ลงไปพร้อมกับทำการปั่นกวนเป็นเวลา 30 นาทีเพื่อให้สารละลายรวมตัวกัน จากนั้นเติมไกลซีน ( $\text{NH}_2\text{CH}_2\text{COOH}$ ) ลงไปทำการปั่นกวนอีกครั้งเป็นเวลา 30 นาที นำสารที่ผสมหลังจากปั่นกวนแล้วมาอบในไมโครเวฟโดยใช้อุณหภูมิสูงที่สุดในการอบพร้อมกับเพิ่มก๊าซออกซิเจนเข้าไปในระหว่างการอบตลอดเวลาดังรูป 3.1 เพื่อช่วยให้เกิดการเผาไหม้ที่สมบูรณ์ อบสารเป็นเวลา 3 – 10 นาทีรอจนสารเกิดการเผาไหม้เสร็จสมบูรณ์โดยสังเกตจากการเผาไหม้จะเกิดเปลวไฟขึ้นเป็นสีแดงชัดเจน



รูปที่ 3.1 วิธีการอบสารในไมโครเวฟ

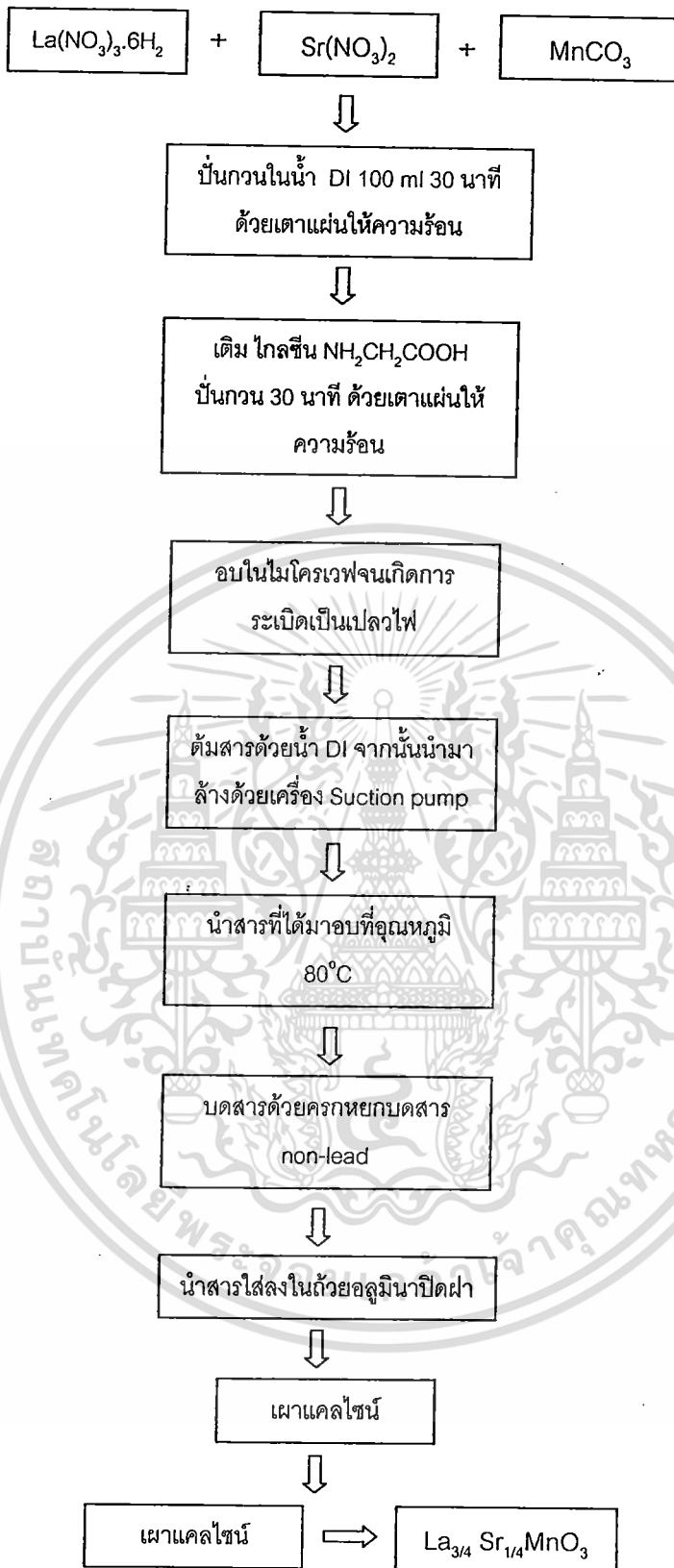
จากนั้นนำสารที่ได้จากการเผาไหม้มาต้มด้วยน้ำ DI จากนั้นนำมาล้างเพื่อนำตะกอนที่ไม่บริสุทธิ์หรือออกด้วยเครื่อง Suction pump ดังรูปที่ 3.2 นำสารที่ล้างเสร็จแล้วมาอบที่อุณหภูมิ 80 °C ด้วยตู้อบสารอุณหภูมิ 200 °C เป็นเวลา 24 ชั่วโมง นำสารที่ผ่านการอบมาบดด้วยครกหยาบบดสาร non-lead แล้วใส่ลงในถ้วยอลูมิเนียมปิดฝาให้สนิทนำไปทำการเผาแคลไซน์ด้วยเตาไฟฟ้า (ดังรูปที่ 3.3) ที่อุณหภูมิ 600 °C, 650 °C, 700 °C, 750 °C, 800 °C, 850 °C, 900 °C, 1000 °C และ 1050 °C เป็นเวลานาน 24 ชั่วโมง ด้วยอัตราการขึ้น-ลงอุณหภูมิ 5 °C ต่อนาที และกระบวนการเตรียมเซนาไมกทั้งหมดได้ทำการแสดงไว้ในแผนภาพ รูปที่ 3.4 และ 3.5 แล้วทำการพิสูจน์เอกลักษณ์เฉพาะของสาร โครงสร้างผลึก การเปลี่ยนเฟส สมบัติทางกายภาพ สมบัติทางความร้อน และสัณฐานวิทยาของวัสดุที่เตรียมได้ในสัดส่วนต่างๆกัน



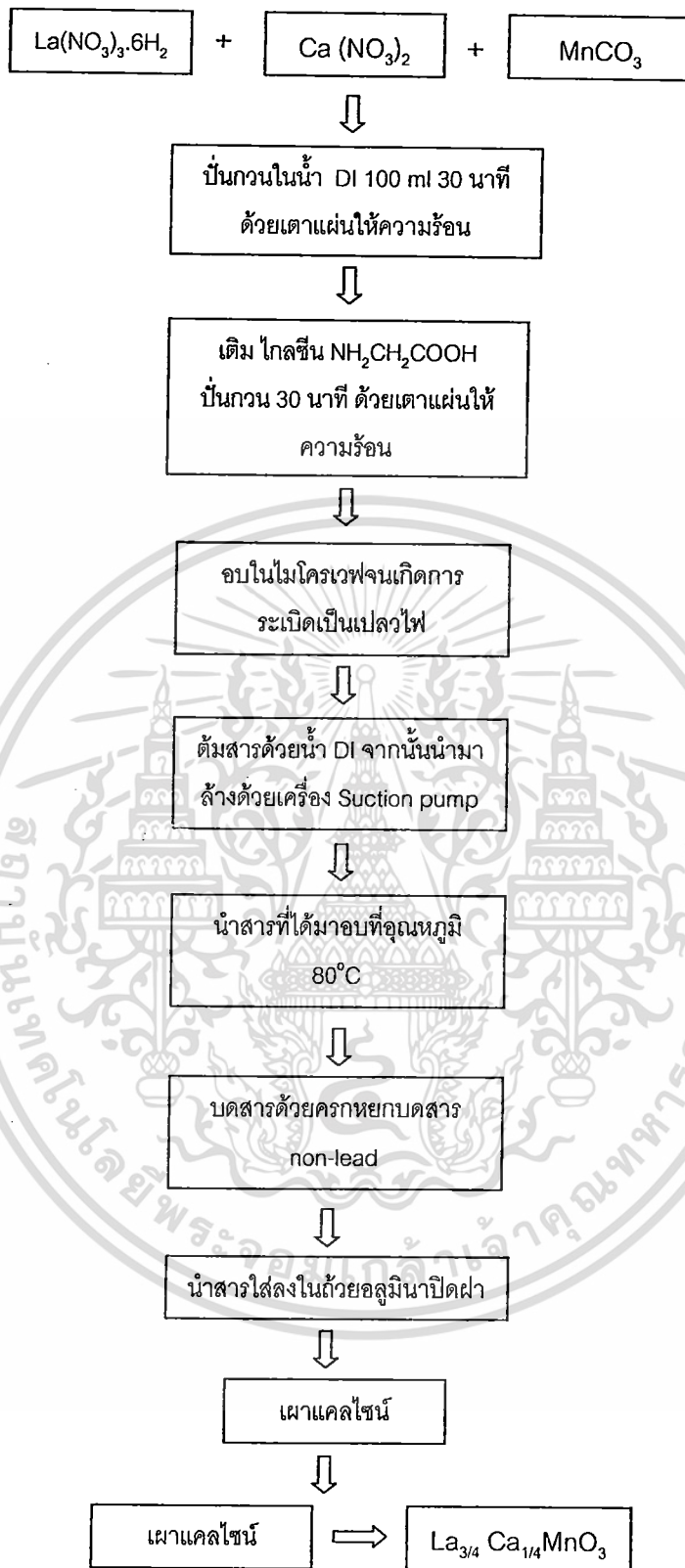
รูปที่ 3.2 เครื่อง Suction pump



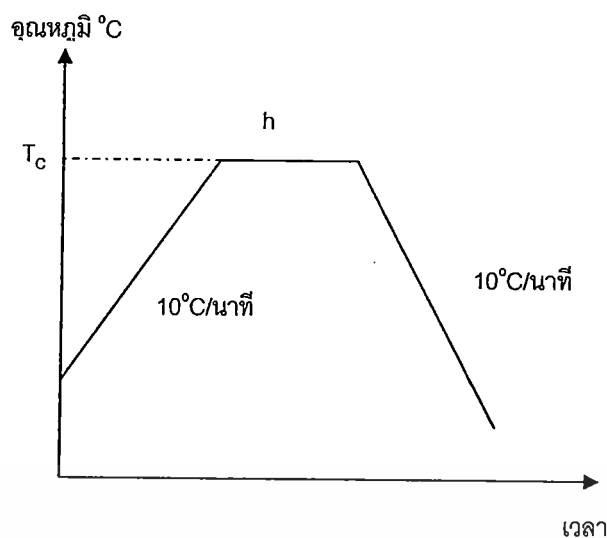
รูปที่ 3.3 เตาไฟฟ้าสำหรับเผาสาร



รูปที่ 3.4 แผนผังกระบวนการเตรียมเซรามิกด้วยเทคนิควิธีการเผาไหม้ (Microwave-assisted solution combustion methods)



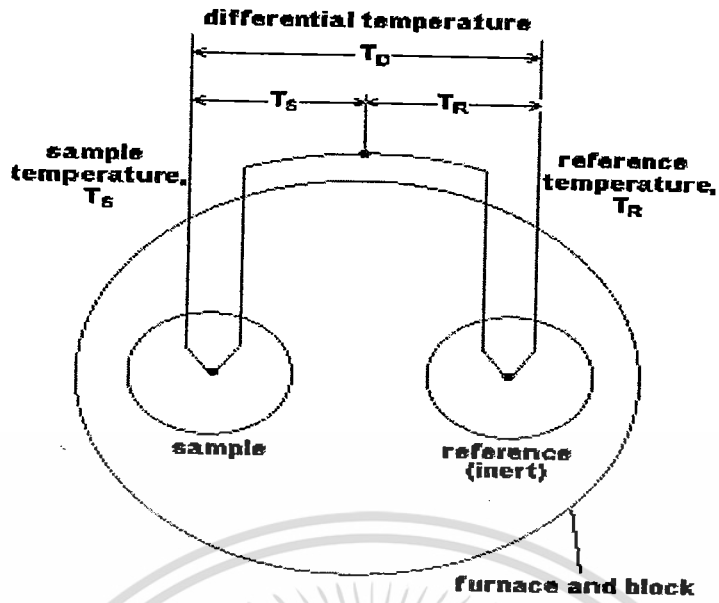
รูปที่ 3.5 แผนผังกระบวนการเตรียมเซรามิกด้วยเทคนิควิธีการเผาไหม้ (Microwave -assisted solution combustion methods)



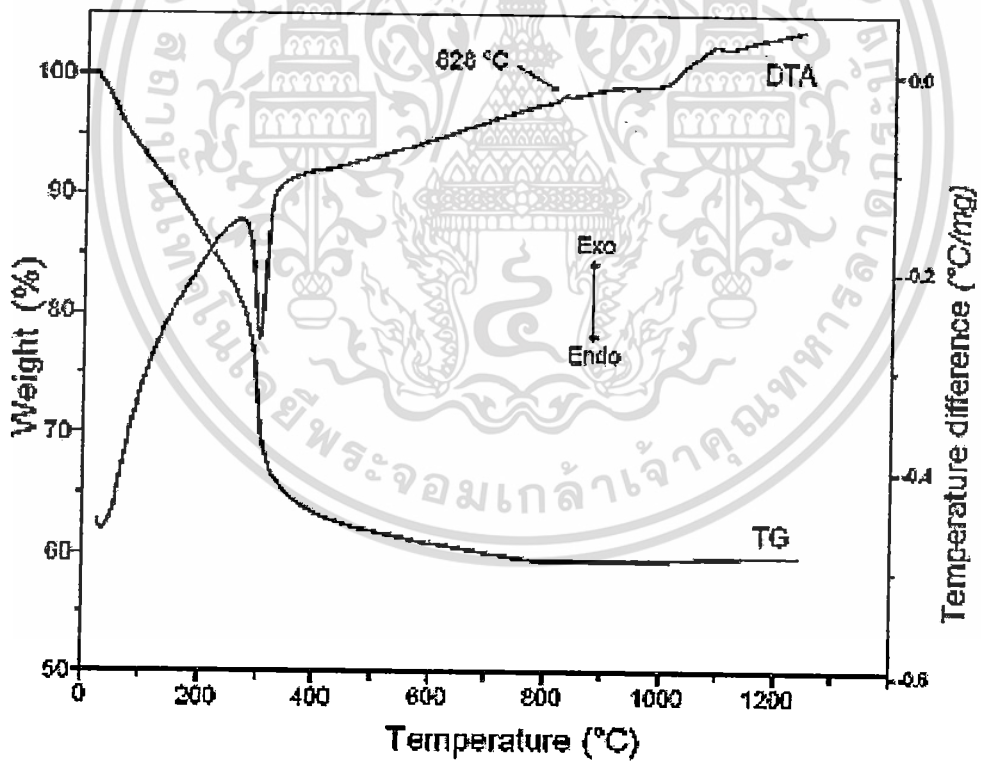
รูปที่ 3.6 แผนผังการเผาแคลไซน์

### 3.4 การตรวจสอบพฤติกรรมทางความร้อนของสาร

เมื่อเกิดปฏิกิริยาเคมีมีการเปลี่ยนแปลงเฟส การเปลี่ยนสถานะ การละลาย การเปลี่ยนแปลงโครงสร้างผลึก การเผาไหม้ การระเหย การคายน้ำ การแตกตัว กระบวนการออกซิเดชัน-รีดักชัน (Oxidation-Reduction) และปฏิกิริยาเคมีต่าง ๆ จะทำให้เกิดการเปลี่ยนแปลงทางความร้อนขึ้น สามารถตรวจวิเคราะห์พฤติกรรมทางความร้อนของสารได้ด้วยเทคนิคดิฟเฟอเรนเชียลเทอมอลอนาไลซิส (DTA) เทอร์โมกราวิเมตริกอนาไลซิส (TG) เพื่อช่วยให้ทราบถึงช่วงอุณหภูมิโดยประมาณของการเปลี่ยนแปลงนั้นๆ ด้วยเทคนิคดิฟเฟอเรนเชียลเทอมอลอนาไลซิสจะทำการวัดออกมาในรูปของอุณหภูมิที่ต่างกันระหว่างสารตัวอย่างกับสารอ้างอิงในระหว่างที่ให้ความร้อน อุณหภูมิของตัวอย่างเปลี่ยนแปลงในลักษณะการดูด (Endothermic) หรือการคายความร้อน (Exothermic) เนื่องจากการเปลี่ยนแปลงระดับพลังงานภายใน (Enthalpic transition) ลักษณะอุปกรณ์ภายในระบบของเครื่อง DTA (รูปที่ 3.7) ประกอบด้วยถ้วยใส่สารที่ทำจากแพลทตินัม 2 ใบ ถ้วยใบแรกสำหรับใส่สารอ้างอิง และอีกใบหนึ่งสำหรับใส่สารตัวอย่าง และมีขดลวดให้ความร้อนเพื่อเพิ่มอุณหภูมิในระบบโดยการควบคุมกระแสไฟฟ้าให้ไหลผ่านขดลวดพร้อมทั้งมีเทอร์โมคัพเปิล (Thermocouple) สำหรับวัดอุณหภูมิของสารทั้งสอง เมื่ออุณหภูมิของสารอ้างอิง ( $T_a$ ) และตัวอย่าง ( $T_s$ ) แตกต่างกัน จะทำให้เกิดศักย์ไฟฟ้าที่ปลายเทอร์โมคัพเปิล ค่าความแตกต่างของอุณหภูมิทั้งสองนี้จะถูกบันทึกเป็นกราฟดังรูปที่ 3.8 โดยในการตรวจสอบนี้เริ่มจากนำผงที่เตรียมได้ และสารอ้างอิงซึ่งใช้ คือ ผงอลูมินาใส่ลงในถ้วยเผาสาร แล้วตั้งค่าอัตราการเพิ่ม-ลดของอุณหภูมิที่ 10 °ซ ต่อนาที ตั้งอุณหภูมิเริ่มต้นที่อุณหภูมิห้อง และอุณหภูมิสุดท้ายที่ 1400 °ซ

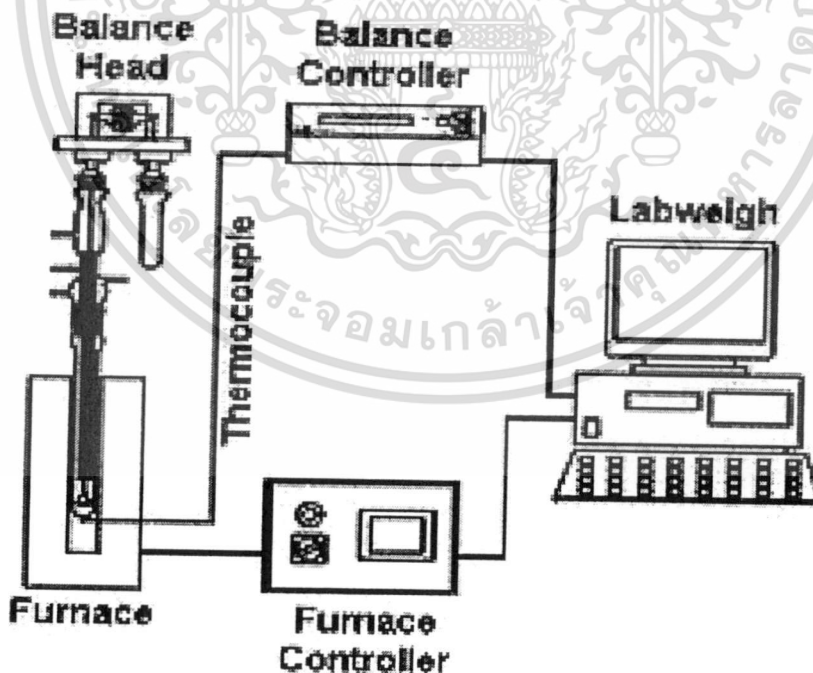


รูปที่ 3.7 แสดงหลักการทำงานของเครื่อง DTA

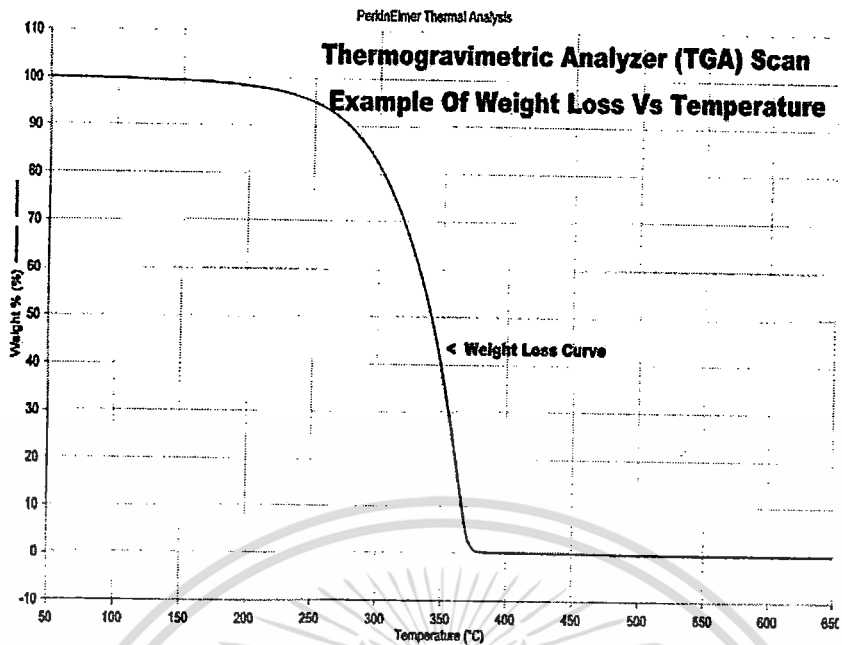


รูปที่ 3.8 แสดงตัวอย่างกราฟ DTA

TGA เป็นเทคนิคที่ใช้วิเคราะห์ความเสถียรของวัสดุโดยเฉพาะพอลิเมอร์เมื่อได้รับความร้อนโดยการวัดน้ำหนักของวัสดุที่เปลี่ยนแปลงในแต่ละช่วงอุณหภูมิด้วยเครื่องซึ่งที่มีความไวสูง เทคนิคนี้เหมาะสำหรับการวิเคราะห์การเปลี่ยนแปลงสภาพของวัสดุที่เกี่ยวข้องกับการดูดซับแก๊สหรือระเหยของน้ำ การตกผลึก (crystallization) อันเนื่องมาจากการเปลี่ยนแปลงเฟส การแตกตัวของวัสดุ (decomposition) ศึกษาการเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชันและรีดักชันหรือ ปริมาณสารสัมพันธ์ (stoichiometry) ในการวิเคราะห์ตัวอย่าง ตัวอย่างจะถูกวางบนจานขนาดเล็ก ซึ่งเชื่อมต่อกับเครื่องซึ่งละเอียดที่มีความไวต่อการเปลี่ยนแปลงสูง โดยที่ทั้งหมดจะอยู่ในเตาที่สามารถควบคุมอุณหภูมิและบรรยากาศได้ บรรยากาศภายในอาจจะเป็นแก๊สเฉื่อย เช่น ไนโตรเจน หรือแก๊สที่มีความว่องไว เช่น อากาศ หรือ ออกซิเจน โดยน้ำหนักของตัวอย่างที่เปลี่ยนแปลงจะเกิดขึ้นที่อุณหภูมิเฉพาะของสารแต่ละชนิด โดยน้ำหนักที่หายไปนั้นเกิดมาจากการระเหย การย่อยสลาย หรือการเกิดปฏิกิริยาต่างๆ (ดังรูปที่ 3.10) ในส่วนขององค์ประกอบของเครื่อง TG (รูปที่ 3.9) นั้นจะมีถ้วยแพลตตินัมสำหรับใส่ตัวอย่างเพียงถ้วยเดียวไม่มีถ้วยสำหรับใส่สารอ้างอิงพร้อมทั้งมีเทอร์โมคัพเบิล (Thermocouple) สำหรับวัดอุณหภูมิ ซึ่งจะเกิดค่าศักย์ไฟฟ้าที่ส่วนปลายเทอร์โมคัพเบิล ซึ่งในการทดสอบนี้เริ่มจากนำผงที่เตรียมได้ใส่ลงในถ้วยแพลตตินัม แล้วตั้งค่าอัตราการเพิ่ม-ลดของอุณหภูมิที่  $10^{\circ}\text{C}$  ต่อนาที ตั้งอุณหภูมิเริ่มต้นที่อุณหภูมิห้อง และอุณหภูมิสุดท้ายที่  $1400^{\circ}\text{C}$  เช่นเดียวกับเทคนิค DTA



รูปที่ 3.9 แสดงหลักการทำงานของเครื่อง TGA

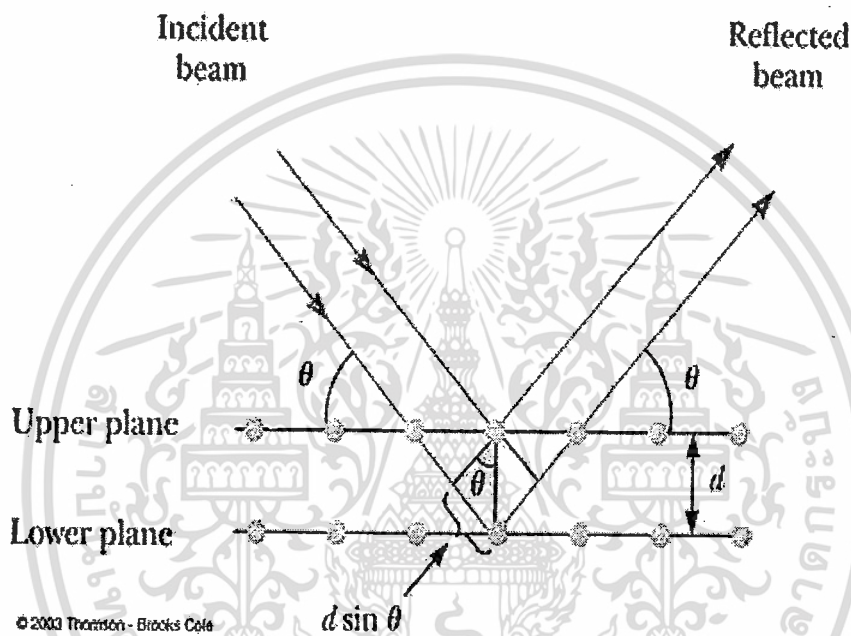


รูปที่ 3.10 แสดงตัวอย่างกราฟ TGA

### 3.5 การตรวจสอบเฟสด้วยเทคนิคการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ (XRD)

เครื่องตรวจสอบการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ (X-ray diffractometer) เป็นเครื่องมือวิเคราะห์วัสดุพื้นฐานชนิดการวิเคราะห์แบบไม่ทำลายตัวอย่าง (non-destructive analysis) เพื่อศึกษาเกี่ยวกับโครงสร้างของผลึก (crystal structure) การจัดเรียงตัวของอะตอมในโมเลกุลของสารประกอบต่างๆ ทั้งในเชิงคุณภาพ (qualitative) และปริมาณ (quantitative) โดยอาศัยหลักการเลี้ยวเบน และการกระเจิงของรังสีเอกซ์ โดยในงานวิจัยนี้ได้ใช้เทคนิคการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ (X-ray diffraction technique) ในการตรวจสอบหาชนิดและปริมาณของเฟสที่เกิดขึ้นองค์ประกอบของสารตัวอย่าง ลักษณะโครงสร้างของสารตัวอย่างโดยอาศัยหลักการตกกระทบของรังสีเอกซ์ลงบนผิววัสดุแล้วเกิดการกระเจิง (Scattering) และเลี้ยวเบนโดยมีมุมในการเลี้ยวเบนแตกต่างกันไปขึ้นอยู่กับโครงสร้างผลึกและระนาบ (h k l) ที่รังสีตกกระทบภายในวัสดุ โดยที่รูปแบบของการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ของวัสดุแต่ละชนิดนั้นก็จะมีค่าเฉพาะเจาะจงสำหรับวัสดุนั้นๆ ดังนั้นเมื่อนำเครื่องมือสำหรับตรวจวัด (Detector) มารองรับรังสีเอกซ์ที่กระเจิงออกมาจากวัสดุในตำแหน่งต่างๆ ก็จะสามารถตรวจสอบได้ว่าวัสดุนั้นเป็นวัสดุหรือสารชนิดใด โดยพิจารณาจากข้อมูลของความสัมพันธ์ระหว่างค่ามุมของแบรกก์ (Bragg's angle) ดังแสดงในสมการ 3.3 และความเข้มของพีครังสีเอกซ์ (Intensity : I) ของรูปแบบการเลี้ยวเบนที่ปรากฏ (รูปที่ 3.11) ซึ่งดังที่กล่าวมาแล้วว่าสารแต่ละชนิดจะมีรูปแบบของการเลี้ยวเบนที่เป็นลักษณะเฉพาะแตกต่างกันไป จึง

สามารถนำรูปแบบของการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ที่ตรวจสอบได้มาเปรียบเทียบกับข้อมูลของสารชนิดต่างๆ ที่มีอยู่ในฐานข้อมูลมาตรฐาน (JCPDS files) เพื่อตรวจสอบชนิดของเฟสที่เกิดขึ้นได้ โดยเริ่มจากการนำผงและชิ้นงานเซรามิกที่เตรียมได้มาแพคใส่ใน holder จากนั้นนำไปวางที่บริเวณช่องสำหรับวางชิ้นงานในเครื่อง X-ray diffractometer (รูปที่ 3.12) แล้วจึงเดินเครื่องโดยใช้เป้าทองแดง (CuK $\alpha$ ) เป็นตัวกำเนิดรังสีเอกซ์ที่มีค่าความยาวคลื่นประมาณ 1.54 Å โดยตั้งค่าองศาการเคลื่อนที่ของตัวตรวจวัดที่ประมาณ 2 องศาต่อนาที จากมุม  $2\theta$  เริ่มต้นที่ 20 องศาไปจนถึง 80 องศา



รูปที่ 3.11 แสดงการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์จากระนาบของอะตอม

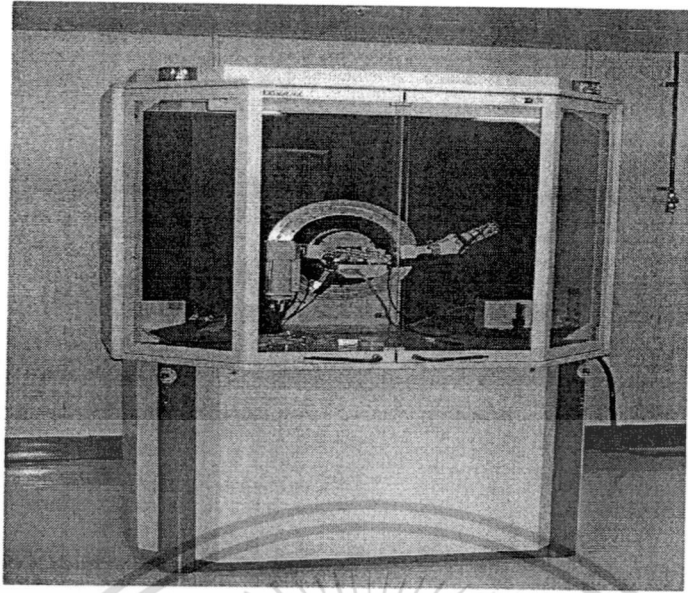
$$2d \sin \theta = n\lambda \quad \dots\dots\dots(3.3)$$

เมื่อ  $d$  คือ ระยะห่างระนาบระนาบของผลึก (h k l)

$\theta$  คือ มุมระหว่างรังสีเอกซ์ตกกระทบกับระนาบของผลึก

$n$  คือ เลขใด ๆ  $n = 1, 2, 3, \dots$

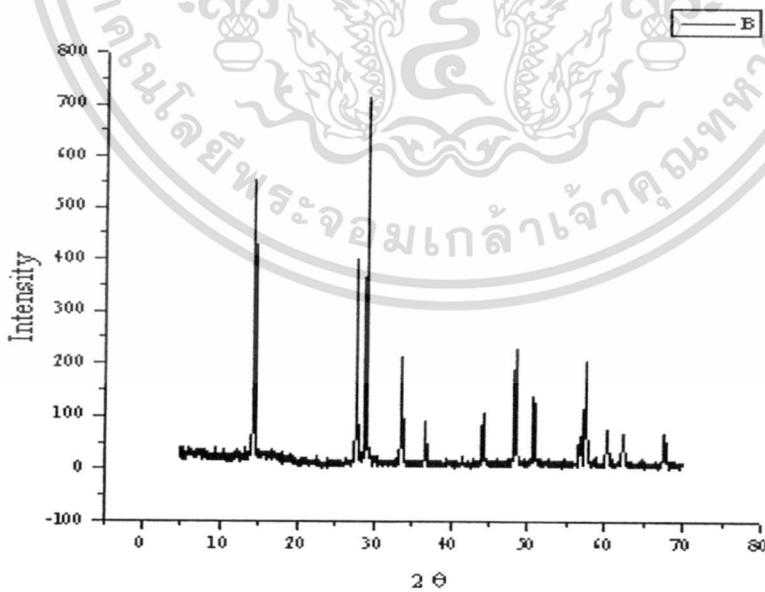
$\lambda$  คือ ความยาวคลื่นของรังสีเอกซ์ (1.54 Å)



รูปที่ 3.12 เครื่อง X-ray diffractometer รุ่น D 8 Advane

$$\%perovskite = \frac{I_{perov.}}{I_{perov.} + I_{pyro.}} \times 100 \quad \dots\dots\dots(3.4)$$

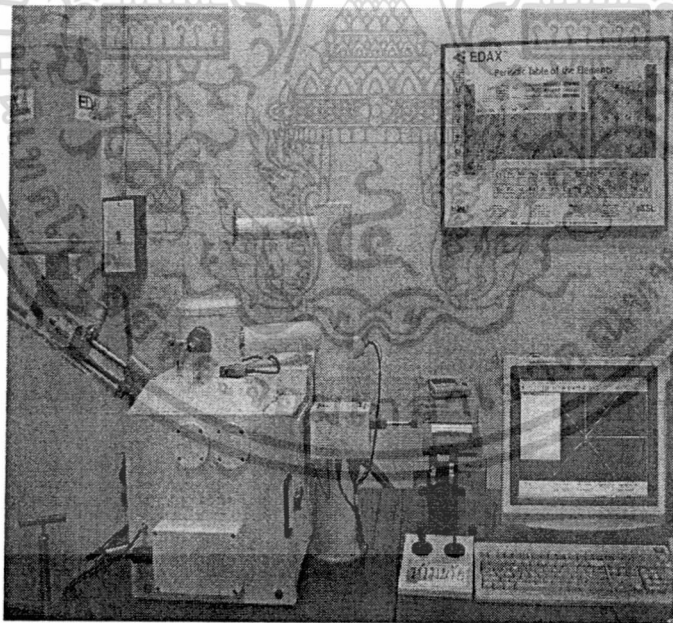
เมื่อ  $I_{perov.}$  คือ ค่าความเข้มสูงสุดของพีคริงส์เอกซ์ของเฟสเพอโรฟสไกต์ที่ต้องการ  
 $I_{pyro.}$  คือ ค่าความเข้มสูงสุดของพีคริงส์เอกซ์ของเฟสที่แปลกปลอม



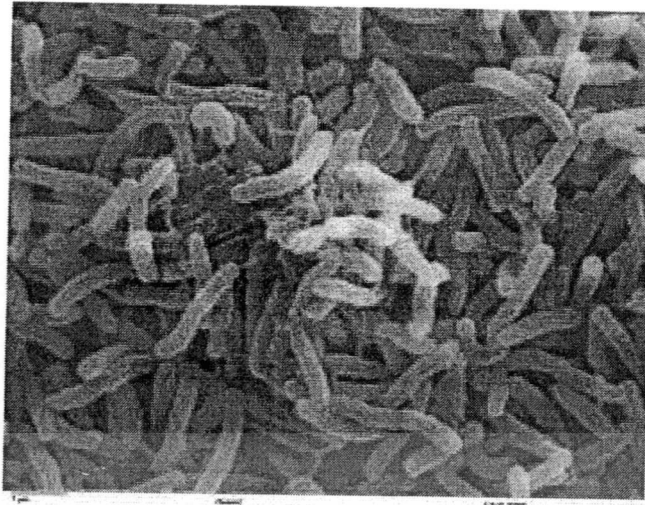
รูปที่ 3.13 ตัวอย่างรูปแบบการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์

### 3.6 การตรวจสอบโครงสร้างจุลภาคของเซรามิก

นำชิ้นงานเซรามิกระบบ  $La_{1-x}A_xMnO_3$  ที่มีสัดส่วนองค์ประกอบต่าง ๆ กันโดยโมล และผ่านกระบวนการเผาแคลไซน์ที่อุณหภูมิต่างกัน มาทำการตรวจสอบลักษณะโครงสร้างจุลภาคด้วยการใช้กล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด (SEM) ดังแสดงใน (รูปที่ 3.14) เพื่อนำข้อมูลที่ได้มาใช้ประกอบในการอธิบายความสัมพันธ์ระหว่างองค์ประกอบ และโครงสร้างจุลภาคของเซรามิกที่เตรียมได้ ตัวอย่างที่จะนำมาศึกษาด้วย SEM และวิเคราะห์ภาพด้วย X-Ray Microanalysis จะต้องเป็นของแข็งปราศจากความชื้นไม่สลายตัวเมื่อถูกกระทบด้วยลำอิเล็กตรอน และพื้นผิวตัวอย่างจะต้องมีคุณสมบัตินำไฟฟ้า ในการเตรียมตัวอย่างประกอบด้วย การตัดตัวอย่าง (Cutting) การติดตัวอย่าง (Mounting) โดยเริ่มจากนำชิ้นงานมาทำความสะอาดผิวด้วยเครื่องอัลตราโซนิคส์ เป็นเวลานาน 15-30 นาที เพื่อกำจัดสิ่งสกปรกออกไปจากผิวหน้าชิ้นงาน จากนั้นนำไปทำการอบให้แห้ง แล้วนำชิ้นงานไปติดบนแท่นอลูมิเนียม (Stub) ด้วยเทปกาวสองหน้าแบบบางโดยจัดให้ผิวหน้า (Surface) วางตัวอย่างอยู่ในแนวที่เหมาะสมต่อการสำรวจด้วยเทคนิค SEM แล้วทำการเคลือบผิวชิ้นงานด้วยทองคำโดยใช้เทคนิค Sputtering เป็นเวลานาน 4 นาที จากนั้นนำชิ้นงานไปทำการตรวจสอบด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด เพื่อศึกษาลักษณะโครงสร้างจุลภาคของชิ้นงานต่อไป



รูปที่ 3.14 กล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด (SEM) รุ่น LEO 1455 VP

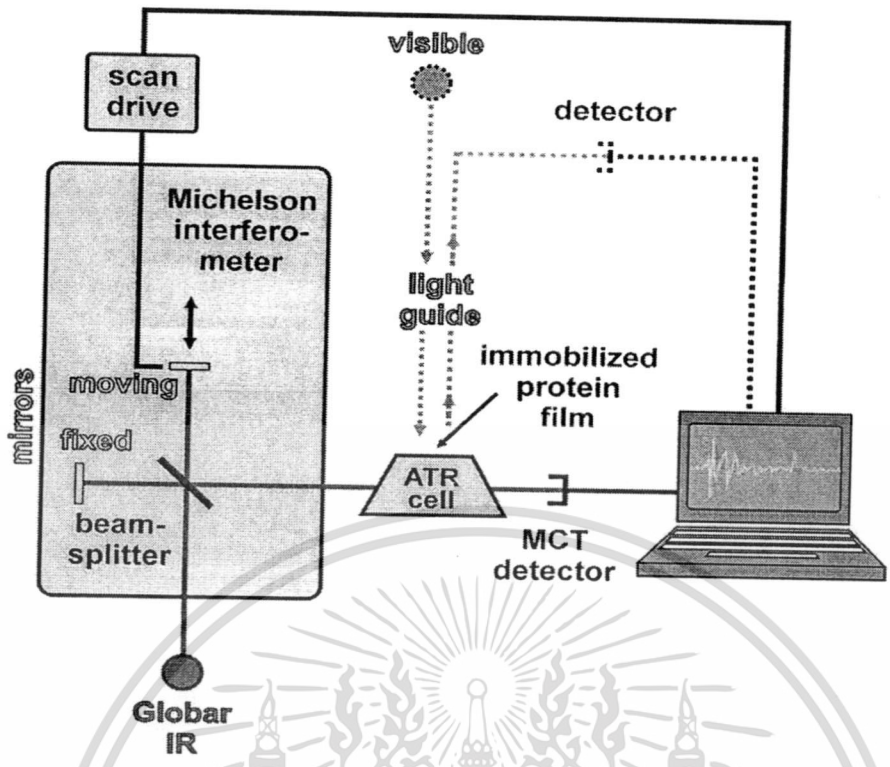


รูปที่ 3.15 แสดงตัวอย่างภาพถ่ายจากเครื่อง SEM

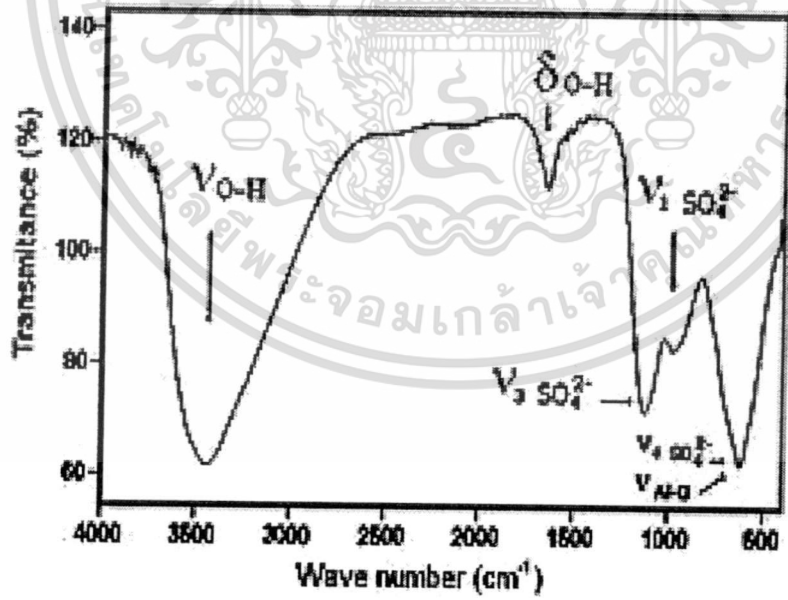
### 3.7 การตรวจสอบหาโครงสร้างของสารประกอบอินทรีย์

Infrared Spectroscopy เป็นเครื่องวิเคราะห์หาโครงสร้างของสารประกอบอินทรีย์ โดยให้หลักการการดูดกลืนรังสีอินฟราเรด เมื่อรังสีอินฟราเรดถูกดูดกลืน พลังงานนั้นจะถูกเปลี่ยนเป็นพลังงานการหมุนและสั่นของโมเลกุล โดยโมเลกุลของสารแต่ละชนิดจะให้ สเปคตรัมที่เป็นเอกลักษณ์ของพันธะในโมเลกุลนั้นๆ ซึ่งเป็นประโยชน์อย่างยิ่งต่อการพิสูจน์หาสูตรโครงสร้างของสารประกอบ ในปัจจุบันมี IR Spectrum Library ของสารประกอบต่างๆ ที่จัดไว้เป็นกลุ่มๆ ตามคุณสมบัติทางเคมีที่สามารถเปรียบเทียบสเปคตรัมของสารตัวอย่างกับ IR Spectrum Library โดยอัตโนมัติด้วยระบบคอมพิวเตอร์ ที่สามารถบอกชนิดของสารตัวอย่างได้ พร้อมทั้งสามารถคำนวณหาปริมาณของสารตัวอย่างได้เมื่อเทียบกับสารมาตรฐาน

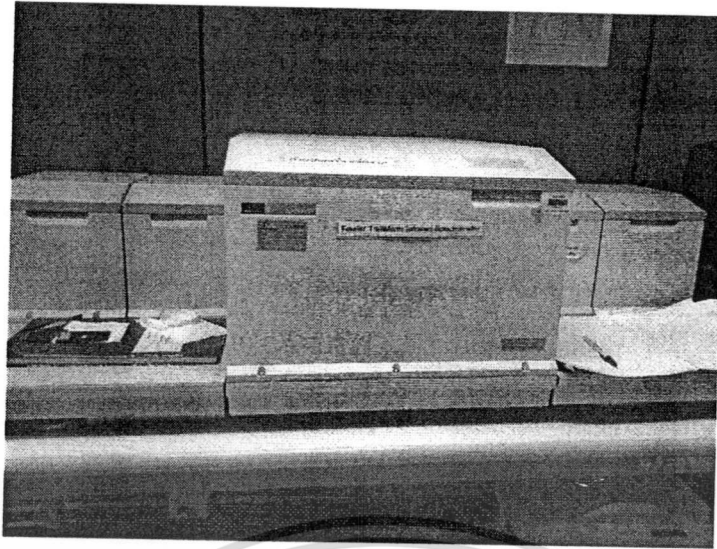
การศึกษาเอกลักษณ์ของสารตัวอย่างเชิงคุณภาพ ด้วยเครื่อง FTIR เพื่อให้ทราบหมู่ฟังก์ชันที่สำคัญภายในโครงสร้างโมเลกุลของสาร วิธีการเริ่มจากนำสารตัวอย่างมาดกับ KBr ต่อสารตัวอย่างประมาณ 15:1 อัดสารตัวอย่างให้เป็นแผ่นบางๆ เพื่อให้แสงผ่านได้ จากนั้นนำไปใส่ใน sample holder นำไปวัดด้วยเครื่อง FTIR โดย ศึกษาในช่วงความยาวคลื่น  $400-4000\text{ cm}^{-1}$  เพื่อศึกษาโครงของสารประกอบต่อไป



รูปที่ 3.16 แสดงภาพหลักการทำงานของเครื่อง FTIR



รูปที่ 3.17 แสดงตัวอย่างกราฟที่ได้จากการวัด FTIR



รูปที่ 3.18 เครื่อง FTIR



เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า  
ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

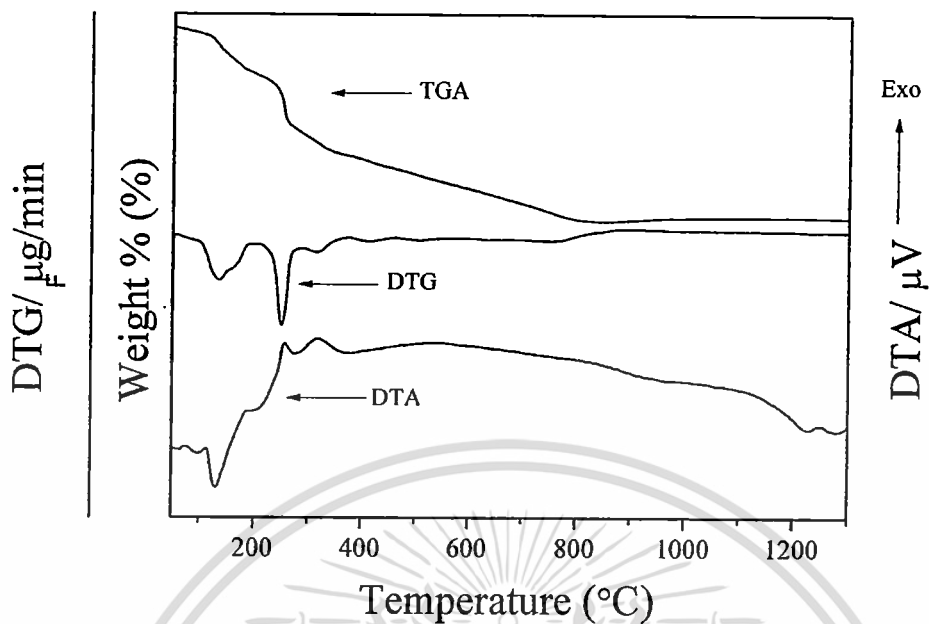
## บทที่ 4

### ผลการทดลองและอภิปรายผล

ในบทนี้เป็นการนำเสนอผลการทดลองที่ได้จากการเตรียมเซรามิกในระบบ  $La_{1-x}A_xMnO_3$  ( $A = Sr, Ba, Ca$ ) ที่  $x$  มีค่าเท่ากับ 0.25 ค่า  $Q$  (อัตราส่วนระหว่างสารตั้งต้นต่อสารเชื้อเพลิง) มีค่าเท่ากับ 2.5, 2.7 และ 3.0 ด้วยเทคนิคปฏิกิริยาการเผาไหม้ (Microwave – assisted solution combustion methods) ผลการตรวจสอบสมบัติทางกายภาพ การตรวจสอบพฤติกรรมทางความร้อนของสาร การตรวจสอบเฟสด้วยเทคนิคการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ (XRD) การตรวจสอบหาโครงสร้างของสารประกอบอินทรีย์ พร้อมทั้งอภิปรายผลการทดลองที่ได้ ดังต่อไปนี้

#### 4.1 การตรวจสอบพฤติกรรมทางความร้อนของสาร

ในงานวิจัยนี้เตรียมเซรามิกระบบ  $La_{1-x}A_xMnO_3$  ( $A = Sr, Ba, Ca$ ) ที่  $x$  มีค่าเท่ากับ 0.25 ค่า  $Q$  (อัตราส่วนระหว่างสารตั้งต้นต่อสารเชื้อเพลิง) มีค่าเท่ากับ 2.5, 2.7 และ 3.0 ด้วยเทคนิคปฏิกิริยาการเผาไหม้ (Microwave – assisted solution combustion methods) นำไปทำการเผาแคลไซน์ด้วยเตาไฟฟ้าที่อุณหภูมิ  $600^{\circ}C$ ,  $650^{\circ}C$ ,  $700^{\circ}C$ ,  $750^{\circ}C$ ,  $800^{\circ}C$ ,  $850^{\circ}C$ ,  $900^{\circ}C$ ,  $1000^{\circ}C$  และ  $1050^{\circ}C$  เป็นเวลานาน 24 ชั่วโมง ด้วยอัตราการขึ้น/ลงอุณหภูมิ  $5^{\circ}C$  ต่อนาที จากนั้นนำมาตรวจสอบพฤติกรรมทางความร้อนของสารด้วยเครื่อง TGA/DTG/DTA ซึ่งจากผลการทดลองจะเห็นว่า รูปที่ 4.1 แสดงผลการวัดสมบัติทางความร้อนด้วยวิธี TGA/DTG/DTA ของ  $La_{0.75}Ca_{0.25}MnO_3$  จากผลการวัด TGA พบว่าสารตัวอย่างมีการสูญเสียน้ำหนักอยู่หลายขั้นตอนเมื่อทำการเพิ่มอุณหภูมิจากอุณหภูมิห้องถึง 1300 องศาเซลเซียส จากอุณหภูมิห้องจนถึง 200 องศาเซลเซียสพบว่ามีการสูญเสียน้ำหนักลดลง 20% เนื่องจากเกิดการสลายพันธะของโมเลกุลของน้ำ และเมื่อเพิ่มอุณหภูมิขึ้นไปจนถึง 1300 องศาเซลเซียสพบว่าการสูญเสียน้ำหนักทั้งหมด 78% ซึ่งเกิดจากการสลายตัวของโมเลกุลของ  $H_2O$ ,  $N_2$  และ  $CO_2$  โดยมีค่าใกล้เคียงกับทางทฤษฎีซึ่งคำนวณได้จากสมการที่ (3.1) มีค่า 73% ได้มีรายงานการวิจัยของอุณหภูมิเริ่มต้นของการเกิดปฏิกิริยา ( $T_{in}$ ) จากการลดลงของน้ำหนักอย่างรวดเร็วเมื่อเริ่มเกิดปฏิกิริยา ดังนั้นอุณหภูมิประมาณ 200 องศาเซลเซียสจึงเป็นอุณหภูมิที่เหมาะสมสำหรับการเตรียมสารด้วยวิธี microwave combustion

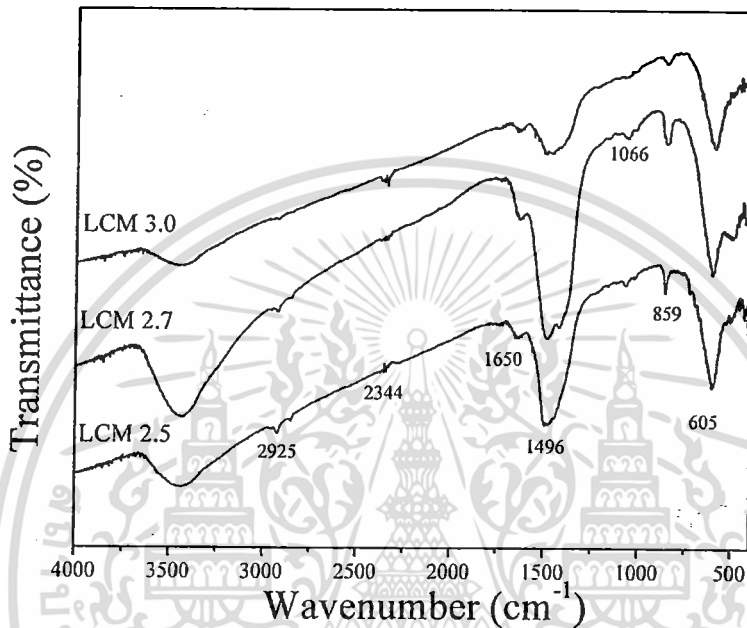


รูปที่ 4.1 แสดงผลการวัดสมบัติทางความร้อนด้วยวิธี TGA/DTG/DTA ของ  $\text{La}_{0.75}\text{Ca}_{0.25}\text{MnO}_3$

#### 4.2 การตรวจสอบหาโครงสร้างของสารประกอบอินทรีย์

การศึกษาเอกลักษณ์ของสารตัวอย่างเชิงคุณภาพ ด้วยเครื่อง FTIR เพื่อทำให้ทราบหมู่ฟังก์ชันที่สำคัญภายในโครงสร้างโมเลกุลของสาร วิธีการเริ่มจากนำสารตัวอย่าง  $\text{La}_{0.75}\text{Ca}_{0.25}\text{MnO}_3$  มาบดกับ KBr ต่อสารตัวอย่างประมาณ 15:1 อัดสารตัวอย่างให้เป็นแผ่นบางๆ เพื่อให้แสงผ่านได้ จากนั้นนำไปใส่ใน sample holder นำไปวัดด้วยเครื่อง FTIR โดย ศึกษาในช่วงความยาวคลื่น 400-4000  $\text{cm}^{-1}$  จากผลการทดลองจะได้ว่า รูปที่ 4.2 แสดง FTIR สเปกตรัมของ  $\text{La}_{0.75}\text{Ca}_{0.25}\text{MnO}_3$  โดยใช้อัตราส่วนโมล oxidizer-to-glycine แตกต่างกัน พบว่าที่พีคตำแหน่ง 3450  $\text{cm}^{-1}$ , 2340  $\text{cm}^{-1}$  และ 1650  $\text{cm}^{-1}$  เกิดจากการสั่นแบบ anti-symmetric( $\nu_{\text{OH}}$ ), symmetric( $\nu_{\text{OH}}$ ) และ bending ตามลำดับเนื่องจากการดูดซับที่พื้นผิวของโมเลกุลน้ำและออกซิเจน พีคที่ตำแหน่ง 2925  $\text{cm}^{-1}$  และ 2850  $\text{cm}^{-1}$  เกิดจากการสั่นของโมเลกุล  $\text{CH}_3$  และ  $\text{CH}_2$  ตามลำดับ พีคที่ตำแหน่ง 1500  $\text{cm}^{-1}$  เกิดจากการสั่นของโมเลกุล  $\text{COO}^-$  เนื่องจากไกลซีนที่ใช้เป็นเชื้อเพลิงในกระบวนการ SCS ประกอบไปด้วย กรดอะมิโน หมู่คาร์บอกซิล เมทิลีน และ หมู่อะมิโน ( $\text{H}_2\text{N}-\text{CH}_2-\text{COOH}$ ) [35] จากที่กล่าวมาทำให้ทราบว่า การใช้ไกลซีนสามารถเปลี่ยนพันธะโควาเลนต์ ทำให้พันธะระหว่าง N-H ของ  $\text{NH}_3^+$  มีความแข็งแรงขึ้น หมู่  $\text{COO}^-$  มีความไม่สมมาตร และพันธะระหว่าง C-C และ C-N อ่อนลง ทำให้เกิดการแบ่งออกเป็นหมู่อิออนิก 3 ฟังก์ชัน คือ  $\text{NH}_3^+$ , -

COO<sup>-</sup> และ >CH<sub>2</sub> สาเหตุที่ไม่สามารถสังเกตเห็นพีคของ -NH<sub>3</sub><sup>+</sup> ที่ตำแหน่ง 3050 cm<sup>-1</sup> และ 1500 cm<sup>-1</sup> เนื่องจากเกิดการซ้อนทับของพีค H<sub>2</sub>O และ COO<sup>-</sup> พีคที่ตำแหน่ง 1066 cm<sup>-1</sup> และ 860 cm<sup>-1</sup> เกิดจากการสั่นของโมเลกุล C-O และ NO<sub>3</sub><sup>-</sup> ตามลำดับ และไม่สามารถสังเกตเห็นพีคของ NO<sub>3</sub><sup>-</sup> เนื่องจากเกิดการซ้อนทับของพีคโมเลกุล COO<sup>-</sup> พีคที่ตำแหน่ง 600 cm<sup>-1</sup> เกิดจากโมเลกุลของ M-O (M=Mn)

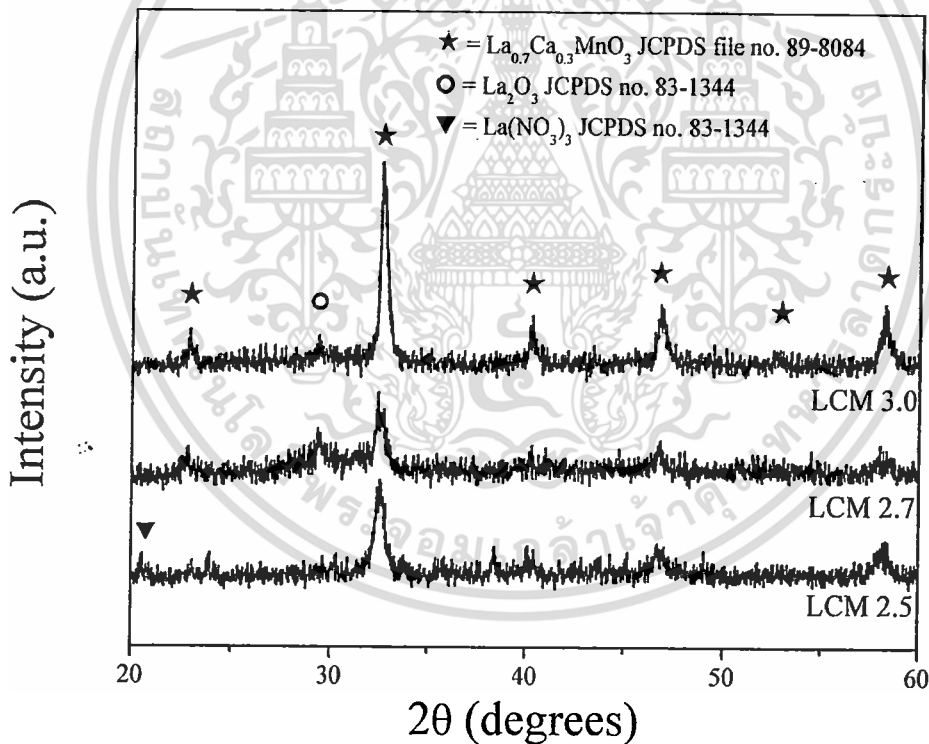


รูปที่ 4.2 แสดง FTIR สเปกตรัมของผง La<sub>0.75</sub>Ca<sub>0.25</sub>MnO<sub>3</sub> โดยใช้อัตราส่วนโมล oxidizer-to-glycine (2.5, 2.7 และ 3.0 ตามลำดับ)

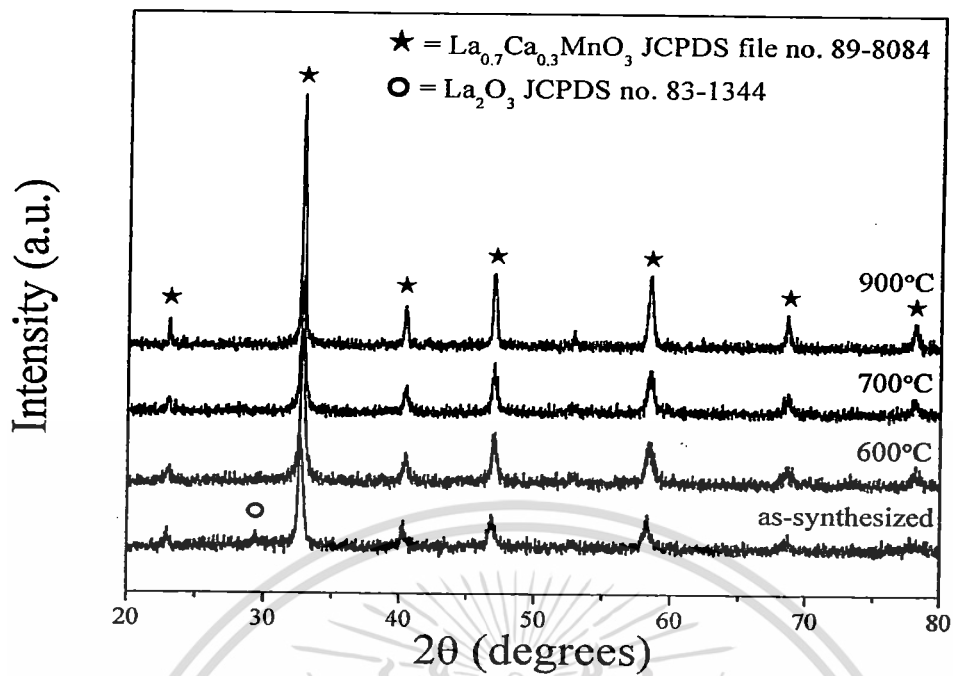
#### 4.3 ผลการตรวจสอบโครงสร้างผลึกของเซรามิก

ทำการตรวจสอบโครงสร้างผลึกของเซรามิกในระบบ ทุกสัดส่วนองค์ประกอบด้วยเทคนิคการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ (XRD) ในระบบ La<sub>0.75</sub>Ca<sub>0.25</sub>MnO<sub>3</sub> ทุกสัดส่วนองค์ประกอบ โดยรูปที่ 4.3 แสดงวิวรอยการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ของผง La<sub>0.75</sub>Ca<sub>0.25</sub>MnO<sub>3</sub> โดยใช้อัตราส่วนโมล oxidizer-to-glycine แตกต่างกัน พบว่า La<sub>0.75</sub>Ca<sub>0.25</sub>MnO<sub>3</sub> ที่ใช้ oxidizer-to-glycine มีเฟสเป็น perovskite ตรงตามมาตรฐาน JCPDS No. 89-8084 มีโครงสร้างแบบ orthorhombic มี space group แบบ Pnma(62) สำหรับ La<sub>0.75</sub>Ca<sub>0.25</sub>MnO<sub>3</sub> ที่ใช้อัตราส่วนของ fuel-deficient (1:2.5) ปรากฏพีคของ La(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub> ที่ตำแหน่งมุม 2θ ประมาณ 20° ตรงตามมาตรฐาน JCPDS No. 52-1103 ซึ่งชี้ให้เห็นว่า La(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub> ที่ปนอยู่ใน La<sub>0.75</sub>Ca<sub>0.25</sub>MnO<sub>3</sub> นั้นเกิดจากการเผาไหม้ที่ไม่สมบูรณ์ของเชื้อเพลิงซึ่งตรงตามผลการวิเคราะห์ด้วย FTIR ในขณะที่เมื่อเพิ่มอัตราส่วนระหว่าง fuel-deficient เป็น 1:2.7 และ

1:3.0 พบว่าพีค  $\text{La}(\text{NO}_3)_3$  หายไปแต่กลับปรากฏพีคของ  $\text{La}_2\text{CO}_3$  ที่ตำแหน่งมุม  $2\theta$  ประมาณ  $29^\circ$  ตรงตามมาตรฐาน JCPDS No. 83-1344 ซึ่งเกิดจากปฏิกิริยาออกซิเดชันกับ  $\text{O}_2$  ในอากาศ เมื่อพิจารณาผล XRD ของผง  $\text{La}_{0.75}\text{Ca}_{0.25}\text{MnO}_3$  เมื่อใช้อัตราส่วนของ fuel-deficient เป็น 1:3.0 พบว่ามีความเป็นผลึกของ  $\text{La}_{0.75}\text{Ca}_{0.25}\text{MnO}_3$  สูงมากเมื่อเทียบกับ  $\text{La}_{0.75}\text{Ca}_{0.25}\text{MnO}_3$  เมื่อใช้อัตราส่วนของ fuel-deficient เป็น 1:2.7 สังเกตจากมีความเข้มและความคมชัดของพีคสูงมากดังนั้นอัตราส่วน 3.0 จึงเหมาะสมกับการนำมาใช้ในการเตรียม  $\text{La}_{0.75}\text{Ca}_{0.25}\text{MnO}_3$  จากนั้นนำผง  $\text{La}_{0.75}\text{Ca}_{0.25}\text{MnO}_3$  มาเผาที่อุณหภูมิต่างกันเป็นเวลา 6 ชั่วโมงด้วยอัตราการเผา 20 องศาเซลเซียส ต่อเวลาที่แล้วศึกษาผล XRD ดังแสดงในรูปที่ 4.4 พบว่าทุกสารตัวอย่างปรากฏเฟสของ perovskite  $\text{LaCaMnO}_3$  และปรากฏพีคของ  $\text{La}_2\text{CO}_3$  ในสารตัวอย่างที่ยังไม่ได้ทำการเผาจากนั้นเมื่อนำสารตัวอย่างไปเผาที่อุณหภูมิตั้งแต่ 600 องศาเซลเซียสขึ้นไปพบว่าไม่ปรากฏพีคของ  $\text{La}_2\text{CO}_3$  ปรากฏแต่พีคของ perovskite  $\text{La}_{0.75}\text{Ca}_{0.25}\text{MnO}_3$  ตรงตามมาตรฐาน JCPDS 89-8084 และเมื่อเพิ่มอุณหภูมิในการเผามากขึ้นความเข้มของพีคมากขึ้นตามอุณหภูมิในการเผา



รูปที่ 4.3 แสดงการเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์ของผง  $\text{La}_{0.75}\text{Ca}_{0.25}\text{MnO}_3$  โดยใช้อัตราส่วนโมล oxidizer-to-glycine (2.5, 2.7 และ 3.0 ตามลำดับ)



รูปที่ 4.4 แสดงการเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์ของผง  $\text{La}_{0.75}\text{Ca}_{0.25}\text{MnO}_3$  ที่ as-synthesized และในการเผาแคลไซน์ที่อุณหภูมิ 600°C, 700°C และ 900°C ตามลำดับ

รูปที่ 4.5 แสดง FTIR สเปกตรัมของผง  $\text{LaCaMnO}_3$  เผาที่อุณหภูมิต่างกันเป็นเวลา 6 ชั่วโมง พบว่าสารตัวอย่างที่ยังไม่ได้เผาปรากฏพีคของ  $\text{NH}_3^+$ ,  $-\text{COO}^-$  และ  $>\text{CH}_2$  เมื่อเริ่มเผาสารตัวอย่างด้วยอุณหภูมิ 600 องศาเซลเซียสปรากฏพีคของ  $\text{La}_{0.75}\text{Ca}_{0.25}\text{MnO}_3$  ด้วยเช่นกันและเมื่อเผาจนถึงอุณหภูมิ 900 องศาเซลเซียสพบว่าไม่มีพีคของ  $\text{LaCaMnO}_3$  เพียงอย่างเดียวเท่านั้น ดังนั้นวิธี SCS แล้วเผาด้วยอุณหภูมิ 900 องศาเซลเซียสจึงเหมาะกับการเตรียมผงของ  $\text{La}_{0.75}\text{Ca}_{0.25}\text{MnO}_3$  ซึ่งจากผลการคำนวณโดยใช้ข้อมูลของ XRD พบว่าค่า lattice parameter ของ  $\text{LaCaMnO}_3$  โครงสร้าง orthorhombic ที่ได้จากการทดลองมีค่าใกล้เคียงกับค่าที่ได้จากไฟล์มาตรฐาน JCPDS No 89-8084 ซึ่งมีค่า  $a = 5.465$  nm,  $b = 7.726$  nm และ  $c = 5.482$  nm ดังแสดงในตารางที่ 1 และจากข้อมูลของ XRD ยังสามารถหาขนาดของเม็ดผลึกโดยใช้สมการของ Scherrer

$$D = \frac{k\lambda}{\beta \cos \theta_p}$$

โดยที่  $D$  คือ ค่าเฉลี่ยของเม็ดผลึก

$k$  คือ ค่าคงที่มีค่า 0.89

$\lambda$  คือ ความยาวคลื่นของรังสีเอ็กซ์ที่ได้จาก  $Cu_{ka}$

$\beta$  คือ ค่า full width at half maximum

$\theta_b$  คือ มุมการเลี้ยวเบน

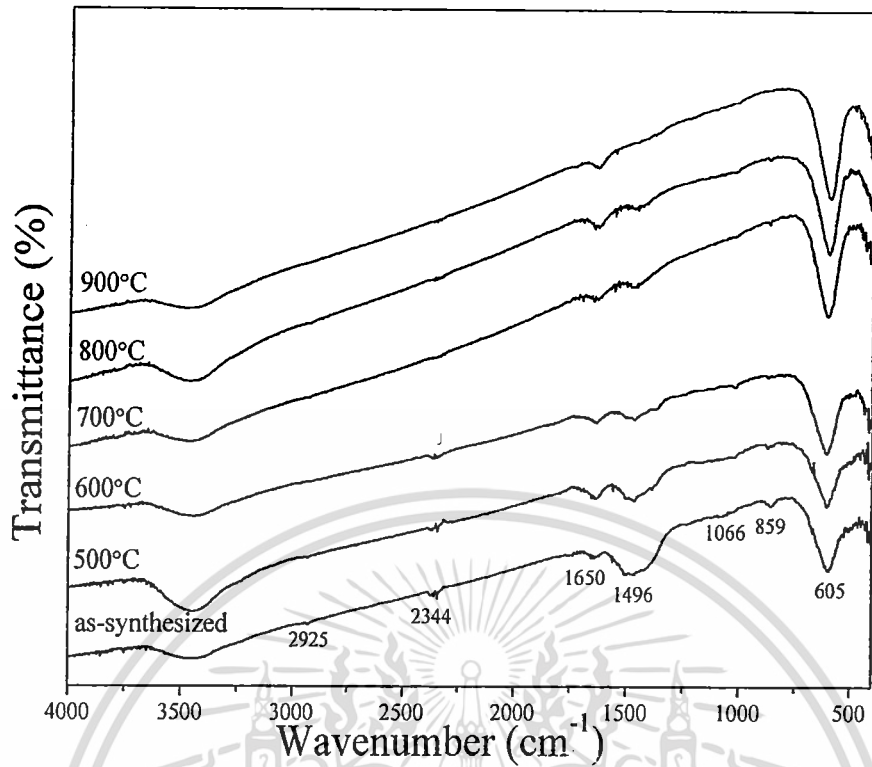
ตารางที่ 1 แสดงค่า lattice parameter ของ  $LaCaMnO_3$  โครงสร้าง orthorhombic ที่ได้จากการทดลอง

Compound	Method	a (Å)	b (Å)	c (Å)
$La_{0.7}Ca_{0.3}MnO_3$	JCPDS # 83-1344	5.465	7.726	5.482
$La_{0.75}Ca_{0.25}MnO_3$ in this work				
As-prepared	Fuel-to-oxidant molar ratios			
	2.5	5.4857±0.0180	7.8023±0.0609	5.5657±0.0884
	2.7	5.5174±0.0095	7.7841±0.1093	5.6158±0.1641
	3.0	5.4965±0.0312	7.7707±0.0233	5.5164±0.0333
Calcined powders (3.0)	Calcination temperature (°C)			
	600°C	5.4306±0.0447	7.7305±0.0030	5.4706±0.0043
	700°C	5.4622±0.0248	7.7314±0.0011	5.4732±0.0016
	900°C	5.4648±0.0075	7.7358±0.0011	5.4708±0.0015

จากตารางที่ 2 พบว่าเมื่ออัตราส่วนของเชื้อเพลิงเพิ่มขึ้นค่าเฉลี่ยของเม็ดผลึกมีค่าเพิ่มขึ้นจาก  $12.14 \pm 1.45$  nm (1:2.5) ถึง  $17.53 \pm 2.19$  nm (1:3.0) ในทำนองเดียวกันเมื่ออุณหภูมิในการเผาเพิ่มมากขึ้นค่าเฉลี่ยของเม็ดผลึกมีค่าเพิ่มมากขึ้นจาก  $20.21 \pm 0.82$  nm ถึง  $30.46 \pm 5.54$  nm จากการวิเคราะห์ทำให้ทราบว่าอุณหภูมิในการเผามีผลต่อขนาดของเม็ดผลึกและความบริสุทธิ์ของ  $LaCaMnO_3$  ที่มีเฟสเป็น perovskite

ตารางที่ 2 แสดงค่าเฉลี่ยของเม็ดผลึก  $LaCaMnO_3$  ในอัตราส่วนเชื้อเพลิงที่เปลี่ยนแปลง

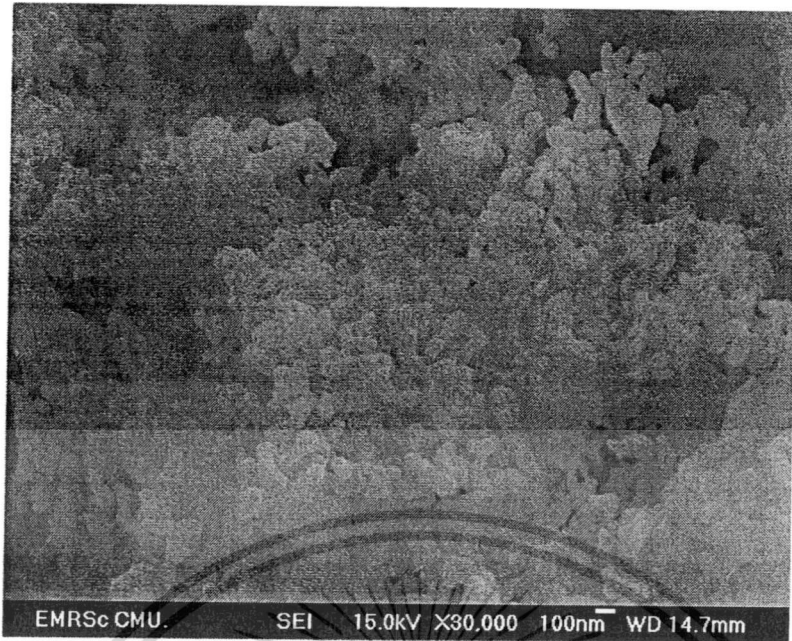
D (nm)	Fuel-to-oxidant molar ratios		
As-prepared	2.5	2.7	3.0
	$12.14 \pm 1.45$	$14.51 \pm 0.53$	$17.53 \pm 2.19$
	Calcination temperature (°C)		
Calcined powders (3.0)	600°C	700°C	900°C
	$20.21 \pm 0.82$	$21.37 \pm 1.38$	$30.46 \pm 5.54$



รูปที่ 4.5 แสดง FTIR สเปกตรัมของผง  $\text{La}_{0.75}\text{Ca}_{0.25}\text{MnO}_3$  ที่ as – synthesized และในการเผาแคลไซน์ที่อุณหภูมิ 500 °C, 600 °C, 700 °C, 800 °C และ 900°C ตามลำดับ

#### 4.4 ผลการตรวจสอบสมบัติทางกายภาพ

นำชิ้นงานเซรามิกระบบ  $\text{La}_{1-x}\text{A}_x\text{MnO}_3$  ที่มีสัดส่วนองค์ประกอบต่าง ๆ กันโดยโมล และผ่านกระบวนการเผาแคลไซน์ที่อุณหภูมิต่างกัน มาทำการตรวจสอบลักษณะโครงสร้างจุลภาคด้วยการใช้กล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด (SEM) ผลการทดลองเป็นดังนี้ โดยรูปที่ 4.6 แสดงภาพถ่ายด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบเล็องกราดของผง  $\text{La}_{0.75}\text{Ca}_{0.25}\text{MnO}_3$  โดยใช้อัตราส่วนเชื้อเพลิง (1:3.0) และเผาที่อุณหภูมิ 800 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 6 ชั่วโมง พบว่าสารตัวอย่างมีลักษณะโครงสร้างคล้ายปะการังและไม่มีสารเจือปน โดยมีขนาดของอนุภาคประมาณ 100 nm โดยขนาดของอนุภาคที่ได้จากการอ่านค่าใน SEM มีค่ามากกว่าเมื่อคำนวณโดยใช้ข้อมูลของ XRD เนื่องจากอนุภาคนี้เกิดจากการรวมตัวกันของผลึกหลายผลึก



รูปที่ 4.6 แสดงภาพถ่ายด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบเลื่อนกราดของผง  $\text{LaCaMnO}_3$  โดยใช้ อัตราส่วนเชื้อเพลิง (1:3.0) และเผาที่อุณหภูมิ 800 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 6 ชั่วโมง



## บทที่ 5

### สรุปผลการทดลอง

ในบทนี้จะสรุปผลการทดลองที่ได้จากโครงการวิจัยนี้ทั้งหมด ซึ่งมีรายละเอียดดังนี้

#### 5.1 สรุปผลการทดลอง

1. สามารถเตรียมเซรามิกในระบบ  $\text{La}_{0.75}\text{Ca}_{0.25}\text{MnO}_3$  nano-powder ซึ่งมีคุณสมบัติเทอร์โมโครมิกของแมงกานีสออกไซด์และมีโครงสร้างแบบ perovskite และที่มีสัดส่วนองค์ประกอบต่างๆด้วยเทคนิคปฏิบัติการเผาไหม้ (Microwave -assisted solution combustion methods) ได้
2. เมื่อนำมาตรวจสอบการเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์ของเซรามิก  $\text{La}_{0.75}\text{Ca}_{0.25}\text{MnO}_3$  แต่ละสัดส่วนองค์ประกอบพบว่ามีโครงสร้างแบบ perovskite พบว่าในสารตัวอย่างที่ยังไม่ได้ทำการเผา จากนั้นเมื่อนำสารตัวอย่างไปเผาที่อุณหภูมิตั้งแต่  $600^\circ\text{C}$  ขึ้นไปพบว่าไม่ปรากฏพีคของ  $\text{La}_2\text{CO}_3$  ปรากฏแต่พีคของ perovskite  $\text{La}_{0.75}\text{Ca}_{0.25}\text{MnO}_3$  ตรงตามมาตรฐาน JCPDS 89-8084 และเมื่อเพิ่มอุณหภูมิในการเผามากขึ้นความเข้มของพีคมากขึ้นตามอุณหภูมิในการเผา
3. จากผลการคำนวณโดยใช้ข้อมูลของ XRD พบว่าค่า lattice parameter ของ  $\text{LaCaMnO}_3$  โครงสร้าง orthorhombic ที่ได้จากการทดลองมีค่าใกล้เคียงกับค่าที่ได้จากไฟล์มาตรฐาน JCPDS No 89-8084 ซึ่งมีค่า  $a = 5.465 \text{ nm}$ ,  $b = 7.726 \text{ nm}$  และ  $c = 5.482 \text{ nm}$  ดังแสดงในตารางที่ 1 และจากข้อมูลของ XRD ยังสามารถหาขนาดของเม็ดผลึกโดยใช้สมการของ Scherrer โดยที่อัตราส่วนของเชื้อเพลิงเพิ่มขึ้นค่าเฉลี่ยของเม็ดผลึกมีค่าเพิ่มขึ้นจาก  $12.14 \pm 1.45 \text{ nm}$  (1:2.5) ถึง  $17.53 \pm 2.19 \text{ nm}$  (1:3.0) ในทำนองเดียวกันเมื่ออุณหภูมิในการเผาเพิ่มมากขึ้นค่าเฉลี่ยของเม็ดผลึกมีค่าเพิ่มมากขึ้นจาก  $20.21 \pm 0.82 \text{ nm}$  ถึง  $30.46 \pm 5.54 \text{ nm}$  จากการวิเคราะห์ทำให้ทราบว่าอุณหภูมิในการเผามีผลต่อขนาดของเม็ดผลึกและความบริสุทธิ์ของ  $\text{LaCaMnO}_3$  ที่มีเฟสเป็น perovskite
4. อุณหภูมิที่ใช้ในกานเผาแคลไซน์ของสารเซรามิก โครงสร้างแบบ perovskite ที่ทำให้เกิดโครงสร้างแบบ perovskite ที่บริสุทธิ์จะอยู่ที่  $900^\circ\text{C}$  เป็นเวลา 6 ชั่วโมง เมื่อเทียบการวิธี solid-state reaction method แล้วอุณหภูมิที่ใช้ในการสังเคราะห์สารเซรามิกโครงสร้างแบบ perovskite จะต่ำกว่ามาก





# KMITL

King Mongkut's Institute of Technology Ladkrabang, Bangkok, THAILAND

March 2, 2011

Dear the Editor of Material Research Bulletin,

Please find uploaded our manuscript entitled " **Synthesis and characterization of thermochromic  $\text{La}_{0.75}\text{Ca}_{0.25}\text{MnO}_3$  perovskite manganites nano-powders by microwave-assisted solution combustion synthesis** " (by Sagulthai Kahatta, Nopsiri Chaiyo, Wichan Techitdheera, Wisanu Pechrapa, Banjong Boonchom, and Naratip Vittayakorn) which we would like to submit for your consideration of publication in Material Research Bulletin as article.

This work demonstrated a new way to synthesis the  $\text{La}_{0.75}\text{Ca}_{0.25}\text{MnO}_3$  powder at a relative low temperature, which may make some contribution to the investigation of the thermochromic materials. This manuscript include: Manuscript title, Corresponding author's name, address and email address, Submitter's name (address, and email address), List of key words for the manuscript, List of Table, List of graphics are also attached files in this e-mail.

The English grammar in this manuscript was checked by professional English editing. The work has **NOT** been published previously and is **NOT** presently under consideration of publication elsewhere. All the authors made essential contributions and are in agreement with the present submission.

I hope that this will be satisfactory, and look forward to the referees' comments – and to the paper appearing.

Yours sincerely,

Asst. Prof. Dr. Naratip Vittayakorn

Department of Chemistry,

Faculty of Science, King Mongkut's Institute of Technology Ladkrabang,

Bangkok 10520 THAILAND

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า  
ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

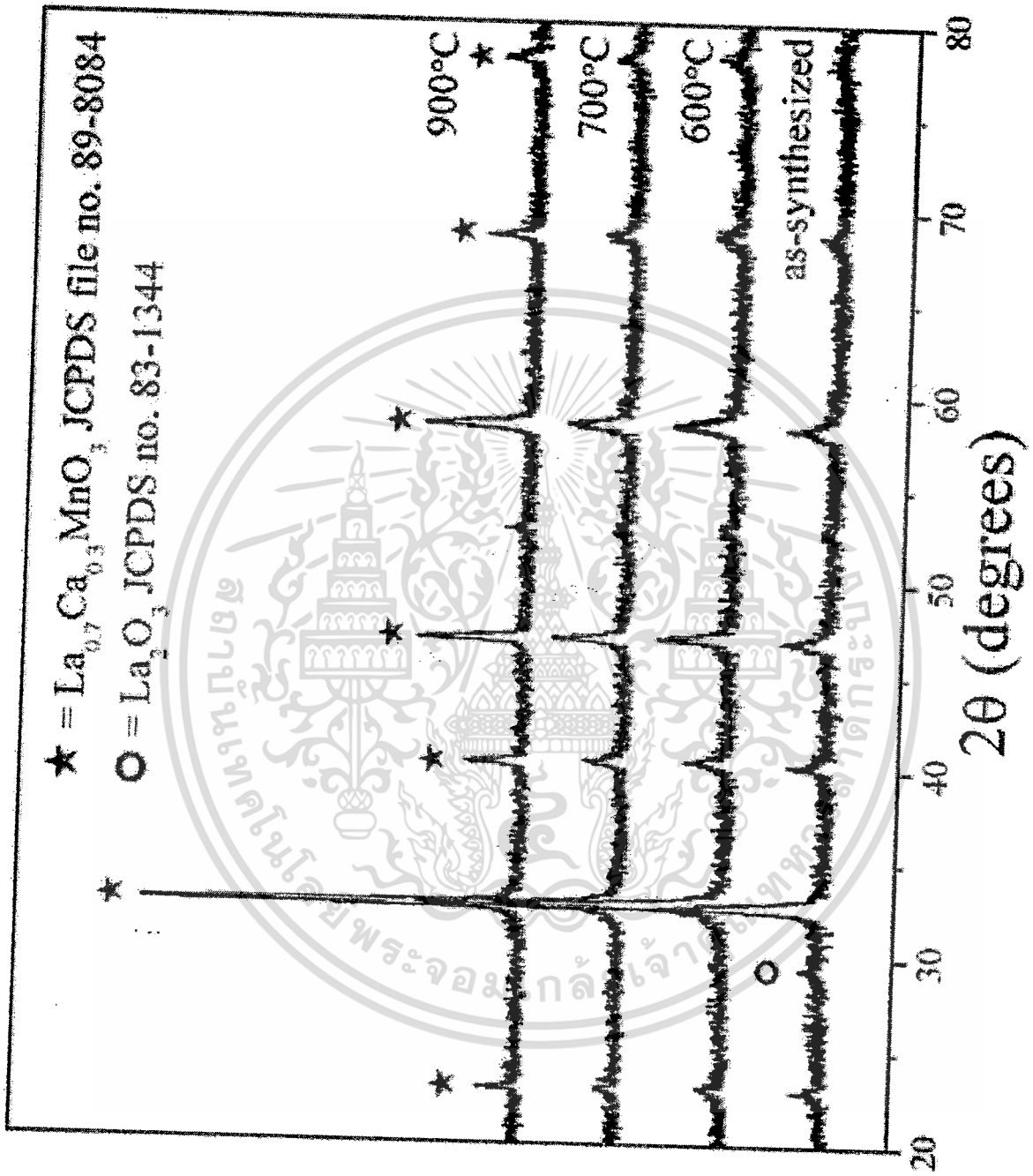
## Materials Research Bulletin (MRB) New Manuscript Checklist

### **All new manuscripts should have the following:**

- ✓ Text no smaller than 12 point type, double-spacing of all text pages including the references.
- ✓ Page numbers on each page.
- ✓ High quality figures, i.e. no photocopies of photographic plates, laser prints are acceptable.
- ✓ Large symbols used in figures, good enough for reproduction.
- ✓ Tables and figures at the end of the manuscript (no embedded tables/figures in text).
- ✓ Correct order:
  - Abstract
  - Introduction
  - Experimental
  - Results
  - Discussion
  - Conclusions
  - References
  - Tables (one table per 8½ X 11 page)
  - Figure captions page
  - Figures, with figure number, no caption (one figure per 8½ X 11 page)

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า  
ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

Intensity (a.u.)



เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า  
ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

The  $\text{La}_{0.75}\text{Ca}_{0.25}\text{MnO}_3$  was prepared via the solution combustion synthesis (SCS) for the first time. After one-step combustion reaction, nano-powders of LCMO were obtained. The fuel-to-oxidizer molar ratio was found to affect the combustion reaction. This method is a simple, rapid, cost- and time-saving way to prepare nano-size powders.



เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า  
ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

# Synthesis and characterization of thermochromic $\text{La}_{0.75}\text{Ca}_{0.25}\text{MnO}_3$ perovskite manganites nano-powders by microwave-assisted solution combustion synthesis

Sagulthai Kahatta<sup>1,2</sup>, Nopsiri Chaiyo<sup>1,3</sup>, Wichan Techitdheera<sup>2</sup>, Wisanu Pecharapa<sup>4</sup>, Banjong Boonchom<sup>5</sup> and Naratip Vittayakorn<sup>1,3,6\*</sup>

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

<sup>2</sup> School of Applied Physics, King Mongkut's Institute of Technology Ladkrabang, Bangkok 10520, Thailand

<sup>3</sup> ThEP Center, CHE, 328 Si Ayutthaya Rd., Bangkok 10400, Thailand

<sup>4</sup> College of Nanotechnology, King Mongkut's Institute of Technology Ladkrabang, Bangkok 10520, Thailand

<sup>5</sup> King Mongkut's Institute of Technology Ladkrabang, Chumphon Campus, 17/1 M. 6 Pha Thiew District, Chumphon 86160, Thailand

<sup>6</sup> Department of Chemistry, Faculty of Science, King Mongkut's Institute of Technology Ladkrabang, Bangkok 10520, Thailand

## Abstract

The microwave-assisted solution combustion synthesis was developed for application with initially synthesized thermochromic perovskite manganese oxide  $\text{La}_{0.75}\text{Ca}_{0.25}\text{MnO}_3$  nano-powders. Dry and very fine powders were obtained after one-step combustion reaction for less than 10 min in a modified domestic microwave oven. The thermal behavior, phase formation and purity of the precursor, and as-synthesized and calcined powders, were investigated by TGA/DTA, X-ray diffraction (XRD) and FT-IR techniques. The morphology of the powder obtained was characterized using scanning electron microscope (SEM). The XRD pattern and FT-IR results showed that as-synthesized  $\text{La}_{0.75}\text{Ca}_{0.25}\text{MnO}_3$  powders were crystalline, and the monophasic perovskite phase occurred with an average crystallite size of  $30.46 \pm 5.54$  nm for 6 h at a relatively low calcination temperature of  $900^\circ\text{C}$ . The small particle size obtained by SEM suggested a high specific surface area and high sinterability. This method was found to be simple, rapid and cheap, and an effective way to prepare nano-size perovskite powders.

**Keywords:**  $\text{La}_{0.75}\text{Ca}_{0.25}\text{MnO}_3$ ; combustion synthesis; perovskite; manganites

\* Corresponding author:  
Asst. Prof. Dr. Naratip Vittayakorn  
Department of Chemistry, Faculty of Science, King Mongkut's Institute of Technology Ladkrabang, Bangkok,  
10520, THAILAND  
E-mail: naratipcmu@yahoo.com  
Fax: 66-2-326-4415

## 1. Introduction

Combustion synthesis (CS) is an innovative approach to synthetic strategies of solid synthesis. It also is called 'self-propagation high-temperature synthesis' (SHS) and fire or furnace-less synthesis [1-3], and has been reported as the high-temperature, fast heating rate and short reaction time method, used successfully in the preparation of more than 500 oxide and nonoxide compounds with high-purity, metastable phases, and variable sizes and shapes [1-3]. Extensive research, carried out recently, emphasized the capabilities of CS in improving material, saving energy and protecting the environment. CS makes use of highly exothermic redox chemical reactions between metals and nonmetals or reaction involving redox compounds/mixtures [4-5]. Various types of CS reactions are discussed depending on the nature of reactant, i.e. elements or compounds (solid, liquid or gas) and exothermicity (adiabatic temperature,  $T_{ad}$ ). CS can be described as SHS; low-temperature combustion synthesis (LCS); solution combustion synthesis (SCS); gel-combustion, sol-gel combustion, emulsion combustion, volume combustion (thermal combustion), etc. [1, 6].

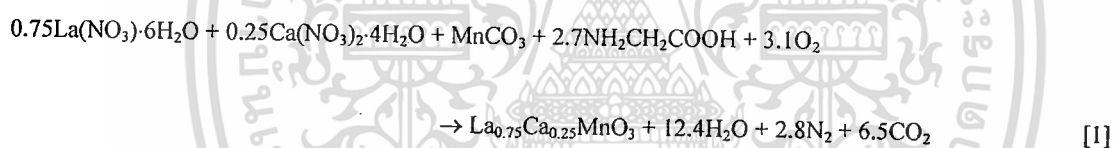
SCS is an alternative method (compared to others) recently developed for using redox mixtures (oxidizer-fuel). It was discovered after  $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  foam had been prepared by rapidly heating a solution of aluminum nitrate-urea mixture [7]. Hundreds of oxide materials have been prepared by aqueous solution containing stoichiometric amounts of respective metal nitrate (oxidizer) and fuels like urea, glycine, hydrazide, carbohydrazide, citric acid, oxalyl dihydrazide (ODH), malonic acid dihydrazide (MDH), ethylene diamine tetraacetic acid (EDTA), etc. [1, 7-9]. A major drawback of ceramic procedure or the conventional solid state method is the diffusion control problem that requires repeated grinding and calcinations for a long duration at high temperatures, which results in large particle sizes, non-homogeneity and presence of impurity [1, 5, 10]. Furthermore, most developed chemical methods, i.e. sol-gel, hydrothermal and citrate-gel techniques, also require high purity, expensive reagents, complicated equipment and a great deal of time [11-12]. On the other hand, the SCS method prepared oxide materials fast and simply with fine, crystalline, homogeneous, dispersive nano-sized powder and the desired composition/structure [13-14]. It is already known that microwave heating can be used to prepare crystalline powders [15-16]. Recently, microwave-assisted CS has been used with high-efficiency to synthesize a variety of narrowly distributed nano-sized inorganic powders in a relatively short period of time when compared to conventional combustion [17-18]. As microwave energy heats whole sample volume at the molecular level, a thermal gradient during processing can be avoided, thus providing a uniform

environment for chemical reaction, whereas, conventional heating heats from the outer surface to interior, thus causing thermal gradient and heterogeneous heating [11, 27].

$\text{La}_{0.75}\text{Ca}_{0.25}\text{MnO}_3$  (LCM) is a perovskite-type phase of lanthanum manganese, with the general formula,  $\text{La}_{1-x}\text{A}_x\text{MnO}_3$  (a representative divalent cation such as Ca, Sr, Ba, Pb). This manganite family has been attractive material for decades because of its temperature-dependent metal-insulator (MI) phase transitions and colossal magnetoresistance effect (CRM) near phase transition temperature ( $T_{\text{MI}}$ ). This is based on its ability to undergo a reversible structural distortion as a function of temperature [19-20]. Both electrical conduction and ferromagnetic coupling in these compounds are found to arise from a double exchange process, in which  $\text{Mn}^{3+}$  and  $\text{Mn}^{4+}$  ions are coupled by electron exchange via oxygen ions [19-22]. Recently, thermochromic properties of  $\text{La}_{1-x}\text{A}_x\text{MnO}_3$  ( $A = \text{Ca}, \text{Ba}$ ) were studied by investigating their temperature-dependent hemispherical emittance [23]. These thermochromic materials are of considerable interest, due to their application in optical switching devices, smart windows, thermal sensors, field-effect transistors, etc. [24]. Since novel physical and chemical properties were found to be caused by size scaling; processing and production of nanoparticles have been important scientific challenges and a major research objective over the last few years [3, 13, 25]. Additionally, nanoparticle production, with homogeneous component mixing, was believed to be a precursor available for lower calcination temperature, shorter duration and higher sinterability, and a cost and time saving method for commercial preparation [26-28]. Generally, these manganite samples are prepared by ceramic techniques actually using oxide, carbonates or hydroxide as sources of La, Ca and Mn ions [20-21]. These methods possess disadvantages, as mentioned above, and the powder has to be calcined several times [23]. With reference to our previous work, it was found that SCS can synthesize perovskite-type materials successfully in rapid time by using simple laboratory equipment, which results in homogeneous, soft agglomerate nano-size powder through a relatively low calcination temperature [29]. This unique process can prepare a homogeneous reaction product, due to all starting material being mixed in a solution at the molecular level. However, attention was paid in this work to the composition,  $x = 0.25$ , since it usually shows both antiferromagnetic (AF) and ferromagnetic (FM) behavior [22, 26]. The perovskite-type compound,  $\text{La}_{0.75}\text{Ca}_{0.25}\text{MnO}_3$ , was prepared via microwave-assisted SCS, using glycine as a fuel for the first time. Effect of the molar ratio; oxidizer to fuel, and calcination temperature on the formation, size and morphology of LCM particles has been reported.

## 2. Experimental procedure

$\text{La}_{0.75}\text{Ca}_{0.25}\text{MnO}_3$  was synthesized via a solution combustion synthesis (SCS). Analytical-grade powders of  $\text{La}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{MnCO}_3$  and glycine ( $\text{NH}_2\text{CH}_2\text{COOH}$  99.7%) were used as starting materials and fuel. On the basis of combustion synthesis, which comes from the thermochemical concept used in the field of propellants and explosives, calculation of the reducing oxidization ratio in the mixture for releasing maximum energy could be performed simply [4, 6]. Since  $\text{CO}_2$ ,  $\text{H}_2\text{O}$  and  $\text{N}_2$  were found to be usual products; C and H were considered as reducing elements with the corresponding valencies, +4 and +1. O was deemed to be an oxidizing element with the valency, -2, and N to have a valency of zero. Metals also were considered as a reducing element with the valencies they possessed in the corresponding compound [3-4, 8-9, 11]. The total valencies in  $\text{La}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{MnCO}_3$  and glycine were -15, -9, 0 and +9, respectively. Based on the concept of propellant chemistry, the ratio of total oxidizing valencies to reducing valencies should be unified. To satisfy the equivalent stoichiometric ratio, the oxidizer-to-glycine molar ratio was found to be 1:2.7. The combustion reaction can be represented as follows:



In this study, the powder characteristics were studied in detail by varying the molar ratio on either side of the stoichiometric ratio, i.e. fuel-deficient ratio (1:2.5) and fuel-rich ratio (1:3.0).

All cation source compounds were dissolved in de-ionized water and stirred by magnetic stirrer. Glycine was then added into the nitrate solution under continuous stirring. The precursor solution was heated using a modified domestic microwave oven inside a fume-cupboard under ventilation. Evaporation then occurred and the solution became dry. While the exothermic redox reaction was taking place, the temperature reached a point when ignition could arise. The temperature rapidly increased and resulted in self-sustaining combustion, with rapid evolution of a large volume of gas products and voluminous powder. For investigating thermal behaviour of the precursor, the mixture of starting material was determined using thermo gravimetric analysis (TGA) and differential thermal analysis (DTA). The X-ray diffraction (XRD, Advance D8) technique was carried out on the combustion synthesized powder, using Ni-filtered  $\text{CuK}_\alpha$  radiation for phase identification

and mean crystalline size estimation. The final powder product was characterized by using the Fourier transform infrared (FTIR, Perkin-Elmer Spectrum GX spectrometer) technique and scanning electron microscope (SEM, JEOL JSM-6335F).

### 3. Results and discussion

Figure 1 shows the TGA/DTG/DTA curves of the stoichiometric precursor for  $\text{La}_{0.75}\text{Ca}_{0.25}\text{MnO}_3$  powder preparation. From observations of the TGA curve, there appeared to be multi-stages of weight loss from room temperature to 1,300°C. A 20% weight loss was observed as the temperature rose to 200°C, which corresponded to the first endothermic peak of the DTA and DTG curve, centered at about 130°C. This range of mass loss could indicate the release of water molecules that are lost from starting hydrated reagent. When raising the temperature to over 200°C, a significant weight loss was observed. This drastic weight loss was matched to the exothermic peak of the DTA and DTG curve, centered at about 250°C. As the heat increased, weight loss continued until the temperature reached 800°C. The overall weight loss was found to be about 78%, which is close to the theoretical value of 73% that corresponds to the release of  $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{N}_2$  and  $\text{CO}_2$  related to Eq. (1). The initial temperature ( $T_{\text{in}}$ ) of the reaction was reported as the point when the sample weight begins to change quickly during the chemical reaction [9]. Hence,  $T_{\text{in}}$  of this reaction could be expected at around the temperature of 200°C. This result supported our idea that a microwave oven can be used as a heating source, which is capable of initiating combustion reaction.

Figure 2 illustrates the FTIR spectra of the as-synthesized  $\text{La}_{0.75}\text{Ca}_{0.25}\text{MnO}_3$  powders with a different oxidizer-to-glycine molar ratio. A broad peak at  $\sim 3,450\text{ cm}^{-1}$  and small peak at  $\sim 2,340\text{ cm}^{-1}$  and  $\sim 1,650\text{ cm}^{-1}$  correspond with anti-symmetric stretching ( $\nu_{\text{OH}}$ ), symmetric stretching ( $\nu_{\text{OH}}$ ), and bending ( $\delta_{\text{OH}}$ ) vibrations of the surface-adsorbed water and oxygen species [30-31]. The shoulder bands at  $\sim 2,925\text{ cm}^{-1}$  and  $\sim 2,850\text{ cm}^{-1}$  are attributed to the  $\text{CH}_3$  and  $\text{CH}_2$  stretching vibrations [32]. The characteristic band at  $\sim 1,500\text{ cm}^{-1}$  is matched with the anti-symmetric stretching  $\text{COO}^-$  group [33-34]. Glycine, which was used as fuel in solution combustion synthesis (SCS), is the simplest amino acid and has a carboxyl, methylene and an amino group ( $\text{H}_2\text{N}-\text{CH}_2-\text{COOH}$ ) [35]. It was reported that dissolved glycine can reveal the changes in covalent bond strength with rising temperature, such as, when the N-H bonds of  $\text{NH}_3^+$  become stronger; structure of the  $\text{COO}^-$  group becomes asymmetric; and strength of the C-C and C-N bond becomes weaker, resulting in three sections being divided according to their functional group, i.e.  $-\text{NH}_3^+$ ,  $-\text{COO}^-$  and  $>\text{CH}_2$  [35]. Since FT-IR bands belonging to  $-\text{COO}^-$

and  $>CH_2$  were observed, as mentioned above, the  $-NH_3^+$  band also could be detected. However, when considering FTIR spectra, the  $-NH_3^+$  stretching vibration band and asymmetric deformation, belonging to the N-H stretching mode at  $\sim 3,050\text{ cm}^{-1}$  and  $\sim 1,500\text{ cm}^{-1}$ , could not be found because these bands were very weak and strongly overlapped with an anti-symmetric stretching band of water molecule and  $COO^-$  asymmetric stretching band, respectively [35]. Weak band peaking at  $\sim 1,066\text{ cm}^{-1}$  and  $\sim 860\text{ cm}^{-1}$  corresponded to stretching of the C-O bond and anti-symmetric  $NO_3^-$  bending vibration, respectively [34]. When considering the  $NO_3^-$  functional group, which possesses anti-symmetry stretching vibration at  $\sim 1,385\text{ cm}^{-1}$ , this spectral band could not be observed clearly, due to the  $COO^-$  asymmetric stretching band being overlapped. Therefore, all functional groups apparently indicated traces of starting compound in as-synthesized products. Nonetheless, the IR spectra band centred at  $\sim 600\text{ cm}^{-1}$  was identified as the characteristic band of M-O ( $M=Mn$ ) and believed to be the vibration ( $\nu_3$ ) mode in the corner-shared  $MO_6$  ( $M=metal$ ) octahedron [34]. This observation might suggest perovskite phase formation of  $La_{0.75}Ca_{0.25}MnO_3$ .

Figure 3 shows the XRD patterns of as-synthesized  $La_{0.75}Ca_{0.25}MnO_3$  powders prepared through a different oxidizer-to-glycine molar ratio. The XRD patterns clearly indicate that the perovskite  $La_{0.75}Ca_{0.25}MnO_3$  phase was formed for all oxidizer-to-glycine molar ratio conditions. These patterns corresponded to the standard JCPDS file no. 89-8084, with orthorhombic crystal structure, space group  $Pnma(62)$ , and peaks that were indexed ( $\star$ ). Thus, it can be suggested that this single-step microwave-assisted SCS is capable of producing  $La_{0.75}Ca_{0.25}MnO_3$  powder. For the fuel-deficient ratio (1:2.5), a small peak corresponding to  $La(NO_3)_3$  JCPDS file no. 52-1103 was observed at  $2\theta \sim 20^\circ$  ( $\blacktriangledown$ ). This could indicate that the trace of starting material remaining in the powder product was due to incomplete reaction caused by the lack of fuel. This XRD result was found to match an FT-IR spectroscopic study, in which an anti-symmetric  $NO_3^-$  bending vibration band was detected at  $\sim 860\text{ cm}^{-1}$ , as mentioned above. Regarding a higher fuel ratio (1:2.7 and 1:3.0), an  $La(NO_3)_3$  peak was found to disappear, while a small peak that could be matched with  $La_2O_3$  JCPDS file no. 83-1344 was observed at  $2\theta \sim 29^\circ$  ( $\bullet$ ). Formation of the  $La_2O_3$  phase might occur from the result of oxidation reaction caused through  $O_2$  in the atmosphere. Nevertheless, when considering the crystallinity of a product from XRD patterns, using a fuel-rich ratio (1:3.0), the result in a well crystalline peak can be compared to the equivalent stoichiometric ratio (1:2.7), which shows higher intensity and sharper peaks. Furthermore, a relatively low amount of pyrochlore  $La_2O_3$  phase also was detected in the fuel-rich ratio (1:3.0) powder product. Therefore, to optimize the fine

nucleation condition of the monophasic  $\text{La}_{0.75}\text{Ca}_{0.25}\text{MnO}_3$  phase, the fuel-to-oxidizer molar ratio of 3.0 was selected to investigate the effect of calcination temperature on evolution of the perovskite phase.

Thus, the as-prepared powder was calcined at different temperatures for 6 h with a heating/cooling rate of  $20^\circ\text{C}/\text{min}$ . The X-ray diffraction (XRD) patterns of  $\text{La}_{0.75}\text{Ca}_{0.25}\text{MnO}_3$  powder, calcined for 6 h at different temperatures, are illustrated in Figure 4. Perovskite  $\text{La}_{0.75}\text{Ca}_{0.25}\text{MnO}_3$  phase was seen to occur in all samples. The diffraction peak corresponded to the pyrochlore  $\text{La}_2\text{O}_3$  phase, which was detected in as-prepared powder and seen to disappear after 6 h of calcination in at least  $600^\circ\text{C}$ , whereas monophasic perovskite  $\text{La}_{0.75}\text{Ca}_{0.25}\text{MnO}_3$  phase was obtained (100% yield within the limitations of the XRD technique). Nonetheless, the powders calcined from  $600^\circ\text{C}$  to  $900^\circ\text{C}$  showed diffraction peaks that could correspond to the orthorhombic  $\text{La}_{0.75}\text{Ca}_{0.25}\text{MnO}_3$  perovskite phase JCPDS file no. 89-8084 ( $\star$ ). Amplified peak intensities can be seen after calcinations at increased temperatures, which could refer to a relatively high crystallinity of the powder obtained. This is confirmed by the calculation of crystalline size ( $D$ ), as described below.

The above results suggested that the perovskite  $\text{La}_{0.75}\text{Ca}_{0.25}\text{MnO}_3$  powder could be synthesized by using the microwave-assisted SCS process, which was discovered as a simple, time-saving, energy-intensive and cost-effective method when compared with the traditional solid-state reaction that requires repeated grinding, more time and higher temperature [1, 9-11]. However, for confirmation of the synthesized monophasic perovskite  $\text{La}_{0.75}\text{Ca}_{0.25}\text{MnO}_3$  phase, all calcined powders were investigated using FT-IR spectroscopic studies. Figure 5 shows the FT-IR spectra of the crystalline  $\text{La}_{0.75}\text{Ca}_{0.25}\text{MnO}_3$  obtained after combustion synthesis, and powder calcined at different temperatures for 6 h. As mentioned above, the FT-IR spectra band of the  $-\text{COO}^-$ ,  $>\text{CH}_2$  and  $\text{NO}_3^-$  functional groups, which belong to starting reagents and fuel, were shown in as-prepared  $\text{La}_{0.75}\text{Ca}_{0.25}\text{MnO}_3$  powders for all fuel-to-oxidizer molar ratios. After calcination in the range of  $600^\circ\text{C}$  to  $800^\circ\text{C}$ , IR bands were found also in  $\text{La}_{0.75}\text{Ca}_{0.25}\text{MnO}_3$  powders. This notification demonstrated that powder calcined at  $600^\circ\text{C}$  was not a monophasic perovskite  $\text{La}_{0.75}\text{Ca}_{0.25}\text{MnO}_3$  phase. Nevertheless, the XRD pattern (Figure 4) showed that powder calcined at  $600^\circ\text{C}$  corresponded to the monophasic perovskite  $\text{La}_{0.75}\text{Ca}_{0.25}\text{MnO}_3$  phase. The contrast could occur due to limitations of the XRD technique, from which only the crystalline phase can be detected. Thereby, the combination of XRD and FT-IR results can demonstrate that the monophasic perovskite  $\text{La}_{0.75}\text{Ca}_{0.25}\text{MnO}_3$  phase was obtained after 6 h of calcination at  $900^\circ\text{C}$ . This calcination temperature was found

to be lower than that when using conventional solid-state reaction. In addition, this microwave-assisted SCS was a novel single-step method, which required no re-ground or re-calcination step [23].

Since the XRD investigation of  $\text{La}_{0.75}\text{Ca}_{0.25}\text{MnO}_3$  powder suggested an orthorhombic crystal structure, the calculation of lattice parameters could be performed by means of the Unit Cell program package [36]. The consequent cell parameters, which are close to those reported in JCPDS file No.89-8084 ( $a=5.465$  nm,  $b=7.726$  nm and  $c=5.482$  nm), are given in Table 1. The suggested orthorhombic crystal structure, obtained from matching with the JCPDS file, could be supported by this correlation of lattice parameters. Nonetheless, from the reflection peak, the average crystalline size ( $D$ ) of  $\text{La}_{0.75}\text{Ca}_{0.25}\text{MnO}_3$  powders was considered as a function of fuel content and calcination temperature by using X-ray line broadening through Scherrer's equation [37]:

$$D = \frac{k\lambda}{\beta \cos \theta_B} \quad [2]$$

where  $D$  is the average crystalline size,  $k$  a constant taken as 0.89,  $\lambda$  the wavelength of X-ray radiation,  $\beta$  the full width at half maximum (FWHM) and  $\theta_B$  the diffraction angle. However, when powder samples were used, the XRD peak broadened, due to mechanical strain, instrument error and other sources that were ignored in this calculation. The consequent values are reported in Table 2. As the fuel content increased, the average crystalline size ( $D$ ) was found to increase from  $12.14 \pm 1.45$  nm (ratio of 2.5) to  $17.53 \pm 2.19$  nm (ratio of 3.0). This suggested that elevated fuel content could lead to the production of a higher crystalline size of powder. In addition, as the calcination temperature increased, a higher crystalline size from  $20.21 \pm 0.82$  to  $30.46 \pm 5.54$  also was found. This can imply that calcination temperature also plays an important role in developing the pure phase creation [27-28], as commonly observed from the amplified XRD peak intensities, which can be seen after calcinations at increased temperatures.

Figure 6 shows a scanning electron microscope (SEM) micrograph of crystalline  $\text{La}_{0.75}\text{Ca}_{0.25}\text{MnO}_3$  powder prepared by using the fuel-to-oxidizer molar ratio of 3.0, and calcined at  $800^\circ\text{C}$  for 6 h. The SEM micrograph shows powder with a spongy-like structure and uniform features. No evidence of a different or pyrochlore phase was found, which suggested the homogeneous character of the prepared powder. This spongy-like structure could result from a combination of small individual particles of average particle size, estimated from micrographs of around 100 nm. These particle size values are greater than the average crystalline size calculated from X-ray line broadening, because a particle can be formed generally from many crystallites.

#### 4. Conclusion

A microwave-assisted solution combustion synthesis (SCS) using metal nitrates and glycine was found to enable synthesis of thermochromic perovskite manganese oxide  $\text{La}_{0.75}\text{Ca}_{0.25}\text{MnO}_3$  nano-powders, with an average crystalline size ( $D$ ) of  $12.14 \pm 1.45$  nm to  $30.46 \pm 5.54$  nm. Higher crystalline size was found to be influenced by increasing fuel content and calcination temperature. This method proved production of nano-size, homogeneity and a stoichiometric controllable product, with a rapid, simple and an energetically economic process. Monophasic perovskite  $\text{La}_{0.75}\text{Ca}_{0.25}\text{MnO}_3$  phase was obtained after 6 h of calcination at the relatively low temperature of  $900^\circ\text{C}$ , when compared to the conventional solid-state reaction method. A scanning electron microscope (SEM) image showed a spongy-like powder rising from a small individual particle that possessed a size of around 100 nm.

#### Acknowledgements

This work was supported by the Thailand Research Fund (TRF), Faculty of Science KMITL, 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] K.C. Patil, S.T. Aruna, S. Ekambaram, *Curr. Opin. Solid State Mater. Sci.* 2 (1997) 158-165.
- [2] S.T. Aruna, A.S. Mukasyan, *Curr. Opin. Solid State Mater. Sci.* 12 (2008) 44-50.
- [3] S.V. Chavan, K.T. Pillai, A.K. Tyagi, *Mater. Sci. Eng., B* 132 (2006) 266-271.
- [4] A. Civera, M. Pavese, G. Saracco, V. Specchia, *Catal. Today* 83 (2003) 199-211.
- [5] V.C. Sousa, A.M. Segadães, M.R. Morelli, R.H.G.A. Kiminami, *Int. J. Inorg. Mater.* 1 (1999) 235-241.
- [6] K.C. Patil, S.T. Aruna, T. Mimani, *Curr. Opin. Solid State Mater. Sci.* 6 (2002) 507-512.
- [7] J.J. Kingsley, K.C. Patil, *Mater. Lett.* 6 (1988) 427-432.
- [8] A.S. Mukasyan, C. Costello, K.P. Sherlock, D. Lafarga, A. Varma, *Sep. Purif. Technol.* 25 (2001) 117-126.
- [9] C.C. Hwang, T.Y. Wu, J. Wan, J.S. Tsai, *Mater. Sci. Eng., B* 111 (2004) 49-56.
- [10] X.H. Zuo, X.Y. Deng, Y. Chen, M. Ruan, W. Li, B. Liu, Y. Qu, B. Xu, *Mater. Lett.* 64 (2010) 1150-1153.
- [11] I. Ganesh, R. Johnson, G.V.N. Rao, Y.R. Mahajan, S.S. Madavendra, B.M. Reddy, *Ceram. Int.* 31 (2005) 67-74.
- [12] T. Nitta, *J. Am. Ceram. Soc.* 51 (1968) 626-629.
- [13] S.V. Chavan, P.U.M. Sastry, A.K. Tyagi, *J. Alloys Compd.* 456 (2008) 51-56.
- [14] J. Xue, Y. Shen, Q. Zhou, T. He, Y. Han, *Int. J. Hydrogen Energy* 35 (2010) 294-300.
- [15] P.D. Pamesh, B. Vaidhyanathan, M. Ganguli, K.J. Rao, *J. Mater. Res.* 9 (1994) 3025-3027.
- [16] D.M.P. Mingos, D.R. Baghurst, *Chem. Soc. Rev.* 20 (1991) 1-47.
- [17] R.H.G.A. Kiminami, M.R. Morelli, D.C. Folz, D.E. Clark, *Bull. Am. Ceram. Soc.* 79 (2000) 63-67.

- [18] H. Mohebbi, T. Ebadzadeh, F.A. Hesari, Powder Tech.188 (2009) 183-186.
- [19] C. Zener, Phys. Rev. 82 (1951) 403-405.
- [20] N.I. Solin, S.V. Naumov, T.I. Arbutova, N.V. Kostromitina, M.V. Ivanchenko, A.A. Saranin, N.M. Chebotaev, Phys. Solid State 50 (2008) 1908–1917.
- [21] E.O. Wollan, W.C. Koehler, Phys. Rev. 100 (1955) 545-563.
- [22] W.E. Pickett, D.J. Singh, Phys. Rev., B 53 (1996) 1146-1160.
- [23] G. Tang, Y. Yu, W. Chen, Y. Cao, Mater. Lett. 62 (2008) 2914–2916.
- [24] K.C. Kam, A.K. Cheetham, Mater. Res. Bull. 41 (2006) 1015–1021.
- [25] M. C. Roco, J. Nanopart. Res. 1 (1999) 1-6.
- [26] T. Yi, S. Gao, X. Qi, Y. Zhu, F. Cheng, B. Ma, Y. Huang, C. Liao, C. Yan, J. Phys.Chem. Solids 61 (2000) 1407–1413.
- [27] N. Chaiyo, B. Boonchom, N. Vittayakorn, J. Mater. Sci. 45 (2010) 1443–1447.
- [28] N. Chaiyo, A. Ruangphanit, R. Muanghlua, S. Niemcharoen, B. Boonchom, N. Vittayakorn, J. Mater. Sci. 46 (2011) 1585-1590.
- [29] N. Chaiyo, R.N. Muanghlua, S.K. Niemcharoen, B. Boonchom, N. Vittayakorn, J. Alloys Compd. 509 (2011) 2304-2310.
- [30] B. Boonchom, N. Vittayakorn, J. Chem. Eng. Data 55 (2010) 3307–3311.
- [31] L. Wu, J.C. Yu, L. Zhang, X. Wang, S. Li, J. Solid State Chem. 177 (2004) 3666-3674.
- [32] J. Wang, Y. Hu, R. Zhang, L. Song, Z. Chen, J Cryst. Growth 263 (2004) 377–384.
- [33] C. Weifan, L. Fengsheng, L. Leili, L. Yang, J. Rare Earths 24 (2006) 782 – 787.
- [34] S.H. Xiao, W.F. Jiang, L.Y. Li, X.J. Li, Mater. Chem. Phys.106 (2007) 82–87.

- [35] N. Kitadai, T. Yokoyama, S. Nakashima, *J. Mol. Struct.* 981 (2010) 179–186.
- [36] <ftp://rock.esc.cam.ac.uk/pub/minp/UnitCell/>
- [37] H.P. Klug, L.E. Alexander, *X-ray Diffraction Procedure of Polycrystalline and Amorphous Materials*, John Wiley & Sons, New York, 1974.



### Figure legends

Fig. 1 TGA/TGA/DTA curves of the precursor mixed in the stoichiometric proportion of  $\text{La}_{0.75}\text{Ca}_{0.25}\text{MnO}_3$ .

Fig. 2 FT-IR spectra of the as-synthesized  $\text{La}_{0.75}\text{Ca}_{0.25}\text{MnO}_3$  powders prepared using different oxidizer-to-glycine molar ratios.

Fig. 3 X-ray diffraction patterns of as-synthesized  $\text{La}_{0.75}\text{Ca}_{0.25}\text{MnO}_3$  powders with different oxidizer-to-glycine molar ratios.

Fig. 4 X-ray diffraction patterns of  $\text{La}_{0.75}\text{Ca}_{0.25}\text{MnO}_3$  powder calcined at various temperatures for 6 h with a heating/cooling rate of  $20^\circ\text{C}/\text{min}$ .

Fig. 5 FT-IR spectra of the  $\text{La}_{0.75}\text{Ca}_{0.25}\text{MnO}_3$  powders (using an oxidizer-to-glycine molar ratio of 3.0) calcined at various temperatures for 6 h with a heating/cooling rate of  $20^\circ\text{C}/\text{min}$ .

Fig. 6 SEM micrographs belonging to  $\text{La}_{0.75}\text{Ca}_{0.25}\text{MnO}_3$  powders synthesized using an oxidizer-to-glycine molar ratio of 3.0.

### Table headings

Table 1 Lattice parameters of the  $\text{La}_{0.75}\text{Ca}_{0.25}\text{MnO}_3$  powder prepared using different oxidizer-to-glycine molar ratios and calcined at various temperatures for 6 h with a heating/cooling rate of  $20^\circ\text{C}/\text{min}$

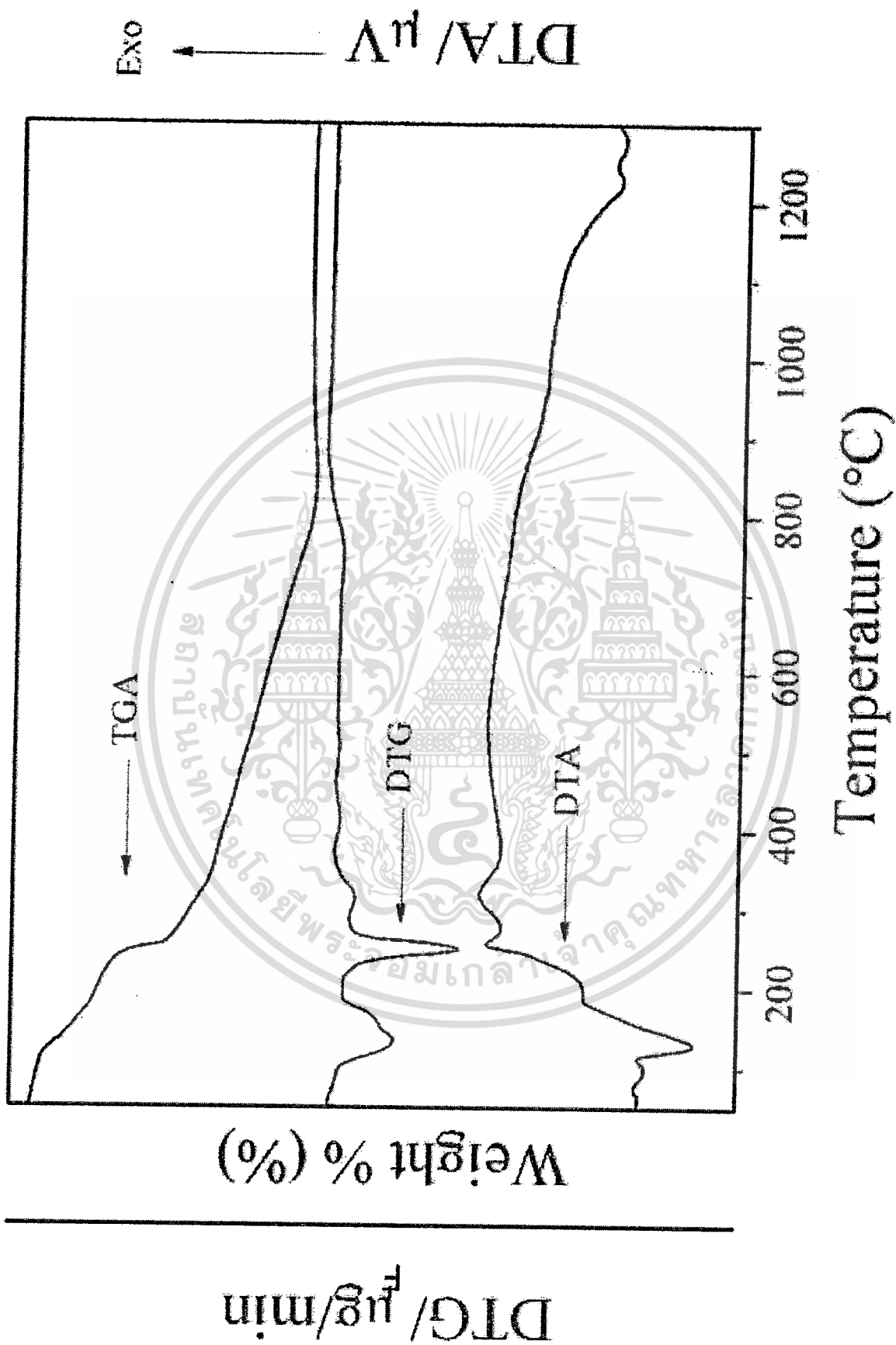
Table 2 Average crystalline sizes,  $D$ , of the  $\text{La}_{0.75}\text{Ca}_{0.25}\text{MnO}_3$  powder using different oxidizer-to-glycine molar ratios and calcined at various temperatures for 6 h with a heating/cooling rate of  $20^\circ\text{C}/\text{min}$

Table 1

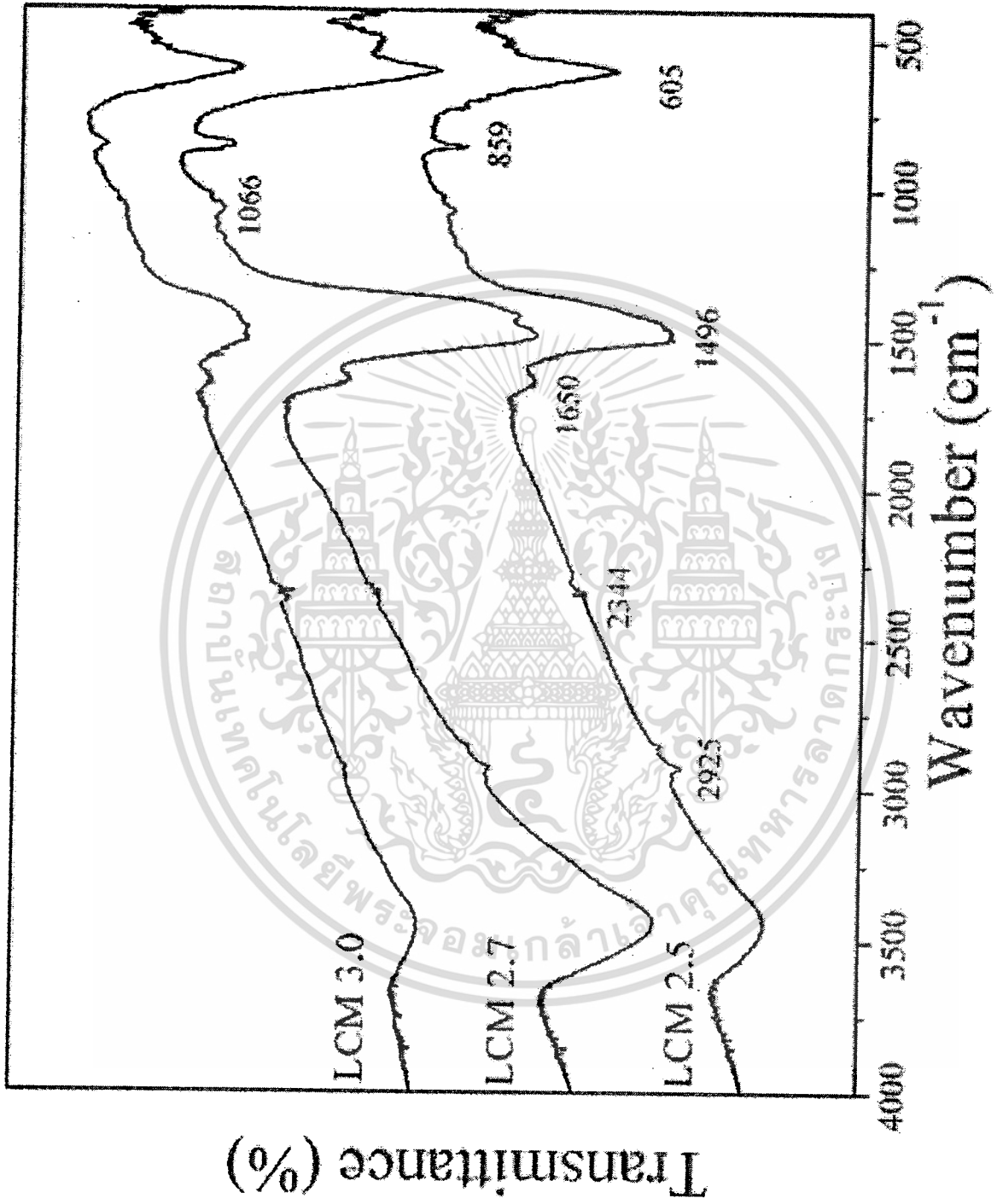
Compound	Method	<i>a</i> (Å)	<i>b</i> (Å)	<i>c</i> (Å)
La <sub>0.7</sub> Ca <sub>0.3</sub> MnO <sub>3</sub>	JCPDS # 83-1344	5.465	7.726	5.482
La <sub>0.75</sub> Ca <sub>0.25</sub> MnO <sub>3</sub> in this work				
As-prepared	Fuel-to-oxidant molar ratios			
	2.5	5.4857±0.0180	7.8023±0.0609	5.5657±0.0884
	2.7	5.5174±0.0095	7.7841±0.1093	5.6158±0.1641
	3.0	5.4965±0.0312	7.7707±0.0233	5.5164±0.0333
Calcined powders (3.0)	Calcination temperature (°C)			
	600°C	5.4306±0.0447	7.7305±0.0030	5.4706±0.0043
	700°C	5.4622±0.0248	7.7314±0.0011	5.4732±0.0016
	900°C	5.4648±0.0075	7.7358±0.0011	5.4708±0.0015

Table 2

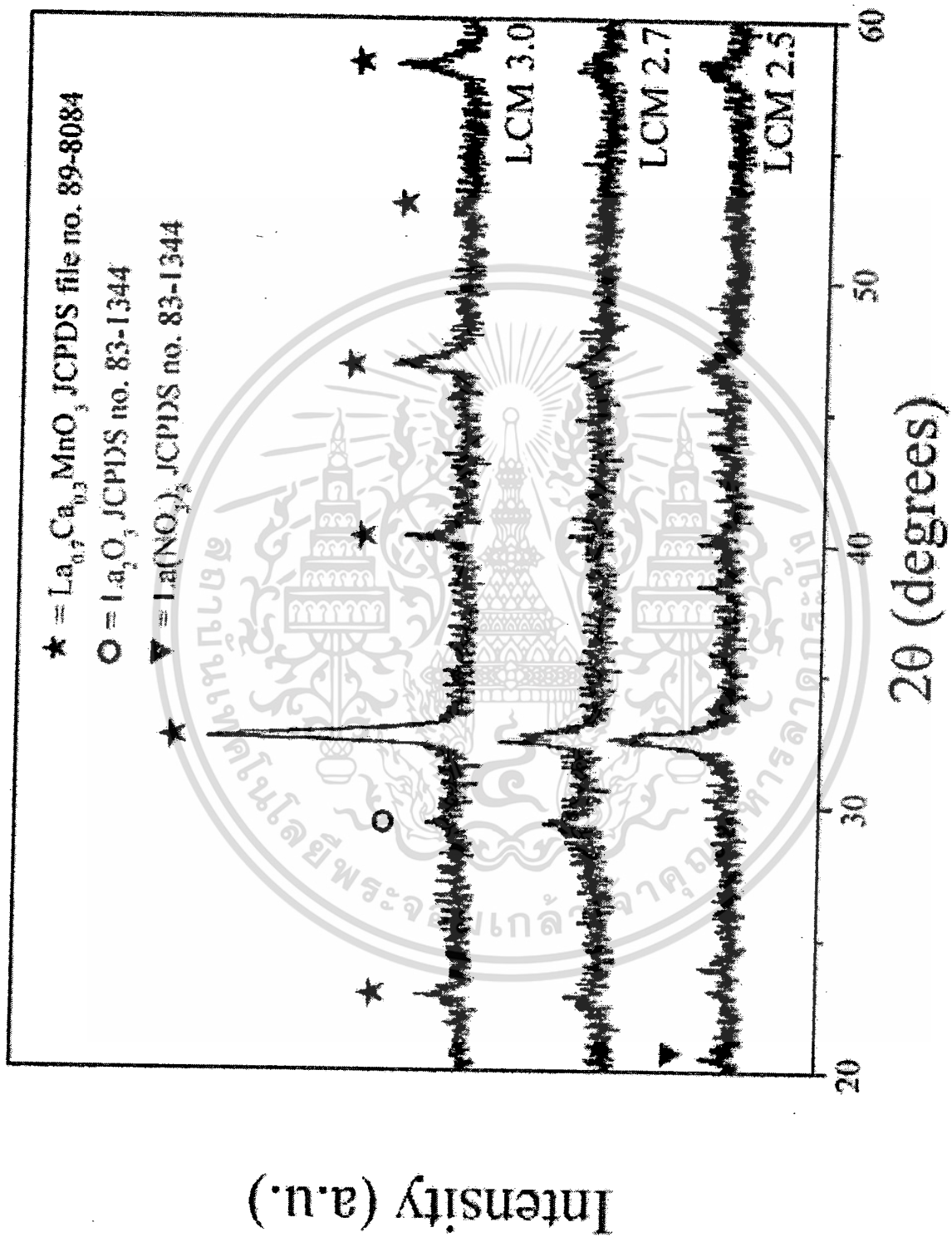
<i>D</i> (nm)	Fuel-to-oxidant molar ratios		
As-prepared	2.5	2.7	3.0
	12.14 ± 1.45	14.51 ± 0.53	17.53 ± 2.19
Calcined powders (3.0)	Calcination temperature (°C)		
	600°C	700°C	900°C
	20.21 ± 0.82	21.37 ± 1.38	30.46 ± 5.54



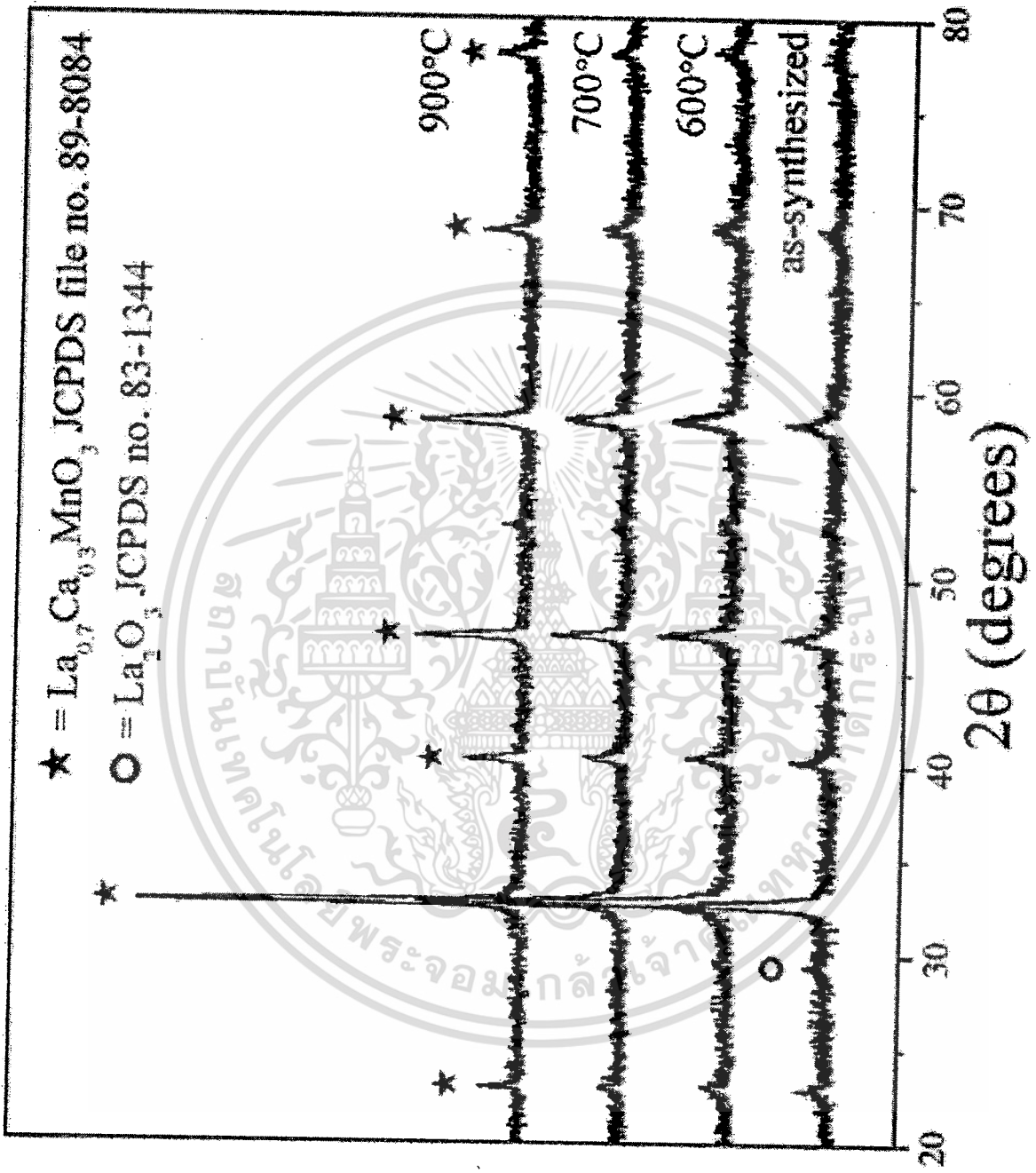
เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า  
ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้



เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า  
ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

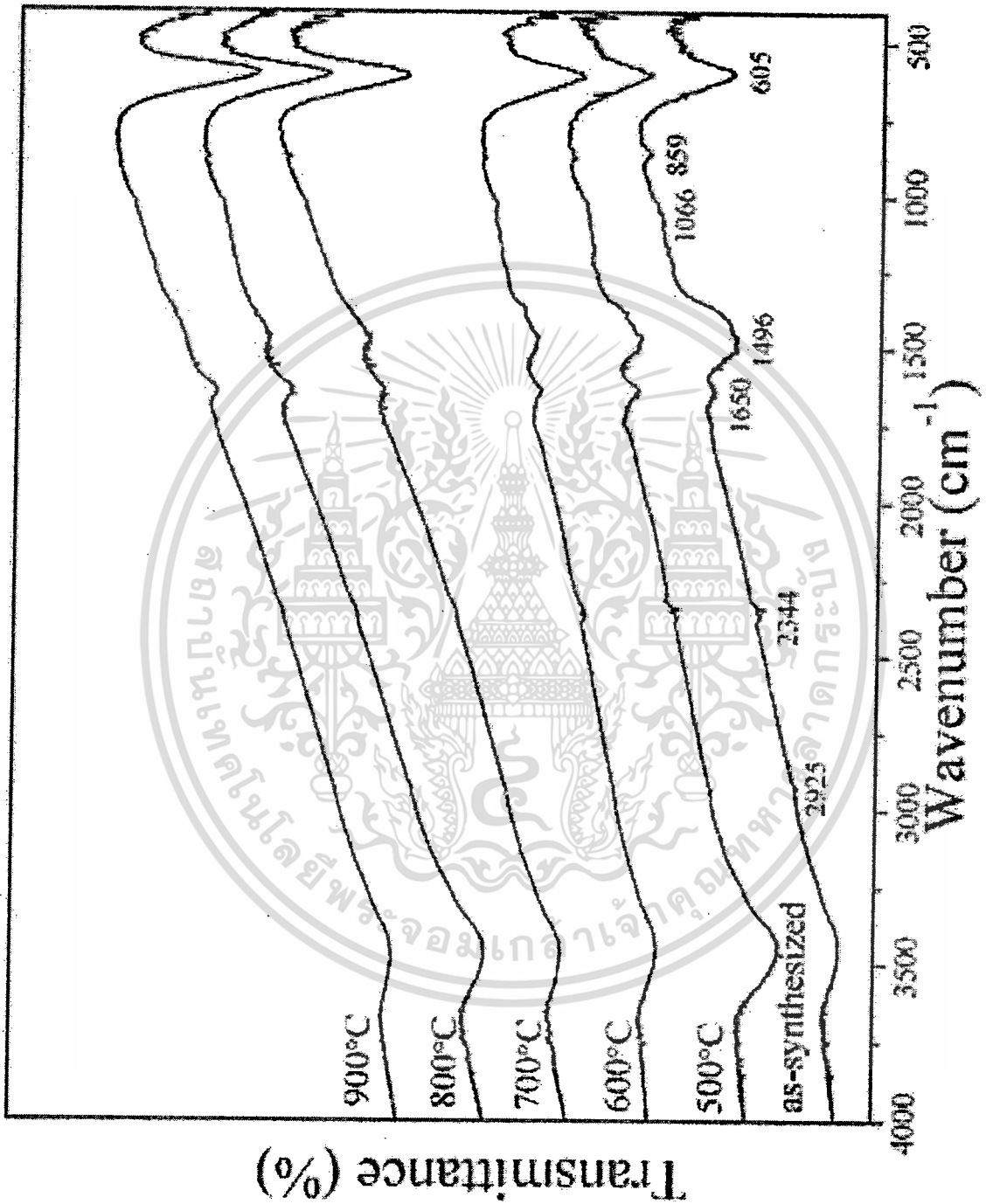


เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า  
 ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้



Intensity (a.u.)

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้



เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า  
ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้