

สำนักหอสมุดกลาง พระจอมเกล้าลาดกระบัง

รายงานวิจัย

การสังเคราะห์ผงผลึกโพแทสเซียมโซเดียมไนโอเบต ($K_{1/2}Na_{1/2}NbO_3$)

ด้วยเทคนิคคอมบัสชัน

Synthesis of sodium potassium niobate ($K_{1/2}Na_{1/2}NbO_3$) powder

by combustion technique



ศ.ดร. นราธิป วิทยากร

PLH

TK

4872

.P54

962837

เลขหมู่..... 115220

เลขทะเบียน.....

วัน,เดือน,ปี. 22 ก.พ. 2553

ได้รับทุนสนับสนุนงานวิจัยจากเงินงบประมาณแผ่นดิน ประจำปีงบประมาณ 2553

คณะวิทยาศาสตร์

สถาบันเทคโนโลยีพระจอมเกล้าเจ้าคุณทหารลาดกระบัง

b. 1028030
1

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

กิตติกรรมประกาศ

คณะผู้วิจัยขอขอบพระคุณอย่างสูงต่อสำนักงานคณะกรรมการวิจัยแห่งชาติที่ให้ทุนอุดหนุนงานวิจัย
ในโครงการนี้ ขอขอบคุณ คณะวิทยาศาสตร์ สถาบันเทคโนโลยีพระจอมเกล้าเจ้าคุณทหาร
ลาดกระบัง ในการอำนวยความสะดวกในการใช้เครื่องมือ และสถานที่ในการทำวิจัย ขอขอบคุณ
นักวิจัย อาจารย์ และเจ้าหน้าที่ ภาควิชาเคมี ทุกท่านที่ให้ความร่วมมือเป็นอย่างดีในด้านของการ
ดำเนินงานของโครงการ

ผศ.ดร. นราธิป วิทยากร



เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

ชื่อโครงการ

การสังเคราะห์ผงผลึกโพแทสเซียมโซเดียมไนโอเบต ($K_{1/2}Na_{1/2}NbO_3$) ด้วยเทคนิคคอมบัสชัน
 Synthesis of sodium potassium niobate ($K_{1/2}Na_{1/2}NbO_3$) powder by combustion technique
 ได้รับทุนอุดหนุนการวิจัยจาก สำนักงานคณะกรรมการวิจัยแห่งชาติ (เงินงบประมาณแผ่นดิน)
 ประจำปี 2553 จำนวนเงิน 164,000 บาท

ระยะเวลาทำการวิจัย 1 ปี ตั้งแต่ 1 ตุลาคม 2553 ถึง 30 กันยายน 2553

ผู้ดำเนินการวิจัย

ผศ.ดร. นราธิป วิทยากร

ภาควิชาเคมี คณะวิทยาศาสตร์ สถาบันเทคโนโลยีพระจอมเกล้าเจ้าคุณทหารลาดกระบัง
 ถนนฉลองกรุง เขตลาดกระบัง กรุงเทพมหานคร 10520

บทคัดย่อ

งานวิจัยนี้ได้ทำการศึกษาการสังเคราะห์ผงผลึกไร้สารตะกั่วโพแทสเซียมโซเดียมไนโอเบต
 (Potassium sodium niobate; $K_{0.50}Na_{0.50}NbO_3$; KNN) ซึ่งทำการสังเคราะห์ด้วยวิธีปฏิกิริยาสถานะ
 ของแข็งและวิธีการเผาไหม้ โดยศึกษาอิทธิพลของการเติมโพแทสเซียมคาร์บอเนต (Potassium
 carbonate; K_2CO_3) ในปริมาณที่มากเกินไป โดยทำการตรวจสอบด้วยเทคนิควิเคราะห์เทอร์โมก
 ราวิเมตรีและดิฟเฟอเรนเชียล (TG-DTA) และเทคนิคการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ (XRD) จากนั้น
 ทำการศึกษาสัณฐานวิทยาด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด (SEM) จากการศึกษา
 พบว่าอุณหภูมิและเวลาที่ใช้ในการแคลไซน์ มีผลต่อการเกิดโครงสร้างเพอโรฟสไกต์และ
 สัณฐานวิทยาของผงผลึก KNN อย่างไรก็ตาม การสังเคราะห์ผงผลึกด้วยวิธีปฏิกิริยาสถานะ
 ของแข็งและวิธีการเผาไหม้นั้นให้ผลที่เหมือนกัน คือสามารถเกิดผงผลึก KNN ขนาดอนุภาค
 ระดับนาโนได้เป็นผลสำเร็จ ซึ่งอยู่ในช่วงตั้งแต่ 70 – 300 นาโนเมตร

The lead-free piezoelectric potassium sodium niobate ($K_{1/2}Na_{1/2}NbO_3$; KNN) powders were
 synthesized by modified-solid state reaction and combustion method. The influence of excess
 K_2CO_3 on the perovskite phase formation has been investigated as a function of calcination
 conditions by TG-DTA and XRD techniques. Morphology and particle size have been
 determined via a combination of SEM techniques. The calcination temperatures and dwell
 time have been found to have a pronounced effect on the phase formation and morphology of
 the calcined KNN powders. However, the formation temperature and dwell time for single-
 phase KNN powders were lower with the modified-solid state reaction technique. With

modified-solid state reaction, single-phase KNN powders consisting of nanoparticles 70–300 nm were successfully obtained for a calcination temperature of 400 °C for 2 hours.



เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

Output โครงการ

1. “Synthesis and Morphology Evolution of Lead-Free Piezoelectric $K_{1/2}Na_{1/2}NbO_3$ Powder at Low Temperature” Nopsiri Chaiyo; Anucha Ruangphanit; Rangson Muanghlua; Surasak Niemcharoen; Atchara Sangseub; Saowanee Taopen; Sunanta Leelapattana; Wanwilai C. Vittayakorn; Naratip Vittayakorn *Ferroelectrics*, Volume 383, Jan 2009 Impact factor 0.427
2. “Solid-state reaction synthesis of sodium niobate ($NaNbO_3$) powder at low temperature” Nopsiri Chaiyo; Banjong Boonchom; Naratip Vittayakorn *Journal of Material Science* , Volume 45, 2010 Impact factor 1.471



เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

สารบัญ

	หน้า
กิตติกรรมประกาศ	ก
บทคัดย่อ	ข
สารบัญ	จ
บทที่ 1 บทนำ	
1.1 ที่มาของงานวิจัย	1
1.2 วัตถุประสงค์ของงานวิจัย	2
1.3 ขอบเขตของงานวิจัย	3
1.4 ประโยชน์ที่คาดว่าจะได้รับ	3
บทที่ 2 การทบทวนทฤษฎี และการวิจัยที่เกี่ยวข้อง	4
2.1 เพียโซอิเล็กทริก (Piezoelectric)	4
2.2 โครงสร้างเพอโรฟสไกต์ (perovskite structure)	5
2.3 เลดเซอร์โคเนตโทเทเนต ($\text{PbZr}_{1-x}\text{Ti}_x\text{O}_3$; PZT)	6
2.4 วัสดุเพียโซอิเล็กทริกไร้สารตะกั่ว (Lead – free piezoelectric materials)	9
2.5 โพแทสเซียมโซเดียมไนโอเบต ($\text{K}_{0.50}\text{Na}_{0.50}\text{NbO}_3$; KNN)	10
บทที่ 3 วิธีการทดลอง	
3.1 สารเคมีที่ใช้ในการทดลอง	14
3.2 อุปกรณ์และเครื่องมือที่ใช้ในการทดลอง	15
3.3 การเตรียมผงผลึกโพแทสเซียมไนโอเบตโดยใช้สารตั้งต้นประเภทคาร์บอน	16
3.4 การเตรียมผงโพแทสเซียมโซเดียมไนโอเบตโดยใช้สารตั้งต้นประเภทออกซาล	17
3.5 การเตรียมผงโพแทสเซียมโซเดียมไนโอเบตโดยการเจือยเรียงลงในสารตั้งต้นประเภทออกซาล	17

สารบัญ (ต่อ)

หน้า

บทที่ 4 ผลการทดลองและอภิปรายผล	18
4.1 ผลการตรวจสอบพฤติกรรมทางความร้อนของสารด้วยเทคนิค TG-DTA	18
4.2 ผลการตรวจสอบด้วยเทคนิคการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ (X-ray Diffraction; XRD) ของผงผลึก โพแทสเซียม โซเดียม ไนโอเบตในระบบ $K_{1-x}Na_{0.50}NbO_3$; x เท่ากับ 0.40 0.45 0.50 และ 0.60	20
4.3 ผลการตรวจสอบด้วยเทคนิคการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ (X-ray Diffraction; XRD) ของผงผลึก โพแทสเซียม โซเดียม ไนโอเบตในระบบ $K_{1-x}Na_{0.5}NbO_3$; x เท่ากับ 0.45 โดยใช้สารประกอบประเภทออกซาลेटเป็นสารตั้งต้น	27
4.4 การวิเคราะห์หาชนิดและปริมาณของสารด้วยเทคนิคฟูเรียร์ทรานสฟอร์มอินฟราเรดสเปกโทรสโกปี (FTIR) ของผงผลึก โพแทสเซียม โซเดียม ไนโอเบตในระบบ $K_{1-x}Na_{0.5}NbO_3$; x เท่ากับ 0.45 โดยใช้สารประกอบประเภทออกซาลेटเป็นสารตั้งต้น	30
4.5 ผลการตรวจสอบด้วยเทคนิคการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ (X-ray Diffraction; XRD) ของผงผลึก โพแทสเซียม โซเดียม ไนโอเบตในระบบ $K_{1-x}Na_{0.5}NbO_3$; x เท่ากับ 0.45 โดยใช้สารประกอบประเภทออกซาลेटเป็นสารตั้งต้นและมีการเติมยูเรียเป็นสารช่วยในการเผาไหม้	31
4.6 ผลการตรวจสอบด้วยเทคนิคการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ (X-ray Diffraction; XRD) ของผงผลึก โพแทสเซียม โซเดียม ไนโอเบตในระบบ $K_{1-x}Na_{0.5}NbO_3$; x เท่ากับ 0.45 โดยใช้สารประกอบประเภทออกซาลेटเป็นสารตั้งต้นและมีการเติมยูเรียลงไปเป็นสารเติมแต่งและใช้เวลาในการเผาแตกต่างกัน	33
4.7 ผลการตรวจสอบสัณฐานวิทยาของผงผลึกในระบบ โพแทสเซียม โซเดียม ไนโอเบต (Potassium Sodium Niobate; KNN)	35
บทที่ 5 สรุปและข้อเสนอแนะ	39
5.1 สรุปผลการทดลอง	39
เอกสารอ้างอิง	41
ภาคผนวก	

บทที่ 1

บทนำ

1.1 ที่มาของงานวิจัย

เซรามิกเพียโซอิเล็กทริก (piezoelectric ceramics) คือเซรามิกชนิดหนึ่งที่สามารถเปลี่ยนพลังงานไฟฟ้าไปเป็นพลังงานกลและในทางกลับกันเซรามิกดังกล่าวก็สามารถเปลี่ยนพลังงานกลที่ได้รับเป็นพลังงานไฟฟ้าเช่นเดียวกัน [1, 2] และจากสมบัติดังที่ได้กล่าวมานี้เอง เซรามิกชนิดนี้จึงได้ถูกนำมาประยุกต์ใช้งานในอุตสาหกรรมอิเล็กทรอนิกส์มากมาย ดังเช่น ทรานสดิวเซอร์ เซนเซอร์ ตัวเก็บประจุ หัวฉีดหมึกพรีนเตอร์ เซนเซอร์ที่ใช้ในการควบคุมการเผาไหม้ บัสเซอร์ที่ใช้ในลำโพง เครื่องอัลตราโซนิคที่ใช้ทำความสะอาดอุปกรณ์ทางการแพทย์ ชิ้นส่วนอุปกรณ์ในหุ่นยนต์ขนาดเล็ก ตัวจุดแก๊ส มาตรการวัดความเร่ง หม้อแปลงเพียโซอิเล็กทริก ตัวส่งเพียโซอิเล็กทริก ตัวกรองคลื่นเสียงพื้นผิว ไบมอร์ฟ แอคทูเอเตอร์ และ อุปกรณ์สร้างภาพทางการแพทย์ [1-4] เป็นต้น

และเป็นที่ยอมรับกันว่าอุตสาหกรรมอิเล็กทรอนิกส์ที่ใช้เซรามิกเพียโซอิเล็กทริกนั้น ส่วนใหญ่มากกว่า 70 % นิยมใช้ เลดเซอร์โคเนตไทเทเนต ($Pb(Zr,Ti)O_3$;PZT) หรือ พีซีที เป็นเซรามิกเพียโซอิเล็กทริก [4, 5] เนื่องจากสมบัติเพียโซอิเล็กทริกที่โดดเด่นมากกว่าเซรามิกชนิดอื่นๆ และขั้นตอนในการสังเคราะห์ไม่ยุ่งยากมากนัก แต่อย่างไรก็ตามจากสูตรโมเลกุลของเซรามิกดังกล่าวพบว่า เซรามิกชนิดนี้มีตะกั่วเป็นองค์ประกอบอยู่มากกว่า 60% โดยเป็นที่ทราบกันดีว่าตะกั่วเป็นโลหะหนักที่เป็นพิษต่อมนุษย์และสิ่งแวดล้อม และจากกระบวนการสังเคราะห์ผงผลิตภัณฑ์มีความจำเป็นต้องใช้อุณหภูมิที่สูงในการสังเคราะห์ส่งผลให้เกิดมลพิษจากการระเหยของตะกั่ว และเมื่อนำมาทำเป็นอุปกรณ์อิเล็กทรอนิกส์ เมื่อเลิกใช้งานก็เป็นปัญหาในการจัดเก็บและทำลาย สหภาพยุโรปเล็งเห็นความสำคัญในเรื่องนี้และได้ผลักดันการออกระเบียบ 2 ข้อได้แก่ ระเบียบว่าด้วยการจัดการและกำจัดขยะจากซากอุปกรณ์ไฟฟ้าและอิเล็กทรอนิกส์ (WEEE Directive หรือ the Directive on Waste Electrical and Electronic Equipment) [6, 7] โดยผู้ผลิตสินค้าที่จะสามารถขายได้ในสหภาพยุโรป จะต้องออกแบบและผลิตสินค้าในรูปแบบที่จะทำให้การแยกชิ้นส่วนและการนำกลับมาใช้ใหม่เป็นไปได้สะดวก โดย สินค้าจะต้องเป็นภัยต่อสิ่งแวดล้อมน้อยที่สุด โดยให้มีการนำชิ้นส่วนจากซากผลิตภัณฑ์มาใช้ใหม่ (recycle and reuse) ให้มากที่สุด และ กำหนดให้ผู้ผลิตเป็นผู้รับผิดชอบค่าใช้จ่ายในการจัดการกับขยะที่เกิดจากผลิตภัณฑ์ของตน และ ระเบียบว่าด้วยการห้ามนำเข้าสารอันตราย 6 ชนิด ในการผลิตอุปกรณ์อิเล็กทรอนิกส์ (RoHS หรือ the Directive on the Restriction of the Use of Hazardous Substances) [7, 8] ซึ่งได้แก่ ตะกั่ว แคดเมียม ปรอท hexavalent chromium, polybrominated

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้คัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

biphenyls (PBB) และ polybrominated diphenyl ethers (PBDE) โดยเริ่มใช้ระเบียบข้อบังคับนี้ตั้งแต่ วันที่ 13 สิงหาคม 2547 เป็นต้นไป [8] จากระเบียบดังกล่าวส่งผลกระทบต่อ การส่งออกสินค้าประเภทอุปกรณ์ไฟฟ้าและอุปกรณ์อิเล็กทรอนิกส์ของไทยไปยังกลุ่มสหภาพยุโรป โดยเฉพาะอย่างยิ่งอุตสาหกรรมที่ใช้วัสดุเพียโซอิเล็กทริกที่มีตะกั่วเป็นองค์ประกอบ และจาก ระเบียบดังกล่าวจึงมีการค้นคว้าศึกษาหา เซรามิกเพียโซอิเล็กทริกที่ไม่มีตะกั่วเป็นองค์ประกอบ เพื่อทดแทน PZT โดยเซรามิกดังกล่าวควรมีสมบัติไม่ด้อยไปกว่า เซรามิก PZT ที่มีอยู่เดิม และ จากการทบทวนเอกสารและงานวิจัยที่เกี่ยวข้องพบว่า เซรามิก โซเดียมโปแทสเซียมไนโอเบต ($K_{1/2}Na_{1/2}NbO_3$; KNN) เป็นเซรามิกชนิดหนึ่งที่น่าสนใจเนื่องจากมีสมบัติเพียโซอิเล็กทริกที่ สามารถนำมาทดแทน เซรามิก PZT ได้ และยังพบอีกว่าเซรามิกดังกล่าวแสดงสมบัติเพียโซอิเล็กทริกที่โดดเด่นที่บริเวณเนวรอยต่อเฟสเช่นเดียวกับ PZT โพแทสเซียมโซเดียมไนโอเบต ($K_{0.5}Na_{0.5}NbO_3$ หรือ KNN) เป็นสารละลายของแข็งระหว่างสารเฟอร์โรอิเล็กทริกโพแทสเซียมไนโอเบต ($KNbO_3$) และ สารแอนติเฟอร์โรอิเล็กทริกโซเดียมไนโอเบต ($NaNbO_3$) KNN มี สมบัติทางเพียโซอิเล็กทริกที่ดี ($\epsilon_r = 500$ $k_p = 0.46$ และ $d_{33} = 127$ pC/N) และมีอุณหภูมิคูรี (Curie point หรือ T_c) สูงถึง $420^\circ C$ [6, 7, 9] แต่อย่างไรก็ตามการสังเคราะห์ผงผลึกและเตรียม เซรามิกความหนาแน่นสูงนั้นค่อนข้างยุ่งยากพอสมควรเนื่องจาก ความชอบน้ำของ KCO_2 และ $NaCO_2$ ส่งผลให้การเตรียมผงผลึกให้ได้สัดส่วนที่คงที่นั้นเป็นไปได้ยาก อีกทั้งในกระบวนการ เผาเคลือบนั้นอุณหภูมิที่ใช้ค่อนข้างสูง ทำให้เกิดการระเหยออกของโซเดียมและ โพแทสเซียม เป็นสาเหตุให้สัดส่วนเกิดการผิดพลาดและส่งผลต่อสมบัติทางไฟฟ้าที่ลดต่ำลง งานวิจัยนี้ได้ทำการศึกษาการสังเคราะห์ผงผลึก KNN ด้วยเทคนิคคอมบัสชั่น ซึ่งเป็นการ ดัดแปลงปรับปรุงจากการสังเคราะห์แบบปฏิกิริยาสถานะของแข็งเนื่องจาก การสังเคราะห์แบบ นี้สามารถให้ผงผลึกที่มีจำนวนมาก และ สารตั้งต้นมีราคาถูก แต่ใช้อุณหภูมิในการเคลือบสูง เทคนิคคอมบัสชั่นนั้นเป็นการเติมสารเชื้อเพลิงลงไป ใน สารตั้งต้น เพื่อให้เกิดการจุดระเบิดที่ อุณหภูมิต่ำและคายความร้อนออกมา โดยหวังว่าความร้อนที่ปลดปล่อยออกมานั้นจะช่วยทำให้ สารทำปฏิกิริยากันได้ที่อุณหภูมิต่ำ และ หากเลือกใช้สารตั้งต้นที่ไวต่อการทำปฏิกิริยาด้วยแล้ว ก็ยังสามารถช่วยเพิ่มประสิทธิภาพการเกิดผงผลึกอีกด้วย โดยผู้วิจัยคาดว่าผงผลึกที่ได้ น่าจะมีขนาด อนุภาคอยู่ในระดับนาโนเมตร

1.2 วัตถุประสงค์ของงานวิจัย

1.2.1 ศึกษาหาเงื่อนไขอุณหภูมิที่เหมาะสมในการสังเคราะห์ผงผลึกเพียโซอิเล็กทริกไร้สาร ตะกั่วของ สารประกอบ KNN ให้มีความบริสุทธิ์สูง ด้วยวิธีปฏิกิริยาสถานะของแข็ง

1.2.2 ศึกษาหาเงื่อนไขอุณหภูมิที่เหมาะสมในการสังเคราะห์ผงผลึกเพียโซอิเล็กทริกไร้สาร ตะกั่วของ สารประกอบ KNN ให้มีความบริสุทธิ์สูง ด้วยวิธีคอมบัสชั่น

- 1.2.3 ศึกษาหาเงื่อนไขเวลาที่เหมาะสมในการสังเคราะห์ผลึกเพียโซอิเล็กทริกไร้สารตะกั่วของ สารประกอบ KNN ให้มีความบริสุทธิ์สูง ด้วยวิธีคอมบัสชัน
- 1.2.4 ศึกษาหาเงื่อนไขของสารเชื่อมเพลิงที่เหมาะสมในการสังเคราะห์ผลึกเพียโซอิเล็กทริกไร้สารตะกั่วของ สารประกอบ KNN ให้มีความบริสุทธิ์สูง ด้วยวิธีคอมบัสชัน
- 1.2.5 เพื่อนำผลการวิจัยที่ได้ไปตีพิมพ์ในวารสารวิชาการระดับชาติ และนานาชาติ รวมทั้งการเสนอผลงานแก่นักวิชาการทั้งในและต่างประเทศ

1.3 ขอบเขตของงานวิจัย

- 1.3.1 ศึกษาหาเงื่อนไขอุณหภูมิที่เหมาะสมในการสังเคราะห์ผลึกเพียโซอิเล็กทริกไร้สารตะกั่ว สารประกอบ KNN ให้มีความบริสุทธิ์สูง จาก $300^{\circ}\text{C} - 900^{\circ}\text{C}$ จากปฏิกิริยาสถานะของแข็ง และ เทคนิคคอมบัสชัน
- 1.3.2 ศึกษาหาเงื่อนไขเวลาที่เหมาะสมในการสังเคราะห์ผลึกเพียโซอิเล็กทริกไร้สารตะกั่ว สารประกอบ KNN ให้มีความบริสุทธิ์สูง จาก 10 นาที ถึง 6 ชั่วโมง
- 1.3.3 ใช้สารเชื่อมเพลิงที่เป็นยูเรีย รวมไปถึงสัดส่วนที่เหมาะสมของยูเรีย ในการสังเคราะห์ผลึกเพียโซอิเล็กทริกไร้สารตะกั่ว สารประกอบ KNN ให้มีความบริสุทธิ์สูง

1.4 ประโยชน์ที่คาดว่าจะได้รับ

- 1.4.1 สามารถเตรียมผลึกเพียโซอิเล็กทริกไร้สารตะกั่ว สารประกอบ KNN ที่มีความบริสุทธิ์สูงได้ ด้วยเทคนิคปฏิกิริยาสถานะของแข็ง และ เทคนิคคอมบัสชัน
- 1.4.2 เข้าใจถึงความสัมพันธ์ของเงื่อนไขเวลาที่เหมาะสมที่ใช้ในการเตรียมผลึกเพียโซอิเล็กทริกไร้สารตะกั่ว สารประกอบ KNN เพื่อให้มีความบริสุทธิ์สูง
- 1.4.3 เข้าใจถึงความสัมพันธ์ของสัดส่วนของยูเรียซึ่งใช้เป็นสารเชื่อมเพลิงที่เหมาะสมในการเตรียมผลึกเพียโซอิเล็กทริกไร้สารตะกั่ว สารประกอบ KNN เพื่อให้มีความบริสุทธิ์สูง

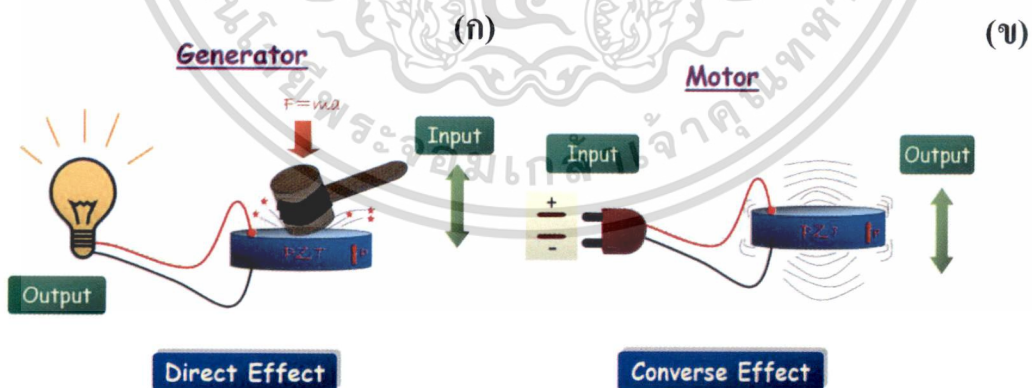
บทที่ 2

ทฤษฎีและหลักการ

ในบทนี้จะกล่าวถึงทฤษฎีและหลักการอันประกอบไปด้วย ทฤษฎีของสารเพียโซอิเล็กทริก สารเฟอร์โรอิเล็กทริก ข้อมูลเบื้องต้นของสารประกอบเพอโรฟสไกต์โพแทสเซียมโซเดียมไนโอเบต (KNN) การเตรียมเซรามิกด้วยกระบวนการปฏิกิริยาสถานะของแข็ง (Solid state reaction)

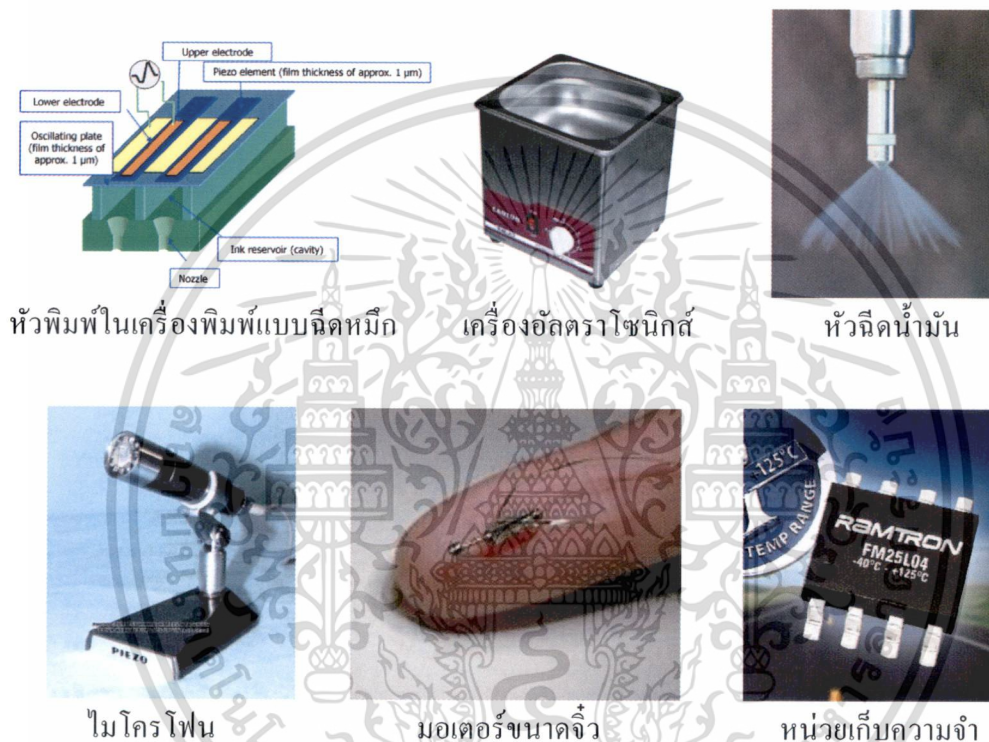
2.1 เพียโซอิเล็กทริก (Piezoelectric)

ปรากฏการณ์เพียโซอิเล็กทริกได้ถูกค้นพบในปี ค.ศ. 1880 [3, 4, 10] โดย Jacque Curie และ Pierre Curie โดยได้ค้นพบในผลึกชนิดต่างๆ เช่น ควอตซ์ (Quartz) ซิงค์เบลนด์ (Zinc blende) และ ทัวมาไลน์ (Tourmaline) เป็นต้น ปรากฏการณ์เพียโซอิเล็กทริก คือ ปรากฏการณ์ของวัสดุที่สามารถเกิดขั้วไฟฟ้า (Electrical polarization) จากความเครียด (Strain) ในวัสดุเนื่องจากความเค้น (Stress) ที่ให้เข้าไป เรียกปรากฏการณ์นี้ว่า “ปรากฏการณ์เพียโซอิเล็กทริกโดยตรง (Direct piezoelectric effect)” แสดงดังรูปที่ 2.1(ก) และในทางตรงกันข้าม วัสดุเพียโซอิเล็กทริกยังสามารถเกิดความเครียด ซึ่งเป็นสัดส่วนโดยตรงกับสนามไฟฟ้าที่ให้เข้าไป ปรากฏการณ์นี้ เรียกว่า “ปรากฏการณ์เพียโซอิเล็กทริกโดยอ้อม (Converse piezoelectric effect)” แสดงดังรูปที่ 2.1(ข)



รูปที่ 2.1 ปรากฏการณ์เพียโซอิเล็กทริก (ก) โดยตรงและ (ข) โดยอ้อม

ในปัจจุบันวัสดุเพียโซอิเล็กทริกได้ถูกนำมาประยุกต์ใช้ในอุปกรณ์อิเล็กทรอนิกส์หลากหลาย อาทิ เช่น เพียโซอิเล็กทริกโซนาร์ (Piezoelectric sonar) เพียโซอิเล็กทริกมอเตอร์ (Piezoelectric motor) เครื่องทำความสะอาดอัลตราโซนิคส์ (Ultrasonic cleaner) หม้อแปลงไฟฟ้าเพียโซอิเล็กทริก (Piezoelectric transformer) หัวพิมพ์ในเครื่องพิมพ์แบบฉีดหมึก (Ink jet print head) ไมโครโฟน (Microphone) ลำโพง (Speaker) และหน่วยความจำในคอมพิวเตอร์ (Ferroelectric thin film memories) เป็นต้น [3, 5, 11] ดังรูปที่ 2.2



รูปที่ 2.2 ตัวอย่างอุปกรณ์อิเล็กทรอนิกส์ที่มีวัสดุเพียโซอิเล็กทริกเป็นองค์ประกอบ

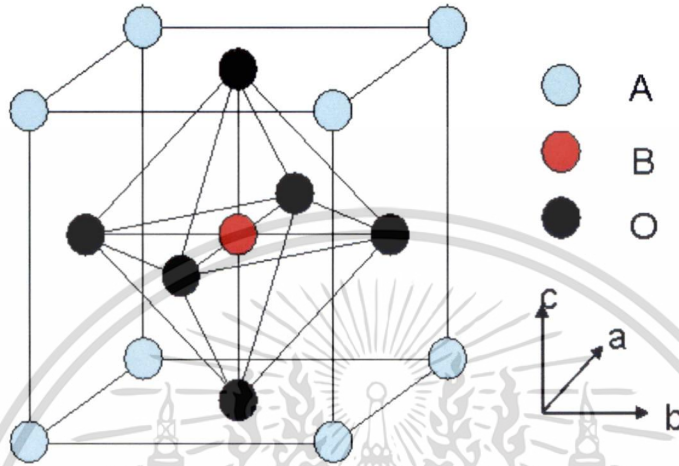
2.2 โครงสร้างเพอโรฟสไกต์ (Perovskite structure)

กลุ่มผลึกที่มีสมบัติเฟอร์โรอิเล็กทริกจำนวนมากมีโครงสร้างเพอโรฟสไกต์ คือมีสูตรโมเลกุลเป็น ABO_3 โดยไอออนบวกชนิด A และ B มีรัศมีไอออนที่มีขนาดแตกต่างกันมาก ซึ่งชื่อ เพอโรฟสไกต์ นั้นเป็นชื่อที่เรียกกันตามชื่อของแร่แคลเซียมไทเทเนต ($CaTiO_3$)

ในโครงสร้างจะประกอบด้วยไอออนบวกที่มีรัศมีไอออนขนาดใหญ่ (A) อยู่บริเวณมุมของหน่วยเซลล์ซึ่งยึดเกาะอยู่กับอะตอมของออกซิเจนจนก่อรูปขึ้นมาเป็นแลตทิซแบบ FCC ส่วนไอออนบวกที่มีรัศมีไอออนขนาดเล็ก (B) จะเข้าไปอาศัยอยู่ในช่องว่างทรงแปดหน้า (Octahedral site) ที่เกิดขึ้นมาจากการจัดเรียงกันแบบ FCC ภายในโครงสร้างดังกล่าว โดยมี

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

เพียงอะตอมของออกซิเจนเท่านั้นที่เป็นอะตอมข้างเคียงที่ล้อมรอบอยู่ใกล้ที่สุด แสดงดังรูปที่ 2.3 ตัวอย่างสารประกอบเพอโรฟสไกต์ได้แก่ LaGaO_3 , LaAlO_3 , KNbO_3 , PbZrO_3 , BaZrO_3 , PbZrO_3 , SrTiO_3 และ PbTiO_3 เป็นต้น



รูปที่ 2.3 แสดงการจัดเรียงตัวของ โครงสร้างเพอโรฟสไกต์ [14]

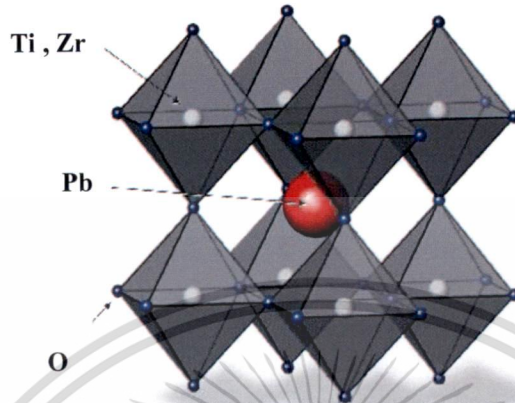
โครงสร้างเพอโรฟสไกต์ในสารเฟอร์โรอิเล็กทริก สามารถอธิบายการเกิดโพลาไรเซชันและการสลับโพลาไรเซชันเมื่อได้รับสนามไฟฟ้าภายนอกได้ คือ เกิดจากการเลื่อนตำแหน่งของไอออนภายในโครงสร้างแบบง่าย ซึ่งไอออนกลางจะเกิดการเลื่อนเล็กน้อย ส่งผลทำให้โครงสร้างผลึกเกิดความไม่สมมาตร ลักษณะดังกล่าวนี้จะทำให้เกิดขั้วคู่ (Dipoles) ทางไฟฟ้าแบบถาวรขึ้น และเหนี่ยวนำให้บริเวณข้างเคียงเกิดการจัดเรียงตัวกันเป็นขั้วคู่ไฟฟ้าตามมา ส่งผลทำให้มีการเกิดขั้วหรือโพลาไรเซชันที่แผ่ขยายอาณาเขตออกไป เมื่อได้รับสนามไฟฟ้าภายนอกในทิศทางตรงข้ามกับโพลาไรเซชันของผลึก ทำให้ไอออนกลางเอาชนะพลังงานต่อต้านที่เกิดจากทิศทางของสนามไฟฟ้าภายนอกที่ได้รับ และโพลาไรเซชันของผลึกที่มีทิศทางตรงข้ามกัน ส่งผลให้เกิดการกลับโพลาไรเซชันไปในทิศทางเดียวกับสนามไฟฟ้าภายนอกได้

2.3 เลดเซอร์โคเนตไทเทเนต ($\text{PbZr}_{1-x}\text{Ti}_x\text{O}_3$; PZT)

เลดเซอร์โคเนตไทเทเนต ($\text{Pb}(\text{Zr}_{1-x}\text{Ti}_x)\text{O}_3$; PZT) เป็นสารเฟอร์โรอิเล็กทริกแบบปกติก ถูกค้นพบโดย Jaffe และคณะ [15] PZT เป็นวัสดุที่มีความสำคัญในอุตสาหกรรม มีการใช้งานอย่างกว้างขวาง PZT จะมีโครงสร้างเป็นแบบเพอโรฟสไกต์ (ABO_3) โดยที่ไอออน Ti^{4+} และ

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

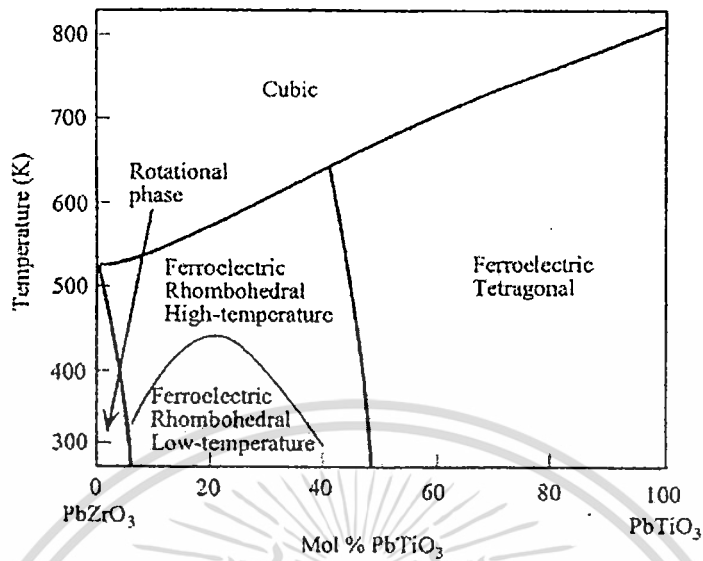
Zr^{4+} บรรจุอยู่ในตำแหน่ง B จัดเรียงตัวกันแบบสุ่ม (Random) และมีไอออน Pb^{2+} อยู่ที่ตำแหน่ง A ของหน่วยเซลล์ ดังรูปที่ 2.4



รูปที่ 2.4 โครงสร้างแบบเพอโรฟสไกต์สำหรับ PZT [16]

เนื่องจาก PZT เป็นเซรามิกที่แสดงสมบัติเฟอร์โรอิเล็กทริกที่โดดเด่น สามารถเปลี่ยนพลังงานกลไปเป็นพลังงานไฟฟ้าได้สูง และสามารถปรับปรุงให้สูงขึ้นอีกหากเลือกสารเจือที่เหมาะสม ยิ่งไปกว่านั้น PZT ยังมีอุณหภูมิคูรีที่สูงขึ้นกับอัตราส่วน Zr ต่อ Ti

ที่อุณหภูมิสูงกว่าอุณหภูมิคูรี PZT จะมีโครงสร้างเป็นผลึกแบบเพอโรฟสไกต์ที่มีหน่วยเซลล์แบบลูกบาศก์ซึ่งมีสมบัติเป็นพาราอิเล็กทริก และเมื่อลดอุณหภูมิมาต่ำกว่าอุณหภูมิคูรีลักษณะหน่วยเซลล์จะเปลี่ยนไปเป็นแบบเทตระโกนอลหรือออร์โธโรโมนโบฮีดรอลขึ้นกับอัตราส่วนของ Zr ต่อ Ti ซึ่งมีสมบัติเป็นเฟอร์โรอิเล็กทริก โดยสมบัติทางด้านไดอิเล็กทริกและเฟอร์โรอิเล็กทริกมีความโดดเด่นมากใน PZT ที่มีองค์ประกอบอยู่บริเวณที่เรียกว่า แนวรอยต่อเฟส (Morphotropic phase boundary; MPB) [17] ดังรูปที่ 2.5



รูปที่ 2.5 แผนภาพวิภาคของสารละลายของแข็งระหว่าง PZ กับ PT [18]

จากรูปที่ 2.5 แสดงแผนภาพวิภาคของสารละลายของแข็งระหว่าง PZ กับ PT โดยจะเห็นได้ว่า อุณหภูมิคูรีจะเพิ่มขึ้นเป็นสัดส่วนโดยตรงกับอัตราส่วนของ PT โดยบริเวณที่มีอัตราส่วนของ PZ สูง โครงสร้างผลึกของ PZT ณ อุณหภูมิต่ำกว่าอุณหภูมิคูรีจะมีโครงสร้างเป็นรอมโบฮีดรอลและจะมีโครงสร้างเป็นเทตระโกนอลในบริเวณที่มีอัตราส่วนของ PT สูง และพบว่าบริเวณ MPB ของสารละลายของแข็ง PZT อยู่บริเวณอัตราส่วน Zr ต่อ Ti เป็น 52 ต่อ 48 ซึ่งเป็นอัตราส่วนที่โครงสร้างผลึกแบบรอมโบฮีดรอล และเทตระโกนอลอยู่ร่วมกันอย่างสมดุล โดยที่สัดส่วนนี้เองที่ PZT แสดงสมบัติทางไฟฟ้าที่โดดเด่น นอกจากนี้ PZT ยังมีสัมประสิทธิ์คูแควไฟฟ้าเชิงกลที่สูง ทำการจัดเรียงขั้วไฟฟ้าได้ง่าย มีค่าคงที่ไดอิเล็กทริกสูงในช่วงที่กว้าง และง่ายต่อการเผาซินเตอร์เพราะใช้อุณหภูมิไม่สูงมากนัก อีกทั้งการเตรียมเซรามิก PZT ให้มีความบริสุทธิ์สูง และความหนาแน่นสูงนั้นสามารถเตรียมได้ไม่ยุ่งยาก เนื่องจาก PZT มีคุณสมบัติที่ดีหลายประการจึงทำให้ PZT ได้รับความนิยมน้อย่างแพร่หลายในวงการอุตสาหกรรม

แม้ว่า PZT จะมีสมบัติที่ดีมากเพียงใดก็ตาม แต่เนื่องจาก PZT นั้นมีสารตะกั่วเป็นองค์ประกอบหลักถึงร้อยละ 60 ซึ่งตะกั่วเป็นโลหะหนักที่เป็นอันตรายต่อมนุษย์ และสิ่งแวดล้อมจึงทำให้หลายฝ่ายตระหนักถึงปัญหาที่เกิดจากตะกั่ว จึงทำให้ทุกฝ่ายร่วมกันทำการศึกษา ค้นคว้า และพัฒนาเพื่อให้ได้มาซึ่งวัสดุเพียโซอิเล็กทริกไร้สารตะกั่ว เพื่อลดปัญหาต่างๆที่เกิดจากสารตะกั่ว

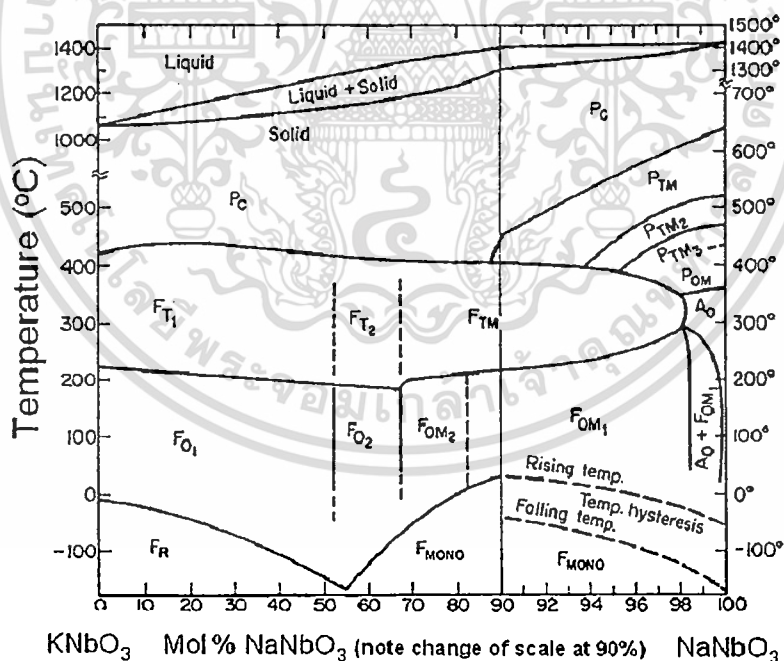
2.4 วัสดุเพียโซอิเล็กทริกไร้สารตะกั่ว (Lead – free piezoelectric materials)

อุปกรณ์อิเล็กทรอนิกส์ที่มีสมบัติเพียโซอิเล็กทริกที่ใช้กันอย่างแพร่หลายในอุตสาหกรรมนั้นส่วนใหญ่มีส่วนประกอบของตะกั่วอยู่มากกว่าร้อยละ 60 ไม่ว่าจะเป็นเพียโซอิเล็กทริกชนิดเพียโซอิเล็กทริกไททาเนต (PZT) ซึ่งได้รับความนิยมมากที่สุด เพียโซอิเล็กทริกชนิดเพียโซอิเล็กทริกโพแทสเซียมไนโอเบต (PMN) เพียโซอิเล็กทริกชนิดเพียโซอิเล็กทริกโพแทสเซียมไนโอเบต (PNN) เพียโซอิเล็กทริกชนิดเพียโซอิเล็กทริกโพแทสเซียมไนโอเบต (PZN) และเพียโซอิเล็กทริกชนิดเพียโซอิเล็กทริกโพแทสเซียมไนโอเบต (PLZT) เป็นต้น ซึ่งตะกั่วที่นั่นถือได้ว่าเป็นโลหะหนักที่มีความเป็นพิษต่อร่างกายมนุษย์เป็นอย่างมาก ไม่ว่าจะเป็นอาการที่ทราบกันดีคือ ปวดหัว คลื่นไส้ โรคโลหิตจาง และหากได้รับปริมาณมากอย่างต่อเนื่องก็จะมีฤทธิ์ส่งผลไปถึงระบบประสาทอีกด้วยซึ่งยังทำลายส่วนของสมองและไตอีกด้วย ซึ่งเป็นเหตุให้ประเทศต่าง ๆ ได้เล็งเห็นถึงปัญหาที่เกิดขึ้นทั้งทางร่างกาย และสิ่งแวดล้อมจึงได้ร่วมมือกันในหลาย ๆ ด้าน อาทิเช่นการออกกฎหมายบังคับใช้ในกลุ่มประเทศสหภาพยุโรป (EU) เกี่ยวกับระเบียบว่าด้วยการจัดการเศษเหลือทิ้งของผลิตภัณฑ์ไฟฟ้า และอิเล็กทรอนิกส์ (Waste Electrical and Electronic Equipment; WEEE) โดยระเบียบ WEEE นี้จะให้ผู้ผลิตหากลยทิ้งในการจัดการกับซากผลิตภัณฑ์ที่หมดอายุ โดยกำหนดให้ผู้ผลิตต้องเป็นผู้รับผิดชอบค่าใช้จ่ายในการจัดการทั้งหมด ระเบียบว่าด้วยการจำกัดการใช้สารอันตรายบางชนิดในผลิตภัณฑ์ไฟฟ้าและอิเล็กทรอนิกส์ (The Restriction of the use of certain Hazardous Substance in electrical and electronic equipment; RoHS) ระเบียบ RoHS มุ่งเน้นการจำกัดการใช้สารที่เป็นพิษต่อสิ่งแวดล้อมที่ต้นเหตุ โดยการจำกัดการใช้สารอันตรายบางประเภทในผลิตภัณฑ์ไฟฟ้า และอิเล็กทรอนิกส์โดยระเบียบนี้เสนอให้ใช้สารอื่นทดแทน สารตะกั่ว สารปรอท สารแคดเมียม สารโครเมียม-6 (Cr-VI) ซึ่งระเบียบการต่าง ๆ เหล่านี้ถือได้ว่าเป็นเหตุผลสำคัญในการศึกษาหาอุปกรณ์ทางอิเล็กทรอนิกส์ที่ปราศจากสารตะกั่ว โดยมีนักวิจัยหลายกลุ่มได้พยายามศึกษาค้นคว้า และพัฒนาสารเพียโซอิเล็กทริกไร้สารตะกั่วมาทดแทนสารเพียโซอิเล็กทริกที่มีสารตะกั่วเป็นองค์ประกอบหลัก โดยสารที่ได้รับความสนใจ และทำการศึกษามากที่สุดคือ สารในระบบโพแทสเซียมไนโอเบต ((K,Na)NbO₃; KNN) แบเรียมไททาเนต (BaTiO₃; BT) และ บิสมัทไนโอเบตไททาเนต ((Bi,Na)TiO₃; BNT) เนื่องจากสารในระบบดังกล่าวนี้มีสมบัติทางไฟฟ้าโดดเด่นมากที่สุด เมื่อเปรียบเทียบกับสารเพียโซอิเล็กทริกไร้สารตะกั่วกลุ่มอื่น อย่างไรก็ตามสมบัติของสารกลุ่มนี้ยังด้อยกว่าสารเพียโซอิเล็กทริกที่มีองค์ประกอบของตะกั่ว ดังนั้นการศึกษาค้นคว้า และพัฒนาสารเพียโซอิเล็กทริกกลุ่มนี้จึงมีความจำเป็นเพื่อให้ได้สารเพียโซอิเล็กทริกไร้สารตะกั่วที่มีประสิทธิภาพเทียบเท่าหรือมากกว่าสาร เพียโซอิเล็กทริกที่มีตะกั่วเป็นองค์ประกอบหลัก

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้คัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

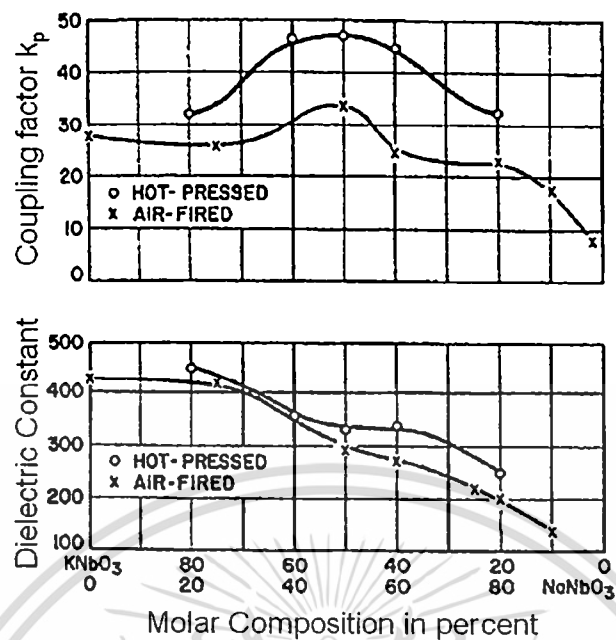
2.5 โพลีเมอร์เซียมโซเดียมไนโอเบต ($K_{0.50}Na_{0.50}NbO_3$; KNN)

โพลีเมอร์เซียมโซเดียมไนโอเบต ($K_{0.5}Na_{0.5}NbO_3$ หรือ KNN) ได้เริ่มมีการศึกษาในปี ค.ศ. 1954 โดย Shirane และคณะ [6] ได้ทำการศึกษาการผสมกันระหว่างสารละลายของแข็งสองชนิดในสัดส่วนต่างๆกัน คือ โพลีเมอร์เซียมไนโอเบต ($KNbO_3$) ซึ่งมีสมบัติเป็นเฟอร์โรอิเล็กทริกแบบธรรมดา (Normal ferroelectric) และโซเดียมไนโอเบต ($NaNbO_3$) ซึ่งมีสมบัติเป็นแอนติเฟอร์โรอิเล็กทริก (Antiferroelectric) จากการศึกษาพบว่า สารละลายของแข็งที่มีสัดส่วนของสารเป็น $K_{0.5}Na_{0.5}NbO_3$ เป็นบริเวณรอยต่อเฟส (Morphotropic phase boundary หรือ MPB) ระหว่างเฟสออร์โธโรมบิกสองชนิดที่มีแลตทิซพารามิเตอร์แตกต่างกัน แสดงดังรูปที่ 2.6 KNN มีโครงสร้างเป็นเพอโรฟสไกต์โดยมีไอออนของ Nb^{5+} ซึ่งมีขนาดเล็ก จะอยู่ในช่องว่างทรงแปดหน้าของ FCC ที่เกิดจากการจัดเรียงตัวของไอออน K^+ และ Na^+ กับไอออนลบของออกซิเจน ที่อุณหภูมิห้อง KNN จะมีโครงสร้างแบบออร์โธโรมบิก มีอุณหภูมิในการเปลี่ยนเฟสอยู่ที่ประมาณ $200^{\circ}C$ ซึ่งเป็นการเปลี่ยนเฟสออร์โธโรมบิกไปเป็นเทตระโกนอล และมีอุณหภูมิคูรีประมาณ $400^{\circ}C$ โดยมีการเปลี่ยนแปลงเฟสจากเฟอร์โรอิเล็กทริกเทตระโกนอลไปเป็นพาราอิเล็กทริก ที่มีเฟสเป็นคิวบิก



รูปที่ 2.6 แผนผังวัฏภาคของสารในระบบ $KNbO_3 - NaNbO_3$ [11]

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้



รูปที่ 2.7 สมบัติทางเพียโซอิเล็กทริกและค่าคงที่ไดอิเล็กทริกที่อุณหภูมิห้องของสารในระบบ $\text{KNbO}_3 - \text{NaNbO}_3$ [6]

สมบัติเฟอร์โรอิเล็กทริกใน KNbO_3 ถูกค้นพบครั้งแรกโดยแมทเทียส โดย KNbO_3 มีจุดคูรีอยู่ที่ 435 °ซ [5] [13] และมีลักษณะของผลึกและลักษณะการเปลี่ยนแปลงของเฟสเหมือนกับพบใน BaTiO_3 โดยเมื่ออยู่ที่อุณหภูมิต่ำกว่า 435 °ซ จะมีสถานะเป็นแบบเทตระโกนอลจากนั้นที่อุณหภูมิ 225 °ซ KNbO_3 จะเปลี่ยนไปอยู่ในสถานะออร์โธโรมบิก และในที่สุดก็จะไปอยู่ในสถานะรอมโบฮีดรอลที่อุณหภูมิ -10 °ซ การเปลี่ยนแปลงที่เกิดขึ้นในทุกสถานะเป็นการเปลี่ยนแปลงในลำดับที่หนึ่ง KNbO_3 ที่แสดงสมบัติเพียโซอิเล็กทริกที่ต่ำส่งผลให้ KNbO_3 ส่งผลให้มีข้อจำกัดในการที่จะนำไปใช้งาน ในปี ค.ศ.1999 นายนาทามูระและคณะ [6, 7] ได้ทำการศึกษาสัมประสิทธิ์เพียโซอิเล็กทริก ของทั้งชิ้นงานพบว่าค่าที่วัดได้มีค่าค่อนข้างต่ำ จึงได้มีการนำเซรามิก KNbO_3 มาทำปฏิกิริยา สารละลายของแข็งกับ NaNbO_3 โดย NaNbO_3 มีสมบัติแอนติเฟอร์โรอิเล็กทริก เมื่อ KNbO_3 ทำปฏิกิริยากับ NaNbO_3 จะทำให้ได้ระบบที่มีรอยต่อเฟสโดยสมบัติเฟอร์โรอิเล็กทริกเซรามิก KNN จะขึ้นอยู่กับ NaNbO_3 ประมาณร้อยละ 90 และลำดับในการเปลี่ยนแปลงเฟสของ KNN ที่สังเคราะห์ได้นั้นมีลำดับในการเปลี่ยนแปลงเฟสเช่นเดียวกับ KNbO_3 ยกเว้นในการเปลี่ยนแปลงในช่วงของรอมโบฮีดรอลเป็นออร์โธโรมบิก โดยอุณหภูมิในการเปลี่ยนแปลงเฟสทั้งคู่ จะขึ้นกับช่วงขององค์ประกอบทั้งหมด (T_c มีค่าประมาณ 420 °ซ) ที่องค์ประกอบของรอยต่อ ระหว่างเฟสมีค่าใกล้เคียงกับ 50/50 [6, 13] จะทำให้ KNN มีสมบัติเพียโซอิเล็กทริกค่อนข้างสูง

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้าไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้คัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

KNN เป็นวัสดุเฟอร์โรอิเล็กทริกไร้สารตะกั่วที่มีสมบัติทางไฟฟ้าที่โดดเด่นชนิดหนึ่ง ($d_{33} = 130 \text{ pC/N}$ $k_p = 0.46$ $P_r = 20.0 \text{ } \mu\text{C/cm}^2$ $E_c = 13.4 \text{ kV/cm}$ $\epsilon_r = 500$ และ $T_c = 450 \text{ }^\circ\text{C}$) อย่างไรก็ตาม ในกระบวนการเผาซินเตอร์ของ KNN เพื่อให้ได้เซรามิกที่มีความหนาแน่นสูงนั้น สามารถเตรียมได้ยากมาก เนื่องจาก Na_2CO_3 และ K_2CO_3 มีจุดหลอมเหลวต่ำคือ 851 และ $891 \text{ }^\circ\text{C}$ ตามลำดับ ซึ่งส่งผลให้เกิดการระเหยของสารทั้งสองชนิดออกจากเซรามิกในปี ค.ศ. 1962 Jaeger และคณะ [6, 7] ได้ทำการศึกษาเปรียบเทียบการขึ้นรูปเซรามิก KNN ระหว่างการเผาซินเตอร์แบบปกติ กับการกดร้อน (Hot pressing) พบว่า ความหนาแน่นสัมพัทธ์ที่ได้จากการกดร้อนสูงกว่าการเผาซินเตอร์แบบปกติ โดยมีค่าเท่ากับ 99 และ 94% ตามลำดับ (ความหนาแน่นตามทฤษฎีของ KNN เท่ากับ 4.51 g/cm^3) ยิ่งไปกว่านั้น เซรามิกที่ได้จากการกดร้อน มีสมบัติทางไฟฟ้าที่ดีกว่าการเผาซินเตอร์แบบปกติ แสดงดังรูปที่ 2.7 อย่างไรก็ตาม กระบวนการกดร้อน ต้องใช้ต้นทุนที่สูง จึงไม่เหมาะในการทำเป็นอุตสาหกรรม

จะเห็นได้ว่างานวิจัยส่วนใหญ่มุ่งศึกษาการเตรียมเซรามิกความหนาแน่นสูงของ KNN แต่อย่างไรก็ตามผู้วิจัยเห็นว่าการที่จะได้เซรามิกความหนาแน่นสูงนั้นประกอบด้วยปัจจัยหลายส่วนด้วยกัน ปัจจัยหนึ่ง คือ ผงผลึกควรมีขนาดเล็ก เพื่อให้สามารถช่วยลดอุณหภูมิในการเผาซินเตอร์ลงได้ และวิธีการที่จะเตรียมผงผลึกให้มีขนาดเล็กมีความจำเป็นต้องเตรียมด้วยวิธีการทางเคมี ซึ่งส่งผลเสียคือมีค่าใช้จ่ายสูง ได้ปริมาณสารตัวอย่างน้อย การปรับปรุงวิธีการเตรียมเดิม (ปฏิกิริยาสถานะของแข็ง) ซึ่งเป็นวิธีการที่ใช้มากในอุตสาหกรรมจึงเป็นทางเลือกที่เหมาะสมมากกว่า

เมื่อไม่นานมานี้มีการศึกษาพบว่า NaTaO_3 ที่เป็นออกไซด์ของโลหะทรานซิชันซึ่งมีโครงสร้างเป็นเพอโรฟสไกต์ที่มีการวิเคราะห์โดยวิธีการปรับปรุงปฏิกิริยาในสถานะของแข็ง (Modified solid state reaction method) หรือการสังเคราะห์ด้วยวิธีการเผาไหม้ (Combustion synthesis) [12] ซึ่งเป็นเทคนิคที่ใช้ในการเตรียมออกไซด์ที่ต่างชนิดกัน ซึ่งมีผลต่อปฏิกิริยาการ-สนับสนุนตัวเอง (Self-sustained reaction) ระหว่างวัสดุที่องไวทำปฏิกิริยากับยูเรีย ปฏิกิริยา สามารถผันกลับไปเป็นของผสมที่มีลักษณะเหมือนกับตอนเริ่มปฏิกิริยาเพื่อให้ได้ผงที่ละเอียดและ เป็นผลึกที่ดีขององค์ประกอบที่ต้องการ หลักการพื้นฐานของวิธีการนี้ ประกอบด้วยขั้นตอนหลาย ขั้นตอน ได้แก่ การหลอมละลายของสารประกอบอินทรีย์ที่เตรียมให้อยู่ในสถานะตัวกลางที่เป็น ของเหลวที่ปฏิกิริยาเริ่มต้นและจากนั้นการเผาไหม้ สารประกอบอินทรีย์ในสารผสมจะเกิดขึ้นอย่างรวดเร็ว ทำให้มีความร้อนเกิดขึ้นซึ่งจะทำให้ได้ผงที่เป็นวัตถุดิบที่มีประสิทธิภาพ พลังงานที่ส่ง ให้กับปฏิกิริยาในทิศทางของการเกิดผลิตภัณฑ์จะช่วยทำให้ปฏิกิริยาเคมีเกิดเป็นผงเร็วขึ้น เนื่องจากจะช่วยลดเวลาในการเกิดปฏิกิริยาและปฏิกิริยาทั้งหมดจะเสร็จสมบูรณ์ภายในเวลาไม่กี่ วินาทีนอกจากนั้นยังช่วยลดอุณหภูมิในการเกิดปฏิกิริยาได้อีกด้วย การเลือกใช้ เทคนิค คอมบัสชั่นเข้ามาเพื่อช่วยลด

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ทางการค้า

ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้คัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

อุทฺทมิในการเผาแคลไซน์ รวมไปถึงสามารถเตรียมผลึกให้มีขนาดเล็กด้วยจึงเป็นแนวทาง
นึ่งในการที่จะได้มาซึ่งผลึกขนาดเล็ก และอาจเป็นแนวทางในการช่วยเพิ่มความหนาแน่น
ของเซรามิก KNN ในกระบวนการซินเตอร์



เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
แม้ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

บทที่ 3

วิธีการทดลอง

บทนี้กล่าวถึงการเตรียมผงผลึกโพแทสเซียมโซเดียมไนโอเบตด้วยวิธีปฏิกิริยาสถานะของแข็ง (Solid state reaction) โดยใช้สารตั้งต้นต่างชนิดกัน 3 แบบ ได้แก่ 1. การเตรียมโดยใช้สารตั้งต้นประเภทคาร์บอเนต (Carbonate) เพื่อหาอัตราส่วนที่แน่นอนของโพแทสเซียมของผงผลึกโพแทสเซียมโซเดียมไนโอเบตในระบบ $(K_{1-x}Na_{0.50})NbO_3$ 2. การเตรียมผงผลึกโพแทสเซียมโซเดียมไนโอเบตด้วยสารตั้งต้นประเภทออกซาเลต (Oxalate) โดยเตรียมผงผลึกโพแทสเซียมโซเดียมไนโอเบตในระบบ $(K_{1-x}Na_{0.50})NbO_3$ ซึ่งเตรียมเท่ากับอัตราส่วนที่แน่นอนที่หามาได้จากเตรียมผงผลึกโพแทสเซียมโซเดียมไนโอเบตที่มาจากสารตั้งต้นประเภทคาร์บอเนต 3. การเตรียมผงผลึกโพแทสเซียมโซเดียมไนโอเบตโดยการเจือยูเรีย (Urea) ลงในสารตั้งต้นประเภทออกซาเลต

3.1 สารเคมีที่ใช้ในการทดลอง

1. โพแทสเซียมคาร์บอเนต (K_2CO_3) ความบริสุทธิ์ร้อยละ 99.0 ผลิตโดยบริษัท Carlo Erba ประเทศฝรั่งเศส
2. โซเดียมคาร์บอเนต (Na_2CO_3) ความบริสุทธิ์ร้อยละ 99.5 ผลิตโดยบริษัท Fluka ประเทศเยอรมัน
3. โพแทสเซียมออกซาเลต โมโนไฮเดรต ($K_2C_2O_4 \cdot H_2O$) ความบริสุทธิ์ร้อยละ 99.9 ผลิตโดยบริษัท Fluka ประเทศเยอรมัน
4. โซเดียมออกซาเลต ($Na_2C_2O_4$) ความบริสุทธิ์ร้อยละ 99.9 ผลิตโดยบริษัท Fluka ประเทศเยอรมัน
5. ไนโอเบียมเพนตะออกไซด์ (Nb_2O_5) ความบริสุทธิ์ร้อยละ 99.9 ผลิตโดยบริษัท Sigma – Aldrich ประเทศเยอรมัน
6. ไอโซโพรพานอล ($(CH_3)_2CHOH$) ความบริสุทธิ์ร้อยละ 99.8 ผลิตโดยบริษัท Carlo Erba ประเทศฝรั่งเศส
7. เอทิลแอลกอฮอล์ (Ethyl alcohol) ความบริสุทธิ์ร้อยละ 99.9 ผลิตโดยบริษัท Merck ประเทศเยอรมัน
8. อลูมินา
9. น้ำกลั่น

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
 ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

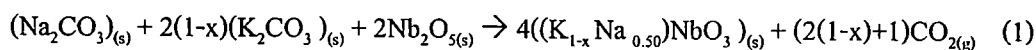
3.2 อุปกรณ์และเครื่องมือที่ใช้ในการทดลอง

1. เครื่องชั่งดิจิตอลความละเอียด 0.0001 กรัม ผลิตโดยบริษัท Sartorius
2. กระจบองพลาสติกพร้อมฝาปิด ใช้สำหรับบดย่อย
3. ลูกบดเซอร์โคเนีย (ZrO_2)
4. เครื่องบดย่อยผสมสารแบบบดย่อยด้วยเม็ดบด (Ball-milling)
5. บีกเกอร์ขนาด 1000 มิลลิลิตร
6. บีกเกอร์ขนาด 500 มิลลิลิตร
7. บีกเกอร์ขนาด 100 มิลลิลิตร
8. บีกเกอร์ขนาด 50 มิลลิลิตร
9. กระดาษฟอยล์ (Foil)
10. เตาแผ่นให้ความร้อน (Hot plate) พร้อมตัวผสมสารแบบแม่เหล็ก (Magnetic stirrer)
11. แท่งแม่เหล็กสำหรับกวนสาร (Magnetic bar)
12. โกร่งบดสาร (Agate mortar)
13. ซ้อนตักสารทำด้วยสแตนเลส
14. ซ้อนตักสารทำด้วยพลาสติก
15. เส้นยางไนรยอนต์
16. เทปขาวพันท่อ
17. ตู้อบสารอุณหภูมิ 200°C ผลิตโดยบริษัท Memmert
18. เตาไฟฟ้าอุณหภูมิ 1500°C สำหรับเผาสาร ผลิตโดยบริษัท Vecstar
19. ถ้วยอลูมินา (Alumina crucible) พร้อมฝาปิด
20. กระจกชอน
21. คีมหนีบ
22. เครื่องตรวจสอบการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ (X-ray diffractometer) รุ่น D 8 Advane
23. กล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด (Scanning electron microscope) ผลิตโดยบริษัท LEO รุ่น LEO 1455 VP
24. เครื่องดีฟเฟอเรนเชียลสแกนนิ่งแคลอริมิเตอร์ (Differential Scanning Calorimeter) ผลิตโดยบริษัท Perkin Elmer รุ่น DSC 7
25. เครื่องเทอร์โมกราวิเมตริกอนาไลเซอร์ (Thermogravimetric Analyzer) ผลิตโดยบริษัท Perkin Elmer รุ่น TGA 7
26. เครื่องดีฟเฟอเรนเชียลเทอมอลอนาไลเซอร์ (Differential Thermal Analyzer) ผลิตโดยบริษัท Perkin Elmer รุ่น DTA 7

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้คัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

3.3. การเตรียมผงผลึกโพแทสเซียมไนโอเบตโดยใช้สารตั้งต้นประเภทคาร์บอเนต

เตรียมผงในระบบ $(K_{1-x}Na_{0.50})NbO_3$ ที่อัตราส่วน $x = 0.40$ 0.45 0.50 และ 0.60 ซึ่งสามารถเตรียมได้ดังสมการปฏิกิริยาสถานะของแข็ง (Solid state reaction) ดังนี้

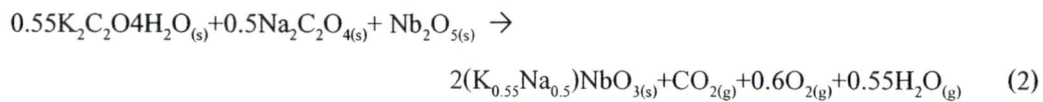


1. ชั่งสารตั้งต้นทั้งหมดใส่กระดาษฟอยล์ในปริมาณที่ได้จากการคำนวณ
2. ผสมสารตั้งต้นที่ชั่งไว้เข้าด้วยกันในกระป๋องพลาสติกที่บรรจุลูกบดเซอร์โคเนียแล้วเติมไอโซโพรพานอลลงไปจนท่วมลูกบด จากนั้นปิดฝาให้แน่นพร้อมกับพันเทปเพื่อป้องกันการรั่ว
3. นำไปทำการบดย่อยด้วยเครื่องบดย่อยเป็นเวลา 18 ชั่วโมง
4. แยกสารตั้งต้นที่ผ่านการบดย่อยแล้วออกจากลูกบดลงในบีกเกอร์ด้วยกระชอนแล้วล้างด้วยไอโซโพรพานอล
5. นำสารตั้งต้นที่ได้ไประเหยไอโซโพรพานอลออก โดยการให้ความร้อนด้วยเตาแผ่น ความร้อนพร้อมกับการปั่นกวนด้วยแท่งแม่เหล็กตลอดเวลา ทั้งไว้จนไอโซโพรพานอลระเหยออกหมดแล้วนำไปอบที่อุณหภูมิ $80^{\circ}C$ เป็นเวลา 16 ชั่วโมง
6. นำสารที่อบแล้วมาบดด้วยครกบดสาร
7. แบ่งสารที่บดแล้วไปวิเคราะห์ด้วยเทคนิคเทอร์โมกราวิเมตริกและดิฟเฟอเรนเชียลเทอร์มอลอะนาไลซิส (TG-DTA) ซึ่งได้ส่งสารไปทำการวิเคราะห์ที่ศูนย์เครื่องมือวิทยาศาสตร์ มหาวิทยาลัยสงขลานครินทร์ เพื่อหาช่วงอุณหภูมิที่เหมาะสมแก่การเผาแคลไซน์ผงสารตัวอย่าง
8. นำข้อมูล TG-DTA ที่ได้มาประกอบการออกแบบการทดลองในขั้นตอนการเผาแคลไซน์
9. นำสารจากข้อ 6 ใส่ลงในเบ้าเผาพร้อมปิดฝาแล้วนำไปแคลไซน์ โดยแบ่งเผาที่อุณหภูมิ 600 700 800 850 และ $900^{\circ}C$ โดยให้อัตราการเพิ่มอุณหภูมิที่ $20^{\circ}C$ ต่อนาที เผาแช่ไว้ 4 ชม.
10. แบ่งสารที่เผาแคลไซน์แล้วไปตรวจสอบความเป็นผลึกของผงผลึกตัวอย่างด้วยเทคนิคการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ (XRD)

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้คัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

3.4. การเตรียมผงโพแทสเซียมโซเดียมไนโอเบตโดยใช้สารตั้งต้นประเภทออกซาลेट

เตรียมผงในระบบ $(K_{1-x}Na_{0.50})NbO_3$ ที่อัตราส่วนแน่นอนที่สามารถเกิดผงโพแทสเซียมโซเดียมไนโอเบตบริสุทธิ์ได้ซึ่งได้ผลจากตอนที่ 1 และสามารถเตรียมได้จากสมการปฏิกิริยาสถานะของแข็ง (Solid state reaction) ดังนี้



1. วิธีการทดลองทำเช่นเดียวกับการเตรียมผงโพแทสเซียมโซเดียมไนโอเบตโดยใช้ สารตั้งต้นประเภทคาร์บอเนต ยกเว้น 9 เนื่องจากทำการเปลี่ยนแปลงอุณหภูมิที่ใช้เผาแคลไซน์เพื่อหาว่า สามารถเตรียมผงโพแทสเซียมโซเดียมไนโอเบตบริสุทธิ์ได้ที่อุณหภูมิเท่าใด ซึ่งได้ทำการเผาแคลไซน์ที่อุณหภูมิ 300 350 400 450 500 550 600 650 700 750 และ 800°ซ โดยให้อัตราการเพิ่มอุณหภูมิที่ 20°ซ ต่อนาที เผาแซไว้ 4 ชั่วโมง
2. แบ่งสารที่เผาแคลไซน์แล้วไปตรวจสอบความเป็นผลึกของผงผลิตภัณฑ์ด้วยเทคนิคการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ (XRD)
3. แบ่งสารจากข้อ 2 ที่พบว่าเกิดเป็นผงผลึกโพแทสเซียมโซเดียมไนโอเบตบริสุทธิ์ มาตรวจสอบลักษณะ โครงสร้างจุลภาค โดยใช้กล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด (Scanning electron microscope; SEM)
4. นำผลที่ได้จาก 3 มาคำนวณหาเกรนของขนาดอนุภาคด้วยวิธีนับช่วงตัดบนเส้นตรง (Linear intercept)

3.5. การเตรียมผงโพแทสเซียมโซเดียมไนโอเบตโดยการเจือยเรียงลงในสารตั้งต้นประเภทออกซาลेट

1. สามารถเตรียมได้จากสมการปฏิกิริยาสถานะของแข็ง (Solid state reaction) ดังสมการที่ (2)
2. เจือยเรียงลงในสารที่เตรียมได้จากข้อ 1 ในอัตราส่วนยูเรียต่อสารที่เตรียมได้เท่ากับ 2 ต่อ 1
3. เผาแคลไซน์ที่อุณหภูมิ 300 350 400 450 500 550 600 650 700 และ 750°ซ โดยให้อัตราการเพิ่มอุณหภูมิที่ 20 °ซ ต่อนาที เผาแซไว้ 4 ชั่วโมง
4. เมื่อทราบอุณหภูมิในการเกิดผงโพแทสเซียมโซเดียมไนโอเบตที่บริสุทธิ์แล้วจากนั้นนำผงที่เตรียมได้จากการเผาแคลไซน์ ณ อุณหภูมินั้นมาเปลี่ยนแปลงระยะเวลาในการเผาแซสารซึ่งได้ทำการเปลี่ยนแปลงเวลาเป็นเผาแซที่ 15 30 90 และ 120 นาที

บทที่ 4

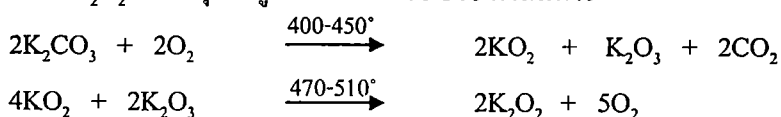
ผลการทดลองและอภิปรายผล

4.1 ผลการตรวจสอบพฤติกรรมทางความร้อนของสารด้วยเทคนิค TG-DTA

TG (Thermal Gravimetry Analysis) เป็นเครื่องมือวิเคราะห์การสูญเสียน้ำหนักเมื่อได้รับความร้อน ซึ่งจะวัดน้ำหนักของสารตัวอย่างเมื่อมีการเปลี่ยนแปลงทุกช่วงอุณหภูมิ ข้อมูลที่ได้จากการทดสอบสามารถนำไปวิเคราะห์การเปลี่ยนแปลงของสารตัวอย่างที่ทดสอบ เช่น การสูญเสียองค์ประกอบ (Decomposition) การเปลี่ยนแปลงโครงสร้างเป็นสารใหม่ (Formation) เป็นต้น

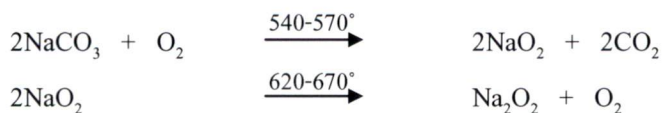
DTA (Differential thermal analysis) เป็นเครื่องมือวิเคราะห์เชิงความร้อน โดยวัดออกมาในรูปของอุณหภูมิที่ต่างกันระหว่างสารตัวอย่างกับสารอ้างอิง ในระหว่างให้ความร้อน อุณหภูมิของตัวอย่างเปลี่ยนแปลงในลักษณะดูด (Endothermic) หรือคายความร้อน (Exothermic) เนื่องจากการเปลี่ยนแปลงระดับพลังงานภายใน (Enthalpic transition) เช่น จาก การเปลี่ยนเฟส การละลาย การเปลี่ยนแปลงโครงสร้างผลึก การเดือด การเผาไหม้ การระเหย การคายน้ำ การแตกตัว กระบวนการออกซิเดชัน (Oxidation) รีดักชัน (Reduction) และปฏิกิริยาเคมีต่างๆ ด้วยเหตุนี้จึงทำการวิเคราะห์เชิงความร้อนด้วยเครื่อง TG-DTA เพื่อช่วยให้ทราบถึงช่วงอุณหภูมิโดยประมาณของการเกิดปฏิกิริยาเคมี

ผลการเปลี่ยนแปลงทางความร้อนของสารตั้งต้น K_2CO_3 , Na_2CO_3 และ Nb_2O_5 แสดงในรูปที่ 4.1 จากรูปจะเห็นได้ว่าที่อุณหภูมิประมาณ 100 ๐ซ จะมีพีคของปฏิกิริยาคูดความร้อนปรากฏขึ้นมา ซึ่งคาดว่าเกิดจากการสลายตัวของน้ำในโครงสร้าง และที่อุณหภูมิประมาณ 157 ๐ซ ก็ปรากฏพีคของปฏิกิริยาคูดความร้อนเช่นกัน ซึ่งคาดว่าเกิดจากการสลายตัวของสารอินทรีย์ ซึ่งปะปนมากับสารผสมในระหว่างที่มีการเตรียมสารด้วยวิธีการผสมบดด้วยเม็บบด (Ball-milling) เมื่อพิจารณาที่อุณหภูมิสูงขึ้นพบว่าในช่วงอุณหภูมิประมาณ 350 – 500 ๐ซ เกิดการสูญเสียน้ำหนักเกิดขึ้น ซึ่งคาดว่าน่าจะเกิดมาจากการสลายตัวของ K_2CO_3 ซึ่งเป็นสารตั้งต้น ซึ่งสลายตัวได้เป็น KO_2 และ K_2O_3 ที่ช่วงอุณหภูมิประมาณ 400-450 ๐ซ และเกิดปฏิกิริยาต่อได้เป็น K_2O_2 ที่ช่วงอุณหภูมิประมาณ 470-510 ดังสมการ

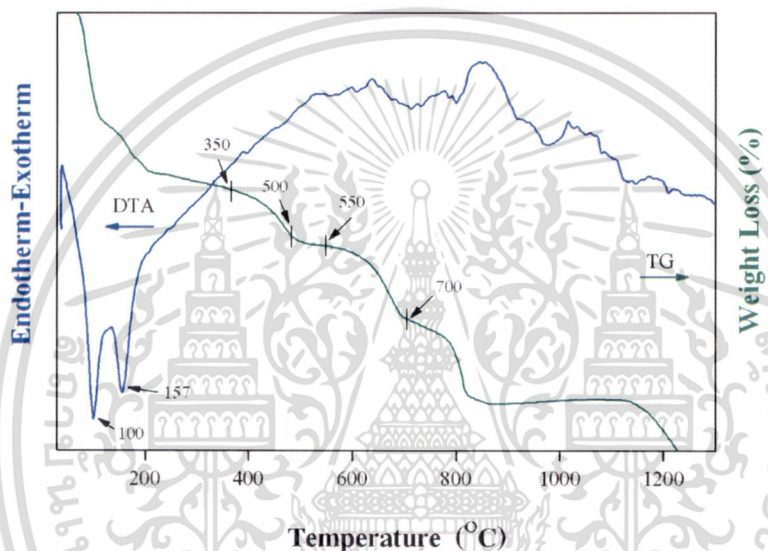


และที่ช่วงอุณหภูมิประมาณ 550-700 พบการสูญเสียน้ำหนัก ซึ่งคาดว่าน่าจะเกิดจากการสลายตัวของ $NaCO_3$ ซึ่งสลายตัวเป็น NaO_2 ที่อุณหภูมิประมาณ 540-570 และ NaO_2 เกิดการสลายตัวเป็น Na_2O_2 ที่อุณหภูมิประมาณ 620-670 ดังสมการ

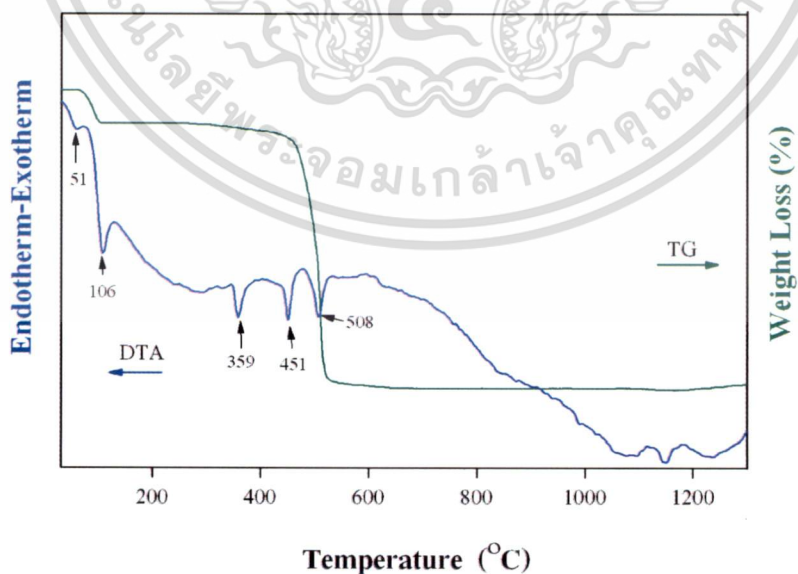
เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับใช้เพื่อการเรียนการสอน ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้คัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้



และในช่วงอุณหภูมิ 800-1000 ๐ซ นั้นเกิดการเปลี่ยนแปลงทางความร้อน โดยที่ไม่เกิดการสูญหายของน้ำหนัก ซึ่งอาจมีสาเหตุมาจากการเปลี่ยนเฟส การเกิดปฏิกิริยาเคมี หรือการมี การเปลี่ยนแปลงสถานะของสารผสม ดังนั้นเพื่อตรวจสอบความเป็นไปได้ของสาเหตุดังกล่าว จึงได้กำหนดช่วงอุณหภูมิที่เหมาะสมคือ 600-900 ๐ซ ในการเผาแคลไซน์สารผสมในสัดส่วน องค์ประกอบต่างๆเป็นเวลา 4 ชั่วโมง ด้วยอัตราการเพิ่มอุณหภูมิ 20 ๐ซ ต่อนาที แล้วจึงนำไป ทำการตรวจสอบชนิดของเฟสที่ปรากฏด้วยเทคนิคการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์



รูปที่ 4.1 แสดงกราฟ TG-DTA ของสารผสมระหว่าง K_2CO_3 , Na_2CO_3 และ Nb_2O_5



รูปที่ 4.2 แสดงกราฟ TG-DTA ของสารผสมระหว่าง $\text{K}_2\text{C}_2\text{O}_4$, $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$ และ Nb_2O_5

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

ผลการเปลี่ยนแปลงทางความร้อนของสารตั้งต้น $K_2C_2O_4$, $Na_2C_2O_4$ และ Nb_2O_5 แสดงในรูปที่ 4.2 จากรูปจะเห็นได้ว่าที่อุณหภูมิประมาณ 51 และ 106 °ซ เกิดปฏิกิริยาการดูดความร้อน เนื่องจากความชื้นระเหยออกไปและสูญเสียน้ำในโครงสร้างผลึก และที่อุณหภูมิประมาณ 359 เกิดปฏิกิริยาการดูดความร้อน โดยที่ไม่มีการสูญเสียน้ำหนักซึ่งอาจเนื่องมาจากการเปลี่ยนแปลงรูปแบบโครงสร้างของผลึก และที่อุณหภูมิประมาณ 451 และ 508 °ซ เกิดปฏิกิริยาการดูดความร้อนและเกิดการสูญหายของน้ำหนักซึ่งอาจจะเกิดจากการสลายตัวของสาร และจากกราฟในช่วงอุณหภูมิ 600-1200 °ซ เกิดการเปลี่ยนแปลงทางความร้อนโดยที่ไม่มีการสูญหายของน้ำหนักซึ่งอาจมีการเกิด ปฏิกิริยาเคมี ดังนั้นเพื่อตรวจสอบความเป็นไปได้ของสาเหตุดังกล่าวจึงได้กำหนดช่วงอุณหภูมิ 300-900 °ซ ในการเผาแคลไซน์สารผสมในสัดส่วนองค์ประกอบต่างๆเป็นเวลา 4 ชั่วโมง ด้วยอัตราการเพิ่มอุณหภูมิ 20 °ซ ต่อนาที แล้วจึงนำไปทำการตรวจสอบชนิดของเฟสที่ปรากฏด้วยเทคนิคการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์

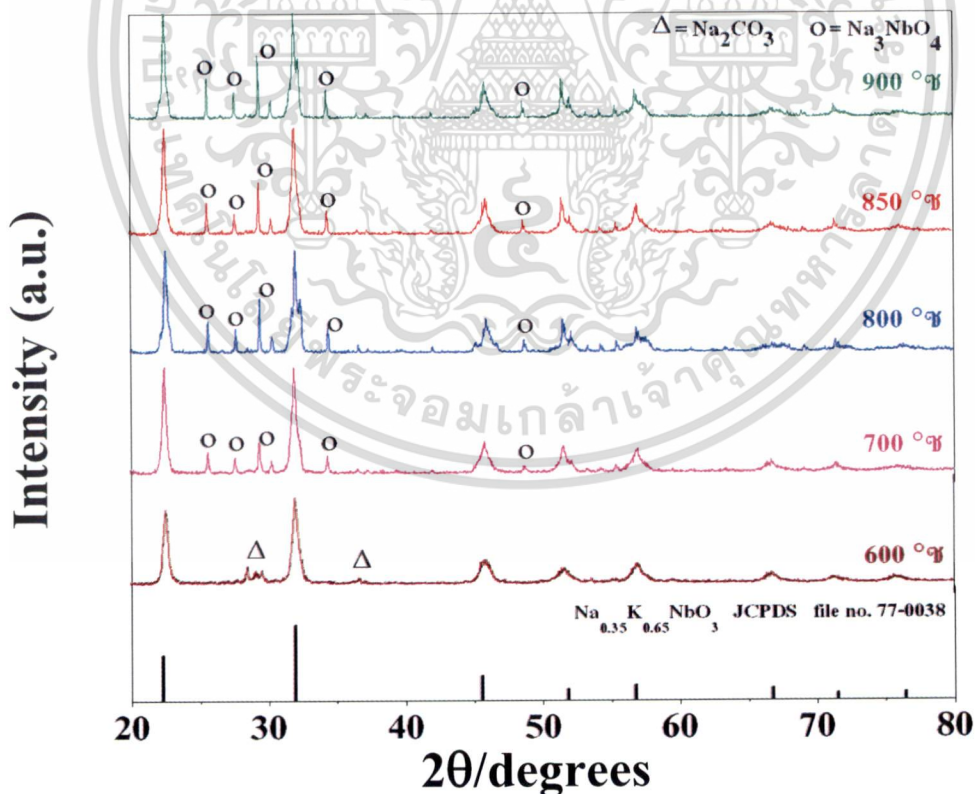
4.2 ผลการตรวจสอบด้วยเทคนิคการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ (X-ray Diffraction; XRD) ของผงผลึกโพแทสเซียมโซเดียมไนโอเบตในระบบ $K_{1-x}Na_{0.50}NbO_3$; x เท่ากับ 0.40 0.45 0.50 และ 0.60

เมื่อเตรียมผงผลึกโพแทสเซียมโซเดียมไนโอเบตในระบบ $K_{1-x}Na_{0.50}NbO_3$; x เท่ากับ 0.40 0.45 0.50 และ 0.60 โดยผ่านกระบวนการเผาแคลไซน์ที่สภาวะเงื่อนไขตามที่กำหนด ซึ่งกำหนดให้มีอัตราการเพิ่มของอุณหภูมิที่ 20°ซ ต่อนาที เมื่ออุณหภูมิได้ขึ้นมาถึงระดับตามที่ ต้อง การแล้วจึงทำการแช่สาร ณ อุณหภูมินั้นๆ เป็นเวลา 4 ชั่วโมง โดยเลือกช่วงอุณหภูมิที่ใช้ในการเผาแคลไซน์ในช่วง 600-900°ซ เนื่องจากได้พิจารณาช่วงอุณหภูมิที่เกิดปฏิกิริยาการสลายตัวจากผลการตรวจสอบพฤติกรรมทางความร้อนของสารตัวอย่าง (Differential Thermal Analysis and Thermal Gravimetry Analysis; DTA-TG) ประกอบและแบ่งอุณหภูมิที่ใช้ในการศึกษาออกเป็นทั้งหมด 5 อุณหภูมิด้วยกัน โดยเลือกความแตกต่างของอุณหภูมิเป็นช่วงแคบๆ เนื่องจากสารในระบบนี้สามารถเกิดการเปลี่ยนแปลงได้แม้เพียงช่วงแคบๆ ของอุณหภูมิ ซึ่งอุณหภูมิที่ได้เลือกมาทำการศึกษานั้นได้แก่ 600 700 800 850 และ 900°ซ ซึ่งแสดงรูปแบบการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ของผงผลึกโพแทสเซียมโซเดียมไนโอเบตในระบบ $K_{1-x}Na_{0.50}NbO_3$; x เท่ากับ 0.40 0.45 0.50 และ 0.60 ดังต่อไปนี้

จากรูปที่ 4.3 ถึง 4.6 แสดงรูปแบบการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ของผงผลึกโพแทสเซียมโซเดียมไนโอเบตในระบบ $K_{1-x}Na_{0.50}NbO_3$; x เท่ากับ 0.60 0.50 0.45 และ 0.40 ตามลำดับ เมื่อพิจารณาแล้วพบว่าสิ่งที่มีลักษณะเหมือนกันของทั้ง 4 รูปนี้คือพีคหลักของการเกิดผงผลึกโพแทสเซียมโซเดียมไนโอเบตในระบบ $K_{1-x}Na_{0.50}NbO_3$; x เท่ากับ 0.40 0.45 0.50 และ 0.60

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้คัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

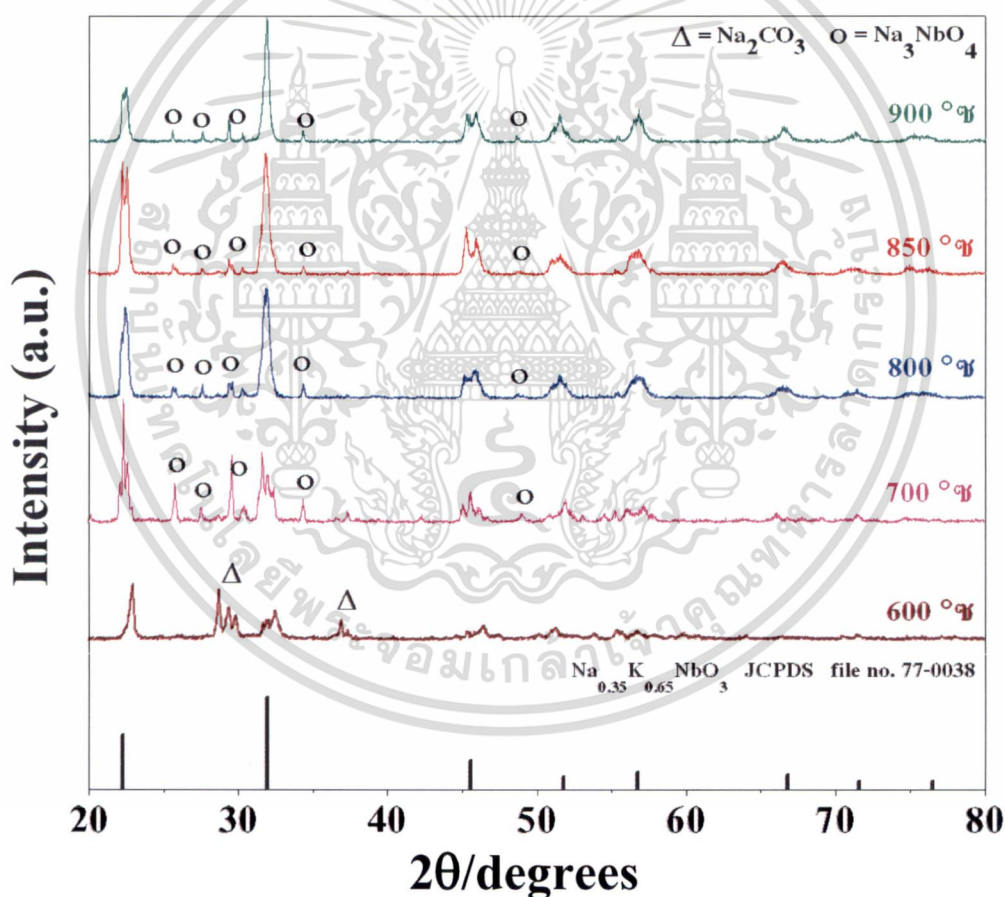
นั้น มีรูปแบบการขึ้นของพีคหลักตรงกับแฟ้มข้อมูล JCPDS file no. 77-0038 โดยมีค่า 2θ เท่ากับ 22.277 31.944 45.569 51.817 56.777 66.780 71.552 และ 76.456 ซึ่งค่าที่แสดงออกมานี้เป็นฐานข้อมูลของสารประกอบโพแทสเซียมโซเดียมไนโอเบตในระบบ $K_{0.65}Na_{0.35}NbO_3$ และเมื่อแยกพิจารณาตามอุณหภูมิแคลไซน์ต่างๆ ตามสัดส่วนของค่า x ที่ต่างกันแล้วก็จะพบว่า สิ่งที่มีแนวโน้มเป็นไปได้ในทิศทางเดียวกันอีกประการหนึ่งก็คือพีคของเฟสแปลกปลอมที่เกิดขึ้นในแต่ละอุณหภูมิที่ใช้ในการเผาแคลไซน์มีลักษณะดังนี้ รูปแบบการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ของผงผลึกโพแทสเซียม-โซเดียมไนโอเบตที่เผาแคลไซน์ ณ อุณหภูมิ 600°C พบว่ามีพีคของเฟสแปลกปลอมที่เกิดขึ้นในช่วงตำแหน่ง 2θ ประมาณ 28 ถึง 37° นั้นมีค่าตรงกันกับแฟ้มข้อมูล JCPDS file no. 86-0292 ซึ่งเป็นฐานข้อมูลของสารประกอบโซเดียมคาร์บอเนต (Sodium carbonate; Na_2CO_3) เมื่อพิจารณาในช่วงอุณหภูมิที่สูงขึ้นตั้งแต่ 700°C เป็นต้นจนถึง 900°C จะพบว่าปริมาณเฟสแปลกปลอมที่เกิดขึ้นจากเดิมที่เป็นสารประกอบโซเดียมคาร์บอเนต (Na_2CO_3) นั้นได้หายไปแต่กลับมีการก่อรูปเป็นเฟสแปลกปลอมขึ้นใหม่ที่ตำแหน่งช่วง 2θ ประมาณ 25 ถึง 34° ซึ่งมีค่าตรงกับแฟ้มข้อมูล JCPDS file no. 13-0331 ซึ่งเป็นฐานข้อมูลของสารประกอบโซเดียมไนโอเบียมออกไซด์ (Sodium niobium oxide; Na_3NbO_4)



รูปที่ 4.3 แสดงรูปแบบการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ของผงผลึกโพแทสเซียม-โซเดียมไนโอเบตในระบบ $K_{1-x}Na_{0.50}NbO_3$; x เท่ากับ 0.60

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

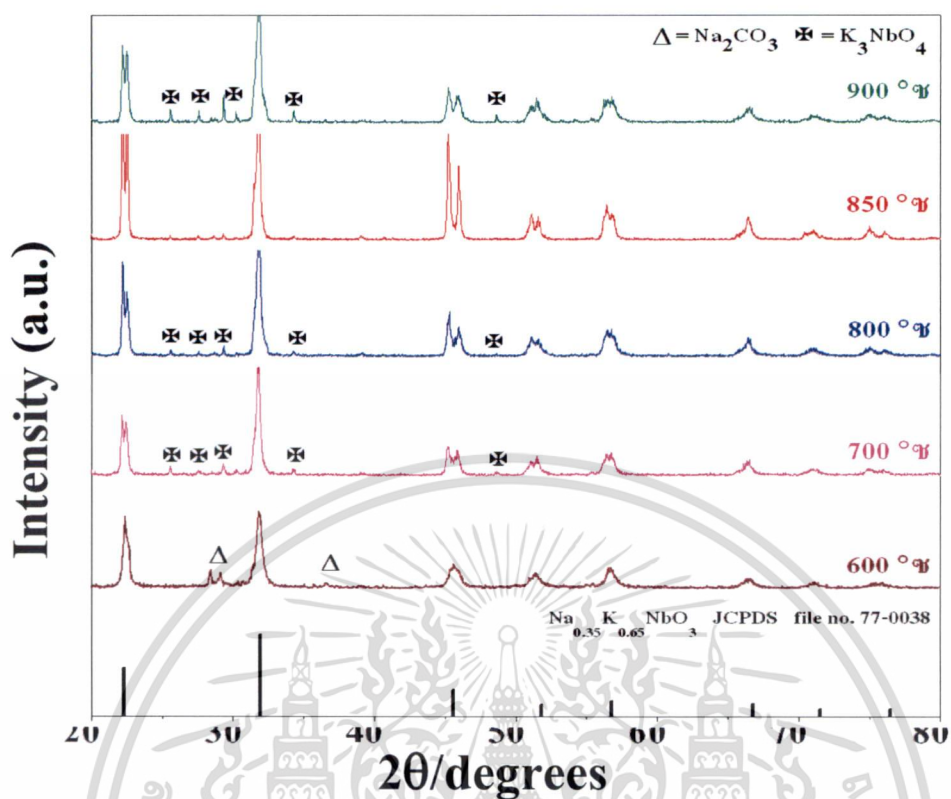
จากรูปที่ 4.3 เมื่อพิจารณาพบว่าการเพิ่มอุณหภูมิในการเผาแคลไซน์ของผงผลึกในระบบ $K_{1-x}Na_{0.50}NbO_3$; x เท่ากับ 0.60 นั้นมีผลต่อการเปลี่ยนแปลงของการเกิดเฟสบริสุทธิ์ของผงผลึกไม่มากนัก พิจารณาได้จากการเปรียบเทียบความเข้มพีกของเฟสสารเจือปน เมื่ออุณหภูมิแคลไซน์เพิ่มสูงขึ้นจะพบว่าความเข้มพีกของเฟสสารเจือปนนั้น ไม่ลดลงจากรูปแบบรังสีการเลี้ยวเบนของอุณหภูมิก่อนหน้านี้เลย แต่การเพิ่มอุณหภูมิในการเผาแคลไซน์ให้สูงขึ้นมีผลต่อการเปลี่ยนแปลงของเฟสเพอโรฟสไกต์ จะพบถึงการแยกของพีกหลักของเฟสเพอโรฟสไกต์บ้างเล็กน้อยเมื่ออุณหภูมิแคลไซน์มีค่าเพิ่มสูงขึ้น เช่นตำแหน่ง 2θ ประมาณ 31 ถึง 32 เป็นหนึ่งในพีกหลักของการเกิดเฟสเพอโรฟสไกต์จะพบว่าเมื่ออุณหภูมิในการเผาแคลไซน์สูงขึ้นก็เกิดการแยกพีกเพิ่มขึ้นด้วย



รูปที่ 4.4 แสดงรูปแบบการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ของผงผลึกโพแทสเซียมโซเดียมไนโอเบตในระบบ $K_{1-x}Na_{0.50}NbO_3$; x เท่ากับ 0.50

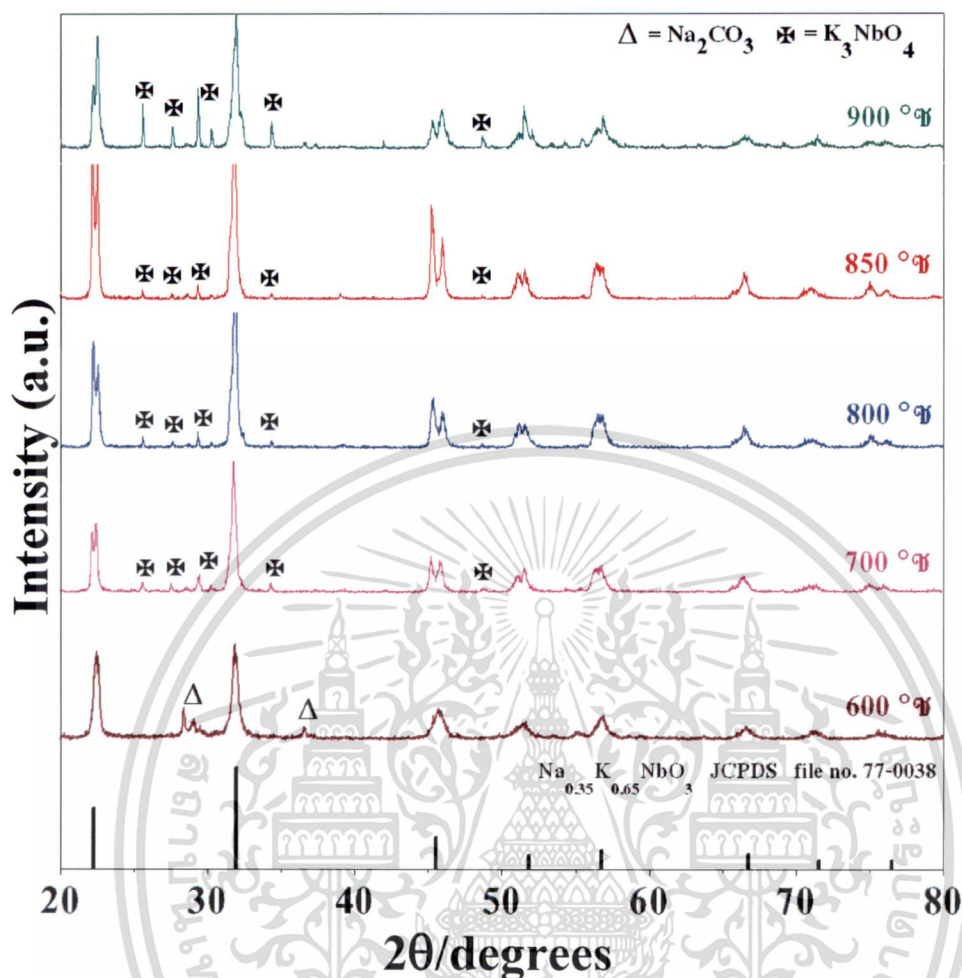
จากรูปที่ 4.4 จะพบลักษณะการเกิดทั้งของเฟสแปลกปลอมและการเกิดพิกหลัก เช่นเดียวกับรูป 4.3 แต่จะพบว่าผลของการเพิ่มอุณหภูมิมีผลต่อความเข้มพิกของเฟสแปลกปลอมได้อย่างชัดเจนเมื่อเปรียบเทียบรูปแบบการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ระหว่างอุณหภูมิที่ 700 กับ 800°ซ จะพบว่าปริมาณความเข้มของพิกของเฟสแปลกปลอมนั้นลดลงอย่างมาก แต่เมื่อพิจารณาไปที่ 800 850 และ 900°ซ จะพบว่าอุณหภูมิเริ่มมีผลต่อการลดลงของเฟสแปลกปลอมน้อยลงเนื่องจากปริมาณความเข้มของพิกของเฟสแปลกปลอมนั้นแทบจะไม่สังเกตเห็นการเปลี่ยนแปลงของพิกเลยแต่การเพิ่มอุณหภูมิการเผาแคลไซน์ยังคงมีผลต่อการเกิดการเปลี่ยนแปลงของเฟสเพรอฟสไกต์ซึ่งในแต่ละพิกหลักจะสามารถพบได้ถึง การเปลี่ยนแปลงการแยกของพิกความเข้มของพิกของเฟสเพรอฟสไกต์ที่เพิ่มสูงขึ้น แม้การเพิ่มอุณหภูมิในการเผาแคลไซน์จะมีผลต่อการเกิดและการเปลี่ยนแปลงเฟสของพิกหลักอย่างไรก็ตามในการสังเคราะห์ผลึกโพแทสเซียมโซเดียมไนโอเบตในระบบ $K_{1-x}Na_{0.50}NbO_3; x$ เท่ากับ 0.50 และ 0.60 นั้นยังไม่ใช่สัดส่วนที่เหมาะสมต่อการเกิดและทำให้ผลึกมีความบริสุทธิ์ได้ แม้จะมีการเพิ่มอุณหภูมิให้สูงขึ้นแล้วก็ตาม

จากรูปที่ 4.5 จะพบว่าแม้ว่าจะเป็นการเผาแคลไซน์ที่อุณหภูมิเพียง 600°ซ แต่เฟสแปลกปลอมที่เกิดขึ้นนั้นมีปริมาณความเข้มของพิกที่ค่อนข้างต่ำ อีกทั้งรูปแบบรังสีการเลี้ยวเบนที่พบมีลักษณะที่ค่อนข้างเรียบและที่อุณหภูมิสูงขึ้นไปถึงแม้ว่าเฟสแปลกปลอมที่เกิดขึ้นจะมีจำนวน พิกเท่ากับผลการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ของสารโพแทสเซียมโซเดียมไนโอเบตในระบบ $K_{1-x}Na_{0.50}NbO_3; x$ เท่ากับ 0.50 และ 0.60 แต่ปริมาณความเข้มของพิกที่เกิดขึ้นนั้น ถือได้ว่ามีความเข้มที่ลดลงกว่าสองระบบแรกมาก และที่น่าสนใจที่สุดของการสังเคราะห์ผลึกโพแทสเซียมโซเดียมไนโอเบตในระบบ $K_{1-x}Na_{0.50}NbO_3; x$ เท่ากับ 0.45 นั่นคือเมื่อเผาแคลไซน์ไปจนกระทั่งถึงอุณหภูมิ 850°ซ จะพบว่าเฟสของสิ่งเจือปนทั้งหมดที่เคยเกิดขึ้นได้หายไปแต่มีการเกิดของเฟสเพรอฟสไกต์ขึ้นอย่างสมบูรณ์ แต่เมื่อเพิ่มอุณหภูมิเผาแคลไซน์ให้สูงขึ้นกลับพบว่าพิกของเฟสแปลกปลอมเกิดขึ้นเช่นเดียวกับที่อุณหภูมิ 700 และ 800°ซ ดังที่กล่าวมาแล้วข้างต้นว่าผลึกที่สังเคราะห์ในระบบ $K_{1-x}Na_{0.50}NbO_3; x$ เท่ากับ 0.40 0.45 0.50 และ 0.60 มีความว่องไวต่อการเกิดปฏิกิริยาแม้ว่าจะเป็นการเปลี่ยนแปลงช่วงอุณหภูมิเป็นช่วงแคบ ๆ ก็ตาม



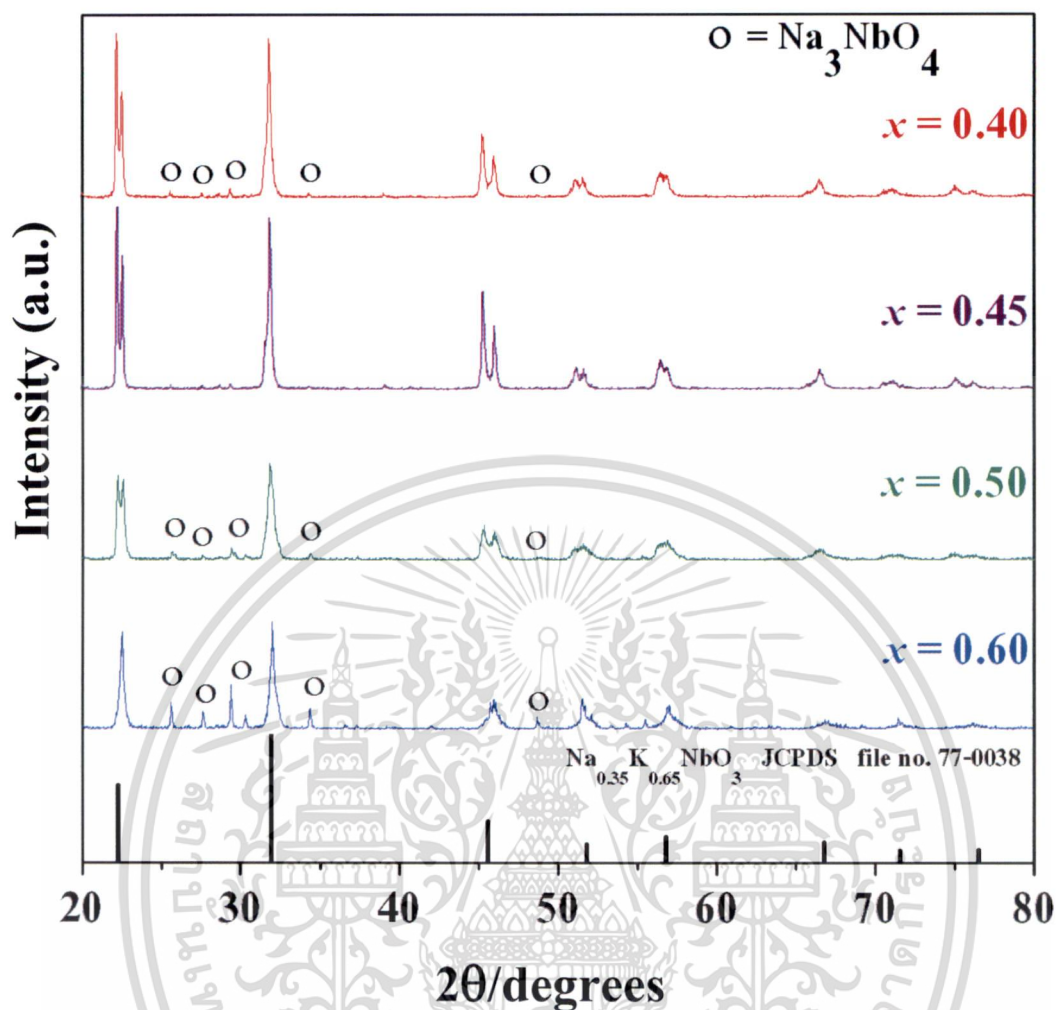
รูปที่ 4.5 แสดงรูปแบบการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ของผงผลึกโพแทสเซียมโซเดียมไนโอเบตในระบบ $K_{1-x}Na_{0.50}NbO_3$; x เท่ากับ 0.45

จากรูปที่ 4.6 ก็เช่นเดียวกันที่ความเข้มฟลักของเฟสเพอรอฟสไกต์เพิ่มขึ้นเมื่ออุณหภูมิการเผาแคลไซน์เพิ่มสูงขึ้นแต่ถึงอย่างไรก็ตามยังไม่พบว่าผงผลึกที่สังเคราะห์ในระบบ $K_{1-x}Na_{0.50}NbO_3$; x เท่ากับ 0.40 นี้จะทำให้เกิดผงผลึกที่มีเฟสบริสุทธิ์ได้



รูปที่ 4.6 แสดงรูปแบบการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ของผงผลึกโพแทสเซียมโซเดียมไนโอเบตในระบบ $K_{1-x}Na_xNbO_3$; x เท่ากับ 0.40

เมื่อพิจารณาถึงภาพรวมทั้งหมดแล้วจากการศึกษาในส่วนของการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์นั้นพบว่าอุณหภูมิและค่า x ที่ทำให้ผงผลึกเกิดเฟสขึ้นอย่างสมบูรณ์และมีความบริสุทธิ์มากที่สุดนั้นก็คือการสังเคราะห์ผงผลึกโพแทสเซียมโซเดียมไนโอเบตในระบบ $K_{1-x}Na_xNbO_3$; x เท่ากับ 0.45 ที่อุณหภูมิเผาแคลไซน์เท่ากับ 850°C และเพื่อให้พิจารณาได้ง่ายขึ้นจึงได้เลือกช่วงอุณหภูมิเดียวกันคือที่ 850°C ที่ค่า x ต่าง ๆ กัน ดังรูปที่ 4.7



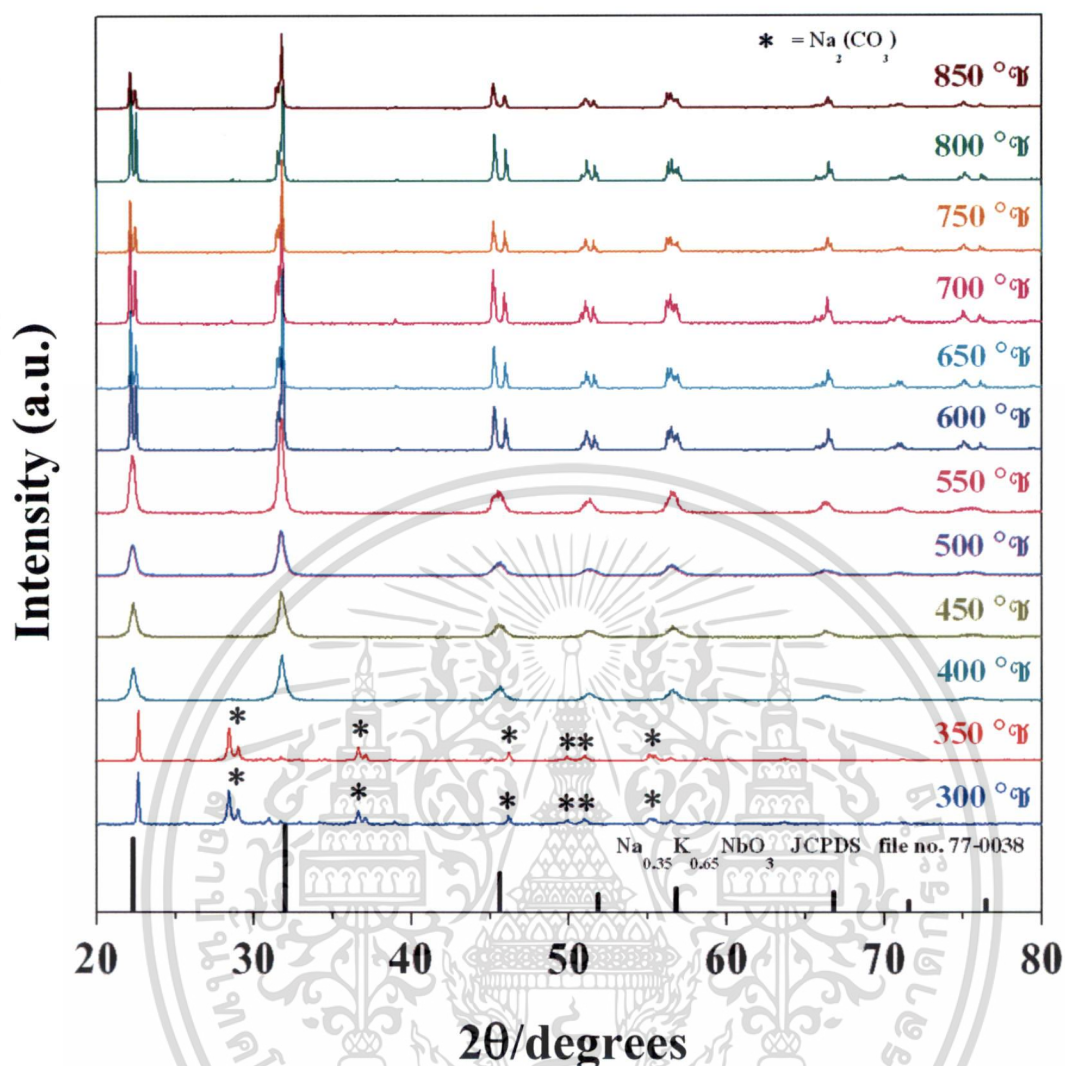
รูปที่ 4.7 แสดงรูปแบบการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ของผงผลึกโพแทสเซียมโซเดียมไนโอเบต ในระบบ $K_{1-x}Na_xNbO_3$; x เท่ากับ 0.40 0.45 0.50 และ 0.60 ที่อุณหภูมิแคลไซน์เท่ากับ 850°C

จากรูปที่ 4.7 จะเห็นได้อย่างชัดเจนว่ายิ่ง x มีค่าลดลงความเข้มพีกของเฟสแปรกลปอม ยิ่งต่ำลงแต่ความเข้มของพีกหลักยังมีความเข้มสูงขึ้นและเกิดขึ้นอย่างสมบูรณ์เมื่อ x มีค่าเท่ากับ 0.45 พีกของเฟสแปรกลปอมได้หายไป แต่เมื่อค่า x เพิ่มขึ้นก็จะมีพีกของเฟสแปรกลปอม เกิดขึ้นในลักษณะเดิมซึ่งอาจมีผลมาจากการสลายตัวและเกิดการไปก่อรูปกับสารตั้งต้นที่เหลือ หรือสารที่มีอยู่มากเกินพอนั่นเอง และเมื่อพิจารณาที่ ค่า x เท่ากับ 0.45 พบว่าพีกที่เกิดขึ้น บริเวณ 2θ ประมาณ 45 ถึง 50 จะพบลักษณะของพีกที่แยกออกมาเป็น 2 พีก ซึ่งนี่คือการที่ โครงสร้างของผงผลึกได้ก่อรูปเป็นโครงสร้างของออร์โธโรมบิก [7] นั่นเอง

4.3 ผลการตรวจสอบด้วยเทคนิคการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ (X-ray Diffraction; XRD) ของผงผลึกโพแทสเซียมโซเดียมไนโอเบตในระบบ $K_{1-x}Na_{0.5}NbO_3$; x เท่ากับ 0.45 โดยใช้สารประกอบประเภทออกซาลเตเป็นสารตั้งต้น

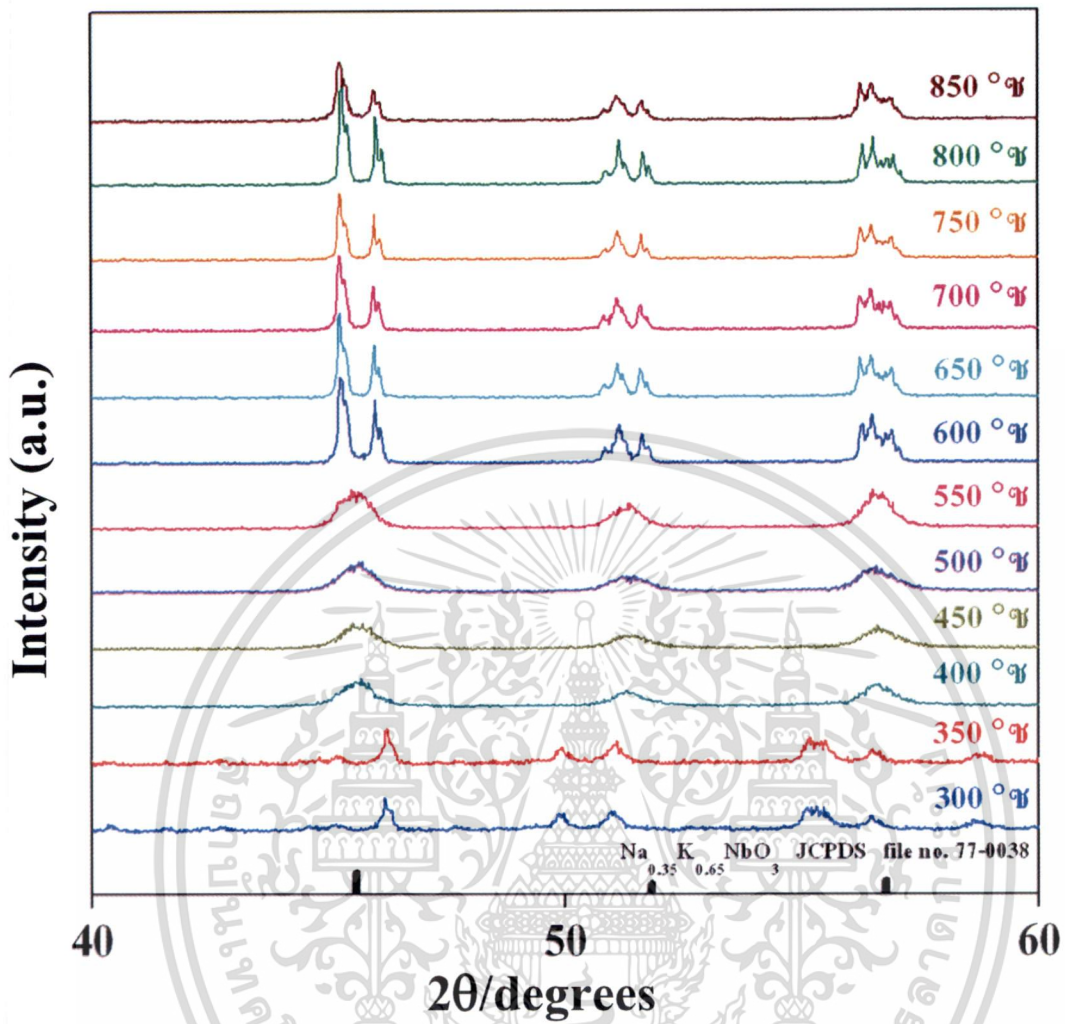
ในการสังเคราะห์ผงผลึกโพแทสเซียมไนโอเบตในระบบ $K_{1-x}Na_{0.5}NbO_3$; x เท่ากับ 0.45 นั้น เป็นการศึกษาเพื่อนำมาเปรียบเทียบข้อมูลในการเตรียมการสังเคราะห์ว่า หากทำการเปลี่ยนสารตั้งต้นในการสังเคราะห์แล้ว อุณหภูมิที่ใช้ในการเผาแคลไซน์จะลดลงจากการสังเคราะห์ผงผลึกแบบเดิมหรือไม่ ซึ่งจากการทดลองก่อนหน้าซึ่งใช้สารตั้งต้นในการสังเคราะห์เป็นสารประกอบประเภทคาร์บอเนตนั้นอุณหภูมิที่ใช้ในการแคลไซน์นั้นคือ 850°C และจากข้อมูลที่ศึกษามาพบว่าการเจือยรีสามารถลดอุณหภูมิการเกิดผงผลึกโพแทสเซียมโซเดียมไนโอเบตและช่วยให้อนุภาคของสารที่เกิดขึ้นมีขนาดเล็กลงได้ [16] ซึ่งยูเรียจะมีช่วงอุณหภูมิที่เริ่มทำให้เกิดการทำปฏิกิริยาอยู่ที่อุณหภูมิประมาณ 300°C ดังนั้นจึงเลือกช่วงอุณหภูมิที่ใช้ในการศึกษาอยู่ในช่วงระหว่าง $300-850^{\circ}\text{C}$ โดยรูปแบบการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ที่ได้แสดงดังรูปที่ 4.8

จากรูปที่ 4.8 พบว่าการเกิดผงผลึกโพแทสเซียมโซเดียมไนโอเบตในระบบ $K_{1-x}Na_{0.5}NbO_3$; x เท่ากับ 0.45 นั้นมีรูปแบบการขึ้นของพีคหลักตรงกับแฟ้มข้อมูล JCPDS file no. 77 - 0038 โดยมีค่า 2θ เท่ากับ 22.277 31.944 45.569 51.817 56.777 66.780 71.552 และ 76.456 ซึ่งค่าที่แสดงออกมานี้เป็นฐานข้อมูลของสารประกอบโพแทสเซียมโซเดียมไนโอเบตในระบบ $K_{0.65}Na_{0.35}NbO_3$ เมื่อทำการพิจารณาตามผลของรูปแบบการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ในแต่ละอุณหภูมิแล้วพบว่าที่อุณหภูมิ 300 และ 350°C พบพีคของเฟสแปลกปลอมอยู่ที่ช่วงตำแหน่ง 2θ ประมาณ 28 ถึง 37 และที่ 46 ถึง 60 ซึ่งพบว่าตำแหน่งพีคที่ขึ้นมีค่าตรงกับแฟ้มข้อมูล JCPDS file no. 86-0291 ซึ่งเป็นฐานข้อมูลของสารประกอบโซเดียมคาร์บอเนต (Na_2CO_3) และเมื่อที่อุณหภูมิสูงขึ้นไปเป็น 400°C จะพบว่านอกจากจะไม่มีเฟสของสารเจือปนแล้วยังเกิดเฟสเพอโรฟสไกต์ที่สมบูรณ์ที่อุณหภูมินี้ นั้นหมายความว่าสามารถสังเคราะห์ผงผลึกโพแทสเซียมโซเดียมไนโอเบตในระบบ $K_{1-x}Na_{0.5}NbO_3$; x เท่ากับ 0.45 ได้ตั้งแต่อุณหภูมิแคลไซน์ที่ 400°C เป็นต้นไป พิจารณาได้จากรูปแบบการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ที่อุณหภูมิตั้งแต่ 400°C จนกระทั่งถึง 850°C นอกจากจะไม่พบสิ่งเจือปนแล้ว เฟสเพอโรฟสไกต์ที่สมบูรณ์อยู่แล้วนั้น ยิ่งอุณหภูมิสูงขึ้นความเข้มของพีคที่สูงขึ้นและมีการแยกของพีคที่ชัดเจนมากขึ้นอีกด้วย โดยเฉพาะที่ตำแหน่งที่ 2θ ประมาณ 40 ถึง 60 ลักษณะของพีคจะแตกออกและมีปริมาณความเข้มเพิ่มขึ้นดังแสดงในรูปที่ 4.9



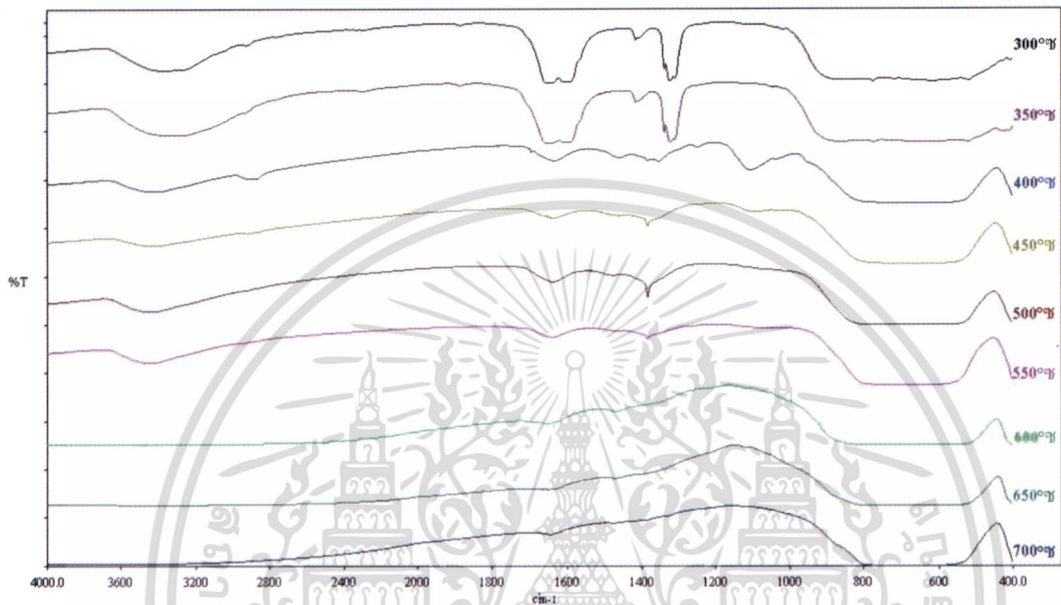
รูปที่ 4.8 แสดงการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ของผงผลึกโพแทสเซียมโซเดียมไนโอเบต ในระบบ $K_{1-x}Na_xNbO_3$; x เท่ากับ 0.45 โดยใช้สารประกอบประเภทออกซาลेट เป็นสารตั้งต้น

จากรูปที่ 4.9 แสดงให้เห็นว่าพีคที่ตำแหน่ง 2θ อยู่ในช่วง 40 ถึง 45 พบว่าเมื่ออุณหภูมิสูงขึ้นพีคจะค่อยๆแยกออกที่บริเวณยอด แสดงว่าผงผลึกได้เปลี่ยนไปอยู่ในเฟสเพอโรฟสไกต์แล้ว แต่ที่ตำแหน่งเดียวกันที่อุณหภูมิต่ำพีคจะมีลักษณะเป็นพีคที่กว้างจึงคาดว่าผงผลึกที่สังเคราะห์ให้ได้จะมีอนุภาคขนาดเล็กจนถึงระดับนาโนเมตร



รูปที่ 4.9 แสดงการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ในตำแหน่ง 2θ เท่ากับ 40 ถึง 60 ของผลึกโพแทสเซียม โซเดียมไนโอเบตในระบบ $K_{1-x}Na_xNbO_3$; x เท่ากับ 0.45 โดยใช้สารประกอบประเภทออกซาลเตต

4.4 การวิเคราะห์หาชนิดและปริมาณของสารด้วยเทคนิคฟูเรียร์ทรานสฟอร์มอินฟราเรดสเปกโทรสโกปี (FTIR) ของผงผลึกโพแทสเซียมโซเดียมไนโอเบตในระบบ $K_{1-x}Na_{0.5}NbO_3$; x เท่ากับ 0.45 โดยใช้สารประกอบประเภทออกซาเลตเป็นสารตั้งต้น



รูปที่ 4.10 แสดงกราฟ FTIR ของผงผลึกโพแทสเซียมโซเดียมไนโอเบตในระบบ $K_{1-x}Na_{0.5}NbO_3$; x เท่ากับ 0.45 ที่อุณหภูมิในการเผาแคลไซน์ต่างๆ

จากรูป 4.10 จะพบพีกที่ $1800-1500\text{ cm}^{-1}$ ที่อุณหภูมิ 300 และ 350°C เมื่ออุณหภูมิสูงขึ้นเป็น 400°C พบว่าพีกดังกล่าวมีขนาดเล็กลง ซึ่งจากการตรวจสอบพบว่าการดูดกลืนแสงของสารในช่วงรังสีอินฟราเรดประมาณ $1800-1500\text{ cm}^{-1}$ เป็นช่วงการดูดกลืนรังสีสารที่มีลักษณะเป็นพันธะคู่ซึ่งจากสารตั้งต้นนั้นเป็นสารประเภทออกซาเลต จึงคาดว่าพันธะคู่ที่เกิดขึ้นในช่วงอุณหภูมิ $300-350^{\circ}\text{C}$ นั้นเป็นพันธะคู่ของ $\text{C}=\text{O}$ ซึ่งเป็นโครงสร้างที่อยู่ในสารตั้งต้นที่ยังไม่เกิดการเปลี่ยนแปลงปฏิกิริยากลายเป็นผงผลึก KNN แต่เมื่ออุณหภูมิสูงขึ้นเป็น 400°C พีกนี้ที่เริ่มหายไปอย่างเห็นได้ชัดซึ่งลักษณะของพีกที่เกิดขึ้นนั้นมีความสอดคล้องกันกับผลของเทคนิคการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ (XRD) ซึ่งพบว่าที่อุณหภูมิ 400°C สามารถเกิดผงผลึก KNN ที่มีความบริสุทธิ์ได้ เช่นเดียวกับที่พีกช่วง $1,800-1,500\text{ cm}^{-1}$ ของการวิเคราะห์ด้วยเทคนิค FTIR ที่หายไป แต่เมื่อพิจารณาที่กราฟในช่วงอุณหภูมิ 300 350 400 450 500 และ 550°C จะพบพีกการดูดกลืนแสงของสารในช่วงรังสีอินฟราเรดที่ $4000-3200\text{ cm}^{-1}$ เมื่อเปรียบเทียบกับผลการวิเคราะห์ที่มาจากเทคนิคการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ (XRD) นั้นจะพบว่าพีกที่ได้นั้นไม่พบพีก

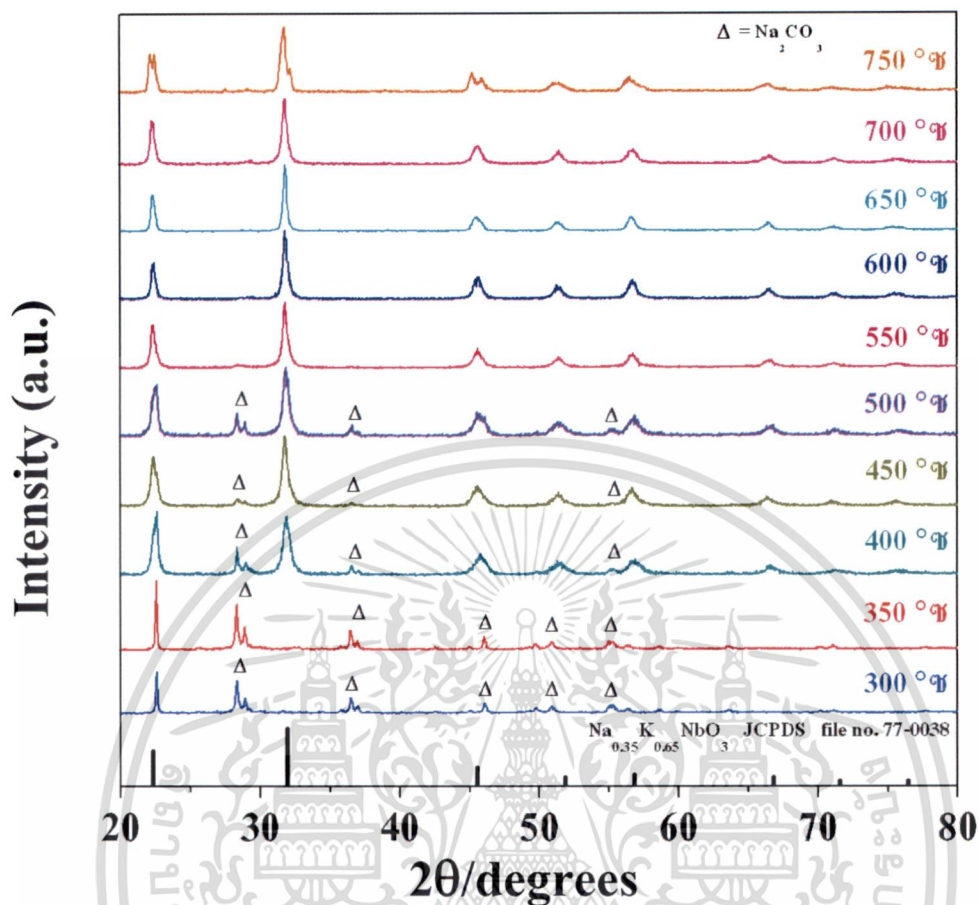
เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

ของสิ่งแปลกปลอมอีกเลยตั้งแต่อุณหภูมิ 400°C ขึ้นไปแต่พีคที่พบช่วง 4000-3200 cm^{-1} ของการวิเคราะห์ด้วยเทคนิค FTIR นั้นเมื่อมาตรวจสอบช่วงการดูดกลืนของรังสีอินฟราเรดนั้นพบว่าตรงกับช่วงของสารที่มาจากพันธะ O-H ซึ่งคาดว่ามาจากน้ำที่อยู่ในโครงสร้างของสารตั้งต้น ซึ่งจะพบว่าพีคดังกล่าวจะหายไปตั้งแต่ที่อุณหภูมิ 600°C เป็นต้นไป แต่ที่เทคนิค XRD ไม่พบพีคของสารแปลกปลอมนั้นเนื่องจากเป็นข้อจำกัดทางเทคนิคเนื่องจากน้ำไม่ใช่โครงสร้างผลึก เมื่อทำการตรวจวิเคราะห์จึงไม่สามารถตรวจพบพีคของน้ำที่มีอยู่ในองค์ประกอบของสารตั้งต้น ดังนั้นผลการวิเคราะห์ด้วยเทคนิค FTIR แสดงให้เห็นว่าสามารถสังเคราะห์ผงผลึกให้มีความบริสุทธิ์ได้ตั้งแต่ที่อุณหภูมิ 400°C และน้ำที่อยู่ในโครงสร้างนั้นจะหายไปจากโครงสร้างที่อุณหภูมิ 600°C ขึ้นไป

4.5 ผลการตรวจสอบด้วยเทคนิคการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ (X-ray Diffraction;

XRD) ของผงผลึกโพแทสเซียมไนโอเบตในระบบ $\text{K}_{1-x}\text{Na}_x\text{NbO}_3$; x เท่ากับ 0.45 โดยใช้สารประกอบประเภทออกซาลเตเป็นสารตั้งต้นและมีการเติมยูเรียเป็นสารช่วยในการเผาไหม้

ผงผลึกที่เตรียมขึ้นมาโดยใช้สารประกอบประเภทออกซาลเตเป็นสารตั้งต้นนั้นจะต้องเลือกช่วงของอุณหภูมิที่ใช้ในการเผาแคลไซน์ที่อุณหภูมิไม่สูงมากเนื่องจากโพแทสเซียมไนโอเบต (KNbO_3) ภายในระบบ $\text{K}_{1-x}\text{Na}_x\text{NbO}_3$; x เท่ากับ 0.45 มีจุดหลอมเหลวต่ำและสามารถเกิดการสลายตัวกลายเป็นโพแทสเซียมไดออกไซด์ (Potassiumdioxide; K_2O) ได้ จึงมีการเติมยูเรียลงไปเพื่อเป็นสารเติมแต่งที่ช่วยในการเผา โดยยูเรียจะช่วยให้ผงผลึกที่ได้มีลักษณะเป็นผงละเอียดและมีขนาดเล็ก [16] ช่วงอุณหภูมิที่เลือกคือ 300°C ซึ่งเป็นอุณหภูมิที่ยูเรียเริ่มเกิดปฏิกิริยาจนถึง 750°C โดยรูปแบบการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ที่ได้แสดงดังรูปที่ 4.11



รูปที่ 4.11 แสดงการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ของผลึกโพแทสเซียมโซเดียมไนโอเบตในระบบ $K_{1-x}Na_xNbO_3$; x เท่ากับ 0.45 โดยใช้สารประกอบประเภทออกซาลเตตเป็นสารตั้งต้น และการเติมยูเรียเป็นสารช่วยในการเผาไหม้

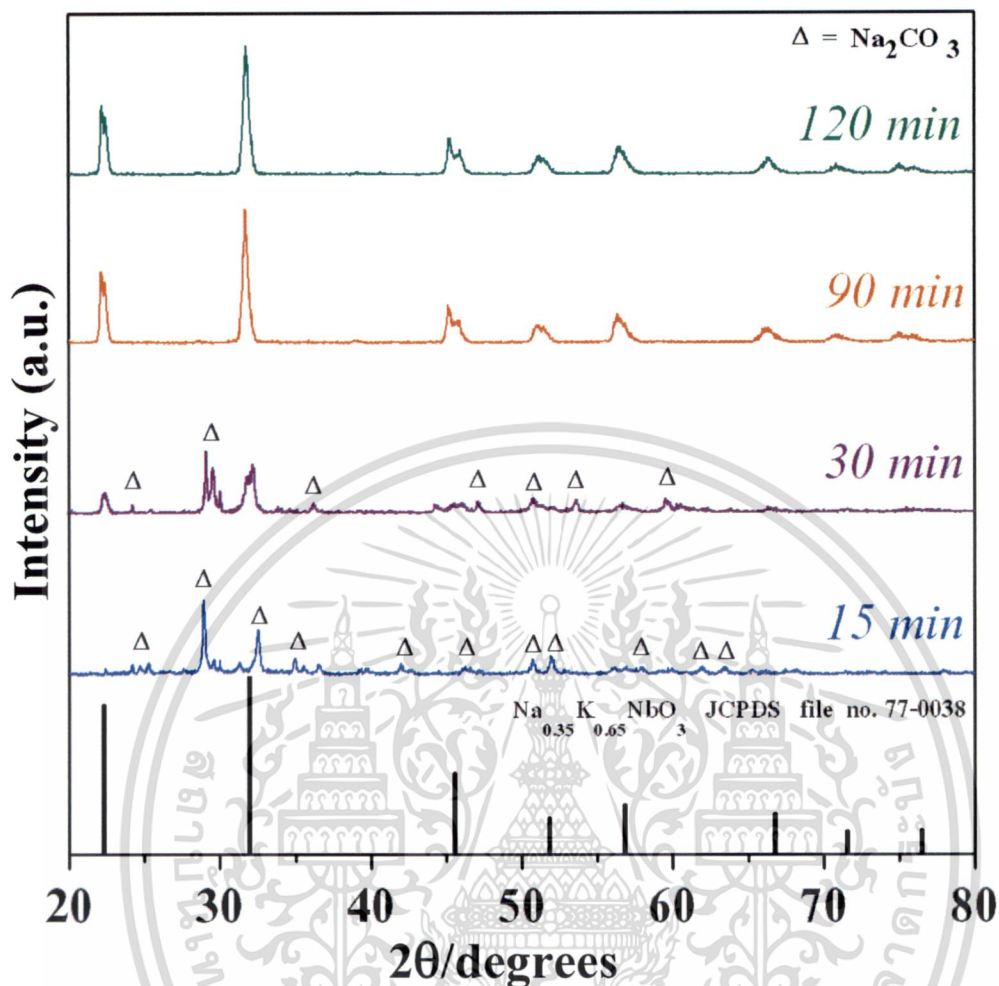
การเกิดฟิสิกส์หลักของผลึกโพแทสเซียมโซเดียมไนโอเบตในระบบ $K_{1-x}Na_xNbO_3$; x เท่ากับ 0.45 รูปแบบการขึ้นของฟิสิกส์หลักตรงกับเพิ่มข้อมูล JCPDS file no. 77-0038 โดยมีค่า 2θ เท่ากับ 22.277 31.944 45.569 51.817 56.777 66.780 71.552 และ 76.456 ซึ่งค่าที่แสดงออกมานี้เป็นฐานข้อมูลของสารประกอบโพแทสเซียมโซเดียมไนโอเบตในระบบ $K_{0.65}Na_{0.35}NbO_3$ จากรูปแสดงให้เห็นว่าที่อุณหภูมิ 300 และ 350 °C ยังมีฟิสิกส์หลักเกิดขึ้นไม่ครบในทุกตำแหน่งและยังมีฟิสิกส์ของเฟสแปลกปลอมปรากฏขึ้นมาในหลายตำแหน่งซึ่งมีค่าตรงกับเพิ่มข้อมูล JCPDS file no. 86-0291 ซึ่งเป็นฐานข้อมูลของสารประกอบโซเดียมคาร์บอเนต (Na_2CO_3) โดยฟิสิกส์ที่เกิดขึ้นมาจะมีปริมาณความเข้มของฟิสิกส์ที่เกิดที่อุณหภูมิ 300 °C จะมีปริมาณความเข้มของฟิสิกส์แปลกปลอมสูงกว่าที่อุณหภูมิ 350 °C จากนั้นเมื่ออุณหภูมิเพิ่มสูงขึ้นพบว่าฟิสิกส์แปลกปลอมจะมีปริมาณลดลง ในขณะที่เดียวกันที่ตำแหน่งของฟิสิกส์หลักก็มีปริมาณความเข้มของ

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

พิกเพิ่มขึ้น จากนั้นเมื่ออุณหภูมิเพิ่มขึ้นเป็น 550°C พิกที่เกิดขึ้นจะเกิดเฉพาะที่ตำแหน่งเดียวกับ พิกหลักเท่านั้น โดยลักษณะของพิกที่ปรากฏขึ้นจะยังไม่แหลมมากแสดงว่าผลึกที่สังเคราะห์ ได้มีความเป็นผลึกที่ไม่สูงแต่ที่อุณหภูมิ 550°C นี้แสดงให้เห็นว่าผลึกที่สังเคราะห์ได้มีความ บริสุทธิ์ เนื่องจากไม่มีพิกของสิ่งแปลกปลอมเกิดขึ้น นอกจากนั้นที่ตำแหน่ง 2θ ในช่วงตั้งแต่ 40 ถึง 60 พบว่าพิกหลักที่เกิดขึ้นในช่วงนี้จะมีปริมาณความเข้มเพิ่มสูงขึ้นและที่บริเวณยอดพิก เกิดการแตกออกเมื่ออุณหภูมิที่ใช้ในการแคลไซน์เพิ่มสูงขึ้นแสดงให้เห็นว่าที่อุณหภูมิ 300 และ 350°C พบว่าพิกที่เกิดขึ้นไม่ตรงกับตำแหน่งของพิกหลักเนื่องจากที่อุณหภูมิทั้งสอง เป็นพิก ของสิ่งแปลกปลอมที่ยังไม่เกิดการเปลี่ยนแปลงเฟสแต่ตั้งแต่อุณหภูมิตั้งแต่ 400°C ได้มีพิก เกิดขึ้นที่ตำแหน่งของพิกหลักเมื่ออุณหภูมิในการแคลไซน์เพิ่มสูงขึ้นพบว่าพิกจะมีปริมาณ ความเข้มเพิ่มสูงขึ้นในขณะเดียวกันบริเวณยอดของพิกจะเริ่มออกแสดงให้เห็นว่าผลึกของผลึกมีการก่อรูปไปเป็น โครงสร้างออร์โธโรมบิก

4.6 ผลการตรวจสอบด้วยเทคนิคการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ (X-ray Diffraction; XRD) ของผลึกโพแทสเซียมโซเดียมไนโอเบตในระบบ $\text{K}_{1-x}\text{Na}_x\text{NbO}_3$; x เท่ากับ 0.45 โดยใช้สารประกอบประเภทออกซาลเตเป็นสารตั้งต้นและมีการ เติมยูเรียลงไปเป็นสารเติมแต่งและใช้เวลาในการเผาแตกต่างกัน

จากหัวข้อที่ 4.3 ซึ่งเป็นการศึกษาอุณหภูมิที่ใช้ในการเผาแคลไซน์ผลึกในระบบ $\text{K}_{1-x}\text{Na}_x\text{NbO}_3$; x เท่ากับ 0.45 ซึ่งสังเคราะห์มาจากสารตั้งต้นประเภทออกซาลเต และมีการ เติมยูเรียลงไปเพื่อเป็นสารเติมแต่งที่ช่วยในการเผาไหม้ พบว่าผลึกจะแสดงรูปแบบการ เลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ที่บริสุทธิ์ที่อุณหภูมิ 550°C โดยสภาวะที่ใช้ในการเผาคืออัตราการเพิ่ม ของอุณหภูมิคือ 20°C ต่อนาที และเผาที่อุณหภูมิแคลไซน์นาน 4 ชั่วโมง การศึกษาในหัวข้อ นี้คือศึกษาเวลาที่ผลึกเริ่มมีการเปลี่ยนแปลงเฟสและเวลาที่ผลึกไม่มีสิ่งเจือปนปรากฏอยู่ จึงได้มีการทดลองโดยการเปลี่ยนแปลงเวลาที่ใช้ในการเผาสาร โดยเผาสารที่อุณหภูมิ 550°C เผาแห้งเป็นเวลา 15 30 90 และ 120 นาที อุณหภูมิที่ใช้ในการเผาคืออุณหภูมิค่าที่สุดที่ผลึกไม่มี เฟสของสิ่งเจือปนอยู่



รูปที่ 4.12 แสดงรูปแบบการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ของผงผลึกโพแทสเซียมโซเดียมไนโอเบตในระบบ $\text{K}_{1-x}\text{Na}_x\text{NbO}_3$; x เท่ากับ 0.45 โดยใช้สารประกอบประเภทออกซาลเตเป็นสารตั้งต้น โดยใช้เวลาในการเผาไม่เท่ากัน

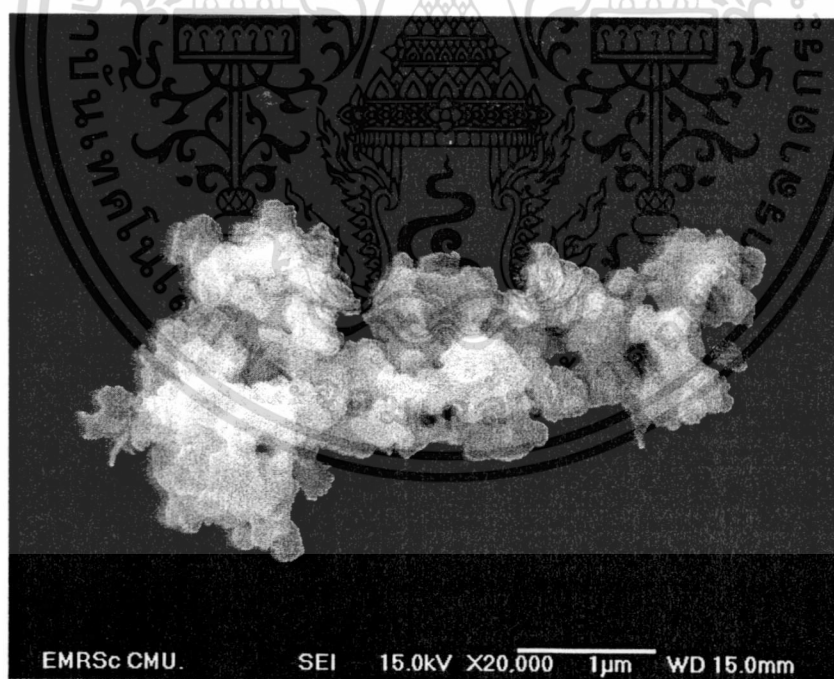
จากรูปที่ 4.12 แสดงรูปแบบการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ของผงผลึกโพแทสเซียมโซเดียมไนโอเบตในระบบ $\text{K}_{1-x}\text{Na}_x\text{NbO}_3$; x เท่ากับ 0.45 ที่ผ่านการแคลไซน์ที่อุณหภูมิ 550°C โดยใช้เวลาในการแคลไซน์ไม่เท่ากัน จากรูปจะเห็นว่าที่เวลาการเผา 15 และ 30 นาทีพบว่าที่เวลาทั้งสองค่าพบว่ามีพีคของสิ่งแปลกปลอมเกิดขึ้น และเมื่อนำพีคของสิ่งแปลกปลอมไปเทียบกับฐานข้อมูลพบว่าตรงกับข้อมูลของโซเดียมคาร์บอเนต (Na_2CO_3) ในแฟ้มข้อมูล JCPDS file no.86-0287 และ JCPDS file no. 86-0288 ซึ่งเป็นข้อมูลของโซเดียมคาร์บอเนตทั้งสองแฟ้มข้อมูล โดยโซเดียมคาร์บอเนตที่เกิดขึ้นคาดว่าจะเกิดมาจากการสลายตัวของสารตั้งต้นที่ใช้ในการสังเคราะห์คือโซเดียมออกซาลเต (Sodium oxalate; $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$) ซึ่งโซเดียมออกซาลเต ($\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$) จะมีอุณหภูมิหลอมเหลวต่ำ ผงผลึกที่ใช้เวลาในการเผาน้อย

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้คัดลอกเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

คือผงผลึกที่ใช้เวลาในการเผา 15 และ 30 นาที จะมีปริมาณความเข้มของฟลักแปลกปลอมในปริมาณสูงและฟลักหลักยังเกิดขึ้นไม่ครบในทุกตำแหน่งโดยปริมาณความเข้มของฟลักแปลกปลอมของผงผลึกที่ใช้เวลาในการเผา 15 นาที จะมีความเข้มสูงกว่าผงผลึกที่ใช้เวลาในการเผา 30 นาที และจากนั้นเพิ่มเวลาในการเผาเป็น 90 นาที พบว่ามีฟลักหลักเกิดขึ้นเพียงอย่างเดียวโดยไม่มีฟลักของสิ่งเจือปน

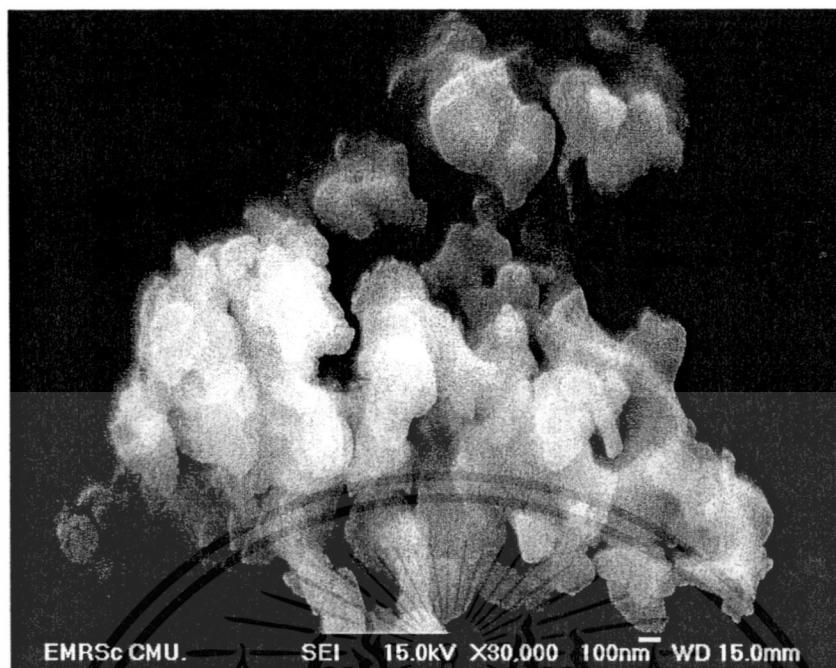
4.7 ผลการตรวจสอบสัณฐานวิทยาของผงผลึกในระบบโพแทสเซียมโซเดียมไนโอเบต (Potassium Sodium Niobate; KNN)

หลังจากทำการเผาแคลไซน์ตามเงื่อนไขที่เหมาะสมสำหรับเกิดเฟสบริสุทธิ์ของผงผลึกโพแทสเซียมโซเดียมไนโอเบตในระบบ $K_{0.55}Na_{0.50}NbO_3$ ที่สังเคราะห์มาจากสารประกอบที่มีสารตั้งต้นเป็นสารประกอบออกไซด์ โดยมีการศึกษาทั้งในกรณีที่เจือสารยูเรียและที่ไม่ได้เจือสารยูเรียในการสังเคราะห์ จากนั้นนำผงดังกล่าวมาทำการตรวจสอบลักษณะโครงสร้างจุลภาคโดยใช้กล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด (Scanning Electron Microscope; SEM) พบว่าผลการตรวจสอบที่ได้จะมีลักษณะดังรูป

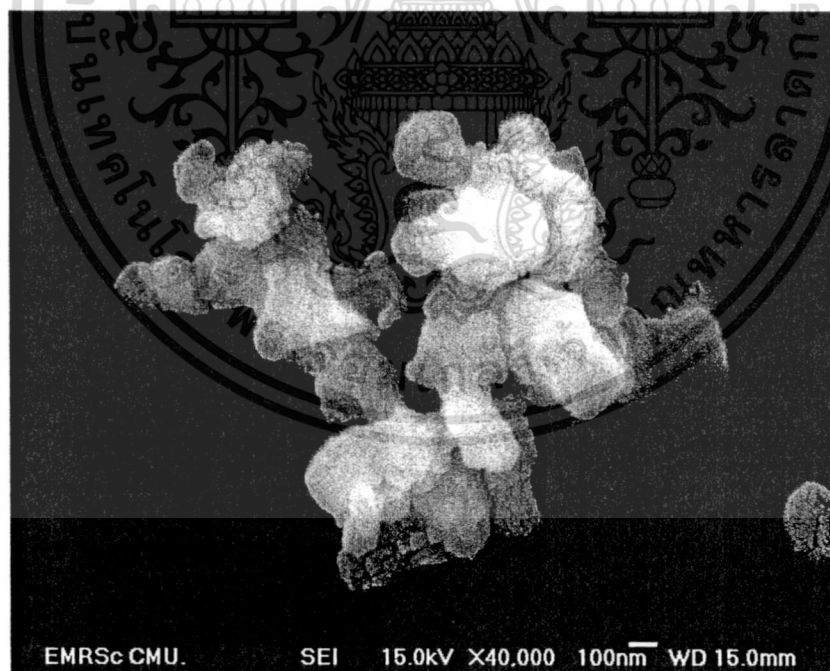


รูปที่ 4.13 แสดงรูปถ่ายของผงผลึกโพแทสเซียมโซเดียมไนโอเบตในระบบ $K_{0.55}Na_{0.50}NbO_3$ ที่กำลังขยาย 20,000

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

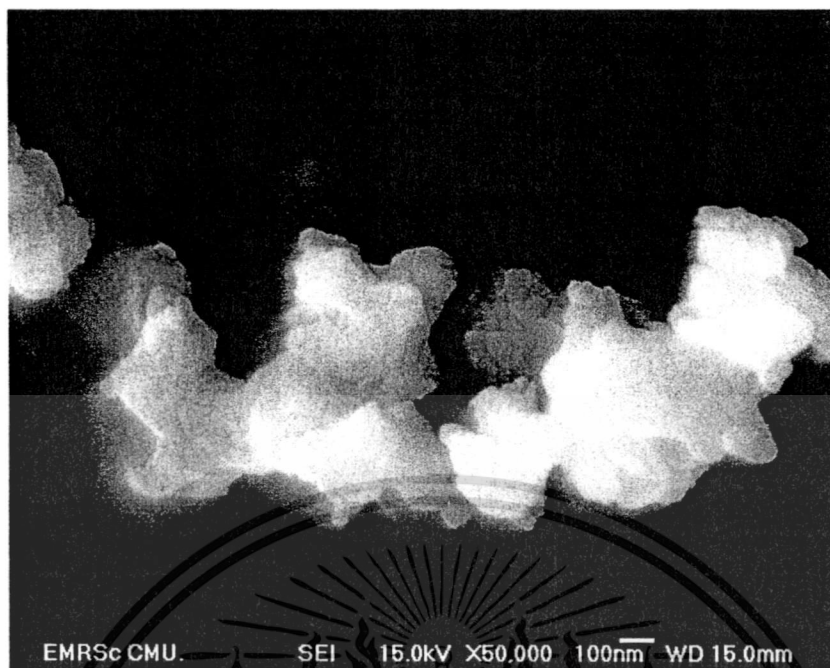


รูปที่ 4.14 แสดงรูปถ่ายของผลึกโพแทสเซียมโซเดียมไนโอเบตใน
ระบบ $K_{0.55}Na_{0.50}NbO_3$ ที่กำลังขยาย 30,000x



รูปที่ 4.15 แสดงรูปถ่ายของผลึกโพแทสเซียมโซเดียมไนโอเบตใน
ระบบ $K_{0.55}Na_{0.50}NbO_3$ ที่กำลังขยาย 40,000x

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

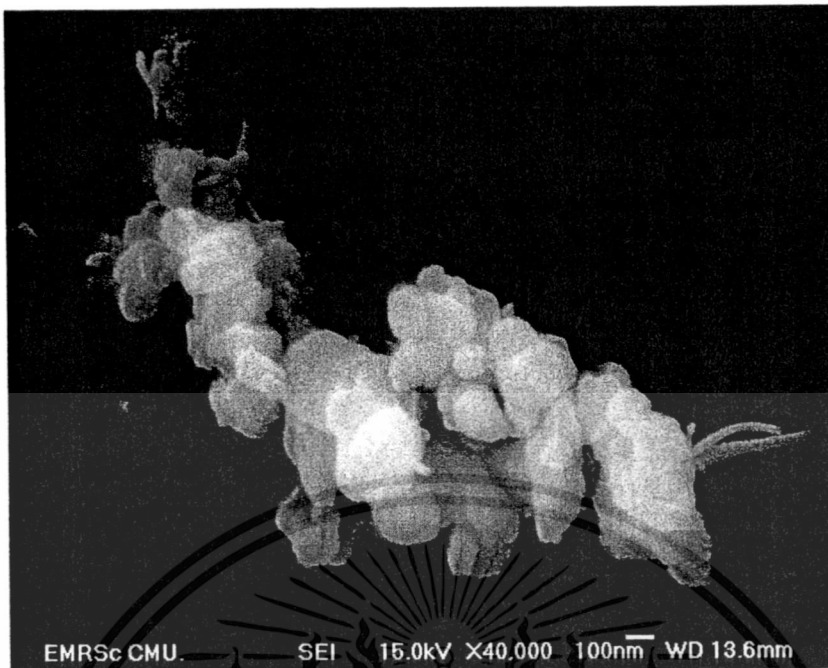


รูปที่ 4.16 แสดงรูปถ่ายของผงผลึกโพแทสเซียมโซเดียมไนโอเบต
ในระบบ $K_{0.55}Na_{0.50}NbO_3$ ที่กำลังขยาย 50,000



รูปที่ 4.17 แสดงรูปถ่ายของผงผลึกโพแทสเซียมโซเดียมไนโอเบต
ในระบบ $K_{0.55}Na_{0.50}NbO_3$ ที่กำลังขยาย 60,000

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้



รูปที่ 4.18 แสดงรูปถ่ายของผลึกโพแทสเซียมโซเดียมไนโอเบตที่เจือสารยูเรียม
ในระบบ $K_{0.55}Na_{0.50}NbO_3$ ที่กำลังขยาย 40,000

เมื่อพิจารณารูปถ่ายจากกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด (Scanning Electron Microscope; SEM) ของผลึกโพแทสเซียมโซเดียมไนโอเบตในระบบ $K_{0.55}Na_{0.50}NbO_3$ พบว่าลักษณะรูปร่างของอนุภาคโดยส่วนใหญ่มีลักษณะค่อนข้างกลม อีกทั้งยังไม่มีส่วนที่มีลักษณะเป็นสี่เหลี่ยมคือส่วนที่เป็นเฟสไพโรคลอร์ (Pyrochlore) เจือปน และจากรูปที่ 4.13 ถึงรูปที่ 4.18 ทั้งระบบที่มีการเจือสารยูเรียมและไม่เจือสารยูเรียมในการสังเคราะห์ จะพบลักษณะที่คล้ายคลึงกันคืออนุภาคนั้นมีการเกาะกลุ่มรวมกันอยู่อย่างหนาแน่นมีการกระจายตัวต่ำ อีกทั้งขนาดอนุภาคผลึกโพแทสเซียมโซเดียมไนโอเบตที่มีเฟสบริสุทธิ์ในระบบ $K_{0.55}Na_{0.5}NbO_3$ ของทั้งสองกรณีนั้นยังมีขนาดของอนุภาคอยู่ในระดับนาโนเมตรอีกด้วย ซึ่งขนาดของผลึกโพแทสเซียมโซเดียมไนโอเบตที่มีเฟสบริสุทธิ์ ในระบบ $K_{0.55}Na_{0.5}NbO_3$ กรณีที่ไม่เจือสารยูเรียมนั้นมีขนาดเกรนของอนุภาคอยู่ในช่วงประมาณ 80 ถึง 180 นาโนเมตร และมีขนาดเกรนของอนุภาคเฉลี่ยเท่ากับ 147.7 ± 54.8 นาโนเมตร ส่วนขนาดเกรนอนุภาคของผลึกโพแทสเซียมโซเดียมไนโอเบตที่เฟสบริสุทธิ์ในระบบ $K_{0.55}Na_{0.5}NbO_3$ กรณีที่เจือสารยูเรียมนั้นมีขนาดเกรนของอนุภาคอยู่ในช่วงประมาณ 80 ถึง 220 นาโนเมตรและมีเกรนอนุภาคเฉลี่ยเท่ากับ 143.0 ± 33.7 นาโนเมตร

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

บทที่ 5

สรุปผลการทดลองและข้อเสนอแนะ

5.1 สรุปผลการทดลอง

5.1.1 สามารถเตรียมผงผลึกโพแทสเซียมโซเดียมไนโอเบตในระบบ $K_{1-x}Na_{0.5}NbO_3$; x เท่ากับ 0.40 0.45 0.50 และ 0.60 ได้ด้วยวิธีปฏิกิริยาสถานะของแข็ง (Solid state reaction) ที่อุณหภูมิที่ใช้ในการแคลไซน์ 600 700 800 850 และ 900°C เมื่อนำมาตรวจสอบการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ พบว่าผงผลึก KNN จะมีความบริสุทธิ์ของเฟสเพอรอฟสไกต์ที่สัดส่วน $x = 0.45$ และที่อุณหภูมิที่ใช้ในการแคลไซน์ 850°C

5.1.2 สามารถเตรียมผงผลึกโพแทสเซียมโซเดียมไนโอเบตในระบบ $K_{1-x}Na_{0.5}NbO_3$; x เท่ากับ 0.45 โดยใช้สารประกอบประเภทออกซาลเตเป็นสารตั้งต้น ได้ผงผลึก KNN ที่มีความบริสุทธิ์ของเฟสเพอรอฟสไกต์เมื่อใช้อุณหภูมิในการเผาแคลไซน์ 400°C

5.1.3 สามารถเตรียมผงผลึกที่สังเคราะห์โดยใช้สารประกอบประเภทออกซาลเตเป็นสารตั้งต้นและมีการเติมยูเรียลงไปเป็นสารเติมแต่งนั้นสามารถสังเคราะห์ให้ได้ผงผลึกบริสุทธิ์ได้โดยใช้อุณหภูมิในการแคลไซน์เท่ากับ 550°C และใช้เวลาในการเผาที่อุณหภูมิแคลไซน์เป็นเวลา 90 นาที ผงผลึกที่ได้ก็มีความบริสุทธิ์

5.1.4 จากการตรวจสอบสัณฐานวิทยาพบว่าอนุภาคผง $K_{1-x}Na_{0.5}NbO_3$; x เท่ากับ 0.45 ที่สังเคราะห์มาจกสารประกอบที่มีสารตั้งต้นเป็นสารประกอบออกซาลเตกรณีที่ไม่เจือสารยูเรียนั้นมีขนาดเกรนของอนุภาคอยู่ในช่วงประมาณ 80 ถึง 220 นาโนเมตร และมีเกรนอนุภาคเฉลี่ยเท่ากับ 143.0 ± 33.7 นาโนเมตร และอนุภาคผง $K_{1-x}Na_{0.5}NbO_3$; x เท่ากับ 0.45 ที่สังเคราะห์มาจกสารประกอบที่มีสารตั้งต้นเป็นสารประกอบออกซาลเตกรณีที่ไม่เจือสารยูเรียนั้นมีขนาดเกรนของอนุภาคอยู่ในช่วงประมาณ 80 ถึง 180 นาโนเมตร และมีขนาดเกรนของอนุภาคเฉลี่ยเท่ากับ 147.7 ± 54.8 นาโนเมตร

5.2 ข้อเสนอแนะ

5.2.1 ควรมีการศึกษาหาสัดส่วนที่เหมาะสมของโซเดียมในการสังเคราะห์ผงผลึก KNN ให้มีความบริสุทธิ์

5.2.2 ควรมีการศึกษาหาปริมาณสัดส่วนของยูเรียต่อผงผลึก เพื่อให้การสังเคราะห์ผงผลึกมีประสิทธิภาพมากขึ้น

5.2.3 ควรรนำผง $K_{1-x}Na_{0.5}NbO_3$; x เท่ากับ 0.45 ที่ได้มาผ่านกระบวนการทำให้เป็นเซรามิกเพื่อที่จะนำไปตรวจวิเคราะห์สมบัติต่าง ๆ เพื่อให้ทราบสมบัติของเซรามิกที่สังเคราะห์ได้

5.2.4 ศึกษาการเตรียมผงผลึกโพแทสเซียมโซเดียมไนโอเบตในระบบ $K_{1-x}Na_{0.5}NbO_3$; x เท่ากับ 0.45 ด้วยวิธีอื่นๆ และเปรียบเทียบกับวิธีปฏิกิริยาสถานะของแข็ง (Solid state reaction) และเปรียบเทียบสมบัติของผงผลึกโพแทสเซียมโซเดียมไนโอเบตที่ได้จากวิธีการเตรียมแต่ละวิธี



เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

เอกสารอ้างอิง

- [1] K. Uchino, *Ferroelectric Devices*. New York: Marcel Dekker, Inc., 2000.
- [2] A. S. Bhalla, R. Guo, and R. Roy, "The perovskite structure-a review of its role in ceramic science and technology.," *Mat. Res. Innovat.*, vol. 4, p. 3, 2000.
- [3] Y. Yamashita and N. Ichinose, "Can relaxor piezoelectric materials outperform PZT?(Review)," *Proc. IEEE ISAF'96*, p. 71, 1996.
- [4] B. Noheda, "Structure and high-piezoelectricity in lead oxide solid solutions," *Curr. Opin. Solid State Mater. Sci* vol. 6, 2002.
- [5] B. Jaffe and W. R. Cook, *Piezoelectric ceramic*: R.A.N. Publishers, 1971.
- [6] E. Ringgaard and T. Wurlitzer, "Lead-free piezoceramics based on alkali niobates," *J. Eur. Ceram. Soc.*, vol. 25, pp. 2701-2706, 2005.
- [7] T. Takenaka and H. Nagata, "Current status and prospects of lead-free piezoelectric ceramics," *J. Eur. Ceram. Soc.*, vol. 25, pp. 2693-2700, 2005.
- [8] B. Malic, J. Bernard, J. Holc, D. Jenko, and M. Kosec, "Alkaline-earth doping in (K,Na)NbO₃ based piezoceramics," *J. Eur. Ceram. Soc.*, vol. 25, pp. 2707-2711, 2005.
- [9] S. Zhang, R. Xia, T. R. Shrout, G. Zang, and J. Wang, "Piezoelectric properties in perovskite 0.948(K0.5Na0.5)NbO₃-0.052LiSbO₃ lead-free ceramics," *J. Appl. Phys.*, vol. 100, p. 104108, 2006.
- [10] K. Uchino, *Piezoelectric Actuators and Ultrasonic Motors*. Boston: Kluwer Academic Publishers, 1996.
- [11] M. Ichiki, L. Zhang, M. Tanaka, and R. Maeda, "Electrical properties of piezoelectric sodium-potassium niobate," *J. Eur. Ceram. Soc.*, vol. 24, pp. 1693-1697, 2004.
- [12] J. Xu, D. Xue, and C. Yan, "Chemical synthesis of NaTaO₃ powder at low-temperature," *Materials Letters*, vol. 59, pp. 2920-2922, 2005.
- [13] Y. Xu, *Ferroelectric Materials and Their Application*: Elsevier Science Publishers B.V., 1991.
- [14] <http://syamada.sci.yokohama-cu.ac.jp/PCMO/PrCaMnO.htm>
- [15] B. Jaffe, W.R. Cook, and H. Jaffe, *Piezoelectric Ceramics* (Academic Press, London, 1971)

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

- [16] J. Rouquette, J. Haines, V. Bornand, M. Pinterd, Ph. Papet, S. Hull and W.G. Marshall, Pressure-tuning of piezoelectric properties for technological applications, ISIS 2004 Science Highlights www.isis.rl.ac.uk
- [17] Ishibashi Y., Theory of the Morphotropic Phase Boundary, Ferroelectrics, Volume 267, Number 1, 1 January 2002 , pp. 191-199(9)
- [18] Piezoelectric Materials, DoITPoMS Teaching and Learning Packages, University of Cambridge www.doitpoms.ac.uk



เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้



เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
แม้ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

This article was downloaded by: [Vittayakorn, Naratip]

On: 10 June 2009

Access details: Access Details: [subscription number 912316228]

Publisher Taylor & Francis

Informa Ltd Registered in England and Wales Registered Number: 1072954 Registered office: Mortimer House, 37-41 Mortimer Street, London W1T 3JH, UK

Ferroelectrics

Publication details, including instructions for authors and subscription information:
<http://www.informaworld.com/smpp/title~content=t713617887>

Synthesis and Morphology Evolution of Lead-Free Piezoelectric $K_{1/2}Na_{1/2}NbO_3$ Powder at Low Temperature

Nopsiri Chaiyo ^a; Anucha Ruangphanit ^b; Rangson Muanghlua ^c; Surasak Niemcharoen ^c; Atchara Sangseub ^d; Saowanee Taopen ^e; Sunanta Leelapattana ^f; Wanwilai C. Vittayakorn ^g; Naratip Vittayakorn ^{ad}

^a Collage of KMITL Nanotechnology King Mongkut's Institute of Technology, Ladkrabang, King Mongkut's Institute of Technology, Ladkrabang, Bangkok, Thailand ^b Ministry of Science and Technology, Thai Microelectronics Center (TMEC), National Electronics and Computer Technology Center, Nation Science and Technology Development Agency, Chachoengsao, Thailand ^c Department of Electronics, Faculty of Engineering, King Mongkut's Institute of Technology, Ladkrabang, Bangkok, Thailand ^d Materials Science Research Units, Department of Chemistry, Faculty of Science, King Mongkut's Institute of Technology, Ladkrabang, Bangkok, Thailand ^e Department of Physics and Materials Science, Faculty of Science, Chiang Mai University, Chiang Mai, Thailand

Online Publication Date: 01 January 2009

To cite this Article Chaiyo, Nopsiri, Ruangphanit, Anucha, Muanghlua, Rangson, Niemcharoen, Surasak, Sangseub, Atchara, Taopen, Saowanee, Leelapattana, Sunanta, Vittayakorn, Wanwilai C. and Vittayakorn, Naratip(2009)'Synthesis and Morphology Evolution of Lead-Free Piezoelectric $K_{1/2}Na_{1/2}NbO_3$ Powder at Low Temperature',*Ferroelectrics*,383:1,8 — 14

To link to this Article: DOI: 10.1080/00150190902873311

URL: <http://dx.doi.org/10.1080/00150190902873311>

PLEASE SCROLL DOWN FOR ARTICLE

Full terms and conditions of use: <http://www.informaworld.com/terms-and-conditions-of-access.pdf>

This article may be used for research, teaching and private study purposes. Any substantial or systematic reproduction, re-distribution, re-selling, loan or sub-licensing, systematic supply or distribution in any form to anyone is expressly forbidden.

The publisher does not give any warranty express or implied or make any representation that the contents will be complete or accurate or up to date. The accuracy of any instructions, formulae and drug doses should be independently verified with primary sources. The publisher shall not be liable for any loss, actions, claims, proceedings, demand or costs or damages whatsoever or howsoever caused arising directly or indirectly in connection with or arising out of the use of this material.

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

Synthesis and Morphology Evolution of Lead-Free Piezoelectric $K_{1/2}Na_{1/2}NbO_3$ Powder at Low Temperature

NOPSIRI CHAIYO,¹ ANUCHA RUANGPHANIT,² RANGSON MUANGHLUA,³ SURASAK NIEMCHAROEN,³ ATCHARA SANGSEUB,⁴ SAOWANEE TAOPEN,⁴ SUNANTA LEELAPATTANA,⁴ WANWILAI C. VITTAYAKORN,⁵ AND NARATIP VITTAYAKORN^{1,4,*}

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

²Thai Microelectronics Center (TMEC), National Electronics and Computer Technology Center, Nation Science and Technology Development Agency, Ministry of Science and Technology, Chachoengsao 24000, Thailand

³Department of Electronics, Faculty of Engineering, King Mongkut's Institute of Technology, Ladkrabang, Bangkok, Thailand 10520

⁴Materials Science Research Units, Department of Chemistry, Faculty of Science, King Mongkut's Institute of Technology, Ladkrabang, Bangkok 10520, Thailand

⁵Department of Physics and Materials Science, Faculty of Science, Chiang Mai University, Chiang Mai 50200, Thailand

A synthetic route for modified solid state reaction has been developed for the synthesis of the perovskite phase of potassium sodium niobate, $K_{1/2}Na_{1/2}NbO_3$ (KNN). Potassium oxalate monohydrate ($K_2C_2O_4 \cdot H_2O$) and sodium oxalate ($Na_2C_2O_4$) were employed as a source of potassium and sodium, respectively. The formation of the $K_{1/2}Na_{1/2}NbO_3$ phase was investigated as a function of calcination conditions by TG-DTA and XRD techniques. Morphology and particle size were determined via an SEM technique. It was found that the minor phases of Na_2CO_3 and K_2CO_3 tend to form together with $K_{1/2}Na_{1/2}NbO_3$, depending on calcination conditions. The perovskite phase was successfully synthesized at a low temperature of 400°C. As calcination temperatures increased from 600° to 850°C, the KNN solid solution became more homogeneous, XRD peaks became narrower, and a pattern similar to that expected for orthorhombic $K_{1/2}Na_{1/2}NbO_3$ was achieved after 600°C, as indicated by the separate peaks of 0 2 2 and 2 0 0.

Keywords Materials preparation; piezoceramics; potassium compounds and sodium compounds

PACS: 64.70.K-; 77.22.Ch, 81.05.Je; 85.80.-n; 77.84.Dy

Received August 3, 2008; in final form December 31, 2008.

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

[680]/8

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
แม้ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

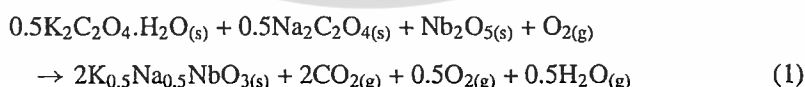
Introduction

For almost half a century, lead zirconate titanate (PZT) and PZT-based ceramics have been widely investigated and used as actuators, sensors, transducers, resonators, surface acoustic wave (SAW) filters and other piezoelectric devices, due to their excellent dielectric, piezoelectric and electromechanical properties [1–5]. Lead-based PZT materials contain more than 60 wt% of lead oxide, which cause various environmental problems and numerous medical symptoms, i.e. headaches, constipation, nausea, anemia and reduced fertility [6]. In terms of legislation at the EU level, two recent directives have put severe restrictions on the use of hazardous substances in electronic equipment. According to these, lead and other heavy metals should have been phased out by 1st July, 2006 [7]. Therefore, lead-free and/or low-lead-content piezoelectric compositions have been studied and developed for replacing the lead-based compositions in commercial application [1, 5]. Alkali niobates of the general form, $ANbO_3$ (A: alkali metal), were proposed as alternative piezoelectric materials [7]. Among various candidates, potassium sodium niobate [(K,Na)NbO₃; KNN] is the most promising one, because of its outstanding piezoelectric and ferroelectric properties. Although KNN has been studied since the 1950s, research on it has not been intensive. A recent article in *Nature* by Saito et al. attracted more attention on this lead-free piezoelectric ceramic [8]. KNN powders have been prepared by a conventional solid-state reaction method using oxide or carbonate compound as raw materials [9]. This reaction creates several problems, which are caused by moisture-sensitive compound [7]. Moreover, high calcination temperature can lead to the evaporation of volatile compound. It was found that potassium niobate (KNbO₃) powder has been successfully synthesized at a temperature as low as 500°C through a modified solid state reaction [10] and other compositions such as NaTaO₃ powder, which also was synthesized by using this method [11].

Thus, the purpose of this study was to explore a modified solid state reaction method for the production of $K_{1/2}Na_{1/2}NbO_3$ powder at a low calcination temperature. The phase evolution, morphology and particle size of the powder calcined at various temperatures were investigated and discussed.

Experimental Procedure

Potassium sodium niobate ($K_{1/2}Na_{1/2}NbO_3$) powders were prepared by the modified solid state reaction method. Reagent grade potassium oxalate monohydrate ($K_2C_2O_4 \cdot H_2O$, 99.9%), sodium oxalate ($Na_2C_2O_4$, 99.9%) and niobium oxide (Nb_2O_5 , 99.9%), in required stoichiometric ratio related to reaction bellow, were mixed by the ball-milling method in isopropanol for 18 h.



The mixture was dried at 80°C for an approximate length of time. After drying, the reaction of the uncalcined powders taking place during heat treatment was determined by thermo gravimetric and differential thermal analysis (TG-DTA, Perkin Elmer). Based on the TG-DTA results, the mixture was calcined in air at various temperatures ranging from 300°C to 850°C in a closed alumina crucible in order to investigate the formation of KNN.

All powders were subsequently inspected by room temperature X-ray diffraction (XRD, Advance D8) using Ni-filtered CuK_{α} radiation to examine the phases formed and the optimum calcination condition for the formation of KNN powder. Powder morphologies and

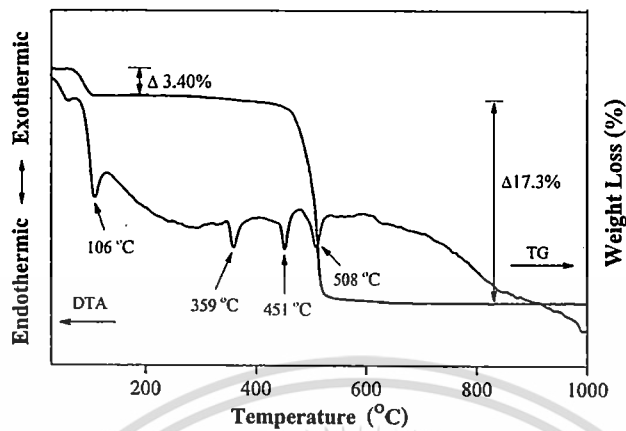


Figure 1. TG-DTA result of an uncalcined powder mixed in the stoichiometric proportion of $K_{1/2}Na_{1/2}NbO_3$.

particle size were directly imaged using a scanning electron microscope (SEM, LEO1455 VP).

Results and Discussion

The TG-DTA simultaneous analysis of a powder mixed in the stoichiometric proportions of $K_{1/2}Na_{1/2}NbO_3$ is illustrated in Fig. 1. From Fig. 1, four endothermic peaks centered at 106, 359, 451 and 508°C are observed. The first endothermic peak is attributed to the dehydration of potassium oxalate monohydrate with mass loss of 3.4% on the TG curve [12]. The second endothermic peak can be ascribed to the formation of potassium carbonate through potassium oxalate decomposition [12]. The third endothermic peak also results from the formation of sodium carbonate through sodium oxalate decomposition [13]. The fourth endothermic peak is assigned to the formation of $K_{1/2}Na_{1/2}NbO_3$ by combination reactions of Na_2O , K_2O and Nb_2O_5 . In addition, there is an obvious mass loss of 17.3% during the temperature rise from 460 to 530°C on the TG curve, which indicates the decarbonation of K_2CO_3 and Na_2CO_3 . These data were used to define the range of calcination temperatures for XRD investigation between 300°C to 850°C.

Therefore, to investigate the effect of calcination temperature on the phase development, the mixed powders were calcined for 2 h in air at various temperatures up to 850°C, followed by phase analysis using XRD. Figure 2 shows the XRD pattern of the KNN powders calcined at different temperatures for 2 h. It can be seen that fine KNN crystallites were developed in the powder at a calcination temperature as low as 350°C, accompanied by Nb_2O_5 , K_2CO_3 and Na_2CO_3 . Upon calcinations at 400°C, an essentially monophasic of perovskite phase (yield of 100% within the limitations of the XRD technique) was observed. This phase was indexed based on a simple orthorhombic perovskite cell, as proposed by Stanek [14]. However, for the composition, $K_{1/2}Na_{1/2}NbO_3$, a JCPDS-ICDD powder diffraction card did not exist. The material was orthorhombic and isostructural with orthorhombic $KNbO_3$, with a unit cell derived from the simple perovskite cell by rotating two axes by 45° [15, 16]. We successfully synthesized the single perovskite phase by firing at a low temperature of 400°C. The results of the X-ray diffraction measurement

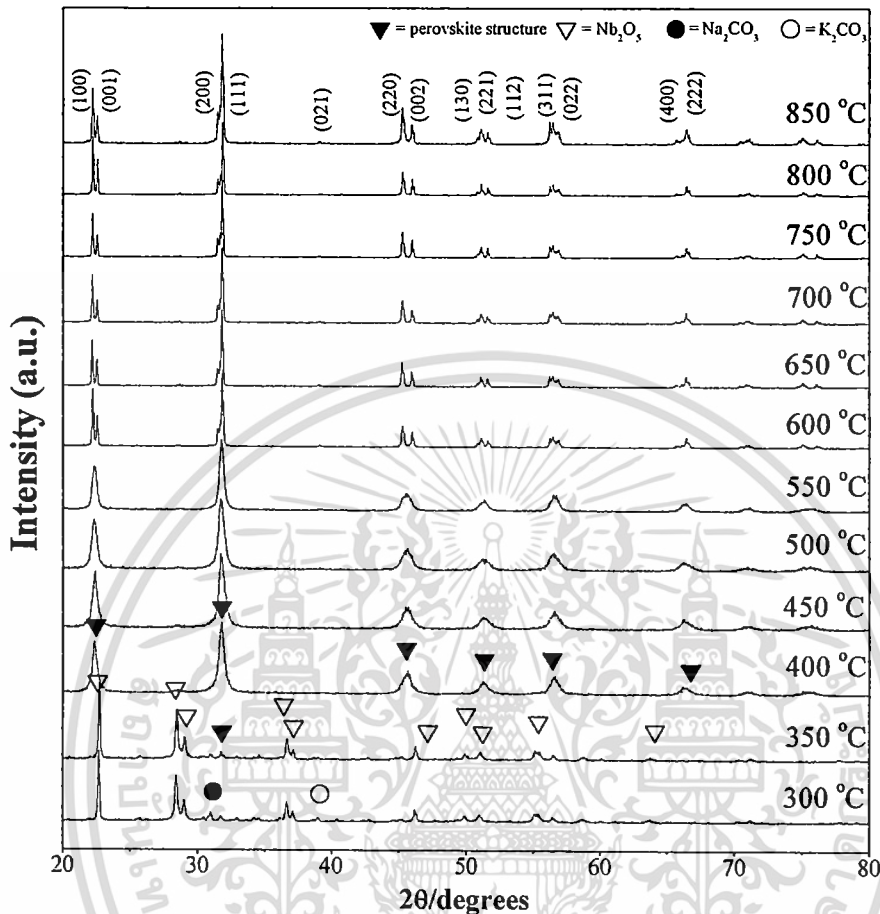


Figure 2. XRD patterns of $K_{1/2}Na_{1/2}NbO_3$ powder calcined at various temperatures for 2 h with heating/cooling rates of $20^\circ\text{C}/\text{min}$.

support the DTA observation (Fig. 1) that the perovskite phase is formed at a temperature of $\sim 400\text{--}500^\circ\text{C}$. This temperature was more than 350°C lower than the ordinary synthesis temperature of solid state reaction.

Although the pure perovskite phase was obtained at a low temperature of 400°C , broadening of the XRD peaks was observed at temperatures between $400\text{--}550^\circ\text{C}$. This indicated that the KNN powder at $400\text{--}550^\circ\text{C}$ was not a good homogeneous solid solution phase. Any spatial variations in the Na and K ratios, due to imperfect mixing and incomplete reaction, would produce a series of $K_{(1-x)}Na_xNbO_3$ solid solution compositions with differing values of x , in different regions of the sample. Because of the small shifts in d-spacings with changing composition reported for intermediate values of x , an overlap of XRD peaks from compositionally inhomogeneous regions would occur, and result in single broad peaks for temperatures $\leq 550^\circ\text{C}$, as shown in Fig. 2. As calcination temperatures increased from 600° to 850°C , the KNN solid solution became more homogeneous, XRD peaks became narrower, and a pattern similar to that expected for orthorhombic $K_{1/2}Na_{1/2}NbO_3$ was achieved after 600°C , as indicated by the separate peaks of $0\ 2\ 2$ and $2\ 0\ 0$ in Fig. 3. Estimated lattice parameters were $a = 5.56\ \text{\AA}$, $b = 15.70\ \text{\AA}$, and $c = 5.62\ \text{\AA}$ for powder

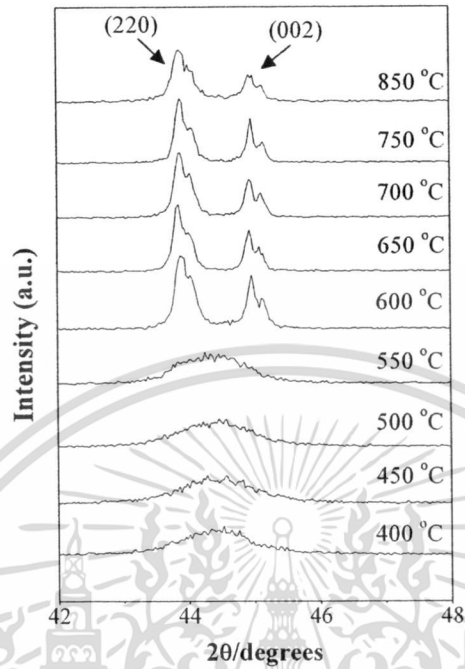


Figure 3. XRD pattern of the $K_{1/2}Na_{1/2}NbO_3$ powder, showing doublets (2 2 0) and (0 0 2).

that was calcined at 600°C; which is close to the values reported in the literature [17]. This study also shows that crystalline orthorhombic KNN is the only detectable phase in the powder, after calcinations in the range of 600–850°C. The experimental work carried out here suggests that the optimal calcination conditions for the single orthorhombic phase, $K_{1/2}Na_{1/2}NbO_3$ (with impurities undetected by the XRD technique), is 600°C for 2, with heating/cooling rates of 20°C/min. Moreover, the formation temperature and dwell time for the production of $K_{1/2}Na_{1/2}NbO_3$ powders observed in this work are also lower than those reported by Ichiki et al. [18] (950°C for 5 h) and Singh et al. [19] (900°C for 1 h). The morphology evolution and particle sizes can be directly investigated using scanning electron microscopy (SEM). Micrograph of KNN powders calcined at 400°C for 2 h, with a heating/cooling rate of 20°C/min. is displayed in Fig.4(a) and 4(b). In general, the particles are conglomerated and irregular in shape and the morphology of the calcined powders are

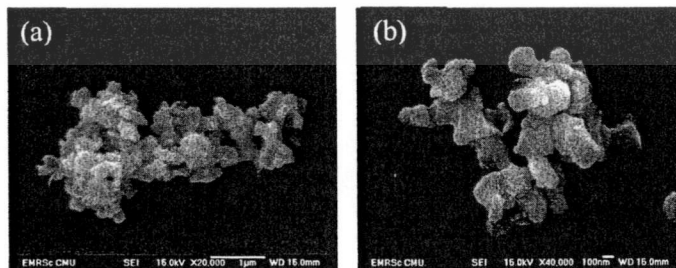


Figure 4. Scanning electron micrograph of the $K_{1/2}Na_{1/2}NbO_3$ powders calcined at 400°C for 2 h, with a heating/cooling rate of 20°C/min. (a) low magnification and (b) higher magnification.

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

about the same. The range of particle size was found to be about 70 to 300 nm. No evidence of secondary phase was found. This observation was in good agreement with the evidence suggested from the XRD technique. A detailed study at higher magnification [Fig. 4(b)] showed that the smallest particle size estimated from SEM micrographs was ~ 40 nm.

Conclusions

In summary, we have exploited a simple method to synthesize perovskite-type $K_{1/2}Na_{1/2}NbO_3$ powder, with high crystallinity at a lower temperature. A pyrochlore-free perovskite $K_{1/2}Na_{1/2}NbO_3$ phase was obtained in this study by using potassium oxalate monohydrate and sodium oxalate as a source of potassium and sodium, respectively, together with a careful calcination treatment. The perovskite phase was successfully synthesized at the low temperature of 400°C . As calcination temperatures increased from 600° to 850°C , the KNN solid solution became more homogeneous, XRD peaks became narrower, and a pattern similar to that expected for orthorhombic $K_{1/2}Na_{1/2}NbO_3$ was achieved after 600°C , as indicated by the separate peaks of 0 2 2 and 2 0 0. The resulting KNN powders consisted of agglomerated particles of 70 to 300 nm in size. As a final remark, the present method could also be applicable to the preparation of other materials such as $KNbO_3$, $NaNbO_3$ etc.

Acknowledgments

This work was supported by the Thailand Research Fund (TRF), the Commission on Higher Education (CHE), Thailand Graduate Institute of Science and Technology (TGIST), National Research Council of Thailand (NRCT), and the National Nanotechnology Center (NANOTEC) NSTDA, Ministry of Science and Technology, Thailand through its program of Center of Excellence Network.

References

1. Z. X. Ruzhong Zuoa and L. Li, Dielectric and piezoelectric properties of Fe_2O_3 -doped $(Na_{0.5}K_{0.5})_{0.96}Li_{0.04}Nb_{0.96}Ta_{0.1}Sb_{0.04}O_3$ lead-free ceramics. *J. Phys. Chem. Sol.* **69**, 1728–1732 (2008).
2. Y. G. Lv, C. L. Wang, J. L. Zhang, M. L. Zhao, M. K. Li, and H. C. Wang, Modified $(K_{0.5}Na_{0.5})(Nb_{0.9}Ta_{0.1})O_3$ ceramics with high Q_m . *Mater. Lett.* **62**, 3425–3427 (2008).
3. Y. Wang, J. Wu, D. Xiao, J. Zhu, P. Yu, L. Wu, and X. Li, Piezoelectric properties of (Li, Ag) modified $(Na_{0.50}K_{0.50})NbO_3$ lead-free ceramics with high Curie temperature. *J. Alloys Compd.* **459**, 414–417 (2008).
4. S. J. Park, H. Y. Park, K. H. Cho, S. Nahm, H. G. Lee, D. H. Kim, and B. H. Choi, Effect of CuO on the sintering temperature and piezoelectric properties of lead-free $0.95(Na_{0.5}K_{0.5})NbO_3-0.05CaTiO_3$ ceramics. *Mater. Res. Bull.*, vol. In Press, Corrected Proof.
5. R. C. Chang, S. Y. Chu, Y. P. Wong, C. S. Hong, and H. H. Huang, The effects of sintering temperature on the properties of lead-free $(Na_{0.5}K_{0.5})NbO_3-SrTiO_3$ ceramics. *J. Alloys Compd.* **456**, 308–312 (2008).
6. T. Takenaka and H. Nagata, Current status and prospects of lead-free piezoelectric ceramics. *J. Eur. Ceram. Soc.* **25**, 2693–2700 (2005).
7. [7] E. Ringgaard and T. Wurlitzer, Lead-free piezoceramics based on alkali niobates. *J. Eur. Ceram. Soc.* **25**, 2701–2706 (2005).
8. Y. Saito, H. Takao, T. Tani, T. Nonoyama, K. Takatori, T. Homma, T. Nagaya, and M. Nakamura, Lead-free piezoceramics. *Nature* **432**, 84–87 (2004).

9. K. Singh, V. Lingwal, S. C. Bhatt, N. S. Panwar, and B. S. Semwal, Dielectric properties of potassium sodium niobate mixed system. *Mater. Res. Bull.* **36**, 2365–2374 (2001).
10. A. S. T. Wada and T. Saito, Fabrication of lead-free piezoelectric KNbO_3 ceramics by modified solid state reaction method. *Jpn. Soc. Appl. Phys.* **45**, 7431–7434 (2006).
11. J. Xu, D. D. Xue, and C. Yan, Chemical synthesis of NaTaO_3 powder at low-temperature. *Mater. Lett.* **59**, 2920–2922 (2005).
12. M. A. Mohamed, A. K. Galwey, and S. A. Halawy, The activities of some metal oxides in promoting the thermal decomposition of potassium oxalate. *Thermochim. Acta.* **387**, 63–74 (2002).
13. L. H. McAlexander, C. M. Beck, J. J. Burdeniuc, and R. H. Crabtree, Fluoroalkane aromatization over hot sodium oxalate. *J. Fluor. Chem.* **99**, 67–72 (1999).
14. W. Stanek, Characterization of sintering phenomena of $\text{K}_{0.5}\text{Na}_{0.5}\text{NbO}_3$. vol. M. Sc. Berkeley: University of California, 1970.
15. B. Jaffe and W. R. Cook, Piezoelectric ceramic: R.A.N. Publishers, 1971.
16. L. Katz and H. D. Megaw, The structure of potassium niobate at room temperature: the solution of pseudosymmetric structure by fourier methods. *Acta Crystallogr.* **22**, 639–684 (1967).
17. V. Lingwal, B. S. Semwal, and N. S. Panwar, Dielectric properties of $\text{Na}_{1-x}\text{K}_x\text{NbO}_3$ in orthorhombic Phase. *Bull. Mater. Sci.* **26**, 619–625 (2003).
18. M. Ichiki, L. Zhang, M. Tanaka, and R. Maeda, Electrical properties of piezoelectric sodium-potassium niobate. *J. Eur. Ceram. Soc.* **24**, 1693–1697 (2004).
19. K. Singh, V. Lingwal, S. C. Bhatt, N. S. Panwar, and B. S. Semwal, Dielectric properties of potassium sodium niobate mixed system. *Mater. Res. Bull.* **36**, 2365–2374 (2001).
20. J. H. Lv, M. Zhang, M. Guo, and W. C. Li, Hydrothermal synthesis and characterization of $\text{K}_x\text{Na}_{(1-x)}\text{NbO}_3$ powders. *Int. J. Appl. Ceram. Technol.* **4**, 571–577 (2007).

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

Solid-state reaction synthesis of sodium niobate (NaNbO_3) powder at low temperature

Nopsiri Chaiyo · Banjong Boonchom ·
Naratip Vittayakorn

Received: 16 September 2009 / Accepted: 30 November 2009 / Published online: 15 December 2009
© Springer Science+Business Media, LLC 2009

Abstract A modified solid-state reaction was applied to produce lead-free piezoelectric sodium niobate (NaNbO_3) powders. The mixture of $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$ and Nb_2O_5 was identified by thermo gravimetric analysis (TGA) and differential thermal analysis (DTA). The powders were characterized using a scanning electron microscope (SEM) and the X-ray diffraction technique (XRD). The SEM image suggested that the particle size of the powders obtained ranged from 180 to 360 nm. The XRD pattern showed that the pure perovskite phase of NaNbO_3 could be synthesized at the low temperature of 475 °C for 1 h, with an average crystallite size of 31.45 ± 5.28 nm. This temperature was about 300 °C lower than that when using the conventional solid-state method with Na_2CO_3 as reactant, which resulted in a cost-, energy-, and time-saving method.

Introduction

Alkaline niobate materials are considered a lead-free candidate for the substitution of widely used commercial lead-based piezoelectric material, based on the aim to avoid highly harmful lead compounds [1–4]. Among several compounds, sodium niobate (NaNbO_3) has attracted considerable attention because of its unique properties [3] and high dielectric constant (2000–3000) at Curie temperature [5]. Unlike most oxidic perovskite, NaNbO_3 possesses six phase transitions from the ferroelectric phase at low temperature (rhombohedral) to the antiferroelectric room temperature phase (orthorhombic) and non-polar cubic structure at 640 °C [6]. It can form solid solution with other niobate compounds, such as LiNbO_3 and KNbO_3 , to acquire good ferroelectric and piezoelectric properties [7–10]. Traditionally, alkali metal niobate powders have been synthesized via the solid-state reaction of alkali metal carbonates and Nb_2O_5 [3, 11]. This method requires a high calcination temperature (about 750 °C or more) for a long period of time, possibly causing volatilization of the alkali metal and leading to poor compositional homogeneity [3, 4, 11]. The powders can be agglomerated during heating, which affects their properties [3, 12]. Thereafter, powders with high sinterability and stoichiometric control are necessary for developing NaNbO_3 -based piezoelectric ceramics. Numerous alternative methods are used to prepare NaNbO_3 such as hydrothermal [13], chemical [12], and polymeric precursor processes [14], and the mechanochemical process [3, 15, 16]. Although NaNbO_3 was performed by mechanochemical activation after thermal treatment of a stoichiometric $\text{Na}_2\text{CO}_3/\text{Nb}_2\text{O}_5$ mixture at 600 °C, this procedure required a long operational period of up to 30 days [3]. Moreover, NaNbO_3 was also obtained at a low temperature (450 °C) by the wet-chemical method

N. Chaiyo · N. Vittayakorn
Electroceramic Research Laboratory, College of KMITL
Nanotechnology, King Mongkut's Institute of Technology
Ladkrabang, Bangkok 10520, Thailand

B. Boonchom
King Mongkut's Institute of Technology Ladkrabang,
Chumphon Campus, 17/1 M. 6 Pha Thiew District, Chumphon
86160, Thailand

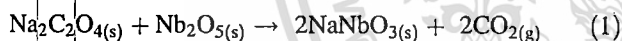
N. Vittayakorn (✉)
Advanced Materials Science Research Unit, Department
of Chemistry, Faculty of Science, King Mongkut's Institute
of Technology Ladkrabang, Bangkok 10520, Thailand
e-mail: naratipcmu@yahoo.com

N. Chaiyo · N. Vittayakorn
ThEP Center, CHE, 328 Si Ayutthaya Rd., Bangkok 10400,
Thailand

using a water-soluble malic acid complex [17]. However, most chemical techniques require specialized experimental apparatus and high purity reactant, which are more expensive. Interestingly, sodium tantalate (NaTaO_3) powder, with high crystallinity has been successfully synthesized at 600 °C through a simple method called modified solid-state reaction or combustion synthesis, in which urea plays an important role. Unusual starting material ($\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$ instead of $\text{Na}_2\text{CO}_3/\text{Na}_2\text{O}$) has been described. This method was found to produce NaTaO_3 as a general route at the lower temperature of ~500–600 °C, when compared with conventional solid-state reaction [18]. On the other hand, urea, which was added as fuel in order to achieve the final product, could cause problems in this method, due to risks if performing on a large scale. Nonetheless, the aim of the present study was to produce NaNbO_3 using a simple, rapid, low cost, and environment friendly route, such as a solid-state reaction of $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$ and Nb_2O_5 without the addition of any fuel.

Experiment

NaNbO_3 was synthesized by a solid-state reaction method. Reagent grade sodium oxalate ($\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$, 99.9%) and niobium oxide (Nb_2O_5 , 99.9%) were employed as raw material. Firstly, starting materials were weighed according to the required stoichiometric ratio that related to the reaction below.



Then, raw materials were mixed together by ball-milling in ethyl alcohol using partially stabilized zirconia balls for 18 h. After drying on a hot plate by regularly stirring at about 80 °C for an approximate period, the thermal behavior during heat treatment was determined by thermogravimetric analysis (TGA, Perkin Elmer) and differential thermal analysis (DTA, Perkin Elmer). According to TG-DTA results, the mixture was subsequently placed in a closed alumina crucible and calcined for different periods of time in air at various temperatures, ranging from 300 to 600 °C, in order to investigate the formation of NaNbO_3 .

Afterward, calcined powders were subsequently inspected by room temperature X-ray diffraction (XRD, Advance D8), using Ni-filtered Cu K_α radiation, to examine the effect of thermal treatment on phase development and the optimal calcination condition for the formation of crystalline NaNbO_3 powders. Powder morphologies and particle size were figured directly using a scanning electron microscope (SEM, LEO1455 VP).

Results and discussion

The TGA and DTA of a powder mixed in the stoichiometric proportions of NaNbO_3 are illustrated in Fig. 1. The TG curve accordingly revealed a weight loss of 16.8%, occurring during the temperature rise from 400 to 500 °C. This observation corresponded to the endothermic peak of the DTA curve, which centered at 484.8 °C. This endotherm may be related to the decomposition of $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$ to Na_2CO_3 , which lies on the temperature of 450–550 °C, and abruptly to the decomposition of Na_2CO_3 to Na_2O (decomposition temperature in the range of 400 °C) before releasing CO and CO_2 molecules, as revealed below [19].



It is interesting to note that there was no weight loss or thermal effect at a temperature of about 100 °C, at which no decomposition occurrence was indicated. The endothermic peak correlates at the range of 100 °C with the release of water molecules. This confirmed that non-absorptive $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$ raw material contrasts with Na_2CO_3 , because Na_2CO_3 is the hygroscopic compound which can lead to the erroneous stoichiometric ratio. Therefore, powders with good compositional homogeneity, when comparing with the conventional solid-state method with Na_2CO_3 as reactant, may possibly be produced via this solid-state reaction.

Thus, based on TG-DTA data, the powders were calcined at temperatures ranging from 300 to 600 °C for 4 h in order to investigate the calcination temperature outcome in the development phase. The mixture of starting material was calcined in air using the steady heating/cooling rate of 20 °C at various temperatures, and followed by phase analysis using the XRD technique. Figure 2 shows the XRD pattern of the NaNbO_3 powders calcined at different

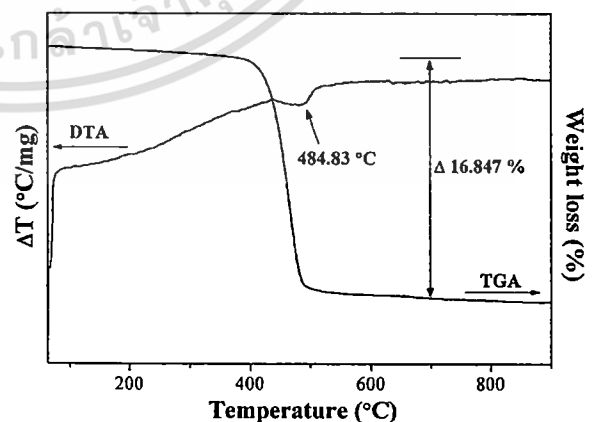


Fig. 1 TG-DTA result of an uncalcined powder mixed in the stoichiometric proportion of NaNbO_3

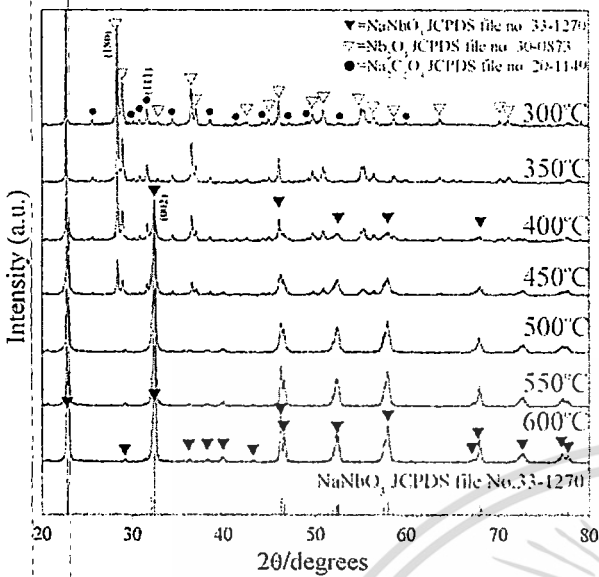


Fig. 2 XRD patterns of NaNbO₃ powder calcined at various temperatures for 4 h with a heating/cooling rate of 20 °C/min

temperatures for 4 h. It can be seen that fine NaNbO₃ crystallites were developed at a calcination temperature as low as 400 °C, accompanied by the phase of unreacted Nb₂O₅ (JCPDS file no. 30-0873) and Na₂C₂O₄ (JCPDS file no. 20-1149). This observation suggests that nucleation of the perovskite NaNbO₃ phase did occur. In addition, the minor phase of Nb₂O₅ and Na₂C₂O₄ was also decreased with escalating calcination temperature, and disappeared completely after the powders were calcined at the calcination temperature of 500 °C for 4 h. Whereas, the intensity of the perovskite NaNbO₃ peak was enhanced further and an essentially monophasic NaNbO₃ perovskite phase (yield of 100% within the limitations of the XRD technique) was observed. This NaNbO₃ phase could be indexed according to an orthorhombic structure with the space group *Pbma* (no. 57), which was consistent with JCPDS file No. 33-1270. Although the calcination temperature rose at 550 and 600 °C, the monophasic NaNbO₃ perovskite phase was also obtained. There was no evidence of the pyrochlore diffraction peak. This result also correlates with the TG-DTA analysis shown above. As the calcination temperature increased, so too did the amount of the NaNbO₃ crystallite phase, and this can be seen as intensity of the amplified peak. Since the diffusion coefficient is a temperature dependence parameter, the higher temperature has the most intense effect on the rate of diffusion [20], and can enhance higher atomic mobility [11].

As the finest calcination temperature was established at 500 °C, a dwell time ranging from 15 min to 4 h was applied at 475 °C (instead of 500 °C). This temperature was preferred because of the rapid diffraction peak change

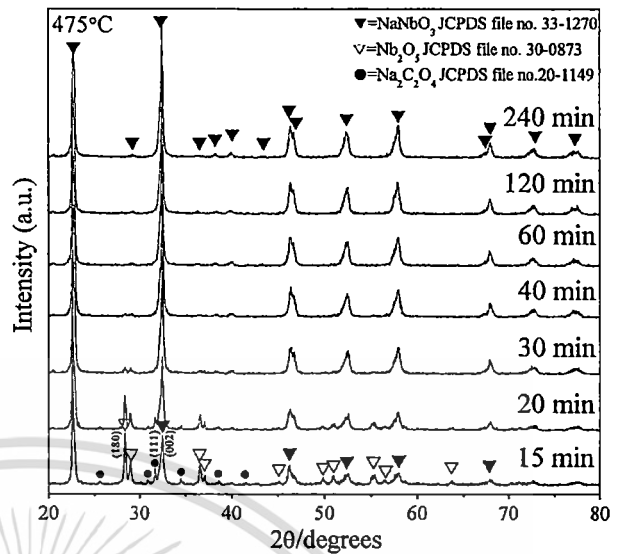


Fig. 3 XRD patterns of NaNbO₃ powder calcined at the calcination temperature of 475 °C for various dwell times with a heating/cooling rate of 20 °C/min

of the powder calcined at 450 and 500 °C. The XRD pattern of the NaNbO₃ powders, which were calcined at 475 °C with different dwell times, is shown in Fig. 3. It was found that the single-phase of NaNbO₃ powder was also successfully synthesized at the calcination temperature of 475 °C, with a dwell time of 60 min or more applied. The increase in crystallinity of the NaNbO₃ phase was seen to relate with the escalation of dwell time. Although the calcination temperature of 475 °C was higher than the nucleation temperature of the powder obtained by a polymeric precursor [14], this was a single-step and low-cost starting material method that could save time, energy, and cost. Likewise, this temperature was much lower than the conventional solid-state reaction process with Na₂CO₃ as reactant, which was in the range of 750 °C [3]. This observation indicated that calcination temperature and dwell time might play an important role in evolution of the pure phase product and also be consistent with other systems [21].

The volume fraction of the perovskite phase formation was considered at various calcination temperatures and dwell times. These relative amounts of perovskite, Na₂C₂O₄ and Nb₂O₅ phases, were approximated by calculating the ratio of the main X-ray peak intensities of perovskite NaNbO₃, Na₂C₂O₄, and Nb₂O₅ phase using the following equation [22]:

$$\text{Wt\% perovskite} = \frac{I_{\text{perov}}}{I_{\text{perov}} + I_{\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4} + I_{\text{Nb}_2\text{O}_5}} \times 100 \quad (4)$$

where I_{perov} , $I_{\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4}$, and $I_{\text{Nb}_2\text{O}_5}$ stand for the intensities belonging to the strongest reflection peak of (002)

Table 1 Fraction of perovskite phase formed as a function of calcination temperature and dwell time

NaNbO ₃	Calcination temperature (°C)						
	300	350	400	450	500	550	600
%Perovskite	0	0	35.42	62.86	100.00	100.00	100.00
NaNbO ₃	Dwell time (min) at 475 °C						
	15	20	30	40	60	120	240
%Perovskite	41.89	60.56	89.13	97.00	100.00	100.00	100.00

perovskite, (111) Na₂C₂O₄, and (180) Nb₂O₅, respectively. A volume fraction increase of the perovskite NaNbO₃ phase formation of the calcined powders, resulting from the calcinations process at various temperatures and dwell times, is shown in Table 1. As the calcination temperature rose, the yield of the perovskite phase increased significantly until the temperature reached 500 °C, and a pure phase of NaNbO₃ was established. Likewise, in observing powders calcined at 475 °C for different dwell times, the NaNbO₃ phase was enlarged as the dwell time increased up to 60 min, and the monophasic phase of NaNbO₃ was seen to form.

Accordingly, the Johnson–Mehl–Avrami, or JMA equation was used in the present study. This equation was found appropriate for describing a wide variety of isothermal solid-state transformations [23, 24]. It was used to study the kinetic of the reaction and mechanism involving nucleation and growth, and has the general form of:

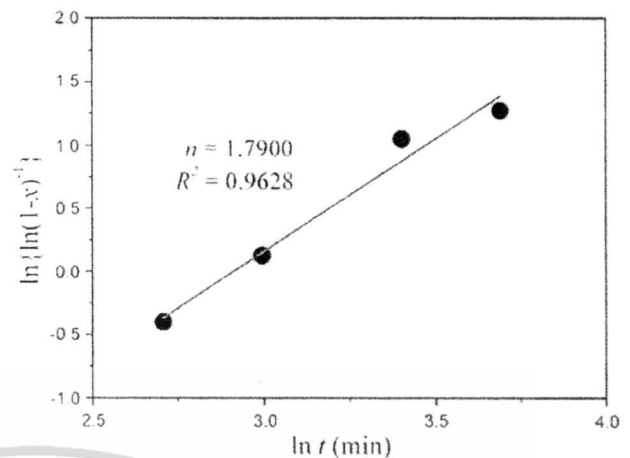
$$x(t) = 1 - \exp[-(kt)^n]. \quad (5)$$

where x is the volume fraction of the perovskite phase formed, k the reaction rate constant, t the calcination time, and n the Avrami exponent. For analyzing the results, the relation of $\ln[-\ln(1-x)]$ versus $\ln t$ was plotted. Figure 4 shows a good linear fit of the Avrami plot for NaNbO₃ powders calcined at 475 °C. This shows that the isothermal formation of the perovskite phase can be described accurately by the theory of phase transformations. The constant n , which can be calculated from the slope of this Avrami plot, was found to be 1.79. This indicated that the reaction of solid solution formation is diffusion controlled (n is less than 2.5) [25]. The beginning stage of transformation is a fixed number of perovskite nuclei [26].

The average crystallite size of the powders obtained can be determined from the XRD pattern according to Scherrer's equation [27]:

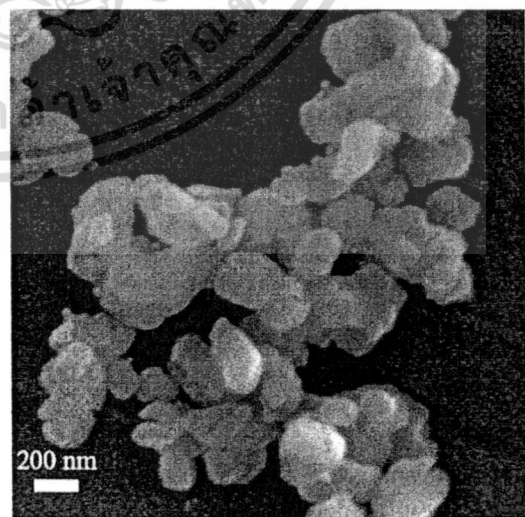
$$D = \frac{k\lambda}{\beta \cos \theta_B} \quad (6)$$

where D is the average crystallite size, k a constant equal to 0.89, λ the wavelength of X-ray radiation, β the full width

**Fig. 4** Johnson–Mehl–Avrami for the formation of perovskite phase in NaNbO₃ powders isothermally heat treated at 475 °C

at half maximum (FWHM), and θ_B the diffraction angle. The average crystallite size of powders calcined at 475 °C for 15 min to 4 h was found to be from 21.52 to 35.56 nm, and that of powders calcined at the optimum condition (475 °C for 60 min) was about 31.45 nm. The increase in crystallinity of the NaNbO₃ phase was affected by increasing dwell time. This may confirm that the dwell time also plays an important role in development of the pure phase creation.

SEM micrographs of the powder calcined at 475 °C for 60 min are given in Fig. 5. The particle size, which can be estimated from these micrographs, was found to be in the range of 180 to 360 nm. This value is greater than the average crystallite size calculated from XRD patterns. The inconsistency value could point out the agglomeration

**Fig. 5** SEM micrographs showing NaNbO₃ powders synthesized at 475 °C for 60 min, with a heating/cooling rate of 20 °C/min

of the calcined powders. No evidence of difference phase or pyrochlore phase was found. This outcome relates to the XRD result, in which the monophasic perovskite phase of NaNbO_3 can be established after calcination at 475 °C for 60 min.

Conclusion

Crystalline powders of sodium niobate NaNbO_3 were synthesized from a modified solid-state reaction of $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$ and Nb_2O_5 . This method is an excellent, simple and cost effective way to prepare stoichiometric, homogeneous, and fine powders. The perovskite phase of NaNbO_3 was successfully synthesized at the low temperature of 475 °C for 1 h, with an average crystallite size of 31.45 ± 5.28 nm. This temperature is about 275 °C lower than that used in the conventional method, which lies in the 750 °C range. As dwell time increased, XRD peaks became narrower, and a pattern similar to that expected for orthorhombic NaNbO_3 was achieved, as indicated by the separate peaks. The resulting NaNbO_3 powders comprised agglomerated particles of 180 to 360 nm in size.

Acknowledgements This work was supported by the Thailand Research Fund (TRF), Thailand Graduate Institute of Science and Technology (TGIST), National Research Council of Thailand (NRCT), and the National Nanotechnology Center (NANOTEC) NSTDA, Ministry of Science and Technology, Thailand through its “Center of Excellence Network” Program.

References

- Matsubara M, Yamaguchi T, Sakamoto W, Kikuta K, Yogo T, Hirano S-I (2005) *J Am Chem Soc* 127:1190
- Zhao P, Zhang B-P, Li J-F (2008) *Scripta Mater* 58:429
- Hungria T, Pardo L, Moure A, Castro A (2005) *J Alloys Compd* 395:166
- Ke T-Y, Chen H-A, Sheu H-S, Yeh J-W, Lin H-N, Lee C-Y, Chiu H-T (2008) *J Phys Chem C* 112:8827
- Jona F, Shirane G (1993) *Ferroelectric crystals*. Dover Publications, New York
- Wang X-B, Shen Z, Hu Z-P, Qin L, Tang SH, Kuok MH (1996) *J Mol Struct* 385:1
- Du H, Zhou W, Luo F, Zhu D, Qu S, Li Y, Pei Z (2008) *J Appl Phys* 104:034104-7
- Chang Y, Yang Z-P, Ma D, Liu Z, Wang Z (2008) *J Appl Phys* 104:024109-8
- Wu J, Xiao D, Wang Y, Wu W, Zhang B, Zhu J (2008) *J Appl Phys* 104:024102-4
- Lei C, Ye Z-G (2008) *Appl Phys Lett* 93:042901-3
- Hsiao Y-J, Chang Y-H, Chang Y-S, Fang T-H, Chai Y-L, Chen G-J, Huang T-W (2007) *Mater Sci Eng B* 136:129
- Lanfredi S, Dessemond L, Rodrigue ACM (2000) *J Eur Ceram Soc* 20:983
- Goh GKL, Lange FF, Haile SM, Levi CG (2003) *J Mater Res* 18:338
- de Lima Nobre MA, Longo E, Leite ER, Varela JA (1996) *Mater Lett* 28:215
- Moure A, Hungria T, Castro A, Pardo L (2009) *J Eur Ceram Soc* 29:2297
- Rojac T, Kosec M, Malic B, Holc J (2005) *Mater Res Bull* 40:341
- Camargo ER, Popa M, Kakihana M (2002) *Chem Mater* 14:2365
- Xu J, Xue D, Yan C (2005) *Mater Lett* 59:2920
- McAlexander LH, Beck CM, Burdeniuc JJ, Crabtree RH (1999) *J Fluorine Chem* 99:67
- Callister WD (2007) *Materials science and engineering: an introduction*. Wiley, New York
- Chaiyo N, Vittayakorn N (2008) *J Ceram Process Res* 9:381
- Feng G, Rongzi H, Jiayi L, Zhen L, Lihong C, Changsheng T (2009) *J Eur Ceram Soc* 29:1687
- Shebani S, Ataie A, Heshmati-Manesh S (2008) *J Alloys Compd* 455:447
- Yan Z-J, Dang S-E, Wang X-H, Lian P-X (2008) *Trans Non-ferrous Met Soc China* 18:138
- Jang HM, Cho SR, Lee K-M (1995) *J Am Ceram Soc* 78:297
- Shen Y, Hng HH, Oh JT (2004) *Mater Lett* 58:2824
- Klug HP, Alexander LE (1974) *X-ray diffraction procedure of polycrystalline and amorphous materials*. Wiley, New York