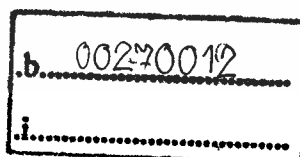




รายงานการวิจัยฉบับสมบูรณ์

เซรามิกเฟอร์โรอิเล็กทริกไร้สารตะกั่วที่มีโครงสร้างแบบชั้น
เพอร์รอฟสไกต์ไดออน-จาคอบสันสำหรับการประยุกต์ใช้งานที่อุณหภูมิสูง
Lead free ferroelectric ceramic based on a layered perovskite
Dion-Jacobson phase for high temperature application

นาย นราธิป วิทยากร



ได้รับทุนสนับสนุนงานวิจัยจาก เงินงบประมาณแผ่นดิน ประจำปีงบประมาณ พ.ศ. 2559

คณะวิทยาศาสตร์

สถาบันเทคโนโลยีพระจอมเกล้าเจ้าคุณทหารลาดกระบัง

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

ชื่อโครงการ เซรามิกเฟอร์โรอิเล็กทริกไร้สารตะกั่วที่มีโครงสร้างแบบชั้นเพอร์รอฟสไกต์ไดออน-จาคอบสัน
สำหรับการประยุกต์ใช้งานที่อุณหภูมิสูง

แหล่งเงินทุน งบประมาณแผ่นดิน ประจำปีงบประมาณ พ.ศ. 2559

จำนวนเงินที่ได้รับการสนับสนุน 683,600 บาท

ระยะเวลาทำการวิจัย 1 ปี ตั้งแต่ 1 ตุลาคม 2558 ถึง 30 กันยายน 2559

หัวหน้าโครงการ รศ. ดร. นราธิป วิทยาการ

สาขาวิชาเคมี คณะวิทยาศาสตร์ สถาบันเทคโนโลยีพระจอมเกล้าเจ้าคุณทหารลาดกระบัง

บทคัดย่อ

งานวิจัยนี้ให้ความสนใจในการศึกษาปัจจัยต่างๆในการเตรียมวัสดุที่มีโครงสร้างเป็นเพอร์รอฟสไกต์แบบชั้นชนิดโครงสร้างแบบไดออน จาคอบสัน สำหรับในงานวิจัยนี้ได้เลือกสารในระบบ $\text{BaCaNb}_2\text{O}_7$, $\text{BaCaTa}_2\text{O}_7$, KBiNb_2O_7 , KBiTa_2O_7 , $\text{KCa}_2\text{Nb}_3\text{O}_{10}$, $\text{KCa}_2\text{Ta}_3\text{O}_{10}$, $\text{RbBi}(\text{Nb}_{2-x}\text{Ti}_x)\text{O}_7$, $\text{Rb}(\text{Bi}_{1-x}\text{Nd}_x)\text{Nb}_2\text{O}_7$, $\text{Rb}(\text{Bi}_{1-x}\text{Pb}_x)\text{Nb}_2\text{O}_7$ และ $\text{Rb}(\text{Bi}_{1-x}\text{Ce}_x)\text{Nb}_2\text{O}_7$ เพื่อใช้ในการศึกษา ผลึกทุกระบบที่ทำการศึกษาจะทำการสังเคราะห์ด้วยวิธีปฏิกิริยาสถานะของแข็งโดยใช้สารตั้งต้นที่มีความบริสุทธิ์สูง ทำการตรวจสอบวิวัฒนาการของการเกิดเฟส โครงสร้างผลึก การวิเคราะห์ทางความร้อนและสัญญาณวิทยาของผลึกที่เตรียมได้ สำหรับสารในระบบ $\text{BaCaNb}_2\text{O}_7$, $\text{BaCaTa}_2\text{O}_7$, KBiNb_2O_7 , KBiTa_2O_7 , $\text{KCa}_2\text{Nb}_3\text{O}_{10}$, $\text{KCa}_2\text{Ta}_3\text{O}_{10}$, $\text{RbBi}(\text{Nb}_{2-x}\text{Ti}_x)\text{O}_7$, $\text{Rb}(\text{Bi}_{1-x}\text{Nd}_x)\text{Nb}_2\text{O}_7$, $\text{Rb}(\text{Bi}_{1-x}\text{Pb}_x)\text{Nb}_2\text{O}_7$ และ $\text{Rb}(\text{Bi}_{1-x}\text{Ce}_x)\text{Nb}_2\text{O}_7$ ผลของการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ชี้ให้เห็นว่าผลึกที่ได้สอดคล้องกับข้อมูลมาตรฐาน JCPDS โดยสามารถตรวจพบอุณหภูมิที่เหมาะสมสำหรับการเผาแคลไซน์อยู่ในช่วง 1150 – 1300 องศาเซลเซียสเป็นเวลา 4 ชั่วโมง อย่างไรก็ตาม ยังสามารถตรวจพบที่แตกเปราะได้ทุกระบบที่ทำการเตรียม ซึ่งผลของฟูเรียร์ทรานส์ฟอร์มอินฟราเรดสเปกโตรสโกปี (FT-IR) ก็ให้ผลการทดลองที่สอดคล้องกัน อย่างไรก็ตามสารในระบบ $\text{KCa}_2\text{Nb}_3\text{O}_{10}$ และ $\text{KCa}_2\text{Ta}_3\text{O}_{10}$ ผลของการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ชี้ให้เห็นว่าสามารถเตรียมผลึกที่มีความบริสุทธิ์ได้ โดยโครงสร้างผลึกที่ได้เป็นแบบออร์โธโรมบิก นอกจากนี้ได้ทำการตรวจสอบโครงสร้างทางจุลภาคด้วยกล้องอิเล็กตรอนแบบส่องกราด (SEM) พบว่า ผลึกที่ได้มีลักษณะเป็นแผ่น (Plate-like grain) ที่มีการจัดเรียงซ้อนทับกันเป็นชั้นๆ มีขนาดอนุภาคเฉลี่ยเท่ากับ 3.34 ± 0.86 ไมโครเมตรและ 3.86 ± 0.56 ไมโครเมตร ตามลำดับ ความเสถียรของโครงสร้างไดออน จาคอบสันขึ้นอยู่กับความแข็งแรงของพันธะที่มีผลมาจากขนาดรัศมีไอออนที่ตำแหน่ง A-site มากกว่าตำแหน่ง B-site ในกระบวนการแยกแผ่นชีส (Exfoliation) เพื่อให้ได้แผ่นชีสที่มีความบางในระดับนาโนเมตรนั้นจะมีความศึกษากันไปในอนาคต

คำสำคัญ: โครงสร้างแบบไดออน-จาคอบสัน วัสดุเฟอร์โรอิเล็กทริก ปฏิกิริยาปฏิกิริยาสถานะของแข็ง

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

Research Title: Lead free ferroelectric ceramic based on a layered perovskite Dion-Jacobson phase for high temperature application

Researcher: Assoc. Prof. Naratip Vittayakorn

Faculty: Science Department: Chemistry

ABSTRACT

This aim of this research is to investigate the synthesis parameter for preparing the layer-type perovskite structure with Dion-Jacobson materials. The $\text{BaCaNb}_2\text{O}_7$, $\text{BaCaTa}_2\text{O}_7$, KBiNb_2O_7 , KBiTa_2O_7 , $\text{KCa}_2\text{Nb}_3\text{O}_{10}$, $\text{KCa}_2\text{Ta}_3\text{O}_{10}$, $\text{RbBi}(\text{Nb}_{2-x}\text{Ti}_x)\text{O}_7$, $\text{Rb}(\text{Bi}_{1-x}\text{Nd}_x)\text{Nb}_2\text{O}_7$, $\text{Rb}(\text{Bi}_{1-x}\text{Pb}_x)\text{Nb}_2\text{O}_7$, and $\text{Rb}(\text{Bi}_{1-x}\text{Ce}_x)\text{Nb}_2\text{O}_7$ were selected in this work. All powders were synthesized by conventional solid-state reaction method involving the use of high-purity starting materials. Phase evolution, crystal structure, thermal analysis, and morphology were studied. For the $\text{BaCaNb}_2\text{O}_7$, $\text{BaCaTa}_2\text{O}_7$, KBiNb_2O_7 , KBiTa_2O_7 , $\text{RbBi}(\text{Nb}_{2-x}\text{Ti}_x)\text{O}_7$, $\text{Rb}(\text{Bi}_{1-x}\text{Nd}_x)\text{Nb}_2\text{O}_7$, $\text{Rb}(\text{Bi}_{1-x}\text{Pb}_x)\text{Nb}_2\text{O}_7$, and $\text{Rb}(\text{Bi}_{1-x}\text{Ce}_x)\text{Nb}_2\text{O}_7$ powders, the main pattern peaks of XRD data matched well with the peaks on JCPDS data standard. However, pure Dion-Jacobson structure was not successfully synthesized in the temperature range of 1150-1300 °C for 4h. FT-IR spectra also supported XRD data. However, the $\text{KCa}_2\text{Nb}_3\text{O}_{10}$ and $\text{KCa}_2\text{Ta}_3\text{O}_{10}$ were successfully synthesized in the pure Dion-Jacobson phase with orthorhombic structure. Also, Scanning electron micrograph showed plate-like grain and average particle size of $3.34 \pm 0.86 \mu\text{m}$ and $3.86 \pm 0.56 \mu\text{m}$ for the $\text{KCa}_2\text{Nb}_3\text{O}_{10}$ and $\text{KCa}_2\text{Ta}_3\text{O}_{10}$ powder, respectively. The stability of Dion-Jacobson structure is strongly related to the ionic radius of the A-site more than B-site. The exfoliation process of Dion-Jacobson to 2D nanosheet will be studied in near future.

Keywords: Dion-Jacobson phase, Ferroelectric materials, Solid state reaction.

กิตติกรรมประกาศ

งานวิจัยนี้สำเร็จลุล่วงลงได้เนื่องจากได้รับการสนับสนุนการวิจัย จากสถาบันเทคโนโลยีพระจอมเกล้าเจ้าคุณทหารลาดกระบัง จากแหล่งทุนงบประมาณแผ่นดิน ขอขอบคุณ คณะวิทยาศาสตร์ สถาบันเทคโนโลยีพระจอมเกล้าเจ้าคุณทหารลาดกระบัง ที่อำนวยความสะดวกในการใช้สถานที่ในการทำการวิจัย รวมไปถึงเครื่องมือต่างๆ ที่ใช้ในการวิจัย ขอขอบคุณนักวิจัย อาจารย์ เจ้าหน้าที่ นักศึกษาทั้งระดับปริญญาตรี โทและเอกที่ให้ความร่วมมือเป็นอย่างดีในการทำวิจัยนี้

รศ. ดร. นราธิป วิทยากร



เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

สารบัญ

	หน้า
บทคัดย่อภาษาไทย	I
บทคัดย่อภาษาอังกฤษ	II
สารบัญ	IV
สารบัญตาราง	VII
สารบัญรูปภาพ	VIII
บทที่ 1 บทนำ	1
1.1 ความสำคัญและที่มาของปัญหาที่ทำการวิจัย	1
1.2 วัตถุประสงค์ของโครงการวิจัย	2
1.3 ขอบเขตของโครงการวิจัย	3
1.4 ทฤษฎี สมมุติฐานและกรอบแนวความคิดของโครงการวิจัย	3
1.5 ขั้นตอนของการวิจัยและวิธีการดำเนินงาน	6
1.6 ผลที่คาดว่าจะได้รับ	6
บทที่ 2 ทฤษฎีและหลักการ	8
2.1 สมบัติธาตุตามตารางธาตุ	8
2.1.1 ขนาดอะตอม	8
2.1.2 อิเล็กโตรเนกาติวิตี	10
2.1.3 พลังงานไอออไนเซชัน	10
2.1.4 สัมพรรคภาพอิเล็กตรอน	10
2.2 เซรามิก	11
2.2.1 เซรามิกแบบดั้งเดิม	11
2.2.2 เซรามิกสมัยใหม่	12
2.3 โครงสร้างเพอร์อฟสไกต์	19
2.4 ชนิดของโครงสร้างเพอร์อฟสไกต์	20
2.4.1 เพอร์อฟสไกต์แบบคิวบิก	20
2.4.2 เพอร์อฟสไกต์แบบคู่	21
2.4.3 เพอร์อฟสไกต์แบบชั้น	22
2.5 โครงสร้างแบบไดออน จาคีออปสัน	25
2.5.1 ประวัติของโครงสร้างไดออน จาคีออปสัน	25
2.5.2 ปรากฏการณ์เฟโรอิเล็กทริกในโครงสร้างไดออน จาคีออปสัน	26

สารบัญ (ต่อ)

	หน้า
2.5.3 ความเป็นผลึกของดืออน จากออสัน	27
2.5.4 การสังเคราะห์โนโครงสร้างดืออน จากออสัน	31
2.6 ระเบียบเกี่ยวกับการจัดการเศษซากอุปกรณ์อิเล็กทรอนิกส์	32
2.6.1 ระเบียบเกี่ยวกับการจัดการเศษซากอุปกรณ์อิเล็กทรอนิกส์ (WEEE)	32
2.6.2 ระเบียบการห้ามใช้สารอันตรายบางชนิดในอุปกรณ์อิเล็กทรอนิกส์ (RoHS)	32
2.7 กระบวนการเตรียมผงผลึกด้วยวิธีการปฏิกิริยาสถานะของแข็ง	34
2.7.1 กระบวนการบดผสมด้วยลูกบอลโดยอาศัยการสั่นสะเทือน (Vibration mill)	34
2.7.2 การเกิดปฏิกิริยาสถานะของแข็ง (Solid state reaction)	34
2.8 หลักการของเครื่องมือที่ใช้ในงานวิจัย	35
2.8.1 เครื่องมือศึกษาพฤติกรรมทางความร้อน (TGA)	35
2.8.2 การเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ (XRD)	36
2.8.3 Fourier Transform Infrared Spectroscopy (FT-IR)	38
2.9 งานวิจัยที่เกี่ยวข้อง	39
บทที่ 3 วิธีดำเนินโครงการ	57
3.1 สารเคมีที่ใช้ในการทดลอง	57
3.2 อุปกรณ์และเครื่องมือ	58
3.3 กระบวนการเตรียมผงผลึก	59
3.4 กระบวนการเตรียมเซรามิก	61
3.5 การตรวจสอบพฤติกรรมทางความร้อน	62
3.6 การตรวจสอบผงผลึกด้วยเทคนิคการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ (XRD)	63
3.7 การวิเคราะห์ด้วยเครื่อง Fourier Transform Infrared Spectroscopy (FT-IR)	65
บทที่ 4 ผลการวิจัย	67
4.1 การสังเคราะห์ผงผลึกในระบบ $\text{BaCaNb}_2\text{O}_7$	67
4.1.1 การตรวจสอบผลึกโดยเทคนิคการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ (XRD)	70
4.1.2 การตรวจสอบผลึกโดยเครื่อง FT-IR	72
4.1.3 การตรวจสอบพฤติกรรมทางความร้อนโดยเทคนิค TGA	74
4.2 การสังเคราะห์ผงผลึกในระบบ $\text{BaCaTa}_2\text{O}_7$	76
4.2.1 การตรวจสอบผลึกโดยเทคนิคการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ (XRD)	78

สารบัญ (ต่อ)

	หน้า
4.2.2 การตรวจสอบผลึกโดยเครื่อง FT-IR	79
4.2.3 การตรวจสอบพฤติกรรมทางความร้อนโดยเทคนิค TGA	81
4.3 การสังเคราะห์ผลึกในระบบ KBiNb_2O_7	82
4.3.1 การตรวจสอบผลึกโดยเทคนิคการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ (XRD)	84
4.3.2 การตรวจสอบผลึกโดยเครื่อง FT-IR	85
4.3.3 การตรวจสอบพฤติกรรมทางความร้อนโดยเทคนิค TGA	87
4.4 การสังเคราะห์ผลึกในระบบ KBiTa_2O_7	89
4.4.1 การตรวจสอบผลึกโดยเทคนิคการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ (XRD)	91
4.4.2 การตรวจสอบผลึกโดยเครื่อง FT-IR	92
4.4.3 การตรวจสอบพฤติกรรมทางความร้อนโดยเทคนิค TGA	94
4.5 การสังเคราะห์ผลึกในระบบ $\text{KCa}_2\text{Nb}_3\text{O}_{10}$	95
4.6 การสังเคราะห์ผลึกในระบบ $\text{KCa}_2\text{Ta}_3\text{O}_{10}$	99
4.7 การสังเคราะห์ผลึกในระบบ $\text{RbBi}(\text{Nb}_{2-x}\text{Ti}_x)\text{O}_7$ เมื่อ $x = 0.05$ และ 0.10	103
4.8 การสังเคราะห์ผลึกในระบบ $\text{Rb}(\text{Bi}_{1-x}\text{Nd}_x)\text{Nb}_2\text{O}_7$ เมื่อ $x = 0.05$ และ 0.10	105
4.9 การสังเคราะห์ผลึกในระบบ $\text{Rb}(\text{Bi}_{1-x}\text{Pb}_x)\text{Nb}_2\text{O}_7$ เมื่อ $x = 0.05$ และ 0.10	107
4.10 การสังเคราะห์ผลึกในระบบ $\text{Rb}(\text{Bi}_{1-x}\text{Ce}_x)\text{Nb}_2\text{O}_7$ เมื่อ $x = 0.05$ และ 0.10	109
บทที่ 5 สรุปผลงานวิจัยและข้อเสนอแนะ	111
5.1 สรุปผลงานวิจัย	111
5.2 ข้อเสนอแนะ	116
บทที่ 6 สรุปผลผลิตทางงานวิจัย	117
เอกสารอ้างอิง	118
ภาคผนวก	120

สารบัญตาราง

ตารางที่	หน้า
1.1 แสดงอุณหภูมิคูรีของวัสดุเฟอร์โรอิเล็กทริกแต่ละชนิด	4
2.1 แสดงความแตกต่างของอะตอมที่ใช้ในการทดลอง	11
2.2 สมบัติและการประยุกต์ใช้ของวัสดุที่มีโครงสร้างแบบเพอโรฟสไกต์	20
2.3 แสดงถึงค่าคงที่ของแรงของวัสดุไดออนจากคอปสันและการบิดเบี้ยวของโครงสร้างและผลรวมของความเป็นขั้ว	29
2.4 แสดงค่าคงที่แลตทิซของ $K[Ca_2Na_{n-3}Nb_nO_{3n+1}]$	40
2.5 แสดงค่าคงที่แลตทิซของ $H[Ca_2Na_{n-3}Nb_nO_{3n+1}].xH_2O$	41
2.6 ข้อมูลโครงสร้างผลึกของ $MCa_2Ta_3O_{10}$ (M = โลหะอัลคาไลน์) ที่ปราศจากสิ่งเจือปนจากรูปแบบการวิเคราะห์ของรังสีเอกซ์	45
2.7 แสดงถึงความยาวแต่ละด้านของ Nd-Nb ในสารประกอบไดออน จากคอปสันแบบต่างๆ	49

สารบัญภาพ

ภาพที่	หน้า
1.1 แสดงลักษณะวงวนฮิสเทอรีซิสของสารเฟอร์ไรต์เล็กทริก	4
1.2 แสดงโครงสร้างเฟอร์รอฟสไกต์ แบบดิออน จากคอบสัน (Dion Jacobson phase)	5
2.1 รัศมีอะตอม (พิโกเมตร) ของธาตุตามหมู่และตามคาบ	8
2.2 แนวโน้มขนาดอะตอมตามตารางธาตุ	9
2.3 แนวโน้มขนาดอะตอมในคาบเดียวกันจากซ้ายไปขวา	9
2.4 หลักการทำงานของเซลล์เชื้อเพลิงแบบออกไซด์แข็ง	14
2.5 เซลล์เชื้อเพลิงแบบออกไซด์แข็ง (SOFC) แบบของเวสต์อิงเฮาส์ (Westinghouse)	15
2.6 แสดงส่วนประกอบต่างๆของระบบเชื้อเพลิงคอมมอลเรล	16
2.7 แสดงส่วนประกอบต่างๆของระบบเชื้อเพลิงภายนอก	16
2.8 แสดงอุปกรณ์ต่างๆที่ใช้ในระบบการควบคุมเครื่องยนต์	17
2.9 ส่วนประกอบภายในหัวฉีดน้ำมันในระบบคอมมอลเรล	18
2.10 CaTiO_3 ที่มีโครงสร้างแบบเฟอร์รอฟสไกต์	19
2.11 ลักษณะโครงสร้างของเฟอร์รอฟสไกต์แบบคิวบิกของสารประกอบ SrTiO_3	21
2.12 ลักษณะโครงสร้างเฟอร์รอฟสไกต์แบบคู่	22
2.13 ตัวอย่าง $n = 1$ ของสารประกอบ Sr_2RuO_4 (ภาพซ้าย) และ $n = 2$ $\text{Sr}_3\text{Ru}_2\text{O}_7$ (ภาพขวา)	23
2.14 ตัวอย่างโครงสร้างแบบอูริวิลเลียสของสารประกอบ $[\text{Bi}_2\text{O}_2]-[\text{A}_{n-1}\text{B}_2\text{O}_7]$	24
2.15 โครงสร้างดิออนจากคอบสันที่มีการเคลื่อนตัวของชั้นเฟอร์รอฟสไกต์และไม่มีการเคลื่อนตัว	25
2.16 โครงสร้างของ $n = 1$ และ $n = 2$ ของเฟสดิออน จากคอบสันใน space group $\text{P4}/\text{mmm}$	27
2.17 โครงสร้างในอุดมคติของดิออน จากคอบสัน เมื่อ $k = 2\ 3\ 4$ พบว่าจำนวนชั้นของ BO_6 ออกตะฮีดรอลเพิ่มขึ้นตามจำนวน k แต่ถ้า k เป็นอนันต์จะเป็นโครงสร้างเฟอร์รอฟสไกต์	28
2.18 แสดงการแยกชั้น A-O และ Nb-O โพลาริเซชันสำหรับการศึกษาในวัสดุ RbYNb_2O_7	30
2.19 แผนผังแสดงกระบวนการสังเคราะห์ด้วยวิธีปฏิกิริยาสถานะของแข็ง	31
2.20 แสดงภาพสัญลักษณ์ระบุเบี่ยงเบนด้วยการห้ามใช้สารอันตรายบางชนิดในผลิตภัณฑ์ไฟฟ้าและอิเล็กทรอนิกส์ (RoHS) ที่อาจพบเห็นบนกล่องผลิตภัณฑ์	33
2.21 การเกิดปฏิกิริยาสถานะของแข็งของ LiNiO_2	35
2.22 เทอร์โมแกรมที่ได้จากการวิเคราะห์ด้วย TGA	36
2.23 แสดงแบบจำลองการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์	37
2.24 รูปแบบการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ของ SiC	37
2.25 ลักษณะการดูดกลืนคลื่นรังสีอินฟราเรดของอะนิลีน	38

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

สารบัญภาพ (ต่อ)

ภาพที่	หน้า
2.26 ส่วนประกอบของเครื่องอินฟราเรดสเปกโตรสโคปี	39
2.27 แสดงโครงสร้าง $\text{KCa}_2\text{Nb}_3\text{O}_{10}$ โดยบริเวณสีเหลี่ยมจะแสดงถึงตำแหน่งออกตะฮีดรอลของ NbO_6 และวงกลมภายในชั้นแสดงถึงอะตอมของแคลเซียม	40
2.28 รูปแบบการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ของ $\text{CsCa}_2\text{Ta}_3\text{O}_{10}$	42
2.29 รูปแบบการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ของ $\text{NaCa}_2\text{Ta}_3\text{O}_{10}$	42
2.30 รูปแบบการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ของ $\text{KCa}_2\text{Ta}_3\text{O}_{10}$	43
2.31 โครงสร้างของ $\text{MCa}_2\text{Ta}_3\text{O}_{10}$ (M = โลหะอัลคาไลน์)	44
2.32 (ก) แผนภูมิแสดงการสังเคราะห์ของแต่ละผลิตภัณฑ์เมื่อเริ่มต้นจาก $\text{RbNdNb}_2\text{O}_7$ (ข) โครงสร้างของ $\text{RbNdNb}_2\text{O}_7$	48
2.33 รูปแบบ XRD ของ Nd-Nb เมื่อ (a) การขจัดน้ำของ HNdNb_2O_7 (b) $\text{LiNdNb}_2\text{O}_7$ (c) $\text{NaNdNb}_2\text{O}_7$ ที่มีน้ำอยู่ด้วย (d) KNdNb_2O_7 (e) $\text{NH}_4\text{NdNb}_2\text{O}_7$ (f) $\text{AgNdNb}_2\text{O}_7$ (g) $(\text{MnCl})\text{NdNb}_2\text{O}_7$ (h) $(\text{FeCl})\text{NdNb}_2\text{O}_7$ (i) $(\text{MnCl})\text{NdNb}_2\text{O}_7$	48
2.34 แสดงผลการพลอตของ $\text{CsBiNb}_2\text{O}_7$ ที่มีความสมมาตรของผลึกเป็น $\text{P2}_1\text{am}$	50
2.35 ก) แสดงถึงผลวิเคราะห์การเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ของ $\text{RbBiNb}_2\text{O}_7$ ข) โครงสร้างผลึกของ $\text{RbBiNb}_2\text{O}_7$ กับ $b \rightarrow a$ และ $c \rightarrow a$ โดยแกน b - และ a - จะแสดงถึงการสั่นไหวและระนาบกระจกตามลำดับ	51
2.36 ก) กราฟแสดงสมบัติไดอิเล็กทริกที่เกิดขึ้นร่วมกับอุณหภูมิ ข) การสั่นสะเทือนของคลื่นความถี่ต่ำกับอุณหภูมิ ค) ค่าคงที่เพียโซอิเล็กทริกกับอุณหภูมิที่เกิดขึ้น	52
2.37 P-E hysteresis loop ของ $\text{RbBiNb}_2\text{O}_7$ ที่อุณหภูมิห้อง	53
2.38 ผลของรามานที่อุณหภูมิต่างๆ ของ $\text{RbBiNb}_2\text{O}_7$	53
2.39 การเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ของทั้งสองสารประกอบ ABiNb_2O_7 ($\text{A}=\text{Rb Cs}$)	54
2.40 ภาพถ่าย SEM ของ ก) $\text{CsBiNb}_2\text{O}_7$ และ ข) $\text{RbBiNb}_2\text{O}_7$	55
2.41 ภาพถ่าย TEM ระดับอะตอมของ ก) $\text{CsBiNb}_2\text{O}_7$ และ ข) $\text{RbBiNb}_2\text{O}_7$	55
2.42 ก) ค่าคงที่ได้ไอเล็กทริกและวงวน I-E และ D-E ฮิสเทอรีซิสและ ข) ค่า d_{33} ของ $\text{CsBiNb}_2\text{O}_7$ และ $\text{RbBiNb}_2\text{O}_7$	56
3.1 แผนผังกระบวนการเตรียมผงผลึกของวิธีปฏิกิริยาสถานะของแข็ง	60
3.2 แผนผังแสดงการเผาแคลไซน์ (T_c คือ อุณหภูมิที่ใช้ในการเผาแคลไซน์)	61
3.3 เครื่องวิเคราะห์การสูญเสียน้ำหนักโดยใช้ความร้อน (TGA)	62
3.4 เครื่องวิเคราะห์การเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์	64

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

สารบัญภาพ (ต่อ)

ภาพที่	หน้า
3.5 แสดงการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์	65
3.6 เครื่องฟูเรียทรานส์ฟอร์มอินฟราเรดสเปกโตรมิเตอร์ (FT-IR)	66
3.7 แสดงหลักการทำงานของเครื่อง FT-IR	66
4.1 ผงผลึกที่สังเคราะห์ได้จากปฏิกิริยาสถานะของแข็งของระบบ $\text{BaCaNb}_2\text{O}_7$	67
4.2 แสดงผงผลึกที่ผ่านการเผาแคลไซน์ในอุณหภูมิต่างกันของระบบ $\text{BaCaNb}_2\text{O}_7$	68
4.3 แสดงแสดงรูปสารที่ผ่านการเผาแคลไซน์ที่อุณหภูมิ 1400 องศาเซลเซียส	69
4.4 รูปแบบการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ของผงผลึก $\text{BaCaNb}_2\text{O}_7$ ที่สังเคราะห์จากวิธีปฏิกิริยาสถานะของแข็งที่ไม่ผ่านและผ่านการเผาแคลไซน์ที่อุณหภูมิ 800-1300 องศาเซลเซียส	71
4.5 ผลการวิเคราะห์ด้วยเครื่องฟูเรียทรานส์ฟอร์มอินฟราเรดสเปกโตรมิเตอร์ของผงผลึก $\text{BaCaNb}_2\text{O}_7$ ที่ไม่ผ่านและผ่านการเผาแคลไซน์ในช่วงอุณหภูมิ 800-1150 องศาเซลเซียส	73
4.6 แสดงเทอร์โมแกรมการสลายตัวทางความร้อนของสารในระบบแบเรียมแคลเซียมไนโอเบต ($\text{BaCaNb}_2\text{O}_7$) ควบคุมอุณหภูมิที่ 50 ถึง 900 องศาเซลเซียส	75
4.7 ผงผลึกที่สังเคราะห์ได้จากปฏิกิริยาสถานะของแข็งของระบบ $\text{BaCaTa}_2\text{O}_7$	76
4.8 ผงผลึกที่ผ่านการเผาแคลไซน์ในอุณหภูมิต่างกันของระบบ $\text{BaCaTa}_2\text{O}_7$	77
4.9 รูปแบบการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ของผงผลึก $\text{BaCaTa}_2\text{O}_7$ ที่สังเคราะห์จากวิธีปฏิกิริยาสถานะของแข็งที่ไม่ผ่านและผ่านการเผาแคลไซน์ที่อุณหภูมิ 800-1500 องศาเซลเซียส	78
4.10 ผลการวิเคราะห์ด้วยเครื่องฟูเรียทรานส์ฟอร์มอินฟราเรดสเปกโตรมิเตอร์ของผงผลึก $\text{BaCaTa}_2\text{O}_7$ ที่ไม่ผ่านและที่ผ่านเผาแคลไซน์ในช่วงอุณหภูมิ 800-1150 องศาเซลเซียส	80
4.11 แสดงเทอร์โมแกรมการสลายตัวทางความร้อนของสารในระบบแบเรียมแคลเซียมแทนทาลेट ($\text{BaCaTa}_2\text{O}_7$) ควบคุมอุณหภูมิที่ 50 ถึง 900 องศาเซลเซียส	81
4.12 ผงผลึกที่สังเคราะห์ได้จากปฏิกิริยาสถานะของแข็งของระบบ KBiNb_2O_7	82
4.13 ผงผลึกที่ผ่านการเผาแคลไซน์ในอุณหภูมิต่างกันของระบบ KBiNb_2O_7	83
4.14 รูปแบบการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ของผงผลึก KBiNb_2O_7 ที่สังเคราะห์จากวิธีปฏิกิริยาสถานะของแข็งที่ไม่ผ่าน และผ่านการเผาแคลไซน์ที่อุณหภูมิ 800-1150 องศาเซลเซียส	84
4.15 ผลการวิเคราะห์ด้วยเครื่องฟูเรียทรานส์ฟอร์มอินฟราเรดสเปกโตรมิเตอร์ของผงผลึก KBiNb_2O_7 ที่ไม่ผ่านและที่ผ่านเผาแคลไซน์ในช่วงอุณหภูมิ 800-1150 องศาเซลเซียส	86
4.16 แสดงเทอร์โมแกรมการสลายตัวทางความร้อนของสารในระบบโพแทสเซียมบิสมาทไนโอเบต (KBiNb_2O_7) ควบคุมอุณหภูมิที่ 50 ถึง 900 องศาเซลเซียส	88
4.17 แสดงผงผลึกที่สังเคราะห์ได้จากปฏิกิริยาสถานะของแข็งของระบบ KBiTa_2O_7	89

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

สารบัญภาพ (ต่อ)

ภาพที่	หน้า
4.18 ผงผลึกที่ผ่านการเผาแคลไซน์ในอุณหภูมิต่างกันของระบบ KBiTa_2O_7	90
4.19 รูปแบบการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ของผงผลึก KBiTa_2O_7 ที่สังเคราะห์จากวิธีปฏิกิริยาสถานะของแข็งที่ไม่ผ่านและผ่านการเผาแคลไซน์ที่อุณหภูมิ 800-1150 องศาเซลเซียส	91
4.20 ผลการวิเคราะห์ด้วยเครื่องฟูเรียรทรานส์ฟอร์มอินฟราเรดสเปกโตรมิเตอร์ของผงผลึก KBiTa_2O_7 ที่ไม่ผ่านและที่ผ่านเผาแคลไซน์ในช่วงอุณหภูมิ 800-1150°C	93
4.21 แสดงเทอร์โมแกรมการสลายตัวทางความร้อนของสารในระบบโพแทสเซียมบิสมาทแทนทาเลต (KBiTa_2O_7) ควบคุมอุณหภูมิที่ 50 ถึง 900 องศาเซลเซียส	95
4.22 รูปแบบการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ของผงผลึก $\text{KCa}_2\text{Nb}_3\text{O}_{10}$ เผาแคลไซน์ที่อุณหภูมิ 1000 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 12 ชั่วโมง	96
4.23 ภาพถ่าย SEM ของผงผลึก $\text{KCa}_2\text{Nb}_3\text{O}_{10}$ เผาแคลไซน์ที่อุณหภูมิ 1000 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 12 ชั่วโมง	97
4.24 รูปแบบการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ของผงผลึก $\text{HCa}_2\text{Nb}_3\text{O}_{10} \cdot n\text{H}_2\text{O}$ ที่ผ่านการแลกเปลี่ยนไอออนเป็นเวลา 5 วัน	98
4.25 ภาพถ่าย SEM ของผงผลึก $\text{HCa}_2\text{Nb}_3\text{O}_{10} \cdot n\text{H}_2\text{O}$ ที่ผ่านการแลกเปลี่ยนไอออนเป็นเวลา 5 วัน	99
4.26 รูปแบบการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ของผงผลึก $\text{KCa}_2\text{Ta}_3\text{O}_{10}$ เผาแคลไซน์ที่อุณหภูมิ 1000 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 12 ชั่วโมง	100
4.27 ภาพถ่าย SEM ของผงผลึก $\text{KCa}_2\text{Ta}_3\text{O}_{10}$ เผาแคลไซน์ที่อุณหภูมิ 1000 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 12 ชั่วโมง	100
4.28 รูปแบบการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ของผงผลึก $\text{HCa}_2\text{Ta}_3\text{O}_{10} \cdot n\text{H}_2\text{O}$ ที่ผ่านการแลกเปลี่ยนไอออนเป็นเวลา 5 วัน	102
4.29 ภาพถ่าย SEM ของผงผลึก $\text{HCa}_2\text{Ta}_3\text{O}_{10} \cdot n\text{H}_2\text{O}$ ที่ผ่านการแลกเปลี่ยนไอออนเป็นเวลา 5 วัน	102
4.30 รูปแบบการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ของผงผลึก $\text{RbBi}(\text{Nb}_{2-x}\text{Ti}_x)\text{O}_7$ เมื่อ $x = 0.05$ และ 0.10	104
4.31 แลทธิขพารามิเตอร์และปริมาตรของหน่วยเซลล์ของผงผลึก $\text{RbBi}(\text{Nb}_{2-x}\text{Ti}_x)\text{O}_7$	104
4.32 รูปแบบการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ของผงผลึก $\text{Rb}(\text{Bi}_{1-x}\text{Nd}_x)\text{Nb}_2\text{O}_7$ เมื่อ $x = 0.05$ และ 0.10	106
4.33 แลทธิขพารามิเตอร์และปริมาตรของหน่วยเซลล์ของผงผลึก $\text{Rb}(\text{Bi}_{1-x}\text{Nd}_x)\text{Nb}_2\text{O}_7$	106
4.34 รูปแบบการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ของผงผลึก $\text{Rb}(\text{Bi}_{1-x}\text{Pb}_x)\text{Nb}_2\text{O}_7$ เมื่อ $x = 0.05$ และ 0.10	108
4.35 แลทธิขพารามิเตอร์และปริมาตรของหน่วยเซลล์ของผงผลึก $\text{Rb}(\text{Bi}_{1-x}\text{Pb}_x)\text{Nb}_2\text{O}_7$	108
4.36 รูปแบบการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ของผงผลึก $\text{Rb}(\text{Bi}_{1-x}\text{Ce}_x)\text{Nb}_2\text{O}_7$ เมื่อ $x = 0.05$ และ 0.10	110
4.37 แลทธิขพารามิเตอร์และปริมาตรของหน่วยเซลล์ของผงผลึก $\text{Rb}(\text{Bi}_{1-x}\text{Ce}_x)\text{Nb}_2\text{O}_7$	110

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

บทที่ 1

บทนำ

1.1 ความสำคัญและที่มาของปัญหาที่ทำการวิจัย

เซรามิกเพียโซอิเล็กทริก (piezoelectric ceramics) คือเซรามิกชนิดหนึ่งที่สามารถเปลี่ยนพลังงานไฟฟ้าไปเป็นพลังงานกลและในทางกลับกันเซรามิกดังกล่าวก็สามารถเปลี่ยนพลังงานกลที่ได้รับเป็นพลังงานไฟฟ้าเช่นเดียวกัน และจากสมบัตินี้ที่ได้กล่าวมานี้เอง โดยในช่วง 30 ปี [1-4] เซรามิกชนิดนี้จึงได้ถูกนำมาประยุกต์ใช้งานในอุตสาหกรรมอิเล็กทรอนิกส์มากมาย ดังเช่น ทรานสดิวเซอร์ เซนเซอร์ ตัวเก็บประจุ หัวฉีดหมึกพริ้นเตอร์ เซนเซอร์ที่ใช้ในการควบคุมการเผาไหม้ บัสเซอร์ที่ใช้ในลำโพง เครื่องอัลตราโซนิคที่ใช้ทำความสะอาดอุปกรณ์ทางการแพทย์ ชิ้นส่วนอุปกรณ์ในหุ่นยนต์ขนาดเล็ก ตัวจุดแก๊ส มาตรวัดความแรง หม้อแปลงเพียโซอิเล็กทริก ตัวสั่นเพียโซอิเล็กทริก ตัวกรองคลื่นเสียงพื้นผิว ไบเมอร์ฟ แอคทูเอเตอร์ และ อุปกรณ์สร้างภาพทางการแพทย์ เป็นต้น อย่างไรก็ตามเป็นที่ทราบกันดีว่าอุตสาหกรรมอิเล็กทรอนิกส์ที่ใช้เซรามิกเฟอร์โรอิเล็กทริกนั้นส่วนใหญ่มากกว่า 70 % นิยมใช้ เลดเซอร์โคเนตไทเทเนต ($\text{Pb}(\text{Zr,Ti})\text{O}_3$;PZT) หรือ พีซีที เป็นเซรามิกเพียโซอิเล็กทริก [1-6] เนื่องจากสมบัติเพียโซอิเล็กทริกที่โดดเด่นมากกว่าเซรามิกชนิดอื่นๆ และขั้นตอนในการสังเคราะห์ไม่ยุ่งยากมากนัก แต่อย่างไรก็ตามจากสูตรโมเลกุลของเซรามิกดังกล่าวพบว่า เซรามิกชนิดนี้มีตะกั่วเป็นองค์ประกอบอยู่มากกว่า 60% โดยเป็นที่ทราบกันดีว่าตะกั่วเป็นโลหะหนักที่เป็นพิษต่อมนุษย์และสิ่งแวดล้อม และจากกระบวนการสังเคราะห์ผงผลิตภัณฑ์มีความจำเป็นต้องใช้อุณหภูมิที่สูงในการสังเคราะห์ส่งผลให้เกิดมลพิษจากการระเหยของตะกั่ว และเมื่อนำมาทำเป็นอุปกรณ์อิเล็กทรอนิกส์ เมื่อเลิกใช้งานก็เป็นปัญหาในการจัดเก็บและทำลาย สหภาพยุโรปเล็งเห็นความสำคัญในเรื่องนี้และได้ผลักดันการออกระเบียบ 2 ข้อได้แก่ ระเบียบว่าด้วยการจัดการและกำจัดขยะจากซากอุปกรณ์ไฟฟ้าและอิเล็กทรอนิกส์ (WEEE Directive หรือ the Directive on Waste Electrical and Electronic Equipment) [2-6] โดยผู้ผลิตสินค้าที่จะสามารถขายได้ในสหภาพยุโรปจะต้องออกแบบและผลิตสินค้าในรูปแบบที่จะทำให้การแยกชิ้นส่วนและการนำกลับมาใช้ใหม่เป็นไปได้โดยสะดวก 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) ซึ่งได้แก่ ตะกั่ว แคดเมียม ปรอท hexavalent chromium, polybrominated biphenyls (PBB) และ polybrominated diphenyl ethers (PBDE) โดยเริ่มใช้ระเบียบข้อบังคับนี้ตั้งแต่วันที่ 13 สิงหาคม 2547 เป็นต้นไป [2-6] จากระเบียบดังกล่าวส่งผลกระทบต่อ การส่งออกสินค้าประเภทอุปกรณ์ไฟฟ้าและอุปกรณ์อิเล็กทรอนิกส์ของไทยไปยังกลุ่มสหภาพยุโรป โดยเฉพาะอย่างยิ่งอุตสาหกรรมที่ใช้

วัสดุเพียโซอิเล็กทริกที่มีตะกั่วเป็นองค์ประกอบ และจากระเบียบดังกล่าวจึงมีการค้นคว้าศึกษาหา เซรามิกเพียโซอิเล็กทริกที่ไม่มีตะกั่วเป็นองค์ประกอบ เพื่อทดแทน PZT โดยงานวิจัยส่วนใหญ่จะมุ่งการศึกษาในเซรามิกกลุ่มที่มีโครงสร้างแบบเพอร์รอฟสไกต์ (ABO_3) ซึ่งได้แก่ เซรามิกในกลุ่ม $Bi_{1/2}Na_{1/2}TiO_3$, $Bi_{1/2}K_{1/2}TiO_3$, $K_{1/2}Na_{1/2}NbO_3$ อย่างไรก็ตามเซรามิกที่มีโครงสร้างแบบเพอร์รอฟสไกต์มีข้อจำกัดคือไม่สามารถใช้งานที่อุณหภูมิสูงกว่า $500^\circ C$ ได้จากงานวิจัยที่เกี่ยวข้องพบว่า เซรามิกในระบบ $K_{1/2}Na_{1/2}NbO_3$ เป็นระบบที่ให้ค่า T_c สูงที่สุดคือ $420^\circ C$ และยังไม่พบรายงานของค่า T_c ที่สูงกว่า $500^\circ C$ สำหรับเซรามิกที่มีโครงสร้างแบบเพอร์รอฟสไกต์ อย่างไรก็ตามเมื่อไม่นานมานี้ มีการพบเซรามิกเฟอร์โรอิเล็กทริกที่มีค่า T_c สูงถึง $945^\circ C$ ในเซรามิก $RbBiNb_2O_7$ ซึ่งมีโครงสร้างแบบชั้นของเพอร์รอฟสไกต์ (layered perovskite) ในระบบ ดิออน-จาคอบสัน ซึ่งมีสูตรเคมีคือ $AA'B_2O_7$ และจากงานวิจัยย้อนหลังพบว่างานวิจัยในกลุ่มโครงสร้างเพอร์รอฟสไกต์แบบชั้น (layered perovskite) ในระบบ ดิออน-จาคอบสันมีน้อยมาก งานวิจัยนี้จึงให้ความสนใจเซรามิกเฟอร์โรอิเล็กทริกที่ใช้งานที่อุณหภูมิสูง (T_c มากกว่า $500^\circ C$) โดยจะทำการศึกษาในกลุ่มโครงสร้างเพอร์รอฟสไกต์แบบชั้น (layered perovskite) ในระบบ ดิออน-จาคอบสัน ซึ่งมีสูตรเคมีคือ $AA'B_2O_7$ โดยที่ A คือ Rb^{1+} , Ag^{1+} , K^{1+} , Na^{1+} และ A' คือ Bi^{3+} , La^{3+} , Nd^{3+} และ B คือ Nb^{5+} และ Ta^{5+} โดยหวังว่าจะพบเซรามิกเฟอร์โรอิเล็กทริกที่มีค่า T_c สูงตัวอื่นนอกเหนือจาก $RbBiNb_2O_7$ เพื่อประยุกต์ใช้งานที่อุณหภูมิสูงต่อไป

1.2 วัตถุประสงค์ของโครงการวิจัย

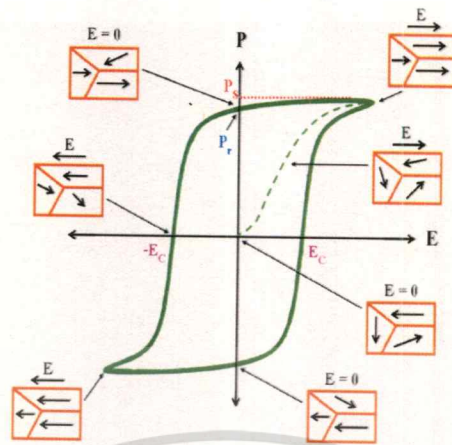
1. เพื่อศึกษากระบวนการสังเคราะห์โครงสร้างเพอร์รอฟสไกต์แบบชั้น (layered perovskite) ในระบบ ดิออน-จาคอบสัน $AA'B_2O_7$ โดยที่ A คือ Rb^{1+} , Ag^{1+} , K^{1+} , Na^{1+} และ A' คือ Bi^{3+} , La^{3+} , Nd^{3+} และ B คือ Nb^{5+} และ Ta^{5+} ด้วยกระบวนการปฏิกิริยาสถานะของแข็งเพื่อประยุกต์ใช้เซรามิกดังกล่าวที่อุณหภูมิสูง
2. เพื่อศึกษาปัจจัยกระบวนการสังเคราะห์ที่มีต่อ ความบริสุทธิ์ ขนาด ของโครงสร้างเพอร์รอฟสไกต์แบบชั้น (layered perovskite) ในระบบ ดิออน-จาคอบสัน $AA'B_2O_7$ โดยที่ A คือ Rb^{1+} , Ag^{1+} , K^{1+} , Na^{1+} และ A' คือ Bi^{3+} , La^{3+} , Nd^{3+} และ B คือ Nb^{5+} และ Ta^{5+}
3. เพื่อหาความสัมพันธ์ระหว่างกระบวนการสังเคราะห์ โครงสร้าง และสมบัติของวัสดุเพื่อเป็นแนวทางในการควบคุมวัสดุให้ได้สมบัติตามที่ต้องการ
4. ศึกษาสมบัติทางกายภาพและ สมบัติทางไฟฟ้า รวมถึง สมบัติการนำโปรตอนของเซรามิกที่เตรียมได้
5. เพื่อนำผลการวิจัยที่ได้ไปตีพิมพ์ในวารสารวิชาการระดับชาติ และนานาชาติ รวมทั้งการเสนอผลงานแก่นักวิชาการทั้งในและต่างประเทศ

1.3 ขอบเขตของโครงการวิจัย

1. ทำการสังเคราะห์โครงสร้างเพอร์รอฟสไกต์แบบชั้น (layered perovskite) ในระบบ ไดออน-จากออสัน $AA'B_2O_7$ โดยที่ A คือ Rb^{1+} , Ag^{1+} , K^{1+} , Na^{1+} และ A' คือ Bi^{3+} , La^{3+} , Nd^{3+} และ B คือ Nb^{5+} และ Ta^{5+} ด้วยกระบวนการปฏิกิริยาสถานะของแข็ง
2. ทำการศึกษาผลของอุณหภูมิ เวลาในการสังเคราะห์ อัตราการขึ้นลงความร้อน ที่มีต่อการเกิดเฟสบริสุทธิ์ ในกระบวนการปฏิกิริยาสถานะของแข็ง
3. ศึกษาอุณหภูมิซินเตอร์ที่เหมาะสมเพื่อให้ได้เซรามิกที่มีคุณภาพสูง
4. ศึกษาสมบัติทางกายภาพ สมบัติไดอิเล็กทริก สมบัติทางความร้อน เพอร์โรอิเล็กทริก เทียบกับอุณหภูมิ และความถี่เพื่อให้ค่า T_c ของเซรามิกที่สังเคราะห์ได้

1.4 ทฤษฎี สมมติฐานและกรอบแนวความคิดของโครงการวิจัย

วัสดุเพอร์โรอิเล็กทริก คือวัสดุที่มีค่าโพลาไรเซชันทางไฟฟ้าเกิดขึ้นได้เอง (spontaneous polarization) โดยไม่มีการเหนี่ยวนำจากสนามไฟฟ้าภายนอก และโพลาไรเซชันทางไฟฟ้าที่เกิดขึ้นนี้สามารถถูกบังคับให้กลับทิศทางได้โดยการให้สนามไฟฟ้าภายนอกที่เหมาะสมและมากพอ โดยสามารถตรวจวัดสมบัตินี้ได้จากการให้สนามไฟฟ้าแก่วัดและตรวจวัดค่าโพลาไรเซชัน เรียก วงวนฮิสเทอรีซิส (Hysteresis loop) ซึ่งแสดงดังรูปที่ 1.1 โดยเป็นที่ทราบกันว่าลักษณะของวงวนฮิสเทอรีซิสจะมีความแตกต่างกันของรูปร่างและขนาด ขึ้นกับปัจจัยหลายอย่างเช่น ชนิดของวัสดุเพอร์โรอิเล็กทริก สารเจือ โครงสร้างทางจุลภาค และอื่นๆ และลักษณะของวงวนฮิสเทอรีซิสก็จะถูกประยุกต์ใช้ให้เหมาะสมกับงานแต่ละประเภท ปัจจัยอีกชนิดที่มีความสำคัญและเป็นตัวกำหนดอุณหภูมิในการใช้งานของวัสดุเพอร์โรอิเล็กทริก คือ อุณหภูมิคูรี (Curie temperature T_c) โดย T_c เป็นอุณหภูมิที่วัสดุหมดสภาพความเป็นเพอร์โรอิเล็กทริก ส่งผลให้วงวนฮิสเทอรีซิสจะแสดงลักษณะเป็นเส้นตรง ซึ่งหากวัสดุมีค่า T_c ที่ต่ำก็จะเป็นข้อจำกัดในการใช้งาน โดย T_c ของวัสดุจะเป็นสมบัติเฉพาะของวัสดุแต่ละชนิดดังแสดงในตารางที่ 1.1



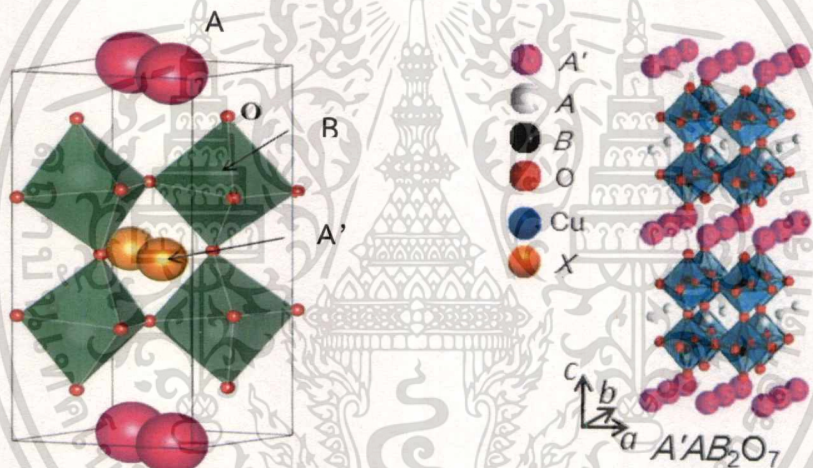
รูปที่ 1.1 แสดงลักษณะวงวนฮิสเทอรีซิสของสารเฟอร์โรอิเล็กทริก (ลูกศรแสดงทิศทางโพลาริเซชันในแต่ละโดเมน) [1]

ตารางที่ 1.1 แสดงอุณหภูมิคูรีของวัสดุเฟอร์โรอิเล็กทริกแต่ละชนิด[1-6]

วัสดุเฟอร์โรอิเล็กทริกใน โครงสร้างเพอร์รอฟสไกต์	อุณหภูมิคูรี
BaTiO_3	120°C
PbTiO_3	490°C
$\text{Pb}(\text{Zr}_{0.52}\text{Ti}_{0.48})\text{O}_3$	350°C
$\text{Bi}_{1/2}\text{Na}_{1/2}\text{TiO}_3$	320°C
$\text{Bi}_{1/2}\text{K}_{1/2}\text{TiO}_3$	380°C
$\text{KNbO}_3\text{-NaNbO}_3$	420°C
PbZrO_3	230°C
$\text{Pb}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$	-10°C
$\text{Pb}(\text{Ni}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$	-120°C

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

จากตารางที่ 1.1 จะเห็นว่าวัสดุเฟอร์โรอิเล็กทริกในโครงสร้างเพอร์รอฟสไกต์นั้นมีอุณหภูมิที่หลากหลายขึ้นกับชนิดของชนิดของแคตไอออนที่บรรจุในโครงสร้าง จากตารางที่ 1 จะสังเกตเห็นว่า ไม่พบวัสดุเฟอร์โรอิเล็กทริกในโครงสร้างเพอร์รอฟสไกต์ที่แสดงอุณหภูมิคูรีสูงกว่า 500°C ดังนั้นจึงเป็นข้อจำกัดในการประยุกต์ใช้งานที่อุณหภูมิสูง เช่นในระบบหัวฉีดน้ำมันของเครื่องยนต์ต่างๆ ยิ่งไปกว่านั้นวัสดุเฟอร์โรอิเล็กทริกส่วนใหญ่ที่มีค่า T_c สูงก็จะมีองค์ประกอบของตะกั่วเป็นหลัก และจากมาตรฐาน RoHS และ WEEE ก็ทำให้วัสดุในกลุ่มที่มีองค์ประกอบของตะกั่วถูกลดบทบาทลงเรื่อยๆ ในงานวิจัยนี้ให้ความสนใจวัสดุเฟอร์โรอิเล็กทริกไร้สารตะกั่วที่มีอุณหภูมิ T_c สูง (สูงกว่า 500°C) โดยงานวิจัยนี้ให้ความสนใจโครงสร้างเพอร์รอฟสไกต์ในเฟส ไดออน จากคอปสัน $A[A'_{m-1}B_mO_{3m+1}]$ โดยที่ A เป็น แคตไอออนในกลุ่มโลหะอัลคาไลน์ A' เป็น แคตไอออนในกลุ่ม อัลคาไลน์ อัลคาไลน์เอิร์ท กลุ่มหลัก และ/หรือ แรร์เอิร์ท ไอออน B เป็นโลหะทรานสิชัน โดยโครงสร้างของเซรามิกในกลุ่มนี้แสดงดังรูปที่ 1.2



รูปที่ 1.2 แสดงโครงสร้างเพอร์รอฟสไกต์ แบบไดออน จากคอปสัน (Dion Jacobson phase; $A[A'_{m-1}B_mO_{3m+1}]$) [9]

จากรูปที่ 1.2 เมื่อพิจารณาโครงสร้างจะเห็นว่า ไอออนที่บรรจุอยู่ในตำแหน่ง B จะอยู่ในตำแหน่ง ออกเตฮีดรอลของออกซิเจน และ BO_6 ออกเตฮีดรอลแต่ละยูนิตเชื่อมต่อกันเป็นชั้น 2 ชั้น แต่ละชั้นจะถูกแยกออกจากด้วยไอออน A และ A' ดังรูปที่ 1.2 จากงานวิจัยที่เกี่ยวข้องพบว่า วัสดุในกลุ่ม ไดออน-จากคอปสันมีสำคัญในกลุ่มนี้คือ $CsBiNb_2O_7$ ซึ่งจากงานวิจัยทางทฤษฎีและการทดลองพบว่ามีโครงสร้างแบบ ออโทรอมบิก สมมาตร $P_{21}am$ ที่อุณหภูมิห้อง และจากการตรวจสอบสมบัติทางไฟฟ้าพบว่า วัสดุชนิดนี้ไม่มีสมบัติเฟอร์โรอิเล็กทริก อย่างไรก็ตาม เมื่อเร่วงานวิจัยได้ศึกษาโครงสร้างแบบ ออโทรอมบิก โดยแทนที่ไอออนของ Cs ด้วย Rb พบว่า $RbBiNb_2O_7$ แสดงสมบัติเฟอร์โรอิเล็กทริกโดยแสดงค่า โพร

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

โรเซชันเท่ากับ $10 \mu\text{C}/\text{cm}^2$ และค่า Piezoelectric coefficient $d_{33} = 12 \text{ pC}/\text{N}$ โดยให้ค่าอุณหภูมิคูรีสูงถึง 945°C ซึ่งนับว่าสูงมาก ยิ่งไปกว่านั้นวิธีการเตรียมก็ยุ่งยาก สามารถประยุกต์ใช้ในทางอุตสาหกรรมได้ อย่างไรก็ตามจากงานวิจัยที่ผ่านมาถึงงานวิจัยน้อยมากที่นำเสนอโครงสร้างนี้และด้วยโครงสร้างที่สามารถปรับเปลี่ยนแคโทดไอออนได้หลากหลายและ แคโทดไอออนส่วนใหญ่ก็ยังไม่ได้ถูกศึกษา จึงเป็นที่มาของงานวิจัยนี้ โดยงานวิจัยจะทำการศึกษาการสังเคราะห์โครงสร้างเพอร์รอฟสไกต์แบบชั้น (layered perovskite) ในระบบ ไดออน-จาคอปสัน $\text{AA}'\text{B}_2\text{O}_7$ โดยทำการเปลี่ยนแปลงแคโทดไอออนที่ตำแหน่ง A A' และ B โดยที่ A คือ $\text{Rb}^{1+}, \text{Ag}^{1+}, \text{K}^{1+}, \text{Na}^{1+}$ และ A' คือ $\text{Bi}^{3+}, \text{La}^{3+}, \text{Nd}^{3+}$ และ B คือ Nb^{5+} และ Ta^{5+} ทำการเตรียมโดยกระบวนการปฏิกิริยาสถานะของแข็ง ศึกษาผลของอุณหภูมิแคลไซน์ ต่อการเกิดเฟส อุณหภูมิซินเตอร์ต่อความหนาแน่นของเซรามิก และสมบัติทางไฟฟ้าที่จำเป็นและเกี่ยวข้องเพื่อให้ได้วัสดุเฟอร์โรอิเล็กทริกที่ไร้สารตะกั่วที่มีอุณหภูมิคูรีสูงกว่า 500°C .

1.5 ขั้นตอนของการวิจัยและวิธีการดำเนินงาน

1. ศึกษาค้นคว้าข้อมูลและทบทวนเอกสารทางวิชาการที่เกี่ยวข้อง
2. จัดเตรียมวัสดุ อุปกรณ์ และสารเคมี
3. ทำการสังเคราะห์วัสดุระบบ ไดออน-จาคอปสัน $\text{AA}'\text{B}_2\text{O}_7$ โดยที่ A คือ $\text{Rb}^{1+}, \text{Ag}^{1+}, \text{K}^{1+}, \text{Na}^{1+}$ และ A' คือ $\text{Bi}^{3+}, \text{La}^{3+}, \text{Nd}^{3+}$ และ B คือ Nb^{5+} และ Ta^{5+} ศึกษาการเปลี่ยนแปลงอุณหภูมิแคลไซน์กับความบริสุทธิ์ของสาร
4. ทำการศึกษาหาอุณหภูมิซินเตอร์ ระยะเวลา และอัตราการขึ้น-ลงของอุณหภูมิที่เหมาะสมที่ใช้ในการเตรียม ระบบ ไดออน-จาคอปสัน $\text{AA}'\text{B}_2\text{O}_7$ โดยที่ A คือ $\text{Rb}^{1+}, \text{Ag}^{1+}, \text{K}^{1+}, \text{Na}^{1+}$ และ A' คือ $\text{Bi}^{3+}, \text{La}^{3+}, \text{Nd}^{3+}$ และ B คือ Nb^{5+} และ Ta^{5+}
5. วิเคราะห์ตัวอย่างที่ได้โดยเทคนิค FTIR และ Raman
6. วิเคราะห์ความบริสุทธิ์ของเฟสโดยเทคนิค XRD
7. วิเคราะห์โครงสร้างทางจุลภาคโดยเทคนิค SEM
8. ศึกษาสมบัติเฟอร์โรอิเล็กทริก และ สมบัติไดอิเล็กทริกเพื่อหา T_c ของสารที่สังเคราะห์ได้

1.6 ผลที่คาดว่าจะได้รับ

1. ทราบถึงกระบวนการสังเคราะห์โครงสร้างเพอร์รอฟสไกต์แบบชั้น (layered perovskite) ในระบบ ไดออน-จาคอปสัน $\text{AA}'\text{B}_2\text{O}_7$ โดยที่ A คือ $\text{Rb}^{1+}, \text{Ag}^{1+}, \text{K}^{1+}, \text{Na}^{1+}$ และ A' คือ $\text{Bi}^{3+}, \text{La}^{3+}, \text{Nd}^{3+}$ และ B คือ Nb^{5+} และ Ta^{5+} ด้วยกระบวนการปฏิกิริยาสถานะของแข็งเพื่อประยุกต์ใช้เซรามิกดังกล่าวที่อุณหภูมิสูง
2. ทราบถึงปัจจัยที่เหมาะสมในกระบวนการสังเคราะห์ที่มีต่อ ความบริสุทธิ์ ขนาด ของโครงสร้างเพอร์รอฟสไกต์แบบชั้น (layered perovskite) ในระบบ ไดออน-จาคอปสัน $\text{AA}'\text{B}_2\text{O}_7$ โดยที่ A คือ $\text{Rb}^{1+}, \text{Ag}^{1+}, \text{K}^{1+}, \text{Na}^{1+}$ และ A' คือ $\text{Bi}^{3+}, \text{La}^{3+}, \text{Nd}^{3+}$ และ B คือ Nb^{5+} และ Ta^{5+} โดยเงื่อนไขวิธีการเตรียมดังกล่าวสามารถยืนยันจดสิทธิบัตรได้

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

- 3 ทราบถึงความสัมพันธ์ระหว่างกระบวนการสังเคราะห์ โครงสร้าง และสมบัติของวัสดุเพื่อเป็นแนวทางในการควบคุมวัสดุให้ได้สมบัติตามที่ต้องการ
- 4 ทราบสมบัติทางการภาพและ สมบัติทางไฟฟ้า รวมถึง สมบัติเฟอร์โรอิเล็กทริกเซรามิกที่เตรียมได้
- 5 เกิดการบูรณาการระหว่างนักวิจัยจากหลากหลายสาขาโดยในงานวิจัยนี้เป็นงานวิจัยที่ทำวิจัยร่วมกันระหว่างสาขาวิชาเคมี คณะวิทยาศาสตร์ และ สาขาวิชาอิเล็กทรอนิกส์ คณะวิศวกรรมศาสตร์
- 6 ในด้านวิชาการสามารถนำเสนอผลงานวิจัยในที่ประชุมวิชาการและตีพิมพ์เผยแพร่ผลงานในวารสารทางวิชาการระดับชาติและนานาชาติ เพื่อเป็นกรณีศึกษาและให้ข้อมูลสำหรับบุคลากรรุ่นใหม่ที่มีความสนใจรวมไปถึงผู้ทำงานวิจัยในด้านที่เกี่ยวข้องสืบไป
- 7 ได้ต้นแบบเซรามิกเฟอร์โรอิเล็กทริกไร้สารตะกั่วที่มีอุณหภูมิคูรีสูงกว่า 500°C สำหรับใช้งานที่อุณหภูมิสูง



เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

บทที่ 2

ทฤษฎีและหลักการ

2.1 สมบัติธาตุตามตารางธาตุ

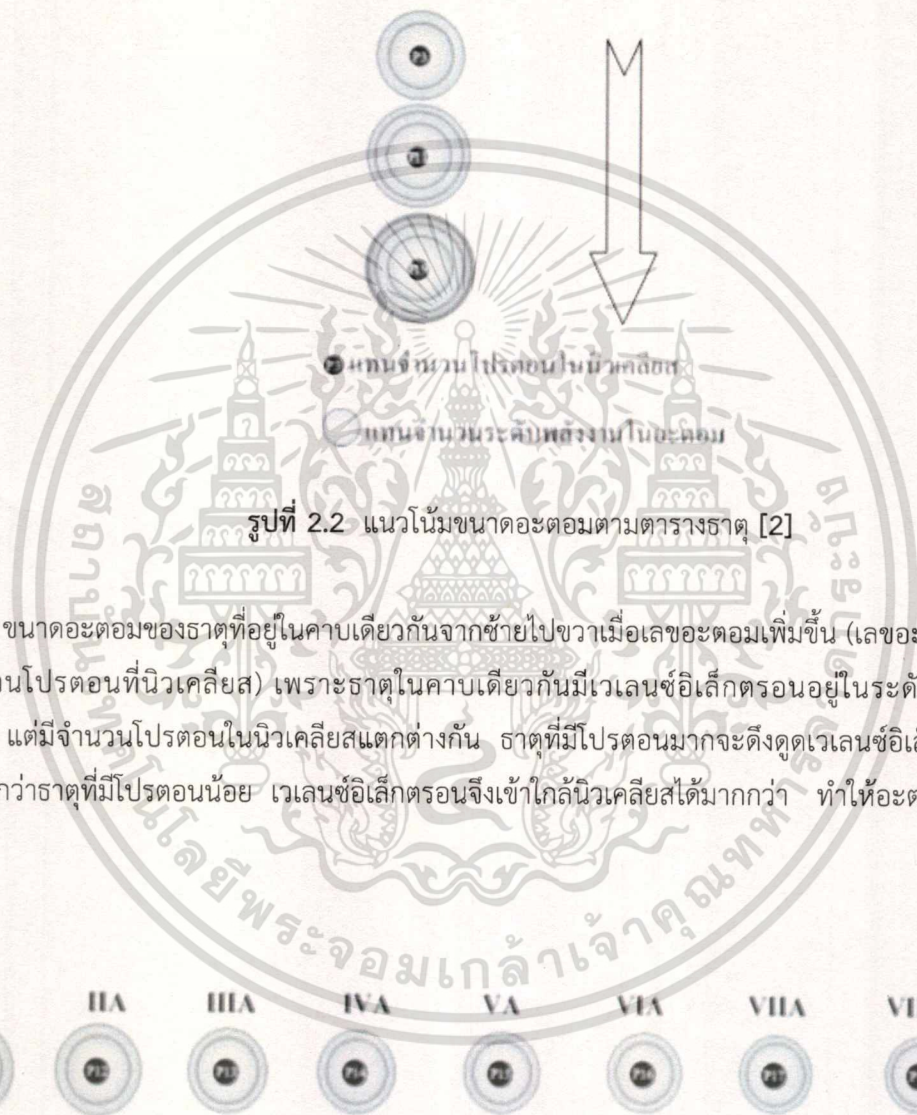
ในปี ค.ศ. 1661 (พ.ศ. 2204) โรเบิร์ต บอยล์ได้ให้คำจำกัดความของธาตุว่า ธาตุ คือ สารที่ ไม่สามารถแตกตัวเป็นสารอื่นที่ง่ายกว่านี้อีกด้วยปฏิกิริยาเคมี ในเวลานั้นรู้จักเพียง 13 ธาตุ ได้แก่ พลวง สารหนู บิสมัท คาร์บอน ทองแดง ทองคำ เหล็ก ตะกั่ว พรอท เงิน กำมะถัน และสังกะสี ต่อมาช่วงของนักวิทยาศาสตร์ อองตวน ลาวัวซิเอ จนถึงปลายศตวรรษที่ 18 มีการค้นพบอีก 11 ธาตุ คือ คลอรีน โคบอลต์ ไฮโดรเจน แมงกานีส โมลิบดีนัม นิกเกิล ไนโตรเจน ออกซิเจน ฟอสฟอรัส แพลตตินัม และทังสแตน หลังจากนั้นก็พบธาตุเพิ่มขึ้นทุก ๆ 2 ปี [2]

2.1.1 ขนาดอะตอม

ขนาดของอะตอมหาขอบเขตจำกัดได้ยาก เนื่องจากอิเล็กตรอนโคจรรอบนิวเคลียสตลอดเวลาด้วยความเร็วสูงและไม่มีตำแหน่งที่แน่นอน ดังนั้นขนาดอะตอมที่แน่นอนวัดกันไม่ได้ ในทางปฏิบัติจึงหาขนาดอะตอมด้วยรัศมีอะตอม ซึ่งมีค่าเท่ากับครึ่งหนึ่งของระยะระหว่างนิวเคลียสของอะตอมคู่ที่สร้างพันธะต่อกันหรือที่อยู่ชิดกัน [3]

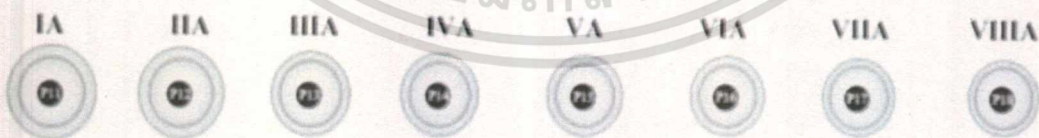
IA	IIA	IIIA	IVA	VA	VIA	VIIA	VIIIA
1 H	2 He						
3 Li	4 Be	5 B	6 C	7 N	8 O	9 F	10 Ne
11 Na	12 Mg	13 Al	14 Si	15 P	16 S	17 Cl	18 Ar
19 K	20 Ca	21 Sc	22 Ti	23 V	24 Cr	25 Mn	26 Fe
27 Co	28 Ni	29 Cu	30 Zn	31 Ga	32 Ge	33 As	34 Se
35 Br	36 Kr	37 Rb	38 Sr	39 Y	40 Zr	41 Nb	42 Mo
43 Tc	44 Ru	45 Rh	46 Pd	47 Ag	48 Cd	49 In	50 Sn
51 Sb	52 Te	53 I	54 Xe	55 Ba	56 La	57 Ce	58 Pr
59 Nd	60 Pm	61 Sm	62 Eu	63 Gd	64 Tb	65 Dy	66 Ho
67 Er	68 Tm	69 Yb	70 Lu	71 Hf	72 Ta	73 W	74 Re
75 Os	76 Ir	77 Pt	78 Au	79 Hg	80 Tl	81 Pb	82 Bi
83 Po	84 At	85 Rn	86 Fr	87 Ra	88 Ac	89 Th	90 Pa
91 U	92 Np	93 Pu	94 Am	95 Cm	96 Bk	97 Cf	98 Es
99 Fm	100 Md	101 No	102 Lr	103 104	105	106	107
108	109	110	111	112	113	114	115
116	117	118	119	120	121	122	123
124	125	126	127	128	129	130	131
132	133	134	135	136	137	138	139
140	141	142	143	144	145	146	147
148	149	150	151	152	153	154	155
156	157	158	159	160	161	162	163
164	165	166	167	168	169	170	171
172	173	174	175	176	177	178	179
180	181	182	183	184	185	186	187
188	189	190	191	192	193	194	195
196	197	198	199	200	201	202	203
204	205	206	207	208	209	210	211
212	213	214	215	216	217	218	219
220	221	222	223	224	225	226	227
228	229	230	231	232	233	234	235
236	237	238	239	240	241	242	243
244	245	246	247	248	249	250	251
252	253	254	255	256	257	258	259
260	261	262	263	264	265	266	267
268	269	270	271	272	273	274	275
276	277	278	279	280	281	282	283
284	285	286	287	288	289	290	291
292	293	294	295	296	297	298	299
300	301	302	303	304	305	306	307
308	309	310	311	312	313	314	315
316	317	318	319	320	321	322	323
324	325	326	327	328	329	330	331
332	333	334	335	336	337	338	339
340	341	342	343	344	345	346	347
348	349	350	351	352	353	354	355
356	357	358	359	360	361	362	363
364	365	366	367	368	369	370	371
372	373	374	375	376	377	378	379
380	381	382	383	384	385	386	387
388	389	390	391	392	393	394	395
396	397	398	399	400	401	402	403
404	405	406	407	408	409	410	411
412	413	414	415	416	417	418	419
420	421	422	423	424	425	426	427
428	429	430	431	432	433	434	435
436	437	438	439	440	441	442	443
444	445	446	447	448	449	450	451
452	453	454	455	456	457	458	459
460	461	462	463	464	465	466	467
468	469	470	471	472	473	474	475
476	477	478	479	480	481	482	483
484	485	486	487	488	489	490	491
492	493	494	495	496	497	498	499
500	501	502	503	504	505	506	507
508	509	510	511	512	513	514	515
516	517	518	519	520	521	522	523
524	525	526	527	528	529	530	531
532	533	534	535	536	537	538	539
540	541	542	543	544	545	546	547
548	549	550	551	552	553	554	555
556	557	558	559	560	561	562	563
564	565	566	567	568	569	570	571
572	573	574	575	576	577	578	579
580	581	582	583	584	585	586	587
588	589	590	591	592	593	594	595
596	597	598	599	600	601	602	603
604	605	606	607	608	609	610	611
612	613	614	615	616	617	618	619
620	621	622	623	624	625	626	627
628	629	630	631	632	633	634	635
636	637	638	639	640	641	642	643
644	645	646	647	648	649	650	651
652	653	654	655	656	657	658	659
660	661	662	663	664	665	666	667
668	669	670	671	672	673	674	675
676	677	678	679	680	681	682	683
684	685	686	687	688	689	690	691
692	693	694	695	696	697	698	699
700	701	702	703	704	705	706	707
708	709	710	711	712	713	714	715
716	717	718	719	720	721	722	723
724	725	726	727	728	729	730	731
732	733	734	735	736	737	738	739
740	741	742	743	744	745	746	747
748	749	750	751	752	753	754	755
756	757	758	759	760	761	762	763
764	765	766	767	768	769	770	771
772	773	774	775	776	777	778	779
780	781	782	783	784	785	786	787
788	789	790	791	792	793	794	795
796	797	798	799	800	801	802	803
804	805	806	807	808	809	810	811
812	813	814	815	816	817	818	819
820	821	822	823	824	825	826	827
828	829	830	831	832	833	834	835
836	837	838	839	840	841	842	843
844	845	846	847	848	849	850	851
852	853	854	855	856	857	858	859
860	861	862	863	864	865	866	867
868	869	870	871	872	873	874	875
876	877	878	879	880	881	882	883
884	885	886	887	888	889	890	891
892	893	894	895	896	897	898	899
900	901	902	903	904	905	906	907
908	909	910	911	912	913	914	915
916	917	918	919	920	921	922	923
924	925	926	927	928	929	930	931
932	933	934	935	936	937	938	939
940	941	942	943	944	945	946	947
948	949	950	951	952	953	954	955
956	957	958	959	960	961	962	963
964	965	966	967	968	969	970	971
972	973	974	975	976	977	978	979
980	981	982	983	984	985	986	987
988	989	990	991	992	993	994	995
996	997	998	999	1000	1001	1002	1003
1004	1005	1006	1007	1008	1009	1010	1011
1012	1013	1014	1015	1016	1017	1018	1019
1020	1021	1022	1023	1024	1025	1026	1027
1028	1029	1030	1031	1032	1033	1034	1035
1036	1037	1038	1039	1040	1041	1042	1043
1044	1045	1046	1047	1048	1049	1050	1051
1052	1053	1054	1055	1056	1057	1058	1059
1060	1061	1062	1063	1064	1065	1066	1067
1068	1069	1070	1071	1072	1073	1074	1075
1076	1077	1078	1079	1080	1081	1082	1083
1084	1085	1086	1087	1088	1089	1090	1091
1092	1093	1094	1095	1096	1097	1098	1099
1100	1101	1102	1103	1104	1105	1106	1107
1108	1109	1110	1111	1112	1113	1114	1115
1116	1117	1118	1119	1120	1121	1122	1123

ขนาดอะตอมใหญ่ขึ้นจากบนลงล่าง เพราะธาตุในหมู่เดียวกัน เมื่อเลขอะตอมเพิ่มขึ้นเป็นผลให้จำนวนโปรตอนในนิวเคลียสและจำนวนระดับพลังงานที่มีอิเล็กตรอนอยู่เพิ่มขึ้นด้วยการที่เวเลนซ์อิเล็กตรอนอยู่ห่างนิวเคลียสมากขึ้นเป็นผลให้ธาตุในหมู่เดียวกันมีขนาดอะตอมใหญ่ขึ้นตามเลขอะตอม แสดงว่าการเพิ่มจำนวนระดับพลังงานมีผลมากกว่าการเพิ่มจำนวนโปรตอนในนิวเคลียส



รูปที่ 2.2 แนวโน้มขนาดอะตอมตามตารางธาตุ [2]

ขนาดอะตอมของธาตุที่อยู่ในคาบเดียวกันจากซ้ายไปขวาเมื่อเลขอะตอมเพิ่มขึ้น (เลขอะตอมแสดงถึงจำนวนโปรตอนในนิวเคลียส) เพราะธาตุในคาบเดียวกันมีเวเลนซ์อิเล็กตรอนอยู่ในระดับพลังงานเดียวกัน แต่มีจำนวนโปรตอนในนิวเคลียสแตกต่างกัน ธาตุที่มีโปรตอนมากจะดึงดูดเวเลนซ์อิเล็กตรอนได้แรงมากกว่าธาตุที่มีโปรตอนน้อย เวเลนซ์อิเล็กตรอนจึงเข้าใกล้นิวเคลียสได้มากกว่า ทำให้อะตอมมีขนาดเล็กลง



รูปที่ 2.3 แนวโน้มขนาดอะตอมในคาบเดียวกันจากซ้ายไปขวา [3]

2.1.2 อิเล็กโตรเนกาติวิตี

อิเล็กโตรเนกาติวิตี (Electronegativity ใช้ตัวย่อว่า EN) คือ ค่าความสามารถในการดึงอิเล็กตรอนของอะตอมที่รวมกันเป็นสารประกอบ ธาตุที่มีค่าอิเล็กโตรเนกาติวิตีสูงจะดึงอิเล็กตรอนดีกว่าธาตุที่มีค่าอิเล็กโตรเนกาติวิตีต่ำกว่า

2.1.3 พลังงานไอออไนเซชัน

ไอออไนเซชัน (Ionization Energy ใช้ตัวย่อว่า IE) หมายถึง ปริมาณพลังงานน้อยที่สุดที่ทำให้อิเล็กตรอนหลุดออกจากอะตอมในภาวะก๊าซ โดยปกติอะตอมเป็นกลางทางไฟฟ้า เพราะมีจำนวนอิเล็กตรอนเท่ากับโปรตอน ถ้าดึงอิเล็กตรอนออกจากอะตอมในสภาวะก๊าซทำให้อะตอมมีจำนวนโปรตอนมากกว่าอิเล็กตรอน อะตอมจึงแสดงประจุบวกขึ้นมา เรียกว่า ไอออนบวก อะตอมของธาตุส่วนใหญ่จะมีอิเล็กตรอนหลายอิเล็กตรอน ถ้าใช้พลังงานดึงอิเล็กตรอนตัวแรกที่อยู่นอกสุดหลุดออกจากอะตอมเรียกว่า พลังงานไอออไนเซชันลำดับที่ 1 (IE_1) และเรียกพลังงานที่ใช้ดึงอิเล็กตรอนตัวที่ 2 ออกจากอะตอมนี้ว่า พลังงานไอออไนเซชันลำดับที่ 2 (IE_2)

2.1.4 สัมพรรคภาพอิเล็กตรอน

สัมพรรคภาพอิเล็กตรอนเขียนย่อเป็น (Electron Affinity ใช้ตัวย่อว่า EA) คือ ปริมาณพลังงานที่คายออกมา เมื่ออะตอมในภาวะก๊าซรับอิเล็กตรอนแล้วกลายเป็นไอออนลบ จากงานวิจัยของเบาช์ ลี ได้ทำการสังเคราะห์ $RbBiNb_2O_7$ แต่เนื่องจากรูบิเดียมเป็นสารที่มีราคาแพง ผู้วิจัยจึงเลือกใช้ไอออนบวก A' คือ แบเรียม (Ba) และโพแทสเซียม (K) และไอออนบวก A'' คือ บิสมัท (Bi) และแคลเซียม (Ca) เนื่องจาก Ba และ K เป็นธาตุหมู่เดียวกับ Rb ซึ่งมีรัศมีอะตอมที่เล็กกว่า แต่มีค่าอิเล็กโตรเนกาติวิตี (Electronegativity, EN) มากกว่า และ เท่ากัน ตามลำดับ จึงคาดว่าจะสามารถเกิดเป็นสารประกอบได้ดีกว่า และเลือกใช้ไอออนบวก B เป็นแทนทาลัม (Ta) และ นีโอเบียม (Nb) เพราะ Ta และ Nb เป็นธาตุในหมู่เดียวกันตามตารางธาตุ มีประจุและมีรัศมีไอออนใกล้เคียงกันมาก

โดยการที่อะตอมหนึ่งจะเข้าไปแทนที่อีกอะตอมหนึ่งได้นั้น ต้องมีลักษณะดังนี้

1. ขนาดเส้นผ่านศูนย์กลางของอะตอมทั้งสองจะต่างกันไม่เกิน 15 %
2. โครงสร้างผลึกของธาตุทั้งสองจะต้องเหมือนกัน
3. ค่าอิเล็กโตรเนกาติวิตี หรือสภาพทางไฟฟ้าเป็นลบ ต้องต่างกันไม่มากนัก มิฉะนั้นจะเกิดสารประกอบไม่ได้
4. จะต้องมีความเวเลนซ์เท่ากัน

ตารางที่ 2.1 แสดงความแตกต่างของอะตอมที่ใช้ในการทดลอง

สมบัติ	อะตอมตำแหน่ง A'		อะตอมตำแหน่ง A''		อะตอมตำแหน่ง B		
	Rb	K	Ba	Bi	Ca	Nb	Ta
เลขอะตอม	19	37	56	83	20	41	73
รัศมีอะตอม	227	248	215	160	180	145	145
IE ₁	429	409	502.9	703	589.8	652.1	761
EN	0.82	0.82	0.89	2.02	1.00	1.6	1.5
ค่าเวเลนซ์	1A	1A	1A	5A	2A	3B	3B
โครงสร้างผลึก	bcc	bcc	bcc	R	bcc	bcc	bcc

หมายเหตุ: bcc = Body Centered Cubic R = Rhombohedral

2.2 เซรามิก

เซรามิก (ceramic) มีรากศัพท์มาจากภาษากรีกว่า keramos มีความหมายว่า ความร้อน คำจำกัดความของคำว่าเซรามิก คือ วัสดุที่เกิดจากการรวมกันของสารอนินทรีย์ (inorganic) ในสภาวะความร้อนสูง และสำหรับคำจำกัดความตาม ASTM คือ วัสดุที่เริ่มต้นจาก สารอนินทรีย์ มาประกอบกันเกิดปฏิกิริยา ที่อุณหภูมิสูง เกิดการซินเทอร์ และทำให้โครงสร้างผลึกเปลี่ยนไปจากเดิม (ซินเทอร์ หมายถึง การที่อนุภาคของวัสดุเกิดการรวมชิดติดกันจนเกิดเป็นอนุภาคนาโนเปลี่ยนไปหรือเกิดเฟสใหม่ขึ้น) [4] เมื่อพูดถึงคำว่าเซรามิก คนทั่วไปมักจะนึกถึงผลิตภัณฑ์ประเภทต่าง ๆ ที่ใช้ในชีวิตประจำวันของเรา เช่น ผลิตภัณฑ์บนโต๊ะอาหารได้แก่ ถ้วยกาแฟ จานชาม เขียวอก พวกสุขภัณฑ์ อ่างล้างหน้า ที่ใส่สบู่ แก้วน้ำ กระเบื้องปูพื้นและบุผนัง กระเบื้องหลังคาเซรามิก โอ่ง กระถาง และของตกแต่งต่างๆ แต่ในความเป็นจริงแล้วจากนิยามของคำว่าเซรามิกเราจะพบว่าผลิตภัณฑ์เซรามิกนั้นมีมากกว่าที่กล่าวมาแล้วข้างต้น หลายคนคงไม่นึกว่าสิ่งของที่เราใช้อยู่ในชีวิตประจำวัน เช่น อุปกรณ์อิเล็กทรอนิกส์ต่างๆเช่นโทรศัพท์มือถือ โทรทัศน์ วิทยุ รถยนต์ อุปกรณ์ในเครื่องจักรต่างๆ อุปกรณ์ทางการแพทย์ กระดุกเขี่ยม ฟันปลอมจะมีส่วนที่เป็นเซรามิก ประกอบอยู่ด้วยเกือบทั้งสิ้น เซรามิกแบ่งออกได้เป็น 2 กลุ่มใหญ่ๆ คือ

2.2.1 เซรามิกแบบดั้งเดิม (Traditional ceramics)

เป็นเซรามิกที่พบได้ทั่วไป ได้แก่ ถ้วย จานชาม สุขภัณฑ์ ลูกถ้วยไฟฟ้า กระเบื้องปูพื้นและบุผนัง กระเบื้องหลังคา วัสดุทนไฟ แผ่นรองเผาในเตา อิฐก่อสร้าง กระถางต้นไม้ โอ่ง กระจกและแก้ว ปูนซีเมนต์ ยิปซัม ปูนปลาสเตอร์ เป็นต้นซึ่งทำมาจากวัสดุหลักคือดินดำ ดินขาว ดินแดง หินฟันม้า หินปูน หินผุ ควอตซ์ และแร่อื่นๆ การแบ่งชนิดของเนื้อดินสำหรับเซรามิกแบบดั้งเดิม ได้ดังนี้

2.2.1.1. พอร์ซเลน (Porcelain) เป็นผลิตภัณฑ์ที่ต้องเผาที่อุณหภูมิสูง >1250 °C มีความแข็งแรงสูงมาก มีการดูดซึมน้ำต่ำมาก(ใกล้เคียงศูนย์) ยกตัวอย่างเช่น ลูกถ้วยไฟฟ้า กระเบื้องแกรนิต ผลิตภัณฑ์บนโต๊ะอาหาร(ราคาแพง) สุขภัณฑ์ มีคำเรียกอีกอย่างว่าวิทรีสไชนา (Vitreous china)

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

2.2.1.2. สโตนแวร์ (Stone ware) เป็นผลิตภัณฑ์ที่ใช้อุณหภูมิเผาปานกลาง $\sim 1150-1200^{\circ}\text{C}$ มีความแข็งแรงต่ำกว่าพอร์ซเลนด มีการดูดซึมน้ำอยู่ในช่วง 3-5 % ตัวอย่างเช่น กระเบื้อง ปูพื้น ผลิตภัณฑ์บนโต๊ะอาหาร

2.2.1.3. โบนไชน่า (Bone china) เป็นผลิตภัณฑ์ที่มีส่วนผสมของเถ้ากระดูก ทำให้ผลิตภัณฑ์มีความโปร่งแสง ความแข็งแรงปานกลาง การดูดซึมน้ำต่ำ

2.2.1.4. เอิร์ธเทน แวร์ (Earthen ware) เป็นผลิตภัณฑ์ที่ใช้อุณหภูมิในการเผาไม่สูงมาก อยู่ในช่วง $900-1100^{\circ}\text{C}$ มีความแข็งแรงต่ำ การดูดซึมน้ำสูง $\sim 10-20\%$ ตัวอย่างเช่น กระเบื้องปูผนัง กระเบื้องหลังคา ตุ๊กตาและของตกแต่ง กระถางเทอร์ราคอตตา

2.2.2 เซรามิกสมัยใหม่ (Fine ceramics/ new ceramics/ advanced ceramics)

เป็นเซรามิกที่ต้องใช้วัตถุดิบที่ผ่านกระบวนการมาแล้วเพื่อให้มีความบริสุทธิ์สูงได้รับการควบคุมองค์ประกอบทางเคมีและโครงสร้างจุลภาค (microstructure) อย่างแม่นยำ โดยเซรามิกสมัยใหม่อาจแบ่งได้เป็น 3 กลุ่มใหญ่ๆ ได้แก่ เซรามิกสำหรับงานโครงสร้าง อิเล็กโทรเซรามิก เซรามิกสำหรับงานทางด้านการแพทย์

2.2.2.1 เซรามิกสำหรับงานโครงสร้าง (Structural ceramics) ซึ่งเป็นกลุ่มที่ใช้ในงาน ที่ต้องการสมบัติทางกลที่ดีที่อุณหภูมิสูง ทนต่อการสึกหรอและการกัดกร่อนได้ดี ทนต่อการเปลี่ยนแปลงอุณหภูมิอย่างฉับพลันได้ดี เป็นฉนวนความร้อน ตัวอย่างเซรามิกสำหรับงานโครงสร้าง เช่น ซิลิคอนคาร์ไบด์ (silicon carbide, SiC) สำหรับใช้ทำวัสดุสำหรับตัดแต่ง หัวปั่นไฟ (Burner) ชิ้นส่วนเครื่องยนต์ เช่น ปลอกนำวาล์ว (valve guide) และ ซีลที่ทนแรงดันสูง (Mechanical seal) ซิลิคอนไนไตรด์ (silicon nitride, Si_3N_4) สำหรับใช้ทำชิ้นส่วนเครื่องยนต์กลไก เช่น ลูกปืน (bearing ball) วาล์ว (valve) สลักลูกสูบ (piston pin) เบรคสำหรับรถยนต์ที่เป็นรถพิเศษหรือซูเปอร์คาร์ (Super car) และ ใบพัด ของเทอร์โบชาร์จเจอร์ (turbocharger rotor blade) และ อะลูมินัม ไนไตรด์ (aluminum nitride, AlN) สำหรับใช้ทำแผ่นรองวงจรสำหรับอุปกรณ์อิเล็กทรอนิกส์ เป็นต้น กรรไกรและมีดเซรามิกที่ทำด้วยเซอร์โคเนีย (ZrO_2) ซึ่งเป็นมีดเซรามิกที่มีความคมมาก และไม่ต้องลับเนื่องจากเซอร์โคเนียมีความแข็งสูงและไม่สึกกร่อนง่ายจึงไม่ทำให้มีดที่อ เซรามิกสำหรับงานโครงสร้างอีกตัวอย่างหนึ่งคือผิวของยานกระสวยอวกาศ (space shuttle) ในตอนที่ยานเข้ามาจากอวกาศเข้าสู่บรรยากาศของโลกนั้นจะเกิดการเสียดสีกับบรรยากาศของโลกทำให้มีอุณหภูมิสูงมากซึ่งมากกว่า 2000°C โครงสร้างลำตัวของยานภายในนั้นจริงๆ แล้วทำจากโลหะผสมซึ่งทนความร้อนได้ไม่เกิน 800°C แต่ผิวของยานนั้นบุด้วยแผ่นกระเบื้องเซรามิกเล็กๆ ซึ่งทนความร้อนสูงจำนวนมาก ตัวอย่างวัสดุที่ใช้ทำแผ่นเซรามิกดังกล่าว เช่น เส้นใยซิลิกาอะมอร์ฟัสความบริสุทธิ์สูงมาก (very-high-purity amorphous silica fibers) และ แผ่นกระเบื้องเล็กๆที่ทำด้วยเซอร์โคเนียทำให้ทนอุณหภูมิสูงได้ และอีกตัวอย่างหนึ่งที่อยู่ใกล้ตัวสำหรับผู้ที่ใช้รถยนต์ คือ ที่ท่อไอเสียรถยนต์จะมีเซรามิก ชนิดหนึ่งที่เรียกว่า แคตาไลติกคอนเวอร์เตอร์ (Catalytic converter) ช่วยทำหน้าที่เปลี่ยนก๊าซต่างๆ ที่เกิดจากกระบวนการเผาไหม้ของเครื่องยนต์ที่เป็นพิษต่อมนุษย์ ให้เป็นสารที่ไม่เป็นพิษ เช่น เปลี่ยนคาร์บอนมอนอกไซด์ (CO) ให้อยู่ในรูปของคาร์บอนไดออกไซด์ (CO_2) เป็นต้น วัสดุที่ใช้ทำแคตาไลติกคอนเวอร์เตอร์จะต้องมี

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

คุณสมบัติที่สามารถทนการเปลี่ยนแปลงอุณหภูมิโดยเฉียบพลันได้เป็นอย่างดี ซึ่งหมายถึงจะต้องมีค่าสัมประสิทธิ์การขยายตัวเนื่องจาก ความร้อนอยู่ในเกณฑ์ที่ต่ำมาก ซึ่งวัสดุที่นิยมนำมาใช้คือคอร์เดียไรท์นั่นเอง โดยแคตาไลติกคอนเวอร์เตอร์นั้นจะใช้คอร์เดียไรท์มาขึ้นรูปโดยการ Extrude เป็นรังผึ้ง (Honey comb) เพื่อให้มี พื้นที่ผิวในการแลกเปลี่ยนก๊าซได้ดี

2.2.2.2 เซรามิกสำหรับงานทางด้านการแพทย์ พวกกระดูกเทียม ฟันปลอม ข้อต่อเทียม ตัวอย่างเช่นวัสดุที่เรียกว่าไฮดรอกซีอะพาไทต์ซึ่งทำมาจากกระดูกวัว กระดูกควายที่ผ่านการเผาแบบแคลไซน์ เพื่อไล่สารอินทรีย์ภายในและนำมาขึ้นรูปเป็นชิ้นกระดูกและนำไปเผาแบบซินเตอร์อีกครั้งหนึ่ง

2.2.2.3 อิเล็กโทรเซรามิก (Electroceramics) ซึ่งเป็นกลุ่มที่ใช้สมบัติทางไฟฟ้าอิเล็กทรอนิกส์ แม่เหล็ก แสง เป็นหลัก อิเล็กโทรเซรามิกนั้นเป็นกลุ่มเซรามิกที่มีมากมายหลายชนิดและครอบคลุมสมบัติด้านต่าง ๆ หลายอย่างได้แก่ ไฟฟ้า แม่เหล็ก แสง และ ความร้อน เป็นต้น ตัวอย่างเช่นไดอิเล็กทริกเซรามิก (dielectric ceramics) เช่น แบเรียมไททาเนต (barium titanate, BaTiO_3) สำหรับใช้ทำตัวเก็บประจุไฟฟ้าเพียโซอิเล็กทริกเซรามิก (piezoelectric ceramics) ซึ่งเป็นเซรามิกที่สามารถเปลี่ยนรูปพลังงานกล-พลังงานไฟฟ้ากลับไปมาได้ วัสดุนี้เมื่อให้แรงกลเข้าไปจะสามารถเปลี่ยนแรงกลเป็นพลังงานไฟฟ้าได้หรือในทางกลับกันสามารถเปลี่ยนพลังงานไฟฟ้าให้เป็นพลังงานกลได้ ตัวอย่างเช่น เลดเซอร์โคเนตไททาเนต (lead zirconate titanate, $\text{Pb}(\text{Zr,Ti})\text{O}_3$) สำหรับใช้ทำทรานสดิวเซอร์ (transducer) ชุดโพลีเซลล์สำหรับเครื่องชั่งขนาดใหญ่ ตัวจุดเตาแก๊ส (gas ignitor) หรือที่ใกล้ตัวเราก็คือการดับวันเกิดที่เมื่อเปิดแล้วมีเสียงเพลงดังขึ้นก็อาศัยหลักการของเพียโซอิเล็กทริกนั่นเอง นอกจากนี้อิเล็กโทรเซรามิกยังมีเซรามิกแม่เหล็ก (magnetic ceramics) เช่น เฟอร์ไรต์ (ferrite, Fe_3O_4) ซึ่งใช้เป็นวัสดุบันทึกข้อมูล เป็นต้น ซึ่งอุปกรณ์ที่มีความเป็นอิเล็กโทรเซรามิกและใช้งานในอุณหภูมิที่สูงได้แก่

(1) เซลล์เชื้อเพลิงแบบออกไซด์แข็ง (Solid Oxide Fuel Cell)

เซลล์เชื้อเพลิงออกไซด์แข็ง (หรือ SOFC) เป็นอุปกรณ์แปลงไฟฟ้าที่ผลิตไฟฟ้าได้โดยตรงจากน้ำมันเชื้อเพลิงออกไซด์ SOFC มีออกไซด์ของแข็งหรืออิเล็กโทรเซรามิก ข้อดีของเซลล์เชื้อเพลิงนี้คือประสิทธิภาพสูง มีความคงทนสามารถใช้ได้นาน ความยืดหยุ่นเชื้อเพลิงของการปล่อยไอเสียต่ำ และค่าใช้จ่ายที่ค่อนข้างต่ำ ข้อเสียคืออุณหภูมิในการทำงานสูงซึ่งส่งผลให้การเริ่มต้นขึ้นในแต่ละครั้งของทางกลและทางเคมีเกิดปัญหา เซลล์เชื้อเพลิงออกไซด์แข็งเป็นชั้นของเซลล์เชื้อเพลิงที่โดดเด่น ด้วยการใช้วัสดุออกไซด์ของแข็งซึ่งเป็นอิเล็กโทรไลต์ SOFCs ใช้อิเล็กโทรออกไซด์ในการดำเนินการของออกซิเจนไอออนเชิงลบจากแคโทด แอนโดออกไซด์เช่นไฟฟ้าของไอออนออกซิเจนกับไฮโดรเจนหรือคาร์บอนมอนอกไซด์ จึงเกิดขึ้นในด้านข้อบกพร่อง เมื่อไม่นานมานี้ การทำงานของโปรตอน SOFCs(PC-SOFC) มีการพัฒนาการลำเลียงโปรตอนแทนออกซิเจนไอออนผ่านอิเล็กโทรไลต์ ด้วยความได้เปรียบทางความสามารถโดยทำงานที่อุณหภูมิต่ำกว่า SOFCs แบบดั้งเดิม ในการทำงานที่อุณหภูมิสูงส่วนใหญ่จะอยู่ที่ประมาณ 500 – 1000 องศาเซลเซียส ซึ่ง SOFCs ไม่จำเป็นต้องใช้วัสดุตัวเร่งปฏิกิริยาแพตตินัมที่มีราคาแพงแต่สนใจใช้ตัวที่ทนอุณหภูมิที่ต่ำกว่า เช่น PEMFCs ซึ่งไม่เสี่ยงต่อความเป็นพิษของคาร์บอนมอนอกไซด์ แต่อย่างไรก็ตามก็มีความเสี่ยงของกัมมะถัน จึงต้องควบคุมกัมมะถันก่อนเข้าเซลล์ดูดซับหรือด้วยวิธีอื่น เซลล์เชื้อเพลิงออกไซด์

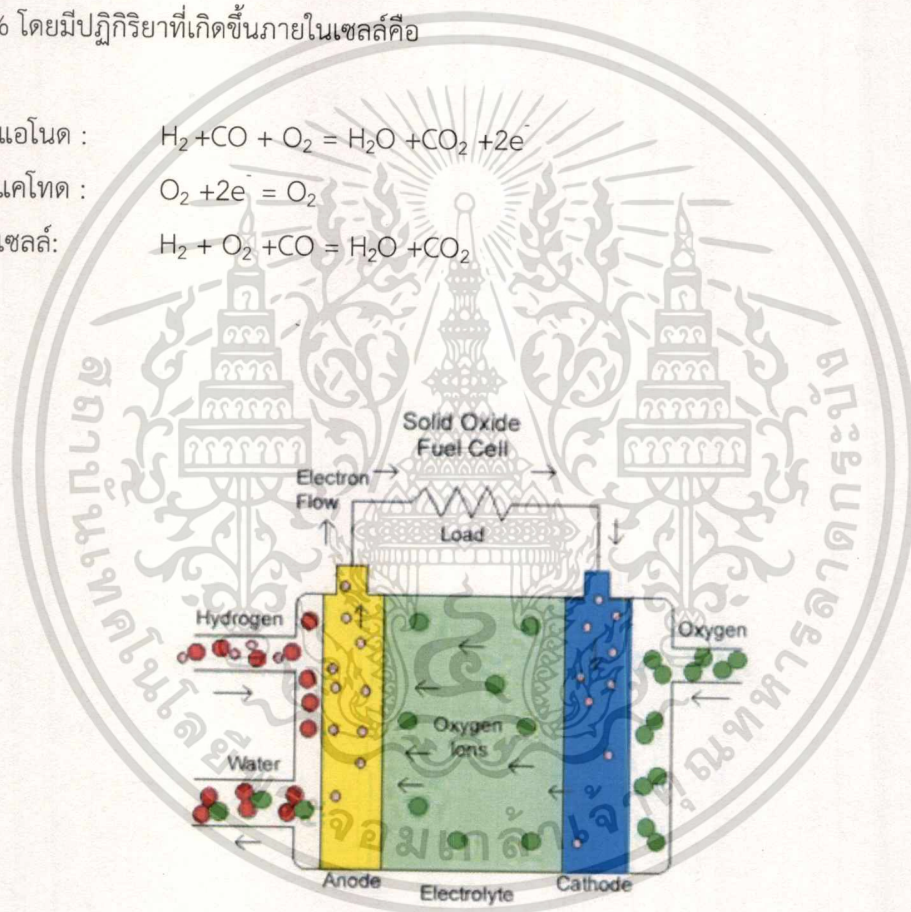
เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

ของแข็ง มีความหลากหลายของการใช้งาน จากการใช้เป็นหน่วยพลังงานเสริมในยานพาหนะเพื่อการผลิตกระแสไฟฟ้ามีกำลังถึง 100 วัตต์ถึง 2 เมกะวัตต์ เมื่อในปี 2009 บริษัท ออสเตรเลีย เซลล์เชื้อเพลิงเซรามิกประสบความสำเร็จในการใช้ประสิทธิภาพของอุปกรณ์ SOFC ถึงทฤษฎีก่อนหน้านี้ 60% อุณหภูมิในการทำงานที่สูงขึ้นทำให้ SOFCs เหมาะสำหรับการใช้งานกับอุปกรณ์การกักเก็บพลังงานความร้อนหรือเครื่องยนต์ ความร้อนและพลังงานรวมที่เพิ่มขึ้นต่อการประหยัดน้ำมันโดยรวม โดยจะถูกใช้ในอุตสาหกรรมขนาดใหญ่ เช่น โรงงานอุตสาหกรรมที่ต้องการกำลังไฟฟ้ามาก ๆ ในระบบของออกไซด์ของแข็งส่วนมากแล้วจะใช้เซรามิกส์แทนอิเล็กโทรไลต์ชนิดเหลว อุณหภูมิการใช้งาน 1,000 องศาเซลเซียส ประสิทธิภาพการทำงาน 60 % สามารถที่จะใช้ถ่านหิน แก๊สธรรมชาติ ไฮโดรคาร์บอน ซึ่งจะทำให้ประสิทธิภาพสูงขึ้นอีก 10 % โดยมีปฏิกิริยาที่เกิดขึ้นภายในเซลล์คือ

แอโนด : $\text{H}_2 + \text{CO} + \text{O}_2 = \text{H}_2\text{O} + \text{CO}_2 + 2\text{e}^-$

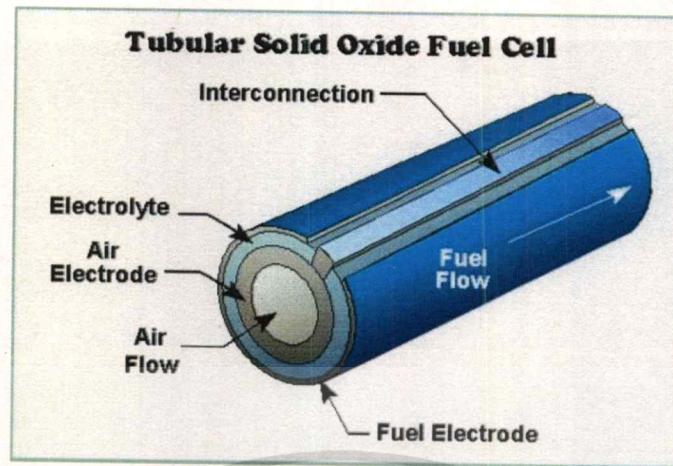
แคโทด : $\text{O}_2 + 2\text{e}^- = 2\text{O}^-$

เซลล์ : $\text{H}_2 + \text{O}_2 + \text{CO} = \text{H}_2\text{O} + \text{CO}_2$



รูปที่ 2.4 หลักการทำงานของเซลล์เชื้อเพลิงแบบออกไซด์แข็ง [4]

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

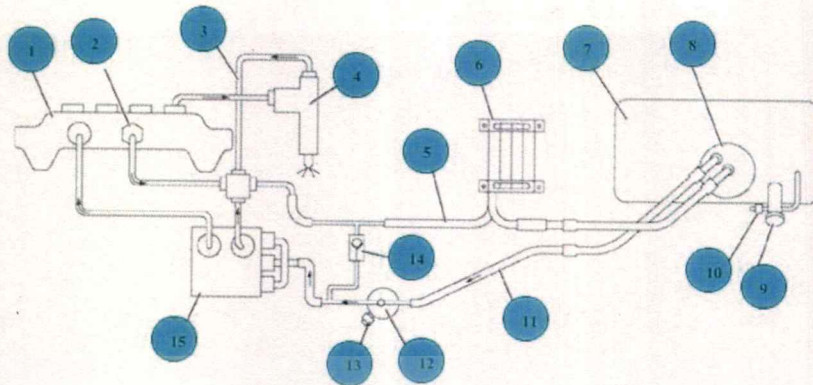


รูปที่ 2.5 เซลล์เชื้อเพลิงแบบออกไซด์แข็ง (SOFC) แบบของเวสต์อิงเฮาส์ (Westinghouse) [5]

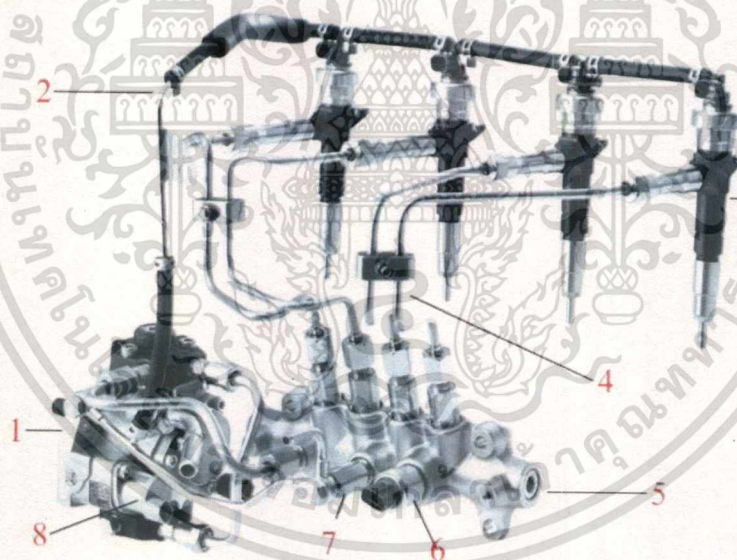
(2) ระบบฉีดน้ำมันเชื้อเพลิงดีเซลแบบคอมมอนเรลควบคุมด้วยอิเล็กทรอนิกส์

ระบบคอมมอนเรล คือระบบฉีดน้ำมันเชื้อเพลิงของเครื่องยนต์ดีเซลแบบหนึ่งซึ่งใช้ปั๊ม ความดันสูงดูดน้ำมันจากถังแล้วส่งน้ำมันความดันสูงไปยังท่อเรล น้ำมันจากท่อเรลจะถูกส่งไปยังหัวฉีดทุกตัว เมื่อถึงจังหวะระเบิดหัวฉีดจะถูกสั่งการให้ฉีดน้ำมันเข้าไปในห้องเผาไหม้ ซึ่งเดิมที่ระบบ คอมมอนเรลใช้การสั่งการด้วยกลไก แต่ในปัจจุบันระบบคอมมอนเรลใช้ระบบอิเล็กทรอนิกส์เข้ามา สั่งการให้หัวฉีดฉีดน้ำมันเข้าไปในห้องเผาไหม้ หัวฉีดในระบบคอมมอนเรลในปัจจุบันเป็นหัวฉีดไฟฟ้า น้ำมันดีเซลความดันสูงจะถูกส่งไปรอไว้ที่หัวฉีด เมื่อถึงจังหวะการฉีดหน่วยควบคุมอิเล็กทรอนิกส์ซึ่งอาจจะเรียกว่า ECU หรือ ECM จะป้อนสัญญาณไฟฟ้าเป็นสัญญาณการฉีดไปยังหัวฉีด หัวฉีดเมื่อได้รับสัญญาณการฉีดก็จะฉีดน้ำมันตามสัญญาณที่ได้รับทันที หน่วยควบคุมอิเล็กทรอนิกส์ถือว่าเป็นหัวใจหลักในการสั่งการให้ระบบเป็นไปอย่างต่อเนื่อง ซึ่งหน่วยควบคุมอิเล็กทรอนิกส์จะทำงานได้ต้องได้รับสัญญาณจากเซ็นเซอร์ต่างๆ ซึ่งแบ่งระบบออกเป็น 3 ระบบย่อย คือ

ระบบน้ำมันเชื้อเพลิง ระบบเชื้อเพลิงในเครื่องยนต์บางยี่ห้อจะมีปั๊มไฟฟ้าทำหน้าที่ดูดน้ำมันจากถังส่งไปผ่านกรองน้ำมันดีเซล น้ำมันดีเซลที่ผ่านการกรองแล้วจะถูกส่งไปยังปั๊มความดันสูง ในปั๊มความดันสูงนั้นจะมี โรเตอร์ปั๊มคอยทำหน้าที่ดูดน้ำมันจากถังเพื่อป้อนเข้าไปในปั๊มความดันสูง และจะมีวาล์วควบคุมการดูดน้ำมัน (SCV) คอยควบคุมปริมาณน้ำมันที่ป้อนเข้าไปในปั๊มความดันสูง ปั๊มความดันสูงจะส่งน้ำมันความดันสูงไปยังท่อเรลและหัวฉีด ที่ท่อเรลจะมีวาล์วจำกัดความดันทำหน้าที่ระบายน้ำมันให้กลับถังเมื่อความดันสูงเกินกว่าค่าความดันที่กำหนด ในการควบคุมความดันน้ำมันในระบบคอมมอนเรลนี้ทำได้โดยการให้วาล์วควบคุมการดูดน้ำมัน หรือน้ำมันเมื่อระบบต้องการความดันน้อยและเปิดน้ำมันให้เข้าไปในลูกสูบปั๊มของปั๊มความดันสูงได้มากเมื่อระบบต้องการความดันสูง



รูปที่ 2.6 แสดงส่วนประกอบต่างๆของระบบเชื้อเพลิง 1) ท่อคอมมอลเรล 2) วาล์วจำกัดความดัน 3) ท่อไหลกลับ 4) หัวฉีด 5) ท่อไหลกลับ 6) ตัวระบายความร้อนน้ำมัน 7) ถังน้ำมัน 8) ปั๊มส่งน้ำมัน 9) ฝาถังน้ำมัน 10) วาล์วกักเก็บ 11) ท่อน้ำมัน 12) กรองน้ำมันและตัวดักน้ำมัน 13) สวิตช์เตือนไส้กรองอุดตัน 14) วาล์วระบายน้ำมันกลับถัง 15) ปั๊มน้ำมันแรงสูง [6]

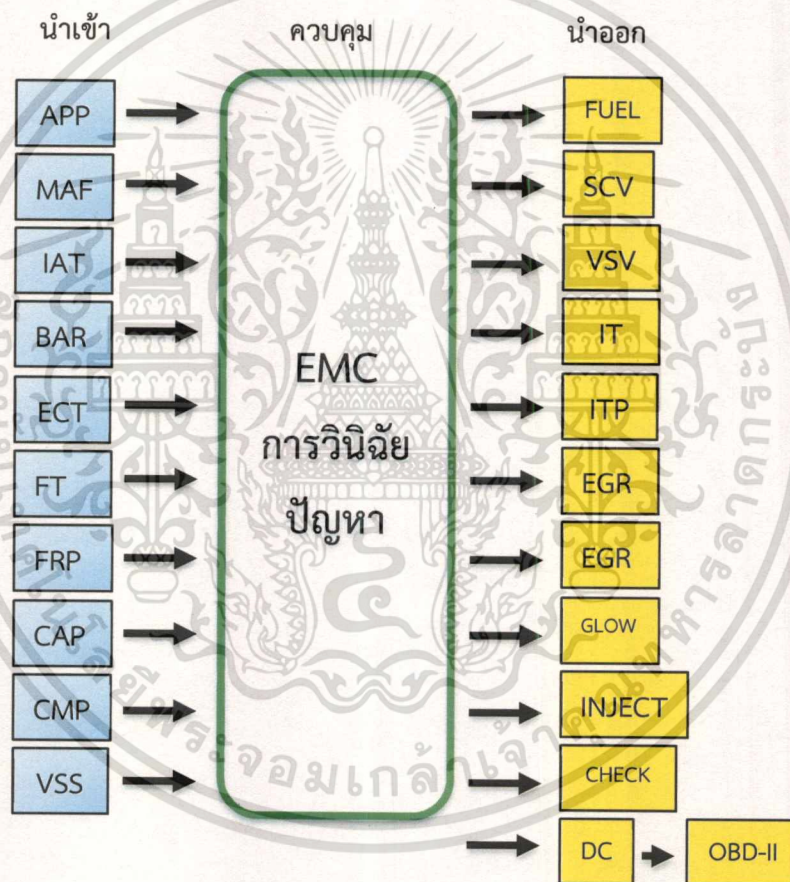


รูปที่ 2.7 แสดงส่วนประกอบต่างๆของระบบเชื้อเพลิงภายนอก 1) ปั๊มความดันสูง 2) ท่อไหลกลับ 3) หัวฉีด 4) แปป์หัวฉีด 5) ท่อคอมมอลเรล 6) เซนเซอร์ความดันน้ำมันท่อเรล 7) ตัวจำกัดความดัน 8) วาล์วควบคุมการดูดน้ำมัน [6]

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

ระบบเหนี่ยวนำอากาศ ในเครื่องยนต์ดีเซลยุคใหม่จะมีการติดตั้งเทอร์โบชาร์จเจอร์ในเครื่องยนต์ด้วย เพื่อเพิ่มปริมาณอากาศ ซึ่งจะเป็นผลให้เครื่องยนต์ได้กำลังงานเพิ่มขึ้น เทอร์โบชาร์จเจอร์ที่ใช้งานโดยทั่วไป มี 2 แบบคือแบบธรรมดาและแบบแปรผัน ซึ่งแบบแปรผัน (แบบความดันคงที่) จะให้กำลังงานเครื่องยนต์ที่ความเร็วรอบต่ำได้ดีกว่าแบบธรรมดา

ระบบอิเล็กทรอนิกส์ควบคุม ระบบควบคุมอิเล็กทรอนิกส์ประกอบด้วยอุปกรณ์หลัก 3 ส่วนคือ อุปกรณ์สัญญาณ ได้แก่เซ็นเซอร์ต่างๆ(SENSORS) อุปกรณ์ควบคุม (ECU หรือ ECM) และอุปกรณ์การทำงาน (ACTUATORS) จากรูปที่ 2.8 แสดงอุปกรณ์ต่างๆที่ใช้ในระบบการควบคุม



รูปที่ 2.8 แสดงอุปกรณ์ต่างๆที่ใช้ในระบบการควบคุมเครื่องยนต์ [6]

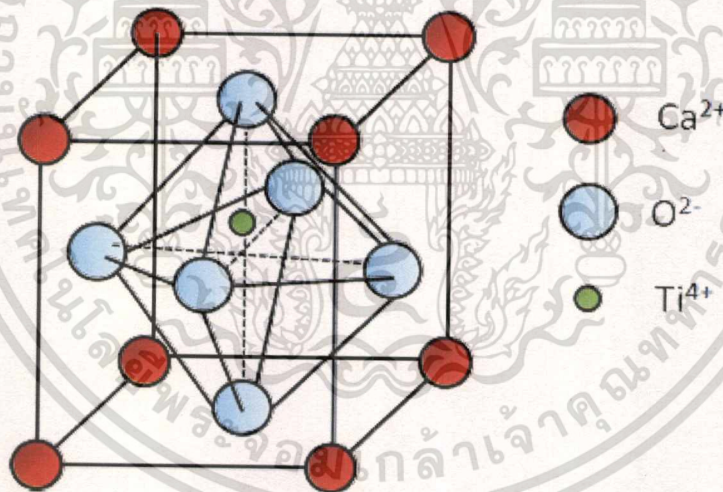
กระบวนการทำงานของ ECM ในการควบคุมจังหวะการฉีดและระยะเวลาในการฉีดของหัวฉีดนั้น ECM จะใช้สัญญาณจากตัวตรวจจับตำแหน่งขาค้นเร่งและสัญญาณจากตัวตรวจจับตำแหน่งเพลลา ข้อเหวี่ยง ตัวตรวจจับความเร็วรอบเป็นหลักซึ่งอาจจะเรียกว่าระยะเวลาการฉีดพื้นฐาน หลังจากนั้น ก็จะรับสัญญาณจากเซ็นเซอร์ต่างๆเพื่อปรับปรุงระยะเวลาการฉีดเพื่อให้ได้อัตราส่วนผสมที่พอเหมาะแก่การทำงานที่สภาวะต่างๆซึ่งวัสดุเพียโซอิเล็กทริกจะอยู่ในหัวฉีดน้ำมัน ซึ่งปกติแล้วตัวดำเนินการเพียโซจะใช้สารประกอบชนิด PZT ซึ่งสามารถดำเนินการได้ที่อุณหภูมิที่ 150 – 200 องศาเซลเซียส ถึงจะยังคงประสิทธิภาพที่ดีอยู่ได้ ดังรูปที่ 2.9 จากอุปกรณ์ที่ได้กล่าวมาข้างต้นนั้นคือ เซลล์เชื้อเพลิงแบบออกไซด์แข็ง (Solid Oxide fuel cell) ซึ่งเป็นอุปกรณ์ที่มีประสิทธิภาพการใช้งานสูง มีความคงทน ส่วนระบบฉีดน้ำมันเชื้อเพลิงดีเซลแบบคอมมอนเรลควบคุมด้วยอิเล็กทรอนิกส์นั้น เป็นหัวฉีดน้ำมันที่ใช้ระบบอิเล็กทรอนิกส์เข้ามาควบคุมการทำงาน โดยที่อุปกรณ์ทั้งสองนี้เป็นอุปกรณ์ที่เป็นอิเล็กทรอนิกส์ โดยที่วัสดุอิเล็กทรอนิกส์ส่วนใหญ่นั้นมีโครงสร้างที่เรียกว่าเพอร์ออฟสไกต์



รูปที่ 2.9 ส่วนประกอบภายในหัวฉีดน้ำมันในระบบคอมมอนเรล [7]

2.3 โครงสร้างเพอโรฟสไกต์

โครงสร้างแบบเพอโรฟสไกต์เป็นชื่อที่เรียกกันตามชื่อของแร่แคลเซียมไททาเนต (CaTiO_3) มีสูตรโครงสร้างทั่วไปเป็น ABO_3 เมื่อ A และ B เป็นไอออนบวก ซึ่งมีขนาดไอออนใหญ่และเล็กตามลำดับแสดงดังรูปที่ 2.10 โครงสร้างแบบเพอโรฟสไกต์นี้มีพื้นฐานมาจากหน่วยเซลล์ลูกบาศก์แบบเฟสเซนเตอร์ (Face center closed packing, FCC) โดย A^+ จะอยู่ที่มุมของหน่วยเซลล์ ออกซิเจนจะอยู่ที่หน้าของหน่วยเซลล์ และ B^+ จะแทรกอยู่ในช่องว่างระหว่างกลางทรงแปดหน้า (Octahedral side) สารประกอบที่มีโครงสร้างแบบเพอโรฟสไกต์รวมไปถึงสารประกอบในกลุ่ม ไททาเนต (Titanate) หลายชนิดที่นิยมนำไปประยุกต์ใช้ในงานทางด้านอิเล็กทรอนิกส์เซรามิก อย่างเช่น แบเรียมไททาเนต (BaTiO_3) เซอร์โคเนียมไททาเนต (SrTiO_3) และเลดไททาเนต (PbTiO_3) สารประกอบกลุ่มเซอร์โคเนต (Zirconates) อย่างเช่น เลดเซอร์โคเนต (PbZrO_3) และแบเรียมเซอร์โคเนต (BaZrO_3) และสารประกอบในกลุ่มอื่นๆ เช่น แลนทานัมแกเลต (LaGaO_3) แลนทานัมอะลูมินา (LaAlO_3) และโพแทสเซียมไนโอเบต (KNbO_3) เป็นต้น นอกจากนี้โครงสร้าง เพอโรฟสไกต์ยังจัดเป็นส่วนประกอบย่อยของโครงสร้างที่มีความซับซ้อนอีกด้วย เช่น สารตัวนำยิ่งยวด (Superconductors) เป็นต้น [5]



รูปที่ 2.10 CaTiO_3 ที่มีโครงสร้างแบบเพอโรฟสไกต์ [8]

2.3.1 การประยุกต์ใช้งานของวัสดุที่มีโครงสร้างแบบเพอโรฟสไกต์

สมบัติและการใช้งานของเพอโรฟสไกต์ที่สำคัญสามารถสรุปได้จากตารางที่ 1 ในการใช้วัสดุเหล่านี้ขึ้นอยู่กับสมบัติจำพวกไดอิเล็กทริก เพอร์โรอิเล็กทริกและไพโรอิเล็กทริก สมบัติเหล่านี้เกี่ยวข้องกับการใช้งานทางด้านอุปกรณ์อิเล็กทรอนิกส์ เช่น อุปกรณ์ไฟฟ้า ตัวเก็บประจุ ตัวกระตุ้น หน่วยความจำ เข้าถึงโดยสุ่มแบบไดนามิก ทรานซิสเตอร์ และวงจรไฟฟ้าทั้งหมด วัสดุเพอร์โรอิเล็กทริกทั้งแบบไพโรอิเล็กทริกและเพียโซอิเล็กทริกจะช่วยเพิ่มสมบัติให้แก่วัสดุ สรุปได้ดังตารางที่ 2.2.

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

ตารางที่ 2.2 สมบัติและการประยุกต์ใช้ของวัสดุที่มีโครงสร้างแบบเพอโรฟสไกต์

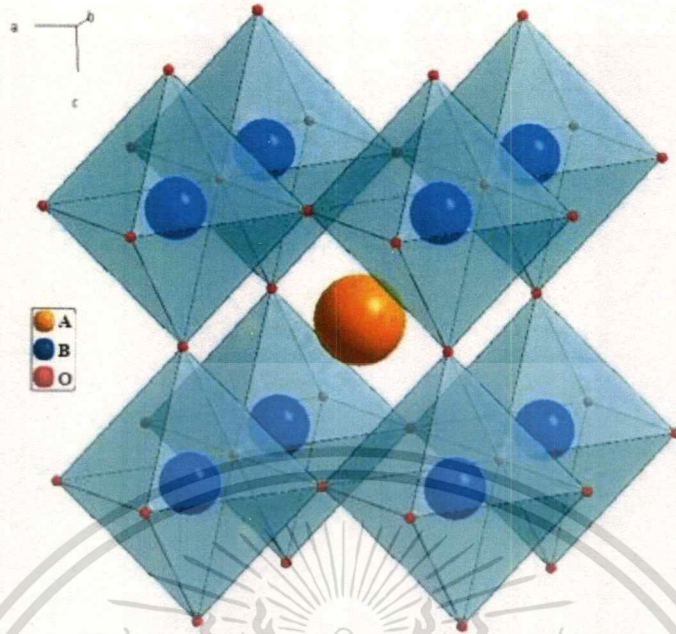
วัสดุ	สมบัติ	การประยุกต์ใช้งาน
BaTiO ₃	ไดอิเล็กทริก	ตัวเก็บประจุ เซนเซอร์
(Ba,Sr)TiO ₃	ไพโรอิเล็กทริก	ไพโรดีเทคเตอร์
PbTiO ₃	ไพโรอิเล็กทริก	ไพโรดีเทคเตอร์
	เพียโซอิเล็กทริก	คลื่นเสียงที่ผิวหน้าจอ
Pb(Zr,Ti)O ₃	ไดอิเล็กทริก	หน่วยความจำถาวร
	ไพโรอิเล็กทริก	ไพโรดีเทคเตอร์
	เพียโซอิเล็กทริก	คลื่นเสียงที่ผิวหน้าจอ
	อิเล็กโทรออปติก	ท่อนำคลื่น
(Pb,Lu)(Zr,Ti)O ₃	ไพโรอิเล็กทริก	ไพโรดีเทคเตอร์
	อิเล็กโทรออปติก	ท่อนำคลื่น หน่วยความจำออปติคัล
LiNbO ₃	เพียโซอิเล็กทริก	ไพโรดีเทคเตอร์ คลื่นเสียงที่ผิวหน้าจอ
(LiNbO ₃ /Ti)	อิเล็กโทรออปติก	ท่อนำคลื่น การเกิดฮาร์โมนิกที่สอง
		อุปกรณ์แปลงสัญญาณ
K(Ta,Nb)O ₃	ไพโรอิเล็กทริก	ไพโรดีเทคเตอร์
	อิเล็กโทรออปติก	ท่อนำสัญญาณคลื่นความถี่สูง
Pb(Mg _{1/3} Nb _{2/3})O ₃	ไดอิเล็กทริก	หน่วยความจำ ตัวเก็บประจุ

2.4 ชนิดของโครงสร้างเพอโรฟสไกต์ (Type of Perovskite structure)

โดยที่ทราบทั่วกันว่า สูตรทั่วไปของเพอโรฟสไกต์ คือ ABO₃ โดยที่ A และ B คือแคทไอออน แต่ในที่นี้จะพูดถึงโครงสร้างเพอโรฟสไกต์ ลักษณะต่างๆ[6]

2.4.1 เพอโรฟสไกต์แบบคิวบิก (Cubic Perovskite)

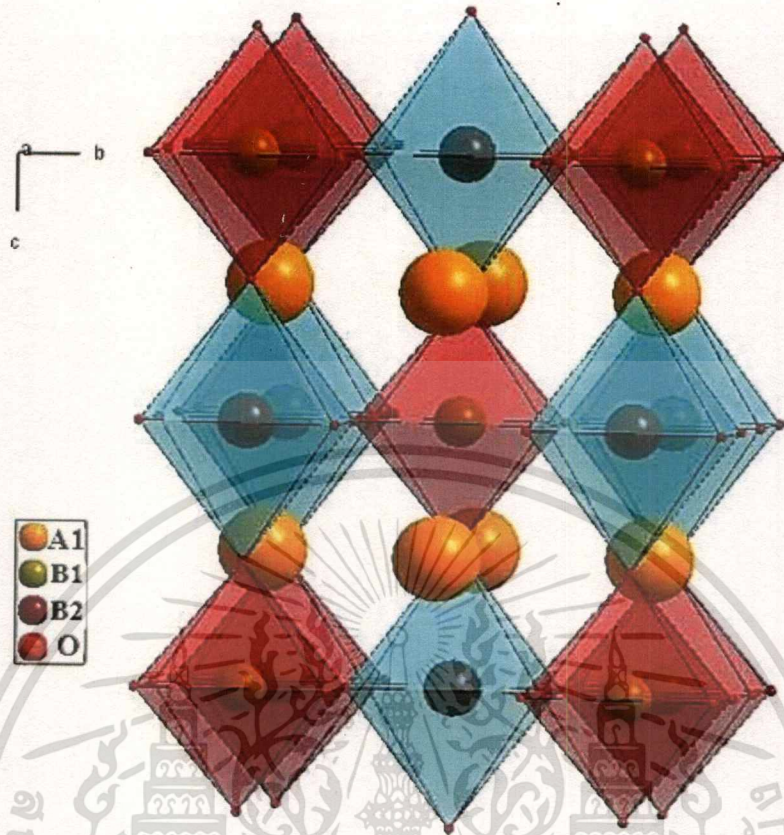
จะมีลักษณะเป็นออกตะฮีดรอลโดยที่ตัวออกตะฮีดรอลนี้จะประกอบด้วย B ที่เป็น แคทไอออนอยู่ตรงกลางถูกล้อมรอบด้วยออกซิเจน (O) ทั้งหมด 6 ตัว เรียกว่า BO₆ ออกตะฮีดรอล (BO₆ Octahedral) โดยในโครงสร้าง BO₆ ออกตะฮีดรอล จะมีการใช้มุมร่วมกันของออกซิเจน ซึ่งจะทำการเชื่อมโยงกันทั้งหมด 4 ตัว และ A ที่เป็นแคทไอออน จะเข้าไปอยู่ภายในช่องว่างของโครงสร้าง จะได้เป็นโครงสร้างเพอโรฟสไกต์แบบสี่เหลี่ยม ดังรูปที่ 2.11



รูปที่ 2.11 ลักษณะโครงสร้างของเพอรอฟสไกต์แบบคิวบิกของสารประกอบ SrTiO_3 [9]

2.4.2 เพอรอฟสไกต์แบบคู่ (Double Perovskite)

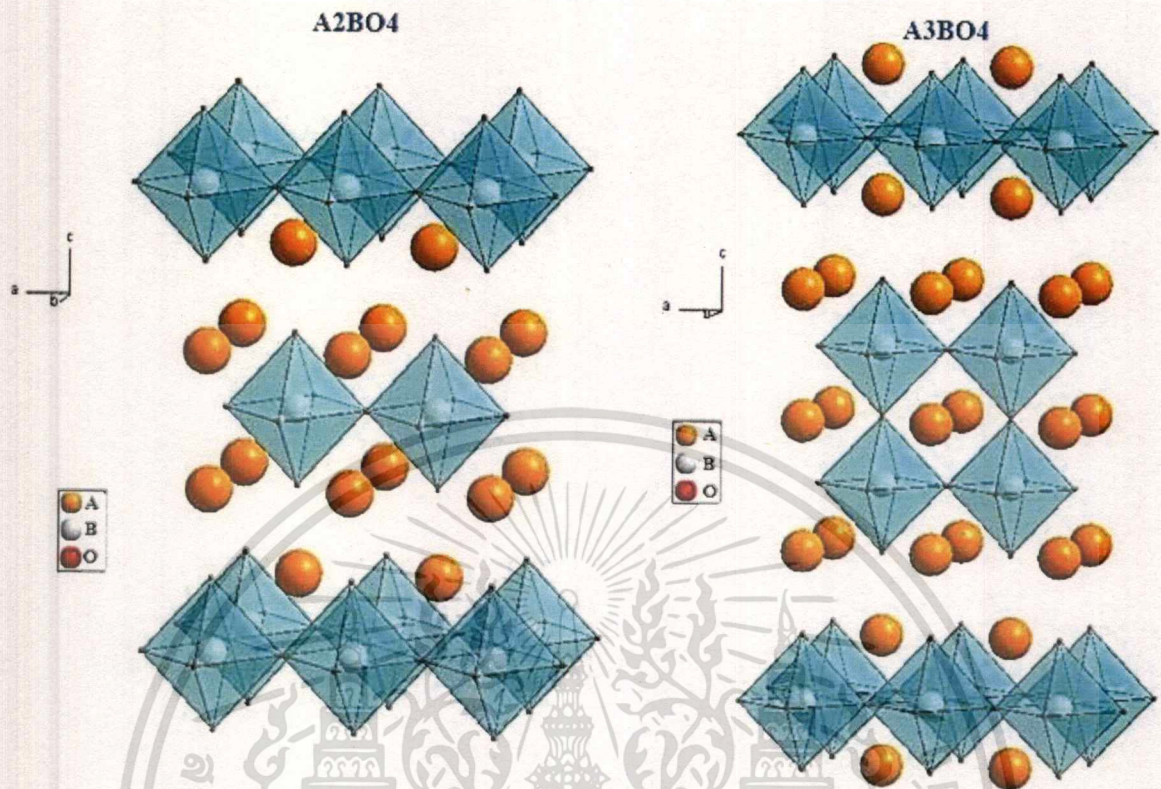
เพอรอฟสไกต์แบบคู่ จะมีโครงสร้างประกอบไปด้วยหน่วยเซลล์ (Unit Cell) เป็น 2 เท่าของเพอรอฟสไกต์ ซึ่งภายในโครงสร้างประกอบด้วย ธาตุที่มีเลขโคออร์ดิเนชันเท่ากับ 12 ที่ตำแหน่ง A และธาตุที่มีเลขโคออร์ดิเนชันเท่ากับ 6 ที่ตำแหน่ง B แต่ทั้งสองตัวจะอยู่ที่ตำแหน่งของ BO_6 ออกตะฮีดรอลเหมือนกัน ดังรูปที่ 2.12 พบว่าอะตอม Fe และ Mo จะอยู่บนโครงสร้างที่มีลักษณะคล้ายๆตารางหมากรุก



รูปที่ 2.12 ลักษณะโครงสร้างเพอโรฟสไกต์แบบคู่ [9]

2.4.3 เพอโรฟสไกต์แบบชั้น (Layered Perovskite) : รัตเดิลเดนซ์ ป๊อปเปอร์ (Ruddlesden Popper) อูริวิลเลียส (Aurivillius) และ ดิออน จาค็อบสัน (Dion-Jacobson)

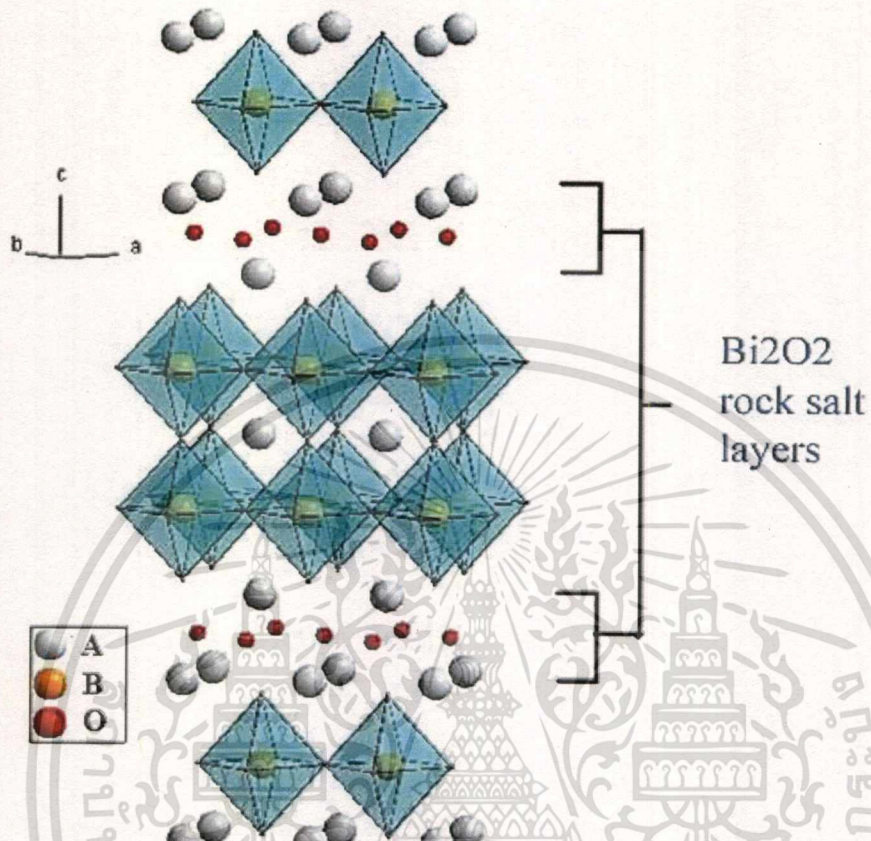
เพอโรฟสไกต์แบบชั้นประกอบด้วย แผ่น 2 มิติที่เชื่อมต่อกันอย่างไม่มีการสิ้นสุดของโครงสร้าง ABO_3 ซึ่งทำการแยกโดยโมทีฟ (Motif) สูตรโมเลกุลของเพอโรฟสไกต์แบบชั้นโดยพื้นฐาน คือ $A_{n-1}B_nO_{3n-1}$ ความแตกต่างทางด้านเอกลักษณ์ของเพอโรฟสไกต์แบบชั้น คือ ตัวโมทีฟที่ทำการแยกชั้น และการเคลื่อนออกของชั้นจากชั้นอื่น สูตรโครงสร้างนี้ n แสดงถึงจำนวนชั้นของแผ่น 2 มิติ $n = 1$ หมายถึงชั้นของ BO_6 ออกตะฮีดรอลที่มีจำนวน 1 ชั้น $n = 2$ หมายถึง ชั้นของ BO_6 ออกตะฮีดรอลที่มีจำนวน 2 ชั้น เป็นต้นต่อไปเป็นตัวอย่างของ $n = 1$ และ $n = 2$ โดยเป็นของโครงสร้างรัตเดิลเดนซ์ ป๊อปเปอร์ Sr_2RuO_4 และ $Sr_3Ru_2O_7$ ดังภาพที่ 2.13 สำหรับโครงสร้างนี้ Sr คือ แคทไอออน A และ Ru คือแคทไอออน B ในการแยกของโมทีฟ ชั้นของ Sr_2 และแผ่นของเพอโรฟสไกต์ถูกทดแทนด้วยการแทนที่ $(\frac{1}{2}, \frac{1}{2})$ และสูตรโมเลกุลของโครงสร้างรัตเดิลเดนซ์ ป๊อปเปอร์คือ $A_2[A_{n-1}B_nO_{3n+1}]$ เพราะมีโครงสร้างคล้ายกับโครงสร้างอื่น



รูปที่ 2.13 ตัวอย่าง $n = 1$ ของสารประกอบ Sr_2RuO_4 (ภาพซ้าย) และ $n = 2$ $\text{Sr}_3\text{Ru}_2\text{O}_7$ (ภาพขวา) [9]

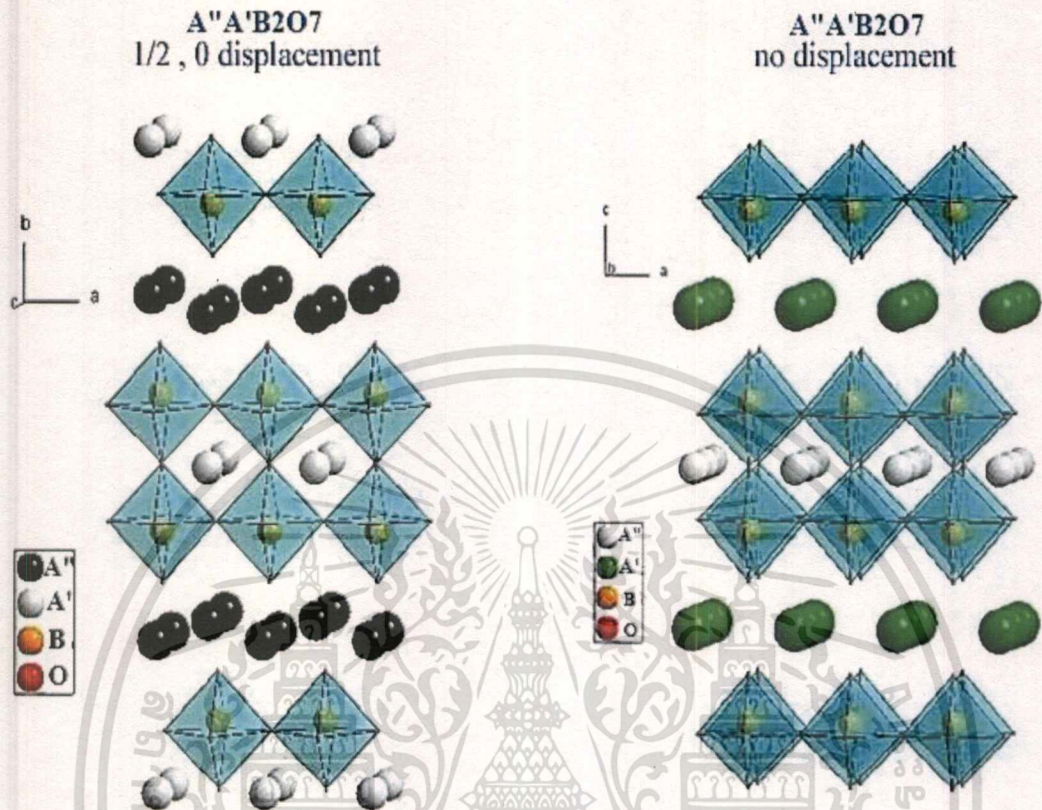
โครงสร้าง $n = 2$ ยกตัวอย่างจาก $\text{Bi}_3\text{TiNbO}_9$ ซึ่งเป็นสูตรโครงสร้างของอูริวิลเลียส สำหรับสูตรทั่วไปคือ $[\text{Bi}_2\text{O}_2] \cdot [\text{A}_{n-1}\text{B}_2\text{O}_7]$ ในการแยกของโมติฟสำหรับทุกโครงสร้างของอูริวิลเลียสคือ ชั้นโครงสร้างบิสมีทออกไซด์ (Rock-salt Bi_2O_2 layer) ตัวอย่างต่อไปนี้ Bi เป็นแคทไอออน A และมีการเลื่อนของแผ่นเพอร์อฟสไกต์โดยการแทนที่ $(\frac{1}{2}, \frac{1}{2})$

โครงสร้างไดออน จากข้อสัน มีสูตรโครงสร้างพื้นฐานคือ $\text{M} + 1\text{A}_{n-1}\text{BnO}_{3n+1}$ จะแตกต่าง จากโครงสร้างอื่นตรงที่มีชั้นของโลหะอัลคาไลน์ที่มีการแยกของโมติฟ ดังรูปที่ 2.15 จะเป็นรูปตัวอย่างของ KLaNb_2O_7 และ $\text{CsLaNb}_2\text{O}_7$ ซึ่งจะมีการเคลื่อนตัวของแผ่นเพอร์อฟสไกต์ทั้งแบบ $(\frac{1}{2}, 0)$ หรือไม่มีการเคลื่อนตัวเกิดขึ้น



รูปที่ 2.14 ตัวอย่างโครงสร้างแบบอริวิลเลียสของสารประกอบ $[\text{Bi}_2\text{O}_2]\text{-}[\text{A}_{n-1}\text{B}_2\text{O}_7]$ [9]

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้



รูปที่ 2.15 ภาพตัวอย่างของโครงสร้างดืออน จากคือปสันที่มีการเคลื่อนตัวของชั้นเพอรอฟสไกต์และ ไม่มีการเคลื่อนตัว [9]

2.5 โครงสร้างแบบดืออน จากคือปสัน

2.5.1 ประวัติของโครงสร้างดืออน จากคือปสัน

โครงสร้างดืออน จากคือปสัน มีลักษณะโครงสร้างเป็นเพอรอฟสไกต์ มีสูตรโครงสร้างเป็น $A[A_{n-1}B_nO_{3n+1}]$ พบว่าภายในโครงสร้างจะประกอบด้วยแผ่นของเพอรอฟสไกต์แบบชั้นโดยที่ A เป็นหมู่อัลคาไลน์ที่สามารถแลกเปลี่ยนแคทไอออนได้ A' เป็นหมู่อัลคาไลน์ อัลคาไลน์เอิร์ธหรือหมู่โลหะที่หายาก และ B คือธาตุทรานซิชัน โดยมิเชลล์ ดืออน และคณะ (Micheal Dion and et.al) [7,8] ได้ทำการศึกษาสารประกอบในระบบ $KCa_2Nb_3O_{10}$ เมื่อทำการพิสูจน์เอกลักษณ์พบว่าโครงสร้างผลึกของ $KCa_2Nb_3O_{10}$ ซึ่งมีโครงสร้างเป็นเทระโกนอล และมีโครงสร้างแบบดืออน จากคือปสัน ต่อมาในปี 1985 อัลแลนด จากคือปสันและคณะ (Allan Jacobson and et.al) [9] ได้ทำการสังเคราะห์สารประกอบในระบบ $KCa_2Na_{n-3}Nb_nO_{3n+1}$ โดยทำปฏิกิริยาระหว่าง $KCa_2Nb_3O_{10}$ กับ $NaNbO_3$ ที่อุณหภูมิสูง ซึ่งสารประกอบในระบบนี้จะเหมือนกับ $KCa_2Nb_3O_{10}$ แต่แตกต่างกันที่ความหนาของชั้นเพอรอฟสไกต์ในระบบ $KCa_2Na_{n-3}Nb_nO_{3n+1}$ ซึ่ง $KCa_2Na_{n-3}Nb_nO_{3n+1}$ จะสามารถแลกเปลี่ยนโพแทสเซียมไอออนได้ง่ายและรวดเร็ว โดยจุดสำคัญที่

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

แสดงถึงความแตกต่างระหว่างโครงสร้างดิออน จากคอปสัน คือเลขโคออร์ดิเนชันของแคทไอออน A' เช่น เลขโคออร์ดิเนชันเท่ากับ 6 จะเป็นสารประกอบ $KCa_2Nb_3O_{10}$ หรือ เลขโคออร์ดิเนชันเท่ากับ 8 จะเป็นสารประกอบ $RbCa_2Nb_3O_{10}$ เป็นต้น

2.5.2 ปรากฏการณ์เฟอโรอิเล็กทริกในตระกูลของออกไซด์ที่มีขั้ว: โครงสร้างดิออน จากคอปสัน

ออกไซด์เชิงซ้อนเป็นส่วนสำคัญในเทคโนโลยีของวัสดุอินทรีย์ ซึ่งโครงสร้างเพอร์อฟสไกต์เป็นที่สนใจในการศึกษาอย่างกว้างขวาง เนื่องจากมีสมบัติทางกายภาพซึ่งประกอบด้วยเฟอโรอิเล็กทริก ความต้านทานแม่เหล็ก การเปลี่ยนโลหะเป็นฉนวน และการนำไฟฟ้ายิ่งยวด ถึงแม้ว่ารายละเอียดของสมบัติทางกายภาพจะค่อนข้างซับซ้อน แต่สามารถพิสูจน์ได้ในกฎของหัวแม่มือ ซึ่งเชื่อมโยงกับสมบัติที่น่าสนใจในโครงสร้างและองค์ประกอบของวัสดุ โดยความรู้นี้ได้พัฒนาอย่างเชี่ยวชาญโดยเทคนิคการสังเคราะห์ เช่น ฟิล์มบาง (Thin-film) และโทโปเคมีคอล (Topochemical) และศึกษาเกี่ยวกับการประยุกต์ใช้ในสมบัติของเพอร์อฟสไกต์ โดยแท้จริงแล้ว เพอร์อฟสไกต์นั้นเป็นสารออกไซด์เชิงซ้อนของวัสดุที่สามารถออกแบบได้ โครงสร้างเพอร์อฟสไกต์แบบชั้นมีโอกาที่จะเพิ่มการนำไปใช้ประโยชน์โดยเป็นออกไซด์เชิงซ้อนแบบชั้น คือ รัดเดิลเดนซ์ ป๊อปเปอร์ (Ruddlesden-Popper) มีสูตรโครงสร้างทั่วไปคือ $A_{n+1}B_nO_{3n+1}$ รูปแบบของเฟอโรอิเล็กทริกสามารถชี้แจงได้ในตระกูลรัดเดิลเดนซ์ ป๊อปเปอร์ ซึ่งในแลททิซบิดเบี้ยวไม่มีขั้ว (การหมุนของ BO_6 ออกตระฮีดรอล) แต่จะทำให้โครงสร้างของสารประกอบ มีขั้วเพิ่มขึ้น เรียกว่า ไฮบริดที่ไม่เหมาะสมของเฟอโรอิเล็กทริกซิติ (hybrid improper ferroelectricity) นอกจากนี้ยังมีโครงสร้างเพอร์อฟสไกต์แบบชั้นตระกูลอื่นอีกที่เพิ่มเข้ามากับเฟสรัดเดิลเดนซ์ ป๊อปเปอร์ และในธรรมชาติ มักจะเกิดไฮบริดที่ไม่เหมาะสมของเฟอโรอิเล็กทริกซิติ (hybrid improper ferroelectricity) ท่ามกลางวัสดุอื่น เช่นวัสดุของโครงสร้างรัดเดิลเดนซ์ ป๊อปเปอร์ โครงสร้างอูริวิลเลียส (Aurivillius) ซึ่งทั้งสองโครงสร้างที่มีการวางซ้อนกันของชั้นเพอร์อฟสไกต์เหมือนกัน โดยโครงสร้างอูริวิลเลียสมีสูตรโดยทั่วไปคือ $A_{n-1}B_nO_{3n+1}$ ซึ่งจะถูกรบกวนด้วยชั้น Bi_2O_2 ตามทิศทาง $[001]$ โครงสร้างอูริวิลเลียสประกอบด้วยจำนวนของวัสดุเฟอโรอิเล็กทริก ซึ่งมีการตรวจสอบว่ามีศักยภาพในหน่วยความจำที่ไม่มีการระเหย ตำแหน่ง B ของโครงสร้าง อูริวิลเลียสจะอยู่ในโครงสร้างตามปกติถูกเรียกว่า การกระตุ้นเฟอโรอิเล็กทริกที่เป็นประจุบวก Ti^{4+} หรือ Nb^{5+} อย่างไรก็ตามจากงานวิจัยของ วิทเทอร์และโคเวคเกอร์ [Ref] อธิบายได้ว่าต้นกำเนิดของเฟอโรอิเล็กทริกในโครงสร้างอูริวิลเลียสจะเกิดขึ้นที่ตำแหน่ง A ของโครงสร้างเพอร์อฟสไกต์ซึ่งลดลงโดยการรวมของการหมุนออกตระฮีดรอลและการบิดเบี้ยวของขั้ว ซึ่งวัสดุเฟอโรอิเล็กทริกที่รู้จักกันอย่างกว้างขวาง เช่น แบเรียมไททาเนต จึงมีความเกี่ยวข้องกันทั้งขั้วแข็งและขั้วอ่อนและวิธีการหมุนของออกตระฮีดรอล โครงสร้างและสมบัติของดิออน จากคอปสันนั้นยังไม่ได้ถูกตรวจสอบมากนัก โดยได้ศึกษาเกี่ยวกับความเป็นขั้วของดิออน จากคอปสัน ซึ่งแสดงถึงโครงสร้างที่บิดเบี้ยวของออกตระฮีดรอล ซึ่งเมื่อ $n = 2$ ใน ดิออน จากคอปสัน จึงถูกพิสูจน์เอกลักษณ์แล้วมีผลการทดลองว่าไม่เกิดการบิดเบี้ยว โครงสร้างไม่มีขั้ว (ประจุบวกสามารถทำลายสมมาตรที่ผลักดันไปสู่โครงสร้างมีขั้ว) แต่อาจเกิดขั้วที่อุณหภูมิต่ำกว่าอุณหภูมิห้อง ซึ่งได้ถูกเสนอเป็นการไฮบริดแบบไม่เหมาะสมจึงนำมารวมกันเพื่อเพิ่มความเป็นขั้วในโครงสร้างของดิออน จากคอปสัน

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

2.5.3 ความเป็นผลึกของไดออน จาค็อปสัน

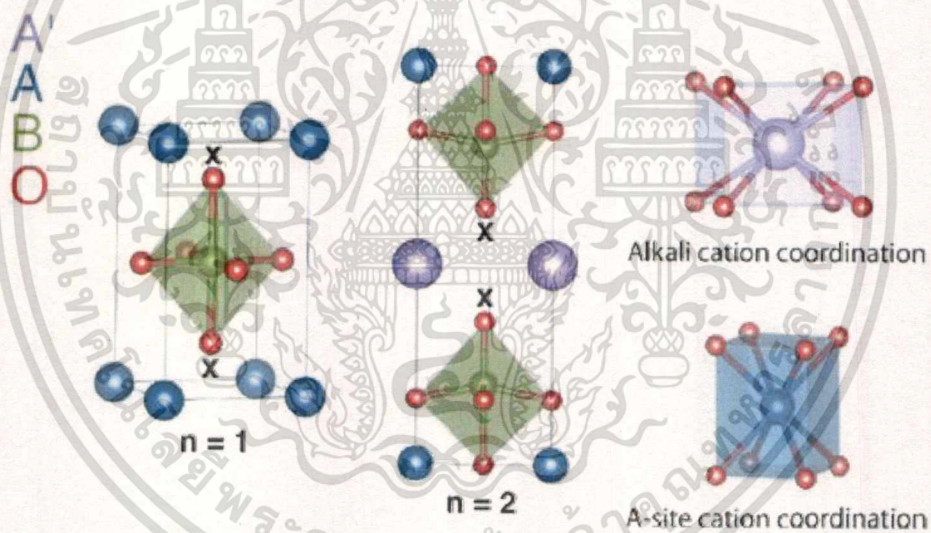
ขึ้นอยู่กับขนาดและการใช้ร่วมและการใช้แคทไอออนร่วมกันของ A'' A' ถ้า A หรือ A' เป็นแคทไอออนที่มีขนาดใหญ่ เช่น Cs^+ หรือ Rb^+ ชั้นโครงสร้างจะประกบเป็นแนวเดียวกันในรูปที่ 2.16 แต่ถ้าเป็นไอออนที่มีขนาดเล็ก เช่น K^+ โครงสร้างมีการเลื่อนไกลครึ่งหนึ่งของยูนิตเซลล์ เมื่อ $n = 2$ ในโครงสร้างไดออน จาค็อปสัน จะพิจารณาที่

$A' = Cs$ และ Rb

$A = Y$ Bi La และ Nd

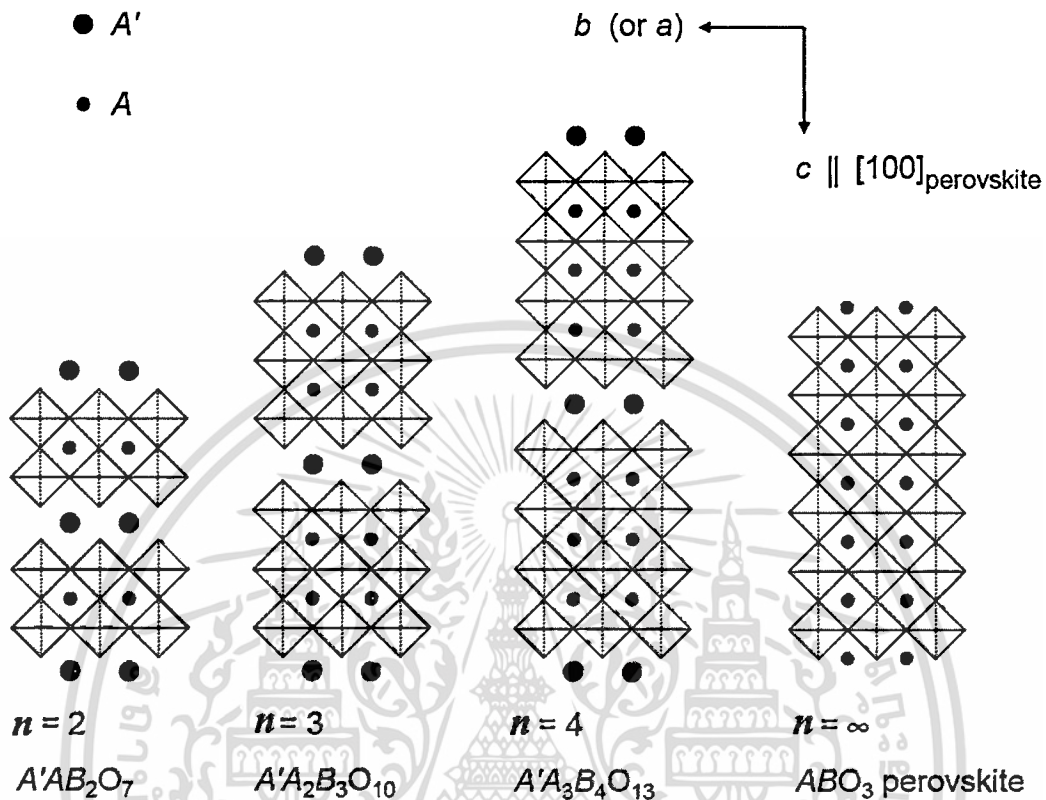
$B = Nb$

วัสดุที่มีองค์ประกอบเป็น $A'YNb_2O_7$ ไม่ได้ถูกสังเคราะห์ในโครงสร้างไดออน จาค็อปสัน แต่ถูกศึกษาโครงสร้างของสารประกอบ



รูปที่ 2.16 โครงสร้างของ $n = 1$ และ $n = 2$ ของเพรสติออน จาค็อปสันใน space group $P4/mmm$ [10]

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้



รูปที่ 2.17 โครงสร้างในอุดมคติของไดออน จากคอปสัน เมื่อ $k = 2 \ 3 \ 4$ พบว่าจำนวนชั้นของ BO_6 ออกตะฮีดรอลเพิ่มขึ้นตามจำนวน k แต่ถ้า k เป็นอนันต์จะเป็นโครงสร้างเพอโรฟสไกต์ [11]

(1) การวิเคราะห์โครงสร้างบิดเบี้ยว

โครงสร้างและโครงสร้างที่บิดเบี้ยวถูกวิเคราะห์โดยใช้การเข้าใกล้ความเป็นสมมาตร เกี่ยวข้องกับการอ้างอิงสมมาตรที่สูงหรือโครงสร้างใหญ่ด้วยรูปแบบการแทนที่ของอะตอมที่มีสมบัติบางอย่างที่สมมาตร $CsBiNb_2O_7$ $RbBiNb_2O_7$ และ $CsNdNb_2O_7$ ถูกทดลองที่อุณหภูมิห้องแต่ไม่มีผลึก ทางเคมีที่อธิบายเกี่ยวกับเฟอร์โรอิเล็กทริกในไดออน จากคอปสัน ในอิเล็กตรอนคู่โดดเดี่ยวที่ถูกใช้งานของบิสมัทนั้น ถูกทำให้มีความเป็นขั้วมากขึ้น แสดงในตารางที่ 2.3 ซึ่งไม่ต้องการแคทไอออน [10]

ตารางที่ 2.3 แสดงถึงค่าคงที่ของแรงของวัสดุไดออน จากคอปสันใน P4/mmm ความแตกต่าง ของพลังงาน ระหว่าง P4/mmm การบิดเบี้ยวของโครงสร้างและผลรวมของความเป็นขั้ว

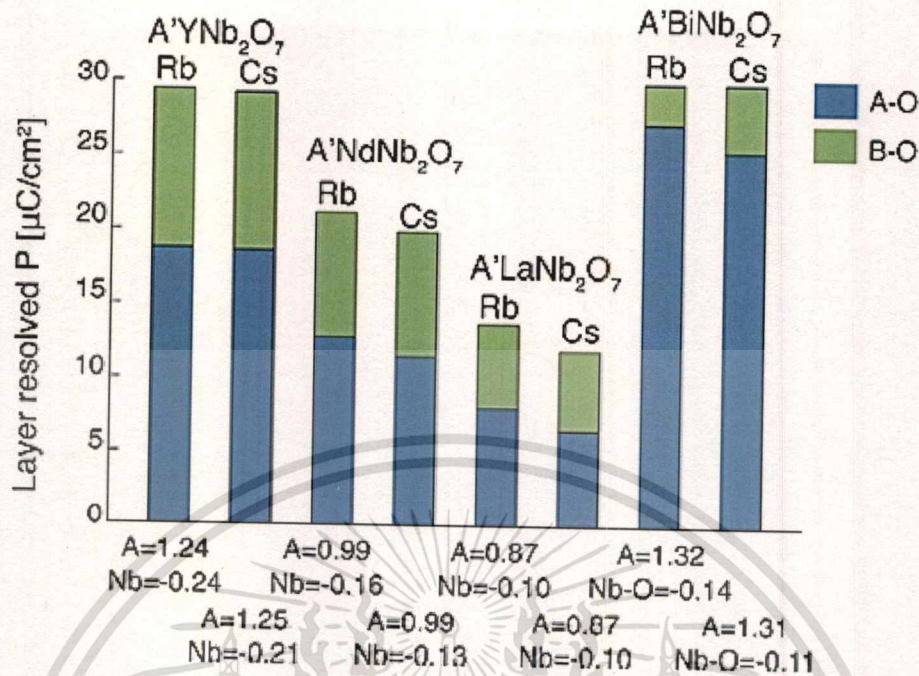
วัสดุ	ค่าคงที่แรง[eV]			พลังงานรวม (meV/f.u.)				ความ เป็นขั้ว
	I_5	M_2^+	M_5^-	Pmam	P4/mbm	C2mm ^b	P2 ₁ am	
RbYNb ₂ O ₇	-3.765	-1.821	-4.303	-529	-444	-173	-1063	40
RbNdNb ₂ O ₇	-0.866	-0.517	-2.347	-191	-69	-7	-349	30
RbLaNb ₂ O ₇	0.285	-0.157	-1.272	-91	-6		-119	20
RbBiNb ₂ O ₇	-7.9	-2.08	-6.862	-353	-406	-543	-814	48
CsYNb ₂ O ₇	-3.847	-1.709	-4.276	-508	-388	-180	-1017	40
CsNdNb ₂ O ₇	-1.003	-0.407	-2.368	-179	-39	-9	-320	29
CsLaNb ₂ O ₇	0.595	-0.031	-1.258	-83	<-1		-102	18
CsBiNb ₂ O ₇	-7.7703	-1.941	-6.686	-338	-353	-553	-783	48

ส่วนที่หลุดออก (Shedden) และการทำงานร่วม (co-worker) ไม่ได้บันทึกในกฎการแทนที่ของตำแหน่ง A และ การบิดเบี้ยวของออกทระฮีดรอลของการไล่ขั้วออกในไดออน จากคอปสัน ซึ่งทำการพิจารณา CsLaNb₂O₇ และ RbNdNb₂O₇ ไม่ได้เกิดการบิดเบี้ยวของโครงสร้าง ถึงแม้ว่าค่า ที่บ่งบอกความเสถียรของเพอโรฟสไกต์ (Tolerance factor) จะถูกเสนอ ซึ่งสารทั้งสองตัวนี้ไม่ได้ถูกบันทึกไว้ RbNdNb₂O₇ มี $a \approx 3.8 \text{ \AA}$, $c \approx 10.9 \text{ \AA}$

(2) จำนวนชั้นในการเกิดโพลาริเซชันของโครงสร้างไดออน จากคอปสัน

โครงสร้างเพอโรฟสไกต์ก่อให้เกิดการแทนที่ของแอนติเฟอร์โรอิเล็กทริกที่ไอออนบวกของชั้น A-O ซึ่งมีการโพลาริเซชันด้วยตาเปล่าในโครงสร้างเพอโรฟสไกต์ Pbnm มีจำนวนมากที่ยังคงเป็นศูนย์ เพราะตำแหน่ง A ซึ่งเกี่ยวข้องกันโดยสมมาตรการผกผันผ่านตำแหน่ง B นำไปสู่การนำชั้น โพลาริเซชันออกไป เมื่อโครงสร้างเพอโรฟสไกต์ Pbnm เป็นชั้นที่สร้างตำแหน่งที่เป็นระเบียบของโครงสร้างเพอโรฟสไกต์ (กับชั้นของประจุบวกที่มีความเป็นระเบียบ) หรือชั้นตอนรัดเดิลเดนซ์ บิออปเปอร์ แล้วตำแหน่งที่เกี่ยวข้องอีกต่อไปโดยใช้สมมาตรการผกผัน โพลาริเซชันของชั้น A-O จะไม่ถูกยกเลิกโดยตรงและการโพลาริเซชันด้วยตาเปล่าสามารถเกิดขึ้นได้ ดังนั้นวัสดุเฟอร์โรอิเล็กทริกเหล่านี้จะปรากฏออกมาจากแอนติเฟอร์โรอิเล็กทริก

การมีส่วนร่วมของชั้น A-O และ Nb-O ในการเกิดโพลาริเซชันทั้งหมดสำหรับวัสดุเพื่อทำการทดสอบในแต่ละชุดการทดสอบโดยครั้งแรกจะมีการทดสอบ โครงสร้างพันธะ สภาพแวดล้อม การแยกชั้น และโพลาริเซชันด้วยตาเปล่าทั้งหมดที่เกือบจะเหมือนกันทั้งหมดสำหรับทั้ง Cs และ Rb ที่มีโครงสร้างไดออน จากคอปสัน ซึ่งบทบาทของอัลคาไล แคทไอออน คือการลดแรงผลักของไฟฟ้าสถิตระหว่างแอนไอออนตามแนวแกน

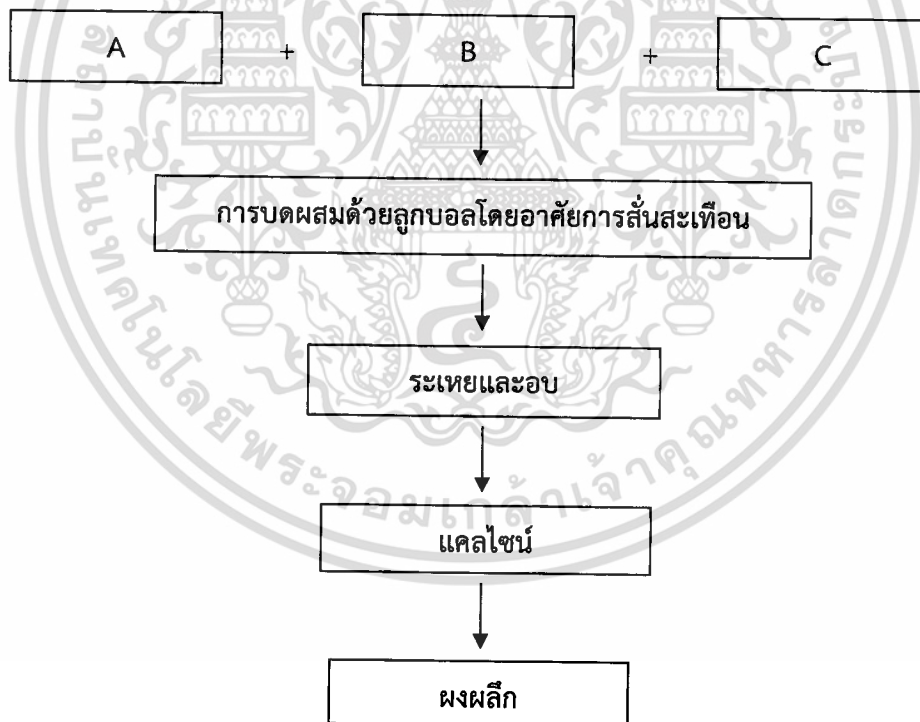


รูปที่ 2.18 แสดงการแยกชั้น A-O และ Nb-O โพลาริเซชันสำหรับการศึกษาของแต่ละวัสดุในวัสดุ $RbYNb_2O_7$ ตัวอย่างเช่น ชั้น A-O จะเหนี่ยวนำการเกิดโพลาริเซชันประมาณ $19 \mu C/cm^2$ ในทางตรงกันข้ามแต่ละ ชั้น Nb-O จะเหนี่ยวนำการเกิดโพลาริเซชันประมาณ $11 \mu C/cm^2$ ซึ่งข้อมูลจะคล้ายกับแกน x ซึ่งเป็นปัจจัยที่แตกต่างกันสำหรับแคทไอออนที่ตำแหน่ง A และไอออนของ Nb ในหน่วยวาเลนซ์ (v.u.) จะคำนวณสำหรับแต่ละวัสดุในโครงสร้างอ้างอิง $P4/mmm$ [11]

จากการคำนวณการหมุนของออกตรัสอีตรอล พร้อมกับการแทนที่ของแคทไอออนที่ตำแหน่ง A ซึ่งประกอบด้วย $n = 2$ การแทนที่ของตำแหน่ง A ในชั้นของ A-O อย่างไรก็ตามความแตกต่างของเพอร์อฟสไกต์ และร็ดเดิลเดนซ์ บิออปเปอร์ นั้นได้ถูกศึกษาไปก่อนหน้านี้แล้ว โดยที่ผลรวมค่า ความเป็นขั้วมาจาก ชั้น B-O ใน ดิออน จาค็อปสัน (Bi เป็นข้อยกเว้น) เพราะความเป็นขั้วของชั้น B-O น้อยกว่าชั้นของ A-O ซึ่ง B-O และ A-O มียูนิตเซลล์ที่แตกต่างกัน ถึงแม้ว่าจะมีความแตกต่างในโครงสร้างและโครงสร้างทางเคมีระหว่าง $n=2$ ของไนร็ดเดิลเดนซ์ บิออปเปอร์ และในดิออน จาค็อปสัน ซึ่งแสดงให้เห็นถึงการเกิดขั้วในโครงสร้างของวัสดุซึ่งสามารถเข้าใจได้ในไฮบริด ที่ไม่เหมาะสมของเฟอโรอิเล็กทริกซิติ โดยความหลากหลายของโครงสร้างนั้นเป็นส่วนหนึ่งของชั้น เพอร์อฟสไกต์ ซึ่งดูจากกลไกของไตรลิเนียร์ โดยความสมมาตรที่ได้ศึกษานั้นอยู่ในเฟสของโครงสร้าง อูริวิลเลียมส์ ซึ่งมีความซับซ้อนและหวังว่าการทดลอง $CsLaNb_2O_7$ $RbLaNb_2O_7$ และ $RbNdNb_2O_7$ จะเป็นโครงสร้างที่มีขั้วโดยต่ำกว่าอุณหภูมิห้อง การตรวจสอบมีความเป็นไปได้โดยการออกแบบและค้นพบการทำงานของชั้นเพอร์อฟสไกต์อย่างเดียว

2.5.4 การสังเคราะห์ในโครงสร้างดือน จาค้อปสัน

ในการสังเคราะห์โครงสร้างดือน จาค้อปสัน สามารถทำได้ด้วยวิธีปฏิกิริยาสถานะของแข็งโดยเป็นวิธีที่สะดวกในการสังเคราะห์ ง่าย และราคาถูก แต่สิ้นเปลืองพลังงาน การเตรียมผงจากปฏิกิริยาสถานะของแข็ง เป็นวิธีที่อาศัยการเกิดปฏิกิริยาทางเคมีของสารตั้งต้นที่มีสถานะเป็นของแข็งนำมาผสมกัน โดยมีแอลกอฮอล์เป็นตัวกลางในการผสม เป็นวิธีที่นิยมในการเตรียมผงของเซรามิก แต่มีข้อเสียคือผลผลิตที่ได้มักมีความบริสุทธิ์ต่ำ ได้สารเนื้อหยาบ ไม่เป็นเนื้อเดียวกัน ไม่สามารถควบคุมรูปร่างและขนาดของอนุภาคได้ ผงที่สังเคราะห์ได้มักจะเกาะกันเป็นกลุ่มก้อน (Agglomeration) และอาจมีสารประกอบรูปอื่นๆ เจือปนกับสารตั้งต้นหรืออุปกรณ์ที่ใช้ในการบด เช่น อะลูมินา เป็นต้น สิ่งเจือปนอาจทำให้สมบัติของสารที่เตรียมได้เปลี่ยนแปลงไปโดยเฉพาะสมบัติทางไฟฟ้า ปัจจัยที่มีอิทธิพลต่อการเกิดวิธีปฏิกิริยาสถานะของแข็งระหว่างอนุภาคผงของตัวปฏิกิริยา เช่น ธรรมชาติทางเคมีของตัวทำปฏิกิริยา ขนาดของอนุภาค ลักษณะการกระจายตัวของอนุภาค ความเป็นเนื้อเดียวกัน สภาวะบรรยากาศ อุณหภูมิและระยะเวลาในการทำปฏิกิริยา ซึ่งปฏิกิริยาเป็นประเด็นสำคัญที่มีผลต่อระยะทางในการแพร่และจำนวนผิวที่อนุภาคสัมผัสกัน



รูปที่ 2.19 แผนผังแสดงกระบวนการสังเคราะห์ด้วยวิธีปฏิกิริยาสถานะของแข็ง

2.6 ระเบียบเกี่ยวกับการจัดการเศษซากอุปกรณ์อิเล็กทรอนิกส์

2.6.1 ระเบียบเกี่ยวกับการจัดการเศษซากอุปกรณ์อิเล็กทรอนิกส์ (WEEE)

WEEE ย่อมาจากคำว่า “ Waste Electrical Electronic Equipment ” หรือเศษซากเหลือใช้จากอุปกรณ์ไฟฟ้า อิเล็กทรอนิกส์ ซึ่งถือเป็นเรื่องที่มีผลกระทบต่อประเทศไทยอย่างมาก และมีหลายหน่วยงานที่กำลังมีการปรับตัวกับเรื่อง WEEE ในขณะนี้ ทั้งที่เป็นประเด็นปัญหาและ เป็นโอกาสของธุรกิจในประเทศไทย ซึ่ง WEEE ถือเป็นวัตถุดิบทรัพยากรประเภทที่ 3 ที่กรมโรงงานอุตสาหกรรมได้ประกาศ ดังนั้น หากมีการเคลื่อนย้ายจึงต้องมีการขออนุญาตก่อน [11] ปัจจุบัน WEEE ในหลายประเทศ เรียกเป็นอีกชื่อหนึ่งว่า e-waste (electronic waste) คือเป็นขยะที่เกิดจากอุปกรณ์คอมพิวเตอร์ อุปกรณ์ไฟฟ้าที่อำนวยความสะดวกต่างๆ ซึ่งมีปริมาณเพิ่มขึ้นอย่างรวดเร็ว มีทั้งการผลิตและจำหน่าย มีการใช้อุปกรณ์ต่างๆ เหล่านี้อย่างแพร่หลาย อาทิเช่น โทรศัพท์มือถือ เครื่องปรับอากาศ เครื่องซักผ้า เป็นต้น เมื่อใช้งานไปช่วงระยะเวลาหนึ่งแล้ว สภาพการใช้งานอุปกรณ์เหล่านี้เริ่มหมดอายุลง ทำให้เกิดเป็นซากของเครื่องเก่าที่ใช้การไม่ได้และต้องนำไปทิ้ง ซึ่งที่เห็นเด่นชัดที่สุดก็คือ แบตเตอรี่หรือถ่านไฟฉายที่มีขนาดเล็กชนิด AA หรือ AAA ที่ใช้กับอุปกรณ์ไฟฟ้าต่างๆ ซึ่งเมื่อกำลังไฟหมดแล้ว ก็นำไปทิ้งลงถังขยะทั่วไป โดยไม่ได้คำนึงถึงผลร้าย ที่ตามมาว่าเศษซากอุปกรณ์ที่มีขนาดเล็กนี้จะมีส่วนผสมของสารที่เป็นพิษ ซึ่งเป็นโลหะหนัก เช่น ตะกั่วปรอท ที่จะไหลลงสู่ระบบนิเวศและเวียนกลับมาสู่คนที่อาจบริโภคหรือสูดดมอากาศที่ไม่บริสุทธิ์ ทำให้เกิดปัญหาด้านสุขภาพ อีกตัวอย่างหนึ่งก็คือ หลอดไฟฟ้า เมื่อหลอดขาดจะทำการเปลี่ยนหลอดไฟใหม่ และทิ้งหลอดไฟเก่าลงไปในถังขยะทั่วไป ซึ่งก็จะเกิดผลไม่ดี ซึ่งขณะนี้ในประเทศไทยยังไม่มีกฎหมายควบคุมหรือบังคับไม่ให้ทิ้งอุปกรณ์ปนกับขยะทั่วไป แต่ต่างประเทศ ที่จัดอุปกรณ์ประเภทนี้ซึ่งเป็นหนึ่งในขยะมีพิษถือเป็นขยะอันตรายชนิดหนึ่ง

2.6.2 ระเบียบการห้ามใช้สารอันตรายบางชนิดในอุปกรณ์อิเล็กทรอนิกส์ (RoHS)

เมื่อเลือกดูสินค้าอิเล็กทรอนิกส์หรือในแผ่นข้อมูลของอุปกรณ์อิเล็กทรอนิกส์ต่างๆ จะพบสัญลักษณ์วงกลม ที่มีตัวอักษร “Pb” แล้วคาดด้วยเส้นเฉียง หรือมีเขียนคำว่า “RoHS Compliant” “Lead-Free” “Green” นั้นหมายความว่าอุปกรณ์เหล่านั้น ผ่านตามข้อกำหนดที่เรียกว่า “RoHS” โดย RoHS ย่อมาจาก “Restriction of Hazardous Substances” เป็นข้อกำหนดที่ 2002/95/EC ของสหภาพยุโรป (EU) ว่าด้วยเรื่องของการใช้สารที่เป็นอันตรายในอุปกรณ์เครื่องใช้ไฟฟ้าและอิเล็กทรอนิกส์ ซึ่งหมายความรวมถึงเครื่องใช้ทุกชนิด ที่ต้องอาศัยไฟฟ้าในการทำงาน เช่น โทรศัพท์ เตารีด ไมโครเวฟ วิทยุ เป็นต้น ซึ่งชิ้นส่วนทุกอย่างที่ประกอบเป็นเครื่องใช้ไฟฟ้านั้น ตั้งแต่แผงวงจร อุปกรณ์อิเล็กทรอนิกส์ ไปจนถึงสายไฟ จะต้องผ่านตามข้อกำหนดดังกล่าว โดยสารที่จำกัดปริมาณในปัจจุบัน กำหนดไว้ 6 ชนิด ดังนี้

- 1) ตะกั่ว (Pb) ไม่เกิน 0.1% โดยน้ำหนัก
- 2) ปรอท (Hg) ไม่เกิน 0.1% โดยน้ำหนัก
- 3) แคดเมียม (Cd) ไม่เกิน 0.01% โดยน้ำหนัก
- 4) เฮกซะวาเลนท์ (Cr-VI) ไม่เกิน 0.1% โดยน้ำหนัก

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้าไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

- 5) โพลีโบรมิเนต ไบเฟนิล (PBB) ไม่เกิน 0.1% โดยน้ำหนัก
- 6) โพลีโบรมิเนต ไดเฟนิล อีเธอร์ (PBDE) ไม่เกิน 0.1% โดยน้ำหนัก

แต่ก็มีข้อยกเว้นสำหรับอุปกรณ์บางอย่าง ที่ยังไม่สามารถใช้สารอื่นมาทดแทนได้ หรือสารที่ใช้ทดแทนมีอันตรายมากกว่า เช่น หลอดฟลูออเรสเซนต์ ซึ่งมีสารปรอทเป็นส่วนประกอบ ตะกั่วในโลหะอัลลอยด์เครื่องมือด้านการแพทย์และการทหาร RoHS เป็นข้อกำหนดที่บังคับใช้กับเครื่องใช้ไฟฟ้า ที่ซื้อขายในสหภาพยุโรป ซึ่งเริ่มมีผลบังคับใช้ตั้งแต่เดือนกรกฎาคม ปี 2006 ในประเทศอื่นๆ เช่น สหรัฐอเมริกา ญี่ปุ่น จีน เกาหลี ก็เริ่มที่จะกำหนดข้อบังคับในลักษณะนี้เช่นกัน สำหรับนักอิเล็กทรอนิกส์ที่เป็นผู้ออกแบบวงจรสามารถเลือกใช้อุปกรณ์ที่ปราศจากตะกั่วหรือ RoHS ได้ โดยผู้ผลิตอุปกรณ์อิเล็กทรอนิกส์เกือบทุกยี่ห้อ มักจะผลิตอุปกรณ์รุ่นที่ปราศจากตะกั่วออกมาทดแทนอุปกรณ์รุ่นเก่า โดยอาจจะเพิ่มตัวอักษรเช่น 'G' เข้าไปใน Part Number แต่ยังคงมีฟังก์ชันการทำงานเหมือนกัน สามารถใช้แทนกันได้ สิ่งที่แตกต่างกันเดิมก็คือ อุปกรณ์เหล่านี้ จะสามารถทนความร้อนสูงที่ใช้ในกระบวนการประกอบแผงวงจรได้เนื่องจากสารที่ใช้เชื่อม (ตะกั่ว) ที่เป็นแบบปราศจากตะกั่วนี้จะมีจุดหลอมเหลวที่สูงขึ้นกว่าแบบที่มีตะกั่วเป็นองค์ประกอบ



รูปที่ 2.20 แสดงภาพสัญลักษณ์ระบุว่าด้วยการห้ามใช้สารอันตรายบางชนิดในผลิตภัณฑ์ไฟฟ้าและอิเล็กทรอนิกส์ (RoHS) ที่อาจพบเห็นบนกล่องผลิตภัณฑ์ [12]

2.7 กระบวนการเตรียมผงผลึกด้วยวิธีการปฏิกิริยาสถานะของแข็ง

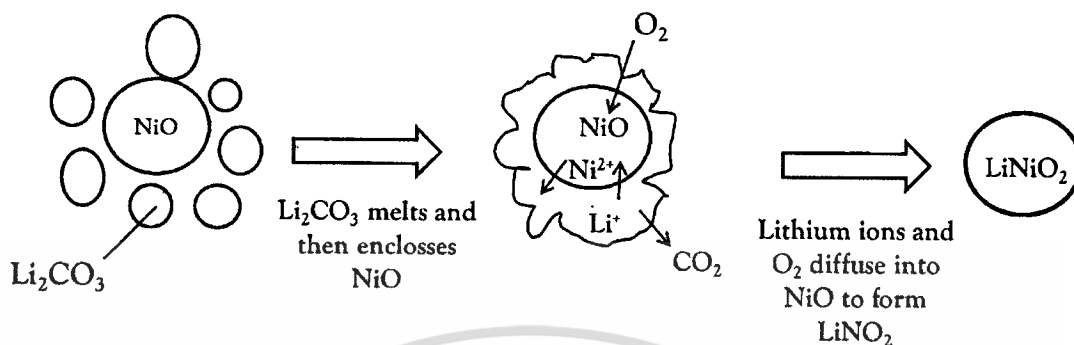
ในการเตรียมเซรามิกนั้น จะนิยมใช้วิธีการเตรียมที่ใช้ผง (powder) เป็นวัตถุดิบ วิธีเตรียมผงเซรามิกมีวิธีการเตรียมอยู่หลายวิธีด้วยกัน เช่น การตกตะกอนร่วมกัน (Co-precipitation) ไฮโดรเทอร์มอล (Hydrothermal) โซลเจล (Sol-Gel) เป็นต้น ในการทดลองนี้จะพิจารณาการเตรียมโดยวิธีปฏิกิริยาสถานะของแข็ง (Solid state reaction หรือ mixed oxide) เนื่องจากเป็นวิธีการเตรียมที่ไม่ซับซ้อนและสามารถเตรียมได้ในปริมาณที่มาก แต่มีข้อจำกัดคือ ผงเซรามิกที่เตรียมได้ มีความบริสุทธิ์ค่อนข้างต่ำ ในการเตรียมด้วยวิธีปฏิกิริยาสถานะของแข็งจะแบ่งออกเป็น 2 ขั้นตอน คือ กระบวนการเตรียมการบดผสมด้วยลูกบอล (Ball milling) และการเกิดปฏิกิริยาสถานะของแข็ง

2.7.1 กระบวนการบดผสมด้วยลูกบอลโดยอาศัยการสั่นสะเทือน (Vibration mill)

กระบวนการบดผสมด้วยลูกบอล (Ball-milling) เป็นการบดผสมโดยใช้แรงกลในการบดผสมและในระหว่างการบดผสมจะไม่มี การเปลี่ยนแปลงทางเคมี แต่มีการเปลี่ยนแปลงทางกายภาพ กระบวนการนี้ได้รับความนิยมมากในการนำมาใช้เพื่อลดขนาดอนุภาคผงเซรามิก และทำลายอนุภาคผงที่มีรูพรุนหรือทำลายสิ่งแปลกปลอมที่ฝังอยู่ด้านในให้แตกออก สามารถนำมาใช้ในการผสมอนุภาคผงต่างชนิดกันให้เป็นเนื้อเดียวกันไปพร้อมๆ กับการลดขนาดของอนุภาค กระบวนการบดย่อยด้วยลูกบอลอาศัยการสั่นสะเทือน (Vibration) ของหม้อบด ซึ่งหม้อบด มีลักษณะเป็นทรงกระบอกกลวงมีฝาปิดด้านใดด้านหนึ่ง โดยในหม้อบดนี้จะใส่สารที่ต้องการบดผสม ลูกบด และสารที่ช่วยในการบดผสมในปริมาณที่เหมาะสมกับขนาดของหม้อบด โดยในขณะที่หม้อบดสั่นสะเทือน ลูกบดด้านในจะมีการกระทบกันในแนวแกนต่างๆ ลูกบดจะมีการเคลื่อนที่จากตำแหน่งไปในทิศทางต่างๆ ซึ่งสามารถกระทบกันเองและเกิดการกระทบกันไปเรื่อยๆ จนอนุภาคของสารมีขนาดลดลง เนื่องจากการกระแทกของลูกบด การเสียดสีระหว่างหม้อบดกับลูกบด ในขณะที่การกระแทกการเสียดสีเหล่านี้ทำให้ขนาดอนุภาคเล็กลง ยังทำให้เกิดสิ่งเจือปนได้เช่นกัน เช่น ชิ้นส่วนของลูกบด หรือผนังของหม้อบด ที่เกิดการสึกกร่อนหลุดออกมา ซึ่งปัญหาเหล่านี้สามารถป้องกันได้โดยการเลือกใช้ลูกบดที่มีคุณภาพสูง และใช้หม้อบดที่ทำจากวัสดุที่สามารถจำกัดออกได้ที่อุณหภูมิต่ำ เช่น หม้อบดพลาสติก เป็นต้น

2.7.2 การเกิดปฏิกิริยาสถานะของแข็ง (Solid state reaction)

การเกิดปฏิกิริยาสถานะของแข็งเป็นการเกิดปฏิกิริยาที่มีการสลายตัวของตัวทำปฏิกิริยาเกิดเป็นของแข็งชนิดใหม่กับก๊าซ โดยการให้ความร้อนแก่สารตั้งต้นที่มีสถานะเป็นของแข็งเพื่อทำให้เกิดการสลายตัวหรือเกิดปฏิกิริยา และเกิดเป็นของแข็งชนิดใหม่ขึ้นมา เรียกกระบวนการนี้ การแคลไซน์ (Calcination) สารตั้งต้นเกิดอันตรกิริยาต่อกัน โดยอาศัยการแพร่ระหว่างกันของไอออน เป็นการช่วยลดขอบเขตของการแพร่ในขั้นตอนการเผาซินเตอร์



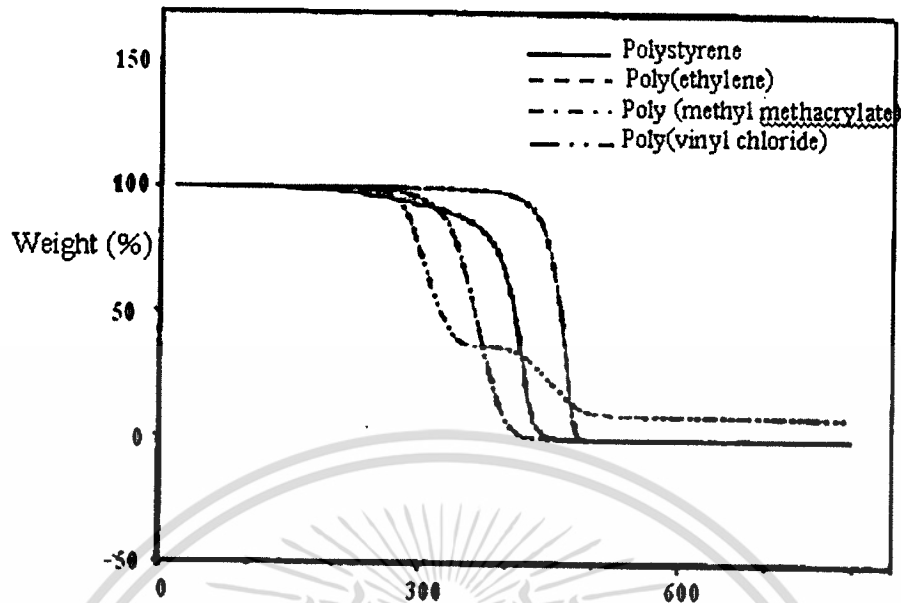
รูปที่ 2.21 การเกิดปฏิกิริยาสถานะของแข็งของ LiNiO₂ [13]

ปัจจัยที่มีผลต่อการเกิดปฏิกิริยา ได้แก่ ธรรมชาติทางเคมีของตัวทำปฏิกิริยาและผลิตภัณฑ์ ขนาดของอนุภาค ขนาดของผงผสม ความสม่ำเสมอของผงผสม บรรยากาศ อุณหภูมิและเวลาในการเกิดปฏิกิริยา โดยที่อัตราการเกิดปฏิกิริยาจะลดลงเมื่อขนาดของตัวทำปฏิกิริยาเพิ่มขึ้น เนื่องจากระยะทางของการแพร่มากขึ้น และอัตราการเกิดปฏิกิริยาจะเพิ่มขึ้นเมื่ออุณหภูมิเพิ่มขึ้น การเตรียมผงด้วยปฏิกิริยาสถานะของแข็งมีค่าใช้จ่ายน้อยแต่จะเกิดการเกาะกลุ่มของอนุภาคทำให้ต้องใช้กระบวนการบดย่อยด้วยลูกบอลมาช่วยในการลดขนาด ซึ่งส่งผลให้เกิดสิ่งเจือปนเนื่องจากเศษของลูกบดหรือผนังของหม้อบดปะปนเสมอ นอกจากนี้การควบคุมขนาดอนุภาคเนื่องจากการบดทำได้ยาก

2.8 หลักการของเครื่องมือที่ใช้ในงานวิจัย

2.8.1 เครื่องมือศึกษาพฤติกรรมทางความร้อน (Thermogravimetric analysis หรือ TGA)

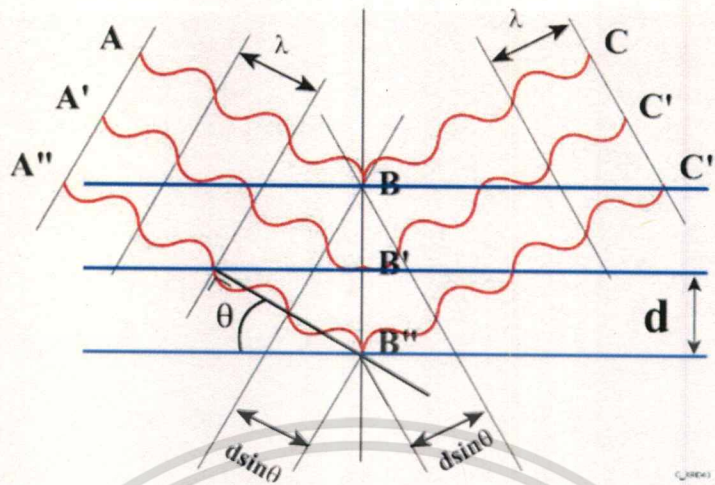
เครื่องมือวิเคราะห์การเปลี่ยนแปลงน้ำหนักของสารโดยอาศัยสมบัติทางความร้อน (TGA) เป็นวิธีเบื้องต้นในการวิเคราะห์ความเสถียรของผงเซรามิกเมื่อได้รับความร้อน โดยใช้พื้นฐานการวัดน้ำหนักอย่างต่อเนื่องด้วยเครื่องชั่งที่มีความไวสูง (Thermobalance) ในระหว่างการวิเคราะห์ อุณหภูมิของตัวอย่างซึ่งอยู่ในบรรยากาศปกติ หรือก๊าซเฉื่อยจะถูกทำให้เพิ่มขึ้นอย่างต่อเนื่อง ข้อมูลการวิเคราะห์จะถูกบันทึกเป็นเทอร์โมแกรมที่แสดงการเปลี่ยนแปลงน้ำหนักของตัวอย่าง และอุณหภูมิ ดังรูปที่ 2.22 การสูญเสียน้ำหนักในช่วงแรกของการวิเคราะห์ หรือที่อุณหภูมิต่ำอาจเกิดจากการระเหยของน้ำหรือตัวทำละลาย แต่ที่อุณหภูมิสูงมักเกิดจากการสลายตัวของผงเซรามิก ข้อมูลเหล่านี้ทำให้ทราบเกี่ยวกับความเสถียรต่ออุณหภูมิของผงเซรามิก เทคนิคนี้ยังมีประโยชน์มากในการวิเคราะห์หาสารที่ระเหย หรือสารเติมแต่งที่ใส่ลงไปในเซรามิก



รูปที่ 2.22 เทอร์โมแกรมที่ได้จากการวิเคราะห์ด้วย TGA [14]

2.8.2 การเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ (XRD)

เป็นเครื่องมือที่ใช้ในการวิเคราะห์สมบัติของวัสดุ โดยอาศัยหลักการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ โดยสามารถทำการวิเคราะห์ได้ทั้งสารประกอบที่มีอยู่ในสารตัวอย่าง และนำมาใช้ศึกษารายละเอียดเกี่ยวกับโครงสร้างผลึกของสารตัวอย่างได้อีกด้วย ในผลึกของตัวอย่างแต่ละชนิด จะมีขนาดของยูนิตเซลล์ที่ไม่เท่ากัน ทำให้รูปแบบของการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ที่ออกมาไม่เท่ากัน ทำให้เราสามารถหาความสัมพันธ์ของสารประกอบต่างๆ กับรูปแบบการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ได้ ซึ่งจะช่วยให้ทราบว่า ในตัวอย่างนั้นๆ มีสารประกอบใด นอกจากนี้ ผลการวิเคราะห์ของ XRD จะสามารถหาองค์ประกอบของตัวอย่างได้แล้วนั้น ยังสามารถคำนวณหาปริมาณขององค์ประกอบต่างๆ ที่อยู่ในตัวอย่าง คำนวณหาขนาดอนุภาคของแต่ละยูนิตเซลล์ ความเครียดของตัวอย่าง ค่าความเป็นผลึกของตัวอย่างได้อีกด้วย นอกจากนี้ ยังสามารถทำการวิเคราะห์องค์ประกอบของฟิล์มบาง และคำนวณค่าความหนาของชั้นฟิล์มได้อีกด้วย โดยอาศัยหลักการของ Bragg's law หรือ $2d \sin \theta = n\lambda$ ในการคำนวณค่าการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ที่ยิงผ่านชั้นผลึกที่อยู่ในตัวอย่างโดยจะใช้ดีเทคเตอร์รับความเข้มของรังสีเอกซ์ ที่เกิดจากการเลี้ยวเบนในมุมต่างๆของการทดสอบ ดังรูปที่ 2.23

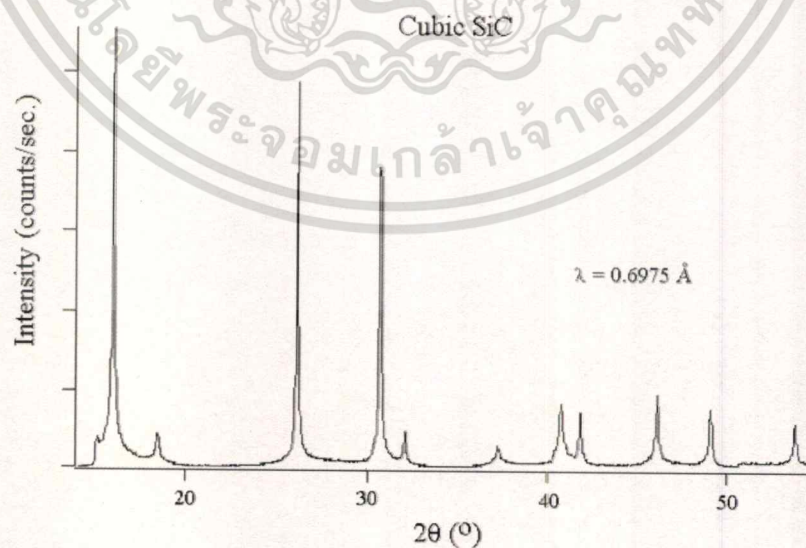


รูปที่ 2.23 แสดงแบบจำลองการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ [15]

สิ่งสำคัญในการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ขึ้นกับภาวะ 2 ประการ

- 1) รังสีที่ตกกระทบ รังสีเลี้ยวเบน และเส้นตั้งฉากกับผิวหน้าจะต้องอยู่ในระนาบเดียวกัน
- 2) ระยะห่างระหว่างชั้นของอะตอมควรมีขนาดใกล้เคียงกับความยาวคลื่นของรังสีเอกซ์

ปัจจุบันมีองค์กร JCPDS (Joint committee on powder diffraction stand) ได้ทำการวัดและจัดเก็บรวบรวมข้อมูลของสารประกอบต่างๆมากกว่า 8000 ชนิด ทั้งในรูปแบบการ์ดและซีดี ซึ่งง่ายต่อการวิเคราะห์เฟสของสารตัวอย่าง โดยนำรูปแบบการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ที่ได้ค่า แต่ละระยะห่างระหว่างระนาบที่ได้จากการทดลองมาเปรียบเทียบกับรูปแบบข้อมูลมาตรฐานของ JCPDS



รูปที่ 2.24 รูปแบบการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ของ SiC [16]

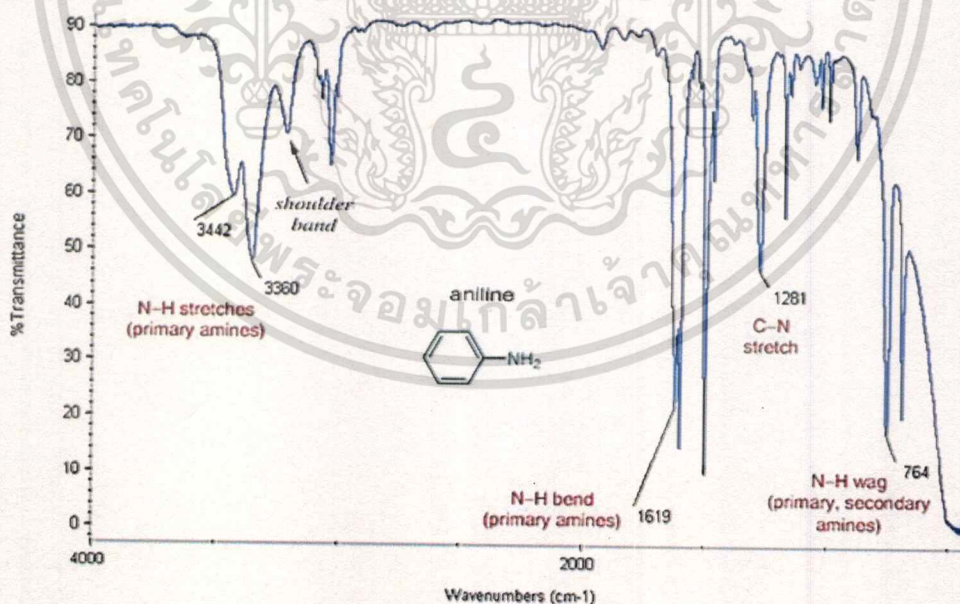
เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

2.8.3 Fourier Transform Infrared Spectroscopy (FT-IR)

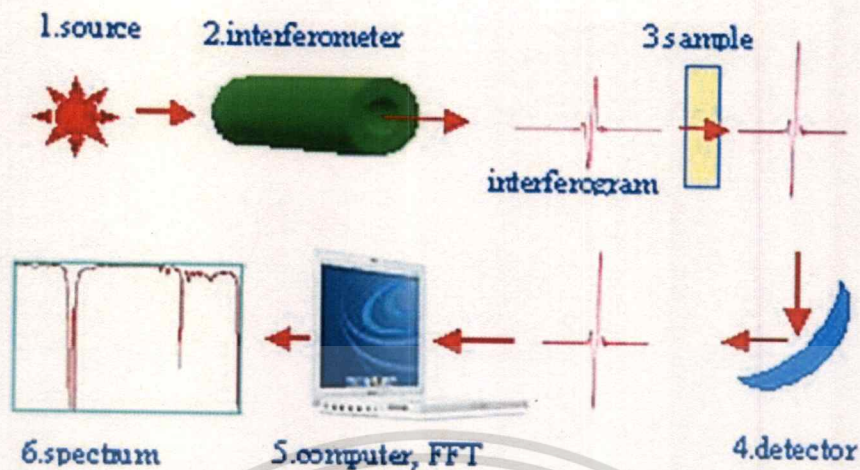
เป็นเครื่องมือที่ใช้ในการวิเคราะห์ ตรวจสอบ โครงสร้างของสาร โดยการวัดการดูดกลืนรังสี ที่อยู่ในช่วงอินฟราเรด ที่อยู่ในช่วงเลขคลื่น (Wave number) ประมาณ $12800 - 10 \text{ cm}^{-1}$ ซึ่งสามารถวิเคราะห์ตัวอย่างได้ทั้ง ของแข็ง ของเหลว และก๊าซ รังสีอินฟราเรด (Infrared radiation) เป็นรังสีคลื่นแม่เหล็กไฟฟ้าที่มองไม่เห็นด้วยตาเปล่าแต่ให้ความร้อนที่สัมผัสได้ รังสีอินฟราเรดอยู่ระหว่างช่วงวิซิเบิลกับช่วงไมโครเวฟ โดยช่วงของรังสีอินฟราเรดแบ่งออกเป็น 3 ช่วง ได้แก่

- 1) อินฟราเรดช่วงใกล้ ($12800-4000 \text{ cm}^{-1}$)
- 2) อินฟราเรดช่วงกลาง ($4000-200 \text{ cm}^{-1}$)
- 3) อินฟราเรดช่วงไกล ($200-10 \text{ cm}^{-1}$)

ช่วงของรังสีอินฟราเรดที่ใช้ประโยชน์ในการวิเคราะห์ทางเคมีได้แก่ ช่วงอินฟราเรดช่วงกลาง เนื่องจากรังสีอินฟราเรดมีพลังงานค่อนข้างต่ำ เมื่อโมเลกุลของสารดูดกลืนรังสีอินฟราเรดเข้าไป จะทำให้พันธะในโมเลกุลเกิดการสั่นและการหมุน ทำให้เกิดการเปลี่ยนแปลงของโมเลกุล การที่โมเลกุลจะดูดกลืนรังสีอินฟราเรดได้นั้น ความถี่ของรังสีอินฟราเรดต้องเท่ากับความถี่การสั่นของโมเลกุลของสารนั้นๆ ซึ่งสารอินทรีย์แต่ละชนิดจะมีค่าความถี่ของการสั่นที่จำเพาะและแตกต่างกันไปทำให้สามารถนำเทคนิคนี้มาใช้ในการวิเคราะห์โครงสร้างและชนิดของสารอินทรีย์ได้ การแสดงผลที่ได้จากการวิเคราะห์ด้วยเทคนิคนี้แสดงเป็นความสัมพันธ์ระหว่างเลขคลื่นกับการส่งผ่าน ซึ่งเรียกว่าอินฟราเรดสเปกตรัม



รูปที่ 2.25 การดูดกลืนคลื่นรังสีอินฟราเรดของอะนิลีน [17]



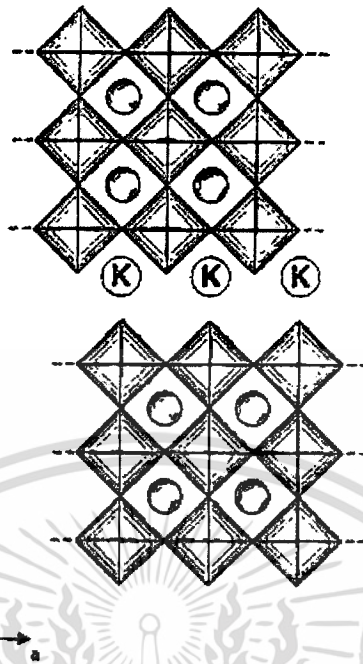
รูปที่ 2.26 ส่วนประกอบของเครื่องอินฟราเรดสเปกโตรสโคปี [18]

ส่วนประกอบที่สำคัญของเครื่องอินฟราเรดสเปกโตรสโคปีประกอบไปด้วยแหล่งกำเนิดแสง เครื่องวัดความยาวคลื่นแสง ดีเทคเตอร์และคอมพิวเตอร์ แสดงดังรูปภาพที่ 2.26 การใช้เครื่องอินฟราเรดสเปกโตรสโคปีวิเคราะห์ตัวอย่าง ใช้เวลาน้อยและไม่สิ้นเปลืองสารเคมีจึงนิยมนำมาใช้ในการตรวจสอบสารในเชิงคุณภาพหรือเพื่อยืนยันสูตรโครงสร้างของตัวอย่าง เช่น วิเคราะห์ชนิดของสารเคลือบผิวภาชนะบรรจุอาหาร ตัวอย่างสารสกัดจากพืช ตัวอย่างโพลีเมอร์ เป็นต้น

2.9 งานวิจัยที่เกี่ยวข้อง

ในหัวข้อนี้จะกล่าวถึงงานวิจัยที่ได้ศึกษาค้นคว้างานวิจัยที่เกี่ยวข้องกับโครงสร้างดิออน จากั๊อปสันที่มีลักษณะเป็นเพอรอฟสไกต์แบบชั้น ซึ่งได้ทำการรวบรวมพอสังเขปดังนี้

โดยดังที่ได้กล่าวมาแล้วข้างต้น ตั้งแต่ในปี 1981 ดิออน และคณะ ได้ค้นพบโครงสร้างดิออน จากั๊อปสันที่มีลักษณะเป็นเพอรอฟสไกต์แบบชั้น ครั้งแรกในสารโพแทสเซียมแคลเซียมไนโอเบต ($\text{KCa}_2\text{Nb}_3\text{O}_{10}$) จากนั้น ในปี 1985 จากั๊อปสันและคณะ ได้เตรียมโพแทสเซียมแคลเซียมไนโอเบตโดยการผสมสารตั้งต้นแคลเซียมคาร์บอเนต (CaCO_3) โพแทสเซียมคาร์บอเนต (KCO_3) และ ไนโอเบียมเพนตะออกไซด์ (Nb_2O_5) และเผาที่อุณหภูมิ 1200 องศาเซลเซียส โดยได้มีรายงานว่ โพแทสเซียมแคลเซียมไนโอเบตมีโครงสร้างผลึกเป็นแบบออร์ทอโรมบิกดังรูปที่ 2.27 ซึ่งใช้การเปรียบเทียบรูปแบบการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์กับรูปแบบที่สร้างขึ้น (Least-squares fitting) โดยค่าคงที่แลตทิซ (Lattice parameter) ที่ได้แสดงดังตารางที่ 2.4 และตารางที่ 2.5



รูปที่ 2.27 แสดงโครงสร้าง $\text{KCa}_2\text{Nb}_3\text{O}_{10}$ โดยบริเวณสีเหลี่ยมจะแสดงถึงตำแหน่งออกตะฮีดรอลของ NbO_6 และวงกลมภายในชั้นแสดงถึงอะตอมของแคลเซียม [19]

ตารางที่ 2.4 แสดงค่าคงที่แลตทิซของ $\text{K}[\text{Ca}_2\text{Na}_{n-3}\text{Nb}_n\text{O}_{3n+1}]$ [8]

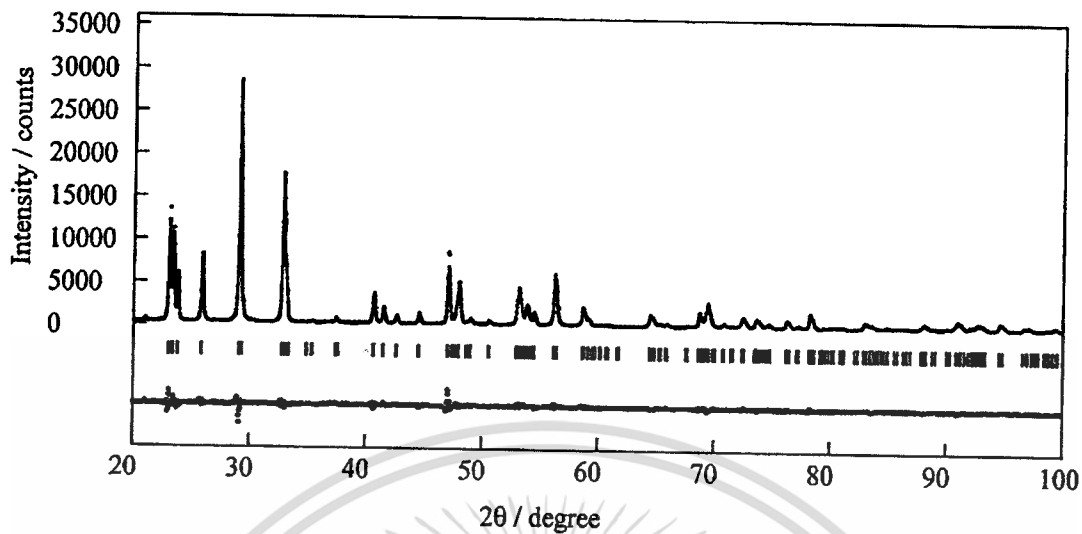
N	a (Å)	b (Å)	c (Å)
3	3.853	3.868	29.47
4	3.861	3.878	37.23
5	3.863	3.882	45.00
6	3.869	3.883	52.80
7	3.870	3.887	60..57

ตารางที่ 2.5 แสดงค่าคงที่แลตทิซของ $H[Ca_2Na_{n-3}Nb_nO_{3n+1}]\cdot xH_2O$ [8]

n	a (Å)	c (Å)	
		x = 1.0-1.5	x = 0
3	3.849	16.21	14.37
4	3.863	20.14	18.35
5	3.870	24.02	22.25
6	3.872	27.92	26.25
7	3.876	31.82	30.10

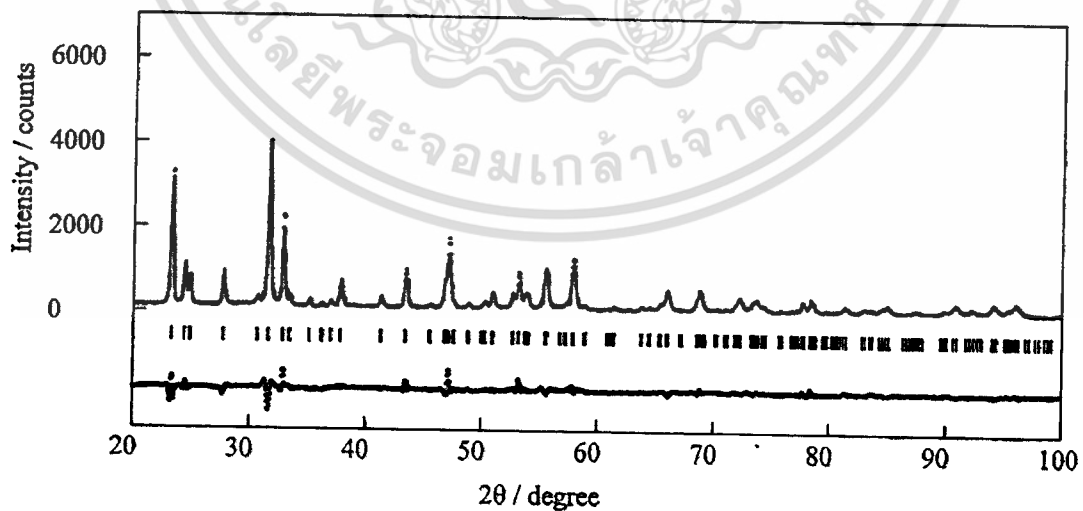
อย่างไรก็ตามในงานวิจัยนี้ไม่ได้รายงานถึงสมบัติทางโครงสร้างและสมบัติทางกายภาพต่างๆ โครงสร้างนี้จึงเป็นโครงสร้างใหม่ที่น่าสนใจและเหมาะแก่การศึกษาค้นคว้าต่อไป

ต่อมาจากการค้นคว้าหาข้อมูลพบว่ามีหลายงานวิจัยที่ใช้วิธีการแลกเปลี่ยนไอออน (Ion exchange reaction methods) มาใช้ในการสังเคราะห์โครงสร้างเพอรอฟสไกต์แบบชั้น ยกตัวอย่างงานวิจัย ในปี 1998 โทตะและคณะ (K. Toda et. al) [12] ได้ทำการศึกษาการสังเคราะห์โครงสร้างไดออน จากออสันที่มีสารประกอบเป็น $MCa_2Ta_3O_{10}$ (n = 3) โดยที่ M คือ Na K และ Cs ใช้วิธีสังเคราะห์แบบปฏิกิริยาสถานะของแข็งกับการแลกเปลี่ยนไอออน ในการสังเคราะห์ได้ทำการสังเคราะห์ $CsCa_2Ta_3O_{10}$ ด้วยวิธีปฏิกิริยาสถานะของแข็ง และ สังเคราะห์ $NaCa_2Ta_3O_{10}$ กับ $KCa_2Ta_3O_{10}$ ด้วยการแลกเปลี่ยนไอออน ใช้สารตั้งต้นเป็น $RbCa_2Ta_3O_{10}$ ผสมกับโลหะอัลคาไลน์หลอมเหลวที่ 673 K (Na) และ 623 K (Na) เป็นเวลา 24 ชั่วโมง หลังจากนั้นนำผลิตภัณฑ์ที่ได้ไปล้างด้วยน้ำ DI และทิ้งให้แห้งที่อุณหภูมิห้อง โดยทำการตรวจสอบเอกลักษณ์ของวัสดุด้วยเครื่องวิเคราะห์การเลี้ยวเบนด้วยรังสีเอกซ์ เมื่อนำ $CsCa_2Ta_3O_{10}$ ไปวิเคราะห์การเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์พบว่า จากการสะท้อนทั้งหมดเป็นของโครงสร้างเทตระโกลอนอล ดังนั้นจึงเป็นไปได้ที่จะพบความสมมาตรของผลึก $P4$ $P4^-$ $P4/m$ $P422$ $P4mm$ $P4^-m2$ $P4^-2m$ และ $P4/mmm$ ดังรูปที่ 2.28



รูปที่ 2.28 รูปแบบการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ของ $\text{CsCa}_2\text{Ta}_3\text{O}_{10}$ โดยการคำนวณและสังเกตถึงรูปแบบด้านบนโดยเส้นเข็มและจุดตามลำดับ เส้นที่ตัดตรงตรงกลางแสดงถึงรูปแบบการคำนวณจากการสะท้อนของแบท (Bagg) และเส้นที่อยู่ล่างสุดเป็นการพลอตความแตกต่างระหว่างการคำนวณและการสังเกตค่าความเข้ม [20]

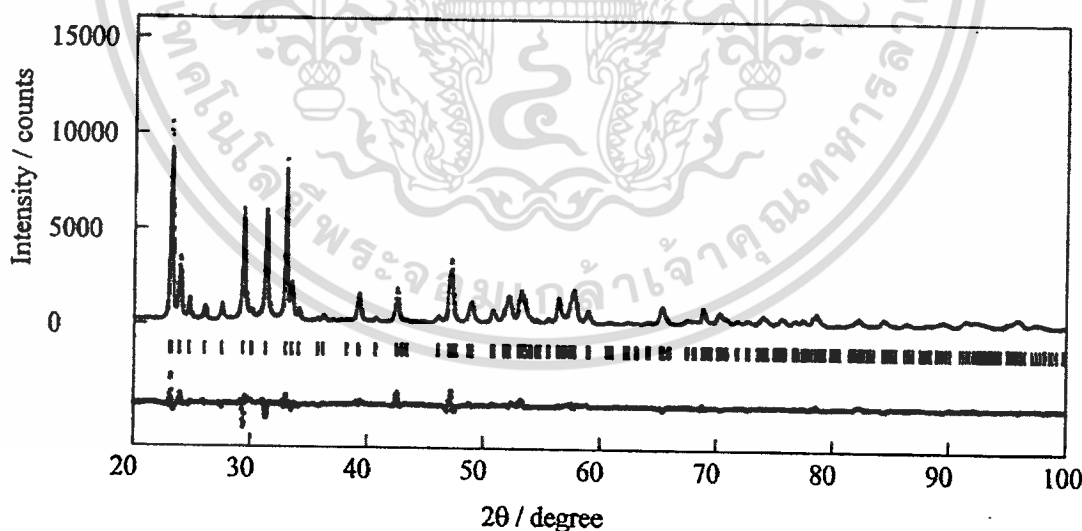
ต่อมาสำหรับสารประกอบประเภท $\text{NaCa}_2\text{Ta}_3\text{O}_{10}$ แสดงดังรูปที่ 2.29 รูปแบบของการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์เป็น $h + k + l = 2n$ สำหรับการสะท้อน hkl ซึ่งจะมีความเป็นไปได้ที่จะมีความสามารถของผลึก 8 กลุ่มกับแลตทิซชนิด I



รูปที่ 2.29 รูปแบบการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ของ $\text{NaCa}_2\text{Ta}_3\text{O}_{10}$ [20]

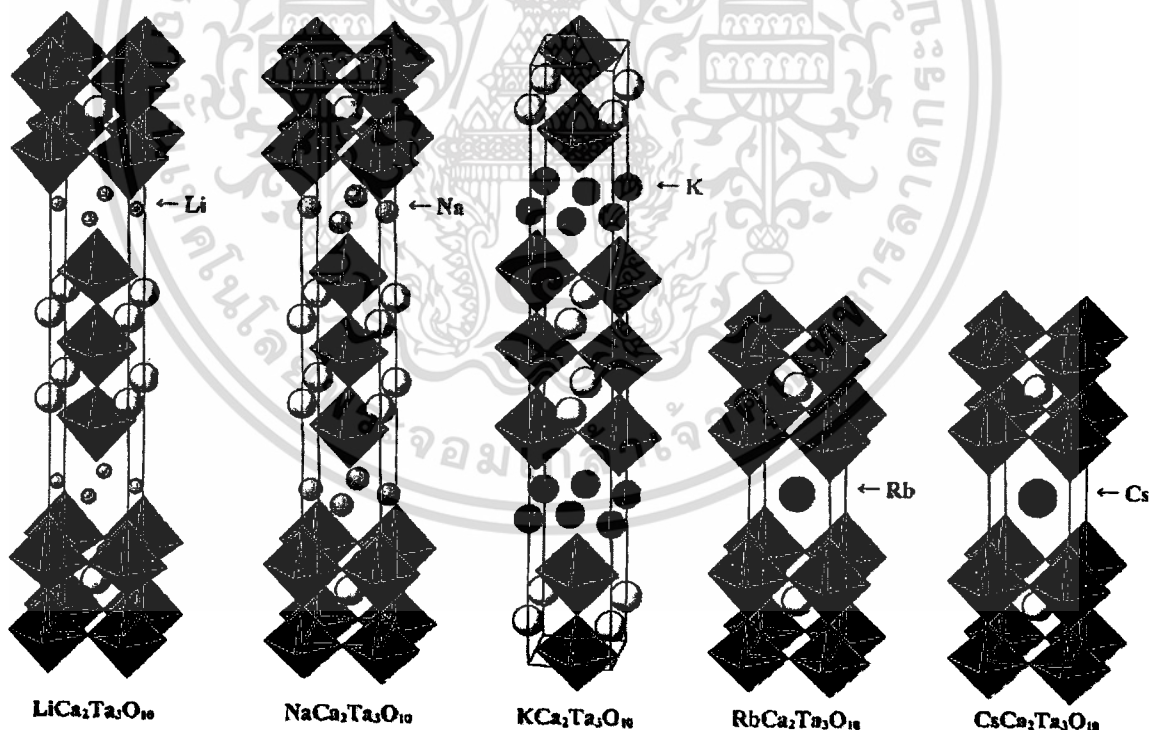
ตำแหน่งของสารประกอบโซเดียมนั้นสามารถประมาณได้โดยใช้ความแตกต่างของ Fourier maps ซึ่งง่ายสำหรับตำแหน่งของอะตอมโซเดียมจาก Fourier maps เป็นเพราะปัจจัยของการกระจายอะตอม ไอออนโซเดียมในการแลกเปลี่ยนไอออนของสารประกอบ $\text{NaCa}_2\text{Ta}_3\text{O}_{10}$ จะอาศัยอยู่ในตำแหน่งทั้งสี่เท่า สารประกอบโซเดียมนี้มีความทนทานต่อสภาพอากาศ โมเลกุลของน้ำในสารประกอบโซเดียมที่มีโมเลกุลของน้ำจะพบอยู่ภายในชั้นของโซเดียมซึ่งทำให้ระยะห่างระหว่างชั้นเพิ่มขึ้น จำนวนโมเลกุลของน้ำต่อสูตรโมเลกุลหน่วยเซลล์จะขึ้นกับความชื้นในอากาศ เพราะฉะนั้นเราสามารถสังเกตน้ำที่อยู่ในสารประกอบได้จากรูปแบบการแพร่กระจาย

ในรูปที่ 2.30 แสดงถึงรูปแบบการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ของ $\text{KCa}_2\text{Ta}_3\text{O}_{10}$ ในด้านการสะท้อนจะพบ $h + k + l = 2n$ สำหรับการสะท้อน hkl ซึ่งแสดงถึงความเป็นไปได้ของ $Cmm2$ $Cm2m$ $C222$ และ $Cmmm$ ความสมมาตรของผลึกเกิดจากการมีอยู่ของสารประกอบโพแทสเซียมไททาเลตคือ $C222$ ซึ่งจะคล้ายคลึงกับโครงสร้างเพอรอฟสไกต์แบบคู่ เพราะฉะนั้นในการจำลองรูปแบบการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ของการแลกเปลี่ยนไอออน $\text{KCa}_2\text{Ta}_3\text{O}_7$ จะแสดงโดยความคล้ายคลึงกับโครงสร้างแบบจำลองที่เป็นของโครงสร้าง เพอรอฟสไกต์แบบคู่ ข้อมูลโครงสร้างของผลึกได้รับการอ้างอิงในตารางที่ 2.6 ซึ่งจะเปรียบเทียบกับคู่ไปกับ $\text{LiCa}_2\text{Ta}_3\text{O}_{10}$ และ $\text{RbCa}_2\text{Ta}_3\text{O}_{10}$ ปัจจัย R (R -factors) จัดมาเพื่อสารประกอบเหล่านี้ในการยอมรับ



รูปที่ 2.30 รูปแบบการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ของ $\text{KCa}_2\text{Ta}_3\text{O}_{10}$ [20]

รูปที่ 2.31 แสดงถึงโครงสร้างผลึกของชั้นเพอร์อฟสไกต์ของสารประกอบ $MCa_2Ta_3O_{10}$ ($M = Li, Na, K, Rb, Cs$) ซึ่งสนใจที่จะเปรียบเทียบลักษณะของชั้นเพอร์อฟสไกต์ การติดกันของแผ่น เพอร์อฟสไกต์ขึ้นกับขนาดของไอออนภายในชั้น ชั้นเพอร์อฟสไกต์ในสารประกอบรูบิเดียมและซีเซียมจะซ้อนกันโดยไม่มีการเคลื่อนออก การติดกันของชั้นเพอร์อฟสไกต์ของสารประกอบโพแทสเซียมจะมีการเคลื่อนตัว โดย $\frac{1}{2}$ ซึ่งเป็นเพียงการเคลื่อนที่ 1 มิติภายในแผ่นชั้น ไอออนโพแทสเซียมจะอยู่ในตำแหน่งไตรโกนอลโคออดิเนชันหรืออีกแง่หนึ่ง การเกาะกันของแผ่นเพอร์อฟสไกต์ในการแลกเปลี่ยนสารประกอบโซเดียมและลิเทียมเป็นการซ้อนทับกันของการเคลื่อนตัว $\frac{1}{2}$ คล้ายกับการเคลื่อนที่ไดโกนอล (Diagonal) กับแผ่นชั้น ลักษณะของการซ้อนทับกันจะคล้ายคลึงกับโครงสร้าง เพอร์อฟสไกต์แบบคู่ $MLaTa_2O_7$ ($M = Li, Na, K, Rb$) ผลที่ได้จะสนับสนุนความบางของชั้น เพอร์อฟสไกต์ซึ่งไม่ใช่ปัจจัยหลักในลักษณะเฉพาะของชั้น เพอร์อฟสไกต์ที่ซ้อนทับกัน แทนหาเสดทั้งหมดจะมีความเป็นประจุบวกที่สูงของอะตอมกลางสามารถนำไปสู่ความหนาแน่นที่ต่ำสำหรับภายในช่องว่างชั้น ปฏิกริยาประจุไฟฟ้าระหว่างชั้นเพอร์อฟสไกต์และไอออนภายในจะค่อนข้างต่ำ การสะท้อนกลับจะถูกการซ้อนทับกันของชั้นเพอร์อฟสไกต์ป้องกันไว้ เนื่องจากขนาดของไอออนของไอออนภายในชั้น เพราะฉะนั้นลำดับการซ้อนทับกันจะขึ้นกับปริมาณขนาดระหว่างชั้นเพอร์อฟสไกต์



รูปที่ 2.31 โครงสร้างของ $MCa_2Ta_3O_{10}$ ($M =$ โลหะอัลคาไลน์) [20]

ตารางที่ 2.6 ข้อมูลโครงสร้างผลึกของ $\text{M}\text{Ca}_2\text{Ta}_3\text{O}_{10}$ (M = โลหะอัลคาไลน์) ที่ปราศจากสิ่งเจือปนจากรูปแบบการวิเคราะห์ของรังสีเอกซ์ [10]

สาร	อะตอม	ตำแหน่ง	g	x	y	z	B(nm ²)
$\text{LiCa}_2\text{Ta}_3\text{O}_{10}$	Li	4d	0.5	0.0	0.5	0.25	0.006(1)
I4/mmm (No. 139)	Ca	4e	1.0	0.0	0.0	0.4236(1)	0.006
a = 0.38515(6) nm	Ta(1)	2a	1.0	0.0	0.0	0.0	0.006
c = 2.8339(5) nm	Ta(2)	4e	1.0	0.0	0.0	0.1495(1)	0.006
$R_{\text{wp}} = 12.33\%$	O(1)	4c	1.0	0.0	0.5	0.0	0.006
$R_p = 9.08\%$	O(2)	4e	1.0	0.0	0.0	0.210(2)	0.006
$R_i = 5.64\%$	O(3)	4e	1.0	0.0	0.0	0.075	0.006
$R_F = 3.21\%$	O(4)	8g	1.0	0.0	0.5	0.130(1)	0.006
$\text{NaCa}_2\text{Ta}_3\text{O}_{10}$	Na	4d	0.5	0.0	0.5	0.25	0.004(2)
I4/mmm (No. 139)	Ca	4e	1.0	0.0	0.0	0.426(1)	0.004
a = 0.38607(3) nm	Ta(1)	2a	1.0	0.0	0.0	0.0	0.004
c = 2.9216(2) nm	Ta(2)	4e	1.0	0.0	0.0	0.1452(2)	0.004
$R_{\text{wp}} = 10.62\%$	O(1)	4c	1.0	0.0	0.5	0.0	0.004
$R_p = 8.40\%$	O(2)	4e	1.0	0.0	0.0	0.207(3)	0.004
$R_i = 7.04\%$	O(3)	4e	1.0	0.0	0.0	0.064(2)	0.004
$R_F = 4.31\%$	O(4)	8g	1.0	0.0	0.5	0.135(2)	0.004
$\text{KCa}_2\text{Ta}_3\text{O}_{10}$	K	4g	0.0	0.0	0.2439(6)	0.0	0.0033(7)
C222 (No. 21)	Ca	4g	1.0	0.0	0.0736(4)	0.0	0.0033
a = 0.38657(3) nm	Ta(1)	2c	1.0	0.5	0.0	0.5	0.0033
b = 2.9777(2) nm	Ta(2)	4h	1.0	0.0	0.35734(8)	0.5	0.0033
c = 0.38520(3) nm	O(1)	2d	1.0	0.0	0.0	0.5	0.0033
$R_{\text{wp}} = 9.87\%$	O(2)	4h	1.0	0.0	0.1318(8)	0.5	0.0033
$R_p = 7.50\%$	O(3)	4h	1.0	0.0	0.301(1)	0.5	0.0033
$R_i = 2.93\%$	O(4)	4g	1.0	0.0	0.3680(9)	0.0	0.0033
$R_F = 1.54\%$	O(5)	4h	1.0	0.0	0.437(1)	0.5	0.0033
	O(6)	2b	1.0	0.0	0.5	0.0	0.0033

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

ตารางที่ 2.6 (ต่อ)

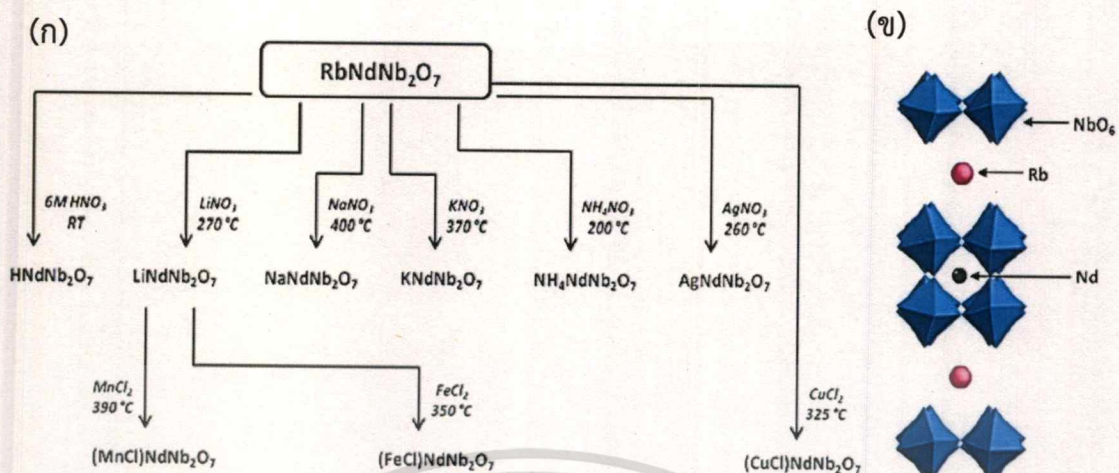
สาร	อะตอม	ตำแหน่ง	g	x	y	z	B(nm ²)
RbCa ₂ Ta ₃ O ₁₀	Rb	1d	1.0	0.5	0.5	0.5	0.027(5)
P4/mmm (No. 123)	Ca	2h	1.0	0.5	0.5	0.146(2)	0.021(5)
a = 0.38573(2) nm	Ta(1)	1a	1.0	0.0	0.0	0.0	0.005(2)
c = 1.50440(7) nm	Ta(2)	2g	1.0	0.0	0.0	0.2835(4)	0.004(2)
Rwp = 9.04%	O(1)	2f	1.0	0.0	0.5	0.0	0.03(1)
Rp = 6.87%	O(2)	2g	1.0	0.0	0.0	0.122(4)	0.03
Ri = 2.75%	O(3)	4i	1.0	0.0	0.0	0.264(3)	0.03
RF = 1.59%	O(4)	2g	1.0	0.0	0.0	0.404(5)	0.03
CsCa ₂ Ta ₃ O ₁₀	Cs	1d	1.0	0.5	0.5	0.5	0.022(3)
P4/mmm (No. 123)	Ca	2h	1.0	0.5	0.5	0.146(1)	0.012(4)
a = 0.38659(1) nm	Ta(1)	1a	1.0	0.0	0.0	0.0	0.003(2)
c = 1.52538(5) nm	Ta(2)	2g	1.0	0.0	0.0	0.2788(3)	0.004(2)
Rwp = 7.35%	O(1)	2f	1.0	0.0	0.5	0.0	0.03(1)
Rp = 5.43%	O(2)	2g	1.0	0.0	0.0	0.125(4)	0.03
Ri = 2.01%	O(3)	4i	1.0	0.0	0.0	0.255(3)	0.03
Rf = 1.28%	O(4)	2g	1.0	0.0	0.0	0.391(4)	0.03

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

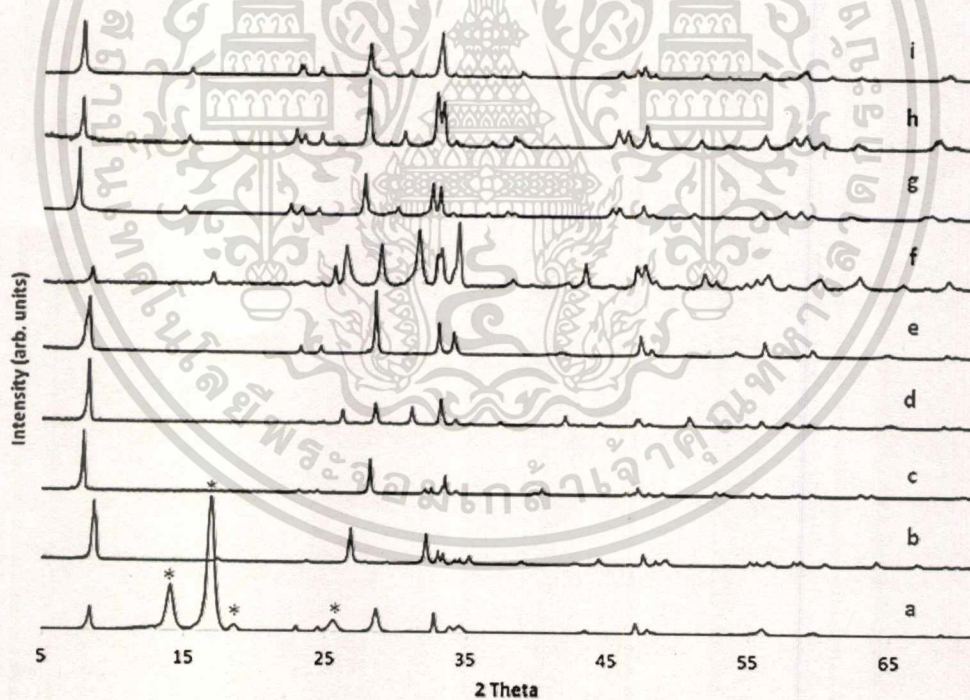
ในปี 2001 เวนกะทราแมนและคณะ (T. Venkataraman et. al) [13] ได้ทำการสังเคราะห์ โครงสร้างและการนำไฟฟ้าของ $A[A_2B_3O_{10}]$ ($A' = \text{Rb Cs}$; $A = \text{Sr Ba}$; $B = \text{Nb Ta}$) เป็นสูตรโมเลกุล ใหม่ของโครงสร้าง ดิออน จากคือปสันที่มีลักษณะเพอโรฟสไกต์แบบชั้น ซึ่งทำการสังเคราะห์โดยวิธี ปฏิกริยาสถานะของแข็งระหว่างโลหะออกไซด์ไนเตรดและคาร์บอนเตทราไฮไดรไรด์ภายใต้สภาวะที่กำหนดไว้ โครงผลึก จะถูกกำหนดโดยใช้ข้อมูลการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ในการรวมกันกับการวิเคราะห์ แกนซีมีค่าคงที่แลตทิซ เพิ่มขึ้นเมื่อขนาดอัลคาไลน์เอิร์ธเพิ่มขึ้นด้วยเช่นกัน ทั้งสารประกอบ สตรอนเชียมและแบเรียมมีโครงสร้าง ผลึกเป็นเททรากอนอล ขณะที่แคลเซียมมีโครงสร้างผลึกเป็นรอมโบฮีดรอล ในด้านการนำไฟฟ้าของเพ อโรฟสไกต์จะถูกกำหนดโดยใช้เครื่องวัดความต้านทานไฟฟ้ากระแสสลับและกระแสตรง ท่ามกลาง สารประกอบไอออนอัลคาไลน์และความแตกต่างของ อัลคาไลน์เอิร์ธ สารประกอบแคลเซียมแสดงสมบัติ การนำไฟฟ้าที่สูงมากกว่าสตรอนเชียมและสารประกอบแบเรียม การวัดไฟฟ้ากระแสตรงแสดงให้เห็นถึงเพ อโรฟสไกต์แบบชั้นทั้งไอออนิกและการนำไฟฟ้า

โจเซฟ และคณะ [13] ได้ศึกษาเกี่ยวกับเพอโรฟสไกต์ที่มีลักษณะเป็นชั้นของโครงสร้าง ดิออน จากคือปสัน ที่มีสูตรทั่วไปคือ $A[A'_{n-1}B_nO_{3n-1}]$ โดย A เป็นโลหะอัลคาไลน์ A' เป็น แรร์เอิร์ธหรืออัลคาไลน์ เอิร์ธ B เป็นโลหะทรานซิชัน และ n เป็นจำนวนชั้นของเพอโรฟสไกต์ ซึ่งทำในปฏิกิริยาโทโพเคมีคอลโดย การแลกเปลี่ยนไอออนซึ่งเป็นวิธีที่น่าสนใจเพราะสามารถควบคุมและออกแบบสารประกอบได้โดยจะใช้อุณหภูมิที่ต่ำกว่า 500 องศาเซลเซียส

ANdNb_2O_7 ($A = \text{H Li Na K NH}_4 \text{ Ag}$) และ $(\text{MCl})\text{NdNb}_2\text{O}_7$ เมื่อ $M = \text{Mn Fe}$ และ Cu ถูก สังเคราะห์โดยใช้วิธีโทโพเคมีคอลจาก $\text{RbNdNb}_2\text{O}_7$ (รูปที่ 2.32) และมีพฤติกรรมทางความร้อน สภาวะ การเกิดปฏิกิริยาสำหรับการแลกเปลี่ยนไอออนของผลิตภัณฑ์โดยผ่านวิธีอื่นๆ (HNdNb_2O_7 $\text{NaNdNb}_2\text{O}_7$ และ KNdNb_2O_7) ถูกปรับปรุงและเพิ่มประสิทธิภาพ ซึ่ง $\text{LiNdNb}_2\text{O}_7$ $\text{NH}_4\text{NdNb}_2\text{O}_7$ และ $\text{AgNdNb}_2\text{O}_7$ เป็นสารประกอบใหม่ ปฏิกิริยาการแลกเปลี่ยนไอออนร่วมกันถูกดำเนินการภายใต้สภาวะที่คล้ายกัน ซึ่งมี การเปลี่ยนแปลงเล็กน้อยภายใต้สภาวะการเกิดปฏิกิริยา $(\text{MCl})\text{NdNb}_2\text{O}_7$ ($M = \text{Mn Fe Cu}$) ซึ่ง $(\text{MnCl})\text{NdNb}_2\text{O}_7$ และ $(\text{FeCl})\text{NdNb}_2\text{O}_7$ เป็นสารประกอบใหม่ สารประกอบทั้งหมดถูกยืนยันโดยใช้ XRD (รูปที่ 2.33) และ EDS ในการตรวจสอบ โดยในบางกรณีจะพบ Rb หลงเหลืออยู่ประมาณน้อยกว่า 4% และขนาดของแต่ละระนาบสามารถดูได้จากตารางที่ 2.7



รูปที่ 2.32 (ก) แผนภูมิแสดงการสังเคราะห์ของแต่ละผลิตภัณฑ์เมื่อเริ่มต้นจาก $\text{RbNdNb}_2\text{O}_7$
(ข) โครงสร้างของ $\text{RbNdNb}_2\text{O}_7$ [21]



รูปที่ 2.33 รูปแบบ XRD ของ Nd-Nb เมื่อ (a) การขจัดน้ำของ HNdNb_2O_7 (b) $\text{LiNdNb}_2\text{O}_7$ (c) $\text{NaNdNb}_2\text{O}_7$ ที่มีน้ำอยู่ด้วย (d) KNdNb_2O_7 (e) $\text{NH}_4\text{NdNb}_2\text{O}_7$ (f) $\text{AgNdNb}_2\text{O}_7$ (g) $(\text{MnCl})\text{NdNb}_2\text{O}_7$ (h) $(\text{FeCl})\text{NdNb}_2\text{O}_7$ (i) $(\text{MnCl})\text{NdNb}_2\text{O}_7$ (*) ฟิล์มพอลิโพรพิลีนที่ใช้ในการแยกสารประกอบจากความชื้น [21]

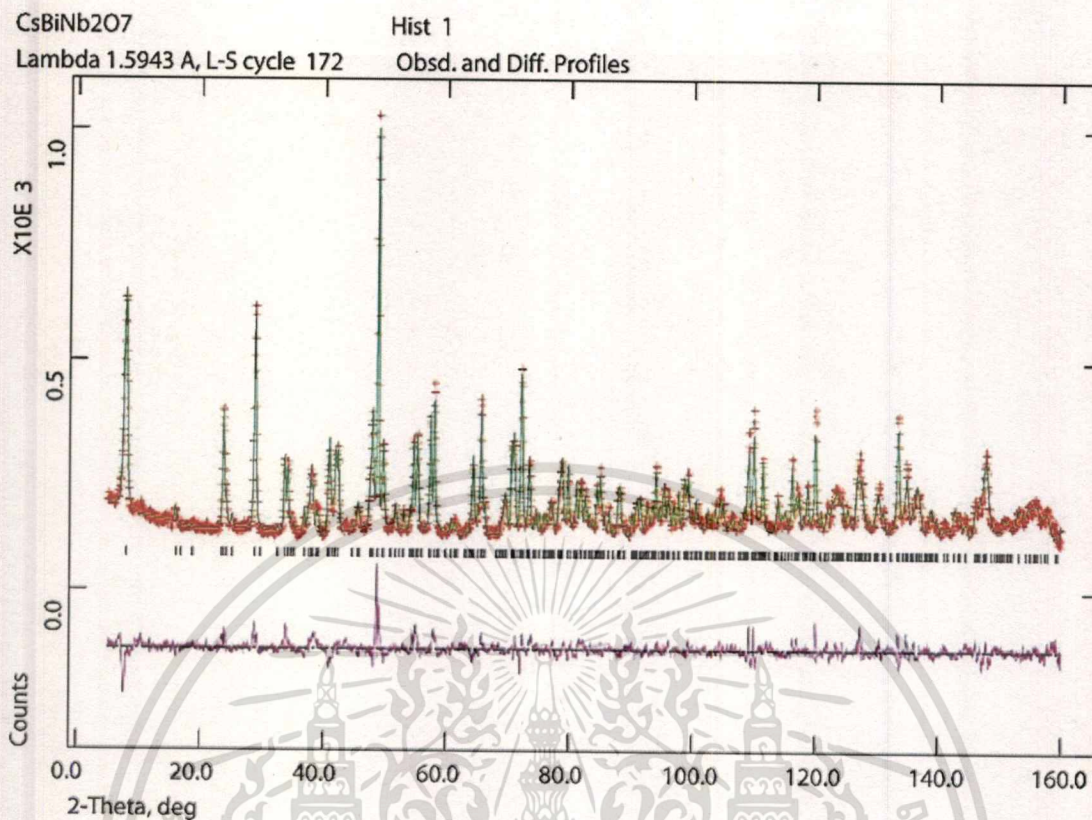
เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

ตารางที่ 1.7 แสดงถึงความยาวแต่ละด้านของ Nd-Nb ในสารประกอบไดออน จากออสันแบบต่างๆ [13]

สารประกอบ	a (Å)	b (Å)	c (Å)	Vol (Å ³)	ช่องว่างระหว่างชั้น (Å)
HNdNb ₂ O ₇ ^t	3.862(2)	-	10.513	156.802	10.51
	7.687(3)	-	19.556(6)	-	9.778
LiNdNb ₂ O ₇ ^t	3.805(7)	-	20.3585(5)	294.751	10.18
NaNdNb ₂ O ₇ ^t	3.874(3)	-	20.8990(4)	313.650	10.45
	7.720(3)	-	20.925(10)	-	10.46
NaNdNb ₂ O ₇ ^t ·nH ₂ O ⁰	22.34(1)	5.641(6)	5.273(2)	664.503	11.17
KdNb ₂ O ₇ ^t	21.53(1)	3.862(3)	3.844(3)	319.624	10.77
	7.688(3)	3.862(3)	21.546(6)	-	10.77
RbNdNb ₂ O ₇ ^t	5.412(3)	5.411(6)	10.902(7)	319.258	10.90
NH ₄ NdNb ₂ O ₇ ^t	3.830(4)	-	21.7529(6)	319.091	10.88
AgNdNb ₂ O ₇ ^t	20.860(8)	3.865(2)	3.840(2)	309.596	10.43
(MnCl)NdNb ₂ O ₇ ^t	3.834(3)	-	11.9071(3)	175.029	11.91
(FeCl)NdNb ₂ O ₇ ^t	3.832(8)	-	11.8129(7)	173.463	11.81
(CuCl)NdNb ₂ O ₇ ^t	3.847(3)	-	11.6599(3)	172.560	11.66
	3.8498(2)	-	11.6597(4)	172.808	11.66

อย่างไรก็ตามในการสังเคราะห์แบบการแลกเปลี่ยนไอออนนั้นใช้เวลาที่ค่อนข้างนานเพื่อการแลกเปลี่ยนไอออนที่สมบูรณ์ โดยในงานวิจัยของโจเซฟใช้เวลา 2 – 6 วัน จึงไม่นิยมนำมาใช้สังเคราะห์

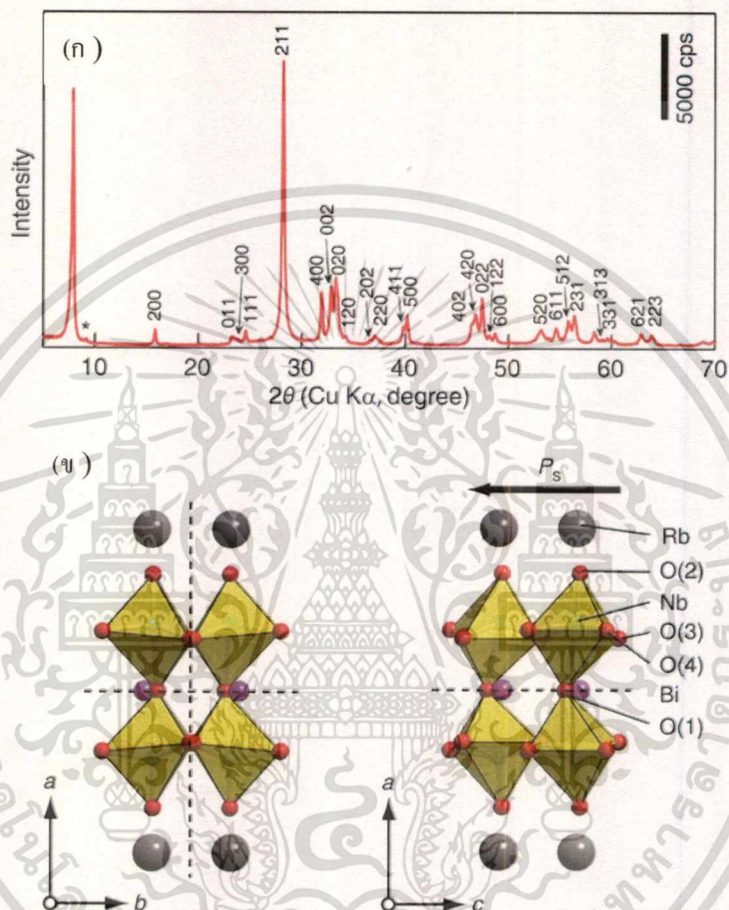
ต่อมาในปี 2009 กอฟและคณะ [15] ได้ทำการสังเคราะห์เพอรอฟสไกต์แบบชั้นของสารซีเซียม บิสมัทไนโอเบต (CsBiNb₂O₇) โดยการผสมผงซีเซียมคาร์บอเนต (Cs₂CO₃) ที่มากเกินไป 20% โมล บิสมัท ออกไซด์ (Bi₂O₃) และ ไนโอเบียมออกไซด์ (Nb₂O₅) และเผาที่อุณหภูมิ 1000 องศาเซลเซียสเป็นเวลา 20 ชั่วโมง โดยได้รายงานว่ CsBiNb₂O₇ ที่สังเคราะห์ได้มีโครงสร้างออร์โธโรมบิกที่มีความสมมาตรของผลึก เป็น P2₁am ซึ่งยืนยันมาจากการจำลองรูปแบบการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ (Rietveld Refinement) และนำมาเปรียบเทียบรูปแบบของรังสีเอกซ์ที่ได้จากการวิเคราะห์ผง CsBiNb₂O₇ ด้วยเทคนิคการเลี้ยวเบนด้วย นิวตรอน (Powder Neutron diffraction) แสดงดังรูปที่ 2.26 ถึงแม้ว่าจากโครงสร้างที่ได้จะเป็นเครื่อง ยืนยันที่น่าเชื่อถือว่ CsBiNb₂O₇ ควรมีพฤติกรรมเหมือนวัสดุเฟอร์โรอิเล็กทริก แต่ในงานวิจัยนี้ไม่พบสมบัติ เฟอร์โรอิเล็กทริกเพราะวัสดุ CsBiNb₂O₇ มีการนำไฟฟ้า



รูปที่ 2.34 แสดงผลการพลอตของ CsBiNb₂O₇ ที่มีความสมมาตรของผลึกเป็น P2₁am [22]

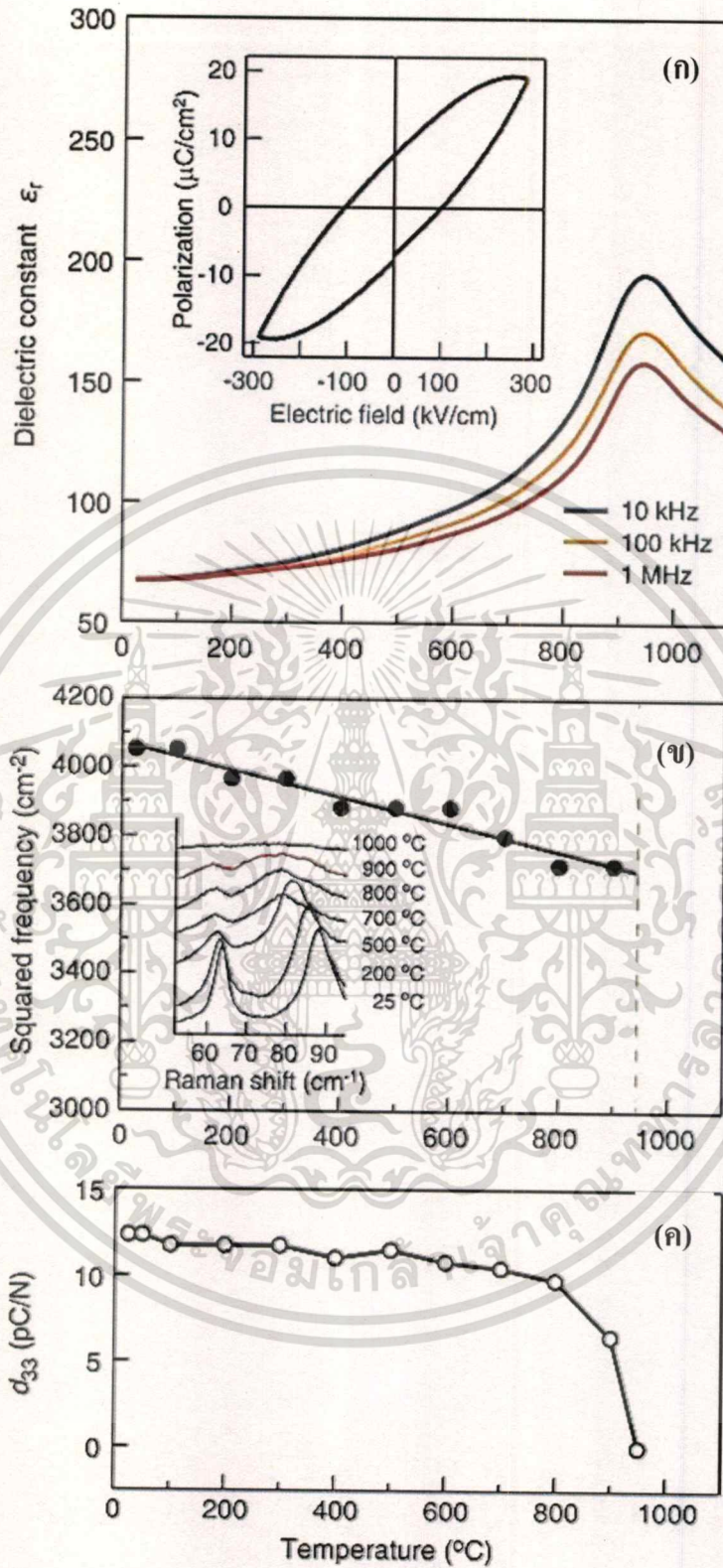
ต่อมาในปีในปี 2012 เบาซ์ ลีและคณะ [1] ได้ทำการสังเคราะห์รูปเดียวบิสมาทไนโอเบต (RbBiNb₂O₇) จากวิธีปฏิกิริยาสถานะของแข็ง ซึ่ง RbBiNb₂O₇ มีโครงสร้างที่เหมือนกับ CsBiNb₂O₇ ดังงานวิจัยที่กล่าวมาข้างต้น โดยในงานวิจัยของเบาซ์ ลี ได้รายงานไว้ว่า RbBiNb₂O₇ มีโครงสร้างผลึกเป็นแบบอโรทอมบิค แต่อย่างไรก็ตามจากรูปแบบการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ของ RbBiNb₂O₇ ที่อุณหภูมิห้องพบว่ามีการเปลี่ยนแปลงของบิสมาทไนโอเบต (BiNbO₄) ประมาณ 4% โดยมวล ดังรูป 2.36ก บิสมาทไนโอเบตมีสมบัติแอนติเฟอร์โรอิเล็กทริก (Antiferroelectric) ที่อุณหภูมิห้องและเปลี่ยนเป็นมีสมบัติเฟอร์โรอิเล็กทริกที่อุณหภูมิ 360 องศาเซลเซียสและพบสมบัติพาราอิเล็กทริกที่อุณหภูมิ 570 องศาเซลเซียส ซึ่งอุณหภูมิการเปลี่ยนเฟสของ BiNbO₄ ต่ำกว่าอุณหภูมิการเปลี่ยนเฟสของ RbBiNb₂O₇ ทำให้ไม่เห็นอุณหภูมิการเปลี่ยนเฟสของ RbBiNb₂O₇ ในกราฟความสัมพันธ์ระหว่างค่าคงที่ไดอิเล็กทริกกับอุณหภูมิ ดังรูปที่ 2.36ก อย่างไรก็ตาม พิกัดไดอิเล็กทริกทั้งสามความถี่ ที่อุณหภูมิเดียวกันได้สนับสนุนพฤติกรรม Relaxor type ใน RbBiNb₂O₇ จากกราฟรามานสโครปี รูปที่ 2.36ข พบว่าที่คลื่นความถี่เสียงจะเกิดขึ้นอ่อนๆไปจนถึงจุดทรานซิชันและจะหายไปที่อุณหภูมิประมาณ 945 องศาเซลเซียส ดังรูปที่ 2.38 ในการวัดค่า P – E รูปที่ 2.37 แสดงถึงสมบัติเฟอร์โรอิเล็กทริก โพรไรเซชันสลับเปลี่ยนกับโพรไรเซชันที่คงเหลือ ค่าเป็น 10 $\mu\text{C}/\text{cm}^2$ ซึ่งสารประกอบนี้แสดงถึงผลของค่าคงที่ทางเพียโซอิเล็กทริก d_{33} เมื่ออุณหภูมิสูงขึ้น รูปที่ 2.28

ที่อุณหภูมิห้องค่าคงที่เพียโซอิเล็กทริกมีค่าอยู่ที่ 22 pC/N และยังคงมีค่าคงที่เพียโซอิเล็กทริกอยู่จนถึงอุณหภูมิ 800 องศาเซลเซียส



รูปที่ 2.35 ก) แสดงถึงผลวิเคราะห์การเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ของ $\text{RbBiNb}_2\text{O}_7$ ข) โครงผลึกของ $\text{RbBiNb}_2\text{O}_7$ กับ $b-a$ และ $c-a$ โดยแกน b - และ a - จะแสดงถึงการสั่นไหว และ ระบายกระจากตามลำดับ [23]

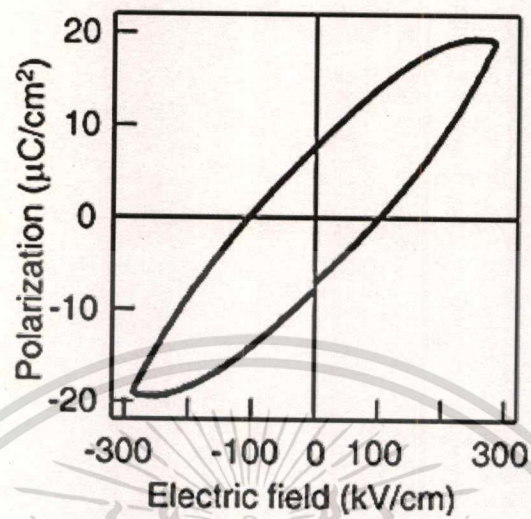
เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้



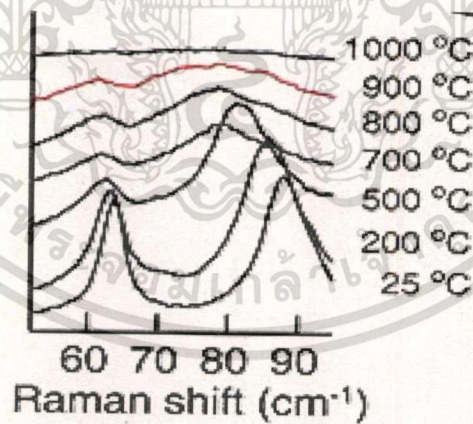
รูปที่ 2.36 ก) กราฟแสดงสมบัติไดอิเล็กทริกที่เกิดขึ้นร่วมกับอุณหภูมิ ข) การสั่นสะเทือนของคลื่นความถี่

ต่ำกับอุณหภูมิ ค) ค่าคงที่เพียโซอิเล็กทริกกับอุณหภูมิที่เกิดขึ้น [23]

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้



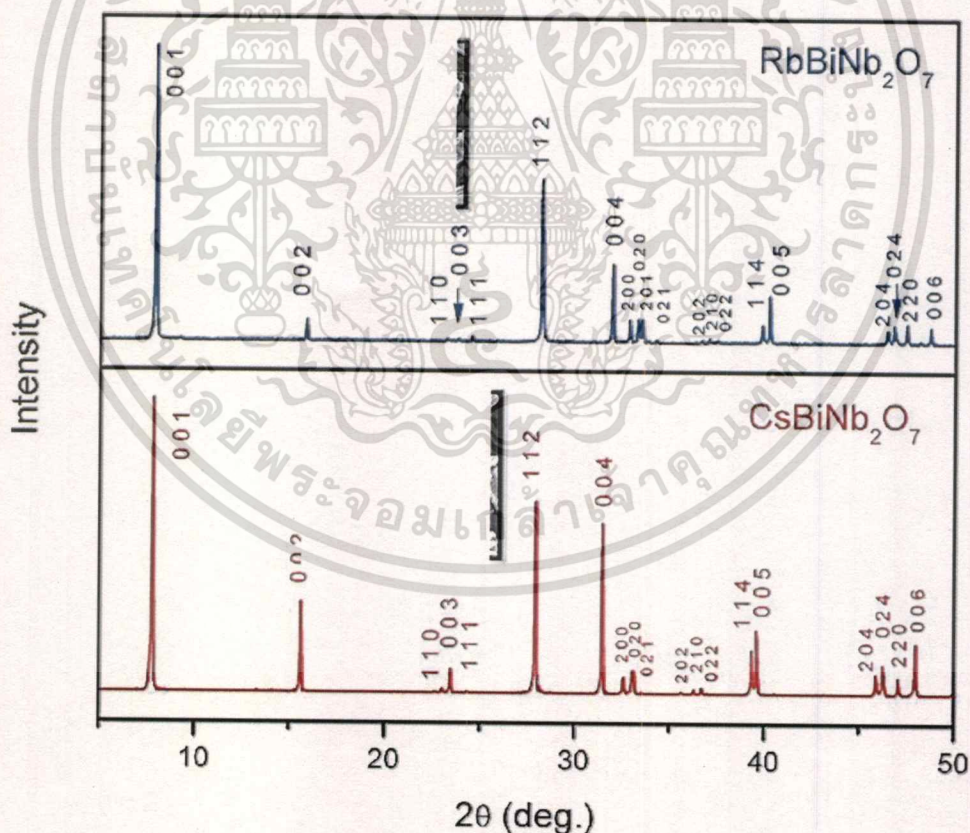
รูปที่ 2.37 P-E hysteresis loop ของ $\text{RbBiNb}_2\text{O}_7$ ที่อุณหภูมิห้อง [23]



รูปที่ 2.38 ผลของรามานที่อุณหภูมิต่างๆ ของ $\text{RbBiNb}_2\text{O}_7$ [23]

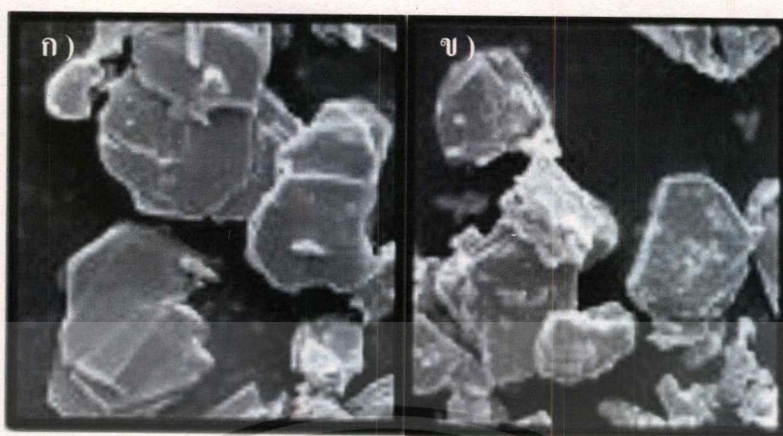
เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

จากนั้นในปี 2014 เซน เซน และคณะ [16] ได้ทำการศึกษาค้นคว้าสมบัติเฟอโรอิเล็กทริกในโครงสร้างไดออน จากคอปสันของสารในระบบ ABiNb_2O_7 โดยที่ $A = \text{Rb}$ และ Cs ในงานวิจัยนี้มีการสังเคราะห์เหมือนกับเบาส์ลี แต่ใช้การเผาซินเทอร์แบบสปาร์คพลาสมาซินเทอร์ (SPS sintering) ซึ่งเป็นการเผาโดยใช้ไฟฟ้ากระแสตรงลงไปที่ผงตัวอย่าง พบว่า จากรูปที่ 2.39 การวิเคราะห์การเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ของ ABiNb_2O_7 ที่อุณหภูมิห้อง พบว่าทั้งซีเซียมบิสมาทไนโอเบต ($\text{CsBiNb}_2\text{O}_7$) และรูบิเดียมบิสมาทไนโอเบต ($\text{RbBiNb}_2\text{O}_7$) มีวัฏภาคเดียวและมีความบริสุทธิ์เห็นได้จากกราฟการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ทั้งสองสารประกอบจะมีโครงสร้างเป็นออร์ทอโรมบิกและมีกลุ่มผลึกสมมาตร $\text{P2}_1\text{am}$ ค่าคงที่แลตทิซคือ $a = 5.4964 \text{ \AA}$ $b = 5.4223 \text{ \AA}$ และ $c = 11.3704 \text{ \AA}$ สำหรับ $\text{CsBiNb}_2\text{O}_7$ $a = 5.1493 \text{ \AA}$ $b = 5.3589 \text{ \AA}$ และ $c = 11.2099 \text{ \AA}$ สำหรับ $\text{RbBiNb}_2\text{O}_7$ จากรูปที่ 2.40 แสดงภาพของกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราดของทั้งสองสารประกอบจะสังเกตเห็นได้ว่าการเกาะตัวกันของทั้งสองตัวมีลักษณะเป็นแผ่นเหมือนกัน เนื่องจากแผ่นเป็นแผ่นเกรนที่ราบ (0 0 l) ค่าตัวแปรการจัดเรียงทิศทางของ $\text{CsBiNb}_2\text{O}_7$ และ $\text{RbBiNb}_2\text{O}_7$ เท่ากับ 0.9 และ 0.7 ตามลำดับ ซึ่งข้อดีคือ ค่าตัวแปรการจัดเรียงทิศทางจะลดลงเมื่อเกิดการผ่นกลับของโพลาริเซชัน



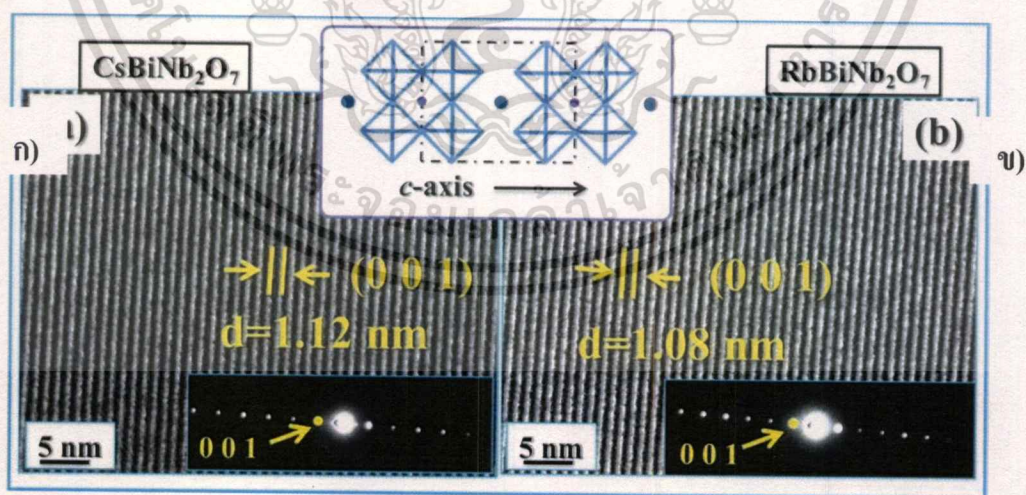
รูปที่ 2.39 การเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ของทั้งสองสารประกอบ ABiNb_2O_7 ($A=\text{Rb Cs}$) [24]

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้



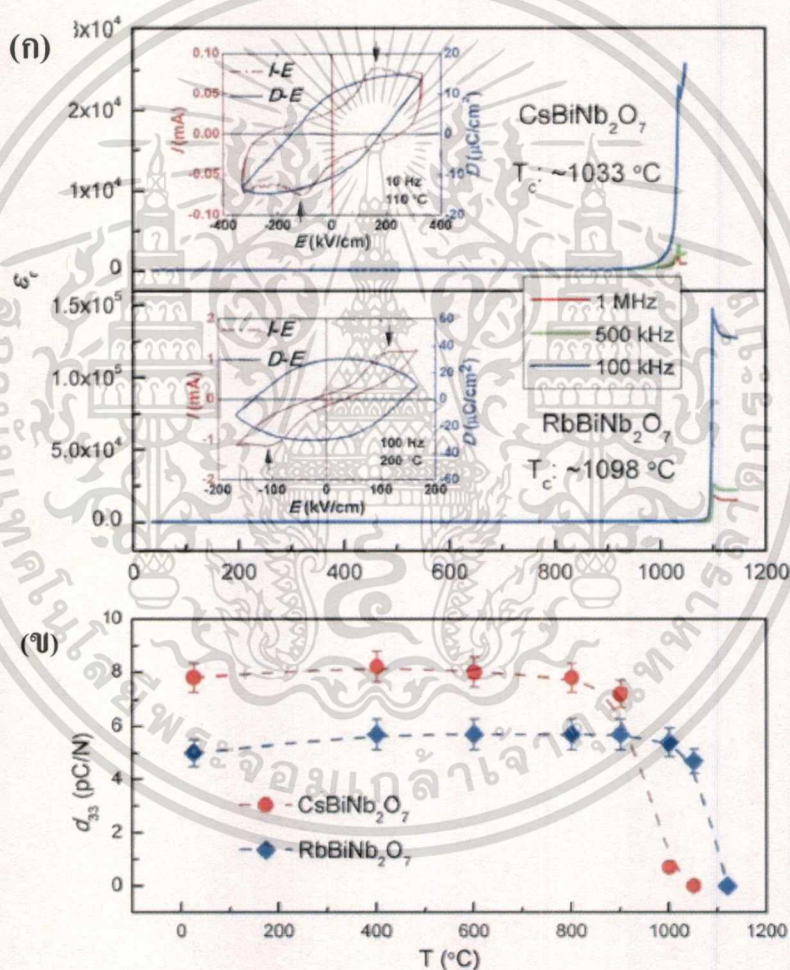
รูปที่ 2.40 ภาพถ่าย SEM ของ ก) CsBiNb₂O₇ และ ข) RbBiNb₂O₇ [24]

ในรูปที่ 2.40 แสดงถึงผลวิเคราะห์กล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราดระดับอะตอมพบว่าทั้ง CsBiNb₂O₇ (รูป 2.40ก) และ RbBiNb₂O₇ (รูป 2.40ข) สามารถวัดค่าได้เป็น 1.12 ± 0.02 nm และ 1.10 ± 0.02 nm รูปแบบการเลี้ยวเบนของอิเล็กตรอนจะเห็นได้ดังรูป 2.40 ก) และ ข) เป็นเส้นตรงที่มีการสะท้อนกลับเป็นดัชนีที่ระนาบ (0 0 l) มีช่องว่าง D (d-spacing) ของแลตทิซระนาบ (0 0 l) ซึ่งสัมพันธ์กับความกว้างของ แกน c ที่หน่วยเซลล์ สามารถวัดค่าได้เป็น 1.13 ± 0.02 nm และ 1.10 ± 0.02 nm ของ CsBiNb₂O₇ และ RbBiNb₂O₇ ตามลำดับ



รูปที่ 2.41 ภาพถ่าย TEM ระดับอะตอมของ ก) CsBiNb₂O₇ และ ข) RbBiNb₂O₇ [24]

อุณหภูมิขึ้นกับค่าไดอิเล็กทริกของ $\text{CsBiNb}_2\text{O}_7$ และ $\text{RbBiNb}_2\text{O}_7$ จะแสดงดังรูป 2.41ก โดยอุณหภูมิคูรี (T_c) ของ $\text{CsBiNb}_2\text{O}_7$ และ $\text{RbBiNb}_2\text{O}_7$ อยู่ที่ 1033 ± 5 และ 1098 ± 5 องศาเซลเซียส ตามลำดับ พบว่ามีอุณหภูมิที่สูงกว่างานวิจัยของ กอฟ และ เบาซ์ ลี จากรูปที่ 2.42 แสดงถึงค่ากระแสไฟฟ้าบังคับที่พลอตเทียบกับฮิสเทอรีซิสลูปของสารประกอบทั้งสองตัว สามารถวัดค่าได้ 110 องศาเซลเซียส ที่ 10 Hz สำหรับ $\text{CsBiNb}_2\text{O}_7$ และ 200 องศาเซลเซียส ที่ 100 Hz สำหรับ $\text{RbBiNb}_2\text{O}_7$ และค่าคงที่ของเพียโซอิเล็กทริก (d_{33}) ที่อุณหภูมิห้องค่าของ $\text{CsBiNb}_2\text{O}_7$ ที่ 8 ± 0.5 pC/N และ ค่าของ $\text{RbBiNb}_2\text{O}_7$ ที่ 5 ± 0.5 pC/N ดังรูปที่ 2.42ข) สังเกตเห็นว่า ค่า d_{33} จะเสถียรเมื่อเพิ่มอุณหภูมิที่ใช้ในการลดชั่วและเริ่มลดลงเมื่อลดชั่วจนอุณหภูมิใกล้เคียง T_c และมีแนวโน้มสูงกว่า T_c



รูปที่ 2.42 ก) ค่าคงที่ได้ิอิเล็กทริกและวงวน I-E และ D-E ฮิสเทอรีซิสและ ข) ค่า d_{33} ของ $\text{CsBiNb}_2\text{O}_7$ และ $\text{RbBiNb}_2\text{O}_7$ [24]

บทที่ 3

วิธีดำเนินโครงการงาน

ในงานวิจัยนี้ได้ทำการสังเคราะห์เซรามิกโดยโครงสร้างของสารในระบบไนโอเบต ($A'A''Nb_2O_7$) และแทนทาลิต ($A'A''Ta_2O_7$) เมื่อทั้งสองระบบมี $A = Ba$ และ K ตามลำดับ $A'' = Ca$ และ Bi ตามลำดับ โดยทำการสังเคราะห์ด้วยเทคนิคปฏิกิริยาสถานะของแข็ง (Solid state solution) เพื่อทำการศึกษาปัจจัยในการสังเคราะห์ผงผลึกให้มีความบริสุทธิ์สูง จากนั้นนำผงผลึกบริสุทธิ์ที่ได้มาเตรียมเป็นเซรามิก เพื่อตรวจสอบพฤติกรรมทางความร้อนโดย Thermal gravimetric analysis (TGA) และตรวจสอบพฤติกรรม การเกิดเฟสโดย X-ray diffraction (XRD) การตรวจสอบสมบัติทางกายภาพโดยการหาความหนาแน่น (δ) ค่าความสัมพัทธ์ (%TD) และการตรวจสอบสมบัติทางไฟฟ้าของผงผลึกและเซรามิกที่ประดิษฐ์ขึ้นโดยมี รายละเอียดที่เกี่ยวกับสารเคมีวัสดุอุปกรณ์กระบวนการเตรียมเซรามิก แสดงไว้ตามลำดับต่อไปนี้

3.1 สารเคมีที่ใช้ในการทดลอง

1. แบเรียมคาร์บอเนต ($BaCO_3$) ความบริสุทธิ์มากกว่า 99.9 % ผลิตโดย บริษัท Inframmat ประเทศสหรัฐอเมริกา
2. แคลเซียมคาร์บอเนต ($CaCO_3$) ความบริสุทธิ์ 99.5 % ผลิตโดย บริษัท AnakaR
3. ไนโอเบียมเพนออกไซด์ (Nb_2O_5) ความบริสุทธิ์ 99.9 % ผลิตโดย บริษัท Inframmat ประเทศสหรัฐอเมริกา
4. แทนทาลัมเพนออกไซด์ (Ta_2O_5) ความบริสุทธิ์ 99.9 % ผลิตโดย บริษัท Inframmat ประเทศสหรัฐอเมริกา
5. โพแทสเซียมไบคาร์บอเนต ($KHCO_3$) ความบริสุทธิ์มากกว่า 99.5 % ผลิตโดย บริษัท SigMa
6. บิสมัทออกไซด์ (Bi_2O_3) ความบริสุทธิ์มากกว่า 99.9 % ผลิตโดย บริษัท QREC ประเทศสหรัฐอเมริกา
7. เอทานอล (CH_3CH_2OH) ผลิตโดย องค์การสุรา กรมสรรพสามิต จังหวัดฉะเชิงเทรา
8. ผงอะลูมินา (Al_2O_3) ผลิตโดย TOA Matrix

3.2 อุปกรณ์และเครื่องมือ

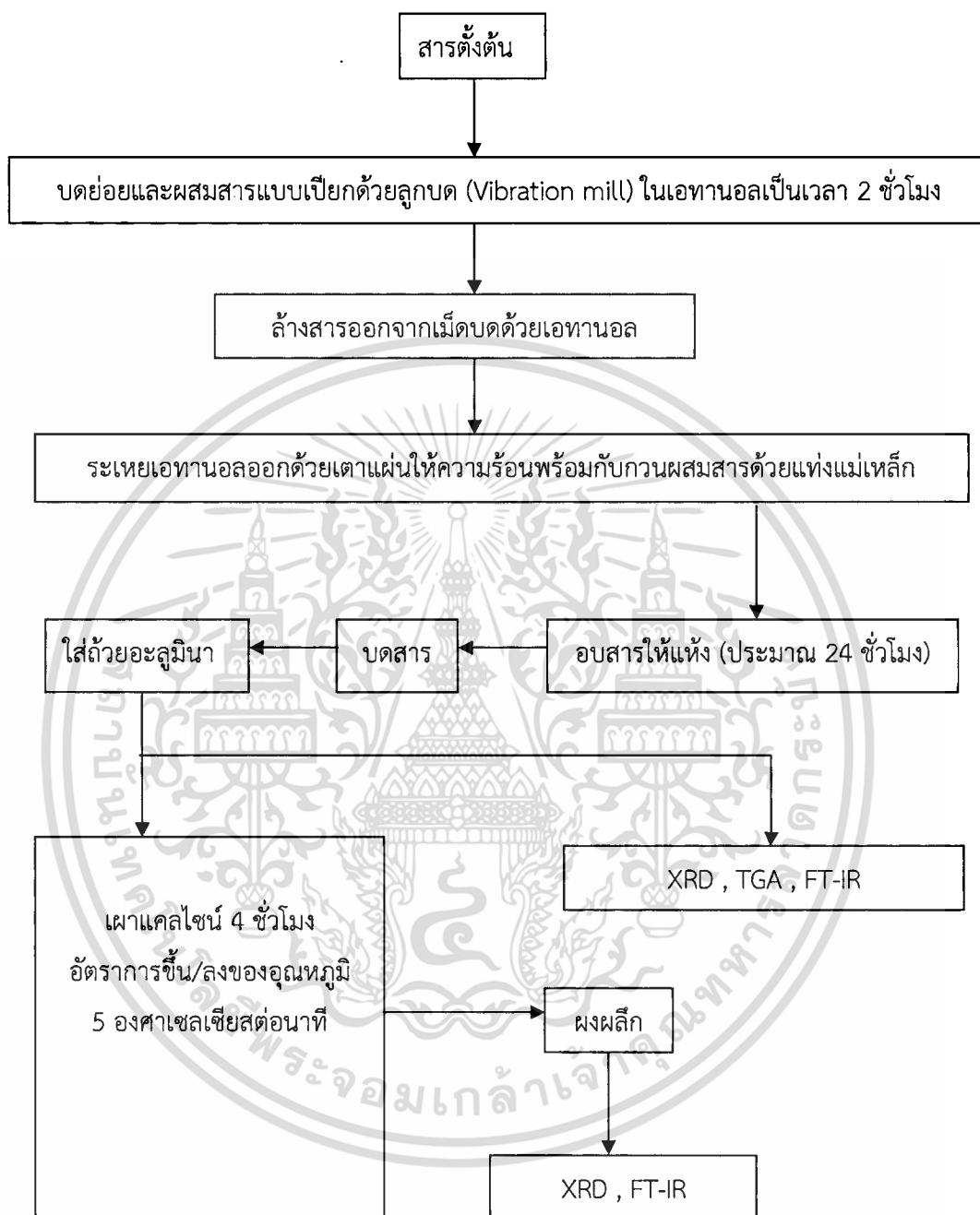
1. เครื่องชั่งดิจิตอลความละเอียด 0.0001 กรัม
2. กระบอกพลาสติกพร้อมฝาปิด
3. ลูกบด Yttrium stabilized zirconia
4. กระดาษฟรอย (Foil)
5. ปีกเกอร์ ขนาด 600 และ 1000 มิลลิลิตร
6. แท่งแม่เหล็กสำหรับกวนสาร ขนาด 5 เซนติเมตร
7. ซ้อนตักสาร
8. เทปพัน
9. ตะแกรง
10. ถ้วยอะลูมินาสำหรับเผาสาร (Alumina crucible)
11. ครกบดสาร
12. เตาแผ่นให้ความร้อน (Hot plate)
13. โถดูดความชื้น (Desiccators)
14. เครื่องบดย่อยผสมสาร
15. ตู้อบสาร
16. เตาไฟฟ้าที่อุณหภูมิสูง
17. เครื่องวิเคราะห์การสูญเสียน้ำหนักโดยใช้ความร้อน (TGA) ผลิตโดย Perkin Elmer
18. เครื่องวิเคราะห์การเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ (XRD) ยี่ห้อ Bruker-AXS D8 Advance ผลิตโดย Perkin Elmer
19. เครื่องมือสำหรับวิเคราะห์หาชนิดสารโดยการวัดการดูดกลืนแสงในช่วงอินฟราเรด (Fourier Transform Infrared Spectroscopy)

3.3 กระบวนการเตรียมผงผลึก

การเตรียมผงผลึกด้วยเทคนิคปฏิกิริยาสถานะของแข็ง แสดงแผนผัง 3.1 ทำการเตรียมผงผลึกโดยเทคนิคปฏิกิริยาสถานะของแข็ง (Solid state reaction) จากสารตั้งต้น ได้แก่

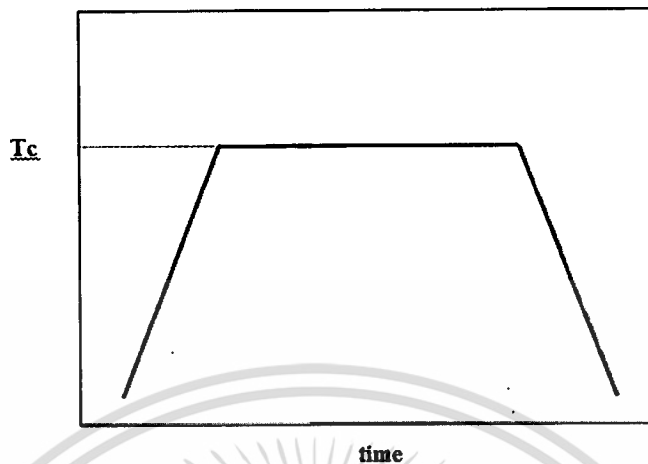


การเตรียมผงผลึกเริ่มด้วยชั่งสารตั้งต้นตามสัดส่วนที่ทำการคำนวณ นำสารตั้งต้นมาใส่ในกระบอกพลาสติกที่ภายในกระบอกบรรจุด้วยลูกบด Yttrium stabilized zirconia ทั้ง 3 ขนาด ที่ได้ผ่านการล้างมาแล้ว เติมน้ำจนล้นลงไปเพื่อช่วยในการหล่อลื่น ปิดด้วยฝารองแล้วใช้เทปพันรอบเกลียวของกระบอก จากนั้นปิดฝาให้สนิท นำไปบดย่อยผสมสารด้วยเครื่องบดย่อยผสมสาร (Vibration mill) เป็นเวลา 2 ชั่วโมง เมื่อครบ 2 ชั่วโมง ทำการล้างสารออกจากเม็ดบดโดยล้าง ใส่ในบีกเกอร์ ใช้เอทานอลในการล้างสารออกจากเม็ดบด (ใช้ปริมาณเอทานอลให้น้อยที่สุด) นำบีกเกอร์ไประเหยเอาเอทานอลออกด้วยเตาแผ่นให้ความร้อน (Hot plate) พร้อมกับปั่นจนผสมสารด้วยแท่งแม่เหล็ก จากนั้นนำไปอบ (ประมาณ 24 ชั่วโมง) ให้แห้งสนิท นำสารไปบดให้ละเอียดแล้วใส่ลงในถ้วยอะลูมินาสำหรับใส่สาร เผาแคลไซน์ในอุณหภูมิที่ต่างกัน ได้แก่ ที่อุณหภูมิ 800 850 900 950 1000 1050 1100 1150 องศาเซลเซียสเป็นเวลา 4 ชั่วโมง อัตราการขึ้น/ลงของอุณหภูมิ 5 องศาเซลเซียสต่อนาที โดยอาศัยแผนผังการแคลไซน์ ดังแสดงในรูปที่ 3.2 จากนั้นนำผงที่ได้ไปตรวจสอบชนิดของเฟสด้วยเทคนิค XRD TGA ต่อไป



รูปที่ 3.1 แผนผังกระบวนการเตรียมผงผลึกของวิธีปฏิบัติสถานะของแข็ง

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้



รูปที่ 3.2 แผนผังแสดงการเผาแคลไซน์ (T_c คือ อุณหภูมิที่ใช้ในการเผาแคลไซน์) [25]

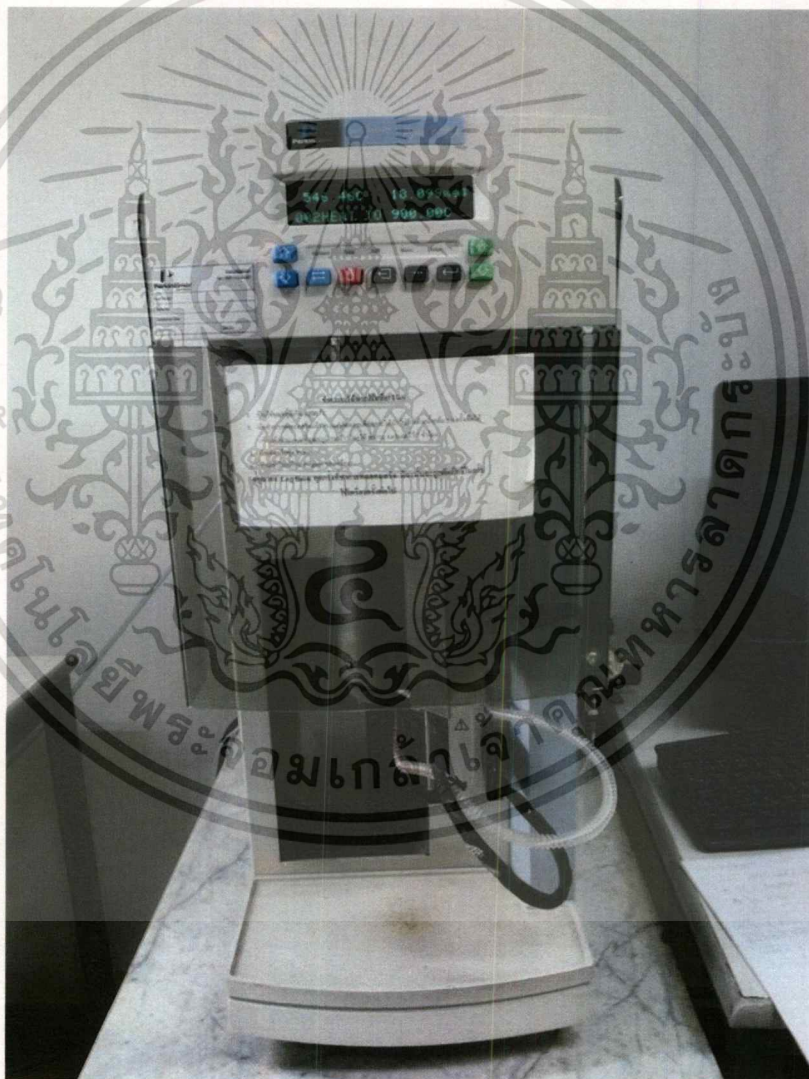
3.4 กระบวนการเตรียมเซรามิก

ทำการเตรียมเซรามิกโดยการนำผงที่เตรียมได้ครั้งละประมาณ 1.5 กรัม นำมาอัดขึ้นรูป (Pressing) โดยใช้โพลีไวนิลแอลกอฮอล์ ความเข้มข้นร้อยละ 5 โดยน้ำหนักเป็นตัวประสาน (Binder) เพื่อให้ผงเกาะกันได้ดีมากยิ่งขึ้น โดยจะทำการขึ้นรูปให้ชิ้นงานมีลักษณะกลม ขนาดเส้นผ่านศูนย์กลางประมาณ 13 มิลลิเมตร ทำการอัดในแม่พิมพ์โลหะด้วยเครื่องอัดระบบไฮดรอลิกด้วยความดัน 3 ตัน เป็นเวลา 1 นาที เมื่อได้ชิ้นงานที่อัดขึ้นรูปแล้ว นำไปเผาซินเตอร์โดยใช้ถ้วยอะลูมินาแบบสองชั้น (Double crucibles) โดยนำเอาชิ้นงานมาจัดเรียงในถ้วยอะลูมินาขนาดเล็ก จากนั้นทำการกลับชิ้นงานด้วยผง จากนั้นปิดฝาให้สนิท แล้วนำไปใส่ถ้วยอะลูมินาขนาดใหญ่แล้วกลับทับด้วยผงอะลูมินา โดยบริเวณรอยต่อระหว่างถ้วยกับฝาของถ้วยอะลูมินาขนาดเล็กให้กลับด้วยผงอีกครั้งหนึ่ง เพื่อควบคุมบรรยากาศในการเผา และป้องกันการระเหยของสารออกจากชิ้นงานในระหว่างที่ทำการเผาให้มากที่สุด จากนั้นกลับด้วยผงอะลูมินาให้เต็มถ้วยอะลูมินาขนาดใหญ่ ปิดฝาให้สนิทจากนั้นนำไปเผาซินเตอร์ที่อุณหภูมิต่างๆต่อไป

ในกระบวนการเผาซินเตอร์ของเซรามิก จะต้องทำการเผาแช่ที่อุณหภูมิ 500 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 1 ชั่วโมง อัตราการเพิ่มขึ้นของอุณหภูมิ 2 องศาเซลเซียสต่อนาที ก่อนเพื่อกำจัด PVA ออกไป จากนั้นจึงทำการเพิ่มอุณหภูมิให้สูงขึ้นต่อไปจนถึงอุณหภูมิที่ต้องการเผาซินเตอร์ โดยทำการเผาแช่เป็นเวลา 2 ชั่วโมง อัตราการขึ้น/ลงของอุณหภูมิ 5 องศาเซลเซียสต่อนาที

3.5 การตรวจสอบพฤติกรรมทางความร้อน

การทดสอบพฤติกรรมทางความร้อนของผงผสมสารตั้งต้นที่ยังไม่ผ่านการแคลไซน์นั้น มีประโยชน์ในการหาช่วงของอุณหภูมิที่เหมาะสมในการแคลไซน์ โดยเฉพาะสารตัวอย่างที่ไม่ทราบ มาก่อนจะทำให้ได้ข้อมูลเกี่ยวกับอุณหภูมิที่สารเกิดการเปลี่ยนแปลง ซึ่งจะช่วยในการเลือกช่วงอุณหภูมิของการแคลไซน์ให้แคบลง สำหรับงานวิจัยนี้ได้ทำการศึกษาพฤติกรรมทางความร้อนด้วยเครื่องวิเคราะห์การสูญเสียน้ำหนักโดยใช้ความร้อน (TGA)



รูปที่ 3.3 เครื่องวิเคราะห์การสูญเสียน้ำหนักโดยใช้ความร้อน (TGA)

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

TGA เป็นเทคนิคที่ใช้วิเคราะห์ความเสถียรของวัสดุโดยเฉพาะพอลิเมอร์เมื่อได้รับความร้อนโดยการวัดน้ำหนักของวัสดุที่เปลี่ยนแปลงในแต่ละช่วงอุณหภูมิด้วยเครื่องชั่งที่มีความไวสูง เทคนิคนี้เหมาะสำหรับการวิเคราะห์การเปลี่ยนแปลงสภาพของวัสดุที่เกี่ยวข้องกับการดูดซับแก๊สหรือระเหยของน้ำ การตกผลึก (crystallization) อันเนื่องมาจากการเปลี่ยนเฟส การแตกตัวของวัสดุ (Decomposition) ศึกษาการเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชันและรีดักชัน หรือ ปริมาณสารสัมพันธ์ (Stoichiometry)

ในการวิเคราะห์ตัวอย่าง ตัวอย่างจะถูกวางบนจานขนาดเล็ก ซึ่งเชื่อมต่อกับเครื่องชั่งละเอียดที่มีความไวต่อการเปลี่ยนแปลงสูง โดยที่ทั้งหมดจะอยู่ในเตาที่สามารถควบคุมอุณหภูมิและบรรยากาศได้ บรรยากาศภายในจะเป็นแก๊สเฉื่อยไนโตรเจน โดยน้ำหนักของตัวอย่างที่เปลี่ยนแปลงจะเกิดขึ้น ที่อุณหภูมิเฉพาะของสารแต่ละชนิด โดยน้ำหนักที่หายไปนั้นเกิดมาจากการระเหย การย่อยสลายหรือการเกิดปฏิกิริยาต่างๆ

ในงานวิจัยนี้ได้ใช้สภาวะในการวิเคราะห์ดังนี้

ช่วงอุณหภูมิในการวิเคราะห์	50 - 900 องศาเซลเซียส
อัตราการขึ้นของอุณหภูมิ	5 องศาเซลเซียส
ปริมาณของสารตัวอย่าง	ไม่เกิน 100 มิลลิกรัม
บรรยากาศที่ใช้ในการวิเคราะห์	ก๊าซไนโตรเจน (N_2)
อัตราการไหลของก๊าซของไนโตรเจน	20 มิลลิลิตรต่อนาที

3.6 การตรวจสอบผลึกด้วยเทคนิคการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ (XRD)

X-ray Diffractometer (XRD) เป็นเครื่องมือที่ใช้ในการตรวจพิสูจน์เอกลักษณ์ที่ไม่ทำลายสารตัวอย่าง (Non-destructive method) โดยใช้หลักการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ที่ตกกระทบหน้าผลึก ของสารตัวอย่างที่มุมต่างๆกัน ผลการวิเคราะห์ที่ได้จะถูกนำไปเปรียบเทียบกับฐานข้อมูลมาตรฐานเพื่อระบุวัฏภาคองค์ประกอบของสารตัวอย่าง

หลักการและวิธีการวิเคราะห์วัสดุที่เป็นผลึกคือวัสดุที่มีการจัดเรียงตัวของอะตอมภายในโครงสร้างอย่างเป็นระเบียบ ซึ่งการจัดเรียงตัวของอะตอมภายในผลึกจะมีลักษณะเป็นระนาบเส้นตรงขนานกัน ซึ่งแต่ละระนาบจะอยู่ห่างกันเป็นระยะ d ซึ่งค่าระยะห่าง d จะมีค่าแตกต่างกันไป ขึ้นกับธรรมชาติของผลึก

W.H. Bragg และ W.L. Bragg ได้เสนอแนวคิดที่ว่าเมื่อรังสีเอกซ์ตกกระทบระนาบของอะตอมภายในผลึกที่ มุมตกกระทบเซตา รังสีเอกซ์บาง บางส่วนจะเกิดการสะท้อนกลับ (เลี้ยวเบน) ที่มุมสะท้อนเซตาเท่ากับมุมตกกระทบ ดังแสดงในรูป 3.5 โดยสมการดังกล่าว เรียกว่า "Bragg's Law" แสดงดังสมการที่ 3.5

$$2d\sin\theta = n\lambda \quad (3.5)$$

เมื่อ d คือ ระยะห่างระหว่างระนาบของผลึก $h k l$

θ คือ มุมที่เกิดการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์

n คือ เลขจำนวนเต็มใดๆ ($n = 1, 2, 3, \dots$)

λ คือ ความยาวคลื่นของรังสีเอกซ์ มีค่า $1.5405 \text{ \AA}$

ในงานวิจัยนี้ได้ใช้สภาวะในการวิเคราะห์ดังนี้

อุณหภูมิในการวิเคราะห์ 25 องศาเซลเซียส

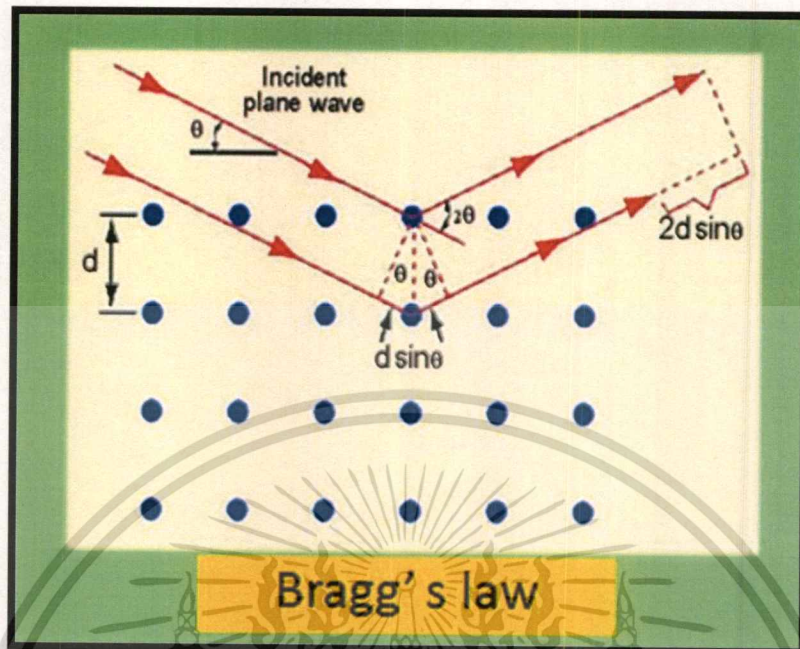
ความเร็วในการสแกน 1.2 องศาต่อนาที

ข้อมูลที่ได้จากผลการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ สามารถนำมาใช้หาองค์ประกอบทางเคมีหรือโครงสร้างผลึกของสารตัวอย่างได้



รูปที่ 3.4 เครื่องวิเคราะห์การเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้



รูปที่ 3.5 แสดงการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ [26]

3.7 การวิเคราะห์ด้วยเครื่อง Fourier Transform Infrared Spectroscopy (FT-IR)

หลักการของฟูเรียทรานส์ฟอร์มอินฟราเรด เป็นเทคนิคที่ใช้แยกประเภทของสารอินทรีย์ สารอนินทรีย์ และพันธะเคมีในโมเลกุล โดยทำการตรวจวัดการดูดกลืนรังสีอินฟราเรดของตัวอย่าง ที่ความถี่ต่างๆ ซึ่งเป็นลักษณะเฉพาะของแต่ละตัวอย่าง

การดูดกลืนรังสีอินฟราเรด ที่อุณหภูมิสูงกว่าศูนย์องศาสมบูรณ์ อะตอมทุกตัวในโมเลกุลจะมีการสั่นอยู่ตลอดเวลา เมื่อความถี่ของการสั่นมีค่าเท่ากับความถี่ของรังสีอินฟราเรดที่ฉายมายังโมเลกุล และทำการดูดกลืนรังสี จำนวนแถบของการดูดกลืนทั้งหมดที่ได้จะมีค่าไม่เท่ากับการสั่นมูลฐานของโมเลกุลทั้งหมด โดยจะมีค่าลดลง เพราะมีแถบพลังงานที่ไม่มีการตอบสนองต่อพลังงานในช่วงรังสีอินฟราเรด



รูปที่ 3.6 เครื่องฟูเรียทรานส์ฟอร์มอินฟราเรดสเปกโทมิเตอร์



รูปที่ 3.7 แสดงหลักการทำงานของเครื่อง FT-IR

สำหรับส่วนประกอบและลำดับการทำงานของเครื่องตรวจวัดแสดงดังรูปที่ 3.7 แหล่งกำเนิดรังสีของอินฟราเรดสเปกโทมิเตอร์ คือสารเฉื่อยที่ถูกทำให้ร้อนจนมีอุณหภูมิระหว่าง 1,000 – 1,800 องศาเซลเซียส ตัวแยกรังสีแบบอินเตอร์เฟอโรมิเตอร์ มีหน้าที่แยกลำรังสีออกทำให้เกิดความต่างของระยะที่แสงเดินทาง (Path difference) ระหว่างลำแสง แล้วทำการรวมสัญญาณการแทรกสอดซึ่งเป็นฟังก์ชันกับความต่างของระยะที่แสงเดินทางโดยเครื่องตรวจวัด เครื่องตรวจวัดทำหน้าที่ประมวลผลจากสัญญาณการแทรกสอดที่ส่งผ่านมาจากตัวแยกรังสี

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

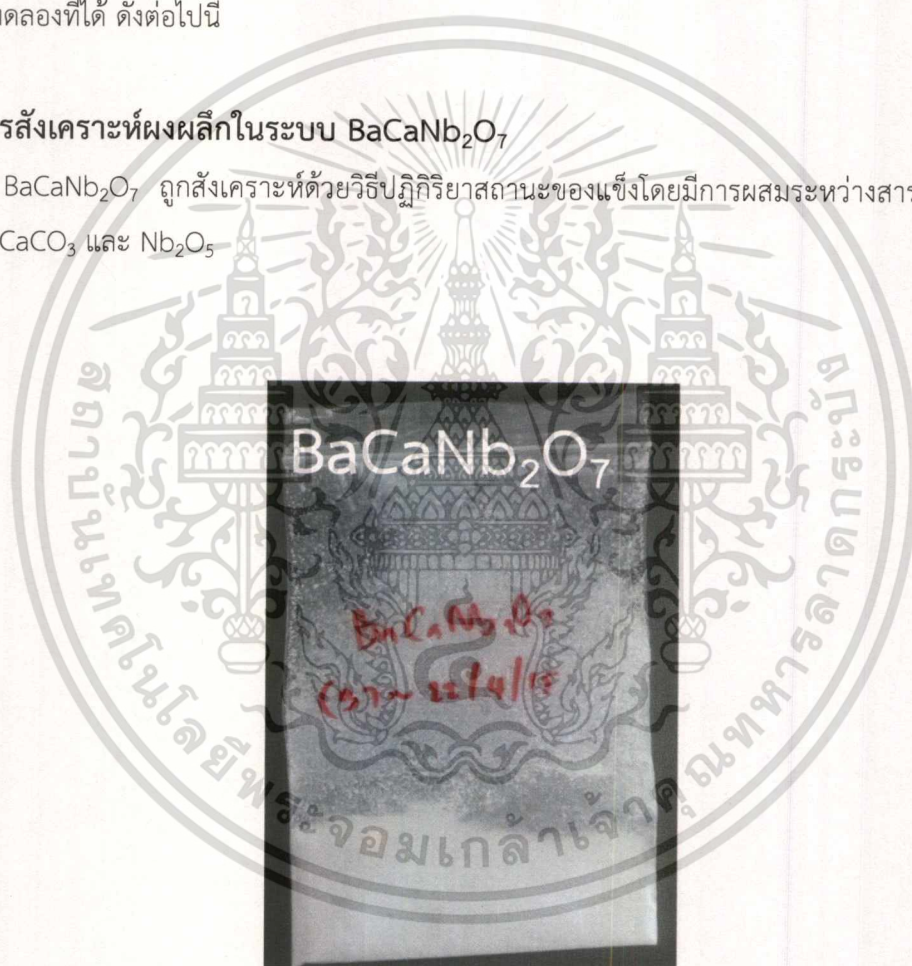
บทที่ 4

ผลการวิจัยและอภิปราย

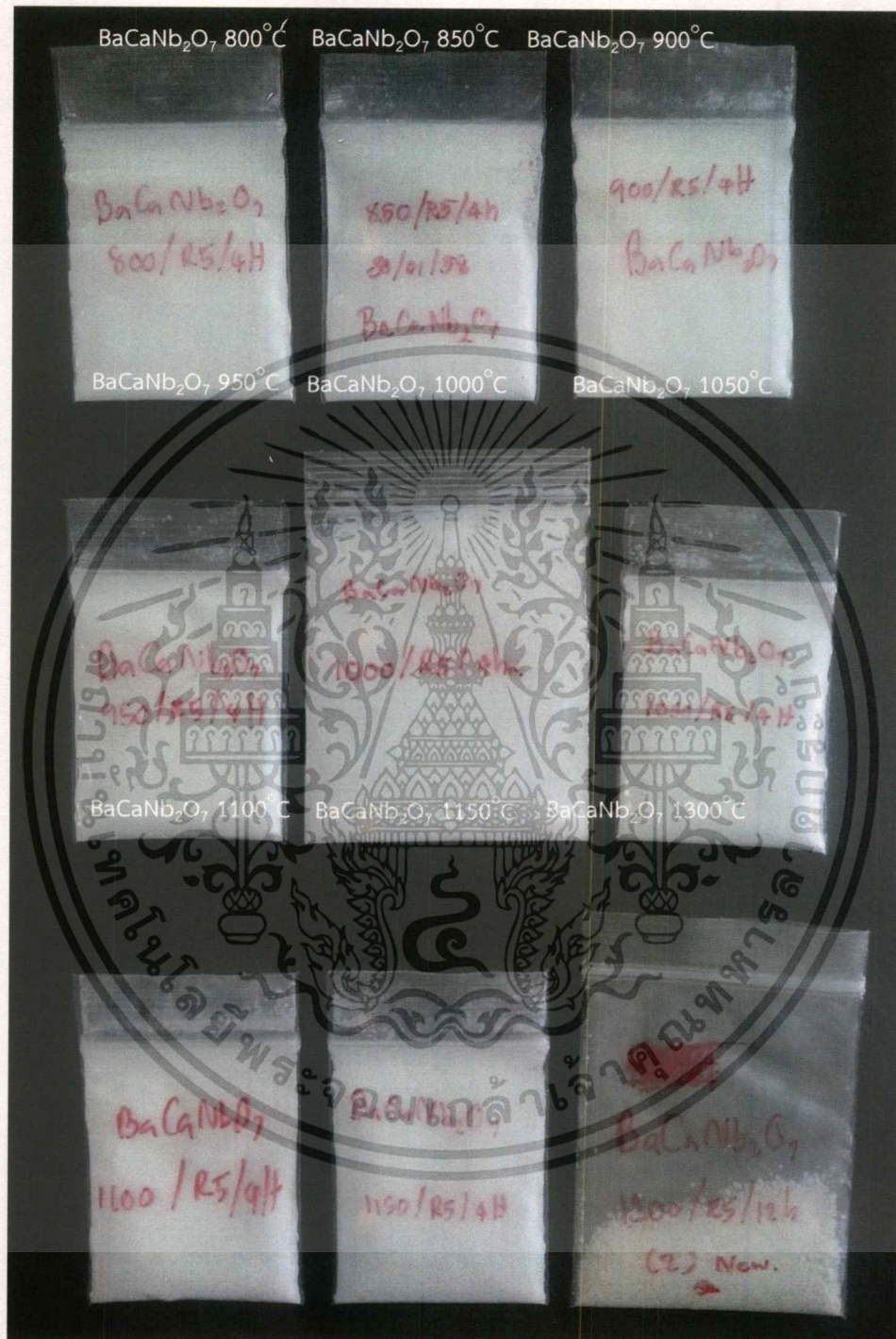
ในบทนี้จะนำเสนอผลการทดลองที่ได้จากการเตรียมผงผลึกเซรามิกของสารในระบบ แบเรียมแคลเซียมไนโอเบต ระบบแบเรียมแคลเซียมแทนทาลเลต ระบบโพแทสเซียมบิสมาทไนโอเบต และระบบโพแทสเซียมบิสมาทแทนทาลเลต โดยสังเคราะห์ด้วยวิธีปฏิกิริยาสถานะของแข็งเพื่อให้ได้ผงผลึก โดยมีการแสดงผลการตรวจสอบลักษณะเฉพาะของผงผลึกและสมบัติทางไฟฟ้าของผงผลึกที่เตรียมได้ซึ่งจะอภิปรายผลการทดลองที่ได้ ดังต่อไปนี้

4.1 การสังเคราะห์ผงผลึกในระบบ $\text{BaCaNb}_2\text{O}_7$

$\text{BaCaNb}_2\text{O}_7$ ถูกสังเคราะห์ด้วยวิธีปฏิกิริยาสถานะของแข็งโดยมีการผสมระหว่างสารตั้งต้น คือ BaCO_3 CaCO_3 และ Nb_2O_5



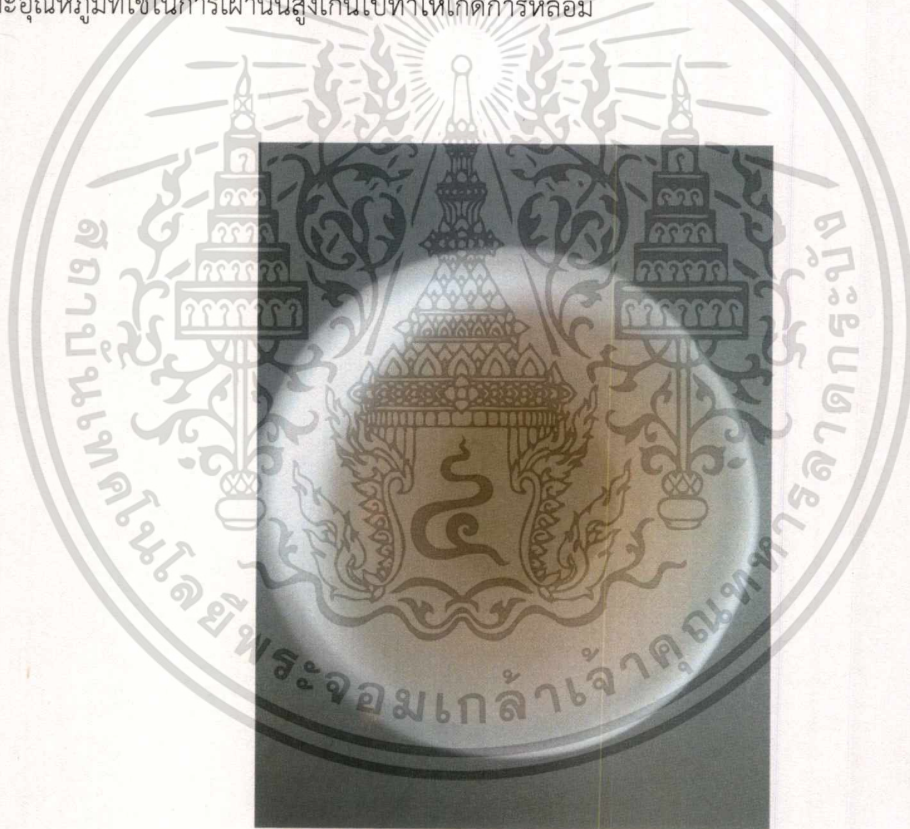
รูปที่ 4.1 ผงผลึกที่สังเคราะห์ได้จากปฏิกิริยาสถานะของแข็งของระบบ $\text{BaCaNb}_2\text{O}_7$



รูปที่ 4.2 แสดงผลึกที่ผ่านการเผาแคลไซน์ในอุณหภูมิต่างกันของระบบ $\text{BaCaNb}_2\text{O}_7$

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

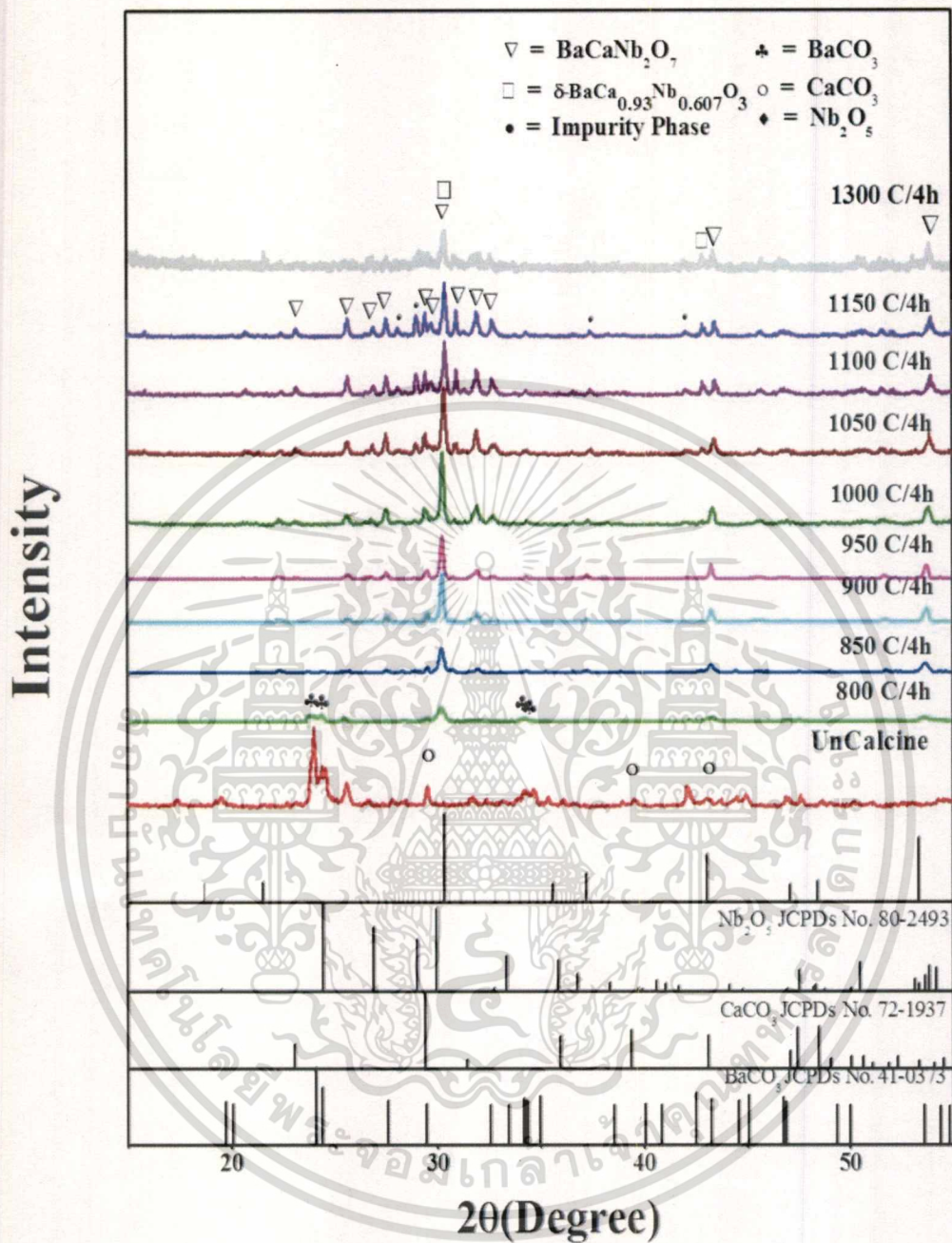
ซึ่งเมื่อได้ผงผลึกที่สังเคราะห์ด้วยเทคนิคปฏิกิริยาสถานะของแข็งแล้ว จากนั้นนำผงผสมที่ได้ไปเผาแคลไซน์ที่อุณหภูมิต่างกันโดยเริ่มที่อุณหภูมิ 800 850 900 950 1000 1050 1100 1150 และ 1300 องศาเซลเซียส ตามลำดับ ดังรูปที่ 4.2 เมื่อทำการเผาแคลไซน์ในอุณหภูมิที่ต่างกันโดยเริ่มตั้งแต่ 800-1300 องศาเซลเซียส แสดงสมบัติทางกายภาพของ $\text{BaCaNb}_2\text{O}_7$ มีลักษณะที่สามารถมองเห็นได้ด้วยตาเปล่า คือ ผงผลึกที่ผ่านการแคลไซน์ที่อุณหภูมิ 800 850 900 950 1000 1050 1100 1150 องศาเซลเซียสนั้นมีลักษณะเป็นผงละเอียดสีขาวเช่นเดียวกับสารก่อนผ่านการเผาแคลไซน์ แต่เมื่อผ่านการเผาแคลไซน์ที่อุณหภูมิ 1300 องศาเซลเซียส พบว่ามีสีขาวแต่ลักษณะเป็นก้อนแข็งขึ้น ไม่เป็นผงละเอียด แต่เมื่อทำการเผาแคลไซน์ที่อุณหภูมิ 1400 องศาเซลเซียส อัตราการขึ้นลงอุณหภูมิ 5 องศาเซลเซียส/นาที่เป็นเวลา 12 ชั่วโมง พบว่า สารที่นำไปทำการแคลไซน์นั้นเกิดการหลอมเหลวติดครุสเบิล จึงทำให้ทราบว่า การเผาแคลไซน์ที่อุณหภูมิ 1400 องศาเซลเซียสนั้น ไม่ใช่อุณหภูมิที่เหมาะสมในการแคลไซน์ดังรูปที่ 4.3 อาจเพราะอุณหภูมิที่ใช้ในการเผานั้นสูงเกินไปทำให้เกิดการหลอม



รูปที่ 4.3 แสดงรูปสารที่ผ่านการเผาแคลไซน์ที่อุณหภูมิ 1400 องศาเซลเซียส

4.1.1 การตรวจสอบโครงสร้างผลึกโดยเทคนิคการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ (X-ray diffraction ; XRD)

ในการสังเคราะห์ $\text{BaCaNb}_2\text{O}_7$ มีการใช้สารตั้งต้นประกอบด้วย BaCO_3 CaCO_3 และ Nb_2O_5 โดยอาศัยสมการ $\text{BaCO}_3 + \text{CaCO}_3 + \text{Nb}_2\text{O}_5 \rightarrow \text{BaCaNb}_2\text{O}_7 + \text{CO}_2$ หลังจากบดย่อยผสมสารแล้ว แล้วนำผงผสมไปทำการเผาแคลไซน์ในช่วงอุณหภูมิ 800 – 1300 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 12 ชั่วโมง เพื่อหาพัฒนาการของการเกิดเฟสบริสุทธิ์ของ $\text{BaCaNb}_2\text{O}_7$ โดยทำการตรวจสอบด้วยเทคนิคการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ หรือ XRD แสดงดังรูปที่ 4.4 จากรูปพบว่า ผงผสมที่ยังไม่ได้ผ่านการเผาแคลไซน์จะตรวจพบเฉพาะฟีกที่สอดคล้องกับสารตั้งต้นที่ใช้เตรียมสาร ได้แก่ แบเรียมคาร์บอเนต (BaCO_3 JCPDs file no. 41-0373) แคลเซียมคาร์บอเนต (CaCO_3 JCPDs file no.1937) และไนโอเบียมเพนตะออกไซด์ (Nb_2O_5 JCPDs file no. 80.2493) โดยไม่ตรวจพบสารแปลกปลอมอื่นนอกเหนือจากสารตั้งต้นที่ใช้เตรียม และเมื่อทำการเผาแคลไซน์ที่อุณหภูมิ 800 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 12 ชั่วโมง พบว่า เริ่มมีการพัฒนาการของเฟสเกิดขึ้น โดยจะเห็นได้จากฟีกของ XRD มีการเปลี่ยนแปลงไปอย่างชัดเจน โดยสามารถตรวจพบเฟสของสารผลิตภัณฑ์ที่ต้องการ คือ $\text{BaCaNb}_2\text{O}_7$ เกิดขึ้น แต่อย่างไรก็ตามสารผลิตภัณฑ์ที่ได้ยังไม่บริสุทธิ์เนื่องจากยังตรวจพบฟีกของสารตั้งต้นอยู่ จากนั้นได้ทำการเพิ่มอุณหภูมิในการเผาแคลไซน์เพิ่มขึ้นเป็น 850 900 950 1000 1050 1100 1150 และ 1300 องศาเซลเซียส พบว่า เมื่ออุณหภูมิในการเผาแคลไซน์เพิ่มมากขึ้น การพัฒนาการของเฟสไปเป็นสารผลิตภัณฑ์ $\text{BaCaNb}_2\text{O}_7$ จะมีปริมาณมากขึ้น และตรวจพบฟีกแปลกปลอมมีค่าลดลง และที่อุณหภูมิการเผาแคลไซน์ที่ 1150 องศาเซลเซียส สามารถตรวจพบฟีกของสารตั้งต้นได้เด่นชัดที่สุด แต่ยังคงพบฟีกของเฟสแปลกปลอมได้เล็กน้อย สุดท้าย เมื่อทำการเผาแคลไซน์ที่อุณหภูมิ 1300 องศาเซลเซียส พบว่าปริมาณสารผลิตภัณฑ์ลดลงและเกิดฟีกของสาร $\text{BaCa}_{0.93}\text{Nb}_{0.607}\text{O}_3$ เกิดขึ้น ทั้งนี้เนื่องมาจากการใช้อุณหภูมิในการเผาแคลไซน์มากเกินไป ซึ่งเป็นอุณหภูมิที่เกินจุดหลอมเหลวของสารตั้งต้นบางชนิด ทำให้เกิดการระเหยของสารส่งผลให้อัตราส่วนของสารตั้งต้นคลาดเคลื่อนไปเกิดเป็นสารใหม่ที่ไม่ต้องการ จากผลการทดสอบด้วยการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์สามารถสรุปได้ว่า อุณหภูมิที่เหมาะสมในการเผาแคลไซน์คือ 1300 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 12 ชั่วโมง โดยสามารถตรวจพบเฟสของสารผลิตภัณฑ์ $\text{BaCaNb}_2\text{O}_7$ ได้มากที่สุด แต่อย่างไรก็ตาม ยังสามารถตรวจพบฟีกแปลกปลอมไม่ทราบชนิดเกิดขึ้นเล็กน้อย



รูปที่ 4.4 รูปแบบการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ของผงผลึก $\text{BaCaNb}_2\text{O}_7$ ที่สังเคราะห์จากวิธีปฏิกิริยาสถานะของแข็งที่ไม่ผ่านการเผาแคลไซน์และผ่านการเผาแคลไซน์ที่อุณหภูมิ 800-1300 องศาเซลเซียส

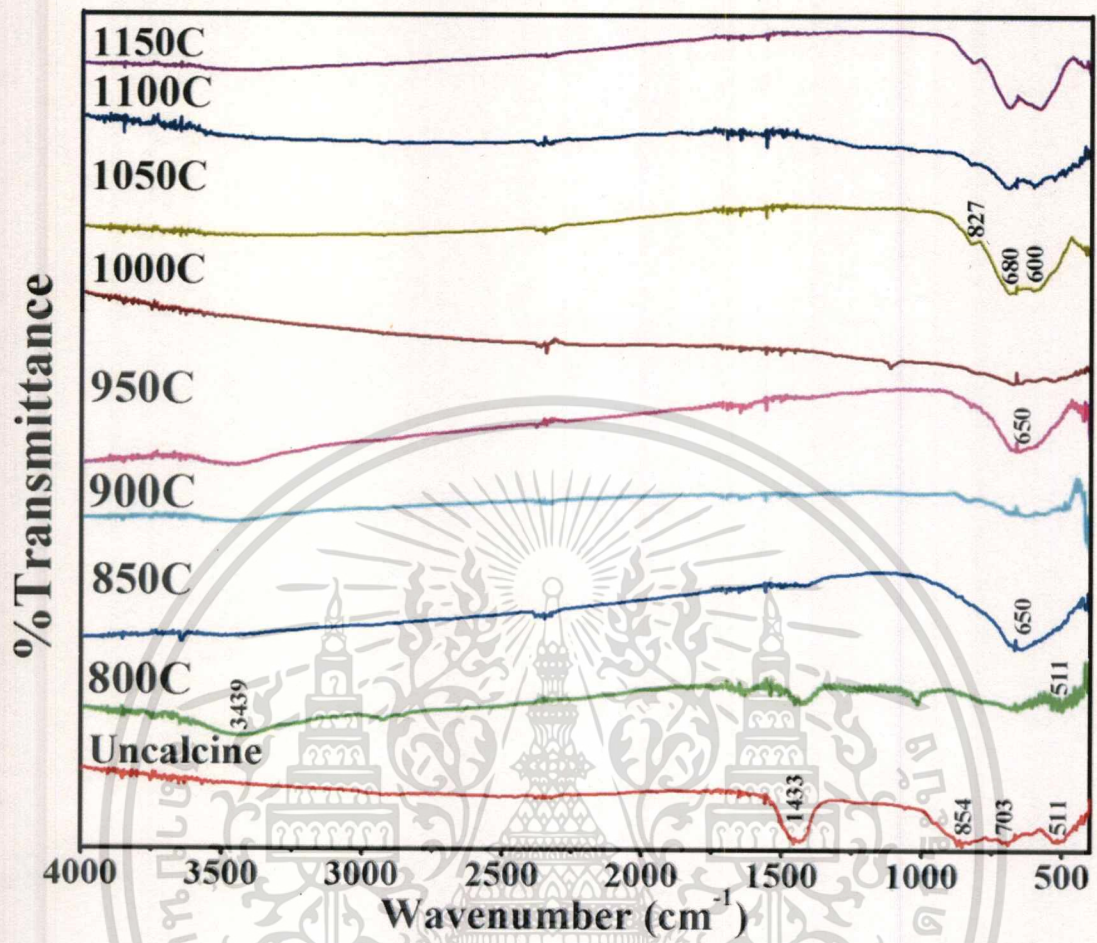
เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

4.1.2 การตรวจสอบเอกลักษณ์ของสารโดยเครื่อง Fourier Transform Infrared Spectroscopy (FT-IR) (FT-IR)

เมื่อทำการสังเคราะห์ผงผลึกในระบบ $\text{BaCaNb}_2\text{O}_7$ ด้วยกระบวนการปฏิกิริยาสถานะของแข็ง จากนั้นนำผงผลึกไปทำการเคลือบที่อุณหภูมิ 800-1150 องศาเซลเซียส และตรวจสอบเอกลักษณ์ด้วยเครื่องฟูเรียทรานส์ฟอร์มอินฟราเรดสเปกโตรมิเตอร์ ทำโดยนำสารตัวอย่างมาทำการอัดเม็ดผสมกับโพแทสเซียมโบรไมด์ (Potassium bromide, KBr) เนื่องจากโพแทสเซียมโบรไมด์เป็นสารเฉื่อยที่ยอมให้คลื่นรังสีอินฟราเรดส่องผ่านได้

จากรูปที่ 4.5 แสดงถึงฟูเรียทรานส์ฟอร์มอินฟราเรดสเปกตรัมของสาร $\text{BaCaNb}_2\text{O}_7$ ที่ยังไม่ผ่านการเคลือบและเผาเคลือบที่อุณหภูมิตั้งแต่ 800-1150 องศาเซลเซียส โดยเส้นสเปกตรัมของสารที่ยังไม่ผ่านการเผาเคลือบนั้น พบพิกการดูดกลืนที่ 511 703 และ 854 cm^{-1} เป็นการสั่นของ Nb-O ออกตะฮีดรอล ซึ่งสอดคล้องกับข้อมูลของ จิลานและคณะ (J.L. Yang et al.) [16] พบพิกการดูดกลืนที่ 1433 cm^{-1} เป็นการสั่นแบบยืดของ C=O ของสารตั้งต้นที่คาดว่ามาจากพันธะคาร์บอเนต (CO_3^{2-}) โดยมาจากสารตั้งต้นในโมเลกุลไอออนของแบเรียมคาร์บอเนต (BaCO_3) และแคลเซียมคาร์บอเนต (CaCO_3) ซึ่งสอดคล้องกับข้อมูลของ มิลเลอร์ และคณะ (F.A. Miller et al) [16,17] เส้นสเปกตรัมที่เผาเคลือบที่อุณหภูมิ 800 องศาเซลเซียส พบพิกการดูดกลืนที่ 511 cm^{-1} เป็นการสั่นของ Nb-O ออกตะฮีดรอล พบพิกการดูดกลืน 1433 cm^{-1} เป็นการสั่นแบบยืดของ C=O ของสารตั้งต้นของพันธะคาร์บอเนต พบพิกการดูดกลืนที่ 3439 cm^{-1} เป็นการสั่นแบบยืดของ O-H ซึ่งเป็นโมเลกุลของน้ำที่เกิดจากความชื้นที่หลงเหลืออยู่ เส้นสเปกตรัมที่เผาเคลือบที่อุณหภูมิ 850 องศาเซลเซียส พบพิกการดูดกลืนที่ 650 cm^{-1} เป็นการสั่นของ Nb-O ออกตะฮีดรอล เส้นสเปกตรัมที่เผาเคลือบที่อุณหภูมิ 900 องศาเซลเซียส พบพิกการดูดกลืนที่ 650 cm^{-1} เป็นการสั่นของ Nb-O ออกตะฮีดรอล พบพิกการดูดกลืนที่ 3439 cm^{-1} เป็นการสั่นแบบยืดของ O-H ซึ่งเป็นโมเลกุลของน้ำ เส้นสเปกตรัมที่เผาเคลือบที่อุณหภูมิ 950 องศาเซลเซียส พบพิกการดูดกลืนที่ 650 cm^{-1} เป็นการสั่นของ Nb-O ออกตะฮีดรอล พบพิกการดูดกลืนที่ 3439 cm^{-1} เป็นการสั่นแบบยืดของ O-H ซึ่งเป็นโมเลกุลของน้ำ เส้นสเปกตรัมที่เผาเคลือบที่อุณหภูมิ 1000 องศาเซลเซียส พบพิกการดูดกลืนที่ 650 cm^{-1} เป็นการสั่นของ Nb-O ออกตะฮีดรอล เส้นสเปกตรัมที่เผาเคลือบที่อุณหภูมิ 1050 องศาเซลเซียส พบพิกการดูดกลืนที่ 600 680 และ 827 cm^{-1} เป็นการสั่นของ Nb-O ออกตะฮีดรอล เส้นสเปกตรัมที่เผาเคลือบที่อุณหภูมิ 1100 องศาเซลเซียส พบพิกการดูดกลืนที่ 600 680 และ 827 cm^{-1} เป็นการสั่นของ Nb-O ออกตะฮีดรอล พบพิกการดูดกลืนที่ 3439 cm^{-1} เป็นการสั่นแบบยืดของ O-H ซึ่งเป็นโมเลกุลของน้ำ และเส้นสเปกตรัมที่เผาเคลือบที่อุณหภูมิ 1150 องศาเซลเซียส พบพิกการดูดกลืนที่ 600 680 และ 827 cm^{-1} เป็นการสั่นของ Nb-O ออกตะฮีดรอล

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

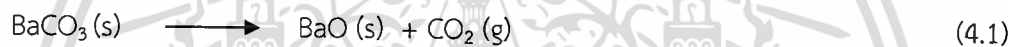


รูปที่ 4.5 ผลการวิเคราะห์ด้วยเครื่องฟูเรียร์ทรานส์ฟอร์มอินฟราเรดสเปกโตรมิเตอร์ของผงผลึก $\text{BaCaNb}_2\text{O}_7$ ที่ไม่ผ่านและผ่านเผาแคลไซน์ในช่วงอุณหภูมิ 800-1150 องศาเซลเซียส

4.1.3 การตรวจสอบพฤติกรรมทางความร้อนโดยเทคนิค TGA

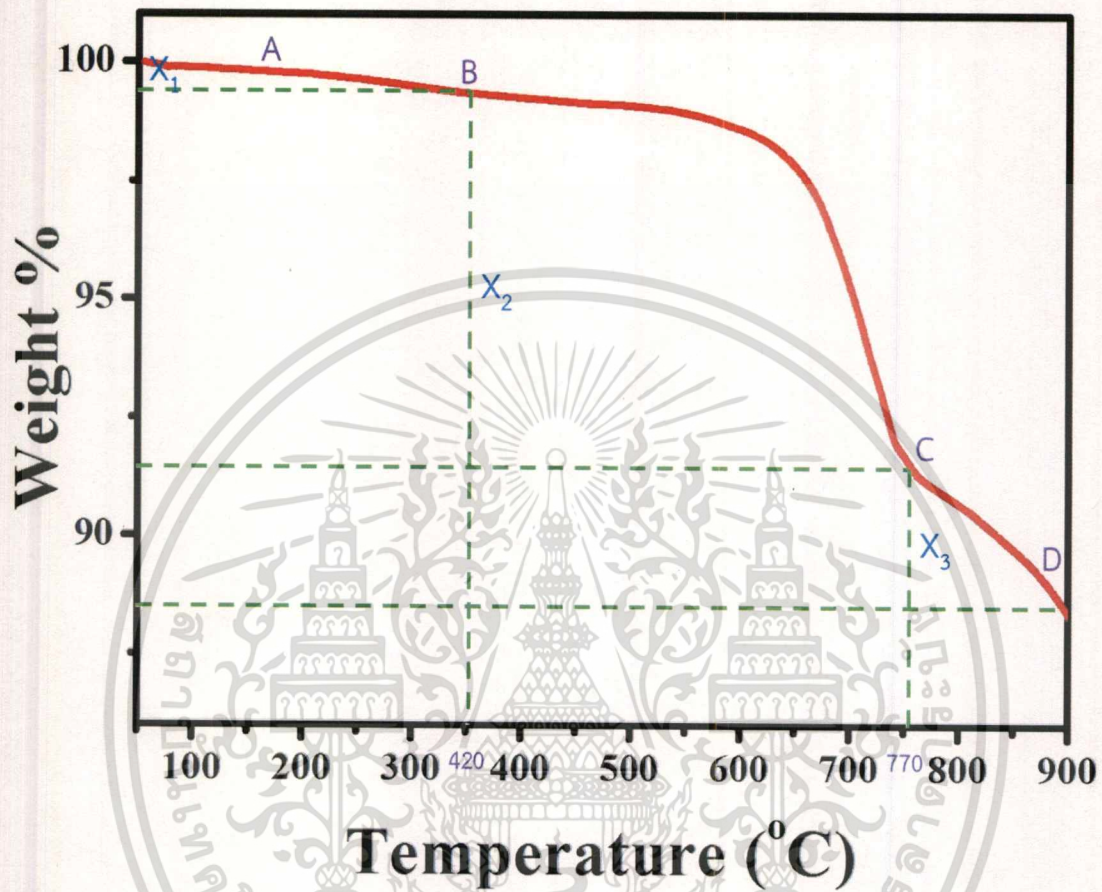
เมื่อสังเคราะห์ผงผลึกในระบบ $\text{BaCaNb}_2\text{O}_7$ ด้วยวิธีปฏิกิริยาสถานะของแข็ง จึงนำไปตรวจสอบพฤติกรรมทางความร้อนโดยเทคนิค TGA ซึ่งเทคนิคนี้เป็นการวิเคราะห์ความเสถียรของสารตัวอย่างเมื่อได้รับความร้อนโดยการวัดน้ำหนักของสารตัวอย่างที่เปลี่ยนแปลงไป การตรวจสอบพฤติกรรมทางความร้อนของสารในระบบแบเรียมแคลเซียมไนโอเบต พบว่า ช่วง A ถึง B อุณหภูมิเริ่มต้นที่มีการเปลี่ยนแปลงน้ำหนัก (T_i) จนถึงอุณหภูมิสุดท้ายที่มีการเปลี่ยนแปลงน้ำหนัก (T_f) คือ 50 - 420 องศาเซลเซียส โดยมีน้ำหนักของสารที่เปลี่ยนแปลงไป (X_1) คือ $100 - 99.4 = 0.6$ ซึ่งเป็นช่วงอุณหภูมิที่เศษขดพลาสติกในระหว่างการสังเคราะห์เกิดการสลายตัว [18]

ช่วง B ถึง C อุณหภูมิเริ่มต้นที่มีการเปลี่ยนแปลงน้ำหนัก (T_i) จนถึงอุณหภูมิสุดท้ายที่มีการเปลี่ยนแปลงน้ำหนัก (T_f) คือ 400 - 770 องศาเซลเซียส โดยมีน้ำหนักของสารที่เปลี่ยนแปลงไป (X_2) คือ $99.4 - 91.2 = 8.2$ ซึ่งเป็นช่วงอุณหภูมิที่แบเรียมคาร์บอเนต (BaCO_3) เกิดการสลายตัวดังสมการเคมีที่ 4.1



ช่วง C ถึง D อุณหภูมิเริ่มต้นที่มีการเปลี่ยนแปลงน้ำหนัก (T_i) จนถึงอุณหภูมิสุดท้ายที่มีการเปลี่ยนแปลงน้ำหนัก (T_f) คือ 770 - 900 องศาเซลเซียส โดยมีน้ำหนักของสารที่เปลี่ยนแปลงไป (X_3) คือ $91.2 - 88 = 3.2$ ซึ่งเป็นช่วงอุณหภูมิที่แคลเซียมคาร์บอเนตเกิดการสลายตัวดังสมการเคมีที่ 4.2





รูปที่ 4.6 แสดงเทอร์โมแกรมการสลายตัวทางความร้อนของสารในระบบแบเรียมแคลเซียมไนโอเบต ($\text{BaCaNb}_2\text{O}_7$) ควบคุมอุณหภูมิที่ 50 ถึง 900 องศาเซลเซียส

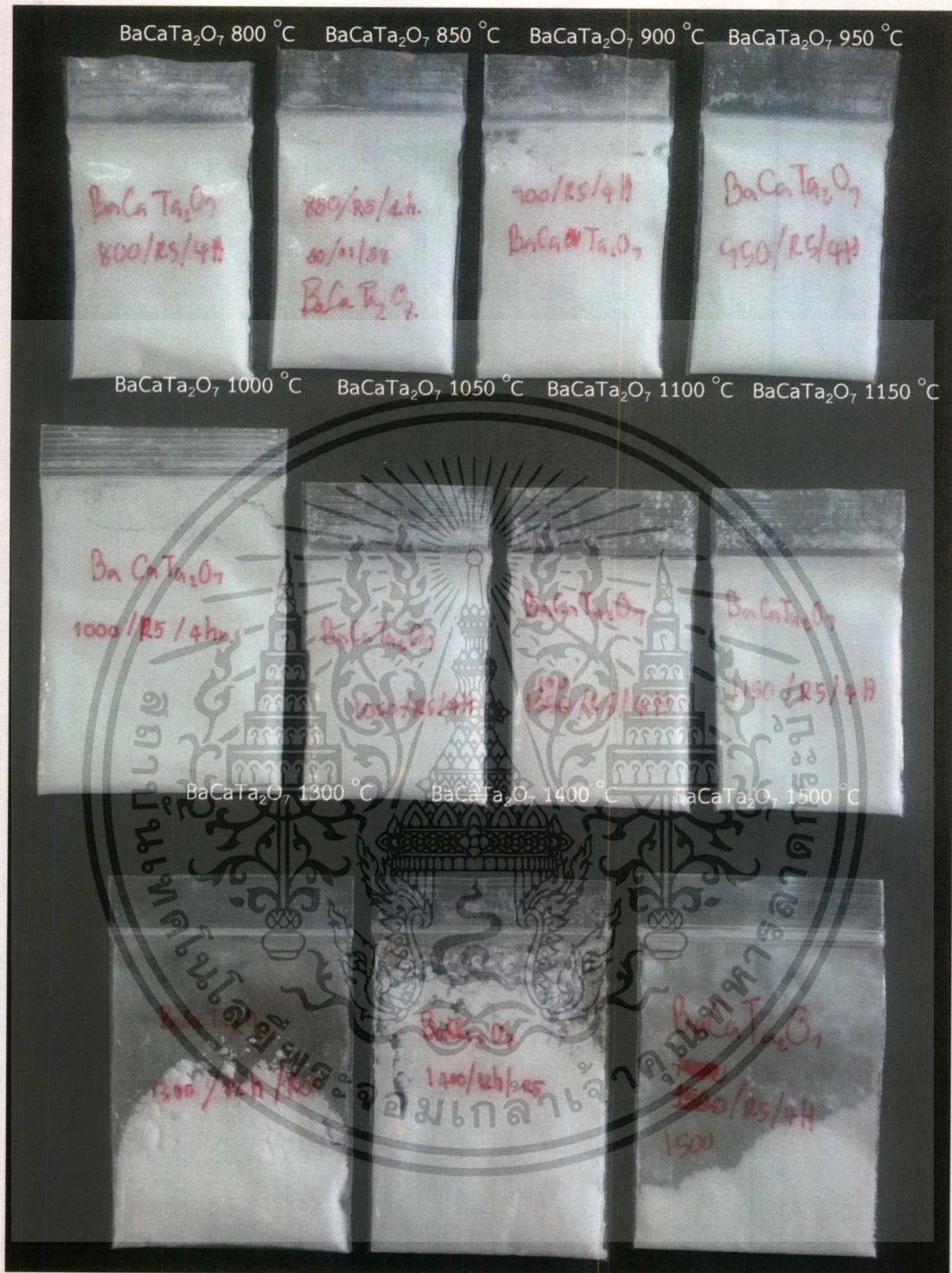
เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

4.2 การสังเคราะห์ผงผลึกในระบบ $\text{BaCaTa}_2\text{O}_7$

$\text{BaCaTa}_2\text{O}_7$ จะถูกสังเคราะห์ด้วยวิธีปฏิกิริยาสถานะของแข็งโดยมีการผสมระหว่าง สารตั้งต้น BaCO_3 CaCO_3 และ Ta_2O_5 แสดงดังรูปที่ 4.7 ซึ่งเมื่อได้ผงผลึกที่สังเคราะห์ได้จากปฏิกิริยาสถานะของแข็งแล้วจะนำไปเผาแคลไซน์ที่อุณหภูมิต่างกันโดยเริ่มที่อุณหภูมิ 800 850 900 950 1000 1050 1100 1150 1300 1400 และ 1500 องศาเซลเซียส ตามลำดับ ดังรูปที่ 4.8 จากรูปเมื่อทำการเผาแคลไซน์ในอุณหภูมิที่ต่างกันโดยเริ่มตั้งแต่ 800-1500 องศาเซลเซียส แสดงสมบัติทางกายภาพของ $\text{BaCaTa}_2\text{O}_7$ มีลักษณะที่สามารถมองเห็นได้ด้วยตาเปล่า คือ ผงผลึกที่ผ่านการแคลไซน์ที่อุณหภูมิ 800 850 900 950 1000 1050 1100 1150 1300 และ 1400 องศาเซลเซียสนั้น มีลักษณะเป็นผงละเอียดสีขาว แต่เมื่อผ่านการเผาแคลไซน์ที่อุณหภูมิ 1500 องศาเซลเซียส พบว่ามีสีขาวแต่ลักษณะเป็นก้อนแข็งขึ้น ไม่เป็นผงละเอียด



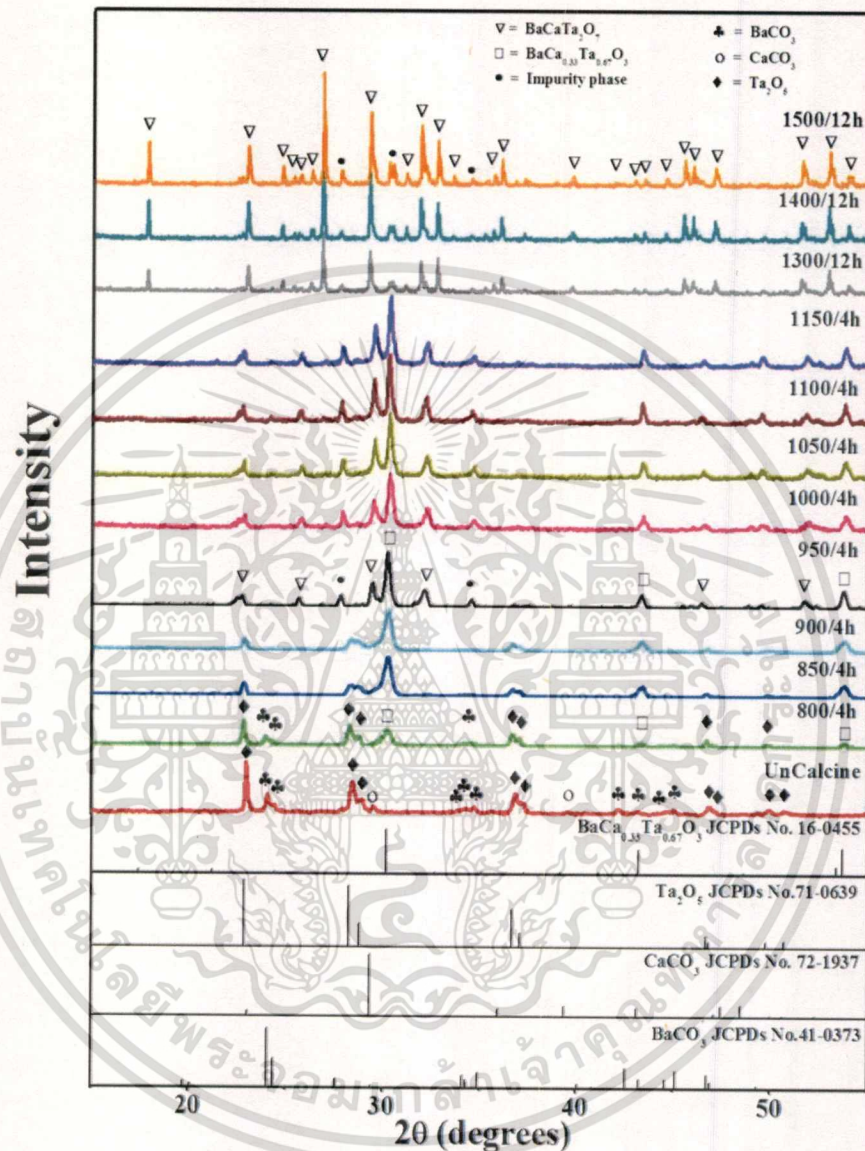
รูปที่ 4.7 ผงผลึกที่สังเคราะห์ได้จากปฏิกิริยาสถานะของแข็งของระบบ $\text{BaCaTa}_2\text{O}_7$



รูปที่ 4.8 ผลึกที่ผ่านการเผาแคลไซน์ในอุณหภูมิต่างกันของระบบ $\text{BaCaTa}_2\text{O}_7$

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

4.2.1 การตรวจสอบโครงสร้างผลึกโดยเทคนิคการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ (X-ray diffraction ; XRD)



รูปที่ 4.9 รูปแบบการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ของผงผลึก $\text{BaCaTa}_2\text{O}_7$ ที่สังเคราะห์จากวิธีปฏิกิริยาสถานะของแข็งที่ไม่ผ่านและผ่านการเผาแคลไซน์ที่อุณหภูมิ 800-1500 องศาเซลเซียส

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

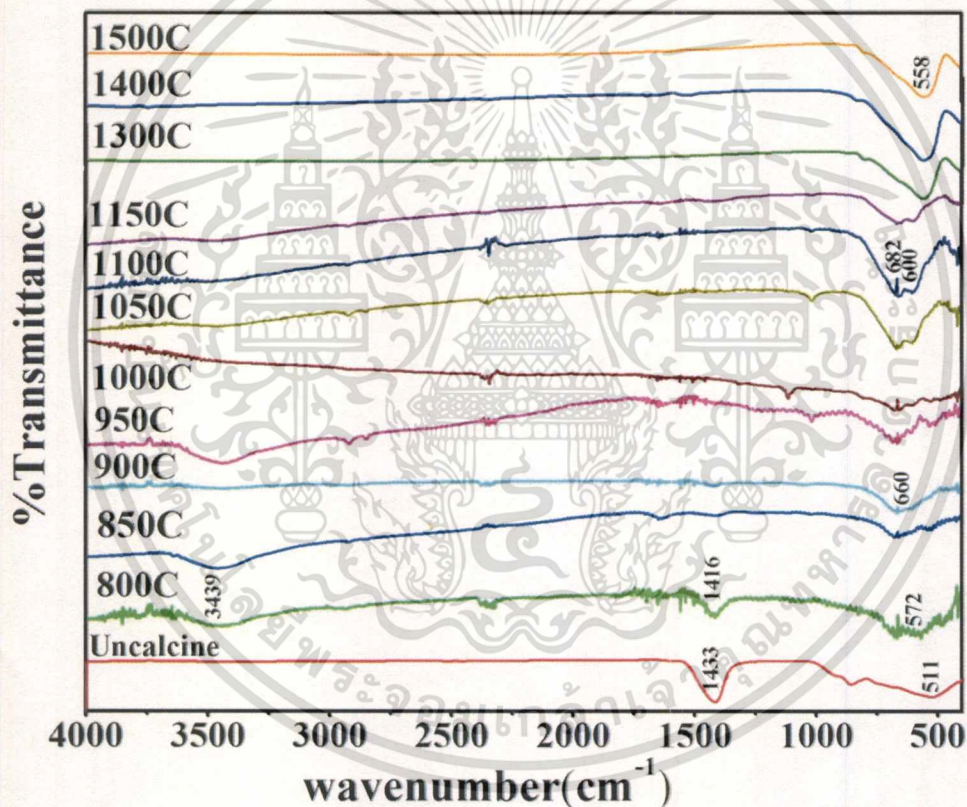
ในการสังเคราะห์ $\text{BaCaTa}_2\text{O}_7$ จะใช้สารตั้งต้นทั้งหมด 3 ตัวในการสังเคราะห์ ซึ่งได้แก่ BaCO_3 , CaCO_3 , Ta_2O_5 ดังสมการ $\text{BaCO}_3 + \text{CaCO}_3 + \text{Ta}_2\text{O}_5 \rightarrow \text{BaCaTa}_2\text{O}_7$ แล้วนำไปเผาแคลไซน์อุณหภูมิ ตั้งแต่ 800 – 1500 องศาเซลเซียสเพื่อหาอุณหภูมิที่จะเกิดเฟสบริสุทธิ์ของ $\text{BaCaTa}_2\text{O}_7$ พบว่ายังไม่ได้ทำการแคลไซน์จะพบเฉพาะฟีกที่สอดคล้องกับแทนทาลัมเพนออกไซด์ (Ta_2O_5 JCPDs file no. 71-0639,) แบเรียมคาร์บอเนต (BaCO_3 JCPDs file no. 41-0373) และแคลเซียมคาร์บอเนต (CaCO_3 JCPDs file no. 72-1937) ซึ่งเป็นสารตั้งต้นที่อุณหภูมิ 800 องศาเซลเซียส ยังคงพบฟีกของสารตั้งต้นอยู่และเกิดฟีกของเฟสที่ไม่บริสุทธิ์ พบฟีกของแบเรียมแคลเซียมแทนทาลาเลต ($\text{BaCaTa}_2\text{O}_7$) ซึ่งเป็นเฟสของผลิตภัณฑ์ที่เกิดขึ้นและความเข้มของฟีกจะมีความเข้มเรื่อยๆจนถึงอุณหภูมิ 1150 องศาเซลเซียส ที่อุณหภูมิ 1300 องศาเซลเซียสเกิดความสมบูรณ์ของเฟสผลิตภัณฑ์มากขึ้น และมีความเข้มฟีกที่เข้มข้นเรื่อยๆจนถึงอุณหภูมิ 1500 องศาเซลเซียส แต่ก็ยังพบฟีกของเฟสที่ไม่บริสุทธิ์อยู่

4.2.2 การตรวจสอบสารด้วยเครื่องฟูเรียรทรานส์ฟอร์มอินฟราเรด สเปกโตรมิเตอร์ (FT-IR)

เมื่อทำการสังเคราะห์ผงผลึกในระบบ $\text{BaCaTa}_2\text{O}_7$ ด้วยกระบวนการปฏิกิริยาสถานะของแข็ง จากนั้นนำผงผลึกไปทำการแคลไซน์ที่อุณหภูมิ 800-1150 องศาเซลเซียส และตรวจสอบเอกลักษณ์ด้วยเครื่องฟูเรียรทรานส์ฟอร์มอินฟราเรดสเปกโตรมิเตอร์ แสดงดังรูปที่ 4.10 โดยแสดงถึงฟูเรียรทรานส์ฟอร์มอินฟราเรดสเปกตรัมของสาร $\text{BaCaTa}_2\text{O}_7$ ที่ยังไม่ได้ผ่านการแคลไซน์และเผาแคลไซน์ที่อุณหภูมิที่ 800-1150 องศาเซลเซียส โดยเส้นสเปกตรัมของสารที่ยังไม่ผ่านการแคลไซน์นั้น พบฟีกการดูดกลืนที่ 511 cm^{-1} เป็นการสั่นของ Ta-O พบฟีกการดูดกลืนที่ 1433 cm^{-1} เป็นการสั่นแบบยืดของ C=O ของสารตั้งต้นที่คาดว่ามาจากพันธะคาร์บอเนต (CO_3^{2-}) โดยมาจากสารตั้งต้นในโมเลกุลไอออนของแบเรียมคาร์บอเนต (BaCO_3) และแคลเซียมคาร์บอเนต (CaCO_3) [19] ต่อมาเส้นสเปกตรัมที่เผาแคลไซน์ที่อุณหภูมิ 800 องศาเซลเซียส พบฟีกการดูดกลืนที่ 572 cm^{-1} ซึ่งเป็นการสั่นของ Ta-O พบฟีกการดูดกลืนที่ 1416 cm^{-1} เป็นการสั่นของสารตั้งต้นที่คาดว่ามาจากพันธะคาร์บอเนต พบฟีกการดูดกลืนที่ 3439 cm^{-1} เป็นการสั่นของแบบยืดของ O-H ซึ่งเป็นโมเลกุลของน้ำที่เกิดจากความชื้นที่หลงเหลืออยู่ เส้นสเปกตรัมที่เผาแคลไซน์ที่อุณหภูมิ 850 องศาเซลเซียส พบฟีกการดูดกลืนที่ 511 และ 660 cm^{-1} ซึ่งเป็นการสั่นของ Ta-O พบฟีกการดูดกลืนที่ 3439 cm^{-1} เป็นการสั่นของ O-H ซึ่งเป็นโมเลกุลของน้ำ เส้นสเปกตรัมที่เผาแคลไซน์ที่อุณหภูมิ 900 องศาเซลเซียส พบฟีกการดูดกลืนที่ 660 cm^{-1} เป็นการสั่นของ Ta-O เส้นสเปกตรัมที่เผาแคลไซน์ที่อุณหภูมิ 950 องศาเซลเซียส พบฟีกการดูดกลืนที่ 511 และ 660 cm^{-1} เป็นการสั่นของ Ta-O พบฟีกการดูดกลืนที่ 3439 cm^{-1} เป็นการสั่นของ O-H ซึ่งเป็นโมเลกุลของน้ำ เส้นสเปกตรัมที่เผาแคลไซน์ที่อุณหภูมิ 1000 องศาเซลเซียส พบฟีกการดูดกลืนที่ 660 cm^{-1} เป็นการสั่นของ Ta-O พบฟีกการดูดกลืนที่ 1110 cm^{-1} เป็นการสั่นของสารตั้งต้นที่คาดว่ามาจากพันธะคาร์บอเนต เส้นสเปกตรัมที่เผาแคลไซน์ที่อุณหภูมิ 1050 องศาเซลเซียส พบฟีกการดูดกลืนที่ 660 และ 682 cm^{-1}

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

เป็นการสั่นของ Ta-O พบพีคการดูดกลืนที่ 3439 cm^{-1} เป็นการสั่นของ O-H ซึ่งเป็นโมเลกุลของน้ำ เส้นสเปกตรัมที่เผาแคลไซน์ที่อุณหภูมิ 1100 องศาเซลเซียส พบพีคการดูดกลืนที่ 600 และ 682 cm^{-1} เป็นการสั่นของ Ta-O พบพีคการดูดกลืนที่ 3439 cm^{-1} เป็นการสั่นของ O-H ซึ่งเป็นโมเลกุลของน้ำ เส้นสเปกตรัมที่เผาแคลไซน์ที่อุณหภูมิ 1150 องศาเซลเซียส พบพีคการดูดกลืนที่ 660 และ 680 cm^{-1} เป็นการสั่นของ Ta-O พบพีคการดูดกลืนที่ 3439 cm^{-1} เป็นการสั่นของ O-H ซึ่งเป็นโมเลกุลของน้ำ เส้นสเปกตรัมที่เผาแคลไซน์ที่อุณหภูมิ 1300 องศาเซลเซียส พบพีคการดูดกลืนที่ 558 cm^{-1} เป็นการสั่นของ Ta-O เส้นสเปกตรัมที่เผาแคลไซน์ที่อุณหภูมิ 1400 องศาเซลเซียส พบพีคการดูดกลืนที่ 558 cm^{-1} เป็นการสั่นของ Ta-O และเส้นสเปกตรัมที่เผา แคลไซน์ที่อุณหภูมิ 1500 องศาเซลเซียส พบพีคการดูดกลืนที่ 558 cm^{-1} เป็นการสั่นของ Ta-O



รูปที่ 4.10 ผลการวิเคราะห์ด้วยเครื่องฟูเรียรทรานส์ฟอร์มอินฟราเรดสเปกโตรมิเตอร์ของผงผลึก $\text{BaCaTa}_2\text{O}_7$ ที่ไม่ผ่านและที่ผ่านเผาแคลไซน์ในช่วงอุณหภูมิ 800-1150 องศาเซลเซียส

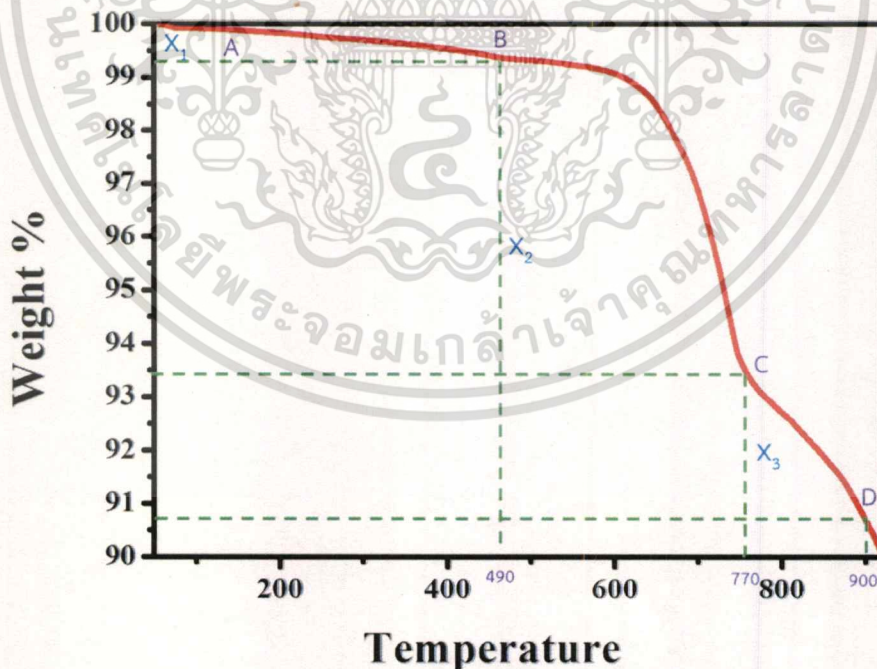
4.2.3 การตรวจสอบพฤติกรรมทางความร้อนโดยเทคนิค TGA

เมื่อสังเคราะห์ผงผลึกในระบบ $\text{BaCaTa}_2\text{O}_7$ ด้วยวิธีปฏิกิริยาสถานะของแข็ง จึงนำไปตรวจสอบพฤติกรรมทางความร้อนโดยเทคนิค TGA ซึ่งเทคนิคนี้เป็นการวิเคราะห์ความเสถียรของสารตัวอย่างเมื่อได้รับความร้อนโดยการวัดน้ำหนักของสารตัวอย่างที่เปลี่ยนแปลงไป

การตรวจสอบพฤติกรรมทางความร้อนของสารในระบบแบเรียมแคลเซียมแทนทาลेट พบว่า ช่วง A ถึง B อุณหภูมิเริ่มต้นที่มีการเปลี่ยนแปลงน้ำหนัก (T_i) จนถึงอุณหภูมิสุดท้ายที่มีการเปลี่ยนแปลงน้ำหนัก (T_f) คือ 50 – 490 องศาเซลเซียส โดยมีน้ำหนักของสารที่เปลี่ยนแปลงไป (X_1) คือ $100 - 99.4 = 0.6$ ซึ่งเป็นช่วงอุณหภูมิที่เศษขดพลาสติกในระหว่างการสังเคราะห์เกิดการสลายตัว [20]

ช่วง B ถึง C อุณหภูมิเริ่มต้นที่มีการเปลี่ยนแปลงน้ำหนัก (T_i) จนถึงอุณหภูมิสุดท้ายที่มีการเปลี่ยนแปลงน้ำหนัก (T_f) คือ 490 - 770 องศาเซลเซียส โดยมีน้ำหนักของสารที่เปลี่ยนแปลงไป (X_2) คือ $99.4 - 93.3 = 6.1$ ซึ่งเป็นช่วงอุณหภูมิที่แบเรียมคาร์บอเนต (BaCO_3) เกิดการสลายตัวดังสมการเคมีที่ 4.1 ดังที่ได้กล่าวไปแล้ว

ช่วง C ถึง D อุณหภูมิเริ่มต้นที่มีการเปลี่ยนแปลงน้ำหนัก (T_i) จนถึงอุณหภูมิสุดท้ายที่มีการเปลี่ยนแปลงน้ำหนัก (T_f) คือ 770 - 900 องศาเซลเซียส โดยมีน้ำหนักของสารที่เปลี่ยนแปลงไป (X_3) คือ $93.3 - 90.7 = 2.6$ ซึ่งเป็นช่วงอุณหภูมิที่แคลเซียมคาร์บอเนตเกิดการสลายตัวดังสมการเคมีที่ 4.2 ดังที่ได้กล่าวไปแล้ว



รูปที่ 4.11 แสดงเทอร์โมแกรมการสลายตัวทางความร้อนของสารในระบบแบเรียมแคลเซียมแทนทาลेट ($\text{BaCaTa}_2\text{O}_7$) ควบคุมอุณหภูมิที่ 50 ถึง 900 องศาเซลเซียส

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

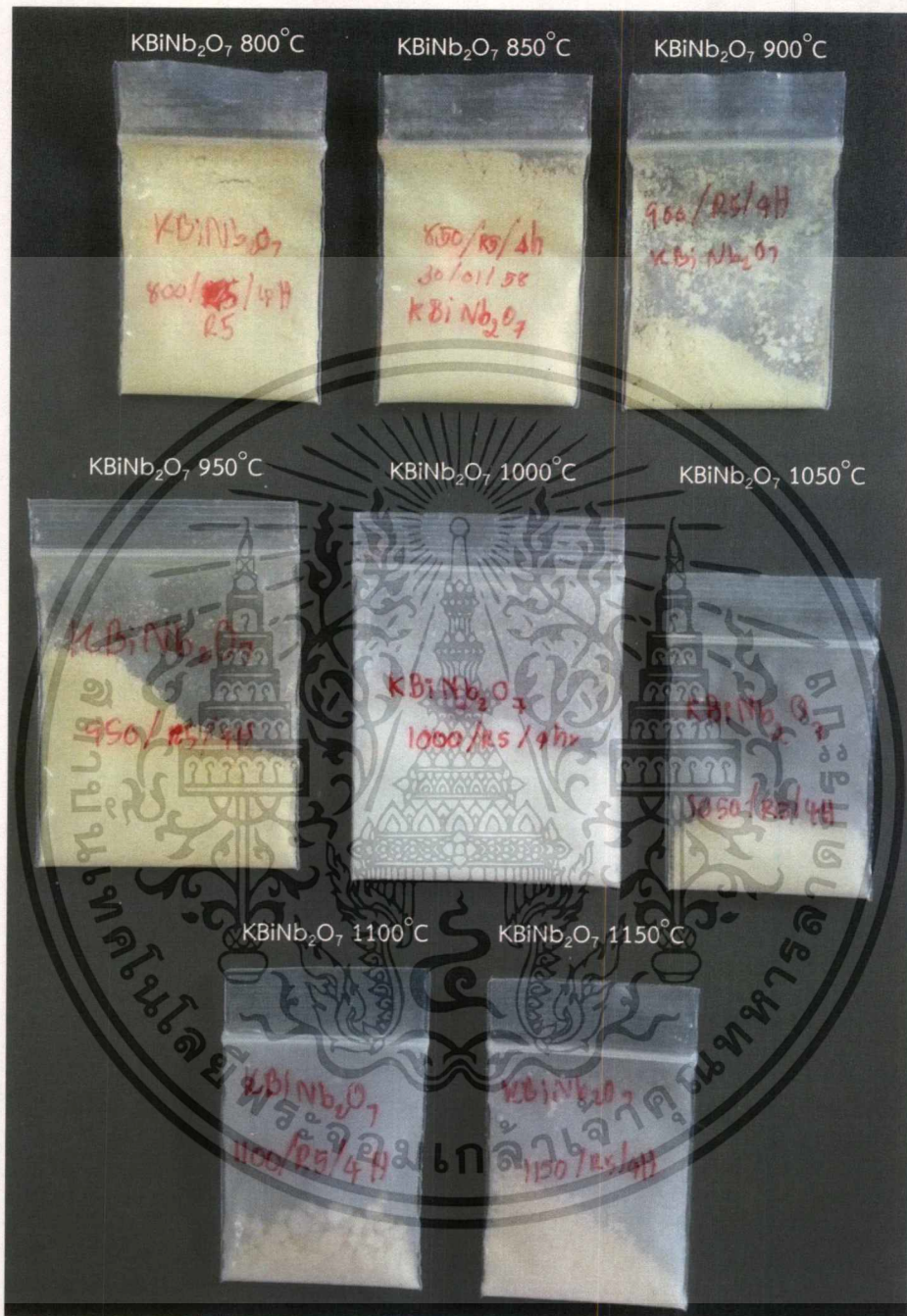
4.3 การสังเคราะห์ผงผลึกในระบบ KBiNb_2O_7

โพแทสเซียมบิสมาทไนโอเบตจะถูกสังเคราะห์ด้วยวิธีปฏิกิริยาสถานะของแข็งโดยมีการผสมระหว่างสารตั้งต้น KHCO_3 , Bi_2O_3 และ Nb_2O_5 แสดงดังรูป 4.12

ซึ่งเมื่อได้ผงผลึกที่สังเคราะห์ได้จากปฏิกิริยาสถานะของแข็งแล้วจะนำไปเผาแคลไซน์ที่อุณหภูมิต่างกันโดยเริ่มที่อุณหภูมิ 800 850 900 950 1000 1050 1100 และ 1150 องศาเซลเซียส ตามลำดับ ดังรูปที่ 4.13 เมื่อทำการเผาแคลไซน์ในอุณหภูมิที่ต่างกันโดยเริ่มตั้งแต่ 800-1500 องศาเซลเซียส แสดงสมบัติทางกายภาพของ KBiNb_2O_7 มีลักษณะที่สามารถมองเห็นได้ด้วยตาเปล่า คือ ผงผลึกที่ผ่านการแคลไซน์ที่อุณหภูมิ 800 850 900 950 1000 และ 1050 องศาเซลเซียสนั้นมีลักษณะเป็นผงละเอียดสีเหลือง แต่เมื่อผ่านการเผาแคลไซน์ที่อุณหภูมิ 1100 และ 1150 องศาเซลเซียส พบว่ามีสีเหลืองแต่ลักษณะเป็นก้อนแข็งขึ้น ไม่เป็นผงละเอียด



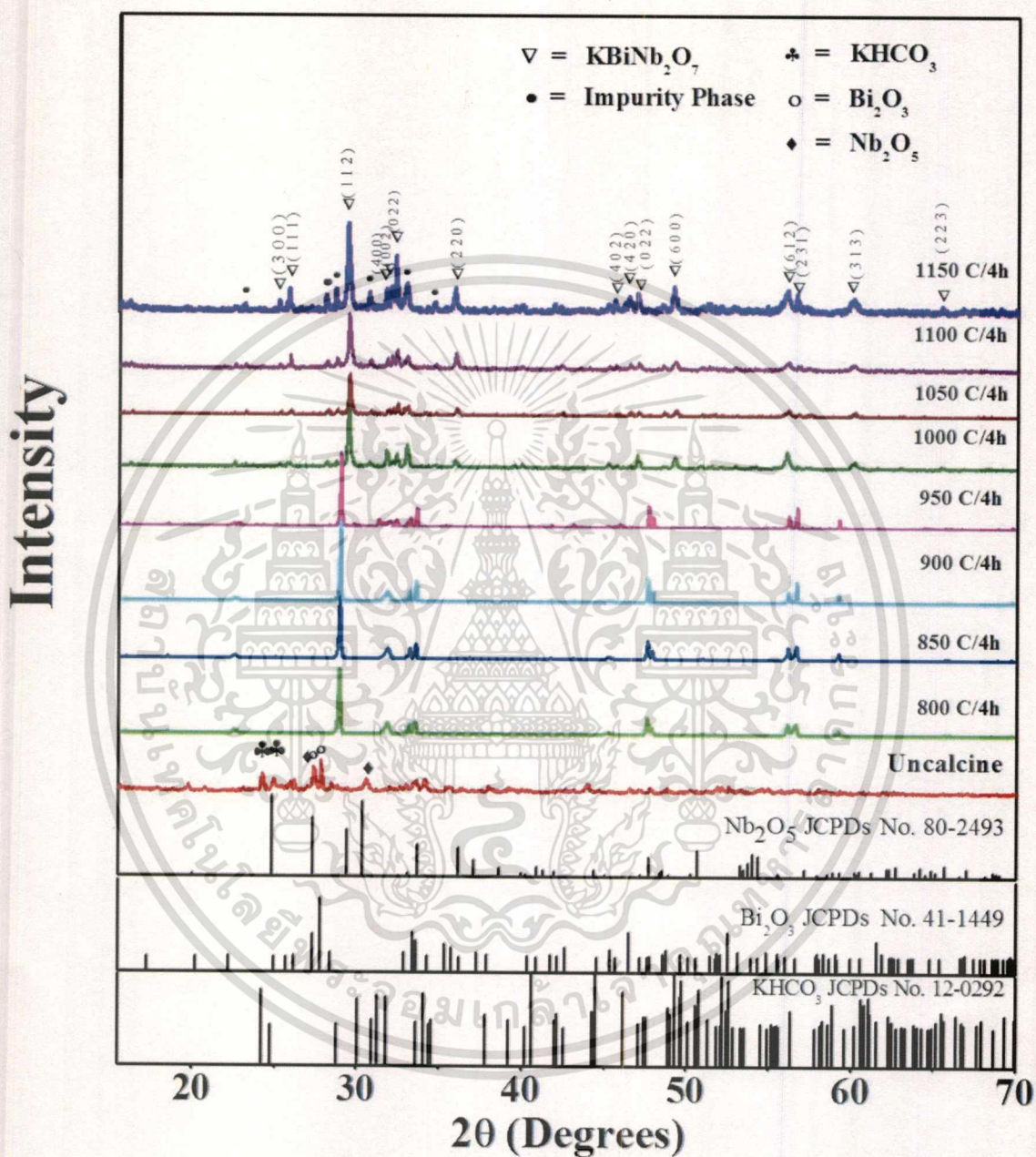
รูปที่ 4.12 ผงผลึกที่สังเคราะห์ได้จากปฏิกิริยาสถานะของแข็งของระบบ KBiNb_2O_7



รูปที่ 4.13 ผลึกที่ผ่านการเผาแคลไซน์ในอุณหภูมิต่างกันของระบบ KBiNb_2O_7

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

4.3.1 การตรวจสอบโครงสร้างผลึกโดยเทคนิคการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ (X-ray diffraction ; XRD)



รูปที่ 4.14 รูปแบบการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ของผงผลึก KBiNb_2O_7 ที่สังเคราะห์จากวิธีปฏิกิริยาสถานะของแข็งที่ไม่ผ่าน และผ่านการเผาแคลไซน์ที่อุณหภูมิ 800-1150 องศาเซลเซียส

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

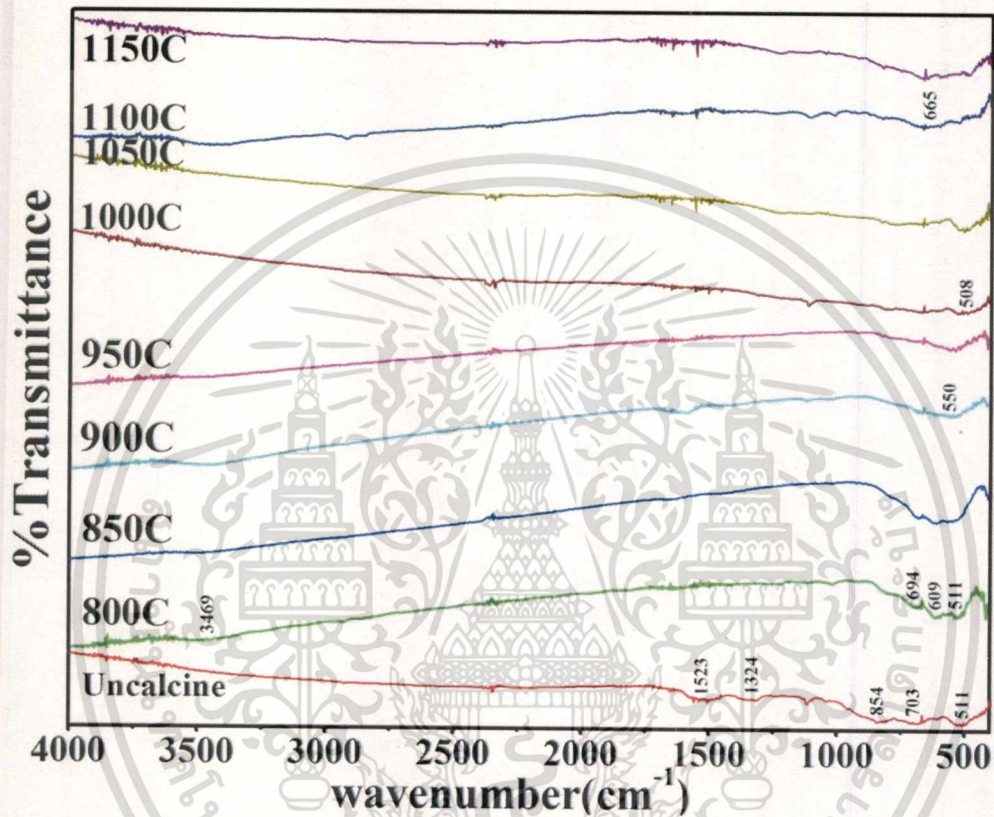
ในการสังเคราะห์ KBiNb_2O_7 จะใช้สารตั้งต้นทั้งหมด 3 ตัวในการสังเคราะห์ ซึ่งได้แก่ KHCO_3 , Bi_2O_3 , Nb_2O_5 ดังสมการ $\text{KHCO}_3 + \text{Bi}_2\text{O}_3 + \text{Nb}_2\text{O}_5 \rightarrow \text{KBiNb}_2\text{O}_7$ แล้วนำไปเผาแคลไซน์อุณหภูมิตั้งแต่ 800 – 1500 องศาเซลเซียส เพื่อหาอุณหภูมิที่จะเกิดเฟสบริสุทธิ์ของ KBiNb_2O_7 พบว่าที่ยังไม่ได้แคลไซน์ จะพบเฉพาะฟีกที่สอดคล้องกับโพแทสเซียมไบคาร์บอเนต (KHCO_3 JCPDs file no.12-0292) บิสมัท ออกไซด์ (Bi_2O_3 JCPDs file no. 41-1449) ไนโอเบียมเพนออกไซด์ (Nb_2O_5 JCPDs file no. 80-2493 ,) ซึ่งเป็นสารตั้งต้น ที่อุณหภูมิ 1000 องศาเซลเซียส เริ่มเกิดฟีกของผลิตภัณฑ์ (KBiNb_2O_7) ซึ่งมีความเข้มฟีกมากขึ้นเรื่อยๆจนถึง 1150 องศาเซลเซียส โดยสอดคล้องกับงานวิจัยของเบาช์ ลี และคณะ ซึ่งตรงกับรูปที่ 2.27ก สามารถสรุปได้ว่า ในการสังเคราะห์สารประกอบประเภท KBiNb_2O_7 ที่อุณหภูมิ 1150 องศาเซลเซียสมีการฟอร์มเฟสโครงสร้างไดออน จากข้อสันนิษฐานมากที่สุด

4.3.2 การตรวจสอบสารโดยเครื่องฟูเรียรทรานส์ฟอร์มอินฟราเรดสเปกโตรมิเตอร์ (FT-IR)

เมื่อทำการสังเคราะห์ผลึกในระบบ KBiNb_2O_7 ด้วยกระบวนการปฏิกิริยาสถานะของแข็ง จากนั้นนำผลึกไปทำการแคลไซน์ที่อุณหภูมิ 800-1150 องศาเซลเซียส และตรวจสอบเอกลักษณ์ด้วยเครื่องฟูเรียรทรานส์ฟอร์มอินฟราเรดสเปกโตรมิเตอร์

รูปที่ 4.15 แสดงฟูเรียรทรานส์ฟอร์มอินฟราเรดสเปกตรัมของสาร KBiNb_2O_7 ที่ยังไม่ได้ผ่านการเผาแคลไซน์และเผาแคลไซน์ที่อุณหภูมิตั้งแต่ 800-1150 องศาเซลเซียส โดยเส้นสเปกตรัมของสารที่ยังไม่ผ่านการแคลไซน์นั้น พบฟีกการดูดกลืนที่ 511 703 และ 854 cm^{-1} เป็นการสั่นของ Nb-O ออกตะฮีดรอล [16] พบฟีกการดูดกลืนที่ 1324 และ 1523 cm^{-1} เป็นการสั่นของ C=O ของสารตั้งต้นที่คาดว่ามาจากพันธะคาร์บอเนต (CO_3^{2-}) โดยมาจากสารตั้งต้นในโมเลกุลไอออนของโพแทสเซียมไบคาร์บอเนต (KHCO_3) [17] ต่อมาเส้นสเปกตรัมที่เผาแคลไซน์ที่อุณหภูมิ 800 องศาเซลเซียส พบฟีกการดูดกลืนที่ 511 609 และ 694 cm^{-1} เป็นการสั่นของ Nb-O ออกตะฮีดรอล พบฟีกการดูดกลืนที่ 3469 cm^{-1} เป็นการสั่นแบบยืดของ O-H ซึ่งเป็นโมเลกุลของน้ำที่เกิดจากความชื้นที่หลงเหลืออยู่ เส้นสเปกตรัมที่เผาแคลไซน์ที่อุณหภูมิ 850 องศาเซลเซียส พบฟีกการดูดกลืนที่ 511 609 และ 694 cm^{-1} เป็นการสั่นของ Nb-O ออกตะฮีดรอล เส้นสเปกตรัมที่เผาแคลไซน์ที่อุณหภูมิ 900 องศาเซลเซียส พบฟีกการดูดกลืนที่ 550 cm^{-1} เป็นการสั่นของ Nb-O ออกตะฮีดรอล พบฟีกการดูดกลืนที่ 3469 cm^{-1} เป็นการสั่นของ O-H ซึ่งเป็นโมเลกุลของน้ำ เส้นสเปกตรัมที่เผาแคลไซน์ที่อุณหภูมิ 950 องศาเซลเซียส พบฟีกการดูดกลืนที่ 550 cm^{-1} เป็นการสั่นของ Nb-O ออกตะฮีดรอล เส้นสเปกตรัมที่เผาแคลไซน์ที่อุณหภูมิ 1000 องศาเซลเซียส พบฟีกการดูดกลืนที่ 508 cm^{-1} เป็นการสั่นของ Nb-O ออกตะฮีดรอล เส้นสเปกตรัมที่เผาแคลไซน์ที่อุณหภูมิ 1050 องศาเซลเซียส พบฟีกการดูดกลืนที่ 508 cm^{-1} เป็นการสั่นของ Nb-O ออกตะฮีดรอล เส้นสเปกตรัมที่เผาแคลไซน์ที่อุณหภูมิ 1100 องศาเซลเซียส พบฟีกการดูดกลืนที่ 665 cm^{-1} เป็นการสั่นของ Nb-O ออกตะฮีดรอล พบฟีกการดูดกลืนที่ 3469 cm^{-1} เป็นการสั่นของ O-H ซึ่งเป็นโมเลกุลของน้ำ

และเส้นสเปกตรัมที่แคลไซน์ที่อุณหภูมิ 1150 องศาเซลเซียส พบพีคการดูดกลืนที่ 665 cm^{-1} เป็นการสั่นของ Nb-O ออกตะฮีดรอล



รูปที่ 4.15 ผลการวิเคราะห์ด้วยเครื่องฟูเรียรทรานส์ฟอร์มอินฟราเรดสเปกโตรมิเตอร์ของผงผลึก KBiNb_2O_7 ที่ไม่ผ่านที่เผาแคลไซน์ในช่วงอุณหภูมิ 800-1150 องศาเซลเซียส

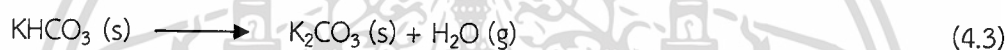
เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

4.3.3 การตรวจสอบพฤติกรรมทางความร้อนโดยเทคนิค TGA

เมื่อสังเคราะห์ผงผลึกในระบบ KBiNb_2O_7 ด้วยวิธีปฏิกิริยาสถานะของแข็ง จึงนำไปตรวจสอบพฤติกรรมทางความร้อนโดยเทคนิค TGA ซึ่งเทคนิคนี้เป็นการวิเคราะห์ความเสถียรของสารตัวอย่างเมื่อได้รับความร้อนโดยการวัดน้ำหนักของสารตัวอย่างที่เปลี่ยนแปลงไป

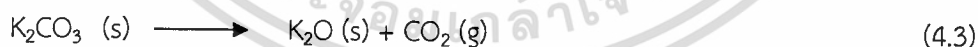
การตรวจสอบพฤติกรรมทางความร้อนของสารในระบบแบเรียมแคลเซียมแทนทาเลต พบว่า ช่วง A ถึง B อุณหภูมิเริ่มต้นที่มีการเปลี่ยนแปลงน้ำหนัก (T_i) จนถึงอุณหภูมิสุดท้ายที่มีการเปลี่ยนแปลงน้ำหนัก (T_f) คือ 50 – 100 องศาเซลเซียส โดยมีน้ำหนักของสารที่เปลี่ยนแปลงไป (X_1) คือ $100 - 97.1 = 2.9$ ซึ่งเป็นช่วงอุณหภูมิที่น้ำเกิดการสลายตัว

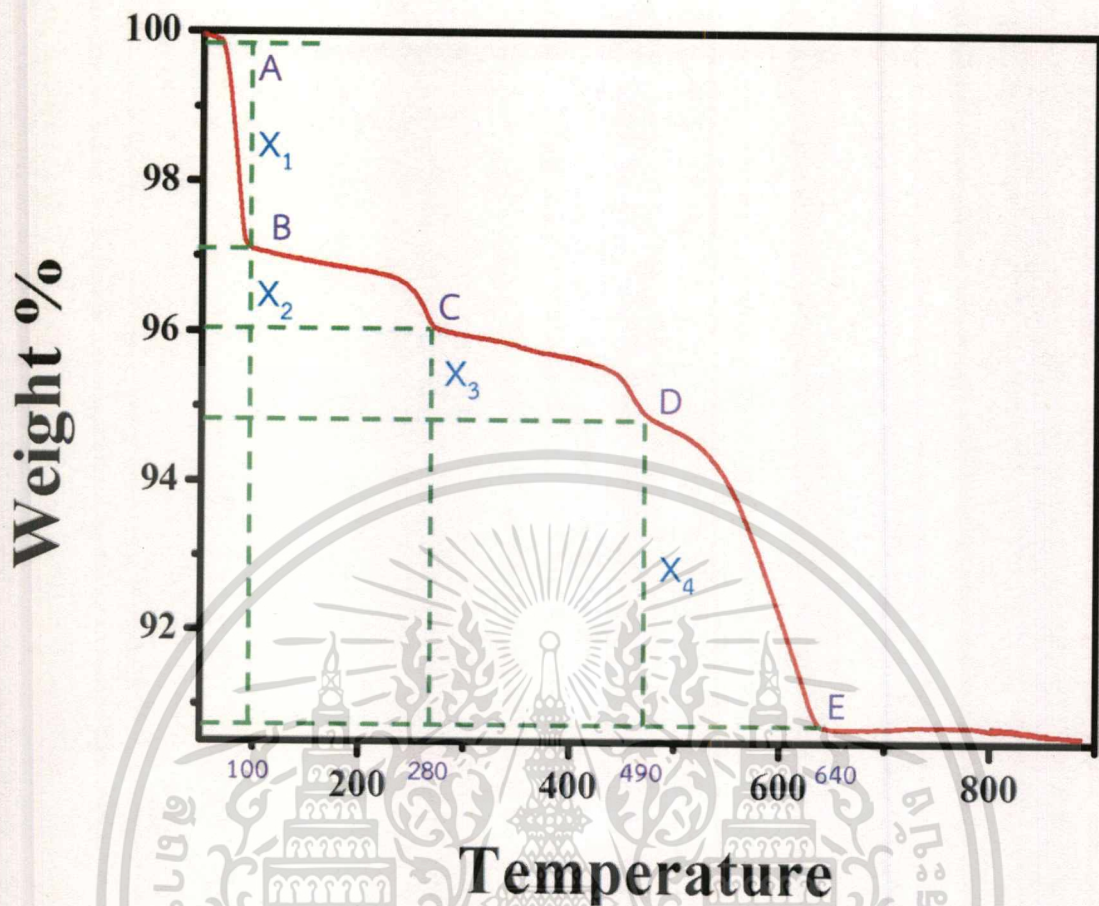
ช่วง B ถึง C อุณหภูมิเริ่มต้นที่มีการเปลี่ยนแปลงน้ำหนัก (T_i) จนถึงอุณหภูมิสุดท้ายที่มีการเปลี่ยนแปลงน้ำหนัก (T_f) คือ 100 - 280 องศาเซลเซียส โดยมีน้ำหนักของสารที่เปลี่ยนแปลงไป (X_2) คือ $97.1 - 96 = 1.1$ ซึ่งเป็นช่วงอุณหภูมิที่โพแทสเซียมไบคาร์บอเนต (KHCO_3) เกิดการสลายตัวดังสมการเคมีที่ 4.3



ช่วง C ถึง D อุณหภูมิเริ่มต้นที่มีการเปลี่ยนแปลงน้ำหนัก (T_i) จนถึงอุณหภูมิสุดท้ายที่มีการเปลี่ยนแปลงน้ำหนัก (T_f) คือ 280 - 490 องศาเซลเซียส โดยมีน้ำหนักของสารที่เปลี่ยนแปลงไป (X_3) คือ $96 - 94.8 = 1.2$ ซึ่งเป็นช่วงอุณหภูมิที่เศษขวดพลาสติกในระหว่างการสังเคราะห์เกิดการสลายตัว [18]

ช่วง D ถึง E อุณหภูมิเริ่มต้นที่มีการเปลี่ยนแปลงน้ำหนัก (T_i) จนถึงอุณหภูมิสุดท้ายที่มีการเปลี่ยนแปลงน้ำหนัก (T_f) คือ 490 - 640 องศาเซลเซียส โดยมีน้ำหนักของสารที่เปลี่ยนแปลงไป (X_4) คือ $94.8 - 90.7 = 4.1$ ซึ่งเป็นช่วงอุณหภูมิที่โพแทสเซียมคาร์บอเนต (K_2CO_3) เกิดการสลายตัวดังสมการเคมีที่ 4.4





รูปที่ 4.16 แสดงเทอร์โมแกรมการสลายตัวทางความร้อนของสารในระบบโพแทสเซียมบิสมัทไนโอเบต (KBiNb₂O₇) ควบคุมอุณหภูมิที่ 50 ถึง 900 องศาเซลเซียส

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

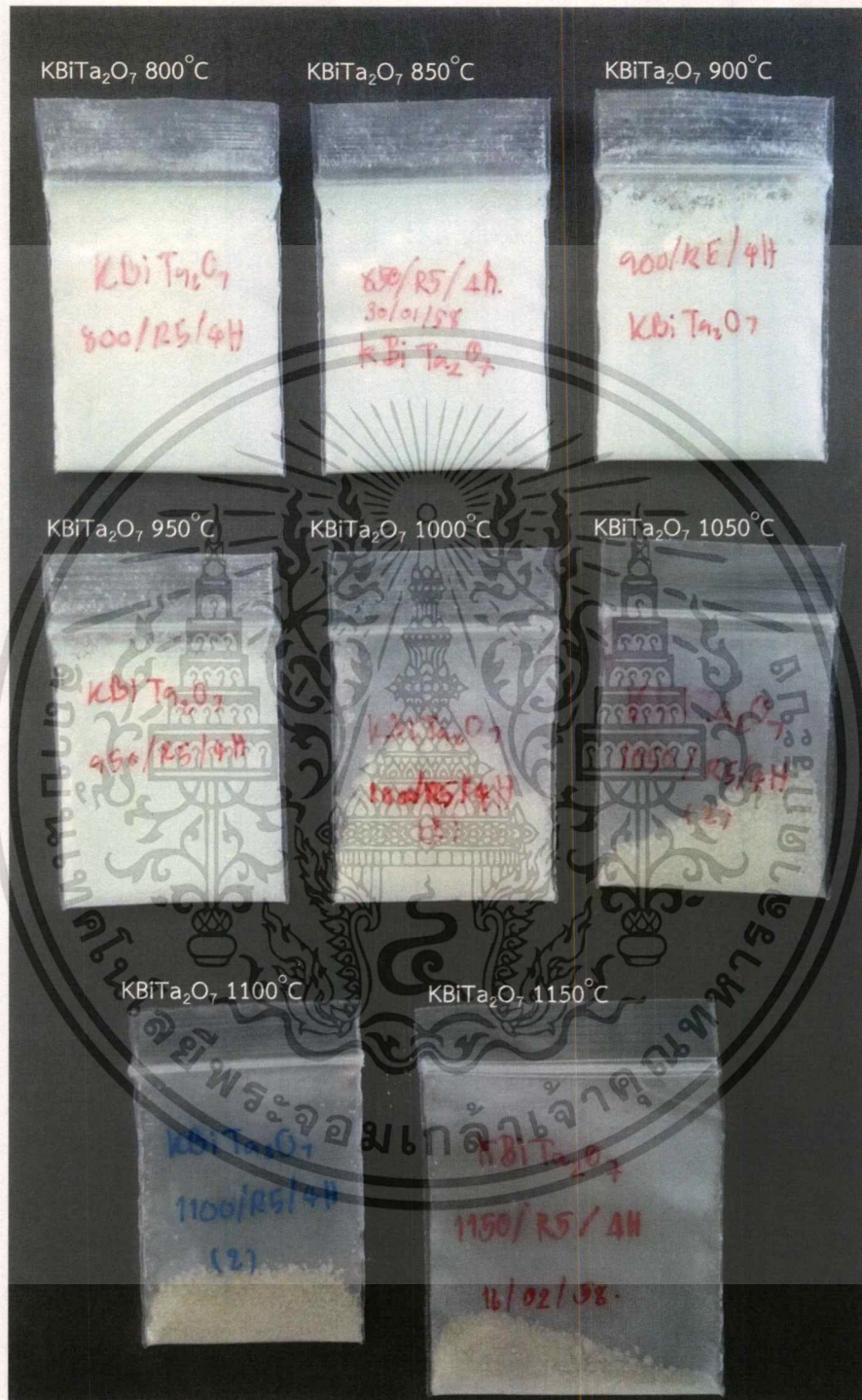
4.3 การสังเคราะห์ผงผลึกในระบบ KBiTa_2O_7

โพแทสเซียมบิสมาทแทนทาเลตจะถูกสังเคราะห์ด้วยวิธีปฏิกิริยาสถานะของแข็งโดยมีการผสมระหว่างสารตั้งต้น KHCO_3 , Bi_2O_3 และ Ta_2O_5 แสดงดังรูปที่ 4.17 ซึ่งเมื่อได้ผงผลึกที่สังเคราะห์ได้จากปฏิกิริยาสถานะของแข็งแล้วจะนำไปเผาแคลไซน์ที่อุณหภูมิต่างกันโดยเริ่มที่อุณหภูมิ 800 850 900 950 1000 1050 1100 และ 1150 องศาเซลเซียส ตามลำดับ

ซึ่งจากรูปที่ 4.18 เมื่อทำการเผาแคลไซน์ในอุณหภูมิที่ต่างกันโดยเริ่มตั้งแต่ 800-1500 องศาเซลเซียส แสดงสมบัติทางกายภาพของ $\text{BaCaTa}_2\text{O}_7$ มีลักษณะที่สามารถมองเห็นได้ด้วยตาเปล่า คือ ผงผลึกที่ผ่านการแคลไซน์ที่อุณหภูมิ 800 850 900 950 1000 1050 1100 1150 1300 และ 1400 องศาเซลเซียสนั้น มีลักษณะเป็นผงละเอียดสีเหลือง แต่เมื่อผ่านการเผาแคลไซน์ที่อุณหภูมิ 1500 องศาเซลเซียส พบว่ามีสีเหลืองแต่ลักษณะเป็นก้อนแข็งขึ้น ไม่เป็นผงละเอียด



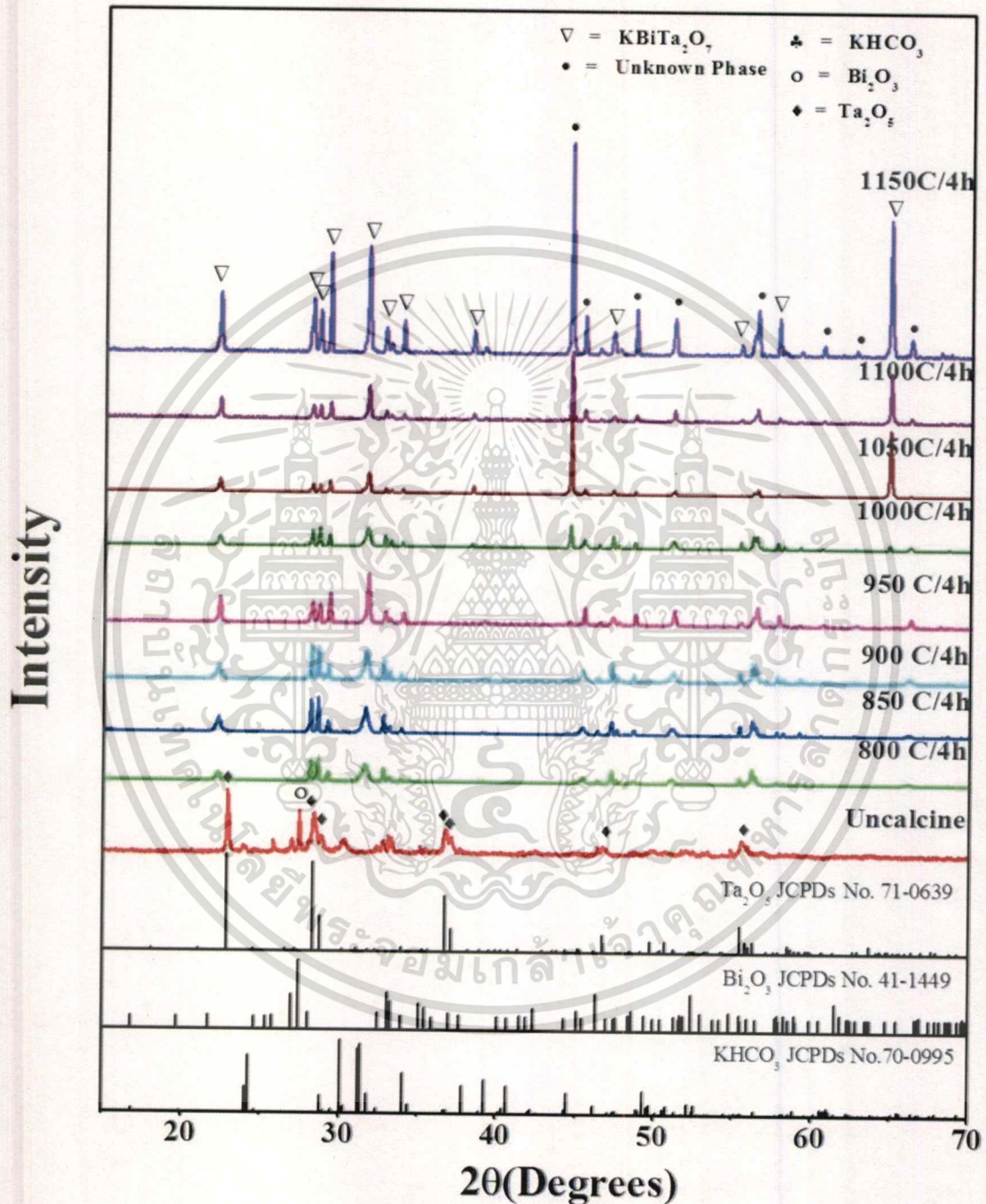
รูปที่ 4.17 แสดงผงผลึกที่สังเคราะห์ได้จากปฏิกิริยาสถานะของแข็งของระบบ KBiTa_2O_7



รูปที่ 4.18 ผลึกที่ผ่านการเผาแคลไซน์ในอุณหภูมิต่างกันของระบบ KBiTa_2O_7

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

4.4.1 การตรวจสอบโครงสร้างผลึกโดยเทคนิคการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์
(X-ray diffraction; XRD)



รูปที่ 4.19 รูปแบบการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ของผงผลึก KBiTa_2O_7 ที่สังเคราะห์จากวิธีปฏิกิริยาสถานะของแข็งที่ไม่ผ่านและผ่านการเผาแคลไซน์ที่อุณหภูมิ 800-1150 องศาเซลเซียส

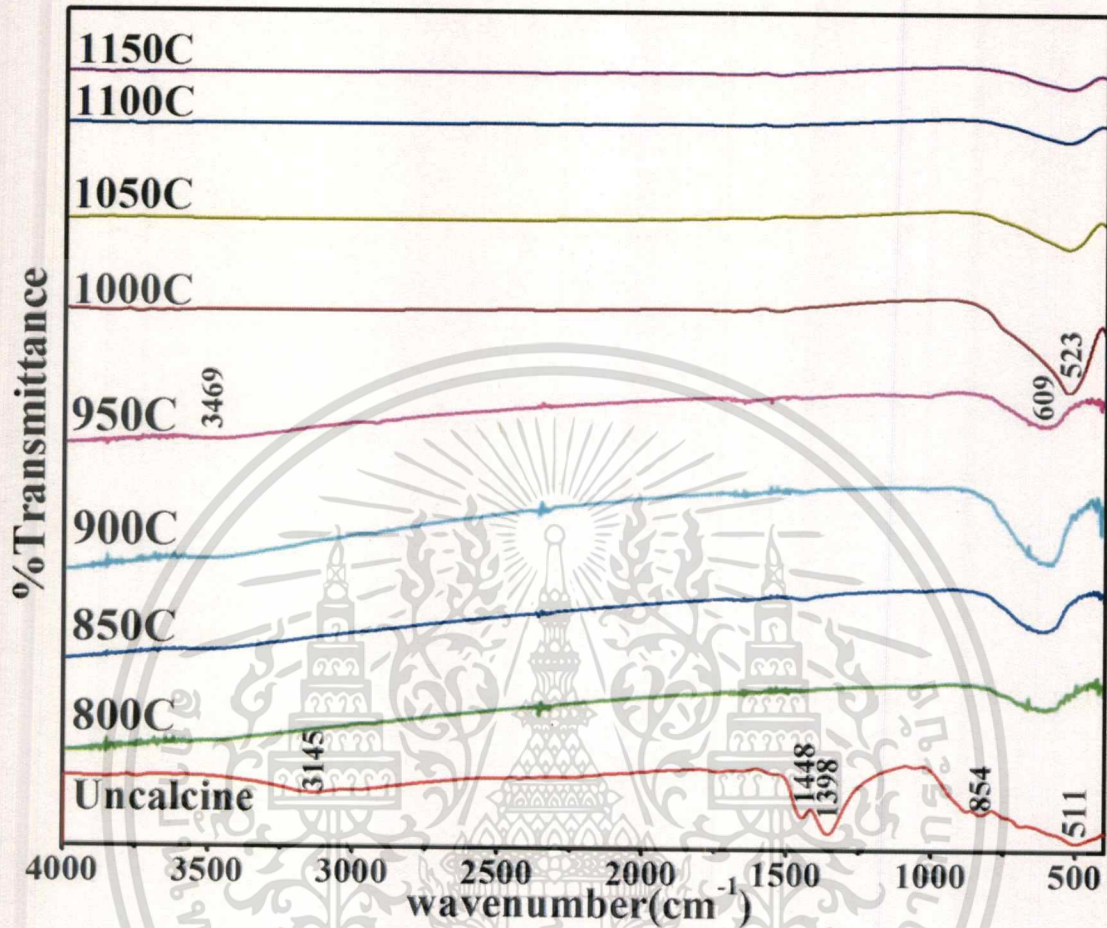
เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

ในการสังเคราะห์ KBiTa_2O_7 จะใช้สารตั้งต้นทั้งหมด 3 ตัวในการสังเคราะห์ ซึ่งได้แก่ KHCO_3 , Bi_2O_3 , Ta_2O_5 ดังสมการ $\text{KHCO}_3 + \text{Bi}_2\text{O}_3 + \text{Ta}_2\text{O}_5 \rightarrow \text{KBiTa}_2\text{O}_7$ แล้วนำไปเผาแคลไซน์อุณหภูมิตั้งแต่ 800 – 1500 องศาเซลเซียสเพื่อหาอุณหภูมิที่จะเกิดเฟสบริสุทธิ์ของ KBiTa_2O_7 เมื่อนำไปเผาแคลไซน์ที่อุณหภูมิ 800 องศาเซลเซียส พบเฉพาะฟีกของที่สอดคล้องกับโพแทสเซียมไบคาร์บอเนต (KHCO_3 JCPDs file no. 70-0995) บิสมัทออกไซด์ (Bi_2O_3 JCPDs file no. 41-1449) แทนทาลัมเพนออกไซด์ (Ta_2O_5 JCPDs file no. 71-0639) ที่อุณหภูมิ 1000 องศาเซลเซียส เริ่มเกิดฟีกของผลิตภัณฑ์โพแทสเซียมบิสมัทแทนทาลेट (KBiTa_2O_7) เกิดขึ้น และความเข้มฟีกของผลิตภัณฑ์เพิ่มสูงขึ้นเรื่อยๆจนถึง 1150 องศาเซลเซียส และยังพบว่าฟีกไม่สามารถระบุได้

4.4.2 การตรวจสอบสารโดยเครื่องฟูเรียรทรานส์ฟอร์มอินฟราเรดสเปกโตรมิเตอร์ (FT-IR)

เมื่อทำการสังเคราะห์ผงผลึกในระบบ KBiTa_2O_7 ด้วยกระบวนการปฏิกิริยาสถานะของแข็ง จากนั้นนำผงผลึกไปทำการแคลไซน์ที่อุณหภูมิ 800-1150 องศาเซลเซียส และตรวจสอบเอกลักษณ์ด้วยเครื่องฟูเรียรทรานส์ฟอร์มอินฟราเรดสเปกโตรมิเตอร์

รูปที่ 4.20 แสดงฟูเรียรทรานส์ฟอร์มสเปกตรัมของสาร KBiTa_2O_7 ที่ยังไม่ได้ผ่านการแคลไซน์และเผาแคลไซน์ที่อุณหภูมิตั้งแต่ 800-1150 องศาเซลเซียส โดยเส้นสเปกตรัมที่ยังไม่ผ่านการ แคลไซน์ พบฟีกการดูดกลืนที่ 511 และ 854 cm^{-1} เป็นการสั่นของ Ta-O พบฟีกการดูดกลืนที่ 1398 และ 1438 cm^{-1} เป็นการสั่นแบบยืดของ C=O ของสารตั้งต้นที่คาดว่ามาจากพันธะคาร์บอเนต (CO_3^{2-}) โดยมาจากสารตั้งต้นในโมเลกุลไอออนของโพแทสเซียมไบคาร์บอเนต (KHCO_3) พบฟีกการดูดกลืนที่ 3145 cm^{-1} เป็นการสั่นของ O-H ซึ่งเป็นโมเลกุลของน้ำที่เกิดจากความชื้นที่หลงเหลืออยู่ ต่อมาเส้นสเปกตรัมที่เผาแคลไซน์ที่อุณหภูมิ 800 องศาเซลเซียส พบฟีกการดูดกลืนที่ 609 cm^{-1} เป็นการสั่นของ Ta-O เส้นสเปกตรัมที่เผาแคลไซน์ที่อุณหภูมิ 850 องศาเซลเซียส พบฟีกการดูดกลืนที่ 609 cm^{-1} เป็นการสั่นของ Ta-O เส้นสเปกตรัมที่เผาแคลไซน์ที่อุณหภูมิ 900 องศาเซลเซียส พบฟีกการดูดกลืนที่ 609 cm^{-1} เป็นการสั่นของ Ta-O พบฟีกการดูดกลืนที่ 3469 cm^{-1} เป็นการสั่นแบบยืดของ O-H ซึ่งเป็นโมเลกุลของน้ำ เส้นสเปกตรัมที่เผาแคลไซน์ที่อุณหภูมิ 950 องศาเซลเซียส พบฟีกการดูดกลืนที่ 609 cm^{-1} เป็นการสั่นของ Ta-O พบฟีกการดูดกลืนที่ 3469 cm^{-1} เป็นการสั่นแบบยืดของ O-H ซึ่งเป็นโมเลกุลของน้ำ เส้นสเปกตรัมที่เผาแคลไซน์ที่อุณหภูมิ 1000 องศาเซลเซียส พบฟีกการดูดกลืนที่ 523 cm^{-1} เป็นการสั่นของ Ta-O เส้นสเปกตรัมที่เผาแคลไซน์ที่อุณหภูมิ 1050 องศาเซลเซียส พบฟีกการดูดกลืนที่ 523 cm^{-1} เป็นการสั่นของ Ta-O เส้นสเปกตรัมที่เผาแคลไซน์ที่อุณหภูมิ 1100 องศาเซลเซียส พบฟีกการดูดกลืนที่ 523 cm^{-1} เป็นการสั่นของ Ta-O และเส้นสเปกตรัมที่เผาแคลไซน์ที่อุณหภูมิ 1150 องศาเซลเซียส พบฟีกการดูดกลืนที่ 523 cm^{-1} เป็นการสั่นของ Ta-O

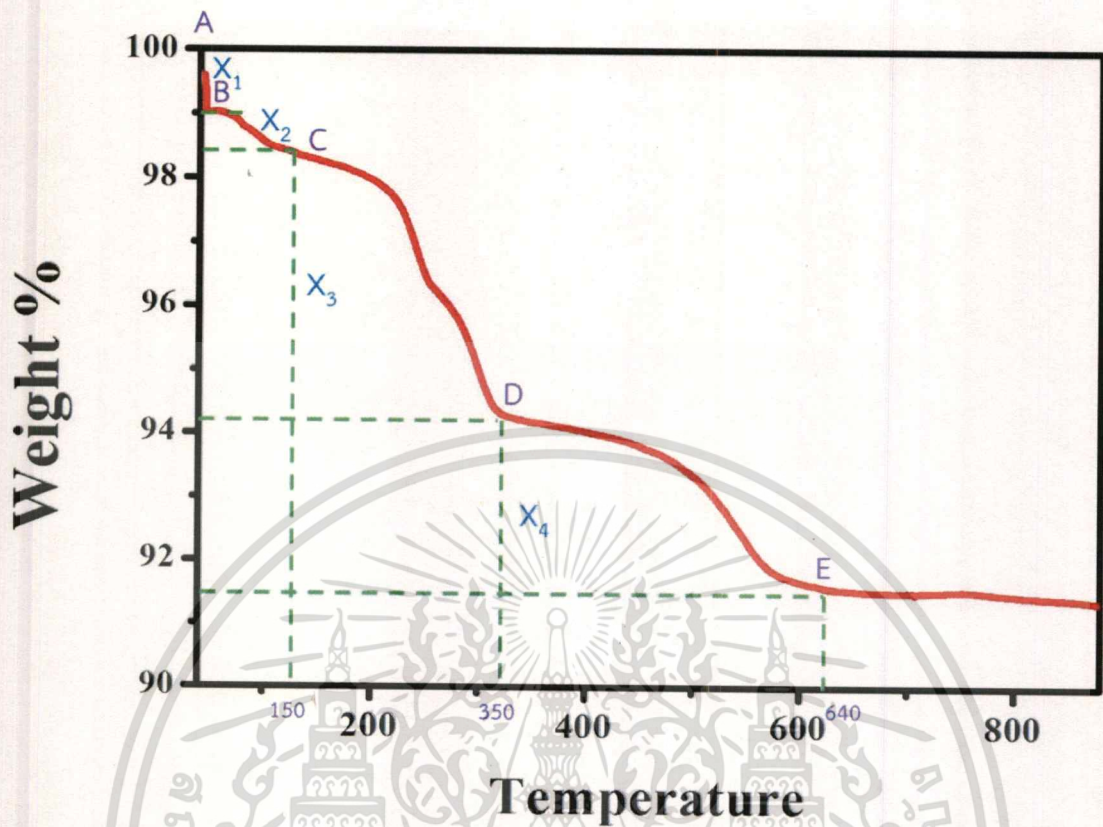


รูปที่ 4.20 ผลการวิเคราะห์ด้วยเครื่องฟูเรียรทรานส์ฟอร์มอินฟราเรดสเปกโตรมิเตอร์ของผงผลึก KBiTa_2O_7 ที่ไม่ผ่านและที่ผ่านเผาแคลไซน์ในช่วงอุณหภูมิ 800-1150°C

4.4.3 การตรวจสอบพฤติกรรมทางความร้อนโดยเทคนิค TGA

เมื่อสังเคราะห์ผงผลึกในระบบ KBiTa_2O_7 ด้วยวิธีปฏิกิริยาสถานะของแข็ง จึงนำไปตรวจสอบพฤติกรรมทางความร้อนโดยเทคนิค TGA ซึ่งเทคนิคนี้เป็นการวิเคราะห์ความเสถียรของสารตัวอย่างเมื่อได้รับความร้อนโดยการวัดน้ำหนักของสารตัวอย่างที่เปลี่ยนแปลงไป การตรวจสอบพฤติกรรมทางความร้อนของสารในระบบโพแทสเซียมบิสมาทแทนทาเลตพบว่า ช่วง A ถึง B อุณหภูมิเริ่มต้นที่มีการเปลี่ยนแปลงน้ำหนัก (T_i) จนถึงอุณหภูมิสุดท้ายที่มีการเปลี่ยนแปลงน้ำหนัก (T_f) คือ 50 – 52 องศาเซลเซียส โดยมีน้ำหนักของสารที่เปลี่ยนแปลงไป (X_1) คือ $99.8 - 99 = 0.8$ ซึ่งเป็นช่วงอุณหภูมิที่น้ำเกิดการสลายตัว

ช่วง B ถึง C อุณหภูมิเริ่มต้นที่มีการเปลี่ยนแปลงน้ำหนัก (T_i) จนถึงอุณหภูมิสุดท้ายที่มีการเปลี่ยนแปลงน้ำหนัก (T_f) คือ 52 - 130 องศาเซลเซียส โดยมีน้ำหนักของสารที่เปลี่ยนแปลงไป (X_2) คือ $99 - 98.3 = 0.7$ ซึ่งเป็นช่วงอุณหภูมิที่โพแทสเซียมไบคาร์บอเนต (KHCO_3) เกิดการสลายตัวดังสมการเคมีที่ 4.3 ดังที่ได้กล่าวไปแล้ว ช่วง C ถึง D อุณหภูมิเริ่มต้นที่มีการเปลี่ยนแปลงน้ำหนัก (T_i) จนถึงอุณหภูมิสุดท้ายที่มีการเปลี่ยนแปลงน้ำหนัก (T_f) คือ 130 – 350 องศาเซลเซียส โดยมีน้ำหนักของสารที่เปลี่ยนแปลงไป (X_3) คือ $98.3 - 94.1 = 4.2$ ซึ่งเป็นช่วงอุณหภูมิที่เศษขดพลาสติกในระหว่างการสังเคราะห์เกิดการสลายตัว [18] ช่วง D ถึง E อุณหภูมิเริ่มต้นที่มีการเปลี่ยนแปลงน้ำหนัก (T_i) จนถึงอุณหภูมิสุดท้ายที่มีการเปลี่ยนแปลงน้ำหนัก (T_f) คือ 350 – 640 องศาเซลเซียส โดยมีน้ำหนักของสารที่เปลี่ยนแปลงไป (X_4) คือ $94.1 - 91.6 = 2.5$ ซึ่งเป็นช่วงอุณหภูมิที่โพแทสเซียมคาร์บอเนต (K_2CO_3) เกิดการสลายตัวดังสมการเคมีที่ 4.4 ดังที่ได้กล่าวไปแล้ว



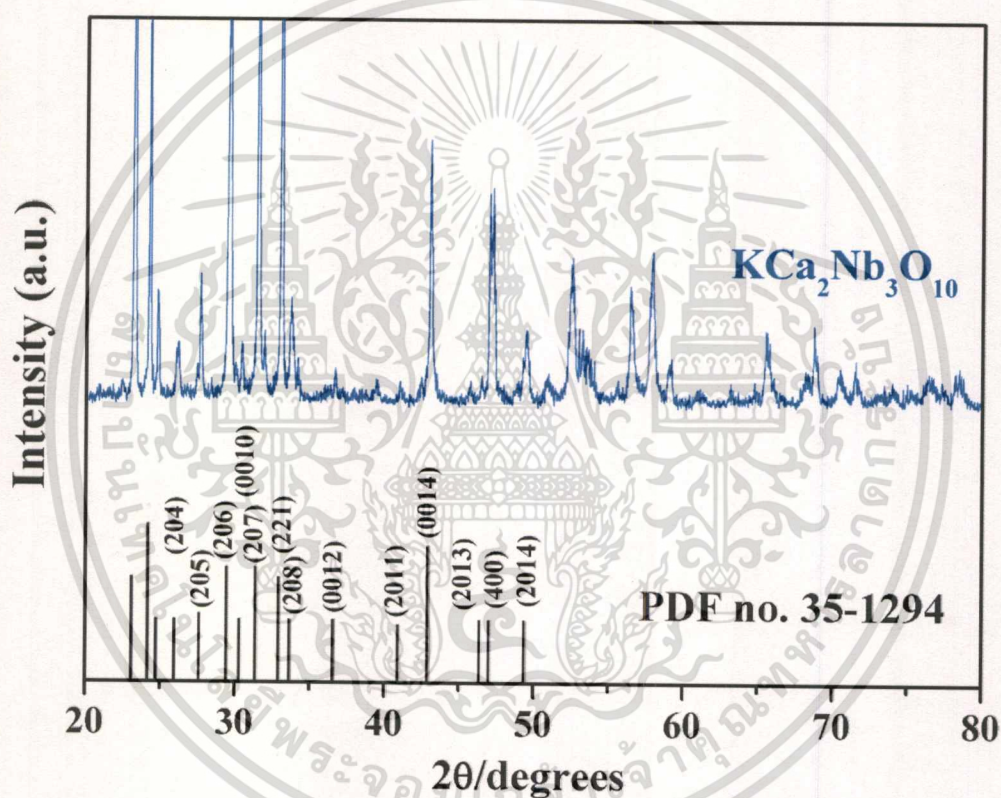
รูปที่ 4.21 แสดงเทอร์โมแกรมการสลายตัวทางความร้อนของสารในระบบโพแทสเซียมบิสมัทแทนทาเลต (KBITa_2O_7) ควบคุมอุณหภูมิที่ 50 ถึง 900 องศาเซลเซียส

4.5 การสังเคราะห์ผงผลึกในระบบ $\text{KCa}_2\text{Nb}_3\text{O}_{10}$

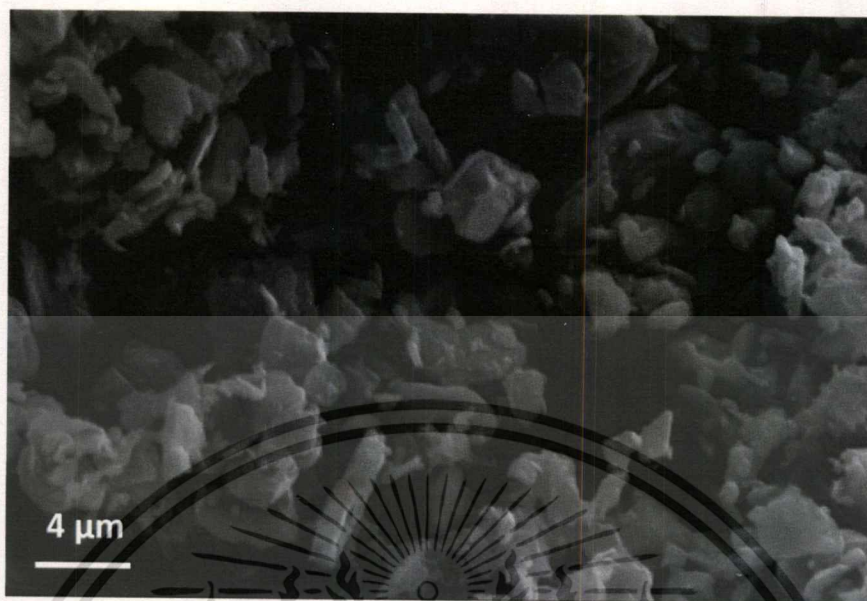
สำหรับผงผลึกของ $\text{KCa}_2\text{Nb}_3\text{O}_{10}$ ถูกสังเคราะห์ด้วยวิธีปฏิกิริยาสถานะของแข็งและทำการเผาแคลไซน์ที่อุณหภูมิ 1,000 องศาเซลเซียส อัตราการขึ้นลงอุณหภูมิ 10 องศาเซลเซียส/นาทื เป็นเวลา 12 ชั่วโมง จากนั้นนำผงผลึกที่ได้ไปตรวจสอบเอกลักษณ์ด้วยเทคนิคการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์แสดงดังรูปที่ 4.22 จากรูปพบว่ารูปแบบการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ สอดคล้องกับข้อมูลมาตรฐาน JCPDS เลขที่ 35-1294 ของสาร $\text{KCa}_2\text{Nb}_3\text{O}_{10}$ โดยไม่พบเฟสแปลกปลอมอื่นเลย จากผลการทดลองสามารถสรุปได้ว่า สามารถเตรียมเฟสบริสุทธิ์ของสาร $\text{KCa}_2\text{Nb}_3\text{O}_{10}$ ได้ด้วยเทคนิคปฏิกิริยาสถานะของแข็ง และทำการเผาแคลไซน์ที่อุณหภูมิ 1,000 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 12 ชั่วโมง นอกจากนี้ยังพบว่า ผงผลึกที่เตรียมได้มีโครงสร้างแบบออร์โธโรมบิก โดยมี space group เป็น $Cmcm$ จากนั้นได้ทำการคำนวณค่าแลททิซพารามิเตอร์ มีค่าเท่ากับ $a = 3.863(2) \text{ \AA}$ $b = 29.557(6) \text{ \AA}$ และ $c = 7.680(4) \text{ \AA}$ ซึ่งมีค่าใกล้เคียงกับงานวิจัยของ Fukuoka และคณะ [19] ซึ่งได้ทำการเตรียมผงผลึกนี้แล้วได้ค่าแลททิซพารามิเตอร์ มีค่าเท่ากับ $a = 3.8802(9) \text{ \AA}$ $b =$

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

29.508(6) Å และ $c = 7.714(1)$ Å และ $V = 883.2(2)$ Å³ จากนั้นนำผงผลึกที่ได้ไปตรวจสอบด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด (SEM) ด้วยกำลังขยาย 3000 เท่า ดังแสดงดังรูปที่ 4.23 จากรูปพบว่า สัญญาณวิทยาของผงผลึกที่เตรียมได้มีลักษณะเป็นแผ่น (Plate-like grain) ที่มีการจัดเรียงซ้อนทับกันเป็นชั้นๆ ซึ่งเป็นลักษณะเด่นของสารประกอบที่มีโครงสร้างไดออน จากข้อสันนิษฐาน โดยลักษณะของผงผลึกส่วนมากจะเป็นแผ่นทรงหลายเหลี่ยม มีขนาดอนุภาคที่แตกต่างกันค่อนข้างมาก มีขนาดอนุภาคเฉลี่ยเท่ากับ 3.34 ± 0.86 ไมโครเมตร

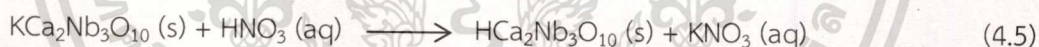


รูปที่ 4.22 รูปแบบการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ของผงผลึก $\text{KCa}_2\text{Nb}_3\text{O}_{10}$ เพาเคลไซน์ที่อุณหภูมิ 1000 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 12 ชั่วโมง



รูปที่ 4.23 ภาพถ่าย SEM ของผงผลึก $\text{KCa}_2\text{Nb}_3\text{O}_{10}$ เผาแคลไซต์ที่อุณหภูมิ 1000 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 12 ชั่วโมง

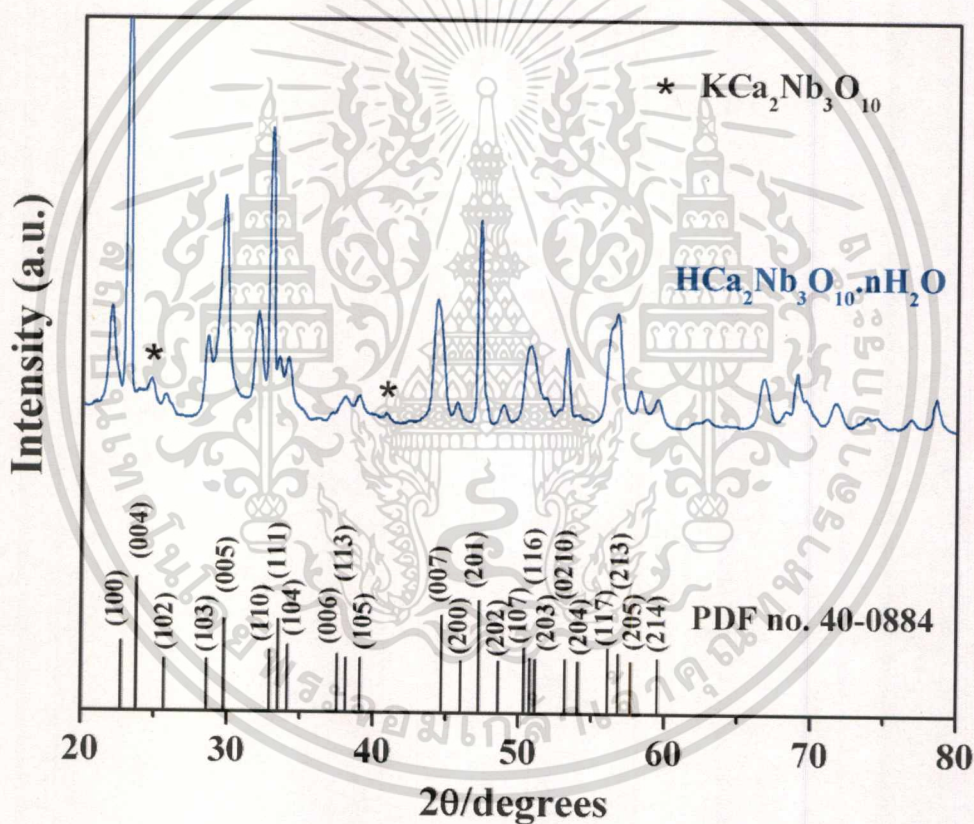
จากนั้นได้ทำการนำผงผลึกมาผ่านกระบวนการแลกเปลี่ยนไอออน (Ion exchange) เพื่อให้เกิดเป็นสารประกอบ $\text{HCa}_2\text{Nb}_3\text{O}_{10}$ ดังสมการเคมีที่ 4.5



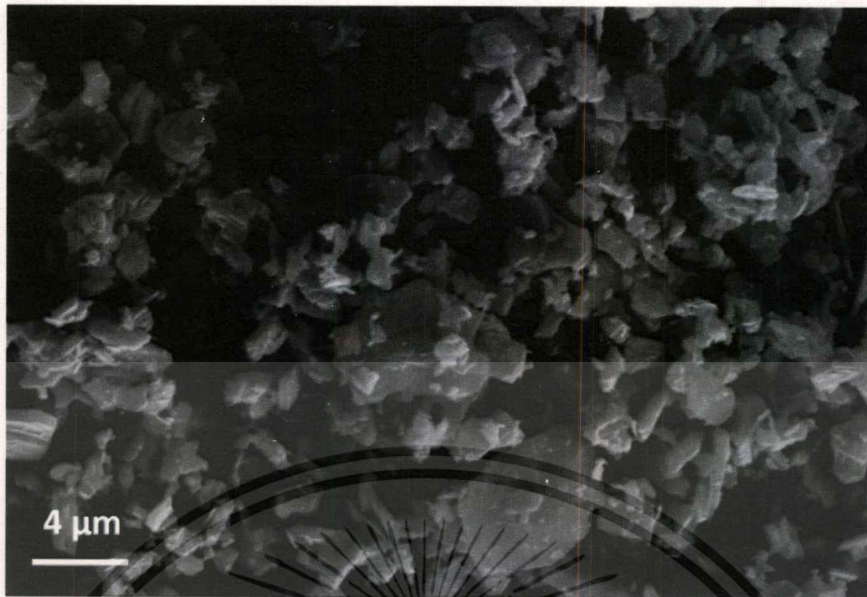
โดยกระบวนการนี้จะนำผงผลึกไปทำปฏิกิริยากับกับกรดไนตริก (6M HNO_3) เป็นเวลา 5 วัน พร้อมปั่นกวตลอกตลอดเวลา เพื่อให้เกิดการแลกเปลี่ยนไอออนกันระหว่าง โปรตรอน (H^+) กับ โพแทสเซียมไอออน (K^+) ในโครงสร้างของ $\text{KCa}_2\text{Nb}_3\text{O}_{10}$ เกิดเป็นผงผลึกของ $\text{HCa}_2\text{Nb}_3\text{O}_{10}$ ขึ้นในที่สุด จากนั้นนำผงผลึกที่ผ่านการแลกเปลี่ยนไอออน ไปตรวจเอกลักษณ์ด้วยเทคนิคการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ได้ดังรูปที่ 4.24 จากรูป พบว่ารูปแบบการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ สอดคล้องกับข้อมูลมาตรฐาน JCPDS เลขที่ 40-0884 ของสาร $\text{HCa}_2\text{Nb}_3\text{O}_{10} \cdot n\text{H}_2\text{O}$ โดยสารที่เตรียมได้จะมีโครงสร้างแบบเพระโกนอล มี space group เป็น P4/mbm จากนั้นได้ทำการคำนวณค่าแลททิซพารามิเตอร์มีค่าเท่ากับ $a = b = 3.834(2) \text{ \AA}$ และ $c = 15.987(4) \text{ \AA}$ โดยเฟสที่เกิดขึ้นมีลักษณะกันกับงานวิจัยของ Chen และคณะในปี 2008 อย่างไรก็ตาม ผงผลึกที่ได้ยังคงตรวจพบ $\text{KCa}_2\text{Nb}_3\text{O}_{10}$ อยู่เล็กน้อย ทั้งนี้อาจเนื่องมาจากว่า เวลาที่ใช้ทำการแลกเปลี่ยนไอออนน้อยเกินไป ทำให้เกิดการแลกเปลี่ยนไอออนระหว่างโปรตอนกับโพแทสเซียมไอออนเกิดยังไม่สมบูรณ์ ทำให้ยังคงเหลือผงผลึกของ $\text{KCa}_2\text{Nb}_3\text{O}_{10}$

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

จากนั้นนำผงผลึกที่ได้ไปตรวจสอบด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด (SEM) ด้วยกำลังขยาย 3000 เท่า ดังแสดงดังรูปที่ 4.25 จากรูปพบว่า สัณฐานวิทยาของผงผลึกที่เตรียมได้ มีลักษณะคล้ายกับผงผลึกก่อนผ่านกระบวนการแลกเปลี่ยนไอออนของ $\text{KCa}_2\text{Nb}_3\text{O}_{10}$ คือมีลักษณะเป็นแผ่น (Plate-like grain) ที่มีการจัดเรียงซ้อนทับกันเป็นชั้นๆ ซึ่งเป็นแผ่นทรงสี่เหลี่ยม และทรงหลายเหลี่ยมปะปนกันอยู่ อย่างไรก็ตามขนาดของอนุภาคมีขนาดลดลง ทั้งนี้อาจเนื่องมาจากเกิดการกัดกร่อนของกรดไนตริกที่มีความเข้มข้นค่อนข้างสูง คือ 6 โมลาร์ ทำให้ขนาดของอนุภาคเล็กลง นอกจากนี้ยังเป็นผลมาจากการแทนที่ของไอออนบวกที่มีขนาดไอออนที่เล็กกว่าของ H^+ (0.18 Å) เข้าไปแทนที่ K^+ ซึ่งมีขนาดไอออนที่ใหญ่กว่านั่นเอง โดย $\text{HCa}_2\text{Nb}_3\text{O}_{10}$ มีขนาดอนุภาคเฉลี่ยเท่ากับ 2.64 ± 0.71 ไมโครเมตร



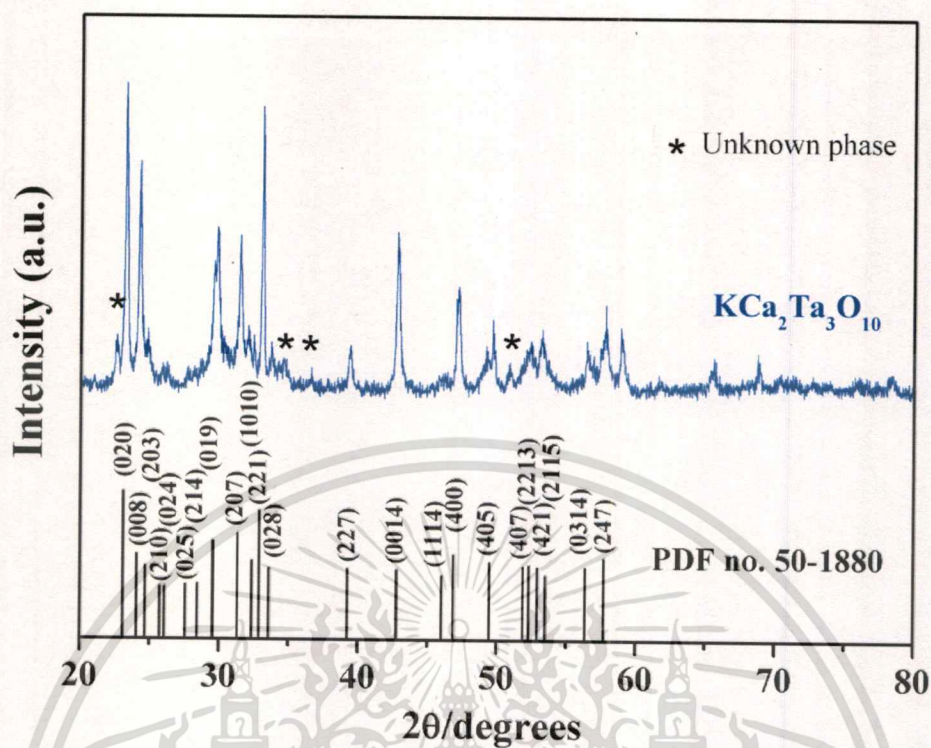
รูปที่ 4.24 รูปแบบการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ของผงผลึก $\text{HCa}_2\text{Nb}_3\text{O}_{10} \cdot n\text{H}_2\text{O}$ ที่ผ่านการแลกเปลี่ยนไอออนเป็นเวลา 5 วัน



รูปที่ 4.25 ภาพถ่าย SEM ของผงผลึก $\text{HCa}_2\text{Nb}_3\text{O}_{10}$ ที่ผ่านการแลกเปลี่ยนไอออนเป็นเวลา 5 วัน

4.6 การสังเคราะห์ผงผลึกในระบบ $\text{KCa}_2\text{Ta}_3\text{O}_{10}$

สำหรับผงผลึกของ $\text{KCa}_2\text{Ta}_3\text{O}_{10}$ ถูกสังเคราะห์ด้วยวิธีปฏิกิริยาสถานะของแข็งและทำการเผาแคลไซน์ที่อุณหภูมิ 1,000 องศาเซลเซียส อัตราการขึ้นลงอุณหภูมิ 10 องศาเซลเซียส/นาที่ เป็นเวลา 12 ชั่วโมง จากนั้นนำผงผลึกที่ได้ไปตรวจสอบเอกลักษณ์ด้วยเทคนิคการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์แสดงดังรูปที่ 4.26 จากรูปพบว่ารูปแบบการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ สอดคล้องกับข้อมูลมาตรฐาน JCPDS เลขที่ 50-1880 ของสาร $\text{KCa}_2\text{Ta}_3\text{O}_{10}$ นอกจากนี้ยังสามารถตรวจพบเฟสแปลกปลอมที่ไม่ทราบชนิดเกิดขึ้นเล็กน้อย แสดงให้เห็นดังพีคที่เกิดขึ้นที่ $2\theta = 22.5^\circ$ 34.7° 36.47° และ 50.86° โดยผงผลึกที่เตรียมได้มีโครงสร้างแบบออร์โธโรมบิก โดยมี space group เป็น $Cmcm$ จากนั้นได้ทำการคำนวณค่าแลตทิซพารามิเตอร์ มีค่าเท่ากับ $a = 7.725(2) \text{ \AA}$ $b = 29.610(4) \text{ \AA}$ และ $c = 7.699(8) \text{ \AA}$ จากผลการทดลองสามารถสรุปได้ว่า สามารถเตรียมผงผลึกของสาร $\text{KCa}_2\text{Ta}_3\text{O}_{10}$ ได้ด้วยเทคนิคปฏิกิริยาสถานะของแข็ง และทำการเผาแคลไซน์ที่อุณหภูมิ 1,000 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 12 ชั่วโมง แต่อย่างไรก็ตามยังสามารถตรวจพบสิ่งแปลกปลอมได้เล็กน้อย จากนั้นนำผงผลึกที่ได้ไปตรวจสอบด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด (SEM) ด้วยกำลังขยาย 3000 เท่า ดังแสดงดังรูปที่ 4.27 จากรูปพบว่า สัณฐานวิทยาของผงผลึกที่เตรียมได้มีลักษณะเป็นแผ่น (Plate-like grain) ที่มีการจัดเรียงซ้อนทับกันเป็นชั้นๆ ซึ่งเป็นลักษณะคล้ายกับผงผลึกของ $\text{KCa}_2\text{Nb}_3\text{O}_{10}$ ที่กล่าวมาแล้วข้างต้น โดยลักษณะของผงผลึกส่วนมากจะเป็นแผ่นทรงสี่เหลี่ยม และทรงหลายเหลี่ยมปะปนกันอยู่ มีขนาดอนุภาคที่แตกต่างกันค่อนข้างมาก มีขนาดอนุภาคเฉลี่ยเท่ากับ 3.86 ± 0.56 ไมโครเมตร



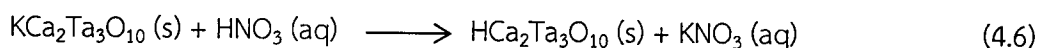
รูปที่ 4.26 รูปแบบการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ของผงผลึก $\text{KCa}_2\text{Ta}_3\text{O}_{10}$ เผาแคลไซต์ที่อุณหภูมิ 1000 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 12 ชั่วโมง



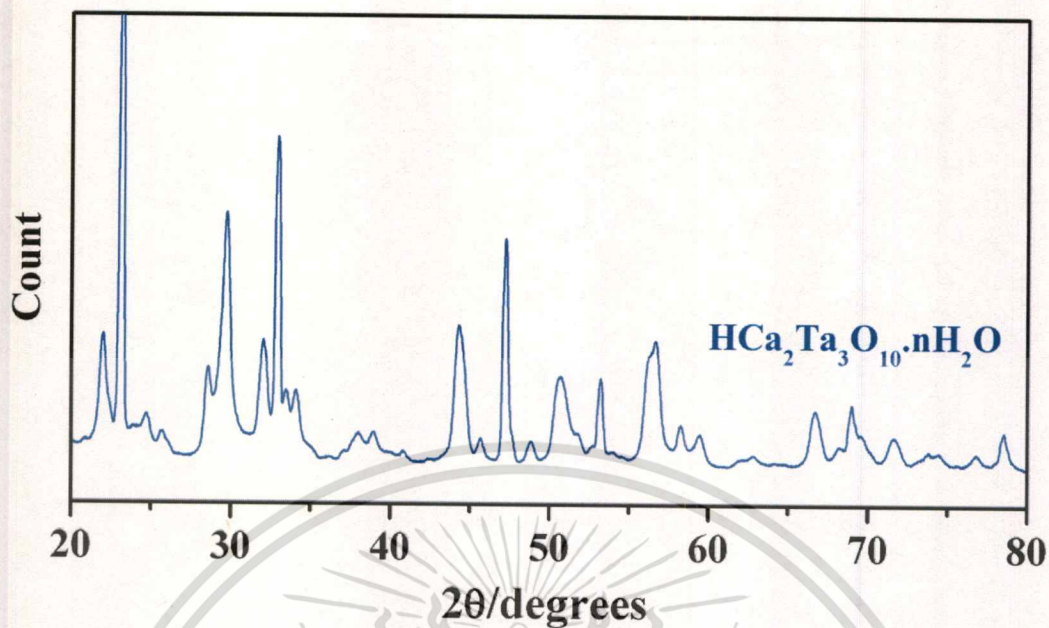
รูปที่ 4.27 ภาพถ่าย SEM ของผงผลึก $\text{KCa}_2\text{Ta}_3\text{O}_{10}$ เผาแคลไซต์ที่อุณหภูมิ 1000 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 12 ชั่วโมง

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

จากนั้นได้ทำการนำผงผลึกมาผ่านกระบวนการแลกเปลี่ยนไอออน (Ion exchange) เพื่อให้เกิดเป็นสารประกอบ $\text{HCa}_2\text{Ta}_3\text{O}_{10}$ ดังสมการเคมีที่ 4.5



โดยกระบวนการนี้จะนำผงผลึกไปทำปฏิกิริยากับกรดไนตริก (6M HNO_3) เป็นเวลา 5 วัน พร้อมปั่นกวตตลอดเวลา เพื่อให้เกิดการแลกเปลี่ยนไอออนกันระหว่าง โปรตรอน (H^+) กับ โพแทสเซียมไอออน (K^+) ในโครงสร้างของ $\text{KCa}_2\text{Ta}_3\text{O}_{10}$ เกิดเป็นผงผลึกของ $\text{HCa}_2\text{Ta}_3\text{O}_{10}$ ขึ้นในที่สุด จากนั้นนำผงผลึกที่ผ่านการแลกเปลี่ยนไอออน ไปตรวจเอกลักษณ์ด้วยเทคนิคการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ได้ดังรูปที่ 4.28 เนื่องจากผงผลึกของ $\text{HCa}_2\text{Ta}_3\text{O}_{10} \cdot n\text{H}_2\text{O}$ ยังไม่มีการศึกษามาก่อนนี้ อีกทั้งยังไม่มีข้อมูลในฐานระบบ JCPDS จึงทำให้ไม่สามารถวิเคราะห์โครงสร้างของสารประกอบที่เกิดขึ้นได้ อย่างไรก็ตามจะเห็นได้ว่ารูปแบบการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์นั้นมีการเปลี่ยนแปลงรูปแบบอย่างชัดเจน ชี้ให้เห็นว่าเกิดการเปลี่ยนแปลงทางโครงสร้างเกิดขึ้นเมื่อผ่านกระบวนการแลกเปลี่ยนไอออน ซึ่งคาดว่าผลึกที่เกิดขึ้นใหม่นี้จะเป็นผลึกของ $\text{HCa}_2\text{Ta}_3\text{O}_{10} \cdot n\text{H}_2\text{O}$ จากนั้นนำผงผลึกที่ได้ไปตรวจสอบสัญญาณวิทยา ด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด (SEM) ด้วยกำลังขยาย 3000 เท่า ดังแสดงดังรูปที่ 4.29 จากรูปพบว่า สัญญาณวิทยาของผงผลึกที่เตรียมได้มีลักษณะคล้ายกับผงผลึกก่อนผ่านกระบวนการแลกเปลี่ยนไอออนของ $\text{KCa}_2\text{Nb}_3\text{O}_{10}$ คือมีลักษณะเป็นแผ่น (Plate-like grain) ที่มีการจัดเรียงซ้อนทับกันเป็นชั้นๆ ซึ่งเป็นแผ่นทรงสี่เหลี่ยม และทรงหลายเหลี่ยมปะปนกันอยู่ อย่างไรก็ตามขนาดของอนุภาคมีขนาดลดลง ทั้งนี้อาจเนื่องมาจากเกิดการกัดกร่อนของกรดไนตริกที่มีความเข้มข้นค่อนข้างสูง คือ 6 โมลาร์ ทำให้ขนาดของอนุภาคเล็กลง นอกจากนี้ อาจเป็นผลมาจากการแทนที่ของไอออนบวกที่มีขนาดไอออนที่เล็กกว่าของ H^+ (0.18 Å) เข้าไปแทนที่ K^+ (1.64 Å) ซึ่งมีขนาดไอออนที่ใหญ่กว่านั่นเอง โดย $\text{HCa}_2\text{Nb}_3\text{O}_{10}$ มีขนาดอนุภาคเฉลี่ยเท่ากับ 3.21 ± 0.98 ไมโครเมตร



รูปที่ 4.28 รูปแบบการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ของผงผลึก $\text{KCa}_2\text{Ta}_3\text{O}_{10}$ เผาแคลไซต์ที่อุณหภูมิ 1000 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 12 ชั่วโมง

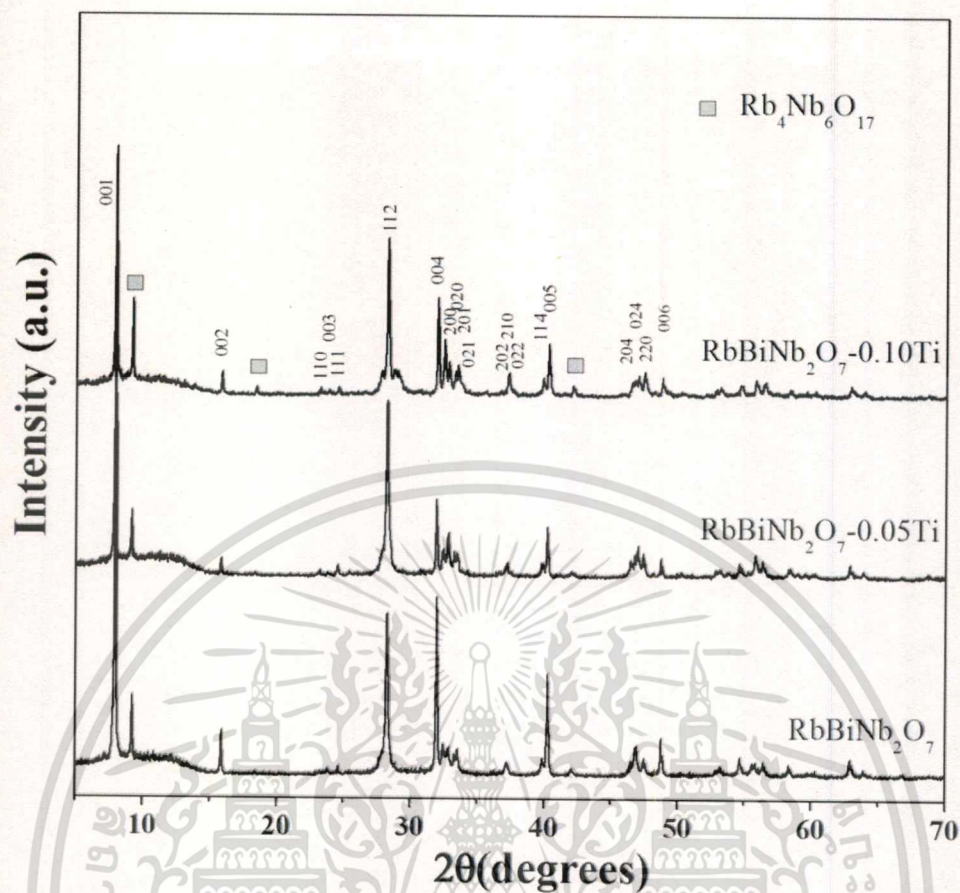


รูปที่ 4.29 ภาพถ่าย SEM ของผงผลึก $\text{KCa}_2\text{Ta}_3\text{O}_{10}$ เผาแคลไซต์ที่อุณหภูมิ 1000 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 12 ชั่วโมง

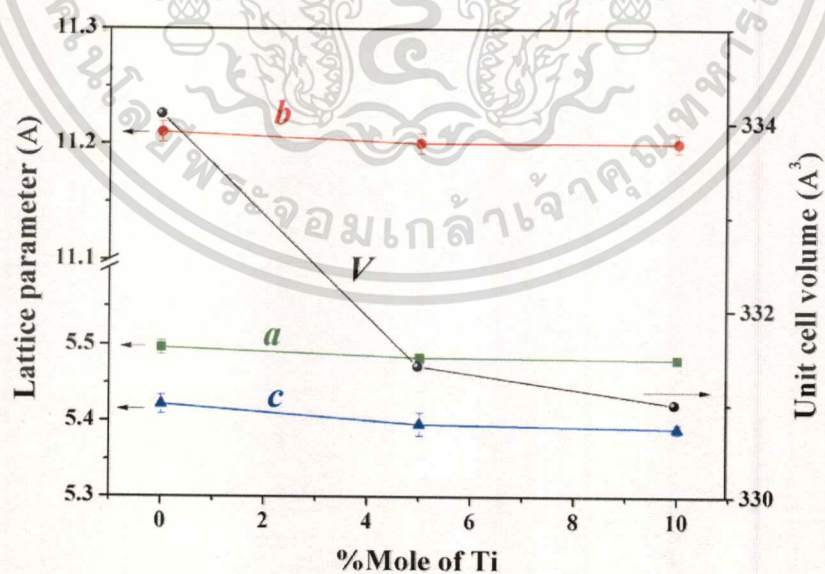
เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

4.7 การสังเคราะห์ผงผลึกในระบบ $\text{RbBi}(\text{Nb}_{2-x}\text{Ti}_x)\text{O}_7$ เมื่อ $x = 0.05$ และ 0.10

ได้ทำการเจือไทเทเนียมไอออน (Ti^{4+}) ลงในสารประกอบ $\text{RbBiNb}_2\text{O}_7$ ที่มีโครงสร้างแบบ ไดออนจาร์คอบสัน โดยคาดหวังว่า Ti^{4+} ที่เจือลงไป จะเข้าไปแทนที่ไอออนไนโอเบียม (Nb^{5+}) ในตำแหน่ง B-site โดยเกิดเป็นสารประกอบชนิดใหม่ คือ $\text{RbBi}(\text{Nb}_{2-x}\text{Ti}_x)\text{O}_7$ ในที่สุด โดยทำการเจือเข้าไป 5 และ 10 %โมลตามลำดับ ทำการเตรียมผงผลึกด้วยเทคนิคปฏิกิริยาสถานะของแข็งและทำการเผาแคลไซน์ที่อุณหภูมิ 900 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 12 ชั่วโมง อัตราการขึ้นลงอุณหภูมิ 10 องศาเซลเซียส/นาทิจากนั้นนำผงผลึกที่ได้ไปตรวจสอบเอกลักษณ์ด้วยเทคนิคการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ แสดงดังรูปที่ 4.30 จากรูปพบว่า ที่ $x = 0.00$ ($\text{RbBiNb}_2\text{O}_7$) รูปแบบการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ สอดคล้องกับข้อมูลมาตรฐาน JCPDS เลขที่ 42-1421 ของสาร $\text{RbBiNb}_2\text{O}_7$ ที่มีโครงสร้างเป็นแบบออร์โธโรมบิก ที่มี space group เป็น $P2_1am$ อย่างไรก็ตาม ยังสามารถตรวจพบพีคของเฟสแปลกเกิดขึ้นในบริเวณ $2\theta = 9.1^\circ$ 18.5° และ 42.5° ซึ่งเป็นพีคของสารประกอบ $\text{Rb}_4\text{Nb}_6\text{O}_{17}$ จากนั้นได้ทำการเจือ Ti^{4+} ลงไป พบว่า ลักษณะของรูปแบบการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ยังมีลักษณะเหมือนเดิม แสดงให้เห็นว่าเมื่อทำการเจือ Ti^{4+} ลงไป ลักษณะโครงสร้างผลึกยังคงเป็นแบบออร์โธโรมบิกเหมือนเดิม แต่ยังคงตรวจพบ $\text{Rb}_4\text{Nb}_6\text{O}_{17}$ อยู่เหมือนเดิม อย่างไรก็ตาม ไม่สามารถตรวจพบเฟสแปลกปลอมอื่นเพิ่มเติม จากผลการทดลองชี้ให้เห็นว่า Ti^{4+} ที่เจือลงไปสามารถเข้าไปอยู่ในแลตทิซของ $\text{RbBiNb}_2\text{O}_7$ ได้และเกิดเป็นสารประกอบชนิดใหม่อย่างสมบูรณ์ อย่างไรก็ตามเมื่อทำการพิจารณาตำแหน่งของ 2θ แต่ละพีค พบว่า มีการเลื่อนตำแหน่งของพีคอย่างมีนัยสำคัญเมื่อมีการเปลี่ยนแปลงปริมาณของ Ti^{4+} ลงไป จากนั้นได้ทำการคำนวณแลตทิซพารามิเตอร์และปริมาตรของหน่วยเซลล์ โดยอาศัยข้อมูลจากเทคนิคการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์แสดงดังรูปที่ 4.31 จากรูปแสดงให้เห็นว่าขนาดของแลตทิซพารามิเตอร์เปลี่ยนแปลงไปเล็กน้อย เมื่อทำการเจือ Ti^{4+} ลงไปในปริมาณที่แตกต่างกัน และเมื่อทำการคำนวณปริมาตรหน่วยเซลล์ พบว่า เมื่อปริมาณของ Ti^{4+} เพิ่มขึ้น ปริมาตรของหน่วยเซลล์มีค่าลดลง จาก 334.09 Å ที่ $x = 0.00$ ไปเป็น 331.00 Å ที่ $x = 0.10$ ทั้งนี้เนื่องจากว่า ไอออนของ Ti^{4+} ที่เจือลงไปมีขนาดรัศมีไอออนเท่ากับ 0.605 Å ซึ่งเล็กกว่า Nb^{5+} ที่มีขนาดรัศมีไอออนเท่ากับ 0.64 Å ทำให้ขนาดของหน่วยเซลล์มีค่าลดลงนั่นเอง



รูปที่ 4.30 รูปแบบการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ของผงผลึก $\text{RbBi}(\text{Nb}_{2-x}\text{Ti}_x)\text{O}_7$ เมื่อ $x = 0.05$ และ 0.10

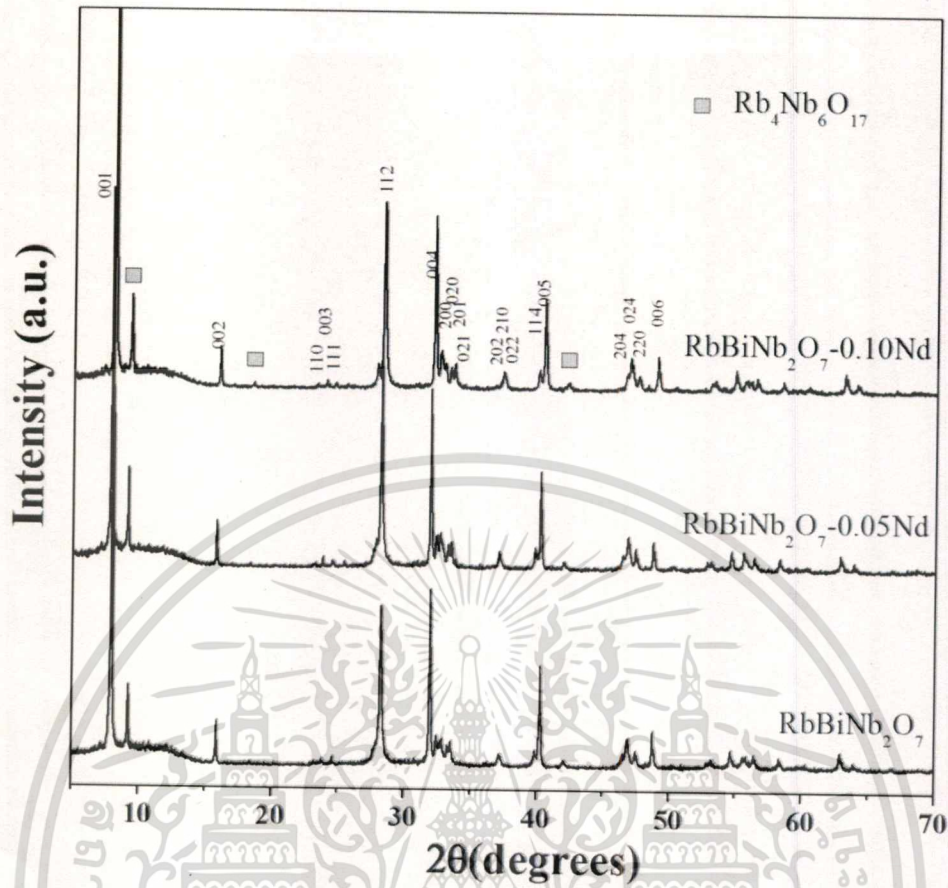


รูปที่ 4.31 แลททิซพารามิเตอร์และปริมาตรของหน่วยเซลล์ของผงผลึก $\text{RbBi}(\text{Nb}_{2-x}\text{Ti}_x)\text{O}_7$

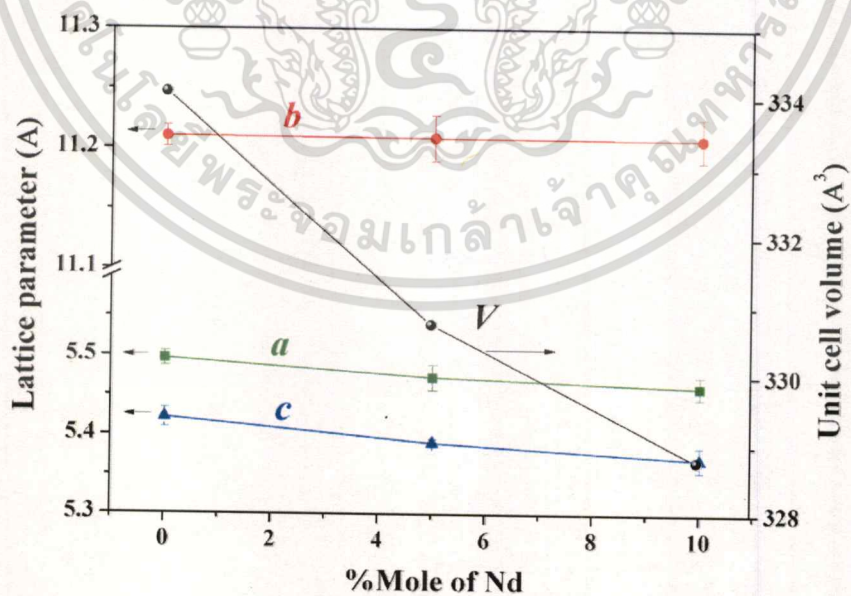
เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

4.8 การสังเคราะห์ผลึกในระบบ $\text{Rb}(\text{Bi}_{1-x}\text{Nd}_x)\text{Nb}_2\text{O}_7$ เมื่อ $x = 0.05$ และ 0.10

ได้ทำการเจือปนไอออนไนโอออน (Nd^{3+}) ลงในสารประกอบ $\text{RbBiNb}_2\text{O}_7$ ที่มีโครงสร้างแบบ ไดออนจาร์คอบสัน โดยคาดหวังว่า Nd^{3+} ที่เจือลงไป จะเข้าไปแทนที่ไอออนไนโอเบียม (Bi^{3+}) ในตำแหน่ง A-site โดยเกิดเป็นสารประกอบชนิดใหม่ คือ $\text{Rb}(\text{Bi}_{1-x}\text{Nd}_x)\text{Nb}_2\text{O}_7$ ในที่สุด โดยทำการเจือเข้าไป 5 และ 10 %โมลตามลำดับ ทำการเตรียมผลึกด้วยเทคนิคปฏิกิริยาสถานะของแข็งและทำการเผาแคลไซน์ที่อุณหภูมิ 900 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 12 ชั่วโมง อัตราการขึ้นลงอุณหภูมิ 10 องศาเซลเซียส/นาทิจากนั้นนำผลึกที่ได้ไปตรวจสอบเอกลักษณ์ด้วยเทคนิคการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ แสดงดังรูปที่ 4.32 โดยลักษณะการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ พบว่า มีแนวโน้มเหมือนกับสารประกอบ $\text{RbBi}(\text{Nb}_{2-x}\text{Ti}_x)\text{O}_7$ ดังที่ได้กล่าวมาแล้ว โดยเมื่อทำการเจือ Nd^{3+} ลงไป พบว่าลักษณะโครงสร้างของสารไม่มีการเปลี่ยนแปลง และยังคงตรวจพบเฟสแปลกปลอมของสารประกอบ $\text{Rb}_4\text{Nb}_6\text{O}_{17}$ ได้เช่นเดิม เมื่อทำการคำนวณเลขทิซพารามิเตอร์และปริมาตรของหน่วยเซลล์ โดยอาศัยข้อมูลจากเทคนิคการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์แสดงดังรูปที่ 4.33 จากรูปแสดงให้เห็นว่าขนาดของเลขทิซพารามิเตอร์และปริมาตรของหน่วยเซลล์มีค่าลดลง เมื่อปริมาณการเจือ Nd^{3+} มากขึ้น ทั้งนี้เนื่องจากว่า ไอออนของ Nd^{3+} เจือลงไปมีขนาดรัศมีไอออนเท่ากับ 1.24 Å ซึ่งเล็กกว่า Bi^{3+} ที่มีขนาดรัศมีไอออนเท่ากับ 1.45 Å ทำให้ขนาดของหน่วยเซลล์มีค่าลดลงนั่นเอง จากผลการทดลองชี้ให้เห็นว่า Nd^{3+} ที่เจือลงไปสามารถเข้าไปอยู่ในแลททิซของ $\text{RbBiNb}_2\text{O}_7$ ได้และเกิดเป็นสารประกอบชนิดใหม่อย่างสมบูรณ์



รูปที่ 4.32 รูปแบบการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ของผงผลึก $\text{Rb}(\text{Bi}_{1-x}\text{Nd}_x)\text{Nb}_2\text{O}_7$ เมื่อ $x = 0.05$ และ 0.10

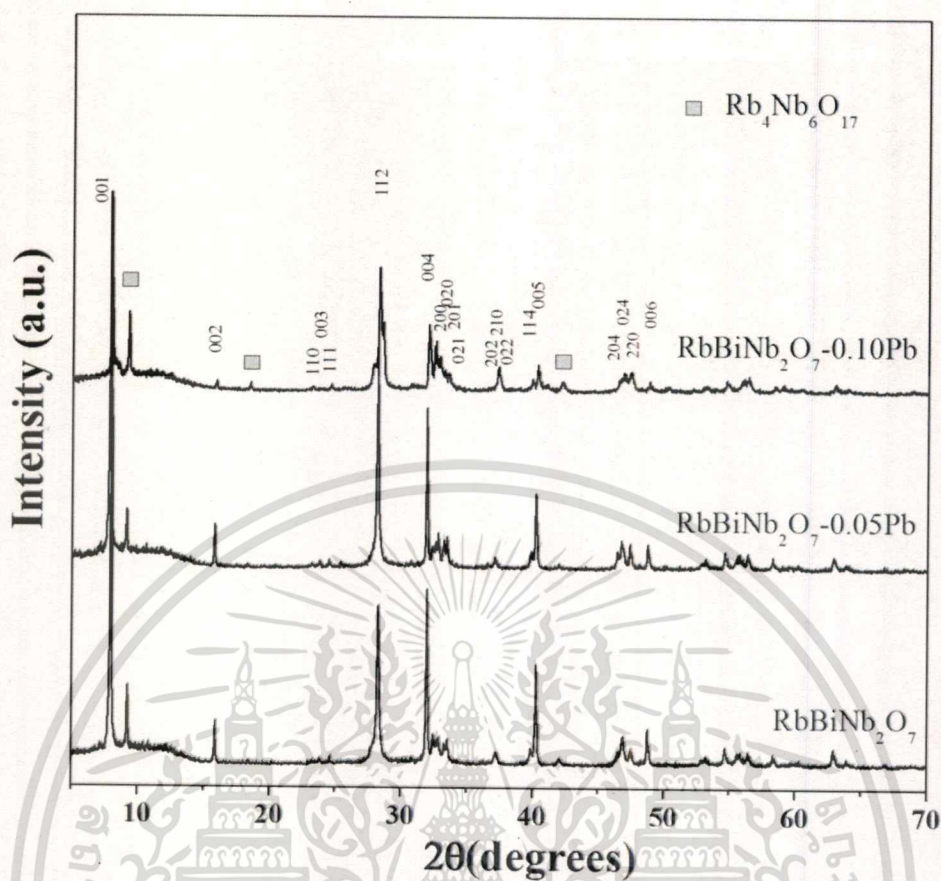


รูปที่ 4.33 แลททิซพารามิเตอร์และปริมาตรของหน่วยเซลล์ของผงผลึก $\text{Rb}(\text{Bi}_{1-x}\text{Nd}_x)\text{Nb}_2\text{O}_7$

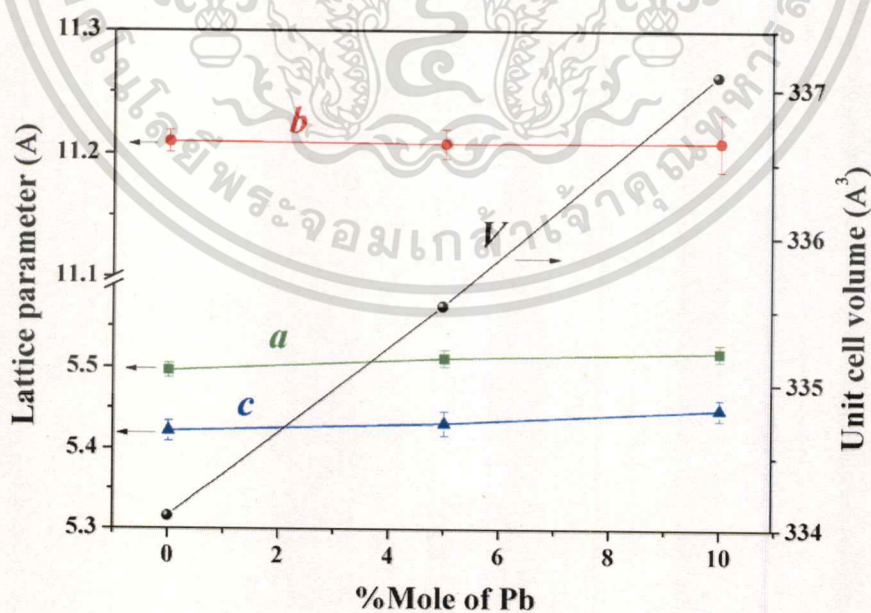
เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

4.9 การสังเคราะห์ผงผลึกในระบบ $\text{Rb}(\text{Bi}_{1-x}\text{Pb}_x)\text{Nb}_2\text{O}_7$ เมื่อ $x = 0.05$ และ 0.10

ได้ทำการเตรียมผงผลึก $\text{RbBiNb}_2\text{O}_7$ ที่เจือด้วยเลดไอออน (Pb^{2+}) โดย Pb^{2+} ที่เจือลงไป จะเข้าไปแทนที่ไอออนไนโอเบียม (Bi^{3+}) ในตำแหน่ง A-site โดยเกิดเป็นสารประกอบชนิดใหม่ คือสารประกอบ $\text{Rb}(\text{Bi}_{1-x}\text{Pb}_x)\text{Nb}_2\text{O}_7$ โดยทำการเจือเข้าไป 5 และ 10 %โมล ตามลำดับ ทำการเตรียมผงผลึกด้วยเทคนิคปฏิกิริยาสถานะของแข็งและทำการเผาแคลไซน์ที่อุณหภูมิ 900 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 12 ชั่วโมง อัตราการขึ้นลงอุณหภูมิ 10 องศาเซลเซียส/นาที่ จากนั้นนำผงผลึกที่ได้ไปตรวจสอบเอกลักษณ์ด้วยเทคนิคการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ แสดงดังรูปที่ 4.32 จากลักษณะการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ พบว่า มีแนวโน้มเหมือนกับสารประกอบ $\text{RbBi}(\text{Nb}_{2-x}\text{Ti}_x)\text{O}_7$ และ $\text{Rb}(\text{Bi}_{1-x}\text{Nd}_x)\text{Nb}_2\text{O}_7$ ดังที่ได้กล่าวมาแล้ว โดยเมื่อทำการเจือ Pb^{2+} ลงไป พบว่าลักษณะโครงสร้างของสารไม่มีการเปลี่ยนแปลง คือยังคงมีโครงสร้างแบบออร์โธโรมบิก และยังคงตรวจตรวจพบเฟสแปลกปลอมของสารประกอบ $\text{Rb}_4\text{Nb}_6\text{O}_{17}$ ได้เช่นเดิม เมื่อทำการคำนวณแลททิซพารามิเตอร์และปริมาตรของหน่วยเซลล์ โดยอาศัยข้อมูลจากเทคนิคการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์แสดงดังรูปที่ 4.33 จากรูปแสดงให้เห็นว่าขนาดของแลททิซพารามิเตอร์และปริมาตรของหน่วยเซลล์มีค่าเพิ่มขึ้น เมื่อปริมาณการเจือ Pb^{2+} มากขึ้น ทั้งนี้เนื่องจากว่า ไอออนของ Pb^{2+} เจือลงไปมีขนาดรัศมีไอออนเท่ากับ 1.47 Å ซึ่งใหญ่กว่า Bi^{3+} ที่มีขนาดรัศมีไอออนเท่ากับ 1.45 Å ทำให้แลททิซพารามิเตอร์และขนาดของหน่วยเซลล์มีค่าเพิ่มขึ้นนั่นเอง จากผลการทดลองชี้ให้เห็นว่า Pb^{2+} ที่เจือลงไปสามารถเข้าไปอยู่ในแลททิซของ $\text{RbBiNb}_2\text{O}_7$ ได้และเกิดเป็นสารประกอบ $\text{Rb}(\text{Bi}_{1-x}\text{Pb}_x)\text{Nb}_2\text{O}_7$ อย่างสมบูรณ์



รูปที่ 4.34 รูปแบบการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ของผลึก $\text{Rb}(\text{Bi}_{1-x}\text{Pb}_x)\text{Nb}_2\text{O}_7$ เมื่อ $x = 0.05$ และ 0.10

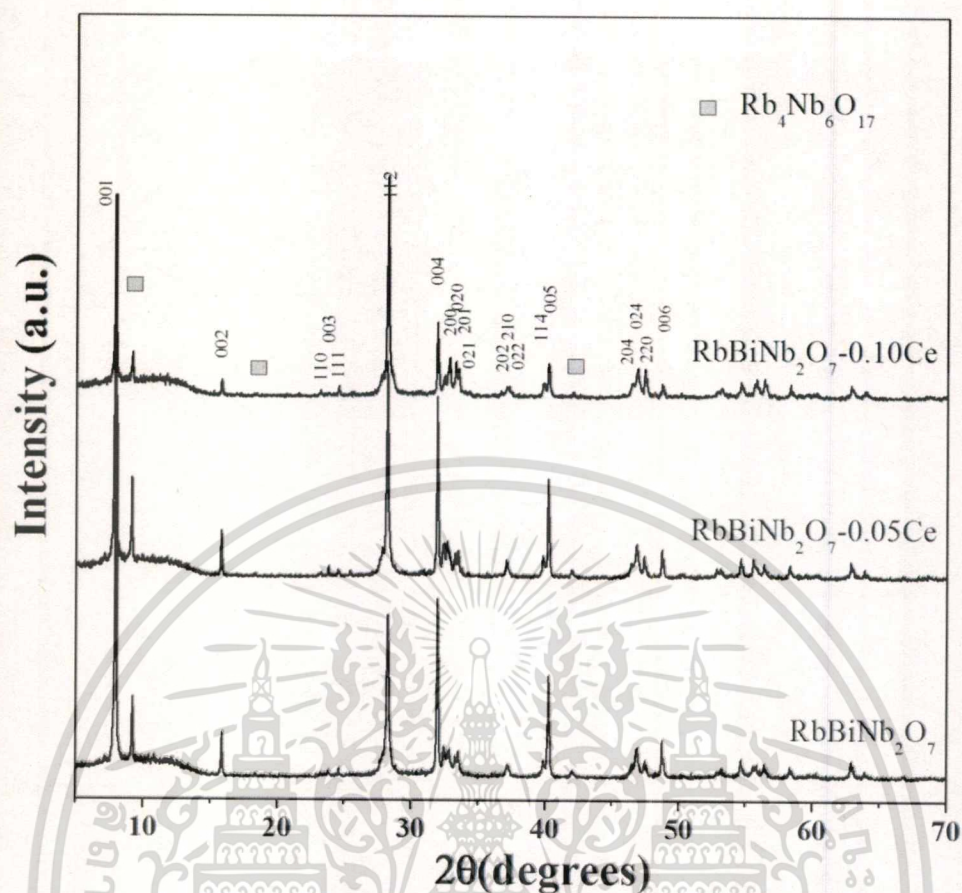


รูปที่ 4.35 แลททิซพารามิเตอร์และปริมาตรของหน่วยเซลล์ของผลึก $\text{Rb}(\text{Bi}_{1-x}\text{Pb}_x)\text{Nb}_2\text{O}_7$

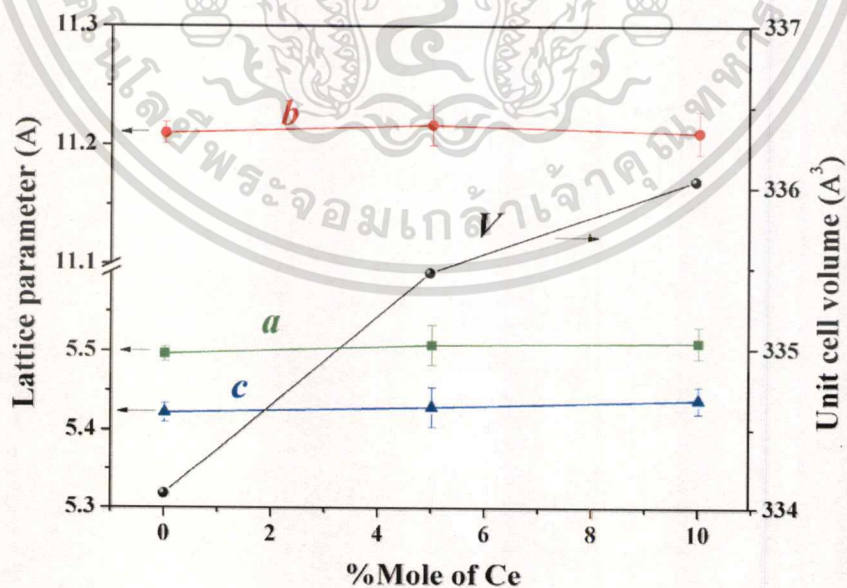
เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

4.10 การสังเคราะห์ผลึกในระบบ $\text{Rb}(\text{Bi}_{1-x}\text{Ce}_x)\text{Nb}_2\text{O}_7$ เมื่อ $x = 0.05$ และ 0.10

ได้ทำการเตรียมผลึก $\text{RbBiNb}_2\text{O}_7$ ที่เจือด้วยซีเรียมไอออน (Ce^{4+}) โดย Ce^{4+} ที่เจือลงไป จะเข้าไปแทนที่ไอออนไบสมัท (Bi³⁺) ในตำแหน่ง A-site โดยเกิดเป็นสารประกอบชนิดใหม่ คือสารประกอบ $\text{Rb}(\text{Bi}_{1-x}\text{Ce}_x)\text{Nb}_2\text{O}_7$ โดยทำการเจือเข้าไป 5 และ 10 %โมล ตามลำดับ ทำการเตรียมผลึกด้วยเทคนิคปฏิกิริยาสถานะของแข็งและทำการเผาแคลไซน์ที่อุณหภูมิ 900 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 12 ชั่วโมง อัตราการขึ้นลงอุณหภูมิ 10 องศาเซลเซียส/นาที่ จากนั้นนำผลึกที่ได้ไปตรวจสอบเอกลักษณ์ด้วยเทคนิคการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ แสดงดังรูปที่ 4.36 จากลักษณะการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ พบว่า มีแนวโน้มเหมือนกับสารประกอบ $\text{RbBi}(\text{Nb}_{2-x}\text{Ti}_x)\text{O}_7$ และ $\text{Rb}(\text{Bi}_{1-x}\text{Nd}_x)\text{Nb}_2\text{O}_7$ ดังที่ได้กล่าวมาแล้ว โดยเมื่อทำการเจือ Ce^{4+} ลงไป พบว่าลักษณะโครงสร้างของสารไม่มีการเปลี่ยนแปลง คือยังคงมีโครงสร้างแบบออร์โธโรมบิก และยังคงตรวจตรวจพบเฟสแปลกปลอมของสารประกอบ $\text{Rb}_4\text{Nb}_6\text{O}_{17}$ ได้เช่นเดิม เมื่อทำการคำนวณแลตทิซพารามิเตอร์และปริมาตรของหน่วยเซลล์ โดยอาศัยข้อมูลจากเทคนิคการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์แสดงดังรูปที่ 4.37 จากรูปแสดงให้เห็นว่าขนาดของแลตทิซพารามิเตอร์และปริมาตรของหน่วยเซลล์มีค่าเพิ่มขึ้น เมื่อปริมาณการเจือ Ce^{4+} มากขึ้น เมื่อพิจารณาขนาดของไอออนของ Ce^{4+} มีขนาด 1.28 Å กลับพบว่ามีขนาดเล็กกว่าขนาดไอออน Bi³⁺ ที่มีขนาดรัศมีไอออนเท่ากับ 1.45 Å แต่ขนาดของแลตทิซพารามิเตอร์และปริมาตรของหน่วยเซลล์กลับมีค่าเพิ่มขึ้น ทั้งนี้อาจเนื่องมาจากไอออนของ Ce^{4+} ถูกรีดิวส์กลายเป็น Ce^{3+} ในสารประกอบที่สภาวะการผ่านความร้อนสูง ซึ่ง Ce^{3+} มีขนาดรัศมีไอออนเท่ากับ 1.48 Å ซึ่งใหญ่กว่า Bi³⁺ ที่มีขนาดรัศมีไอออนเท่ากับ 1.45 Å ทำให้แลตทิซพารามิเตอร์และขนาดของหน่วยเซลล์มีค่าเพิ่มขึ้นนั่นเอง จากผลการทดลองชี้ให้เห็นว่า Ce^{4+} ที่เจือลงไปสามารถเข้าไปอยู่ในแลตทิซของ $\text{RbBiNb}_2\text{O}_7$ ได้และเกิดเป็นสารประกอบ $\text{Rb}(\text{Bi}_{1-x}\text{Ce}_x)\text{Nb}_2\text{O}_7$ อย่างสมบูรณ์



รูปที่ 4.36 รูปแบบการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ของผงผลึก $\text{Rb}(\text{Bi}_{1-x}\text{Ce}_x)\text{Nb}_2\text{O}_7$ เมื่อ $x = 0.05$ และ 0.10



รูปที่ 4.37 แลททิซพารามิเตอร์และปริมาตรของหน่วยเซลล์ของผงผลึก $\text{Rb}(\text{Bi}_{1-x}\text{Ce}_x)\text{Nb}_2\text{O}_7$

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

บทที่ 5

สรุปผลงานวิจัยและข้อเสนอแนะ

5.1 สรุปผลงานวิจัย

จากการการศึกษาการสังเคราะห์ผงผลึกที่มีโครงสร้างแบบดิออน จาร์คอปสัน ทั้ง 10 ระบบ ด้วยวิธีปฏิกิริยาสถานะของแข็ง (solid state reaction) สามารถสรุปผลได้ดังนี้

5.1.1 ระบบแบเรียมแคลเซียมไนโอเบต ($\text{BaCaNb}_2\text{O}_7$)

จากการตรวจสอบโครงสร้างผลึกโดยเทคนิคการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ พบว่า ในการสังเคราะห์ $\text{BaCaNb}_2\text{O}_7$ นำไปเผาแคลไซน์อุณหภูมิตั้งแต่ 800–1300 องศาเซลเซียส เพื่อศึกษาพัฒนาการของเฟส พบว่า ที่อุณหภูมิ 800 องศาเซลเซียส เริ่มเกิดเฟสของผลิตภัณฑ์ ($\text{BaCaNb}_2\text{O}_7$) เกิดขึ้น แต่ยังคงพบฟีกของสารตั้งต้นอยู่ ซึ่งมีความเข้มของผลิตภัณฑ์มากขึ้นจนถึง 1150 องศาเซลเซียส แต่ยังคงพบฟีกของเฟสที่ไม่บริสุทธิ์ และที่อุณหภูมิ 1300 องศาเซลเซียส พบฟีกของผลิตภัณฑ์ ($\text{BaCaNb}_2\text{O}_7$) และเกิดหุติยภูมิเฟส ($\text{BaCa}_{0.93}\text{Nb}_{0.607}\text{O}_3$) จากผลการตรวจสอบเอกลักษณ์ของสารโดยเครื่องฟูเรียรทรานฟอร์มอินฟราเรดสเปกโตรมิเตอร์ พบว่า พีคการดูดกลืนที่ 511 600 650 680 703 827 และ 854 cm^{-1} เป็นการสั่น ของ Nb-O ออกตะฮีดรอล พีคการดูดกลืนที่ 1433 cm^{-1} เป็นการสั่นแบบยืดของ C=O ของสารตั้งต้นที่คาดว่ามาจากพันธะคาร์บอเนต (CO_3^{2-}) โดยมาจากสารตั้งต้นในโมเลกุลไอออนของแบเรียมคาร์บอเนต (BaCO_3) และแคลเซียมคาร์บอเนต (CaCO_3) และพีคการดูดกลืนที่ 3439 cm^{-1} เป็นการสั่นของ O-H ซึ่งเป็นโมเลกุลของน้ำที่เกิดจากความชื้นที่หลงเหลืออยู่ จากผลการตรวจสอบการสูญเสียน้ำหนักโดยใช้ความร้อน (TGA) พบว่า การตรวจสอบพฤติกรรมทางความร้อนของสารในระบบนี้ พบว่า ช่วง A ถึง B อุณหภูมิเริ่มต้นที่มีการเปลี่ยนแปลงน้ำหนัก (T_i) จนถึงอุณหภูมิสุดท้ายที่มีการ เปลี่ยนแปลงน้ำหนัก (T_f) คือ 50 - 420 องศาเซลเซียส ซึ่งน้ำหนักของสารที่เปลี่ยนแปลงไป (X_1) คือ $100 - 99.4 = 0.6$ เป็นช่วงอุณหภูมิที่เศษขวดพลาสติกเกิดการสลายตัว ช่วง B ถึง C อุณหภูมิเริ่มต้นที่มีการเปลี่ยนแปลงน้ำหนัก (T_i) จนถึงอุณหภูมิสุดท้ายที่มีการเปลี่ยนแปลงน้ำหนัก (T_f) คือ 400 - 770 องศาเซลเซียส ซึ่งน้ำหนักของสารที่เปลี่ยนแปลงไป (X_2) คือ $99.4 - 91.2 = 8.2$ เป็นช่วงการสลายตัวของแบเรียมคาร์บอเนต และช่วง C ถึง D อุณหภูมิเริ่มต้นที่มีการเปลี่ยนแปลงน้ำหนัก (T_i) จนถึงอุณหภูมิสุดท้ายที่มีการเปลี่ยนแปลงน้ำหนัก (T_f) คือ 770 - 900 องศาเซลเซียส ซึ่งน้ำหนักของสารที่เปลี่ยนแปลงไป (X_3) คือ $91.2 - 88 = 3.2$ เป็นช่วงการสลายตัวของแคลเซียมคาร์บอเนต

5.1.2 ระบบแบเรียมแคลเซียมแทนทาลเตด ($\text{BaCaTa}_2\text{O}_7$)

จากการตรวจสอบโครงสร้างผลึกโดยเทคนิคการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์พบว่า ในการสังเคราะห์ $\text{BaCaTa}_2\text{O}_7$ จะนำไปเผาแคลไซน์อุณหภูมิตั้งแต่ 800–1500 องศาเซลเซียส พบว่า เริ่มพบฟีกที่เป็นสารผลิตภัณฑ์ $\text{BaCaTa}_2\text{O}_7$ ได้ที่อุณหภูมิ 800 องศาเซลเซียสขึ้นไป อย่างไรก็ตามเฟสที่ได้ยังไม่บริสุทธิ์ เนื่องจากตรวจพบเฟสหุติยภูมิเฟสขึ้น ($\text{BaCa}_{0.33}\text{Ta}_{0.67}\text{O}_3$ JCPDs file no. 16-0455) และพบฟีกของ

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

$\text{BaCaTa}_2\text{O}_7$ ซึ่งเป็นเฟสของผลิตภัณฑ์ ซึ่งความเข้มของพีกมีความเข้มเรื่อยๆจนถึงอุณหภูมิ 1150 องศาเซลเซียส และมีความเข้มพีกที่เข้มข้นเรื่อยๆจนถึงอุณหภูมิ 1500 องศาเซลเซียส พบว่ามีปริมาณสารผลิตภัณฑ์เกิดขึ้นมากที่สุด แต่อย่างไรก็ตามก็ยังพบพีกของเฟสที่ไม่บริสุทธิ์อยู่ จากผลการตรวจสอบเอกลักษณ์ของสารโดยเครื่องฟูเรียรทรานส์ฟอร์มอินฟราเรดสเปกโตรมิเตอร์พบว่า พบพีกการดูดกลืนที่ 511 558 572 600 660 682 cm^{-1} เป็นการสั่นของ Ta-O พีกการดูดกลืนที่ 1416 และ 1433 cm^{-1} เป็นการสั่นแบบยืดของสารตั้งต้นที่คาดว่ามาจากพันธะคาร์บอเนต (CO_3^{2-}) โดยมาจากสารตั้งต้นในโมเลกุลไอออนของแบเรียมคาร์บอเนต (BaCO_3) และแคลเซียมคาร์บอเนต (CaCO_3) พบพีกการดูดกลืนที่ 3439 cm^{-1} ซึ่งเป็นพีกที่มีลักษณะกว้าง เป็นการสั่นของ O-H ซึ่งเป็นโมเลกุลของน้ำที่เกิดจากความชื้นที่หลงเหลืออยู่ จากผลการตรวจสอบการสูญเสียน้ำหนักโดยใช้ความร้อน (TGA) พบว่า การตรวจสอบพฤติกรรมทางความร้อนของสารในระบบนี้ พบว่า ช่วง A ถึง B อุณหภูมิเริ่มต้นที่มีการเปลี่ยนแปลงน้ำหนัก (T_i) จนถึงอุณหภูมิสุดท้ายที่มีการเปลี่ยนแปลงน้ำหนัก (T_f) คือ 50 - 490 องศาเซลเซียส ซึ่งน้ำหนักของสารที่เปลี่ยนแปลงไป (X_1) คือ $100 - 99.4 = 0.6$ เป็นช่วงอุณหภูมิที่เศษขดพลาสติกเกิดการสลายตัว ช่วง B ถึง C อุณหภูมิเริ่มต้นที่มีการเปลี่ยนแปลงน้ำหนัก (T_i) จนถึงอุณหภูมิสุดท้ายที่มีการเปลี่ยนแปลงน้ำหนัก (T_f) คือ 490 - 770 องศาเซลเซียส ซึ่งน้ำหนักของสารที่เปลี่ยนแปลงไป (X_2) คือ $99.4 - 93.3 = 6.1$ เป็นช่วงการสลายตัวของแบเรียมคาร์บอเนต และช่วง C ถึง D อุณหภูมิเริ่มต้นที่มีการเปลี่ยนแปลงน้ำหนัก (T_i) จนถึงอุณหภูมิสุดท้ายที่มีการเปลี่ยนแปลงน้ำหนัก (T_f) คือ 770 - 900 องศาเซลเซียส ซึ่งน้ำหนักของสารที่เปลี่ยนแปลงไป (X_3) คือ $93.3 - 90.7 = 8.6$ เป็นช่วงการสลายตัวของแคลเซียมคาร์บอเนต

5.1.3 โพแทสเซียมบิสมาทไนโอเบต (KBiNb_2O_7)

จากการตรวจสอบโครงสร้างผลึกโดยเทคนิคการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ พบว่า ในการสังเคราะห์ KBiNb_2O_7 จะนำไปเผาแคลไซน์อุณหภูมิตั้งแต่ 800-1500 องศาเซลเซียส พบว่า ที่อุณหภูมิ 1000 องศาเซลเซียส เริ่มเกิดพีกของผลิตภัณฑ์ (KBiNb_2O_7) ซึ่งมีความเข้มพีกมากขึ้นเรื่อยๆจนถึง 1150 องศาเซลเซียส โดยสอดคล้องกับงานวิจัยของเบย์ลี และคณะ ซึ่งตรงกับรูปที่ 2.27ก สามารถสรุปได้ว่า ในการสังเคราะห์สารประกอบประเภท KBiNb_2O_7 ที่อุณหภูมิ 1150 องศาเซลเซียสมีการเกิดเฟสโครงสร้างดีออน จากข้อสันนิษฐานมากที่สุด จากผลการตรวจสอบเอกลักษณ์ของสารโดยเครื่องฟูเรียรทรานส์ฟอร์มอินฟราเรดสเปกโตรมิเตอร์พบว่า พบพีกการดูดกลืนที่ 508 511 550 609 665 694 703 854 cm^{-1} เป็นการสั่นของ Nb-O ออกตะฮีดรอล พบพีกการดูดกลืนที่ 1324 1523 cm^{-1} เป็นการสั่นแบบยืดของ C=O ของสารตั้งต้นที่คาดว่ามาจากพันธะคาร์บอเนต (CO_3^{2-}) โดยมาจากสารตั้งต้นในโมเลกุลไอออนของโพแทสเซียมไบคาร์บอเนต (KHCO_3) พบพีกการดูดกลืนที่ 3469 cm^{-1} เป็นการสั่นของ O-H ซึ่งเป็นโมเลกุลของน้ำที่เกิดจากความชื้นที่หลงเหลืออยู่ จากผลการตรวจสอบการสูญเสียน้ำหนักโดยใช้ความร้อน (TGA) พบว่า การตรวจสอบพฤติกรรมทางความร้อนของสารในระบบนี้ พบว่า ช่วง A ถึง B อุณหภูมิเริ่มต้นที่มีการเปลี่ยนแปลงน้ำหนัก (T_i) จนถึงอุณหภูมิสุดท้ายที่มีการเปลี่ยนแปลงน้ำหนัก (T_f) คือ 50 - 100 องศา

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

เซลเซียส น้ำหนักของสารที่เปลี่ยนแปลงไป (X_1) คือ $100 - 97.1 = 2.9$ เป็นช่วงที่น้ำสลายตัวจาก โพแทสเซียมไบคาร์บอเนต ช่วง B ถึง C อุณหภูมิเริ่มต้นที่มีการเปลี่ยนแปลงน้ำหนัก (T_i) จนถึงอุณหภูมิสุดท้ายที่มีการเปลี่ยนแปลงน้ำหนัก (T_f) คือ $100 - 280$ องศาเซลเซียส ซึ่งน้ำหนักของสารที่เปลี่ยนแปลงไป (X_2) คือ $97.1 - 96 = 1.1$ เป็นช่วงการสลายตัวของโพแทสเซียมไบคาร์บอเนต ช่วง C ถึง D อุณหภูมิเริ่มต้นที่มีการเปลี่ยนแปลงน้ำหนัก (T_i) จนถึงอุณหภูมิสุดท้ายที่มีการเปลี่ยนแปลงน้ำหนัก (T_f) คือ $280 - 490$ องศาเซลเซียส ซึ่งน้ำหนักของสารที่เปลี่ยนแปลงไป (X_3) คือ $96 - 94.8 = 1.2$ เป็นช่วงการสลายตัวของแคลเซียมฟอสเฟต และช่วง D ถึง E อุณหภูมิเริ่มต้นที่มีการเปลี่ยนแปลงน้ำหนัก (T_i) จนถึงอุณหภูมิสุดท้ายที่มีการเปลี่ยนแปลงน้ำหนัก (T_f) คือ $490 - 640$ องศาเซลเซียส น้ำหนักของสารที่เปลี่ยนแปลงไป (X_4) คือ $94.8 - 90.7 = 4.1$ เป็นช่วงการสลายตัวของโพแทสเซียมคาร์บอเนต

5.1.4 โพแทสเซียมบิสมีทแทนทาเลต (KBiTa_2O_7)

จากการตรวจสอบโครงสร้างผลึกโดยเทคนิคการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ โดยในการสังเคราะห์จะนำสารไปเผาแคลไซน์อุณหภูมิตั้งแต่ $800 - 1500$ องศาเซลเซียส พบว่า เริ่มเกิดฟีกของผลิตภัณฑ์ โพแทสเซียมบิสมีทแทนทาเลต (KBiTa_2O_7) เกิดขึ้น และความเข้มฟีกของผลิตภัณฑ์เพิ่มสูงขึ้นเรื่อยๆ จนถึง 1150 องศาเซลเซียส และยังพบว่าไม่มีฟีกไม่สามารถระบุได้ จากผลการตรวจสอบเอกลักษณ์ของสารโดยเครื่องฟูเรียรทรานส์ฟอร์มอินฟราเรดสเปกโตรมิเตอร์พบว่า ฟีกการดูดกลืนที่ $511\ 523\ 609\ 854\ \text{cm}^{-1}$ เป็นการสั่นของ Ta-O ฟีกการดูดกลืนที่ 1398 และ $1448\ \text{cm}^{-1}$ เป็นการสั่นแบบยืดของ C=O ของสารตั้งต้นที่คาดว่ามาจากพันธะคาร์บอเนต (CO_3^{2-}) โดย มาจากสารตั้งต้นในโมเลกุลไอออนของโพแทสเซียมไบคาร์บอเนต (KHCO_3) พบฟีกการดูดกลืนที่ 3145 และ $3469\ \text{cm}^{-1}$ เป็นการสั่นของ O-H ซึ่งเป็นโมเลกุลของน้ำที่เกิดจากความชื้นที่หลงเหลืออยู่ จากผลการตรวจสอบการสูญเสียน้ำหนักโดยใช้ความร้อน (TGA) พบว่า การตรวจสอบพฤติกรรมทางความร้อนของสารในระบบนี้ พบว่า ช่วง A ถึง B อุณหภูมิเริ่มต้นที่มีการเปลี่ยนแปลงน้ำหนัก (T_i) จนถึงอุณหภูมิสุดท้ายที่มีการเปลี่ยนแปลงน้ำหนัก (T_f) คือ $50 - 52$ องศาเซลเซียส ซึ่งน้ำหนักของสารที่เปลี่ยนแปลงไป (X_1) คือ $99.8 - 99 = 0.8$ เป็นช่วงที่น้ำสลายตัวจาก โพแทสเซียมไบคาร์บอเนต ช่วง B ถึง C อุณหภูมิเริ่มต้นที่มีการเปลี่ยนแปลงน้ำหนัก (T_i) จนถึงอุณหภูมิสุดท้ายที่มีการเปลี่ยนแปลงน้ำหนัก (T_f) คือ $52 - 130$ องศาเซลเซียส ซึ่งน้ำหนักของสารที่เปลี่ยนแปลงไป (X_2) คือ $99 - 98.3 = 0.7$ เป็นช่วงการสลายตัวของโพแทสเซียมไบคาร์บอเนต ช่วง C ถึง D อุณหภูมิเริ่มต้นที่มีการเปลี่ยนแปลงน้ำหนัก (T_i) จนถึงอุณหภูมิสุดท้ายที่มีการเปลี่ยนแปลงน้ำหนัก (T_f) คือ $130 - 350$ องศาเซลเซียส ซึ่งน้ำหนักของสารที่เปลี่ยนแปลงไป (X_3) คือ $98.3 - 94.1 = 4.2$ เป็นช่วงการสลายตัวของแคลเซียมฟอสเฟต และช่วง D ถึง E อุณหภูมิเริ่มต้นที่มีการเปลี่ยนแปลงน้ำหนัก (T_i) จนถึงอุณหภูมิสุดท้ายที่มีการเปลี่ยนแปลงน้ำหนัก (T_f) คือ $350 - 640$ องศาเซลเซียส ซึ่งน้ำหนักของสารที่เปลี่ยนแปลงไป (X_4) คือ $94.1 - 91.6 = 2.5$ เป็นช่วงการสลายตัวของโพแทสเซียมคาร์บอเนต

5.1.5 โพแทสเซียมแคลเซียมไนโอเบต ($\text{KCaNb}_3\text{O}_{10}$)

สำหรับผงผลึกของ $\text{KCa}_2\text{Nb}_3\text{O}_{10}$ ถูกสังเคราะห์ด้วยวิธีปฏิกิริยาสถานะของแข็งและทำการเผาแคลไซน์ที่อุณหภูมิ $1,000$ องศาเซลเซียส เป็นเวลา 12 ชั่วโมง จากนั้นนำผงผลึกที่ได้ไปตรวจสอบเอกลักษณ์

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

ด้วยเทคนิคการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ พบว่า สามารถเตรียมเฟสบริสุทธิ์ของสาร $\text{KCa}_2\text{Nb}_3\text{O}_{10}$ ได้ ผงผลึกที่เตรียมได้มีโครงสร้างแบบออร์โธโรมบิก โดยมี space group เป็น *Cmcm* ค่าแลตทิซพารามิเตอร์มีค่าเท่ากับ $a = 3.863(2) \text{ \AA}$ $b = 29.557(6) \text{ \AA}$ และ $c = 7.680(4) \text{ \AA}$ จากนั้นนำผงผลึกที่ได้ไปตรวจสอบสัณฐานวิทยา พบว่า สัณฐานวิทยาของผงผลึกที่เตรียมได้มีลักษณะเป็นแผ่น (Plate-like grain) ที่มีการจัดเรียงซ้อนทับกันเป็นชั้นๆ เป็นแผ่นทรงหลายเหลี่ยม มีขนาดอนุภาคที่แตกต่างกันค่อนข้างมาก มีขนาดอนุภาคเฉลี่ยเท่ากับ 3.34 ± 0.86 ไมโครเมตร จากนั้นได้ทำการนำผงผลึกมาผ่านกระบวนการแลกเปลี่ยนไอออน (Ion exchange) เพื่อให้เกิดเป็นสารประกอบ $\text{HCa}_2\text{Nb}_3\text{O}_{10}$ โดยนำผงผลึกไปทำปฏิกิริยากับกับกรดไนตริก (6M HNO_3) เป็นเวลา 5 วัน พร้อมปั่นกวตลอกเวลา จากนั้นนำผงผลึกที่ผ่านการแลกเปลี่ยนไอออน ไปตรวจเอกลักษณ์ด้วยเทคนิคการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ พบว่า สามารถเตรียมสาร $\text{HCa}_2\text{Nb}_3\text{O}_{10} \cdot n\text{H}_2\text{O}$ ได้โดยอยู่ในรูปของไฮเดรตเฟส โดยสารที่เตรียมได้จะมีโครงสร้างแบบเทตระโกนอล มี space group เป็น *P4/mbm* จากนั้นได้ทำการคำนวณค่าแลตทิซพารามิเตอร์มีค่าเท่ากับ $a = b = 3.834(2) \text{ \AA}$ และ $c = 15.987(4) \text{ \AA}$ อย่างไรก็ตาม ผงผลึกที่ได้ยังคงตรวจพบ $\text{KCa}_2\text{Nb}_3\text{O}_{10}$ อยู่เล็กน้อย ทั้งนี้อาจเนื่องมาจากว่าเวลาที่ใช้ทำการแลกเปลี่ยนไอออนน้อยเกินไป ทำให้เกิดการแลกเปลี่ยนไอออนระหว่างโปรตอนกับโพแทสเซียมไอออนเกิดยังไม่สมบูรณ์ ทำให้ยังคงเหลือผงผลึกของ $\text{KCa}_2\text{Nb}_3\text{O}_{10}$ จากนั้นนำผงผลึกที่ได้ไปตรวจสอบสัณฐานวิทยา พบว่า สัณฐานวิทยาของผงผลึกที่เตรียมได้มีลักษณะคล้ายกับผงผลึกก่อนผ่านกระบวนการแลกเปลี่ยนไอออนของ $\text{KCa}_2\text{Nb}_3\text{O}_{10}$ คือมีลักษณะเป็นแผ่น (Plate-like grain) ที่มีการจัดเรียงซ้อนทับกันเป็นชั้นๆ ซึ่งเป็นแผ่นทรงสี่เหลี่ยม และทรงหลายเหลี่ยมปะปนกันอยู่ อย่างไรก็ตามขนาดของอนุภาคมีขนาดลดลง ทั้งนี้อาจเนื่องมาจากเกิดการกักกร่อนของกรดไนตริกที่มีความเข้มข้นค่อนข้างสูง คือ 6 โมลาร์ ทำให้ขนาดของอนุภาคเล็กลง นอกจากนี้ยังเป็นผลมาจากการแทนที่ของไอออนบวกที่มีขนาดไอออนที่เล็กกว่าของ H^+ ($0.18 \text{ \AA}$) เข้าไปแทนที่ K^+ ซึ่งมีขนาดไอออนที่ใหญ่กว่านั่นเอง โดย $\text{HCa}_2\text{Nb}_3\text{O}_{10}$ มีขนาดอนุภาคเฉลี่ยเท่ากับ 2.64 ± 0.71 ไมโครเมตร

5.1.6 โพแทสเซียมแคลเซียมแทนทาลेट ($\text{KCaTa}_3\text{O}_{10}$)

สำหรับผงผลึกของ $\text{KCaTa}_3\text{O}_{10}$ ถูกสังเคราะห์ด้วยวิธีปฏิกิริยาสถานะของแข็งและทำการเผาแคลไซน์ที่อุณหภูมิ 1,000 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 12 ชั่วโมง จากนั้นนำผงผลึกที่ได้ไปตรวจสอบเอกลักษณ์ด้วยเทคนิคการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ พบว่าสามารถสังเคราะห์สาร $\text{KCaTa}_3\text{O}_{10}$ ได้ นอกจากนี้ยังสามารถตรวจพบเฟสแปลกปลอมที่ไม่ทราบชนิดเกิดขึ้น โดยผงผลึกที่เตรียมได้มีโครงสร้างแบบออร์โธโรมบิก โดยมี space group เป็น *Cmcm* จากนั้นได้ทำการคำนวณค่าแลตทิซพารามิเตอร์ มีค่าเท่ากับ $a = 7.725(2) \text{ \AA}$ $b = 29.610(4) \text{ \AA}$ และ $c = 7.699(8) \text{ \AA}$ จากนั้นนำผงผลึกที่ได้ไปตรวจสอบสัณฐานวิทยา พบว่า สัณฐานวิทยาของผงผลึกที่เตรียมได้มีลักษณะเป็นแผ่น (Plate-like grain) ที่มีการจัดเรียงซ้อนทับกันเป็นชั้นๆ ซึ่งเป็นลักษณะคล้ายกับผงผลึกของ $\text{KCa}_2\text{Nb}_3\text{O}_{10}$ ที่กล่าวมาแล้วข้างต้น โดยลักษณะของผงผลึกส่วนมากจะเป็นแผ่นทรงสี่เหลี่ยม และทรงหลายเหลี่ยมปะปนกันอยู่ มีขนาดอนุภาคที่แตกต่างกันค่อนข้างมาก มีขนาดอนุภาคเฉลี่ยเท่ากับ 3.86 ± 0.56 ไมโครเมตร จากนั้นได้ทำการนำผงผลึกมาผ่านกระบวนการแลกเปลี่ยนไอออน (Ion exchange) เพื่อให้เกิดเป็นสารประกอบ $\text{HCa}_2\text{Ta}_3\text{O}_{10}$ รูปแบบการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์นั้นมี

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

การเปลี่ยนแปลงรูปแบบอย่างชัดเจนชี้ให้เห็นว่าเกิดการเปลี่ยนแปลงทางโครงสร้างเกิดขึ้นเมื่อผ่านกระบวนการแลกเปลี่ยนไอออน ซึ่งคาดว่าผลึกที่เกิดขึ้นใหม่นี้จะเป็นผลึกของ $\text{HCa}_2\text{Ta}_3\text{O}_{10} \cdot n\text{H}_2\text{O}$ จากนั้นนำผงผลึกที่ได้ไปตรวจสอบสัญญาณวิทยา พบว่า มีลักษณะเป็นแผ่น (Plate-like grain) ที่มีการจัดเรียงซ้อนทับกันเป็นชั้นๆ ซึ่งเป็นแผ่นทรงสี่เหลี่ยม และทรงหลายเหลี่ยมปะปนกันอยู่ อย่างไรก็ตามขนาดของอนุภาคมีขนาดลดลง โดยมีขนาดอนุภาคเฉลี่ยเท่ากับ 3.21 ± 0.98 ไมโครเมตร

5.1.7 $\text{RbBi}(\text{Nb}_{2-x}\text{Ti}_x)\text{O}_7$

ทำการเตรียมผงผลึกด้วยเทคนิคปฏิกิริยาสถานะของแข็งและทำการเผาแคลไซน์ที่อุณหภูมิ 900 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 12 ชั่วโมง จากนั้นนำผงผลึกที่ได้ไปตรวจสอบเอกลักษณ์ด้วยเทคนิคการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ พบว่า ที่ $x = 0.00$ สามารถสังเคราะห์สาร $\text{RbBiNb}_2\text{O}_7$ ได้ โดยมีโครงสร้างเป็นแบบออร์โธโรมบิก ที่มี space group เป็น $P2_1am$ อย่างไรก็ตาม ยังสามารถตรวจพบฟีกของเฟสแปลกปลอมของ $\text{Rb}_4\text{Nb}_6\text{O}_{17}$ เกิดขึ้น จากนั้นได้ทำการเจือ Ti^{4+} ลงไป พบว่า ลักษณะของรูปแบบการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ยังมีลักษณะเหมือนเดิม แสดงให้เห็นว่าเมื่อทำการเจือ Ti^{4+} ลงไป ลักษณะโครงสร้างผลึกยังคงเป็นแบบออร์โธโรมบิกเหมือนเดิม แต่ยังคงตรวจพบ $\text{Rb}_4\text{Nb}_6\text{O}_{17}$ อยู่เหมือนเดิม อย่างไรก็ตาม ไม่สามารถตรวจพบเฟสแปลกปลอมอื่นเพิ่มเติม จากผลการทดลองชี้ให้เห็นว่า Ti^{4+} ที่เจือลงไปสามารถเข้าไปอยู่ในแลตทิซของ $\text{RbBiNb}_2\text{O}_7$ ได้และเกิดเป็นสารประกอบชนิดใหม่อย่างสมบูรณ์

5.1.8 $\text{Rb}(\text{Bi}_{1-x}\text{Nd}_x)\text{Nb}_2\text{O}_7$

ทำการเตรียมผงผลึกด้วยเทคนิคปฏิกิริยาสถานะของแข็งและทำการเผาแคลไซน์ที่อุณหภูมิ 900 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 12 ชั่วโมง จากนั้นนำผงผลึกที่ได้ไปตรวจสอบเอกลักษณ์ด้วยเทคนิคการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ พบว่า มีแนวโน้มเหมือนกับสารประกอบ $\text{RbBi}(\text{Nb}_{2-x}\text{Ti}_x)\text{O}_7$ ดังที่ได้กล่าวมาแล้ว โดยเมื่อทำการเจือ Nd^{3+} ลงไป พบว่าลักษณะโครงสร้างของสารยังคงเป็นแบบออร์โธโรมบิก และยังคงตรวจพบเฟสแปลกปลอมของสารประกอบ $\text{Rb}_4\text{Nb}_6\text{O}_{17}$ ได้เช่นเดิม เมื่อทำการคำนวณแลตทิซพารามิเตอร์และปริมาตรของหน่วยเซลล์ พบว่าขนาดของแลตทิซพารามิเตอร์และปริมาตรของหน่วยเซลล์มีค่าลดลง เมื่อปริมาณการเจือ Nd^{3+} มากขึ้น ทั้งนี้เนื่องจากว่า ไอออนของ Nd^{3+} เจือลงไปมีขนาดรัศมีไอออนเท่ากับ 1.24 Å ซึ่งเล็กกว่า Bi^{3+} ที่มีขนาดรัศมีไอออนเท่ากับ 1.45 Å ทำให้ขนาดของหน่วยเซลล์มีค่าลดลงนั่นเอง จากผลการทดลองชี้ให้เห็นว่า Nd^{3+} ที่เจือลงไปสามารถเข้าไปอยู่ในแลตทิซของ $\text{RbBiNb}_2\text{O}_7$ ได้และเกิดเป็นสารประกอบชนิดใหม่อย่างสมบูรณ์

5.1.8 $\text{Rb}(\text{Bi}_{1-x}\text{Pb}_x)\text{Nb}_2\text{O}_7$

ทำการเตรียมผงผลึกด้วยเทคนิคปฏิกิริยาสถานะของแข็งและทำการเผาแคลไซน์ที่อุณหภูมิ 900 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 12 ชั่วโมง จากนั้นนำผงผลึกที่ได้ไปตรวจสอบเอกลักษณ์ด้วยเทคนิคการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ พบว่า มีแนวโน้มเหมือนกับสารประกอบ $\text{RbBi}(\text{Nb}_{2-x}\text{Ti}_x)\text{O}_7$ และ $\text{Rb}(\text{Bi}_{1-x}\text{Nd}_x)\text{Nb}_2\text{O}_7$ ดังที่ได้กล่าวมาแล้ว โดยเมื่อทำการเจือ Pb^{2+} ลงไป พบว่าลักษณะโครงสร้างของสารไม่มีการเปลี่ยนแปลง คือ ยังคงมีโครงสร้างแบบออร์โธโรมบิก และยังคงตรวจพบเฟสแปลกปลอมของสารประกอบ $\text{Rb}_4\text{Nb}_6\text{O}_{17}$ ได้เช่นเดิม เมื่อทำการคำนวณแลตทิซพารามิเตอร์และปริมาตรของหน่วยเซลล์ ชี้ให้เห็นว่าขนาดของแลต

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

ทิกซพารามิเตอร์และปริมาตรของหน่วยเซลล์มีค่าเพิ่มขึ้น เมื่อปริมาณการเจือ Pb^{2+} มากขึ้น ทั้งนี้เนื่องจากว่า ไอออนของ Pb^{2+} เจือลงไปมีขนาดรัศมีไอออนเท่ากับ 1.47 Å ซึ่งใหญ่กว่า Bi^{3+} ที่มีขนาดรัศมีไอออนเท่ากับ 1.45 Å ทำให้แลททิซพารามิเตอร์และขนาดของหน่วยเซลล์มีค่าเพิ่มขึ้นนั่นเอง จากผลการทดลองชี้ให้เห็นว่า Pb^{2+} ที่เจือลงไปสามารถเข้าไปอยู่ในแลททิซของ $\text{RbBiNb}_2\text{O}_7$ ได้และเกิดเป็นสารประกอบ $\text{Rb}(\text{Bi}_{1-x}\text{Pb}_x)\text{Nb}_2\text{O}_7$ อย่างสมบูรณ์

5.1.8 $\text{Rb}(\text{Bi}_{1-x}\text{Ce}_x)\text{Nb}_2\text{O}_7$

ทำการเตรียมผงผลึกด้วยเทคนิคปฏิกิริยาสถานะของแข็งและทำการเผาแคลไซน์ที่อุณหภูมิ 900 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 12 ชั่วโมง จากนั้นนำผงผลึกที่ได้ไปตรวจสอบเอกลักษณ์ด้วยเทคนิคการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ พบว่า มีแนวโน้มเหมือนกับสารประกอบ $\text{RbBi}(\text{Nb}_{2-x}\text{Ti}_x)\text{O}_7$ และ $\text{Rb}(\text{Bi}_{1-x}\text{Nd}_x)\text{Nb}_2\text{O}_7$ ดังที่ได้กล่าวมาแล้ว โดยเมื่อทำการเจือ Ce^{4+} ลงไป พบว่าลักษณะโครงสร้างของสารไม่มีการเปลี่ยนแปลง คือ ยังคงมีโครงสร้างแบบออร์โธโรมบิก และยังคงตรวจตรวจพบเฟสแปลกปลอมของสารประกอบ $\text{Rb}_4\text{Nb}_6\text{O}_{17}$ ได้เช่นเดิม เมื่อทำการคำนวณแลททิซพารามิเตอร์และปริมาตรของหน่วยแสดงให้เห็นว่าขนาดของแลททิซพารามิเตอร์และปริมาตรของหน่วยเซลล์มีค่าเพิ่มขึ้น เมื่อปริมาณการเจือ Ce^{4+} มากขึ้น ทั้งนี้เนื่องจากไอออนของ Ce^{4+} ถูกรีดิวซ์กลายเป็น Ce^{3+} ซึ่ง Ce^{3+} มีขนาดรัศมีไอออนเท่ากับ 1.48 Å ซึ่งใหญ่กว่า Bi^{3+} ที่มีขนาดรัศมีไอออนเท่ากับ 1.45 Å ทำให้แลททิซพารามิเตอร์และขนาดของหน่วยเซลล์มีค่าเพิ่มขึ้นนั่นเอง จากผลการทดลองชี้ให้เห็นว่า Ce^{4+} ที่เจือลงไปสามารถเข้าไปอยู่ในแลททิซของ $\text{RbBiNb}_2\text{O}_7$ ได้และเกิดเป็นสารประกอบ $\text{Rb}(\text{Bi}_{1-x}\text{Ce}_x)\text{Nb}_2\text{O}_7$ อย่างสมบูรณ์

5.2 ข้อเสนอแนะ

สารตั้งต้นในกลุ่มของอัลคาไลน์ค่อนข้างดูความชื้นได้ง่าย ดังนั้นการเตรียมสารจะต้องระมัดระวังเป็นพิเศษเพื่อป้องกันสัดส่วนของสารคลาดเคลื่อนไป

บทที่ 6

สรุปรายชื่อและผลผลิตงานวิจัยที่ผลิตได้

บทความวิชาการที่ส่งตีพิมพ์ในวารสารวิชาการระดับนานาชาติ 1 เรื่อง คือ

1. Manoon Sutapun and Naratip Vittayakorn “Polymorphic phase transition and electrical properties of $86\text{BaTiO}_3-(1-x)\text{BaZrO}_3-x\text{CaTiO}_3$ lead-free piezoelectric ceramics” (Manuscript for Journal of Materials Science)
2. Manoon Sutapun and Naratip Vittayakorn “Exfoliation of Dion-Jacobson Layered Perovskite into 2D nanosheet via mechanochemical method” (Prepare manuscript for submission)



เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

เอกสารอ้างอิง

- [1] B.W Li, M. Osada, T.C. Ozawa, and T. Sasaki “RbBiNb₂O₇: A New Lead-Free High T_c Ferroelectric” chemistry of materials (2012)24,3111-3113
- [2] ที่มา (<http://th.wikipedia.org/wiki>)
- [3] ที่มา (http://www.kme10.com/job/atom_tarang/tarangtat.html)
- [4] ที่มา (http://www.thaiceramicsociety.com/ab_cer.php)
- [5] R. Guo et al, “Morphotropic phase boundary perovskites, high strain piezoelectrics, and dielectric ceramics”, 2003
- [6] ที่มา (<http://www.princeton.edu/cavalab/tutorials/public/structures/perovskites.html>)
- [7] M. Dion, M. Ganne, and M. Tournoux, “Structure cristalline de la perovskite feuilletée ferroélastique CsCa₂Nb₃O₁₀”, Chimie Minerale 21, pp 92, 1984.
- [8] M. Dion, M. Ganne, and M. Tournoux. “Nouvelle familles de phases MIMII₂Nb₃O₁₀ a feuillets “perovskite”, Mat. Res. Bull. 16, 1429, 1981
- [9] A. J. Jacobson, J. W. Johnson, and J.T. Lewandowski. “Interlayer chemistry between thick transition metal oxide layer: Synthesis and intercalation reaction of K[Ca₂Na_{n-3}Nb_nO_{3n+1}](3<n<7)”, Inorg.Chem. 24, 3727, 1985
- [10] Nicole A. Benedek “Origin of Ferroelectricity in a Family of Polar Oxides: The Dion-Jacobson Phases”, Inorganic Chemistry, 3769–3777, 2014.
- [11] H. wang, Jennie S, “Lead-free implementation and production: a manufacturing guide” 473, 2005.
- [12] K. TODA et al., “Structural chemistry of new ion-exchangeable tantalite with layered perovskite structure”, Materials Research Bulletin, 34, 971–982, (1999)
- [13] V. Thangadurai, P. S. Beurmann, and W. Weppner “Synthesis, Structure, and Electrical Conductivity of A'[A₂B₃O₁₀](A' = Rb, Cs; A = Sr, Ba; B = Nb, Ta): New Members of Dion+Jacobson-Type Layered Perovskites” Solid State Chemistry 158, 279-289, 2001.
- [14] E. A. Josepha, S. Farooq C. M. Mitchell and J. B. Wiley, “Synthesis and thermal stability studies of a series of metastable Dion-Jacobson double-layered neodymium-niobate perovskites”, Solid state chemistry 216, 85-90, 2014.

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

- [15] R. J. Goff, D. Keeble, P. A. Thomas, C. Ritter, F. D. Morrison, and P. Lightfoot
“Leakage and Proton Conductivity in Predicted Ferroelectric CsBiNb₂O₇” *Chem Mater*, 21, 1296-1302, 2009
- [16] J.-L. YANG, H. CHEN, Z. WANG “Synthesis of sodium-potassium niobate (K,Na)NbO₃
lead-free piezoelectric powders using solvothermal and hydrothermal processing”
249-253, 2008
- [17] F. A. Miller and C. H. Wilkins “Infrared spectra and characteristic frequencies of
inorganic ions” Department of research in chemical physics, Mellon Institute,
Pittsburgh 13, PA.
- [18] W. J. Sichina, Marketing Manager, Characterization of Polymers Using TGA
- [19] H. Fukuoka, T. Isami, and S. Yamanaka “Crystal Structure of a Layered Perovskite
Niobate KCa₂Nb₃O₁₀” *J. Solid State Chem.* 151, 40-45, 2000.



ภาคผนวก



เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

Polymorphic phase transition and electrical properties of $86\text{BaTiO}_3-(1-x)\text{BaZrO}_3-x\text{CaTiO}_3$ lead-free piezoelectric ceramics

Manoon Sutapun¹ and Naratip Vittayakorn^{2,3}

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

²College of Nanotechnology, King Mongkut's Institute of Technology

Ladkrabang, Bangkok 10520, Thailand

³Advanced Materials Research Unit, Department of Chemistry, Faculty of Science, King Mongkut's Institute of Technology Ladkrabang, Bangkok 10520, Thailand

Abstract

The ferroelectric phase diagram of $\text{BaTiO}_3\text{--BaZrO}_3\text{--CaTiO}_3$ ternary system with compositions near the polymorphic phase transition (PPT) has been investigated. The subsystem of $86\text{BaTiO}_3-(1-x)\text{BaZrO}_3-x\text{CaTiO}_3$ (abbreviated as BT-BZ- x CT; $0.03 \leq x \leq 0.11$) were selected in this studies. The crystal structure and phase transition of these system were identified through XRD data, Raman spectra and dielectric data analysis, lead to the ferroelectric phase diagram of this system was proposed. The ceramics with perovskite structure were in rhombohedral phase at $x \leq 0.03$. When reaching $0.05 < x < 0.07$, they became an orthorhombic phase and transformed to a tetragonal structure at $x \geq 0.09$. The polymorphic phase transition (PPT) was found in the compositions, $x = 0.05$ and 0.07 , corresponding the coexistence of rhombohedral/orthorhombic phases and orthorhombic/tetragonal phase, respectively. The large unipolar strain value and piezoelectric coefficient (d_{33}^*) were observed in the PPT compositions with highest d_{33}^* value of 1030 pm/V was found at the $x = 0.07$ at 10 kV/cm of the electric field applied, while the relative high Curie temperature (T_C) was still maintained about 375 K. These ceramics are promising candidate for the lead-free piezoelectric materials.

Keywords: Lead-free piezoelectric, Ferroelectric, Phase transition, BaTiO_3 , BaZrO_3

*Corresponding author:

Asst. Prof. Naratip Vittayakorn

Department of Chemistry, Faculty of Science, King Mongkut's Institute of Technology

Ladkrabang, Bangkok 10520, Thailand.

E-mail: naratipcmu@yahoo.com

Fax: 66-2-326-4415

INTRODUCTION

Lead-based piezoelectric ceramics represent $\text{PbZr}_x\text{Ti}_{1-x}\text{O}_3$ (PZT) and PZT-based multicomponent materials are widely used in various technological, industrial and commercial applications, due to their exhibit excellent piezoelectric and ferroelectric properties at the composition of morphothopic phase boundary (MPB) [1-2]. However, these materials contain a large amount lead oxide (PbO) more than 60 wt% led to pollute the environment. PbO is highly toxic and their volatility at high temperature during processing of the ceramics, as well as disposal of products containing PbO [2-3]. Therefore, Lead-free piezoelectric materials have attracted much attention for friendly the environment and human health. Thus, urgent tasks for researchers are to development lead-free piezoelectric materials with electrical properties comparable to lead-based piezoelectric materials.

Recently, lead-free piezoelectric materials have been extensively studied to the BT-based ceramics because of their exhibited excellent piezoelectric properties [4-11]. It is known that substituting or doping several cation elements or other ABO_3 perovskite materials in to the A- and/or B-site of BaTiO_3 are an effective way to improve piezoelectric and ferroelectric properties. The enhanced piezoelectric and ferroelectric properties of BaTiO_3 -based ceramic are observed as a consequence of compositionally

shifting the polymorphic phase transition (PPT) towards near room temperature. The construction of coexistence of two or more phases can cause an easy polarization extension and polarization rotation of ferroelectric domain by external stress or electric field which improvement of their electrical properties [4-11]. Especially, Liu and Ren [6] reported a surprisingly high piezoelectric coefficient d_{33} value in an optimum composition of $\text{Ba}(\text{Zr}_{0.2}\text{Ti}_{0.8})\text{O}_3$ – $(\text{Ba}_{0.7}\text{Ca}_{0.3})\text{TiO}_3$ or BZT-BCT system. A large piezoelectric effect ($d_{33} = 560\text{-}620$ pC/N) was observed at 50BZT-50BCT composition, which is located near the MPB starting from a triple phase of ferroelectric rhombohedral, ferroelectric tetragonal and paraelectric cubic phase. Thus, the results indicate that BaTiO_3 -based piezoelectric process a high possibility of replacing lead-based piezoelectric materials. In fact, the binary system of BZT–BCT is a section of the ternary system of BaTiO_3 – BaZrO_3 – CaTiO_3 or BT-BZ-CT, which the 50BZT-50BCT composition is same as 75BT-10BZ-15CT composition. In addition, there are also several groups of researchers have an interest in BT-BZ-CT systems. Based on results from literature [7-12] can created ferroelectric phase diagram of the ternary system of BT-BZ-CT, as shown in Fig. 1. Most studies are focused on exploring the optimum composition in each system with high piezoelectric properties near the PPT or MPB. In the white region of the ferroelectric phase diagram are expected to have a nearly PPT or MPB compositions, which these compositions have not been reported. Especially, the nearly region of three phase boundaries with consist ferroelectric rhombohedral, ferroelectric tetragonal and ferroelectric orthorhombic phase have been investigated. Thus, this study is interesting to note that the multiple phase coexistence in this region of three phase boundaries. The composition range was studied in this work as indicated by a “circular dot” with related as $0.86\text{BT}-(0.14-x)\text{BZ}-x\text{CT}$ or $\text{BT-BZ-}x\text{CT}$ system. In this study, the influence of BaZrO_3 (BZ) and CaTiO_3 (CT) addition on crystal structure, phase transitions, and electrical properties of BaTiO_3 ceramics are also reported.

EXPERIMENTAL PROCEDURE

In this work, BT-BZ-xCT ceramics were prepared by the conventional ceramic processing. Ceramic samples were prepared using analytical-grade of BaCO_3 (99.0%, Fluka), CaCO_3 (99.5%, Riedel-de Haen), TiO_2 (99.0%, Riedel-de Haen), and ZrO_2 (99.9%, Inframat Advanced Materials) as a raw materials. All raw materials were dried in oven at 120°C for 1 day in order to remove the absorbed moisture. The weighed powders were mixed with yttrium-stabilized zirconia balls as a grinding media and vibro-ball milled for 2 h. After drying, the mixed powders were calcined at 1300°C for 4 h in a covered alumina crucible and then sieved. Granulated powders were pressed in to pellets with 11 mm in diameter at 150 MPa, using 3 wt% Polyvinyl alcohol (PVA) as a binder. The binder was removed at 500°C for 2 h with heating/cooling rate $2^\circ\text{C}/\text{min}$ and followed by sintered at $1350 - 1450^\circ\text{C}$ for 4 h with heating/cooling rate $5^\circ\text{C}/\text{min}$ in a covered alumina crucible. The density of ceramics was determined by the Archimedes method. The crystal structure and phase transition of samples were characterized by an X-ray diffractometer (XRD; Bruker – Axs D8 Advanced) using copper $\text{K}\alpha$ with $\lambda = 1.5418 \text{ \AA}$, which were collected at room temperature in 2θ scan range $20 - 80^\circ$ with step size of 0.02° and scanning rate of 1.2° per minute. Raman spectrophotometer (Thermo scientific DXR smart Raman microscope) was recorded at Room temperature using to confirm the crystal structure and phase transition of samples, which were measured in wave number range $100 - 1000 \text{ cm}^{-1}$ using the 532 nm exciting line of a He-Ne laser. Prior to making dielectric, piezoelectric and ferroelectric measurements, the ceramics were polished to obtain smooth and parallel surface. A silver paste (Heraeus c1000) was applied on both sides of ceramics as an electrode and then ceramics were fired at 750°C for 30 minute with heating/cooling rate $5^\circ\text{C}/\text{min}$. The dielectric properties of the ceramics as a function of frequencies and temperature were performed using an Alpha Impedance Analyzer (Novocontrol, Germany) in conjunction

with the physical properties measurement system (PPMS, Quantum Design, USA). The dielectric permittivity value and dielectric loss were collected in the temperature range of 2–400 °C. The ferroelectric properties of ceramics were measured using a standard ferroelectric tester system ((RT66B; Radiant Technologies, Inc., Albuquerque, NM). The polarization as a function of electric field (P-E loop) was measured at room temperature which applied maximum an electric field 30 kV/cm at 4 Hz. The electric field induced strain were measured using an optical displacement sensor (MTI-2100) combined with the radiant ferroelectric test system which corrected at room temperature. The piezoelectric coefficient (d_{33}) value was calculated from the ratio of maximum strain (S_{max}) and maximum electric field (E_{max}) from unipolar strain with applied maximum an electric field 10 and 30 kV/cm.

RESULTS AND DISCUSSION

Fig 2(a) shows the XRD patterns of BT-BZ-xCT; where $x = 0.03, 0.05, 0.07, 0.09$ and 0.11 ceramics sintered at 1400 °C for 4 h. The phase structure in all compositions has a pure perovskite structure and no pyrochlore phase could be certified. This suggests that BZ and CT have diffused into BT lattice to form homogeneous solid solution in all compositions. Which Ca^{2+} occupying the Ba^{2+} of the A-site and Zr^{4+} entering the Ti^{4+} site of the B-site in the ABO_3 perovskite structure. The phase structure analyses of the ceramics were enlarged XRD patterns in the range of 2θ of $38^\circ - 40^\circ$ and $43.5^\circ - 46.5^\circ$ are shown in Fig 2(b), and (c), respectively. Generally, In the ABO_3 -type perovskite structure, the tetragonal phase characterized by using splitting between (002) and (200/020) peaks at around 45° and with peak intensity of (200/020) is higher than that of (002) peak. For the orthorhombic phase characterized by using splitting of (200/002) and (020) peaks at around 45° and with peak intensity of (200/002) is higher than that of (020) peaks. And the

rhombohedral phase characterized by using splitting of (111) and $\bar{1}\bar{1}\bar{1}$ peaks at around 38.5° and singlet peak of (200) at 2θ of 45° [7-13]. Therefore, at room temperature, the composition at $x = 0.03$ process a rhombohedral phase, featured with splitting of the (111) peaks and singlet peak of (200) peak, which agrees well with previous works [8,12] and ferroelectric phase diagram in Fig. 1. With increasing CT content up to $x = 0.05$, the splitting of (111) peak became narrower and it diffuse into singlet peak at the composition, $x = 0.07$ and the splitting of (200) peak begin to appeared and eventually separated into (200) and (002) peaks at the composition, $x = 0.09$. Interestingly, at the composition $x = 0.07$, the peak intensity of (200/002) is higher than that of (020) peaks with corresponding to orthorhombic phase was found. However, increasing CT content up to $x = 0.09$, the separation in the (200) and (002) peaks were clearly displayed with peak intensity of (200/020) is higher than that of (002) peaks with corresponding to the characteristic of the tetragonal phase at the composition, $x \geq 0.09$. The results show that with increasing CT content, the phase structure transformed from ferroelectric rhombohedral to ferroelectric orthorhombic phase (T_{R-O}) and ferroelectric orthorhombic to ferroelectric tetragonal phase (T_{O-T}), respectively. Especially, it can be suggested that the mixed ferroelectric phase in the composition range of $0.05 \leq x \leq 0.07$ of the BT-BZ- x CT system. In addition, most of diffraction peaks of XRD data change 2θ angle position as a function of composition x , which indicates a change in the lattice parameter. The variations of the lattice parameter and unit cell volume were calculated from XRD data, as shown in Fig. 2(d). With increasing CT content, diffraction peak position slightly shift to higher 2θ angle, indicating that the lattice parameter decreased. Because the substitution of ionic radius of Ca^{2+} (1.34 Å, CN=12) and Ti^{4+} (0.605 Å, CN=6) are smaller than that of Ba^{2+} (1.61 Å, CN=12) and Zr^{4+} (0.72 Å, CN=6) in the A- and B-site, respectively, which could lead to the decreased of lattice parameter and shrinkage of unit cell volume with increasing CT content.

The Raman spectroscopy is a highly sensitive spectroscopic technique to probe the local structure of atoms and it widely used to analyze the structure of BaTiO₃ related materials [14-23]. The Raman in the range of 100-1000 cm⁻¹ at room temperature was used confirm crystal structure and phase transition of BT-BZ-xCT ceramics, as shown in Fig. 3. According to the selection rule, all the Raman mode of BT with perfect paraelectric cubic symmetry should be Raman inactive, whereas the same modes for the ferroelectric phase with tetragonal, orthorhombic or rhombohedral structure should be Raman active. The unit cell of BT includes 5 atoms lead to that result is 12 optical modes. For paraelectric cubic phase with O_h symmetry, 12 optical modes transform as three IR-active F_{1u} modes and a silent F_{2u} mode [16]. For ferroelectric tetragonal phase with C_{4v} symmetry, each F_{1u} mode transforms into a doubly degenerate E mode and a nondegenerate A mode, whereas the silent F_{2u} mode transform into E and B₁ modes. In addition, the long-range electrostatic forces induce the separation of longitudinal phonons (LO) and transverse phonons (TO). Thus, the Raman spectra of the BT with tetragonal phase generally exhibit 3[A₁(TO) + A₁(LO)] + 1B₁ + 4[E(TO) + E(LO)] [17]. Fig. 3(a) displays all Raman active modes of ferroelectric phase that included (1) two broad band peaks around 260 and 520 cm⁻¹ corresponding A₁(TO₂) and mixed E(TO)/A₁(TO₃) optical modes, respectively, which associated with polarization of Ti-O vibration in TiO₆ octahedral (2) the broad band peak around 710 cm⁻¹ corresponded a mixed A₁(LO₃)/E(LO₃) optical modes, which associated with symmetric stretching and bending vibration mode in TiO₆ octahedral (3) the shape peak around 295 cm⁻¹ corresponded E(TO₃) optical mode and (4) the interference dip peak around 170 cm⁻¹ corresponded anti-resonance of the narrow A₁(TO)₁ and broad A₁(TO)₂ optical modes. [18]. Thus, all results indicate that the ferroelectric phase was found in all compositions. The phase structure analysis was enlarged Raman spectra in the range of 100-320 cm⁻¹, 400-600 cm⁻¹ and 650-850 cm⁻¹, as shown in Fig. 3(b), (c) and (d),

respectively. The signature of Raman active modes of ferroelectric rhombohedral were observed in range of composition, $x \leq 0.05$. The characteristic of ferroelectric rhombohedral phase is indicated by the sharpening peaks of the mixed $E(\text{TO})/A_1(\text{TO}_3)$ mode at 520 cm^{-1} and the coexistence of the triple mode at 110 , 160 and 190 cm^{-1} corresponding $E(\text{TO}_1)$, $A_1(\text{LO})$ and $A_1(\text{TO}_1)$, respectively. Especially, the presentation of the strong $E(\text{TO}_1)$ peak at 110 cm^{-1} was associated to Zr-O motion in BO_6 octahedral, which regarded as indicator of the observation of nano-sized of Zr-based clusters in the perovskite structure with local ferroelectric rhombohedral phase [16,19]. In addition, in the range of ferroelectric rhombohedral phase were found two interference dip peaks at 123 and 170 cm^{-1} corresponding anti-resonance of narrow $A_1(\text{TO}_1)$ and broad $A_2(\text{TO}_2)$ modes and narrow $A_1(\text{TO}_1)$ and broad $A_1(\text{TO}_2)$ modes, respectively. This phenomenon is associated with coexistence of two different cation (Ti^{4+} and Zr^{4+}) in the BO_6 octahedral of ABO_3 perovskite structure [20-21]. Interestingly, At the composition, $x \leq 0.05$ were found A_{1g} mode at 790 cm^{-1} , which is associated with the results of the presentation of difference ionic size of cations in the A- and/or B- site of ABO_3 perovskite structure. This mode was considered as an indicator of relaxor ferroelectric behavior [16,22-23]. For ferroelectric orthorhombic phase of BT related materials, the characteristic of this phase indicated by observation of $A_1(\text{TO}_1)$ optical mode at 190 cm^{-1} and broadening $A_1(\text{TO}_2)$ peak at 260 cm^{-1} . The ferroelectric orthorhombic phase began to develop at the composition, $x = 0.05$ and eventually appeared at the composition, $x = 0.07$. However, at the composition, $x = 0.09$ was not found $A_1(\text{TO}_1)$ optical mode, which indicate that the orthorhombic phase was lost and transformed to tetragonal phase. Meanwhile, upon increasing CT content to $x = 0.07$, the triple peaks of $E(\text{TO}_1)$, $A_1(\text{LO})$ and $A_1(\text{TO}_1)$ began to weaken and eventually disappeared at the composition, $x = 0.09$, together with the interference dip peak at 170 cm^{-1} and the mixed $A_1(\text{LO}_3)/E(\text{LO})$ at around 495 cm^{-1} began appeared at the composition,

$x = 0.05$, this suggest that the ferroelectric rhombohedral phase was gradually distort and transformed to tetragonal phase. All results indicate that the composition, $x = 0.03$ ceramic was a rhombohedral structure and transformed into an orthorhombic structure in the composition range of $0.05 \leq x \leq 0.07$ and eventually transformed to tetragonal structure in the composition $x \geq 0.09$. The multiphase coexistence of rhombohedral, orthorhombic and tetragonal structures in this system was expected in the composition range of $0.05 \leq x \leq 0.07$. These results are consistent well with XRD data.

Fig. 4 shows the dielectric permittivity ϵ_r and dielectric loss ($\tan \delta$) as a function of temperature and frequencies of BT-BZ-xCT ceramics with were measured in temperature range of 2 – 400 K. For the composition, $x = 0.03$ ceramic was found the phase transition at 353 K with the dielectric permittivity exhibits broadening peak, corresponding to this from ferroelectric rhombohedral to paraelectric cubic phase transition (T_C). In addition, the dielectric permittivity dependent of frequencies was observed at near transition temperature with according to the characteristic of diffuse phase transition behavior. Similarly, The Raman spectra was found A_{1g} optical mode in this composition, which is associated with many cation occupation on the A- and/or B-site in ABO_3 perovskite structure. The heterogeneous in this composition appeared and also gives rise to random electric field, lead to diffuse phase transition behavior. With increasing CT content up to $x = 0.05$, the ceramics was found tree phase transitions at 299, 325 and 359 K, corresponding to those of ferroelectric rhombohedral to ferroelectric orthorhombic (T_{R-O}), ferroelectric orthorhombic to ferroelectric tetragonal (T_{O-T}) and ferroelectric tetragonal to ferroelectric cubic (T_C), respectively. Three phase transitions in this ceramic similar to that the pure $BaTiO_3$ (BT) ceramic. However, both of T_{R-O} and T_{O-T} phase transition temperatures higher than that pure BT ceramic, while the T_C is shifted to lower temperature. Interestingly, the T_{R-O} phase transition temperature is closed to room

temperature, which is indicating to attribute polymorphic phase transition (PPT) in this composition. Upon increasing CT content to $x \geq 0.07$, the phase transitions still similar to that the composition, $x = 0.05$. However, with increasing CT content, both of T_{R-O} and T_{O-T} phase transition temperatures are shifted toward lower temperature, while the TC is slightly shifted to higher temperature. Finally, the T_{O-T} phase transition was shifted to lower than room temperature in the composition, $x \geq 0.09$, suggesting that these ceramics have a ferroelectric tetragonal structure. Especially, the T_{R-O} phase transition temperature of $x = 0.07$ ceramic is reduced to room temperature, indicating to the PTT was found with the coexistent of orthorhombic and tetragonal phase. Based results on XRD, Raman and dielectric data can be concluded that the $x = 0.03$ ceramic has a ferroelectric rhombohedral structure. When reaching CT content, the ceramics transformed from rhombohedral to ferroelectric orthorhombic structure in the composition range of $0.05 < x < 0.07$ and eventually transformed to ferroelectric tetragonal structure in the composition, $x \geq 0.09$. The PPT was found in the composition, $x = 0.05$ and 0.07 with corresponding the coexistence of two phase between Ferroelectric rhombohedral/orthorhombic phases and orthorhombic/tetragonal phases, respectively. These compositions were expected to attribute to enhancement piezoelectric and ferroelectric properties.

In addition, the broadening peak of ε_r at near phase transition was observed in the composition, $x = 0.03$. However, the ε_r at near phase transition became sharpening with increasing CT content. This suggest that the first order phase transition induced and the characteristic of phase transition of ceramics transformed from diffuse phase transition to first order phase transition. The degree of diffuseness of ferroelectric phase transition can be determined from the modified Curie-Weiss law [24];

$$\frac{1}{\varepsilon} - \frac{1}{\varepsilon_m} = \frac{(T - T_m)^{\gamma}}{C} \quad (1)$$

The ε_m is the maximum value of ε_r at the phase transition temperature T_m , C is Curie constant, and γ is the degree of diffuseness. γ can have a value in the range from 1 with indicating the normal ferroelectric up to 2 with indicating the relaxor ferroelectric materials. Fig. 5(a) displays the plot of $\ln(1/\varepsilon_r - 1/\varepsilon_m)$ as a function of $\ln(T - T_m)$ of the BT-BZ- x CT ceramics. All of composition shows a linear relationship. The γ was calculated by least-square fitting the experimental data to the modified Curie-Weiss law. The calculated γ and transition temperature (T_m) as a function of composition were showed in Fig. 5(b). The $x = 0.03$ ceramic, the calculated γ is 1.66, indicating the diffuse phase transition behavior. In the BT-BZ solid solution, Ba^{2+} is occupying in the A-site and Zr^{4+} and Ti^{4+} are occupying in the B-site of ABO_3 perovskite structure with the ionic radius of Zr^{4+} larger than that Ti^{4+} led to the heterogeneous distribution of the ZrO_6^{2-} in the BO_6^{2-} octahedral. Usually, BZ is a paraelectric cubic phase lead to the presence of formation of non-polar nano-regions of BZ cluster in the polar BT matrix of BT-BZ solid solution [25-26]. The appeared BZ cluster created a randomly distributed electric field and the macro-domains in BT should be reduced into micro-domain in the BT-BZ solid solution, lead to the diffuse phase transition behavior. At $x = 0.03$ ceramic is a small amount of CT was added to BT-BZ, the diffuse phase transition still was observed similar to that BT-BZ solid solution. With increasing CT content, the calculated γ decreased, indicating the ceramics have a diffuse phase transition transformed to first order phase transition behavior. With increasing CT content, the Ti^{4+} is replaced on Zr^{4+} in the B-site, lead to the non-polar BZ cluster decreased. Finally, the ceramics became to homogenous and exhibit the first order phase transition behavior. The results show that the amount of Zr^{4+} cation affected significantly the phase transition behavior of the BT-BZ- x CT ceramics, which was consistent with previous works reported in the $(\text{Ba}_{0.95}\text{Ca}_{0.05})(\text{Ti}_{1-x}\text{Zr}_x)\text{O}_3$ ceramics by Zhang et.al [8].

In addition, the broadening peaks of dielectric loss ($\tan \delta$) at low temperature of the BT-BZ-xCT ceramics were investigated. The $\tan \delta$ as a function of temperature and frequencies of the BT-BZ-xCT ceramics are shown in Fig. 4(f-j). It can be seen that the peak temperature at the maximum value of $\tan \delta$ shifted to higher temperature with increasing frequency in all composition. The results indicate that the dielectric relaxation was appeared which is associated from thermally activated polarization reversals between two equivalent variants [27]. In order to analyze the relaxation feature of the BT-BZ-xCT ceramics were fitted using the Vogel-Fulcher formula [28];

$$f = f_0 \exp[E_a / K_B(T - T_{VF})]$$

Where f is the frequency at with dielectric loss show a maximum at temperature T , f_0 is the attempt frequency of a polarization dynamic, E_a is average activation energy for polarization dynamic and K_B is Boltzmann's constant and T_{VF} is the freezing temperature. The fitting curve are shown in Fig. 6. The data show good fitting ($R^2 > 0.99$) for the composition, $0.03 \leq x \leq 0.09$. However, in the composition, $x = 0.11$ show poor fitted with $R^2 > 0.890$, which caused by interference of overlapping of T_{R-O} phase transition. The key parameters, the activation energy, the attempt frequency, and freezing temperature values obtained from the Vogel-Fulcher fit are listed in Table 1. It is difficult to find a composition trend in the activation energy, E_a . However. It can be seen that the freezing temperature decreased with increasing CT content. The freezing temperature can be thought of as the temperature below which thermal energy is no longer sufficient to permit dipolar cluster dynamics and becomes static [29]. Thus, a high freezing temperature at the composition with low CT content exhibit nearby relaxor ferroelectric behavior and changed to normal ferroelectric with increasing CT content. It was similarly observed by Ogihara *et al.* [29] in BaTiO₃-BaScO₃ materials that shows freezing temperature increased as a function of the BiScO₃ concentration in the relaxor ferroelectric with the pseudocubic

structure range. Tang *et al.* [27] was reported in BaTiO₃ with Zr addition (BZT materials) that shows freezing temperature increased with indicating a transformation from a normal ferroelectric to a relaxor-like ferroelectric for higher Zr content. Interestingly, the attempt frequency, f_0 increased with increasing CT content with the value 10^6 Hz to 10^9 Hz. The f_0 frequency gives the knowledge about the size and Interaction between the polar clusters. The large volume of polar clusters and stronger interaction the value of f_0 will be small [38]. At the composition with low CT content, the small f_0 value of 10^6 Hz was observed, indicating that the presentation of the large volume of polar clusters and stronger interaction of TiO₆²⁻ and ZrO₆²⁻ cluster. A comparison of f_0 value of 10^6 - 10^9 Hz in the BT-BZ-xCT ceramics with the corresponding values of 10^{11} Hz in the 0.94(Bi_{1/2}Na_{1/2})TiO₃-0.06BaTiO₃ ceramic [30] and values of 10^{12} Hz in the PMN [28] suggests that the polar clusters in the BT-BZ-xCT ceramics could be bigger in size and thus less dynamic.

Fig. 7 displays the P-E hysteresis loops and unipolar strain under electric field at 10 and 20 kV/cm of the the BT-BZ-xCT ceramics. Well saturated P-E hysteresis loop at room temperature were observed in all composition, as shown in Fig. 7(a-e). It is indicating that these ceramics exhibit ferroelectric behavior. The remnant polarization (P_r), the saturated polarization (P_s), and coercive fields (E_C) as a function of composition x are shown in Fig. 8(a). It can be seen that with increasing CT content, The P_r increased up to maximum value of $5.1 \mu\text{C}/\text{cm}^2$ at the composition $x = 0.05$, then slightly decreased to $4.7 \mu\text{C}/\text{cm}^2$ at the composition $x = 0.07$, and rapidly decreased to $2.2 \mu\text{C}/\text{cm}^2$ at the composition $x = 0.011$. Meanwhile, the E_C was observed low value of 1.7-2.2 kV/cm in the composition range of $x \leq 0.07$, which these ceramics located of ferroelectric rhombohedral and PPT zones. A low coercive field in these composition indicating that the ceramic is very “soft” with respect to the electric field because the free energy profile of polarization rotation is anisotropically flattened at this phase boundary [31]. When increasing CT up to $x \geq 0.09$

(Ferroelectric tetragonal zone), the E_C value increased to 4.0 and 4.7 kV/cm in the composition, $x = 0.09$ and 0.11 , respectively. This behavior can be explained mainly by the domain structure and domain wall motion. In the section rule, non-90° domain wall with 71°, 109° and 180° domain walls were observed in the ferroelectric rhombohedral phase, while the ferroelectric tetragonal phase was observed only 90° and 180° domain wall. The 90° domain wall switching need a higher electric field than non-90° domain wall switching lead to the ferroelectric domain of rhombohedral phase are easier switching than that of tetragonal phase. Fig 7(f-o) displays unipolar strain under electric field at 10 and 40 kV/cm of BT-BZ-xCT ceramics. The unipolar strain value increased with increasing CT content and the highest value in this system of 0.16% at 40 kV/cm was found in the composition, $x = 0.07$, and then the unipolar strain value decreased. The converse piezoelectric coefficient (d_{33}^*) value as a function of composition x was calculated from the ratio of maximum strain (S_{max}) and maximum electric field (E_{max}) from unipolar strain, as shown in Fig. 8(b). For the d_{33}^* value exhibits a similar trend of unipolar strain value. The high d_{33}^* value in this system was observed at the PPT composition at $x = 0.05$ and 0.07 with the d_{33}^* value are 750 and 1030 pm/V, respectively, at the electric field of 10 kV/cm was applied. Interestingly, this observation can be assigned to the large slope in unipolar strain at small electric fields (10kV/cm) compared with larger fields (30 kV/cm) lead to the d_{33}^* value at 10kV/cm larger than that 30 kV/cm. Usually, the piezoelectric response are related basically to both intrinsic and extrinsic contributions. The intrinsic effect refers mainly to variation in lattice distortion and the extrinsic effect refers mainly to the domain reorientation (switching and rotation) process. At low electric field (<20 kV/cm), the piezoelectric activity can be due to domain switching process lead to a nonlinear and hysteretic strain were appeared. At the PPT compositions ($x = 0.05$ and 0.07), the coexistence of many phase have much preferred orientation of polarization, lead to the

ferroelectric domain are easy to switching, resulting to the enhancement strain and piezoelectric properties at low electric field. With increasing electric fields (>20 kV/cm), the slope of the strain dramatically decreased, while the most of domain is clamped by the electric field. The piezoelectric activity can be due lattice deformation and reversible motion of internal interfaces. Especially, At the PPT compositions, the high value of unipolar strain curves are almost slim loop with indicate that the “hyteresis-free” behavior. This phenomenon was observed commonly Pb- lead relaxor ferroelectric material [32].

Based on results of XRD, Raman and dielectric data can be established the ferroelectric phase diagram of BT-BZ- x CT system, as shown in Fig. 9. The results indicate that the phase formation exhibit different depending on the composition of x and temperature. The ferroelectric phase diagram of the BT-BZ- x CT system consist four phase formations, which included ferroelectric rhombohedral, ferroelectric orthorhombic, ferroelectric tetragonal and paraelectric cubic phases. The paraelectric cubic phase was found in the high temperature. At room temperature, the phase transition transformed form rhombohedral to orthorhombic phase and then eventually transformed to tetragonal phase with increasing CT content. Furthermore, The PPT of these system was observed in the composition $x = 0.05$ and 0.07 , corresponding the coexistence of many phases at room temperature, lead to enhanced piezoelectric response in these compositions.

CONCLUSION

The ternary system of $0.86\text{BaTiO}_3-(0.14-x)\text{BaZrO}_3-x\text{CaTiO}_3$ have been prepared by the conventional mixed oxide method with normal sintering. The crystal structure and phase transition of these system were identified through XRD data, Raman spectra and dielectric data analysis, lead to the ferroelectric phase diagram of this system was proposed. The ceramics with perovskite structure were in rhombohedral phase at $x \leq 0.03$.

When reaching $0.05 < x < 0.07$, they became an orthorhombic phase and transformed to a tetragonal structure at $x \geq 0.09$. The polymorphic phase transition (PPT) was found in the compositions, $x = 0.05$ and 0.07 , corresponding the coexistence of rhombohedral/orthorhombic phases and orthorhombic/tetragonal phase, respectively. The enhanced piezoelectric and ferroelectric properties were observed in these compositions. The results of this study indicate that the ternary system of $0.86\text{BaTiO}_3-(0.14-x)\text{BaZrO}_3-x\text{CaTiO}_3$ ceramics are a promising candidate materials for substitution of lead-based materials in application of piezoelectric devices, and provides an alternative way of finding new lead-free piezoelectric materials.

ACKNOWLEDGEMENTS

This work is supported by King Mongkut's Institute of Technology Ladkrabang [Grant No. A118-59-047].

REFERENCE

- [1] B. Jaffe, W. R. Cook, H. Jaffe, Piezoelectric Ceramics, Academic, New York, 1971.
- [2] K. Uchino, Ferroelectric Devices, Marcel Dekker, Inc., New York, 2000.
- [3] Takenaka T, Nagata H. Current status and prospects of lead-free piezoelectric ceramics. J Eur Ceram Soc. 2005;25:2693-700.
- [4] Jo W, Daniels JE, Jones JL, et al. Evolving morphotropic phase boundary in lead-free $(\text{Bi}_{1/2}\text{Na}_{1/2})\text{TiO}_3\text{--BaTiO}_3$ piezoceramics. Journal of Applied Physics. 2011;109:014110.
- [5] Chaiyo N, Cann D, Vittayakorn N. Phase transitions, ferroelectric, and piezoelectric properties of lead-free piezoelectric $x\text{BaZrO}_3\text{--}(0.25\text{--}x)\text{CaTiO}_3\text{--}0.75\text{BaTiO}_3$ ceramics. Journal of Materials Science. 2015;50:6171-9.
- [6] Liu W, Ren X. Large Piezoelectric Effect in Pb-Free Ceramics. Physical Review Letters. 2009;103:257602.
- [7] Li W, Xu Z, Chu R, Fu P, Zang G. High piezoelectric d_{33} coefficient in $(\text{Ba}_{(1-x)}\text{Ca}_x)(\text{Ti}_{0.95}\text{Zr}_{0.05})\text{O}_3$ lead-free ceramics with relative high Curie temperature. Materials Letters. 2010;64:2325-7.
- [8] Zhang S-W, Zhang H, Zhang B-P, Yang S. Phase-transition behavior and piezoelectric properties of lead-free $(\text{Ba}_{0.95}\text{Ca}_{0.05})(\text{Ti}_{1-x}\text{Zr}_x)\text{O}_3$ ceramics. Journal of Alloys and Compounds. 2010;506:131-5.
- [9] Kuang SJ, Tang XG, Li LY, Jiang YP, Liu QX. Influence of Zr dopant on the dielectric properties and Curie temperatures of $\text{Ba}(\text{Zr}_x\text{Ti}_{1-x})\text{O}_3$ ($0 \leq x \leq 0.12$) ceramics. Scripta Materialia. 2009;61:68-71.
- [10] DeVries RC, Roy R. Phase Equilibria in the System $\text{BaTiO}_3\text{--CaTiO}_3$. Journal of the American Ceramic Society. 1955;38:142-6.
- [11] W. Li, Z. Xu, R. Chu, P. Fu, G. Zang, High piezoelectric d_{33} coefficient in $(\text{Ba}_{1-x}\text{Ca}_x)(\text{Ti}_{0.98}\text{Zr}_{0.02})\text{O}_3$ lead-free ceramics with relative high Curie temperature, Mater. Lett. 64 (2010) 2325–2327.

- [12] Ye S, Fuh J, Lu L. Effects of Ca substitution on structure, piezoelectric properties, and relaxor behavior of lead-free $\text{Ba}(\text{Ti}_{0.9}\text{Zr}_{0.1})\text{O}_3$ piezoelectric ceramics. *Journal of Alloys and Compounds*. 2012;541:396-402.
- [13] Tian Y, Chao X, Wei L, Liang P, Yang Z. Phase transition behavior and electrical properties of lead-free $(\text{Ba}_{1-x}\text{Ca}_x)(\text{Zr}_{0.1}\text{Ti}_{0.9})\text{O}_3$ piezoelectric ceramics. *Journal of Applied Physics*. 2013;113:184107.
- [14] Shiratori, Y.; Pithan, C.; Dornseiffer, J.; Waser, R., Raman Scattering Studies on Nanocrystalline BaTiO_3 Part I - Isolated Particles and Aggregates. *J. Raman Spectrosc.* 2007, 38, 1288-1299.
- [15] Venkateswaran, U. D.; Naik, V. M.; Naik, R., High-Pressure Raman Studies of Polycrystalline BaTiO_3 . *Phys. Rev. B* 1998, 58, 14256-14260.
- [16] Farhi R, El Marssi M, Simon A and Ravez J 1999 A Raman and dielectric study of ferroelectric $\text{Ba.Ti}_{1-x}\text{Zr}_x\text{O}_3$ ceramics *Eur. Phys. J. B* 9 599
- [17] Chen, M. S.; Shen, Z. X.; Tang, S. H.; Shi, W. S.; Cui, D. F.; Chen, Z. H., Stress effect on Raman Spectra of Ce-doped BaTiO_3 Films. *J. Phys.: Condens. Matter* 2000, 12, 7013-7023.
- [18] Scalabrin A, Chaves A S, Shim D S and Porto S P S Temperature dependence of the A_1 and E optical phonons in BaTiO_3 *Phys. Status Solidi b* 1977; 79, 731
- [19] Kreisel J, Bouvier P, Maglione M, Dkhil B and Simon A Highpressure Raman investigation of the Pb-free relaxor $\text{BaTi}_{0.65}\text{Zr}_{0.35}\text{O}_3$ *Phys. Rev. B* 2004; 69, 092104
- [20] Karan N K, Katiyar R S, Maiti T, Guo R and Bhalla A S 2009 Raman spectral studies of Zr-rich $\text{BaZr}_x\text{Ti}_{1-x}\text{O}_3$ ($0.5 \leq x \leq 1.00$) phase diagram *J. Raman Spectrosc.* 40 370
- [21] Lu D Y, Sun X Y and Toda M A novel high-k “Y5V” barium titanate ceramics codoped with lanthanum and cerium *J. Phys. Chem. Solids*. 2007; 68, 650
- [22] Kreisel J, Bouvier P, Maglione M, Dkhil B and Simon A High pressure Raman investigation of the Pb-free relaxor $\text{BaTi}_{0.65}\text{Zr}_{0.35}\text{O}_3$ *Phys. Rev. B* 2004; 69, 092104
- [23] Deluca M, Vasilescu C A, Ianculescu A C, Berger D C, Ciomaga C E, Curecheriu L P, Stoleriu L, Gajovic A, Mitoseriu L and Galassi C Investigation of the compositiondependent properties of $\text{BaTi}_{1-x}\text{Zr}_x\text{O}_3$ ceramics prepared by the modified Pechini method *J. Eur. Ceram. Soc.* 2012; 32 3551
- [24] Chen C, Zhuang H, Zhu X, Zhou K, Zhang D. Enhancement of relaxor properties by Nb doping in $\text{Ba}_{0.8}\text{Sr}_{0.12}\text{Ca}_{0.08}\text{TiO}_3$ lead-free ferroelectric ceramics. *Ceramics International*. 2015;41:9893-8.

- [25] Laulhé C, Hippert F, Bellissent R, Simon A, Cuello GJ. Local structure in BZT relaxors from neutron pair distribution function analysis. *Physical Review B*. 2009;79:064104.
- [26] Bootchanont A, Jutimoosik J, Chandarak S, et al. Synchrotron X-ray absorption spectroscopy study of local structure transformation behavior in perovskite $\text{Ba}(\text{Ti,Zr})\text{O}_3$ system. *Journal of Alloys and Compounds*. 2014;616:430-5.
- [27] X.G. Tang, X.X. Wang, K.-H. Chew, H.L.W. Chan, Relaxor behavior of $(\text{Ba,Sr})(\text{Zr,Ti})\text{O}_3$ ferroelectric ceramics. *Solid State Communications* 136 (2005) 89–93
- [28] D. Viehland, S.J. Lang, L.E. Cross, Freezing of the polarization fluctuations in lead magnesium niobate relaxors. *J. Appl. Phys.* 68 (1990) 2916.
- [29] Hideki Ogihar, Clive A. Randall, and Susan Trolier-McKinstry Weakly Coupled Relaxor Behavior of $\text{BaTiO}_3\text{--BiScO}_3$ Ceramics *J. Am. Ceram. Soc.*, 92 [1] 110–118 (2009)
- [30] Wook Jo, John Daniels, Dragan Damjanovic, Wolfgang Kleemann, and Jurgen Rodell Two-stage processes of electrically induced-ferroelectric to relaxor transition in $0.94(\text{Bi}_{1/2}\text{Na}_{1/2})\text{TiO}_3\text{--}0.06\text{BaTiO}_3$ *Appl. Phys. Lett.* 102, 192903 (2013)
- [31] Matthias C. Ehmke a,†,1, Florian H. Schader b, Kyle G. Webber b, Jürgen Rödel b, John E. Blendell a, Keith J. Bowman
- [32] Sun E, Cao W. Relaxor-based ferroelectric single crystals: Growth, domain engineering, characterization and applications. *Progress in Materials Science*. 2014;65:124-210.

Table Headings

Table 1 Activation Energy, Attempt Frequency and Freezing Temperature Obtained from the Fit to the Vogel–Fulcher model of BT–BZ–xCT ceramics.

Figure legends

Figure 1 Ferroelectric phase diagram and composition studied in the ternary system of BaTiO₃–BaZrO₃–CaTiO₃.

Figure 2 (a) XRD patterns of sintered BT–BZ–xCT ceramics, (b) position of the (111) peaks at $2\theta \sim 38.5$, (c) position of the (200) peaks at $2\theta \sim 45$, (d) position of the (211) peaks at $2\theta \sim 56$, and (e) lattice parameter and unit cell volume.

Figure 3 (a) Raman spectra of sintered BT–BZ–xCT ceramics, and it was enlarged Raman spectra spectra in the wave number in the range (b) $100 - 300 \text{ cm}^{-1}$, (c) $400 - 600 \text{ cm}^{-1}$, and (d) $650 - 850 \text{ cm}^{-1}$.

Figure 4 Temperature dependence of the dielectric permittivity and dielectric loss of the BT–BZ–xCT ceramics.

Figure 5 (a) The $\ln [1/\epsilon_r - 1/\epsilon_{\max}]$ as a function of $\ln [T - T_m]$ at 10kHz (b) The diffuseness parameter (γ) and transition temperature (T_m) as a function of composition of BT–BZ–xCT ceramics

Figure 6 Plot of $\ln(f)$ as a function of T_m of BT–BZ–xCT ceramics with the symbols: experimental data and the solid curve: fitting to the Vogel–Fulcher relation.

Figure 7 Ferroelectric hysteresis loop and Unipolar strain of BT–BZ–xCT ceramics.

Figure 8 Electrical properties of BT–BZ–xCT ceramics with (a) P_r , P_s and E_c as a function of composition, and (b) d_{33}^* as a function of composition under 10 and 30 kV/cm of the electric field applied.

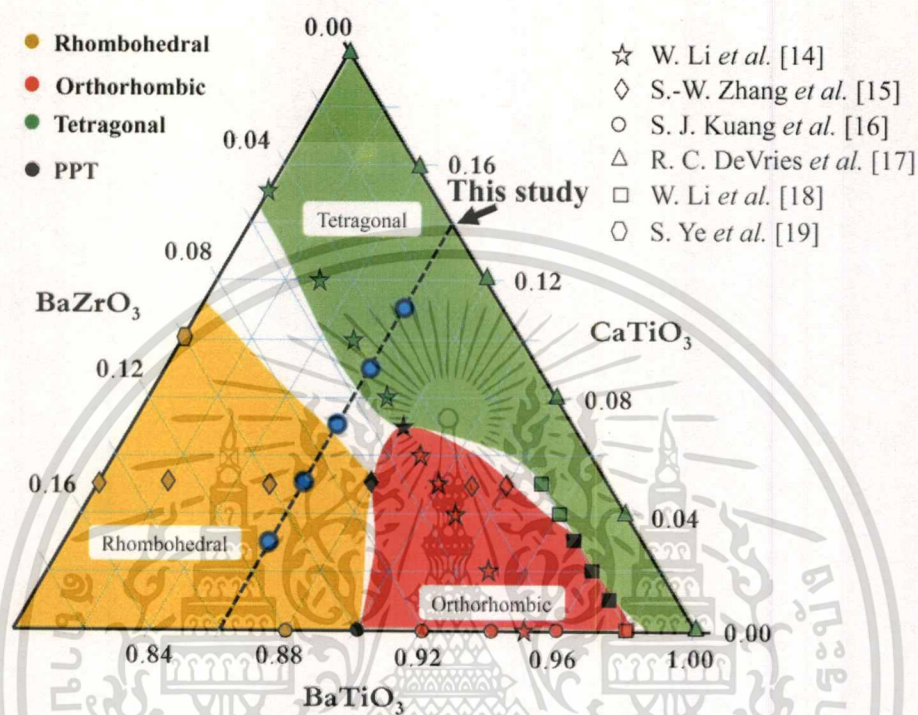
Figure 9 Composition–temperature ferroelectric phase diagram of BT–BZ–xCT ceramics.

Table 1 Activation Energy, Attempt Frequency and Freezing Temperature Obtained from the Fit to the Vogel–Fulcher model of BT–BZ–xCT ceramics.

Composition	f_o (Hz)	T_{VF} (K)	E_a (eV)	R^2
$x = 0.03$	$1.04 \times 10^6 \pm 6.87$	139.64 ± 6.18	0.63 ± 0.051	0.9978
$x = 0.05$	$1.09 \times 10^6 \pm 2.36$	109.61 ± 1.25	0.28 ± 0.041	0.9901
$x = 0.07$	$9.63 \times 10^6 \pm 9.95$	101.76 ± 3.29	0.56 ± 0.086	0.9927
$x = 0.09$	$1.14 \times 10^9 \pm 16.0$	89.93 ± 4.92	0.98 ± 0.108	0.9928
$x = 0.11$	$2.19 \times 10^9 \pm 1.52$	75.78 ± 0.47	0.30 ± 0.018	0.8990

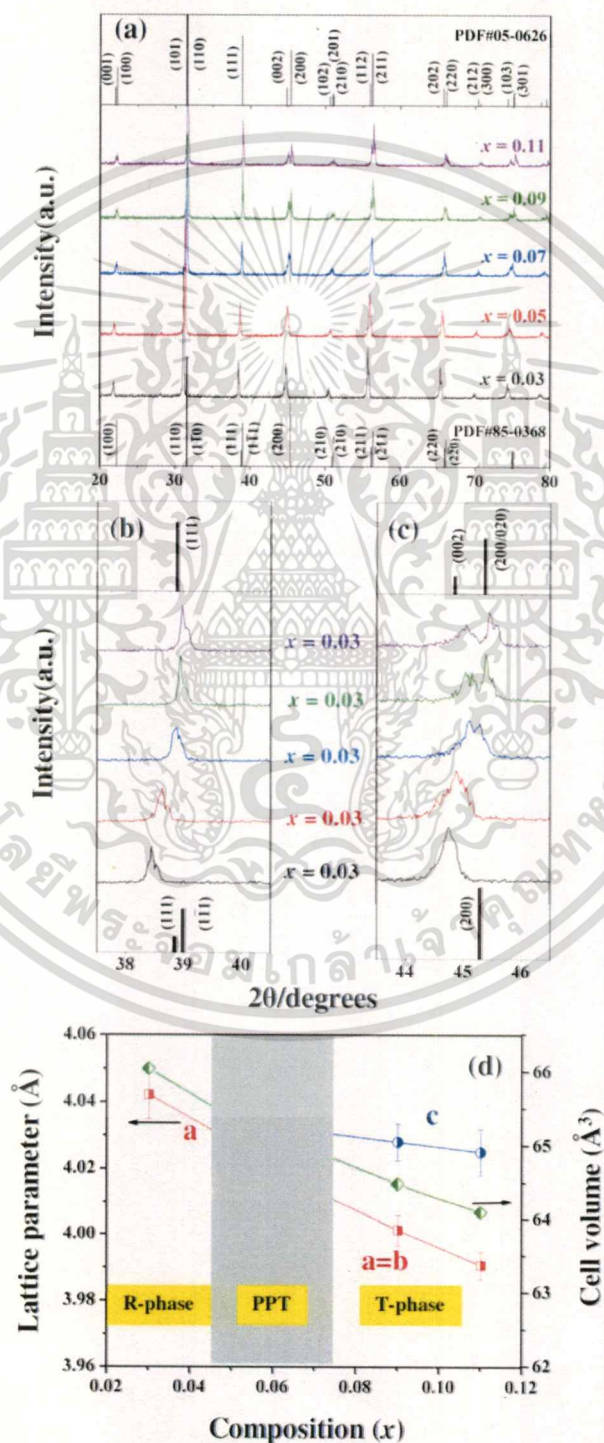


Figure1 Ferroelectric phase diagram and composition studied in the ternary system of $\text{BaTiO}_3\text{--BaZrO}_3\text{--CaTiO}_3$.



เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

Figure 2 (a) XRD patterns of sintered BT-BZ- x CT ceramics, (b) position of the (111) peaks at $2\theta \sim 38.5$, (c) position of the (200) peaks at $2\theta \sim 45$, (d) and (e) lattice parameter and unit cell volume.



เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

Figure 3 (a) Raman spectra of sintered BT-BZ- x CT ceramics, and it was enlarged Raman spectra spectra in the wave number in the range (b) 100 – 300 cm^{-1} , (c) 400 – 600 cm^{-1} , and (d) 650 – 850 cm^{-1} .

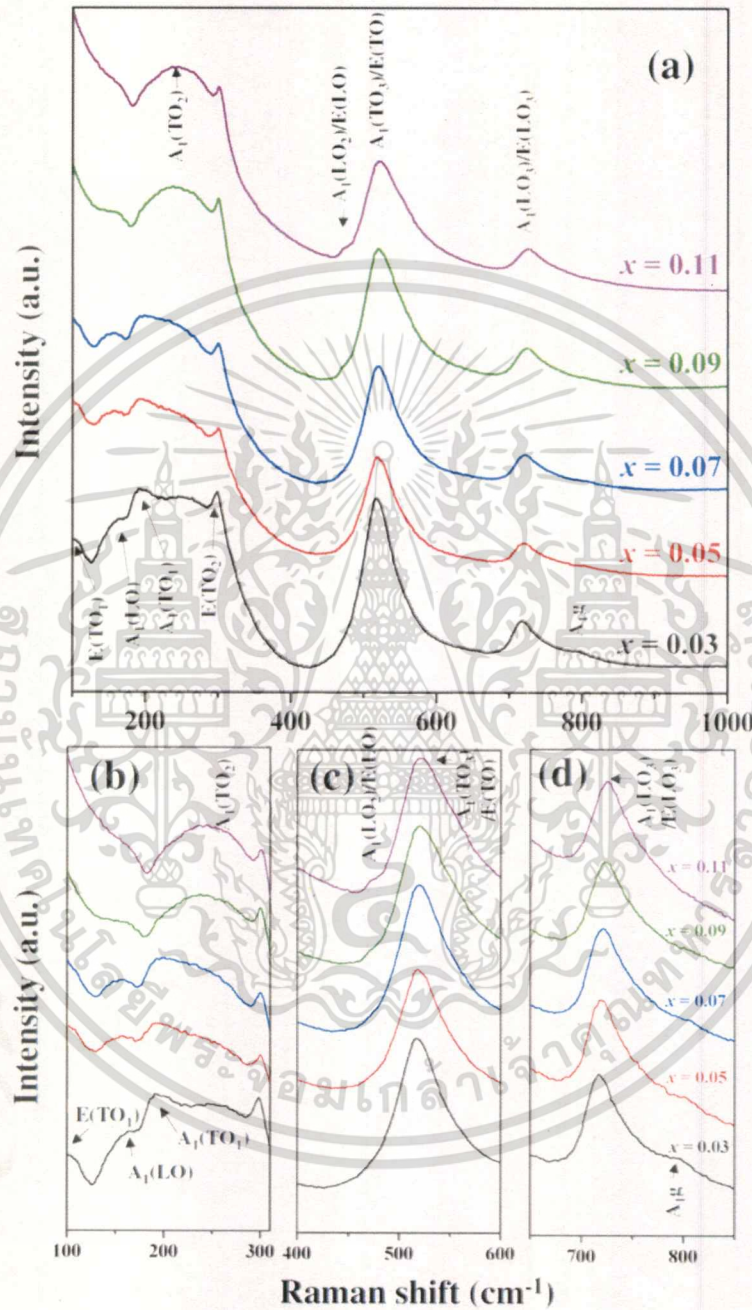
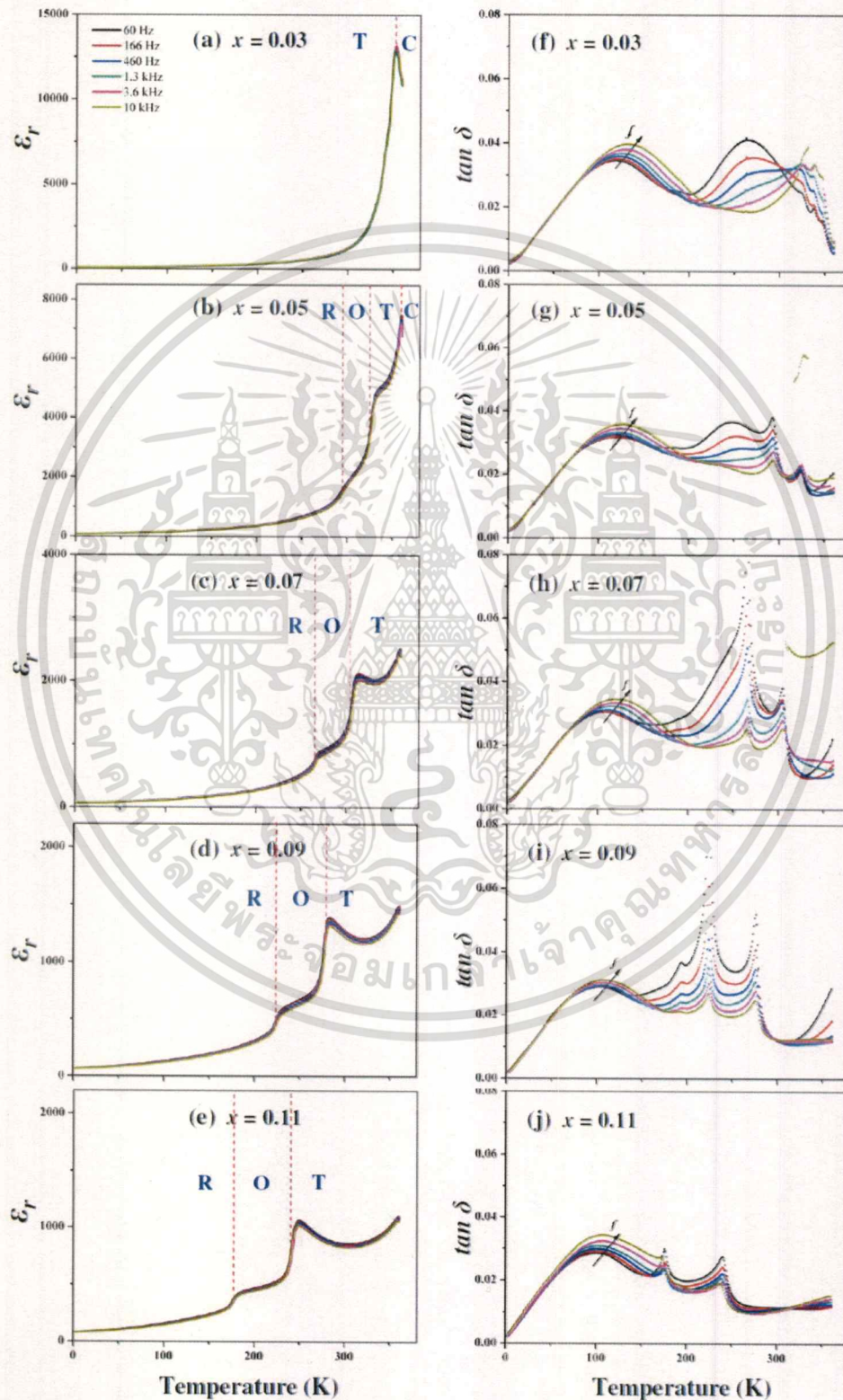


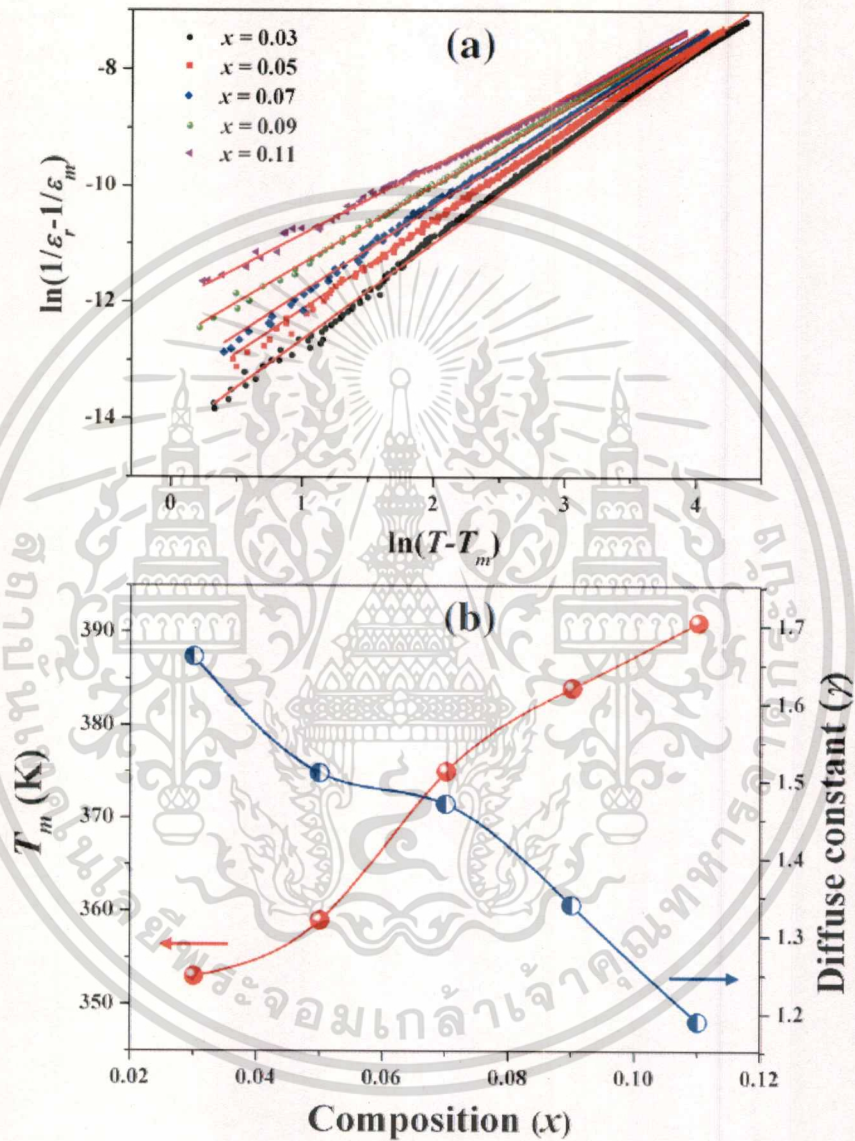
Figure 4 Temperature dependence of the dielectric permittivity and dielectric loss of the BT-BZ-xCT ceramics.



เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

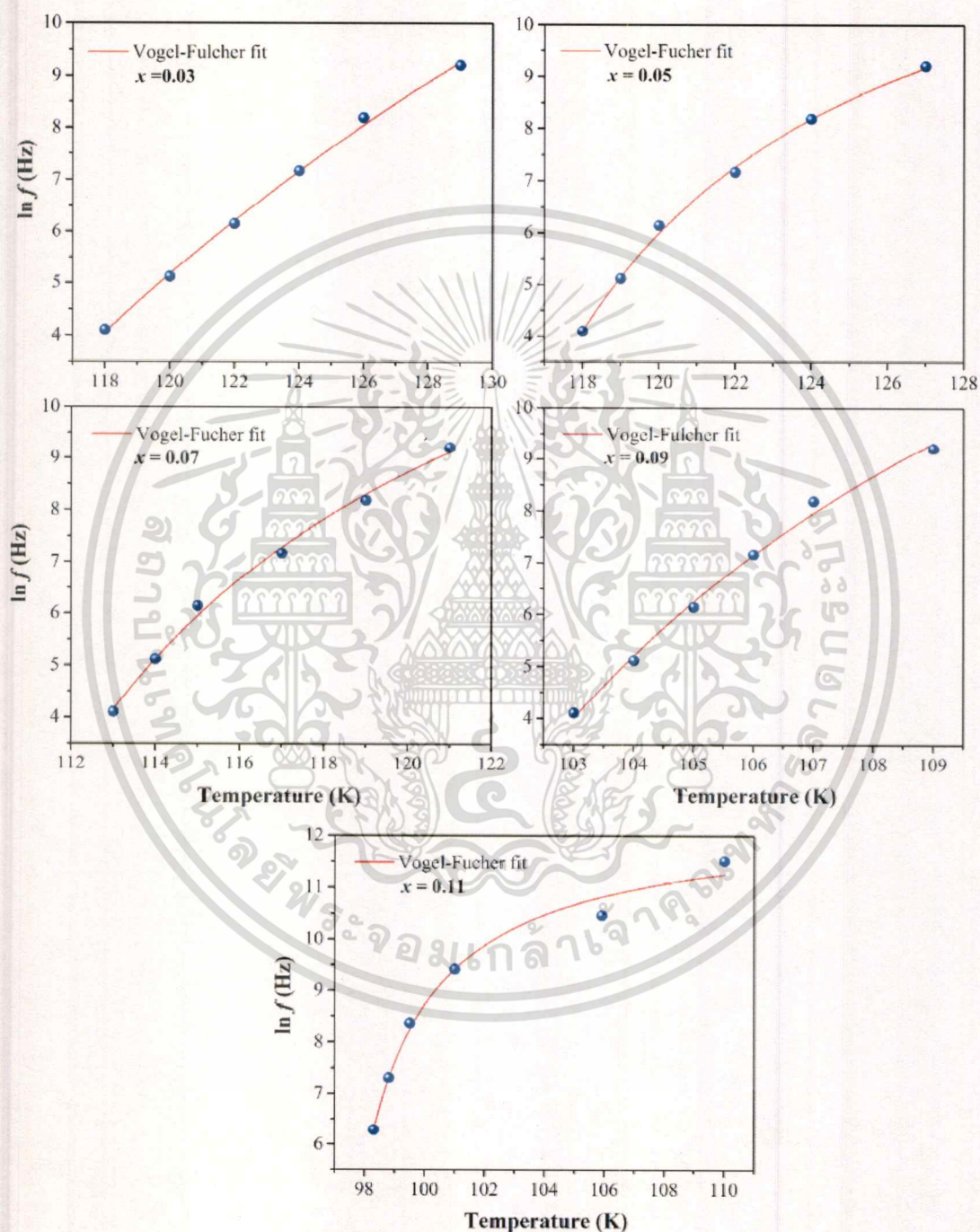
Figure 5

(a) The $\ln [1/\varepsilon_r - 1/\varepsilon_{\max}]$ as a function of $\ln [T - T_m]$ at 10kHz (b) The diffuseness parameter (γ) and transition temperature (T_m) as a function of composition of BT-BZ- x CT ceramics



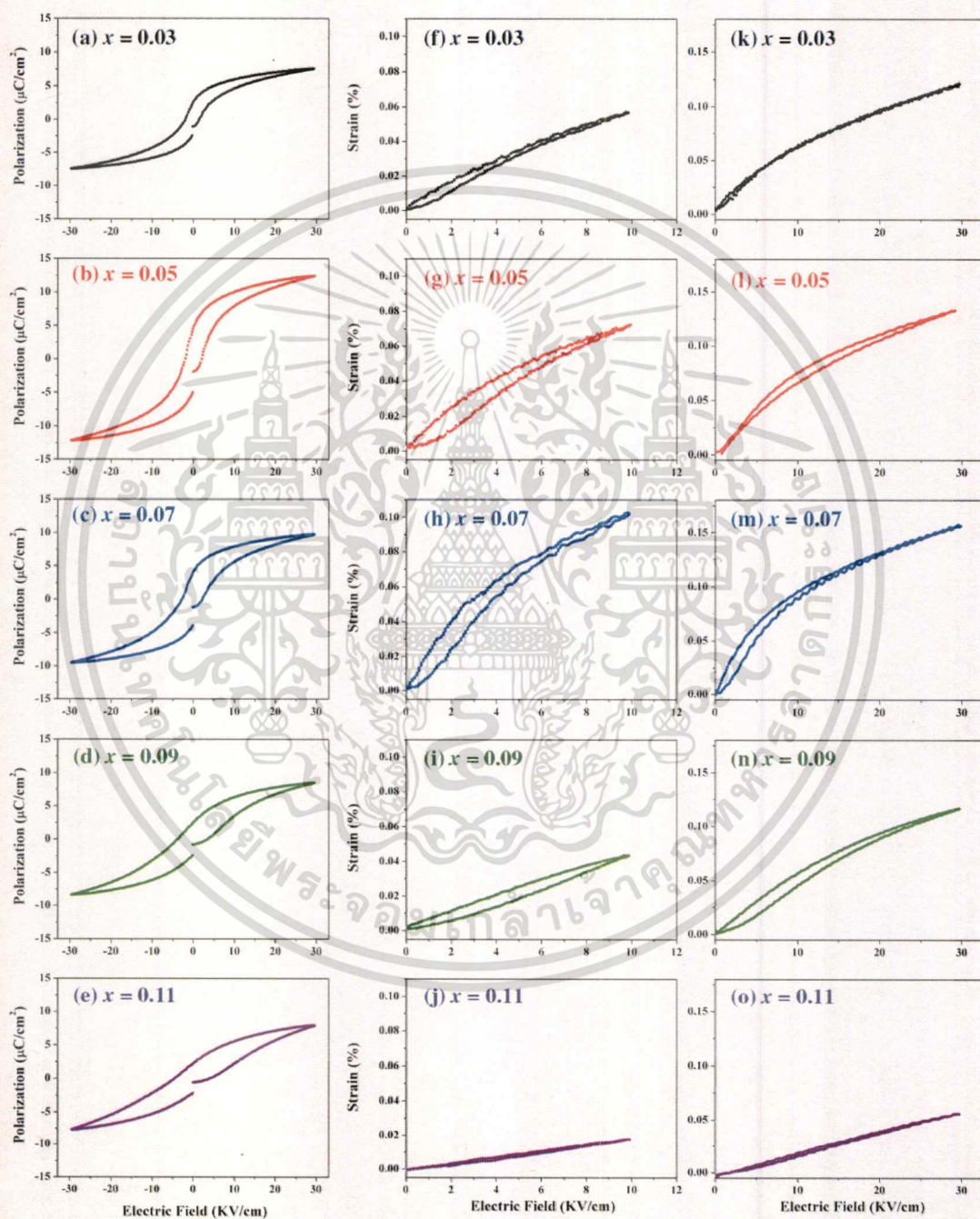
เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

Figure 6 Plot of $\ln(f)$ as a function of T_m of BT-BZ- x CT ceramics with the symbols: experimental data and the solid curve: fitting to the Vogel-Fulcher relation.



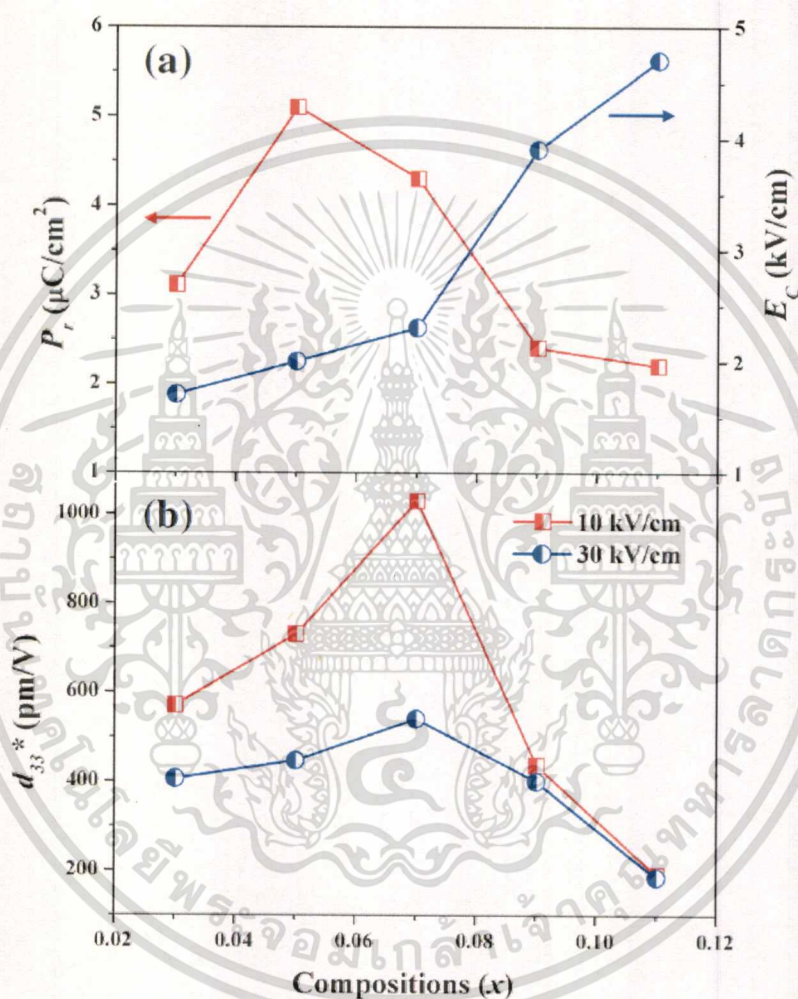
เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

Figure 7 Ferroelectric hysteresis loop and Unipolar strain of the BT-BZ- x CT ceramics.



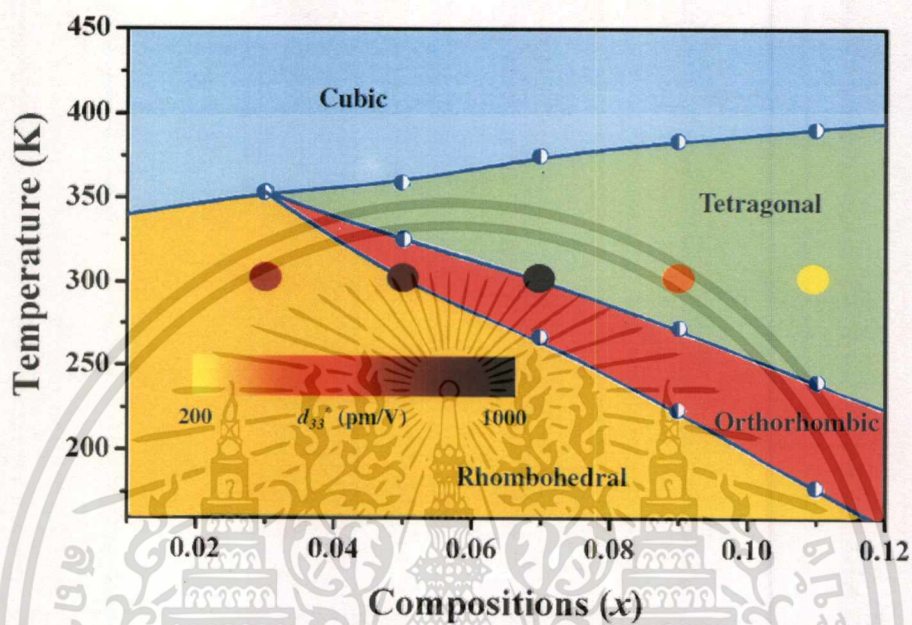
เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

Figure 8 Electrical properties of BT-BZ- x CT ceramics with (a) P_r , P_s and E_c as a function of composition, and (b) d_{33}^* as a function of composition under 10 and 30 kV/cm of the electric field applied.



เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

Figure 9 Composition–temperature ferroelectric phase diagram of BT–BZ– x CT ceramics.



เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้