รายงานการวิจัยฉบับสมบูรณ์

การลดขนาดของสารประกอบเพอร์รอพสไกต์ออกไซด์เชิงซ้อนระดับนาโนเมตรในขั้นตอนเดียว

Facile one step conversion process of complex perovskite oxide nanoparticles

นราธิป วิทยากร

ได้รับทุนสนับสนุนงานวิจัยจาก เงินงบประมาณแผ่นดิน ประจำปีงบประมาณ พ.ศ. 2561
คณะวิทยาศาสตร์
สถาบันเทคโนโลยีพระจอมเกล้าเจ้าคุณทหารลาดกระบัง

ชื่อโครงการ การลดขนาดของสารประกอบเพอร์รอพสไกต์ออกไซด์เชิงซ้อนระดับนาโนเมตรในขั้นตอนเดียว
แหล่งเงินทุน งบประมาณแผ่นดิน ประจำปีงบประมาณ พ.ศ. 2561
จำนวนเงินที่ได้รับการสนับสนุน 740,000 บาท
ระยะเวลาทำการวิจัย 1 ปี ตั้งแต่ 1 ตุลาคม 2560 ถึง 30 กันยายน 2561
หัวหน้าโครงการ รองศาสตราจารย์ ดร. นราธิป วิทยากร
ภาควิชาเคมี คณะวิทยาศาสตร์ สถาบันเทคโนโลยีพระจอมเกล้าเจ้าคุณทหารลาดกระบัง

บทคัดย่อ

ผงละเอียดโครงสร้างเพอรอฟสไกต์ตามสัดส่วนองค์ประกอบทางเคมีที่ถูกต้อง มีการใช้งานในรูปแบบต่างๆ อย่างเอนกประสงค์และแพร่หลาย อันเนื่องมาจากสมบัติทางกายภาพและสมบัติทางเคมีที่เฉพาะเจาะจง การคิดหาวิธีการอย่างง่ายและมีประสิทธิภาพในแง่ของความสามารถในด้านการให้สารที่มีความบริสุทธิ์ควบคู่ไปกับการควบคุมความสม่ำเสมอทั้งรูปร่างและขนาดของอนุภาค เป็นหัวข้อที่มีการแข่งขันกันมากที่สุดหัวข้อหนึ่งในขณะนี้ งานวิจัยนี้นำเสนอกระบวนการสังเคราะห์อย่างง่ายแบบขั้นตอนเดียว คือ กระบวนการย่อยพื้นผิวด้วยเกลือ (surface active etching) สำหรับการลดขนาดอนุภาคของสารประกอบออกไซด์เชิงซ้อน แบเรียมเซอร์ไททาเนต ($BaTiO_3$) แบเรียมเซอร์โคเนต ($BaZrO_3$) และสารประกอบออกไซด์เฟอร์โรอิเล็กทริกไร้สารตะกั่ว BT-BZ-CT ด้วยการใช้เกลือคลอไรด์ โดยการนำผงผลึกที่เตรียมได้จากวิธีปฏิกิริยาสถานะของแข็ง (Solid state reaction) เป็นสารตั้งต้นก่อนนำไปทำการเผาร่วมกับเกลือคลอไรด์ ได้แก่ โพแทสเซียมคลอไรด์ (KCl) และโซเดียมคลอไรด์ (NaCl) ตามสัดส่วนที่เหมาะสม ที่อุณหภูมิและระยะเวลาแตกต่างกัน เพื่อศึกษาอิทธิพลของอุณหภูมิที่มีต่อขนาดอนุภาคของผงผลึกหลังกระบวนการย่อยผ่านพื้นผิว จากนั้นนำผงผลึกที่ได้ไปตรวจวิเคราะห์โครงสร้างผลึกด้วยเทคนิคการเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์ (X-ray diffraction) ตรวจสอบลักษณะทางสัณฐานวิทยาด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด (Scanning electron microscope) และกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องผ่าน (Transmission electron microscope) ตรวจสอบสมบัติทางแสงด้วยเทคนิคยูวี-วิสิเบิลสเปกโตรสโคปี (UV-VIS Spectroscopy) และตรวจสอบสถานะออกซิเดชันของอะตอมด้วยเทคนิคเอ็กซ์เรย์โฟโตอิเล็กตรอน สเปกโตรสโคปี (X-ray photoelectron spectroscopy) ตามลำดับ

จากผลการศึกษาการลดขนาดของผงผลึกแบเรียมไททาเนต ($BaTiO_3$) พบว่า สามารถลดขนาดอนุภาค $BaTiO_3$ ในระดับ > 5 μm ลงมาเป็นอนุภาคขนาดเล็กระดับนาโนเมตร (77.5 ± 2.5 nm) นอกจากนี้ลักษณะรูปร่างของอนุภาคแบบมีเหลี่ยมและมุมกับการกระจายตัวที่ไม่สม่ำเสมอกันจากกระบวนการปฏิกิริยาสถานะของแข็ง สามารถเปลี่ยนมาเป็นอนุภาคที่มีรูปร่างใกล้เคียงทรงกลมและมีการกระจายตัวสม่ำเสมอกันได้ในตอนสุดท้าย ซึ่งผงละเอียด $BaTiO_3$ ที่ได้หลังการย่อยยังคงแสดงโครงสร้างเป็นแบบเตตระโกนอล นั่นคือยังคงแสดงความสามารถในการเกิดขั้วด้วยตัวเอง ณ อุณหภูมิห้อง

สำหรับแบเรียมเซอร์โคเนต ($BaZrO_3$) ที่ผ่านการลดขนาดด้วยเกลือคลอไรด์นั้น พบว่า สามารถลดขนาดลงขนาดอนุภาคจาก 1.10 ± 4.91 μm เป็น 167.87 ± 22.96 nm ที่อุณหภูมิ 1000°C โดยพบว่าผงผลึกดังกล่าวไม่มีการเปลี่ยนแปลงเลขออกซิเดชันของธาตุองค์ประกอบเมื่อเปรียบเทียบกับสารตั้งต้น และเมื่อ

อุณหภูมิการเผาเพิ่มสูงขึ้นจนถึง 1200°C พบว่า ถึงแม้ว่าขนาดอนุภาคจะลดลงได้อีก แต่กลับพบเฟสแปลกปลอมของเซอร์โคเนียมไดออกไซด์ (ZrO_2) เจือปน จากนั้น เมื่อทำการตรวจวัดสมบัติทางแสงด้วยเทคนิคยูวี-วิสิเบิลสเปกโตรสโคปี พบว่า $BaZrO_3$ ที่ผ่านการเผาร่วมกับเกลือคลอไรด์มีค่าช่องว่างแถบพลังงานเท่ากับ 4.96 อิเล็กตรอนโวลต์

นอกจากนี้ กระบวนการลดขนาดด้วยวิธีการย่อยผ่านพื้นผิวยังสามารถนำมาใช้ได้กับสารประกอบออกไซด์โครงสร้างเพอรอฟสไกต์ที่มีความซับซ้อนมากขึ้น คือ แบเรียมไทเทเนต-แบเรียมเซอร์โคเนต-แคลเซียมไททาเนต (BT-BZ-CT) ซึ่งเป็นวัสดุเพียโซอิเล็กทริกไร้สารตะกั่ว ซึ่งพบว่าสามารถลดขนาดอนุภาคของสารแบเรียมไทเทเนตเพียโซอิเล็กทริกไร้สารตะกั่วจากสารตั้งต้นในระดับ > 5 ไมโครเมตรเป็นอนุภาคขนาด 198 ± 7.0 nm

คำสำคัญ : สารประกอบออกไซด์, กระบวนการย่อยผ่านพื้นผิว, โครงสร้างเพอรอฟสไกต์, แบเรียมไททาเนต, แบเรียมเซอร์โคเนต, สารประกอบเพียโซอิเล็กทริกไร้สารตะกั่ว

Abstract

Perovskite fine powders that contain accurate chemical stoichiometry are highly versatile and present a broad range of useful functionalities with unique physical and chemical properties. The search for a facile and effective synthetic route, in terms of a single phase that provides control of the uniform shape and size of the powders, is most challenging. This research presents the one-step synthetic routes *via* surface-active etching method to obtain the nanometer-size $BaTiO_3$, sub-micron $BaZrO_3$ and complex oxide lead-free piezoelectric $BaTiO_3$-$BaZrO_3$-$CaTiO_3$ (BT-BZ-CT) perovskite fine powders. Various characterization techniques were used. The phase purity and crystal structure were identified by X-ray diffraction and Raman spectroscopy. Accurate stoichiometry was confirmed, and the shape and size of the product particles also investigated by scanning electron microscope and transmission electron microscope. Furthermore, X-ray photoelectron spectroscopy technique was used for studies the oxidation state of powder products compared to powder precursor and the optical properties were observed by UV-Vis spectroscopy.

By using chloride salts as the surface-active agent, the starting micron size precursor of >5 μm $BaTiO_3$ can be decreased to the nanometer size of about 77.5 ± 2.5 nm. In addition, its irregular shape can be changed to almost spherical shape with narrow size distribution. In the case of $BaTiO_3$, the tetragonal crystal structure can be confirmed, which means that its spontaneous polarization still occurs at room temperature. Furthermore, the phase transition at around 120°C, as observed by Differential scanning calorimetry (DSC), can be used as an evidence of ferroelectric phase stabilization. In addition, the $BaTiO_3$ powder is shaped by isostatic pressing and the dielectric measurement was investigated, showing the dielectric permittivity of ~166.42.

In case of $BaZrO_3$, it was found that the 1000 °C for 4 h is the optimal temperature for the reducing of particle from the average particle size of 1.10 ± 4.91 μm to 167.87 ± 22.96 nm with the oxidation state of Zr and Ti was not changed from the $BaZrO_3$ precursor. However, XRD patterns showed that after increasing temperature to 1200°C, the zirconium dioxide (ZrO_2) was found as the secondary phase even the particle size was smaller than that of 1000°C. The optical propertied was determined by UV-Vis spectroscopy and the calculated energy gap of $BaZrO_3$ nanoparticle was found to be 4.96 eV.

Moreover, the surface-active etching could be applied to the particle size reducing of complex oxide BT-BZ-CT, lead free piezoelectric powders. The average particle size could be decreased from > 5 μm to 198 ± 7.0 nm.

กิตติกรรมประกาศ

งานวิจัยนี้สำเร็จลงได้ด้วยการสนับสนุนจากสำนักงานคณะกรรมการวิจัยแห่งชาติ ขอขอบคุณ คณะวิทยาศาสตร์ สถาบันเทคโนโลยีพระจอมเกล้าเจ้าคุณทหารลาดกระบังที่อำนวยความสะดวกในการใช้เครื่องมือ สถานที่ ขอขอบคุณห้องปฏิบัติการวัสดุขั้นสูง คณะวิทยาศาสตร์ สถาบันเทคโนโลยีพระจอมเกล้าเจ้าคุณทหารลาดกระบัง ที่อำนวยความสะดวกในการใช้ห้องปฏิบัติการและเครื่องมือบางส่วน และนักศึกษาทั้งปริญญาตรี โท และเอก

(รศ. ดร. นราธิป วิทยากร)
หัวหน้าโครงการ

สารบัญ

	หน้า
บทคัดย่อภาษาไทย	II
บทคัดย่อภาษาอังกฤษ	IV
กิตติกรรมประกาศ	V
สารบัญ	VI
สารบัญตาราง	IX
สารบัญรูปภาพ	X
บทที่ 1 บทนำ	**1**
1.1 ความสำคัญและที่มาของปัญหาที่ทำการวิจัย	1
1.2 วัตถุประสงค์ของโครงการวิจัย	3
1.3 ขอบเขตของโครงการวิจัย	4
บทที่ 2 ทฤษฎีและงานวิจัยที่เกี่ยวข้อง	**5**
2.1 ทฤษฎี สมมุติฐาน และกรอบแนวความคิดของโครงการวิจัย	5
2.2 การทบทวนวรรณกรรม/สารสนเทศ (information) ที่เกี่ยวข้อง	7
2.3 เครื่องมือวิเคราะห์สมบัติเฉพาะทาง	15
2.3.1 การวิเคราะห์โครงสร้างผลึกด้วยเทคนิคการเลี้ยวเบนรังสีเอ็กซ์	15
2.3.2 การวิเคราะห์สมบัติทางพื้นผิวและโครงสร้างจุลภาคด้วยเทคนิคกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด	16
2.3.3 การวิเคราะห์การดูดกลืนแสงด้วยเทคนิคยูวี-วิสิเบิลสเปกโตรสโคปี	17
2.3.4 การวิเคราะห์สถานะออกซิเดชันของอะตอมด้วยเทคนิคเอ็กซ์เรย์-โฟโตอิเล็กตรอนสเปกโตรสโคปี	19
บทที่ 3 วิธีดำเนินการวิจัย	**20**
3.1 วิธีดำเนินการวิจัย	20
3.1.1 สารเคมีที่ใช้ในการทดลอง	20
3.1.2 เครื่องมือและอุปกรณ์ที่ใช้ในการทดลอง	21
3.2 การเตรียมสารประกอบแบเรียมไททาเนตและแบเรียมเซอร์โคเนตด้วยวิธีปฏิกิริยาสถานะของแข็ง	23
3.3 การลดขนาดอนุภาคของสารประกอบออกไซด์เชิงซ้อนแบเรียมไททาเนตและแบเรียมเซอร์โคเนตด้วยการใช้เกลือคลอไรด์	24
3.4 การลดขนาดอนุภาคของสารประกอบเพียโซอิเล็กทริกไร้สารตะกั่ว BT-BZ-CT	26
3.5 ศึกษากลไกในการลดขนาดอนุภาคของสารประกอบออกไซด์เชิงซ้อน	28
3.6 การวิเคราะห์ความบริสุทธิ์และโครงสร้างผลึก	28

สารบัญ (ต่อ)

หน้า

3.7 ตรวจสอบเอกลักษณ์เฉพาะด้วยเทคนิครามานสเปกโตรสโกปี (Raman Spectroscopy) 28
3.8 ตรวจสอบทางสัณฐานวิทยาด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด (SEM) 28
3.9 การตรวจวัดสมบัติทางแสง 29
3.10 ตรวจสอบสมบัติไดอิเล็กทริกของเซรามิก 29

บทที่ 4 ผลการทดลอง **30**

4.1 การศึกษาปัจจัยที่เหมาะสมในการลดขนาดอนุภาคของผงผลึกแบเรียมไททาเนต ($BaTiO_3$, BT) จากอนุภาคในระดับไมโครเมตรสู่ขนาดอนุภาคในระดับนาโนเมตร 30
4.1.1 กระบวนการเตรียมผงผลึก $BaTiO_3$ ที่มีขนาดอนุภาคไมโครเมตรด้วยวิธีปฏิกิริยาสถานะของแข็งและการตรวจสอบเอกลักษณ์เฉพาะ 30
4.1.2 กระบวนการลดขนาดอนุภาคอนุภาค $BaTiO_3$ และการศึกษาผลของอุณหภูมิที่มีต่อการเกิดเฟสบริสุทธิ์ โครงสร้างผลึก และลักษณะทางสัณฐานวิทยาของผงผลึกนาโน $BaTiO_3$ ที่ได้ 34
4.1.3 การศึกษาผลของระยะเวลาในการสังเคราะห์ที่มีต่อการเกิดเฟสบริสุทธิ์ โครงสร้างผลึก และลักษณะทางสัณฐานวิทยาของผงผลึกนาโน $BaTiO_3$ ที่ได้ 42
4.1.4 การศึกษาอิทธิพลของชนิดของเกลือคลอไรด์ที่มีต่อการเกิดเฟสบริสุทธิ์ โครงสร้างผลึก และลักษณะทางสัณฐานวิทยาของผงผลึก $BaTiO_3$ หลังกระบวนการการลดขนาดอนุภาคด้วยวิธีการกัดกร่อนพื้นผิวด้วยเกลือ 48
4.2 ผลการศึกษาการลดขนาดผงผลึกแบเรียมเซอร์โคเนต ($BaZrO_3$) 52
4.2.1 การตรวจสอบโครงสร้างผลึกด้วยเทคนิคการเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์ 52
4.2.2 การตรวจสอบสัณฐานวิทยาโดยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด 59
4.2.3 การตรวจสอบสมบัติทางแสงและหาค่าแถบพลังงานด้วยเทคนิคยูวี-วิสิเบิลสเปกโตรสโคปี 67
4.2.4 การตรวจสอบสถานะออกซิเดชันของอะตอมด้วยเทคนิคการเอ็กซ์เรย์-โฟโตอิเล็กตรอนสเปกโตรสโคปี 71
4.3 การลดขนาดของผงผลึกแบเรียมไทเทเนตเพียโซอิเล็กทริกไร้สารตะกั่ว (BT-BZ-CT) 73
4.3.1 การตรวจสอบโครงสร้างผลึกด้วยเทคนิคการเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์ 73
4.3.2 การตรวจสอบสัณฐานวิทยาโดยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด 75

สารบัญ (ต่อ)

	หน้า
บทที่ 5 สรุปผลการดำเนินงาน	**77**
5.1 การลดขนาดแบเรียมไททาเนต ($BaTiO_3$)	77
5.2 การลดขนาดแบเรียมเซอร์โคเนต ($BaZrO_3$)	77
5.3 การลดขนาดสารประกอบโครงสร้างเชิงซ้อนแบเรียมไททาเนต ($BaTiO_3$-$BaZrO_3$-$CaTiO_3$; BT-BZ-CT)	77
OUTPUT โครงการ	**78**
เอกสารอ้างอิง	**80**
ภาคผนวก	

สารบัญตาราง

ตารางที่		หน้า
2.1	แสดงผลของตัวแปรต่างๆที่ต้องคำนึงถึงในการสังเคราะห์ผงผลึกผ่านกระบวนการหลอมเหลวด้วยเกลือ (molten-salt synthesis) เมื่อ O แสดงว่าเป็นตัวแปรที่มีผล และ X แสดงตัวแปรที่ไม่มีผล	7
4.1	ค่าพารามิเตอร์ที่ได้จากการวิเคราะห์โครงสร้างเชิงลึกด้วยวิธี Rietveld ผ่านซอฟแวร์ JANA2006	36
4.2	แสดงการเปรียบเทียบขนาดผลึก (crystalline size) และค่าความเครียด (lattice strain) ที่คำนวณได้จากวิธี Williamson-Hall และขนาดอนุภาคที่ได้จากเทคนิค FE-SEM ตามสภาวะที่ใช้ในการสังเคราะห์	47
4.3	แสดงค่าแลตทิซพารามิเตอร์และขนาดผลึกของผงผลึกแบเรียมเซอร์โคเนตของสารตั้งต้นและผงผลึกแบเรียมเซอร์โคเนตที่ผ่านการเผาร่วมกับเกลือคลอไรด์ที่อุณหภูมิแตกต่างกันเป็นเวลา 4 ชั่วโมง โดยเปรียบเทียบค่าแลตทิซพารามิเตอร์ที่คำนวณได้กับข้อมูลมาตรฐาน (ICDD หมายเลข 06-0399)	54
4.4	แสดงค่าแลตทิซพารามิเตอร์และขนาดผลึกของผงผลึกแบเรียมเซอร์โคเนตของสารตั้งต้นและผงผลึกแบเรียมเซอร์โคเนตที่ผ่านการเผาร่วมกับเกลือคลอไรด์ที่อุณหภูมิคงที่ 1000°C ในเวลาแตกต่างกัน โดยเปรียบเทียบค่าแลตทิซพารามิเตอร์ที่คำนวณได้กับข้อมูลมาตรฐาน (ICDD หมายเลข 06-0399)	58
4.5	แสดงขนาดอนุภาคเฉลี่ยและลักษณะทางสัณฐานวิทยาของแบเรียมเซอร์โคเนตที่ผ่านการสังเคราะห์ให้ได้อนุภาคในระดับนาโนเมตรด้วยกระบวนการที่แตกต่างกัน	63

สารบัญภาพ

ภาพที่		หน้า
1.1	(a-e) แสดงขั้นตอนการเตรียมนาโนเจเนอร์เรเตอร์ (f) แสดงการโค้งงอของนาโนเจเนอเรเตอร์ที่เตรียมได้ (g) ภาพ SEM ของอนุภาค $BaTiO_3$กระจายตัวบนพอลิเมอร์ PVDF (h) SEM ของชั้นฟิล์มคอมโพสิทที่ผ่านการเคลือบด้วยขั้วไฟฟ้า และ (i) SEM และสเปคตรัมรามานของอนุภาค $BaTiO_3$ขนาดนาโนเมตรที่ใช้เป็นฟิลเลอร์	1
2.1	กลไกการเกิดกระบวนการย่อย (digestive ripening process)	5
2.2	ภาพถ่าย TEM แสดงลักษณะทางสัณฐานวิทยาของผงผลึกออกไซด์เชิงซ้อนแบเรียมไททาเนต ($BaTiO_3$) ที่เตรียมได้จากกระบวนการไฮโดรเทอร์มอล	8
2.3	ภาพถ่าย SEM แสดงลักษณะทางสัณฐานวิทยาของผงผลึกออกไซด์เชิงซ้อนแบเรียมไททาเนต ($BaTiO_3$) ที่เตรียมได้จากกระบวนการโซลโวเทอร์มอล ที่อุณหภูมิและระยะเวลาต่างๆ	9
2.4	ภาพถ่าย TEM แสดงลักษณะทางสัณฐานวิทยาของผงผลึกออกไซด์เชิงซ้อนแบเรียมไททาเนต ($BaTiO_3$) ที่เตรียมได้จากกระบวนการโซล-เจล	10
2.5	ภาพถ่าย TEM แสดงลักษณะทางสัณฐานวิทยาของผงผลึกออกไซด์เชิงซ้อนแบเรียมไททาเนต ($BaTiO_3$) ที่เตรียมได้จากกระบวนการโซล-เจลโดยใช้สารละลาย Poly(acrylic) acid(PAA) เป็นตัวทำละลาย	11
2.6	แสดงให้เห็นผลของความเข้มข้นของสารตั้งต้นที่มีผลต่อการเกิดอนุภาคและลักษณะทางสัณฐานวิทยาของสารประกอบออกไซด์เชิงซ้อนแบเรียมเซอร์โคเนตไททาเนต $Ba(Zr_{1-x}Ti_x)O_3$	12
2.7	แสดงให้เห็นผลของระยะเวลาที่มีผลต่อการเกิดอนุภาคและลักษณะทางสัณฐานวิทยาของสารประกอบแบเรียมไททาเนต	12
2.8	ภาพถ่าย SEM ของอนุภาคทองแดง ที่ผ่านกระบวนการ digestive ripening โดยการใช้ RSH	13
2.9	แสดงขนาดอนุภาคของสารประกอบโลหะที่ได้โดยกระบวนการย่อย (digestive ripening process) ซึ่งใช้ชนิดของสารอินทรีย์เชิงซ้อนแตกต่างกัน	14
2.10	การสะท้อนของรังสีเอ็กซ์	15
2.11	ปริมาตรอันตรกริยาจากสัญญาณต่างๆ	17
3.1	แสดงสารเคมีที่ใช้ในการทดลอง (a) แบเรียมคาร์บอเนต (b) เซอร์โคเนียมไดออกไซด์ (c) เอทิลแอลกอฮอล์ (d) โซเดียมคลอไรด์ และ (e) โพแทสเซียมคลอไรด์	21
3.2	แสดงอุปกรณ์ที่ใช้ในการทดลอง (a) เตาเผาสาร (b) เตาอบความร้อน (c) เครื่องกวนผสมแบบแม่เหล็กเหนี่ยวนำพร้อมแท่งแม่เหล็ก (d) เครื่องบดย่อยแบบกระแทก และ (e) เครื่องชั่งละเอียด 4 ตำแหน่ง	22
3.3	แสดงแผนผังเงื่อนไขอุณหภูมิที่ใช้ในการเผาแคลไซน์ของแบเรียมเซอร์โคเนต	24
3.4	แสดงภาพแบเรียมเซอร์โคเนตที่ถูกบดผสมรวมกับเกลือคลอไรด์ (a) ก่อนนำไปเผา (b) หลังจากการเผา	25
3.5	แสดงภาพของ (a) ผงแบเรียมเซอร์โคเนตที่บดร่วมกับเกลือคลอไรด์ และ (b) ผงแบเรียมเซอร์โคเนตหลังจากทำการลดขนาดร่วมกับเกลือคลอไรด์	25

สารบัญภาพ (ต่อ)

ภาพที่		หน้า
3.6	แผนผังเงื่อนไขอุณหภูมิที่ใช้ในการเผาแบเรียมเซอร์โคเนตกับเกลือคลอไรด์ที่อุณหภูมิ 800 900 1000 และ1200 °C	26
3.7	แผนผังเงื่อนไขอุณหภูมิที่ใช้ในการเผาแบเรียมไทเทเนตเพียโซอิเล็กทริกไร้สารตะกั่วกับเกลือคลอไรด์ที่อุณหภูมิ 800 850 และ900 °C	27
4.1	รูปแบบการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์หลังจากผ่านกระบวนการวิเคราะห์โครงสร้างตามวิธีริทเวล (Rietveld analysis method) ของสารประกอบ $BaTiO_3$ สังเคราะห์ด้วยกระบวนการปฏิกิริยาสถานะของแข็ง ผ่านการเผาแคลไซน์ 1300°C ที่เวลา 4 ชั่วโมง	31
4.2	รูปแบบรามานสเปกตรัม (Raman spectrum) ของสารประกอบ $BaTiO_3$ สังเคราะห์ด้วยกระบวนการปฏิกิริยาสถานะของแข็ง ผ่านการเผาแคลไซน์ 1300°C ที่เวลา 4 ชั่วโมง	32
4.3	a) และ b) แสดงภาพถ่าย SEM และผลการตรวจวัดสัดส่วนองค์ประกอบด้วยเทคนิคร่วม EDS ของสารประกอบ $BaTiO_3$ สังเคราะห์ด้วยกระบวนการปฏิกิริยาสถานะของแข็ง ผ่านการเผาแคลไซน์ 1300°C ที่เวลา 4 ชั่วโมง	33
4.4	รูปแบบการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ของผงผลึก $BaTiO_3$ หลังผ่านกระบวนการกัดกร่อนพื้นผิวด้วยเกลือ ที่อุณหภูมิ 700-900°C เป็นเวลา 3 ชั่วโมง เปรียบเทียบกับผงผลึก $BaTiO_3$ ที่ใช้เป็นสารตั้งต้น เมื่อผ่านการวิเคราะห์โครงสร้างเชิงลึกด้วยวิธีริทเวล	34
4.5	รูปแบบรามานสเปคตรัม (Raman spectrum) ของผงผลึก $BaTiO_3$ หลังผ่านกระบวนการกัดกร่อนพื้นผิวด้วยเกลือ ที่อุณหภูมิ 700-900°C เป็นเวลา 3 ชั่วโมง เปรียบเทียบกับผงผลึก $BaTiO_3$ ที่ใช้เป็นสารตั้งต้น	38
4.6	ภาพถ่าย SEM ของผงผลึก $BaTiO_3$ ที่ใช้เป็นสารตั้งต้น (a) และหลังผ่านกระบวนการลดขนาดด้วยวิธีกัดกร่อนพื้นผิวด้วยเกลือ ที่อุณหภูมิ 700 (b) 800 (c) และ 900°C (d) เป็นเวลา 3 ชั่วโมง (หมายเหตุ* กำลังขยายสำหรับภาพ (a) นั้นน้อยกว่ากำลังขยายสำหรับภาพ (b) (c) และ (d) เนื่องจากอนุภาคที่ได้มีขนาดแตกต่างกันอย่างมาก จึงไม่สามารถใช้กำลังขยายระดับเดียวกันได้)	39
4.7	ภาพถ่าย SEM และผลการตรวจวัดสัดส่วนองค์ประกอบระหว่าง Ba:Ti จากเทคนิค EDX 6 บริเวณ ของผงผลึก $BaTiO_3$ หลังผ่านกระบวนการลดขนาดด้วยวิธีกัดกร่อนพื้นผิวด้วยเกลือ ที่อุณหภูมิ 900°C เป็นเวลา 3 ชั่วโมง	40
4.8	ภาพถ่าย TEM แสดงลักษณะของอนุภาคโดยรวม อนุภาคเดี่ยวพร้อมลักษณะการจัดเรียงหน่วยเซลล์ (lattice fringes) และภาพถ่ายการเลี้ยวเบนอิเล็กตรอนแบบเลือกพื้นที่ (selected area electron diffraction; SAED) ของผงผลึก $BaTiO_3$ หลังผ่านการลดขนาดอนุภาคด้วยกระบวนการกัดกร่อนพื้นผิวที่อุณหภูมิ 900°C เป็นระยะเวลา 3 ชั่วโมง	42

สารบัญภาพ (ต่อ)

ภาพที่		หน้า
4.9	รูปแบบการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ของผงผลึก $BaTiO_3$ หลังผ่านการลดขนาดด้วยกระบวนการกัดกร่อนพื้นผิวด้วยเกลือ ที่อุณหภูมิ 900°C เป็นระยะเวลา 3-72 ชั่วโมง เปรียบเทียบกับผงผลึก $BaTiO_3$ ที่ใช้เป็นสารตั้งต้น	43
4.10	รูปแบบรามานสเปคตรัม (Raman spectrum) ของผงผลึก $BaTiO_3$ หลังผ่านการลดขนาดด้วยกระบวนการกัดกร่อนพื้นผิวด้วยเกลือ ที่อุณหภูมิ 900°C เป็นระยะเวลา 3-72 ชั่วโมง เปรียบเทียบกับผงผลึก $BaTiO_3$ ที่ใช้เป็นสารตั้งต้น	44
4.11	ภาพถ่าย SEM ของของอนุภาค $BaTiO_3$ หลังผ่านกระบวนการกัดกร่อนพื้นผิว ที่อุณหภูมิ 900°C ระยะเวลา (a) 30 นาที (b) 3 ชั่วโมง (c) 8 ชั่วโมง (d) 12 ชั่วโมง (e) 48 ชั่วโมง และ (f) 72 ชั่วโมง	45
4.12	แสดงความสัมพันธ์ระหว่างลักษณะทางสัณฐานวิทยาของอนุภาค $BaTiO_3$ ที่ระยะเวลา 10 นาที ถึงระยะเวลา 72 ชั่วโมง	47
4.13	(a) แสดงรูปแบบการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ของผงผลึก $BaTiO_3$ หลังผ่านกระบวนการกัดกร่อนพื้นผิวของอนุภาคด้วยเกลือโซเดียมคลอไรด์ที่อุณหภูมิ 700-900°C	48
4.13	(b) แสดงรูปแบบการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ของผงผลึก $BaTiO_3$ หลังผ่านกระบวนการกัดกร่อนพื้นผิวของอนุภาคด้วยเกลือผสมระหว่างโซเดียมคลอไรด์และโพแทสเซียมคลอไรด์ที่อุณหภูมิ 700-900°C	49
4.14	แสดงรูปแบบสเปคตรัมรามานของผงผลึก $BaTiO_3$ หลังกระบวนการกัดกร่อนพื้นผิวด้วยเกลือโซเดียมคลอไรด์ที่อุณหภูมิ 700-900°C (a) และเกลือผสมระหว่างโซเดียมคลอไรด์และโพแทสเซียมคลอไรด์ที่อุณหภูมิ 700-900°C (b)	50
4.15	(a) ภาพถ่าย SEM ของอนุภาค $BaTiO_3$ ที่ผ่านกระบวนการลดขนาดอนุภาคด้วยวิธีการกัดกร่อนพื้นผิวด้วยเกลือโซเดียมคลอไรด์ (NaCl) และ (b) ด้วยเกลือผสมระหว่างโซเดียม-คลอไรด์ (NaCl) และโพแทสเซียมคลอไรด์ (KCl) ผ่านอุณหภูมิ 700°C เป็นระยะเวลา 3 ชั่วโมง	51
4.16	แสดงรูปแบบการเลี้ยวเบนรังสีเอ็กซ์ของผงผลึกแบเรียมเซอร์โคเนตของสารตั้งต้นและผงผลึกแบเรียมเซอร์โคเนตที่ผ่านการเผาร่วมกับเกลือคลอไรด์ที่อุณหภูมิ 800 900 1000 และ 1200 °C เป็นเวลา 4 ชั่วโมง	52
4.17	รูปแบบการเลี้ยวเบนรังสีเอ็กซ์ของผงผลึกแบเรียมเซอร์โคเนตของสารตั้งต้นและผงผลึกแบเรียมเซอร์โคเนตที่ผ่านการเผาร่วมกับเกลือคลอไรด์ที่อุณหภูมิคงที่ 1000 °C เป็นเวลา 3 5 10 15 30 60 นาที 2 3 12 24 และ 48 ชั่วโมง	56
4.18	แสดงภาพถ่าย SEM ของผงผลึกอนุภาคแบเรียมเซอร์โคเนตที่สังเคราะห์ได้จากกระบวนการปฏิกิริยาสถานะของแข็ง โดยทำการเผาที่อุณหภูมิ 1450 °C เป็นเวลา 12 ชั่วโมง	59

สารบัญภาพ (ต่อ)

ภาพที่		หน้า
4.19	แสดงภาพถ่ายจากกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราดของผงผลึกแบเรียมเซอร์โคเนตที่ทำการเผาร่วมกับเกลือคลอไรด์ ที่อุณหภูมิ 800 900 1000 และ 1200°C เป็นเวลา 4 ชั่วโมง	60
4.20	แสดงภาพองค์ประกอบธาตุของอัตราส่วนระหว่างแบเรียมต่อเซอร์โคเนียมที่ตรวจสอบด้วยเทคนิควิเคราะห์ธาตุ (Energy Dispersive X-Ray Spectrometer; EDS) โดย a) แสดงอัตราส่วนของแบเรียมต่อเซอร์โคเนียมจากผงผลึกแบเรียมเซอร์โคเนตที่สังเคราะห์ด้วยกระบวนการปฏิกิริยาสถานะของแข็ง b) แสดงอัตราส่วนของแบเรียมต่อเซอร์โคเนียมจากผงผลึกแบเรียมเซอร์โคเนตผ่านการเผาร่วมกับเกลือคลอไรด์ที่อุณหภูมิ 1000 °C	61
4.21	แสดงภาพถ่ายจากกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราดของอนุภาคแบเรียมเซอร์โคเนตโดยทำการเผาในช่วงเวลาที่แตกต่างกัน เพื่อทำการศึกษากลไกในการลดขนาดของเกลือคลอไรด์ต่ออนุภาคของแบเรียมเซอร์โคเนต	64
4.22	แสดงภาพองค์ประกอบธาตุของอัตราส่วนระหว่างแบเรียมต่อเซอร์โคเนียมที่ตรวจสอบด้วยเทคนิควิเคราะห์ธาตุ (Energy Dispersive X-Ray Spectrometer; EDS) ของแบเรียมเซอร์โคเนตที่นำมาเผาร่วมกับเกลือคลอไรด์ที่อุณหภูมิ 1000 °C เป็นเวลา 48 ชั่วโมง	66
4.23	แสดงกลไกในการลดขนาดแบเรียมเซอร์โคเนตโดยการใช้เกลือคลอไรด์	67
4.24	แสดงสเปกตรัมระหว่างความยาวคลื่นและการดูดกลืนแสงของผงผลึกแบเรียมเซอร์โคเนตที่สังเคราะห์ได้จากวิธีปฏิกิริยาสถานะของแข็ง ดังรูป a) และที่ทำการเผาร่วมกับเกลือคลอไรด์ ที่อุณหภูมิแตกต่างกัน เป็นเวลา 4 ชั่วโมง b) 800 °C c) 900 °C d) 1000 °C	68
4.25	ค่าแถบพลังงานของแบเรียมเซอร์โคเนตที่เป็นสารตั้งต้นคือที่สังเคราะห์ได้จากวิธีปฏิกิริยาสถานะของแข็งและที่ผ่านการเผาร่วมกับเกลือคลอไรด์ที่อุณหภูมิต่างๆ เป็นเวลา 4 ชั่วโมง A) สารตั้งต้น B) 800 °C C) 900 °C และD) 1000 °C	70
4.26	XPS สเปกตรัมของ Ba 3d ของผงผลึกแบเรียมเซอร์โคเนตที่ผ่านการเผาร่วมกับเกลือคลอไรด์ที่อุณหภูมิ 1000 °C เป็นเวลา 4 ชั่วโมง เปรียบเทียบกับผงผลึกแบเรียมเซอร์โคเนตที่ใช้เป็นสารตั้งต้น	71
4.27	XPS สเปกตรัมของ Zr 3d ของผงผลึกแบเรียมเซอร์โคเนตที่ผ่านการเผาร่วมกับเกลือคลอไรด์ที่อุณหภูมิ 1000 °C เป็นเวลา 4 ชั่วโมง เปรียบเทียบกับผงผลึกแบเรียมเซอร์โคเนตของสารตั้งต้น	72

สารบัญภาพ (ต่อ)

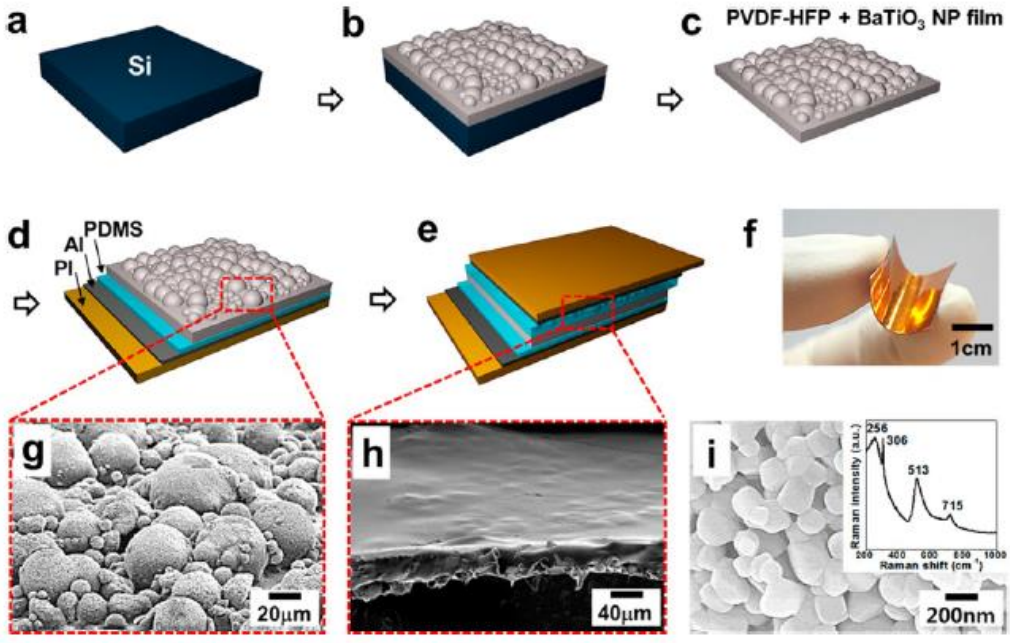
ภาพที่		หน้า
4.28	แสดงรูปแบบการเลี้ยวเบนรังสีเอ็กซ์ของผงผลึกแบเรียมไทเทเนตเพียโซอิเล็กทริกไร้สารตะกั่วของสารตั้งต้นและผงผลึกแบเรียมไทเทเนตเพียโซอิเล็กทริกไร้สารตะกั่วที่ผ่านการเผาร่วมกับเกลือคลอไรด์ที่อุณหภูมิ 800 850 900 และ950 ℃	74
4.29	แสดงรูปแบบการเลี้ยวเบนรังสีเอ็กซ์ของผงผลึกแบเรียมไทเทเนตเพียโซอิเล็กทริกไร้สารตะกั่วของสารตั้งต้นและผงผลึกแบเรียมไทเทเนตเพียโซอิเล็กทริกไร้สารตะกั่วที่ผ่านการเผาร่วมกับเกลือคลอไรด์ที่อุณหภูมิแตกต่างกัน โดยทำการขยายรูปแบบการเลี้ยวเบนรังสีเอ็กซ์ที่ระนาบที่ (111) และ (200) เพื่อพิจารณาการเลื่อนตำแหน่งของพีค	74
4.30	แสดงภาพถ่ายจากกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราดของอนุภาคแบเรียมไทเทเนตเพียโซอิเล็กทริกไร้สารตะกั่วที่ได้จากการเตรียมด้วยวิธีปฏิกิริยาสถานะของแข็ง และที่ทำการเผาร่วมกับเกลือคลอไรด์ที่อุณหภูมิแตกต่างกัน ได้แก่ การเผาที่อุณหภูมิ 800 850 และ 900 ℃ ในเวลา 4 ชั่วโมง	76

บทที่ 1

บทนำ

1.1 ความสำคัญและที่มาของปัญหาที่ทำการวิจัย

ในช่วงกว่าทศวรรษที่ผ่านมาการพัฒนาอุปกรณ์อิเล็กทรอนิกส์ที่มีสารประกอบออกไซด์เชิงซ้อนเป็นองค์ประกอบหลักนั้นมีแนวโน้มในการที่จะลดขนาดของอุปกรณ์อิเล็กทรอนิกส์ลงอย่างต่อเนื่อง ดังนั้นจึงส่งผลให้สารประกอบออกไซด์เชิงซ้อนที่มีขนาดอนุภาคในระดับนาโนเมตรได้รับความสนใจเป็นอย่างมาก และเมื่อมีขนาดอนุภาคลดลงจนอยู่ในระดับนาโนเมตร จะทำให้มีสัดส่วนระหว่างพื้นที่ผิวต่อปริมาตร (surface-to-volume ratio) เพิ่มมากขึ้น จึงส่งผลให้วัสดุเหล่านี้มีความว่องไวต่อการเกิดปฏิกิริยาต่างๆ ภายในเนื้อวัสดุสูง ทำให้สามารถแสดงสมบัติที่โดดเด่นออกมาในด้านต่างๆที่แตกต่างไปจากที่พบในวัสดุขนาดใหญ่ (Bulk materials)อาทิเช่น สมบัติเชิงกล (mechanical) สมบัติไฟฟ้า (electrical) สมบัติแม่เหล็ก (magnetic) และสมบัติทางแสง (optical) เป็นต้น โดยเฉพาะสารประกอบออกไซด์เชิงซ้อนที่มีโครงสร้างแบบเพอรอฟสไกต์ เช่น แบเรียมไททาเนต (Barium titanate, $BaTiO_3$) แบเรียมเซอร์โคเนต (Barium zirconate, $BaZrO_3$) แบเรียมเซอร์โคเนตไททาเนต (Barium zirconatetitanate, $Ba(Zr_{1-x}Ti_x)O_3$) และอื่นๆ โดยสารประกอบเหล่านี้จัดอยู่ในประเภทของวัสดุไร้สารตะกั่ว ซึ่งมีความสำคัญมากในอุตสาหกรรมอุปกรณ์อิเล็กทรอนิกส์จำพวก ตัวเก็บประจุ (capacitors) เทอร์มิสเตอร์ (thermistors) อุปกรณ์ตรวจจับรังสีอินฟราเรด (Infrared detector) และ อุปกรณ์ส่งสัญญาณทางแสง (optical modulators) [1-3]



รูปที่ 1.1 (a-e) แสดงขั้นตอนการเตรียมนาโนเจเนอร์เรเตอร์ (f) แสดงการโค้งงอของนาโนเจเนอเรเตอร์ที่เตรียมได้ (g) ภาพ SEM ของอนุภาค $BaTiO_3$กระจายตัวบนพอลิเมอร์ PVDF (h) SEM ของชั้นฟิล์มคอมโพสิทที่ผ่านการเคลือบด้วยขั้วไฟฟ้า และ (i) SEM และสเปคตรัมรามานของอนุภาค $BaTiO_3$ขนาดนาโนเมตรที่ใช้เป็นฟิลเลอร์ [1]

ในปัจจุบันวัสดุ $BaTiO_3$ และอนุพันธ์ของ $BaTiO_3$ได้รับความสนใจเป็นอย่างมากสำหรับการนำไปประยุกต์ใช้งานเป็นวัสดุไดอิเล็กทริกฟิลเลอร์ในการทำคอมโพสิทกับพอลิเมอร์สำหรับใช้งานในอุปกรณ์นาโนเจเนอร์เรเตอร์ที่มีความยืดหยุ่น (flexible nanogenerators) ดังแสดงในรูปที่ 1หรือในอุปกรณ์ตัวเก็บประจุยืดหยุ่นได้ (flexible capacitors) ในอุตสาหกรรมอุปกรณ์กักเก็บพลังงาน (energy storage devices) [4-8] โดยการใช้วัสดุฟิลเลอร์ที่มีขนาดอนุภาคในระดับนาโนเมตรนั้นไม่เพียงแต่จะสามารถลดความหนาของชั้นฟิล์มในคอมโพสิทได้ แต่ยังสามารถปรับปรุงขนาดของพื้นที่ปฏิบัติการที่แสดงสมบัติทางไฟฟ้าให้เพิ่มมากขึ้นด้วย จึงส่งผลให้มีค่าไดอิเล็กทริกตอบสนองออกมาสูงและมีค่าการทนทานทางไฟฟ้า (breakdown strength) ที่สูงขึ้นอีกด้วย [4-8] นอกจากการใช้วัสดุฟิลเลอร์ที่มีขนาดอนุภาคเล็กในระดับนาโนเมตรแล้ว ความสม่ำเสมอ (uniform) และการไม่เกาะกลุ่มกัน (agreegate-free) ของอนุภาคในคอมโพสิทยังมีความสำคัญเป็นอย่างมากต่อประสิทธิภาพของนาโนคอมโพสิท เนื่องจากความหลากหลายของขนาดและรูปร่างของอนุภาคจะนำไปสู่การเกิดรอย่อระหว่างขั้ว (interfacial polarization) [4-6] นอกจากนี้ สมบัติของสารประกอบออกไซด์เชิงซ้อนดังกล่าวยังมีความไวต่อสัดส่วนองค์ประกอบ (stoichiometry) อีกด้วย [4-6] ดังนั้น ความถูกต้องและแม่นยำในการควบคุมรูปร่าง (shape) ขนาด (size) การกระจายตัวแบบเดี่ยว (monodispersity) และสัดส่วนองค์ประกอบพื้นผิว (surface composition) ของอนุภาคนาโน จึงถือเป็นจุดสำคัญและวัตถุประสงค์หลักของการสังเคราะห์สารประกอบใดๆ ในระดับนาโนเมตร

ด้วยสาเหตุนี้ จึงทำให้กระบวนการสังเคราะห์ด้วยวิธีทางเคมีต่างๆเข้ามามีบทบาทมากยิ่งขึ้น เช่น กระบวนการไฮโดรเทอร์มอล [9, 10] โซลโวเทอร์มอล [11-13] กระบวนการโซล-เจล [14, 15] และกระบวนการตกตะกอน [16, 17] เป็นต้น ซึ่งกระบวนการทางเคมีนั้นเป็นกระบวนการสังเคราะห์ที่ให้ความบริสุทธิ์สูงและการควบคุมขนาดและรูปร่างของอนุภาครวมไปถึงความสามารถในการป้องกันการเกาะกันเป็นกลุ่มก้อนขนาดใหญ่จะทำได้ดีกว่าการสังเคราะห์ด้วยกระบวนการปฏิกิริยาสถานะของแข็ง ทำให้ผงผลึกที่สังเคราะห์ได้มีความสม่ำเสมอทั้งในส่วนของรูปร่างและขนาดตรงตามลักษณะของผงผลึกที่ดีนอกจากนี้ยังมีกระบวนการเคมีประยุกต์ เช่น การใช้คลื่นอัลตร้าโซนิคกำลังสูงด้วยกระบวนการโซโนเคมี (sonochemical process) [18] กระบวนการโซล-เจลร่วมกับไฮโดรเทอร์มอล (sol-gel hydrothermal synthesis) [19, 20] กระบวนการโซล-เจลร่วมกับกระบวนการเผาไหม้ (sol-gel combustion method) [21] และ การใช้ไมโคเวฟร่วมกับกระบวนการไฮโดรเทอร์มอล (microwave-hydrothermal process) [22, 23] เป็นต้น

แต่อย่างไรก็ตาม วิธีการทางเคมีนั้นมีข้อจำกัดอยู่มากเช่นกัน ทั้งในเรื่องของสารตั้งต้นที่มีราคาแพง ต้องเตรียมสภาวะในการทดลองอย่างเคร่งครัด มีตัวแปรภายนอกที่รบกวนและส่งผลต่อการสังเคราะห์ อาทิ เช่น สภาพอากาศ ความชื้น ซึ่งเป็นตัวแปรที่สามารถควบคุมได้ยาก ดังนั้น จึงเป็นการยากที่จะพัฒนากระบวนการการสังเคราะห์ทางเคมีนี้ในระดับอุตสาหกรรม นอกจากนี้ ปัญหาสำคัญสำหรับกระบวนการสังเคราะห์ทางเคมีนั้นก็คือ การเกิดกรณีผลกระทบของขนาดอนุภาคที่มีต่อสมบัติ หรือที่เรียกว่า size effect โดยเฉพาะอย่างยิ่งในกลุ่มออกไซด์เชิงซ้อน $BaTiO_3$ซึ่งการใช้กระบวนการเคมีมักส่งผลให้ผงผลึกที่สังเคราะห์ออกมามีความเป็นผลึกต่ำ มีความเป็นเตตระโกนอลลดลงตามขนาดอนุภาค ส่งผลให้ไม่แสดงโพลาไรเซชันและอุณหภูมิการเปลี่ยนเฟส อีกทั้ง ในกรณีที่มีการใช้เบสความเข้มข้นสูงในการสังเคราะห์ จะก่อให้เกิดปัญหาจากกลุ่มไฮดรอกซิล (-OH group) ที่เข้าไปเกาะบนพื้นผิวของอนุภาคและแทรกเข้าไปอยู่ภายในหน่วยเซลล์ของโครงสร้าง ทำให้เกิดโครงสร้างแบบคิวบิกและไม่แสดงสมบัติเฟอร์โรอิเล็กทริกที่อุณหภูมิห้องซึ่งเป็นสมบัติสำคัญของสารในระบบดังกล่าว [24, 25] ข้อจำกัดทางกระบวนการเหล่านี้ ทำให้

ผู้วิจัยมองหากระบวนการสังเคราะห์อนุภาคนาโนออกไซด์เชิงซ้อนกระบวนการอื่นที่มีความง่าย ขั้นตอนไม่ยุ่งยาก ใช้อุปกรณ์และสารเคมีราคาถูก ที่สามารถสังเคราะห์ผงผลึกให้มีความบริสุทธิ์สูง สามารถควบคุมรูปร่างและขนาดของอนุภาคได้ ได้คุณภาพของผงผลึกตามความต้องการ และที่สำคัญต้องสามารถพัฒนาไปยังระดับอุตสาหกรรมได้

กระบวนการหนึ่งซึ่งได้รับความนิยมในกลุ่มการสังเคราะห์สารประกอบจำพวก โลหะ เช่น โลหะซัลไฟด์และในกลุ่มของสารประกอบแม่เหล็ก คือ กระบวนการย่อย (digestive ripening process) โดยใช้การรีฟลักซ์ในสารอินทรีย์เชิงซ้อน (complex organic agents) เช่น hexadecylamine (HDA), tetraoctyl-ammonium bromide (TOAB) และ hexadecyl-trimethyl-ammoniumbromide (CTAB) เป็นต้น ซึ่งเมื่อทำการรีฟลักซ์ที่อุณหภูมิมากกว่าจุดหลอมเหลวของสารละลายอินทรีย์ที่ใช้ อนุภาคโลหะที่มีขนาดใหญ่จะถูกย่อยและลดขนาดลงจนถึงจุดที่มีความสมดุล กระบวนการย่อยก็จะหยุด และได้ขนาดอนุภาคที่อยู่ในระดับนาโนเมตร [26-30] โดยขนาดของผงผลึกที่ได้จะขึ้นอยู่กับชนิดของสารอินทรีย์เชิงซ้อนที่ใช้ในการรีฟลักซ์ [30] ซึ่งผู้วิจัยพบว่า ในปัจจุบัน กระบวนการดังกล่าวยังไม่ถูกนำมาใช้ในกระบวนการสังเคราะห์สารประกอบออกไซด์เชิงซ้อนใดๆ เนื่องจากสารประกอบออกไซด์ที่มีขนาดใหญ่นั้นผ่านการเตรียมที่อุณหภูมิสูง ทำให้การหาสารอินทรีย์ที่มีความเหมาะสมนั้นทำได้ยาก รวมไปถึงอุณหภูมิที่ใช้ในการรีฟลักซ์นั้นต่ำเกินไปที่จะสามารถลดขนาดอนุภาคของสารประกอบออกไซด์เชิงซ้อนดังกล่าวได้

ดังนั้นงานวิจัยนี้ ศึกษาความเป็นไปได้ในการลดขนาดอนุภาคของสารประกอบออกไซด์เชิงซ้อนจากระดับไมโครเมตรสู่ระดับนาโนเมตรผ่านการย่อยจากบริเวณพื้นผิวสัมผัส (surface active etching) ด้วยการใช้การหลอมเหลวของเกลือ โดยจะทำการศึกษาถึงปัจจัยและเงื่อนไขต่างๆ ที่ใช้ในการเตรียมและส่งผลต่อการได้มาของอนุภาคในระดับนาโนเมตรที่มีคุณภาพ เช่น การเปลี่ยนแปลงชนิดและปริมาณสัดส่วนของเกลือ การศึกษาอิทธิพลของอุณหภูมิและระยะเวลาในขั้นตอนของการเผา ที่มีต่อการเกิดเฟสบริสุทธ์ ขนาดและลักษณะทางสัณฐานวิทยาของอนุภาคที่เตรียมได้ รวมไปถึงศึกษาและอธิบายกลไกการเกิดอนุภาคนาโนผ่านกระบวนการดังกล่าว เพื่อให้งานวิจัยนี้เกิดเป็นงานวิจัยต้นแบบสำหรับการสังเคราะห์สารประกอบออกไซด์เชิงซ้อนที่มีขนาดในระดับนาโนเมตรที่สามารถควบคุมได้ทั้งขนาดและลักษณะทางสัณฐานวิทยาให้เป็นไปตามต้องการ งานวิจัยคาดหวังผลงานวิจัยที่กระบวนการลดขนาดจะไม่ทำให้องค์ประกอบทางเคมีของผลิตภัณฑ์ผิดเพี้ยนไปจากสารตั้งต้น ซึ่งเป็นข้อได้เปรียบของกระบวนการนี้ต่อกระบวนการอื่น อีกทั้งกระบวนการจะสามารถประยุกต์ใช้ในอุตสาหกรรมการเตรียมผลละเอียดระดับนาโนได้ทันทีเนื่องจากกระบวนการไม่ซับซ้อนและไม่ยุ่งยาก ไม่จำเป็นต้องมีเครื่องมือที่ทันสมัย

1.2 วัตถุประสงค์ของโครงการวิจัย

1.2.1 เพื่อลดขนาดอนุภาคของสารประกอบออกไซด์เชิงซ้อนในกลุ่มโครงสร้างเพอรอฟสไกด์เป็นหลักจากระดับไมโครเมตรสู่ระดับนาโนเมตรด้วยการใช้เกลือหลอมเหลว

1.2.2 เพื่อศึกษากลไกการลดขนาดและการเกิดอนุภาคสารประกอบออกไซด์เชิงซ้อนในระดับนาโนเมตร

1.2.3 เพื่อศึกษาผลของตัวแปรต่างๆ เช่น อุณหภูมิ ระยะเวลา และชนิดของเหลือ ที่มีต่อการเกิดเฟสบริสุทธิ์ของสารประกอบออกไซด์เชิงซ้อน

1.2.4 เพื่อศึกษาผลของผลของตัวแปรต่างๆ เช่น อุณหภูมิ ระยะเวลา และชนิดของเหลือ ที่มีต่อลักษณะทางสัณฐานวิทยาของอนุภาคที่เตรียมได้

1.2.5 เพื่อควบคุมองค์ประกอบทางเคมีไม่ให้เกิดการผิดเพี้ยนจากกระบวนการเปลี่ยน

1.3 ขอบเขตของโครงการวิจัย

1.3.1 ทำการลดขนาดอนุภาคของสารประกอบเชิงซ้อนออกไซด์โดยใช้สารตั้งต้นเป็นสารประกอบออกไซด์เชิงซ้อนในกลุ่มเพอร์รอพสไกด์ เช่น BT BZ BZT BTSnBZSn BZTS เป็นต้นที่มีขนาดอนุภาคในระดับไมโครเมตร

1.3.2 ทำการศึกษากลไกการลดขนาดและการเกิดอนุภาคสารประกอบออกไซด์เชิงซ้อนในระดับนาโนเมตรเทียบกับระยะเวลา

1.3.3 ทำการศึกษาผลของตัวแปรต่างๆ เช่น อุณหภูมิ ระยะเวลา และชนิดของเหลือ ที่มีต่อการเกิดเฟสบริสุทธิ์ของสารประกอบออกไซด์เชิงซ้อน

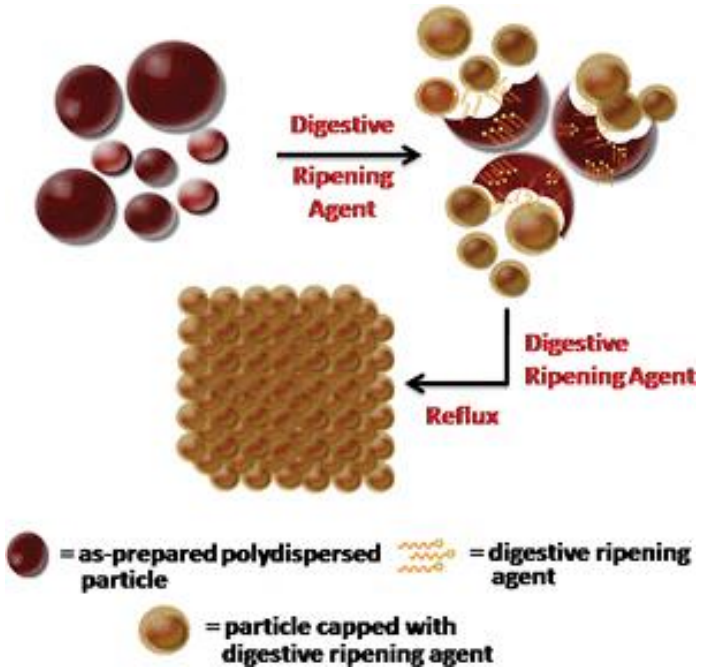
1.3.4 ทำการศึกษาผลของผลของตัวแปรต่างๆ เช่น อุณหภูมิ ระยะเวลา และชนิดของเหลือ ที่มีต่อลักษณะทางสัณฐานวิทยาของอนุภาคที่เตรียมได้

1.3.5 ทำการศึกษาสมบัติทางความร้อนและสมบัติทางไฟฟ้าของอนุภาคนาโนที่สังเคราะห์ได้

บทที่ 2
ทฤษฎี และงานวิจัยที่เกี่ยวข้อง

2.1 ทฤษฎี สมมุติฐาน และกรอบแนวความคิดของโครงการวิจัย

สำหรับการลดขนาดของอนุภาคโลหะด้วยกระบวนการย่อย (digestive ripening process) นั้น เป็นกระบวนการลดขนาดของอนุภาคสารตั้งต้นผ่านกระบวนการรีฟลักซ์ (reflux) โดยการนำผงผลึกของโลหะที่มีอนุภาคขนาดใหญ่กระจายตัวในสารอินทรีย์เชิงซ้อน (complex organic agent) เช่น hexadecylamine (HDA), tetraoctyl-ammonium bromide (TOAB) และ hexadecyl-trimethyl-ammoniumbromide (CTAB) [26-30] โดยกลไกของการลดขนาดด้วยกระบวนดังกล่าวจะเกิดผ่านขั้นตอนอย่างง่ายเพียง 3 ขั้นตอน แสดงดังรูปที่ 2.1



รูปที่ 2.1 กลไกการเกิดกระบวนการย่อย (digestive ripening process) [30]

โดยเมื่อให้อุณหภูมิในการรีฟลักซ์สูงขึ้นจนถึงอุณหภูมิที่เกินจุดหลอมเหลวของสารอินทรีย์เชิงซ้อนที่ใช้ สารอินทรีย์ดังกล่าวจะเกิดการหลอมและทำหน้าที่เป็นตัวย่อย (capping agent) เข้าไปทำปฏิกิริยาบริเวณพื้นผิว และดึงเอาอนุภาคที่อยู่บริเวณพื้นผิวให้หลุดออกจากการเกาะกลุ่มกันของอนุภาคขนาดใหญ่ ในขั้นตอนนี้จะได้อนุภาคที่มีขนาดแตกต่างกันผสมกันอยู่ทั้งขนาดใหญ่ที่มาจากสารตั้งต้น และอนุภาคขนาดเล็กที่เกิดจากการย่อยของสารอินทรีย์ จากนั้นเมื่อระยะเวลาผ่านไป กระบวนการย่อยของอนุภาคตั้งต้น จะเกิดขึ้นไปพร้อมๆกับการเติบโตของอนุภาคที่มีขนาดเล็ก จนกระทั่ง กระบวนการย่อยและกระบวนการเติบโตเกิดในอัตราปฏิกิริยาที่เท่ากัน ระบบการสังเคราะห์จะอยู่ในภาวะสมดุล ที่ระยะเวลาดังกล่าว จะได้อนุภาคผลิตภัณฑ์ที่มีขนาดอยู่ในระดับนาโนเมตรและมีการกระจายตัวของขนาดอนุภาคอย่างสม่ำเสมอ [26-30]โดยขนาดอนุภาคที่ได้ในตอนสุดท้ายจะขึ้นอยู่กับชนิดของสารอินทรีย์ที่ใช้เป็น capping agent [30]ซึ่งกระบวนการดังกล่าวแพร่หลายในการสังเคราะห์อนุภาคนาโนของสารและสารประกอบจำพวกโลหะ

และแม่เหล็ก โดยในปัจจุบัน กระบวนการดังกล่าวยังไม่ถูกนำมาใช้ในกระบวนการสังเคราะห์สารประกอบออกไซด์เชิงซ้อนใดๆ เนื่องจากสารประกอบออกไซด์ที่มีขนาดใหญ่นั้นผ่านการเตรียมที่อุณหภูมิสูง ทำให้การหาสารอินทรีย์ที่มีความเหมาะสมนั้นทำได้ยาก รวมไปถึงอุณหภูมิที่ใช้นั้นต่ำเกินไป ไม่เพียงพอที่จะสามารถลดขนาดอนุภาคของสารประกอบออกไซด์เชิงซ้อนดังกล่าวได้แต่อย่างไรก็ตาม กระบวนการย่อยดังกล่าวนั้น ทำให้ผู้วิจัยเล็งเห็นถึงความเป็นไปได้ในการนำหลักการและแนวคิดจากกระบวนการย่อย (digestive ripening process) มาทำการประยุกต์ให้มีความเหมาะสมในการลดขนาดอนุภาคสารประกอบออกไซด์เชิงซ้อน โดยทำการมองหาสารประกอบที่จะนำมาใช้เป็น capping agent แทนสารประกอบอินทรีย์เชิงซ้อน นั่นก็คือ การใช้เกลือหลอมเหลว

ซึ่งหลักการโดยทั่วไปของการใช้เกลือหลอมเหลวจะเป็นการใช้ในการสังเคราะห์สารใหม่ จะเรียกกระบวนการนี้ว่า molten-salt synthesis ซึ่งจะเป็นการใช้เกลือ เช่น เกลือคลอไรด์ ซัลเฟต ไนเตรท และไฮดรอกไซด์ ทำหน้าที่เป็นตัวกลางให้สารตั้งต้นให้สามารถทำปฏิกิริยากันได้ง่าย ซึ่งกลไกของกระบวนการดังกล่าวนี้จะอาศัยความสัมพันธ์ของพลังงานที่บริเวณพื้นผิวและภายใน (surface-interface energies) ซึ่งเกิดผ่านตัวกลาง ระหว่างสารตั้งต้นและเกลือ ซึ่งเกลือที่ใช้ในกระบวนการนี้นั้นต้องเป็นเกลือที่มีจุดหลอมเหลวต่ำ เมื่อนำไปให้ความร้อนที่จุดหลอมเหลวสูงกว่าเกลือแล้วจะส่งผลให้เกลือดังกล่าวหลอมเหลวในขณะเดียวกันกับการที่สารตั้งต้นเริ่มเกิดปฏิกิริยากันเป็นสารที่ต้องการ ซึ่งเกลือที่เติมลงไปนั้นสามารถกำจัดได้ในภายหลังโดยการล้างด้วยน้ำปราศจากไอออน โดยเริ่มจากในขั้นแรก จะเป็นการผสมกันระหว่างเหลือและสารตั้งต้นโดยมีสถานะเป็นของแข็ง จากนั้นเมื่อผ่านกระบวนการให้ความร้อน เกลือจะเกิดการหลอมเหลวเป็นของเหลวมาเคลือบอยู่บนผิวของสารตั้งต้นและเหนี่ยวนำทำให้สารตั้งต้นเกิดการสลายพันธะออกแล้วละลายกลายเป็นไอออนของสารตั้งต้นอยู่ในเกลือหลอมเหลวนั้น จากนั้นกระบวนการการเกิดผลึก (crystallization) จะเกิดขึ้นเมื่อการละลายอยู่ในสภาวะอิ่มตัวแบบยิ่งยวด (supersaturation) ซึ่งจะมีความสามารถในการละลายลดลงจนถึงขีดสุด หลังจากสภาวะอิ่มตัวยิ่งยวดแล้ว จะก่อให้เกิดนิวคลีไอด์ (nuclei) ของสารใหม่จำนวนมากเกิดขึ้น ซึ่งอนุภาคนิวคลีไอด์ที่เกิดขึ้นนี้จะมีพลังงานพื้นผิว (surface energy) สูงมาก และเพื่อที่จะทำการลดพลังงานดังกล่าวลงเพื่อทำให้ตัวมันเองมีความเสถียรมากยิ่งขึ้น อนุภาคนิวคลีไอด์เหล่านี้จึงเกิดการรวมตัวกันแล้วเติบโตอย่างรวดเร็ว จับตัวกันเกิดเป็นของแข็งแยกออกมา[37, 38]ซึ่งในกระบวนการสังเคราะห์ด้วยวิธีการหลอมเหลวด้วยเกลือ (molten-salt synthesis) นั้นมีตัวแปรที่มีผลต่อลักษณะอนุภาคที่ได้ สรุปได้ดังตารางที่ 1 [39]

ตารางที่ 2.1 แสดงผลของตัวแปรต่างๆที่ต้องคำนึงถึงในการสังเคราะห์ผงผลึกผ่านกระบวนการหลอมเหลวด้วยเกลือ (molten-salt synthesis) เมื่อ O แสดงว่าเป็นตัวแปรที่มีผล และ X แสดงตัวแปรที่ไม่มีผล

ตัวแปร	อัตราการเกิดปฏิกิริยา	ขนาดอนุภาค	รูปร่างของอนุภาค
อุณหภูมิ	O	O	O
เวลา	X	O	O
ปริมาณของเกลือ	X	O	X
ชนิดของเกลือ	O	X	X
ความสามารถในการละลาย	O	O	O
ความแตกต่างของจุดเดือด	O	X	X
สัดส่วนระหว่างเกลือ*	O	X	X

ซึ่งจากแนวความคิดและทฤษฎีในเบื้องต้นนี้ ผู้วิจัยเชื่อว่า การลดขนาดของอนุภาคโดยการประยุกต์ใช้กระบวนการย่อยโดยการใช้เกลือหลอมเหลว นั้นมีความเป็นไปได้และยังไม่มีงานวิจัยใดรายงานถึงการใช้เกลือหลอมเหลวสำหรับการลดขนาดอนุภาคของสารประกอบออกไซด์เชิงซ้อนดังนั้น งานวิจัยนี้จะเป็นการมุ่งเน้นไปในการศึกษาความสัมพันธ์ระหว่างตัวแปรต่างๆที่เกี่ยวข้องในกระบวนการสังเคราะห์ที่มีผลต่อการเกิดเฟสบริสุทธิ์ โครงสร้างผลึก ขนาดและลักษณะทางสัณฐานวิทยาของอนุภาคนาโนของสารประกอบออกไซด์เชิงซ้อนที่สังเคราะห์ได้ อาทิเช่น ผลของการเปลี่ยนแปลงชนิดของเกลือ ผลของอุณหภูมิ และผลของระยะเวลาในการสังเคราะห์ เป็นต้น ซึ่งองค์ความรู้ใหม่ที่เกิดขึ้นจากการศึกษาและทำความเข้าใจความสัมพันธ์ของตัวแปรดังกล่าวมานั้น จะส่งผลให้นักวิจัยสามารถออกแบบกระบวนการสังเคราะห์วัสดุนาโนให้มีความบริสุทธิ์สูง และสามารถควบคุมลักษณะทางสัณฐานวิทยาของอนุภาคที่สังเคราะห์ให้เป็นไปตามต้องการได้ เป็นประโยชน์ต่อการนำไปพัฒนาต่อยอดเป็นอุปกรณ์อิเล็กทรอนิกส์ที่มีความสำคัญ และจะเป็นแบบอย่างที่ดีสำหรับงานวิจัยในส่วนของการสังเคราะห์สารประกอบออกไซด์เชิงซ้อนในกลุ่มอื่นๆ

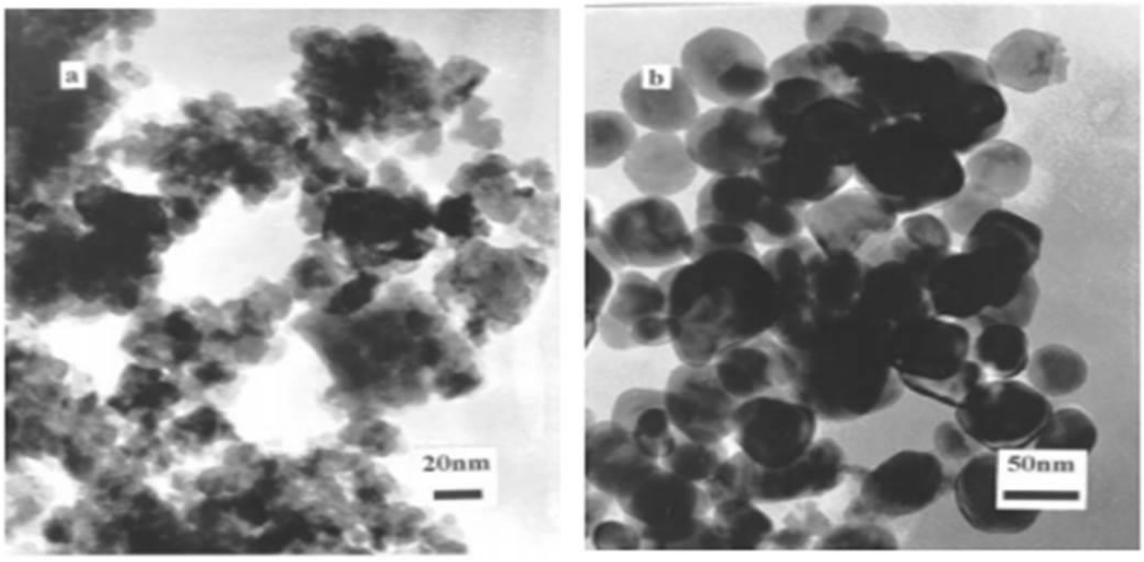
2.2 การทบทวนวรรณกรรม/สารสนเทศ (information) ที่เกี่ยวข้อง

จากที่มาและความสำคัญดังกล่าวข้างต้นทำให้มีงานวิจัยต่างๆได้พยายามออกแบบวิธีการสังเคราะห์สารประกอบออกไซด์และออกไซด์เชิงซ้อนที่สามารถควบคุมลักษณะทางสัณฐานวิทยาและโครงสร้างจุลภาคของอนุภาคที่สังเคราะห์ได้ ซึ่งในการเตรียมผงผลึกออกไซด์หรือออกไซด์เชิงซ้อนโดยทั่วไปนั้นจะเตรียมด้วยวิธีปฏิกิริยาสถานะของแข็ง จากสารตั้งต้นจำพวกออกไซด์และคาร์บอเนต จากนั้นจะใช้ความร้อนในการทำให้สารตั้งต้นนั้นทำปฏิกิริยากันอย่างสมบูรณ์เป็นสารประกอบที่ต้องการ โดยเรียกกระบวนการดังกล่าวว่ากระบวนการเผาแคลไซด์ ซึ่งจะมีอุณหภูมิในการเผาแคลไซน์อยู่ที่ 800-1,300 $^{\circ}$Cซึ่งผงผลึกที่เตรียมได้จากวิธีปฏิกิริยาสถานะของแข็งนี้โดยทั่วไปเป็นที่ทราบกันดีอยู่แล้วว่าจะมีข้อจำกัดอยู่หลายด้านนั่นคือต้องใช้อุณหภูมิในการเผาที่สูง ผงผลึกที่ได้เป็นของแข็งจับกันเป็นก้อนทำให้มีขนาดอนุภาคขนาดใหญ่มากกว่า 1 ไมครอน ผงที่ได้ไม่เป็นเนื้อเดียวกัน มีความบริสุทธิ์ต่ำและความสม่ำเสมอกันทางเคมีที่ต่ำอีกด้วย ดังนั้นเพื่อเป็นการลดข้อจำกัดดังกล่าว และเพื่อเตรียมให้วัสดุมีขนาด

อนุภาคเล็กอยู่ในระดับนาโนเมตรและลดข้อจำกัดต่างๆของกระบวนการปฏิกิริยาสถานะของแข็ง กระบวนการการสังเคราะห์แบบที่เรียกว่า “bottom-up processes” ซึ่งเป็นการสังเคราะห์ผ่านกระบวนการจากการเกิดนิวคลีไอด์จนได้เป็นอนุภาค จึงเข้ามามีบทบาทสำคัญ ได้แก่ กระบวนการทางเคมี (chemical processes) เช่น กระบวนการไฮโดรเทอร์มอล (hydrothermal process) กระบวนการโซลโวลเทอร์มอล (solvothermal process) กระบวนการโซล-เจล (sol-gel process) และกระบวนการตกตะกอนร่วม (co-precipitation process) โดยการใช้สารตั้งต้น citrate [16] หรือ oxalate [17] เป็นต้น

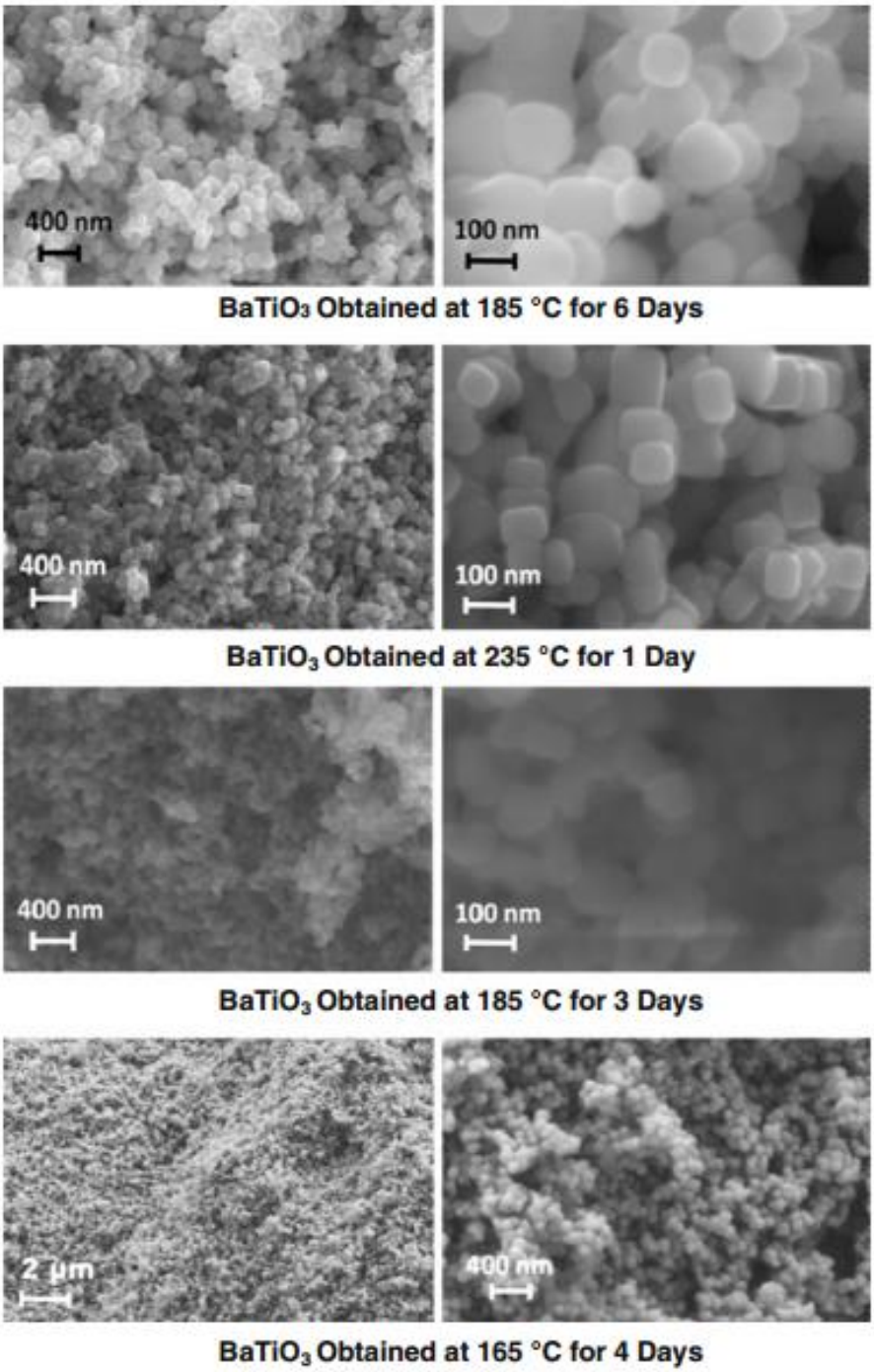
กระบวนการไฮโดรเทอร์มอลเป็นกระบวนการที่ได้รับความนิยมมากที่สุดกระบวนการหนึ่ง ซึ่งเป็นการสังเคราะห์สารโดยใช้การเกิดปฏิกิริยาโดยตรงของไอออนของสารตั้งต้นที่แตกตัวในสารละลายผสม ทำให้สามารถสังเคราะห์อนุภาคนาโนได้ที่อุณหภูมิต่ำ สามารถควบคุมรูปร่างและขนาดได้ อีกทั้งมีการกระจายตัวแบบแคบ [9, 10]

โดยกระบวนการไฮโดรเทอร์มอลนี้มีการศึกษาวิจัยกันมาอย่างต่อเนื่อง และในปี 2015 N. Yonghongและคณะ ได้ทำการสังเคราะห์อนุภาค $BaTiO_3$ด้วยกระบวนการไฮโดรเทอร์มอลโดยใช้สารละลายแบเรียมคลอไรด์ (barium chloride, $BaCl_2 \cdot 2H_2O$) ทำปฏิกิริยากับสารละลายเตตะบิวทิลไททาเนต (tetrabutyltitanate,$(C_4H_9O)_4Ti$) ที่ระยะเวลา 150°C15 ชั่วโมง ในสภาวะเบส (pH = 14) ของสารละลายโซเดียมคลอไรด์ [9] พบว่าผงผลึกที่สังเคราะห์ได้มีขนาดเล็กประมาณ 20-50 nm และมีการกระจายตัวแบบแคบ แสดงดังรูปที่ 3ในขณะที่กระบวนการโซลโวเทอร์มอล (solvothermal synthesis) สามารถสังเคราะห์ผงผลึกออกไซด์เชิงซ้อนให้มีขนาดอนุภาคเล็กกว่ากระบวนการไฮโดรเทอร์มอล มีความสม่ำเสมอของรูปร่างและขนาด อีกทั้งยังมีการกระจายตัวของขนาดอนุภาคเป็นแบบแคบ เนื่องจากการใช้ตัวทำละลายอินทรีย์เชิงซ้อน (complex organic solvents) เข้ามาในกระบวนการนั้นสามารถป้องกันการเกาะกลุ่มกันของอนุภาคได้ [11-13]



รูปที่ 2.2 ภาพถ่าย TEM แสดงลักษณะทางสัณฐานวิทยาของผงผลึกออกไซด์เชิงซ้อนแบเรียมไททาเนต ($BaTiO_3$) ที่เตรียมได้จากกระบวนการไฮโดรเทอร์มอล [9]

โดยAMIR HABIB และคณะได้ทำการสังเคราะห์ผงผลึกออกไซด์เชิงซ้อน $BaTiO_3$ที่มีขนาดเล็กและการกระจายตัวของอนุภาคแบบแคบด้วยกระบวนการโซลโวเทอร์มอลจากสารตั้งต้นแบเรียมไฮดรอกไซด์ ($Ba(OH)_2{\cdot}8H_2O$ กับ ไททาเนียมไดออกไซด์ (TiO_2) ในสารละลายเอทานอลผสมน้ำ พร้อมทั้งศึกษาผลของอุณหภูมิและระยะเวลาในการสังเคราะห์พบว่าอุณหภูมิและระยะเวลาที่สูงขึ้นจะทำให้อนุภาคมีขนาดใหญ่ขึ้น แสดงดังรูปที่ 2.3

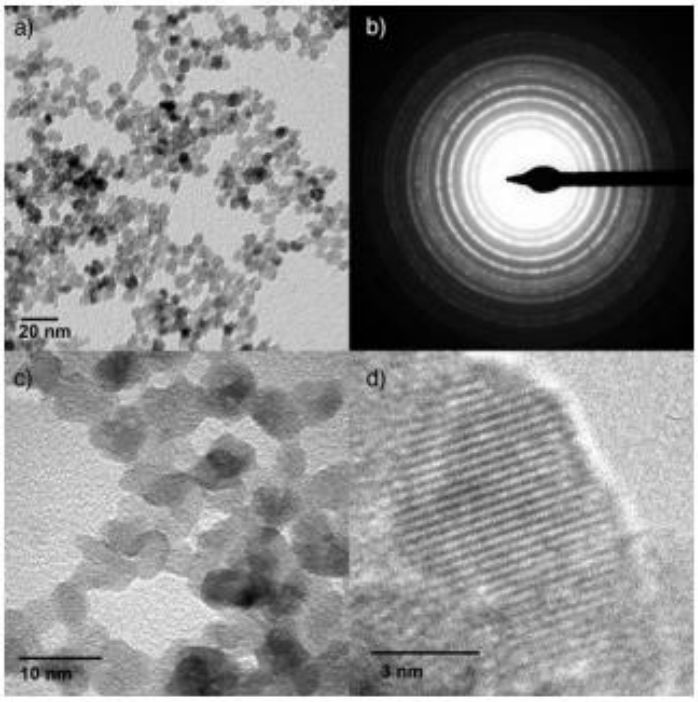


รูปที่ 2.3 ภาพถ่าย SEM แสดงลักษณะทางสัณฐานวิทยาของผงผลึกออกไซด์เชิงซ้อนแบเรียมไททาเนต ($BaTiO_3$) ที่เตรียมได้จากกระบวนการโซลโวเทอร์มอลที่อุณหภูมิและระยะเวลาต่างๆ [11]

กระบวนการโซล-เจล เป็นอีกกระบวนการหนึ่งซึ่งสามารถสังเคราะห์สารประกอบออกไซด์เชิงซ้อนได้อย่างมีประสิทธิภาพและเป็นที่ยอมรับกันในวงกว้าง โดยสามารถควบคุมขนาดอนุภาคให้มีขนาดเล็กน้อยกว่า 20 นาโนเมตรได้ อีกทั้งอนุภาคที่สังเคราะห์ได้ยังมีความสม่ำเสมอกันทั้งรูปร่างและขนาดรวมทั้งมีการกระจายตัวของอนุภาคเชิงเดี่ยวอีกด้วย โดยงานวิจัยของ Richard L. และคณะสามารถเตรียมผงผลึกออกไซด์เชิงซ้อน $BaTiO_3$ ด้วยกระบวนการโซลเจลโดยการใช้สารตั้งต้นอัลคอกไซด์เชิงซ้อน ผ่านการให้ความร้อนที่อุณหภูมิ 160 °C เป็นเวลา 2 ชั่วโมง เกิดปฏิกิริยาดังสมการที่ 2.1

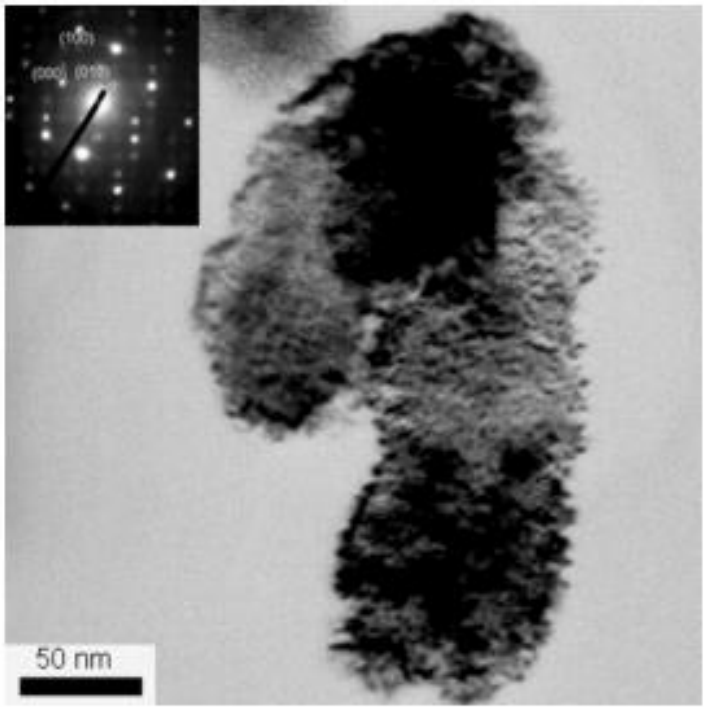
$$BaTi[OCH_2CH(CH_3)OCH_3]_6 + 2H_2O(g) \rightarrow BaTiO_3 + 6HOCH_2CH(CH_3)OCH_3 \quad (2.1)$$

พบว่างานวิจัยดังกล่าวสามารถเตรียมผงผลึกนาโนที่มีขนาดอนุภาคอยู่ในช่วง 10-12 nm ดังแสดงในรูปที่ 2.4



รูปที่ 2.4 ภาพถ่าย TEM แสดงลักษณะทางสัณฐานวิทยาของผงผลึกออกไซด์เชิงซ้อนแบเรียมไททาเนต ($BaTiO_3$) ที่เตรียมได้จากกระบวนการโซล-เจล [12]

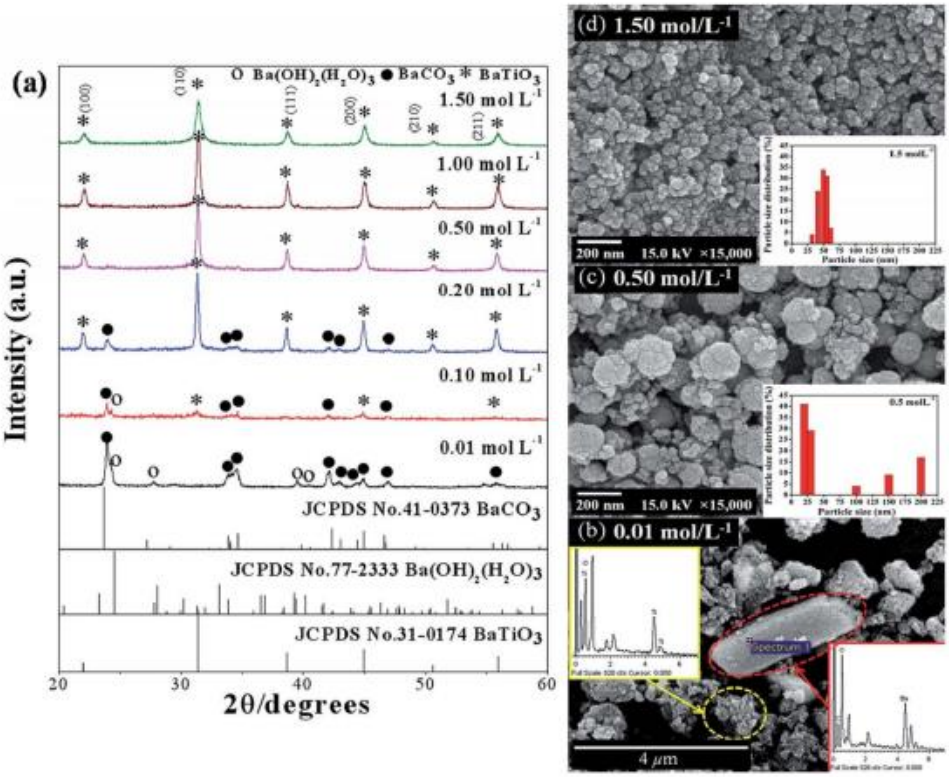
และในปี 2010 Florentina Maxim ได้ทำการสังเคราะห์สารประกอบ $BaTiO_3$ด้วยกระบวนการโซล-เจลเช่นเดียวกัน แต่มีการปรับปรุงโดยการใช้สารตั้งต้นอัลคอกไซด์ผสมกับสารละลาย PVA เพื่อให้มีอนุภาคขนาดเล็ก และสามารถสังเคราะห์ได้ขนาดเล็กในระดับ 7-10 nm ดังรูปที่ 2.5



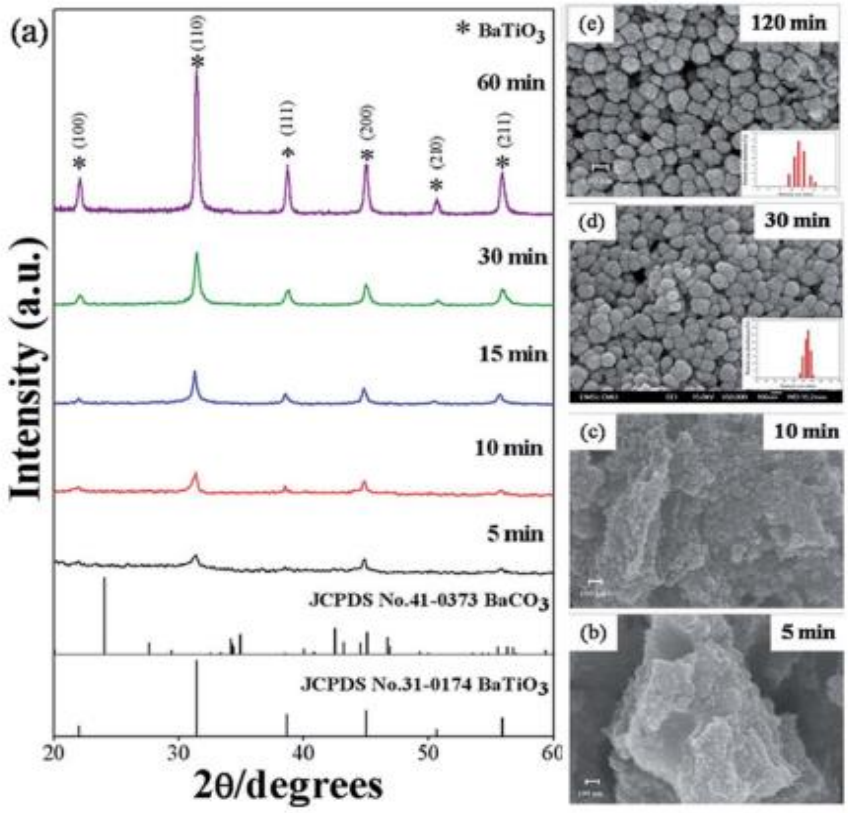
รูปที่ 2.5 ภาพถ่าย TEM แสดงลักษณะทางสัณฐานวิทยาของผงผลึกออกไซด์เชิงซ้อนแบเรียมไททาเนต ($BaTiO_3$) ที่เตรียมได้จากกระบวนการโซล-เจลโดยใช้สารละลาย Poly(acrylic) acid(PAA) เป็นตัวทำละลาย [14]

นอกจากนี้ยังมีกระบวนการเคมีประยุกต์ เช่น การใช้คลื่นอัลตร้าโซนิคกำลังสูงด้วยกระบวนการโซโนเคมี (sonochemical process) [18] กระบวนการโซล-เจลร่วมกับไฮโดรเทอร์มอล (sol-gel hydrothermal synthesis) [19, 20] กระบวนการโซล-เจลร่วมกับกระบวนการเผาไหม้ (sol-gel combustion method) [21] และ การใช้ไมโคเวฟร่วมกับกระบวนการไฮโดรเทอร์มอล (microwave-hydrothermal process) [22, 23] เป็นต้น

โดยผู้วิจัยและคณะเคยได้ทำการสังเคราะห์ผงผลึกออกไซด์ และออกไซด์เชิงซ้อนในกลุ่มโครงสร้างแบบเพอรอฟสไกต์อาทิเช่น $PbZrO_3$ $BaTiO_3$ $BaZrO_3$และ $Ba(Zr_{1-x}Ti_x)O_3$ด้วยกระบวนการโซโนเคมี พบว่ากระบวนการโซโนเคมีเป็นกระบวนการหนึ่งซึ่งมีคุณภาพ สามารถสังเคราะห์ผงผลึกออกไซด์เชิงซ้อนในกลุ่มดังกล่าวให้มีขนาดอนุภาคอยู่ในระดับนาโนเมตรได้ อีกทั้งผงผลึกที่สังเคราะห์ได้ยังมีการกระจายตัวของขนาดเป็นแบบแคบตรงตามความต้องการ แต่อย่างไรก็ตาม กระบวนการดังกล่าวมีตัวแปรหลายตัวแปรเข้ามาเกี่ยวข้องและส่งผลต่อขนาดอนุภาค เช่น ความเข้มข้นของสารตั้งต้น ดังแสดงในรูปที่ 2.6 ผลของความเข้มข้นของตัวช่วยในการตกตะกอน (precipitating agent) ที่มีต่อการเกิดเฟสบริสุทธิ์และผลของระยะเวลาในการสังเคราะห์ ดังแสดงในรูปที่ 2.7 เป็นต้น



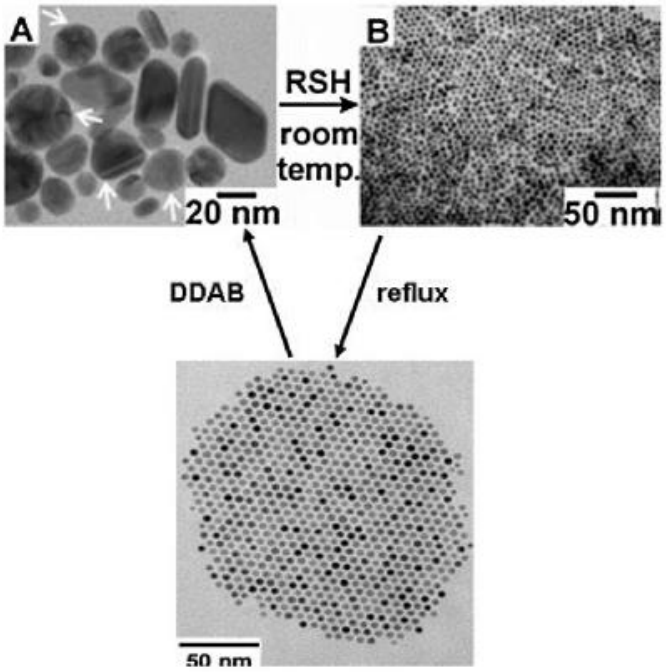
รูปที่ 2.6 แสดงให้เห็นผลของความเข้มข้นของสารตั้งต้นที่มีผลต่อการเกิดอนุภาคและลักษณะทางสัณฐานวิทยาของสารประกอบออกไซด์เชิงซ้อนแบเรียมเซอร์โคเนตไททาเนต $Ba(Zr_{1-x}Ti_x)O_3$ [18]



รูปที่ 2.7 แสดงให้เห็นผลของระยะเวลาที่มีผลต่อการเกิดอนุภาคและลักษณะทางสัณฐานวิทยาของสารประกอบแบเรียมไททาเนต [18]

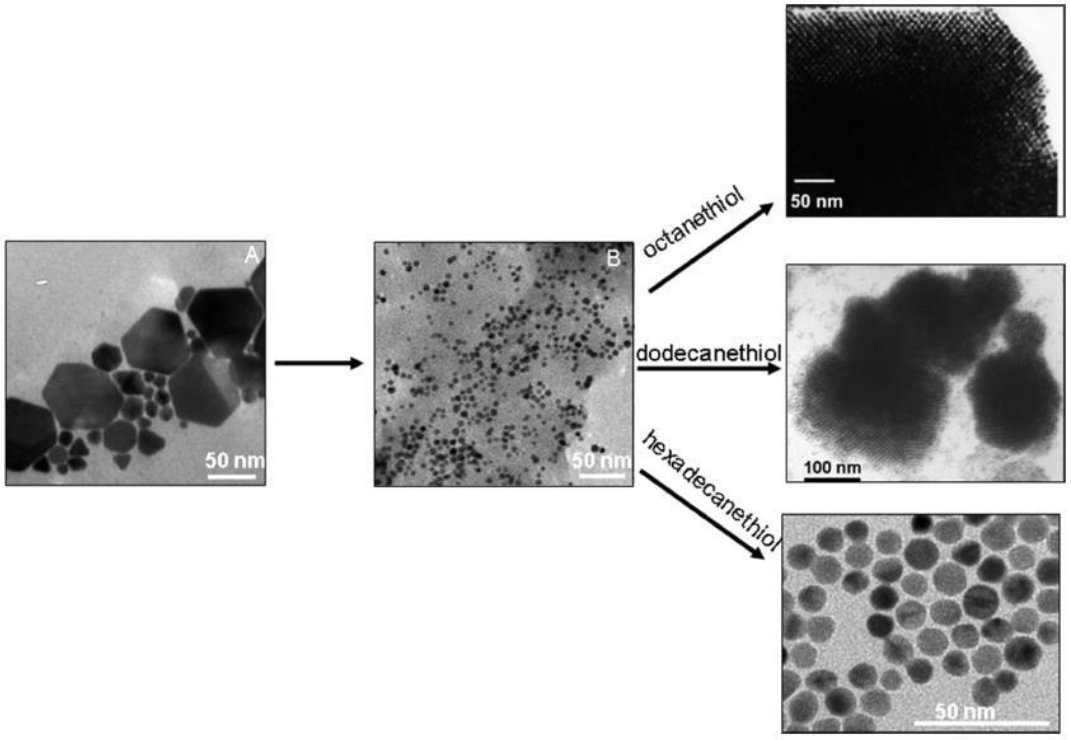
จากงานวิจัยที่ผ่านมาจะเห็นว่า ถึงแม้กระบวนการทางเคมีจะเป็นกระบวนการสังเคราะห์อนุภาคนาโนได้อย่างมีประสิทธิภาพ ได้ผงผลึกความบริสุทธิ์สูง มีความสม่ำเสมอกันทั้งทางสัดส่วนองค์ประกอบและขนาดอนุภาค รวมไปถึงสามารถควบคุมโครงสร้างและลักษณะทางสัณฐานวิทยาได้ แต่กระบวนการทางเคมีดังกล่าวนั้นยังคงมีข้อจำกัดอยู่ในหลายประเด็นทั้งในส่วนของกระบวนการเตรียมที่ยุ่งยากซับซ้อนเป็นอย่างมาก อีกทั้งมีตัวแปรในหลายส่วนเข้ามาเกี่ยวข้อง ฉะนั้นจึงทำให้การควบคุมสภาวะในการสังเคราะห์ อาทิเช่น สภาพแวดล้อม ความชื้น ค่า pH หรือแม้กระทั่งความเข้มข้นของสารละลายตั้งต้นนั้นทำได้ยากทำให้ต้องเสียเวลาในการสังเคราะห์นาน อีกทั้งสารตั้งต้นที่ใช้ยังมีราคาแพง และให้ผลผลิตออกมาในปริมาณน้อย (น้อยกว่า 1 กรัมต่อการสังเคราะห์ 1 ครั้ง) เมื่อเปรียบเทียบถึงความคุ้มทุนแล้วกระบวนการทางเคมีจึงไม่เหมาะในการนำไปพัฒนาในเชิงอุตสาหกรรม จึงทำให้การพยายามหาวิธีหรือกระบวนการสังเคราะห์อื่นๆ ที่สามารถสังเคราะห์ได้ภายในขั้นตอนเดียว ง่าย รวดเร็ว ต้นทุนต่ำสามารถสังเคราะห์ผงผลึกที่ต้องการได้ พร้อมทั้งให้ปริมาณผลผลิตที่เหมาะกับการพัฒนาไปยังหน่วยการสังเคราะห์ขนาดใหญ่ (large scale) นั้นยังคงเป็นที่ต้องการและมีการแข่งขันกันอยู่สูงมากในกลุ่มนักวิจัยปัจจุบัน ดังนั้น ในงานวิจัยนี้จึงมีความสนใจและต้องการที่จะนำเสนอกระบวนการสังเคราะห์อีกกระบวนการหนึ่งซึ่งเป็นวิธีการที่ทำได้ง่าย รวดเร็ว ประหยัดพลังงานและเสียค่าใช้จ่ายน้อย นั่นคือ การลดขนาดของอนุภาคด้วยกระบวนการย่อยที่เรียกว่า digestive ripening process

กระบวนการการลดขนาดของอนุภาคสารตั้งต้นด้วยกระบวนการย่อย (digestive ripening process)กระบวนการลดขนาดของอนุภาคสารตั้งต้นจากอนุภาคขนาดใหญ่ไปสู่ขนาดอนุภาคในระดับนาโนเมตรนั้น มีงานวิจัยรายงานในกลุ่มของการสังเคราะห์สารประกอบนาโนโลหะ (metal nanoparticles) และสารประกอบนาโนแม่เหล็ก (magnetic nanoparticles) เช่น ในปี 2005 ได้มีการลดขนาดอนุภาคของโลหะทองแดง ด้วยการใช้สารลดแรงตึงผิวชนิด tetraalkylammonium surfactants (RSH) เป็นตัวย่อยหรือที่เรียกว่า capping agent แสดงภาพถ่าย SEM ดังรูปที่ 2.8 แสดงการเปลี่ยนอนุภาคของสารตั้งต้นขนาดใหญ่ที่มีลักษณะทางสัณฐานวิทยารูปร่างไม่แน่นอนเป็นอนุภาคโลหะลักษณะทางสัณฐานวิทยาเป็นทรงกลม ขนาดประมาณ 10 นาโนเมตรและมีการกระจายตัวของขนาดอนุภาคเป็นแบบแคบ



รูปที่ 2.8 ภาพถ่าย SEM ของอนุภาคทองแดง ที่ผ่านกระบวนการ digestive ripening โดยการใช้ RSH

ต่อมามีงานวิจัยทำการศึกษาผลของ capping agent ที่มีต่อการสังเคราะห์ทองขนาดนาโน (Au nanoparticles) ดังแสดงในรูปที่ 2.9 พบว่า ชนิดของสารอินทรีย์เชิงซ้อนที่นำมาใช้ในการสังเคราะห์นั้น ส่งผลต่อขนาดและการกระจายตัวของอนุภาค โดยรายงานว่า การใช้สารประกอบอินทรีย์เชิงซ้อนที่มีโมเลกุลขนาดใหญ่จะส่งผลให้การลดขนาดของอนุภาคทองนั้นประสบความสำเร็จเพิ่มมากขึ้น และจะทำให้ได้อนุภาคขนาดเล็ก



รูปที่ 2.9 แสดงขนาดอนุภาคของสารประกอบโลหะที่ได้โดยกระบวนการย่อย (digestive ripening process) ซึ่งใช้ชนิดของสารอินทรีย์เชิงซ้อนแตกต่างกัน [27]

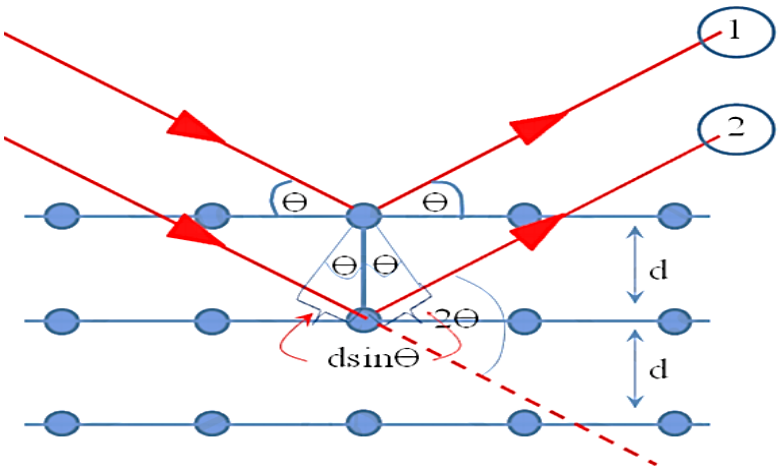
และS. Cingarapu และคณะ ได้ทำการศึกษาผลของชนิดของ capping agent ที่มีต่อการลดขนาดของโลหะอินเดียมขนาดใหญ่ (bulk indium shot) พบว่า สามารถลดขนาดของโลหะอินเดียมให้มีขนาดอนุภาคอยู่ในระดับนาโนเมตรได้ โดยชนิดของ capping agent จะส่งผลต่อขนาดอนุภาคที่ได้ [30] ต่อมาได้มีการลดขนาดอนุภาคของทอง ด้วยกระบวนการ digestive ripening process และทำการสังเคราะห์ผลของระยะเวลาในการรีฟลักซ์ที่มีต่อขนาดและรูปร่างของอนุภาคที่สังเคราะห์ได้ งานวิจัยพบว่าระยะเวลาที่เพิ่มขึ้นส่งผลต่อการกระจายตัวของขนาดอนุภาค [31] จากการศึกษางานวิจัยที่ผ่านมารวมถึงตัวอย่างวรรณกรรมที่เกี่ยวข้องพบว่า กระบวนการย่อย (digestive ripening process) เป็นกระบวนการลดขนาดสารในกลุ่มโลหะ ที่มีประสิทธิภาพกระบวนการหนึ่ง ซึ่งยังไม่มีการรายงานสำหรับการใช้กระบวนการดังกล่าวนี้ในการสังเคราะห์หรือลดขนาดอนุภาคของสารประกอบออกไซด์เชิงซ้อนใดๆ ผู้วิจัยจึงเล็งเห็นความเป็นไปได้ในการในแนวทางจากการศึกษากระบวนการดังกล่าวในการนำมาใช้ในการลดขนาดอนุภาคของสารประกอบออกไซด์เชิงซ้อน โดยจะทำการเปลี่ยนสาร capping agent ให้มีจุดหลอมเหลวสูงขึ้นเพื่อใช้อุณหภูมิสูงขึ้นในการสังเคราะห์ และทำการศึกษาตัวแปรต่างๆ ดังกล่าวไปแล้วข้างต้น

2.3 เครื่องมือวิเคราะห์สมบัติเฉพาะทาง

2.3.1 การวิเคราะห์โครงสร้างผลึกด้วยเทคนิคการเลี้ยวเบนรังสีเอ็กซ์ (X-ray Diffraction; XRD)

เป็นเครื่องมือที่ใช้ในการตรวจพิสูจน์เอกลักษณ์ที่ไม่ทำลายสารตัวอย่าง (Non-destructive method) โดยอาศัยหลักการเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์ ซึ่งเป็นคลื่นแม่เหล็กไฟฟ้าที่มีความยาวคลื่นสั้น พลังงานสูง และมีอำนาจทะลุทะลวงสูง เมื่อลำรังสีตกกระทบวัตถุหรืออนุภาคจะเกิดการสะท้อนของลำรังสีทำมุมกับระนาบของอนุภาคเท่ากับมุมของลำรังสีตกกระทบ ทำการวัดค่าความเข้มของรังสีสะท้อนที่มุมต่างๆ เปรียบเทียบกับข้อมูลมาตรฐานที่ตรวจวัดโดยองค์กร ICDD (The International Centre for Diffraction Data) เนื่องจากสารประกอบแต่ละชนิดมีรูปแบบโครงสร้างผลึกแตกต่างกัน ระยะห่างระหว่างระนาบของอะตอมที่จัดเรียงกันก็แตกต่างกัน สารประกอบแต่ละชนิดจึงมีรูปแบบการเลี้ยวเบนรังสีเอ็กซ์ที่เฉพาะตัว ข้อมูลที่ได้จากการตรวจวิเคราะห์ด้วยเทคนิคการเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์จะประกอบด้วยข้อมูลของชุดค่าดีสเปสซิ่ง (d-spacing) และความเข้มของรังสีที่ตรวจจับได้ ซึ่งสามารถนำไปใช้ในการคำนวณหาค่าแลตทิซพารามิเตอร์ (Lattice Parameter) โครงสร้างผลึกอย่างคร่าวๆ ชนิดของเฟสที่ปรากฏ ขนาดของเกรน (Grain Size) เป็นต้น [42] วัสดุที่เป็นผลึกคือวัสดุที่มีการจัดเรียงตัวของอะตอมภายในโครงสร้างอย่างเป็นระเบียบ ซึ่งการจัดเรียงตัวของอะตอมภายในผลึกจะมีลักษณะเป็นระนาบเส้นตรงขนานกัน ซึ่งแต่ละระนาบอยู่ห่างกันเป็นระยะ d ดังแสดงในรูปที่ 2.35 ซึ่งค่าระยะห่าง d จะมีค่าแตกต่างกันไปขึ้นกับธรรมชาติของผลึก ในปี ค.ศ. 1912 W.H. Bragg และ W.L. Bragg ได้เสนอแนวคิดว่าเมื่อรังสีเอ็กซ์ตกกระทบระนาบของอะตอมภายในผลึกที่มุมตกกระทบ (θ) รังสีเอ็กซ์บางส่วนจะเกิดการสะท้อนกลับ (เลี้ยวเบน) ที่มุมสะท้อน (θ) เท่ากับมุมตกกระทบ ดังแสดงในรูปที่ 2.10 จากแนวคิดนี้ได้ความสัมพันธ์ที่เรียกว่ากฎของแบรกก์ (Bragg's Law) ดังสมการที่ 2.1

$$n\lambda = 2dsin\theta \tag{2.1}$$



รูปที่ 2.10 การสะท้อนของรังสีเอ็กซ์ [43]

2.3.1.1 การคำนวณขนาดของผลึก (Crystallite size)

จากพีครูปแบบการเลี้ยวเบนรังสีเอ็กซ์ สามารถนำมาคำนวณหาขนาดผลึกจากความกว้างของพีคการเลี้ยวเบนรังสีเอ็กซ์ได้ โดยใช้สมการของเชอร์เรอร์ (Scherrer's equation) ดังสมการที่ 2.2

$$D = \frac{K\lambda}{\beta cos\theta} \quad (2.2)$$

เมื่อ D = ขนาดเฉลี่ยของผลึก

K = ค่าคงที่ในช่วง 0.87-1

λ = ความยาวคลื่นของรังสีเอ็กซ์

θ = มุมของการเลี้ยวเบน

β = ความกว้างของพีคที่ตำแหน่งครึ่งหนึ่งของความสูง (Full Width at Half Maximum; FWHM)

2.3.2 การวิเคราะห์สมบัติทางพื้นผิวและโครงสร้างจุลภาคด้วยเทคนิคกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด (Scanning electron microscopy; SEM)

กล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราดใช้สำหรับศึกษารายละเอียดของโครงสร้างภายนอกหรือผิวของตัวอย่าง ดังนั้นตัวอย่างไม่จำเป็นต้องตัดให้บาง สามารถใช้ศึกษาตัวอย่างที่มีขนาดใหญ่ได้ ภาพที่ได้จากกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราดจะเป็นภาพเสมือน 3 มิติ ที่มีความลึกและมีความสามารถในการแยกชัดของลักษณะพื้นผิวของชิ้นงานได้ดีอีกด้วย [44]

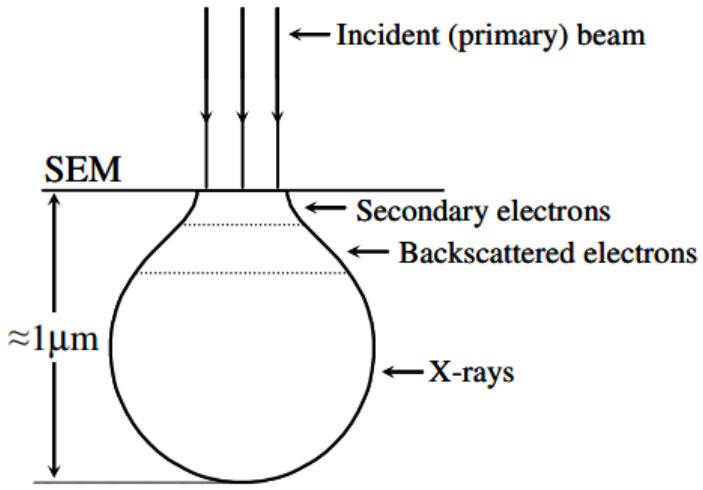
2.3.2.1 หลักการทำงาน

อิเล็กตรอนปฐมภูมิ (Primary electron) จากแหล่งกำเนิดอิเล็กตรอน (Electron gun) ซึ่งเป็นขั้วแคโทดจะถูกเร่งด้วยศักย์ไฟฟ้าสูงที่สามารถปรับค่าได้ จากนั้นจึงถูกดึงดูดลงสู่ด้านล่างโดยแผ่นแอโนด (Anode plate) ภายใต้ภาวะความดันสุญญากาศ และมีชุดคอนเดนเซอร์เลนส์ (Condenser lens) ที่จะปรับลำอิเล็กตรอนให้มีขนาดเล็กลงเพื่อเป็นการเพิ่มความเข้มของลำอิเล็กตรอน จากนั้นลำอิเล็กตรอนจะวิ่งลงสู่ด้านล่างผ่านเลนส์วัตถุ (Objective lens) ซึ่งทำหน้าที่ในการปรับลำอิเล็กตรอนปฐมภูมิให้มีจุดโฟกัสบนผิวตัวอย่างพอดี และลำอิเล็กตรอนที่ตกกระทบผิววัตถุหรือตัวอย่างจะมีขนาดในช่วง 5–200 นาโนเมตร โดยมีชุดขดลวดควบคุมการกราด (Scanning coil) ทำหน้าที่ในการควบคุมทิศทางการเคลื่อนที่ของลำอิเล็กตรอนบนพื้นผิวตัวอย่าง ขณะที่ลำอิเล็กตรอนกระทบผิวตัวอย่างจะเกิดอันตรกริยาระหว่างอิเล็กตรอนปฐมภูมิกับอะตอมของธาตุในวัตถุหรือตัวอย่าง ทำให้เกิดอิเล็กตรอนทุติยภูมิ (Secondary electron) ซึ่งสัญญาณจากอิเล็กตรอนทุติยภูมินี้จะถูกบันทึกและแปลงไปเป็นสัญญาณทางอิเล็กทรอนิกส์และถูกนำไปสร้างเป็นภาพบนจอภาพ โดยสัญญาณอิเล็กตรอนมีด้วยกัน 3 ประเภท [44]

1) สัญญาณภาพจากอิเล็กตรอนกระเจิงกลับ (Backscattered electron image; BEI) หรือเป็นกลุ่มอิเล็กตรอนที่เกิดการกระเจิงมุมสูง (มากกว่า 90 องศา) สูญเสียพลังงานให้กับอะตอมในชิ้นงานเพียงบางส่วน และกระเจิงกลับออกมา ซึ่งมีพลังงานสูงกว่าอิเล็กตรอนทุติยภูมิ เกิดที่พื้นผิวระดับลึกกว่า 10 นาโนเมตร

2) สัญญาณภาพจากอิเล็กตรอนทุติยภูมิ (Secondary electron image; SEI) เกิดที่พื้นผิวระดับไม่ลึก (ไม่เกิน 10 นาโนเมตร) โดยเกิดกับธาตุที่มีแรงยึดเหนี่ยวอิเล็กตรอนที่ผิวต่ำ ให้ข้อมูลลักษณะพื้นผิว และเป็นสัญญาณที่นำมาสร้างภาพที่ใช้งานแพร่หลายมากที่สุด

3) สัญญาณภาพจากรังสีเอ็กซ์ (X-ray image; XRI) รังสีเอ็กซ์มีลักษณะเฉพาะเป็นคลื่นแม่เหล็กไฟฟ้าที่เกิดจากอิเล็กตรอนในระดับชั้นโคจรต่างๆ ถูกกระตุ้นหรือได้รับพลังงานมากพอจนหลุดออกจากวงโคจร ทำให้อิเล็กตรอนจากชั้นโคจรถัดไปเข้ามาแทนที่ และต้องลดระดับพลังงานภายในลง เนื่องจากอิเล็กตรอนที่ถูกดึงมาแทนมีระดับพลังงานสูงกว่า โดยการปล่อยพลังงานส่วนเกินออกมาในรูปคลื่นแม่เหล็กไฟฟ้า ซึ่งคลื่นแม่เหล็กไฟฟ้านี้มีความยาวคลื่นเฉพาะในแต่ละธาตุ จึงสามารถนำมาใช้ประโยชน์ในการวิเคราะห์ธาตุตามระดับพลังงานของตัวอย่างได้ ปริมาตรอันตรกริยาจากสัญญาณต่างๆ ในกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราดดังแสดงในรูป 2.11



รูปที่ 2.11 ปริมาตรอันตรกริยาจากสัญญาณต่างๆ [45]

2.3.3 การวิเคราะห์การดูดกลืนแสงด้วยเทคนิคยูวี-วิสิเบิลสเปกโตรสโคปี (UV-VIS Spectroscopy)

การดูดกลืนแสงหรือรังสีที่อยู่ในช่วงอัลตราไวโอเลตและวิสิเบิล ซึ่งอยู่ในช่วงความยาวคลื่นประมาณ 190-800 นาโนเมตร ของสารเคมีนั้นส่วนใหญ่ได้แก่ สารอินทรีย์ สารประกอบเชิงซ้อน และสารอนินทรีย์ ทั้งที่มีสีและไม่มีสี สมบัติของสารดังกล่าวนี้ได้นำมาใช้วิเคราะห์ทั้งในเชิงคุณภาพและเชิงปริมาณอย่างกว้างขวาง เพราะวิธีนี้ให้ความเที่ยงตรงและแม่นยำ และมีสภาพไว (Sensitivity) สูง โดยอาจทำการวิเคราะห์อยู่ในรูปของธาตุหรือโมเลกุลก็ได้ แต่ในกรณีที่จะนำไปพิสูจน์ว่าสารตัวนั้นเป็นสารอะไร มี

โครงสร้างอย่างไร อาจจะต้องใช้เทคนิคอย่างอื่นเข้าช่วยด้วย โดยทั่วไปเทคนิคการวิเคราะห์นี้บางครั้งนิยมเรียกว่า ยูวี–วิสิเบิลสเปกโตรสโคปี ถ้าสารที่ทำการวิเคราะห์มีสีหรือทำให้เกิดสีขึ้น สารที่มีสีนั้นจะดูดกลืนแสงในช่วงวิสิเบิล อาจเรียกว่า คัลเลอริเมตรี (Colorimetry) เมื่อให้ลำแสงที่เคลื่อนที่อย่างต่อเนื่องกันผ่านเข้าไปในวัตถุใสจะพบว่าแสงบางส่วนถูกดูดกลืน บางส่วนเกิดการสะท้อน บางส่วนกระเจิง และบางส่วนทะลุออกไป ถ้าให้แสงทะลุออกไปนั้นผ่านเข้าเครื่องกระจายแสง (เช่น ปริซึมหรือเกรตติ้ง) สเปกตรัมจะหายไปส่วนหนึ่ง ส่วนที่หายไปนี้เรียกว่า สเปกตรัมการดูดกลืน (Absorption spectrum) พลังงานที่ดูดกลืนไปนั้นจะทำให้โมเลกุลหรืออะตอมเปลี่ยนระดับพลังงานจากสถานะพื้น (Ground state) ไปยังสถานะกระตุ้น (Excited state)

คุณสมบัติในการดูดกลืนแสงของสารเมื่อโมเลกุลของตัวอย่างถูกฉายด้วยแสงที่มีพลังงานเหมาะสมจะทำให้อิเล็กตรอนภายในอะตอมเกิดการดูดกลืนแสงแล้วเปลี่ยนสถานะไปอยู่ในชั้นที่มีระดับพลังงานสูงกว่า เมื่อทำการวัดปริมาณของแสงที่ผ่านหรือสะท้อนมาจากตัวอย่างเทียบกับแสงจากแหล่งกำเนิดที่ความยาวคลื่นค่าต่างๆ ตามกฎของเบียร์-แลมเบิร์ต (Beer-Lambert) ค่าการดูดกลืนแสง (Absorbance) ของสารจะแปรผันกับจำนวนโมเลกุลที่มีการดูดกลืนแสง ดังนั้นจึงสามารถใช้เทคนิคนี้ในการระบุชนิดและปริมาณของสารต่างๆ ที่มีอยู่ในตัวอย่างได้

2.3.3.1 ส่วนประกอบของเครื่องสเปกโตรโฟโตมิเตอร์

1) แหล่งกำเนิดแสง (Light source) แหล่งกำเนิดแสงในเครื่องสเปกโตรโฟโตมิเตอร์จะต้องให้รังสีในช่วงความยาวคลื่นที่ต้องการอย่างต่อเนื่องและคงที่ตลอดเวลา รวมทั้งมีความเข้มแสงที่มากพอ สำหรับความยาวคลื่นในช่วงอัลตราไวโอเลตจะใช้หลอดดิวเทอเรียมเป็นแหล่งกำเนิดแสง ซึ่งให้แสงอยู่ในช่วง 185-375 นาโนเมตร ส่วนหลอดทังสเตนจะให้ความยาวคลื่นครอบคลุมช่วงแสงที่มองเห็นได้คือตั้งแต่ 320-2500 นาโนเมตร

2) ตัวแยกแสง (Monochromator) ส่วนประกอบนี้เป็นส่วนที่ใช้ควบคุมแสง โดยจะทำให้แสงที่ออกมาจากต้นกำเนิดแสง ซึ่งเป็นโพลีโครมาติกให้เป็นแสงโมโนโครมาติก ซึ่งเป็นแถบแสงแคบๆ หรือมีความยาวคลื่นเดียว ใช้ฟิลเตอร์ (กระจกสี) ปริซึม (Prism) หรือเกรตติ้ง (Grating)

3) เซลล์ที่ใช้บรรจุสารละลายตัวอย่างหรือคิวเวทท์ (Cell or Cuvette) มีหลายแบบหลายขนาดขึ้นกับการใช้งาน หลักสำคัญในการเลือกใช้คือ การวัดในช่วงแสงอัลตราไวโอเลต จะต้องใช้เซลล์ที่ทำจากควอตซ์ (Quartz) เท่านั้น เนื่องจากสามารถดูดกลืนแสงในช่วงอัลตราไวโอเลตได้ ส่วนเซลล์ที่ทำจากแก้วจะใช้วัดในช่วงแสงที่มองเห็นได้

4) *ตัวรับสัญญาณ (*Detector) ทำหน้าที่ในการวัดความเข้มของรังสีที่ถูกดูดกลืนโดยการแปลงพลังงานคลื่นรังสีเป็นพลังงานไฟฟ้า เครื่องตรวจจับสัญญาณที่ดีต้องมีสภาพไวสูง นั่นคือ แม้ปริมาณแสงจะเปลี่ยนไปเล็กน้อยก็สามารถตรวจจับสัญญาณความแตกต่างได้ เครื่องวัดแสงที่ยังนิยมกันอยู่ในปัจจุบัน คือ หลอดโฟโตมัลติพลายเออร์ (Photomultiplier tube; PMT) และเครื่องวัดแสงชนิดซิลิกอนไดโอด (Silicon diode detector) [46]

2.3.4 การวิเคราะห์สถานะออกซิเดชันของอะตอมด้วยเทคนิคเอ็กซ์เรย์ โฟโตอิเล็กตรอน สเปกโตรสโคปี (X-ray Photoelectron Spectroscopy; XPS)

เทคนิคเอ็กซ์เรย์ โฟโตอิเล็กตรอน สเปกโตรสโคปี เป็นเทคนิคที่วิเคราะห์ได้ทั้งเชิงคุณภาพและ เชิงปริมาณ โดยสามารถให้ข้อมูลทางเคมีที่ระดับผิวของวัสดุในหลายแง่มุม เช่น ชนิดและจำนวนธาตุองค์ประกอบ โครงสร้างทางเคมี ชนิดพันธะทางเคมี และสถานะออกซิเดชันของอะตอม เป็นต้น โดยศึกษาจากค่าพลังงานยึดเหนี่ยว (Binding energy) ของโฟโตอิเล็กตรอนที่ปลดปล่อยออกมาจากอะตอมในสารตัวอย่าง นอกจากนี้เทคนิคเอ็กซ์เรย์ โฟโตอิเล็กตรอน สเปกโตรสโคปี ยังใช้วิเคราะห์วัสดุได้มากมายหลายชนิด ทั้งสารประกอบอินทรีย์และอนินทรีย์ โลหะผสม สารกึ่งตัวนำ แก้ว ฟัน กระดูก พอลิเมอร์ เซรามิก เป็นต้น

เทคนิคเอ็กซ์เรย์ โฟโตอิเล็กตรอน สเปกโตรสโคปี เป็นการศึกษาเฉพาะที่พื้นผิวของสารตัวอย่าง เนื่องจากอิเล็กตรอนที่ความลึกจากพื้นผิวประมาณ 10 นาโนเมตรเท่านั้นที่สามารถถูกกระตุ้นด้วยพลังงานโฟตอน การวัดพลังงานของโฟโตอิเล็กตรอนที่หลุดออกไปสามารถนำมาวาดเป็นกราฟในรูปของสเปกตรัมที่เปนชุดของพีค โดยพลังงานยึดเหนี่ยวที่ปรากฏในพีคนั้นจะเป็นลักษณะเฉพาะของแต่ละธาตุ ทำให้สามารถบ่งบอกถึงชนิดของธาตุที่มีอยู่ในสารตัวอย่างได ซึ่งสภาวะทางเคมีและเลขออกซิเดชันของอะตอมที่ปลดปล่อยโฟโตอิเล็กตรอนออกมาจะมีผลต่อรูปรางของพีคและค่าพลังงานยึดเหนี่ยวในขณะที่ความสูงของพีคมีความสัมพันธ์โดยตรงกับปริมาณของธาตุที่มีอยู่ในสารตัวอย่าง [47]

2.3.4.1 หลักการทำงาน

เริ่มจากการยิงรังสีเอ็กซ์พลังงานเดี่ยวไปที่วัสดุที่ต้องการวิเคราะห์ โดยรังสีเอ็กซ์นี้จะทราบค่าพลังงานที่แน่นอนและเป็นรังสีเอ็กซ์ที่อยู่ในกลุ่มซอฟต์เอ็กซเรย์ (Soft x-ray) เพื่อกระตุ้นให้เกิดโฟโต-อิเล็กตรอน ซึ่งมีพลังงานจลน์เป็นไปตามสมการที่ 2.7

พลังงานจลน์ของโฟโตอิเล็กตรอน = พลังงานของรังสีเอ็กซ์ – พลังงานยึดเหนี่ยวของ
อิเล็กตรอนในอะตอม (2.3)

โฟโตอิเล็กตรอนที่เกิดขึ้นจากผิววัสดุจะถูกรวบรวมและโฟกัสไปที่รูปิดตรงปากทางเข้าของระบบวิเคราะห์พลังงานของอนุภาคอิเล็กตรอนด้วยระบบเลนส์ไฟฟ้า โดยระบบวิเคราะห์พลังงานของอิเล็กตรอนจะทำหน้าที่ในการบังคับให้อิเล็กตรอนวิ่งด้วยความโค้งจนถึงแผงของหัววัด จากพลังงานจลน์ของโฟโต-อิเล็กตรอนที่วัดได้ และพลังงานของรังสีเอ็กซ์ที่ทราบค่าแน่นอนและจากสมการที่ 2.7 ทำให้ทราบว่าโฟ-โตอิเล็กตรอนตัวนั้นๆ เคยถูกยึดเหนี่ยวอยู่ในอะตอมที่ระดับพลังงานใด และทำให้ทราบได้ว่าเป็นอะตอมของธาตุใด [48]

บทที่ 3
วิธีการดำเนินการวิจัย

3.1 วิธีการดำเนินการวิจัย

งานวิจัยนี้ได้ศึกษาถึงการลดขนาดอนุภาคของสารประกอบออกไซด์เชิงซ้อนให้มีขนาดระดับนาโนเมตรด้วยเกลือคลอไรด์ ซึ่งสารประกอบออกไซด์เชิงซ้อนที่งานวิจัยนี้ได้เลือกมาทำการทดลอง ได้แก่ แบเรียมไททาเนต (barium titanate; $BaTiO_3$) แบเรียมเซอร์โคเนต (barium zirconate; $BaZrO_3$) และแบเรียมไทเทเนตเพียโซอิเล็กทริกไร้สารตะกั่ว (BT-BZ-CT) โดยขั้นแรกคือการเตรียมด้วยกระบวนการปฏิกิริยาสถานะของแข็ง จากนั้นจึงนำมาเผาให้ความร้อนร่วมกับเกลือคลอไรด์เพื่อทำการลดขนาดอนุภาค นอกจากนี้ยังมีการนำวัสดุที่เป็นเซรามิกทางชีวภาพ หรือสารไฮดรอกซีแอปาไทต์มาทำการลดขนาดอนุภาคด้วยเกลือคลอไรด์เช่นกัน โดยจะเริ่มต้นอธิบายตั้งแต่ สารเคมีที่ใช้ในการทดลอง อุปกรณ์และเครื่องมือ การเตรียมผงผลึกด้วยวิธีปฏิกิริยาสถานะของแข็ง โดยทำการศึกษาสมบัติทางโครงสร้างของสารประกอบที่เตรียมได้ด้วยเครื่องวัดการเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์และศึกษารายละเอียดของลักษณะพื้นผิว รวมไปถึงกลไกในการเกิดปฏิกิริยาของสารประกอบที่เตรียมได้กับเกลือคลอไรด์ด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด ทั้งยังมีการวิเคราะห์การดูดกลืนแสงด้วยเครื่องยูวี-วิสิเบิล สเปกโตรโฟโตรมิเตอร์ และวิเคราะห์สถานะออกซิเดชันของอะตอม ด้วยเครื่องเอ็กซ์เรย์ โฟโตอิเล็กตรอน สเปกโตรมิเตอร์

3.1.1 สารเคมีที่ใช้ในการทดลอง

3.1.1.1 แบเรียมคาร์บอเนต (Barium carbonate; $BaCO_3$) ความบริสุทธิ์ร้อยละ 99.9 ผลิตโดย บริษัท Inframat ประเทศสหรัฐอเมริกา

3.1.1.2 เซอร์โคเนียมไดออกไซด์ (Zirconium dioxide; ZrO_2) ความบริสุทธิ์ร้อยละ 99.9 ผลิตโดยบริษัท Inframat ประเทศสหรัฐอเมริกา

3.1.1.3 ไททาเนียมไดออกไซด์ (Titanium dioxide; TiO_2) ความบริสุทธิ์ร้อยละ 99.9 ผลิตโดยบริษัท Inframat ประเทศสหรัฐอเมริกา

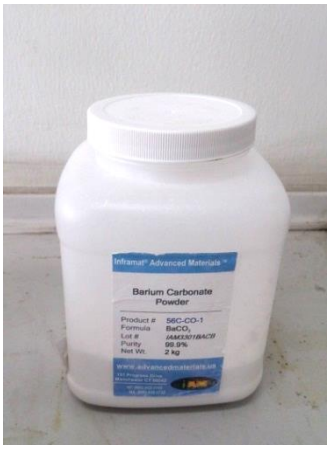
3.1.1.4 แคลเซียมคาร์บอเนต (Calcium carbonate; $CaCO_3$) ความบริสุทธิ์ร้อยละ 99.9 ผลิตโดย บริษัท Inframat ประเทศสหรัฐอเมริกา

3.1.1.5 เอทิลแอลกอฮอล์ (Ethyl alcohol; C_2H_6O)

3.1.1.6 โซเดียมคลอไรด์ (Sodium chloride; NaCl) ความบริสุทธิ์ร้อยละ 99.5 ผลิตโดยบริษัท Loba Chemie ประเทศอินเดีย

3.1.1.7 โพแทสเซียมคลอไรด์ (Potassium chlorid;, KCl) ความบริสุทธิ์ร้อยละ 99.5 ผลิตโดยบริษัท Univar ประเทศสหรัฐอเมริกา

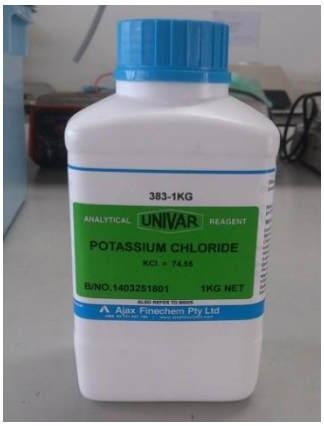
*หมายเหตุ ตัวอย่างสารเคมีที่ใช้แสดงดังรูป 3.1



(a)

(b)

(c)



(d)

(e)

รูปที่ 3.1 แสดงสารเคมีที่ใช้ในการทดลอง (a) แบเรียมคาร์บอเนต (b) เซอร์โคเนียมไดออกไซด์ (c) เอทิลแอลกอฮอล์ (d) โซเดียมคลอไรด์ และ (e) โพแทสเซียมคลอไรด์

3.1.2 อุปกรณ์และเครื่องมือที่ใช้ในการทดลอง

3.1.2.1 เตาเผาสาร ผลิตโดยบริษัท Nabertherm ประเทศเยอรมัน

3.1.2.2 เตาอบความร้อน ผลิตโดยบริษัท Fisher Scientific ประเทศอังกฤษ

3.1.2.3 ถ้วยอะลูมินา (Alumina crucible) พร้อมฝาปิด

3.1.2.4 ขวดพลาสติกสำหรับบดผสม

3.1.2.5 ลูกบดเซอร์โคเนียทรงกลม (Zirconia milling media)

3.1.2.6 เครื่องบดย่อยแบบกระแทก (Vibro-milling) ผลิตโดย SWECO ประเทศสหรัฐอเมริกา

3.1.2.7 บีกเกอร์ขนาดต่างๆ

3.1.2.8 ช้อนตักสาร

3.1.2.9 เครื่องชั่งละเอียด 4 ตำแหน่ง รุ่น GR-200 ยี่ห้อ AND

3.1.2.10 เครื่องกวนผสมแบบแม่เหล็กเหนี่ยวนำพร้อมแท่งแม่เหล็ก (Magnetic stirrer)

3.1.2.11 ครกบดสาร (Agate mortar)

3.1.2.12 เครื่องวิเคราะห์สมบัติทางโครงสร้าง (X-ray diffractrometer; XRD) รุ่น D8 Advanceผลิตโดยบริษัท Bruker-AXS

3.1.2.13 เครื่องวิเคราะห์สมบัติทางพื้นผิว (Scanning electron microscope; SEM) รุ่น JEOL ผลิตโดยบริษัท JSM-6335F

3.1.2.14 เครื่องอัลตราไวโอเล็ต วิสิเบิลสเปกโตรโฟโตมิเตอร์ (UV-Vis spectrophotometer) รุ่น T60 ยี่ห้อ PG

3.1.2.15 เครื่องเอ็กซ์เรย์ โฟโตอิเล็กตรอน สเปกโตรมิเตอร์ (X-ray photoelectron spectrophotometer; XPS) รุ่น PHI500VersaProbll@Ulvac-PHI ผลิตโดยประเทศญี่ปุ่น

*หมายเหตุ ตัวอย่างอุปกรณ์และเครื่องมือที่ใช้แสดงดังรูป 3.2

รูปที่ 3.2 แสดงอุปกรณ์ที่ใช้ในการทดลอง (a) เตาเผาสาร (b) เตาอบความร้อน (c) เครื่องกวนผสมแบบแม่เหล็กเหนี่ยวนำพร้อมแท่งแม่เหล็ก (d) เครื่องบดย่อยแบบกระแทก และ (e) เครื่องชั่งละเอียด 4 ตำแหน่ง

3.2 การเตรียมสารแบเรียมไททาเนตและแบเรียมเซอร์โคเนตด้วยวิธีปฏิกิริยาสถานะของแข็ง

การเตรียมสารแบเรียมเซอร์โคเนตจากสารตั้งต้น แบเรียมคาร์บอเนต และเซอร์โคเนียมไดออกไซด์ และแบเรียมไททาเนตจากสารตั้งต้น แบเรียมคาร์บอเนต และไททาเนียมไดออกไซด์ ด้วยการบดผสมด้วยลูกบดเซอร์โคเนียทรงกลม โดยใช้เครื่องบดย่อยแบบกระแทก เพื่อให้ได้สารแบเรียมเซอร์โคเนตโดยใช้เอทิลแอลกอฮอล์เป็นตัวกลางที่ช่วยให้สารเกิดการกระจายตัวได้ดี โดยผสมดังอัตราส่วนในสมการที่ 3.1 และ 3.2 ตามลำดับ

$$BaCO_3(s) + ZrO_2(s) \longrightarrow BaZrO_3(s) + CO_2(g) \qquad (3.1)$$

$$BaCO_3(s) + TiO_2(s) \longrightarrow BaTiO_3(s) + CO_2(g) \qquad (3.2)$$

จากนั้นนำสารผสมดังกล่าวมาทำให้แห้งโดยการปั่นกวนด้วยแท่งแม่เหล็กพร้อมกับให้ความร้อนจนกระทั่งสารเริ่มแห้งหมาด จึงนำไปอบให้แห้งในตู้อบ และนำสารที่ได้มาให้ปฏิกิริยาความร้อนด้วยกระบวนการเผา มีการให้อุณหภูมิโดยมีอัตราการเพิ่มของอุณหภูมิที่ 10 ℃ ต่อนาที หลังจากนั้นคงอุณหภูมิ 1450 ℃ เป็นเวลา 12 ชั่วโมง

3.2.1 ขั้นตอนในการเตรียมสารแบเรียมไททาเนตและแบเรียมเซอร์โคเนตด้วยวิธีปฏิกิริยาสถานะของแข็ง

3.2.1.1 เตรียมสารแบเรียมคาร์บอเนต (Barium carbonate; $BaCO_3$) จำนวน 14.271 กรัม และสารเซอร์โคเนียมไดออกไซด์ (Zirconium dioxide; ZrO_2) จำนวน 8.911 กรัม บรรจุลงในขวดพลาสติกสำหรับบดผสม

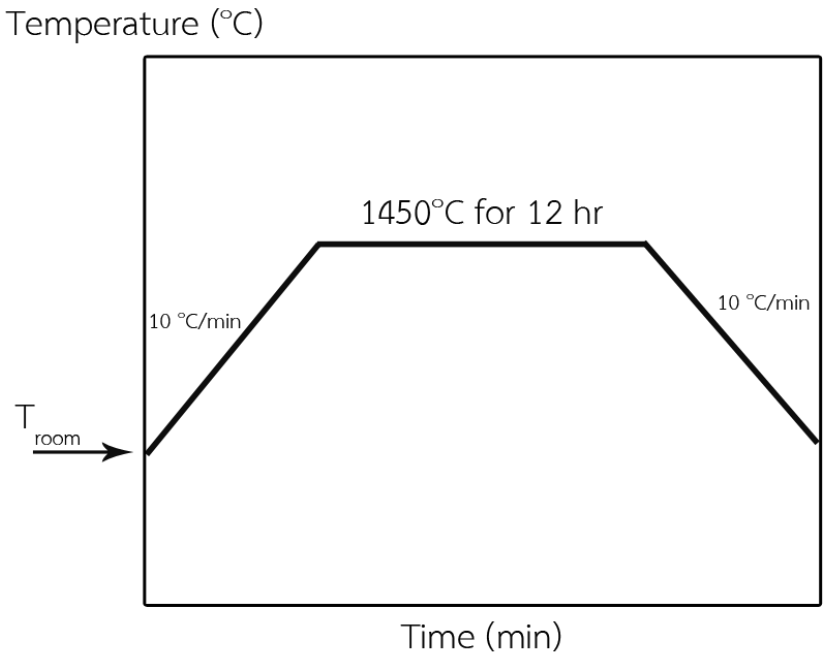
3.2.1.2 เติมเอทิลแอลกอฮอล์ให้ท่วมลูกบดที่อยู่ภายในขวดพลาสติก

3.2.1.3 นำขวดพลาสติกที่บรรจุสารละลายในข้อ 1 ไปเข้าเครื่องบดย่อยแบบกระแทกเป็นเวลา 2 ชั่วโมง

3.2.1.4 นำสารละลายมาทำให้แห้งด้วยการปั่นกวนด้วยแท่งแม่เหล็กพร้อมกับให้ความร้อนจนกระทั่งสารเริ่มแห้งหมาด

3.2.1.5 จากนั้นนำสารที่ได้ไปทำการอบให้แห้งในตู้อบสารที่อุณหภูมิประมาณ 100 ℃ เป็นเวลา 12 ชั่วโมง

3.2.1.6 จากนั้นนำสารที่ได้ทั้งหมดไปเข้าสู่กระบวนการเผาที่อุณหภูมิ 1450 ℃ และ 1300 ℃ สำหรับการเตรียม $BaZrO_3$ และ $BaTiO_3$ ตามลำดับ เป็นเวลา 12 ชั่วโมง จะได้สารแบเรียมเซอร์โคเนตที่มีลักษณะเป็นผงสีขาว แสดงตัวอย่างการเผาแคลไซน์ดังรูปที่ 3.3



รูปที่ 3.3 แสดงแผนผังเงื่อนไขอุณหภูมิที่ใช้ในการเผาแคลไซน์ของแบเรียมเซอร์โคเนต

3.3 การลดขนาดอนุภาคของสารประกอบแบเรียมไททาเนตและแบเรียมเซอร์โคเนตโดยการใช้เกลือคลอไรด์

3.3.1 ขั้นตอนในการลดขนาดอนุภาคแบเรียมเซอร์โคเนตด้วยเกลือคลอไรด์

3.3.1.1 นำผงแบเรียมเซอร์โคเนต (Barium zirconate; $BaZrO_3$) ที่เตรียมได้จากวิธีปฏิกิริยาสถานะของแข็งมาจำนวน 0.5 กรัม โซเดียมคลอไรด์ (Sodium chloride; NaCl) และโพแทสเซียมคลอไรด์ (Potassium chloride; KCl) อย่างละ 25 กรัม

3.3.1.2 นำสารทั้ง 3 ชนิดมาบดผสมรวมกันในครกบดสาร และบรรจุลงในถ้วยอะลูมินา

3.3.1.3 จากนั้นนำสารผสมในถ้วยอะลูมินาไปเข้าสู่กระบวนการเผาเป็นเวลา 4 ชั่วโมง ที่อุณหภูมิ 800 900 1000 และ 1200 °C ตามลำดับ

3.3.1.4 หลังจากผ่านขั้นตอนการเผา จึงนำสารในถ้วยอะลูมินามากรองด้วยชุดกรองลดความดันและล้างสารด้วยน้ำกลั่นต้มสุกเพื่อล้างเกลือคลอไรด์ ตรวจสอบปริมาณคลอไรด์ว่าหลงเหลืออยู่ในสารแบเรียมเซอร์โคเนตหรือไม่ด้วยซิลเวอร์ไนเตรต จากนั้นนำสารไปอบให้แห้งที่อุณหภูมิ 100 °C เป็นเวลา 24 ชั่วโมง จะได้สารที่แห้งและเป็นผงละเอียดสีขาว

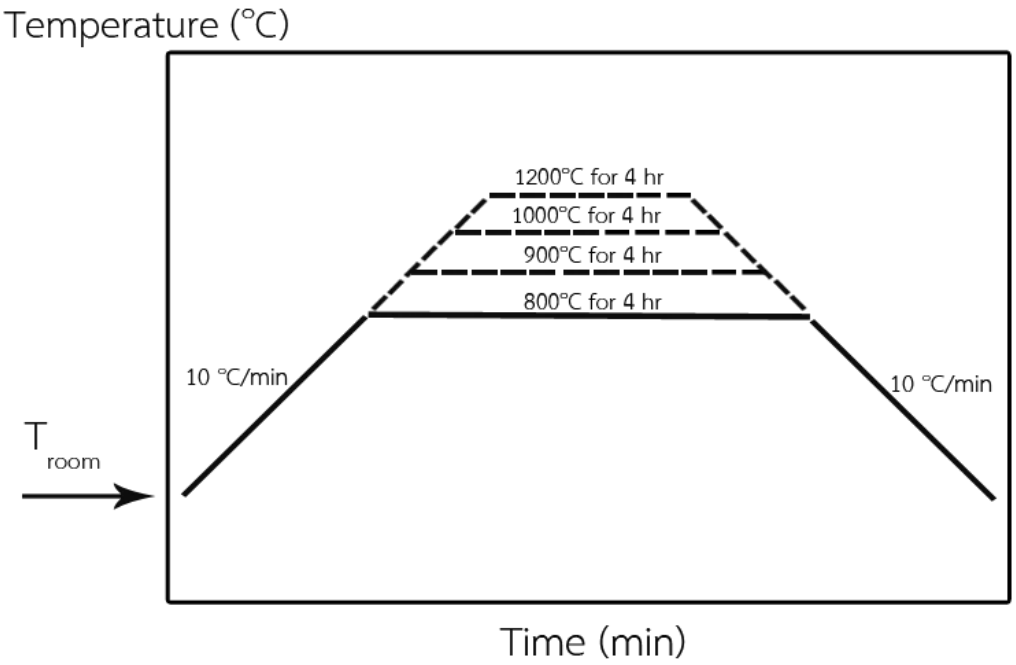
3.3.1.5 ทำการลดขนาดอนุภาคแบเรียมไททาเนตได้ด้วยกระบวนการเดียวกันจากข้อ 3.3.1.1-3.3.1.4

(a) (b)

รูปที่ 3.4 แสดงภาพแบเรียมเซอร์โคเนตที่ถูกบดผสมรวมกับเกลือคลอไรด์ (a) ก่อนนำไปเผา (b) หลังจากการเผา

(a) (b)

รูปที่ 3.5 แสดงภาพของ (a) ผงแบเรียมเซอร์โคเนตที่บดร่วมกับเกลือคลอไรด์ และ (b) ผงแบเรียมเซอร์โคเนตหลังจากทำการลดขนาดร่วมกับเกลือคลอไรด์



รูปที่ 3.6 แผนผังเงื่อนไขอุณหภูมิที่ใช้ในการเผาแบเรียมเซอร์โคเนตกับเกลือคลอไรด์ที่อุณหภูมิ 800 900 1000 และ1200 °C

3.4 การลดขนาดอนุภาคของสารประกอบเพียโซอิเล็กทริกไร้สารตะกั่ว BT-BZ-CT

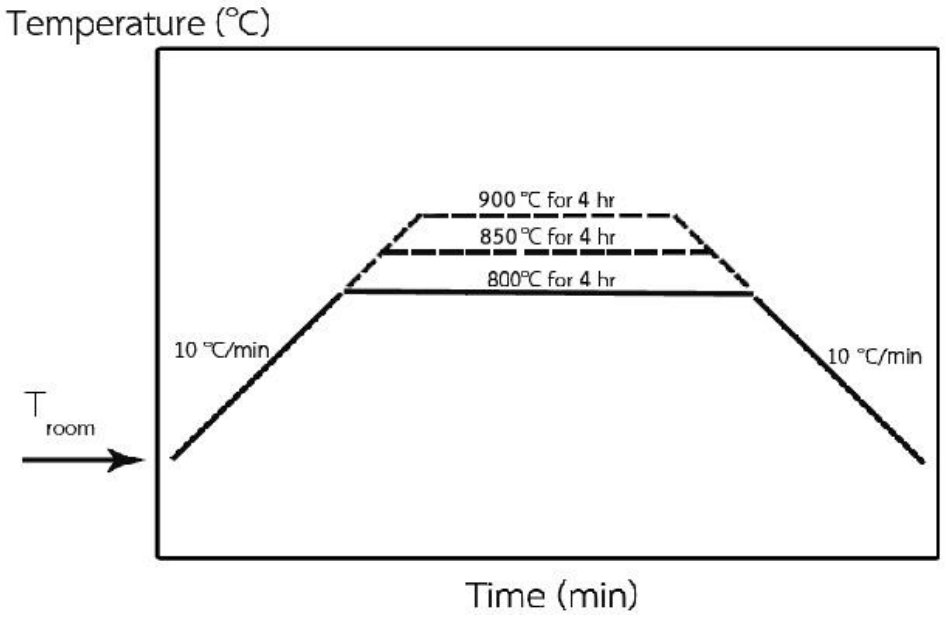
3.4.1 ขั้นตอนในการลดขนาดอนุภาคของแบเรียมไทเทเนตเพียโซอิเล็กทริกไร้สารตะกั่ว

3.4.1.1 นำผงแบเรียมไทเทเนตเพียโซอิเล็กทริกไร้สารตะกั่ว (BT-BZ-CT) ที่สังเคราะห์มาจากวิธีปฏิกิริยาสถานะของแข็ง จำนวน 0.5 กรัม โซเดียมคลอไรด์ (Sodium chloride; NaCl) และโพแทสเซียมคลอไรด์ (Potassium chloride; KCl) อย่างละ 25 กรัม

3.4.1.2 นำสารทั้ง 3 ชนิดมาบดผสมรวมกันในครกบดสาร และบรรจุลงในถ้วยอะลูมินา

3.4.1.3 จากนั้นนำสารผสมในถ้วยอะลูมินาไปเข้าสู่กระบวนการเผาเป็นเวลา 4 ชั่วโมง ที่อุณหภูมิ 800 850 และ 900 °C ตามลำดับ

3.4.1.4 หลังจากผ่านขั้นตอนการเผา จึงนำสารผสมในถ้วยอะลูมินามากรองด้วยชุดกรองลดความดันและล้างด้วยน้ำกลั่นต้มสุกเพื่อล้างเกลือคลอไรด์ ตรวจสอบปริมาณคลอไรด์ว่าหลงเหลืออยู่ในแบเรียมไทเทเนตเพียโซอิเล็กทริกไร้สารตะกั่วหรือไม่ด้วยซิลเวอร์ไนเตรต จากนั้นนำสารไปอบให้แห้งที่อุณหภูมิ 100 °C เป็นเวลา 24 ชั่วโมง จะได้สารที่แห้งและเป็นผงละเอียดสีขาว



รูปที่ 3.7 แผนผังเงื่อนไขอุณหภูมิที่ใช้ในการเผาแบเรียมไทเทเนตเพียโซอิเล็กทริกไร้สารตะกั่วกับเกลือคลอไรด์ที่อุณหภูมิ 800 850 และ900 °C

3.5 ศึกษากลไกในการลดขนาดอนุภาคของสารประกอบออกไซด์เชิงซ้อนแบเรียมไททาเนตและแบเรียมเซอร์โคเนตด้วยเกลือคลอไรด์

นำผงผลึกแบเรียมไททาเนตและแบเรียมเซอร์โคเนตที่เตรียมได้จากวิธีปฏิกิริยาสถานะของแข็ง 0.5 กรัม ผสมรวมกับโซเดียมคลอไรด์ (Sodium chloride; NaCl) และโพแทสเซียมคลอไรด์ (Potassium chloride; KCl) อย่างละ 25 กรัม เช่นเดียวกันกับวิธีการในข้อ 3.3 โดยจะทำการเผาที่อุณหภูมิ 900°C สำหรับผงผลึกแบเรียมไททาเนต และเผาที่ 1000°C สำหรับผงผลึกแบเรียมเซอร์โคเนต โดยใช้เวลาในการเผาที่แตกต่างกัน คือ 3 5 10 15 30 นาที และ 1 1.5 2 3 12 14 และ 48 ชั่วโมง ตามลำดับ

3.6 การวิเคราะห์ความบริสุทธิ์และโครงสร้างผลึก

การวิเคราะห์โครงสร้างผลึกด้วยเครื่องเอ็กซเรย ดิฟแฟรกโตรมิเตอร์ (X-ray Diffractometer) โดยอาศัยหลักการเลี้ยวเบนและการกระเจิงของรังสีเอ็กซ์ โดยเมื่อรังสีเอ็กซ์ตกกระทบบนพื้นผิวของสารตัวอย่างจะเกิดการกระเจิงและเลี้ยวเบน โดยมุมเลี้ยวเบนจะขึ้นอยู่กับโครงสร้างของผลึกและระนาบที่รังสีเอ็กซ์ตกกระทบ ดังนั้นเมื่อทราบมุมที่กระเจิงออกมาจะสามารถตรวจสอบได้ว่ามีรูปร่างโครงสร้างผลึกแบบใด โดยทำการวัดค่าความเข้มของรังสีที่สะท้อนออกมาที่มุมต่างๆ เปรียบเทียบกับข้อมูลมาตรฐานที่ทำการตรวจวัดโดยองค์กร ICDD

3.7 ตรวจสอบเอกลักษณ์เฉพาะด้วยเทคนิครามานสเปกโตรสโกปี (Raman Spectroscopy)

เทคนิครามานเป็นอีกวิธีหนึ่งที่ใช้ในการตรวจสอบเอกลักษณ์ของสาร ซึ่งอาศัยหลักการกระเจิงแสงของโมเลกุลย่านรามานที่บริเวณช่วงคลื่นต่างๆ ซึ่งแสงที่กระเจิงออกมาจะมีพลังงานหรือความยาวคลื่นที่เปลี่ยนแปลงไปเมื่อเทียบกับความยาวคลื่นเริ่มต้นของแสงที่ตกกระทบ ทำให้เกิดเป็นสัญญาณรามาน สำหรับงานวิจัยนี้ทำการทดสอบเอกลักษณ์ของผงผลึกที่ได้จากการเผาแคลไซน์ โดยนำสารตัวอย่างประมาณ 0.5 กรัมมาอัดเม็ดด้วยเครื่องอัดเม็ดสำหรับเครื่องรามาน เพื่อทำการวัดต่อไป

3.8 การวิเคราะห์พื้นผิวและโครงสร้างจุลภาค

การวิเคราะห์พื้นผิวและโครงสร้างจุลภาคเพื่อตรวจสอบโครงสร้างจุลภาคด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด (Scanning electron microscope) เพื่อเป็นข้อมูลในการอธิบายถึงลักษณะโครงสร้างจุลภาคและขนาดของสารที่สังเคราะห์ได้จากวิธีปฏิกิริยาสถานะของแข็ง และสารที่ผ่านการนำไปเผาร่วมกับเกลือคลอไรด์ โดยอาศัยลำอิเล็กตรอนส่องกราดลงบนพื้นผิวของสารตัวอย่างที่ต้องการทดสอบ เตรียมสารตัวอย่างโดยใช้เทปกาวแบบคาร์บอนเทป (Carbon tape) นำสารตัวอย่างปริมาณ เล็กน้อยโรยลงบนเทปกาวคาร์บอนกระจายให้ทั่วทั้งแผ่น และเกลี่ยให้บางที่สุด เตรียมสตับ (Stub) หรือที่รองรับสารตัวอย่าง แล้วนำเทปคาร์บอนติดลงบนสตับ จากนั้นทำการเคลือบทองให้แพร่กระจายติดกับสารตัวอย่าง แล้วนำไปวิเคราะห์ด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด

3.9 การวิเคราะห์การดูดกลืนแสง

การวิเคราะห์การดูดกลืนแสงด้วยเครื่องยูวี-วิสิเบิล สเปกโตรโฟโตมิเตอร์ (UV-VIS spectrophotometer) โดยอาศัยการตรวจวัดปริมาณแสงและค่าความเข้มในช่วงรังสียูวีและช่วงแสงขาวที่ทะลุผ่านหรือถูกดูดกลืนโดยตัวอย่างที่วางอยู่ในเครื่องมือ โดยที่ความยาวคลื่นแสงจะมีความสัมพันธ์กับปริมาณและชนิดของสารที่อยู่ในตัวอย่าง เตรียมตัวอย่างโดยการละลายสารแบเรียมเซอร์โคเนต 0.00553 กรัม โดยใช้น้ำปราศจากไอออนเป็นตัวทำละลาย บรรจุสารละลายแบเรียมเซอร์โคเนตลงในเซลล์บรรจุสารตัวอย่าง แล้วนำไปวิเคราะห์ด้วยเครื่องยูวี-วิสิเบิล สเปกโตรโฟโตมิเตอร์

3.10 ตรวจสอบสมบัติไดอิเล็กทริกของเซรามิก

ตรวจวัดค่าสภาพะยอมสัมพัทธ์ (ε_r) และค่าตัวประกอบการสูญเสียทางไดอิเล็กทริก ($tan\delta$) ของเซรามิกที่ได้ เทียบกับการเปลี่ยนแปลงอุณหภูมิและความถี่ โดยนำเซรามิกที่ต้องการทดสอบมาขัดให้เรียบและขนานกันทั้งสองหน้าด้วยเครื่องขัดสาร (Grinder–polisher) โดยใช้กระดาษทรายเบอร์ 600 และ 1000 ตามลำดับ ให้ได้เซรามิกที่มีความหนาประมาณ 1 มิลลิเมตร ทำความสะอาดเซรามิกที่ขัดแล้วด้วยเครื่องอัลตราโซนิกเป็นเวลา 30 นาที อบไล่ความชื้นที่อุณหภูมิ 100°C เป็นเวลา 1 ชั่วโมง นำไปวัดความหนา เส้นผ่านศูนย์กลางและพื้นที่หน้าตัด จากนั้นนำมาทำขั้วไฟฟ้า (Electrode) โดยใช้กาวเงินชนิดเผา ทาที่ผิวหน้าของเซรามิกทั้งสองด้าน (โดยระวังไม่ให้เปื้อนบริเวณขอบเซรามิก) และนำไปเผาที่อุณหภูมิ 750°C เป็นเวลานาน 20 นาที ด้วยอัตราการเพิ่ม/ลดอุณหภูมิ 5 องศาเซลเซียส/นาที เพื่อให้กาวเงินแห้งและติดกับ

ผิวเซรามิกได้ดีขึ้น จากนั้นนำไปวัดค่าความจุไฟฟ้า และค่าตัวประกอบการสูญเสียทางไดอิเล็กทริกด้วยเครื่อง LCR meter แล้วนำค่าความจุไฟฟ้าที่ได้มาคำนวณหาค่าสภาพยอมสัมพัทธ์โดยอาศัยสมการ 3.6

$$\varepsilon_r = \frac{\mathrm{dC}}{\varepsilon_0 \mathrm{A}} \qquad (3.6)$$

เมื่อ ε_r คือ ค่าสภาพยอมสัมพัทธ์ (Relative permittivity) ของสารตัวอย่าง

d คือ ความหนาของสารตัวอย่าง (มีหน่วยเป็น ซ.ม.)

ε_0 คือ ค่าสภาพยอมสัมพัทธ์ในสุญญากาศ (มีค่า 8.854×10^{-12} Fm^{-1})

A คือ พื้นที่ของขั้วไฟฟ้าของสารตัวอย่าง (มีหน่วยเป็น ซ.ม.^{2})

C คือ ค่าความจุไฟฟ้า (Capacitance) ของสารตัวอย่าง

โดยสภาวะในการวิเคราะห์ที่ใช้ในงานวิจัยนี้ คือ

อุณหภูมิในการวิเคราะห์	25–400°C
อัตราการขึ้นลงอุณหภูมิ	2 องศาเซลเซียส/นาที
ความถี่ที่ใช้ในการทดลอง	1 10 และ 100 kHz

บทที่ 4
ผลการทดลอง

4.1 การศึกษาปัจจัยที่เหมาะสมในการลดขนาดอนุภาคของผงผลึกแบเรียมไททาเนต ($BaTiO_3$, BT) จากอนุภาคในระดับไมโครเมตรสู่ขนาดอนุภาคในระดับนาโนเมตร

สำหรับงานวิจัยในส่วนนี้ จะเป็นการศึกษาความเป็นไปได้ในการลดขนาดอนุภาคของสารประกอบแบเรียมไททาเนต ($BaTiO_3$; BT) จากระดับไมโครเมตรสู่ระดับนาโนเมตรผ่านการย่อยจากบริเวณพื้นผิวสัมผัส (surface active etching) ด้วยการใช้การหลอมเหลวของเกลือ โดยจะทำการศึกษาถึงปัจจัยและเงื่อนไขต่างๆ ที่ใช้ในการเตรียมและส่งผลต่อการได้มาของอนุภาคในระดับนาโนเมตรที่มีคุณภาพ เช่น การเปลี่ยนแปลงชนิดและปริมาณสัดส่วนของเกลือ การศึกษาอิทธิพลของอุณหภูมิและระยะเวลาในขั้นตอนของการเผา ที่มีต่อการเกิดเฟสบริสุทธิ์ ขนาดและลักษณะทางสัณฐานวิทยาของอนุภาคที่เตรียมได้ รวมไปถึงศึกษาและอธิบายกลไกการเกิดอนุภาคนาโนผ่านกระบวนการดังกล่าว

4.1.1 กระบวนการเตรียมผงผลึก $BaTiO_3$ ที่มีขนาดอนุภาคในระดับไมโครเมตร ด้วยวิธีปฏิกิริยาสถานะของแข็งและการตรวจสอบเอกลักษณ์เฉพาะ

ก่อนกระบวนการลดขนาด ในขั้นแรกนั้น ผู้วิจัยได้ทำการเตรียมผงผลึก $BaTiO_3$ ให้มีขนาดอนุภาคใหญ่อยู่ในระดับไมโครเมตรผ่านกระบวนการปฏิกิริยาสถานะของแข็ง (solid state reaction process) จากสารตั้งต้นแบเรียมคาร์บอเนต ($BaCO_3$) และไททาเนียมไดออกไซด์ (TiO_2) ดังสมการที่ 4.1

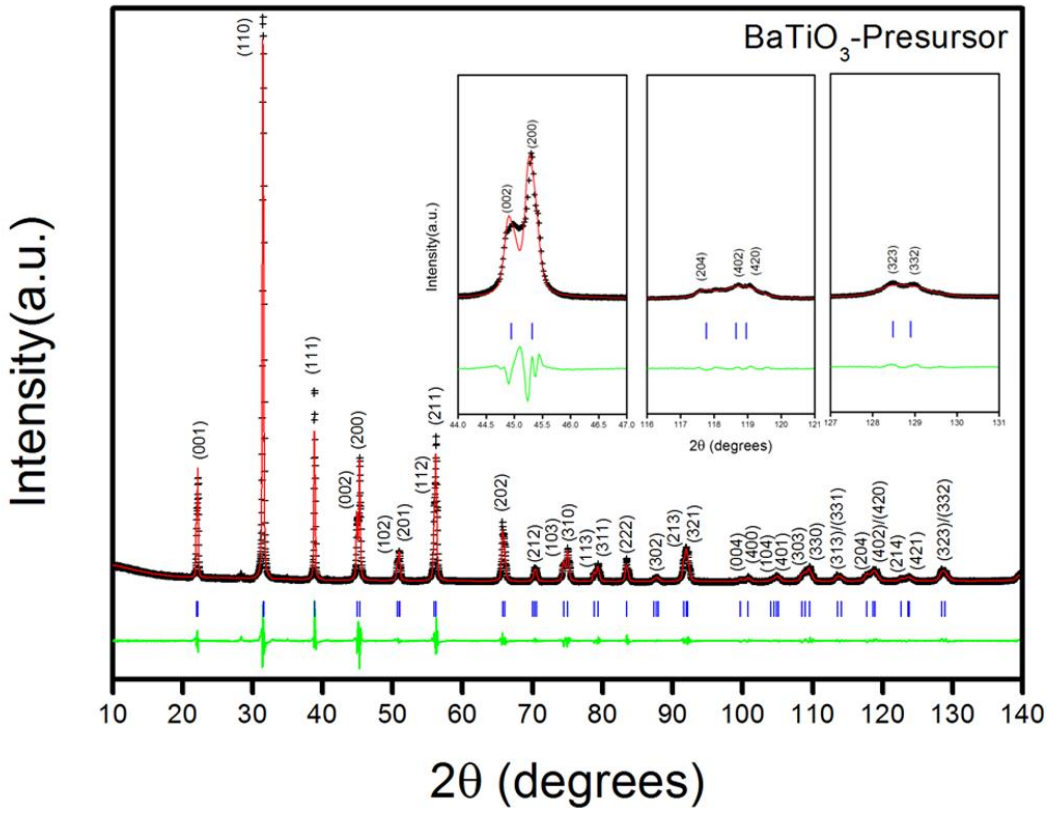
$$BaCO_3 + TiO_2 \rightarrow BaTiO_3 + CO_2 \qquad (4.1)$$

ทำการเผาแคลไซด์สารตัวอย่างที่เตรียมได้เพื่อให้เป็น $BaTiO_3$ ที่สมบูรณ์ที่อุณหภูมิ 1300°C เป็นเวลา 4 ชั่วโมง ด้วยอัตราการขึ้นและลงของอุณหภูมิเท่ากับ 10°C/นาที จากนั้นนำสารตั้งต้นที่ได้จากการเผาไปทำการตรวจสอบเอกลักษณ์เฉพาะ โดยตรวจสอบความบริสุทธิ์และโครงสร้างผลึกด้วยเทคนิคการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ (X-ray diffraction technique, XRD) และเทคนิครามาน (Raman spectroscopy) จากนั้นนำไปตรวจสอบลักษณะทางสัณฐานวิทยาด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด (Scanning electron microscope, SEM) ผลการวิเคราะห์และตรวจสอบเอกลักษณ์เฉพาะแสดงดังหัวข้อต่อไปนี้

4.1.1.1 ผลการตรวจสอบเฟสบริสุทธิ์และโครงสร้างผลึกของผงผลึก $BaTiO_3$ ที่จะใช้เป็นสารตั้งต้นในกระบวนการลดขนาด ด้วยเทคนิคการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ (X-ray diffraction technique; XRD)

หลังจากได้รับข้อมูลรูปแบบการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ออกมาจากเครื่อง XRD แล้ว ผู้วิจัยได้นำรูปแบบการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ที่ได้นั้น มาทำการวิเคราะห์โครงสร้างผลึกเชิงลึกด้วยกระบวนการวิเคราะห์โครงสร้างเชิงลึกแบบริทเวล (Rietveld analysis method) ด้วยซอฟต์แวร์ชื่อ JANA2006 โดยเป็นการเทียบกับข้อมูลมาตรฐานที่ได้จากฐานข้อมูลมาตรฐาน Crystallographic Information หมายเลข 73643 ซึ่งเป็นข้อมูลมาตรฐานสำหรับ สารประกอบเพอรอฟสไกต์ $BaTiO_3$ ที่มีโครงสร้างผลึกแบบเตตระโกนอล เพื่อยืนยันเฟสบริสุทธิ์และโครงสร้างผลึกได้แม่นยำและถูกต้องยิ่งขึ้น แสดงผลการวิเคราะห์ที่ได้ดังรูปที่ 4.1

โดยจากรูปที่ 4.1 นั้น เส้นสีดำแสดงรูปแบบการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ที่ได้จากเครื่อง XRD สัญลักษณ์ “+” สีแดงแสดงถึงรูปแบบการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ที่ได้จากการคำนวณด้วยซอฟต์แวร์ JANA2006 เส้นแนวตั้งสีน้ำเงินแสดงระนาบ (*h k l*) และเส้นสีเขียวแสดงให้เห็นถึงความแตกต่างของรูปแบบการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ที่ได้จากการวิเคราะห์ด้วยเครื่องมือและจากการคำนวณด้วยซอฟต์แวร์ ผลที่ได้พบว่า รูปแบบการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ของผงผลึกที่ผ่านการแคลไซน์ที่อุณหภูมิ 1300°C/4h สอดคล้องกับรูปแบบการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ของสารประกอบเพอรอฟสไกต์ $BaTiO_3$ ที่มีโครงสร้างผลึกแบบเตตระโกนอล (tetragonal structure) ตามข้อมูลมาตรฐาน โดยไม่พบเฟสแปลกปลอมอื่นเจือปน จากนั้นทำการตรวจสอบค่าแลตทิชพารามิเตอร์ที่ได้จากการคำนวณผ่านโปรแกรม พบว่า สารประกอบ $BaTiO_3$ ที่ได้นี้มีค่าแลตทิชพารามิเตอร์ *a* เท่ากับ 3.9987(2) และ *c* เท่ากับ 4.0321(17) Å ซึ่งค่าที่ได้นั้นใกล้เคียงกับค่าแลตทิชพารามิเตอร์จากข้อมูลมาตรฐาน ซึ่งการวิเคราะห์โครงสร้างด้วยกระบวนการแบบ Rietveld ที่ได้นี้ มีค่าความน่าเชื่อถือที่ได้จากการวิเคราะห์ โดยจะแสดงด้วยค่า R (R-value; R_{obs}, R_p, R_{wp}) และค่าความแม่นยำในการวิเคราะห์แสดงด้วยค่า x^2 ดังตารางที่ 8.1 นอกจากนี้ คณะผู้วิจัยยังได้ทำการวิเคราะห์หาตำแหน่งอะตอมในหน่วยเซลล์ (unit cell) ของผงผลึก $BaTiO_3$ ที่ได้อีกด้วย ซึ่งแสดงผลการวิเคราะห์ในตารางที่ 4.1 ซึ่งพบว่าค่าพารามิเตอร์ที่แสดงความน่าเชื่อถือต่างๆนั้น มีค่าใกล้เคียง 1 ซึ่งอยู่ในเกณฑ์ที่ยอมรับได้

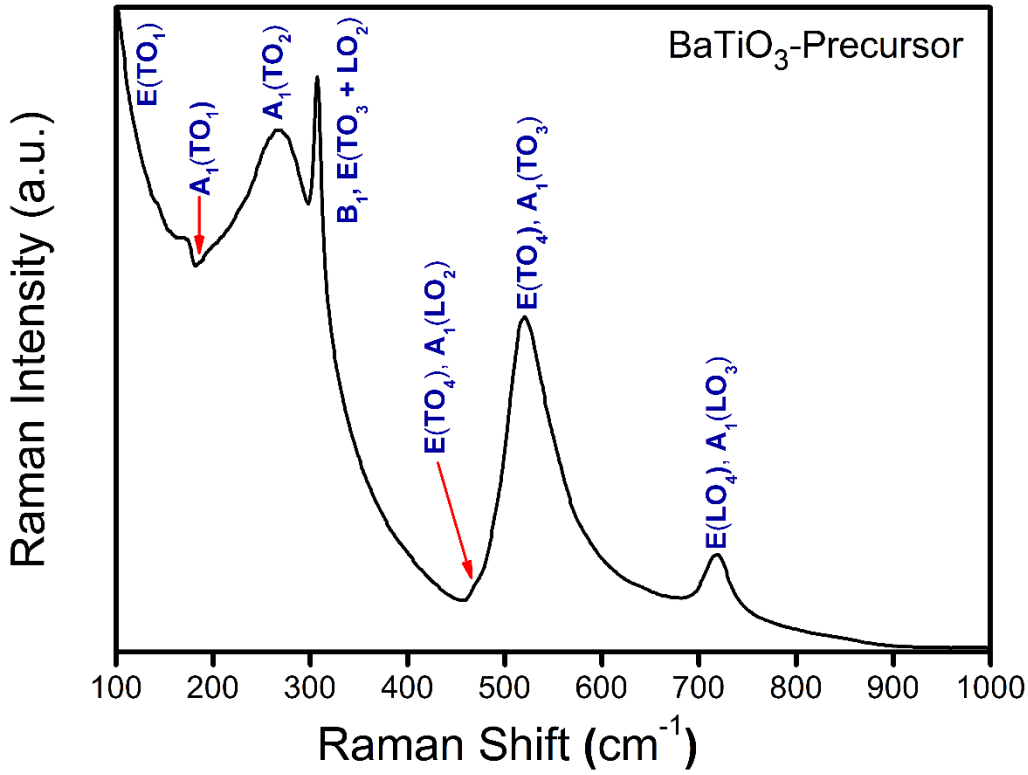


รูปที่ 4.1 รูปแบบการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์หลังจากผ่านกระบวนการวิเคราะห์โครงสร้างตามวิธีริทเวล (Rietveld analysis method) ของสารประกอบ $BaTiO_3$ สังเคราะห์ด้วยกระบวนการปฏิกิริยาสถานะของแข็ง ผ่านการเผาแคลไซน์ 1300°C ที่เวลา 4 ชั่วโมง

แต่อย่างไรก็ตามเทคนิคการวิเคราะห์ลักษณะเฉพาะด้วยการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ ไม่สามารถตรวจวัดสารประกอบที่ไม่มีความเป็นผลึกหรือมีความเป็นผลึกต่ำ รวมไปถึงสารที่มีปริมาณน้อยมากกว่า 5% โดยน้ำหนักได้ จึงถือเป็นข้อจำกัด ทำให้ การนำเทคนิคอื่นเข้ามาพิจารณาผลการวิเคราะห์ร่วมกับเทคนิค XRD จึงมีความจำเป็นและเพิ่มความน่าเชื่อถือของข้อมูลที่ได้ ซึ่งก็คือ การวิเคราะห์ด้วยเทคนิครามาน แสดงผลการวิเคราะห์ในหัวข้อ 4.1.1.2

4.1.1.2 ผลการวิเคราะห์และตรวจสอบเฟสบริสุทธิ์และโครงสร้างผลึกของสารตั้งต้น $BaTiO_3$ ด้วยเทคนิครามานสเปกโตรสโคปี (Raman spectroscopy)

การวิเคราะห์หาเอกลักษณ์เฉพาะด้วยเทคนิครามานจะให้ผลการวิเคราะห์ออกมาในรูปแบบของสเปกตรัมรามาน (Raman spectrum) แสดงดังรูปที่ 4.2



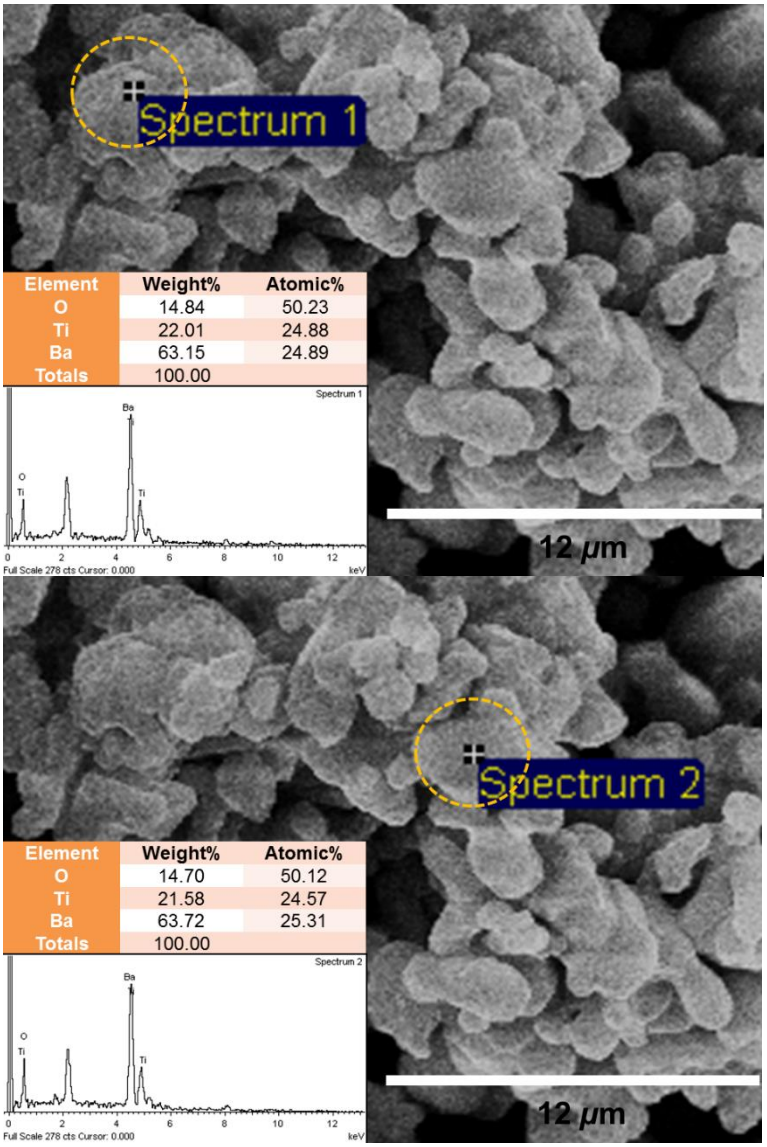
รูปที่ 4.2 รูปแบบรามานสเปกตรัม (Raman spectrum) ของสารประกอบ $BaTiO_3$ สังเคราะห์ด้วยกระบวนการปฏิกิริยาสถานะของแข็ง ผ่านการเผาแคลไซน์ 1300°C ที่เวลา 4 ชั่วโมง

จากรูปแบบรามานสเปกตรัมของผงผลึก $BaTiO_3$ ที่แสดงในรูปที่ 4.2 นั้น พบว่า รูปแบบรามานสเปกตรับที่ตรวจพบนั้นสอดคล้องกับรูปแบบรามานสเปคตรัมของสารประกอบ $BaTiO_3$ ที่มีโครงสร้างแบบเตตระโกนอล ซึ่งการวิเคราะห์ผลจากรูปแบบรามานสเปคตรัมในเชิงลึกนั้นอาศัยหลักการวิเคราะห์โดยพิจารณาจากทฤษฎีระบบสมมาตร (point group theory) ของผลึก ซึ่งสำหรับ $BaTiO_3$ นั้น ในระบบสมมาตรของโครงสร้างแบบคิวบิก ($Pm3m$; Oh^1) จะตอบสนองต่อการกระตุ้นด้วยความยาวคลื่นย่านอินฟราเรด หรือเรียกว่า IR-active ($3F_{1u}$ (IR) + F_2) แต่ไม่สามารถตอบสนองต่อการกระตุ้นด้วย laser ในเทคนิครามาน หรือที่เรียกว่า Raman inactive ดังนั้น หากนำผงผลึก $BaTiO_3$ ที่มีโครงสร้างผลึกเป็นแบบ

คิวบิกมาทำการวิเคราะห์ด้วยเทคนิครามาน ก็จะไม่ปรากฏพีคหรือสเปกตรัมใดๆ ในขณะที่ $BaTiO_3$ ที่สังเคราะห์ได้นี้ มีโครงสร้างผลึกเป็นแบบเตตระโกนอล (*P4mm*; $C4_v$) ซึ่งมีการเลื่อนออกจากตำแหน่งสมมาตรของอะตอมไททาเนียม (Ti) ในตำแหน่งออกตระฮีดรอลของออกซิเจน หรือ ตำแหน่งของ TiO_6 จึงส่งผลให้เกิดการเปลี่ยนแปลงของสภาพขั้ว (polarization) ทำให้เกิดการตอบสนองต่อการกระตุ้นด้วย laser ในความยาวคลื่นช่วงรามาน โดยผลของการตอบสนองนั้นแบ่งออกเป็น 8 โหมดด้วยกัน คือ 4[E(TO) + E(LO)] (IR & Raman) + 3[A_1(TO) +A_1(LO)] (IR & Raman) + B_1 (Raman) [1] ซึ่งสอดคล้องกับรูปแบบรามานสเปคตรัมที่แสดงในรูปที่ 8.3 โดยพีคที่ปรากฏขึ้นบริเวณ 28-150 cm^{-1} สอดคล้องกับโหมดการสั่นแบบไม่แข็งแรง (soft mode) ของโหมด $E(TO_1)$ [1] พีคที่มีลักษณะเป็นพีคหัวชี้ลง (dip peak) ที่บริเวณ 180 cm^{-1} สอดคล้องกับโหมดการสั่น $A_1(TO_1)$ ซึ่งพีคที่ปรากฏในตำแหน่งนี้เป็นพีคเอกลักษณ์เฉพาะของวัสดุเฟอร์โรอิเล็กทริกทุกชนิด ส่วนพีคลักษณะเป็นฐานกว้าง (broad peak) ที่บริเวณช่วง 269 cm^{-1} สอดคล้องกับการสั่นแบบผันกลับได้ (transverse) ของโหมด $A_1(TO_2)$ ส่วนพีคที่ตำแหน่ง 305 cm^{-1} สอดคล้องกับพีคการสั่นของโหมด [B_1, $E(TO_3+LO_2)$] ซึ่งเป็นพีคการสั่นในระดับอะตอมแบบไม่สมมาตร (asymmetric vibration) ของพันธะระหว่าง Ti-O ในตำแหน่งออกตระฮีดรอลของไททาเนียม (TiO_6) ซึ่งพีคที่ตำแหน่งนี้ถือเป็นเอกลักษณ์เฉพาะของโครงสร้างแบบเตตระโกนอล และจะไม่ปรากฏเมื่อ $BaTiO_3$ มีโครงสร้างเป็นคิวบิก [1, 2] ส่วนพีคขนาดเล็กที่ตำแหน่ง 473 cm^{-1} สอดคล้องกับการสั่นของโหมด [$E(TO_4)$ + $A_1(LO_2)$] และสุดท้ายคือพีคที่ตำแหน่ง 521 และ 702 cm^{-1} นั้น สอดคล้องกับการสั่นของโหมด [$E(TO_4)$, $A_1(TO_3)$] และ [$E(LO_4)$ + $A_1(LO_3)$] [1, 2] ดังนั้นจากการวิเคราะห์เฟสบริสุทธิ์และโครงสร้างผลึกด้วยเทคนิคการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์และเทคนิครามาน สามารถยืนยันได้ว่า ผงผลึกที่สังเคราะห์ได้จากกระบวนการปฏิกิริยาสถานะของแข็งที่อุณหภูมิแคลไซน์ 1300°C เวลา 4 ชั่วโมงนั้น เป็นผงผลึก $BaTiO_3$ ที่มีความบริสุทธิ์ ปราศจากเฟสแปลกปลอมอื่น และมีโครงสร้างผลึกเป็นแบบเตตระโกนอล จึงสามารถนำผงผลึกที่ได้นี้มาทำการทดลองการลดขนาดในขั้นตอนถัดไป

4.1.1.3 ผลการตรวจสอบลักษณะทางสัณฐานวิทยาของอนุภาค $BaTiO_3$ ด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด (Scanning electron microscope; SEM)

ผลของการตรวจสอบลักษณะทางสัณฐานวิทยาด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด (SEM) และการยืนยันสัดส่วนองค์ประกอบทางเคมี (stoichiometry) ด้วยเทคนิค energy dispersive x-ray spectroscopy (EDX) ของผงผลึก $BaTiO_3$ ที่สังเคราะห์ได้ จากกระบวนการปฏิกิริยาสถานะของแข็ง แสดงดังรูปที่ 4.3 a) และ b) ซึ่งจากผลที่ได้นั้น แสดงให้เห็นว่า อนุภาค $BaTiO_3$ ที่สังเคราะห์ได้จากวิธีปฏิกิริยาสถานะของแข็งมีอนุภาคขนาดใหญ่อยู่ในระดับไมครอน โดยมีขนาดอนุภาคโดยเฉลี่ยเท่ากับ 3.7 ± 1.5 μm มีความไม่สม่ำเสมอกันทั้งในส่วนของขนาดและรูปร่าง และมีการกระจายตัวของขนาดอนุภาคเป็นแบบฐานกว้าง (broad size distribution) และในการยืนยันความสม่ำเสมอกันทางเคมีหรือสัดส่วนองค์ประกอบ ด้วยเทคนิคร่วม EDX พบว่า ทั้งสองบริเวณที่ทำการตรวจวัดแสดงค่าสัดส่วนองค์ประกอบของแบเรียมต่อไททาเนียม (Ba: Ti ratio) เป็นไปในทิศทางเดียวกันโดยจุดสเปกตรัมที่ 1 และ 2 มีสัดส่วนองค์ประกอบของ Ba: Ti เท่ากับ 24.89:24.88 และ 25.31:24.37 atomic% ตามลำดับ ซึ่งมีค่า Ba/Ti ใกล้เคียง 1



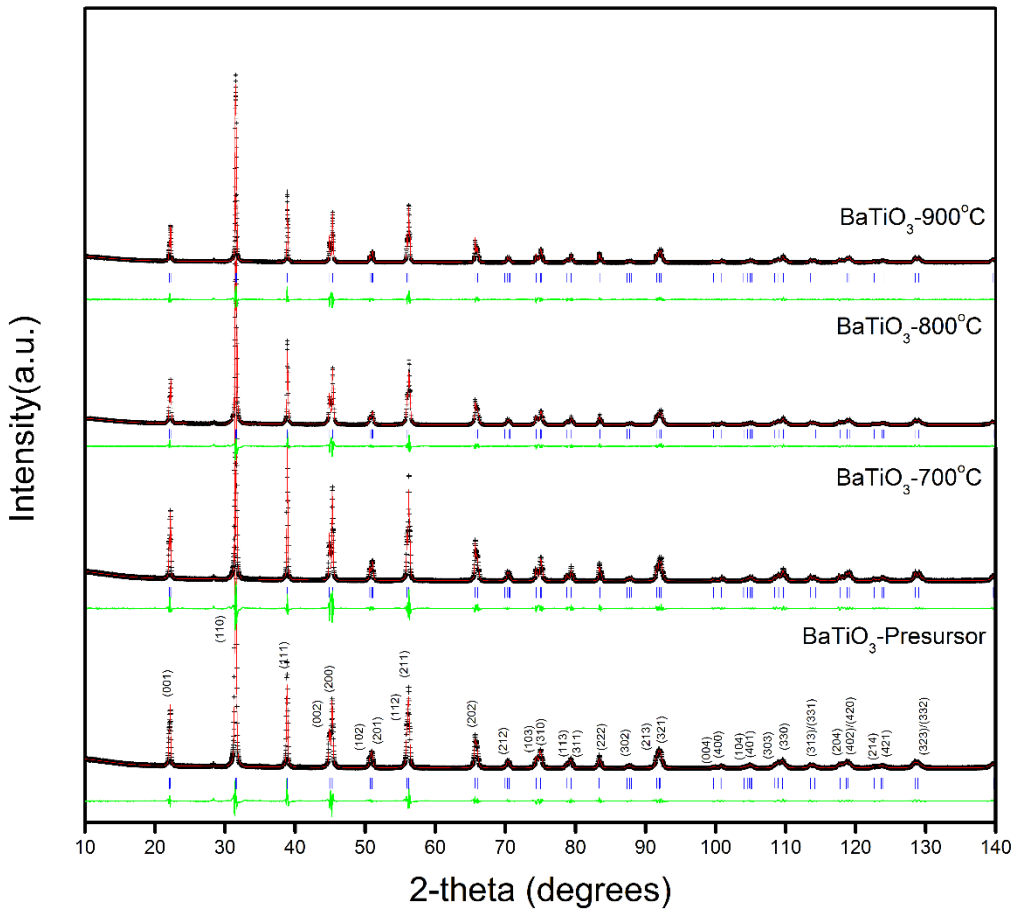
รูปที่ 4.3 a) และ b) แสดงภาพถ่าย SEM และผลการตรวจวัดสัดส่วนองค์ประกอบด้วยเทคนิคร่วม EDS ของสารประกอบ $BaTiO_3$ สังเคราะห์ด้วยกระบวนการปฏิกิริยาสถานะของแข็ง ผ่านการเผาแคลไซน์ 1300°C ที่เวลา 4 ชั่วโมง

4.1.2 กระบวนการลดขนาดอนุภาคอนุภาค $BaTiO_3$ และการศึกษาผลของอุณหภูมิที่มีต่อการเกิดเฟสบริสุทธิ์ โครงสร้างผลึก และลักษณะทางสัณฐานวิทยาของผงผลึกนาโน $BaTiO_3$ ที่ได้

ในส่วนของการลดขนาดอนุภาคของผงผลึก $BaTiO_3$ ด้วยการใช้กระบวนกัดกร่อนพื้นผิวด้วยเกลือผสมโซเดียมคลอไรด์และโพแทสเซียมคลอไรด์นั้น ในส่วนแรกจะเป็นการศึกษาอิทธิพลของอุณหภูมิที่ใช้ในการเผา ที่มีต่อการเกิดเฟสบริสุทธิ์ โครงสร้างผลึก และลักษณะทางสัณฐานวิทยาของอนุภาคนาโน $BaTiO_3$ ที่ได้ แสดงผลการวิจัยดังต่อไปนี้

4.1.2.1 ผลการตรวจสอบเฟสบริสุทธิ์และโครงสร้างผลึก ของผงผลึก $BaTiO_3$ ก่อนและหลังผ่านกระบวนการลดขนาดด้วยกระบวนการกัดกร่อนพื้นผิวด้วยเกลือ ที่อุณหภูมิ 700-900 °C ด้วยเทคนิคการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ (X-ray diffraction technique; XRD)

รูปแบบการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ของผงผลึก $BaTiO_3$ หลังผ่านกระบวนการกัดกร่อนพื้นผิวด้วยเกลือที่อุณหภูมิ 700-900 °C เป็นเวลา 3 ชั่วโมง เปรียบเทียบกับผงผลึก $BaTiO_3$ ตั้งต้น แสดงดังรูปที่ 8.5 ซึ่งรูปแบบการเลี้ยวเบนดังรูปที่ 4.4 นั้น เป็นรูปแบบการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์หลังผ่านการวิเคราะห์โครงสร้างเชิงลึกด้วยวิธีแบบริทเวล (Rietveld analysis method)



รูปที่ 4.4 รูปแบบการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ของผงผลึก $BaTiO_3$ หลังผ่านกระบวนการกัดกร่อนพื้นผิวด้วยเกลือที่อุณหภูมิ 700-900°C เป็นเวลา 3 ชั่วโมง เปรียบเทียบกับผงผลึก $BaTiO_3$ ที่ใช้เป็นสารตั้งต้น เมื่อผ่านการวิเคราะห์โครงสร้างเชิงลึกด้วยวิธีริทเวล (Rietveld analysis method)

จากรูปแบบการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ที่ได้ดังรูปที่ 4.4 นั้นเป็นการแสดงให้เห็นว่า ผงผลึก $BaTiO_3$ ทั้งก่อนและหลังผ่านกระบวนการลดขนาดด้วยกระบวนการกัดกร่อนพื้นผิวด้วยเกลือ ที่อุณหภูมิ 700-900°C เป็นเวลา 3 ชั่วโมงนั้น ให้ผลรูปแบบการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ที่ตรงกัน โดยไม่พบเฟสแปลกปลอมเกิดขึ้น ซึ่งสอดคล้องกับรูปแบบการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ของ $BaTiO_3$ ที่มีโครงสร้างเป็นแบบเตตระโกนอล ซึ่งมีระบบสมมาตรของผลึกเป็นแบบ *P4mm* ซึ่งค่าพารามิเตอร์แสดงค่าความน่าเชื่อถือของการวิเคราะห์โครงสร้างด้วยวิธีริทเวลแสดงดังตารางที่ 8.1 และพบว่า ค่าแลตทิชพารามิเตอร์ ($a = b \neq c$) ที่ผ่านการ

คำนวณจากซอฟแวร์ JANA2006 ของผงผลึก $BaTiO_3$ ที่สังเคราะห์ได้ที่อุณหภูมิต่างๆ มีค่าแตกต่างจากผงผลึก $BaTiO_3$ ที่เป็นสารตั้งต้นเพียงเล็กน้อย ซึ่งในส่วนนี้ ปกติแล้วเป็นที่ทราบกันดีว่า ผงผลึก $BaTiO_3$ นั้นจะมีค่าความเป็นเตตระโกนอล (*c/a*) ลดลงตามขนาดของอนุภาคที่สังเคราะห์ได้ และโครงสร้างผลึกที่อุณหภูมิห้องจะเปลี่ยนจากเตตระโกนอลไปเป็นแบบคิวบิกเมื่อมีขนาดอนุภาคเล็กลงที่ประมาณ 30 นาโนเมตร [3, 4] แต่จากผลการคำนวณสัดส่วน *c/a* ในที่นี้ พบว่าค่า *c/a* ไม่ได้มีความแตกต่างจากผงผลึก $BaTiO_3$ ตั้งต้นอย่างมีนัยสำคัญ เนื่องจาก ขนาดอนุภาคของผงผลึก $BaTiO_3$ ที่สังเคราะห์ได้นั้นมีขนาดอยู่ในระดับนาโนเมตรที่ใหญ่กว่า 30 นาโนเมตร ซึ่งจะกล่าวในหัวข้อที่ 8.1.2.3 ซึ่งเป็นการแสดงผลการตรวจสอบลักษณะทางสัณฐานวิทยาด้วยเทคนิค SEM

ตารางที่ 4.1 ค่าพารามิเตอร์ที่ได้จากการวิเคราะห์โครงสร้างเชิงลึกด้วยวิธี Rietveld ผ่านซอฟแวร์ JANA2006

	t-$BaTiO_3$ precursor	$BaTiO_3$ 700°C	$BaTiO_3$ 800°C	$BaTiO_3$ 900°C
Crystal structure	tetragonal	tetragonal	tetragonal	tetragonal
Space group	P4*mm*	P4*mm*	P4*mm*	P4*mm*
***a* (Å)**	3.9987(2)	3.9957(15)	3.9963(2)	3.9956(16)
***c* (Å)**	4.0321(17)	4.0314(19)	4.0337(3)	4.0262(2)
c/a	1.0104(2)	1.0089 (8)	1.0083 (13)	1.0076 (5)
***V*(Å)^3**	64.432(6)	64.364(5)	64.421(6)	64.278(5)
***z*(Ti)**	0.52302(1)	0.52319(3)	0.51005(1)	0.519733(6)
***z* (O_1)**	-0.05277(3)	-0.04919(8)	-0.05548(2)	-0.04548(2)
***z* (O_2)**	0.48893(2)	0.50061(3)	0.52464(5)	0.49813(2)
R_{obs} (%)	1.19	2.77	1.95	1.73
R_p (%)	8.25	8.59	9.95	7.29
R_{wp} (%)	9.72	11.65	12.73	9.87
X^2	1.17	1.36	1.28	1.35

นอกจากนี้ ค่าปริมาตรของหน่วยเซลล์ที่ได้สามารถนำมาคำนวณหาค่าความเป็นขั้วโดยธรรมชาติ (spontaneous polarization) ได้ดังสมการที่ 4.2

$$Ps = (e/V)\ \Sigma i\ Z"_i\ \Delta_i \qquad (4.2)$$

เมื่อ e คือประจุอิเล็กตรอน (μC) V คือ ปริมาตรหน่วยเซลล์ (cm^3) $Z"_i$ คือค่าประจุไอออนของไอออน I (ใช้อ้างอิงจากงานวิจัยของ A. W. Hewat [6]) และ Δ_i คือค่า displacement ของไอออน i ซึ่งผล

การคำนวณพบว่าค่าความมีขั้วธรรมชาติของผงผลึก $BaTiO_3$ ตั้งต้นมีค่าเท่ากับ 59.8 $\mu C/cm^2$ และหลังการลดขนาดด้วยกระบวนกัดกร่อนพื้นผิวด้วยเกลือที่อุณหภูมิ 700 800 และ 900°C มีค่าลดลงเป็น 44.6 40.9 และ 41.8 $\mu C/cm^2$ ตามลำดับ โดยที่แนวโน้มของค่าความมีขั้วธรรมชาติที่คำนวณได้นั้น เป็นไปในลักษณะเดียวกันกับค่าความเป็นเตตระโกนอล (c/a) และขนาดของอนุภาค ดังจะแสดงในหัวข้อการศึกษาลักษณะทางสัณฐานวิทยาด้วยเทคนิค SEM ต่อไป นอกจากนี้ พบว่า ขนาดผลึก (crystalline size) มีค่าลดลงในขณะที่ความเครียด (lattice strain) ซึ่งคำนวณจากวิธี Williamson-Hall (ดังสมการที่ 4.3 และ 4.4) มีค่าเพิ่มขึ้นตามอุณหภูมิที่ใช้ในการสังเคราะห์

$$\varepsilon = \beta_{hkl}/4\tan\theta \qquad (4.3)$$

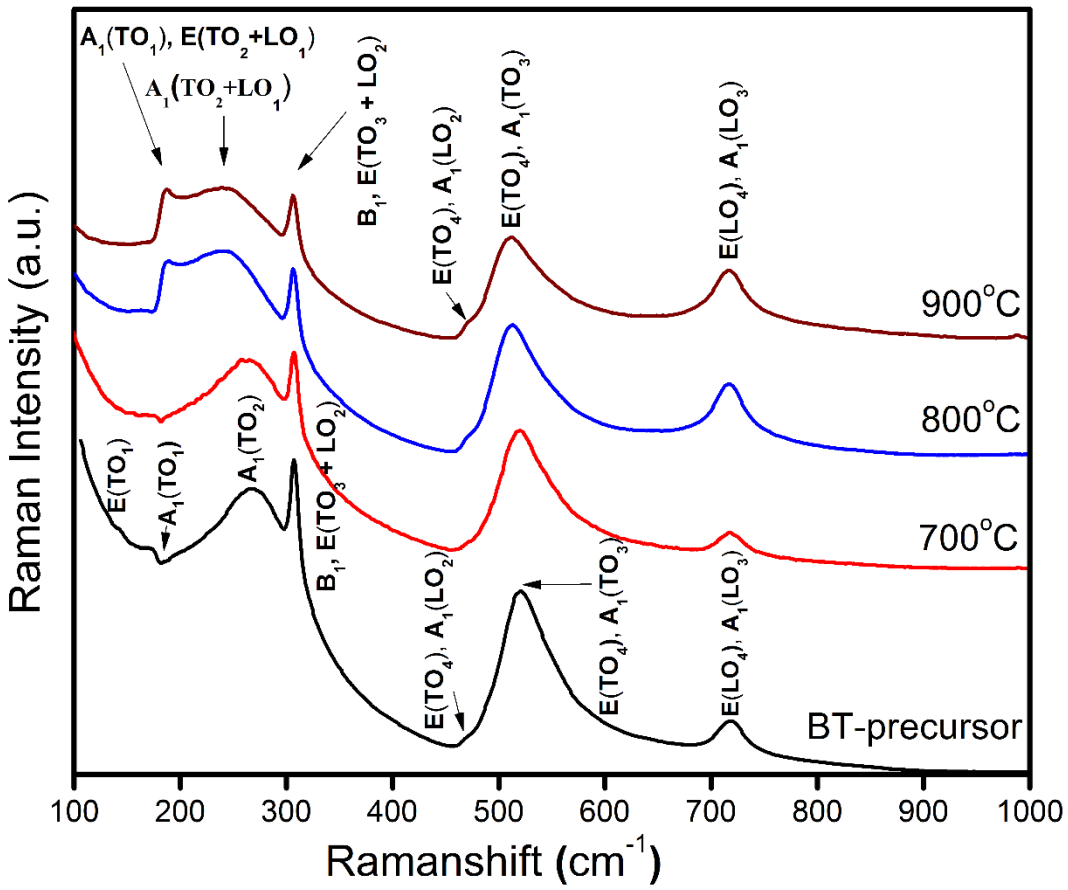
เมื่อ β_{hkl} แทนค่าความกว้างของพีคที่ครึ่งหนึ่งของความเข้มพีคที่สนใจ (Full width at half-maximum: FWHM) ซึ่งต้องเป็นค่าที่ผ่านการทำให้ถูกต้องด้วยการเทียบกับค่า FWHM ของสารมาตรฐานที่ได้จากเครื่อง XRD ที่ใช้วัด (ในที่นี้คือเครื่อง XRD รุ่น Bruker D8) ซึ่งค่า $\beta_{hkl} = [\beta^2_{hkl}\text{observed} - \beta^2_{hkl}\text{instrumental}]^{1/2}$ และ θ คือมุมของการเลี้ยวเบน ซึ่งค่าความเครียดของผลึกสามารถคำนวณได้จากการปรับปรุงสมการที่ 8.3 นำมาจัดเรียงสมการในรูปใหม่ได้ดังสมการที่ 8.4

$$\beta_{hkl}\cos\theta = (k\lambda/D_{XRD}) + 4\varepsilon\tan\theta \qquad (4.4)$$

เมื่อ λ คือค่าความยาวคลื่นที่ใช้ (0.154 nm) และ k เป็นค่าคงที่ ซึ่งขึ้นอยู่กับรูปร่างของอนุภาค (ในที่นี้ใช้ 0.89 เป็นค่าสำหรับอนุภาคแบบทรงกลม) จากสมการที่ 4.4 เมื่อนำไปพล็อตความสัมพันธ์ระหว่าง $4\tan\theta$ และ $\beta_{hkl}\cos\theta$ แล้วค่าความชัน (slope) จะแสดงค่าความเครียดของวัสดุ ส่วนค่าขนาดผลึกแบบ Williamson-Hall จะได้จากจุดตัดแกน y (y-intercept) โดยแสดงผลการคำนวณทั้งขนาดผลึกและความเครียดดังตารางที่ 4.2

4.1.2.2 ผลการตรวจสอบเฟสบริสุทธิ์และโครงสร้างผลึก ของผงผลึก $BaTiO_3$ ก่อนและหลังผ่านกระบวนการลดขนาดด้วยกระบวนการกัดกร่อนพื้นผิวด้วยเกลือ ที่อุณหภูมิ 700-900 °C ด้วยเทคนิครามานสเปกโตรสโครปี (Raman spectroscopy)

เทคนิครามานเทคนิคที่มีความเฉพาะเจาะจงของพลังงานซึ่งทำให้เกิดการสั่นของพันธะในโมเลกุล เมื่อมีการเปลี่ยนแปลงความสามารถในการเกิดขั้ว (polarizability) ของแต่ละพันธะเคมี โดยจะแสดงผลออกมาเป็นรูปแบบสเปคตรัมรามานที่สอดคล้องกับโหมดการสั่นต่างๆ โดยในที่นี้ ผลสเปคตรัมรามาน (Raman spectra) ของผงผลึก $BaTiO_3$ ที่ผ่านการลดขนาดด้วยกระบวนการกัดกร่อนพื้นผิวด้วยเกลือที่อุณหภูมิ 700-900°C เปรียบเทียบกับผงผลึก $BaTiO_3$ ที่เป็นสารตั้งต้น แสดงดังรูปที่ 4.5

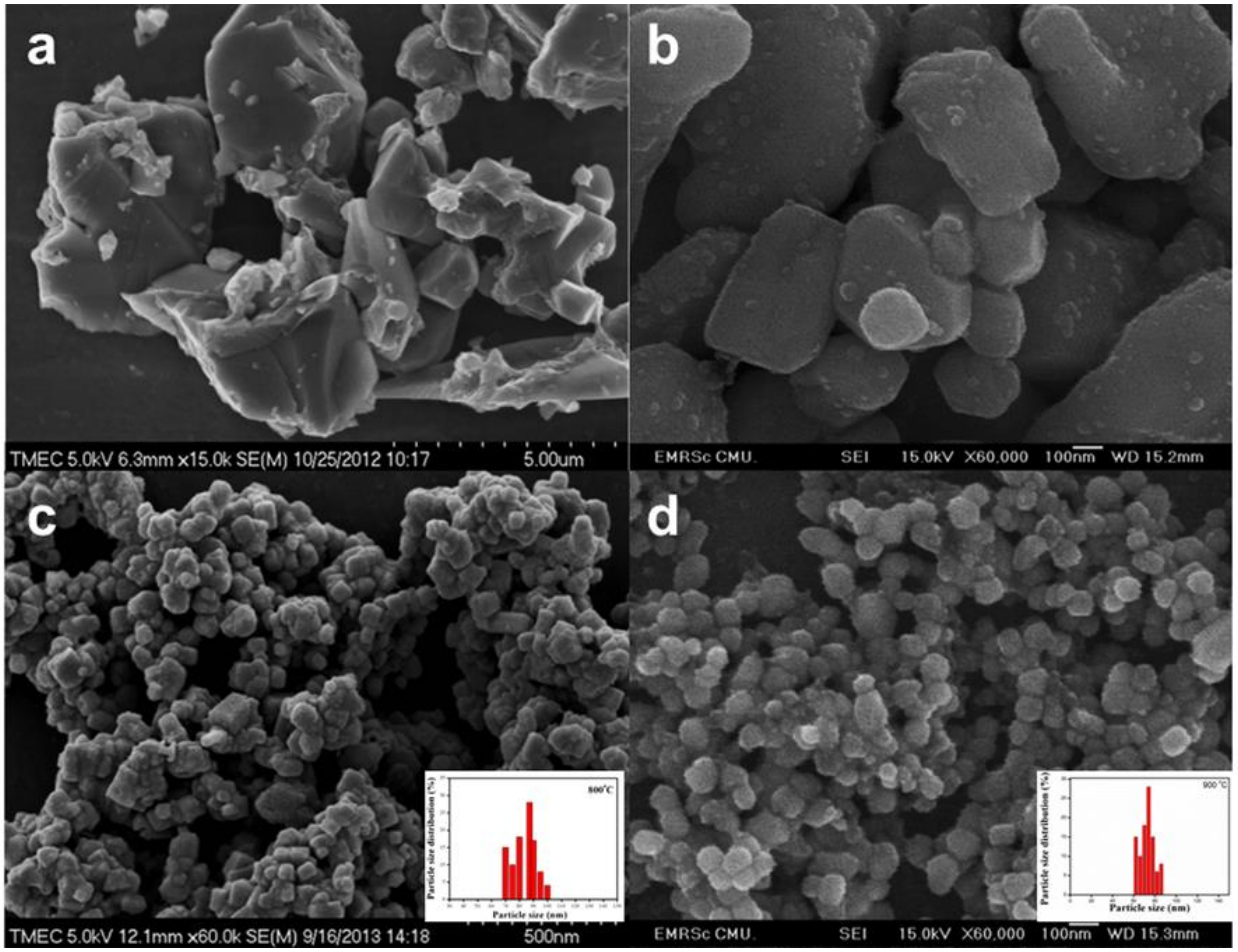


รูปที่ 4.5 รูปแบบรามานสเปคตรัม (Raman spectrum) ของผงผลึก $BaTiO_3$ หลังผ่านกระบวนการกัดกร่อนพื้นผิวด้วยเกลือ ที่อุณหภูมิ 700-900°C เป็นเวลา 3 ชั่วโมง เปรียบเทียบกับผงผลึก $BaTiO_3$ ที่ใช้เป็นสารตั้งต้น

จากรูปแบบสเปคตรัมรามานในรูปที่ 4.5 พบว่า รูปแบบสเปคตรัมรามานที่ได้แสดงเฟสบริสุทธิ์ของ $BaTiO_3$ ทั้งหมด โดยที่อุณหภูมิ 700°C ผงผลึก $BaTiO_3$ ที่สังเคราะห์ได้มีลักษณะรูปแบบสเปคตรัมรามานตรงกันกับรูปแบบสเปคตรัมรามานของผงผลึก $BaTiO_3$ ที่ใช้เป็นสารตั้งต้น แสดงให้เห็นถึงความเสถียรของโครงสร้างแบบเตตระโกนอล ที่ยังคงอยู่แม้จะผ่านการให้อุณหภูมิไปที่ 700°C จากนั้น เมื่อทำการสังเกตรูปแบบสเปคตรัมรามานเปรียบเทียบกับอุณหภูมิ 800 และ 900 °C นั้น พบความแตกต่างของรูปแบบสเปคตรัมรามานที่เกิดขึ้นอย่างชัดเจนที่ตำแหน่งบริเวณ 170-280 cm^{-1} ที่เป็นเช่นนี้ เกิดจากสาเหตุของการจัดเรียงตัวของอะตอมตามความชอบ หรือที่เรียกว่า preferential orientation โดยอาจมีสาเหตุมาจากการที่อนุภาคของผงผลึกนั้นมีขนาดลดลง จึงทำให้มีการจัดเรียงตัวของอะตอมที่แตกต่างไป ซึ่งการสั่นของโหมด $A_1(TO_1)$ ที่ตำแหน่ง 180 cm^{-1} นั้นจะเป็นเอกลักษณ์เฉพาะที่ขึ้นโดยตรงกับความชอบในการจัดเรียงตัวของอะตอมเมื่อถูกกระตุ้นด้วยรามาน [5] นอกจากนี้ ความแตกต่างของรูปแบบสเปคตรัมรามานดังกล่าว ยังอาจมีเหตุผลมาจากค่าความเค้นภายในวัสดุ (internal stress) ซึ่งมีงานวิจัยที่ชี้ให้เห็นว่า การที่พีคในแนวดิ่งหรือพีคหัวกลับ (dip) ของการสั่นในโหมด $A_1(TO_1)$ สามารถเปลี่ยนไปเป็นพีคแนวตั้งของโหมดการสั่น [$A_1(TO_1)$ + $E(TO_1+LO_1)$] ได้นั้น เป็นผลสืบเนื่องมาจากวัสดุมีค่าความเค้นภายในที่สูงขึ้น [4, 6]

4.1.2.3 ผลการตรวจสอบลักษณะทางสัณฐานวิทยาด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด (Scanning electron microscope; SEM) ของผงผลึก $BaTiO_3$ ก่อนและหลังผ่านกระบวนการลดขนาดด้วยกระบวนการกัดกร่อนพื้นผิวด้วยเกลือ ที่อุณหภูมิ 700-900 °C

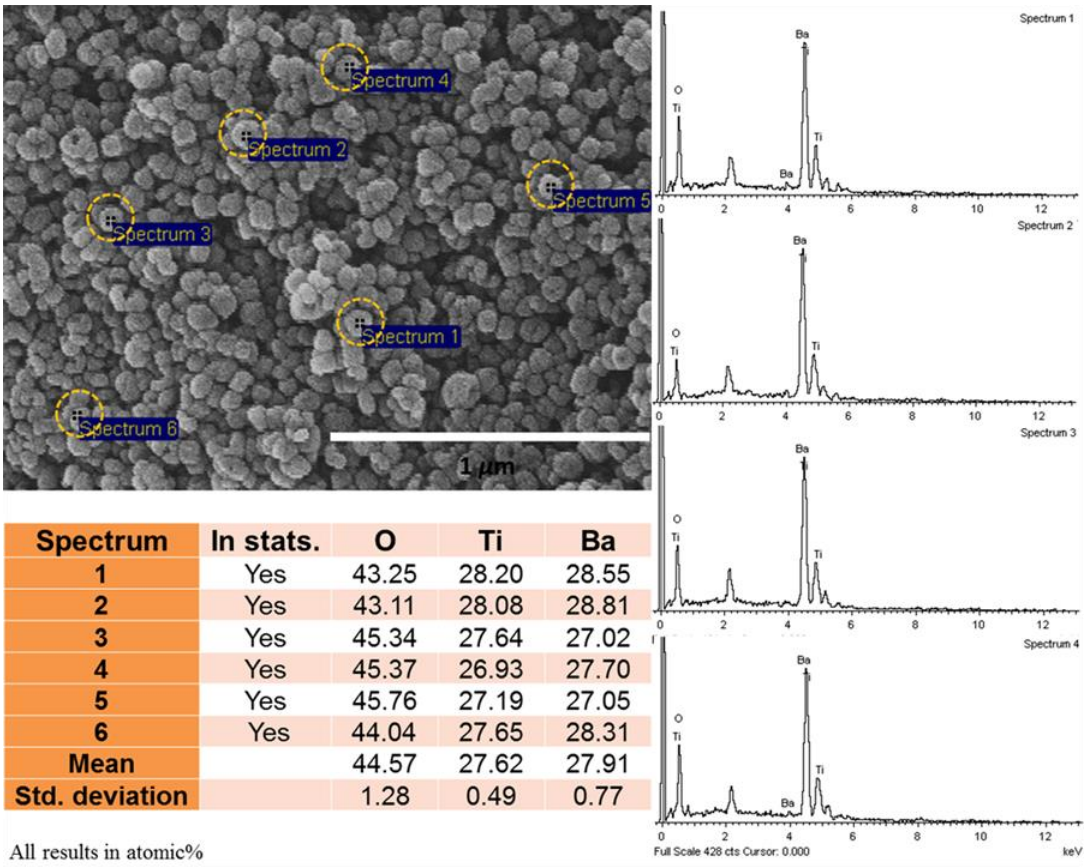
อิทธิพลของอุณหภูมิที่ใช้ในการสังเคราะห์ที่มีต่อลักษณะทางสัณฐานวิทยาอันได้แก่ ขนาด รูปร่างและการกระจายตัวของรูปร่างและขนาดของอนุภาค $BaTiO_3$ ตั้งต้น เปรียบเทียบกับผงผลึกหลังผ่านกระบวนการกัดกร่อนพื้นผิวด้วยเกลือที่อุณหภูมิ 700-900°C แสดงดังรูปที่ 4.6 (a) – (d)



รูปที่ 4.6 ภาพถ่าย SEM ของผงผลึก $BaTiO_3$ ที่ใช้เป็นสารตั้งต้น (a) และหลังผ่านกระบวนการลดขนาดด้วยวิธีกัดกร่อนพื้นผิวด้วยเกลือ ที่อุณหภูมิ 700 (b) 800 (c) และ 900°C (d) เป็นเวลา 3 ชั่วโมง (หมายเหตุ* กำลังขยายสำหรับภาพ (a) นั้นน้อยกว่ากำลังขยายสำหรับภาพ (b) (c) และ (d) เนื่องจากอนุภาคที่ได้มีขนาดแตกต่างกันอย่างมาก จึงไม่สามารถใช้กำลังขยายระดับเดียวกันได้)

จากรูปที่ 4.6 (a) พบว่า อนุภาค $BaTiO_3$ ที่ใช้เป็นสารตั้งต้นนั้นมีรูปร่างของอนุภาคไม่แน่นอน มีขนาดและรูปร่างของอนุภาคไม่สม่ำเสมอกัน โดยขนาดอนุภาคโดยเฉลี่ยเท่ากับ 3.7 ± 1.5 μm และมีลักษณะการกระจายตัวของขนาดอนุภาคเป็นแบบกว้าง (broad size distribution) หลังจากเสร็จสิ้นกระบวนการลดขนาดด้วยวิธีการกัดกร่อนพื้นผิวด้วยเกลือที่อุณหภูมิ 700°C (รูปที่ 4.6 (b)) พบว่า อนุภาค $BaTiO_3$ นั้นมีขนาดอนุภาคโดยเฉลี่ยลดลงจาก 3.7 ± 1.5 μm เป็น 385.5 ± 120.4 nm และมีความ

สม่ำเสมอกันทั้งรูปร่างและขนาดของอนุภาคมากกว่าอนุภาค $BaTiO_3$ ที่ใช้เป็นสารตั้งต้น หลังจากนั้นเมื่อเพิ่มอุณหภูมิการสังเคราะห์ให้สูงขึ้นเป็น 800°C เกิดการเปลี่ยนแปลงของลักษณะทางสัณฐานวิทยาของอนุภาคอย่างเห็นได้ชัด โดยรูปร่างของอนุภาคหลังการสังเคราะห์ เปลี่ยนจากการที่ไม่สามารถระบุรูปร่างของอนุภาคที่แน่นอนได้ มาเป็นการมีรูปร่างของอนุภาคเป็นแบบใกล้เคียงทรงกลม (nearly-spherical shape) ซึ่งมีขนาดอนุภาคโดยเฉลี่ยเท่ากับ 87.3 ± 14.2 nm (รูปที่ 4.6 (c)) และที่สำคัญยังมีการกระจายตัวของขนาดอนุภาคเปลี่ยนจากการมีลักษณะการกระจายตัวของขนาดอนุภาคแบบฐานกว้าง (broad size distribution) ในลักษณะแบบฐานแคบ (narrow size distribution) หลังจากนั้นเมื่อให้อุณหภูมิในการสังเคราะห์เพิ่มขึ้นไปที่ 900°C (รูปที่ 4.6 (d)) พบว่าลักษณะทางสัณฐานวิทยา ทั้งรูปร่างและขนาดของอนุภาคที่สังเคราะห์ได้มีความแตกต่างกับอนุภาค $BaTiO_3$ สังเคราะห์ที่อุณหภูมิ 800°C เพียงเล็กน้อยเท่านั้น จึงไม่ถือว่ามีความแตกต่างกันอย่างมีนัยสำคัญ โดยมีขนาดอนุภาคโดยเฉลี่ยเท่ากับ 77.5 ± 4.1 nm หลังจากวิเคราะห์ลักษณะทางสัณฐานวิทยาแล้ว คณะผู้วิจัยยังได้ทำการวิเคราะห์และทำการตรวจสอบเพื่อยืนยันสัดส่วนองค์ประกอบระหว่างแบบเรียมและไททาเนียม (Ba:Ti ratio) ของอนุภาค $BaTiO_3$ ที่สังเคราะห์ได้ที่อุณหภูมิ 900°C ด้วยเทคนิคร่วม EDX แสดงดังรูปที่ 4.7



Spectrum	In stats.	O	Ti	Ba
1	Yes	43.25	28.20	28.55
2	Yes	43.11	28.08	28.81
3	Yes	45.34	27.64	27.02
4	Yes	45.37	26.93	27.70
5	Yes	45.76	27.19	27.05
6	Yes	44.04	27.65	28.31
Mean		44.57	27.62	27.91
Std. deviation		1.28	0.49	0.77

All results in atomic%

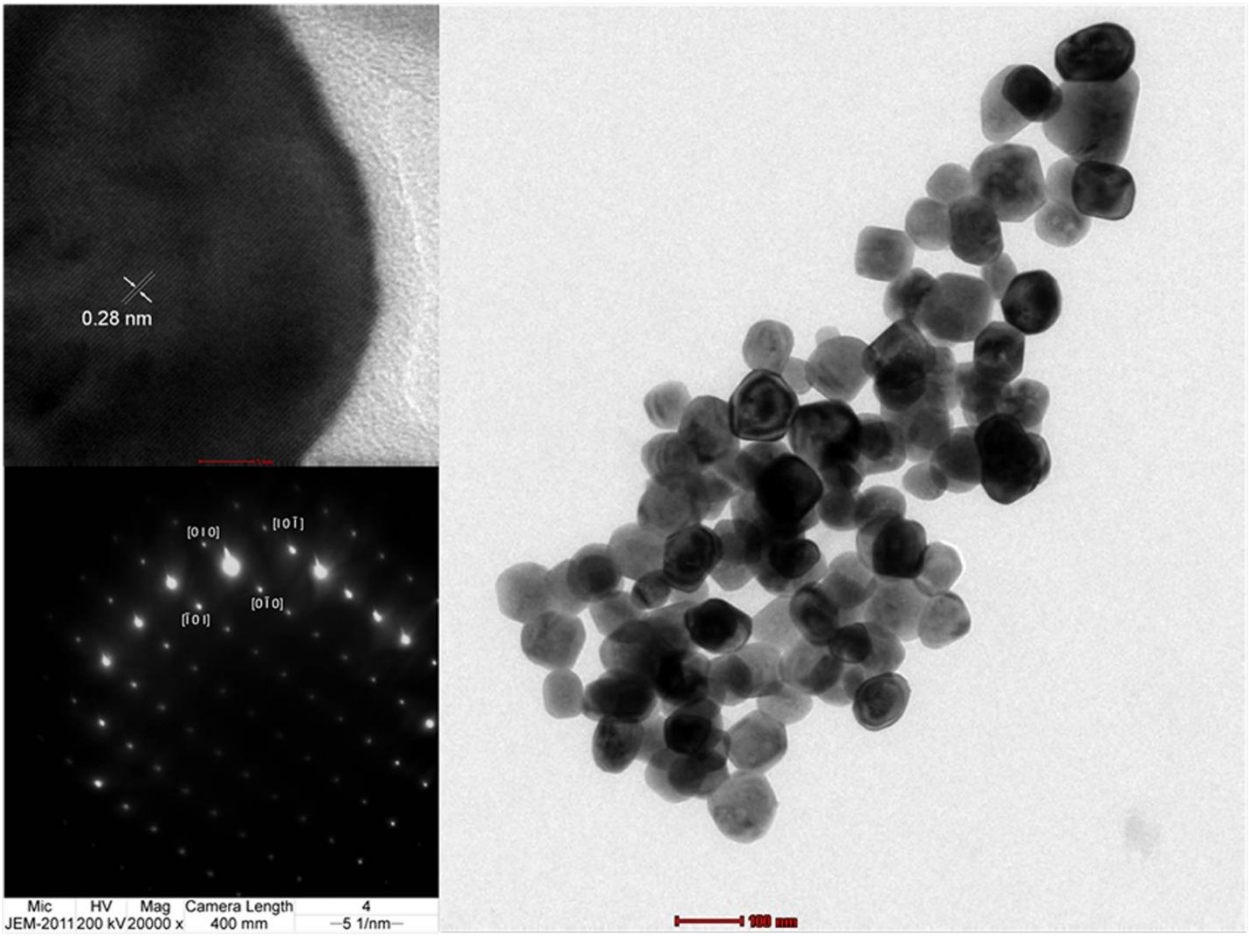
รูปที่ 4.7 ภาพถ่าย SEM และผลการตรวจวัดสัดส่วนองค์ประกอบระหว่าง Ba:Ti จากเทคนิค EDX 6 บริเวณ ของผงผลึก $BaTiO_3$ หลังผ่านกระบวนการลดขนาดด้วยวิธีกัดกร่อนพื้นผิวด้วยเกลือ ที่อุณหภูมิ 900°C เป็นเวลา 3 ชั่วโมง

จากผลที่ได้ผ่านการวิเคราะห์และตรวจสอบอัตราส่วนระหว่างอะตอมแบเรียมและไทเทเนียมทั้ง 6 บริเวณนั้น สามารถระบุค่าสัดส่วนอะตอมของ Ba/Ti โดยเฉลี่ยได้เท่ากับ 1.01 ± 0.05 atomic% ซึ่ง

มีความใกล้เคียงกับสัดส่วนองค์ประกอบ Ba/Ti ที่ได้จากผงผลึก $BaTiO_3$ ที่ใช้เป็นสารตั้งต้น จึงสามารถยืนยันได้ว่าสัดส่วนองค์ประกอบ (stoichiometric composition) ของผงผลึก $BaTiO_3$ หลังผ่านกระบวนการกัดกร่อนพื้นผิวด้วยเกลือ นั้นไม่เกิดการเปลี่ยนแปลงไปจากสัดส่วนองค์ประกอบระหว่าง Ba/Ti ของผงผลึก $BaTiO_3$ ที่ใช้เป็นสารตั้งต้น ซึ่งถือว่าเป็นข้อได้เปรียบกว่าการสังเคราะห์ด้วยกระบวนการเคมีอื่นๆ โดยเฉพาะวิธีไฮโดรเทอร์มอล (hydrothermal method) และวิธีการตกตะกอนร่วม (co-precipitation) ซึ่งโดยส่วนใหญ่จะให้ผงผลึกที่มีสัดส่วนองค์ประกอบระหว่าง Ba/Ti ในตอนสุดท้ายที่มีค่าน้อยกว่า 1 เนื่องมาจากการใช้สารตั้งต้นที่เป็นสารละลายผสมของไอออน Ba^{2+} และ Ti^{4+} ซึ่งโดยทั่วไปแล้วไอออนของแบเรียม หรือ Ba^{2+} นั้นมีอัตราการละลายและการแพร่รวดเร็วกว่า Ti^{4+} [5] ดังนั้น กระบวนการลดขนาดอนุภาคจากระดับไมโครเมตรให้อยู่ในระดับนาโนเมตรด้วยการกัดกร่อนพื้นผิวจึงเป็นกระบวนการซึ่งไม่ทำลายความบริสุทธิ์ ไม่ทำลายโครงสร้างผลึก และไม่ทำลายสัดส่วนองค์ประกอบของสารตั้งต้น

4.1.2.4 ผลการตรวจสอบลักษณะทางสัณฐานวิทยาด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องผ่าน (Transmission electron microscope; TEM) ของผงผลึก $BaTiO_3$ ก่อนและหลังผ่านกระบวนการลดขนาดด้วยกระบวนการกัดกร่อนพื้นผิวด้วยเกลือ ที่อุณหภูมิ 700-900 °C

รูปที่ 4.8 แสดงภาพถ่าย TEM ของลักษณะของอนุภาค $BaTiO_3$ โดยรวม ลักษณะของอนุภาคเดี่ยวพร้อมทั้งลักษณะการจัดเรียงของหน่วยเซลล์ (lattice fringes) และแสดงภาพถ่ายการเลี้ยวเบนอิเล็กตรอนแบบเลือกพื้นที่ (selected area electron diffraction; SAED) ของผงผลึก $BaTiO_3$ หลังผ่านการลดขนาดอนุภาคด้วยกระบวนการกัดกร่อนพื้นผิวที่อุณหภูมิ 900°C เป็นระยะเวลา 3 ชั่วโมง โดยพบว่า อนุภาค $BaTiO_3$ โดยรวม มีลักษณะรูปร่างใกล้เคียงทรงกรม (spherical shape) ที่มีความสม่ำเสมอเป็นไปในลักษณะเดียวกันทั้งหมด และมีขนาดอนุภาคสอดคล้องกับขนาดอนุภาคที่วัดได้จากกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด (SEM) ดังกล่าวไปแล้วข้างต้น ส่วนอนุภาคเดี่ยวนั้นแสดงให้เห็นการจัดเรียงของหน่วยเซลล์ (lattice fringes) พบว่า ระยะห่างระหว่างระนาบ (d-spacing) มีค่าเท่ากับ 0.28 nm ซึ่งทำการวัดโดยใช้ซอฟต์แวร์ image J ซึ่งระยะห่างระหว่างระนาบที่ได้นี้ สอดคล้องกับระยะห่างระหว่างระนาบของระนาบ (110) ของ $BaTiO_3$ ที่มีโครงสร้างแบบเตตระโกนอล นอกจากนี้ รูปแบบการเลี้ยวเบนของอิเล็กตรอนในบริเวณเลือกเฉพาะ (SAED pattern) แสดงให้เห็นลักษณะเป็นจุดส่องสว่างอย่างชัดเจน ซึ่งเป็นลักษณะเฉพาะของรูปแบบการเลี้ยวเบนอิเล็กตรอนของผลึกที่มีลักษณะเป็นผลึกเดี่ยว (single crystal) โดยเมื่อทำการวิเคราะห์เชิงลึกที่บริเวณจุดส่องสว่างในตำแหน่งต่างๆดังรูป พบว่าเป็นรูปแบบการส่องสว่างที่สอดคล้องกับระนาบ (100) และ (100) ซึ่งเป็นลักษณะเฉพาะของ $BaTiO_3$ ที่มีโครงสร้างแบบเตตระโกนอล ดังนั้น จึงสรุปว่า ผงผลึก $BaTiO_3$ ที่มีขนาดอนุภาคโดยเฉลี่ยเท่ากับ 77.5 ± 4.1 nm หลังผ่านกระบวนการกัดกร่อนพื้นผิวด้วยเกลือที่อุณหภูมิ 900°C เป็นเวลา 3 ชั่วโมงนั้น เป็นผลึกเดี่ยวที่มีโครงสร้างผลึกเป็นแบบเตตระโกนอล ซึ่งสอดคล้องกับเทคนิคการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ (XRD) และเทคนิครามานสเปคโตรสโกปี (Raman spectroscopy) ดังกล่าวไปแล้วในข้างต้น

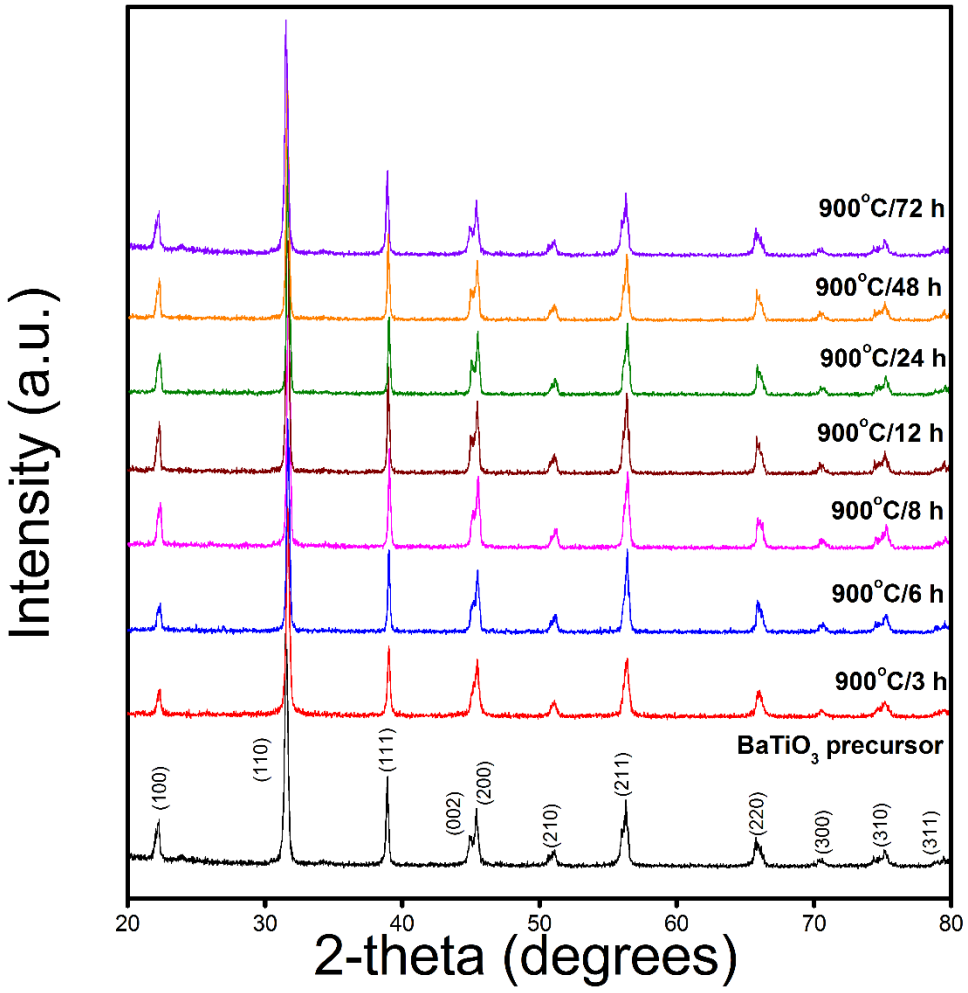


รูปที่ 4.8 ภาพถ่าย TEM แสดงลักษณะของอนุภาคโดยรวม อนุภาคเดี่ยวพร้อมลักษณะการจัดเรียงหน่วยเซลล์ (lattice fringes) และภาพถ่ายการเลี้ยวเบนอิเล็กตรอนแบบเลือกพื้นที่ (selected area electron diffraction; SAED) ของผงผลึก $BaTiO_3$ หลังผ่านการลดขนาดอนุภาคด้วยกระบวนการกัดกร่อนพื้นผิวที่อุณหภูมิ 900°C เป็นระยะเวลา 3 ชั่วโมง

4.1.3 การศึกษาผลของระยะเวลาในการสังเคราะห์ที่มีต่อการเกิดเฟสบริสุทธิ์ โครงสร้างผลึก และลักษณะทางสัณฐานวิทยาของผงผลึกนาโน $BaTiO_3$ ที่ได้

ในส่วนของการลดขนาดอนุภาคของผงผลึก $BaTiO_3$ ด้วยการใช้กระบวนกัดกร่อนพื้นผิวด้วยเกลือผสมโซเดียมคลอไรด์และโพแทสเซียมคลอไรด์นั้น ในส่วนที่สองนั้นจะเป็นการศึกษาอิทธิพลของระยะเวลาที่ใช้ในการเผา ที่มีต่อการเกิดเฟสบริสุทธิ์ โครงสร้างผลึก และลักษณะทางสัณฐานวิทยาของอนุภาคนาโน $BaTiO_3$ ที่ได้ แสดงผลการวิจัยดังต่อไปนี้

4.1.3.1 ผลการตรวจสอบเฟสบริสุทธิ์และโครงสร้างผลึก ด้วยเทคนิคการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ (X-ray diffraction technique; XRD) ของผงผลึก $BaTiO_3$ ก่อนและหลังผ่านกระบวนการลดขนาดด้วยวิธีเกลือหลอมเหลวที่ระยะเวลา 3-72 ชั่วโมง

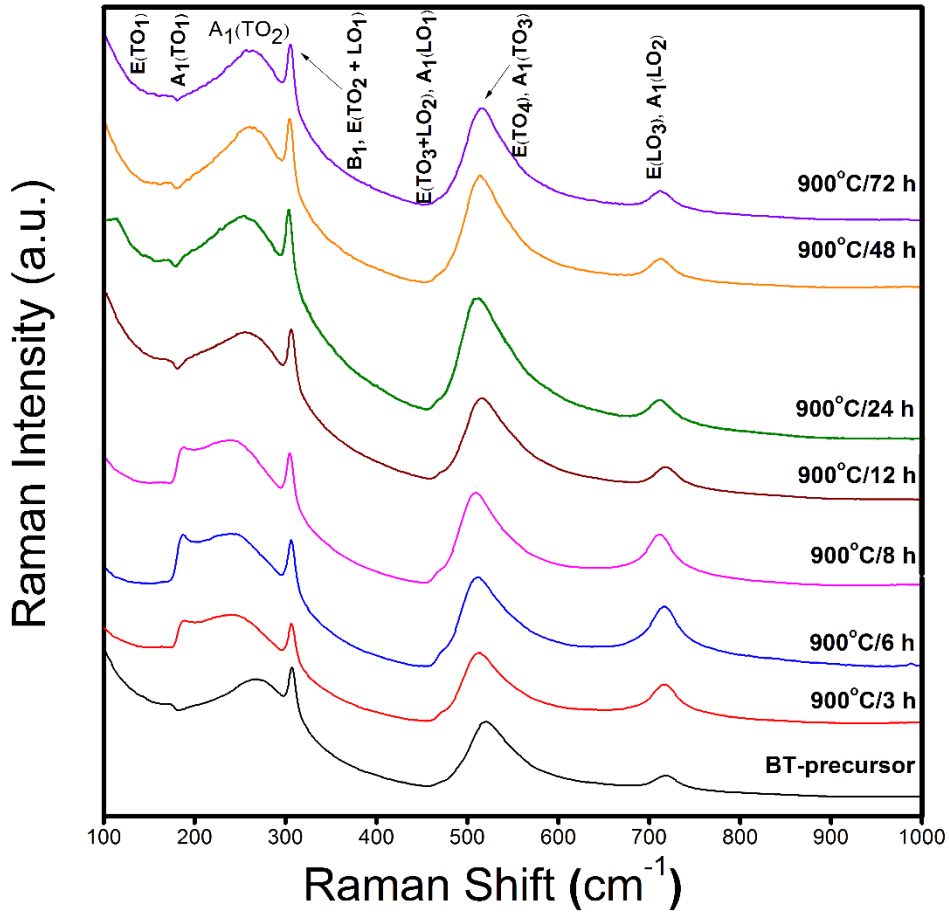


รูปที่ 4.9 รูปแบบการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ของผงผลึก $BaTiO_3$ หลังผ่านการลดขนาดด้วยกระบวนการกัดกร่อนพื้นผิวด้วยเกลือ ที่อุณหภูมิ 900°C เป็นระยะเวลา 3-72 ชั่วโมง เปรียบเทียบกับผงผลึก $BaTiO_3$ ที่ใช้เป็นสารตั้งต้น

จากรูปแบบการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ที่ได้ดังแสดงในรูป 4.9 พบว่า ผงผลึกที่สังเคราะห์ได้ในทุกระยะเวลาของการสังเคราะห์ สอดคล้องกับรูปแบบการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ของผงผลึก $BaTiO_3$ ที่มีโครงสร้างแบบเตตระโกนอล โดยไม่พบเฟสแปลกปลอมอื่นๆเจือปน ซึ่งคณะผู้วิจัยได้ทำการคำนวณขนาดผลึก (crystalline size) และค่าความเครียด (internal strain) แสดงผลการคำนวณดังตารางที่ 4.2 พบว่า เมื่อทำการเพิ่มระยะเวลาในการสังเคราะห์ ขนาดผลึกจะมีขนาดใหญ่ขึ้นในขณะที่ค่าความเครียดที่ได้มีค่าลดลง

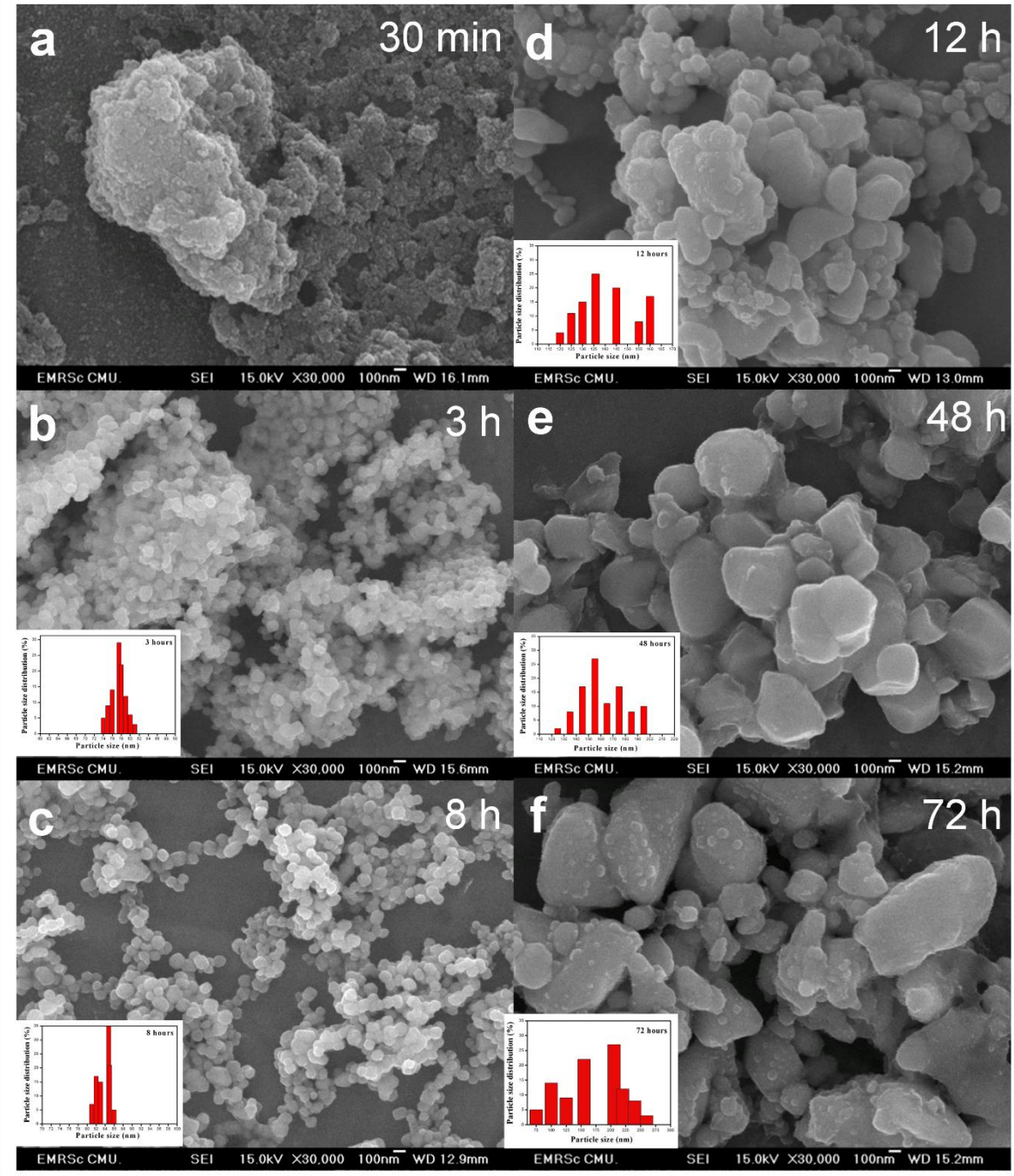
4.1.3.2 ผลการตรวจสอบเฟสบริสุทธิ์และโครงสร้างผลึก ด้วยเทคนิครามาน (Raman spectroscopy) ของผงผลึก $BaTiO_3$ ก่อนและหลังผ่านกระบวนการลดขนาดด้วยวิธีเกลือหลอมเหลวที่ระยะเวลา 3-72 ชั่วโมง

หลังการวิเคราะห์ด้วยเทคนิครามานนั้น ผลการวิเคราะห์จะแสดงออกมาในรูปแบบของสเปกตรัมรามาน แสดงดังรูปที่ 4.10 โดยรูปแบบสเปคตรัมรามานที่ได้แสดงเฟสบริสุทธิ์ของ $BaTiO_3$ ทั้งหมด โดยที่ระยะเวลา 3-8 ชั่วโมงนั้นพบความแตกต่างของรูปแบบสเปคตรัมรามานที่เกิดขึ้นอย่างชัดเจนที่ตำแหน่งบริเวณ 170-280 cm^{-1} ซึ่งเป็นผลมาจากรูปแบบการจัดเรียงตัวของอะตอมตามความชอบ (preferential orientation) และการมีความเค้นภายในวัสดุ (internal stress) ที่สูงขึ้น ซึ่งสอดคล้องกับขนาดอนุภาคที่ยังคงมีขนาดเล็ก และรูปแบบสเปคตรัมรามานที่ได้จากเวลาการสังเคราะห์ 12-72 ชั่วโมงพบว่า รูปแบบสเปคตรัมรามานตรงกับรูปแบบสเปคตรัมรามานของผงผลึก $BaTiO_3$ ที่เป็นสารตั้งต้น เนื่องจากขนาดของอนุภาคเริ่มมีขนาดใหญ่ขึ้น โดยการอธิบายเหตุผลที่เกิดขึ้นนั้น เป็นไปในลักษณะเช่นเดียวกับการอธิบายการศึกษาอิทธิพลของอุณหภูมิ จึงสรุปได้ว่า ระยะเวลาในการสังเคราะห์ไม่ส่งผลต่อการเกิดเฟสบริสุทธิ์และโครงสร้างผลึกของผงผลึก $BaTiO_3$



รูปที่ 4.10 รูปแบบรามานสเปคตรัม (Raman spectrum) ของผงผลึก $BaTiO_3$ หลังผ่านการลดขนาดด้วยกระบวนการกัดกร่อนพื้นผิวด้วยเกลือ ที่อุณหภูมิ 900°C เป็นระยะเวลา 3-72 ชั่วโมง เปรียบเทียบกับผงผลึก $BaTiO_3$ ที่ใช้เป็นสารตั้งต้น

4.1.3.3 ผลการตรวจสอบลักษณะทางสัณฐานวิทยาด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด (Scanning electron microscope; SEM) ของผงผลึก $BaTiO_3$ ก่อนและหลังผ่านกระบวนการลดขนาดด้วยวิธีเกลือหลอมเหลวที่ระยะเวลา 3-72 ชั่วโมง



รูปที่ 4.11 ภาพถ่าย SEM ของของอนุภาค $BaTiO_3$ หลังผ่านกระบวนการกัดกร่อนพื้นผิว ที่อุณหภูมิ 900°C ระยะเวลา (a) 30 นาที (b) 3 ชั่วโมง (c) 8 ชั่วโมง (d) 12 ชั่วโมง (e) 48 ชั่วโมง และ (f) 72 ชั่วโมง

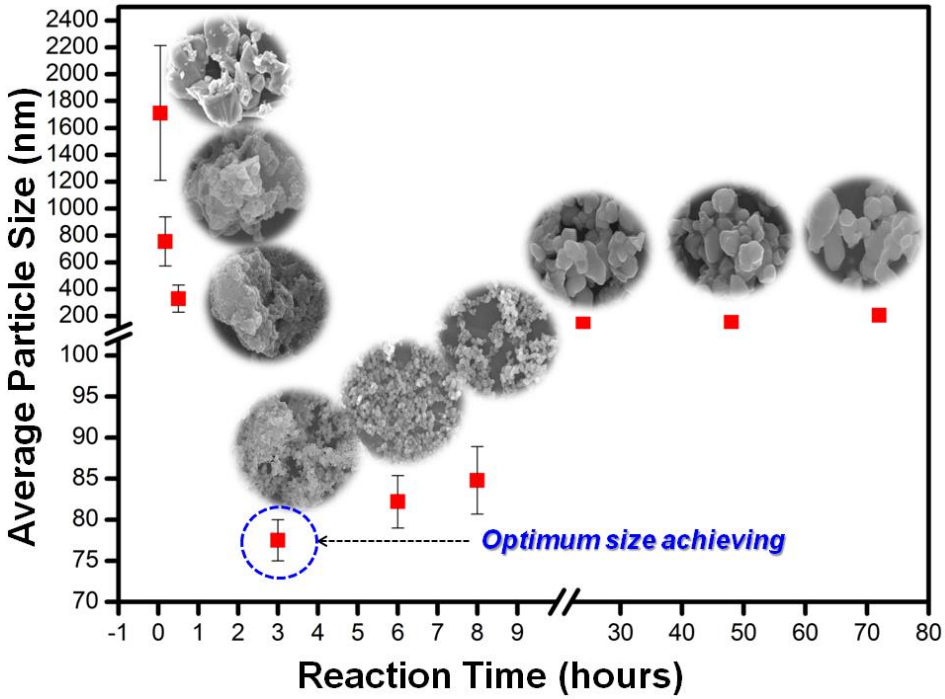
จากการศึกษาผลของระยะเวลาที่มีต่อลักษณะทางสัณฐานวิทยาของอนุภาค $BaTiO_3$ หลังผ่านกระบวนการลดขนาดด้วยวิธีการกัดกร่อนพื้นผิวด้วยเกลือ แสดงดังภาพถ่าย SEM (รูปที่ 4.11) เมื่อนำมาหาขนาดโดยเฉลี่ยของอนุภาค แสดงผลดังตารางที่ 4.2 พบว่า ที่ระยะเวลาการสังเคราะห์ในช่วงแรก (30 นาที) อนุภาค $BaTiO_3$ ที่สังเคราะห์ได้ ณ เวลานั้น มีขนาดลดลงเมื่อเทียบกับขนาด 3.7 ± 1.5 μm ของอนุภาค $BaTiO_3$ ตั้งต้น เป็น 1.53 ± 0.15 μm ดังรูปที่ 4.11 (a) โดยเมื่อพิจารณาอย่างละเอียด พบว่า ที่บริเวณพื้นผิวของอนุภาคนั้น ปรากฏอนุภาคขนาดเล็กในระดับนาโนเมตร (ขนาดประมาณ 5-10 nm) เกาะกลุ่ม

กันอยู่ จึงสามารถอนุมานได้ว่า ในช่วงแรกของการเกิดปฏิกิริยานั้น เกลือผสมคลอไรด์ ทำหน้าที่เป็นตัวทำปฏิกิริยาที่ผิวหน้า (surface active agent) ได้เข้าไปทำการกัดกร่อนผ่านพื้นผิวของอนุภาคตั้งต้นในทุกทิศทุกทาง เกิดเป็นอนุภาคขนาดเล็กหลุดออกมาเกาะกลุ่มกันบริเวณผิวหน้าของอนุภาคตั้งต้นที่ถูกกัดกร่อน ขณะนั้น ฉะนั้น ในช่วงระยะเวลาแรกของการสังเคราะห์จึงมีลักษณะการกระจายตัวของขนาดอนุภาคไปในลักษณะ 2 รูปแบบอยู่ร่วมกัน หรือเรียกว่าการกระจายตัวของขนาดอนุภาคแบบ bimodal size distribution และเมื่อระยะเวลาในการสังเคราะห์เพิ่มขึ้นไปที่ 3 ชั่วโมง ลักษณะอนุภาคที่ได้ (ดังรูป 4.11 (b)) แสดงความแตกต่างจากลักษณะอนุภาคที่ได้ที่ระยะเวลา 30 นาทีอย่างชัดเจน กล่าวคือ สามารถระบุรูปร่างของอนุภาค $BaTiO_3$ ที่สังเคราะห์ได้ว่ามีลักษณะรูปทรงใกล้เคียงทรงกลม (nearly-spherical shape) และมีการกระจายตัวของขนาดอนุภาคเป็นแบบเดี่ยว (mono-dispersed size distribution) และขนาดอนุภาคมีความสม่ำเสมอกันโดยมีขนาดอนุภาคโดยเฉลี่ยเท่ากับ 77.5 ± 2.5 nm และเมื่อระยะเวลาในการสังเคราะห์เพิ่มขึ้นเป็น 8 ชั่วโมง พบว่า รูปร่างและขนาดของอนุภาค $BaTiO_3$ ที่ได้ มีความใกล้เคียงกันและขนาดอนุภาคโดยเฉลี่ยในช่วง 8 ชั่วโมงได้เท่ากับ 84.8 ± 2.5 nm ซึ่งไม่ได้มีความแตกต่างกันอย่างมีนัยสำคัญ ดังนั้น ในช่วงระยะเวลาตั้งแต่ 3 – 8 ชั่วโมง จึงถือได้ว่าเป็นระยะเวลาในการสังเคราะห์ช่วงที่ดีที่สุดที่สามารถลดขนาดของอนุภาค $BaTiO_3$ ให้อยู่ในระดับนาโนเมตรและมีการกระจายตัวทั้งรูปร่างและขนาดของอนุภาคเป็นแบบแคบ ส่วนการเปลี่ยนแปลงของลักษณะทางสัณฐานวิทยาทั้งรูปร่างและขนาดนั้นเกิดขึ้นอย่างชัดเจนอีกครั้งเมื่อทำการสังเคราะห์ที่ระยะเวลาเพิ่มขึ้นเป็น 12 ชั่วโมง พบว่า อนุภาคเกิดการรวมตัวกันเป็นอนุภาคที่มีขนาดใหญ่ขึ้น โดยการรวมตัวกันของอนุภาคดังกล่าวนั้นเป็นไปในลักษณะของการสุ่ม ไม่เป็นระเบียบและไม่มีความสม่ำเสมอกัน (non-uniformed particles) โดยมีขนาดอนุภาคโดยเฉลี่ยได้เท่ากับ 135.8 ± 17.5 nm จากนั้นรูปร่างของอนุภาคค่อยๆเปลี่ยนไปจนไม่สามารถระบุรูปร่างได้ และมีขนาดใหญ่ขึ้นเป็น 135.8 ± 17.5 nm 155.3 ± 45.1 nm และ 205.5 ± 65.0 nm เมื่อเพิ่มอุณหภูมิไปที่ 24 48 และ 72 ชั่วโมง ตามลำดับ ซึ่งจากการตรวจสอบลักษณะทางสัณฐานวิทยาของอนุภาคที่สังเคราะห์ได้ที่ระยะเวลาต่างกันนี้ ทำให้สรุปความสัมพันธ์ของขนาดอนุภาค $BaTiO_3$ ที่สังเคราะห์ได้เทียบกับระยะเวลาในการสังเคราะห์แสดงดังรูปที่ 4.12

ตารางที่ 4.2 แสดงการเปรียบเทียบขนาดผลึก (crystalline size) และค่าความเครียด (lattice strain) ที่คำนวณได้จากวิธี Williamson-Hall และขนาดอนุภาคที่ได้จากเทคนิค FE-SEM ตามสภาวะที่ใช้ในการสังเคราะห์

Samples	Williamson-Hall Method	FE-SEM

Reaction temperature (°C)	Reaction time (hours)	Crystalline size (nm)	ε ($\times 10^{-3}$)	Average particle size (nm)
precursor	-	119.4	1.8	3.7 ± 1.5 μm
700	3	114.7	2.2	385.5 ± 120.4
800	3	56.9	3.2	87.3 ± 14.2
900	3	55.6	3.3	77.5 ± 2.5
900	6	55.0	3.4	82.2 ± 3.2
900	8	60.8	3.1	84.8 ± 4.1
900	12	67.3	2.9	135.8 ± 17.5
900	24	69.5	2.6	140.6 ± 11.5
900	48	73.9	2.5	155.3 ± 45.1
900	72	75.2	2.3	205.5 ± 65.0



รูปที่ 4.12 แสดงความสัมพันธ์ระหว่างลักษณะทางสัณฐานวิทยาของอนุภาค $BaTiO_3$ ที่ระยะเวลา 10 นาที ถึงระยะเวลา 72 ชั่วโมง

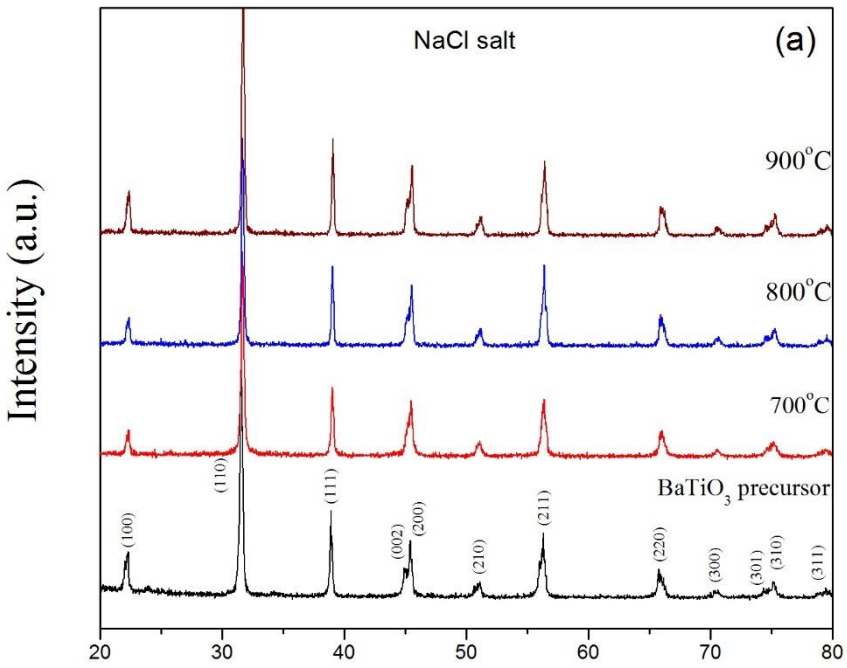
4.1.4 การศึกษาอิทธิพลของชนิดของเกลือคลอไรด์ที่มีต่อการเกิดเฟสบริสุทธิ์ โครงสร้างผลึก และลักษณะทางสัณฐานวิทยาของผงผลึก $BaTiO_3$ หลังกระบวนการการลดขนาดอนุภาคด้วยวิธีการกัดกร่อนพื้นผิวด้วยเกลือ

ในงานวิจัยส่วนนี้จะทำการศึกษาอิทธิพลของชนิดของเกลือคลอไรด์ที่มีต่อการเกิดเฟสบริสุทธิ์ โครงสร้างผลึก และลักษณะทางสัณฐานวิทยาของผงผลึก $BaTiO_3$ หลังการลดขนาดอนุภาคผ่านการกัดกร่อนด้วยเกลือ ซึ่งจะทำการสังเคราะห์โดยเปลี่ยนชนิดของเกลือเป็น โซเดียมคลอไรด์ (NaCl)

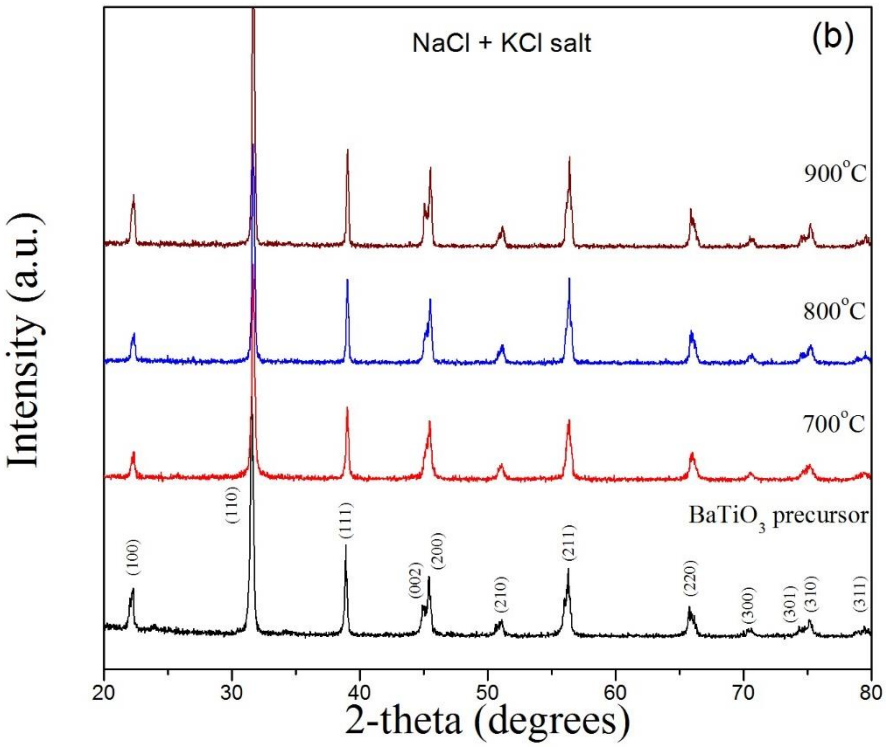
โพแทสเซียมคลอไรด์ (KCl) และเกลือผสมระหว่างโซเดียมคลอไรด์และโพแทสเซียมคลอไรด์ (NaCl + KCl) ให้ผลการวิจัยดังต่อไปนี้

4.1.4.1 การศึกษาผลของชนิดของเกลือคลอไรด์ที่มีต่อการเกิดเฟสบริสุทธิ์และโครงสร้างผลึก ด้วยเทคนิคการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ ของผงผลึก $BaTiO_3$ หลังกระบวนการการลดขนาดอนุภาคด้วยวิธีการกัดกร่อนพื้นผิวด้วยเกลือ

รูปที่ 4.13 (a) และ (b) แสดงรูปแบบการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ของผงผลึก $BaTiO_3$ หลังกระบวนการกัดกร่อนพื้นผิวของอนุภาคด้วยเกลือโซเดียมคลอไรด์และเกลือผสมระหว่างโซเดียมคลอไรด์และโพแทสเซียมคลอไรด์ ตามลำดับ ผลการวิเคราะห์พบว่า ทั้งการเตรียมด้วยเกลือโซเดียมคลอไดร์หรือเกลือผสมในอัตราส่วนที่เหมาะสมนั้น ไม่ส่งผลต่อการเกิดเฟสบริสุทธิ์ของผงผลึก $BaTiO_3$ ที่สังเคราะห์ได้ โดยรูปแบบการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ที่ได้ทั้งหมด สอดคล้องกับรูปแบบการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ของผงผลึก $BaTiO_3$ ที่ใช้เป็นสารตั้งต้น และสอดคล้องกับรูปแบบการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ของ $BaTiO_3$ ที่มีโครงสร้างแบบเตตระโกนอล จากข้อมูลมาตรฐาน JCPDS หมายเลข 03-0699



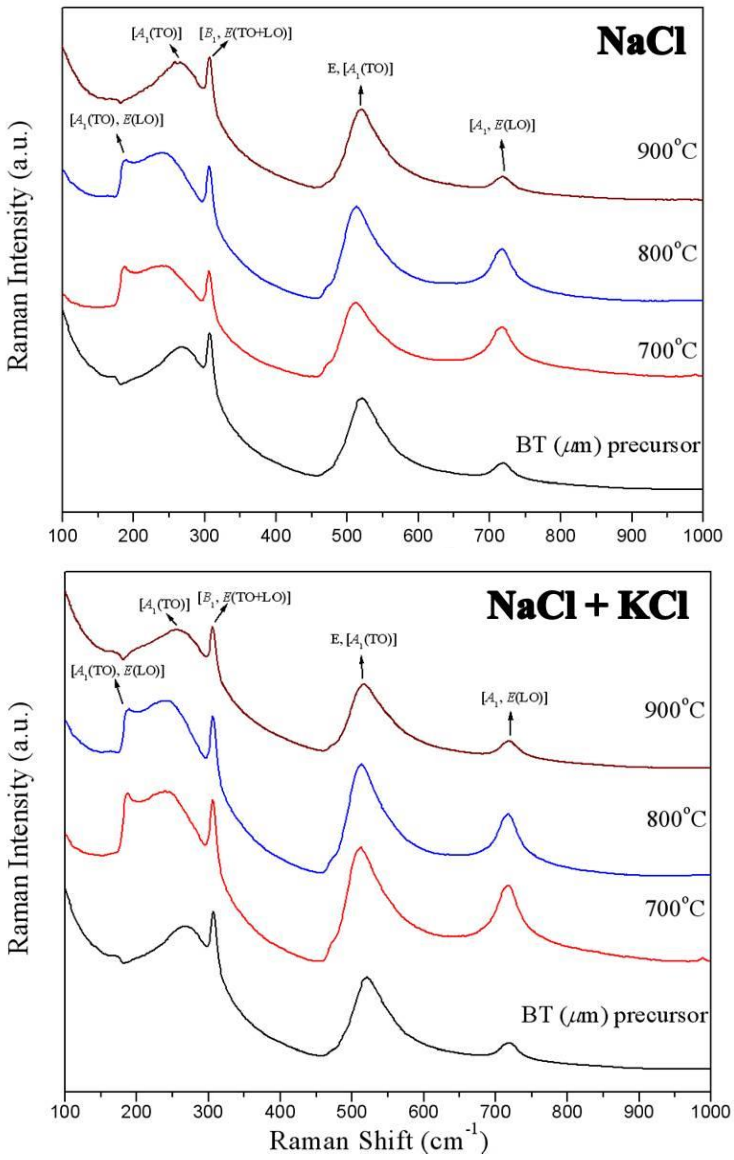
รูปที่ 4.13 (a) แสดงรูปแบบการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ของผงผลึก $BaTiO_3$ หลังผ่านกระบวนการกัดกร่อนพื้นผิวของอนุภาคด้วยเกลือโซเดียมคลอไรด์ที่อุณหภูมิ 700-900°C



รูปที่ 4.13 (b) แสดงรูปแบบการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ของผงผลึก $BaTiO_3$ หลังผ่านกระบวนการกัดกร่อนพื้นผิวของอนุภาคด้วยเกลือผสมระหว่างโซเดียมคลอไรด์และโพแทสเซียมคลอไรด์ที่อุณหภูมิ 700-900°C

4.1.4.2 การศึกษาผลของชนิดของเกลือคลอไรด์ที่มีต่อการเกิดเฟสบริสุทธิ์และโครงสร้างผลึกด้วยเทคนิครามาน ของผงผลึก $BaTiO_3$ หลังกระบวนการการลดขนาดอนุภาคด้วยวิธีการกัดกร่อนพื้นผิวด้วยเกลือ

จากรูปที่ 4.14 (a) และ (b) ซึ่งแสดงรูปแบบสเปคตรัมรามานของผงผลึก $BaTiO_3$ หลังกระบวนการกัดกร่อนพื้นผิวด้วยเกลือโซเดียมคลอไรด์ที่อุณหภูมิ 700-900°C และหลังกระบวนการกัดกร่อนพื้นผิวด้วยเกลือผสมระหว่างโซเดียมคลอไรด์และโพแทสเซียมคลอไรด์ที่อุณหภูมิ 700-900°C พบว่าสเปคตรัมรามานที่ได้จากเกลือทั้งสองชนิดให้ผลสอดคล้องกันซึ่งสอดคล้องกับสารประกอบ $BaTiO_3$ ที่มีโครงสร้างเป็นเตตระโกนอล ซึ่งผลการตรวจวัดที่ได้จากเทคนิครามานนี้สอดคล้องกับผลที่ได้จากการตรวจวัดด้วยเทคนิคการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ ดังนั้น จึงสรุปได้ว่า การทำกระบวนการเกลือหลอมเหลวโดยใช้เกลือต่างชนิดกัน ไม่ได้ส่งผลต่อการได้มาซึ่งเฟสบริสุทธิ์และโครงสร้างผลึกของผงผลึก $BaTiO_3$

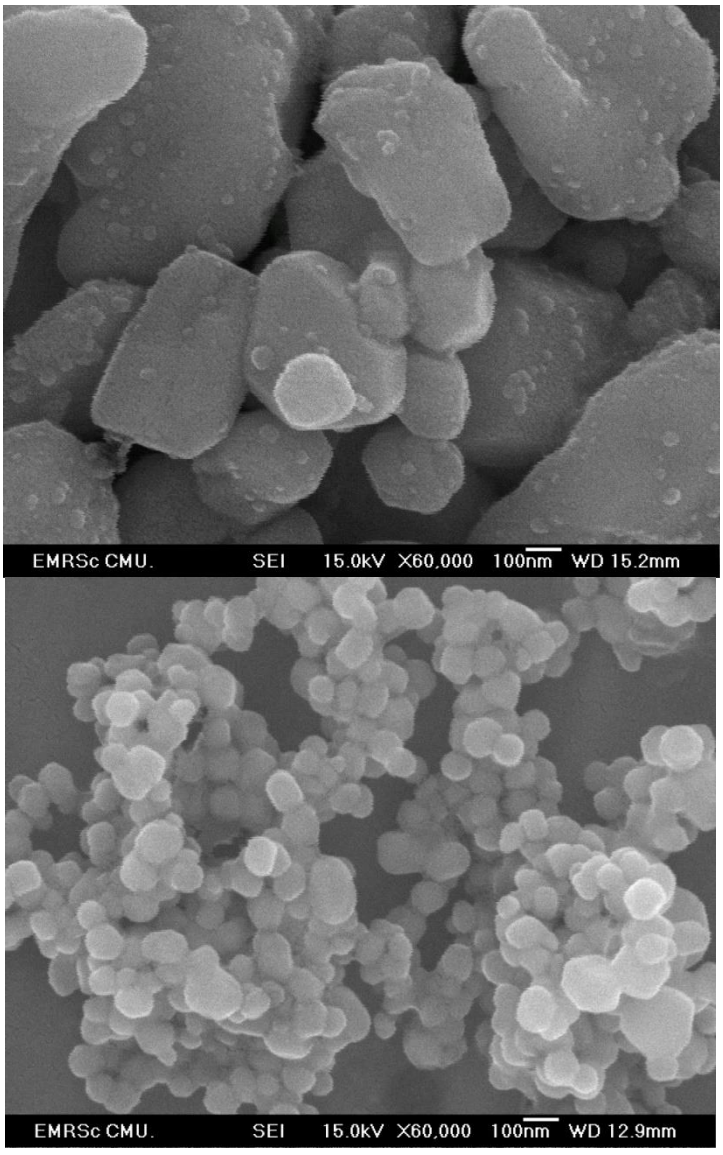


รูปที่ 4.14 แสดงรูปแบบสเปคตรัมรามานของผงผลึก $BaTiO_3$ หลังกระบวนการกัดกร่อนพื้นผิวด้วยเกลือโซเดียมคลอไรด์ที่อุณหภูมิ 700-900°C (a) และเกลือผสมระหว่างโซเดียมคลอไรด์และโพแทสเซียมคลอไรด์ที่อุณหภูมิ 700-900°C (b)

4.1.4.3 การศึกษาผลของชนิดของเกลือคลอไรด์ที่มีต่อลักษณะทางสัณฐานวิทยาด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด (SEM) ของอนุภาค $BaTiO_3$ หลังกระบวนการการลดขนาดอนุภาคด้วยวิธีการกัดกร่อนพื้นผิวด้วยเกลือ

ภาพถ่าย SEM ดังรูปที่ 4.15 (a) และ (b) แสดงลักษณะทางสัณฐานวิทยาของผงผลึก $BaTiO_3$ สังเคราะห์ที่อุณหภูมิ 700°C เป็นเวลา 3 ชั่วโมง พบว่าผงผลึกที่ผ่านการลดขนาดอนุภาคด้วยเกลือโซเดียมคลอไรด์และเกลือผสมระหว่างเกลือโซเดียมคลอไรด์และโพแทสเซียมคลอไรด์แสดงให้เห็นความแตกต่างของลักษณะทางสัณฐานวิทยาอย่างชัดเจน โดยอนุภาค $BaTiO_3$ ที่ผ่านกระบวนการลดขนาดอนุภาคด้วยการใช้เกลือผสมระหว่างโซเดียมคลอไรด์และโพแทสเซียมคลอไรด์ มีขนาดอนุภาคเล็กกว่าอย่าง

มาก โดยมีขนาดอนุภาคโดยเฉลี่ยเท่ากับ 89.3 ± 14 nm ในขณะการใช้เกลือคลอไรด์เพียงชนิดเดียวจะได้อนุภาคของผงผลึก $BaTiO_3$ ที่มีขนาดใหญ่กว่า ซึ่งพบว่ามีขนาดเฉลี่ยเท่ากับ 385.5 ± 120.4 nm ทั้งนี้อาจเป็นเพราะสาเหตุของจุดหลอมเหลวของเกลือคลอไรด์ที่ใช้ ซึ่งเกลือโซเดียมคลอไรด์มีจุดหลอมเหลวอยู่ที่ 801°C ในขณะที่เกลือโพแทสเซียมคลอไรด์มีจุดหลอมเหลวอยู่ที่ 600°C ดังนั้นเมื่อนำเกลือทั้งสองชนิดมาผสมกันในอัตราส่วนที่เหมาะสมจะทำให้ได้อุณหภูมิหลอมเหลวของเกลือลดลงมาจาก 801°C ดังนั้น การเกิดการหลอมเหลวของเกลือซึ่งเป็นพาหะสำคัญในการทำให้เกิดปฏิกิริยาการย่อยที่บริเวณพื้นผิวสัมผัส ก็จะสามารถเกิดขึ้นได้ที่อุณหภูมิต่ำลง จึงเป็นสาเหตุให้การใช้เกลือผสมระหว่างโซเดียมคลอไรด์และโพแทสเซียมตลอไรด์มีประสิทธิภาพในการลดขนาดอนุภาคของผงผลึก $BaTiO_3$ ได้มากกว่าและที่อุณหภูมิต่ำกว่า

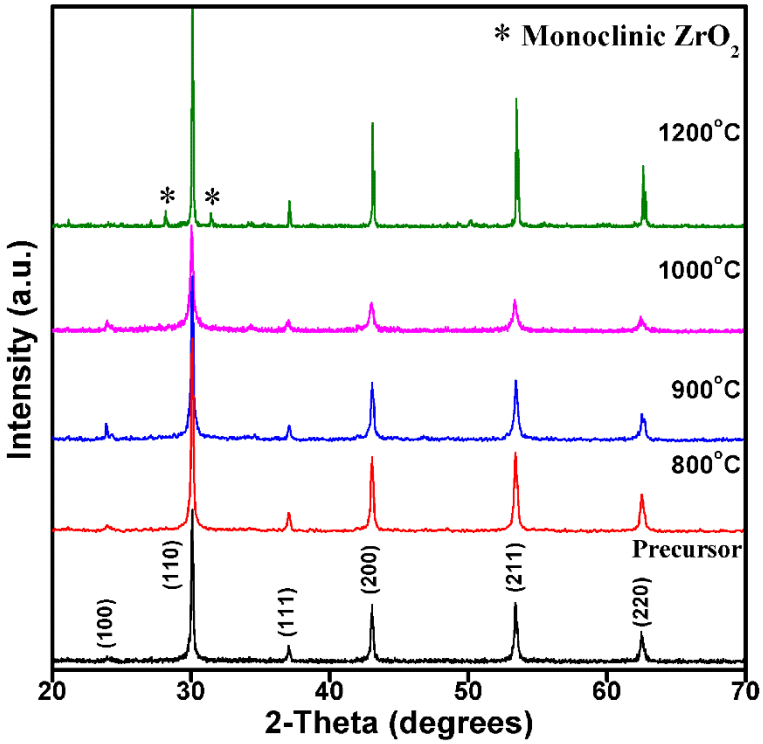


รูปที่ 4.15 (a) ภาพถ่าย SEM ของอนุภาค $BaTiO_3$ ที่ผ่านกระบวนการลดขนาดอนุภาคด้วยวิธีการกัดกร่อนพื้นผิวด้วยเกลือโซเดียมคลอไรด์ (NaCl) และ (b) ด้วยเกลือผสมระหว่างโซเดียมคลอไรด์ (NaCl) และโพแทสเซียมคลอไรด์ (KCl) ผ่านอุณหภูมิ 700°C เป็นระยะเวลา 3 ชั่วโมง

4.2 ผลการศึกษาการลดขนาดผงผลึกแบเรียมเซอร์โคเนต ($BaZrO_3$)

4.2.1 การตรวจสอบโครงสร้างผลึกด้วยเทคนิคการเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์ (X-ray diffraction; XRD)

หลังจากทำการสังเคราะห์ผงผลึกแบเรียมเซอร์โคเนตโดยวิธีปฏิกิริยาสถานะของแข็งรวมถึงการนำผงผลึกแบเรียมเซอร์โคเนตไปเผาร่วมกับเกลือคลอไรด์ และนำไปตรวจสอบโครงสร้างผลึก รวมไปถึงตรวจสอบความบริสุทธิ์ของผงผลึกแบเรียมเซอร์โคเนตที่นำไปเผาร่วมกับเกลือคลอไรด์ในอุณหภูมิที่แตกต่างกันเปรียบเทียบกับผงผลึกแบเรียมเซอร์โคเนตที่สังเคราะห์ได้จากวิธีปฏิกิริยาสถานะของแข็ง ด้วยเทคนิคการเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์ เพื่อศึกษาผลของอุณหภูมิต่อขนาดของผงผลึกแบเรียมเซอร์โคเนต รวมทั้งศึกษากลไกการลดขนาดผงผลึกแบเรียมเซอร์โคเนตโดยการใช้เกลือคลอไรด์



รูปที่ 4.16 แสดงรูปแบบการเลี้ยวเบนรังสีเอ็กซ์ของผงผลึกแบเรียมเซอร์โคเนตของสารตั้งต้นและผงผลึกแบเรียมเซอร์โคเนตที่ผ่านการเผาร่วมกับเกลือคลอไรด์ที่อุณหภูมิ 800 900 1000 และ 1200 °C เป็นเวลา 4 ชั่วโมง

จากรูปที่ 4.16 รูปแบบการเลี้ยวเบนรังสีเอ็กซ์ของผงผลึกแบเรียมเซอร์โคเนตของสารตั้งต้นที่สังเคราะห์ขึ้น เมื่อนำไปเปรียบเทียบกับข้อมูลมาตรฐาน ICDD หมายเลข 06-0399 ซึ่งเป็นข้อมูลมาตรฐานของแบเรียมเซอร์โคเนต ที่มีโครงสร้างแบบเพอรอฟสไกต์ (Perovskite) และมีโครงสร้างผลึกแบบลูกบาศก์ (Cubic) มีค่าแลตทิซพารามิเตอร์ a=b=c เท่ากับ 4.1930 Å และมีกลุ่มปริภูมิ (Space group) คือ Pm3m พบว่า พีคสำคัญทั้งหมดที่เกิดขึ้นนั้นมีความสอดคล้องกันและผงผลึกแบเรียมเซอร์โคเนตที่สังเคราะห์ขึ้นมีโครงสร้างผลึกแบบลูกบาศก์ โดยแสดงพีคสำคัญทั้งหมด 6 ตำแหน่ง ที่ระนาบ (100) (110) (111) (200) (211) และ (220) ตามลำดับ เมื่อนำผงผลึกแบเรียมเซอร์โคเนตที่ผ่านการเผาร่วมกับเกลือคลอไรด์ที่

อุณหภูมิ 800 900 และ 1000 °C เป็นเวลา 4 ชั่วโมง ไปทำการตรวจสอบด้วยเทคนิคการเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์ พบว่าเมื่อเปลี่ยนแปลงอุณหภูมิในการเผาผงผลึกแบเรียมเซอร์โคเนตร่วมกับเกลือคลอไรด์ รูปแบบการเลี้ยวเบนรังสีเอ็กซ์ของผงผลึกแบเรียมเซอร์โคเนตที่ผ่านการเผาร่วมกับเกลือคลอไรด์ที่อุณหภูมิ 800 900 และ 1000 °C เป็นเวลา 4 ชั่วโมง มีพีคสำคัญ 6 พีค เช่นเดียวกันกับผงผลึกแบเรียมเซอร์โคเนตที่สังเคราะห์ขึ้น ไม่พบพีคของเฟสแปลกปลอมเกิดขึ้นและไม่เกิดการเลื่อนตำแหน่ง (Shift) ของพีค ดังแสดงในรูปที่ 4.15 ซึ่งสามารถยืนยันได้ว่าโครงสร้างของผงผลึกแบเรียมเซอร์โคเนตที่ผ่านการเผาร่วมกับเกลือคลอไรด์ที่อุณหภูมิ 800 900 และ 1000 °C เป็นเวลา 4 ชั่วโมง ยังคงมีโครงสร้างผลึกเป็นโครงสร้างแบบลูกบาศก์ แต่เมื่อนำผงผลึกแบเรียมเซอร์โคเนตที่ผ่านการเผาร่วมกับเกลือคลอไรด์ที่อุณหภูมิ 1200 °C เป็นเวลา 4 ชั่วโมง ไปตรวจสอบด้วยเทคนิคการเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์ ผลปรากฏว่ารูปแบบการเลี้ยวเบนรังสีเอ็กซ์ของผงผลึกแบเรียมเซอร์โคเนตที่ผ่านการเผาร่วมกับเกลือคลอไรด์ที่อุณหภูมิ 1200 °C เป็นเวลา 4 ชั่วโมงนั้นเปลี่ยนแปลงไป เนื่องจากพบพีคของเฟสแปลกปลอม 3 พีค แสดงด้วยสัญลักษณ์ ดอกจันทร์ (*) ซึ่งพีคของเฟสแปลกปลอมที่เกิดขึ้นเป็นเฟสของเซอร์โคเนียมไดออกไซด์ (ZrO_2) ที่มีโครงสร้างผลึกเป็นแบบโมโนคลินิก (Monoclinic) นอกจากนี้ยังพบการเลื่อนตำแหน่งของพีคที่อุณหภูมิ 1200 °C เกิดขึ้นดังแสดงในรูปที่ 4.15 ซึ่งสอดคล้องกับการรายงานผลที่กล่าวมาในตอนต้น ที่พบพีคของเฟสแปลกปลอม ณ อุณหภูมิที่ 1200 °C โดยเฟสแปลกปลอมเหล่านี้ส่งผลต่อการเลื่อนตำแหน่งของพีคผงผลึกแบเรียมเซอร์โคเนต อย่างไรก็ตามโครงสร้างผลึกของผงผลึกแบเรียม-เซอร์โคเนตของสารตั้งต้นและผงผลึกแบเรียมเซอร์โคเนตที่ผ่านการเผาร่วมกับเกลือคลอไรด์ที่อุณหภูมิ 800 900 และ 1000 °C เป็นเวลา 4 ชั่วโมงนั้นไม่เกิดการเปลี่ยนแปลง แต่สิ่งที่เปลี่ยนแปลงคือค่าความเข้ม (Intensity) ของพีค โดยจากรูปที่ 4.15 สังเกตเห็นได้อย่างชัดเจนว่าค่าความเข้มของผงผลึกแบเรียมเซอร์โคเนตของสารตั้งต้นนั้นมีค่าสูงกว่าผงผลึกแบเรียมเซอร์โคเนตที่ผ่านการเผาร่วมกับ เกลือคลอไรด์ แต่ค่าความเข้มของพีคจากผงผลึกแบเรียมเซอร์โคเนตที่ผ่านการเผาร่วมกับเกลือคลอไรด์ ที่อุณหภูมิ 800 900 และ 1000 °C เป็นเวลา 4 ชั่วโมง มีค่าลดลงตามลำดับ อาจกล่าวได้ว่าค่าความเข้มของพีคที่ลดลงนั้น เนื่องมาจากการใช้อุณหภูมิในการเผาผงผลึกแบเรียมเซอร์โคเนตร่วมกับเกลือคลอไรด์ที่เพิ่มขึ้น

จากข้อมูลที่ได้จากรูปแบบการเลี้ยวเบนรังสีเอ็กซ์ของผงผลึกแบเรียมเซอร์โคเนต สามารถคำนวณค่าแลตทิซพารามิเตอร์ (a b และ c) โดยการคำนวณค่าแลตทิซพารามิเตอร์เป็นไปตามสูตรการคำนวณค่าแลตทิซพารามิเตอร์ของโครงสร้างผลึกแบบลูกบาศก์ ดังสมการที่ 4.5

$$\frac{1}{d_{hkl}^2} = (h^2 + k^2 + l^2)\frac{1}{a^2} \qquad (4.5)$$

เมื่อ h k l คือ ระนาบการเลี้ยวเบนรังสีเอ็กซ์ ที่ปรากฏในรูปแบบการเลี้ยวเบน

a b c คือ ความยาวของแกน a b และ c ในโครงสร้างผลึก รวมเรียกว่าค่าแลต-ทิซพารามิเตอร์

d คือ ระยะห่างระหว่างระนาบ

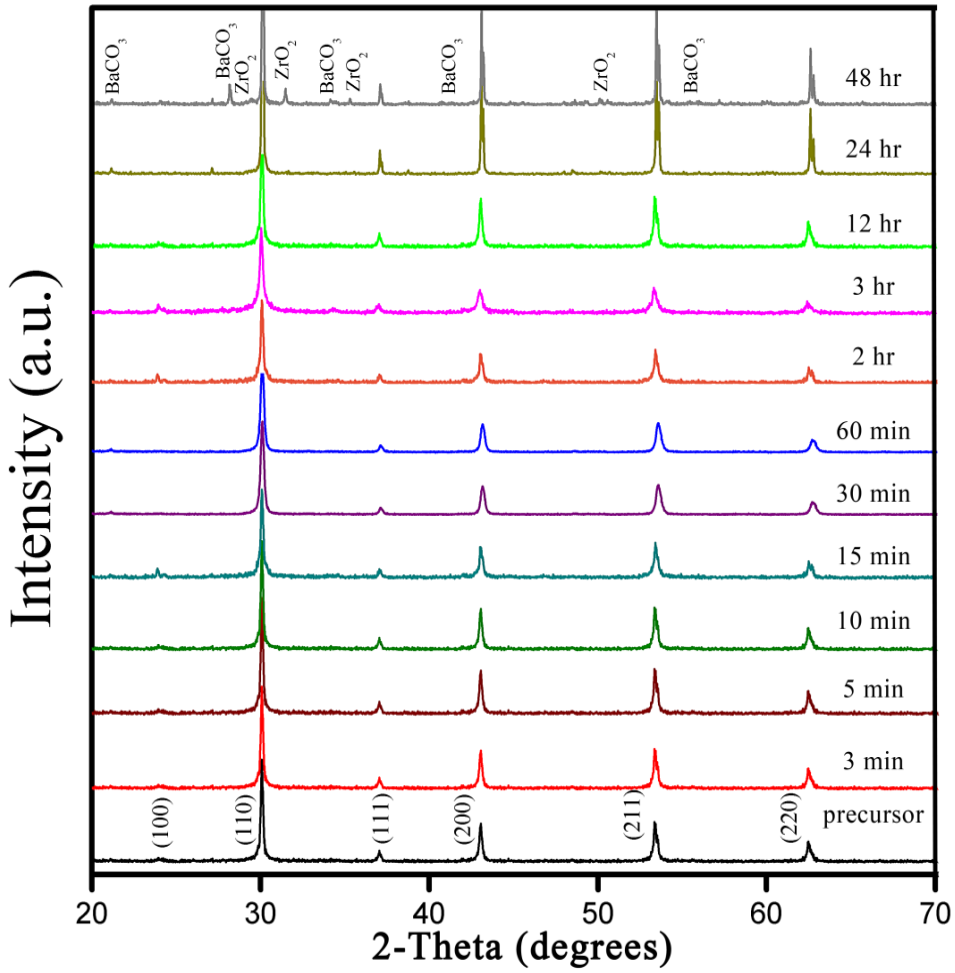
นอกจากนี้จากข้อมูลที่ได้จากรูปแบบการเลี้ยวเบนรังสีเอ็กซ์ของผงผลึกแบเรียมเซอร์โคเนต สามารถคำนวณขนาดผลึกได้จากสมการของเชอร์เรอร์ (Scherrer's equation) ดังสมการที่ 2.2 ข้างต้น ซึ่งแสดงผลการคำนวณได้ดังตารางที่ 4.3

ตารางที่ 4.3 แสดงค่าแลตทิซพารามิเตอร์และขนาดผลึกของผงผลึกแบเรียมเซอร์โคเนตของสารตั้งต้นและผงผลึกแบเรียมเซอร์โคเนตที่ผ่านการเผาร่วมกับเกลือคลอไรด์ที่อุณหภูมิแตกต่างกัน เป็นเวลา 4 ชั่วโมง โดยเปรียบเทียบค่าแลตทิซพารามิเตอร์ที่คำนวณได้กับข้อมูลมาตรฐาน (ICDD หมายเลข 06-0399)

อุณหภูมิที่ใช้ในการเผา (°C)	**แลตทิซพารามิเตอร์ (Å)**	**ขนาดผลึก (nm)**
	a=b=c	
สารตั้งต้น	4.1941	113.2
800	4.1943	77.6
900	4.1942	67.3
1000	4.1909	49.5
1200	4.1922	172.6
ICDD 06-0399	4.1930	

จากผลค่าแลตทิซพารามิเตอร์และขนาดผลึกที่คำนวณได้จากรูปแบบการเลี้ยวเบนรังสีเอ็กซ์ของผงผลึกแบเรียมเซอร์โคเนตของสารตั้งต้นและผงผลึกแบเรียมเซอร์โคเนตที่ผ่านการเผาร่วมกับเกลือคลอไรด์ที่อุณหภูมิแตกต่างกัน เป็นเวลา 4 ชั่วโมง ดังแสดงในตารางที่ 4.3 พบว่าค่าแลตทิซ พารามิเตอร์ที่คำนวณได้ใกล้เคียงกันกับค่าแลตทิซพารามิเตอร์ของข้อมูลมาตรฐาน ICDD หมายเลข 06-0399 นอกจากนี้ค่าแลตทิซพารามิเตอร์ที่คำนวณได้ของผงผลึกแบเรียมเซอร์โคเนตที่สังเคราะห์ด้วยวิธีปฏิกิริยาสถานะของแข็งและผงผลึกแบเรียมเซอร์โคเนตที่ผ่านการเผาร่วมกับเกลือคลอไรด์ที่อุณหภูมิ 800 900 และ 1000 °C เป็นเวลา 4 ชั่วโมง มีค่าใกล้เคียงกันมาก ซึ่งบ่งบอกได้ว่าผงผลึกแบเรียมเซอร์โคเนตที่สังเคราะห์ด้วยวิธีปฏิกิริยาสถานะของแข็งและผงผลึกแบเรียมเซอร์โคเนตที่ผ่านการเผาร่วมกับเกลือคลอไรด์ที่อุณหภูมิ 800 900 และ 1000 °C ไม่เกิดการเปลี่ยนแปลงโครงสร้าง โดยยังคงมีโครงสร้างแบบเพอรอฟสไกต์ที่มีโครงสร้างผลึกแบบลูกบาศก์ และจากโครงสร้างที่ไม่เปลี่ยนแปลงนี้แสดงให้เห็นว่าผงผลึกแบเรียมเซอร์โคเนตที่ผ่านการเผาร่วมกับเกลือคลอไรด์ไม่มีไอออนของเกลือคลอไรด์ (Na^+ K^+ Cl^-) เข้าไปแทนที่ในโครงสร้างผลึกแบบลูกบาศก์ และพบว่าขนาดผลึกของผงผลึกแบเรียมเซอร์โคเนตที่สังเคราะห์ด้วยวิธีปฏิกิริยาสถานะของแข็ง

และผงผลึกแบเรียม-เซอร์โคเนตที่ผ่านการเผาร่วมกับเกลือคลอไรด์ที่อุณหภูมิ 800 900 และ 1000 °C เป็นเวลา 4 ชั่วโมงมีขนาดเล็กลงตามลำดับของอุณหภูมิที่ใช้ในการเผา ซึ่งบ่งบอกถึงความเป็นผลึกที่ลดลงของผงผลึกแบเรียมเซอร์โคเนต นอกจากนี้รูปแบบการเลี้ยวเบนรังสีเอ็กซ์ในผงผลึกแบเรียมเซอร์โคเนตของสารตั้งต้นและผงผลึกแบเรียมเซอร์โคเนตที่ผ่านการเผาร่วมกับเกลือคลอไรด์ที่อุณหภูมิแตกต่างกัน เป็นเวลา 4 ชั่วโมงนั้น เมื่อทำการเปรียบเทียบค่าแลตทิซพารามิเตอร์ที่คำนวณกับงานวิจัยของ A.Aimable และคณะ [21] ที่ทำการสังเคราะห์แบเรียมเซอร์โคเนตด้วยกระบวนการทางความร้อน (Hydrothermal) โดยการนำสารตั้งต้นสองชนิด คือ เซอร์โคเนียมออกซีไนเตรทเฮกซะไฮเดรตและแบเรียมไฮดรอกไซด์ไปทำการปั่นเหวี่ยง ล้างด้วยน้ำปราศจากไอออนจนมีพีเอชเป็นกลาง อบแห้ง และเผาที่อุณหภูมิ 900 °C เป็นเวลา 2 ชั่วโมง โดยค่าแลตทิซพารามิเตอร์จากงานวิจัยนี้เท่ากับ 4.1983 Å และใกล้เคียงกับงานวิจัยของ Thitirat Charoonsuk และคณะ [14] ซึ่งทำการสังเคราะห์แบเรียมเซอร์โคเนตด้วยวิธีโซโนเคมี โดยการนำสารตั้งต้นสองชนิด คือ แบเรียมคลอไรด์ไดไฮเดรตและเซอร์โคเนียมออกซีคลอไรด์มาผสมกัน ทำการปั่นกวนเป็นเวลา 20 นาที ให้คลื่นอัลตร้าโซนิกส์เป็นเวลา 3 นาที ปั่นเหวี่ยงจนเกิดการตกตะกอน ล้างด้วยน้ำปราศจากไอออน อบแห้งที่อุณหภูมิ 80 °C ซึ่งค่าแลตทิซพารามิเตอร์ที่ได้จากงานวิจัยนี้เท่ากับ 4.1800 Å นอกจากนี้ในงานวิจัยของ H. Padma Kumar และคณะ [49] ได้ทำการสังเคราะห์แบเรียมเซอร์โคเนตด้วยกระบวนการเผาแบบขั้นตอนเดียว โดยสารตั้งต้นที่ใช้ในการสังเคราะห์แบเรียมเซอร์โคเนต เตรียมจากกรดซิตริกที่มีสัดส่วนของแบเรียมไอออนและเซอร์โคเนียมไอออนอยู่ในสารละลาย และเติมกรดไนตริกเข้มข้นลงไป จากนั้นนำสารผสมทั้งหมดไปทำการให้ความร้อนที่อุณหภูมิ 250 °C โดยค่าแลตทิซพารามิเตอร์ที่งานวิจัยคำนวณได้นั้นเท่ากับ 4.1940 Å ซึ่งจากการเปรียบเทียบงานวิจัยทั้งหมดที่กล่าวมาในข้างต้น พบว่าค่าแลตทิซพารามิเตอร์ในโครงงานพิเศษนี้ มีความสอดคล้องกันกับงานวิจัยที่ได้นำมาเปรียบเทียบทั้งหมด ทำให้ทราบว่ากระบวนการที่เลือกใช้ในโครงงานพิเศษนี้ สามารถสังเคราะห์แบเรียมเซอร์โคเนตได้ และโครงสร้างของแบเรียมเซอร์โคเนตไม่มีการเปลี่ยนแปลงแต่อย่างใด



รูปที่ 4.17 รูปแบบการเลี้ยวเบนรังสีเอ็กซ์ของผงผลึกแบเรียมเซอร์โคเนตของสารตั้งต้นและผงผลึกแบเรียมเซอร์โคเนตที่ผ่านการเผาร่วมกับเกลือคลอไรด์ที่อุณหภูมิคงที่ 1000 °C เป็นเวลา 3 5 10 15 30 60 นาที 2 3 12 24 และ 48 ชั่วโมง

ในการควบคุมอุณหภูมิการเผาผงผลึกแบเรียมเซอร์โคเนตร่วมกับเกลือคลอไรด์ที่อุณหภูมิคงที่ 1000 °C และเปลี่ยนแปลงเวลาในการเผา คือ 3 5 10 15 30 60 นาที 2 3 12 24 และ 48 ชั่วโมง เพื่อศึกษาผลของเวลาต่อขนาดของผงผลึกแบเรียมเซอร์โคเนต ดังแสดงในรูปที่ 4.17 พบว่า รูปแบบการเลี้ยวเบนรังสีเอ็กซ์ของผงผลึกแบเรียมเซอร์โคเนตที่ผ่านการเผาร่วมกับเกลือคลอไรด์ที่อุณหภูมิคงที่ 1000 °C เป็นเวลา 3 5 10 15 30 60 นาที 2 3 และ 12 ชั่วโมง เมื่อนำไปเปรียบเทียบกับผงผลึกแบเรียมเซอร์โคเนตของสารตั้งต้นและข้อมูลมาตรฐาน ICDD หมายเลข 06-0399 ซึ่งเป็นข้อมูลมาตรฐานของแบเรียมเซอร์โคเนต ที่มีโครงสร้างแบบเพอรอฟสไกต์ และมีโครงสร้างผลึกแบบลูกบาศก์ มีค่าแลตทิซพารามิเตอร์ a=b=c เท่ากับ 4.1930 Å และมีกลุ่มปริภูมิคือ Pm3m พบว่าพีคสำคัญทั้งหมดที่เกิดขึ้นนั้นมีความสอดคล้องกันและผงผลึกแบเรียมเซอร์โคเนตที่ผ่านการเผาร่วมกับเกลือคลอไรด์ที่อุณหภูมิคงที่ 1000 °C เป็นเวลา 3 5 10 15 30 60 นาที 2 3 และ 12 ชั่วโมง

มีโครงสร้างผลึกแบบลูกบาศก์ โดยแสดงพีคสำคัญทั้งหมด 6 ตำแหน่ง ที่ระนาบ (100) (110) (111) (200) (211) และ (220) ตามลำดับ รวมทั้งไม่พบพีคของเฟสแปลกปลอมเกิดขึ้นและไม่เกิดการเลื่อนตำแหน่งของพีค อย่างไรก็ตามโครงสร้างผลึกของผงผลึกแบเรียมเซอร์โคเนตที่ผ่านการเผาร่วมกับเกลือคลอไรด์เป็นเวลา 3 5 10 15 30 60 นาที 2 3 และ 12 ชั่วโมงนั้นไม่เกิดการเปลี่ยนแปลงของระนาบพีค แต่สิ่งที่เปลี่ยนแปลงคือค่าความเข้มของพีค โดยจากรูปที่ 4.17 สังเกตเห็นได้อย่างชัดเจนว่าค่าความเข้มของผงผลึกแบเรียมเซอร์โคเนตของสารตั้งต้นนั้นมีค่าสูงกว่าผงผลึกแบเรียมเซอร์โคเนตที่ผ่านการเผาร่วมกับเกลือคลอไรด์ แต่ค่าความเข้มของพีคจากผงผลึกแบเรียมเซอร์โคเนตที่ผ่านการเผาร่วมกับเกลือคลอไรด์เป็นเวลา 3 5 10 15 30 60 นาที 2 และ 3 ชั่วโมง มีค่าลดลงตามลำดับ ในทางตรงกันข้ามค่าความเข้มของพีคจากผงผลึกแบเรียมเซอร์โคเนตที่ผ่านการเผาร่วมกับเกลือคลอไรด์เป็นเวลา 12 ชั่วโมง มีค่าสูงขึ้น อาจกล่าวได้ว่าเวลาที่ใช้ในการเผาผงผลึกแบเรียมเซอร์โคเนตร่วมกับเกลือคลอไรด์มีผลต่อค่าความเข้มของพีคอย่างมีนัยสำคัญที่เวลาในการเผาผงผลึกแบเรียมเซอร์โคเนตร่วมกับเกลือคลอไรด์ 3 5 10 15 30 60 นาที 2 และ 3 ชั่วโมง โดยค่าความเข้มของพีคลดลงเมื่อใช้เวลาในการเผาผงผลึกแบเรียมเซอร์โคเนตร่วมกับเกลือคลอไรด์นานขึ้น แต่เมื่อนำผงผลึกแบเรียม-เซอร์โคเนตที่ผ่านการเผาร่วมกับเกลือคลอไรด์ที่เวลา 24 และ 48 ชั่วโมง ไปตรวจสอบด้วยเทคนิคการเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์ ผลปรากฏว่ารูปแบบการเลี้ยวเบนรังสีเอ็กซ์ของผงผลึกแบเรียมเซอร์โคเนตที่ผ่านการเผาร่วมกับเกลือคลอไรด์ที่เวลา 24 และ 48 ชั่วโมงนั้นเปลี่ยนแปลงไป เนื่องจากพบพีคของเฟสแปลกปลอม ซึ่งพีคของเฟสแปลกปลอมที่เกิดขึ้นเป็นเฟสของแบเรียมคาร์บอเนต ($BaCO_3$) และเซอร์โคเนียมไดออกไซด์ (ZrO_2)

จากข้อมูลที่ได้จากรูปแบบการเลี้ยวเบนรังสีเอ็กซ์ของผงผลึกแบเรียมเซอร์โคเนต สามารถคำนวณค่าแลตทิซพารามิเตอร์ (a b และ c) โดยการคำนวณค่าแลตทิซพารามิเตอร์เป็นไปตามสูตรการคำนวณค่าแลตทิซพารามิเตอร์ของโครงสร้างผลึกแบบลูกบาศก์ ดังสมการที่ 4.5 นอกจากนี้จากข้อมูลที่ได้จากรูปแบบการเลี้ยวเบนรังสีเอ็กซ์ของผงผลึกแบเรียมเซอร์โคเนต สามารถคำนวณขนาดผลึกได้จากสมการของเชอร์เรอร์ ดังสมการที่ 2.2 แสดงผลการคำนวณได้ดังตารางที่ 4.4

ตารางที่ 4.4 แสดงค่าแลตทิซพารามิเตอร์และขนาดผลึกของผงผลึกแบเรียมเซอร์โคเนตของสารตั้งต้นและผงผลึกแบเรียมเซอร์โคเนตที่ผ่านการเผาร่วมกับเกลือคลอไรด์ที่อุณหภูมิคงที่ 1000 °C ในเวลาแตกต่างกัน โดยเปรียบเทียบค่าแลตทิซพารามิเตอร์ที่คำนวณได้กับข้อมูลมาตรฐาน (ICDD หมายเลข 06-0399)

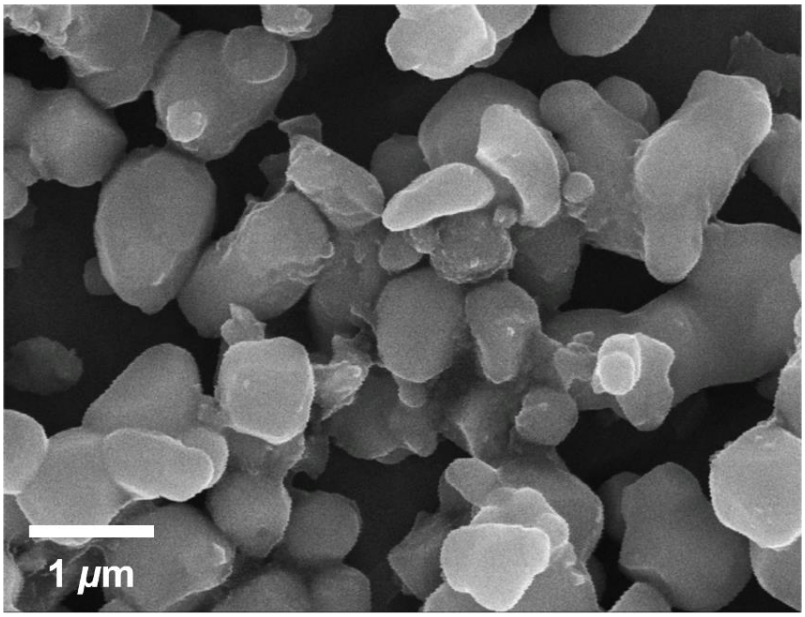
เวลาที่ใช้ในการเผา	แลตทิซพารามิเตอร์ a=b=c (Å)	ขนาดผลึก (nm)
สารตั้งต้น	4.1941	113.2
3 นาที	4.1941	90.5
5 นาที	4.1953	90.4
10 นาที	4.1996	91.8
15 นาที	4.1938	81.6
30 นาที	4.1804	79.9
60 นาที	4.1752	73.3
2 ชั่วโมง	4.1734	72.8
3 ชั่วโมง	4.1737	60.6
12 ชั่วโมง	4.1931	74.7
24 ชั่วโมง	4.1957	80.6
48 ชั่วโมง	4.1999	82.2
ICDD No.06-0399	4.1930	

จากตารางที่ 4.4 พบว่า ค่าแลตทิซพารามิเตอร์ที่คำนวณได้ของผงผลึกแบเรียมเซอร์โคเนตของสารตั้งต้นและผงผลึกแบเรียมเซอร์โคเนตที่ผ่านการเผาร่วมกับเกลือคลอไรด์ที่อุณหภูมิ 1000 °C ในเวลาแตกต่างกันมีค่าใกล้เคียงกันกับค่าแลตทิซพารามิเตอร์ของข้อมูลมาตรฐาน ICDD หมายเลข 06-0399 นอกจากนี้ค่าแลตทิซพารามิเตอร์ที่คำนวณได้ของผงผลึกแบเรียมเซอร์โคเนตที่สังเคราะห์ด้วยวิธีปฏิกิริยาสถานะของแข็งและผงผลึกแบเรียมเซอร์โคเนตที่ผ่านการเผาร่วมกับเกลือคลอไรด์เป็นเวลา 3 5 10 15 30 60 นาที 2 และ 3 ชั่วโมง มีค่าใกล้เคียงกันมาก แสดงให้เห็นว่าผงผลึกแบเรียมเซอร์โคเนตที่สังเคราะห์ด้วยวิธีปฏิกิริยาสถานะของแข็งและผงผลึกแบเรียมเซอร์โคเนตที่ผ่านการเผาร่วมกับเกลือคลอไรด์เป็นเวลา 3 5

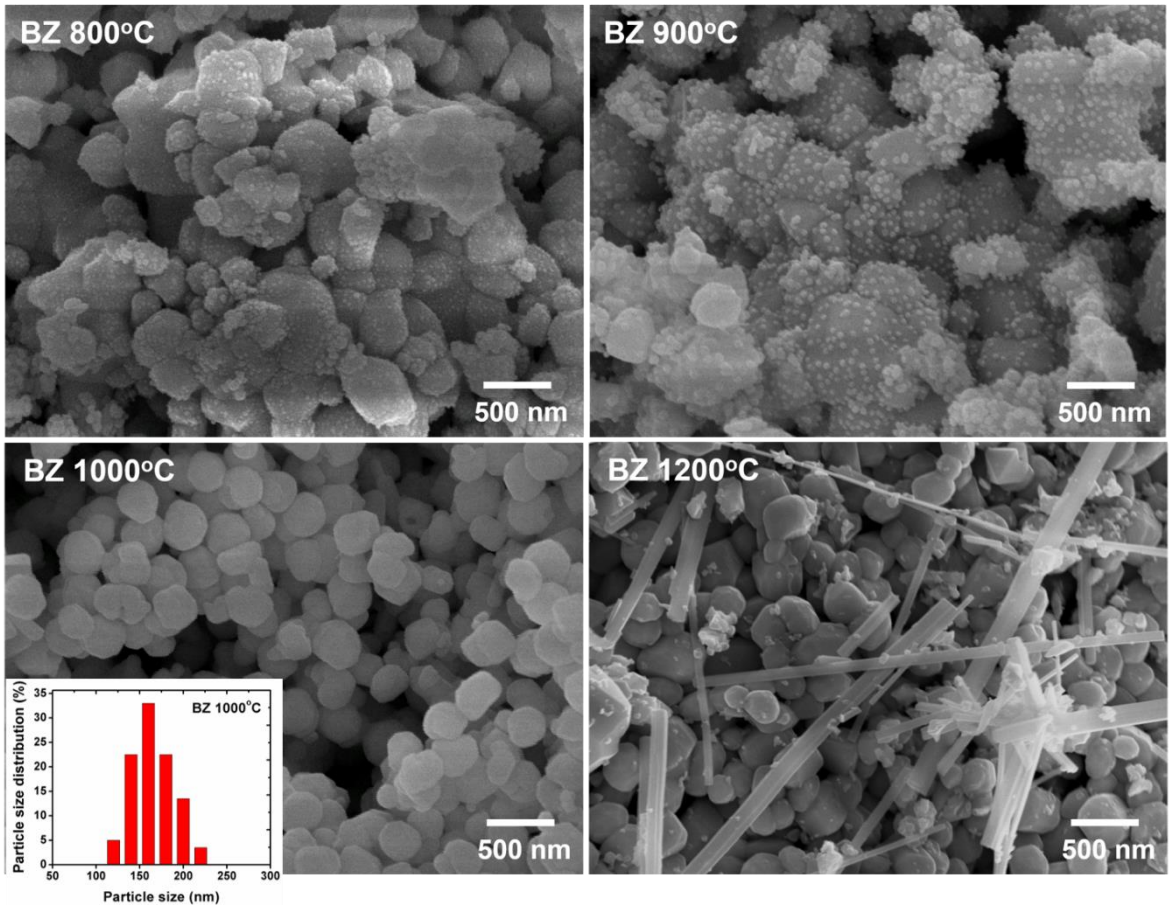
10 15 30 60 นาที 2 และ 3 ชั่วโมง ไม่เกิดการเปลี่ยนแปลงโครงสร้าง โดยยังคงมีโครงสร้างแบบเพอรอฟสไกต์ที่มีโครงสร้างผลึกแบบลูกบาศก์ กล่าวได้ว่าเวลาไม่ได้มีผลต่อโครงสร้างผลึกของผงผลึกแบเรียมเซอร์โคเนต นอกจากนี้ยังพบว่าขนาดผลึกของผงผลึกแบเรียมเซอร์โคเนตที่สังเคราะห์ด้วยวิธีปฏิกิริยาสถานะของแข็งและผงผลึกแบเรียมเซอร์โคเนตที่ผ่านการเผาร่วมกับเกลือคลอไรด์เป็นเวลา 3 5 10 15 30 60 นาที 2 และ 3 ชั่วโมงนั้น มีขนาดเล็กลงตามลำดับของเวลาที่ใช้ในการเผา ซึ่งบ่งบอกถึงความเป็นผลึกที่ลดลงของผงผลึกแบเรียมเซอร์โคเนต

4.2.2 การตรวจสอบสัณฐานวิทยาโดยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด (Scanning electron microscope; SEM)

หลังจากการตรวจสอบโครงสร้างผลึกของแบเรียมเซอร์โคเนตด้วยเทคนิคการเลี้ยวเบนรังสีเอ็กซ์ ที่มีโครงสร้างผลึกเป็นแบบทรงลูกบาศก์ และไม่พบเฟสแปลกปลอมเกิดขึ้น และไม่เกิดการเปลี่ยนแปลงโครงสร้างใดๆเมื่อนำผงผลึกแบเรียมเซอร์โคเนตไปทำการลดขนาดด้วยเกลือคลอไรด์ ที่อุณหภูมิแตกต่างกัน จากนั้นได้นำผงผลึกแบเรียมเซอร์โคเนตมาศึกษาลักษณะทางสัณฐานวิทยาด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด โดยแสดงลักษณะสัณฐานวิทยาของแบเรียมเซอร์โคเนตที่สังเคราะห์จากกระบวนการปฏิกิริยาสถานะของแข็งที่ยังไม่ได้ผ่านการลดขนาดด้วยเกลือคลอไรด์ ดังแสดงในรูปที่ 4.18 ผลที่ได้พบว่าอนุภาคที่ได้จากการเตรียมแบเรียมเซอร์โคเนตจากกระบวนการปฏิกิริยาสถานะของแข็งนั้นมีขนาดอยู่ในระดับไมโครเมตร โดยมีขนาดอนุภาคเฉลี่ยเท่ากับ 2.10 ± 0.94 ไมโครเมตร โดยการหาขนาดอนุภาคเฉลี่ยหาได้จากวิธี Linear Intercept Method นอกจากนี้จะเห็นได้ว่าอนุภาคของแบเรียมเซอร์โคเนตมีความหลากหลายของรูปทรงอนุภาค มีรูปร่างที่ไม่แน่นอน คือมีลักษณะรูปทรงที่ไม่เป็นทรงกลม ทั้งยังมีการเกาะกลุ่มกันของอนุภาค ส่งผลทำให้อนุภาคมีขนาดใหญ่ โดยขนาดอนุภาคนั้นอยู่ในช่วงระหว่าง 0.6-4.2 ไมโครเมตร



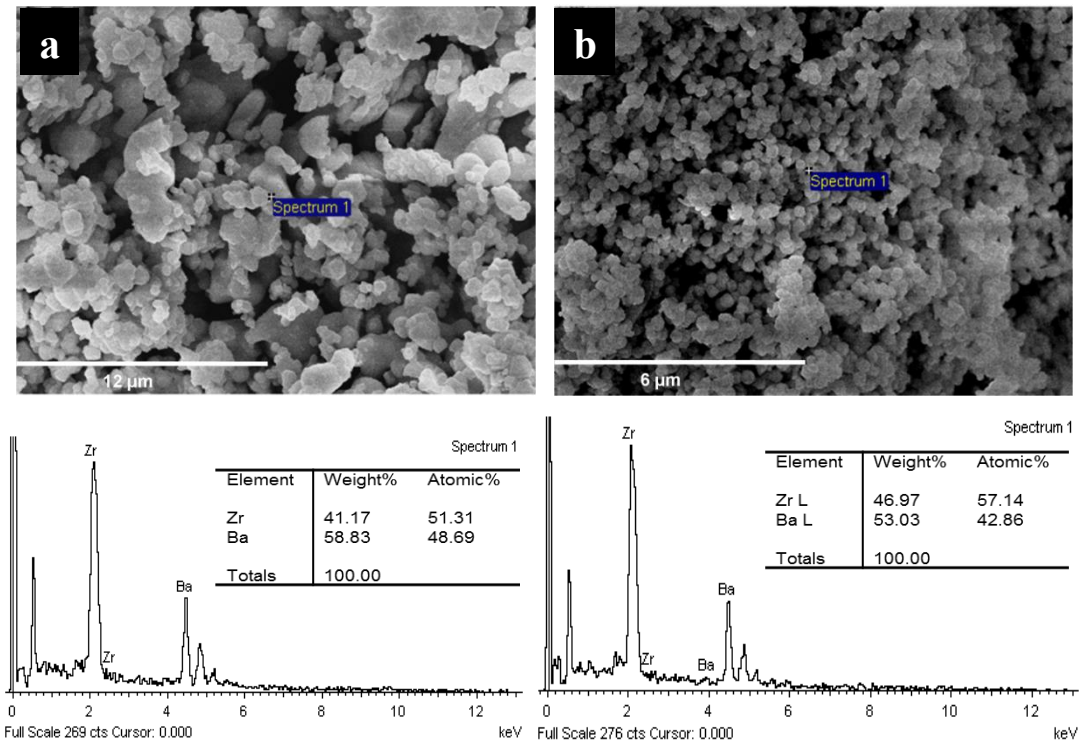
รูปที่ 4.18 แสดงภาพถ่าย SEM ของผงผลึกอนุภาคแบเรียมเซอร์โคเนตที่สังเคราะห์ได้จากกระบวนการปฏิกิริยาสถานะของแข็ง โดยทำการเผาที่อุณหภูมิ 1450 ℃ เป็นเวลา 12 ชั่วโมง



รูปที่ 4.19 แสดงภาพถ่ายจากกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราดของผงผลึกแบเรียมเซอร์โคเนตที่ทำการเผาร่วมกับเกลือคลอไรด์ ที่อุณหภูมิ 800 900 1000 และ 1200°C เป็นเวลา 4 ชั่วโมง

จากรูปที่ 4.19 เมื่อนำแบเรียมเซอร์โคเนตที่สังเคราะห์ได้จากกระบวนการปฏิกิริยาสถานะของแข็งมาทำการเผาร่วมกับเกลือคลอไรด์ทั้ง 4 อุณหภูมิคือ 800 900 1000 และ 1200 °C เป็นเวลา 4 ชั่วโมง พบว่าขนาดอนุภาคของแบเรียมเซอร์โคเนตสามารถถูกเกลือคลอไรด์ย่อยให้มีขนาดที่เล็กลงจะสังเกตเห็นได้อย่างชัดเจนที่อุณหภูมิในการเผา 800 °C นั้นอนุภาคของแบเรียมเซอร์โคเนตเริ่มถูกเกลือคลอไรด์ย่อยขนาดลง เนื่องจากเกิดจุดเล็กๆภายในภาพถ่ายจากกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด ซึ่งก็คืออนุภาคแบเรียมเซอร์โคเนตที่ถูกเกลือคลอไรด์ย่อยขนาดลงเรื่อยๆ เช่นเดียวกันกับที่อุณหภูมิ 900 °C จะสังเกตเห็นได้อย่างชัดเจนมากขึ้นว่าเกลือคลอไรด์ยังคงทำการย่อยขนาดแบเรียม-เซอร์โคเนตในทุกทิศทุกทาง และเมื่อถึงอุณหภูมิในการเผาที่ 1000 °C พบว่าขนาดอนุภาคของ แบเรียมเซอร์โคเนตถูกลดขนาดจากเดิมที่ขนาดอนุภาคเฉลี่ยเท่ากับ 2.10 ± 0.94 ไมโครเมตรที่มาจากการเตรียมด้วยกระบวนการปฏิกิริยาสถานะของแข็ง แต่ที่อุณหภูมิการเผาร่วมกับเกลือคลอไรด์ที่ 1000 °C ขนาดอนุภาคเฉลี่ยของแบเรียมเซอร์โคเนตลดลงอยู่ที่ 167.87 ± 22.96 นาโนเมตร ทั้งยังมีรูปทรงของอนุภาคที่ใกล้เคียงกัน คือเป็นทรงกลม แต่เมื่ออุณหภูมิการเผาเพิ่มขึ้นเป็น 1200 °C พบว่าอนุภาคของแบเรียมเซอร์โคเนตมีแนวโน้มในการกลับมารวมตัวกันอีกครั้ง เนื่องจากขนาดอนุภาคเฉลี่ยของแบเรียมเซอร์โคเนตเท่ากับ 170.32 ± 37.14 นาโนเมตร ซึ่งหาได้จากวิธี

Linear Intercept Method โดยขนาดอนุภาคเฉลี่ยที่อุณหภูมิ 1200 °C มากขึ้นเมื่อเทียบกับขนาดอนุภาคเฉลี่ยที่อุณหภูมิการเผาที่ 1000 °C ซึ่งอาจคาดเดาได้ว่าอุณหภูมิที่ใช้ในการเผาร่วมกับเกลือนั้นสูงเกินไปและสันนิษฐานได้อีกว่าปริมาณของแบเรียมและเซอร์โคเนียมไอออนที่มีมากขึ้นจากการที่ถูกเกลือคลอไรด์ย่อยขนาดของอนุภาคแบเรียมเซอร์โคเนต ทำให้อาจเกิดการกลับมารวมตัวกันใหม่ของสาร โดยสามารถยืนยันได้จากผลของการตรวจสอบโครงสร้างผลึกด้วยวิธีการเลี้ยวเบนรังสีเอ็กซ์ที่อุณหภูมิ 1200 °C ซึ่งมีเฟสแปลกปลอมของเซอร์โคเนียมไดออกไซด์ปรากฏอยู่



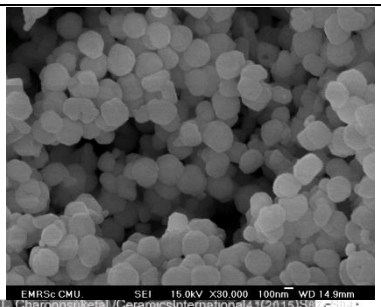
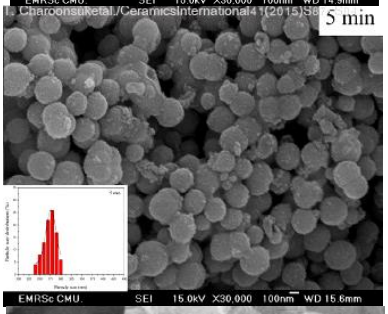
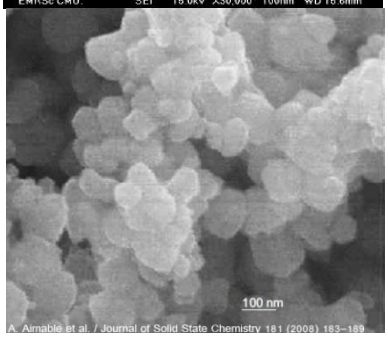
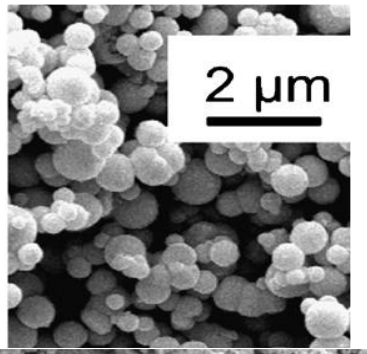
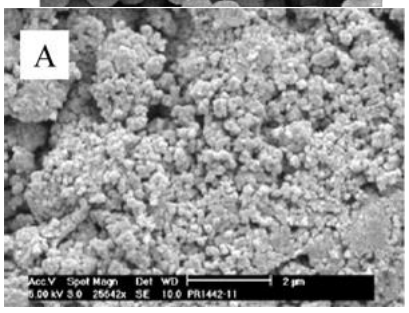
รูปที่ 4.20 แสดงภาพองค์ประกอบธาตุของอัตราส่วนระหว่างแบเรียมต่อเซอร์โคเนียมที่ตรวจสอบด้วยเทคนิควิเคราะห์ธาตุ (Energy Dispersive X-Ray Spectrometer; EDS) โดย a) แสดงอัตราส่วนของแบเรียมต่อเซอร์โคเนียมจากผงผลึกแบเรียมเซอร์โคเนตที่สังเคราะห์ด้วยกระบวนการปฏิกิริยาสถานะของแข็ง b) แสดงอัตราส่วนของแบเรียมต่อเซอร์โคเนียมจากผงผลึกแบเรียมเซอร์โคเนตผ่านการเผาร่วมกับเกลือคลอไรด์ที่อุณหภูมิ 1000 °C

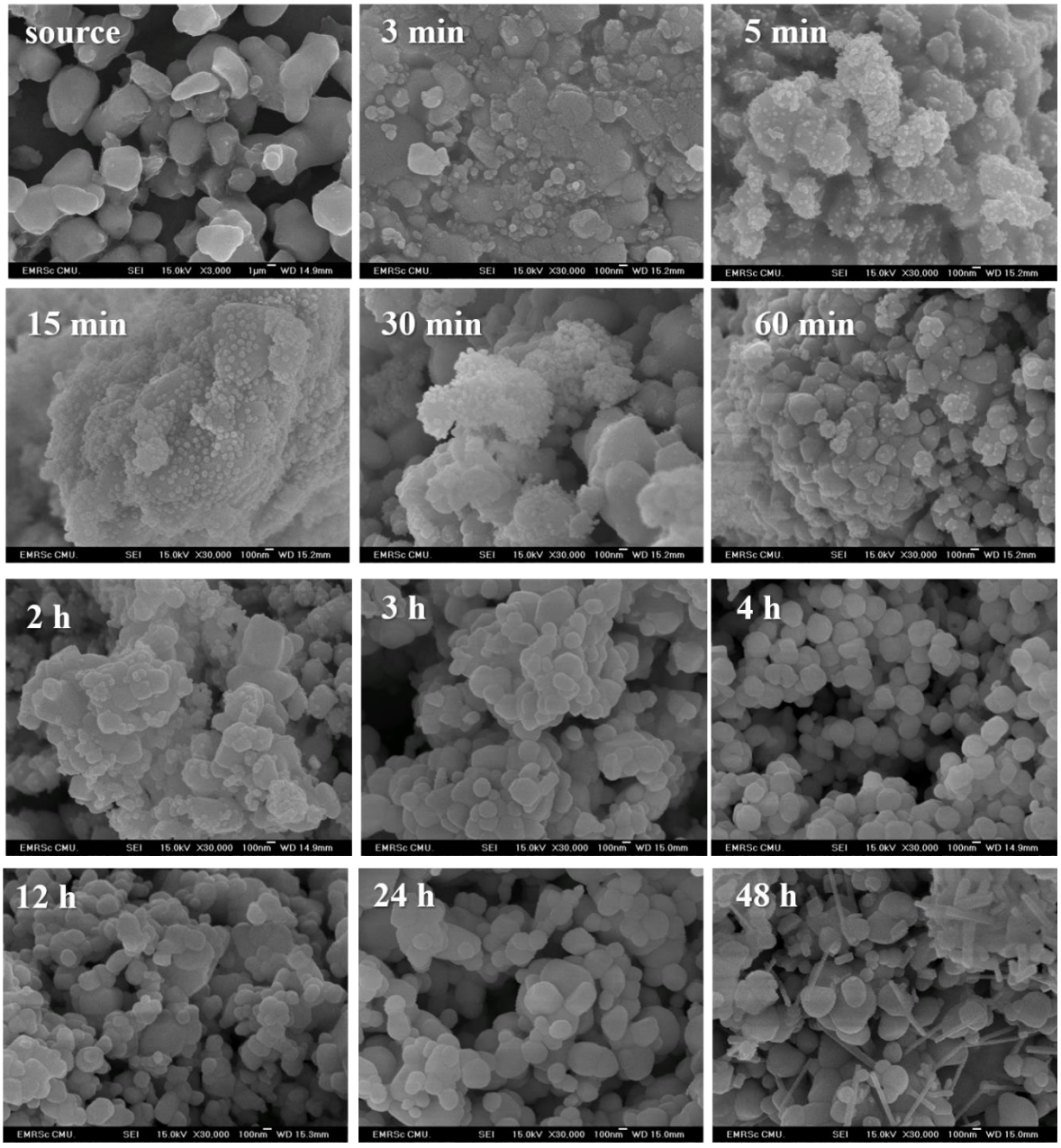
ดังนั้นจากผลที่ได้พบว่าอุณหภูมิการเผาแบเรียมเซอร์โคเนตร่วมกับเกลือคลอไรด์ที่เหมาะสมที่สุดคืออุณหภูมิการเผาที่ 1000 °C เป็นเวลา 4 ชั่วโมง เนื่องจากขนาดอนุภาคเฉลี่ยของแบเรียมเซอร์โคเนตลดลงอยู่ที่ 167.87 ± 22.96 นาโนเมตร โดยขนาดอนุภาคของแบเรียมเซอร์โคเนตที่ได้นั้นมีความสอดคล้องกับงานวิจัยของ Thitirat Charoonsuk และคณะ [14] งานวิจัยของ A. Aimable และคณะ [21] งานวิจัย Frédéric Boschini และคณะ [19] F. Boschini และคณะ [50] ดังแสดงในตารางที่ 4.5 ทั้งนี้ขนาดของอนุภาคมีความใกล้เคียงกันและมีค่าการกระจายตัวของอนุภาคอยู่ในช่วงที่แคบกว่าอนุภาคแบเรียมเซอร์โค

เนตที่ถูกเผาที่อุณหภูมิ 1200 °C เมื่อเทียบกับค่าการกระจายตัวของขนาดอนุภาค ดังแสดงในรูปที่ 4.5 และเพื่อการยืนยันสัดส่วนองค์ประกอบของอัตราส่วนระหว่างแบเรียมต่อเซอร์โคเนียมจึงนำไปตรวจสอบด้วยเทคนิควิเคราะห์ธาตุ (Energy Dispersive X-Ray Spectrometer; EDS) ดังรูปที่ 4.20 ซึ่งเปรียบเทียบกันระหว่างผงผลึกแบเรียมเซอร์โคเนตที่สังเคราะห์ได้จากกระบวนการปฏิกิริยาสถานะของแข็งและแบเรียมเซอร์โคเนตที่นำไปเผาร่วมกับเกลือคลอไรด์ที่อุณหภูมิ 1000 °C เป็น เวลา 4 ชั่วโมง แสดงให้เห็นว่าเมื่อแบเรียมเซอร์โคเนตถูกลดขนาดด้วยเกลือคลอไรด์ สัดส่วนระหว่างแบเรียมต่อเซอร์โคเนียมยังคงใกล้เคียงกัน กล่าวได้ว่าแม้ว่า แบเรียมเซอร์โคเนตที่นำมาผ่านกระบวนการลดขนาดด้วยเกลือคลอไรด์ก็ยังคงมีสัดส่วนระหว่างแบเรียมต่อเซอร์โคเนียมที่ไม่แตกต่างไปจากแบเรียมเซอร์โคเนตที่ไม่ได้ผ่านกระบวนการลดขนาด สามารถสรุปได้วิธีการลดขนาดด้วยเกลือคลอไรด์ไม่ได้ส่งผลต่อสัดส่วนองค์ประกอบใดๆของแบเรียม-เซอร์โคเนต

จากตารางที่ 4.5 เป็นการเปรียบเทียบขนาดอนุภาคเฉลี่ยและลักษณะทางสัณฐานวิทยาของแบเรียมเซอร์โคเนต โดยวิธีการในงานวิจัยนี้มีขนาดอนุภาคเฉลี่ยอยู่ที่ 167.87 ± 22.96 นาโนเมตร ส่วนวิธีการโซโนเคมี ไฮโดรเทอร์มอลและวิธีการตกตะกอนขนาดอนุภาคเฉลี่ยอยู่ในช่วง 100-278 นาโนเมตร จึงทำให้ทราบว่าการเปรียบเทียบขนาดอนุภาคเฉลี่ยของแบเรียมเซอร์โคเนตในงานวิจัยนี้นั้นมีความใกล้เคียงกันกับวิธีการอื่นๆ คือมีขนาดที่อยู่ในระดับนาโน แต่เนื่องด้วยวิธีการในงานวิจัยนี้เป็นวิธีที่เรียบง่ายที่สุด ไม่ซับซ้อน ซึ่งเป็นวิธีการสังเคราะห์อนุภาคให้ได้ในระดับนาโนเมตรด้วยวิธีสังเคราะห์จากบนลงล่างและอุปกรณ์ที่ใช้ราคาไม่แพงหากเทียบกับวิธีการอื่นๆที่นำมาเปรียบเทียบโดยจากผลการวิจัยที่รายงานมาข้างต้น ทำให้ทราบว่าสภาวะที่เหมาะสมที่สุดสำหรับการสังเคราะห์แบเรียมเซอร์โคเนตให้อยู่ในระดับนาโนเมตร คือการเผาแบเรียมเซอร์โคเนตร่วมกับเกลือคลอไรด์ที่อุณหภูมิ 1000 °C เป็นเวลา 4 ชั่วโมง ดังนั้นหนึ่งในจุดประสงค์ของการวิจัยนี้คือต้องการที่จะศึกษากลไกในการลดขนาดแบเรียมเซอร์โคเนตด้วยเกลือคลอไรด์ โดยทำการกำหนดเวลาที่ใช้ในการเผาที่แตกต่างกัน ซึ่งอุณหภูมิที่ใช้ในการเผาคือ 1000 °C

ตารางที่ 4.5 แสดงขนาดอนุภาคเฉลี่ยและลักษณะทางสัณฐานวิทยาของแบเรียมเซอร์โคเนตที่ผ่านการสังเคราะห์ให้ได้อนุภาคในระดับนาโนเมตรด้วยกระบวนการที่แตกต่างกัน

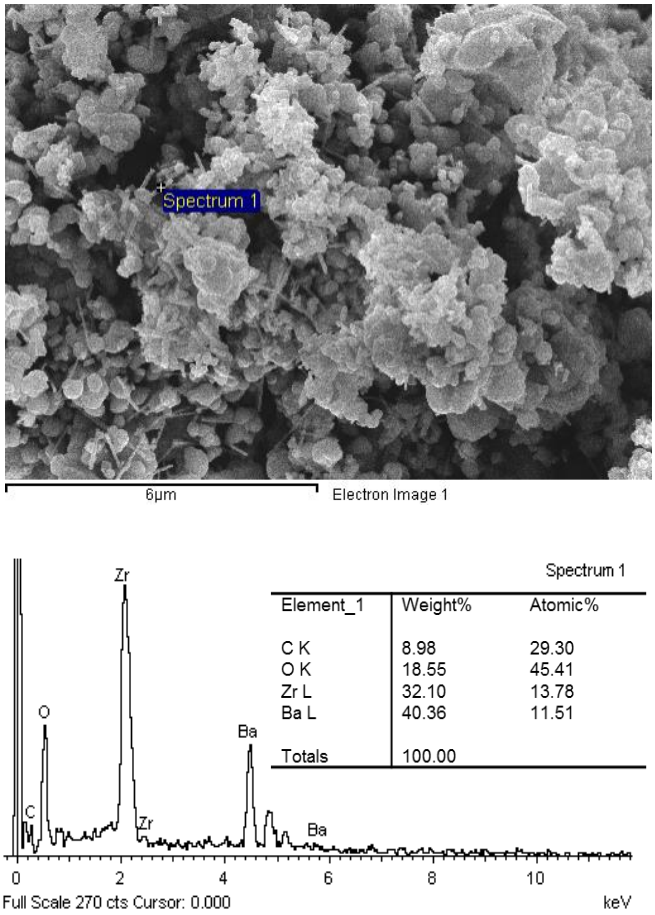
วิธีการสังเคราะห์	ขนาดอนุภาคเฉลี่ย(nm)	ลักษณะทางสัณฐานวิทยา	เอกสารอ้างอิง
วิธีการลดขนาดอนุภาคด้วยเกลือคลอไรด์	167.87±22.96		[งานวิจัยนี้]
วิธีการโซโนเคมี	276.24±36.90		[14]
วิธีไฮโดร-เทอร์มอล	100±10.40		[21]
วิธีตกตะกอน	150±20.50		[19]
วิธีสลายตัวทางความร้อน	150±4.95		[50]



รูปที่ 4.21 แสดงภาพถ่ายจากกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราดของอนุภาคแบเรียมเซอร์โคเนต โดยทำการเผาในช่วงเวลาที่แตกต่างกัน เพื่อทำการศึกษากลไกในการลดขนาดของเกลือคลอไรด์ต่ออนุภาคของแบเรียมเซอร์โคเนต

จากรูปที่ 4.21 จะเห็นกลไกการถูกลดขนาดของแบเรียมเซอร์โคเนตได้อย่างชัดเจนตามลำดับของเวลาที่ใช้ในการเผา ซึ่งจากที่ได้กล่าวไว้ข้างต้นอนุภาคของแบเรียมเซอร์โคเนตที่ได้จากการเตรียมด้วยกระบวนการสถานะของแข็งมีขนาดของอนุภาคที่ใหญ่อยู่ในระดับไมโครเมตร โดยมีขนาดอนุภาคเฉลี่ยอยู่ที่1.10 ± 4.91 ไมโครเมตร และมีรูปทรงของอนุภาคที่ไม่แน่นอน แต่เมื่อเวลาในการเผาร่วมกับเกลือคลอไรด์ผ่านไปถึงนาทีที่ 5 จะเริ่มสังเกตเห็นได้อย่างชัดเจนว่าแบเรียมเซอร์โคเนตกำลังถูกเกลือย่อยขนาดลง ซึ่งจากรูปที่ 4.21 ในนาทีที่ 5 จะเห็นจุดเล็กๆภายในภาพถ่ายจากกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด

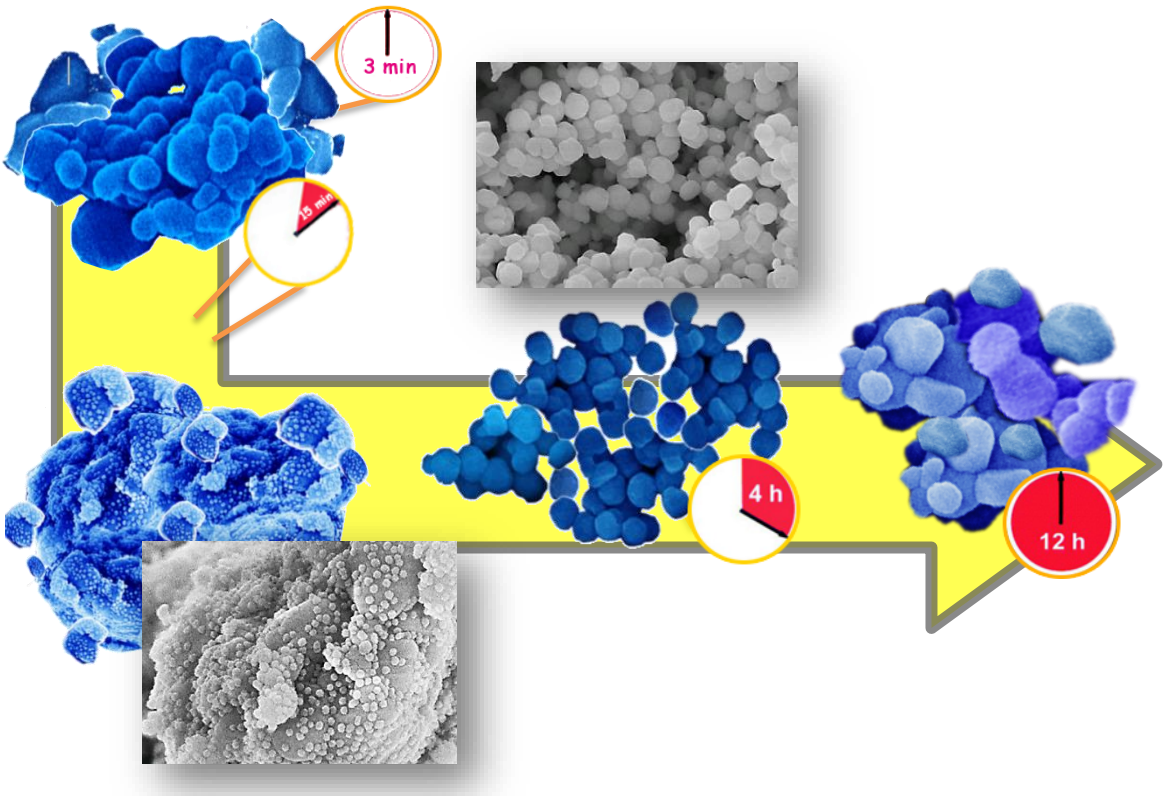
คือแบเรียมเซอร์โคเนตที่เริ่มถูกเกลือคลอไรด์ย่อยขนาดลงจนเกิดเป็นจุดอนุภาคเล็กๆ ดังที่เห็นในรูปที่ 4.21 และกระบวนการย่อยก็ยังคงดำเนินการต่อไป โดยจะสังเกตเห็นได้ว่าเกลือคลอไรด์นั้นทำการลดขนาดอนุภาคของแบเรียมเซอร์โคเนตในทุกทิศทุกทาง และยังคงมีการลดขนาดอย่างต่อเนื่องจนเมื่อถึงเวลาในการเผาที่ 4 ชั่วโมง จะเห็นได้จากในรูปที่ 4.21 ว่าขนาดอนุภาคของแบเรียมเซอร์โคเนตนั้นมีขนาดที่เล็กลงอยู่ในระดับนาโนเมตร โดยขนาดอนุภาคเฉลี่ย ณ เวลาที่ 4 ชั่วโมง คือ167.87 ± 22.96 นาโนเมตร ทั้งนี้ลักษณะของอนุภาคที่ถูกย่อยที่เวลา 4 ชั่วโมงนี้มีรูปร่างที่เป็นทรงกลมมากขึ้น ขนาดอนุภาคใกล้เคียงกันมากขึ้น หากเทียบกับขนาดอนุภาคที่ใช้เวลาในการเผาต่ำกว่า 4 ชั่วโมงจะเห็นได้ว่ารูปร่างของอนุภาคนั้นไม่แน่นอน และเมื่อเวลาที่ใช้ในการเผาล่วงเลยไปจนถึง 12 ชั่วโมง จะสังเกตเห็นได้อย่างชัดเจนว่าเกิดการกลับมารวมตัวกันของสารใหม่อีกครั้ง เนื่องจากขนาดอนุภาคเฉลี่ยเท่ากับ 340.24 ± 169.46 นาโนเมตร สันนิษฐานได้ว่าในทุกๆครั้งที่เกลือคลอไรด์ทำการลดขนาดแบเรียมเซอร์โคเนต จะมีปริมาณของแบเรียมไอออนและเซอร์โคเนียมไอออนเพิ่มมากขึ้นเรื่อยๆ ส่งผลทำให้เกิดการรวมตัวกันเกิดเป็นสารใหม่เกิดขึ้น ดังแสดงให้เห็นในรูปที่ 4.21 จากเวลาในการเผาที่ 12 ชั่วโมงไปจนถึง 48 ชั่วโมง อนุภาคของสารมีการกลับมารวมตัวกันอย่างเห็นได้ชัด ขนาดอนุภาคเฉลี่ยจากเวลาในการเผาที่ 12 ชั่วโมง 24 ชั่วโมง และ 48 ชั่วโมง ที่ใช้วิธีการคำนวณคือ Linear Intercept Method เท่ากับ 340.24 ± 169.46 นาโนเมตร 363.22 ± 159.77 นาโนเมตรและ 403.31 ± 193.35 นาโนเมตร ตามลำดับ จะเห็นได้ว่าขนาดอนุภาคเฉลี่ยนั้นมีค่าที่เพิ่มมากขึ้น มีขนาดใหญ่ขึ้น และที่การเผา ณ เวลา 48 ชั่วโมง ในรูปที่ 4.21 นั้นมีรูปทรงของอนุภาคที่ผิดเพี้ยนไปจากเดิมค่อนข้างมาก คือมีรูปร่างของอนุภาคที่มีลักษณะเป็นเส้น อนุมานได้ว่าอนุภาคดังกล่าวนี้ไม่ใช่อนุภาคของแบเรียม-เซอร์โคเนต ซึ่งสอดคล้องกับการตรวจสอบโครงสร้างผลึกด้วยเทคนิคการเลี้ยวเบนรังสีเอ็กซ์ เพราะที่การเผา ณ เวลา 48 ชั่วโมงนี้เกิดเฟสแปลกปลอมของแบเรียมคาร์บอเนตและเซอร์โคเนียมไดออกไซด์เกิดขึ้น ดังนั้นจึงนำไปตรวจสอบด้วยเทคนิควิเคราะห์ธาตุ (Energy Dispersive X-Ray Spectrometer; EDS) เพื่อดูองค์ประกอบธาตุของอัตราส่วนระหว่างแบเรียมต่อเซอร์โคเนียมดังรูปที่ 4.22 พบว่าสัดส่วนระหว่างแบเรียมต่อเซอร์โคเนียมเปลี่ยนแปลงไปหากเทียบกับรูปที่ 4.20 a) ที่แสดงอัตราส่วนของแบเรียมต่อเซอร์โคเนียมจากผงผลึกแบเรียมเซอร์โคเนตที่สังเคราะห์ด้วยกระบวนการปฏิกิริยาสถานะของแข็ง เนื่องจากการเผาเป็นเวลา 48 ชั่วโมงนั้นเกิดองค์ประกอบของแบเรียมคาร์บอเนตเกิดขึ้น เนื่องจากผลจากการตรวจสอบด้วยเทคนิควิเคราะห์ธาตุ (Energy Dispersive X-Ray Spectrometer; EDS) แสดงสัดส่วนของคาร์บอนและออกซิเจนขึ้นด้วย ด้วยเหตุนี้สัดส่วนระหว่างแบเรียมและเซอร์โคเนียมจึงเปลี่ยนแปลงไป



รูปที่ 4.22 แสดงภาพองค์ประกอบธาตุของอัตราส่วนระหว่างแบเรียมต่อเซอร์โคเนียมที่ตรวจสอบด้วยเทคนิควิเคราะห์ธาตุ (Energy Dispersive X-Ray Spectrometer; EDS) ของแบเรียมเซอร์โคเนตที่นำมาเผาร่วมกับเกลือคลอไรด์ที่อุณหภูมิ 1000 °C เป็นเวลา 48 ชั่วโมง

จากผลของการเปลี่ยนแปลงระยะเวลาในการเผาแบเรียมเซอร์โคเนตร่วมกับเกลือคลอไรด์ในเวลาที่แตกต่างกันนั้น สามารถอธิบายความเป็นไปได้ของกลไกในการลดขนาดแบเรียมเซอร์โคเนตด้วยเกลือคลอไรด์ได้ในรูปที่ 4.23 โดยเริ่มต้นอนุภาคของแบเรียมเซอร์โคเนตที่ได้จากวิธีปฏิกิริยาสถานะของแข็งมีขนาดที่ใหญ่อยู่ในระดับไมโครเมตร คือมีขนาดอนุภาคเฉลี่ยอยู่ในช่วง 0.4-4.2 ไมโครเมตร และมีการเกาะกลุ่มกันของอนุภาค แต่เมื่อเวลาในการเผาเพิ่มมากขึ้น อนุภาคของแบเรียมเซอร์โคเนตก็จะมีขนาดที่ลดลงเรื่อยๆ ในขณะเดียวกันจะมีแบเรียมและเซอร์โคเนียมไอออนหลุดออกจากอนุภาคทุกครั้งที่เกลือคลอไรด์เข้าทำการย่อยขนาดแบเรียมเซอร์โคเนต เมื่อถึงเวลาในการเผาที่เหมาะสม ซึ่งในงานวิจัยนี้คือที่เวลา 4 ชั่วโมง ขนาดอนุภาคที่ถูกเกลือคลอไรด์ย่อยขนาดนั้นมีรูปร่างเป็นทรงกลม และใกล้เคียงกัน โดยมีขนาดอนุภาคเฉลี่ยอยู่ในช่วง 114-260 นาโนเมตร แต่เมื่อเวลาในการเผาเพิ่มขึ้นเรื่อยๆ ส่งผลให้ปริมาณของแบเรียมไอออนและเซอร์โคเนียมไอออนเพิ่มมากขึ้น เนื่องจากขนาดของอนุภาคที่มีขนาดใหญ่ขึ้น ดังเช่นที่เวลาในการเผาที่ 24 ชั่วโมง ขนาดอนุภาคเฉลี่ยอยู่ในช่วง 130-970 นาโนเมตร เนื่องจากไอออนดังกล่าวเกิดการกลับมารวมตัว

กันอีกครั้ง ดังแสดงในผลของการตรวจสอบโครงสร้างผลึกด้วยเทคนิคการเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์ที่ปรากฏเฟสแปลกปลอมของแบเรียมคาร์บอเนตและเซอร์โคเนียมไดออกไซด์เกิดขึ้น

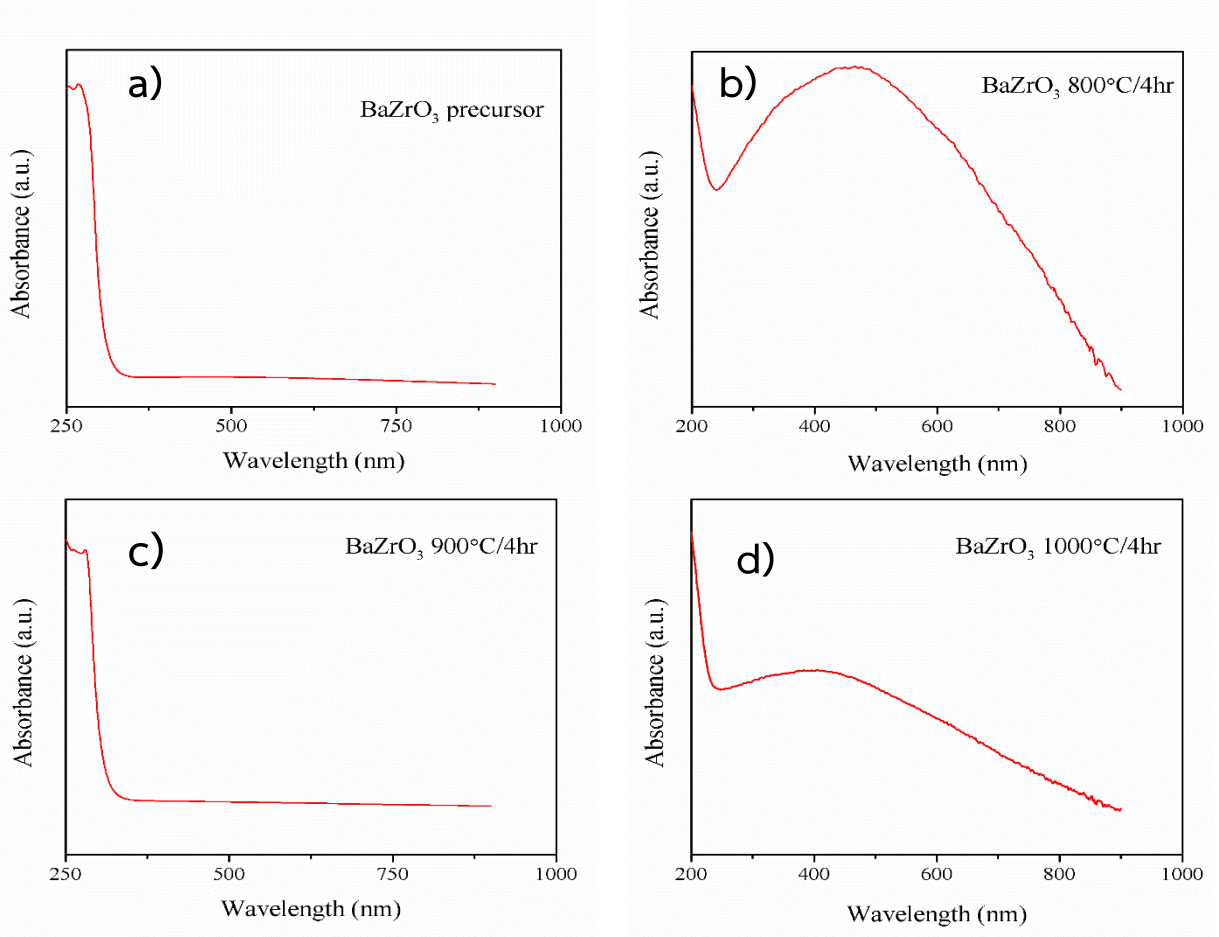


รูปที่ 4.23 แสดงกลไกในการลดขนาดแบเรียมเซอร์โคเนตโดยการใช้เกลือคลอไรด์

4.2.3 การตรวจสอบสมบัติทางแสงและหาค่าแถบพลังงานด้วยเทคนิคยูวี-วิสิเบิล สเปกโตรสโคปี (UV-VIS Spectroscopy)

จากการวัดสเปกตรัมการดูดกลืนแสงและการเปล่งแสงของสารประกอบออกไซด์เชิงซ้อนแบเรียมเซอร์โคเนต ด้วยเครื่องอัลตราไวโอเลตและวิสิเบิลสเปกโตรโฟโตมิเตอร์ ในช่วงความยาวคลื่นตั้งแต่ 230-900 นาโนเมตร ณ อุณหภูมิห้อง โดยเทคนิคนี้ใช้ในการตรวจวัดปริมาณแสงในช่วงรังสียูวีและช่วงแสงขาวที่ทะลุผ่านหรือถูกดูดกลืน เพื่อหาค่าช่องว่างแถบพลังงาน (Energy band gap) โดยข้อมูลปฐมภูมิที่ได้จากการวัดด้วยเทคนิคยูวี-วิสิเบิล สเปกโตรสโคปีดังแสดงในรูปที่ 4.23 ที่แสดงสเปกตรัมระหว่างความยาวคลื่นและการดูดกลืนแสง พบว่าผงผลึกแบเรียมเซอร์โคเนตที่สังเคราะห์ได้จากกระบวนการปฏิกิริยาสถานะของแข็งและผงผลึกแบเรียมเซอร์โคเนตที่เผาร่วมกับเกลือคลอไรด์ ณ อุณหภูมิที่แตกต่างกัน มีช่วงในการดูดกลืนแสงที่ความยาวคลื่นเดียวกัน กล่าวคือแม้ว่าผงผลึก แบเรียมเซอร์โคเนตจะผ่านกระบวนการลดขนาดด้วยเกลือคลอไรด์ที่อุณหภูมิแตกต่างกัน แต่เมื่อนำค่าการดูดกลืนแสงที่ได้จากการตรวจสอบด้วยเทคนิคยูวี-วิสิเบิล สเปกโตรสโคปีนี้มาเปรียบเทียบกับ ผงผลึกแบเรียมเซอร์โคเนตที่สังเคราะห์ได้จากวิธี

ปฏิกิริยาสถานะของแข็ง ค่าการดูดกลืนแสงที่ได้ยังคงอยู่ในช่วงความยาวคลื่นเดียวกัน ซึ่งอาจกล่าวได้ว่าผงผลึกแบเรียมเซอร์โคเนตที่ผ่านกระบวนการลดขนาดด้วยเกลือคลอไรด์ยังคงมีสัดส่วนระหว่างแบเรียมและเซอร์โคเนียมที่ใกล้เคียงกันกับผงผลึกแบเรียมเซอร์โคเนตที่ยังไม่ถูกย่อยขนาดด้วยเกลือคลอไรด์ โดยจากผลของค่าการดูดกลืนแสงที่กล่าวมานี้ สามารถยืนยันได้ด้วยเทคนิคการวิเคราะห์ธาตุ (Energy Dispersive X-Ray Spectrometer; EDS) กล่าวคือสัดส่วนของแบเรียมต่อเซอร์โคเนียมก่อนและหลังการเข้าทำปฏิกิริยาลดขนาดด้วยเกลือคลอไรด์ยังคงมีสัดส่วนที่ใกล้เคียงกัน



รูปที่ 4.24 แสดงสเปกตรัมระหว่างความยาวคลื่นและการดูดกลืนแสงของผงผลึกแบเรียมเซอร์โคเนตที่สังเคราะห์ได้จากวิธีปฏิกิริยาสถานะของแข็ง ดังรูป a) และที่ทำการเผาร่วมกับเกลือ-คลอไรด์ ที่อุณหภูมิแตกต่างกัน เป็นเวลา 4 ชั่วโมง b) 800 ℃ c) 900 ℃ d) 1000 ℃ ตามลำดับ

ซึ่งจากสเปกตรัมในรูปที่ 4.24 สามารถคำนวณค่าแถบพลังงานได้จากสมการความสัมพันธ์ของวู้ดและทาวค์ (Wood and Tauc) ดังสมการที่ 4.6

$$\alpha h\nu = (h\nu - E_g)^n \qquad (4.6)$$

เมื่อ α คือ ค่าสัมประสิทธิ์การดูดซึมของแสง

h คือ ค่าคงที่พลังค์ มีค่าเท่ากับ 6.6260 x 10^{-34} J•s หรือ 4.1356 x 10^{-6} eV•s

v คือ ความถี่ของโฟตอน

E_g คือ ช่องว่างของแถบพลังงาน

n คือ ค่าที่มีความสัมพันธ์กับการเปลี่ยนที่ของอิเล็กตรอน มีค่าได้หลายค่า โดยการ ยอมให้แสงผ่านได้โดยตรง = 1/2 การยอมให้แสงผ่านโดยอ้อม = 2 ไม่สามารถดูดกลืนแสงได้ = 3/2

โดยค่าสัมประสิทธิ์การดูดซึมของแสงคำนวณได้จากสมการที่ 4.7 ดังนี้

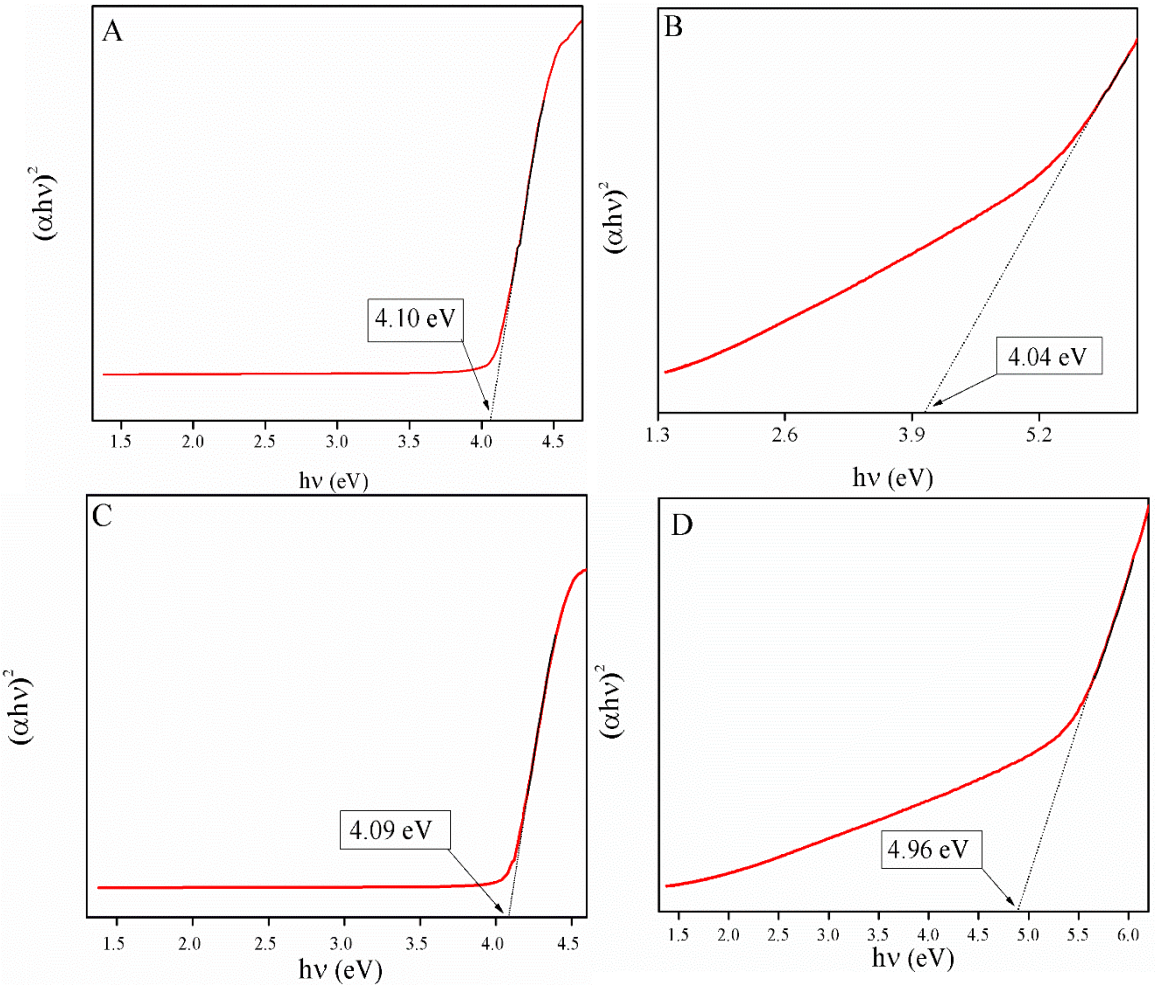
$$\alpha = -\ln T/d \qquad (4.7)$$

เมื่อ T คือ ค่าการส่องผ่านของแสง

d คือ ระยะทางที่แสงผ่านเซลล์ใส่สารตัวอย่าง

จากการตรวจสอบสมบัติทางแสงของแบเรียมเซอร์โคเนต โดยการวิเคราะห์ค่าความสามารถในการทะลุผ่านของแสงจากเครื่องอัลตราไวโอเลตและวิสิเบิลสเปกโตรโฟโตมิเตอร์ ในช่วงความยาวคลื่นตั้งแต่ 230-900 นาโนเมตร จากการพล็อตกราฟความสัมพันธ์ระหว่างค่า $(\alpha hv)^2$ กับพลังงาน โฟตอน (Photon energy; hv) สามารถหาค่าช่องว่างของแถบพลังงานได้จากการประมาณค่าของส่วนของเส้นตรงลากมาตัดแกน x ที่ค่าการดูดกลืนของแสงเท่ากับ 0 (α=0) ซึ่งอนุมานได้จากการเทียบกับส่วนของเส้นตรงของกราฟ โดยค่าช่องว่างของแถบพลังงานของแบเรียมเซอร์โคเนตที่ความเข้มข้น 0.2 มิลลิโมลาร์ของแบเรียมเซอร์โคเนตที่เป็นสารตั้งต้นและที่ผ่านการเผาร่วมกับเกลือคลอไรด์ที่อุณหภูมิ 800 900 และ 1000 °C เป็นเวลา 4 ชั่วโมง สามารถคำนวณหาค่าช่องว่างแถบพลังงานได้เท่ากับ 4.10 4.04 4.09 และ 4.96 อิเล็กตรอนโวลต์ ตามลำดับ โดยแสดงในรูปที่ 4.25 ซึ่งพบว่าแบเรียมเซอร์โคเนตที่ผ่านการเผาร่วมกับเกลือคลอไรด์ที่อุณหภูมิ 1000 °C เป็นเวลา 4 ชั่วโมง มีค่าแถบพลังงานมากที่สุดซึ่งเท่ากับ 4.96 อิเล็กตรอนโวลต์ ดังแสดงในรูปที่ 4.11 เนื่องจากที่อุณหภูมิ 1000 °C เป็นอุณหภูมิที่เกิดการย่อยขนาดของอนุภาคแบเรียมเซอร์โคเนตด้วยเกลือคลอไรด์ที่สมบูรณ์ที่สุด รวมไปถึงมีขนาดอนุภาคที่เล็ก คือมีขนาดอนุภาคเฉลี่ยเท่ากับ 167.87 ± 22.96 นาโนเมตร อ้างอิงจากผลการตรวจสอบสัณฐานวิทยาโดยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด ด้วยเหตุนี้จึงส่งผลให้ชั้นแถบพลังงานเวเลนซ์ (Valence band) แคบลง จึงทำให้อิเล็กตรอนจัดเรียงตัวในพื้นที่ที่จำกัด ช่องว่างระหว่างชั้นแถบพลังงานเวเลนซ์กับชั้นแถบพลังงานนำกระแส (Conduction band) จึงมีระยะห่างที่เพิ่มมากขึ้น ทำให้ช่องว่างแถบพลังงานกว้างและมีพลังงานมากขึ้นตามไปด้วย ซึ่งสอดคล้องกับงานวิจัยของ L.S. Cavalcante และคณะ [51] ที่ทำการเผาแบเรียมเซอร์โคเนตที่อุณหภูมิ 700 °C เป็นเวลา 2 ชั่วโมง ซึ่งมีค่าช่องว่างแถบพลังงานของแบเรียมเซอร์โคเนตเท่ากับ 4.85

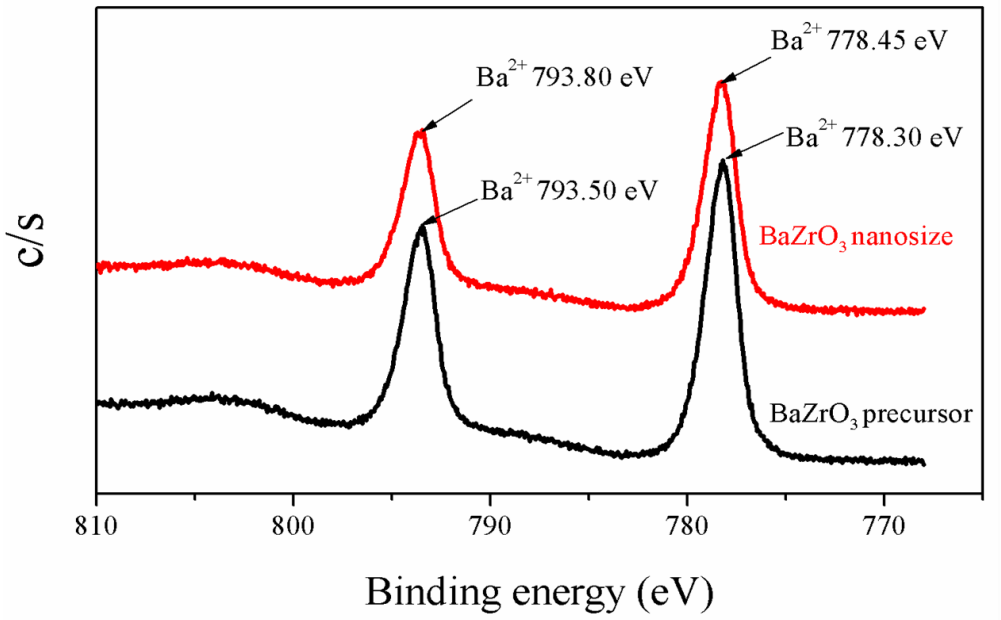
อิเล็กตรอนโวลต์ และเช่นเดียวกันกับงานวิจัยของ M.S. Raúl Borja Urby และคณะ [52] ทำการสังเคราะห์แบเรียมเซอร์โคเนตด้วยกระบวนการไฮโดรเทอร์มอล โดยทำการสังเคราะห์แบเรียมเซอร์โคเนตที่อุณหภูมิ 1246 °C เป็นเวลา 2 ชั่วโมง ซึ่งมีค่าช่องว่างแถบพลังงานของแบเรียมเซอร์โคเนตเท่ากับ 4.86 อิเล็กตรอนโวลต์ ดังนั้นจึงสามารถกล่าวได้ว่าเมื่ออุณหภูมิสูงขึ้นค่าช่องว่างแถบพลังงานจะสูงขึ้นด้วย ระยะเวลาในการเผาและอุณหภูมิการเผาจึงเป็นปัจจัยที่มีผลต่อการเปลี่ยนแปลงค่าช่องว่างแถบพลังงาน



รูปที่ 4.25 ค่าแถบพลังงานของแบเรียมเซอร์โคเนตที่เป็นสารตั้งต้นคือที่สังเคราะห์ได้จากวิธีปฏิกิริยา-สถานะของแข็งและที่ผ่านการเผาร่วมกับเกลือคลอไรด์ที่อุณหภูมิต่างๆ เป็นเวลา 4 ชั่วโมง A) สารตั้งต้น B) 800 °C C) 900 °C และD) 1000 °C

4.2.4 การตรวจสอบสถานะออกซิเดชันของอะตอมด้วยเทคนิคการเอ็กซ์เรย์ โฟโต-อิเล็กตรอนสเปกโตรสโคปี (X-ray photoelectron spectroscopy; XPS)

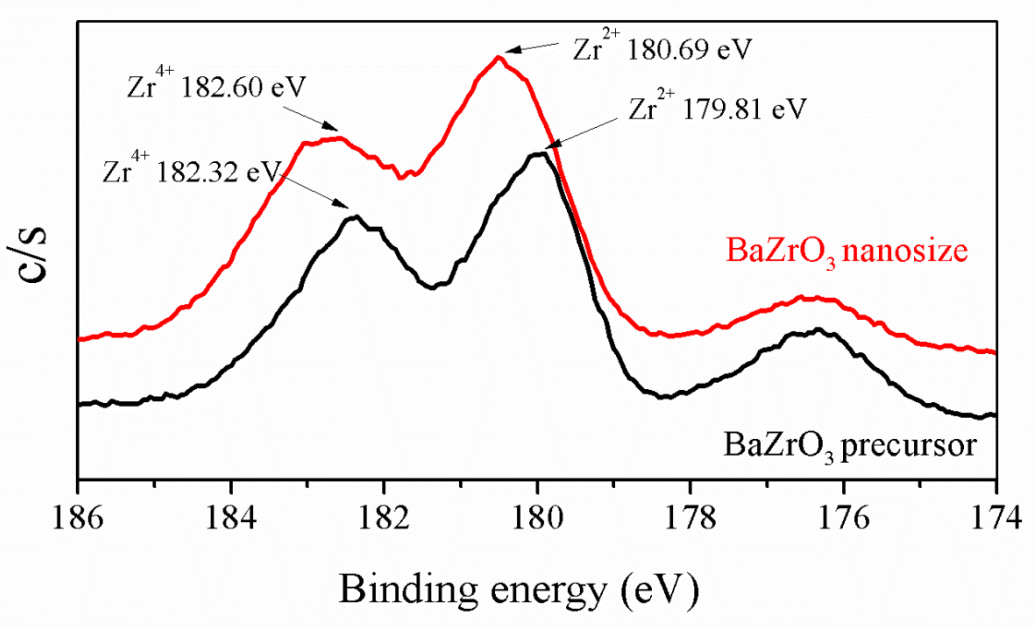
หลังจากทำการสังเคราะห์ผงผลึกแบเรียมเซอร์โคเนตโดยวิธีปฏิกิริยาสถานะของแข็งรวมถึงการนำผงผลึกแบเรียมเซอร์โคเนตไปเผาร่วมกับเกลือคลอไรด์ และนำไปตรวจสอบสถานะออกซิเดชัน (Oxidation state) ของอะตอมด้วยเทคนิคเอ็กซ์เรย์โฟโตอิเล็กตรอนสเปกโตรสโคปี ซึ่งเป็นการศึกษาที่บริเวณพื้นผิวของสารตัวอย่าง เนื่องจากอิเล็กตรอนที่ความลึกจากพื้นผิวประมาณ 10 นาโนเมตร เพื่อศึกษาสถานะออกซิเดชันของอะตอมบริเวณพื้นผิวเปรียบเทียบกันระหว่างผงผลึกแบเรียมเซอร์โคเนตของสารตั้งต้นและผงผลึกแบเรียมเซอร์โคเนตที่นำไปเผาร่วมกับเกลือคลอไรด์ที่อุณหภูมิ 1000 °C เป็นเวลา 4 ชั่วโมง รวมทั้งศึกษาผลของการเผาผงผลึกแบเรียมเซอร์โคเนตร่วมกับเกลือ- คลอไรด์ที่บริเวณพื้นผิว



รูปที่ 4.26 XPS สเปกตรัมของ Ba 3d ของผงผลึกแบเรียมเซอร์โคเนตที่ผ่านการเผาร่วมกับเกลือคลอไรด์ที่อุณหภูมิ 1000 °C เป็นเวลา 4 ชั่วโมง เปรียบเทียบกับผงผลึกแบเรียมเซอร์โคเนตที่ใช้เป็นสารตั้งต้น

จากรูปที่ 4.26 เมื่อนำผงผลึกแบเรียมเซอร์โคเนตของสารตั้งต้นและผงผลึกแบเรียมเซอร์โคเนตที่ผ่านการเผาร่วมกับเกลือคลอไรด์ที่อุณหภูมิ 1000 °C เป็นเวลา 4 ชั่วโมง ไปตรวจสอบด้วยเทคนิคเอ็กซ์เรย์โฟโตอิเล็กตรอน สเปกโตรสโคปี พบว่า ผงผลึกแบเรียมเซอร์โคเนตของสารตั้งต้นมีพีคปรากฏบริเวณพื้นผิวทั้งหมด 2 พีค ที่ระดับพลังงานยึดเหนี่ยว (Binding energy) เท่ากับ 778.30 และ 793.50 อิเล็กตรอนโวลต์ และผงผลึกแบเรียมเซอร์โคเนตที่ผ่านการเผาร่วมกับเกลือคลอไรด์ที่อุณหภูมิ 1000 °C เป็นเวลา 4 ชั่วโมง มีพีคปรากฏบริเวณพื้นผิวทั้งหมด 2 พีค เช่นเดียวกับผงผลึกแบเรียมเซอร์โคเนตของสารตั้งต้น โดยปรากฏพีคที่ระดับพลังงานยึดเหนี่ยว 778.45 และ 793.80 อิเล็กตรอนโวลต์ ซึ่งระดับพลังงานยึดเหนี่ยวที่ปรากฏพีคนั้นเป็นลักษณะเฉพาะของแต่ละธาตุ ซึ่งในที่นี้คือแบเรียมไอออน (Ba^{2+}) และเป็นพีคของธาตุแบเรียมที่ระดับชั้นพลังงาน 3d เมื่อเปรียบเทียบข้อมูลกับงานวิจัย 2 งานวิจัย พบว่าข้อมูลมีความสอดคล้องกัน โดยงานวิจัยของ Tian-Nan Ye และคณะ [53] ซึ่งทำการศึกษาที่ระดับพลังงานยึดเหนี่ยว

ของแบเรียม ผลที่ได้คือค่าพลังงานยึดเหนี่ยวของแบเรียมไอออนเท่ากับ 778.9 และ 794.5 อิเล็กตรอนโวลต์ และงานวิจัยของ V. V. Atuchin และคณะ [54] ซึ่งทำการศึกษาที่ระดับพลังงานยึดเหนี่ยวของแบเรียมไอออนเช่นกัน ผลที่ได้คือค่าพลังงานยึดเหนี่ยวของแบเรียมไอออนเท่ากับ 779.3 และ 794.5 อิเล็กตรอนโวลต์ จากข้อมูลที่ได้จากการตรวจสอบด้วยเทคนิคเอ็กซ์เรย์โฟโตอิเล็กตรอน สเปกโตรสโคปี สามารถกล่าวได้ว่าสถานะออกซิเดชันของอะตอมของแบเรียมไอออนของผงผลึกแบเรียมเซอร์โคเนตที่ผ่านการเผาร่วมกับเกลือคลอไรด์ที่อุณหภูมิ 1000 °C เป็นเวลา 4 ชั่วโมง ไม่เกิดการเปลี่ยนแปลงที่บริเวณพื้นผิวเมื่อเปรียบเทียบกับผงผลึกแบเรียมเซอร์โคเนตของสารตั้งต้น



รูปที่ 4.27 XPS สเปกตรัมของ Zr 3d ของผงผลึกแบเรียมเซอร์โคเนตที่ผ่านการเผาร่วมกับเกลือคลอไรด์ที่อุณหภูมิ 1000 °C เป็นเวลา 4 ชั่วโมง เปรียบเทียบกับผงผลึกแบเรียมเซอร์โคเนตของสารตั้งต้น

จากการตรวจสอบด้วยเทคนิคเอ็กซ์เรย์โฟโตอิเล็กตรอนสเปกโตรสโคปีของผงผลึกแบเรียมเซอร์โคเนตของสารตั้งต้นและผงผลึกแบเรียมเซอร์โคเนตที่ผ่านการเผาร่วมกับเกลือคลอไรด์ที่อุณหภูมิ 1000 °C เป็นเวลา 4 ชั่วโมง ดังแสดงในรูปที่ 4.27 พบว่า ผงผลึกแบเรียมเซอร์โคเนตที่ผ่านการเผาร่วมกับเกลือคลอไรด์ที่อุณหภูมิ 1000 °C เป็นเวลา 4 ชั่วโมง มีพีคปรากฏที่บริเวณพื้นผิวทั้งหมด 2 พีคเช่นเดียวกับผงผลึกแบเรียมเซอร์โคเนตของสารตั้งต้น โดยปรากฏพีคที่ระดับพลังงานยึดเหนี่ยว 180.69 และ 182.60 อิเล็กตรอนโวลต์ ซึ่งเป็นระดับพลังงานยึดเหนี่ยวของเซอร์โคเนียมไอออน (Zr^{2+} Zr^{4+}) และเป็นพีคของธาตุเซอร์โคเนียมที่ระดับชั้นพลังงาน 3d เมื่อเปรียบเทียบกับงานวิจัยของ Sanghoon Ji และคณะ [55] ซึ่งทำการศึกษาที่ระดับพลังงานยึดเหนี่ยวของเซอร์โคเนียม ผลที่ได้คือค่าพลังงานยึดเหนี่ยวของเซอร์โคเนียมไอออนมีค่าเท่ากับ 180.85 และ181.92 อิเล็กตรอนโวลต์ พบว่ามีค่าใกล้เคียงกัน ไม่แตกต่างกันอย่างมีนัยสำคัญ รวมทั้งใกล้เคียงกับงานวิจัยของ A. Barrera และคณะ [56] ซึ่งทำการศึกษาที่ระดับพลังงานยึดเหนี่ยวของเซอร์โคเนียมเช่นกัน ผลที่ได้คือค่าพลังงานยึดเหนี่ยวของเซอร์โคเนียมไอออนเท่ากับ 181.17

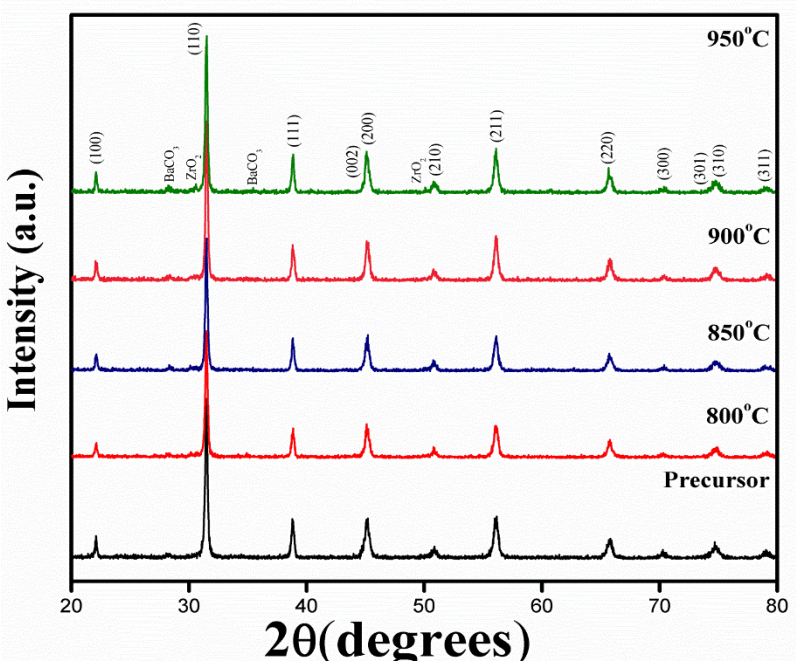
และ 183.46 อิเล็กตรอนโวลต์ จากข้อมูลที่ได้จากการตรวจสอบด้วยเทคนิคเอ็กซ์เรย์โฟโตอิเล็กตรอนสเปกโตรสโคปี สามารถกล่าวได้ว่าสถานะออกซิเดชันของอะตอมของเซอร์โคเนียมไอออนของผงผลึกแบเรียมเซอร์โคเนตที่ผ่านการเผาร่วมกับเกลือคลอไรด์ที่อุณหภูมิ 1000°C เป็นเวลา 4 ชั่วโมง ไม่เกิดการเปลี่ยนแปลงที่บริเวณพื้นผิวเมื่อเปรียบเทียบกับผงผลึก แบเรียมเซอร์โคเนตของสารตั้งต้น ซึ่งสอดคล้องกับผลจากเทคนิคเอ็กซ์เรย์- โฟโตอิเล็กตรอน สเปกโตรสโคปีของอะตอมของแบเรียมไอออนที่กล่าวไว้ข้างต้น

ดังนั้นจากข้อมูลที่ได้จากการตรวจสอบด้วยเทคนิคเอ็กซ์เรย์ โฟโตอิเล็กตรอน สเปกโตรสโคปี ดังแสดงในรูปที่ 4.26 และรูปที่ 4.27 สามารถกล่าวได้ว่าผงผลึกแบเรียมเซอร์โคเนตที่ผ่านการเผาร่วมกับเกลือคลอไรด์ที่อุณหภูมิ 1000 °C เป็นเวลา 4 ชั่วโมง ไม่เกิดการเปลี่ยนแปลงสถานะออกซิเดชันบริเวณพื้นผิว และบ่งบอกว่าไม่เกิดการเปลี่ยนแปลงสัดส่วนของผงผลึกแบเรียมเซอร์โคเนตที่เป็นผลิตภัณฑ์สุดท้าย ซึ่งแสดงให้เห็นว่าการเผาผงผลึกแบเรียมเซอร์โคเนตร่วมกับเกลือคลอไรด์ไม่มีผลกับสถานะออกซิเดชันของอะตอมของแบเรียมไอออนและเซอร์โคเนียมไอออนบริเวณพื้นผิว ซึ่งสอดคล้องกับผลจากเทคนิควิเคราะห์ธาตุ (Energy dispersive x-ray spectrometer; EDS) ดังแสดงในรูปที่ 4.6 ซึ่งทำการเปรียบเทียบผงผลึกแบเรียมเซอร์โคเนตของสารตั้งต้นและผงผลึกแบเรียมเซอร์โคเนตที่ผ่านการเผาร่วมกับเกลือคลอไรด์ที่อุณหภูมิ 1000 °C เป็นเวลา 4 ชั่วโมง โดยผลจากเทคนิควิเคราะห์ธาตุแสดงสัดส่วนระหว่างธาตุแบเรียมของผงผลึกแบเรียมเซอร์โคเนตของสารตั้งต้นและผงผลึกแบเรียมเซอร์โคเนตที่ผ่านการเผาร่วมกับเกลือคลอไรด์ที่อุณหภูมิ 1000 °C เป็นเวลา 4 ชั่วโมงที่ใกล้เคียงกัน

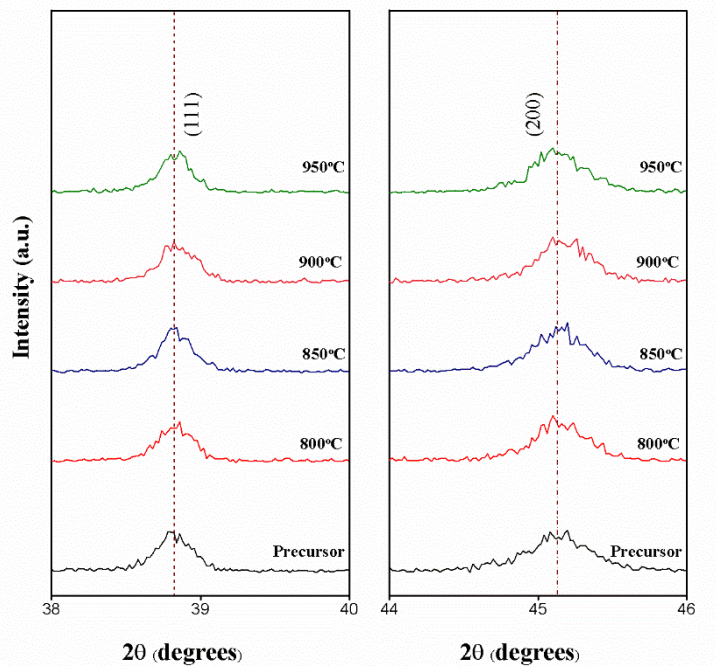
4.3 การลดขนาดของผงผลึกแบเรียมไทเทเนตเพียโซอิเล็กทริกไร้สารตะกั่ว (BT-BZ-CT)

4.3.1 การตรวจสอบโครงสร้างผลึกด้วยเทคนิคการเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์ (X-ray diffraction; XRD)

จากผลสำเร็จในการลดขนาดอนุภาคผงผลึกแบเรียมเซอร์โคเนตโดยการเผาผงผลึกแบเรียมเซอร์โคเนตร่วมกับเกลือคลอไรด์ ซึ่งเป็นวิธีการที่สามารถทำได้ง่ายและเป็นวิธีการที่ไม่ซับซ้อน เนื่องจากไม่ต้องใช้อุปกรณ์เฉพาะหรืออุปกรณ์ที่มีราคาแพง ดังนั้นด้วยเหตุนี้จึงนำมาประยุกต์ใช้กับสารประกอบออกไซด์เชิงซ้อนที่มีความซับซ้อนของโครงสร้างมากยิ่งขึ้น ได้แก่ แบเรียมไทเทเนต- เพียโซอิเล็กทริกไร้สารตะกั่ว ซึ่งหลังจากทำการสังเคราะห์ผงผลึกแบเรียมไทเทเนตเพียโซอิเล็กทริกไร้สารตะกั่วโดยวิธีปฏิกิริยาสถานะของแข็งรวมถึงการนำผงผลึกแบเรียมไทเทเนตเพียโซอิเล็กทริกไร้สารตะกั่วไปเผาร่วมกับเกลือคลอไรด์ที่อุณหภูมิแตกต่างกัน ได้แก่ที่อุณหภูมิ 800 850 900 และ 950 °C เป็นเวลา 4 ชั่วโมง และนำไปตรวจสอบโครงสร้างผลึก รวมไปถึงตรวจสอบความบริสุทธิ์ของผงผลึกแบเรียมไทเทเนตเพียโซอิเล็กทริกไร้สารตะกั่วที่นำไปเผาร่วมกับเกลือคลอไรด์ในอุณหภูมิที่แตกต่างกันเปรียบเทียบกับผงผลึกแบเรียมไทเทเนตเพียโซอิเล็กทริกไร้สารตะกั่วที่สังเคราะห์ได้จากวิธีปฏิกิริยาสถานะของแข็งด้วยเทคนิคการเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์เพื่อศึกษาผลของอุณหภูมิที่มีต่อขนาดของผงผลึกแบเรียมไทเทเนตเพียโซอิเล็กทริกไร้สารตะกั่ว



รูปที่ 4.28 แสดงรูปแบบการเลี้ยวเบนรังสีเอ็กซ์ของผงผลึกแบเรียมไทเทเนตเพียโซอิเล็กทริกไร้สารตะกั่วของสารตั้งต้นและผงผลึกแบเรียมไทเทเนตเพียโซอิเล็กทริกไร้สารตะกั่วที่ผ่านการเผาร่วมกับเกลือคลอไรด์ที่อุณหภูมิ 800 850 900 และ950 °C เป็นเวลา 4 ชั่วโมง



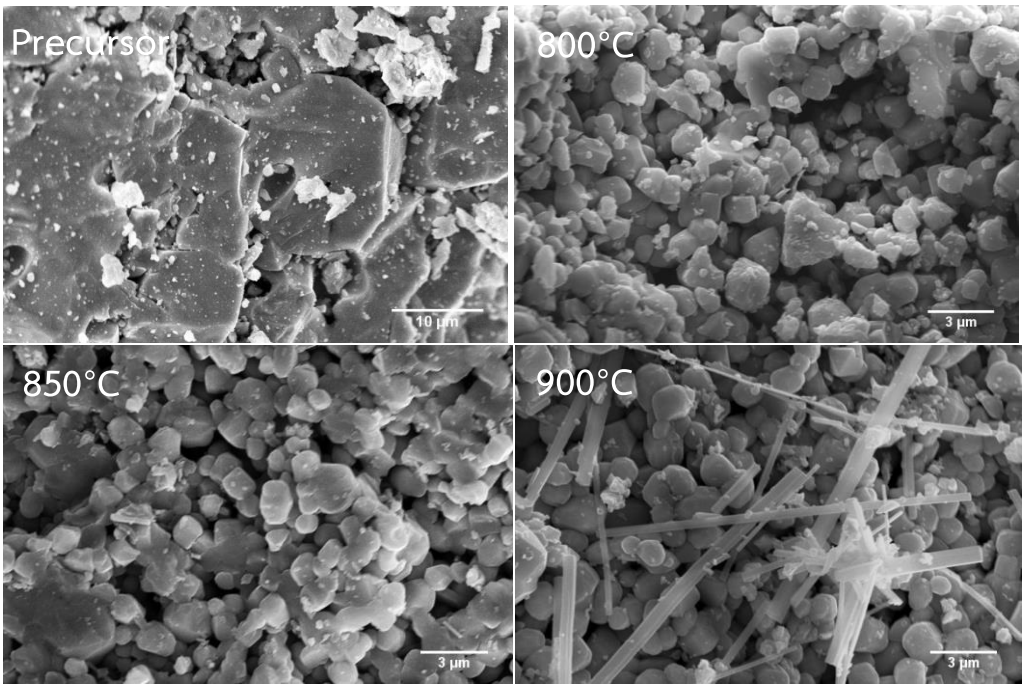
รูปที่ 4.29 แสดงรูปแบบการเลี้ยวเบนรังสีเอ็กซ์ของผงผลึกแบเรียมไทเทเนตเพียโซอิเล็กทริกไร้สาร-ตะกั่วของสารตั้งต้นและผงผลึกแบเรียมไทเทเนตเพียโซอิเล็กทริกไร้สารตะกั่วที่ผ่านการเผาร่วมกับเกลือคลอไรด์ที่อุณหภูมิแตกต่างกัน โดยทำการขยายรูปแบบการเลี้ยวเบนรังสี-เอ็กซ์ที่ระนาบที่ (111) และ (200) เพื่อพิจารณาการเลื่อนตำแหน่งของพีค

การสังเคราะห์ผงผลึกแบเรียมไทเทเนตเพียโซอิเล็กทริกไร้สารตะกั่วได้ทำการเลือกสัดส่วน $0.87BaTiO_3–0.13BaZrO_3–CaTiO_3$ เนื่องจากที่สัดส่วนดังกล่าวนี้แสดงสมบัติเพียโซอิเล็กทริกที่ดีที่สุดในงานวิจัยของ Manoon Sutapun และคณะ [57] โดยสัดส่วน $0.87BaTiO_3–0.13BaZrO_3–CaTiO_3$ แสดงโครงสร้างผลึกผสมกันระหว่างโครงสร้างเตตระโกนอล (Tetragonal) และโครงสร้างรอมโบฮีดรอล (Rhombohedral) จากรูปที่ 4.28 รูปแบบการเลี้ยวเบนรังสีเอ็กซ์ของผงผลึกแบเรียมไทเทเนตเพียโซอิเล็กทริกไร้สารตะกั่วของสารตั้งต้นที่สังเคราะห์ขึ้น เมื่อนำไปเปรียบเทียบกับงานวิจัยของ Manoon Sutapun และคณะ [57] พบว่าพีคสำคัญทั้งหมดที่เกิดขึ้นนั้นมีความสอดคล้องกันและผงผลึกแบเรียมไทเทเนตเพียโซอิเล็กทริกไร้สารตะกั่วที่สังเคราะห์ขึ้นมีโครงสร้างผสมกันระหว่างโครงสร้างเตตระโกนอลและโครงสร้างรอมโบฮีดรอล โดยแสดงพีคสำคัญทั้งหมด 12 ตำแหน่ง ที่ระนาบ (100) (110) (111) (002) (200) (210) (211) (220) (300) (301) (310) และ (311) ตามลำดับ อย่างไรก็ตามพบว่ามีพีคของเฟสแปลกปลอมของแบเรียมคาร์บอเนต ($BaCO_3$) เกิดขึ้น เมื่อนำผงผลึกแบเรียมไทเทเนตเพียโซอิเล็กทริกไร้สารตะกั่วที่ผ่านการเผาร่วมกับเกลือคลอไรด์ที่อุณหภูมิ 800 850 900 และ 950 °C เป็นเวลา 4 ชั่วโมง ไปทำการตรวจสอบด้วยเทคนิคการเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์ ผลปรากฏว่า เมื่อเปลี่ยนแปลงอุณหภูมิในการเผาผงผลึกแบเรียมไทเทเนต-เพียโซอิเล็กทริกไร้สารตะกั่วร่วมกับเกลือคลอไรด์ รูปแบบการเลี้ยวเบนรังสีเอ็กซ์ของผงผลึกแบเรียม-ไทเทเนตเพียโซอิเล็กทริกไร้สารตะกั่วที่ผ่านการเผาร่วมกับเกลือคลอไรด์ ที่อุณหภูมิ 800 850 900 และ950 °C เป็นเวลา 4 ชั่วโมง มีพีคสำคัญ 12 พีค เช่นเดียวกันกับผงผลึกแบเรียมไทเทเนตเพียโซ-อิเล็กทริกไร้สารตะกั่วที่สังเคราะห์ขึ้น อย่างไรก็ตามผงผลึกแบเรียมไทเทเนตเพียโซอิเล็กทริกไร้สาร-ตะกั่วที่ผ่านการเผาร่วมกับเกลือคลอไรด์ที่อุณหภูมิ 950 °C เป็นเวลา 4 ชั่วโมง พบพีคของเฟสแปลกปลอมของเซอร์โคเนียมไดออกไซด์ (ZrO_2) เกิดขึ้น นอกจากนี้ไม่พบการเลื่อนตำแหน่ง (Shift) ของพีคดังแสดงในรูปที่ 4.28 ที่ทำการขยายรูปแบบการเลี้ยวเบนรังสีเอ็กซ์ที่ระนาบ (111) และ (200) เพื่อพิจารณาถึงการเลื่อนตำแหน่งของพีค ผลที่ได้สามารถยืนยันได้ว่าโครงสร้างของผงผลึกแบเรียมไทเทเนตเพียโซอิเล็กทริกไร้สารตะกั่วที่ผ่านการเผาร่วมกับเกลือคลอไรด์ที่อุณหภูมิ 800 850 900 และ 950 °C เป็นเวลา 4 ชั่วโมง ยังคงมีโครงสร้างผลึกเป็นโครงสร้างผสมกันระหว่างโครงสร้าง เตตระโกนอลและโครงสร้างรอมโบฮีดรอล ทั้งนี้อาจอนุมานได้ว่าภายในโครงสร้างของผงผลึกแบเรียมไทเทเนตเพียโซอิเล็กทริกไร้สารตะกั่วนั้นไม่มีอะตอมแปลกปลอมใดๆเข้ามาแทนที่ภายในโครงสร้างของผงผลึกแบเรียมไทเทเนตเพียโซอิเล็กทริกไร้สารตะกั่ว อย่างไรก็ตามจากรูปแบบการเลี้ยวเบน รังสีเอ็กซ์ของผงผลึกแบเรียมไทเทเนตเพียโซอิเล็กทริกไร้สารตะกั่ว พบว่าค่าความเข้มของพีคนั้นลดลง ซึ่งแสดงให้เห็นถึงขนาดผลึกของผงผลึกแบเรียมไทเทเนตเพียโซอิเล็กทริกไร้สารตะกั่วที่เล็กลง

4.3.2 การตรวจสอบสัณฐานวิทยาโดยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด (Scanning electron microscope; SEM)

ยิ่งไปกว่านั้นเนื่องจากโครงงานพิเศษนี้ประสบความสำเร็จในการลดขนาดสารประกอบออกไซด์เชิงซ้อน แบเรียมเซอร์โคเนตโดยการใช้เกลือคลอไรด์ ดังนั้นจึงได้นำสารประกอบออกไซด์ที่มีความซับซ้อนมากขึ้น อันได้แก่แบเรียมไทเทเนตเพียโซอิเล็กทริกไร้สารตะกั่วมาลองทำการลดขนาดด้วยเกลือคลอไรด์

เช่นกัน ภาพถ่ายจากกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราดของแบเรียมไทเทเนตเพียโซอิเล็กทริกไร้สารตะกั่ว ในรูปที่ 4.30 ที่สังเคราะห์ได้จากวิธีปฏิกิริยาสถานะของแข็งและนำไปเผาร่วมกับเกลือคลอไรด์ที่อุณหภูมิ 800 850 และ900 °C เป็นเวลา 4 ชั่วโมง ตามลำดับ ผลที่ได้พบว่าอนุภาคตั้งต้นก่อนที่จะถูกนำไปเผากับเกลือคลอไรด์นั้น มีขนาดที่ใหญ่ในระดับไมโครเมตร ซึ่งขนาดอนุภาคเฉลี่ยของอนุภาคตั้งต้นเท่ากับ 272.83 ± 108.71 ไมโครเมตร พบว่าอนุภาคนั้นมีลักษณะเกาะกลุ่มกัน แต่เมื่อนำไปเผาร่วมกับเกลือคลอไรด์ ที่อุณหภูมิ 800 °C อนุภาคมีขนาดที่เล็กลง เนื่องจากขนาดอนุภาคเฉลี่ยที่ได้นั้นลดลงอยู่ที่ 2.01 ± 0.77 ไมโครเมตร แต่เมื่อนำมาเปรียบเทียบกับการเผาร่วมกับเกลือที่อุณหภูมิ 850 °C จะเห็นได้ว่าที่อุณหภูมิ 850 °C อนุภาคมีขนาดที่เล็กลง และมีขนาดที่ใกล้เคียงกันมากขึ้นหากเทียบกับอนุภาคที่อุณหภูมิ 800 °C โดยขนาดอนุภาคเฉลี่ยเท่ากับ 1.98 ± 0.70 ไมโครเมตร ส่วนในการเผาที่อุณหภูมิที่สูงขึ้น ณ ที่อุณหภูมิ 900 °C พบว่าจะเป็นการเผาที่อุณหภูมิที่สูงเกินไป อนุภาคของแบเรียมไทเทเนตเพียโซอิเล็กทริกไร้สารตะกั่วจากภาพบางส่วนของอนุภาคเกิดเป็นลักษณะเป็นเส้นหรือแท่งยาว ซึ่งหากเทียบกับผลของการตรวจสอบโครงสร้างผลึกด้วยเทคนิคการเลี้ยวเบนรังสีเอ็กซ์จะเห็นได้ว่า ที่อุณหภูมิ 900 °C นั้นเกิดเฟสแปลกปลอมของแบเรียมคาร์บอเนตและเซอร์โคเนียมไดออกไซด์เกิดขึ้นจึงอนุมานได้ว่าลักษณะของอนุภาคที่เป็นแท่งยาวๆนั้นอาจเป็นอนุภาคขององค์ประกอบของสารแบเรียมคาร์บอเนตหรือเซอร์โคเนียมไดออกไซด์ ทั้งนี้จึงสามารถสรุปได้ว่าอุณหภูมิที่ใช้ในการลดขนาดแบเรียมไทเทเนตเพียโซอิเล็กทริกไร้สารตะกั่วที่เหมาะสมที่สุด คือการเผาร่วมกับเกลือคลอไรด์ที่อุณหภูมิ 850 °C เป็นเวลา 4 ชั่วโมง



รูปที่ 4.30 แสดงภาพถ่ายจากกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราดของอนุภาคแบเรียมไทเทเนตเพียโซอิเล็กทริกไร้สารตะกั่วที่ได้จากการเตรียมด้วยวิธีปฏิกิริยาสถานะของแข็ง และที่ทำการเผาร่วมกับเกลือคลอไรด์ที่อุณหภูมิแตกต่างกัน ได้แก่ การเผาที่อุณหภูมิ 800 850 และ 900 °C ในเวลา 4 ชั่วโมง

บทที่ 5
สรุปผลการดำเนินงาน

จากการศึกษาการลดขนาดอนุภาคสารประกอบออกไซด์เชิงซ้อนอันได้แก่ แบเรียมไททาเนต ($BaTiO_3$) แบเรียมเซอร์โคเนต ($BaZrO_3$) และสารประกอบออกไซด์เชิงซ้อนแบเรียมไทเทเนต-แบเรียมเซอร์โคเนต-แคลเซียมเซอร์โคเนต ($BaTiO_3$-$BaZrO_3$-$CaTiO_3$; BT-BZ-CT) ซึ่งเป็นวัสดุเพียโซอิเล็กทริกไร้สารตะกั่ว โดยทำการเตรียมสารตัวอย่างทั้งสองชนิดนี้ด้วยวิธีปฏิกิริยาสถานะของแข็ง ด้วยวิธีการอย่างง่าย คือ กระบวนการย่อยผ่านพื้นผิว (surface-active etching method) โดยทำการเปลี่ยนแปลงอุณหภูมิในการเผาสารตั้งต้นร่วมกับเกลือคลอไรด์ เพื่อหาสภาวะที่เหมาะสมในการได้มาซึ่งอนุภาคขนาดระดับนาโนเมตรหรือไมโครเมตรขนาดย่อม โดยสามารถสรุปผลได้ดังนี้

5.1 การลดขนาดแบเรียมไททาเนต ($BaTiO_3$)

กระบวนการย่อยผ่านพื้นผิวด้วยเกลือคลอไรด์นั้นสามารถลดอนุภาคแบเรียมไททาเนตจากขนาดใหญ่ระดับไมโครเมตร (> 5 μm) ลงมาอยู่ในระดับนาโนเมตรที่อุณหภูมิ 900°C เป็นเวลา 3 ชั่วโมง โดยมีขนาดอนุภาคเฉลี่ยเท่ากับ 77.5 ± 2.5 nm โดยไม่มีการเปลี่ยนแปลงสัดส่วนองค์ประกอบทางเคมี (องค์ประกอบทางเคมีระหว่าง Ba:Ti ยังคงเท่ากับ 1:1) และสามารถเปลี่ยนลักษณะรูปร่างของอนุภาคที่ไม่สามารถระบุรูปร่างแน่นอนได้ เป็นอนุภาคที่มีลักษณะใกล้เคียงทรงกลมรวมถึงมีการกระจายตัวของขนาดและรูปร่างของอนุภาคอย่างสม่ำเสมอ โดยอนุภาค $BaTiO_3$ ดังกล่าวยังคงแสดงโครงสร้างผลึกเป็นแบบเตตระโกนอลซึ่งเป็นโครงสร้างสำคัญที่แสดงสมบัติเฟอร์โรอิเล็กทริกที่อุณหภูมิห้อง

5.2 การลดขนาดแบเรียมเซอร์โคเนต ($BaZrO_3$)

กระบวนการย่อยผ่านพื้นผิวด้วยเกลือคลอไรด์นั้นสามารถลดอนุภาคแบเรียมเซอร์โคเนตจากขนาดใหญ่ระดับไมโครเมตร (> 2 μm) ลงมาอยู่ในระดับไมโครเมตรขนาดย่อม ที่อุณหภูมิ 1000°C เป็นเวลา 3 ชั่วโมง โดยมีขนาดอนุภาคเฉลี่ยเท่ากับ 167.87 ± 22.96 nm โดยไม่มีการเปลี่ยนแปลงสัดส่วนองค์ประกอบทางเคมี (องค์ประกอบทางเคมีระหว่าง Ba:Zr ยังคงเท่ากับ 1:1) และสามารถเปลี่ยนลักษณะรูปร่างของอนุภาคที่ไม่สามารถระบุรูปร่างแน่นอนได้ เป็นอนุภาคที่มีลักษณะใกล้เคียงทรงกลมที่มีการกระจายตัวของขนาดและรูปร่างของอนุภาคอย่างสม่ำเสมอ โดยอนุภาค $BaZrO_3$ ดังกล่าวแสดงโครงสร้างผลึกเป็นแบบคิวบิก โดยเมื่อตรวจสอบสมบัติทางแสงพบว่าสามารถคำนวณค่าแถบพลังงานได้เท่ากับ 4.96 eV

5.3 การลดขนาดสารประกอบโครงสร้างเชิงซ้อนแบเรียมไททาเนต ($BaTiO_3$-$BaZrO_3$-$CaTiO_3$; BT-BZ-CT)

กระบวนการย่อยผ่านพื้นผิวด้วยเกลือคลอไรด์นั้นสามารถลดอนุภาคแบเรียมเซอร์โคเนตจากขนาดใหญ่ระดับไมโครเมตร (> 5 μm) ลงมาอยู่ในระดับไมโครเมตรขนาดย่อม ที่อุณหภูมิ 850°C เป็นเวลา 3 ชั่วโมง โดยมีขนาดอนุภาคเฉลี่ยเท่ากับ 198 ± 7.0 nm และสามารถเปลี่ยนลักษณะรูปร่างของอนุภาคที่ไม่สามารถระบุรูปร่างแน่นอนได้ เป็นอนุภาคที่มีลักษณะใกล้เคียงทรงกลมที่มีการกระจายตัวของขนาดและรูปร่างของอนุภาคอย่างสม่ำเสมอ

OUTPUT โครงการ

1.นำเสนอผลงานในงานประชุมวิชาการระดับนานาชาติ จำนวน 4 เรื่อง

1) T. Charoonsuk, U. Sukkha, N. Chanlek, W. Vittayakorn, R. Muanghua and N. Vittayakorn "Tetragonal $BaTiO_3$ Nanowires*:* a template-free salt-flux-assisted synthesis and its application for energy harvesting" **International Conference on Science and Technology of Emerging Materials 2018 (STEMa2018)**, Pattaya, Thailand, July 18-20, 2018 (Poster presentation)
2) T. Charoonsuk, P. Krudsupat, W. Bowonsomsarit, S. Soonthorn, T. Kolodiazhnyi and N. Vittayakorn "Enhancing the Densification of Ceria Ceramic at Low Temperature *via* the Cold-Sintering Process" **The 2018 ISAF-FMA-AMF-AMEC-PFM (IFAAP) Joint Conference**, Hiroshima, Japan, May 28-30, 2018 (Oral Presentation)
3) T. Charoonsuk, W. Vittayakorn, R. Muanghua and N. Vittayakorn "Direct synthesis methods for perovskite nanoparticles" **The 2018 ISAF-FMA-AMF-AMEC-PFM (IFAAP) Joint Conference**, Hiroshima, Japan, May 28-30, 2018 (Oral Presentation)
4) T. Charoonsuk and N. Vittayakorn "Direct conversion of micron-to-nano sized tetragonal $BaTiO_3$ particles *via* surface-active etching" **The 5th Thailand International Nanotechnology Conference (Nanothailand 2016)**, Nakhon Ratchasima, Thailand, November 27-29, 2016 (Oral Presentation)

2. รางวัลที่ได้รับจากการนำเสนอผลงาน จำนวน 2 รางวัล

1) **Oral presentation award** "Cold-sintering process: Low-temperature processing applied for ceria" *The Second International Conference on Science and Technology of Emerging Materials (STEMa 2018)*, Pattaya, Thailand
2) **Poster presentation award** "Tetragonal $BaTiO_3$ Nanowires: a template-free salt-flux-assisted synthesis and its application for energy harvesting" *The Second International Conference on Science and Technology of Emerging Materials (STEMa 2018)*, Pattaya, Thailand

3. ตีพิมพ์ผลงานวิจัยในวารสารวิชาการระดับนานาชาติ จำนวน 3 บทความ

1) P. Kamkum, W. Vittayakorn, P. Seeharaj, S. Woramongkolchai, R. Muanghlua and Naratip Vittayakorn "Utilization of Eggshell as a Low-Cost Precursor for Synthesizing Calcium Niobate Ceramic, ***Green Materials*****, accepted manuscript (July 2018), impact factor 1.344.**

2) T. Charoonsuk, T. Kolodiazhnyi and N. Vittayakorn “Disorder-induced f-electron localization in Nb and Y co-doped CeO_2” ***Journal of Applied Physics*****, 123; 165704 (2018), impact factor 2.068.**
3) T. Charoonsuk and N. Vittayakorn “A facile one step conversion of the sub-micrometer to uniform nanopowder in tetragonal $BaTiO_3$ via a surface-active etching salt” ***Materials and Design*****, 110; 233-244 (2016), impact factor 4.364.**

เอกสารอ้างอิง

[1] S.H. Shin, Y.H. Kim, M.H. Lee, J.Y. Jung, J. Nah, ACS Nano8 (2014) 2766-2773.

[2] D. Yu, N.X. Xu, L. Hu, Q.L. Zhang, H. Yang, J. Mater. Chem. C3 (2015) 4016-4022.

[3] Prateek, V.K. Thakur, R.K. Gupta, Chem. Rev. 116 (2016) 4260–4317.

[4] C. Li, S. Yu, S. Luo, W. Yang, Z. Ge, H. Huang, R. Sun, C.P. Wong, RSC Adv. 6 (2016) 36450–36458.

[5] Y. Hou, Y. Deng, Y. Wang, H.L. Gao, ,RSC Adv.5 (2015) 72090-72098.

[6] Y.N. Hao, X.H. Wang, S.O. Brien, J. Lombardi, L.T. Li, J. Mater. Chem. C3 (2015) 9740-9747.

[7] T. Gao, J. Liao, J. Wang, Y. Qiu, Q. Yang, M. Zhang, Y. Zhao, L. Qin, H. Xue, Z, Xiong, L. Chena, Q.M. Wang, J. Mater. Chem. A 3 (2015) 9965–9971.

[8] Z.D. Liu, Y. Feng, W.L. Li, RSC Adv.5 (2015) 29017-29021.

[9] Y. Ni, H. Zheng, N. Xiang, K. Yuana, J. Hong, RSC Adv. 5 (2015) 7245-7252.

[10] Q. Ma, K. Kato, Cryst. Eng. Comm. 18 (2016) 1543-1549.

[11] D. Hu, H. Ma, Y. Tanaka, L. Zhao, Q. Feng, Chem. Mater. 27 (2015) 4983–4994.

[12] J. Zhou, Z. Yang, Cryst. Eng. Comm. 15 (2013) 8912–8914.

[13] H.T. Pham, J.H. Yang, D.S. Lee, B.H. Lee, H.D. Jeong, ACS Appl. Mater. Interfaces 8 (2016) 7248–7256.

[14] S. Liu, L. Huang, W. Li, X. Liu, S. Jing, J. Li, S. O'Brien, Nanoscale 7 (2015) 11766–11776.

[15] K. Suematsu, M. Arimura, N. Uchiyama, S. Saita, T. Makino, RSC Adv. 6 (2016) 20807–20813.

[16] C. Srilakshmi, G.M. Raob, R. Sarafa, RSC Adv. 5 (2015) 45965–45973.

[17] T. Woldu, B. Raneesh, M.V.R. Reddy, N. Kalarikkal, RSC Adv. 6 (2016) 7886–7892.

[18] S. Wirunchit, T. Charoonsuk, N. Vittayakorn, ,RSC Adv. 5 (2015) 38061-38074.

[19] G. Philippot, M. Albino, U.C. Chung, M. Josse, C. Elissalde, M. Maglione, C. Aymonier, Mater. Design 86 (2015) 354–360.

[20] J.H. Pan, C. Shen, I. Ivanova, N. Zhou, X. Wang, W.C. Tan, Q.H. Xu, D.W. Bahnemann, Q. Wang, ACS Appl. Mater. Interfaces 7 (2015) 14859–14869.

[21] M. Aghayana, A. Khorsand, M. Behdania, A. Manaf, Ceram. Int.40 (2014) 16141-16146.

[22] T.D. Nguyen-Phan, C.N. Huy, C.K. Kim, E.W. Shin, Cryst. Eng. Comm. 17 (2015) 4562–4574.

[23] C. Srilakshmi, R. Saraf, V. Prashanth, G.M. Rao, C. Shivakumara, ,Inorg. Chem. 55 (2016) 4795–4805.

[24] C. Bogicevic, G. Thorner, F. Karolak, P. Haghi-Ashtianib, J.M. Kiata, Nanoscale, 7 (2015) 3594–3603.

[25] D. Caruntu, T. Rostamzadeh, T. Costanzo, S.S. Parizi, G. Caruntu, Nanoscale7 (2015) 12955-12969.

[26] P. Sahu, B.L.V. Prasad, Nanoscale5 (2013) 1768-1771.

[27] S.P. Bhaskar, M. Vijayan, B.R. Jagirdar, J. Phys. Chem. C118 (2014) 18214-18225.

[28] R. Moiraghi, O.A.D. Gallardo, E.A. Coronado, V.A. Macagno, M.A. Perez, RSC Adv.5 (2015) 19329-19336.

[29] A.H. Shaik, J. Chakraborty, RSC Adv.5 (2015) 85974-85977.

[30] S. Cingarapu, Z. Yang, C.M. Sorensen, K.J. Klabunde, Inorg. Chem.50 (2011) 5000-5005.

[31] J. Seth, C.N. Kona, S. Das, B.L.V. Prasad, Nanoscale7 (2015) 872-876.

[32] A. Khorsand-Zak, W.H.A. Majid, M.E. Abrishami, R. Yousefe, X-ray analysis of ZnO nanoparticles by williamson-hall and size-strain plot methods, Solid State Sci. 13 (2011) 251-256.

[33] F. Huang, H.Z. Zhang, J.F. Banfield, Two-stage crystal-growth kinetics observed during hydrothermal coarsening of nanocrystalline ZnS, Nano Lett. 3 (2003) 373-378.

[34] S. Cingarapu, Z. Yang, C.M. Sorensen, K.J. Klabunde, Synthesis of indium nanoparticles: digestive ripening under mild conditions, Inorg. Chem. 50 (2011) 5000-5005.

[35] X.M. Lin, C.M. Sorensen, K.J. Klabunde, Digestive ripening, nanophase segregation and superlattice formation in gold nanocrystal colloids, J. Nanopart. Res. 2 (2000) 157-164.

[36] A. Polotai, K. Breece, E. Dickey, C.A. Randall, Novel approach to sintering nanocrystalline barium titanate ceramics, J. Am. Cerem. Soc. 88 (2005) 3008-3012.

[37] V.K. Lamer, R.H. Dinegar, Theory, production and mechanism of formation of monodispersed hydrosols, J. Am. Chem. Soc. 72 (1950) 4847-4854.

[38] G.H. Kwei, A. Lawson, S.J.L. Billinge, S.W. Chong, structures of the ferroelectric phases of barium titanate, J. Phys. Chem. 97 (1993) 2368-2377.

[39] Y. Shiratori, C. Pithan, J. Domseiffer, R. Waser, Raman scattering studies on nanocrystalline $BaTiO_3$ part I – isolated particles and aggregates, J. Raman Spectrosc. 38 (2007) 1288-1299.

[40] A. Scalabrin, A.S. Chaves, D.S. Shim, S.P.S. Porto, Temperature dependence of the A_1 and E optical phonons in $BaTiO_3$, Phys. Stat. Sol. B 79 (1977) 731-741.

[41] S. Qin, D. Liu, H. Liu, Z. Zuo, Size-dependent selective etching mechanism: cavity formation on barium titanate nanocubes, J. Phys. Chem. C 112 (2008) 17171-17174.

[42] T.C. Huang, M.T. Wang, H.S. Sheu, W.F. Hsieh, Size-dependent lattice dynamics of barium titanate nanoparticles, J. Phys.: Condens. Matter 19 (2007) 476212-47624.

[43] M.B. Smith, K. Page, T. Siegrist, P.L. Redmond, E.C. Walter, R. Seshadri, L.E. Brus, M.L. Steigerwald, Crystal structure and the paraelectric-to-ferroelectric phase transition of nanoscale $BaTiO_3$, J. Am. Chem. Soc. 130 (2008) 6955-6963.

[44] A.W. Hewat, Soft modes and the structure, spontaneous polarization and curie constants of perovskite ferroelectrics: tetragonal potassium niobate, J. Phys. C: Solid State Phys. 6 (1973) 1074-1084.

[45] H. Zhang, X. Yong, C. Wang, C. Liang, M. Wu, Multiple growth stages and their kinetic models of anatase nanoparticles under hydrothermal conditions, J. Phys. Chem. C 114 (2010) 14461-14466.

[46] T.K. Nguyen, N. Maclean, S. Mahiddine, Mechanisms of nucleation and growth of nanoparticles in solution, Chem. Rev. 114 (2014) 7610-7630.

[47] J. Zhang, F. Huang, Z. Lin, Progress of nanocrystalline growth kinetics based on oriented attachment, Nanoscale 2 (2010) 18-34.

[48] S. Wada, H. Yasuno, T. Hoshina, S.M. Nam, T. Tsurumi, Preparation of nm-sized barium titanate fine particles and their powder dielectric properties, Jpn. J. Appl. Phys. 42 (2003) 6188-6195.

[49] S. Lee, C. Randall, A modified phase diagram for the barium oxide-titanium dioxide system for the ferroelectric barium titanate, J. Am. Ceram. Soc. 90 (2007) 2589-2594.

[50] S. Lee, Z.K. Liu, M.H. Kim, C.A. Randall, Influence of nonstoichiometry on ferroelectric phase transition in $BaTiO_3$, J. Appl. Phys. 101 (2007) 054119.

[51] Cavalcantea, L.S. Sczancoski, J.C., Espinosa, J.W.M. Mastelaro, V.R. Michalowiczd, A. Pizani, P.S. De Vicente,F.S. Li, M.S. Varela, J.A. and Longo, E. 2009. "Intense Blue and Green Photoluminescence Emissions at Room Temperature in Barium Zirconate Powders". *Journal of Alloys and Compounds* 471 : 253–258.

[52] Borja-Urby, R. Diaz-Torres, L.A. Garcia-Martinez, I. Baheba-Uribe, D. Casillas, G. Ponse, A. and Jose-Yacaman, M. 2013. "Crystalline and Narrow Band Gap Semiconductor $BaZrO_3$: Bi–Si synthesized by Microwave–Hydrothermal Synthesis." *Catalysis Today* 250 : 95–101.

[53] Ye, T. Xu, M. Fu, W. Cai, Y. Wei, X. Wang, K. Zhao,Y. Li, X. Chen, J. 2014. "The Crystallinity Effect of Mesocrystalline BaZrO 3 Hollow Nanospheres on Charge Separation for Photocatalysis." *Electronic Supplementary Material (ESI) for Chemical Communications.* 50 : 3021-3023.

[54] Atuchin, V.V. Vinnik, D.A. Gavrilova, T.A. Gudkova, S.A. Isaenko, L.I. Jiang, X.X. Pokrovsky, L.D. Prosvirin, I.P. Mashkovtseva, L.S. Lin, Z.S. 2016. "Flux Crystal Growth and the Electronic Structure of $BaFe_{12}O_{19}$ Hexaferrite." *The Journal of Physical Chemistry C.* 120 : 5114 –5123.

[55] Barrera, A. Montoya, J.A. del Angel, P. Navarrete, J. Cano, M.E. Tzompantzi, F. and López-Gaona, A. 2012. "Surface Properties of Palladium Catalysts Supported on

Ternary ZrO_2–Al_2O_3–WOx Oxides Prepared by The Sol–Gel Method: Study of The Chemical State of The Support." *Journal of Physics and Chemistry of Solids.* 73: 1017–1025.

[56] Kim, H.G. and Park, J.Y. 2015. "Effect of Heat-Treatment on Phase Formation and Crystallization of Sol–Gel Derived Al_2O_3, ZrO_2–$Y2O_3$, and Ta_2O_5 /Oxide Coatings." *Journal of Asian Ceramic Societies*. 3(2): 217-220.

[57] Sutapun, M. Vittayakorn, W. Muanghlua, R. and Vittayakorn, N. 2015. "High Piezoelectric Response in The New Coexistent Phase Boundary of $0.87BaTiO_3$–(0.13-x)$BaZrO_3$–x$CaTiO_3$." *Material and Design*. 86: 564-567.

ภาคผนวก

Cite this article
Kamkum P, Vittayakorn W, Seeharaj P *et al.*
Utilization of eggshell as a low-cost precursor for synthesizing calcium niobate ceramic.
Green Materials,
https://doi.org/10.1680/jgrma.18.00049

Research Article
Paper 1800049
Received 21/05/2018; Accepted 18/06/2018

ICE Publishing: All rights reserved

Keywords: material processing/ sustainable materials/waste reduction

Green Materials

ice publishing

Utilization of eggshell as a low-cost precursor for synthesizing calcium niobate ceramic

1 **Phonphan Kamkum** MSc
Graduate student, Electroceramic Research Laboratory, College of Nanotechnology, King Mongkut's Institute of Technology Ladkrabang, Bangkok, Thailand

2 **Wanwilai Vittayakorn** PhD
Associate Professor, Electroceramic Research Laboratory, College of Nanotechnology, King Mongkut's Institute of Technology Ladkrabang, Bangkok, Thailand (Orcid:0000-0002-4633-655X)

3 **Panpailin Seeharaj** PhD
Assistant Professor, Department of Chemistry, Faculty of Science, King Mongkut's Institute of Technology Ladkrabang, Bangkok, Thailand; Researcher, Advanced Materials Research Unit, Faculty of Science, King Mongkut's Institute of Technology Ladkrabang, Bangkok, Thailand (Orcid:0000-0003-3200-2601)

4 **Somsak Woramongkolchai** PhD
Associate Professor, Department of Chemistry, Faculty of Science, King Mongkut's Institute of Technology Ladkrabang, Bangkok, Thailand

5 **Rangson Muanghlua** PhD
Assistant Professor, Department of Electronics Engineering, Faculty of Engineering, King Mongkut's Institute of Technology Ladkrabang, Bangkok, Thailand

6 **Naratip Vittayakorn** PhD
Researcher, Electroceramic Research Laboratory, College of Nanotechnology, King Mongkut's Institute of Technology Ladkrabang, Bangkok, Thailand; Associate Professor, Department of Chemistry, Faculty of Science, King Mongkut's Institute of Technology Ladkrabang, Bangkok, Thailand; Researcher, Advanced Materials Research Unit, Faculty of Science, King Mongkut's Institute of Technology Ladkrabang, Bangkok, Thailand (corresponding author: naratip.vi@kmitl.ac.th) (Orcid:0000-0001-9245-0639)

This study investigated the possibility of using calcium carbonate ($CaCO_3$) from chicken eggshell biowaste as a starting material for synthesizing calcium niobate ($CaNb_2O_6$) powder through the conventional solid-state reaction. Phase formation of calcium niobate was studied as a function of calcination conditions by X-ray diffraction (XRD), Fourier transform infrared spectroscopy and Raman spectroscopy. The X-ray fluorescence results showed that the chicken eggshell contained more than 96·0% of calcium carbonate by weight. The structural characteristics of the calcium carbonate and calcium niobate powder were quantitatively evaluated by Rietveld refinement method from the XRD data. Rietveld refinement results verified that the eggshell powder exhibited a rhombohedral calcite (calcium carbonate) structure with lattice parameters $a = b = 4{\cdot}9812 \pm 0{\cdot}00059$ Å (1Å = 0·1 nm) and $c = 17{\cdot}0342 \pm 0{\cdot}00292$ Å with $\alpha = \gamma = 90°$ and $\beta = 120°$. Furthermore, the single phase of calcium niobate corresponded to the orthorhombic structure for space group *Pbcn*(60) obtained after the calcination process. The non-isothermal kinetic of calcium niobate was investigated by the Ozawa methods. Activated energy calculated using Ozawa methods was 1168 ± 29 kJ mol^{-1}. Also, there was no significant difference in dielectric properties between calcium niobate ceramic using chicken eggshell waste as a starting material and calcium niobate ceramic using analytical-reagent-grade calcium carbonate. This study showed that calcium carbonate from chicken eggshell biowaste is an alternative starting material for synthesizing microwave dielectric calcium niobate ceramic.

Notation

A	pre-exponential factor: min^{-1}
a	unit lengths along crystallographic x axis
b	unit lengths along crystallographic y axis
c	unit lengths along crystallographic z axis
E	activation energy: kJ/mol
R	ideal gas constant (8·314 J/(mol K))
R_{obs}	observed R factor
R_p	profile R factor
R_{wp}	weighted profile R factor
$\tan \delta$	loss tangent
V	volume of unit cell (Å^3; 1Å^3 = 0·001 nm^3)
$Y_{calculated}$	calculated intensity profile
$Y_{observed}$	observed intensity profile
α	extent of conversion
β	heating rate
γ	angle between the basis vectors a and b
ε_r	dielectric constant
χ^2	goodness of fit

1. Introduction

Chicken eggshell is a by-product in food processing and manufacturing plants and has been considered as natural waste.[1] Several tons of eggshells are sent to landfills daily without further processing. Accordingly, it is economical to apply eggshell biowaste for converting biomaterial into commercial products and

Offprint provided courtesy of www.icevirtuallibrary.com
Author copy for personal use, not for distribution

increasing its value. Eggshell represents 10% of the overall weight of a hen egg.[2] It contains more than 94% by weight of calcium carbonate ($CaCO_3$) in the form of calcite. Other components reportedly consist of magnesium carbonate, calcium phosphate and organic matter at 1, 1 and 4%, respectively.[1] As eggshell is high in nutrients such as calcium (Ca), magnesium and phosphorus,[3] it can be reused for fertilizers, for soil conditioners or as an additive for animal feed.[2] Previous research works have reported many attempts at applying eggshell for different applications. It was used for adsorbing heavy metal ions such as copper (Cu), chromium (Cr), silver (Ag) and zinc (Zn) from solution[4–8] and removing dry effluents.[9,10] Also, eggshell can be used as a filler for polymer composites,[11] a source of calcium for synthesizing hydroxyapatite[12] and a catalyst for biodiesel production.[13]

Calcium niobate ($CaNb_2O_6$) is used in mobile communication systems as a microwave dielectric resonator. It can be prepared through the conventional solid-state reaction method using calcium carbonate and niobium pentoxide (Nb_2O_5) with high purity. However, based on the authors' knowledge, the use of calcium carbonate from chicken eggshell biowaste has not been reported as a precursor for synthesizing calcium niobate. This paper presents the potential of using calcium carbonate from chicken eggshell biowaste as a precursor for synthesizing calcium niobate powder by the conventional solid-state reaction. The aim of using chicken eggshell biowaste is to realize its potential for replacing commercial calcium carbonate.

2. Materials and methods

2.1 Raw materials and characterization

Chicken eggshell biowaste was collected from the food canteen of King Mongkut's Institute of Technology Ladkrabang. It was then washed with hot water and dried at 100°C overnight in an oven. The dried chicken eggshell was crushed using a mortar, and ball-milled for 24 h with ethyl alcohol. After drying, the chemical composition of chicken eggshell powder was examined through X-ray fluorescence (XRF) spectroscopy (SRS 3400, Bruker AG). The structure was characterized by X-ray diffraction (XRD) (X'Pert MPD, Philips) and determined in the range $2\theta = 10–120°$. The pattern peaks resulting from the XRD were refined by the Rietveld method using the Jana2006 program.[14,15] The morphology of eggshell was examined by scanning electron microscopy (SEM) (JSM-6335F, Jeol).

2.2 Preparation of powder

The calcium niobate powder was synthesized by the solid-state reaction method. The eggshell powder was mixed with niobium pentoxide (Joint Committee on Powder Diffraction Standards (JCPDS) file number 37-1468) (commercial grade, with 99·9% purity, Aldrich), in a conventional ball mill for 18 h with ethyl alcohol. The mixing molar ratio of calcium carbonate/niobium pentoxide was calculated according to the equation $CaCO_3(s) + Nb_2O_5(s) \rightarrow CaNb_2O_6(s) + CO_2(g)$. After milling, the mixture was dried at 100°C overnight in an oven. The thermal behavior of the mixed powder was examined by thermogravimetric analysis (TGA) (Pyris 1, PerkinElmer) at a heating rate of 10°C/min between room temperature and 900°C in air, in order to find the temperature range for calcination. Next, the mixed powder was put into an alumina crucible and calcined in various conditions, in which the temperature varied between 600 and 1200°C and the soaking time between 15 and 240 min, with a heating/cooling rate of 10°C/min. The synthesized powder was characterized by Fourier transform infrared (FTIR) spectroscopy (Spectrum GX spectrometer, PerkinElmer), Raman spectroscopy (DXR smart Raman, Thermo Scientific) and XRD (X'Pert MPD, Philips) and determined in the ranges 400–4000 cm^{-1}, 100–1000 cm^{-1} and $2\theta = 10–70°$, respectively, in order to identify the phases formed and optimum calcination for forming calcium niobate powder. Powder morphology and particle sizes were examined by SEM (JSM-6335F, Jeol).

2.3 Sintering and characterization

In order to prepare the ceramics, the calcium niobate powder was ground by a mortar with 5 wt% poly(vinyl alcohol) as a binder. Then, the powder was uniaxially pressed into 10 mm dia. pellets. The sintering was performed in an electric furnace at 1100°C for 4 h, with a heating/cooling rate of 5°C/min. The sintered pellets were polished to obtain flat and parallel surfaces. Silverplate (Heraeus, C1000) was used as electrodes for dielectric measurements by firing at 750°C for 20 min. The dielectric properties were measured by a programmable furnace with an LCR (inductance, capacitance and resistance) analyzer (Hewlett-Packard Inc., HP-4284) and determined at 1, 10 and 100 kHz, with temperatures varying between 100 and 250°C.

3. Results and discussion

3.1 Raw materials and characterization

The chicken eggshell mainly consisted of calcium carbonate.[5,9,16] When using calcium carbonate as a starting material for calcium source synthesis, its chemical composition was investigated by XRF spectroscopy. From this result, the chicken eggshell showed that calcium in the form of calcium carbonate was the most abundant component, representing more than 96 wt%. Other oxides in the eggshell, such as magnesium oxide (MgO), iron (III) oxide (Fe_2O_3), copper (II) oxide (CuO), phosphorus pentoxide (P_2O_5), sulfur trioxide (SO_3), potassium oxide (K_2O) and sodium oxide (Na_2O), were reported in only small amounts of less than 3·7% of the total composition. The Rietveld refinement of XRD data on eggshell powder and eggshell morphology is shown in Figures 1(a) and 1(b). The fitting result of diffraction peaks matched the model peaks with goodness of fit = 1·16. The refined parameters were determined as a rhombohedral structure with lattice parameters $a = b = 4·9812 \pm 0·00059$ Å (1Å = 0·1 nm) and $c = 17·0342 \pm 0·00292$ Å with $\alpha = \gamma = 90°$ and $\beta = 120°$, which were in agreement with the accepted structure of calcite calcium carbonate in the literature.[17] SEM micrographs of the chicken eggshell waste used in this study are shown in Figures 1(c)–1(e). Figure 1(c) shows the cross-section of an eggshell from the inner side (top of the image) to the outer side (bottom of the image); the calcite crystal is covered by a layer of the eggshell membrane

Offprint provided courtesy of www.icevirtuallibrary.com
Author copy for personal use, not for distribution

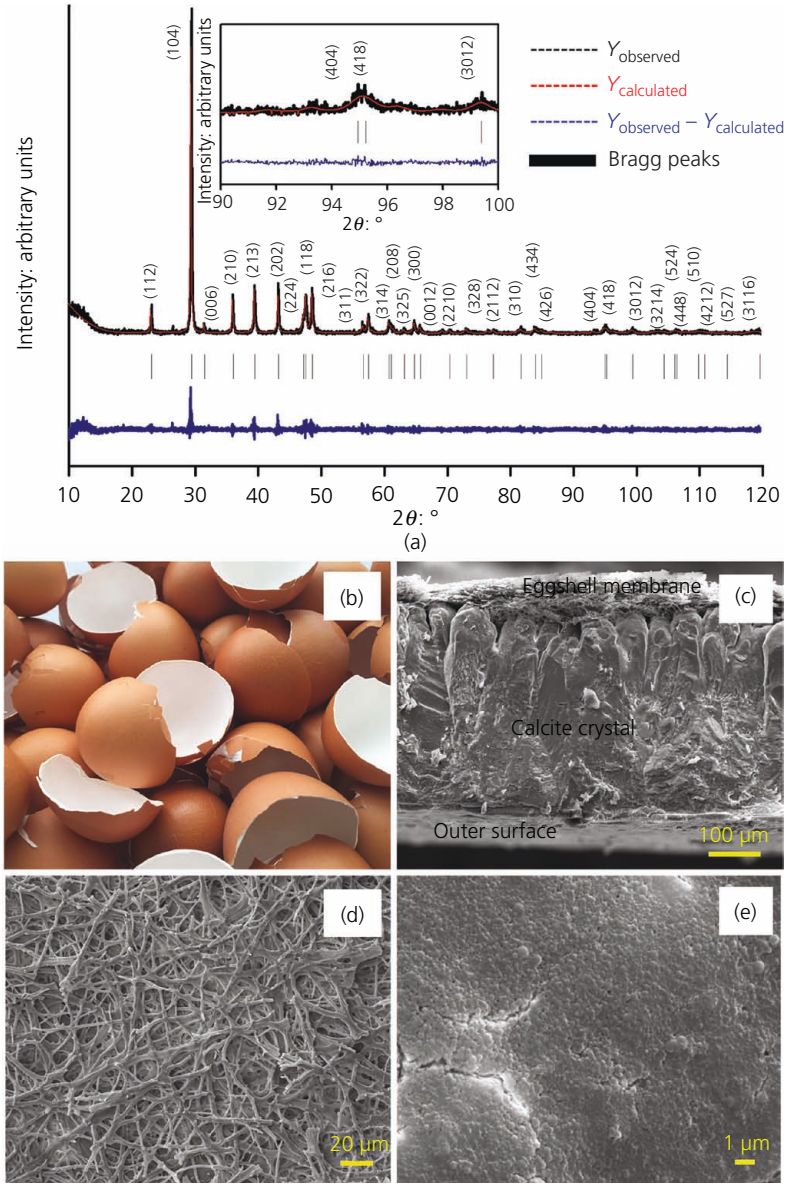


Figure 1. (a) Rietveld refinements of the XRD patterns of eggshell powder; (b) eggshell waste; SEM images of (c) the cross-section of eggshell, (d) the inside surface of eggshell membrane and (e) the outer surface of eggshell

with a calcite column about 325–350 µm thick. The layer of the eggshell membrane has a total layer thickness of about 50–75 µm. Figure 1(d) shows a mesh of fiber made of organic materials such as collagen protein. Figure 1(e) presents the outer surface of the shell, with a rough texture and small pores scattered over it. This result shows that eggshell waste is an interesting source of highly pure calcium carbonate for use as a starting material in synthesizing electroceramics, which requires high purity.

3.2 Effect of heating temperature

The thermal behavior of eggshell waste and niobium pentoxide was investigated by TGA and measured at a heating rate of 10°C/min from room temperature to 900°C in air, as shown in Figure 2. The TGA curve shows a slight weight loss in the temperature range 200–400°C and a weight loss of around 11% at the temperature range 550–720°C; the overall weight loss of the mixture was about 14%. The first weight loss was due to the removal of an organic compound inside the chicken eggshell waste.[18] The second one was due to the decomposition of calcium carbonate substance that occurred in the form of calcium oxide (CaO) and carbon dioxide (CO_2),[18] and corresponded to the reaction $CaCO_3(s) \xrightarrow{heat} CaO(s) + CO_2(g)$.[18] Temperatures from these results ranged from 600 to 1200°C and were selected for calcination, as well as the study of heat treatment effect on phase formation and powder mixture calcined in air, using a heating/cooling rate of 10°C/min for 4 h at various temperatures.

Offprint provided courtesy of www.icevirtuallibrary.com
Author copy for personal use, not for distribution

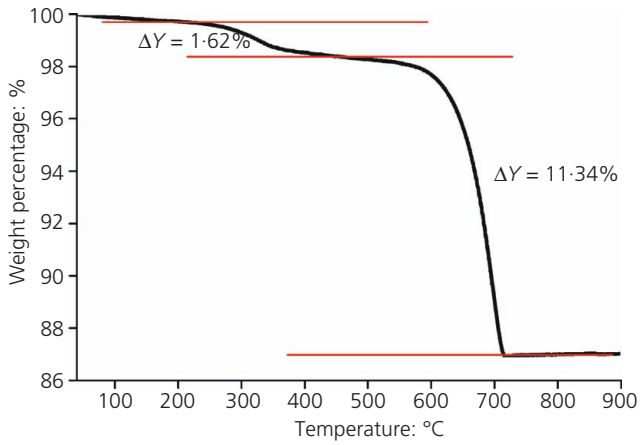


Figure 2. TGA analysis of the powder mixture precursor before calcium niobate calcination

Figure 3 shows the FTIR spectra of calcium niobate measured at room temperature and the temperature and wave number ranges 600–1200°C and 400–4000 cm^{-1}, respectively, before and after calcination. The infrared (IR) band for the uncalcined precursor was observed at 1417 cm^{-1}, due to the carbonate (CO_3^{2-}) anion stretching vibration mode,[19,20] which was related to carbonate in the eggshell precursor. The carbonate band was decreased significantly with increasing calcination temperature, and it disappeared completely at 800°C, which was related to the previous TGA result, in that the calcium carbonate substrate in the calcined powder vanished. Furthermore, absorption bands at the low wave number of 900 cm^{-1} presented a Nb–O bond, with two peaks at 478 and 566 cm^{-1} corresponding to the O–Nb–O bending vibration mode,[21] while absorption bands at 661 and 742 cm^{-1} with a peak at 852 cm^{-1} corresponded to internal stretching of the NbO_6 octahedra[19] and Nb–O stretching vibrations,[22] respectively. This observation could be described as an estimated calcium niobate phase formation temperature of above 800°C.

Figure 4 shows the vibrational analysis results from the Raman spectrum, which presents calcium niobate powder before and after calcination at a temperature and a wave number range of 600–1200°C and 100–1000 cm^{-1}, respectively. The spectra of the uncalcined and calcined powder were similar at 600°C, with the vibration mode relating to Nb=O terminal asymmetric and symmetric stretching at 900 and 990 cm^{-1},[21] respectively. Vibration modes at around 650 and 100–320 cm^{-1} were related to Nb–O bridge stretching[21] and O–Nb–O bending vibrations, respectively.[21,23] With increasing calcination temperature, the Raman spectrum showed a high-intensity peak at 905 cm^{-1}, which corresponded to the stretching vibration mode of the NbO_6 octahedra,[23] and the two bands at around 537 and 848 cm^{-1} corresponded to Nb–O stretching vibrations.[23] The Nb–O and O–Nb–O stretching vibration bands appeared in the ranges of 500–850 and 100–450 cm^{-1}, respectively.[21,23,24] The results from Raman spectra agree well with the previous FTIR result.

The XRD pattern of calcium niobate powder, with a corresponding JCPDS pattern before and after 4 h of calcination at various temperatures, is illustrated in Figure 5. The diffraction pattern of the uncalcined powder and that of powder calcined at 600°C presented only the peaks of the calcium carbonate and niobium pentoxide precursor that matched JCPDS file numbers 85-1108 and 37-1468, respectively. No evidence of the calcium niobate phase was found, in that results supported no reaction from ball-milling or low calcination temperature. As the calcination temperature increased to 700°C, low intensity of the calcium niobate phase formed, accompanied by calcium carbonate and niobium pentoxide as separate phases. This result corresponded well with those derived from previous TGA, FTIR and Raman results. Then, when increasing the calcination temperature to 800–900°C, the intensity of the calcium niobate peaks

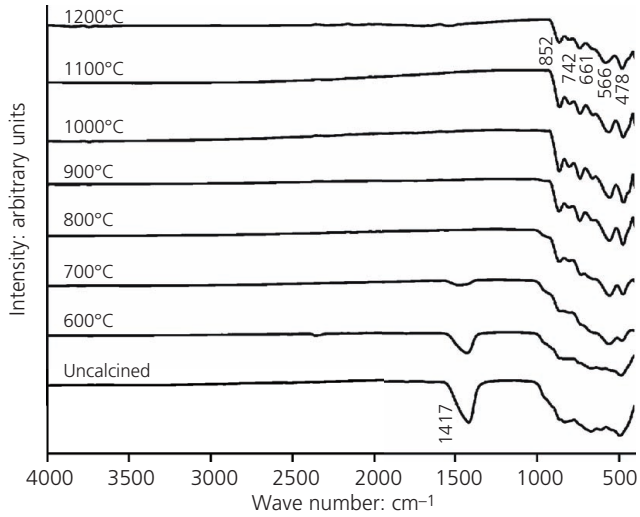


Figure 3. FTIR spectra of calcium niobate powder before and after calcination at 600–1200°C for 4 h

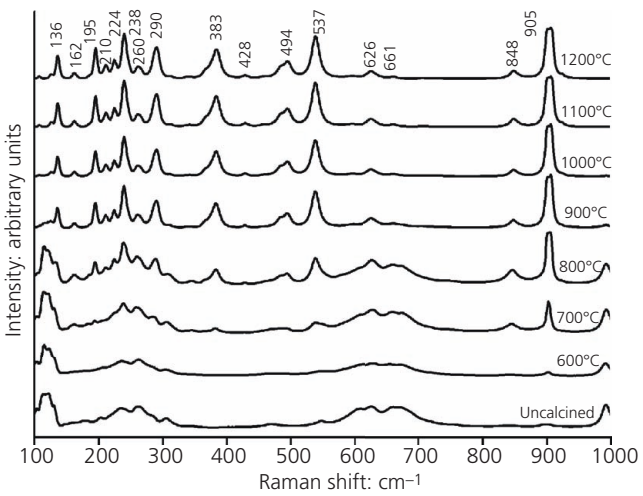


Figure 4. Raman spectra of calcium niobate powder before and after calcination at 600–1200°C for 4 h

Offprint provided courtesy of www.icevirtuallibrary.com
Author copy for personal use, not for distribution

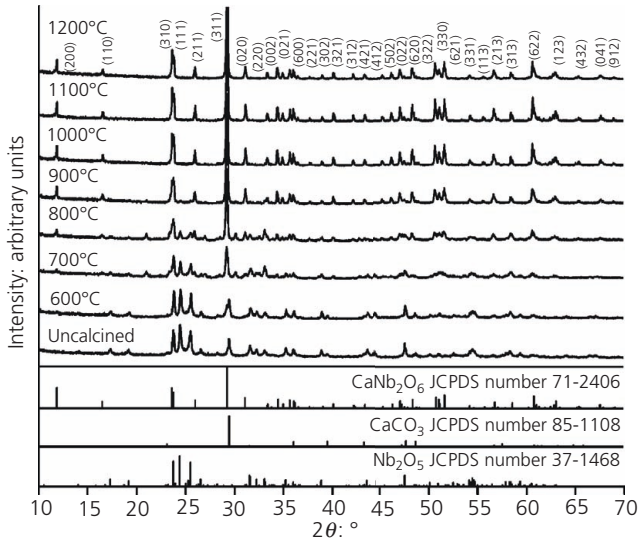


Figure 5. The XRD pattern of calcium niobate powder before and after calcination at 600–1200°C for 4 h

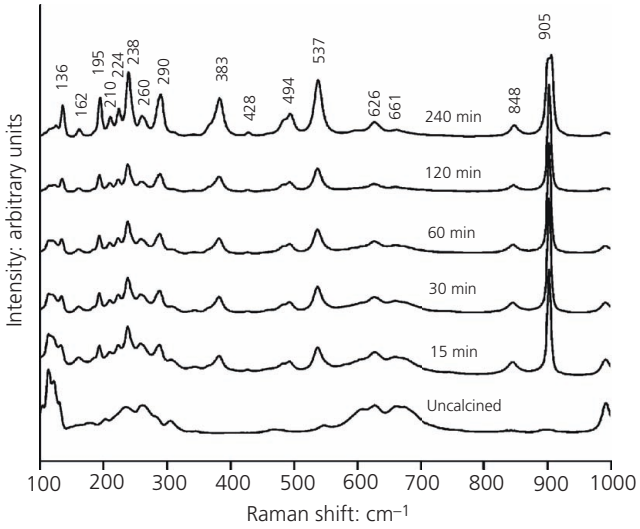


Figure 7. Raman spectra of calcium niobate powder before and after calcination at 1000°C for 15–240 min

increased further. The pure phase of calcium niobate was obtained clearly when calcined at 1000°C, and the XRD pattern matched the calcium niobate JCPDS file number 71-2406. The precursor phases of calcium carbonate and niobium pentoxide did not occur completely. Calcination at a higher temperature between 1100 and 1200°C slightly increased the intensity of all the calcium niobate peaks, which indicated that calcium niobate has good crystallinity with a pure columbite phase.

3.3 Effect of soaking time

Apart from the temperature of calcination, the effect of soaking time was highly significant (Figures 6–8). Figure 6 shows the FTIR spectra of calcium niobate powder before and after calcination at 1000°C, with a soaking time ranging from 15 to 240 min and a wave number range of 400–4000 cm^{-1}. The IR band for the uncalcined precursor was observed at 1417 cm^{-1}, due to the carbonate anion stretching vibration mode,[19,20] which was related to carbonate in the eggshell precursor. The carbonate band disappeared after being calcined at 1000°C for 15 min, in accordance with the vanishing calcium carbonate substrate in the calcined powder. Furthermore, at a low wave number of 900 cm^{-1}, the absorption bands presented a Nb–O bond of two peaks at 478 and 566 cm^{-1}. This corresponded to the vibration mode of O–Nb–O bending,[21] while bands at 661 and 742 cm^{-1} corresponded to internal stretching of the NbO_6 octahedra,[19]

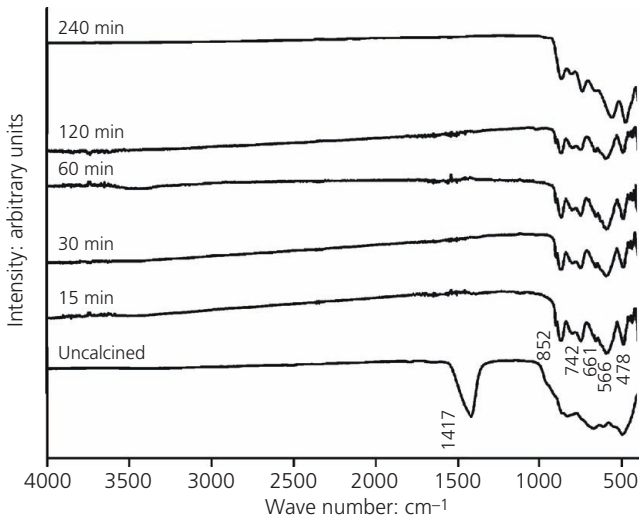


Figure 6. FTIR spectra of calcium niobate powder before and after calcination at 1000°C for 15–240 min

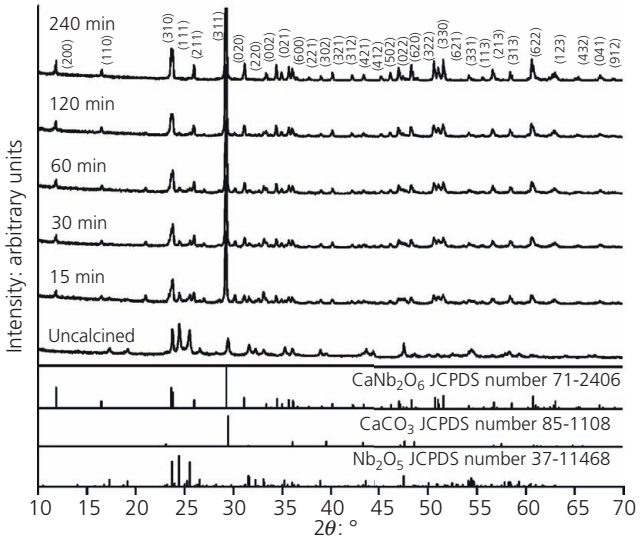


Figure 8. The XRD pattern of calcium niobate powder before and after calcination at 1000°C for 15–240 min

Offprint provided courtesy of www.icevirtuallibrary.com
Author copy for personal use, not for distribution

and a peak at 852 cm^{-1} corresponded to the vibration mode of Nb–O stretching. The FTIR result showed that the single-phase calcium niobate was formed completely after 240 min at 1000°C.

Figure 7 presents the Raman spectrum of calcium niobate powder before and after calcination at 1000°C for 15–240 min in the range 100–1000 cm^{-1}. The spectra of the uncalcined powder show a vibration mode at 900 and 990 cm^{-1}, related to Nb=O terminal asymmetric and symmetric stretching,[21] respectively. Vibration modes related to Nb–O bridge stretching[21] and O–Nb–O bending vibrations were observed at around 650 and 100–320 cm^{-1}, respectively.[21,23] The Raman spectrum showed a high-intensity peak at 905 cm^{-1} after calcination at 1000°C for 15 min, which corresponded to the stretching vibration mode of the NbO_6 octahedra,[23] and two bands corresponding to the vibration mode of Nb–O stretching were observed at around 537 and 848 cm^{-1}.[23] The bands of Nb–O stretching and O–Nb–O bending appeared in the range 500–850 and 100–450 cm^{-1}, respectively.[21,23,24] The result of Raman spectra shows that the calcium niobate phase was formed in powder after calcination at 1000°C for 240 min, which compares well with the previous FTIR result.

The XRD pattern of the calcium niobate powder before and after calcination at 1000°C for 15–240 min, and the corresponding JCPDS pattern, is shown in Figure 8. The diffraction pattern of the uncalcined powder showed only the calcium carbonate peak and niobium pentoxide precursor. The calcium niobate phase was formed after calcination at 1000°C for 15 min, and this observation agrees well with those derived from previous FTIR and Raman results. Subsequently, when the soaking time of calcination was increased to 240 min, the pure phase of calcium niobate was obtained without an unwanted phase, the XRD pattern matched the calcium niobate JCPDS file number 71-2406 and the precursor phases of calcium carbonate and niobium pentoxide disappeared completely.

3.4 Structure and morphology

The structure of the calcium niobate powder calcined at 1200°C was refined by the Rietveld method in the XRD data by using the

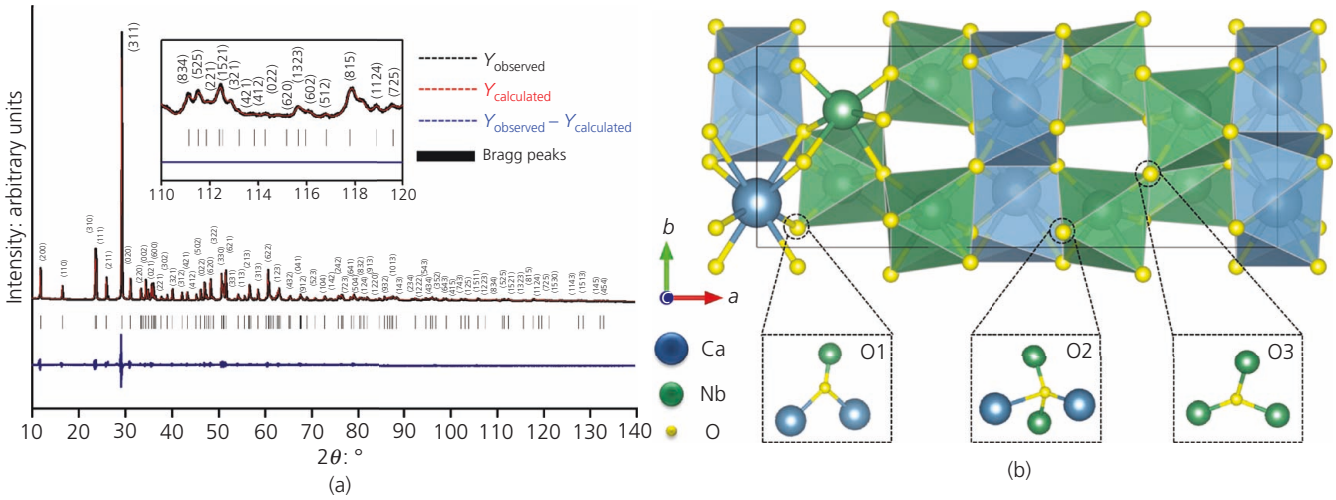


Figure 9. (a) Rietveld refinements of the XRD patterns of calcium niobate powder after calcination at 1200°C; (b) the unit cell of calcium niobate

Table 1. Rietveld refinement data of calcium niobate powder after calcination at 1200°C in this study and the literature

	This study	de Almeida Silva *et al.*[25]	Pullar[26]	Di *et al.*[27]	Singh and Bajpai[28]	Cho *et al.*[29]	Cho *et al.*[24]	Mahai *et al.*[30]	Ravi and Navale[31]
Crystal structure	Orthorhombic	Orthorhombic	Orthorhombic	Orthorhombic	Orthorhombic	Orthorhombic	Orthorhombic	Orthorhombic	Orthorhombic
Space group	*Pbcn*(60)	—	*Pbcn*(60)	*Pbcn*	—	—	—	*Pbcn*	—
a: Å	14·9556(6)	14·9608	14·9260	14·9921	14·9897	14·976	14·918	14·807	15·023(1)
b: Å	5·7507(2)	5·7401	5·7520	5·7529	5·7720	5·749	5·752	5·727	5·71(5)
c: Å	5·2152(2)	5·2174	5·2040	5·2180	5·2375	5·224	5·211	5·239	5·24(2)
V: $Å^3$	448·5(2)	448·0550	446·79	—	—	449·77	447·14	—	—
R_{obs}: %	4·11	2·92	—	—	—	—	—	—	—
R_p: %	5·48	7·32	—	—	—	—	—	—	—
R_{wp}: %	7·67	9·95	—	—	—	—	—	—	—
χ^2	1·39	—	—	—	—	—	—	—	—

Note: 1Å = 0·1 nm

Offprint provided courtesy of www.icevirtuallibrary.com
Author copy for personal use, not for distribution

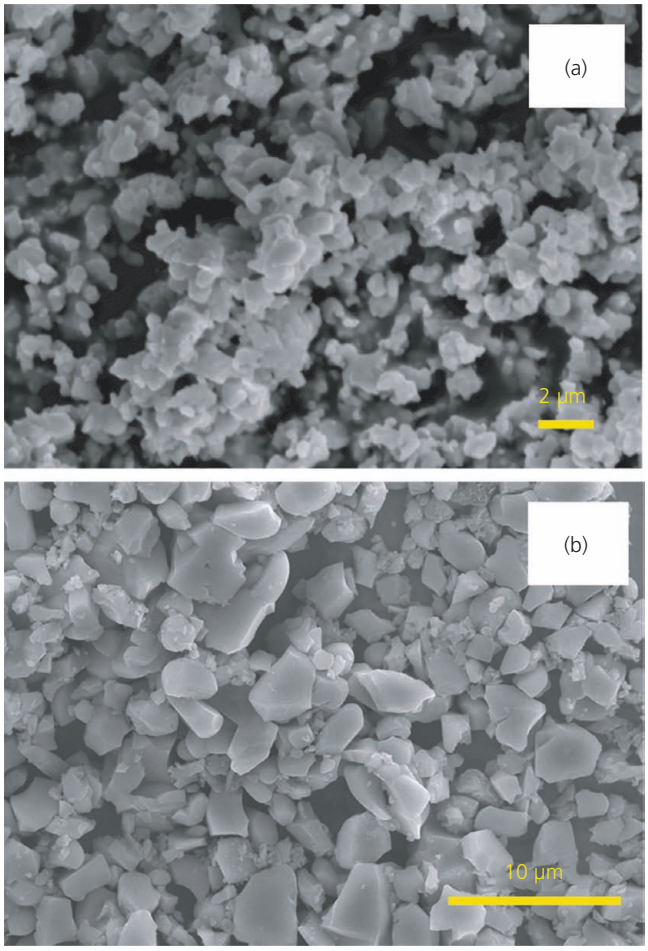


Figure 10. SEM images of the calcium niobate powder calcined at (a) 900°C for 4 h and (b) 1200°C for 4 h

Jana2006 program.[14] Powder pattern fitting is shown in Figure 9(a). All of the calcium niobate diffraction peaks matched very well with the model peaks. Information on the structure and quality of refinement data prepared in previous studies[24–31] is presented in Table 1. The refined parameters were determined as a type of columbite orthorhombic structure (space group *Pbcn*) with lattice parameters $a = 14{\cdot}9556 \pm 0{\cdot}00064$ Å, $b = 5{\cdot}7507 \pm 0{\cdot}00025$ Å and $c = 5{\cdot}2152 \pm 0{\cdot}00020$ Å, with $\alpha = \gamma = \beta = 90°$, which was in agreement with the accepted structure of calcium niobate in the literature.[24–31] Figure 9(b) presents the unit cell of calcium niobate. Both the calcium (Ca^{2+}) and niobium (V) (Nb^{5+}) cations are at the octahedral center surrounded by six oxygen atoms. CaO_6 and NbO_6 octahedra form zigzag chains along the *c* axis by edge-sharing oxygen atoms and a CaO_6–NbO_6–NbO_6–CaO_6 array is formed along the *a* axis by corner-sharing oxygen atoms, which show the CaNbNbCaNbNb layered structure. The coordinate of three oxygen atoms is O1 bridging two calcium atoms and one niobium (Nb) atom, O2 bridging two calcium atoms and two niobium atoms and O3 bridging three niobium atoms.

The development of morphology between different calcination conditions was investigated by SEM. Micrographs of the calcium niobate powder calcined at 1000 and 1200°C for 4 h are shown in Figures 10(a) and 10(b), respectively. The calcium niobate powder was found to be polygon shaped on the micrometer scale. Slightly uniform particles were present in the calcium niobate powder calcined at 900°C. On the other hand, an irregular morphology of large particles appeared in the powder calcined at 1200°C. No pyrochlore or other phases were found, which indicated that the powder was homogeneous. The powder calcined at 1200°C showed two different particle sizes (small and large) with a polygon shape. The particle size at 1200°C (Figure 10(b)) is larger than that at 900°C (Figure 10(a)). The average particle size and standard deviation of the calcium niobate powder calcined at 900 and

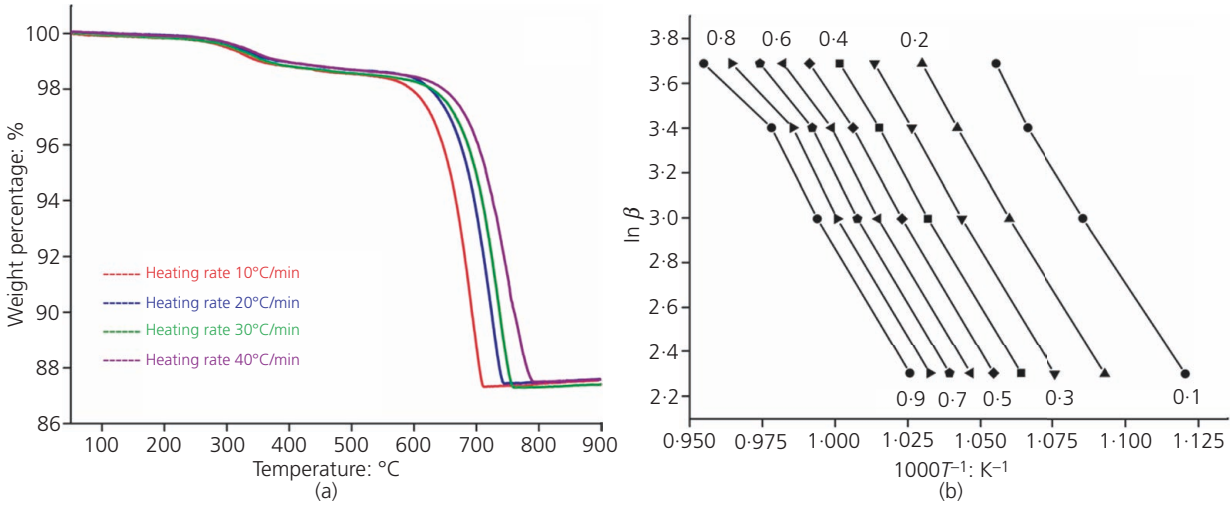


Figure 11. (a) TGA curves from the thermal decomposition of powder mixture at heating rates of 10, 20, 30 and 40 K/min; (b) Ozawa plots for the decomposition process of powder mixture at four heating rates in various conversions ($\alpha = 0{\cdot}1$–$0{\cdot}9$)

Offprint provided courtesy of www.icevirtuallibrary.com
Author copy for personal use, not for distribution

1200°C could be estimated from the micrographs and were found to be 1·14 ± 0·25 and 2·78 ± 0·63 µm, respectively. The average particle size of the calcined powder tended to increase when the calcination temperature was increased.

Activation energy is a kinetic factor calculated from the thermogravimetric (TG) curve by using a varied heating rate, according to the following equation presented by Ozawa[32,33]

$$1. \quad \ln \beta = \ln \frac{0{\cdot}0048AE}{g(\alpha)R} - 1{\cdot}0516\frac{E}{RT}$$

where E is the activation energy (kJ/mol), A is the pre-exponential factor (min^{-1}), R is the ideal gas constant (8·314 J/(mol K)) and β is the heating rate. The results of four TG curves (Figure 11(a)) were in the decomposition range and were used to determine α (extent of conversion; $\alpha = (m_i - m_t)/(m_i - m_f)$, where m_i, m_t and m_f are the initial, current and final sample masses, respectively, at moment t) from experiments at various heating rates (β = 10, 20, 30, 40 K/min). Straight lines for plotting the curve $\ln \beta$ against $1/T$ (Figure 11(b)) were fitted to experimental data by regression analysis, and the slope of any straight line was then obtained to estimate E. Thus, the activation energy was obtained as 1168 ± 29 kJ/mol.

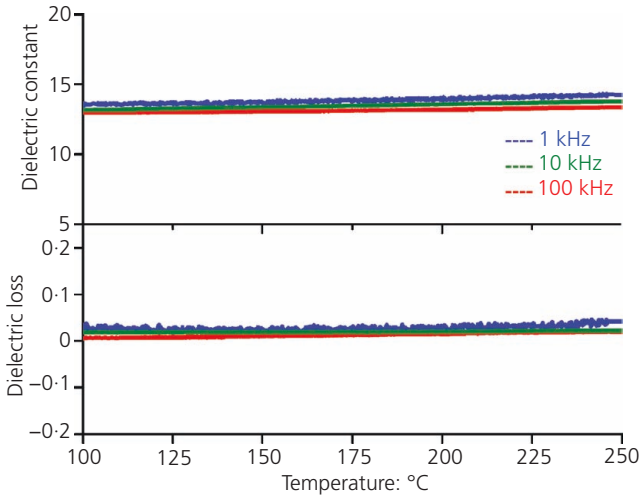


Figure 12. Dielectric constant and loss tangent of calcium niobate sintered at 1100°C for 4 h

3.5 Dielectric properties

Figure 12 shows the temperature plotted against dielectric constant (ε_r) and tangent (tan δ) loss of calcium niobate ceramic sintered at 1200°C for 4 h at various frequencies (1, 10 and 100 kHz) as well as measured temperatures between 100 and 250°C. As the temperature increased, the ε_r and tan δ values of calcium niobate showed slight independence from frequency and temperature. The dielectric constant and loss from 1 to 100 kHz have values of around 12·9–14·1 and 0·006–0·035, respectively. The dielectric constant of calcium niobate in this study is close to those in previous research works[30,34–39] as shown in Table 2.

4. Conclusion

Calcium niobate powder was synthesized by a conventional solid-state reaction method, which used calcium carbonate from chicken eggshell waste as a starting material. The particle size and phase formation of calcium niobate were related to the conditions of calcination, which are temperature and soaking time. Activated energy calculated through the Ozawa method was 1168 ± 29 kJ/mol. This study suggested that calcium carbonate from chicken eggshell waste is an alternative starting material for synthesizing calcium niobate powder.

Acknowledgements

This work was supported by King Mongkut's Institute of Technology Ladkrabang under grant numbers A118-0361-005 and 2561-01-05-77.

REFERENCES

1. Stadelman WJ (2000) Eggs and egg products. In *Encyclopedia of Food Science and Technology* (Francis FJ (ed.)). Wiley, Hoboken, NJ, USA, pp. 593–599.
2. Christmas RB and Harms RH (1976) Utilization of egg shells and phosphoric acid as a source of phosphorus and calcium in the diet of white leghorn cockerels. *Poultry Science* **55(1)**: 264–267.
3. Tacon AGJ (1982) Utilisation of chick hatchery waste: the nutritional characteristics of day-old chicks and egg shells. *Agricultural Wastes* **4(5)**: 335–343.

Table 2. The dielectric constant of calcium niobate in this study and the literature

Material	Raw material	Preparation	Sintering	Dielectric constant	Reference
Calcium niobate	Waste eggshell (this study)	Solid-state reaction	1100°C/4 h	12·9	—
Calcium niobate	Calcium carbonate (>99·9%)	Solid-state reaction	1100–1400°C/2 h	<20	Pullar *et al.*[34]
Calcium niobate	Calcium carbonate (>99·9%)	Solid-state reaction	1400°C/2 h	19·6	Lee *et al.*[35]
Calcium niobate	Calcium oxide (99·9%)	Solid-state reaction	1300–1500°C/4 h	18·6–19·1	Chen *et al.*[36]
Calcium niobate	Calcium carbonate (>99·9%)	Solid-state reaction	1350°C/2 h	17·3	Pullar *et al.*[37]
Calcium niobate	Calcium carbonate (>98%)	Reaction-sintering process	1350, 1370°C/2 h	<10	Liou *et al.*[38]
			1400°C/2 h	14·6	
Calcium niobate	Calcium nitrate ($Ca(NO_3)_2$) (99%)	Combustion	1350°C/2 h	27·6	Mathai *et al.*[30]
Calcium niobate	Calcium nitrate hexahydrate ($Ca(NO_3)_2{\cdot}6H_2O$) (>99·9%)	Sol–gel method	900°C/6 h	<6	Satapathy and Ramana Reddy[39]

Offprint provided courtesy of www.icevirtuallibrary.com
Author copy for personal use, not for distribution

4. Baláž M, Ficeriová J and Briančin J (2016) Influence of milling on the adsorption ability of eggshell waste. *Chemosphere* **146**: 458–471.
5. Chojnacka K (2005) Biosorption of Cr(III) ions by eggshells. *Journal of Hazardous Materials* **121(1–3)**: 167–173.
6. Park HJ, Jeong SW, Yang JK, Kim BG and Lee SM (2007) Removal of heavy metals using waste eggshell. *Journal of Environmental Sciences* **19(12)**: 1436–1441.
7. Vijayaraghavan K, Jegan J, Palanivelu K and Velan M (2005) Removal and recovery of copper from aqueous solution by eggshell in a packed column. *Minerals Engineering* **18(5)**: 545–547.
8. Zheng W, Li XM, Yang Q *et al.* (2007) Adsorption of Cd(II) and Cu(II) from aqueous solution by carbonate hydroxylapatite derived from eggshell waste. *Journal of Hazardous Materials* **147(1–2)**: 534–539.
9. Tsai WT, Yang JM, Lai CW *et al.* (2006) Characterization and adsorption properties of eggshells and eggshell membrane. *Bioresource Technology* **97(3)**: 488–493.
10. Tsai WT, Hsien KJ, Hsu HC *et al.* (2008) Utilization of ground eggshell waste as an adsorbent for the removal of dyes from aqueous solution. *Bioresource Technology* **99(6)**: 1623–1629.
11. Toro P, Quijada R, Yazdani-Pedram M and Arias JL (2007) Eggshell, a new bio-filler for polypropylene composites. *Materials Letters* **61(22)**: 4347–4350.
12. Gergely G, Wéber F, Lukács I *et al.* (2010) Preparation and characterization of hydroxyapatite from eggshell. *Ceramic International* **36(2)**: 803–806.
13. Wei Z, Xu C and Li B (2009) Application of waste eggshell as low-cost solid catalyst for biodiesel production. *Bioresource Technology* **100(11)**: 2883–2885.
14. Petrícek V, Dušek M and Palatinus L (2014) Crystallographic computing system JANA2006: general features. *Zeitschrift für Kristallographie – Crystalline Materials* **229(5)**: 345–352.
15. Charoonsuk T and Vittayakorn N (2016) A facile one step conversion of the sub-micrometer to uniform nanopowder in tetragonal $BaTiO_3$ via a surface active etching salt. *Materials & Design* **110**: 233–244.
16. Rivera EM, Araiza M, Brostow W *et al.* (1999) Synthesis of hydroxyapatite from eggshells. *Materials Letters* **41(3)**: 128–134.
17. Freire MN and Holanda JNF (2006) Characterization of avian eggshell waste aiming its use in a ceramic wall tile paste. *Cerâmica* **52**: 240–244.
18. Murakami FS, Rodrigues PO, De Campos CMT and Silva MAS (2007) Physicochemical study of $CaCO_3$ from egg shells. *Ciência e Tecnologia de Alimentos* **27(3)**: 658–662.
19. Bezjak J, Abakumov AM, Rečnik A *et al.* (2010) The local structure and composition of $Ba_4Nb_2O_9$-based oxycarbonates. *Journal of Solid State Chemistry* **183(8)**: 1823–1828.
20. Kamba AS, Ismail M, Ibrahim TAT and Zakaria ZAB (2013) Synthesis and characterisation of calcium carbonate aragonite nanocrystals from cockle shell powder (*Anadara granosa*). *Journal of Nanomaterials* **2013**: article ID 398357.
21. Liang JY, Wu CH, Zheng Y, Shen P and Chen SY (2014) Structure and optical property changes of Nb_2O_5 particles by Q-switched laser pulses in water. *Applied Physics A: Materials Science & Processing* **115(4)**: 1429–1438.
22. Kashif I, Soliman AA, Sakr EM and Ratep A (2013) XRD and FTIR studies the effect of heat treatment and doping the transition metal oxide on $LiNbO_3$ and $LiNb_3O_8$ nano-crystallite phases in lithium borate glass system. *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy* **113**: 15–21.
23. Zhou J, Feng G, Li L *et al.* (2013) In situ Raman spectroscopy and X-ray diffraction of pressure-induced phase transition in columbite $CaNb_2O_6$. *Journal of Alloys and Compounds* **579**: 267–271.
24. Cho IS, Bae ST, Yim DK, Kim DW and Hong KS (2009) Preparation, characterization, and photocatalytic properties of $CaNb_2O_6$ nanoparticles. *Journal of the American Ceramic Society* **92(2)**: 506–510.
25. de Almeida Silva R, de Camargo ASS, Cusatis C, Nunes LAO and Andreeta JP (2004) Growth and characterization of columbite $CaNb_2O_6$ high quality single crystal fiber. *Journal of Crystal Growth* **262(1)**: 246–250.
26. Pullar RC (2009) The synthesis, properties, and applications of columbite niobates ($M^{2+}Nb_2O_6$): a critical review. *Journal of the American Ceramic Society* **92(3)**: 563–577.
27. Di J, Xu X, Xia C *et al.* (2012) Crystal growth and optical properties of Sm:$CaNb_2O_6$ single crystal. *Journal of Alloys and Compounds* **536**: 20–25.
28. Singh KN and Bajpai PK (2010) Synthesis, structural, dielectric and electrical impedance study of $CaNb_2O_6$ phase pure material. *Journal of International Academy of Physical Sciences* **14(4)**: 501–510.
29. Cho IS, Bae ST, Kim DH and Hong KS (2010) Effects of crystal and electronic structures of ANb_2O_6 (A=Ca, Sr, Ba) metaniobate compounds on their photocatalytic H_2 evolution from pure water. *International Journal of Hydrogen Energy* **35(23)**: 12954–12960.
30. Mathai KC, Vidya S, John A, Solomon S and Thomas JK (2014) Structural, optical, and compactness characteristics of nanocrystalline $CaNb_2O_6$ synthesized through an autoigniting combustion method. *Advances in Condensed Matter Physics* **2014**: article ID 735878.
31. Ravi V and Navale SC (2006) A co-precipitation technique to prepare $CaNb_2O_6$. *Ceramic International* **32(4)**: 475–477.
32. Chaiyo N, Muanghlua R, Niemcharoen S *et al.* (2012) Non-isothermal kinetics of the thermal decomposition of sodium oxalate $Na_2C_2O_4$. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry* **107(3)**: 1023–1029.
33. Banijamali S, Aghaei AR and Eftekhari Yekta B (2012) Non-isothermal crystallization kinetics and microstructure of a silver doped calcium aluminophosphate glass. *Ceramic International* **38(3)**: 2395–2402.
34. Pullar RC, Vaughan C and Alford NM (2004) The effects of sintering aids upon dielectric microwave properties of columbite niobates, $M^{2+}Nb_2O_6$. *Journal of Physics D: Applied Physics* **37(3)**: 348–352.
35. Lee HJ, Hong KS, Kim SJ and Kim IT (1997) Dielectric properties of MNb_2O_6 compound (where M = Ca, Mn, Co, Ni, or Zn). *Materials Research Bulletin 1997* **32(7)**: 847–855.
36. Chen YC, Weng MZ and Chang KC (2014) Effect of sintering temperature and time on microwave dielectric properties of $CaNb_2O_6$ ceramics. *Journal of Materials Science: Materials in Electronics* **25(2)**: 844–851.
37. Pullar RC, Breeze JD and Alford NM (2005) Characterization and microwave dielectric properties of $M^{2+}Nb_2O_6$ ceramics. *Journal of the American Ceramic Society* **88(9)**: 2466–2471.
38. Liou YC, Weng MH and Shiue CY (2006) $CaNb_2O_6$ ceramics prepared by a reaction-sintering process. *Materials Science and Engineering: B* **133(1–3)**: 14–19.
39. Satapathy J and Ramana Reddy MV (2011) Dielectric and thermal studies of ANb_2O_6 (A=Ca, Mg, Cu, Ni) for LTCC application. *International Journal of Applied Physics and Mathematics: IJAPM* **1(3)**: 181–184.

How can you contribute?

To discuss this paper, please submit up to 500 words to the journal office at journals@ice.org.uk. Your contribution will be forwarded to the author(s) for a reply and, if considered appropriate by the editor-in-chief, it will be published as a discussion in a future issue of the journal.

ICE Science journals rely entirely on contributions from the field of materials science and engineering. Information about how to submit your paper online is available at www.icevirtuallibrary.com/page/authors, where you will also find detailed author guidelines.

Disorder-induced *f*-electron localization in Nb and Y co-doped CeO_2

T. Charoonsuk,[1,2] N. Vittayakorn,[1,2,3] and T. Kolodiazhnyi[4,a)]
[1]*Electroceramic Research Laboratory, College of Nanotechnology, King Mongkut's Institute of Technology Ladkrabang, Bangkok 10520, Thailand*
[2]*Advanced Material Research Unit, Faculty of Science, King Mongkut's Institute of Technology Ladkrabang, Bangkok 10520, Thailand*
[3]*Department of Chemistry, Faculty of Science, King Mongkut's Institute of Technology Ladkrabang, Bangkok 10520, Thailand*
[4]*National Institute for Materials Science, 1-1 Namiki, Tsukuba, Ibaraki 305-0044, Japan*

(Received 14 January 2018; accepted 10 April 2018; published online 26 April 2018)

We report the effect of the charge compensation on the electronic transport and optical properties of CeO_2 co-doped with donor, Nb, and acceptor, Y, ions. As expected, the concentration of Ce^{3+} decreases with an increase in the Y content in $Ce_{0.992-x}Nb_{0.008}Y_xO_2$, where $0 \le x \le 0.008$. More importantly, random electric fields generated by the Y ions bring additional disorder into the system. As a result, the high-temperature activation energy of conductivity increases significantly from 189 to 430 meV. A similar energy shift in the optical absorption peak centered at 1.3–1.5 eV is attributed to an increase in the energy gap separating the localized *f*-electrons from the empty Ce 4*f* band. The results underline the paramount importance of the disorder-induced Anderson localization of the *f*-electrons in ceria. *Published by AIP Publishing*. https://doi.org/10.1063/1.5022386

I. INTRODUCTION

Pure cerium dioxide (CeO_2) or ceria is a fluorite structured insulator with an optical bandgap of around 3.2 eV. When doped with acceptor ions, such as Ca^{2+}, Y^{3+}, Sm^{3+}, and Gd^{3+} substituting for Ce^{4+}, it shows high oxygen conductivity. The acceptors are compensated by oxygen vacancies whose diffusion barrier is relatively low (~0.6–0.7 eV).[1] This makes acceptor-doped ceria a good oxygen electrolyte for intermediate-temperature solid oxide fuel cells.[2] Another important property of ceria is a relative simplicity of uptake and release of oxygen via the $Ce^{4+} \leftrightarrow Ce^{3+}$ redox cycle which makes ceria an important catalyst to mitigate automotive exhaust gases.[3]

According to Refs. 4–8, donor ions in ceria are compensated by Ce^{3+} and oxygen interstitials. Ceria doped with donor ions or reduced at low P_{O_2} shows temperature activated electronic conductivity. Because of the relatively narrow Ce 4*f* bandwidth, $B \sim 1.4$ eV,[9] the origin of the *f*-electron localization in ceria has been attributed to the small polaron (SP) effects, i.e., strong electron-phonon coupling and the local lattice distortions around the Ce^{3+} ion.[10] Another source of electron localization in ceria (i.e., Anderson localization) that comes into play as the 4*f* bandwidth narrows down has been largely ignored. Very recently, it was suggested that the Anderson localization due to random potential, *V*, in the Nb- and Ta-doped ceria may be of similar or even larger magnitude than that of the SP effects.[11]

The random potential in the range of $-V_0 \le V \le +V_0$ may originate from both the intentional (iso-)heterovalent defects and accidental impurities. According to Anderson,[12] if the ratio V_0/B exceeds $(V_0/B)_{crit} \approx 2$, the electron wavefunctions no longer extend as Bloch waves but rather localize in space. Furthermore, as pointed out by Mott, even for $(V_0/B)_{crit} < 2$, the extremities of the band will contain localized states separated by the mobility edge, E_c, from the extended states.[13] Most importantly, both SP and Anderson localization will yield an exponential dependence of conductivity on temperature: $\sigma \propto \exp(-E/kT)$, where *E* is the activation energy and *k* is the Boltzmann constant. As such, it is not straightforward to distinguish between these two localization mechanisms.

In this contribution, we extend the work of Ref. 11 to ceria co-doped with both donor (Nb) and acceptor (Y) ions. We demonstrate that Y^{3+} does not merely compensate for the Nb^{5+} charge but also brings additional disorder that shifts the mobility edge to much higher energies. Therefore, we emphasize the role of the random potential in the *f*-electron localization in ceria.

II. MATERIALS AND METHODS

The target compositions of $Ce_{0.992-x}Nb_{0.008}Y_xO_2$ with $0 \le x \le 0.008$ were prepared by a solid state reaction method from CeO_2 (99.99%, Kanto Chemicals, Japan), Nb_2O_5 (99.99%, Creac, USA), and Y_2O_3 (99.99%, Wako, Japan) precursors. The ceramics were prepared by a similar process to that described in detail in Ref. 11. The phase purity was examined by powder X-ray diffraction, PXRD (Miniflex600, Rigaku, Japan), with a CuK_α X-ray source. Lattice parameters were obtained from Le Bail refinement of the PXRD pattern using JANA2006.[14] LaB_6 powder was used as the internal standard. The Ce^{3+} concentration was calculated from the fit to magnetic susceptibility measured at 5000 Oe using a Magnetic Property Measurement System (MPMS-XL, Quantum Design, USA). The electrical conductivity was extracted from the complex impedance (Z*) data measured in the 2–360 K range. Diffuse reflectance spectra were

a)Electronic mail: kolodiazhnyi.taras@nims.go.jp

recorded in the spectral range of 220–2000 nm using a JASCO V-570 spectrophotometer equipped with an integrating sphere detector.

III. RESULTS AND DISCUSSION

The PXRD data (Fig. 1) show a single phase solid-solution of $Ce_{0.992-x}Nb_{0.008}Y_xO_2$ with $0 \le x \le 0.008$. The inset in Fig. 1 indicates a shift of diffraction peaks to higher 2θ attributed to a small decrease in the $Ce_{0.992-x}Nb_{0.008}Y_xO_2$ unit cell size as x increases from 0 to 0.008. A linear fit to the unit cell dependence on x gives $a(x) = 0.54113–0.04825x$ nm. This is understood as the Ce^{3+} ion with ionic radii of $r_i = 0.1143$ nm is replaced by the Y^{3+} ion with $r_i = 0.1019$ nm.[15]

The concentration of Ce^{3+} ions in $Ce_{0.992-x}Nb_{0.008}Y_xO_2$ was determined by fitting the magnetic susceptibility with the van Vleck equation [Eq. (2) in Ref. 11] which takes into account the splitting of the Ce^{3+} 6-fold degenerate $^2F_{5/2}$ ground state multiplet by the ligand field.[16] The fit to the inverse magnetic susceptibility is shown in Fig. 2, and the x [Y] dependence of the Ce^{3+} concentration, c, is summarized in Fig. 3. According to Fig. 3 at $x = 0$, approximately half of Nb^{5+} ions are compensated by Ce^{3+}, whereas the other half are most likely compensated by oxygen interstitials.[6,7] The decrease in the Ce^{3+} count as x increases is attributed to the charge compensation of Nb^{5+} donors by Y^{3+} acceptor ions.

The impact of the $[Nb_{Ce}^{\bullet}] + [Y_{Ce}']$ charge compensation on the electron transport of $Ce_{0.992-x}Nb_{0.008}Y_xO_2$ is shown in Fig. 4 where the electrical conductivity, σ, is plotted as a function of reciprocal temperature. The conductivity data of several Y-free donor doped $Ce_{1-z}Nb_zO_2$ ceramics with a similar Ce^{3+} concentration are also included for comparison. All of the studied ceramics show typical Arrhenius type behavior, $\sigma \propto \exp(-E/kT)$, with a change in the $\sigma(1/T)$ slope at $T \sim 135–170$ K for x[Y] < 0.006 (Fig. 4). As such, the

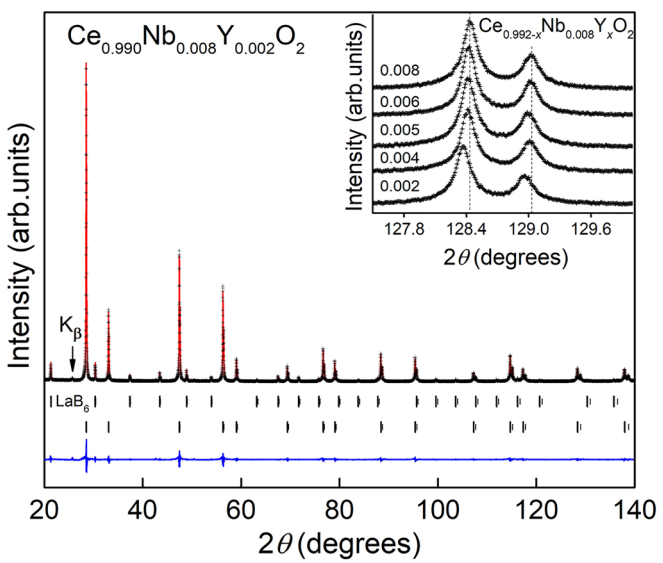


FIG. 1. Le Bail refinement of powder XRD data of $Ce_{0.990}Nb_{0.008}Y_{0.002}O_2$. Experimental data are marked as + symbols, the fit is the red solid line, and the vertical bars represent the expected Bragg reflection positions for CeO_2 and LaB_6. The difference between the experimental data and the fit is shown at the bottom by a blue line. The inset shows the large angle diffraction of $Ce_{0.992-x}Nb_{0.008}Y_xO_2$ with $x = 0.000–0.008$.

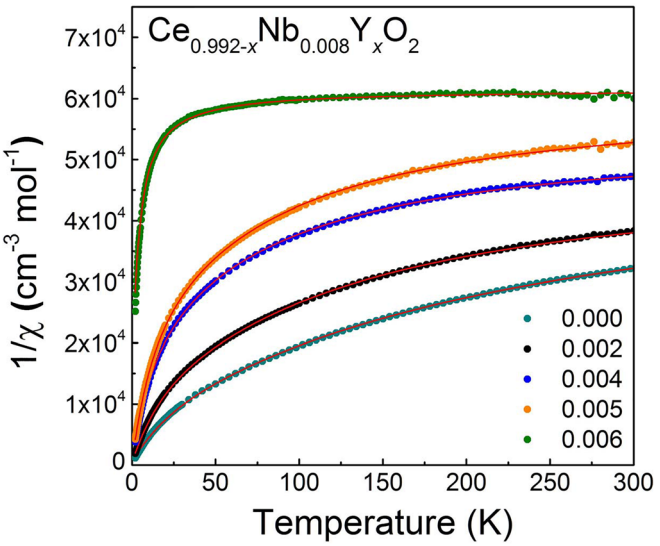


FIG. 2. Temperature dependence of the inverse magnetic susceptibility of the $Ce_{0.992-x}Nb_{0.008}Y_xO_2$ samples with $0 \le x \le 0.006$. The red solid lines are the fit of the magnetic susceptibility data to Eq. 2 in Ref. 11.

electron transport is characterized by the low- and high-T activation energies abbreviated as E_{LT} and E_{HT}, respectively.

With an increase in the yttrium content, the transition between the low-T and high-T modes slightly shifts to higher temperatures and vanishes for $x = 0.006$. The conductivity of the $x = 0.008$ ceramic was below the sensitivity limit of our measurement setup. As expected, the conductivity decreases with a decrease in the f-electron concentration and an increase in the Y content. This is understood because both the f-electron concentration and the number of the available lattice sites for the f-electron hopping (1-[Ce^{3+}]-[Nb^{5+}]-[Y^{3+}]) decrease. More importantly, both the E_{LT} and E_{HT} energies rise with an increase in x[Y] as detailed in Fig. 5. This is in contrast with the behavior of the Y-free $Ce_{1-z}Nb_zO_2$ ceramics with a similar f-electron count, whose E_{LT} and E_{HT} are shown by open symbols in Fig. 5. The latter ceramics show a slight decrease (increase) in E_{LT} (E_{HT}) with an increase in the Ce^{3+} content. Unless significant disorder effects are taken into account, one would expect a decrease in the SP hopping activation energy as the crystal lattice of $Ce_{0.992-x}Nb_{0.008}Y_xO_2$ contracts with an increase in x. Therefore, an increase in the E_{HT} value from 180 to 430 meV in $Ce_{0.992-x}Nb_{0.008}Y_xO_2$ is difficult to explain with

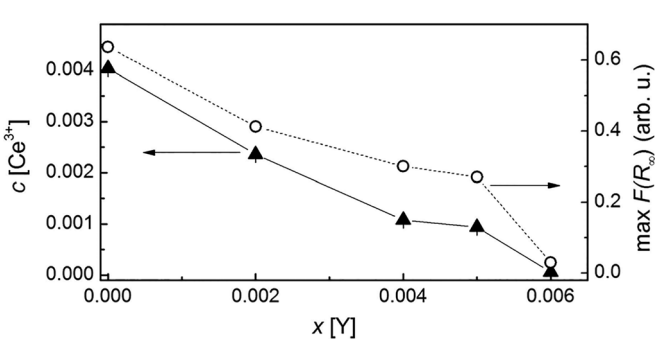


FIG. 3. The x[Y] dependent concentration of Ce^{3+} (triangles) and the maximum of the optical absorbance coefficient [$F(R_\infty)$] (open circles) determined from the optical data reported in Fig. 6.

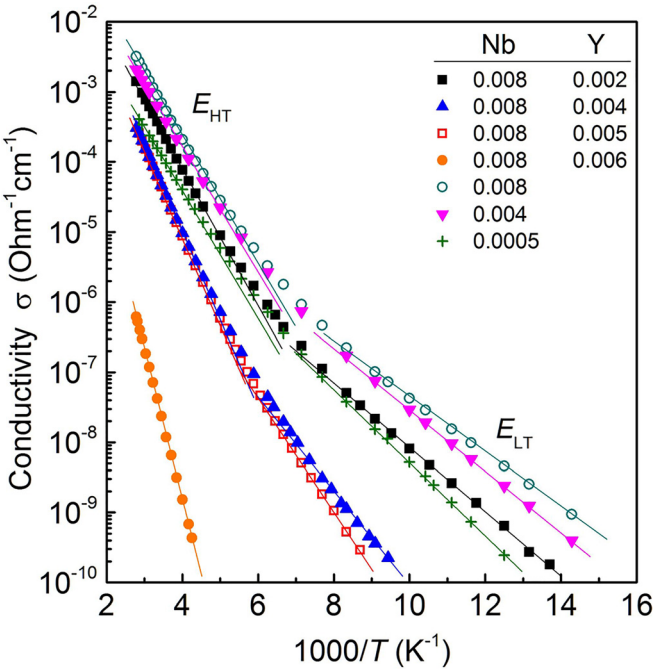


FIG. 4. Electrical conductivity as a function of reciprocal temperature for $Ce_{0.992-x}Nb_{0.008}Y_xO_2$ with $x = 0.000$–0.006 and $Ce_{1-z}Nb_zO_2$ with $z = 0.0005$, 0.004, and 0.008.

a standard SP model. Because of the strong disorder effects caused by a random field, we argue that the vast majority of the SPs in ceria are not itinerant but are bound to the defect centers.

Our optical data offer further support for the disorder-induced localization of the *f*-electrons in ceria. Following Kubelka-Munk theory,[17] the diffuse reflectance data were converted to absorbance coefficient $F(R_\infty)$

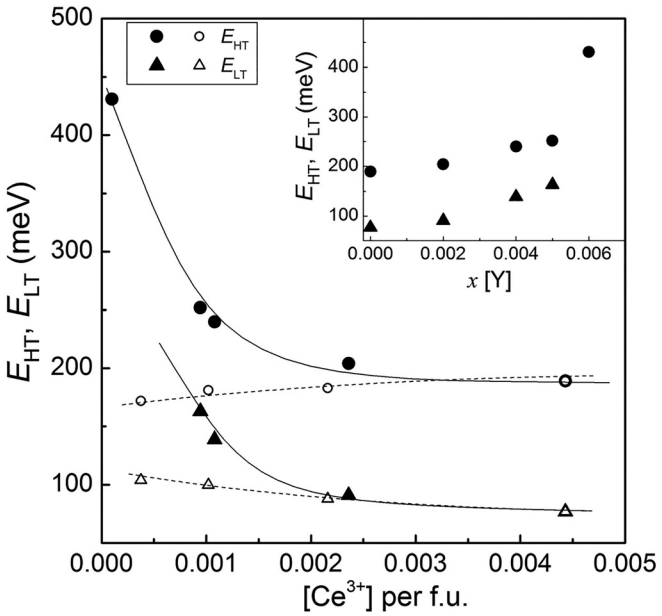


FIG. 5. The Ce^{3+} dependence of the low-T (triangles) and high-T (circles) activation energies of conductivity. The solid and open data symbols correspond to $Ce_{0.992-x}Nb_{0.008}Y_xO_2$ and $Ce_{1-z}Nb_zO_2$, respectively. The lines are guides to the eye. The inset shows the x [Y] dependence of E_{LT} and E_{HT} for the $Ce_{0.992-x}Nb_{0.008}Y_xO_2$ ceramics.

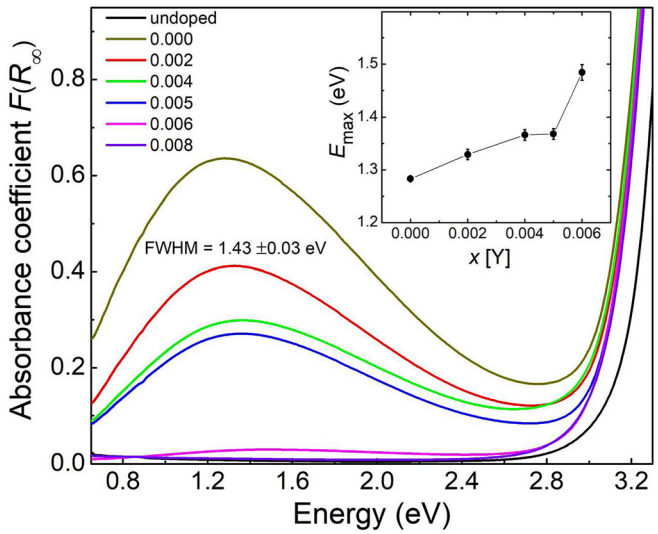


FIG. 6. Room temperature absorbance coefficient of undoped CeO_2 and $Ce_{0.992-x}Nb_{0.008}Y_xO_2$, where $x = 0.000$–0.008. The inset shows the peak energy, E_{max}, of the absorbance coefficient as a function of x.

$$F(R_\infty) = \frac{(1-R)^2}{2R} = \frac{\alpha}{s}, \tag{1}$$

where R is the reflectance and α and s are the absorption and scattering coefficients, respectively. The $F(R_\infty)$ for $Ce_{0.992-x}Nb_{0.008}Y_xO_2$ and undoped CeO_2 are shown in Fig. 6. The yttrium dependence of the maximum of the broad absorption peak centered at 1.3–1.5 eV follows the similar trend as the concentration of the Ce^{3+} ions from magnetic measurements as compared in Fig. 3. Thus, it is reasonable to attribute the broad $F(R_\infty)$ peak to the optical excitations of the *f*-electrons.

In the past, the optical absorption peak in *n*-type ceria at 1.3–1.5 eV was attributed to the photon-assisted hopping of the small polarons.[18] According to the SP optical absorption theory,[19] the optical absorption maximum occurs at $E_{max} \approx 4E_h$, where E_h is the SP hopping energy. In the itinerant non-adiabatic SP limit, traditionally applied to ceria, $E_h \approx E_{HT}$. The expected E_{max} dependence on E_{HT} is shown in Fig. 7 together with the experimental results. It is obvious that the $E_{max} = 4E_{HT}$ dependence predicted for the SP model (dashed line) is far from the experimental data (solid circles). It is interesting that the experimental results fit reasonably well to the empirical dependence of $E_{max} = 1.1 + E_{HT}$ (solid line in Fig. 7) which underlines the linear (e.g., 1:1) increase in E_{max} with E_{HT}. In other words, not only the experimental results are far from the E_{max} values expected from the SP model but also the E_{max} *vs.* E_{HT} dependence does not follow the $E_{max} = 4E_{HT}$ relation. The problem with the assignment of the 1.3–1.5 eV peak to the SP absorption in the Nb-doped CeO_2 was first addressed in Ref. 11. Similar to Ref. 11, the optical absorption peak energies, E_{max}, of the $Ce_{0.992-x}Nb_{0.008}Y_xO_2$ ceramics studied here are significantly different from the values predicted by the SP model (see Fig. 7).

Here, we propose an alternative interpretation of the optical absorption peak in the *n*-type CeO_2. While the peak height follows closely the *f*-electron concentration (Fig. 3), the peak position shows a very good correlation with the

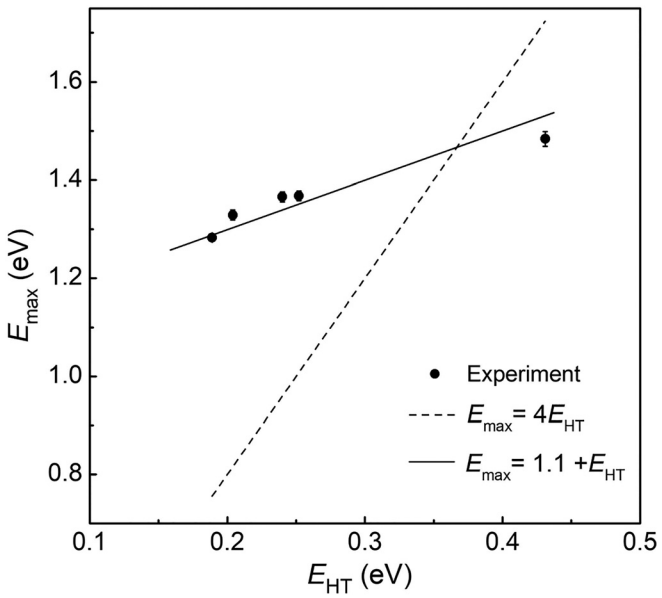


FIG. 7. Experimental energy of the absorbance peak maximum, E_{max}, *versus* the activation energy of the high-temperature electrical conductivity E_{HT} of $Ce_{0.992-x}Nb_{0.008}Y_xO_2$. The dashed line is the expected $E_{max} = 4E_{HT}$ dependence from the SP theory according to Ref. 19. The solid line is the fit to the empirical $E_{max} = 1.1 + E_{HT}$ dependence.

activation energy of electrical conductivity (Fig. 7). The inset in Fig. 6 shows that as the yttrium content increases from $x = 0$ to 0.006, E_{max} shifts from 1.283 ± 0.005 to 1.484 ± 0.015 eV. We find that for the $x = 0$ and 0.006 end members, $\Delta E_{max} \approx 201 \pm 15$ meV is in good agreement with $\Delta E_{HT} \approx 242 \pm 10$ meV (inset in Fig. 5). Therefore, we attribute the absorption peak in Fig. 6 to the photon-induced delocalization of the *f*-electrons into the empty Ce 4*f* electron band. According to the first-principles hybrid functional calculations of CeO_2, the Ce 4*f* bandwidth is 1.4 eV.[9] This is in excellent agreement with the 1.43 ± 0.03 eV full width at the half maximum (FWHM) of the absorption peak in Fig. 6.

IV. CONCLUSIONS

In conclusion, while we cannot rule out the SP effects completely, we demonstrate, based on the electrical conductivity and optical absorption data, that disorder plays a major role in the *f*-electron localization in the real-case ceria. We speculate that due to the disorder effects, the vast majority of the small polarons in ceria are bound to the defect centers. Their binding energy is closely related to the activation energy of the conductivity as reflected in the electron transport data of the $Ce_{0.992-x}Nb_{0.008}Y_xO_2$. We further propose that the optical absorption peak at 1.3–1.5 eV with the FWHM $= 1.43 \pm 0.03$ eV must be assigned to the Ce 4*f* band. Further evidence of this assignment, including the temperature-dependent optical absorption studies, will be published in the future.

ACKNOWLEDGMENTS

This work was supported by the National Institute for Materials Science under Project No. PA402. The work of T.C. and N.V. was supported by the King Mongkut's Institute of Technology Ladkrabang (KMITL) under Grant No. A118-0361-005.

[1]M. Burbano, S. Nadin, D. Marrocchelli, M. Salanne, and G. W. Watson, Phys. Chem. Chem. Phys. **16**, 8320 (2014).
[2]Z. Liu, D. Ding, M. Liu, X. Ding, D. Chen, X. Li, and C. Xia, J. Power Sources **241**, 454 (2013).
[3]M. Yashima, Catal. Today **253**, 3 (2015).
[4]I. K. Naik and T. Y. Tien, J. Electrochem. Soc. **126**, 562–566 (1979).
[5]T. G. Stratton and H. L. Tuller, J. Chem. Soc. Faraday Trans. **83**, 1143–1156 (1987).
[6]R. Heinzmann, I. Issac, J.-P. Eufinger, G. Ulbrich, M. Lerch, J. Janek, and S. Indris, J. Phys. Chem. C **120**, 8568 (2016).
[7]M. C. Göbel, G. Gregori, and J. Maier, "Electronically blocking grain boundaries in donor doped cerium dioxide," Solid State Ionics **215**, 45–51 (2012).
[8]T. Charoonsuk, N. Vittayakorn, and T. Kolodiazhnyi, J. Alloys Compd. **695**, 1317 (2017).
[9]P. J. Hay, R. L. Martin, J. Uddin, and G. E. Scuseria, J. Chem. Phys. **125**, 034712 (2006).
[10]H. L. Tuller and A. Nowick, J. Phys. Chem. Solids **38**, 859 (1977).
[11]T. Kolodiazhnyi, T. Charoonsuk, Y.-S. Seo, S. Chang, N. Vittayakorn, and J. Hwang, Phys. Rev. B **95**, 045203 (2017).
[12]P. W. Anderson, Phys. Rev. **109**, 1492 (1958).
[13]N. F. Mott, Philos. Mag. **13**, 989 (1966).
[14]V. Petrícek, M. Dusek, and L. Palatinus, Z. Kristallogr. **229**, 345 (2014).
[15]R. D. Shannon, Acta Crystallogr. A **32**, 751 (1976).
[16]T. Kolodiazhnyi, H. Sakurai, A. A. Belik, and O. V. Gornostaeva, Acta Mater. **113**, 116 (2016).
[17]P. Kubelka and F. Munk, Z. Tech. Phys. **12**, 593 (1931).
[18]E. Shoko, M. F. Smith, and R. H. McKenzie, J. Phys. Chem. Solids **72**, 1482 (2011).
[19]H. G. Reik and D. Heese, J. Phys. Chem. Solids **28**, 581 (1967).

Materials and Design 110 (2016) 233–244

Contents lists available at ScienceDirect

Materials and Design

journal homepage: www.elsevier.com/locate/matdes

A facile one step conversion of the sub-micrometer to uniform nanopowder in tetragonal $BaTiO_3$ via a surface active etching salt

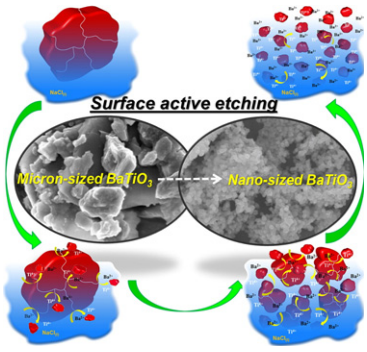
Thitirat Charoonsuk [a,b], Naratip Vittayakorn [a,b,c,d,*]

[a] Electroceramic Research Laboratory, College of Nanotechnology, King Mongkut's Institute of Technology Ladkrabang, Bangkok 10520, Thailand
[b] Advanced Material Research Unit, Faculty of Science, King Mongkut's Institute of Technology Ladkrabang, Bangkok 10520, Thailand
[c] Department of Chemistry, Faculty of Science, King Mongkut's Institute of Technology Ladkrabang, Bangkok 10520, Thailand
[d] Nano-KMITL Center of Excellence on Nanoelectronic Devices, King Mongkut's Institute of Technology Ladkrabang, Bangkok 10520, Thailand

HIGHLIGHTS

- The micro-scale $BaTiO_3$ precursor was conversed directly to nearly monodispersed nanoparticles in one step.
- Stoichiometry and crystal structure of the final nanoparticle products remained constant.
- A mechanism model for the formation of nanopowders was proposed and discussed in detail.
- This method is potentially useful for the preparation of other complex oxide systems with controlled size and scalability.

GRAPHICAL ABSTRACT



ARTICLE INFO

Article history:
Received 7 June 2016
Received in revised form 27 July 2016
Accepted 29 July 2016
Available online 1 August 2016

Keywords:
Barium titanate
Dielectric materials
Nanoparticles
Surface active etching
Ferroelectric materials

ABSTRACT

A reasonable design of nanoscale ferroelectric ceramic fillers, with well-controlled shape and size, has become very interesting in modern energy storage applications. A convenient "top-down" process was proposed to obtain nanoparticle products of tetragonal barium titanate ($BaTiO_3$) with highly accurate stoichiometry and morphological control. The key point of this work emphasized that a micrometer-sized precursor decreases to nanometer-sized product particles, and its irregular shape changes to nearly spherical with narrow size distribution. Both XRD and Raman results of $BaTiO_3$ nanoparticles indicated a tetragonal crystal structure. The 77.5 ± 2.5 nm sized $BaTiO_3$ powder product still polarized spontaneously at room temperature and the ferroelectric phase transition was confirmed at around 127 °C. Dielectric permittivity was found to be ~166.42 by Landauer-Bruggeman effective medium approximation (LB-RMA). Experimental procedures revealed a possible process mechanism observed within the etched surface and Oriented-attachment growth models, and this demonstrated approach could be used as an excellent platform for preparing ceramic nanoparticles. It also could be extended to synthesize complex oxide of functional materials for the preparation of other ceramic/polymer-based nanocomposites that achieve desirable properties.

© 2016 Elsevier Ltd. All rights reserved.

* Corresponding author at: Electroceramic Research Laboratory, College of Nanotechnology, King Mongkut's Institute of Technology Ladkrabang, Bangkok 10520, Thailand.
E-mail address: naratip.vi@kmitl.ac.th (N. Vittayakorn).

http://dx.doi.org/10.1016/j.matdes.2016.07.137
0264-1275/© 2016 Elsevier Ltd. All rights reserved.

1. Introduction

Barium titanate ($BaTiO_3$) and its various doped derivatives have attracted much attention and become the most valuable lead-free ferroelectric material for a variety of industrial devices, such as multilayer capacitors, ferroelectric memories, thermistors, IR detectors, optical modulators, etc. [1–3]. To date, the nanoscale of $BaTiO_3$ has created increasing interest for the design of high-k gate dielectric ceramic-polymer nanocomposite films in flexible nanogenerators and flexible capacitors for energy storage applications [4–8]. The use of nanoscale filler particles not only decreases the thickness of nanocomposite films, but also improves high interfacial areas significantly, resulting in higher dielectric response and breakdown strength [4–8]. In addition to small-sized particles, the uniform shape and aggregate-free composites also play a critical role in the performance of nanocomposites, because various shapes and sizes usually lead to different interfacial polarization [4–6]. Besides size and shape dependence, the properties of binary and ternary complex oxides are highly sensitive to defects from non-stoichiometry [4–6]. Therefore, highly accurate control of shape, size, monodispersity and surface composition of nanoparticles, as filler for energy storage applications, is top priority in nanoscale synthesis.

"Bottom up" approaches via soft chemistry have been carried out in the synthesis of fine $BaTiO_3$ nanoparticles, including hydrothermal, solvothermal, sol-gel, and co-precipitation methods. A well-defined size and shape of $BaTiO_3$ nanoparticles could be obtained from the direct reaction of precursor ions through the hydrothermal method [9,10], while the solvothermal technique can produce more uniform nanoparticles, due to complex organic solvents preventing their agglomeration [11–13]. The sol-gel process shows outstanding control of a very small particle size (~10–50 nm) by using complex compound solution [14,15]. Co-precipitation via oxalate [16] and citrates [17] can produce $BaTiO_3$ at a lower temperature easier than other methods. Alternative and modified techniques also were proposed such as sonochemical [18], supercritical fluid [19], sol-gel hydrothermal [20], Sol–gel combustion [21], microwave solvothermal [22], microwave-hydrothermal [23], etc. Much excellent work has been carried out by soft chemistry, but it usually requires the complicated step of experimental procedures, which need a highly purified, expensive precursor and specific equipment. It is too difficult to develop as a readily scalable method for synthesizing binary and ternary oxides in a large industrial volume. Notably, the most important problems caused via soft chemistry still emanate as much from low crystallinity and tetragonality of $BaTiO_3$ nanoproducts as decreased size, resulting in gradually decreasing spontaneous polarization and T_c. In the case of high basic solution, problems usually arise from hydroxylation incorporated in the oxygen sub-lattice, which stabilizes in a metastable cubic phase with non-ferroelectric properties [24,25]. The limitation of the chemical method motivates the search for other processes that produce high performing $BaTiO_3$ nanoparticles. These processes need to meet the industrial requirements based on geopolitical uncertainty, reproducibility, scarcity and cost. A recent method allowed for highly desirable properties for obtaining metals, metal sulfides, and even magnetic fine nanoparticles by using a digestive ripening process [26–30], which involved refluxing the poly-dispersed bulk precursor within the excess solution of complex capping agents, such as hexadecylamine (HDA), tetraoctyl-ammonium bromide (TOAB), hexadecyl-trimethyl-ammonium bromide (CTAB), etc. During the reflux process at over the melting point of the capping agent, larger particles were etched out as clusters, resulting in size reduction. These clusters were deposited simultaneously on another smaller particle, which preferred to grow by Ostwald ripening or other mechanisms in order to attain equilibrium of a specific size [26–30]. The final size and size distribution of nanoproducts are influenced mainly by the capping agent used [30]. To date, there has been no report on perovskite oxides, for example, $BaTiO_3$, $BaZrO_3$ or $Ba(Zr_xTi_{1-x})O_3$ because no suitable capping agents could be found or the reflux temperature was too low for breaking the surface particles of these materials.

This work demonstrates a possible way of obtaining tetragonal $BaTiO_3$ nanoparticles from microscale to nanoscale conversion via a convenient "top-down" process using NaCl salt. A simple process was performed without destroying the stoichiometry or crystallinity of the properties and crystal structure. The uniform shape and narrow-sized distribution of nanoparticles could be achieved by controlling the reaction temperature and time. The mechanism model of this process is proposed and discussed. This research shows the advantage of scale-up production, which does not require complex procedural steps, special apparatus or a specific purified precursor.

2. Experimental procedure

2.1. Conversion of $BaTiO_3$ nanopowder

The $BaTiO_3$ precursor was prepared by the solid state reaction between barium carbonate ($BaCO_3$) and titanium dioxide (TiO_2) at a calcination temperature of 1300 °C for 4 h. After calcination, the $BaTiO_3$ precursor was ground together with sodium chloride (NaCl) salt in a mortar at a weight ratio of 1:50 for 15 min. The NaCl salt of analytical grade (99.5%) was used as a surface etching agent without further purification. The mixture was then placed in a covered alumina crucible. The reaction was carried out at 700–900 °C for 3–72 h in air, with a heating/cooling rate of about 5 °C/min. After furnace cooling to room temperature, the powder products were washed with hot de-ionized water and filtered many times to confirm the complete removal of chloride ion (Cl-) residue. The amount of Cl- residue was checked by testing with 0.5 mol L^{-1} $AgNO_3$ reagent; until the white precipitation of AgCl disappeared. The powder products were dried at 90 °C overnight.

2.2. Characterization

The particle size and morphology of the powder products were determined by field-emission scanning electron microscope (FE-SEM, Hitachi 54700). An energy dispersive X-ray (EDX) analysis was used to identify the Ba:Ti stoichiometric ratio. The lattice fringes and electron diffraction patterns of the nanoparticles were observed by a transmission electron microscope (TEM; JEOL-JEM 2010, 80–200 kV). The phase purity, crystalline size and lattice strain of the products were examined by powder X-ray diffraction (XRD) with CuKα radiation source (Bruker D8 Advance diffractometer) in the 2θ range from 20–80° at an interval of 0.02°. The lattice parameters, atomic displacement, and degree of tetragonality were studied using powder XRD patterns collected on Rigaku, Miniflex600 in the 2θ range from 20–140° with a 0.02° step size. The $BaTiO_3$ crystal structure was refined by Rietveld analysis of the XRD data, using the JANA2006 program [31]. The induced strain arising from imperfect crystals was calculated by [32]:

$$\varepsilon = \beta_{hkl}/4\tan\theta \quad (1)$$

where β_{hkl} represents the corrected peak width at half-maximum intensity, as $\beta_{hkl} = [\beta^2_{hkl}\,\text{observed} - \beta^2_{hkl}\text{instrumental}]^{1/2}$, and θ is the diffraction angle. The lattice strain was modified and rearranged by Williamson and Hall in the following equation:

$$\beta_{hkl}\cos\theta = (k\lambda/D_{XRD}) + 4\varepsilon\tan\theta \quad (2)$$

where λ is the X-ray wavelength (0.154 nm), and k the constant value (0.89). The lattice strain was determined from the slope between the linear plots of $\beta_{hkl}\cos\theta$ and $4\tan\theta$, with the y-intercept used to calculate the crystalline size (D_{XRD}). Furthermore, Raman spectroscopy was used as a complimentary technique to investigate and confirm the phase formation and crystal structure of the powder products. The Raman spectra were collected by a DXR Raman microscope, Thermo Scientific, from a laser operating at 532 nm, 100× objective and nominal 10 μm laser spot size. In addition, differential scanning calorimetry (DSC; 2920 TA

Instrument) was used to study the $BaTiO_3$ phase transition. The DSC curves were recorded at 50–200 °C with a scanning rate of 10 °C/min. The dielectric measurements allowed determination of the phase transition temperature, relative permittivity value and dielectric loss. The dielectric properties of nanopowder were shaped into a disk by cold isostatic pressing, and measured as a function of temperature between 50 and 150 °C by an LCR analyzer (HP4284A, Hewlett-Packard, Palo Alto, CA) in the 100 Hz–10 kHz frequency range, with a heating/cooling rate of 2 °C/min.

3. Results and discussion

3.1. The mechanism model

This study used the mechanism model to convert the $BaTiO_3$ micron-sized precursor to nanoparticle products, as proposed with time dependence. A simple schematic is illustrated in Fig. 1. It can be assumed that a surface active etching by NaCl salt is an effective reaction for obtaining desirable nanoparticles, such as controllable morphology, stoichiometry and high crystallinity. At the early stage, the $BaTiO_3$ (micron-sized) precursor was placed into the environment of excess sodium chloride salt. Then, the sodium chloride salt melted completely when the reaction temperature reached 801 °C. The molten salts acted as a surface etching agent [33,34]. It is well known that BT powders synthesized by solid state reaction are polycrystalline, with random polyhedral crystallite orientation. Generally, the polycrystalline particles contain some defects such as stacking faults, dislocations or twin boundaries [35,36]. The presence of dislocations and twin boundaries in particles leads to lower lattice stabilization energy and higher chemical reactivity. The precursor particles also have a high density of surface defects, making them susceptible to attack by the molten NaCl. Therefore, the etching process occurs primarily together with these defects [35]. Consequently, when etching occurs all over the surface area of the precursor particles, several parts are ripped off to form smaller particles, and the precursor ions are dissolved into molten NaCl. This stage is illustrated in Fig. 1(a), with the bimodal distribution of the product particles being obtained. Upon further exposure [Fig. 1(b)], the process continues, which results in size-reduction of the precursor particles, higher concentration of solvated ions, and higher number of smaller etched-particles in the system. The etching rate tends to slow down with increasing time. Morpohology of the product particles becomes more uniform, and they acquire a near spherical shape with a narrow size distribution. The mechanism is illustrated in Fig. 1(c). It is noteworthy that up to this time the nanoparticle products maintain the original stoichiometry of the precursor. As the

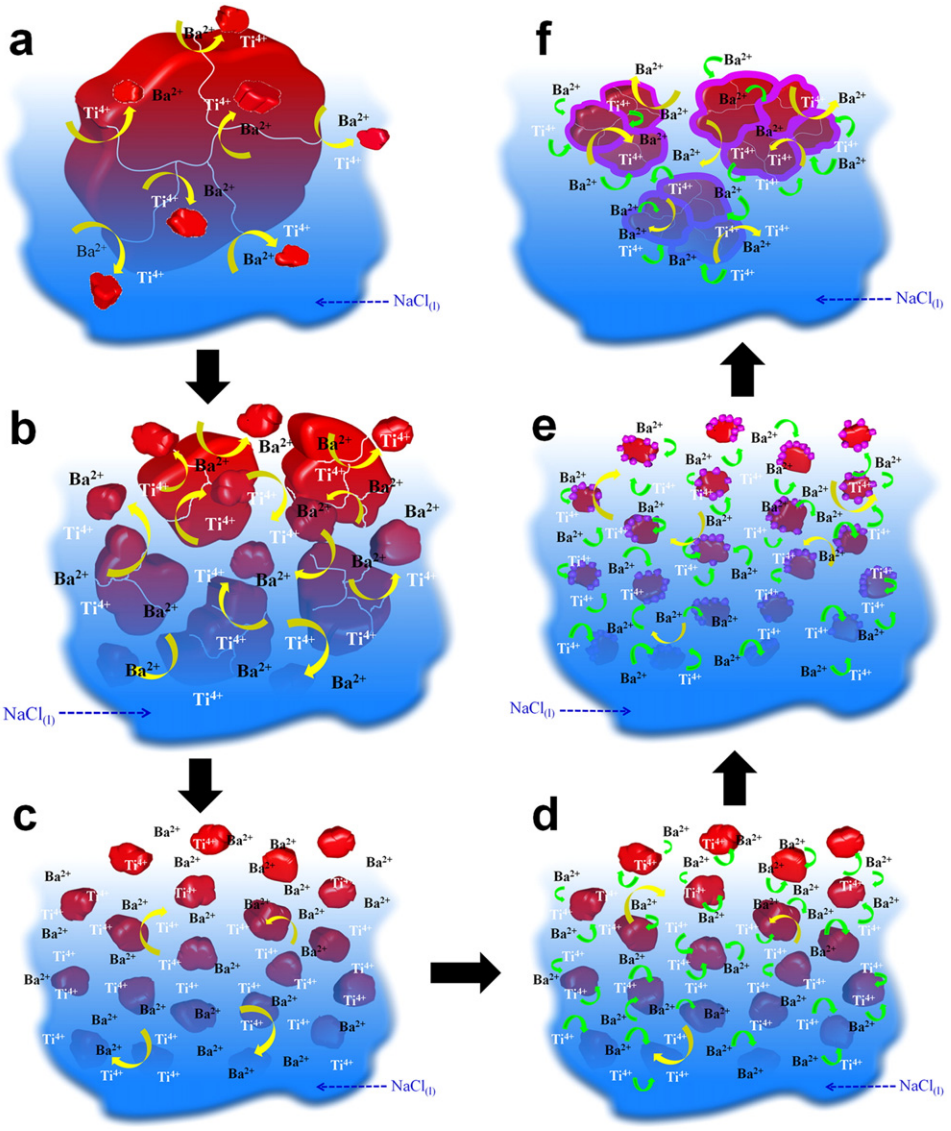


Fig. 1. Simple schematic diagram of the mechanism model.

reaction time is prolonged further, the concentration of precursor ions in salt flux is high enough to induce the supersaturation stage. These precursor ions diffuse and deposit directly over the surface of existing etched-particles, as illustrated in Fig. 1(d). The newly precipitated particles are called secondary particles, which occur and grow continuously over the surface area of the primary etched-nanoparticles. The outcome of this stage is represented in Fig. 1(e). It is worth noting that the formation mechanism of the secondary nanoparticles can be understood by invoking arguments similar to the rapid self-nucleation from the supersaturated solution, according to the La-Mer mechanism model [37]. When the reaction time is continued [Fig. 1(f)], the primary and secondary nanoparticles agglomerate tightly and fuse together. The spontaneous self-organization of contact particles grows by surface-interface solid particles. The nearest particles can attach to each other with a common crystallographic orientation. In this case, the morphology of the resultant product particles generally converts to irregular prismatic shapes with larger particle size and wide size distribution. The stoichiometry of product particles would be different from that in precursor particles. However, the etching process is still retained simultaneously, depending on prolonged reaction time, but this occurs at a lower reaction rate because of low assorted defect sites in small source particles. Therefore, the growth process arises at a higher rate than the etching process. If the reaction time were prolonged further, it is feasible that the particle product size would be big enough, and the digestion and growth mechanisms would reoccur in the same way.

3.2. Characterization of the $BaTiO_3$ precursor

In order to support the model in this study, the $BaTiO_3$ micron-sized precursor was prepared initially by the solid-state reaction method. The morphology and size of the particles were observed by FE-SEM, revealing that the $BaTiO_3$ precursor powder contained an irregular shape with particles of non-uniform size, which averaged 3.7 ± 1.5 μm. In order to confirm the homogeneity and stoichiometry of synthesized powder, EDX analysis was used to determine the Ba, Ti, and O content. Typical micrographs from the scanning electron microscope (SEM) with EDX analysis of the precursor powder are shown in Fig. 2(a) and (b). The EDX spectra taken from 2 different points demonstrated the Ba:Ti ratio of 24.89:24.88 and 25.31:24.37 for spectrum 1 and 2, respectively. Therefore, Ba:Ti stoichiometry was very close to 1:1.

The XRD and Raman techniques were used to investigate the phase purity and crystal structure. All of the diffraction profiles were refined by using Rietveld analysis. Both the precursor and nanopowder products were best refined with non-centrosymmetric *P*4*mm* space group from Crystallographic Information File no. 73,643 (see section on Supporting information). The example of the refined XRD pattern of precursor powder is shown in Fig. 2(c), and the enlarged plot is shown clearly in Supplementary data (S1). The refined parameters and quality of fit are listed in Table 1. The XRD refinement results in this study correlate with the analysis available in the literature [38]. The Raman spectrum of the precursor is shown in Fig. 2(d), and discussed using the point group analysis theory. The phonon modes of $BaTiO_3$ in cubic symmetry (*Pm*3*m*; Oh^1) are represented as $3F_{1u}$ (IR) + F_{2u} (inactive), with no Raman active modes. The off-centered Ti atom in the ferroelectric tetragonal (*P*4*mm*; $C4_v$) space group causes the *F* modes to split into transverse and longitudinal phonons of A_1 and *E* symmetry for F_{1u}, while the F_{2u} mode splits into B_1 and *E* modes, resulting in eight Raman-active modes of 4[*E*(TO) + *E*(LO)] (IR & R) + 3[A_1(TO) + A_1(LO)] (IR & R) + B_1 (R) [39]. All of the peaks for Raman spectra of the $BaTiO_3$ precursor in Fig. 2(d) matched well with

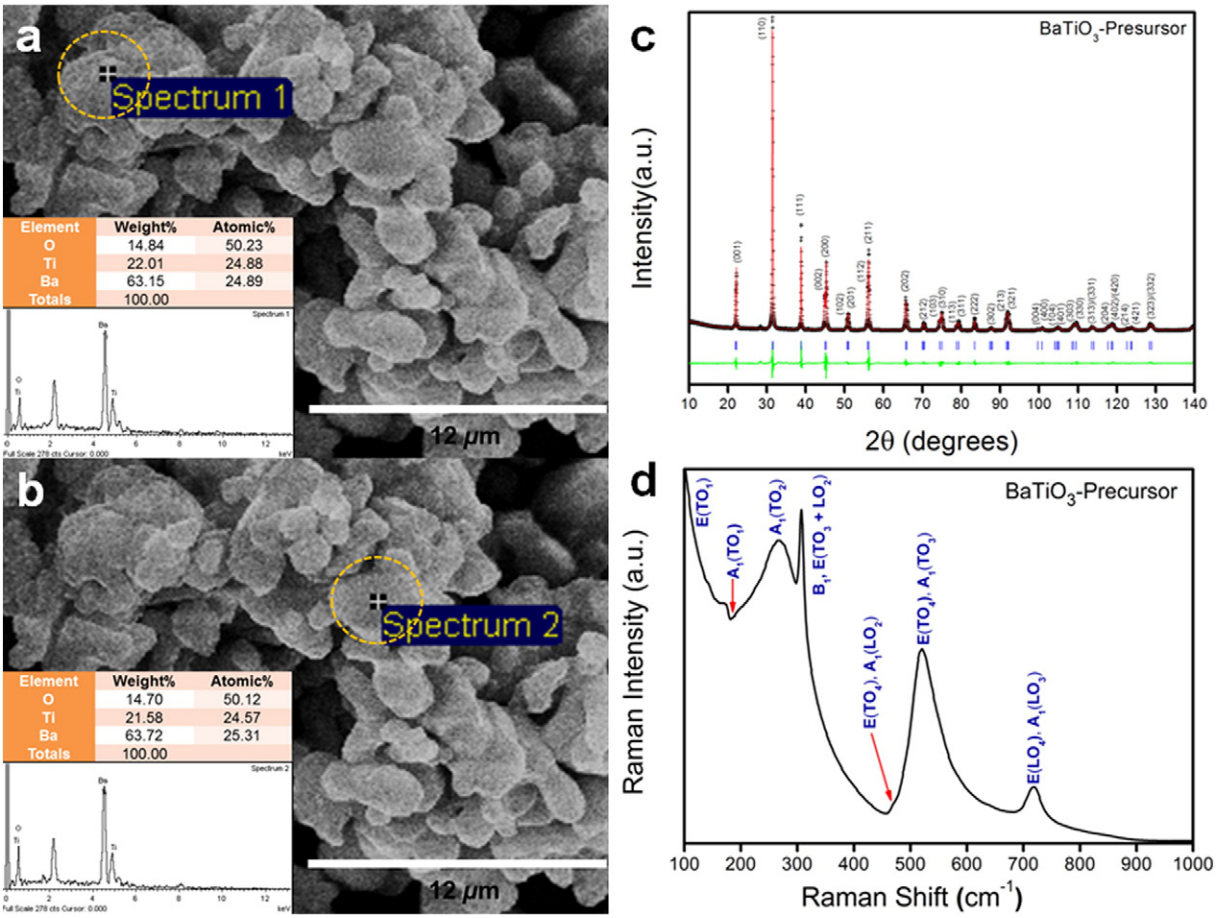


Fig. 2. SEM images with EDX analysis (a)–(b), Rietveld refinement X-ray fitting graphs (c), and Raman spectra (d) of the $BaTiO_3$ precursor.

Table 1
The corresponding fitting results from the Rietveld refinement data of the $BaTiO_3$ (μm) precursor and $BaTiO_3$ product particles after the process at 700-900 °C for 3 h.

	t-$BaTiO_3$ precursor	$BaTiO_{30}$ 700 °C	$BaTiO_3$ 800 °C	$BaTiO_3$ 900 °C
Crystal structure	Tetragonal	Tetragonal	Tetragonal	Tetragonal
Space group	*P4mm*	*P4mm*	*P4mm*	*P4mm*
a (Å)	3.9987(2)	3.9957(15)	3.9963(2)	3.9956(16)
c (Å)	4.0321(17)	4.0314(19)	4.0337(3)	4.0262(2)
c/*a*	1.0104(2)	1.0089 (8)	1.0083 (13)	1.0076 (5)
$V(Å)^3$	64.432(6)	64.364(5)	64.421(6)	64.278(5)
z(Ti)	0.52302(1)	0.52319(3)	0.51005(1)	0.519733(6)
z (O_1)	−0.05277(3)	−0.04919(8)	−0.05548(2)	−0.04548(2)
z (O_2)	0.48893(2)	0.50061(3)	0.52464(5)	0.49813(2)
R_{obs} (%)	1.19	2.77	1.95	1.73
R_p (%)	8.25	8.59	9.95	7.29
R_{wp} (%)	9.72	11.65	12.73	9.87
χ^2	1.17	1.36	1.28	1.35

$BaTiO_3$ in the *P4mm* tetragonal phase. The appearance of large damping at around 28–150 cm^{-1} was attributed to the $E(TO_1)$ soft mode [39]. It was suggested that the dip at 180 cm^{-1} represented the $A_1(TO_1)$ phonon mode, which appears in all ferroelectric phases of $BaTiO_3$. This $A_1(TO_1)$ phonon mode was explained as anti-resonance from the anharmonic coupling interference between three $A_1(TO)$ phonons [39]. A broad band at around 269 cm^{-1} was assigned to the transverse $A_1(TO_2)$ mode. The peaks at around 305 and a small peak at 473 cm^{-1} corresponded to the $[B_1, E(TO_3 + LO_2)]$ and $[E(TO_4) + A_1(LO_2)]$, respectively. Appearance of the 305 cm^{-1} Raman peak indicates a local order of asymmetric Ti—O vibration within the TiO_6 octahedra of tetragonal $BaTiO_3$, which disappears above the Curie temperature [39,40]. The 473 cm^{-1} peak of the $[E(TO_4) + A1(LO_2)]$ mode is appropriate for tetragonal representation [38]. In addition, the 521 and 702 cm^{-1} Raman peaks were assigned to $[E(TO_4), A_1(TO_3)]$ and $[E(LO_4) + A_1(LO_3)]$ phonon modes, respectively [39,40]. A Raman peak of 702 cm^{-1} at the highest frequency corresponded to the longitudinal mode of A_1 and *E* symmetry due to TiO_6 octahedral stretching [40]. Therefore, these results confirm the tetragonal crystal structure of precursor powders.

3.3. Effect of reaction temperature on morphology and phase stabilization

The effect of reaction temperature was investigated by focusing on the powder products in excess NaCl by varying the reaction temperature range from 700 to 900 °C. Morphology of the particles and their size were examined using FE-SEM, as illustrated in Figs. 3(a)–(d). The original $BaTiO_3$ precursor was shaped irregularly, with a particle size of about 3.7 ± 1.5 μm. After etching for 3 h at 700 °C, the particles were reduced to 385.5 ± 120.4 nm, with a more uniform shape than the precursor [Fig. 3(b)]. After etching at 800 °C, the morphology of the particles changed; with a dramatically reduced particle size of 87.3 ± 14.2 nm, and nearly spherical shape, as shown in Fig. 3(c). A small difference in the average particle size occurred when the reaction temperature increased from 800 to 900 °C: the average particle size slightly decreased from 87.3 ± 14.2 nm to 77.5 ± 4.1 nm, as illustrated in Fig. 3(d). Highly uniform particle morphology was obtained easily in this condition. Excess chloride salt plays an important role, and the reaction temperature influences the particle size and size distribution. Furthermore, the Ba:Ti stoichiometry in $BaTiO_3$ nanopowder products is confirmed by EDX analysis, as shown in Fig. 4. The composition analyzed in six different positions indicated an average atomic ratio of 1.01 ± 0.05 Ba/Ti, which is close to the Ba/Ti stoichiometry of the precursors. Therefore, it can be confirmed that the Ba:Ti stoichiometry of the powder product did not change notably from the stoichiometry of the precursors. In addition, other impurities, such as Na and Cl, were not detected. In contrast to soft chemistry methods, such as precipitation and hydrothermal techniques, the final Ba/Ti stoichiometry might be less than 1.0, due to the high dissolution rate of Ba^{2+} cations [41]. Therefore, it is vital to note that this research offers a novel preparation route, with an accurate compositional and morphological control of the final products. Furthermore, a TEM image of the nanopowder product obtained at 900 °C, with a uniform shape and particle size close to that estimated from the FE-SEM, is shown in Fig. 5(a). Clear lattice fringes are observed from the individual particle with inter-planar spacing of about 0.28 nm [Fig. 5(b)], which corresponds to the (110) crystal plane spacing of tetragonal $BaTiO_3$. The corresponding selected area electron diffraction (SAED) pattern reveals that the $BaTiO_3$ nanoparticles are single crystals and confirms the single crystalline nature of these nanoparticles. The SAED pattern in Fig. 5(c) displays the clean and sharp diffraction spots of (100) and (110) planes, which are characteristic of crystalline $BaTiO_3$. These results are consistent with analysis of the XRD pattern and Raman spectroscopy, confirming that the $BaTiO_3$ nanoparticles belong to tetragonal symmetry.

The XRD profiles of powder products were refined in order to confirm phase purity and crystal structure, and compare them with the precursor. The corresponding fitting results are shown in Fig. 6(a), and the enlarged plot is shown clearly in Supplementary data (S2). The results confirm the single phase for all of the products. Secondary phases were not found. The selected refinement parameters are listed in Table 1, which suggests a *P4mm* space group of the non-centrosymmetric tetragonal structure. The lattice parameters, *a* and *c*, show a slight decrease when compared to the precursor, but they remain independent from etching temperature within one standard deviation. It is known that cubic crystal structure becomes stabilized at room temperature with particle size decreasing to below ~30 nm [42,43]. No trend in decreasing *c*/*a* ratio was found in these nanopowder products, probably because $BaTiO_3$ products have a much larger average particle size than 30 nm. All nanopowder products consistent with the ferroelectric *P4mm* space group show the [001] displacement of Ti atoms, as shown in Table 1. This gives rise to spontaneous polarization in the ferroelectric tetragonal phase. Accordingly, spontaneous polarization can be calculated from relative ion displacement, as follows [44];

$$Ps = (e/V)\ \Sigma i\ Z''_i\ \Delta_i \quad (3)$$

where e is electron charge (μC), V is unit cell volume (cm^3), Z''_i is apparent charges of ion i (used from the work of A. W. Hewat [44]) and Δ_i is the displacement of ion i. The result shows calculated polarization slightly decreasing from 59.8 μC/cm^2 of the precursor to 44.6, 40.9 and 41.8 μC/cm^2 for nanopowders obtained at 700, 800 and 900 °C, respectively. These calculated polarization values exhibit a varied trend in the same way as those in tetragonality, as well as show a decreasing average particle size of the powder products. Furthermore, they can confirm the tetragonal structure and occurrence of ferroelectric phase in as-synthesized nanoparticles. The XRD data in Table 2 also show that the lattice strain increased with decreasing particle size. According to the Williamson-Hall (W-H) method, a 119 nm crystalline size of the precursor decreased to 114.7, 56.9 and 55.6 for powder at 700, 800 and 900, respectively. The crystalline size from the W-H method corresponded to a particle size from FE-SEM, which implies that the product particles are most likely the single crystal. This result is also in agreement with the electron diffraction patterns, collected by TEM.

This interesting result motivated this study to use a local probe analysis of Raman spectroscopy, which is sensitive to crystallographic defects and lattice distortions. Raman spectra of the $BaTiO_3$ precursor, compared with powder products obtained at various temperatures, are shown in Fig. 6(b). Powder products obtained at 700 °C showed Raman spectra that were similar to the precursor, which confirmed the stability of the tetragonal crystal structure. The difference in the Raman spectra ranging from 170 to 280 cm^{-1} was seen clearly for the powders at 800 and 900 °C. The most notable feature was the shape of the 180 cm^{-1} $A_1(TO_1)$ mode, which is attributed to the preferential orientation of the powder particles obtained at 800 and 900 °C, probably

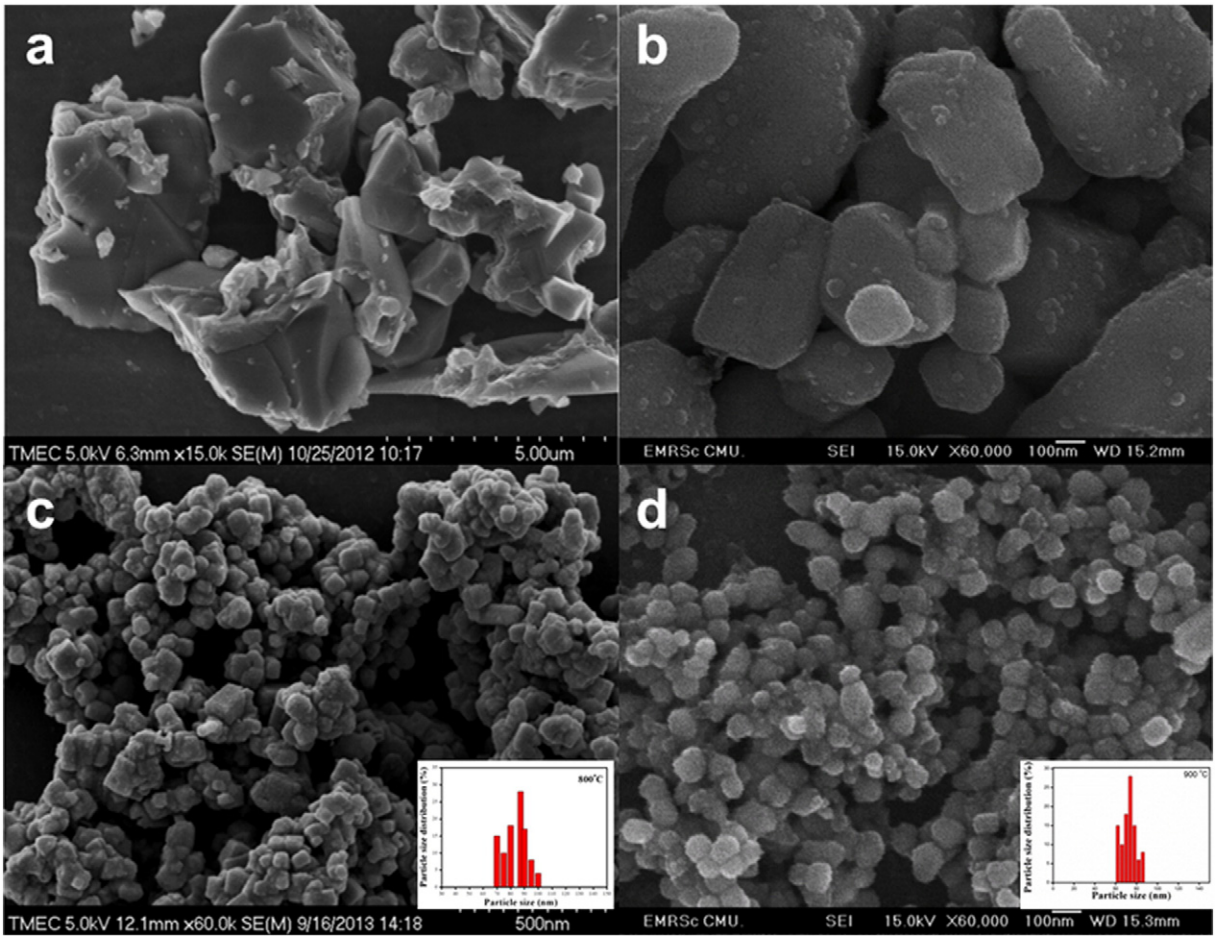


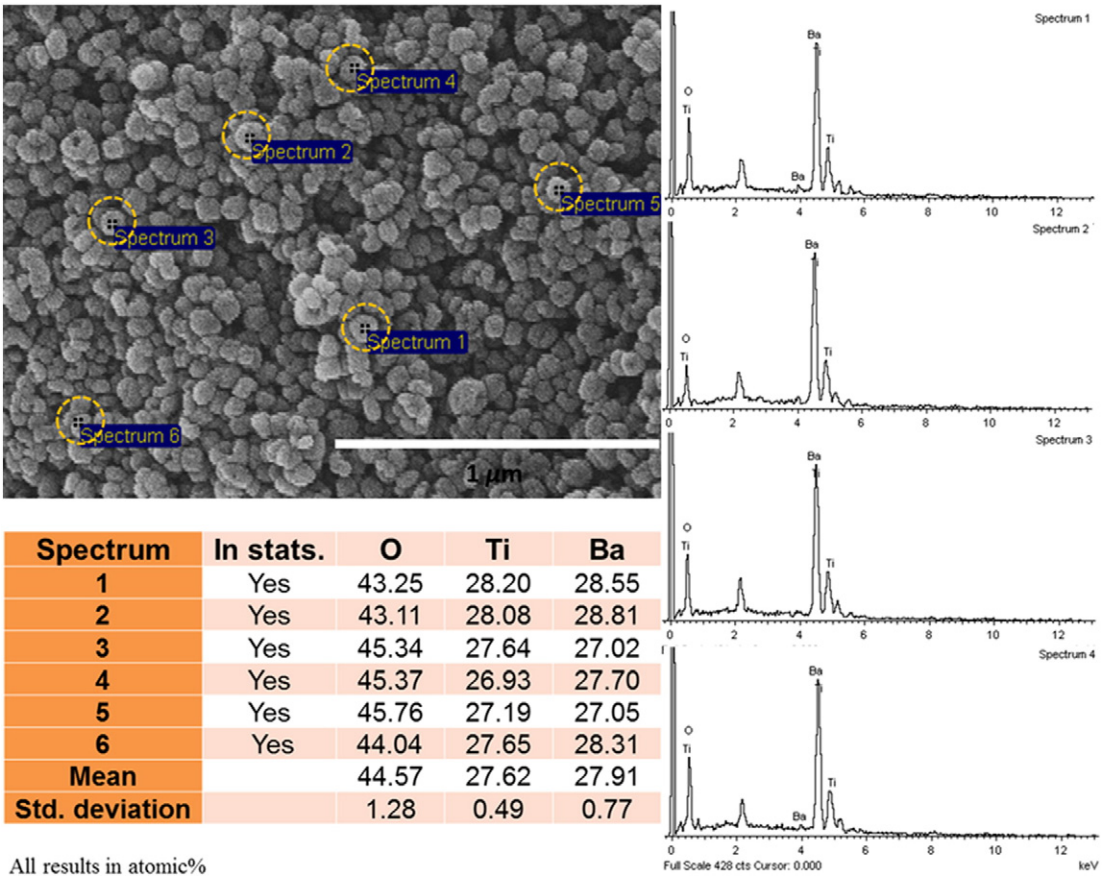
Fig. 3. FE-SEM micrographs of the $BaTiO_3$ (μm) precursor (a) and $BaTiO_3$ powder products after the reaction temperature of 700 (b), 800 (c) and 900 °C (d) for 3 h.

because of the decreasing size. As discussed in the literature, the intensity and shape of the $A_1(TO_1)$ mode strongly depends on the orientation of the crystal to the incident and reflected Raman light beam [41]. On the other hand, the spectral dip of $A_1(TO_1)$ may change to a positive peak of $[A_1(TO_1), E(TO_1 + LO_1)]$, due to the internal stress in nanoparticles, which can induce decoupling interaction of the $A1(TO_1)$, as also proposed in the literature [43,44]. According to Fig. 6(b), (c) and (d), all Raman peaks of the precursor also are defected in nanoparticle products.

3.4. Effect of reaction time on morphology and phase stabilization

In order to support the mechanism model of $BaTiO_3$ nanoparticles under the reaction system of melted chloride salt, a varied time series of experiments were performed. The influence of reaction time on the morphology and particle size is illustrated by the FE-SEM images in Figs. 7(a)–(f). The etching process was carried out at 900 °C for a reaction time ranging from 30 min to 72 h. The average particle size is reported in Table 2. During the first 30 min, the average particles size of the precursors decreased from 3.7 ± 1.5 μm to 1.53 ± 0.15 μm. Also, much smaller particles of around 5–10 nm were observed in the powder products, as shown in Fig. 7(a). Therefore, the bimodal size distribution could be seen, which corresponded to the mechanism step in Fig. 1(a). As the reaction time increased, the average particle size of the precursor powder decreased continuously. When the reaction time was extended to 3 h [Fig. 7(b)], mono-dispersed particles were obtained with an average particle size of about 77.5 ± 2.5 nm, and morphology of the particles became more spherical. This result corresponded to the mechanism represented in Fig. 1(c). The SEM images in Fig. 7(b) and (c) show that 3 to 8 h is a suitable reaction time for obtaining uniform nanopowders. A notable difference was observed after 12 h reaction time. As demonstrated in Fig. 7(d), the product particles were not mono-dispersed, but largely agglomerated into clusters with a non-uniform shape. The average particle size increased drastically from a minimum of 84.8 ± 2.5 nm at 8 h to 135.8 ± 17.5 nm, 155.3 ± 45.1 nm and 205.5 ± 65.0 nm at 12, 48 and 72 h, respectively. The results of prolonged etching revealed that the size of the secondary particle increases with increasing reaction time. The evidence from FE-SEM images showed that 12 to 72 h corresponded with the mechanism in Figs. 1(d)–(f).

Furthermore, in order to illustrate the relationship of particle size and morphology of powder products with reaction times more clearly, the matched plot with an SEM micrograph is shown in Fig. 8. The particle size tends to decrease with increasing reaction time until the optimum size and size distribution is achieved (marked with a blue circle). The particles change from an irregular shape to nearly spherical. The reaction time between 3 and 8 h did not lead to any significant change in morphology, size or even size distribution of the particles. The growth process after 8 h influences the morphology of product particles more than the etching process, resulting in a prismatic shape that forms with the poly-dispersity of the particle size. According to the growth process, the particle growth can occur generally in several ways such as Ostwald ripening [45], fast aggregated growth [46], orientation attachment [47], etc. The reaction time presented below in the analysis of this research favors the "orientation attachment (OA)" growth mechanism for approximately 12 to around 72 h. The growth



Spectrum	In stats.	O	Ti	Ba
1	Yes	43.25	28.20	28.55
2	Yes	43.11	28.08	28.81
3	Yes	45.34	27.64	27.02
4	Yes	45.37	26.93	27.70
5	Yes	45.76	27.19	27.05
6	Yes	44.04	27.65	28.31
Mean		44.57	27.62	27.91
Std. deviation		1.28	0.49	0.77

All results in atomic%

Fig. 4. SEM image with EDX analysis of $BaTiO_3$ powder products at 900 °C for 3 h.

curve of particle size could fit a modified kinetic Smoluchowski's equation [47] with Eq. (4), as follows:

$$d = d_{int}\ (mk_1\ t + 1)/(k_1\ t + 1) \tag{4}$$

where d_{int} and d represent the average particle size of the product particles at the reaction time of 12 h and average particle size at time t, respectively, while k_1 is a constant value, with m defined as the aggregated factor value. The enlarged resultant of the fitting plot between experimental data and calculation of Eq. (4) is shown in

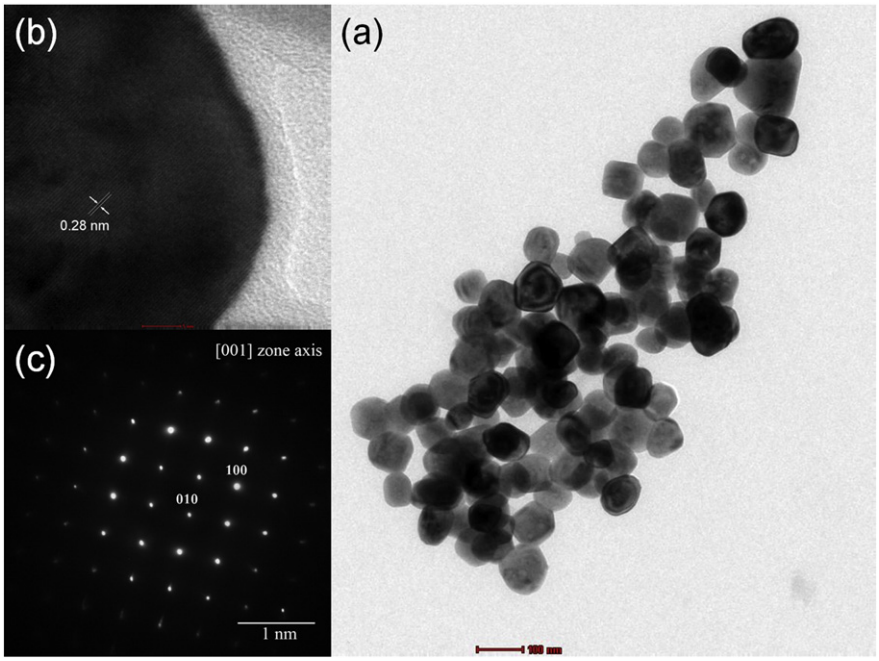


Fig. 5. TEM micrograph (a), lattice fringes (b) and selected area electron diffraction (SAED) pattern (c) of $BaTiO_3$ nanoparticle products at 900 °C for 3 h.

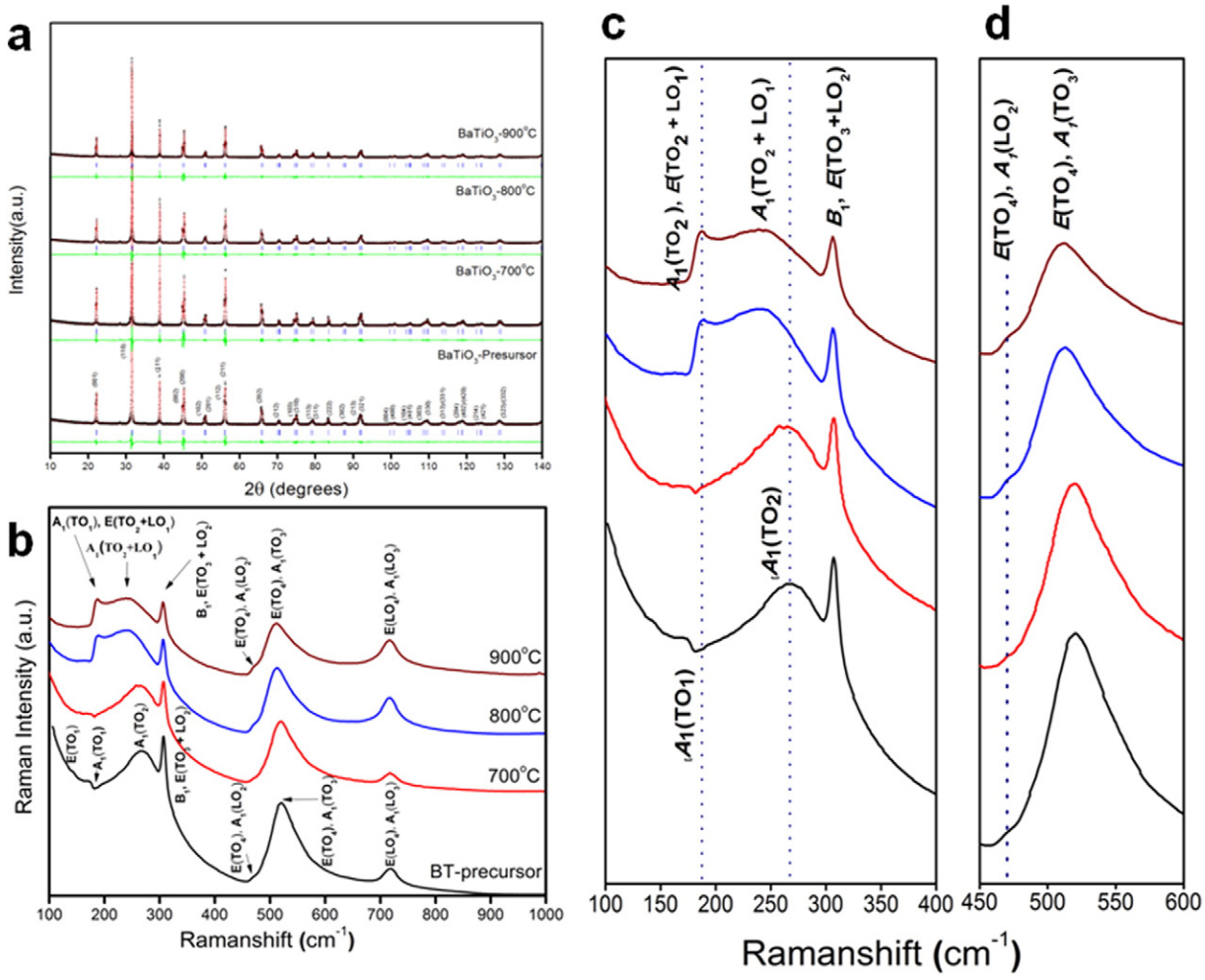


Fig. 6. Rietveld refinement X-ray fitting graphs (a), Raman spectra (b) and the enclosed-Raman spectra (c) and (d) of the $BaTiO_3$ (μm) precursor and powder products at 700, 800 and 900 °C for 3 h.

Supplementary data (S3). The plot corresponds well with the accepted R^2 value of about 0.9993.

The X-ray analysis has confirmed the single phase tetragonal structure of the product particles, as shown in Fig. 9(a). The crystalline size and lattice strain were calculated, as noted in Table 2. It was found that the crystalline size grew larger, and the lattice strain became weaker with increasing soaking time. Furthermore, all of the samples showed corresponding Raman active modes that were similar to those in precursor powder, as illustrated in Fig. 9(b). The slight difference in the peak shape at 180 cm^{-1} is associated with preferential orientation and the internal stress in nanoparticles, as mention above [40,43].

Table 2
Crystalline size, average particle size and lattice strain calculations of the $BaTiO_3$ precursor and powder products systematically synthesized with different conditions.

Samples		Williamson-Hall method		FE-SEM
Reaction temperature (°C)	Reaction time (hours)	Crystalline size (nm)	ε ($\times 10^{-3}$)	Average particle size (nm)
Precursor	–	119.4	1.8	3.7 ± 1.5 μm
700	3	114.7	2.2	385.5 ± 120.4
800	3	56.9	3.2	87.3 ± 14.2
900	3	55.6	3.3	77.5 ± 2.5
900	6	55.0	3.4	82.2 ± 3.2
900	8	60.8	3.1	84.8 ± 4.1
900	12	67.3	2.9	135.8 ± 17.5
900	24	69.5	2.6	140.6 ± 11.5
900	48	73.9	2.5	155.3 ± 45.1
900	72	75.2	2.3	205.5 ± 65.0

3.5. Ferroelectric phase transition

Ferroelectric phase transition behavior in $BaTiO_3$ nanopowder products was investigated at 900 °C for 3 and 24 h, and compared with the precursor by the mean results from a differential scanning calorimeter, as shown in Fig. 10. The endothermic peak, with well-defined phase transition, was observed at around 127.10, 127.00 and 129.40 °C for precursor and the powder products at 3 and 24 h, respectively, which corresponded with the ferroelectric tetragonal to paraelectric cubic phase transition. The evidence of an endothermic peak confirms the ferroelectricity in the nanopowder products after the etching process. The change in enthalpy (ΔH) associated with the phase transition is given by the area under the endothermic peak, which is calculated by DSC instrument software from a 2920 TA Instrument. The corresponding change in enthalpy (ΔH) of 637, 575 and 599 mJ/g was found for precursor and powder products at 3 and 24 h, respectively. The difference in enthalpy related to the average particle size [48]. Also, DSC is a highly sensitive technique for detecting the deviation from stoichiometry in $BaTiO_3$. According to the literature [49], nonstoichiometry in $BaTiO_3$ has a strong influence on thermal properties, ferroelectric phase transition and thermal fluctuation near the transition temperature. The results in Fig. 10 show that the endothermic peak of the nanopowder product had not shifted significantly from that of the precursor (127.00 °C from 127.10 °C). This small shift of 0.1 °C can be attributed

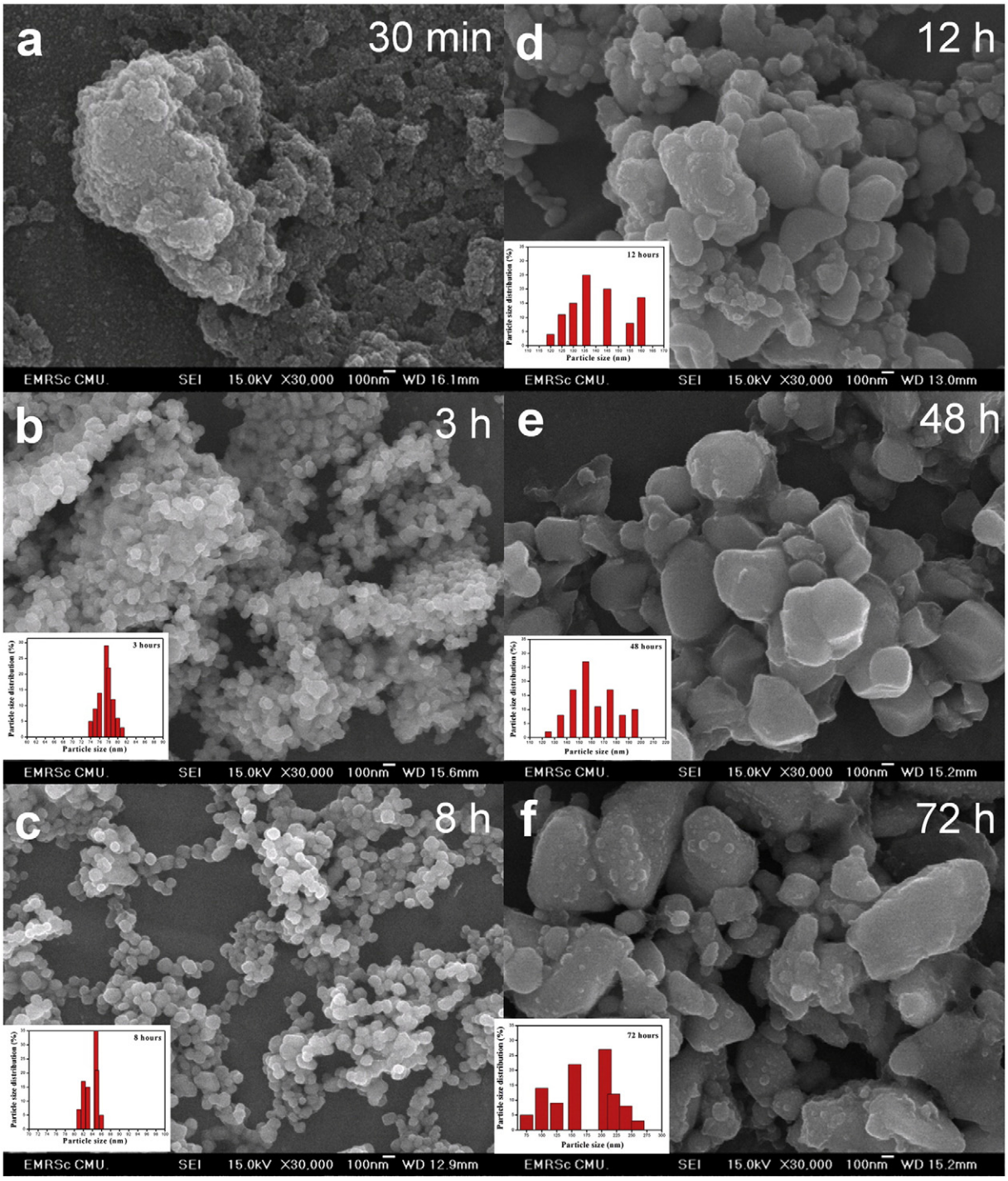


Fig. 7. FE-SEM micrograph of $BaTiO_3$ powder products (a)–(f) after the process at the reaction temperature of 900 °C from 30 min to 72 h.

to experimental error. Therefore, it can be confirmed that the stoichiometry of nanopowder products did not change at 3 h from that of the precursors. Nevertheless, the result of powder products at 24 h did show a difference. The endothermic peak position was found to increase to 129.4 °C, possibly due to residual stress. From the possible mechanism suggested above, the nucleation surface of secondary particles from primary ones can induce stresses that affect ferroelectric phase transition, based on a different thermal coefficient of expansion between these two phases [49]. On the other hand, according to Randell CA [50], the discontinuous shift of transition temperature of powder products comes from surface stresses, which may be caused by an evident low concentration of Ba-rich ($BaTi_{1-\delta}O_{3-2\delta}$) and Ti-rich ($Ba_{1-\delta}TiO_{3-\delta}$). Whereas, stresses on the non-stoichiometry surface of the $BaTiO_3$ particle [50] may be caused by an oriented attachment growth process when the surface particle is contacted.

3.6. Dielectric properties

As a high sintering temperature would induce hard agglomeration greatly and hardly change the nanostructure of $BaTiO_3$, the dielectric behavior of the nanoparticle product was measured from the porous bulk specimen at 900 °C/3 h, and prepared by cold-isostatic pressing without annealing or other heat treatment steps. The SEM micrograph of the surface specimen is shown in Fig. 11. Density of the bulk pellet was

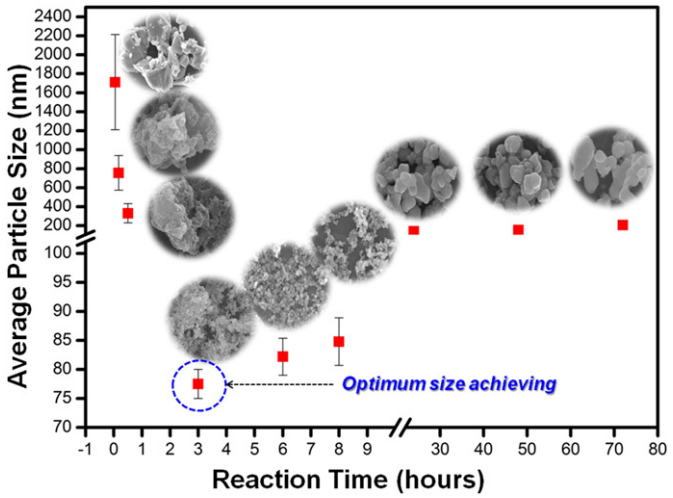


Fig. 8. Schematic illustrations of the average particle size and reaction times in relation to powder products from 30 min to 72 h.

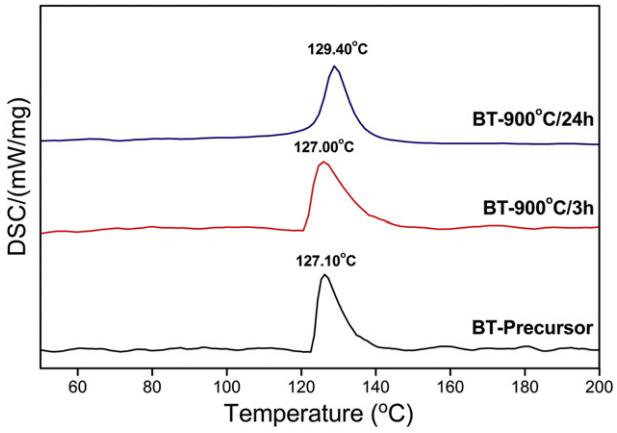


Fig. 10. DSC data results of the $BaTiO_3$ micrometer size precursor compared with the $BaTiO_3$ powder products at 900 °C for 3 and 24 h.

measured at 3.2401 g/cm^3 by Archimedes principle, which indicated around 53.88% when compared with the theoretical density of 6.0135 g/cm^3 from Rietveld refinement. The dependence of relative permittivity (ε_r) and dielectric loss (tan δ) on temperatures between 50 and 150 °C is shown in Fig. 12(a) and (b), respectively. The diffuse phase transition was found to be near 120 °C, with a broad maximum value of dielectric permittivity, and the small dissipation of dielectric loss (tan δ) was obtained at a low level of 0.01–0.06. The dielectric result confirmed that the 77.5 ± 2.5 nm of $BaTiO_3$ powder product was still in stabilized ferroelectric phase at room temperature, which agrees well with the XRD and DSC results. On the other hand, a lower tan δ of the bulk specimen is required for dielectric device applications because of the low heat produced [51]. According to the dielectric data, the measured dielectric permittivity of the specimen was found to be ~53 for 100 Hz, and it decreased slightly to ~51 and ~50 by increasing the frequency from 1 to 10 kHz. This dielectric permittivity can be considered as a composite value between the two phases of $BaTiO_3$ nanoparticle and air. The interfaces between nanoparticles and air could have hard effects on the dielectric behavior of the bulk specimen. Therefore, the Landauer-Bruggeman effective medium approximation (LB-EMA) was employed in this study to calculate the real dielectric permittivity value of $BaTiO_3$ nanoparticle products. The mathematical description of LB-EMA is given by [52];

$$v((\varepsilon_{air}-\varepsilon_r)/(\varepsilon_{air}+2\varepsilon_r))+(1-v)((\varepsilon_{BT}-\varepsilon_r)/(\varepsilon_{BT}+2\varepsilon_r))=0 \quad (5)$$

where v denotes the volume fraction of the pore in the specimen, which was determined as 46.12% by using a pore size analyzer (model MasterPore33). The ε_{BT}, $\varepsilon_{air,}$ and ε_r stand for the dielectric permittivity of $BaTiO_3$, air and bulk specimen, respectively. After calculation, the dielectric permittivity of $BaTiO_3$ becomes ~166.42, 160.33 and 141.66 for a frequency of 100 Hz, 1 kHz, and 10 kHz, respectively, which indicates exclusion of internal porosity. The estimated value of dielectric permittivity is shown in a similar way to that in reported data from the literature [53,54]. It is interesting to note that the real dielectric permittivity of the sample can be changed drastically in a wide range, which depends on introduction of the volume fraction of the pore. However, the real dielectric permittivity can be improved by the method for specimen preparation.

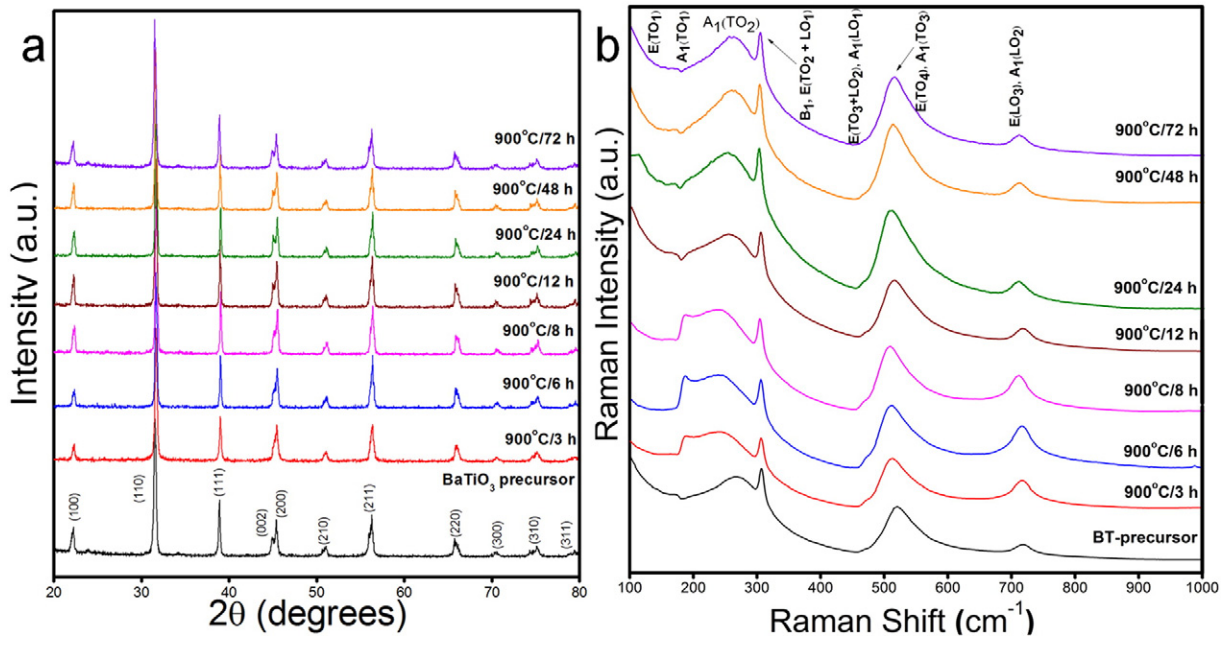


Fig. 9. X-ray diffraction patterns (a) and Raman spectra (b) of $BaTiO_3$ powder products after the reaction temperature at 900 °C for 3–72 h.

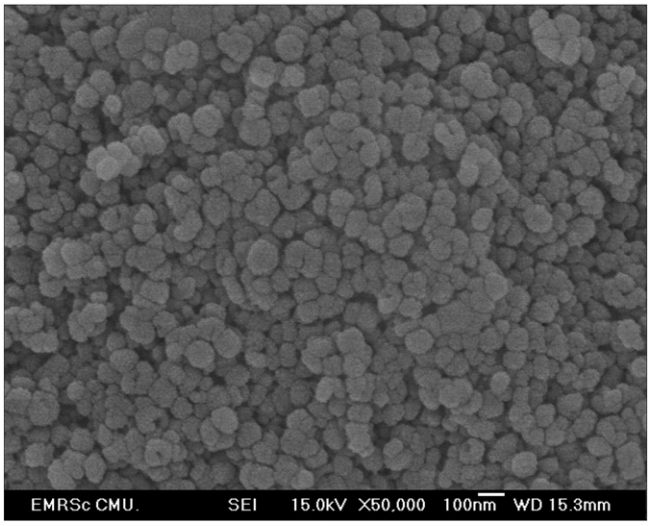


Fig. 11. SEM image on the surface of $BaTiO_3$ bulk specimen prepared by cold-isostatic pressing.

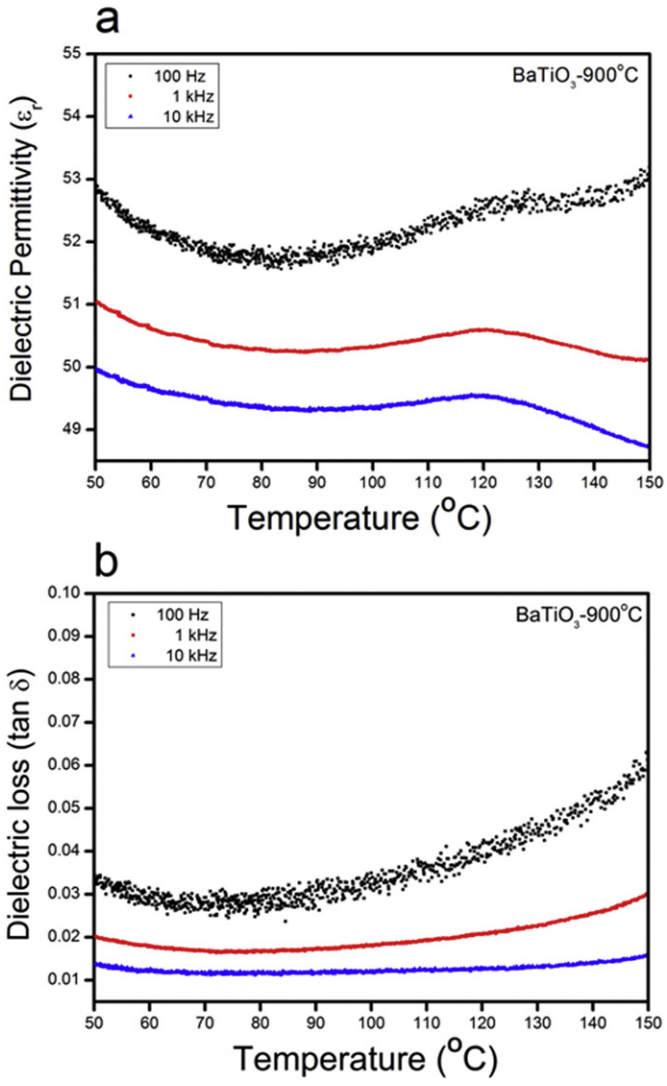


Fig. 12. (a) The relative permittivity and (b) the dielectric loss as a function of temperature of $BaTiO_3$ nanoparticle products at 900 °C for 3 h.

4. Conclusion

This research proposed a simple and convenient way for achieving uniform $BaTiO_3$ nanoparticles by direct conversion from an irregular-shaped $BaTiO_3$ micron sized precursor. A variation in temperature and time provides great thermodynamical control over the particle size and size distribution. A possible mechanism was proposed, starting with the term of precursor particles being etched from the whole surface area, until obtaining the optimal size of the product particles. The Oriented-attachment growth mechanism takes place to increase the particle size and form an irregular morphology. It is important that this research offers a novel preparation route, with an accurate compositional and morphological control of the final nanoparticle products. In addition, the $BaTiO_3$ nanoparticle product possesses a tetragonal crystal structure. The local symmetry remains non-centrosymmetric to a very small particle size of about 77.5 ± 2.5 nm, and thus allows ferroelectricity at room temperature. Hence, this method is highly recommended and potentially useful for the preparation of other complex oxide systems with controlled morphology, size, and surface composition by using a simple, easily scalable and highly versatile process.

Supplementary data to this article can be found online at http://dx.doi.org/10.1016/j.matdes.2016.07.137.

Acknowledgements

This research was supported by the Thailand Research Fund (TRF): No. BRG5680006. The authors would like to thank Dr. Taras Kolodiazhnyi for his valuable comments and discussions.

Appendix A. Supplementary data

Supplementary data comprise details of the crystallographic data for tetragonal $BaTiO_3$ in CIF format, an enlarged plot of Rietveld refinement X-ray fitting graphs of the tetragonal $BaTiO_3$ precursor (S1), the enlarged plot of Rietveld refinement X-ray fitting graphs of the $BaTiO_3$ precursor compared with the powder products at various temperature (S2), and the plot of particle size (nm) and time (h) between the experimental data and OA-mechanism fitting (S3). Supplementary data associated with this article can be found in the online version, at http://dx.doi.org/10.1016/j.matdes.2016.07.137.

References

[1] S.H. Shin, Y.H. Kim, M.H. Lee, J.Y. Jung, J. Nah, Hemispherically aggregated $BaTiO_3$ nanoparticle composite thin film for high-performance flexible piezoelectric nanogenerator, ACS Nano 8 (2014) 2766–2773.
[2] D. Yu, N.X. Xu, L. Hu, Q.L. Zhang, H. Yang, Nanocomposites with $BaTiO_3$–$SrTiO_3$ hybrid fillers exhibiting enhanced dielectric behaviors and energy-storage densities, J. Mater. Chem. C 3 (2015) 4016–4022.
[3] V.K. Prateek, R.K. Thakur, Gupta, recent progress on ferroelectric polymer-based nanocomposites for high energy density capacitors: synthesis, dielectric properties, and future aspects, Chem. Rev. 116 (2016) 4260–4317.
[4] C. Li, S. Yu, S. Luo, W. Yang, Z. Ge, H. Huang, R. Sun, C.P. Wong, Enhancement of dielectric performance up to GHz of the composites with polymer encapsulated hybrid $BaTiO_3$–Cu as fillers: multiple interfacial polarizations playing a key role, RSC Adv. 6 (2016) 36450–36458.
[5] Y. Hou, Y. Deng, Y. Wang, H.L. Gao, Uniform distribution of low content $BaTiO_3$ nanoparticles in poly (vinylidene fluoride) nanocomposite: toward high dielectric breakdown strength and energy storage density, RSC Adv. 5 (2015) 72090–72098.
[6] Y.N. Hao, X.H. Wang, S.O. Brien, J. Lombardi, L.T. Li, Flexible $BaTiO_3$/PVDF gradated multilayer nanocomposite film with enhanced dielectric strength and high energy density, J. Mater. Chem. C 3 (2015) 9740–9747.
[7] T. Gao, J. Liao, J. Wang, Y. Qiu, Q. Yang, M. Zhang, Y. Zhao, L. Qin, H. Xue, Z. Xiong, L. Chena, Q.M. Wang, Highly oriented $BaTiO_3$ self-assembled using an interfacial strategy and its application as a flexible piezoelectric generator for wind energy harvesting, J. Mater. Chem. A 3 (2015) 9965–9971.
[8] Z.D. Liu, Y. Feng, W.L. Li, High dielectric constant and low loss of polymeric dielectric composites filled by carbon nanotubes adhering $BaTiO_3$ hybrid particles, RSC Adv. 5 (2015) 29017–29021.
[9] Y. Ni, H. Zheng, N. Xiang, K. Yuana, J. Hong, Simple hydrothermal synthesis and photocatalytic performance of coral-like $BaTiO_3$ nanostructures, RSC Adv. 5 (2015) 7245–7252.

[10] Q. Ma, K. Kato, Crystallographic fusion behavior and interface evolution of monolayer $BaTiO_3$ nanocube arrangement, Cryst. Eng. Comm. 18 (2016) 1543–1549.
[11] D. Hu, H. Ma, Y. Tanaka, L. Zhao, Q. Feng, Ferroelectric mesocrystalline $BaTiO_3/SrTiO_3$ nanocomposites with enhanced dielectric and piezoelectric responses, Chem. Mater. 27 (2015) 4983–4994.
[12] J. Zhou, Z. Yang, Solvothermal growth of sub-10 nm monodispersed $BaTiO_3$ nanocubes, Cryst. Eng. Comm. 15 (2013) 8912–8914.
[13] H.T. Pham, J.H. Yang, D.S. Lee, B.H. Lee, H.D. Jeong, Ferroelectric/dielectric double gate insulator spin-coated using barium titanate nanocrystals for an indium oxide nanocrystal-based thin-film transistor, ACS Appl. Mater. Interfaces 8 (2016) 7248–7256.
[14] S. Liu, L. Huang, W. Li, X. Liu, S. Jing, J. Li, S. O'Brien, Green and scalable production of colloidal perovskite nanocrystals and transparent sols by a controlled self-collection process, Nanoscale 7 (2015) 11766–11776.
[15] K. Suematsu, M. Arimura, N. Uchiyama, S. Saita, T. Makino, High-performance dielectric thin film nanocomposites of barium titanate and cyanoethyl pullulan: controlling the barium titanate nanoparticle size using a sol–gel method, RSC Adv. 6 (2016) 20807–20813.
[16] C. Srilakshmi, G.M. Raob, R. Sarafa, Effect of the nature of a transition metal dopant in $BaTiO_3$ perovskite on the catalytic reduction of nitrobenzene, RSC Adv. 5 (2015) 45965–45973.
[17] T. Woldu, B. Raneesh, M.V.R. Reddy, N. Kalarikkal, Grain size dependent magnetoelectric coupling of $BaTiO_3$ nanoparticles, RSC Adv. 6 (2016) 7886–7892.
[18] S. Wirunchit, T. Charoonsuk, N. Vittayakorn, Facile sonochemical synthesis of near spherical barium zirconate titanate ($BaZr_{1-y}Ti_yO_3$; BZT); perovskite stability and formation mechanism, RSC Adv. 5 (2015) 38061–38074.
[19] G. Philippot, M. Albino, U.C. Chung, M. Josse, C. Elissalde, M. Maglione, C. Aymonier, Continuous $BaTi_{1-y}Zr_yO_3$ ($0 \le y \le 1$) nanocrystals synthesis in supercritical fluids for nanostructured lead-free ferroelectric ceramics, Mater. Des. 86 (2015) 354–360.
[20] J.H. Pan, C. Shen, I. Ivanova, N. Zhou, X. Wang, W.C. Tan, Q.H. Xu, D.W. Bahnemann, Q. Wang, Self-template synthesis of porous perovskite titanate solid and hollow submicrospheres for photocatalytic oxygen evolution and mesoscopic solar cells, ACS Appl. Mater. Interfaces 7 (2015) 14859–14869.
[21] M. Aghayana, A. Khorsand, M. Behdania, A. Manaf, Sol–gel combustion synthesis of Zr-doped $BaTiO_3$ nanopowders and ceramics: dielectric and ferroelectric studies, Ceram. Int. 40 (2014) 16141–16146.
[22] T.D. Nguyen-Phan, C.N. Huy, C.K. Kim, E.W. Shin, Facile microwave-assisted synthesis and controllable architecture of three-dimensional nickel titanate, Cryst. Eng. Comm. 17 (2015) 4562–4574.
[23] C. Srilakshmi, R. Saraf, V. Prashanth, G.M. Rao, C. Shivakumara, Structure and catalytic activity of Cr-doped $BaTiO_3$ nanocatalysts synthesized by conventional oxalate and microwave assisted hydrothermal methods, Inorg. Chem. 55 (2016) 4795–4805.
[24] C. Bogicevic, G. Thorner, F. Karolak, P. Haghi-Ashtianib, J.M. Kiata, Morphogenesis mechanisms in the solvothermal synthesis of $BaTiO_3$ from titanate nanorods and nanotubes, Nanoscale 7 (2015) 3594–3603.
[25] D. Caruntu, T. Rostamzadeh, T. Costanzo, S.S. Parizi, G. Caruntu, Solvothermal synthesis and controlled self assembly of monodisperse titanium-based perovskite colloidal nanocrystals, Nanoscale 7 (2015) 12955–12969.
[26] P. Sahu, B.L.V. Prasad, Fine control of nanoparticle sizes and size distributions: temperature and ligand effects on the digestive ripening process, Nanoscale 5 (2013) 1768–1771.
[27] S.P. Bhaskar, M. Vijayan, B.R. Jagirdar, Size modulation of colloidal Au nanoparticles *via* digestive ripening in conjunction with a solvated metal atom dispersion method: an insight into mechanism, J. Phys. Chem. C 118 (2014) 18214–18225.
[28] R. Moiraghi, O.A.D. Gallardo, E.A. Coronado, V.A. Macagno, M.A. Perez, Gold nucleation inhibition by halide ions: a basis for a seed-mediated approach, RSC Adv. 5 (2015) 19329–19336.
[29] A.H. Shaik, J. Chakraborty, Synthesis of monodisperse copper nanoparticles using a modified digestive ripening technique and formation of superlattices, RSC Adv. 5 (2015) 85974–85977.
[30] J. Seth, C.N. Kona, S. Das, B.L.V. Prasad, A simple method for the preparation of ultrasmall palladium nanoparticles and their utilization for the hydrogenation of terminal alkyne groups to alkanes, Nanoscale 7 (2015) 872–876.
[31] V. Petrick, M. Dusek, L. Palatinus, Crystallographic computing system JANA2006: general features, Kristallografiya 229 (2014) 345–352.
[32] A. Khorsand-Zak, W.H.A. Majid, M.E. Abrishami, R. Yousefe, X-ray analysis of ZnO nanoparticles by Williamson-Hall and size-strain plot methods, Solid State Sci. 13 (2011) 251–256.
[33] F. Huang, H.Z. Zhang, J.F. Banfield, Two-stage crystal-growth kinetics observed during hydrothermal coarsening of nanocrystalline ZnS, Nano Lett. 3 (2003) 373–378.
[34] S. Cingarapu, Z. Yang, C.M. Sorensen, K.J. Klabunde, Synthesis of indium nanoparticles: digestive ripening under mild conditions, Inorg. Chem. 50 (2011) 5000–5005.
[35] X.M. Lin, C.M. Sorensen, K.J. Klabunde, Digestive ripening, nanophase segregation and superlattice formation in gold nanocrystal colloids, J. Nanopart. Res. 2 (2000) 157–164.
[36] A. Polotai, K. Breece, E. Dickey, C.A. Randall, Novel approach to sintering nanocrystalline barium titanate ceramics, J. Am. Ceram. Soc. 88 (2005) 3008–3012.
[37] V.K. Lamer, R.H. Dinegar, Theory, production and mechanism of formation of monodispersed hydrosols, J. Am. Chem. Soc. 72 (1950) 4847–4854.
[38] G.H. Kwei, A. Lawson, S.J.L. Billinge, S.W. Chong, Structures of the ferroelectric phases of barium titanate, J. Phys. Chem. 97 (1993) 2368–2377.
[39] Y. Shiratori, C. Pithan, J. Domseiffer, R. Waser, Raman scattering studies on nanocrystalline $BaTiO_3$ part I – isolated particles and aggregates, J. Raman Spectrosc. 38 (2007) 1288–1299.
[40] A. Scalabrin, A.S. Chaves, D.S. Shim, S.P.S. Porto, Temperature dependence of the A_1 and E optical phonons in $BaTiO_3$, Phys. Status Solidi B 79 (1977) 731–741.
[41] S. Qin, D. Liu, H. Liu, Z. Zuo, Size-dependent selective etching mechanism: cavity formation on barium titanate nanocubes, J. Phys. Chem. C 112 (2008) 17171–17174.
[42] T.C. Huang, M.T. Wang, H.S. Sheu, W.F. Hsieh, Size-dependent lattice dynamics of barium titanate nanoparticles, J. Phys. Condens. Matter 19 (2007) 476212–476214.
[43] M.B. Smith, K. Page, T. Siegrist, P.L. Redmond, E.C. Walter, R. Seshadri, L.E. Brus, M.L. Steigerwald, Crystal structure and the paraelectric-to-ferroelectric phase transition of nanoscale $BaTiO_3$, J. Am. Chem. Soc. 130 (2008) 6955–6963.
[44] A.W. Hewat, Soft modes and the structure, spontaneous polarization and curie constants of perovskite ferroelectrics: tetragonal potassium niobate, J. Phys. C Solid State Phys. 6 (1973) 1074–1084.
[45] H. Zhang, X. Yong, C. Wang, C. Liang, M. Wu, Multiple growth stages and their kinetic models of anatase nanoparticles under hydrothermal conditions, J. Phys. Chem. C 114 (2010) 14461–14466.
[46] T.K. Nguyen, N. Maclean, S. Mahiddine, Mechanisms of nucleation and growth of nanoparticles in solution, Chem. Rev. 114 (2014) 7610–7630.
[47] J. Zhang, F. Huang, Z. Lin, Progress of nanocrystalline growth kinetics based on oriented attachment, Nanoscale 2 (2010) 18–34.
[48] S. Wada, H. Yasuno, T. Hoshina, S.M. Nam, T. Tsurumi, Preparation of nm-sized barium titanate fine particles and their powder dielectric properties, Jpn. J. Appl. Phys. 42 (2003) 6188–6195.
[49] S. Lee, C. Randall, A modified phase diagram for the barium oxide-titanium dioxide system for the ferroelectric barium titanate, J. Am. Ceram. Soc. 90 (2007) 2589–2594.
[50] S. Lee, Z.K. Liu, M.H. Kim, C.A. Randall, Influence of nonstoichiometry on ferroelectric phase transition in $BaTiO_3$, J. Appl. Phys. 101 (2007) 054119.
[51] J. Fu, Y. Hou, M. Zheng, Q. Wei, M. Zhu, H. Yan, Improving dielectric properties of PVDF composites by employing surface modified strong polarized $BaTiO_3$ particles derived by molten salt method, ACS Appl. Mater. Interfaces 7 (2015) 24480–24491.
[52] R. Landauer, The electrical resistance of binary metallic mixtures, J. Appl. Phys. 23 (1592) 779–784.
[53] Y. Wei, Y. Song, X. Deng, B. Han, X. Zhang, Y. Shen, Y. Lin, Dielectric and ferroelectric properties of $BaTiO_3$ nanofibers prepared *via* electrospinning, J. Mater. Sci. Technol. 30 (2014) 743–747.
[54] R.Z. Hou, P. Ferreira, M. Vilarinho, Nanoporous $BaTiO_3$ crystallites, Chem. Mater. 21 (2009) 3536–3541.