

การสังเคราะห์แคลเซียมคอปเปอร์ไททาเนตโดยวิธีการตกตะกอน  
และวิธีโซโนเคมี

SYNTHESIS OF CALCIUM COPPER TITANATE BY  
PRECIPITATION AND SONO-ASSITED  
PRECIPITATION METHODS



ทิฆัมพร สัมพันธ์  
วโรคม วงษ์พานิช  
วโรทัย แก้วมิตร

โครงการที่เสนอนี้เป็นส่วนหนึ่งของการศึกษาค้นคว้าระดับปริญญาโท สาขาวิชาเคมีอุตสาหกรรม

สาขาวิชาเคมีอุตสาหกรรม

คณะวิทยาศาสตร์

สถาบันเทคโนโลยีพระจอมเกล้าเจ้าคุณทหารลาดกระบัง

ปีการศึกษา ๒๕๕๖

๗๑๐๗๓๑๓

การสังเคราะห์แคลเซียมคอปเปอร์ไททาเนตโดยวิธีการตกตะกอน  
และวิธีโซโนเคมี

**SYNTHESIS OF CALCIUM COPPER TITANATE BY  
PRECIPITATION AND SONO-ASSISTED  
PRECIPITATION METHODS**



ทิพย์พร สัมพันธ์  
วิโรดม วงษ์พานิช  
วิโรทัย แก้วมิตร

โครงการพิเศษนี้เป็นส่วนหนึ่งของการศึกษาตามหลักสูตรวิทยาศาสตรบัณฑิต

สาขาวิชาเคมีอุตสาหกรรม

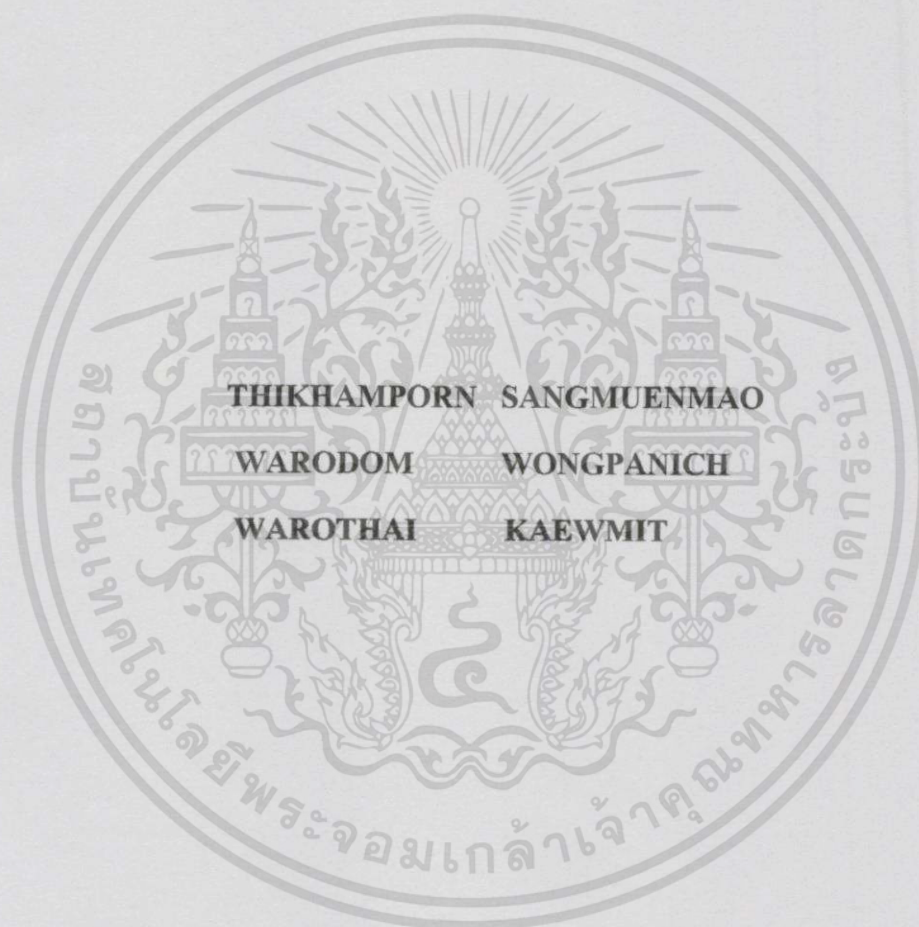
คณะวิทยาศาสตร์

สถาบันเทคโนโลยีพระจอมเกล้าเจ้าคุณทหารลาดกระบัง

ปีการศึกษา 2556

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า  
ไม่ว่ากรณีใดทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

**SYNTHESIS OF CALCIUM COPPER TITANATE BY  
PRECIPITATION METHOD AND SONO-ASSISTED  
PRECIPITATION METHODS**



**A SPECIAL PROJECT SUBMITTED IN PARTIAL FULFILLMENT  
OF THE REQUIRMENT FOR THE DEGREE OF BACHELOR OF SCIENCE  
IN INDUSTRY CHEMISTRY  
FACULTY OF SCIENCE  
KING MONGKUT'S INSTITUTE OF TECHNOLOGY LADKRABANG  
ACADEMIC YEAR 2013**

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า  
ไม่ว่ากรณีใดทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

หัวข้อโครงการพิเศษ การสังเคราะห์แคลเซียมคอปเปอร์ไททาเนต โดยวิธีการตกตะกอนและวิธีโซโนเคมี

SYNTHESIS OF CALCIUM COPPER TITANATE BY  
PRECIPITATION METHOD AND SONO-ASSISTED  
PRECIPITATION METHODS

ชื่อนักศึกษา นางสาวทิมมพร สัมพันธ์แก้ว

นายวโรดม วงษ์พานิช



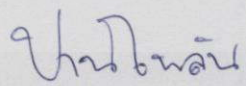
นางสาววโรทัย แก้วมิตร

ปริญญา วิทยาศาสตรบัณฑิต

สาขาวิชา เคมีอุตสาหกรรม

อาจารย์ที่ปรึกษา ดร.ปานไพลิน สีหาราช

คณะวิทยาศาสตร์ สถาบันเทคโนโลยีพระจอมเกล้าเจ้าคุณทหารลาดกระบัง อนุมัติให้  
โครงการพิเศษนี้เป็นส่วนหนึ่งของการศึกษาตามหลักสูตร วิทยาศาสตรบัณฑิต สาขาวิชาเคมี  
อุตสาหกรรม ประจำปีการศึกษา 2556

คณะกรรมการสอบ	ลายมือชื่อ
ผศ.ดร.นราธิป วิทยากร	
ดร.เอกรัตน์ เศษศรี	
ดร.ปานไพลิน สีหาราช	

อธิการบดีของคณะวิทยาศาสตร์

สถาบันเทคโนโลยีพระจอมเกล้าเจ้าคุณทหารลาดกระบัง

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า  
ไม่ว่ากรณีใดทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

**หัวข้อโครงการพิเศษ** การสังเคราะห์แคลเซียมคอปเปอร์ไททานตโดยวิธีการตกตะกอนและวิธีโซโนเคมี

**ชื่อนักศึกษา** นางสาวทิมพร สัมพันธ์  
นายวโรดม วงษ์พานิช  
นางสาววโรทัย แก้วมิตร

**ปริญญา** วิทยาศาสตร์บัณฑิต

**สาขาวิชา** เคมีอุตสาหกรรม

**ปีการศึกษา** 2556

**อาจารย์ที่ปรึกษา** ดร.ปานไพลิน สีหาราช

### บทคัดย่อ

ในงานวิจัยนี้ได้ทำการศึกษาการสังเคราะห์แคลเซียมคอปเปอร์ไททานต ( $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ ; CCTO) ด้วยวิธีการตกตะกอนและวิธีโซโนเคมี โดยวิธีการตกตะกอนได้แบ่งเป็นการตกตะกอนในตัวกลางที่เป็นเบสโดยใช้โซเดียมไฮดรอกไซด์ ( $\text{NaOH}$ ) และใช้สารตั้งต้นในรูปโลหะคลอไรด์ ส่วนการตกตะกอนในตัวกลางที่เป็นกรดจะทำการตกตะกอนในสารละลายกรดออกซาลิก  $[(\text{COOH})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}]$  และใช้สารตั้งต้นในรูปโลหะไนเตรทและโลหะคลอไรด์จากนั้นได้ทำการเปรียบเทียบการใช้วิธีโซโนเคมีเข้ามาร่วมกับการตกตะกอนโดยใช้คลื่นอัลตราโซนิคกระตุ้นให้เกิดปฏิกิริยาเคมี ซึ่งใช้เวลาในการผ่านคลื่นอัลตราโซนิคคือ 15 30 และ 45 นาที จากนั้นนำสารที่สังเคราะห์ได้ไปทำการเผาแคลไซน์ที่อุณหภูมิ 500 600 700 800 และ 900 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 2 ชั่วโมง แล้วทำการศึกษาสมบัติทางเคมีและกายภาพของสารที่เตรียมได้ทั้งหมด ด้วยเทคนิคต่าง ๆ คือ เทคนิคการดูดกลืนรังสีอินฟราเรด (Fourier transform infrared spectroscopy, FT-IR) เทคนิคการเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์ (X-ray Diffraction, XRD) ตรวจสอบสัณฐานวิทยาด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด (Scanning electron microscope, SEM) และกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องผ่าน (Transmission electron microscope, TEM) ตรวจสอบการสลายตัวทางความร้อนด้วยเทคนิค Thermogravimetric analysis (TGA) และตรวจสอบสมบัติไดอิเล็กตริกด้วยเครื่อง LCR มิเตอร์ ซึ่งจากผลการทดสอบด้วยเครื่อง FT-IR พบว่าสารที่สังเคราะห์ได้จากวิธีการตกตะกอนและวิธีโซโนเคมีที่เวลาต่างๆ โดยใช้สารตั้งต้นในรูปโลหะคลอไรด์ในตัวกลางที่เป็นกรดออกซาลิกและทำการเผาแคลไซน์ที่อุณหภูมิ 800 องศาเซลเซียสเป็นเวลา 2 ชั่วโมง มีช่วงการดูดกลืนแสงของพันธะโลหะออกไซด์ที่มีโครงสร้างแบบเพอร์รอฟ-

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปเผยแพร่บนสื่อออนไลน์

ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

สไกต์ (M-O) ที่เลขคลื่นประมาณ  $400-700\text{ cm}^{-1}$  และเมื่อนำไปทำการวิเคราะห์โครงสร้างผลึกด้วยการพิสูจน์เอกลักษณ์ด้วยเทคนิค XRD พบว่าสารที่สังเคราะห์ได้คือ  $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$  (JCPDS No.1-075-2188) ที่มีโครงสร้างแบบลูกบาศก์เพอร์อฟสไกต์ (Cubic perovskite) และจากการตรวจสอบสัณฐานวิทยาด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราดและกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องผ่าน พบว่าอนุภาคของ  $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$  มีลักษณะรูปร่างที่ไม่แน่นอน โดยมีทั้งอนุภาคที่เป็นทรงกลมและทรงเหลี่ยมปะปนกัน ซึ่งมีขนาดอนุภาคโดยเฉลี่ยที่วิเคราะห์ได้จากเทคนิค TEM อยู่ในช่วง  $0.2-0.7$  ไมโครเมตร โดยพบว่าเมื่อเวลาในการผ่านคลื่นอัลตราโซนิกนานขึ้นส่งผลให้ขนาดอนุภาคของ  $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$  ที่สังเคราะห์ได้มีขนาดใหญ่ขึ้นหลังจากนั้นนำผง  $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$  ที่สังเคราะห์ได้ไปอัดเม็ดและทำการเผาผนึกที่อุณหภูมิ  $1,100$  องศาเซลเซียสเป็นเวลา  $12$  ชั่วโมง แล้วนำไปตรวจสอบสัณฐานวิทยาด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด พบว่าได้เซรามิกส์ที่มีการจัดเรียงตัวของเกรนที่ฉุนกึกกันแน่น ซึ่งความหนาแน่นของวัสดุเซรามิกส์  $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$  ที่สังเคราะห์จากวิธีการตกตะกอนจะมีความหนาแน่นน้อยที่สุด ซึ่งมีค่าเท่ากับ  $52.00\%$  ส่วนวัสดุเซรามิกส์  $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$  ที่สังเคราะห์ด้วยวิธีโซโนเคมีที่ผ่านคลื่นอัลตราโซนิกเป็นเวลา  $15$ ,  $30$  และ  $45$  นาที จะมีความหนาแน่นเพิ่มขึ้นเป็น  $80.54\%$ ,  $88.50\%$  และ  $96.84\%$  ตามลำดับ โดยมีขนาดเกรนอยู่ในช่วง  $0.658-0.647$  ไมโครเมตร เมื่อนำวัสดุเซรามิกส์  $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$  ที่สังเคราะห์จากวิธีการตกตะกอนและวิธีโซโนเคมีไปตรวจวัดค่าไดอิเล็กตริก ผลที่ได้พบว่าวัสดุเซรามิกส์  $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$  ที่สังเคราะห์จากวิธีโซโนเคมีที่ผ่านคลื่นอัลตราโซนิกเป็นเวลา  $15$  นาที ให้ค่าคงที่ไดอิเล็กตริกสูงที่สุด โดยที่ความถี่  $1\text{ kHz}$  อุณหภูมิ  $300$  องศาเซลเซียส ให้ค่าคงที่ไดอิเล็กตริกเท่ากับ  $182,697.40$  และมีค่าการสูญเสียทางไดอิเล็กตริกเท่ากับ  $16.72$

<b>Title</b>	Synthesis of calcium copper titanate by precipitation and sono-assisted precipitation methods.	
<b>Students</b>	Thikhamporn Sangmuenmao	53050236
	Warodom Wongpanich	53050338
	Warothai Kaewmit	53050339
<b>Degree</b>	Bachelor of Science	
<b>Major Program</b>	Industrial Chemistry	
<b>Academic Year</b>	2013	
<b>Advisor</b>	Dr.Panpailin Secharaj	

### ABSTRACT

This project investigated the synthesis and characterization of calcium copper titanate ( $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ , CCTO) via precipitation and sono-assisted precipitation methods. Calcium copper titanate powders were prepared by dropping mixed solution of metal chlorides or metal nitrates in oxalic acid  $[(\text{COOH})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}]$  or sodium hydroxide (NaOH) media. The resulting products were kept overnight for complete reaction. After that the precipitates were filtered and dried in air at  $100\text{ }^\circ\text{C}$  for 24 hours. The as-synthesis powders were calcined in air at 500, 600, 700, 800 and  $900\text{ }^\circ\text{C}$  for 2 hours. For the sonochemical method, high intensity ultrasonic wave was pass through the solution for 15 30 and 45 minutes. The effects of the synthesis conditions and the calcination temperatures on phase formation, morphology and dielectric properties were investigated using fourier transform infrared spectroscopy (FT-IR), X-ray diffraction technique (XRD), scanning electron microscopy (SEM), transmission electron microscopy (TEM), thermogravimetric analysis (TGA) and LCR meter. IR spectra of the powders prepared by precipitating and sono-assisted precipitating of metal chlorides in oxalic acid and calcine at  $800\text{ }^\circ\text{C}$  for 2 hours showed the absorption band of M-O at  $400\text{-}700\text{ cm}^{-1}$ . XRD patterns showed that the powders were  $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$  with cubic perovskite structure. SEM images showed that  $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$  had irregular shape with the particles sizes of 0.4 – 2.06 micrometer. The  $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$  powders were pressed into pellets and sintered in air at  $1,100\text{ }^\circ\text{C}$  for 12 hours. The  $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$  ceramics prepared from precipitation methods had the lowest density of

52.00 % .  $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$  ceramics prepared from sono-assisted precipitation methods for 15, 30 and 45 minutes had density of 80.54 %, 88.50 % and 96.85%, respectively. SEM images of  $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$  ceramics showed that the grain size of  $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$  depended on the synthesis methods. Dielectric permeability of  $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$  ceramics prepared from ultrasonication for 15 minutes measured at 1 kHz at 300 °c was 182,697.40 and the dielectric loss was 16.72 .



## กิตติกรรมประกาศ

โครงการพิเศษนี้สำเร็จลุล่วงไปได้ด้วยดี โดยได้รับความอนุเคราะห์จากบุคคลและหน่วยงานต่างๆ ซึ่งผู้วิจัยต้องขอขอบคุณไว้ ณ ที่นี้ด้วย ได้แก่

ดร.ปานไพลิน สีหาราช ที่ได้มอบหมายงานนี้ให้แก่กลุ่มของข้าพเจ้า และให้เกิดริเป็นอาจารย์ที่ปรึกษาโครงการพิเศษ เป็นผู้ให้ความรู้ สอนทักษะในการทำงาน จึงขอขอบพระคุณอย่างสูงมา ณ ที่นี้ด้วย

ผศ.ดร. นราธิป วิทยากร และ ดร. เอกรัฐ เดชศรี ที่ช่วยเป็นคณะกรรมการในการสอบและตรวจทาน แก้ไข ให้โครงการพิเศษฉบับนี้สำเร็จไปได้

เหล่าคณาจารย์ภาควิชาเคมีทุกท่านที่ไม่ได้กล่าวถึงในที่นี้ซึ่งช่วยประสิทธิ์ประสาทวิชาและประสบการณ์ให้แก่กลุ่มของข้าพเจ้ามาโดยตลอด

ภาควิชาเคมี คณะวิทยาศาสตร์ สถาบันเทคโนโลยีพระจอมเกล้าเจ้าคุณทหารลาดกระบัง ที่ได้ให้การสนับสนุนทั้งด้านทุนวิจัย สารเคมี อุปกรณ์ และเครื่องมือต่างๆ และอำนวยความสะดวกตลอดระยะเวลาการทำงานวิจัยครั้งนี้

ขอบคุณพี่ ๆ นักศึกษาปริญญาโทและปริญญาเอกภาคเคมีทุกคนที่ได้คอยให้คำแนะนำและให้ความรู้และคอยตรวจทานเรื่องต่าง ๆ เกี่ยวกับงานวิจัยในครั้งนี้ จนทำให้งานวิจัยสำเร็จลุล่วงไปได้ด้วยดี

ขอบคุณเพื่อน ๆ เถมีอุตสาหกรรม รุ่น 29 ที่คอยเป็นที่ปรึกษาเวลาเกิดปัญหา คอยเป็นกำลังใจที่ดี รวมทั้งบุคคลรอบข้างที่คอยสนับสนุน ผลักดัน ให้งานสำเร็จได้ด้วยดี

ขอกราบขอบพระคุณ คุณพ่อ คุณแม่ และทุกคนในครอบครัว ที่ได้ให้โอกาสในการศึกษาและเรียนรู้ทุกสิ่งทุกอย่าง และคอยเป็นกำลังใจในการทำงานให้ผ่านไปได้ด้วยดี

นางสาวทิชัมพร

สังหมื่นเม้า

นายวโรดม

วงษ์พานิช

นางสาวโรทัย

แก้วมิตร

# สารบัญ

	หน้า
บทคัดย่อภาษาไทย	I
บทคัดย่อภาษาอังกฤษ	III
กิตติกรรมประกาศ	V
สารบัญ	VI
สารบัญตาราง	X
สารบัญรูปภาพ	XI
<b>บทที่ 1 บทนำ</b>	
1.1 ความเป็นมาและความสำคัญของงานวิจัย	1
1.2 วัตถุประสงค์ของงานวิจัย	1
1.3 ขอบเขตของงานวิจัย	2
1.4 ประโยชน์ที่คาดว่าจะได้รับ	3
<b>บทที่ 2 ทฤษฎีและงานวิจัยที่เกี่ยวข้อง</b>	
2.1 แคลเซียมคอปเปอร์ไททาเนต (Calcium copper titanate)	4
2.1.1 โครงสร้างผลึกของ $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$	5
2.1.2 โพลาริเซชันและสมบัติของ $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$	6
2.1.3 การนำไปใช้งานของ $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$	10
2.2 การสังเคราะห์ $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$	12
2.2.1 วิธีปฏิกิริยาในสถานะของแข็ง	12
2.2.2 การสังเคราะห์โดยใช้เกลือหลอมเหลว	16
2.2.3 วิธีการโซลเจล	21
2.2.4 วิธีการตกตะกอน	27
2.2.5 วิธีการโซโนเคมี	37

## สารบัญ (ต่อ)

	หน้า
<b>บทที่ 3 วิธีการดำเนินงานวิจัย</b>	
3.1 อุปกรณ์และเครื่องมือ	43
3.2 สารเคมี	44
3.3 กระบวนการสังเคราะห์แคลเซียมคอปเปอร์ไททาเนต	47
3.3.1 การสังเคราะห์โดยวิธีการตกตะกอนร่วม	47
3.3.1.1 การตกตะกอนร่วมในสารละลายโซเดียมไฮดรอกไซด์	47
3.3.1.2 การตกตะกอนร่วมในสารละลายกรดออกซาลิก	50
3.4 กระบวนการสังเคราะห์แคลเซียมคอปเปอร์ไททาเนตโดยวิธีโซโนเคมี	52
3.5 การขึ้นรูปเซรามิก $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$	53
3.6 การพิสูจน์เอกลักษณ์โครงสร้างผลึก สมบัติทางความร้อน สัมฐานวิทยา และสมบัติไดอิเล็กทริก	53
3.6.1 การตรวจวิเคราะห์เชิงโครงสร้างด้วยเทคนิคการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์	53
3.6.2 เครื่องวิเคราะห์โครงสร้างพันธะของสารประกอบด้วยเทคนิคการดูดกลืนรังสีอินฟราเรด	56
3.6.3 การวิเคราะห์เชิงพื้นผิวด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด	58
3.6.4 การวิเคราะห์ด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องผ่าน	60
3.6.5 การตรวจสอบสมบัติเชิงความร้อนด้วยเครื่อง (Thermogravimetric analyzer, TGA)	62
3.6.6 การตรวจสอบสมบัติไดอิเล็กทริกด้วยเครื่อง LCR meter	63

## สารบัญ (ต่อ)

	หน้า
<b>บทที่ 4 ผลการวิจัยและอภิปรายผล</b>	
4.1 ผลการตรวจวิเคราะห์ $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ ที่สังเคราะห์ด้วยวิธีการตกตะกอน	64
4.1.1 การตรวจสอบลักษณะทางกายภาพของสารที่สังเคราะห์ด้วยวิธีการตกตะกอน	65
4.1.2 การตรวจสอบเอกลักษณ์ของสารด้วยเทคนิคฟูเรียรทรานส์ฟอร์มอินฟราเรดสเปกโทรมิเตอร์ (FT-IR) เทคนิค Thermogravimetric analyzer (TGA) และเทคนิคการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ (X-ray diffraction, XRD)	69
4.1.3 การตรวจสอบสัณฐานวิทยาโดยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด (Scanning electron microscope, SEM) และกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องผ่าน (Transmission electron microscope, TEM)	77
4.2 ผลการตรวจวิเคราะห์ $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ ที่สังเคราะห์ด้วยวิธีโซโนเคมี	81
4.2.1 การตรวจสอบลักษณะทางกายภาพของ $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ ที่สังเคราะห์ด้วยวิธีโซโนเคมี	81
4.2.2 การศึกษาการสลายตัวทางความร้อนด้วยเครื่อง Thermogravimetric analyzer (TGA)	83
4.2.3 การตรวจสอบเอกลักษณ์ของสารด้วยเครื่องฟูเรียรทรานส์ฟอร์มอินฟราเรดสเปกโทรมิเตอร์ (FT-IR)	85
4.2.4 การตรวจสอบเอกลักษณ์โดยเทคนิคการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ (XRD)	87
4.2.5 การตรวจสอบสัณฐานวิทยาโดยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด (SEM)	91
4.3 การตรวจวัดสมบัติไดอิเล็กตริก	97

## สารบัญ (ต่อ)

	หน้า
<b>บทที่ 5 สรุปผลวิจัยและข้อเสนอแนะ</b>	
5.1 สรุปผลงานวิจัย	101
5.2 ข้อเสนอแนะ	103
<b>เอกสารอ้างอิง</b>	104
<b>ภาคผนวก</b>	
<u>ภาคผนวก ก</u> การคำนวณปริมาณสารที่ใช้ในการสังเคราะห์	108
<u>ภาคผนวก ข</u> การคำนวณหาค่าแอดทิงพารามิเตอร์	113
<u>ภาคผนวก ค</u> การคำนวณหาขนาดผลึกของแคลเซียมคอปเปอร์ไททาเนต	114
<u>ภาคผนวก ง</u> การคำนวณหาขนาดผลึก (Lattice parameter) ของแคลเซียมคอปเปอร์ไททาเนต	116
<u>ภาคผนวก จ</u> ผลการวิเคราะห์ด้วยเครื่อง FT-IR	118
<u>ภาคผนวก ฉ</u> ผลการวิเคราะห์ด้วยเครื่อง X-ray diffraction (XRD)	126
<u>ภาคผนวก ช</u> ผลการตรวจวิเคราะห์ด้วยเครื่อง Thermogravimetric analyzer (TGA)	134
<u>ภาคผนวก ซ</u> เลข JCPD มาตรฐาน	136

## สารบัญตาราง

ตารางที่		หน้า
2.1	แสดงปริมาณของสารตั้งต้นและอัตราส่วนของ Ca/Cu/Ti	32
3.1	แสดงสถานะที่ใช้ในการสังเคราะห์ $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ ด้วยวิธีการตกตะกอน	46
4.1	แสดงลักษณะทางกายภาพของ $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ ที่สังเคราะห์ได้จากวิธีการตกตะกอน ในสถานะต่าง ๆ	65
4.2	แสดงลักษณะทางกายภาพของ $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ ที่สังเคราะห์ได้จากวิธีโซโนเคมี	82
4.3	แสดงค่า Lattice parameter และ Crystalline size ของผลึกแคลเซียมคอปเปอร์ ไททานตที่สังเคราะห์จากวิธีการตกตะกอนร่วมและวิธีโซโนเคมี	89
4.4	แสดงค่าความหนาแน่นและขนาดเกรนของวัสดุเซรามิกส์แคลเซียมคอปเปอร์ ไททานตที่สังเคราะห์จากวิธีการตกตะกอนร่วมและวิธีโซโนเคมี	94
4.5	แสดงค่าคงที่ไดอิเล็กตริกและอุณหภูมิในการเปลี่ยนแปลงวัฏภาคของวัสดุ เซรามิกส์ $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ ที่ 1 KHz	99

## สารบัญรูปภาพ

รูปที่		หน้า
2.1	แสดงถึง โครงสร้างผลึกของ $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$	5
2.2	แสดงถึง โครงสร้างผลึกของ $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$	6
2.3	แสดงถึง โครงสร้างผลึกของ $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$	6
2.4	แสดงค่า ไดอิเล็กตริกและค่าแทนเจนต์ของการสูญเสียทาง ไดอิเล็กตริกของวัสดุ $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ ในช่วงอุณหภูมิที่ 25 ถึง 450 องศาเซลเซียสที่ความถี่ 1 MHz	9
2.5	การเปลี่ยนแปลงกับอุณหภูมิของค่า Permittivity และค่า Dissipation factor ที่ความถี่ต่าง ๆ ของ $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$	9
2.6	แสดงถึงลักษณะของตัวเก็บประจุ (Capacitor)	11
2.7	แสดงให้เห็นถึงรูปแบบการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ในวัสดุผง $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ ที่ผ่านการเผาแคลไซน์ที่อุณหภูมิ 950 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 8 ชั่วโมง โดยใช้เทคนิค Solid state reaction ในการสังเคราะห์	13
2.8	ภาพถ่ายพื้นผิวของวัสดุเซรามิก $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ ที่ผ่านการเผาผนึกที่อุณหภูมิ 1,000 องศาเซลเซียสเป็นเวลา 20 ชั่วโมง โดยที่ ภาพ ก. คือวัสดุผงแคลไซน์ที่เผาที่อุณหภูมิ 750 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 2 ชั่วโมง ภาพ ข. คือวัสดุผงแคลไซน์ที่เผาที่อุณหภูมิ 650 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 20 ชั่วโมง และ ภาพ ค. คือวัสดุผงแคลไซน์ที่เผาที่อุณหภูมิ 500 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 20 ชั่วโมง	14
2.9	แสดงถึงการเปลี่ยนแปลงกับอุณหภูมิต่อค่าคงที่ไดอิเล็กตริกและค่าการสูญเสียทาง ไดอิเล็กตริกในช่วงความถี่ 100 Hz ถึง 1 MHz ของวัสดุ $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$	15
2.10	แสดงถึงผล XRD ของ $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ ที่ใช้เกลือ NaCl-KCl ในการสังเคราะห์ เมื่อใช้อุณหภูมิในการเผาแคลไซน์ (a) ที่อุณหภูมิ 750 องศาเซลเซียส (b) ที่อุณหภูมิ 800 องศาเซลเซียส (c) ที่อุณหภูมิ 850 องศาเซลเซียส (d) ที่อุณหภูมิ 900 องศาเซลเซียส (e) ที่อุณหภูมิ 950 องศาเซลเซียส และ (f) ที่อุณหภูมิ 1,000 องศาเซลเซียส ซึ่งทั้งหมดใช้เวลา 2 ชั่วโมง	17
2.11	แสดงถึงผล XRD ของ $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ ที่ใช้เกลือ $\text{Na}_2\text{SO}_4$ - $\text{K}_2\text{SO}_4$ ในการสังเคราะห์ เมื่อใช้อุณหภูมิในการเผาแคลไซน์	17

## สารบัญรูปภาพ(ต่อ)

รูปที่		หน้า
2.12	แสดงถึงภาพถ่าย SEM ของ $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ ที่เตรียมที่อุณหภูมิ 850 องศาเซลเซียส เมื่อ (a) คือ $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ ที่เตรียมจากเกลือ $\text{NaCl-KCl}$ และ (b) คือ $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ ที่เตรียมจากเกลือ $\text{Na}_2\text{SO}_4\text{-K}_2\text{SO}_4$	18
2.13	แสดงถึงภาพถ่าย SEM ของวัสดุเซรามิกส์ $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ ที่ผ่านการเผาผนึก เมื่อ (a) คือ $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ ที่เตรียมจากเกลือ $\text{NaCl-KCl}$ และ (b) คือ $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ ที่เตรียมจากเกลือ $\text{Na}_2\text{SO}_4\text{-K}_2\text{SO}_4$	19
2.14	แสดงถึงผลระหว่างความถี่กับค่าคงที่ไดอิเล็กตริก (Dielectric constant) และ ค่าสูญเสียทางไดอิเล็กตริกของวัสดุเซรามิกส์ $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ เมื่อ (a) คือ $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ ที่เตรียมจากเกลือ $\text{NaCl-KCl}$ และ (b) คือ $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ ที่เตรียมจากเกลือ $\text{Na}_2\text{SO}_4\text{-K}_2\text{SO}_4$	20
2.15	แสดงถึงขั้นตอนและวิธีการในการสังเคราะห์ $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ ด้วยวิธีการโซลเจล (Sol-gel method)	22
2.16	แสดงถึงผลการตรวจวิเคราะห์องค์ประกอบของวัสดุ $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ ที่สังเคราะห์จากเทคนิคโซลเจล (Sol-gel) โดยการใช้เทคนิค XRD ในการตรวจวิเคราะห์	23
2.17	แสดงให้เห็นถึงสภาพพื้นผิวของวัสดุ $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ (CCTO90) ที่สังเคราะห์จากเทคนิคโซลเจล โดยภาพ (a) คือภาพถ่ายตัดขวางของ $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ (CCTO90) และภาพ (b) คือภาพถ่าย SEM ของวัสดุ $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ (CCTO90) ที่อยู่ในรูปของ Mesoporous film. ที่ผ่านการเผาผนึกที่ 700 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 3 ชั่วโมง	23
2.18	แสดงภาพถ่าย SEM ของ $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ (CCTO120) เมื่อ (a) คือ ภาพถ่ายของพื้นผิวและ (b) คือ ภาพถ่ายตัดขวางของ $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ (CCTO120) ในรูปของ Mesoporous film ที่ผ่านการเผาผนึกที่อุณหภูมิ 700 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 3 ชั่วโมง	24
2.19	แสดงถึง XRD ของวัสดุ $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ (CCTO120) ที่สังเคราะห์จากเทคนิคโซลเจล (Sol-gel) ที่ผ่านการเผาผนึกที่อุณหภูมิ 700 องศาเซลเซียสเป็นเวลา 3 ชั่วโมง	25

## สารบัญรูปภาพ(ต่อ)

รูปที่		หน้า
2.20	แสดงถึง Raman spectrum ของวัสดุ $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ (CCTO120) ที่ผ่านเผาผนึกที่อุณหภูมิ 700 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 3 ชั่วโมง โดยใช้เครื่อง Raman spectrometer ในการตรวจวิเคราะห์	25
2.21	แสดงถึงการตรวจจับแก๊ส (Gas sensing) ของวัสดุ $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ (CCTO120) โดยตรวจวัดแก๊สออกซิเจน ในช่วงอุณหภูมิ 220 ถึง 290 องศาเซลเซียส ที่ความถี่ 40 Hz โดยให้ความต่างศักย์แตกต่างกัน 5 V	26
2.22	แสดงให้เห็นถึงผล XRD ของวัสดุ $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ ที่สังเคราะห์ได้จากเทคนิคการตกตะกอนในกรดออกซาลิก	28
2.23	แสดงภาพถ่าย SEM ของวัสดุ $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ ที่สังเคราะห์ได้จากวิธีการตกตะกอนในกรดออกซาลิก	28
2.24	แสดงถึงผล XRD ของ $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ ที่สังเคราะห์ได้จากเทคนิคตกตะกอนร่วม (Co-precipitation) แล้วตะกอนที่ได้นำมาเผาแคลไซต์ที่อุณหภูมิ 950 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 10 ชั่วโมง	29
2.25	แสดงถึงผล XRD ของวัสดุ $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ ที่ผ่านการเผาผนึกที่อุณหภูมิ 1,100 องศาเซลเซียสเป็นเวลา 24 ชั่วโมง	30
2.26	แสดงถึงภาพถ่ายจากเทคนิค SEM ของวัสดุ $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ ที่ผ่านการเผาผนึกที่อุณหภูมิ 1,100 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 24 ชั่วโมง	31
2.27	แสดงถึงภาพถ่าย SEM ของวัสดุ $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ ที่ผ่านกระบวนการทำเป็นฟิล์มหนา (thick films) ซึ่งเผาผนึกที่อุณหภูมิ 1,100 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 24 ชั่วโมง	31
2.28	แสดงผล EDS ของ $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ ที่ผ่านการเผาแคลไซต์ ของตัวอย่าง C1-C5 ที่ได้จากการตกตะกอนในสารละลายโซเดียมไฮดรอกไซด์	33
2.29	แสดงผล XRD ของ $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ ที่ผ่านการเผาผนึกที่อุณหภูมิ 1,050 องศาเซลเซียส ในระยะเวลาที่แตกต่างกัน	34
2.30	แสดงภาพถ่าย SEM ของวัสดุเซรามิกส์ $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ ที่ผ่านการเผาผนึกที่อุณหภูมิ 1,050 องศาเซลเซียส	35

## สารบัญรูปภาพ(ต่อ)

รูปที่		หน้า
2.31	แสดงผลของความถี่ต่อการตรวจวัดค่าไดอิเล็กตริก (Dielectric constant) และค่าการสูญเสียทางไดอิเล็กตริก (Dielectric loss) ของตัวอย่าง $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$	36
2.32	อธิบายถึงลำดับขั้นตอนการเกิดควาเวชัน	38
2.33	แสดงถึงขนาดของฟองกับจังหวะการอัดขยายของคลื่นเหนือเสียง	39
2.34	แสดงผล XRD ของอนุภาคนาโนไทเทเนียมออกไซด์ ( $\text{TiO}_2$ ) ที่เตรียมจากวิธีการโซโนเคมี เมื่อ (a) คือ $\text{TiO}_2$ ที่เตรียมได้ที่อุณหภูมิ 50 องศาเซลเซียสโดยไม่ได้เผาแคลไซน์ (b) คือ $\text{TiO}_2$ ที่เผาแคลไซน์ที่อุณหภูมิ 500 องศาเซลเซียสเป็นเวลา 1 ชั่วโมง (c) คือ $\text{TiO}_2$ ที่เผาแคลไซน์ที่อุณหภูมิ 500 องศาเซลเซียสเป็นเวลา 1 ชั่วโมง	40
2.35	แสดงถึงภาพถ่าย TEM ของอนุภาคนาโนไทเทเนียมออกไซด์ ( $\text{TiO}_2$ ) ที่เตรียมจากวิธีการโซโนเคมีที่ผ่านการเผาแคลไซน์ที่อุณหภูมิ 500 องศาเซลเซียส	41
3.1	แผนภาพแสดงขั้นตอนการสังเคราะห์ $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ โดยวิธีการคกตะกอนร่วมในสารละลายโซเดียมไฮดรอกไซด์	49
3.2	แผนภาพแสดงขั้นตอนการสังเคราะห์ $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ โดยวิธีการคกตะกอนร่วมในสารละลายกรดออกซาลิก	51
3.3	แผนภาพขั้นตอนการสังเคราะห์ $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ โดยวิธีโซโนเคมี	52
3.4	แสดงภาพหลอดกำเนิดรังสีเอกซ์	54
3.5	แสดงการเกิดรังสีเอกซ์ลักษณะเฉพาะของชั้นอิเล็กตรอน	55
3.6	แสดงภาพการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์เมื่อตกกระทบผลึก	55
3.7	แสดงภาพเครื่องวัดการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์	56
3.8	แสดงตัวอย่างกราฟอินฟราเรดสเปกตรัมที่ได้จากเทคนิคฟูเรียร์ทรานสฟอร์มอินฟราเรดสเปกโตรสโคปี	57
3.9	แสดงการทำงานของเครื่องวิเคราะห์โครงสร้างพันธะของสารประกอบด้วยเทคนิคฟูเรียร์ทรานสฟอร์มอินฟราเรดสเปกโตรสโคปี	58

## สารบัญรูปภาพ(ต่อ)

รูปที่		หน้า
3.10	แสดงภาพกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด	59
3.11	กล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องผ่าน	60
3.12	ภาพแสดงส่วนประกอบของกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องผ่าน	61
3.13	เครื่อง Thermogravimetric analyzer (TGA)	62
3.14	แสดงภาพเครื่อง LCR meter	63
4.1	แสดงอินฟราเรดสเปกตรัมของสารที่สังเคราะห์ได้ด้วยวิธีการตกตะกอนใน สภาวะการสังเคราะห์ที่ 2 3 4 5 6 7 และ 8 ตามที่แสดงไว้ในตารางที่ 3.1 ก่อนการเผาแคลไซน์	70
4.2	แสดงอินฟราเรดสเปกตรัมของสารที่สังเคราะห์ได้ด้วยวิธีการตกตะกอนใน สภาวะการสังเคราะห์ที่ 2 3 4 5 6 7 และ 8 ตามที่แสดงไว้ในตารางที่ 3.1 ที่นำไปเผาแคลไซน์ที่อุณหภูมิ 800 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 2 ชั่วโมง	71
4.3	แสดงรูปแบบการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ของตะกอนที่สังเคราะห์ได้จากทุกสภาวะตาม ที่แสดงในตารางที่ 3.1 ที่ผ่านการเผาแคลไซน์ที่อุณหภูมิ 800 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 2 ชั่วโมง	73
4.4	กราฟแสดงผลการสลายตัวทางความร้อนในการเกิดปฏิกิริยาและการเปลี่ยนแปลง โครงสร้างสาร ในช่วงอุณหภูมิ 50 – 900 องศาเซลเซียส ของผงผลึก $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ ที่สังเคราะห์ได้จากการใช้สารตั้งต้นโลหะคลอไรด์ตกตะกอนในกรดออกซาลิกที่มี ค่า pH ในช่วง 2-3	74
4.5	แสดงรูปแบบการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ของสารที่สังเคราะห์ได้จากการตกตะกอนใน กรดออกซาลิก และนำไปเผาแคลไซน์ที่อุณหภูมิต่าง ๆ	76
4.6	แสดงภาพ SEM ของผงผลึก $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ ที่สังเคราะห์ได้จากวิธีการตกตะกอน แล้วนำไปเผาแคลไซน์ที่อุณหภูมิ 800 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 2 ชั่วโมง ที่กำลัง ขยาย a) 15,000 เท่า b) $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ b) 20,000 เท่า และ c) 30,000 เท่า	77

## สารบัญรูปภาพ(ต่อ)

รูปที่		หน้า
4.7	แสดงภาพ SEM ของผงผลึก $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ ที่สังเคราะห์ได้จากวิธีการตกตะกอน แล้วนำไปเผาเคลือบที่อุณหภูมิ 900 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 2 ชั่วโมง ที่กำลังขยาย a) 10,000 เท่า b) $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ b)15,000 เท่าและ c) 20,000 เท่า	78
4.8	แสดงภาพ TEM ของผงผลึก $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ ที่สังเคราะห์ได้จากวิธีการตกตะกอน แล้วนำไปเผาเคลือบที่อุณหภูมิ 800 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 2 ชั่วโมง	79
4.9	แสดงภาพ TEM ของผงผลึกแคลเซียมคอปเปอร์ไททานเนต ( $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ ) ที่สังเคราะห์ได้จากวิธีการตกตะกอน แล้วนำไปเผาเคลือบที่อุณหภูมิ 900 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 2 ชั่วโมง	80
4.10	กราฟแสดงผลการสลายตัวทางความร้อนในการเกิดปฏิกิริยาและการเปลี่ยนแปลงโครงสร้างสารในช่วงอุณหภูมิ 50 – 900 องศาเซลเซียส ของผงผลึก $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ ที่ผ่านคลื่นอัลตราโซนิกเป็นเวลา 15 นาที	84
4.11	แสดงอินฟราเรดสเปกตรัมของ $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ ที่สังเคราะห์ด้วยวิธีการตกตะกอน และวิธีโซโนเคมี โดยผ่านการให้คลื่นอัลตราโซนิกเป็นเวลา 15 30 และ 45 นาที ก่อนเผาเคลือบที่ผ่านคลื่นอัลตราโซนิก a) คือ 15 นาที b) คือ 30 นาที และ c) คือ 45 นาที	86
4.12	แสดงผลการวิเคราะห์ด้วยเครื่อง FT-IR ของ $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ ที่สังเคราะห์ด้วยวิธีโซโนเคมี ที่ผ่านคลื่นอัลตราโซนิก เมื่อ a) คือ 15 นาที b) คือ 30 นาที และ c) คือ 45 นาทีแล้วนำทั้ง 3 ตัวอย่างไปเผาเคลือบที่อุณหภูมิ 800 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 2 ชั่วโมง	87
4.13	แสดงรูปแบบการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ ของ $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ ที่สังเคราะห์ด้วยวิธีการตกตะกอนและวิธีโซโนเคมีที่ไม่ได้ผ่านการเผาเคลือบ	88
4.14	แสดงรูปแบบการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ของ $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ ที่สังเคราะห์ด้วยวิธีการตกตะกอนและวิธีโซโนเคมีที่ผ่านการเผาเคลือบที่อุณหภูมิ 800 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 2 ชั่วโมง	90

## สารบัญรูปภาพ(ต่อ)

รูปที่		หน้า
4.15	แสดงภาพ SEM ของผงผลึก $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ ที่สังเคราะห์ได้จากวิธีโซโนเคมีเคมี ที่ผ่านคลื่นอัลตราโซนิกเป็นเวลา 15 30 และ 45 นาที แล้วนำไปเผาแคลไซน์ที่ อุณหภูมิ 800 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 2 ชั่วโมง	91
4.16	แสดงภาพ SEM ของวัสดุเซรามิกส์ $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ ที่สังเคราะห์ได้จากวิธีการ ตกตะกอนที่ผ่านการเผาผนึกที่อุณหภูมิ 1,100 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 12 ชั่วโมง	92
4.17	แสดงภาพ SEM ของวัสดุเซรามิกส์ $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ ที่สังเคราะห์ได้จากวิธีการ โซโนเคมี ที่ผ่านคลื่นอัลตราโซนิกเป็นเวลา 15 นาที แล้วนำไปเผาผนึกที่ อุณหภูมิ 1,100 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 12 ชั่วโมง	93
4.18	แสดงภาพ SEM ของวัสดุเซรามิกส์ $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ ที่สังเคราะห์ได้จากวิธีการ โซโนเคมี ที่ผ่านคลื่นอัลตราโซนิกเป็นเวลา 30 นาที แล้วนำไปเผาผนึกที่ อุณหภูมิ 1,100 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 12 ชั่วโมง	95
4.19	แสดงภาพ SEM ของวัสดุเซรามิกส์ $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ ที่สังเคราะห์ได้จากวิธีการ โซโนเคมี ที่ผ่านคลื่นอัลตราโซนิกเป็นเวลา 45 นาที แล้วนำไปเผาผนึกที่ อุณหภูมิ 1,100 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 12 ชั่วโมง	96
4.20	แสดงค่าคงที่ไดอิเล็กตริกและค่าการสูญเสียทางไดอิเล็กตริกของวัสดุเซรามิกส์ $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ ที่สังเคราะห์ได้จากวิธีการตกตะกอนและวิธีโซโนเคมี โดยผ่านการ เผาผนึกที่อุณหภูมิ 1,100 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 12 ชั่วโมง	99
4.21	แสดงค่าคงที่ไดอิเล็กตริกและค่าการสูญเสียทางไดอิเล็กตริกของวัสดุเซรามิกส์ $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ ที่สังเคราะห์ได้จากวิธีโซโนเคมี	100

## บทที่ 1

### บทนำ

#### 1.1 ที่มาของงานวิจัย [1]

ในปัจจุบันการเปลี่ยนแปลงทางเทคโนโลยีอิเล็กทรอนิกส์ได้พัฒนาไปอย่างรวดเร็ว และได้รับความสนใจอย่างกว้างขวาง เนื่องจากความต้องการเครื่องมือและอุปกรณ์อิเล็กทรอนิกส์ที่มีขนาดเล็กลงและมีประสิทธิภาพในการทำงานที่มากขึ้น ดังนั้นวัสดุไดอิเล็กตริกที่มีค่าคงที่ไดอิเล็กตริกสูง (High dielectric constant materials) จึงได้เข้ามามีบทบาทสำคัญทางด้านไมโครอิเล็กทรอนิกส์เป็นอย่างมาก ปัจจุบันวัสดุอิเล็กทรอนิกส์สำหรับการนำมาใช้งานเป็นวัสดุเพียโซอิเล็กตริกและวัสดุไดอิเล็กตริกได้รับความสนใจเป็นอย่างมาก ทั้งนี้เนื่องจากว่าวัสดุเหล่านี้สามารถนำมาประดิษฐ์เป็นอุปกรณ์ทางอิเล็กทรอนิกส์ที่สำคัญต่าง ๆ ดังเช่น ตัวเก็บประจุ (Capacitor) และสิ่งประดิษฐ์ความจำ (Memory devices) ด้วยเหตุนี้จึงได้มีการศึกษาและพัฒนาให้ได้วัสดุอิเล็กทรอนิกส์ที่มีคุณภาพสูงเพื่อสามารถนำมาใช้งานในอุตสาหกรรมและครัวเรือนได้อย่างมีประสิทธิภาพ โดยค่าคงที่ไดอิเล็กตริกสถิต (Static dielectric constant,  $\epsilon$ ) ที่สูงของวัสดุจะเป็นปัจจัยหลักในการลดขนาดและคงประสิทธิภาพของอุปกรณ์เหล่านี้ โดยทั่วไปวัสดุที่มีโครงสร้างแบบเพอโรฟสไกต์ (Perovskites) จัดเป็นกลุ่มวัสดุที่มีค่าคงที่ไดอิเล็กตริกสูง และนำมาประดิษฐ์เป็นอุปกรณ์อิเล็กทรอนิกส์ที่ใช้การกันอยู่อย่างแพร่หลาย

วัสดุอิเล็กทรอนิกส์โดยทั่วไปจะมีสารตะกั่วเป็นสารประกอบพื้นฐาน เนื่องจากมีค่าคงที่ไดอิเล็กตริกสูงในช่วงอุณหภูมิกว้างมีความเสถียรตัวสูง ทำให้วัสดุอิเล็กทรอนิกส์ที่มีตะกั่วเป็นสารพื้นฐานได้รับการพัฒนาโดยตลอด อย่างไรก็ตามตะกั่วเป็นสารที่มีพิษ ดังนั้นในงานวิจัยนี้จึงมีความสนใจที่จะพัฒนาวัสดุอิเล็กทรอนิกส์ที่ไร้สารตะกั่ว คือ สารประกอบแคลเซียมคอปเปอร์ไททานเนต ( $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ , CCTO) เนื่องจากเป็นวัสดุที่มีค่าคงที่ไดอิเล็กตริกที่สูงสามารถนำไปประยุกต์ใช้งานในทางอิเล็กทรอนิกส์และงานทางไฟฟ้าได้

ในงานวิจัยนี้ได้ศึกษาการสังเคราะห์แคลเซียมคอปเปอร์ไททานเนต ( $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ , CCTO) ซึ่งการสังเคราะห์  $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$  นั้นทำได้หลายวิธี เช่น ปฏิกริยาสถานะของแข็ง (Solid state reaction) วิธีการตกตะกอน (Precipitation) วิธีโซล-เจล (Sol-gel) และวิธีโซโนเคมี (Sonochemical method) แต่ที่มุ่งเน้นศึกษาในที่นี้คือผลจากการเตรียมด้วยวิธีการตกตะกอนเนื่องจากวิธีการตกตะกอนเป็นวิธีที่พื้นฐานที่ทำได้ง่าย และทำให้ได้ตะกอนที่มีความบริสุทธิ์สูง มีอนุภาคนขนาดเล็ก มีความเป็นเนื้อ

เดียวกัน โดยใช้กระบวนการสังเคราะห์ที่ไม่ยุ่งยากซับซ้อน โดยได้ทำการศึกษาเพื่อเปรียบเทียบหาสภาวะที่ใช้ในการสังเคราะห์เพื่อให้ได้  $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$  ที่มีความบริสุทธิ์มากที่สุด โดยได้ทำการศึกษาปัจจัยที่มีผลต่อการสังเคราะห์ดังนี้ คือ ชนิดของสารตั้งต้น ชนิดของตัวกลาง และอุณหภูมิที่ใช้เผาแคลไซน์ นอกจากนี้ยังได้ทำการศึกษาผลจากการใช้วิธีโซโนเคมี ซึ่งเป็นการใช้คลื่นอัลตราโซนิคกระตุ้นให้เกิดปฏิกิริยาทางเคมีมาใช้ร่วมกับวิธีการตกตะกอน โดยมุ่งหวังที่จะปรับปรุงกระบวนการสังเคราะห์เพื่อให้ได้สารที่มีอนุภาคขนาดเล็ก มีขนาดและรูปร่างที่ใกล้เคียงกัน เพื่อที่จะปรับปรุงคุณสมบัติไดอิเล็กตริกของ  $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$  ให้เหมาะแก่การนำไปประยุกต์ใช้งานในอุตสาหกรรมต่อไป

## 1.2 วัตถุประสงค์

1. เพื่อศึกษาการเตรียม  $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$  ด้วยวิธีการตกตะกอนและวิธี โซโนเคมี
2. เพื่อศึกษาถึงผลของชนิดสารตั้งต้น ตัวกลางที่ใช้สังเคราะห์ อุณหภูมิในการเผาแคลไซน์และวิธีที่ใช้ในการสังเคราะห์ที่มีต่อการเกิดโครงสร้างผลึก  $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$
3. เพื่อศึกษาการขึ้นรูป  $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$  เซรามิกส์ที่มีความหนาแน่นสูง โดยการเผาผืนึก
4. เพื่อศึกษาสมบัติไดอิเล็กตริกของวัสดุ  $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$  ที่สังเคราะห์ได้

## 1.3 ขอบเขตของงานวิจัย

1. สังเคราะห์  $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$  โดยใช้เทคนิคการตกตะกอนและเทคนิค โซโนเคมี
2. ศึกษาสมบัติทางเคมี กลายภาพและโครงสร้างผลึกของสารที่เตรียมได้ทั้งหมดด้วยเทคนิคต่าง ๆ คือ
  - ตรวจสอบโครงสร้างโมเลกุลด้วยเทคนิคการดูดกลืนรังสีอินฟราเรด (Fourier transform infrared spectroscopy, FT-IR)
  - ตรวจสอบโครงสร้างผลึกด้วยเทคนิคการเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์ (X-ray Diffraction, XRD)
  - ตรวจสอบสัณฐานวิทยาด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด (Scanning electron Microscope, SEM) และกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องผ่าน (Transmission electron microscopy, TEM)
  - ตรวจสอบการสูญเสียน้ำหนักเมื่อได้รับความร้อนด้วยเทคนิค Thermogravimetric analysis (TGA)
  - ตรวจสอบสมบัติไดอิเล็กตริกด้วยเครื่อง LCR มิเตอร์ โดยการวัดค่าการซึม (Permeability) ได้ของสนามไฟฟ้าและค่าการสูญเสียไดอิเล็กตริก (Dielectric loss)

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้าไม่ว่ากรณีใดทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

#### 1.4 ประโยชน์ที่คาดว่าจะได้รับ

1. ได้ความรู้ ความเข้าใจเกี่ยวกับการเตรียมสาร  $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$  โดยวิธีการตกตะกอนวิธีโซโนเคมี
2. สามารถพัฒนาแนวทางวิธีการใหม่ในการสังเคราะห์  $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$  ที่มีความบริสุทธิ์สูง
3. สามารถเข้าใจถึงปัจจัยในการสังเคราะห์ที่มีต่อโครงสร้างผลึก สัณฐานวิทยา และสมบัติไดอิเล็กตริกของ  $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$



เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า  
ไม่ว่ากรณีใดทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

## บทที่ 2

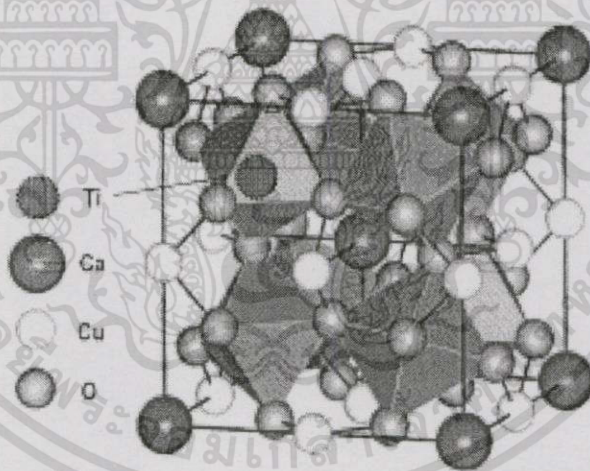
# ทฤษฎีและงานวิจัยที่เกี่ยวข้อง

### 2.1 แคลเซียมคอปเปอร์ไททาเนต ( $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ , CCTO)

แคลเซียมคอปเปอร์ไททาเนต (Calcium copper titanate) เป็นวัสดุไดอิเล็กตริกชนิดหนึ่งที่ตั้งอยู่ในกลุ่มของสารประกอบออกไซด์มีสูตรทางเคมีคือ  $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$  ซึ่งเป็นวัสดุที่ได้รับความสนใจอย่างกว้างขวางในทางวิทยาศาสตร์เนื่องจากเป็นวัสดุที่มีค่าคงที่ไดอิเล็กตริกที่สูงสามารถนำไปประยุกต์ใช้งานในทางอิเล็กทรอนิกส์และงานทางไฟฟ้า โดยวัสดุชนิดนี้จะมีโครงสร้างแบบเพอร์รอฟสไกต์ (Perovskite) และนำมาประดิษฐ์เป็นอุปกรณ์อิเล็กทรอนิกส์ที่ใช้กันอยู่อย่างแพร่หลายในปัจจุบัน โดยวัสดุเพอร์รอฟสไกต์ที่มีค่าคงที่ไดอิเล็กตริกสูงกว่า 1,000 สามารถแบ่งออกได้เป็นสองกลุ่ม โดยกลุ่มแรกคือ วัสดุเฟอร์โรอิเล็กตริกแบบปกติ (Normal-ferroelectric) เช่น เลดเซอร์โคเนตไททาเนต ( $\text{Pb}(\text{Zr}, \text{Ti})\text{O}_3$  (PZT)) และ แบเรียมไททาเนต ( $\text{BaTiO}_3$ ) วัสดุกลุ่มนี้เป็นวัสดุที่แสดงไดโพลโมเมนต์ถาวร (Permanent dipole moment) และเมื่อวางวัสดุนี้ในสนามไฟฟ้าไดโพลไฟฟ้าจะจัดเรียงตัวตามทิศของสนามไฟฟ้าภายนอก ส่งผลให้เกิดการตอบสนองทางไดอิเล็กตริก ส่วนกลุ่มที่สองคือวัสดุเฟอร์โรอิเล็กตริกแบบรีแลกเซอร์ (Relaxor-ferroelectric) ซึ่งได้แก่ เลดสแกนเดียมแทนทาลेट ( $\text{Pb}(\text{Sc}_{1/2}\text{Ta}_{1/2})\text{O}_3$  (PSC)) และ บิตัมสตรอนเทียมไททาเนต ( $(\text{Bi}, \text{Sr})\text{TiO}_3$ ) ซึ่งวัสดุออกไซด์กลุ่มนี้มีการตอบสนองทางเฟอร์โรอิเล็กตริกที่อุณหภูมิต่ำและภายใต้สนามไฟฟ้าสูง อย่างไรก็ตามค่าคงที่ไดอิเล็กตริกของวัสดุทั้งสองกลุ่มนี้เปลี่ยนแปลงตามอุณหภูมิเป็นอย่างมาก ผลดังกล่าวนี้ทำให้เกิดข้อจำกัดสำหรับการนำไปใช้ประยุกต์ใช้งานในหลาย ๆ ด้าน ตัวอย่างเช่น ในการประดิษฐ์ตัวเก็บประจุ วัสดุไดอิเล็กตริกที่ใช้กันระหว่างแผ่นอิเล็กโทรดต้องมีค่าคงที่ไดอิเล็กตริกที่เสถียรเพื่อให้ทำงานได้เป็นปกติภายใต้สภาวะต่าง ๆ แต่หากวัสดุที่ใช้ประดิษฐ์มีค่าคงที่ไดอิเล็กตริกที่ขึ้นกับอุณหภูมิอย่างมากแล้ว สิ่งประดิษฐ์จะไม่แข็งแรงทนทานและอาจเสียหายได้ เนื่องจากผลของการเปลี่ยนแปลงอุณหภูมิส่งผลต่อสมบัติทางไฟฟ้าและสมบัติเชิงกลของวัสดุ นอกจากนี้วัสดุเพอร์รอฟสไกต์ส่วนใหญ่มีตะกั่ว (Lead) ซึ่งมีสารพิษเป็นองค์ประกอบ ดังนั้นจึงได้มีการศึกษาและพัฒนาเพื่อค้นคว้าวัสดุที่มีค่าคงที่ไดอิเล็กตริกสูงและไม่มีตะกั่วเป็นส่วนประกอบ ดังนั้น  $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$  ที่เป็นวัสดุที่มีค่าไดอิเล็กตริกที่สูงจึงเป็นที่ต้องการและได้รับความสนใจอย่างมากสำหรับการนำมาใช้งานทางด้านไฟฟ้าและอิเล็กทรอนิกส์ในปัจจุบัน

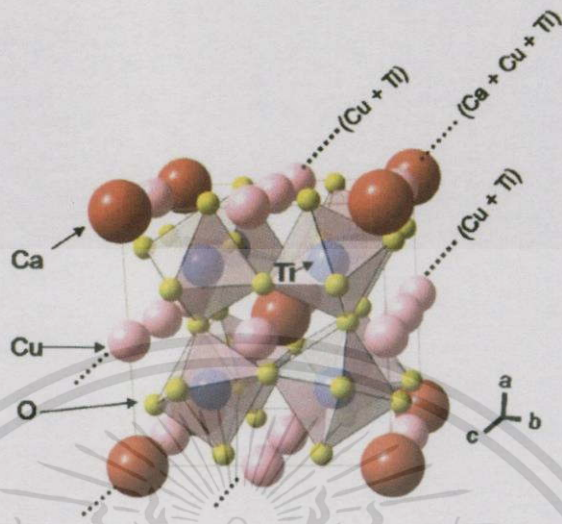
### 2.1.1 โครงสร้างผลึกของ $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$

$\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$  เป็นวัสดุที่มีโครงสร้างผลึกแบบลูกบาศก์เพอร์รอฟสไกต์ (Perovskite ,  $\text{ABO}_3$ ) ดังแสดงในรูปที่ 2.1 โครงสร้างในรูปทั่วไปของ  $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$  ( $\text{AA}'\text{BO}_3$ ) คือ 3 ใน 4 ของตำแหน่งไอออน A ถูกแทนที่ด้วย A' โดยไอออนของแคลเซียมจะอยู่ในตำแหน่ง A ที่แต่ละมุมของลูกบาศก์และแคลเซียมอีกหนึ่งไอออนอยู่ที่จุดศูนย์กลางของลูกบาศก์ ภายในโครงสร้างของแต่ละลูกบาศก์จะประกอบไปด้วยรูปทรงแปดหน้า (Octahedral) ของ  $\text{TiO}_6$  จำนวน 8 หน่วย โดยแต่ละหน่วยของทรงแปดหน้ามีลักษณะเอียงไปในทิศทางที่ก่อให้เกิดเป็นระนาบสี่เหลี่ยมจัตุรัสที่มีออกซิเจนอยู่ ณ ตำแหน่งของมุมทั้งสี่ และที่กึ่งกลางของระนาบรูปสี่เหลี่ยมจัตุรัสจะเป็นตำแหน่งของทองแดง ด้วยเหตุผลดังกล่าวนี้จึงเป็นเหตุผลว่า  $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$  มีความเสถียรกว่าวัสดุที่มีโครงสร้างเพอร์รอฟสไกต์ทั่วไป เนื่องจากในตำแหน่ง A มีปริมาณของแคลเซียมอยู่เพียงร้อยละ 25 เท่านั้น ดังนั้นที่ว่างของตำแหน่งแคลเซียมจึงมีอยู่อย่างจำกัด ส่งผลให้โครงสร้างของ  $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$  มีความคงทนต่อการเปลี่ยนแปลงโครงสร้างที่สูงมาก

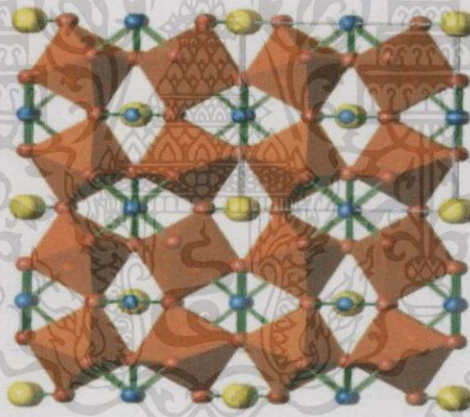


รูปที่ 2.1 แสดงถึงโครงสร้างผลึกของ  $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$  [2]

โครงสร้างแบบลูกบาศก์ของแคลเซียมคอปเปอร์ไททานเนตจัดเป็นโครงสร้างแบบองค์ประกอบสัมพันธ์ของโครงสร้างแบบเพอร์รอฟสไกต์โดยอะตอมของแคลเซียมจะอยู่ ณ ตำแหน่งมุมของแต่ละลูกบาศก์และอีกหนึ่งอะตอมจะอยู่บริเวณกึ่งกลางโดยไม่เกิดพันธะกับอะตอมอื่น ๆ ภายในโครงสร้างลูกบาศก์จะประกอบไปด้วยรูปทรงแปดหน้า โดยมีลักษณะเอียงและเป็นเครือข่ายที่เชื่อมต่อกันด้วยอะตอมของออกซิเจนดังแสดงในรูปที่ 2.1 และรูปที่ 2.2 ซึ่งแสดงโครงสร้างผลึกของ  $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$



รูปที่ 2.2 แสดง โครงสร้างผลึกของ  $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$  [3]



รูปที่ 2.3 แสดง โครงสร้างผลึกของ  $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$  [3]

จากการศึกษาค้นคว้าพบว่าวัสดุ  $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$  มีสมบัติทางกายภาพ คือ มีความถ่วงจำเพาะอยู่ที่ประมาณ  $4.7 \text{ g/cm}^3$  จุดหลอมเหลวมากกว่า 1,000 องศาเซลเซียส มีค่าการสูญเสียน้ำหนักในการเผาไหม้ (Ignition Loss) น้อยกว่าร้อยละ 0.5

โดยทั่วไปแล้ววัสดุที่มีค่าคงที่ไดอิเล็กตริกมากกว่า 1,000 จะเป็นวัสดุที่แสดงสมบัติทางเฟอร์โรอิเล็กตริก นั่นคือสมบัติทางไดอิเล็กตริกจะเปลี่ยนแปลงตามโครงสร้างผลึกอันเนื่องมาจากการเปลี่ยนแปลงอุณหภูมิ ซึ่งเรียกว่า อุณหภูมิคูรี (Curie temperature) จากผลการศึกษาโครงสร้างผลึกของ  $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$  ที่อุณหภูมิต่าง ๆ โดยใช้เทคนิคหาค่าการหักเหของนิวตรอน (Neutron

powder diffraction) บ่งชี้ให้เห็นว่าวัสดุ  $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$  ไม่มีการเปลี่ยนแปลงโครงสร้างผลึกตามอุณหภูมิ แม้จะลดอุณหภูมิลงที่ 35 เคลวินก็ตาม ทั้งนี้เนื่องจากโครงสร้างผลึกของ  $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$  มีความเสถียรสูงมากเมื่อเทียบกับวัสดุเฟอร์โรฟอสเฟตชนิดอื่น ๆ ดังนั้นค่าคงที่ไดอิเล็กตริกที่สูงมากของ  $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$  จึงไม่เกี่ยวข้องต่อสมบัติเฟอร์โรอิเล็กตริก

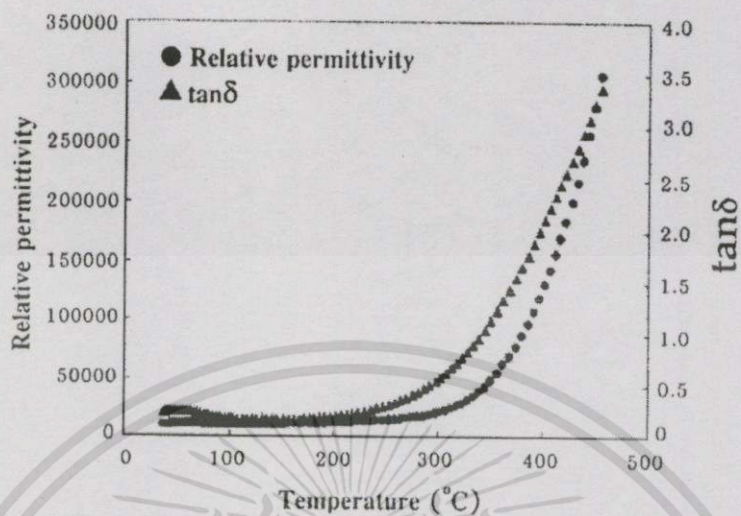
### 2.1.2 โพลาริเซชันและสมบัติของ $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$

โพลาริเซชันเกิดขึ้นเนื่องจากอิทธิพลของสนามไฟฟ้าภายนอกที่ทำให้เกิดการกระจัดกระจายระหว่างส่วนที่มีสภาพทางไฟฟ้าเป็นบวกและลบ จากการศึกษาพบว่าสมบัติการนำไฟฟ้าภายในเกรนของวัสดุ  $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$  มีสมบัติทางไฟฟ้าเป็นสารกึ่งตัวนำชนิดเอ็น (n-type semiconductor) และขอบเกรน (Grain boundaries) ที่แสดงสมบัติเป็นฉนวนทางไฟฟ้าโดยมีโครงสร้างทางจุลภาคในลักษณะที่มีฉนวนขวางกั้นภายใน สลับกับส่วนที่สามารถนำไฟฟ้าได้ โดยพบว่าเกิดการเกิดโพลาริเซชันที่ผิวสัมผัสระหว่างเกรน การโพลาริเซชันที่ขอบเกรนเป็นกลไกที่ส่งผลให้  $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$  แสดงคุณสมบัติการมีค่าคงที่ไดอิเล็กตริกที่สูงมาก โดย  $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$  มีกลไกการโพลาริเซชันดังนี้ คือ เมื่อให้สนามไฟฟ้าจากภายนอกจะทำให้ประจุอิสระที่อยู่ภายในเกรนไม่สามารถเคลื่อนที่ผ่านขอบเกรนไปได้เนื่องจากคุณลักษณะทางไฟฟ้าที่เป็นฉนวน ส่งผลให้เกิดการสะสมประจุที่บริเวณขอบเกรน หรือเรียกว่าการโพลาริเซชันที่ขอบเกรน เมื่อการโพลาริเซชันทางไฟฟ้าที่ขอบเกรนมีความเข้มข้นสูงมากจะส่งผลให้วัสดุ  $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$  มีค่าคงที่ไดอิเล็กตริกที่สูงมาก ซึ่งจะเห็นได้ว่าปัจจัยที่สำคัญในการทำให้วัสดุ  $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$  มีค่าคงที่ไดอิเล็กตริกที่สูงคือปริมาณขอบเกรนของวัสดุ ดังนั้นจึงทำให้วัสดุ  $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$  ที่มีอนุภาคเล็กและมีขอบเกรนมาก ๆ จึงส่งผลให้วัสดุที่มีค่าคงที่ไดอิเล็กตริกที่สูงขึ้นตามไปด้วย

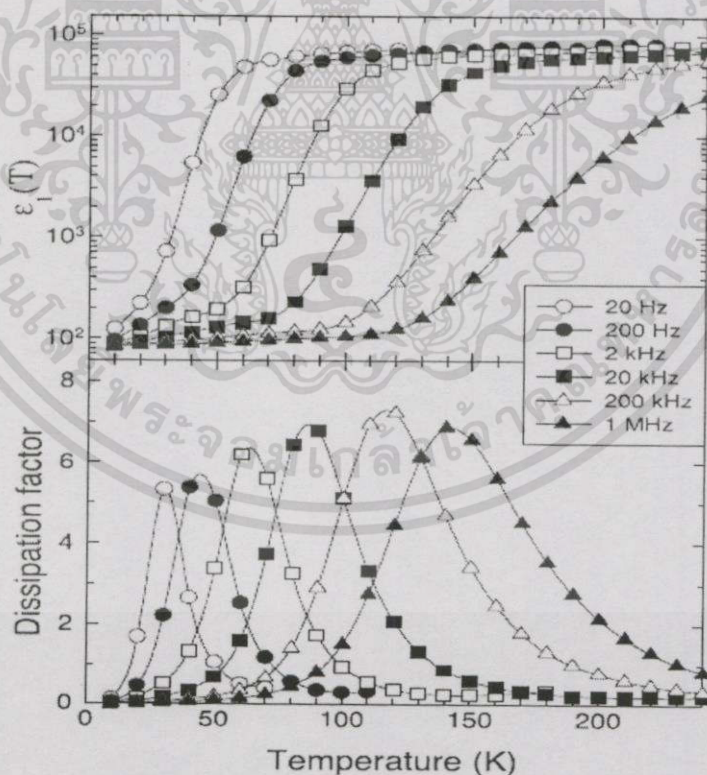
ส่วนสมบัติทางด้านไฟฟ้าของ  $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$  คือมีค่าคงที่ไดอิเล็กตริกสูงประมาณ 12,000 ที่ความถี่ 1 kHz และคงที่ตลอดช่วงอุณหภูมิห้องจนถึง 300 องศาเซลเซียส นอกจากนี้  $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$  ยังมีค่าความเข้มได้ของสนามไฟฟ้า (Permittivity,  $\epsilon'$ ) ที่สูง อีกทั้งยังมีการเปลี่ยนแปลงค่าคงที่ไดอิเล็กตริกขึ้นกับอุณหภูมิเล็กน้อยในช่วงอุณหภูมิ -173 ถึง 250 องศาเซลเซียส โดยส่วนใหญ่  $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$  จะใช้ช่วงของอุณหภูมิในการสังเคราะห์อยู่ที่ประมาณ 900 - 1,000 องศาเซลเซียส ในขณะที่วัสดุเฟอร์โรอิเล็กตริกส่วนใหญ่จะใช้ช่วงอุณหภูมิในการเผาที่อุณหภูมิสูงในช่วง 1,200 - 1,400 องศาเซลเซียส พบว่าปัจจัยที่มีผลต่อการเปลี่ยนแปลงค่าไดอิเล็กตริกในวัสดุ  $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$  ขึ้นอยู่กับอุณหภูมิในการเผาผนึก (Sintering temperature) การเปลี่ยนแปลงข้อของข้อทางไฟฟ้า รวมถึงวิธีการในการเตรียม

โดยปกติวัสดุที่มีโครงสร้างแบบเพอโรฟสไกต์จะมีค่าไดอิเล็กตริกที่สูงอยู่แล้ว ซึ่งสามารถแบ่งออกได้เป็น 2 กลุ่ม ได้แก่ วัสดุเพอโรอิเล็กตริกแบบปกติ ส่วนอีกกลุ่มคือวัสดุไดอิเล็กตริกแบบปริแลกเซอร์ อย่างไรก็ตามค่าไดอิเล็กตริกของวัสดุทั้งสองกลุ่มนี้จะเปลี่ยนแปลงตามอุณหภูมิเป็นอย่างมากและส่งผลทำให้มีข้อจำกัดในการนำไปใช้งาน โดยค่าไดอิเล็กตริกเป็นสมบัติทางไฟฟ้าของวัสดุที่มีความเป็นฉนวนไฟฟ้า ซึ่งค่าคงที่ไดอิเล็กตริกของวัสดุแต่ละชนิดมักจะไม่คงที่แต่จะเปลี่ยนแปลงกับปัจจัยภายนอกมากมาย เช่น ความถี่และความเข้มของสนามไฟฟ้า อุณหภูมิ ความชื้น ชนิดของขั้วไฟฟ้าและปัจจัยอื่น ๆ สำหรับสาเหตุที่  $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$  มีค่าไดอิเล็กตริกที่สูง นั้นมีอยู่สองประเด็นหลักดังที่ได้ตั้งที่ได้กล่าวมาแล้วคือ เกิดจากผลธรรมชาติในตัวเอง (Intrinsic physics effect) ซึ่งเป็นสมบัติที่เกี่ยวกับโครงสร้างผลึก และอีกประเด็นหนึ่งเป็นผลจากอิทธิพลภายนอก (Extrinsic effect) เช่น การเกิดโครงสร้างทางจุลภาคที่ประกอบด้วยส่วนของเกรนที่มีลักษณะเป็นสารกึ่งตัวนำ

อย่างไรก็ตามค่าการสูญเสียทางไดอิเล็กตริก ( $\tan \delta$ ) ของวัสดุเซรามิกส์  $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$  ยังคงมีค่าที่สูงเกินกว่าค่ามาตรฐาน EIA (The electronics industrie alliance) ถึงแม้ว่ายังคงมีตัวแปรอื่น ๆ ที่เป็นตัวกำหนดคุณลักษณะของวัสดุไดอิเล็กตริกสำหรับการนำไปประดิษฐ์เป็นตัวเก็บประจุไฟฟ้า เช่น การเปลี่ยนแปลงกับอุณหภูมิของค่าคงที่ไดอิเล็กตริกในช่วงอุณหภูมิมาตรฐานของ EIA (The electronics industrie alliance) การเปลี่ยนแปลงของค่า  $\epsilon'$  กับแรงดันไฟฟ้า กระแสตรง (DC bias) และการเสื่อมของคุณสมบัติทางไดอิเล็กตริกตามเวลา แต่ปัจจัยหลักที่จะต้องพิจารณาคือค่า  $\tan \delta$  ของวัสดุ จากทฤษฎีตามแบบจำลองโครงสร้างทางจุลภาคจากปรากฏการณ์ของตัวเก็บประจุแบบชั้นขวางกั้นภายใน (Internal barrier-layer capacitance effect, IBLC effect) และทฤษฎีการโพลาไรเซชันที่ขอบเกรน การลดค่า  $\tan \delta$  สามารถทำได้โดยการเพิ่มความต้านทานของขอบเกรนเพื่อทำให้เกิดการกักเก็บประจุอิสระให้อยู่ภายในเกรนได้มากที่สุดและเพื่อลดจำนวนประจุที่จะเคลื่อนที่ผ่าน โดยทั่วไปแล้วขนาดเกรนของวัสดุจะส่งผลต่อค่า  $\tan \delta$  ของวัสดุ โดยเฉพาะอย่างยิ่งสำหรับวัสดุที่มีโครงสร้างทางจุลภาคให้ลักษณะที่มีชั้นฉนวนขวางกั้นภายใน (Internal barrier-layers) สลับกับส่วนที่สามารถนำไฟฟ้าได้ ลักษณะโครงสร้างดังกล่าวนี้ส่งผลให้วัสดุ  $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$  มีค่า  $\epsilon'$  ที่สูงมาก ซึ่งเป็นผลอันเนื่องมาจากการโพลาไรเซชันที่ชั้นฉนวนของขอบเกรน ดังนั้นคุณสมบัติทาง ไดอิเล็กตริกของ  $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$  จึงสามารถปรับปรุงได้โดยการควบคุมขนาดเกรนของวัสดุ



รูปที่ 2.4 แสดงค่าไดอิเล็กตริกและค่าแทนเจนต์ของการสูญเสียทางไดอิเล็กตริกของวัสดุ  $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$  ที่ช่วงอุณหภูมิที่ 25 ถึง 450 องศาเซลเซียสที่ความถี่ 1 MHz [3]



รูปที่ 2.5 การเปลี่ยนแปลงกับอุณหภูมิของค่า Permittivity และค่า Dissipation factor ที่ความถี่ต่าง ๆ ของ  $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$  [3]

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

ในรูปที่ 2.4 และ 2.5 แสดงการเปลี่ยนแปลงอุณหภูมิของค่า  $\epsilon'$  และ  $\tan \delta$  ในช่วงความถี่ 20 Hz – 1 MHz สำหรับวัสดุ  $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$  โดยพบว่าค่า  $\epsilon'$  ของ  $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$  มีค่าเปลี่ยนแปลงตามอุณหภูมิและความถี่ของสนามไฟฟ้า พฤติกรรมทางไดอิเล็กตริกของวัสดุ  $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$  สามารถสรุปเป็นประเด็นที่สำคัญได้ดังนี้

(1) ที่ความถี่ประมาณ 20 Hz ค่า  $\epsilon'$  มีค่าเปลี่ยนแปลงตามอุณหภูมิน้อยมากในช่วงอุณหภูมิสูงกว่า 50 K และมีค่าประมาณ  $10^5$  เมื่อลดอุณหภูมิลงต่ำกว่า 50 K ค่า  $\epsilon'$  มีค่าลดลงอย่างฉับพลันโดยมีค่า  $\epsilon'$  ประมาณ  $10^2$  ที่อุณหภูมิเข้าใกล้อุณหภูมิศูนย์สัมบูรณ์

(2) ในช่วงอุณหภูมิที่ค่า  $\epsilon'$  มีการลดลงอย่างฉับพลันค่า  $\tan \delta$  มีค่าเพิ่มขึ้นอย่างรวดเร็วเกิดเป็นพีค ของ  $\tan \delta$  พฤติกรรมทางไดอิเล็กตริกดังกล่าวนี้เรียกว่า “ การผ่อนคลายทางไดอิเล็กตริก (Dielectric relaxation) ”

(3) เมื่อเพิ่มความถี่ของสนามไฟฟ้าช่วงอุณหภูมิที่ทำให้เกิดการลดลงของค่า  $\epsilon'$  และพีคของ  $\tan \delta$  มีการเลื่อนตำแหน่งไปในทิศทางของอุณหภูมิที่สูงขึ้น แสดงถึงพฤติกรรมทางไดอิเล็กตริกที่สามารถกระตุ้นด้วยพลังงานความร้อนได้

### 2.1.3 การนำไปใช้งานของ $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$

แคลเซียมคอปเปอร์ไททานेट ( $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ ) จัดเป็นวัสดุไดอิเล็กตริก ซึ่งหมายถึงวัสดุที่มีสมบัติเป็นฉนวนทางไฟฟ้า มักนิยมนำไปใช้งานด้านอิเล็กทรอนิกส์ เช่น ใช้ในการผลิตเป็นตัวเก็บประจุ (Capacitor) ในอุปกรณ์ไฟฟ้าใช้ผลิตเป็นวัสดุไมโครอิเล็กทรอนิกส์ โดยวัสดุ  $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$  นิยมนำมาใช้งานเป็นตัวเก็บประจุ (Capacitor) ซึ่งตัวเก็บประจุเป็นอุปกรณ์อิเล็กทรอนิกส์อย่างหนึ่ง ทำหน้าที่เก็บพลังงานในสนามไฟฟ้า ที่สร้างขึ้นระหว่างคู่ฉนวนโดยมีค่าประจุไฟฟ้าเท่ากัน แต่มีชนิดของประจุตรงข้ามกัน บางครั้งเรียกตัวเก็บประจุนี้ว่า คอนเดนเซอร์ (Condenser) เป็นอุปกรณ์พื้นฐานสำคัญในงานอิเล็กทรอนิกส์และพบได้แทบทุกวงจร ซึ่งลักษณะทางกายภาพของตัวเก็บประจุเหล่านี้จะประกอบด้วยขั้วไฟฟ้า (หรือเพลต) 2 ขั้ว แต่ละขั้วจะเก็บประจุชนิดตรงกันข้ามกัน ทั้งสองขั้วมีสภาพความจุ และมีฉนวนหรือไดอิเล็กตริกเป็นตัวแยกกันกลาง ประจุนั้นถูกเก็บไว้ที่ผิวหน้าของเพลต โดยมีไดอิเล็กตริกกั้นเอาไว้ เนื่องจากแต่ละเพลตจะเก็บประจุชนิดตรงกันข้าม แต่มีปริมาณเท่ากัน ดังนั้นประจุนสุทธิในตัวเก็บประจุ จึงมีค่าเท่ากับศูนย์เสมอ ตัวเก็บประจุจะทำการเก็บอิเล็กตรอนไว้ที่แผ่นเพลตของตัวเก็บประจุ เมื่อนำแบตเตอรี่ต่อกับตัวเก็บประจุ อิเล็กตรอนจากขั้วลบของแบตเตอรี่ จะเข้าไปรวมกันที่แผ่นเพลต ทำให้เกิดประจุลบขึ้นและยังส่งสนามไฟฟ้าไปผลักอิเล็กตรอนของแผ่นเพลตตรงข้าม ซึ่งโดยปกติในแผ่นเพลตจะมีประจุเป็น + และ - ปะปนกันอยู่ เมื่ออิเล็กตรอนจากแผ่นเพลตนี้ถูกผลักให้หลุด

ออกไปแล้วจึงเหลือประจุบวกมากกว่าประจุลบ ยิ่งอิเล็กตรอนถูกผลักออกไปมากเท่าไร แผ่นเพลตนั้นก็จะเป็นบวกมากขึ้นเท่านั้น นอกจากนี้ยังสามารถคายประจุออกมาได้ ซึ่งสามารถอธิบายได้ว่า ตัวเก็บประจุที่ถูกประจุแล้ว ถ้ายังไม่นำขั้วตัวเก็บประจุมาต่อกัน อิเล็กตรอนก็ยังคงอยู่ที่แผ่นเพลต แต่ถ้ามีการครบวงจร ระหว่างแผ่นเพลตทั้งสองเมื่อไร อิเล็กตรอนก็จะวิ่งจากแผ่นเพลตทางด้านลบ ไปครบวงจรที่แผ่นเพลตบวกทันที เราเรียกว่า " การคายประจุ "

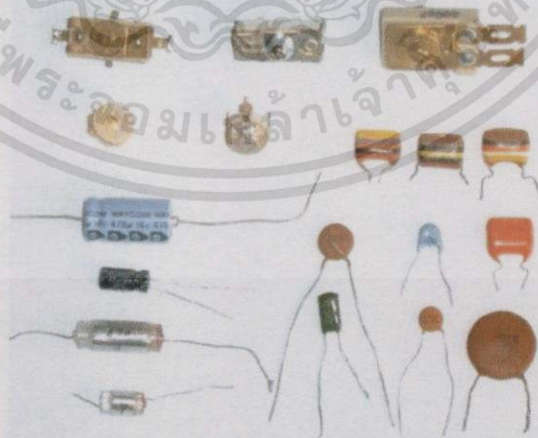
ตามมาตรฐานของ The electronics industrie alliance (EIA) ได้แบ่งประเภทของตัวเก็บประจุไฟฟ้าชนิดที่ทำจากวัสดุเซรามิกส์ออกเป็น 3 กลุ่ม ดังนี้

กลุ่มที่ 1 เป็นตัวเก็บประจุที่มีเสถียรภาพทางความร้อนที่สูงมาก ค่าความจุไฟฟ้าต้องไม่เปลี่ยนแปลงกับความถี่และแรงดันไฟฟ้ากระแสตรง มีค่าการกักเก็บพลังงานไฟฟ้าต่อหน่วยต่ำ และมีการสูญเสียพลังงานที่ต่ำมาก

กลุ่มที่ 2 เป็นตัวเก็บประจุที่ไม่มีเสถียรภาพทางความร้อนมากนักเมื่อเทียบกับตัวเก็บประจุกลุ่มแรก แต่มีค่าการกักเก็บไฟฟ้าต่อหน่วยในปริมาตรที่สูงกว่าตัวเก็บประจุกลุ่มที่ 1

กลุ่มที่ 3 เป็นตัวเก็บประจุที่ไม่ต้องการเสถียรภาพทางความร้อนหรือต้องการน้อยที่สุดใน 3 กลุ่มนี้ แต่มีค่าการกักเก็บพลังงานต่อหน่วยในปริมาตรมากที่สุด

อย่างไรก็ตามวัสดุ  $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$  ก็ยังมีข้อจำกัดอยู่ที่มีค่าแทนเจนต์ ( $\tan \delta$ ) ของการสูญเสียทางไดอิเล็กตริกที่สูงเกินกว่ามาตรฐานเพียงเล็กน้อยซึ่งถือเป็นอุปสรรคในการนำไปประยุกต์ใช้ในการผลิตเป็นตัวเก็บประจุไฟฟ้าขนาดเล็ก



รูปที่ 2.6 แสดงถึงลักษณะของตัวเก็บประจุ (Capacitors) [4]

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

## 2.2 การสังเคราะห์ $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$

กระบวนการเตรียมเป็นหนึ่งในปัจจัยที่มีผลต่อสมบัติของวัสดุ  $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$  โดยพบว่าความบกพร่องภายในเกรน (Internal defect) เป็นปัจจัยมีผลต่อพฤติกรรมทางไดอิเล็กตริกของ  $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$  มากที่สุด โดยส่วนใหญ่การสังเคราะห์  $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$  จะเตรียมจากปฏิกิริยาของแข็ง (Solid state reaction) ซึ่งเป็นวิธีที่ต้องใช้อุณหภูมิในการเผาผนึกที่สูง จึงมีการพัฒนาและใช้วิธีการใหม่ ๆ ที่ใช้ในการสังเคราะห์  $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$  เช่น วิธีการตกตะกอน (Precipitation) วิธีโซลเจล (Sol-gel process) โดยเทคนิคในการสังเคราะห์แต่ละประเภทก็จะมีข้อดีและข้อเสียที่แตกต่างกันออกไป ซึ่งจะส่งผลต่อวัสดุที่ต้องการจะสังเคราะห์ในเรื่องของลักษณะทางกายภาพหรือสมบัติของวัสดุชนิดนั้น ๆ ซึ่งเทคนิคที่ใช้ในการสังเคราะห์  $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$  สามารถอธิบายได้ดังต่อไปนี้

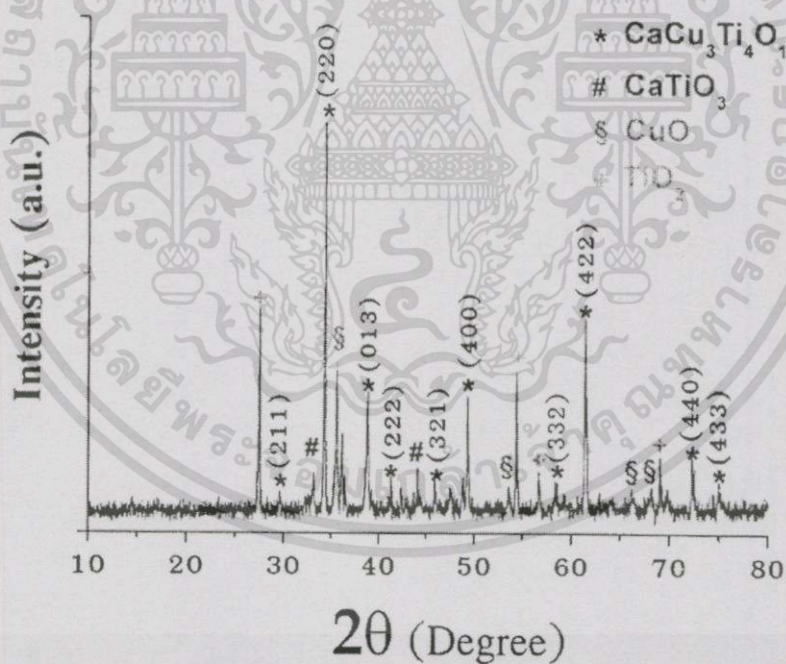
### 2.2.1 วิธีการปฏิกิริยาในสถานะของแข็ง (Solid state reaction process)

ปฏิกิริยาในสถานะของแข็งเป็นวิธีการที่นิยมใช้กันอย่างแพร่หลายในปัจจุบันในการเตรียมวัสดุเซรามิกส์ โดยการนำส่วนผสมที่เป็นวัสดุของแข็งหลายชนิดมาผสมกันในปริมาณและอัตราส่วนที่เหมาะสม ซึ่งกระบวนการนี้จะต้องมีการให้ความร้อนที่สูงประมาณ  $1,000 - 1,500$  องศาเซลเซียส เพื่อให้เกิดปฏิกิริยาตามที่ต้องการ โดยปัจจัยที่มีผลต่อการสังเคราะห์ประกอบไปด้วย โครงสร้างและสมบัติของสารตั้งต้น พื้นที่ผิวของของแข็ง ธรรมชาติของสารตั้งต้น พลังงานจลน์ของปฏิกิริยา อัตราการเกิดปฏิกิริยา เป็นต้น โดยข้อดีของกระบวนการนี้คือ มีวิธีการสังเคราะห์ที่ทำได้ง่าย ไม่ยุ่งยากซับซ้อน เครื่องมือมีราคาไม่แพง และได้สารที่มีความบริสุทธิ์ที่สูง แต่กระบวนการนี้ก็ยังมีข้อเสีย เช่น สารที่สังเคราะห์ได้อาจมีการเกาะรวมกันของอนุภาคเป็นกลุ่มก้อน สารที่ได้ไม่เป็นเนื้อเดียวกัน และใช้อุณหภูมิในการสังเคราะห์ที่สูงทำให้สิ้นเปลืองพลังงาน สำหรับการสังเคราะห์  $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$  โดยวิธีปฏิกิริยาในสถานะของแข็งนั้นได้มีรายงานวิจัยที่เกี่ยวข้อง ดังนี้ คือ

ในปี พ.ศ. 2549 นายประสิทธิ์ ทองใบ [1] สาขาฟิสิกส์ คณะวิทยาศาสตร์ มหาวิทยาลัยขอนแก่น ได้ทำการศึกษาสมบัติทางไดอิเล็กตริกของ  $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$  โดยสังเคราะห์ด้วยวิธีปฏิกิริยาแบบสถานะของแข็ง ซึ่งใช้สารตั้งต้นได้แก่ แคลเซียมคาร์บอเนต ( $\text{CaCO}_3$ ) คอปเปอร์ออกไซด์ ( $\text{CuO}$ ) และไทเทเนียมออกไซด์ ( $\text{TiO}_2$ ) แล้วทำตามขั้นตอนดังนี้ คือ ผสมสารตั้งต้นได้แก่ แคลเซียมคาร์บอเนต คอปเปอร์ออกไซด์ และไทเทเนียมออกไซด์ตามสัดส่วนจำนวนโมลที่กำหนดแล้วนำไปบดด้วยลูกบดแบบเปียกเป็นเวลา 12 ชั่วโมง โดยใช้เอทานอลเป็นตัวกลาง หลังจากนั้นนำไปทำให้แห้งที่อุณหภูมิ  $100$  องศาเซลเซียส พร้อมทั้งคนอย่างสม่ำเสมอแล้วนำไปบด กรองผ่านตะแกรงขนาด  $150$  ไมโครเมตร หลังจากนั้นนำไปเผาแคลไซน์ที่อุณหภูมิ  $950$  องศา

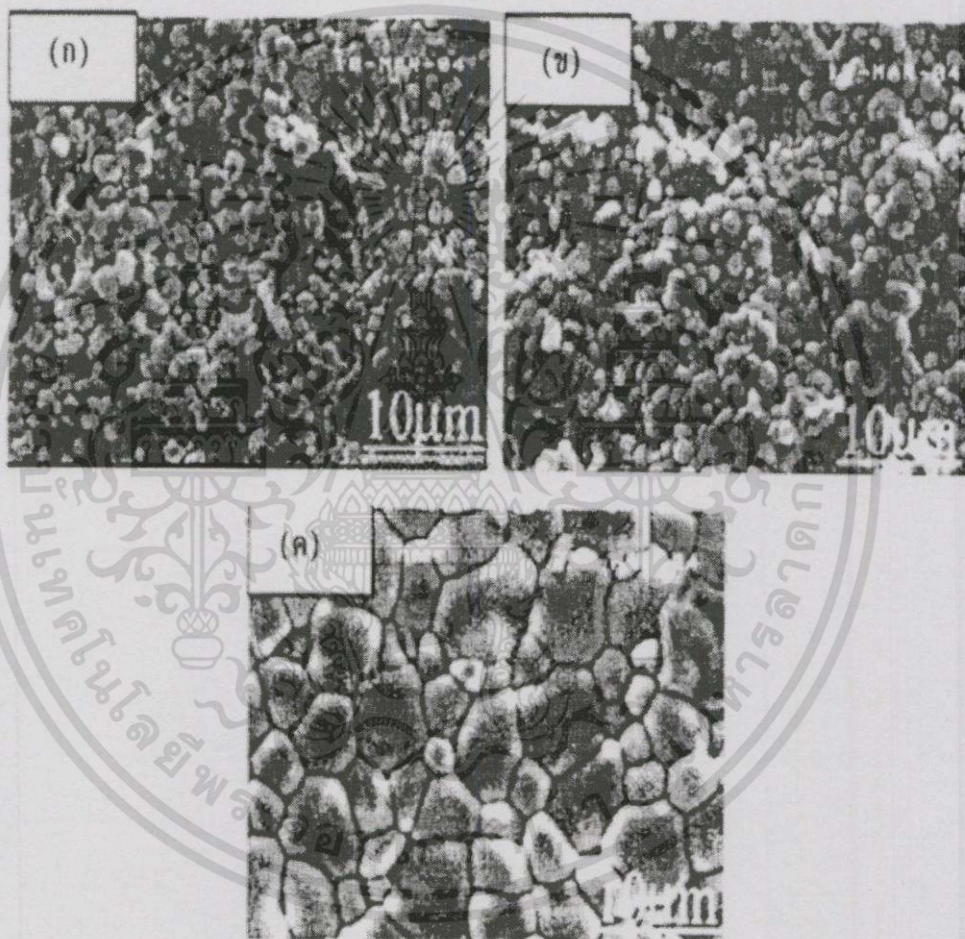
เซลล์เซมิส เป็นเวลา 8 ชั่วโมงจึงนำไปบดกรองอีกครั้งผ่านตะแกรงขนาด 150 ไมโครเมตร ได้เป็นวัสดุผง  $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$  หลังจากนั้นจะนำ  $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$  ที่สังเคราะห์ได้มาตรวจวิเคราะห์และพิสูจน์เอกลักษณ์ด้วยเทคนิค X-ray diffraction spectroscopy (XRD) ผลที่ได้แสดงในรูปที่ 2.7 และนำตัวอย่างที่ได้ไปตรวจวิเคราะห์ด้วยเทคนิค Scanning electron microscope (SEM) ผลที่ได้แสดงดังรูปที่ 2.8

จากผลที่ได้พบว่า  $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$  สามารถสังเคราะห์ได้ด้วยวิธีปฏิกิริยาสถานะของแข็ง (Solid state reaction) โดยเมื่อนำไปตรวจวิเคราะห์ด้วยเทคนิค XRD พบว่ามีวัฏภาคหลักของ  $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$  เกิดขึ้น แต่มีวัฏภาคของ  $\text{CuO}$ ,  $\text{CaTiO}_3$  และ  $\text{TiO}_2$  เจือปนเล็กน้อย โดยเมื่อนำ  $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$  ไปตรวจวิเคราะห์ด้วยเทคนิค SEM พบว่าขนาดเกรนโดยเฉลี่ยจะอยู่ที่ประมาณ 2-3 ไมโครเมตร ซึ่งมีค่าแสดงทิศพารามิเตอร์เท่ากับ  $7.386 \text{ \AA}$  และ  $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$  ที่สังเคราะห์ได้สามารถนำไปผลิตเป็นตัวเก็บประจุไฟฟ้าได้อีกด้วย



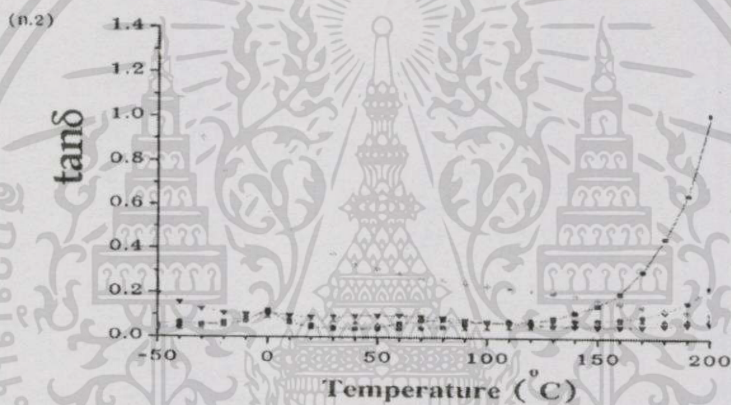
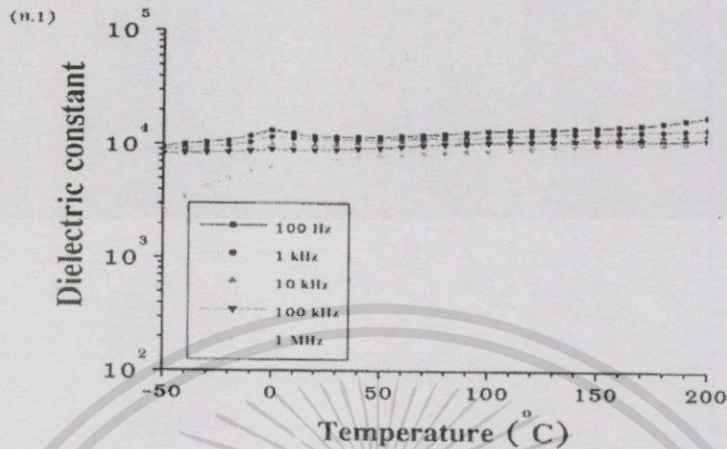
รูปที่ 2.7 แสดงให้เห็นถึงรูปแบบการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ในวัสดุผง  $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$  ที่ผ่านการเผาเคลือบที่อุณหภูมิ 950 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 8 ชั่วโมง โดยใช้เทคนิค Solid state reaction ในการสังเคราะห์[1]

ผลจากการศึกษาวัสดุผสม  $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$  ที่ผ่านการเผาแคลไซต์ที่อุณหภูมิ 950 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 8 ชั่วโมงพบว่ารูปแบบการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์มีความสอดคล้องกับข้อมูลมาตรฐานโดยเป็นวัฏภาคที่มีโครงสร้างแบบลูกบาศก์ อย่างไรก็ตามในวัสดุผสม  $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$  ที่สังเคราะห์ยังพบวัฏภาคอื่นเจือปนในปริมาณเล็กน้อย เช่น คอปเปอร์ออกไซด์ ( $\text{CuO}$ ) แคลเซียมคาร์บอเนต ( $\text{CaTiO}_3$ ) และ ไทเทเนียมออกไซด์ ( $\text{TiO}_2$ )



รูปที่ 2.8 ภาพถ่ายพื้นผิวของวัสดุเซรามิก  $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$  ที่ผ่านการเผานึ่งที่อุณหภูมิ 1,000 องศาเซลเซียสเป็นเวลา 20 ชั่วโมง โดยที่ ภาพ ก. คือวัสดุผสมแคลไซต์ที่เผาที่อุณหภูมิ 750 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 2 ชั่วโมง ภาพ ข. คือวัสดุผสมแคลไซต์ที่เผาที่อุณหภูมิ 650 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 20 ชั่วโมง และ ภาพ ค. คือวัสดุผสมแคลไซต์ที่เผาที่อุณหภูมิ 500 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 20 ชั่วโมง [1]

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้



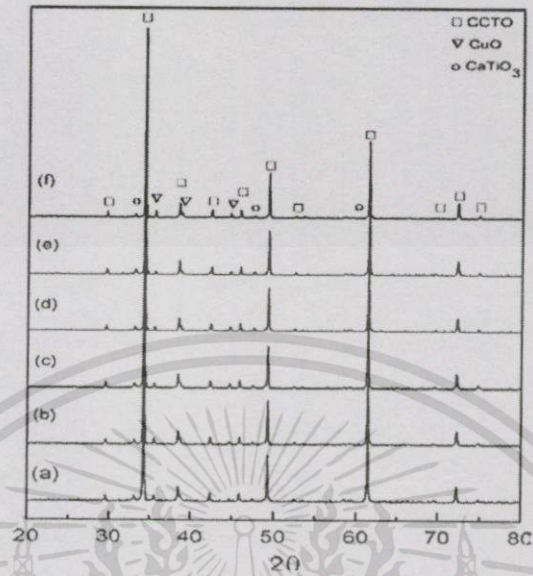
รูปที่ 2.9 แสดงถึงการเปลี่ยนแปลงกับอุณหภูมิต่อค่าคงที่ไดอิเล็กตริกและค่าการสูญเสียทางไดอิเล็กตริกในช่วงความถี่ 100 Hz ถึง 1 MHz ของวัสดุ  $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$  [1]

จากรูปที่ 2.9 ได้แสดงถึงการเปลี่ยนแปลงกับอุณหภูมิต่อค่าคงที่ไดอิเล็กตริกและค่าการสูญเสียทางไดอิเล็กตริกในช่วงความถี่ 100 Hz ถึง 1 MHz ของวัสดุ  $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$  ซึ่งผลที่ได้สามารถอธิบายได้ว่า ค่าคงที่ไดอิเล็กตริกของ  $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$  มีค่าสูงมากอยู่ที่ประมาณ  $10^4$  ซึ่งค่าดังกล่าวจะเปลี่ยนแปลงตามอุณหภูมิน้อยมาก ซึ่งเมื่อพิจารณาเฉพาะค่าคงที่ไดอิเล็กตริกแล้วพบว่า  $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$  สามารถนำไปผลิตเป็นตัวเก็บประจุได้ถึงหลากหลายชนิด จากผลดังกล่าวแสดงว่า  $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$  เป็นวัสดุที่มีค่าไดอิเล็กตริกคงที่ในช่วงอุณหภูมิกว้าง เมื่อพิจารณาที่ความถี่ 1 MHz พบว่าเมื่ออุณหภูมิต่ำลงค่าคงที่ไดอิเล็กตริกมีลักษณะลดลงอย่างฉับพลัน โดยมีสาเหตุเนื่องมาจากการเกิดกระบวนการรีแลกเซชันเนื่องจากถูกกระตุ้นด้วยพลังงานความร้อน กล่าวคือเมื่ออุณหภูมิต่ำลงไดโพลไฟฟ้าจะเกิดการตรึงตัว ทำให้การตอบสนองทางไดอิเล็กตริกลดลง

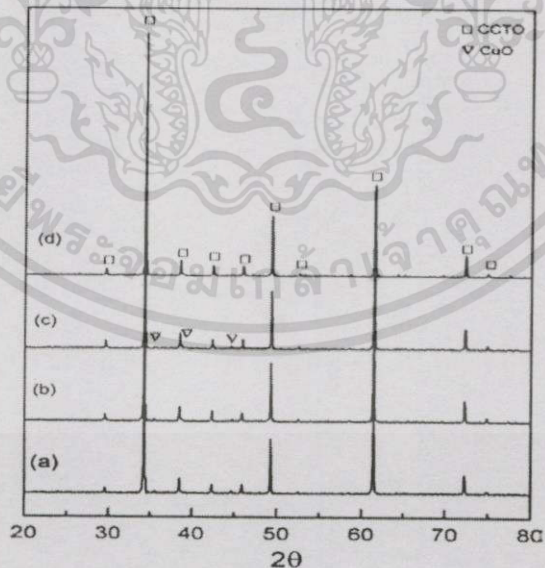
โดยเฉพาะอย่างยิ่งที่ความถี่สูง ไดโพลไฟฟ้าจะไม่มี การตอบสนองทางไดอิเล็กตริกทำให้ค่าไดอิเล็กตริกลดลงอย่างฉับพลัน จากรูปที่ 2.9 พบว่าค่าการสูญเสียทางไดอิเล็กตริกมีค่าประมาณ 0.1 และมีค่าค่อนข้างคงที่ตลอดช่วงอุณหภูมิในการวัด การสูญเสียทางไดอิเล็กตริกเนื่องจากผลของการนำไฟฟ้ากระแสตรงสามารถสังเกตได้อย่างชัดเจนที่อุณหภูมิสูงและความถี่ 100 Hz ในส่วนของการสูญเสียเนื่องจากการรีแลกชันสามารถสังเกตได้อย่างชัดเจนที่ความถี่ 1 MHz ในช่วงอุณหภูมิต่ำ

## 2.2.2 การสังเคราะห์โดยใช้เกลือหลอมเหลว (Molten salt process)

เกลือหลอมเหลว หรือ Molten salt เป็นวิธีการที่นำเกลือของสารประกอบไอออนิกมาใช้ ในการสังเคราะห์สาร โดยมีการให้อุณหภูมิที่สูงจนนำไปสู่การหลอมเหลวของเกลือ โดยในปี ค.ศ. 2010 มีกลุ่มนักวิจัยคือ Ke - pi Chen และคณะ [5] ได้ทำการสังเคราะห์  $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$  โดยใช้วิธี Molten salt โดยใช้สารตั้งต้น ได้แก่ คอปเปอร์ออกไซด์ ( $\text{CuO}$ ) แคลเซียมคาร์บอเนต ( $\text{CaCO}_3$ ) และไทเทเนียมออกไซด์ ( $\text{TiO}_2$ ) โดยเกลือที่ใช้ในการทดลองนี้ ได้แก่ โซเดียมคลอไรด์ ( $\text{NaCl}$ ) โพแทสเซียมคลอไรด์ ( $\text{KCl}$ ) โซเดียมซัลเฟต ( $\text{Na}_2\text{SO}_4$ ) และโพแทสเซียมซัลเฟต ( $\text{K}_2\text{SO}_4$ ) ซึ่งในงานวิจัยนี้จะใช้อัตราส่วนระหว่าง  $\text{NaCl-KCl}$  เท่ากับ 1 : 1 ซึ่งมีจุดหลอมเหลวอยู่ที่ประมาณ 657 องศาเซลเซียส และอัตราส่วนระหว่าง  $\text{Na}_2\text{SO}_4-\text{K}_2\text{SO}_4$  เท่ากับ 0.75 : 0.25 ที่มีจุดหลอมเหลวที่ 832 องศาเซลเซียส ขั้นแรกจะนำสารตั้งต้นทั้ง 3 ชนิด ได้แก่ คอปเปอร์ออกไซด์ ( $\text{CuO}$ ) แคลเซียมคาร์บอเนต ( $\text{CaCO}_3$ ) และไทเทเนียมออกไซด์ ( $\text{TiO}_2$ ) มาผสมกันตามอัตราส่วนที่กำหนดแล้วทำการบดย่อยด้วยลูกบิด (Ball-milling) พร้อมใช้อะซิโตนเป็นสารละลาย โดยทำการบดย่อยเป็นเวลา 4 ชั่วโมง หลังจากนั้นนำผงที่ได้จากการบดมาผสมกับเกลือที่เตรียมไว้  $\text{NaCl-KCl}$  หรือ  $\text{Na}_2\text{SO}_4-\text{K}_2\text{SO}_4$  ในอัตราส่วนโดยน้ำหนัก 1 : 1 ระหว่างเกลือกับออกไซด์ หลังจากนั้นนำมาใส่ด้วยอะลูมินาบริสุทธิ์แล้วให้ความร้อนเป็นเวลา 2 ชั่วโมง ที่อุณหภูมิระหว่าง 750 ถึง 1,000 องศาเซลเซียส แล้วปล่อยให้เย็นตัวลงที่อุณหภูมิห้อง หลังจากนั้นนำสารที่ได้ไปล้างด้วยน้ำปราศจากไอออน (Deionized water) เพื่อแยกเกลือออกโดยจะทำการซ้ำทั้งหมด 20 ครั้ง แล้วจึงนำไปอบแห้งที่อุณหภูมิ 105 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 4 ชั่วโมง ก่อนนำไปตรวจวิเคราะห์ด้วยเทคนิค XRD ผลที่ได้แสดงในรูปที่ 2.10 และ 2.11



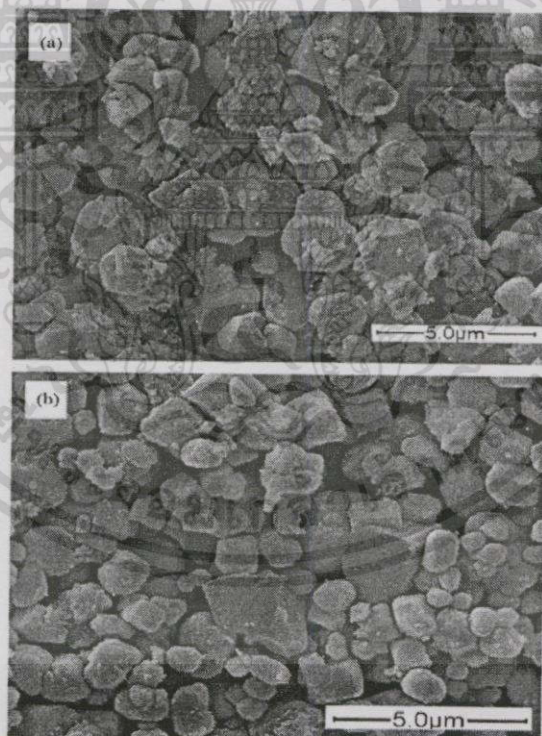
รูปที่ 2.10 แสดงถึงผล XRD ของ  $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$  ที่ใช้เกลือ NaCl-KCl ในการสังเคราะห์ เมื่อใช้ อุณหภูมิในการเผาแคลไซน์ (a) ที่อุณหภูมิ 750 องศาเซลเซียส (b) ที่อุณหภูมิ 800 องศาเซลเซียส (c) ที่อุณหภูมิ 850 องศาเซลเซียส (d) ที่อุณหภูมิ 900 องศาเซลเซียส (e) ที่อุณหภูมิ 950 องศาเซลเซียส และ (f) ที่อุณหภูมิ 1,000 องศาเซลเซียส ซึ่งทั้งหมดใช้เวลา 2 ชั่วโมง [5]



รูปที่ 2.11 แสดงถึงผล XRD ของ  $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$  ที่ใช้เกลือ  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ - $\text{K}_2\text{SO}_4$  ในการสังเคราะห์ เมื่อใช้อุณหภูมิในการเผาแคลไซน์ (a) ที่อุณหภูมิ 850 องศาเซลเซียส (b) ที่อุณหภูมิ 900 องศาเซลเซียส (c) ที่อุณหภูมิ 950 องศาเซลเซียส (d) ที่อุณหภูมิ 1,000 องศาเซลเซียส [5]

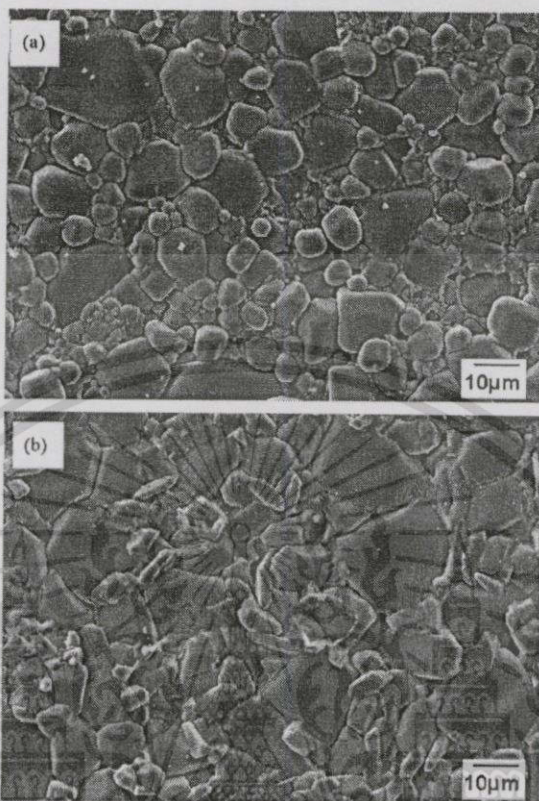
เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

จากรูปที่ 2.10 จะพบว่าเมื่อนำ  $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$  ที่ใช้เกลือ  $\text{NaCl-KCl}$  ในการสังเคราะห์ ไปให้ความร้อนที่อุณหภูมิสูงจะพบวัฏภาคของ คอปเปอร์ออกไซด์ ( $\text{CuO}$ ) และ แคลเซียมคาร์บอเนต ( $\text{CaTiO}_3$ ) เจือปนในปริมาณที่ไม่มาก ซึ่งปริมาณของวัฏภาค  $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$  จะเพิ่มขึ้นเมื่ออุณหภูมิเพิ่มขึ้นจาก 750 เป็น 1,000 องศาเซลเซียส ดังนั้นหากต้องการสังเคราะห์  $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$  ที่มีความบริสุทธิ์สูงควรใช้อุณหภูมิที่สูงในการสังเคราะห์ และจากรูปที่ 2.11 จะพบว่าเมื่อนำ  $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$  ที่ใช้เกลือ  $\text{Na}_2\text{SO}_4-\text{K}_2\text{SO}_4$  ในการสังเคราะห์แล้วให้ความร้อนตั้งแต่อุณหภูมิ 850 องศาเซลเซียสขึ้นไป จะพบวัฏภาคเกิดขึ้น 2 วัฏภาค ได้แก่ วัฏภาคของ  $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$  และวัฏภาคของ  $\text{CuO}$  เกิดขึ้น แต่เมื่ออุณหภูมิเพิ่มขึ้นจนถึง 1,000 องศาเซลเซียส จะพบเฉพาะวัฏภาคของ  $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$  เกิดขึ้นเท่านั้น ดังนั้นหากเปรียบเทียบจากผล XRD ของรูป 2.10 และ 2.11 จะพบว่า  $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$  ที่ใช้เกลือ  $\text{Na}_2\text{SO}_4-\text{K}_2\text{SO}_4$  ในการสังเคราะห์จะให้ความบริสุทธิ์ของ  $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$  ที่สูงกว่าใช้เกลือ  $\text{NaCl-KCl}$  ในการสังเคราะห์ ที่อุณหภูมิเผาแคลไซน์ 1,000 องศาเซลเซียส



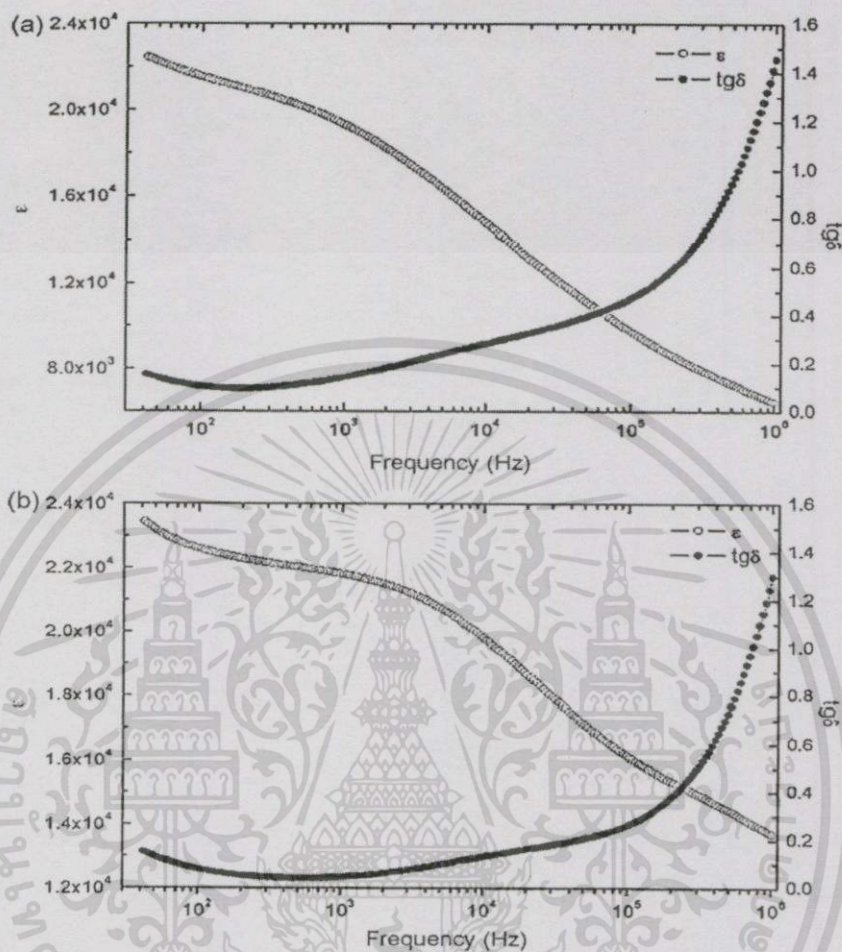
รูปที่ 2.12 แสดงถึงภาพถ่าย SEM ของ  $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$  ที่เตรียมที่อุณหภูมิ 850 องศาเซลเซียส เมื่อ (a) คือ  $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$  ที่เตรียมจากเกลือ  $\text{NaCl-KCl}$  และ (b) คือ  $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$  ที่เตรียมจากเกลือ  $\text{Na}_2\text{SO}_4-\text{K}_2\text{SO}_4$  ซึ่งรูปที่ 2.12 จะแสดงถึงสัญญาณวิทยาและขนาดอนุภาคเฉลี่ยของ  $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$  ซึ่งขนาดอนุภาคเฉลี่ยจะอยู่ที่ประมาณ 2 ไมโครเมตร [5]

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่นอนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้



รูปที่ 2.13 แสดงถึงภาพถ่าย SEM ของวัสดุเซรามิกส์  $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$  ที่ผ่านการเผาผนึก เมื่อ (a) คือ  $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$  ที่เตรียมจากเกลือ  $\text{NaCl-KCl}$  และ (b) คือ  $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$  ที่เตรียมจากเกลือ  $\text{Na}_2\text{SO}_4\text{-K}_2\text{SO}_4$  [5]

จากรูปที่ 2.13 จะให้ข้อมูลทางด้านสัญญาณวิทยาของพื้นผิววัสดุเซรามิกส์  $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$  โดยในวัสดุเซรามิกส์ที่เตรียมจากเกลือ  $\text{NaCl-KCl}$  จะมีขนาดเกรนเฉลี่ยอยู่ที่ประมาณ 5 ไมโครเมตร ส่วนวัสดุเซรามิกส์ที่เตรียมจากเกลือ  $\text{Na}_2\text{SO}_4\text{-K}_2\text{SO}_4$  จะมีขนาดเกรนเฉลี่ยอยู่ที่ประมาณ 7 ไมโครเมตร จะเห็นว่าเมื่อนำ  $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$  มาเผาผนึกแล้วขึ้นรูปเป็นวัสดุเซรามิกส์จะทำให้ขนาดของเกรนโดยเฉลี่ยเพิ่มขึ้น โดยโครงสร้างทางจุลภาคที่แตกต่างระหว่างรูป 2.13 (a) และ (b) จะเป็นผลมาจากความแตกต่างของสารตั้งต้นและเกลือที่ใช้ในการเตรียม ซึ่งจากภาพถ่าย SEM ดังกล่าวสรุปได้ว่าความแตกต่างของเซรามิกส์ (a) และ (b) จะแตกต่างเฉพาะขนาดของเกรนเท่านั้น แต่ลักษณะหรือรูปร่างของเกรนจะไม่มี ความแตกต่างกัน



รูปที่ 2.14 แสดงถึงผลระหว่างความถี่กับค่าคงที่ไดอิเล็กตริก (Dielectric constant) และ ค่าการสูญเสียทางไดอิเล็กตริก ของวัสดุเซรามิกส์  $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$  เมื่อ (a) คือ  $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$  ที่เตรียมจากเกลือ  $\text{NaCl-KCl}$  และ (b) คือ  $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$  ที่เตรียมจากเกลือ  $\text{Na}_2\text{SO}_4\text{-K}_2\text{SO}_4$  [5]

จากรูปที่ 2.14 แสดงถึงผลระหว่างความถี่กับค่าคงที่ไดอิเล็กตริกและค่าการสูญเสียทางไดอิเล็กตริก ผลที่เกิดขึ้นพบว่าความถี่จะส่งผลโดยตรงต่อค่าคงที่ไดอิเล็กตริกและค่าการสูญเสียทางไดอิเล็กตริก โดยค่าคงที่ไดอิเล็กตริกจะเพิ่มขึ้นมากกว่า  $10^4$  ในช่วงความถี่ 100 Hz ถึง 100 kHz ค่าการสูญเสียทางไดอิเล็กตริกจะลดลงต่ำกว่า 0.2 ที่ช่วงความถี่ 100 Hz ถึง 100 kHz โดยจากการวิจัยพบว่าค่าคงที่ไดอิเล็กตริกของวัสดุ  $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$  จะขึ้นกับโครงสร้างทางจุลภาคของวัสดุเป็นหลัก

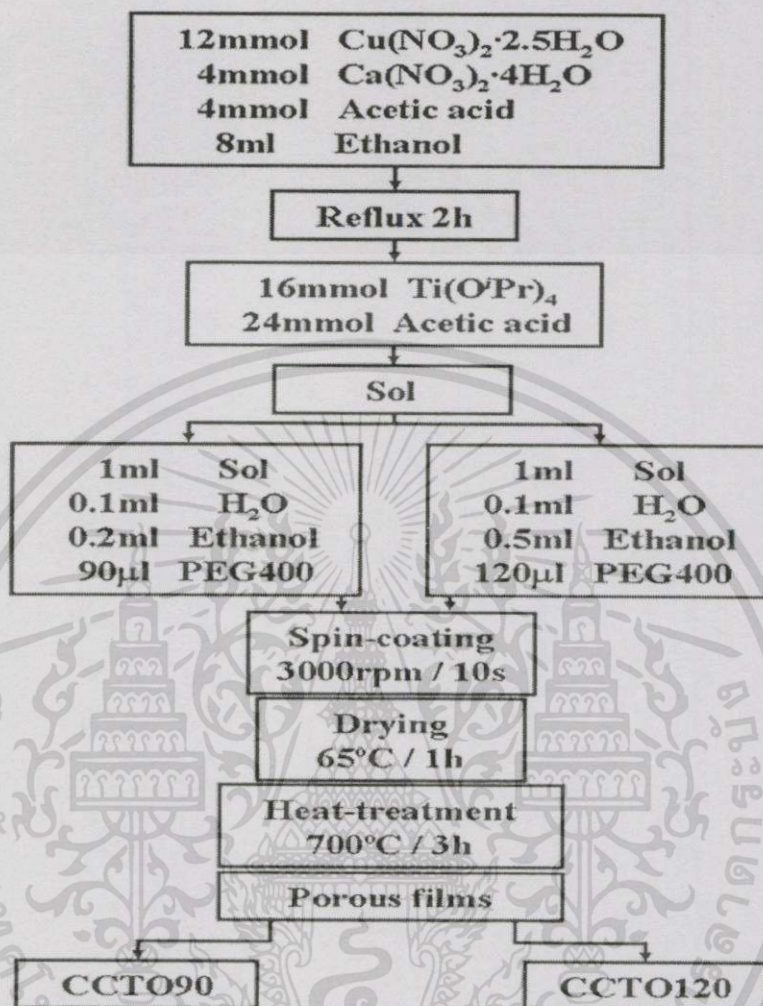
จากงานวิจัยดังกล่าวสามารถสรุปได้ว่า เกลือที่ใช้ในการสังเคราะห์นี้ได้แก่  $\text{NaCl-KCl}$  และ  $\text{Na}_2\text{SO}_4\text{-K}_2\text{SO}_4$  จะมีอิทธิพลต่อสัญญาณวิทยาและองค์ประกอบวัฏภาคของ  $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$  มากกว่า

อุณหภูมิที่ใช้ในการสังเคราะห์ ซึ่งสมบัติหรือพฤติกรรมทางไดอิเล็กตริกของวัสดุเซรามิกส์  $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$  ที่สังเคราะห์ด้วยวิธี Molten salt จะคล้ายวัสดุเซรามิกส์  $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$  ที่สังเคราะห์ด้วยวิธีโซลเจล (Sol-gel)

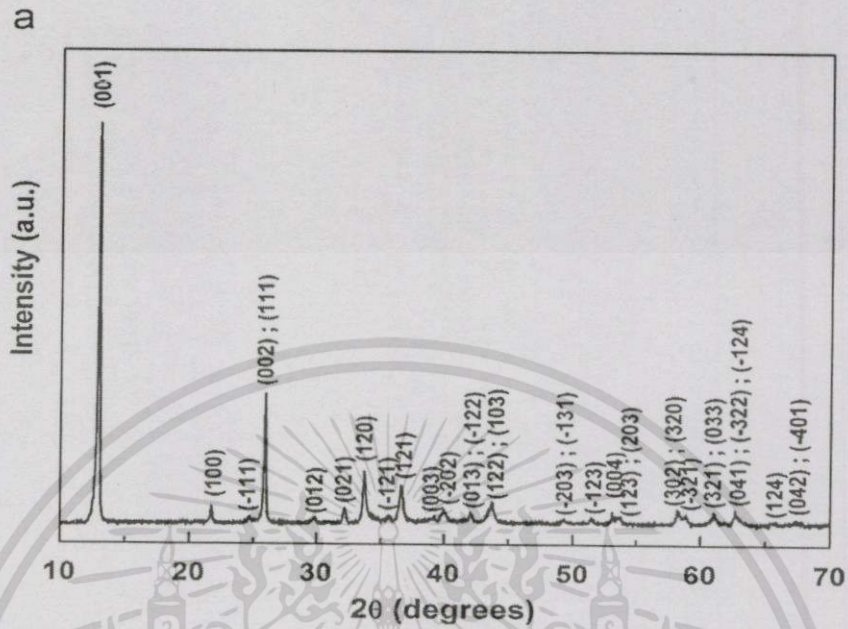
### 2.2.3 วิธีการโซลเจล (Sol-gel process)

โซลเจล เป็นวิธีการในการสังเคราะห์สารอีกวิธีหนึ่งซึ่งกำลังแพร่หลายอยู่ในปัจจุบัน โดยกระบวนการจะเริ่มจากการเตรียมสารละลายขั้นต้นในตัวทำละลายที่เหมาะสม จากนั้นทำให้เกิดปฏิกิริยาไฮโดรไลซิส (Hydrolysis) ตามด้วยปฏิกิริยาการรวมตัว (Condensation) ที่เกิดขึ้นอย่างต่อเนื่อง ทำให้เกิดเป็นสารที่มีโมเลกุลใหญ่ขึ้นเช่น โอลิโกเมอร์ ออกโซพอลิเมอร์ โดยจะกลายเป็นโซลหรือเจลตามลำดับ ซึ่งโซลจะอยู่ในสภาวะที่เป็นของเหลวหรืออาจจะอยู่ในรูปของสารละลาย และเจลจะอยู่ในสภาวะที่เป็นของแข็ง

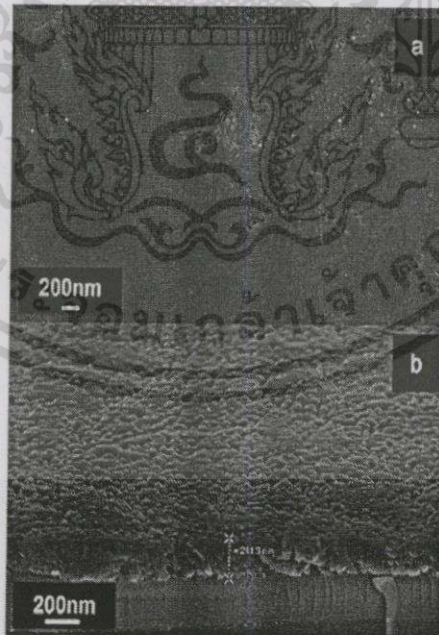
โดยในปี ค.ศ. 2010 ได้มีกลุ่มของนักวิจัยคือ R. parra และคณะ [6] ได้ใช้วิธีการโซล-เจลในการสังเคราะห์  $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$  โดยใช้ผสมสารตั้งต้นคือ คอปเปอร์ไนเตรด ( $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ ) 12 mmol แคลเซียมไนเตรด ( $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ ) 4 mmol กรดแอซติก ( $\text{CH}_3\text{COOH}$ ) 4 mmol และเอทานอล ( $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ ) 8 ml ซึ่งเมื่อผสมสารตั้งต้นตามปริมาณดังกล่าวข้างต้นแล้ว จะนำไปทำการรีฟลักซ์ (Reflux) เป็นเวลา 2 ชั่วโมง โดยใช้อุณหภูมิ 80 องศาเซลเซียส เพื่อกระตุ้นให้เกิดปฏิกิริยาเคมีเกิดขึ้น จากนั้นจะทำการเติมไทเทเนียมเตตระไฮดรอกไซด์ผสมรวมกับกรดแอซติก นำมาปั่นกวนในขวดแก้วขนาดเล็กเป็นเวลา 2 ชั่วโมง ด้วยความเร็วคงที่ ซึ่งโซลจะไม่แสดงให้เห็นในทันทีแต่ต้องรอประมาณ 30 วัน หลังจากได้โซลออกมาแล้วจะนำมาเติมด้วยโพลีเอทิลีนไกลคอล 400 (PEG 400) และเอทานอลเข้าไปตามปริมาณที่กำหนด แล้วเติมน้ำปราศจากไอออน (Deionized water) ลงไปเพื่อให้เกิดการเชื่อมต่อของพันธะ Ti-O และเกิดการเพิ่มขึ้นของความหนืด โดยปริมาณของโพลีเอทิลีนไกลคอล (PEG400) และเอทานอล (Ethanol) ที่เติมลงไปจะแสดงตามรูปที่ 2.15 โดยเมื่อเกิดโซลเกิดขึ้นแล้วจะนำไปทำให้เกิดการเคลือบ (Deposition) ขึ้น โดยใช้การหมุนให้เกิดการเคลือบลงบนแผ่นรองรับที่เป็นซิลิกอนหรือซิลิกอนออกไซด์ หลังจากนั้นจะนำไปอบแห้งที่อุณหภูมิ 650 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 1 ชั่วโมง และนำไปเผาที่อุณหภูมิ 700 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 3 ชั่วโมง



รูปที่ 2.15 แสดงถึงขั้นตอนและวิธีการในการสังเคราะห์  $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$  ด้วยวิธีการโซลเจล (Sol-gel) [6] ซึ่งในงานวิจัยนี้จะสังเคราะห์  $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$  ออกมาในรูปแบบของแผ่นฟิล์มรูพรุน (Porous film) โดยจะแบ่งออกเป็น 2 ส่วน ได้แก่ สังเคราะห์  $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$  ชนิด 90 (CCTO90) และ  $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$  ชนิด 120 (CCTO120) โดยการสังเคราะห์  $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$  ทั้งสองตัวนี้จะใช้สารตั้งต้นและสัดส่วนปริมาณสารตั้งต้นเดียวกันซึ่งขั้นตอนจะมีความแตกต่างในขั้นของการเตรียมโซล จะใช้ปริมาณของเอทานอล (Ethanol) และ โพลีเอทาลีน ไกรคอล 400 (PEG400) ที่แตกต่างกัน



รูปที่ 2.16 แสดงถึงผลการตรวจวิเคราะห์องค์ประกอบของวัสดุ  $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$  ที่สังเคราะห์จากเทคนิคโซลเจล (Sol-gel) โดยการใช้เทคนิค XRD ในการตรวจวิเคราะห์ [6]

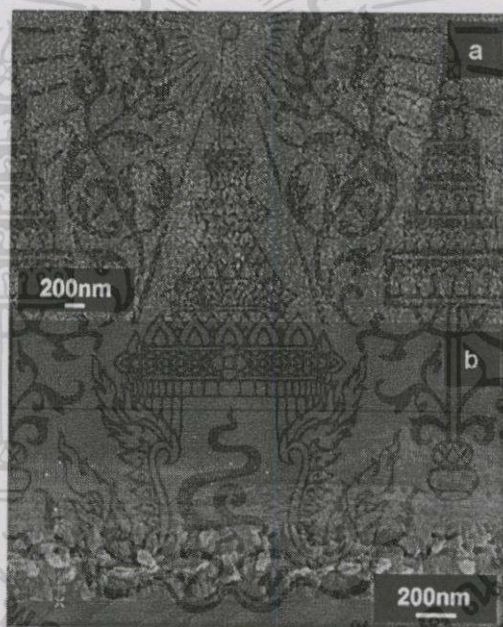


รูปที่ 2.17 แสดงให้เห็นถึงสภาพพื้นผิวของวัสดุ  $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$  (CCTO90) ที่สังเคราะห์จากเทคนิคโซลเจล โดยภาพ (a) คือภาพถ่ายตัดขวางของ  $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$  (CCTO90) และภาพ (b) คือ

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า  
ไม่ว่ากรณีใดทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

ภาพถ่าย SEM ของวัสดุ  $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$  (CCTO90) ที่อยู่ในรูปของ Mesoporous film ที่ผ่านการเผาผนึกที่ 700 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 3 ชั่วโมง [6]

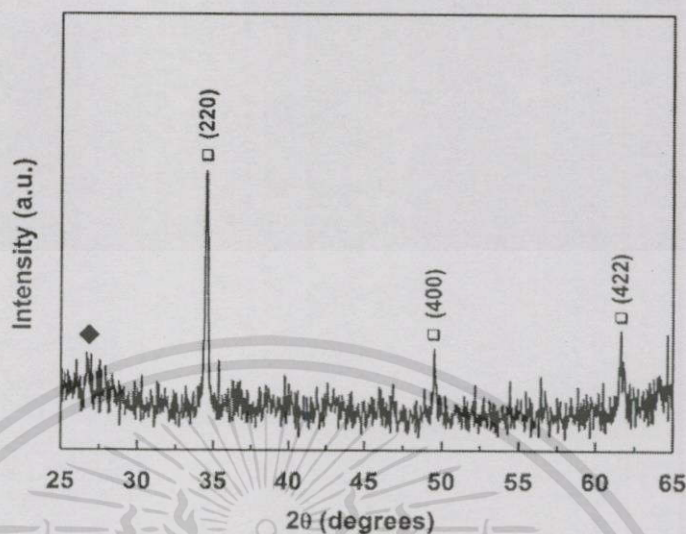
ผลจากการนำไปตรวจวิเคราะห์ด้วยเทคนิค SEM จะแสดงถึงการจัดเรียงตัวของเกรน หลังจากผ่านการเผาผนึกที่ 700 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 3 ชั่วโมง ซึ่งจะเห็นถึงความเป็นเนื้อเดียวกันของโครงสร้างทางจุลภาคและมีบางส่วนแสดงให้เห็นถึงการแตกร้าวของโครงสร้างจุลภาค ขนาดของรูพรุนที่ตรวจวิเคราะห์ได้จะอยู่ในช่วง 25 ถึง 50 นาโนเมตร รูพรุนที่มีขนาดใหญ่จะมีขนาดอยู่ในช่วง 100 ถึง 200 นาโนเมตร แต่เมื่อนำ  $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$  มาทำเป็นฟิล์มหนา (Thick film) ขนาดของอนุภาครูพรุนโดยเฉลี่ยจะอยู่ที่ประมาณ 200 นาโนเมตร



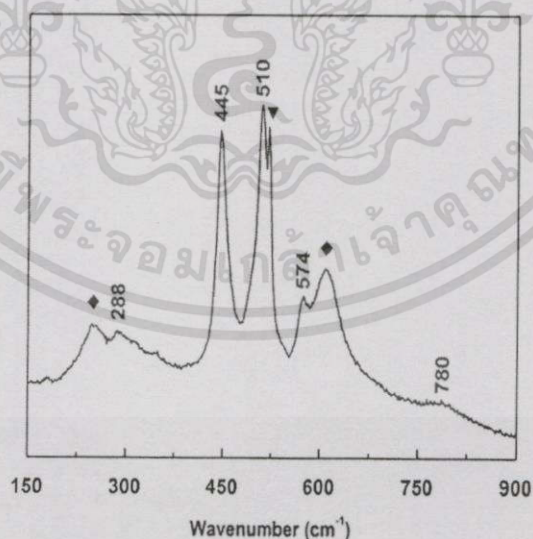
รูปที่ 2.18 คือภาพถ่าย SEM ของ  $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$  (CCTO120) เมื่อ (a) คือ ภาพถ่ายของพื้นผิว และ (b) คือ ภาพถ่ายตัดขวางของ  $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$  (CCTO120) ในรูปของ Mesoporous film ที่ผ่านการเผาผนึกที่อุณหภูมิ 700 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 3 ชั่วโมง [6]

จากรูปที่ 2.18 จะแสดงถึงการเชื่อมต่ออนุภาคระดับนาโน (Nanoparticles) ของ  $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$  โดยพบว่า  $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$  (CCTO120) มีขนาดของรูพรุนเฉลี่ยอยู่ที่ 400 นาโนเมตร นอกจากนี้การเพิ่มขึ้นของรูพรุน (Porosity) จะเกิดเมื่อมีการเจือจางสารละลายมากขึ้นและขึ้นกับปริมาณการเติม PEG400 โดยขนาดของรูพรุนจะใหญ่ขึ้นเมื่อความเข้มข้นของ PEG 400 เพิ่มขึ้น

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้



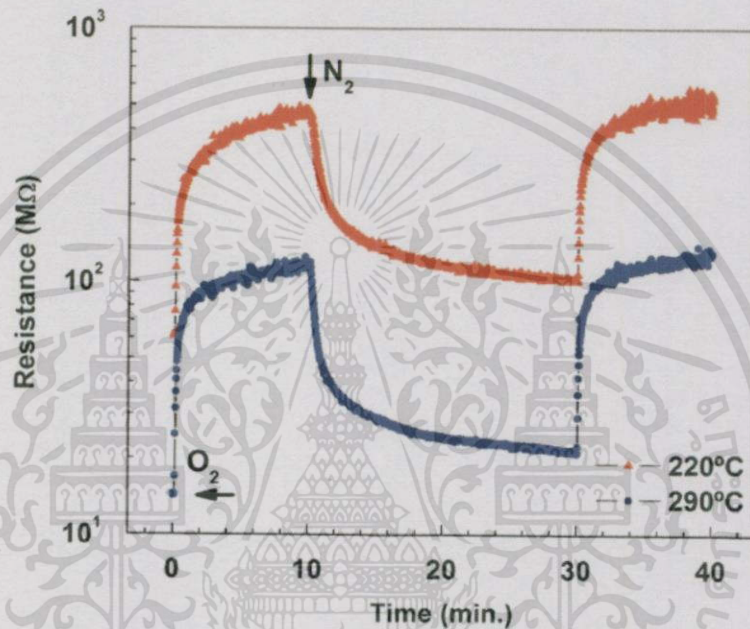
รูปที่ 2.19 แสดงผล XRD ของวัสดุ  $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$  (CCTO120) ที่สังเคราะห์จากเทคนิคโซลเจล (Sol-gel) [6] ที่ผ่านการเผาที่อุณหภูมิ 700 องศาเซลเซียสเป็นเวลา 3 ชั่วโมง (เมื่อ □ แทน  $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$  และ ◆ แทน  $\text{TiO}_2$ ) โดยรูปนี้จะแสดงให้เห็นว่ามีวัฏภาคของรูไทล์ (Rutile) เกิดขึ้นบางส่วนแต่เป็นส่วนน้อย ซึ่งวัฏภาคหลักยังคงเป็นวัฏภาคของ  $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$  อยู่ ซึ่งจากรูปจะเห็นว่าไม่มีกราฟที่แสดงถึงวัฏภาคแปลกปลอมของ  $\text{CaTiO}_3$  และ  $\text{CuO}$  เกิดขึ้น



รูปที่ 2.20 แสดงถึง Raman spectrum ของวัสดุ  $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$  (CCTO120) ที่ผ่านเผาที่อุณหภูมิ 700 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 3 ชั่วโมง โดยใช้เครื่อง Raman spectrometer ในการตรวจวิเคราะห์ (เมื่อ ◆ แทน  $\text{TiO}_2$  และ ▼ แทน Si) [6]

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

จากการศึกษาด้วยเทคนิค Raman spectroscopy ดังแสดงผลในรูปที่ 2.20 พบว่ามีพีคเกิดขึ้นใกล้กับเลขคลื่น  $290\ 450$  และ  $510\ \text{cm}^{-1}$  ซึ่งมีความสัมพันธ์กับ  $\text{TiO}_6$  เช่นเดียวกับพีคที่  $574\ \text{cm}^{-1}$  จะแสดงถึงการยืดขยายออกของ Ti-O-Ti ในส่วนของ  $\text{TiO}_6$  ที่มีโครงสร้างเป็น Octahedral และที่พีคประมาณ  $521\ \text{cm}^{-1}$  จะแสดงถึงวัฏภาคของซิลิกอน (Si)



รูปที่ 2.21 แสดงถึงการตรวจจับแก๊ส (Gas sensing) ของวัสดุ  $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$  (CCTO120) [6] โดยตรวจวัดแก๊สออกซิเจน ในช่วงอุณหภูมิ 220 ถึง 290 องศาเซลเซียส ที่ความถี่ 40 Hz โดยให้ความต่างศักย์แตกต่างกัน 5 V

จากผลการตรวจจับแก๊สดังแสดงในรูปที่ 2.21 พบว่า ค่าความต้านทาน (Resistance) จะลดลงเมื่ออุณหภูมิเพิ่มขึ้นจาก 220 องศาเซลเซียส เป็น 290 องศาเซลเซียส แต่ที่อุณหภูมิ 290 องศาเซลเซียส ค่าความต้านทานจะอยู่ในสถานะที่มีความเสถียรมากกว่าที่อุณหภูมิ 220 องศาเซลเซียส ซึ่งระยะเวลาในการตอบสนองของตัวตรวจจับแก๊สจะเกิดขึ้นเมื่อมีการแพร่ของโมเลกุลของแก๊สผ่านชั้นตรวจจับ (Sensing layer) โดยกระบวนการดังกล่าวจะเกิดได้เพิ่มขึ้นเมื่ออุณหภูมิสูงขึ้น ซึ่งการดูดจับของแก๊สออกซิเจนที่บริเวณพื้นผิวของแผ่นจะนำไปสู่การเพิ่มขึ้นของค่าความต้านทาน ซึ่งแสดงถึงลักษณะการเกิดเป็นแบบตัวนำชนิดเอ็น (n-type conductor)

จากงานวิจัยดังกล่าวจึงสามารถสรุปได้ว่าการสังเคราะห์ด้วยวิธีของโซลเจล (Sol-gel) สามารถสังเคราะห์  $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$  ได้ โดยเมื่อนำไปตรวจวิเคราะห์จะพบว่าวัฏภาคหลักที่เกิดขึ้นจะ

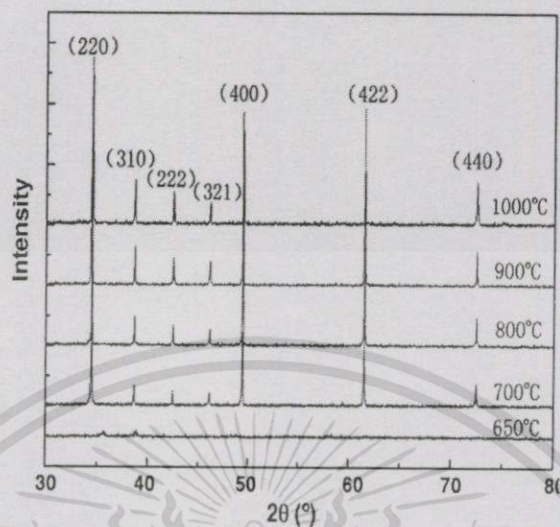
เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

เป็นวิฤภาคของ  $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$  และมีวิฤภาคของรูไทล์ ( $\text{TiO}_2$ ) เกิดขึ้นเล็กน้อยและเมื่อนำไปตรวจวิเคราะห์ด้วยเทคนิค SEM จะเห็นถึงความ เป็นเนื้อเดียวกันทางสัณฐานวิทยาและความต่อเนื่องกันของส่วนที่เป็นผลึก ซึ่งในงานวิจัยฉบับนี้ได้ทำการตรวจวิเคราะห์เฉพาะ  $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$  ที่ผ่านการเผาผลึกที่อุณหภูมิ 700 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 3 ชั่วโมง โดยเมื่อนำไปตรวจวิเคราะห์สมบัติทางไฟฟ้าพบว่า วัสดุ  $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$  ที่สังเคราะห์ได้จัดอยู่ในกลุ่มตัวนำไฟฟ้าชนิดเอ็น (n-type conductivity) ที่มีการตอบสนองต่อสนามไฟฟ้าได้ไว เหมาะกับการนำมาประยุกต์ใช้ในงานทางด้านไฟฟ้าและอิเล็กทรอนิกส์

#### 2.2.4 วิธีการตกตะกอน (Precipitation process)

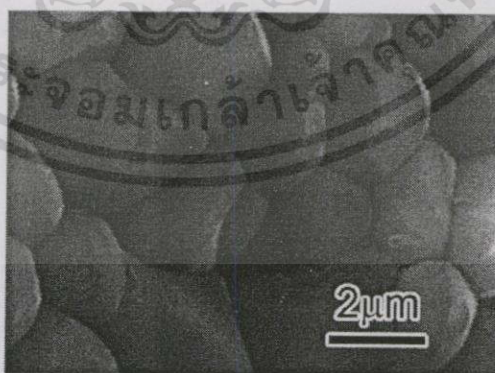
วิธีการตกตะกอนเป็นกรรมวิธีหนึ่งในการสังเคราะห์สารที่มีความแพร่หลาย เป็นกระบวนการในการนำสารหรือสารมากกว่า 1 ชนิดมาทำปฏิกิริยากันจนได้ตะกอนของสารผลิตภัณฑ์ขึ้นมา โดยกระบวนการ จะทำให้เกิดปฏิกิริยาระหว่างของแข็งในสถานะของเหลว โดยของแข็งที่เกิดขึ้นจะเรียกว่าตะกอน ในบางกรณีอาจมีการใส่ตัวเร่งปฏิกิริยาลงไปเพื่อช่วยเพิ่มประสิทธิภาพในการเกิดปฏิกิริยา ซึ่งขั้นตอนที่สำคัญคือขั้นของการสร้างนิวเคลียสของอนุภาค โดยเริ่มจากขั้นเกิดนิวเคลียสแล้วเกิดการขยายตัวเป็นนิวเคลียสและเติบโตเป็นผลึกการตกตะกอนจะขึ้นอยู่กับความเข้มข้นของสารละลายตั้งต้นและระยะเวลาที่ใช้ในการทำปฏิกิริยา โดยเมื่อเกิดตะกอนขึ้นแล้วจะต้องมีการกรองแยกเอาส่วนที่เป็นตะกอนออกจากส่วนที่เป็นของเหลว ซึ่งข้อดีของกระบวนการนี้คือ ได้ตะกอนที่มีความบริสุทธิ์สูง มีอนุภาคขนาดเล็ก มีความเป็นเนื้อเดียวกันสูง มีวิธีการหรือขั้นตอนในการทำที่ไม่ยุ่งยากซับซ้อน สามารถเตรียมได้ในสภาวะบรรยากาศแบบปกติ แต่มีข้อเสียคือ จะใช้ได้กับการสังเคราะห์สารประกอบออกไซด์บางตัวเท่านั้น และบางปฏิกิริยาอาจตั้งใช้สารตั้งต้นที่มีราคาแพง

สำหรับงานวิจัยที่เกี่ยวข้องกับการสังเคราะห์  $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$  โดยวิธีการตกตะกอนนั้นพบว่าในปี ค.ศ. 2009 ได้มีกลุ่มนักวิจัยคือ Benpeng Zhu และคณะ [7] ได้ทำการศึกษาและวิจัยถึงการสังเคราะห์  $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$  โดยใช้วิธีการตกตะกอนร่วมระหว่างสารประกอบไนเตรต 3 ชนิด ได้แก่ คอปเปอร์ไนเตรต ( $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ ) แคลเซียมไนเตรต ( $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ ) และไทเทเนียมเตตระโบรไมด์ออกไซด์ ( $\text{Ti}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$ ) โดยตกตะกอนในกรดออกซาลิกแล้วนำตะกอนที่ได้ไปเผาแคลไซด์ที่อุณหภูมิต่าง ๆ จากนั้นนำสารที่ได้จากการสังเคราะห์ไปพิสูจน์เอกลักษณ์ โดยการนำไปตรวจวิเคราะห์ผ่านเครื่อง X-ray diffraction (XRD) เพื่อวิเคราะห์องค์ประกอบของธาตุที่สังเคราะห์ได้ผลที่ได้แสดงดังรูปที่ 2.22 และนำไปตรวจวิเคราะห์ด้วยเทคนิค Scanning electron microscope (SEM) ผลที่ได้แสดงดังรูปที่ 2.23



รูปที่ 2.22 แสดงผล XRD ของวัสดุ  $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$  ที่สังเคราะห์ได้จากเทคนิคการตกตะกอนในกรดออกซาลิก [7]

จากผล XRD ในรูปที่ 2.22 สามารถอธิบายได้ว่า  $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$  ที่เผาที่อุณหภูมิ 650 องศาเซลเซียสจะไม่แสดงผลการเลี้ยวเบนออกมา แสดงว่าสารที่ได้เป็นอสัณฐาน (Amorphous) ในขณะที่  $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$  ที่เผาที่อุณหภูมิ 750 องศาเซลเซียสจะแสดงผลการเลี้ยวเบนออกมา ซึ่งที่อุณหภูมิสูงขึ้นจะมีความคมชัดและมีความเข้มเพิ่มสูงขึ้นเมื่อใช้อุณหภูมิในการเผาแคลไซน์  $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$  มากขึ้น โดยพบว่าจะเกิดวัฏภาคเดี่ยว (Single phase) ของ  $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$  ที่มีโครงสร้างเพอรอฟสไกต์เมื่อนำ  $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$  ไปเผาแคลไซน์ที่อุณหภูมิตั้งแต่ 700 องศาเซลเซียสขึ้นไป

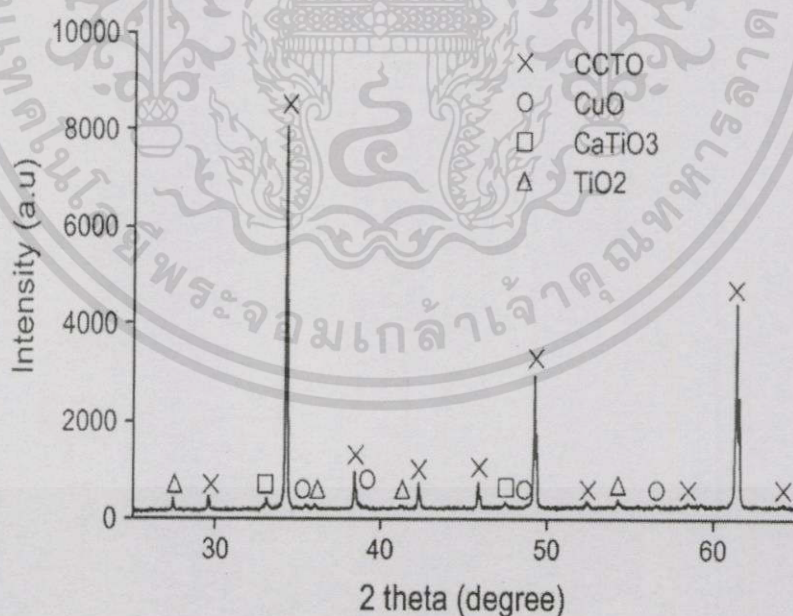


รูปที่ 2.23 แสดงภาพถ่าย SEM ของวัสดุ  $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$  ที่สังเคราะห์ได้จากวิธีการตกตะกอนในกรดออกซาลิก จากรูป SEM ในรูปที่ 2.23 แสดงให้เห็นว่าขนาดเกรนของ  $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$  ที่เผาที่อุณหภูมิ 1,000 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 2 ชั่วโมง จะมีขนาดของเกรนประมาณ 2 ไมโครเมตร [7]

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

จากการวิจัยพบว่าวัสดุ  $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$  ที่เตรียมจากการตกตะกอนในกรดออกซาลิก จะมีสมบัติทางไดอิเล็กตริกที่ดี และสามารถขึ้นรูปเป็นวัสดุเซรามิกที่มีความหนาแน่นและมีความเสถียรได้เมื่อไปเผาผลึกที่อุณหภูมิ 1,000 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 2 ชั่วโมง

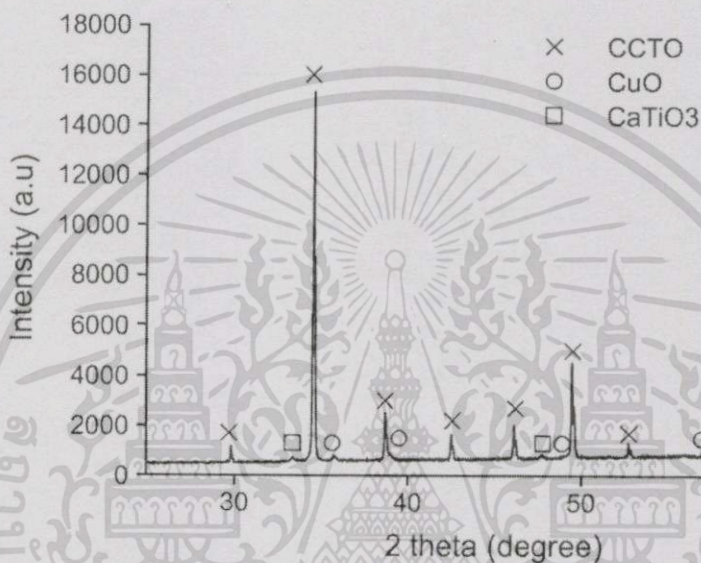
ในการสังเคราะห์  $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$  โดยวิธีการตกตะกอนในการกรดออกซาลิกนั้นยังมีผู้ที่ทำการศึกษาวิจัยอีกดังเช่น ในปี ค.ศ. 2008 B.Barbier และคณะ [8] ได้ทำการสังเคราะห์  $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$  ด้วยวิธีการตกตะกอนโดยใช้สารตั้งต้นเป็นพวกสารประกอบคลอไรด์ ได้แก่ แคลเซียมคลอไรด์ ( $\text{CaCl}_2$ ) ไทเทเนียมคลอไรด์ ( $\text{TiCl}_3$ ) และ กอปเปอร์คลอไรด์ ( $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ) โดยนำสารตั้งต้นทั้ง 3 ชนิดมาละลายน้ำแล้วทำการตกตะกอนในกรดออกซาลิกที่ละลายในเอทานอล หลังจากเกิดตะกอนแล้วจะนำตะกอนที่ได้ไปผ่านการกรองแยกน้ำตะกอนออก ทำให้แห้งด้วยการอบ จึงนำไปเผาแคลไซต์ที่อุณหภูมิ 950 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 10 ชั่วโมง ภายใต้สภาวะบรรยากาศปกติ ก็จะได้  $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$  ออกมา หลังจากนั้นจะนำ  $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$  ที่ได้ไปตรวจวิเคราะห์และพิสูจน์เอกลักษณ์โดยใช้เทคนิค X-ray diffraction (XRD) ผลที่ได้แสดงในรูปแบบที่ 2.24



รูปที่ 2.24 แสดงผล XRD ของ  $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$  ที่สังเคราะห์ได้จากเทคนิคตกตะกอนร่วม (Cociprecipitation) แล้วตะกอนที่ได้นำมาเผาแคลไซต์ที่อุณหภูมิ 950 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 10 ชั่วโมง [8]

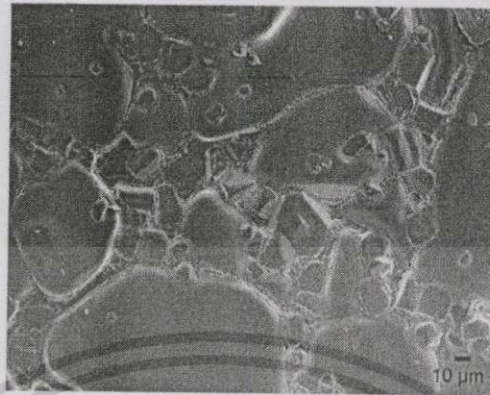
เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้าไม่ว่ากรณีใดทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

ผล XRD ที่ได้จากรูปที่ 2.24 พบว่าสารที่สังเคราะห์ได้ประกอบด้วยวัฏภาค ทั้งหมด 4 วัฏภาค ได้แก่  $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$  (92.5%)  $\text{CuO}$  (1.7%)  $\text{TiO}_2$  (2.9%) และ  $\text{CaTiO}_3$  (2.9%) โดยในรูปที่ 2.24 จะแสดงให้เห็นถึงองค์ประกอบของสารที่ได้จากการสังเคราะห์



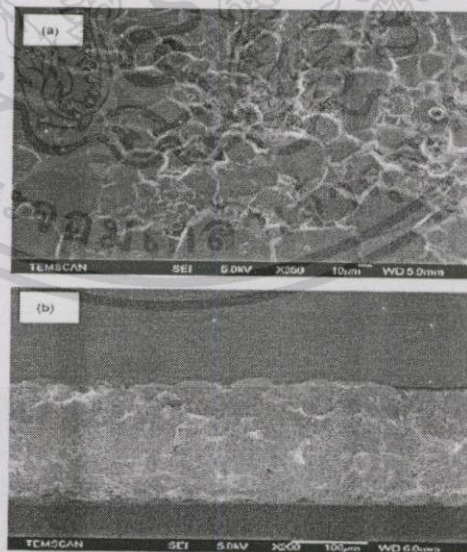
รูปที่ 2.25 แสดงถึงผล XRD ของวัสดุ  $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$  ที่ผ่านการเผาผนึกที่อุณหภูมิ 1,100 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 24 ชั่วโมง [8]

เมื่อนำสารที่สังเคราะห์ได้ไปทำการเผาผนึกที่อุณหภูมิ 1,100 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 24 ชั่วโมงผลที่ได้ในรูปที่ 2.25 พบว่าจะเกิดการเปลี่ยนแปลงวัฏภาคของสารเกิดขึ้น โดยวัฏภาคของ  $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$  จะมีสัดส่วนที่เพิ่มขึ้น ผลลัพธ์ที่ได้คือวัฏภาคหลักของ  $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$  (97.5%) ในขณะที่วัฏภาคของ  $\text{CuO}$  (1.3%) และ  $\text{CaTiO}_3$  (1.2%) จะลดลงจากเดิม ในขณะที่วัฏภาคของ  $\text{TiO}_2$  จะหายไป โดยการเผาผนึกที่อุณหภูมิ 1,100 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 24 ชั่วโมงจะทำให้ได้เป็นชิ้นงานเซรามิกส์ที่มีความหนาแน่นสูง (Dense ceramics) ที่มีความหนาแน่นของชิ้นงานตัวอย่างจะอยู่ที่ประมาณ  $4.8 \text{ g/cm}^3$



รูปที่ 2.26 แสดงถึงภาพถ่ายจากเทคนิค SEM ของวัสดุ  $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$  ที่ผ่านการเผาที่อุณหภูมิ 1,100 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 24 ชั่วโมง [8]

จากรูปที่ 2.26 แสดงถึงให้เห็นถึงขนาดของเกรนที่เกิดขึ้นของ  $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$  โดยเกรนที่มีขนาดเล็กจะมีขนาดอยู่ที่ 20 ไมโครเมตร ส่วนเกรนที่มีขนาดใหญ่จะมีขนาดอยู่ที่ 50 ถึง 200 ไมโครเมตร และรูปที่ 2.27 แสดงถึงขนาดของเกรนที่เพิ่มขึ้นเมื่อนำ  $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$  มาทำเป็นฟิล์มหนา (Thick films) โดยขนาดของเกรนจะอยู่ประมาณ 30 ไมโครเมตร แต่ความหนาแน่นของวัสดุมีค่าเท่าเดิม



รูปที่ 2.27 แสดงถึงภาพถ่าย SEM ของวัสดุ  $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$  ที่ผ่านกระบวนการทำเป็นฟิล์มหนา (Thick films) ซึ่งเผาที่อุณหภูมิ 1,100 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 24 ชั่วโมง [8]

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

จากการศึกษาสมบัติไดอิเล็กทริกพบว่าวัสดุ  $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$  ที่สังเคราะห์ได้ด้วยวิธีการตกตะกอนร่วม มีค่า Relative permittivity อยู่ที่ประมาณ  $14 \times 10^4$  และมีค่าการสูญเสียทางไดอิเล็กทริก ( $\tan \delta$ ) อยู่ที่ประมาณ 0.16 อย่างไรก็ตามจากการวิจัยพบว่าค่าไดอิเล็กทริกของวัสดุ  $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$  จะเพิ่มขึ้นเมื่อขนาดเกรนของวัสดุ  $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$  ลดลง

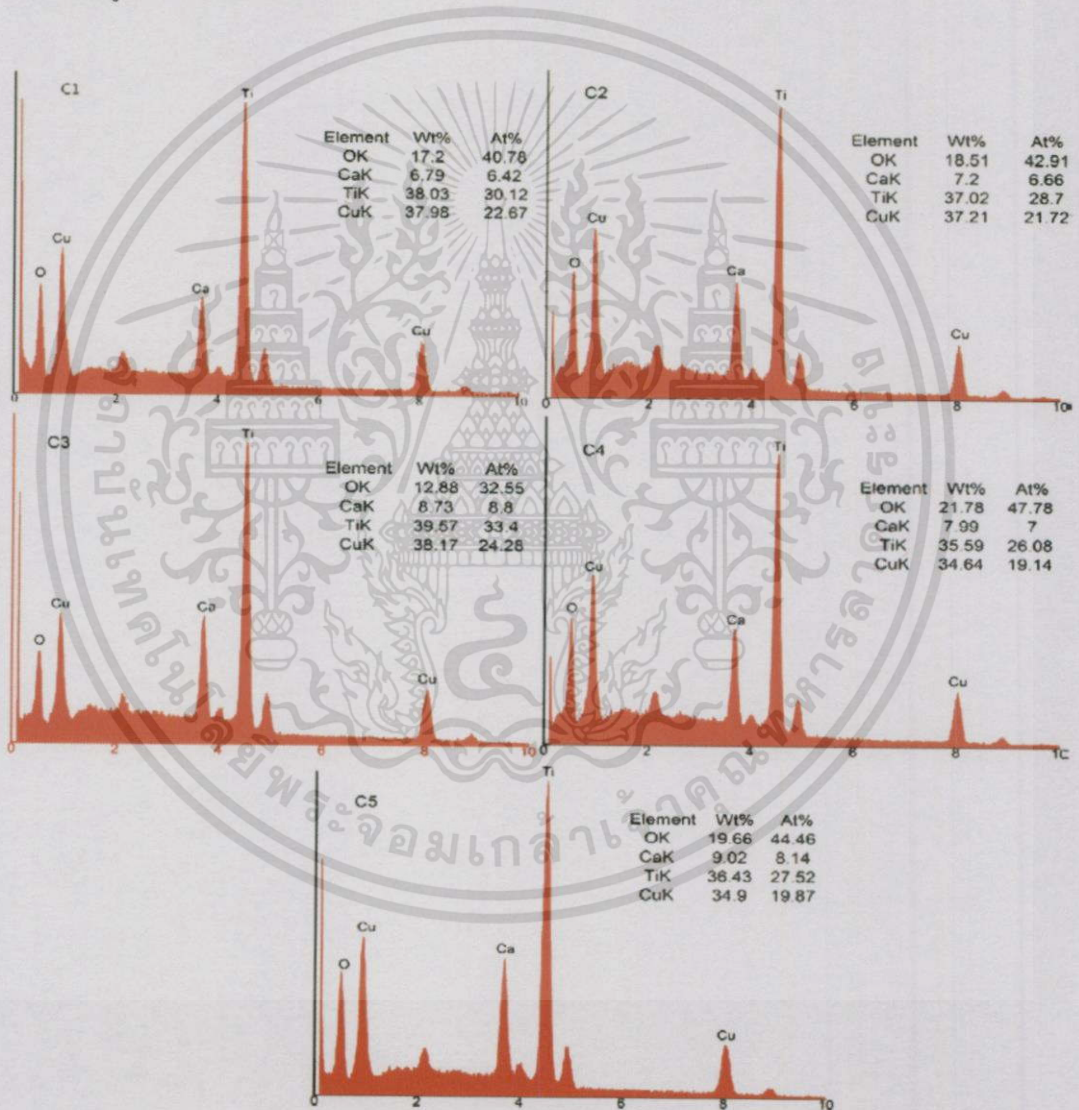
นอกจาก  $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$  จะสามารถสังเคราะห์โดยการตกตะกอนในสารละลายตัวกลางที่เป็นกรดได้แล้ว ยังสามารถสังเคราะห์ได้จากการตกตะกอนในสารละลายตัวกลางที่เป็นเบสได้ กล่าวคือ เมื่อปี ค.ศ. 2010 ได้มีกลุ่มนักวิจัยคือ Junjie Lu และคณะ [9] ได้ทำการสังเคราะห์  $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$  โดยใช้วิธีการตกตะกอนในสารละลายที่เป็นเบส คือ โซเดียมไฮดรอกไซด์ (NaOH) ซึ่งใช้สารตั้งต้นได้แก่ แคลเซียมคลอไรด์ ( $\text{CaCl}_2$ ) คอปเปอร์ไนเตรด ( $\text{CuNO}_3$ ) และไทเทเนียมคลอไรด์ ( $\text{TiCl}_4$ ) ที่อยู่ในสารละลายอิมิตัวของกรดไฮโดรคลอริก (49.5%) การทดลองเริ่มต้นจากนำแคลเซียมคลอไรด์และคอปเปอร์ไนเตรดมาละลายในน้ำปราศจากไอออน (Deionized water) หลังจากนั้นนำไปผสมกับไทเทเนียมคลอไรด์ แล้วตั้งทิ้งไว้เป็นเวลา 10 นาที แล้วค่อย ๆ หยดสารละลายโซเดียมไฮดรอกไซด์ลงไปช้า ๆ จะเริ่มเกิดตะกอนเกิดขึ้น เมื่อเติมสารละลายโซเดียมไฮดรอกไซด์ตามปริมาณที่กำหนดแล้วเสร็จ จะตั้งทิ้งไว้เพื่อให้เกิดการตกตะกอนขึ้นโดยสมบูรณ์ ปริมาณและอัตราส่วนของสารตั้งต้นที่ใช้จะแสดงในตารางที่ 2.1

ตารางที่ 2.1 แสดงปริมาณของสารตั้งต้นและอัตราส่วนของ Ca/Cu/Ti [9]

$\text{CaCl}_2$ (g)	$\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ (g)	$3\text{H}_2\text{O}$ (g)	$\text{TiCl}_4$ (g)	NaOH (g)	Ratio (Ca:Cu:Ti)	Calcined powder (Ca:Cu:Ti)
C1	2.9	18.2	38.3	27	1:3:4	0.85:3:4
C2	3.2	18.2	38.3	27	1.10:3:4	0.92:3:4
C3	3.4	18.2	38.3	27	1.17:3:4	1.05:3:4
C4	3.5	18.2	38.3	27	1.20:3:4	1.07:3:4
C5	4.0	18.2	38.3	27	1.38:3:4	1.18:3:4

หลังจากนั้นจะนำไปกรองแยกเอาตะกอนที่ได้ออกจากสารละลายแล้วนำไปอบแห้งที่อุณหภูมิ 80 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 24 ชั่วโมง แล้วนำตะกอนที่ได้ไปเผาที่อุณหภูมิ 850 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 2 ชั่วโมง แล้วนำตะกอนที่เผาแล้วไปอัดขึ้นรูปให้มีความหนาประมาณ 1 มิลลิเมตร และมี

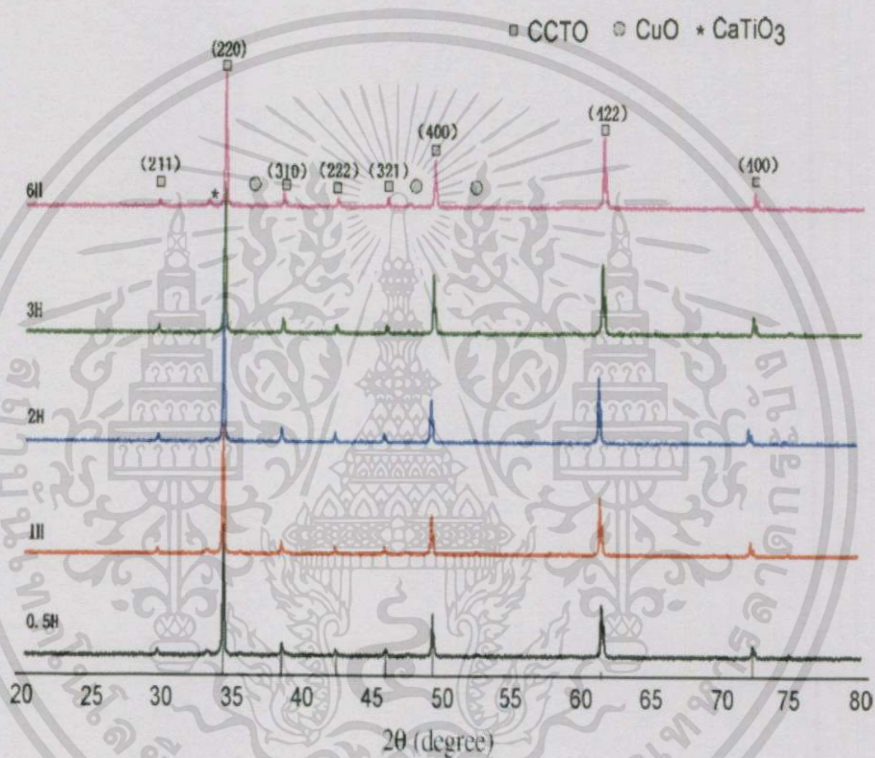
ขนาดเส้นผ่านศูนย์กลาง 20 มิลลิเมตร แล้วนำตัวอย่างที่เตรียมไปเผาผนึกที่อุณหภูมิ 1,050 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 0.5 ชั่วโมง 1 ชั่วโมง 2 ชั่วโมง 4 ชั่วโมง และ 6 ชั่วโมง โดยใช้อัตราการให้ความร้อน (Heating rate) ที่ 200 องศาเซลเซียสต่อชั่วโมง และอัตราการเย็นตัว (Cooling rate) ที่ 100 องศาเซลเซียสต่อชั่วโมง หลังจากนั้นจะนำตัวอย่างที่ผ่านการเผาผนึกไปตรวจวิเคราะห์ด้วยเทคนิค Energy dispersive X-ray spectroscopy (EDS) และ X-ray diffraction (XRD) ผลที่ได้แสดงในรูปที่ 2.28 และ 2.29



รูปที่ 2.28 แสดงผล EDS ของ  $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$  ที่ผ่านการเผาแคลไซต์ ของตัวอย่าง C1-C5 ที่ได้จากการตกตะกอนในสารละลายโซเดียมไฮดรอกไซด์ และเผาแคลไซต์ที่ 850 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 2 ชั่วโมง [9]

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

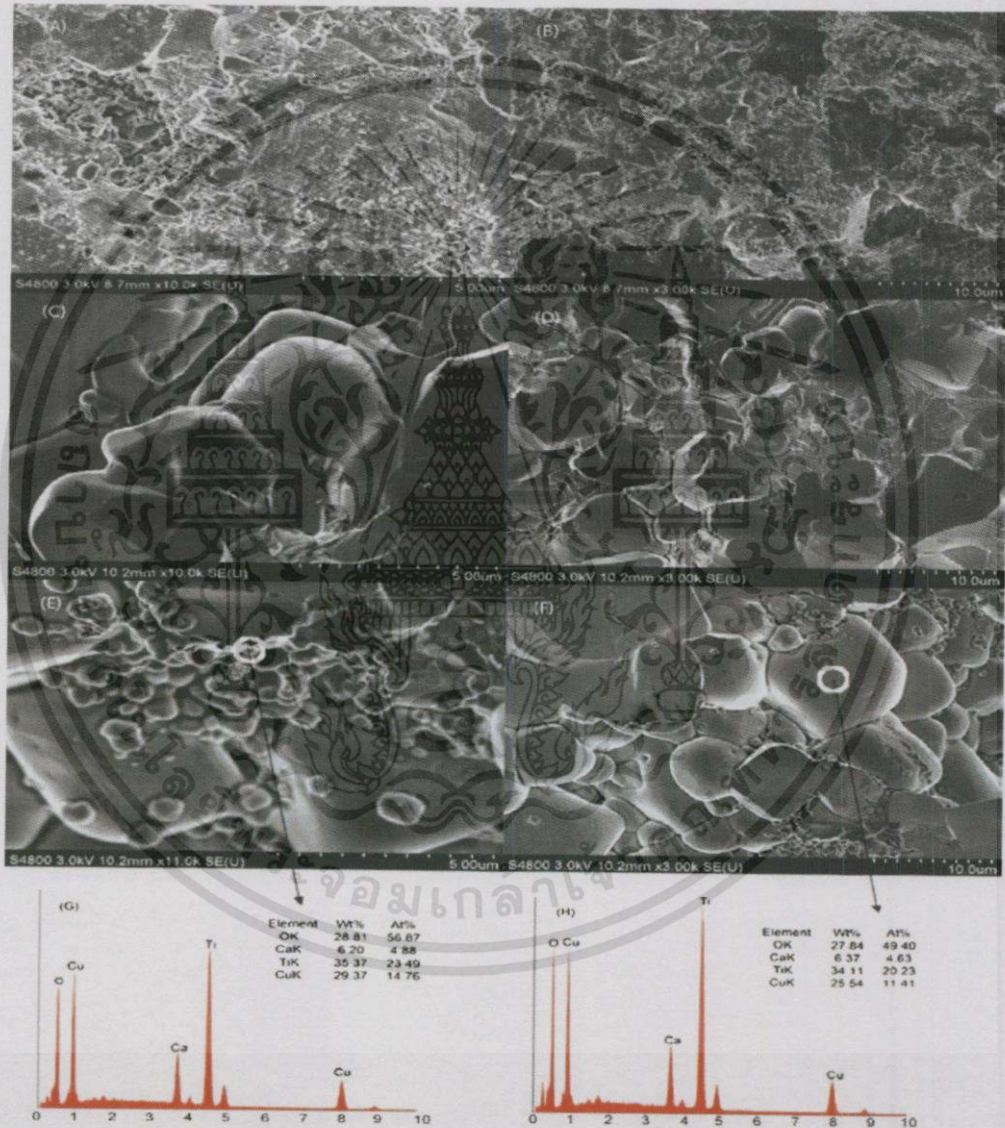
ผล EDS ที่ได้จะแสดงถึงน้ำหนักและปริมาณของอะตอมของตัวอย่างทั้งหมด 5 ตัวอย่าง (C1-C5) ซึ่งเมื่อสังเกตจากรูปที่ 2.28 จะพบว่าไม่พบวิฤภาคของโซเดียมไฮดรอกไซด์เมื่อตัวอย่างถูกนำไปเผาแคลไซน์ที่อุณหภูมิ 850 องศาเซลเซียส ส่วนหนึ่งอาจจะเป็นผลมาจากการนำตะกอนไปกรองล้างก่อนนำตะกอนไปอบและเผา โดยเมื่อพิจารณาจากรูปจะพบถึงธาตุที่เกิดขึ้น ได้แก่ คอปเปอร์ (Cu) แคลเซียม (Ca) ไทเทเนียม (Ti) และออกซิเจน (O)



รูปที่ 2.29 แสดงผล XRD ของ  $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$  ที่ผ่านการเผาที่อุณหภูมิ 1,050 องศาเซลเซียส ในระยะเวลาที่แตกต่างกัน [9]

ผล XRD ที่ได้จากการตรวจวัด  $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$  ที่ผ่านการเผาที่อุณหภูมิ 1,050 องศาเซลเซียส ใช้ระยะเวลาในการเผาตั้งแต่ 0.5 ถึง 6 ชั่วโมงโดยเทคนิค XRD ซึ่งพบว่ายังคงมีวิฤภาคของแคลเซียมคาร์บอเนต ( $\text{CaTiO}_3$ ) และวิฤภาคของคอปเปอร์ออกไซด์ ( $\text{CuO}$ ) เจือปนอยู่ แต่ส่วนใหญ่วิฤภาคหลักที่เกิดขึ้นจะเป็นวิฤภาคของ  $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$  โดยจะเห็นว่าที่อุณหภูมิ 1,050 องศาเซลเซียส เป็นอุณหภูมิที่เพียงพอที่สามารถทำให้เกิดวิฤภาคของ  $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$  เกิดขึ้นได้

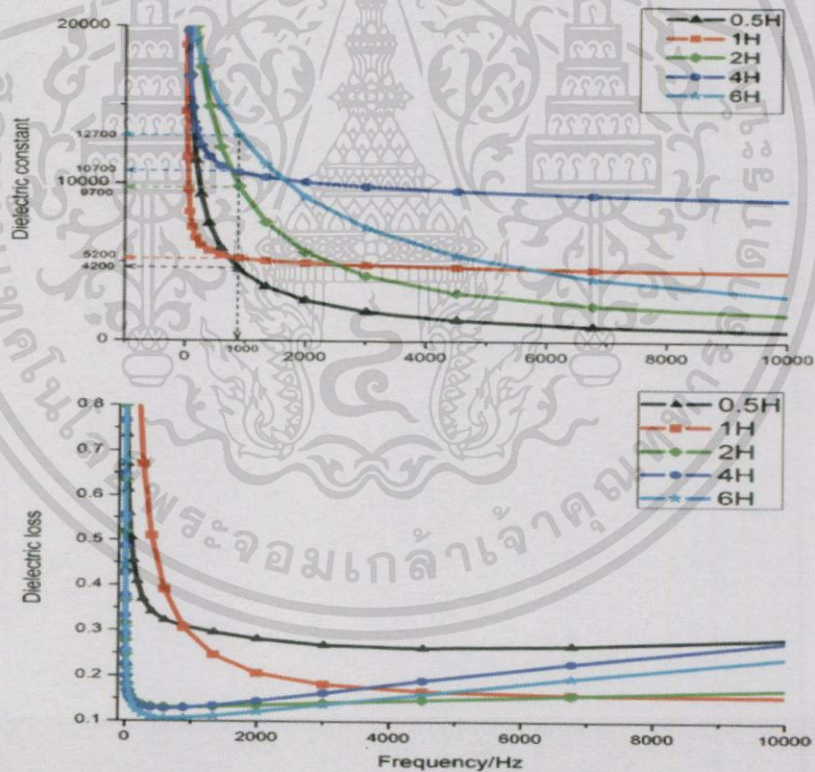
จากนั้นได้นำตัวอย่างของ  $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$  ไปตรวจวิเคราะห์ด้วยเทคนิค SEM-EDS และตรวจวัดค่าไดอิเล็กตริก (Dielectric constant) และค่าการสูญเสียทางไดอิเล็กตริก (Dielectric loss) ที่ใช้อุณหภูมิในการเผาผนึกที่อุณหภูมิ 1,050 องศาเซลเซียส โดยใช้ระยะเวลาในการเผาผนึกที่แตกต่างกัน ผลที่ได้แสดงในรูปที่ 2.30 และ 2.31 ตามลำดับ



รูปที่ 2.30 แสดงภาพถ่าย SEM-EDS ของวัสดุเซรามิกส์  $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$  ที่ผ่านการเผาผนึกที่อุณหภูมิ 1,050 องศาเซลเซียส เมื่อ (a) และ (b) ใช้ระยะเวลาในการเผาผนึก 0.5 ชั่วโมง (c) และ (d) ใช้ระยะเวลาในการเผาผนึก 2 ชั่วโมง (e) และ (f) ใช้ระยะเวลาในการเผาผนึก 6 ชั่วโมง (g) และ (h) คือ ผล EDS ของรูป (e) และ (f) ตามลำดับ [9]

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

ผลที่ได้ในรูปที่ 2.30 แสดงให้เห็นว่า เมื่อใช้ระยะเวลาในการเผาผนึก 0.5 ชั่วโมง จะทำให้โครงสร้างทางจุลภาคของ  $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$  ไม่เป็นเนื้อเดียวกัน (Inhomogeneous microstructure) ไม่เกิดเป็นเกรนอย่างเด่นชัด แต่เมื่อใช้ระยะเวลาในการเผาผนึก 2 ชั่วโมง ถึง 6 ชั่วโมง จะทำให้โครงสร้างทางจุลภาคเป็นเนื้อเดียวกัน (Homogeneous microstructure) และมีการรวมตัวเป็นเกรน ซึ่งมีขนาดเกรนเฉลี่ยประมาณ 5-10 ไมโครเมตร นอกจากนี้ยังพบว่าที่อุณหภูมิ 1,050 องศาเซลเซียส เกรนจะเกิดการขยายตัว และยังพบว่า ขนาดของเกรนจะเพิ่มขึ้นเมื่อระยะเวลาในการเผาผนึกมากขึ้น โดยผล EDS ที่ปรากฏดังแสดงในรูป (g) และ (h) จะบ่งบอกถึงการขยายตัวของเกรนและขอบเกรน ซึ่งเป็นผลมาจากปริมาณของไทเทเนียมและออกซิเจนในขอบเกรนที่สูงขึ้น นอกจากนี้อาจเกิดจากวัฏภาคของคอปเปอร์ออกไซด์ ( $\text{CuO}$ ) และแคลเซียมคาร์บอเนต ( $\text{CaTiO}_3$ ) ที่มีการเปลี่ยนเป็นวัฏภาคของเหลว (Liquid phase) ที่อุณหภูมิสูงกว่า 1,000 องศาเซลเซียส



รูปที่ 2.31 แสดงผลของความถี่ต่อการตรวจวัดค่าไดอิเล็กตริก (Dielectric constant) และค่าการสูญเสียทางไดอิเล็กตริก (Dielectric loss) ของตัวอย่าง  $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$  ที่ใช้อุณหภูมิในการเผาผนึกที่อุณหภูมิ 1,050 องศาเซลเซียส โดยใช้ระยะเวลาในการเผาผนึกที่แตกต่างกัน [9]

จากรูปที่ 2.31 จะพบว่าผลของความถี่จะส่งผลต่อค่าไดอิเล็กตริกและค่าการสูญเสียทางไดอิเล็กตริก ซึ่งค่าไดอิเล็กตริกจะเพิ่มขึ้นและค่าการสูญเสียทางไดอิเล็กตริกจะลดลงเมื่อระยะเวลาในการเผาเพิ่มขึ้น โดยหากใช้ระยะเวลาในการเผาที่ต่ำกว่า 1 ชั่วโมง ค่าไดอิเล็กตริกที่ได้จะมีค่าต่ำ (ประมาณ  $5 \times 10^3$ ) และค่าการสูญเสียทางไดอิเล็กตริกจะสูงกว่า 0.3 ที่ความถี่ 1 kHz แต่เมื่อใช้ระยะเวลาในการเผา 2 ชั่วโมงจะทำให้ค่าไดอิเล็กตริกเพิ่มขึ้น อยู่ในระดับ  $10^4$  และค่าการสูญเสียทางไดอิเล็กตริกจะต่ำกว่า 0.15 ดังนั้นจึงสรุปได้ว่าตัวแปรที่สำคัญที่มีผลต่อค่าไดอิเล็กตริกและค่าการสูญเสียทางไดอิเล็กตริก คือ ระยะเวลาในการเผา

จากงานวิจัยดังกล่าวข้างต้นสามารถสรุปได้ว่า  $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$  สามารถสังเคราะห์ได้จากวิธีการตกตะกอนโดยใช้สารละลายที่เป็นเบส (โซเดียมไฮดรอกไซด์) ซึ่งจากงานวิจัยพบว่าอุณหภูมิที่ใช้ในการเผาคือ 1,050 องศาเซลเซียส สามารถที่จะพบวิฤภาคของ  $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$  ได้ โดยเมื่อใช้ระยะเวลาในการเผามากกว่า 2 ชั่วโมง จะส่งผลต่อการขยายตัวของเกรน  $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$  ซึ่งขนาดของเกรนจะเพิ่มขึ้นเมื่อใช้ระยะเวลาในการเผามากขึ้น อย่างไรก็ตามค่าไดอิเล็กตริกของวัสดุ  $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$  ที่ได้จากการสังเคราะห์ด้วยวิธีนี้จะมีค่ามากกว่า  $10^4$  และค่าการสูญเสียทางไดอิเล็กตริกจะมีค่าต่ำกว่า 0.15 ที่ความถี่ 1 kHz ซึ่งระยะเวลาในการเผาก็จะเป็นตัวแปรที่สำคัญที่ส่งผลต่อค่าไดอิเล็กตริกและค่าการสูญเสียทางไดอิเล็กตริก

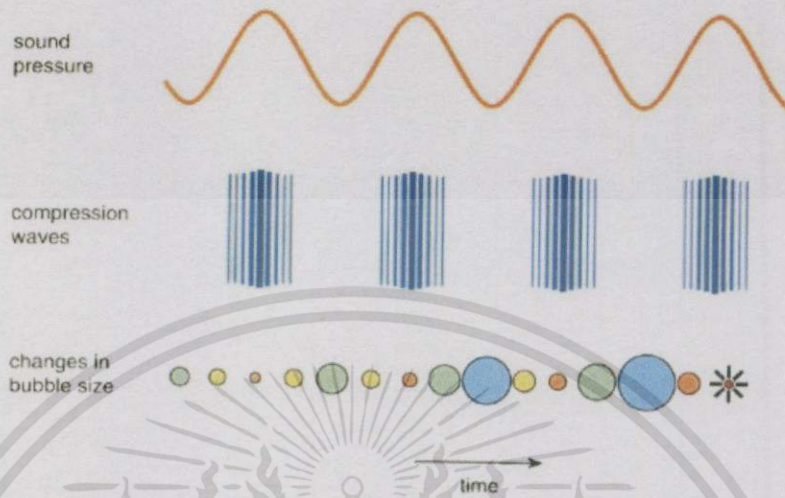
### 2.2.5 วิธีการโซโนเคมี (Sonochemical process)

โซโนเคมีคือการใช้คลื่นอัลตราโซนิก (Ultrasonic wave) เพื่อกระตุ้นให้เกิดปฏิกิริยาและกระบวนการทางเคมี กลไกนี้ทำให้เกิดปรากฏการณ์อคูสติกคาวิเทชัน (Acoustic cavitation) โดยหลักการของวิธีการโซโนเคมี คือ เมื่อทำการผ่านคลื่นอัลตราโซนิก (Ultrasonic wave) ลงในสารละลายจะทำให้เกิดส่วนอัดและส่วนขยายขึ้นในของเหลว โดยในขณะที่เกิดส่วนขยายของเหลวจะแยกตัวออกเป็นฟองเล็กๆ ของอากาศหรือแก๊สที่เป็นไอของสารละลายที่คลื่นอัลตราโซนิกผ่านเข้าไปซึ่งมองด้วยตาเปล่าไม่เห็น ฟองเหล่านี้จะขยายจนมีขนาดโตมากที่สุดซึ่งขึ้นอยู่กับคุณสมบัติของสารละลายนั้น ๆ เช่น ความหนืดของความดันไอ เมื่อความดันในตัวของเหลวลดลงสู่ความดันปกติ ความดันจากส่วนอัดที่เกิดตามมา ทำให้ฟองเหล่านี้ยุบตัวลงอย่างรวดเร็วและเกิดการระเบิด ส่งคลื่นกระแทกที่รุนแรงออกไป ปรากฏการณ์นี้เรียกว่า การเคื่อดเย็น หรือ คาวิเทชัน (Cavitation) ขณะที่ฟองเหล่านี้ขยายและยุบตัว แก๊สที่ละลายอยู่ในของเหลวจะแพร่ผ่านเข้าและออกจากฟองเหล่านี้อยู่ตลอดเวลา การยุบตัวและการระเบิดของฟองจำนวนมาก ทำให้เกิดลำของเหลวที่เคลื่อนที่ด้วยอัตราเร็วสูง อุณหภูมิและความดันในบริเวณที่เกิด คาวิเทชัน อาจสูงถึง 5,000 องศาเซลเซียส และ 600 เท่าของความดันบรรยากาศปกติ แต่อุณหภูมิของสารละลายไม่สูง

เท่า เนื่องจากการขยายตัวและยุบตัวของฟองเกิดขึ้นในช่วงเวลาที่สั้นมาก ๆ เป็นไมโครวินาที ดังนั้นของเหลวรอบ ๆ ฟองจึงคายความร้อนอย่างรวดเร็วทำให้ความร้อนบริเวณที่เกิดควาวิเทชั่นลดลงอย่างรวดเร็วส่งผลให้สารละลายมีอุณหภูมิไม่มากนักก็อยู่ในช่วง 30-60 องศาเซลเซียสเท่านั้น โดยรูปที่ 2.32 แสดงถึงลำดับขั้นตอนการเกิดควาวิเทชั่น และรูปที่ 2.33 แสดงถึงขนาดของฟองกับจังหวะการอัดขยายของคลื่นเหนือเสียง



เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า  
ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้



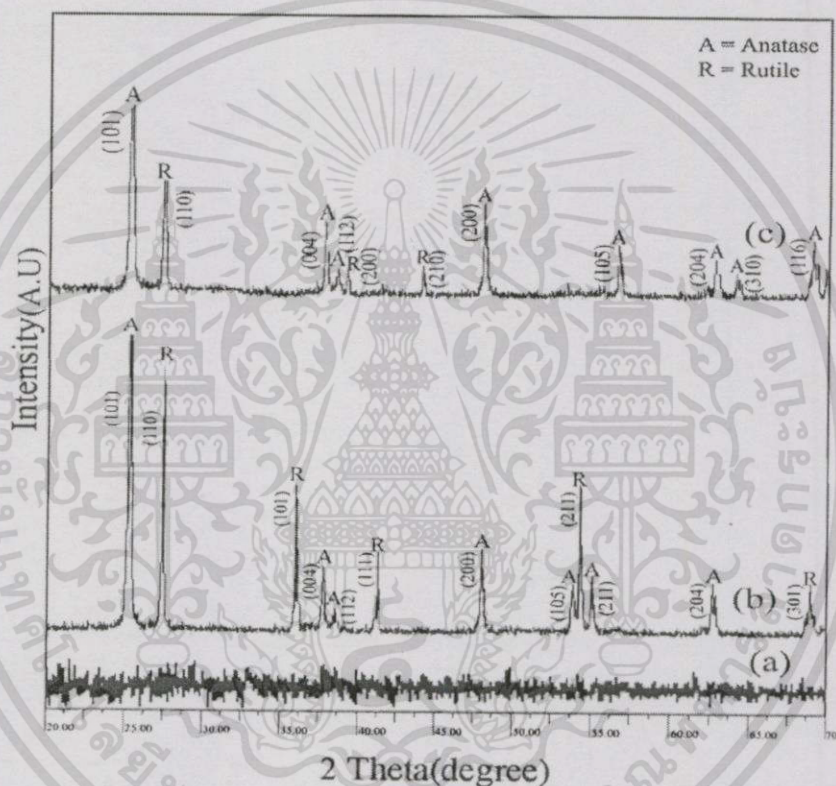
รูปที่ 2.33 แสดงถึงขนาดของฟองกับจังหวะการอัดขยายของคลื่นเหนือเสียง [10]

ซึ่งข้อดีของกระบวนการนี้เมื่อนำมาประยุกต์ใช้ร่วมกับวิธีการตกตะกอน คือ จะได้ตะกอนที่มีขนาดเล็ก มีรูปร่างที่ใกล้เคียงกันสม่ำเสมอ มีขนาดอนุภาคใกล้เคียงกัน และช่วยให้เกิดปฏิกิริยาของสารตั้งต้นที่ดี ส่วนข้อเสียของกระบวนการนี้ คือ อาจเป็นวิธีที่ยังยากซับซ้อนกว่าการตกตะกอนแบบปกติ และเครื่องมือรวมถึงอุปกรณ์ที่ใช้มีราคาแพง

จากหลักการที่กล่าวนำข้างต้น ได้มีงานวิจัยที่น่ากระบวนการโซโนเคมีมาใช้ร่วมกับการตกตะกอนในการสังเคราะห์สารประกอบออกไซด์ดังนี้คือในปี 2011 มีกลุ่มนักวิจัยคือ Amir hassanjani – roshan และคณะ [11] ได้ทำการสังเคราะห์อนุภาคของไทเทเนียมออกไซด์ ( $\text{TiO}_2$ ) ที่ใช้ในงานด้านเซรามิกส์ โดยใช้วิธีโซโนเคมีในการสังเคราะห์ โดยการทดลองจะเริ่มต้นที่สารตั้งต้นได้แก่ เตตระไฮโดรพรอพิลไททานเต ( $\text{C}_{12}\text{H}_{28}\text{O}_4\text{Ti}$ ) โซเดียมไฮดรอกไซด์ ( $\text{NaOH}$ ) เอทานอล ( $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$  99.99%) และน้ำปราศจากไอออน ในการสังเคราะห์ไทเทเนียมออกไซด์ในระดับนาโนเมตร โดยนำโซเดียมไฮดรอกไซด์ละลายในน้ำปราศจากไอออนให้มีความเข้มข้น 1 โมล ปริมาตร 50 มิลลิลิตร แล้วนำสารละลายดังกล่าวเติมลงไปนสารละลายเตตระไฮโดรพรอพิลไททานเตที่ถูกละลายในเอทานอล ปริมาตร 50 มิลลิลิตร หลังจากนั้นจะให้ความร้อนที่อุณหภูมิ 50 องศาเซลเซียสเป็นเวลา 30 นาที แล้วใช้คลื่นอัลตราโซนิคความเข้มสูง (Misonix S3000, Ti horn, 20 kHz,  $100\text{W}/\text{cm}^2$ , USA) ในการสร้างคลื่นอัลตราโซนิคแล้วผ่านลงไปนสารละลายผสมตั้งต้นที่บรรจุอยู่ในขวดแก้วทรงกลมปริมาตร 150 มิลลิลิตร ทำกระบวนการผ่านคลื่นอัลตราโซนิคเป็นเวลา 60 นาที สังเกตผลที่ได้จากสารละลายเปลี่ยนจากใสไม่มีสีเป็นสีขาวและเกิดตะกอนขึ้น ซึ่ง

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

ตะกอนดังกล่าวจะเป็นตะกอนของไทเทเนียมออกไซด์ หลังจากนั้นทิ้งไว้ให้เกิดการตกตะกอนโดยสมบูรณ์แล้วนำตะกอนที่ได้ไปผ่านการกรองแยกและล้างตะกอนด้วยเมทานอลและน้ำ แล้วปล่อยให้แห้งที่อุณหภูมิห้องเป็นเวลา 48 ชั่วโมง แล้วจึงนำตัวอย่างที่ได้ไปตรวจวิเคราะห์ด้วยเทคนิค XRD ผลที่ได้ดังแสดงดังรูปที่ 2.34

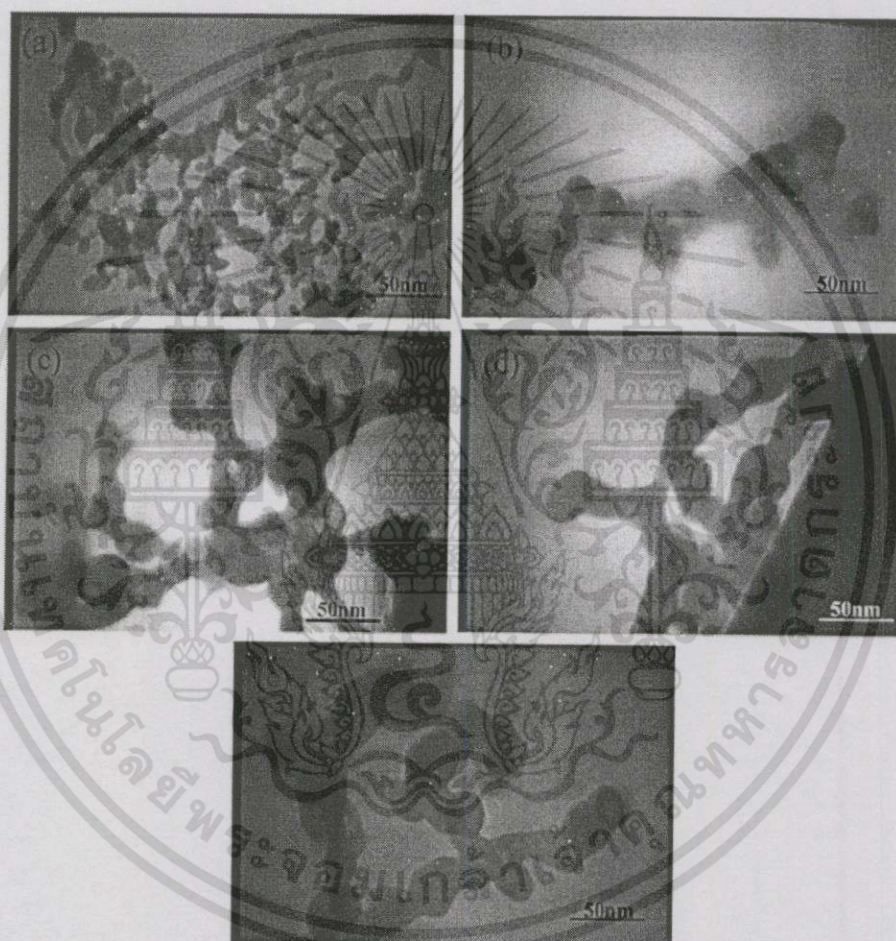


รูปที่ 2.34 แสดงผล XRD ของอนุภาคนาโนไทเทเนียมออกไซด์ ( $\text{TiO}_2$ ) ที่เตรียมจากวิธีการโซโนเคมี เมื่อ (a) คือ  $\text{TiO}_2$  ที่เตรียมได้ที่อุณหภูมิ 50 องศาเซลเซียส โดยไม่ได้เผาแคลไซน์ (b) คือ  $\text{TiO}_2$  ที่เผาแคลไซน์ที่อุณหภูมิ 500 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 1 ชั่วโมง และ (c) คือ  $\text{TiO}_2$  ที่เผาแคลไซน์ที่อุณหภูมิ 500 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 1 ชั่วโมง [11]

จากรูปที่ 2.34 สามารถบอกได้ว่าเมื่อนำ  $\text{TiO}_2$  ไปเผาแคลไซน์ที่อุณหภูมิ 500 องศาเซลเซียส จะพบวัฏภาคของรูไทล์ (Rutile) และอะนาทาส (Anatase) ได้อย่างชัดเจน ซึ่งตรงตามรายงานการวิจัยฉบับอื่นที่ระบุว่าพบวัฏภาคของอะนาทาสและรูไทล์เมื่ออุณหภูมิมากกว่า 450 องศาเซลเซียส ซึ่งจากผล XRD ดังกล่าวเราสามารถใช้ในการคำนวณหาขนาดของผลึกได้โดยใช้

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

สมการของเชอร์เลอร์ (Scherrer's equation) ซึ่งในการทดลองนี้พบว่าขนาดผลึกโดยเฉลี่ยของไทเทเนียมออกไซด์ ( $\text{TiO}_2$ ) ในวิภาคกรูไทล์และอะนาเทส จะอยู่ที่ประมาณ 8 นาโนเมตร หลังจากตรวจวิเคราะห์ด้วยเทคนิค XRD แล้ว จะนำตัวอย่างของ  $\text{TiO}_2$  ไปตรวจวิเคราะห์ด้วยเทคนิค Transmission electron microscope (TEM) เพื่อดูสัญญาณวิทยาที่เกิดขึ้น โดยผลดังกล่าวจะแสดงในรูปที่ 2.35



รูปที่ 2.35 แสดงภาพถ่าย TEM ของอนุภาคนาโนไทเทเนียมออกไซด์ ( $\text{TiO}_2$ ) ที่เตรียมจากวิธีการโซโนเคมีที่ผ่านการเผาแคลไซน์ที่อุณหภูมิ 500 องศาเซลเซียส เมื่อใช้ความเข้มของอัลตราซาวด์ (a)  $48 \text{ W/cm}^2$  (b)  $33 \text{ W/cm}^2$  (c)  $24 \text{ W/cm}^2$  (d)  $15 \text{ W/cm}^2$  และ (e)  $9 \text{ W/cm}^2$  [11]

รูปที่ 2.35 แสดงถึงภาพถ่าย TEM ของอนุภาคนาโนไทเทเนียมออกไซด์ ( $\text{TiO}_2$ ) ที่ใช้ความเข้มของคลื่นอัลตราซาวด์ที่แตกต่างกัน โดยผลที่ได้พบว่า  $\text{TiO}_2$  มีขนาดอนุภาคทรงกลมที่

ใกล้เคียงกัน นอกจากนี้ข้อมูลของ TEM ยังแสดงให้เห็นว่ามีบางส่วนที่มีการจับรวมกลุ่มกันเป็นก้อน (Agglomerate)

จากงานวิจัยดังกล่าวสามารถสรุปได้ว่า วิธีการโซโนเคมีสามารถนำมาประยุกต์ใช้ร่วมกับวิธีการตกตะกอนเพื่อใช้ในการสังเคราะห์สารได้ โดยสามารถสังเคราะห์สารให้มีขนาดอนุภาคที่เล็กมาก ๆ ได้ นอกจากนี้ขนาดของอนุภาคที่เกิดขึ้นจากการสังเคราะห์ยังมีขนาดที่ใกล้เคียงกันอีกด้วย

ดังนั้นในโครงการพิเศษนี้จึงมีความสนใจที่จะศึกษาการสังเคราะห์  $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$  ด้วยวิธีการตกตะกอน เนื่องจากวิธีการหรือกระบวนการในการสังเคราะห์ทำได้ง่าย ไม่ยุ่งยากซับซ้อน โดยจะทำการเปรียบเทียบการตกตะกอนโดยใช้สารตั้งต้นต่างชนิดกันและทำการตกตะกอนในตัวกลางที่เป็นกรดออกซาลิกและโซเดียมไฮดรอกไซด์ นอกจากนี้ยังจะทำการศึกษาการใช้เทคนิคโซโนเคมี ร่วมกับการตกตะกอนด้วย เพื่อเปรียบเทียบความแตกต่างของวิธีที่ใช้ในการสังเคราะห์ และเนื่องด้วยปัจจุบันนี้ยังไม่มียางานวิจัยเกี่ยวกับการใช้เทคนิคโซโนเคมีในการสังเคราะห์วัสดุ  $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$  ดังนั้นจึงเป็นสิ่งที่น่าสนใจที่จะนำวิธีโซโนเคมีมาประยุกต์ร่วมกับวิธีการตกตะกอนแบบปกติเพื่อให้เกิดการต่อยอดทางวิทยาศาสตร์ต่อไป

### บทที่ 3

## วิธีดำเนินงานวิจัย

### 3.1 อุปกรณ์และเครื่องมือ

1. บีกเกอร์ขนาด 25 50 100 250 และ 600 มิลลิลิตร
2. ครุชิบิลชนิดอลูมินา
3. แท่งแม่เหล็กปั่นกวน
4. โกร่งและที่บด
5. แท่งแก้วคนสาร
6. กรวยแก้ว
7. ปิเปตขนาด 1 และ 10 มิลลิลิตร
8. บิวเรตขนาด 50 มิลลิลิตร
9. กระจกนาฬิกา
10. เทอร์โมมิเตอร์
11. หลอดหยด
12. ซ้อนตักสาร
13. กระจายกรอกเบอร์ 2
14. กระจายยูนิเวอร์แซลอินดิเคเตอร์
15. กระจายลิตมัส
16. อะลูมิเนียมฟอยล์
17. ลูกยาง
18. คีมปลายแหลม
19. ชันโลหะ
20. แท่งโลหะและฐานโลหะ
21. ที่จับบีคิ่วเรต
22. กระบอกรน้ำถัน
23. กระบอกรวขนาด 10 100 และ 50 มิลลิลิตร
24. ขวดวัดปริมาตรขนาด 50 มิลลิลิตร
25. เครื่องกรองลดความดัน บริษัท Buchi รุ่น B-169
26. เครื่องอัดไฮโดรลิก
27. เครื่องชั่งน้ำหนักอย่างละเอียด 4 ตำแหน่ง บริษัท เอส เอ็น ที ยี่ห้อ Mettler-Toledo รุ่น ME 204E
28. เครื่องให้ความร้อนชนิดแผ่น (Hot plate) บริษัท ไอ ที เอส ยี่ห้อ IKA รุ่น C-MAG-HS7
29. เครื่องอินฟราเรดสเปกโทรมิเตอร์ (Fourier transform infrared spectrometer, FTIR) บริษัท PerkinElmer จำกัด รุ่น FTIR Spectrum GX
30. เครื่องวัดการเลี้ยวเบนรังสีเอ็กซ์ (X-ray diffractometer, XRD) บริษัท Bruker AXS รุ่น D8 Advance
31. กล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด (Scanning electron microscope, SEM) บริษัท Philips รุ่น JSM-5200

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

32. กล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราดที่มีกำลังขยายสูง (Field emission scanning electron microscope, FE-SEM) บริษัท Philips รุ่น JSM
33. กล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องผ่าน (Transmission electron microscope, TEM) บริษัท FEI รุ่น TECNAI G<sup>2</sup> 20
34. เครื่องวิเคราะห์เชิงความร้อน (Thermogravimetric analyser, TGA) บริษัท PerkinElmer รุ่น Pyris 1 TGA
35. เครื่องวัดค่าไดอิเล็กตริก (LCR meter)
36. เต้าเผาสาร บริษัท ซวโชติ รุ่น L9/12P
37. ตู้อบ บริษัท MEMMERT รุ่น UNB300
38. เครื่องโซนิเคเตอร์ (Sonicator) บริษัท Sonics & Material, Inc รุ่น VC750

### 3.2 สารเคมี

1. แคลเซียมคลอไรด์ไดไฮเดรต (Calcium chloride dihydrate :  $\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ) ความบริสุทธิ์ 99% บริษัท Carlo Erba Reagents
2. คอปเปอร์คลอไรด์ไดไฮเดรต (Copper chloride dehydrate :  $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ) ความบริสุทธิ์ 99% บริษัท Carlo Erba Reagents
4. ไทเทเนียมเตตระบิวทอกไซด์ (Titanium(IV)butoxide :  $([\text{CH}_3(\text{CH}_2)_3\text{O}]_4\text{Ti})$  ความบริสุทธิ์ 97% บริษัท Sigma-Aldrich
5. ไทเทเนียมเตตระคลอไรด์ (Titanium tetrachloride :  $\text{TiCl}_4$ ) ความบริสุทธิ์ 98% บริษัท Wako
6. แคลเซียมไนเตรตเตตระไฮเดรต (Calcium nitrate tetrahydrate :  $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$ ) ความบริสุทธิ์ 99% บริษัท Carlo Erba Reagents
7. คอปเปอร์ไนเตรตไตรไฮเดรต (Cuppernitrate trihydrate :  $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ ) ความบริสุทธิ์ 99% บริษัท Carlo Erba Reagents
8. กรดไนตริก (Nitric acid :  $\text{HNO}_3$ ) ความบริสุทธิ์ 65% บริษัท Carlo Erba Reagents
9. โซเดียมไฮดรอกไซด์ (Sodium hydroxide :  $\text{NaOH}$ ) ความบริสุทธิ์ 97% บริษัท Carlo Erba Reagents
10. กรดออกซาลิก (Oxalic acid :  $\text{COOH}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ) ความบริสุทธิ์ 99.5% บริษัท Analytical Univar Reagents
11. แอมโมเนีย (Ammonia :  $\text{NH}_3$ ) ความบริสุทธิ์ 30% บริษัท Carlo Erba Reagents

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

12. เอทานอล (Ethanol :  $\text{CH}_2\text{OH}$ ) ความบริสุทธิ์ Absolute บริษัท Carlo Erba Reagents
13. น้ำปราศจากไอออน (De-ionized water : DI)



เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า  
ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

ตารางที่ 3.1 แสดงสภาวะของการสังเคราะห์เคลือบเซรามิกที่เคลือบด้วยวิธีสเปกโตรสโกปีโดยวิธีการตกตะกอนร่วมและวิธีโซโนเคมี

สภาวะ	สารตั้งต้น										ตัวกลาง
	Ca			Cu			Ti				
	ชนิด	จำนวนโมล (โมล)	ปริมาณ (g)	ชนิด	จำนวนโมล (โมล)	ปริมาณ (g)	ชนิด	จำนวนโมล (โมล)	ปริมาณ (ml)	ปริมาณ (ml)	
1	$\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	0.01	1.4862	$\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	0.03	5.1676	$\text{TiCl}_4$	0.04	4.4907	4.4907	24 M NaOH
2	$\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	0.0025	0.5983	$\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$	0.075	1.8296	$\text{TiCl}_4$	0.04	4.4907	4.4907	0.2 M oxalic acid ใน ethanol ปรับ pH เป็น 3
3	$\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	0.0025	0.5983	$\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$	0.075	1.8296	$\text{TiCl}_4$	0.04	4.4907	4.4907	0.2 M oxalic acid ใน ethanol ไม่ปรับ pH
4	$\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	0.0025	0.5983	$\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$	0.075	1.8296	$\text{TiCl}_4$	0.04	4.4907	4.4907	0.2 M oxalic acid ใน ethanol ปรับ pH เป็น 3
5	$\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	0.0025	0.5983	$\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$	0.075	1.8296	$\text{Ti}(\text{O}(\text{CH}_2)_3\text{CH}_3)_4$	0.1	34.9713	34.9713	0.2 M oxalic acid ใน ethanol ไม่ปรับ pH
6	$\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	0.0025	0.5983	$\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$	0.075	1.8296	$\text{Ti}(\text{O}(\text{CH}_2)_3\text{CH}_3)_4$	0.1	34.9713	34.9713	0.2 M oxalic acid ใน ethanol ปรับ pH เป็น 3
7	$\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	0.01	1.4862	$\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	0.03	5.1676	$\text{TiCl}_4$	0.04	4.4907	4.4907	0.2 M oxalic acid ใน ethanol ไม่ปรับ pH
8	$\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	0.01	1.4862	$\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	0.03	5.1676	$\text{TiCl}_4$	0.04	4.4907	4.4907	0.2 M oxalic acid ใน ethanol ปรับ pH เป็น 3

### 3.3 กระบวนการสังเคราะห์แคลเซียมคอปเปอร์ไทเทเนต ( $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ , CCTO)

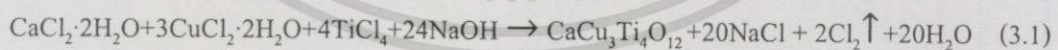
#### 3.3.1 การสังเคราะห์โดยวิธีตกตะกอนร่วม

ในงานวิจัยนี้ทำการสังเคราะห์แคลเซียมคอปเปอร์ไทเทเนต ( $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ , CCTO) โดยวิธีการตกตะกอนโดยการปรับเปลี่ยนชนิดของสารตั้งต้นและตัวกลางที่ใช้ในการทดสอบ จากนั้นนำสารที่ได้ไปทำการเผาแคลไซน์ในช่วง  $500 - 900 \text{ }^\circ\text{C}$  เพื่อหาสภาวะที่เหมาะสมในการเกิดปฏิกิริยา แล้วนำสารที่ได้ไปทำการทดสอบด้วยเทคนิค Fourier transform infrared spectroscopy (FT-IR), X-ray Diffraction (XRD) Scanning electron microscope (SEM), Transmission electron microscopy (TEM), Thermogravimetric analysis (TGA) และตรวจสอบสมบัติไดอิเล็กตริก โดยวิธีการสังเคราะห์แคลเซียมคอปเปอร์ไทเทเนต สามารถแบ่งออกเป็นกลุ่มใหญ่ ๆ ได้เป็นการตกตะกอนร่วมในสารละลายตัวกลางที่เป็นโซเดียมไฮดรอกไซด์และสารละลายกรดออกซาลิก การคำนวณอัตราส่วนการสังเคราะห์ได้แสดงไว้ใน ภาคผนวก ก โดยสภาวะในการสังเคราะห์ทั้งหมดแสดงในตารางที่ 3.1

หมายเหตุ สารละลายกรดออกซาลิกเข้มข้น  $0.2 \text{ M}$  ในเอทานอลที่ไม่ได้ทำการปรับ pH เป็น 3 จะมีค่า pH เป็น 1

#### 3.3.1.1 การตกตะกอนร่วมในสารละลายตัวกลางที่เป็นโซเดียมไฮดรอกไซด์

การสังเคราะห์  $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$  โดยวิธีการตกตะกอนร่วมในสารละลายโซเดียมไฮดรอกไซด์ ได้ใช้แคลเซียมคลอไรด์ไดไฮเดรต คอปเปอร์คลอไรด์ไดไฮเดรต ไทเทเนียมเตตระคลอไรด์เป็นสารตั้งต้น และใช้สารละลายโซเดียมไฮดรอกไซด์เป็นตัวทำให้เกิดการตกตะกอนร่วม สมการการตกตะกอนร่วมดังแสดงไว้ในตารางที่ 3.1 (สภาวะที่ 1) และสมการในการเกิดปฏิกิริยาได้แสดงไว้ในสมการที่ 3.1

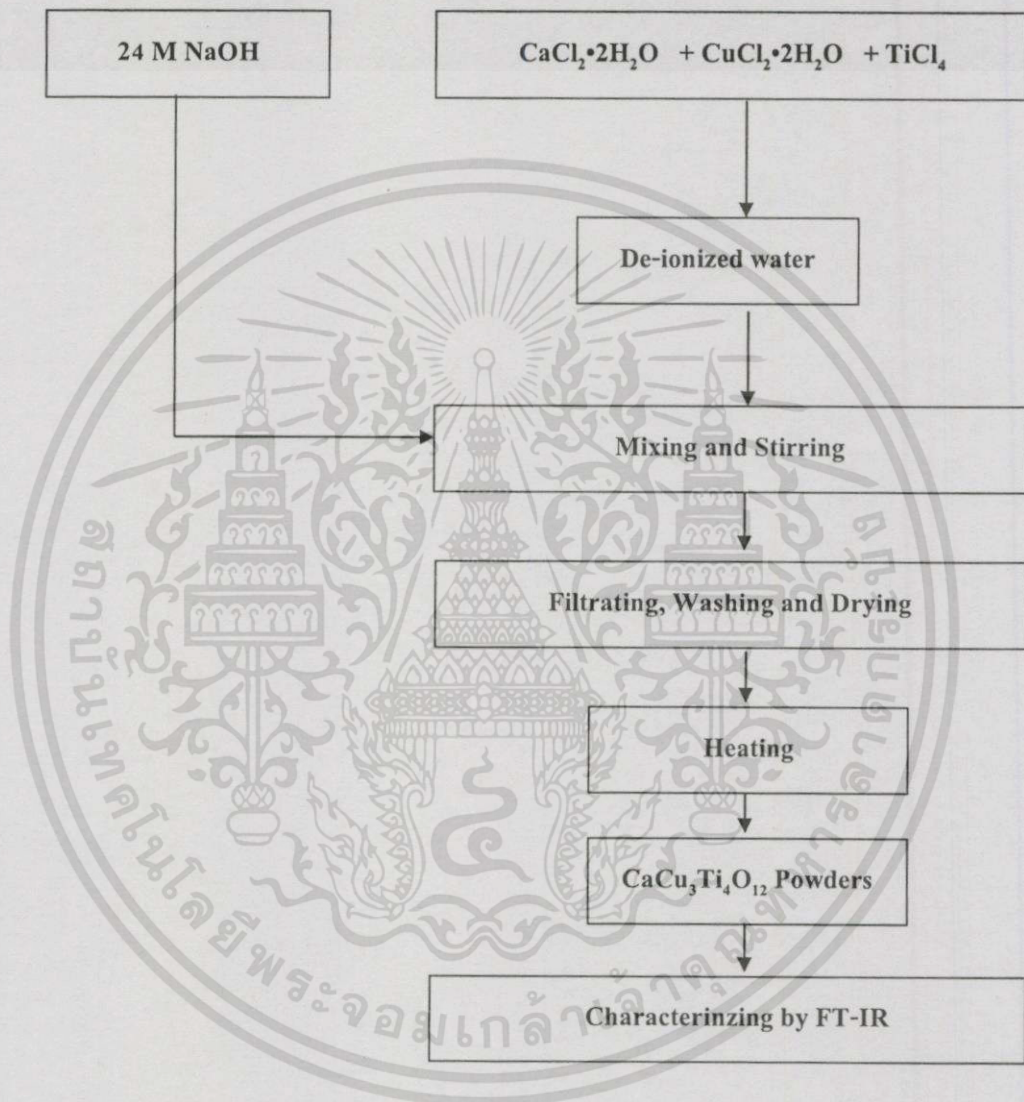


ขั้นตอนการสังเคราะห์แคลเซียมคอปเปอร์ไทเทเนตโดยวิธีการตกตะกอนร่วมในสารละลายโซเดียมไฮดรอกไซด์ (สภาวะที่ 1 จากตารางที่ 3.1)

1. ชั่งสารตั้งต้นแคลเซียมตามปริมาณที่แสดงไว้ในตารางที่ 3.1 ลงในบีกเกอร์ขนาด 25 มิลลิลิตร เติมน้ำ DI 2 มิลลิลิตร เพื่อละลายแคลเซียมคลอไรด์
2. ชั่งสารตั้งต้นคอปเปอร์ตามปริมาณที่แสดงไว้ในตารางที่ 3.1 ลงในบีกเกอร์ขนาด 25 มิลลิลิตร เติมน้ำ DI 6 มิลลิลิตร เพื่อละลายคอปเปอร์คลอไรด์ไดไฮเดรต

3. ผสมสารละลายในข้อที่ 1 และ 2 ลงในขวดวัดปริมาตรขนาด 50 มิลลิลิตร
4. หยดไทเทเนียมคลอไรด์ 4.4907 มิลลิลิตร ที่ละลายช้า ๆ ลงในน้ำกลั่น 10 มิลลิลิตร พร้อมปั่นจนตลอดเวลา (ทำภายใต้อุณหภูมิต่ำกว่า  $5^{\circ}\text{C}$  ในอ่างน้ำแข็ง)
5. ปั่นจนเป็นเวลา 10 นาที
6. เติสารละลายไทเทเนียมเตตระคลอไรด์ลงไปผสมกับสารละลายแคลเซียมคลอไรด์ ไดไฮเดรตและสารละลายคอปเปอร์คลอไรด์ไดไฮเดรตในขวดวัดปริมาตรขนาด 50 มิลลิลิตร แล้วปรับปริมาตรด้วยน้ำ DI
7. ถ่ายสารละลายผสมจากข้อ 6 ลงในบิวเรตขนาด 50 มิลลิลิตร
8. เท 24 M NaOH 50 มิลลิลิตร ลงในบีกเกอร์ขนาด 600 มิลลิลิตร แล้วใส่แท่งแม่เหล็กลงไปปั่นจนตลอดเวลา
9. โขสารละลายในบิวเรตลงในบีกเกอร์ที่บรรจุ 24 M NaOH 50 มิลลิลิตร ที่ละลายจนหมดพร้อมปั่นจนตลอดเวลา
10. เก็บสารไว้เพื่อรอให้ตกตะกอน
11. ทำการกรองโดยใช้เครื่องกรองแบบลดความดันแล้วนำตะกอนที่ได้มาล้างด้วยน้ำกลั่น จน pH ของสารละลายที่ล้าง ออกมาเป็นกลาง (ทดสอบด้วยกระดาษลิตมัส)
12. อบตะกอนให้แห้งที่อุณหภูมิ  $100^{\circ}\text{C}$  เป็นเวลา 24 ชั่วโมง
13. นำตะกอนที่ได้มาบดให้ละเอียดด้วยโกร่งบดสาร
14. นำสารที่ได้ไปเผาแคลไซต์ที่อุณหภูมิ 500 600 700 800 และ  $900^{\circ}\text{C}$  เป็นเวลา 2 ชั่วโมง ใช้อัตราเร็วในการให้และลดความร้อนความร้อน  $5^{\circ}\text{C}/\text{นาที}$

แผนภาพขั้นตอนการสังเคราะห์  $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$  โดยวิธีการตกตะกอนร่วมในตัวอย่างที่เป็นสารละลายโซเดียมไฮดรอกไซด์ได้แสดงไว้ในรูปที่ 3.1



รูปที่ 3.1 แผนภาพแสดงขั้นตอนการสังเคราะห์  $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$  โดยวิธีการตกตะกอนร่วมในตัวอย่างที่เป็นสารละลายโซเดียมไฮดรอกไซด์

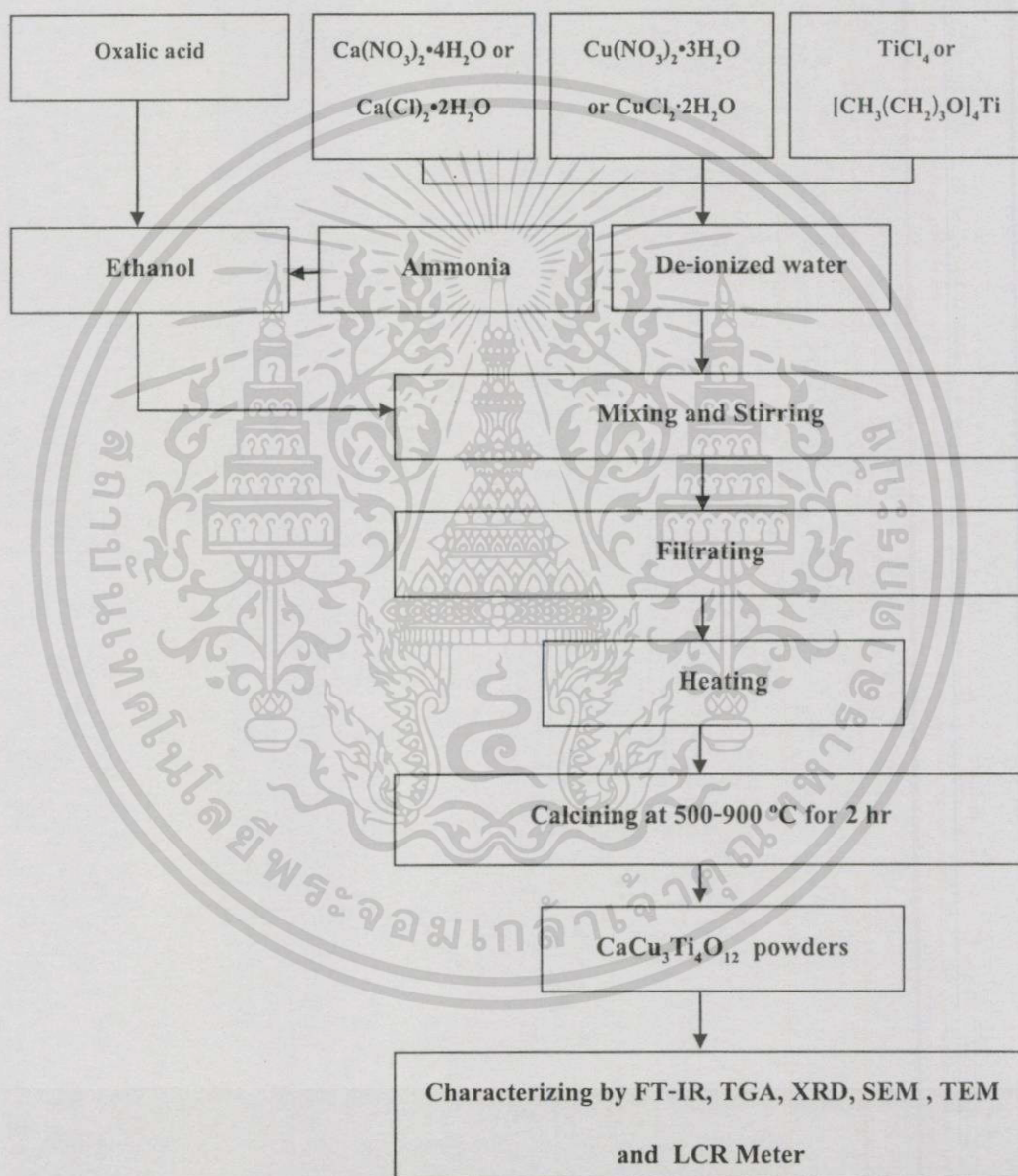
### 3.3.1.2 การตกตะกอนร่วมในตัวกลางที่เป็นสารละลายกรดออกซาลิก

นอกจากจะสังเคราะห์  $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$  ด้วยวิธีตกตะกอนร่วมในสารละลายโซเดียมไฮดรอกไซด์แล้วงานวิจัยนี้ยังได้ทำการสังเคราะห์  $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$  โดยวิธีการตกตะกอนร่วมในสารละลายกรดออกซาลิก การสังเคราะห์  $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$  โดยวิธีการตกตะกอนร่วมในสารละลายกรดออกซาลิก (สภาวะที่ 2 3 4 5 6 7 และ 8) จะใช้สารตั้งต้นและตัวกลางดังแสดงในตารางที่ 3.1

#### ขั้นตอนการสังเคราะห์แคลเซียมคอปเปอร์ไทเทเนตโดยวิธีการตกตะกอนร่วมในสารละลายกรดออกซาลิก

1. ชั่งสารตั้งต้นแคลเซียมตามที่แสดงไว้ในตารางที่ 3.1 ลงในบีกเกอร์ขนาด 25 มิลลิลิตร แล้วละลายด้วยน้ำ DI 1 มิลลิลิตร
2. ชั่งสารตั้งต้นคอปเปอร์ตามที่แสดงไว้ในตารางที่ 3.1 ลงในบีกเกอร์ขนาด 25 มิลลิลิตร แล้วละลายด้วยน้ำ DI 1 มิลลิลิตร
3. ผสมสารละลายในข้อที่ 1 และ 2 ลงในขวดวัดปริมาตรขนาด 50 มิลลิลิตร
4. หยดไทเทเนียมคลอไรด์ 4.4907 มิลลิลิตร ทีละหยดช้า ๆ ลงในน้ำ DI 10 มิลลิลิตร พร้อมปั่นกวนตลอดเวลา (ทำภายใต้อุณหภูมิต่ำกว่า  $5^\circ\text{C}$  ในอ่างน้ำแข็ง)
5. เทสารละลายไทเทเนียมเตตระคลอไรด์ในข้อ 4 ลงไปผสมกับแคลเซียมคลอไรด์ไดไฮเดรตและคอปเปอร์คลอไรด์ไดไฮเดรต ในขวดวัดปริมาตรขนาด 50 มิลลิลิตรในข้อ 3 แล้วปรับปริมาตรด้วยน้ำ DI
6. ถ่ายสารละลายผสมในข้อ 5 ลงในบิวเรตขนาด 50 มิลลิลิตร
7. ชั่งกรดออกซาลิก 25.3266 กรัม แล้วทำการละลายในเอทานอล 200 มิลลิลิตร ในบีกเกอร์ขนาด 600 มิลลิลิตร ปรับ pH ด้วยแอมโมเนีย 30 มิลลิลิตร เพื่อให้ได้ pH เป็น 3 ทดสอบด้วยกระดาษยูนิเวอร์แซลอินดิเคเตอร์ แล้วใส่แท่งแม่เหล็กลงไปปั่นกวน
8. ไซสารละลายจากบิวเรตลงในสารละลายกรดออกซาลิกทีละหยดช้า ๆ จนหมดพร้อมปั่นกวนเป็นเวลา 1 ชั่วโมง
9. ตั้งทิ้งไว้เป็นเวลา 1 คืนเพื่อให้ตกตะกอน
10. นำตะกอนที่ได้มากรองแยกสารละลายออกแล้วเก็บตะกอนไว้ โดยใช้เครื่องกรองแบบลดความดัน
11. อบตะกอนให้แห้งที่อุณหภูมิ  $100^\circ\text{C}$  เป็นเวลา 24 ชั่วโมง
12. นำตะกอนมาบดด้วยโกรังบดสาร

13. นำสารไปเผาเคลสไซด์ที่อุณหภูมิอุณหภูมิ 500 600 700 800 และ 900 °C เป็นเวลา 2 ชั่วโมง ใช้อัตราเร็วในการให้และลดความร้อน 5°C/นาที  
แผนภาพขั้นตอนการสังเคราะห์  $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$  โดยวิธีการตกตะกอนร่วมในตัวกลางที่เป็นสารละลายกรดออกซาลิกได้แสดงไว้ในรูปที่ 3.2

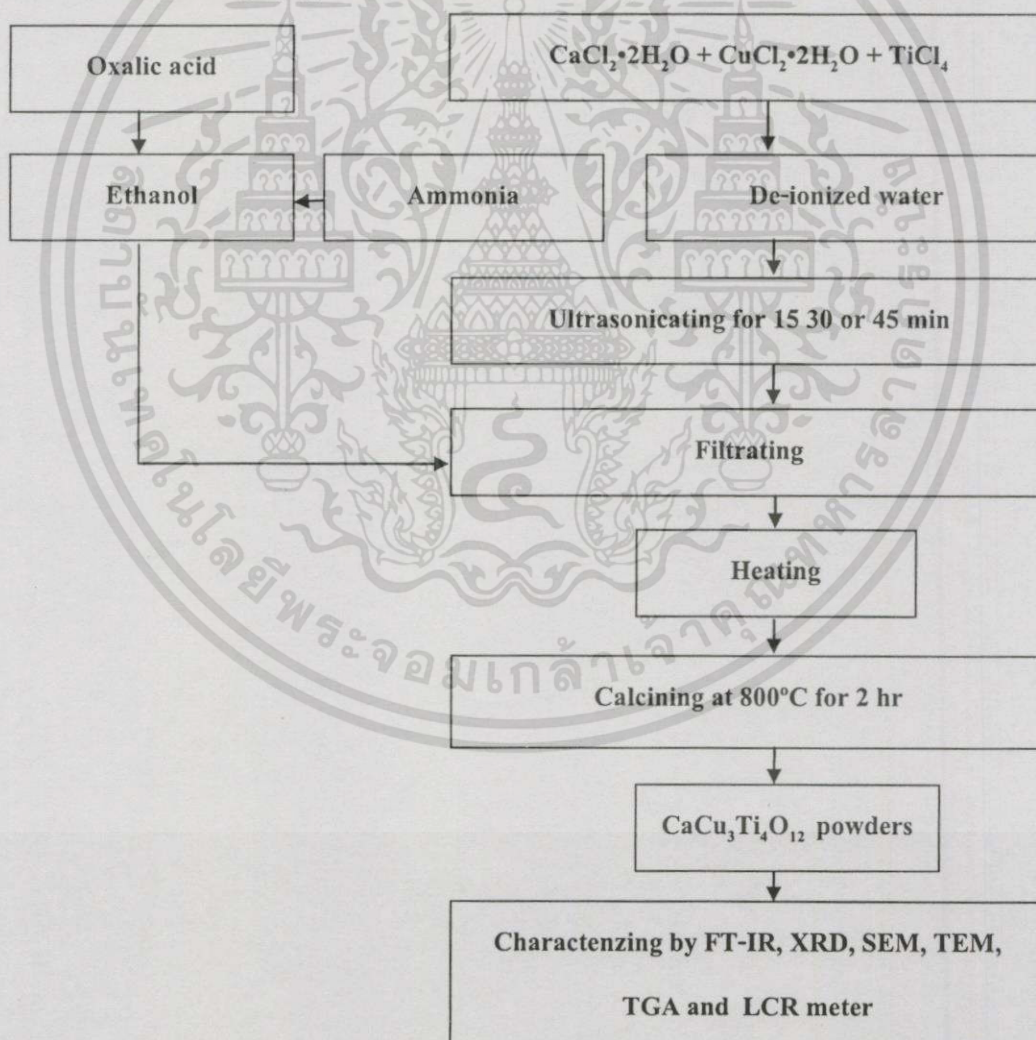


รูปที่ 3.2 แผนภาพแสดงขั้นตอนการสังเคราะห์  $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$  โดยวิธีการตกตะกอนร่วมในตัวกลางที่เป็นสารละลายกรดออกซาลิก

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า  
ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

### 3.4 กระบวนการสังเคราะห์แคลเซียมคอปเปอร์ไทเทเนตโดยวิธีโซโนเคมี (Sonochemical)

การสังเคราะห์แคลเซียมคอปเปอร์ไทเทเนต ( $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ ) ด้วยวิธีโซโนเคมีซึ่งใช้คลื่นอัลตราโซนิกเป็นตัวเร่งให้เกิดปฏิกิริยาเคมีเพื่อทำให้เกิดการตกตะกอน ขั้นตอนการสังเคราะห์จะคล้ายกับวิธีการตกตะกอนร่วม ต่างกันเพียงใช้คลื่นอัลตราโซนิกเป็นเวลา 15 30 และ 45 นาที โดยการสังเคราะห์ด้วยวิธีโซโนเคมีจะทำในเฉพาะตัวกลางที่เป็นกรดออกซาลิก (สภาวะที่ 8) และใช้สารตั้งต้นดังแสดงในตารางที่ 3.1 เนื่องจากการศึกษาในเบื้องต้นพบว่าการตกตะกอนในกรดออกซาลิกให้ผลที่ดีกว่าการตกตะกอนในสารละลายโซเดียมไฮดรอกไซด์ โดยแผนภาพการสังเคราะห์  $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$  ด้วยวิธีโซโนเคมีได้แสดงในรูปที่ 3.3



รูปที่ 3.3 แผนภาพแสดงขั้นตอนการสังเคราะห์  $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$  โดยวิธีโซโนเคมี

### 3.5 การขึ้นรูปเซรามิกส์ $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ [12]

การขึ้นรูปเซรามิก  $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$  ทำได้โดยการชั่งผง  $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$  ที่เตรียม 0.7 กรัมแล้วทำการบดในโถรงบด จากนั้นหยดกาว PVA 1 หยดเพื่อทำหน้าที่ให้ผงเซรามิก  $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$  ยึดเกาะกันได้ดี แล้วบดผสมผงเซรามิก  $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$  กับกาว PVA ให้เข้ากัน แล้วถ่ายสารใส่ในแม่พิมพ์แล้วนำไปอัดขึ้นรูปด้วยเครื่องอัดไฮดรอลิก ด้วยความดัน 2 ตัน เป็นเวลา 2 นาที แล้วนำไปทำการเผาผนึก (Sintering) ที่อุณหภูมิ 1,100 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 12 ชั่วโมง โดยใช้อัตราเร็วในการให้และลดความร้อนอยู่ที่  $5^\circ\text{C}/\text{นาที}$

### 3.6 การพิสูจน์เอกลักษณ์ โครงสร้างผลึก สมบัติความร้อน สัณฐานวิทยาของวัสดุและสมบัติไดอิเล็กทริก

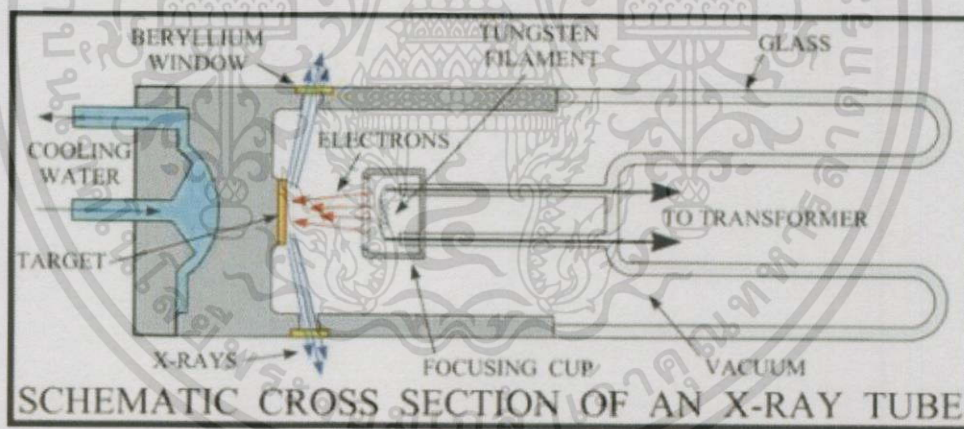
#### 3.6.1 การตรวจวิเคราะห์เชิงโครงสร้างผลึกด้วยเทคนิคการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ (X-ray Diffraction, XRD) [13],[14]

รังสีเอกซ์ถูกค้นพบในปี ค.ศ. 1895 โดยนักวิทยาศาสตร์ชาวเยอรมัน ชื่อ Röntgen รังสีเอกซ์เป็นคลื่นแม่เหล็กไฟฟ้าชนิดหนึ่งที่มีความยาวคลื่นในช่วง  $0.01-100 \text{ \AA}$  แต่นำมาใช้งานที่ความยาวคลื่นช่วง  $0.5-2.5 \text{ \AA}$  รังสีเอกซ์สามารถผลิตได้จากหลอดกำเนิดรังสีเอกซ์ (X-ray tube) ดังแสดงในรูปที่ 3.4 โดยการจ่ายกระแสไฟฟ้าให้แก่เส้นลวดฟิลาเมนต์ (Filament) ซึ่งทำหน้าที่เป็นขั้วแคโทดจนเกิดความร้อน เมื่อความร้อนมากพอที่จะกระตุ้นอิเล็กตรอนของเส้นลวดให้หลุดออกมา จากนั้นให้ความต่างศักย์ 30-50 kV เพื่อเร่งให้อิเล็กตรอนเคลื่อนที่ไปชนโลหะเป้าหมาย (Metal target) ซึ่งทำหน้าที่เป็นขั้วแอโนดโดยทั่วไปนิยมใช้โลหะทองแดง ทำให้อิเล็กตรอนวงในสุด (K-shell) ของอะตอมทองแดงหลุดออกไปแล้วทำให้เกิดช่องว่างของอิเล็กตรอน ทำให้อิเล็กตรอนวงนอกที่อยู่ถัดไปในชั้น (L หรือ M-shell) เปลี่ยนระดับพลังงานลงมาแทนที่ช่องว่างนั้นและได้มีการคายพลังงานออกมาเป็นค่าคงที่ของธาตุนั้น ๆ ดังแสดงในรูปที่ 3.5 รังสีเอกซ์ซึ่งจะถูกปลดปล่อยออกมาผ่านทางหน้าต่างบอริลเลียม (Beryllium window) และจะถูกส่งต่อไปยังชุดกรงหรือแยกความยาวคลื่น (Filter) และอุปกรณ์จัดลำรังสี (Collimator) จนได้รังสีเอกซ์เฉพาะความยาวคลื่นเดียว (Characteristic X-ray) ยิ่งไปที่สารตัวอย่าง เมื่อรังสีเอกซ์ตกกระทบระนาบของอะตอมภายในผลึก ดังแสดงในรูปที่ 3.6 ซึ่งความสัมพันธ์ของค่าตัวแปรต่าง ๆ ถูกเสนอในรูปแบบสมการของ Bragg's law ดังสมการที่ 3.2 รังสีเอกซ์ที่เกิดเลี้ยวเบนออกจากสารตัวอย่างจะถูกตรวจจับด้วยอุปกรณ์ตรวจจับรังสีเอกซ์ (Detector) โดยเครื่อง X-ray Diffractometer ได้แสดงไว้ในรูปที่ 3.7

$$2d\sin\theta = n\lambda \quad (3.2)$$

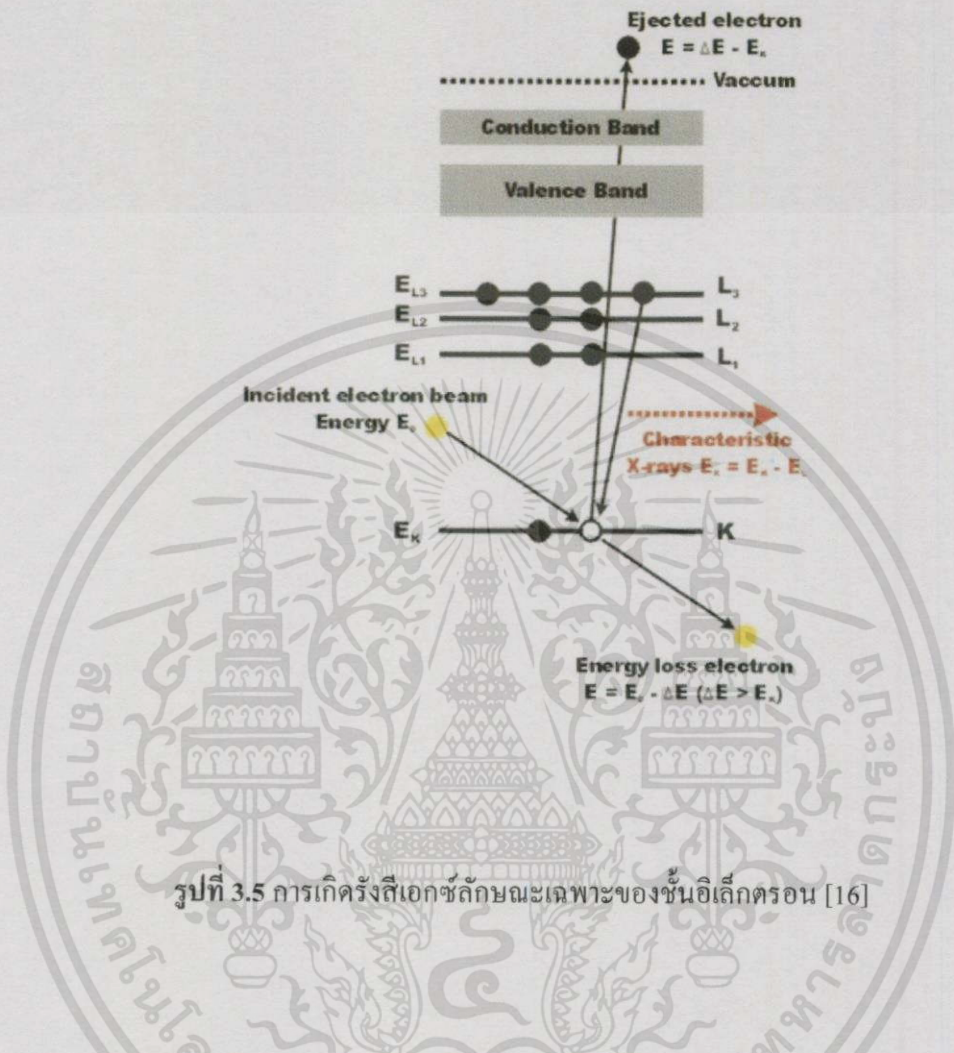
เมื่อ	d	คือ ระยะระหว่างระนาบ
	$\theta$	คือ มุมสะท้อนซึ่งเท่ากับมุมตกกระทบ
	$\lambda$	คือ ความยาวคลื่นของรังสีเอกซ์
	n	คือ อันดับการเลี้ยวเบนมีค่าตั้งแต่ 1,2,3,...

ข้อมูลที่ได้จากการตรวจวิเคราะห์ด้วยเทคนิคการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์สามารถบอกชนิดของสารประกอบที่มีอยู่ในสารตัวอย่าง และสามารถนำมาใช้ศึกษารายละเอียดเกี่ยวกับโครงสร้างของผลึกของสารตัวอย่างนั้น ๆ ได้ นอกจากนี้ข้อมูลที่ได้ยังสามารถนำมาหาปริมาณของสารประกอบแต่ละชนิดในสารตัวอย่าง ปริมาณความเป็นผลึก ขนาดของผลึก ความสมบูรณ์ของผลึก และความเค้น ของสารประกอบในสารตัวอย่าง อีกทั้งความหนาของฟิล์มได้อีกด้วย

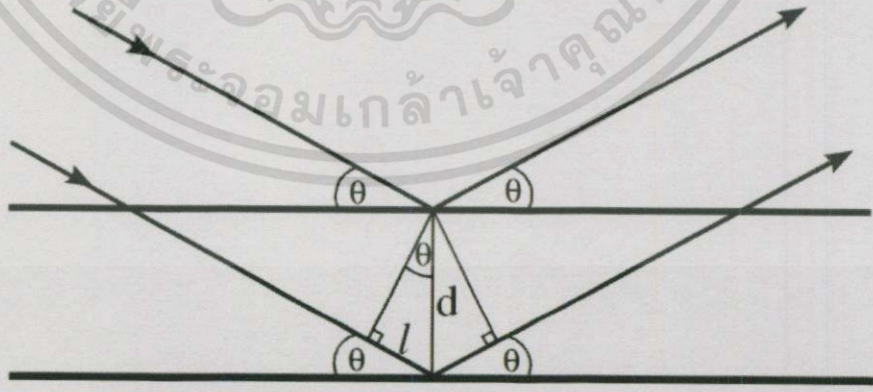


รูปที่ 3.4 หลอดกำเนิดรังสีเอกซ์ [15]

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้



รูปที่ 3.5 การเกิดรังสีเอกซ์ลักษณะเฉพาะของชั้นอิเล็กตรอน [16]



รูปที่ 3.6 การเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์เมื่อตกกระทบผลึก [17]

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้



รูปที่ 3.7 เครื่องวัดการเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์ [18]

### 3.6.2 เครื่องวิเคราะห์โครงสร้างโมเลกุลด้วยเทคนิคการดูดกลืนรังสีอินฟราเรด (Fourier transform infrared spectroscopy, FT-IR) [19]

ฟูเรียร์ทรานสฟอร์มอินฟราเรดสเปกโตรมิเตอร์เป็นเครื่องมือวิเคราะห์หาหมู่ฟังก์ชันของสารประกอบ โดยใช้รังสีอินฟราเรดซึ่งเป็นคลื่นแม่เหล็กไฟฟ้าชนิดหนึ่งที่มีความถี่อยู่ระหว่าง  $4,000-650\text{ cm}^{-1}$  และความยาวคลื่นระหว่าง 2.5 – 15 ไมโครเมตร เมื่อโมเลกุลของสารดูดกลืนรังสีอินฟราเรดเข้าไปจะทำให้พันธะใน โมเลกุลเกิดการสั่นและการหมุนทำให้เกิดการเปลี่ยนของโมเลกุลโดยโมเลกุลของสารแต่ละชนิดจะให้สเปกตรัมที่เป็นเอกลักษณ์ของพันธะในโมเลกุลนั้น ๆ เรียกสเปกตรัมของการตรวจวัดด้วยวิธีนี้ว่า อินฟราเรดสเปกตรัม (Infrared spectrum) ซึ่งเป็นการพลอตระหว่างความถี่หรือความยาวคลื่นและค่าการส่องผ่านของแสง (Transmittance, T) ดังแสดงในรูปที่ 3.8

สมการที่ 3.3 แสดงความสัมพันธ์ระหว่างความเข้มของรังสีที่ผ่านสารตัวอย่างและความเข้มของรังสีที่ตกกระทบสารตัวอย่าง

$$\text{Transmittance} = \frac{I}{I_0} \quad (3.3)$$

$I$  = ความเข้มของรังสีที่ผ่านตัวกลาง

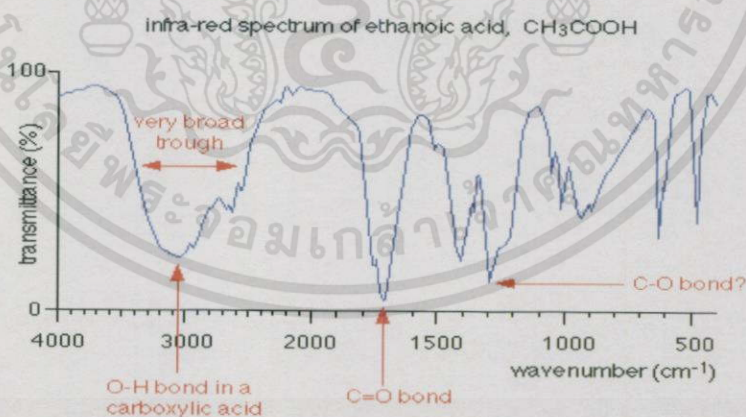
$I_0$  = ความเข้มของรังสีที่ตกกระทบตัวกลาง

Transmittance = อัตราส่วนระหว่างความเข้มของรังสีที่ผ่านสารตัวอย่าง

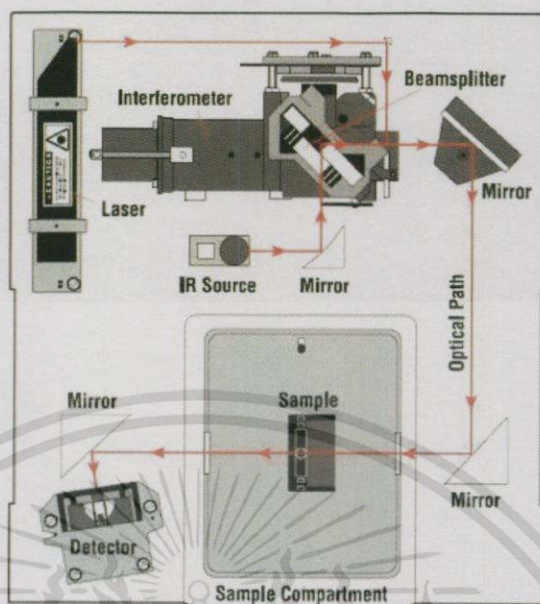
% Transmittance = 100 T

การที่สารจะดูดกลืนรังสีอินฟราเรดนั้น ความถี่ของรังสีที่ถูกดูดกลืนจะต้องตรงกับความถี่ของการสั่นของพันธะเท่านั้น ซึ่งสารอินทรีย์แต่ละชนิดจะมีค่าความถี่ของการสั่นที่จำเพาะและแตกต่างกันไปทำให้สามารถนำเทคนิคนี้มาใช้ในการวิเคราะห์โครงสร้างและชนิดของสารอินทรีย์หรือสารอนินทรีย์ได้ การทำงานของเครื่องวิเคราะห์โครงสร้างพันธะของสารประกอบด้วยเทคนิคฟูเรียร์ทรานสฟอร์มอินฟราเรดสเปกโตรสโคปี ได้แสดงไว้ในรูปที่ 3.9

การเตรียมตัวอย่างทำได้โดยการนำสารตัวอย่างมาบดกับโพแทสเซียมโบรไมด์ (KBr) ในโถงบดสารบดสารให้ละเอียดโดยให้มีการกระจายตัวอย่างสม่ำเสมอจากนั้นวัดด้วยเครื่องฟูเรียร์ทรานสฟอร์มอินฟราเรดสเปกโตรมิเตอร์



รูปที่ 3.8 ตัวอย่างกราฟอินฟราเรดสเปกตรัมที่ได้จากเทคนิคฟูเรียร์ทรานสฟอร์มอินฟราเรดสเปกโตรสโคปี [20]



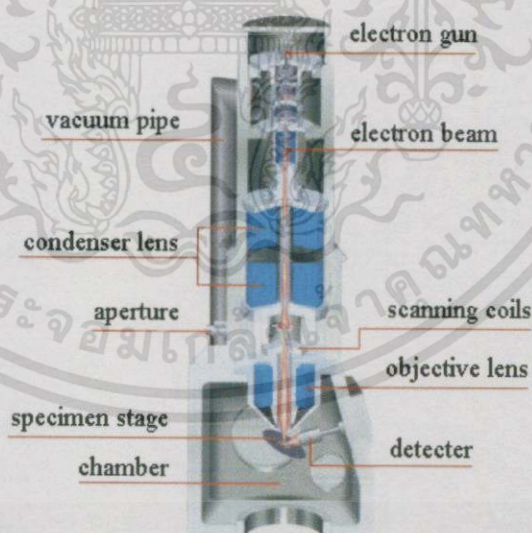
รูปที่ 3.9 การทำงานของเครื่องวิเคราะห์โครงสร้างพันธะของสารประกอบด้วยเทคนิคฟูเรียร์-ทรานสฟอร์มอินฟราเรดสเปกโตรสโคปี [21]

### 3.6.3 การวิเคราะห์สัณฐานวิทยาด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด (Scanning electron microscope, SEM) [22]

กล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราดเป็นกล้องจุลทรรศน์ที่ใช้อิเล็กตรอนเป็นแหล่งกำเนิดแสง เป็นเครื่องมือที่ใช้ศึกษาลักษณะสัณฐานของวัสดุและรายละเอียดของลักษณะพื้นผิวของตัวอย่าง ในระดับจุลภาค ภาพที่ได้จากเครื่อง SEM นี้จะเป็นภาพ 3 มิติ หลักการทำงานของเครื่องโดยแหล่งกำเนิดอิเล็กตรอน (Electron gun) จะทำหน้าที่ผลิตอิเล็กตรอน อิเล็กตรอนจะถูกเร่งด้วยความต่างศักย์ให้เคลื่อนที่ลงมาตามคอลัมน์ในสภาวะสุญญากาศ โดยมีเลนส์รวบรวมรังสี (Condenser lens) ทำหน้าที่รวบรวมกลุ่มอิเล็กตรอนให้กลายเป็นลำอิเล็กตรอน ซึ่งสามารถปรับให้ขนาดของลำอิเล็กตรอนใหญ่หรือเล็กได้ตามต้องการด้วยช่องแอฟเพอร์เจอร์ (Aperture) หากปรับช่องแอฟเพอร์เจอร์ให้มีขนาดเล็ก ลำอิเล็กตรอนก็จะมีขนาดเล็กภาพที่ได้จะมีความคมชัด หลังจากนั้นลำอิเล็กตรอนจะถูกปรับระยะโฟกัสด้วยเลนส์ใกล้วัตถุ (Objective lens) ลงไปบนผิวของสารตัวอย่างที่ต้องการศึกษา โดยมีสแกนคอยล์ (Scan coil) ทำหน้าที่กวาดลำอิเล็กตรอนไปบนผิวของสารตัวอย่าง ภายในกรอบพื้นที่ที่เล็กลง ๆ ทำให้ได้สัญญาณ (Signal) หลายชนิดในเวลาเดียวกันซึ่งได้แก่

1. อิเล็กตรอนทุติยภูมิ (Secondary electrons, SE) จะให้ข้อมูลเกี่ยวกับลักษณะพื้นผิวของสารตัวอย่าง
2. อิเล็กตรอนกระเจิงกลับ (Back scattered electrons, BSE) จะให้ข้อมูลเกี่ยวกับองค์ประกอบทางเคมีบนพื้นผิวของสารตัวอย่าง และให้รายละเอียดเกี่ยวกับความสูงต่ำบนพื้นผิวของสารตัวอย่าง
3. Characteristic X-ray, (X-ray) จะให้ข้อมูลเกี่ยวกับองค์ประกอบทางเคมีบนพื้นผิวของสารตัวอย่าง
4. โอเจิเล็กตรอน (Auger electron) จะให้ข้อมูลเกี่ยวกับองค์ประกอบทางเคมีบนพื้นผิวของสารตัวอย่าง
5. Bremsstrahlung จะทำให้เกิดสัญญาณ Background ซึ่งไม่ค่อยมีประโยชน์ในการนำไปวิเคราะห์หาเอกลักษณ์ของวัสดุจึงจำเป็นต้องกำจัดสัญญาณทิ้ง

สัญญาณเหล่านี้จะถูกตรวจวัดด้วยเครื่องตรวจวัดสัญญาณ (Detector) แล้วส่งไปประมวลผลเป็นภาพต่อไป กล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราดได้แสดงไว้ในรูปที่ 3.10

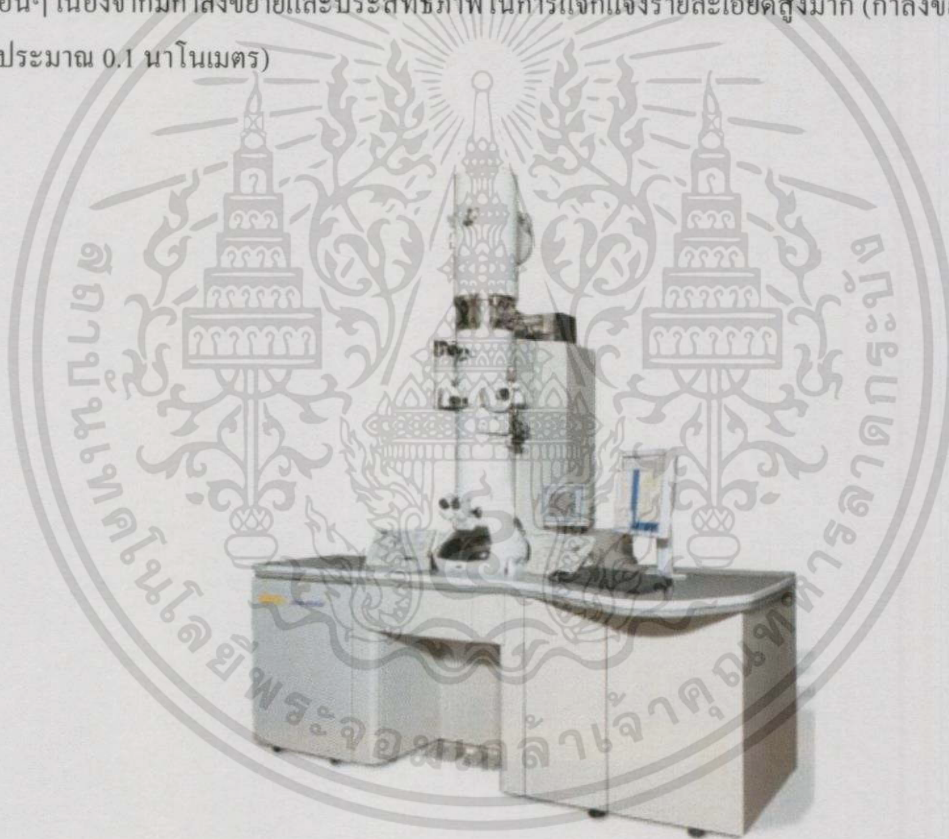


รูปที่ 3.10 กล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด [23]

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

### 3.6.4 การวิเคราะห์ด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องผ่าน (Transmission electron microscope ,TEM) [24]

Transmission electron microscope (TEM) เป็นกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนที่ใช้ศึกษาตัวอย่างชนิดบาง ซึ่งเตรียมขึ้นโดยวิธีพิเศษเพื่อให้ลำอนุภาคอิเล็กตรอนผ่านทะลุได้ การสร้างภาพจากกล้องประเภทนี้จะทำได้โดยการตรวจวัดอิเล็กตรอนที่ทะลุผ่านตัวอย่างนั่นเอง เครื่อง TEM เหมาะสำหรับศึกษารายละเอียดขององค์ประกอบภายในของตัวอย่าง เช่น องค์ประกอบภายในเซลล์ ลักษณะของเยื่อหุ้มเซลล์ ผนังเซลล์ เป็นต้น ซึ่งจะให้รายละเอียดสูงกว่ากล้องจุลทรรศน์ชนิดอื่นๆ เนื่องจากมีกำลังขยายและประสิทธิภาพในการแจกแจงรายละเอียดสูงมาก (กำลังขยายสูงสุดประมาณ 0.1 นาโนเมตร)

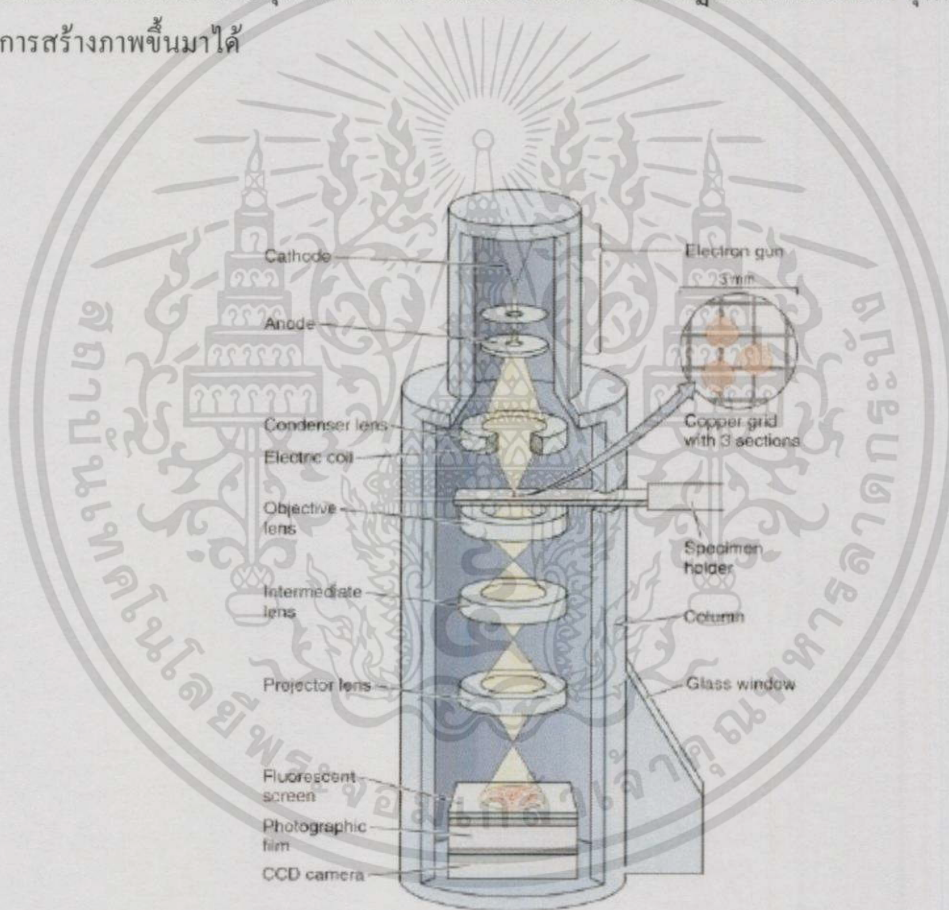


รูปที่ 3.11 กล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด [25]

หลักการทำงานของเครื่อง TEM จะประกอบด้วยแหล่งกำเนิดอิเล็กตรอนซึ่งทำหน้าที่ผลิตอิเล็กตรอนเพื่อป้อนให้กับระบบ โดยกลุ่มอิเล็กตรอนที่ได้จากแหล่งกำเนิดจะถูกเร่งด้วยสนามไฟฟ้า จากนั้นกลุ่มอิเล็กตรอนจะผ่านเลนส์รวบรวมรังสี (Condenser lens) เพื่อทำให้กลุ่ม

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

อิเล็กตรอนกลายเป็นลำอิเล็กตรอน ซึ่งสามารถปรับให้ขนาดของลำอิเล็กตรอนใหญ่หรือเล็กได้ตามต้องการ จากนั้นลำอิเล็กตรอนจะเคลื่อนที่ผ่านตัวอย่างที่จะศึกษา (Specimen) ไป ซึ่งตัวอย่างที่จะศึกษาจะต้องมีลักษณะที่แบนและบางมาก (บ่ออยู่ในช่วงระหว่าง 1-100 นาโนเมตร) จากนั้นจะเกิดการกระเจิงอนุภาคขึ้นเมื่ออิเล็กตรอนทะลุผ่านตัวอย่างไป และอิเล็กตรอนที่ทะลุผ่านตัวอย่างนี้ก็จะถูกปรับโฟกัสของภาพโดยเลนส์ใกล้วัตถุ (Objective lens) ซึ่งเป็นเลนส์ที่ทำหน้าที่ขยายภาพให้ได้รายละเอียดมากที่สุด จากนั้นจะได้รับการขยายด้วยเลนส์ทอดภาพไปสู่จอรับ (Projector lens) และปรับโฟกัสของลำอนุภาคอิเล็กตรอนให้ยาวพอดีที่จะปรากฏบนฉากเรืองแสง สุดท้ายจะเกิดการสร้างภาพขึ้นมาได้



รูปที่ 3.12 ภาพแสดงส่วนประกอบของกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องผ่าน [26]

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

### 3.6.5 การตรวจสอบสมบัติเชิงความร้อนด้วยเครื่อง (Thermogravimetric analyzer , TGA) [27]

การวิเคราะห์ด้วยเทคนิคนี้สามารถใช้ตัวอย่างในการวิเคราะห์เพียงปริมาณเล็กน้อย เทคนิคนี้เหมาะสำหรับการวิเคราะห์การเปลี่ยนแปลงสภาพของวัสดุที่เกี่ยวข้องกับการดูดซับแก๊ส การระเหยของน้ำ การตกผลึก (Crystallization) อันเนื่องมาจากการเปลี่ยนวัฏภาค การสลายตัวของวัสดุ (Decomposition) การศึกษาการเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชันหรือปฏิกิริยารีดักชัน และปริมาณสารสัมพันธ์ (Stoichiometry) โดยตัวอย่างจะถูกวางบนจานขนาดเล็ก และถูกเผาโดยการให้ความร้อนด้วยอัตราการเพิ่มอุณหภูมิคงที่ในบรรยากาศแก๊สเฉื่อย หากต้องการศึกษาการเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชันหรือปฏิกิริยารีดักชันสามารถใช้แก๊สที่มีความว่องไว โดยน้ำหนักของตัวอย่างจะมีการชั่งอย่างต่อเนื่อง ด้วยเครื่องชั่งที่มีความละเอียดสูง แล้วแสดงผลออกมาในรูปเทอร์โมแกรม (Thermogram) ของการเปลี่ยนแปลงมวลที่พล็อตระหว่างน้ำหนักของตัวอย่างที่ลดลงในหน่วยมิลลิกรัม (mg) และอุณหภูมิที่ลดลงในหน่วยองศาเซลเซียส ( $^{\circ}\text{C}$ ) โดยน้ำหนักของตัวอย่างที่เปลี่ยนแปลงจะเกิดขึ้นที่อุณหภูมิเฉพาะของสารแต่ละชนิด น้ำหนักที่หายไปนั้นเกิดมาจากการระเหย การย่อยสลาย หรือการเกิดปฏิกิริยาต่าง ๆ โดยการสูญเสียน้ำหนักที่อุณหภูมิต่ำมักจะเกิดจากการระเหยของน้ำหรือตัวทำละลาย เครื่อง Thermogravimetric analyzer ได้แสดงไว้ในรูปที่ 3.11 ในโครงการพิเศษนี้ได้ทำการวิเคราะห์สารตัวอย่างในโตรเจนและใช้อัตราเร็วในการให้ความร้อน  $5^{\circ}\text{C}/\text{นาที}$



รูปที่ 3.13 เครื่อง Thermogravimetric analyzer (TGA) [28]

### 3.6.6 การตรวจสอบสมบัติไดอิเล็กทริกด้วยเครื่อง LCR meter [29]

การตรวจสอบสมบัติไดอิเล็กทริกจะทำการวัดค่าสภาพยอมสัมพัทธ์ ( $\epsilon_r$ ) ของ เซรามิก  $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$  ด้วยเครื่อง LCR ดังรูปที่ 3.12 โดยนำเซรามิก  $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$  ที่ผ่านการอัดเม็ดและการเผาเรียบร้อยแล้วมาขัดผิวของชิ้นงานทั้งสองด้านให้เรียบด้วยกระดาษทรายเบอร์ 600 800 1000 และ 1200 ตามลำดับ แล้วนำเซรามิก  $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$  ไปอบเพื่อทำให้ชิ้นงานแห้ง แล้วจึงนำมาทำขั้วไฟฟ้าโดยทากาวเงินแล้วนำไปเผาที่  $750\text{ }^\circ\text{C}$  เป็นเวลา 20 นาที หลังจากนั้นนำชิ้นงานไปตรวจวัดค่าความจุไฟฟ้าด้วยเครื่อง LCR meter นำค่าความจุไฟฟ้าที่ได้ไปแทนในสมการที่ 3.2 จะสามารถหาค่าสภาพยอมสัมพัทธ์ของสารตัวอย่างได้

$$\epsilon_r = \frac{tC}{\epsilon_0 A} \quad (3.4)$$

โดย

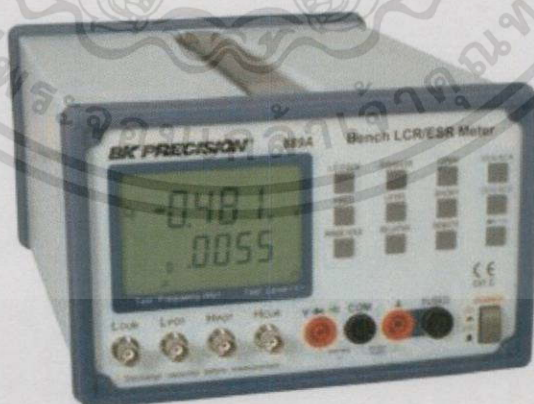
$\epsilon_0$  คือ สภาพยอมของสุญญากาศ  $\epsilon_0 = 8.854 \times 10^{-12}$  F/mm

$\epsilon_r$  คือ ค่าคงที่ไดอิเล็กทริกของชิ้นงาน

C คือ ค่าความจุไฟฟ้า

t คือ ความหนาของชิ้นงาน

A คือ พื้นที่หน้าตัดของชิ้นงาน



รูปที่ 3.14 เครื่อง LCR meter [30]

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

## บทที่ 4

### ผลการวิจัยและอภิปราย

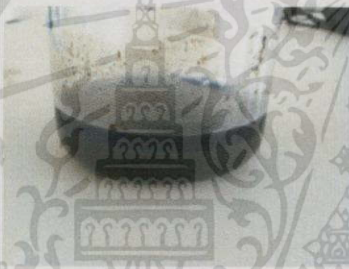




ในบทนี้กล่าวถึงผลการทดลองจากการสังเคราะห์แคลเซียมคอปเปอร์ไททาเนต ( $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ ) ด้วยวิธีการตกตะกอนและวิธีโซโนเคมี ซึ่งจะแสดงผลการศึกษาการตรวจพิสูจน์เอกลักษณ์โดยเทคนิคอินฟราเรดสเปกโทรสโกปี (FT-IR) และโดยเทคนิคการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ (XRD) ผลการศึกษาอุณหภูมิในการสลายตัวของสารด้วยเทคนิค Thermogravimetric analyzer (TGA) ผลการศึกษาสัณฐานวิทยาโดยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด (SEM) และกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องผ่าน (TEM) และผลการตรวจวัดค่าไดอิเล็กทริก พร้อมทั้งอภิปรายผลการทดลองที่ได้ตามลำดับ

#### 4.1 ผลการตรวจวิเคราะห์ $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ ที่สังเคราะห์ด้วยวิธีการตกตะกอน

วิธีการในการสังเคราะห์แคลเซียมคอปเปอร์ไททาเนต ( $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ , CCTO) โดยวิธีการตกตะกอนจะทำการทดลองทั้งหมด 8 สภาวะดังแสดงในตารางที่ 3.1 แล้วนำสารหรือตะกอนที่สังเคราะห์ได้ไปตรวจวิเคราะห์ด้วยเทคนิคต่างๆ ดังกล่าวข้างต้น เพื่อหาสภาวะที่สามารถสังเคราะห์  $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$  ที่มีความบริสุทธิ์สูงสุด

#### 4.1.1 การตรวจสอบลักษณะทางกายภาพของสารที่สังเคราะห์ด้วยวิธีการตกตะกอน



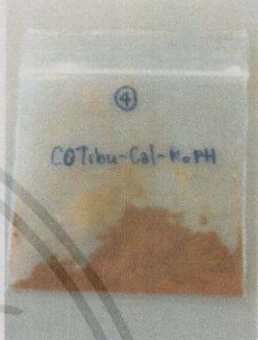


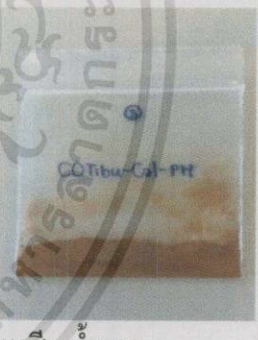
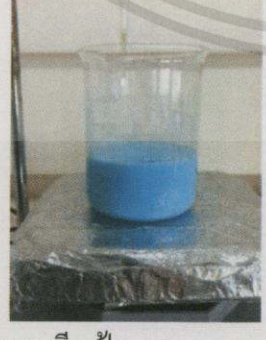
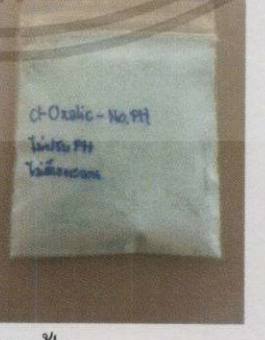
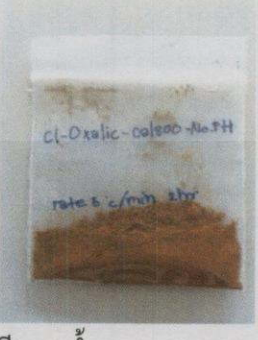
ตารางที่ 4.1 แสดงลักษณะทางกายภาพของสารที่สังเคราะห์ได้จากวิธีการตกตะกอนในสภาวะต่างๆ ทั้ง 8 สภาวะ

สภาวะ	ตะกอนที่เกิดขึ้นในสารละลาย	ผงที่ได้หลังการอบแห้ง	ผงที่ได้หลังการเผาแคลไซน์ที่อุณหภูมิ 800 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 2 ชั่วโมง
1	 <p>ตะกอนสี : ดำ สารละลายสี : น้ำเงิน</p>	 <p>ผงสี : เขียวเข้ม</p>	
2	 <p>ไม่เกิดตะกอน สารละลายสี : เขียว</p>	 <p>ผงสี : เขียว</p>	 <p>ผงสี : น้ำตาลอ่อน</p>


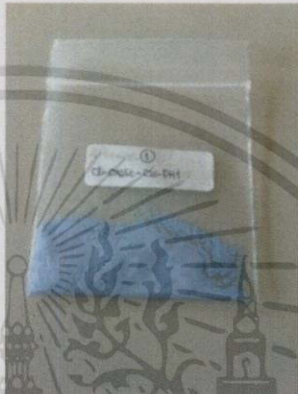

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

สภาวะ	ตะกอนที่เกิดขึ้นในสารละลาย	ผงที่ได้หลังการอบแห้ง	ผงที่ได้หลังการเผาแคลไซนที่อุณหภูมิ 800 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 2 ชั่วโมง
3	 ตะกอนสี : ฟ้า สารละลาย : สีฟ้า	 ผงสี : ฟ้าอ่อน	 ผงสี : น้ำตาลอ่อน
4	 ตะกอนสี : ฟ้า สารละลายสี : ฟ้า	 ผงสี : ฟ้าอ่อน	 ผงสี : ดำ

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

สภาวะ	ตะกอนที่เกิดขึ้นในสารละลาย	ผงที่ได้หลังการอบแห้ง	ผงที่ได้หลังการเผาแคลไซน์ที่อุณหภูมิ 800 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 2 ชั่วโมง
5	 ตะกอนสี : पी สารละลายสี : เหลือง	 ผงสี : ขาวขุ่น	 ผงสี : น้ำตาล
6	 ตะกอนสี : पी สารละลายสี : पी	 ผงสี : पी	 ผงสี : น้ำตาล
7	 ตะกอนสี : पी สารละลายสี : पी	 สีผง : पी	 สีผง : น้ำตาล

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า  
 ไม่ว่าจะกรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

สภาวะ	ตะกอนที่เกิดขึ้นในสารละลาย	ผงที่ได้หลังการอบแห้ง	ผงที่ได้หลังการเผาเคลือบที่อุณหภูมิ 800 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 2 ชั่วโมง
8	 ตะกอนสี: ฟ้า สารละลาย: ใสไม่มีสี	 ผงสี: ฟ้า	 ผงสี: น้ำตาล

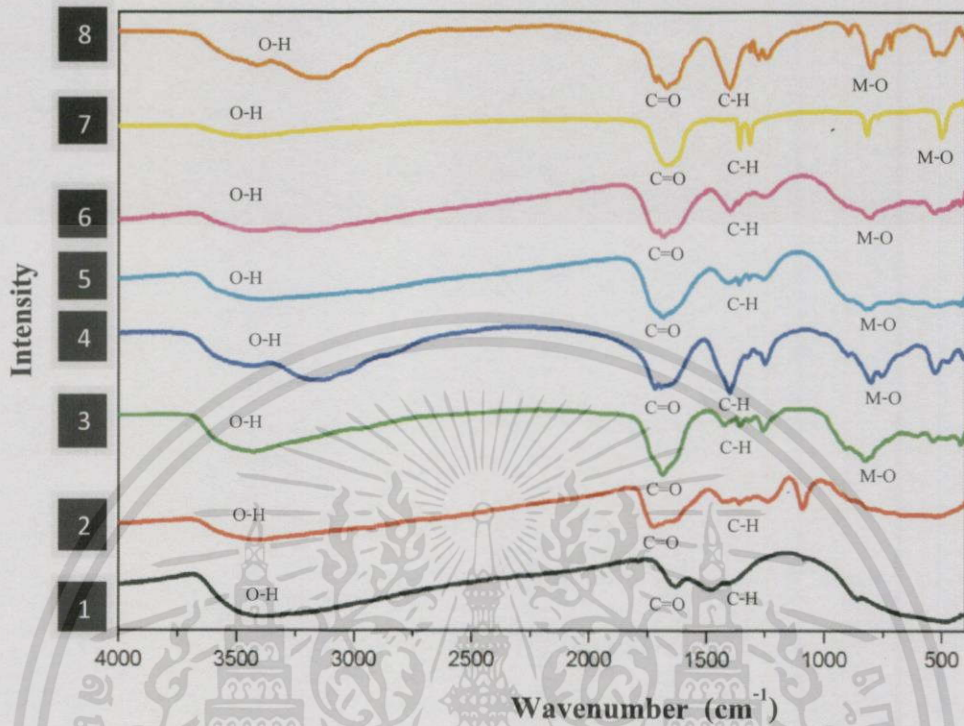
จากตารางที่ 4.1 แสดงลักษณะทางกายภาพของสารที่สังเคราะห์ได้จากสภาวะต่าง ๆ ซึ่งเมื่อพิจารณาจะพบว่า ในสภาวะที่ 1 เป็นการตกตะกอนในตัวกลางที่เป็นโซเดียมไฮดรอกไซด์ โดยใช้สารตั้งต้นเป็นสารประกอบคลอไรด์ จะพบว่าหลังการตกตะกอนจะได้ผลิตภัณฑ์เป็นตะกอนที่มีลักษณะเป็นเกล็ดสีดำในสารละลายที่เป็นสีน้ำเงิน ซึ่งจากผลดังกล่าวนี้แสดงให้เห็นว่าการใช้สารตั้งต้นที่เป็นสารประกอบคลอไรด์ ตกตะกอนในตัวกลางที่เป็นโซเดียมไฮดรอกไซด์ ไม่สามารถสังเคราะห์  $\text{CaCu}_2\text{Ti}_4\text{O}_{12}$  ได้ตามอัตราส่วนเคมีได้ เนื่องจากมีไอออนบางส่วนที่ไม่ทำปฏิกิริยาเหลืออยู่ในสารละลายตัวกลาง จากนั้นได้ทำการสังเคราะห์  $\text{CaCu}_2\text{Ti}_4\text{O}_{12}$  ในตัวกลางกรดออกซาลิกโดยใช้สารตั้งต้นต่างชนิดกัน โดยมีการเปลี่ยนสภาวะในการสังเคราะห์ตามตารางที่ 3.1 โดยในสภาวะที่ 2 เมื่อใช้สารตั้งต้นเป็นสารประกอบโลหะไนเตรดตกตะกอนในกรดออกซาลิกที่ปรับ pH ให้เป็น 3 โดยกรองเอาตะกอนออกซาลออกก่อนการตกตะกอนพบว่าลักษณะทางกายภาพของสารที่สังเคราะห์ได้มีลักษณะเป็นของเหลวชั้นคล้ายเจล มีสีเขียวอ่อน โดยไม่มีตะกอนเกิดขึ้น ในสภาวะที่ 3 และ 4 ใช้สารตั้งต้นเป็นสารประกอบโลหะไนเตรดตกตะกอนในกรดออกซาลิกแบ่งเป็นไม่ปรับ pH และปรับ pH เป็น 3 ลักษณะทางกายภาพของสารที่สังเคราะห์ได้ของทั้งสองสภาวะจะเหมือนกันคือได้ตะกอนสีฟ้า สารละลายสีฟ้า ในสภาวะที่ 5 และ 6 ใช้สารตั้งต้นเป็นสารประกอบโลหะไนเตรดและสารละลายไทเทเนียมบิวทอกไซด์

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

ตกตะกอนในกรดออกซาลิกทั้งที่ไม่ปรับ pH และปรับ pH ให้มีค่าเป็น 3 ตามลำดับ ผลที่เกิดขึ้นพบว่าในสภาวะที่ 5 ลักษณะของสารที่สังเคราะห์ได้จะได้น้ำตาลสีขาวขุ่น สารละลายมีสีเหลืองใส ส่วนในสภาวะที่ 6 ลักษณะของสารที่สังเคราะห์ได้จะได้น้ำตาลสีฟ้าอ่อนในสารละลายสีฟ้าใส และสภาวะที่ 7 และ 8 ใช้สารตั้งต้นเป็นสารประกอบคลอไรด์ตกตะกอนในกรดออกซาลิกทั้งแบบไม่ปรับ pH และปรับ pH เป็น 3 ซึ่งลักษณะทางกายภาพของสารที่สังเคราะห์ได้จากสภาวะที่ 7 จะได้น้ำตาลสีฟ้า สารละลายสีฟ้า ส่วนสารที่สังเคราะห์ได้จากสภาวะที่ 8 จะได้น้ำตาลสีฟ้า และสารละลายใสไม่มีสี

4.1.2 การตรวจสอบเอกลักษณ์ของสารด้วยเทคนิคฟูเรียร์ทรานส์ฟอร์มอินฟราเรดสเปกโทรสโกปี (FT-IR) เทคนิค Thermogravimetric analyzer (TGA) และเทคนิคการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ (X-ray diffraction, XRD)

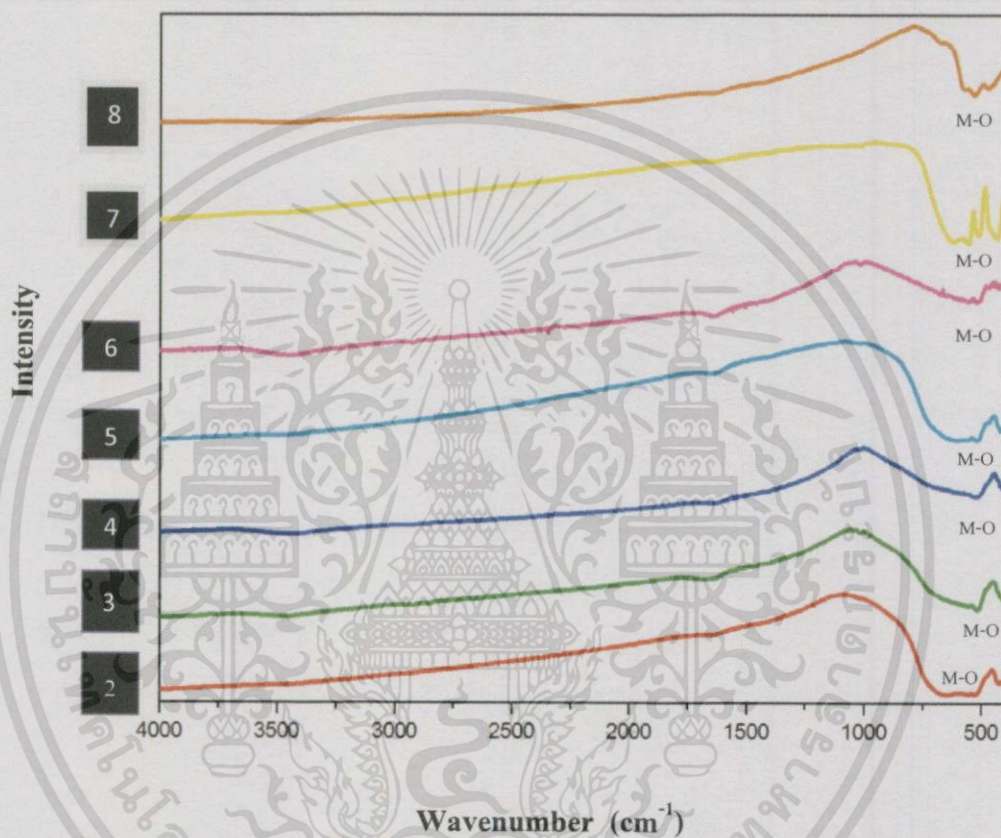
รูปที่ 4.1 แสดงผลอินฟราเรดสเปกตรัมของสารที่สังเคราะห์ได้ด้วยวิธีการตกตะกอนของแต่ละสภาวะที่ยังไม่ได้ทำการเผาแคลไซน์ ซึ่งสารที่สังเคราะห์ได้ในทุกสภาวะก่อนนำไปเผาแคลไซน์แสดงอินฟราเรดสเปกตรัมของการดูดกลืนแสงที่เกี่ยวข้องกับการสั่นของพันธะต่าง ๆ ในลักษณะคล้าย ๆ กัน กล่าวคือพบช่วงการดูดกลืนแสงที่เลขคลื่นเท่ากับ  $3,400\text{ cm}^{-1}$  ซึ่งตรงกับการสั่นของพันธะ O-H Stretching ที่เลขคลื่น  $1,600 - 1,700\text{ cm}^{-1}$  จะตรงกับพันธะ C=O Stretching ที่เลขคลื่นในช่วง  $800 - 1,300\text{ cm}^{-1}$  จะตรงกับการสั่นของพันธะ O-C=O Stretching หรือ C-O Stretching ส่วนช่วงการดูดกลืนแสงที่เลขคลื่นในช่วง  $400 - 700\text{ cm}^{-1}$  ที่แสดงถึงหมู่ที่เป็นสารจำพวกโลหะออกไซด์ (M-O เมื่อ M คือ โลหะ) จะพบในสภาวะการสังเคราะห์ที่ 3-8 เท่านั้น โดยที่เลขคลื่น  $600 - 700\text{ cm}^{-1}$  จะตรงกับการสั่นของพันธะ Ca-O ที่เลขคลื่น  $400 - 450\text{ cm}^{-1}$  จะตรงกับการสั่นของพันธะ Ti-O-Ti และที่เลขคลื่น  $530 - 580\text{ cm}^{-1}$  จะตรงกับการสั่นของพันธะ Cu-O [31]



รูปที่ 4.1 แสดงอินฟราเรดสเปกตรัมของสารที่สังเคราะห์ได้ด้วยวิธีการตกตะกอนในสภาวะการสังเคราะห์ตามที่แสดงไว้ในตารางที่ 3.1 ก่อนการเผาแคลไซน์

รูปที่ 4.2 แสดงผลอินฟราเรดสเปกตรัมของสารที่สังเคราะห์ได้ด้วยวิธีการตกตะกอนในสภาวะต่างๆ ที่นำไปเผาแคลไซน์ที่อุณหภูมิ 800 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 2 ชั่วโมง พบว่าลักษณะของอินฟราเรดสเปกตรัมของสารหลังการเผาแคลไซน์มีความคล้ายคลึงกันในทุกสภาวะการสังเคราะห์ โดยพบว่าเมื่อนำสารที่ได้จากการตกตะกอนไปเผาแคลไซน์ที่อุณหภูมิ 800 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 2 ชั่วโมง อินฟราเรดสเปกตรัมที่ได้จะมีการเปลี่ยนแปลงไป กล่าวคือมีช่วงการดูดกลืนแสงที่ตรงกับการสั่นของพันธะ O-H Stretching ที่ตำแหน่ง  $3,400\text{ cm}^{-1}$ , C=O Stretching ที่ตำแหน่ง  $1,600 - 1,700\text{ cm}^{-1}$  หายไป อันเนื่องจากการสลายตัวที่อุณหภูมิสูง โดยอินฟราเรดสเปกตรัมของสารที่สังเคราะห์ได้ แล้วนำไปเผาแคลไซน์ที่อุณหภูมิ 800 องศาเซลเซียส จะพบเพียงช่วงการดูดกลืนแสงในช่วง  $400 - 700\text{ cm}^{-1}$  ที่แสดงถึงการดูดกลืนแสงของสารจำพวกโลหะออกไซด์ (M-O เมื่อ M คือ โลหะ) โดยที่เลขคลื่น  $600 - 700\text{ cm}^{-1}$  จะตรงกับการสั่นของพันธะ Ca-O ที่เลขคลื่น  $530 - 580\text{ cm}^{-1}$  ซึ่งตรงกับการสั่นของพันธะ Cu-O และที่เลขคลื่น  $400 - 450$

cm<sup>-1</sup> จะตรงกับค่าการสั่นของพันธะ Ti-O-Ti ซึ่งผลที่ได้จากงานวิจัยนี้สอดคล้องกับผลอินฟราเรดสเปกตรัมของ CaCu<sub>3</sub>Ti<sub>4</sub>O<sub>12</sub> ที่ได้รายงานในงานวิจัยของ P.Thomas และคณะ [31]



รูปที่ 4.2 แสดงอินฟราเรดสเปกตรัมของสารที่สังเคราะห์ได้ด้วยวิธีการตกตะกอนในสภาวะการสังเคราะห์ตามที่แสดงไว้ในตารางที่ 3.1 ที่นำไปเผาเคลือบที่อุณหภูมิ 800 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 2 ชั่วโมง

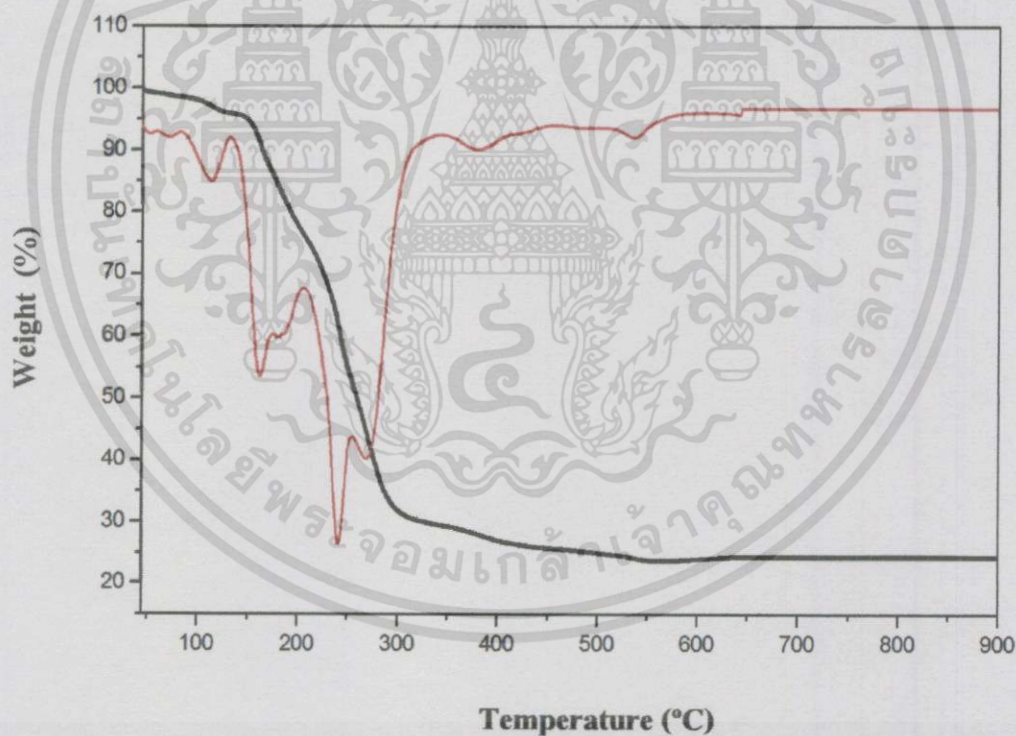
จากนั้นได้นำสารที่สังเคราะห์ได้จากสภาวะต่างๆ ไปเผาเคลือบที่อุณหภูมิ 800 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 2 ชั่วโมง ไปตรวจสอบโครงสร้างผลึกโดยใช้เทคนิคการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ ผลที่ได้ดังแสดงในรูปที่ 4.3

รูปที่ 4.3 แสดงการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ของสารที่สังเคราะห์ได้ ด้วยวิธีการตกตะกอนในสภาวะต่าง ๆ ตามที่แสดงในตารางที่ 3.1 ที่ผ่านการเผาแคลไซน์ที่อุณหภูมิ 800 องศาเซลเซียสเป็นเวลา 2 ชั่วโมง พบว่าผงผลึกที่ได้จากการสังเคราะห์ในสภาวะที่ 8 โดยใช้สารตั้งต้นที่เป็นสารประกอบคลอไรด์ตกตะกอนในกรดออกซาลิกที่ปรับ pH เท่ากับ 3 มีรูปแบบการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ที่ตรงกับไฟล์มาตรฐานของ  $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$  (JCPDS No.01-075-2188) ที่มีโครงสร้างแบบลูกบาศก์เพอร์อฟสไกต์ (Cubic perovskite) [1] โดยพบว่ามีพีคที่ตรงกันในตำแหน่งที่ 34.2 35.8 42.3 45.9 49.2 61.4 และ 72.2 ซึ่งเป็นพีคหลักของ  $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$  และมีพีคแปลกปลอมของวัฏภาคไทเทเนียมออกไซด์ ( $\text{TiO}_2$ ) ปนอยู่ด้วยเล็กน้อยซึ่งแสดงให้เห็นว่าผงผลึก  $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$  ที่สังเคราะห์ได้มีความบริสุทธิ์ค่อนข้างสูง [6] ซึ่งเมื่อพิจารณาสารที่สังเคราะห์ได้จากการตกตะกอนในสภาวะอื่น ๆ ได้แก่ สภาวะที่ 7 จะแสดงรูปแบบการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ที่มีรูปแบบการเลี้ยวเบนตรงกับที่มีวัฏภาคเป็นคอปเปอร์ออกไซด์ ( $\text{CuO}$ ) (JCPDS No.00-0254) ส่วนในสารที่สังเคราะห์ได้จากสภาวะที่ 2 3 4 5 และ 6 พบว่า รูปแบบการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ที่ จะแสดงถึงวัฏภาคหลักที่เป็นไทเทเนียมออกไซด์ ( $\text{TiO}_2$ ) (JCPDS No.00-004-0551) ในตำแหน่งที่ 27.4 36.0 39.2 41.2 44.0 54.3 56.6 62.7 64.0 68.9 และ 69.7 โดยมีวัฏภาครองที่เป็นคอปเปอร์ออกไซด์ ( $\text{CuO}$ ) (JCPDS No.00-004-0551) และ  $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$  ปะปนอยู่ด้วย ซึ่งแสดงให้เห็นว่าสารที่สังเคราะห์ได้ไม่มีความบริสุทธิ์ จากผล XRD ที่ได้จึงสามารถสรุปได้ว่ามีเฉพาะการสังเคราะห์โดยใช้สภาวะที่ 8 ที่ใช้สารตั้งต้นเป็นสารประกอบโลหะคลอไรด์เท่านั้นที่สามารถใช้ในการสังเคราะห์ผงผลึก  $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$  ที่มีความบริสุทธิ์สูงได้



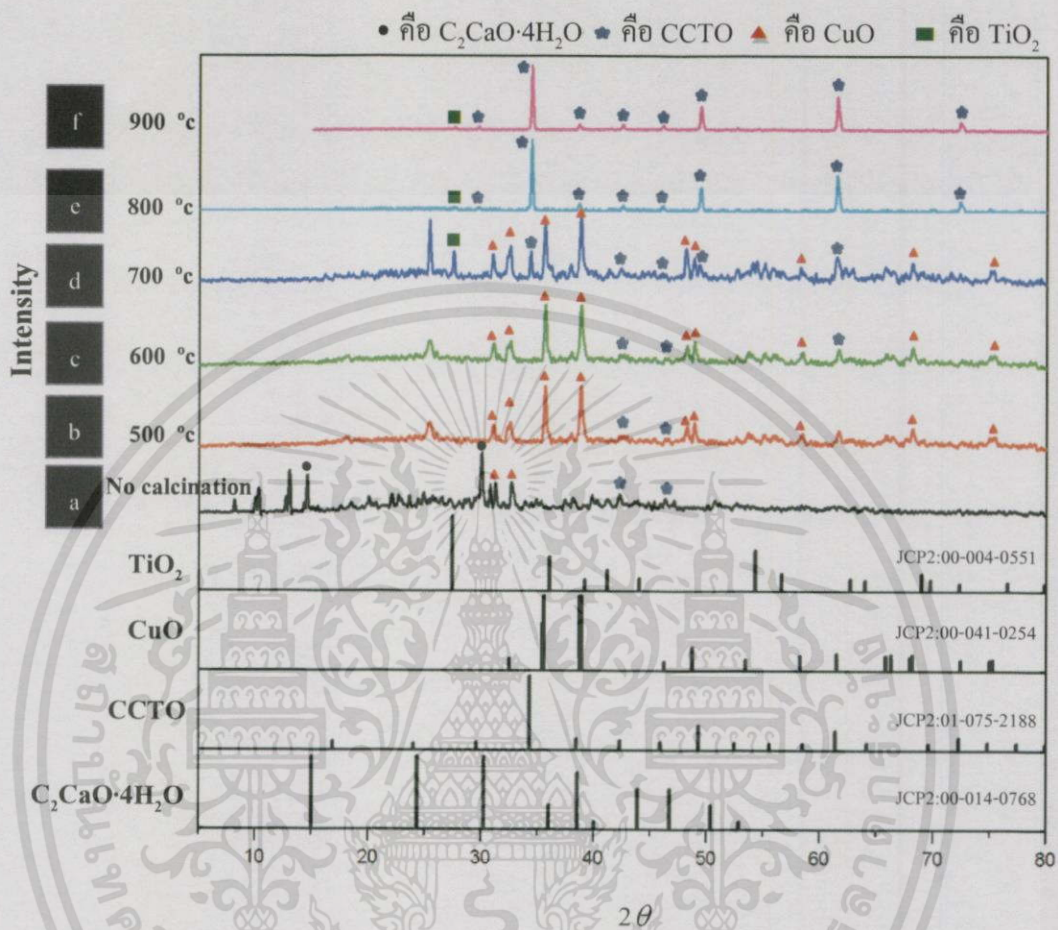
น้ำหนักประมาณร้อยละ 15 ซึ่งการสูญเสียน้ำหนักในช่วงนี้เกิดจากการระเหยของน้ำที่ตกค้างอยู่ในผงผลึก ช่วงที่ 2 เกิดที่อุณหภูมิระหว่าง 150 – 450 องศาเซลเซียส มีการสูญเสียน้ำหนักประมาณร้อยละ 57 โดยการสูญเสียน้ำหนักในช่วงที่สองนี้เป็นผลมาจากการสลายตัวของสารประกอบออกซาเลต (Oxalate) แล้วเปลี่ยนเป็นออกไซด์ของโลหะ และช่วงที่ 3 เกิดที่ช่วงอุณหภูมิ 450 องศาเซลเซียสขึ้นไป มีการสูญเสียน้ำหนักประมาณร้อยละ 3 ซึ่งน่าจะเกิดจากการสลายตัวของสารประกอบประเภทคาร์บอเนตและออกซาเลตที่ยังเหลืออยู่บางส่วน [8] และพบว่าไม่มีการสูญเสียน้ำหนักเมื่อเพิ่มอุณหภูมิขึ้นจนถึง 900 องศาเซลเซียส

จากผลการวิเคราะห์ทางความร้อนที่ได้จากเทคนิค TGA จึงเลือกใช้อุณหภูมิตั้งแต่ 500 – 900 องศาเซลเซียส ในการเผาแคลไซน์ เพื่อศึกษาหาอุณหภูมิที่เหมาะสมในการใช้สังเคราะห์ผงผลึก  $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$  ที่มีความบริสุทธิ์สูง



รูปที่ 4.4 กราฟแสดงผลการสลายตัวทางความร้อนในการเกิดปฏิกิริยาและการเปลี่ยนแปลงโครงสร้างสารในช่วงอุณหภูมิ 50 – 900 องศาเซลเซียส ของผงผลึก  $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$  ที่สังเคราะห์ได้จากการใช้สารตั้งต้นโลหะคลอไรด์คตะกอนในกรดออกซาลิกที่มีค่า pH เป็น 3

จากนั้นได้นำสารที่สังเคราะห์ได้จากสภาวะที่ 8 (จากตารางที่ 3.1) ไปทำการเผาแคลไซน์ที่อุณหภูมิ 500-900 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 2 ชั่วโมง รูปที่ 4.5 แสดงรูปแบบการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ของสารที่สังเคราะห์ได้และเผาแคลไซน์ที่อุณหภูมิต่าง ๆ พบว่า  $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$  ก่อนเผาแคลไซน์จะพบวัฏภาคของคอปเปอร์ออกไซด์ ( $\text{CuO}$ ) และวัฏภาคของสารประกอบออกซาเลต (Oxalate) เป็นหลัก หลังจากนั้นเมื่อนำ  $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$  ไปเผาแคลไซน์ที่อุณหภูมิ 500 600 และ 700 องศาเซลเซียส จะพบว่าไม่ปรากฏฟีกของ  $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$  เกิดขึ้น แต่ปรากฏฟีกที่แสดงถึงวัฏภาคของคอปเปอร์ออกไซด์ ( $\text{CuO}$ ) ไทเทเนียมออกไซด์ ( $\text{TiO}_2$ ) และสารประกอบออกซาเลตที่เกิดขึ้น โดยคอปเปอร์ออกไซด์ ( $\text{CuO}$ ) จะแสดงรูปแบบการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ที่มุม  $2\theta$  ประมาณ 28 31 33 48 49 58 และ 63 ส่วนไทเทเนียมออกไซด์ ( $\text{TiO}_2$ ) จะแสดงรูปแบบการเลี้ยวเบนที่มุม  $2\theta$  ประมาณ 27 36 39 66 และ 68 แต่เมื่อเพิ่ม อุณหภูมิการเผาแคลไซน์เป็นอุณหภูมิ 800 และ 900 องศาเซลเซียส จะพบผลึก  $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$  เกิดขึ้น ในตำแหน่งของฟีกที่เหมือนกัน โดยพบฟีกที่ตำแหน่งมุม  $2\theta$  เท่ากับ 34.289 38.486 42.32 49.276 45.904 61.405 และ 74.848 แสดงให้เห็นว่าสารที่สังเคราะห์ได้ คือ  $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$  [6] จึงสามารถระบุได้ว่าเมื่อใช้อุณหภูมิในการเผาแคลไซน์ที่ 800 และ 900 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 2 ชั่วโมง จะได้วัฏภาคของ  $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$  ที่บริสุทธิ์ที่สุด นอกจากนี้ผลการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์แสดงให้เห็นว่าอุณหภูมิในการเผาแคลไซน์จะส่งผลต่อการเกิดวัฏภาค  $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$  กล่าวคืออุณหภูมิที่ใช้เผาแคลไซน์เพื่อให้เกิดเป็น  $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$  ที่บริสุทธิ์ คือที่ 800 องศาเซลเซียส ในการเผาแคลไซน์ที่ต่ำกว่า 800 องศาเซลเซียส จะไม่สามารถสังเคราะห์  $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$  ได้ แต่จะได้  $\text{CuO}$  และ  $\text{TiO}_2$  เกิดขึ้นแทน โดยการคำนวณขนาดผลึกจากเทคนิค XRD ของ  $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$  ที่เผาแคลไซน์ที่อุณหภูมิ 800 องศาเซลเซียส มีขนาด 23.36 นาโนเมตร และ  $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$  ที่เผาแคลไซน์ที่อุณหภูมิ 900 องศาเซลเซียส มีขนาด 23.88 นาโนเมตร โดยวิธีการคำนวณขนาดผลึกแสดงในภาคผนวก ก

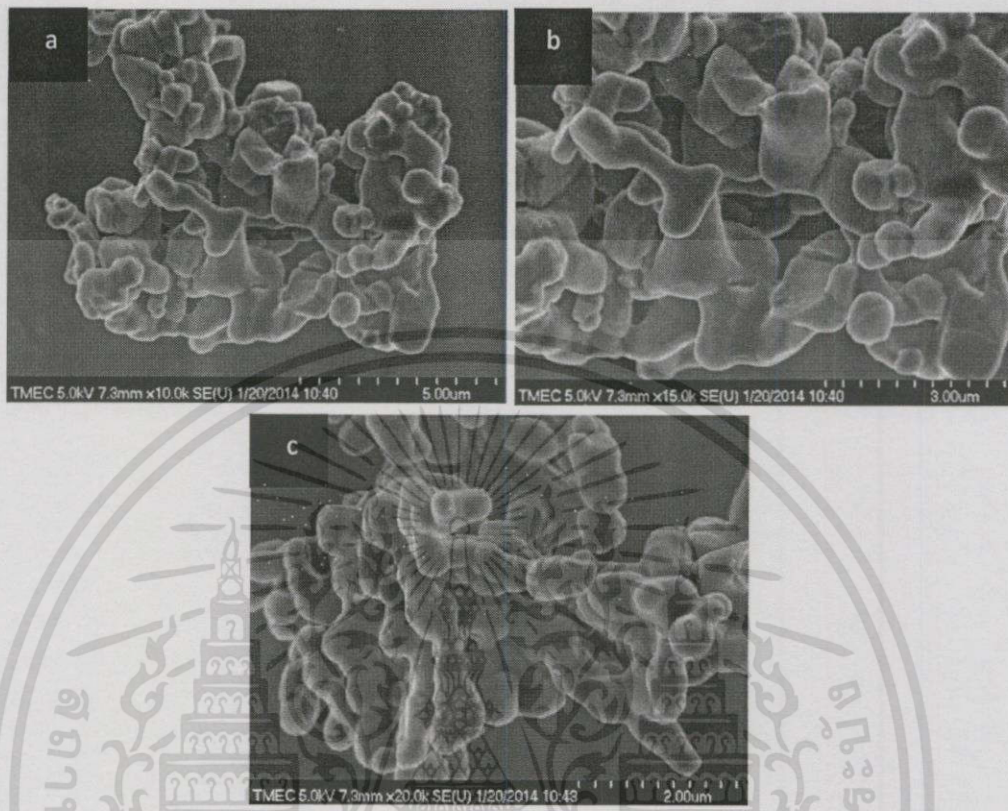


รูปที่ 4.5 แสดงรูปแบบการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ของสารที่สังเคราะห์ได้จากการตกตะกอนในกรดออกซาลิก และนำไปเผาแคลไซน์ที่อุณหภูมิต่างๆ เมื่อ a) ก่อนเผาแคลไซน์ b) เผาแคลไซน์ที่อุณหภูมิ 500 องศาเซลเซียส c) เผาแคลไซน์ที่อุณหภูมิ 600 องศาเซลเซียส d) เผาแคลไซน์ที่อุณหภูมิ 700 องศาเซลเซียส e) เผาแคลไซน์ที่อุณหภูมิ 800 องศาเซลเซียส f) เผาแคลไซน์ที่อุณหภูมิ 900 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 2 ชั่วโมง

4.1.3 การตรวจสอบสัณฐานวิทยาโดยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด (Scanning electron microscope, SEM) และกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องผ่าน (Transmission electron microscope, TEM)



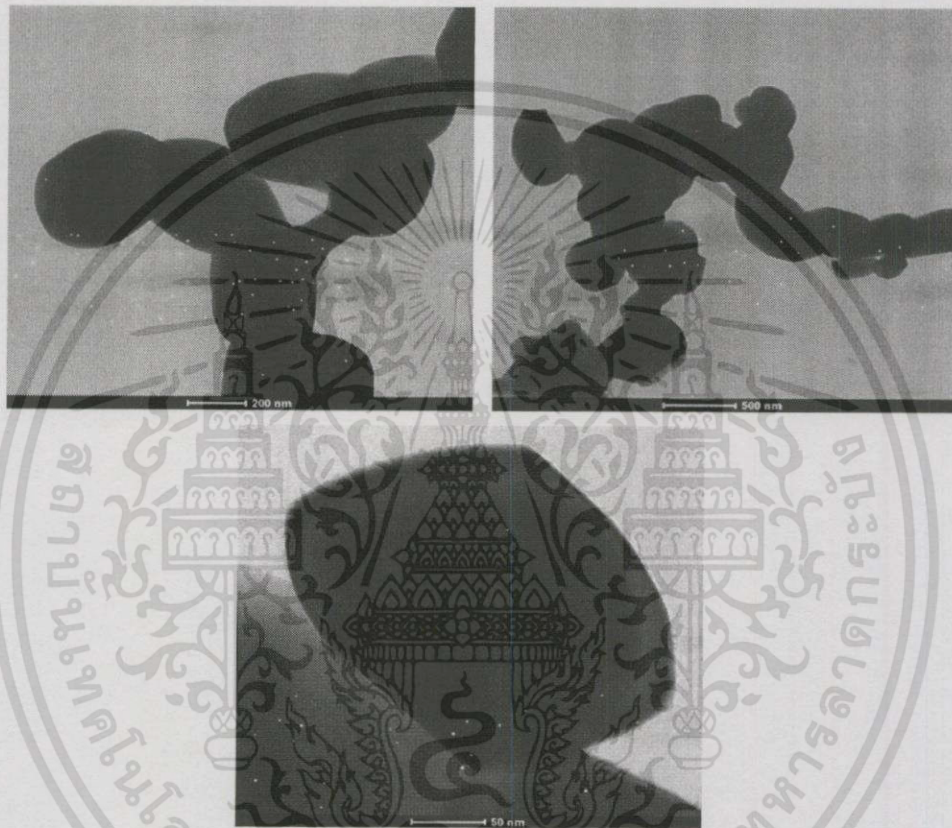
รูปที่ 4.6 แสดงภาพ SEM ของผงผลึก  $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$  ที่สังเคราะห์ได้จากวิธีการตกตะกอน แล้วนำไปเผาแคลไซน์ที่อุณหภูมิ 800 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 2 ชั่วโมง ที่กำลังขยาย a) 15,000 เท่า b) 20,000 เท่า และ c) 30,000 เท่า



รูปที่ 4.7 แสดงภาพ SEM ของผลึก  $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$  ที่สังเคราะห์ได้จากวิธีการตกตะกอน แล้วนำไปเผาแคลไซน์ที่อุณหภูมิ 900 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 2 ชั่วโมง ที่กำลังขยาย a) 10,000 เท่า b)  $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$  b) 15,000 เท่า และ c) 20,000 เท่า

จากรูปที่ 4.6 และ 4.7 แสดงภาพ SEM ของ  $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$  ที่สังเคราะห์ได้จากการตกตะกอนในกรดออกซาลิก แล้วนำไปเผาแคลไซน์ที่อุณหภูมิ 800 และ 900 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 2 ชั่วโมง แล้วนำไปตรวจวิเคราะห์สัณฐานวิทยาโดยใช้กล้องอิเล็กตรอนแบบส่องกราด (SEM) ผลที่ได้พบว่า ผลึกที่ได้เมื่อทำการเผาแคลไซน์ที่ 800 องศาเซลเซียส มีลักษณะรูปร่างที่ไม่แน่นอนมีทั้งเป็นทรงกลม สีเหลี่ยม และหลายเหลี่ยมปนกันอยู่โดยขนาดอนุภาคที่ได้บางส่วนมีการผนึกรวมตัวกันเป็นอนุภาคที่มีขนาดใหญ่ขึ้น ซึ่งมีขนาดอนุภาคที่วัดได้จากเทคนิค SEM มีค่าประมาณ 0.4-2.060 ไมโครเมตร ส่วนผลึกที่ทำการเผาแคลไซน์ที่อุณหภูมิสูงขึ้นที่ 900 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 2 ชั่วโมง (รูปที่ 4.7) มีลักษณะเดียวกับที่เผาที่อุณหภูมิ 800 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 2 ชั่วโมง คือ มีลักษณะรูปร่างที่ไม่แน่นอน มีทั้งที่เป็นผลึกทรงกลม และเหลี่ยมปะปน

กันอยู่ แต่มีการเชื่อมต่อของอนุภาคที่มากกว่าที่เผา 800 องศาเซลเซียส ส่งผลให้มีขนาดอนุภาคที่ใหญ่ขึ้นเล็กน้อย โดยมีขนาดอนุภาคอยู่ในช่วง 0.4 – 2.50 ไมโครเมตร



รูปที่ 4.8 แสดงภาพ TEM ของผงผลึก  $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$  ที่สังเคราะห์ได้จากวิธีการตกตะกอน แล้วนำไปเผาเคลือบที่อุณหภูมิ 800 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 2 ชั่วโมง ที่กำลังขยายแตกต่างกัน



รูปที่ 4.9 แสดงภาพ TEM ของผลึกแคลเซียมคอปเปอร์ไททานเนต ( $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ ) ที่สังเคราะห์ได้จากวิธีการตกตะกอน แล้วนำไปเผาแคลไซน์ที่อุณหภูมิ 900 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 2 ชั่วโมง

รูปที่ 4.8 และ 4.9 แสดงภาพ TEM ของ  $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$  สังเคราะห์ได้จากวิธีการตกตะกอน แล้วนำไปเผาแคลไซน์ที่อุณหภูมิ 800 และ 900 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 2 ชั่วโมง ตามลำดับ ผลที่ได้พบว่าผลึก  $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$  มีลักษณะกลม และเป็นเหลี่ยมปะปนกันอยู่ซึ่งสอดคล้องกับผลที่ได้จากเทคนิค SEM โดยผลึก  $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$  ที่เผาแคลไซน์ที่ 800 องศาเซลเซียส มีขนาดอนุภาคที่วิเคราะห์ได้จากเทคนิค TEM มีการผนึกรวมตัวกันของผลึกเกิดเป็นอนุภาคที่มีขนาดใหญ่ขึ้นอยู่ในช่วง 0.250 – 0.450 ไมโครเมตร ส่วนผลึกที่เผาแคลไซน์ที่ 900 องศาเซลเซียส มีขนาดที่ใหญ่ขึ้นเล็กน้อย คือมีขนาดในช่วง 0.20 – 0.70 ไมโครเมตร

จากผลการตรวจวิเคราะห์ด้วยเทคนิคทางวิทยาศาสตร์ต่าง ๆ จึงสามารถสรุปได้ว่า จากสถานะที่ใช้ในการสังเคราะห์ทั้ง 8 สถานะ มีเพียงสถานะที่ 8 ซึ่งใช้สารตั้งต้นเป็นสารประกอบคลอไรด์ ได้แก่ แคลเซียมคลอไรด์เดคาไฮเดรต ( $\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ) คอปเปอร์คลอไรด์ไตรไฮเดรต

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

( $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ) และไทเทเนียมเตตระคลอไรด์ ( $\text{TiCl}_4$ ) ตกตะกอนลงในกรดออกซาลิกละลายในเอทานอลที่ปรับ pH เท่ากับ 3 และเผาแคลไซน์ที่อุณหภูมิ 800 องศาเซลเซียส เพียงสภาวะเดียวเท่านั้นที่สามารถสังเคราะห์แคลเซียมคอปเปอร์ไททานेट ( $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ ) ได้ ดังนั้นจึงได้เลือกใช้สภาวะในการสังเคราะห์นี้ไปทำการการสังเคราะห์  $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$  ด้วยวิธีโซโนเคมีต่อไป

## 4.2 ผลการตรวจวิเคราะห์ $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ ที่สังเคราะห์ด้วยวิธีโซโนเคมี







วิธีการนี้จะใช้สารตั้งต้นเหมือนกับการสังเคราะห์  $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$  โดยวิธีการตกตะกอนปกติ แต่แตกต่างกันที่ในช่วงการตกตะกอนจะมีการผ่านคลื่นอัลตราโซนิกลงไป เพื่อกระตุ้นให้เกิดปฏิกิริยาของสารได้ดีขึ้น และได้อนุภาคของตะกอนที่มีขนาดเล็กและมีความใกล้เคียงกันสูง ซึ่งสารตั้งต้นที่ใช้จะเป็นสารประกอบคลอไรด์ โดยได้ทำการเตรียมสารละลายผสมของแคลเซียมคลอไรด์ไดไฮเดรต ( $\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ) คอปเปอร์คลอไรด์ไดไฮเดรต ( $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ) และไทเทเนียมเตตระคลอไรด์ ( $\text{TiCl}_4$ ) แล้วนำไปตกตะกอนในกรดออกซาลิกที่ละลายในเอทานอล เติมแอมโมเนียเพื่อปรับ pH ของสารให้เท่ากับ 3 (สภาวะการทดลองที่ 8 ตามตารางที่ 3.1) หลังจากนั้นจะนำไปหยดด้วยสารผสมทั้ง 3 ชนิด ชำ้กัน โดยในระหว่างการหยดสารได้ใช้คลื่นอัลตราโซนิคจากเครื่องโซโนเคมี แทนการปั่นกวนโดยใช้แท่งแม่เหล็ก เพื่อให้ได้อนุภาคของตะกอนขนาดเล็ก โดยจะทำการผ่านคลื่นอัลตราโซนิคในเวลา 3 ช่วง ได้แก่ 15 30 และ 45 นาที เพื่อทำการเปรียบเทียบขนาดของอนุภาคที่ได้ หลังจากนั้นจะนำตะกอนออกไปอบแห้งที่อุณหภูมิ 100 องศาเซลเซียสเป็นระยะเวลา 1 วัน แล้วนำตะกอนที่สังเคราะห์ได้ไปเผาแคลไซน์ที่อุณหภูมิ 800 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 2 ชั่วโมง แล้วนำไปตรวจวิเคราะห์ด้วยเทคนิคต่าง ๆ

### 4.2.1 การตรวจสอบลักษณะทางกายภาพของ $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ ที่สังเคราะห์ด้วยวิธีโซโนเคมี

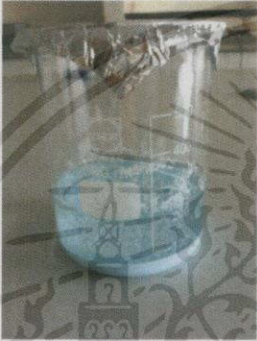


จากตารางที่ 4.2.1 พบว่าตะกอนที่เกิดขึ้นจากการหยดสารผสมที่เป็นสารประกอบคลอไรด์ลงในกรดออกซาลิกที่ละลายในเอทานอลที่ปรับ pH ให้เท่ากับ 3 จะมีลักษณะเป็นตะกอนที่มีสีฟ้าอ่อนและมีขนาดอนุภาคที่เล็ก มีความละเอียดของตะกอนมาก เมื่อพิจารณาจะพบว่าตะกอนที่เกิดขึ้นในรูปของสารละลายและตะกอนหลังการอบแห้งที่ได้จากการผ่านคลื่นอัลตราโซนิคในเวลาต่าง ๆ กัน พบว่า จะไม่มีความแตกต่างกันของลักษณะสีของตะกอนที่เกิดขึ้น และเมื่อนำตะกอนของ  $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$  ที่ได้จากการสังเคราะห์ด้วยวิธีโซโนเคมีของทั้งสามสภาวะไปเผาแคลไซน์ที่อุณหภูมิ 800 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 2 ชั่วโมง พบว่าตะกอนที่ได้มีสีน้ำตาลเข้มเหมือนกัน

ดังแสดงในตารางที่ 4.2 โดยสภาวะ S15 S30 และ S45 แสดงถึงสภาวะที่ได้ผ่านคลื่นอัลตราโซนิคเป็นเวลา 15 30 และ 45 นาที ตามลำดับ

ตารางที่ 4.2 แสดงลักษณะทางกายภาพของ  $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$  ที่สังเคราะห์ได้จากวิธีโซโนเคมีที่ผ่านคลื่นอัลตราโซนิคเป็นเวลา 15 30 และ 45 นาที

สภาวะ	ตะกอนที่เกิดขึ้นในสารละลายกรดออกซาลิก	ผงที่ได้หลังการอบแห้ง	$\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ ที่ได้จากวิธีโซโนเคมี (หลังเผาที่อุณหภูมิ 800 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 2 ชั่วโมง)
S15	 ตะกอนสี : ฟ้า สารละลายสี : ใส	 ผงสี : ฟ้า	 ผงสี : น้ำตาล
S30	 ตะกอนสี : ฟ้า สารละลายสี : ใส	 ผงสี : ฟ้า	 ผงสี : น้ำตาล

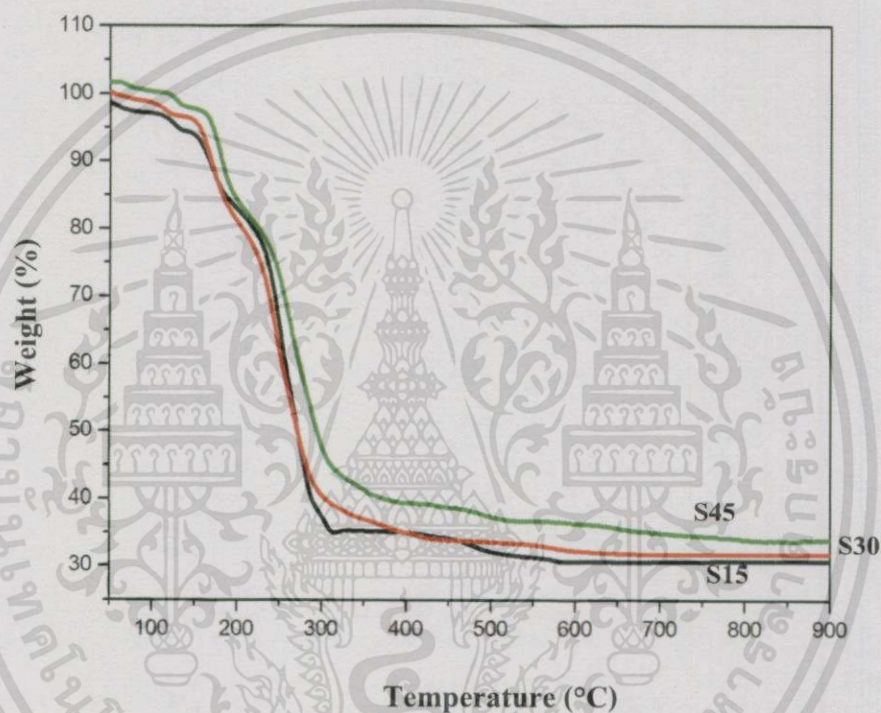
เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า  
ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

สภาวะ	ตะกอนที่เกิดขึ้นในสารละลายกรดออกซาลิก	ผงที่ได้หลังการอบแห้ง	$\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ ที่ได้จากวิธีโซโนเคมี (หลังเผาที่อุณหภูมิ 800 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 2 ชั่วโมง)
S45	 ตะกอนสี : ฟ้า สารละลายสี : ใส	 ผงสี : ฟ้า	 ผงสี : น้ำตาล

#### 4.2.2 การศึกษาการสลายตัวทางความร้อนด้วยเครื่อง Thermogravimetric analyzer (TGA)

รูปที่ 4.10 แสดงผลของการสูญเสียน้ำหนักของสารด้วยเทคนิค TGA ของสารที่สังเคราะห์ได้จากวิธีโซโนเคมีก่อนการเผาเคลือบที่ได้ออกจากการผ่านคลื่นอัลตราโซนิกเป็นเวลา 15 30 และ 45 นาที พบว่า การสูญเสียน้ำหนักจะมีลักษณะที่เหมือนกันกับการสูญเสียน้ำหนักของสารที่สังเคราะห์ได้จากวิธีการตกตะกอนในกรดออกซาลิก กล่าวคือ มีการสูญเสียน้ำหนักอยู่ 3 ช่วง คือ ช่วงที่ 1 เกิดในช่วงอุณหภูมิ 30 – 170 องศาเซลเซียส มีการสูญเสียน้ำหนักประมาณร้อยละ 30 ซึ่งการสูญเสียน้ำหนักในช่วงนี้เกิดจากการระเหยของน้ำที่ตกค้างอยู่ในผงผลึก ช่วงที่ 2 เกิดที่อุณหภูมิระหว่าง 170 – 500 องศาเซลเซียส มีการสูญเสียน้ำหนักประมาณร้อยละ 31 ซึ่งการสูญเสียน้ำหนักในช่วงนี้เกิดจากการสลายตัวของสารประกอบออกซาลेट (Oxalate) แล้วเปลี่ยนรูปเป็นออกไซด์ของโลหะ และช่วงที่ 3 เกิดในช่วงอุณหภูมิ 500 องศาเซลเซียสขึ้นไป มีการสูญเสียน้ำหนักประมาณร้อยละ 2 ซึ่งอาจเกิดจากการสลายตัวของสารประกอบคาร์บอนेट และสารประกอบออกซาลेट บางส่วนที่ยังสลายตัวไม่หมด [8] และพบว่าไม่มีการสูญเสียน้ำหนัก เมื่อเพิ่มอุณหภูมิขึ้นจนถึง 900 องศาเซลเซียส จากผลการวิเคราะห์ทางความร้อนที่ได้จากเทคนิค TGA ที่ได้ ทำให้เราทราบ

ถึงช่วงการสลายตัวและการสูญเสียน้ำหนักของสารที่สังเคราะห์ได้จากวิธีโซโนเคมี มีลักษณะเดียวกันกับการตกตะกอนปกติ คือมีเสถียรภาพทางน้ำหนัก ตั้งแต่อุณหภูมิ 700 องศาเซลเซียส เป็นต้นไป จึงได้เลือกใช้อุณหภูมิในการเผาแคลไซน์ที่ 800 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 2 ชั่วโมง ในการเผาสารที่สังเคราะห์ได้จากวิธีโซโนเคมีเพื่อให้ได้ผงผลึก  $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$

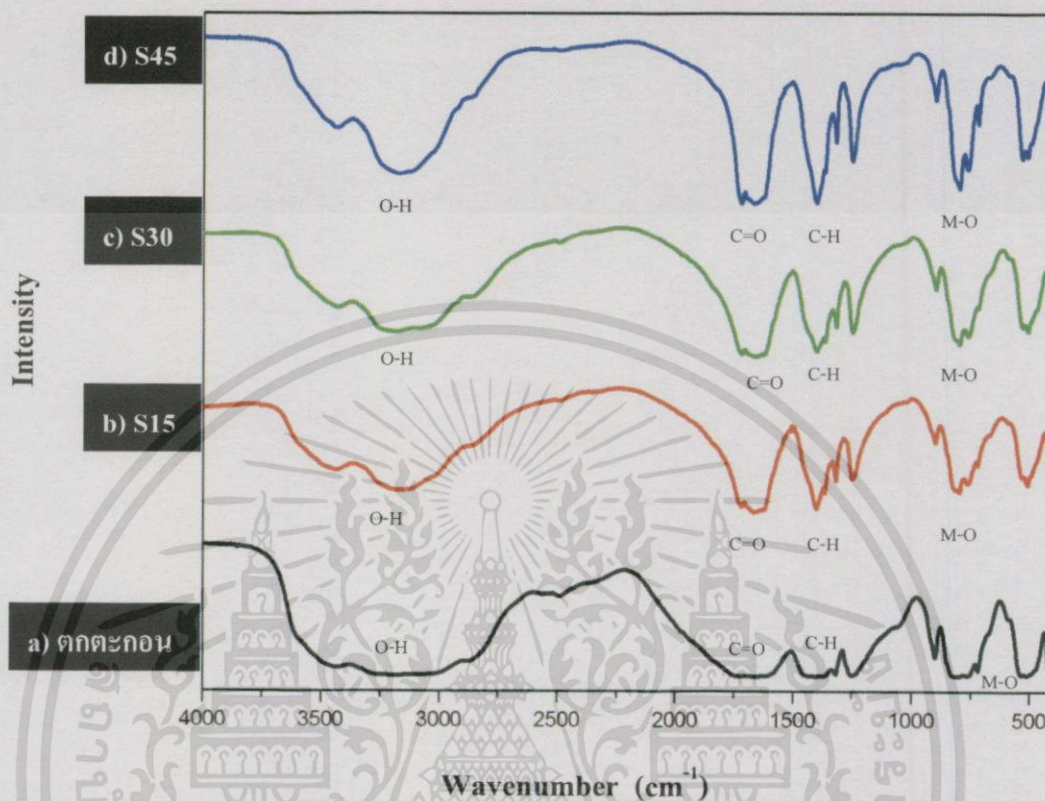


รูปที่ 4.10 กราฟแสดงผลการสลายตัวทางความร้อนในการเกิดปฏิกิริยาและการเปลี่ยนแปลงโครงสร้างสารในช่วงอุณหภูมิ 50 – 900 องศาเซลเซียส ของสารที่สังเคราะห์ได้จากวิธีโซโนเคมีที่ผ่านคลื่นอัลตราโซนิคเป็นเวลา 15 30 และ 45 นาที

#### 4.2.3 การตรวจสอบเอกลักษณ์ของสารด้วยเครื่องฟูเรียรทรานส์ฟอร์มอินฟราเรด สเปกโทร สโกปี (FT-IR)

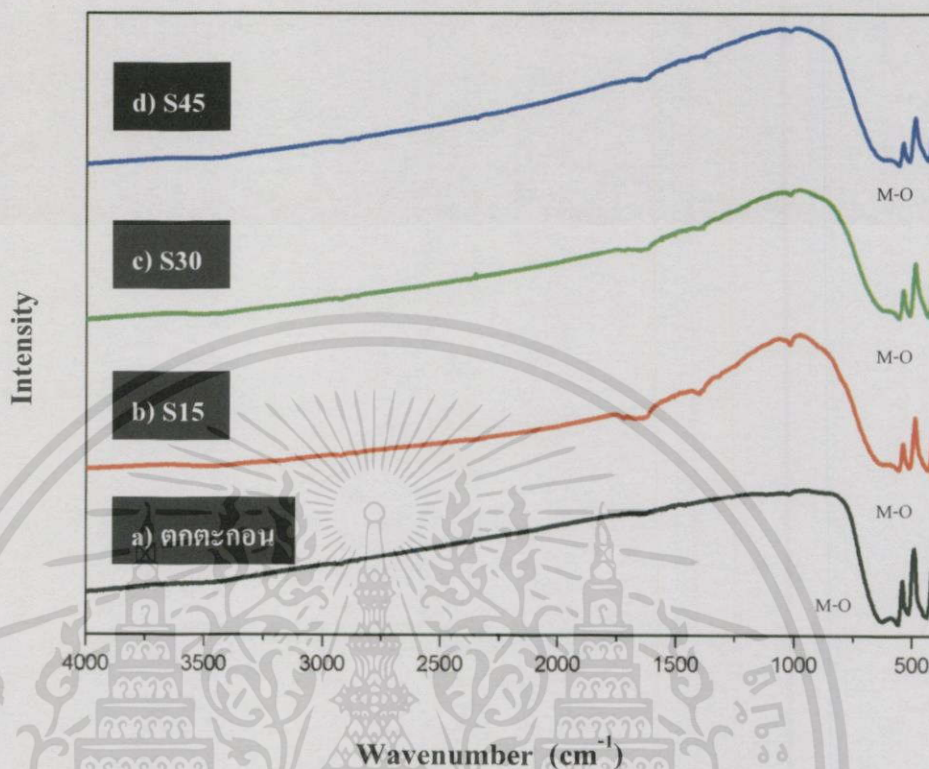
ในงานวิจัยนี้ได้ทำการสังเคราะห์  $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$  โดยวิธีโซโนเคมี เพื่อเปรียบเทียบกับการสังเคราะห์แบบตกตะกอนปกติ โดยสารที่สังเคราะห์ได้จะถูกนำไปเผาแคลไซน์ที่อุณหภูมิ 800 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 2 ชั่วโมง แล้วนำไปตรวจวิเคราะห์ด้วยเทคนิค FT-IR แสดงดังรูปที่ 4.11

รูปที่ 4.11 แสดงอินฟราเรดสเปกตรัมของ  $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$  ที่สังเคราะห์ได้จากวิธีตกตะกอนและโซโนเคมีที่ 15, 30 และ 45 นาที โดยยังไม่ทำการเผาแคลไซน์ โดยเมื่อพิจารณาจากอินฟราเรดสเปกตรัมพบว่า อินฟราเรดสเปกตรัมของสารทั้ง 4 ตัวอย่างนี้ จะมีตำแหน่งของช่วงการดูดกลืนแสงที่เกิดขึ้นในตำแหน่งที่คล้ายคลึงกัน คือ ที่เลขคลื่น  $3,440 \text{ cm}^{-1}$  ซึ่งตรงกับการสั่นของพันธะ O-H Stretching ที่เลขคลื่นในช่วง  $1,600 - 1,700 \text{ cm}^{-1}$  ซึ่งตรงการสั่นของพันธะ C=O Stretching ที่เลขคลื่นในช่วง  $1,250 - 1,400 \text{ cm}^{-1}$  ซึ่งตรงกับการสั่นของพันธะ O-C=O และ C-O Stretching ของสาร ในช่วงของเลขคลื่นประมาณ  $400 - 750 \text{ cm}^{-1}$  จะแสดงถึงหมู่ที่เป็นสารจำพวกโลหะออกไซด์ (M-O เมื่อ M คือ โลหะ) กล่าวคือ ที่เลขคลื่น  $750 \text{ cm}^{-1}$  ซึ่งตรงกับการสั่นของพันธะ Ca-O ที่เลขคลื่น  $530 \text{ cm}^{-1}$  ซึ่งตรงกับการสั่นของพันธะ Cu-O และเลขคลื่นเท่ากับ  $410 \text{ cm}^{-1}$  ซึ่งตรงกับการสั่นของพันธะ Ti-O-Ti ซึ่งผลที่ได้สอดคล้องกับงานวิจัยของ P.Thomas และคณะ



รูปที่ 4.11 แสดงอินฟราเรดสเปกตรัมของสารที่สังเคราะห์ได้ด้วยวิธี a) วิธีการตกตะกอน และวิธี โซโนเคมี ที่ผ่านคลื่นอัลตราโซนิก b) 15 นาที c) 30 นาที และ d) 45 นาทีก่อนการเผาแคลไซน์

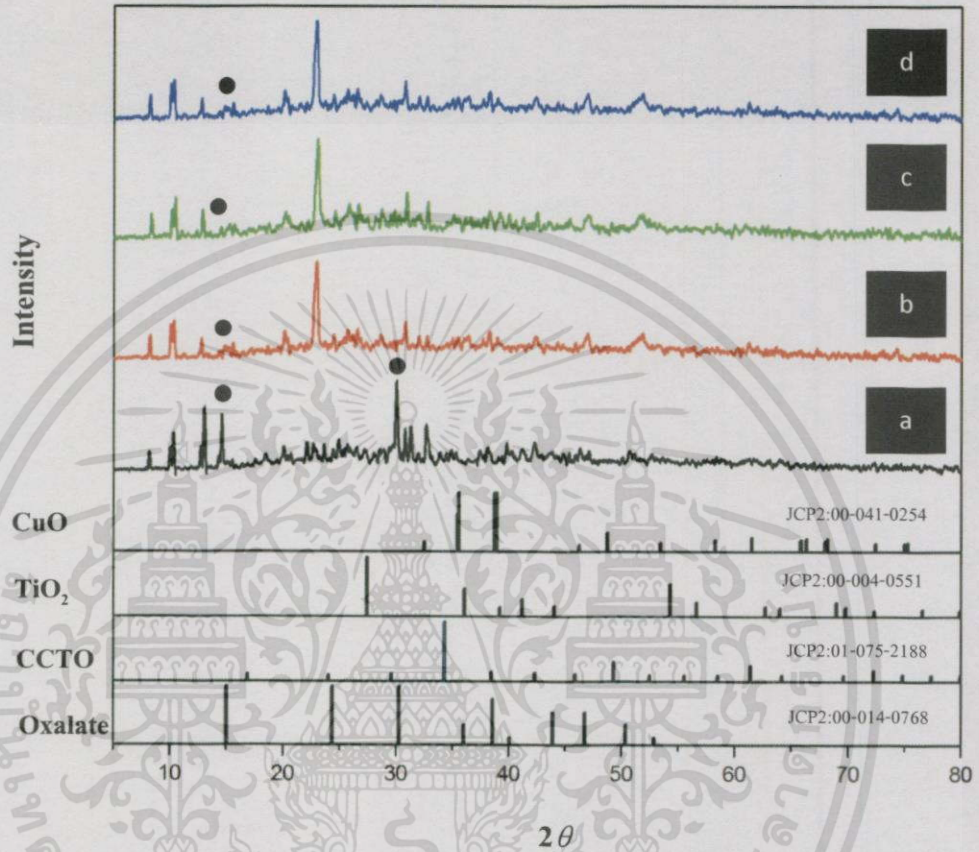
รูปที่ 4.12 แสดงอินฟราเรดสเปกตรัมของสารที่สังเคราะห์ได้จากวิธีการตกตะกอนและวิธี โซโนเคมีที่เวลาต่าง ๆ ผลที่ได้พบว่าสารที่สังเคราะห์ได้จากวิธีการตกตะกอนและวิธี โซโนเคมีที่ผ่านการเผาแคลไซน์ที่อุณหภูมิ 800 องศาเซลเซียสเป็นเวลา 2 ชั่วโมงจะแสดงให้เห็นช่วงการ ดูดกลืนแสงในลักษณะเดียวกันคือช่วงกันดูดกลืนแสงผลที่ได้พบว่า อินฟราเรดสเปกตรัมสารที่ สังเคราะห์ได้จากวิธีโซโนเคมีที่เวลาต่าง ๆ จะแสดงให้เห็นช่วงของการดูดกลืนแสงที่ตรงใน ลักษณะเดียวกันคือช่วงการดูดกลืนแสงกับการสั่นของพันธะของหมู่สารประกอบจำพวกโลหะ ออกไซด์ (Metal oxide) กล่าวคือ ที่เลขคลื่น 600  $\text{cm}^{-1}$  ซึ่งตรงกับการสั่นของพันธะ Ca-O ที่เลข คลื่น 558  $\text{cm}^{-1}$  ซึ่งตรงกับการสั่นของพันธะ Cu-O และที่เลขคลื่น 435  $\text{cm}^{-1}$  ซึ่งตรงกับการสั่นของ พันธะ Ti-O-Ti [31]



รูปที่ 4.12 แสดงอินฟราเรดสเปกตรัมของสารที่สังเคราะห์ได้ด้วยวิธี a) วิธีการตะกอน และวิธีโซ-โนเคมี ที่ผ่านคลื่นอัลตราโซนิก b) 15 นาที c) 30 นาที และ d) 45 นาทีที่ผ่านการเผาแคลไซน์ที่อุณหภูมิ 800 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 2 ชั่วโมง

#### 4.2.4 การตรวจสอบเอกลักษณ์โดยเทคนิคการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ (X-ray diffraction, XRD)

รูปที่ 4.13 แสดงการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ของ  $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$  ที่สังเคราะห์ได้ด้วยวิธีการตะกอนและวิธีโซ-โนเคมี โดยผ่านคลื่นอัลตราโซนิกเป็นเวลา 15 30 และ 45 นาที ที่ไม่ได้ผ่านการเผาแคลไซน์ พบว่า เมื่อพิจารณาจากตำแหน่งพีคที่เกิดขึ้น พบว่ารูปแบบการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ที่ได้มีลักษณะที่คล้ายคลึงกัน ก็จะปรากฏพีคที่แสดงถึงสารประกอบประเภทออกซาเลต (Oxalate) โดยอยู่ในตำแหน่งที่ใกล้เคียงกัน คือ ที่ตำแหน่ง  $2\theta$  ที่  $24^\circ$

● คือ  $C_2CaO_4 \cdot H_2O$ 

รูปที่ 4.13 แสดงรูปแบบการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ของสารที่สังเคราะห์ด้วยวิธีการตกตะกอนและวิธีโซโนเคมีที่ไม่ได้ผ่านการเผาแคลไซน์ a) วิธีการตกตะกอน b) วิธีโซโนเคมี ที่ผ่านคลื่นอัลตราโซนิคเป็นเวลา 15 นาที c) วิธีโซโนเคมี ที่ผ่านคลื่นอัลตราโซนิคเป็นเวลา 30 นาที และ d) วิธีโซโนเคมี ที่ผ่านคลื่นอัลตราโซนิคเป็นเวลา 45 นาที

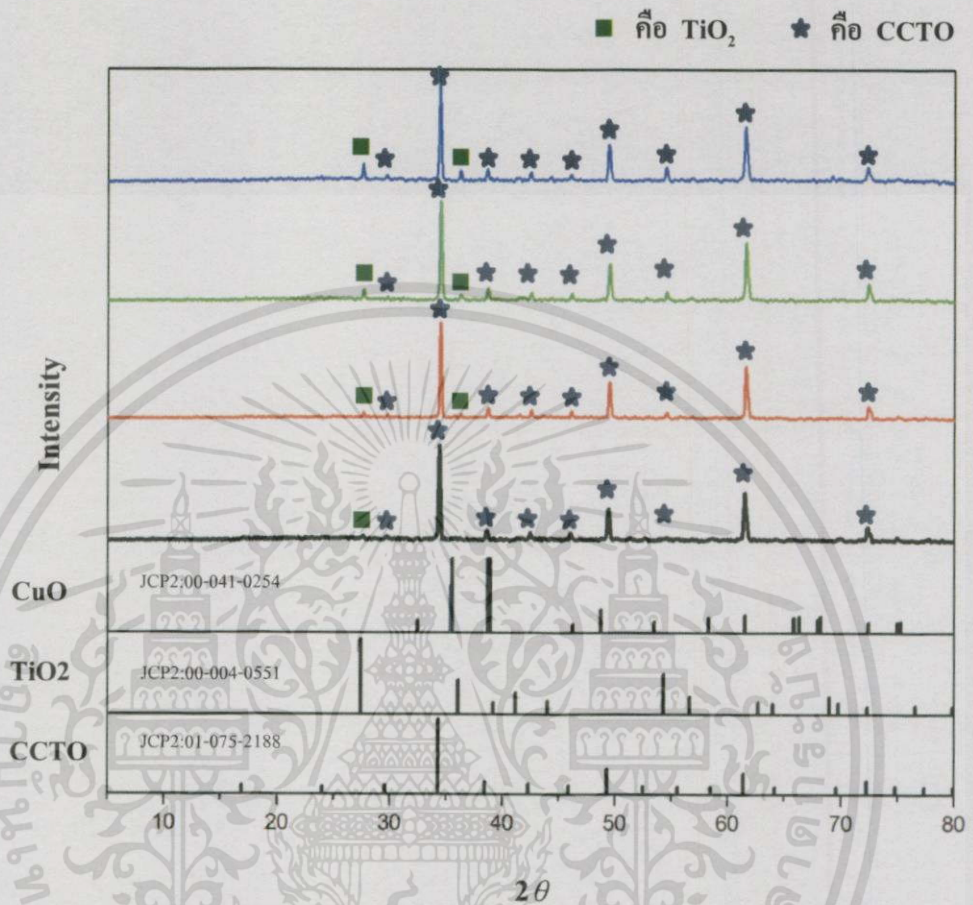
รูปที่ 4.14 แสดงการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ของสารที่สังเคราะห์ได้ด้วยวิธีการตกตะกอนและวิธีโซโนเคมีที่ผ่านคลื่นอัลตราโซนิคเป็นเวลา 15 30 และ 45 นาที ผ่านการเผาแคลไซน์ที่อุณหภูมิ 800 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 2 ชั่วโมง ผลที่ได้พบว่าพีคการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ที่แสดงถึงวัฏภาคของสารประกอบออกซาลเต วัฏภาคของสารประกอบของแคลเซียมออกไซด์และคอปเปอร์ออกไซด์ ที่ปรากฏให้เห็นในสารก่อนเผาแคลไซน์นั้นหายไป แสดงให้เห็นว่าสารประกอบดังกล่าวได้เปลี่ยนสภาพเป็น  $CaCu_3Ti_4O_{12}$  เมื่อพิจารณาลักษณะรูปแบบการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ใน

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

รูปที่ 4.14 พบว่า พีคที่ได้ของทั้ง 4 ตัวอย่างจะอยู่ในตำแหน่งเดียวกัน คือที่ตำแหน่งที่มุม  $2\theta$  เท่ากับ 35 39 43 46 49 54 62 และ 73 แสดงให้เห็นว่าสารที่สังเคราะห์ได้คือ  $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$  (JCPDS No.01-075-2188) นอกจากนี้ยังพบพีคที่ตำแหน่ง  $2\theta$  เท่ากับ 28 และ 36 ซึ่งแสดงให้เห็นว่ามีเป็นวัฏภาคของไทเทเนียมออกไซด์ปะปนอยู่ในปริมาณเล็กน้อย ซึ่งค่าแลตทิซพารามิเตอร์ (Lattice parameter) และขนาดผลึก (crystalline size) ของผลึกแคลเซียมคอปเปอร์ไททานเนตที่สังเคราะห์จากวิธีการตกตะกอนและวิธีโซโนเคมี ได้แสดงไว้ในตารางที่ 4.3

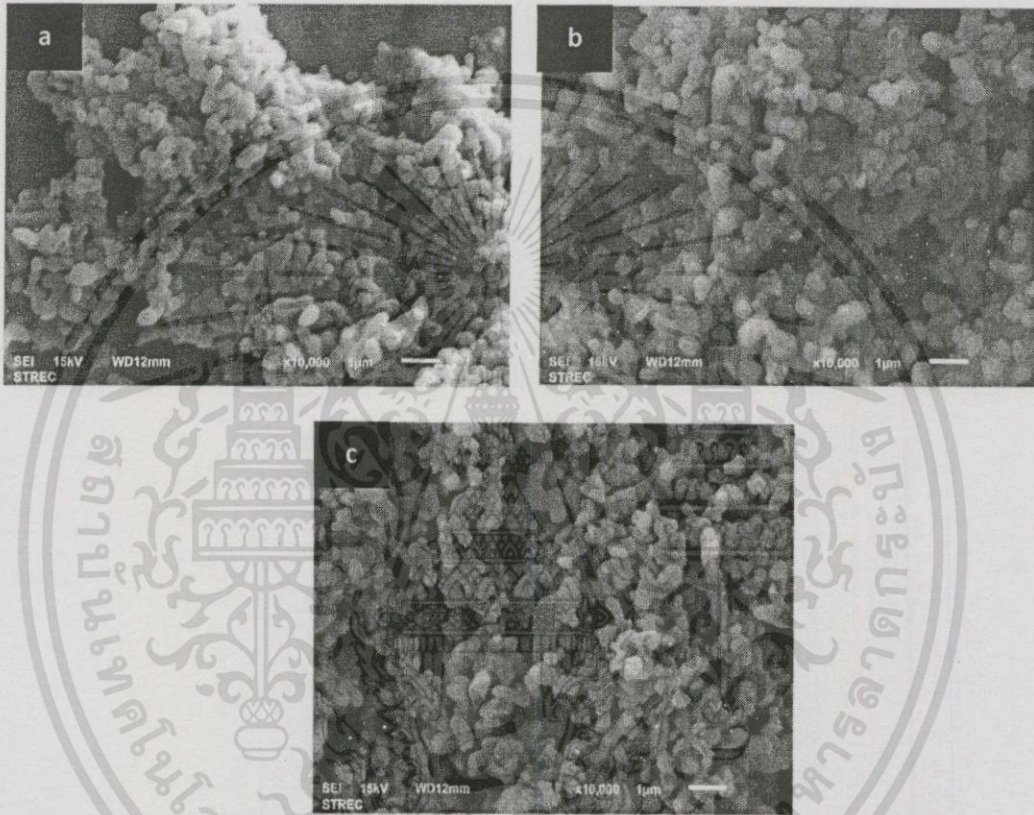
ตารางที่ 4.3 แสดงค่า Lattice parameter และ Crystalline size ของผลึกแคลเซียมคอปเปอร์ไททานเนตที่สังเคราะห์จากวิธีการตกตะกอนร่วมและวิธี โซโนเคมี

สภาวะ	Lattice parameter (a)	Crystalline size (nm)
$\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ ที่สังเคราะห์จากวิธีตกตะกอน	$7.3746 \pm 0.001$	$23.9775 \pm 5.4673$
$\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ ที่สังเคราะห์จากวิธี โซโนเคมี (15 นาที)	$7.3633 \pm 0.0132$	$31.8375 \pm 8.6779$
$\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ ที่สังเคราะห์จากวิธี โซโนเคมี (30 นาที)	$7.3640 \pm 0.01126$	$23.61 \pm 4.6694$
$\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ ที่สังเคราะห์จากวิธี โซโนเคมี (45 นาที)	$7.3710 \pm 0.0074$	$22.926 \pm 5.1492$



รูปที่ 4.14 แสดงรูปแบบการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ของ  $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$  ที่สังเคราะห์ด้วยวิธีการตกตะกอนและวิธีโซโนเคมีที่ผ่านการเผาแคลไซน์ที่อุณหภูมิ 800 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 2 ชั่วโมง a) วิธีการตกตะกอน b) วิธีโซโนเคมี ที่ผ่านคลื่นอัลตราโซนิคเป็นเวลา 15 นาที c) วิธีโซโนเคมี ที่ผ่านคลื่นอัลตราโซนิคเป็นเวลา 30 นาที และ d) วิธีโซโนเคมี ที่ผ่านคลื่นอัลตราโซนิคเป็นเวลา 45 นาที

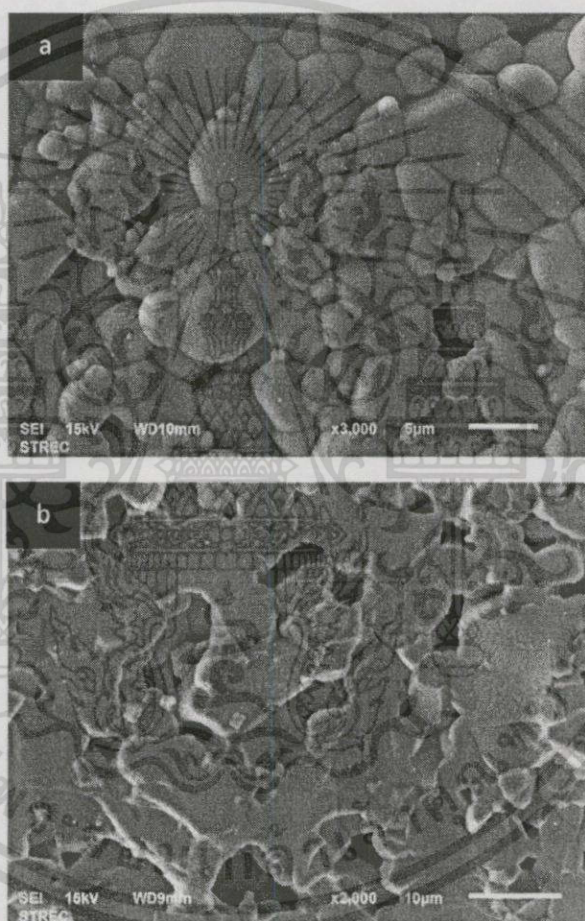
#### 4.2.5 การตรวจสอบสัณฐานวิทยาโดยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด (Scanning electron microscope, SEM)



รูปที่ 4.15 แสดงภาพ SEM ของผงผลึก  $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$  ที่สังเคราะห์ได้จากวิธีโซโนเคมีเคมีที่ผ่านคลื่นอัลตราโซนิกเป็นเวลา 15 30 และ 45 นาที แล้วนำไปเผาแคลไซน์ที่อุณหภูมิ 800 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 2 ชั่วโมง ที่กำลังขยาย 10,000 เท่า เมื่อ a) 15 นาที b) 30 นาที และ c) 45 นาที

จากรูปที่ 4.15 แสดงภาพ SEM ของผงผลึก  $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$  ที่สังเคราะห์ได้จากวิธีการโซโนเคมีที่ผ่านคลื่นอัลตราโซนิกเป็นเวลา 15 30 และ 45 นาที แล้วนำไปเผาแคลไซน์ที่อุณหภูมิ 800 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 2 ชั่วโมง แล้วนำไปตรวจวิเคราะห์สัณฐานวิทยา พบว่า ผลึกที่ได้ของทั้ง 3 สภาวะมีลักษณะรูปร่างที่ไม่แน่นอน มีรูปทรงที่ไม่ชัดเจน โดย  $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$  ที่

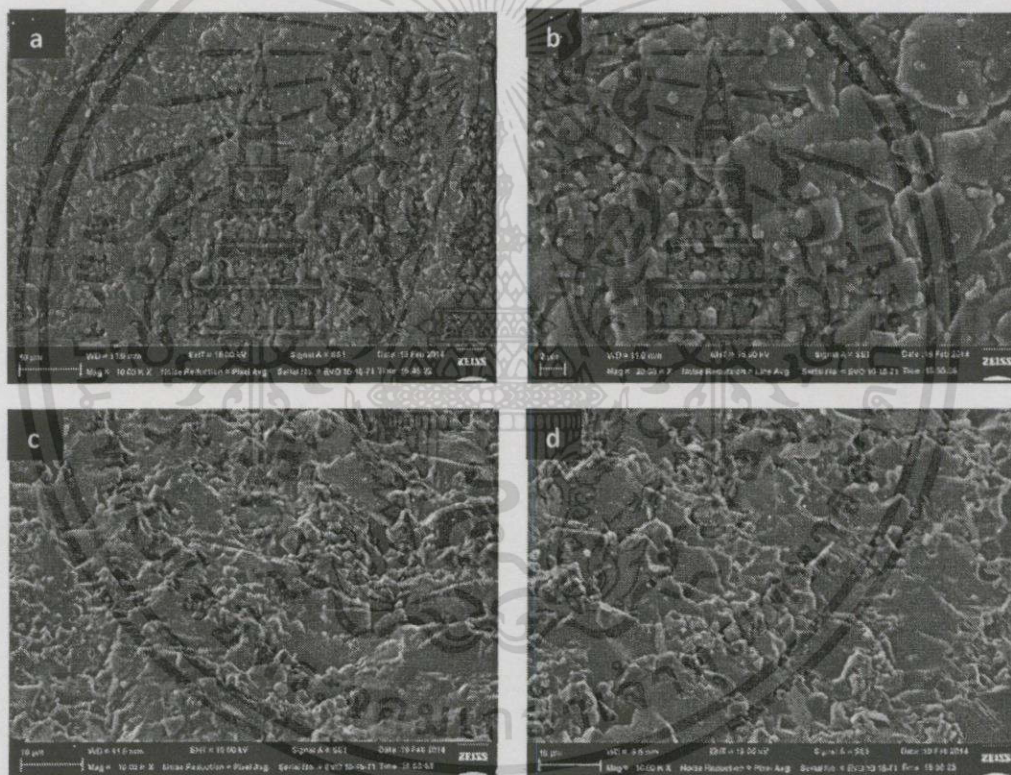
สังเคราะห์ได้จากวิธีการโซโนเคมีที่ผ่านคลื่นอัลตราโซนิคเป็นเวลา 15 30 และ 45 นาที ซึ่งมีขนาดอนุภาคประมาณ 0.592 0.603 และ 0.828 ไมโครเมตร ตามลำดับ เมื่อทำการเปรียบเทียบ  $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$  จะเห็นว่า  $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$  ที่สังเคราะห์ได้จากวิธีการโซโนเคมีที่ผ่านคลื่นอัลตราโซนิคเป็นเวลา 45 นาที จะมีขนาดอนุภาคเล็กที่สุด



รูปที่ 4.16 แสดงภาพ SEM ของวัสดุเซรามิกส์  $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$  ที่สังเคราะห์ได้จากวิธีการตกตะกอนที่ผ่านการเผาผนึกที่อุณหภูมิ 1,100 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 12 ชั่วโมง ที่กำลังขยาย 10,000 เท่า เมื่อ a) คือภาพพื้นผิวหน้าของวัสดุเซรามิกส์  $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$  b) คือ ภาพตัดตามขวางของวัสดุเซรามิกส์  $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

จากรูปที่ 4.16 แสดงภาพ SEM ของ  $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$  สังเคราะห์ได้จากวิธีการตกตะกอน แล้วนำไปเผาแคลไซน์ที่อุณหภูมิ 1,100 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 12 ชั่วโมง แล้วนำไปตรวจวิเคราะห์ สัณฐานวิทยา พบว่า อนุภาคเกิดการเชื่อมต่อกัน อนุภาคเกิดการผืนึกตัวกันแน่นขึ้นส่งผลให้ความหนาแน่นสูงขึ้น ซึ่งมีความหนาแน่นเท่ากับ 52.00 % โดยขนาดของอนุภาคอยู่ในช่วง 0.625-6.875 ไมโครเมตร ซึ่งลักษณะของอนุภาคที่เกิดขึ้นของวัสดุเซรามิกส์  $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$  ที่ผ่านการเผาผนึกที่อุณหภูมิสูง จะมีรูปร่างไม่แน่นอน ซึ่งมีทั้งลักษณะเป็นทรงกลมและทรงเหลี่ยมปะปนกันอยู่



รูปที่ 4.17 แสดงภาพ SEM ของวัสดุเซรามิกส์  $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$  ที่สังเคราะห์ได้จากวิธีการโซโนเคมี ที่ผ่านคลื่นอัลตราโซนิคเป็นเวลา 30 นาที แล้วนำไปเผาผนึกที่อุณหภูมิ 1,100 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 12 ชั่วโมง เมื่อ a) และ b) คือ พื้นผิวหน้าของวัสดุเซรามิกส์  $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$  ที่กำลังขยาย 15,000 เท่า c) และ d) คือ ภาพตัดตามขวางของวัสดุเซรามิกส์  $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$  ที่กำลังขยาย 10,000 เท่า

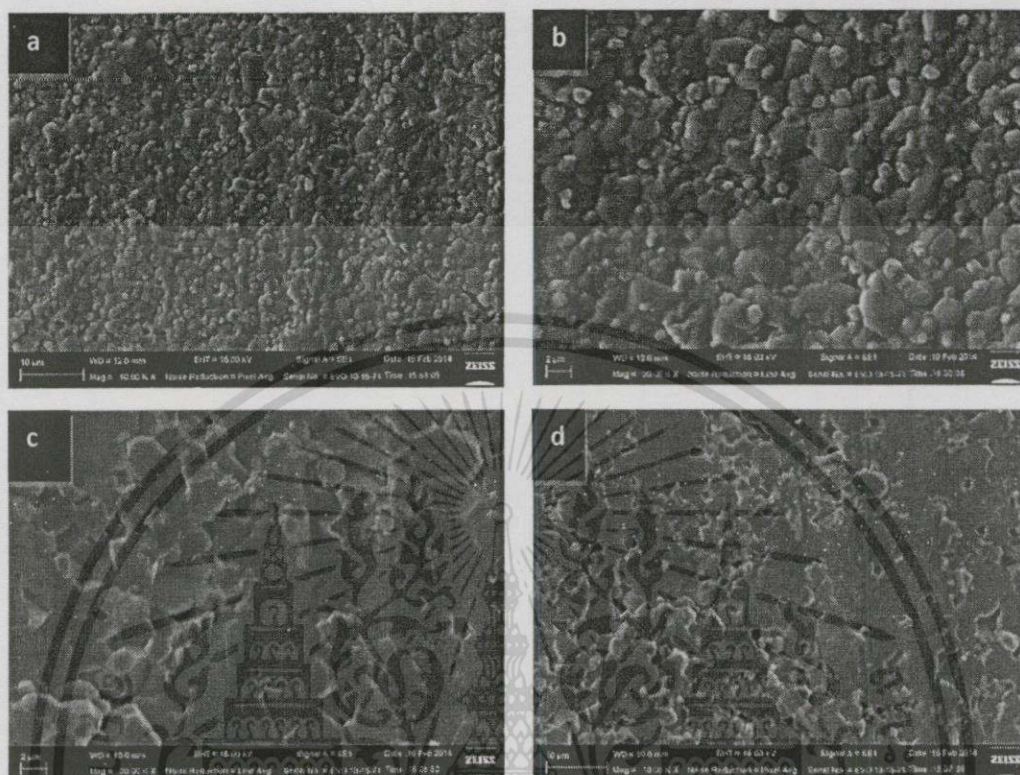
เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

จากรูปที่ 4.17 แสดงภาพ SEM ที่พื้นผิวหน้าและภาพตัดตามขวางของวัสดุเซรามิกส์  $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$  ที่สังเคราะห์ได้จากวิธีการโซโนเคมี ที่ผ่านคลื่นอัลตราโซนิกเป็นเวลา 15 นาที แล้วนำไปเผาผนึกที่อุณหภูมิ 1,100 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 12 ชั่วโมง ผลที่ได้พบว่า อนุภาคเกิดการเชื่อมต่อกัน อนุภาคเกิดการเรียงตัวกันแน่นขึ้นส่งผลให้มีความหนาแน่นสูงขึ้น ซึ่งมีความหนาแน่นเท่ากับ 80.54 % (แสดงดังตารางที่ 4.4) ปริมาณรูพรุนที่แทรกตัวอยู่ในน้อยลง ขนาดอนุภาคมีขนาดที่แตกต่างกัน โดยขนาดของอนุภาคอยู่ในช่วง 0.285-10.857 ไมโครเมตร ซึ่งลักษณะของอนุภาคที่เกิดขึ้นของวัสดุเซรามิกส์  $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$  ที่ผ่านการเผาผนึกที่อุณหภูมิสูงจะมีรูปร่างไม่แน่นอน ซึ่งมีทั้งลักษณะเป็นทรงกลมและทรงเหลี่ยมปะปนกันอยู่

ตารางที่ 4.4 แสดงค่าความหนาแน่นและขนาดเกรนของวัสดุเซรามิกส์แคลเซียมคอปเปอร์ไททาเนตที่สังเคราะห์จากวิธีการตกตะกอนร่วมและวิธีโซโนเคมี

สภาวะ	ความหนาแน่น (%)	ขนาดเกรน (ไมโครเมตร)
การตกตะกอน	52.00	0.625-6.875
S15	80.54	0.285-10.857
S30	88.50	0.857-4.285
S45	96.84	2.5857-71.428

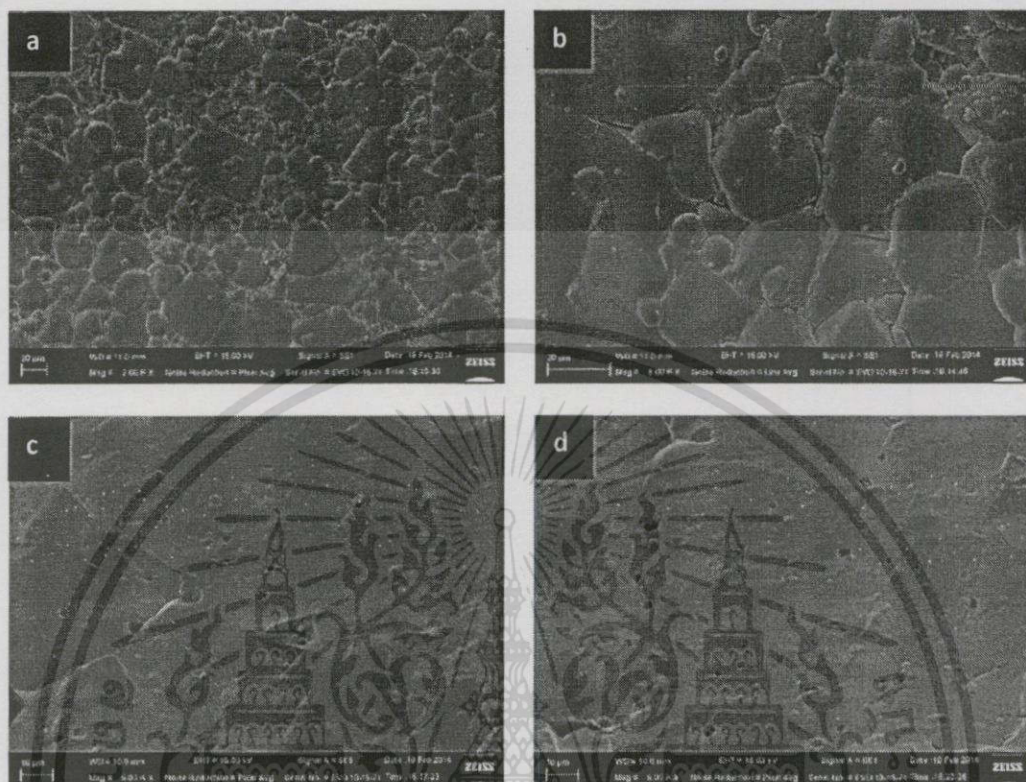
จากตารางที่ 4.4 แสดงค่าความหนาแน่นและขนาดเกรนของวัสดุเซรามิกส์แคลเซียมคอปเปอร์ไททาเนตที่สังเคราะห์จากวิธีการตกตะกอนร่วมและวิธีโซโนเคมี ซึ่งผลที่ได้แสดงให้เห็นว่าเซรามิกส์ที่เตรียมจากผงผลึกที่ได้จากการตกตะกอนมีความหนาแน่นต่ำสุดคือ 52.00 % ส่วน เซรามิกส์ที่ได้จากการเตรียมโดยใช้ผงผลึกที่ได้จากวิธีโซโนเคมีที่ผ่านคลื่นอัลตราโซนิกเป็นเวลา 45 นาที มีความหนาแน่นสูงที่สุด คือ 96.84 %



รูปที่ 4.18 แสดงภาพ SEM ของวัสดุเซรามิกส์  $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$  ที่สังเคราะห์ได้จากวิธีการโซโนเคมี ที่ผ่านคลื่นอัลตราโซนิคเป็นเวลา 30 นาที แล้วนำไปเผาที่อุณหภูมิ 1,100 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 12 ชั่วโมง เมื่อ a) คือ พื้นผิวหน้าของวัสดุเซรามิกส์  $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$  ที่กำลังขยาย 10,000 เท่า b) คือ พื้นผิวหน้าของวัสดุเซรามิกส์  $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$  ที่กำลังขยาย 15,000 เท่า c) และ d) คือ ภาพตัดตามขวางของวัสดุเซรามิกส์  $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$  ที่กำลังขยาย 15,000 เท่า

จากรูปที่ 4.18 แสดงภาพ SEM ของวัสดุเซรามิกส์  $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$  ที่สังเคราะห์ได้จากวิธีการโซโนเคมี ที่ผ่านคลื่นอัลตราโซนิคเป็นเวลา 30 นาที แล้วนำไปเผาที่อุณหภูมิ 1,100 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 12 ชั่วโมง แล้วนำไปตรวจวิเคราะห์ด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอน พบว่า อนุภาคเกิดการเชื่อมต่อกันในบริเวณขอบเกรน อนุภาคเกิดการเรียงตัวกันแน่นขึ้นส่งผลให้มีความหนาแน่นสูงขึ้น ซึ่งมีความหนาแน่นเท่ากับ 88.50 % ปริมาตรพูนที่แทรกตัวอยู่ภายในมีเพียงเล็กน้อย โดยขนาดของอนุภาคอยู่ในช่วง 0.857-4.285 ไมโครเมตร ซึ่งลักษณะของอนุภาคที่เกิดขึ้นของวัสดุเซรามิกส์  $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$  ที่ผ่านการเผาที่อุณหภูมิสูง จะมีรูปร่างไม่แน่นอน ซึ่งมีทั้งลักษณะเป็นทรงกลมและทรงเหลี่ยมปะปนกันอยู่

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้



รูปที่ 4.19 แสดงภาพ SEM ของวัสดุเซรามิกส์  $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$  ที่สังเคราะห์ได้จากวิธีการโซโนเคมี ที่ผ่านคลื่นอัลตราโซนิคเป็นเวลา 45 นาที แล้วนำไปเผาที่อุณหภูมิ 1,100 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 12 ชั่วโมง เมื่อ a) และ b) คือ พื้นผิวหน้าของวัสดุเซรามิกส์  $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$  ที่กำลังขยาย 15,000 เท่า c) และ d) คือ ภาพตัดตามขวางของวัสดุเซรามิกส์  $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$  ที่กำลังขยาย 15,000 เท่า

จากรูปที่ 4.19 แสดงภาพ SEM ของวัสดุเซรามิกส์  $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$  ที่สังเคราะห์ได้จากวิธีการโซโนเคมี ที่ผ่านคลื่นอัลตราโซนิคเป็นเวลา 45 นาที แล้วนำไปเผาที่อุณหภูมิ 1,100 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 12 ชั่วโมง แล้วนำไปตรวจวิเคราะห์ด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอน พบว่าพบว่าได้เซรามิกส์ที่มีการจัดเรียงตัวของเกรนที่ฉีกกันแน่นส่งผลให้มีความหนาแน่นสูง โดยมีความหนาแน่นเท่ากับ 96.84 % อนุภาคเกิดการเชื่อมต่อกันในบริเวณขอบเกรน ปริมาณรูพรุนที่แทรกตัวอยู่ภายในลดลง โดยขนาดของอนุภาคอยู่ในช่วง 2.5857-71.428 ไมโครเมตร ซึ่งลักษณะของ

อนุภาคที่เกิดขึ้นของวัสดุเซรามิก  $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$  ที่ผ่านการเผาผนึกที่อุณหภูมิสูง จะมีรูปร่างไม่แน่นอน

4.3 การตรวจวัดสมบัติไดอิเล็กตริกของวัสดุเซรามิกส์แคลเซียมคอปเปอร์ไททานตที่สังเคราะห์ได้จากวิธีการตกตะกอนและวิธีโซโนเคมี

ในงานวิจัยนี้ได้ศึกษาสมบัติไดอิเล็กตริกของวัสดุเซรามิกส์  $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$  ที่สังเคราะห์จากวิธีการตกตะกอนและวิธีโซโนเคมี ที่ผ่านการเผาแคลไซน์ที่อุณหภูมิ 800 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 2 ชั่วโมง แล้วนำไปอัดขึ้นรูปและเผาผนึกที่อุณหภูมิ 1,100 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 12 ชั่วโมง โดยศึกษาพฤติกรรมการเปลี่ยนแปลงกับอุณหภูมิและการเปลี่ยนแปลงกับความถี่ของค่าคงที่ไดอิเล็กตริก (Dielectric constant) และค่าการสูญเสียทางไดอิเล็กตริก (Dielectric loss หรือ  $\tan\delta$ ) ในช่วงอุณหภูมิห้องจนถึง 300 องศาเซลเซียส ที่ความถี่ 1, 10 และ 100 kHz ผลการตรวจวัดค่าคงที่ไดอิเล็กตริกและค่าการสูญเสียทางไดอิเล็กตริกของวัสดุเซรามิกส์  $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$  ที่ได้แสดงดังรูปที่ 4.20 จากผลที่ได้พบว่าสมบัติไดอิเล็กตริกของวัสดุเซรามิกส์  $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$  มีลักษณะเดียวกันคือมีค่าคงที่ไดอิเล็กตริกที่มีแนวโน้มเพิ่มขึ้นเมื่ออุณหภูมิเพิ่มขึ้นและความถี่ลดลง

รูปที่ 4.20 แสดงถึงค่าคงที่ไดอิเล็กตริกและค่าการสูญเสียทางไดอิเล็กตริกของวัสดุเซรามิกส์  $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$  ที่สังเคราะห์ได้จากวิธีการตกตะกอน ผลที่ได้พบว่าที่ความถี่ 1 kHz จะให้ค่าไดอิเล็กตริกสูงที่สุด กล่าวคือที่ความถี่ 1 kHz อุณหภูมิ 50 องศาเซลเซียส มีค่าคงที่ไดอิเล็กตริกเท่ากับ 23,925.96 และมีค่าการสูญเสียทางไดอิเล็กตริกเท่ากับ 0.310 แต่เมื่อเพิ่มอุณหภูมิขึ้นจนถึง 300 องศาเซลเซียส จะมีค่าคงที่ไดอิเล็กตริกเพิ่มสูงขึ้นเท่ากับ 63,828.79 และมีค่าการสูญเสียทางไดอิเล็กตริกเพิ่มสูงขึ้นเท่ากับ 27.01

รูปที่ 4.21 (a) แสดงถึงค่าคงที่ไดอิเล็กตริกและค่าการสูญเสียทางไดอิเล็กตริกของวัสดุเซรามิกส์  $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$  ที่สังเคราะห์ได้จากวิธีการโซโนเคมี ที่ผ่านคลื่นอัลตราโซนิคเป็นเวลา 15 นาที ผลที่ได้พบว่า เมื่อพิจารณาที่ความถี่ 1 kHz ที่อุณหภูมิ 50 องศาเซลเซียส มีค่าคงที่ไดอิเล็กตริกเท่ากับ 57,648.10 และมีค่าการสูญเสียทางไดอิเล็กตริกเท่ากับ 0.078 แต่เมื่อเพิ่มอุณหภูมิในการตรวจวัดให้สูงขึ้น พบว่าค่าคงที่ไดอิเล็กตริกมีค่าสูงขึ้น โดยที่อุณหภูมิ 300 องศาเซลเซียส ความถี่ 1 kHz จะมีค่าคงที่ไดอิเล็กตริกเท่ากับ 182,697.40 และมีค่าการสูญเสียทางไดอิเล็กตริกเท่ากับ 16.72

รูปที่ 4.21 (b) แสดงถึงค่าคงที่ไดอิเล็กตริกและค่าการสูญเสียทางไดอิเล็กตริกของวัสดุเซรามิกส์  $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$  ที่สังเคราะห์ได้จากวิธีการโซโนเคมี ที่ผ่านคลื่นอัลตราโซนิคเป็นเวลา 30

นาที่ ผลที่ได้พบว่าเมื่อพิจารณาที่ความถี่ 1 kHz ที่อุณหภูมิ 50 องศาเซลเซียส มีค่าคงที่ไดอิเล็กตริกเท่ากับ 37,377.37 และมีค่าการสูญเสียทางไดอิเล็กตริกเท่ากับ 0.515 แต่เมื่อเพิ่มอุณหภูมิในการตรวจวัดให้สูงขึ้น พบว่าค่าคงที่ไดอิเล็กตริกมีค่าสูงขึ้น โดยที่อุณหภูมิ 300 องศาเซลเซียส ความถี่ 1 kHz จะมีค่าคงที่ไดอิเล็กตริกเท่ากับ 87,808.63 และมีค่าการสูญเสียทางไดอิเล็กตริกเท่ากับ 28.76

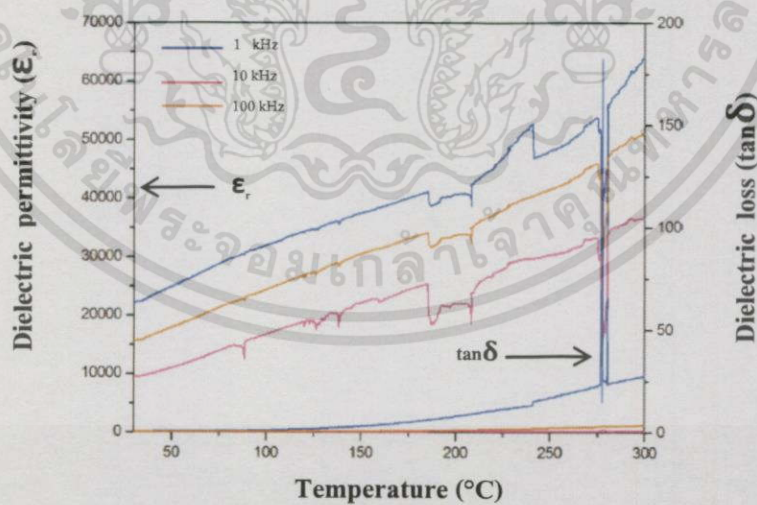
รูปที่ 4.21 (c) แสดงถึงค่าคงที่ไดอิเล็กตริกและค่าการสูญเสียทางไดอิเล็กตริกของวัสดุเซรามิกส์  $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$  ที่สังเคราะห์ได้จากวิธีการโซโนเคมี ที่ผ่านคลื่นอัลตราโซนิกเป็นเวลา 45 นาที ผลที่ได้พบว่าเมื่อพิจารณาที่ความถี่ 1 kHz ที่อุณหภูมิ 50 องศาเซลเซียส มีค่าคงที่ไดอิเล็กตริกเท่ากับ 26,343.28 และมีค่าการสูญเสียทางไดอิเล็กตริกเท่ากับ 0.255 แต่เมื่อเพิ่มอุณหภูมิในการตรวจวัดให้สูงขึ้น พบว่าค่าคงที่ไดอิเล็กตริกมีค่าสูงขึ้น โดยที่อุณหภูมิ 300 องศาเซลเซียส ความถี่ 1 kHz จะมีค่าคงที่ไดอิเล็กตริกเท่ากับ 80,821.71 และมีค่าการสูญเสียทางไดอิเล็กตริกเท่ากับ 13.97

จากผลการตรวจวัดค่าคงที่ไดอิเล็กตริกและค่าการสูญเสียทางไดอิเล็กตริกของวัสดุเซรามิกส์  $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$  ที่สังเคราะห์จากวิธีการตกตะกอนและวิธีโซโนเคมี สามารถสรุปได้ว่าค่าคงที่ไดอิเล็กตริกและค่าการสูญเสียทางไดอิเล็กตริกของวัสดุเซรามิกส์  $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$  ขึ้นกับการเปลี่ยนแปลงของอุณหภูมิและความถี่ กล่าวคือเมื่ออุณหภูมิลดต่ำลงค่าคงที่ไดอิเล็กตริกมีลักษณะลดลง โดยมีสาเหตุเนื่องจากการเกิดกระบวนการรีแลกเซชันเนื่องจากถูกกระตุ้นด้วยพลังงานความร้อน กล่าวคือเมื่ออุณหภูมิลดต่ำลงไดโพลทางไฟฟ้าจะเกิดการตรึงตัว ส่งผลให้เวลาของการรีแลกเซชันยาวนานขึ้น ทำให้การตอบสนองทางไดอิเล็กตริกลดลง โดยเฉพาะอย่างยิ่งที่ความถี่สูงไดโพลไฟฟ้าจะไม่ตอบสนองทางไดอิเล็กตริกทำให้มีค่าไดอิเล็กตริกลดลง [1] แต่เมื่ออุณหภูมิเพิ่มสูงขึ้นค่าคงที่ไดอิเล็กตริกจะสูงขึ้นด้วย นอกจากนี้จากผลการตรวจวิเคราะห์ดังกล่าวยังสามารถระบุได้ว่าวัสดุเซรามิกส์  $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$  ที่สังเคราะห์ได้จากวิธีการโซโนเคมี ที่ผ่านคลื่นอัลตราโซนิกเป็นเวลา 15 นาที โดยผ่านการเผาที่อุณหภูมิ 1,100 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 12 ชั่วโมง จะให้ค่าคงที่ไดอิเล็กตริกสูงที่สุด เมื่อเปรียบเทียบกับวัสดุเซรามิกส์  $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$  ที่เตรียมได้จากวิธีการตกตะกอนและวิธีโซโนเคมีที่ผ่านคลื่นอัลตราโซนิกเป็นเวลา 30 และ 45 นาที โดยค่าคงที่ไดอิเล็กตริกที่ได้จากโรงงานพิเศษนี้มีค่ามากกว่าค่าคงที่ไดอิเล็กตริกของวัสดุเซรามิกส์  $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$  ที่สังเคราะห์ได้จากงานวิจัยของ ประสิทธิ์ ทองใบ [1] ที่มีค่าคงที่ไดอิเล็กตริกประมาณ 10,000 ที่ความถี่ 1 kHz อุณหภูมิ 50 องศาเซลเซียส ซึ่งค่าคงที่ไดอิเล็กตริกที่สูงที่ได้จากโรงงานพิเศษนี้อาจเป็นผลมาจากขนาดเกรนของสารที่สังเคราะห์ได้ เนื่องจากขนาดเกรนของวัสดุเซรามิกส์  $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$  ที่เตรียมได้จากวิธีโซโนเคมี ที่ผ่านคลื่นอัลตราโซนิกเป็น

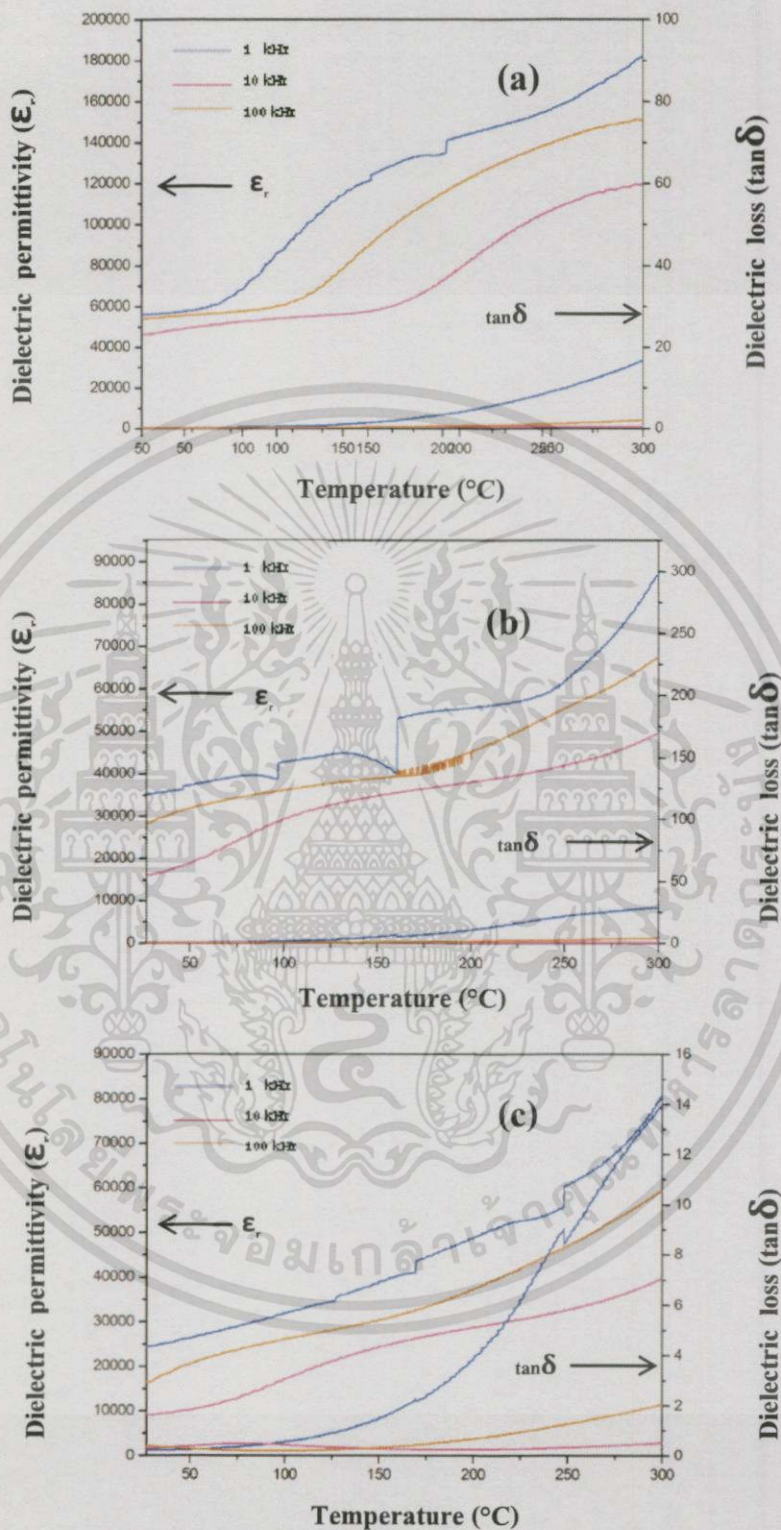
เวลา 15 นาที มีขนาดเล็กจึงส่งผลให้มีความเป็นฉนวนที่ขอบเกรนสูง จึงมีค่าคงที่ไดอิเล็กตริกที่สูงตามไปด้วย โดยค่าคงที่ไดอิเล็กตริกและค่าการสูญเสียทางไดอิเล็กตริกของวัสดุเซรามิกส์  $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$  ที่สังเคราะห์จากวิธีการตกตะกอนและวิธีโซโนเคมี ที่ความถี่ 1 kHz แสดงดังตารางที่ 4.5

ตารางที่ 4.5 แสดงค่าคงที่ไดอิเล็กตริกและค่าการสูญเสียทางไดอิเล็กตริกของวัสดุเซรามิกส์  $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$  ที่อุณหภูมิ 50 และ 300 องศาเซลเซียสที่สังเคราะห์จากวิธีการตกตะกอนและวิธีโซโนเคมี ที่ความถี่ 1 kHz

สภาวะ	$\epsilon_r(50^\circ\text{C})$	$\epsilon_r(300^\circ\text{C})$	$\tan\delta_{(50^\circ\text{C})}$	$\tan\delta_{(300^\circ\text{C})}$
ตกตะกอน	23,925.96	63,828.79	0.310	27.01
S15	57,648.10	182,697.40	0.078	16.72
S30	37,377.37	87,808.63	0.515	28.76
S45	26,343.28	80,821.71	0.255	13.97



รูปที่ 4.20 แสดงค่าคงที่ไดอิเล็กตริก ( $\epsilon_r$ ) และค่าการสูญเสียของไดอิเล็กตริก ( $\tan\delta$ ) ของวัสดุเซรามิกส์  $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$  ที่สังเคราะห์ได้จากวิธีการตกตะกอน



รูปที่ 4.21 แสดงค่าคงที่ไดอิเล็กตริกและค่าการสูญเสียทางไดอิเล็กตริกของวัสดุเซรามิก  $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$  ที่สังเคราะห์ได้จากวิธีโซโนเคมี เมื่อ (a) ที่ผ่านคลื่นอัลตราโซนิกเป็นเวลา 15 นาที (b) ที่ผ่านคลื่นอัลตราโซนิกเป็นเวลา 30 นาที และ (c) ที่ผ่านคลื่นอัลตราโซนิกเป็นเวลา 45 นาที

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

## บทที่ 5

### สรุปผลการวิจัยและข้อเสนอแนะ

#### 5.1 สรุปผลงานวิจัย

จากการศึกษาการสังเคราะห์แคลเซียมคอปเปอร์ไททานेट ( $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ , CCTO) ด้วยวิธีการตกตะกอนและวิธีโซโนเคมี สามารถสรุปผลได้ดังนี้

การศึกษาสังเคราะห์และสมบัติของผงผลึกแคลเซียมคอปเปอร์ไททานेट ( $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ , CCTO) ที่เตรียมโดยวิธีการตกตะกอน (Precipitation) และวิธีโซโนเคมีร่วมกับการตกตะกอน (Sono-assisted precipitation) ซึ่งมีการปรับเปลี่ยนสภาวะในการสังเคราะห์ ประกอบด้วยชนิดของสารตั้งต้น ชนิดของตัวกลางในการตกตะกอนและอุณหภูมิในการเผาแคลไซน์ พบว่ามีสภาวะที่สามารถใช้ในการสังเคราะห์ผงผลึก  $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$  ได้ ก็คือการใช้สารตั้งต้นแคลเซียมคลอไรด์ไดไฮเดรต ( $\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ) คอปเปอร์คลอไรด์ไดไฮเดรต ( $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ) และไทเทเนียมเตตระคลอไรด์ ( $\text{TiCl}_4$ ) และทำการตกตะกอนในตัวกลางที่เป็นกรดออกซาลิกที่ละลายในเอทานอลที่มีการปรับค่า pH ให้เป็น 3 โดยการใช้สารละลายแอมโมเนีย ( $\text{NH}_3$ ) จากการศึกษาพฤติกรรมทางความร้อนด้วยเครื่อง TGA ของสารที่สังเคราะห์ด้วยวิธีการตกตะกอนและวิธีโซโนเคมี พบว่ามีการสูญเสียน้ำหนักอยู่ 3 ช่วง คือ ช่วงที่ 1 เกิดในช่วงอุณหภูมิ 30 – 150 องศาเซลเซียส ซึ่งเกิดจากการระเหยของน้ำที่เป็นความชื้น ช่วงที่ 2 เกิดที่อุณหภูมิระหว่าง 150 – 450 องศาเซลเซียส เป็นผลมาจากการสลายตัวของสารประกอบออกซาลेट และการเกิดปฏิกิริยาของสารตั้งต้นเพื่อเกิดเป็น  $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$  และช่วงที่ 3 เกิดในช่วงอุณหภูมิ 450 – 600 องศาเซลเซียส ซึ่งเกิดจากการสลายตัวของสารประกอบคาร์บอเนตและสารประกอบออกซาลेटที่ยังสลายตัวไม่หมด และเมื่อเพิ่มอุณหภูมิขึ้นจนถึง 900 องศาเซลเซียส จะไม่มีการสูญเสียน้ำหนักเกิดขึ้น ดังนั้นจึงเลือกใช้อุณหภูมิตั้งแต่ 500 – 900 องศาเซลเซียส ในการเผาแคลไซน์ เพื่อให้ได้ผลึกที่มีความบริสุทธิ์จากการนำสารที่ได้จากวิธีการตกตะกอนไปทำการเผาแคลไซน์ที่อุณหภูมิ 800 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 2 ชั่วโมง ไปตรวจพิสูจน์เอกลักษณ์ด้วยเครื่อง FT-IR พบว่าสารที่สังเคราะห์ได้มีช่วงการดูดกลืนแสงของพันธะ M-O (M คือ โลหะ) โดยที่เลขคลื่น  $400 \text{ cm}^{-1}$  แสดงพันธะ Ti-O-Ti ที่เลขคลื่น  $550 \text{ cm}^{-1}$  แสดงพันธะของ Cu-O และที่เลขคลื่น  $700 \text{ cm}^{-1}$  แสดงพันธะของ Ca-O และจากการวิเคราะห์โครงสร้างผลึกด้วยการตรวจพิสูจน์เอกลักษณ์ด้วยเครื่อง XRD พบว่ารูปแบบการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ของสารที่สังเคราะห์ได้ตรงกับข้อมูลมาตรฐานของ  $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$  (JCP2:01-075-2188) แสดงให้เห็นว่าสารที่สังเคราะห์ได้คือ แคลเซียมคอปเปอร์ไททานेट ( $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ ) ที่มีโครงสร้างแบบลูกบาศก์

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

เพอร์รอฟสไกต์ (Cubic perovskite) ที่มีวิฤภาคของไทเทเนียมออกไซด์ ( $\text{TiO}_2$ ) ปะปนอยู่ในปริมาณเล็กน้อย ส่วนกระบวนการในการสังเคราะห์  $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$  ด้วยวิธีโซโนเคมีจะใช้สารตั้งต้นและวิธีการในการสังเคราะห์เหมือนกับวิธีการตกตะกอนแบบปกติ แต่แตกต่างกันที่วิธีโซโนเคมีจะทำการผ่านคลื่นอัลตราโซนิคแทนการปั่นกวนโดยใช้แท่งแม่เหล็ก ซึ่งในงานวิจัยนี้จะทำการผ่านคลื่นอัลตราโซนิคเป็นเวลา 15 30 และ 45 นาที แล้วเปรียบเทียบผลที่เกิดขึ้น เมื่อนำสารที่ได้ไปทำการเผาเคลสไนท์ที่อุณหภูมิ 800 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 2 ชั่วโมงไปตรวจสอบด้วยเทคนิค FT-IR และ XRD พบว่าสารที่สังเคราะห์ได้คือ  $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$  ที่มีโครงสร้างแบบลูกบาศก์เพอร์รอฟสไกต์ (Cubic Perovskite) ซึ่งผลที่ได้มีความสอดคล้องกับ  $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$  ที่สังเคราะห์ได้จากวิธีการตกตะกอน จากการตรวจสอบสัณฐานวิทยาด้วยเครื่อง SEM พบว่า  $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$  ที่สังเคราะห์ได้จากวิธีการตกตะกอน แล้วนำไปเผาเคลสไนท์ที่อุณหภูมิ 800 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 2 ชั่วโมง มีขนาดอนุภาคประมาณ 0.4 – 2.06 ไมโครเมตร และมีรูปร่างไม่แน่นอน มีทั้งรูปร่างที่เป็นทรงกลม และทรงเหลี่ยมปะปนกันอยู่และมีการผนึกตัวของอนุภาคเป็นอนุภาคขนาดใหญ่ขึ้น และจากการตรวจสอบสัณฐานวิทยาด้วยเครื่อง TEM พบว่าผลที่ได้มีความสอดคล้องกับผลที่ตรวจวัดได้จากเทคนิค SEM ซึ่งลักษณะรูปร่างอนุภาคของ  $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$  จะมีรูปร่างไม่แน่นอน โดยขนาดผลึกจะอยู่ในช่วง 0.25 – 0.45 ไมโครเมตร และมีขนาดที่เล็กกว่า สำหรับการศึกษาสัณฐานวิทยาของ  $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$  ที่ได้จากวิธีโซโนเคมีพบว่ามีรูปร่างที่ไม่แน่นอนคล้ายกับผลึกที่ได้จากวิธีการตกตะกอนโดยเวลาที่ใช้ในการผ่านคลื่นอัลตราโซนิคที่เพิ่มขึ้นมีผลทำให้ได้  $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$  ที่มีขนาดอนุภาคแตกต่างกันเล็กน้อย โดยพบว่าเวลาในการผ่านคลื่นอัลตราโซนิคนานขึ้นจะทำให้ขนาดอนุภาคใหญ่ขึ้น จากนั้นได้นำผลึก  $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$  ที่สังเคราะห์ได้จากวิธีการตกตะกอนและวิธีโซโนเคมีที่ผ่านการเผาเคลสไนท์แล้วไปอัดเม็ดด้วยเครื่องอัดแกนเดี่ยว แล้วนำเม็ดที่ได้ไปเผาผนึกที่อุณหภูมิ 1,100 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 12 ชั่วโมง ได้เป็นวัสดุเซรามิกส์  $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$  ซึ่งเมื่อนำวัสดุเซรามิกส์นี้ไปตรวจวิเคราะห์สัณฐานวิทยาด้วยเครื่อง SEM โดยถ่ายทั้งบริเวณพื้นผิวหน้าของวัสดุและภาพตัดตามขวาง พบว่าอนุภาคของ  $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$  เกิดการผนึกตัวของเกรน ซึ่งความหนาแน่นของวัสดุเซรามิกส์  $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$  ที่สังเคราะห์จากวิธีการตกตะกอนจะมีความหนาแน่นเท่ากับ 52.00 % ส่วนวัสดุเซรามิกส์  $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$  ที่สังเคราะห์ด้วยวิธีโซโนเคมีที่ผ่านคลื่นอัลตราโซนิคเป็นเวลา 15 30 และ 45 นาที จะมีความหนาแน่นเท่ากับ 80.54 % 88.50 % และ 96.84 % ตามลำดับ เมื่อนำวัสดุเซรามิกส์  $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$  ที่สังเคราะห์จากวิธีการตกตะกอนและวิธีโซโนเคมีไปตรวจวัดค่าคงที่ไดอิเล็กตริก (Dielectric constant) และค่าการสูญเสียทางไดอิเล็กตริก (Dielectric loss หรือ  $\tan\delta$ ) ผลที่ได้พบว่าวัสดุ เซรามิกส์  $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$  ที่สังเคราะห์จากวิธีโซโนเคมี ที่ผ่านคลื่นอัลตราโซนิคเป็นเวลา 15 นาที ให้ค่าคงที่

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

ไดอิเล็กตริกสูงที่สุด โดยที่ความถี่ 1 kHz ที่อุณหภูมิ 50 องศาเซลเซียส มีค่าคงที่ไดอิเล็กตริกเท่ากับ 57,648.10 และที่อุณหภูมิ 300 องศาเซลเซียส ให้ค่าคงที่ไดอิเล็กตริกเท่ากับ 182,697.40 ซึ่งมีค่ามากกว่าค่าคงที่ไดอิเล็กตริกของวัสดุเซรามิกส์  $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$  ที่สังเคราะห์ได้จากงานวิจัยของ ประสิทธิ์ ทองใบ ซึ่งที่อุณหภูมิ 50 องศาเซลเซียส ความถี่ 1 kHz มีค่าคงที่ไดอิเล็กตริกประมาณ 10,000 [1] ซึ่งค่าคงที่ไดอิเล็กตริกที่สูงที่ได้จากโครงการพิเศษนี้จะเป็นผลมาจากขนาดเกรนของวัสดุ  $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$  เซรามิกส์ที่มีขนาดเล็ก ส่งผลให้มีค่าความเป็นฉนวนที่ขอบเกรนมาก จึงมีค่าคงที่ไดอิเล็กตริกที่สูง

## 5.2 ข้อเสนอแนะ

5.2.1 สารเคมีที่ใช้ในการทดลองเป็นสารระเหยและมีฤทธิ์กัดกร่อน จึงควรสวมถุงมือและผ้าปิดจมูก (Mask) ทุกครั้ง และควรทำการทดลองในตู้ดูดควันเพื่อป้องกันอันตรายจากการเกิดปฏิกิริยา

5.2.2 ศึกษาเพิ่มเติมในเรื่องผลของขนาดอนุภาค และขนาดเกรนที่มีต่อสมบัติไดอิเล็กตริกของ  $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$  ที่สังเคราะห์ได้

## เอกสารอ้างอิง

- [1] นายประสิทธิ์ ทองใบ.2549. สมบัติทางไดอิเล็กตริกของนาโนคอมโพสิต  $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ - $\text{Li}_{0.3}\text{Ti}_{0.02}\text{Ni}_{0.68}\text{O}$ . พิมพ์ครั้งที่1. วิทยานิพนธ์ วิทยาศาสตร์มหาบัณฑิต มหาวิทยาลัยขอนแก่น พ.ศ.2549.
- [2] S.K. Manik and S.K.Pradhan. 2006. Microstructure characterization of ball-mill-prepared nanocrystalline  $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$  by Rietveld method. Department of engineering Science the university of burdwan. West bengel India
- [3] วารสารวิชาการ. 2547.  $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$  วัสดุแห่งอนาคต คณะวิทยาศาสตร์ มหาลัยขอนแก่น พ.ศ.2547
- [4] <http://www.elecnan.com/forum/viewthread.php> สืบค้นเมื่อวันที่ 4 กันยายน 2556
- [5] Ke-pin chen and xiao-wen zhang. 2010. Synthesis of calcium copper titanate ceramics via the molten salts method. Ministry of Education Beijing china
- [6] R. parra, R. savu, L.A. ramajo and J.A. varela. 2010. Sol-gel synthesis of Mesoporous  $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$  thin films and their gas sensing response. Institub de Investigaciones en technology de material Mar del plata Argentina
- [7] Benpeng zhu, Ziyuwang and Yue zhang. 2008. Low temperature fabrication of giant dielectric material  $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$  by oxalate co-precipitation method. Hubei normal university wuhan china.
- [8] B. Barbiera,b, C. Combettesb, S. Guillemet-Fritschb, T. Chartierc, F. Rossignolc, A. Rumeaud, T. Lebeyd and E. Dutardea. 2010.  $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$  ceramics from co-precipitation method: Dielectric properties of pellets and thick films. Université Paul Sabatier France.
- [9] Junjie lu, Deqiang wang and Chongjun zhao. 2010.  $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$  ceramics from basic co-precipitation (BCP) method. Ministry of Education school of material science and engineering. Shanghai China
- [10] <http://www.VCharkan.com/vblog/63847> สืบค้นเมื่อวันที่ 14 กันยายน 2556
- [11] Amir hassanjani-roshan and Seyed mohammad kazemzadeh. 2011. The effect of Sonication power on the sonochemical Synthesis of titania nanoparticle. Materials and Energy research center Karaj Iran.

- [12] <http://161.246.37.23/Files/Bachelor/Science/2550/0000002406/Chapter%203.pdf> สืบค้นเมื่อวันที่ 12 กันยายน 2556
- [13] [http://www.kmitl.ac.th/sisc/XRD/GettingStratOf\\_XRD1.htm](http://www.kmitl.ac.th/sisc/XRD/GettingStratOf_XRD1.htm) สืบค้นเมื่อวันที่ 12 กันยายน 2556
- [14] <http://www.mtec.or.th/laboratory/xrdxrf/> สืบค้นเมื่อวันที่ 12 กันยายน 2556
- [15] <http://pubs.usgs.gov/of/2001/of01-041/htmldocs/xrpd.htm> สืบค้นเมื่อวันที่ 12 กันยายน 2556
- [16] <http://www0.tint.or.th/nkc/nkc51/nkc5101/nkc5101y.html> สืบค้นเมื่อวันที่ 12 กันยายน 2556
- [17] [http://www-structmed.cimr.cam.ac.uk/Course/Basic\\_diffraction/Diffraction.html](http://www-structmed.cimr.cam.ac.uk/Course/Basic_diffraction/Diffraction.html) สืบค้นเมื่อวันที่ 12 กันยายน 2556
- [18] <http://www.uq.edu.au/nanoworld/index.html?page=160084> สืบค้นเมื่อวันที่ 12 กันยายน 2556
- [19] <http://e-book.ram.edu/e-book/c/CM328/CM328-10.pdf> สืบค้นเมื่อวันที่ 12 กันยายน 2556
- [20] <http://www.chemguide.co.uk/analysis/ir/interpret.html> สืบค้นเมื่อวันที่ 12 กันยายน 2556
- [21] [http://www.slri.or.th/th/index.php?option=com\\_content&view=article&id=401:2011-03-15-03-57-51&catid=50:2010-11-02-00-08-36](http://www.slri.or.th/th/index.php?option=com_content&view=article&id=401:2011-03-15-03-57-51&catid=50:2010-11-02-00-08-36) สืบค้นเมื่อวันที่ 12 กันยายน 2556
- [22] <http://www.rmutphysics.com/charud/oldnews/192/SEM.pdf> สืบค้นเมื่อวันที่ 12 กันยายน 2556
- [23] <http://www.mfu.ac.th/center/stic/index.php/micro-analysis-instrument-menu/item/96-scanning-electron-microscope.html> สืบค้นเมื่อวันที่ 12 กันยายน 2556
- [24] [http://www.nanotec.or.th/th/?page\\_id=569](http://www.nanotec.or.th/th/?page_id=569) สืบค้นเมื่อวันที่ 12 กันยายน 2556
- [25] <http://www.news-medical.net/JEM-2100F-Transmission-Electron-Microscope-from-Jeol> สืบค้นเมื่อวันที่ 12 กันยายน 2556
- [26] [http://www.ufrgs.br/imunovet/molecular\\_immunology/microscopy.html](http://www.ufrgs.br/imunovet/molecular_immunology/microscopy.html) สืบค้นเมื่อวันที่ 12 กันยายน 2556
- [27] [http://www.nanotec.or.th/th/?page\\_id=569](http://www.nanotec.or.th/th/?page_id=569) สืบค้นเมื่อวันที่ 12 กันยายน 2556
- [28] <http://share.psu.ac.th/blog/sciservice/29764> สืบค้นเมื่อวันที่ 12 กันยายน 2556
- [29] <http://161.246.37.23/Files/Bachelor/Science/2550/0000002406/Chapter%203.pdf> สืบค้นเมื่อวันที่ 12 กันยายน 2556
- [30] <http://www.measuretronix.com/products/bk-precision-889a-lcresr> สืบค้นเมื่อวันที่ 12 กันยายน 2556

- [31] P. Thomas<sup>a, b</sup>, K. Dwarakanath<sup>a</sup>, K.B.R. Varma<sup>b</sup>, T.R.N. Kutty. 2008. Nanoparticles of the giant dielectric material,  $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$  from a precursor route. *Journal of Physics and Chemistry of Solids*.



เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า  
ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้



เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า  
ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

## ภาคผนวก ก

### การคำนวณปริมาณสารที่ใช้ในการสังเคราะห์

#### 1. สารเคมีที่ใช้

1.1 แคลเซียมคลอไรด์ไดไฮเดรต ( $\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ) น้ำหนักโมเลกุล 147.132 g/mol

1.2 คอปเปอร์คลอไรด์ไดไฮเดรต ( $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ) น้ำหนักโมเลกุล 170.532 g/mol

1.3 ไทเทเนียมเตตระคลอไรด์ ( $\text{TiCl}_4$ ) น้ำหนักโมเลกุล 189.9 g/mol

1.4 กรดออกซาลิก ( $\text{COOH}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ) น้ำหนักโมเลกุล 126 g/mol

#### 2. การเตรียมสาร

สูตรที่ใช้ในการคำนวณ

$$\frac{m(\% \text{purity})}{MW} = \frac{Mv}{1000} \quad (1)$$

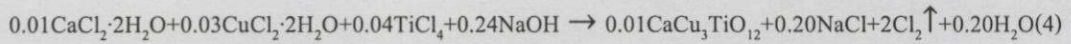
$$\text{mol} = \frac{m}{MW} \times (\% \text{purity}) \quad (2)$$

$$D = \frac{m}{V} \quad (3)$$

โดยที่

m	คือ น้ำหนักสาร	มีหน่วยเป็น กรัม
MW	คือ มวล โมเลกุล	ไม่มีเป็น m/mol
M	คือ ความเข้มข้น	มีหน่วยเป็น โมลต่อลิตร
v	คือ ปริมาตรสาร	มีหน่วยเป็น มิลลิลิตร
mol	คือ จำนวน โมลของสาร	มีหน่วยเป็น g/MW
%purity	คือ ความบริสุทธิ์ของสาร	มีหน่วยเป็น %wt
D	คือ ความหนาแน่น	มีหน่วยเป็น กรัมต่อลูกบาศก์เซนติเมตร
V	คือ ปริมาตรสาร	มีหน่วยเป็น ลูกบาศก์เซนติเมตร

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า  
ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้



### 2.1 การเตรียม $\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 0.01 โมล

$$\begin{aligned} \text{mol} &= \frac{m}{MW} \times (\% \text{purity}) \\ 0.01 &= \frac{m}{147.132} \times \frac{99}{100} \\ m &= 0.01 \times 147.132 \times \frac{100}{99} \\ m &= 1.4862 \text{ กรัม} \end{aligned}$$

ดังนั้นต้องชั่ง  $\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  มา 1.4862 กรัม

คิดเป็นความเข้มข้น

จากสูตร

$$\begin{aligned} \frac{m(\% \text{purity})}{MW} &= \frac{Mv}{1000} \\ M &= \frac{1.4862 \left( \frac{99}{100} \right)}{147.132} \times \frac{1000}{50} \\ M &= 0.2000 \text{ mol/dm}^3 \end{aligned}$$

ดังนั้น  $\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  มีความเข้มข้นคิดเป็น  $0.2000 \text{ mol/dm}^3$

### 2.2 การเตรียม $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 0.03 โมล

$$\begin{aligned} \text{mol} &= \frac{m}{MW} \times (\% \text{purity}) \\ 0.03 &= \frac{m}{170.532} \times \frac{99}{100} \\ m &= 0.03 \times 170.532 \times \frac{100}{99} \\ m &= 5.11596 \times \frac{100}{99} \\ m &= 5.1676 \text{ กรัม} \end{aligned}$$

ดังนั้นต้องชั่ง  $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  มา 5.1676 กรัม

คิดเป็นความเข้มข้น

จากสูตร


$$\frac{m(\% \text{purity})}{MW} = \frac{Mv}{1000}$$

$$M = \frac{5.1676 \left(\frac{99}{100}\right)}{170.532} \times \frac{1000}{50}$$

$$M = 0.6000 \text{ mol/dm}^3$$

ดังนั้น  $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  มีความเข้มข้นคิดเป็น  $0.6000 \text{ mol/dm}^3$

### 2.3 การเตรียม $\text{TiCl}_4$ 0.04 โมล



$$\begin{aligned} \text{mol} &= \frac{m}{MW} \times (\% \text{purity}) \\ 0.04 &= \frac{m}{189.9} \times \frac{98}{100} \\ m &= 0.04 \times 189.9 \times \frac{100}{98} \\ m &= 7.596 \times \frac{100}{98} \\ m &= 7.7510 \text{ กรัม} \\ \text{จาก} \quad D &= \frac{m}{V} \\ V &= \frac{7.7510}{1.726} \\ V &= 4.4907 \text{ cm}^3 \end{aligned}$$

ดังนั้นต้องใช้  $\text{TiCl}_4$  ปริมาตร 4.4907 ลูกบาศก์เซนติเมตร

คิดเป็นความเข้มข้น

จากสูตร

$$\frac{m(\% \text{purity})}{MW} = \frac{Mv}{1000}$$

$$M = \frac{7.7510 \left(\frac{98}{100}\right)}{189.9} \times \frac{1000}{50}$$

$$M = 0.8000 \text{ mol/dm}^3$$

ดังนั้น  $\text{TiCl}_4$  มีความเข้มข้นคิดเป็น  $0.8000 \text{ mol/dm}^3$

2.4 การเตรียม  $[(\text{CH}_3(\text{CH}_2)_3\text{O})_4\text{Ti}]$   $0.1 \text{ mol/dm}^3$

$$\begin{aligned} \text{mol} &= \frac{m}{MW} \times (\% \text{purity}) \\ 0.1 &= \frac{m}{340.32} \times \frac{98}{100} \\ m &= 0.1 \times 340.32 \times \frac{100}{98} \\ m &= 34.7265 \text{ กรัม} \end{aligned}$$

จาก

$$\begin{aligned} D &= \frac{m}{V} \\ V &= \frac{34.7265 \text{ g}}{0.993 \text{ g/cm}^3} \\ V &= 34.9713 \text{ cm}^3 \end{aligned}$$

ดังนั้นต้องเท  $[(\text{CH}_3(\text{CH}_2)_3\text{O})_4\text{Ti}]$  มา  $34.9713$  ลูกบาศก์เซนติเมตร

คิดเป็นความเข้มข้น

จากสูตร

$$\begin{aligned} \frac{m(\% \text{purity})}{MW} &= \frac{Mv}{1000} \\ M &= \frac{34.7265 \left(\frac{98}{100}\right)}{340.32} \times \frac{1000}{50} \\ M &= 2.0000 \text{ mol/dm}^3 \end{aligned}$$

ดังนั้น  $[(\text{CH}_3(\text{CH}_2)_3\text{O})_4\text{Ti}]$  เข้มข้น  $2.0000 \text{ mol/dm}^3$

2.5 การเตรียม  $(\text{COOH})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$   $0.2$  โมล

$$\begin{aligned} \text{mol} &= \frac{m}{MW} \times (\% \text{purity}) \\ 0.2 &= \frac{m}{126} \times \frac{99.5}{100} \\ m &= 0.2 \times 126 \times \frac{100}{99.5} \\ m &= 25.3266 \text{ กรัม} \end{aligned}$$

ดังนั้นต้องชั่ง  $(\text{COOH})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  มา  $25.3266$  กรัม

คิดเป็นความเข้มข้น

จากสูตร

$$\frac{m(\% \text{purity})}{MW} = \frac{Mv}{1000}$$

$$M = \frac{25.3266 \left( \frac{99.5}{100} \right)}{126} \times \frac{1000}{200}$$

$$M = 1.0000 \text{ mol/dm}^3$$

ดังนั้น  $(\text{COOH})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  เข้มข้น  $1.0000 \text{ mol/dm}^3$



เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า  
ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

## ภาคผนวก ข

### การคำนวณหาค่าแลตทิซพารามิเตอร์

การตรวจพิสูจน์เอกลักษณ์ด้วยเทคนิคการเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์ เราสามารถคำนวณค่าแลตทิซพารามิเตอร์ โดยใช้กฎของเบรกกส์ในการคำนวณดังสูตรต่อไปนี้

สูตร

$$\frac{1}{d^2} = \frac{h^2 + k^2 + l^2}{a^2}$$

หรือ

$$a = d \times \sqrt{h^2 + k^2 + l^2}$$

โดยที่ h, k, l คือระนาบของผลึก

a คือ แลตทิซพารามิเตอร์ซึ่งมีโครงสร้างเป็นลูกบาศก์

d คือ ระยะระหว่างระนาบโดยใช้สมการของ Bragg Law

$$d = \frac{n\lambda}{2 \sin \theta}$$

$\lambda$  คือ ค่าความยาวคลื่นที่มีค่าคงที่เท่ากับ 1.5406 อังสตรอม

n คือ เลขจำนวนเต็มที่มีค่าเท่ากับ 1

## ภาคผนวก ก

### การคำนวณหาขนาดผลึกของแคลเซียมคอปเปอร์ไททาเนต

การคำนวณหาขนาดอนุภาคของแคลเซียมคอปเปอร์ไททาเนตจะใช้สูตรในการคำนวณจากสมการของเชียร์เลอร์(Scherrer equation) ดังแสดงในสูตรต่อไปนี้

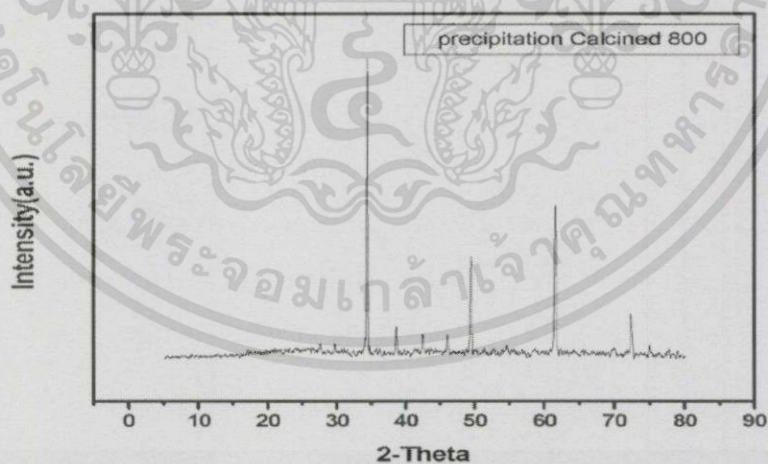
สูตร

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

โดยที่ D = ขนาดอนุภาค

k	คือ	ค่าคงที่มีค่าเท่ากับ 0.9
$\lambda$	คือ	ค่าความยาวคลื่นของรังสีเอกซ์ มีค่าเท่ากับ 1.5406 อังสตรอม
$\beta$	คือ	ค่า FWHM ของพีคในมุมเรเดียนที่ $2\theta$
$\theta$	คือ	มุมของการเลี้ยวเบน

ตัวอย่าง การคำนวณหาแลตทิซพารามิเตอร์และขนาดผลึกของ  $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$  ที่สังเคราะห์ได้จากการตกตะกอนโดยผ่านการเผาแคลไซน์ที่อุณหภูมิ 800 °C



โดยที่  $2\theta = 34.42$  และ  $\theta = 17.21$

ความกว้างของสเกล 2 เซนติเมตร ระยะจาก 30-40 ° มีค่า 2-Theta-Scale เท่ากับ 10°

ถ้าความกว้างครึ่งหนึ่งของความสูงพีค 0.05 เซนติเมตรเท่ากับ  $\frac{0.05\text{cm} \times 10^\circ}{2\text{cm}} = 0.25^\circ$

จาก 180° เท่ากับ  $\pi$  rad

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

$$\text{ถ้า } 2.5^\circ \text{ จะเท่ากับ } \frac{\pi(\text{rad}) \times 0.25^\circ}{180^\circ} = 4.3611 \times 10^{-3} \text{ rad}$$

$$\begin{aligned} \text{จาก} \quad D &= \frac{k\lambda}{\beta \cos \theta} \\ D &= \frac{0.9 \text{ cm} \times 1.5405 \text{ \AA}}{4.3611 \times 10^{-3} (\text{rad}) \cos 17.21} \\ D &= 332.79 \text{ \AA} \\ D &= 33.28 \text{ nm} \end{aligned}$$

ขนาดอนุภาคมีค่าเท่ากับ 33.28 นาโนเมตร



เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า  
ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

## ภาคผนวก ง

### การคำนวณหาขนาดผลึก (Lattice parameter) ของแคลเซียมคอปเปอร์ไททานेट

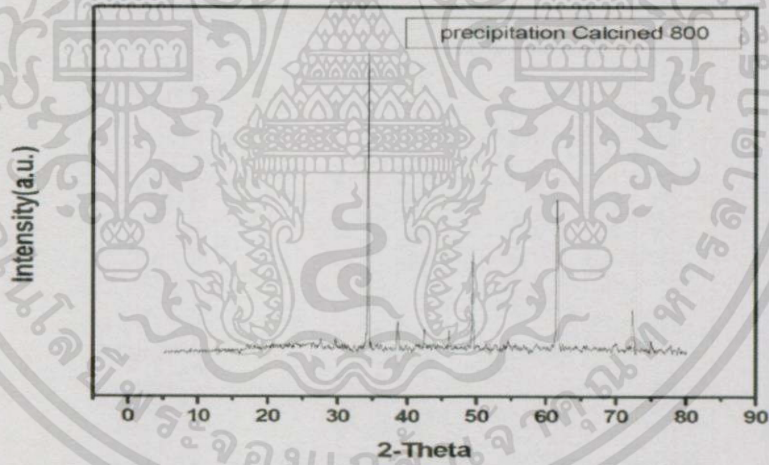
จากสมการ

$$\frac{1}{d^2} = \frac{h^2+k^2+l^2}{a^2}$$

โดยที่

$$d = \frac{n\lambda}{2 \sin \theta}$$

ตัวอย่าง การคำนวณหาเสตทิกพารามิเตอร์และขนาดผลึกของ  $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$  ที่สังเคราะห์ได้จาก การตกตะกอน โดยผ่านการเผาแคลไซน์ที่อุณหภูมิ  $800^\circ\text{C}$



PDF Number: 01-075-2188 View Quality: Calculated ICSD Number: 032900

(CaCu)Ti4O12

Calcium Copper Titanate Oxide

h	k	l	Intensity	Comments
10	950	27	1	0
26	062	3	2	0
29	501	75	2	1
34	200	999	2	0
39	406	73	0	3
42	327	49	2	2
45	504	20	3	1
49	276	263	4	0
52	485	12	4	1
55	582	3	0	4
59	529	4	3	2
63	405	200	4	2
64	594	5	0	5
69	610	3	1	5
72	252	30	4	0
74	645	14	5	0
77	413	7	0	0
79	951	3	6	1
82	471	101	6	0
84	975	1	1	4
87	470	1	6	2
89	961	1	1	6

Cell Parameters:  $a = 7.391$  Å,  $b = 72.252$  Å,  $c = 24.845$  Å,  $\alpha = 90^\circ$ ,  $\beta = 90^\circ$ ,  $\gamma = 90^\circ$ , Volume (ED) = 803.75 Å<sup>3</sup>, Z = 2, U<sub>calc</sub> = 5.76

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

โดยที่  $2\theta = 34.42$  และ  $\theta = 17.21$

$$d = \frac{1 \times 1.5405 \text{ \AA}}{2 \times \sin 17.21}$$

$$d = 2.6033$$

แทนค่าลงในสมการ

$$\frac{1}{2.6033^2} = \frac{4^2 + 4^2 + 0^2}{a^2}$$

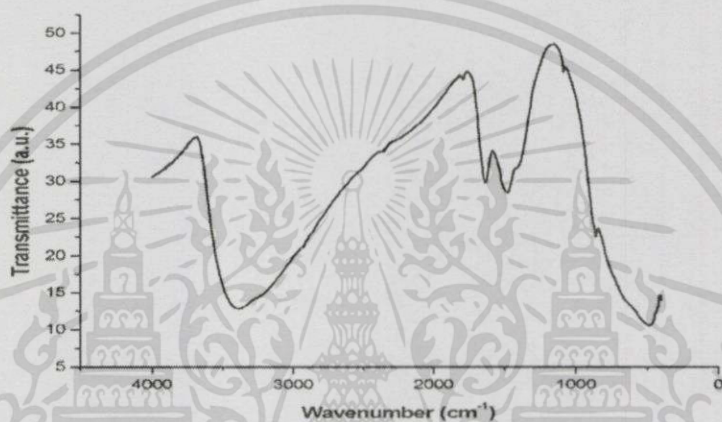
$$a = 7.3632 \text{ \AA}$$



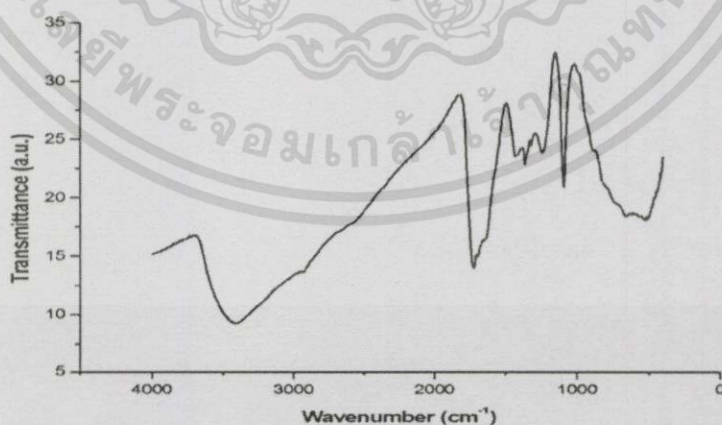
เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า  
ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

## ภาคผนวก จ

### ผลการวิเคราะห์ด้วยเครื่อง FT-IR

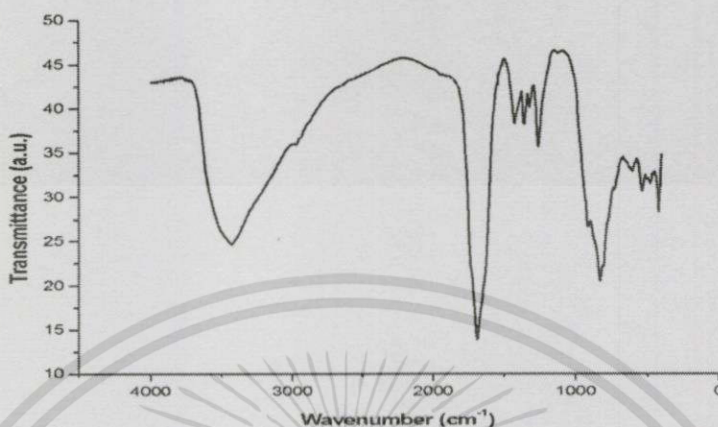


รูปแสดงผลการวิเคราะห์ด้วยเครื่อง FT-IR สาร ที่สังเคราะห์ด้วยวิธีการตกตะกอนในสารละลายโซเดียมไฮดรอกไซด์

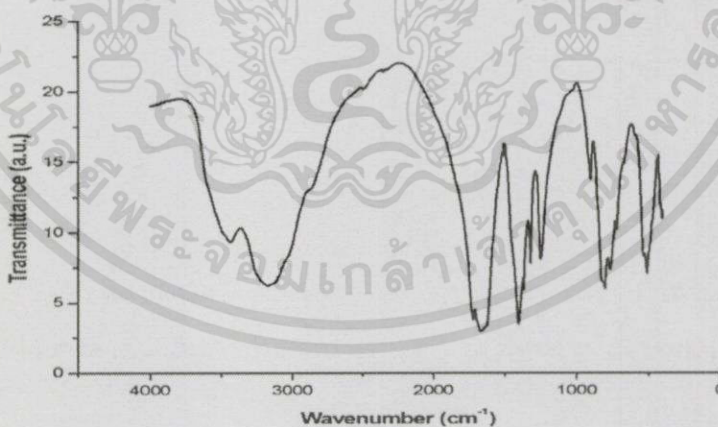


รูปแสดงผลการวิเคราะห์ด้วยเครื่อง FT-IR ของสารที่สังเคราะห์ด้วยวิธีการตกตะกอนในกรดออกซาลิก โดยใช้สารตั้งต้นเป็นสารประกอบไนเตรด ก่อนเผาแคลไซน์

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

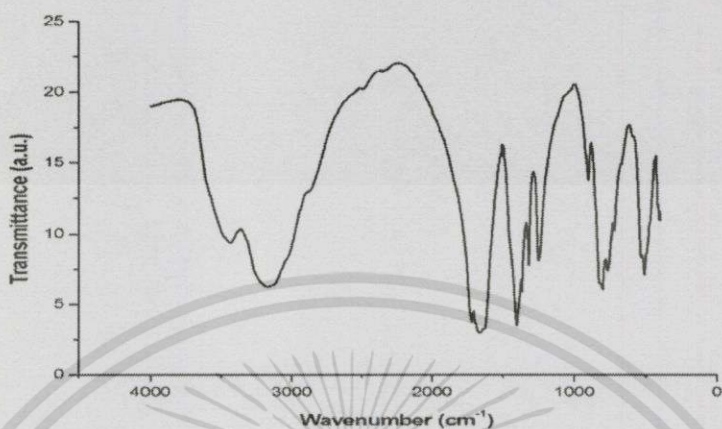


รูปแสดงผลการวิเคราะห์ด้วยเครื่อง FT-IR ของสารที่สังเคราะห์ด้วยวิธีการตกตะกอนในกรดออกซาลิก โดยใช้สารตั้งต้นเป็นสารประกอบไนเตรตและสารละลายไทเทเนียมบิวทอกไซด์ ก่อนเผาแคลไซน์

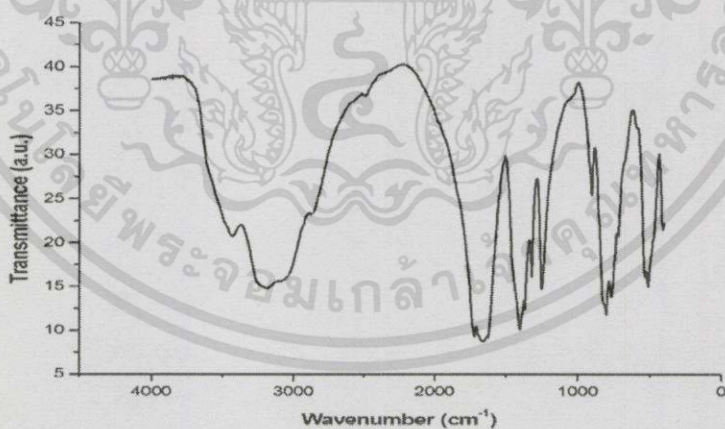


รูปแสดงผลการวิเคราะห์ด้วยเครื่อง FT-IR ของ  $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$  ที่สังเคราะห์ด้วยวิธีการตกตะกอนในกรดออกซาลิกที่ปรับ pH เท่ากับ 3 โดยใช้สารตั้งต้นเป็นสารประกอบคลอไรด์ ก่อนเผาแคลไซน์

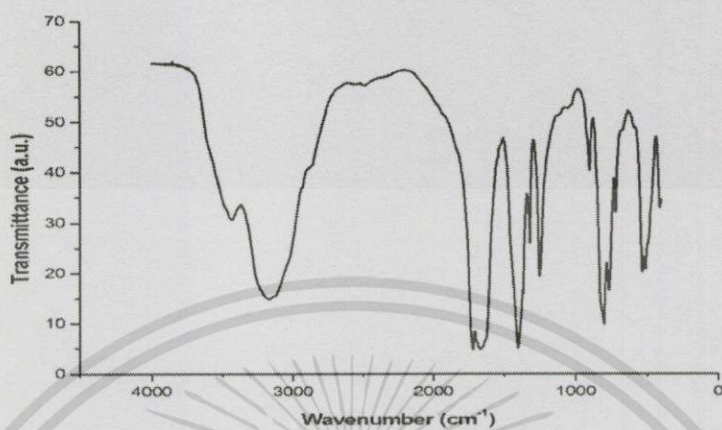
เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้



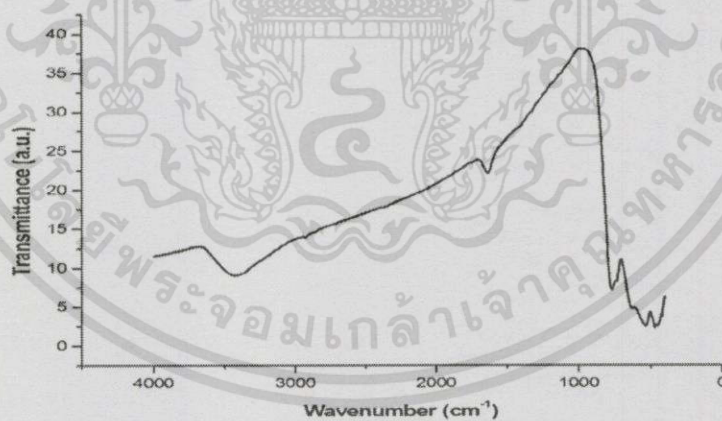
รูปแสดงผลการวิเคราะห์ด้วยเครื่อง FT-IR ของ  $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$  ที่สังเคราะห์ด้วยวิธีโซโนเคมี ที่ผ่านคลื่นอัลตราโซนิกเป็นเวลา 15 นาที ก่อนเผาแคลไซน์



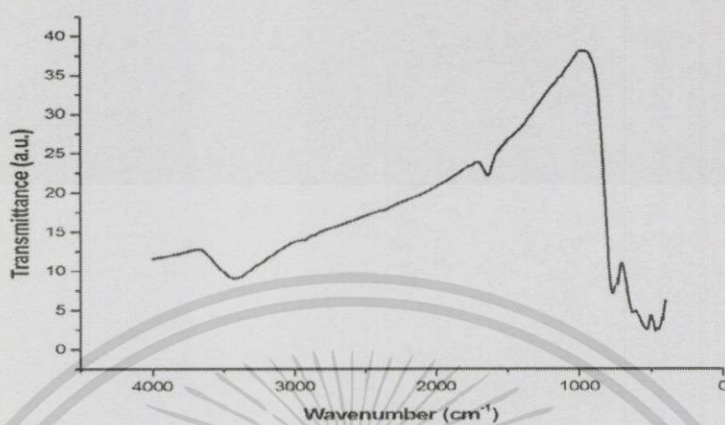
รูปแสดงผลการวิเคราะห์ด้วยเครื่อง FT-IR ของ  $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$  ที่สังเคราะห์ด้วยวิธีโซโนเคมี ที่ผ่านคลื่นอัลตราโซนิกเป็นเวลา 30 นาที ก่อนเผาแคลไซน์



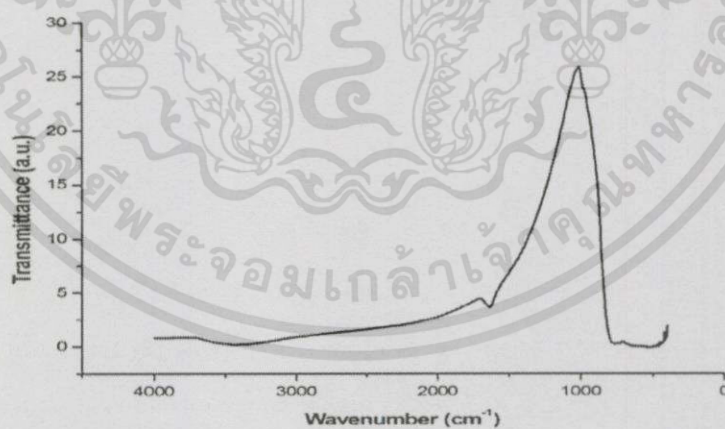
รูปแสดงผลการวิเคราะห์ด้วยเครื่อง FT-IR ของ  $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$  ที่สังเคราะห์ด้วยวิธีโซลเจล ที่ผ่านคลื่นอัลตราโซนิกเป็นเวลา 45 นาที ก่อนเผาเคลือบ



รูปแสดงผลการวิเคราะห์ด้วยเครื่อง FT-IR ของ  $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$  ที่สังเคราะห์ด้วยวิธีการตกตะกอนในกรดออกซาลิกที่ปรับ pH เท่ากับ 3 โดยใช้สารตั้งต้นเป็นสารประกอบคลอไรด์ผ่านการเผาเคลือบที่อุณหภูมิ 500 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 2 ชั่วโมง

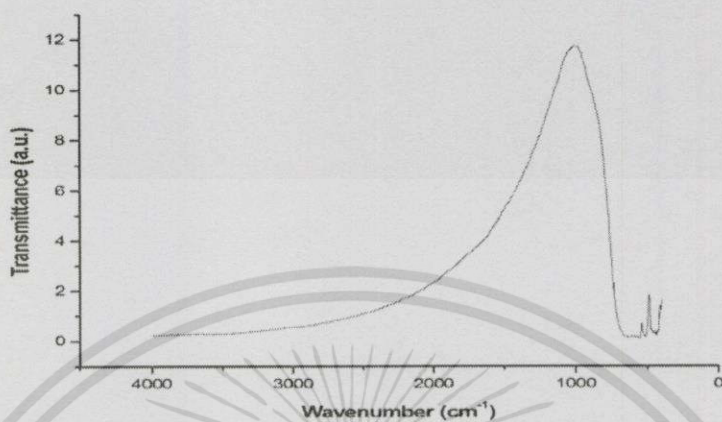


รูปแสดงผลการวิเคราะห์ด้วยเครื่อง FT-IR ของ  $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$  ที่สังเคราะห์ด้วยวิธีการตกตะกอนในกรดออกซาลิกที่ปรับ pH เท่ากับ 3 โดยใช้สารตั้งต้นเป็นสารประกอบคลอไรด์ผ่านการเผาแคลไซน์ที่อุณหภูมิ 600 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 2 ชั่วโมง

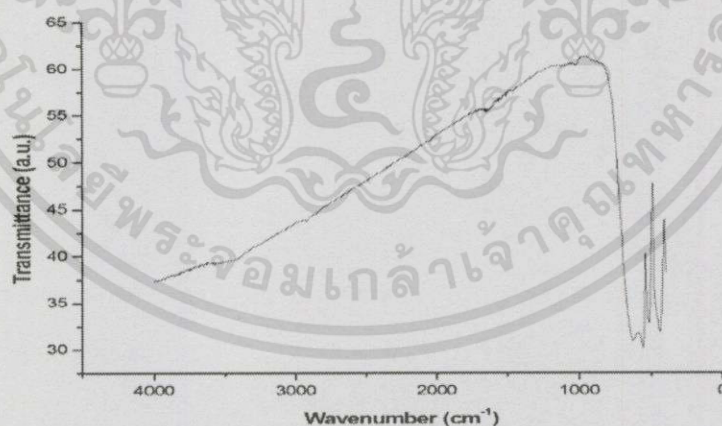


รูปแสดงผลการวิเคราะห์ด้วยเครื่อง FT-IR ของ  $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$  ที่สังเคราะห์ด้วยวิธีการตกตะกอนในกรดออกซาลิกที่ปรับ pH เท่ากับ 3 โดยใช้สารตั้งต้นเป็นสารประกอบคลอไรด์ผ่านการเผาแคลไซน์ที่อุณหภูมิ 700 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 2 ชั่วโมง

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

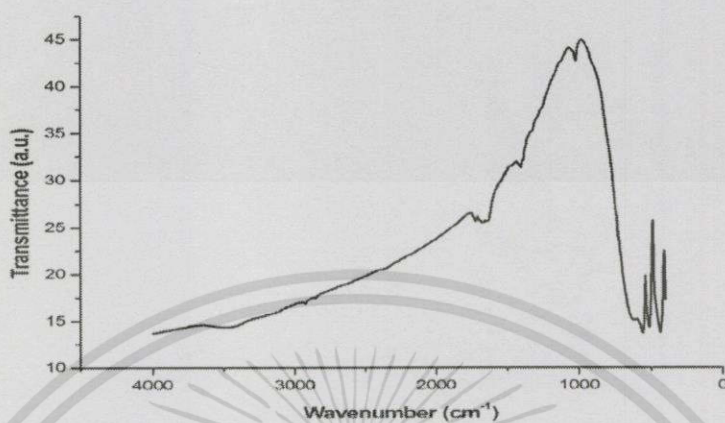


รูปแสดงผลการวิเคราะห์ด้วยเครื่อง FT-IR ของ  $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$  ที่สังเคราะห์ด้วยวิธีการตกตะกอนในกรดออกซาลิกที่ปรับ pH เท่ากับ 3 โดยใช้สารตั้งต้นเป็นสารประกอบคลอไรด์ผ่านการเผาแคลไซน์ที่อุณหภูมิ 800 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 2 ชั่วโมง

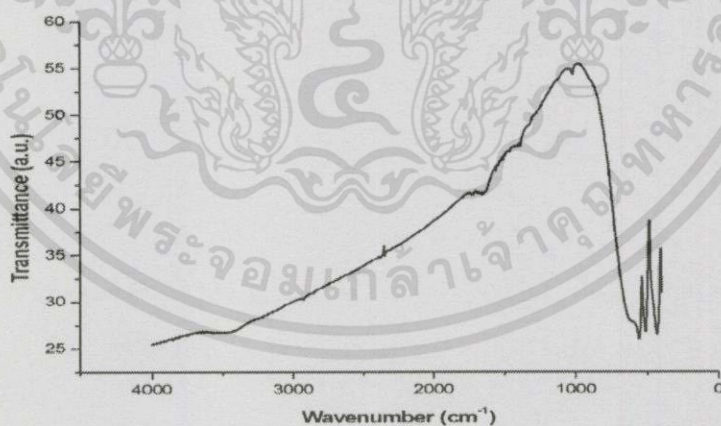


รูปแสดงผลการวิเคราะห์ด้วยเครื่อง FT-IR ของ  $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$  ที่สังเคราะห์ด้วยวิธีการตกตะกอนในกรดออกซาลิกที่ปรับ pH เท่ากับ 3 โดยใช้สารตั้งต้นเป็นสารประกอบคลอไรด์ผ่านการเผาแคลไซน์ที่อุณหภูมิ 900 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 2 ชั่วโมง

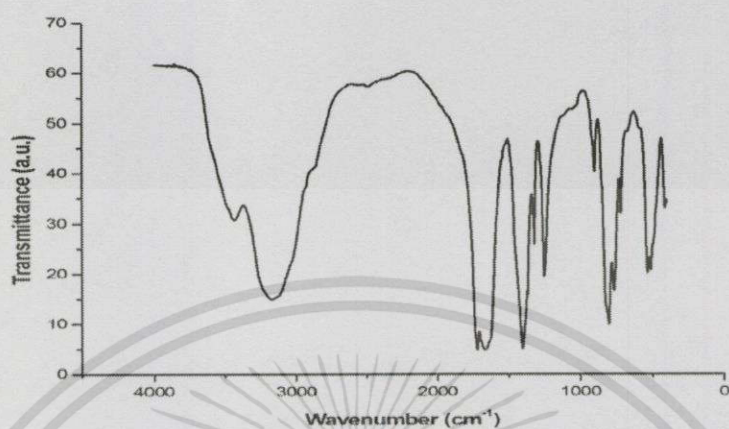
เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้



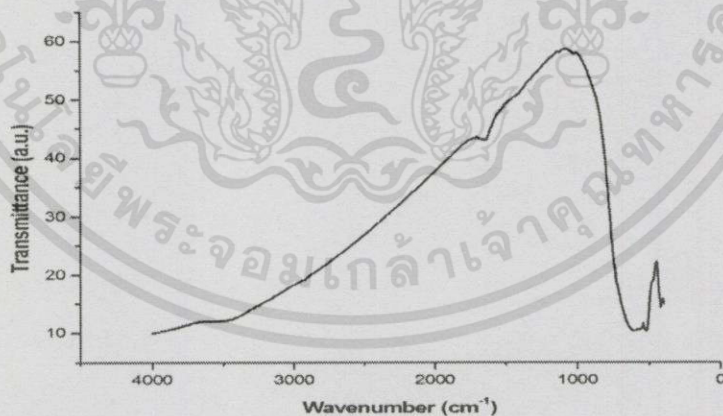
รูปแสดงผลการวิเคราะห์ด้วยเครื่อง FT-IR ของ  $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$  ที่สังเคราะห์ด้วยวิธีโซโนเคมีที่ผ่านคลื่นอัลตราโซนิกเป็นเวลา 15 นาที ผ่านการเผาแคลไซน์ที่อุณหภูมิ 800 องศาเซลเซียสเป็นเวลา 2 ชั่วโมง



รูปแสดงผลการวิเคราะห์ด้วยเครื่อง FT-IR ของ  $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$  ที่สังเคราะห์ด้วยวิธีโซโนเคมีที่ผ่านคลื่นอัลตราโซนิกเป็นเวลา 30 นาที ผ่านการเผาแคลไซน์ที่อุณหภูมิ 800 องศาเซลเซียสเป็นเวลา 2 ชั่วโมง



รูปแสดงผลการวิเคราะห์ด้วยเครื่อง FT-IR ของ  $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$  ที่สังเคราะห์ด้วยวิธี โซโนเคมีที่ผ่านคลื่นอัลตราโซนิกเป็นเวลา 45 นาที ผ่านการเผาแคลไซน์ที่อุณหภูมิ 800 องศาเซลเซียสเป็นเวลา 2 ชั่วโมง

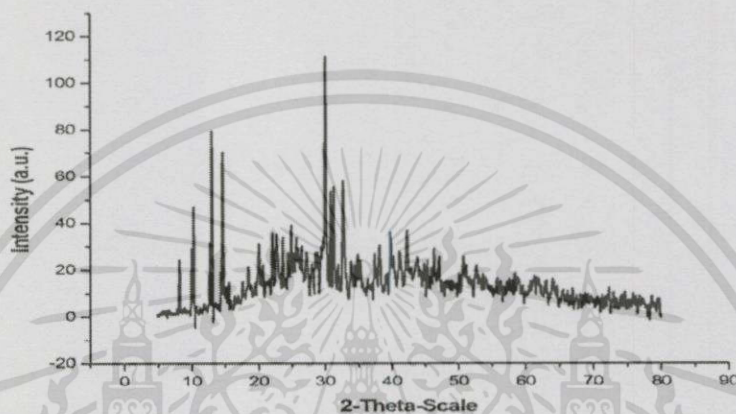


รูปแสดงผลการวิเคราะห์ด้วยเครื่อง FT-IR ของสารที่สังเคราะห์ด้วยวิธีการตกตะกอนในกรดออกซาลิกโดยใช้สารตั้งต้นเป็นสารประกอบไนเตรดและสารละลายไทเทเนียมบิวทอกไซด์ ผ่านการเผาแคลไซน์ที่อุณหภูมิ 900 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 2 ชั่วโมง

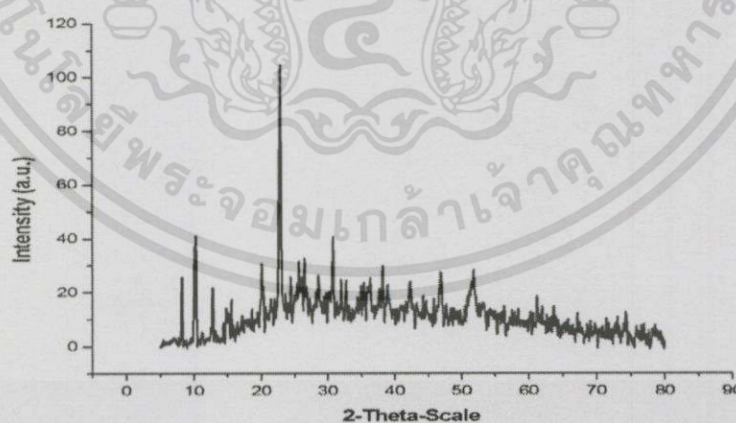
เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

## ภาคผนวก ฉ

### ผลการวิเคราะห์ด้วยเทคนิค X-ray diffraction (XRD)

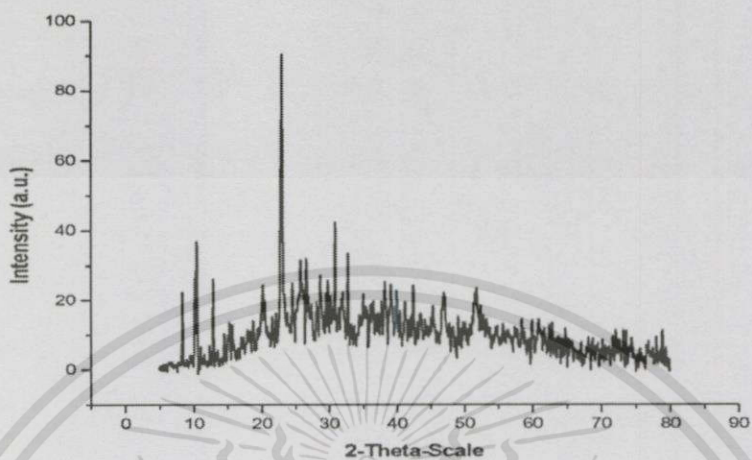


รูปแสดงการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ของ  $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$  ที่สังเคราะห์ด้วยวิธีการตกตะกอนในกรดออกซาลิกที่ปรับ pH เท่ากับ 3 โดยใช้สารตั้งต้นเป็นสารประกอบคลอไรด์ ก่อนเผาแคลไซน์

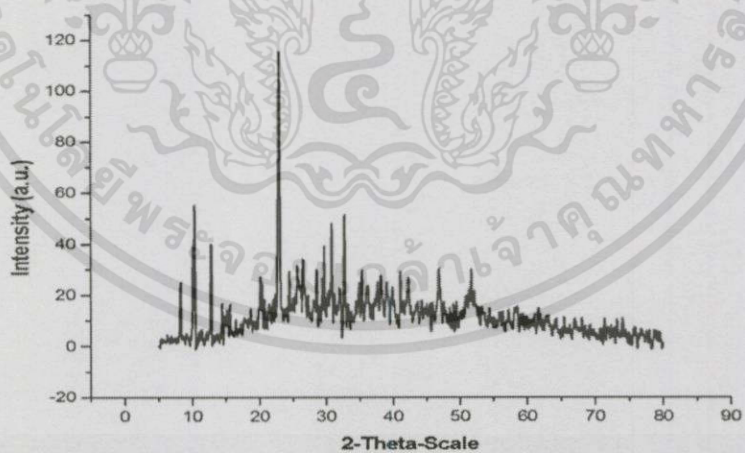


รูปแสดงการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ของ  $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$  ที่สังเคราะห์ด้วยวิธีโซโนเคมี ที่ผ่านคลื่นอัลตราโซนิกเป็นเวลา 15 นาที ก่อนเผาแคลไซน์

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

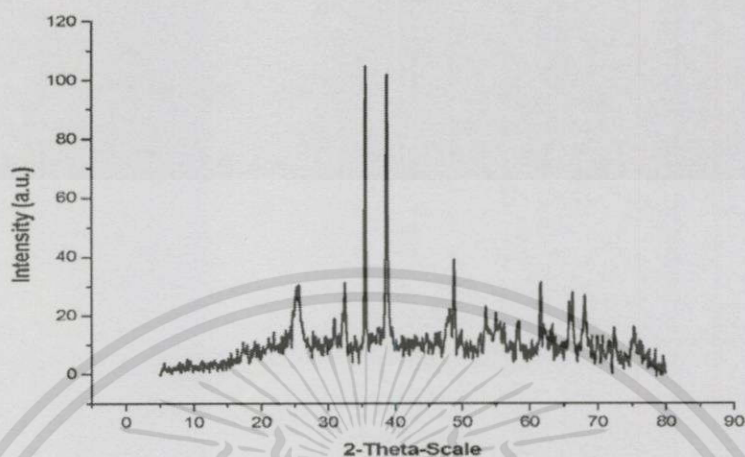


รูปแสดงการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ของ  $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$  ที่สังเคราะห์ด้วยวิธีโซลเจล ที่ผ่านคลื่นอัลตราโซนิกเป็นเวลา 30 นาที ก่อนเผาแคลไซน์

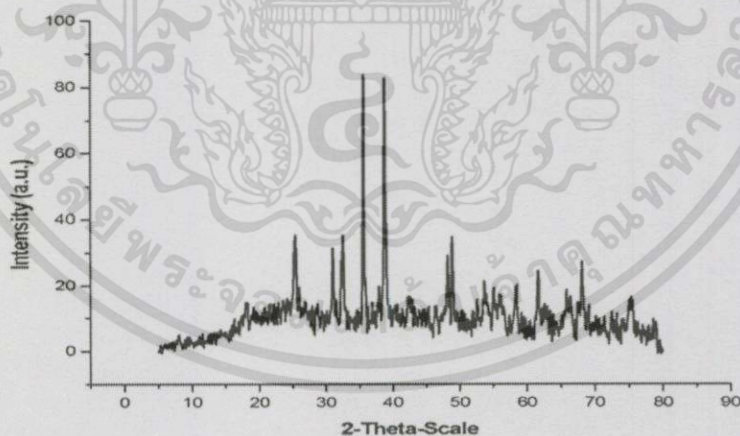


รูปแสดงการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ของ  $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$  ที่สังเคราะห์ด้วยวิธีโซลเจล ที่ผ่านคลื่นอัลตราโซนิกเป็นเวลา 45 นาที ก่อนเผาแคลไซน์

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

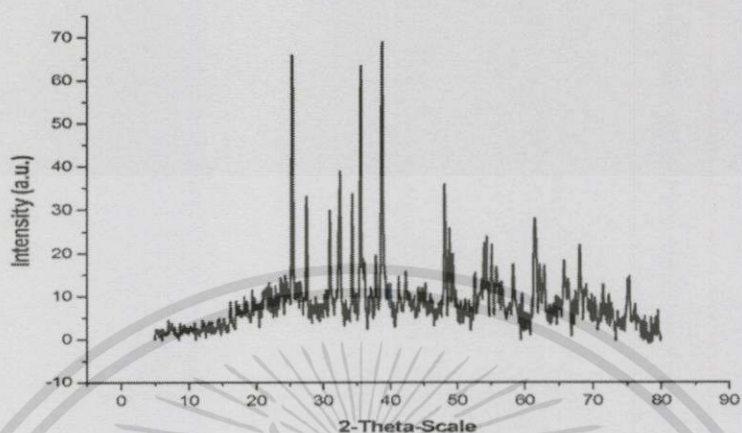


รูปแสดงการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ของ  $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$  ที่สังเคราะห์ด้วยวิธีการตกตะกอนในกรดออกซาลิกที่ปรับ pH เท่ากับ 3 โดยใช้สารตั้งต้นเป็นสารประกอบคลอไรด์ ผ่านการเผาแคลไซน์ที่อุณหภูมิ 500 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 2 ชั่วโมง

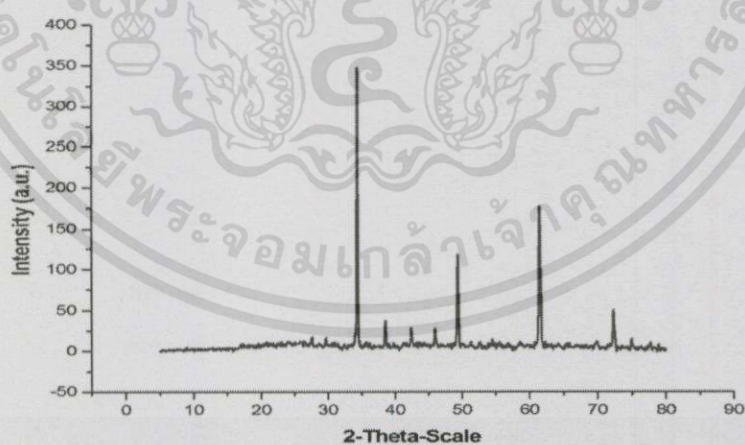


รูปแสดงการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ของ  $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$  ที่สังเคราะห์ด้วยวิธีการตกตะกอนในกรดออกซาลิกที่ปรับ pH เท่ากับ 3 โดยใช้สารตั้งต้นเป็นสารประกอบคลอไรด์ ผ่านการเผาแคลไซน์ที่อุณหภูมิ 600 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 2 ชั่วโมง

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

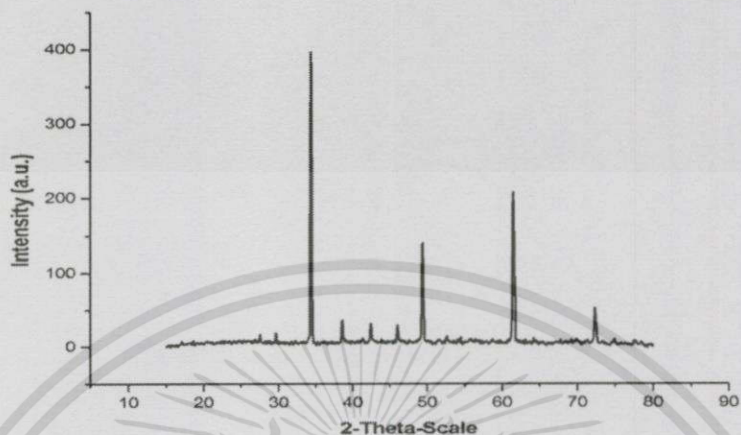


รูปแสดงการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ของ  $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$  ที่สังเคราะห์ด้วยวิธีการตกตะกอนในกรดออกซาลิกที่ปรับ pH เท่ากับ 3 โดยใช้สารตั้งต้นเป็นสารประกอบคลอไรด์ ผ่านการเผาแคลไซน์ที่อุณหภูมิ 700 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 2 ชั่วโมง

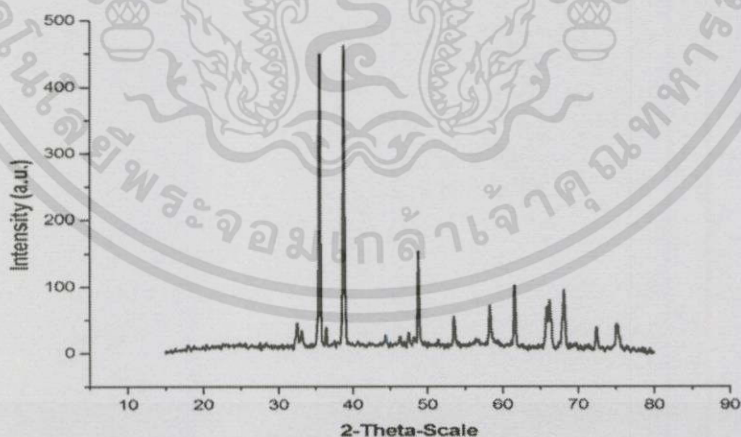


รูปแสดงการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ของ  $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$  ที่สังเคราะห์ด้วยวิธีการตกตะกอนในกรดออกซาลิกที่ปรับ pH เท่ากับ 3 โดยใช้สารตั้งต้นเป็นสารประกอบคลอไรด์ ผ่านการเผาแคลไซน์ที่อุณหภูมิ 800 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 2 ชั่วโมง

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้าไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

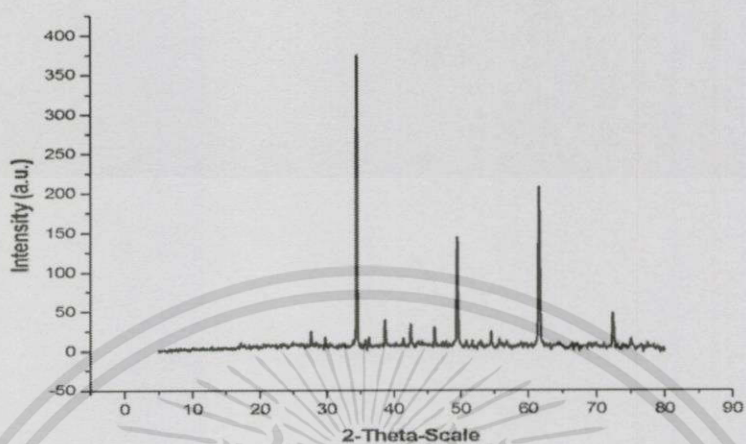


รูปแสดงการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ของ  $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$  ที่สังเคราะห์ด้วยวิธีการตกตะกอนในกรดออกซาลิกที่ปรับ pH เท่ากับ 3 โดยใช้สารตั้งต้นเป็นสารประกอบคลอไรด์ ผ่านการเผาแคลไซน์ที่อุณหภูมิ 900 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 2 ชั่วโมง

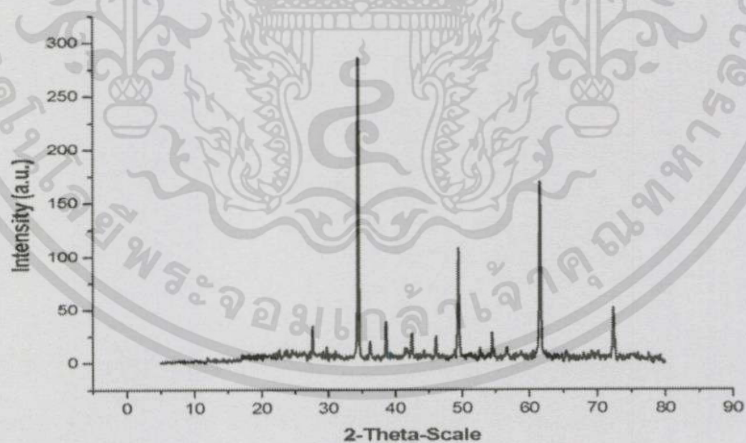


รูปแสดงการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ของสารที่สังเคราะห์ด้วยวิธีการตกตะกอนในกรดออกซาลิกที่ไม่ปรับ pH โดยใช้สารตั้งต้นเป็นสารประกอบคลอไรด์ ผ่านการเผาแคลไซน์ที่อุณหภูมิ 800 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 2 ชั่วโมง

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

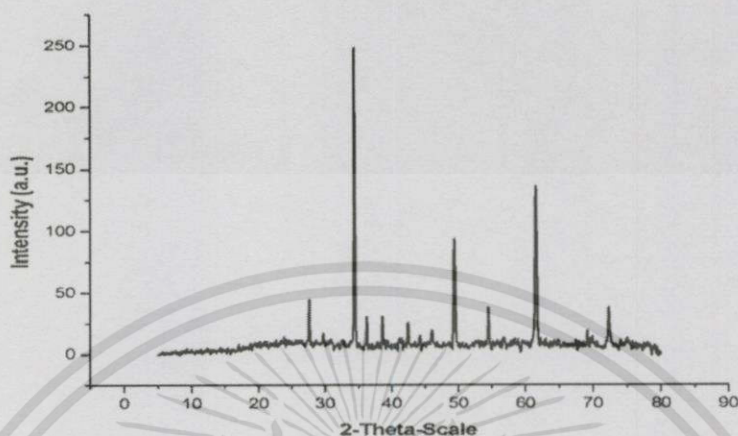


รูปแสดงการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ของ  $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$  ที่สังเคราะห์ด้วยวิธีโซโนเคมี ที่ผ่านคลื่นอัลตราโซนิกเป็นเวลา 15 นาที ผ่านการเผาแคลไซน์ที่อุณหภูมิ 800 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 2 ชั่วโมง

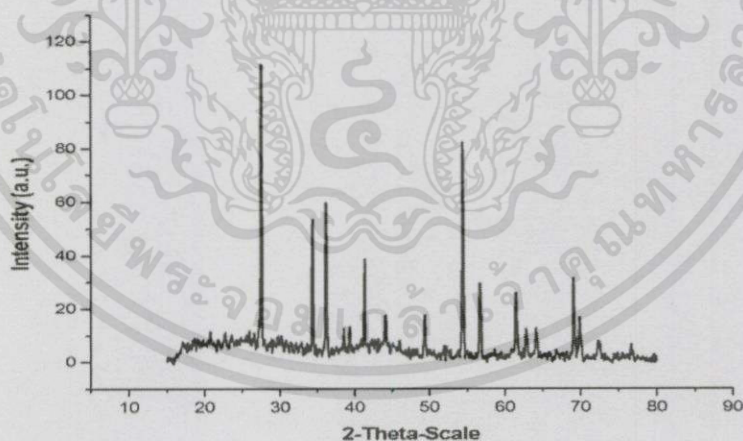


รูปแสดงการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ของ  $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$  ที่สังเคราะห์ด้วยวิธีโซโนเคมี ที่ผ่านคลื่นอัลตราโซนิกเป็นเวลา 30 นาที ผ่านการเผาแคลไซน์ที่อุณหภูมิ 800 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 2 ชั่วโมง

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

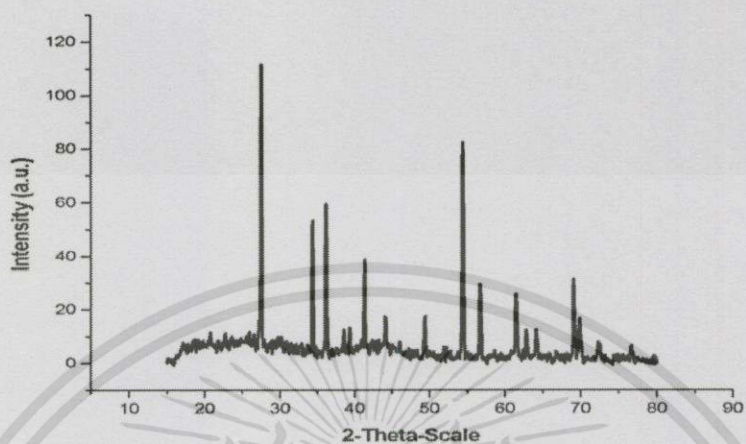


รูปแสดงการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ของ  $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$  ที่สังเคราะห์ด้วยวิธีโซล-เจล ที่ผ่านคลื่นอัลตราโซนิกเป็นเวลา 45 นาที ผ่านการเผาแคลไซน์ที่อุณหภูมิ 800 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 2 ชั่วโมง



รูปแสดงการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ของสารที่สังเคราะห์ ด้วยวิธีการตกตะกอนในกรดออกซาลิกที่ปรับ pH เท่ากับ 3 โดยใช้สารตั้งต้นเป็นสารประกอบไนเตรดและสารละลายไทเทเนียมบิวทอกไซด์ ผ่านการเผาแคลไซน์ที่อุณหภูมิ 800 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 2 ชั่วโมง

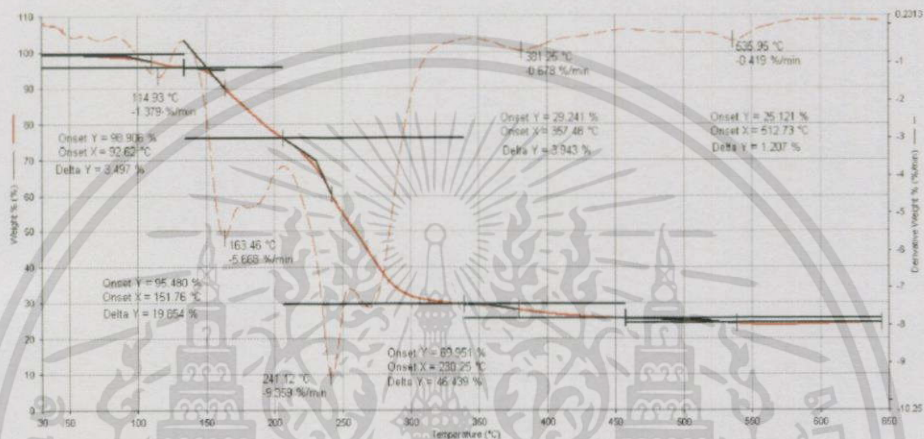
เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้



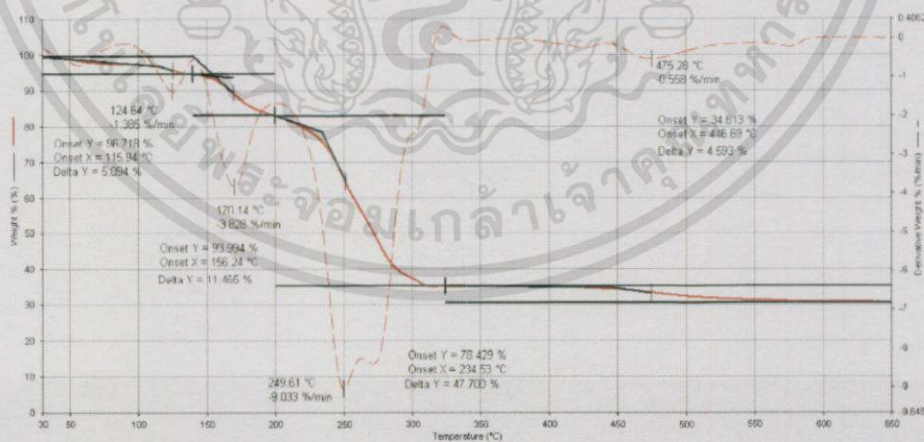
รูปแสดงการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ของสารที่สังเคราะห์ ด้วยวิธีการตกตะกอนในกรดออกซาลิกที่ไม่ปรับ pH โดยใช้สารตั้งต้นเป็นสารประกอบไนเตรดและสารละลายไทเทเนียมบิวทอกไซด์ ผ่านการเผาแคลไซน์ที่อุณหภูมิ 800 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 2 ชั่วโมง

## ภาคผนวก ข

### ผลการตรวจวิเคราะห์ด้วยเครื่อง Thermogravimetric analyzer (TGA)

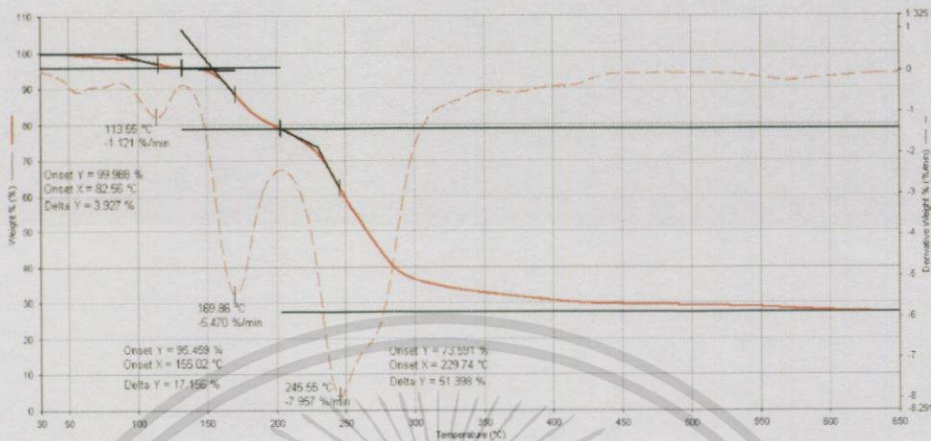


รูปแสดงผลการสลายตัวทางความร้อนในการเกิดปฏิกิริยาและการเปลี่ยนแปลงโครงสร้างสารในช่วงอุณหภูมิ 50 – 900 องศาเซลเซียส ของผงผลึก  $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$  ที่สังเคราะห์ได้จากการตกตะกอนในกรดออกซาลิก

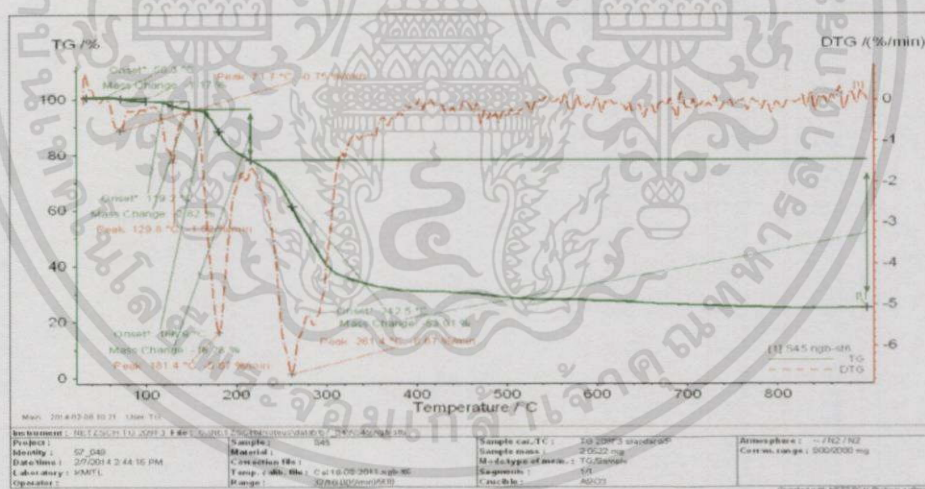


รูปแสดงผลการสลายตัวทางความร้อนในการเกิดปฏิกิริยาและการเปลี่ยนแปลงโครงสร้างสารในช่วงอุณหภูมิ 50 – 900 องศาเซลเซียส ของผงผลึก  $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$  ที่ผ่านคลื่นอัลตราโซนิกเป็นเวลา 15 นาที

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้



รูปแสดงผลการสลายตัวทางความร้อนในการเกิดปฏิกิริยาและการเปลี่ยนแปลงโครงสร้างสารในช่วงอุณหภูมิ 50 - 900 องศาเซลเซียส ของผงผลึก  $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$  ที่ผ่านคลื่นอัลตราโซนิกเป็นเวลา 30 นาที

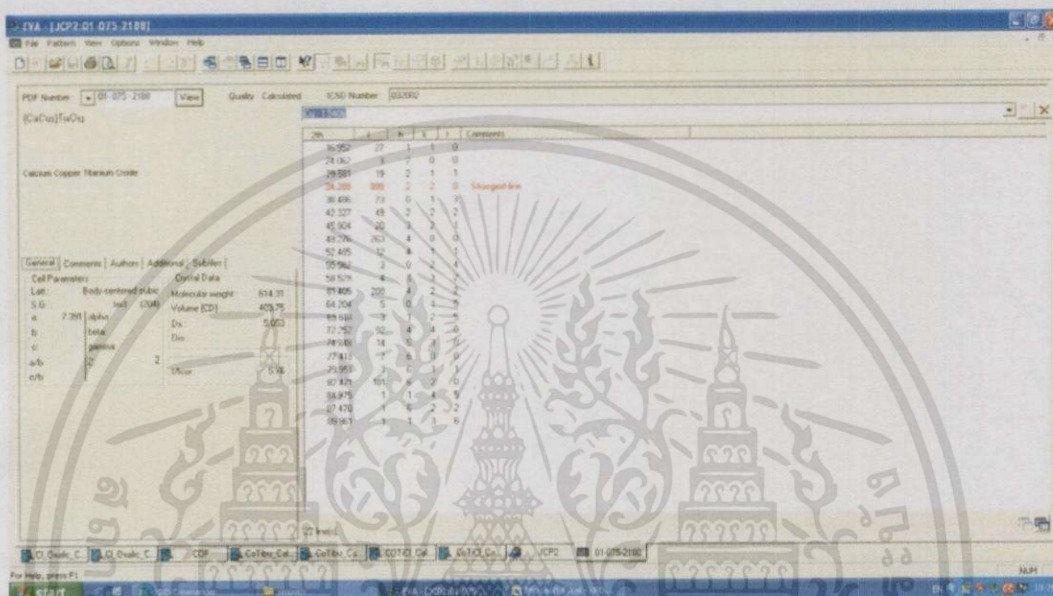


รูปแสดงผลการสลายตัวทางความร้อนในการเกิดปฏิกิริยาและการเปลี่ยนแปลงโครงสร้างสารในช่วงอุณหภูมิ 50 - 900 องศาเซลเซียส ของผงผลึก  $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$  ที่ผ่านคลื่นอัลตราโซนิกเป็นเวลา 45 นาที

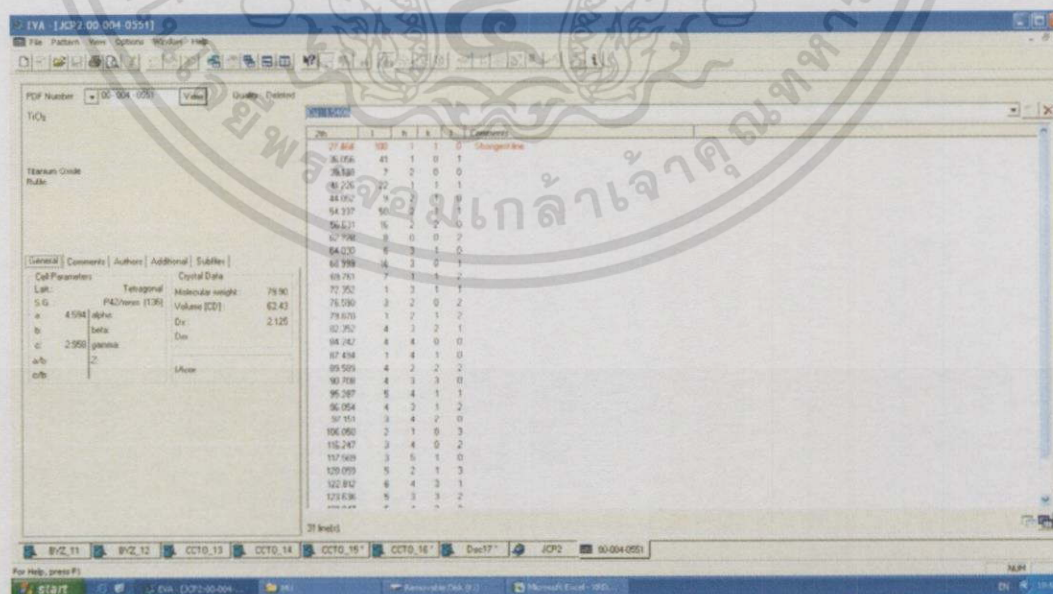
เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

## ภาคผนวก ข

### เลข JCPD มาตรฐาน

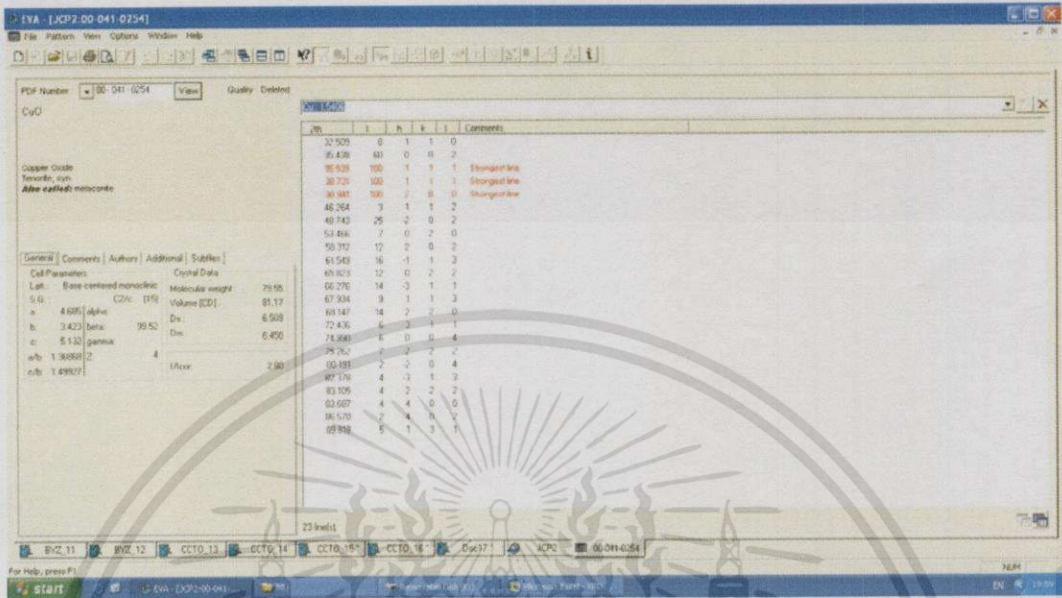


รูปแสดงค่า JCPD มาตรฐานของแคลเซียมคอปเปอร์ไททานด์ (CaCu<sub>3</sub>Ti<sub>4</sub>O<sub>12</sub>: CCTO)

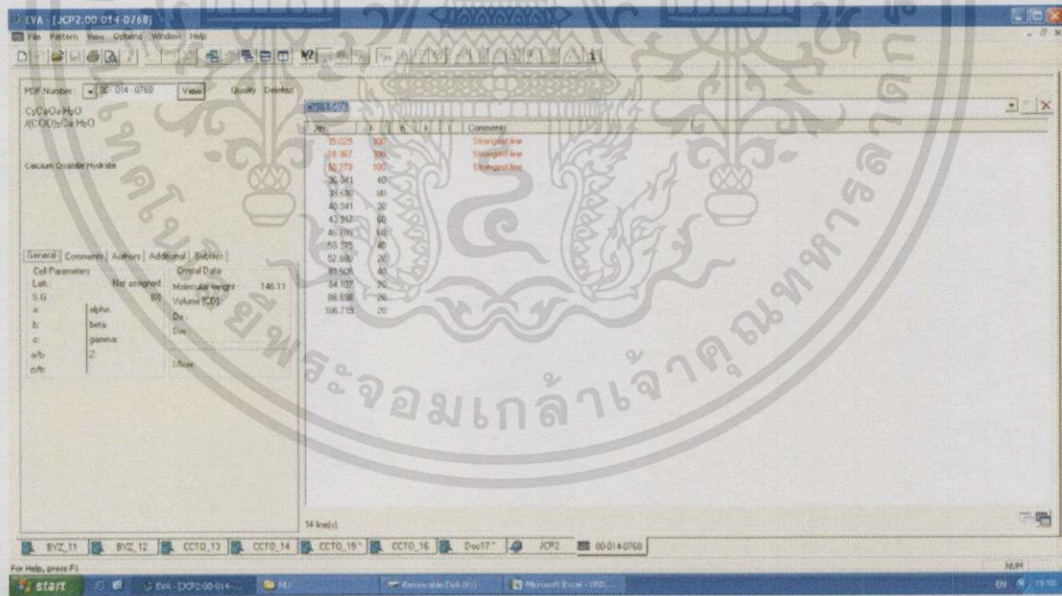


รูปแสดงค่า JCPD มาตรฐานของไทเทเนียมไดออกไซด์ (TiO<sub>2</sub>)

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้



รูปแสดงค่า JCPD มาตรฐานของคอปเปอร์ออกไซด์ (CuO)



รูปแสดงค่า JCPD มาตรฐานของแคลเซียมออกซาลेटไฮเดรต (C<sub>2</sub>CaO<sub>4</sub>·H<sub>2</sub>O)

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้