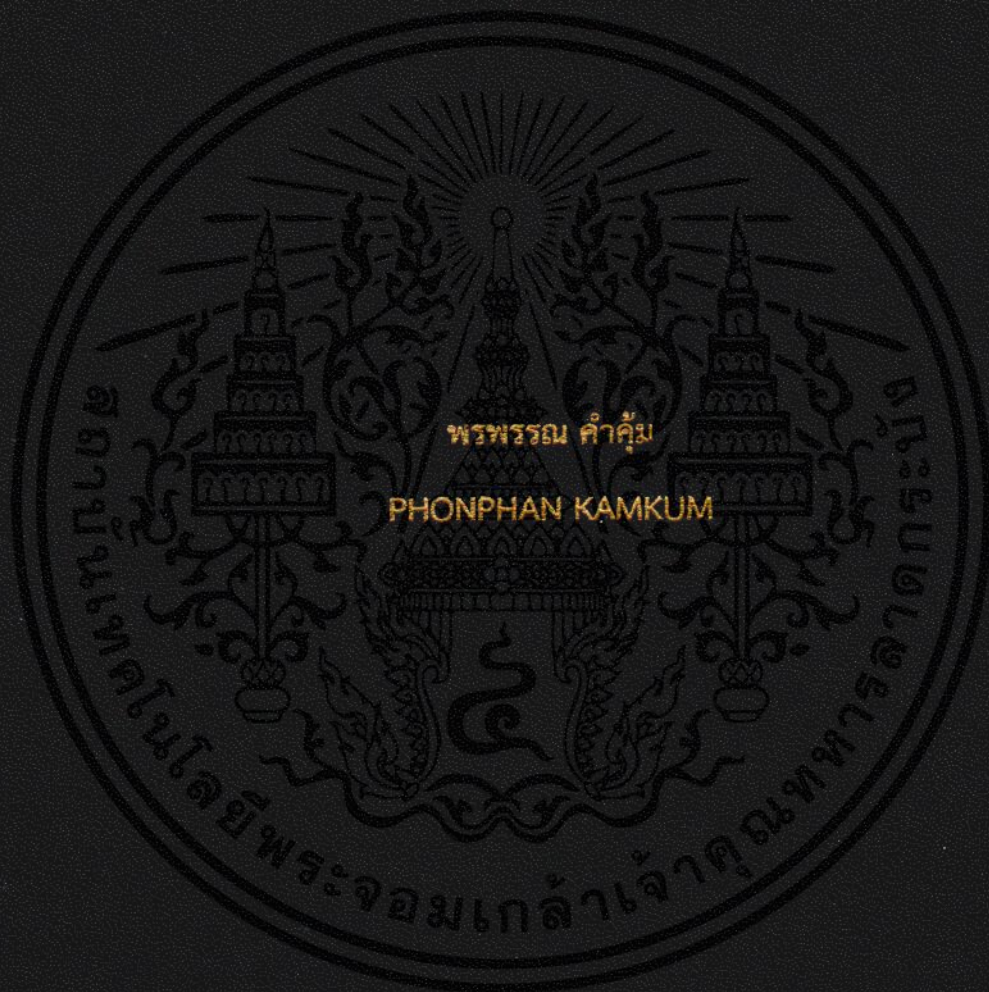


การใช้แคลเซียมคาร์บอเนตจากเปลือกไข่เพื่อเป็นสารตั้งต้น
สำหรับผลิตอิเล็กโทรเซรามิกเชิงอุตสาหกรรม

UTILIZATION OF CALCIUM CARBONATE FROM EGG SHELL
AS STARTING MATERIALS TO FABRICATE INDUSTRIAL
ELECTROCERAMICS



วิทยานิพนธ์นี้เป็นส่วนหนึ่งของการศึกษาตามหลักสูตรปริญญาวิทยาศาสตรมหาบัณฑิต

สาขาวิชานาโนวิทยาและนาโนเทคโนโลยี

วิทยาลัยนาโนเทคโนโลยีพระจอมเกล้าลาดกระบัง

สถาบันเทคโนโลยีพระจอมเกล้าเจ้าคุณทหารลาดกระบัง

พ.ศ. 2560

KMITL-2017-NT-M-001-008

การใช้แคลเซียมคาร์บอเนตจากเปลือกไข่เพื่อเป็นสารตั้งต้น
สำหรับผลิตอิเล็กทรอนิกส์เซรามิกเชิงอุตสาหกรรม

UTILIZATION OF CALCIUM CARBONATE FROM EGGSHELL
AS STARTING MATERIALS TO FABRICATE INDUSTRIAL
ELECTROCERAMICS



พรพรรณ คำคุ้ม

PHONPHAN KAMKUM

วิทยานิพนธ์นี้เป็นส่วนหนึ่งของการศึกษาตามหลักสูตรปริญญาวิทยาศาสตรมหาบัณฑิต

สาขาวิชานาโนวิทยาและนาโนเทคโนโลยี

วิทยาลัยนาโนเทคโนโลยีพระจอมเกล้าลาดกระบัง

สถาบันเทคโนโลยีพระจอมเกล้าเจ้าคุณทหารลาดกระบัง

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
พ.ศ. 2560

ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้คัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้
KMITL-2017-NT-M-001-008

UTILIZATION OF CALCIUM CARBONATE FROM EGGSHELL
AS STARTING MATERIALS TO FABRICATE INDUSTRIAL
ELECTROCERAMICS

PHONPHAN KAMKUM

A THESIS SUBMITTED IN PARTIAL FULFILMENT

OF THE REQUIREMENT FOR THE DEGREE OF

MASTER OF SCIENCE IN NANOSCIENCE AND NANOTECHNOLOGY

COLLEGE OF NANOTECHNOLOGY

KING MONGKUT'S INSTITUTE OF TECHNOLOGY LADKRABANG

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
2017
ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้คัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

KMITL-2017-NT-M-001-008



COPYRIGHT 2017

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า

COLLEGE OF NANOTECHNOLOGY

ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งยังมีเหตุผลแบบสงวนเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

KING MONGKUT'S INSTITUTE OF TECHNOLOGY LADKRABANG

หัวข้อวิทยานิพนธ์	การใช้แคลเซียมคาร์บอเนตจากเปลือกไข่เพื่อเป็นสารตั้งต้นสำหรับผลิตอิเล็กโทรเซรามิกเชิงอุตสาหกรรม
นักศึกษา	นางสาวพรพรรณ คำคุ้ม
รหัสประจำตัว	56607005
ปริญญา	วิทยาศาสตรมหาบัณฑิต
สาขาวิชา	นาโนวิทยาและนาโนเทคโนโลยี
พ.ศ.	2560
อาจารย์ที่ปรึกษาวิทยานิพนธ์	ผศ.ดร. วรณวิสัย วิทยาการ
อาจารย์ที่ปรึกษาวิทยานิพนธ์ร่วม	รศ.ดร. นราธิป วิทยาการ

บทคัดย่อ

วิทยานิพนธ์นี้ศึกษาความเป็นไปได้ในการนำแคลเซียมคาร์บอเนต (CaCO_3) ที่ได้จากเปลือกไข่ไก่เหลือทิ้งมาเป็นสารตั้งต้นในการสังเคราะห์ผงของวัสดุอิเล็กโทรเซรามิกที่มีแคลเซียมเป็นองค์ประกอบหลัก โดยเตรียมด้วยวิธีปฏิกิริยาสถานะของแข็งแบบดั้งเดิม ซึ่งในงานวิจัยนี้ได้เลือกเตรียมระบบที่มีแคลเซียมเป็นองค์ประกอบหลัก 5 ระบบด้วยกัน ได้แก่ CaNb_2O_6 , $\text{Ca}_4\text{Nb}_2\text{O}_9$, CaZrO_3 , CaWO_4 และ $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ โดยทำการศึกษาอิทธิพลของตัวแปรในกระบวนการเตรียมซึ่งได้แก่ อุณหภูมิและเวลาในการแคลไซน์ที่มีผลต่อการเกิดเฟสและศึกษาพฤติกรรมทางความร้อนของสารผสมของสารตั้งต้นด้วยเทคนิคเทอร์โมกราวิเมตริกอะนาไลซิส (TGA) นอกจากนี้ยังทำการตรวจสอบผลของเงื่อนไขการแคลไซน์ที่มีต่อการเกิดเฟสด้วยเทคนิคฟูเรียร์ทรานสฟอร์มอินฟราเรดสเปกโตรสโคปี (FTIR) เทคนิครามานสเปกโตรสโคปี (Raman) และเทคนิคการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ (XRD) พร้อมทั้งการตรวจสอบลักษณะสัณฐานวิทยาและโครงสร้างจุลภาคด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด (SEM) อีกทั้งยังทำการวิเคราะห์จลนศาสตร์แบบนอนไอโซเทอร์มอลด้วยวิธีโอซาวา (Ozawa methods) และตรวจสอบสมบัติไดอิเล็กทริกของเซรามิกอีกด้วย

จากผลฟลูออเรสเซนซ์สเปกโตรสโคปีแสดงองค์ประกอบของธาตุภายในเปลือกไข่ไก่เป็นแคลเซียมคาร์บอเนตมากกว่าร้อยละ 96 โดยน้ำหนัก ซึ่งมีความบริสุทธิ์มากพอที่จะใช้สังเคราะห์อิเล็กโทรเซรามิกได้และพีคของรูปแบบการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ของผงเปลือกไข่สอดคล้องกับแคลเซียมคาร์บอเนตที่มีโครงสร้างผลึกแบบแคลไซต์ตามไฟล์มาตรฐานหมายเลข 85-1180 เป็นอย่างดี จากผลการทดลองแสดงให้เห็นว่าอุณหภูมิและเวลาในการเผาแคลไซน์เป็นปัจจัยสำคัญในการเกิดเฟสของสารทั้ง 5 ระบบ เมื่ออุณหภูมิและเวลาในการเผาแคลไซน์เพิ่มสูงขึ้นการเกิดเฟสบริสุทธิ์ของสารก็เพิ่มขึ้นตามไปด้วย เฟสบริสุทธิ์ของ CaNb_2O_6 และ $\text{Ca}_4\text{Nb}_2\text{O}_9$ เกิดขึ้นอย่างสมบูรณ์หลังจากการเผาแคลไซน์ที่ 1000 องศาเซลเซียส โดยใช้เวลาในการเผาเป็นเวลา 4 ชั่วโมง และเงื่อนไขในการเผาแคลไซน์สำหรับ CaZrO_3 , CaWO_4 และ $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ คือ 900 องศาเซลเซียส 600 องศาเซลเซียส และ 800 องศาเซลเซียสโดยใช้เวลาในการเผาเป็นเวลา 4 ชั่วโมงตามลำดับ ซึ่งวิทยานิพนธ์นี้ได้แสดงให้เห็นว่าแคลเซียมคาร์บอเนตที่ได้จากเปลือกไข่ไก่เหลือทิ้งเป็นอีกหนึ่งทางเลือกของสารตั้งต้นสำหรับสังเคราะห์ผงของวัสดุอิเล็กโทรเซรามิกที่มีแคลเซียมเป็นองค์ประกอบหลัก

คำสำคัญ : อิเล็กโทรเซรามิก แคลเซียมคาร์บอเนต เปลือกไข่

Thesis Title	Utilization of Calcium Carbonate from eggshell as Starting Materials to Fabricate Industrial Electroceramics
Student	Miss Phonphan Kamkum
Student ID	56607005
Degree	Master of Science
Program	Nanoscience and Nanotechnology
Year	2017
Thesis Advisor	Asst. Prof. Dr. Wanwilai Vittayakorn
Thesis Co-advisor	Assoc. Prof. Dr. Naratip Vittayakorn

ABSTRACT

This thesis studied the possibility of using calcium carbonate (CaCO_3) from chicken eggshell waste as a starting material for synthesizing calcium-based electroceramic powders via conventional solid state reaction. Five systems of calcium-based; CaNb_2O_6 , $\text{Ca}_4\text{Nb}_2\text{O}_9$, CaZrO_3 , CaWO_4 , and $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ were selected in this thesis. Influence of the synthesis parameters such as calcination temperature and calcination time on the phase formation were investigated. The thermal behavior of raw materials mixture were studied by thermogravimetric analysis (TGA). Phase formation were investigated as a function of calcination conditions by Fourier transform infrared spectroscopy (FTIR), Raman spectroscopy and X-ray diffractometer (XRD). The morphology and microstructure were characterized via scanning electron microscope (SEM). The non-isothermal kinetic was examined by the Ozawa methods, and the dielectric properties of ceramic were investigated.

From the X-ray fluorescence (XRF) results displayed that chicken eggshell consists more than 96.0% of CaCO_3 by weight, which is pure enough for synthesizing electroceramic materials and peaks of the XRD pattern of eggshell powders matched very well with those of calcite CaCO_3 JCPDS file No. 85-1180. The results show that calcination temperature and dwell time play an important role in the phase formation of five systems. Increasing calcination temperature and dwell time lead to the increase in the phase pure formation. The single phase of CaNb_2O_6 and $\text{Ca}_4\text{Nb}_2\text{O}_9$ formed completely at the calcination temperature of 1000°C with a dwell time of 4 h. The calcination conditions for CaZrO_3 , CaWO_4 , and $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ are 900°C , 600°C , and 800°C for 4 h, respectively. This study indicated that CaCO_3 from chicken eggshell waste is an alternative starting material for synthesizing calcium-based electroceramic powders.

Keywords: Electroceramic, Calcium carbonate, Eggshell

กิตติกรรมประกาศ

วิทยานิพนธ์นี้สำเร็จได้ก็เพราะความกรุณาจาก ผศ.ดร.วรรณวิไล วิทยากร และ รศ.ดร.นราธิป วิทยากร ที่ให้โอกาสในการเป็นอาจารย์ที่ปรึกษาและอาจารย์ที่ปรึกษาร่วม เป็นผู้ให้ความรู้ สอน ทักษะในการวิจัย ทักษะในการทำงานและรวมไปถึงความเอาใจใส่ต่อลูกศิษย์คนนี้เสมอมา ขอขอบพระคุณอย่างสูงมา ณ ที่นี้ด้วย

ขอขอบพระคุณ รศ.ดร.วิษณุ เพชรภา ผศ.ดร.ทุติยาภรณ์ ทิวาวงศ์ ดร.อุษา สุขชา กรรมการ สอบวิทยานิพนธ์ ที่ได้กรุณาให้คำแนะนำตลอดจนข้อชี้แนะ จนในที่สุดทำให้วิทยานิพนธ์ฉบับนี้สำเร็จ ลงได้

ขอขอบพระคุณ ดร. อุษา สุขชา นางสาวนพศิริ ไชโย และพี่ ๆ เพื่อน ๆ ในแลปสำหรับ กำลังใจ ความห่วงใย ความปรารถนาดีและทุก ๆ ความช่วยเหลือในขณะที่ทำวิทยานิพนธ์ ทำให้ วิทยานิพนธ์สำเร็จลุล่วงไปได้ด้วยดีและสุดท้ายขอขอบพระคุณ คุณพ่อ คุณแม่ และครอบครัวสำหรับ กำลังใจ แรงผลักดัน ที่ทำให้ข้าพเจ้าสำเร็จการศึกษาในครั้งนี้

พรพรรณ คำคุ้ม

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้คัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

สารบัญ

	หน้า
บทคัดย่อภาษาไทย	I
บทคัดย่อภาษาอังกฤษ	II
กิตติกรรมประกาศ	III
สารบัญ	IV
สารบัญตาราง	VII
สารบัญรูป	VIII
บทที่ 1 บทนำ	1
1.1 ความสำคัญที่มาของงานวิจัย	1
1.2 วัตถุประสงค์ของงานวิจัย	3
1.3 ขอบเขตของงานวิจัย	3
บทที่ 2 ทฤษฎีและงานวิจัยที่เกี่ยวข้อง	4
2.1 เปลือกไข่	4
2.1.1 อุตสาหกรรมไข่โลก	4
2.1.2 องค์ประกอบของเปลือกไข่	4
2.1.3 โครงสร้างของเปลือกไข่	5
2.1.4 ส่วนประกอบของเปลือกไข่สามารถแบ่งเป็นชั้นต่าง ๆ	6
2.2 การเพิ่มมูลค่าให้กับเปลือกไข่	7
2.3 แคลเซียมคาร์บอเนต	10
2.3.1 ปฏิกิริยาการสลายตัวของแคลเซียมคาร์บอเนต (CaCO_3)	11
2.3.2 การใช้ประโยชน์แคลเซียมคาร์บอเนต	11
2.4 อิเล็กโทรเซรามิกที่มีแคลเซียมเป็นองค์ประกอบหลัก	12
2.4.1 แคลเซียมไนโอเบต (CaNb_2O_6 และ $\text{Ca}_4\text{Nb}_2\text{O}_9$)	12
2.4.2 แคลเซียมคอปเปอร์ไททาเนต ($\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$)	16
2.4.3 แคลเซียมทังสเตต (CaWO_4)	19
2.4.4 แคลเซียมเซอร์โคเนต (CaZrO_3)	21
2.5 กระบวนการประยุกต์ใช้แคลเซียมคาร์บอเนตจากเปลือกไข่เพื่อเป็นสารตั้งต้น	

ในการเตรียมอิเล็กโทรเซรามิกด้วยวิธีปฏิกิริยาสถานะของแข็ง 23

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้คัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

สารบัญ (ต่อ)

	หน้า
2.5.1 กระบวนการบดผสมด้วยลูกบด (ball-milling)	24
2.5.2 การเกิดปฏิกิริยาสถานะของแข็ง (solid-state reaction)	24
2.5.3 การอัดผง (powder pressing)	25
2.5.4 กระบวนการเผาซินเตอร์ (sintering)	27
บทที่ 3 วิธีดำเนินงานวิจัย	29
3.1 สารเคมีที่ใช้ในการทดลอง	29
3.2 อุปกรณ์และเครื่องมือที่ใช้ในการทดลอง	29
3.3 กระบวนการเตรียมผงเปลือกไข่จากเปลือกไข่เพื่อเป็นสารตั้งต้นในการสังเคราะห์ผงผลึก	31
3.4 กระบวนการเตรียมผงผลึกในระบบ CaNb_2O_6 $\text{Ca}_4\text{Nb}_2\text{O}_9$ CaZrO_3 CaWO_4 และ $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$	31
3.5 กระบวนการเตรียมเซรามิก	32
3.6 ตรวจสอบองค์ประกอบของธาตุภายในผงเปลือกไข่โดยเทคนิคเอกซเรย์ฟลูออเรสเซนซ์สเปกโตรสโคปี (X-ray Fluorescence Spectroscopy; XRF)	33
3.7 ตรวจสอบพฤติกรรมทางความร้อนของสารโดยเทคนิคเทอร์โมกราวิเมตริกอนาไลซิส (Thermogravimetric Analysis; TGA)	34
3.8 ตรวจสอบเอกลักษณ์เฉพาะโดยเทคนิคการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ (X-ray Diffraction Spectroscopy; XRD)	34
3.9 การตรวจสอบเอกลักษณ์เฉพาะด้วยเทคนิคฟูเรียร์ทรานสฟอร์มอินฟราเรดสเปกโตรสโคปี (FT-IR Spectroscopy)	35
3.10 ตรวจสอบเอกลักษณ์เฉพาะด้วยเทคนิครามานสเปกโตรสโคปี (Raman Spectroscopy)	36
3.11 ตรวจสอบลักษณะทางสัณฐานวิทยาด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด (Scanning electron microscope; SEM)	37
3.12 ตรวจสอบสมบัติไดอิเล็กทริกของเซรามิก	34
บทที่ 4 ผลการวิจัย	40
4.1 การเตรียมผงแคลเซียมคาร์บอเนต (CaCO_3 powders) จากเปลือกไข่	40
4.2 ความเป็นไปได้ในการใช้แคลเซียมคาร์บอเนตที่เตรียมได้จากเปลือกไข่เป็นสารตั้งต้นในการสังเคราะห์ผงผลึกแคลเซียมไนโอเบต (CaNb_2O_6)	45

สารบัญ (ต่อ)

	หน้า
4.3 ความเป็นไปได้ในการทำการใช้แคลเซียมคาร์บอเนตที่เตรียมได้จากเปลือกไข่ เป็นสารตั้งต้นในการสังเคราะห์ผงผลึกแคลเซียมไนโอเบต ($\text{Ca}_4\text{Nb}_2\text{O}_9$)	59
4.4 ความเป็นไปได้ในการทำการใช้แคลเซียมคาร์บอเนตที่เตรียมได้จากเปลือกไข่ เป็นสารตั้งต้นในการสังเคราะห์ผงผลึกแคลเซียมเซอร์โคเนต (CaZrO_3)	69
4.5 ความเป็นไปได้ในการทำการใช้แคลเซียมคาร์บอเนตที่เตรียมได้จากเปลือกไข่ เป็นสารตั้งต้นในการสังเคราะห์ผงผลึกแคลเซียมทังสเตต (CaWO_4)	76
4.6 ความเป็นไปได้ในการทำการใช้แคลเซียมคาร์บอเนตที่เตรียมได้จากเปลือกไข่ เป็นสารตั้งต้นในการสังเคราะห์ผงผลึกแคลเซียมคอปเปอร์ไททานเตต ($\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$)	84
บทที่ 5 สรุปผลการวิจัยและข้อเสนอแนะ	91
5.1 สรุปผลการวิจัย	91
5.1.1 แคลเซียมไนโอเบต (CaNb_2O_6)	91
5.1.2 แคลเซียมไนโอเบต ($\text{Ca}_4\text{Nb}_2\text{O}_9$)	91
5.1.3 แคลเซียมเซอร์โคเนต (CaZrO_3)	91
5.1.4 แคลเซียมทังสเตต (CaWO_4)	92
5.1.5 แคลเซียมคอปเปอร์ไททานเตต ($\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$)	92
5.2 ข้อเสนอแนะ	92
เอกสารอ้างอิง	93
ภาคผนวก	100

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้คัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

สารบัญตาราง

ตารางที่	หน้า
2.1 องค์ประกอบของเปลือกไข่	5
2.2 แสดงสมบัติทางกายภาพของแคลเซียมคาร์บอเนต	10
2.3 แสดงผลผลการศึกษาโครงสร้างผลึกของ $\text{Ca}_4\text{Nb}_2\text{O}_9$ อย่างละเอียดด้วยเทคนิค Reitveld	16
4.1 องค์ประกอบของธาตุของผงแคลเซียมคาร์บอเนตที่เตรียมจากเปลือกไข่โดยเทคนิคเอกซเรย์ฟลูออเรสเซนส์สเปกโตรสโคปี (XRF)	43
4.2 ข้อมูลจากการวิเคราะห์โครงสร้างอย่างละเอียดของแคลเซียมไนโอเบตเทียบกับงานวิจัยของ Silva และคณะ	55
4.3 ค่าไดอิเล็กทริกของแคลเซียมไนโอเบตเตรียมด้วยวิธีการต่าง ๆ	58



เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้คัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

สารบัญรูป

รูปที่	หน้า
1.1 แสดงปริมาณการผลิตไข่ไก่และปริมาณเปลือกไข่ที่ประเทศไทยผลิตในแต่ละปี	1
2.1 ปริมาณไข่ไก่ทั่วโลกแบ่งตามทวีป	4
2.2 เปลือกไข่ผ่าตามด้านตัดขวาง	5
2.3 การกำจัดโลหะหนักและการเปลี่ยนแปลงค่า pH ของน้ำเสียในอุตสาหกรรม	8
2.4 สมบัติของยางธรรมชาติที่ใช้สารตัวเติม 3 ชนิด ซึ่งใช้ปริมาณสารตัวเติมที่แตกต่างกัน	9
2.5 รูปแบบการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ของไฮดรอกซีอะพาไทท์ภายหลังการเผาที่อุณหภูมิ 800 – 1350 องศาเซลเซียสเป็นเวลา 1 ชั่วโมง	9
2.6 แสดงโครงสร้างผลึกของแคลเซียมคาร์บอเนต (CaCO_3)	10
2.7 รูปแบบการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ของ CaNb_2O_6 ที่สังเคราะห์โดยวิธีปฏิกิริยาสถานะของแข็ง ภายหลังการเผาซินเตอร์ที่อุณหภูมิ 1370 1400 และ 1420 องศาเซลเซียสเป็นเวลา 2 ชั่วโมง	13
2.8 สัณฐานวิทยาของ CaNb_2O_6 ที่สังเคราะห์โดยวิธีปฏิกิริยาสถานะของแข็งภายหลังการเผาซินเตอร์ที่อุณหภูมิ 1330 1350 1370 และ 1400 องศาเซลเซียสเป็นเวลา 2 ชั่วโมง	13
2.9 รูปแบบการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ของ CaNb_2O_6 (a) สังเคราะห์โดยวิธีปฏิกิริยาสถานะของแข็ง ภายหลังการเผาแคลไซน์ที่อุณหภูมิ 1250 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 2 ชั่วโมงและสังเคราะห์โดยวิธีไฮโดรเทอร์มอลที่อุณหภูมิ 200 องศาเซลเซียส เป็นเวลา (b) 2 ชั่วโมง (c) 6 ชั่วโมง (d) 12 ชั่วโมง (e) 24 ชั่วโมง	14
2.10 สัณฐานวิทยาของ CaNb_2O_6 สังเคราะห์โดยวิธีไฮโดรเทอร์มอลที่อุณหภูมิ 200 องศาเซลเซียส เป็นเวลา (a) 2 ชั่วโมง (b) 6 ชั่วโมง (c) 12 ชั่วโมง (d) 24 ชั่วโมง	14
2.11 รูปแบบการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ของ CaNb_2O_6 ที่สังเคราะห์โดยวิธีการตกตะกอน ภายหลังการเผาแคลไซน์ที่อุณหภูมิ 750 องศาเซลเซียสเป็นเวลา 6 ชั่วโมง	15
2.12 รูปแบบการเลี้ยวเบนนิวตรอนของ $\text{Ca}_4\text{Nb}_2\text{O}_9$ ที่สังเคราะห์โดยวิธีปฏิกิริยาสถานะของแข็ง	15
2.13 รูปแบบการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ของ CCTO ที่สังเคราะห์โดยปฏิกิริยาสถานะของแข็ง ภายหลังการเผาซินเตอร์ที่อุณหภูมิ 1025 - 1125 องศาเซลเซียสเป็นเวลา 3 ชั่วโมง	17
2.14 สัณฐานวิทยาของของ CCTO ที่สังเคราะห์โดยปฏิกิริยาสถานะของแข็งภายหลังการเผาซินเตอร์ที่อุณหภูมิ 1025 - 1125 องศาเซลเซียสเป็นเวลา 3 ชั่วโมง	17
2.15 กระบวนการสังเคราะห์ CCTO ด้วยวิธีโซล-เจล	18
2.16 รูปแบบการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ของ CCTO ที่สังเคราะห์โดยวิธีโซล-เจลภายหลังการเผาแคลไซน์ที่อุณหภูมิ 450 – 950 องศาเซลเซียสเป็นเวลา 3 ชั่วโมง	18

สารบัญรูป (ต่อ)

รูปที่	หน้า
2.17 รูปแบบการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ของ CaWO_4 ที่สังเคราะห์โดยวิธีปฏิกิริยาสถานะของแข็ง ภายหลังจากการเผาแคลไซต์ที่อุณหภูมิ 600 องศาเซลเซียสเป็นเวลา 3 ชั่วโมง	19
2.18 สัณฐานวิทยาของ CaWO_4 ที่สังเคราะห์โดยวิธีปฏิกิริยาสถานะของแข็ง ภายหลังจากการเผาแคลไซต์ที่อุณหภูมิ 600 องศาเซลเซียสเป็นเวลา 3 ชั่วโมง	19
2.19 สเปกตรัมฟลูออเรสเซนส์ของ CaWO_4 สังเคราะห์โดยวิธีปฏิกิริยาสถานะของแข็ง ภายหลังจากการเผาแคลไซต์ที่อุณหภูมิ 600 องศาเซลเซียสเป็นเวลา 3 ชั่วโมง	20
2.20 รูปแบบการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ของ CaWO_4 ที่สังเคราะห์ด้วยวิธีการโซโนเคมีคอล โดยใช้เวลาในการสังเคราะห์แตกต่างกัน	20
2.21 ค่าความกว้างของช่องว่างระหว่างแถบพลังงาน (energy gap) ของ CaWO_4 ที่สังเคราะห์ด้วยวิธีการโซโนเคมีคอล โดยใช้เวลาในการสังเคราะห์แตกต่างกัน	21
2.22 สเปกตรัมฟลูออเรสเซนส์ของ CaWO_4 ที่สังเคราะห์ด้วยวิธีการโซโนเคมีคอล โดยใช้เวลาในการสังเคราะห์แตกต่างกัน	21
2.23 รูปแบบการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ของ CaZrO_3 ที่สังเคราะห์โดยวิธีปฏิกิริยาสถานะของแข็ง ภายหลังจากการเผาที่อุณหภูมิ 1400 องศาเซลเซียสเป็นเวลา 6 ชั่วโมง	22
2.24 ค่าความกว้างของช่องว่างระหว่างแถบพลังงาน (energy gap) ของ CaZrO_3 ที่สังเคราะห์โดยวิธีปฏิกิริยาสถานะของแข็ง ภายหลังจากการเผาที่อุณหภูมิ 1400 องศาเซลเซียสเป็นเวลา 6 ชั่วโมง	22
2.25 รูปแบบการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ของ CaZrO_3 สังเคราะห์ด้วยวิธีไฮโดรเทอร์มอล ที่อุณหภูมิในการเผาแตกต่างกัน	23
2.26 แสดงการบดผสมด้วยลูกบด	24
2.27 แสดงแบบจำลองลักษณะการเกิดปฏิกิริยาสถานะของแข็ง	25
2.28 แสดงขั้นตอนการอัดขึ้นรูปแบบอัดตามแกนเดียว	26
2.29 แสดงการอัดแบบไอโซสแตติก	26
2.30 การพัฒนาการของโครงสร้างจุลภาคที่เกิดจากการเผาผืนึกแบบสถานะของแข็ง	27
3.1 แสดงภาพเปลือกไข่	31
3.2 เครื่องเอกซเรย์ฟลูออเรสเซนส์สเปกโตรมิเตอร์ (X-ray Fluorescence Spectrometer)	33
3.3 เครื่องเทอร์โมกราวิเมตริกอนาลิเซอร์ (Thermogravimetric Analyzer)	34
3.4 เครื่องเอกซเรย์ดิฟแฟรคชัน (X-ray Diffractometer)	35
3.5 เครื่องฟูเรียร์ทรานสฟอร์มอินฟราเรดสเปกโตรมิเตอร์ (FT-IR spectrometer)	36
3.6 เครื่องรามานสเปกโตรมิเตอร์ (Raman spectrometer)	37

สารบัญรูป (ต่อ)

รูปที่		หน้า
3.7	กล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด (Scanning electron microscope)	37
3.8	เครื่อง LCR meter	38
3.9	แสดงลักษณะการจัดวางสารตัวอย่าง	38
4.1	(ก) เปลือกไข่ไก่เหลืองทิ้ง (ข) สัณฐานวิทยาของเปลือกไข่ไก่ตามด้านตัดขวาง (ค) สัณฐานวิทยาของเยื่อหุ้มไข่ (ง) สัณฐานวิทยาของผิวเปลือกไข่ด้านนอก	40
4.2	ผงแคลเซียมคาร์บอเนตทางการค้า	41
4.3	ผงแคลเซียมคาร์บอเนตที่เตรียมจากเปลือกไข่	41
4.4	ผลการศึกษาพฤติกรรมทางความร้อนของผงแคลเซียมคาร์บอเนตทางการค้าและผงแคลเซียมคาร์บอเนตที่เตรียมจากเปลือกไข่ โดยเทคนิคเทอร์โมกราวิเมตริกอะนาไลซิส	42
4.5	รูปแบบการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ของผงแคลเซียมคาร์บอเนตทางการค้าและผงแคลเซียมคาร์บอเนตที่เตรียมจากเปลือกไข่	43
4.6	สัณฐานวิทยาของผงแคลเซียมคาร์บอเนตทางการค้าที่กำลังขยาย 20,000 เท่า	44
4.7	สัณฐานวิทยาของผงแคลเซียมคาร์บอเนตที่เตรียมจากเปลือกไข่ที่กำลังขยาย 9,500 เท่า	44
4.8	ผลการศึกษาพฤติกรรมทางความร้อนของสารตั้งต้นในการสังเคราะห์ผงผลึกแคลเซียมไนโอเบตด้วยวิธีปฏิกิริยาสถานะของแข็งโดยเทคนิคเทอร์โมกราวิเมตริกอะนาไลซิส	45
4.9	รูปแบบการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ของผงผลึกแคลเซียมไนโอเบตก่อนและหลังเผาแคลไซน์ที่อุณหภูมิ 600 - 1200 องศาเซลเซียสเป็นเวลา 4 ชั่วโมง	46
4.10	รูปแบบการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ของผงผลึกแคลเซียมไนโอเบตก่อนและหลังเผาแคลไซน์ที่อุณหภูมิ 600 - 1200 องศาเซลเซียสเป็นเวลา 4 ชั่วโมง ในช่วง $2\theta = 20 - 32^\circ$	47
4.11	รามานสเปกตรัมของผงผลึกแคลเซียมไนโอเบตก่อนและหลังจากการเผาแคลไซน์ที่อุณหภูมิ 600 - 1200 องศาเซลเซียสเป็นเวลา 4 ชั่วโมง	49
4.12	อินฟราเรดสเปกตรัมของผงผลึกแคลเซียมไนโอเบตก่อนและหลังจากการเผาแคลไซน์ที่อุณหภูมิ 600 - 1200 องศาเซลเซียสเป็นเวลา 4 ชั่วโมง	50
4.13	รูปแบบการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ของผงผลึกแคลเซียมไนโอเบตก่อนและหลังเผาแคลไซน์ที่อุณหภูมิ 1000 องศาเซลเซียสและไล่เวลาในการเผาแซ่ คือ 15 - 240 นาที	51
4.14	รามานสเปกตรัมของผงผลึกแคลเซียมไนโอเบตก่อนและหลังจากการเผาแคลไซน์ที่อุณหภูมิ 1000 องศาเซลเซียสและไล่เวลาในการเผาแซ่ คือ 15 - 240 นาที	52
4.15	อินฟราเรดสเปกตรัมของผงผลึกแคลเซียมไนโอเบตก่อนและหลังจากการเผาแคลไซน์ที่อุณหภูมิ 1000 องศาเซลเซียสและไล่เวลาในการเผาแซ่ คือ 15 - 240 นาที	53

สารบัญรูป (ต่อ)

รูปที่	หน้า
4.16 การวิเคราะห์โครงสร้างผลึกอย่างละเอียดด้วยเทคนิค reitveld จากข้อมูลรูปแบบการเลี้ยวเบนรังสีเอกของผงผลึกแคลเซียมไนโอเบต	54
4.17 สัณฐานวิทยาของผงแคลเซียมไนโอเบตเผาแคลไซน์ที่อุณหภูมิ 1000 องศาเซลเซียสเป็นเวลา 4 ชั่วโมง ที่กำลังขยาย 30,000 เท่า	55
4.18 สัณฐานวิทยาของผงแคลเซียมไนโอเบตเผาแคลไซน์ที่อุณหภูมิ 1200 องศาเซลเซียสเป็นเวลา 4 ชั่วโมง ที่กำลังขยาย 3,000 เท่า	55
4.19 ผลของพฤติกรรมทางความร้อนของสารตั้งต้นในการสังเคราะห์ผงผลึกแคลเซียมไนโอเบตโดยเทคนิคเทอร์โมกราวิเมตริกอะนาไลซิส ซึ่งใช้อัตราในการขึ้น - ลงของอุณหภูมิ คือ 10 20 30 และ 40 องศาต่อนาที	57
4.20 กราฟระหว่าง $\ln \beta$ และ $1/T$	57
4.21 ค่าคงที่ไดอิเล็กตริกและค่าการสูญเสียไดอิเล็กตริกเทียบกับการเปลี่ยนแปลงอุณหภูมิและความถี่	59
4.22 ผลการศึกษาพฤติกรรมทางความร้อนของสารตั้งต้นในการสังเคราะห์ผงผลึกแคลเซียมไนโอเบตด้วยวิธีปฏิกิริยาสถานะของแข็งโดยเทคนิคเทอร์โมกราวิเมตริกอะนาไลซิส	60
4.23 รูปแบบการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ของผงผลึกแคลเซียมไนโอเบตก่อนและหลังเผาแคลไซน์ที่อุณหภูมิ 500 - 1200 องศาเซลเซียสเป็นเวลา 4 ชั่วโมง	61
4.24 รามานสเปกตรัมของผงผลึกแคลเซียมไนโอเบตก่อนและหลังจากการเผาแคลไซน์ที่อุณหภูมิ 500 - 1200 องศาเซลเซียสเป็นเวลา 4 ชั่วโมง	62
4.25 อินฟราเรดสเปกตรัมของผงผลึกแคลเซียมไนโอเบตก่อนและหลังจากการเผาแคลไซน์ที่อุณหภูมิ 500-1200 องศาเซลเซียสเป็นเวลา 4 ชั่วโมง	63
4.26 รูปแบบการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ของผงผลึกแคลเซียมไนโอเบตก่อนและหลังเผาแคลไซน์ที่อุณหภูมิ 800 องศาเซลเซียสและไล่เวลาในการเผาแซ่ คือ 30 - 480 นาที	63
4.27 รามานสเปกตรัมของผงผลึกแคลเซียมไนโอเบตก่อนและหลังจากการเผาแคลไซน์ที่อุณหภูมิ 800 องศาเซลเซียสและไล่เวลาในการเผาแซ่ คือ 30 - 480 นาที	64
4.28 อินฟราเรดสเปกตรัมของผงผลึกแคลเซียมไนโอเบตก่อนและหลังจากการเผาแคลไซน์ที่อุณหภูมิ 800 องศาเซลเซียสและไล่เวลาในการเผาแซ่ คือ 30 - 480 นาที	65
4.29 สัณฐานวิทยาของผงแคลเซียมไนโอเบตเผาแคลไซน์ที่อุณหภูมิ 1000 องศาเซลเซียสเป็นเวลา 4 ชั่วโมง ที่กำลังขยาย 20,000 เท่า	65
4.30 สัณฐานวิทยาของผงแคลเซียมไนโอเบตเผาแคลไซน์ที่อุณหภูมิ 1200 องศาเซลเซียสเป็นเวลา 4 ชั่วโมง ที่กำลังขยาย 5,000 เท่า	66

สารบัญรูป (ต่อ)

รูปที่	หน้า
4.31 ค่าคงที่ไดอิเล็กทริกและค่าการสูญเสียไดอิเล็กทริกเทียบกับการเปลี่ยนแปลงอุณหภูมิและความถี่	66
4.32 ผลของพฤติกรรมทางความร้อนของสารตั้งต้นในการสังเคราะห์ผงผลึกแคลเซียมไนโอเบตโดยเทคนิคเทอร์โมกราวิเมตริกอะนาไลซิส ซึ่งใช้อัตราในการขึ้น - ลงของอุณหภูมิ คือ 10 20 30 และ 40 องศาต่อนาที	68
4.33 กราฟระหว่าง $\ln \beta$ และ $1/T$	68
4.34 ผลการศึกษาพฤติกรรมทางความร้อนของสารตั้งต้นในการสังเคราะห์ผงผลึกแคลเซียมเซอร์โคเนตด้วยวิธีปฏิกิริยาสถานะของแข็งโดยเทคนิคเทอร์โมกราวิเมตริกอะนาไลซิส	69
4.35 รูปแบบการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ของผงผลึกแคลเซียมแคลเซียมเซอร์โคเนตก่อนและหลังเผาแคลไซน์ที่อุณหภูมิ 600 - 1200 องศาเซลเซียสเป็นเวลา 4 ชั่วโมง	70
4.36 รามานสเปกตรัมของผงผลึกแคลเซียมเซอร์โคเนตก่อนและหลังจากการเผาแคลไซน์ที่อุณหภูมิ 600 - 1200 องศาเซลเซียสเป็นเวลา 4 ชั่วโมง	71
4.37 อินฟราเรดสเปกตรัมของผงผลึกแคลเซียมเซอร์โคเนตก่อนและหลังจากการเผาแคลไซน์ที่อุณหภูมิ 600 - 1200 องศาเซลเซียสเป็นเวลา 4 ชั่วโมง	72
4.38 รูปแบบการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ของผงผลึกแคลเซียมแคลเซียมเซอร์โคเนตก่อนและหลังจากการเผาแคลไซน์ที่อุณหภูมิ 900 องศาเซลเซียสและไล่เวลาในการเผาแซ่ คือ 15 - 240 นาที	73
4.39 รามานสเปกตรัมของผงผลึกแคลเซียมเซอร์โคเนตก่อนและหลังจากการเผาแคลไซน์ที่อุณหภูมิ 900 องศาเซลเซียสและไล่เวลาในการเผาแซ่ คือ 15 - 240 นาที	73
4.40 อินฟราเรดสเปกตรัมของผงผลึกแคลเซียมเซอร์โคเนตก่อนและหลังจากการเผาแคลไซน์ที่อุณหภูมิ 900 องศาเซลเซียสและไล่เวลาในการเผาแซ่ คือ 15 - 240 นาที	74
4.41 สัณฐานวิทยาของผงแคลเซียมเซอร์โคเนตเผาแคลไซน์ที่อุณหภูมิ 900 องศาเซลเซียสเป็นเวลา 4 ชั่วโมง ที่กำลังขยาย 20,000 เท่า	75
4.42 สัณฐานวิทยาของผงแคลเซียมเซอร์โคเนตเผาแคลไซน์ที่อุณหภูมิ 1200 องศาเซลเซียสเป็นเวลา 4 ชั่วโมง ที่กำลังขยาย 20,000 เท่า	75
4.43 ค่าคงที่ไดอิเล็กทริกและค่าการสูญเสียไดอิเล็กทริกเทียบกับการเปลี่ยนแปลงอุณหภูมิและความถี่	76
4.44 ผลการศึกษาพฤติกรรมทางความร้อนของสารตั้งต้นในการสังเคราะห์ผงผลึกแคลเซียมเซอร์โคเนตด้วยวิธีปฏิกิริยาสถานะของแข็งโดยเทคนิคเทอร์โมกราวิเมตริกอะนาไลซิส	77

สารบัญรูป (ต่อ)

รูปที่	หน้า
4.45 รูปแบบการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ของผงผลึกแคลเซียมทั้งสแตกก่อนและหลังเผาแคลไซน์ที่อุณหภูมิ 300 - 800 องศาเซลเซียสเป็นเวลา 4 ชั่วโมง	78
4.46 รามานสเปกตรัมของผงผลึกแคลเซียมทั้งสแตกก่อนและหลังจากการเผาแคลไซน์ที่อุณหภูมิ 300 - 800 องศาเซลเซียสเป็นเวลา 4 ชั่วโมง	79
4.47 อินฟราเรดสเปกตรัมของผงผลึกแคลเซียมทั้งสแตกก่อนและหลังจากการเผาแคลไซน์ที่อุณหภูมิ 300 - 800 องศาเซลเซียสเป็นเวลา 4 ชั่วโมง	80
4.48 รูปแบบการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ของผงผลึกแคลเซียมทั้งสแตกก่อนและหลังเผาแคลไซน์ที่อุณหภูมิ 600 องศาเซลเซียสและไล่เวลาในการเผาแซ่ คือ 15 - 240 นาที	80
4.49 รามานสเปกตรัมของผงผลึกแคลเซียมทั้งสแตกก่อนและหลังจากการเผาแคลไซน์ที่อุณหภูมิ 600 องศาเซลเซียสและไล่เวลาในการเผาแซ่ คือ 15 - 240 นาที	81
4.50 อินฟราเรดสเปกตรัมของผงผลึกแคลเซียมทั้งสแตกก่อนและหลังจากการเผาแคลไซน์ที่อุณหภูมิ 600 องศาเซลเซียสและไล่เวลาในการเผาแซ่ คือ 15 - 240 นาที	82
4.51 สัณฐานวิทยาของผงแคลเซียมทั้งสแตกเผาแคลไซน์ที่อุณหภูมิ 600 องศาเซลเซียสเป็นเวลา 4 ชั่วโมง ที่กำลังขยาย 10,000 เท่า	83
4.52 สัณฐานวิทยาของผงแคลเซียมทั้งสแตกเผาแคลไซน์ที่อุณหภูมิ 800 องศาเซลเซียสเป็นเวลา 4 ชั่วโมง ที่กำลังขยาย 10,000 เท่า	83
4.53 ค่าคงที่ไดอิเล็กทริกและค่าการสูญเสียไดอิเล็กทริกเทียบกับการเปลี่ยนแปลงอุณหภูมิและความถี่	83
4.54 สเปกตรัมฟลูออเรสเซนส์ของแคลเซียมทั้งสแตกสังเคราะห์โดยวิธีปฏิบัติการสถานะของแข็งภายหลังจากการเผาแคลไซน์ที่อุณหภูมิ 600 องศาเซลเซียสเป็นเวลา 4 ชั่วโมง	84
4.55 ผลการศึกษาพฤติกรรมทางความร้อนของสารตั้งต้นในการสังเคราะห์ผงผลึกแคลเซียมคอปเปอร์ไททานเนตด้วยวิธีปฏิบัติการสถานะของแข็งโดยเทคนิคเทอร์โมกราวิเมตริกอะนาไลซิส	85
4.56 รูปแบบการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ของผงผลึกแคลเซียมคอปเปอร์ไททานเนตก่อนและหลังเผาแคลไซน์ที่อุณหภูมิ 500 - 1000 องศาเซลเซียสเป็นเวลา 4 ชั่วโมง	86
4.57 อินฟราเรดสเปกตรัมของผงผลึกแคลเซียมคอปเปอร์ไททานเนตก่อนและหลังจากการเผาแคลไซน์ที่อุณหภูมิ 500 - 1000 องศาเซลเซียสเป็นเวลา 4 ชั่วโมง	87
4.58 รูปแบบการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ของผงผลึกแคลเซียมคอปเปอร์ไททานเนตก่อนและหลังเผาแคลไซน์ที่อุณหภูมิ 800 องศาเซลเซียสและไล่เวลาในการเผาแซ่ คือ 15 - 240 นาที	88

สารบัญญรูป (ต่อ)

รูปที่	หน้า
4.59 อินฟราเรดสเปกตรัมของผงผลึกแคลเซียมคอปเปอร์ไททาเนตก่อนและหลังจากการเผาแคลไซน์ที่อุณหภูมิ 800 องศาเซลเซียสและไ้เวลาในการเผาแซ่ คือ 15 - 240 นาที	88
4.60 ค่าคงที่ไดอิเล็กทริกและค่าการสูญเสียไดอิเล็กทริกเทียบกับการเปลี่ยนแปลงอุณหภูมิและความถี่	89

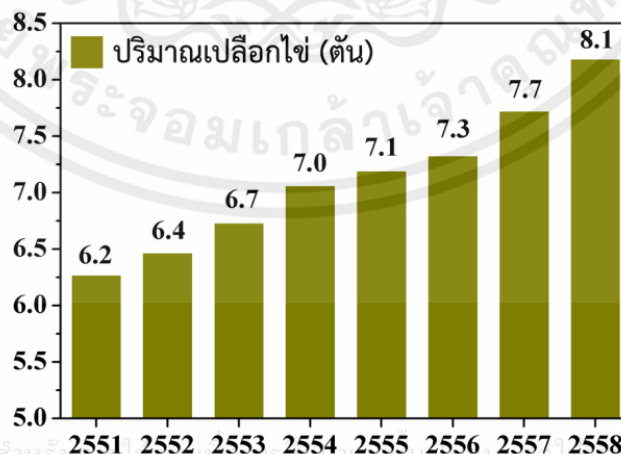
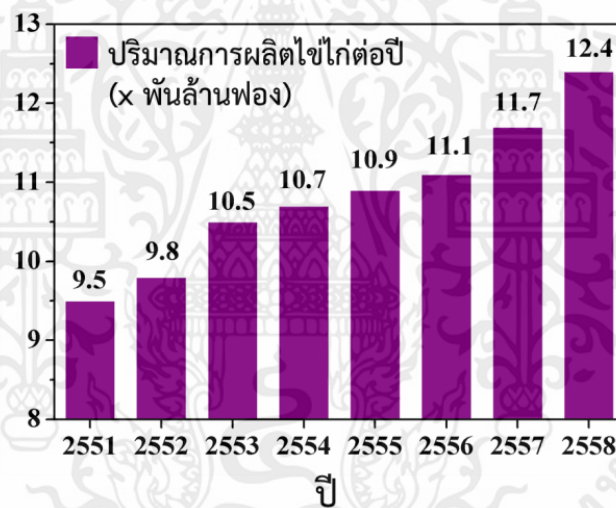


เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้คัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

บทที่ 1 บทนำ

1.1 ความสำคัญและที่มาของงานวิจัย

เมื่อพิจารณาถึงไข่ พบว่าไข่นิยมนำมาแปรรูปเป็นอาหารคาวและหวานที่ใช้บริโภคในชีวิตประจำวันของคนไทยมากมาย รวมถึงผลิตภัณฑ์ไข่แปรรูปในระดับอุตสาหกรรม ซึ่งส่วนใหญ่เป็นสินค้าวัตถุดิบสำหรับอุตสาหกรรมอาหารอีกทอดหนึ่ง นอกจากนี้ยังมีเปลือกไข่ที่เหลือจากอุตสาหกรรมการฟักไข่ จากข้อมูลสำนักงานการค้าระหว่างประเทศ กรมส่งเสริมการส่งออก แสดงถึงภาพที่ 1 พบว่าประเทศไทยสามารถผลิตไข่ไก่ได้ 9.5 พันล้านฟองในปี 2551 [1] และเพิ่มขึ้นเป็น 12.4 พันล้านฟองในปี 2558 และมีอัตราการขยายตัวร้อยละ 4 ซึ่งจะส่งผลให้ในปี 2560 คาดการณ์ว่าประเทศไทยจะสามารถผลิตไข่ไก่ได้ 13.4 พันล้านฟอง ซึ่งหากพิจารณาถึงเปลือกไข่พบว่าไข่ไก่ 1 ฟองจะมีน้ำหนักเฉลี่ยอยู่ที่ 60 กรัม โดยเปลือกจะมีปริมาณเป็น 11% ของน้ำหนักซึ่งเท่ากับ 6.6 กรัม ซึ่งจากการประมาณการจะมีปริมาณเปลือกไข่ในปี 2560 ที่ประเทศไทยผลิตได้มากถึง 88,440 ตัน



เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับใช้ภายในห้องสมุดเท่านั้น ขอสงวนสิทธิ์ในไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้คัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้
ภาพที่ 1.1 แสดงปริมาณการผลิตไข่ไก่และปริมาณเปลือกไข่ที่ประเทศไทยผลิตในแต่ละปี [1]

เปลือกไข่บางส่วนถูกนำไปแปรรูปเป็นอาหารสัตว์ ประดิษฐ์งานศิลปะและส่วนใหญ่จะเป็นวัสดุเหลือทิ้ง ดังนั้นการนำวัสดุเหลือทิ้งเหล่านี้มาเพิ่มมูลค่าที่มากกว่าการแปรรูปเป็นอาหารสัตว์จะเป็นการเพิ่มการใช้ประโยชน์จากวัสดุเหลือทิ้งในอุตสาหกรรม อีกทั้งเพิ่มมูลค่าทางเศรษฐกิจด้วย

แคลเซียมคาร์บอเนตถูกใช้เป็นวัตถุดิบอย่างแพร่หลายในอุตสาหกรรมหลาย ๆ ประเภท เช่น ปูนซีเมนต์ อุตสาหกรรมพลาสติกและยาง อุตสาหกรรมกระดาษ อุตสาหกรรมสี อุตสาหกรรมแก้ว อุตสาหกรรมเซรามิก อุตสาหกรรมผ้าอ้อมเด็ก เป็นต้น ปัจจุบันอัตราเติบโตแคลเซียมคาร์บอเนตของประเทศไทย [2, 3] อยู่ในอัตราร้อยละ 10 ต่อปี มีบริษัทผลิตแคลเซียมคาร์บอเนตในประเทศจำนวน 9 ราย [2, 3] ในจำนวนนี้เป็นบริษัทจากต่างชาติ 2 ราย มีมูลค่าตลาดรวมประมาณ 2,000 ล้านบาท โดยแคลเซียมคาร์บอเนตส่วนใหญ่ผลิตขึ้นได้เองในประเทศ ราคาแคลเซียมคาร์บอเนตอยู่ที่ประมาณ 1000-8000 บาท/ตัน [2, 3] ทั้งนี้ขึ้นอยู่กับคุณภาพ ความบริสุทธิ์และขนาดของอนุภาคของแคลเซียมคาร์บอเนต ซึ่งความบริสุทธิ์และคุณภาพของแคลเซียมคาร์บอเนตที่ใช้ในงานในอุตสาหกรรมอิเล็กทรอนิกส์นั้นค่อนข้างจะแตกต่างจากอุตสาหกรรมอื่น เนื่องจากอุตสาหกรรมเซรามิกสำหรับงานอิเล็กทรอนิกส์มีความจำเป็นจะต้องใช้วัสดุตั้งต้นที่มีความบริสุทธิ์สูงมาก ๆ และต้องคำนึงถึงสิ่งเจือปน เนื่องจากประสิทธิภาพของเซรามิกที่สังเคราะห์ออกมาได้จะมีประสิทธิภาพลดลงหากสารตั้งต้นมีความบริสุทธิ์ต่ำ (<95%) หรือมีการเจือปนของเฟสไม่พึงประสงค์ ส่งผลให้แคลเซียมคาร์บอเนตที่ใช้ในอุตสาหกรรมนี้ต้องมีความบริสุทธิ์สูงและคุณภาพที่ดีกว่าในอุตสาหกรรมอื่นๆ มาก ส่งผลให้ราคาแคลเซียมคาร์บอเนตที่ใช้ในอุตสาหกรรมนี้มีค่าสูงกว่าในอุตสาหกรรมอื่นหลายเท่าตัว และจำเป็นต้องนำเข้าจากต่างประเทศ โดยแคลเซียมคาร์บอเนตความบริสุทธิ์มากกว่าร้อยละ 99 มีราคาประมาณ 10,000 บาทต่อกิโลกรัม [4] สาเหตุเหล่านี้ส่งผลต่อต้นทุนการผลิตที่ค่อนข้างสูงและสิ้นเปลืองเวลาในการขนส่ง ดังนั้นผู้วิจัยจึงพิจารณาถึงความเป็นไปได้ของการหาแคลเซียมคาร์บอเนตจากวัสดุเหลือทิ้งเพื่อใช้ทดแทน โดยแหล่งแคลเซียมคาร์บอเนตจากวัสดุธรรมชาติเหลือทิ้งที่พบส่วนใหญ่ได้แก่ เปลือกหอยทุกชนิด กระดองสัตว์ กระดุกสัตว์และเปลือกไข่ จากการทำการหาข้อมูลเบื้องต้นพบว่าจากการเปรียบเทียบปริมาณแคลเซียมคาร์บอเนตจากแหล่งต่างๆ พบว่าเปลือกไข่มีปริมาณแคลเซียมคาร์บอเนตสูงที่สุด [5] โดยมีสูงถึง 96% และอีก 4% เป็นสารอินทรีย์ [5, 6] เช่น โปรตีน ซึ่งง่ายต่อการกำจัดด้วยความร้อน เมื่อเปรียบเทียบกับเปลือกหอย พบว่าเปลือกหอยมีปริมาณแคลเซียมคาร์บอเนตอยู่ระหว่าง 40 - 60% ที่เหลือเป็นธาตุชนิดอื่นๆ เช่น แมกนีเซียม (Mg) ซิงค์ (Zn) ซึ่งหากต้องการกำจัดองค์ประกอบเหล่านี้ต้องใช้วิธีที่ยุ่งยากและมีราคาสูง

เมื่อพิจารณาถึงการใช้งานแคลเซียมคาร์บอเนตในอุตสาหกรรมเซรามิกสำหรับงานอิเล็กทรอนิกส์แล้วนั้น พบว่าในอุตสาหกรรมเซรามิกอิเล็กทรอนิกส์มีการใช้แคลเซียมคาร์บอเนตเป็นวัตถุดิบตั้งต้นสำหรับการสังเคราะห์เซรามิกชั้นสูงหลายชนิด อาทิเช่น โมโคโรเวฟไดอิเล็กตริก CaNb_2O_6 , $\text{Ca}_4\text{Nb}_2\text{O}_9$, CaZrO_3 วัสดุไดอิเล็กตริก เช่น $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ และวัสดุที่มีพฤติกรรมทางด้าน การเรืองแสง เช่น CaWO_4 เป็นต้น ซึ่งจากงานวิจัยที่เกี่ยวข้องยังไม่มีหรือนำแคลเซียมคาร์บอเนตจากเปลือกไข่มาใช้ในกระบวนการผลิตเซรามิกสำหรับอุตสาหกรรมอิเล็กทรอนิกส์เลย ดังนั้นจึงมีแนวความคิดที่จะนำเปลือกไข่มาเป็นแหล่งแคลเซียมคาร์บอเนตในกระบวนการผลิตเซรามิก ซึ่งสามารถเพิ่มมูลค่าและใช้ประโยชน์เปลือกไข่ซึ่งเป็นวัสดุเหลือทิ้งให้เป็นส่วนประกอบในอุปกรณ์อิเล็กทรอนิกส์ที่มีราคาสูงขึ้นได้ ซึ่งกระบวนการผลิตเป็นกระบวนการที่ไม่ซับซ้อน ไม่ต้องง้อเครื่องมือหรืออุปกรณ์เพิ่มเติมซึ่งเป็นการเพิ่มค่าใช้จ่ายในการผลิต

1.2 วัตถุประสงค์ของงานวิจัย

- 1.2.1 ศึกษาความเป็นไปได้ของการนำแคลเซียมคาร์บอเนตจากเปลือกไข่ซึ่งเป็นวัสดุเหลือทิ้งจากอุตสาหกรรมต่าง ๆ มาเป็นวัตถุดิบตั้งต้นสำหรับผลิตเซรามิกที่ใช้ในอุตสาหกรรมอิเล็กทรอนิกส์ด้วยวิธีปฏิกิริยาสถานะของแข็ง
- 1.2.2 ศึกษาอิทธิพลในกระบวนการเตรียม เหนือไขในการสังเคราะห์ผงผลึกและเซรามิกในระบบที่มี Ca เป็นองค์ประกอบทั้ง 5 ระบบ ซึ่งได้แก่ CaNb_2O_6 , $\text{Ca}_4\text{Nb}_2\text{O}_9$, CaZrO_3 , CaWO_4 และ $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ โดยใช้ CaCO_3 จากเปลือกไข่เป็นสารตั้งต้น
- 1.2.3 ศึกษาโครงสร้างผลึก การเกิดเฟสบริสุทธิ์ สมบัติทางกายภาพ สมบัติทางความร้อน สมบัติไดอิเล็กทริกและสัญญาณวิทยาของผงผลึกและเซรามิกในระบบที่มี Ca เป็นองค์ประกอบทั้ง 5 ระบบ

1.3 ขอบเขตของงานวิจัย

- 1.3.1 ศึกษาปริมาณ สัญญาณวิทยา โครงสร้างผลึกของ CaCO_3 ในเปลือกไข่เปรียบเทียบกับ CaCO_3 ทางการค้า
- 1.3.2 ทำการสังเคราะห์ผงผลึกในระบบที่มี Ca เป็นองค์ประกอบทั้ง 5 ระบบ ซึ่งได้แก่ CaNb_2O_6 , $\text{Ca}_4\text{Nb}_2\text{O}_9$, CaZrO_3 , CaWO_4 และ $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ โดยใช้ CaCO_3 จากเปลือกไข่เป็นสารตั้งต้นด้วยกระบวนการปฏิกิริยาสถานะของแข็ง
- 1.3.3 ศึกษาปัจจัยในการสังเคราะห์ ได้แก่ อุณหภูมิและเวลา เพื่อให้เกิดเฟสบริสุทธิ์ของผงผลึกในระบบที่มี Ca เป็นองค์ประกอบทั้ง 5 ระบบ
- 1.3.4 ตรวจสอบการเกิดเฟส โครงสร้างผลึก ด้วยเทคนิคการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ เทคนิคฟูเรียร์ทรานสฟอร์มอินฟราเรดสเปกโตรสโกปีและเทคนิครามานสเปกโตรสโกปี และศึกษาโครงสร้างผลึกอย่างละเอียดด้วยเทคนิค Reitveld ของผงผลึกในระบบที่มี Ca เป็นองค์ประกอบทั้ง 5 ระบบ
- 1.3.5 ศึกษาสมบัติทางกายภาพและสัญญาณวิทยาของผงผลึกและเซรามิกในระบบที่มี Ca เป็นองค์ประกอบทั้ง 5 ระบบ

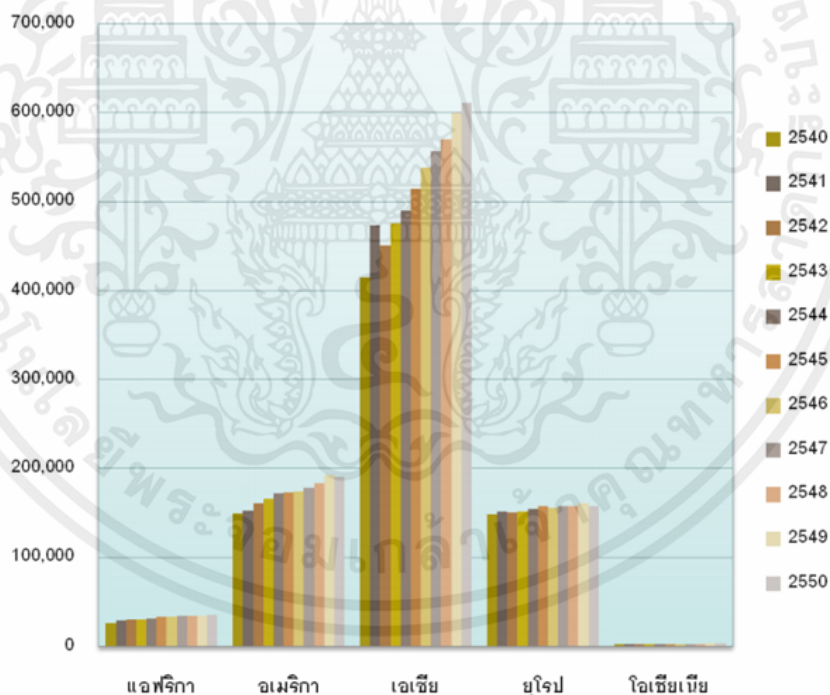
เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้คัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

บทที่ 2 ทฤษฎีและงานวิจัยที่เกี่ยวข้อง

2.1 เปลือกไข่

2.1.1 อุตสาหกรรมไข่โลก

ไข่เป็นวัตถุดิบที่สำคัญในกระบวนการผลิตอาหารทั้งในระดับครัวเรือนและในระดับอุตสาหกรรม เนื่องจากไข่มีราคาถูกกว่าเนื้อสัตว์และอุดมไปด้วยสารอาหาร ได้แก่ โปรตีน 16.68% ไขมัน 13.26% เกลือแร่ 1.09% วิตามินบี 0.58% รวมทั้งวิตามินอีเอและดี [7] นอกจากนี้ไข่ยังสามารถนำมาปรุงอาหารเพื่อใช้บริโภคโดยตรงได้หลายชนิด เช่น ไข่ลวก ไข่เจียว ไข่ดาว ไข่ต้ม และไข่ตุ๋น หรือใช้เป็นวัตถุดิบร่วมกับวัตถุดิบอื่น ๆ ในการผลิตขนมไทยชนิดต่าง ๆ เช่น ฝอยทอง สังขยา ทองหยิบ ทองหยอดและเบเกอรี่ จากผลสำรวจปริมาณไข่ในแต่ละทวีปแสดงดังรูปที่ 2.1 จึงเป็นสาเหตุให้ในแต่ละปีมีเปลือกไข่ถูกทิ้งเป็นจำนวนมากและถูกกำจัดโดยการทิ้งให้เทศบาลนำไปฝังกลบ นอกจากนี้ไม่ได้ใช้ประโยชน์จากเปลือกไข่แล้ว ยังต้องเสียค่าใช้จ่ายในการจัดการขนส่ง และอาจก่อให้เกิดปัญหาด้านสิ่งแวดล้อมตามมาอีกด้วย ดังนั้นถ้าหากนำเปลือกไข่ที่เป็นของเหลือทิ้งนำกลับมาใช้ใหม่ให้เกิดประโยชน์จะช่วยลดปัญหาสิ่งแวดล้อมและยังช่วยลดการใช้ทรัพยากรธรรมชาติของโลก



รูปที่ 2.1 ปริมาณไข่ไก่ทั่วโลกแบ่งตามทวีป (ล้านฟอง) [8]

2.1.2 องค์ประกอบของเปลือกไข่

เอกสารนี้เป็นเอกสาร Stadelman และ Cotterill [9] ได้รายงานองค์ประกอบทางเคมีของเปลือกไข่ว่า เปลือกไข่มีน้ำหนักประมาณ 11% ของน้ำหนักไข่ทั้งฟอง เปลือกไข่ทั่วไปจะประกอบด้วยแคลเซียมคาร์บอเนต (CaCO_3) ซึ่งถือเป็นองค์ประกอบหลักที่มีอยู่ในเปลือกไข่ โดยเปลือกไข่จะรูเล็ก ๆ มากกว่า 10000 รู ซึ่งจะช่วยระบายความชื้นและรับอากาศเข้า สารเคลือบผิวจะช่วยป้องกันเชื้อแบคทีเรียไม่ให้เข้าไปใน

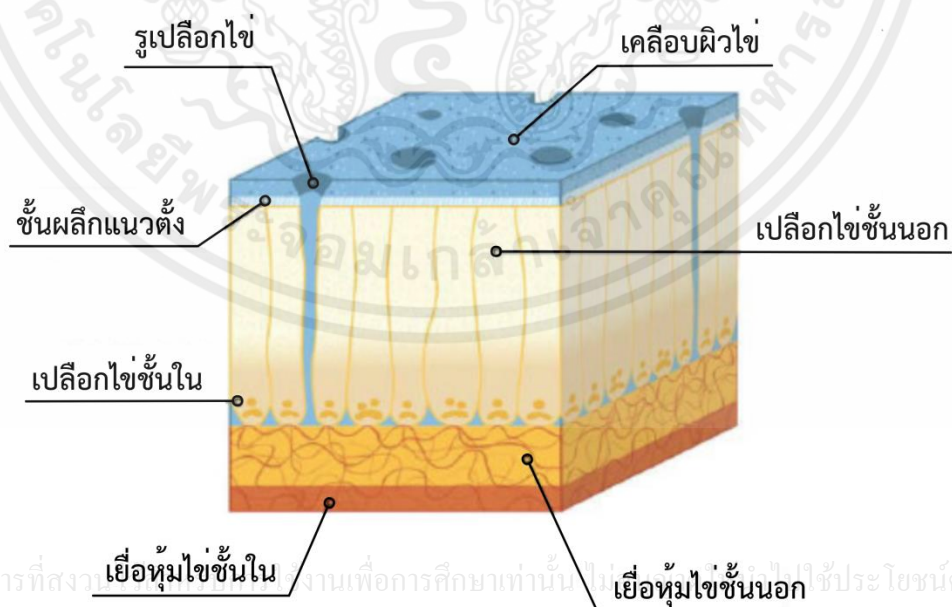
ฟองไข่ จะมีลักษณะเป็นผลึกธาตุปูนที่ประกอบด้วย 2 กลุ่มใหญ่ โดยกลุ่มแรกเป็นสารอินทรีย์ (4% ของน้ำหนักเปลือกแห้ง) ซึ่งทำหน้าที่เชื่อมระหว่างโครงสร้างตาข่ายโปรตีนหรือเมทริกซ์อินทรีย์ (Organic matrix) ส่วนกลุ่มสองประกอบด้วยอนินทรีย์สารต่างๆ คือ แคลเซียมคาร์บอเนต (CaCO_3) 94% แคลเซียมฟอสเฟต ($\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$) 1% และแมกนีเซียมคาร์บอเนต (MgCO_3) 1% ของน้ำหนักเปลือกแห้ง นอกจากนี้ สุวรรณ [10] ได้แสดงองค์ประกอบทางเคมีต่างๆ ของเปลือกไข่ ได้แก่ องค์ประกอบส่วนที่เป็นน้ำ 1.6% และองค์ประกอบที่เป็นวัตถุแห้ง 98.4% ซึ่งองค์ประกอบต่างๆ ที่อยู่ในเปลือกไข่แสดงในตารางที่ 2.1

ตารางที่ 2.1 องค์ประกอบของเปลือกไข่ [10]

ชนิดองค์ประกอบ	ปริมาณ (%)	หมายเหตุ
1. น้ำ	1.6	
2. วัตถุแห้ง	98.4	- อินทรีย์วัตถุ 3.3 % เกือบทั้งหมดเป็นโปรตีน - อนินทรีย์วัตถุ 95.1%
รวม	100	

2.1.3 โครงสร้างของเปลือกไข่

เปลือกไข่มีลักษณะโค้งติดกับเยื่อหุ้มไข่และโค้งลดหลั่นกันเป็นรัศมี (radial) จากศูนย์กลาง ด้วยการเรียงตัวของผลึกซึ่งแบ่งเป็น 2 พวก พวกหนึ่งเป็นอินทรีย์สารทำหน้าที่เชื่อมระหว่างเซลล์ (organic matrix) เป็นโปรตีนแบบเดียวกับพังผืดกระดูก (collagen-like) ที่ประสานโครงยึดกัน มีประมาณ 1/5 ของโครงสร้างเปลือกไข่ พวกที่สองเป็นส่วนประกอบของอนินทรีย์สารต่าง ๆ มีองค์ประกอบส่วนใหญ่เป็นแคลเซียมคาร์บอเนตที่มีอยู่มากที่ด้านนอกเคลือบคลุมเป็นเนื้อพื้น (matrix) ของเปลือก [11]



เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนลิขสิทธิ์ไว้เพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่สามารถนำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้คัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

รูปที่ 2.2 เปลือกไข่ผ่าตามด้านตัดขวาง [ดัดแปลงจาก 12]

2.1.4 ส่วนประกอบของเปลือกไข่สามารถแบ่งเป็นชั้นต่างๆ

2.1.4.1 เคลือบผิวไข่ (cuticle) ประกอบด้วยโปรตีนเป็นหลักเคลือบอยู่บนผิวด้านนอกของเปลือกไข่ทั้งหมด มีความหนาประมาณ 10 ไมโครเมตร [13] มีหน้าที่ป้องกันการสูญเสียความชื้น การผ่านเข้าไปในไข่ของเชื้อจุลินทรีย์และมีคุณสมบัติให้ก๊าซผ่านเข้าออกได้ เคลือบผิวไข่สามารถหลุดออกได้ง่ายโดยการล้างน้ำหรือแช่ในสารละลายกรด

2.1.4.2 รูเปลือกไข่ (pore) เป็นรูเปิดบริเวณผิวเปลือกไข่มีลักษณะเป็นรูปร่างต่างๆ เชื่อมโยงจากภายนอกผิวไข่เข้าไปต่อเชื่อมกับช่องอากาศที่เปลือกชั้นใน (mammillary layer) ขนาดของรูเปลือกไข่มีตั้งแต่ 10 - 30 ไมโครเมตร โดยธรรมดา รูเปลือกไข่จะมีอยู่ประมาณ 7,500 - 10,000 รูต่อเปลือกไข่หนึ่งฟอง ซึ่งในแต่ละพื้นที่ของเปลือกไข่จะมีจำนวนรูไม่เท่ากัน [11, 13]

2.1.4.3 เปลือกไข่ชั้นนอก (spongy layer) เปลือกไข่ชั้นนอกมีความหนา 2 ใน 3 ของเปลือกไข่ทั้งหมดอยู่ติดกับเปลือกชั้นในประกอบด้วยผลึกแคลไซต์ (calcite) เล็ก ๆ ผนึกกันแน่นเป็นหลักและจะมีผลึกแคลเซียมฟอสเฟตเป็นองค์ประกอบรองลงมา เปลือกไข่ชั้นนอกนี้จะให้ความเป็นรูพรุนและความแข็งแรงแก่เปลือกไข่ โดยความแน่นและแข็งแรงจะมีมากที่ผิวด้านนอกเพราะมีลักษณะเป็นผลึกอยู่แน่น นอกจากนี้มีรูเล็กๆจำนวนมากเชื่อมโยงจากเปลือกไข่ชั้นในมาเปิดที่ชั้นนี้เป็นรูพรุนแบบฟองน้ำแต่แข็งแรงมากอยู่ด้วย

2.1.4.4 เปลือกไข่ชั้นใน (mammillary layer) เป็นชั้นที่บางของเปลือกคือ 1/3 ของความหนาของเปลือกไข่อยู่ติดกับเยื่อหุ้มไข่ชั้นนอก ประกอบด้วยปุ่มพื้นหยาบ ๆ จำนวนมาก (mammillae) ปุ่มเหล่านี้มีเป็นชั้นเดียวอยู่ชิดกับเยื่อหุ้มไข่ปลายปุ่มผายออกไปเปิดที่เยื่อหุ้มไข่ชั้นในเป็นทางผ่านของอากาศให้กระจายไปทั่วเปลือกชั้นนี้ ปุ่มพื้นเปลือกประกอบด้วยเกลือแร่ที่ไม่เป็น ผลึกกระจายอยู่รอบผิวพื้นโปรตีนของเปลือก (granular matrix material)

2.1.4.5 เยื่อหุ้มไข่ (membrane) เยื่อหุ้มไข่ประกอบด้วยเส้นใยทอประสานกันเป็นตาข่ายจำนวนมากแบ่งเป็น 2 ชั้น ได้แก่ เยื่อชั้นในล้อมรอบไข่ขาวส่วนนอกและเยื่อชั้นนอกอยู่ระหว่างเยื่อชั้นในกับเปลือกที่ด้านป้านของเปลือกไข่เนื้อเยื่อทั้งสองแยกออกจากกันเป็นช่องอากาศของไข่ความหนาของชั้นเยื่อหุ้มไข่ทั้งหมดประมาณ 0.07 - 0.11 มิลลิเมตร [14]

2.1.4.5.1 เยื่อหุ้มไข่ชั้นใน (inner membrane) เป็นชั้นบางเรียบหนาประมาณ 2.7 ไมโครเมตรทำหน้าที่ล้อมรอบไข่ขาว โดยทั่วไปเยื่อชั้นในและชั้นนอกจะเชื่อมติดกัน ยกเว้นเมื่อไข่มีอายุมากขึ้นส่วนที่ป้านของเปลือกไข่จะเกิดเป็นช่องอากาศของไข่หรือโพรงอากาศ (air cell) เมื่อไข่ออกมาใหม่ๆ อุณหภูมิของไข่ยังสูงจึงไม่มีช่องว่าง เมื่อไข่เย็นลงของเหลวภายในไข่จะหดตัวทำให้เกิดเป็นโพรงอากาศขึ้นและถ้าหากมีน้ำระเหยออกไปมาก ก็จะทำให้โพรงอากาศใหญ่ขึ้น

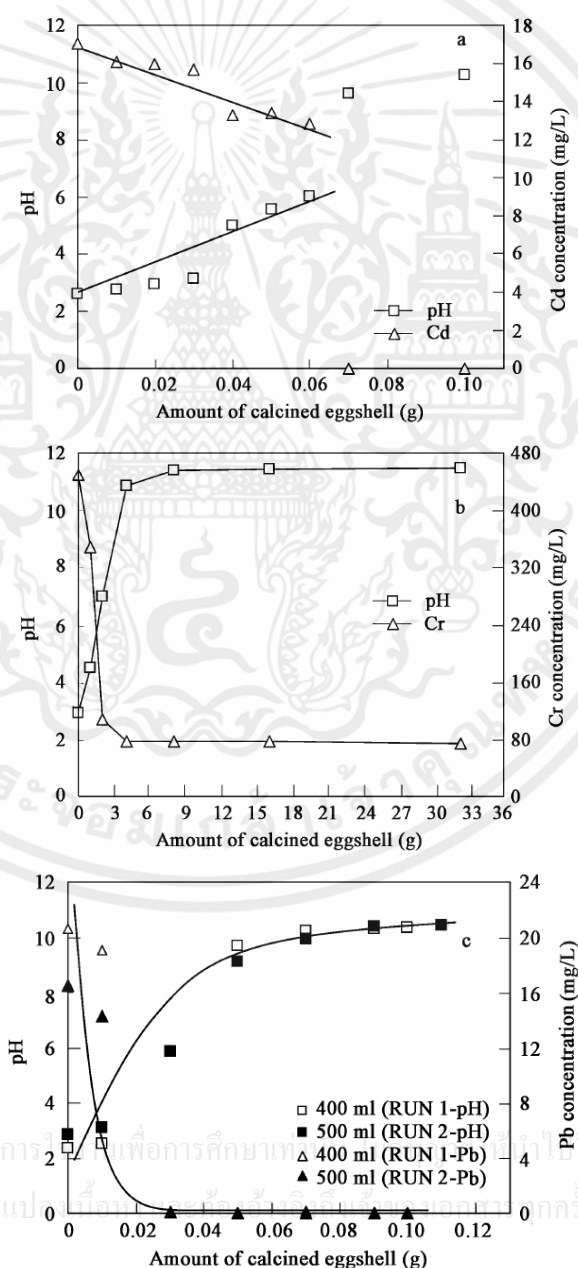
2.1.4.5.2 เยื่อหุ้มไข่ชั้นนอก (out membrane) เป็นชั้นที่อยู่ระหว่างเยื่อชั้นในกับเปลือก เยื่อชั้นนี้จะติดแน่นกับเปลือกชั้นในและขนานไปกับเปลือก

ไข่ เยื่อชั้นนอกนี้แบ่งออกเป็น 3 ชั้น ซึ่งแต่ละชั้นประสานกันด้วย ร่างแหโปรตีน ชั้นนอกสุดเป็นเส้นใยโปรตีนประเภทเคราตินมีลักษณะ เป็นเส้นแบนขนาด 2-15 ไมโครเมตร เส้นใยชั้นกลางส่วนใหญ่เป็น ประเภทมิวซินประสาน ขนานกับเปลือกไข่ขนาด 8 ไมครอนมีลักษณะ เป็น 2 ชั้นย่อยที่ติดกันแนบสนิทจนเกือบเป็นเนื้อเดียวกันและแยก ออกจากกันได้ยาก ส่วนชั้นในจะเป็นกิ่งก้านสาขาของเส้นเคราตินเล็ก ๆ ประสานกันเป็นร่างแหซึ่งมีทั้งขนานและตั้งฉากกับผิวไข่ ทำให้ชั้นนี้ เหนียวขึ้นและมีความหนาประมาณ 14.8 ไมโครเมตร

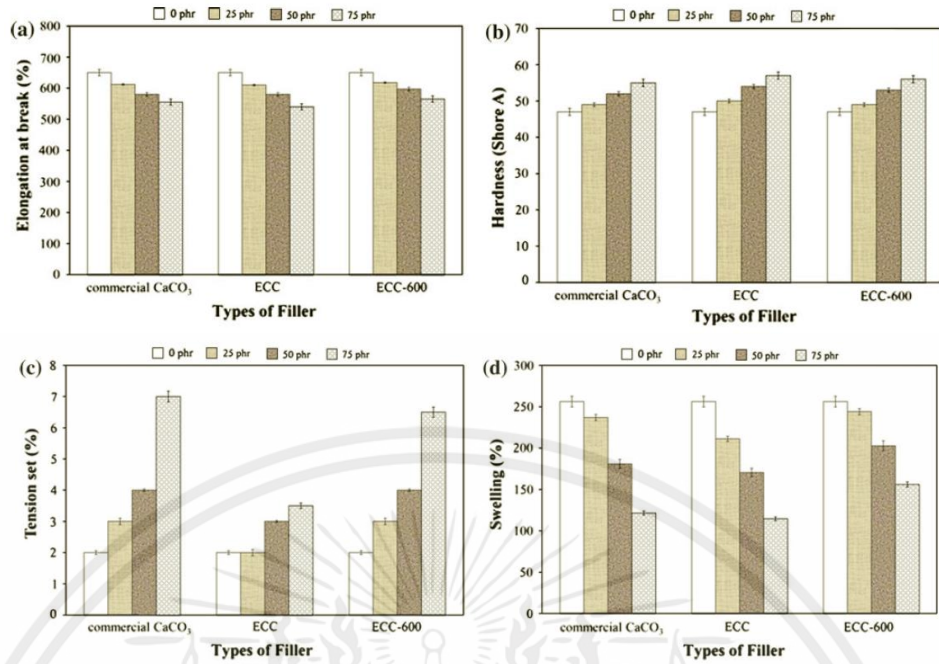
2.2 การเพิ่มมูลค่าให้กับเปลือกไข่

Suguro et al. [15] รายงานในงานวิจัยว่า บริษัท Q.P. Corporation ในประเทศญี่ปุ่นใช้ เปลือกไข่เป็นอาหารสัตว์และปุ๋ยในปริมาณ 70% ของเปลือกไข่เหลือทิ้งในการผลิต Suguro et al. [15], Schaafsma [16] กล่าวว่า เปลือกไข่ผง (eggshell powder) มีปริมาณแคลเซียมประมาณร้อยละ 38 และอาจจะเป็นแหล่งแคลเซียมในมนุษย์ได้การผลิตแคลเซียมจากเปลือกไข่ในรูปแบบต่างๆ งานวิจัยดังกล่าวได้รับความสนใจมากขึ้น Suguro et al [15] ทดลองผลิตเปลือกไข่ผง (eggshell powders) โดยนำเปลือกไข่ทั้งฟองมาล้างและทำให้แตก จากนั้นแยกไข่ขาวและไข่แดงออก เปลือกไข่ และเยื่อหุ้มเปลือกไข่ถูกบด และล้างด้วยน้ำ เพื่อแยกเยื่อหุ้มเปลือกออก จากนั้นทำแห้งเปลือกไข่ และ บดอีกครั้งให้เป็นผงละเอียด จะได้เปลือกไข่ผง หรือแคลเซียมจากเปลือกไข่ (eggshell calcium) ซึ่ง จะมีแคลเซียมประมาณร้อยละ 37.7 [16, 17] ในประเทศสหรัฐอเมริกา มีการจดสิทธิบัตรเกี่ยวกับ กระบวนการนำเปลือกไข่เหลือทิ้งมาแยกองค์ประกอบออกเป็นส่วนของเปลือกไข่และส่วนของเยื่อ ผนมเบรน เป็นการเพิ่มมูลค่าของขยะเหลือทิ้งเนื่องจากส่วนของเยื่อผนมเบรนนั้นประกอบด้วยคอลลาเจน กรดไฮยาลูรอนและกรดอะมิโนที่มีมูลค่าสูง โดยสามารถนำไปใช้เป็นส่วนประกอบในเครื่องสำอางค์ [18] ตัวอย่างเช่นเมื่อปี ค.ศ. 2003 [4] มีการประดิษฐ์เครื่องมือที่ใช้ในการแยกเยื่อผนมเบรนและ เปลือกไข่ออกจากกัน โดยมีลักษณะเป็นถังใส่ของเหลว เมื่อเปลือกไข่ถูกส่งผ่านมายังของเหลว ส่วน ของเยื่อผนมเบรนและสารประกอบอินทรีย์จะอยู่ในของเหลว ส่วนของเปลือกไข่สามารถถูกแยก ออกไปได้ เมื่อปี ค.ศ. 2011 [19] ได้มีการจดสิทธิบัตรเกี่ยวกับกระบวนการแยกเยื่อผนมเบรนออกจาก เปลือกไข่ โดยเป็นกระบวนการที่ต่อเนื่อง ใช้วิธีการคัดขนาดในการแยกเยื่อผนมเบรนออกจากเปลือก ไข่ จากนั้นบรรจุเยื่อผนมเบรนในบรรจุภัณฑ์ที่เหมาะสมเพื่อนำไปสู่กระบวนการแยกองค์ประกอบเพื่อ ผลิตสารประกอบอื่นต่อไป ซึ่งองค์ประกอบทางเคมีของเปลือกไข่นั้น ประกอบด้วยแคลเซียม คาร์บอเนต (CaCO₃) ร้อยละ 96 ส่วนที่เหลือร้อยละ 4 ประกอบด้วยสารประกอบอินทรีย์และสีของ เปลือกไข่ เนื่องจากเปลือกไข่ประกอบด้วยแคลเซียมเป็นส่วนใหญ่ จึงมีการนำส่วนของเปลือกไข่มาใช้ ประโยชน์ในกระบวนการผลิตอาหารเสริมแคลอรีต่ำแบบเม็ด [20] โดยใช้ของเหลือทิ้ง เช่น เปลือก ไข่และเปลือกหอยนางรม เป็นต้น นำมาใช้เป็นแหล่งแคลเซียมที่เสริมลงในอาหาร นอกจากนี้มีการ ผลิตแคลเซียมผงจากเปลือกไข่เพื่อประสิทธิผลทางการแพทย์ [21] โดยใช้เทคนิคการปั่นเหวี่ยงในการ แยกส่วนเปลือกไข่กับไข่ขาวและเยื่อผนมเบรนที่เหลืออยู่ จากนั้นทำความสะอาดแล้วทำการบดลด ขนาดให้ต่ำกว่า 150 ไมโครเมตร ต่อด้วยการคัดขนาดอนุภาคและสเตอริไลซ์ ซึ่งพบว่ามีการ รักษาโรคกระดูกและภาวะการขาดแคลนแคลเซียมจากการตั้งครรภ์ได้เป็นอย่างดี

ในปี 2007 Park et al. [22] ได้ใช้เปลือกไข่เหลือทิ้งกำจัดโลหะหนัก (Cd Cr และ Pb) ในน้ำเสียจากโรงงานอุตสาหกรรม โดยใช้เปลือกไข่ที่ผ่านการเผาแคลไซน์ที่อุณหภูมิ 800 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 2 ชั่วโมงใส่ลงไปในน้ำเสีย แล้วปั่นจนเป็นเวลา 20 นาที พบว่าปริมาณของโลหะหนักในน้ำเสียมีปริมาณลดลงและค่า pH ของน้ำเสียมีค่าเพิ่มสูงขึ้นดังรูปที่ 2.3 ซึ่งนอกจากนี้ในปี 2013 Kateungngan et al. [23] ได้ศึกษาความเป็นไปได้ในการใช้เปลือกไข่เพื่อเป็นสารตัวเติมในยางธรรมชาติ โดยใช้สารตัวเติม 3 ชนิด คือ เปลือกไข่ที่ไม่ผ่านการเผาแคลไซน์ เปลือกที่เผาแคลไซน์ที่อุณหภูมิ 600 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 2 ชั่วโมงและ CaCO_3 ทางการค้าเปรียบเทียบกัน โดยปริมาณสารตัวเติมที่ใส่ลงไปในยาง คือ 0 25 50 และ 75 ส่วนใน 100 ส่วนของยาง (phr; parts per hundred of rubber) แล้วนำไปทดสอบสมบัติ พบว่า ยางที่ใช้สารตัวเติมเป็นเปลือกไข่มีค่าใกล้เคียงกับยางที่ใช้สารตัวเติมเป็น CaCO_3 ทางการค้า ดังรูปที่ 2.4

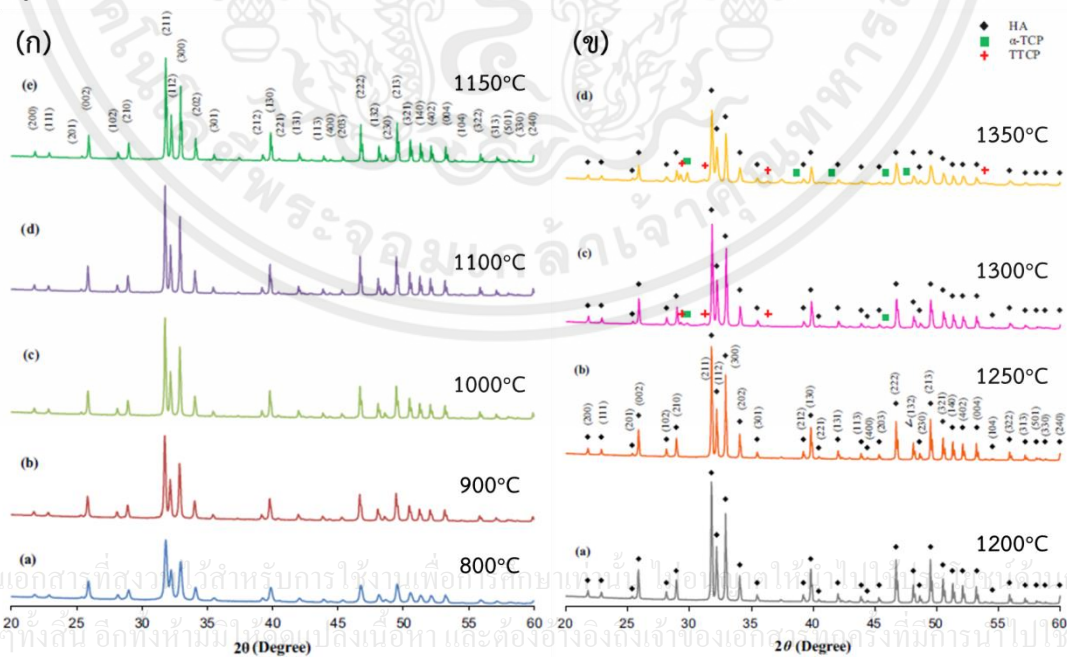


รูปที่ 2.3 การกำจัดโลหะหนักและการเปลี่ยนแปลงค่า pH ของน้ำเสียในอุตสาหกรรม [23]



รูปที่ 2.4 สมบัติของยางธรรมชาติที่ใช้สารตัวเติม 3 ชนิด ซึ่งใช้ปริมาณสารตัวเติมที่แตกต่างกัน [23]

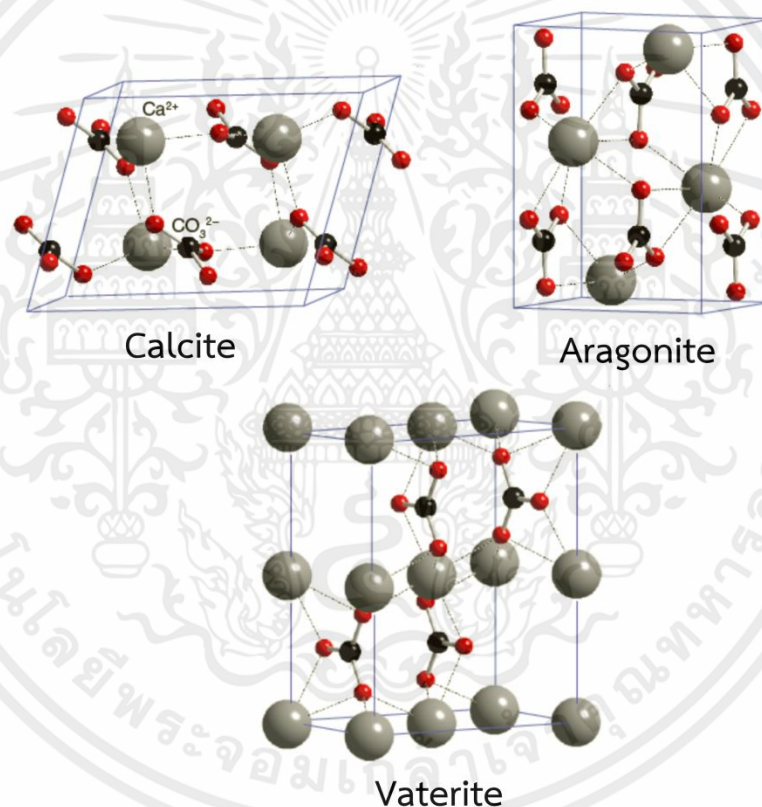
นอกจากนี้ยังมีงานวิจัยมากมายเกี่ยวกับการใช้แคลเซียมจากเปลือกไข่ในการสังเคราะห์กระดูกเทียมหรือไฮดรอกซีอะพาไทต์ ดังตัวอย่างเช่น ในปี 2014 Kamalanathan et al [24] ได้ทำการทดลองใช้เปลือกไข่เหลือทิ้งเป็นสารตั้งต้นในการสังเคราะห์ไฮดรอกซีอะพาไทต์ด้วยวิธีการตกตะกอน จากนั้นนำตัวอย่างที่เตรียมได้ไปเผาที่อุณหภูมิ 800 – 1350 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 1 ชั่วโมง พบว่าสามารถเตรียมเฟสบริสุทธิ์ของไฮดรอกซีอะพาไทต์ได้ที่อุณหภูมิ 800 – 1250 องศาเซลเซียส เมื่ออุณหภูมิในการเผาสูงขึ้นเป็น 1300°C และ 1350 องศาเซลเซียส พบเฟสแปลกปลอมเกิดขึ้น ดังรูป 2.5



รูปที่ 2.5 รูปแบบการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ของไฮดรอกซีอะพาไทต์ภายหลังการเผาที่อุณหภูมิ 800 – 1350 องศาเซลเซียสเป็นเวลา 1 ชั่วโมง [24]

2.3 แคลเซียมคาร์บอเนต (Calcium carbonate; CaCO_3)

แคลเซียมคาร์บอเนตมีสูตรเคมี คือ CaCO_3 เป็นแร่ที่มีอยู่โดยทั่วไปในธรรมชาติ โดยพบว่าจะอยู่ในปริมาณ 5% ของน้ำหนักของเปลือกโลก แคลเซียมคาร์บอเนตประกอบด้วย แคลเซียมออกไซด์ (calcium oxide; CaO) ร้อยละ 56 และคาร์บอนไดออกไซด์ (carbon dioxide; CO_2) ร้อยละ 44 ลักษณะทางกายภาพเป็นผงสีขาวไม่ละลายน้ำ [5, 6] แต่สามารถละลายน้ำได้เมื่อมีก๊าซคาร์บอนไดออกไซด์ แคลเซียมคาร์บอเนตโดยทั่วไปมีโครงสร้างผลึก 3 แบบด้วยกัน ดังรูปที่ 2.6 โดยชนิดที่มีอยู่มากที่สุดได้แก่ 1. แคลไซต์ (calcite) โดยเป็น CaCO_3 ที่มีโครงสร้างผลึกเป็นแบบรอมโบฮีดรอน (rhombohedral) 2. อะราโกไนต์ (aragonite) เป็น CaCO_3 ที่มีโครงสร้างผลึกเป็นออร์ทอรอมบิก (orthorhombic) และ 3. วาเทอไรต์ (vaterite) เป็น CaCO_3 ที่มีโครงสร้างผลึกเป็นแบบเฮกซะโกนอล (hexagonal) ซึ่งโครงสร้างผลึกแบบนี้เป็นแบบที่พบน้อยที่สุด โดยโครงสร้างผลึกทั้ง 3 ชนิดมีสมบัติทางกายภาพที่ต่างกัันดังตารางที่ 2.2



รูปที่ 2.6 แสดงโครงสร้างผลึกของแคลเซียมคาร์บอเนต (CaCO_3) [ดัดแปลงจาก 25]

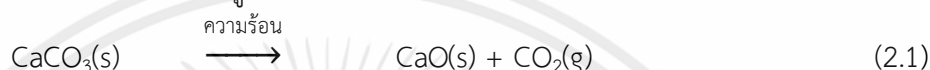
ตารางที่ 2.2 แสดงสมบัติทางกายภาพของแคลเซียมคาร์บอเนต [5, 6]

สมบัติทางกายภาพ	Calcite	Aragonite	Vaterite
Solubility product (K_{sp})	3.36×10^{-9}	6×10^{-9}	$1 \times 10^{-7.74}$
Density (g/cm^3)	2.71	2.93	2.54
Hardness (Mohs scale)	3	3.5-4	3
Refractive index	1.58	1.63	1.65
Coordination number	6	9	6

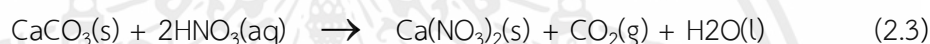
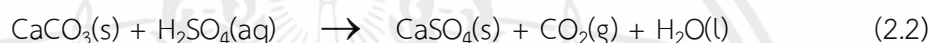
2.3.1 ปฏิกิริยาการสลายตัวของหินปูนหรือแคลเซียมคาร์บอเนต (CaCO₃) [26]

ปฏิกิริยาการสลายตัวของหินปูนหรือแคลเซียมคาร์บอเนต (CaCO₃) ด้วยความร้อนจะให้แก๊สคาร์บอนไดออกไซด์ (CO₂) และปูนขาวหรือแคลเซียมออกไซด์ (CaO) นำมาใช้ในอุตสาหกรรมการผลิตปูนซีเมนต์ซึ่งมีปูนขาวเป็นส่วนผสมหลัก ปฏิกิริยาระหว่างหินปูนหรือแคลเซียมคาร์บอเนตกับกรดกำมะถันหรือกรดดินประสิวซึ่งมีอยู่ในฝนกรด จะเกิดปฏิกิริยาเคมีเป็นแคลเซียมซัลเฟต (CaSO₄) หรือแคลเซียมไนเตรต (Ca(NO₃)₂) และแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์ (CO₂) ดังสมการ ปฏิกิริยานี้เป็นสาเหตุหนึ่งที่ทำให้รูปปั้น รูปแกะสลัก ตึกอาคาร บ้านเรือนและสิ่งก่อสร้างที่ทำด้วยหินปูนหรือหินอ่อนเกิดการสึกกร่อน

ปฏิกิริยาการสลายตัวของหินปูนด้วยความร้อน



ปฏิกิริยาระหว่างกรดกับคาร์บอเนต



2.3.2 การใช้ประโยชน์แคลเซียมคาร์บอเนต [27]

แคลเซียมคาร์บอเนตถูกใช้เป็นวัตถุดิบในอุตสาหกรรมหลาย ๆ ประเภท เนื่องจากมีคุณสมบัติที่บดให้ละเอียดได้ง่าย โดยผงละเอียดของแคลเซียมคาร์บอเนตมีความเสถียรทางเคมีและไม่เป็นพิษ นอกจากนี้คุณสมบัติพิเศษอื่น ๆ เช่น ความขาว (brightness) การดูดซับน้ำมัน (oil absorption) ที่เอื้อประโยชน์ต่ออุตสาหกรรมบางประเภท เช่น อุตสาหกรรมกระดาษ อุตสาหกรรมพลาสติกและยาง อุตสาหกรรมสี เป็นต้น

การนำแคลเซียมคาร์บอเนตไปใช้ประโยชน์ในอุตสาหกรรมต่าง ๆ ได้แก่

- อุตสาหกรรมกระดาษและเยื่อกระดาษ สำหรับกระดาษพิมพ์เขียน กระดาษอาร์ตมันและด้านกระดาษที่ใช้ในสำนักงาน กระดาษถ่ายเอกสาร กระดาษโรเนียว กระดาษสี่สิ่งพิมพ์ทุกชนิด รวมทั้งกระดาษกล่องบรรจุภัณฑ์ชนิดต่าง ๆ
- อุตสาหกรรมสี สำหรับสีอุตสาหกรรม สีที่ใช้ในงานก่อสร้างอาคารและสีที่ใช้ในงานตกแต่ง
- อุตสาหกรรมพลาสติก เช่น หนังกี๊ยม พลาสติกหุ้มสายไฟและสายโทรศัพท์ ท่อพีวีซี พีอี และพีบี ประตูปวีซี เม็ดพลาสติก พลาสติกวิศวกรรมในรถยนต์ จานปิดคลุมล้อรถยนต์ จานไมโครเวฟและภาชนะใส่อาหาร รวมทั้งแผ่นฟิล์มพลาสติกที่ใช้ในทางการแพทย์ เช่น ผ้าอ้อมสำเร็จรูป ผ้าอนามัย
- อุตสาหกรรมยาง เช่น ยางในและยางนอกรถยนต์ และรถจักรยานยนต์ รองเท้า รวมทั้งสายพานสำหรับลำเลียงขนถ่ายสินค้า
- อุตสาหกรรมอื่น ๆ เช่น อาหารสัตว์ ปุ๋ย ยาสีฟัน ผงซักฟอก ปรับปรุงคุณภาพของดินและบำบัดน้ำ

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกนัยหนึ่งให้คัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

อัตราเติบโตแคลเซียมคาร์บอเนตของไทย ปัจจุบันอยู่ในอัตราร้อยละ 10 ต่อปี มีบริษัทผลิตแคลเซียมคาร์บอเนตในประเทศจำนวน 9 ราย ในจำนวนนี้เป็นบริษัทจากต่างชาติ 2 ราย มีมูลค่าตลาดรวมประมาณ 2,000 ล้านบาท โดยแคลเซียมคาร์บอเนต ส่วนใหญ่ผลิตขึ้นได้เองในประเทศ ราคาแคลเซียมคาร์บอเนตอยู่ที่ประมาณ 1000 - 8000 บาท/ตัน ทั้งนี้ขึ้นกับคุณภาพ ความบริสุทธิ์ และขนาดของอนุภาค [2, 3]

เมื่อพิจารณาถึง การใช้งานแคลเซียมคาร์บอเนตในอุตสาหกรรมเซรามิกสำหรับงานอิเล็กทรอนิกส์แล้วนั้น พบว่าในอุตสาหกรรมเซรามิกอิเล็กทรอนิกส์มีการใช้แคลเซียมคาร์บอเนตเป็นวัตถุดิบตั้งต้นสำหรับการสังเคราะห์เซรามิกชั้นสูงหลายชนิด อาทิเช่น ไมโครเวฟไดอิเล็กทริก CaNb_2O_6 , $\text{Ca}_4\text{Nb}_2\text{O}_9$, วัสดุไดอิเล็กทริก อย่างเช่น CaZrO_3 , $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ และวัสดุทางแสง CaWO_4 เป็นต้น

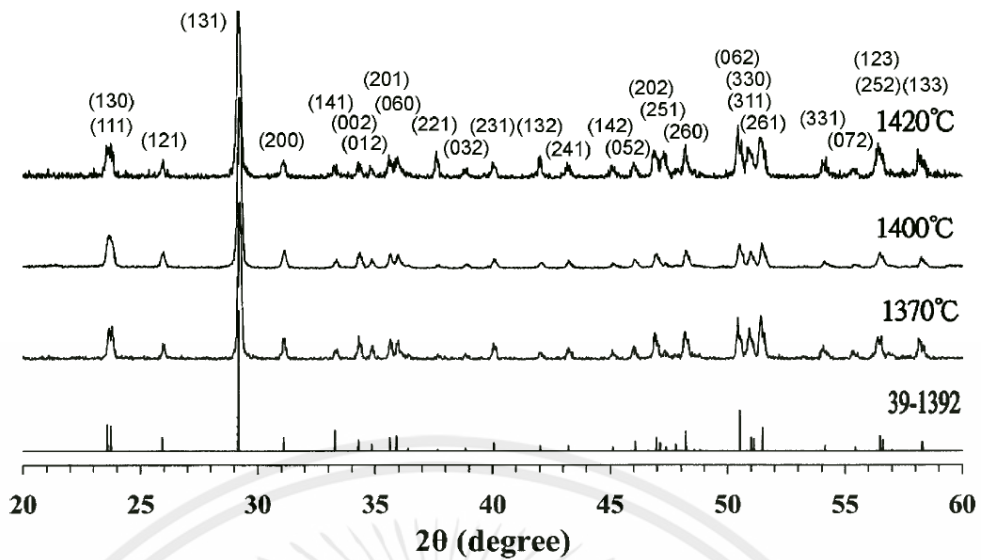
2.4 อิเล็กโทรเซรามิกที่มีแคลเซียมเป็นองค์ประกอบหลัก

อิเล็กโทรเซรามิกเป็นเซรามิกชั้นสูงที่ได้รับการพัฒนาขึ้นมาเพื่อให้เซรามิกเหล่านั้นแสดงสมบัติทางไฟฟ้าที่โดดเด่นออกมาและใช้งานสมบัติต่างๆ เหล่านี้ในทางอิเล็กทรอนิกส์ ซึ่งจากงานวิจัยพบว่าอิเล็กโทรเซรามิกที่มีแคลเซียมเป็นองค์ประกอบหลักมีอยู่หลากหลายตัว [28, 29] เช่น ไมโครเวฟไดอิเล็กทริก CaNb_2O_6 , $\text{Ca}_4\text{Nb}_2\text{O}_9$, วัสดุไดอิเล็กทริก อย่างเช่น CaZrO_3 , $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ และวัสดุทางแสง CaWO_4 เป็นต้น

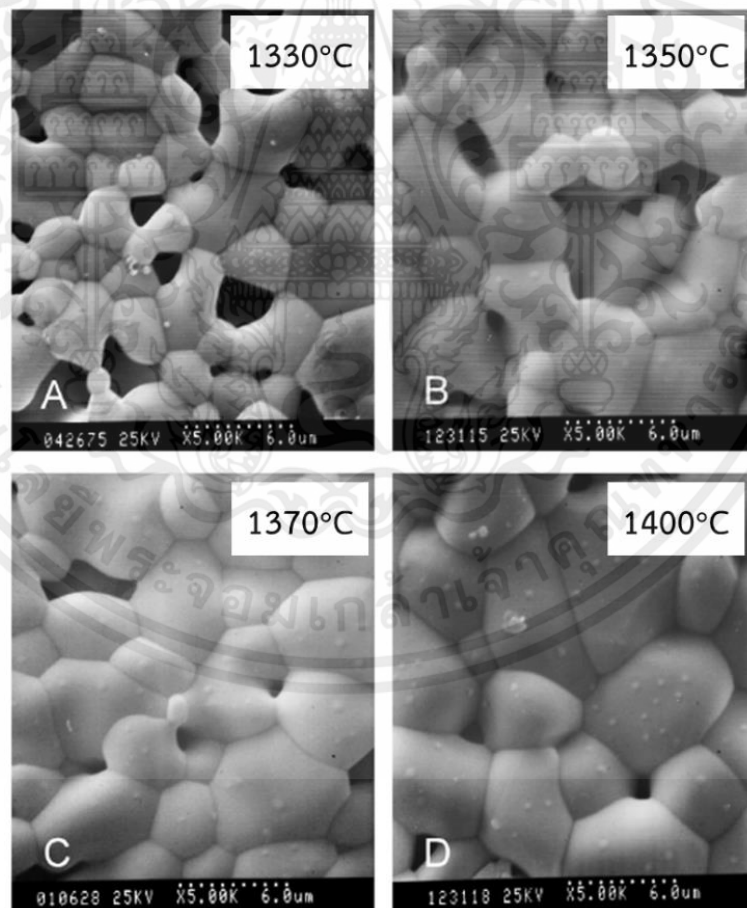
2.4.1 แคลเซียมไนโอเบต (CaNb_2O_6 และ $\text{Ca}_4\text{Nb}_2\text{O}_9$)

แคลเซียมไนโอเบตเป็นวัสดุไมโครเวฟไดอิเล็กทริกชนิดหนึ่ง โดยที่ CaNb_2O_6 มีโครงสร้างผลึกแบบออร์โธโรมบิกโดยมีแลตทิซพารามิเตอร์ $a = 14.925$ $b = 5.752$ และ $c = 5.204$ Å [29, 30] ได้รับความสนใจอย่างสูงเนื่องจากมีสมบัติไดอิเล็กทริกด้านไมโครเวฟที่โดดเด่น โดยแสดงค่า $Q^*f = 21500$ และมีค่า $T_f = 13.3$ สามารถประยุกต์ใช้เป็นวัสดุไมโครเวฟไดอิเล็กทริก ยิ่งไปกว่านั้น CaNb_2O_6 เป็นสารกึ่งตัวนำที่แสดงสมบัติโพโตแคตตาไลติกและแสดงการเปล่งแสงสีน้ำเงิน (Blue Luminescence) ที่อุณหภูมิห้อง และแคลเซียมไนโอเบตอีก 1 ระบบคือ $\text{Ca}_4\text{Nb}_2\text{O}_9$ มีโครงสร้างผลึกแบบโมโนคลินิก [31] โดยมีแลตทิซพารามิเตอร์ $a = 9.813$ $b = 5.534$ และ $c = 17.344$ Å ซึ่งระบบ $\text{Ca}_4\text{Nb}_2\text{O}_9$ เป็นระบบแคลเซียมไนโอเบตที่ยังไม่ค่อยได้รับการศึกษามากนัก การสังเคราะห์ CaNb_2O_6 และ $\text{Ca}_4\text{Nb}_2\text{O}_9$ โดยทั่วไปสามารถเตรียมได้จากปฏิกิริยาสถานะของแข็งโดยการทำปฏิกิริยาระหว่าง CaCO_3 และ Nb_2O_5 ให้ความร้อนที่อุณหภูมิ 900 - 1000 องศาเซลเซียส [30, 31]

- การสังเคราะห์ CaNb_2O_6 โดยวิธีปฏิกิริยาสถานะของแข็งระหว่าง CaCO_3 และ Nb_2O_5 ทำการบดผสมเป็นเวลา 12 ชั่วโมงโดยมีอะซิโตนเป็นตัวกลาง นำผงผสมที่ได้มาเผาแคลไซน์ที่อุณหภูมิ 1000 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 4 ชั่วโมงและนำผงที่ผ่านการเผาแคลไซน์แล้วมาอัดขึ้นรูปเป็นเม็ดและเผาซินเตอร์ที่อุณหภูมิ 1330 - 1400 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 2 ชั่วโมง พบว่าสามารถสังเคราะห์ได้เฟสบริสุทธิ์จากผลรูปแบบการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ในรูปแบบที่ 2.7 และยังพบอีกว่าเมื่ออุณหภูมิในการเผาซินเตอร์เพิ่มสูงขึ้นส่งผลให้เกรนของ CaNb_2O_6 มีขนาดใหญ่ขึ้นตามไปด้วยดังรูปที่ 2.8 [32]

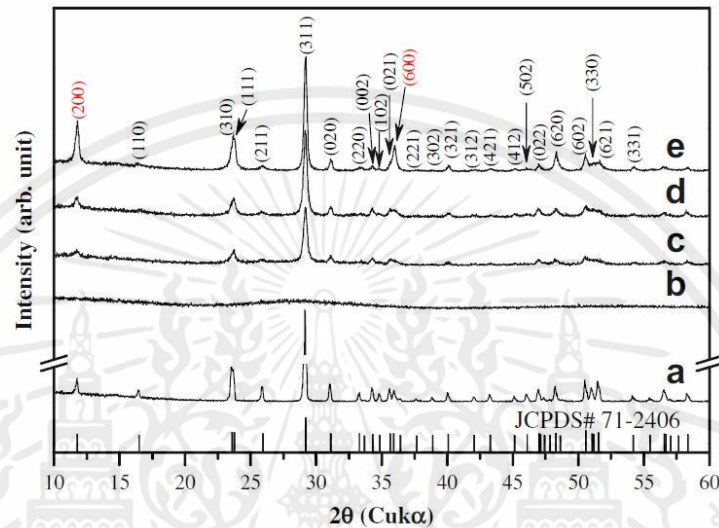


รูปที่ 2.7 รูปแบบการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ของ CaNb_2O_6 ที่สังเคราะห์โดยวิธีปฏิกิริยาสถานะของแข็ง ภายหลังจากการเผาซินเตอร์ที่อุณหภูมิ 1370 1400 และ 1420 องศาเซลเซียสเป็นเวลา 2 ชั่วโมง [32]

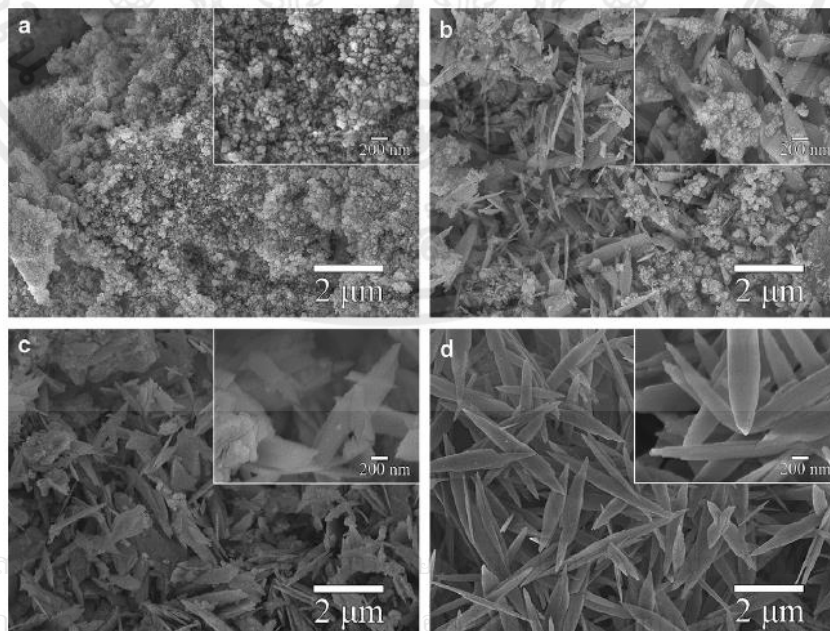


รูปที่ 2.8 สัณฐานวิทยาของ CaNb_2O_6 ที่สังเคราะห์โดยวิธีปฏิกิริยาสถานะของแข็ง ภายหลังจากการเผาซินเตอร์ที่อุณหภูมิ 1330 1350 1370 และ 1400 องศาเซลเซียสเป็นเวลา 2 ชั่วโมง [32]

- การสังเคราะห์ CaNb_2O_6 โดยวิธีไฮโดรเทอร์มอลระหว่างของ $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ และ NbCl_5 โดยทำการละลายแยกกันในเอทานอลโดยการปั่นกววนเป็นเวลา 30 นาที จากนั้นเติมสารละลาย NbCl_5 ลงในสารละลาย $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ จากนั้นปรับ pH ของสารละลายผสมด้วยสารละลาย NH_4OH หลังจากนั้นนำไปให้ความร้อนที่อุณหภูมิ 200 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 2 - 24 ชั่วโมง พบว่าสามารถสังเคราะห์ได้เฟสบริสุทธิ์ของ CaNb_2O_6 ได้ที่เวลา 24 ชั่วโมงจากผลของรูปแบบการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ในรูปที่ 2.9 ซึ่งสอดคล้องกับสัญญาณวิทยาของผลึกที่เตรียมได้ที่เวลา 24 ชั่วโมงจะไม่มีเฟสแปลกปลอมเหลืออยู่แล้วดังรูปที่ 2.10 [33]

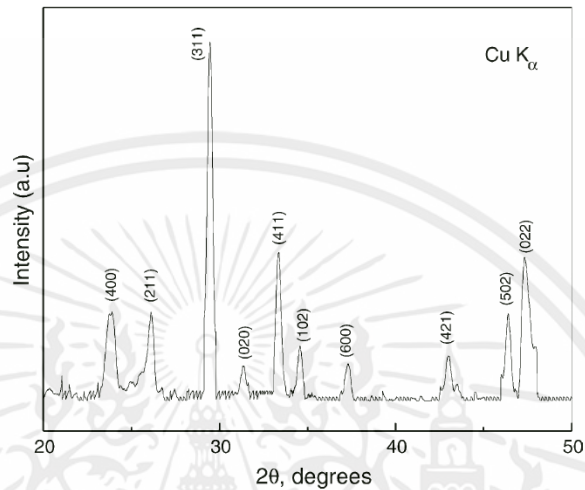


รูปที่ 2.9 รูปแบบการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ของ CaNb_2O_6 (a) สังเคราะห์โดยวิธีปฏิกิริยาสถานะของแข็ง ภายหลังจากการเผาแคลไซน์ที่อุณหภูมิ 1250 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 2 ชั่วโมงและสังเคราะห์โดยวิธีไฮโดรเทอร์มอลที่อุณหภูมิ 200 องศาเซลเซียส เป็นเวลา (b) 2 ชั่วโมง (c) 6 ชั่วโมง (d) 12 ชั่วโมง (e) 24 ชั่วโมง [33]



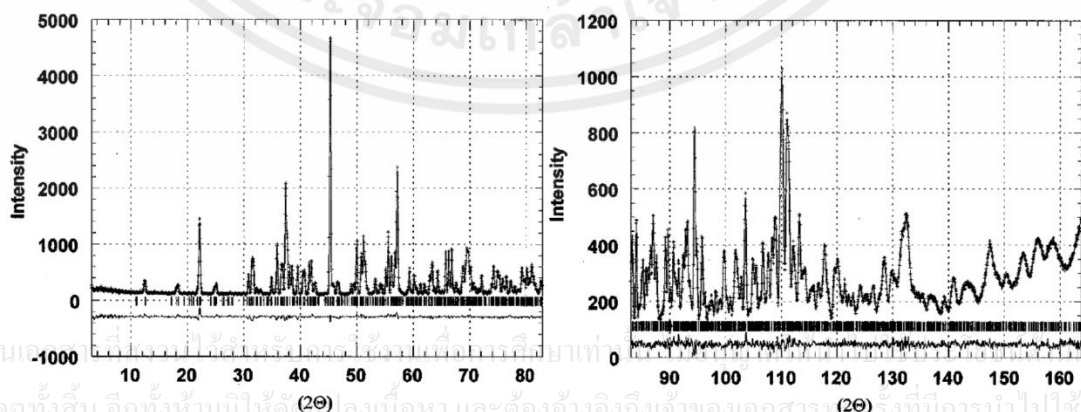
รูปที่ 2.10 สัญญาณวิทยาของ CaNb_2O_6 สังเคราะห์โดยวิธีไฮโดรเทอร์มอลที่อุณหภูมิ 200 องศาเซลเซียส เป็นเวลา (a) 2 ชั่วโมง (b) 6 ชั่วโมง (c) 12 ชั่วโมง (d) 24 ชั่วโมง [33]

- การสังเคราะห์ CaNb_2O_6 โดยวิธีการตกตะกอนร่วมระหว่าง Nb_2O_5 และ $\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ และนำผงผลึกที่ตกตะกอนได้ไปเผาแคลไซน์ที่อุณหภูมิ 400 - 1000 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 6 ชั่วโมง พบว่าสามารถเตรียมเฟสบริสุทธิ์ของ CaNb_2O_6 ได้ที่อุณหภูมิ 750 องศาเซลเซียส ดังรูปแบบการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ในรูปที่ 2.11 โดย CaNb_2O_6 ที่เตรียมได้มีโครงสร้างเป็นออร์โธโรมบิกโดยโดยมีแลททิซพารามิเตอร์ $a = 15.023$ $b = 5.71$ และ $c = 5.24$ Å [34]



รูปที่ 2.11 รูปแบบการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ของ CaNb_2O_6 ที่สังเคราะห์โดยวิธีการตกตะกอน ภายหลังจากการเผาแคลไซน์ที่อุณหภูมิ 750 องศาเซลเซียสเป็นเวลา 6 ชั่วโมง [34]

- การสังเคราะห์ $\text{Ca}_4\text{Nb}_2\text{O}_9$ โดยวิธีปฏิกิริยาสถานะของแข็งระหว่าง CaCO_3 และ Nb_2O_5 ทำการบดผสมโดยครกบดสารเป็นเวลา 15-20 นาที จากนั้นนำผงผสมที่ได้ขึ้นรูปเป็นเม็ดแล้วเผาแคลไซน์ที่อุณหภูมิ 1000 องศาเซลเซียส และเผาซินเตอร์ที่อุณหภูมิ 1600 องศาเซลเซียสเป็นเวลา 24 ชั่วโมง จากผลรูปแบบการเลี้ยวเบนนิวตรอนในรูปที่ 2.12 พบว่าสามารถสังเคราะห์ $\text{Ca}_4\text{Nb}_2\text{O}_9$ ได้และมีโครงสร้างผลึกเป็นโมโนคลินิก โดยแลททิซพารามิเตอร์ คือ $a = 9.81590(10)$ $b = 5.53628(5)$ และ $c = 17.35016(16)$ Å ซึ่งรายละเอียดของผลการศึกษาโครงสร้างผลึกอย่างละเอียดด้วยเทคนิค Reitveld แสดงดังตารางที่ 2.3 [31]



รูปที่ 2.12 รูปแบบการเลี้ยวเบนนิวตรอนของ $\text{Ca}_4\text{Nb}_2\text{O}_9$ ที่สังเคราะห์โดยวิธีปฏิกิริยาสถานะของแข็ง [31]

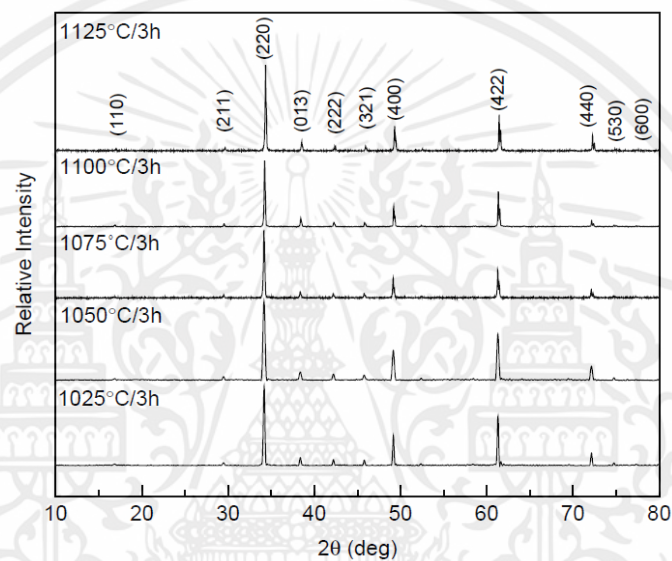
ตารางที่ 2.3 แสดงผลผลการศึกษาโครงสร้างผลึกของ $\text{Ca}_4\text{Nb}_2\text{O}_9$ อย่างละเอียดด้วยเทคนิค Reitveld [31]

Unit cell	$a = 9.81590(10) \text{ \AA}$
(space group $P2_1/c$, 14)	$b = 5.53628(5) \text{ \AA}$
	$c = 17.35016(16) \text{ \AA}$
	$\beta = 125.501(1)^\circ$
	Volume = $767.60(1) \text{ \AA}^3$
R_p (profile)	0.0296
R_{wp} (weighted profile)	0.036
	0.0229
R^2_F (Bragg)	1.269
Reduced χ^2	79
Total refined variables	3
Minimum 2θ	165
Maximum 2θ	1743
No. of reflections	Pseudo-Voight (GSAS type 3)
Profile function	221, - 247, 148
Gaussian U, V, W	0.27, 1.51
Cauchy X, Y	Chebyshev polynomial
Background function	(12 coefficients)

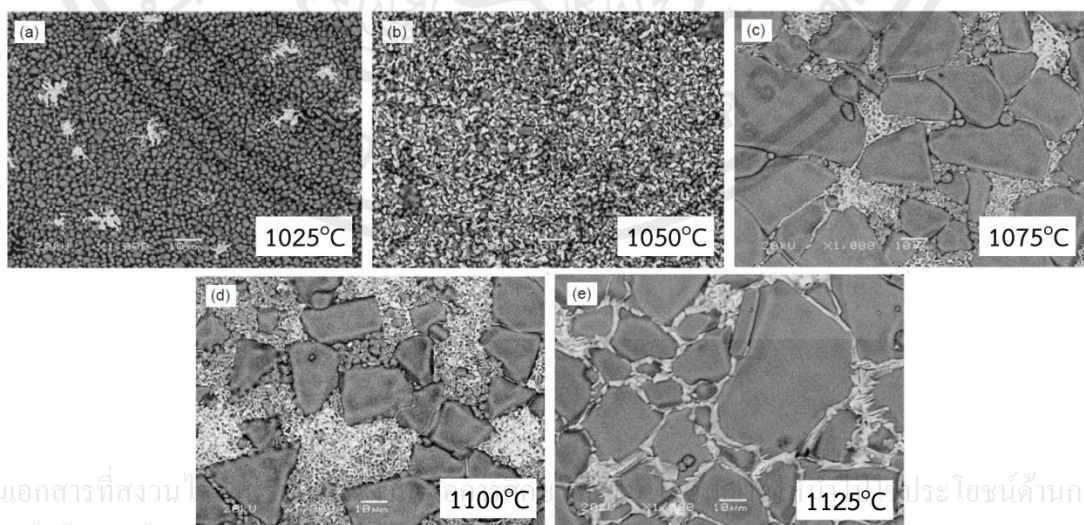
2.4.2 แคลเซียมคอปเปอร์ไททานेट ($\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$; CCTO)

แคลเซียมคอปเปอร์ไททานेटเป็นเซรามิกที่ถูกค้นพบในปี 2000 [35,36] โดยเซรามิกชนิดนี้มีโครงสร้างผลึกเป็นแบบคิวบิก การศึกษาด้วยเทคนิค Neutron diffraction พบว่ามี space group คือ $Im\bar{3}$ มีแลตทิซพารามิเตอร์เท่ากับ $a = b = c = 7.391 \text{ \AA}$ [35] จากการวัดไดอิเล็กทริกพบว่า เซรามิก CCTO มีค่าคงที่ไดอิเล็กทริกสูงมาก $\epsilon = 10^{4-5}$ และค่าไดอิเล็กทริกที่วัดได้ไม่ขึ้นกับความถี่จนถึงความถี่ 10 MHz ยิ่งไปกว่านั้น CCTO [36] ยังแสดงสมบัติการเปลี่ยนแปลงไดอิเล็กทริกที่ต่ำในช่วงอุณหภูมิที่กว้าง (100-600 K) นอกจากนั้นยังพบว่าผลึกเดี่ยวของ CCTO นั้นแสดงค่าคงที่ไดอิเล็กทริกสูงถึง 350,000 อีกด้วย [35, 36] เมื่อพิจารณาสมบัติไดอิเล็กทริกของ CCTO เทียบกับ BT พบว่าเป็นค่าที่สูงกว่า ดังนั้น CCTO จึงได้รับความสนใจและถูกนำไปประยุกต์ใช้งานด้านตัวเก็บประจุ ตัวสั้นพ้องและอุปกรณ์เก็บพลังงานความหนาแน่นสูงในอุปกรณ์อิเล็กทรอนิกส์นาโน การสังเคราะห์ CCTO สามารถทำได้หลากหลายวิธีทั้งวิธีการเตรียมทางเคมีและวิธีการเตรียมแบบปฏิกิริยาสถานะของแข็ง โดยวิธีที่นิยมใช้คือการเตรียมแบบปฏิกิริยาสถานะของแข็งเป็นการนำสารตั้งต้น CaCO_3 , CuO และ TiO_2 มาผสมรวมกันตามอัตราส่วนแล้วทำการเผาที่อุณหภูมิประมาณ 900 - 1200 องศาเซลเซียส เผาแช่เป็นเวลานาน 2-48 ชั่วโมง [35, 36] ก็จะได้ผงผลึก CCTO

- การสังเคราะห์ CCTO โดยวิธีปฏิกิริยาสถานะของแข็งระหว่าง CaCO_3 , CuO และ TiO_2 ทำการบดผสมเป็นเวลา 24 ชั่วโมงโดยมีน้ำปราศจากไอออนเป็นตัวกลาง จากนั้นนำผงผสมที่ไปเผาแคลไซน์ที่อุณหภูมิ 1000 องศาเซลเซียสเป็นเวลา 3 ชั่วโมงและนำผงที่ผ่านการเผาแคลไซน์มาผสมกับตัวประสาน คือ PVA แล้วทำการอัดขึ้นรูปเพื่อเผาซินเตอร์ที่อุณหภูมิ 1025 - 1125 องศาเซลเซียสเป็นเวลา 3 ชั่วโมง จากผลเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ในรูปที่ 2.13 จะพบว่าทุกอุณหภูมิในการเผาซินเตอร์แสดงเฟสของ CCTO เป็นเฟสหลักและพบ Cu_2O เป็นเฟสรองในปริมาณที่น้อยมาก ซึ่งสอดคล้องกับสัจฐานวิทยาของเม็ดเซรามิกในรูปที่ 2.14 จากรูปจะเห็นได้ว่าทุกอุณหภูมิในการเผาซินเตอร์จะพบเฟสของ CCTO เป็นเฟสหลัก (สีเข้ม) และเฟสของ Cu_2O ปะปนอยู่ (สีอ่อน) ซึ่งเมื่ออุณหภูมิในการเผาซินเตอร์เพิ่มสูงขึ้นเกรนของ CCTO ก็มีขนาดใหญ่มากขึ้นตามไปด้วยเช่นกัน [37]

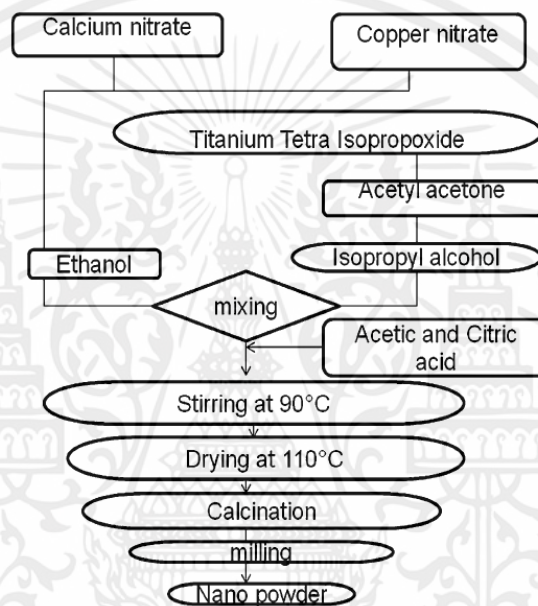


รูปที่ 2.13 รูปแบบการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ของ CCTO ที่สังเคราะห์โดยปฏิกิริยาสถานะของแข็ง ภายหลังจากการเผาซินเตอร์ที่อุณหภูมิ 1025 - 1125 องศาเซลเซียสเป็นเวลา 3 ชั่วโมง [37]

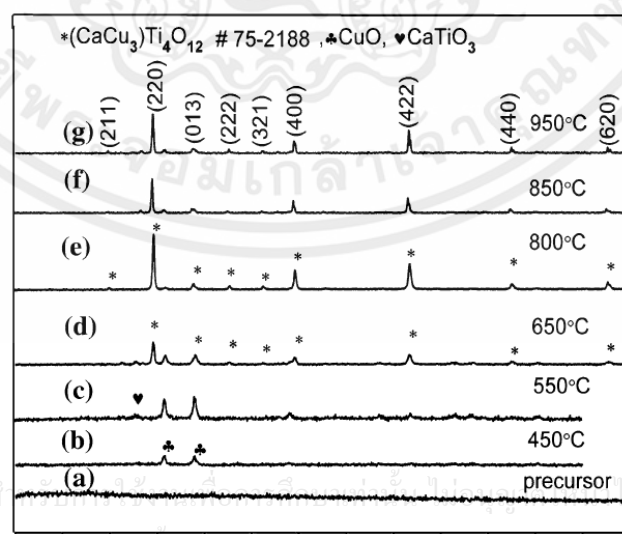


รูปที่ 2.14 สัจฐานวิทยาของ CCTO ที่สังเคราะห์โดยปฏิกิริยาสถานะของแข็งภายหลังจากการเผาซินเตอร์ที่อุณหภูมิ 1025 - 1125 องศาเซลเซียสเป็นเวลา 3 ชั่วโมง [37]

- การสังเคราะห์ CCTO ด้วยวิธีโซล-เจลโดยมีสารตั้งต้นคือ $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ และ $\text{Ti}(\text{OC}_3\text{H}_7)_4$ ซึ่งมีขั้นตอนในกระบวนการสังเคราะห์ดังรูปที่ 2.15 [38] ภายหลังจากการเผาแคลไซน์ของผงผลึกที่อุณหภูมิ 450 - 950 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 3 ชั่วโมง จากผลการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์พบว่า ยังไม่พบเฟสของ CCTO อุณหภูมิ 450 องศาเซลเซียสและ 550 องศาเซลเซียส พบเพียงเฟสของ CuO และ CaTiO_3 เท่านั้น เมื่ออุณหภูมิในการเผาแคลไซน์เพิ่มสูงขึ้นเป็น 650 องศาเซลเซียสพบเฟสของ CCTO เกิดขึ้นแต่ยังมีเฟสแปลกปลอมผสมอยู่ ซึ่งเฟสบริสุทธิ์ของ CCTO เกิดขึ้นผงผลึกที่เผาแคลไซน์ที่ 800 องศาเซลเซียสและเมื่ออุณหภูมิในการเผาแคลไซน์เพิ่มสูงขึ้นเป็น 850 องศาเซลเซียสและ 900 องศาเซลเซียส ก็ยังคงพบ CCTO เป็นเฟสหลักและปรากฏเฟสแปลกปลอมขึ้นเล็กน้อยดังรูปที่ 2.16 [38]



รูปที่ 2.15 กระบวนการสังเคราะห์ CCTO ด้วยวิธีโซล-เจล [38]

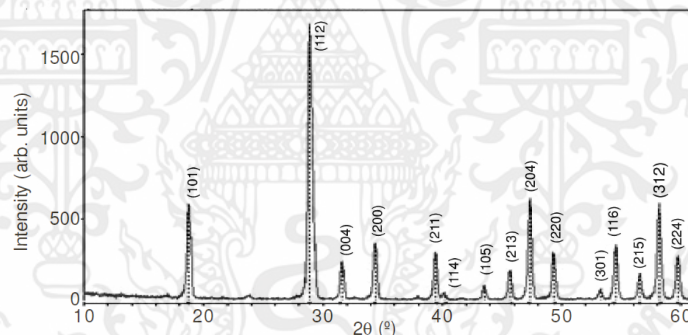


รูปที่ 2.16 รูปแบบการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ของ CCTO ที่สังเคราะห์โดยวิธีโซล-เจล ภายหลังจากการเผาแคลไซน์ที่อุณหภูมิ 450 - 950 องศาเซลเซียสเป็นเวลา 3 ชั่วโมง [38]

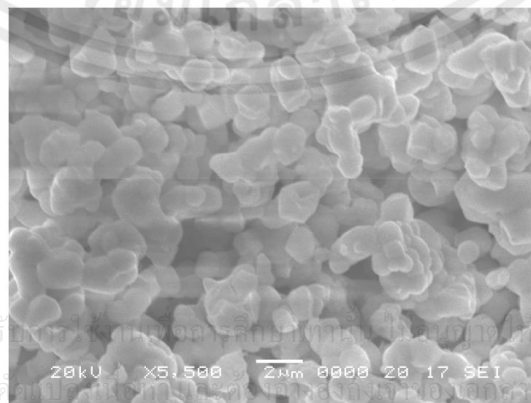
2.4.3 แคลเซียมทังสเตต (CaWO_4)

แคลเซียมทังสเตตเป็นวัสดุอนินทรีย์ที่สำคัญซึ่งนำไปประยุกต์ใช้ในหลายๆ ด้านเช่นการประยุกต์ใช้ในงานพฤติกรรมทางด้านการเรืองแสง (luminescent behavior) ใช้เป็นสารที่เร่งปฏิกิริยาต่างๆ อุปกรณ์ตรวจวัดกัมมันตรังสี (Scintillation counter) เลเซอร์ เป็นต้นตัวตรวจวัดความชื้นและเส้นใยแก้วนำแสงโฟโตลูมิเนสเซนซ์ (Photoluminescence) [39] การสังเคราะห์สารประกอบ CaWO_4 สามารถทำได้หลากหลายวิธีทั้งวิธีการเตรียมทางเคมีและวิธีการเตรียมแบบปฏิกิริยาสถานะของแข็ง การเตรียมด้วยปฏิกิริยาสถานะของแข็งสามารถเตรียมได้โดยการนำสารตั้งต้น CaCO_3 และ WO_3 มาผสมกันตามอัตราส่วน แล้วทำการเผาที่อุณหภูมิ 600 องศาเซลเซียสเป็นเวลา 3 - 6 ชั่วโมงก็สามารถได้เซรามิก CaWO_4 ตามต้องการ [39, 40]

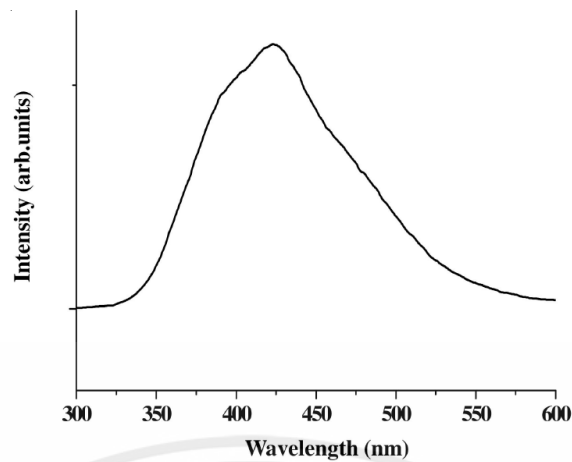
- การสังเคราะห์ CaWO_4 ด้วยวิธีปฏิกิริยาสถานะของแข็งระหว่าง CaCO_3 และ WO_2 แคลไซน์ที่อุณหภูมิ 600 องศาเซลเซียสเป็นเวลา 3 ชั่วโมง จากผลการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ในรูปแบบที่ 2.17 พบว่าพีคที่เกิดขึ้นทั้งหมดสอดคล้องกับ CaWO_4 ไฟล์มาตรฐานหมายเลข 41-1431 ซึ่งมีโครงสร้างผลึกแบบเตตระโกนอล โดยมีแลททิซพารามิเตอร์ คือ $a = b = 5.234 \text{ \AA}$ และ $c = 11.374 \text{ \AA}$ โดยสัญญาณวิทยาของผงที่เตรียมได้มีลักษณะหลายเหลี่ยมเกาะกลุ่มกัน มีขนาดอนุภาคอยู่ที่ 1 - 2 ไมโครเมตร ดังรูปที่ 2.18 ยังพบอีกว่าเมื่อได้รับพลังงานกระตุ้นที่ 240 นาโนเมตร CaWO_4 ที่สังเคราะห์ได้สามารถคายแสงที่มีความยาวคลื่น 470 - 480 นาโนเมตร ซึ่งอยู่ในย่านของแสงสีฟ้าดังรูปที่ 2.19 [41]



รูปที่ 2.17 รูปแบบการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ของ CaWO_4 ที่สังเคราะห์โดยวิธีปฏิกิริยาสถานะของแข็ง ภายหลังจากการเผาแคลไซน์ที่อุณหภูมิ 600 องศาเซลเซียสเป็นเวลา 3 ชั่วโมง [41]

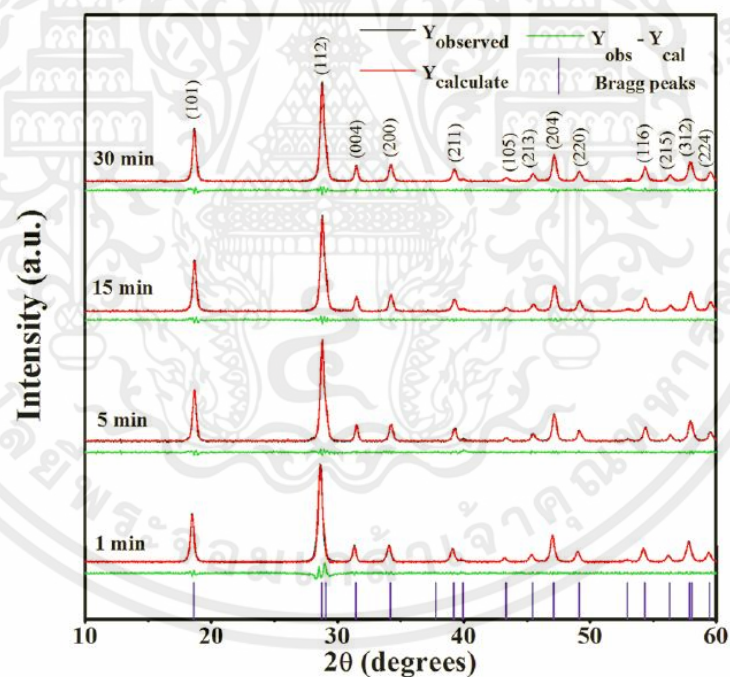


รูปที่ 2.18 สัณฐานวิทยาของ CaWO_4 ที่สังเคราะห์โดยวิธีปฏิกิริยาสถานะของแข็ง ภายหลังจากการเผาแคลไซน์ที่อุณหภูมิ 600 องศาเซลเซียสเป็นเวลา 3 ชั่วโมง [41]



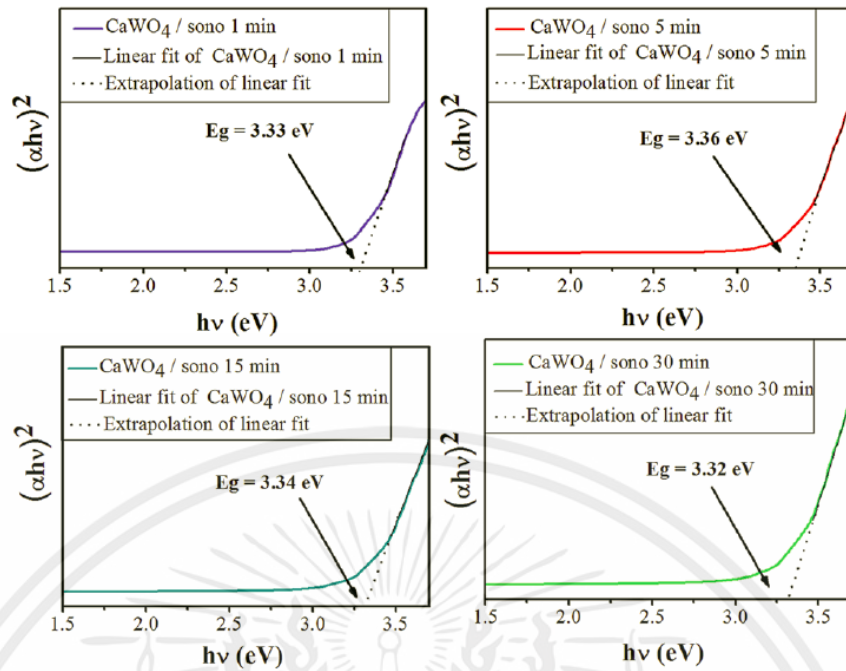
รูปที่ 2.19 สเปกตรัมฟลูออเรสเซนส์ของ CaWO_4 สังเคราะห์โดยวิธีปฏิกิริยาสถานะของแข็ง ภายหลังจากการเผาแคลไซน์ที่อุณหภูมิ 600 องศาเซลเซียสเป็นเวลา 3 ชั่วโมง [41]

- การสังเคราะห์ CaWO_4 ด้วยวิธีการโซโนเคมีคอล โดยใช้สารตั้งต้น คือ $\text{Na}_2\text{WO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ และ $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ ซึ่งใช้เวลาในการสังเคราะห์แตกต่างกัน คือ 1 5 15 และ 30 นาที จากรูปแบบการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์พบว่าสามารถสังเคราะห์ได้เฟสบริสุทธิ์ของ CaWO_4 ทุกเวลาดังรูปที่ 2.20 [42]

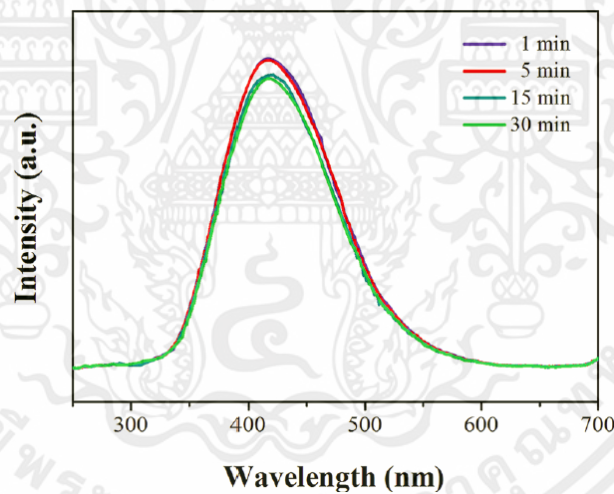


รูปที่ 2.20 รูปแบบการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ของ CaWO_4 ที่สังเคราะห์ด้วยวิธีการโซโนเคมีคอล โดยใช้เวลาในการสังเคราะห์แตกต่างกัน [42]

ยังพบอีกว่า CaWO_4 ที่สังเคราะห์ได้ในแต่ละเวลาให้ค่าความกว้างของช่องว่างระหว่างแถบพลังงาน (energy gap) ใกล้เคียงกันดังรูปที่ 2.21 และเมื่อได้รับพลังงานกระตุ้นที่ 235 นาโนเมตร CaWO_4 ที่สังเคราะห์ได้สามารถคายแสงที่มีความยาวคลื่น 420 นาโนเมตร ซึ่งอยู่ในย่านของแสงสีฟ้าดังรูปที่ 2.22



รูปที่ 2.21 ค่าความกว้างของช่องว่างระหว่างแถบพลังงาน (energy gap) ของ CaWO_4 ที่สังเคราะห์ด้วยวิธีการโซโนเคมีคอล โดยใช้เวลาในการสังเคราะห์แตกต่างกัน [42]

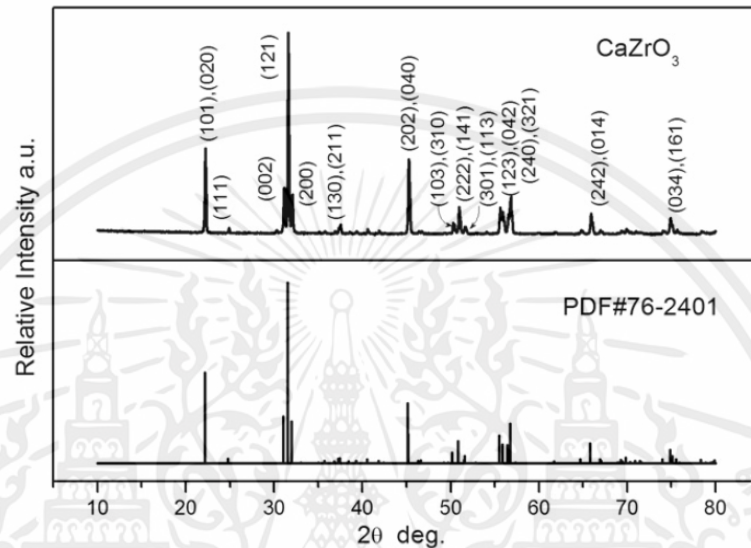


รูปที่ 2.22 สเปกตรัมฟลูออเรสเซนส์ของ CaWO_4 ที่สังเคราะห์ด้วยวิธีการโซโนเคมีคอล โดยใช้เวลาในการสังเคราะห์แตกต่างกัน [42]

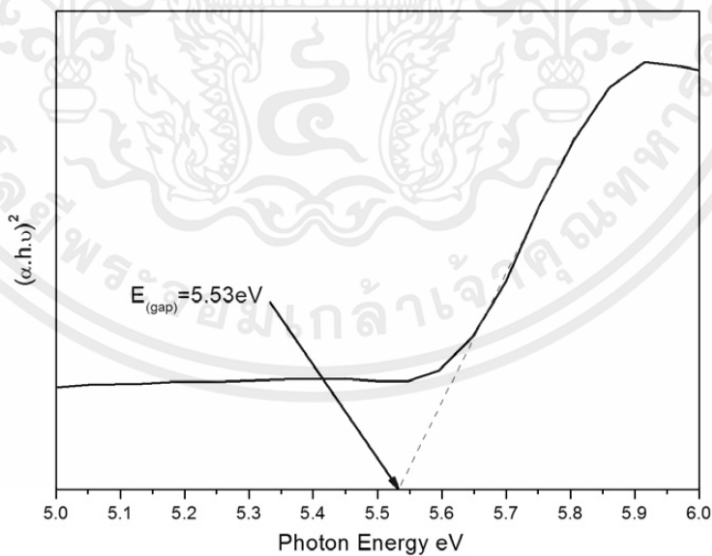
2.4.4 แคลเซียมเซอร์โคเนต (CaZrO_3)

แคลเซียมเซอร์โคเนตเป็นวัสดุไดอิเล็กทริกที่นำไปประยุกต์ใช้ในตัวตรวจจับ (sensor) เช่น ตัวตรวจจับความชื้น ตัวตรวจจับออกซิเจน และตัวตรวจจับไฮโดรเจน เป็นต้น [43] ซึ่งการสังเคราะห์ CaZrO_3 สามารถทำได้หลากหลายวิธีทั้งวิธีการเตรียมทางเคมีและวิธีการเตรียมแบบปฏิกิริยาสถานะของแข็ง โดยทั่วไปสามารถเตรียมได้จากปฏิกิริยาสถานะของแข็งโดยการทำปฏิกิริยาระหว่าง CaCO_3 และ ZrO_2 มาผสมกันตามอัตราส่วน แล้วทำการให้ความร้อนที่อุณหภูมิ 1250-1500 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 2 - 10 ชั่วโมง [44]

- การสังเคราะห์ CaZrO_3 ด้วยวิธีปฏิกิริยาสถานะของแข็งระหว่าง CaCO_3 และ ZrO_2 ให้ความร้อนที่อุณหภูมิ 1400 องศาเซลเซียสเป็นเวลา 6 ชั่วโมง จากผลการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ในรูปแบบที่ 2.23 พบว่าพีคที่เกิดขึ้นสอดคล้องกับ CaZrO_3 ฟิล์มมาตรฐานหมายเลข 76-2401 ซึ่งมีโครงสร้างผลึกแบบออร์โธโรมบิก โดยมีแลททิซพารามิเตอร์ คือ $a = 5.5912 \text{ \AA}$ $b = 8.0171 \text{ \AA}$ และ $c = 5.7616 \text{ \AA}$ และจากผล UV-vis ของผง CaZrO_3 ที่สังเคราะห์ได้สามารถคำนวณค่าความกว้างของช่องว่างระหว่างแถบพลังงาน (energy gap) ได้เท่ากับ 5.53 eV ดังรูปที่ 2.24 [45]

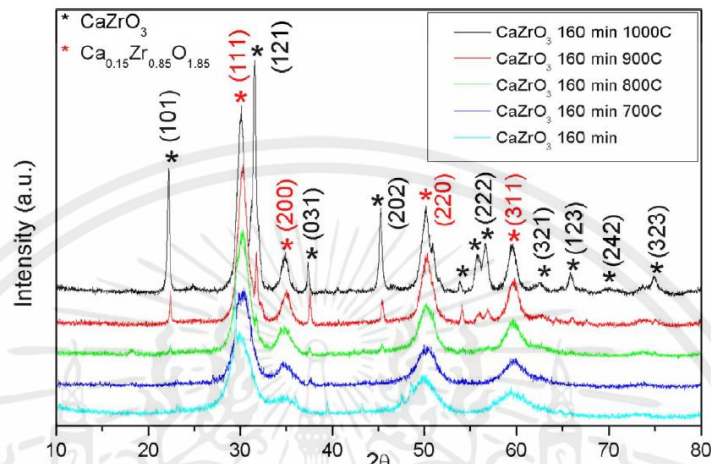


รูปที่ 2.23 รูปแบบการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ของ CaZrO_3 ที่สังเคราะห์โดยวิธีปฏิกิริยาสถานะของแข็ง ภายหลังการเผาที่อุณหภูมิ 1400 องศาเซลเซียสเป็นเวลา 6 ชั่วโมง [45]



รูปที่ 2.24 ค่าความกว้างของช่องว่างระหว่างแถบพลังงาน (energy gap) ของ CaZrO_3 ที่สังเคราะห์ เอกสารนี้เป็นเอกสารที่ส โดยวิธีปฏิกิริยาสถานะของแข็ง ภายหลังการเผาที่อุณหภูมิ 1400 องศาเซลเซียสเป็นเวลา 6 ชั่วโมง [45] ไม่ว่าจะกรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งยังมีค่าที่คลาดเคลื่อนเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

- การสังเคราะห์ CaZrO_3 ด้วยวิธีไฮโดรเทอร์มอล โดยใช้สารตั้งต้น คือ $\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, $\text{ZrOCl}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ และ NaOH ซึ่งอุณหภูมิที่ใช้ในกระบวนการไฮโดรเทอร์มอล คือ 140 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 160 นาที จากนั้นนำผงผลึกที่ได้มาเผาที่อุณหภูมิ 700 - 1200 องศาเซลเซียสเป็นเวลา 1 ชั่วโมง จากรูปแบบการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์พบว่าไม่สามารถสังเคราะห์เฟสบริสุทธิ์ของ CaZrO_3 ได้ ทุกอุณหภูมิในการเผาจะพบเฟสของ $\text{Ca}_{0.15}\text{Zr}_{0.85}\text{O}_{1.85}$ มาด้วยเสมอ ดังรูปที่ 2.25 [46]



รูปที่ 2.25 รูปแบบการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ของ CaZrO_3 สังเคราะห์ด้วยวิธีไฮโดรเทอร์มอล ที่อุณหภูมิในการเผาแตกต่างกัน [46]

จากงานวิจัยที่เกี่ยวข้องพบว่ายังไม่มี การนำแคลเซียมคาร์บอเนตจากเปลือกไข่มาผลิตเป็น เซรามิกสำหรับอุตสาหกรรมอิเล็กทรอนิกส์เลย และเมื่อพิจารณาถึงโอกาสในการใช้ประโยชน์เปลือก ไข่ซึ่งเป็นของเสียเหลือทิ้ง ดังนั้นจึงมีแนวความคิดที่จะนำเปลือกไข่มาใช้เป็นแหล่งแคลเซียม คาร์บอเนต (CaCO_3) ในกระบวนการผลิตเซรามิกชั้นสูงหลายตัว อาทิเช่น CaNb_2O_6 , $\text{Ca}_4\text{Nb}_2\text{O}_9$, CaZrO_3 , CaWO_4 และ $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ ซึ่งสามารถเพิ่มมูลค่าของวัสดุเหลือทิ้งให้เป็นส่วนประกอบใน อุปกรณ์อิเล็กทรอนิกส์ที่มีราคาสูงขึ้นได้ ซึ่งกระบวนการผลิตเป็นกระบวนการที่ไม่ซับซ้อน ไม่ต้องการ เครื่องมือหรืออุปกรณ์เพิ่มเติมซึ่งเป็นการเพิ่มค่าใช้จ่ายในการผลิต

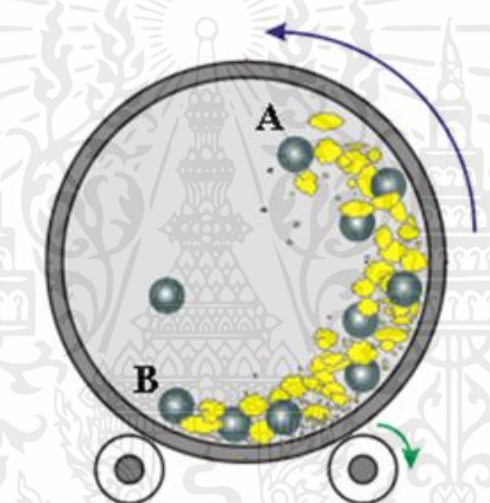
2.5 กระบวนการประยุกต์ใช้แคลเซียมคาร์บอเนตจากเปลือกไข่เพื่อเป็นสารตั้งต้นใน การเตรียมอิเล็กทรอนิกส์เซรามิกด้วยวิธีปฏิกิริยาสถานะของแข็ง (solid state reaction)

ในกระบวนการประยุกต์ใช้แคลเซียมคาร์บอเนตจากเปลือกไข่เพื่อเป็นสารตั้งต้นในการ เตรียมอิเล็กทรอนิกส์เซรามิก วิธีที่ได้รับความนิยมมาก คือ การเตรียมโดยใช้วัตถุดิบเป็นผง (powder) ซึ่ง การเตรียมจากวิธีนี้คุณภาพของผงเซรามิกที่เตรียมนั้นมีความสำคัญต่อสมบัติเซรามิกเป็นอย่างมาก วิธีเตรียมผงเซรามิกมีวิธีการเตรียมอยู่หลายวิธีด้วยกัน เช่น การตกตะกอนร่วม (co-precipitation) ไฮโดรเทอร์มอล (hydrothermal) วิธีปฏิกิริยาสถานะของแข็ง (solid state reaction) โซลเจล (sol-gel) เป็นต้น ซึ่งในงานวิจัยนี้จะพิจารณาการเตรียมโดยปฏิกิริยาสถานะของแข็ง (solid state reaction) เนื่องจากเป็นวิธีการเตรียมที่ไม่ซับซ้อน เตรียมได้ในปริมาณที่มากต่อครั้ง สารตั้งต้นเป็น สารประกอบออกไซด์หรือคาร์บอเนตของโลหะซึ่งมีราคาถูก แต่วิธีนี้ก็ยังมีข้อเสีย คือ ผงเซรามิกที่ เตรียมได้มีความบริสุทธิ์ค่อนข้างต่ำเมื่อเทียบกับวิธีการเตรียมทางเคมี

ในการเตรียมด้วยวิธีปฏิกิริยาสถานะของแข็ง แบ่งออกเป็น 2 ขั้นตอน คือ กระบวนการบดผสมด้วยลูกบด (ball-milling) และการเกิดปฏิกิริยาสถานะของแข็ง

2.5.1 กระบวนการบดผสมด้วยลูกบด (ball-milling)

กระบวนการบดผสมด้วยลูกบด (ball-milling) เป็นการบดผสมโดยใช้แรงกลในการบดผสม และในระหว่างการบดผสมนี้จะไม่มีการเปลี่ยนแปลงทางเคมี มีเพียงการเปลี่ยนแปลงทางกายภาพเท่านั้น กระบวนการนี้ได้รับความนิยมสูงในการนำมาใช้เพื่อลดขนาดอนุภาคผงเฉลี่ย ทำลายอนุภาคผงที่มีรูพรุนหรือสิ่งแปลกปลอมที่ฝังอยู่ด้านในให้แตกออก สามารถนำมาใช้ในการผสมอนุภาคผงต่างชนิดกันให้เป็นเนื้อเดียวกันไปพร้อม ๆ กับการลดขนาดของอนุภาค โดยอาศัยการหมุนของหม้อบดที่มีลักษณะเป็นทรงกระบอกกลาง มีฝาเพื่อใช้ในการเปิดปิดด้านหนึ่ง ในหม้อบดนี้จะใส่สารที่ต้องการบดผสมลูกบดและสารช่วยในการหล่อลื่นในปริมาณที่เหมาะสมกับขนาดของหม้อบด โดยในขณะที่หม้อบดหมุนลูกบดที่บรรจุอยู่ด้านในจะต้องมีการเคลื่อนที่คล้ายกับตัวอักษร D ดังรูปที่ 2.26



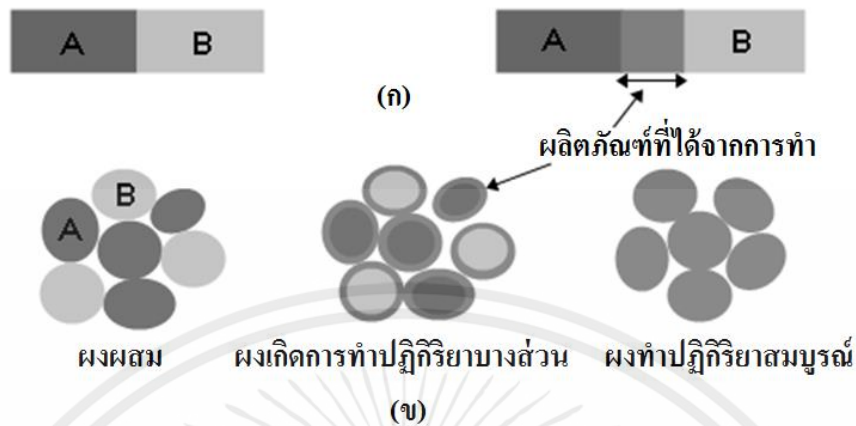
รูปที่ 2.26 แสดงการบดผสมด้วยลูกบด [47]

ลูกบดจะมีการเคลื่อนที่จากตำแหน่ง B ขึ้นไปจนถึงตำแหน่ง A แล้วตกลงมากระทบกับอนุภาคด้านล่างและมีการหมุนเสียดสีกัน ซึ่งจะมีการเคลื่อนที่เป็นวงจรเช่นนี้ไปเรื่อย ๆ ทำให้อนุภาคของสารมีขนาดลดลงเนื่องจากการกระทบของลูกบด การเสียดสีระหว่างหม้อบดกับลูกบด ในขณะที่การกระทบและการเสียดสีเหล่านี้ทำให้อนุภาคเล็กลงก็ยิ่งทำให้เกิดสิ่งเจือปนได้เช่นกัน เช่น ชิ้นส่วนของลูกบดหรือผนังของหม้อบด ที่เกิดการสึกกร่อนหลุดออกมาซึ่งปัญหาเหล่านี้สามารถป้องกันได้โดยการเลือกใช้ลูกบดที่มีคุณภาพสูงและใช้หม้อบดที่ทำจากวัสดุที่สามารถกำจัดออกได้ที่อุณหภูมิต่ำ เช่น หม้อบดพลาสติก เป็นต้น

2.5.2 การเกิดปฏิกิริยาสถานะของแข็ง (solid state reaction)

เอกสารนี้เป็นเอกสาร การเกิดปฏิกิริยาสถานะของแข็งเป็นการเกิดปฏิกิริยาที่มีการสลายตัวของตัวทำปฏิกิริยาเกิดเป็นของแข็งชนิดใหม่กับก๊าซ โดยการให้ความร้อนแก่สารตั้งต้นที่มีสถานะเป็นของแข็งเพื่อทำให้เกิดการสลายตัวหรือเกิดปฏิกิริยาและเกิดเป็นของแข็งชนิดใหม่ขึ้นมา เรียกกระบวนการนี้ว่าการแคลไซน์

(calcination) สารตั้งต้นเกิดอันตรกิริยาต่อกัน โดยอาศัยการแพร่ระหว่างกันของไอออนเป็นการช่วยการลดขอบเขตของการแพร่ในขั้นตอนการเผาซินเตอร์



รูปที่ 2.27 แสดงแบบจำลองลักษณะการเกิดปฏิกิริยาสถานะของแข็ง เมื่อ (ก) ผงผสมกันอยู่ก่อนการเกิดปฏิกิริยา (ข) มีการทำปฏิกิริยาเกิดขึ้นบางส่วนและ (ค) เมื่อปฏิกิริยาเกิดอย่างสมบูรณ์ [ดัดแปลงจาก; 47]

โดยการสลายตัวนั้นจะถูกควบคุมด้วยปัจจัยทางจลนพลศาสตร์ต่างๆซึ่งปัจจัยทางจลนพลศาสตร์ของการสลายตัวนั้นอาจถูกควบคุมจากหนึ่งในสามของกระบวนการต่อไปนี้คือ (1) ปฏิกิริยาพื้นผิว (2) การถ่ายเทความร้อนไปยังพื้นผิวที่เกิดปฏิกิริยาและ (3) การแพร่ของแก๊สหรือการซึมผ่านจากพื้นผิวที่เกิดปฏิกิริยาเข้าไปตามช่องรูพรุนในชั้นต่างๆของผง ปัจจัยสำคัญที่มีอิทธิพลต่อการเกิดปฏิกิริยาการเกิดของแข็งระหว่างอนุภาคผงของตัวทำปฏิกิริยานั้นมีหลายอย่าง เช่น ธรรมชาติทางเคมีของตัวทำปฏิกิริยาและผลิตภัณฑ์ ขนาดของอนุภาคและการกระจายของอนุภาค ขนาดของผงผสม ความสม่ำเสมอของผงผสม บรรยากาศ อุณหภูมิและเวลาในการเกิดปฏิกิริยา โดยที่อัตราการเกิดปฏิกิริยาจะลดลงเมื่อขนาดของตัวทำปฏิกิริยาเพิ่มขึ้น เนื่องจากระยะทางของการแพร่มากขึ้นและอัตราการเกิดปฏิกิริยาจะเพิ่มขึ้นเมื่ออุณหภูมิเพิ่มขึ้น ในกรณีที่มีแก๊สเกิดขึ้นในระหว่างการทำปฏิกิริยาบรรยากาศจะมีผลต่อพลังงานจลน์ของการเกิดปฏิกิริยาเป็นอย่างมาก นอกจากนี้ความสม่ำเสมอของสารผสมจะส่งผลต่อระยะเวลาการแพร่และจำนวนของจุดสัมผัสระหว่างตัวทำปฏิกิริยา

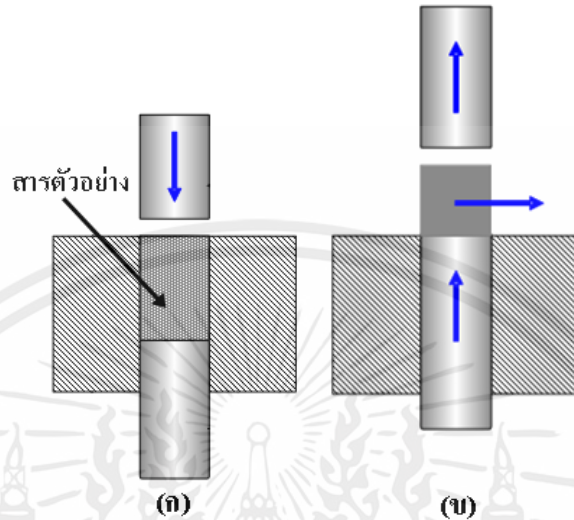
2.5.3 การอัดผง (powder pressing)

การอัดผงเป็นวิธีการขึ้นรูปเซรามิกที่มีความคล้ายคลึงกันกับการขึ้นรูปโลหะผง มักใช้กับการขึ้นรูปเซรามิกประเภทผลิตภัณฑ์ดินเผาสำหรับงานโครงสร้างและประเภทอื่น ๆ เช่น วัสดุทนไฟ เซรามิกที่ใช้ในงานอิเล็กทรอนิกส์และงานแม่เหล็ก วิธีการขึ้นรูปเป็นการนำผงเซรามิกที่มีส่วนผสมของตัวประสาน (binder) ซึ่งจะทำหน้าที่ในการหล่อลื่นให้ผงเซรามิกเคลื่อนตัวอัดแน่นในแม่พิมพ์ จากนั้นอัดเข้าแบบแม่พิมพ์โดยใช้ความดัน โดยการอัดตัวที่ดีจะได้ชิ้นงานที่มีรูพรุนน้อย จำเป็นต้องมีการผสมระหว่างผงขนาดใหญ่และขนาดเล็กในอัตราส่วนที่เหมาะสม ไม่มีการเปลี่ยนรูปภาวรัของผงเซรามิก

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่จัดทำขึ้นเพื่อใช้ในการเรียนการสอนและเผยแพร่ความรู้ทางวิชาการโดยไม่หวังผลกำไร หากมีข้อผิดพลาดประการใดขออภัยเป็นอย่างสูงและต้องอภัยถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

การอัดผงอาจแบ่งได้เป็น 3 ระบบย่อย คือ

2.5.3.1 อัดตามแกนเดียว (uniaxial) ผงจะถูกอัดในแม่พิมพ์โดยแรงที่มาจกทิศทางเดียว ชิ้นงานจะได้รูปร่างเหมือนกับรอยในแม่พิมพ์ การอัดขึ้นรูปแบบนี้ผลิตได้เฉพาะ ชิ้นงานที่มีรูปร่างไม่ซับซ้อนเท่านั้น แต่อัตราการผลิตสูง ราคาถูก

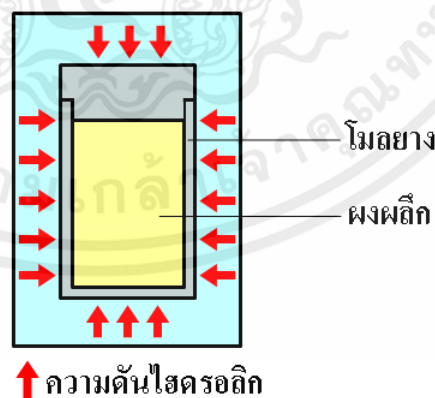


รูปที่ 2.28 แสดงขั้นตอนการอัดขึ้นรูปแบบอัดตามแกนเดียว [ดัดแปลงจาก; 48]

(ก) ผงเซรามิกถูกเติมลงในแม่พิมพ์และผงเซรามิกถูกกดอัดโดยแรงอัดจากหัวกดด้านบน

(ข) ชิ้นงานที่อัดขึ้นรูปแล้วถูกดันออกจากแม่พิมพ์โดยหัวอัดด้านล่าง

2.5.3.2 อัดแบบไอโซสแตติก (isostatic หรือ hydrostatic) ผงเซรามิกจะถูกบรรจุในภาชนะที่ทำด้วยยาง และได้รับความดันโดยรอบในทุกทิศทางที่ให้ผ่านของไหล วิธีนี้สามารถใช้ผลิตชิ้นงานที่มีความซับซ้อนได้มากกว่าวิธีแรก แต่ใช้เวลานานและมีราคาแพง



รูปที่ 2.29 แสดงการอัดแบบไอโซสแตติก [ดัดแปลงจาก; 48]

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า

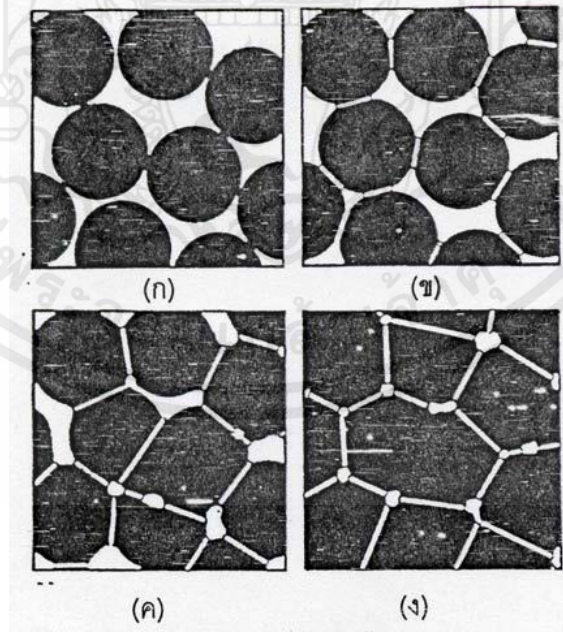
ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น 2.5.3.3 อัดขณะร้อน (hot pressing) การอัดผงและการให้ความร้อนจะทำในเวลาเดียวกัน ผงเซรามิกจะถูกอัดเข้าแม่พิมพ์ที่อุณหภูมิสูง วิธีนี้เหมาะกับเซรามิกที่เกิดเฟสของเหลวที่อุณหภูมิสูงมาก ๆ เท่านั้น สำหรับเมื่อต้องการชิ้นงานที่มีความหนาแน่น

สูงและไม่เกิดการขยายของเกรน เป็นวิธีที่มีราคาสูงมีข้อจำกัดหลายประการ ใช้เวลา
มาก เนื่องจากต้องใช้เวลาในการให้ความร้อนแก่แม่พิมพ์และรอให้เย็นตัวเมื่ออัด
ชิ้นงานเสร็จ แม่พิมพ์มีราคาแพงและอายุการใช้งานสั้น

2.5.4 กระบวนการเผาซินเตอร์ (sintering) [49]

การเผาผนึก (sintering) คือกระบวนการทางความร้อนที่ทำให้อนุภาคเกิดการสร้างพันธะกัน
อย่างสมดุล ที่มักจะเกิดขึ้นในระดับอะตอม การเกิดพันธะเชื่อมต่อกันดังกล่าวทำให้ระบบมีความ
แข็งแรงสูงขึ้นและมีพลังงานลดลง นอกจากนี้ยังอาจจะกล่าวได้ว่าการเผาผนึกนั้นหมายถึงการกำจัดรู
พรุนที่อยู่ระหว่างอนุภาคผงเริ่มต้นและมีความหนาแน่นมากขึ้น โดยอาศัยการหดตัวขององค์ประกอบ
ที่เชื่อมอยู่ติดกันแล้วเกิดการเติบโตไปด้วยกัน โดยมีการสร้างพันธะที่แข็งแรงระหว่างอนุภาคที่อยู่
ติดกันขึ้นมาทุกขั้นตอนที่อยู่ระหว่างการเปลี่ยนสภาพชิ้นงานที่ผ่านการขึ้นรูป ไปเป็นโครงสร้างจุลภาค
ที่ประกอบด้วยกรวยยึดเกาะกันของเกรนต่าง ๆ ล้วนแต่เป็นส่วนหนึ่งของขั้นตอนการเผาผนึกทั้งสิ้น
การเผาซินเตอร์นั้นจะประกอบด้วย 3 ช่วงที่สำคัญ ได้แก่

ช่วงที่ 1 การเผาผนึกช่วงเริ่มต้น (initial sintering) ประกอบด้วยการจัดเรียงตัวใหม่ของ
อนุภาค (rearrangement of particles) และเกิดการเติบโตของบริเวณระหว่างแต่
ละอนุภาคหรือคอ (neck) แสดงดังรูปที่ 2.30 (ข) โดยการเติบโตนี้เกิดจากการแพร่
การขนส่งแบบไอ การไหลแบบพลาสติกหรือการไหลหนืด สำหรับผงที่ประกอบด้วย
อนุภาคทรงกลมจะมีการหดตัวหรือการแน่นตัวเกิดขึ้นพร้อมกับการเติบโตของคอ
ทำให้ความแตกต่างของความโค้งที่ผิวหายไป



รูปที่ 2.30 การพัฒนาการของโครงสร้างจุลภาคที่เกิดจากการเผาผนึกแบบสถานะของแข็ง
ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีก (ก) อนุภาคผงยึดกันอยู่แบบหลวมๆ (ข) การเผาผนึกช่วงเริ่มต้น (ค) การเผาผนึกช่วง
กลาง (ง) การเผาผนึกช่วงสุดท้าย [49]

ช่วงที่ 2 การเผาผนึกช่วงกลาง (intermediate sintering) เป็นช่วงที่ขนาดของคอเริ่มโตขึ้น และปริมาณของความพรุนในชิ้นงานจะเริ่มลดลงอย่างรวดเร็ว เนื่องจากอนุภาคเริ่มเข้ามาใกล้ชิดติดกันมากยิ่งขึ้น ทำให้ชิ้นงานเกิดมีการหดตัวลงอย่างชัดเจน เริ่มมีเกรนและขอบเกรนเกิดขึ้นพร้อมๆกับการเคลื่อนที่ของสิ่งเหล่านี้ ทำให้เกิดมีการเติบโตของเกรนบางเกรนขึ้น ขั้นตอนนี้จะดำเนินไปเรื่อยๆอย่างต่อเนื่อง ในขณะที่ช่องว่างของรูพรุนจะเริ่มเกิดการเชื่อมต่อกัน (พวงรูพรุนปิด) และจะสิ้นสุดพฤติกรรมนี้ในทันทีเมื่อรูพรุนเกิดการแยกตัวหลุดออกไปอยู่ต่างหาก (พวงรูพรุนเปิด) การหดตัวของชิ้นงานจะเกิดขึ้นมากสุดในการเผาผนึกช่วงกลางนี้ ดังรูปที่ 2.30 (ค)

ช่วงที่ 3 การเผาผนึกช่วงสุดท้าย (final state sintering) เป็นช่วงที่รูพรุนในชิ้นงานเริ่มปิดตัวเองและค่อยๆ ถูกกำจัดให้หมดไปจากชิ้นงานอย่างช้าๆ โดยอาศัยกลไกการแพร่ของอากาศจากรูพรุนออกมาตามแนวขอบเกรน แล้วหลุดออกไปจากผิวของชิ้นงาน ซึ่งจะทำให้เกิดการแน่นตัวเพิ่มขึ้นจากเดิมอีกเพียงเล็กน้อย ขนาดของเกรนจะเพิ่มขึ้นในการเผาผนึกช่วงสุดท้ายนี้ดังรูปที่ 2.30 (ง) อย่างไรก็ตามถ้าการเติบโตของเกรนนั้นเร็วเกินไปขอบเกรนก็จะเคลื่อนที่เร็วกว่ารูพรุน ส่งผลให้รูพรุนแยกตัวไปอยู่ในเกรน เมื่อเกรนเติบโตต่อไปจะทำให้รูพรุนถูกแยกออกจากขอบเกรน ซึ่งจะให้ลดโอกาสการถูกกำจัดออกไปได้ ดังนั้นจึงควรมีการควบคุมการเติบโตของเกรนเป็นอย่างดีเพื่อให้การกำจัดรูพรุนเป็นไปได้มากที่สุด

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้คัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

บทที่ 3

วิธีดำเนินงานวิจัย

ในบทนี้จะกล่าวถึงรายละเอียดของสารเคมี อุปกรณ์ เครื่องมือ กระบวนการเตรียม และการตรวจสอบเอกลักษณ์เฉพาะของผงผลึก โดยจะเริ่มตั้งแต่ขั้นตอนการเตรียมผงเปลือกไข่เพื่อใช้เป็นสารตั้งต้นในการสังเคราะห์ผงผลึก และการสังเคราะห์ผงผลึกในระบบ CaNb_2O_6 , $\text{Ca}_4\text{Nb}_2\text{O}_9$, CaZrO_3 , CaWO_4 และ $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ ด้วยวิธีปฏิกิริยาสถานะของแข็ง จากนั้นตรวจสอบโครงสร้างผลึก การเปลี่ยนเฟส สมบัติทางกายภาพ สมบัติทางความร้อน สมบัติไดอิเล็กทริก และสัญญาณวิทยาของผงผลึกที่เตรียมได้ โดยมีรายละเอียดตามลำดับต่อไปนี้

3.1 สารเคมีที่ใช้ในการทดลอง

- 3.1.1 ไนโอเบียมออกไซด์ (Nb_2O_5) ความบริสุทธิ์ 99.9 % ผลิตโดยบริษัท Advanced Materials ประเทศสหรัฐอเมริกา
- 3.1.2 เซอร์โคเนียมออกไซด์ (ZrO_2) ความบริสุทธิ์ 99.9 % ผลิตโดยบริษัท Advanced Materials ประเทศสหรัฐอเมริกา
- 3.1.3 ทังสเตนออกไซด์ (WO_3) ความบริสุทธิ์ 99.98 % ผลิตโดยบริษัท Advanced Materials ประเทศสหรัฐอเมริกา
- 3.1.4 คอปเปอร์ออกไซด์ (CuO) ความบริสุทธิ์ ≥ 99.9 % ผลิตโดยบริษัท Sigma-Aldrich ประเทศญี่ปุ่น
- 3.1.5 ไทเทเนียมไดออกไซด์ (TiO_2) ความบริสุทธิ์ 99.9 % ผลิตโดยบริษัท Advanced Materials ประเทศสหรัฐอเมริกา
- 3.1.6 เอทิลแอลกอฮอล์ (ethyl alcohol) ความบริสุทธิ์ 95 % ผลิตโดยบริษัท ประเทศไทย
- 3.1.7 โพลีไวนิลแอลกอฮอล์ (PVA) ผลิตโดยบริษัท Fluka ประเทศสวิตเซอร์แลนด์
- 3.1.8 อะลูมิน่า
- 3.1.9 กาวเงิน
- 3.1.10 น้ำกลั่น

3.2 อุปกรณ์และเครื่องมือที่ใช้ในการทดลอง

- 3.2.1 ขวดพลาสติกพร้อมฝาปิด
- 3.2.2 ยางไนโรจจักรยานยนต์
- 3.2.3 ลูกบดเซอร์โคเนีย (ZrO_2) ขนาดเส้นผ่านศูนย์กลาง 2 5 และ 10 มิลลิเมตร
- 3.2.4 เทปกาวพันท่อ
- 3.2.5 กระดาษฟอยล์ (foil)
- 3.2.6 ซ้อนตักสารพลาสติก
- 3.2.7 ซ้อนตักสารสแตนเลส (spatula)
- 3.2.8 คีมหนีบ (forceps)
- 3.2.9 บีกเกอร์ขนาด 1000 มิลลิลิตร

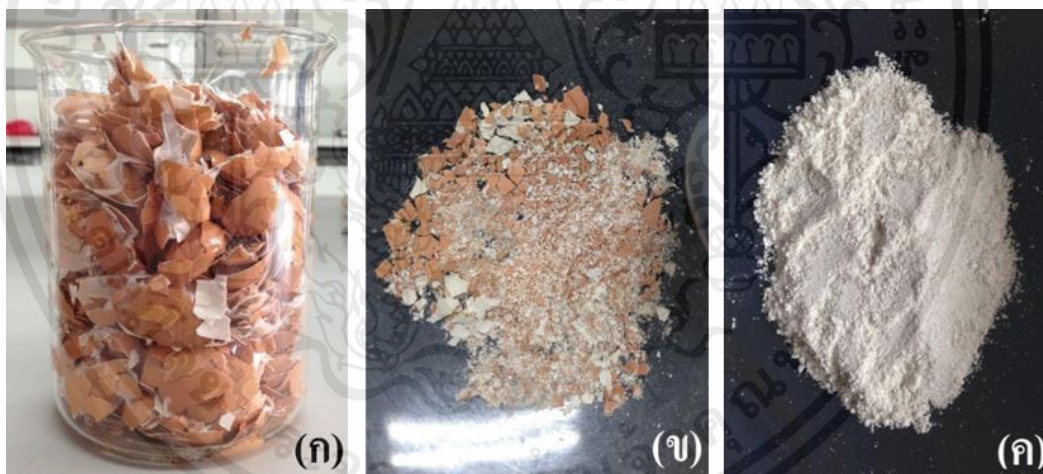
เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น กรุณาแจ้งผู้จัดทำเอกสารก่อนนำเอกสารนี้ไปใช้ และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

- 3.2.10 ปีกเกอร์ขนาด 500 มิลลิลิตร
- 3.2.11 ปีกเกอร์ขนาด 100 มิลลิลิตร
- 3.2.12 ปีกเกอร์ขนาด 50 มิลลิลิตร
- 3.2.13 กระจกเอทิลแอลกอฮอล์
- 3.2.14 ตะแกรงกรอง
- 3.2.15 แท่งแม่เหล็กสำหรับกวนสาร (magnetic bar)
- 3.2.16 ครกบดสาร (agate mortar)
- 3.2.17 ถูซีปพลาสติกสำหรับใส่สาร
- 3.2.18 กระดาษทรายเบอร์ 600 1000 และ 1200
- 3.2.19 เเวอร์เนีย
- 3.2.20 ถ้วยอะลูมินา (alumina crucible) พร้อมฝาปิด
- 3.2.21 แม่พิมพ์โลหะสำหรับอัดขึ้นรูปขนาดเส้นผ่านศูนย์กลาง 10 มิลลิเมตร
- 3.2.22 เตาแผ่นให้ความร้อน (hot plate) พร้อมตัวผสมสารแบบแม่เหล็ก (magnetic stirrer)
- 3.2.23 เครื่องบดย่อยผสมสารแบบบดย่อยด้วยเม็ดบด (ball-milling)
- 3.2.24 เครื่องอัดระบบไฮดรอลิก
- 3.2.25 เครื่องชั่งดิจิทัลความละเอียด 0.0001 กรัม ผลิตโดยบริษัท Fisher Scientific ประเทศอังกฤษ
- 3.2.26 เครื่องอัลตราโซนิก ผลิตโดยบริษัท Flight ประเทศสวีตเซอร์แลนด์
- 3.2.27 ตู้อบสารอุณหภูมิ 200 องศาเซลเซียส ผลิตโดยบริษัท Fisher Scientific ประเทศอังกฤษ
- 3.2.28 เตาเผาไฟฟ้าอุณหภูมิ 1200 องศาเซลเซียส ผลิตโดยบริษัท Nabertherm ประเทศเยอรมนี
- 3.2.29 เครื่องเอกซเรย์ฟลูออเรสเซนซ์สเปกโตรมิเตอร์ (X-ray Fluorescence Spectrometer) ผลิตโดยบริษัท Bruker รุ่น SRS 3400
- 3.2.30 เครื่องเทอร์โมกราวิเมตริกอนาไลเซอร์ (Thermogravimetric Analyzer) ผลิตโดยบริษัท Perkin Elmer รุ่น Pyris 1
- 3.2.31 เครื่องตรวจสอบการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ (X-ray diffractometer) ผลิตโดยบริษัท Philips รุ่น X'Pert MPD
- 3.2.32 เครื่องฟูเรียร์ทรานสฟอร์มอินฟราเรดสเปกโตรมิเตอร์ (FT-IR spectrometer) ผลิตโดยบริษัท Perkin Elmer รุ่น Spectrum GX
- 3.2.33 เครื่องรามานสเปกโตรมิเตอร์ (Raman spectrometer) ผลิตโดยบริษัท Thermo Scientific รุ่น DXR Smart Raman
- 3.2.34 กล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด (Scanning electron microscope) ผลิตโดยบริษัท Zeiss รุ่น EVO MA10
- 3.2.35 เครื่อง LCR meter ผลิตโดยบริษัท Agilent รุ่น 4284A

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนลิขสิทธิ์และทรัพย์สินทางปัญญาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งยังมีเหตุผลบางประการที่ต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

3.3 กระบวนการเตรียมผงเปลือกไข่เพื่อเป็นสารตั้งต้นในการสังเคราะห์ผงผลึก

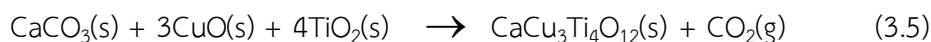
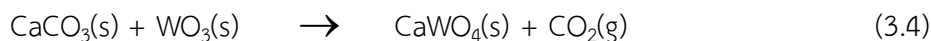
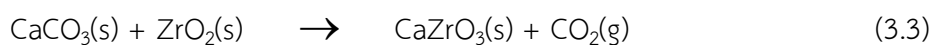
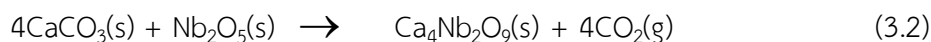
- 3.3.1 ทำความสะอาดเปลือกไข่ด้วยน้ำยาล้างจาน 2 รอบและล้างน้ำเปล่าให้สะอาด
- 3.3.2 ทำความสะอาดเปลือกไข่ด้วยเอทิลแอลกอฮอล์และนำไปเข้าตู้อบเป็นเวลา 24 ชั่วโมงเพื่ออบให้แห้ง
- 3.3.3 นำเปลือกไข่ที่แห้งมาบดด้วยครกบดสาร
- 3.3.4 ชั่งเปลือกไข่ที่ผ่านการบดจำนวน 50 กรัมลงบนกระดาษฟอยล์
- 3.3.5 เทเปลือกไข่ลงในขวดพลาสติกที่บรรจุลูกบดเซอร์โคเนียอยู่และเติมเอทิลแอลกอฮอล์ลงไปจนท่วมลูกบดเซอร์โคเนียเพื่อเป็นตัวช่วยในการหล่อลื่น ปิดฝาให้สนิทและพันด้วยเทปกาวพันท่อเพื่อป้องกันการรั่วซึม
- 3.3.6 นำขวดพลาสติกทำการบดย่อยด้วยลูกบด (ball-milling) เป็นเวลา 24 ชั่วโมง
- 3.3.7 นำขวดพลาสติกที่ผ่านการบดย่อยด้วยลูกบด (ball-milling) เรียบร้อยแล้ว มากรองโดยใช้ตะแกรงกรองใส่บีกเกอร์ขนาด 1000 มิลลิลิตรและใช้เอทิลแอลกอฮอล์ล้างลูกบดจนสะอาด
- 3.3.8 ใส่ถังแม่เหล็กลงในบีกเกอร์และนำไปประเหยเอทิลแอลกอฮอล์บนแผ่นให้ความร้อนทำการปั่นจนหมดเวลาและนำไปอบให้แห้ง
- 3.3.9 นำผงเปลือกไข่ที่ผ่านการอบแห้งมาบดด้วยครกบดสารและเก็บใส่ถุงซิปล็อค



ภาพที่ 3.1 แสดงภาพเปลือกไข่ (ก) ภายหลังจากทำความสะอาด (ข) ภายหลังจากบดด้วยครกบดสารก่อนนำไปบดย่อยด้วยลูกบด (ball-milling) (ค) ภายหลังจากบดย่อยด้วยลูกบด (ball-milling) เป็นเวลา 24 ชั่วโมง

3.4 กระบวนการเตรียมผงผลึกในระบบ CaNb_2O_6 $\text{Ca}_4\text{Nb}_2\text{O}_9$ CaZrO_3 CaWO_4 และ $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$

เอกสารนี้เป็นเอกสารทำการเตรียมผง CaNb_2O_6 $\text{Ca}_4\text{Nb}_2\text{O}_9$ CaZrO_3 CaWO_4 และ $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ โดยใช้แหล่งกำเนิดแคลเซียมคาร์บอเนตจากเปลือกไข่ที่เตรียมได้ข้างต้นและสารตั้งต้นอื่นๆ ซึ่งได้แก่ Nb_2O_5 ZrO_2 WO_3 และ CuO TiO_2 โดยเตรียมผงผลึกของสารต่อไปนี้ ดังสมการเคมีที่ 3.1 - 3.5



- 3.4.1 ชั่งสารตั้งต้นตามสัดส่วนที่ต้องการลงบนกระดาษฟอยล์
- 3.4.2 เทสารลงในขวดพลาสติกที่บรรจุลูกบดเซอร์โคเนียอยู่และเติมเอทิลแอลกอฮอล์ลงไปจนท่วมลูกบดเซอร์โคเนียเพื่อเป็นตัวช่วยในการหล่อลื่น ปิดฝาให้สนิทและพั่นด้วยเทปกาวพันท่อเพื่อป้องกันการรั่วซึม
- 3.4.3 นำขวดพลาสติกทำการบดย่อยด้วยลูกบด (ball-milling) เป็นเวลา 18 ชั่วโมง
- 3.4.4 นำขวดพลาสติกที่ผ่านการบดย่อยด้วยลูกบด (ball-milling) เรียบร้อยแล้ว มากรองโดยใช้ตะแกรงกรองใส่บีกเกอร์ขนาด 1000 มิลลิลิตรและใช้เอทิลแอลกอฮอล์ล้างลูกบดจนสะอาด
- 3.4.5 ใส่แท่งแม่เหล็กลงในบีกเกอร์และนำไปประเหยเอทิลแอลกอฮอล์บนแผ่นให้ความร้อนทำการปั่นจนตลอดเวลา และนำไปอบให้แห้งเป็นเวลา 24 ชั่วโมง
- 3.4.6 นำผงผสมที่ผ่านการอบแห้งมาบดด้วยครกบดสารและใส่ในถ้วยอลูมินาปิดฝาให้สนิท
- 3.4.7 นำสารไปเผาแคลไซน์โดยศึกษาอุณหภูมิในการเผาแคลไซน์จากข้อมูล TGA
- 3.4.8 นำผงผลึกที่ได้จากการเผาแคลไซน์มาตรวจสอบด้วยเทคนิคการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์เพื่อยืนยันการเกิดเฟสบริสุทธิ์

3.5 กระบวนการเตรียมเซรามิก

ทำการเตรียมเซรามิกโดยนำผงผลึกที่เตรียมได้มาขึ้นรูปด้วยการอัด (pressing) ให้ชิ้นงานมีลักษณะเป็นแผ่นกลม (disc) ขนาดเส้นผ่านศูนย์กลาง 10 มิลลิเมตร

- 3.5.1 ชั่งผงผลึกที่เตรียมได้ประมาณ 1.2 กรัม ผสมกับโพลีไวนิลแอลกอฮอล์ (PVA) ความเข้มข้นร้อยละ 5 โดยน้ำหนักเพื่อเป็นตัวประสาน (Binder) ให้ผงเกาะกันได้ดีขึ้น บดผสมให้เข้ากันด้วยครกบดสาร
- 3.5.2 ทำการอัดในแม่พิมพ์โลหะด้วยเครื่องอัดในระบบไฮดรอลิกด้วยความดัน 2 ตันเป็นเวลา 2 นาทีและความดัน 3 ตันเป็นเวลา 1 นาที
- 3.5.3 เมื่อได้ชิ้นงานที่อัดขึ้นรูปแล้ว (green body) นำมาจัดเรียงในถ้วยอลูมินาและกลบชิ้นงานผงอลูมินาเพื่อช่วยให้มีการไหลเวียนของความร้อนเข้าสู่ชิ้นงานเท่าๆ กันในทุกทิศทางและปิดฝากล้วยอลูมินาให้สนิท
- 3.5.4 นำถ้วยอลูมินาที่เรียงชิ้นงานเรียบร้อยแล้วเข้าเตาเพื่อทำการเผาซินเตอร์ โดยเผาแช่ที่อุณหภูมิ 500 องศาเซลเซียสเป็นเวลา 2 ชั่วโมงโดยมีอัตราการขึ้น-ลงของอุณหภูมิคือ 2 องศาเซลเซียสต่อนาที เพื่อกำจัด PVA ออกไป จากนั้นเพิ่มอุณหภูมิให้สูงขึ้นจนถึง

อุณหภูมิที่ต้องการเผาซินเตอร์และเผาแห้งเป็นเวลา 4 ชั่วโมงโดยมีอัตราการขึ้น-ลงของอุณหภูมิคือ 5 องศาเซลเซียสต่อนาที

3.6 ตรวจสอบองค์ประกอบของธาตุภายในผงเปลือกไข่โดยเทคนิคเอกซเรย์ฟลูออเรสเซนส์สเปกโตรสโกปี (X-ray Fluorescence Spectroscopy; XRF)

นำผงเปลือกไข่ที่เตรียมได้ไปทำการตรวจสอบองค์ประกอบของธาตุภายในผงเปลือกไข่โดยเทคนิคเอกซเรย์ฟลูออเรสเซนส์สเปกโตรสโกปี ซึ่งหลักการของเทคนิค XRF คือ เมื่อรังสีเอกซ์ปฐมภูมิ (primary x-ray photon) จากหลอดรังสีเอกซ์พุ่งเข้าชนสารตัวอย่างจะเป็นผลให้อิเล็กตรอนวงในสุด (K-shell) ของอะตอมภายในสารตัวอย่างหลุดออกจากอะตอมในรูปของโฟโตอิเล็กตรอน (photoelectron) ทำให้เกิดช่องว่างขึ้นในวงอิเล็กตรอนนั้น ซึ่งที่สภาวะนี้อะตอมจะไม่เสถียร อะตอมจะกลับสู่สภาวะที่เสถียรขึ้นโดยการเปลี่ยนระดับพลังงานของอิเล็กตรอนวงนอกเข้ามาแทนที่ช่องว่างดังกล่าว ซึ่งในการเปลี่ยนระดับพลังงานของอิเล็กตรอนจะมีการปลดปล่อยรังสีเอกซ์ทุติยภูมิ (secondary x-ray photon) ซึ่งปรากฏการณ์นี้เรียกว่า “ฟลูออเรสเซนส์” (fluorescence) พลังงานของรังสีเอกซ์ทุติยภูมิที่ปลดปล่อยออกมาจะมีค่าแตกต่างกันขึ้นกับความแตกต่างของระดับพลังงานเริ่มต้นของอิเล็กตรอนวงนอกที่เกิดการเปลี่ยนระดับพลังงานกับระดับพลังงานของช่องว่างที่เกิดจากรังสีเอกซ์ปฐมภูมิ รังสีเอกซ์ทุติยภูมิที่เกิดจากปรากฏการณ์ฟลูออเรสเซนส์จะเป็นรังสีเอกซ์ที่เป็นเอกลักษณ์เฉพาะของธาตุแต่ละชนิด ดังนั้นเทคนิค XRF จึงใช้ในการตรวจวิเคราะห์หาองค์ประกอบของสารตัวอย่างได้ แต่อย่างไรก็ตามเทคนิค XRF จะไม่สามารถวิเคราะห์ธาตุ 11 ธาตุแรกของตารางธาตุได้



ภาพที่ 3.2 เครื่องเอกซเรย์ฟลูออเรสเซนส์สเปกโตรมิเตอร์ (X-ray Fluorescence Spectrometer)

รุ่น SRS 3400

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับภายในเท่านั้น การนำออกไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้คัดลอกหรือเผยแพร่ข้อมูลใดๆจากเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

3.7 ตรวจสอบพฤติกรรมทางทางความร้อนของสารโดยเทคนิคเทอร์โมกราวิเมตริกอนาไลซิส (Thermogravimetric Analysis; TGA)

นำสารผสมที่ได้หลังจากการบดผสมไปทำการตรวจสอบพฤติกรรมทางทางความร้อนของสารโดยเทคนิคเทอร์โมกราวิเมตริกอนาไลซิสเพื่อหาช่วงอุณหภูมิในการเผาแคลไซน์ โดยเทคนิค TGA เป็นเทคนิคที่ใช้วิเคราะห์ความเสถียรของสารตัวอย่างเมื่อได้รับความร้อน โดยการวัดน้ำหนักของสารตัวอย่างที่เปลี่ยนแปลงในแต่ละช่วงอุณหภูมิด้วยเครื่องชั่งที่มีความไวสูง ในการวิเคราะห์สารตัวอย่างสารตัวอย่างจะถูกวางบนจานแพลตตินัมขนาดเล็กซึ่งเชื่อมต่อกับเครื่องชั่งละเอียดที่มีความไวต่อการเปลี่ยนแปลงสูง โดยที่ทั้งหมดจะอยู่ในเตาที่สามารถควบคุมอุณหภูมิและบรรยากาศได้ บรรยากาศภายในอาจจะเป็นแก๊สเฉื่อย เช่น ไนโตรเจน หรือแก๊สที่มีความว่องไว เช่น อากาศ หรือ ออกซิเจน โดยน้ำหนักของตัวอย่างที่เปลี่ยนแปลงจะเกิดขึ้นที่อุณหภูมิเฉพาะของสารแต่ละชนิด โดยน้ำหนักที่หายไปนั้นเกิดมาจากการระเหย การย่อยสลาย หรือการเกิดปฏิกิริยาต่างๆ ซึ่งข้อมูลการวิเคราะห์จะถูกบันทึกเป็นเทอร์โมแกรมที่แสดงการเปลี่ยนแปลงน้ำหนักของตัวอย่างและอุณหภูมิ ซึ่งในงานวิจัยนี้จะตรวจสอบพฤติกรรมทางทางความร้อนของสารผสมในช่วงอุณหภูมิห้อง - 900 องศาเซลเซียส โดยมีอัตราการขึ้น-ลงของอุณหภูมิคือ 10 องศาเซลเซียสต่อนาที



ภาพที่ 3.3 เครื่องเทอร์โมกราวิเมตริกอนาไลเซอร์ (Thermogravimetric Analyzer) รุ่น Pyris 1

3.8 ตรวจสอบเอกลักษณ์เฉพาะโดยเทคนิคการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ (X-ray Diffraction Spectroscopy; XRD)

นำผงผลึกที่ได้จากการเผาแคลไซน์ไปทำการตรวจสอบเอกลักษณ์ด้วยเทคนิคการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ ซึ่งเป็นวิธีที่ไม่ทำลายสารตัวอย่าง (non-destructive method) โดยใช้หลักการเลี้ยวเบน (diffraction) ของรังสีเอกซ์ที่ตกกระทบหน้าผลึกของสารตัวอย่างที่มุมต่างๆกัน ผลการวิเคราะห์ที่ได้จะถูกนำไปเปรียบเทียบกับฐานข้อมูลมาตรฐาน JCPDS (joint committee on powder diffraction standard) เพื่อระบุวิฤภาคองค์ประกอบของสารตัวอย่าง โดยปกติผลึกจะมีลักษณะการเรียงตัวของอะตอมเป็นชั้น ๆ ซึ่งลักษณะการเรียงตัวนี้จะแตกต่างกันไปในผลึกแต่ละชนิด เมื่อรังสีเอกซ์ตกกระทบผลึกจะทำให้เกิดการกระเจิง (scattering) ของรังสีเอกซ์จากชุดระนาบเหล่านี้

โดยเป็นไปตามกฎของแบร็ก (Bragg's law) ซึ่งจะสามารถหาระยะห่างระหว่างระนาบได้ โดยอาศัยสมการ 3.6

$$2d\sin\theta = n\lambda \quad (3.6)$$

เมื่อ	d	คือ	ระยะห่างระหว่างระนาบของผลึก h k l
	θ	คือ	มุมที่เกิดจากการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์
	n	คือ	เลขจำนวนเต็มใดๆ (n = 1, 2, 3,...)
	λ	คือ	ความยาวคลื่นของรังสีเอกซ์ที่ได้จากเป้าทองแดงมีค่าประมาณ 1.54056 อังสตรอม (Å)

โดยค่าตัวแปรที่ใช้ตรวจวัดผงผลึกสำหรับงานวิจัยมีดังนี้ คือ

อุณหภูมิในการวิเคราะห์	25 องศาเซลเซียส
มุม 2 θ เริ่มต้น-สิ้นสุด	10°-70°
อัตราการตรวจวัด	0.02°/1 วินาที



ภาพที่ 3.4 เครื่องเอกซ์เรย์ดิฟแฟรคชัน (X-ray Diffractometer) รุ่น X'Pert MPD

3.9 การตรวจสอบเอกลักษณ์เฉพาะด้วยเทคนิคฟูเรียร์ทรานสฟอร์มอินฟราเรดสเปกโตรสโคปี (FT-IR Spectroscopy)

นำผงผลึกที่ได้จากการเผาแคลไซน์ไปทำการตรวจสอบหาหมู่ฟังก์ชันเฉพาะของสารด้วยเทคนิคฟูเรียร์ทรานสฟอร์มอินฟราเรดสเปกโตรสโคปี โดยการวัดการดูดกลืนรังสีที่อยู่ในช่วง

อินฟราเรดที่อยู่ในช่วงเลขคลื่น (wave number) ประมาณ $4000-400\text{ cm}^{-1}$ (middle infrared) เมื่อโมเลกุลของสารตัวอย่างดูดกลืนรังสีอินฟราเรดเข้าไปจะทำให้พันธะในโมเลกุลเกิดการสั่นและการหมุน ทำให้เกิดการเปลี่ยนแปลงของโมเลกุล การที่โมเลกุลจะดูดกลืนรังสีอินฟราเรดได้นั้นความถี่ของรังสีอินฟราเรดต้องเท่ากับความถี่การสั่นของโมเลกุลของสารนั้นๆ ซึ่งสารแต่ละชนิดจะมีค่าความถี่ของการสั่นที่จำเพาะและแตกต่างกันไปทำให้สามารถนำเทคนิคนี้มาใช้ในการวิเคราะห์หมู่ฟังก์ชันของสารได้ การแสดงผลที่ได้จากการวิเคราะห์ด้วยเทคนิคนี้แสดงเป็นความสัมพันธ์ระหว่างเลขคลื่น (wave number) กับเปอร์เซ็นต์การส่องผ่านแสง (% transmittance) ซึ่งเรียกว่า infrared spectrum ทำการตรวจสอบโดยนำผลึกที่ได้จากการเผาแคลไซน์มาทำการบดผสมกับผงโพแทสเซียมโบรไมด์ (KBr) ในอัตราส่วน 1:10 จากนั้นทำการอัดด้วยเครื่องอัดไฮดรอลิกที่ความดัน 5 ตันเป็นเวลา 1 นาทีเพื่อให้ได้เป็นเม็ดบาง ซึ่งผง KBr มีสมบัติเฉพาะที่ทำให้เม็ดของสารผสมที่ได้นั้นมีความโปร่งแสง แสงผ่านได้ดีทำให้ผลการทดลองที่ได้นั้นมีเปอร์เซ็นต์การส่องผ่านแสง (% transmittance) ที่สูง จากนั้นนำเม็ดที่อัดได้ไปใส่ในแผ่นรองรับตัวอย่างแบบประกบก่อนนำเข้าเครื่อง FT-IR Spectrometer



ภาพที่ 3.5 เครื่องฟูเรียร์ทรานสฟอร์มอินฟราเรดสเปกโตรมิเตอร์ (FT-IR spectrometer) รุ่น Spectrum GX

3.10 ตรวจสอบเอกลักษณ์เฉพาะด้วยเทคนิครามานสเปกโทรสโคปี (Raman Spectroscopy)

เทคนิครามานเป็นอีกวิธีหนึ่งที่ใช้ในการตรวจสอบเอกลักษณ์ของสาร ซึ่งอาศัยหลักการกระเจิงแสงของโมเลกุลที่อยู่ในช่วงเลขคลื่นประมาณ $100 - 3500\text{ cm}^{-1}$ ซึ่งแสงที่กระเจิงออกมาจะมีพลังงานหรือความยาวคลื่นที่เปลี่ยนแปลงไปเมื่อเทียบกับความยาวคลื่นเริ่มต้นของแสงที่ตกกระทบทำให้เกิดเป็นสัญญาณรามาน สำหรับงานวิจัยนี้เทคนิครามานในการทดสอบเอกลักษณ์ของผลึกที่ได้จากการเผาแคลไซน์โดยใช้เลเซอร์ในการวัด คือ Ar ซึ่งในการวัดจะนำสารตัวอย่างประมาณ 0.5 กรัมมาอัดเม็ดด้วยเครื่องอัดเม็ดสำหรับเครื่องรามาน ก่อนนำเข้าเครื่องตรวจวิเคราะห์รามาน (Raman Spectrometer) ดังแสดงในรูป 3.6 เพื่อทำการวัดต่อไป



ภาพที่ 3.6 เครื่องรามานสเปกโตรมิเตอร์ (Raman spectrometer) รุ่น DXR Smart Raman

3.11 ตรวจสอบลักษณะทางสัณฐานวิทยาด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด (Scanning electron microscope; SEM)

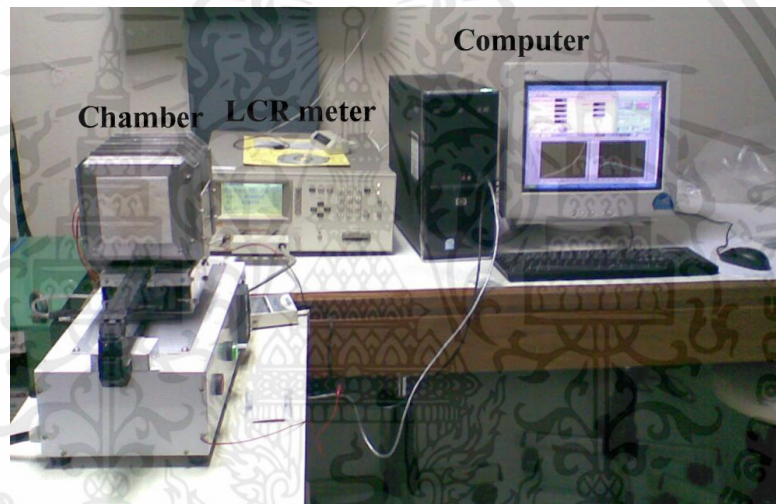
เทคนิคนี้จะใช้ศึกษาถึงลักษณะรูปร่างและขนาดของอนุภาคหรือสิ่งแปลกปลอมที่เกิดขึ้น เพื่อนำมาอธิบายถึงความสัมพันธ์ระหว่างปัจจัยในกระบวนการเตรียมที่แตกต่างกันซึ่งมีผลต่อผลึกที่เตรียมได้ โดยเริ่มจากการเตรียมตัวอย่างที่มีลักษณะเป็นผงให้เป็นสารแขวนลอย (suspension) โดยนำไปละลายด้วยเอทิลแอลกอฮอล์ (ethyl alcohol) แล้วทำความสะอาดด้วยเครื่องอัลตราโซนิก (ultrasonic) ประมาณ 5-30 นาที อนุภาคตัวอย่างจะกระจายตัวออก จากนั้นวางแผ่นทองแดง (copper tapes) บนแผ่นให้ความร้อน เมื่อแผ่นทองแดงเริ่มร้อนให้นำตัวอย่างที่เตรียมไว้หยดลงตรงกลางแผ่นทองแดงประมาณ 1-2 หยดและทิ้งไว้ให้เอทิลแอลกอฮอล์ระเหยจนหมด จากนั้นนำแผ่นทองแดงติดลงบนแท่นอลูมิเนียม (stub) แล้วนำไปเคลือบผิวหน้าของชิ้นงานด้วยทองคำบริสุทธิ์โดยใช้เทคนิคสปัตเตอร์ริง (sputtering) เป็นเวลา 30 วินาทีและนำไปตรวจสอบลักษณะทางสัณฐานวิทยาด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด (SEM) ดังแสดงในรูป 3.7



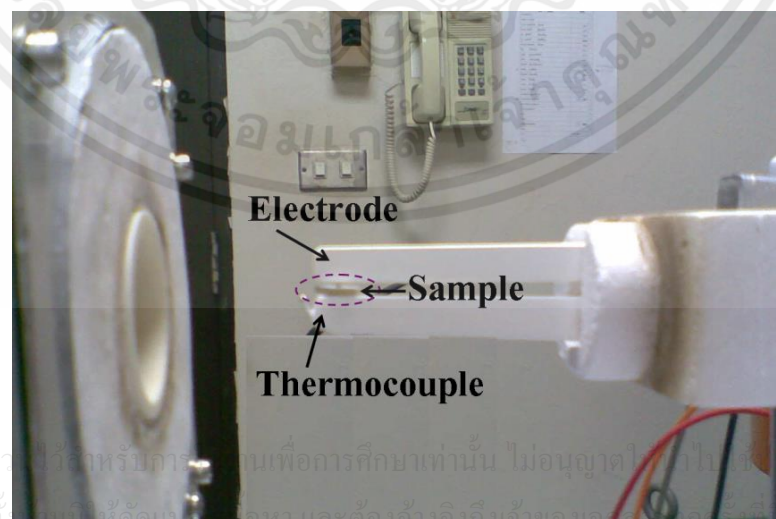
ภาพที่ 3.7 กล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด (Scanning electron microscope) รุ่น EVO MA10

3.12 ตรวจสอบสมบัติไดอิเล็กทริกของเซรามิก

ตรวจวัดค่าสภาพยอมสัมพันธ์ (ϵ_r) และค่าตัวประกอบการสูญเสียทางไดอิเล็กทริก ($\tan\sigma$) ของเซรามิกที่ได้ เทียบกับการเปลี่ยนแปลงอุณหภูมิและความถี่ โดยนำเซรามิกที่ต้องการทดสอบมา ขัดให้เรียบและขนานกันทั้งสองหน้าด้วยเครื่องขัดสาร (grinder-polisher) โดยใช้กระดาษทรายเบอร์ 600 และ 1000 ตามลำดับ ให้ได้เซรามิกที่มีความหนาประมาณ 1 มิลลิเมตร ทำความสะอาดเซรามิก ที่ขัดแล้วด้วยเครื่องอัลตราโซนิคเป็นเวลา 30 นาที อบไล่ความชื้นที่อุณหภูมิ 100 องศาเซลเซียสเป็นเวลา 1 ชั่วโมง นำไปวัดความหนา เส้นผ่านศูนย์กลางและพื้นที่หน้าตัด จากนั้นนำมาทำขั้วไฟฟ้า (electrode) โดยใช้กาวเงินชนิดเผา ทาที่ผิวหน้าของเซรามิกทั้งสองด้าน (โดยระวังไม่ให้เปื้อนบริเวณ ขอบเซรามิก) และนำไปเผาที่อุณหภูมิ 750 องศาเซลเซียสเป็นเวลานาน 20 นาที ด้วยอัตราการขึ้น-ลดอุณหภูมิ 5 องศาเซลเซียสต่อนาที เพื่อให้กาวเงินแห้งและติดกับผิวเซรามิกได้ดีขึ้น จากนั้นนำไปวัด ค่าความจุไฟฟ้า และค่าตัวประกอบการสูญเสียทางไดอิเล็กทริกด้วยเครื่อง LCR meter แสดงดังรูปที่ 3.8 และ 3.9



ภาพที่ 3.8 เครื่อง LCR meter รุ่น 4284A



ภาพที่ 3.9 แสดงลักษณะการจัดวางสารตัวอย่าง

แล้วนำค่าความจุไฟฟ้าที่ได้มาคำนวณหาค่าสภาพยอมสัมพัทธ์โดยอาศัยสมการ 3.7

$$\epsilon_r = \frac{dC}{\epsilon_0 A} \quad (3.8)$$

เมื่อ	ϵ_r	คือ ค่าสภาพยอมสัมพัทธ์ (Relative permittivity) ของสารตัวอย่าง
	d	คือ ความหนาของสารตัวอย่าง (มีหน่วยเป็น ซม.)
	ϵ_0	คือ ค่าสภาพยอมสัมพัทธ์ในสุญญากาศ (มีค่า $8.854 \times 10^{-12} \text{ Fm}^{-1}$)
	A	คือ พื้นที่ของขั้วไฟฟ้าของสารตัวอย่าง (มีหน่วยเป็น ซม. ²)
	C	คือ ค่าความจุไฟฟ้า (Capacitance) ของสารตัวอย่าง

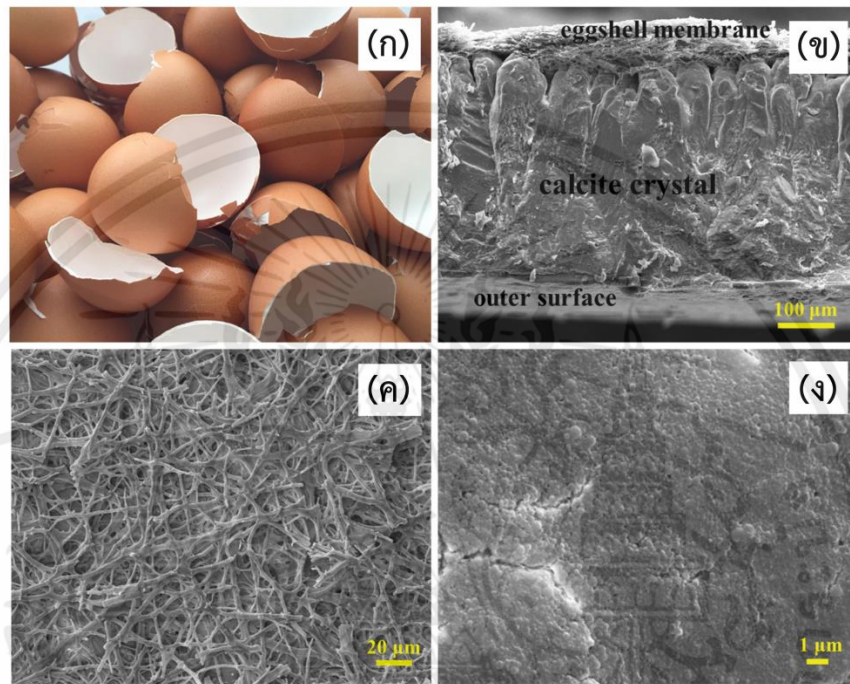
โดยสภาวะในการวิเคราะห์ที่ใช้ในงานวิจัยนี้ คือ

อุณหภูมิในการวิเคราะห์	25-250°C
อัตราการขึ้นลงอุณหภูมิ	10 องศาเซลเซียสต่อนาที
ความถี่	1 10 และ 100 KHz

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้คัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

บทที่ 4 ผลการวิจัย

4.1 การเตรียมผงแคลเซียมคาร์บอเนต (CaCO_3 powders) จากเปลือกไข่



รูปที่ 4.1 (ก) เปลือกไข่ไก่เหลือทิ้ง (ข) สัณฐานวิทยาของเปลือกไข่ไก่ตามด้านตัดขวาง (ค) สัณฐานวิทยาของเยื่อหุ้มไข่ (ง) สัณฐานวิทยาของผิวเปลือกไข่ด้านนอก

ในงานวิจัยนี้ได้เตรียมผงแคลเซียมคาร์บอเนตเพื่อใช้เป็นสารตั้งต้นจากเปลือกไข่ไก่เหลือทิ้ง แสดงดังรูปที่ 4.1 (ก) และสัณฐานวิทยาของส่วนประกอบของเปลือกไข่ไก่จะแสดงในรูปที่ 4.1 (ข-ง) จากภาพสัณฐานวิทยาของเปลือกไข่ไก่ตามด้านตัดขวางแสดงส่วนประกอบของเปลือกไข่ทั้งหมด ซึ่งด้านล่างสุดของภาพ คือ เปลือกด้านนอกของเปลือกไข่และด้านบนสุดของรูป คือ เยื่อหุ้มไข่ซ้อนทับกันหลายชั้นมีความหนาอยู่ในช่วง 50 - 75 ไมโครเมตร ส่วนตรงกลางระหว่างเปลือกไข่และเยื่อหุ้มไข่ คือ แคลเซียมคาร์บอเนตที่มีโครงสร้างเป็นแคลไซต์ (calcite) แพ็คตัวกันอย่างแน่นมีความหนาของส่วนนี้อยู่ในช่วง 325 - 350 ไมโครเมตร รูปที่ 4.1 (ค) คือ สัณฐานวิทยาของเยื่อหุ้มไข่มีลักษณะเป็นเส้นใยของสารอินทรีย์ เช่น โปรตีน ประสานกันเป็นตาข่ายจำนวนมากและหลายชั้น รูปที่ 4.1 (ง) คือ สัณฐานวิทยาของผิวเปลือกไข่ด้านนอก ที่ผิวเปลือกไข่จะพบการแพ็คตัวกันอย่างหนาแน่นของผลึกแคลไซต์ ผิวเปลือกไข่มีพื้นผิวที่ขรุขระไม่เรียบและพบว่ามีรูเล็ก ๆ ที่พื้นผิวจำนวนมากซึ่งเป็นรูปที่เชื่อมโยงอากาศจากด้านนอกของเปลือกไข่เข้าสู่ด้านในของเปลือกไข่

จากนั้นนำเปลือกไข่ที่ผ่านการทำความสะอาดเรียบร้อยแล้วมาทำการเตรียมผงแคลเซียมคาร์บอเนตด้วย โดยทำการบดย่อยเป็นเวลา 24 ชั่วโมง จากนั้นนำไประเหยและอบให้แห้งสนิทจะได้ผงแคลเซียมคาร์บอเนตออกมา นำผงแคลเซียมคาร์บอเนตที่เตรียมได้มาตรวจสอบองค์ประกอบของธาตุโดยเทคนิคเอกซเรย์ฟลูออเรสเซนซ์สเปกโตรสโคปี (X-ray Fluorescence Spectroscopy; XRF) พฤติกรรมทางความร้อนของสารโดยเทคนิคเทอร์โมกราวิเมตริกอะนาไลซิส (Thermogravimetric Analysis; TGA) โครงสร้างผลึกด้วยเทคนิคการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ (X-Ray Diffraction; XRD) และลักษณะทางสัณฐานวิทยาด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด (Scanning electron microscope; SEM)



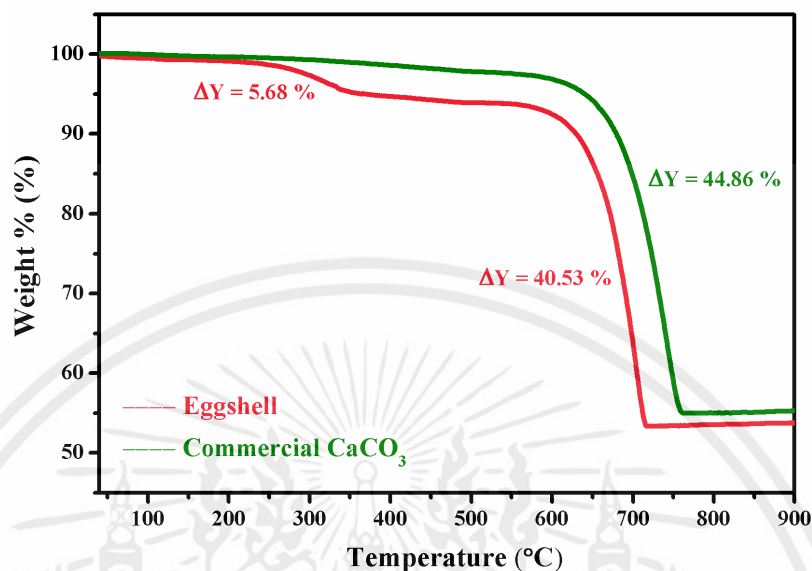
รูปที่ 4.2 ผงแคลเซียมคาร์บอเนตทางการค้า



รูปที่ 4.3 ผงแคลเซียมคาร์บอเนตที่เตรียมจากเปลือกไข่

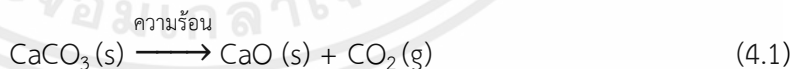
เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆทั้งสิ้น จากรูปที่ 4.2 และ 4.3 แสดงสมบัติทางกายภาพของผงแคลเซียมคาร์บอเนตที่ทางการค้าและผงแคลเซียมคาร์บอเนตที่เตรียมจากเปลือกไข่ จากการสังเกตผงทั้งสองจะมีลักษณะที่คล้ายกัน คือ

เป็นผงที่มีขนาดเล็ก ละเอียด สีขาวนวล และผงแคลเซียมคาร์บอเนตทางการค้าจะมีสีที่ขาวกว่าผงแคลเซียมคาร์บอเนตที่เตรียมจากเปลือกไข่เล็กน้อย

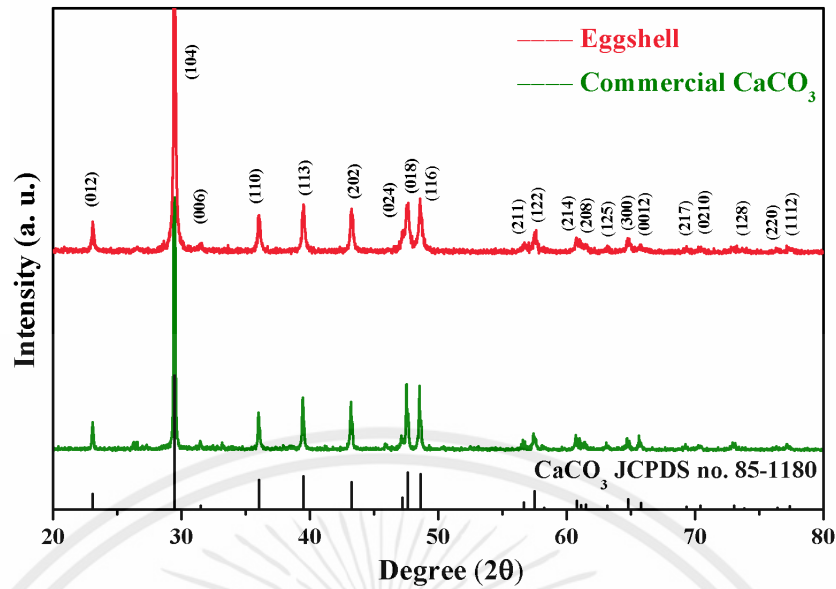


รูปที่ 4.4 ผลการศึกษาพฤติกรรมทางความร้อนของผงแคลเซียมคาร์บอเนตทางการค้าและผงแคลเซียมคาร์บอเนตที่เตรียมจากเปลือกไข่ โดยเทคนิคเทอร์โมกราวิเมตริกอะนาไลซิส

จากรูปที่ 4.4 ผลการศึกษาพฤติกรรมทางความร้อนของผงแคลเซียมคาร์บอเนตทางการค้าเปรียบเทียบกับผงแคลเซียมคาร์บอเนตที่เตรียมจากเปลือกไข่ โดยเทคนิคเทอร์โมกราวิเมตริกอะนาไลซิส โดยวัดจากอุณหภูมิห้องถึง 900 องศาเซลเซียสพบว่าผงแคลเซียมคาร์บอเนตทางการค้าจะมีการสลายตัวของสาร 1 ช่วงอุณหภูมิประมาณ 600 - 770 องศาเซลเซียสโดยน้ำหนักลดลงเป็นร้อยละ 44.86 โดยน้ำหนักซึ่งแสดงการเกิดการสลายตัวของสารแคลเซียมคาร์บอเนต (CaCO₃) ออกมาในรูปแคลเซียมออกไซด์ (CaO) และก๊าซคาร์บอนไดออกไซด์ (CO₂) [50] ดังสมการ



ในส่วนของผงแคลเซียมคาร์บอเนตที่เตรียมจากเปลือกไข่พบว่าการสลายตัวของสาร 2 ช่วงอุณหภูมิคือ ช่วงอุณหภูมิที่ 1 ประมาณ 300 องศาเซลเซียสซึ่งแสดงถึงการเกิดการสลายตัวของสารประกอบอินทรีย์ต่างๆ ภายในเปลือกไข่ โดยน้ำหนักลดลงเป็นร้อยละ 5.68 องศาเซลเซียสและช่วงอุณหภูมิที่ 2 ประมาณ 600 - 720 องศาเซลเซียสแสดงการเกิดการสลายตัวของสารแคลเซียมคาร์บอเนตออกมาในรูปแคลเซียมออกไซด์และก๊าซคาร์บอนไดออกไซด์ โดยการสลายตัวช่วงที่สองน้ำหนักลดลงเป็นร้อยละ 40.53 โดยน้ำหนักและสารแคลเซียมคาร์บอเนตจะเปลี่ยนเป็นแคลเซียมออกไซด์อย่างสมบูรณ์ที่อุณหภูมิประมาณ 720 องศาเซลเซียส



รูปที่ 4.5 รูปแบบการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ของผงแคลเซียมคาร์บอเนตทางการค้าและผงแคลเซียมคาร์บอเนตที่เตรียมจากเปลือกไข่

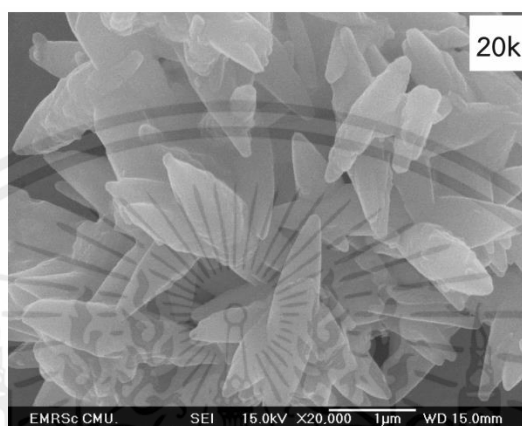
จากรูปที่ 4.5 แสดงรูปแบบการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ของผงแคลเซียมคาร์บอเนตทางการค้าและผงแคลเซียมคาร์บอเนตที่เตรียมจากเปลือกไข่ พบว่าทั้งผงแคลเซียมคาร์บอเนตทางการค้าและผงแคลเซียมคาร์บอเนตที่เตรียมจากเปลือกไข่มีรูปแบบพีคที่เหมือนกัน ซึ่งรูปแบบการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ที่ได้นี้สอดคล้องกับรูปแบบการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ของแคลเซียมคาร์บอเนต จากฐานข้อมูลมาตรฐาน JCPDS เลขที่ 85-1108 โดยมีโครงสร้างผลึกแบบบรอมโบฮีดรอล (rhombohedral) ซึ่งมีระบบผลึกเป็น R3c

ตาราง 4.1 องค์ประกอบของธาตุของผงแคลเซียมคาร์บอเนตที่เตรียมจากเปลือกไข่โดยเทคนิคเอกซเรย์ฟลูออเรสเซนส์สเปกโตรสโคปี (XRF)

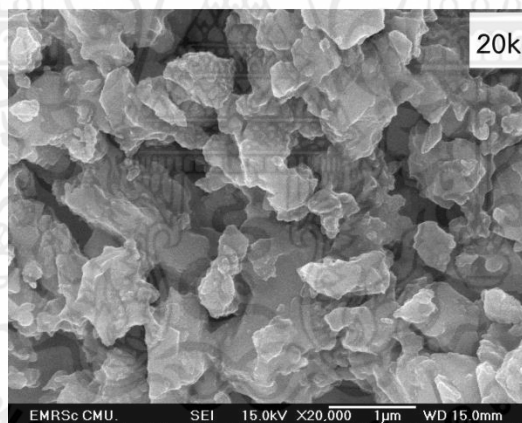
องค์ประกอบของธาตุของผงแคลเซียมคาร์บอเนตที่เตรียมจากเปลือกไข่	ปริมาณ (%)
CaCO ₃	96.2
MgO	1.16
Na ₂ O	0.99
SO ₃	0.72
P ₂ O ₅	0.34
CuO	0.21
Fe ₂ O ₃	0.19
K ₂ O	0.07

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานที่ CuO ศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้คัดแปลงเนื้อหา Fe₂O₃ ให้อ่างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

จากผลการตรวจสอบองค์ประกอบของธาตุของผงแคลเซียมคาร์บอเนตที่เตรียมจากเปลือกไข่ โดยเทคนิคเอกซเรย์ฟลูออเรสเซนส์สเปกโตรสโคปี (XRF) พบว่าองค์ประกอบหลักของผงแคลเซียมคาร์บอเนตที่เตรียมจากเปลือกไข่ คือ แคลเซียมคาร์บอเนต มีปริมาณมากกว่า 96% ซึ่งสอดคล้องกับผล XRD ที่แสดงโครงสร้างของแคลเซียมคาร์บอเนตและนอกจากนี้ก็ยังพบองค์ประกอบอื่น ๆ ในปริมาณเล็กน้อยเพียง 3% จากทั้งหมดดังแสดงในตาราง 4.1



รูปที่ 4.6 สัณฐานวิทยาของผงแคลเซียมคาร์บอเนตทางการค้าที่กำลังขยาย 20,000 เท่า

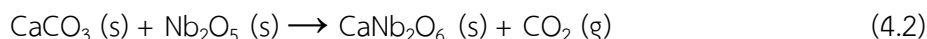


รูปที่ 4.7 สัณฐานวิทยาของผงแคลเซียมคาร์บอเนตที่เตรียมจากเปลือกไข่ที่กำลังขยาย 20,000 เท่า

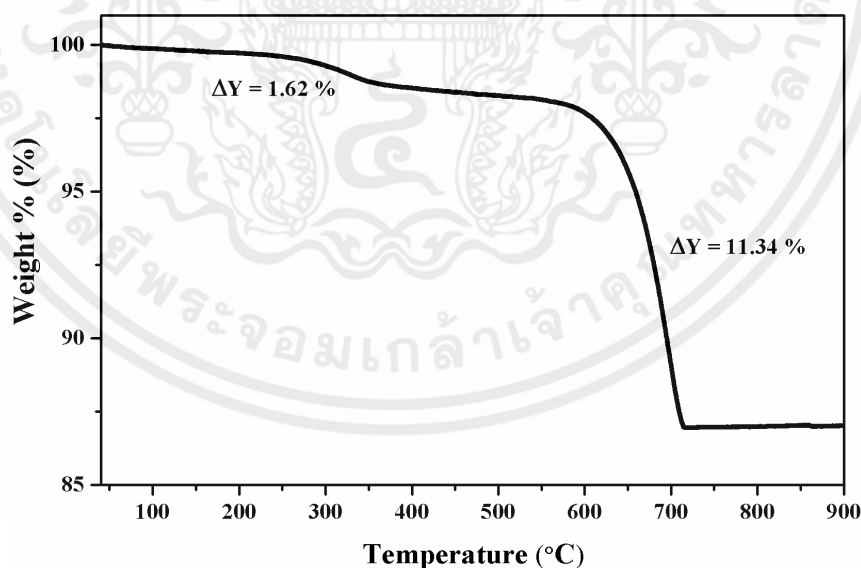
รูปที่ 4.6 และ 4.7 แสดงสัณฐานวิทยาของผงแคลเซียมคาร์บอเนตทางการค้าและผงแคลเซียมคาร์บอเนตที่เตรียมจากเปลือกไข่ที่กำลังขยายต่างกัน โดยสัณฐานวิทยาของผงแคลเซียมคาร์บอเนตทางการค้าแสดงลักษณะของอนุภาคเป็นแท่งคล้ายกระสวยจับกันเป็นกลุ่ม ๆ มีอัตราส่วนระหว่างความกว้างต่อความยาวเฉลี่ยเท่ากับ 0.08 ± 0.02 ไมโครเมตร ซึ่งแตกต่างจากสัณฐานวิทยาของผงแคลเซียมคาร์บอเนตที่เตรียมจากเปลือกไข่ที่แสดงลักษณะของอนุภาคหลายเหลี่ยม พื้นผิวที่ขรุขระกระจายตัวซ้อนทับกันอยู่ทั่วบริเวณ และมีความแตกต่างกันของขนาดอนุภาคจึงไม่สามารถคำนวณขนาดอนุภาคเฉลี่ยได้

4.2 ความเป็นไปได้ในการทำการใช้แคลเซียมคาร์บอเนตที่เตรียมได้จากเปลือกไข่เป็นสารตั้งต้นในการสังเคราะห์ผงผลึกแคลเซียมไนโอเบต (CaNb_2O_6)

การสังเคราะห์ผงผลึกแคลเซียมไนโอเบต (CaNb_2O_6) โดยใช้สารตั้งต้น คือ แคลเซียมคาร์บอเนตที่เตรียมได้จากเปลือกไข่และไนโอเบียมเพนตะออกไซด์ (Nb_2O_5) ดังสมการ



โดยวิธีปฏิกิริยาสถานะของแข็ง (solid state reaction) ทำการบดย่อยเป็นเวลา 18 ชั่วโมง นำไประเหยและอบให้แห้งสนิท จากนั้นศึกษาพฤติกรรมทางความร้อนของสารผสมระหว่างสารตั้งต้นโดยเทคนิคเทอร์โมกราวิเมตริกอะนาไลซิส (Thermogravimetric Analysis; TGA) เพื่อหาช่วงอุณหภูมิในการเผาแคลไซน์และทำการเผาแคลไซน์ใล่อุณหภูมิเพื่อศึกษาอิทธิพลของอุณหภูมิการเผาแคลไซน์ที่มีผลต่อการเกิดเฟสของสารแคลเซียมไนโอเบต จากนั้นนำผงผลึกที่ผ่านการเผาแคลไซน์มาศึกษาการเกิดเฟสและโครงสร้างด้วยเทคนิคการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ (X-Ray Diffraction; XRD) ตรวจสอบองค์ประกอบทางเคมีของผงผลึกด้วยเทคนิครามานสเปกโตรสโคปี (Raman spectroscopy; Raman) พูเรียร์ทรานสฟอร์มอินฟราเรดสเปกโตรสโคปี (Fourier transform infrared spectroscopy; FTIR) และศึกษาโครงสร้างจุลภาคด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด (scanning electron microscope; SEM)



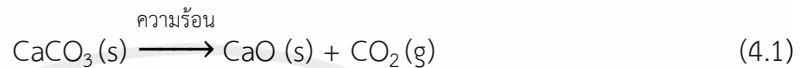
รูปที่ 4.8 ผลการศึกษาพฤติกรรมทางความร้อนของสารตั้งต้นในการสังเคราะห์ผงแคลเซียม

ไนโอเบตด้วยวิธีปฏิกิริยาสถานะของแข็งโดยเทคนิคเทอร์โมกราวิเมตริกอะนาไลซิส

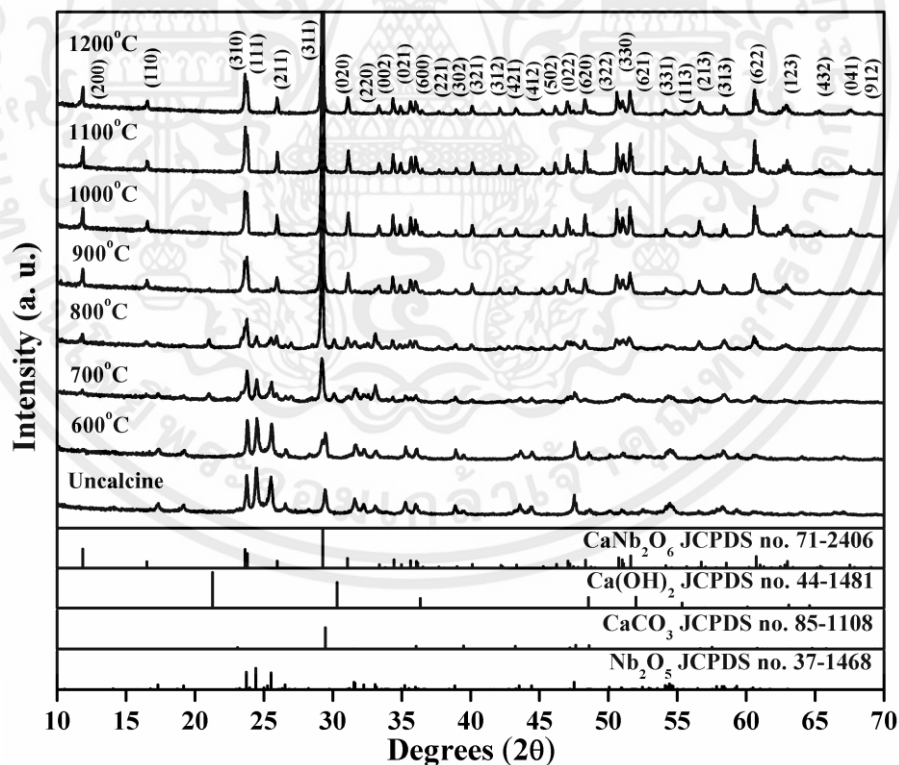
เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนลิขสิทธิ์โดยมหาวิทยาลัยเทคโนโลยีพระจอมเกล้าเจ้าคุณทหารลาดกระบัง
ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้คัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

จากรูปที่ 4.8 แสดงผลการศึกษาพฤติกรรมทางความร้อนของสารตั้งต้นในการสังเคราะห์ผงผลึกแคลเซียมไนโอเบตด้วยวิธีปฏิกิริยาสถานะของแข็งโดยเทคนิคเทอร์โมกราวิเมตริกอะนาไลซิส โดย

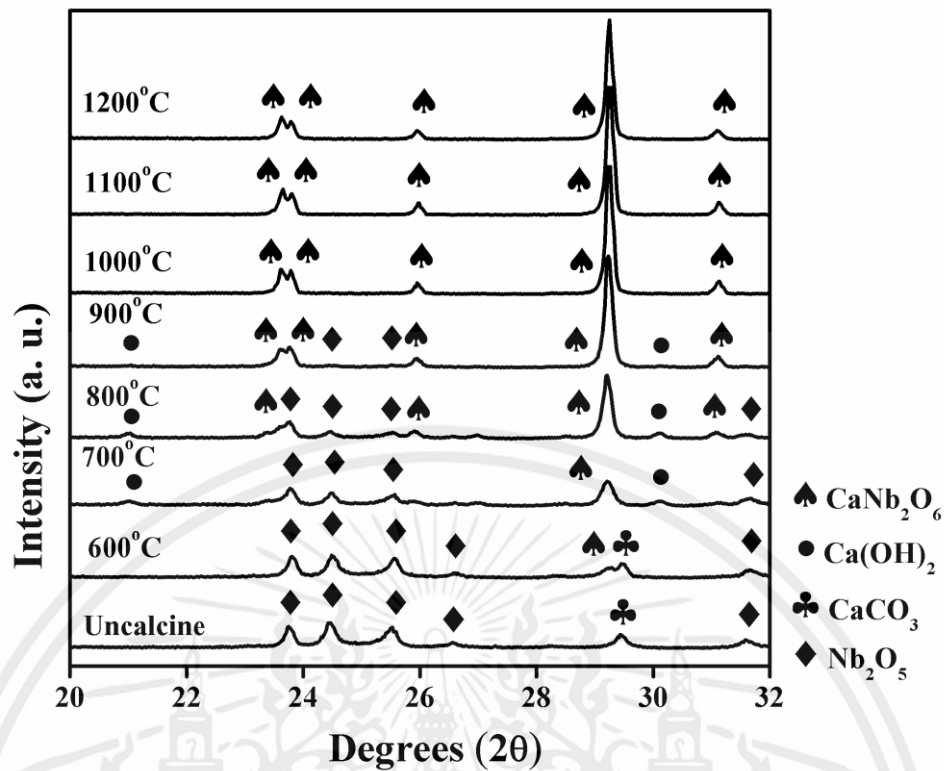
วัดจากอุณหภูมิห้องถึง 900 องศาเซลเซียสพบว่ามี การสลายตัวของสาร 2 ช่วงอุณหภูมิ คือ ช่วงอุณหภูมิที่ 1 ประมาณ 300 องศาเซลเซียสแสดงถึงการเกิดการสลายตัวของสารประกอบอินทรีย์ต่างๆ ภายในแคลเซียมคาร์บอเนตที่เตรียมได้จากเปลือกไข่โดยน้ำหนักลดลงเป็นร้อยละ 1.62 โดยน้ำหนักและช่วงอุณหภูมิที่ 2 ประมาณ 600 – 750 องศาเซลเซียสแสดงถึงการเกิดการสลายตัวของสารแคลเซียมคาร์บอเนต (CaCO_3) ออกมาในรูปแคลเซียมออกไซด์ (CaO) และก๊าซคาร์บอนไดออกไซด์ (CO_2) [50] ดังสมการ (4.1)



โดยการสลายตัวช่วงที่สองน้ำหนักลดลงเป็นร้อยละ 11.34 โดยน้ำหนัก ซึ่งจากการคำนวณทางทฤษฎีได้ค่าเท่ากับร้อยละ 12.12 โดยน้ำหนัก ซึ่งค่าที่จากการทดลองได้มีค่าใกล้เคียงกับคำนวณทางทฤษฎีจึงสามารถคาดการณ์ได้ว่าการสลายตัวช่วงที่สองที่เกิดขึ้นเป็นการสลายตัวของก๊าซคาร์บอนไดออกไซด์ (CO_2) ออกไปและจากผลการศึกษาพฤติกรรมทางความร้อนของสารตั้งต้นนี้จึงได้ช่วงอุณหภูมิในการเผาแคลไซน์ คือ 600 - 1200 องศาเซลเซียส



รูปที่ 4.9 รูปแบบการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ของผงผลึกแคลเซียมไนโอเบตก่อนและหลังเผาแคลไซน์ที่อุณหภูมิ 600 - 1200 องศาเซลเซียสเป็นเวลา 4 ชั่วโมง



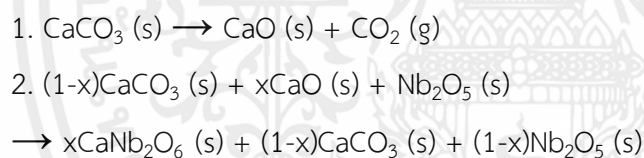
รูปที่ 4.10 รูปแบบการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ของผงผลึกแคลเซียมไนโอเบตก่อนและหลังเผาแคลไซน์ที่อุณหภูมิ 600 - 1200 องศาเซลเซียสเป็นเวลา 4 ชั่วโมง ในช่วง $2\theta = 20 - 32^\circ$

จากรูปที่ 4.9 และ 4.10 แสดงรูปแบบการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ของผงผลึกแคลเซียมไนโอเบตก่อนและหลังจากการเผาแคลไซน์ที่อุณหภูมิต่าง ๆ พบว่ารูปแบบการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ก่อนเผาแคลไซน์สอดคล้องกับซึ่งรูปแบบการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ของสารตั้งต้น คือ แคลเซียมคาร์บอเนต (CaCO₃) จากฐานข้อมูลมาตรฐาน JCPDS เลขที่ 85-1108 และไนโอเบียมเพนตะออกไซด์ (Nb₂O₅) จากฐานข้อมูลมาตรฐาน JCPDS เลขที่ 37-1468 โดยไม่พบเฟสแปลกปลอมใด ๆ เมื่ออุณหภูมิการเผาแคลไซน์เท่ากับ 600 องศาเซลเซียสรูปแบบการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์แสดงเฟสของแคลเซียมไนโอเบตเกิดขึ้นเล็กน้อย และยังคงพบเฟสของสารตั้งต้นเป็นเฟสหลัก เมื่อเพิ่มอุณหภูมิการเผาแคลไซน์สูงขึ้นเป็น 700 - 900 องศาเซลเซียสความเข้มพีคของเฟสสารตั้งต้นค่อย ๆ ลดลงจนเป็นเฟสรองและความเข้มพีคของเฟสแคลเซียมไนโอเบตค่อย ๆ เพิ่มขึ้นจนเป็นเฟสหลักแทน นอกจากเฟสของสารตั้งต้นและแคลเซียมไนโอเบตแล้วยังพบเฟสของแคลเซียมไฮดรอกไซด์ (Ca(OH)₂) ปะปนอยู่อีกด้วย ซึ่งสอดคล้องกับงานวิจัยของ Zheng และคณะที่พบว่าแคลเซียมออกไซด์ (CaO) ที่อุณหภูมิห้องจะเกิดปฏิกิริยากับความชื้นในอากาศและเกิดเป็นแคลเซียมไฮดรอกไซด์ขึ้น [51] ดังสมการ

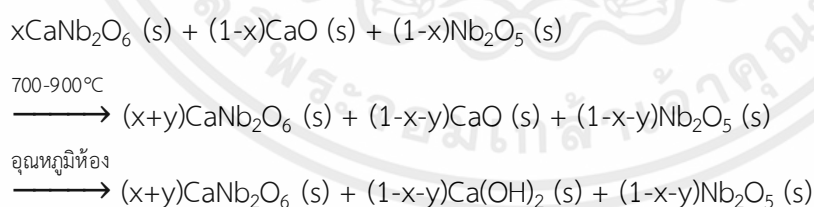
เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษานี้เท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
 ไม่ว่าจะวิธีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้คัดแปลงเป็น $\text{CaO (s)} \xrightarrow{\text{อุณหภูมิห้อง}} \text{Ca(OH)}_2 \text{ (s)}$ เอกสารทุกครั้งที่มีการนำไป (4.3)

เมื่ออุณหภูมิการเผาแคลไซน์เท่ากับ 1000 องศาเซลเซียสจะพบรูปแบบการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ที่สอดคล้องกับรูปแบบการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ของสารแคลเซียมไนโอเบต (CaNb_2O_6) จากฐานข้อมูลมาตรฐาน JCPDS เลขที่ 71-2406 เป็นเฟสบริสุทธิ์ซึ่งไม่พบเฟสของสารตั้งต้นและเฟสของแคลเซียมไฮดรอกไซด์ปรากฏอยู่อีกและเมื่อทำการเผาแคลไซน์ที่อุณหภูมิสูงขึ้นเป็น 1100 - 1200 องศาเซลเซียสพบรูปแบบการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ที่สอดคล้องกับแคลเซียมไนโอเบตเป็นเฟสบริสุทธิ์ซึ่งไม่ปรากฏฟีกแปลกปลอมใด ๆ ซึ่งเฟสบริสุทธิ์ของแคลเซียมไนโอเบตที่สังเคราะห์ได้มีโครงสร้างผลึกแบบออร์โธโรมบิก (orthorhombic) และมีระบบผลึกเป็น Pbcn (60) จากผลการทดลองที่อุณหภูมิการเผาแคลไซน์เท่ากับ 1000 องศาเซลเซียสเป็นเวลา 4 ชั่วโมง โดยมีอัตราการขึ้น-ลงของอุณหภูมิเท่ากับ 10 องศาเซลเซียสต่ออนาที สามารถเตรียมเฟสบริสุทธิ์ของแคลเซียมไนโอเบตได้ ซึ่งอุณหภูมิและเวลาในการเผาแซ่สอดคล้องกับงานวิจัยของ Liou และคณะ [32] ที่ทำการสังเคราะห์เฟสบริสุทธิ์แคลเซียมไนโอเบตได้โดยวิธีปฏิกิริยาสถานะของแข็งที่อุณหภูมิการเผาแคลไซน์เท่ากับ 1000 องศาเซลเซียสเป็นเวลา 4 ชั่วโมงเช่นเดียวกับงานวิจัยนี้ และนอกจากนี้ผลการทดลองยังสอดคล้องกับผลการศึกษาพฤติกรรมทางความร้อนของผงผสมของสารตั้งต้น คืออุณหภูมิการเผาแคลไซน์ที่สามารถเตรียมเฟสบริสุทธิ์ของสารนี้ได้อยู่ในช่วง 600 - 1200 องศาเซลเซียส จากผลของรูปแบบการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ของผงผลึกแคลเซียมไนโอเบตสามารถเขียนกลไกการเกิดเฟสได้ดังนี้

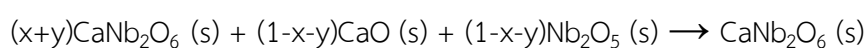
ที่อุณหภูมิ 600 องศาเซลเซียส



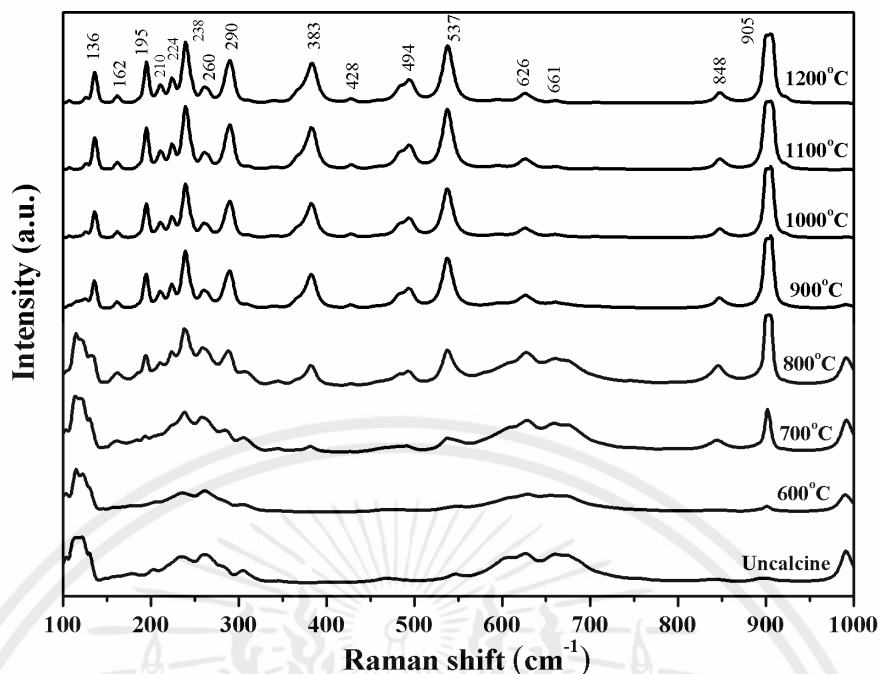
ที่อุณหภูมิ 700 - 900 องศาเซลเซียส



ที่อุณหภูมิ 1000 องศาเซลเซียส



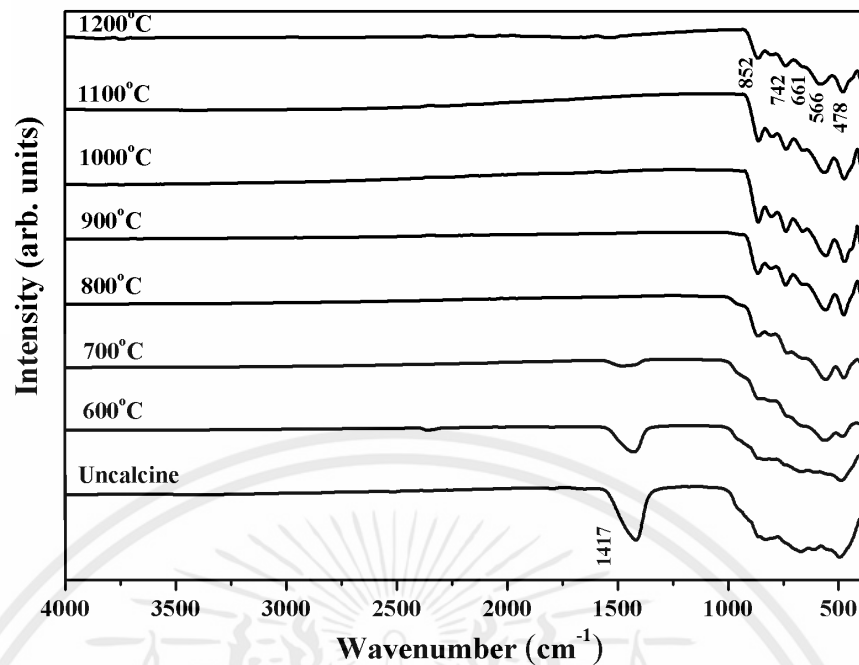
เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้คัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้



รูปที่ 4.11 รามานสเปกตรัมของผงผลึกแคลเซียมไนโอเบตก่อนและหลังจากการเผาแคลไซน์ที่อุณหภูมิ 600-1200 องศาเซลเซียสเป็นเวลา 4 ชั่วโมง

จากรูปที่ 4.11 แสดงรามานสเปกตรัมของผงผลึกแคลเซียมไนโอเบตก่อนและหลังจากการเผาแคลไซน์ที่อุณหภูมิ 600 - 1200 องศาเซลเซียสโดยทำการวัดในช่วง 100 - 1000 cm^{-1} จะพบว่ารามานสเปกตรัมของผงผลึกแคลเซียมไนโอเบตก่อนและหลังจากการเผาแคลไซน์ที่อุณหภูมิ 600 องศาเซลเซียสมีลักษณะของสเปกตรัมที่คล้ายกัน โดยพบโหมดการสั่นแบบดึงยืดของ Nb=O ที่เลขคลื่น 900 และ 990 cm^{-1} [52] และนอกจากนี้ยังพบโหมดการสั่นแบบดึงยืด Nb-O และโหมดการสั่นแบบงอของ O-Nb-O ในช่วง 650 cm^{-1} และ 100 - 300 cm^{-1} ตามลำดับ [52] เมื่ออุณหภูมิในการเผาแคลไซน์เพิ่มสูงขึ้นความเข้มของพีค 905 cm^{-1} ก็เพิ่มสูงขึ้นตามไปด้วย ซึ่งพีคที่ 905 cm^{-1} นี้คือพีคของโหมดการสั่นแบบดึงยืดของ NbO_6 ออกตะฮีดรอล [53] นอกจากนี้โหมดการสั่นที่เกิดขึ้นในช่วง 500 - 850 cm^{-1} เป็นโหมดการสั่นแบบดึงยืดของ Nb-O และโหมดการสั่นที่เกิดขึ้นในช่วง 100 - 450 cm^{-1} เป็นโหมดการสั่นแบบงอของ O-Nb-O ซึ่งจากทุกโหมดการสั่นของผลรามานที่พบที่อุณหภูมิ 1000 องศาเซลเซียสมีความสอดคล้องกับแคลเซียมไนโอเบตในงานวิจัยของ Mathai และคณะ [54] ที่ทำการสังเคราะห์แคลเซียมไนโอเบตโดยวิธีการเผาไหม้ และนอกจากนี้ผลรามานยังสอดคล้องกับผล XRD อีกด้วย คือ พบเฟสของแคลเซียมไนโอเบตเป็นเฟสหลักเมื่อเผาแคลไซน์ที่อุณหภูมิ 700 องศาเซลเซียสเป็นต้นไป

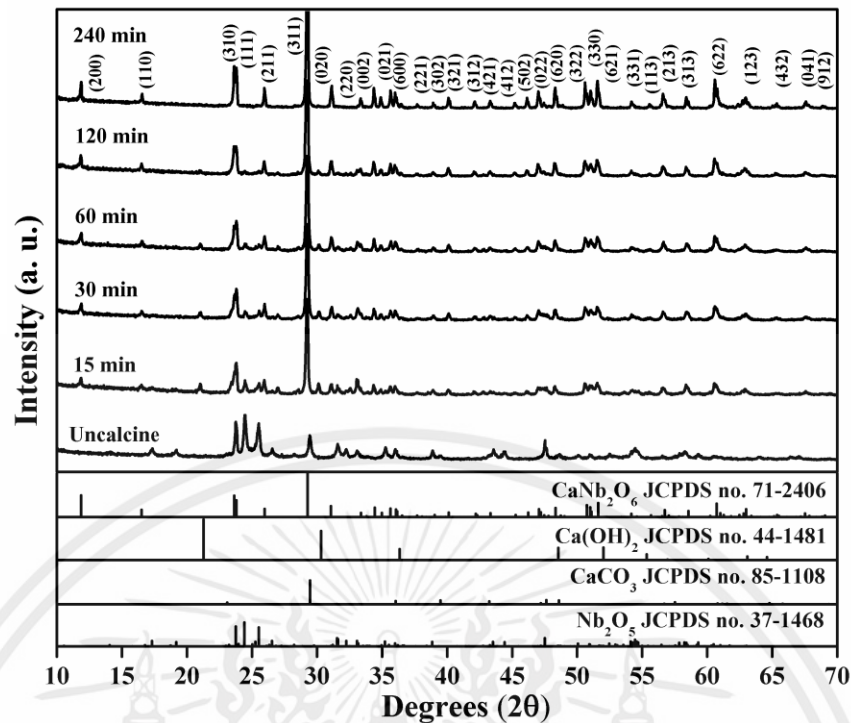
เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้คัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้



รูปที่ 4.12 อินฟราเรดสเปกตรัมของผงผลึกแคลเซียมไนโอเบตก่อนและหลังจากการเผาแคลไซน์ที่อุณหภูมิ 600-1200 องศาเซลเซียสเป็นเวลา 4 ชั่วโมง

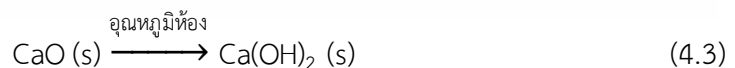
ในรูปที่ 4.12 แสดงแสดงอินฟราเรดสเปกตรัมของผงผลึกแคลเซียมไนโอเบตก่อนและหลังจากการเผาแคลไซน์ที่อุณหภูมิ 600 - 1200 องศาเซลเซียสโดยวัดในช่วง $4000 - 400 \text{ cm}^{-1}$ ที่สเปกตรัมก่อนเผาแคลไซน์จะพบพีคที่เลขคลื่น 1417 cm^{-1} จะเป็นโหมดการสั่นแบบดัดยืดของ CO_3^{2-} [55] ซึ่งเป็นการสั่นของหมู่คาร์บอเนตภายในสารตั้งต้น จากนั้นเมื่ออุณหภูมิในการเผาแคลไซน์เพิ่มขึ้น ความเข้มของโหมดการสั่นของ CO_3^{2-} ลดลงจนหายไปเมื่ออุณหภูมิในการเผาแคลไซน์เท่ากับ 800 องศาเซลเซียส นอกจากนี้ยังพบโหมดการสั่นของ Nb-O ในช่วงเลขคลื่นที่ต่ำกว่า 900 cm^{-1} คือที่เลขคลื่น 478 และ 566 cm^{-1} แสดงถึงโหมดการสั่นแบบงอของ O-Nb-O [52] ที่เลขคลื่น 661 และ 742 แสดงถึงโหมดการสั่นแบบดัดยืดของ NbO_6 ออกตะฮีดรอล [56] และพบโหมดการสั่นแบบดัดยืดของ Nb-O ที่เลขคลื่น 852 cm^{-1} [57] ซึ่งจากทุกโหมดการสั่นที่พบในอินฟราเรดสเปกตรัมมีความสอดคล้องกับแคลเซียมไนโอเบตในงานวิจัยของ Mathai และคณะ [54] ที่ทำการสังเคราะห์แคลเซียมไนโอเบตโดยวิธีการเผาไหม้ และนอกจากนี้ผลอินฟราเรดยังสอดคล้องกับผล XRD อีกด้วย คือ ไม่พบเฟสของแคลเซียมคาร์บอเนตซึ่งเป็นเฟสของสารตั้งต้นเมื่อเผาแคลไซน์ที่อุณหภูมิ 800 องศาเซลเซียสเป็นต้นไป

นอกจากอุณหภูมิในการเผาแคลไซน์จะมีความสำคัญต่อการเกิดการเกิดเฟสและโครงสร้างของแคลเซียมไนโอเบตแล้ว ปัจจัยที่สำคัญอีกอย่างหนึ่งคือเวลาในการเผาขณะที่ทำการเผาแคลไซน์ จึงได้ทำการเผาแคลไซน์ที่อุณหภูมิ 1000 องศาเซลเซียสและไล่เวลาในการเผาแช่ คือ 15 - 240 นาที



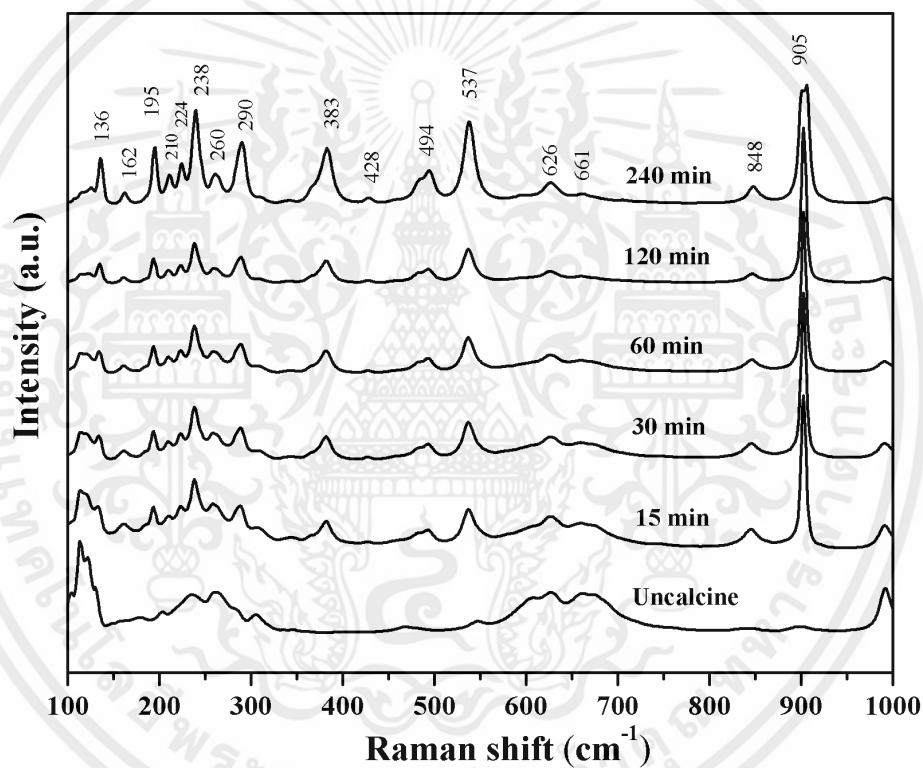
รูปที่ 4.13 รูปแบบการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ของผงผลึกแคลเซียมไนโอเบตก่อนและหลังจากการเผาแคลไซน์ที่อุณหภูมิ 1000 องศาเซลเซียสและไล่เวลาในการเผาแซ่ คือ 15 - 240 นาที

จากรูปที่ 4.13 แสดงรูปแบบการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ของผงผลึกแคลเซียมไนโอเบตก่อนและหลังจากการเผาแคลไซน์ที่อุณหภูมิ 1000 องศาเซลเซียสและไล่เวลาในการเผาแซ่ คือ 15 - 240 นาที พบว่ารูปแบบการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ก่อนเผาแคลไซน์สอดคล้องกับซึ่งรูปแบบการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ของสารตั้งต้น คือ แคลเซียมคาร์บอเนต (CaCO_3) จากฐานข้อมูลมาตรฐาน JCPDS เลขที่ 85-1108 และไนโอเบียมเพนตะออกไซด์ (Nb_2O_5) จากฐานข้อมูลมาตรฐาน JCPDS เลขที่ 37-1468 โดยไม่พบเฟสแปลกปลอมใดๆ เมื่อเวลาในการเผาแซ่เท่ากับ 15 นาที รูปแบบการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์แสดงเฟสแคลเซียมไนโอเบตเป็นเฟสหลัก มีเฟสของสารตั้งต้นเป็นเฟสรอง และนอกจากเฟสของสารตั้งต้นและแคลเซียมไนโอเบตแล้วยังพบเฟสของแคลเซียมไฮดรอกไซด์ (Ca(OH)_2) อีกด้วย ซึ่งสอดคล้องกับงานวิจัยของ Zheng และคณะที่พบว่าแคลเซียมออกไซด์ (CaO) ที่อุณหภูมิห้องจะเกิดปฏิกิริยากับความชื้นในอากาศและเกิดเป็นแคลเซียมไฮดรอกไซด์ขึ้น [51] ดังสมการ



เมื่อเวลาในการเผาแซ่เพิ่มสูงขึ้นเป็น 30 60 และ 120 นาทีตามลำดับ ความเข้มพีกของเฟสสารตั้งต้นและเฟสแคลเซียมไฮดรอกไซด์ ค่อยๆ ลดลงจนเมื่อเวลาในการเผาแซ่เท่ากับ 240 นาทีจะพบรูปแบบการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ที่สอดคล้องกับรูปแบบการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ของสารแคลเซียมไนโอเบต (CaNb_2O_6) จากฐานข้อมูลมาตรฐาน JCPDS เลขที่ 71-2406 เป็นเฟสบริสุทธิ์ซึ่งไม่พบเฟสของ

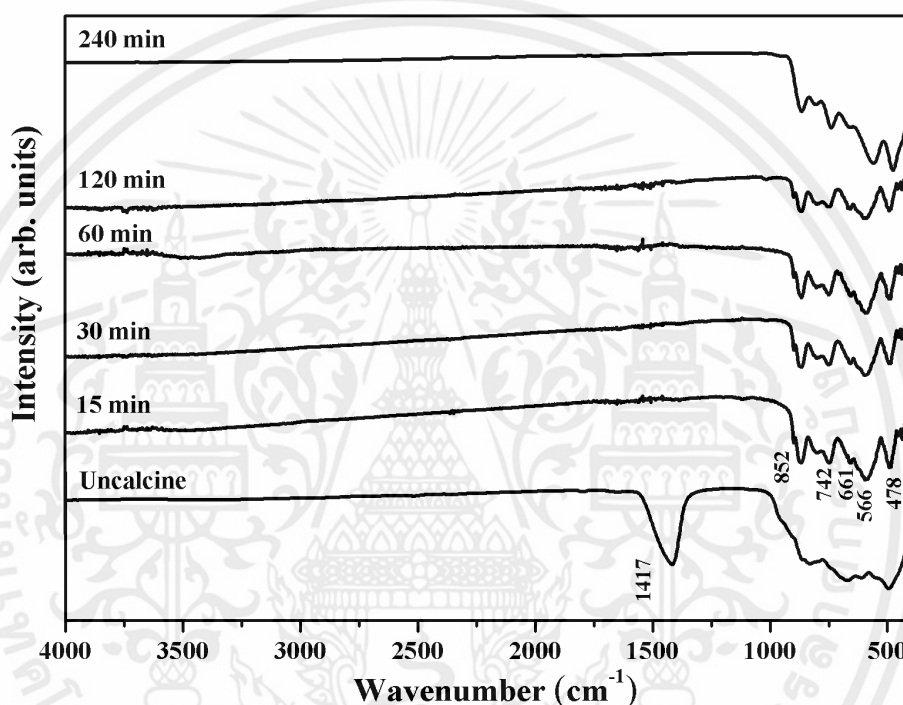
สารตั้งต้นและเฟสของแคลเซียมไฮดรอกไซด์ปรากฏอยู่อีก ซึ่งเฟสบริสุทธิ์ของแคลเซียมไนโอเบตที่สังเคราะห์ได้มีโครงสร้างผลึกแบบออร์โธโรมบิก (orthorhombic) และมีระบบผลึกเป็น Pbcn (60) จากผลการทดลองที่อุณหภูมิการเผาแคลไซน์เท่ากับ 1000 องศาเซลเซียสเป็นเวลา 240 นาที โดยมีอัตราการขึ้น - ลงของอุณหภูมิเท่ากับ 10 องศาเซลเซียสต่อนาที สามารถเตรียมเฟสบริสุทธิ์ของแคลเซียมไนโอเบตได้ ซึ่งอุณหภูมิและเวลาในการเผาแซ่สอดคล้องกับงานวิจัยของ Liou และคณะ [32] ที่ทำการสังเคราะห์เฟสบริสุทธิ์แคลเซียมไนโอเบตได้โดยวิธีปฏิกิริยาสถานะของแข็งที่อุณหภูมิการเผาแคลไซน์เท่ากับ 1000 องศาเซลเซียสเป็นเวลา 4 ชั่วโมงเช่นเดียวกับงานวิจัยนี้ และนอกจากนี้ผลการทดลองยังสอดคล้องกับกับผลการศึกษาพฤติกรรมทางความร้อนของผงผสมของสารตั้งต้น คืออุณหภูมิการเผาแคลไซน์ที่สามารถเตรียมเฟสบริสุทธิ์ของสารนี้ได้อยู่ในช่วง 600 - 1200 องศาเซลเซียส



รูปที่ 4.14 รามานสเปกตรัมของผงผลึกแคลเซียมไนโอเบตก่อนและหลังจากการเผาแคลไซน์ที่อุณหภูมิ 1000 องศาเซลเซียสและไล่เวลาในการเผาแซ่ คือ 15 - 240 นาที

จากรูปที่ 4.14 แสดงรามานสเปกตรัมของผงผลึกแคลเซียมไนโอเบตก่อนและหลังจากการเผาแคลไซน์ที่อุณหภูมิ 1000 องศาเซลเซียส และไล่เวลาในการเผาแซ่ คือ 15 - 240 นาที โดยทำการวัดในช่วง $100-1000 \text{ cm}^{-1}$ ซึ่งรามานสเปกตรัมของผงผลึกแคลเซียมไนโอเบตก่อนเผาแคลไซน์จะพบโหมดการสั่นแบบดิงยัดของ Nb=O ที่เลขคลื่น 900 และ 990 cm^{-1} [52] และนอกจากนี้ยังพบโหมดการสั่นแบบดิงยัด Nb-O และโหมดการสั่นแบบงอของ O-Nb-O ในช่วง 650 cm^{-1} และ $100 - 300 \text{ cm}^{-1}$ ตามลำดับ [52] และเมื่อภายหลังการเผาแคลไซน์ไล่เวลา พบว่ารามานสเปกตรัมของแต่ละเวลา

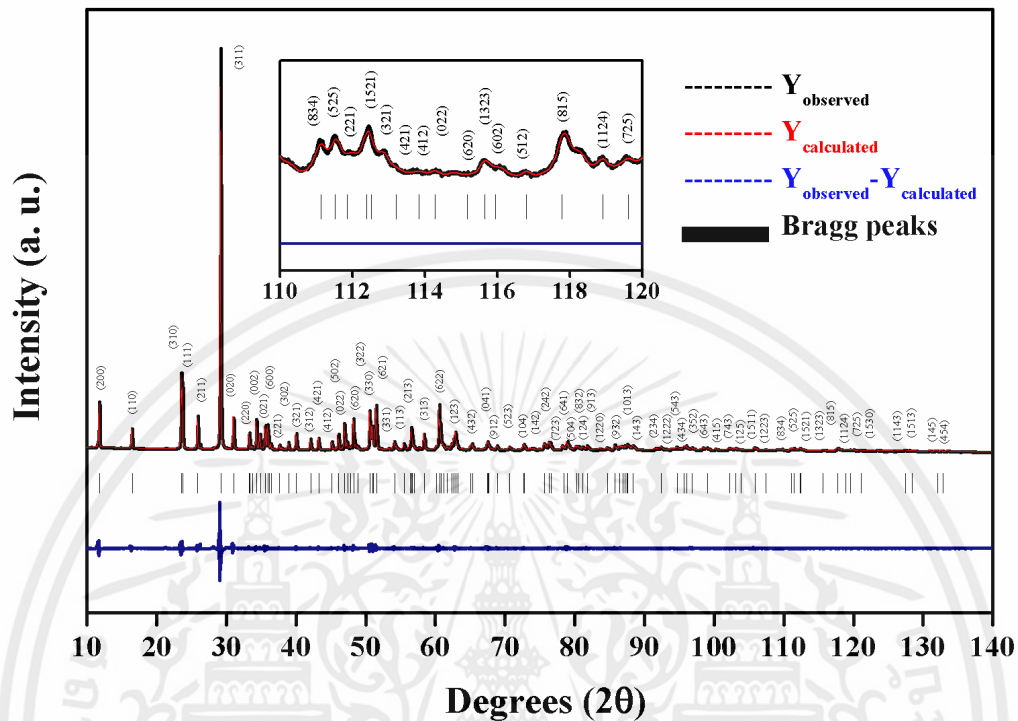
มีสเปกตรัมที่คล้ายกัน โดยพบพีคที่ 905 cm^{-1} ซึ่งโหมดการสั่นแบบดิ่งยึดของ NbO_6 ออกตะฮีดรอล [53] นอกจากนี้โหมดการสั่นที่เกิดขึ้นในช่วง $500 - 850\text{ cm}^{-1}$ เป็นโหมดการสั่นแบบดิ่งยึดของ Nb-O และโหมดการสั่นที่เกิดขึ้นในช่วง $100 - 450\text{ cm}^{-1}$ เป็นโหมดการสั่นแบบงอของ O-Nb-O ซึ่งจากทุกโหมดการสั่นของผลรามานที่พบมีความสอดคล้องกับแคลเซียมไนโอเบตในงานวิจัยของ Mathai และคณะ [54] ที่ทำการสังเคราะห์แคลเซียมไนโอเบตโดยวิธีการเผาไหม้ และนอกจากนี้ผลรามานยังสอดคล้องกับผล XRD อีกด้วย คือ พบเฟสของแคลเซียมไนโอเบตเป็นเฟสหลักเมื่อเผาแคลไซน์ที่เวลา 15 นาทีเป็นต้นไป



รูปที่ 4.15 อินฟราเรดสเปกตรัมของผงผลึกแคลเซียมไนโอเบตก่อนและหลังจากการเผาแคลไซน์ที่อุณหภูมิ 1000 องศาเซลเซียสและไล่เวลาในการเผาแซ่ คือ 15 - 240 นาที

ในรูปที่ 4.15 แสดงอินฟราเรดสเปกตรัมของผงผลึกแคลเซียมไนโอเบตก่อนและหลังจากการเผาแคลไซน์ที่อุณหภูมิ 1000 องศาเซลเซียสและไล่เวลาในการเผาแซ่ คือ 15-240 นาที โดยวัดในช่วง $4000-400\text{ cm}^{-1}$ ที่สเปกตรัมก่อนเผาแคลไซน์จะพบพีคที่เลขคลื่น 1417 cm^{-1} จะเป็นโหมดการสั่นแบบดิ่งยึดของ CO_3^{2-} [55] ซึ่งเป็นการสั่นของหมู่คาร์บอเนตภายในสารตั้งต้น จากนั้นเมื่ออุณหภูมิในการเผาแคลไซน์ที่อุณหภูมิ 1000 องศาเซลเซียสตั้งแต่เวลา 15 นาทีเป็นต้นไปก็ไม่ปรากฏพีคโหมดการสั่นของ CO_3^{2-} อยู่แล้ว และนอกจากนี้ยังพบโหมดการสั่นของ Nb-O ในช่วงเลขคลื่นที่ต่ำกว่า 900 cm^{-1} คือ ที่เลขคลื่น 478 และ 566 cm^{-1} แสดงถึงโหมดการสั่นแบบงอของ O-Nb-O [52] ที่เลขคลื่น 661 และ 742 แสดงถึงโหมดการสั่นแบบดิ่งยึดของ NbO_6 ออกตะฮีดรอล [61] และพบโหมดการสั่นแบบดิ่งยึดของ Nb-O ที่เลขคลื่น 852 cm^{-1} [60] ซึ่งจากทุกโหมดการสั่นที่พบในอินฟราเรดสเปกตรัม

มีความสอดคล้องกับแคลเซียมไนโอเบตในงานวิจัยของ Mathai และคณะ [54] ที่ทำการสังเคราะห์แคลเซียมไนโอเบตโดยวิธีการเผาไหม้



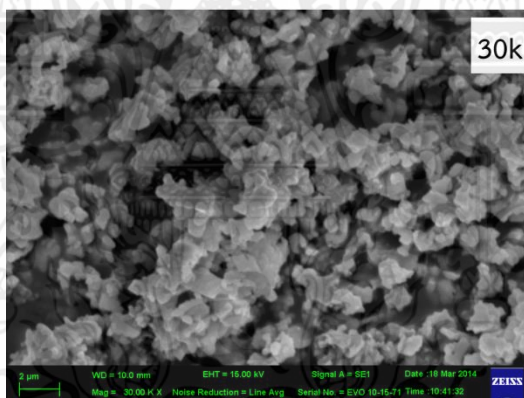
รูปที่ 4.16 การวิเคราะห์โครงสร้างผลึกอย่างละเอียดด้วยเทคนิค reitveld จากข้อมูลรูปแบบการเลี้ยวเบนรังสีเอกของผงผลึกแคลเซียมไนโอเบต

นอกจากนี้ยังได้ทำการวิเคราะห์โครงสร้างผลึกอย่างละเอียดด้วยเทคนิค reitveld จากข้อมูล XRD ของผงผลึก CaNb_2O_6 ที่เผาแคลไซน์ที่อุณหภูมิ 1200 องศาเซลเซียสเป็นเวลา 4 ชั่วโมงด้วยโปรแกรม จาน่า (jana) [66] แสดงดังรูปที่ 4.16 พบว่าพีคของแคลเซียมไนโอเบตสังเคราะห์ได้และพีคโมเดลของแคลเซียมไนโอเบตมีรูปแบบพีคที่เหมือนกัน เมื่อวิเคราะห์โครงสร้างอย่างละเอียดพบว่า CaNb_2O_6 ที่สังเคราะห์ได้มีโครงสร้างผลึกแบบออร์โธโรมบิก (orthorhombic) และมีระบบผลึกเป็น Pbcn (60) โดยมีแลตทิซพารามิเตอร์ คือ $a = 14.9556 \pm 0.0006 \text{ \AA}$ $b = 5.7507 \pm 0.0002 \text{ \AA}$ และ $c = 5.2152 \pm 0.0002 \text{ \AA}$ โดย $\alpha = \gamma = \beta = 90^\circ$ ซึ่งสอดคล้องกับโครงสร้างของแคลเซียมไนโอเบตในงานวิจัยของ Silva และคณะ [58] ซึ่งข้อมูลที่ได้จากการวิเคราะห์โครงสร้างอย่างละเอียดของแคลเซียมไนโอเบตเทียบกับงานวิจัยที่ผ่านมาแสดงดังตารางที่ 4.2

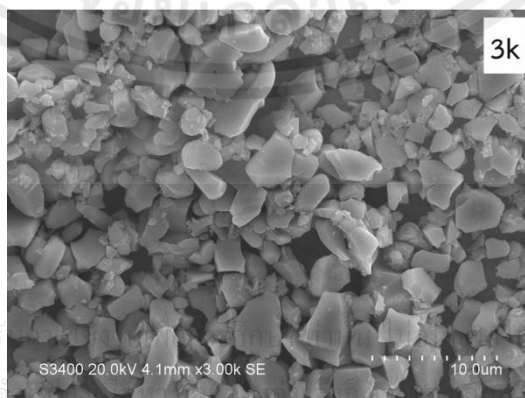
เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้คัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

ตารางที่ 4.2 ข้อมูลจากการวิเคราะห์โครงสร้างอย่างละเอียดของแคลเซียมไนโอเบตเทียบกับงานวิจัยของ Silva และคณะ [58]

CaNb ₂ O ₆	งานวิจัยนี้	งานวิจัยของ Silva และคณะ [58]
โครงสร้างผลึก	Orthorhombic	Orthorhombic
ระบบผลึก	Pbcn(60)	-
a (Å)	14.9556(6)	14.9608
b (Å)	5.7507(2)	5.7401
c (Å)	5.2152(2)	5.2174
V (Å) ³	448.5(2)	448.0550
R _{obs} (%)	4.11	2.92
R _p (%)	5.48	7.32
R _{wp} (%)	7.67	9.95
χ^2	1.39	-



รูปที่ 4.17 สัณฐานวิทยาของผงแคลเซียมไนโอเบตเผาแคลไซน์ที่อุณหภูมิ 1000 องศาเซลเซียสเป็นเวลา 4 ชั่วโมง ที่กำลังขยาย 30,000 เท่า



รูปที่ 4.18 สัณฐานวิทยาของผงผลึกแคลเซียมไนโอเบตเผาแคลไซน์ที่อุณหภูมิ 1200 องศาเซลเซียสเป็นเวลา 4 ชั่วโมง ที่กำลังขยาย 3,000 เท่า

สัณฐานวิทยาของผงผลึกแคลเซียมไนโอเบตเผาแคลไซน์ที่อุณหภูมิต่างกันแสดงในรูปที่ 4.17 และ 4.18 โดยสัณฐานวิทยาของผงแคลเซียมไนโอเบตเผาแคลไซน์ที่อุณหภูมิ 1000 องศาเซลเซียสแสดงลักษณะของอนุภาคทรงหลายเหลี่ยม มีขนาดเล็กใกล้เคียงกันและจับกันเป็นกลุ่มก้อน ซึ่งลักษณะแตกต่างจากสัณฐานวิทยาของผงผลึกแคลเซียมไนโอเบตเผาแคลไซน์ที่อุณหภูมิ 1200 องศาเซลเซียสซึ่งมีลักษณะของอนุภาคทรงหลายเหลี่ยม พื้นผิวเรียบ มีความแตกต่างกันของขนาดอนุภาคอย่างชัดเจน จากภาพสัณฐานวิทยาของผงผลึกแคลเซียมไนโอเบตที่สังเคราะห์ได้ทั้งสองอุณหภูมิไม่พบเฟสแปลกปลอมเกิดขึ้น โดยผงผลึกแคลเซียมไนโอเบตเผาแคลไซน์ที่อุณหภูมิ 1200 องศาเซลเซียส มีขนาดอนุภาคเฉลี่ยเท่ากับ 2.87 ± 0.63 ไมโครเมตร ซึ่งมีขนาดอนุภาคใหญ่กว่าผงแคลเซียมไนโอเบตเผาแคลไซน์ที่อุณหภูมิ 1000 องศาเซลเซียสที่มีขนาดอนุภาคเฉลี่ยเท่ากับ 1.34 ± 0.25 ไมโครเมตร

การวิเคราะห์จลนศาสตร์แบบนอนไอโซเทอร์มอลด้วยวิธีโอซาวา (Ozawa) สามารถคำนวณพลังงานกระตุ้น (activation energy) ของระบบจากผลของพฤติกรรมทางความร้อนของสารตั้งต้น โดยเทคนิคเทอร์โมกราวิเมตริกอะนาไลซิส ซึ่งใช้อัตราในการขึ้น-ลงของอุณหภูมิที่แตกต่างกันอย่างน้อย 3 อัตรา โดยสมการในการคำนวณ คือ

$$\ln \beta = \ln \frac{0.0048AE}{g(\alpha)R} - 1.0516 \frac{E}{RT} \quad (4.4)$$

เมื่อ	E	คือ	พลังงานกระตุ้น (kJ mol^{-1})
	A	คือ	ค่าคงที่อัตราการเกิดปฏิกิริยา (min^{-1})
	R	คือ	ค่าคงที่ของแก๊สในอุดมคติ ($8.314 \text{ mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$)
	β	คือ	อัตราการขึ้น-ลงของอุณหภูมิ ในงานวิจัยนี้คือ 10 20 30 และ 40
	$g(\alpha)$	คือ	ค่าคงที่ของฟังก์ชันกลไกการเกิดปฏิกิริยา โดยนพธิรีและคณะ [59] รายงานว่าค่าคงที่ของฟังก์ชันกลไกการเกิดปฏิกิริยานี้ เป็นค่าคงที่ที่ไม่มีผลในการวิเคราะห์จลนศาสตร์แบบนอนไอโซเทอร์มอลด้วยวิธีโอซาวา

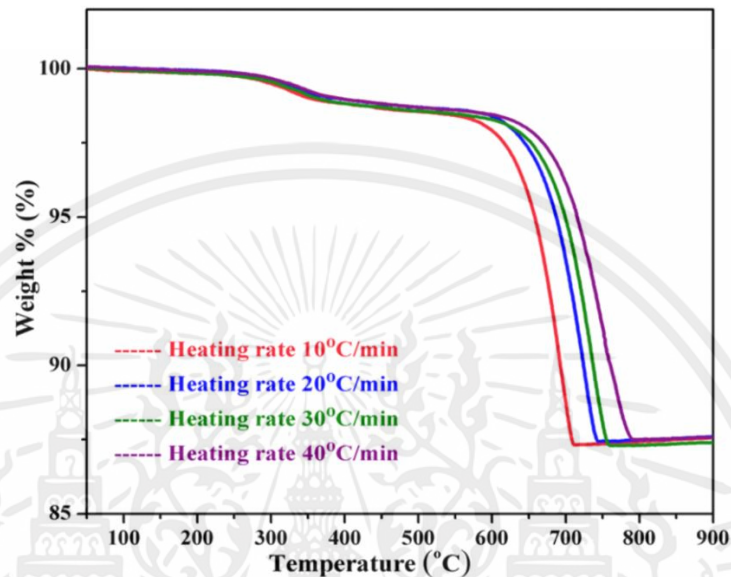
จากผลของพฤติกรรมทางความร้อนของสารตั้งต้นในการสังเคราะห์ผงผลึกแคลเซียมไนโอเบต โดยเทคนิคเทอร์โมกราวิเมตริกอะนาไลซิส ซึ่งใช้อัตราในการขึ้น-ลงของอุณหภูมิ คือ 10 20 30 และ 40 องศาต่อนาที ดังรูปที่ 4.19 ในช่วงที่เกิดการสลายตัวของสารจะสามารถคำนวณค่า α (extent of conversion) ได้จากสมการ

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า

ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้คัดแปลงเนื้อหา และนำข้อมูลข้างต้นไปแจ้งเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

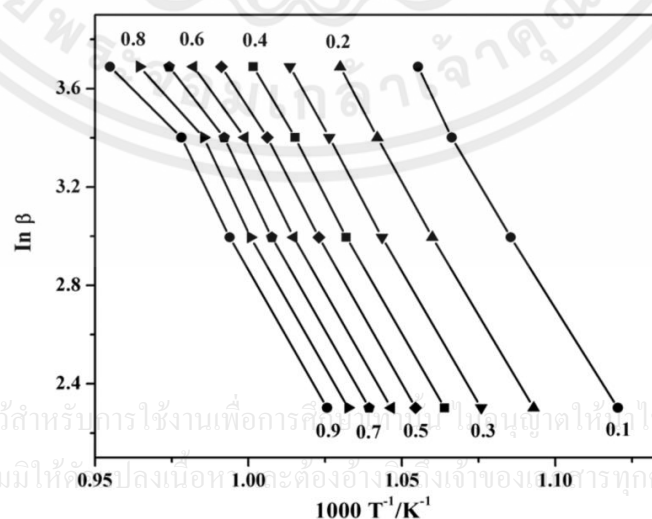
$$\alpha = \frac{(m_f - m_t)}{(m_f - m_p)} \quad (4.5)$$

- เมื่อ m_i คือ น้ำหนักเริ่มต้นที่สารเริ่มเกิดการสลายตัว
 m_t คือ น้ำหนักขณะที่สารกำลังสลายตัว ณ อุณหภูมิต่าง ๆ
 m_f คือ น้ำหนักสุดท้ายที่สารสลายตัวเสร็จสมบูรณ์แล้ว



รูปที่ 4.19 ผลของพฤติกรรมทางความร้อนของสารตั้งต้นในการสังเคราะห์ผงผลึกแคลเซียมไนโอเบตโดยเทคนิคเทอร์โมกราวิเมตริกอะนาไลซิส ซึ่งใช้อัตราในการขึ้น - ลงของอุณหภูมิ คือ 10 20 30 และ 40 องศาต่อนาที

จากนั้นพลอตกราฟระหว่าง $\ln \beta$ และ $1/T$ ดังรูปที่ 4.20 ความชันเฉลี่ยของกราฟที่ได้จะมีค่าเท่ากับพลังงานกระตุ้น ซึ่งในระบบแคลเซียมไนโอเบตนี้มีค่าพลังงานกระตุ้น เท่ากับ 1168 ± 29 kJ mol^{-1}



รูปที่ 4.20 กราฟระหว่าง $\ln \beta$ และ $1/T$

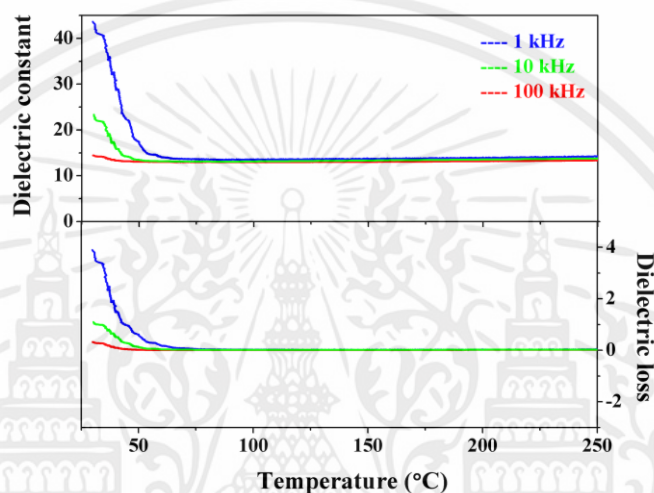
เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการวิจัยทางวิทยาศาสตร์เท่านั้น ไม่ควรเผยแพร่โดยไม่ได้รับอนุญาตให้ไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
 ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้คัดลอกหรือทำซ้ำโดยไม่ได้รับอนุญาตจากเจ้าของลิขสิทธิ์ทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

ตารางที่ 4.3 ค่าไดอิเล็กทริกของแคลเซียมไนโอเบตเตรียมด้วยวิธีการต่าง ๆ

	สารตั้งต้นและ ความบริสุทธิ์	กระบวนการ เตรียม	อุณหภูมิและเวลา ในการเผาผนึก	ค่าคงที่ ไดอิเล็กทริก ที่ T_R
	CaNb_2O_6	เปลือกไข่	ปฏิกิริยาสถานะ 1100°C	43.6
(งานวิจัยนี้)	เหลือทิ้ง	ของแข็ง	4 ชั่วโมง	
	CaNb_2O_6	CaCO_3	ปฏิกิริยาสถานะ 1100-1400°C	18
[60]	(> 99.9%)	ของแข็ง	2 ชั่วโมง	
	CaNb_2O_6	CaCO_3	ปฏิกิริยาสถานะ 1400°C	19.6
[61]	(> 99.9%)	ของแข็ง	2 ชั่วโมง	
	CaNb_2O_6	CaO	ปฏิกิริยาสถานะ 1300-1500°C	18.6
[62]	(99.9%)	ของแข็ง	2 ชั่วโมง	
	CaNb_2O_6	CaCO_3	ปฏิกิริยาสถานะ 1350°C	17.3
[63]	(> 99.9%)	ของแข็ง	2 ชั่วโมง	
	CaNb_2O_6	$\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$	กระบวนการ 1350°C	27.6
[54]	(99%)	เผาไหม้	2 ชั่วโมง	
	CaNb_2O_6	$\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	กระบวนการ 900°C	5
[64]	(> 99.9%)	โซล-เจล	6 ชั่วโมง	

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้คัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

ค่าคงที่ไดอิเล็กทริกและค่าการสูญเสียไดอิเล็กทริกเทียบกับการเปลี่ยนแปลงอุณหภูมิแสดงในรูปที่ 4.21 แสดงโดยทำการวัดจากอุณหภูมิ 25 - 250 องศาเซลเซียสที่ความถี่ 1 10 และ 100 Hz พบว่าเซรามิกมีค่าคงที่ไดอิเล็กทริกและค่าการสูญเสียไดอิเล็กทริกที่สูงในช่วงอุณหภูมิ 25 - 50 องศาเซลเซียส และเมื่ออุณหภูมิในการวัดสูงขึ้นค่าคงที่ไดอิเล็กทริกและค่าการสูญเสียไดอิเล็กทริกมีค่าลดลงและคงที่และมีค่าใกล้เคียงกันในทุกความถี่ที่ทำการวัด โดยที่อุณหภูมิ 25 องศาเซลเซียสที่ความถี่ 1 Hz มีค่าคงที่ไดอิเล็กทริกเท่ากับ 43.6 และมีค่าการสูญเสียไดอิเล็กทริกเท่ากับ 3.89 ซึ่งค่าคงที่ไดอิเล็กทริกของแคลเซียมไนโอเบตในงานวิจัยต่าง ๆ ที่ได้ศึกษาแสดงดังตารางที่ 4.3



ภาพที่ 4.21 ค่าคงที่ไดอิเล็กทริกและค่าการสูญเสียไดอิเล็กทริกเทียบกับการเปลี่ยนแปลงอุณหภูมิและความถี่

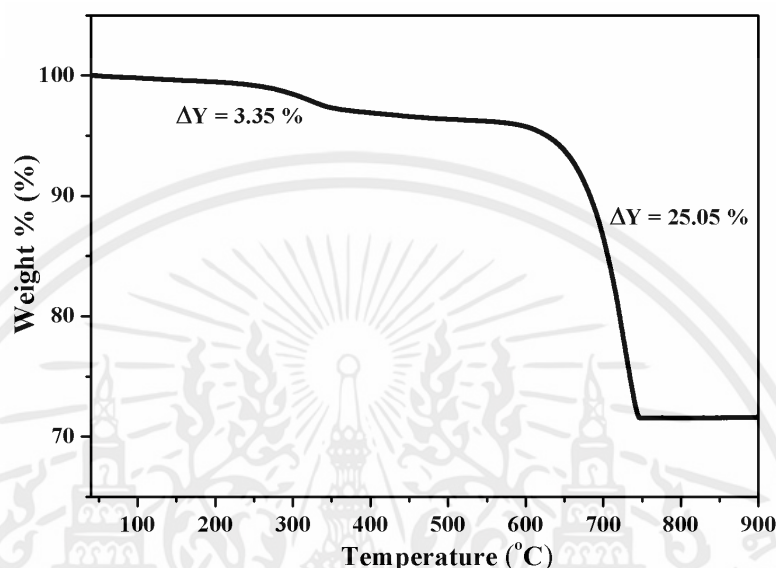
4.3 ความเป็นไปได้ในการใช้แคลเซียมคาร์บอเนตที่เตรียมได้จากเปลือกไข่เป็นสารตั้งต้นในการสังเคราะห์ผงผลึกแคลเซียมไนโอเบต ($\text{Ca}_4\text{Nb}_2\text{O}_9$)

การสังเคราะห์ผงผลึกแคลเซียมไนโอเบต ($\text{Ca}_4\text{Nb}_2\text{O}_9$) โดยใช้สารตั้งต้น คือ แคลเซียมคาร์บอเนตที่เตรียมได้จากเปลือกไข่และไนโอเบียมเพนตะออกไซด์ (Nb_2O_5) ดังสมการ



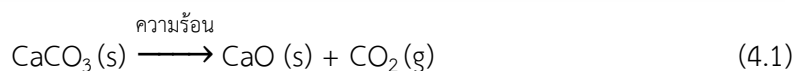
โดยวิธีปฏิกิริยาสถานะของแข็ง (solid state reaction) ทำการบดย่อยเป็นเวลา 18 ชั่วโมง นำไประเหยและอบให้แห้งสนิท จากนั้นศึกษาพฤติกรรมทางความร้อนของสารผสมระหว่างสารตั้งต้นโดยเทคนิคเทอร์โมกราวิเมตริกอะนาไลซิส (Thermogravimetric Analysis; TGA) เพื่อหาช่วงอุณหภูมิในการเผาแคลไซน์และทำการเผาแคลไซน์ไล่อุณหภูมิเพื่อศึกษาอิทธิพลของอุณหภูมิการเผาแคลไซน์ที่มีผลต่อการเกิดเฟสของสารแคลเซียมไนโอเบต จากนั้นนำผงผลึกที่ผ่านการเผาแคลไซน์มาศึกษาการเกิดเฟสและโครงสร้างด้วยเทคนิคการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ (X-Ray Diffraction; XRD) ตรวจสอบ

องค์ประกอบทางเคมีของผงผลึกด้วยเทคนิครามานสเปกโตรสโคปี (Raman spectroscopy; Raman) พูเรียร์ทรานสฟอร์มอินฟราเรดสเปกโตรสโคปี (Fourier transform infrared spectroscopy; FTIR) และศึกษาโครงสร้างจุลภาคด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด (scanning electron microscope; SEM)

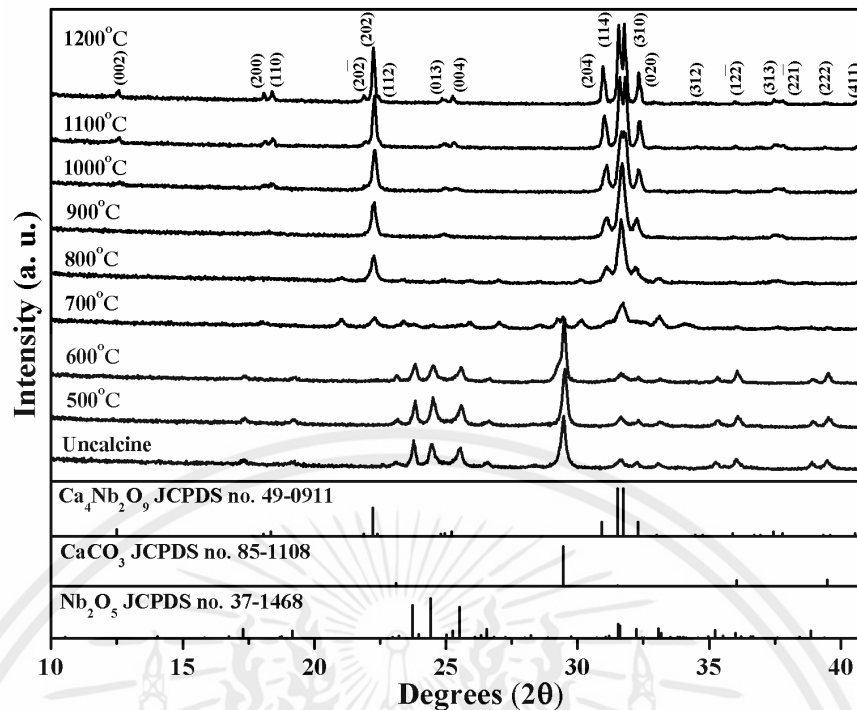


รูปที่ 4.22 ผลการศึกษาพฤติกรรมทางความร้อนของสารตั้งต้นในการสังเคราะห์ผงผลึกแคลเซียมไนโอเบตด้วยวิธีปฏิกิริยาสถานะของแข็งโดยเทคนิคเทอร์โมกราวิเมตริกอะนาไลซิส

จากรูปที่ 4.22 แสดงผลการศึกษาพฤติกรรมทางความร้อนของสารตั้งต้นในการสังเคราะห์ผงผลึกแคลเซียมไนโอเบตด้วยวิธีปฏิกิริยาสถานะของแข็งโดยเทคนิคเทอร์โมกราวิเมตริกอะนาไลซิส โดยวัดจากอุณหภูมิห้องถึง 900 องศาเซลเซียส พบว่ามีการสลายตัวของสาร 2 ช่วงอุณหภูมิ คือ ช่วงอุณหภูมิที่ 1 ประมาณ 300 องศาเซลเซียสแสดงถึงการเกิดการสลายตัวของสารประกอบอินทรีย์ต่างๆ ภายในแคลเซียมคาร์บอเนตที่เตรียมได้จากเปลือกไข่โดยน้ำหนักลดลงเป็นร้อยละ 3.35 โดยน้ำหนักและช่วงอุณหภูมิที่ 2 ประมาณ 550 - 750 องศาเซลเซียสแสดงถึงการเกิดการสลายตัวของสารแคลเซียมคาร์บอเนต (CaCO_3) ออกมาในรูปแคลเซียมออกไซด์ (CaO) และก๊าซคาร์บอนไดออกไซด์ (CO_2) [50] ดังสมการ



โดยการสลายตัวช่วงที่สองน้ำหนักลดลงเป็นร้อยละ 25.05 โดยน้ำหนักซึ่งพบว่าเป็นน้ำหนักของก๊าซคาร์บอนไดออกไซด์ (CO_2) ที่สลายตัวออกไปและจากผลการศึกษาพฤติกรรมทางความร้อนของสารตั้งต้นนี้จึงได้ช่วงอุณหภูมิในการเผาแคลไซน์ คือ 500 - 1200 องศาเซลเซียส

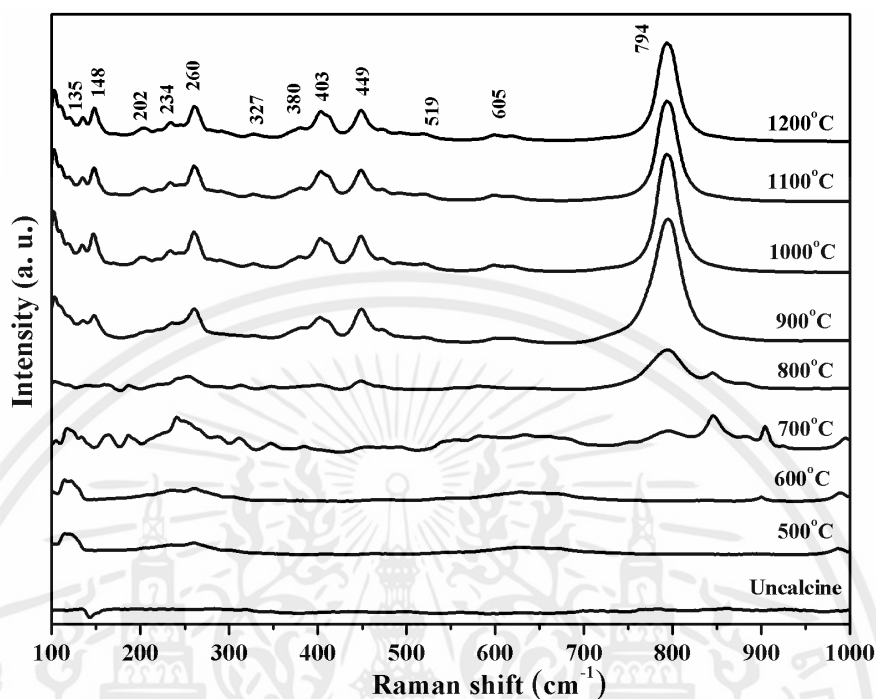


รูปที่ 4.23 รูปแบบการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ของผงผลึกแคลเซียมไนโอเบตก่อนและหลังเผาแคลไซน์ที่อุณหภูมิ 500 - 1200 องศาเซลเซียสเป็นเวลา 4 ชั่วโมง

จากรูปที่ 4.23 แสดงรูปแบบการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ของผงผลึกแคลเซียมไนโอเบตก่อนและหลังจากการเผาแคลไซน์ที่อุณหภูมิต่างๆ พบว่ารูปแบบการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ก่อนเผาแคลไซน์และหลังเผาแคลไซน์ที่ 500 - 600 องศาเซลเซียส สอดคล้องกับซึ่งรูปแบบการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ของสารตั้งต้น คือ แคลเซียมคาร์บอเนต (CaCO_3) จากฐานข้อมูลมาตรฐาน JCPDS เลขที่ 85-1108 และไนโอเปียมเพนตะออกไซด์ (Nb_2O_5) จากฐานข้อมูลมาตรฐาน JCPDS เลขที่ 37-1468 โดยไม่พบเฟสแปลกปลอมใด ๆ เมื่ออุณหภูมิการเผาแคลไซน์เท่ากับ 700 องศาเซลเซียสรูปแบบการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์แสดงการพบเฟสของแคลเซียมไนโอเบตเกิดขึ้นและเป็นเฟสหลัก โดยมีเฟสของสารตั้งต้นเป็นเฟสรอง ซึ่งเมื่ออุณหภูมิการเผาแคลไซน์เท่ากับ 800 องศาเซลเซียส จะพบรูปแบบการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ที่สอดคล้องกับรูปแบบการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ของสารแคลเซียมไนโอเบต ($\text{Ca}_4\text{Nb}_2\text{O}_9$) จากฐานข้อมูลมาตรฐาน JCPDS เลขที่ 49-0911 เป็นเฟสบริสุทธิ์ซึ่งไม่พบเฟสของสารตั้งต้นปรากฏอยู่อีก และเมื่อทำการเผาแคลไซน์ที่อุณหภูมิสูงขึ้นเป็น 900 - 1200 องศาเซลเซียสพบรูปแบบการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์มีความเข้มฟีกสูงขึ้นและยังคงสอดคล้องกับแคลเซียมไนโอเบตที่เป็นเฟสบริสุทธิ์ซึ่งไม่ปรากฏฟีกแปลกปลอมใดๆ ซึ่งเฟสบริสุทธิ์ของแคลเซียมไนโอเบตที่สังเคราะห์ได้มีโครงสร้างผลึกแบบโมโนคลินิก (Monoclinic)

จากการทดลองที่อุณหภูมิการเผาแคลไซน์เท่ากับ 800 องศาเซลเซียสสามารถเตรียมเฟสบริสุทธิ์ของแคลเซียมไนโอเบตได้ซึ่งสอดคล้องกับผลการศึกษาพฤติกรรมทางความร้อนของผงผสม

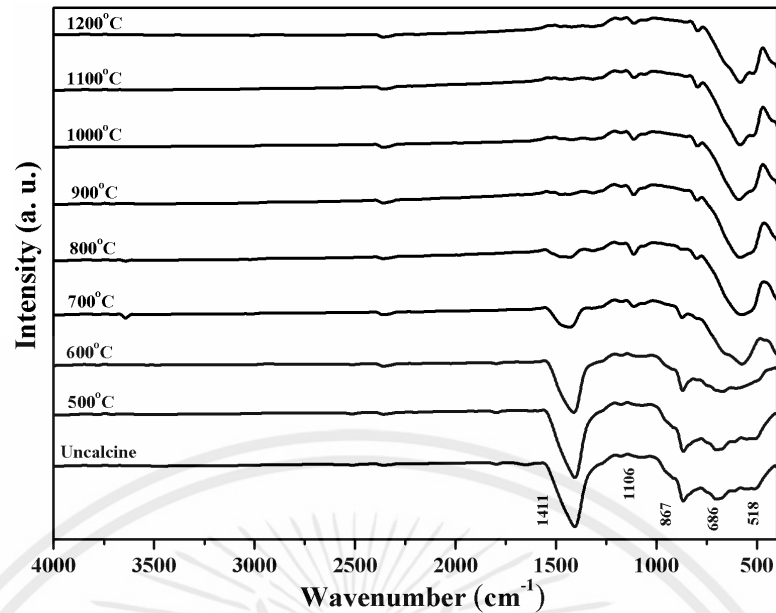
ของสารตั้งต้น คืออุณหภูมิการเผาแคลไซน์ที่สามารถเตรียมเฟสบริสุทธิ์ของสารนี้ได้อยู่ในช่วง 500 - 1200 องศาเซลเซียส



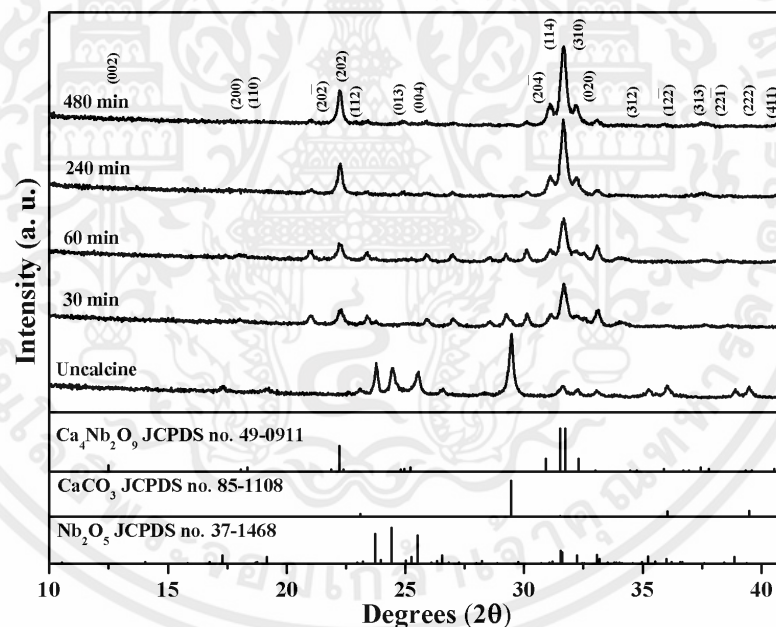
รูปที่ 4.24 รามานสเปกตรัมของผงผลึกแคลเซียมไนโอเบตก่อนและหลังจากการเผาแคลไซน์ที่อุณหภูมิ 500 - 1200 องศาเซลเซียสเป็นเวลา 4 ชั่วโมง

จากรูปที่ 4.24 แสดงรามานสเปกตรัมของผงผลึกแคลเซียมไนโอเบตก่อนและหลังจากการเผาแคลไซน์ที่อุณหภูมิ 500-1200 องศาเซลเซียส โดยทำการวัดในช่วง $100-1000\text{ cm}^{-1}$ จะพบว่า รามานสเปกตรัมของผงผลึกแคลเซียมไนโอเบตการเผาแคลไซน์ที่อุณหภูมิ 500 และ 600 องศาเซลเซียสมีลักษณะของสเปกตรัมที่คล้ายกัน โดยโหมดการสั่นแบบอของ O-Nb-O ในช่วง $100 - 300\text{ cm}^{-1}$ ซึ่งเมื่ออุณหภูมิในการเผาแคลไซน์สูงขึ้นตั้งแต่ 700 องศาเซลเซียสเป็นต้นไปจะพบโหมดการสั่นมากขึ้นโดยโหมดการสั่นที่เกิดขึ้นในช่วง $500 - 850\text{ cm}^{-1}$ เป็นโหมดการสั่นแบบดัดยัดของ Nb-O และโหมดการสั่นที่เกิดขึ้นในช่วง $100 - 450\text{ cm}^{-1}$ เป็นโหมดการสั่นแบบอของ O-Nb-O [52, 54] และจากรูปที่ 4.25 แสดงอินฟราเรดสเปกตรัมของผงผลึกแคลเซียมไนโอเบตก่อนและหลังจากการเผาแคลไซน์ที่อุณหภูมิ 500 - 1200 องศาเซลเซียส โดยวัดในช่วง $4000 - 400\text{ cm}^{-1}$ ที่กราฟก่อนเผาแคลไซน์และหลังเผาแคลไซน์ที่อุณหภูมิ 500 - 800 องศาเซลเซียสจะพบพีกที่เลขคลื่น 1411 cm^{-1} จะเป็นการสั่นของ CO_3^{2-} [55] ซึ่งเมื่ออุณหภูมิในการเผาแคลไซน์เพิ่มขึ้นจะไม่พบพีกการสั่นนี้ปรากฏ

อีก และนอกจากนี้ยังพบการสั่นแบบดัดยัดของ Nb-O ในช่วงประมาณ $1100 - 500\text{ cm}^{-1}$ จะพบพีกที่เลขคลื่น $1106\ 867\ 686$ และ 518 cm^{-1} ตามลำดับ [54, 65] ของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้



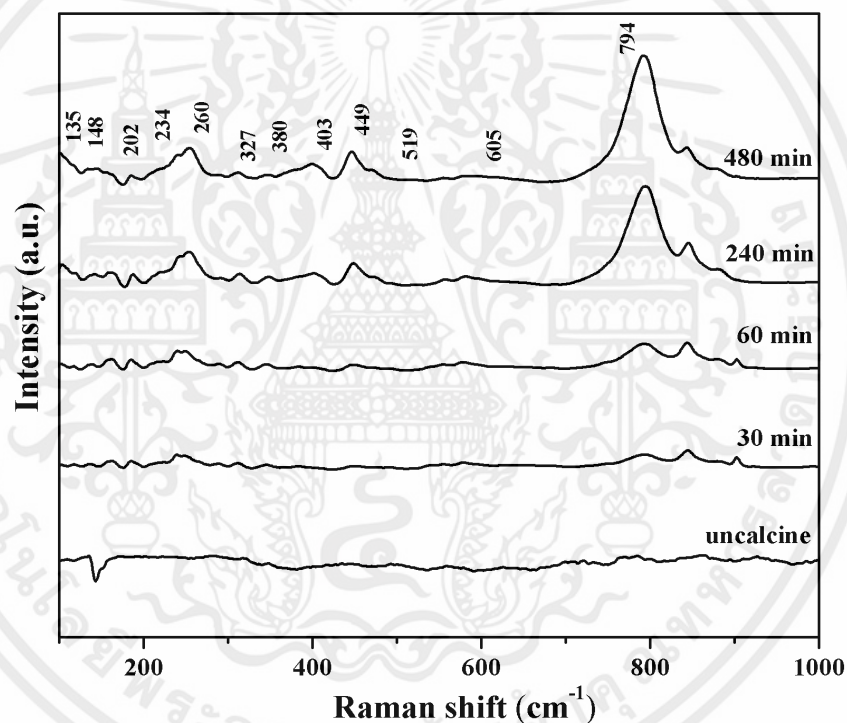
รูปที่ 4.25 อินฟราเรดสเปกตรัมของผงผลึกแคลเซียมไนโอเบตก่อนและหลังจากการเผาแคลไซน์ที่อุณหภูมิ 500-1200 องศาเซลเซียสเป็นเวลา 4 ชั่วโมง



รูปที่ 4.26 รูปแบบการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ของผงผลึกแคลเซียมไนโอเบตก่อนและหลังเผาแคลไซน์ที่อุณหภูมิ 800 องศาเซลเซียสและไล่เวลาในการเผาแซ่ คือ 30-480 นาที

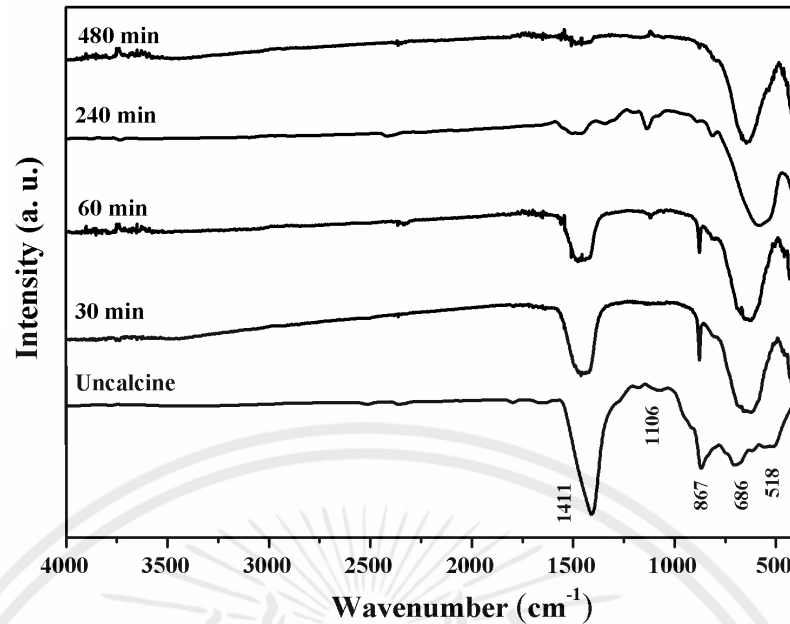
นอกจากอุณหภูมิในการเผาแคลไซน์จะมีความสำคัญต่อการเกิดการเกิดเฟสและโครงสร้างของแคลเซียมไนโอเบตแล้ว ปัจจัยที่สำคัญอีกอย่างหนึ่งคือเวลาในการเผาแซ่ขณะทำการเผาแคลไซน์ จึงได้ทำการเผาแคลไซน์ที่อุณหภูมิ 800 องศาเซลเซียสและไล่เวลาในการเผาแซ่ คือ 30 - 480 นาที จากรูปที่ 4.26 แสดงรูปแบบการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ของผงผลึกแคลเซียมไนโอเบตก่อนและหลังจากการเผาแคลไซน์ที่เวลาต่างๆ พบว่ารูปแบบการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ก่อนเผาแคลไซน์สอดคล้องกับ

รูปแบบการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ของสารตั้งต้น คือ แคลเซียมคาร์บอเนต (CaCO_3) จากฐานข้อมูลมาตรฐาน JCPDS เลขที่ 85-1108 และไนโอเบียมเพนตะออกไซด์ (Nb_2O_5) จากฐานข้อมูลมาตรฐาน JCPDS เลขที่ 37-1468 โดยไม่พบเฟสแปลกปลอมใดๆ เมื่อเวลาในการเผาแช่เท่ากับ 30 และ 60 นาทีรูปแบบการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์แสดงเฟสแคลเซียมไนโอเบตเป็นเฟสหลักและมีเฟสของสารตั้งต้นเป็นเฟสรอง และเมื่อเวลาในการเผาแช่เท่ากับ 240 นาทีจะพบรูปแบบการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ที่สอดคล้องกับรูปแบบการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ของสารแคลเซียมไนโอเบต ($\text{Ca}_4\text{Nb}_2\text{O}_9$) จากฐานข้อมูลมาตรฐาน JCPDS เลขที่ 49-0911 เป็นเฟสบริสุทธิ์ซึ่งไม่พบเฟสของสารตั้งต้นปรากฏอยู่อีก และเมื่อทำการแช่เวลาในการเผาให้สูงขึ้นเป็น 480 นาทีพบรูปแบบการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์มีความเข้มพีกสูงขึ้นและยังคงสอดคล้องกับแคลเซียมไนโอเบตที่เป็นเฟสบริสุทธิ์ซึ่งไม่ปรากฏพีกแปลกปลอมใดๆ ซึ่งเฟสบริสุทธิ์ของแคลเซียมไนโอเบตที่สังเคราะห์ได้มีโครงสร้างผลึกแบบโมโนคลินิก (Monoclinic)



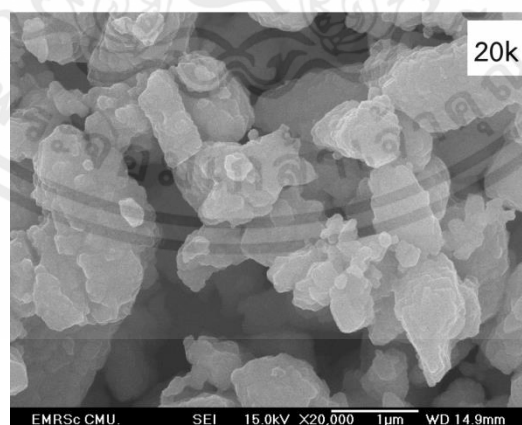
รูปที่ 4.27 รามานสเปกตรัมของผงผลึกแคลเซียมไนโอเบตก่อนและหลังจากการเผาแคลไซน์ที่อุณหภูมิ 800 องศาเซลเซียสและไล่เวลาในการเผาแช่ คือ 30 - 480 นาที

จากรูปที่ 4.27 แสดงรามานสเปกตรัมของผงผลึกแคลเซียมไนโอเบตก่อนและหลังจากการเผาแคลไซน์ที่อุณหภูมิ 800 องศาเซลเซียสและไล่เวลาในการเผาแช่ คือ 30 - 480 นาที โดยทำการวัดในช่วง $100 - 1000 \text{ cm}^{-1}$ พบการสั่นแบบดัดงอของ Nb-O ในช่วงประมาณ $500 - 800 \text{ cm}^{-1}$ จะพบพีกที่เลขคลื่น 794, 605 และ 519 cm^{-1} ตามลำดับ และพบการสั่นแบบงอของ O-Nb-O ในช่วงต่ำกว่า 450 cm^{-1} จะพบพีกที่เลขคลื่น 449 403 380 327 260 234 202 148 และ 135 cm^{-1} ตามลำดับ [52, 54]



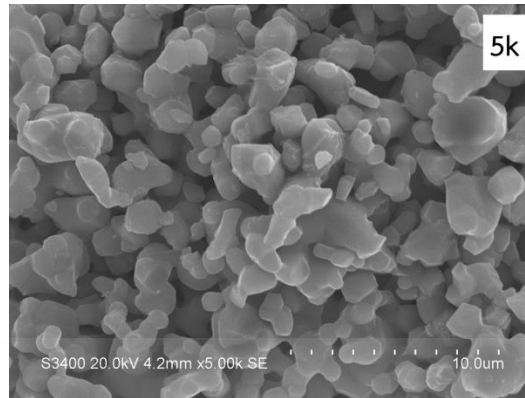
รูปที่ 4.28 อินฟราเรดสเปกตรัมของผงผลึกแคลเซียมไนโอเบตก่อนและหลังจากการเผาแคลไซน์ที่อุณหภูมิ 800 องศาเซลเซียสและไ้เวลาในการเผาแซ่ คือ 30 - 480 นาที

จากรูปที่ 4.28 แสดงอินฟราเรดสเปกตรัมของผงผลึกแคลเซียมไนโอเบตก่อนและหลังจากการเผาแคลไซน์ที่อุณหภูมิ 800 องศาเซลเซียสและไ้เวลาในการเผาแซ่ คือ 30 - 480 นาที โดยวัดในช่วง $4000 - 400 \text{ cm}^{-1}$ ที่กราฟก่อนเผาแคลไซน์และหลังเผาแคลไซน์ที่เวลา 30 - 240 นาที จะพบพีกที่เลขคลื่น 1411 cm^{-1} จะเป็นการสั่นของ CO_3^{2-} [55] ซึ่งเมื่อเวลาในการเผาแซ่เพิ่มสูงขึ้นจะไม่พบพีกการสั่นนี้ปรากฏอีก และนอกจากนี้ยังพบการสั่นแบบดิงยัดของ Nb-O ในช่วงประมาณ $1100 - 500 \text{ cm}^{-1}$ จะพบพีกที่เลขคลื่น 1106 867 686 และ 518 cm^{-1} ตามลำดับ [54, 65]



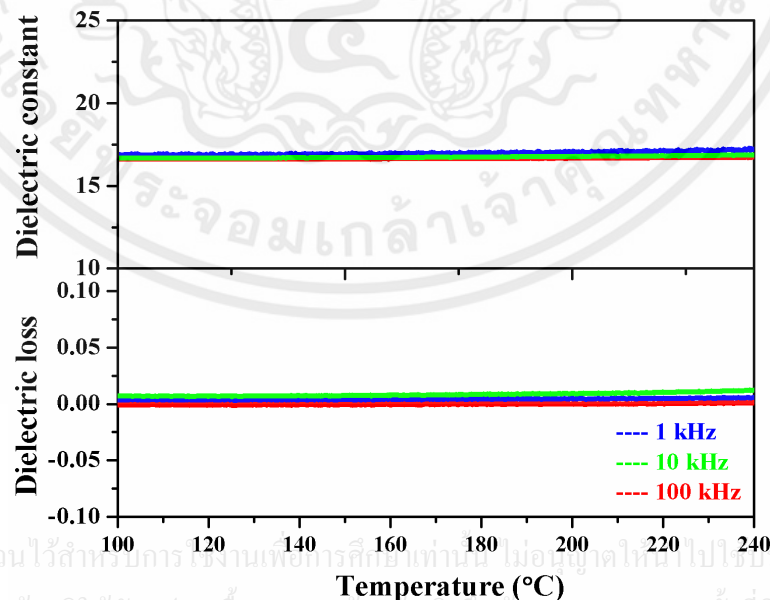
รูปที่ 4.29 สัณฐานวิทยาของผงแคลเซียมไนโอเบตเผาแคลไซน์ที่อุณหภูมิ 1000 องศาเซลเซียสเป็นเอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับครู ใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้拿去ไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า เวลา 4 ชั่วโมง ที่กำลังขยาย 20,000 เท่า

ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้คัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้



รูปที่ 4.30 สัณฐานวิทยาของผงแคลเซียมไนโอเบตเผาแคลไซน์ที่อุณหภูมิ 1200 องศาเซลเซียสเป็นเวลา 4 ชั่วโมง ที่กำลังขยาย 5,000 เท่า

จากรูปที่ 4.29 และ 4.30 แสดงสัณฐานวิทยาของผงแคลเซียมไนโอเบตเผาแคลไซน์ที่อุณหภูมิ 1000 และ 1200 องศาเซลเซียสเป็นเวลา 4 ชั่วโมงตามลำดับ โดยสัณฐานวิทยาของผงแคลเซียมไนโอเบตเผาแคลไซน์ที่อุณหภูมิ 1000 องศาเซลเซียสแสดงลักษณะของอนุภาคทรงหลายเหลี่ยม มีขนาดเล็กและใหญ่แตกต่างกันอย่างชัดเจนซึ่งจับกันเป็นกลุ่มก้อน ซึ่งลักษณะแตกต่างจากสัณฐานวิทยาของผงแคลเซียมไนโอเบตเผาแคลไซน์ที่อุณหภูมิ 1200 องศาเซลเซียสซึ่งมีลักษณะของอนุภาคทรงหลายเหลี่ยม พื้นผิวเรียบ มีความแตกต่างกันของขนาดอนุภาคอย่างชัดเจนเช่นเดียวกัน และที่บริเวณขอบของแต่ละอนุภาคมีการเชื่อมติดกัน โดยมีขนาดอนุภาคเฉลี่ยเท่ากับ 1.47 ± 0.28 ไมโครเมตร ซึ่งมีขนาดอนุภาคใหญ่กว่าผงแคลเซียมไนโอเบตเผาแคลไซน์ที่อุณหภูมิ 1000 องศาเซลเซียสที่มีขนาดอนุภาคเฉลี่ยเท่ากับ 0.86 ± 0.22 ไมโครเมตร



รูปที่ 4.31 ค่าคงที่ไดอิเล็กทริกและค่าการสูญเสียไดอิเล็กทริกเทียบกับการเปลี่ยนแปลงอุณหภูมิและความถี่

จากรูปที่ 4.31 แสดงค่าคงที่ไดอิเล็กทริกและค่าการสูญเสียไดอิเล็กทริกเทียบกับการเปลี่ยนแปลงอุณหภูมิ โดยทำการวัดจากอุณหภูมิ 100 - 240 องศาเซลเซียสที่ความถี่ต่าง ๆ พบว่าเมื่ออุณหภูมิสูงขึ้นเซรามิกมีค่าคงที่ไดอิเล็กทริกและค่าการสูญเสียไดอิเล็กทริกที่คงที่และมีค่าใกล้เคียงกันในทุกความถี่ที่ทำการวัด โดยที่อุณหภูมิ 100 องศาเซลเซียส ที่ความถี่ 1 kHz มีค่าคงที่ไดอิเล็กทริกเท่ากับ 16.6 และมีค่าการสูญเสียไดอิเล็กทริกเท่ากับ 0.005

การวิเคราะห์จลนศาสตร์แบบนอนไอโซเทอร์มอลด้วยวิธีโอซาว่า (Ozawa) สามารถคำนวณพลังงานกระตุ้น (activation energy) ของระบบจากผลของพฤติกรรมทางความร้อนของสารตั้งต้น โดยเทคนิคเทอร์โมกราวิเมตริกอะนาไลซิส ซึ่งใช้อัตราในการขึ้น-ลงของอุณหภูมิที่แตกต่างกันอย่างน้อย 3 อัตรา โดยสมการในการคำนวณ คือ

$$\ln \beta = \ln \frac{0.0048AE}{g(\alpha)R} - 1.0516 \frac{E}{RT} \quad (4.4)$$

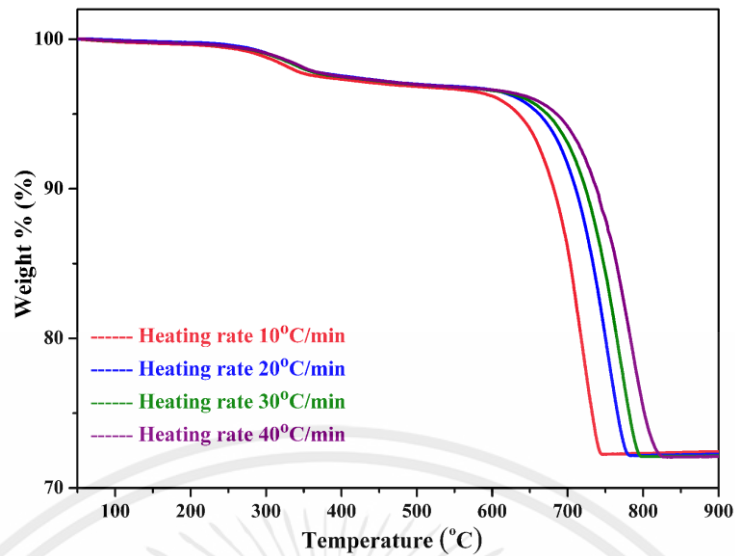
เมื่อ	E	คือ	พลังงานกระตุ้น (kJ mol^{-1})
	A	คือ	ค่าคงที่อัตราการเกิดปฏิกิริยา (min^{-1})
	R	คือ	ค่าคงที่ของแก๊สในอุดมคติ ($8.314 \text{ mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$)
	β	คือ	อัตราการขึ้น-ลงของอุณหภูมิ ในงานวิจัยนี้คือ 10 20 30 และ 40
	$g(\alpha)$	คือ	ค่าคงที่ของฟังก์ชันกลไกการเกิดปฏิกิริยา โดยนพทรีและคณะ [59] รายงานว่าค่าคงที่ของฟังก์ชันกลไกการเกิดปฏิกิริยานี้ เป็นค่าคงที่ที่ไม่มีผลในการวิเคราะห์จลนศาสตร์แบบนอนไอโซเทอร์มอลด้วยวิธีโอซาว่า

จากผลของพฤติกรรมทางความร้อนของสารตั้งต้นในการสังเคราะห์ผลึกแคลเซียมไนโอเบต โดยเทคนิคเทอร์โมกราวิเมตริกอะนาไลซิส ซึ่งใช้อัตราในการขึ้น-ลงของอุณหภูมิ คือ 10 20 30 และ 40 องศาต่อนาที ดังรูปที่ 4.32 ในช่วงที่เกิดการสลายตัวของสารจะสามารถคำนวณค่า α (extent of conversion) ได้จากสมการ

$$\alpha = \frac{(m_f - m_t)}{(m_f - m_i)} \quad (4.5)$$

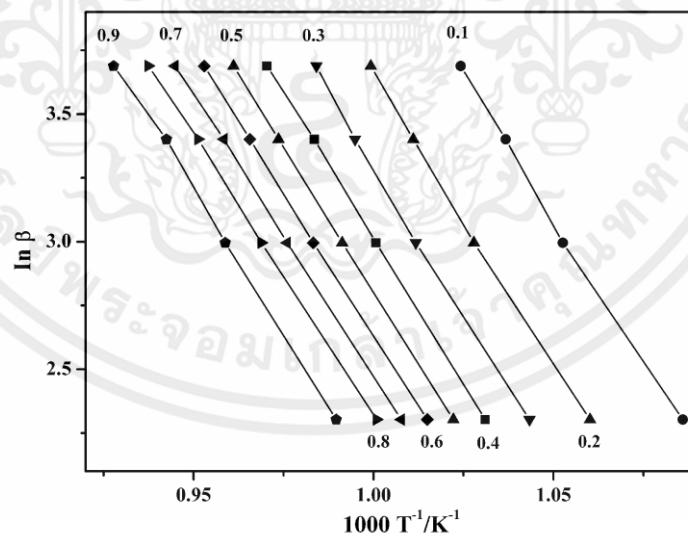
เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า

เมื่อ m_i คือ น้ำหนักเริ่มต้นที่สารเริ่มเกิดการสลายตัว
 ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงชื่อของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้
 m_t คือ น้ำหนักขณะที่สารกำลังสลายตัว ณ อุณหภูมิต่าง ๆ
 m_f คือ น้ำหนักสุดท้ายที่สารสลายตัวเสร็จสมบูรณ์แล้ว



รูปที่ 4.32 ผลของพฤติกรรมทางความร้อนของสารตั้งต้นในการสังเคราะห์ผงผลึกแคลเซียมไนโอเบตโดยเทคนิคเทอร์โมกราวิเมตริกอะนาไลซิส ซึ่งใช้อัตราในการขึ้น - ลงของอุณหภูมิ คือ 10 20 30 และ 40 องศาต่อนาที

จากนั้นพลอตกราฟระหว่าง $\ln \beta$ และ $1/T$ ดังรูปที่ 4.33 ความชันเฉลี่ยของกราฟที่ได้จะมีค่าเท่ากับพลังงานกระตุ้น ซึ่งในระบบแคลเซียมไนโอเบตนี้มีค่าพลังงานกระตุ้น เท่ากับ 1131 ± 28 kJ mol^{-1}

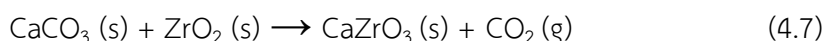


รูปที่ 4.33 กราฟระหว่าง $\ln \beta$ และ $1/T$

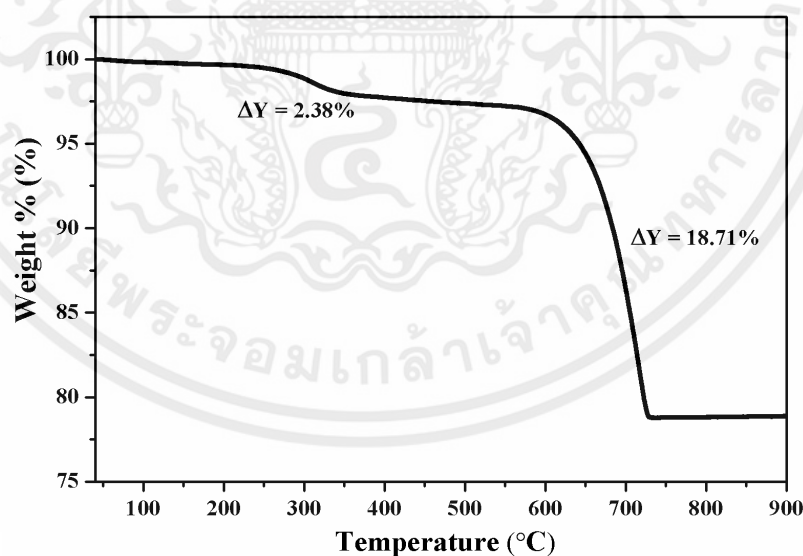
เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้คัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

4.4 ความเป็นไปได้ในการทำการใช้แคลเซียมคาร์บอเนตที่เตรียมได้จากเปลือกไข่เป็นสารตั้งต้นในการสังเคราะห์ผงผลึกแคลเซียมเซอร์โคเนต (CaZrO₃)

การสังเคราะห์ผงผลึกแคลเซียมเซอร์โคเนต (CaZrO₃) โดยใช้สารตั้งต้น คือ แคลเซียมคาร์บอเนตที่เตรียมได้จากเปลือกไข่และเซอร์โคเนียมไดออกไซด์ (ZrO₂) ดังสมการ



โดยวิธีปฏิกิริยาสถานะของแข็ง (solid state reaction) ทำการบดย่อยเป็นเวลา 18 ชั่วโมง นำไประเหยและอบให้แห้งสนิท จากนั้นศึกษาพฤติกรรมทางความร้อนของสารผสมระหว่างสารตั้งต้นโดยเทคนิคเทอร์โมกราวิเมตริกอะนาไลซิส (Thermogravimetric Analysis; TGA) เพื่อหาช่วงอุณหภูมิในการเผาแคลไซน์และทำการเผาแคลไซน์ใล่อุณหภูมิเพื่อศึกษาอิทธิพลของอุณหภูมิการเผาแคลไซน์ที่มีผลต่อการเกิดเฟสของสารแคลเซียมไนโอเบต จากนั้นนำผงผลึกที่ผ่านการเผาแคลไซน์มาศึกษาการเกิดเฟสและโครงสร้างด้วยเทคนิคการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ (X-Ray Diffraction; XRD) ตรวจสอบองค์ประกอบทางเคมีของผงผลึกด้วยเทคนิครามานสเปกโตรสโคปี (Raman spectroscopy; Raman) ฟูเรียร์ทรานสฟอร์มอินฟราเรดสเปกโตรสโคปี (Fourier transform infrared spectroscopy; FTIR) และศึกษาโครงสร้างจุลภาคด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด (scanning electron microscope; SEM)



รูปที่ 4.34 ผลการศึกษาพฤติกรรมทางความร้อนของสารตั้งต้นในการสังเคราะห์ผงผลึกแคลเซียม

เซอร์โคเนตด้วยวิธีปฏิกิริยาสถานะของแข็งโดยเทคนิคเทอร์โมกราวิเมตริกอะนาไลซิส

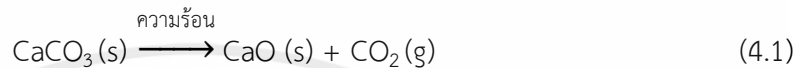
เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า

ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้คัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีกรนำไปใช้

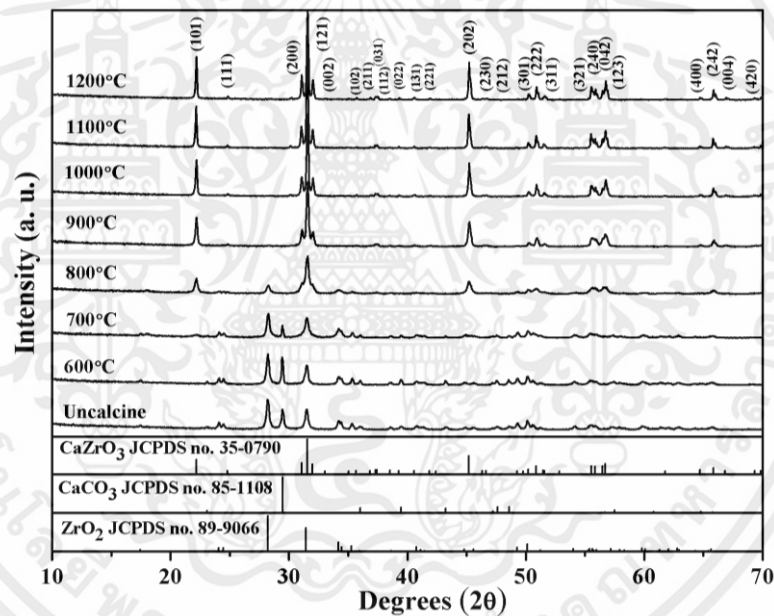
จากรูปที่ 4.34 แสดงผลการศึกษาพฤติกรรมทางความร้อนของสารตั้งต้นในการสังเคราะห์ผง

ผลึกแคลเซียมเซอร์โคเนตด้วยวิธีปฏิกิริยาสถานะของแข็งโดยเทคนิคเทอร์โมกราวิเมตริกอะนาไลซิส

โดยวัดจากอุณหภูมิห้องถึง 900 องศาเซลเซียส พบว่ามีการสลายตัวของสาร 2 ช่วงอุณหภูมิ คือ ช่วงอุณหภูมิที่ 1 ประมาณ 300 องศาเซลเซียส แสดงถึงการเกิดการสลายตัวของสารประกอบอินทรีย์ต่างๆ ภายในแคลเซียมคาร์บอเนตที่เตรียมได้จากเปลือกไข่โดยน้ำหนักลดลงเป็นร้อยละ 2.38 โดยน้ำหนักและช่วงอุณหภูมิที่ 2 ประมาณ 600 - 750 องศาเซลเซียสแสดงถึงการเกิดการสลายตัวของสารแคลเซียมคาร์บอเนต (CaCO_3) ออกมาในรูปแคลเซียมออกไซด์ (CaO) และก๊าซคาร์บอนไดออกไซด์ (CO_2) [50] ดังสมการ



โดยการสลายตัวช่วงที่สองน้ำหนักลดลงเป็นร้อยละ 18.71 โดยน้ำหนักและจากผลการศึกษาพฤติกรรมทางความร้อนของสารตั้งต้นนี้จึงได้ช่วงอุณหภูมิในการเผาแคลไซน์ คือ 600 - 1200 องศาเซลเซียส

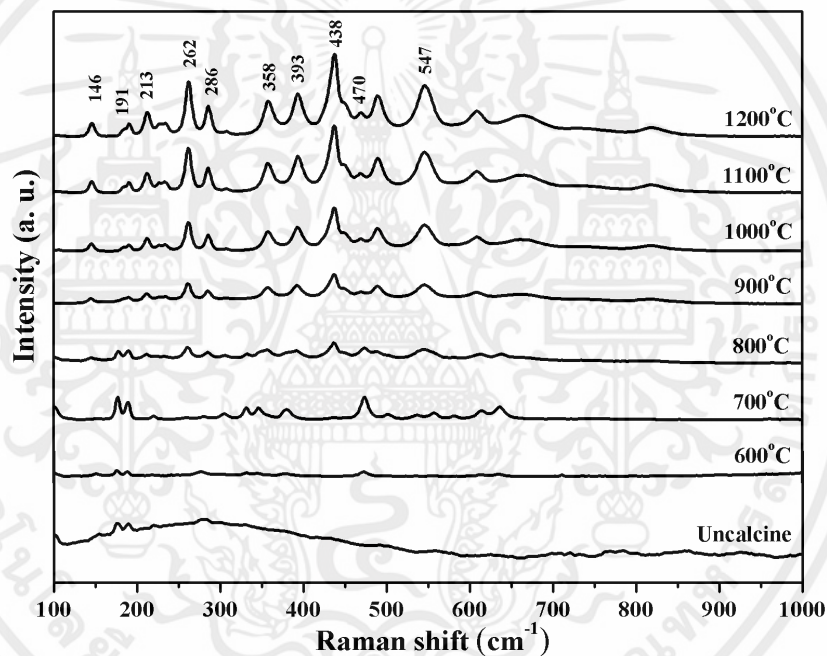


รูปที่ 4.35 รูปแบบการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ของผงผลึกแคลเซียมเซอร์โคเนตก่อนและหลังเผาแคลไซน์ที่อุณหภูมิ 600 - 1200 องศาเซลเซียสเป็นเวลา 4 ชั่วโมง

จากรูปที่ 4.35 แสดงรูปแบบการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ของผงผลึกแคลเซียมเซอร์โคเนตก่อนและหลังจากการเผาแคลไซน์ที่อุณหภูมิต่าง ๆ พบว่ารูปแบบการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ก่อนเผาแคลไซน์สอดคล้องกับซึ่งรูปแบบการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ของสารตั้งต้น คือ แคลเซียมคาร์บอเนต (CaCO_3) จากฐานข้อมูลมาตรฐาน JCPDS เลขที่ 85-1108 และเซอร์โคเนียมไดออกไซด์ (ZrO_2) จากฐานข้อมูลมาตรฐาน JCPDS เลขที่ 89-9066 เป็นเฟสหลัก โดยที่ไม่มีเฟสแคลเซียมเซอร์โคเนตและเฟสแปลกปลอมใด ๆ ปรากฏอยู่เลย เมื่อเพิ่มอุณหภูมิการเผาแคลไซน์สูงขึ้นเป็น 800 องศาเซลเซียส

ความเข้มฟลักของเฟสสารตั้งต้นลดลงจนเป็นเฟสรองและความเข้มฟลักของเฟสแคลเซียมเซอร์โคเนตเพิ่มขึ้นจนเป็นเฟสหลักแทน เมื่ออุณหภูมิการเผาแคลไซน์เท่ากับ 900 องศาเซลเซียสจะพบรูปแบบการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ที่สอดคล้องกับแคลเซียมเซอร์โคเนต (CaZrO_3) จากฐานข้อมูลมาตรฐาน JCPDS เลขที่ 35-0790 เป็นเฟสบริสุทธิ์โดยไม่พบเฟสของสารตั้งต้นปรากฏอยู่อีก ซึ่งเฟสบริสุทธิ์ของแคลเซียมเซอร์โคเนตที่สังเคราะห์ได้มีโครงสร้างผลึกแบบอโรธโรมบิก (Orthorhombic) และมีระบบผลึกเป็น Pnma แต่เมื่อทำการเผาแคลไซน์ที่อุณหภูมิสูงขึ้นเป็น 1000 - 1200 องศาเซลเซียสจะปรากฏฟลักที่แปลกปลอมเกิดขึ้นที่ 2θ เท่ากับ 30.21

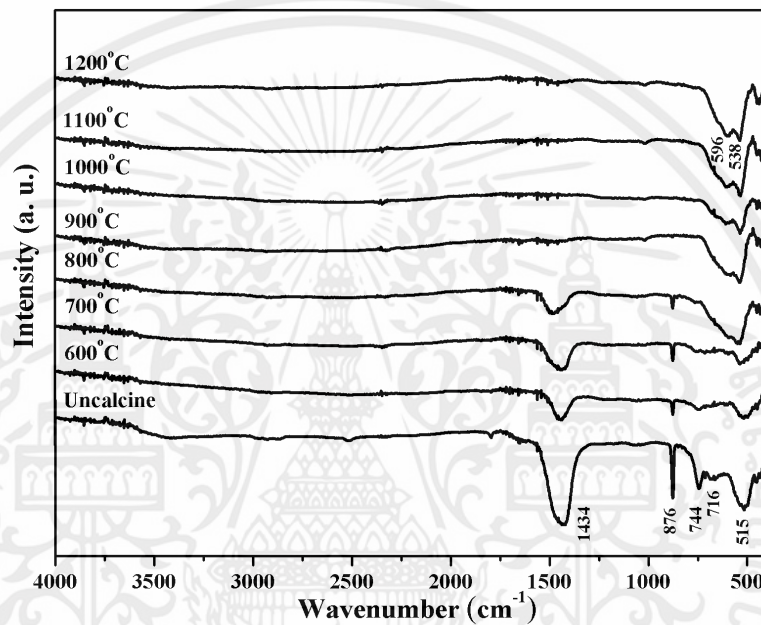
จากผลการทดลองที่อุณหภูมิการเผาแคลไซน์เท่ากับ 900 องศาเซลเซียสสามารถเตรียมเฟสบริสุทธิ์ของ CaZrO_3 ได้ซึ่งสอดคล้องกับผลการศึกษาพฤติกรรมทางความร้อน (TGA) ของสารตั้งต้นคืออุณหภูมิการเผาแคลไซน์ที่สามารถเตรียมเฟสบริสุทธิ์ของสารนี้ได้อยู่ในช่วง 600 - 1200 องศาเซลเซียส



รูปที่ 4.36 รามานสเปกตรัมของผงผลึกแคลเซียมเซอร์โคเนตก่อนและหลังจากการเผาแคลไซน์ที่อุณหภูมิ 600 - 1200 องศาเซลเซียสเป็นเวลา 4 ชั่วโมง

จากรูปที่ 4.36 แสดงรามานสเปกตรัมของผงผลึกแคลเซียมเซอร์โคเนตก่อนและหลังจากการเผาแคลไซน์ที่อุณหภูมิ 600 - 1200 องศาเซลเซียส โดยทำการวัดในช่วง $100 - 1000 \text{ cm}^{-1}$ พบโหมดการสั่นของแลตทิซที่เลขคลื่น 146 cm^{-1} ซึ่งตรงกับโหมดการสั่นของ A_g พบการสั่นแบบงอของ Zr-O ในช่วงประมาณ $200-300 \text{ cm}^{-1}$ จะพบฟลักที่เลขคลื่น 191 213 233 262 และ 286 cm^{-1} ซึ่งตรงกับโหมดการสั่นของ B_{2g} และ A_g พบการสั่นแบบบิดตัวในช่วงประมาณ $300-450 \text{ cm}^{-1}$ จะพบฟลักที่เลขคลื่น 310, 358 และ 438 cm^{-1} ซึ่งตรงกับโหมดการสั่นของ B_{1g} หรือ B_{3g} , A_g และ B_{2g} ตามลำดับ และพบการสั่นแบบดัดงอของ Zr-O ที่เลขคลื่น 470 และ 547 cm^{-1} ซึ่งตรงกับโหมดการสั่นของ B_{2g}

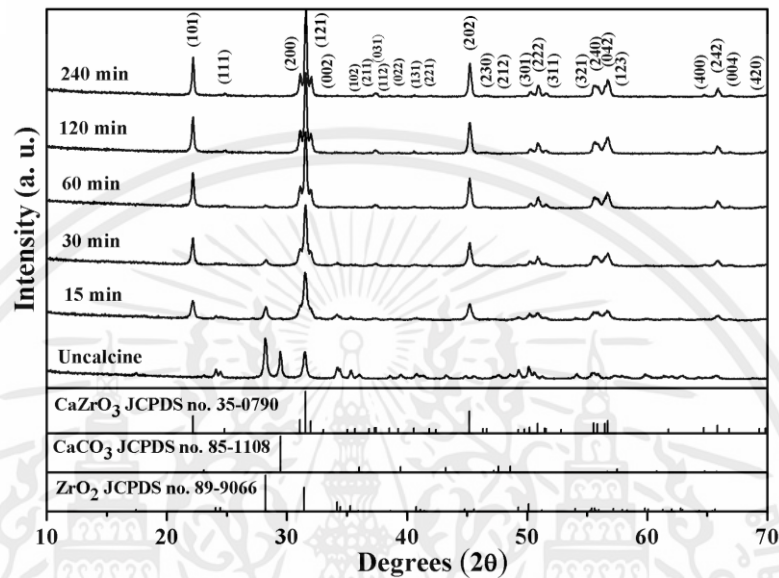
และ B_{1g} หรือ B_{3g} ตามลำดับ [67] จากรูปที่ 4.37 แสดงอินฟราเรดสเปกตรัมของผงผลึกแคลเซียมเซอร์โคเนตก่อนและหลังจากการเผาแคลไซน์ที่อุณหภูมิ 600 - 1200 องศาเซลเซียส โดยวัดในช่วง $4000-400\text{ cm}^{-1}$ ที่กราฟก่อนเผาแคลไซน์และหลังเผาแคลไซน์ที่อุณหภูมิ 600 - 800 องศาเซลเซียส จะพบพีคที่เลขคลื่น 1417 876 และ 716 cm^{-1} จะเป็นการสั่นของ CO_3^{2-} [55] ซึ่งเมื่ออุณหภูมิในการเผาแคลไซน์เพิ่มขึ้นจะไม่พบพีคการสั่นนี้ปรากฏอีก นอกจากนี้ยังพบการสั่นแบบดัดยืดของ Zr-O ในช่วงประมาณ $600-500\text{ cm}^{-1}$ จะพบพีคที่เลขคลื่น 515 538 และ 596 cm^{-1} และยังพบโหมดการสั่นของ m-ZrO₂ ที่เลขคลื่น 744 cm^{-1} อีกด้วย [68]



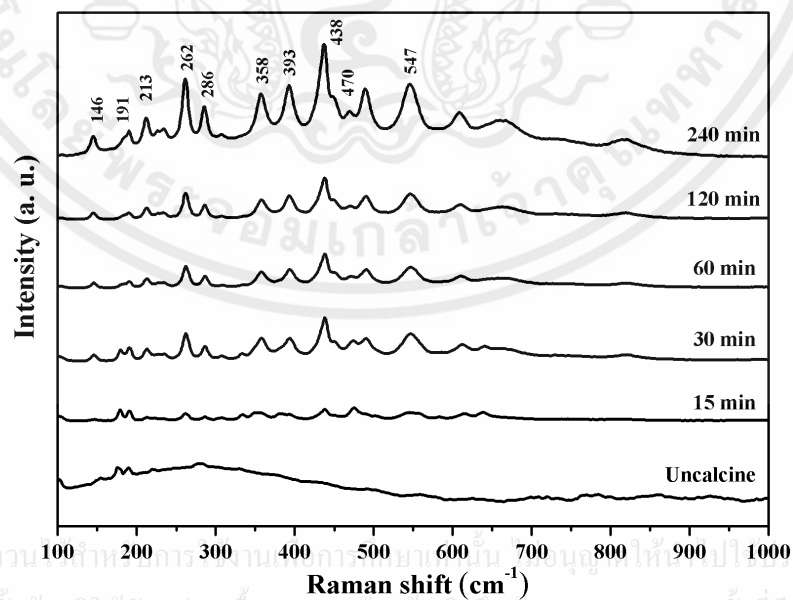
รูปที่ 4.37 อินฟราเรดสเปกตรัมของผงผลึกแคลเซียมเซอร์โคเนตก่อนและหลังจากการเผาแคลไซน์ที่อุณหภูมิ 600 - 1200 องศาเซลเซียสเป็นเวลา 4 ชั่วโมง

นอกจากอุณหภูมิในการเผาแคลไซน์จะมีความสำคัญต่อการเกิดการเกิดเฟสและโครงสร้างของแคลเซียมเซอร์โคเนตแล้ว ปัจจัยที่สำคัญอีกอย่างหนึ่งคือเวลาในการเผาแต่ละขั้นตอนการเผาแคลไซน์ จึงได้ทำการเผาแคลไซน์ที่อุณหภูมิ 900 องศาเซลเซียสและไล่เวลาในการเผาแต่ละขั้นตอน คือ 15 - 240 นาที จากรูปที่ 4.38 แสดงรูปแบบการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ของผงผลึกแคลเซียมเซอร์โคเนตก่อนและหลังจากการเผาแคลไซน์ที่อุณหภูมิ 900 องศาเซลเซียสและไล่เวลาในการเผาแต่ละขั้นตอน คือ 15 - 240 นาที พบว่ารูปแบบการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ก่อนเผาแคลไซน์สอดคล้องกับซึ่งรูปแบบการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ของสารตั้งต้น คือ แคลเซียมคาร์บอเนต (CaCO_3) จากฐานข้อมูลมาตรฐาน JCPDS เลขที่ 85-1108 และเซอร์โคเนียไดออกไซด์ (ZrO_2) จากฐานข้อมูลมาตรฐาน JCPDS เลขที่ 89-9066 เป็นเฟสหลัก โดยที่ไม่มีเฟสแคลเซียมเซอร์โคเนตและเฟสแปลกปลอมใด ๆ ปรากฏอยู่เลย เมื่อเวลาในการเผาแต่ละขั้นเท่ากับ 15 - 60 นาทีความเข้มพีกของเฟสสารตั้งต้นลดลงจนเป็นเฟสรองและความเข้มพีกของเฟสแคลเซียมเซอร์โคเนตเพิ่มขึ้นจนเป็นเฟสหลักแทน และเมื่อเวลาในการเผาแต่ละ

เท่ากับ 120 นาทีจะพบรูปแบบการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ที่สอดคล้องกับแคลเซียมเซอร์โคเนต (CaZrO_3) จากฐานข้อมูลมาตรฐาน JCPDS เลขที่ 35-0790 เป็นเฟสบริสุทธิ์โดยไม่พบเฟสของสารตั้งต้นปรากฏอยู่อีก ซึ่งเฟสบริสุทธิ์ของแคลเซียมเซอร์โคเนตที่สังเคราะห์ได้มีโครงสร้างผลึกแบบออร์โธรมบิก (Orthorhombic) และมีระบบผลึกเป็น Pnma

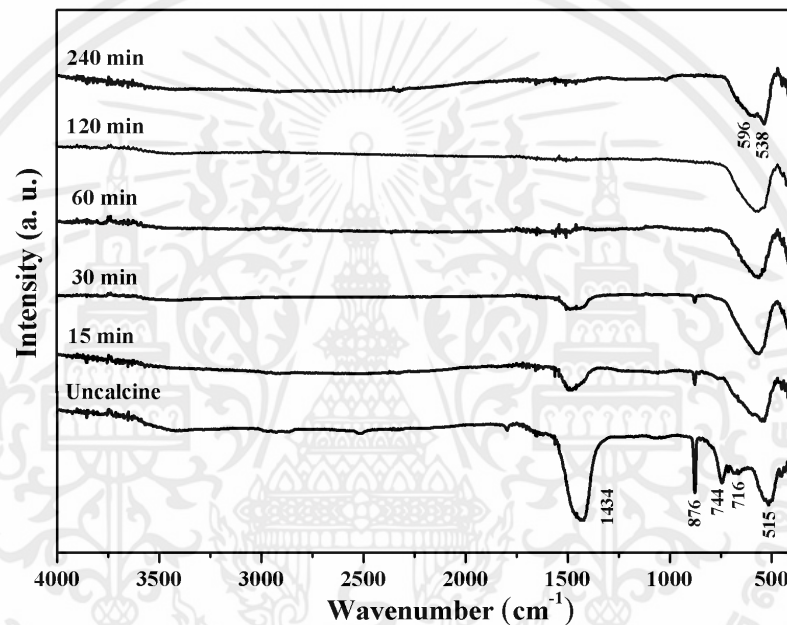


รูปที่ 4.38 รูปแบบการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ของผงผลึกแคลเซียมแคลเซียมเซอร์โคเนตก่อนและหลังจากการเผาแคลไซน์ที่อุณหภูมิ 900 องศาเซลเซียสและไต่เวลาในการเผาแซ่ คือ 15 - 240 นาที



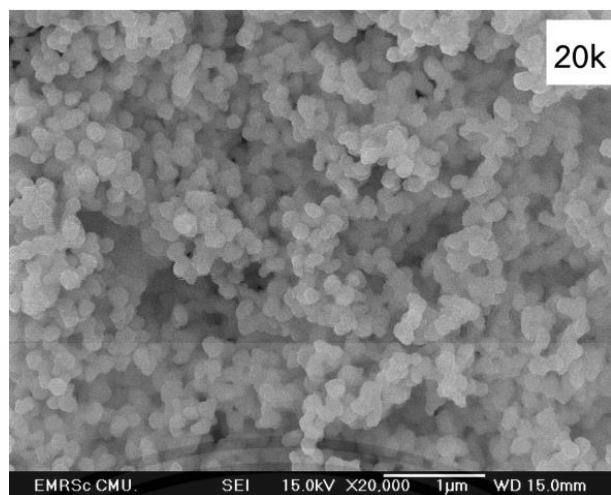
รูปที่ 4.39 รามานสเปกตรัมของผงผลึกแคลเซียมเซอร์โคเนตก่อนและหลังจากการเผาแคลไซน์ที่อุณหภูมิ 900 องศาเซลเซียสและไต่เวลาในการเผาแซ่ คือ 15 - 240 นาที

จากรูปที่ 4.39 แสดงรามานสเปกตรัมของผงผลึกแคลเซียมเซอร์โคเนตก่อนและหลังจากการเผาแคลไซน์ที่อุณหภูมิ 900 องศาเซลเซียสและไล่เวลาในการเผาแซ่ คือ 15 - 240 นาที โดยทำการวัดในช่วง $100 - 1000 \text{ cm}^{-1}$ พบการสั่นของแลตทิซที่เลขคลื่น 146 cm^{-1} ซึ่งตรงกับโหมดการสั่นของ A_g พบการสั่นแบบงอของ Zr-O ในช่วงประมาณ $200 - 300 \text{ cm}^{-1}$ จะพบพีกที่เลขคลื่น 191 213 233 262 และ 286 cm^{-1} ซึ่งตรงกับโหมดการสั่นของ B_{2g} และ A_g พบการสั่นแบบบิดตัวในช่วงประมาณ $300-450 \text{ cm}^{-1}$ จะพบพีกที่เลขคลื่น 310 358 และ 438 ซึ่งตรงกับโหมดการสั่นของ B_{1g} หรือ B_{3g} A_g และ B_{2g} ตามลำดับ และพบการสั่นแบบดัดยัดของ Zr-O ที่เลขคลื่น 470 และ 547 cm^{-1} ซึ่งตรงกับโหมดการสั่นของ B_{2g} และ B_{1g} หรือ B_{3g} ตามลำดับ [67]

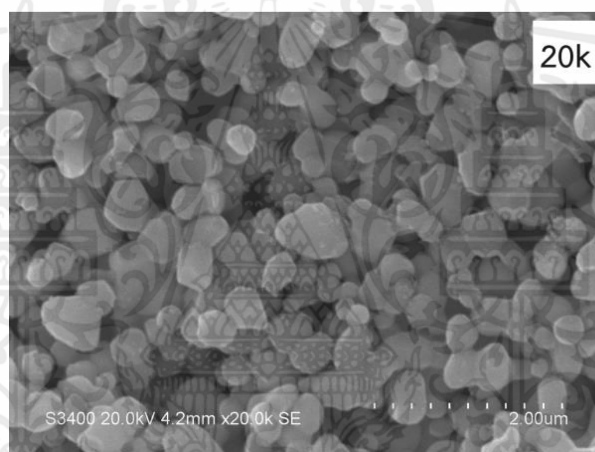


รูปที่ 4.40 อินฟราเรดสเปกตรัมของผงผลึกแคลเซียมเซอร์โคเนตก่อนและหลังจากการเผาแคลไซน์ที่อุณหภูมิ 900 องศาเซลเซียสและไล่เวลาในการเผาแซ่ คือ 15 - 240 นาที

จากรูปที่ 4.40 แสดงอินฟราเรดสเปกตรัมของผงผลึกแคลเซียมเซอร์โคเนตก่อนและหลังจากการเผาแคลไซน์ที่อุณหภูมิ 900 องศาเซลเซียสและไล่เวลาในการเผาแซ่ คือ 15 - 240 นาทีโดยวัดในช่วง $4000-400 \text{ cm}^{-1}$ ที่กราฟก่อนเผาแคลไซน์และหลังเผาแคลไซน์ที่เวลาในการเผาแซ่ คือ 15-60 นาทีจะพบพีกที่เลขคลื่น 1417 876 และ 716 cm^{-1} จะเป็นการสั่นของ CO_3^{2-} [55] ซึ่งเมื่อเวลาในการเผาแซ่เพิ่มสูงขึ้นจะไม่พบพีกการสั่นนี้ปรากฏอีก นอกจากนี้ยังพบการสั่นแบบดัดยัดของ Zr-O ในช่วงประมาณ $600 - 500 \text{ cm}^{-1}$ จะพบพีกที่เลขคลื่น 515 538 และ 596 cm^{-1} และยังพบโหมดการสั่นของ $m\text{-ZrO}_2$ ที่เลขคลื่น 744 cm^{-1} อีกด้วย [68] เท่านั้น ไม่นับรวมให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้คัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

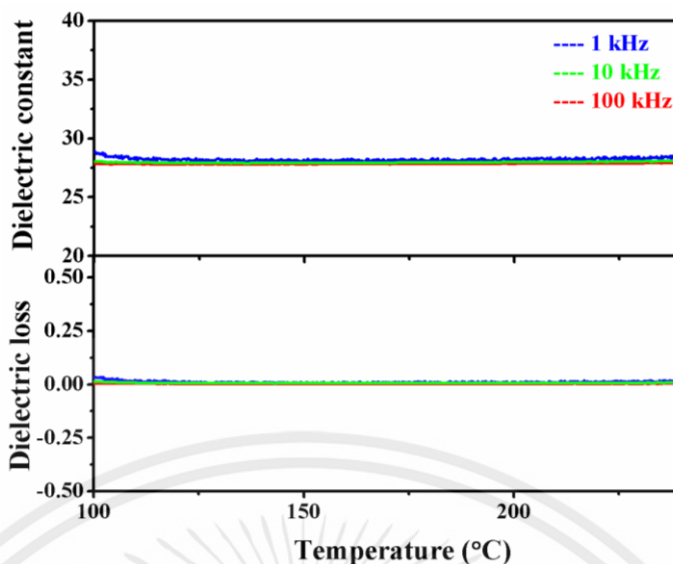


รูปที่ 4.41 สัณฐานวิทยาของผงแคลเซียมเซอร์โคเนตเผาแคลไซน์ที่อุณหภูมิ 900 องศาเซลเซียสเป็นเวลา 4 ชั่วโมง ที่กำลังขยาย 20,000 เท่า



รูปที่ 4.42 สัณฐานวิทยาของผงแคลเซียมเซอร์โคเนตเผาแคลไซน์ที่อุณหภูมิ 1200 องศาเซลเซียสเป็นเวลา 4 ชั่วโมง ที่กำลังขยาย 20,000 เท่า

จากรูปที่ 4.41 และ 4.42 แสดงสัณฐานวิทยาของผงแคลเซียมเซอร์โคเนตเผาแคลไซน์ที่อุณหภูมิ 900 และ 1200 องศาเซลเซียสเป็นเวลา 4 ชั่วโมงตามลำดับ โดยสัณฐานวิทยาของผงแคลเซียมไนโอเบตเผาแคลไซน์ที่อุณหภูมิ 900 องศาเซลเซียสแสดงลักษณะของอนุภาคทรงหลายเหลี่ยม มีขนาดเล็กใกล้เคียงกัน และจับกันเป็นกลุ่มก้อน ซึ่งลักษณะไม่แตกต่างจากสัณฐานวิทยาของผงแคลเซียมไนโอเบตเผาแคลไซน์ที่อุณหภูมิ 1200 องศาเซลเซียสซึ่งมีลักษณะของอนุภาคทรงหลายเหลี่ยม พื้นผิวเรียบ มีความใกล้เคียงกันของขนาดอนุภาคอย่างชัดเจน โดยมีขนาดอนุภาคเฉลี่ยเท่ากับ 0.41 ± 0.07 ไมโครเมตร ซึ่งมีขนาดอนุภาคใหญ่กว่าผงแคลเซียมไนโอเบตเผาแคลไซน์ที่อุณหภูมิ 900 องศาเซลเซียสที่มีขนาดอนุภาคเฉลี่ยเท่ากับ 0.12 ± 0.01 ไมโครเมตร

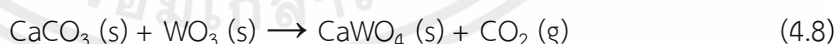


รูปที่ 4.43 ค่าคงที่ไดอิเล็กทริกและค่าการสูญเสียไดอิเล็กทริกเทียบกับการเปลี่ยนแปลงอุณหภูมิและความถี่

จากรูปที่ 4.43 แสดงค่าคงที่ไดอิเล็กทริกและค่าการสูญเสียไดอิเล็กทริกเทียบกับการเปลี่ยนแปลงอุณหภูมิ โดยทำการวัดจากอุณหภูมิ 100 - 250 องศาเซลเซียสที่ความถี่ต่าง ๆ พบว่าเมื่ออุณหภูมิสูงขึ้นเซรามิกมีค่าคงที่ไดอิเล็กทริกและค่าการสูญเสียไดอิเล็กทริกที่คงที่และมีค่าใกล้เคียงกันในทุกความถี่ที่ทำการวัด โดยที่อุณหภูมิ 100 องศาเซลเซียส ที่ความถี่ 1 kHz มีค่าคงที่ไดอิเล็กทริกอยู่ในเท่สกับ 27.8 และมีค่าการสูญเสียไดอิเล็กทริกเท่ากับ 0.003

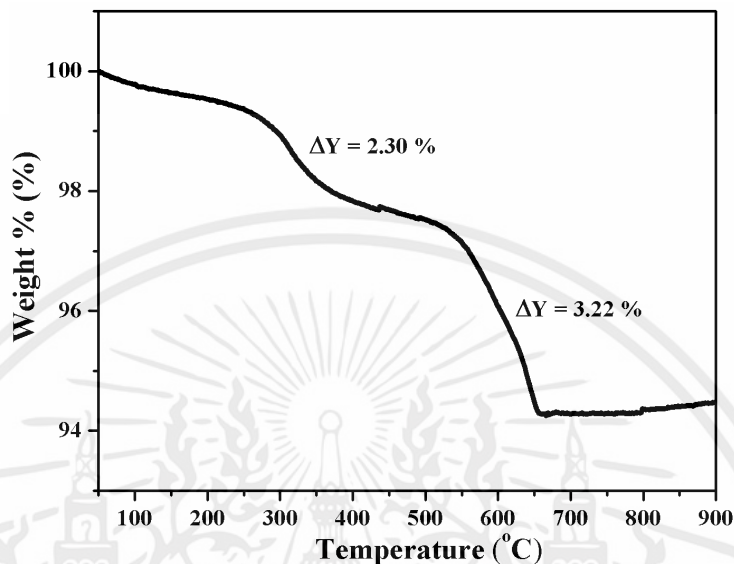
4.5 ความเป็นไปได้ในการทำใช้แคลเซียมคาร์บอเนตที่เตรียมได้จากเปลือกไข่เป็นสารตั้งต้นในการสังเคราะห์ผงผลึกแคลเซียมทังสเตต (CaWO₄)

การสังเคราะห์ผงผลึกแคลเซียมทังสเตต (CaWO₄) โดยใช้สารตั้งต้น คือ แคลเซียมคาร์บอเนตที่เตรียมได้จากเปลือกไข่และทังสเตนไตรออกไซด์ (WO₃) ดังสมการ



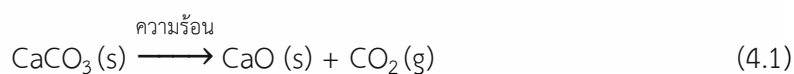
โดยวิธีปฏิกิริยาสถานะของแข็ง (solid state reaction) ทำการบดย่อยเป็นเวลา 18 ชั่วโมง นำไประเหยและอบให้แห้งสนิท จากนั้นศึกษาพฤติกรรมทางความร้อนของสารผสมระหว่างสารตั้งต้นโดยเทคนิคเทอร์โมกราวิเมตริกอะนาไลซิส (Thermogravimetric Analysis; TGA) เพื่อหาช่วงอุณหภูมิในการเผาแคลไซน์และทำการเผาแคลไซน์ใ่อุณหภูมิเพื่อศึกษาอิทธิพลของอุณหภูมิการเผาแคลไซน์ที่มีผลต่อการเกิดเฟสของสารแคลเซียมไนโอเบต จากนั้นนำผงผลึกที่ผ่านการเผาแคลไซน์มาศึกษาการเกิดเฟสและโครงสร้างด้วยเทคนิคการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ (X-Ray Diffraction; XRD) ตรวจสอบองค์ประกอบทางเคมีของผงผลึกด้วยเทคนิครามานสเปกโตรสโคปี (Raman spectroscopy;

Raman) พูเรียร์ทรานสฟอร์มอินฟราเรดสเปกโตรสโคปี (Fourier transform infrared spectroscopy; FTIR) และศึกษาโครงสร้างจุลภาคด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด (scanning electron microscope; SEM)

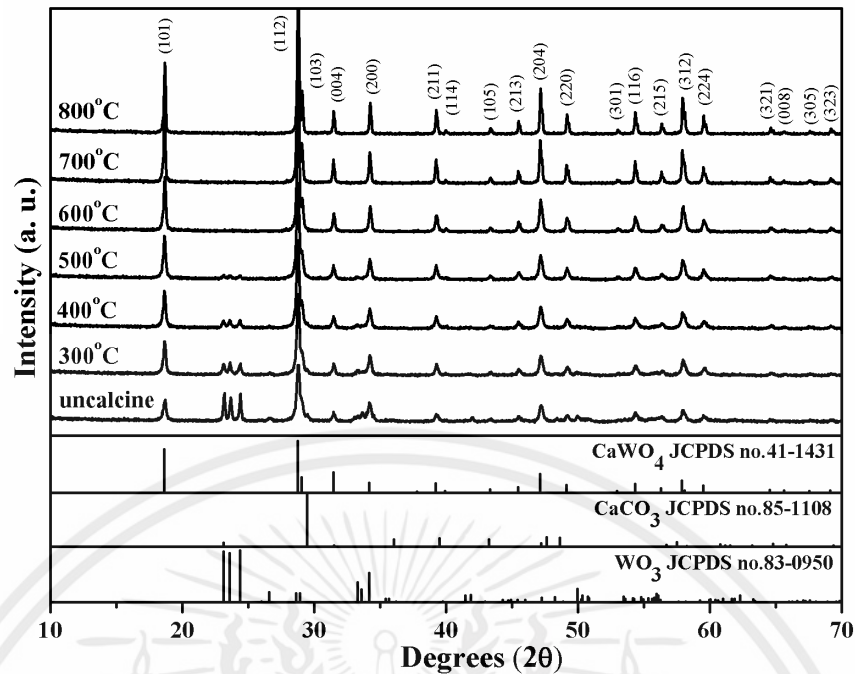


รูปที่ 4.44 ผลการศึกษาพฤติกรรมทางความร้อนของสารตั้งต้นในการสังเคราะห์ผลึกแคลเซียม ทั้งสแตด้วยวิธีปฏิบัติวิธานสถานะของแข็งโดยเทคนิคเทอร์โมกราวิเมตริกอะนาไลซิส

จากรูปที่ 4.44 แสดงผลการศึกษาพฤติกรรมทางความร้อนของสารตั้งต้นในการสังเคราะห์ผลึกแคลเซียมทั้งสแตด้วยวิธีปฏิบัติวิธานสถานะของแข็งโดยเทคนิคเทอร์โมกราวิเมตริกอะนาไลซิส โดยวัดจากอุณหภูมิห้องถึง 900 องศาเซลเซียส พบว่ามีการสลายตัวของสาร 2 ช่วงอุณหภูมิ คือ ช่วงอุณหภูมิที่ 1 ประมาณ 300 องศาเซลเซียส แสดงถึงการเกิดการสลายตัวของสารประกอบอินทรีย์ต่างๆ ภายในแคลเซียมคาร์บอเนตที่เตรียมได้จากเปลือกไข่โดยน้ำหนักลดลงเป็นร้อยละ 2.30 โดยน้ำหนักและช่วงอุณหภูมิที่ 2 ประมาณ 500 - 700 องศาเซลเซียสแสดงถึงการเกิดการสลายตัวของสารแคลเซียมคาร์บอเนต (CaCO_3) ออกมาในรูปแคลเซียมออกไซด์ (CaO) และก๊าซคาร์บอนไดออกไซด์(CO_2) [50] ดังสมการ



โดยการสลายตัวช่วงที่สองน้ำหนักลดลงเป็นร้อยละ 3.22 โดยน้ำหนักและจากผลการศึกษาพฤติกรรมของสารตั้งต้นนี้จึงได้ช่วงอุณหภูมิในการเผาแคลไซน์ คือ 300 - 800 องศาเซลเซียส ไม่ว่าจะวิธีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้คัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

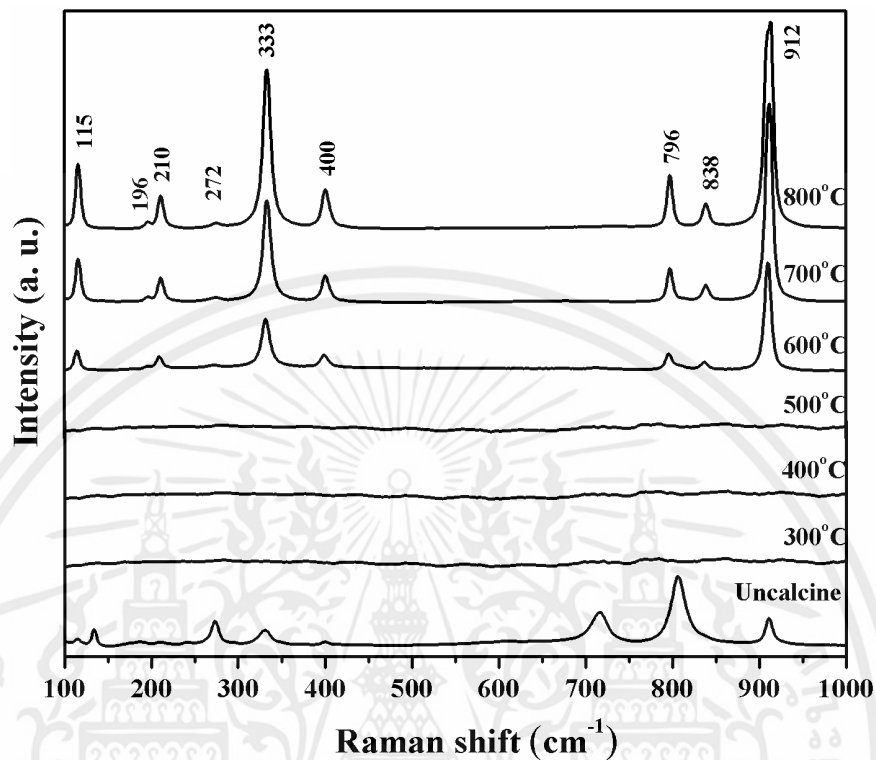


รูปที่ 4.45 รูปแบบการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ของผงผลึกแคลเซียมทังสเตตก่อนและหลังเผาแคลไซน์ที่อุณหภูมิ 300 - 800 องศาเซลเซียสเป็นเวลา 4 ชั่วโมง

จากภาพที่ 4.45 แสดงรูปแบบการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ของผงผลึกแคลเซียมทังสเตตก่อนและหลังจากการเผาแคลไซน์ที่อุณหภูมิต่าง ๆ พบว่ารูปแบบการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ก่อนเผาแคลไซน์สอดคล้องกับซึ่งรูปแบบการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ของสารตั้งต้น คือ แคลเซียมคาร์บอเนต (CaCO_3) จากฐานข้อมูลมาตรฐาน JCPDS เลขที่ 85-1108 และทังสเตนไดรอกไซด์ (WO_3) จากฐานข้อมูลมาตรฐาน JCPDS เลขที่ 83-0950 และนอกจากนี้ยังพบเฟสของแคลเซียมทังสเตต (CaWO_4) อีกด้วย คาดว่าน่าจะมีการเกิดเฟสขึ้นเพราะได้รับความร้อนจากการบดผสมเป็นเวลา 18 ชั่วโมง เมื่ออุณหภูมิการเผาแคลไซน์เท่ากับ 300 องศาเซลเซียส รูปแบบการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์แสดงเฟสแคลเซียมทังสเตตเป็นเฟสหลักและมีเฟสของสารตั้งต้นเป็นเฟสรอง เมื่อเพิ่มอุณหภูมิการเผาแคลไซน์สูงขึ้นเป็น 400 - 500 องศาเซลเซียสความเข้มพีคของเฟสสารตั้งต้นค่อยๆ ลดลงจนเมื่ออุณหภูมิการเผาแคลไซน์เท่ากับ 600 องศาเซลเซียสจะพบรูปแบบการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ที่สอดคล้องกับ แคลเซียมทังสเตต (CaWO_4) จากฐานข้อมูลมาตรฐาน JCPDS เลขที่ 41-1431 เป็นเฟสบริสุทธิ์ซึ่งไม่พบเฟสของสารตั้งต้นปรากฏอยู่อีก และเมื่อทำการเผาแคลไซน์ที่อุณหภูมิสูงขึ้นเป็น 700 - 800 องศาเซลเซียสพบรูปแบบการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ที่สอดคล้องกับแคลเซียมทังสเตตเป็นเฟสบริสุทธิ์ซึ่งไม่ปรากฏพีคแปลกปลอมใดๆ ซึ่งเฟสบริสุทธิ์ของแคลเซียมทังสเตตที่สังเคราะห์ได้มีโครงสร้างผลึกแบบเตตระโกนอล (Tetragonal)

จากผลการทดลองที่อุณหภูมิการเผาแคลไซน์เท่ากับ 600 องศาเซลเซียสสามารถเตรียมเฟสบริสุทธิ์ของแคลเซียมไนโอเบตได้ซึ่งสอดคล้องกับผลการศึกษาวงจรชีวิตของผงผลึกแคลเซียมทังสเตต

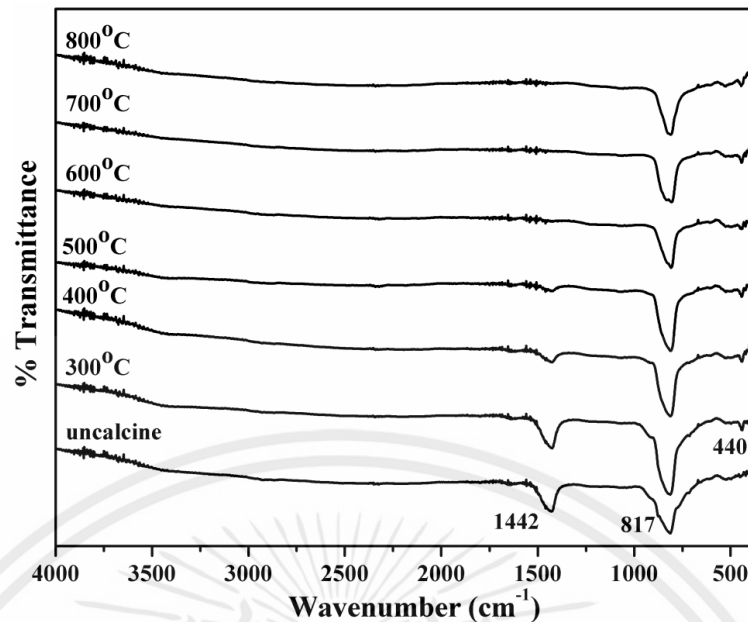
ของสารตั้งต้นคืออนุกรมการเผาแคลไซน์ที่สามารถเตรียมเฟสบริสุทธิ์ของสารนี้ได้อยู่ในช่วง 300-800 องศาเซลเซียส



รูปที่ 4.46 รามานสเปกตรัมของผงผลึกแคลเซียมทั้งสแตดก่อนและหลังจากการเผาแคลไซน์ที่อุณหภูมิ 300 - 800 องศาเซลเซียสเป็นเวลา 4 ชั่วโมง

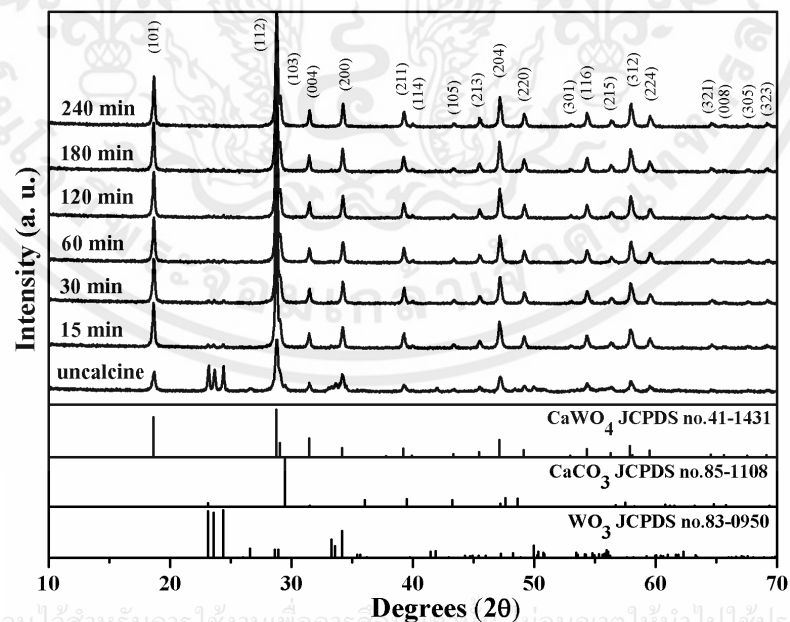
จากรูปที่ 4.46 แสดงรามานสเปกตรัมของผงผลึกแคลเซียมทั้งสแตดก่อนและหลังจากการเผาแคลไซน์ที่อุณหภูมิ 300 - 800 องศาเซลเซียส โดยทำการวัดในช่วง 100 - 1000 cm^{-1} พบโหมดการสั่นภายใน (Internal mode) ที่เลขคลื่น 912 838 796 400 และ 333 cm^{-1} ซึ่งตรงกับโหมดการสั่นของ $\nu_1(A_g)$ $\nu_3(B_g)$ $\nu_3(E_g)$ $\nu_4(B_g)$ และ $\nu_2(A_g)$ ตามลำดับ พบการหมุนแบบอิสระ (Free rotation) ที่เลขคลื่น 210 cm^{-1} และโหมดการสั่นภายนอก (External mode) ที่เลขคลื่น 115 cm^{-1} ซึ่งโหมดการสั่นที่เกิดขึ้นบ่งบอกถึงโหมดการสั่นแบบดิ่งยึดแบบสมมาตรของ W-O ในโมเลกุลของ $[\text{WO}_4]^{2-}$ [69, 70] และจากรูปที่ 4.47 แสดงอินฟราเรดสเปกตรัมของผงผลึกแคลเซียมทั้งสแตดก่อนและหลังจากการเผาแคลไซน์ที่อุณหภูมิ 300 - 800 องศาเซลเซียส โดยวัดในช่วง 4000 - 400 cm^{-1} ที่กราฟก่อนเผาแคลไซน์และหลังเผาแคลไซน์ที่อุณหภูมิ 300 - 500 องศาเซลเซียสจะพบพีกที่เลขคลื่น 1442 cm^{-1} จะเป็นการสั่นของ CO_3^{2-} [55] ซึ่งเมื่ออุณหภูมิในการเผาแคลไซน์เพิ่มขึ้นจะไม่พบพีกการสั่นนี้ปรากฏ

อีก นอกจากนี้ยังพบการสั่นแบบงอของ W-O ที่เลขคลื่น 440 cm^{-1} ซึ่งตรงกับโหมดการสั่นของ $F_2(\nu_4)$ และพบการสั่นแบบดิ่งยึดแบบไม่สมมาตรของ W-O ใน $[\text{WO}_4]^{2-}$ ที่เลขคลื่น 817 cm^{-1} ซึ่งตรงกับโหมดการสั่นของ $F_2(\nu_3)$ [69, 70]



รูปที่ 4.47 อินฟราเรดสเปกตรัมของผงผลึกแคลเซียมทั้งสแตก่อนและหลังจากการเผาแคลไซน์ที่อุณหภูมิ 300 - 800 องศาเซลเซียสเป็นเวลา 4 ชั่วโมง

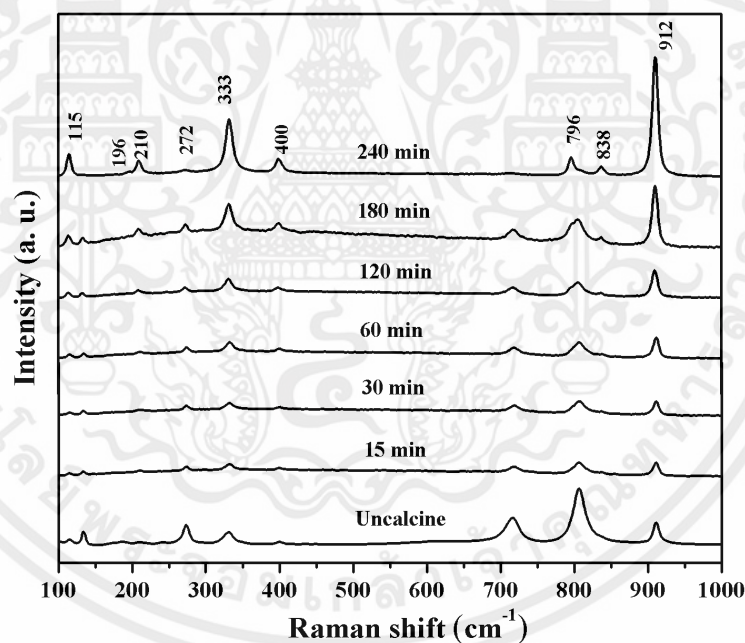
นอกจากอุณหภูมิในการเผาแคลไซน์จะมีความสำคัญต่อการเกิดการเกิดเฟสและโครงสร้างของแคลเซียมไนโอเบตแล้ว ปัจจัยที่สำคัญอีกอย่างหนึ่งคือเวลาในการเผาซึ่งขณะทำการเผาแคลไซน์จึงได้ทำการเผาแคลไซน์ที่อุณหภูมิ 900 องศาเซลเซียสและไล่เวลาในการเผาแซ่ คือ 15 - 240 นาที



เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาค้นคว้าวิจัยเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า

รูปที่ 4.48 รูปแบบการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ของผงผลึกแคลเซียมทั้งสแตก่อนและหลังเผาแคลไซน์ที่อุณหภูมิ 600 องศาเซลเซียสและไล่เวลาในการเผาแซ่ คือ 15 - 240 นาที

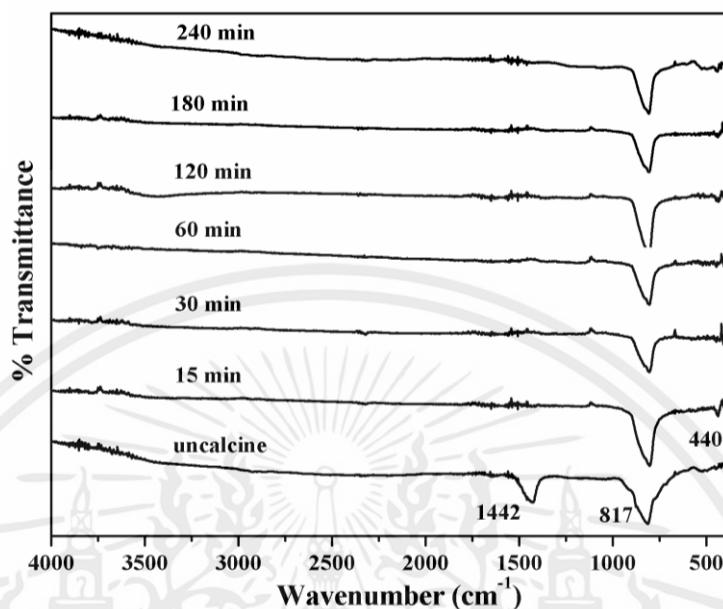
จากรูปที่ 4.48 แสดงรูปแบบการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ของผงผลึกแคลเซียมทังสเตตก่อนและหลังจากการเผาแคลไซน์ที่อุณหภูมิ 600 องศาเซลเซียสและไล่เวลาในการเผาแซ่ คือ 15 - 240 นาที พบว่ารูปแบบการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ก่อนเผาแคลไซน์สอดคล้องกับซึ่งรูปแบบการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ของสารตั้งต้น คือ แคลเซียมคาร์บอเนต (CaCO_3) จากฐานข้อมูลมาตรฐาน JCPDS เลขที่ 85-1108 และทังสเตนไดรอกไซด์ (WO_3) จากฐานข้อมูลมาตรฐาน JCPDS เลขที่ 83-0950 และนอกจากนี้ยังพบเฟสของแคลเซียมทังสเตต (CaWO_4) อีกด้วย คาดว่าน่าจะมีการเกิดเฟสขึ้นเพราะได้รับความร้อนจากการบดผสมเป็นเวลา 18 ชั่วโมง เมื่อเวลาในการเผาแซ่เท่ากับ 15 นาทีรูปแบบการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์แสดงเฟสแคลเซียมทังสเตตเป็นเฟสหลักและมีเฟสของสารตั้งต้นเป็นเฟสรอง เมื่อเพิ่มเวลาในการเผาแซ่สูงขึ้นเป็น 30 - 180 นาทีความเข้มฟีกของเฟสสารตั้งต้นค่อยๆ ลดลงจนเมื่อเวลาในการเผาแซ่เท่ากับ 240 นาทีจะพบรูปแบบการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ที่สอดคล้องกับแคลเซียมทังสเตต (CaWO_4) จากฐานข้อมูลมาตรฐาน JCPDS เลขที่ 41-1431 เป็นเฟสบริสุทธิ์ซึ่งไม่พบเฟสของสารตั้งต้นปรากฏอยู่อีก ซึ่งเฟสบริสุทธิ์ของแคลเซียมทังสเตตที่สังเคราะห์ได้มีโครงสร้างผลึกแบบเตตระโกนอล (Tetragonal)



รูปที่ 4.49 รามานสเปกตรัมของผงผลึกแคลเซียมทังสเตตก่อนและหลังจากการเผาแคลไซน์ที่อุณหภูมิ 600 องศาเซลเซียสและไล่เวลาในการเผาแซ่ คือ 15 - 240 นาที

จากรูปที่ 4.49 แสดงรามานสเปกตรัมของผงผลึกแคลเซียมทังสเตตก่อนและหลังจากการเผาแคลไซน์ที่อุณหภูมิ 600 องศาเซลเซียสและไล่เวลาในการเผาแซ่ คือ 15 - 240 นาที โดยทำการวัดในช่วง $100 - 1000 \text{ cm}^{-1}$ พบโหมดการสั่นภายใน (Internal mode) ที่เลขคลื่น 912 cm^{-1} , 838 cm^{-1} , 796 cm^{-1} , 400 cm^{-1} และ 333 cm^{-1} ซึ่งตรงกับโหมดการสั่นของ $\nu_1(\text{A}_g)$, $\nu_3(\text{B}_g)$, $\nu_3(\text{E}_g)$, $\nu_4(\text{B}_g)$ และ $\nu_2(\text{A}_g)$ ตามลำดับ พบการหมุนแบบอิสระ (Free rotation) ที่เลขคลื่น 210 cm^{-1} และโหมดการสั่นภายนอก (External

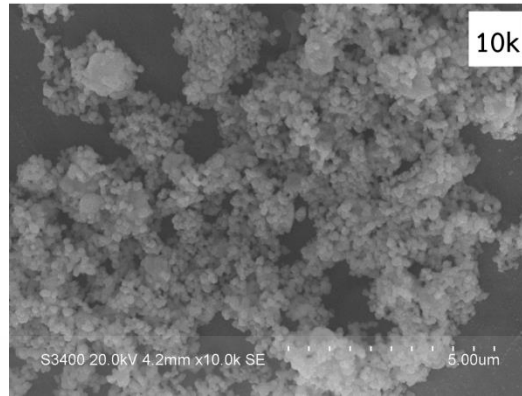
mode) ที่เลขคลื่น 115 cm^{-1} ซึ่งโหมดการสั่นที่เกิดขึ้นบ่งบอกถึงโหมดการสั่นแบบดัดยัดแบบสมมาตรของ W-O ในโมเลกุลของ $[\text{WO}_4]^{2-}$ [69, 70]



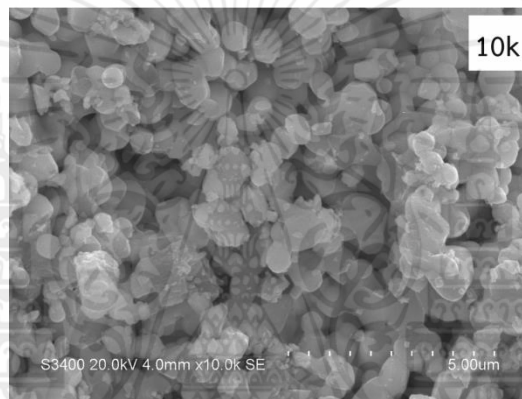
รูปที่ 4.50 อินฟราเรดสเปกตรัมของผงผลึกแคลเซียมทั้งสแตดก่อนและหลังจากการเผาแคลไซน์ที่อุณหภูมิ 600 องศาเซลเซียสและไล่เวลาในการเผาแซ่ คือ 15 - 240 นาที

จากรูปที่ 4.50 แสดงอินฟราเรดสเปกตรัมของผงผลึกแคลเซียมทั้งสแตดก่อนและหลังจากการเผาแคลไซน์ที่อุณหภูมิ 600 องศาเซลเซียสและไล่เวลาในการเผาแซ่ คือ 15 - 240 นาที โดยวัดในช่วง $4000 - 400 \text{ cm}^{-1}$ ที่กราฟก่อนเผาแคลไซน์จะพบพีกที่เลขคลื่น 1442 cm^{-1} จะเป็นการสั่นของ CO_3^{2-} [55] ซึ่งเมื่อทำการเผาแคลไซน์แล้วจะไม่พบพีกการสั่นนี้ปรากฏอีก นอกจากนี้ยังพบการสั่นแบบงอของ W-O ที่เลขคลื่น 440 cm^{-1} ซึ่งตรงกับโหมดการสั่นของ $\text{F}_2(\nu_4)$ และพบการสั่นแบบดัดยัดแบบไม่สมมาตรของ W-O ใน $[\text{WO}_4]^{2-}$ ที่เลขคลื่น 817 cm^{-1} ซึ่งตรงกับโหมดการสั่นของ $\text{F}_2(\nu_3)$ [69, 70]

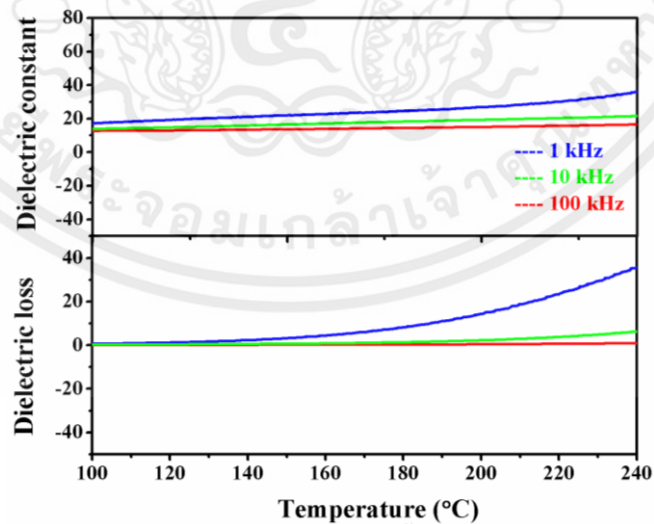
จากรูปที่ 4.51 และ 4.52 แสดงสัญญาณวิทยาของผงแคลเซียมทั้งสแตดเผาแคลไซน์ที่อุณหภูมิ 600 และ 800 องศาเซลเซียสเป็นเวลา 4 ชั่วโมงตามลำดับ โดยสัญญาณวิทยาของผงแคลเซียมทั้งสแตดเผาแคลไซน์ที่อุณหภูมิ 600 องศาเซลเซียสแสดงลักษณะของอนุภาคทรงหลายเหลี่ยม มีขนาดเล็กใกล้เคียงกันจับกันเป็นกลุ่มก้อนและยังพบอนุภาคขนาดใหญ่ปนอยู่ประปราย ซึ่งลักษณะแตกต่างจากสัญญาณวิทยาของผงแคลเซียมทั้งสแตดเผาแคลไซน์ที่อุณหภูมิ 800 องศาเซลเซียสซึ่งมีลักษณะของอนุภาคทรงหลายเหลี่ยม พื้นผิวเรียบ มีความแตกต่างกันของขนาดอนุภาคเล็กและใหญ่อย่างชัดเจน และแต่ละอนุภาคเชื่อมเข้าหากันที่ขอบของอนุภาค โดยมีขนาดอนุภาคเฉลี่ยเท่ากับ 0.83 ± 0.22 ไมโครเมตร ซึ่งมีขนาดอนุภาคใหญ่กว่าผงแคลเซียมโนโอเบตเผาแคลไซน์ที่อุณหภูมิ 900 องศาเซลเซียสที่มีขนาดอนุภาคเฉลี่ยเท่ากับ 0.20 ± 0.03 ไมโครเมตร



รูปที่ 4.51 สัณฐานวิทยาของผงแคลเซียมทังสเตตเผาแคลไซน์ที่อุณหภูมิ 600 องศาเซลเซียสเป็นเวลา 4 ชั่วโมง ที่กำลังขยาย 10,000 เท่า

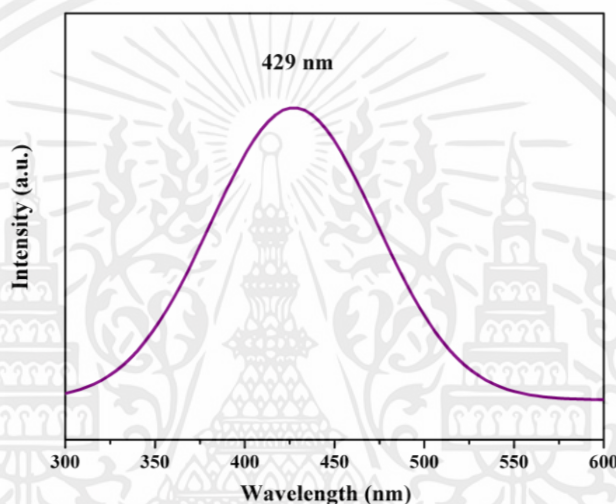


รูปที่ 4.52 สัณฐานวิทยาของผงแคลเซียมทังสเตตเผาแคลไซน์ที่อุณหภูมิ 800 องศาเซลเซียสเป็นเวลา 4 ชั่วโมง ที่กำลังขยาย 10,000 เท่า



รูปที่ 4.53 ค่าคงที่ไดอิเล็กทริกและค่าการสูญเสียไดอิเล็กทริกเทียบกับการเปลี่ยนแปลงอุณหภูมิและไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกความถี่ให้คัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

จากรูปที่ 4.53 แสดงค่าคงที่ไดอิเล็กทริกและค่าการสูญเสียไดอิเล็กทริกเทียบกับการเปลี่ยนแปลงอุณหภูมิ โดยทำการวัดจากอุณหภูมิ 100 - 240 องศาเซลเซียสที่ความถี่ต่าง ๆ พบว่าเมื่ออุณหภูมิสูงขึ้นเซรามิกมีค่าคงที่ไดอิเล็กทริกและค่าการสูญเสียไดอิเล็กทริกเพิ่มขึ้นเพียงเล็กน้อย และมีค่าใกล้เคียงกันในทุกความถี่ที่ทำการวัด โดยที่อุณหภูมิ 100 องศาเซลเซียส ที่ความถี่ 1 kHz มีค่าคงที่ไดอิเล็กทริกเท่ากับ 12.6 และมีค่าการสูญเสียไดอิเล็กทริกเท่ากับ 0.6 นอกจากนี้ยังได้วัดสมบัติทางแสง คือ ฟลูออเรสเซนส์ ของแคลเซียมทั้งสแตตอีกด้วย พบว่าเมื่อได้รับพลังงานกระตุ้นที่ 235 นาโนเมตรแคลเซียมทั้งสแตตที่สังเคราะห์ได้สามารถคายแสงที่มีความยาวคลื่น 429 นาโนเมตร ซึ่งอยู่ในย่านของแสงสีฟ้าดังรูปที่ 4.54



รูปที่ 4.54 สเปกตรัมฟลูออเรสเซนส์ของแคลเซียมทั้งสแตตสังเคราะห์โดยวิธีปฏิบัติภาสภาวะของแข็ง ภายหลังการเผาแคลไซน์ที่อุณหภูมิ 600 องศาเซลเซียสเป็นเวลา 4 ชั่วโมง

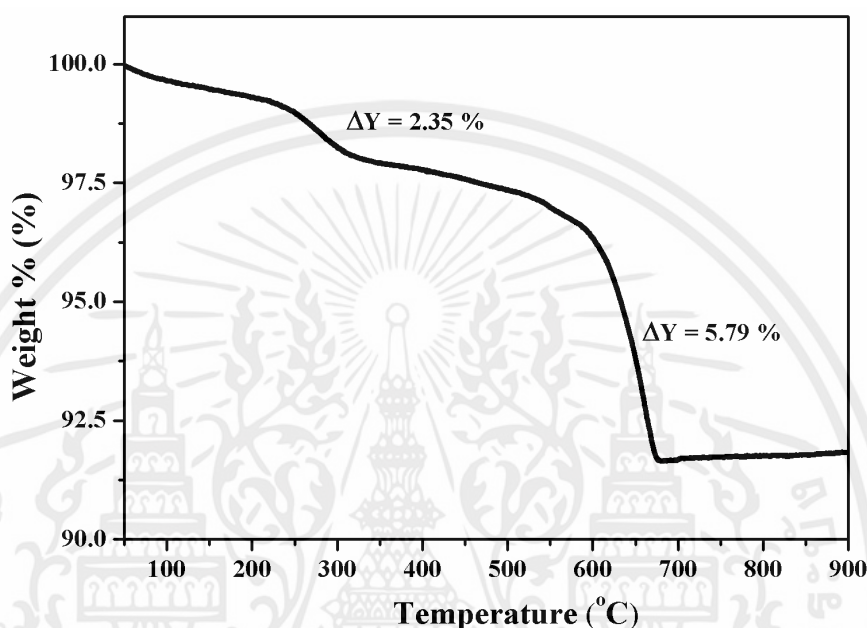
4.6 ความเป็นไปได้ในการทำใช้แคลเซียมคาร์บอเนตที่เตรียมได้จากเปลือกไข่เป็นสารตั้งต้นในการสังเคราะห์ผงผลึกแคลเซียมคอปเปอร์ไททาเนต ($\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$)

การสังเคราะห์ผงผลึกแคลเซียมคอปเปอร์ไททาเนต ($\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$) โดยใช้สารตั้งต้น คือ แคลเซียมคาร์บอเนตที่เตรียมได้จากเปลือกไข่ คอปเปอร์ออกไซด์ (CuO) และไทเทเนียมไดออกไซด์ (TiO_2) ดังสมการ



โดยวิธีปฏิบัติภาสภาวะของแข็ง (solid state reaction) ทำการบดย่อยเป็นเวลา 18 ชั่วโมง นำไประเหยและอบให้แห้งสนิท จากนั้นศึกษาพฤติกรรมทางความร้อนของสารผสมระหว่างสารตั้งต้นโดยเทคนิคเทอร์โมกราวิเมตริกอะนาไลซิส (Thermogravimetric Analysis; TGA) เพื่อหาช่วงอุณหภูมิในการเผาแคลไซน์และทำการเผาแคลไซน์ไล่อุณหภูมิเพื่อศึกษาอิทธิพลของอุณหภูมิการเผาแคลไซน์ที่

มีผลต่อการเกิดเฟสของสารแคลเซียมไนโอเบต จากนั้นนำผลึกที่ผ่านการเผาแคลไซน์มาศึกษาการเกิดเฟสและโครงสร้างด้วยเทคนิคการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ (X-Ray Diffraction; XRD) ตรวจสอบองค์ประกอบทางเคมีของผลึกด้วยเทคนิครามานสเปกโตรสโกปี (Raman spectroscopy; Raman) พูเรียร์ทรานสฟอร์มอินฟราเรดสเปกโตรสโกปี (Fourier transform infrared spectroscopy; FTIR)

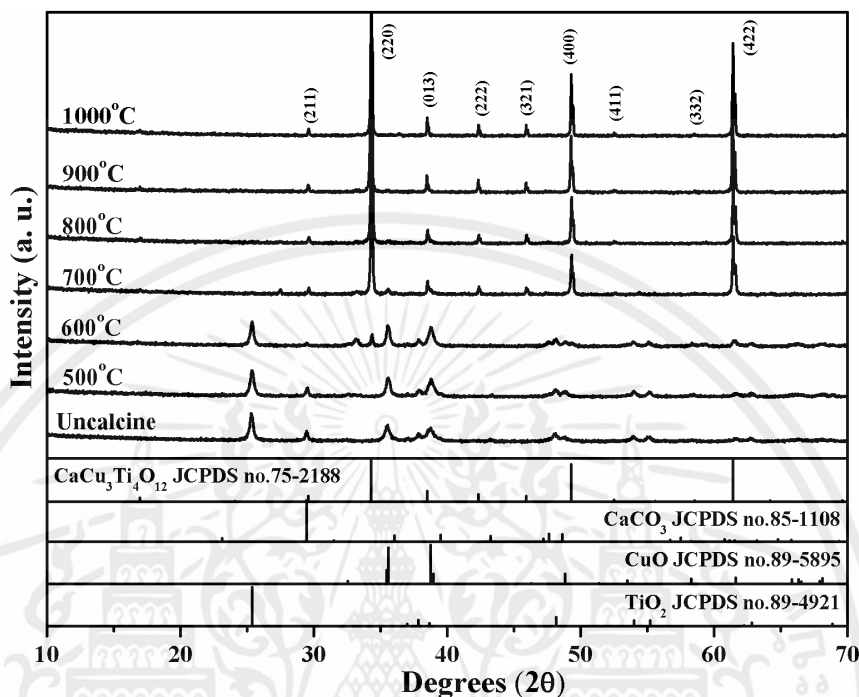


รูปที่ 4.55 ผลการศึกษาพฤติกรรมทางความร้อนของสารตั้งต้นในการสังเคราะห์ผงผลึกแคลเซียมคอปเปอร์ไททาเนตด้วยวิธีปฏิกิริยาสถานะของแข็งโดยเทคนิคเทอร์โมกราวิเมตริกอะนาไลซิส

จากรูปที่ 4.55 แสดงผลการศึกษาพฤติกรรมทางความร้อนของสารตั้งต้นในการสังเคราะห์ผงผลึกแคลเซียมคอปเปอร์ไททาเนตด้วยวิธีปฏิกิริยาสถานะของแข็งโดยเทคนิคเทอร์โมกราวิเมตริกอะนาไลซิส โดยวัดจากอุณหภูมิห้องถึง 900 องศาเซลเซียส พบว่ามีการสลายตัวของสาร 2 ช่วงอุณหภูมิ คือ ช่วงอุณหภูมิที่ 1 ประมาณ 250 องศาเซลเซียส แสดงถึงการเกิดการสลายตัวของสารประกอบอินทรีย์ต่างๆ ภายในแคลเซียมคาร์บอเนตที่เตรียมได้จากเปลือกไข่โดยน้ำหนักลดลงเป็นร้อยละ 2.35 โดยน้ำหนักและช่วงอุณหภูมิที่ 2 ประมาณ 550 - 700 องศาเซลเซียสแสดงถึงการเกิดการสลายตัวของสารแคลเซียมคาร์บอเนต (CaCO_3) ออกมาในรูปแคลเซียมออกไซด์ (CaO) และก๊าซคาร์บอนไดออกไซด์ (CO_2) [50] ดังสมการ

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้คัดลอก $\text{CaCO}_3(\text{s}) \xrightarrow{\text{ความร้อน}} \text{CaO}(\text{s}) + \text{CO}_2(\text{g})$ เอกสารทุกครั้งที่มีการนำไป (4.1)

โดยการสลายตัวช่วงที่สองน้ำหนักลดลงเป็นร้อยละ 5.79 โดยน้ำหนักและจากผลการศึกษาพฤติกรรมทางความร้อนของสารตั้งต้นนี้จึงได้ช่วงอุณหภูมิในการเผาแคลไซน์ คือ 500 - 1000 องศาเซลเซียส

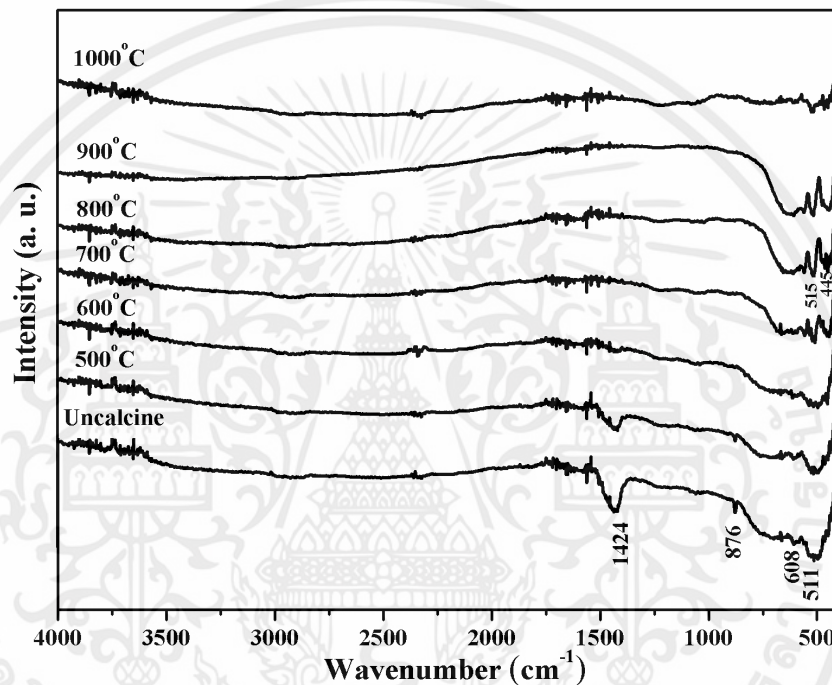


รูปที่ 4.56 รูปแบบการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ของผงผลึกแคลเซียมคอปเปอร์ไททาเนตก่อนและหลังเผาแคลไซน์ที่อุณหภูมิ 500 - 1000 องศาเซลเซียสเป็นเวลา 4 ชั่วโมง

จากรูปที่ 4.56 แสดงรูปแบบการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ของผงผลึกแคลเซียมคอปเปอร์ไททาเนตก่อนและหลังจากการเผาแคลไซน์ที่อุณหภูมิต่าง ๆ พบว่ารูปแบบการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ก่อนเผาแคลไซน์และเผาแคลไซน์ที่ 500 องศาเซลเซียสสอดคล้องกับซึ่งรูปแบบการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ของสารตั้งต้น คือ แคลเซียมคาร์บอเนต (CaCO_3) จากฐานข้อมูลมาตรฐาน JCPDS เลขที่ 85-1108 คอปเปอร์ออกไซด์ (CuO) จากฐานข้อมูลมาตรฐาน JCPDS เลขที่ 89-5895 และไทเทเนียมไดออกไซด์ (TiO_2) จากฐานข้อมูลมาตรฐาน JCPDS เลขที่ 89-4921 เมื่ออุณหภูมิการเผาแคลไซน์เท่ากับ 600 องศาเซลเซียส รูปแบบการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์แสดงเฟสของสารตั้งต้นเป็นเฟสหลักและมีเฟสแคลเซียมคอปเปอร์ไททาเนตเป็นเฟสรอง เมื่อเพิ่มอุณหภูมิการเผาแคลไซน์สูงขึ้นเป็น 700 องศาเซลเซียสความเข้มพีกของเฟสสารตั้งต้นลดลงจนเป็นเฟสรองและความเข้มพีกของเฟสแคลเซียมคอปเปอร์ไททาเนตเพิ่มขึ้นจนเป็นเฟสหลักแทน จนเมื่ออุณหภูมิการเผาแคลไซน์เท่ากับ 800 องศาเซลเซียสจะพบรูปแบบการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ที่สอดคล้องกับแคลเซียมคอปเปอร์ไททาเนตถ้าไม่ว่ากรณี ($\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$) จากฐานข้อมูลมาตรฐาน JCPDS เลขที่ 75-2188 เป็นเฟสบริสุทธิ์ซึ่งไม่พบเฟสของสารตั้งต้นปรากฏอยู่อีก และเมื่อทำการเผาแคลไซน์ที่อุณหภูมิสูงขึ้นเป็น 900-1000 องศาเซลเซียส

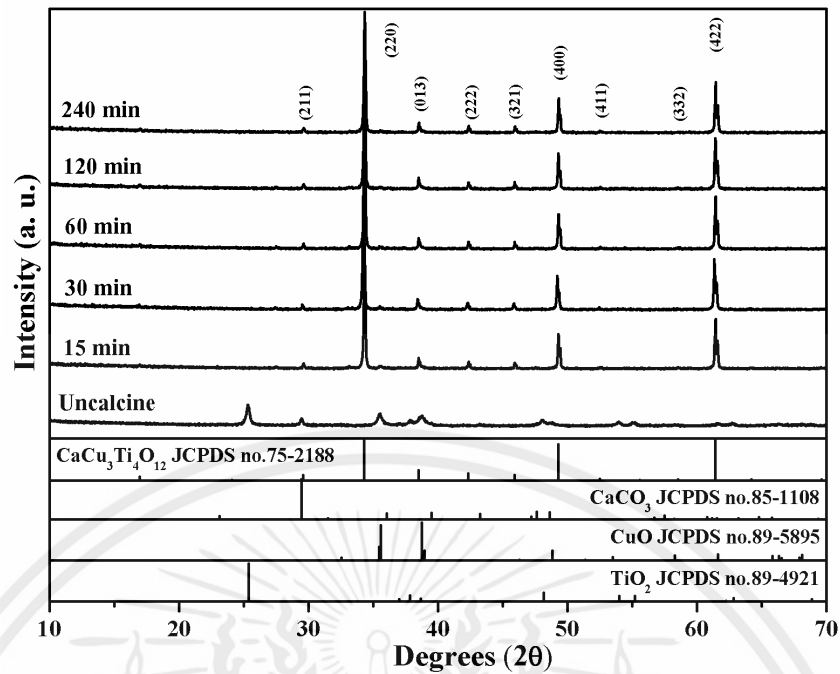
พบรูปแบบการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ที่สอดคล้องกับแคลเซียมคอปเปอร์ไททาเนตเป็นเฟสบริสุทธิ์ซึ่งไม่ปรากฏฟีกแปลกปลอมใด ๆ ซึ่งเฟสบริสุทธิ์ของแคลเซียมคอปเปอร์ไททาเนตที่สังเคราะห์ได้มีโครงสร้างผลึกแบบคิวบิก (Cubic) และมีระบบผลึกเป็น $Im\bar{3}$

จากผลการทดลองที่อุณหภูมิการเผาแคลไซน์เท่ากับ 800 องศาเซลเซียสสามารถเตรียมเฟสบริสุทธิ์ของแคลเซียมไนโอเบตได้ซึ่งสอดคล้องกับผลการศึกษาพฤติกรรมทางความร้อนของผงผสมของสารตั้งต้น คืออุณหภูมิการเผาแคลไซน์ที่สามารถเตรียมเฟสบริสุทธิ์ของสารนี้ได้อยู่ในช่วง 500 - 1000 องศาเซลเซียส

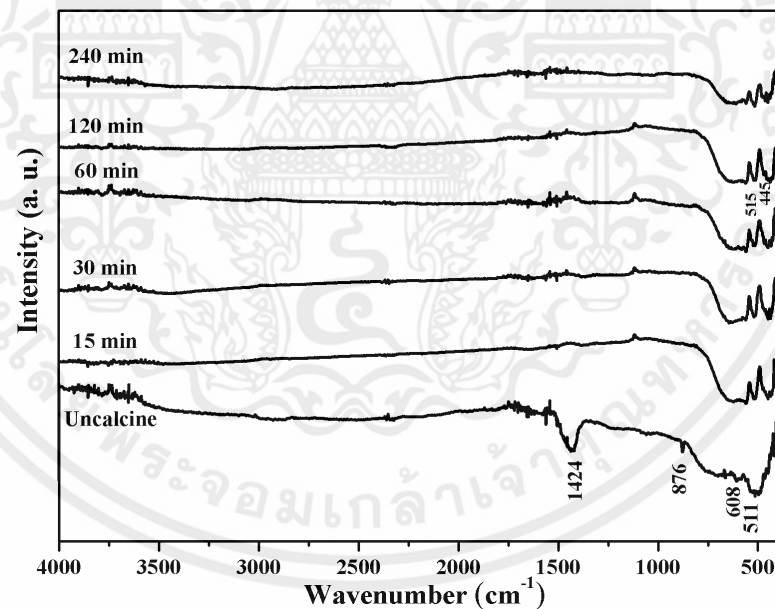


รูปที่ 4.57 อินฟราเรดสเปกตรัมของผงผลึกแคลเซียมคอปเปอร์ไททาเนตก่อนและหลังจากการเผาแคลไซน์ที่อุณหภูมิ 500 - 1000 องศาเซลเซียสเป็นเวลา 4 ชั่วโมง

จากรูปที่ 4.57 แสดงอินฟราเรดสเปกตรัมของผงผลึกแคลเซียมคอปเปอร์ไททาเนตก่อนและหลังจากการเผาแคลไซน์ที่อุณหภูมิ 500 - 1000 องศาเซลเซียส โดยวัดในช่วง $4000 - 400 \text{ cm}^{-1}$ ที่กราฟก่อนเผาแคลไซน์และหลังเผาแคลไซน์ที่อุณหภูมิ 500 - 700 องศาเซลเซียสจะพบฟีกที่เลขคลื่น 1442 และ 876 cm^{-1} จะเป็นโหมดการสั่นของ CO_3^{2-} [55] ซึ่งเมื่ออุณหภูมิในการเผาแคลไซน์เพิ่มขึ้นจะไม่พบฟีกการสั่นนี้ปรากฏอีก นอกจากนี้ยังพบฟีกที่เลขคลื่น 463 cm^{-1} ซึ่งเป็นโหมดการสั่นของ Ti-O-Ti พบโหมดการสั่นของ Cu-O ที่ฟีกเลขคลื่น 525 cm^{-1} พบโหมดการสั่นของ Ca-O ที่เลขคลื่น 606 cm^{-1} และยังพบฟีกที่เลขคลื่นในช่วง $380 - 700 \text{ cm}^{-1}$ ซึ่งเป็นโหมดการสั่นของ CuO_4 และ TiO_6 ถ้าไม่ว่ากรณีใดในโครงสร้าง $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ [71] นี้จะไม่มี และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้



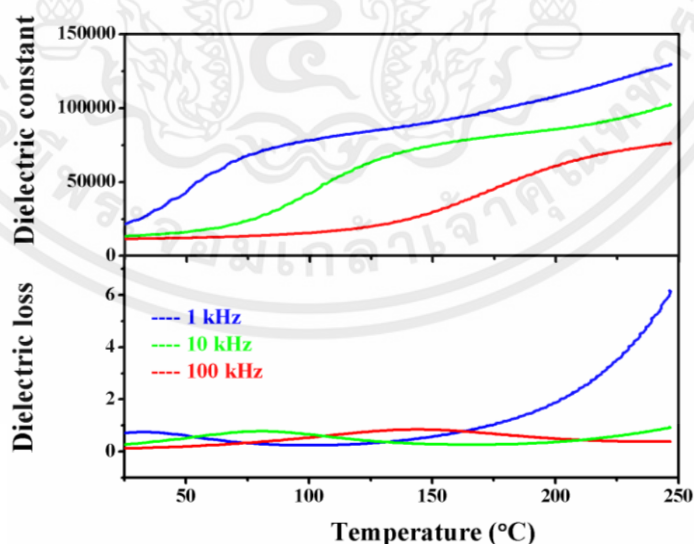
รูปที่ 4.58 รูปแบบการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ของผงผลึกแคลเซียมคอปเปอร์ไททาเนตก่อนและหลังเผาแคลไซน์ที่อุณหภูมิ 800 องศาเซลเซียสและไ้เวลาในการเผาแซ่ คือ 15 - 240 นาที



รูปที่ 4.59 อินฟราเรดสเปกตรัมของผงผลึกแคลเซียมคอปเปอร์ไททาเนตก่อนและหลังจากการเผาแคลไซน์ที่อุณหภูมิ 800 องศาเซลเซียสและไ้เวลาในการเผาแซ่ คือ 15 - 240 นาที

เอกสารนี้เป็นเอกสารนอกจากอุณหภูมิจึงมีความสำคัญต่อการเกิดการเกิดเฟสและโครงสร้าง
ไม่ว่ากรณีใดของแคลเซียมคอปเปอร์ไททาเนตแล้ว ปัจจัยที่สำคัญอีกอย่างหนึ่งคือเวลาในการเผาแซ่ขณะทำการ
เผาแคลไซน์ จึงได้ทำการเผาแคลไซน์ที่อุณหภูมิ 800 องศาเซลเซียสและไ้เวลาในการเผาแซ่ คือ

15-240 นาที รูปที่ 4.58 แสดงรูปแบบการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ของผงผลึกแคลเซียมคอปเปอร์ไททาเนตก่อนและหลังเผาแคลไซน์ที่อุณหภูมิ 800 องศาเซลเซียสและไล่เวลาในการเผาแซ่ คือ 15-240 นาที พบว่ารูปแบบการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ก่อนเผาแคลไซน์สอดคล้องกับซึ่งรูปแบบการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ของสารตั้งต้น คือ แคลเซียมคาร์บอเนต (CaCO_3) จากฐานข้อมูลมาตรฐาน JCPDS เลขที่ 85-1108 คอปเปอร์ออกไซด์ (CuO) จากฐานข้อมูลมาตรฐาน JCPDS เลขที่ 89-5895 และไทเทเนียมไดออกไซด์ (TiO_2) จากฐานข้อมูลมาตรฐาน JCPDS เลขที่ 89-4921 เมื่อเวลาในการเผาแซ่เท่ากับ 15-120 นาทีรูปแบบการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์แสดงเฟสแคลเซียมคอปเปอร์ไททาเนตเป็นเฟสหลักและพบเฟสของสารตั้งต้นเล็กน้อย จนเมื่อเวลาในการเผาแซ่เท่ากับ 240 นาทีจะพบรูปแบบการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ที่สอดคล้องกับแคลเซียมคอปเปอร์ไททาเนต ($\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$) จากฐานข้อมูลมาตรฐาน JCPDS เลขที่ 75-2188 เป็นเฟสบริสุทธิ์ซึ่งไม่พบเฟสของสารตั้งต้นปรากฏอยู่อีก ซึ่งเฟสบริสุทธิ์ของแคลเซียมคอปเปอร์ไททาเนตที่สังเคราะห์ได้มีโครงสร้างผลึกแบบคิวบิก (Cubic) และมีระบบผลึกเป็น $\text{Im}\bar{3}$ และจากรูปที่ 4.59 แสดงอินฟราเรดสเปกตรัมของผงผลึกแคลเซียมคอปเปอร์ไททาเนตก่อนและหลังจากการเผาแคลไซน์ที่อุณหภูมิ 800 องศาเซลเซียสและไล่เวลาในการเผาแซ่ คือ 15 - 240 นาที โดยวัดในช่วง $4000 - 400 \text{ cm}^{-1}$ ที่กราฟก่อนเผาแคลไซน์จะพบพีกที่เลขคลื่น 1442 และ 876 cm^{-1} จะเป็นโหมดการสั่นของ CO_3^{2-} ซึ่งเมื่ออุณหภูมิในการเผาแคลไซน์เพิ่มขึ้นจะไม่พบพีกการสั่นนี้ปรากฏอีก นอกจากนี้ยังพบพีกที่เลขคลื่น 463 cm^{-1} ซึ่งเป็นโหมดการสั่นของ Ti-O-Ti พบโหมดการสั่นของ Cu-O ที่พีกเลขคลื่น 525 cm^{-1} พบโหมดการสั่นของ Ca-O ที่เลขคลื่น 606 cm^{-1} และยังพบพีกที่เลขคลื่นในช่วง $380-700 \text{ cm}^{-1}$ ซึ่งเป็นโหมดการสั่นของ CuO_4 และ TiO_6 ในโครงสร้าง $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ [71]



เอกสารนี้เป็นรูปที่ 4.60 ค่าคงที่ไดอิเล็กทริกและค่าการสูญเสียไดอิเล็กทริกเกี่ยวกับการเปลี่ยนแปลงอุณหภูมิและค่าไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกความมีให้คัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

จากรูปที่ 4.60 แสดงค่าคงที่ไดอิเล็กทริกและค่าการสูญเสียไดอิเล็กทริกเทียบกับการเปลี่ยนแปลงอุณหภูมิ โดยทำการวัดจากอุณหภูมิ 25 - 250 องศาเซลเซียสที่ความถี่ต่าง ๆ พบว่าเมื่ออุณหภูมิสูงขึ้นเซรามิกมีค่าคงที่ไดอิเล็กทริกเพิ่มขึ้นและมีค่าค่าคงที่ไดอิเล็กทริกแตกต่างกันในททุกความถี่ที่ทำการวัด ในส่วนค่าการสูญเสียไดอิเล็กทริกพบว่าเมื่ออุณหภูมิสูงขึ้นเซรามิกมีค่าคงที่การสูญเสียไดอิเล็กทริกใกล้เคียงกันที่ความถี่ 10 และ 100 กิโลเฮิร์ตซ์ โดยที่ความถี่ 10 kHz ที่อุณหภูมิ 25 องศาเซลเซียสมีค่าคงที่ไดอิเล็กทริกเท่ากับ 11,000 และมีค่าการสูญเสียไดอิเล็กทริกเท่ากับ 0.26



เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้คัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

บทที่ 5

สรุปผลการวิจัยและข้อเสนอแนะ

5.1 สรุปผลการวิจัย

จากการศึกษาการสังเคราะห์ระบบที่มีแคลเซียมเป็นองค์ประกอบหลัก 5 ระบบด้วยกัน ได้แก่ CaNb_2O_6 , $\text{Ca}_4\text{Nb}_2\text{O}_9$, CaZrO_3 , CaWO_4 และ $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ ด้วยวิธีปฏิกิริยาสถานะของแข็ง (solid state reaction) โดยทำการศึกษาอิทธิพลของตัวแปรในกระบวนการเตรียมซึ่งได้แก่ อุณหภูมิและเวลาในการแคลไซน์ที่มีผลต่อการเกิดเฟสบริสุทธิ์ของสาร สามารถสรุปผลได้ดังนี้

5.1.1 แคลเซียมไนโอเบต (CaNb_2O_6)

จากผลการตรวจสอบโครงสร้างผลึกโดยเทคนิคการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์พบว่าสามารถสังเคราะห์เฟสบริสุทธิ์ของแคลเซียมไนโอเบตด้วยวิธีปฏิกิริยาสถานะของแข็งได้ที่อุณหภูมิ 1000 องศาเซลเซียสและเวลาในการเผาแช่เท่ากับ 240 นาที ซึ่งเฟสบริสุทธิ์ของแคลเซียมไนโอเบตที่สังเคราะห์ได้มีความสอดคล้องกับรูปแบบการเลี้ยวเบนของของรังสีเอกซ์ของแคลเซียมไนโอเบตจากฐานข้อมูลมาตรฐาน JCPDS เลขที่ 71-2406 ซึ่งมีโครงสร้างผลึกแบบออร์โธรมบิก

5.1.2 แคลเซียมไนโอเบต ($\text{Ca}_4\text{Nb}_2\text{O}_9$)

จากผลการตรวจสอบโครงสร้างผลึกโดยเทคนิคการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์พบว่าสามารถสังเคราะห์เฟสบริสุทธิ์ของแคลเซียมไนโอเบตด้วยวิธีปฏิกิริยาสถานะของแข็งได้ที่อุณหภูมิ 1000 องศาเซลเซียสและเวลาในการเผาแช่เท่ากับ 240 นาที ซึ่งเฟสบริสุทธิ์ของแคลเซียมไนโอเบตที่สังเคราะห์ได้มีความสอดคล้องกับรูปแบบการเลี้ยวเบนของของรังสีเอกซ์ของแคลเซียมไนโอเบตจากฐานข้อมูลมาตรฐาน JCPDS เลขที่ 49-0911 ซึ่งมีโครงสร้างผลึกแบบโมโนคลินิก

5.1.3 แคลเซียมเซอร์โคเนต (CaZrO_3)

จากผลการตรวจสอบโครงสร้างผลึกโดยเทคนิคการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์พบว่าสามารถสังเคราะห์เฟสบริสุทธิ์ของแคลเซียมเซอร์โคเนตด้วยวิธีปฏิกิริยาสถานะของแข็งได้ที่อุณหภูมิ 900 องศาเซลเซียสและเวลาในการเผาแช่เท่ากับ 240 นาที ซึ่งเฟสบริสุทธิ์ของแคลเซียมเซอร์โคเนตที่สังเคราะห์ได้มีความสอดคล้องกับรูปแบบการเลี้ยวเบนของของรังสีเอกซ์ของแคลเซียมเซอร์โคเนตจากฐานข้อมูลมาตรฐาน JCPDS เลขที่ 35-0790 ซึ่งมีโครงสร้างผลึกแบบออร์โธรมบิก

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้คัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

5.1.4 แคลเซียมทังสเตต (CaWO_4)

จากผลการตรวจสอบโครงสร้างผลึกโดยเทคนิคการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์พบว่าสามารถสังเคราะห์เฟสบริสุทธิ์ของแคลเซียมทังสเตตด้วยวิธีปฏิกิริยาสถานะของแข็งได้ที่อุณหภูมิ 600 องศาเซลเซียสและเวลาในการเผาแห้งเท่ากับ 240 นาที ซึ่งเฟสบริสุทธิ์ของแคลเซียมทังสเตตที่สังเคราะห์ได้มีความสอดคล้องกับรูปแบบการเลี้ยวเบนของของรังสีเอกซ์ของแคลเซียมทังสเตตจากฐานข้อมูลมาตรฐาน JCPDS เลขที่ 41-1431 ซึ่งมีโครงสร้างผลึกแบบเตตระโกนอล

5.1.5 แคลเซียมคอปเปอร์ไททาเนต ($\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$)

จากผลการตรวจสอบโครงสร้างผลึกโดยเทคนิคการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์พบว่าสามารถสังเคราะห์เฟสบริสุทธิ์ของแคลเซียมคอปเปอร์ไททาเนตด้วยวิธีปฏิกิริยาสถานะของแข็งได้ที่อุณหภูมิ 800 องศาเซลเซียสและเวลาในการเผาแห้งเท่ากับ 240 นาที ซึ่งเฟสบริสุทธิ์ของแคลเซียมคอปเปอร์ไททาเนตที่สังเคราะห์ได้มีความสอดคล้องกับรูปแบบการเลี้ยวเบนของของรังสีเอกซ์ของแคลเซียมคอปเปอร์ไททาเนตจากฐานข้อมูลมาตรฐาน JCPDS เลขที่ 75-2188 ซึ่งมีโครงสร้างผลึกแบบคิวบิก

5.2 ข้อเสนอแนะ

การเก็บเปลือกไข่มาทำการทดลองควรเก็บภายในครั้งเดียวกัน

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้คัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

เอกสารอ้างอิง

- [1] ที่มา: กรมส่งเสริมการส่งออก กระทรวงพาณิชย์
- [2] ที่มา: กรุงเทพธุรกิจ วันศุกร์ที่ 2 มิถุนายน พ.ศ. 2549.
- [3] กรมอุตสาหกรรมพื้นฐานและการเหมืองแร่. แคลเซียมคาร์บอเนต. พิมพ์ครั้งที่ 1 2547.
- [4] MacNeil J. H. Eggshell waste processing method and device (2003) United States Patent Application no. 20030209617.
- [5] Patnaik P. Handbook of Inorganic Chemical Compounds (2003) McGraw-Hill. Retrieved 2009-06-06.
- [6] Lide D. R., ed. CRC Handbook of Chemistry and Physics (86th ed.) (2005) Boca Raton (FL): CRC Press.
- [7] Cherian G. Eggs and Health: Nutrient Sources and Supplement Carriers (2009) Complementary and Alternative Therapies and the Aging Population, pp.333-346
- [8] http://www.egg-thailand.com/upload/imagesDocument/สถานการณ์ไข่ไก่โลกและต่างประเทศ/สถานการณ์ไข่ไก่โลก_2550.pdf
- [9] Stadelman W.J. and Cotterill O.J. Egg Science and Technology (4th ed.) (1995) Food Product Press, New York
- [10] สุวรรณ เกษตรสุวรรณ. ไข่และเนื้อไก่. กรุงเทพฯ: สำนักพิมพ์มหาวิทยาลัยเกษตรศาสตร์, 2519.
- [11] สุวรรณ เกษตรสุวรรณ. ไข่และเนื้อไก่. กรุงเทพฯ: สำนักพิมพ์มหาวิทยาลัยเกษตรศาสตร์, 2522.
- [12] Balá ž M. Eggshell membrane biomaterial as a platform for applications in materials science (2014) Acta Biomaterialia, 10(9), pp.3827-3843
- [13] Okubo T.S.A. and Hatta H. Structure of Hen Eggs and Physiology of Egg Laying (1997). In Takehiko Yamamoto. "Hen Egg" Their Basic and Applied Science. CRC Press, pp.1-5
- [14] Veenman H. and Zonen N.V. Egg Shell Quality and Microstructure as Affectd by Vitamin C, Other Feed Additive and High Environmental Temprature (1996) The Netherland Communication Agricultural University.
- [15] Sugino H., Nitoda T. and Juneja L.R. General Chemical Composition of Hen Eggs (1997) In T. Yamamoto, L.R. Juneja, H. Hatta and M. Kim, eds. Hen Eggs (Their Basic and Applied Science). CRS Press, Inc., USA, pp.13-24

เอกสารอ้างอิง (ต่อ)

- [16] Schaafsma A. and Beelen G.M. Eggshell powder, a comparable or better source of calcium than purified calcium carbonate: piglet studies (1999) Journal of the Science of Food and Agriculture, 79(12), pp.1596-1600
- [17] Galyean R.D. and Cotterill O.J. Nonfood Used of Eggs (1995) In W.J. Stadelman and O.J. Cotterill, eds. Egg Science and Technology. Food Products Press, New York, pp. 525-538
- [18] Long F. D., Adams R. G. and DeVore D. P. Preparation of hyaluronic acid from eggshell membrane (2005) United States Patent no.6, 946, 551
- [19] Vlad V. Eggshell membrane separation method (2011) United States Patent no.8, 056, 844.
- [20] Emoto M., Mizuno M., Takagi S., Akazawa T., Fujii S., Murai M. and Nakai Y. Low calorie food material and method of manufacturing the same (1995) United States Patent no.5, 387, 423
- [21] Michalek K. Compound and method of preparing compound for medical purposes from eggshells (1991) United States Patent no.5, 045, 323
- [22] Heung Jai P., Seong Wook J., Jae Kyu Y., Boo Gil K. and Seung Mok L. Removal of heavy metals using waste eggshell (2007) Journal of Environmental Sciences, 46, pp.42-47
- [23] Intharapat P., Kongnoo A., Kateungngan K. The Potential of Chicken Eggshell Waste as a Bio-filler Filled Epoxidized Natural Rubber (ENR) Composite and its Properties (2013) Journal of Polymers and the Environment, 21, pp.245-258
- [24] Kamalanathan P., Ramesh S., Bang L.T., Niakan A., Tan C.Y., Purbolaksono J., Chandran H. and Teng W.D. Synthesis and sintering of hydroxyl apatite derived from eggshells as a calcium precursor (2014) Ceramics International, 40, pp.16349-16359
- [25] <http://www.chemtube3d.com/solidstate/SS-CaCO3.htm>
- [26] http://www.tpa.or.th/wwriter/read_this_book_topic.php?pageid=3&bookID=213&read=true &count=true
- [27] <http://www.dpim.go.th/articles/article?catid=124&articleid=255>
- [28] Setter N. and R. Waser. Electroceramic materials (2000) Acta Materialia, 48(1), pp.151-178

เอกสารนี้เป็นเอกสารทูลงงานไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งยังมีเหตุผลบางเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

เอกสารอ้างอิง (ต่อ)

- [29] G.H. Haertling. Ferroelectric ceramics: History and technology (1999) Journal of the American Ceramic Society, 82(4), pp.797-818
- [30] Liou Y.C., Weng M.H. and Shiue C.Y. CaNb_2O_6 ceramics prepared by a reaction-sintering process (2006) Materials Science and Engineering B: Solid-State Materials for Advanced Technology, 133(1-3), pp.14-19
- [31] Levin I., Chan J. Y., Geyer R. G., Maslar J. E and Vanderah T. A. Cation Ordering Types and Dielectric Properties in the Complex Perovskite $\text{Ca}(\text{Ca}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$ (2001) Journal of Solid State Chemistry, 156, pp.122-134
- [32] Liou Y.C., Weng M.H. and Shiue C.Y. CaNb_2O_6 ceramics prepared by a reaction-sintering process (2006) Materials Science and Engineering B, 133, pp.14-19
- [33] Cho I.S., Kim D.W., Cho C.M., An J.S., Roh H.S. and Hong K.S. Synthesis, characterization and photocatalytic properties of CaNb_2O_6 with ellipsoid-like plate morphology (2010) Solid State Sciences, 12, pp.982-988
- [34] Ravi V. and Navale S.C. A co-precipitation technique to prepare CaNb_2O_6 (2006) Ceramics International, 32, pp.475-477
- [35] Subramanian M.A., Li D., Duan N., Reisner B.A. and A.W. Sleight. High dielectric constant in $\text{ACu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ and $\text{ACu}_3\text{Ti}_3\text{FeO}_{12}$ phases (2000) Journal of Solid State Chemistry, 151(2), pp.323-325
- [36] Homes C.C., Vogt T., Shapiro S.M., Wakimoto S. and A.P. Ramirez. Optical response of high-dielectric-constant perovskite-related oxide (2001) Science, 293(5530), pp.673-676
- [37] Ni L., Chen X.M., Liu X.Q., Hou R.Z. Microstructure-dependent giant dielectric response in $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ ceramics (2006) Solid State Communications, 139, pp.45-50
- [38] Jesurani S., Kanagesan S., Velmurugan R. and Kalaivani T. Phase formation and high dielectric constant of calcium copper titanate using sol-gel route (2012) Journal of Materials Science: Materials in Electronics, 23, pp.68-674
- [39] Zhang Y., Holzwarth N.A.W. and Williams R.T. Electronic band structures of the scheelite materials CaMoO_4 , CaWO_4 , PbMoO_4 , and PbWO_4 (1998) Physical Review B - Condensed Matter and Materials Physics, 57(20), pp.12738-12750

เอกสารอ้างอิง (ต่อ)

- [40] Hazen R.M., Finger L.W. and Mariathasan J.W.E. High-pressure crystal chemistry of scheelite-type tungstates and molybdates (1985) *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, 46(2), pp.253-263
- [41] Oh W.C., Park C.Y., Jeon J.W. and Lim C.S. Solid-State Metathetic Synthesis and Photoluminescence of Calcium Tungstate Particles Assisted by Cyclic Microwave Irradiation (2012) *Asian Journal of Chemistry*, 24(8), pp.3319-3322
- [42] Janbua J., Mayamae J., Wirunchit Su., Baitahea R. and Vittayakorn N. Directed synthesis, growth process and optical properties of monodispersed CaWO_4 microspheres via a sonochemical route (2015) *RSC Advances*, 5, pp. 19893–19899
- [43] André R.S., Zanetti S.M., Varelab J.A. and Longob E. Synthesis by a chemical method and characterization of CaZrO_3 powders: Potential application as humidity sensors (2014) *Ceramics International*, 40, pp.16627-16634
- [44] Angers R., Tremblay R. and Chaklader A. C. D. Formation of CaZrO_3 by Solid-State Reaction Between CaO and ZrO_2 (1972) *Journal of the American Ceramic Society*, 55(8), pp.425
- [45] Liu X., Zhang J., Ma X., Sheng H., Feng P., Shi L., Hu R., Wang Y. Violet-blue up conversion photostimulated luminescence properties and first principles calculations of a novel un-doped CaZrO_3 phosphor for application in optical storage (2013) *Journal of Alloys and Compounds*, 550, pp.451–458
- [46] Wagner D., Macedo Jr., Souza A. E., Santos G.T.A., Teixeira S. R. and Longob E. Microwave-assisted hydrothermal synthesis followed by heat treatment: A new route to obtain CaZrO_3 (2017) *Ceramics International*, 44, pp.953-958
- [47] สุปล อนันตา, กระบวนการประดิษฐ์เซรามิกชั้นสูง. ภาควิชาฟิสิกส์ คณะวิทยาศาสตร์ มหาวิทยาลัยเชียงใหม่, 2543.
- [48] กฤษ โภยวาณิชย์, สมบัติเพียโซอิเล็กทริกของเซรามิกเลดเซอร์โคเนตไตตาเนตโดพด้วย ออกไซด์ของธาตุแรร์เอิร์ด: La_2O_3 , Dy_2O_3 หรือ Pr_6O_{11} . วิทยานิพนธ์วิทยาศาสตร์มหาบัณฑิต สาขาฟิสิกส์ มหาวิทยาลัยเกษตรศาสตร์, 2548.

เอกสารนี้เป็นเอกสารสงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
 [49] http://archive.lib.cmu.ac.th/full/T/2552/ichem0952as_ch2.pdf
 ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมีเหตุผลบางเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

เอกสารอ้างอิง (ต่อ)

- [50] Murakami F.S., Rodrigues P.O., Campos C.M.T. and Silva M.A.S. Physicochemical study of CaCO_3 from egg shells (2007) *Ciencia e Tecnologia de Alimentos*, 27(3), pp.658–662
- [51] Zheng M., Sun S. M., Hu J., Zhao Y. and Yu L.J. Preparation of Nano-Composite $\text{Ca}_{2-\alpha}\text{Zn}_\alpha(\text{OH})_4$ with High Thermal Storage Capacity and Improved Recovery of Stored Heat Energy (2015) *Open Engineering*, 5(1), pp.42-47
- [52] Liang J.Y., Wu C.H., Zheng Y., Shen P. and Chen S.Y. Structure and optical property changes of Nb_2O_5 particles by Q-switched laser pulses in water (2014) *Applied Physics A: Materials Science & Processing*, 115(4), pp.1429-1438
- [53] Zhou J., Feng G., Li L., Huang F., Shen H., Yang H., Wang W, Zhou Q. and, Xu D. In situ Raman spectroscopy and X-ray diffraction of pressure-induced phase transition in columbite CaNb_2O_6 (2013) *Journal of Alloys and Compounds*, 579, pp.267–271
- [54] Mathai K.C., Vidya S., John A., Solomon S and Thomas J. K. Structural, Optical, and Compactness Characteristics of Nanocrystalline CaNb_2O_6 Synthesized through an Autoigniting Combustion Method (2014) *Advances in Condensed Matter Physics*, 2014, pp.1-6
- [55] Trezza M.A. and A.E. Lavat. Analysis of the system $3\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3\text{--CaSO}_4\cdot 2\text{H}_2\text{O}\text{--CaCO}_3\text{--H}_2\text{O}$ by FT-IR spectroscopy (2001) *Cement and Concrete Research*, 31, pp.869-872
- [56] Bezjak J., Abakumov A.M., Rečnik A., Maček K.M., Jančar B. and Suvorov D. The local structure and composition of $\text{Ba}_4\text{Nb}_2\text{O}_9$ -based oxycarbonates (2010) *Journal of Solid State Chemistry*, 183(8), pp.1823-1828
- [57] Kashif I., Soliman A.A., Sakr E.M. and Ratep A. XRD and FTIR studies the effect of heat treatment and doping the transition metal oxide on LiNbO_3 and LiNb_3O_8 nano-crystallite phases in lithium borate glass system (2013) *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, 113, pp.15-21
- [58] Silva A.R., Camargo A.S.S., Cusatis C., Nunes L.A.O. and Andreetta J.P. Growth and characterization of columbite CaNb_2O_6 high quality single crystal fiber (2004) *Journal of Crystal Growth*, 262(1) pp.246-250

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งยังมีให้คิดเป็นสงวนเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

เอกสารอ้างอิง (ต่อ)

- [59] Chaiyo N., Muanghlua R., Niemcharoen S., Boonchom B., Seeharaj P. and Vittayakorn N. Non-isothermal kinetics of the thermal decomposition of sodium oxalate $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$ (2012) *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, 107, pp.1023-1029
- [60] Pullar R.C., Vaughan C. and Alford N.M. The effects of sintering aids upon dielectric microwave properties of columbite niobates, $\text{M}^{2+}\text{Nb}_2\text{O}_6$ (2004) *Journal of Physics D: Applied Physics*, 37(3), pp.348-352
- [61] Lee H.J., Hong K.S., Kim S.J. and Kim I.T. Dielectric Properties of MNb_2O_6 Compounds (Where M = Ca, Mn, Co, Ni, OR Zn) (1997) *Materials Research Bulletin*, 32(7), pp.847-855
- [62] Chen Y.C., Weng M.Z. and Chang K.C. Effect of sintering temperature and time on microwave dielectric properties of CaNb_2O_6 ceramics (2014) *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*, 25(2), pp.844-851
- [63] Pullar R.C., Breeze J.D. and Alford N.M. Characterization and Microwave Dielectric Properties of $\text{M}^{2+}\text{Nb}_2\text{O}_6$ Ceramics (2005) *Journal of the American Ceramic Society*, 88(9), pp.2466-2471
- [64] Satapathy J. and Ramana R.M.V. Dielectric and Thermal Studies of ANb_2O_6 (A=Ca, Mg, Cu, Ni) for LTCC Application (2011) *International Journal of Applied Physics and Mathematics*, 1(3), pp.181-184.
- [65] Stosic D., Bennici S., Pavlovic V., Rakic V. and A. Auroux. Tuning the acidity of niobia: Characterization and catalytic activity of $\text{Nb}_2\text{O}_5\text{-MeO}_2$ (Me = Ti, Zr, Ce) mesoporous mixed oxides (2014) *Materials Chemistry and Physics*, 146(3), pp. 337-345
- [66] Petricek V., Dušek M. and Palatinus L. Crystallographic computing system JANA2006: General features (2014) *Zeitschrift für Kristallographie*, 229(5), pp.345-352
- [67] Martine T., Larguem H. and Madon M. Structural investigations of $(\text{Ca,Sr})\text{ZrO}_3$ and $\text{Ca}(\text{Sn,Zr})\text{O}_3$ perovskite compounds (2009) *Physics and Chemistry of Minerals*, 36, pp.403-413

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้คัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

เอกสารอ้างอิง (ต่อ)

- [68] Jayakumara S., Ananthapadmanabhanb P.V., Perumalc K., Thiyagarajanb T.K., Mishrad S.C., Sue L.T., Toke A.I.Y. and J. Guoe. Characterization of nano-crystalline ZrO_2 synthesized via reactive plasma processing (2001) *Materials Science and Engineering: B*, 176(12), pp.894–899
- [69] Thongtem T., Kungwankunakorn S., Kuntalue B., Phuruangrat A. and S. Thongtemc. Luminescence and absorbance of highly crystalline $CaMoO_4$, $SrMoO_4$, $CaWO_4$ and $SrWO_4$ nanoparticles synthesized by co-precipitation method at room temperature (2010) *Journal of Alloys and Compounds*, 506(1), pp.475–481.
- [70] Vidya S., Solomon S. and J.K. Thomas. Synthesis of Nanocrystalline $CaWO_4$ as Low-Temperature Co-fired Ceramic Material: Processing, Structural and Physical Properties (2013) *Journal of Electronic Materials*, 42(1), pp.129-137
- [71] Jesurani S., Kanagesan S., Velmurugan R. and T. Kalaivani. Phase formation and high dielectric constant of calcium copper titanate using sol-gel route (2012) *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*, 23, pp.668-674

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้คัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้



เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้คัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

ภาคผนวก ก

ผลงานวิจัยที่ได้นำไปเสนอในงานประชุมวิชาการทั้งระดับชาติและระดับนานาชาติ

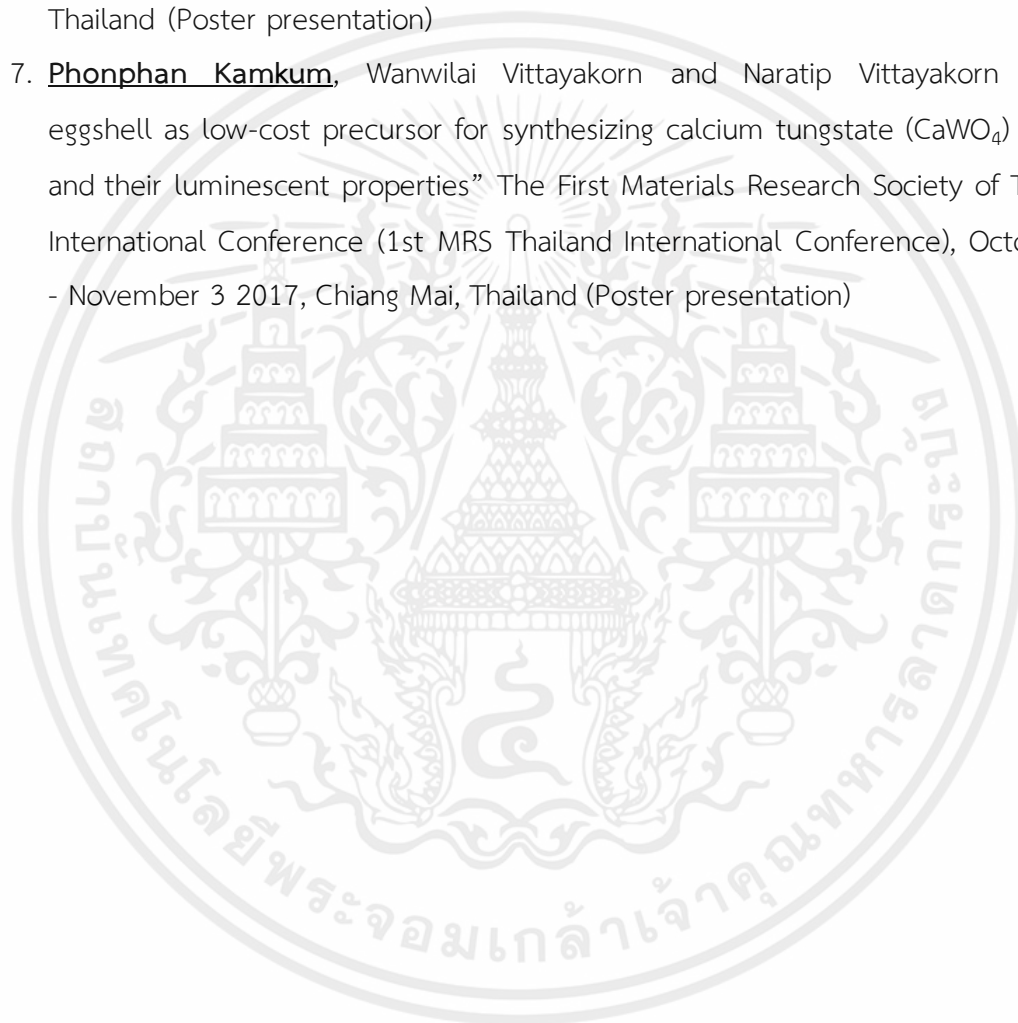
1. **Phonphan Kamkum**, Rangson Muanghlua and Naratip Vittayakorn “Utilization of chicken eggshell waste as a starting material to fabricate calcium tungstate (CaWO_4) nanopowder” International Conference on Safe and Sustainable Nanotechnology in conjunction with 4th German-Thai Symposium on Nanoscience and Nanotechnology (GTSNN-2014) 14-17 October 2014, Phitsanulok, Thailand (Poster presentation)
2. **Phonphan Kamkum**, Narin Atiwongsangthong, Rangson Muanghlua and Naratip Vittayakorn “Application of chicken eggshell waste as a starting material for synthesizing calcium niobate ($\text{Ca}_4\text{Nb}_2\text{O}_9$) powder” The Joint International Conference of the 9th Asian Meeting on Ferroelectricity (AMF-9) and the 9th Asian Meeting on Electroceramics (AMEC-9) 26-30 October 2014, Shanghai, China (Poster presentation)
3. **Phonphan Kamkum**, Narin Atiwongsangthong, Rangson Muanghlua and Naratip Vittayakorn “Possibility using of chicken eggshell waste as a starting material for synthesizing calcium zirconate (CaZrO_3) powder” The 40th Congress on Science and Technology of Thailand (STT40) 2 – 4 December 2014, Khon Kaen, Thailand (Oral presentation)
4. **Phonphan Kamkum**, Rangson Muanghua, Wanwilai Vittayakorn and Naratip Vittayakorn “Waste eggshell as low-cost precursor for efficient fabricate of calcium tungstate (CaWO_4) powder and their luminescent properties” International Conference on Science and Technology of Emerging Materials (STEMa2016) 27 – 29 July 2016, Pattaya, Thailand (Poster presentation)
5. **Phonphan Kamkum**, Rangson Muanghua, Wanwilai Vittayakorn and Naratip Vittayakorn “Utilization of Waste Eggshell as Low-Cost Precursor for Synthesizing Calcium Niobate (CaNb_2O_6) Ceramic” The 3rd International Congress on Advanced Materials (AM 2016) 27 – 30 November 2016, Bangkok, Thailand (Poster presentation)

เอกสารนี้เป็นเอกสารทสงานไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้คัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

ภาคผนวก ก (ต่อ)

ผลงานวิจัยที่ได้นำไปเสนอในงานประชุมวิชาการทั้งระดับชาติและระดับนานาชาติ

6. Phonphan Kamkum, Rangson Muanghua, Panapilin Seeharaj, Wanwilai Vittayakorn and Naratip Vittayakorn “Waste eggshell as low-cost starting material for synthesizing CaZrO_3 powder” International Conference on Traditional and Advanced Ceramics 2017 (ICTA2017), August 31 - September 1 2017, Bangkok, Thailand (Poster presentation)
7. Phonphan Kamkum, Wanwilai Vittayakorn and Naratip Vittayakorn “Waste eggshell as low-cost precursor for synthesizing calcium tungstate (CaWO_4) powder and their luminescent properties” The First Materials Research Society of Thailand International Conference (1st MRS Thailand International Conference), October 31 - November 3 2017, Chiang Mai, Thailand (Poster presentation)



เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้คัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

ภาคผนวก ข

ผลงานวิจัยที่ได้รับการตีพิมพ์ในวารสารวิชาการ

1. Phonphan Kamkum, Narin Atiwongsangthong, Rangson Muanghlua and Naratip Vittayakorn “Application of chicken eggshell waste as a starting material for synthesizing calcium niobate ($\text{Ca}_4\text{Nb}_2\text{O}_9$) powder” (2015) *Ceramics International*, 41, pp.S69–S75



เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้คัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้



Application of chicken eggshell waste as a starting material for synthesizing calcium niobate ($\text{Ca}_4\text{Nb}_2\text{O}_9$) powder

Phonphan Kamkum^a, Narin Atiwongsangthong^b, Rangson Muanghlua^b, Naratip Vittayakorn^{a,c,d,*}

^aElectroceraic Research Laboratory, College of Nanotechnology, King Mongkut's Institute of Technology Ladkrabang, Bangkok 10520, Thailand

^bDepartment of Electronics Engineering Faculty of Engineering, King Mongkut's Institute of Technology Ladkrabang, Bangkok 10520, Thailand

^cDepartment of Chemistry, Faculty of Science, King Mongkut's Institute of Technology Ladkrabang, Bangkok 10520, Thailand

^dAdvanced Materials Research Unit, Faculty of Science, King Mongkut's Institute of Technology Ladkrabang, Bangkok 10520, Thailand

Received 26 October 2014; accepted 4 March 2015

Available online 2 April 2015

Abstract

This study focused on the possibility of using CaCO_3 from chicken eggshell waste as a starting material for synthesizing $\text{Ca}_4\text{Nb}_2\text{O}_9$ powder via a conventional solid state reaction. The heat behavior of CaCO_3 and Nb_2O_5 raw material mixture was studied by thermogravimetric analysis (TGA). Phase formation of $\text{Ca}_4\text{Nb}_2\text{O}_9$ was studied as a function of calcination conditions by Fourier transform infrared spectroscopy (FT-IR), Raman spectroscopy and X-ray diffraction (XRD). The morphology and microstructure were characterized via Scanning electron microscope (SEM). The X-ray fluorescence (XRF) results showed that the chicken eggshell contained more than 96.0% of CaCO_3 by weight. The XRD pattern peaks matched the peaks of calcite CaCO_3 ICDD No. 85-11108 very well. Furthermore, the XRD results and Rietveld refinement analysis confirmed that the purity and single phase of $\text{Ca}_4\text{Nb}_2\text{O}_9$ corresponded to the monoclinic structure (ICDD: 49-0911) obtained after the calcination process. The non-isothermal kinetic of $\text{Ca}_4\text{Nb}_2\text{O}_9$ also was investigated by the Ozawa methods. This study indicated that CaCO_3 from chicken eggshell waste is an alternative starting material for synthesizing $\text{Ca}_4\text{Nb}_2\text{O}_9$ powder.

© 2015 Elsevier Ltd and Techna Group S.r.l. All rights reserved.

Keywords: Eggshell; $\text{Ca}_4\text{Nb}_2\text{O}_9$; Non-isothermal kinetic

1. Introduction

Eggshell is a solid waste produced in manufacturing plants and food processing [1], amounting to several tons per day. Most eggshell is sent to the landfill at a high management cost without further processing. Therefore, it is economical to use eggshell waste for transforming biomaterials into commercial products and creating new values from these waste materials. The weight of eggshell approximately 10% of the total mass (ca. 60 g) of a hen egg [2]. The chemical ratio (by weight) of the eggshell has been reported to consist of calcium carbonate (94%), calcium phosphate (1%), magnesium carbonate (1%) and organic matter (4%) [1]. Eggshell is reused generally as a soil conditioner, fertilizer or

an additive for animal feed [2], due to its high nutritional contents such as calcium, phosphorus and magnesium [3]. Eggshell was also used in many applications such as filler in polymer, low-cost absorbent and a catalyst for biodiesel production because of its many valuable organic and inorganic components. Eggshell has been applied as a filler for polymer composites [4] and offered as an alternative to expensive activated carbon as a low-cost absorbent. Many researchers have proposed the effectiveness of using eggshells for heavy metal sorption such as Cu, Cr and Cd [5–8] and for the removal of dye effluents [9,10]. Furthermore, eggshells have also been reported as a catalyst for biodiesel production [11].

Due to the rapid growth of digital wireless communication, many microwave dielectric ceramics have been developed. Calcium niobate; $\text{Ca}_4\text{Nb}_2\text{O}_9$ is one of the Ca–Nb–O compounds which has been explored as a potential candidate for the microwave dielectric ceramics. The $\text{Ca}_4\text{Nb}_2\text{O}_9$ powder can be synthesized by the conventional solid state reaction using

*Corresponding author at: Department of Chemistry, Faculty of Science, King Mongkut's Institute of Technology Ladkrabang, Bangkok 10520, Thailand. Tel.: +66 829013663.

E-mail address: naratipcmu@yahoo.com (N. Vittayakorn).

high purity of CaCO_3 and Nb_2O_5 . Nevertheless, using CaCO_3 form eggshell waste as a starting material for synthesizing the $\text{Ca}_4\text{Nb}_2\text{O}_9$ has not been reported previously. This study presents the possibility of using CaCO_3 from chicken eggshell waste as a starting material for synthesizing $\text{Ca}_4\text{Nb}_2\text{O}_9$ powder via the conventional solid state reaction. The point of applying chicken eggshell waste is to explore the possibility of using it as a replacement for commercial calcium carbonate.

2. Materials and methods

The starting materials were using calcium carbonate (CaCO_3), synthesized from chicken eggshell and commercially niobium oxide, Nb_2O_5 (JCPDS file no. 37-1468) (99.9% purity, Aldrich). The chemical composition of chicken eggshell powder was analyzed by X-ray fluorescence spectroscopy (SRS 3400, Bruker AG). A $\text{Ca}_4\text{Nb}_2\text{O}_9$ powder was synthesized by the solid state reaction of mixtures of CaCO_3 and Nb_2O_5 powder that were ball milled in the required stoichiometric ratio, according to the equation $\text{CaCO}_3(\text{s}) + \text{Nb}_2\text{O}_5(\text{s}) \rightarrow \text{Ca}_4\text{Nb}_2\text{O}_9(\text{s}) + \text{CO}_2(\text{g})$. After being ball milled for 18 h with ethyl alcohol, the mixture powder was dried and calcined at various conditions, at temperatures ranging from 500°C to 1200°C and the soaking times ranging from 0.5 h to 8 h with heating and cooling rates of $10^\circ\text{C}/\text{min}$, in closed alumina crucible. To prepare the ceramics, calcined powder was mixed with 5 wt% polyvinyl alcohol and then pressed into pellets with 10 mm in diameter. The pellet was subsequently sintered at 1100°C for 4 h with heating and cooling rates of $5^\circ\text{C}/\text{min}$. The sintered pellets were polished in order to obtain flat and parallel surfaces. Silver plate (Heraeus, C1000) was applied as electrodes for dielectric measurements by firing at 750°C for 20 min.

The reaction of the mixture powder taking place during heat treatment was investigated by thermo gravimetric analysis (Pyris 1, Perkin-Elmer), by using the heating rate of $10^\circ\text{C}/\text{min}$ in air from room temperature to 900°C to find the range of calcination temperature. After calcining, the calcined powder was investigated by Fourier transform infrared spectroscopy (Spectrum GX spectrometer, Perkin-Elmer) measured in the range from 400 to 4000 cm^{-1} , raman spectroscopy (DXR smart Raman, Thermo scientific) measured in the range from 100 to 1000 cm^{-1} and X-ray diffraction (X'Pert MPD, Philips) measured in the range of $2\theta = 10\text{--}70^\circ$, using CuK_α radiation to explore the optimum calcination conditions and phases formed for the formation of $\text{Ca}_4\text{Nb}_2\text{O}_9$ powder. Particle sizes and powder morphology were characterized via scanning electron microscope (JSM-6335F, JEOL). The dielectric properties were determined by programmable furnace with the LCR analyzer (Hewlett-Packard Inc., HP-4284) and measured at 10 and 100 kHz, and temperatures varied between 30 and 240°C .

3. Results and discussion

Chemical analysis using X-ray fluorescence spectroscopy (XRF) was conducted to estimate the composition of a chicken eggshell as a source of calcium carbonate as shown in Table 1.

The eggshell consists mainly of calcium in the form of calcium carbonate (CaCO_3), which represents more than 96 wt%. Other oxides that appear at around 1% are MgO , with those lower than 1% being Na_2O , K_2O , SO_3 , P_2O_5 , CuO and Fe_2O_3 . The result indicates that an eggshell is an attractive source of high purity calcium carbonate for use as a starting material for fabricating electroceramic, which requires high purity. The heat behavior of the mixture powder of CaCO_3 and Nb_2O_5 in the stoichiometric proportion of $\text{Ca}_4\text{Nb}_2\text{O}_9$ was studied by thermo gravimetric analysis. The TGA curve recorded at a heating rate of $10^\circ\text{C}/\text{min}$ from room temperature to 900°C in air is displayed in Fig. 1. TGA curve shows two states of weight losses. The first weight loss in the temperature ranging from 250 to 400°C with a weight decrease around 3.35%. This correspondingly investigates the decomposition of an organic compound inside calcium carbonate (CaCO_3) that was synthesized from chicken eggshell [12]. By increasing the temperature up to 900°C , the second state of weight loss was observed within temperature range from 600 to 700°C with a weight decrease around 25.05%. The decomposition of the calcium carbonate (CaCO_3) substance occurred in the form of carbon dioxide (CO_2) and calcium oxide (CaO) [12] following the reaction: $\text{CaCO}_3(\text{s}) \xrightarrow{\text{heat}} \text{CaO}(\text{s}) + \text{CO}_2(\text{g})$ [12]. These results were used to determine the range of the calcination

Table 1
Composition of eggshell waste powder obtained by X-ray fluorescence spectroscopy (XRF).

Oxide	Wt%
CaCO_3	96.2
MgO	1.16
Na_2O	0.99
SO_3	0.72
P_2O_5	0.34
CuO	0.21
Fe_2O_3	0.19
K_2O	0.07

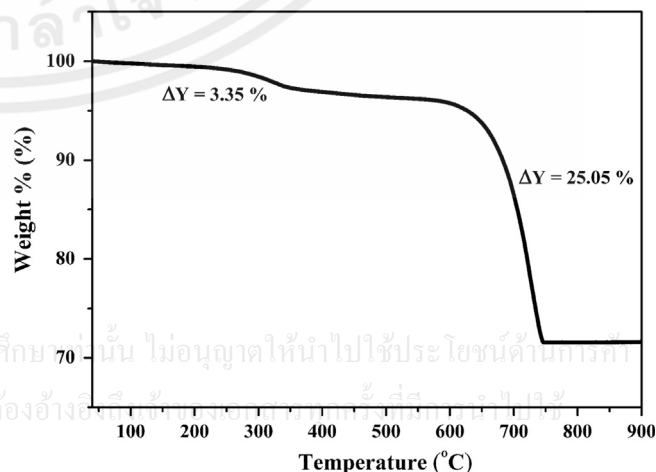


Fig. 1. The TGA curves of the precursor mixture of powders before calcination of $\text{Ca}_4\text{Nb}_2\text{O}_9$.

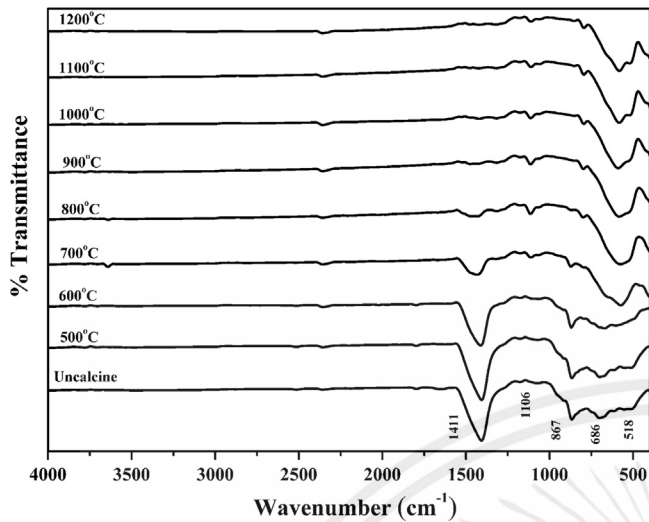


Fig. 2. FT-IR spectra of calcium niobate ($\text{Ca}_4\text{Nb}_2\text{O}_9$) powder after calcination at 500–1200 °C.

temperatures to study the effect of heat treatment on phase formation, the mixture powder was calcined between 500 and 1200 °C for 4 h.

Fig. 2 illustrates FT-IR spectra of calcined powder taken at room temperature in temperature range of 500–1200 °C and wave number range of 400–4000 cm^{-1} . The typical absorption band at 1411 cm^{-1} corresponded to CO_3^{2-} anion in asymmetric stretching vibration mode [13,14]. By increasing the calcination temperature, carbonate band decreased significantly and disappeared at 900 °C, which was related to the disappearance of CaCO_3 substrate in calcined powder in the TGA result previously. Furthermore, the metal oxide band was observed to be at 400–900 cm^{-1} , the peaks at 518 cm^{-1} corresponded to O–Nb–O bending vibration mode, while the two peaks at 686 cm^{-1} and 867 cm^{-1} corresponded to the internal stretching of the NbO_6 octahedra [13] and Nb–O stretching vibrations [15,16] respectively. The result of FT-IR spectra shows that the estimate $\text{Ca}_4\text{Nb}_2\text{O}_9$ phase formation temperature is above 900 °C.

The results of vibrational analysis from the Raman spectrum are shown in Fig. 3. The spectrum presented for powder calcined at temperature range of 500–1200 °C in the range of 100–1000 cm^{-1} . The occurrence of vibration peaks was not found in uncalcined powder. Both spectra of the powder calcined at 500 and 600 °C are very similar, with vibration mode at 900–990 cm^{-1} related to Nb=O terminal asymmetric and symmetric stretching [17], respectively. Three vibration modes at around 650, 260 and 100 cm^{-1} related to Nb–O bridging stretching, O–Nb–O bending [17] and lattice vibration [16], respectively. At 700 °C, the Raman spectrum presented the vibration mode at around 844 cm^{-1} corresponded to Nb–O stretching vibrations and band at around 100–450 cm^{-1} related to O–Nb–O bending vibrations. By increasing the calcination temperature, a high-intensity peak was observed at 794 cm^{-1} corresponded to stretching vibrations mode of the NbO_6 octahedra [18]. The Nb–O stretching vibrations band were occurred in the range 500–700 cm^{-1} and O–Nb–O bending vibrations band were

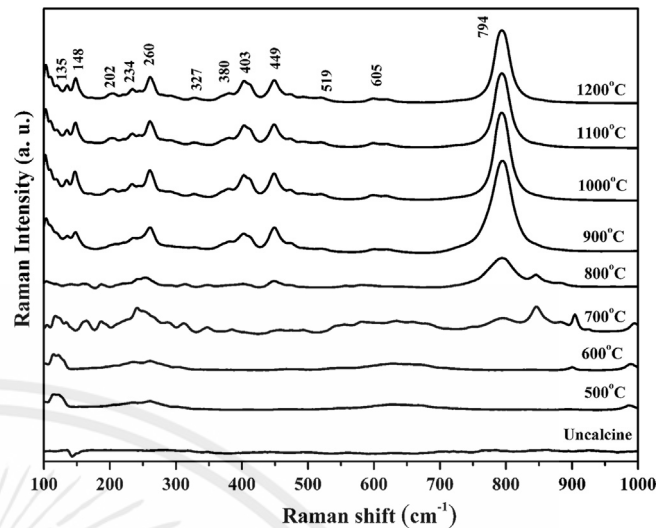


Fig. 3. Raman spectra of calcium niobate ($\text{Ca}_4\text{Nb}_2\text{O}_9$) powder after calcination at 500–1200 °C.

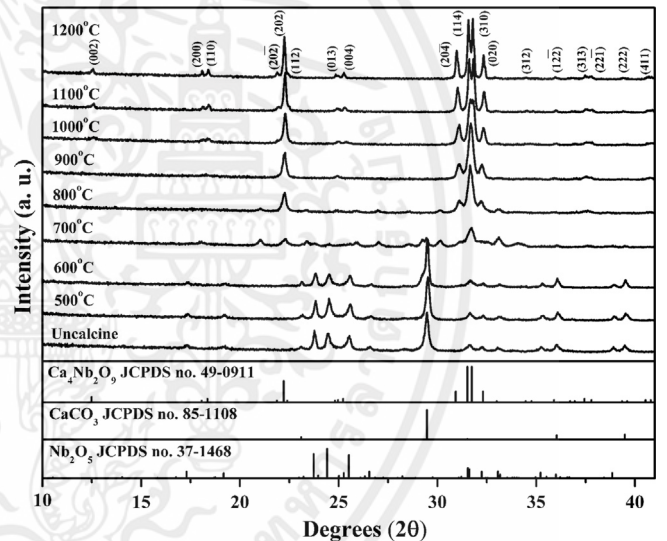


Fig. 4. The X-ray diffraction pattern (XRD) of calcium niobate ($\text{Ca}_4\text{Nb}_2\text{O}_9$) powder after calcination at 500–1200 °C.

occurred in the range 100–450 cm^{-1} [16]. The results of Raman spectra shows good agreement with the FT-IR result previously.

XRD pattern of the calcined powder with the corresponding JCPDS pattern are shown in Fig. 4. For uncalcined powder and powder calcined at 500–600 °C, X-ray peak presents only the precursors CaCO_3 and Nb_2O_5 phase which could be matched very well with JCPDS file number 85-1108 and 37-1468, respectively. The results supported that no reaction occurred during the ball milling or at low calcination temperature. Low intensity of $\text{Ca}_4\text{Nb}_2\text{O}_9$ phase was formed in powder calcined at 700 °C. This observation agrees well with results from the TGA, FT-IR and Raman previously. After that, when the calcination temperature was increased, the intensity of the $\text{Ca}_4\text{Nb}_2\text{O}_9$ peaks was further increased. The XRD pattern was consistent with $\text{Ca}_4\text{Nb}_2\text{O}_9$ (JCPDS file number 49-0911) as a pure phase at the calcination temperature at 1000 °C. The precursor phases of CaCO_3 and Nb_2O_5 disappeared completely. Upon calcination at a

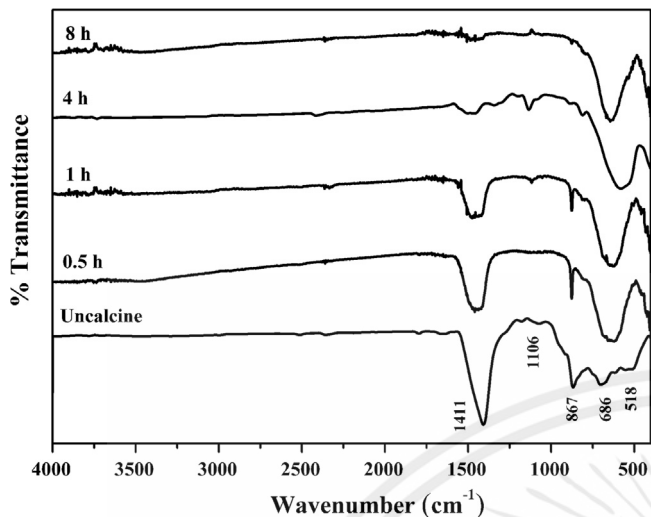


Fig. 5. FT-IR spectra of calcium niobate ($\text{Ca}_4\text{Nb}_2\text{O}_9$) powder after calcination at 800°C for different soaking times.

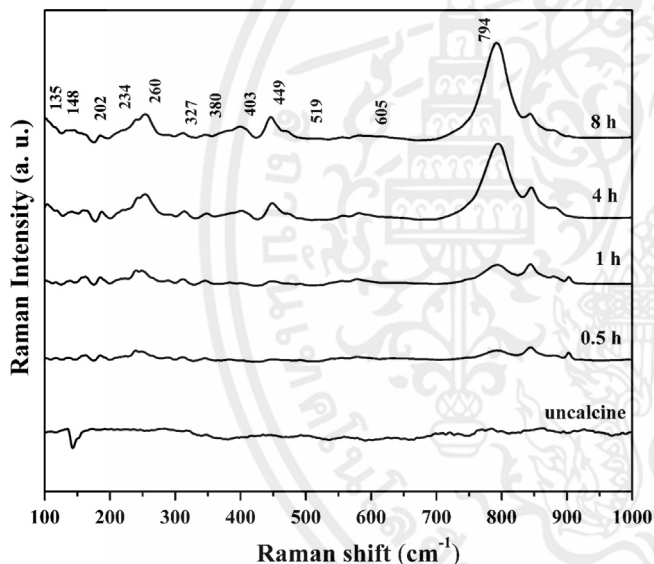


Fig. 6. Raman spectra of calcium niobate ($\text{Ca}_4\text{Nb}_2\text{O}_9$) powder after calcination at 800°C for different soaking times.

higher temperature of $1100\text{--}1200^\circ\text{C}$, all intensity of the $\text{Ca}_4\text{Nb}_2\text{O}_9$ peaks was increased and peaks at (1 1 4) and (3 1 0) separated obviously which indicate that $\text{Ca}_4\text{Nb}_2\text{O}_9$ is still a pure phase without a pyrochlore phase and that there is no significant differences of the powder calcined at 1100 and 1200°C

In addition to calcination temperature, an effect of soaking time was also indicated to be highly significant (Figs. 5, 6 and 7). Fig. 5 shows FT-IR spectrum of powder calcined at 800°C in soaking time range from 0.5 to 8 h in wave number range of $400\text{--}4000\text{ cm}^{-1}$. The typical absorption band at 1411 cm^{-1} corresponded to the CO_3^{2-} anion in asymmetric stretching vibration mode [13,14]. By increasing the calcination time, a carbonate band decreased significantly and little appears for 8 h, which related to the disappearance of CaCO_3 substrate in calcined powder. Furthermore, the metal oxide band was

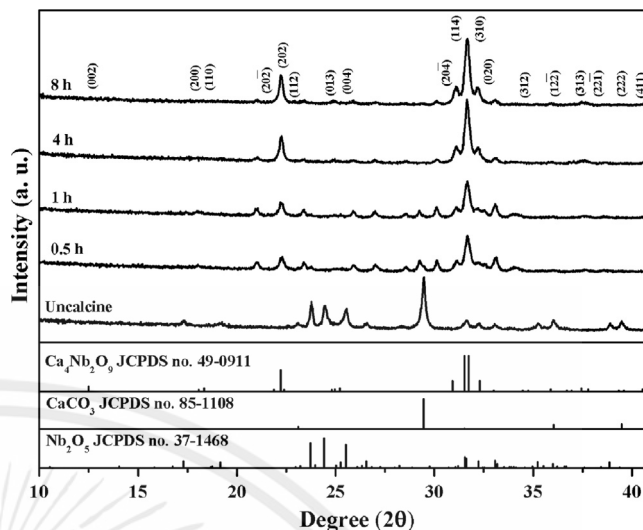


Fig. 7. The X-ray diffraction pattern (XRD) of calcium niobate ($\text{Ca}_4\text{Nb}_2\text{O}_9$) powder after calcination at 800°C for different soaking times.

observed at $400\text{--}900\text{ cm}^{-1}$, the peaks at 518 cm^{-1} corresponded to the O–Nb–O bending vibrations, while the peak at 686 cm^{-1} corresponded to the internal stretching of the NbO_6 octahedra [13] and the peaks at 867 cm^{-1} corresponded to Nb–O stretching vibrations mode [15,16]. The result of FT-IR spectra shows that $\text{Ca}_4\text{Nb}_2\text{O}_9$ phase was not formed in powder calcined at 800°C for 8 h. Fig. 6 shows Raman spectrum of powder calcined at 800°C in soaking time ranging from 0.5 to 8 h of the range $100\text{--}1000\text{ cm}^{-1}$. The occurrence of vibration peaks was not observed in uncalcined powder. The spectra of the powder calcined at 0.5 and 1 h are very similar, with vibration mode at 900 cm^{-1} related to Nb=O terminal asymmetric [17]. The vibration mode at 794 cm^{-1} corresponded to stretching vibrations of the NbO_6 octahedra [18]. Vibration mode at around 845 cm^{-1} is related to Nb–O stretching vibrations. The Nb–O stretching vibrations band and O–Nb–O bending vibrations band occurred in the range $500\text{--}700\text{ cm}^{-1}$ and range $100\text{--}450\text{ cm}^{-1}$ respectively [16]. By increasing the calcination time, intensity of vibration mode at 794 cm^{-1} increased and intensity of both vibration modes at 845 and 900 cm^{-1} decreased significantly. The result of Raman spectra shows that $\text{Ca}_4\text{Nb}_2\text{O}_9$ phase was not formed in powder after calcined at 800°C for 8 h, in good agreement with the FT-IR result previously.

XRD pattern of powder calcined at 800°C in soaking time range from 0.5 to 8 h with the corresponding JCPDS pattern is shown in Fig. 7. The XRD pattern of uncalcined powder displayed only precursors CaCO_3 and Nb_2O_5 phase. The $\text{Ca}_4\text{Nb}_2\text{O}_9$ phase was formed in the powder calcined at 0.5 h. The XRD pattern of powder calcined at 0.5 and 1 h are very similar, this observation agrees well with results from the FT-IR and Raman previously. After that, with increasing soaking time of calcination, intensity of the $\text{Ca}_4\text{Nb}_2\text{O}_9$ peaks increased significantly. The XRD pattern was consistent with $\text{Ca}_4\text{Nb}_2\text{O}_9$ (JCPDS file number 49-0911) as a pure phase without a pyrochlore phase at the soaking time of 8 h and the

precursor phases of CaCO_3 and Nb_2O_5 have disappeared completely. Fig. 8 displays Rietveld refinement analysis of $\text{Ca}_4\text{Nb}_2\text{O}_9$ powder calcined at 1200°C . All the diffraction peaks of $\text{Ca}_4\text{Nb}_2\text{O}_9$ matched the model peaks very well, with a chi square (χ^2) value of 1.72. The lattice parameter was calculated by using the respective (h, k, l) parameters and d-spacing values and gave the results of $a=9.7947 \pm 0.0010 \text{ \AA}$, $b=5.5289 \pm 0.0006 \text{ \AA}$ and $c=14.0798 \pm 0.0015 \text{ \AA}$, with $\alpha=\gamma=90^\circ$ and $\beta=91.0424 \pm 0.0039^\circ$ assigned to a type corundum-like monoclinic structure. The morphological development between difference calcination conditions was studied by scanning electron microscopy (SEM). Micrographs of $\text{Ca}_4\text{Nb}_2\text{O}_9$ powder calcined at 1000°C (a) and 1200°C (b) for 4 h are shown in Fig. 9. The particle of powder shows polygon shaped with micrometer scale. Irregular morphology with large particles was observed. No other phases or pyrochlore phases were found, which suggested that the powder was homogeneous. Powder calcined at 1000°C illustrates two different of particles sizes (large and small) in polygon shape. At 1200°C [Fig. 9(b)], the particles size is larger than 1000°C [Fig. 9(a)], and connection occurred on the edge. The

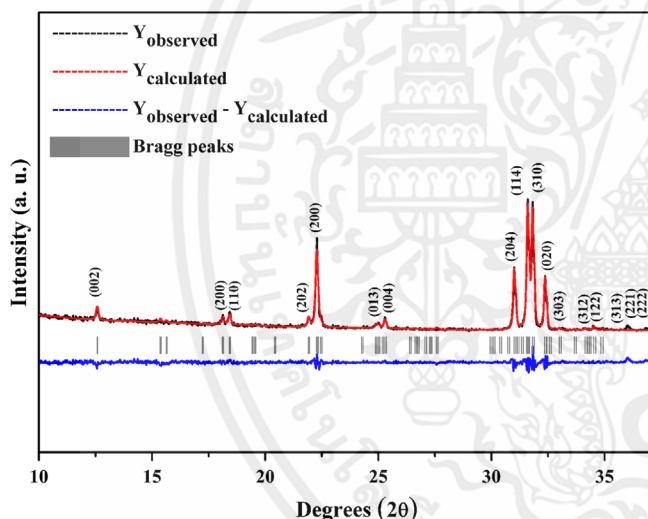


Fig. 8. Rietveld analyses of XRD patterns of $\text{Ca}_4\text{Nb}_2\text{O}_9$ powder after calcination at 1200°C .

calcination temperature was expected to have enough heat energy to cause melting at the edge. The average particle sizes and standard deviation of $\text{Ca}_4\text{Nb}_2\text{O}_9$ powder calcined at 1000°C and 1200°C were 0.86 ± 0.22 and $1.47 \pm 0.28 \mu\text{m}$, respectively. Average particle sizes tend to increase with increasing the calcination temperature.

The non-isothermal kinetic such as the activation energy was calculated by TG curves using different heating rate. This also according to the following equation was proposed by Ozawa [19,20]:

$$\ln \beta = \ln \frac{0.0048AE}{g(\alpha)R} - 1.0516 \frac{E}{RT} \quad (1)$$

where E is the activation energy (kJ mol^{-1}), R is the ideal gas constant ($8.314 \text{ mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$), A is the pre-exponential factor (min^{-1}), β is the heating rate. Results from four TG curves (Fig. 10) in the composition range were used to assign α (extent of conversion, $\alpha=(m_i-m_t)/(m_i-m_f)$, where m_i , m_f and m_t are the initial, final and current sample mass, respectively, at moment t) from experiments at different heating rates ($\beta=10, 20, 30, 40 \text{ K min}^{-1}$). The activation energy (E) was calculated from the slope of any straight line from plotting the curve $\ln \beta$ versus $1/T$ (Fig. 11). So, the activation energy was obtained as $1131 \pm 28 \text{ kJ mol}^{-1}$. Fig. 12 presents the dielectric constant (ϵ_r) and loss tangent ($\tan \delta$) versus the temperature of $\text{Ca}_4\text{Nb}_2\text{O}_9$ ceramic at different frequencies (10 kHz and 100 kHz). With increasing temperature, the ϵ_r and $\tan \delta$ values show slight independence with temperature and frequency. Values of dielectric constant and loss from 10 kHz and 100 kHz have nearly value around 16.6–16.7 and 0.005–0.015, respectively.

4. Conclusion

The conventional solid state reaction method is explored in the preparation of $\text{Ca}_4\text{Nb}_2\text{O}_9$ powder by using CaCO_3 from chicken eggshell waste as a starting material. The temperature and soaking time of calcination indicated to have an evident effect on the particle size and phase formation of calcined $\text{Ca}_4\text{Nb}_2\text{O}_9$ powder. This resulted in the particle size and phase

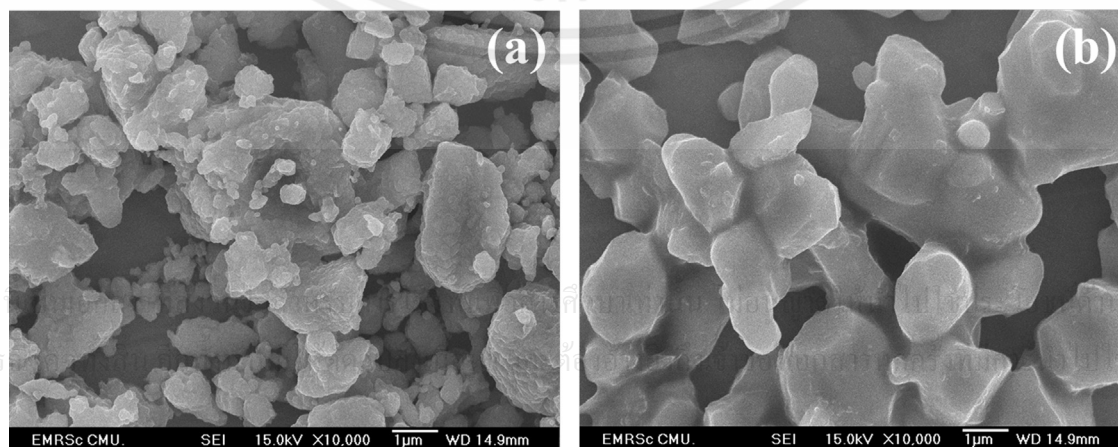


Fig. 9. SEM image of $\text{Ca}_4\text{Nb}_2\text{O}_9$ powder calcined at 1000°C for 4 h (a) and 1200°C for 4 h (b), respective.

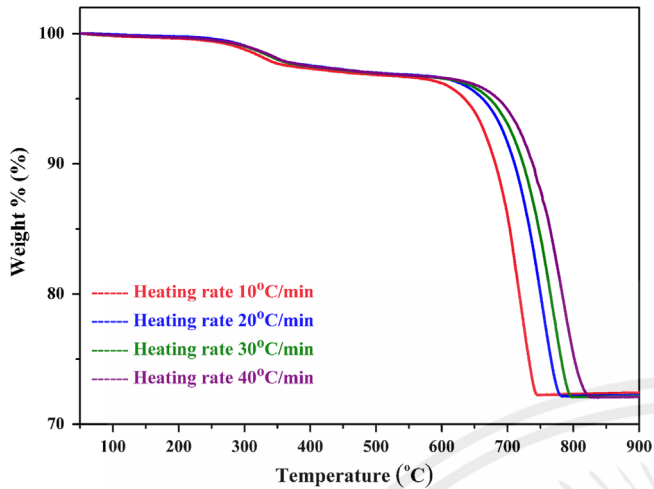


Fig. 10. TGA curves of the thermal decomposition of mixture powder at heating rate of 10, 20, 30 and 40 K min⁻¹.

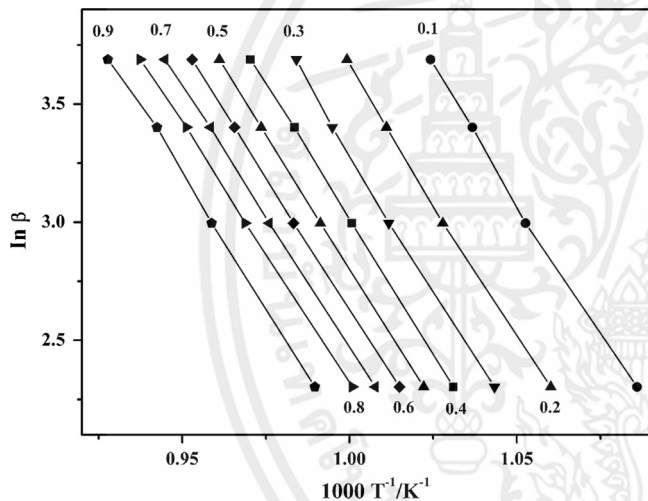


Fig. 11. Ozawa plots for the decomposition process of mixture powder at four heating rates in various conversion ($\alpha=0.1-0.9$).

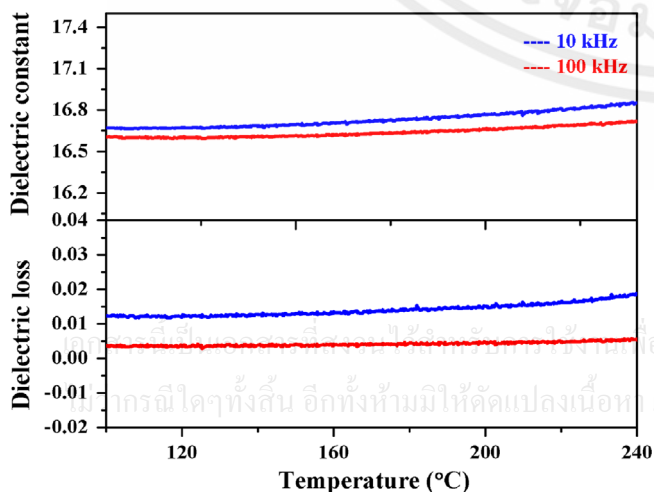


Fig. 12. Dielectric constant and loss of $\text{Ca}_4\text{Nb}_2\text{O}_9$ sintered at 1100 °C for 4 h.

formation of $\text{Ca}_4\text{Nb}_2\text{O}_9$ depending on the calcination condition. The activation energy calculated by OZAWA methods is $1131 \pm 28 \text{ kJ mol}^{-1}$. This study indicated that CaCO_3 from chicken eggshell waste is an alternative starting material for synthesizing $\text{Ca}_4\text{Nb}_2\text{O}_9$ powder.

Conflict of interest

We declare that we do not have any commercial or associative interest that represents a conflict of interest in connection with the work submitted.

Acknowledgments

This research was supported by National Research Council of Thailand (NRCT).

References

- [1] W.J. Stadelman, Eggs and egg products, in: F.J. Francis (Ed.), *Encyclopedia of Food Science and Technology*, Second Ed., John Wiley and Sons, New York, 2000, pp. 593–599.
- [2] R.B. Christmas, R.H. Harms, Utilization of egg shells and phosphoric acids as a source of phosphorus and calcium in the diet of White Leghorn cockerels, *Poult. Sci.* 55 (1976) 264–267.
- [3] A.G.J. Tacon, Utilisation of chick hatchery waste: the nutritional characteristics of day-old chicks and egg shells, *Agric. Wastes* 4 (1982) 335–343.
- [4] P. Toro, R. Quijada, M. Yazdani-Pedram, J.L. Arias, Eggshell, a new bio-filler for polypropylene composites, *Mater. Lett.* 61 (2007) 4347–4350.
- [5] K. Chojnacka, Biosorption of Cr(III) ions by eggshells, *J. Hazard. Mater.* 121 (2005) 167–173.
- [6] H.J. Park, S.W. Jeong, J.K. Yang, B.G. Kim, S.M. Lee, Removal of heavy metals using waste eggshell, *J. Envir. Sci.* 19 (2007) 1436–1441.
- [7] K. Vijayaraghavan, J. Jegan, K. Palanivelu, M. Velan, Removal and recovery of copper from aqueous solution by eggshell in a packed column, *Miner. Eng.* 18 (2005) 545–547.
- [8] W. Zheng, X.M. Li, Q. Yang, G.M. Zeng, X.X. Shen, Y. Zhang, J.J. Liu, Adsorption of Cd(II) and Cu(II) from aqueous solution by carbonate hydroxylapatite derived from eggshell waste, *J. Hazard. Mater.* 147 (2007) 534–539.
- [9] W.T. Tsai, J.M. Yang, C.W. Lai, Y.H. Cheng, C.C. Lin, C.W. Yeh, Characterization and adsorption properties of eggshells and eggshell membrane, *Bioresour. Technol.* 97 (2006) 488–493.
- [10] W.T. Tsai, K.J. Hsien, H.C. Hsu, C.M. Lin, K.Y. Lin, C.H. Chiu, Utilization of ground eggshell waste as an adsorbent for the removal of dyes from aqueous solution, *Bioresour. Technol.* 99 (2008) 1623–1629.
- [11] Z. Wei, C. Xu, B. Li, Application of waste eggshell as low-cost solid catalyst for biodiesel production, *Bioresour. Technol.* 100 (2009) 2883–2885.
- [12] F.S. Murakami, P.O. Rodrigues, M.T.C. Campos, M.A.S. Silva, Physicochemical study of CaCO_3 from egg shells, *Ciencia e Tecnologia de Alimentos* 27 (2007) 658–662.
- [13] J. Bezjak, A.M. Abakumov, A. Recnik, M.M. Krzmann, B. Jancar, D. Suvorov, The local structure and composition of $\text{Ba}_4\text{Nb}_2\text{O}_9$ -based oxycarbonates, *J. Solid State Chem.* 183 (2010) 1823–1828.
- [14] A.S. Kamba, M. Ismail, T.A.T. Ibrahim, Z.A.B. Zakaria, Synthesis and characterization of calcium carbonate aragonite nanocrystals from cockle shell powder (*Anadara granosa*), *J. Nanomater.* 2013 (2013) 1–9.
- [15] D. Stosic, S. Bennici, V. Pavlovic, V. Rakic, A. Auroux, Tuning the acidity of niobia: characterization and catalytic activity of $\text{Nb}_2\text{O}_5\text{-MeO}_2$ ($\text{Me}=\text{Ti, Zr, Ce}$) mesoporous mixed oxides, *Mater. Chem. Phys.* 146 (2014) 337–345.

- [16] K.C. Mathai, S. Vidya, A. John, S. Solomon, J.K. Thomas, Structural, optical, and compactness characteristics of nanocrystalline CaNb_2O_6 synthesized through an autoigniting combustion method, *Adv. Cond. Matter. Phys.* 2014 (2014) 1–6.
- [17] J.Y. Liang, C.H. Wu, Y. Zheng, P. Shen, S.Y. Chen, Structure and optical property changes of Nb_2O_5 particles by Q-switched laser pulses in water, *Appl. Phys. A*. 115 (2014) 1429–1438.
- [18] G.G. Yao, P. Liu, Low-temperature sintering and microwave dielectric properties of $(1-x)\text{Mg}_4\text{Nb}_2\text{O}_9-x\text{CaTiO}_3$ ceramics, *Physica B*. 405 (2010) 547–551.
- [19] N. Chaiyo, R. Muanghlua, S. Niemcharoen, B. Boonchom, P. Seeharaj, N. Vittayakorn, Non-isothermal kinetics of the thermal decomposition of sodium oxalate $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$, *J. Therm. Anal. Calorim.* 107 (2012) 1023–1029.
- [20] S. Banijamalia, A.R. Aghaeia, B.E. Yekta, Non-isothermal crystallization kinetics and microstructure of a silver doped calcium aluminophosphate glass, *Ceram. Int.* 38 (2012) 2395–2402.



เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้คัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

ประวัติผู้เขียน

ชื่อ-นามสกุล นางสาวพรพรรณ คำคุ้ม
วัน เดือน ปี เกิด 11 มีนาคม 2534
ที่อยู่ 1262/8 หมู่ 10 ถนน นครสวรรค์ - พิษณุโลก
ตำบล นครสวรรค์ตัก อ.เมือง จ.นครสวรรค์ 60000
ประวัติการศึกษา 2555 วิทยาศาสตร์บัณฑิต สาขาวิชาเคมีอุตสาหกรรม
สถาบันเทคโนโลยีพระจอมเกล้าเจ้าคุณทหารลาดกระบัง



เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้คัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้