



รายงานการวิจัยฉบับสมบูรณ์

การศึกษาความเป็นไปได้ในการใช้แคลเซียมคาร์บอเนตจากวัสดุเหลือทิ้งเพื่อ
เป็นสารตั้งต้นสำหรับผลิตเซรามิกขั้นสูงสำหรับอุตสาหกรรมอิเล็กทรอนิกส์
Study on the possible use of calcium carbonate (CaCO_3) from
waste as starting material to fabricate advanced ceramic in the
electronic industry

ผศ.ดร.นราธิป วิทยากร

ได้รับทุนสนับสนุนงานวิจัยจากเงินงบประมาณแผ่นดิน ประจำปีงบประมาณ 2557
คณะวิทยาศาสตร์
สถาบันเทคโนโลยีพระจอมเกล้าเจ้าคุณทหารลาดกระบัง

ชื่อโครงการ การศึกษาความเป็นไปได้ในการใช้แคลเซียมคาร์บอเนตจากวัสดุเหลือทิ้งเพื่อเป็นสารตั้งต้นสำหรับผลิตเซรามิกขั้นสูงสำหรับอุตสาหกรรมอิเล็กทรอนิกส์

แหล่งเงินทุน งบประมาณแผ่นดิน

ประจำปีงบประมาณ 2557 จำนวนเงินที่ได้รับการสนับสนุน 523,600 บาท

ระยะเวลาการวิจัย 1 ปี ตั้งแต่ 1 ตุลาคม 2556 ถึง 30 กันยายน 2557

ชื่อ-สกุล หัวหน้าโครงการ ผศ.ดร.นราธิป วิทยาการ

สาขาวิชาเคมี คณะวิทยาศาสตร์ สถาบันเทคโนโลยีพระจอมเกล้าเจ้าคุณทหารลาดกระบัง

บทคัดย่อ

งานวิจัยนี้เป็นการศึกษาการเตรียมแคลเซียมคาร์บอเนต (CaCO_3) ที่พบตามธรรมชาติซึ่งเป็นขยะเหลือทิ้ง โดยส่วนใหญ่นำมาทำเป็นปุ๋ยหรืออาหารสัตว์ซึ่งจะเพิ่มมูลค่าให้แก่ขยะเหลือทิ้งเหล่านี้ได้น้อย จากการศึกษาพบว่าเปลือกไข่จะมีปริมาณของแคลเซียมคาร์บอเนตมากถึง 96 % ในงานวิจัยนี้จึงสนใจที่จะนำแคลเซียมคาร์บอเนตจากเปลือกไข่มาประยุกต์ใช้เป็นสารตั้งต้นในการเตรียมอิเล็กทรอนิกส์เซรามิก ซึ่งจากงานวิจัยที่ได้ศึกษาย้อนไปพบว่ามีสารประกอบที่มีแคลเซียมเป็นองค์ประกอบหลักอยู่ที่น่าสนใจอยู่ 6 ระบบ ได้แก่ CaNb_2O_6 , $\text{Ca}_4\text{Nb}_2\text{O}_9$, CaZrO_3 , CaWO_4 , $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ และ $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$ โดยนำแคลเซียมคาร์บอเนตจากเปลือกไข่มาใช้เป็นสารตั้งต้นในการสังเคราะห์โดยวิธีปฏิกิริยาสถานะของแข็ง (Solid state reaction) จากนั้นศึกษาพฤติกรรมทางความร้อนของสารผสมระหว่างสารตั้งต้นโดยเทคนิคเทอร์โมกราวิเมตริกอะนาไลซิส (Thermogravimetric Analysis; TGA) พบว่า CaWO_4 มีอุณหภูมิที่เหมาะสมในการเผาแคลไซน์อยู่ที่ 600 องศาเซลเซียส $\text{Ca}_4\text{Nb}_2\text{O}_9$ และ $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ มีอุณหภูมิที่เหมาะสมในการเผาแคลไซน์อยู่ที่ 800 องศาเซลเซียส CaNb_2O_6 , CaZrO_3 และ $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$ มีอุณหภูมิที่เหมาะสมในการเผาแคลไซน์อยู่ที่ 900 องศาเซลเซียส จากนั้นนำผงผลึกที่ผ่านการเผาแคลไซน์มาศึกษาการเกิดเฟสและโครงสร้างด้วยเทคนิคการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ (X-Ray Diffraction; XRD) พบว่าสารทั้ง 6 ระบบมีตำแหน่งฟลักซ์ที่เกิดขึ้นสอดคล้องกับฐานข้อมูลมาตรฐาน JCPDS ผลจากเทคนิครามานสเปกโตรสโกปี (Raman spectroscopy; Raman) และฟูเรียร์ทรานสฟอร์มอินฟราเรดสเปกโตรสโกปี (Fourier transform infrared spectroscopy; FTIR) พบว่าฟลักซ์ที่เกิดขึ้นสอดคล้องกับโหมดการสั่นของพันธะของสารในแต่ละระบบอย่างถูกต้อง นอกจากนี้ยังศึกษาโครงสร้างจุลภาคด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด (scanning electron microscope; SEM) พบว่าอนุภาคที่ได้ของทั้ง 6 ระบบมีลักษณะหลายเหลี่ยมและขนาดอนุภาคเฉลี่ยขึ้นกับอุณหภูมิในการเผาแคลไซน์ และตรวจสอบสมบัติไดอิเล็กทริกของสารที่เตรียมได้ พบว่าเมื่ออุณหภูมิสูงขึ้นเซรามิกมีค่าคงที่ไดอิเล็กทริกและค่าการสูญเสียไดอิเล็กทริกที่คงที่และมีค่าใกล้เคียงกันในทุกความถี่ที่ทำการวัด

คำสำคัญ: อิเล็กทรอนิกส์เซรามิก แคลเซียมคาร์บอเนต ไดอิเล็กทริก

Research Title: Study on the possible use of calcium carbonate (CaCO_3) from waste as starting material to fabricate advanced ceramic in the electronic industry

Researcher: Asst. Prof. Doc. Naratip Vittayakorn

Faculty: Science Department: Chemistry

ABSTRACT

This research studied on the preparation of calcium carbonate (CaCO_3), which is found in natural waste. Most of them are used as fertilizer and additive for animal feed, which adds value to these wastes less. The study found that the amount of calcium carbonate is up to 96% in eggshell. This research is to bring to attention the use of eggshell calcium carbonate as a starting material in the synthesis of electroceramic. From previous research, it was found that compounds with calcium are the main component of interest; the 6 system include CaNb_2O_6 , $\text{Ca}_4\text{Nb}_2\text{O}_9$, CaZrO_3 , CaWO_4 , $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ and $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$. By using calcium carbonate from the eggshell as a starting material in the synthesis by solid state reaction method and then studying the thermal behavior of a mixture by Thermogravimetric Analysis (TGA), it showed that for CaWO_4 a suitable temperature in the calcination at 600°C , for $\text{Ca}_4\text{Nb}_2\text{O}_9$ and $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ a suitable temperature in the calcination at 800°C , for CaNb_2O_6 , CaZrO_3 and $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$ a suitable temperature the calcination at 900°C . After being calcined, phase formation of the powders was studied X-ray diffraction (XRD). The XRD pattern of 6 systems showed peaks which matched the peaks of the standard database JCPDS very well. From the results of Raman Spectroscopy (Raman) and Fourier transformer infrared spectroscopy (FT-IR) showed that the peak occurs in the vibration mode of bonding of the powder in the system properly. In addition, the microstructure of calcined powder was studied by Scanning electron microscope (SEM) showed that the particles of the 6 systems are polygons shape and the average particle size depends on the temperature of the calcination. And properties of the dielectric of the ceramics show that when increasing the temperature, the dielectric constant and dielectric loss values shows slight independence with temperature and frequency of measurement.

Keywords: Electroceramic, Calcium carbonate, Dielectric

กิตติกรรมประกาศ

งานวิจัยนี้สำเร็จลงได้เนื่องด้วยได้รับทุนสนับสนุนการวิจัยจากสถาบันเทคโนโลยีพระจอมเกล้าคุณทหารลาดกระบัง จากแหล่งทุนงบประมาณแผ่นดิน ขอขอบคุณ คณะวิทยาศาสตร์ สถาบันเทคโนโลยีพระจอมเกล้าเจ้าคุณทหารลาดกระบังที่อำนวยความสะดวกในการใช้เครื่องมือและสถานที่ในการทำวิจัย ขอขอบคุณนักวิจัย อาจารย์และเจ้าหน้าที่ภาควิชาเคมีทุกท่านที่ให้ความร่วมมือเป็นอย่างดีในด้านของการดำเนินงานของโครงการ

ผศ.ดร.นราธิป วิทยากร

ผลผลิตงานวิจัยที่ได้รับทุน

การนำเสนอผลงานในงานประชุมวิชาการระดับชาติทั้งสิ้น 1 เรื่อง

1. 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)

การนำเสนอผลงานในงานประชุมวิชาการระดับนานาชาติทั้งสิ้น 2 เรื่อง

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)

ผลงานได้รับรางวัลจากงานประชุมวิชาการระดับนานาชาติทั้งสิ้น 1 เรื่อง

1. **Best Poster Presentation Award** “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), Naresuan University, Phitsanulok, Thailand, 14-17 October 2014, Phonphan Kamkum, Rangson Muanghlua and Naratip Vittayakorn

บทความวิชาการที่ส่งตีพิมพ์ในวารสารวิชาการระดับนานาชาติ

1. “Utilization of chicken eggshell waste as a starting material to fabricate calcium tungstate (CaWO_4) nanopowder” Phonphan Kamkum, Rangson Muanghlua and Naratip Vittayakorn (Submitted to International Journal of Environmental and Waste Management)
2. “Application of chicken eggshell waste as a starting material to synthesis calcium niobate ($\text{Ca}_4\text{Nb}_2\text{O}_9$) powder” Phonphan Kamkum, Narin Atiwongsangthong, Rangson Muanghlua and Naratip Vittayakorn (Submitted to Ceramics International)

สารบัญ

	หน้า
บทคัดย่อภาษาไทย	ก
บทคัดย่อภาษาอังกฤษ	ข
กิตติกรรมประกาศ	ค
ผลผลิตงานวิจัยที่ได้รับทุน	ง
สารบัญ	ฉ
สารบัญตาราง	ฅ
สารบัญภาพ	ญ
บทที่ 1 บทนำ	1
1.1 ที่มาของงานวิจัย	1
1.2 วัตถุประสงค์ของงานวิจัย	3
1.3 ขอบเขตของงานวิจัย	3
1.4 ประโยชน์ที่คาดว่าจะได้รับ	4
บทที่ 2 ทฤษฎีและงานวิจัยที่เกี่ยวข้อง	5
2.1 เปลือกไข่	5
2.1.1 อุตสาหกรรมไข่โลก	5
2.1.2 องค์ประกอบของเปลือกไข่	6
2.1.3 โครงสร้างของเปลือกไข่	6
2.1.4 ส่วนประกอบของเปลือกไข่สามารถแบ่งเป็นชั้นต่างๆ	8
2.2 การเพิ่มมูลค่าให้กับเปลือกไข่	9
2.2.1 แคลเซียมสำหรับผลิตภัณฑ์เสริมอาหารของมนุษย์	9
2.2.2 ผงเปลือกไข่สำหรับการเกษตร ปุ๋ยพืชสวน อาหารสัตว์	
หรือใช้ในการกำจัดโลหะหนัก	9
2.3 แคลเซียมคาร์บอเนต	9
2.3.1 การใช้ประโยชน์แคลเซียมคาร์บอเนต	11
2.4 อิเล็กโทรเซรามิกที่มีแคลเซียมเป็นองค์ประกอบหลัก	12
2.4.1 แคลเซียมไนโอเบต (CaNb_2O_6)	12
2.4.2 แคลเซียมคอปเปอร์ไททาเนต ($\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$)	12
2.4.3 แคลเซียมทังสเตต (CaWO_4)	13
2.5 กระบวนการประยุกต์ใช้แคลเซียมคาร์บอเนตจากเปลือกไข่เพื่อเป็นสารตั้งต้น	
ในการเตรียมอิเล็กโทรเซรามิกด้วยวิธีปฏิกิริยาสถานะของแข็ง	13

สารบัญ (ต่อ)

	หน้า
2.5.1 กระบวนการบดผสมด้วยลูกบด (Ball-milling)	14
2.5.2 การเกิดปฏิกิริยาสถานะของแข็ง (Solid-state reaction)	15
2.5.3 การอัดผง (Powder pressing)	16
2.5.4 กระบวนการเผาซินเตอร์ (Sintering)	18
บทที่ 3 วิธีดำเนินงานวิจัย	20
3.1 สารเคมีที่ใช้ในการทดลอง	20
3.2 อุปกรณ์และเครื่องมือที่ใช้ในการทดลอง	20
3.3 กระบวนการเตรียมผงเปลือกไข่จากเปลือกไข่เพื่อเป็นสารตั้งต้นในสังเคราะห์ผงผลึก	22
3.4 กระบวนการเตรียมผงผลึกในระบบ CaNb_2O_6 $\text{Ca}_4\text{Nb}_2\text{O}_9$ CaZrO_3 CaWO_4 $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ และ $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$	23
3.5 กระบวนการเตรียมเซรามิก	24
3.6 ตรวจสอบองค์ประกอบของธาตุภายในผงเปลือกไข่โดยเทคนิคเอกซเรย์ฟลูออเรสเซนซ์ สเปกโตรสโกปี (X-ray Fluorescence Spectroscopy; XRF)	24
3.7 ตรวจสอบพฤติกรรมทางความร้อนของสารโดยเทคนิคเทอร์โมกราวิเมตริกอนาไลซิส (Thermogravimetric Analysis; TGA)	25
3.8 ตรวจสอบเอกลักษณ์เฉพาะโดยเทคนิคการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ (X-ray Diffraction Spectroscopy; XRD)	26
3.9 การตรวจสอบเอกลักษณ์เฉพาะด้วยเทคนิคฟูเรียร์ทรานสฟอร์มอินฟราเรด สเปกโตรสโกปี (FT-IR Spectroscopy)	27
3.10 ตรวจสอบเอกลักษณ์เฉพาะด้วยเทคนิครามานสเปกโตรสโกปี (Raman Spectroscopy)	28
3.11 ตรวจสอบลักษณะทางสัณฐานวิทยาด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด (Scanning electron microscope; SEM)	29
3.12 ตรวจสอบสมบัติไดอิเล็กทริกของเซรามิก	30
บทที่ 4 ผลการวิจัย	32
4.1 การเตรียมผงแคลเซียมคาร์บอเนต (CaCO_3 powders) จากเปลือกไข่	32
4.2 ความเป็นไปได้ในการใช้แคลเซียมคาร์บอเนตที่เตรียมได้จากเปลือกไข่เป็นสารตั้งต้น ในการสังเคราะห์ผงผลึกแคลเซียมไนโอเบต (CaNb_2O_6)	36
4.3 ความเป็นไปได้ในการใช้แคลเซียมคาร์บอเนตที่เตรียมได้จากเปลือกไข่เป็นสารตั้งต้น ในการสังเคราะห์ผงผลึกแคลเซียมไนโอเบต ($\text{Ca}_4\text{Nb}_2\text{O}_9$)	44

สารบัญ (ต่อ)

หน้า

4.4	ความเป็นไปได้ในการใช้แคลเซียมคาร์บอเนตที่เตรียมได้จากเปลือกไข่เป็นสารตั้งต้นในการสังเคราะห์ผงผลึกแคลเซียมเซอร์โคเนต (CaZrO_3)	52
4.5	ความเป็นไปได้ในการใช้แคลเซียมคาร์บอเนตที่เตรียมได้จากเปลือกไข่เป็นสารตั้งต้นในการสังเคราะห์ผงผลึกแคลเซียมทังสเตต (CaWO_4)	60
4.6	ความเป็นไปได้ในการใช้แคลเซียมคาร์บอเนตที่เตรียมได้จากเปลือกไข่เป็นสารตั้งต้นในการสังเคราะห์ผงผลึกแคลเซียมคอปเปอร์ไททาเนต ($\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$)	68
4.7	ความเป็นไปได้ในการใช้แคลเซียมคาร์บอเนตที่เตรียมได้จากเปลือกไข่เป็นสารตั้งต้นในการสังเคราะห์ผงผลึกโคบอลต์ออกไซด์ ($\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$)	75
บทที่ 5	สรุปผลการวิจัยและข้อเสนอแนะ	78
5.1	สรุปผลการวิจัย	78
5.1.1	แคลเซียมไนโอเบต (CaNb_2O_6)	78
5.1.2	แคลเซียมไนโอเบต ($\text{Ca}_4\text{Nb}_2\text{O}_9$)	79
5.1.3	แคลเซียมเซอร์โคเนต (CaZrO_3)	79
5.1.4	แคลเซียมทังสเตต (CaWO_4)	80
5.1.5	แคลเซียมคอปเปอร์ไททาเนต ($\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$)	81
5.1.6	แคลเซียมโคบอลต์ออกไซด์ ($\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$)	82
5.2	ข้อเสนอแนะ	82
	เอกสารอ้างอิง	83
	ภาคผนวก	
	ประวัตินักวิจัย	

สารบัญตาราง

ตารางที่	หน้า
2.1 องค์ประกอบของเปลือกไข่	6
2.2 แสดงสมบัติทางกายภาพของแคลเซียมคาร์บอเนต	10

สารบัญภาพ

ภาพที่	หน้า
1.1 แสดงปริมาณการผลิตไข่ไก่และปริมาณเปลือกไข่ที่ประเทศไทยผลิตในแต่ละปี	1
2.1 ปริมาณไข่ไก่ทั่วโลกแบ่งตามทวีป	5
2.2 เปลือกไข่ผ่าตามด้านตัดขวาง	8
2.3 แสดงโครงสร้างผลึกของแคลเซียมคาร์บอเนต (CaCO_3)	10
2.4 แสดงการบดผสมด้วยลูกบด	15
2.5 แสดงแบบจำลองลักษณะการเกิดปฏิกิริยาสถานะของแข็ง	15
2.6 แสดงขั้นตอนการอัดขึ้นรูปแบบอัดตามแกนเดียว	17
2.7 แสดงการอัดแบบไอโซสแตติก	17
2.8 การพัฒนาการของโครงสร้างจุลภาคที่เกิดจากการเผาผนึกแบบสถานะของแข็ง	19
3.1 แสดงภาพเปลือกไข่	23
3.2 เครื่องเอกซเรย์ฟลูออเรสเซนส์สเปกโตรมิเตอร์ (X-ray Fluorescence Spectrometer) รุ่น SRS 3400	25
3.3 เครื่องเทอร์โมกราวิเมตริกอนาไลเซอร์ (Thermogravimetric Analyzer) รุ่น Pyris 1	26
3.4 เครื่องเอกซเรย์ดิฟแฟรคชัน (X-ray Diffractometer) รุ่น X'Pert MPD	27
3.5 เครื่องฟูเรียร์ทรานสฟอร์มอินฟราเรดสเปกโตรมิเตอร์ (FT-IR spectrometer) รุ่น Spectrum GX	28
3.6 เครื่องรามานสเปกโตรมิเตอร์ (Raman spectrometer) รุ่น DXR Smart Raman	29
3.7 กล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด (Scanning electron microscope) รุ่น EVO MA10	29
3.8 เครื่อง LCR meter รุ่น 4284A	31
3.9 แสดงลักษณะการจัดวางสารตัวอย่าง	31
4.1 ผงแคลเซียมคาร์บอเนตทางการค้า	32
4.2 ผงแคลเซียมคาร์บอเนตที่เตรียมจากเปลือกไข่	33
4.3 ผลการศึกษาพฤติกรรมทางความร้อนของผงแคลเซียมคาร์บอเนตทางการค้าและผงแคลเซียมคาร์บอเนตที่เตรียมจากเปลือกไข่ โดยเทคนิคเทอร์โมกราวิเมตริกอนาไลซิส	33
4.4 รูปแบบการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ของผงแคลเซียมคาร์บอเนตทางการค้าและผงแคลเซียมคาร์บอเนตที่เตรียมจากเปลือกไข่	34
4.5 สันฐานวิทยาของผงแคลเซียมคาร์บอเนตทางการค้าที่กำลังขยาย 10,000 เท่า และ 20,000 เท่า	35

สารบัญภาพ (ต่อ)

ภาพที่	หน้า
4.6 สัณฐานวิทยาของผงแคลเซียมคาร์บอเนตที่เตรียมจากเปลือกไข่ที่กำลังขยาย 9,500 เท่า และ 20,000 เท่า	35
4.7 ผลการศึกษาพฤติกรรมทางความร้อนของสารตั้งต้นในการสังเคราะห์ผงผลึกแคลเซียมไฮดรอกไซด์ ด้วยวิธีปฏิกิริยาสถานะของแข็งโดยเทคนิคเทอร์โมกราวิเมตริกอะนาไลซิส	36
4.8 รูปแบบการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ของผงผลึกแคลเซียมไฮดรอกไซด์ก่อนและหลังเผาแคลไซน์ ที่อุณหภูมิ 600-1200 องศาเซลเซียสเป็นเวลา 4 ชั่วโมง	37
4.9 รามานสเปกตรัมของผงผลึกแคลเซียมไฮดรอกไซด์ก่อนและหลังจากการเผาแคลไซน์ ที่อุณหภูมิ 600-1200 องศาเซลเซียสเป็นเวลา 4 ชั่วโมง	38
4.10 อินฟราเรดสเปกตรัมของผงผลึกแคลเซียมไฮดรอกไซด์ก่อนและหลังจากการเผาแคลไซน์ ที่อุณหภูมิ 600-1200 องศาเซลเซียสเป็นเวลา 4 ชั่วโมง	39
4.11 รูปแบบการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ของผงผลึกแคลเซียมไฮดรอกไซด์ก่อนและหลังเผาแคลไซน์ ที่อุณหภูมิ 900 องศาเซลเซียสและไถเวลาในการเผาแซ่ คือ 15-240 นาที	40
4.12 รามานสเปกตรัมของผงผลึกแคลเซียมไฮดรอกไซด์ก่อนและหลังจากการเผาแคลไซน์ ที่อุณหภูมิ 900 องศาเซลเซียสและไถเวลาในการเผาแซ่ คือ 15-240 นาที	41
4.13 อินฟราเรดสเปกตรัมของผงผลึกแคลเซียมไฮดรอกไซด์ก่อนและหลังจากการเผาแคลไซน์ ที่อุณหภูมิ 900 องศาเซลเซียสและไถเวลาในการเผาแซ่ คือ 15-240 นาที	42
4.14 สัณฐานวิทยาของผงแคลเซียมไฮดรอกไซด์เผาแคลไซน์ที่อุณหภูมิ 900 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 4 ชั่วโมง ที่กำลังขยาย 10,000 เท่าและ 20,000 เท่า	42
4.15 สัณฐานวิทยาของผงแคลเซียมไฮดรอกไซด์เผาแคลไซน์ที่อุณหภูมิ 1200 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 4 ชั่วโมง ที่กำลังขยาย 3,000 เท่าและ 10,000 เท่า	43
4.16 ค่าคงที่ไดอิเล็กทริกและค่าการสูญเสียไดอิเล็กทริกเทียบกับการเปลี่ยนแปลงอุณหภูมิ และความถี่	43
4.17 ผลการศึกษาพฤติกรรมทางความร้อนของสารตั้งต้นในการสังเคราะห์ผงผลึกแคลเซียมไฮดรอกไซด์ ด้วยวิธีปฏิกิริยาสถานะของแข็งโดยเทคนิคเทอร์โมกราวิเมตริกอะนาไลซิส	44
4.18 รูปแบบการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ของผงผลึกแคลเซียมไฮดรอกไซด์ก่อนและหลังเผาแคลไซน์ ที่อุณหภูมิ 500-1200 องศาเซลเซียสเป็นเวลา 4 ชั่วโมง	45
4.19 รามานสเปกตรัมของผงผลึกแคลเซียมไฮดรอกไซด์ก่อนและหลังจากการเผาแคลไซน์ ที่อุณหภูมิ 500-1200 องศาเซลเซียสเป็นเวลา 4 ชั่วโมง	46
4.20 อินฟราเรดสเปกตรัมของผงผลึกแคลเซียมไฮดรอกไซด์ก่อนและหลังจากการเผาแคลไซน์ ที่อุณหภูมิ 500-1200 องศาเซลเซียสเป็นเวลา 4 ชั่วโมง	47

สารบัญภาพ (ต่อ)

ภาพที่	หน้า
4.21 รูปแบบการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ของผงผลึกแคลเซียมไนโอเบตก่อนและหลังเผาแคลไซน์ที่อุณหภูมิ 800 องศาเซลเซียสและไ้เวลาในการเผาแซ่ คือ 30-480 นาที	48
4.22 รามานสเปกตรัมของผงผลึกแคลเซียมไนโอเบตก่อนและหลังจากการเผาแคลไซน์ที่อุณหภูมิ 800 องศาเซลเซียสและไ้เวลาในการเผาแซ่ คือ 30-480 นาที	49
4.23 อินฟราเรดสเปกตรัมของผงผลึกแคลเซียมไนโอเบตก่อนและหลังจากการเผาแคลไซน์ที่อุณหภูมิ 800 องศาเซลเซียสและไ้เวลาในการเผาแซ่ คือ 30-480 นาที	50
4.24 สัณฐานวิทยาของผงแคลเซียมไนโอเบตเผาแคลไซน์ที่อุณหภูมิ 1000 องศาเซลเซียสเป็นเวลา 4 ชั่วโมง ที่กำลังขยาย 10,000 เท่าและ 20,000 เท่า	50
4.25 สัณฐานวิทยาของผงแคลเซียมไนโอเบตเผาแคลไซน์ที่อุณหภูมิ 1200 องศาเซลเซียสเป็นเวลา 4 ชั่วโมง ที่กำลังขยาย 5,000 เท่าและ 10,000 เท่า	51
4.26 ค่าคงที่ไดอิเล็กทริกและค่าการสูญเสียไดอิเล็กทริกเทียบกับการเปลี่ยนแปลงอุณหภูมิและความถี่	51
4.27 ผลการศึกษาพฤติกรรมทางความร้อนของสารตั้งต้นในการสังเคราะห์ผงผลึกแคลเซียมเซอร์โคเนตด้วยวิธีปฏิกิริยาสถานะของแข็งโดยเทคนิคเทอร์โมกราวิเมตริกอะนาไลซิส	52
4.28 รูปแบบการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ของผงผลึกแคลเซียมแคลเซียมเซอร์โคเนตก่อนและหลังเผาแคลไซน์ที่อุณหภูมิ 600-1200 องศาเซลเซียสเป็นเวลา 4 ชั่วโมง	53
4.29 รามานสเปกตรัมของผงผลึกแคลเซียมเซอร์โคเนตก่อนและหลังจากการเผาแคลไซน์ที่อุณหภูมิ 600-1200 องศาเซลเซียสเป็นเวลา 4 ชั่วโมง	54
4.30 อินฟราเรดสเปกตรัมของผงผลึกแคลเซียมเซอร์โคเนตก่อนและหลังจากการเผาแคลไซน์ที่อุณหภูมิ 600-1200 องศาเซลเซียสเป็นเวลา 4 ชั่วโมง	55
4.31 รูปแบบการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ของผงผลึกแคลเซียมแคลเซียมเซอร์โคเนตก่อนและหลังจากการเผาแคลไซน์ที่อุณหภูมิ 900 องศาเซลเซียสและไ้เวลาในการเผาแซ่ คือ 15-240 นาที	56
4.32 รามานสเปกตรัมของผงผลึกแคลเซียมเซอร์โคเนตก่อนและหลังจากการเผาแคลไซน์ที่อุณหภูมิ 900 องศาเซลเซียสและไ้เวลาในการเผาแซ่ คือ 15-240 นาที	57
4.33 อินฟราเรดสเปกตรัมของผงผลึกแคลเซียมเซอร์โคเนตก่อนและหลังจากการเผาแคลไซน์ที่อุณหภูมิ 900 องศาเซลเซียสและไ้เวลาในการเผาแซ่ คือ 15-240 นาที	58
4.34 สัณฐานวิทยาของผงแคลเซียมเซอร์โคเนตเผาแคลไซน์ที่อุณหภูมิ 900 องศาเซลเซียสเป็นเวลา 4 ชั่วโมง ที่กำลังขยาย 10,000 เท่าและ 20,000 เท่า	58
4.35 สัณฐานวิทยาของผงแคลเซียมเซอร์โคเนตเผาแคลไซน์ที่อุณหภูมิ 1200 องศาเซลเซียสเป็นเวลา 4 ชั่วโมง ที่กำลังขยาย 10,000 เท่าและ 20,000 เท่า	59

สารบัญภาพ (ต่อ)

ภาพที่	หน้า
4.36 ค่าคงที่ไดอิเล็กทริกและค่าการสูญเสียไดอิเล็กทริกเทียบกับการเปลี่ยนแปลงอุณหภูมิและความถี่	59
4.37 ผลการศึกษาพฤติกรรมทางความร้อนของสารตั้งต้นในการสังเคราะห์ผงฟลักแคลเซียมทั้งสแตด้วยวิธีปฏิกิริยาสถานะของแข็งโดยเทคนิคเทอร์โมกราวิเมตริกอะนาไลซิส	60
4.38 รูปแบบการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ของผงฟลักแคลเซียมทั้งสแตก่อนและหลังเผาแคลไซน์ที่อุณหภูมิ 300-800 องศาเซลเซียสเป็นเวลา 4 ชั่วโมง	61
4.39 รามานสเปกตรัมของผงฟลักแคลเซียมทั้งสแตก่อนและหลังจากการเผาแคลไซน์ที่อุณหภูมิ 300-800 องศาเซลเซียสเป็นเวลา 4 ชั่วโมง	62
4.40 อินฟราเรดสเปกตรัมของผงฟลักแคลเซียมทั้งสแตก่อนและหลังจากการเผาแคลไซน์ที่อุณหภูมิ 300-800 องศาเซลเซียสเป็นเวลา 4 ชั่วโมง	63
4.41 รูปแบบการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ของผงฟลักแคลเซียมทั้งสแตก่อนและหลังเผาแคลไซน์ที่อุณหภูมิ 600 องศาเซลเซียสและไล่เวลาในการเผาแซ คือ 15-240 นาที	64
4.42 รามานสเปกตรัมของผงฟลักแคลเซียมทั้งสแตก่อนและหลังจากการเผาแคลไซน์ที่อุณหภูมิ 600 องศาเซลเซียสและไล่เวลาในการเผาแซ คือ 15-240 นาที	65
4.43 อินฟราเรดสเปกตรัมของผงฟลักแคลเซียมทั้งสแตก่อนและหลังจากการเผาแคลไซน์ที่อุณหภูมิ 600 องศาเซลเซียสและไล่เวลาในการเผาแซ คือ 15-240 นาที	66
4.44 สันฐานวิทยาของผงแคลเซียมทั้งสแตเผาแคลไซน์ที่อุณหภูมิ 600 องศาเซลเซียสเป็นเวลา 4 ชั่วโมง ที่กำลังขยาย 10,000 เท่าและ 20,000 เท่า	66
4.45 สันฐานวิทยาของผงแคลเซียมทั้งสแตเผาแคลไซน์ที่อุณหภูมิ 800 องศาเซลเซียสเป็นเวลา 4 ชั่วโมง ที่กำลังขยาย 10,000 เท่าและ 20,000 เท่า	67
4.46 ค่าคงที่ไดอิเล็กทริกและค่าการสูญเสียไดอิเล็กทริกเทียบกับการเปลี่ยนแปลงอุณหภูมิและความถี่	67
4.47 ผลการศึกษาพฤติกรรมทางความร้อนของสารตั้งต้นในการสังเคราะห์ผงฟลักแคลเซียมคอปเปอร์ไททาเนตด้วยวิธีปฏิกิริยาสถานะของแข็งโดยเทคนิคเทอร์โมกราวิเมตริกอะนาไลซิส	68
4.48 รูปแบบการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ของผงฟลักแคลเซียมคอปเปอร์ไททาเนตก่อนและหลังเผาแคลไซน์ที่อุณหภูมิ 500-1000 องศาเซลเซียสเป็นเวลา 4 ชั่วโมง	69
4.49 รามานสเปกตรัมของผงฟลักแคลเซียมคอปเปอร์ไททาเนตก่อนและหลังจากการเผาแคลไซน์ที่อุณหภูมิ 500-1000 องศาเซลเซียสเป็นเวลา 4 ชั่วโมง	70
4.50 อินฟราเรดสเปกตรัมของผงฟลักแคลเซียมคอปเปอร์ไททาเนตก่อนและหลังจากการเผาแคลไซน์ที่อุณหภูมิ 500-1000 องศาเซลเซียสเป็นเวลา 4 ชั่วโมง	71

สารบัญภาพ (ต่อ)

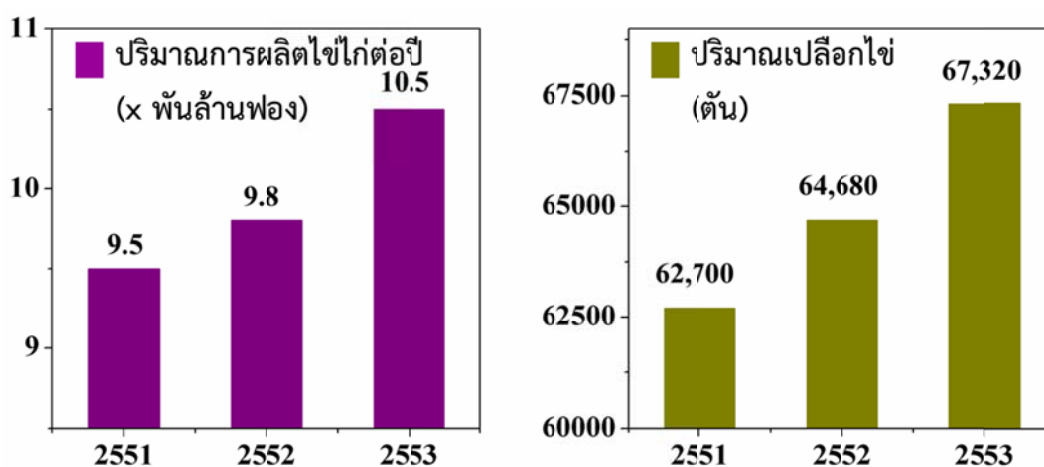
ภาพที่	หน้า
4.51 รูปแบบการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ของผงผลึกแคลเซียมคอปเปอร์ไททาเนตก่อนและหลัง เผาแคลไซน์ที่อุณหภูมิ 800 องศาเซลเซียสและไ้เวลาในการเผาแซ่ คือ 15-240 นาที	72
4.52 รามานสเปกตรัมของผงผลึกแคลเซียมคอปเปอร์ไททาเนตก่อนและหลังจากการเผาแคลไซน์ ที่อุณหภูมิ 800 องศาเซลเซียสและไ้เวลาในการเผาแซ่ คือ 15-240 นาที	73
4.53 อินฟราเรดสเปกตรัมของผงผลึกแคลเซียมคอปเปอร์ไททาเนตก่อนและหลังจากการเผาแคลไซน์ ที่อุณหภูมิ 800 องศาเซลเซียสและไ้เวลาในการเผาแซ่ คือ 15-240 นาที	73
4.54 ค่าคงที่ไดอิเล็กทริกและค่าการสูญเสียไดอิเล็กทริกเทียบกับการเปลี่ยนแปลงอุณหภูมิ และความถี่	74
4.55 ผลการศึกษาพฤติกรรมทางความร้อนของสารตั้งต้นในการสังเคราะห์ผงผลึกแคลเซียมโคบอลต์ ออกไซด์ด้วยวิธีปฏิกิริยาสถานะของแข็งโดยเทคนิคเทอร์โมกราวิเมตริกอะนาไลซิส	75
4.56 รูปแบบการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ของผงผลึกแคลเซียมโคบอลต์ออกไซด์ก่อนและหลัง เผาแคลไซน์ที่อุณหภูมิ 600-1200 องศาเซลเซียสเป็นเวลา 4 ชั่วโมง	75

บทที่ 1

บทนำ

1.1 ที่มาของงานวิจัย

เมื่อพิจารณาถึงไข่ พบว่าไข่ถูกนิยมนำมาแปรรูปเป็นอาหารคาวและหวานที่ใช้บริโภคในชีวิตประจำวันของคนไทยมากมาย รวมถึงผลิตภัณฑ์ไข่แปรรูปในระดับอุตสาหกรรม ซึ่งส่วนใหญ่เป็นสินค้าวัตถุดิบสำหรับอุตสาหกรรมอาหารอีกทอดหนึ่ง นอกจากนี้ยังมีเปลือกไข่ที่เหลือจากอุตสาหกรรมการฟักไข่ จากข้อมูลสำนักงานการค้าระหว่างประเทศ กรมส่งเสริมการค้าส่งออก แสดงดังรูปที่ 1 พบว่าประเทศไทยสามารถผลิตไข่ไก่ได้ 9.5 พันล้านฟองในปี 2551 [1] และเพิ่มขึ้นเป็น 10.2 พันล้านฟองในปี 2553 และมีอัตราการขยายตัวร้อยละ 4 ซึ่งจะส่งผลให้ในปี 2560 คาดการณ์ว่าประเทศไทยจะสามารถผลิตไข่ได้ 13.4 พันล้านฟอง ซึ่งหากพิจารณาถึงเปลือกไข่พบว่า ไข่ไก่ 1 ฟองจะมีน้ำหนักเฉลี่ยอยู่ที่ 60 กรัม โดยเปลือกจะมีปริมาณเป็น 11% ของน้ำหนัก ซึ่งเท่ากับ 6.6 กรัม ซึ่งจากการประมาณการจะมีปริมาณเปลือกไข่ในแต่ละปีที่ประเทศไทยผลิตได้อยู่ มากถึง 67,320 ตัน บางส่วนถูกนำไปแปรรูปเป็นอาหารสัตว์ ประดิษฐ์งานศิลปะ และส่วนใหญ่จะเป็นวัสดุเหลือทิ้ง ดังนั้นการนำวัสดุเหลือทิ้งเหล่านี้มาเพิ่มมูลค่าที่มากกว่าการแปรรูปเป็นอาหารสัตว์จะเป็นการเพิ่มการใช้ประโยชน์จากวัสดุเหลือใช้ในอุตสาหกรรม อีกทั้งเพิ่มมูลค่าทางเศรษฐกิจด้วยในบทนี้จะกล่าวถึงรายละเอียดของสารเคมี อุปกรณ์ เครื่องมือ กระบวนการเตรียม และการตรวจสอบเอกลักษณ์เฉพาะของผงเปลือก โดยจะเริ่มตั้งแต่ขั้นตอนการเตรียมผงเปลือกไข่เพื่อใช้เป็นสารตั้งต้นในการสังเคราะห์ผงเปลือก และการสังเคราะห์ผงเปลือกในระบบ CaNb_2O_6 $\text{Ca}_4\text{Nb}_2\text{O}_9$ CaZrO_3 CaWO_4 $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ และ $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$ ด้วยวิธีปฏิกิริยาสถานะของแข็ง จากนั้นตรวจสอบโครงสร้างผลึก การเปลี่ยนเฟส สมบัติทางกายภาพ สมบัติทางความร้อน สมบัติไดอิเล็กทริก และสัญญาณวิทยาของผงเปลือกที่เตรียมได้ โดยมีรายละเอียดตามลำดับต่อไปนี้



ภาพที่ 1.1 แสดงปริมาณการผลิตไข่ไก่และปริมาณเปลือกไข่ที่ประเทศไทยผลิตในแต่ละปี [1]

แคลเซียมคาร์บอเนตถูกใช้เป็นวัตถุดิบในอุตสาหกรรมต่างๆ มากมาย เช่น อุตสาหกรรมปูนซีเมนต์ อุตสาหกรรมพลาสติก อุตสาหกรรมกระดาษ อุตสาหกรรมสี อุตสาหกรรมเซรามิก อุตสาหกรรมแก้ว รวมไปถึงในอุตสาหกรรมผ้าอ้อมเด็ก อัตราเติบโตแคลเซียมคาร์บอเนตของไทย [2, 3] ปัจจุบันอยู่ในอัตราร้อยละ 10 ต่อปี มีบริษัทผลิตแคลเซียมคาร์บอเนตในประเทศจำนวน 9 ราย [2, 3] ในจำนวนนี้เป็นบริษัทจากต่างชาติ 2 ราย มีมูลค่าตลาดรวมประมาณ 2,000 ล้านบาท โดยแคลเซียมคาร์บอเนต ส่วนใหญ่ผลิตขึ้นได้เองในประเทศ ราคาแคลเซียมคาร์บอเนตอยู่ที่ประมาณ 1000-8000 บาท/ตัน [2, 3] ทั้งนี้ขึ้นกับคุณภาพ ความบริสุทธิ์ และขนาดของอนุภาค ความบริสุทธิ์ และคุณภาพของแคลเซียมคาร์บอเนตที่ใช้ในงานในอุตสาหกรรมอิเล็กทรอนิกส์นั้นค่อนข้างจะแตกต่างจากอุตสาหกรรมอื่น เนื่องจากอุตสาหกรรมเซรามิกสำหรับงานอิเล็กทรอนิกส์มีความจำเป็นจะต้องใช้วัตถุดิบตั้งต้นที่มีความบริสุทธิ์สูงมากๆ และต้องคำนึงถึงสิ่งเจือปน เนื่องจากประสิทธิภาพของเซรามิกที่สังเคราะห์ออกมาได้จะมีประสิทธิภาพลดลงหากสารตั้งต้นมีความบริสุทธิ์ต่ำ (<95%) หรือมีการเจือปนของเฟสไม่พึงประสงค์ ส่งผลให้แคลเซียมคาร์บอเนตที่ใช้ในอุตสาหกรรมนี้ ต้องมีความบริสุทธิ์สูง และคุณภาพที่ดีกว่าในอุตสาหกรรมอื่นๆ มาก ส่งผลให้ราคาแคลเซียมคาร์บอเนตที่ใช้ในอุตสาหกรรมนี้มีค่าสูงกว่าในอุตสาหกรรมอื่นหลายเท่าตัว และจำเป็นต้องนำเข้าจากต่างประเทศ โดยแคลเซียมคาร์บอเนตความบริสุทธิ์มากกว่าร้อยละ 99 มีราคาประมาณ 10,000 บาทต่อกิโลกรัม [4] สาเหตุเหล่านี้ส่งผลต่อต้นทุนการผลิตที่ค่อนข้างสูงและสิ้นเปลืองเวลาในการขนส่ง ดังนั้นผู้วิจัยจึงพิจารณาถึงความเป็นไปได้ของการหาแคลเซียมคาร์บอเนตจากวัสดุเหลือทิ้งเพื่อใช้ทดแทน โดยแหล่งแคลเซียมคาร์บอเนตจากวัสดุธรรมชาติเหลือทิ้งที่พบส่วนใหญ่ได้แก่ เปลือกหอยทุกชนิด กระดองสัตว์ กระดุกสัตว์ และเปลือกไข่ จากการทำการหาข้อมูลเบื้องต้นพบว่า จากการเปรียบเทียบปริมาณแคลเซียมคาร์บอเนตจากแหล่งต่างๆ พบว่า เปลือกไข่มีปริมาณแคลเซียมคาร์บอเนตสูงที่สุด [5] โดยมีสูงถึง 96% และอีก 4% เป็นสารอินทรีย์ [5, 6] เช่น โปรตีน ซึ่งง่ายต่อการกำจัดด้วยความร้อน เมื่อเปรียบเทียบกับเปลือกหอย พบว่าเปลือกหอยมีปริมาณแคลเซียมคาร์บอเนตอยู่ระหว่าง 40-60% ที่เหลือเป็นธาตุชนิดอื่นๆ เช่น แมกนีเซียม (Mg) ซิงค์ (Zn) ซึ่งหากต้องการกำจัดองค์ประกอบเหล่านี้ต้องใช้วิธีที่ยุ่งยากและมีราคาสูง

เมื่อพิจารณาถึง การใช้งานแคลเซียมคาร์บอเนตในอุตสาหกรรมเซรามิกสำหรับงานอิเล็กทรอนิกส์แล้วนั้น พบว่าในอุตสาหกรรมเซรามิกอิเล็กทรอนิกส์มีการใช้แคลเซียมคาร์บอเนตเป็นวัตถุดิบตั้งต้นสำหรับการสังเคราะห์เซรามิกชั้นสูงหลายชนิด อาทิเช่น ไมโครเวฟไดอิเล็กตริก CaNb_2O_6 , $\text{Ca}_4\text{Nb}_2\text{O}_9$ วัสดุไดอิเล็กตริก อย่าง เช่น $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ เป็นต้น ซึ่งจากข้อมูลที่ได้ศึกษาพบว่ายังไม่มีการนำแคลเซียมคาร์บอเนตจากเปลือกไข่มาเป็นสารตั้งต้นในการสังเคราะห์เลย ดังนั้นผู้วิจัยจึงสนใจที่จะศึกษาความเป็นไปได้ในการใช้แคลเซียมคาร์บอเนตจากเปลือกไข่เหลือทิ้งเพื่อเป็นสารตั้งต้นสำหรับผลิตเซรามิกในระบบ CaNb_2O_6 , $\text{Ca}_4\text{Nb}_2\text{O}_9$, CaZrO_3 , CaWO_4 , $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ และ $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$

1.2 วัตถุประสงค์ของงานวิจัย

1.2.1 ศึกษาความเป็นไปได้ของการนำแคลเซียมคาร์บอเนตจากเปลือกไข่ซึ่งเป็นวัสดุเหลือทิ้งจากอุตสาหกรรมต่างๆ นำมาเป็นวัตถุดิบตั้งต้นสำหรับผลิตเซรามิกที่ใช้ในอุตสาหกรรมอิเล็กทรอนิกส์ ด้วยวิธีปฏิกิริยาสถานะของแข็ง

1.2.2 ทำการศึกษาอุณหภูมิแคลไซน์และเวลาแช่ที่เหมาะสมในการสังเคราะห์ผงผลึกในระบบ CaNb_2O_6 $\text{Ca}_4\text{Nb}_2\text{O}_9$ CaZrO_3 CaWO_4 $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ และ $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$ ใช้แคลเซียมคาร์บอเนตจากเปลือกไข่เป็นสารตั้งต้น

1.2.3 ศึกษาโครงสร้างผลึก การเปลี่ยนเฟส สมบัติทางกายภาพ สมบัติทางความร้อน สมบัติไดอิเล็กทริก และสัญญาณวิทยาของผงผลึกในระบบ CaNb_2O_6 $\text{Ca}_4\text{Nb}_2\text{O}_9$ CaZrO_3 CaWO_4 $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ และ $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$ ที่ใช้แคลเซียมคาร์บอเนตจากเปลือกไข่เป็นสารตั้งต้น

1.2.4 เพื่อนำผลการวิจัยที่ได้ไปตีพิมพ์ในวารสารวิชาการระดับชาติ และนานาชาติ และจดสิทธิบัตร รวมทั้งการเสนอผลงานแก่นักวิชาการทั้งในและต่างประเทศ

1.3 ขอบเขตของงานวิจัย

1.3.1 สังเคราะห์ผงผลึกในระบบ CaNb_2O_6 $\text{Ca}_4\text{Nb}_2\text{O}_9$ CaZrO_3 CaWO_4 $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ และ $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$ ที่ใช้แคลเซียมคาร์บอเนตจากเปลือกไข่เป็นสารตั้งต้นเพื่อให้มีผงผลึกที่มีความบริสุทธิ์สูงด้วยวิธีปฏิกิริยาสถานะของแข็ง

1.3.2 เปรียบเทียบผงผลึกในระบบ

CaNb_2O_6 และ CaZrO_3	อุณหภูมิในการเผา	600 – 1200	องศาเซลเซียส
	เวลาในการเผาแช่	15 นาที – 4	ชั่วโมง
$\text{Ca}_4\text{Nb}_2\text{O}_9$	อุณหภูมิในการเผา	500 – 1200	องศาเซลเซียส
	เวลาในการเผาแช่	30 นาที – 8	ชั่วโมง
CaWO_4	อุณหภูมิในการเผา	300 – 800	องศาเซลเซียส
	เวลาในการเผาแช่	15 นาที – 4	ชั่วโมง
$\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$	อุณหภูมิในการเผา	500 – 1000	องศาเซลเซียส
	เวลาในการเผาแช่	15 นาที – 4	ชั่วโมง
$\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$	อุณหภูมิในการเผา	600 – 1200	องศาเซลเซียส

1.3.3 ตรวจสอบโครงสร้างผลึก สมบัติทางกายภาพ การเปลี่ยนเฟส สมบัติไดอิเล็กทริก และสัญญาณวิทยา ของสารในระบบ ระบบ CaNb_2O_6 $\text{Ca}_4\text{Nb}_2\text{O}_9$ CaZrO_3 CaWO_4 $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ และ $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$ ที่ใช้แคลเซียมคาร์บอเนตจากเปลือกไข่เป็นสารตั้งต้น

1.4 ประโยชน์ที่คาดว่าจะได้รับ

1.4.1 ทราบถึงความเป็นไปได้ในการใช้แคลเซียมคาร์บอเนตจากเปลือกไข่ เพื่อเป็นวัตถุดิบตั้งต้นสำหรับผลิตเซรามิกในงานอิเล็กทรอนิกส์

1.4.2 ทราบถึงอุณหภูมิแคลไซน์และเวลาแช่ที่เหมาะสมในการสังเคราะห์ผงผลึกในระบบ CaNb_2O_6 $\text{Ca}_4\text{Nb}_2\text{O}_9$ CaZrO_3 CaWO_4 $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ และ $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$ ใช้แคลเซียมคาร์บอเนตจากเปลือกไข่เป็นสารตั้งต้น

1.4.3 ทราบถึงโครงสร้างผลึก การเปลี่ยนเฟส สมบัติทางกายภาพ สมบัติทางความร้อน สมบัติไดอิเล็กทริก และสัญญาณวิทยาของผงผลึกในระบบ CaNb_2O_6 $\text{Ca}_4\text{Nb}_2\text{O}_9$ CaZrO_3 CaWO_4 $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ และ $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$ ที่ใช้แคลเซียมคาร์บอเนตจากเปลือกไข่เป็นสารตั้งต้น

1.4.4 เพิ่มมูลค่าของวัสดุเหลือทิ้งทางการเกษตร เช่นเปลือกไข่ ลดการนำเข้าแคลเซียมคาร์บอเนตคุณภาพสูงจากต่างประเทศ

1.4.5 เกิดองค์ความรู้ใหม่ซึ่งเป็นประโยชน์ในเชิงวิชาการ อีกทั้งยังได้ต้นแบบของกระบวนการสังเคราะห์เซรามิกขั้นสูงสำหรับอุตสาหกรรมอิเล็กทรอนิกส์ เพื่อนำไปพัฒนาและประยุกต์ใช้งานได้จริงในทางอุตสาหกรรม

1.4.6 สามารถนำเสนอผลงานวิจัยในที่ประชุมวิชาการและตีพิมพ์เผยแพร่ผลงานในวารสารทางวิชาการระดับชาติและนานาชาติ รวมถึงการจดสิทธิบัตร เพื่อเป็นกรณีศึกษาและข้อมูลสำหรับบุคลากรรุ่นใหม่ในการศึกษาค้นคว้าต่อไป

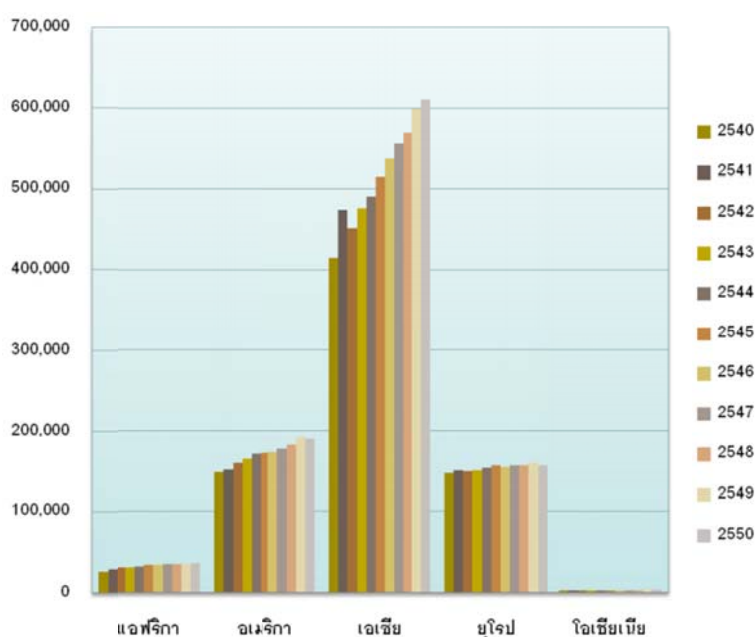
บทที่ 2

ทฤษฎีและงานวิจัยที่เกี่ยวข้อง

2.1 เปลือกไข่

2.1.1 อุตสาหกรรมไข่โลก

ไข่เป็นวัตถุดิบที่สำคัญในกระบวนการผลิตอาหารทั้งในระดับครัวเรือนและในระดับอุตสาหกรรม เนื่องจากไข่มีราคาถูกกว่าเนื้อสัตว์และอุดมไปด้วยสารอาหาร ได้แก่ โปรตีน 16.68% ไขมัน 13.26% เกลือแร่ 1.09% วิตามินบี 0.58% รวมทั้งวิตามินอีและดี [7] นอกจากนี้ไข่ยังสามารถนำมาปรุงอาหารเพื่อใช้บริโภค โดยตรงได้หลายชนิด เช่น ไข่ลวก ไข่เจียว ไข่ดาว ไข่ต้ม และไข่ตุ๋น หรือใช้เป็นวัตถุดิบร่วมกับวัตถุดิบอื่นๆ ในการผลิตขนมไทยชนิดต่างๆ เช่น ฝอยทอง สังขยา ทองหยิบ ทองหยอดและเบเกอรี่ จากผลสำรวจปริมาณไข่ในแต่ละทวีปแสดงดังภาพที่ 2.1 จึงเป็นสาเหตุให้ในแต่ละปีมีเปลือกไข่ถูกทิ้งเป็นจำนวนมากและถูกกำจัดโดยการทิ้งให้เทศบาลนำไปฝังกลบ นอกจากไม่ได้ใช้ประโยชน์จากเปลือกไข่แล้ว ยังต้องเสียค่าใช้จ่ายในการจัดการขนส่ง และอาจก่อให้เกิดปัญหาด้านสิ่งแวดล้อมตามมาอีกด้วย ดังนั้นถ้าหากนำเปลือกไข่ที่เป็นของเหลือทิ้งนำกลับมาใช้ใหม่ให้เกิดประโยชน์จะช่วยลดปัญหาสิ่งแวดล้อมและยังช่วยลดการใช้ทรัพยากรธรรมชาติของโลก



ภาพที่ 2.1 ปริมาณไข่ไก่ทั่วโลกแบ่งตามทวีป (ล้านฟอง) [8]

2.1.2 องค์ประกอบของเปลือกไข่

Stadelman และ Cotterill [9] ได้รายงานองค์ประกอบทางเคมีของเปลือกไข่ว่า เปลือกไข่มีน้ำหนักประมาณ 11% ของน้ำหนักไข่ทั้งฟอง เปลือกไข่ทั่วไปจะประกอบด้วยแคลเซียม

คาร์บอเนต (CaCO_3) ซึ่งถือเป็นองค์ประกอบหลักที่มีอยู่ในเปลือกไข่ โดยเปลือกไข่จะรูเล็ก ๆ มากกว่า 10000 รู ซึ่งจะช่วยระบายความชื้นและรับอากาศเข้า สารเคลือบผิวจะช่วยป้องกันเชื้อแบคทีเรียไม่ให้เข้าไปในฟองไข่ 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 1

ตารางที่ 2.1 องค์ประกอบของเปลือกไข่

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) จากศูนย์กลางด้วยการเรียงตัวของผลึกซึ่งแบ่งเป็น 2 พวก พวกหนึ่งเป็นอินทรีย์สารทำหน้าที่เชื่อมระหว่างเซลล์ (organic matrix) เป็นโปรตีนแบบเดียวกับพังผืดกระดูก (collagen-like) ที่ประสานโครงยึดกัน มีประมาณ 1/5 ของโครงสร้างเปลือกไข่ พวกที่สองเป็นส่วนประกอบของอนินทรีย์สารต่างๆ มีองค์ประกอบส่วนใหญ่เป็นแคลเซียมคาร์บอเนต มีมีอยู่มากที่ด้านนอกเคลือบคลุมเป็นเนื้อพื้น (matrix) ของเปลือก [11]

2.1.4 ส่วนประกอบของเปลือกไข่สามารถแบ่งเป็นชั้นต่างๆ ดังต่อไปนี้

2.1.4.1 เคลือบผิวไข่ (cuticle) ประกอบด้วยโปรตีนเป็นหลักเคลือบอยู่บนผิวด้านนอกของเปลือกไข่ทั้งหมด มีความหนาประมาณ 10 ไมครอน [12] มีหน้าที่ป้องกันการสูญเสียความชื้น การผ่านเข้าไปในไข่ของเชื้อจุลินทรีย์และมีคุณสมบัติให้ก๊าซผ่านเข้าออกได้ เคลือบผิวไข่สามารถหลุดออกได้ง่ายโดยการล้างน้ำหรือแช่ในสารละลายกรด

2.1.4.2 รูเปลือกไข่ (pore) เป็นรูเปิดบริเวณผิวเปลือกไข่มีลักษณะเป็นรูต่างๆ เชื่อมโยงจากภายนอกผิวไข่เข้าไปต่อเชื่อมกับช่องอากาศที่เปลือกชั้นใน (mammillary layer) ขนาด

ของรูเปลือกไข่มีตั้งแต่ 10-30 ไมครอน โดยธรรมชาติรูที่เปลือกไข่จะมีอยู่ประมาณ 7,500-10,000 รู ต่อเปลือกไข่หนึ่งฟอง ซึ่งในแต่ละพื้นที่ของเปลือกไข่จะมีจำนวนรูไม่เท่ากัน [11,12]

2.1.4.3 เปลือกชั้นนอก (spongy layer) เปลือกไข่ชั้นนอกมีความหนา 2 ใน 3 ของเปลือกไข่ทั้งหมดอยู่ติดกับเปลือกชั้นในประกอบด้วยผลึกแคลไซต์ (Calcite) เล็กๆผนึกกันแน่นเป็นหลักและจะมีผลึกแคลเซียมฟอสเฟตเป็นองค์ประกอบรองลงมา เปลือกไข่ชั้นนอกนี้จะให้ความเป็นรูปทรงและความแข็งแรงแก่เปลือกไข่ โดยความแน่นและแข็งแรงจะมีมากที่ผิวด้านนอกเพราะมีลักษณะเป็นผลึกอยู่แน่น นอกจากนี้มีรูเล็กๆจำนวนมากเชื่อมโยงจากเปลือกไข่ชั้นในมาเปิดที่ชั้นนี้ เป็นรูพรุนแบบฟองน้ำแต่แข็งแรงมากอยู่ด้วย

2.1.4.4 เปลือกไข่ชั้นใน (mammillary layer) เป็นชั้นที่บางของเปลือกคือ 1/3 ของความหนาของเปลือกไข่อยู่ติดกับเยื่อหุ้มไข่ชั้นนอก ประกอบด้วยปุ่มพื้นหยาบๆจำนวนมาก (mammillae) ปุ่มเหล่านี้มีเป็นชั้นเดียวอยู่ติดกับเยื่อหุ้มไข่ปลายปุ่มผายออกไปเปิดที่เยื่อหุ้มไข่ชั้นในเป็นทางผ่านของอากาศให้กระจายไปทั่วเปลือกชั้นนี้ ปุ่มพื้นเปลือกประกอบด้วยเกลือแร่ที่ไม่เป็นผลึกกระจายอยู่รอบผิวพื้นโปรตีนของเปลือก (granular matrix material)

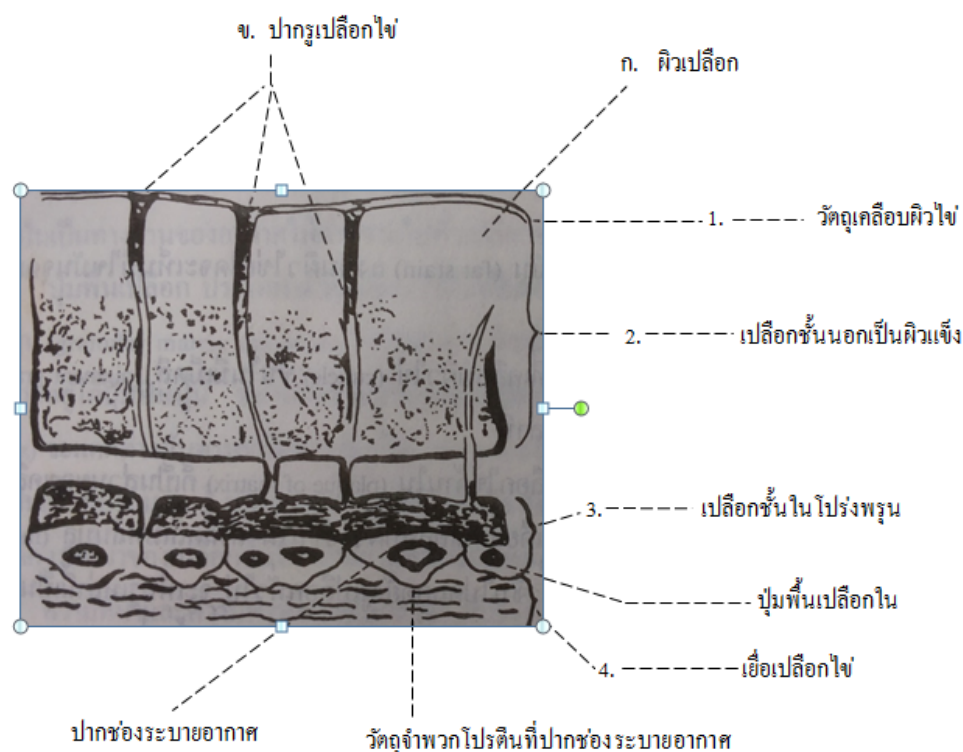
2.1.4.5 เยื่อหุ้มไข่ (membrane) เยื่อหุ้มไข่ประกอบด้วยเส้นใยทอประสานกันเป็นตาข่ายจำนวนมากแบ่งเป็น 2 ชั้น ได้แก่ เยื่อชั้นในล้อมรอบไข่ขาวส่วนนอกและเยื่อชั้นนอกอยู่ระหว่างเยื่อชั้นในกับเปลือกที่ด้านป้านของเปลือกไข่เนื้อเยื่อทั้งสองแยกออกจากกันเป็นช่องอากาศของไข่ ความหนาของชั้นเยื่อหุ้มไข่ทั้งหมดประมาณ 0.07-0.11 mm [13]

2.1.4.5.1 เยื่อชั้นใน (Inner membrane)

เป็นชั้นบางเรียบหนาประมาณ 2.7 ไมครอนทำหน้าที่ล้อมรอบไข่ขาว โดยทั่วไปเยื่อชั้นในและชั้นนอกจะเชื่อมติดกัน ยกเว้นเมื่อไข่มีอายุมากขึ้นส่วนที่ป้านของเปลือกไข่จะเกิดเป็นช่องอากาศของไข่หรือโพรงอากาศ (Air cell) เมื่อไข่ออกมาใหม่ๆ อุณหภูมิของไข่ยังสูงจึงไม่มีช่องว่าง เมื่อไข่เย็นลงของเหลวภายในไข่จะหดตัวทำให้เกิดเป็นโพรงอากาศขึ้นและถ้าหากมีน้ำระเหยออกไปมาก ก็จะทำให้โพรงอากาศใหญ่ขึ้น

2.1.4.5.2 เยื่อชั้นนอก (Out membrane)

เป็นชั้นที่อยู่ระหว่างเยื่อชั้นในกับเปลือก เยื่อชั้นนี้จะติดแน่นกับเปลือกชั้นในและขนานไปกับเปลือกไข่ เยื่อชั้นนอกนี้แบ่งออกเป็น 3 ชั้น ซึ่งแต่ละชั้นประสานกันด้วยร่างแหโปรตีน ชั้นนอกสุดเป็นเส้นใยโปรตีนประเภทเคราตินมีลักษณะเป็นเส้นแบนขนาด 2-15 ไมครอน เส้นใยชั้นกลางส่วนใหญ่เป็นประเภทมิวซินประสาน ขนานกับเปลือกไข่ขนาด 8 ไมครอนมีลักษณะเป็น 2 ชั้นย่อยที่ติดกันแนบสนิทจนเกือบเป็นเนื้อเดียวกันและแยกออกจากกันได้ยาก ส่วนชั้นในจะเป็นกิ่งก้านสาขาของเส้นเคราตินเล็กๆ ประสานกันเป็นร่างแหซึ่งมีทั้งขนานและตั้งฉากกับผิวไข่ ทำให้ชั้นนี้เหนียวขึ้นและมีความหนาประมาณ 14.8 ไมครอน



ภาพที่ 2.2 เปลือกไข่ผ่าตามด้านตัดขวาง [14]

2.2 การเพิ่มมูลค่าให้กับเปลือกไข่

Suguro et al. [15] รายงานในงานวิจัยว่า บริษัท Q.P. Corporation ในประเทศญี่ปุ่น ใช้เปลือกไข่เป็นอาหารสัตว์และปุ๋ยในปริมาณ 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 เปลือกไข่และเยื่อหุ้มเปลือกไข่ถูกบด และล้างด้วยน้ำ เพื่อแยกเยื่อหุ้มเปลือกออก จากนั้นทำแห้งเปลือกไข่ และบดอีกครั้งให้เป็นผงละเอียด จะได้เปลือกไข่ผง หรือแคลเซียมจากเปลือกไข่ (eggshell calcium) ซึ่งจะมีแคลเซียมประมาณร้อยละ 37.7 [16, 17] ในประเทศสหรัฐอเมริกา มีการจดสิทธิบัตรเกี่ยวกับกระบวนการนำเปลือกไข่เหลือทิ้งมาแยกองค์ประกอบออกเป็นส่วนของเปลือกไข่และส่วนของเยื่อเมมเบรน เป็นการเพิ่มมูลค่าของขยะเหลือทิ้งเนื่องจากส่วนของเยื่อเมมเบรนนั้นประกอบด้วยคอลลาเจน กรดไฮยาลูรอนและกรดอะมิโนที่มีมูลค่าสูง โดยสามารถนำไปใช้เป็นส่วนประกอบในเครื่องสำอางค์ [18] ตัวอย่างเช่นเมื่อปี ค.ศ. 2003 [4] มีการประดิษฐ์เครื่องมือที่ใช้ในการแยกเยื่อเมมเบรนและเปลือกไข่ออกจากกัน โดยมีลักษณะเป็นถังใส่ของเหลว เมื่อเปลือกไข่ถูกส่งผ่านมายังของเหลว ส่วนของเยื่อเมมเบรนและสารประกอบอินทรีย์จะอยู่ในของเหลว ส่วนของเปลือกไข่สามารถถูกแยกออกไปได้ เมื่อปี ค.ศ. 2011 [19] ได้มีการจดสิทธิบัตรเกี่ยวกับกระบวนการแยกเยื่อเมมเบรนออกจาก

เปลือกไข่ โดยเป็นกระบวนการที่ต่อเนื่อง ใช้วิธีการคัดขนาดในการแยกเยื่อเมมเบรนออกจากเปลือกไข่ จากนั้นบรรจุเยื่อเมมเบรนในบรรจุภัณฑ์ที่เหมาะสมเพื่อนำไปสู่กระบวนการแยกองค์ประกอบเพื่อผลิตสารประกอบอื่นต่อไป ซึ่งองค์ประกอบทางเคมีของเปลือกไข่นั้น ประกอบด้วยแคลเซียมคาร์บอเนต (CaCO_3) ร้อยละ 96 ส่วนที่เหลือร้อยละ 4 ประกอบด้วยสารประกอบอินทรีย์และสีของเปลือกไข่ เนื่องจากเปลือกไข่ประกอบด้วยแคลเซียมเป็นส่วนใหญ่ จึงมีการนำส่วนของเปลือกไข่มาใช้ประโยชน์ในกระบวนการผลิตอาหารเสริมแคลลอรีต่ำแบบเม็ด [20] โดยใช้ของเหลือทิ้ง เช่น เปลือกไข่และเปลือกหอยนางรม เป็นต้น นำมาใช้เป็นแหล่งแคลเซียมที่เสริมลงในอาหาร นอกจากนี้ยังมีการผลิตแคลเซียมผงจากเปลือกไข่เพื่อประสิทธิผลทางการแพทย์ [21] โดยใช้เทคนิคการปั่นเหวี่ยงในการแยกส่วนเปลือกไข่กับไข่ขาวและเยื่อเมมเบรนที่เหลืออยู่ จากนั้นทำความสะอาดแล้วทำการบดลดขนาดให้ต่ำกว่า 150 ไมโครเมตร ต่อด้วยการคัดขนาดอนุภาคและสเตอริไลซ์ ซึ่งพบว่ามีผลในการรักษาโรคกระดูกและภาวะการขาดแคลนแคลเซียมจากการตั้งครรภ์ได้เป็นอย่างดี

2.2.1 แคลเซียมสำหรับผลิตภัณฑ์เสริมอาหารของมนุษย์ [22]

เปลือกไข่ดิบที่อยู่ในรูปของแคลเซียมคาร์บอเนตของโดยไม่ต้องใช้กรดในการกัด จะมีความสามารถในการละลายต่ำ แต่จะสามารถนำมาใช้เป็นแหล่งแคลเซียมในการสังเคราะห์เกลือแคลเซียมอื่น ๆ เช่น ซิเตรต, ฟอสเฟต, แลคเตทและกลูโคเนต แคลเซียมซิเตรตที่ได้จากเปลือกไข่สามารถนำมาใช้โดยการละลายน้ำได้และใช้แคลเซียมในอัตราของชีวประสิทธิผลสูงเพื่อใช้เป็นผลิตภัณฑ์เสริมอาหารของมนุษย์

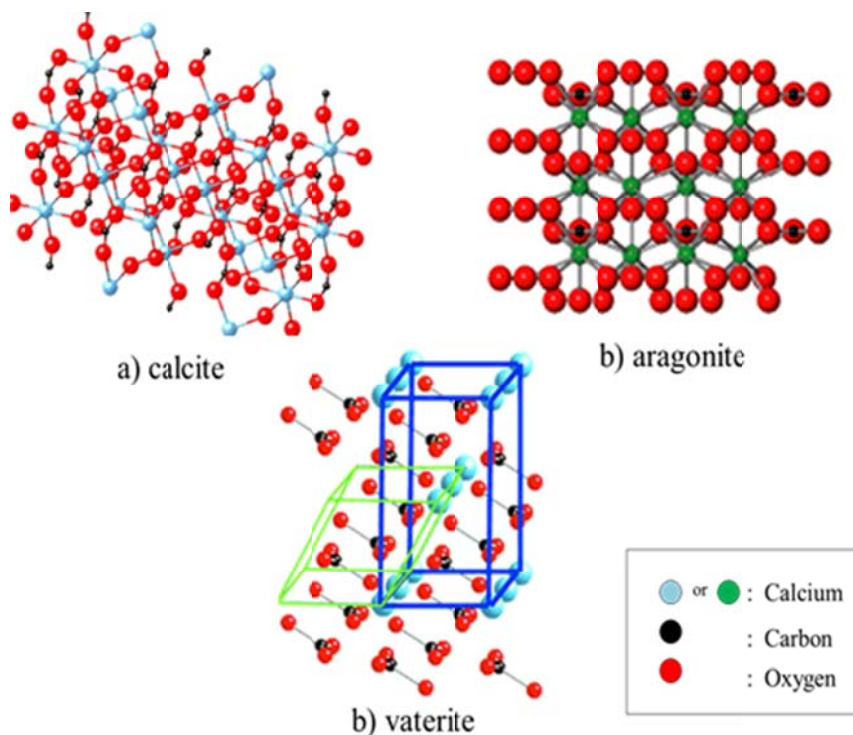
2.2.2 ผงเปลือกไข่สำหรับการเกษตร ปุ๋ยพืชสวน อาหารสัตว์หรือใช้ในการกำจัดโลหะหนัก [23]

ประโยชน์ของเปลือกไข่เมื่อเปรียบเทียบกับแคลเซียมที่ได้จากแหล่งธรรมชาติอื่นๆ คือจะมีระดับสารพิษอยู่ในเกณฑ์ที่ต่ำ บางครั้งจะมีการนำของเสียจากเปลือกไข่มาใช้เป็นปุ๋ยเนื่องจากมีปริมาณของแคลเซียมและไนโตรเจนที่สูง แต่เปลือกไข่ที่ได้มาจากของเสียอุตสาหกรรมอาจก่อให้เกิดมลพิษเมื่อมีการจัดการอย่างไม่ถูกต้องเพราะได้รับการสนับสนุนการกระทำทางจุลชีววิทยา การศึกษานี้มุ่งเน้นไปที่การนำเปลือกไข่ไปเพื่อใช้เป็นอาหารสัตว์ (โดยเฉพาะสำหรับสัตว์ปีก) โดยเริ่มศึกษาที่ประมาณ 80 องศาเซลเซียส จะช่วยลดการปนเปื้อนทางจุลชีววิทยาของผงเปลือกไข่ นอกจากนี้จะเป็นแหล่งแคลเซียมแล้ว ยังมีโปรตีนเยื่อจากไข่ขาว และเปลือกไข่อีกด้วย มีกระบวนการที่คล้ายกัน แต่ใช้การอบเปลือกไข่ที่ 105 องศาเซลเซียสเป็นเวลา 72 ชั่วโมงสำหรับการใช้กำจัดแคดเมียมและตะกั่วที่ปนเปื้อนในดิน

2.3 แคลเซียมคาร์บอเนต (Calcium carbonate; CaCO_3)

แคลเซียมคาร์บอเนตมีสูตรเคมี คือ CaCO_3 เป็นแร่ที่มีอยู่โดยทั่วไปในธรรมชาติ โดยพบว่ามีอยู่ในปริมาณ 5% ของน้ำหนักของเปลือกโลก แคลเซียมคาร์บอเนตประกอบด้วย แคลเซียมออกไซด์ (Calcium oxide; CaO) ร้อยละ 56 และคาร์บอนไดออกไซด์ (Carbon dioxide; CO_2) ร้อยละ 44

ลักษณะทางกายภาพเป็นผงสีขาวไม่ละลายน้ำ [5, 6] แต่สามารถละลายน้ำได้เมื่อมีก๊าซคาร์บอนไดออกไซด์ แคลเซียมคาร์บอเนตโดยทั่วไปมีโครงสร้างผลึก 3 แบบด้วยกัน ดังภาพที่ 2.3



ภาพที่ 2.3 แสดงโครงสร้างผลึกของแคลเซียมคาร์บอเนต (CaCO_3)

โดยชนิดที่มีอยู่มากที่สุดได้แก่ 1. แคลไซต์ (Calcite) โดยเป็น CaCO_3 ที่มีโครงสร้างผลึกเป็นแบบรอมโบฮีดรอน (Rhombohedral) 2. อะราโกไนต์ (Aragonite) เป็น CaCO_3 ที่มีโครงสร้างผลึกเป็นออร์โธรอมบิก (orthorhombic) และ 3. วาเทอไรต์ (Vaterite) เป็น CaCO_3 ที่มีโครงสร้างผลึกเป็นแบบเฮกซะโกนอล (hexagonal) ซึ่งโครงสร้างผลึกแบบนี้เป็นแบบที่พบน้อยที่สุด โดยโครงสร้างผลึกทั้ง 3 ชนิดมีสมบัติทางกายภาพที่แตกต่างกันดังตารางที่ 2

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

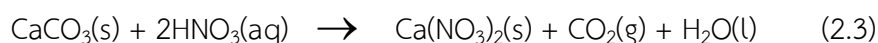
2.3.1 ปฏิกิริยาการสลายตัวของแคลเซียมคาร์บอเนต (CaCO_3) [24]

ปฏิกิริยาการสลายตัวของหินปูนหรือแคลเซียมคาร์บอเนต (CaCO_3) ด้วยความร้อน จะให้แก๊สคาร์บอนไดออกไซด์ (CO_2) และปูนขาวหรือแคลเซียมออกไซด์ (CaO) นำมาใช้ในอุตสาหกรรมการผลิตปูนซีเมนต์ซึ่งมีปูนขาวเป็นส่วนผสมหลัก ปฏิกิริยาระหว่างหินปูนหรือแคลเซียมคาร์บอเนตกับกรดกำมะถันหรือกรดดินประสิวซึ่งมีอยู่ในฝนกรด จะเกิดปฏิกิริยาเคมีเป็นแคลเซียมซัลเฟต (CaSO_4) หรือแคลเซียมไนเตรต ($\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$) และแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์ (CO_2) ดังสมการ ปฏิกิริยานี้เป็นสาเหตุหนึ่งที่ทำให้รูปปั้น รูปแกะสลัก ตึกอาคาร บ้านเรือนและสิ่งก่อสร้างที่ทำด้วยหินปูนหรือหินอ่อนเกิดการสึกกร่อน

ปฏิกิริยาการสลายตัวของหินปูนด้วยความร้อน



ปฏิกิริยาระหว่างกรดกับคาร์บอเนต



2.3.1 การใช้ประโยชน์แคลเซียมคาร์บอเนต [25]

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 กระดาษสีสิ่งพิมพ์ทุกชนิด รวมทั้งกระดาษกล่องบรรจุภัณฑ์ชนิดต่าง ๆ
- อุตสาหกรรมสี สำหรับสีอุตสาหกรรม สีที่ใช้ในงานก่อสร้างอาคารและสีที่ใช้ในงานตกแต่ง
- อุตสาหกรรมพลาสติก เช่น หนังกเทียม พลาสติกหุ้มสายไฟและสายโทรศัพท์ ท่อพีวีซี พียูและพีบี ประตูปวีซี เม็ดพลาสติก พลาสติกวิศวกรรมในรถยนต์ งานปิดคลุมล้อรถยนต์ งานไมโครเวฟ และภาชนะใส่อาหาร รวมทั้งแผ่นฟิล์มพลาสติกที่ใช้ในทางการแพทย์ เช่น ผ้าอ้อมสำเร็จรูป ผู้อนามัย
- อุตสาหกรรมยาง เช่น ยางในและยางนอกรถยนต์ และรถจักรยานยนต์ รองเท้า รวมทั้งสายพานสำหรับลำเลียงขนถ่ายสินค้า

- อุตสาหกรรมอื่น ๆ เช่น อาหารสัตว์ ปุ๋ย ยาสีฟัน ผงซักฟอก ปรับปรุงคุณภาพของดินและบำบัดน้ำ

อัตราเติบโตแคลเซียมคาร์บอเนตของไทย ปัจจุบันอยู่ในอัตราร้อยละ 10 ต่อปี มีบริษัทผลิตแคลเซียมคาร์บอเนตในประเทศจำนวน 9 ราย ในจำนวนนี้เป็นบริษัทจากต่างชาติ 2 ราย มีมูลค่าตลาดรวมประมาณ 2,000 ล้านบาท โดยแคลเซียมคาร์บอเนต ส่วนใหญ่ผลิตขึ้นได้ในประเทศ 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 อย่าง เช่น $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ รวมไปถึง วัสดุเทอร์โมอิเล็กทริก $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$ เป็นต้น

2.4 อิเล็กโทรเซรามิกที่มีแคลเซียมเป็นองค์ประกอบหลัก

อิเล็กโทรเซรามิกเป็นเซรามิกชั้นสูงที่ได้รับการพัฒนาขึ้นมาเพื่อให้เซรามิกเหล่านั้นแสดงสมบัติทางไฟฟ้าที่โดดเด่นออกมาและใช้งานสมบัติต่างๆ เหล่านั้นในทางอิเล็กทรอนิกส์ ซึ่งจากงานวิจัยพบว่าอิเล็กโทรเซรามิกที่มีแคลเซียมเป็นองค์ประกอบหลักมีอยู่หลากหลายตัว [26, 27] เช่น ไมโครเวฟไดอิเล็กทริก CaNb_2O_6 $\text{Ca}_4\text{Nb}_2\text{O}_9$ วัสดุไดอิเล็กทริก อย่าง เช่น $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ รวมไปถึง วัสดุเทอร์โมอิเล็กทริก $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$ ซึ่งเป็นวัสดุที่สำคัญในวงจรอิเล็กทรอนิกส์

2.4.1 แคลเซียมไนโอเบต (CaNb_2O_6)

แคลเซียมไนโอเบตเป็นวัสดุไมโครเวฟไดอิเล็กทริกชนิดหนึ่งที่มีโครงสร้างผลึกแบบออโรมบิกโดยมีเลขทวิซพารามิเตอร์ $a = 14.92$, $b = 5.752$, และ $c = 5.204$ Å [28, 29] ได้รับความสนใจอย่างสูงเนื่องจากมีสมบัติไดอิเล็กทริกด้านไมโครเวฟที่โดดเด่น โดยแสดงค่า $Q \times f = 21500$ และมีค่า $T_f = 13.3$ สามารถประยุกต์ใช้เป็นวัสดุไมโครเวฟไดอิเล็กทริก ยิ่งไปกว่านั้น CaNb_2O_6 เป็นสารกึ่งตัวนำที่แสดงสมบัติโฟโตแคตตาไลติกและแสดงการเปล่งแสงสีน้ำเงิน (Blue Luminescence) ที่อุณหภูมิห้อง การสังเคราะห์ CaNb_2O_6 โดยทั่วไปสามารถเตรียมได้จากปฏิกิริยาสถานะของแข็งโดยการทำปฏิกิริยาระหว่าง CaCO_3 และ Nb_2O_5 ให้ความร้อนที่อุณหภูมิ 900°C [29] ซึ่งจากข้อมูลที่ได้ศึกษาพบว่ายังไม่มีการนำ CaCO_3 จากเปลือกไข่มาเป็นสารตั้งต้นในการสังเคราะห์เลย

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

แคลเซียมคอปเปอร์ไททาเนตเป็นเซรามิกที่ถูกค้นพบในปี 2000 [30,31] โดยเซรามิกชนิดนี้มีโครงสร้างผลึกเป็นแบบคิวบิก การศึกษาด้วยเทคนิค Neutron diffraction พบว่ามี

space group คือ $Im\bar{3}$ มีแลตทิซพารามิเตอร์เท่ากับ $a = b = c = 7.391 \text{ \AA}$ [30] จากการวัดไดอิเล็กทริกพบว่าเซรามิก CCTO มีค่าคงที่ไดอิเล็กทริกสูงมาก $\epsilon = 10^{4-5}$ และค่าไดอิเล็กทริกที่วัดได้ไม่ขึ้นกับความถี่จนถึงความถี่ 10 MHz ยิ่งไปกว่านั้น CCTO [29] ยังแสดงสมบัติการเปลี่ยนแปลงไดอิเล็กทริกที่ต่ำในช่วงอุณหภูมิที่กว้าง (100-600 K) นอกจากนั้นยังพบว่าผลึกเดี่ยวของ CCTO นั้นแสดงค่าคงที่ไดอิเล็กทริกสูงถึง 350,000 อีกด้วย [30, 31] เมื่อพิจารณาสมบัติไดอิเล็กทริกของ CCTO เทียบกับ BT พบว่าเป็นค่าที่สูงกว่า ดังนั้น CCTO จึงได้รับความสนใจและถูกนำไปประยุกต์ใช้งานด้านตัวเก็บประจุ ตัวส่งพ้องและอุปกรณ์เก็บพลังงานความหนาแน่นสูงในอุปกรณ์อิเล็กทรอนิกส์ นานาชนิด การสังเคราะห์ CCTO สามารถทำได้หลากหลายวิธีทั้งวิธีการเตรียมทางเคมีและวิธีการเตรียมแบบปฏิกิริยาสถานะของแข็ง โดยวิธีที่นิยมใช้คือการเตรียมแบบปฏิกิริยาสถานะของแข็งเป็นการนำสารตั้งต้น $CaCO_3$, CuO และ TiO_2 มาผสมรวมกันตามอัตราส่วนแล้วทำการเผาที่อุณหภูมิประมาณ $900-1200^\circ\text{C}$ เผาแช่เป็นเวลานาน 2-48 ชั่วโมง [30, 31] ก็จะได้ผงผลึก CCTO ซึ่งจากข้อมูลที่ได้ศึกษาพบว่ายังไม่มีมีการนำ $CaCO_3$ จากเปลือกไข่มาเป็นสารตั้งต้นในการสังเคราะห์เลย

2.4.3 แคลเซียมทังสเตต ($CaWO_4$)

แคลเซียมทังสเตตเป็นวัสดุอนินทรีย์ที่สำคัญซึ่งนำไปประยุกต์ใช้ในหลายๆ ด้านเช่น การประยุกต์ใช้ในงานพฤติกรรมทางด้านการเรืองแสง (luminescent behavior) ใช้เป็นสารที่เร่งปฏิกิริยาต่างๆ อุปกรณ์ตรวจวัดกัมมันตรังสี (Scintillation counter) เลเซอร์ เป็นตัวตรวจวัดความชื้นและเส้นใยแก้วนำแสงโฟโตลูมิเนสเซนซ์ (Photoluminescence) [32] การสังเคราะห์สารประกอบสามารถทำได้โดยการนำสารตั้งต้น $CaCO_3$ ผสมเข้ากับ WO_3 ในอัตราส่วนที่เหมาะสมทำการบดผสมและเผาที่อุณหภูมิ 1200°C ก็จะได้เซรามิก $CaWO_4$ ตามต้องการ [32, 33] ซึ่งจากข้อมูลที่ได้ศึกษาพบว่ายังไม่มีมีการนำ $CaCO_3$ จากเปลือกไข่มาเป็นสารตั้งต้นในการสังเคราะห์เลย

จากงานวิจัยที่เกี่ยวข้องพบว่ายังไม่มีมีการนำแคลเซียมคาร์บอเนตจากเปลือกไข่มาผลิตเป็นเซรามิกสำหรับอุตสาหกรรมอิเล็กทรอนิกส์เลย และเมื่อพิจารณาถึงโอกาสในการใช้ประโยชน์เปลือกไข่ซึ่งเป็นของเสียเหลือทิ้ง ดังนั้นจึงมีแนวความคิดที่จะนำเปลือกไข่มาใช้เป็นแหล่งแคลเซียมคาร์บอเนต ($CaCO_3$) ในกระบวนการผลิตเซรามิกขั้นสูงหลายตัว อาทิเช่น $CaNb_2O_6$, $Ca_4Nb_2O_9$, $CaZrO_3$, $CaWO_4$, $CaCu_3Ti_4O_{12}$ และ $Ca_3Co_4O_9$ ซึ่งสามารถเพิ่มมูลค่าของวัสดุเหลือทิ้งให้เป็นส่วนประกอบในอุปกรณ์อิเล็กทรอนิกส์ที่มีราคาสูงขึ้นได้ ซึ่งกระบวนการผลิตเป็นกระบวนการที่ไม่ซับซ้อน ไม่ต้องการเครื่องมือหรืออุปกรณ์เพิ่มเติมซึ่งเป็นการเพิ่มค่าใช้จ่ายในการผลิต

2.5 กระบวนการประยุกต์ใช้แคลเซียมคาร์บอเนตจากเปลือกไข่เพื่อเป็นสารตั้งต้นในการเตรียมอิเล็กทรอนิกส์เซรามิกด้วยวิธีปฏิกิริยาสถานะของแข็ง (Solid state reaction)

ในกระบวนการประยุกต์ใช้แคลเซียมคาร์บอเนตจากเปลือกไข่เพื่อเป็นสารตั้งต้นในการเตรียมอิเล็กทรอนิกส์เซรามิก วิธีที่ได้รับความนิยมมาก คือ การเตรียมโดยใช้วัตถุดิบเป็นผง (powder) ซึ่งการเตรียมจากวิธีนี้คุณภาพของผงเซรามิกที่เตรียมนั้นมีความสำคัญต่อสมบัติเซรา

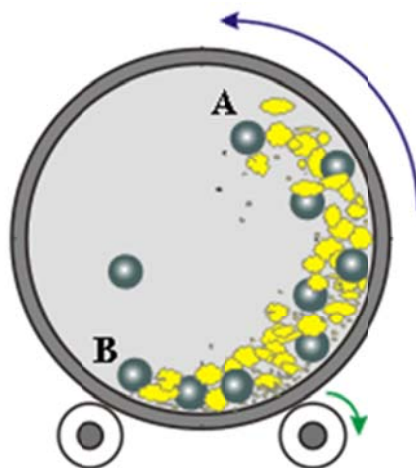
มิกเป็นอย่างมาก วิธีเตรียมผงเซรามิกมีวิธีการเตรียมอยู่หลายวิธีด้วยกัน เช่น การตกตะกอนร่วม (co-precipitation) ไฮโดรเทอร์มอล (hydrothermal) วิธีปฏิกิริยาสถานะของแข็ง (solid state reaction) โซลเจล (sol-gel) เป็นต้น ซึ่งในงานวิจัยนี้จะพิจารณาการเตรียมโดยปฏิกิริยาสถานะของแข็ง (solid state reaction) เนื่องจากเป็นวิธีการเตรียมที่ไม่ซับซ้อน เตรียมได้ในปริมาณที่มาก ต่อครั้ง สารตั้งต้นเป็นสารประกอบออกไซด์หรือคาร์บอเนตของโลหะซึ่งมีราคาถูก แต่วิธีนี้ก็ยังมีข้อเสีย คือ ผงเซรามิกที่เตรียมได้มีความบริสุทธิ์ค่อนข้างต่ำเมื่อเทียบกับวิธีการเตรียมทางเคมี

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

2.5.1 กระบวนการบดผสมด้วยลูกบด (Ball-milling)

กระบวนการบดผสมด้วยลูกบด (Ball-milling) เป็นการบดผสมโดยใช้แรงกลในการบดผสมและในระหว่างการบดผสมนี้จะไม่มีการเปลี่ยนแปลงทางเคมี มีเพียงการเปลี่ยนแปลงทางกายภาพเท่านั้น กระบวนการนี้ได้รับความนิยมสูงในการนำมาใช้เพื่อลดขนาดอนุภาคผงละเอียด ทำลายอนุภาคผงที่มีรูพรุนหรือสิ่งแปลกปลอมที่ฝังอยู่ด้านในให้แตกออก สามารถนำมาใช้ในการผสมอนุภาคผงต่างชนิดกันให้เป็นเนื้อเดียวกันไปพร้อม ๆ กับการลดขนาดของอนุภาค โดยอาศัยการหมุนของหม้อบดที่มีลักษณะเป็นทรงกระบอกกลวง มีฝาเพื่อใช้ในการเปิดปิดด้านหนึ่งในหม้อบดนี้จะใส่สารที่ต้องการบดผสมลูกบดและสารช่วยในการหล่อลื่นในปริมาณที่เหมาะสมกับขนาดของหม้อบด โดยในขณะที่หม้อบดหมุนลูกบดที่บรรจุอยู่ด้านในจะต้องมีการเคลื่อนที่คล้ายกับตัวอักษร D ดังภาพที่ 2.4

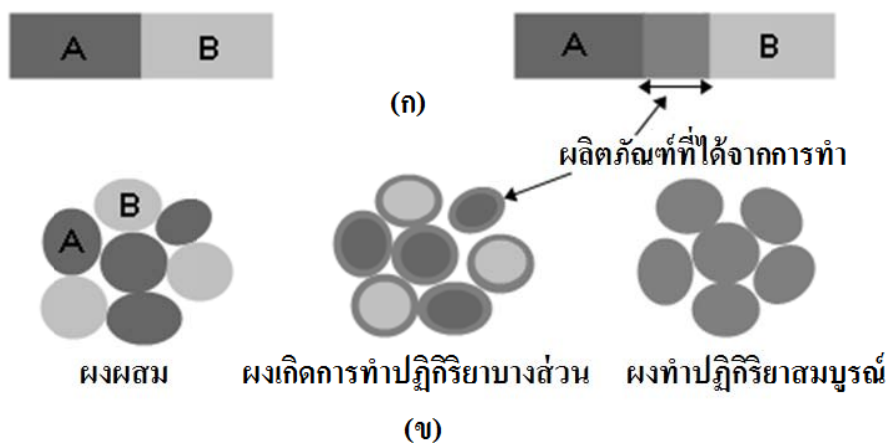
ลูกบดจะมีการเคลื่อนที่จากตำแหน่ง B ขึ้นไปจนถึงตำแหน่ง A แล้วตกลงมากระแทกกับอนุภาคด้านล่างและมีการหมุนเสียดสีกัน ซึ่งจะมีการเคลื่อนที่เป็นวงจรเช่นนี้ไปเรื่อย ๆ ทำให้อนุภาคของสารมีขนาดลดลงเนื่องจากการกระแทกของลูกบด การเสียดสีระหว่างหม้อบดกับลูกบด ในขณะที่การกระแทกและการเสียดสีเหล่านี้ทำให้อนุภาคเล็กลงก็ยิ่งทำให้เกิดสิ่งเจือปนได้เช่นกัน เช่น ชิ้นส่วนของลูกบดหรือผนังของหม้อบด ที่เกิดการสึกกร่อนหลุดออกมาซึ่งปัญหาเหล่านี้สามารถป้องกันได้ โดยการเลือกใช้ลูกบดที่มีคุณภาพสูงและใช้หม้อบดที่ทำจากวัสดุที่สามารถกำจัดออกได้ที่อุณหภูมิต่ำ เช่น หม้อบดพลาสติก เป็นต้น



ภาพที่ 2.4 แสดงการบดผสมด้วยลูกบด [34]

2.5.2 การเกิดปฏิกิริยาสถานะของแข็ง (Solid-state reaction)

การเกิดปฏิกิริยาสถานะของแข็งเป็นการเกิดปฏิกิริยาที่มีการสลายตัวของตัวทำปฏิกิริยาเกิดเป็นของแข็งชนิดใหม่กับก๊าซ โดยการให้ความร้อนแก่สารตั้งต้นที่มีสถานะเป็นของแข็งเพื่อทำให้เกิดการสลายตัวหรือเกิดปฏิกิริยาและเกิดเป็นของแข็งชนิดใหม่ขึ้นมา เรียกกระบวนการนี้ว่าการแคลไซน์ (Calcination) สารตั้งต้นเกิดอันตรกิริยาต่อกัน โดยอาศัยการแพร่ระหว่างกันของไอออนเป็นการช่วยการลดขอบเขตของการแพร่ในขั้นตอนการเผาซินเตอร์



รูปที่ 2.5 แสดงแบบจำลองลักษณะการเกิดปฏิกิริยาสถานะของแข็ง [ดัดแปลงจาก; 34]

การเกิดปฏิกิริยาสถานะของแข็ง (Solid state reaction) เมื่อ (ก) ผสมกันอยู่ก่อนการเกิดปฏิกิริยา (ข) มีการทำปฏิกิริยาเกิดขึ้นบางส่วนและ (ค) เมื่อปฏิกิริยาเกิดอย่างสมบูรณ์

โดยการสลายตัวนั้นจะถูกควบคุมด้วยปัจจัยทางจลนพลศาสตร์ต่างๆซึ่งปัจจัยทางจลนพลศาสตร์ของการสลายตัวนั้นอาจถูกควบคุมจากหนึ่งในสามของกระบวนการต่อไปนี้คือ (1) ปฏิกิริยาพื้นผิว (2) การถ่ายเทความร้อนไปยังพื้นผิวที่เกิดปฏิกิริยาและ (3) การแพร่

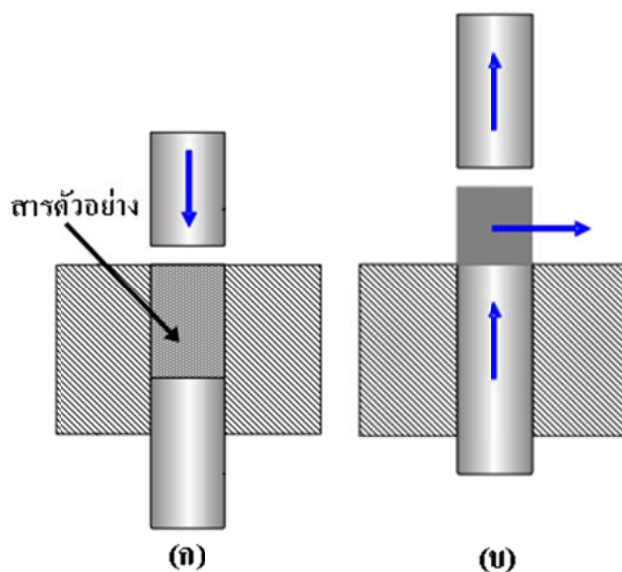
ของแก๊สหรือการซึมผ่านจากพื้นผิวที่เกิดปฏิกิริยาเข้าไปตามช่องรูพรุนในชั้นต่างๆของผง ปัจจัยสำคัญที่มีอิทธิพลต่อการเกิดปฏิกิริยาการเกิดของแข็งระหว่างอนุภาคผงของตัวทำปฏิกิริยานั้นมีหลายอย่าง เช่น ธรรมชาติทางเคมีของตัวทำปฏิกิริยาและผลิตภัณฑ์ ขนาดของอนุภาคและการกระจายของอนุภาค ขนาดของผงผสม ความสม่ำเสมอของผงผสม บรรยากาศ อุณหภูมิและเวลาในการเกิดปฏิกิริยา โดยที่อัตราการเกิดปฏิกิริยาจะลดลงเมื่อขนาดของตัวทำปฏิกิริยาเพิ่มขึ้น เนื่องจากระยะทางของการแพร่มากขึ้นและอัตราการเกิดปฏิกิริยาจะเพิ่มขึ้นเมื่ออุณหภูมิเพิ่มขึ้น ในกรณีที่มีแก๊สเกิดขึ้นในระหว่างการทำปฏิกิริยาบรรยากาศจะมีผลต่อพลังงานจลน์ของการเกิดปฏิกิริยาเป็นอย่างมาก นอกจากนี้ความสม่ำเสมอของสารผสมจะส่งผลกระทบต่อระยะการแพร่และจำนวนของจุดสัมผัสระหว่างตัวทำปฏิกิริยา

2.5.3 การอัดผง (Powder pressing)

การอัดผงเป็นวิธีการขึ้นรูปเซรามิกที่มีความคล้ายคลึงกันกับการขึ้นรูปโลหะผง มักใช้กับการขึ้นรูปเซรามิกประเภทผลิตภัณฑ์ดินเผาสำหรับงานโครงสร้างและประเภทอื่น ๆ เช่น วัสดุทนไฟ เซรามิกที่ใช้ในงานอิเล็กทรอนิกส์และงานแม่เหล็ก วิธีการขึ้นรูปเป็นการนำผงเซรามิกที่มีส่วนผสมของตัวประสาน (Binder) ซึ่งจะทำหน้าที่ในการหล่อลื่นให้ผงเซรามิกเคลื่อนตัวอัดแน่นในแม่พิมพ์ จากนั้นอัดเข้าแบบแม่พิมพ์โดยใช้ความดัน โดยการอัดตัวที่ดีจะได้ชิ้นงานที่มีรูพรุนน้อย จำเป็นต้องมีการผสมระหว่างผงขนาดใหญ่และขนาดเล็กในอัตราส่วนที่เหมาะสม ไม่มีการเปลี่ยนรูปถาวรของผงเซรามิกดังเช่นที่พบในการอัดผงโลหะ

การอัดผงอาจแบ่งได้เป็น 3 ระบบย่อย คือ

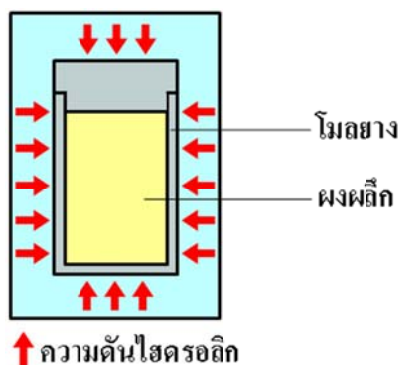
2.5.3.1 อัดตามแกนเดียว (Uniaxial) ผงจะถูกอัดในแม่พิมพ์โดยแรงที่มาจากทิศทางเดียว ชิ้นงานจะได้รูปร่างเหมือนกับรอยในแม่พิมพ์ การอัดขึ้นรูปแบบนี้ผลิตได้เฉพาะชิ้นงานที่มีรูปร่างไม่ซับซ้อนเท่านั้น แต่อัตราการผลิตสูง ราคาถูก



ภาพที่ 2.6 แสดงขั้นตอนการอัดขึ้นรูปแบบอัดตามแกนเดียว [ดัดแปลงจาก; 35]

- (ก) ผงเซรามิกถูกเติมลงในแม่พิมพ์และผงเซรามิกถูกกดอัดโดยแรงอัดจากหัวกดด้านบน
- (ข) ชิ้นงานที่อัดขึ้นรูปแล้วถูกดันออกมาจากแม่พิมพ์โดยหัวอัดด้านล่าง

2.5.3.2 อัดแบบไอโซสแตติก (Isostatic หรือ Hydrostatic) ผงเซรามิกจะถูกบรรจุในภาชนะที่ทำด้วยยาง และได้รับความดันโดยรอบในทุกทิศทางที่ให้อันของไหล วิธีนี้สามารถใช้ผลิตชิ้นงานที่มีความซับซ้อนได้มากกว่าวิธีแรก แต่ใช้เวลานานและมีราคาแพง



ภาพที่ 2.7 แสดงการอัดแบบไอโซสแตติก [ดัดแปลงจาก; 35]

2.5.3.3 อัดขณะร้อน (Hot pressing) การอัดผงและการให้ความร้อนจะทำในเวลาเดียวกัน ผงเซรามิกจะถูกอัดเข้าแม่พิมพ์ที่อุณหภูมิสูง วิธีนี้เหมาะกับเซรามิกที่เกิดเฟสของเหลวที่อุณหภูมิสูงมาก ๆ เท่านั้น สำหรับเมื่อต้องการชิ้นงานที่มีความหนาแน่นสูงและไม่เกิดการขยายของเกรน เป็นวิธีที่มีราคาสูงมีข้อจำกัดหลายประการ ใช้เวลานาน เนื่องจากต้องใช้เวลาในการให้ความร้อนแก่แม่พิมพ์และรอให้เย็นตัวเมื่ออัดขึ้นรูปเสร็จ แม่พิมพ์มีราคาแพงและอายุการใช้งานสั้น

2.5.4 กระบวนการเผาซินเตอร์ (Sintering) [36]

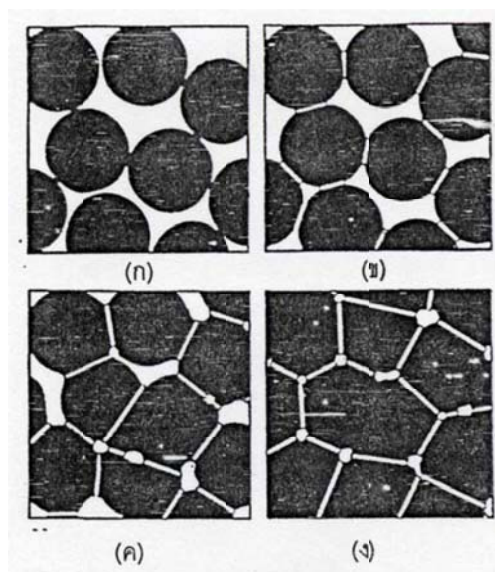
การเผาผนึก (Sintering) คือกระบวนการทางความร้อนที่ทำให้อนุภาคเกิดการสร้างพันธะกันอย่างสมดุล ที่มักจะเกิดขึ้นในระดับอะตอม การเกิดพันธะเชื่อมต่อกันดังกล่าวทำให้ระบบมีความแข็งแรงสูงขึ้นและมีพลังงานลดลง นอกจากนี้ยังอาจจะกล่าวได้ว่าการเผาผนึกนั้นหมายถึงการกำจัดรูพรุนที่อยู่ระหว่างอนุภาคผงเริ่มต้นและมีความหนาแน่นมากขึ้น โดยอาศัยการหดตัวขององค์ประกอบที่เชื่อมอยู่ติดกันแล้วเกิดการเติบโตไปด้วยกัน โดยมีการสร้างพันธะที่แข็งแรงระหว่างอนุภาคที่อยู่ติดกันขึ้นมาทุกขั้นตอนที่อยู่ระหว่างการเปลี่ยนสภาพชิ้นงานที่ผ่านการขึ้นรูป ไปเป็นโครงสร้างจุลภาคที่ประกอบด้วยการยึดเกาะกันของเกรนต่าง ๆ ล้วนแต่เป็นส่วนหนึ่งของขั้นตอนการเผาผนึกทั้งสิ้น

การเผาซินเตอร์นั้นจะประกอบด้วย 3 ช่วงที่สำคัญ ได้แก่

1) การเผาผนึกช่วงเริ่มต้น (Initial sintering) ประกอบด้วยการจัดเรียงตัวใหม่ของอนุภาค (Rearrangement of particles) และเกิดการเติบโตของบริเวณระหว่างแต่ละอนุภาคหรือคอ (Neck) แสดงดังภาพที่ 2.8 (ข) โดยการเติบโตนี้เกิดจากการแพร่ การขนส่งแบบไอ การไหลแบบพลาสติกหรือการไหลหนืด สำหรับผงที่ประกอบด้วยอนุภาคทรงกลมจะมีการหดตัวหรือการแน่นตัวเกิดขึ้นพร้อมกับการเติบโตของคอ ทำให้ความแตกต่างของความโค้งที่ผิวหายไป

2) การเผาผนึกช่วงกลาง (Intermediate sintering) เป็นช่วงที่ขนาดของคอเริ่มโตขึ้นและปริมาณของความพรุนในชิ้นงานจะเริ่มลดลงอย่างรวดเร็ว เนื่องจากอนุภาคเริ่มเข้ามาใกล้ชิดติดกันมากยิ่งขึ้น ทำให้ชิ้นงานเกิดมีการหดตัวลงอย่างชัดเจน เริ่มมีเกรนและขอบเกรนเกิดขึ้น พร้อมกับการเคลื่อนที่ของสิ่งเหล่านี้ ทำให้เกิดมีการเติบโตของเกรนบางเกรนขึ้น ขั้นตอนนี้จะดำเนินไปเรื่อยๆอย่างต่อเนื่องในขณะที่ช่องว่างของรูพรุนจะเริ่มเกิดการเชื่อมต่อกัน (พวงรูพรุนปิด) และจะสิ้นสุดพฤติกรรมนี้ในทันทีเมื่อรูพรุนเกิดมีการแยกตัวหลุดออกไปอยู่ต่างหาก (พวงรูพรุนเปิด) การหดตัวของชิ้นงานจะเกิดขึ้นมากสุดในการเผาผนึกช่วงกลางนี้ ดังภาพที่ 2.8 (ค)

3) การเผาผนึกช่วงสุดท้าย (Final state sintering) เป็นช่วงที่รูพรุนในชิ้นงานเริ่มปิดตัวเองและค่อยๆ ถูกกำจัดให้หมดไปจากชิ้นงานอย่างช้าๆ โดยอาศัยกลไกการแพร่ของอากาศจากรูพรุนออกมาตามแนวขอบเกรน แล้วหลุดออกไปจากผิวของชิ้นงาน ซึ่งจะทำให้เกิดการแน่นตัวเพิ่มขึ้นจากเดิมอีกเพียงเล็กน้อย ขนาดของเกรนจะเพิ่มขึ้นในการเผาผนึกช่วงสุดท้ายนี้ ดังภาพที่ 2.8 (ง) อย่างไรก็ตามถ้าการเติบโตของเกรนนั้นเร็วเกินไปขอบเกรนก็จะเคลื่อนที่เร็วกว่ารูพรุน ส่งผลให้รูพรุนแยกตัวไปอยู่ในเกรน เมื่อเกรนเติบโตต่อไปจะทำให้รูพรุนถูกแยกออกจากขอบเกรน ซึ่งจะให้ลดโอกาสการถูกกำจัดออกไปได้ ดังนั้นจึงควรมีการควบคุมการเติบโตของเกรนเป็นอย่างดีเพื่อให้การกำจัดรูพรุนเป็นไปได้มากที่สุด



ภาพที่ 2.8 การพัฒนาการของโครงสร้างจุลภาคที่เกิดจากการเผาผนึกแบบสถานะของแข็ง (ก) อนุภาคผงยึดกันอยู่แบบหลวมๆ (ข) การเผาผนึกช่วงเริ่มต้น (ค) การเผาผนึกช่วงกลาง (ง) การเผาผนึกช่วงสุดท้าย [36]

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 $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ และ $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$ 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 อลูมินา

3.1.9 กาวเงิน

3.1.10 น้ำกลั่น

3.2 อุปกรณ์และเครื่องมือที่ใช้ในการทดลอง

3.2.1 ขวดพลาสติกพร้อมฝาปิด

3.2.2 ยางในรถจักรยานยนต์

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 ปีกเกอร์ขนาด 1000 มิลลิลิตร
- 3.2.10 ปีกเกอร์ขนาด 500 มิลลิลิตร
- 3.2.11 ปีกเกอร์ขนาด 100 มิลลิลิตร
- 3.2.12 ปีกเกอร์ขนาด 50 มิลลิลิตร
- 3.2.13 กระบอกเอทิลแอลกอฮอล์
- 3.2.14 ตะแกรงกรอง
- 3.2.15 แท่งแม่เหล็กสำหรับกวนสาร (Magnetic bar)
- 3.2.16 ครกบดสาร (Agate mortar)
- 3.2.17 ถุงซิปปลาสติกสำหรับใส่สาร
- 3.2.18 กระดาษทรายเบอร์ 600 1000 และ 1200
- 3.2.19 เวอร์เนีย
- 3.2.20 ถ้วยอลูมินา (Alumina crucible) พร้อมฝาปิด
- 3.2.21 แม่พิมพ์โลหะสำหรับอัดขึ้นรูปขนาดเส้นผ่านศูนย์กลาง 10 มิลลิเมตร
- 3.2.22 เตาแผ่นให้ความร้อน (Hot plate) พร้อมตัวผสมสารแบบแม่เหล็ก (Magnetic stirrer)
- 3.2.23 เครื่องบดย่อยผสมสารแบบบดด้วยเม็ดบด (Ball-milling)
- 3.2.24 เครื่องอัดระบบไฮดรอลิก
- 3.2.25 เครื่องชั่งดิจิตอลความละเอียด 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 เครื่องเอกซเรย์ฟลูออเรสเซนส์สเปกโตรมิเตอร์ (X-ray Fluorescence Spectrometer) ผลิตโดยบริษัท Bruker รุ่น SRS 3400
- 3.2.30 เครื่องเทอร์โมกราวิเมตริกอนาไลเซอร์ (Thermogravimetric Analyzer) ผลิตโดยบริษัท Perkin Elmer รุ่น Pyris 1

3.2.31 เครื่องตรวจสอบการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ (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

3.3 กระบวนการเตรียมผงเปลือกไข่จากเปลือกไข่เพื่อเป็นสารตั้งต้นในสังเคราะห์ผงลิก

3.3.1 ทำความสะอาดเปลือกไข่ด้วยน้ำยาล้างจาน 2 รอบและล้างน้ำเปล่าให้สะอาด

3.3.2 ทำความสะอาดเปลือกไข่ด้วยเอทิลแอลกอฮอล์และนำไปเข้าตู้อบเพื่ออบให้แห้ง

3.3.3 นำเปลือกไข่ที่แห้งมาบดด้วยครกบดสาร

3.3.4 ชั่งเปลือกไข่ที่ผ่านการบดจำนวน 50 กรัมลงบนกระดาษฟอยล์

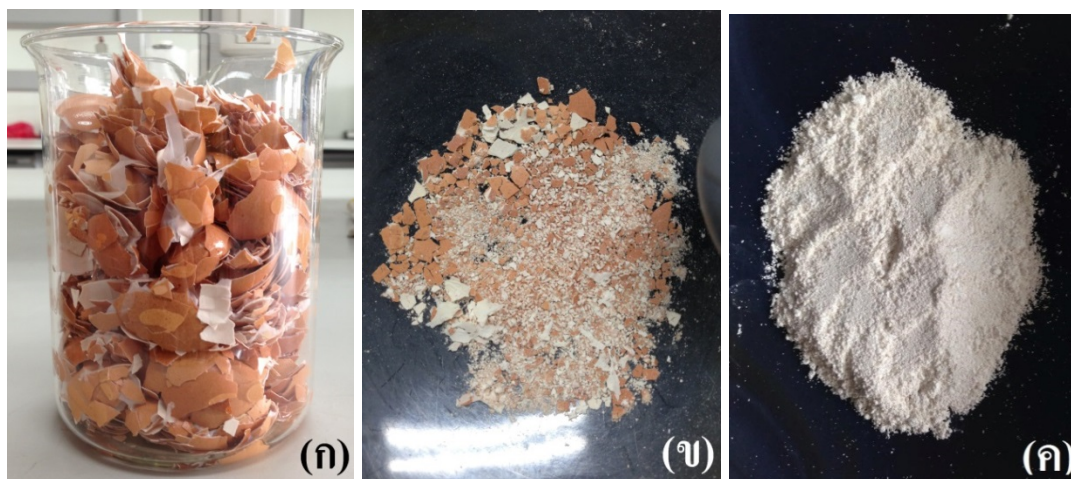
3.3.5 เทเปลือกไข่ลงในขวดพลาสติกที่บรรจุลูกบดเซอร์โคเนียอยู่และเติมเอทิลแอลกอฮอล์ลงไปจนท่วมลูกบดเซอร์โคเนียเพื่อเป็นตัวช่วยในการหล่อลื่น ปิดฝาให้สนิทและพันด้วยเทปกาพันทอเพื่อป้องกันการรั่วซึม

3.3.6 นำขวดพลาสติกทำการบดย่อยด้วยลูกบด (Ball-milling) เป็นเวลา 24 ชั่วโมง

3.3.7 นำขวดพลาสติกที่ผ่านการบดย่อยด้วยลูกบด (Ball-milling) เรียบร้อยแล้ว มากรองโดยใช้ตะแกรงกรองไส้ปึกเกอร์ขนาด 1000 มิลลิเมตรและใช้เอทิลแอลกอฮอล์ล้างลูกบดจนสะอาด

3.3.8 ใส่แท่งแม่เหล็กลงในปึกเกอร์และนำไปประเหยเอทิลแอลกอฮอล์บนแผ่นให้ความร้อน ทำการปั่นจนตลอดเวลา และนำไปอบให้แห้ง

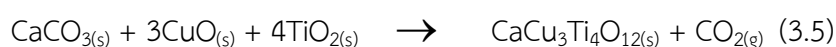
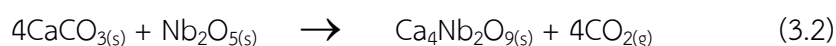
3.3.9 นำผงเปลือกไข่ที่ผ่านการอบแห้งมาบดด้วยครกบดสารและเก็บใส่ถุงซิปล



ภาพที่ 3.1 แสดงภาพเปลือกไข่ (ก) ภายหลังจากทำความสะอาด (ข) ภายหลังจากบดด้วยครกบดสาร ก่อนนำไปบดย่อยด้วยลูกบด (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 $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ และ $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$

ทำการเตรียมผง CaNb_2O_6 $\text{Ca}_4\text{Nb}_2\text{O}_9$ CaZrO_3 CaWO_4 $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ และ $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$ โดยใช้แหล่งแคลเซียมคาร์บอเนตจากเปลือกไข่ที่เตรียมได้ข้างต้นและสารตั้งต้นอื่นๆ ซึ่งได้แก่ Nb_2O_5 ZrO_2 WO_3 CuO TiO_2 และ Co_3O_4 โดยเตรียมผงผลึกของสารต่อไปนี้ ดังสมการเคมีที่ 3.1 – 3.6



3.4.1 ชั่งสารตั้งต้นตามสัดส่วนที่ต้องการลงบนกระดาษฟอยล์

3.4.2 เทสารลงในขวดพลาสติกที่บรรจุลูกบดเซอร์โคเนียอยู่และเติมเอทิลแอลกอฮอล์ลงไปจนท่วมลูกบดเซอร์โคเนียเพื่อเป็นตัวช่วยในการหล่อลื่น ปิดฝาให้สนิทและพันด้วยเทปกาวยันต์เพื่อป้องกันการรั่วซึม

3.4.3 นำขวดพลาสติกทำการบดย่อยด้วยลูกบด (Ball-milling) เป็นเวลา 18 ชั่วโมง

3.4.4 นำขวดพลาสติกที่ผ่านการบดย่อยด้วยลูกบด (Ball-milling) เรียบร้อยแล้ว มากรองโดยใช้ตะแกรงกรองใส่ปิกเกอร์ขนาด 1000 มิลลิเมตรและใช้เอทิลแอลกอฮอล์ล้างลูกบดจนสะอาด

3.4.5 ใส่แท่งแม่เหล็กลงในปิกเกอร์และนำไปประเหยเอทิลแอลกอฮอล์บนแผ่นให้ความร้อน ทำการปั่นจนตลอดเวลา และนำไปอบให้แห้ง

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 กันในทุกทิศทางและปิดฝาถ้วยอลูมินาให้สนิท

3.5.4 นำถ้วยอลูมินาที่เรียงชิ้นงานเรียบร้อยแล้วเข้าเตาเพื่อทำการเผาซินเตอร์ โดยเผาแช่ที่อุณหภูมิ 500 องศาเซลเซียสเป็นเวลา 2 ชั่วโมงโดยมีอัตราการขึ้น-ลงของอุณหภูมิคือ 2 องศาเซลเซียสต่อนาที เพื่อกำจัด PVA ออกไป จากนั้นเพิ่มอุณหภูมิให้สูงขึ้นจนถึงอุณหภูมิที่ต้องการเผาซินเตอร์และเผาแช่เป็นเวลา 4 ชั่วโมงโดยมีอัตราการขึ้น-ลงของอุณหภูมิคือ 5 องศาเซลเซียสต่อนาที

3.6 ตรวจสอบองค์ประกอบของธาตุภายในผงเปลือกไข่โดยเทคนิคเอกซเรย์ฟลูออเรสเซนซ์สเปกโตรสโกปี (X-ray Fluorescence Spectroscopy; XRF)

นำผงเปลือกไข่ที่เตรียมได้ไปทำการตรวจสอบองค์ประกอบของธาตุภายในผงเปลือกไข่โดยเทคนิคเอกซเรย์ฟลูออเรสเซนซ์สเปกโตรสโกปี ซึ่งเทคนิค XRF จะอาศัยหลักการเรืองรังสีเอกซ์ คือเมื่อรังสีเอกซ์ปฐมภูมิ (Primary X-ray photon) จากหลอดรังสีเอกซ์พุ่งเข้าชนสารตัวอย่างจะเป็นผลให้อิเล็กตรอนวงในสุด (K-shell) ของอะตอมภายในสารตัวอย่างหลุดออกจากอะตอมในรูปของโฟโต

อิเล็กตรอน (photoelectron) ทำให้เกิดช่องว่างขึ้นในวงอิเล็กตรอนนั้น ซึ่งที่สภาวะนี้อะตอมจะไม่เสถียร อะตอมจะกลับสู่สภาวะที่เสถียรขึ้นโดยการเปลี่ยนระดับพลังงานของอิเล็กตรอนวงนอกเข้ามาแทนที่ช่องว่างดังกล่าว ซึ่งในการเปลี่ยนระดับพลังงานของอิเล็กตรอนจะมีการปลดปล่อยรังสีเอ็กซ์ทุติยภูมิ (Secondary X-ray photon) ซึ่งปรากฏการณ์นี้เรียกว่า “ฟลูออเรสเซนซ์” (Fluorescence) พลังงานของรังสีเอ็กซ์ทุติยภูมิที่ปลดปล่อยออกมาจะมีค่าแตกต่างกันขึ้นกับความแตกต่างของระดับพลังงานเริ่มต้นของอิเล็กตรอนวงนอกที่เกิดการเปลี่ยนระดับพลังงานกับระดับพลังงานของช่องว่างที่เกิดจากรังสีเอ็กซ์ปฐมภูมิ รังสีเอ็กซ์ทุติยภูมิที่เกิดจากปรากฏการณ์ฟลูออเรสเซนซ์จะเป็นรังสีเอ็กซ์ที่เป็นเอกลักษณ์เฉพาะของธาตุแต่ละชนิด ดังนั้นเทคนิค XRF จึงใช้ในการตรวจวิเคราะห์หาปริมาณธาตุองค์ประกอบของสารตัวอย่างได้ แต่อย่างไรก็ตามเทคนิค XRF จะไม่สามารถวิเคราะห์ธาตุ 11 ธาตุแรกของตารางธาตุได้



ภาพที่ 3.2 เครื่องเอกซเรย์ฟลูออเรสเซนซ์สเปกโตรมิเตอร์ (X-ray Fluorescence Spectrometer) รุ่น SRS 3400

3.7 ตรวจสอบพฤติกรรมทางความร้อนของสารโดยเทคนิคเทอร์โมกราวิเมตริกอนาไลซิส (Thermogravimetric Analysis; TGA)

นำสารผสมที่ได้หลังจากการบดผสมไปทำการตรวจสอบพฤติกรรมทางความร้อนของสารโดยเทคนิคเทอร์โมกราวิเมตริกอนาไลซิสเพื่อหาช่วงอุณหภูมิในการเผาแคลไซน์ โดยเทคนิค TGA เป็นเทคนิคที่ใช้วิเคราะห์ความเสถียรของสารตัวอย่างเมื่อได้รับความร้อน โดยการวัดน้ำหนักของสารตัวอย่างที่เปลี่ยนแปลงในแต่ละช่วงอุณหภูมิด้วยเครื่องชั่งที่มีความไวสูง ในการวิเคราะห์สารตัวอย่างสารตัวอย่างจะถูกวางบนจานแพลทตินัมขนาดเล็กซึ่งเชื่อมต่อกับเครื่องชั่งละเอียดที่มีความไวต่อการเปลี่ยนแปลงสูง โดยที่ทั้งหมดจะอยู่ในเตาที่สามารถควบคุมอุณหภูมิและบรรยากาศได้ บรรยากาศ

ภายในอาจจะเป็นแก๊สเฉื่อย เช่น ไนโตรเจน หรือแก๊สที่มีความว่องไว เช่น อากาศ หรือ ออกซิเจน โดยน้ำหนักของตัวอย่างที่เปลี่ยนแปลงจะเกิดขึ้นที่อุณหภูมิเฉพาะของสารแต่ละชนิด โดยน้ำหนักที่หายไปนั้นเกิดมาจากการระเหย การย่อยสลาย หรือการเกิดปฏิกิริยาต่างๆ ซึ่งข้อมูลการวิเคราะห์จะถูกบันทึกเป็นเทอร์โมแกรมที่แสดงการเปลี่ยนแปลงน้ำหนักของตัวอย่างและอุณหภูมิ



ภาพที่ 3.3 เครื่องเทอร์โมกราวิเมตริกอนาไลเซอร์ (Thermogravimetric Analyzer) รุ่น Pyris 1

3.8 ตรวจสอบเอกลักษณ์เฉพาะโดยเทคนิคการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ (X-ray Diffraction Spectroscopy; XRD)

นำผลึกที่ได้จากการเผาแคลไซน์ไปทำการตรวจสอบเอกลักษณ์ด้วยเทคนิคการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ ซึ่งเป็นวิธีที่ไม่ทำลายสารตัวอย่าง (Non-destructive method) โดยใช้หลักการเลี้ยวเบน (Diffraction) ของรังสีเอกซ์ที่ตกกระทบหน้าผลึกของสารตัวอย่างที่มุมต่างๆกัน ผลการวิเคราะห์ที่ได้จะถูกนำไปเปรียบเทียบกับฐานข้อมูลมาตรฐาน JCPDS (Joint committee on powder diffraction standard) เพื่อระบุวัสดุภาคองค์ประกอบของสารตัวอย่าง โดยปกติผลึกจะมีลักษณะการเรียงตัวของอะตอมเป็นชั้นๆ ซึ่งลักษณะการเรียงตัวนี้จะแตกต่างกันไปในผลึกแต่ละชนิด ซึ่งเป็นค่าเฉพาะตัว เมื่อรังสีเอกซ์ตกกระทบผลึกจะทำให้เกิดการกระเจิง (Scattering) ของรังสีเอกซ์จากชุดระนาบเหล่านี้ โดยเป็นไปตามกฎของแบร็ก (Bragg's law) ซึ่งจะสามารถหาระยะห่างระหว่างระนาบได้ โดยอาศัยสมการ 3.7

$$2d\sin\theta = n\lambda \quad (3.7)$$

เมื่อ d คือ ระยะห่างระหว่างระนาบของผลึก $h k l$

θ คือ มุมที่เกิดจากการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์

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

λ คือ ความยาวคลื่นของรังสีเอกซ์ที่ได้จากเป้าทองแดงมีค่าประมาณ 1.54056
อังสตรอม (Å)

โดยค่าตัวแปรที่ใช้ตรวจวัดผลึกสำหรับงานวิจัยมีดังนี้ คือ

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



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

3.9 การตรวจสอบเอกลักษณ์เฉพาะด้วยเทคนิคฟูเรียร์ทรานสฟอร์มอินฟราเรดสเปกโตรสโกปี (FT-IR Spectroscopy)

นำผงผลึกที่ได้จากการเผาแคลไซน์ไปทำการตรวจสอบหาหมู่ฟังก์ชันเฉพาะของสารด้วยเทคนิคฟูเรียร์ทรานสฟอร์มอินฟราเรดสเปกโตรสโกปี โดยการวัดการดูดกลืนรังสีที่อยู่ในช่วงอินฟราเรดที่อยู่ในช่วงเลขคลื่น (Wave number) ประมาณ 4000 - 200 cm^{-1} (Middle Infrared) เมื่อโมเลกุลของสารตัวอย่างดูดกลืนรังสีอินฟราเรดเข้าไปจะทำให้พันธะในโมเลกุลเกิดการสั่นและการหมุน ทำให้เกิดการเปลี่ยนแปลงของโมเลกุล การที่โมเลกุลจะดูดกลืนรังสีอินฟราเรดได้นั้นความถี่ของรังสีอินฟราเรดต้องเท่ากับความถี่การสั่นของโมเลกุลของสารนั้นๆ ซึ่งสารแต่ละชนิดจะมีค่าความถี่ของการสั่นที่จำเพาะและแตกต่างกันไปทำให้สามารถนำเทคนิคนี้มาใช้ในการวิเคราะห์หมู่ฟังก์ชันของสารได้ การแสดงผลที่ได้จากการวิเคราะห์ด้วยเทคนิคนี้แสดงเป็นความสัมพันธ์ระหว่างเลขคลื่น (Wave number) กับเปอร์เซ็นต์การส่องผ่านแสง (% Transmittance) ซึ่งเรียกว่า Infrared

spectrum ทำการตรวจสอบโดยนำผงผลึกที่ได้จากการเผาแคลไซน์มาทำการบดผสมกับผงโพแทสเซียมโบรไมด์ (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 ตรวจสอบเอกลักษณ์เฉพาะด้วยเทคนิครามานสเปกโตรสโกปี (Raman Spectroscopy)

เทคนิครามานเป็นอีกวิธีหนึ่งที่ใช้ในการตรวจสอบเอกลักษณ์ของสาร ซึ่งอาศัยหลักการกระเจิงแสงของโมเลกุลย่านรามานที่บริเวณช่วงคลื่นต่างๆ ซึ่งแสงที่กระเจิงออกมาจะมีพลังงานหรือความยาวคลื่นที่เปลี่ยนแปลงไปเมื่อเทียบกับความยาวคลื่นเริ่มต้นของแสงที่ตกกระทบ ทำให้เกิดเป็นสัญญาณรามาน สำหรับงานวิจัยนี้ทำการทดสอบเอกลักษณ์ของผงผลึกที่ได้จากการเผาแคลไซน์ โดยนำสารตัวอย่างประมาณ 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 เพื่อนำมาอธิบายถึงความสัมพันธ์ระหว่างปัจจัยในกระบวนการเตรียมที่แตกต่างกันซึ่งมีผลต่อผงผลึกที่เตรียมได้ 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

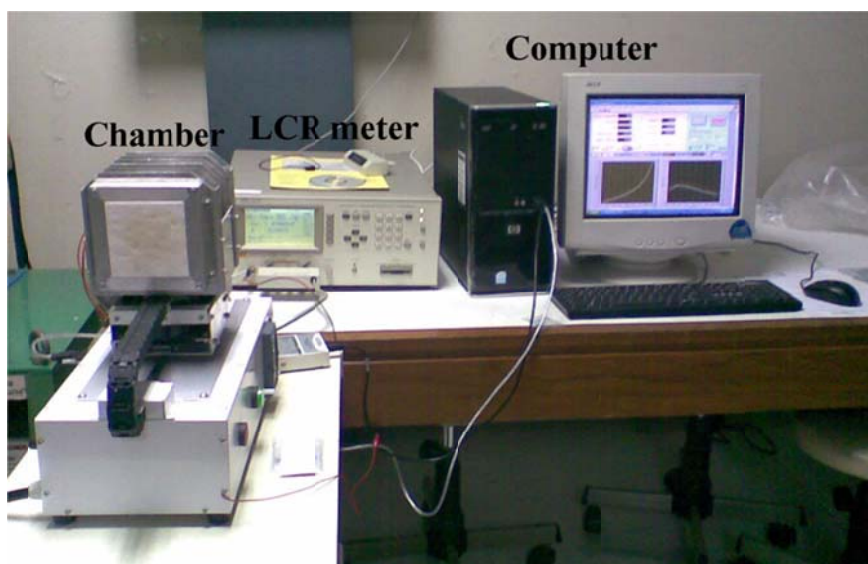
ตรวจวัดค่าสภาพยอมสัมพัทธ์ (ϵ_r) และค่าตัวประกอบการสูญเสียทางไดอิเล็กทริก ($\tan\delta$) ของเซรามิกที่ได้ เทียบกับการเปลี่ยนแปลงอุณหภูมิและความถี่ โดยนำเซรามิกที่ต้องการทดสอบมาขัดให้เรียบและขนานกันทั้งสองหน้าด้วยเครื่องขัดสาร (Grinder-polisher) โดยใช้กระดาษทรายเบอร์ 600 และ 1000 ตามลำดับ ให้ได้เซรามิกที่มีความหนาประมาณ 1 มิลลิเมตร ทำความสะอาดเซรามิกที่ขัดแล้วด้วยเครื่องอัลตราโซนิกเป็นเวลา 30 นาที อบไล่ความชื้นที่อุณหภูมิ 100°C เป็นเวลา 1 ชั่วโมง นำไปวัดความหนา เส้นผ่านศูนย์กลางและพื้นที่หน้าตัด จากนั้นนำมาทำขั้วไฟฟ้า (Electrode) โดยใช้กาวเงินชนิดเผา ทาที่ผิวหน้าของเซรามิกทั้งสองด้าน (โดยระวังไม่ให้เปื้อนบริเวณขอบเซรามิก) และนำไปเผาที่อุณหภูมิ 750°C เป็นเวลานาน 20 นาที ด้วยอัตราการเพิ่ม/ลดอุณหภูมิ 5 องศาเซลเซียส/นาที เพื่อให้กาวเงินแห้งและติดกับผิวเซรามิกได้ดีขึ้น จากนั้นนำไปวัดค่าความจุไฟฟ้า และค่าตัวประกอบการสูญเสียทางไดอิเล็กทริกด้วยเครื่อง LCR meter แสดงดังรูปที่ 3.8 และ 3.9 แล้วนำค่าความจุไฟฟ้าที่ได้มาคำนวณหาค่าสภาพยอมสัมพัทธ์โดยอาศัยสมการ 3.7

$$\epsilon_r = \frac{dC}{\epsilon_0 A} \quad (3.7)$$

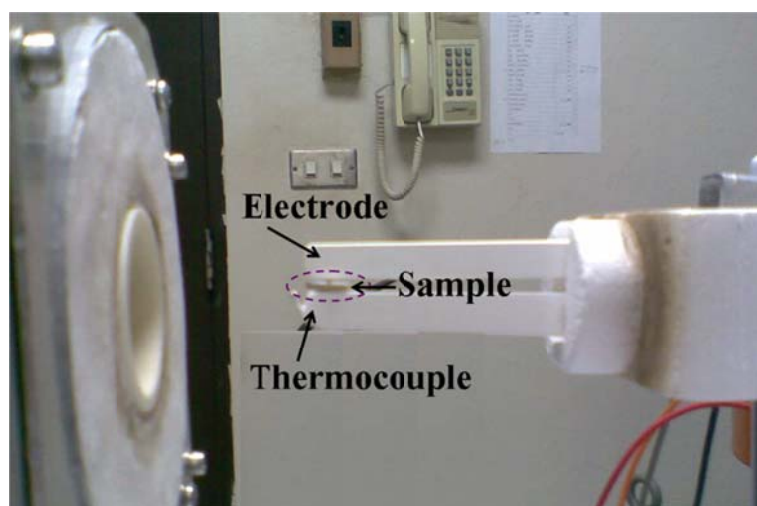
เมื่อ	ϵ_r	คือ ค่าสภาพยอมสัมพัทธ์ (Relative permittivity) ของสารตัวอย่าง
	d	คือ ความหนาของสารตัวอย่าง (มีหน่วยเป็น ซม.)
	ϵ_0	คือ ค่าสภาพยอมสัมพัทธ์ในสุญญากาศ (มีค่า $8.854 \times 10^{-12} \text{ Fm}^{-1}$)
	A	คือ พื้นที่ของขั้วไฟฟ้าของสารตัวอย่าง (มีหน่วยเป็น ซม. ²)
	C	คือ ค่าความจุไฟฟ้า (Capacitance)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

โดยสภาวะในการวิเคราะห์ที่ใช้ในงานวิจัยนี้ คือ

อุณหภูมิในการวิเคราะห์	25–250°C
อัตราการขึ้นลงอุณหภูมิ	10 องศาเซลเซียส/นาที
ความถี่	1 10 และ 100 KHz



ภาพที่ 3.8 เครื่อง LCR meter รุ่น 4284A



ภาพที่ 3.9 แสดงลักษณะการจัดวางสารตัวอย่าง

บทที่ 4

ผลการวิจัย

ในช่วงตลอดระยะเวลาภายใต้การสนับสนุนของโครงการ คณะผู้วิจัยได้ทำการศึกษาและค้นคว้าข้อมูลต่างๆ ที่เกี่ยวข้องกับงานวิจัยและจัดซื้อสารเคมีที่จำเป็นต่อการศึกษาโครงสร้างผลึก การเปลี่ยนเฟส สมบัติทางกายภาพ สมบัติทางความร้อน สมบัติไดอิเล็กทริก และสัญญาณวิทยาของผลึกในระบบ CaNb_2O_6 , $\text{Ca}_4\text{Nb}_2\text{O}_9$, CaZrO_3 , CaWO_4 , $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ และ $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$ ที่ใช้แคลเซียมคาร์บอเนตจากเปลือกไข่เป็นสารตั้งต้น ที่เตรียมด้วยกระบวนการปฏิกิริยาสถานะของแข็ง (Solid state reaction) ซึ่งผลการทดลองที่ได้จะเสนอพร้อมทั้งอภิปรายตามลำดับต่อไปนี้

4.1 การเตรียมผงแคลเซียมคาร์บอเนต (CaCO_3 powders) จากเปลือกไข่

นำเปลือกไข่ที่ผ่านการทำความสะอาดเรียบร้อยแล้วมาทำการเตรียมผงแคลเซียมคาร์บอเนตด้วย โดยทำการบดย่อยเป็นเวลา 24 ชั่วโมง จากนั้นนำไประเหยและอบให้แห้งสนิทจะได้ผงแคลเซียมคาร์บอเนตออกมา นำผงแคลเซียมคาร์บอเนตที่เตรียมได้มาศึกษาสมบัติทางกายภาพ พฤติกรรมทางความร้อนของสารโดยเทคนิคเทอร์โมกราวิเมตริกอะนาไลซิส (Thermogravimetric Analysis; TGA) และโครงสร้างผลึกด้วยเทคนิคการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ (X-Ray Diffraction; XRD)

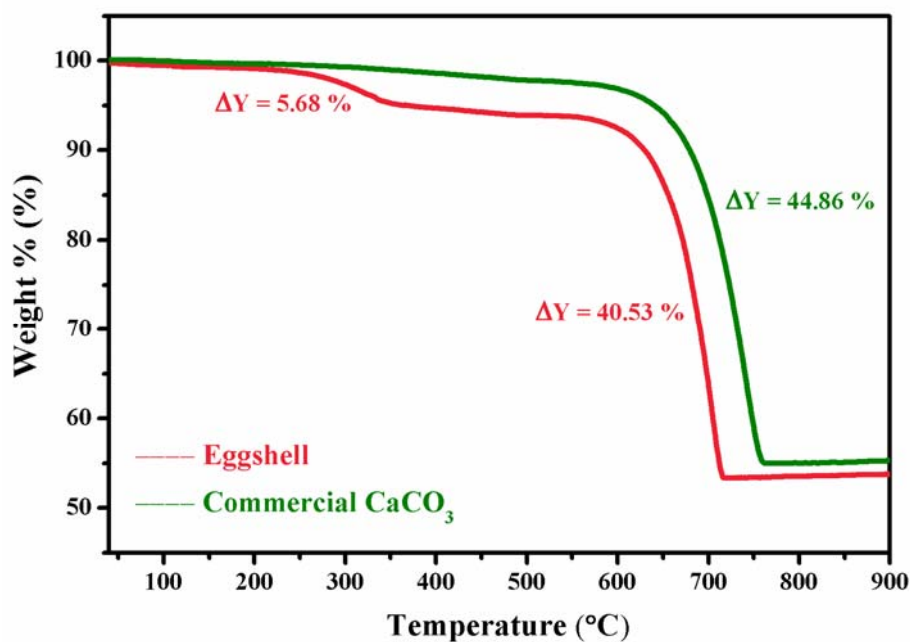


ภาพที่ 4.1 ผงแคลเซียมคาร์บอเนตทางการค้า



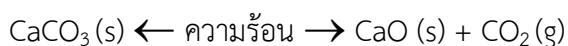
ภาพที่ 4.2 ผงแคลเซียมคาร์บอเนตที่เตรียมจากเปลือกไข่

จากภาพที่ 4.1 และ 4.2 แสดงสมบัติทางกายภาพของผงแคลเซียมคาร์บอเนตทางการค้าและผงแคลเซียมคาร์บอเนตที่เตรียมจากเปลือกไข่ จากการสังเกตผงทั้งสองจะมีลักษณะที่คล้ายกัน คือ เป็นผงที่มีขนาดเล็ก ละเอียด สีขาวนวล และผงแคลเซียมคาร์บอเนตทางการค้าจะมีสีที่ขาวกว่าผงแคลเซียมคาร์บอเนตที่เตรียมจากเปลือกไข่เล็กน้อย

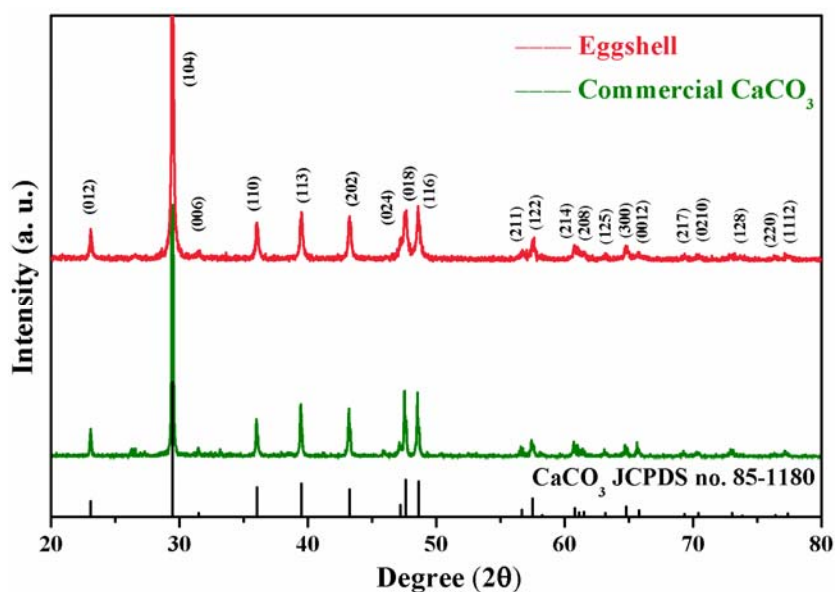


ภาพที่ 4.3 ผลการศึกษาพฤติกรรมทางความร้อนของผงแคลเซียมคาร์บอเนตทางการค้าและผงแคลเซียมคาร์บอเนตที่เตรียมจากเปลือกไข่ โดยเทคนิคเทอร์โมกราวิเมตริกอะนาไลซิส

จากภาพที่ 4.3 ผลการศึกษาพฤติกรรมทางความร้อนของผงแคลเซียมคาร์บอเนตทางการค้าเปรียบเทียบกับผงแคลเซียมคาร์บอเนตที่เตรียมจากเปลือกไข่ โดยเทคนิคเทอร์โมกราวิเมตริกอะนาไลซิส โดยวัดจากอุณหภูมิห้องถึง 900 องศาเซลเซียส พบว่าผงแคลเซียมคาร์บอเนตทางการค้าจะมีการสลายตัวของสาร 1 ช่วงอุณหภูมิประมาณ 600-770 องศาเซลเซียส โดยน้ำหนักลดลงเป็นร้อยละ 44.86 โดยน้ำหนักซึ่งแสดงการเกิดการสลายตัวของสารแคลเซียมคาร์บอเนต (CaCO_3) ออกมาในรูปแคลเซียมออกไซด์ (CaO) และก๊าซคาร์บอนไดออกไซด์ (CO_2) [37] ดังสมการ



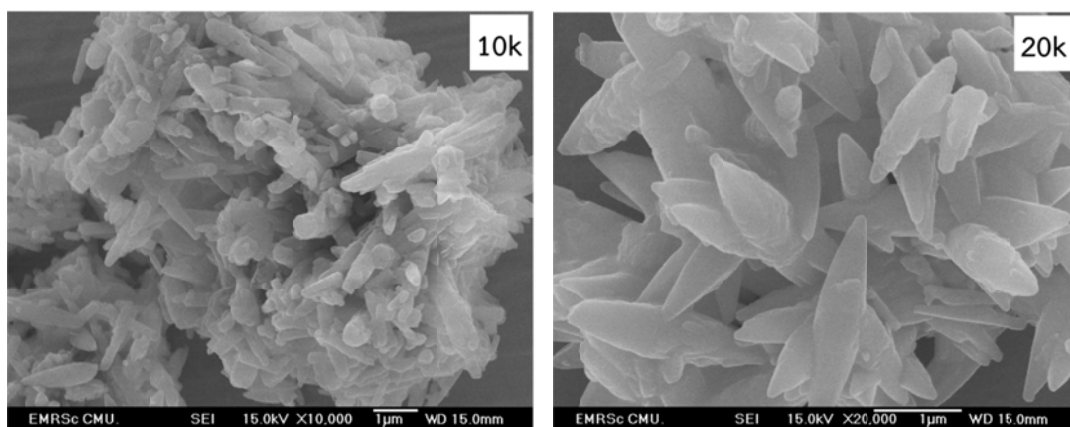
ในส่วนของผงแคลเซียมคาร์บอเนตที่เตรียมจากเปลือกไข่พบว่าการสลายตัวของสาร 2 ช่วงอุณหภูมิคือ ช่วงอุณหภูมิที่ 1 ประมาณ 300 องศาเซลเซียสซึ่งแสดงถึงการเกิดการสลายตัวของสารประกอบอินทรีย์ต่างๆ ภายในเปลือกไข่ โดยน้ำหนักลดลงเป็นร้อยละ 5.68 โดยน้ำหนัก และช่วงอุณหภูมิที่ 2 ประมาณ 600-720 องศาเซลเซียสแสดงการเกิดการสลายตัวของสารแคลเซียมคาร์บอเนตออกมาในรูปแคลเซียมออกไซด์และก๊าซ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



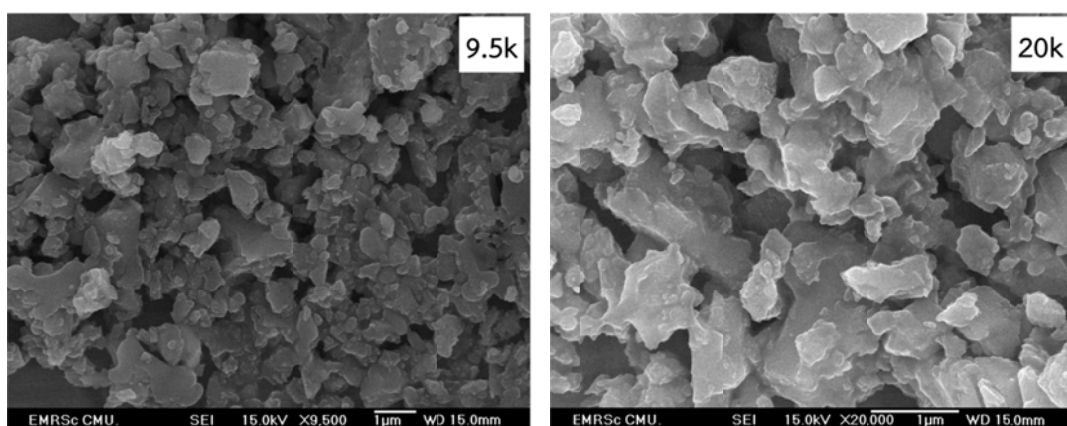
ภาพที่ 4.4 รูปแบบการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ของผงแคลเซียมคาร์บอเนตทางการค้าและผงแคลเซียมคาร์บอเนตที่เตรียมจากเปลือกไข่

จากภาพที่ 4.4 แสดงรูปแบบการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ของผงแคลเซียมคาร์บอเนตทางการค้าและผงแคลเซียมคาร์บอเนตที่เตรียมจากเปลือกไข่ พบว่าทั้งผงแคลเซียมคาร์บอเนตทางการค้าและผงแคลเซียมคาร์บอเนตที่เตรียมจากเปลือกไข่มีรูปแบบฟีกที่เหมือนกัน ซึ่งรูปแบบการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ที่ได้นี้สอดคล้องกับรูปแบบการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ของแคลเซียมคาร์บอเนต จาก

ฐานข้อมูลมาตรฐาน JCPDS เลขที่ 85-1108 โดยมีโครงสร้างผลึกแบบรอมโบอีดรอล (Rhombohedral) และมีระบบผลึกเป็น R3c (167)



ภาพที่ 4.5 สัณฐานวิทยาของผงแคลเซียมคาร์บอเนตทางการค้าที่กำลังขยาย 10,000 เท่าและ 20,000 เท่า

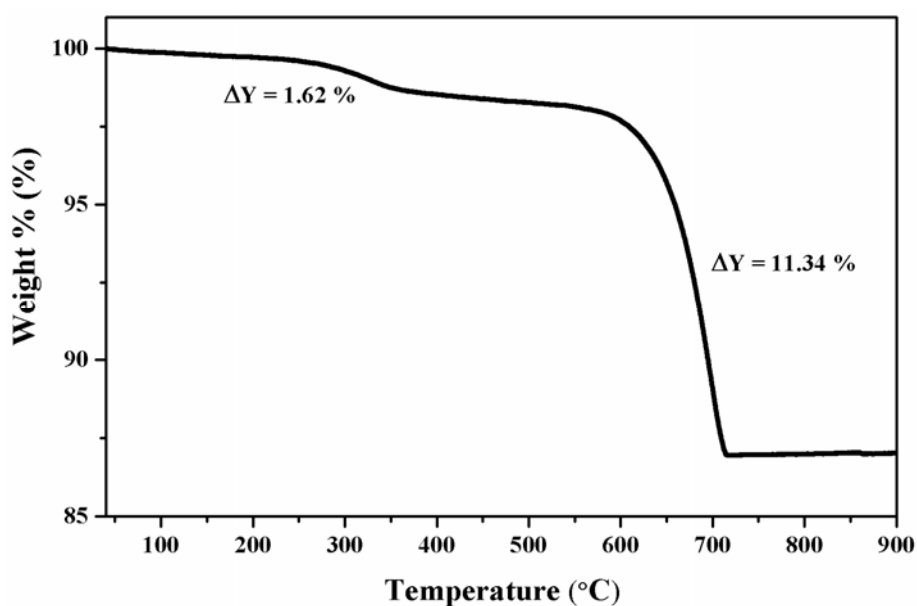


ภาพที่ 4.6 สัณฐานวิทยาของผงแคลเซียมคาร์บอเนตที่เตรียมจากเปลือกไข่ที่กำลังขยาย 9,500 เท่า และ 20,000 เท่า

ภาพที่ 4.5 และ 4.6 แสดงสัณฐานวิทยาของผงแคลเซียมคาร์บอเนตทางการค้าและผงแคลเซียมคาร์บอเนตที่เตรียมจากเปลือกไข่ที่กำลังขยายต่างกัน โดยสัณฐานวิทยาของผงแคลเซียมคาร์บอเนตทางการค้าแสดงลักษณะของอนุภาคเป็นแท่งและจับกันเป็นกลุ่มๆ ซึ่งแตกต่างจากสัณฐานวิทยาของผงแคลเซียมคาร์บอเนตที่เตรียมจากเปลือกไข่ที่แสดงลักษณะของอนุภาคหลายเหลี่ยมพื้นผิวที่ขรุขระ มีความแตกต่างกันของขนาดอนุภาคและกระจายตัวซ้อนทับกันอยู่ทั่วบริเวณ

4.2 ความเป็นไปได้ในการทำการใช้แคลเซียมคาร์บอเนตที่เตรียมได้จากเปลือกไข่เป็นสารตั้งต้นในการสังเคราะห์ผงผลึกแคลเซียมไนโอเบต (CaNb_2O_6)

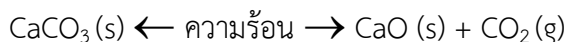
การสังเคราะห์ผงผลึกแคลเซียมไนโอเบต (CaNb_2O_6) โดยใช้สารตั้งต้น คือ แคลเซียมคาร์บอเนตที่เตรียมได้จากเปลือกไข่และไนโอเปียมเพนตะออกไซด์ (Nb_2O_5) ดังสมการ $\text{CaCO}_3 + \text{Nb}_2\text{O}_5 \rightarrow \text{CaNb}_2\text{O}_6 + \text{CO}_2$ ด้วยวิธีปฏิกิริยาสถานะของแข็ง (Solid state reaction) โดยการบดย่อยเป็นเวลา 18 ชั่วโมง นำไประเหยและอบให้แห้งสนิท จากนั้นศึกษาพฤติกรรมทางความร้อนของสารผสมระหว่างสารตั้งต้นโดยเทคนิคเทอร์โมกราวิเมตริกอะนาไลซิส (Thermogravimetric Analysis; TGA) เพื่อหาช่วงอุณหภูมิในการเผาแคลไซน์และทำการเผาแคลไซน์ไล่อุณหภูมิเพื่อศึกษาอิทธิพลของอุณหภูมิการเผาแคลไซน์ที่มีผลต่อการเกิดเฟสของสารแคลเซียมไนโอเบต จากนั้นนำผงผลึกที่ผ่านการเผาแคลไซน์มาศึกษาการเกิดเฟสและโครงสร้างด้วยเทคนิคการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ (X-Ray Diffraction; XRD) ตรวจสอบองค์ประกอบทางเคมีของผงผลึกด้วยเทคนิครามานสเปกโตรสโกปี (Raman spectroscopy; Raman) พูเรียร์ทรานสฟอร์มอินฟราเรดสเปกโตรสโกปี (Fourier transform infrared spectroscopy; FTIR) และศึกษาโครงสร้างจุลภาคด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด (scanning electron microscope; SEM)



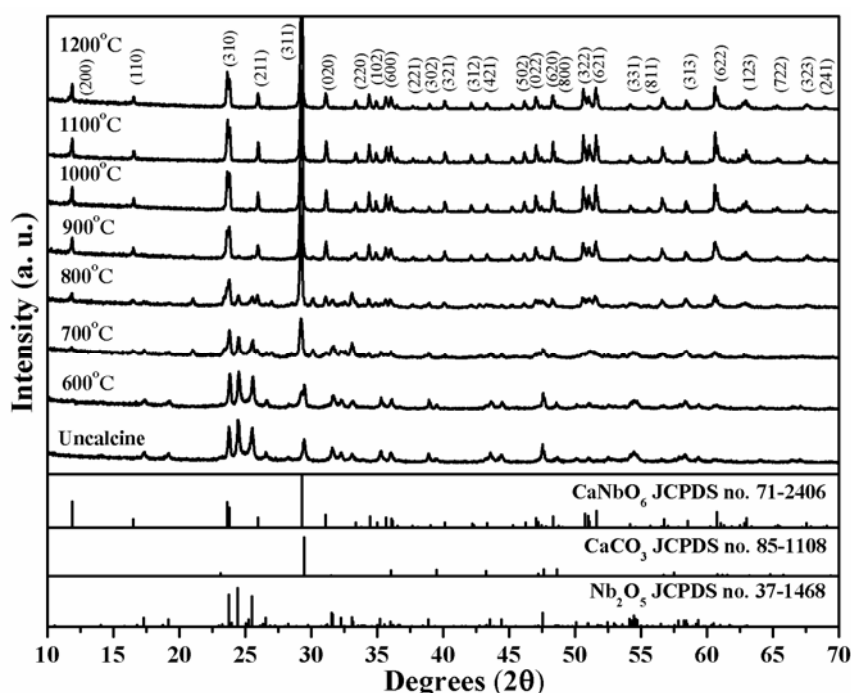
ภาพที่ 4.7 ผลการศึกษาพฤติกรรมทางความร้อนของสารตั้งต้นในการสังเคราะห์ผงผลึกแคลเซียมไนโอเบตด้วยวิธีปฏิกิริยาสถานะของแข็งโดยเทคนิคเทอร์โมกราวิเมตริกอะนาไลซิส

จากภาพที่ 4.7 แสดงผลการศึกษาพฤติกรรมทางความร้อนของสารตั้งต้นในการสังเคราะห์ผงผลึกแคลเซียมไนโอเบตด้วยวิธีปฏิกิริยาสถานะของแข็งโดยเทคนิคเทอร์โมกราวิเมตริกอะนาไลซิส โดยวัดจากอุณหภูมิห้องถึง 900 องศาเซลเซียส พบว่ามีการสลายตัวของสาร 2 ช่วงอุณหภูมิ คือ ช่วงอุณหภูมิที่ 1 ประมาณ 300 องศาเซลเซียส แสดงถึงการเกิดการสลายตัวของสารประกอบอินทรีย์

ต่างๆ ภายในแคลเซียมคาร์บอเนตที่เตรียมได้จากเปลือกไข่โดยน้ำหนักลดลงเป็นร้อยละ 1.62 โดยน้ำหนักและช่วงอุณหภูมิที่ 2 ประมาณ 600-750 องศาเซลเซียสแสดงถึงการเกิดการสลายตัวของสารแคลเซียมคาร์บอเนต (CaCO_3) ออกมาในรูปแคลเซียมออกไซด์ (CaO) และก๊าซคาร์บอนไดออกไซด์ (CO_2) [37] ดังสมการ



โดยการสลายตัวช่วงที่สองน้ำหนักลดลงเป็นร้อยละ 11.34 โดยน้ำหนักและจากผลการศึกษาพฤติกรรมทางความร้อนของสารตั้งต้นนี้จึงได้ช่วงอุณหภูมิในการเผาแคลไซน์ คือ 600-1200 องศาเซลเซียส

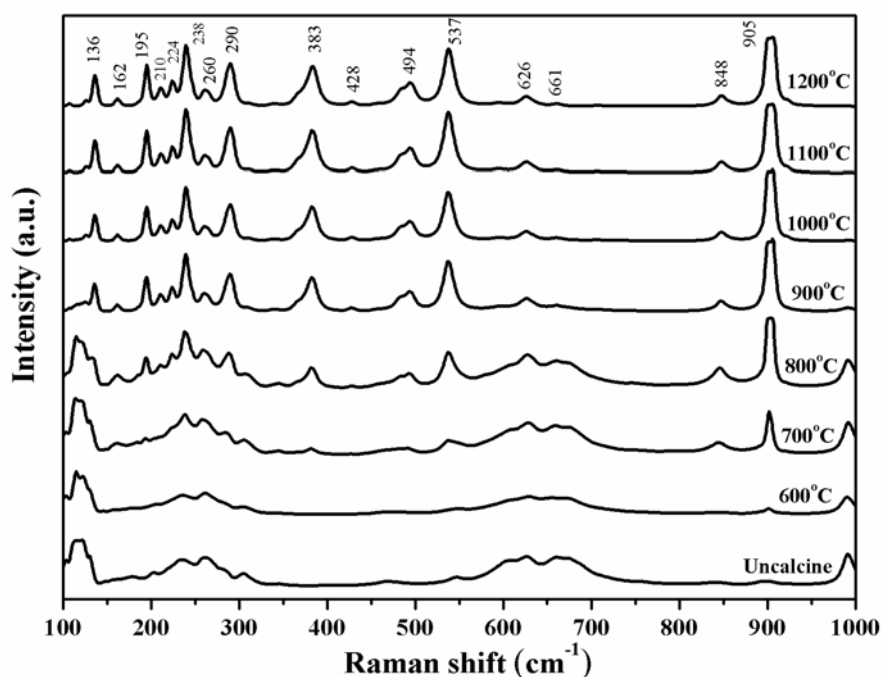


ภาพที่ 4.8 รูปแบบการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ของผงผลึกแคลเซียมไนโอเบตก่อนและหลังเผาแคลไซน์ที่อุณหภูมิ 600-1200 องศาเซลเซียสเป็นเวลา 4 ชั่วโมง

จากภาพที่ 4.8 แสดงรูปแบบการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ของผงผลึกแคลเซียมไนโอเบตก่อนและหลังจากการเผาแคลไซน์ที่อุณหภูมิต่างๆ พบว่ารูปแบบการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ก่อนเผาแคลไซน์สอดคล้องกับซึ่งรูปแบบการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ของสารตั้งต้น คือ แคลเซียมคาร์บอเนต (CaCO_3) จากฐานข้อมูลมาตรฐาน JCPDS เลขที่ 85-1108 และไนโอเบียมเพนตะออกไซด์ (Nb_2O_5) จากฐานข้อมูลมาตรฐาน JCPDS เลขที่ 37-1468 โดยไม่พบเฟสแปลกปลอมใดๆ เมื่ออุณหภูมิการเผาแคลไซน์เท่ากับ 600 องศาเซลเซียส รูปแบบการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์แสดงเฟสของสารตั้งต้นเป็นเฟสหลักและมีเฟสแคลเซียมไนโอเบตเป็นเฟสรอง เมื่อเพิ่มอุณหภูมิการเผาแคลไซน์สูงขึ้นเป็น 700-900 องศาเซลเซียสความเข้มฟีกของเฟสสารตั้งต้นค่อยๆ ลดลงจนเป็นเฟสรองและความเข้มฟีกของ

เฟสแคลเซียมไนโอเบตค่อยๆ เพิ่มขึ้นจนเป็นเฟสหลักแทน เมื่ออุณหภูมิการเผาแคลไซน์เท่ากับ 1000 องศาเซลเซียสจะพบรูปแบบการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ที่สอดคล้องกับรูปแบบการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ของสารแคลเซียมไนโอเบต (CaNb_2O_6) จากฐานข้อมูลมาตรฐาน JCPDS เลขที่ 71-2406 เป็นเฟสบริสุทธิ์ซึ่งไม่พบเฟสของสารตั้งต้นปรากฏอยู่อีก และเมื่อทำการเผาแคลไซน์ที่อุณหภูมิสูงขึ้นเป็น 1100-1200 องศาเซลเซียสพบรูปแบบการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ที่สอดคล้องกับแคลเซียมไนโอเบตเป็นเฟสบริสุทธิ์ซึ่งไม่ปรากฏฟีกแปลกปลอมใดๆ ซึ่งเฟสบริสุทธิ์ของแคลเซียมไนโอเบตที่สังเคราะห์ได้มีโครงสร้างผลึกแบบออร์โธรมบิก (Orthorhombic) และมีระบบผลึกเป็น Pbcn (60)

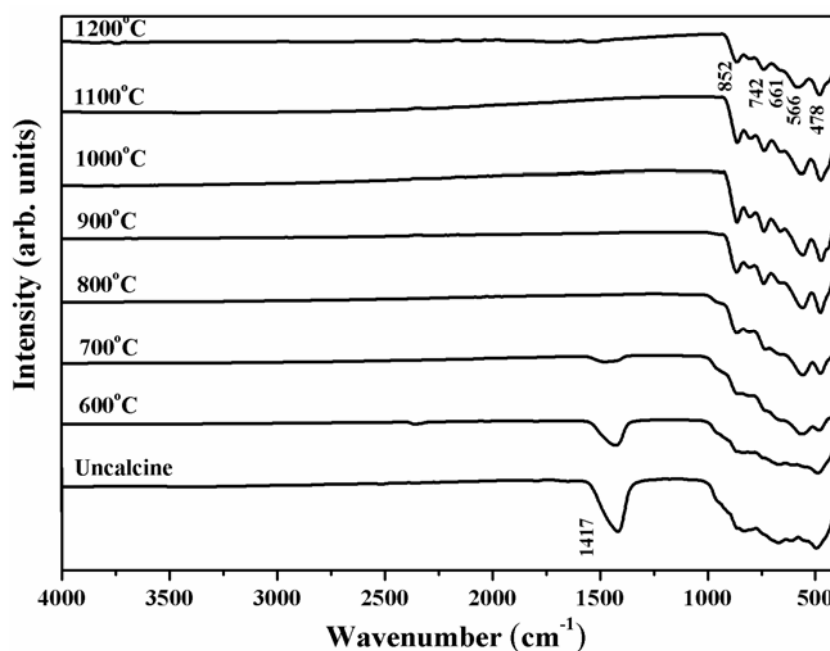
จากผลการทดลองที่อุณหภูมิการเผาแคลไซน์เท่ากับ 900 องศาเซลเซียสสามารถเตรียมเฟสบริสุทธิ์ของแคลเซียมไนโอเบตได้ซึ่งสอดคล้องกับผลการศึกษาพฤติกรรมทางความร้อนของผงผสมของสารตั้งต้น คืออุณหภูมิการเผาแคลไซน์ที่สามารถเตรียมเฟสบริสุทธิ์ของสารนี้ได้อยู่ในช่วง 600-1200 องศาเซลเซียส



ภาพที่ 4.9 รามานสเปกตรัมของผงผลึกแคลเซียมไนโอเบตก่อนและหลังจากการเผาแคลไซน์ที่อุณหภูมิ 600-1200 องศาเซลเซียสเป็นเวลา 4 ชั่วโมง

จากภาพที่ 4.9 แสดงรามานสเปกตรัมของผงผลึกแคลเซียมไนโอเบตก่อนและหลังจากการเผาแคลไซน์ที่อุณหภูมิ 600-1200 องศาเซลเซียส โดยทำการวัดในช่วง $100-1000\text{ cm}^{-1}$ พบโหมดการสั่นแบบดัดยัดของ Nb-O ในช่วงประมาณ $490-900\text{ cm}^{-1}$ จะพบฟีกที่เลขคลื่น 905, 848, 661, 626, 537 และ 494 cm^{-1} ซึ่งตรงกับโหมดการสั่นของ $\nu_1(\text{A}_g)$, $\nu_1(\text{B}_{1g})$, $\nu_2(\text{A}_g)$, $\nu_3(\text{B}_{3g})$, $\nu_3(\text{A}_g)$ และ $\nu_4(\text{B}_{1g})$ ตามลำดับ และพบการสั่นแบบงอของ O-Nb-O ในช่วงต่ำกว่า 450 cm^{-1} จะพบฟีกที่เลขคลื่น 428,

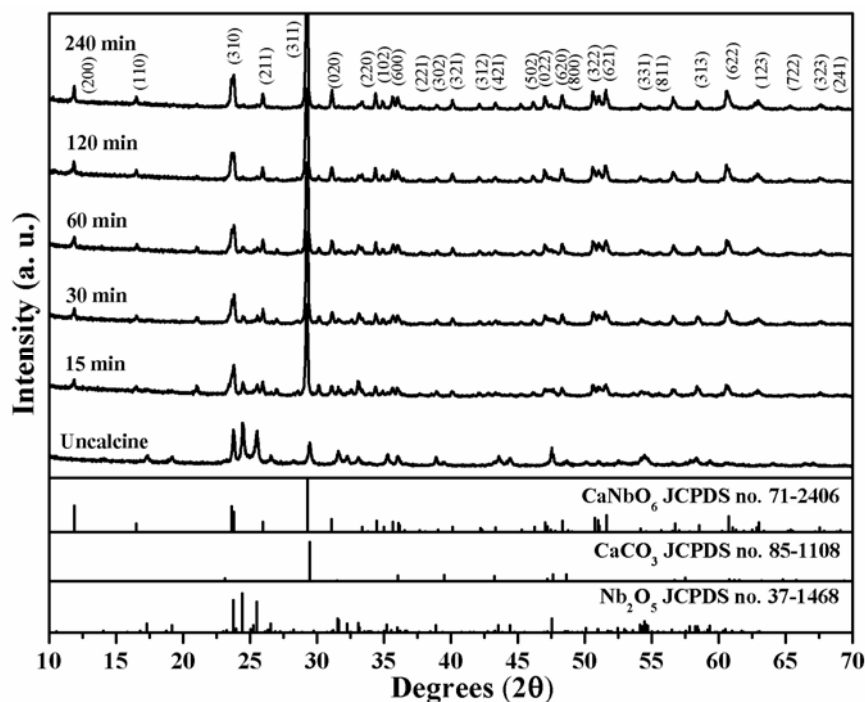
383, 290, 260, 239, 224, 195, 162 และ 136 cm^{-1} ซึ่งตรงกับโหมดการสั่นของ $\nu_5(\text{B}_{1g})$, $\nu_5(\text{A}_g)$, $\nu_6(\text{A}_g)$, $\nu_9(\text{B}_{1g})$, $\nu_8(\text{A}_g)$, $\nu_9(\text{A}_g)$, $\nu_{10}(\text{A}_g)$, $\nu_{12}(\text{B}_{1g})$ และ $\nu_{11}(\text{A}_g)$ ตามลำดับ [38, 39]



ภาพที่ 4.10 อินฟราเรดสเปกตรัมของผงผลึกแคลเซียมไนโอเบตก่อนและหลังจากการเผาแคลไซน์ที่อุณหภูมิ 600-1200 องศาเซลเซียสเป็นเวลา 4 ชั่วโมง

จากภาพที่ 4.10 แสดงอินฟราเรดสเปกตรัมของผงผลึกแคลเซียมไนโอเบตก่อนและหลังจากการเผาแคลไซน์ที่อุณหภูมิ 600-1200 องศาเซลเซียส โดยวัดในช่วง $4000-400\text{ cm}^{-1}$ ที่กราฟก่อนเผาแคลไซน์และหลังเผาแคลไซน์ที่อุณหภูมิ 600-700 องศาเซลเซียสจะพบพีกที่เลขคลื่น 1417 cm^{-1} จะเป็นโหมดการสั่นของ CO_3^{2-} [40] ซึ่งเมื่ออุณหภูมิในการเผาแคลไซน์เพิ่มขึ้นจะไม่พบพีกการสั่นนี้ปรากฏอีก และนอกจากนี้ยังพบการสั่นแบบดัดยืดของ Nb-O ในช่วงประมาณ $900-400\text{ cm}^{-1}$ จะพบพีกที่เลขคลื่น 852, 742, 661, 566 และ 478 cm^{-1} ซึ่งตรงกับโหมดการสั่นของ $\nu_1(\text{B}_{2u})$, $\nu_3(\text{B}_{1u})+\nu_7(\text{B}_{1u})$, $\nu_2(\text{B}_{2u})$, $\nu_3(\text{B}_{1u})$ และ $\nu_4(\text{B}_{1u})$ ตามลำดับ [39, 41]

นอกจากอุณหภูมิในการเผาแคลไซน์จะมีความสำคัญต่อการเกิดการเกิดเฟสและโครงสร้างของแคลเซียมไนโอเบตแล้ว ปัจจัยที่สำคัญอีกอย่างหนึ่งคือเวลาในการเผาแซ่ขณะทำการเผาแคลไซน์ จึงได้ทำการเผาแคลไซน์ที่อุณหภูมิ 900 องศาเซลเซียสและไล่เวลาในการเผาแซ่ คือ 15 – 240 นาที

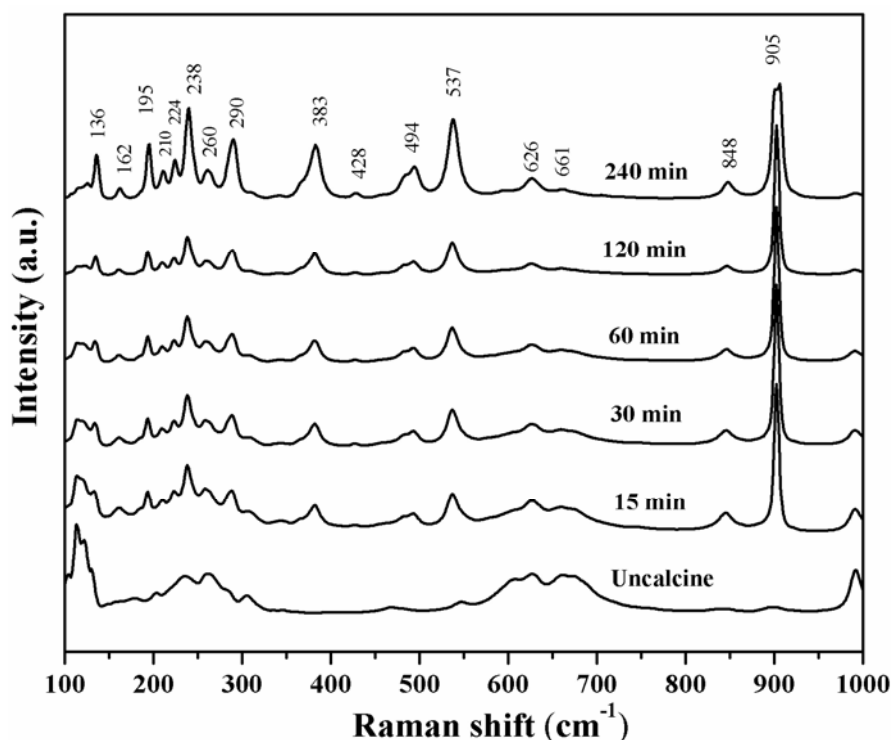


ภาพที่ 4.11 รูปแบบการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ของผงผลึกแคลเซียมไนโอเบตก่อนและหลังจากการเผาแคลไซน์ที่อุณหภูมิ 900 องศาเซลเซียสและไล่เวลาในการเผาแซ่ คือ 15-240 นาที

จากภาพที่ 4.11 แสดงรูปแบบการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ของผงผลึกแคลเซียมไนโอเบตก่อนและหลังจากการเผาแคลไซน์ที่อุณหภูมิ 900 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 รูปแบบการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์แสดงเฟสแคลเซียมไนโอเบตเป็นเฟสหลักและมีเฟสของสารตั้งต้นเป็นเฟสรอง ความเข้มข้นของเฟสสารตั้งต้นค่อยๆ ลดลงเมื่อเวลาในการเผาแซ่เพิ่มสูงขึ้นเป็น 30 และ 60 นาที จนเมื่อเวลาในการเผาแซ่เท่ากับ 120 นาทีจะพบรูปแบบการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ที่สอดคล้องกับรูปแบบการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ของสารแคลเซียมไนโอเบต (CaNb_2O_6) จากฐานข้อมูลมาตรฐาน JCPDS เลขที่ 71-2406 เป็นเฟสบริสุทธิ์ซึ่งไม่พบเฟสของสารตั้งต้นปรากฏอยู่อีก และเมื่อทำการเผาแซ่ที่เวลานานขึ้นเป็น 240 นาทีพบรูปแบบการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ที่สอดคล้องกับแคลเซียมไนโอเบตเป็นเฟสบริสุทธิ์ซึ่งไม่ปรากฏฟีกแปลกปลอมใดๆ ซึ่งเฟสบริสุทธิ์ของแคลเซียมไนโอเบตที่สังเคราะห์ได้มีโครงสร้างผลึกแบบออโรรมบิก (Orthorhombic) และมีระบบผลึกเป็น Pbcn (60)

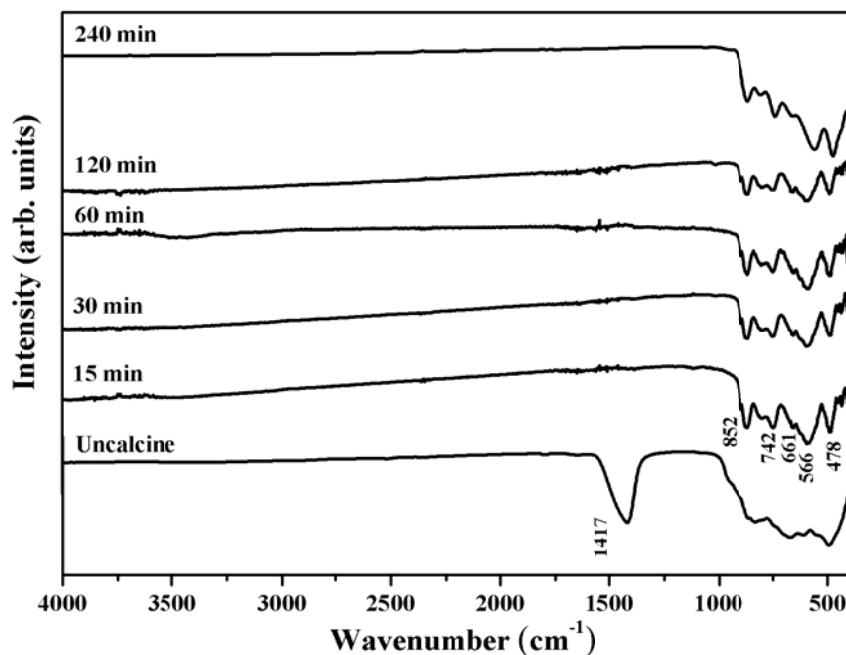
จากผลการทดลองที่อุณหภูมิการเผาแคลไซน์เท่ากับ 1000 องศาเซลเซียสสามารถเตรียมเฟสบริสุทธิ์ของแคลเซียมไนโอเบตได้ซึ่งสอดคล้องกับผลการศึกษาพฤติกรรมทางความร้อนของผง

ผลสมของสารตั้งต้น คืออุณหภูมิการเผาแคลไซน์ที่สามารถเตรียมเฟสบริสุทธิ์ของสารนี้ได้อยู่ในช่วง 600-1200 องศาเซลเซียส



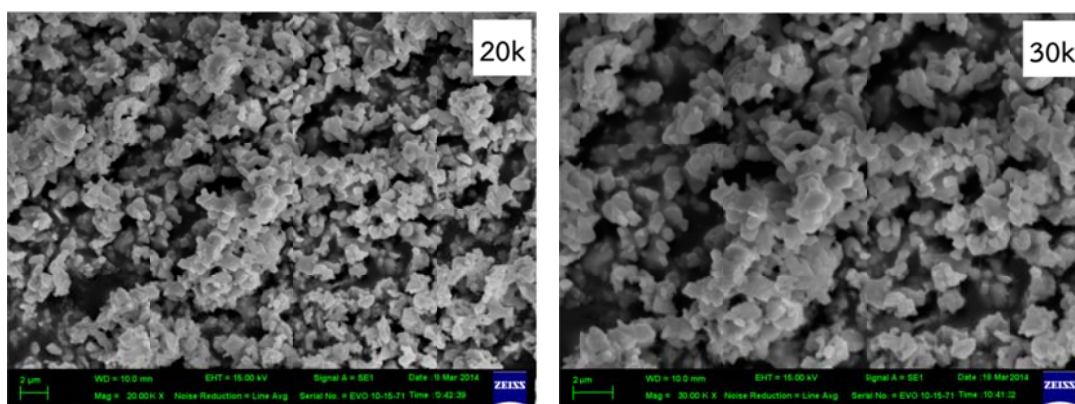
ภาพที่ 4.12 รามานสเปกตรัมของผงผลึกแคลเซียมไนโอเบตก่อนและหลังจากการเผาแคลไซน์ที่อุณหภูมิ 900 องศาเซลเซียสและไ้เวลาในการเผาแซ่ คือ 15-240 นาที

จากภาพที่ 4.12 แสดงรามานสเปกตรัมของผงผลึกแคลเซียมไนโอเบตก่อนและหลังจากการเผาแคลไซน์ที่อุณหภูมิ 900 องศาเซลเซียสและไ้เวลาในการเผาแซ่ คือ 15-240 นาที โดยทำการวัดในช่วง $100-1000\text{ cm}^{-1}$ พบการสั่นแบบดัดยัดของ Nb-O ในช่วงประมาณ $490-900\text{ cm}^{-1}$ จะพบพีคที่เลขคลื่น 905 848 661 626 537 และ 494 cm^{-1} ซึ่งตรงกับโหมดการสั่นของ $\nu_1(A_g)$ $\nu_1(B_{1g})$ $\nu_2(A_g)$ $\nu_3(B_{3g})$ $\nu_3(A_g)$ และ $\nu_4(B_{1g})$ ตามลำดับ และพบการสั่นแบบงอของ O-Nb-O ในช่วงต่ำกว่า 450 cm^{-1} จะพบพีคที่เลขคลื่น 428 383 290 260 239 224 195 162 และ 136 cm^{-1} ซึ่งตรงกับโหมดการสั่นของ $\nu_5(B_{1g})$ $\nu_5(A_g)$ $\nu_6(A_g)$ $\nu_9(B_{1g})$ $\nu_8(A_g)$ $\nu_9(A_g)$ $\nu_{10}(A_g)$ $\nu_{12}(B_{1g})$ และ $\nu_{11}(A_g)$ ตามลำดับ [38, 39]

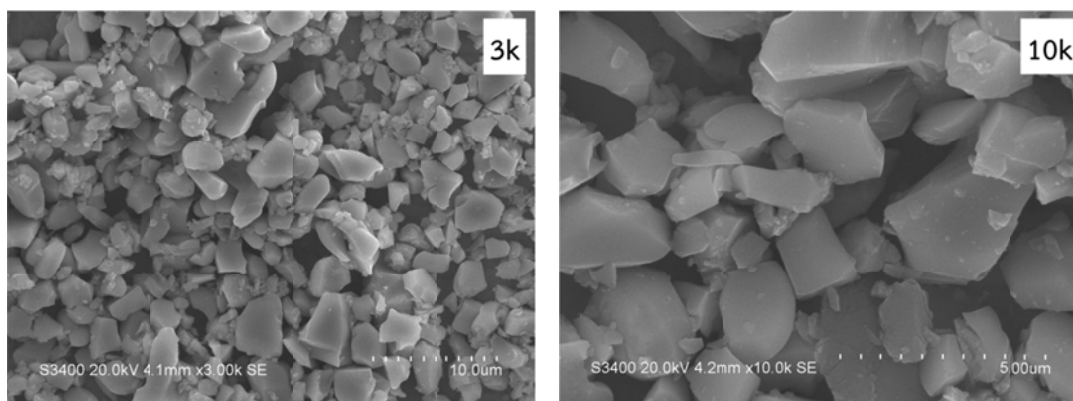


ภาพที่ 4.13 อินฟราเรดสเปกตรัมของผงผลึกแคลเซียมไนโอเบตก่อนและหลังจากการเผาแคลไซน์ที่อุณหภูมิ 900 องศาเซลเซียสและไ้เวลาในการเผาแซ่ คือ 15-240 นาที

จากภาพที่ 4.13 แสดงอินฟราเรดสเปกตรัมของผงผลึกแคลเซียมไนโอเบตก่อนและหลังจากการเผาแคลไซน์ที่อุณหภูมิ 900 องศาเซลเซียสและไ้เวลาในการเผาแซ่ คือ 15-240 นาที โดยวัดในช่วง $4000-400\text{ cm}^{-1}$ ที่กราฟก่อนเผาแคลไซน์จะพบพีกที่เลขคลื่น 1417 cm^{-1} จะเป็นการสั่นของ CO_3^{2-} [40] ซึ่งเมื่อเวลาในการเผาแคลไซน์เพิ่มมากขึ้นจะไม่พบพีกการสั่นนี้ปรากฏอีก และนอกจากนี้ยังพบการสั่นแบบดัดงอของ Nb-O ในช่วงประมาณ $900-400\text{ cm}^{-1}$ จะพบพีกที่เลขคลื่น 852 742 661 566 และ 478 cm^{-1} ซึ่งตรงกับโหมดการสั่นของ $\nu_1(\text{B}_{2u})$ $\nu_3(\text{B}_{1u})+\nu_7(\text{B}_{1u})$ $\nu_2(\text{B}_{2u})$ $\nu_3(\text{B}_{1u})$ และ $\nu_4(\text{B}_{1u})$ ตามลำดับ [39, 41]

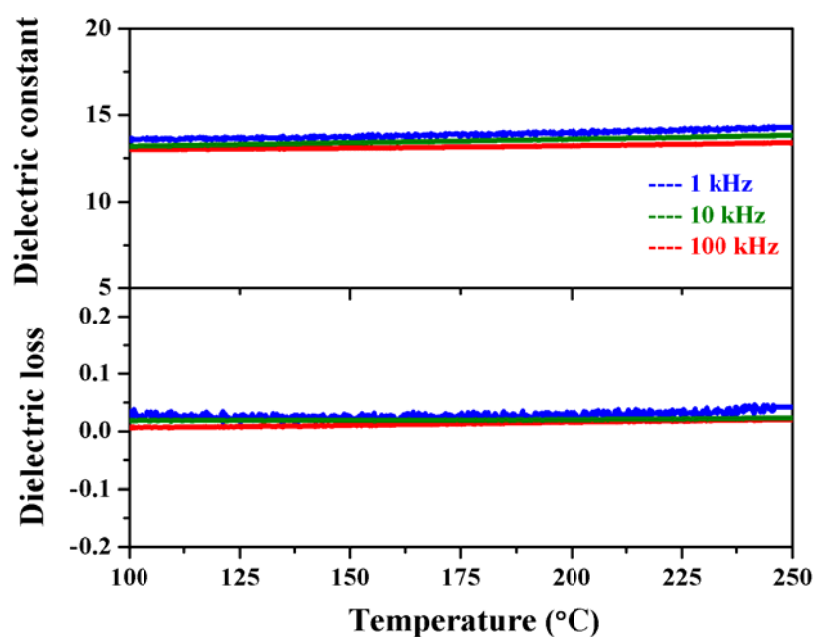


ภาพที่ 4.14 สัณฐานวิทยาของผงแคลเซียมไนโอเบตเผาแคลไซน์ที่อุณหภูมิ 900 องศาเซลเซียสเป็นเวลา 4 ชั่วโมง ที่กำลังขยาย 10,000 เท่าและ 20,000 เท่า



ภาพที่ 4.15 สัณฐานวิทยาของผงแคลเซียมไนโอเบตเพาแคลไซน์ที่อุณหภูมิ 1200 องศาเซลเซียสเป็นเวลา 4 ชั่วโมง ที่กำลังขยาย 3,000 เท่าและ 10,000 เท่า

จากภาพที่ 4.14 และ 4.15 แสดงสัณฐานวิทยาของผงแคลเซียมไนโอเบตเพาแคลไซน์ที่อุณหภูมิ 900 และ 1200 องศาเซลเซียสเป็นเวลา 4 ชั่วโมงตามลำดับ โดยสัณฐานวิทยาของผงแคลเซียมไนโอเบตเพาแคลไซน์ที่อุณหภูมิ 900 องศาเซลเซียสแสดงลักษณะของอนุภาคทรงหลายเหลี่ยม มีขนาดเล็กใกล้เคียงกัน และจับกันเป็นกลุ่มก้อน ซึ่งลักษณะแตกต่างจากสัณฐานวิทยาของผงแคลเซียมไนโอเบตเพาแคลไซน์ที่อุณหภูมิ 1200 องศาเซลเซียสซึ่งมีลักษณะของอนุภาคทรงหลายเหลี่ยม พื้นผิวเรียบ มีความแตกต่างกันของขนาดอนุภาคอย่างชัดเจน โดยมีขนาดอนุภาคเฉลี่ยเท่ากับ 2.87 ± 0.63 ไมโครเมตร ซึ่งมีขนาดอนุภาคใหญ่กว่าผงแคลเซียมไนโอเบตเพาแคลไซน์ที่อุณหภูมิ 900 องศาเซลเซียสที่มีขนาดอนุภาคเฉลี่ยเท่ากับ 1.34 ± 0.25 ไมโครเมตร

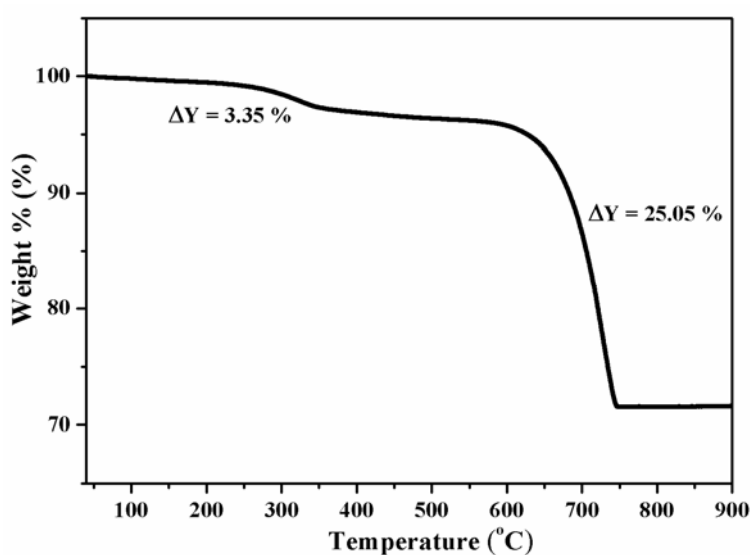


ภาพที่ 4.16 ค่าคงที่ไดอิเล็กทริกและค่าการสูญเสียไดอิเล็กทริกเทียบกับการเปลี่ยนแปลงอุณหภูมิและความถี่

จากภาพที่ 4.16 แสดงค่าคงที่ไดอิเล็กทริกและค่าการสูญเสียไดอิเล็กทริกเทียบกับการเปลี่ยนแปลงอุณหภูมิ โดยทำการวัดจากอุณหภูมิ 100-250 องศาเซลเซียสที่ความถี่ต่างๆ พบว่าเมื่ออุณหภูมิสูงขึ้นเซรามิกมีค่าคงที่ไดอิเล็กทริกและค่าการสูญเสียไดอิเล็กทริกที่คงที่และมีค่าใกล้เคียงกัน ในทุกความถี่ที่ทำการวัด โดยมีค่าคงที่ไดอิเล็กทริกอยู่ในช่วงประมาณ 12.9-14.1 และมีค่าการสูญเสียไดอิเล็กทริกอยู่ในช่วงประมาณ 0.006-0.03

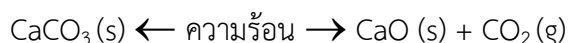
4.3 ความเป็นไปได้ในการทำการใช้แคลเซียมคาร์บอเนตที่เตรียมได้จากเปลือกไข่เป็นสารตั้งต้นในการสังเคราะห์ผงผลึกแคลเซียมไนโอเบต ($\text{Ca}_4\text{Nb}_2\text{O}_9$)

การสังเคราะห์ผงผลึกแคลเซียมไนโอเบต ($\text{Ca}_4\text{Nb}_2\text{O}_9$) โดยใช้สารตั้งต้น คือ แคลเซียมคาร์บอเนตที่เตรียมได้จากเปลือกไข่และไนโอเบียมเพนตะออกไซด์ (Nb_2O_5) ดังสมการ $\text{CaCO}_3 + \text{Nb}_2\text{O}_5 \rightarrow \text{Ca}_4\text{Nb}_2\text{O}_9 + \text{CO}_2$ ด้วยวิธีปฏิกิริยาสถานะของแข็ง (Solid state reaction) โดยการบดย่อยเป็นเวลา 18 ชั่วโมง นำไปประเหยและอบให้แห้งสนิท จากนั้นศึกษาพฤติกรรมทางความร้อนของสารผสมระหว่างสารตั้งต้นโดยเทคนิคเทอร์โมกราวิเมตริกอะนาไลซิส (Thermogravimetric Analysis; TGA) เพื่อหาช่วงอุณหภูมิในการเผาแคลไซน์และทำการเผาแคลไซน์ไล่อุณหภูมิเพื่อศึกษาอิทธิพลของอุณหภูมิการเผาแคลไซน์ที่มีผลต่อการเกิดเฟสของสารแคลเซียมไนโอเบต จากนั้นนำผงผลึกที่ผ่านการเผาแคลไซน์มาศึกษาการเกิดเฟสและโครงสร้างด้วยเทคนิคการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ (X-Ray Diffraction; XRD) ตรวจสอบองค์ประกอบทางเคมีของผงผลึกด้วยเทคนิครามานสเปกโตรสโกปี (Raman spectroscopy; Raman) พูเรียร์ทรานสฟอร์มอินฟราเรดสเปกโตรสโกปี (Fourier transform infrared spectroscopy; FTIR) และศึกษาโครงสร้างจุลภาคด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด (scanning electron microscope; SEM)

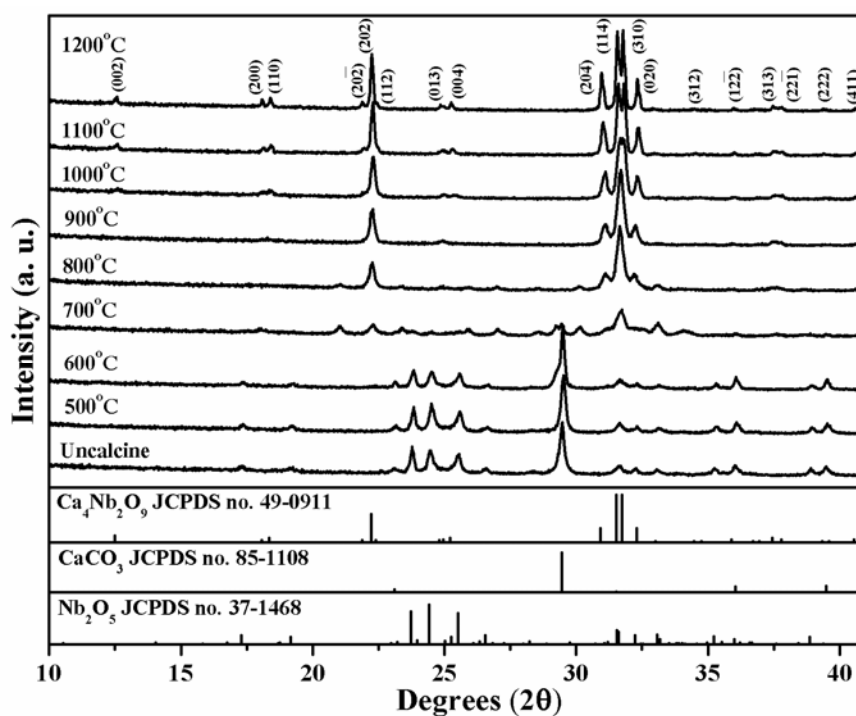


ภาพที่ 4.17 ผลการศึกษาพฤติกรรมทางความร้อนของสารตั้งต้นในการสังเคราะห์ผงผลึกแคลเซียมไนโอเบตด้วยวิธีปฏิกิริยาสถานะของแข็งโดยเทคนิคเทอร์โมกราวิเมตริกอะนาไลซิส

จากภาพที่ 4.17 แสดงผลการศึกษาพฤติกรรมทางความร้อนของสารตั้งต้นในการสังเคราะห์ผงฟลักแคลเซียมไนโอเบตด้วยวิธีปฏิกิริยาสถานะของแข็งโดยเทคนิคเทอร์โมกราวิเมตริกอะนาไลซิส โดยวัดจากอุณหภูมิห้องถึง 900 องศาเซลเซียส พบว่ามีการสลายตัวของสาร 2 ช่วงอุณหภูมิ คือ ช่วงอุณหภูมิที่ 1 ประมาณ 300 องศาเซลเซียส แสดงถึงการเกิดการสลายตัวของสารประกอบอินทรีย์ต่างๆ ภายในแคลเซียมคาร์บอเนตที่เตรียมได้จากเปลือกไข่โดยน้ำหนักลดลงเป็นร้อยละ 3.35 โดยน้ำหนักและช่วงอุณหภูมิที่ 2 ประมาณ 550-750 องศาเซลเซียสแสดงถึงการเกิดการสลายตัวของสารแคลเซียมคาร์บอเนต (CaCO_3) ออกมาในรูปแคลเซียมออกไซด์ (CaO) และก๊าซคาร์บอนไดออกไซด์ (CO_2) [37] ดังสมการ



โดยการสลายตัวช่วงที่สองน้ำหนักลดลงเป็นร้อยละ 25.05 โดยน้ำหนักและจากผลการศึกษาพฤติกรรมทางความร้อนของสารตั้งต้นนี้จึงได้ช่วงอุณหภูมิในการเผาแคลไซน์ คือ 500-1200 องศาเซลเซียส

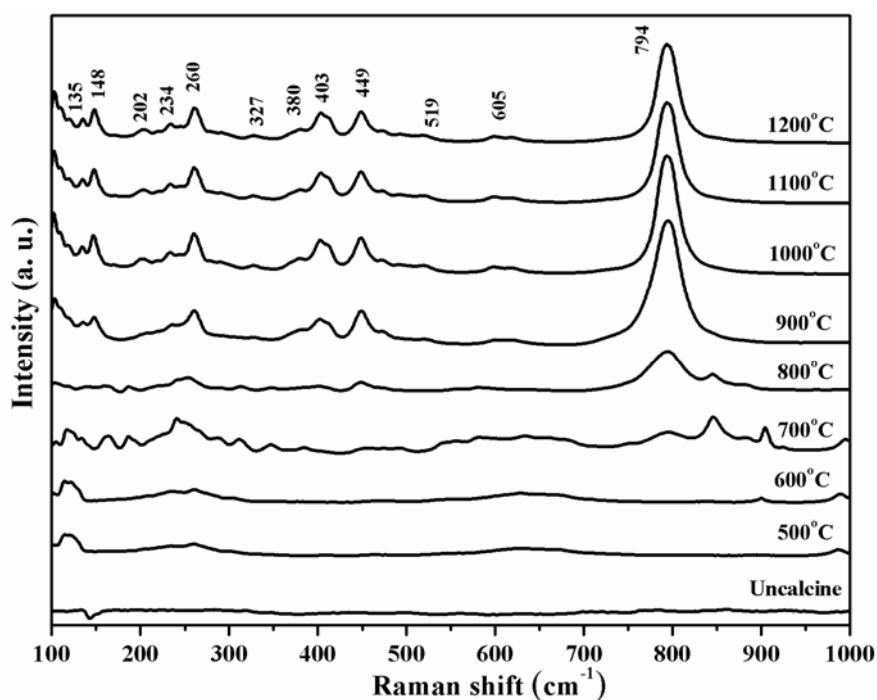


ภาพที่ 4.18 รูปแบบการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ของผงฟลักแคลเซียมไนโอเบตก่อนและหลังเผาแคลไซน์ที่อุณหภูมิ 500-1200 องศาเซลเซียสเป็นเวลา 4 ชั่วโมง

จากภาพที่ 4.18 แสดงรูปแบบการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ของผงฟลักแคลเซียมไนโอเบตก่อนและหลังจากการเผาแคลไซน์ที่อุณหภูมิต่างๆ พบว่ารูปแบบการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ก่อนเผาแคลไซน์และหลังเผาแคลไซน์ที่ 500-600 องศาเซลเซียสสอดคล้องกับซึ่งรูปแบบการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ของสารตั้งต้น คือ แคลเซียมคาร์บอเนต (CaCO_3) จากฐานข้อมูลมาตรฐาน JCPDS เลขที่ 85-

1108 และไนโอเบียมเพนตะออกไซด์ (Nb_2O_5) จากฐานข้อมูลมาตรฐาน JCPDS เลขที่ 37-1468 โดยไม่พบเฟสแปลกปลอมใดๆ เมื่ออุณหภูมิการเผาแคลไซน์เท่ากับ 700 องศาเซลเซียสรูปแบบการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์แสดงเฟสแคลเซียมไนโอเบตเป็นเฟสหลักและมีเฟสของสารตั้งต้นเป็นเฟสรอง และเมื่ออุณหภูมิการเผาแคลไซน์เท่ากับ 800 องศาเซลเซียสจะพบรูปแบบการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ที่สอดคล้องกับรูปแบบการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ของสารแคลเซียมไนโอเบต ($\text{Ca}_4\text{Nb}_2\text{O}_9$) จากฐานข้อมูลมาตรฐาน JCPDS เลขที่ 49-0911 เป็นเฟสบริสุทธิ์ซึ่งไม่พบเฟสของสารตั้งต้นปรากฏอยู่อีก และเมื่อทำการเผาแคลไซน์ที่อุณหภูมิสูงขึ้นเป็น 900-1200 องศาเซลเซียสพบรูปแบบการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์มีความเข้มฟีกสูงขึ้นและยังคงสอดคล้องกับแคลเซียมไนโอเบตที่เป็นเฟสบริสุทธิ์ซึ่งไม่ปรากฏฟีกแปลกปลอมใดๆ ซึ่งเฟสบริสุทธิ์ของแคลเซียมไนโอเบตที่สังเคราะห์ได้มีโครงสร้างผลึกแบบ โมโนคลินิก (Monoclinic)

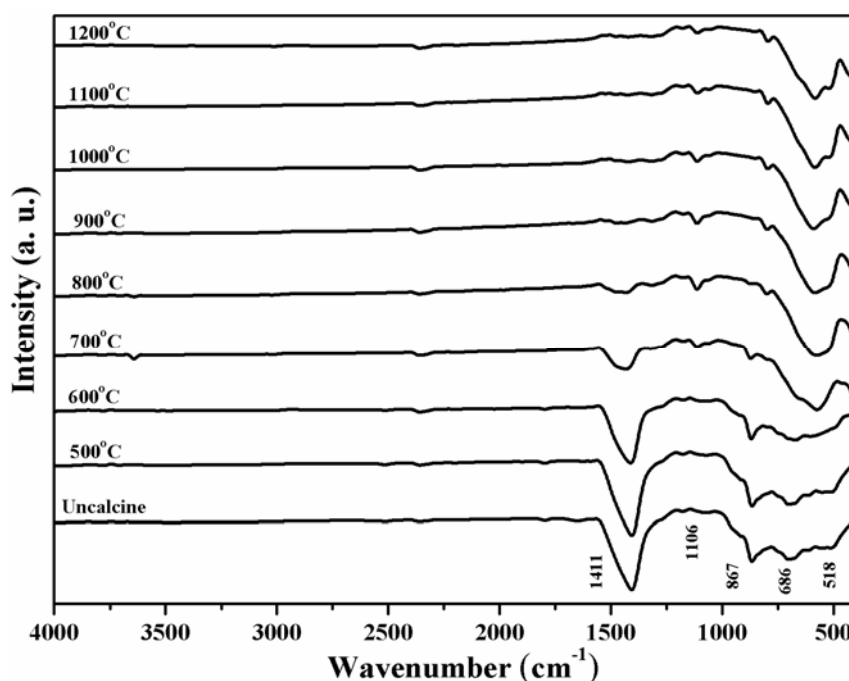
จากผลการทดลองที่อุณหภูมิการเผาแคลไซน์เท่ากับ 800 องศาเซลเซียสสามารถเตรียมเฟสบริสุทธิ์ของแคลเซียมไนโอเบตได้ซึ่งสอดคล้องกับผลการศึกษาพฤติกรรมทางความร้อนของผงผสมของสารตั้งต้น คืออุณหภูมิการเผาแคลไซน์ที่สามารถเตรียมเฟสบริสุทธิ์ของสารนี้ได้อยู่ในช่วง 500-1200 องศาเซลเซียส



ภาพที่ 4.19 รามานสเปกตรัมของผงผลึกแคลเซียมไนโอเบตก่อนและหลังจากการเผาแคลไซน์ที่อุณหภูมิ 500-1200 องศาเซลเซียสเป็นเวลา 4 ชั่วโมง

จากภาพที่ 4.19 แสดงรามานสเปกตรัมของผงผลึกแคลเซียมไนโอเบตก่อนและหลังจากการเผาแคลไซน์ที่อุณหภูมิ 500-1200 องศาเซลเซียส โดยทำการวัดในช่วง $100\text{--}1000\text{ cm}^{-1}$ พบ

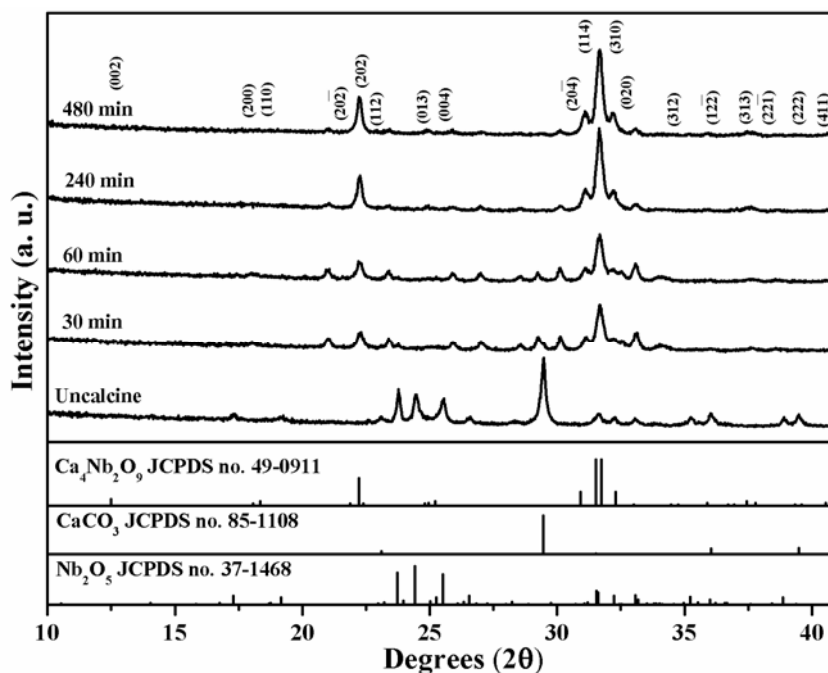
โหมดการสั่นแบบดัดงอของ Nb-O ในช่วงประมาณ $500-800\text{ cm}^{-1}$ จะพบพีกที่เลขคลื่น 794 605 และ 519 cm^{-1} ซึ่งตรงกับโหมดการสั่นของ $\nu_2(\text{A}_g)$ $\nu_3(\text{B}_{1g})$ และ $\nu_4(\text{B}_{1g})$ ตามลำดับ และพบการสั่นแบบงอของ O-Nb-O ในช่วงต่ำกว่า 450 cm^{-1} จะพบพีกที่เลขคลื่น 449 403 380 327 260 234 202 148 และ 135 cm^{-1} ซึ่งตรงกับโหมดการสั่นของ $\nu_5(\text{B}_{1g})$ $\nu_5(\text{A}_g)$ $\nu_6(\text{A}_g)$ $\nu_9(\text{B}_{1g})$ $\nu_8(\text{A}_g)$ $\nu_9(\text{A}_g)$ $\nu_{10}(\text{A}_g)$ $\nu_{12}(\text{B}_{1g})$ และ $\nu_{11}(\text{A}_g)$ ตามลำดับ [38, 39]



ภาพที่ 4.20 อินฟราเรดสเปกตรัมของผงผลึกแคลเซียมไนโอเบตก่อนและหลังจากการเผาแคลไซน์ที่อุณหภูมิ 500-1200 องศาเซลเซียสเป็นเวลา 4 ชั่วโมง

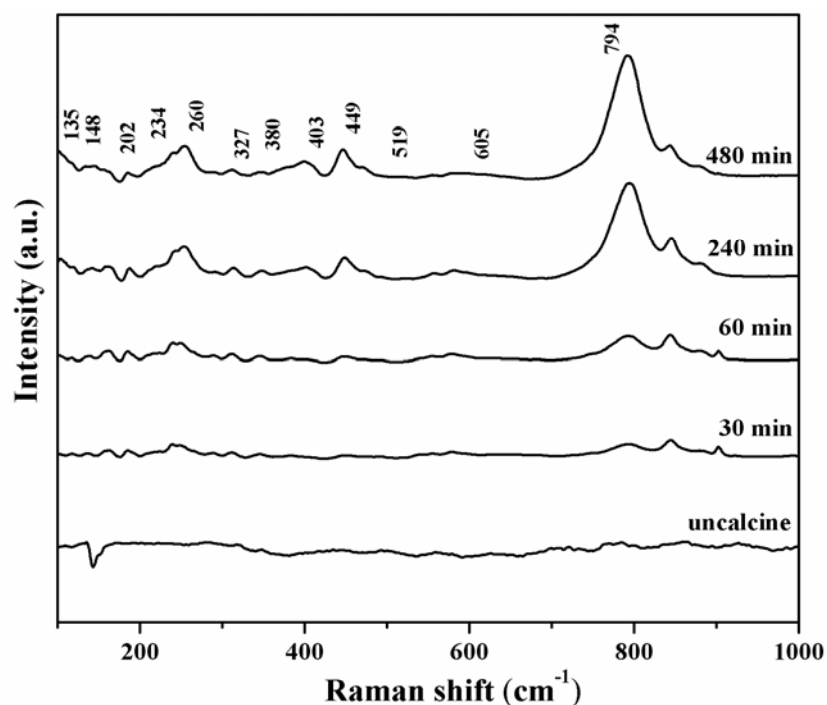
จากภาพที่ 4.20 แสดงอินฟราเรดสเปกตรัมของผงผลึกแคลเซียมไนโอเบตก่อนและหลังจากการเผาแคลไซน์ที่อุณหภูมิ 500-1200 องศาเซลเซียส โดยวัดในช่วง $4000-400\text{ cm}^{-1}$ ที่กราฟก่อนเผาแคลไซน์และหลังเผาแคลไซน์ที่อุณหภูมิ 500-800 องศาเซลเซียสจะพบพีกที่เลขคลื่น 1411 cm^{-1} จะเป็นการสั่นของ CO_3^{2-} [40] ซึ่งเมื่ออุณหภูมิในการเผาแคลไซน์เพิ่มขึ้นจะไม่พบพีกการสั่นนี้ปรากฏอีก และนอกจากนี้ยังพบการสั่นแบบดัดงอของ Nb-O ในช่วงประมาณ $1100-500\text{ cm}^{-1}$ จะพบพีกที่เลขคลื่น 1106 867 686 และ 518 cm^{-1} ซึ่งตรงกับโหมดการสั่นของ $\nu_3(\text{B}_{1u})+\nu_7(\text{B}_{1u})$ $\nu_2(\text{B}_{2u})$ $\nu_3(\text{B}_{1u})$ และ $\nu_4(\text{B}_{1u})$ ตามลำดับ [39, 41]

นอกจากอุณหภูมิในการเผาแคลไซน์จะมีความสำคัญต่อการเกิดการเกิดเฟสและโครงสร้างของแคลเซียมไนโอเบตแล้ว ปัจจัยที่สำคัญอีกอย่างหนึ่งคือเวลาในการเผาแซ่ขณะทำการเผาแคลไซน์ จึงได้ทำการเผาแคลไซน์ที่อุณหภูมิ 800 องศาเซลเซียสและไล่เวลาในการเผาแซ่ คือ 30 – 480 นาที



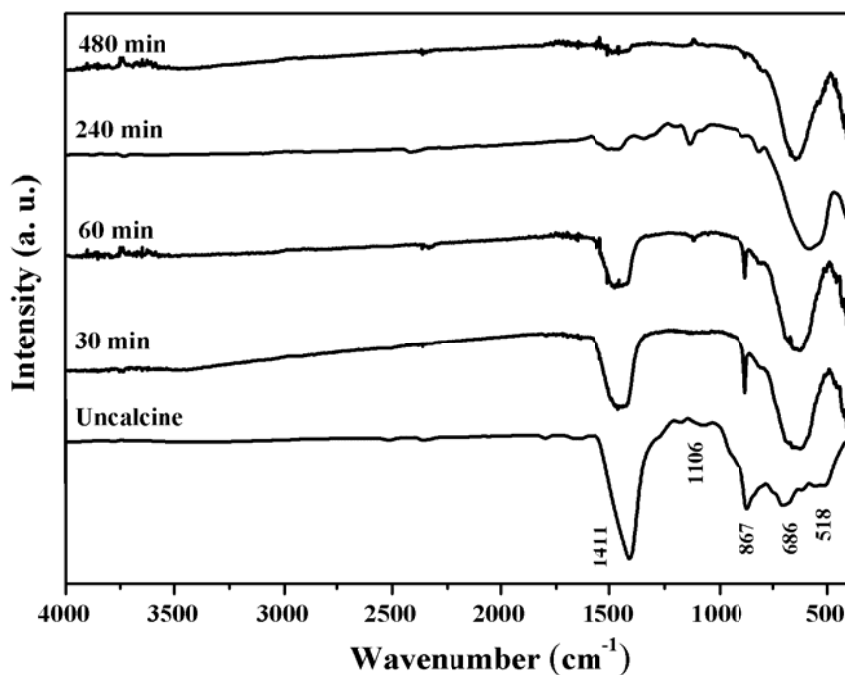
ภาพที่ 4.21 รูปแบบการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ของผงผลึกแคลเซียมไนโอเบตก่อนและหลังเผาแคลไซน์ที่อุณหภูมิ 800 องศาเซลเซียสและไล่เวลาในการเผาแซ่ คือ 30-480 นาที

จากภาพที่ 4.21 แสดงรูปแบบการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ของผงผลึกแคลเซียมไนโอเบตก่อนและหลังจากการเผาแคลไซน์ที่เวลาต่างๆ พบว่ารูปแบบการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ก่อนเผาแคลไซน์สอดคล้องกับซึ่งรูปแบบการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ของสารตั้งต้น คือ แคลเซียมคาร์บอเนต (CaCO_3) จากฐานข้อมูลมาตรฐาน JCPDS เลขที่ 85-1108 และไนโอเบียมเพนตะออกไซด์ (Nb_2O_5) จากฐานข้อมูลมาตรฐาน JCPDS เลขที่ 37-1468 โดยไม่พบเฟสแปลกปลอมใดๆ เมื่อเวลาในการเผาแซ่เท่ากับ 30 และ 60 นาทีรูปแบบการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์แสดงเฟสแคลเซียมไนโอเบตเป็นเฟสหลักและมีเฟสของสารตั้งต้นเป็นเฟสรอง และเมื่อเวลาในการเผาแซ่เท่ากับ 240 นาทีจะพบรูปแบบการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ที่สอดคล้องกับรูปแบบการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ของสารแคลเซียมไนโอเบต ($\text{Ca}_4\text{Nb}_2\text{O}_9$) จากฐานข้อมูลมาตรฐาน JCPDS เลขที่ 49-0911 เป็นเฟสบริสุทธิ์ซึ่งไม่พบเฟสของสารตั้งต้นปรากฏอยู่อีก และเมื่อทำการแซ่เวลาในการเผาให้สูงขึ้นเป็น 480 นาทีพบรูปแบบการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์มีความเข้มฟีกสูงขึ้นและยังคงสอดคล้องกับแคลเซียมไนโอเบตที่เป็นเฟสบริสุทธิ์ซึ่งไม่ปรากฏฟีกแปลกปลอมใดๆ ซึ่งเฟสบริสุทธิ์ของแคลเซียมไนโอเบตที่สังเคราะห์ได้มีโครงสร้างผลึกแบบโมโนคลินิก (Monoclinic)



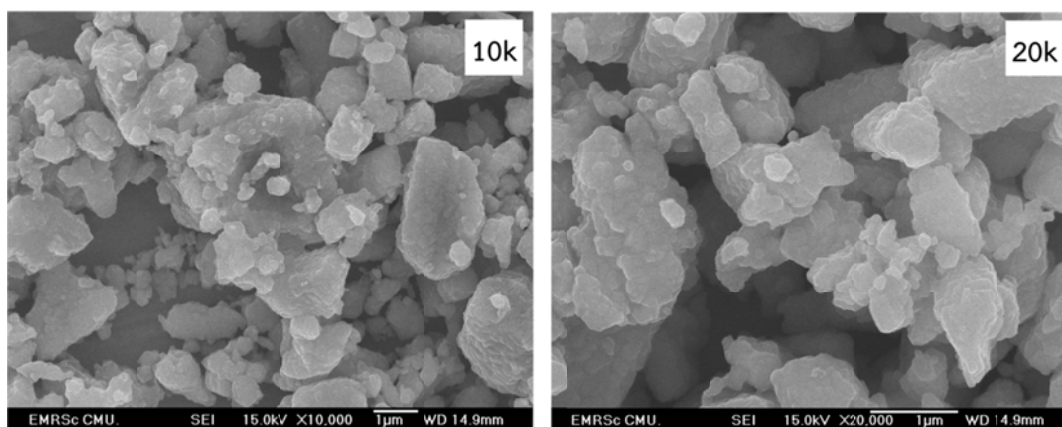
ภาพที่ 4.22 รามานสเปกตรัมของผงผลึกแคลเซียมไนโอเบตก่อนและหลังจากการเผาแคลไซน์ที่อุณหภูมิ 800 องศาเซลเซียสและไล่เวลาในการเผาแซ่ คือ 30-480 นาที

จากภาพที่ 4.22 แสดงรามานสเปกตรัมของผงผลึกแคลเซียมไนโอเบตก่อนและหลังจากการเผาแคลไซน์ที่อุณหภูมิ 800 องศาเซลเซียสและไล่เวลาในการเผาแซ่ คือ 30-480 นาที โดยทำการวัดในช่วง $100-1000\text{ cm}^{-1}$ พบการสั่นแบบดัดงอของ Nb-O ในช่วงประมาณ $500-800\text{ cm}^{-1}$ จะพบพีคที่เลขคลื่น $794, 605$ และ 519 cm^{-1} ซึ่งตรงกับโหมดการสั่นของ $\nu_2(A_g)$, $\nu_3(B_{1g})$ และ $\nu_4(B_{1g})$ ตามลำดับ และพบการสั่นแบบงอของ O-Nb-O ในช่วงต่ำกว่า 450 cm^{-1} จะพบพีคที่เลขคลื่น $449, 403, 380, 327, 260, 234, 202, 148$ และ 135 cm^{-1} ซึ่งตรงกับโหมดการสั่นของ $\nu_5(B_{1g})$, $\nu_5(A_g)$, $\nu_6(A_g)$, $\nu_9(B_{1g})$, $\nu_8(A_g)$, $\nu_9(A_g)$, $\nu_{10}(A_g)$, $\nu_{12}(B_{1g})$ และ $\nu_{11}(A_g)$ ตามลำดับ [38, 39]

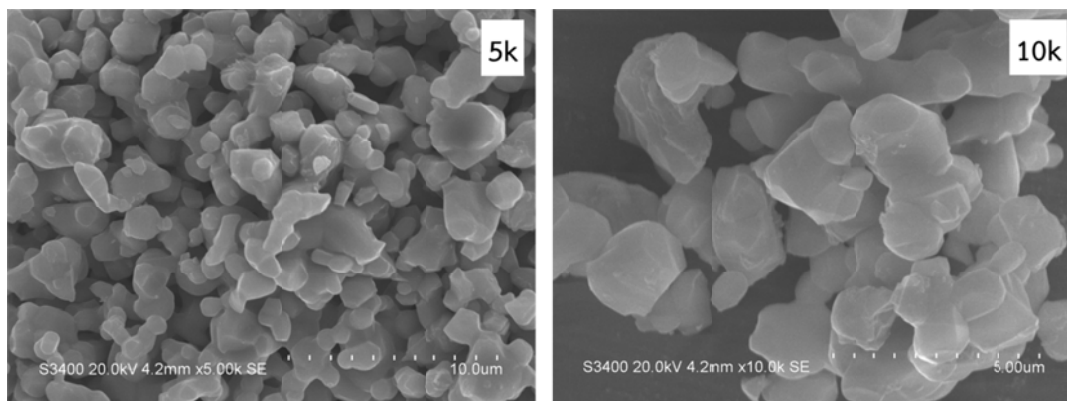


ภาพที่ 4.23 อินฟราเรดสเปกตรัมของผงผลึกแคลเซียมไนโอเบตก่อนและหลังจากการเผาแคลไซน์ที่อุณหภูมิ 800 องศาเซลเซียสและไล่เวลาในการเผาแซ่ คือ 30-480 นาที

จากภาพที่ 4.23 แสดงอินฟราเรดสเปกตรัมของผงผลึกแคลเซียมไนโอเบตก่อนและหลังจากการเผาแคลไซน์ที่อุณหภูมิ 800 องศาเซลเซียสและไล่เวลาในการเผาแซ่ คือ 30-480 นาที โดยวัดในช่วง $4000-400\text{ cm}^{-1}$ ที่กราฟก่อนเผาแคลไซน์และหลังเผาแคลไซน์ที่เวลา 30-240 นาที จะพบพีกที่เลขคลื่น 1411 cm^{-1} จะเป็นการสั่นของ CO_3^{2-} [40] ซึ่งเมื่อเวลาในการเผาแซ่เพิ่มสูงขึ้นจะไม่พบพีกการสั่นนี้ปรากฏอีก และนอกจากนี้ยังพบการสั่นแบบดัดงอของ Nb-O ในช่วงประมาณ $1100-500\text{ cm}^{-1}$ จะพบพีกที่เลขคลื่น 1106 867 686 และ 518 cm^{-1} ซึ่งตรงกับโหมดการสั่นของ $\nu_3(\text{B}_{1u}) + \nu_7(\text{B}_{1u})$ $\nu_2(\text{B}_{2u})$ $\nu_3(\text{B}_{1u})$ และ $\nu_4(\text{B}_{1u})$ ตามลำดับ [39, 41]

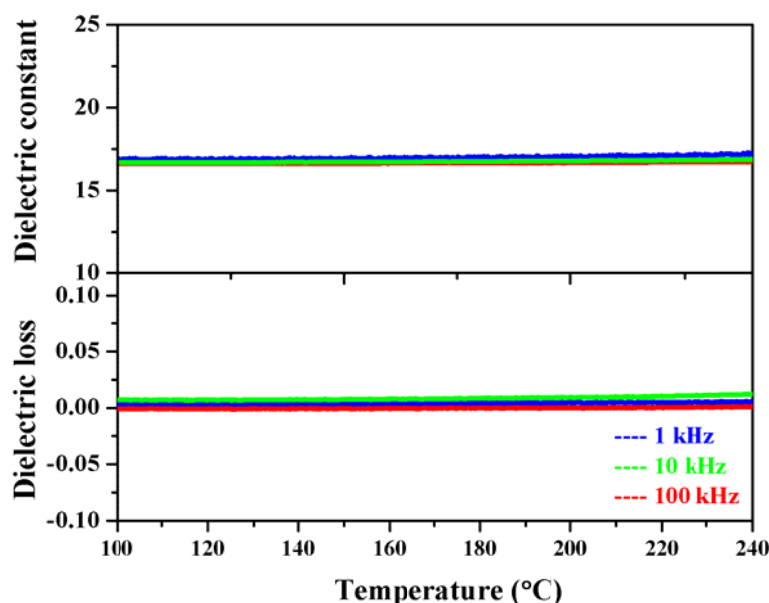


ภาพที่ 4.24 สัณฐานวิทยาของผงแคลเซียมไนโอเบตเผาแคลไซน์ที่อุณหภูมิ 1000 องศาเซลเซียสเป็นเวลา 4 ชั่วโมง ที่กำลังขยาย 10,000 เท่าและ 20,000 เท่า



ภาพที่ 4.25 สัณฐานวิทยาของผงแคลเซียมไนโอเบตเพาแคลไซน์ที่อุณหภูมิ 1200 องศาเซลเซียสเป็นเวลา 4 ชั่วโมง ที่กำลังขยาย 5,000 เท่าและ 10,000 เท่า

จากภาพที่ 4.24 และ 4.25 แสดงสัณฐานวิทยาของผงแคลเซียมไนโอเบตเพาแคลไซน์ที่อุณหภูมิ 1000 และ 1200 องศาเซลเซียสเป็นเวลา 4 ชั่วโมงตามลำดับ โดยสัณฐานวิทยาของผงแคลเซียมไนโอเบตเพาแคลไซน์ที่อุณหภูมิ 1000 องศาเซลเซียสแสดงลักษณะของอนุภาคทรงหลายเหลี่ยม มีขนาดเล็กและใหญ่แตกต่างกันอย่างชัดเจนซึ่งจับกันเป็นกลุ่มก้อน ซึ่งลักษณะแตกต่างจากสัณฐานวิทยาของผงแคลเซียมไนโอเบตเพาแคลไซน์ที่อุณหภูมิ 1200 องศาเซลเซียสซึ่งมีลักษณะของอนุภาคทรงหลายเหลี่ยม พื้นผิวเรียบ มีความแตกต่างกันของขนาดอนุภาคอย่างชัดเจนเช่นเดียวกัน และที่บริเวณขอบของแต่ละอนุภาคมีการเชื่อมติดกัน โดยมีขนาดอนุภาคเฉลี่ยเท่ากับ 1.47 ± 0.28 ไมโครเมตร ซึ่งมีขนาดอนุภาคใหญ่กว่าผงแคลเซียมไนโอเบตเพาแคลไซน์ที่อุณหภูมิ 1000 องศาเซลเซียสที่มีขนาดอนุภาคเฉลี่ยเท่ากับ 0.86 ± 0.22 ไมโครเมตร

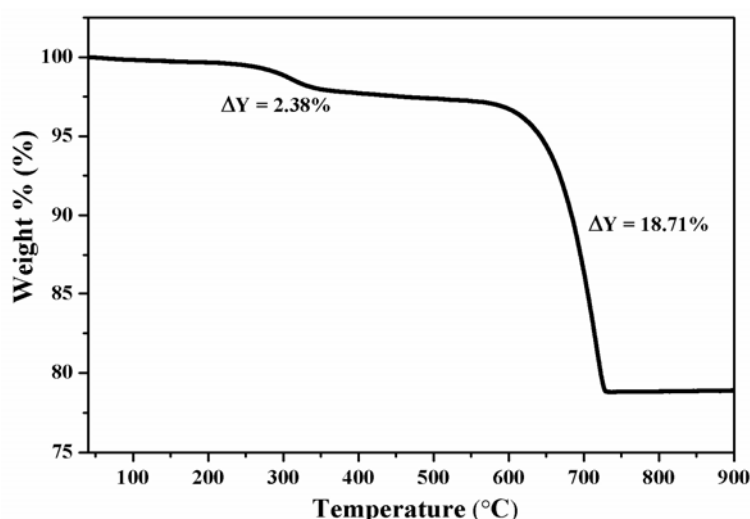


ภาพที่ 4.26 ค่าคงที่ไดอิเล็กทริกและค่าการสูญเสียไดอิเล็กทริกเทียบกับการเปลี่ยนแปลงอุณหภูมิและความถี่

จากภาพที่ 4.26 แสดงค่าคงที่ไดอิเล็กทริกและค่าการสูญเสียไดอิเล็กทริกเทียบกับการเปลี่ยนแปลงอุณหภูมิ โดยทำการวัดจากอุณหภูมิ 100-240 องศาเซลเซียสที่ความถี่ต่างๆ พบว่าเมื่ออุณหภูมิสูงขึ้นเซรามิกมีค่าคงที่ไดอิเล็กทริกและค่าการสูญเสียไดอิเล็กทริกที่คงที่และมีค่าใกล้เคียงกัน ในทุกความถี่ที่ทำการวัด โดยมีค่าคงที่ไดอิเล็กทริกอยู่ในช่วงประมาณ 16.6-16.7 และมีค่าการสูญเสียไดอิเล็กทริกอยู่ในช่วงประมาณ 0.005-0.015

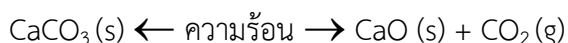
4.4 ความเป็นไปได้ในการทำการใช้แคลเซียมคาร์บอเนตที่เตรียมได้จากเปลือกไข่เป็นสารตั้งต้นในการสังเคราะห์ผงผลึกแคลเซียมเซอร์โคเนต (CaZrO_3)

การสังเคราะห์ผงผลึกแคลเซียมเซอร์โคเนต (CaZrO_3) โดยใช้สารตั้งต้น คือ แคลเซียมคาร์บอเนตที่เตรียมได้จากเปลือกไข่และเซอร์โคเนียมไดออกไซด์ (ZrO_2) ดังสมการ $\text{CaCO}_3 + \text{ZrO}_2 \rightarrow \text{CaZrO}_3 + \text{CO}_2$ ด้วยวิธีปฏิกิริยาสถานะของแข็ง (Solid state reaction) โดยการบดย่อยเป็นเวลา 18 ชั่วโมง นำไปประเหยและอบให้แห้งสนิท จากนั้นศึกษาพฤติกรรมทางความร้อนของสารผสมระหว่างสารตั้งต้นโดยเทคนิคเทอร์โมกราวิเมตริกอะนาไลซิส (Thermogravimetric Analysis; TGA) เพื่อหาช่วงอุณหภูมิในการเผาแคลไซน์และทำการเผาแคลไซน์ไล่อุณหภูมิเพื่อศึกษาอิทธิพลของอุณหภูมิการเผาแคลไซน์ที่มีผลต่อการเกิดเฟสของสารแคลเซียมไนโอเบต จากนั้นนำผงผลึกที่ผ่านการเผาแคลไซน์มาศึกษาการเกิดเฟสและโครงสร้างด้วยเทคนิคการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ (X-Ray Diffraction; XRD) ตรวจสอบองค์ประกอบทางเคมีของผงผลึกด้วยเทคนิครามานสเปกโตรสโกปี (Raman spectroscopy; Raman) ฟูเรียร์ทรานสฟอร์มอินฟราเรดสเปกโตรสโกปี (Fourier transform infrared spectroscopy; FTIR) และศึกษาโครงสร้างจุลภาคด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด (scanning electron microscope; SEM)

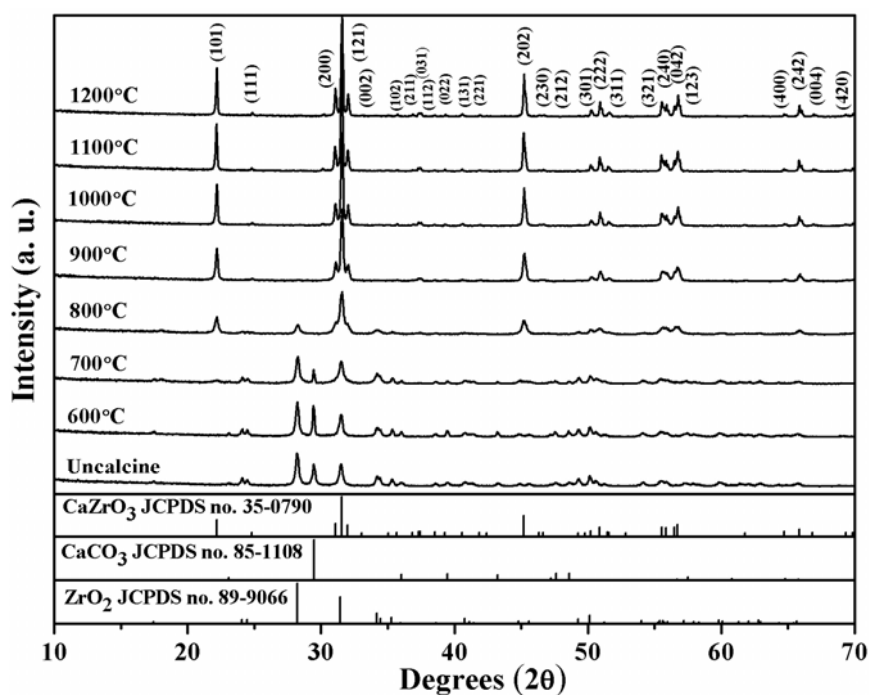


ภาพที่ 4.27 ผลการศึกษาพฤติกรรมทางความร้อนของสารตั้งต้นในการสังเคราะห์ผงผลึกแคลเซียมเซอร์โคเนตด้วยวิธีปฏิกิริยาสถานะของแข็งโดยเทคนิคเทอร์โมกราวิเมตริกอะนาไลซิส

จากภาพที่ 4.27 แสดงผลการศึกษาพฤติกรรมทางความร้อนของสารตั้งต้นในการสังเคราะห์ผงผลึกแคลเซียมเซอร์โคเนตด้วยวิธีปฏิกิริยาสถานะของแข็งโดยเทคนิคเทอร์โมกราวิเมตริกอะนาไลซิส โดยวัดจากอุณหภูมิห้องถึง 900 องศาเซลเซียส พบว่าการสลายตัวของสาร 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) [37] ดังสมการ



โดยการสลายตัวช่วงที่สองน้ำหนักลดลงเป็นร้อยละ 18.71 โดยน้ำหนักและจากผลการศึกษาพฤติกรรมทางความร้อนของสารตั้งต้นนี้จึงได้ช่วงอุณหภูมิในการเผาแคลไซน์ คือ 600-1200 องศาเซลเซียส

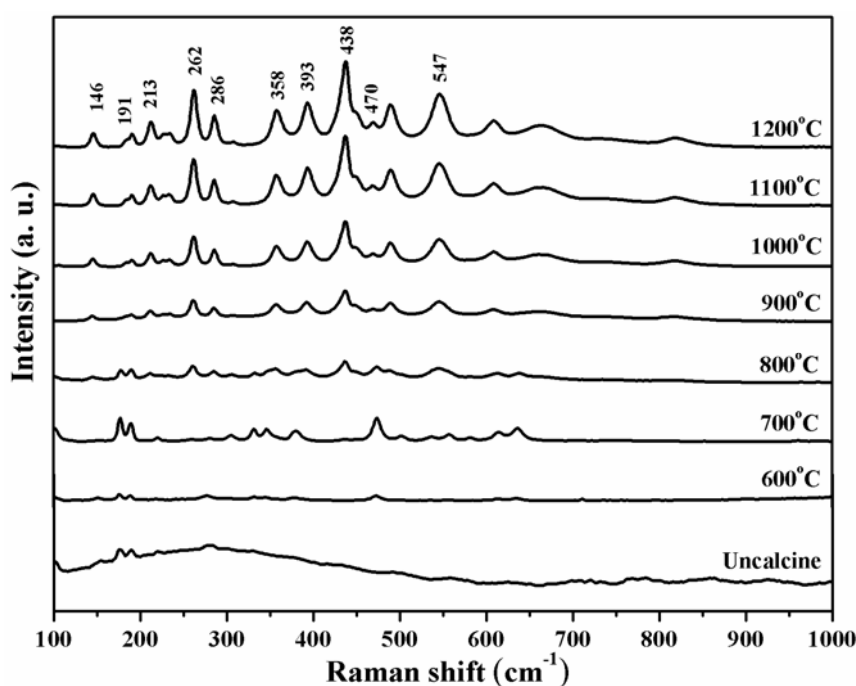


ภาพที่ 4.28 รูปแบบการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ของผงผลึกแคลเซียมเซอร์โคเนตก่อนและหลังเผาแคลไซน์ที่อุณหภูมิ 600-1200 องศาเซลเซียสเป็นเวลา 4 ชั่วโมง

จากภาพที่ 4.28 แสดงรูปแบบการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ของผงผลึกแคลเซียมเซอร์โคเนตก่อนและหลังจากการเผาแคลไซน์ที่อุณหภูมิต่างๆ พบว่ารูปแบบการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ก่อนเผาแคลไซน์สอดคล้องกับซึ่งรูปแบบการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ของสารตั้งต้น คือ แคลเซียมคาร์บอเนต (CaCO_3) จากฐานข้อมูลมาตรฐาน JCPDS เลขที่ 85-1108 และเซอร์โคเนียมไดออกไซด์ (ZrO_2) จาก

ฐานข้อมูลมาตรฐาน JCPDS เลขที่ 89-9066 เป็นเฟสหลัก โดยที่ไม่มีเฟสแคลเซียมเซอร์โคเนตและเฟสแปลกปลอมใดๆ ปรากฏอยู่เลย เมื่อเพิ่มอุณหภูมิการเผาแคลไซน์สูงขึ้นเป็น 800 องศาเซลเซียส ความเข้มฟลักของเฟสสารตั้งต้นลดลงจนเป็นเฟสรองและความเข้มฟลักของเฟสแคลเซียมเซอร์โคเนตเพิ่มขึ้นจนเป็นเฟสหลักแทน เมื่ออุณหภูมิการเผาแคลไซน์เท่ากับ 900 องศาเซลเซียสจะพบรูปแบบการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ที่สอดคล้องกับแคลเซียมเซอร์โคเนต (CaZrO_3) จากฐานข้อมูลมาตรฐาน JCPDS เลขที่ 35-0790 เป็นเฟสบริสุทธิ์โดยไม่พบเฟสของสารตั้งต้นปรากฏอยู่อีก ซึ่งเฟสบริสุทธิ์ของแคลเซียมเซอร์โคเนตที่สังเคราะห์ได้มีโครงสร้างผลึกแบบออร์โธโรมบิก (Orthorhombic) และมีระบบผลึกเป็น Pnma (62) แต่เมื่อทำการเผาแคลไซน์ที่อุณหภูมิสูงขึ้นเป็น 1000-1200 องศาเซลเซียสจะปรากฏฟลักแปลกปลอมเกิดขึ้นที่ 2θ เท่ากับ 30.21°

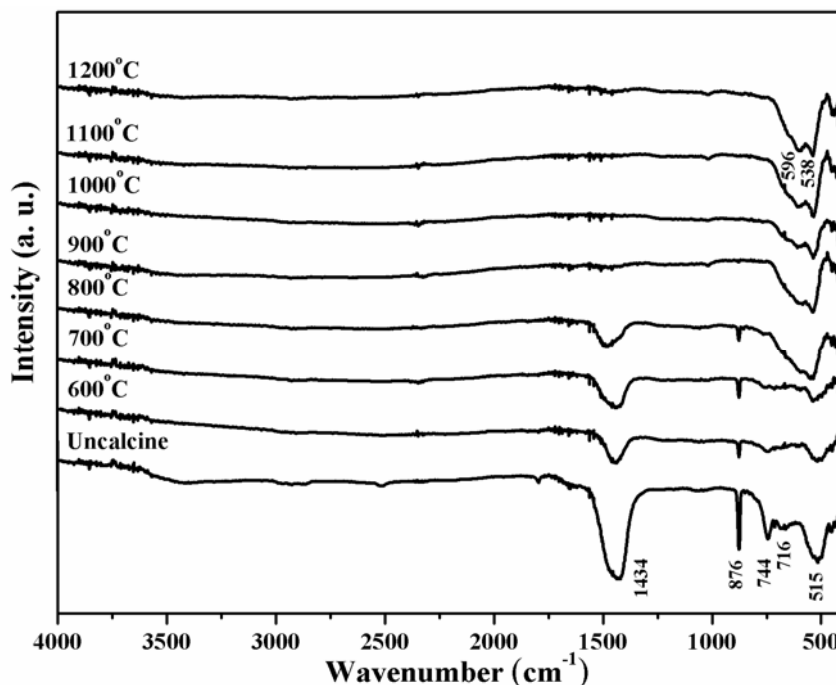
จากผลการทดลองที่อุณหภูมิการเผาแคลไซน์เท่ากับ 900 องศาเซลเซียสสามารถเตรียมเฟสบริสุทธิ์ของ CaZrO_3 ได้ซึ่งสอดคล้องกับผลการศึกษาพฤติกรรมทางความร้อน (TGA) ของสารตั้งต้นคืออุณหภูมิการเผาแคลไซน์ที่สามารถเตรียมเฟสบริสุทธิ์ของสารนี้ได้อยู่ในช่วง 600-1200 องศาเซลเซียส



ภาพที่ 4.29 รามานสเปกตรัมของผงผลึกแคลเซียมเซอร์โคเนตก่อนและหลังจากการเผาแคลไซน์ที่อุณหภูมิ 600-1200 องศาเซลเซียสเป็นเวลา 4 ชั่วโมง

จากภาพที่ 4.29 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 $300-450\text{ cm}^{-1}$ จะพบฟลักที่เลข

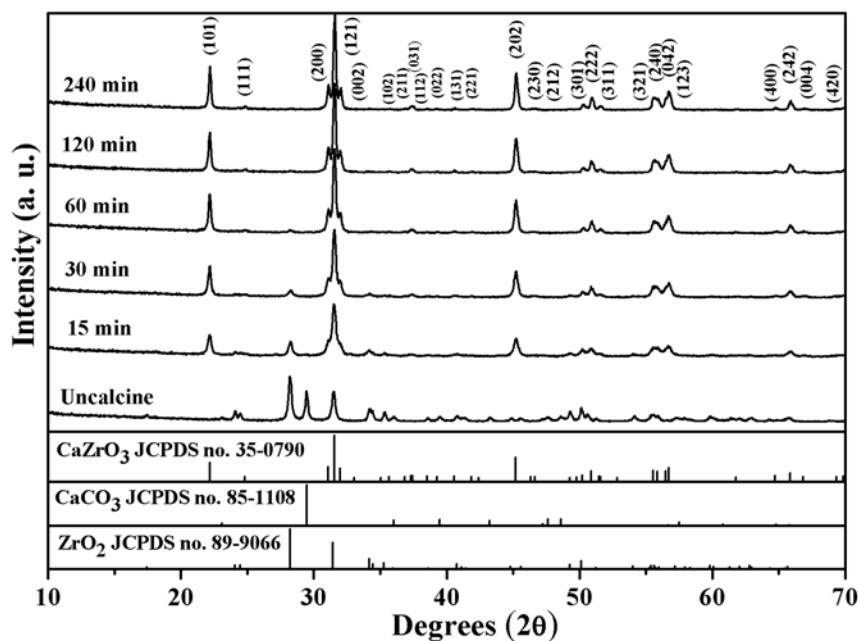
คลื่น 310, 358 และ 438 cm^{-1} ซึ่งตรงกับโหมดการสั่นของ B_{1g} หรือ B_{3g} A_g และ B_{2g} ตามลำดับ และพบการสั่นแบบดัดงอของ Zr-O ที่เลขคลื่น 470 และ 547 cm^{-1} ซึ่งตรงกับโหมดการสั่นของ B_{2g} และ B_{1g} หรือ B_{3g} ตามลำดับ [42]



ภาพที่ 4.30 อินฟราเรดสเปกตรัมของผงผลึกแคลเซียมเซอร์โคเนตก่อนและหลังจากการเผาแคลไซน์ ที่อุณหภูมิ 600-1200 องศาเซลเซียสเป็นเวลา 4 ชั่วโมง

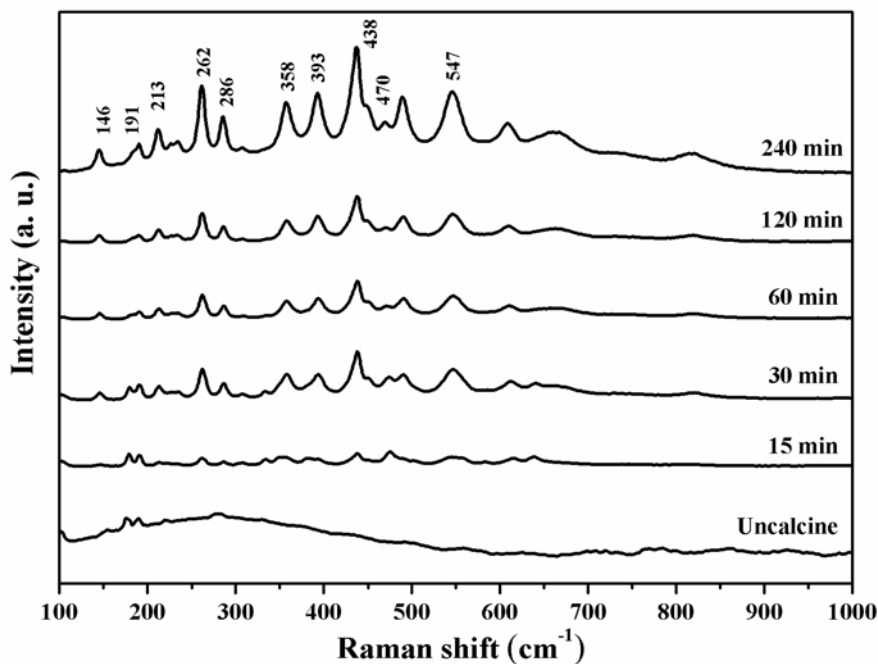
จากภาพที่ 4.30 แสดงอินฟราเรดสเปกตรัมของผงผลึกแคลเซียมเซอร์โคเนตก่อนและหลังจากการเผาแคลไซน์ที่อุณหภูมิ 600-1200 องศาเซลเซียส โดยวัดในช่วง $4000-400\text{ cm}^{-1}$ ที่กราฟก่อนเผาแคลไซน์และหลังเผาแคลไซน์ที่อุณหภูมิ 600-800 องศาเซลเซียสจะพบพีกที่เลขคลื่น 1417 876 และ 716 cm^{-1} จะเป็นการสั่นของ CO_3^{2-} [40] ซึ่งเมื่ออุณหภูมิในการเผาแคลไซน์เพิ่มขึ้นจะไม่พบพีกการสั่นนี้ปรากฏอีก นอกจากนี้ยังพบการสั่นแบบดัดงอของ Zr-O ในช่วงประมาณ 600-500 cm^{-1} จะพบพีกที่เลขคลื่น 515 538 และ 596 cm^{-1} และยังพบโหมดการสั่นของ m-ZrO₂ ที่เลขคลื่น 744 cm^{-1} อีกด้วย [43]

นอกจากอุณหภูมิในการเผาแคลไซน์จะมีความสำคัญต่อการเกิดการเกิดเฟสและโครงสร้างของแคลเซียมเซอร์โคเนตแล้ว ปัจจัยที่สำคัญอีกอย่างหนึ่งคือเวลาในการเผาแคลไซน์ทำการเผาแคลไซน์ จึงได้ทำการเผาแคลไซน์ที่อุณหภูมิ 900 องศาเซลเซียสและไล่เวลาในการเผาแคลไซน์ คือ 15-240 นาที



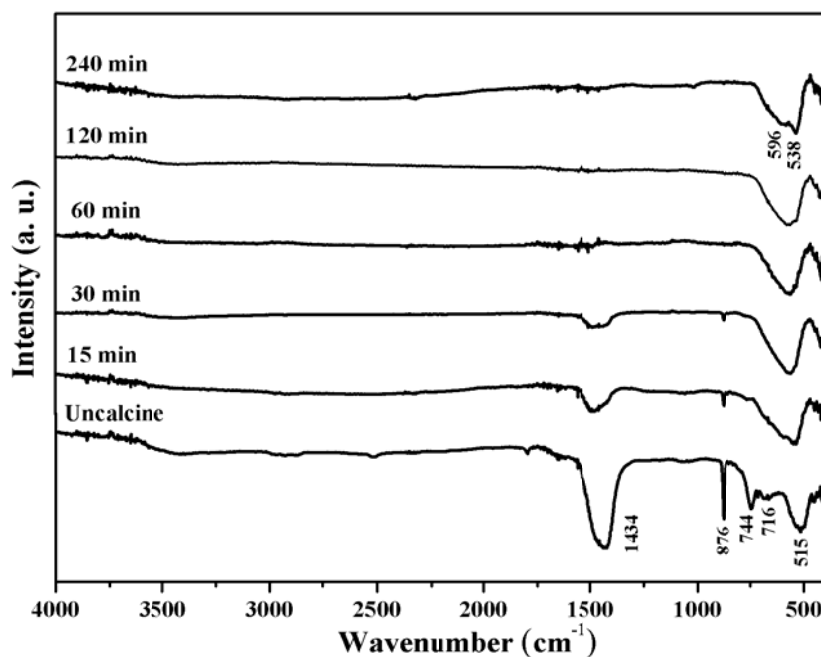
ภาพที่ 4.31 รูปแบบการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ของผงผลึกแคลเซียมแคลเซียมเซอร์โคเนตก่อนและหลังจากการเผาแคลไซน์ที่อุณหภูมิ 900 องศาเซลเซียสและไล่เวลาในการเผาแซ่ คือ 15-240 นาที

จากภาพที่ 4.31 แสดงรูปแบบการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ของผงผลึกแคลเซียมเซอร์โคเนตก่อนและหลังจากการเผาแคลไซน์ที่อุณหภูมิ 900 องศาเซลเซียสและไล่เวลาในการเผาแซ่ คือ 15-240 นาที พบว่ารูปแบบการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ก่อนเผาแคลไซน์สอดคล้องกับซึ่งรูปแบบการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ของสารตั้งต้น คือ แคลเซียมคาร์บอเนต (CaCO_3) จากฐานข้อมูลมาตรฐาน JCPDS เลขที่ 85-1108 และเซอร์โคเนียมไดออกไซด์ (ZrO_2) จากฐานข้อมูลมาตรฐาน JCPDS เลขที่ 89-9066 เป็นเฟสหลัก โดยที่ไม่มีเฟสแคลเซียมเซอร์โคเนตและเฟสแปลกปลอมใดๆ ปรากฏอยู่เลย เมื่อเวลาในการเผาแซ่เท่ากับ 15-60 นาทีความเข้มพีกของเฟสสารตั้งต้นลดลงจนเป็นเฟสรองและความเข้มพีกของเฟสแคลเซียมเซอร์โคเนตเพิ่มขึ้นจนเป็นเฟสหลักแทน และเมื่อเวลาในการเผาแซ่เท่ากับ 120 นาทีจะพบรูปแบบการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ที่สอดคล้องกับแคลเซียมเซอร์โคเนต (CaZrO_3) จากฐานข้อมูลมาตรฐาน JCPDS เลขที่ 35-0790 เป็นเฟสบริสุทธิ์โดยไม่พบเฟสของสารตั้งต้นปรากฏอยู่อีก ซึ่งเฟสบริสุทธิ์ของแคลเซียมเซอร์โคเนตที่สังเคราะห์ได้มีโครงสร้างผลึกแบบออร์โธโรมบิก (Orthorhombic) และมีระบบผลึกเป็น Pnma (62)



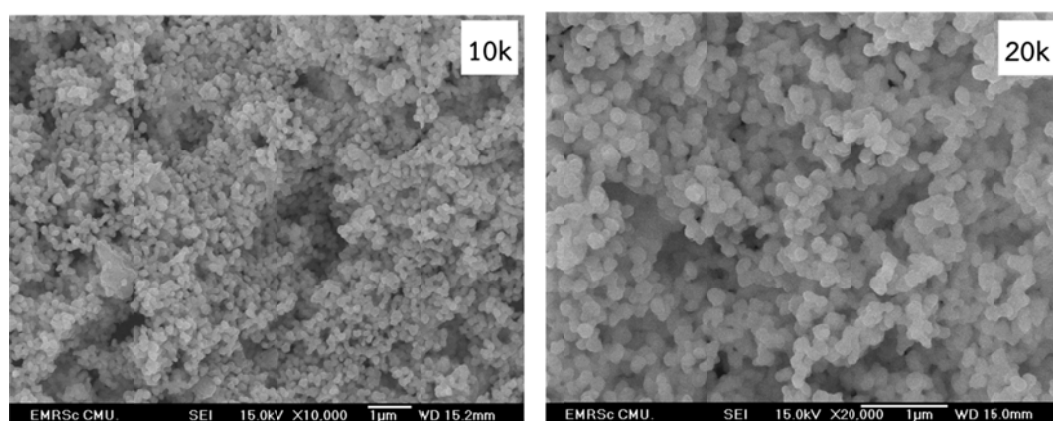
ภาพที่ 4.32 รามานสเปกตรัมของผงฟลักแคลเซียมเซอร์โคเนตก่อนและหลังจากการเผาแคลไซน์ ที่อุณหภูมิ 900 องศาเซลเซียสและไ้เวลาในการเผาแซ่ คือ 15-240 นาที

จากภาพที่ 4.32 แสดงรามานสเปกตรัมของผงฟลักแคลเซียมเซอร์โคเนตก่อนและหลังจากการเผาแคลไซน์ที่อุณหภูมิ 900 องศาเซลเซียสและไ้เวลาในการเผาแซ่ คือ 15-240 นาที โดยทำการวัดในช่วง $100\text{--}1000\text{ cm}^{-1}$ พบการสั่นของแลตทิซที่เลขคลื่น 146 cm^{-1} ซึ่งตรงกับโหมดการสั่นของ A_g พบการสั่นแบบงอของ Zr-O ในช่วงประมาณ $200\text{--}300\text{ cm}^{-1}$ จะพบพีคที่เลขคลื่น 191 213 233 262 และ 286 cm^{-1} ซึ่งตรงกับโหมดการสั่นของ B_{2g} และ A_g พบการสั่นแบบบิดตัวในช่วงประมาณ $300\text{--}450\text{ cm}^{-1}$ จะพบพีคที่เลขคลื่น 310, 358 และ 438 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 [42]

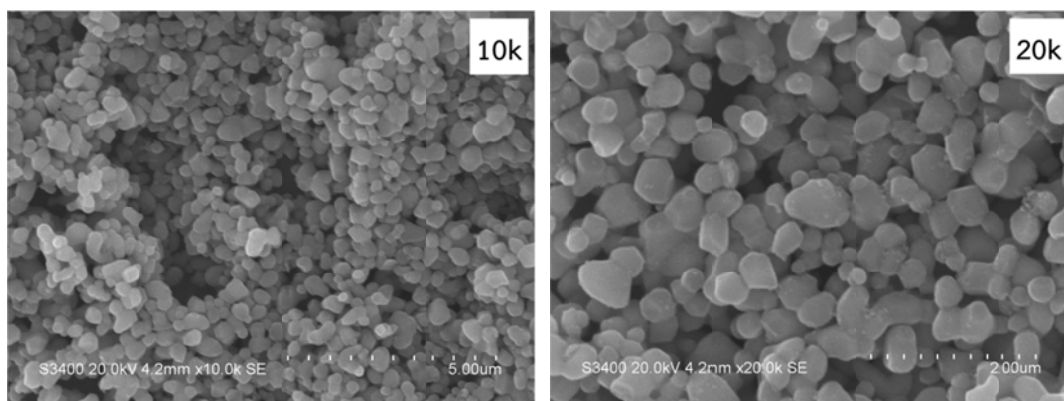


ภาพที่ 4.33 อินฟราเรดสเปกตรัมของผงผลึกแคลเซียมเซอร์โคเนตก่อนและหลังจากการเผาแคลไซน์ ที่อุณหภูมิ 900 องศาเซลเซียสและไล่เวลาในการเผาแซ่ คือ 15-240 นาที

จากภาพที่ 4.33 แสดงอินฟราเรดสเปกตรัมของผงผลึกแคลเซียมเซอร์โคเนตก่อนและหลังจาก การเผาแคลไซน์ที่อุณหภูมิ 900 องศาเซลเซียสและไล่เวลาในการเผาแซ่ คือ 15-240 นาทีโดยวัด ในช่วง $4000-400\text{ cm}^{-1}$ ที่กราฟก่อนเผาแคลไซน์และหลังเผาแคลไซน์ที่เวลาในการเผาแซ่ คือ 15-60 นาทีจะพบพีกที่เลขคลื่น $1417\text{ }876\text{ และ }716\text{ cm}^{-1}$ จะเป็นการสั่นของ CO_3^{2-} [40] ซึ่งเมื่อเวลาใน การเผาแซ่เพิ่มสูงขึ้นจะไม่พบพีกการสั่นนี้ปรากฏอีก นอกจากนี้ยังพบการสั่นแบบดัดยืดของ Zr-O ในช่วงประมาณ $600-500\text{ cm}^{-1}$ จะพบพีกที่เลขคลื่น $515\text{ }538\text{ และ }596\text{ cm}^{-1}$ และยังพบโหมดการ สั่นของ m-ZrO₂ ที่เลขคลื่น 744 cm^{-1} อีกด้วย [43]

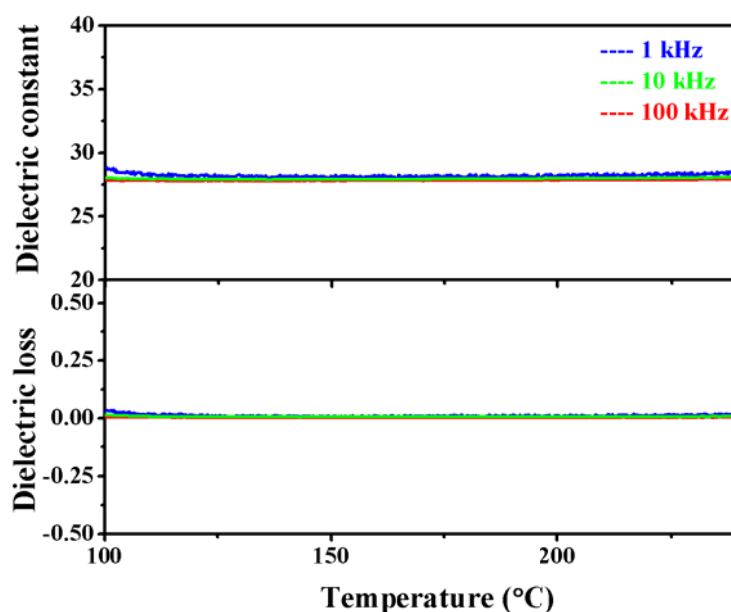


ภาพที่ 4.34 สัณฐานวิทยาของผงแคลเซียมเซอร์โคเนตเผาแคลไซน์ที่อุณหภูมิ 900 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 4 ชั่วโมง ที่กำลังขยาย 10,000 เท่าและ 20,000 เท่า



ภาพที่ 4.35 สัณฐานวิทยาของผงแคลเซียมเซอโรโคเนตเผาแคลไซน์ที่อุณหภูมิ 1200 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 4 ชั่วโมง ที่กำลังขยาย 10,000 เท่าและ 20,000 เท่า

จากภาพที่ 4.34 และ 4.35 แสดงสัณฐานวิทยาของผงแคลเซียมเซอโรโคเนตเผาแคลไซน์ที่อุณหภูมิ 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

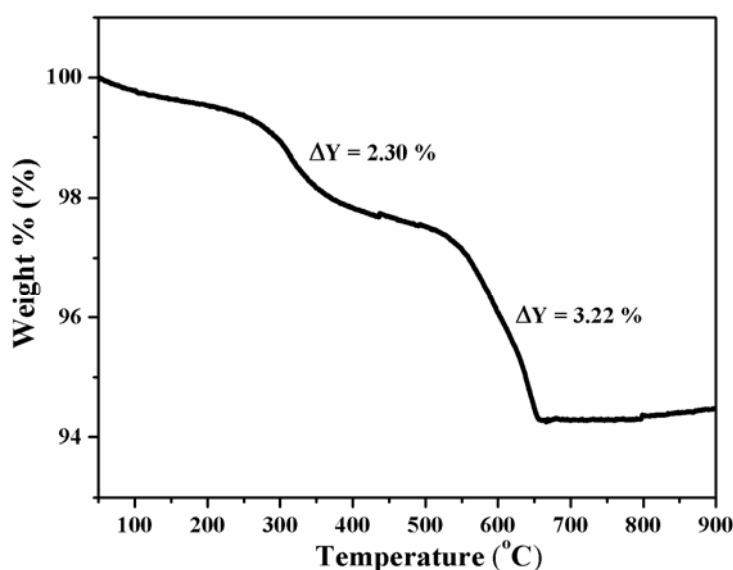


ภาพที่ 4.36 ค่าคงที่ไดอิเล็กทริกและค่าการสูญเสียไดอิเล็กทริกเทียบกับการเปลี่ยนแปลงอุณหภูมิและความถี่

จากภาพที่ 4.36 แสดงค่าคงที่ไดอิเล็กทริกและค่าการสูญเสียไดอิเล็กทริกเทียบกับการเปลี่ยนแปลงอุณหภูมิ โดยทำการวัดจากอุณหภูมิ 100-250 องศาเซลเซียสที่ความถี่ต่างๆ พบว่าเมื่ออุณหภูมิสูงขึ้นเซรามิกมีค่าคงที่ไดอิเล็กทริกและค่าการสูญเสียไดอิเล็กทริกที่คงที่และมีค่าใกล้เคียงกัน ในทุกความถี่ที่ทำการวัด โดยมีค่าคงที่ไดอิเล็กทริกอยู่ในช่วงประมาณ 27.8-28.9 และมีค่าการสูญเสียไดอิเล็กทริกอยู่ในช่วงประมาณ 0.003-0.03

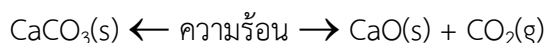
4.5 ความเป็นไปได้ในการใช้แคลเซียมคาร์บอเนตที่เตรียมได้จากเปลือกไข่เป็นสารตั้งต้นในการสังเคราะห์ผงผลึกแคลเซียมทังสเตต (CaWO_4)

การสังเคราะห์ผงผลึกแคลเซียมทังสเตต (CaWO_4) โดยใช้สารตั้งต้น คือ แคลเซียมคาร์บอเนตที่เตรียมได้จากเปลือกไข่และทังสเตนไตรออกไซด์ (WO_3) ดังสมการ $\text{CaCO}_3 + \text{WO}_3 \rightarrow \text{CaWO}_4 + \text{CO}_2$ ด้วยวิธีปฏิกิริยาสถานะของแข็ง (Solid state reaction) โดยการบดย่อยเป็นเวลา 18 ชั่วโมง นำไปประเหยและอบให้แห้งสนิท จากนั้นศึกษาพฤติกรรมทางความร้อนของสารผสมระหว่างสารตั้งต้นโดยเทคนิคเทอร์โมกราวิเมตริกอะนาไลซิส (Thermogravimetric Analysis; TGA) เพื่อหาช่วงอุณหภูมิในการเผาแคลไซน์และทำการเผาแคลไซน์ไล่อุณหภูมิเพื่อศึกษาอิทธิพลของอุณหภูมิการเผาแคลไซน์ที่มีผลต่อการเกิดเฟสของสารแคลเซียมไนโอเบต จากนั้นนำผงผลึกที่ผ่านการเผาแคลไซน์มาศึกษาการเกิดเฟสและโครงสร้างด้วยเทคนิคการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ (X-Ray Diffraction; XRD) ตรวจสอบองค์ประกอบทางเคมีของผงผลึกด้วยเทคนิครามานสเปกโตรสโกปี (Raman spectroscopy; Raman) ฟูเรียร์ทรานสฟอร์มอินฟราเรดสเปกโตรสโกปี (Fourier transform infrared spectroscopy; FTIR) และศึกษาโครงสร้างจุลภาคด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด (scanning electron microscope; SEM)

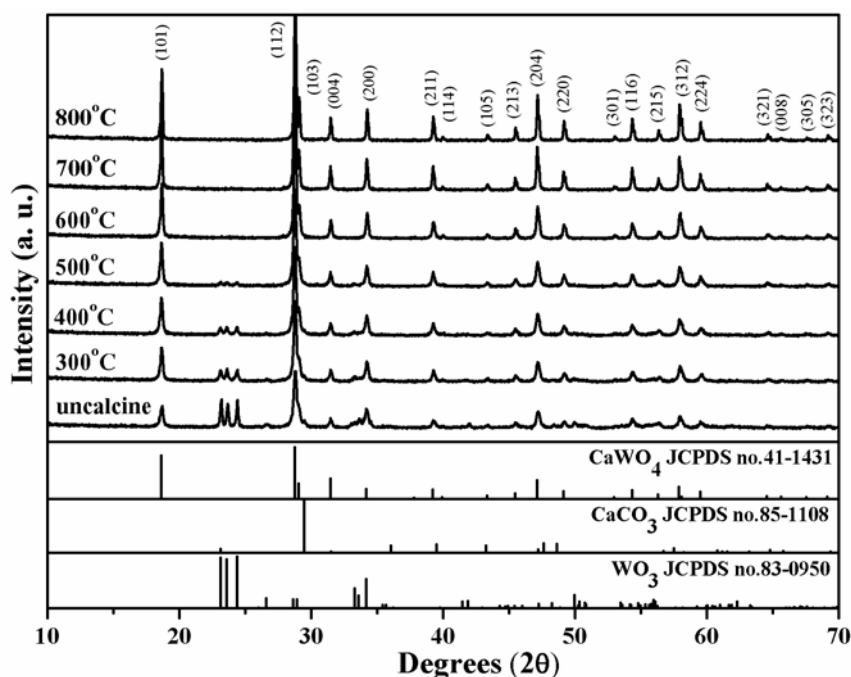


ภาพที่ 4.37 ผลการศึกษาพฤติกรรมทางความร้อนของสารตั้งต้นในการสังเคราะห์ผงผลึกแคลเซียมทังสเตตด้วยวิธีปฏิกิริยาสถานะของแข็งโดยเทคนิคเทอร์โมกราวิเมตริกอะนาไลซิส

จากภาพที่ 4.37 แสดงผลการศึกษาพฤติกรรมทางความร้อนของสารตั้งต้นในการสังเคราะห์ผงผลึกแคลเซียมทั้งสแตด้วยวิธีปฏิกิริยาสถานะของแข็งโดยเทคนิคเทอร์โมกราวิเมตริกอะนาไลซิส 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) [37] ดังสมการ



โดยการสลายตัวช่วงที่สองน้ำหนักลดลงเป็นร้อยละ 3.22 โดยน้ำหนักและจากผลการศึกษาพฤติกรรมทางความร้อนของสารตั้งต้นนี้จึงได้ช่วงอุณหภูมิในการเผาแคลไซน์ คือ 300-800 องศาเซลเซียส

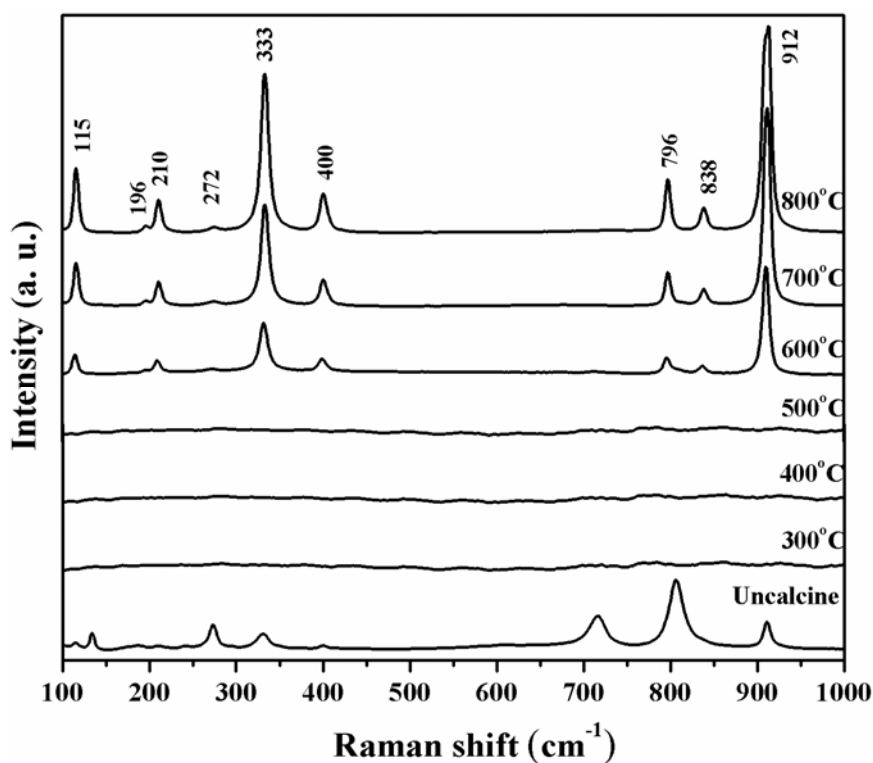


ภาพที่ 4.38 รูปแบบการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ของผงผลึกแคลเซียมทั้งสแตก่อนและหลังเผาแคลไซน์ที่อุณหภูมิ 300-800 องศาเซลเซียสเป็นเวลา 4 ชั่วโมง

จากภาพที่ 4.38 แสดงรูปแบบการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ของผงผลึกแคลเซียมทั้งสแตก่อนและหลังจากการเผาแคลไซน์ที่อุณหภูมิต่างๆ พบว่ารูปแบบการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ก่อนเผาแคลไซน์สอดคล้องกับซึ่งรูปแบบการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ของสารตั้งต้น คือ แคลเซียมคาร์บอเนต (CaCO_3) จากฐานข้อมูลมาตรฐาน JCPDS เลขที่ 85-1108 และทังสเตนไดรอกไซด์ (WO_3) จากฐานข้อมูลมาตรฐาน JCPDS เลขที่ 83-0950 เมื่ออุณหภูมิการเผาแคลไซน์เท่ากับ 300 องศาเซลเซียส

รูปแบบการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์แสดงเฟสแคลเซียมทังสเตตเป็นเฟสหลักและมีเฟสของสารตั้งต้นเป็นเฟสรอง เมื่อเพิ่มอุณหภูมิการเผาแคลไซน์สูงขึ้นเป็น 400-500 องศาเซลเซียสความเข้มพีกของเฟสสารตั้งต้นค่อยๆ ลดลงจนเมื่ออุณหภูมิการเผาแคลไซน์เท่ากับ 600 องศาเซลเซียสจะพบรูปแบบการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ที่สอดคล้องกับแคลเซียมทังสเตต (CaWO_4) จากฐานข้อมูลมาตรฐาน JCPDS เลขที่ 41-1431 เป็นเฟสบริสุทธิ์ซึ่งไม่พบเฟสของสารตั้งต้นปรากฏอยู่อีก และเมื่อทำการเผาแคลไซน์ที่อุณหภูมิสูงขึ้นเป็น 700-800 องศาเซลเซียสพบรูปแบบการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ที่สอดคล้องกับแคลเซียมทังสเตตเป็นเฟสบริสุทธิ์ซึ่งไม่ปรากฏพีกแปลกปลอมใดๆ ซึ่งเฟสบริสุทธิ์ของแคลเซียมทังสเตตที่สังเคราะห์ได้มีโครงสร้างผลึกแบบเตตระโกนอล (Tetragonal) และมีระบบผลึกเป็น $I4_{1/a}$ (88)

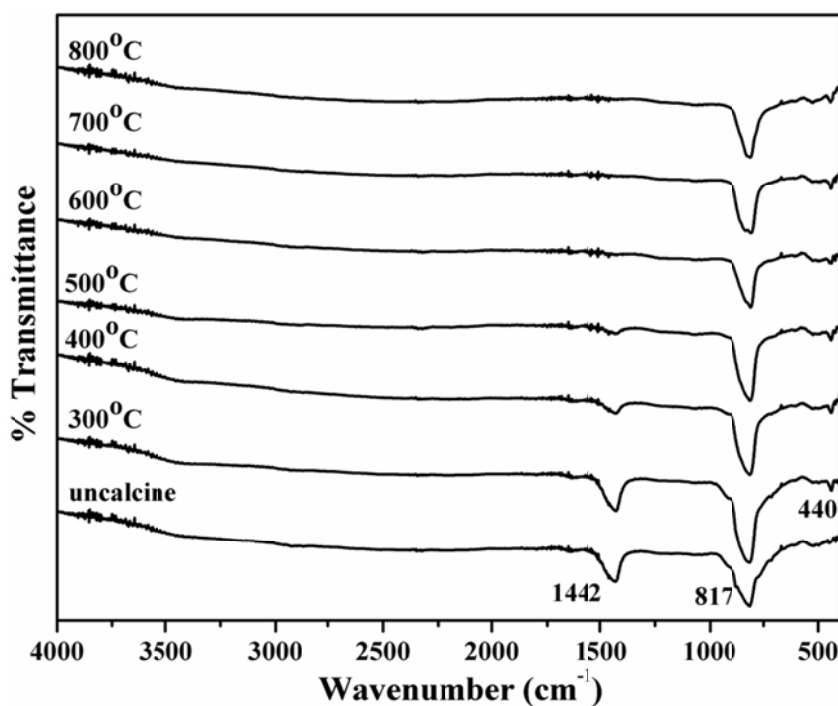
จากผลการทดลองที่อุณหภูมิการเผาแคลไซน์เท่ากับ 600 องศาเซลเซียสสามารถเตรียมเฟสบริสุทธิ์ของแคลเซียมไนโอเบตได้ซึ่งสอดคล้องกับผลการศึกษาพฤติกรรมทางความร้อนของผงผสมของสารตั้งต้น คืออุณหภูมิการเผาแคลไซน์ที่สามารถเตรียมเฟสบริสุทธิ์ของสารนี้ได้อยู่ในช่วง 300-800 องศาเซลเซียส



ภาพที่ 4.39 รามานสเปกตรัมของผงผลึกแคลเซียมทังสเตตก่อนและหลังจากการเผาแคลไซน์ที่อุณหภูมิ 300-800 องศาเซลเซียสเป็นเวลา 4 ชั่วโมง

จากภาพที่ 4.39 แสดงรามานสเปกตรัมของผงผลึกแคลเซียมทังสเตตก่อนและหลังจากการเผาแคลไซน์ที่อุณหภูมิ 300-800 องศาเซลเซียส โดยทำการวัดในช่วง $100-1000 \text{ cm}^{-1}$ พบโหมด

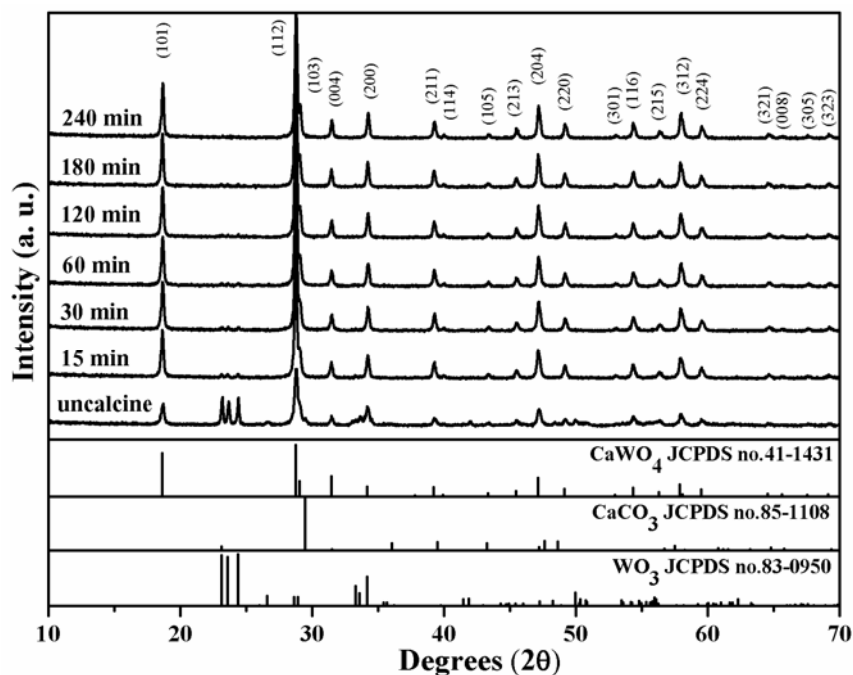
การสั่นภายใน (Internal mode) ที่เลขคลื่น 912 838 796 400 และ 333 cm^{-1} ซึ่งตรงกับโหมดการสั่นของ $\nu_1(A_g)$ $\nu_3(B_g)$ $\nu_3(E_g)$ $\nu_4(B_g)$ และ $\nu_2(A_g)$ ตามลำดับ พบการหมุนแบบอิสระ (Free rotation) ที่เลขคลื่น 210 cm^{-1} และโหมดการสั่นภายนอก (External mode) ที่เลขคลื่น 115 cm^{-1} ซึ่งโหมดการสั่นที่เกิดขึ้นบ่งบอกถึงโหมดการสั่นแบบดัดยัดแบบสมมาตรของ W-O ในโมเลกุลของ $[\text{WO}_4]^{2-}$ [44, 45]



ภาพที่ 4.40 อินฟราเรดสเปกตรัมของผงผลึกแคลเซียมทั้งสแตก่อนและหลังจากการเผาแคลไซน์ที่อุณหภูมิ 300-800 องศาเซลเซียสเป็นเวลา 4 ชั่วโมง

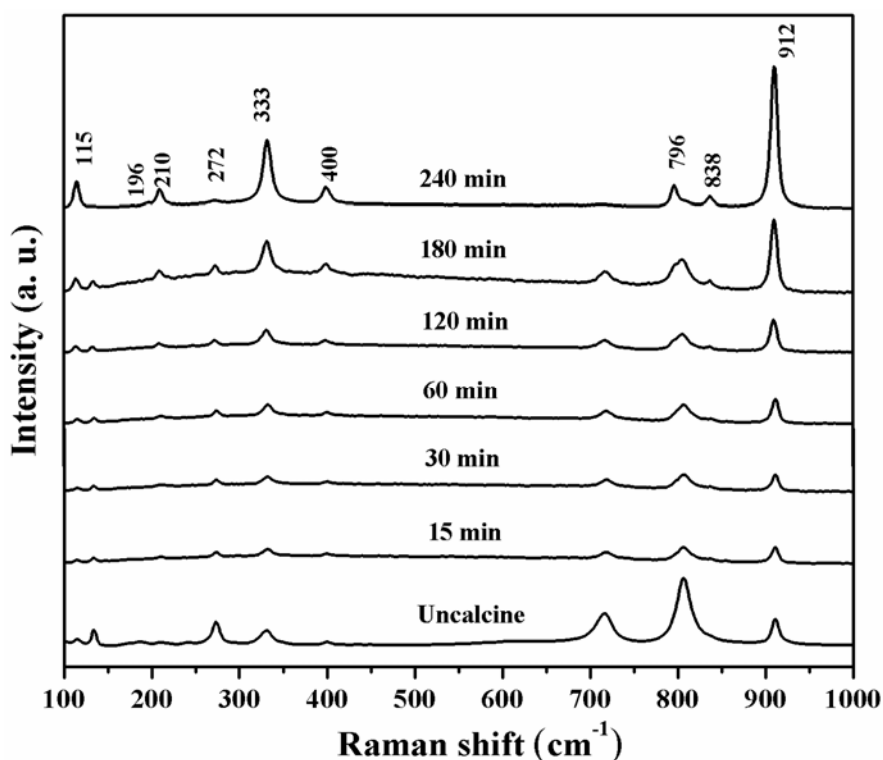
จากภาพที่ 4.40 แสดงอินฟราเรดสเปกตรัมของผงผลึกแคลเซียมทั้งสแตก่อนและหลังจากการเผาแคลไซน์ที่อุณหภูมิ 300-800 องศาเซลเซียส โดยวัดในช่วง $4000-400 \text{ cm}^{-1}$ ที่กราฟก่อนเผาแคลไซน์และหลังเผาแคลไซน์ที่อุณหภูมิ 300-500 องศาเซลเซียสจะพบพีคที่เลขคลื่น 1442 cm^{-1} จะเป็นการสั่นของ CO_3^{2-} [40] ซึ่งเมื่ออุณหภูมิในการเผาแคลไซน์เพิ่มขึ้นจะไม่พบพีคการสั่นนี้ปรากฏอีก นอกจากนี้ยังพบการสั่นแบบงอของ W-O ที่เลขคลื่น 440 cm^{-1} ซึ่งตรงกับโหมดการสั่นของ $F_2(\nu_4)$ และพบการสั่นแบบดัดยัดแบบไม่สมมาตรของ W-O ใน $[\text{WO}_4]^{2-}$ ที่เลขคลื่น 817 cm^{-1} ซึ่งตรงกับโหมดการสั่นของ $F_2(\nu_3)$ [44, 45]

นอกจากอุณหภูมิในการเผาแคลไซน์จะมีความสำคัญต่อการเกิดการเกิดเฟสและโครงสร้างของแคลเซียมไนโอเบตแล้ว ปัจจัยที่สำคัญอีกอย่างหนึ่งคือเวลาในการเผาแซ่ขณะทำการเผาแคลไซน์ จึงได้ทำการเผาแคลไซน์ที่อุณหภูมิ 900 องศาเซลเซียสและได้เวลาในการเผาแซ่ คือ 15 – 240 นาที



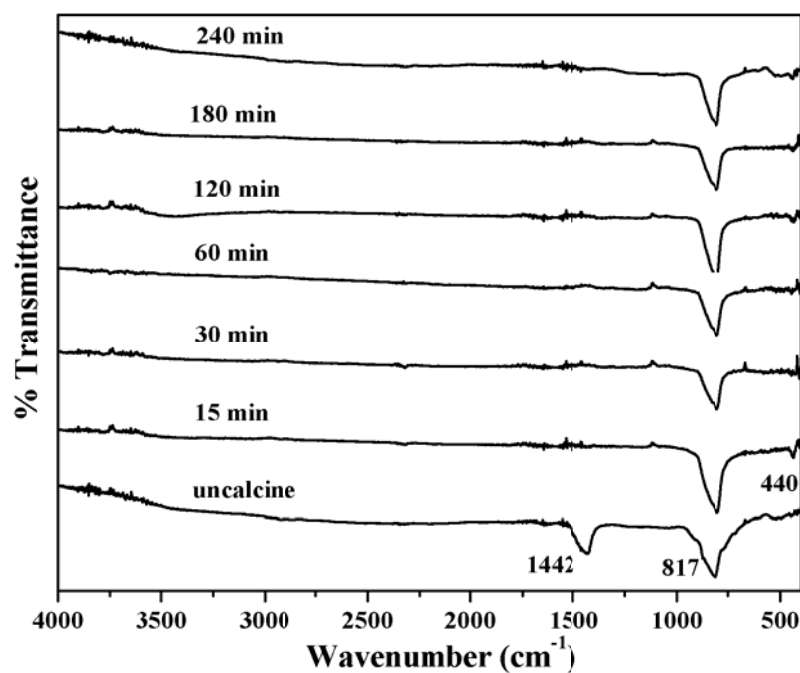
ภาพที่ 4.41 รูปแบบการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ของผงผลึกแคลเซียมทังสเตตก่อนและหลังเผาแคลไซน์ที่อุณหภูมิ 600 องศาเซลเซียสและไล่เวลาในการเผาแซ่ คือ 15-240 นาที

จากภาพที่ 4.41 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 เมื่อเวลาในการเผาแซ่เท่ากับ 15 นาทีรูปแบบการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์แสดงเฟสแคลเซียมทังสเตตเป็นเฟสหลักและมีเฟสของสารตั้งต้นเป็นเฟสรอง เมื่อเพิ่มเวลาในการเผาแซ่สูงขึ้นเป็น 30-120 นาทีความเข้มฟีกของเฟสสารตั้งต้นค่อยๆ ลดลง จนเมื่อเวลาในการเผาแซ่เท่ากับ 180 นาทีจะพบรูปแบบการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ที่สอดคล้องกับแคลเซียมทังสเตต (CaWO_4) จากฐานข้อมูลมาตรฐาน JCPDS เลขที่ 41-1431 เป็นเฟสบริสุทธิ์ซึ่งไม่พบเฟสของสารตั้งต้นปรากฏอยู่อีกเมื่อการเพิ่มทำการเวลาในการเผาแซ่ให้เพิ่มสูงขึ้นเท่ากับ 240 นาทีพบรูปแบบการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ที่สอดคล้องกับแคลเซียมทังสเตตเป็นเฟสบริสุทธิ์ซึ่งไม่ปรากฏฟีกแปลกปลอมใดๆ ซึ่งเฟสบริสุทธิ์ของแคลเซียมทังสเตตที่สังเคราะห์ได้มีโครงสร้างผลึกแบบเตตระโกนอล (Tetragonal) และมีระบบผลึกเป็น $I4_{1/a}$ (88)



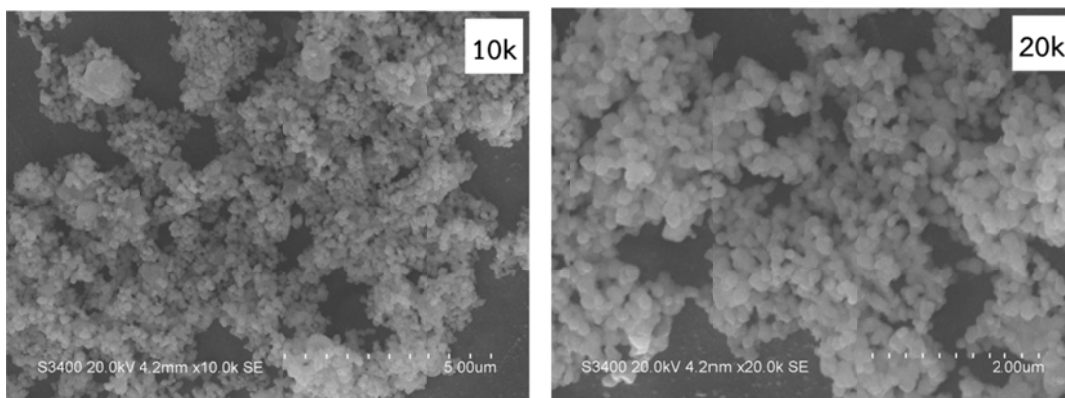
ภาพที่ 4.42 รามานสเปกตรัมของผงผลึกแคลเซียมทั้งสแตดก่อนและหลังจากการเผาแคลไซน์ ที่อุณหภูมิ 600 องศาเซลเซียสและไล่เวลาในการเผาแซ่ คือ 15-240 นาที

จากภาพที่ 4.42 แสดงรามานสเปกตรัมของผงผลึกแคลเซียมทั้งสแตดก่อนและหลังจากการเผาแคลไซน์ที่อุณหภูมิ 600 องศาเซลเซียสและไล่เวลาในการเผาแซ่ คือ 15-240 นาที โดยทำการวัดในช่วง $100\text{-}1000\text{ cm}^{-1}$ พบโหมดการสั่นภายใน (Internal mode) ที่เลขคลื่น $912\text{ }838\text{ }796\text{ }400$ 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} ซึ่งโหมดการสั่นที่เกิดขึ้นบ่งบอกถึงโหมดการสั่นแบบดัดงอแบบสมมาตรของ W-O ในโมเลกุลของ $[\text{WO}_4]^{2-}$ [44, 45]

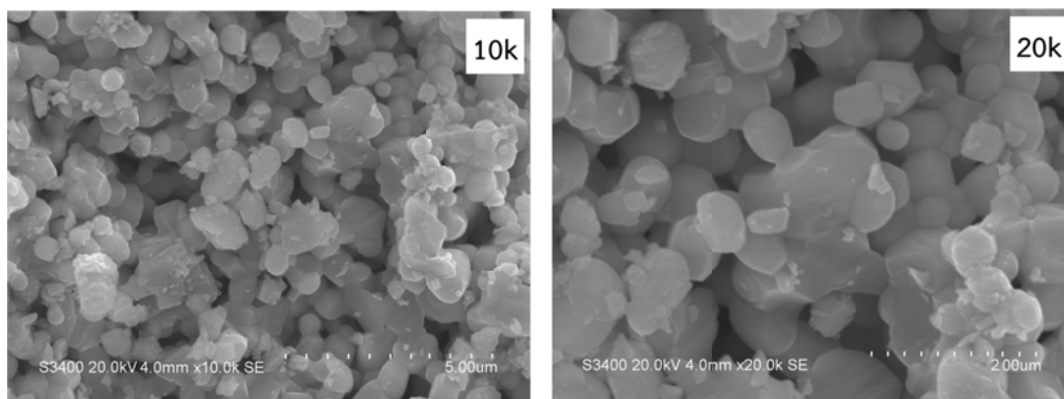


ภาพที่ 4.43 อินฟราเรดสเปกตรัมของผงคลอไรด์ซีมทั้งสแตดก่อนและหลังจากการเผาแคลไซน์ที่อุณหภูมิ 600 องศาเซลเซียสและไล่เวลาในการเผาแซ่ คือ 15-240 นาที

จากภาพที่ 4.43 แสดงอินฟราเรดสเปกตรัมของผงคลอไรด์ซีมทั้งสแตดก่อนและหลังจากการเผาแคลไซน์ที่อุณหภูมิ 600 องศาเซลเซียสและไล่เวลาในการเผาแซ่ คือ 15-240 นาที โดยวัดในช่วง $4000-400\text{ cm}^{-1}$ ที่กราฟก่อนเผาแคลไซน์จะพบพีกที่เลขคลื่น 1442 cm^{-1} จะเป็นการสั่นของ CO_3^{2-} [40] ซึ่งเมื่อทำการเผาแคลไซน์แล้วจะไม่พบพีกการสั่นนี้ปรากฏอีก นอกจากนี้ยังพบการสั่นแบบอของ W-O ที่เลขคลื่น 440 cm^{-1} ซึ่งตรงกับโหมดการสั่นของ $\text{F}_2(\nu_4)$ และพบการสั่นแบบดิงยิดแบบไม่สมมาตรของ W-O ใน $[\text{WO}_4]^{2-}$ ที่เลขคลื่น 817 cm^{-1} ซึ่งตรงกับโหมดการสั่นของ $\text{F}_2(\nu_3)$ [44, 45]

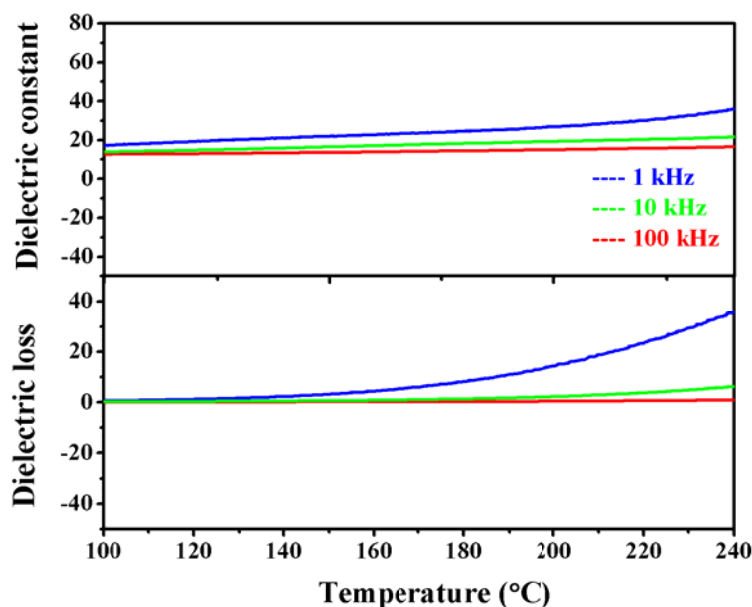


ภาพที่ 4.44 สัณฐานวิทยาของผงคลอไรด์ซีมทั้งสแตดเผาแคลไซน์ที่อุณหภูมิ 600 องศาเซลเซียสเป็นเวลา 4 ชั่วโมง ที่กำลังขยาย 10,000 เท่าและ 20,000 เท่า



ภาพที่ 4.45 สัณฐานวิทยาของผงแคลเซียมทั้งสแตคเคาเคลไซน์ที่อุณหภูมิ 800 องศาเซลเซียสเป็นเวลา 4 ชั่วโมง ที่กำลังขยาย 10,000 เท่าและ 20,000 เท่า

จากภาพที่ 4.44 และ 4.45 แสดงสัณฐานวิทยาของผงแคลเซียมทั้งสแตคเคาเคลไซน์ที่อุณหภูมิ 600 และ 800 องศาเซลเซียสเป็นเวลา 4 ชั่วโมงตามลำดับ โดยสัณฐานวิทยาของผงแคลเซียมทั้งสแตคเคาเคลไซน์ที่อุณหภูมิ 600 องศาเซลเซียสแสดงลักษณะของอนุภาคทรงหลายเหลี่ยม มีขนาดเล็กใกล้เคียงกันจับกันเป็นกลุ่มก้อนและยังพบอนุภาคนาขนาดใหญ่ปนอยู่ประปราย ซึ่งลักษณะแตกต่างจากสัณฐานวิทยาของผงแคลเซียมทั้งสแตคเคาเคลไซน์ที่อุณหภูมิ 800 องศาเซลเซียสซึ่งมีลักษณะของอนุภาคทรงหลายเหลี่ยม พื้นผิวเรียบ มีความแตกต่างกันของขนาดอนุภาคเล็กและใหญ่อย่างชัดเจน และแต่ละอนุภาคเชื่อมเข้าหากันที่ขอบของอนุภาค โดยมีขนาดอนุภาคเฉลี่ยเท่ากับ 0.83 ± 0.22 ไมโครเมตร ซึ่งมีขนาดอนุภาคใหญ่กว่าผงแคลเซียมไนโอเบตเคาเคลไซน์ที่อุณหภูมิ 900 องศาเซลเซียสที่มีขนาดอนุภาคเฉลี่ยเท่ากับ 0.20 ± 0.03 ไมโครเมตร

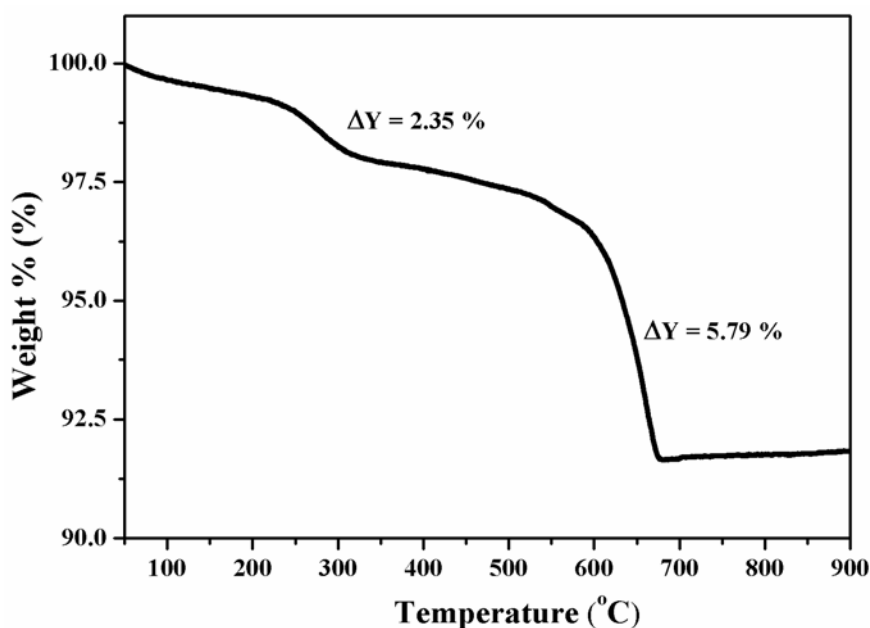


ภาพที่ 4.46 ค่าคงที่ไดอิเล็กทริกและค่าการสูญเสียไดอิเล็กทริกเทียบกับการเปลี่ยนแปลงอุณหภูมิและความถี่

จากภาพที่ 4.46 แสดงค่าคงที่ไดอิเล็กทริกและค่าการสูญเสียไดอิเล็กทริกเทียบกับการเปลี่ยนแปลงอุณหภูมิ โดยทำการวัดจากอุณหภูมิ 100-250 องศาเซลเซียสที่ความถี่ต่างๆ พบว่าเมื่ออุณหภูมิสูงขึ้นเซรามิกมีค่าคงที่ไดอิเล็กทริกและค่าการสูญเสียไดอิเล็กทริกเพิ่มขึ้นเพียงเล็กน้อยและมีค่าใกล้เคียงกันในทุกความถี่ที่ทำการวัด โดยมีค่าคงที่ไดอิเล็กทริกอยู่ในช่วงประมาณ 12.6-35.9 และมีการสูญเสียไดอิเล็กทริกอยู่ในช่วงประมาณ 0.6-36.0

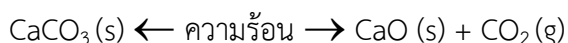
4.6 ความเป็นไปได้ในการใช้แคลเซียมคาร์บอเนตที่เตรียมได้จากเปลือกไข่เป็นสารตั้งต้นในการสังเคราะห์ผงผลึกแคลเซียมคอปเปอร์ไททาเนต ($\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$)

การสังเคราะห์ผงผลึกแคลเซียมคอปเปอร์ไททาเนต ($\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$) โดยใช้สารตั้งต้น คือ แคลเซียมคาร์บอเนตที่เตรียมได้จากเปลือกไข่ คอปเปอร์ออกไซด์ (CuO) และไทเทเนียมไดออกไซด์ (TiO_2) ดังสมการ $\text{CaCO}_3 + \text{CuO} + \text{TiO}_2 \rightarrow \text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12} + \text{CO}_2$ ด้วยวิธีปฏิกิริยาสถานะของแข็ง (Solid state reaction) โดยการบดย่อยเป็นเวลา 18 ชั่วโมง นำไประเหยและอบให้แห้งสนิท จากนั้นศึกษาพฤติกรรมทางความร้อนของสารผสมระหว่างสารตั้งต้นโดยเทคนิคเทอร์โมกราวิเมตริกอะนาไลซิส (Thermogravimetric Analysis; TGA) เพื่อหาช่วงอุณหภูมิในการเผาแคลไซน์และทำการเผาแคลไซน์ไล่อุณหภูมิเพื่อศึกษาอิทธิพลของอุณหภูมิการเผาแคลไซน์ที่มีผลต่อการเกิดเฟสของสารแคลเซียมไนโอเบต จากนั้นนำผงผลึกที่ผ่านการเผาแคลไซน์มาศึกษาการเกิดเฟสและโครงสร้างด้วยเทคนิคการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ (X-Ray Diffraction; XRD) ตรวจสอบองค์ประกอบทางเคมีของผงผลึกด้วยเทคนิครามานสเปกโตรสโกปี (Raman spectroscopy; Raman) พูเรียร์ทรานสฟอร์มอินฟราเรดสเปกโตรสโกปี (Fourier transform infrared spectroscopy; FTIR)

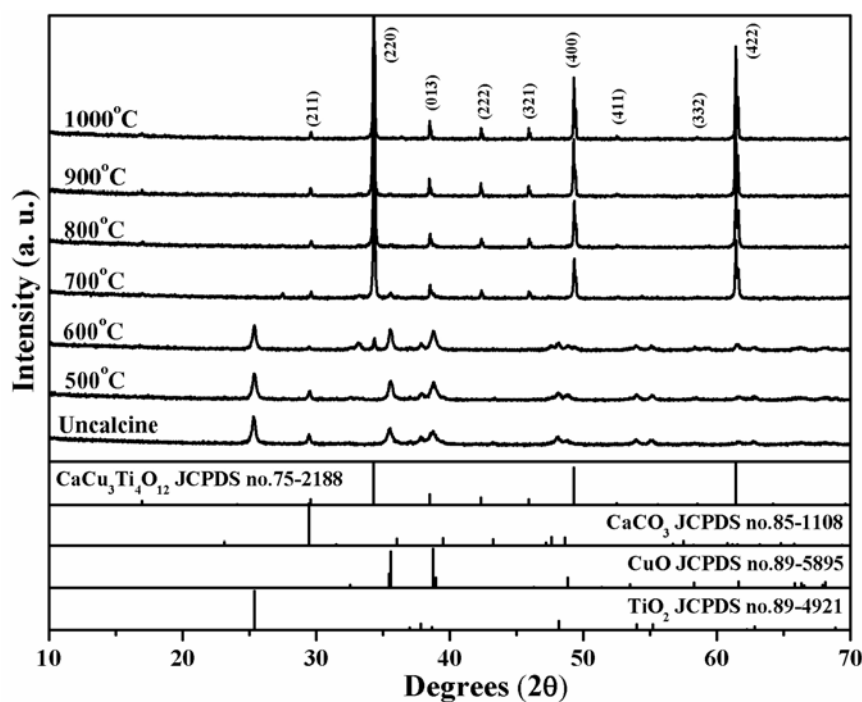


ภาพที่ 4.47 ผลการศึกษาพฤติกรรมทางความร้อนของสารตั้งต้นในการสังเคราะห์ผงผลึกแคลเซียมคอปเปอร์ไททาเนตด้วยวิธีปฏิกิริยาสถานะของแข็งโดยเทคนิคเทอร์โมกราวิเมตริกอะนาไลซิส

จากภาพที่ 4.47 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) [37] ดังสมการ



โดยการสลายตัวช่วงที่สองน้ำหนักลดลงเป็นร้อยละ 5.79 โดยน้ำหนักและจากผลการศึกษาพฤติกรรมทางความร้อนของสารตั้งต้นนี้จึงได้ช่วงอุณหภูมิในการเผาแคลไซน์ คือ 500-1000 องศาเซลเซียส

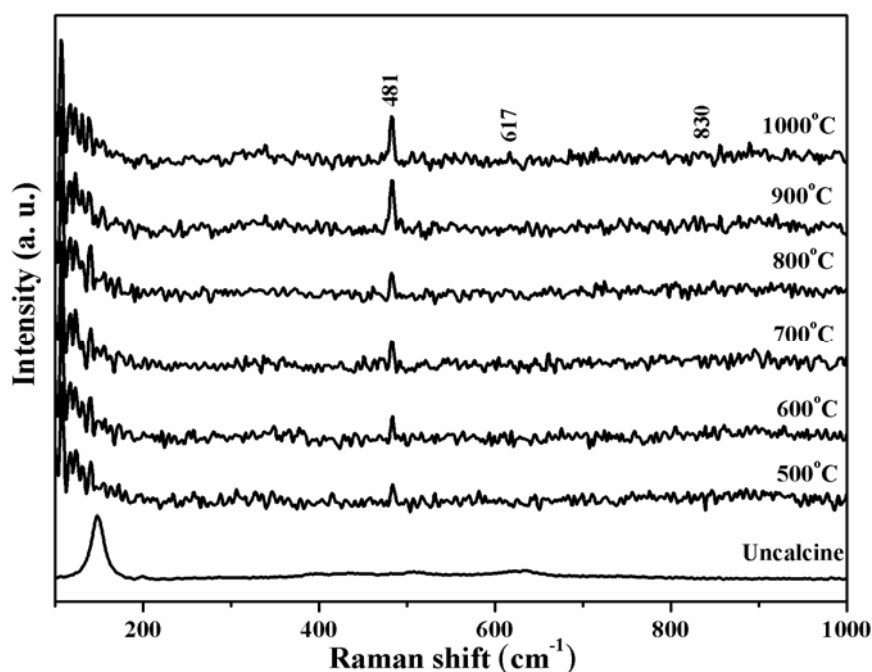


ภาพที่ 4.48 รูปแบบการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ของผงผลึกแคลเซียมคอปเปอร์ไททาเนตก่อนและหลังเผาแคลไซน์ที่อุณหภูมิ 500-1000 องศาเซลเซียสเป็นเวลา 4 ชั่วโมง

จากภาพที่ 4.48 แสดงรูปแบบการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ของผงผลึกแคลเซียมคอปเปอร์ไททาเนตก่อนและหลังจากการเผาแคลไซน์ที่อุณหภูมิต่างๆ พบว่ารูปแบบการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ก่อนเผาแคลไซน์และเผาแคลไซน์ที่ 500 องศาเซลเซียสสอดคล้องกับซึ่งรูปแบบการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ของสารตั้งต้น คือ แคลเซียมคาร์บอเนต (CaCO_3) จากฐานข้อมูลมาตรฐาน JCPDS เลขที่ 85-

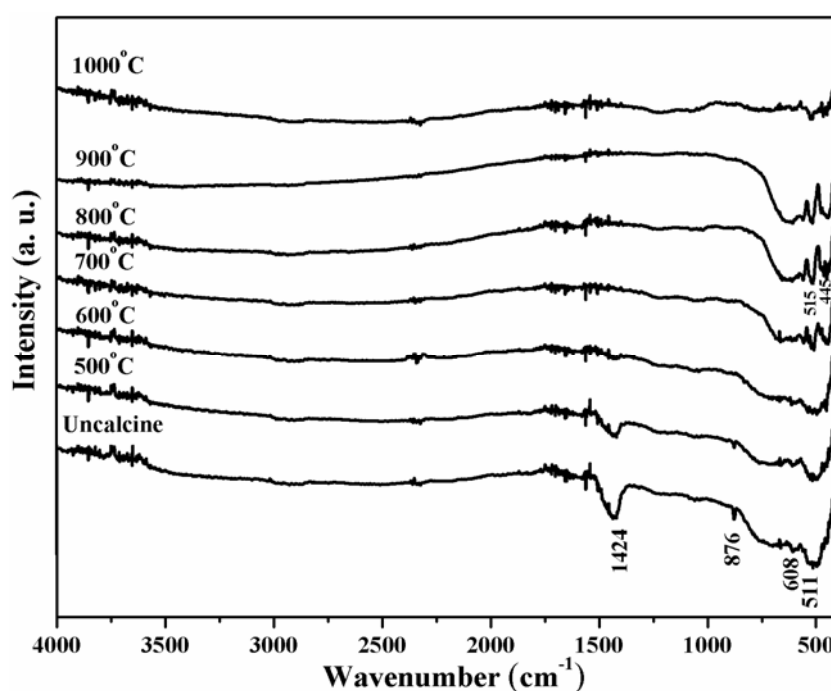
1108 คอปเปอร์ออกไซด์ (CuO) จากฐานข้อมูลมาตรฐาน JCPDS เลขที่ 89-5895 และไทเทเนียมไดออกไซด์ (TiO₂) จากฐานข้อมูลมาตรฐาน JCPDS เลขที่ 89-4921 เมื่ออุณหภูมิการเผาแคลไซน์เท่ากับ 600 องศาเซลเซียส รูปแบบการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์แสดงเฟสของสารตั้งต้นเป็นเฟสหลัก และมีเฟสแคลเซียมคอปเปอร์ไททาเนตเป็นเฟสรอง เมื่อเพิ่มอุณหภูมิการเผาแคลไซน์สูงขึ้นเป็น 700 องศาเซลเซียสความเข้มพีกของเฟสสารตั้งต้นลดลงจนเป็นเฟสรองและความเข้มพีกของเฟสแคลเซียมคอปเปอร์ไททาเนตเพิ่มขึ้นจนเป็นเฟสหลักแทน จนเมื่ออุณหภูมิการเผาแคลไซน์เท่ากับ 800 องศาเซลเซียสจะพบรูปแบบการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ที่สอดคล้องกับแคลเซียมคอปเปอร์ไททาเนต (CaCu₃Ti₄O₁₂) จากฐานข้อมูลมาตรฐาน JCPDS เลขที่ 75-2188 เป็นเฟสบริสุทธิ์ซึ่งไม่พบเฟสของสารตั้งต้นปรากฏอยู่อีก และเมื่อทำการเผาแคลไซน์ที่อุณหภูมิสูงขึ้นเป็น 900-1000 องศาเซลเซียสพบรูปแบบการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ที่สอดคล้องกับแคลเซียมคอปเปอร์ไททาเนตเป็นเฟสบริสุทธิ์ซึ่งไม่ปรากฏพีกแปลกปลอมใดๆ ซึ่งเฟสบริสุทธิ์ของแคลเซียมคอปเปอร์ไททาเนตที่สังเคราะห์ได้มีโครงสร้างผลึกแบบคิวบิก (Cubic) และมีระบบผลึกเป็น Im3 (204)

จากผลการทดลองที่อุณหภูมิการเผาแคลไซน์เท่ากับ 800 องศาเซลเซียสสามารถเตรียมเฟสบริสุทธิ์ของแคลเซียมไนโอเบตได้ซึ่งสอดคล้องกับผลการศึกษาพฤติกรรมทางความร้อนของผงผสมของสารตั้งต้น คืออุณหภูมิการเผาแคลไซน์ที่สามารถเตรียมเฟสบริสุทธิ์ของสารนี้ได้อยู่ในช่วง 500-1000 องศาเซลเซียส



ภาพที่ 4.49 รามานสเปกตรัมของผงผลึกแคลเซียมคอปเปอร์ไททาเนตก่อนและหลังจากการเผาแคลไซน์ที่อุณหภูมิ 500-1000 องศาเซลเซียสเป็นเวลา 4 ชั่วโมง

จากภาพที่ 4.49 แสดงรามานสเปกตรัมของผงผลึกแคลเซียมคอปเปอร์ไททาเนตก่อนและหลังจากการเผาแคลไซน์ที่อุณหภูมิ 500-1000 องศาเซลเซียส โดยทำการวัดในช่วง 100-1000 cm^{-1} พบโหมดการหมุนแบบอิสระเหมือน (Rotation like) ที่เลขคลื่น 481 cm^{-1} พบโหมดการของ Ti-O-Ti ที่เลขคลื่น 617 cm^{-1} และพบโหมดการสั่นของ TiO_6 ออกตะฮีดรา (TiO_6 octahedra) ที่เลขคลื่น 830 cm^{-1} [46]

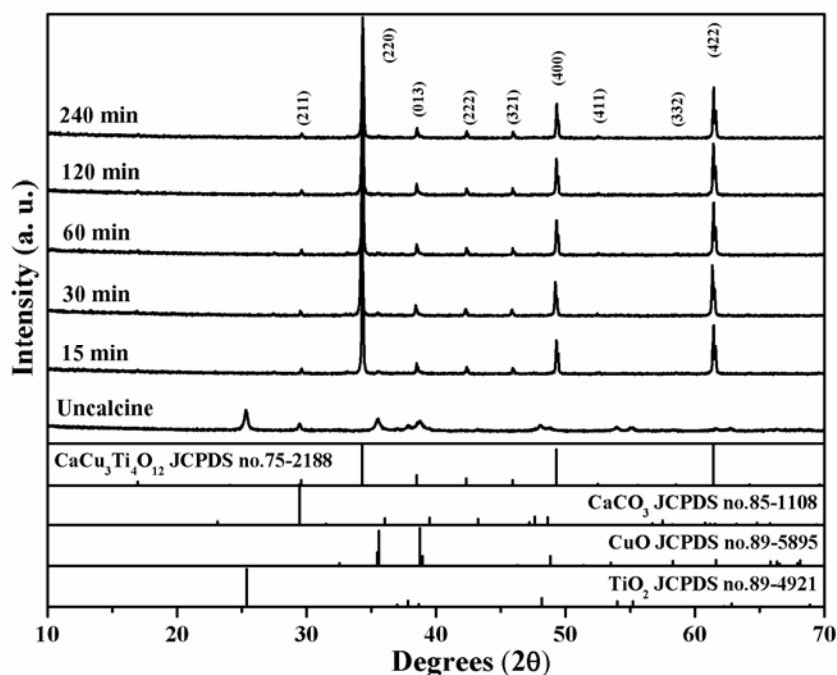


ภาพที่ 4.50 อินฟราเรดสเปกตรัมของผงผลึกแคลเซียมคอปเปอร์ไททาเนตก่อนและหลังจากการเผาแคลไซน์ที่อุณหภูมิ 500-1000 องศาเซลเซียสเป็นเวลา 4 ชั่วโมง

จากภาพที่ 4.50 แสดงอินฟราเรดสเปกตรัมของผงผลึกแคลเซียมคอปเปอร์ไททาเนตก่อนและหลังจากการเผาแคลไซน์ที่อุณหภูมิ 500-1000 องศาเซลเซียส โดยวัดในช่วง 4000-400 cm^{-1} ที่กราฟก่อนเผาแคลไซน์และหลังเผาแคลไซน์ที่อุณหภูมิ 500-700 องศาเซลเซียสจะพบพีกที่เลขคลื่น 1442 และ 876 cm^{-1} จะเป็นโหมดการสั่นของ CO_3^{2-} [40] 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 cm^{-1} ซึ่งเป็นโหมดการสั่นของ CuO_4 และ TiO_6 ในโครงสร้าง $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ [47]

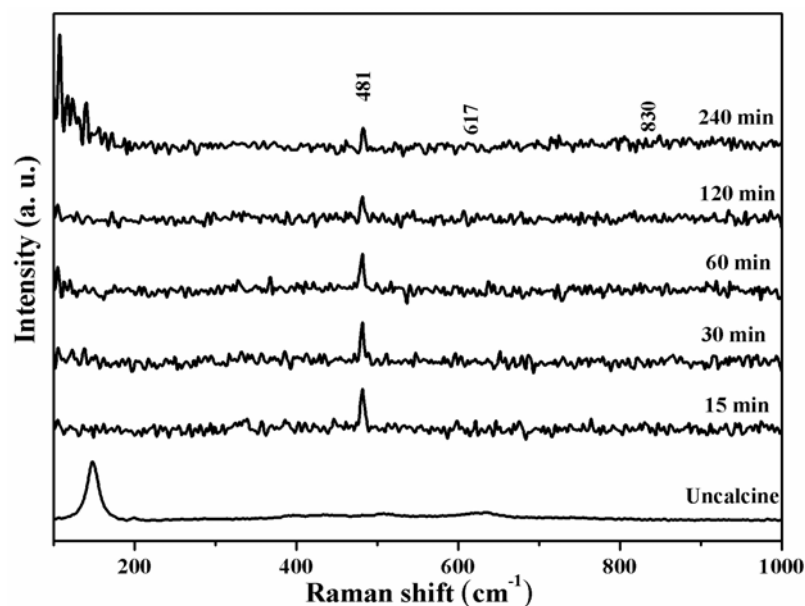
นอกจากอุณหภูมิในการเผาแคลไซน์จะมีความสำคัญต่อการเกิดการเกิดเฟสและโครงสร้างของแคลเซียมคอปเปอร์ไททาเนตแล้ว ปัจจัยที่สำคัญอีกอย่างหนึ่งคือเวลาในการเผาขณะทำการ

เผาแคลไซน์ จึงได้ทำการเผาแคลไซน์ที่อุณหภูมิ 800 องศาเซลเซียสและไ้เวลาในการเผาแซ่ คือ 15–240 นาที



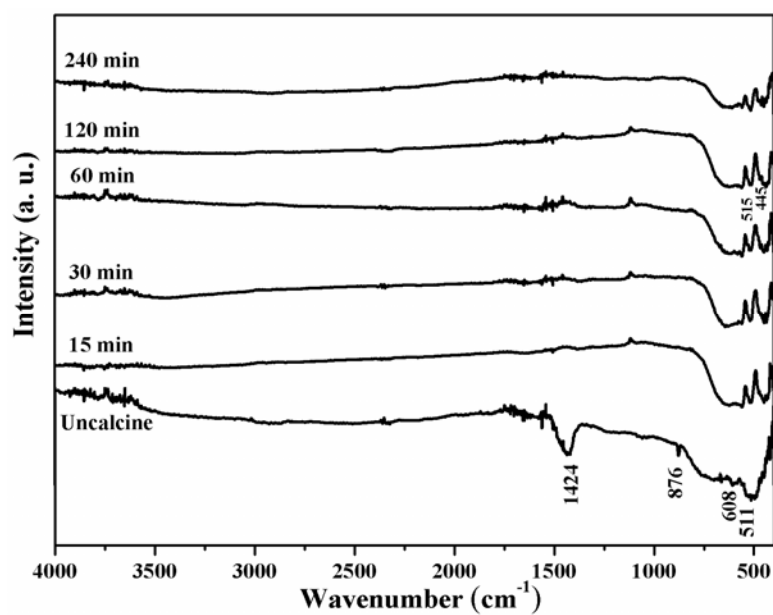
ภาพที่ 4.51 รูปแบบการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ของผงผลึกแคลเซียมคอปเปอร์ไททาเนตก่อนและหลังเผาแคลไซน์ที่อุณหภูมิ 800 องศาเซลเซียสและไ้เวลาในการเผาแซ่ คือ 15-240 นาที

จากภาพที่ 4.51 แสดงรูปแบบการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ของผงผลึกแคลเซียมคอปเปอร์ไททาเนตก่อนและหลังเผาแคลไซน์ที่อุณหภูมิ 800 องศาเซลเซียสและไ้เวลาในการเผาแซ่ คือ 15-240 นาที พบว่ารูปแบบการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ก่อนเผาแคลไซน์สอดคล้องกับซึ่งรูปแบบการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ของสารตั้งต้น 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 นาทีรูปแบบการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์แสดงเฟสแคลเซียมคอปเปอร์ไททาเนตเป็นเฟสหลักและพบเฟสของสารตั้งต้นเล็กน้อย จนเมื่อเวลาในการเผาแซ่เท่ากับ 240 นาทีจะพบรูปแบบการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ที่สอดคล้องกับแคลเซียมคอปเปอร์ไททาเนต ($\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$) จากฐานข้อมูลมาตรฐาน JCPDS เลขที่ 75-2188 เป็นเฟสบริสุทธิ์ซึ่งไม่พบเฟสของสารตั้งต้นปรากฏอยู่อีก ซึ่งเฟสบริสุทธิ์ของแคลเซียมคอปเปอร์ไททาเนตที่สังเคราะห์ได้มีโครงสร้างผลึกแบบคิวบิก (Cubic) และมีระบบผลึกเป็น $\text{Im}\bar{3}$ (204)



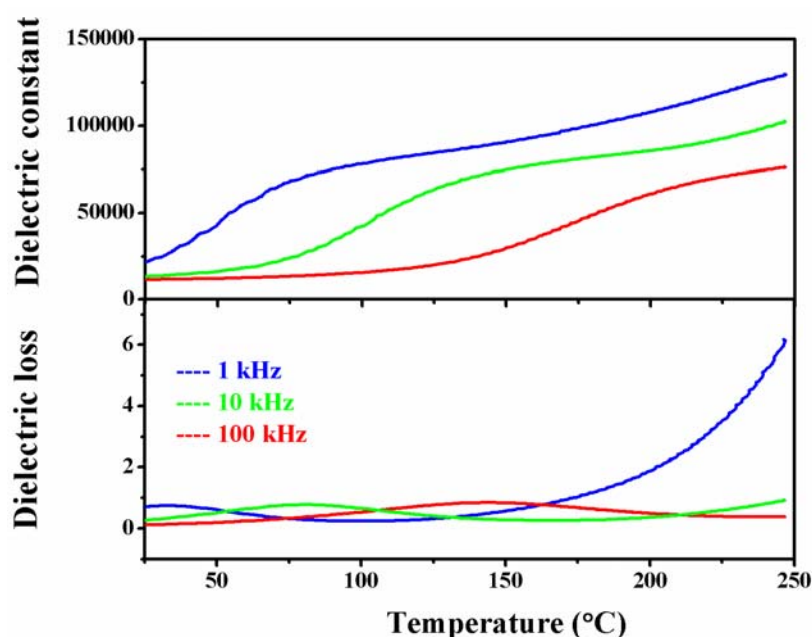
ภาพที่ 4.52 รามานสเปกตรัมของผงพอลิแลกติกแอซิดเชื่อมคอปเปอร์ไททานเนตก่อนและหลังจากการเผาแคลไซน์ที่อุณหภูมิ 800 องศาเซลเซียสและไ้เวลาในการเผาแซ่ คือ 15-240 นาที

จากภาพที่ 4.52 แสดงรามานสเปกตรัมของผงพอลิแลกติกแอซิดเชื่อมคอปเปอร์ไททานเนตก่อนและหลังจากการเผาแคลไซน์ที่อุณหภูมิ 800 องศาเซลเซียสและไ้เวลาในการเผาแซ่ คือ 15-240 นาที โดยทำการวัดในช่วง 100-1000 cm⁻¹ พบการหมุนแบบอิสระเสมือน (Rotation like) ที่เลขคลื่น 481 cm⁻¹ พบโหมดการของ Ti-O-Ti ที่เลขคลื่น 617 cm⁻¹ และพบโหมดการสั่นของ TiO₆ ออกตะฮีดรา (TiO₆ octahedra) ที่เลขคลื่น 830 cm⁻¹ [46]



ภาพที่ 4.53 อินฟราเรดสเปกตรัมของผงพอลิแลกติกแอซิดเชื่อมคอปเปอร์ไททานเนตก่อนและหลังจากการเผาแคลไซน์ที่อุณหภูมิ 800 องศาเซลเซียสและไ้เวลาในการเผาแซ่ คือ 15-240 นาที

จากภาพที่ 4.53 แสดงอินฟราเรดสเปกตรัมของผงลึกละเอียดเคลือบผิวเพอร์ไททาเนตก่อน และหลังจากการเผาแคลไซน์ที่อุณหภูมิ 800 องศาเซลเซียสและไถ่เวลาในการเผาแซ่ คือ 15-240 นาที โดยวัดในช่วง $4000-400\text{ cm}^{-1}$ ที่กราฟก่อนเผาแคลไซน์จะพบพีกที่เลขคลื่น 1442 และ 876 cm^{-1} จะเป็นโหมดการสั่นของ CO_3^{2-} ซึ่งเมื่ออุณหภูมิในการเผาแคลไซน์เพิ่มขึ้นจะไม่พบพีกการสั่นนี้ ปรากฏอีก 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 $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ [47]

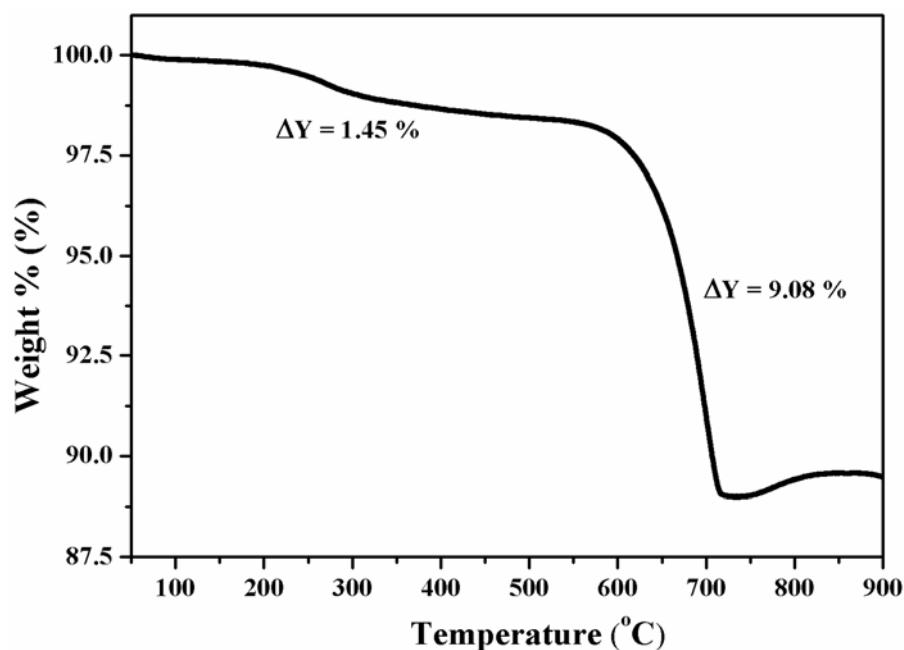


ภาพที่ 4.54 ค่าคงที่ไดอิเล็กทริกและค่าการสูญเสียไดอิเล็กทริกเทียบกับการเปลี่ยนแปลงอุณหภูมิและความถี่

จากภาพที่ 4.54 แสดงค่าคงที่ไดอิเล็กทริกและค่าการสูญเสียไดอิเล็กทริกเทียบกับการเปลี่ยนแปลงอุณหภูมิ โดยทำการวัดจากอุณหภูมิ 25-250 องศาเซลเซียสที่ความถี่ต่างๆ พบว่าเมื่ออุณหภูมิสูงขึ้นเซรามิกมีค่าคงที่ไดอิเล็กทริกเพิ่มขึ้นและมีค่าค่าคงที่ไดอิเล็กทริกแตกต่างกันในทุกความถี่ที่ทำการวัด ในส่วนค่าการสูญเสียไดอิเล็กทริกพบว่าเมื่ออุณหภูมิสูงขึ้นเซรามิกมีค่าคงที่การสูญเสียไดอิเล็กทริกใกล้เคียงกันที่ความถี่ 10 และ 100 กิโลเฮิร์ตซ์ โดยมีค่าคงที่ไดอิเล็กทริกอยู่ในช่วงประมาณ 11,000-130,000 และมีค่าการสูญเสียไดอิเล็กทริกอยู่ในช่วงประมาณ 0.26-0.92

4.7 ความเป็นไปได้ในการทำการใช้แคลเซียมคาร์บอเนตที่เตรียมได้จากเปลือกไข่เป็นสารตั้งต้นในการสังเคราะห์ผงผลึกโคบอลต์ออกไซด์ ($\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$)

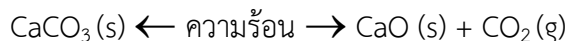
การสังเคราะห์ผงผลึกแคลเซียมโคบอลต์ออกไซด์ ($\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$) โดยใช้สารตั้งต้น คือ แคลเซียมคาร์บอเนตที่เตรียมได้จากเปลือกไข่และโคบอลต์ออกไซด์ (Co_3O_4) ดังสมการ $\text{CaCO}_3 + \text{Co}_3\text{O}_4 \rightarrow \text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9 + \text{CO}_2$ ด้วยวิธีปฏิกิริยาสถานะของแข็ง (Solid state reaction) โดยการบดย่อยเป็นเวลา 18 ชั่วโมง นำไประเหยและอบให้แห้งสนิท จากนั้นศึกษาพฤติกรรมทางความร้อนของสารผสมระหว่างสารตั้งต้นโดยเทคนิคเทอร์โมกราวิเมตริกอะนาไลซิส (Thermogravimetric Analysis; TGA) เพื่อหาช่วงอุณหภูมิในการเผาแคลไซน์และทำการเผาแคลไซน์ให้อุณหภูมิเพื่อศึกษาอิทธิพลของอุณหภูมิการเผาแคลไซน์ที่มีผลต่อการเกิดเฟสของสารแคลเซียมไนโอเบต จากนั้นนำผงผลึกที่ผ่านการเผาแคลไซน์มาศึกษาการเกิดเฟสและโครงสร้างด้วยเทคนิคการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ (X-Ray Diffraction; XRD)



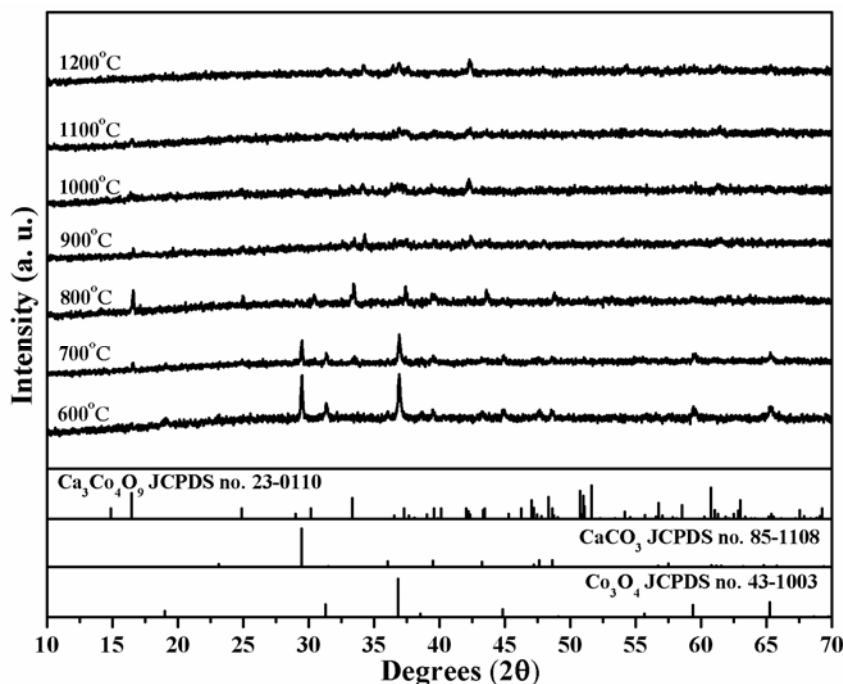
ภาพที่ 4.55 ผลการศึกษาพฤติกรรมทางความร้อนของสารตั้งต้นในการสังเคราะห์ผงผลึกแคลเซียมโคบอลต์ออกไซด์ด้วยวิธีปฏิกิริยาสถานะของแข็งโดยเทคนิคเทอร์โมกราวิเมตริกอะนาไลซิส

จากรูปที่ 4.55 แสดงผลการศึกษาพฤติกรรมทางความร้อนของสารตั้งต้นในการสังเคราะห์ผงผลึกแคลเซียมโคบอลต์ออกไซด์ด้วยวิธีปฏิกิริยาสถานะของแข็งโดยเทคนิคเทอร์โมกราวิเมตริกอะนาไลซิส โดยวัดจากอุณหภูมิห้องถึง 900 องศาเซลเซียส พบว่ามีการสลายตัวของสาร 2 ช่วงอุณหภูมิ คือ ช่วงอุณหภูมิที่ 1 ประมาณ 250 องศาเซลเซียส แสดงถึงการเกิดการสลายตัวของสารประกอบอินทรีย์ต่างๆ ภายในแคลเซียมคาร์บอเนตที่เตรียมได้จากเปลือกไข่โดยน้ำหนักลดลงเป็นร้อยละ 1.45 โดยน้ำหนักและช่วงอุณหภูมิที่ 2 ประมาณ 550-700 องศาเซลเซียสแสดงถึงการเกิดการสลายตัวของ

สารแคลเซียมคาร์บอเนต (CaCO_3) ออกมาในรูปแคลเซียมออกไซด์ (CaO) และก๊าซคาร์บอนไดออกไซด์ (CO_2) [37] ดังสมการ



โดยการสลายตัวช่วงที่สองน้ำหนักลดลงเป็นร้อยละ 9.08 โดยน้ำหนักและจากผลการศึกษาพฤติกรรมทางความร้อนของสารตั้งต้นนี้จึงได้ช่วงอุณหภูมิในการเผาแคลไซน์ คือ 600-1200 องศาเซลเซียส



ภาพที่ 4.56 รูปแบบการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ของผงผลึกแคลเซียมโคบอลต์ออกไซด์ก่อนและหลังเผาแคลไซน์ที่อุณหภูมิ 600-1200 องศาเซลเซียสเป็นเวลา 4 ชั่วโมง

จากภาพที่ 4.56 แสดงรูปแบบการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ของผงผลึกแคลเซียมโคบอลต์ออกไซด์ก่อนและหลังจากการเผาแคลไซน์ที่อุณหภูมิต่างๆ พบว่าที่อุณหภูมิเผาแคลไซน์เท่ากับ 600 องศาเซลเซียสรูปแบบการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์สอดคล้องกับซึ่งรูปแบบการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ของสารตั้งต้น คือ แคลเซียมคาร์บอเนต (CaCO_3) จากฐานข้อมูลมาตรฐาน JCPDS เลขที่ 85-1108 และโคบอลออกไซด์ (Co_3O_4) จากฐานข้อมูลมาตรฐาน JCPDS เลขที่ 43-1003 เมื่ออุณหภูมิการเผาแคลไซน์เท่ากับ 700 องศาเซลเซียส รูปแบบการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์แสดงเฟสของสารตั้งต้นเป็นเฟสหลักและมีเฟสแคลเซียมโคบอลออกไซด์เป็นเฟสรอง เมื่อเพิ่มอุณหภูมิการเผาแคลไซน์สูงขึ้นเป็น 800 องศาเซลเซียสความเข้มฟีกของเฟสสารตั้งต้นลดลงจนเป็นเฟสรอง จนเมื่ออุณหภูมิการเผาแคลไซน์เท่ากับ 900 องศาเซลเซียสจะพบรูปแบบการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ที่สอดคล้องกับแคลเซียมโคบอลออกไซด์ ($\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$) จากฐานข้อมูลมาตรฐาน JCPDS เลขที่ 23-0110 เป็นเฟสบริสุทธิ์ซึ่งไม่พบเฟสของสารตั้งต้นปรากฏอยู่อีก และเมื่อทำการเผาแคลไซน์ที่อุณหภูมิสูงขึ้นเป็น 1000-1200 องศา

เซลเซียสพบรูปแบบการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ที่สอดคล้องกับแคลเซียมโคบอลต์ออกไซด์เป็นเฟสบริสุทธิ์ซึ่งไม่ปรากฏฟีกแปลกปลอมใดๆ

จากผลการทดลองที่อุณหภูมิการเผาแคลไซน์เท่ากับ 900 องศาเซลเซียสสามารถเตรียมเฟสบริสุทธิ์ของแคลเซียมโคบอลต์ออกไซด์ได้ซึ่งสอดคล้องกับผลการศึกษาพฤติกรรมทางความร้อนของผงผสมของสารตั้งต้น คืออุณหภูมิการเผาแคลไซน์ที่สามารถเตรียมเฟสบริสุทธิ์ของสารนี้ได้อยู่ในช่วง 600-1200 องศาเซลเซียส

บทที่ 5

สรุปผลการวิจัยและข้อเสนอแนะ

5.1 สรุปผลการวิจัย

จากการศึกษาการสังเคราะห์สารประกอบที่มีแคลเซียมเป็นองค์ประกอบหลักทั้ง 6 ระบบ คือ CaNb_2O_6 , $\text{Ca}_4\text{Nb}_2\text{O}_9$, CaZrO_3 , CaWO_4 , $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ และ $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$ ด้วยวิธีปฏิกิริยาสถานะของแข็ง (solid state reaction) โดยการเปลี่ยนแปลงสภาวะของอุณหภูมิและเวลาในการเกิดปฏิกิริยาสามารถสรุปผลได้ดังนี้

5.1.1 แคลเซียมไนโอเบต (CaNb_2O_6)

5.1.1.1 จากผลการตรวจสอบโครงสร้างผลึกโดยเทคนิคการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ พบว่าสามารถสังเคราะห์เฟสบริสุทธิ์ของแคลเซียมไนโอเบตด้วยวิธีปฏิกิริยาสถานะของแข็งได้ที่อุณหภูมิ 900 องศาเซลเซียสและเวลาในการเผาแช่เท่ากับ 120 นาที ซึ่งเฟสบริสุทธิ์ของแคลเซียมไนโอเบตที่สังเคราะห์ได้มีความสอดคล้องกับรูปแบบการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ของแคลเซียมไนโอเบตจากฐานข้อมูลมาตรฐาน JCPDS เลขที่ 71-2406 ซึ่งมีโครงสร้างผลึกแบบอโรธอมบิก

5.1.1.2 จากผลการตรวจสอบองค์ประกอบทางเคมีของผงผลึกด้วยเทคนิครามานสเปกโตรสโกปี พบโหมดการสั่นแบบดัดงอของ Nb-O ในช่วงประมาณ $490\text{--}900\text{ cm}^{-1}$ จะพบพีกที่เลขคลื่น 905, 848, 661, 626, 537 และ 494 cm^{-1} ซึ่งตรงกับโหมดการสั่นของ $\nu_1(\text{A}_g)$, $\nu_1(\text{B}_{1g})$, $\nu_2(\text{A}_g)$, $\nu_3(\text{B}_{3g})$, $\nu_3(\text{A}_g)$ และ $\nu_4(\text{B}_{1g})$ ตามลำดับ และพบการสั่นแบบงอของ O-Nb-O ในช่วงต่ำกว่า 450 cm^{-1} จะพบพีกที่เลขคลื่น 428, 383, 290, 260, 239, 224, 195, 162 และ 136 cm^{-1} ซึ่งตรงกับโหมดการสั่นของ $\nu_5(\text{B}_{1g})$, $\nu_5(\text{A}_g)$, $\nu_6(\text{A}_g)$, $\nu_9(\text{B}_{1g})$, $\nu_8(\text{A}_g)$, $\nu_9(\text{A}_g)$, $\nu_{10}(\text{A}_g)$, $\nu_{12}(\text{B}_{1g})$ และ $\nu_{11}(\text{A}_g)$ ตามลำดับ

5.1.1.3 จากผลการตรวจสอบองค์ประกอบทางเคมีของผงผลึกด้วยเทคนิคฟูเรียร์ทรานสฟอร์มอินฟราเรดสเปกโตรสโกปี พบพีกที่เลขคลื่น 1417 cm^{-1} จะเป็นโหมดการสั่นของ CO_3^{2-} และพบการสั่นแบบดัดงอของ Nb-O ในช่วงประมาณ $900\text{--}400\text{ cm}^{-1}$ จะพบพีกที่เลขคลื่น 852, 742, 661, 566 และ 478 cm^{-1} ซึ่งตรงกับโหมดการสั่นของ $\nu_1(\text{B}_{2u})$, $\nu_3(\text{B}_{1u})+\nu_7(\text{B}_{1u})$, $\nu_2(\text{B}_{2u})$, $\nu_3(\text{B}_{1u})$ และ $\nu_4(\text{B}_{1u})$ ตามลำดับ

5.1.1.4 จากผลการตรวจสอบทางสัณฐานวิทยาโดยใช้กล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด พบว่าสัณฐานวิทยาของผงแคลเซียมไนโอเบตเผาแคลไซน์ที่อุณหภูมิ 900 องศาเซลเซียสมีขนาดอนุภาคเฉลี่ยเท่ากับ 1.34 ± 0.25 ไมโครเมตรซึ่งมีขนาดอนุภาคเล็กกว่าผงแคลเซียมไนโอเบตเผาแคลไซน์ที่อุณหภูมิ 1200 องศาเซลเซียสซึ่งมีขนาดอนุภาคเฉลี่ยเท่ากับ 2.87 ± 0.63 ไมโครเมตร

5.1.1.5 จากผลการตรวจสอบสมบัติไดอิเล็กทริก พบว่าเมื่ออุณหภูมิสูงขึ้นเซรามิกมีค่าคงที่ไดอิเล็กทริกและค่าการสูญเสียไดอิเล็กทริกที่คงที่และมีค่าใกล้เคียงกันในทุกความถี่ที่ทำการวัด

โดยมีค่าคงที่ไดอิเล็กทริกอยู่ในช่วงประมาณ 12.9-14.1 และมีค่าการสูญเสียไดอิเล็กทริกอยู่ในช่วงประมาณ 0.006-0.03

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

5.1.2.1 จากผลการตรวจสอบโครงสร้างผลึกโดยเทคนิคการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์พบว่าสามารถสังเคราะห์เฟสบริสุทธิ์ของแคลเซียมไนโอเบตด้วยวิธีปฏิกิริยาสถานะของแข็งได้ที่อุณหภูมิ 800 องศาเซลเซียสและเวลาในการเผาแช่เท่ากับ 240 นาที ซึ่งเฟสบริสุทธิ์ของแคลเซียมไนโอเบตที่สังเคราะห์ได้มีความสอดคล้องกับรูปแบบการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ของแคลเซียมไนโอเบตจากฐานข้อมูลมาตรฐาน JCPDS เลขที่ 49-0911 ซึ่งมีโครงสร้างผลึกแบบโมโนคลินิก

5.1.2.2 จากผลการตรวจสอบองค์ประกอบทางเคมีของผงผลึกด้วยเทคนิครามานสเปกโตรสโกปี พบโหมดการสั่นแบบดัดของ Nb-O ในช่วงประมาณ $500\text{-}800\text{ cm}^{-1}$ จะพบพีกที่เลขคลื่น $794\text{ }605$ และ 519 cm^{-1} ซึ่งตรงกับโหมดการสั่นของ $\nu_2(\text{A}_g)$ $\nu_3(\text{B}_{1g})$ และ $\nu_4(\text{B}_{1g})$ ตามลำดับ และพบการสั่นแบบงอของ O-Nb-O ในช่วงต่ำกว่า 450 cm^{-1} จะพบพีกที่เลขคลื่น $449\text{ }403\text{ }380\text{ }327\text{ }260\text{ }234\text{ }202\text{ }148$ และ 135 cm^{-1} ซึ่งตรงกับโหมดการสั่นของ $\nu_5(\text{B}_{1g})$ $\nu_5(\text{A}_g)$ $\nu_6(\text{A}_g)$ $\nu_9(\text{B}_{1g})$ $\nu_8(\text{A}_g)$ $\nu_9(\text{A}_g)$ $\nu_{10}(\text{A}_g)$ $\nu_{12}(\text{B}_{1g})$ และ $\nu_{11}(\text{A}_g)$ ตามลำดับ

5.1.2.3 จากผลการตรวจสอบองค์ประกอบทางเคมีของผงผลึกด้วยเทคนิคฟูเรียร์ทรานสฟอร์มอินฟราเรดสเปกโตรสโกปี พบพีกที่เลขคลื่น 1411 cm^{-1} จะเป็นการสั่นของ CO_3^{2-} และพบโหมดการสั่นแบบดัดของ Nb-O ในช่วงประมาณ $1100\text{-}500\text{ cm}^{-1}$ จะพบพีกที่เลขคลื่น $1106\text{ }867\text{ }686$ และ 518 cm^{-1} ซึ่งตรงกับโหมดการสั่นของ $\nu_3(\text{B}_{1u})+\nu_7(\text{B}_{1u})$ $\nu_2(\text{B}_{2u})$ $\nu_3(\text{B}_{1u})$ และ $\nu_4(\text{B}_{1u})$ ตามลำดับ

5.1.2.4 จากผลการตรวจสอบทางสัณฐานวิทยาโดยใช้กล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด พบว่าสัณฐานวิทยาของผงแคลเซียมไนโอเบตเผาแคลไซน์ที่อุณหภูมิ 1000 องศาเซลเซียสมีขนาดอนุภาคเฉลี่ยเท่ากับ 0.86 ± 0.22 ไมโครเมตรซึ่งมีขนาดอนุภาคเล็กกว่าผงแคลเซียมไนโอเบตเผาแคลไซน์ที่อุณหภูมิ 1200 องศาเซลเซียสซึ่งมีขนาดอนุภาคเฉลี่ยเท่ากับ 1.47 ± 0.28 ไมโครเมตร

5.1.2.5 จากผลการตรวจสอบสมบัติไดอิเล็กทริก พบว่าเมื่ออุณหภูมิสูงขึ้นเซรามิกมีค่าคงที่ไดอิเล็กทริกและค่าการสูญเสียไดอิเล็กทริกที่คงที่และมีค่าใกล้เคียงกันในทุกความถี่ที่ทำการวัดโดยมีค่าคงที่ไดอิเล็กทริกอยู่ในช่วงประมาณ 16.6-16.7 และมีค่าการสูญเสียไดอิเล็กทริกอยู่ในช่วงประมาณ 0.005-0.015

5.1.3 แคลเซียมเซอร์โคเนต (CaZrO_3)

5.1.3.1 จากผลการตรวจสอบโครงสร้างผลึกโดยเทคนิคการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์พบว่าสามารถสังเคราะห์เฟสบริสุทธิ์ของแคลเซียมเซอร์โคเนตด้วยวิธีปฏิกิริยาสถานะของแข็งได้ที่

อุณหภูมิ 900 องศาเซลเซียสและเวลาในการเผาแช่เท่ากับ 120 นาที ซึ่งเฟสบริสุทธิ์ของแคลเซียมเซอร์โคเนตที่สังเคราะห์ได้มีความสอดคล้องกับรูปแบบการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ของแคลเซียมเซอร์โคเนตจากฐานข้อมูลมาตรฐาน JCPDS เลขที่ 35-0790 ซึ่งมีโครงสร้างผลึกแบบออร์โธโรมบิก

5.1.3.2 จากผลการตรวจสอบองค์ประกอบทางเคมีของผงผลึกด้วยเทคนิครามานสเปกโตรสโกปี พบโหมดการสั่นของแลตทิซที่เลขคลื่น 146 cm^{-1} ซึ่งตรงกับโหมดการสั่นของ A_g พบการสั่นแบบอของ Zr-O ในช่วงประมาณ $200\text{-}300\text{ cm}^{-1}$ จะพบพีกที่เลขคลื่น 191 213 233 262 และ 286 cm^{-1} ซึ่งตรงกับโหมดการสั่นของ B_{2g} และ A_g พบการสั่นแบบบิดตัวในช่วงประมาณ $300\text{-}450\text{ cm}^{-1}$ จะพบพีกที่เลขคลื่น 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

5.1.3.3 จากผลการตรวจสอบองค์ประกอบทางเคมีของผงผลึกด้วยเทคนิคฟูเรียร์ทรานสฟอร์มอินฟราเรดสเปกโตรสโกปี พบพีกที่เลขคลื่น 1417 876 และ 716 cm^{-1} จะเป็นการสั่นของ CO_3^{2-} พบการสั่นแบบดัดงอของ Zr-O ในช่วงประมาณ $600\text{-}500\text{ cm}^{-1}$ จะพบพีกที่เลขคลื่น 515 538 และ 596 cm^{-1} และพบโหมดการสั่นของ m-ZrO₂ ที่เลขคลื่น 744 cm^{-1}

5.1.3.4 จากผลการตรวจสอบทางสัณฐานวิทยาโดยใช้กล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด พบว่าสัณฐานวิทยาของผงแคลเซียมไนโอเบตเผาแคลไซน์ที่อุณหภูมิ 900 องศาเซลเซียสมีขนาดอนุภาคเฉลี่ยเท่ากับ 0.12 ± 0.01 ไมโครเมตรซึ่งมีขนาดอนุภาคเล็กกว่าผงแคลเซียมไนโอเบตเผาแคลไซน์ที่อุณหภูมิ 1200 องศาเซลเซียสซึ่งมีขนาดอนุภาคเฉลี่ยเท่ากับ 0.41 ± 0.07 ไมโครเมตร

5.1.3.5 จากผลการตรวจสอบสมบัติไดอิเล็กทริก พบว่าเมื่ออุณหภูมิสูงขึ้นเซรามิกมีค่าคงที่ไดอิเล็กทริกและค่าการสูญเสียไดอิเล็กทริกที่คงที่และมีค่าใกล้เคียงกันในทุกความถี่ที่ทำการวัด โดยมีค่าคงที่ไดอิเล็กทริกอยู่ในช่วงประมาณ 27.8-28.9 และมีค่าการสูญเสียไดอิเล็กทริกอยู่ในช่วงประมาณ 0.003-0.03

5.1.4 แคลเซียมทังสเตต (CaWO_4)

5.1.4.1 จากผลการตรวจสอบโครงสร้างผลึกโดยเทคนิคการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์พบว่าสามารถสังเคราะห์เฟสบริสุทธิ์ของแคลเซียมทังสเตตด้วยวิธีปฏิกิริยาสถานะของแข็งได้ที่อุณหภูมิ 600 องศาเซลเซียสและเวลาในการเผาแช่เท่ากับ 180 นาที ซึ่งเฟสบริสุทธิ์ของแคลเซียมทังสเตตที่สังเคราะห์ได้มีความสอดคล้องกับรูปแบบการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ของแคลเซียมทังสเตตจากฐานข้อมูลมาตรฐาน JCPDS เลขที่ 41-1431 ซึ่งมีโครงสร้างผลึกแบบเตตระโกนอล

5.1.4.2 จากผลการตรวจสอบองค์ประกอบทางเคมีของผงผลึกด้วยเทคนิครามานสเปกโตรสโกปี 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 พบการหมุนแบบ

อิสระ (Free rotation) ที่เลขคลื่น 210 cm^{-1} และโหมดการสั่นภายนอก (External mode) ที่เลขคลื่น 115 cm^{-1} ซึ่งโหมดการสั่นที่เกิดขึ้นบ่งบอกถึงโหมดการสั่นแบบดัดแบบสมมาตรของ W-O ในโมเลกุลของ $[\text{WO}_4]^{2-}$

5.1.4.3 จากผลการตรวจสอบองค์ประกอบทางเคมีของผงผลึกด้วยเทคนิคฟูเรียร์ทรานสฟอร์มอินฟราเรดสเปกโตรสโคปี พบพีกที่เลขคลื่น 1442 cm^{-1} จะเป็นการสั่นของ CO_3^{2-} พบการสั่นแบบงอของ W-O ที่เลขคลื่น 440 cm^{-1} ซึ่งตรงกับโหมดการสั่นของ $\text{F}_2(\nu_4)$ และพบการสั่นแบบดัดแบบไม่สมมาตรของ W-O ใน $[\text{WO}_4]^{2-}$ ที่เลขคลื่น 817 cm^{-1} ซึ่งตรงกับโหมดการสั่นของ $\text{F}_2(\nu_3)$

5.1.4.4 จากผลการตรวจสอบทางสัณฐานวิทยาโดยใช้กล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด พบว่าสัณฐานวิทยาของผงแคลเซียมไนโอเบตเฟาแคลไซน์ที่อุณหภูมิ 600 องศาเซลเซียส มีขนาดอนุภาคเฉลี่ยเท่ากับ 0.20 ± 0.03 ไมโครเมตรซึ่งมีขนาดอนุภาคเล็กกว่าผงแคลเซียมไนโอเบตเฟาแคลไซน์ที่อุณหภูมิ 800 องศาเซลเซียส ซึ่งมีขนาดอนุภาคเฉลี่ยเท่ากับ 0.83 ± 0.22 ไมโครเมตร

5.1.4.5 จากผลการตรวจสอบสมบัติไดอิเล็กทริก พบว่าเมื่ออุณหภูมิสูงขึ้นเซรามิกมีค่าคงที่ไดอิเล็กทริกและค่าการสูญเสียไดอิเล็กทริกเพิ่มขึ้นเพียงเล็กน้อยและมีค่าใกล้เคียงกันในทุกความถี่ที่ทำการวัด โดยมีค่าคงที่ไดอิเล็กทริกอยู่ในช่วงประมาณ 12.6-35.9 และมีค่าการสูญเสียไดอิเล็กทริกอยู่ในช่วงประมาณ 0.6-36.0

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

5.1.5.1 จากผลการตรวจสอบโครงสร้างผลึกโดยเทคนิคการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์พบว่าสามารถสังเคราะห์เฟสบริสุทธิ์ของแคลเซียมคอปเปอร์ไททานเตด้วยวิธีปฏิกิริยาสถานะของแข็งได้ที่อุณหภูมิ 800 องศาเซลเซียส และเวลาในการเผาแช่เท่ากับ 240 นาที ซึ่งเฟสบริสุทธิ์ของแคลเซียมคอปเปอร์ไททานเตที่สังเคราะห์ได้มีความสอดคล้องกับรูปแบบการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ของแคลเซียมคอปเปอร์ไททานเตจากฐานข้อมูลมาตรฐาน JCPDS เลขที่ 75-2188 ซึ่งมีโครงสร้างผลึกแบบคิวบิก

5.1.5.2 จากผลการตรวจสอบองค์ประกอบทางเคมีของผงผลึกด้วยเทคนิครามานสเปกโตรสโคปี พบโหมดการหมุนแบบอิสระเหมือน (Rotation like) ที่เลขคลื่น 481 cm^{-1} พบโหมดการของ Ti-O-Ti ที่เลขคลื่น 617 cm^{-1} และพบโหมดการสั่นของ TiO_6 ออกตะฮีดรา ($\text{TiO}_6\text{ octahedra}$) ที่เลขคลื่น 830 cm^{-1}

5.1.5.3 จากผลการตรวจสอบองค์ประกอบทางเคมีของผงผลึกด้วยเทคนิคฟูเรียร์ทรานสฟอร์มอินฟราเรดสเปกโตรสโคปี พบพีกที่เลขคลื่น 1442 และ 876 cm^{-1} จะเป็นโหมดการสั่นของ CO_3^{2-} พบพีกที่เลขคลื่น 463 cm^{-1} ซึ่งเป็นโหมดการสั่นของ Ti-O-Ti พบโหมดการสั่นของ Cu-O

ที่พีกเลขคลื่น 525 cm^{-1} พบโหมดการสั่นของ Ca-O ที่เลขคลื่น 606 cm^{-1} และพบพีกที่เลขคลื่นในช่วง $380\text{-}700\text{ cm}^{-1}$ ซึ่งเป็นโหมดการสั่นของ CuO_4 และ TiO_6 ในโครงสร้าง $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$

5.1.5.4 จากผลการตรวจสอบสมบัติไดอิเล็กทริก พบว่าเมื่ออุณหภูมิสูงขึ้นเซรามิกมีค่าคงที่ไดอิเล็กทริกเพิ่มขึ้นและมีค่าคงที่ไดอิเล็กทริกแตกต่างกันในทุกความถี่ที่ทำการวัด ในส่วนค่าการสูญเสียไดอิเล็กทริกพบว่าเมื่ออุณหภูมิสูงขึ้นเซรามิกมีค่าคงที่การสูญเสียไดอิเล็กทริกใกล้เคียงกันที่ความถี่ 10 และ 100 กิโลเฮิร์ตซ์ โดยมีค่าคงที่ไดอิเล็กทริกอยู่ในช่วงประมาณ 11,000-130,000 และมีการสูญเสียไดอิเล็กทริกอยู่ในช่วงประมาณ 0.26-0.92

5.1.6 แคลเซียมโคบอลต์ออกไซด์ ($\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$)

5.1.6.1 จากผลการตรวจสอบโครงสร้างผลึกโดยเทคนิคการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ พบว่าสามารถสังเคราะห์เฟสบริสุทธิ์ของแคลเซียมโคบอลต์ออกไซด์ด้วยวิธีปฏิกิริยาสถานะของแข็งได้ที่อุณหภูมิ 900 องศาเซลเซียสและเวลาในการเผาแช่เท่ากับ 240 นาที ซึ่งเฟสบริสุทธิ์ของแคลเซียมโคบอลต์ออกไซด์ที่สังเคราะห์ได้มีความสอดคล้องกับรูปแบบการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ของแคลเซียมโคบอลต์ออกไซด์จากฐานข้อมูลมาตรฐาน JCPDS เลขที่ 23-0110

5.2 ข้อเสนอแนะ

5.2.1 การเก็บเปลือกไข่มาทำการทดลองควรเก็บภายในครั้งเดียวกัน

เอกสารอ้างอิง

- [1] ที่มา: กรมส่งเสริมการส่งออก กระทรวงพาณิชย์
- [2] ที่มา: กรุงเทพมหานคร วันศุกร์ที่ 2 มิถุนายน พ.ศ. 2549.
- [3] กรมอุตสาหกรรมพื้นฐานและการเหมืองแร่. แคลเซียมคาร์บอเนต. พิมพ์ครั้งที่ 1 2547.
- [4] MacNeil J. H. 2003. Eggshell waste processing method and device. United States Patent Application no. 20030209617.
- [5] Patnaik P. 2003. Handbook of Inorganic Chemical Compounds. McGraw-Hill. Retrieved 2009-06-06.
- [6] Lide D. R., ed. 2005. CRC Handbook of Chemistry and Physics (86th ed.). Boca Raton (FL): CRC Press.
- [7] Cherian G. 2009. Eggs and Health: Nutrient Sources and Supplement Carriers. pp.333-346. Complementary and Alternative Therapies and the Aging Population.
- [8] http://www.egg-thailand.com/upload/imagesDocument/สถานการณ์ไข่ไก่โลกและต่างประเทศ/สถานการณ์ไข่ไก่โลก_2550.pdf
- [9] Stadelman W.J. and O.J. Cotterill 1995. Egg Science and Technology (4th ed.) Food Product Press, New York
- [10] สุวรรณ เกษตรสุวรรณ. ไข่และเนื้อไก่. กรุงเทพฯ: สำนักพิมพ์มหาวิทยาลัยเกษตรศาสตร์, 2519.
- [11] สุวรรณ เกษตรสุวรรณ. ไข่และเนื้อไก่. กรุงเทพฯ: สำนักพิมพ์มหาวิทยาลัยเกษตรศาสตร์, 2522.
- [12] Okubo T.S.A. and H. Hatta. 1997. Structure of Hen Eggs and Physiology of Egg Laying, pp.1-5. In Takehiko Yamamoto. "Hen Egg" Their Basic and Applied Science. CRC Press.
- [13] Veenman H. and N.V. Zonen 1966. Egg Shell Quality and Microstructure as Affected by Vitamin C, Other Feed Additive and High Environmental Temperature. The Netherlands Communication Agricultural University.
- [14] สุวรรณ เกษตรสุวรรณ. ไข่และเนื้อไก่. กรุงเทพฯ: อมรการพิมพ์, 2529.
- [15] Sugino H., Nitoda T. and L.R. Juneja. 1997. General Chemical Composition of Hen Eggs, pp.13-24. In T. Yamamoto, L.R. Juneja, H. Hatta and M. Kim, eds. Hen Eggs (Their Basic and Applied Science). CRS Press, Inc., USA.

เอกสารอ้างอิง (ต่อ)

- [16] Schaafsma A. and G.M. Beelen. 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 O.J. Cotterill. 1995. Nonfood Used of Eggs, pp. 525-538. In W.J. Stadelman and O.J. Cotterill, eds. *Egg Science and Technology*. Food Products Press, New York.
- [18] Long F. D., Adams R. G. and D. P. DeVore. 2005. Preparation of hyaluronic acid from eggshell membrane. United States Patent no.6, 946, 551.
- [19] Vlad V. 2011. Eggshell membrane separation method. United States Patent no.8, 056, 844.
- [20] Emoto M., Mizuno M., Takagi S., Akazawa T., Fujii S., Murai M. and Y. Nakai. 1995. Low calorie food material and method of manufacturing the same. United States Patent no.5, 387, 423.
- [21] Michalek K. 1991. Compound and method of preparing compound for medical purposes from eggshells. United States Patent no.5, 045, 323.
- [22] Oliveira D.A., Benelli P. and E.R. Amante. A literature review on adding value to solid residues: egg shells (2013) *Journal of Cleaner Production*, 46, pp.42-47.
- [23] FAO. 2009. Food and Agriculture Organization of the United Nations. Retrieved July 15, 2011
- [24] http://www.tpa.or.th/wwriter/read_this_book_topic.php?pageid=3&bookID=213&read=true &count=true
- [25] <http://www.dpim.go.th/articles/article?catid=124&articleid=255>
- [26] Setter N. and R. Waser. Electroceramic materials (2000) *Acta Materialia*, 48(1), pp.151-178.
- [27] G.H. Haertling. Ferroelectric ceramics: History and technology (1999) *Journal of the American Ceramic Society*, 82(4), pp.797-818.
- [28] Liou Y.-C., Weng M.-H. and C.-Y. Shiue. 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.

เอกสารอ้างอิง (ต่อ)

- [29] Pullar R.C. The synthesis, properties, and applications of columbite niobates ($M^{2+}Nb_2O_6$): A critical review (2009) Journal of the American Ceramic Society, 92(3), pp.563-577.
- [30] Subramanian M.A., Li D., Duan N., Reisner B.A. and A.W. Sleight. High dielectric constant in $ACu_3Ti_4O_{12}$ and $ACu_3Ti_3FeO_{12}$ phases (2000) Journal of Solid State Chemistry, 151(2), pp.323-325.
- [31] 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.
- [32] Zhang Y., Holzwarth N.A.W. and R.T. Williams. 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.
- [33] Hazen R.M., Finger L.W. and J.W.E. Mariathasan. High-pressure crystal chemistry of scheelite-type tungstates and molybdates (1985) Journal of Physics and Chemistry of Solids, 46(2), pp.253-263.
- [34] สุปล อนันตา, กระบวนการประดิษฐ์เซรามิกขั้นสูง. ภาควิชาฟิสิกส์ คณะวิทยาศาสตร์ มหาวิทยาลัยเชียงใหม่, 2543.
- [35] กฤษ โภยวาณิชย์, สมบัติเพียโซอิเล็กทริกของเซรามิกเลดเซอร์โคเนตไตทานเตโดฟด้วย ออกไซด์ของธาตุแรร์เอิร์ด: La_2O_3 Dy_2O_3 หรือ Pr_6O_{11} . วิทยานิพนธ์วิทยาศาสตรมหาบัณฑิต สาขาฟิสิกส์ มหาวิทยาลัยเกษตรศาสตร์, 2548.
- [36] http://archive.lib.cmu.ac.th/full/T/2552/ichem0952as_ch2.pdf
- [37] Murakami F.S., Rodrigues P.O., Campos C.M.T. and M.A.S. Silva. Physicochemical study of $CaCO_3$ from egg shells (2007) Ciencia e Tecnologia de Alimentos, 27(3), pp.658-662.
- [38] Liang J. Y., Wu C. H., Zheng Y., Shen P. and S.Y. Chen. Structure and optical property changes of Nb_2O_5 particles by Q-switched laser pulses in water (2014) Applied Physics A, 115, pp.1429-1438
- [39] Mathai K. C., Vidya S., John A., Solomon S. and J. K. Thomas. 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

เอกสารอ้างอิง (ต่อ)

- [40] Trezza M.A. and A.E. Lavat. Analysis of the system $3\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3\text{--CaSO}_4\cdot 2\text{H}_2\text{O--CaCO}_3\text{--H}_2\text{O}$ by FT-IR spectroscopy (2001) Cement and Concrete Research, 31, pp.869-872
- [41] 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, pp.337-345
- [42] T. Martine, H. Larguem and M. Madon. 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
- [43] 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
- [44] 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.
- [45] 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
- [46] Moura F., Simoes A.Z., Deus R.C., Silva M.R., Varela J.A. and E. Longo. Intense photoluminescence emission at room temperature in calcium copper titanate powders (2013) Ceramics International, 39, pp.3499-3506
- [47] 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

ภาคผนวก

Utilization of chicken eggshell waste as a starting material to fabricate calcium tungstate (CaWO_4) nanopowder

Phonphan Kamkum¹, Rangson Muanghlua², Naratip Vittayakorn^{1,3,4}

¹*Electroceramic Research Laboratory, College of Nanotechnology, King Mongkut's Institute of Technology Ladkrabang, Bangkok 10520, Thailand*

²*Department of Electronics Engineering, Faculty of Engineering, King Mongkut's Institute of Technology Ladkrabang, Bangkok 10520, Thailand*

³*Department of Chemistry, Faculty of Science, King Mongkut's Institute of Technology Ladkrabang, Bangkok 10520, Thailand*

⁴*Advanced Materials Research Unit, Faculty of Science, King Mongkut's Institute of Technology Ladkrabang, Bangkok 10520, Thailand*

Presenter's telephone, fax and e-mail address: 083-3311158, peace228@hotmail.com

Abstract

The effective treatment and utilization of biowaste have been emphasized in Thai society for environmental and economic reasons. Chicken eggshell waste in the poultry industry has been highlighted recently because of its reclamation potential. This study presents the possibility of using CaCO_3 from chicken eggshell waste as a starting material for synthesizing CaWO_4 powder via conventional solid state reaction. Scheelite Phase formation of CaWO_4 was investigated as a function of calcination conditions by X-ray diffraction (XRD), Fourier transform infrared spectroscopy (FT-IR) and Raman spectroscopy. The morphology and microstructure were characterized via Scanning electron microscope (SEM). The XRF results showed that 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. 47-1743 very well. Furthermore, the XRD results and Rietveld refinement analysis confirmed that all the

diffraction peaks can be assigned to type-scheelite tetragonal structure after the calcination process, which is in agreement with the respective Joint Committee on Powder Diffraction Standards (ICDD) card No. 41-1431. The CaWO_4 powder, under UV light or electron beam excitation, exhibited a blue emission band with a maximum at 430 nm, originating from the $[\text{WO}_4]^{2-}$ groups. This study indicated that CaCO_3 from chicken eggshell waste is an alternative starting material for synthesizing luminescent CaWO_4 ceramic.

Keywords : CaWO_4 , eggshell

Introduction

Eggshell is a solid waste produced in food processing and manufacturing plants (Stadelman, 2000), 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 eggshell weighs approximately 10% of the total mass (ca. 60 g) of a hen egg (Christmas and Harms, 1976). The chemical composition (by weight) of eggshell has been reported to consist of calcium carbonate (94%), magnesium carbonate (1%), calcium phosphate (1%) and organic matter (4%) (Stadelman, 2000). Eggshell is usually reused as a fertilizer, soil conditioner or an additive for animal feed (Christmas and Harms, 1976), due to its high nutritional contents such as calcium, magnesium and phosphorus (Tacon, 1982). It can be used also in many applications such as filler in polymer, low cost absorbant and a catalyst for biodiesel production because of its many valuable organic and inorganic components.

Eggshell has been used as a filler for polymer composites (Toro et al., 2007) and due to its pore structure, it offers an alternative to expensive activated carbon as a

low cost absorbent. Many researches proposed the effectiveness of heavy metal sorption such as Cr, Cd and Cu (Chojnacka, 2005; Park et al., 2007; Vijayaraghavan et al., 2005; Zheng et al., 2007) and the removal of dye effluents (Tsai et al., 2006, 2008). Furthermore, eggshells have been reported as a catalyst for biodiesel production (Wei et al., 2009). However, the use of eggshell as a starting material for electroceramic has not been reported previously. This study presents the possibility of using CaCO_3 from chicken eggshell waste as a starting material for synthesizing CaWO_4 powder via conventional solid state reaction. The point of applying chicken eggshell waste was to study the possibility of using it as a replacement for commercial calcium carbonate.

Experimental Procedure

Calcium tungstate (CaWO_4) powder was synthesized using the substrate of calcium carbonate (CaCO_3), synthesized from chicken eggshell and reagent grade oxide powders of tungsten trioxide (WO_3 , 99.90% purity), according to the equation, $\text{CaCO}_3 + \text{WO}_3 \rightarrow \text{CaWO}_4 + \text{CO}_2$. After being ball milled for 18 hours with ethyl alcohol using the solid state reaction method, it was evaporated by drying to become desiccant. The chemical composition of chicken eggshell powder was obtained by X-ray fluorescence spectroscopy (SRS 3400, Bruker AG). After that, heat behavior of the mixture was studied by Thermo gravimetric analysis (Pyris 1, Perkin Elmer) from room temperature to 900°C, with a heating rate of 10°C/min in order to find the range of temperature in calcination. After calcination in the range of 300-800°C in air for 4 h, with a heating/cooling rate of 10°C/min, the phase formation of CaWO_4 was investigated as a function of calcination conditions by Fourier transform infrared spectroscopy (Spectrum GX spectrometer, Perkin Elmer) measured in the range of 400-4,000 cm^{-1} , Raman spectroscopy (DXR smart raman, Thermo scientific)

measured in the range of 400-4,000 cm^{-1} and X-ray diffraction (X'Pert MPD, Philips) measured in the range of $2\theta = 10-70^\circ$ with $\text{CuK}\alpha$ radiation. The morphology and microstructure were characterized via scanning electron microscope (S-3400N, Hitachi). The optical absorbance spectrum was investigated by a UV-Vis spectrophotometer (T60, PG Instruments Limited) in a wavelength range from 200 to 900 nm, with a 2 mM solution of CaWO_4 sample prepared for analysis by dispersing the powder in hydrogen peroxide taken at a 1:20 volume ratio. The same solvent was used as a blank for analysis in order to calibrate the spectrophotometer.

Results and discussion

Chemical analysis using X-ray fluorescence spectroscopy (XRF) was conducted to estimate the composition of chicken eggshell as a source of calcium carbonate, as shown in Table.1 The eggshell is composed mainly of calcium in the form of calcium carbonate oxide (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 . This indicates that eggshell is an attractive source of high purity calcium carbonate for use as a starting material for fabricating electroceramic, which requires high purity.

Figure 1 shows the heat behavior of the precursor mixture in the synthesis of calcium tungstate (CaWO_4) powder, using the solid state reaction method and thermogravimetric analysis (TGA) technique. The decomposition of substance at two stages of temperature was found from room temperature to 900°C with a heating rate of $10^\circ\text{C}/\text{min}$. At the first stage, organic compound decomposition occurred inside calcium carbonate (CaCO_3) that was synthesized from chicken eggshell (Murakami et al., 2007) at a temperature of around 300°C , with a weight decrease of 2.30%. At the second stage, decomposition of calcium carbonate (CaCO_3) substance occurred in the

form of calcium oxide (CaO) and carbon dioxide (CO₂) (Fabio et al., 2007) at a temperature of around 500-700°C by the following reaction: $\text{CaCO}_3(\text{s}) \xleftarrow{\text{heat}} \text{CaO}(\text{s}) + \text{CO}_2(\text{g})$ (Murakami et al., 2007), with a weight decrease of 3.22%. This study showed a calcination temperature for this substrate in the range of 300-800°C.

FT-IR spectra of calcium tungstate (CaWO₄) powder, with a calcination temperature range of 300-800°C and wave number range of 400-4,000 cm⁻¹ are shown in Figure 2. The IR band for calcined powder in the range of 300-500°C was observed at 1,442 cm⁻¹ as the vibration of CO₃²⁻ is ν_3 in vibration mode (Andersen and Brecevic, 1991). When the calcination temperature range was increased to 600-800°C, the peak disappeared, which related to the disappearance of CaCO₃ substrate in calcined powder, and this corresponded to the TGA result of CaCO₃ decomposition at around 600°C. In addition, a strong peak at 817 cm⁻¹ shows W-O asymmetric stretching vibration in the molecular ionic of [WO₄]²⁻, in which the vibration mode is F₂(ν_3), and a weak peak at 440 cm⁻¹ shows W-O bending in the vibration mode of F₂(ν_4) (Thongtem et al., 2010; Vidya et al., 2013).

Raman spectra of calcium tungstate (CaWO₄) powder, with a calcination temperature in the range of 300-800°C, are measured in the wave number range of 100-1,000 cm⁻¹ as shown in Figure 3. It was shown that the occurrence of vibration peaks was not found at temperatures between 300 and 500°C, but when the temperature increased to between 600 and 800°C an internal mode of vibration was found at 912, 838, 796, 400 and 333 cm⁻¹ in a vibration mode of $\nu_1(\text{Ag})$, $\nu_3(\text{Bg})$, $\nu_3(\text{Eg})$, $\nu_4(\text{Bg})$ and $\nu_2(\text{Ag})$, respectively, with free rotation vibration at 210 cm⁻¹ and external mode of vibration at 115 cm⁻¹. The vibration mode at Ag, Bg and Eg meant that the vibration of W-O symmetric stretching was in the molecular ionic of [WO₄]²⁻.

This was consistent with a previous research (Titipun et al., 2010; Vidya S et al., 2013).

Figure 4 shows the X-ray diffraction pattern (XRD) of calcium tungstate (CaWO_4) powder after calcination at 300-800°C for 4h. It was found that when the calcination temperature reached 300°C, the XRD pattern showed the calcium tungstate (CaWO_4) phase as the main phase, while the substrates of calcium carbonate (CaCO_3 JCPDS file no. 85-1108, $\diamond$) and tungsten trioxide (WO_3 JCPDS file no. 83-0950, $\blacklozenge$) phase was seen as the minor one. When the calcination temperature was increased to 400-500°C, the peak intensity of substrate phase was reduced gradually. The XRD pattern was consistent with calcium tungstate (CaWO_4 JCPDS file no. 41-1431) as a pure phase up to the calcination temperature of 600°C, while a substrate phase was not found. When calcination was at a higher temperature of 700-800°C, the XRD pattern was consistent with calcium tungstate (CaWO_4) as a pure phase without a pyrochlore phase. When temperature in the calcination increases, intensity of the CaWO_4 peak increases. Thus, the calcination temperature influences the crystallinity of CaWO_4 when temperature in the calcination and crystallinity of CaWO_4 increases.

Rietveld refinement analysis performed on the XRD patterns of CaWO_4 powder calcined at 600°C are shown in Figure 5. All the diffraction peaks of CaWO_4 matched the model peaks very well, with a chi square (χ^2) value of 1.51, which fits well with the data. The lattice parameter was computed by using d-spacing values and the respective (h, k, l) parameters gave the results of $a = b = 5.2392 \pm 0.0002$ and $c = 11.3710 \pm 0.0005$, with $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$ assigned to a type-scheelite tetragonal structure in the $I4_1/a$ space group, which is consistent with a previous research (Shan et al., 2009; Parhi et al., 2008).

The morphology of calcined powder was characterized via a scanning electron microscope (SEM), as shown in Figure 6, where the powder of CaWO_4 was calcined at 600°C for 4 h (a) and 800°C for 4 h (b) consecutively. The particle of powder was found to be polygon shaped, on a micrometer scale. The uniformed size and distribution of the particle were narrow, and the particle size distribution of the calcined powder is shown in Figure 7. No other phase or pyrochlore phases were found, which suggested that the powder was homogeneous. At 800°C [Figure 6(b)], the particles are larger than 600°C [Figure 6(a)], and connection occurred on the edge. The calcination temperature was expected to have enough power to cause melting at the edge. The average particle sizes and standard deviation of CaWO_4 powder calcined at 600°C and 800°C were 0.20 ± 0.03 and 0.83 ± 0.22 μm , respectively. Average particle sizes found that actual ones increased with increasing calcination temperature. Therefore, the calcination temperature affected the particle size of CaWO_4 , which corresponded to the XRD result.

The optical absorbance of the CaWO_4 powder shown in Figure 8(a) reached maximum absorbance within the UV region, from which the absorbance decreased with wavelength towards the NIR region. The optical energy gap (E_g) of CaWO_4 powder, calculated from UV absorbance using the equation proposed by Wood and Tauc, is shown below in Equation (1) (Thongtem et al., 2010; Vidya et al., 2013).

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

(1)

where α is the absorbance, h is the Planck constant, ν is the photon frequency, E_g is the energy gap, and n is a constant that characterizes the nature of the band transition. The transitions for $n = 1/2, 2, 3/2$ and 3 , are allowed directly, allowed indirectly, forbidden directly, and forbidden indirectly, respectively. Thongtem et al., (2010)

showed CaWO_4 with a scheelite tetragonal structure showing electronic transition allowed directly ($n = 1/2$). The optical energy gap (E_g) can be obtained from extrapolation of the straight-line portion of the $(\alpha h\nu)^{1/n}$ versus $h\nu$ plot to $h\nu = 0$, as shown in Figure 8(b). Thus, the optical energy gap (E_g) of CaWO_4 is 3.78 eV.

Conclusion

In this study, calcium tungstate (CaWO_4) powder was synthesized by the conventional solid state reaction method using CaCO_3 from chicken eggshell waste as a starting material. The calcination temperature was found to have a pronounced effect on the phase formation and particle size of calcined CaWO_4 powder. This resulted in the phase formation and particle of CaWO_4 depending on the calcination condition.

Acknowledgments

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

References

- Stadelman WJ (2000). Eggs and egg products: Encyclopedia of Food Science and Technology. 2nd ed. New York, US: John Wiley & Sons, pp. 593–599
- Tacon AGJ (1982). Utilisation of chick hatchery waste: the nutritional characteristics of day-old chicks and egg shells. Agric. Wastes. 4: 335–343
- Christmas RB, Harms RH (1976). Utilization of egg shells and phosphoric acids as a source of phosphorus and calcium in the diet of White Leghorn cockerels. Poult. Sci. 55: 264–267

Toro P, Quijada R, Yazdani-Pedram M, Arias JL (2007). Eggshell, a new bio-filler for polypropylene composites. *Mater. Lett.* 61 (22): 4347–4350

Chojnacka K (2005). Biosorption of Cr(III) ions by eggshells. *J. Hazard. Mater.* 121 (1–3): 167–173

Park HJ, Jeong SW, Yang JK, Kim BG, Lee SM (2007). Removal of heavy metals using waste eggshell. *J. Environ. Sci, China*: 19 (12): 1436–1441

Vijayaraghavan K, Jegan J, Palanivelu K, Velan M (2005). Removal and recovery of copper from aqueous solution by eggshell in a packed column. *Miner, Eng*: 18 (5): 545–547

Zheng W, Li XM, Yang Q, Zeng GM, Shen XX, Zhang Y, Liu JJ (2007). Adsorption of Cd(II) and Cu(II) from aqueous solution by carbonate hydroxylapatite derived from eggshell waste. *J. Hazard. Mater.* 147 (1–2): 534–539

Tsai WT, Yang JM, Lai CW, Cheng YH, Lin CC, Yeh CW (2006). Characterization and adsorption properties of eggshells and eggshell membrane. *Bioresour. Technol.* 97 (3): 488–493

Tsai WT, Hsien KJ, Hsu HC, Lin CM, Lin KY, Chiu CH (2008). Utilization of ground eggshell waste as an adsorbent for the removal of dyes from aqueous solution. *Bioresour. Technol.* 99 (6): 1623–1629

Wei Z, Xu C, Li B (2009). Application of waste eggshell as low-cost solid catalyst for biodiesel production. *Bioresource Technology*. 100 (11): 2883-2885

Fabio SM, Patrik OR, Célia MTC, Marcos ASS (2007). Physicochemical study of CaCO_3 from egg shells. *Ciencia e Tecnologia de Alimentos*. 27 (3): 658–662

Flemming AA, Ljerka B (1991). Infrared spectra of amorphous and crystalline calcium carbonate. *Acta. Chem. Scand*. 45: 1018-1024

Titipun T, Sukjit K, Budsabong K, Anukorn P, Somchai T (2010). Luminescence and absorbance of highly crystalline CaMoO_4 , SrMoO_4 , CaWO_4 and SrWO_4 nanoparticles synthesized by co-precipitation method at room temperature. *J. Alloys and Compounds*. 506(1): 475–48

Vidya S, Solomon S, Thomas JK (2013). Synthesis of Nanocrystalline CaWO_4 as Low-Temperature Co-fired Ceramic Material: Processing, Structural and Physical Properties. *J. Electronic Materials*. 42(1): 129-137

Shan Z, Wang Y, Ding H, Huang F (2009). Structure-dependent photocatalytic activities of MWO_4 ($\text{M} = \text{Ca, Sr, Ba}$). *J. Molecular Catalysis A. Chem*. 302: 54-58

Parhi P, Karthik TN, Manivannan V (2008). Synthesis and characterization of metal tungstates by novel solid-state metathetic approach. *J. Alloys and Compounds*. 465: 380-386

Titipun T, Sukjit K, Budsabong K, Anukorn P, Somchai T (2010). Luminescence and absorbance of highly crystalline CaMoO_4 , SrMoO_4 , CaWO_4 and SrWO_4 nanoparticles synthesized by co-precipitation method at room temperature. J. Alloys and Compounds. 506: 475-481

Table Headings

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

Figure Legends

Figure 1 The TG-DTA curves of the precursor mixture of powders before calcination of CaWO_4 .

Figure 2 FT-IR spectra of calcium tungstate (CaWO_4) powder after calcination at 300-800°C.

Figure 3 Raman spectra of calcium tungstate (CaWO_4) powder after calcination at 300-800°C.

Figure 4 The X-ray diffraction pattern (XRD) of calcium tungstate (CaWO_4) powder after calcination at 300-800°C.

Figure 5 Rietveld analysis of XRD patterns of CaWO_4 powder after calcination at 600°C.

Figure 6 SEM image of CaWO_4 powder calcined at 600°C for 4 h (a) and 800°C for 4 h (b) consecutively.

Figure 7 Particle size distribution of CaWO_4 powder calcined at 600°C for 4 h (a) and 800°C for 4 h (b), consecutively.

Figure 8 Absorbance spectrum of CaWO_4 powder after calcination at 600°C (a) and the $(\alpha h\nu)^2$ vs $h\nu$ plots of CaWO_4 (b).

Table 1

Oxide	Wt. %
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

Figure 1

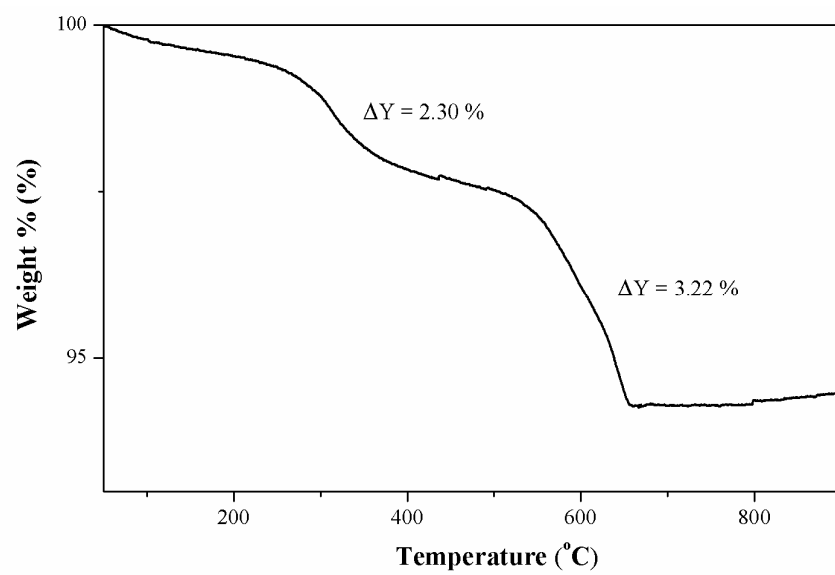


Figure 2

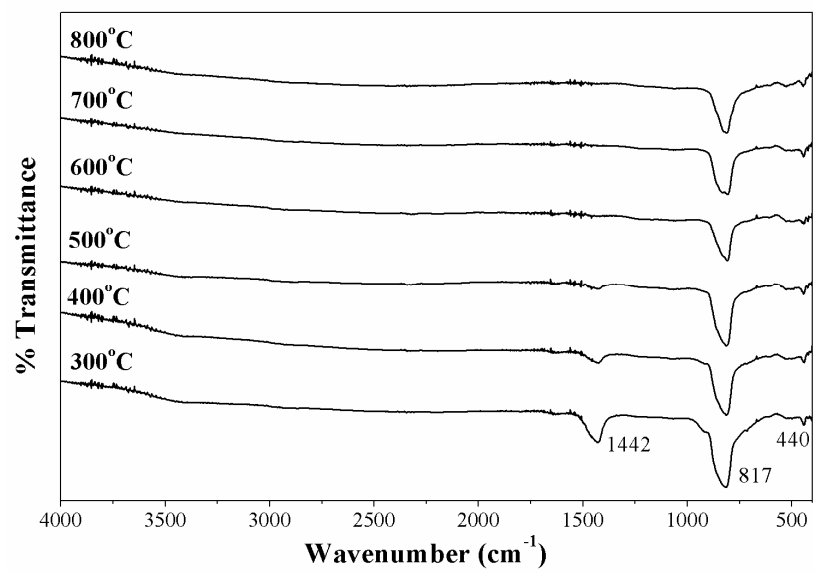


Figure 3

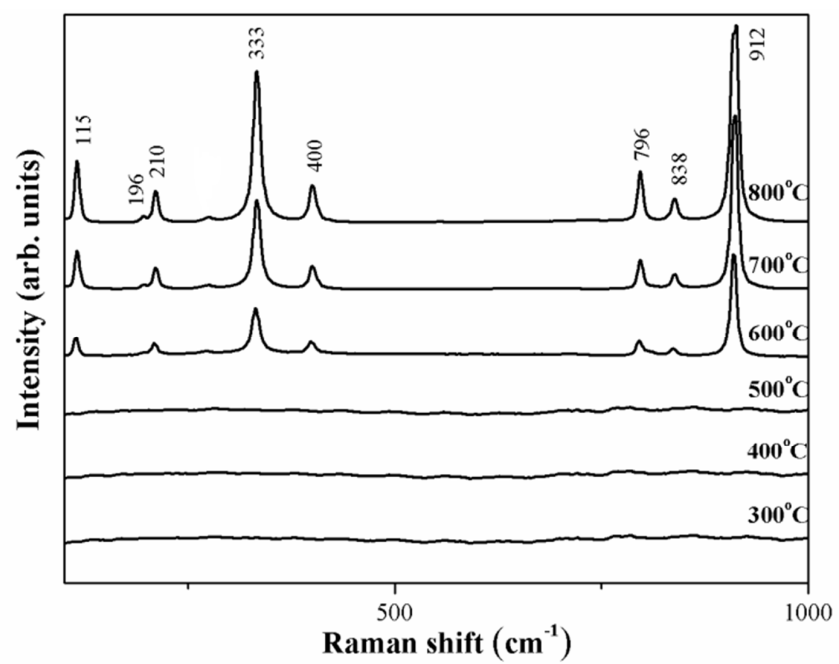


Figure 4

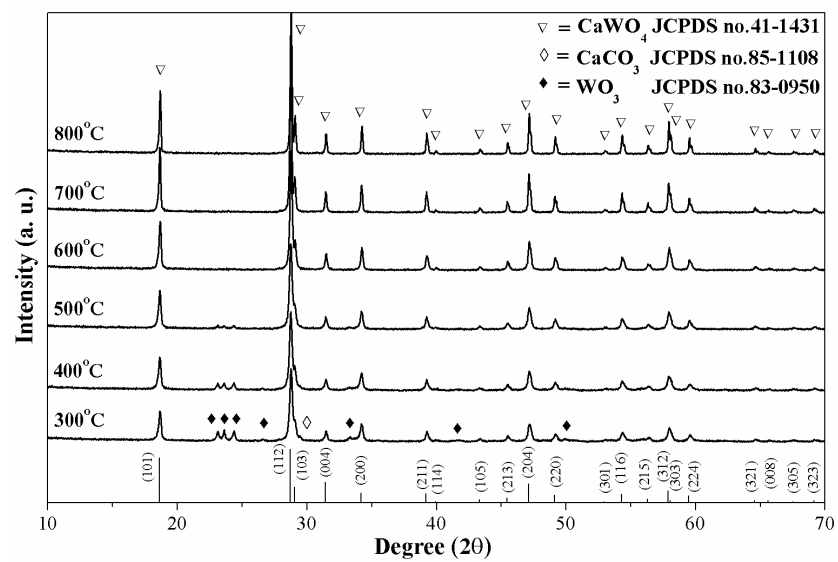


Figure 5

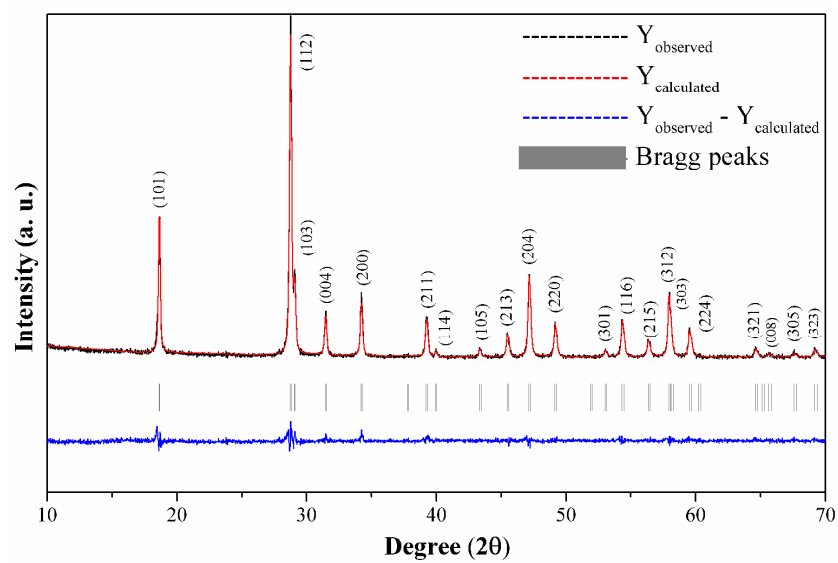


Figure 6

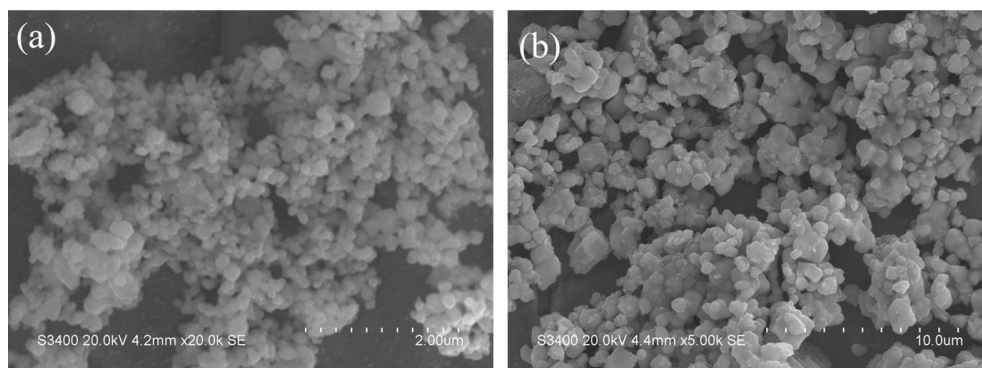


Figure 7

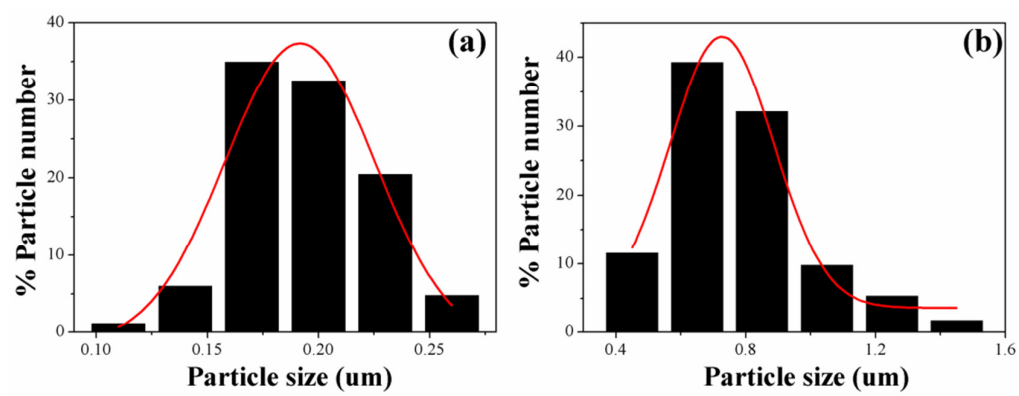
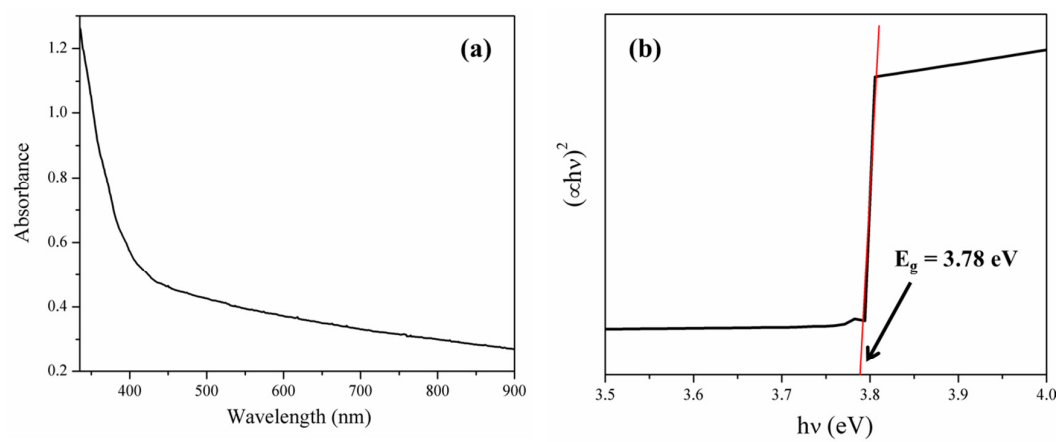


Figure 8



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

Phonphan Kamkum¹, Narin Atiwongsangthong², Rangson Muanghlua², Naratip

Vittayakorn^{1,3,4}

¹ Electroceramic Research Laboratory, College of Nanotechnology, King Mongkut's

Institute of Technology Ladkrabang, Bangkok 10520, Thailand

² Department of Electronics Engineering Faculty of Engineering, King Mongkut's

Institute of Technology Ladkrabang, Bangkok 10520, Thailand

³ Department of Chemistry, Faculty of Science, King Mongkut's Institute of

Technology Ladkrabang, Bangkok 10520, Thailand

⁴ Advanced Materials Research Unit, Faculty of Science, King Mongkut's Institute of

Technology Ladkrabang, Bangkok 10520, Thailand

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 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.

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

* 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).

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 it has high nutritional contents such as calcium, phosphorus and magnesium [3]. Eggshell was to be 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 an alternative to expensive activated carbon as a low-cost absorbent. Many researchers proposed the effectiveness of heavy metal sorption such as Cu, Cr and Cd [5-8] and the removal of dye effluents [9, 10]. Furthermore, eggshells have 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 high purity of CaCO_3 and Nb_2O_5 . Nevertheless, using CaCO_3 from 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 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 $\text{CaCO}_3 + \text{Nb}_2\text{O}_5 \rightarrow \text{Ca}_4\text{Nb}_2\text{O}_9 + \text{CO}_2$. After being ball milled for 18 hours with ethyl alcohol. The mixture powder was dried and calcined at various conditions, that the temperatures ranging from 500 °C to 1,200 °C and the soaking times ranging from 0.5 h to 8 h with heating and cooling rates of 10 °C/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 °C/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 °C/min in air from room temperature to 900 °C for find the range of calcination temperature. After calcined, calcined powder was investigated by Fourier transform infrared spectroscopy (Spectrum GX spectrometer, Perkin Elmer) measured in the ranging from 400 to 4,000 cm^{-1} , raman spectroscopy (DXR smart Raman, Thermo scientific) measured in the ranging from 100 to 1,000 cm^{-1} and X-ray diffraction (X'Pert MPD, Philips) measured in the ranging 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 400°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 is consisted 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 $10\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$ from room temperature to $900\text{ }^\circ\text{C}$ in air is displayed in Figure 1. TGA curve shows two states of weight losses. The first weight loss in the temperature ranging from 250 to $400\text{ }^\circ\text{C}$ with a weight decrease around 3.35%. This investigates correspondingly to the decomposition of an organic compound inside calcium carbonate (CaCO_3) that was synthesized from chicken eggshell [14]. By increased the temperature up to $900\text{ }^\circ\text{C}$, the second state of weight loss was observed within temperature range from 600 to $700\text{ }^\circ\text{C}$ 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) [14] following the reaction: $\text{CaCO}_3(\text{s}) \xleftarrow{\text{heat}} \text{CaO}(\text{s}) + \text{CO}_2(\text{g})$ [14]. These results were used to determine the range of the calcination temperatures for study the effect of heat treatment on phase formation, the mixture powder was calcined between 500 and $1200\text{ }^\circ\text{C}$ for 4 h.

Figure 2 illustrates FT-IR spectra of calcined powder taken at room temperature in temperature range of 500-1200°C and wave number range of 400-4,000 cm^{-1} . The typical absorption band at 1411 cm^{-1} corresponded to CO_3^{2-} anion in asymmetric stretching vibration mode [15, 16]. By increasing the calcination temperature, carbonate band decreased significantly and disappeared at 900°C, which related to the disappearance of CaCO_3 substrate in calcined powder in the TGA result previously. Furthermore, the metal oxide band was observed 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 [15] and Nb-O stretching vibrations [17,18] 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 Figure 3. The spectrum presented for powder calcined at temperature range of 500-1200°C in the range 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 and 990 cm^{-1} related to Nb = O terminal asymmetric and symmetric stretching [19], respectively. Three vibration modes at around 650, 260 and 100 cm^{-1} related to Nb-O bridging stretching, O-Nb-O bending [19] and lattice vibration [18], 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 [20]. The Nb-O

stretching vibrations band were occurred in the range $500\text{-}700\text{ cm}^{-1}$ and O-Nb-O bending vibrations band were occurred in the range $100\text{-}450\text{ cm}^{-1}$ [18]. 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 Figure 4. For uncalcined powder and powder calcined at $500\text{-}600^{\circ}\text{C}$, 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 between 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 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 peak at (114) and (310) separated obviously which indicating that $\text{Ca}_4\text{Nb}_2\text{O}_9$ still a pure phase without a pyrochlore phase and 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 (Figure 5, 6 and 7). Figure 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 $400\text{-}4,000\text{ cm}^{-1}$. The typical absorption band at 1411 cm^{-1} corresponded to the CO_3^{2-} anion in asymmetric stretching vibration mode [15, 16]. 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 observed at 400-900 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 [15] and the peaks at 867 cm^{-1} corresponded to Nb-O stretching vibrations mode [17, 18]. 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. Figure 6 shows Raman spectrum of powder calcined at 800°C in soaking time ranging from 0.5 to 8 h of the range 100-1000 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 related to Nb=O terminal asymmetric [19]. The vibration mode at 794 cm^{-1} corresponded to stretching vibrations of the NbO_6 octahedra [20]. Vibration mode at around 845 cm^{-1} related to Nb-O stretching vibrations. The Nb-O stretching vibrations band and O-Nb-O bending vibrations band were occurred in the range 500-700 cm^{-1} and range 100-450 cm^{-1} respectively[18]. 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 compared 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 Figure 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 calcined at 8 h, the precursor phases of CaCO_3 and Nb_2O_5 disappeared completely. Figure 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 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 Figure 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 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 $1.47 \pm 0.28 \text{ }\mu\text{m}$, respectively. Average particle sizes tend to increases 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 [21, 22]:

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

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 (Figure 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 $1/T$ (Figure 11). So, the activation energy was obtained as $1131 \pm 28 \text{ kJ mol}^{-1}$. Figure 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 increased the temperature, the ϵ_r and $\tan \delta$ values show slightly independent 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 were 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 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.

Acknowledgments

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

Reference

- [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) 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.* 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] R. C. Pullar, J. D. Breeze, N. Mc. N. Alford, Characterization and Microwave Dielectric Properties of $M^{2+}Nb_2O_6$ Ceramics, *J. Am. Ceram. Soc.* 88 (2005) 2466–2471.
- [13] Y. C. Zhang, Z. X. Yue, Z. Gui and L. T. Li, Microwave dielectric properties of $(Zn_{1-x}Mg_x)Nb_2O_6$ ceramics, *Mater. Lett.* 57 (2003) 4531–4534.
- [14] 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
- [15] J. Bezjak, A. M. Abakumov, A. Recnik, M. M. Krzmanc, B. Jancar, D. Suvorov, The local structure and composition of $Ba_4Nb_2O_9$ -based oxycarbonates, *J. Solid State Chem.* 183 (2010) 1823–1828

- [16] A. S. Kamba, M. Ismail, T. A. T. Ibrahim, Z. A. B. Zakaria, Synthesis and Characterisation of Calcium Carbonate Aragonite Nanocrystals from Cockle Shell Powder (*Anadara granosa*), *J. Nanomater.* 2013 (2013) 1-9
- [17] D. Stosic, S. Bennici, V. Pavlovic, V. Rakic, A. Auroux, Tuning the acidity of niobia: Characterization and catalytic activity of Nb₂O₅-MeO₂ (Me = Ti, Zr, Ce) mesoporous mixed oxides, *Mater. Chem. Phys.* 146 (2014) 337-345
- [18] K. C. Mathai, S. Vidya, A. John, S. Solomon, J. K. Thomas, Structural, Optical, and Compactness Characteristics of Nanocrystalline CaNb₂O₆ Synthesized through an Autoigniting Combustion Method, *Adv. Cond. Matter. Phys.* 2014 (2014) 1-6
- [19] J. Y. Liang, C. H. Wu, Y. Zheng, P. Shen, S.Y. Chen, Structure and optical property changes of Nb₂O₅ particles by Q-switched laser pulses in water, *Appl. Phys. A.* 115 (2014) 1429-1438
- [20] G. G. Yao, P. Liu, Low-temperature sintering and microwave dielectric properties of (1-x)Mg₄Nb₂O₉-xCaTiO₃ ceramics, *Physica B.* 405 (2010) 547-551
- [21] N. Chaiyo, R. Muanghlua, S. Niemcharoen, B. Boonchom, P. Seeharaj, N. Vittayakorn, Non-isothermal kinetics of the thermal decomposition of sodium oxalate Na₂C₂O₄, *J. Therm. Anal. Calorim.* 107 (2012) 1023-1029
- [22] 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

Table Heading

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

Figure Legends

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

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

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

Figure 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.

Figure 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.

Figure 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.

Figure 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.

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

Figure 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.

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

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

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

Table 1

Oxide	Wt. %
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

Figure 1

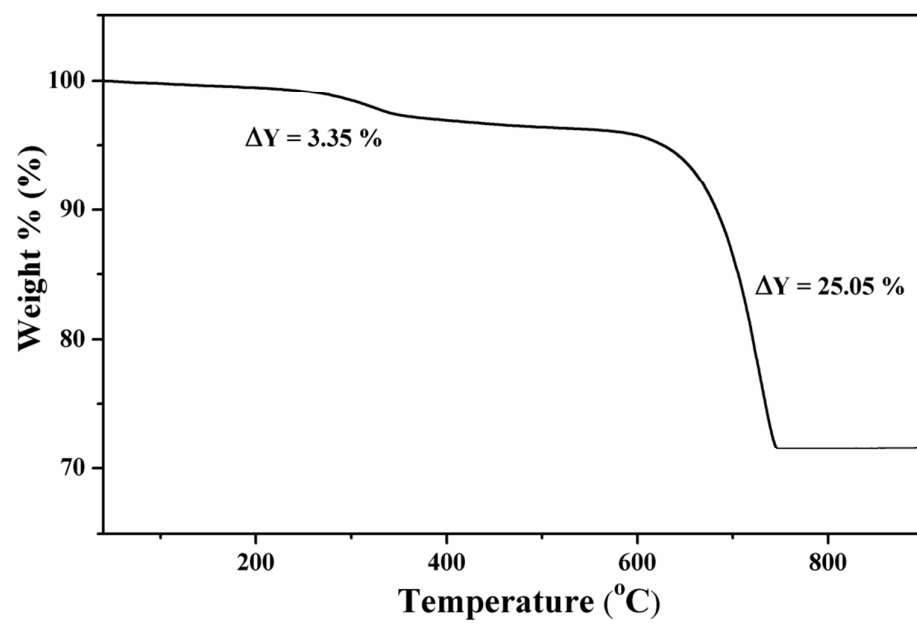


Figure 2

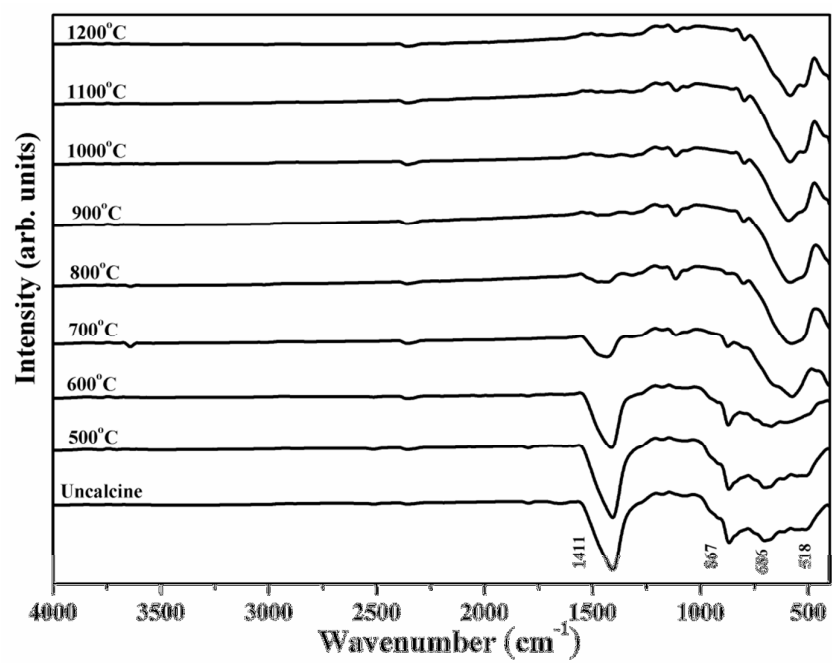


Figure 3

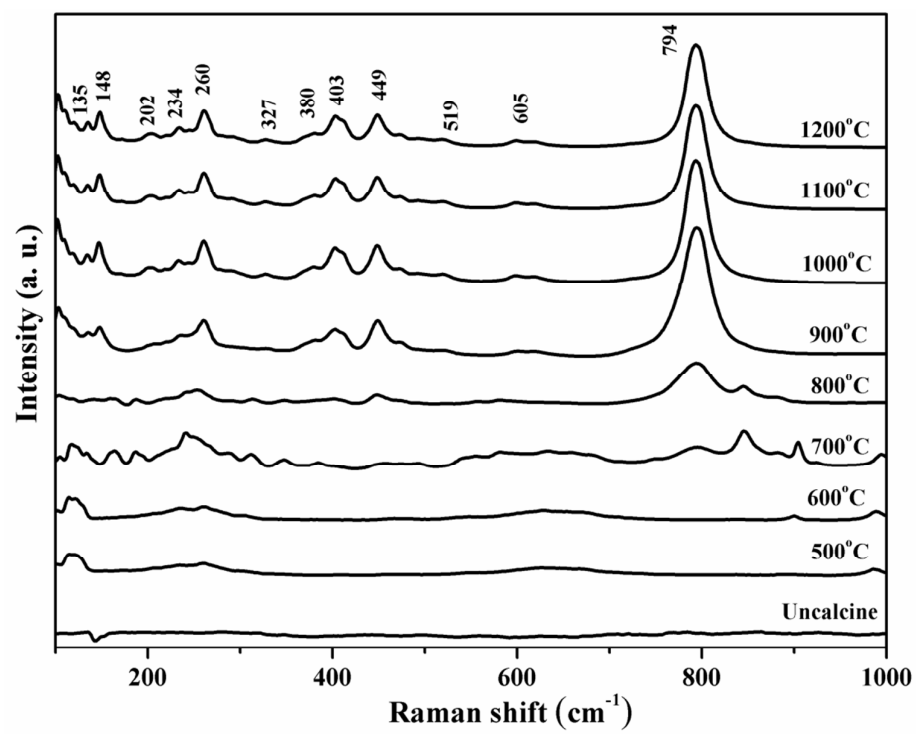


Figure 4

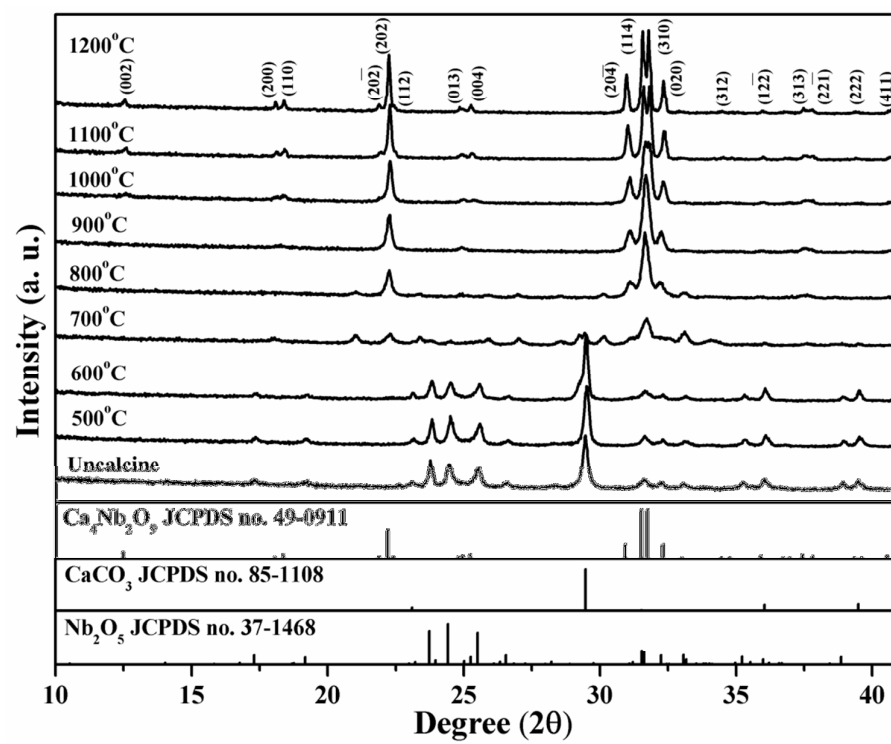


Figure 5

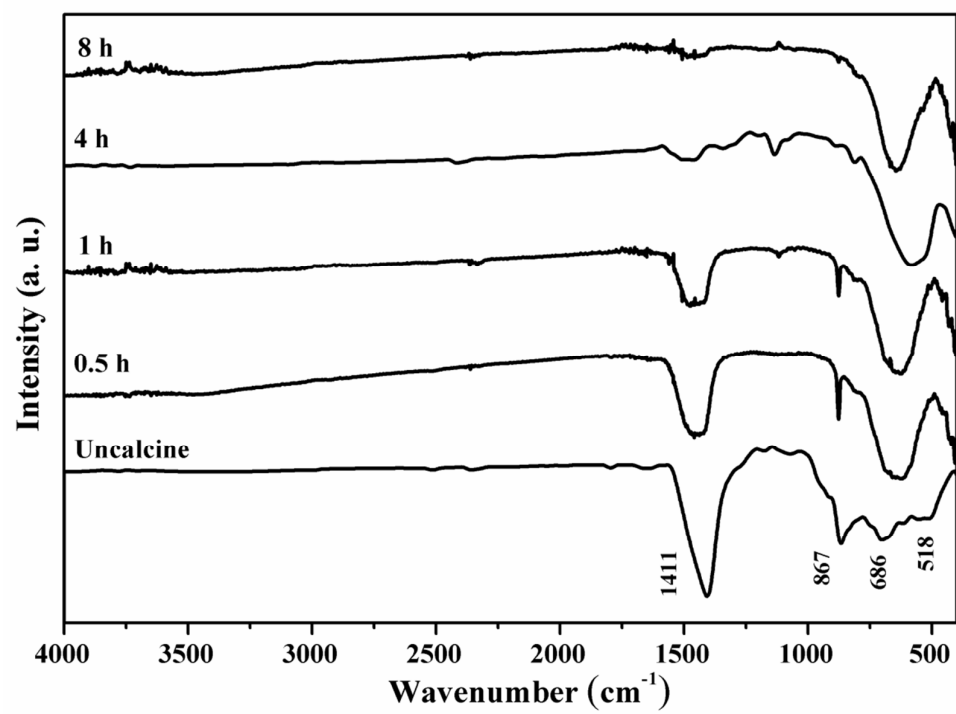


Figure 6

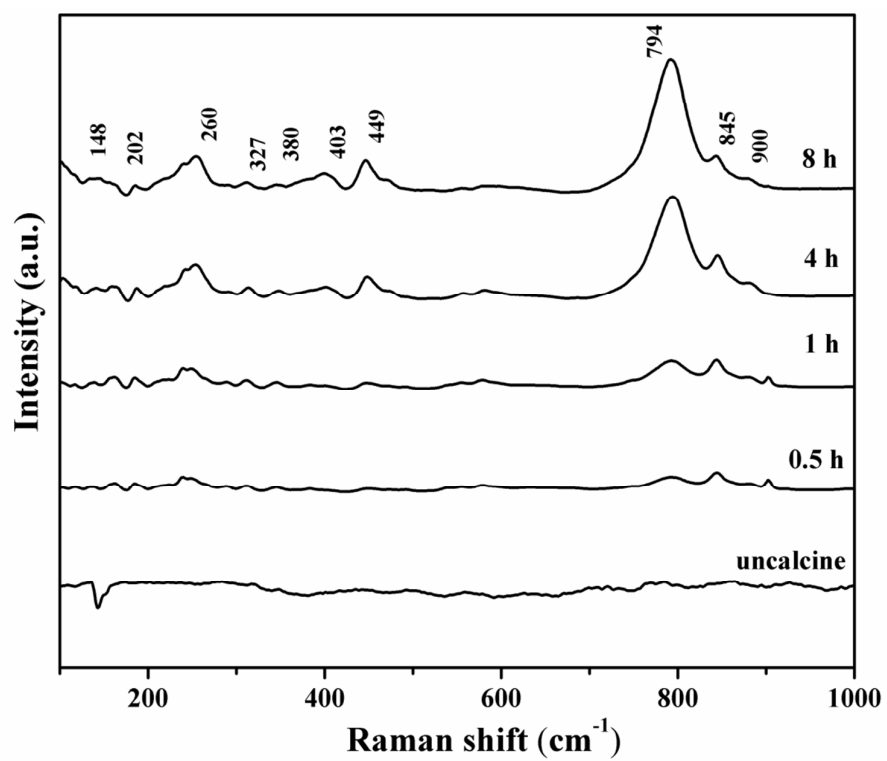


Figure 7

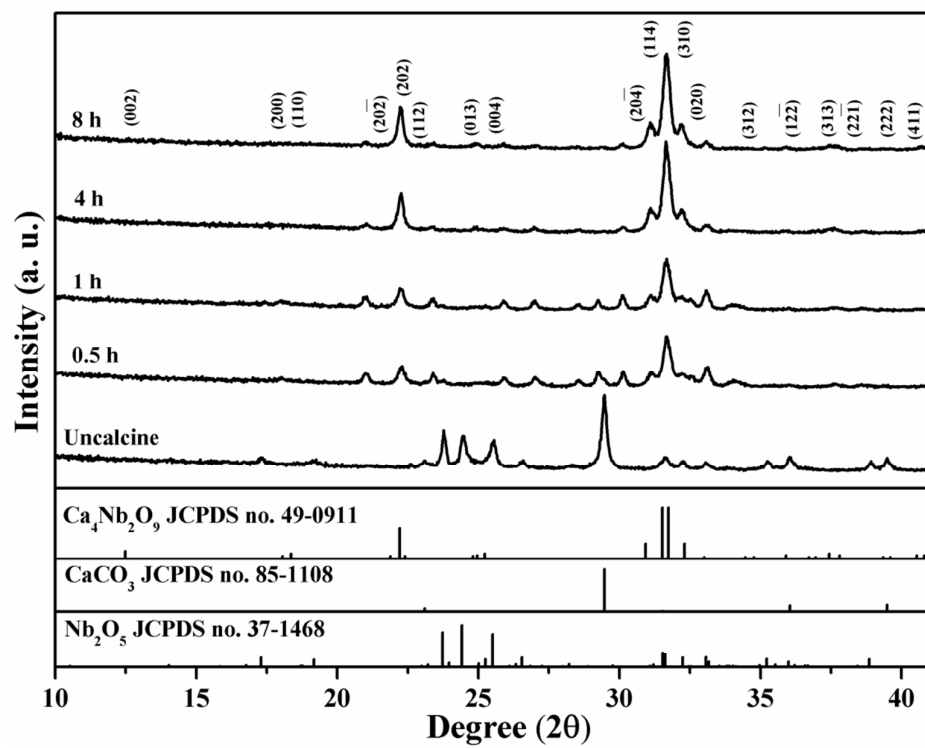


Figure 8

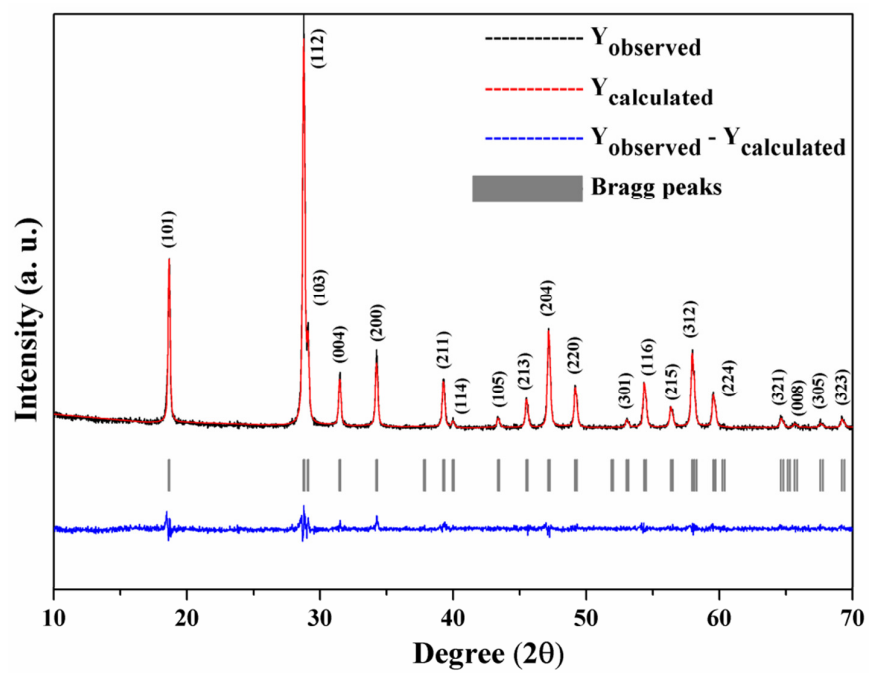


Figure 9

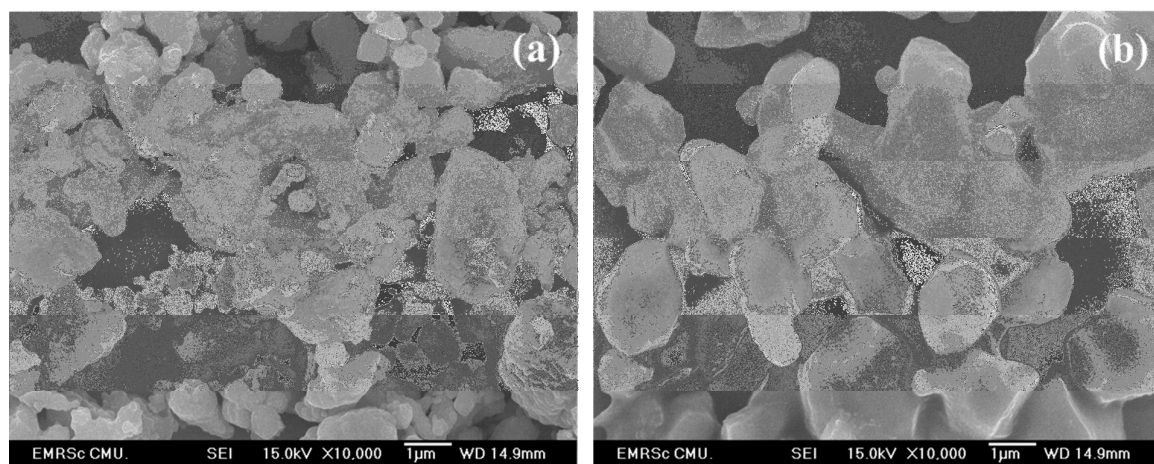


Figure 10

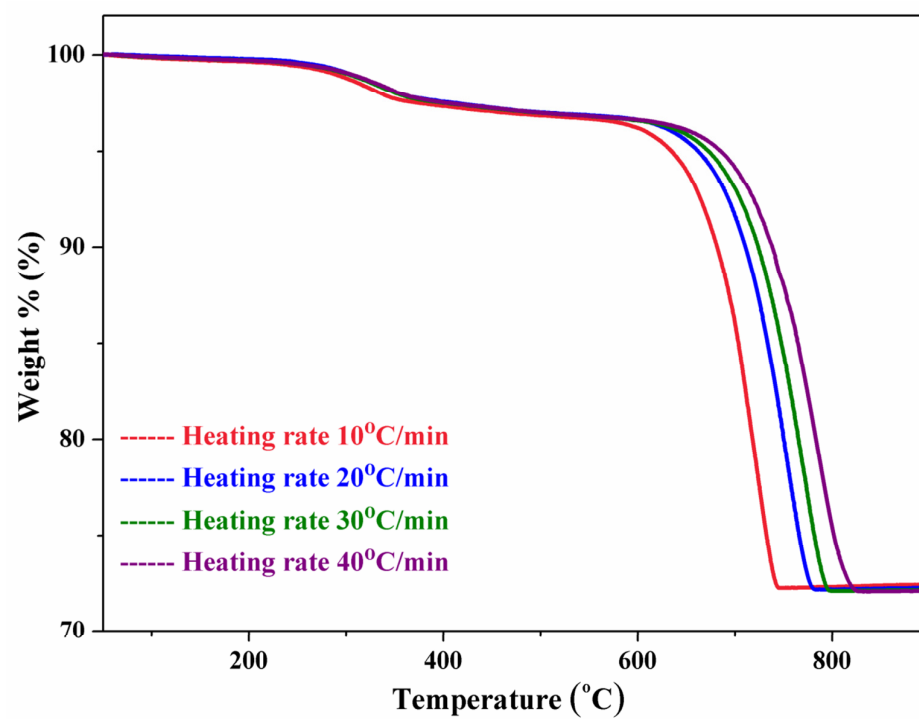


Figure 11

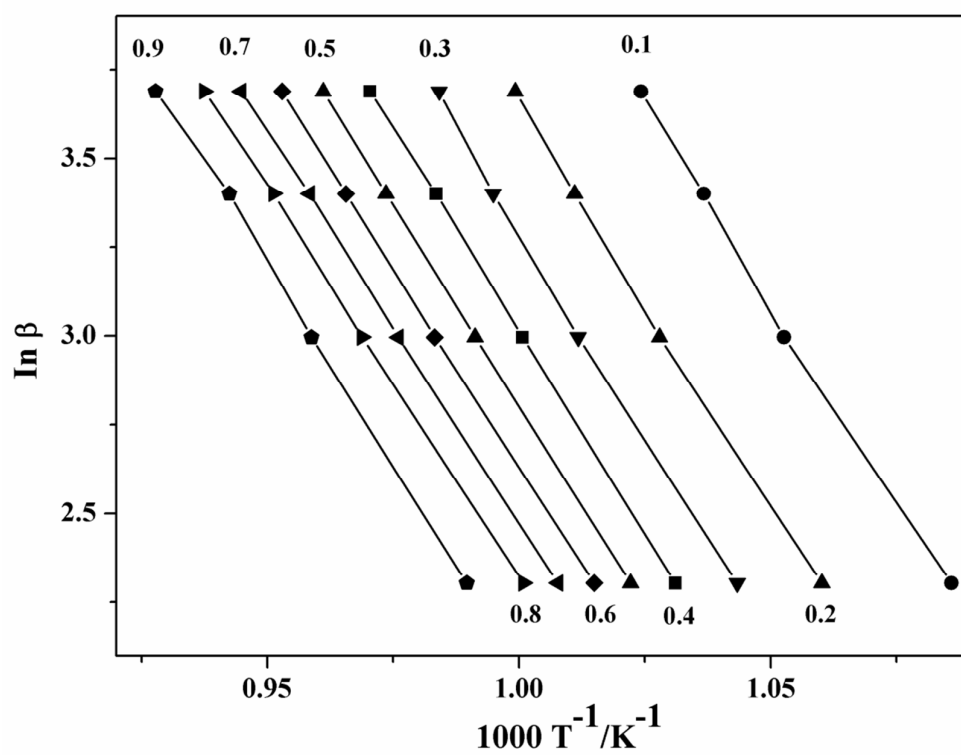
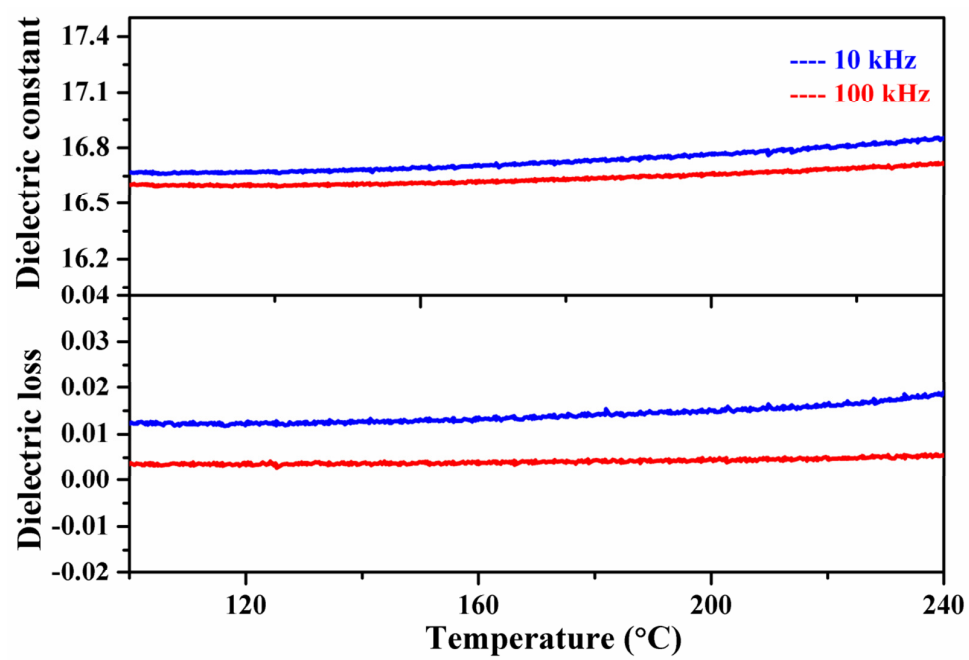


Figure 12



ประวัตินักวิจัย

หัวหน้างานวิจัย

1. ชื่อ-นามสกุล (ภาษาไทย) นายณราธิป วิทยากร
ชื่อ - นามสกุล (ภาษาอังกฤษ) Mr. Naratip Vittayakorn
3. เลขหมายบัตรประจำตัวประชาชน 3500100413242
4. ตำแหน่งปัจจุบัน ผู้ช่วยศาสตราจารย์
5. หน่วยงาน สาขาวิชาเคมี คณะวิทยาศาสตร์
สถาบันเทคโนโลยีพระจอมเกล้าเจ้าคุณทหารลาดกระบัง
เขต ลาดกระบัง กรุงเทพฯ 10520
โทรศัพท์ 089-7002136 โทรสาร 02-3264415
E-mail Address naratipcmu@yahoo.com,
kvnarati@kmitl.ac.th

5. ประวัติการศึกษา

- | | | |
|-----|--|-------------------------------|
| 5.1 | ปริญญาตรีสาขา วัสดุศาสตร์
สถาบันมหาวิทยาลัยเชียงใหม่ | ปีที่จบ ค.ศ.1999
ประเทศไทย |
| 5.2 | ปริญญาโทสาขา วัสดุศาสตร์
สถาบัน มหาวิทยาลัยเชียงใหม่ | ปีที่จบ ค.ศ.2001
ประเทศไทย |
| 5.3 | ปริญญาเอกสาขา วัสดุศาสตร์
สถาบัน มหาวิทยาลัยเชียงใหม่ | ปีที่จบ ค.ศ.2005
ประเทศไทย |

6. สาขาวิชาการที่มีความชำนาญพิเศษ (แตกต่างจากวุฒิการศึกษา) ระบุสาขาวิชาการ
Electroceraic synthesis, Crystal Chemistry, Piezoelectric and Dielectric Materials
7. ประสบการณ์ที่เกี่ยวข้องกับการบริหารงานวิจัยทั้งภายในและภายนอกประเทศ
 - 7.1 ประสบการณ์ที่เกี่ยวข้องกับงานวิจัย
 1. **Assistant Professor of Material Science (2008-present)** Department of Chemistry, Faculty of Science, King Mongkut' Institute of Technology Ladkrabang, Bangkok, THAILAND
 2. **Researcher (2008-present)** *Nanotechnology* Research Center, King Mongkut's Institute of Technology Ladkrabang, Bangkok, THAILAND
 3. **Visiting scientist (2007)** Electroceraic research Laboratory, Faculty of material Science, Department of Mechanical Engineering, Oregon State University, OR, USA
 4. **Visiting scientist (2003-2005),** Electroceraics Laboratory, Materials Science and Engineering Department, Iowa State University IA USA.
 5. **Assistance Researcher (2000-2002)** Chiang Mai University
 6. **Teaching Assistant (1999-2002)** Chiang Mai University

7. Assistant Researcher (1998-1999) Chiang Mai University
8. Reviewer of "Journal of Material Science"
9. Reviewer of "Solid State Science"
10. Reviewer of "Journal of European Ceramic Society "
11. Reviewer of "Phase Transition"
12. Reviewer of "Journal of Physica Scripta"
13. Reviewer of "Journal of Alloy and compound"
14. Reviewer of "Journal of American Ceramic Society"
15. Reviewer of "Ferroelectrics"
16. Reviewer of "Materials Science and Engineering B"

7.2 ผลงานวิจัย

บทความทางวิชาการ

1. บทความเรื่อง "การเตรียมผงเซรามิกด้วยวิธีการโซล-เจล" วารสารเพื่อห้องปฏิบัติการ วัด/ทดสอบ วิเคราะห์/วิจัย และ ควบคุม คุณภาพ Lab. Today ฉบับที่ 38 ธันวาคม 2549 หน้า 47-51
2. บทความเรื่อง "เซรามิกนาโนคอมโพสิต" วารสารวิทยาศาสตร์ลาดกระบัง ปีที่ 15 ฉบับที่ 2 เดือน กรกฎาคม- ธันวาคม 2549 หน้า 67-73
3. บทความเรื่อง "การลดขนาดวัสดุ Comminution of Materials" วารสารเพื่อห้องปฏิบัติการ วัด/ทดสอบ วิเคราะห์/วิจัย และ ควบคุม คุณภาพ Lab. Today ปีที่ 6 ฉบับที่ 40: ธันวาคม 2549 หน้า 49-52
4. บทความเรื่อง "วิธีการสังเคราะห์แบบเผาไหม้" วารสารวิทยาศาสตร์ลาดกระบัง ปีที่ 20 ฉบับที่ 1 เดือน มกราคม – มิถุนายน 2554 หน้า 45-59

ผลงานวิจัยที่ยื่นขอจดทะเบียนสิทธิบัตร

1. เลขที่คำขอจดทะเบียน 1201000726 กรรมวิธีการผลิตโมโนแคลเซียมฟอสเฟตไดไฮเดรต ($\text{Ca}(\text{HPO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$) จากเปลือกหอยแครงและผลิตภัณฑ์ที่ได้จากกรรมวิธีดังกล่าว, 24 กุมภาพันธ์ 2555
2. เลขที่คำขอจดทะเบียน 1201000727 กรรมวิธีการผลิตไดแคลเซียมฟอสเฟตแอนไฮไดรต์ (CaHPO_4) จากเปลือกหอยแครงและผลิตภัณฑ์ที่ได้จากกรรมวิธีดังกล่าว, 24 กุมภาพันธ์ 2555
3. เลขที่คำขอจดทะเบียน 1201000728 กรรมวิธีการผลิตโมโนแคลเซียมฟอสเฟตโมโนไฮเดรต ($\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$) จากเปลือกหอยแครงและผลิตภัณฑ์ที่ได้จากกรรมวิธีดังกล่าว, 24 กุมภาพันธ์ 2555
4. เลขที่คำขอจดทะเบียน 1201003872 กรรมวิธีการประดิษฐ์คอปเปอร์ไทเทเนียมออกไซด์ ($\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}:\text{CCTO}$) โดยใช้เปลือกไข่เป็นแหล่งแคลเซียมคาร์บอเนต, 31 กรกฎาคม 2555

ผลงานวิจัยที่ตีพิมพ์ในวารสารระดับนานาชาติ

- 1 **N. Vittayakorn**, G. Rujijanagul, T. Tunkasiri, X. Tan and D. P. Cann. “Perovskite phase formation and ferroelectric properties of the PNN-PZN-PZT ternary system” *Journal of Materials Research* 18: 2882 (2003) Impact Factor 1.912
- 2 **N. Vittayakorn**, G. Rujijanagul, T. Tunkasiri, X. Tan and D. P. Cann, “Influence of processing conditions on the phase transition and ferroelectric properties of $\text{Pb}(\text{Zn}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$ - $\text{Pb}(\text{Zr}_{1/2}\text{Ti}_{1/2})\text{O}_3$ ceramics,” *Materials Science and Engineering: B.*, 108:258-265(2004) Impact Factor 0.924
- 3 David P. Cann, Ross Martin, Christi Taylor, **N. Vittayakorn** “Conductivity anomaly in CuInGaO_4 and $\text{CuIn}_2\text{Ga}_2\text{O}_7$ ceramics” *Materials letters*, 58 : 2141-2151(2004) Impact Factor 1.186
- 4 **N. Vittayakorn**, G. Rujijanagul, X. Tan, M. A. Marquardt, and D. P. Cann, “The morphotropic phase boundary and dielectric properties of $x\text{Pb}(\text{Zr}_{1/2}\text{Ti}_{1/2})\text{O}_3 - (1-x)\text{Pb}(\text{Ni}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$ binary solid solution” *Journal of Applied Physics.*, 96(9):5103-5109(2004) Impact Factor 2.255
- 5 David P. Cann, G. Rujijanagul , M. Marquardt, X. Tan and **N. Vittayakorn** “Influence of Processing Conditions on the Morphotropic Phase Boundaries and Ferroelectric Properties of $\text{Pb}(\text{Zn}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$ - $\text{Pb}(\text{Ni}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$ - $\text{Pb}(\text{Zr}_{1/2}\text{Ti}_{1/2})\text{O}_3$ System” *Proceeding of the 14th IEEE International Symposium on Applications of Ferroelectrics (ISAF-'04)*, August 2004, p. 274-277 (2004).
- 6 **N. Vittayakorn**, G. Rujijanagul, X. Tan, and D. P. Cann “Piezoelectric properties of $(1-x)\text{Pb}(\text{Zr}_{1/2}\text{Ti}_{1/2})\text{O}_3$ - $x\text{Pb}(\text{Zn}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$ ceramics prepared by the columbite-(wolframite) precursor method” *Current Applied Physics*, 6(3) (2006) P 303-306 Impact Factor 2006 = 1.184
- 7 C. Puchmark, G. Rujijanagul, S. Jiansirisomboon, T. Tunkasiri, **N. Vittayakorn**, T. Comyn and S.J. Milne “Mechanical property evaluation of PZT/ Al_2O_3 composites prepared by a simple solid-state mixed oxide method” *Current Applied Physics*, 6(3) (2006) P 323-326. Impact Factor 1.117
- 8 X. Zhao, H. He, **N. Vittayakorn**, and X. Tan, “Influence of Cation Order on the Electric Field-Induced Phase Transition in $\text{Pb}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$ -Based Relaxor Ferroelectrics ” *Journal of American ceramic society* 89(1) (2006) 202-209 Impact Factor 1.71

- 9 **N. Vittayakorn**, G. Rujijanagul, X. Tan, and D. P. Cann “Dielectric properties and morphotropic phase boundaries in the $x\text{Pb}(\text{Zn}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3 - (1-x) \text{Pb}(\text{Zr}_{1/2}\text{Ti}_{1/2})\text{O}_3$ pseudo-binary system” *Journal. Electroceramic* ,16 (2006) p.141-149 Impact Factor 2006 = 1.157
- 10 **Naratip Vittayakorn**, Theerachai Bongkarn and Gobwute Rujijanagul “Phase transition, dielectric and piezoelectric properties of perovskite $(\text{Pb}_{1-x}\text{Ba}_x)\text{ZrO}_3$ ceramics” *Physica B: Condensed Matter*. 387(1-2) (2006) p.415-420 Impact factor 2006 =0.872
- 11 **Naratip Vittayakorn** “Synthesis and a crystal structural study of microwave dielectric Zirconium Titanate (ZrTiO_4) powders via a mixed oxide synthesis route” *Journal of Ceramic Processing Research*,7(4) (2006) Impact factor 2006 = 0.534
- 12 **Naratip Vittayakorn** “Dielectric properties of bismuth doped Barium Titanate (BaTiO_3) ceramics” *Journal of Applied Science Research* 2(12) (2006) P.1319-1322
- 13 **Naratip Vittayakorn** “Phase formation and crystal structure of 0.9PZT-0.1PZN powders prepared by columbite precursor” *Journal of Applied Science Research* 2(12) (2006) P.1355-1358
- 14 **Naratip Vittayakorn**, Gobwute Rujijanagul and David P. Cann “Investigation of the influence of thermal treatment on dielectric properties in PZT–PZN ceramics” *Proceeding of the 15th IEEE International Symposium on Applications of Ferroelectrics (ISAF-'06), Sunset Beach, North Carolina, USA July 31 - August 02, 2006*
- 15 **Naratip Vittayakorn** and David P. Cann “Preparation and ferroelectric properties of pyrochlore-free $\text{Pb}(\text{Ni}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$ -based solid-solutions ” *Applied Physics A - Materials Science and Processing* 86(3) (2007) P. 403-408 Impact factor 2006 = 1.739
- 16 **Naratip Vittayakorn**, Gobwute Rujijanagul and David P. Cann “The improvement in dielectric and ferroelectric performance of PZT-PZN ceramics by thermal treatment” *Current Applied Physics, Volume 7, Issue 5, July 2007, Pages 582-585* Impact Factor 2006 = 1.184
- 17 **Naratip Vittayakorn**, Gobwute Rujijanagul and David P. Cann “Investigation of the influence of thermal treatment on the morphologies, dielectric and ferroelectric properties of PZT-Based Ceramics” *Journal of Alloys and Compounds, Volume 440, Issues 1-2, 16 August 2007, Pages 259-264* Impact Factor 2006 = 1.250
- 18 **Naratip Vittayakorn**, Gobwute Rujijanagul, David P. Cann and Tawee Tunkasiri “The Effect of Post-Sintering Annealing Induced Extrinsic

- Dielectric Properties in PZT-PZN Ceramics” *Ferroelectrics*, Volume 348 Pages 496-507 2007 Impact factor 0.459
- 19 Wasin Koonalintip, Supamas Wirunchit Sakda Trisak Pitak Laoratahakul and **Naratip Vittayakorn** “Phase formation and morphology of $\text{PbZrO}_3\text{-Pb}(\text{Ni}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$ powders via columbite precursor synthetic route” *Journal of solid mechanics and materials engineering*, Volumes 1 Number 4 Pages 519-528 2007
 - 20 **Naratip Vittayakorn** “Structural, Phase Transition and Ferroelectric Properties of $\text{Pb}(\text{Zr}_{1/2}\text{Ti}_{1/2})\text{O}_3\text{-Pb}(\text{Co}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$ Ceramic Synthesized by High-temperature Solid-state Reaction Technique” *Journal of Applied Science Research* 3(1) (2007) P.30-33
 - 21 **Naratip Vittayakorn** “Synthesis of Perovskite Phase Lead Zirconate-lead Nickel Niobate via Columbite Precursors” *Journal of Applied Science Research* 3(2) (2007) P.119-122
 - 22 **Naratip Vittayakorn** and Supamas Wirunchit “Perovskite formation, dielectric and ferroelectric properties of $\text{PbZrO}_3\text{-Pb}(\text{Ni}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$ ceramics via a columbite precursor synthetic route” *Smart Material. Structure*. 16 (2007) 851–857 Impact factor 2006 = 1.522
 - 23 **Naratip Vittayakorn** “Effects of strontium on the characteristics of $\text{Pb}(\text{Zr}_{1/2}\text{Ti}_{1/2})\text{O}_3\text{-Pb}(\text{Zn}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$ ceramics” *Phase transitions*, Volume 80, Issue 8, August 2007, Page 813-821, Impact Factor 2006 : 0.830
 - 24 **Naratip Vittayakorn**, Supamas Wirunchit Sakda Trisak, RangSan Muanglua and Susasak Niemcharoem “Perovskite phase formation, Phase transformations and electrical properties of lead nickel niobate-lead zirconate ceramics” *Ferroelectrics*, Volume 358, November 2007 , pages 42 – 48 Impact factor 0.459
 - 25 **Naratip Vittayakorn** and Theerachai Bongkarn “Influence of Strontium Doping on the Ferroelectric and Piezoelectric Properties of Lead Zinc Niobate-Lead Zirconate Titanate Ceramics” *Ferroelectrics*, Volume 358, November 2007 , pages 54 – 59 Impact factor 0.459
 - 26 Chien-Chih Huang, David P. Cann, Xiaoli Tan and **Naratip Vittayakorn** “Phase transitions and ferroelectric properties in $\text{BiScO}_3\text{-Bi}(\text{Zn}_{1/2}\text{Ti}_{1/2})\text{O}_3\text{-BaTiO}_3$ solid solutions” *Journal of Applied Physics*.,102, 044103 (2007) Impact Factor 2.498
 - 27 Sucheewan Nabunmee, Gobwute Rujijanagul, **Naratip Vittayakorn**, and David P. Cann “Observation of high dielectric constants in $x(\text{Pb}(\text{Zn}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3\text{-(0.2-x)}\text{Pb}(\text{Ni}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3\text{-0.8Pb}(\text{Zr}_{1/2}\text{Ti}_{1/2})\text{O}_3$ ternary solid solutions” *J. Appl. Phys.* 102, 094108 (2007) Impact Factor 2.498

- 28 David P. Cann, Chien-Chih Huang, Anurak Prasatkhetragarn, and **Naratip Vittayakorn**, "Phase Transitions and Dielectric Properties in $\text{NaNbO}_3\text{-Bi}(\text{Zn}_{1/2}\text{Ti}_{1/2})\text{O}_3$ Perovskite Solid Solutions," *Proceedings of the 13th US-Japan Seminar on Dielectric and Piezoelectric Ceramics*, Awaji-shima, Japan, (2007).
- 29 **Naratip Vittayakorn**, Supamas Wirunchit, Sakda Traisak, Rattikorn Yimnirun and Gobwut Rujijanagul "Development of Perovskite and Phase Transition in Lead Cobalt Niobate Modified Lead Zirconate Titanate System" *Current Applied Physics*, Volume 8, Issue 2, March 2008, Pages 128-133, Impact Factor 2006 = 1.184
- 30 G. Rujijanagul and **N. Vittayakorn** "Influence of fabrication processing on phase transition and electrical properties of $0.8\text{Pb}(\text{Zr}_{1/2}\text{Ti}_{1/2})\text{O}_3\text{-}0.2\text{Pb}(\text{Ni}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$ ceramics" *Current Applied Physics*, Volume 8, Issue 1, January 2008, Pages 88-92, Impact Factor 2006 = 1.184
- 31 **Naratip Vittayakorn** and Tawee Tunkasiri "Phase Transition and Dielectric Properties of Polycrystalline Lead Zirconate Titanate-Lead Cobalt Niobate" *Phys. Scr.* T129 199-204 December 2007 doi:10.1088/0031-8949/2007/T129/045 Impact Factor 2006 = 1.161
- 32 Gobwute Rujijanagul, **Naratip Vittayakorn**, Theerachai Bongkarn "Effect of Barium Substitution on Phase Transitions of Lead Barium Zirconate Ceramics Prepared by Solid State Reaction Method" *Ferroelectrics*; January 2007; Volume 355 No. 1 Page 84, Impact factor 0.459
- 33 **Naratip Vittayakorn**, Nopsiri Chaiyo, Rangson Muanghlua, Anuchar Ruangphanit and Wanwilai C. Vittayakorn "Effect of annealing on the structure and dielectric properties in PZT-PCoN ceramics" *Advance Materials Research*; Vol. 55-57(2008) pp 49-52
- 34 Manun Sutapun, Rangson Muanghlua, Chian-Chih Huang, David P. Cann, Wanwilai C. Vittayakorn and **Naratip Vittayakorn** "Influence of Fabrication Processing on Perovskite Phase Formation of KNN-BZT" *Advance Materials Research*; Vol. 55-57(2008) pp 113-116
- 35 Supamas Wirunchit, Pitak Laoratanakul and **Naratip Vittayakorn** "Effect of Lead Nickel Niobate Substitution on Phase Transitions of Lead Zirconate Ceramics Prepared by the Solid State Reaction Method" *Advance Materials Research*; Vol. 55-57(2008) pp 117-120
- 36 Wanwimon Banlue, Rangson Muanghlua, Wanwilai C. Vittayakorn and **Naratip Vittayakorn** "Synthesis, crystal structures, phase transition characterization and thermal properties of the $(1-x)\text{PbZrO}_3\text{-}$

- $x\text{Pb}(\text{Co}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$ solid solution system” *Advance Materials Research*; Vol. 55-57(2008) pp 121-124
- 37 Rangson Muanghlua, Wanwilai C. Vittayakorn and **Naratip Vittayakorn** “Effects of Zr/Ti ratio on the structure and ferroelectric properties in PZT-PZN-PMN ceramics near the morphotropic phase boundary” *Advance Materials Research*; Vol. 55-57(2008) pp 125-128
 - 38 Nopsiri Chaiyo, Rangson Muanghlua, Anuchar Ruangphanit and Wanwilai C. Vittayakorn and **Naratip Vittayakorn** “Synthesis, phase formation and characterization of $\text{Co}_4\text{Nb}_2\text{O}_9$ powders synthesized by solid-state reaction” *Advance Materials Research*; Vol. 55-57(2008) pp 873-876
 - 39 S. Nabunmee, **N Vittayakorn**, D. P. Cann and G. Rujijanagul “Ferroelectric and Mechanical Properties of PZT-PZN-PNN ceramics” *Advance Materials Research*; Vol. 55-57(2008) pp 217-220
 - 40 T. Bongkarn, N Phungjitt and **N. Vittayakorn** “Effect of Calcination Temperatures on Microstructure and Phase Formation of $\text{Ba}(\text{Zr}_{0.25}\text{Ti}_{0.75})\text{O}_3$ Powders” *Advance Materials Research*; Vol. 55-57(2008) pp 205-208
 - 41 Supamas Wirunchit, and **Naratip Vittayakorn** “Structural transformation in antiferroelectric PbZrO_3 – relaxor ferroelectric $\text{Pb}(\text{Ni}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$ solid solution system” *Journal of Applied Physics*; Vol. **104**, Page 024103 (2008); Impact factor = 2.316
 - 42 Anurak Prasatkhetragarn, **Naratip Vittayakorn**, Supon Ananta, Rattikorn Yimnirun and David P. Cann, “Synthesis, dielectric and ferroelectric properties of ceramics in the $(1-x)\text{Pb}(\text{Zr}_{1/2}\text{Ti}_{1/2})\text{O}_3 - (x)\text{Pb}(\text{Co}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$ system” *Japanese Journal of Applied Physics, Part 1: Regular Papers, Short Notes & Review Papers*, February 25 Volume 47, Issue 2, pp. 998-1002, 2008 Impact factor 1.22
 - 43 Wanwimon Banlue, **Naratip Vittayakorn** , Chien-Chih Huang and David P. Cann “Dielectric properties of $\text{Pb}[(1-x)(\text{Zr}_{1/2}\text{Ti}_{1/2})-x(\text{Zn}_{1/3}\text{Ta}_{2/3})]\text{O}_3$ ceramics prepared by columbite and wolframite methods” *Journal of Materials Science*, Volume 43, Number 12 / June, 2008, page 4220-4225 Impact factor = 0.99
 - 44 Supamas Wirunchit, Pitak Laoratanakul and **Naratip Vittayakorn** “Dielectric properties and phase transition in B-site substitution type antiferroelectric peoperties perovskite $\text{Pb}[\text{Zr}_{1-x}(\text{Ni}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})_x]\text{O}_3$ ” *Journal of Physics D: Applied physics* Volume 41 Number 12, page 125406-125413; 21 Jane 2008: Impact Factor = 2.077
 - 45 Nopsiri Chaiyo and **Naratip Vittayakorn** “Effect of calcinations conditions on phase formation of microwave dielectric cobalt niobate (CoNb_2O_6)

powders via a mixed oxide synthesis route” *Journal of Ceramic Processing Research*, Vol. 9 No. 4, 2008, Impact factor = 0.534

- 46 Muangjai Unruan, **Naratip Vittayakorn**, Rewadee Wongmaneeruang, Anurak Prasatkhetragarn, Supon Ananta and Rattikorn Yimnirun, “Synthesis and Properties of $\text{Pb}(\text{Co}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$ Ceramics” *Journal of Alloys and Compounds*, Volume 466, Issues 1-2, 20 October 2008, Pages 264-267 Impact factor = 1.25
- 47 Wanwimon Banlue and **Naratip Vittayakorn** “Ferroelectric phase stabilization, phase transformations and thermal properties in $(1-x)\text{PbZrO}_3$ - $x\text{Pb}(\text{Co}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$ solid solution” *Applied Physics A Material: Science & Processing* ; volume 93, Number 2/ November 2008; page 565-569 ; Impact Factor = 2.077
- 48 Muangjai Unruan, **Naratip Vittayakorn**, Rewadee Wongmaneerung, Anurak Prasatkhetragarna, Supon Ananta and Rattikorn Yimnirun “Fabrication and Electrical Properties of $\text{Pb}(\text{Co}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$ Ceramics” *Ceramics International*, Volume 35, Issue 1, January 2009, Pages 169-172; Impact Factor 2006 = 1.128
- 49 W. Qu, X. Tan, **N. Vittayakorn**, S. Wirunchit and M. F. Besser “High temperature phases in the 0.98PbZrO_3 - $0.02\text{Pb}(\text{Ni}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$ ceramic” *Journal of Applied Physics*; Vol.105, Page 014106 (2009); Impact factor = 2.316
- 50 Manoon Sutapun, Chien-Chih Huang David P. Cann and **Naratip Vittayakorn** “Phase transitional behavior and dielectric properties of lead free $(\text{K}_{0.5}\text{Na}_{0.5})\text{NbO}_3 - \text{Bi}(\text{Zn}_{0.5}\text{Ti}_{0.5})\text{O}_3$ ceramics” *Journal of Alloy and Compound*. ; Vol. 479 Page 462-466 (2009); Impact Factor 2007:1.455
- 51 Nopsiri Chaiyo, Anucha Ruangphanit, Rangson Muanghlua, Surasak Niemcharoen, Atchara Sangseub, Saowanee Taopen, Sunanta Leelapattana, Wanwilai C. Vittayakorn, **Naratip Vittayakorn** “Synthesis and Morphology Evolution of Lead-Free Piezoelectric $\text{K}_{1/2}\text{Na}_{1/2}\text{NbO}_3$ Powder at Low Temperature” *Ferroelectrics*, Volume 383, Issue 1 2009 , pages 8 – 14; Impact Factor: 0.427
- 52 Rangson Muanghlua; Surasak Niemcharoen; Wanwilai C. Vittayakorn; Nattapong Tungsitvisetkul; Pimjan Chinwaro; Anucha Ruangphanit; Nopsiri Chaiyo; **Naratip Vittayakorn** “Preparation and Properties of Lead Free Bismuth Sodium Titanate-Bismuth Zinc Titanate Ceramics” *Ferroelectrics*, Volume 383, Issue 1 2009 , pages 1 – 7; Impact Factor: 0.427

- 53 Theerachai Bongkarn; Naline Phungjitt; **Naratip Vittayakorn** “Effect of Firing Temperatures on Phase Formation and Microstructure of $\text{Ba}(\text{Zr}_{0.3}\text{Ti}_{0.7})\text{O}_3$ Ceramics Prepared via Mixed Oxide Method” *Ferroelectrics*, Volume 383, Issue 1 2009 , pages 65 – 72; Impact Factor: 0.427
- 54 Wanwilai C. Vittayakorn and **Naratip Vittayakorn** “Hysteresis Response of Lead Zirconate —Lead Nickel Niobate Ferroelectric Ceramic Under Compressive Stress” *Ferroelectrics*, Volume 382, Issue 1 2009 , pages 1– 6; Impact Factor: 0.427
- 55 **Naratip Vittayakorn**; Wanwimon Banlue “Synthesis, Ferroelectric Phase Stabilization, Phase Transition and Thermal Properties in $(1-x)\text{PbZrO}_3$ - $x\text{Pb}(\text{Zn}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$ Solid Solution” *Ferroelectrics*, Volume 382, Issue 1 2009 , pages 110– 114; Impact Factor: 0.427
- 56 Manoon Sutapun; **Naratip Vittayakorn** “Phase Transition and Dielectric Properties of Lead Free $(\text{K}_{0.5}\text{Na}_{0.5})\text{NbO}_3$ - $\text{Bi}(\text{Zn}_{0.5}\text{Ti}_{0.5})\text{O}_3$ Piezoelectric Ceramics” *Ferroelectrics*, Volume 382, Issue 1 2009 , pages 115– 121; Impact Factor: 0.427
- 57 Wanwimon Banlue; **Naratip Vittayakorn** “Effect of $\text{Pb}(\text{Zn}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$ Additions on Phase Structure, Ferroelectric and Dielectric Properties of PbZrO_3 Ceramics” *Ferroelectrics*, Volume 382, Issue 1 2009 , pages 122– 126; Impact Factor: 0.427
- 58 Supamas Wirunchit; **Naratip Vittayakorn** “Crossover from Antiferroelectric to Normal Ferroelectric Behavior in Lead Zirconate—Lead Nickel Niobate Ceramics Prepared by the Reaction Sintering Process” *Ferroelectrics*, Volume 382, Issue 1 2009 , pages 135– 140; Impact Factor: 0.427
- 59 Supamas Wirunchit; Rangson Muanghlua; Surasak Niemcharoen; Wanwilai C. Vittayakorn; Pitak Laoratanakul; **Naratip Vittayakorn** “Preparation of Lead Zirconate-Lead Nickel Niobate Ceramics by the Reaction Sintering Process” *Ferroelectrics*, Volume 380, Issue 1 2009 , pages 14– 19; Impact Factor: 0.427
- 60 G. Rujjanagul; **N. Vittayakorn**; S. Nabunmee “Effect of Annealing Time on Electrical and Mechanical Properties of $0.7(\text{Pb}(\text{Zr}_{1/2}\text{Ti}_{1/2})\text{O}_3) - 0.3(\text{Pb}(\text{Zn}_{1/2}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$ Ceramics” *Ferroelectrics*, Volume 384, Issue 1 2009 , pages 68 – 72; Impact Factor: 0.427
- 61 Chien-Chih Huang **Naratip Vittayakorn** and David P. Cann “Structure and ferroelectric properties of $\text{Bi}(\text{Zn}_{1/2}\text{Ti}_{1/2})\text{O}_3$ - $(\text{Bi}_{1/2}\text{K}_{1/2})\text{TiO}_3$ perovskite solid solutions” *IEEE Transactions on Ultrasonic, Ferroelectrics, and Frequency Control* 56(7) art. No 5116856 pp 1304-1308 2009 , Impact Factor: 2.16

- 62 Chien-Chih Huang, **Naratip Vittayakorn**, Anulak Prasatkhetragarn B. J. Gibbons and David P. Cann “Phase transitions and dielectric properties in $\text{Bi}(\text{Zn}_{1/2}\text{Ti}_{1/2})\text{O}_3$ -($\text{Na}_{1-y}\text{Li}_y$) NbO_3 perovskite solid solutions” *Japanese Journal of Applied Physics* 48(3) pp. 460-466 2009 Impact Factor: 1.22
- 63 B. Boonchom, M. Thongkam, S. Kongtaweelert and **N. Vittayakorn** “A simple route to synthesis new binary cobalt iron cyclotetraphosphate $\text{CoFeP}_4\text{O}_{12}$ using aqueous and acetone media” *Journal of Alloys and compounds* 486 pp. 689–692 2009 Impact Factor 1.455
- 64 **Naratip Vittayakorn**, Piyanut Charoonsuk, Panisara Kasiansin, Supamas Wirunchit and Banjong Boonchom “Dielectric properties and phase transitions behaviors in $(1-x)\text{PbZrO}_3$ - $x\text{Pb}(\text{Mg}_{1/2}\text{W}_{1/2})\text{O}_3$ ceramics” *Journal of applied Physics* 106(6) pp. 064104-6 2009 Impact factor = 2.316
- 65 Nopsiri Chaiyo, Banjong Boonchom and **Naratip Vittayakorn** “Solid-state reaction synthesis of sodium niobate (NaNbO_3) powder at low temperature” *Journal of Materials Science* 45(6) pp.1443-1447 2009 Impact factor = 1.855
- 66 Usa Sukkha, Wanwimon Banlue, Banjong Boonchom and **Naratip Vittayakorn** “Antiferroelectric-ferroelectric phase transition in lead zinc niobate modified lead zirconate ceramics: Crystal studies, Raman spectroscopy, Thermal expansion and electrical properties” *Applied Physics A: Material Sciences and Processing* 100(2) pp.551-559 2010 Impact factor = 1.76
- 67 Manoon Sutapun, Rangson Muanghlua, Surasak Niemcharoen, Banjong Boonchom and **Naratip Vittayakorn** “Phase transition behaviour and electrical properties of lead – free $(\text{K}_{0.5}\text{Na}_{0.5})\text{NbO}_3$ – LiNbO_3 – LiSbO_3 piezoelectric ceramics” *Current Applied Physics* 11(3) pp.434-437 2011 Impact factor = 1.74
- 68 Banjong Boonchom and **Naratip Vittayakorn** “Floral-like microarchitectures of cobalt iron cyclotetraphosphate obtained by solid state synthesis” *Powder Technology* 198(1) pp.25-28 2010 Impact factor = 1.887
- 69 Banjong Boonchom and **Naratip Vittayakorn** “Synthesis and ferromagnetic property of new binary copper iron pyrophosphate CuFeP_2O_7 ” *Materials Letters* 64(3) pp.275-277 2010 Impact factor = 2.117
- 70 Banjong Boonchom, Montree Thongkam, Samart Kongtaweelert and **Naratip Vittayakorn** “Flower-like microparticles and novel superparamagnetic properties of new binary $\text{Co}_{1/2}\text{Fe}_{1/2}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$

- obtained by a rapid solid state route at ambient temperature” *Materials Research Bulletin* 44(12) pp.2206-2210 2010 Impact factor = 2.145
- 71 Prapapim Phetnoi, Surasak Niemcharoen, Rangson Muanghlua, Manoon Sutapun and **Naratip Vittayakorn** “Electrical properties of bismuth potassium titanate-strontium titanate ferroelectric ceramics” ECTI-CON 2010 - The 2010 ECTI International Conference on Electrical Engineering/Electronics, Computer, Telecommunications and Information Technology , art. no. 5491563 pp. 962-965 2010
 - 72 Banjong Boonchom and **Naratip Vittayakorn** “Dehydration behavior of synthetic $\text{Al}_{0.5}\text{Fe}_{0.5}\text{PO}_4 \cdot 2.5\text{H}_2\text{O}$ ” *Journal of Chemical and Engineering Data* 55(9) pp.3307-3311 2010 Impact factor = 2.089
 - 73 Piyanut Charoonsuk, Supamas Wirunchit, Rangson Muanghlua, Surasak Niemcharoen, Banjong Boonchom and **Naratip Vittayakorn** “The phase evolution with temperature in $0.94\text{PbZrO}_3\text{-}0.06\text{Pb}(\text{Mg}_{1/2}\text{W}_{1/2})\text{O}_3$ antiferroelectric ceramic” *Journal of Alloys and Compounds* 506(1) pp.313-316 2010 Impact factor = 2.134
 - 74 Boonchom, B., Baitahe, R., Joungmunkong, Z., **Vittayakorn, N.** “Grass blade-like microparticle $\text{MnPO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ prepared by a simple precipitation at room temperature” *Powder Technology* 203(2) pp.310-314 2010 Impact factor = 1.887
 - 75 Phungjitt, N., Panya, P., **Vittayakorn, N.**, Bongkarn, T. “Use of the combustion technique for the preparation of $\text{Ba}(\text{Ti}_{0.70}\text{Zr}_{0.30})\text{O}_3$ ceramics” *Ferroelectrics* 403(1) pp.142-149 2010 Impact factor = 0.511
 - 76 Boonchom, B., Danvirutai, C., **Vittayakorn, N.** “A simple synthesis and characterization of binary $\text{Co}_{0.5}\text{Fe}_{0.5}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ and its final decomposition product $\text{CoFeP}_4\text{O}_{12}$ ” *Solid State Sciences* 13(1) pp.77-81 2011 Impact factor = 1.828
 - 77 Chaiyo, N., Muanghlua, R., Niemcharoen, S., Boonchom, B., **Vittayakorn, N.** “Solution combustion synthesis and characterization of lead-free piezoelectric sodium niobate (NaNbO_3) powders” *Journal of Alloys and Compounds* 509(5) pp. 2445-2449 2011 Impact factor = 2.134
 - 78 **Vittayakorn, N.**, Boonchom, B. “Effect of BiAlO_3 modification on the stability of antiferroelectric phase in PbZrO_3 ceramics prepared by conventional solid state reaction” *Journal of Alloys and Compounds* 509(5) pp.2304-2310 2011 Impact factor = 2.134
 - 79 Boonchom, B., **Vittayakorn, N.** “Soft synthesis route and characterization of superparamagnetic $\text{Mn}_{1/2}\text{Fe}_{1/2}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ and its decomposed

- product” *Industrial and Engineering Chemistry Research* 50(4) pp.2021-2030, 2011 Impact factor = 2.071
- 80 Chaiyo, N., Ruangphanit, A., Muanghlua, R., Niemcharoen, S., Boonchom, B., **Vittayakorn, N.** “Synthesis of potassium niobate (KNbO₃) nano-powder by a modified solid-state reaction” *Journal of Materials Science*, 46(6) pp. 1585-1590, 2011 Impact factor = 1.855
 - 81 Muanghlua, R., Niemcharoen, S., Sutapun, M., Boonchom, B., **Vittayakorn, N.** “Phase transition behaviour and electrical properties of lead-free (K_{0.5}Na_{0.5})NbO₃-LiNbO₃-LiSbO₃ piezoelectric ceramics” *Current Applied Physics*, 11(3) pp. 434-437, 2011 Impact factor = 1.74
 - 82 Sukkha, U., Muanghlua, R., Niemcharoen, S., Boonchom, B., **Vittayakorn, N.** “Effect of Pb(Y_{1/2}Nb_{1/2})O₃ additions on thermal and electrical properties of PbZrO₃ ceramics” *Ferroelectrics*, 416(1) pp. 8-15, 2011 Impact factor = 2.134
 - 83 Chaiyo, N., Ruangphanit, A., Boonchom, B., **Vittayakorn, N.** “Facile synthesis of lead-free piezoelectric sodium niobate (NaNbO₃) Powders via the solution combustion method” *Ferroelectrics*, 415(1) pp. 75-82, 2011 Impact factor = 0.511
 - 84 Sukkha, U., Muanghlua, R., Niemcharoen, S., Boonchom, B., **Vittayakorn, N.** “Influence of Pb(In_{1/2}Nb_{1/2})O₃ on the Phase Transitions, Electrical, and Thermal Properties of a PbZrO₃ Ceramic” *Journal of The American Ceramic Society* 94(10) pp.3397–3404 2011 Impact factor = 2.167
 - 85 Chaiyo, N., Muanghlua, R., Niemcharoen, S., Boonchom, B., Seeharaj, P., **Vittayakorn, N.** “Non-isothermal kinetics of the thermal decomposition of sodium oxalate Na₂C₂O₄” *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry* 107(3) pp.1023-1029 2011 Impact factor = 1.752
 - 86 Baitahe, R., **Vittayakorn, N.**, Boonchom, B. “Study on thermal transformation of CuHPO₄•H₂O obtained by acetone-mediated synthesis at ambient temperature” *Journal of The Thermal Analysis and Calorimetry* DOI 10.1007/s10973-011-1832-y 2011 Impact factor = 1.752
 - 87 Kolodiazhnyi, T., Sakurai, H., **Vittayakorn, N.** “Spin-flop driven magneto-dielectric effect in Co₄Nb₂O₉” *Applied Physics Letters* 99 (13), art. no. 132906, 2011 Impact factor = 3.82
 - 88 Boonchom, B., **Vittayakorn, N.** “Simple fabrication of polyhedral grain-like microparticle Cu_{0.5}Zn_{0.5}HPO₄•H₂O and porous structure CuZnP₂O₇” *Ceramics International* 38(1) pp. 411-415 2011 Impact factor = 1.471
 - 89 Sukkha, U., Muanghlua, R., Niemcharoen, S., Boonchom, B., **Vittayakorn, W.**, **Vittayakorn, N.** “.Effect of Pb (Yb_{1/2}Nb_{1/2})O₃ on phase transition and

thermal and electrical properties of PZ-PYbN solid solution on PZ-rich side” *Journal of Materials Science* 47(3) pp.1452-1459 2012 Impact factor = 1.855

- 90 Wongpisutpaisan, N., Ruangphanit, A., **Vittayakorn, N.**, Pecharapa, W. “Cu-doped TiO₂ nanopowder synthesized by sonochemical process” 2012 International Conference on Enabling Science and Nanotechnology, ESciNano 2012 - Proceedings , art. no. 6149671 2012
- 91 Sutapun, M., Boonchom, B., **Vittayakorn, N.** “Sonochemical synthesis of Zn 3(PO₄)₂·4H₂O and Zn₃(PO₄)₂ powders” *Advanced Materials Research* 506 pp. 94-97 2012 Impact factor = 1.752
- 92 Sukkha, U., Vittayakorn, W., Muanghlua, R., Niemcharoen, S., Boonchom, B., **Vittayakorn, N.** “Phase Transition Behavior of the (1-x)PbZrO₃-xBa(Al_{1/2}Nb_{1/2})O₃ Solid Solution” *Journal of the American Ceramic Society* (Article in Press)
- 93 Nawani, C., Boonchom, B., Prachayawarakorn, J., Vittayakorn, W.C., **Vittayakorn, N.** “Synthesis and phase evolution of electrospun antiferroelectric lead zirconate (PbZrO₃) nanofibers” *Materials Science and Engineering B: Solid-State Materials for Advanced Technology* 177 (13) pp.1009-1016 2012 Impact factor = 1.56