



รายงานการวิจัย เรื่อง

ชื่อภาษาไทย การเพิ่มมูลค่าของซิงค์ออกไซด์ที่ใช้ในอุตสาหกรรมเคลือบเซรามิกส์เพื่อประยุกต์ใช้เป็นวาริสเตอร์

ชื่อภาษาอังกฤษ Value-Addition of ZnO used in glazing industry for varistor application

ชื่อผู้วิจัย

ผู้ช่วยศาสตราจารย์ ดร.นิตติ ยงวนิชย์
Assistant Professor Dr. Niti Yongvanich

ได้รับทุนอุดหนุนการวิจัยจาก
สถาบันวิจัยและพัฒนา มหาวิทยาลัยศิลปากร ประจำปีงบประมาณ พ.ศ. 2555

ปีที่ดำเนินการเสร็จ พ.ศ. 2557



รายงานการวิจัย เรื่อง

ชื่อภาษาไทย การเพิ่มมูลค่าของซิงค์ออกไซด์ที่ใช้ในอุตสาหกรรมเคลือบเซรามิกส์เพื่อประยุกต์ใช้เป็นวาริสเตอร์

ชื่อภาษาอังกฤษ Value-Addition of ZnO used in glazing industry for varistor application

ชื่อผู้วิจัย

ผู้ช่วยศาสตราจารย์ ดร.นิตติ ยงวนิชย์
Assistant Professor Dr. Niti Yongvanich

ได้รับทุนอุดหนุนการวิจัยจาก
สถาบันวิจัยและพัฒนา มหาวิทยาลัยศิลปากร ประจำปีงบประมาณ พ.ศ. 2555

ปีที่ดำเนินการเสร็จ พ.ศ. 2557

กิตติกรรมประกาศ (Acknowledgement)

โครงการวิจัยนี้ได้รับทุนอุดหนุนการวิจัยจากสถาบันวิจัยและพัฒนา มหาวิทยาลัยศิลปากร ประจำปีงบประมาณ
พ.ศ 2555

บทคัดย่อ (Abstract)

ชื่อโครงการ การเพิ่มมูลค่าของซิงค์ออกไซด์ที่ใช้ในอุตสาหกรรมการเคลือบเซรามิกส์เพื่อประยุกต์ใช้เป็นวาริสเตอร์

ชื่อผู้วิจัย ผู้ช่วยศาสตราจารย์ ดร.นิติ ยงวนิชย์

หน่วยงานที่สังกัด ภาควิชาวิทยาการและวิศวกรรมวัสดุ
คณะวิศวกรรมศาสตร์และเทคโนโลยีอุตสาหกรรม
มหาวิทยาลัยศิลปากร วิทยาเขตพระราชวังสนามจันทร์

แหล่งทุนอุดหนุนการวิจัย สถาบันวิจัยและพัฒนา มหาวิทยาลัยศิลปากร ประจำปีงบประมาณ พ.ศ. 2555

ปีที่เสร็จ 2557

บทคัดย่อ

การเคลือบสารละลาย (solution coating) เป็นวิธีหนึ่งในการสังเคราะห์ ZnO วาริสเตอร์ซึ่งถือเป็นวิธีการที่สะดวกไม่ซับซ้อนเมื่อเทียบกับวิธีการตกตะกอนเชิงเคมี (co-precipitation) อีกทั้งมีความเป็นเนื้อเดียวกันของสารที่สูงกว่าเมื่อเทียบกับวิธีสถานะของแข็ง (solid state) ที่นิยมใช้ในกระบวนการอุตสาหกรรม โดยวิธีการเคลือบสารละลายสามารถใช้ผงสาร ZnO ซึ่งเป็นสารที่มีราคาถูกเป็นสารตั้งต้นหลักในการสังเคราะห์วิธีการสังเคราะห์เริ่มจากการละลายสารเจือและสารเติมแต่งจากนั้นเติมผงสาร ZnO เพื่อลงไปในการละลายเพื่อให้เกิดการเคลือบของสารเจือและสารเติมแต่งบนผิวอนุภาค ZnO อัดเป็นเม็ดและเผาผนึกเพื่อให้เกิดความแน่นตัวและมีสมบัติไฟฟ้าเป็นแบบไม่เป็นเชิงเส้นเชิงเส้นเมื่อได้รับแรงดันไฟฟ้าเกินกว่าแรงดันไฟฟ้าพังทลาย (breakdown voltage) โดยการพิสูจน์เอกลักษณ์ผงสาร ZnO ชนิดที่ใช้ในอุตสาหกรรมเครื่องเคลือบดินเผาพบความแตกต่างของขนาดผลึกจากผงสารชนิดที่ใช้ในห้องทดลองเล็กน้อย ในขณะที่มีโครงสร้างจุลภาคที่คล้ายกันอย่างมาก ซึ่งเมื่อนำผงสารสำหรับเตรียมวาริสเตอร์ด้วยวิธีสถานะของแข็ง (เติมสารเจือและสารเติมแต่ง) พบว่าสารตั้งต้นทั้งสองชนิดมีโครงสร้างจุลภาคหลังการเผาผนึกที่ 1000°C คล้ายกัน โดยวาริสเตอร์ที่เตรียมด้วยผงสารที่ใช้ในห้องทดลองมีค่าศักย์ไฟฟ้าพังทลายสูงกว่า จึงใช้ ZnO ที่ใช้ในอุตสาหกรรมเครื่องเคลือบดินเผามาพัฒนากระบวนการเตรียมวาริสเตอร์ด้วยวิธีการเคลือบด้วยสารละลาย ซึ่งสามารถปรับปรุงความสามารถในการเคลือบของสารเจือและสารเติมแต่ง (CoO และ Bi₂O₃) ให้มีการกระจายตัวและความสม่ำเสมอบนอนุภาคผงสาร ZnO มากกว่าการสังเคราะห์ด้วยวิธีสถานะของแข็ง มีขนาดเกรนเฉลี่ยที่เล็กกว่าเมื่อเผาผนึกที่ 1000°C และช่วยปรับปรุงศักย์ไฟฟ้าพังทลายของวาริสเตอร์ เมื่อเปรียบเทียบกับระหว่างการใช้ตัวทำละลายสองชนิดพบว่าเอทิลแอลกอฮอล์มีความสามารถในการเคลือบของสารเจือและสารเติมแต่งได้ดีกว่าการใช้น้ำกลั่น

คำสำคัญ

วัตถุดิบในอุตสาหกรรมการเคลือบ, ซิงค์ออกไซด์, การเผาผนึก, สมบัติความไม่เป็นเชิงเส้น

Research title Value-Addition of ZnO used in glazing industry for varistor application
Researcher Assistant Professor Dr. Niti Yongvanich
Office Department of Materials Science and Engineering
Faculty of Engineering and Industrial Technology
Silpakorn University
Research Grants Research and Development Institute, Silpakorn University, Year 2012
Year of completion 2014

Abstract

Solution coating is one of several methods to synthesize ZnO varistors, offering more convenience and less complication when compared to chemical precipitation. In addition, the synthesized powders have been reported to be more homogeneous than those from solid-state processing. In this study, industrial-grade, low-cost ZnO powders were employed as a starting precursor, after which dopant (Co) and additive (Bi) were introduced to coat the ZnO particles by means of solutions. Both physical and chemical properties of these ZnO precursors were examined and compared with those of high-cost and reagent-grade. After calcination (determined by TGA and FTIR), the powders were pelletized and sintered to form dense varistor samples. The samples from solid-state processing were also prepared for comparison purposes. The final microstructures did not reveal significant differences among the two methods. However, in the case of solution-coated samples, both dopants and additives were found to uniformly distribute and coat on the ZnO particles, and the average grain sizes after sintering were smaller, resulting in higher breakdown voltages. Regarding the solvent type, ethanol seemed to yield a higher degree of coating capability comparing to distilled water.

Keywords

Raw materials in glazing industry, zinc oxide, sintering, non-linearity

สารบัญ (Table of contents)

	หน้า
1. บทนำ (Introduction)	1
1.1 ที่มาและความสำคัญ	1
1.2 วัตถุประสงค์ของงานวิจัย	1
1.3 ขอบเขตของการวิจัย	1
1.4 ผลที่คาดว่าจะได้รับ	2
2. คำสำคัญ (Keywords)	2
3. เนื้อเรื่อง (Main body)	2
3.1 กรอบแนวคิดของโครงการวิจัย	2
3.2 ขั้นตอนการดำเนินงานวิจัย	2
3.3 3.3 การทบทวนวรรณกรรม/สารสนเทศ (Information) ที่เกี่ยวข้อง	5
4. ผลการวิจัยและวิจารณ์	7
4.1 การวิเคราะห์ชิ้นงานที่สังเคราะห์จากสารตั้งต้น ZnO ชนิด Reagent grade และ Industrial grade	7
4.2 การวิเคราะห์ชิ้นงานที่สังเคราะห์ด้วยเทคนิคเคลือบสารละลาย (Solution Coating: SC)	15
5. สรุปผลการวิจัย/ข้อเสนอแนะ (Conclusions/Suggestion)	26
6. บรรณานุกรม (Bibliography)	27

สารบัญตาราง (List of tables)

	หน้า
ตารางที่ 1 ขนาดผลึกเฉลี่ยของผงสาร ZRG และ ZIG ในระนาบ (100), (002) และ (101) โดย B คือ Full Width at Half Maximum (FWHM) และ D คือ ขนาดผลึกเฉลี่ย (Crystallite size)	8
ตารางที่ 2 ความหนาแน่นสัมพัทธ์ของผง ZnO ที่ถูกอัดเม็ดก่อนและหลังเผาผนึกที่ 900, 1000 และ 1100°C	10
ตารางที่ 3 ขนาดผลึกและสัดส่วนเฟส Zn-Bi-O ในชิ้นงาน ZnO วาริสเตอร์ที่สังเคราะห์ด้วยวิธี solid state (SS) โดยใช้พีระนาบของเฟส Zn-Bi-O ในระนาบ (110) และ ZnO ในระนาบ (100)	14
ตารางที่ 4 ความหนาแน่นสัมพัทธ์ ขนาดเกรนเฉลี่ย และสมบัติไฟฟ้าของชิ้นงาน RG และ IG ที่ถูกเผาผนึกที่ 900°C และ 1000°C	15
ตารางที่ 5 ข้อมูลการสลายตัวทางความร้อนจาก TGA ของผงสาร	16
ตารางที่ 6 เลขคลื่น (Wavenumber) และพันธะที่เกิดการสั่นในแต่ละชิ้นงาน Aq และ Et ก่อนและหลังเผาไล่สารอินทรีย์ (600°C)	18
ตารางที่ 7 Lattice Parameter ของผงสาร IG และชิ้นงานที่สังเคราะห์ด้วย SC ที่ถูกเผาผนึกที่ 1000°C	20
ตารางที่ 8 แสดงความหนาแน่นสัมพัทธ์ ขนาดเกรนเฉลี่ย และสมบัติไฟฟ้าของชิ้นงาน Aq, Et และ SS ที่ถูกเผาผนึก 900 และ 1000°C	25

สารบัญภาพ (List of illustrations)

	หน้า
รูปที่ 1 ภาพ FESEM ของอนุภาคผงสาร ZnO โดยผงสาร (a) ZRG และ (b) ZIG	7
รูปที่ 2 กราฟการกระจายตัวของขนาดอนุภาคของผงสาร ZRG และ ZIG	7
รูปที่ 3 XRD pattern เปรียบเทียบระหว่างผงสาร ZnO ชนิด (a) ZRG และ (b) ZIG	8
รูปที่ 4 FT-IR สเปกตรัมของผงสาร ZRG และ ZIG (a) ช่วง 4000-400 cm ⁻¹ และ (b) ขยายในช่วง 800-400 cm ⁻¹	9
รูปที่ 5 ผลของอุณหภูมิเผาผนึกต่อความหนาแน่นสัมพัทธ์ของชั้นงาน RG และ IG	11
รูปที่ 6 ภาพ SEM แสดงโครงสร้างจุลภาคของชั้นงาน RG ที่ถูกเผาผนึกที่ (a) 900°C และ (b) 1000°C และชั้นงาน IG ที่ถูกเผาผนึกที่ (c) 900°C และ (d) 1000°C	12
รูปที่ 7 แผนภูมิการกระจายตัวของขนาดเกรนของชั้นงาน RG ที่ถูกเผาผนึกที่ (a) 900°C และ (b) 1000°C และชั้นงาน IG ที่ถูกเผาผนึกที่ (c) 900°C และ (d) 1000°C	13
รูปที่ 8 XRD pattern ของชั้นงาน SS เปรียบเทียบระหว่างชั้นงาน RG ที่เผาผนึกที่ (a) 900°C และ (b) 1000°C และชั้นงาน IG ที่เผาผนึกที่ (c) 900°C และ (d) 1000°C	14
รูปที่ 9 การเปรียบเทียบเอกลักษณ์ J-E ของชั้นงาน RG และ IG ที่ถูกเผาผนึกที่ (a) 900°C และ (b) 1000°C	15
รูปที่ 10 TGA/DTGA ของชั้นงานที่สังเคราะห์ด้วยวิธี SC (a) Aq และ (b) Et	16
รูปที่ 11 FT-IR สเปกตรัมของผงสารสำหรับเตรียมชั้นงาน SC โดยที่เป็นของระบบ (a) Aq, (b) Et, (c) Aq 600°C และ (d) Et 600°C	17
รูปที่ 12 ผลของอุณหภูมิเผาผนึกต่อความหนาแน่นสัมพัทธ์ของชั้นงาน Aq, Et และ SS	18
รูปที่ 13 ภาพตัวอย่างจำลองการเกิดเฟสของเหลวเมื่ออุณหภูมิเผาผนึกที่ประมาณ 900°C และ 1000°C โดยชั้นงาน (a) SS, (b) Aq และ (c) Et	19
รูปที่ 14 XRD patterns ของชั้นงานที่สังเคราะห์ด้วยวิธีการเคลือบสารละลายโดยผ่านการเผาที่ 600°C (a) Aq, (b) Et และผ่านการเผาผนึกที่ 1000°C (c) Aq และ (d) Et	20
รูปที่ 15 แสดงลักษณะการเคลือบของสารเจือและสารเติมแต่งบนผิวอนุภาค ZnO ในชั้นงาน SC และ SS ก่อนการเผาผนึกโดย (a) ภาพ TEM ของชั้นงาน Aq, (b) ภาพ TEM ของชั้นงาน Et และ (c) ภาพ FESEM ของชั้นงาน SS (BEI mode) และถูกยืนยันสปีชีส์ด้วย EDX mapping	21
รูปที่ 16 ภาพ FESEM แสดงโครงสร้างจุลภาคของชั้นงาน Aq ที่ถูกเผาผนึกที่ (a) 900°C และ (b) 1000°C และภาพ FESEM ของชั้นงาน Et ที่ถูกเผาผนึกที่ (c) 900°C และ (d) 1000°C และภาพ SEM ของชั้นงาน SS ที่เผาผนึกที่ (e) 900°C และ (f) 1000°C	22
รูปที่ 17 ภาพขยายแสดงลักษณะเฟสของเหลวที่ขอบเกรนภายในโครงสร้างจุลภาคของชั้นงานที่ถูกเผาผนึกที่ 1000°C ของชั้นงาน (a) Aq, (b) Et และ (c) SS	23
รูปที่ 18 แผนภูมิการกระจายตัวของขนาดเกรนของชั้นงาน Aq, Et และ SS ที่ถูกเผาผนึกที่ (a) 900°C และ (b) 1000°C	24
รูปที่ 19 การเปรียบเทียบเอกลักษณ์ J-E ของชั้นงาน RG และ IG ที่ถูกเผาผนึกที่ (a) 900°C, (b) 1000°C และ (c) 1100°C	24

1. บทนำ (Introduction)

1.1 ที่มาและความสำคัญ

โดยทั่วไปผงสารวัสดุวาริสเตอร์สามารถถูกสังเคราะห์ได้จากทั้งวิธีเคมีเปียก (wet chemical method) และวิธีสถานะของแข็ง (solid state reaction) ซึ่งมีข้อดีและข้อเสียต่างกัน โดยวิธีเคมีเปียกหากสังเคราะห์อย่างเหมาะสมจะใช้ต้นทุนในการเผานิกที่ต่ำลง และมีการกระจายตัวของสารเจือและสารเติมแต่งที่สม่ำเสมอ แต่มีความซับซ้อนและใช้สารตั้งต้นที่มีราคาสูง ในขณะที่วิธีสถานะของแข็งมีความไม่ยุ่งยาก ไม่ต้องควบคุมสภาวะของระบบและไม่จำเป็นต้องให้ความร้อนเพื่อกำจัดตัวทำละลายเหมือนวิธีเคมีเปียก แต่มีความเสี่ยงที่จะเกิดการปนเปื้อนในระหว่างทำการบดย่อยและมีข้อจำกัดในแง่ของความเป็นมิตรต่อสิ่งแวดล้อมในการกระจายตัวของสารเจือและสารเติมแต่ง จึงเกิดแนวความคิดการประยุกต์ใช้ทั้งสองวิธีในการผลิตผงสารวาริสเตอร์โดยเรียกว่าวิธีเคลือบสารละลาย (solution coating) เพื่อให้ได้ผงนาโนคอมโพสิต (composite nanopowders) ซึ่งเป็นการเคลือบสารเจือและสารเติมแต่งบนอนุภาค ZnO โดยตรงเพื่อให้ทั้งสารเจือและสารเติมแต่งมีการกระจายตัวที่สม่ำเสมอ อันอาจเป็นแนวทางในการปรับปรุงสมบัติไฟฟ้าของวาริสเตอร์ได้สำหรับในระดับอุตสาหกรรมราคาของวัสดุ ZnO เป็นปัจจัยหลักที่จะลดต้นทุนในการผลิตวาริสเตอร์ได้ โดยส่วนมากวัสดุที่ถูกใช้ในงานวิจัยมีราคาสูงกว่าที่ใช้กันทั่วไปในอุตสาหกรรมเครื่องเคลือบดินเผา ซึ่งอาจส่งผลให้สมบัติของวาริสเตอร์ที่ผลิตได้จากวัตถุดิบสองประเภทมีความแตกต่างกัน

โครงการวิจัยนี้จะศึกษาความสามารถในการแน่นตัว โครงสร้างจุลภาคและสมบัติไฟฟ้าของวาริสเตอร์ที่เตรียมจากสารตั้งต้น (ZnO) ราคาถูกที่ใช้ในอุตสาหกรรมเครื่องเคลือบดินเผา โดยมีการศึกษาการพัฒนาสมบัติของวาริสเตอร์ด้วยการปรับปรุงการกระจายตัวของสารเจือและการเติมแต่ง โดยเตรียมผงสารด้วยวิธีเคลือบสารละลาย (คล้ายวิธีเคมีเปียก)

1.2 วัตถุประสงค์ของงานวิจัย

1.2.1 เพื่อศึกษาการประยุกต์ใช้สารตั้งต้น ZnO ราคาถูกที่ใช้ในอุตสาหกรรมเครื่องเคลือบดินเผาสำหรับวาริสเตอร์

1.2.2 เพื่อศึกษาวิธีการเตรียมผงสารสำหรับวาริสเตอร์ประเภท ZnO ด้วยวิธีการเคลือบสารละลาย

1.3 ขอบเขตของการวิจัย

1.3.1 สัดส่วนองค์ประกอบของผงสารเหมือนกันสำหรับการทดลองคือ ZnO 98 mol%, Bi₂O₃ 0.5 mol% และ CoO 1 mol% มีสูตรทั่วไปคือ (Bi₂O₃)_{0.005}(Zn_{0.98}Co_{0.01}O_{0.99}) โดยใช้ Co ที่มีเลขออกซิเดชันเท่ากับ +2

1.3.2 วิธีการเคลือบสารละลาย เตรียมผงสารตั้งต้นจาก ZnO สารเจือและสารเติมแต่งจะถูกละลายในตัวทำละลายสองชนิดคือ น้ำกลั่นและเอทานอล

1.3.3 การเผานิกของชิ้นงานที่เตรียมด้วยผงสารตั้งต้น ZnO ด้วยวิธีสถานะของแข็งและวิธีเคลือบสารละลายอยู่ภายใต้สภาวะการเผาในบรรยากาศปกติ (อากาศ)

1.3.4 อุณหภูมิในการเผานิกชิ้นงานอยู่ในช่วง 750-1100 °C โดยใช้เวลาในการแช่ที่ 2 ชั่วโมง และอัตราการเปลี่ยนอุณหภูมิ 5°C/min

1.4 ผลที่คาดว่าจะได้รับ

1.4.1 สามารถเตรียมวาริสเตอร์ประเภท ZnO จากสารตั้งต้นราคาถูกได้

1.4.2 การเตรียมผงสารสำหรับวาริสเตอร์ประเภท ZnO ด้วยวิธีการเคลือบสารละลายทำให้การกระจายตัวของสารเจือและสารเติมแต่งมีความสม่ำเสมอมากขึ้นอันอาจปรับปรุงสมบัติวาริสเตอร์ได้

2. คำสำคัญ (Keywords)

วัตถุดิบในอุตสาหกรรมเคลือบ, วาริสเตอร์, ซิงค์ออกไซด์, การเผาผนึก, สมบัติความไม่เป็นเชิงเส้น

Raw materials in glazing industry, varistor, zinc oxide, sintering, non-linearity

3. เนื้อเรื่อง (Main body)

3.1 กรอบแนวคิดของโครงการวิจัย

กลุ่มโครงการวิจัยเห็นว่าในกระบวนการอุตสาหกรรมนั้นมีปัจจัยที่ใช้ในการพิจารณาความคุ้มค่าในการผลิตคือต้นทุนและคุณภาพ ดังนั้นจึงเกิดแนวคิดในการปรับปรุงและพัฒนาวัสดุวาริสเตอร์ที่ใช้ในอุตสาหกรรมให้มีคุณภาพดีขึ้น โดยต้องการเตรียมวาริสเตอร์ประเภท ZnO ให้มีความหนาแน่นและสมบัติความไม่เป็นเชิงเส้นที่สูงขึ้น เพื่อเป็นการเพิ่มประสิทธิภาพของวาริสเตอร์ โดยสามารถลดค่าใช้จ่ายในการผลิตวาริสเตอร์ผ่านกระบวนการเตรียมด้วยสารตั้งต้นหลัก (ZnO) ที่มีราคาถูกกว่าเมื่อเทียบกับวัตถุดิบตะกอนเชิงเคมี

3.2 ขั้นตอนการดำเนินงานวิจัย

3.2.1 สารเคมีและอุปกรณ์

4.2.1.1 สารเคมี

1. Zinc oxide (ZnO) (Ajax-Reagent grade)
2. Zinc oxide (Cernic-Industrial grade)
3. Bismuth oxide (Bi_2O_3) (Ajax)
4. Cobalt oxide (CoO) (Ajax)
5. Bismuth nitrate pentahydrate ($\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$) (Ajax)
6. Cobalt acetate tetrahydrate ($\text{Co}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$) (Ajax)
7. Ethanol ($\text{C}_2\text{H}_6\text{O}$) 99.5% (Mallinckrodt)
8. น้ำกลั่น

3.2.1.2 อุปกรณ์

1. ปีกเกอร์แก้ว ขนาด 50, 100, 250 และ 500 ml
2. เครื่องขังความละเอียด 4 ตำแหน่ง (Denver, TB-214)
3. แท่งแม่เหล็กกวนสาร (Magnetic bar)
4. เครื่องกวนสาร (LMS, HTS-1003)
5. โกร่งบดสาร (Agate mortar and pestle)
6. เครื่องกดอัดทิศทางเดียว (Uniaxial Press)

7. ชุดอุปกรณ์ขึ้นรูปอัดเม็ด (pellet maker) ขนาดเส้นผ่านศูนย์กลาง 8 และ 16 mm
8. ขวด HDPE ขนาด 250 ml
9. เครื่องบดย่อย (Ball mill) (เพชรเกษมจักรกลซีรามิก)
10. ลูกบดอะลูมินาเส้นผ่านศูนย์กลาง 8 mm
11. เบ้าอะลูมินา (Alumina crucible)
12. เตาเผา
13. เครื่องวัดสมบัตไฟฟ้า (Multimeter) (Fuke และ UNI-T)
14. กาวเงิน (Silver paint) (SPI)
15. ลวดทองแดง (เส้นผ่านศูนย์กลาง 0.2 mm)

3.2.2 ขั้นตอนการดำเนินงานวิจัย

3.2.2.1 การสังเคราะห์ผงสาร

การสังเคราะห์ผงสารโดยวิธีสถานะของแข็ง (SS) โดยใช้สารตั้งต้น ZnO สองชนิด

ผงสารตั้งต้น ZnO Reagent grade (ZRG) หรือ Industrial grade (ZIG) สารเจือและสารเติมแต่ง (Bi_2O_3 และ CoO) สัดส่วน $(\text{Bi}_2\text{O}_3)_{0.005}(\text{Zn}_{0.98}\text{Co}_{0.01}\text{O}_{0.99})$ ถูกผสมด้วยการ ball-mill (250 rpm) เป็นเวลา 2 ชั่วโมง (เอทานอลและลูกบดอะลูมินาในขวด HDPE) จากนั้นอบที่ 120°C เป็นเวลา 12 ชั่วโมง

การสังเคราะห์ผงสารโดยวิธีเคลือบสารละลาย (SC)

สารเจือและสารเติมแต่ง $(\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ และ $\text{Co}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$) ถูกละลายในตัวทำละลาย 2 ชนิด คือ น้ำกลั่น และเอทานอล จากนั้นในทั้งสองการทดลองจะถูกเติมด้วยผง ZnO (ZIG) สัดส่วนเดียวกับวิธี SS โดยกวนสารและให้ความร้อนคงที่ (90°C) เป็นเวลา 30 นาที เพื่อให้สปีชีส์ Co^{2+} และ Bi^{3+} เกาะที่ผิวอนุภาค ZnO หลังจากนั้นอบที่ 120°C เพื่อกำจัดตัวทำละลายเป็นเวลา 12 ชั่วโมง

การอัดขึ้นรูปเม็ดชิ้นงาน (pelletization)

ผงสารที่สังเคราะห์ทั้ง 2 วิธีถูกอัดด้วยแรงกดอัด 200 MPa (ขนาดเส้นผ่านศูนย์กลาง 8 mm, หนา 1-2 mm) เตาเผาที่ 750 , 800 , 900 , 1000 และ 1100°C เป็นเวลา 2 ชั่วโมง ด้วยอัตราการเปลี่ยนอุณหภูมิคือ $5^\circ\text{C}/\text{min}$

3.2.2.2 การพิสูจน์เอกลักษณ์ของชิ้นงาน

ความหนาแน่นสัมพัทธ์ (Relative density)

เม็ดชิ้นงานที่ได้จากการเผาผนึกถูกนำมาขัดผิวบนและล่างเพื่อกำหนดำหนดด้วยกระดาษขัด SiC เบอร์ 600 และใช้วิธีการคำนวณความหนาแน่นสัมพัทธ์แบบ bulk

การสลายตัวทางความร้อนและหมู่ฟังก์ชัน

1. Thermogravimetric Analysis (TGA) ด้วยเครื่องรุ่น TGA 7 (Perkin Elmer) ทดสอบพฤติกรรมการสลายตัวทางความร้อน และกำหนดอุณหภูมิการเผาไหม้ของสารที่สังเคราะห์โดยวิธีเคลือบสารละลาย

2. Fourier Transform Infrared Spectroscopy (FT-IR) ด้วยเครื่องรุ่น BRUKER Optic Vertex 70 ที่ใช้ช่วงสเปกตรัม $4000\text{--}400\text{ cm}^{-1}$ โดยการบดผงสารกับผง KBr ด้วยอัตราส่วน 1:9 และอัดเป็นแผ่นบางด้วยแรงกดอัด 10,000 psi เพื่อวิเคราะห์หมู่ฟังก์ชันของผงสารตั้งต้น ZnO ทั้งสองชนิด (ZRG และ ZIG), ผงสารที่สังเคราะห์ด้วยวิธีเคลือบสารละลายก่อนและหลังเผาไล่สารอินทรีย์ และหลังเผาผนึกที่ 1000°C

โครงสร้างจุลภาคและองค์ประกอบของเฟส

1. Particle size analysis ด้วยเครื่องรุ่น Mastersizer X (Malvern) ทดสอบสารตั้งต้น ZnO สองชนิด เพื่อหาขนาดอนุภาค

2. ความหนาแน่นจริง (true density) ของผงสารตั้งต้น ZnO ด้วยเครื่อง Gas pycnometer รุ่น Ultra-pycnometer 1000

3. Field Emission Scanning Electron Microscopy (FESEM) รุ่น JSM-7001F (JEOL) และ Scanning Electron Microscopy (SEM) รุ่น MX 2000 (Camscan) วิเคราะห์ชิ้นงานที่ถูกเผาผนึกที่ 900, 1000, และ 1100°C สามารถเตรียมชิ้นงานด้วยการขัดเปียกด้วยกระดาษขัด SiC เบอร์ 600, 1000, 2000, 2500 และ 3000 ตามลำดับ จากนั้นนำชิ้นงานไปกัดด้วยความร้อน (thermal etching) ที่อุณหภูมิต่ำกว่าอุณหภูมิเผาผนึก 100°C เป็นเวลา 30 นาที ซึ่งสามารถคำนวณขนาดเกรนเฉลี่ยจากภาพ SEM และ FESEM ด้วยวิธี line-intercept และคำนวณขนาดเกรนจาก Feret's diameter ซึ่งใช้ค่าความยาวของอนุภาคที่มีค่ามากที่สุดจากขอบทั้งสองด้านของอนุภาค เพื่อวิเคราะห์การกระจายตัวของขนาดเกรน

4. Transmission Electron Microscopy (TEM) ด้วยเครื่องรุ่น JEM-1230 (JEOL) ความต่างศักย์ 80 kV วิเคราะห์ผงสารที่เตรียมโดยวิธีเคลือบสารละลายหลังเผาได้สารอินทรีย์สำหรับพิจารณาลักษณะอนุภาค ZnO และการกระจายตัวของของสารเจือและสารเติมแต่ง

5. X-ray Diffraction (XRD) ด้วยเครื่องรุ่น D/max-2200/PC (Rigaku) โดยใช้รังสี $\text{CuK}\alpha$ โดย $\lambda = 1.5406 \text{ \AA}$ อัตราการสแกน 2° ต่อนาที ในช่วง $10^\circ\text{-}70^\circ/2\theta$ วิเคราะห์องค์ประกอบของเฟสของผงสารตั้งต้น ZnO (ZRG และ ZIG) ชิ้นงานที่เตรียมโดยวิธีสถานะของแข็งที่ถูกเผาผนึกที่ 900 และ 1000°C และชิ้นงานที่เตรียมโดยวิธีเคลือบสารละลายก่อนเผาได้สารอินทรีย์, หลังเผาได้สารอินทรีย์ และหลังเผาผนึกที่ 1000°C

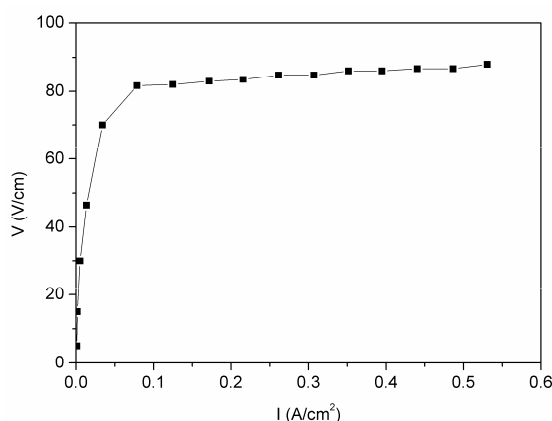
สมบัติวาริสเตอร์

การเตรียมชิ้นงานเพื่อทำการทดสอบสมบัติวาริสเตอร์ทำได้โดยการขัดผิวชิ้นงานทั้งสองด้านจนเรียบด้วยกระดาษขัด SiC เบอร์ 600 และทำให้เป็นขั้วไฟฟ้า (electrode) ด้วยการทากาวเงิน และติดลวดทองแดงลงบนผิวชิ้นงานทั้งสองด้าน จากนั้นบันทึกความต่างศักย์ตกคร่อมและกระแสไฟฟ้าที่ไหลผ่านชิ้นงาน (รูปที่ 3.1) เพื่อวิเคราะห์พฤติกรรมแบบไม่เป็นเชิงเส้นจากความสัมพันธ์ของความหนาแน่นกระแสไฟฟ้าและความต่างศักย์ไฟฟ้า (J-E) โดยความต่างศักย์ไฟฟ้าที่มีการเปลี่ยนแปลงอย่างกะทันหันคือ ความต่างศักย์พังทลาย (breakdown voltage: E_b) สามารถระบุได้จากความต่างศักย์ที่มีความหนาแน่นกระแสไหลผ่านวาริสเตอร์ 1 mA/cm^2 และสามารถคำนวณสัมประสิทธิ์ความไม่เป็นเชิงเส้น (nonlinear coefficient: α) โดยใช้ค่า E_1 และ E_2 ที่สัมพันธ์กับ $J_1 = 0.1 \text{ mA/cm}^2$, $J_2 = 1 \text{ mA/cm}^2$ ตามลำดับ และใช้ค่าความหนาแน่นกระแสไฟฟ้ารั่วไหล (leakage current density: I_L) ในช่วงก่อนการพังทลายของกำแพงศักย์ที่ตำแหน่ง $0.75E_b$ ความต่างศักย์ที่ตกคร่อมชิ้นงานวาริสเตอร์ (V_1 - V_2) สามารถคำนวณโดยใช้ความต่างศักย์ที่ให้กับวงจร (V_1) และที่ตกคร่อมตัวต้านทาน $5 \text{ k}\Omega$ (V_2) และแปลงผลข้อมูลให้อยู่ในหน่วยของความต่างศักย์ไฟฟ้าต่อพื้นที่ (V/cm) และความหนาแน่นกระแสไฟฟ้า J (A/cm^2) เพื่อใช้วิเคราะห์เปรียบเทียบผลการทดลอง

3.2.2.3 จัดทำรายงานการวิจัย

3.3 การทบทวนวรรณกรรม/สารสนเทศ (Information) ที่เกี่ยวข้อง

อุปกรณ์ป้องกันไฟกระชากประเภทโลหะออกไซด์ประกอบด้วยส่วนหลักๆคือ ตัววาริสเตอร์ (varistor) ซีวอิเล็กโทรด และฉนวนห่อหุ้ม โดยตัววาริสเตอร์นั้นจัดได้ว่าเป็นส่วนที่สำคัญที่สุด เนื่องจากมีหน้าที่ในการรับกระแสส่วนเกินโดยตรง ตัววาริสเตอร์นี้มีชื่อเรียกอีกอย่างว่า ตัวต้านทานแบบปรับเปลี่ยนได้ (variable or voltage-dependent resistor, VDR) ซึ่งมีลักษณะเฉพาะพิเศษ กล่าวคือ มีความสัมพันธ์ระหว่างกระแสและความต่างศักย์ที่ไม่เป็นเชิงเส้น (nonlinear current-voltage characteristic) ซึ่งแตกต่างจากวัสดุตัวนำอื่นๆที่มีความประพฤติแบบเชิงเส้นตามกฎของโอห์ม [1-9] โดยสมบัติของวัสดุเซรามิกที่เป็นแบบ non-ohmic นี้จะถูกควบคุมโดยสถานะของขอบเกรน (grain-boundary interface states) ซึ่งจะมีความเป็นประจุ (charged state) ที่เกิดจากการยึดติดของออกซิเจนในบริเวณขอบเกรน ซึ่งก่อให้เกิดการทำให้มีขั้วของประจุ (charge polarization) ซึ่งก่อให้เกิดอุปสรรคทางความต่างศักย์ (potential barrier) ขึ้น [1,3] โดยค่าการนำไฟฟ้าของตัววาริสเตอร์จะมีค่าที่ต่ำมาก (เป็นตัวต้านทาน) เมื่อระบบอยู่ในสภาวะปกติ และค่าการนำไฟฟ้าจะเพิ่มขึ้นอย่างมากเมื่อมีแรงดันส่วนเกิน (voltage surge or transient) ที่มีค่ามากกว่าค่าความต่างศักย์วิกฤติหรือความต่างศักย์สับเปลี่ยน (breakdown or switch voltage) ของตัววาริสเตอร์เอง ซึ่งค่าความต่างศักย์วิกฤตินี้จะถูกกำหนดโดยค่าความต่างศักย์สูงสุดที่อุปกรณ์ที่ต้องการจะปกป้องได้ถูกออกแบบมาเพื่อให้สามารถทนได้



รูปที่ 3.3.1 ตัวอย่างของกราฟ I-V ที่แสดงสมบัติไฟฟ้า
อย่างไม่เป็นเชิงเส้นในชิ้นงาน (Ba,Bi)-ZnO วาริสเตอร์
(Senior project, Silpakorn University. 2010)

สมบัติความสัมพันธ์ระหว่างกระแสและความต่างศักย์ที่ไม่เป็นเชิงเส้นนี้เกิดขึ้นในวัสดุเซรามิกหลายประเภท เช่น TiO_2 , SrTiO_3 , WO_3 , SnO_2 และ ZnO [3] โดยวัสดุประเภท ZnO (ซิงค์ออกไซด์) นี้ได้รับความนิยมในเชิงพาณิชย์เป็นอย่างสูง เนื่องจากมีค่าสัมประสิทธิ์ความไม่เป็นเชิงเส้น (non-linearity coefficient, α) ที่สูง (ระหว่าง 50 – 200) [3] โดยค่าสัมประสิทธิ์ความไม่เป็นเชิงเส้นนี้ได้รับการศึกษาวิจัยอย่างแพร่หลายว่าขึ้นอยู่กับธรรมชาติและปริมาณของอะตอมเจือ (dopant atom) รวมถึงกระบวนการผลิตตัววาริสเตอร์เอง [1] ลักษณะของการเจือซิงค์ออกไซด์นี้ส่งผลเป็นอย่างมากต่อการเกิดอุปสรรคทางความต่างศักย์ที่บริเวณขอบเกรนซึ่งส่งผลโดยตรงต่อสมบัติของตัววาริสเตอร์และสมรรถนะของอุปกรณ์ป้องกันไฟกระชาก (surge arrester) โดยตัวอย่างของสารที่ใช้ในการเจือนี้ได้แก่ Bi_2O_3 , CoO , MnO , Cr_2O_3 และ Pr_6O_{11} นอกจากการปรับเปลี่ยนสมบัติของขอบเกรนแล้ว ค่าความต้านทานไฟฟ้าภายในเกรนเองยังจะต้องมีการปรับเปลี่ยนด้วย เพื่อให้มีการไหลผ่านของกระแสผ่านเกรนได้มากขึ้นเมื่อเกิดแรงดันส่วนเกินในระบบ [3] โดยการปรับเปลี่ยนนี้ทำได้โดยการเจือด้วย Nb_2O_5 หรือ Ta_2O_5 ในปริมาณที่น้อยมาก

จากที่กล่าวมาข้างต้น ชนิดและปริมาณของสารเจือในซิงค์ออกไซด์นั้น ถือว่าเป็นขั้นตอนแรกในการวิจัยและพัฒนาวัสดุวาไรสเตอร์ประเภทซิงค์ออกไซด์เพื่อประยุกต์ใช้เป็นอุปกรณ์ป้องกันไฟกระชาก ถึงแม้ว่าสูตรการเจือต่าง ๆ นั้น จะได้รับการรายงานและตีพิมพ์ในวารสารทางวิชาการอย่างค่อนข้างแพร่หลาย แต่ข้อมูลเหล่านี้ได้มาจากการศึกษาวิจัยในระดับห้องปฏิบัติการ (lab scale) ซึ่งนอกจากขนาดของตัววาไรสเตอร์ที่เล็กแล้ว สารตั้งต้นที่ใช้ยังมีความบริสุทธิ์ที่สูงและมีราคาแพง จึงไม่สามารถนำมาประยุกต์ใช้โดยตรงได้กับการผลิตในภาคอุตสาหกรรม จึงเป็นที่มาของแนวคิดของโครงการนี้ที่ต้องการศึกษาความเป็นไปได้ในการประยุกต์ใช้ผงสารซิงค์ออกไซด์ที่ใช้ในอุตสาหกรรมเครื่องเคลือบดินเผาภายในประเทศ

เอกสารอ้างอิง (Reference)

- [1] Cassia-Santos, M. R., Sousa V. C., Oliveira M. M., Sensato F. R., Bacelar W. K., Gomes J. W., Longo E., Leite E. R. and Varela J. A., Recent research development in SnO_2 -based varistors. *Materials Chemistry and Physics*, 2005, **90**, 1-9.
- [2] Anastasiou A., Lee M. H. J., Leach C. and Freer R., Ceramic varistors based on ZnO-SnO_2 . *Journal of the European Ceramic Society*, 2004, **24**, 1171-1175.
- [3] Bueno P. R., Varela J. A. and Longo E., SnO_2 , ZnO and related polycrystalline compound semiconductors: An overview and review on the voltage-dependent resistance (non-ohmic) feature. *Journal of the European Ceramic Society*, 2008, **28**, 505-529.
- [4] Perazolli L., Simoes A. Z., Coletto U., Moura-Filho F., Gutierrez S., Santos C. O. P., Carrio J. A. G., Marques R. F. C. and Varela J. A., Structural and Microstructural behavior of SnO_2 dense ceramics doped with ZnO and WO_3 . *Materials Letters*, 2005, **59**, 1859-1865.
- [5] Zang G. Z., Wang J. F., Chen H. C., Su W. B., Wang W. X., Wang C. M. and Qi P., Effect of In_2O_3 doping and sintering on the electrical properties and the microstructure of (Co,Ta)-doped SnO_2 varistors. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 2005, **351**, 941-945.
- [6] Wang J-F., Chen H-C., Su W-B., Zang G-Z., Wang B., Gao R-W., Effects of Sr on the microstructure and electrical properties of (Co, Ta)-doped SnO_2 varistors. *Journal of Alloys and Compounds*, 2006, **413**, 35-39.
- [7] Santos P. A., Maruchin S., Menegoto G. F., Zara A. J. and Pianaro S. A., The sintering time influence on the electrical and Microstructural characteristics of SnO_2 varistor, *Materials Letters*, 2006, **60**, 1554-1557.
- [8] Fayat J. and Castro M. S., Defect profile and Microstructural development in SnO_2 -based varistors, *Journal of the European Ceramic Society*, 2003, **23**, 1585-1591
- [9] Bacelar W. K., Bueno P. R., Leite E. R., Longo E. and Varela J. A., How Cr_2O_3 influences the microstructure and nonohmic features of the $\text{SnO}_2(\text{Co}_x\text{Mn}_{1-x})\text{O}$ -based varistor system, *Journal of the European Ceramic Society*, 2006, **26**, 1221-1229.

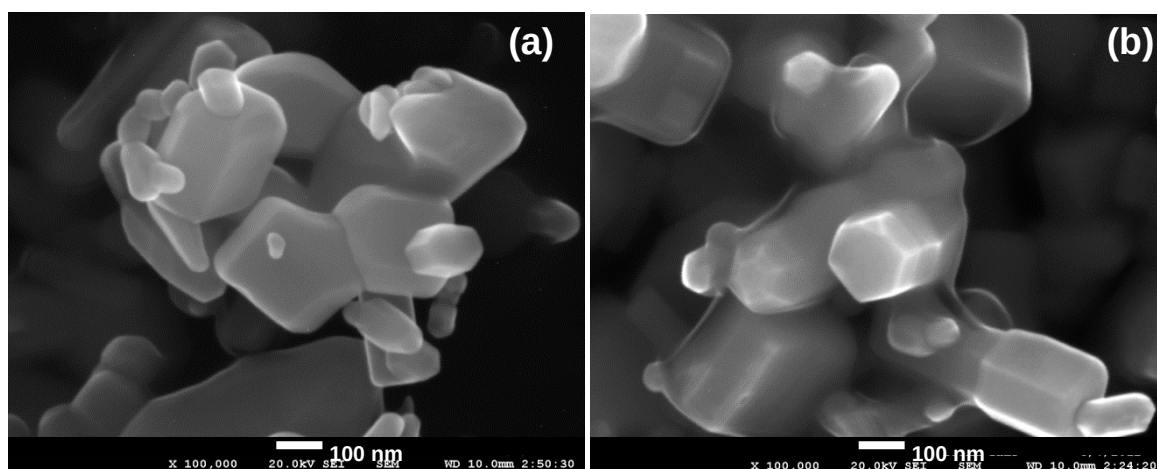
4. ผลการวิจัยและวิจารณ์

4.1 การวิเคราะห์ชิ้นงานที่สังเคราะห์จากสารตั้งต้น ZnO ชนิด Reagent grade และ Industrial grade

4.1.1 การพิสูจน์เอกลักษณ์ผงสาร ZnO

4.1.1.1 สัญฐานวิทยา

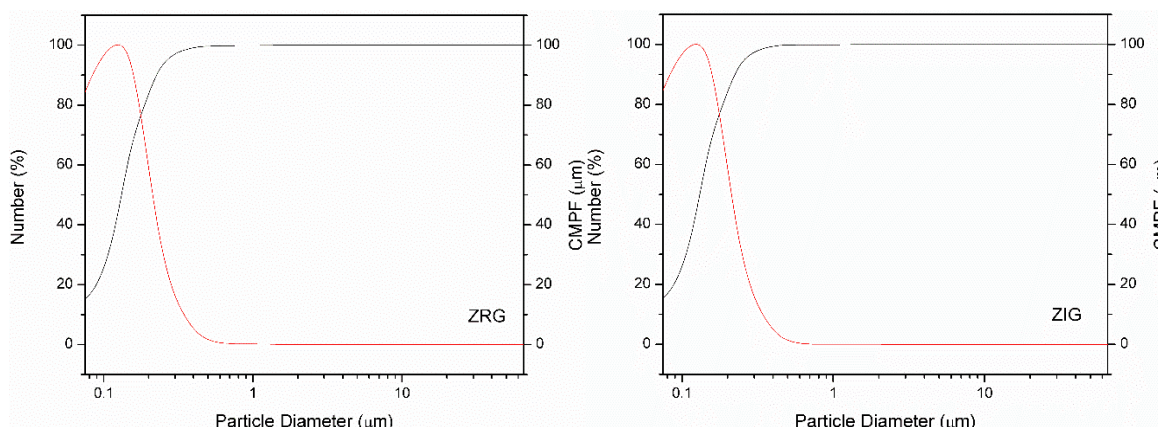
ผงสารตั้งต้น ZnO ทั้งชนิด Reagent grade (ZRG) และ Industrial grade (ZIG) ปรากฏลักษณะรูปร่างอนุภาคแบบแท่งหกเหลี่ยมที่มีพื้นผิวเรียบ มีขนาดประมาณ 150 nm มีการเกาะกลุ่มกันของอนุภาคที่มีพื้นผิวบางบริเวณเชื่อมติดกันบางส่วน (agglomeration) อาจเป็นผลจากการเกิด partial sintering ระหว่างการสังเคราะห์จากผู้ผลิตโดยชื่อทางการค้าคือ calcined ZnO [1] โดยกลุ่มของอนุภาคประกอบด้วยอนุภาคที่มีขนาดต่างกัน โดยผงสาร ZIG มีความแตกต่างของขนาดอนุภาคมากกว่า



รูปที่ 1 ภาพ FESEM ของอนุภาคผงสาร ZnO โดยผงสาร (a) ZRG และ (b) ZIG

4.1.1.2 การกระจายตัวของขนาดอนุภาค

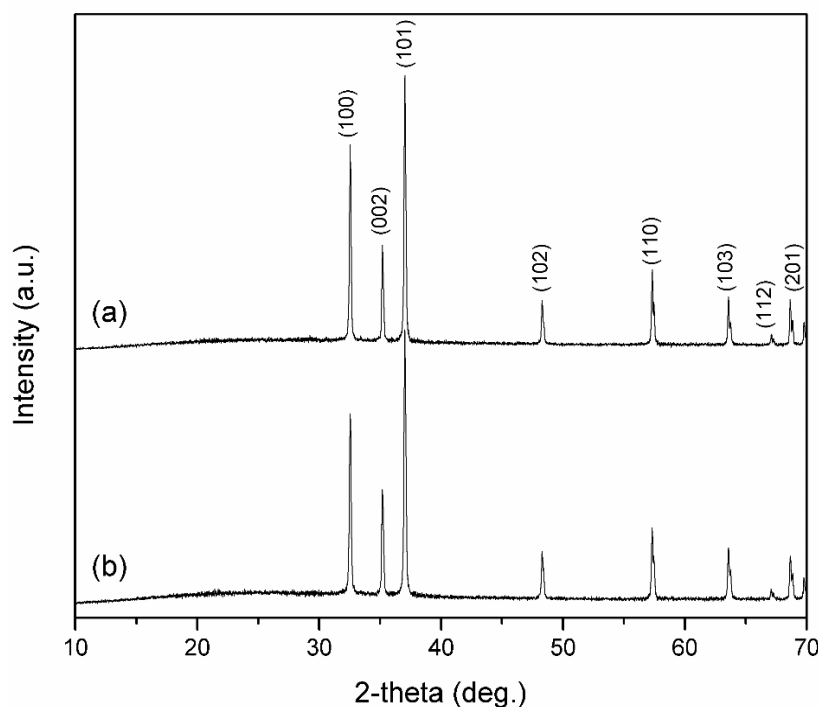
การกระจายตัวของขนาดอนุภาคของผงสารทั้ง ZRG และ ZIG มีลักษณะคล้ายกัน โดยช่วงการกระจายตัวของขนาดอนุภาคของผงสารทั้งสองมีค่าใกล้เคียงกันคือ $0.1 - 0.5\mu\text{m}$ และมีค่าฐานนิยม (mode) ของช่วงการกระจายตัวสูงสุดเท่ากันคือประมาณ $0.12 - 0.15\mu\text{m}$ ซึ่งสอดคล้องกับขนาดอนุภาคจากภาพ FESEM และ XRD ดังถูกแสดงในรูปที่ 2



รูปที่ 2 กราฟการกระจายตัวของขนาดอนุภาคของผงสาร ZRG และ ZIG

4.1.1.3 องค์ประกอบเฟสของผงสาร ZnO

ผงสาร ZRG และ ZIG ปรากฏพีคหลักของเฟส Zincite (ZnO) ที่ 2-theta เท่ากับ 31.76° , 34.42° , 36.25° , 47.54° , และ 56.60° ตรงกับระนาบ (100), (002), (101), (102) และ (110) ตามลำดับ (JCPDS#36-1451) โดยปรากฏเฉพาะพีคของเฟส ZnO เพียงอย่างเดียวเท่านั้นไม่ปรากฏพีคของเฟสอื่นๆ โดยขนาดผลึกเฉลี่ยของผงสาร ZnO คำนวณจากสมการ Debye-Scherrer ดังแสดงในตารางที่ 1 พบว่าผงสารตั้งต้น ZRG มีขนาดผลึกในระนาบ (100), (002) และ (101) มีขนาด 106.4 nm, 96.9 nm และ 93.8 ตามลำดับ ซึ่งเล็กกว่าขนาดของผงสาร ZIG ทั้งสามระนาบดังกล่าวคือ 170.6 nm, 192.2, nm และ 112.1 nm ตามลำดับ เป็นนัยสำคัญที่บ่งบอกได้ถึงขนาดผลึกเฉลี่ยของ ZRG ที่มีขนาดเล็กกว่า ZIG ถึงแม้ว่าขัดแย้งกับภาพ FESEM ในรูปที่ 1 อาจเกิดจากบริเวณที่ถ่ายภาพไม่ใช่สามารถใช้เป็นตัวแทนของผงสารทั้งหมด



รูปที่ 3 XRD pattern เปรียบเทียบระหว่างผงสาร ZnO ชนิด (a) ZRG และ (b) ZIG

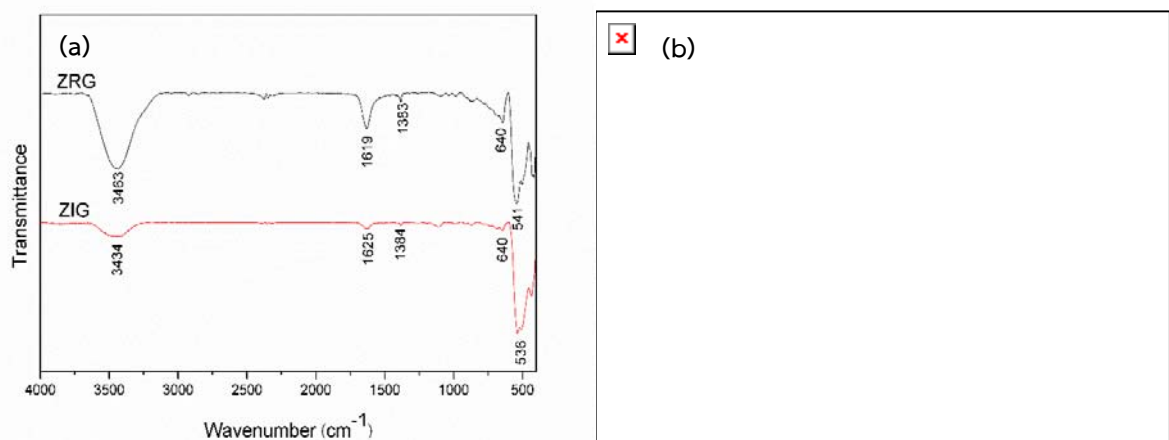
ตารางที่ 1 ขนาดผลึกเฉลี่ยของผงสาร ZRG และ ZIG ในระนาบ (100), (002) และ (101) โดย B คือ Full Width at Half Maximum (FWHM) และ D คือ ขนาดผลึกเฉลี่ย (Crystallite size)

ผงสารตั้งต้น	(100)		(002)		(101)	
	B (rad)	D (nm)	B (rad)	D (nm)	B (rad)	D (nm)
ZRG	0.00134	106.4	0.00149	96.9	0.00154	93.8
ZIG	0.00084	170.6	0.00075	192.2	0.00129	112.1

4.1.1.4 การวิเคราะห์หมู่ฟังก์ชันของผงสาร ZnO

เมื่อพิจารณา FT-IR ของผง ZnO สองชนิด (ZRG และ ZIG) พบว่าทั้งสองชนิดปรากฏพีคของ Zn-O ที่ 640 cm^{-1} และในช่วง $540\text{-}400\text{ cm}^{-1}$ (รูปที่ 4 (a)) O-H stretching และ O-H bending ของน้ำบนพื้นผิวของ

อนุภาคที่ $3463\text{--}3434\text{ cm}^{-1}$ และ $1625\text{--}1619\text{ cm}^{-1}$ ตามลำดับ โดย ZRG มีความเข้มข้นของพีค O-H มากกว่า ZIG ซึ่งเกิดจาก ZRG มีขนาดอนุภาคเล็กกว่าทำให้มีพื้นที่ผิวมากจึงทำให้น้ำดูดซับที่พื้นผิวได้มากกว่า รวมทั้งพบพีคของ C=O ที่ 1383 cm^{-1} คาดว่าเกิดจากสารปนเปื้อนจากการทดสอบ เมื่อพิจารณา FT-IR ช่วง $800\text{--}400\text{ cm}^{-1}$ (รูปที่ 4 (b)) ซึ่งเป็นช่วงที่เกิดพีคของ Zn-O พบว่าเกิดการแยกออกเป็นช่วงใหญ่ๆของพีคของทั้งสองชนิดในช่วง 400 และ 500 cm^{-1} โดยอาจเป็นผลจากอนุภาคของ ZnO มีลักษณะเป็นแท่งหกเหลี่ยม [2] ตรงตามรูปร่างของอนุภาค ZnO จากภาพ FESEM (รูปที่ 1) ซึ่งมีลักษณะใกล้เคียงกันทั้งสองชนิดแต่ ZRG เกิดการแยกออกของพีคเพิ่มที่ 417 และ 430 cm^{-1} อาจเกิดจาก ZRG มีอนุภาคและขนาดผลึกเล็กกว่าจากผล XRD (ตารางที่ 1) โดย Li *et al.* ได้รายงานผลเกี่ยวกับรูปร่างของอนุภาคมีผลต่อการแยกออกของพีคโดยเปรียบเทียบระหว่างอนุภาคทรงกลมและอนุภาคแท่งว่าเกิดจาก polarity ของอนุภาคแท่งมีความแข็งแรงมากกว่าของอนุภาคทรงกลมทำให้เกิดการยืดออกของพันธะ Zn-O [3] ซึ่งส่งผลให้การสั่นของพันธะเกิดการเปลี่ยนแปลงจึงเกิดการดูดกลืนคลื่นแสงอินฟราเรดในช่วงที่ต่างกัน



รูปที่ 4 FT-IR สเปกตรัมของผงสาร ZRG และ ZIG (a) ช่วง $400\text{--}4000\text{ cm}^{-1}$ และ (b) ขยายในช่วง $400\text{--}800\text{ cm}^{-1}$

4.1.1.5 การสลายตัวทางความร้อน

เมื่อพิจารณาการสูญเสียน้ำหนักของผงสารหลังการอัดเม็ดและเผาผนึกในช่วง $900\text{--}1100^{\circ}\text{C}$ พบว่าค่าการสูญเสียน้ำหนักของผงสาร ZRG และ ZIG ที่อุณหภูมิ 900°C คือ 0.18 และ 0.31% ตามลำดับ และที่ 1000°C มีค่า 0.37 และ 0.65% ตามลำดับ และมีค่าการสูญเสียมากขึ้นเล็กน้อยเมื่อเผาผนึกที่ 1100°C คือ 0.31 และ 0.79% ตามลำดับ โดยที่ทั้งสองชิ้นงานเกิดการสูญเสียน้ำหนักเป็นแนวโน้มเดียวกันคือมีเปอร์เซ็นต์การสูญเสียน้ำหนักเพิ่มขึ้นเมื่ออุณหภูมิเพิ่มขึ้น แต่ในช่วงอุณหภูมิ $1000\text{--}1100^{\circ}\text{C}$ ผงสาร ZRG มีเปอร์เซ็นต์การสูญเสียน้ำหนักลดลงส่วน แต่ ZIG มีเปอร์เซ็นต์การสูญเสียน้ำหนักเพิ่มขึ้นในปริมาณเล็กน้อยจึงถือว่าการสูญเสียน้ำหนักคงที่ทั้งสองผงสารเมื่ออุณหภูมิการเผาผนึกมากกว่า 1000°C

4.1.1.6 ผงสารและความสามารถในการเผาผนึก (Sinterability)

ความหนาแน่นจริงของผงสาร ZRG และ ZIG จากการวัดด้วยเครื่อง gas pycnometer มีค่าต่างกันคือ 5.61 และ 5.20 g/cm^3 ตามลำดับ อาจเป็นผลจากกระบวนการผลิตผงสารแตกต่างกัน โดยการเตรียมอนุภาคขนาดเล็กจะส่งผลให้อะตอมหรือโมเลกุลที่บริเวณใกล้พื้นผิวถูกบังคับให้ออกจากตำแหน่งสมดุล [4] นอกจากนี้ยังมีการรายงานว่าผงสารที่มีความหนาแน่นจริงสูงจะมีพื้นที่ผิวจำเพาะต่ำ [5,6] ซึ่งอาจส่งผลให้มีความสามารถในการดูดซับที่พื้นผิวอนุภาคต่ำด้วย อย่างไรก็ตามผงสารที่มีรูพรุนขนาดเล็กมากจะไม่สามารถดูดซับแก๊สหรือดูดซับแก๊สน้อยมากในทดสอบความหนาแน่นจริงซึ่งอาจทำให้ผลการทดสอบมีความคลาดเคลื่อนได้

ผงสารทั้งสองชนิดถูกอัดขึ้นรูปให้มีขนาดเส้นผ่านศูนย์กลาง 8 mm เพื่อทดสอบความหนาแน่นสัมพัทธ์ ก่อนเผาผนึก (green density) และความหนาแน่นสัมพัทธ์หลังเผาผนึกที่ 900°C และ 1000°C (ตารางที่ 2) โดยชิ้นงาน ZRG มีความหนาแน่นก่อนเผาผนึกต่ำกว่า ZIG เล็กน้อยโดยใช้แรงกดอัดเดียวกัน ซึ่งมีการรายงานจากผลการวิจัยของ Hembram *et al.* [7] พบว่าอนุภาคที่มีขนาดเล็กกว่าจะมีความหนาแน่นก่อนเผาผนึกต่ำกว่าเนื่องจากมีพื้นที่ผิวมากทำให้มีแรงเสียดทานระหว่างอนุภาคสูง นอกจากนี้ยังรายงานว่าแรงทางไฟฟ้าสถิต รวมถึงอันตรกิริยาจากแรงแวนเดอร์วาลส์ระหว่างอนุภาค และการดูดซับที่พื้นผิวจะมีนัยสำคัญมากกว่าการมีขนาดอนุภาคที่เล็กลง

เมื่อเผาผนึกที่ 900-1000°C ความหนาแน่นมีแนวโน้มสูงขึ้นตามการเพิ่มขึ้นของอุณหภูมิเผาผนึกทุกชิ้นงานและพบว่าความหนาแน่นของชิ้นงาน ZRG มีค่าสูงกว่า ZIG ทั้งสองอุณหภูมิเผาผนึกอาจอธิบายได้จากรูปร่างอนุภาคของผงสาร ZIG มีความเป็นเนื้อเดียวกัน (uniformity) ต่ำกว่าผงสาร ZRG ซึ่งเมื่ออัดเป็นเม็ดชิ้นงาน ZIG จึงเกิดรูพรุนที่มีขนาดใหญ่กระจายทั่วชิ้นงานซึ่งเป็นอุปสรรคต่อการแพร่ผ่านขอบเกรนในระหว่างการเผาผนึก (partial sintering) ในขณะที่ชิ้นงาน ZRG มีรูพรุนที่มีขนาดเล็กกว่ากระจายทั่วชิ้นงานส่งผลให้เมื่อเผาผนึกปริมาตรของชิ้นงานมีการลดลงอย่างสม่ำเสมอเนื่องจากการแพร่ที่ผิวสัมผัสของอนุภาคและเกิดคอคอด (neck) กลายเป็นเกรนที่เชื่อมต่อกัน [1] และปิดรูพรุน

ตารางที่ 2 ความหนาแน่นสัมพัทธ์ของผง ZnO ที่ถูกอัดเม็ดก่อนและหลังเผาผนึกที่ 900°C และ 1000°C

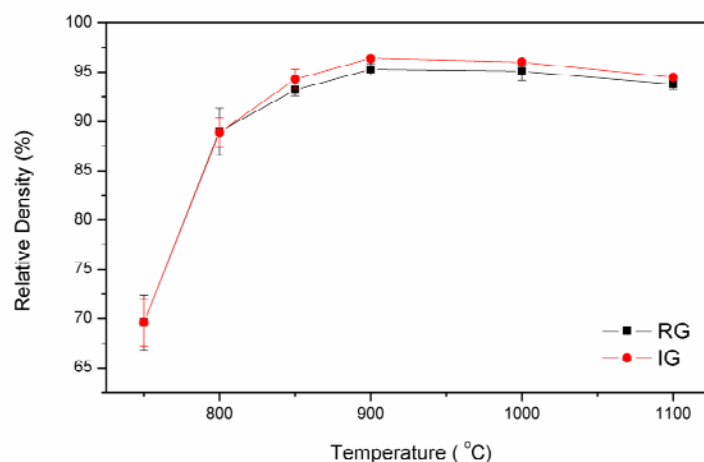
ชิ้นงาน	ความหนาแน่นสัมพัทธ์ (%)	
	ZRG	ZIG
ก่อนเผาผนึก	55.1±0.7	58.8±0.8
หลังเผาผนึก 900°C	81.0±4.5	59.7±0.9
หลังเผาผนึก 1000°C	92.3±1.1	62.1±0.9

4.1.2 การวิเคราะห์ผลชิ้นงานวารีสเตอร์ Reagent grade (RG) และ Industrial grade (IG)

4.1.2.1 ความหนาแน่นสัมพัทธ์

ชิ้นงานที่ใช้ผงสารตั้งต้น ZnO ชนิด RG และ IG ถูกสังเคราะห์ด้วยวิธีสถานะของแข็ง (Solid state: SS) โดยใช้ไอออนประกอบทางเคมีเท่ากัน (Bi_2O_3)_{0.005}(Zn_{0.98}Co_{0.01}O_{0.99}) เม็ดชิ้นงานถูกเผาผนึกที่ 750-1100°C เป็นระยะเวลา 2 ชั่วโมง มีค่าความหนาแน่นสัมพัทธ์ของชิ้นงาน RG และ IG (รูปที่ 5) ใกล้เคียงกันโดยความหนาแน่นจะเพิ่มขึ้นเมื่อเพิ่มอุณหภูมิเผาผนึก จนกระทั่งที่ 900°C และ 1000°C จะมีความหนาแน่นสัมพัทธ์ประมาณ 95%

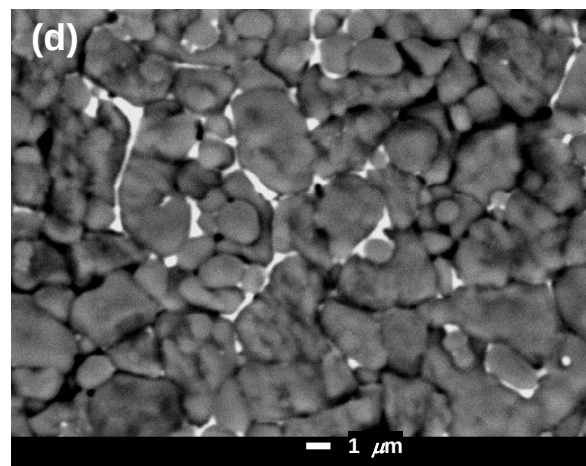
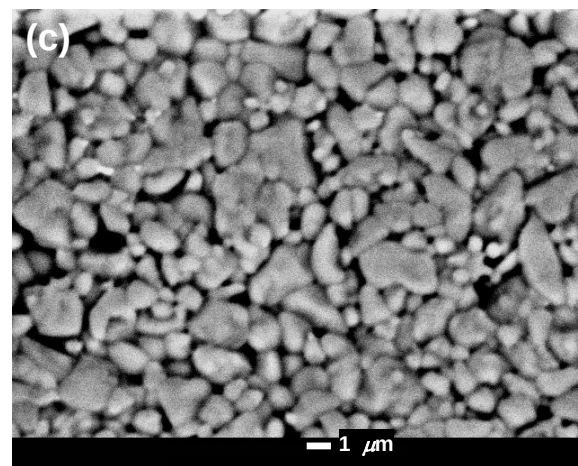
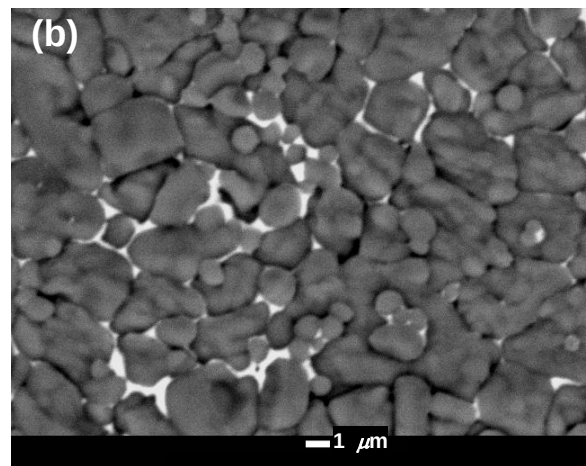
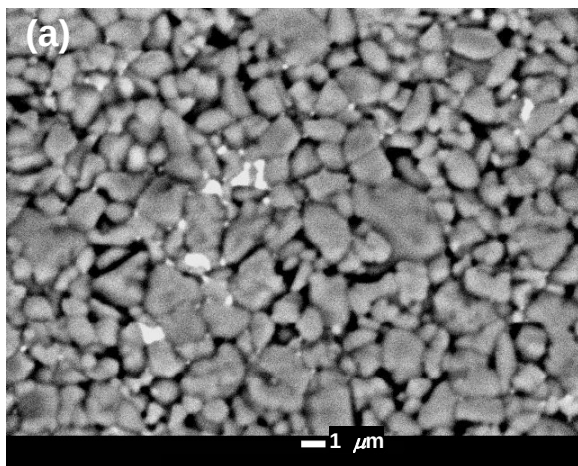
การเพิ่มขึ้นของความหนาแน่นสัมพัทธ์สามารถอธิบายได้จากการพยายามลดพลังงานที่พื้นผิวอิสระ (ประกอบด้วยพื้นผิวอนุภาคที่ติดกันและพื้นผิวอนุภาคที่มีรูพรุนกัน) โดยการสร้างพื้นผิวร่วมใหม่คือขอบเกรนขึ้น การเผาผนึกที่อุณหภูมิสูงขึ้นถือเป็นการเพิ่มพลังงานให้กับอะตอมในการแพร่จากพื้นผิวไปที่รูพรุน (grain boundary diffusion) ซึ่งเป็นกระบวนการที่ช่วยกำจัดรูพรุนและเพิ่มความหนาแน่นให้แก่ชิ้นงาน [8] ความหนาแน่นที่มีค่าลดลงเพียงเล็กน้อยเมื่อเผาผนึกที่ 1100°C อาจเป็นผลจากการกลายเป็นไอของ Bi_2O_3 ออกจากชิ้นงานบางส่วน [9]



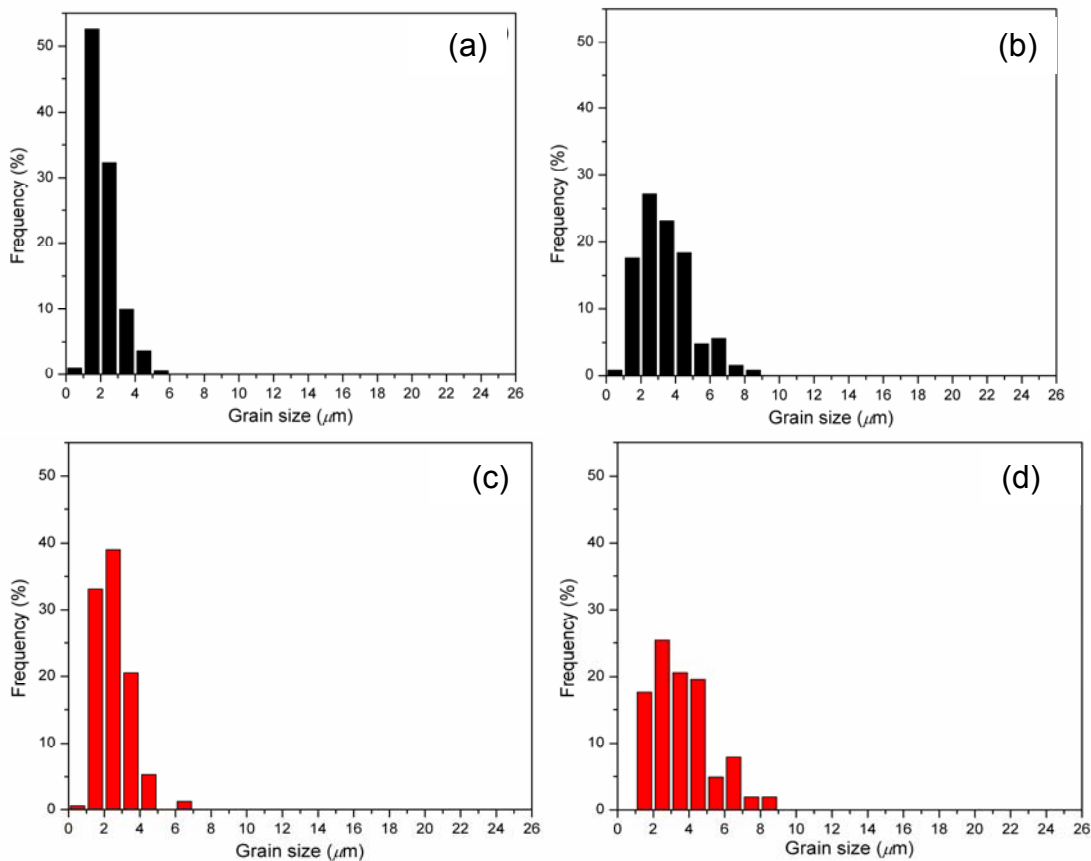
รูปที่ 5 ผลของอุณหภูมิเผาผลาญต่อความหนาแน่นสัมพัทธ์ของชิ้นงาน RG และ IG

4.1.2.2 โครงสร้างจุลภาคของชิ้นงาน RG และ IG

ชิ้นงาน RG และ IG ปรากฏเฟสของเหลว (เฟสสีขาว) ภายหลังจากการเย็นตัวลงจากการเผาผลาญที่ 900°C และ 1000°C (รูปที่ 6) บริเวณขอบเกรนของ ZnO ในปริมาณที่มากขึ้นโดยเฟสของเหลวจะเริ่มเกิดขึ้นที่อุณหภูมิยูเทกติก (T_{eu}) ของระบบ ZnO-Bi₂O₃ (738°C) [10] จากนั้นจะเกิดไหลตัวไปที่รูพรุนของชิ้นงาน จึงมีส่วนช่วยทำให้เกิดการแน่นตัว (densification) อีกทั้งการเพิ่มอุณหภูมิเผาผลาญส่งผลทำให้เกิดการโตของเกรนที่สูงขึ้น ทำให้เกรนมีขนาดใหญ่ [11] นอกจากนี้โครงสร้างจุลภาคยังแสดงลักษณะการกระจายตัวของขนาดเกรนของชิ้นงาน RG และ IG เมื่อเผาผลาญที่ 900-1000°C ที่คล้ายกันเป็นการกระจายตัวแบบปกติ (normal distribution) คือชิ้นงาน RG และ IG มีช่วงการกระจายตัวอยู่ในช่วง 1-7 μm (900°C) โดยมีขนาดเกรนเฉลี่ย 1.8 μm (ตารางที่ 3) โดยที่ชิ้นงาน RG มีลักษณะการกระจายตัวแบบเบ้ขวาเล็กน้อย และเมื่ออุณหภูมิเผาผลาญสูงขึ้นทั้งสองชิ้นงานจะมีการกระจายตัวของขนาดเกรนกว้างขึ้นและมีแนวโน้มขนาดเกรนที่ใหญ่ขึ้น (รูปที่ 7)



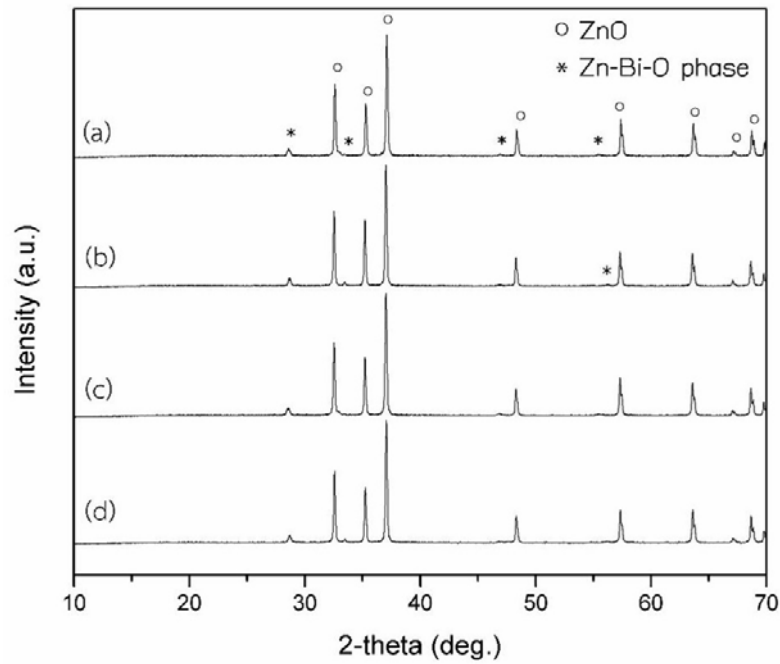
รูปที่ 6 ภาพ SEM แสดงโครงสร้างจุลภาคของชั้นงาน RG ที่ถูกเผาผนึกที่ (a) 900°C และ (b) 1000°C และชั้นงาน IG ที่ถูกเผาผนึกที่ (c) 900°C และ (d) 1000°C



รูปที่ 7 แผนภูมิการกระจายตัวของขนาดเกรนของชิ้นงาน RG ที่ถูกเผาผนึกที่ (a) 900°C และ (b) 1000°C และชิ้นงาน IG ที่ถูกเผาผนึกที่ (c) 900°C และ (d) 1000°C

4.1.2.3 องค์ประกอบเฟสของชิ้นงาน RG และ IG

XRD ของชิ้นงานที่สังเคราะห์ด้วยวิธี SS ผ่านการเผาผนึกที่อุณหภูมิ 900°C และ 1000°C ถูกแสดงในรูปที่ 8 โดยพบพีคหลักของชิ้นงานคือพีคของ ZnO และพีคของเฟสของสารประกอบ Zn-Bi-O ที่ตำแหน่ง 2-theta = 27.95°, 32.73°, 46.28°, 54.19° และ 55.51° (JCPDS #43-0449) ในปริมาณเล็กน้อย ซึ่งเมื่อพิจารณาจากเฟสไดอะแกรมระบบไบนารีของ ZnO-Bi₂O₃ ที่ปริมาณ Bi₂O₃ 1mol% จุดยูเทคติก (eutectic) ของระบบอยู่ที่อุณหภูมิประมาณ 738°C [10] พบว่าเหนืออุณหภูมินี้สารประกอบ Zn-Bi-O ตามบริเวณผิวอนุภาคหรือขอบเกรน ZnO ในระบบจะกลายเป็นเฟสของเหลว ซึ่งขณะเย็นตัวลงสารประกอบดังกล่าวอาจเกิดการตกผลึกออกมาจากเฟสของเหลวได้บางส่วน [12] โดยขนาดผลึกและสัดส่วนของเฟสดังกล่าวที่ได้การคำนวณพื้นที่ใต้พีคของเฟสดังกล่าวเทียบกับพีคของ ZnO ของชิ้นงาน RG และ IG ที่เผาผนึกอุณหภูมิ 900°C และ 1000°C ดังแสดงในตารางที่ 3 พบว่าที่อุณหภูมิเผาผนึก 900°C มีขนาดผลึกของสารประกอบ Zn-Bi-O เล็กกว่าที่ 1000°C คาดว่าเป็นผลจากการที่อุณหภูมิเผาผนึกสูงขึ้นจึงเกิดแรงขับเคลื่อนในการแพร่ของ ZnO ที่ขอบเกรนผ่านเฟสของเหลวได้มากขึ้น ซึ่งขณะเย็นตัวลง ZnO ที่กำลังแพร่ภายในเฟสของเหลวมีโอกาสเกิดเป็นนิวเคลียสและรวมตัวกันเป็นผลึกของเฟส Zn-Bi-O ที่มีขนาดใหญ่กว่าการเผาผนึกที่อุณหภูมิต่ำกว่าได้ [12] ซึ่งเมื่อพิจารณาการที่อุณหภูมิเผาผนึกต่ำปริมาณสัดส่วนของเฟสดังกล่าวมากกว่าที่อุณหภูมิเผาผนึกสูงอาจอธิบายได้จากการที่มีปริมาณของขอบเกรนที่มากกว่าเมื่อเผาผนึกที่อุณหภูมิต่ำกว่า ส่งผลให้เกิดบริเวณที่สามารถเกิดนิวเคลียสและโตเป็นผลึกได้มากกว่าเมื่อเย็นตัวลงซึ่งสัดส่วนปริมาณเฟส Zn-Bi-O เป็นนัยสำคัญถึงที่แสดงถึงการเปลี่ยนจากเฟสของเหลวไปเป็นผลึก



รูปที่ 8 XRD pattern ของชิ้นงาน SS เปรียบเทียบระหว่างชิ้นงาน RG ที่เผาผนึกที่ (a) 900°C และ (b) 1000°C และชิ้นงาน IG ที่เผาผนึกที่ (c) 900°C และ (d) 1000°C

การที่ชิ้นงานไม่ปรากฏพีคของ CoO อาจอธิบายได้จากการที่ Co^{2+} (0.72 Å) มีขนาดไอออนใกล้เคียงกับ Zn^{2+} (0.74 Å) จึงสามารถละลายเข้าไปในโครงสร้างผลึก ZnO เกิดเป็นสารละลายของแข็ง (solid solution) และเกิดการแทนที่ (substitution) Zn^{2+} [13] ซึ่งขีดความสามารถในการละลายของ Co^{2+} ในโครงสร้าง ZnO มีถึง 40 mol% [14,15] จึงไม่เกิดเป็นเฟสอื่นหรือเกิดการเปลี่ยนแปลงชนิดของโครงสร้างผลึก

ตารางที่ 3 ขนาดผลึกและสัดส่วนเฟส Zn-Bi-O ในชิ้นงาน ZnO วาริสเตอร์ที่สังเคราะห์ด้วยวิธี solid state (SS) โดยใช้พีคระนาบของเฟส Zn-Bi-O ในระนาบ (110) และ ZnO ในระนาบ (100)

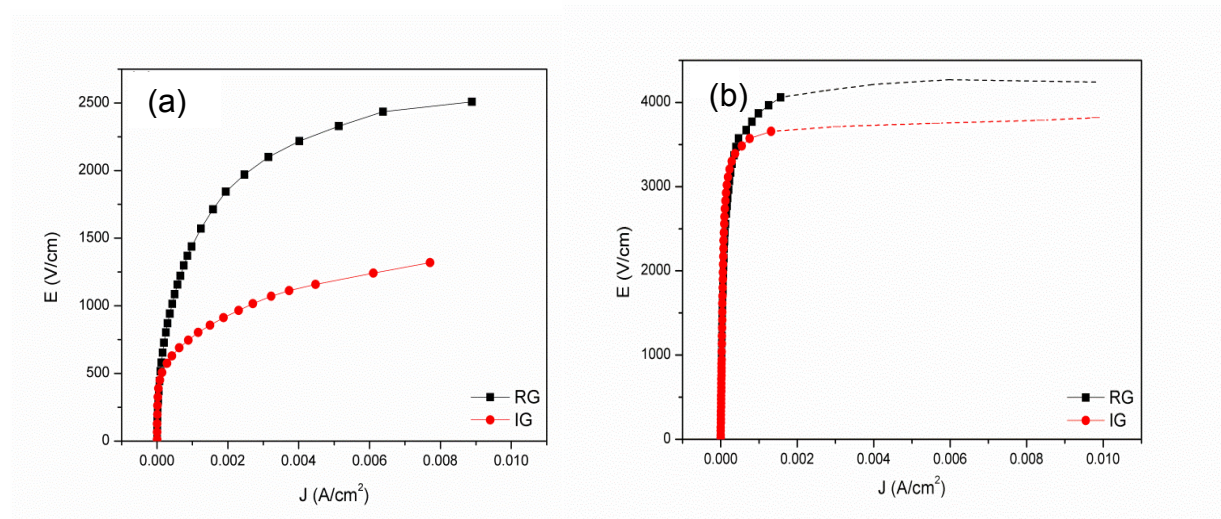
ชิ้นงาน	ขนาดผลึกเฟส Zn-Bi-O ที่ 2-theta = 27.95 (nm)		สัดส่วนเฟส Zn-Bi-O/ZnO (100)	
	900°C	1000°C	900°C	1000°C
RG	25.6	40.9	0.21	0.17
IG	27.0	41.4	0.21	0.17

4.1.2.4 สมบัติวาริสเตอร์

ชิ้นงาน RG และ IG แสดงลักษณะความไม่เป็นเชิงเส้นเมื่อเผาผนึกที่ 900°C และ 1000°C (รูปที่ 9) ค่า E_b และ α ของทั้งสองชิ้นงานมีค่าสูงขึ้นเมื่อเพิ่มอุณหภูมิเผาผนึก อาจเป็นผลจากการมีเฟสของเหลวเคลือบบริเวณขอบเกรนมากกว่า (รูปที่ 6) โดยสามารถยืนยันได้จากสัดส่วนเฟส Zn-Bi-O ในข้อมูลองค์ประกอบเฟสของผงสาร ZnO (XRD) สอดคล้องกับงานวิจัยของ Roy [16] ซึ่งรายงานว่า การเผาผนึกด้วยอุณหภูมิ 950°C มีค่า E_b ต่ำกว่าที่ 1050°C อาจเกิดจากการเกิดเฟสของเหลวที่ขอบเกรนไม่เพียงพอ และค่า α ที่ต่ำกว่าเป็นผลจากความเข้มข้น

ของอิเล็กตรอน (electron concentration) ภายในเกรนของ ZnO มากกว่า (ไม่สูญเสียให้ Bi_2O_3 ที่ขอบเกรน) ทำให้มีความสูงของกำแพงศักย์ (barrier height) ต่ำ

ชั้นงาน RG มีค่า E_b สูงเป็นสองเท่าของชั้นงาน IG ที่ 900°C และมีค่าสูงกว่าเล็กน้อยเมื่อเพิ่มอุณหภูมิ (ตารางที่ 4) อย่างไรก็ตามชั้นงานทั้งสองความหนาแน่นสัมผัสเท่ากัน ดังนั้นความแตกต่างของค่า E_b ระหว่างสองชั้นงานอาจเกิดจากชั้นงาน RG มีความสามารถในการเคลือบผิวและการกระจายตัวของเฟสของเหลวที่ขอบเกรนดีกว่า ซึ่งส่งผลมีขนาดเกรนใหญ่ขึ้นมากกว่าชั้นงาน IG เมื่ออุณหภูมิสูงขึ้น ทั้งนี้ความแตกต่างของค่า E_b ลดลงที่ 1000°C อาจเป็นผลจากขนาดเกรนที่เล็กกว่าเพียงเล็กน้อยของชั้นงาน IG เป็นปัจจัยที่ทำให้มีสัดส่วนของขอบเกรนหรือกำแพงศักย์สำหรับกระแสไฟฟ้ามากขึ้น [14,17] นอกจากนี้ชั้นงาน IG มีค่า α สูงกว่า RG ทุกอุณหภูมิ ความสอดคล้องกับความหนาแน่นกระแสรั่วไหล (I_L ต่ำในชั้นงานที่มีค่า α สูง) ซึ่ง Xua *et al.* [9] ได้อธิบายลักษณะชั้นงานที่มีค่า I_L สูงจะใช้พลังงานในการกระตุ้นสูงขึ้นด้วย (พลังงานที่อิเล็กตรอนต้องการเพื่อข้ามกำแพงศักย์สูง)



รูปที่ 9 การเปรียบเทียบเอกลักษณ์ J-E ของชั้นงาน RG และ IG ที่ถูกเผาผนึกที่ (a) 900°C และ (b) 1000°C

ตารางที่ 4 ความหนาแน่นสัมผัส ขนาดเกรนเฉลี่ย และสมบัติไฟฟ้าของชั้นงาน RG และ IG ที่ถูกเผาผนึกที่ 900°C และ 1000°C

อุณหภูมิเผาผนึก ($^\circ\text{C}$)	ชั้นงาน	ความหนาแน่นสัมผัส (%)	ขนาดเกรนเฉลี่ย(μm)	E_b (V/cm)	I_L (mA/cm 2)	α
900	RG	95.3 $\pm$ 0.6	1.80 $\pm$ 0.32	1450	0.48	2.3
	IG	96.4 $\pm$ 0.3	1.78 $\pm$ 0.30	770	0.28	5.0
1000	RG	95.1 $\pm$ 0.9	3.49 $\pm$ 0.80	3875	0.18	4.8
	IG	96.0 $\pm$ 0.2	3.22 $\pm$ 0.65	3600	0.11	7.5

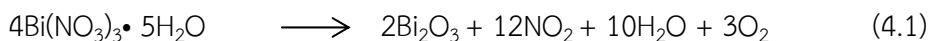
4.2 การวิเคราะห์ชั้นงานที่สังเคราะห์ด้วยเทคนิคเคลือบสารละลาย (Solution Coating: SC)

การสังเคราะห์ด้วยการเคลือบสารละลายเป็นวิธีที่มีความซับซ้อนน้อยกว่าวิธีเคมีเปียกขณะที่ถูกรายงานว่าให้ความสม่ำเสมอของเนื้อสารสูงกว่าวิธีสถานะของแข็ง ดังนั้นจึงมีแนวคิดที่จะสังเคราะห์ผงสารสำหรับวัสดุวาริสเตอร์ที่เตรียมจากสารตั้งต้น (ZnO) ที่ใช้กันโดยทั่วไปในระดับอุตสาหกรรม (Industrial grade) ซึ่งจากผลการทดลองในส่วน 4.1.2 พบว่าให้สมบัติทางวาริสเตอร์ที่ดีกว่า (E_b ต่ำกว่า) สารตั้งต้น ZnO จากห้องทดลอง (Reagent grade) ทั้งนี้เพื่อปรับปรุงคุณสมบัติให้เกิดประสิทธิภาพดีขึ้นในราคาที่ถูกลง ชั้นงานจะถูกเตรียมจากผงสารที่สังเคราะห์ด้วยวิธีเคลือบสารละลาย (Solution coating: SC) โดยใช้น้ำกลั่น (Aqueous: Aq), เอทานอล

(Ethanol: Et) เป็นตัวทำละลาย และศึกษาผลควบคู่กับการสังเคราะห์ด้วยวิธีสถานะของแข็ง (Solid state: SS) โดยใช้องค์ประกอบทางเคมีเหมือนกัน

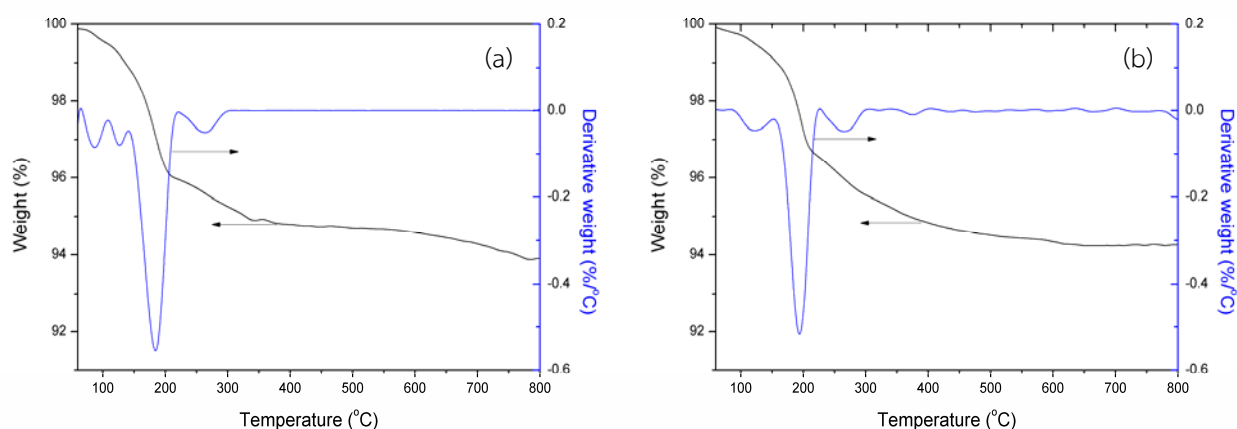
4.2.1 การทดสอบการสลายตัวทางความร้อนเพื่อกำหนดอุณหภูมิการเผาไล่สารอินทรีย์

การทดสอบ TGA ในสถานะไนโตรเจนของชิ้นงานที่สังเคราะห์ด้วยวิธี SC พบว่าชิ้นงาน Aq เกิดการสูญเสียน้ำหนักเป็น 4 ช่วงอุณหภูมิ (รูปที่ 10) ดังแสดงในตารางที่ 5 ในช่วงแรกเกิดการสลายตัวของ H₂O ที่เกาะบนพื้นผิวของอนุภาค การสูญเสียน้ำหนักในช่วงที่สองเกิดจาก H₂O ซึ่งเกิดจากสารตั้งต้น ในช่วงที่สามเกิดการสูญเสียน้ำหนักมากที่สุดเกิดจากการสลายตัวของหมู่ไฮดรอกซิลหรือน้ำในโครงสร้างของสารประกอบ ช่วงการสูญเสียน้ำหนักสุดท้ายเกิดการสลายตัวของหมู่ไนเตรท และอะซิเตตดังสมการที่ (4.1) และ (4.2) เมื่อพิจารณาชิ้นงาน Et พบว่าเกิดการสูญเสียน้ำหนักเป็น 3 ช่วงอุณหภูมิ โดยแตกต่างจากชิ้นงาน Aq คือไม่ปรากฏการสูญเสียน้ำหนักในช่วงอุณหภูมิ 70-100°C เนื่องจากใช้เอทานอลเป็นตัวทำละลายแทนน้ำ ส่วนในช่วงการสูญเสียน้ำหนักที่เหลืออยู่ในช่วงอุณหภูมิที่ใกล้เคียงกับชิ้นงาน Aq และจากการพิจารณาทั้งสองชิ้นงานพบว่าการสูญเสียน้ำหนักคงที่ที่อุณหภูมิ 600°C จึงเลือกใช้เป็นอุณหภูมิในการเผาไล่สารอินทรีย์



ตารางที่ 5 ข้อมูลการสลายตัวทางความร้อนจาก TGA ของผงสาร

Sample	Weight loss(%)	Temperature range (%)
Aq	0.2	70-100
	0.28	100-138
	0.72	138-225
	0.12	225-285
Et	0.2	90-130
	0.8	130-225
	0.2	225-300

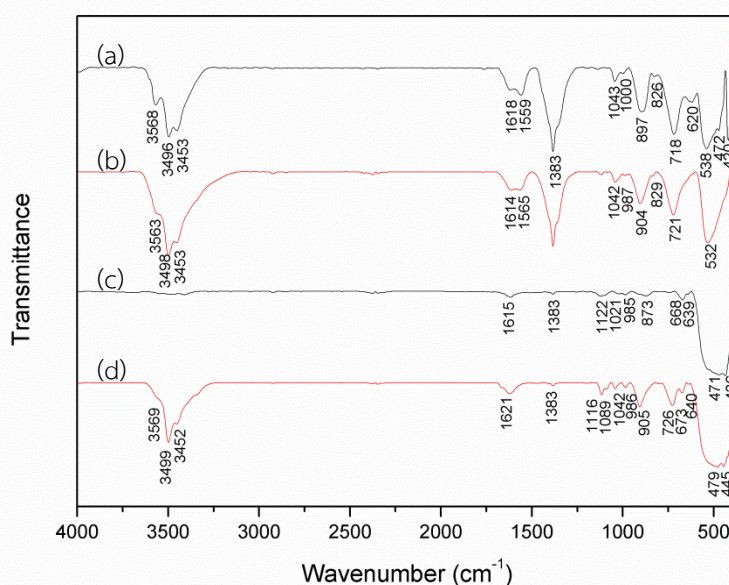


รูปที่ 10 TGA/DTGA ของชิ้นงานที่สังเคราะห์ด้วยวิธี SC (a) Aq และ (b) Et

4.2.2 การวิเคราะห์หมู่ฟังก์ชันของผงสาร Aq และ Et

FT-IR สเปกตรัมของผงสารก่อนการเผาไล่สารอินทรีย์สำหรับ Aq และ Et (รูปที่ 11) พบว่าเกิดพีคความเข้มสูงของพันธะ O-H ซึ่งเกิดจากหมู่ไฮดรอกซิล, O-H ในแอลกอฮอล์, O-H stretching และ O-H bending บนพื้นผิวของชิ้นงานที่ 3563-3569, 3495-3499, 3450-3453 และ 1614-1630 cm^{-1} ตามลำดับเนื่องจากสารตั้งต้นเป็น bismuth nitrate และ cobalt acetate ทำให้พบพีค N=O และ C=O ที่ 1614-1621 และ 1383-1384 cm^{-1} รวมถึง C-O ของแอลกอฮอล์ที่ 1042-1043 cm^{-1} ซึ่งเกิดจากการจับกันของหมู่ไฮดรอกซิลและสารอินทรีย์ของสารตั้งต้นทำให้เกิดเป็นสารประกอบแอลกอฮอล์ เมื่อพิจารณาในช่วงความถี่ต่ำกว่า 1000 cm^{-1} พบพีคของ Bi-O และ Co-O ในช่วง 620-900 cm^{-1} และพีคความเข้มสูงของ Zn-O ในช่วง 400-600 cm^{-1} ซึ่งมีลักษณะใกล้เคียงกันทั้งสองชิ้นงาน แต่ชิ้นงาน Aq เกิดพีคเพิ่มเติมที่ 420 cm^{-1} คาดว่าเป็นพีคของสารประกอบ Bi เนื่องจากขณะเตรียมผงสารในตัวทำละลายน้ำ เกิดการตกตะกอนของสารประกอบ Bi ซึ่งเป็นปฏิกิริยาที่ไม่เกิดขึ้นกับชิ้นงาน Et

หลังการเผาไล่สารอินทรีย์พบว่า FT-IR สเปกตรัมของผงสารยังปรากฏพีคของสารอินทรีย์หลงเหลืออยู่บางส่วน ในส่วนของสารอินทรีย์พบพีคเพิ่มขึ้นจากก่อนเผาไล่สารอินทรีย์ที่ 1122-1116 cm^{-1} คาดว่าเป็นพีคของสารประกอบโลหะไฮดรอกไซด์ และพีค Bi-O และ Co-O ในบริเวณใกล้เคียงกับก่อนเผาไล่สารอินทรีย์ ส่วนพีคของ Zn-O มีลักษณะเปลี่ยนแปลงจาก sharp เป็น broad ซึ่งเกิดจากการแทนที่ของ Co^{2+} โครงสร้างของ ZnO เกิดความไม่สมมาตรในโครงสร้างผลึกทำให้การสั่นของพันธะ Zn-O ถูกรบกวนจากการสั่นของ Co-O [18]



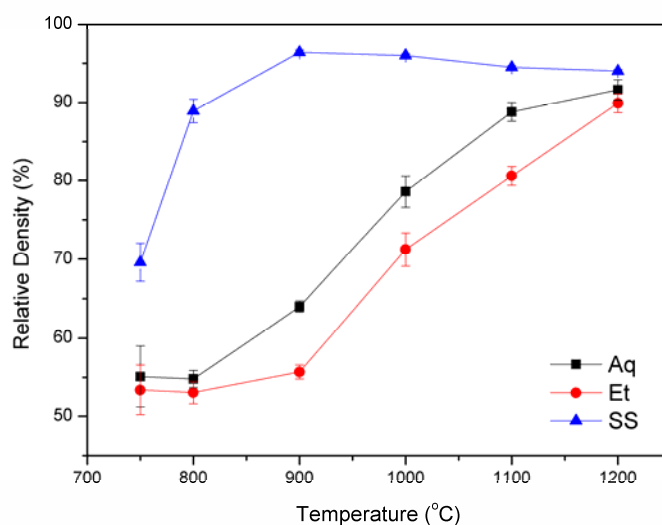
รูปที่ 11 FT-IR สเปกตรัมของผงสารสำหรับเตรียมชิ้นงาน SC โดยที่เป็นของระบบ (a) Aq, (b) Et, (c) Aq 600°C และ (d) Et 600°C

ตารางที่ 6 เลขคลื่น (Wavenumber) และพันธะที่เกิดการสั่นในแต่ละชั้นงาน Aq และ Et ก่อนและหลังเผาไล่สารอินทรีย์ (600°C)

พันธะ	Wavenumber (cm ⁻¹)			
	Aq	Et	Aq (600°C)	Et (600°C)
O-H	3568	3563		3569
O-H	3496	3498		3499
O-H stretching	3453	3453		3452
O-H Bending	1618	1614	1615	1621
C=O	1618, 1559	1614, 1565	1615	1621
N=O	1384	1384		
C=O	1384	1384	1383	1383
M-OH			1122	1116, 1089
C-O	1043, 1000, 718	1042, 987, 721	1021, 985	1042, 986
Bi-O	897, 826, 620, 718	904, 829, 721	873, 639	905, 640
Co-O	718	721	668	726, 673
Zn-O	538, 472, 420	532	471, 436	479, 445

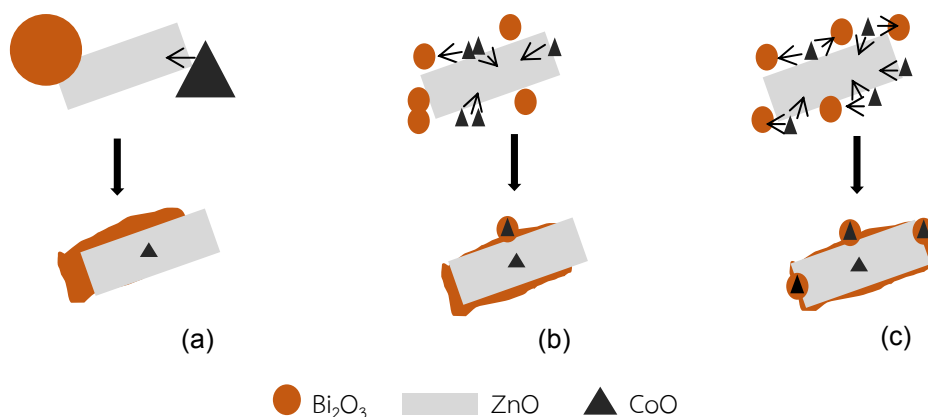
4.2.3 ความหนาแน่นสัมพัทธ์

ความหนาแน่นสัมพัทธ์ของทั้งสามชั้นงานมีแนวโน้มเพิ่มสูงขึ้นเมื่ออุณหภูมิเผาผนึกเพิ่มขึ้น (รูปที่ 12) อย่างไรก็ตามพบความแตกต่างอย่างชัดเจนของความหนาแน่นของทั้งสามวิธี โดยความหนาแน่นของชั้นงาน SS มีค่าสูงกว่าชั้นงาน Aq และ Et ทุกอุณหภูมิตามลำดับ ซึ่งอุณหภูมิที่ทำให้ชั้นงาน SS, Aq และ Et มีค่าความหนาแน่นประมาณ 90% คือ 800°C, 1100°C และ 1200°C ตามลำดับ



รูปที่ 12 ผลของอุณหภูมิเผาผนึกต่อความหนาแน่นสัมพัทธ์ของชั้นงาน Aq, Et และ SS

พฤติกรรมการณ์ที่แตกต่างกันของชิ้นงานทั้งสามอาจเกิดจากลักษณะของ T_{eu} ที่ซับซ้อนขึ้น ซึ่งอธิบายการเกิดเฟสของเหลวที่แตกต่างของทั้งสามโดยพิจารณาจากขนาดของสารเติมแต่งเริ่มต้นที่จะส่งผลต่อการเกิดเฟสของเหลวที่อุณหภูมิต่างกัน การสังเคราะห์ด้วยวิธี SS สารเติมแต่งเริ่มขึ้นมีขนาดใหญ่ และกระจายตัวห่างจากกัน (รูปที่ 13 (a)) เมื่อถึงอุณหภูมิวิกฤต Bi_2O_3 จะเริ่มเกิดการหลอมตัวเป็นเฟสของเหลวและเคลือบที่ผิว ZnO ในระหว่างนั้น Co จะมีการแทรกตัวเข้าไปใน ZnO เป็นการเกิดสารละลายสถานะของแข็ง ($Co:ZnO$) (รูป 13 (a)) ดังนั้นในระบบนี้เฟสของเหลวจะเกิดขึ้นใกล้เคียงกับอุณหภูมิวิกฤตของระบบ $ZnO-Bi_2O_3$ ทำให้ที่ $800^\circ C$ มีความหนาแน่นสัมผัสประมาณ 90% ซึ่งสอดคล้องกับการรายงานของ Onreabroy *et al.* [19] แต่พบว่าชิ้นงาน Aq และ Et มีความหนาแน่นที่เท่ากันเมื่อให้อุณหภูมิเผาขึ้นเป็น $1100^\circ C$ และ $1200^\circ C$ ตามลำดับ ซึ่งอาจเป็นผลจากอุณหภูมิวิกฤตของระบบที่เปลี่ยนแปลงไป [20] ทั้งนี้ T_{eu} ที่ซับซ้อนขึ้นของชิ้นงาน Aq และ Et อาจเป็นผลจาก Bi_2O_3 และ CoO มีขนาดเริ่มต้นเล็กกว่า และมีการกระจายตัวอยู่ใกล้กัน กว่าวิธี SS (รูป 13 (b) และ (c)) เกิดปฏิกิริยากันเป็นสารประกอบอื่นได้ง่าย อย่างไรก็ตามคาดว่าผงสารหลังการเผาได้สารอินทรีย์ของ Et จะมีลักษณะการกระจายตัวของ Bi_2O_3 และ CoO ที่สม่ำเสมอกว่า Aq อาจทำให้เกิดเป็นสารประกอบอื่นได้ง่ายกว่า ส่งผลให้ความหนาแน่นสัมผัสของชิ้นงาน Aq และ Et น้อยกว่า SS ที่อุณหภูมิเผาผืนเดียวกัน โดยที่ชิ้นงาน Aq มีความหนาแน่นสัมผัสสูงกว่า Et ด้วย



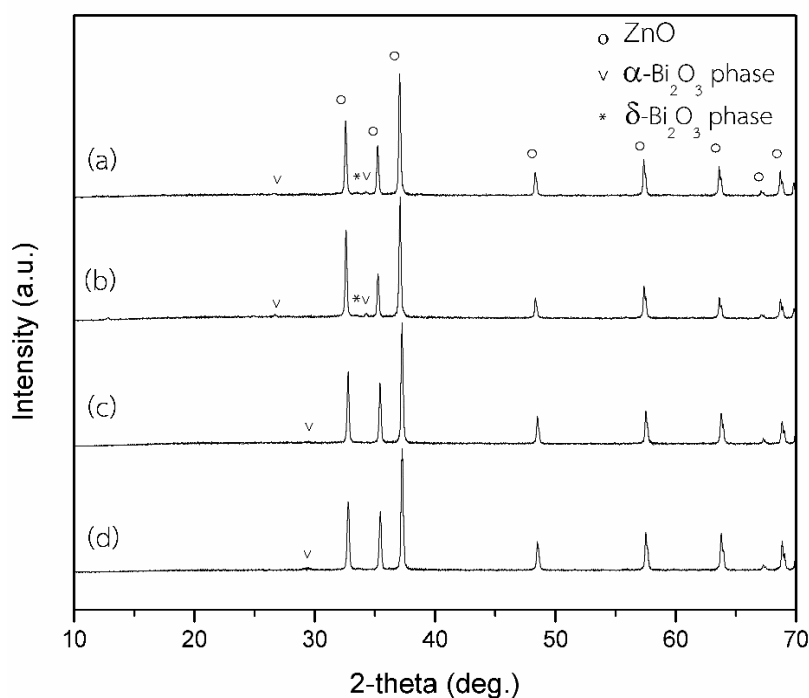
รูปที่ 13 ภาพตัวอย่างจำลองการเกิดเฟสของเหลวเมื่ออุณหภูมิเผาผืนที่ประมาณ $900^\circ C$ และ $1000^\circ C$ โดยชิ้นงาน (a) SS, (b) Aq และ (c) Et

4.2.4 องค์ประกอบเฟสของผงสาร Aq และ Et

XRD pattern ของชิ้นงานที่สังเคราะห์ด้วยวิธี SS ผ่านการเผาไหม้สารอินทรีย์ที่ $600^\circ C$ พบว่าทั้งชิ้นงาน Aq และ Et มีพีคของผลึกเฟส $\alpha-Bi_2O_3$ ที่ตำแหน่ง $2\theta = 25.84^\circ$, 27.48° และ 35.17° (JCPDS #39-0871) (รูปที่ 14) โดยคาดว่าเฟส $\alpha-Bi_2O_3$ ที่ปรากฏขึ้นนี้เกิดจากการเปลี่ยนแปลงจากสารประกอบ $Bi(OH)_3$ เมื่อได้รับความร้อนต่ำกว่า T_{eu} โดยขนาดผลึกเฉลี่ยในพีคแรกของเฟสดังกล่าวในชิ้นงาน Aq และ Et คือ 43 nm และ 44 nm ตามลำดับ ซึ่งแตกต่างอย่างไม่มีนัยสำคัญ เมื่อพิจารณาชิ้นงาน (c) และ (d) ที่เผาผืนที่ $1000^\circ C$ พบว่าเกิดเฟส $\delta-Bi_2O_3$ มีพีคที่ตำแหน่ง $2\theta = 27.97^\circ$ และ 33.23° (JCPDS #27-0052) ซึ่งในสภาวะสมดุล (equilibrium) เฟสดังกล่าวจะเป็นเฟสที่เสถียรในช่วงอุณหภูมิประมาณ $738^\circ C$ จนถึง $500^\circ C$ แต่การปรากฏของเฟสดังกล่าวที่อุณหภูมิห้องอาจมีสาเหตุเนื่องจากอัตราการเย็นที่รวดเร็วส่งผลให้เปลี่ยนกลับไปเป็นเฟส $\alpha-Bi_2O_3$ ไม่ทัน [21]

ผลจากการคำนวณ lattice parameter ดังตารางที่ 7 พบว่าชิ้นงานที่มีการเจือ CoO และผ่านการเผาผืนที่อุณหภูมิ $1000^\circ C$ ไม่มีการเปลี่ยนแปลง lattice parameter คาดว่าเกิดจากการที่ Co^{2+} ($0.72 \text{ \AA}$) [7]

สามารถแพร่และแทนที่ Zn^{2+} (0.74 Å) [22] ในโครงสร้าง ZnO ได้อย่างสมบูรณ์ (solid solution) [23] แต่อย่างไรก็ตามมีความเป็นไปได้ที่การเปลี่ยนแปลงของ lattice parameter อาจมีน้อยมากจนเกินขีดความสามารถของเครื่องมือพิสูจน์เอกลักษณ์ ซึ่งมีบางบทความที่กล่าวถึงแนวโน้มการลดลงของ lattice parameter เมื่อปริมาณการเจือ CoO เพิ่มขึ้นจนถึงหรือเกินกว่า CoO 1 mol% โดยการลดลงที่เกิดขึ้นสังเกตจากการลดลงของแลททิซในทิศทาง a และ c ส่งผลให้ปริมาตรของหน่วยเซลล์ (unit cell) ของโครงสร้างผลึกลดลงไปด้วย [24,25]



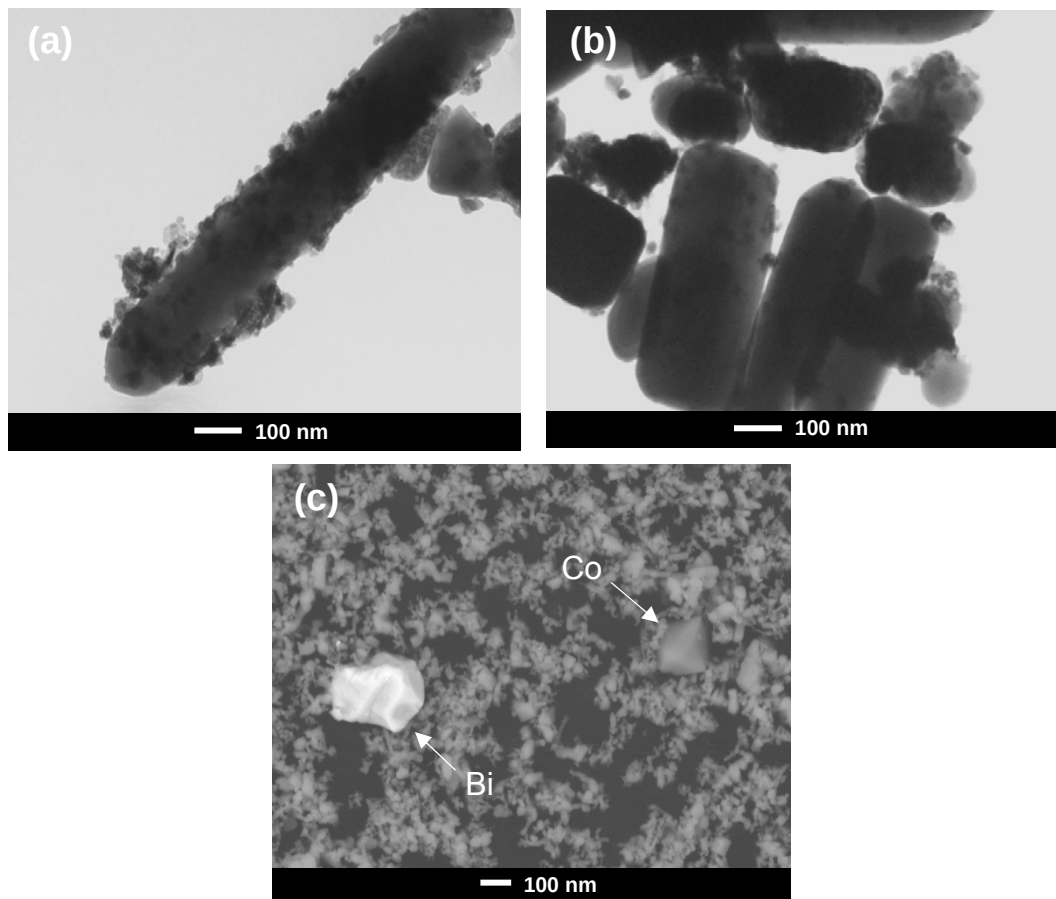
รูปที่ 14 XRD patterns ของชั้นงานที่สังเคราะห์ด้วยวิธีการเคลือบสารละลายโดยการเผาที่ 600°C (a) Aq, (b) Et และผ่านการเผาผนึกที่ 1000°C (c) Aq และ (d) Et

ตารางที่ 7 Lattice Parameter ของผงสาร IG และชั้นงานที่สังเคราะห์ด้วย SC ที่ถูกเผาผนึกที่ 1000°C

ชั้นงาน	อุณหภูมิเผาผนึก (°C)	Lattice Parameter (Å)	
		a	c
ZIG	-	3.2522 ± 0.002	5.2105 ± 0.001
Aq	1000	3.2524 ± 0.002	5.2104 ± 0.001
Et	1000	3.2522 ± 0.002	5.2105 ± 0.001

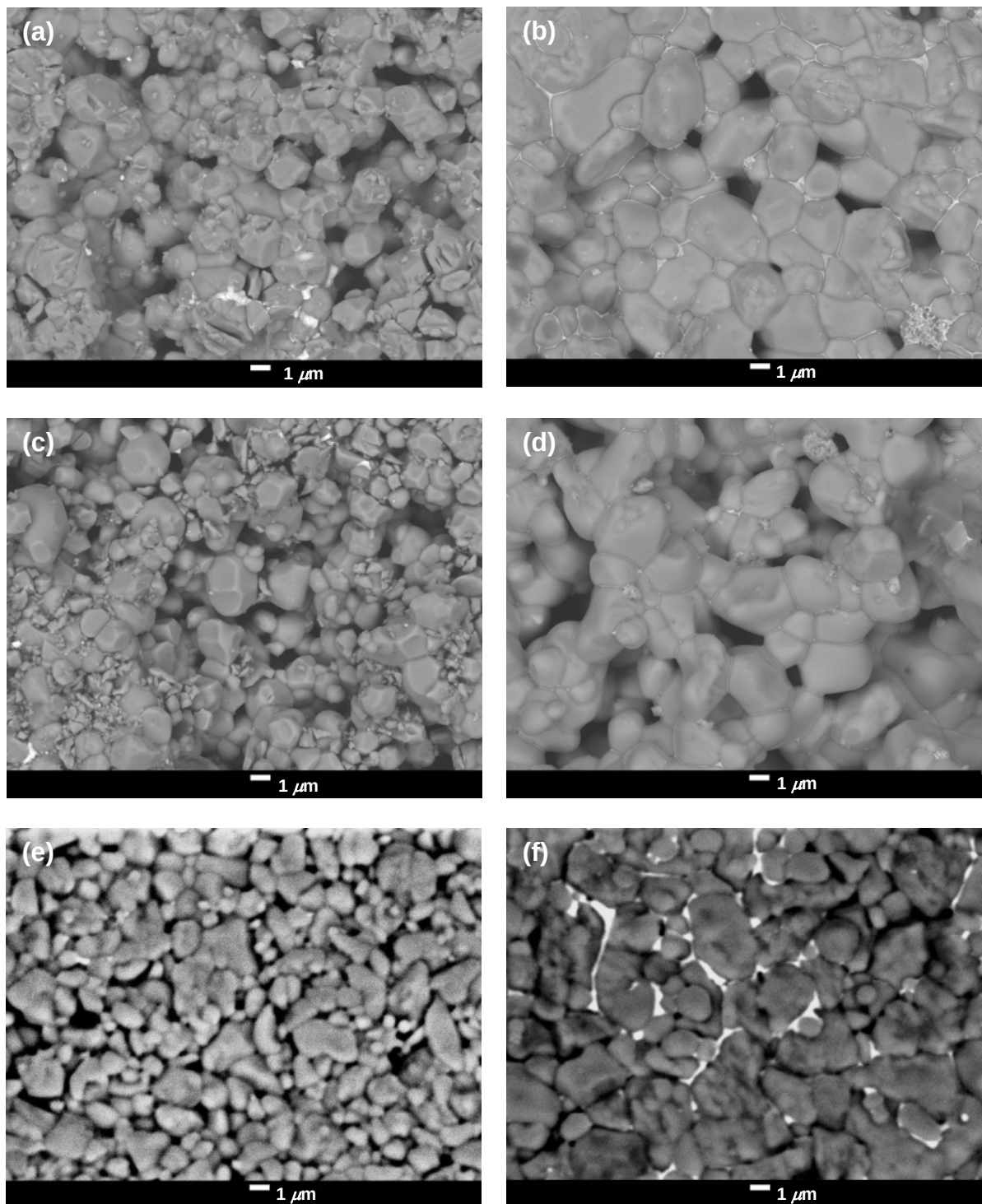
4.2.5 โครงสร้างจุลภาค

ในการใช้น้ำกลั่นและเอทานอลเป็นตัวทำละลายสำหรับสังเคราะห์ผงสาร ZnO วาริสเตอร์ด้วยวิธี SC พบว่าการใช้เอทานอล (รูปที่ 15 (a)) มีความสามารถในการเคลือบของเจือและสารเติมแต่งบนผิวอนุภาค ZnO ที่สม่ำเสมอกว่าการใช้น้ำกลั่น (รูปที่ 15 (b)) ในขณะที่การสังเคราะห์ด้วยวิธี SS (รูปที่ 15 (c)) สารเจือและสารเติมแต่งมีความสามารถในการเคลือบบนผิวอนุภาค ZnO ต่ำ และมีขนาดใหญ่กว่าวิธี SC ซึ่งข้อมูล EDX ได้ระบุตำแหน่งของเฟสที่มีองค์ประกอบของ Bi และ Co ดังแสดงในรูปที่ 15 (c) โดยเฟสพื้นที่กระจายทั่วบริเวณ (matrix) คือ Zn

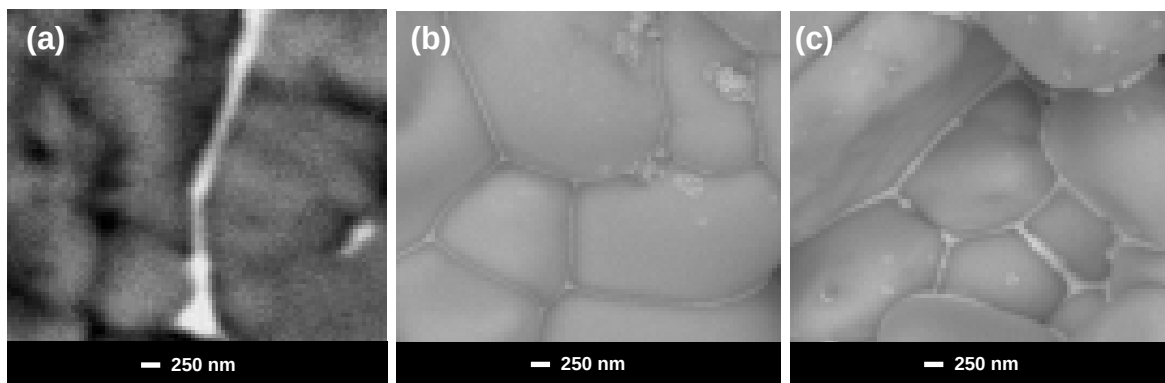


รูปที่ 15 แสดงลักษณะการเคลือบของสารเจือและสารเติมแต่งบนผิวอนุภาค ZnO ในชิ้นงาน SC และ SS ก่อนการเผาผนึกโดย (a) ภาพ TEM ของชิ้นงาน Aq, (b) ภาพ TEM ของชิ้นงาน Et และ (c) ภาพ FESEM ของชิ้นงาน SS (BEI mode) และถูกยืนยันสปีชีส์ด้วย EDX mapping

กลไกการเคลือบที่ผิวอนุภาค ZnO โดยการสังเคราะห์ด้วยวิธี SC อาจอธิบายได้จากการที่อนุภาคของโลหะออกไซด์มักมีพื้นผิวเป็นประจุลบส่งผลให้อิออนบวกของสารเจือและสารเติมแต่ง (Bi^{3+} และ Co^{2+}) หรือโมเลกุลที่มีขั้วถูกดูดซับบนผิวของอนุภาค ZnO โดยกรดจากขั้นตอนการละลาย ($\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$) ทำให้ pH ของตัวทำละลายบริเวณโดยรอบผิวของอนุภาค ZnO มีค่าสูงขึ้นเล็กน้อยช่วยส่งเสริมการเกิดปฏิกิริยาไฮโดรไลซิสซึ่งเมื่อในระบบเกิดปฏิกิริยาไฮโดรไลซิสจึงส่งผลให้อิออนดังกล่าวเกิดการนิวเคลียสแบบวิวิธพันธ์ (heterogeneous nucleation) และตกตะกอน (precipitation) เป็นผลึกของ $\text{Bi}(\text{OH})_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ และ $\text{Co}(\text{OH})_2$ เคลือบบนผิวอนุภาค ZnO ในเวลาต่อมา [7] ซึ่งการที่ชิ้นงาน Et (รูปที่ 15 (b)) มีการเคลือบที่สม่ำเสมอมากกว่าชิ้นงาน Aq (รูปที่ 15 (a)) คาดว่าเกิดจากสภาพความเป็นขั้ว (polarity) ของโมเลกุลของน้ำกลั่นที่สูงกว่าเอทานอลอาจเป็นปัจจัยในการขัดขวางการเข้าดูดซับอิออน Bi^{3+} และ Co^{2+} ส่งผลให้อิออนทั้งสองเกิดการโตเป็นผลึกและเกาะกลุ่มกันเองก่อนถูกดูดซับบนผิวของอนุภาค ZnO นอกจากนี้แล้วอีกปัจจัยหนึ่งที่คาดว่าจะมีผลต่อความสามารถในการดูดซับบนผิวของอิออน Bi^{3+} และ Co^{2+} คือการที่ค่าคงที่ไดอิเล็กตริก (dielectric constant) ของเอทานอลน้อยกว่าน้ำกลั่นส่งผลให้ชั้นอิออนดังกล่าวในสารละลาย (diffuse layer) สามารถแพร่ผ่านเข้าสู่ผิวของอนุภาคได้ง่ายกว่าโดยไม่ถูกขัดขวางจากชั้นดูดซับ (adsorption layer) ที่เกิดจากโมเลกุลน้ำกลั่นมีสภาพความเป็นขั้วสูงได้ [14]



รูปที่ 16 ภาพ FESEM แสดงโครงสร้างจุลภาคของชิ้นงาน Aq ที่ถูกเผาผนึกที่ (a) 900°C และ (b) 1000°C และภาพ FESEM ของชิ้นงาน Et ที่ถูกเผาผนึกที่ (c) 900°C และ (d) 1000°C และภาพ SEM ของชิ้นงานSS ที่เผาผนึกที่ (e) 900°C และ (f) 1000°C

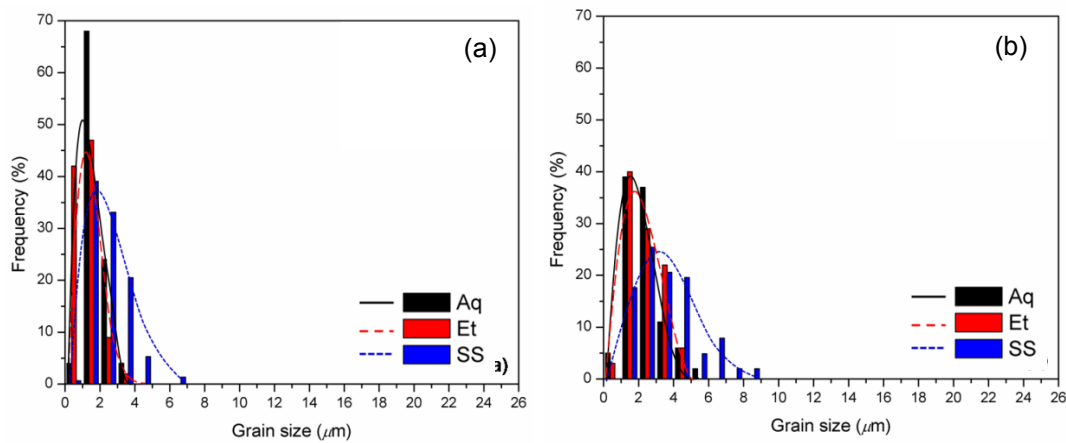


รูปที่ 17 ภาพขยายแสดงลักษณะเฟสของเหลวที่ขอบเกรนภายในโครงสร้างจุลภาคของชิ้นงานที่ถูกเผาผนึกที่ 1000°C ของชิ้นงาน (a) Aq, (b) Et และ (c) SS

โครงสร้างจุลภาคของชิ้นงาน SC (รูปที่ 16) หลังการเผาผนึกปรากฏรูพรุนจำนวนมากกว่าชิ้นงาน SS ทุกอุณหภูมิสอดคล้องกับผลความหนาแน่นสัมพัทธ์ของชิ้นงานที่ต่ำกว่า ที่ 900°C ชิ้นงาน Et แสดงลักษณะของอนุภาคที่มีการจัดเรียงอย่างใกล้ชิดกัน โดยมีบริเวณที่เกิดการเชื่อมกันของอนุภาคกลายเป็นขอบเกรน ขนาดเกรนเฉลี่ยเล็กกว่าชิ้นงาน Aq และขนาดเกรนของทั้งสองชิ้นงานใหญ่ขึ้นเล็กน้อยเมื่อเพิ่มอุณหภูมิเผาผนึก ซึ่งเป็นผลจากปัจจัยด้านพลังงานสำหรับการแพร่เพื่อกำจัดรูพรุน นอกจากนี้พลังงานที่สูงยังส่งผลให้มีการละลายของ ZnO ในเฟสของเหลวซึ่งมีส่วนช่วยให้เกิดกระบวนการโตของเกรน [20]

ชิ้นงานทั้งสามเริ่มปรากฏเฟสของเหลวที่มีการเคลือบที่ผิวของเกรนอย่างชัดเจนเมื่อเผาผนึกที่ 1000°C โดยที่ชิ้นงาน Aq และ Et มีกระจายตัวของเฟสของเหลวเคลือบที่ผิวอย่างสม่ำเสมอ มีความหนาโดยประมาณของเฟสของเหลวที่ขอบเกรนของชิ้นงาน Aq, Et และ SS คือ 187, 125 และ 250 nm ตามลำดับ (รูปที่ 17) อย่างไรก็ตามเฟสของเหลวที่ต่างกันอาจเกิดจากการความหนาแน่นต่ำ ทำให้มีความพรุนตัวสูง ส่งผลให้มีการเคลื่อนที่ของของเหลวไปที่ตำแหน่งรูพรุนเนื่องจากแรงกระทำแบบคาปิลลารี (capillary action) เป็นผลให้การเคลือบผิวบริเวณขอบเกรนของเฟสของเหลวแฉ่ง [8,27]

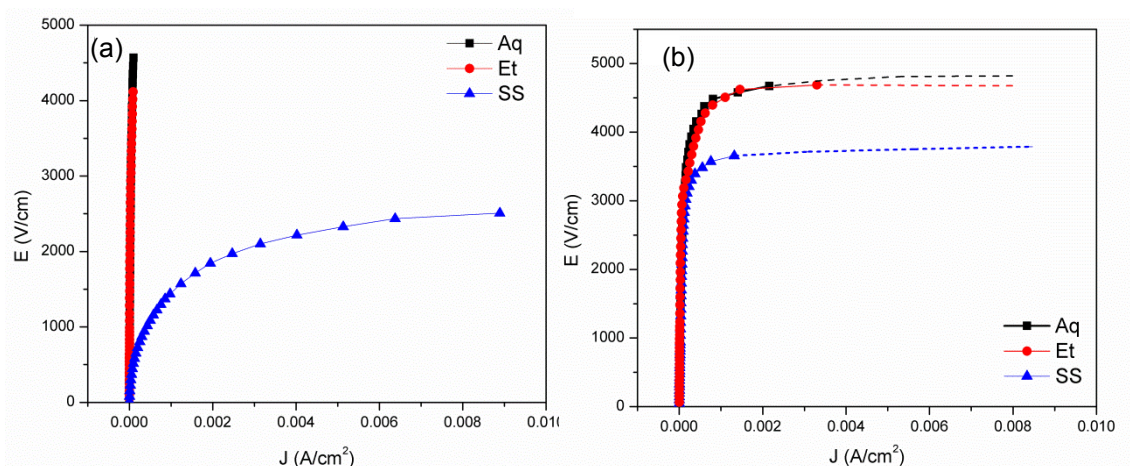
การกระจายตัวของขนาดเกรน (รูปที่ 17) เมื่อเผาผนึก 900°C และ 1000°C ทุกชิ้นงานแสดงลักษณะการกระจายตัวแบบปกติ (normal distribution) ที่ 900°C มีขนาดเกรนช่วง 1-5 μm โดยขนาดเกรนเฉลี่ยของชิ้นงาน Aq มีค่าประมาณ 2.2 μm ซึ่งมากกว่าของชิ้นงาน Et และ SS เล็กน้อย (ตารางที่ 8) และเมื่ออุณหภูมิสูงขึ้นเป็น 1000°C การกระจายตัวของขนาดเกรนของชิ้นงาน Aq และ Et มีค่าช่วง 1-7 μm และมีขนาดเกรนเฉลี่ยใกล้เคียงกัน ต่างจากชิ้นงาน SS ที่มีการกระจายตัวของขนาดเกรนกว้างกว่า และมีขนาดเกรนเฉลี่ยที่ใหญ่กว่า อาจเกิดจากการความสามารถในการเผาผนึกที่ต่างกันของระบบ SC และ SS ที่มีผลมาจากการกระจายตัวของสารเจือและสารเติมแต่งที่สม่ำเสมอของชิ้นงาน SC ก่อนเผาผนึก (รูปที่ 15) ส่งผลให้มีพฤติกรรมความหนาแน่นที่ต่างกัน นอกจากนี้ Shojaee *et al.* [20] ได้รายงานว่าเกรนของ ZnO ที่ถูกล้อมรอบด้วยเฟสของเหลวจะช่วยส่งเสริมให้มีการโตของเกรน



รูปที่ 18 แผนภูมิการกระจายตัวของขนาดเกรนของชิ้นงาน Aq, Et และ SS ที่ถูกเผาผนึกที่ (a) 900°C และ (b) 1000°C

4.2.6 สมบัติวาริสเตอร์

ลักษณะ J-E ของชิ้นงานที่สังเคราะห์ด้วยวิธี SC ถูกเผาผนึกที่ 900°C ไม่ปรากฏความไม่เป็นเชิงเส้น (ตารางที่ 7) อาจเป็นผลจากความหนาแน่นของชิ้นงานที่ต่ำ ปรากฏรูพรุนภายในชิ้นงานจำนวนมากเมื่อเทียบกับชิ้นงานที่สังเคราะห์ด้วยวิธี SS และเมื่อเผาผนึกที่ 1000°C ชิ้นงาน SC แสดงพฤติกรรมแบบไม่เป็นเชิงเส้น (รูปที่ 18 (b)) โดย Aq และ Et มีค่า E_b ใกล้เคียงกันและสูงกว่า SS อย่างมาก (ประมาณ 1000 V/cm)



รูปที่ 19 การเปรียบเทียบเอกลักษณ์ J-E ของชิ้นงาน RG และ IG ที่ถูกเผาผนึกที่ (a) 900°C, (b) 1000°C และ (c) 1100°C

การเผาผนึกที่ 1000°C ค่า E_b ของชิ้นงาน Aq และ Et มีค่าสูงมากกว่าชิ้นงาน SS เป็นผลจากมีขนาดเกรนเฉลี่ยที่เล็กกว่า ซึ่งหมายถึงมีขอบเกรนหรือกำแพงศักย์สำหรับกระแสไฟฟ้าในสัดส่วนที่มากกว่า [9,17] และการกระจายตัวของขนาดเกรนที่แคบทำให้มีกระแสในเนื้อวาริสเตอร์สม่ำเสมอ ซึ่ง Li *et al.* [17,28] รายงานว่าสองปัจจัยดังกล่าวส่งผลให้วาริสเตอร์มีค่า E_b สูงกว่าการสังเคราะห์ด้วยวิธี SS อย่างไรก็ตามความหนาแน่นสัมพัทธ์ที่สูงกว่าเป็นผลให้ค่า α ของชิ้นงาน SS สูง [29] เมื่อพิจารณาเฉพาะชิ้นงาน Aq และ Et ที่เผาผนึก 1000°C มีลักษณะการกระจายตัวของเฟสของเหลวและโครงสร้างจุลภาคที่สม่ำเสมอ โดยมีค่าความหนาแน่นสัมพัทธ์ที่ต่างกัน แต่มีค่า E_b ใกล้เคียงกันซึ่งอาจอธิบายได้จากความหนาแน่นสัมพัทธ์ที่ต่ำ ซึ่งงานวิจัยของ Beuno *et al.* [30] รายงานว่าความหนาแน่นสัมพัทธ์ที่ต่ำ หรือมีสัดส่วนรูพรุนมากจะส่งผลให้ค่า E_b สูง ทำให้ชิ้นงาน Et

มีค่า E_b ที่สูงใกล้เคียงกับ Aq และมีค่า α ที่ต่างกันเล็กน้อยอาจเกิดจากลักษณะเฟสของเหลวเคลือบที่ขอบเกรนคล้ายกัน

ตารางที่ 8 แสดงความหนาแน่นสัมพัทธ์ ขนาดเกรนเฉลี่ย และสมบัติไฟฟ้าของชั้นงาน Aq, Et และ SS ที่ถูกเผาผนึก 900 และ 1000°C

อุณหภูมิเผาผนึก (°C)	ชั้นงาน	ความหนาแน่นสัมพัทธ์ (%)	ขนาดเกรนเฉลี่ย (μm)	E_b (V/cm)	I_L (mA/cm ²)	α
900	Aq	64.0±0.7	2.23±0.29	-	-	-
	Et	55.7±0.9	1.78±0.28	-	-	-
	SS	96.4±0.3	1.78±0.30	770	0.28	5.0
1000	Aq	78.6±2.0	2.64±0.37	4500	0.12	5.2
	Et	71.2±2.1	2.75±0.45	4470	0.18	6.5
	SS	96.0±0.2	3.22±0.65	3600	0.11	7.5

5. สรุปผลการวิจัย/ข้อเสนอแนะ (Conclusions/Suggestion)

5.1 สรุปผลการทดลอง

5.1.1 ผงสารตั้งต้น ZnO ที่ใช้เพื่อผลิตวาริสเตอร์ทั้งชนิด ZRG และ ZIG มีรูปร่างของอนุภาคเป็นแบบแท่งหกเหลี่ยม มีการกระจายตัวของขนาดอนุภาคคือประมาณ 0.12-0.15 μm รวมถึงมีลักษณะสเปกตรัม FT-IR และองค์ประกอบเฟสของผงสาร ZnO อย่างไรก็ดีตามผงสาร ZRG มีความหนาแน่นจริงสูงกว่า และมีความหนาแน่นหลังเผาผนึกสูงกว่าผงสาร ZIG

5.1.2 ชิ้นงานวาริสเตอร์ RG และ IG ที่ผ่านการเผาผนึกที่ 1000°C ให้สมบัติไฟฟ้าที่ดีที่สุด ซึ่งชิ้นงานทั้งสองมีผลความหนาแน่นสัมพัทธ์ และขนาดเกรนที่ใกล้เคียงกัน โดยที่ชิ้นงาน RG ให้สภาพนำไฟฟ้าที่ความต่างศักย์พังทลายที่สูงกว่า แต่มีสัมประสิทธิ์ความไม่เป็นเชิงเส้นที่ต่ำกว่าชิ้นงาน IG

5.1.3 ชิ้นงานที่ผลิตจากผงสารที่สังเคราะห์ด้วยวิธีเคลือบสารละลายที่เผาผนึกที่ 1000°C มีความหนาแน่นสัมพัทธ์ต่ำกว่าผงสารที่สังเคราะห์ด้วยวิธีสถานะของแข็ง แต่มีสภาพนำไฟฟ้าที่ความต่างศักย์พังทลายที่สูง โดยที่ชิ้นงาน Et ให้สมบัติทางไฟฟ้าที่ดีกว่า Aq และ SS ตามลำดับ

5.2 ข้อเสนอแนะ

5.2.1 วาริสเตอร์ที่สังเคราะห์ผงสารด้วยวิธีเคลือบสารละลายให้ความหนาแน่นสัมพัทธ์ที่ต่ำเมื่อเทียบกับวิธีสถานะของแข็ง ผู้ทำการวิจัยจึงมีความสนใจในการเพิ่มระยะเวลาการเผาผนึกให้มากกว่า 2 ชั่วโมง ซึ่งอาจส่งผลมีความหนาแน่นสัมพัทธ์ที่สูงขึ้น และมีสมบัติไฟฟ้าที่ดีขึ้นด้วย

5.2.2 วาริสเตอร์ที่ถูกสังเคราะห์ด้วยผงสาร (ZIG) อาจสามารถพัฒนาให้มีสมบัติไฟฟ้าที่ดีขึ้น จากการควบคุมสถานะการเผาผนึกให้มีการระเหยของสารเติมแต่งที่สำคัญคือ Bi_2O_3 ลดลงได้

6. บรรณานุกรม (Bibliography)

- [1] Wang, Y., et al., *Preparation of ZnO nanoparticles using the direct precipitation method in a membrane dispersion micro-structured reactor*. Powder Technology 2010. **202**: p. 130–136.
- [2] Andrés-Vergés, M. and Serna, C.J., *Morphological characterization of ZnO powders by X-ray and IR spectroscopy*. Journal of Materials Science Letters, 1988. **7**(9): p. 970-972.
- [3] Li, X., et al., *Synthesis and morphology control of ZnO nanostructures in microemulsions*. Journal of Colloid and Interface Science, 2009. **333**: p. 465-473.
- [4] Lowell, S., et al., *Surface area, Pore size and Density*, in *Characterization of Porous Solids and Powders* 2004, Kluwer Academic Publishers. p. 326-329.
- [5] Akshaya, J. and Krishna, G., *A novel technique for surface area and particle size determination of components of fuel cells and batteries.*, Porous Materials, Inc.
- [6] Howard, S. and Akshaya, J., *A new technique provides faster particle size analysis at a lower cost compared to conventional methods.*, Porous Materials, Inc.
- [7] Hembram, K., Sivaprahasam, D., and Rao, T.N., *Combustion synthesis of doped nanocrystalline ZnO powder for varistor applications*. Journal of the European Ceramic Society, 2011: p. 1905-1913.
- [8] Rahaman, M.N., *Sintering of Ceramic*, 2008: Taylor & Francis Group.
- [9] Xua, D., et al., *Microstructure and electrical properties of ZnO–Bi₂O₃-based varistor ceramics by different sintering processes*. Journal of the European Ceramic Society, 2009: p. 1789–1794.
- [10] Svetozar, M., Đurđića, D., and Stanko, P., *Influence of synthesis route on the formation of ZnO particles and their morphologies*. Journal of Alloys and Compounds, 2007. **429**(1-2): p. 242-249.
- [11] El-Meliegy, E.M., Saleh, H.I., and Selim, M., *Sintering and characterization of bismuth-oxide-containing zinc oxide varistors*. Materials Characterizations, 2004: p. 371-378.
- [12] Han-xiang HU., Ke-qg QIU., and Guo-fu XU., *Preparation of nanometer δ - and β -bismuth trioxide by vacuum vapor-phase oxidation*. Transactions of Nonferrous Metals: Society of China, 2006. **16**: p. 173-177.
- [13] Jing M. , et al., *Effect of crystallization quality on ferromagnetism in Zn_{1-x}Co_xO nanopowders*. Materials Letters, 2008. **62**(3): p. 403-406.
- [14] Jun-ichi E. , et al., *Structure and non-equilibrium phase diagram of the co-sputtered and post-annealed Co–ZnO system*. Journal of Alloys and Compounds, 2009. **471**(1-2): p. 64-69.
- [15] Straumal, B.B., et al., *Increase of Co solubility with decreasing grain size in ZnO*. Acta materialia, 2008(56): p. 6246-6256.
- [16] Roy, P.K., *Synthesis of nano ZnO powder and study of its varistor behavior at different temperatures*. Journal of Materials Science Research, 2012. **1**: p. 28-34.

- [17] Li, Y., Li, G., and Yin, Q., *Preparation of ZnO varistors by solution nano-coating technique*. Materials Science and Engineering, 2006. **B130**: p. 264-268.
- [18] Muthukumaran, S. and Gopalakrishnan, R., *Structural, optical, FTIR and photoluminescence properties of Zn_{0.96-x}Co_{0.04}Cu_xO (x=0.03, 0.04 and 0.05) nanopowders* Physica B, 2012.
- [19] Onrebroy, W., et al., *Properties and intergranular phase analysis of a ZnO–CoO–Bi₂O₃ varistor*. Solid State Ionic, 2006. **177**: p. 411-420.
- [20] Shojaei, S.A., et al., *Microstructural and electrical properties of varistors prepared from coated ZnO nanopowders*. Journal of Materials Science, 2010: p. 571–577.
- [21] Han-xiang, H., Ke-qg, Q., and Guo-fu, X., *Preparation of nanometer δ - and β -bismuth trioxide by vacuum vapor-phase oxidation*. Transactions of Nonferrous Metals: Society of China, 2006. **16**: p. 173-177.
- [22] Hari, S.N., *Handbook of advanced electronic and photonic materials and devices*, 2001.
- [23] Udayakumar, S., Renuka, V., and Kavitha, K., *Structural, optical and thermal studies of cobalt doped hexagonal ZnO by simple chemical precipitation method*. Journal of Chemical and Pharmaceutical Research, 2012. **2**(4): p. 1271-1280.
- [24] Araceli, E., Claudia, C., and E., J., *Interaction of Co-ZnO pigments with ceramic frits: A combined study by XRD, FTIR and UV-visible*. Ceramics International, 2007. **34**: p. 2147-2153.
- [25] Supphadate, S., Nopporn, R., and Tuangrak, N., *Rietveld Refinement of Co-doped ZnO Powders*. p. 575-581.
- [26] Reed, J., *Deflocculants and Coagulants*, in *Principles of ceramics processing*, 1995. p. 151-158.
- [27] Udensi, S.C., *Comparative studies of the effect of particle size on the microstructural characteristics of Bi₂O₃ and Sb₂O₃ additives on sintered ZnO ceramics*. American Journal of Materials Science, 2012. **5**(2): p. 153-159.
- [28] Banerjee, A., Ramamohan, T.R., and Patni, M.J., *Smart technique for fabrication of zinc oxide varistor*. Materials Research Bulletin, 2001: p. 1259-1267.
- [29] Sedghi, A. and Noori, N.R., *Comparison of electrical properties of zinc oxide varistors manufactured from micro and nano ZnO powder*. Journal of Ceramic Processing Research, 2011. **12**;; p. 752-755
- [30] Bueno, P.R., Varela, J.A., and Longo, E., *SnO₂, ZnO and related polycrystalline compound semiconductors: An overview and review on the voltage-dependent resistance (non-ohmic) feature*. Journal of the European Ceramic Society, 2008. **28**(3): p. 505-529.