

บทที่ 1

บทนำ

1.1 ความเป็นมาของงานวิจัย

ในปัจจุบันได้มีการนำวัสดุไดอิเล็กตริกไปใช้ในงานทางด้านอิเล็กทรอนิกส์อย่างกว้างขวาง ด้วยเหตุนี้จึงมีการศึกษาและพัฒนาวัสดุไดอิเล็กตริกเพื่อให้มีคุณภาพและประสิทธิภาพสูง โดยในงานวิจัยนี้มีความสนใจในการศึกษาและพัฒนาวัสดุแบเรียมเซอร์โคเนตไททานเต ($\text{BaZr}_x\text{Ti}_{1-x}\text{O}_3$, BZT) เนื่องจากเป็นวัสดุอิเล็กทรอนิกส์ที่ปราศจากองค์ประกอบของสารตะกั่ว และมีค่าไดอิเล็กตริกสูงและค่าการสูญเสียทางอิเล็กทรอนิกส์ต่ำ การสังเคราะห์ BZT สามารถสังเคราะห์ได้หลายวิธี เช่น วิธีปฏิกิริยาสถานะของแข็ง (Solid state reaction) วิธีเผาไหม้ (Combustion) วิธีตกตะกอน (Precipitation) ซึ่งแต่ละวิธีจะให้คุณสมบัติและลักษณะทางกายภาพของ BZT ที่แตกต่างกัน โดยพบว่าวิธีตกตะกอนเป็นวิธีการสังเคราะห์ทางเคมีที่มีกระบวนการที่ไม่ซับซ้อน อีกทั้งยังใช้สารตั้งต้นที่สามารถหาได้ง่ายและใช้เวลาในการสังเคราะห์ที่สั้น ดังนั้นในงานวิจัยนี้จึงได้นำวิธีการตกตะกอนมาประยุกต์ใช้กับวิธีโซโนเคมี (Sonochemical method) ซึ่งเป็นการใช้คลื่นอัลตราโซนิกระตุ้นให้เกิดปฏิกิริยาทางเคมีมาใช้สังเคราะห์ผงผลึก BZT ซึ่งจะทำให้ได้ผงผลึกที่มีอนุภาคนาโนขนาดเล็กในระดับนาโนและมีขนาดและรูปร่างที่ใกล้เคียงกัน

1.2 วัตถุประสงค์ของโครงการ

1.2.1 เพื่อศึกษาและสังเคราะห์แบเรียมเซอร์โคเนตไททานเต $\text{Ba}(\text{Zr}_{0.3}\text{Ti}_{0.7})\text{O}_3$ (BZT) ด้วยวิธีโซโนเคมี

1.2.2 เพื่อเตรียม BZT ที่มีความบริสุทธิ์สูงและมีขนาดอนุภาคนาโนที่มีขนาดใกล้เคียงกัน

1.3 ขอบเขตของโครงการ

1.3.1 ศึกษาวิธีการสังเคราะห์และปัจจัยที่มีผลต่อการสังเคราะห์แบเรียมเซอร์โคเนตไททานเต $\text{Ba}(\text{Zr}_{0.3}\text{Ti}_{0.7})\text{O}_3$ (BZT) โดยวิธีโซโนเคมี

1.4 ขั้นตอนของการวิจัยและวิธีการดำเนินงาน

- 1.4.1 ศึกษาค้นคว้าข้อมูลและทบทวนเอกสารทางวิชาการที่เกี่ยวข้อง
- 1.4.2 จัดเตรียมวัสดุ อุปกรณ์ และสารเคมี
- 1.4.3 สังเคราะห์ผงผลึกแบเรียมเซอร์โคเนตไททานเต Ba(Zr_{0.3}Ti_{0.7})O₃ (BZT) โดยวิธีโซโนเคมี
- 1.4.4 ตรวจสอบและวิเคราะห์โครงสร้างผลึกและลักษณะทางกายภาพของผงผลึกที่สังเคราะห์ได้

1.5 ผลที่คาดว่าจะได้รับ

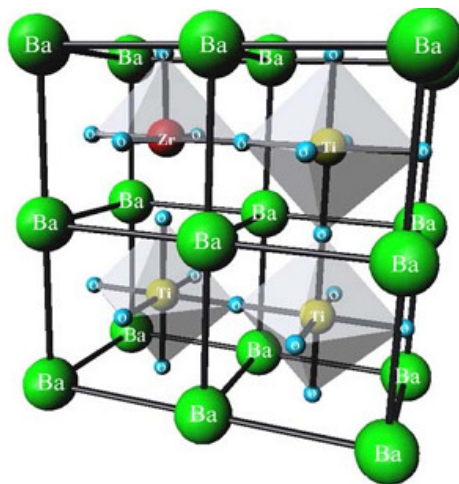
- 1.5.1 สามารถเข้าใจถึงหลักการ และวิธีการสังเคราะห์แบเรียมเซอร์โคเนตไททานเต (BZT) วิธีโซโนเคมี
- 1.5.2 สามารถสังเคราะห์แบเรียมเซอร์โคเนตไททานเต (BZT) ด้วยวิธีโซโนเคมี เพื่อให้ได้ผลึกที่มีความบริสุทธิ์สูง และมีขนาดอนุภาคนาโนที่มีขนาดใกล้เคียงกัน

บทที่ 2

ทฤษฎีและหลักการ

2.1 โครงสร้างและคุณสมบัติ

แบเรียมเซอร์โคเนตไททาเนต $\text{BaZr}_{1-x}\text{Ti}_x\text{O}_3$ (BZT) มีโครงสร้างแบบเพอโรฟสไกต์ (Perovskite) โดยมีโครงสร้างพื้นฐานแบบ ABO_3 ดังที่แสดงในรูปที่ 2.1 ซึ่งโครงสร้างนี้ประกอบด้วย ที่ตำแหน่ง A จะเป็นอะตอมของไอออนบวกที่มีรัศมีอะตอมขนาดใหญ่ (Large A-site cation) และมีเลขออกซิเดชันต่ำ เช่น K^+ , Na^+ , Ca^{2+} , Sr^{2+} , Ba^{2+} และ Pb^{2+} ที่ตำแหน่ง B ของหน่วยเซลล์ (Unit cell) ประกอบด้วย อะตอมของไอออนบวกที่มีรัศมีอะตอมขนาดเล็กและมีเลขออกซิเดชันสูง เช่น Ta^{5+} , Ti^{4+} , Zr^{4+} , Sn^{4+} บรรจุอยู่ตรงกลางของหน่วยเซลล์ ซึ่งถูกล้อมรอบด้วยออกซิเจนที่จัดเรียงกันแบบออกตะรไฮดรัล (Octahedral) โดยที่ตำแหน่ง A และ B สามารถบรรจุไอออนบวกที่มีประจุที่แตกต่างกันได้มากกว่า 1 ตัว ซึ่งจะเรียกว่าโครงสร้างเพอโรฟสไกต์เชิงซ้อน



รูปที่ 2.1 แสดงโครงสร้างแบบเพอโรฟสไกต์ (Perovskite) ของ $\text{BaZr}_{1-x}\text{Ti}_x\text{O}_3$ (BZT) [1]

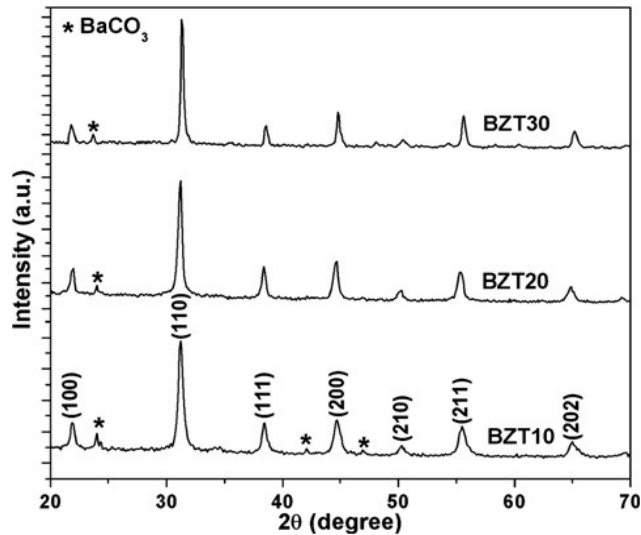
แบเรียมเซอร์โคเนตไททาเนต ($\text{Ba}(\text{Ti}_{1-x}\text{Zr}_x)\text{O}_3$, BZT) จัดเป็นสารประกอบเพอโรฟสไกต์ออกไซด์เชิงซ้อน [2] ที่เป็นสารละลายของแข็งของแบเรียมไททาเนต (BaTiO_3 , BT) และแบเรียมเซอร์โคเนต (BaZrO_3 , BZ) ซึ่งเกิดขึ้นจากการแทนที่ของเซอร์โคเนียม (Zr^{4+}) ในตำแหน่งของไททาเนียม (Ti^{4+}) แล้วทำให้โครงสร้างมีความเสถียรมากยิ่งขึ้น โดยพบว่าสมบัติไดอิเล็กตริกของ BZT จะขึ้นกับอัตราส่วนของเซอร์โคเนียมต่อไททาเนียม

(Zr:Ti) ที่มีอยู่ในองค์ประกอบของ BZT ($\text{Ba}(\text{Ti}_{1-x}\text{Zr}_x)\text{O}_3$) [3] โดยพบว่าเมื่ออัตราส่วนของ Zr อยู่ในช่วงที่ $0 \leq \text{Zr}(x) < 0.15$ วัสดุ BZT จะแสดงสมบัติเป็นสารเฟอร์โรอิเล็กทริก และเมื่ออัตราส่วนของ Zr (x) = 0.15 BZT จะเกิดการเปลี่ยนแปลงโครงสร้างผลึกที่อุณหภูมิในช่วงกว้างเพียงแค่อันเดียว ซึ่งเป็นผลจากการรวมตัวของการเปลี่ยนโครงสร้างผลึกเดิมของ BaTiO_3 ที่สามอุณหภูมิ (Cubic-tetragonal ที่ 130 °C, tetragonal-orthorhombic ที่ 0 °C, และ orthorhombic-rhombohedral ที่ -90 °C) และเมื่ออัตราส่วนของ Zr เพิ่มขึ้นเป็น $0.15 \leq \text{Zr}(x) \leq 0.42$ BZT จะแสดงสมบัติเป็นสารเฟอร์โรอิเล็กทริกที่แสดงสมบัติรีแลกเซอร์ (Relaxor ferroelectric) กล่าวคือจะแสดงค่าสภาพยอมสัมพัทธ์ที่สูง และแสดงพฤติกรรมการเปลี่ยนแปลงค่าสภาพยอมสัมพัทธ์ขึ้นกับอุณหภูมิไม่มากนัก และเมื่ออัตราส่วนของ Zr (x) > 0.42 BZT จะแสดงสมบัติเป็นสารแอนติเฟอร์โรอิเล็กทริก (Antiferroelectric) [4]

2.2 การสังเคราะห์แบเรียมเซอร์โคเนตไททานเตต (BZT)

โดยผงผลึก BZT นั้นสามารถสังเคราะห์ได้จากวิธีการต่าง ๆ เช่น วิธีปฏิกิริยาสถานะของแข็ง (Solid state reaction และ mixed oxide) และวิธีเคมีเปียก (Wet-chemical process) โดย Bhalla และคณะ [5-7] ได้รายงานการศึกษาสารประกอบ $\text{Ba}(\text{Ti}_{1-x}\text{Zr}_x)\text{O}_3$ เมื่อ $x = 0.15, 0.20, 0.30, 0.35, 0.40, 0.45, 0.50$ และ 0.60) ที่เตรียมขึ้นจาก BaCO_3 , ZrO_2 และ TiO_2 โดยวิธีปฏิกิริยาสถานะของแข็งและทำการเผาแคลไซน์ (calcination) ที่อุณหภูมิ 1200 °C เป็นเวลา 2 ชั่วโมง ตามด้วยการเผาผนึก (Sintering) ที่อุณหภูมิ 1500-1560 °C เป็นเวลา 10-15 ชั่วโมง และพบว่าวัสดุ BZT ที่เตรียมได้จากวิธีนี้มีค่าคงที่ไดอิเล็กทริกเปลี่ยนแปลงตามอัตราส่วนของ Zr:Ti โดยมีค่าไดอิเล็กทริกและอุณหภูมิการเปลี่ยนโครงสร้าง (อุณหภูมิคูรี (T_c)) ลดต่ำลงเมื่ออัตราส่วนของ Zr:Ti เพิ่มขึ้น ผงผลึก BZT ยังสามารถเตรียมได้โดยวิธี auto-combustion ซึ่งเป็นกระบวนการ wet-chemical process ซึ่งทำได้โดยการผสมสารตั้งต้นกับสารเชื้อเพลิงและสารออกซิแดนต์ (Fuel-oxidant ยกตัวอย่างเช่น citrate-nitrate, glycine-nitrate และ urea-nitrate) เพื่อให้เกิดปฏิกิริยาการสลายตัวจากการคายความร้อน (Exothermic decomposition) เนื่องจากกระบวนการดีไฮเดรชัน (Dehydration) ของสารละลายของสารเชื้อเพลิงและสารออกซิแดนต์และทำให้เกิดเป็นสารออกไซด์ที่มีโครงสร้างตามที่ต้องการ [8, 9] โดยสุขชูและผดุงทรัพย์ [10] ได้รายงานการงานการศึกษาการสังเคราะห์ $\text{Ba}(\text{Ti}_{0.85}\text{Zr}_{0.15})\text{O}_3$ และ $\text{Ba}(\text{Ti}_{0.80}\text{Zr}_{0.20})\text{O}_3$ โดยเริ่มต้นจากการผสมสารตั้งต้น BaCO_3 , TiO_2 , $\text{ZrO}(\text{NO}_3)_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$, HNO_3 และ urea ($\text{CH}_4\text{N}_2\text{O}$) เข้าด้วยกัน จากนั้นทำการให้ความร้อนที่อุณหภูมิ 120 °C จนกระทั่งสารละลายเกิดการก่อตัวเป็นเจลและเกิดการเผาไหม้โดยอัตโนมัติในที่สุด โดยถ้าผลิตภัณฑ์ที่เกิดขึ้นถูกนำไปเผาแคลไซน์ที่อุณหภูมิ 1150 °C เป็นเวลา 4 ชั่วโมง ตามด้วยการขึ้นรูปและเผาผนึกที่อุณหภูมิ 1400 °C เป็นเวลา 4 ชั่วโมง โดยพบว่าวัสดุที่สังเคราะห์ได้แสดงลักษณะโครงสร้างแบบเพอร์อฟสไกต์ เป็นส่วนใหญ่ และค่าคงที่ไดอิเล็กทริกของ $\text{Ba}(\text{Ti}_{0.85}\text{Zr}_{0.15})\text{O}_3$ และ $\text{Ba}(\text{Ti}_{0.80}\text{Zr}_{0.20})\text{O}_3$ ที่สังเคราะห์ได้มีค่าประมาณ 2000

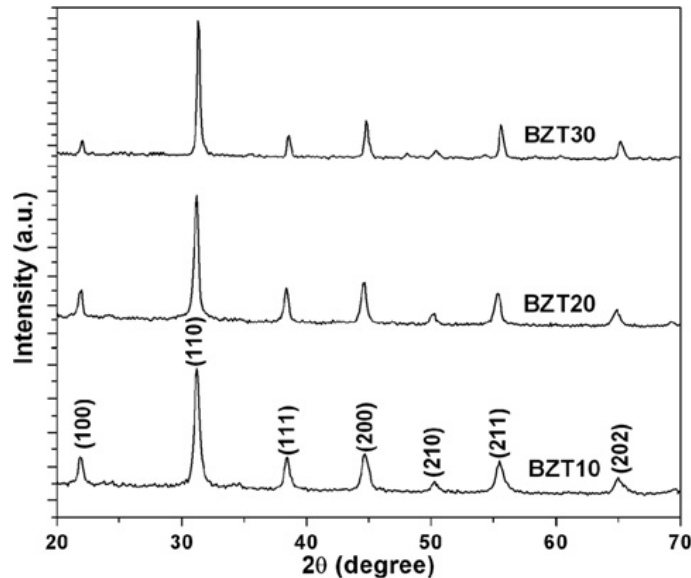
และ 3500 ตามลำดับ อย่างไรก็ตามผง BZT ที่สังเคราะห์ได้จากวิธี Auto-combustion ที่รายงานโดยสุขชู และผดุงทรัพย์ยังมีความบริสุทธิ์ที่ไม่สูงนัก อีกทั้งยังต้องทำการเผาแคลไซน์ที่อุณหภูมิสูง (1150 °C) อีกด้วย



รูปที่ 2.3 รูปแบบ XRD ของ $\text{Ba}(\text{Zr}_{0.1}\text{Ti}_{0.9})\text{O}_3$ (BZT10) $\text{Ba}(\text{Zr}_{0.2}\text{Ti}_{0.8})\text{O}_3$ (BZT20) และ $\text{Ba}(\text{Zr}_{0.3}\text{Ti}_{0.7})\text{O}_3$ (BZT30) ที่เตรียมจาก NaOH เข้มข้น 10 M [3]

การเตรียม BZT โดยการใช้กระบวนการเคมีเปียก ยังสามารถทำได้โดยวิธีอื่น ๆ เช่น วิธีโซลเจล (Sol-gel technique) [11] วิธีไฮโดรเทอร์มอล (Hydrothermal process) [12] และวิธีการตกตะกอนร่วม (Co-precipitation) [13] โดยเมื่อเปรียบเทียบกับวิธีอื่น ๆ แล้ว พบว่าวิธีการตกตะกอนร่วมมีข้อดีกว่ามาก เนื่องจากเป็นวิธีที่มีประสิทธิภาพ สามารถทำได้ง่ายและมีราคาถูกเนื่องจากใช้สารตั้งต้นที่มีราคาไม่สูงนัก โดย Reddy และคณะ [13] ได้รายงานการเตรียม BZT ($\text{Ba}(\text{Ti}_{1-x}\text{Zr}_x)\text{O}_3$ เมื่อ $x = 0.10, 0.20$ และ 0.30) โดยวิธีการตกตะกอนร่วม [3] โดยใช้สารตั้งต้นเป็น $\text{BaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ $\text{ZrOCl}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ และ TiCl_4 และทำการตกตะกอนร่วมกับสารละลายโซเดียมไฮดรอกไซด์ (NaOH) ที่ความเข้มข้น 10 โมลาร์ และ 15 โมลาร์ โดยทำการสังเคราะห์ BZT ในสัดส่วนโมลต่าง ๆ ดังนี้คือ $\text{Ba}(\text{Zr}_x\text{Ti}_{1-x})\text{O}_3$ เมื่อ $x = 0.10, 0.20$ และ 0.30 ในขั้นตอนการสังเคราะห์ทำโดยผสมสารตั้งต้นเข้าด้วยกันแล้วนำมาตกตะกอนลงในสารละลายโซเดียมไฮดรอกไซด์ที่มีอุณหภูมิ 75 องศาเซลเซียส จะทำให้ได้เป็นตะกอนของ BZT ตกลงมาแล้วนำผง BZT ที่ได้จากวิธีตกตะกอนนี้ไปทำการตรวจวัดการเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์ (XRD) ดังแสดงในรูปที่ 2.3 และ 2.4 จากผลที่ได้พบว่าความเข้มข้นของสารละลายโซเดียมไฮดรอกไซด์ที่ความเข้มข้น 15 M จะไม่มีการเจือปนของฟีก BaCO_3 ซึ่งแสดงให้เห็นว่าผง BZT นั้นมีความบริสุทธิ์ ซึ่งแสดงให้เห็นว่าอัตราส่วนของสารตั้งต้นและค่า pH ของระบบมีผลอย่างมากต่อความบริสุทธิ์ของ BZT ที่ได้ โดยพบว่า BZT ที่สังเคราะห์ได้จากการใช้สารละลายโซเดียมไฮ

ดรอไซด์ (NaOH) เข้มข้น 15 M มีความบริสุทธิ์สูง และมีขนาดอนุภาคเฉลี่ยประมาณ 30 nm อีกทั้งยังมีสมบัติในการเผาขึ้นรูปที่ดี (Sinterability) มีความหนาแน่นสูงและมีสมบัติทางไดอิเล็กตริกที่ดีขึ้นอีกด้วย



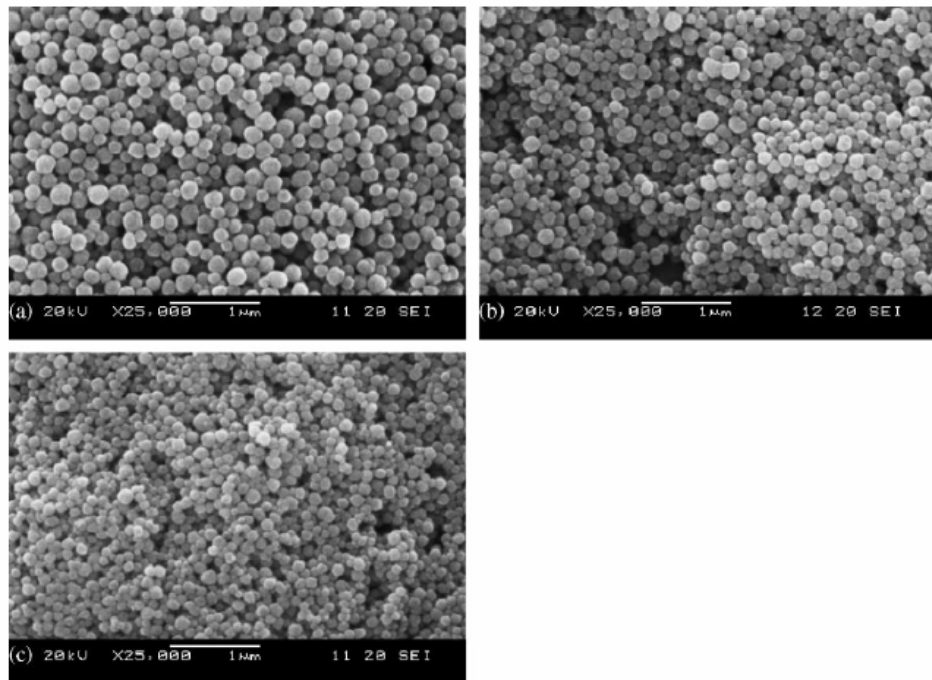
รูปที่ 2.4 รูปแบบ XRD ของ $\text{Ba}(\text{Zr}_{0.1}\text{Ti}_{0.9})\text{O}_3$ (BZT10) , $\text{Ba}(\text{Zr}_{0.2}\text{Ti}_{0.8})\text{O}_3$ (BZT20) และ $\text{Ba}(\text{Zr}_{0.3}\text{Ti}_{0.7})\text{O}_3$ (BZT30) ที่เตรียมจาก NaOH เข้มข้น 15 M [3]

ซึ่งจากผลที่ได้นี้แสดงให้เห็นถึงความเป็นไปได้ที่จะปรับปรุงสมบัติของ BZT โดยการประยุกต์ใช้วิธีการตกตะกอนร่วมกับวิธีโซโนเคมี (Sonochemical process) ซึ่งเป็นวิธีการสังเคราะห์สารโดยอาศัยการผ่านคลื่นอัลตราโซนิกที่มีความเข้มข้นสูง (High density ultrasonic radiation (20 kHz–10 MHz) เข้าไปในสารละลายเพื่อให้เกิดปรากฏการณ์อคูสติกคาวิตชัน (Acoustic cavitation) [14] ที่ประกอบไปด้วยการเกิดโพรงอากาศ, การขยายตัวและการยุบตัวของโพรงอากาศในสารละลายของเหลว ซึ่งทำให้เกิดความร้อนและความดันที่สูงมาก (5000–25000 K) รวมทั้งมีอัตราการเย็นตัวอย่างรวดเร็ว (10^{10} K/s) โดยปรากฏการณ์นี้จะเปลี่ยนแปลงไปตามตำแหน่งต่าง ๆ ที่มีการเกิดและการยุบตัวของโพรงอากาศ ซึ่งเป็นการเพิ่มการเกิดปฏิกิริยาเคมีและส่งผลทำให้สารที่สังเคราะห์ได้มีอนุภาคนาโนที่มีขนาดและรูปร่างที่ใกล้เคียงกัน ซึ่งมีข้อดีคือทำให้วัสดุที่สังเคราะห์ได้มีพื้นที่ผิวเพิ่มมากขึ้นและมีการแสดงสมบัติแบบเดียวกัน โดยภาพของเครื่องโซนิเคเตอร์ (Sonicator) ได้แสดงไว้ในรูปที่ 2.5 สำหรับการสังเคราะห์โลหะออกไซด์โดยวิธีโซโนเคมีนั้น Xu และคณะ [15] ได้รายงานการสังเคราะห์แบเรียมไททาเนต (BaTiO_3) โดยกระบวนการโซโนเคมีในสถานะที่เป็นเบสแก่โดยใช้ $\text{BaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ และ TiCl_4 เป็นสารตั้งต้น โดยพบว่า BaTiO_3 ที่สังเคราะห์ได้มีรูปร่างและขนาดที่ใกล้เคียงกันคือมีลักษณะเป็นทรงกลมและมีขนาดที่ขึ้นกับความเข้มข้นของสารตั้งต้น โดยขนาดอนุภาคของ BaTiO_3 ที่

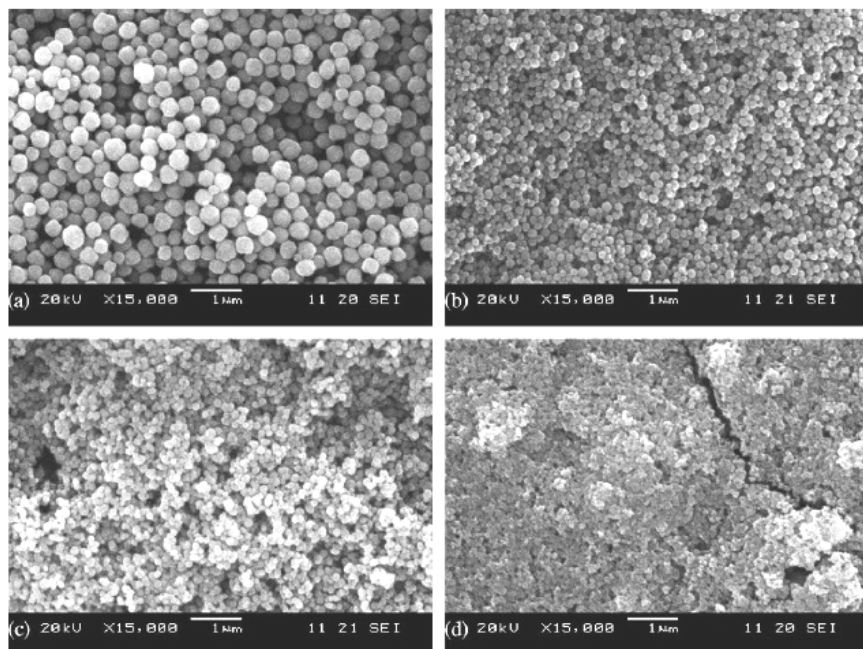
ได้จากสังเคราะห์โดยวิธีโซโนเคมีอยู่ในช่วง 600-800 nm และ 60-70 nm ขึ้นกับอัตราส่วนโมลของ Ba/Ti ซึ่งได้แสดงไว้ในรูปที่ 2.6 และ 2.7 ซึ่งจากผลการวิจัยนี้แสดงให้เห็นว่าวิธีโซโนเคมีสามารถนำมาใช้ในการสังเคราะห์วัสดุเซรามิกส์ที่มีโครงสร้างแบบเพอร์รอฟสไกต์ได้ อย่างไรก็ตามยังไม่พบรายงานวิจัยที่ได้ทำการศึกษาเกี่ยวกับการสังเคราะห์ BZT โดยใช้วิธีโซโนเคมี ดังนั้นการศึกษาและพัฒนการสังเคราะห์ BZT โดยการประยุกต์ใช้วิธี โซโนเคมีเพื่อให้ได้วัสดุที่มีขนาดอนุภาคนาโนและมีขนาดและรูปร่างที่ใกล้เคียงกันจึงมีความน่าสนใจเป็นอย่างยิ่ง



รูปที่ 2.5 แสดงภาพเครื่องโซนิเคเตอร์ (Sonicator)



รูปที่ 2.6 แสดงสัณฐานวิทยาของแบเรียมไททาเนตโดยอัตราส่วนระหว่างแบเรียมต่อไททาเนียมที่ได้จากการสังเคราะห์โดยวิธีโซโนเคมีโดยใช้อัตราส่วนโมลของ $\text{Ba}^{2+}/\text{Ti}^{4+}$ a) 1.1:1.0 b) 1.2:1.0 c) 1.5:1.0 เวลาในการสังเคราะห์ 40 นาที 150 W/cm^2 และอุณหภูมิประมาณ 80°C [15]



รูปที่ 2.7 แสดงสัณฐานวิทยาของแบเรียมไททาเนตโดยความเข้มข้นของสารตั้งต้น a) 0.1, b) 0.2, c) 0.45 และ d) 0.72 โมลาร์ ตามลำดับเวลาในการสังเคราะห์ 40 นาที 150 W/cm^2 และอุณหภูมิประมาณ 80°C [15]

บทที่ 3

วิธีดำเนินโครงการ

3.1 เครื่องมือและอุปกรณ์

- | | | | |
|--------|--|--------|---------------------------------|
| 3.1.1 | ปิเปต | 3.1.12 | กระต่ายยูนิเวอร์แซลอินดิเคเตอร์ |
| 3.1.2 | บิวเรต | 3.1.13 | อะลูมิเนียมฟอยล์ |
| 3.1.3 | กระบอกน้ำกลั่น | 3.1.14 | ชั้นหล่อน้ำ |
| 3.1.4 | แท่งคนสาร | 3.1.15 | เครื่องชั่งดิจิตอล 4 ตำแหน่ง |
| 3.1.5 | ช้อนตักสาร | 3.1.16 | เตาให้ความร้อน |
| 3.1.6 | ลูกยาง | 3.1.17 | เครื่องปั่นกวน |
| 3.1.7 | กระจกนาฬิกา | 3.1.18 | เครื่องหมุนเหวี่ยง |
| 3.1.8 | กรวย | 3.1.19 | เตาเผา |
| 3.1.9 | กระบอกตวง | 3.1.20 | เทอร์โมมิเตอร์ |
| 3.1.10 | ขวดวัดปริมาตร | 3.1.21 | เครื่องอัดไฮโดรลิก |
| 3.1.11 | ปีกเกอร์ | 3.1.22 | หลอดเซนติฟิวส์ |
| 3.1.23 | หลอดหยด | | |
| 3.1.24 | ตุ๊อบ บริษัท Fisher Scientific U.S.A | | |
| 3.1.25 | แก๊สอาร์กอน (Ar gas), ความบริสุทธิ์ 99.97%, บริษัท Praxair. INC Thailand | | |
| 3.1.26 | เครื่องโซนิกเคเตอร์ (Sonitor) รุ่น VC 750, บริษัท SONICS & MATERIAL.INC U.S.A | | |
| 3.1.27 | เครื่องฟูเรียร์ทรานสฟอร์มอินฟราเรดสเปกโตรมิเตอร์ (Fourier transform infrared-spectrometer, FT-IR) รุ่น 8900, บริษัท Perkin Elmer | | |
| 3.1.28 | เครื่องรามานสเปกโตรมิเตอร์ (Raman Spectrometer) รุ่น T64000, บริษัท Jobin Yvon | | |
| 3.1.29 | เครื่องตรวจสอบการเลี้ยวเบนรังสีเอ็กซ์ (X-ray diffractometer, XRD) รุ่น D8 Advance, บริษัท Bruker AG Thailand | | |
| 3.1.30 | กล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด (Scanning electron microscope, SEM) รุ่น JSM-5200 บริษัท Philips | | |

3.2 สารเคมี

3.2.1 แบเรียมคลอไรด์ไดไฮเดรต (Barium chloride : $\text{BaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) : ความบริสุทธิ์ 99% จากบริษัท Fluka

3.2.2 เซอร์โคเนียมออกซีคลอไรด์ ออกตาไฮเดรต (Zirconium oxychloride octahydrate : $\text{ZrOCl}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$) : ความบริสุทธิ์ 99.5% จากบริษัท Sigma-Aldrich

3.2.3 ไททาเนียมคลอไรด์ (Titanium chloride : TiCl_4) : ความบริสุทธิ์ 99% จากบริษัท Waka

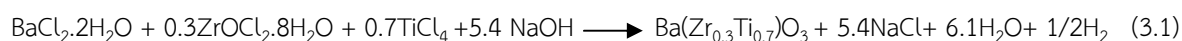
3.2.4 โซเดียมไฮดรอกไซด์ (Sodium hydroxide : NaOH) : ความบริสุทธิ์ 97% จากบริษัท Carla Erba Reagents

3.2.5 น้ำปราศจากไอออน (Deionised water)

3.2.6 กรดฟอร์มิก (Formic acid : HCOOH) : ความบริสุทธิ์ 85% จากบริษัท Carla Erba Reagents

3.3 สมการแสดงปฏิกิริยาเคมีที่ใช้ในการสังเคราะห์ BZT

ในงานวิจัยนี้จะทำการสังเคราะห์ $\text{BaZr}_{0.3}\text{Ti}_{0.7}\text{O}_3$ จากวิธีการตกตะกอนและวิธีโซโนเคมีในสภาวะเบส โดยสมการแสดงปฏิกิริยาที่ใช้ในการสังเคราะห์ BZT ได้แสดงไว้ในสมการที่ 3.1



3.4 การเตรียมสารละลาย (Stock solution)

วิธีการคำนวณในการเตรียมสารละลายได้แสดงไว้ในภาคผนวก ก

3.4.1 การเตรียมสารละลาย $\text{BaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ เข้มข้น 1 โมลาร์

ชั่ง $\text{BaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 24.6732 กรัม ใส่ปิกรอร์ขนาด 50 มิลลิลิตร จากนั้นละลายด้วยน้ำปราศจากไอออน ถ่ายใส่ขวดวัดปริมาตรขนาด 100 มิลลิลิตร แล้วปรับปริมาตรด้วยน้ำปราศจากไอออน

3.4.2 การเตรียมสารละลาย $\text{ZrOCl}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ เข้มข้น 1 โมลาร์

ชั่ง $\text{ZrOCl}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ 32.3872 กรัม ใส่ปิกรอร์ขนาด 50 มิลลิลิตร จากนั้นละลายด้วยน้ำปราศจากไอออน ถ่ายใส่ขวดวัดปริมาตรขนาด 100 มิลลิลิตร แล้วปรับปริมาตรด้วยน้ำปราศจากไอออน

3.4.3 การเตรียมสารละลาย TiCl_4 เข้มข้น 1 โมลาร์

ตวงน้ำปราศจากไอออน 20 มิลลิลิตร ใส่ในบีกเกอร์ขนาด 50 มิลลิลิตร นำไปแช่ในตู้เย็นให้แข็งเพื่อควบคุมอุณหภูมิให้ต่ำกว่า 5 องศาเซลเซียส จากนั้นนำออกมาแล้วเปิดสารละลาย TiCl_4 1.55 มิลลิลิตร ใส่ลงไปโดยทำการปั่นกวนและควบคุมอุณหภูมิของสารละลายให้ต่ำกว่า 5 องศาเซลเซียส เพื่อป้องกันการเกิดไททาเนียมไฮดรอกไซด์ (Ti(OH)_4) โดย TiCl_4 ที่เตรียมได้จะเป็นสารละลายใสปราศจากตะกอนขาวขุ่นของ (Ti(OH)_4)

3.4.4 การเตรียม NaOH เข้มข้น 15 โมลาร์

เตรียมน้ำปราศจากไอออน 80 มิลลิลิตร ใส่บีกเกอร์ขนาด 500 มิลลิลิตร นำไปหล่อเย็นไว้ในอ่างน้ำ จากนั้นชั่ง NaOH 61.8558 กรัม แล้วค่อย ๆ นำไปละลายในน้ำปราศจากไอออน จนหมด จากนั้นถ่ายใส่ขวดวัดปริมาตรขนาด 100 มิลลิลิตร ปรับปริมาตรด้วยน้ำปราศจากไอออน

3.4.5 การเตรียม NaOH เข้มข้น 20 โมลาร์

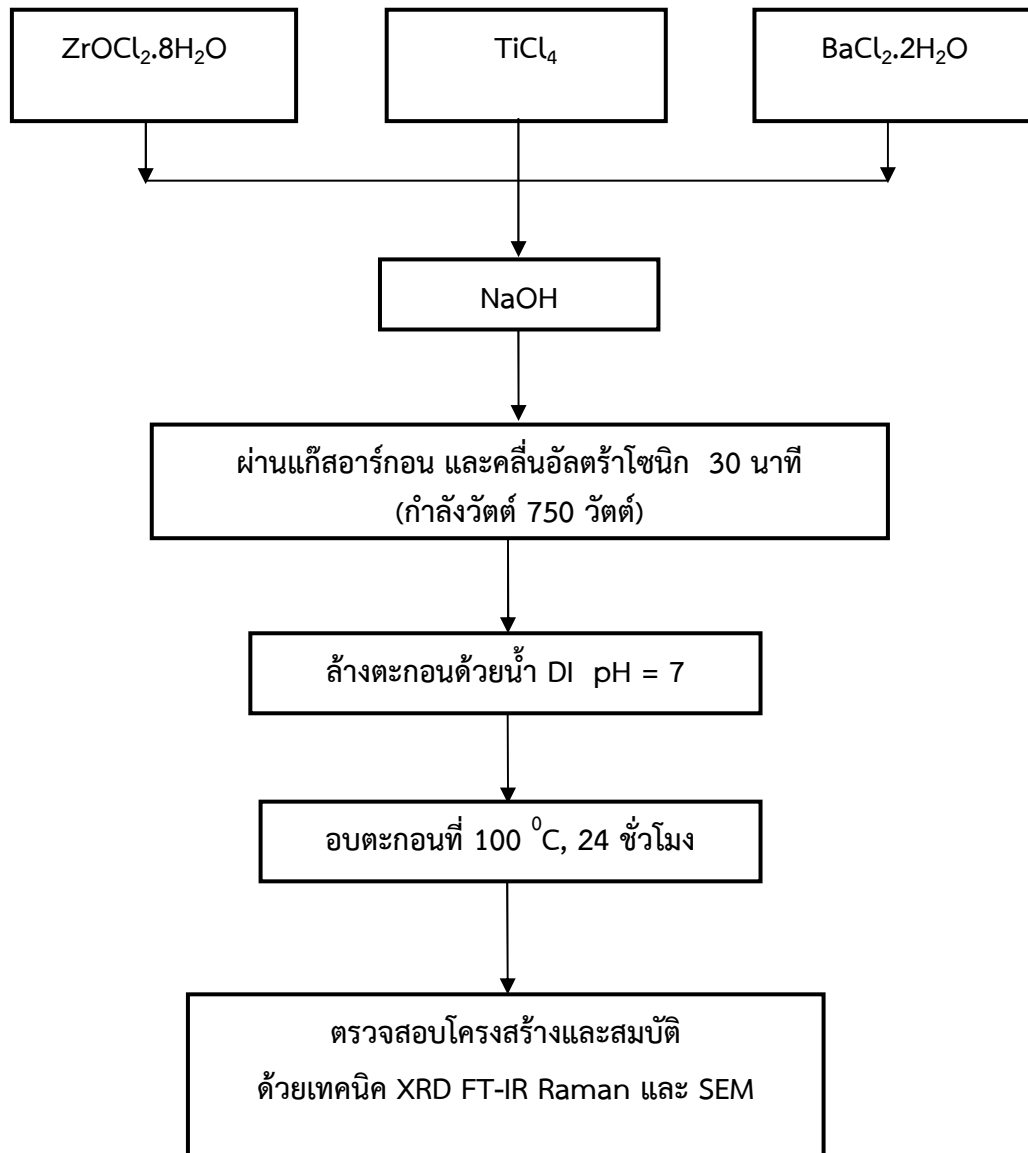
เตรียมน้ำปราศจากไอออน 90 มิลลิลิตร ใส่บีกเกอร์ขนาด 500 มิลลิลิตร นำไปหล่อเย็นไว้ในอ่างน้ำ จากนั้นชั่ง NaOH 82.4742 กรัม แล้วค่อย ๆ นำไปละลายในน้ำปราศจากไอออน จนหมด จากนั้นถ่ายใส่ขวดวัดปริมาตรขนาด 100 มิลลิลิตร ปรับปริมาตรด้วยน้ำปราศจากไอออน

3.5 วิธีการทดลอง

3.5.2 กระบวนการสังเคราะห์ $\text{BaZr}_{0.3}\text{Ti}_{0.7}\text{O}_3$ ด้วยวิธีโซโนเคมี

1. เปิด $\text{ZrOCl}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$, TiCl_4 และ $\text{BaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ตามอัตราส่วนที่ต้องการดังที่แสดงไว้ในภาคผนวก ก ในบีกเกอร์ขนาด 100 จะได้สารผสมเกิดขึ้น
2. เติม NaOH ความเข้มข้น 15 โมลาร์ หรือ 20 โมลาร์ ปริมาตร 40 ml ลงในแฮมเบอร์สำหรับใส่สารตัวอย่างพร้อมทั้งผ่านแก๊สอาร์กอน (Ar gas) ลงไปในสารละลาย NaOH เพื่อกำจัดก๊าซคาร์บอนไดออกไซด์
3. ถ่ายสารผสมลงในบิวเรตแล้วค่อย ๆ หยดสารผสมลงในแฮมเบอร์ที่บรรจุ NaOH โดยในระหว่างที่หยดสารผสมให้ทำการผ่านคลื่นอัลตราโซนิกลงไปในสารละลายเป็นเวลา 30 นาที โดยใช้กำลังไฟฟ้า 750 วัตต์ พร้อมทั้งผ่านแก๊สอาร์กอนลงไปด้วย
4. นำตะกอนที่ได้มาล้างด้วยน้ำปราศจากไอออน แล้วนำไปเหวี่ยงแยกตะกอนด้วยเครื่องปั่นเหวี่ยง แล้วนำตะกอนมาวัด pH ด้วยกระดาษยูนิเวอร์เซลอินดิเคเตอร์ จนกระทั่งมี pH เท่ากับ 7
5. นำตะกอนที่ได้ไปอบให้แห้งที่อุณหภูมิ 100 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 24 ชั่วโมง

6. นำสารที่สังเคราะห์ได้ไปตรวจสอบโครงสร้างและสมบัติต่าง ๆ ด้วยเครื่อง XRD FT-IR Raman spectroscopy และ SEM



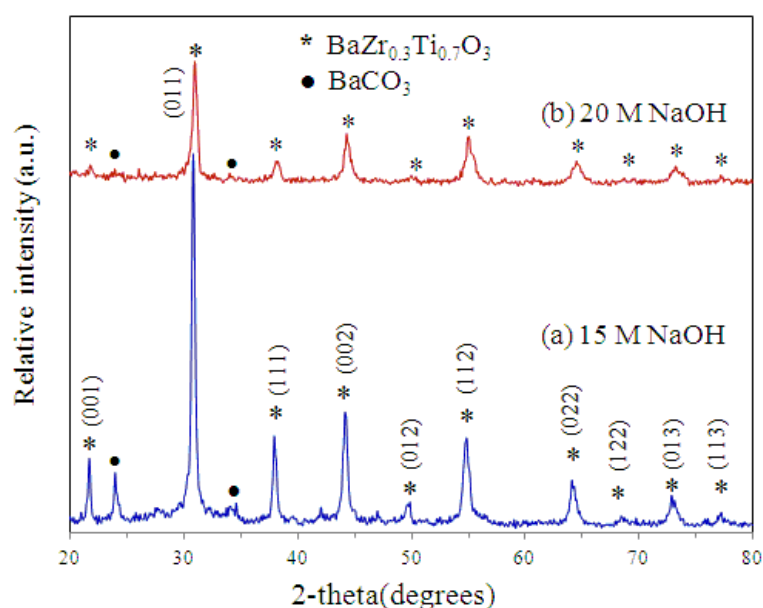
รูปที่ 3.1 แสดงขั้นตอนกระบวนการสังเคราะห์ BZT โดยวิธีโซโนเคมี

บทที่ 4

ผลการวิจัยและอภิปราย

4.1 การตรวจสอบเอกลักษณ์โดยเทคนิคการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ (X-ray diffraction, XRD)

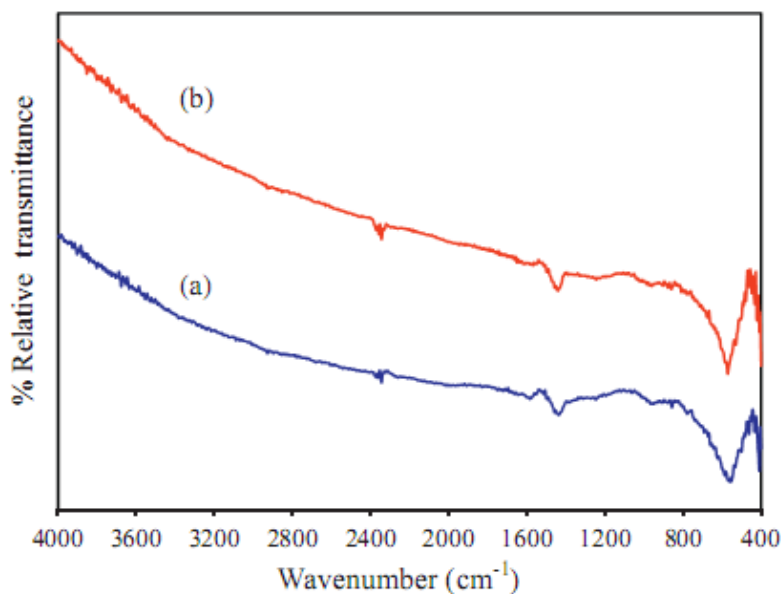
ทำการสังเคราะห์ผงผลึกแบเรียมเซอร์โคเนตไททานเตต ($\text{BaZr}_{0.30}\text{Ti}_{0.70}\text{O}_3$; BZT) ด้วยวิธีโซโนเคมีในสภาวะเบสที่มีความเข้มข้น 15 และ 20 โมลาร์ แล้วนำสารที่ได้ไปตรวจสอบโครงสร้างผลึกด้วยเทคนิคการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ (XRD) โดยผลที่ได้แสดงไว้ในรูปที่ 4.1 จากผลที่ได้พบว่ารูปแบบการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ของผงผลึกที่สังเคราะห์ได้มีการแยกตัวของ XRD พีคที่ชัดเจน และตรงกับรูปแบบการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ของ BZT ที่มีโครงสร้างแบบเพอร์รอฟสไกต์ (JCPDS no.31-0174) แสดงให้เห็นว่าสามารถเตรียมผงผลึก BZT โดยตรงได้จากกระบวนการโซโนเคมีในสภาวะเบสที่มีความเข้มข้นสูง (≥ 15 โมลาร์) โดยไม่ต้องใช้กระบวนการเผาแคลไซน์ (Calcination)



รูปที่ 4.1 แสดงผล XRD ของ BZT ที่สังเคราะห์ด้วยวิธีการโซโนเคมีเมื่อใช้ NaOH เข้มข้น (a) 15 และ (b) 20 โมลาร์

จากรูปแบบการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ของผงผลึกที่สังเคราะห์ได้ยังพบพิกแปลกปลอมซึ่งตรงกับรูปแบบการเลี้ยวเบนของแบเรียมคาร์บอเนต (BaCO_3) ซึ่งเป็นผลมาจากการทำการสังเคราะห์สารในระบบเปิด (Open-air synthesis system) ทำให้แบเรียมเกิดปฏิกิริยากับก๊าซคาร์บอนไดออกไซด์ (CO_2) แล้วเกิด

เป็นสารประกอบคาร์บอเนต ซึ่งสารประกอบคาร์บอเนตเหล่านี้สามารถถูกกำจัดออกได้โดยการทำการสังเคราะห์ในระบบปิดที่สมบูรณ์ หรือทำการล้างสารที่สังเคราะห์ได้ด้วยกรดฟอร์มิก (Formic acid) [16] จากการคำนวณหาขนาดผลึกจากรูปแบบการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์โดยใช้สมการของ เดอบาย-ซีเยเลอร์ (Debye-Scherrer) (ดังแสดงไว้ในภาคผนวก ข) พบว่าขนาดผลึกของ BZT ที่สังเคราะห์จากสภาวะเบสที่มีความเข้มข้น 15 โมลาร์ มีขนาด 13.9 ± 0.02 nm และ ที่ความเข้มข้น 20 โมลาร์มีขนาด 16.1 ± 0.02 nm



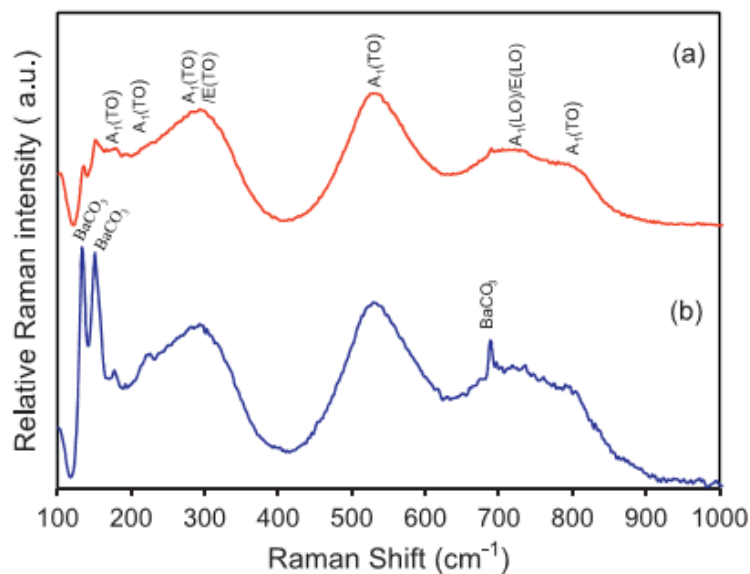
รูปที่ 4.2 แสดงผล FT-IR ของผงผลึก BZT ด้วยวิธีโซโนเคมีโดยใช้ NaOH เข้มข้น 15 และ 20 โมลาร์

4.2 การตรวจสอบเอกลักษณ์ของสารด้วยเครื่องฟูเรียรทรานส์ฟอร์มอินฟราเรดสเปกโตรมิเตอร์ (FT-IR)

จากนั้นนำสารเคราะห์ที่ได้ไปตรวจสอบเอกลักษณ์ด้วยเครื่องฟูเรียรทรานส์ฟอร์มอินฟราเรดสเปกโตรมิเตอร์ โดยรูปที่ 4.2 แสดงอินฟราเรดสเปกตรัมของผงผลึก BZT ที่สังเคราะห์ด้วยวิธีโซโนเคมีโดยใช้ความเข้มข้นของโซเดียมไฮดรอกไซด์เท่ากับ 15 และ 20 โมลาร์ พบว่าสารที่สังเคราะห์ได้จากทั้งสองสภาวะมีการดูดกลืนแสงอินฟราเรดที่เลขคลื่นเท่ากับ 540 cm^{-1} ซึ่งตรงกับช่วงการดูดกลืนแสงที่แสดงเอกลักษณ์ของโลหะออกไซด์ที่มีโครงสร้างแบบเพอร์สไกต์ (BO_6 octahedra, เมื่อ $B = \text{Ti or Zr}$) [17] และการช่วงดูดกลืนแสงของสารประกอบคาร์บอเนตที่ 1450 cm^{-1} [18]

4.3 การตรวจสอบเอกลักษณ์ของสารด้วยเครื่องรามานสเปกโตรสโกปี (Raman Spectroscopy)

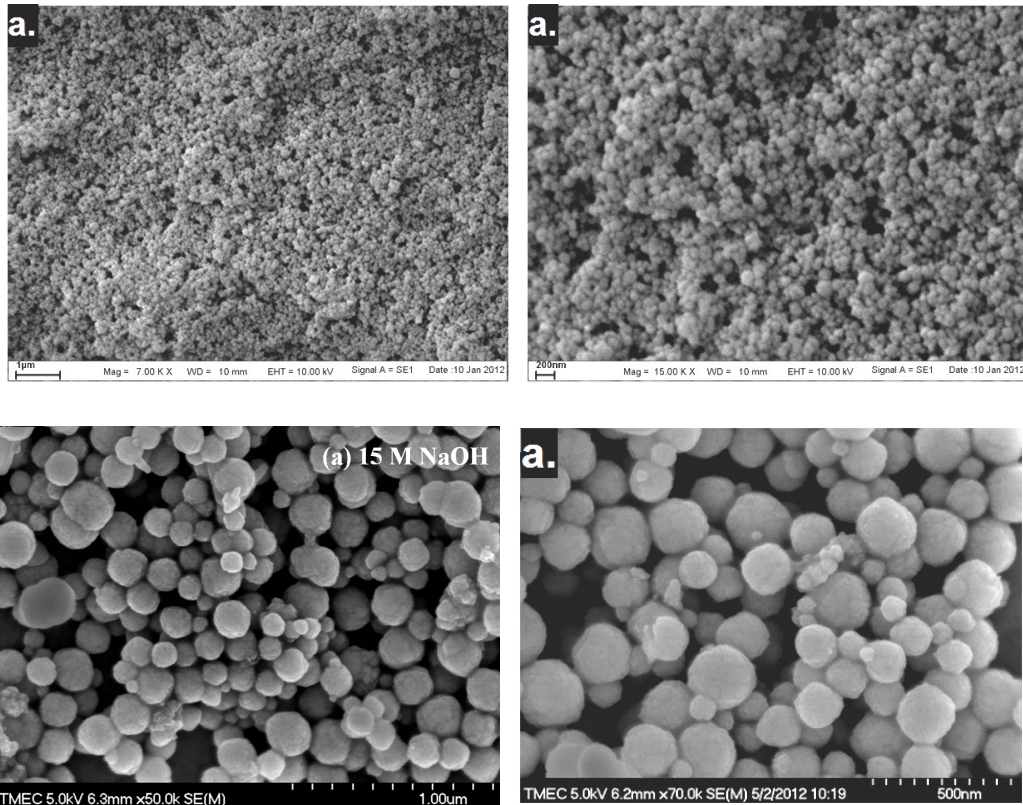
นำสารที่สังเคราะห์ได้ไปตรวจสอบเอกลักษณ์ด้วยเทคนิครามานสเปกโตรสโกปี โดยผลที่ได้ดังแสดงในรูปที่ 4.3 พบว่าสารที่สังเคราะห์ได้จากวิธีโซโนเคมีจากสภาวะ NaOH เข้มข้น 15 และ 20 โมลาร์ แสดงรามานโหมด (Raman modes) ตรงกับที่ได้มีการรายงานไว้ก่อนหน้านี้ [19, 20] โดยพบรามานโหมด $A_1(TO)$ ที่ตำแหน่ง 185 220 300 และ 512 cm^{-1} ซึ่งเกี่ยวข้องกับความไม่สมมาตรภายในโครงสร้างของออกทราเอ็ดรอล BO_6 เมื่อ B คือ Zr หรือ Ti (Asymmetry within the BO_6 octahedra) รามานโหมดในช่วง $600\text{--}800\text{ cm}^{-1}$ ซึ่งตรงกับการบิดเบี้ยวของออกทราเอ็ดรอล ZrO_6 (Locally distorted ZrO_6 octahedra) และแสดงเอกลักษณ์ของเฟสโรอิเล็กทริกรีแลกเซอร์ (Ferroelectric relaxor phase) และรามานโหมดของ $BaCO_3$ ที่ตำแหน่ง 135 155 และ 694 cm^{-1} [18, 21] โดยช่วงการดูดกลืนแสงของโหมดเหล่านี้จะมีความเข้มลดลงในผงผลึก BZT ที่สังเคราะห์ได้จากสภาวะที่ใช้ NaOH เข้มข้น 20 โมลาร์ ซึ่งผลที่ได้จากเทคนิครามานสเปกโตรสโกปีสอดคล้องกับผลที่ได้จากการตรวจสอบโครงสร้างผลึกด้วยเทคนิค XRD ที่ความเข้มของพีค XRD ของ $BaCO_3$ ลดลงในรูปแบบการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ของ BZT ที่สังเคราะห์ได้จาก NaOH เข้มข้น 20 โมลาร์ (ดังแสดงในรูปที่ 4.1) แสดงให้เห็นว่าการสังเคราะห์ผงผลึก BZT ในสภาวะเบสความเข้มข้น 20 โมลาร์สามารถลดการเกิดสารปนเปื้อนที่เกิดจากการเกิดสารประกอบคาร์บอเนต ซึ่งคาดว่าเป็นผลมาจากในสภาวะที่มีความเข้มข้นของไฮดรอกไซด์ไอออนสูง (OH^-) การเกิดสารประกอบ BZT จะเกิดขึ้นได้ดีกว่าการเกิดสารประกอบคาร์บอเนต [13]



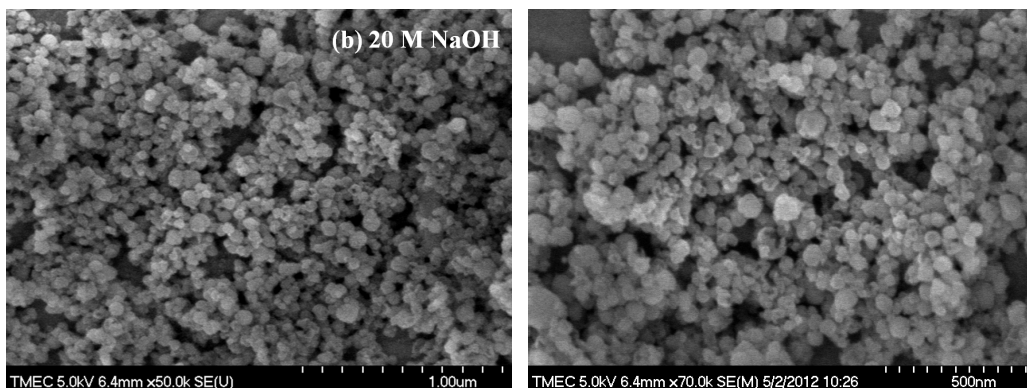
รูปที่ 4.3 แสดงผลการวิเคราะห์ด้วยเทคนิครามานสเปกโตรสโกปีของ BZT ที่สังเคราะห์ด้วยวิธีโซโนเคมี โดยใช้ NaOH เข้มข้น (a) 15 และ (b) 20 โมลาร์

4.4 การตรวจสอบสัณฐานวิทยาโดยใช้กล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด (Scanning electron microscopy, SEM)

เมื่อนำผงผลึก BZT ที่เตรียมได้จากวิธีโซโนเคมีในสภาวะเบสที่มีความเข้มข้น 15 และ 20 โมลาร์ ไปทำการตรวจสอบลักษณะสัณฐานวิทยาโดยใช้กล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด ดังแสดงในรูปที่ 4.4 และ 4.5 พบว่าของผงผลึก BZT มีลักษณะรูปร่างทรงกลมที่เกาะตัวกันเป็นกลุ่มก้อน (Agglomerates) และมีขนาดอนุภาคที่ใกล้เคียงกัน โดยมีขนาดอนุภาคเฉลี่ย 137 ± 14 nm และ 51 ± 6 nm สำหรับสารที่เตรียมได้จากการใช้สภาวะเบสที่มีความเข้มข้น 15 และ 20 โมลาร์ตามลำดับ ซึ่งอนุภาคที่เกิดขึ้นเกิดจากรวมตัวกันโดยการเติบโตในลักษณะแบบซ้อนทับกันขึ้นของผลึกขนาดเล็ก (Epitaxial growth of primary nanocrystals) ซึ่งขนาดของอนุภาคที่ได้จากเทคนิค SEM สอดคล้องกับผลการวัดขนาดผลึกที่ได้จากเทคนิค XRD ที่มีขนาด 13.9 ± 0.02 nm สำหรับ BZT ที่เตรียมได้จากการใช้สภาวะเบสที่มีความเข้มข้น 15 โมลาร์ และ 16.1 ± 0.02 nm สำหรับ BZT ที่เตรียมได้จากการใช้สภาวะเบสที่มีความเข้มข้น 20 โมลาร์ แสดงให้เห็นถึงอนุภาคของ BZT ที่เกิดจากการรวมตัวของผลึกขนาดเล็ก โดยลักษณะสัณฐานของผงผลึกที่เตรียมได้จากงานวิจัยนี้มีความคล้ายคลึงกับงานวิจัยของ Dang และคณะที่ได้รายงานถึงการเตรียมแบเรียมไททาเนต (BaTiO_3) โดยวิธีโซโนเคมี [22, 23] ซึ่งแสดงให้เห็นว่าการใช้วิธีโซโนเคมีที่ทำการผ่านคลื่นอัลตราโซนิคความถี่สูงเพื่อช่วยในการเกิดปฏิกิริยาจะส่งผลให้ได้สารประกอบโลหะออกไซด์ที่มีขนาดนาโนเมตรและมีรูปร่างลักษณะเฉพาะตัว จากรูปที่ 4.4 และ 4.5 ยังแสดงให้เห็นอีกว่าผงผลึก BZT ที่เตรียมได้ในสภาวะเบสที่มีความเข้มข้น 20 โมลาร์ มีขนาดอนุภาคที่เล็กกว่าผงผลึกที่เตรียมได้ในสภาวะเบสที่มีความเข้มข้น 15 โมลาร์ ซึ่งสอดคล้องกับผล XRD ที่ความเข้มของรูปแบบการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ของผงผลึก BZT ที่เตรียมได้จากสภาวะเบสที่มีความเข้มข้น 20 โมลาร์ มีค่าต่ำกว่าความเข้มของรูปแบบการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ของผงผลึก BZT ที่เตรียมได้จากสภาวะเบสที่มีความเข้มข้น 15 โมลาร์ ซึ่งผลของขนาดอนุภาคของ BZT ที่เล็กกว่าเมื่อใช้ความเข้มข้นของ NaOH เป็น 20 โมลาร์ เป็นผลเนื่องมาจากการที่สารละลายยังมีความเข้มข้นของโลหะไฮดรอกไซด์สูง (Hydrolyzed metal species) จะทำให้สารละลายอยู่ในสภาวะอิ่มตัวยิ่งยวด (Supersaturated solution) และพร้อมที่จะเกิดการแยกตัวเป็นผลึกมากยิ่งขึ้น จึงทำให้กระบวนการเกิดผลึก (Nucleation) เกิดขึ้นได้ดีกว่ากระบวนการโตของผลึก (Grain growth) [24]



รูปที่ 4.4 แสดงสัณฐานวิทยาของ BZT ที่สังเคราะห์ได้จากวิธีโซโนเคมี โดยใช้ NaOH เข้มข้น 15 โมลาร์
หมายเหตุ กำลังขยายในแต่ละภาพที่แสดงไม่เท่ากัน



รูปที่ 4.5 แสดงสัณฐานวิทยาของ BZT ที่สังเคราะห์ได้จากวิธีโซโนเคมี โดยใช้ NaOH เข้มข้น 20 โมลาร์
หมายเหตุ กำลังขยายในแต่ละภาพที่แสดงไม่เท่ากัน

บทที่ 5

สรุปผลวิจัยและข้อเสนอแนะ

5.1 สรุปผลงานวิจัย

ในงานวิจัยนี้ได้ศึกษาการสังเคราะห์ผงผลึกแบเรียมเซอร์โคเนตไททาเนต ($\text{BaZr}_{0.30}\text{Ti}_{0.70}\text{O}_3$; BZT) ด้วยวิธีโซโนเคมี โดยใช้สารตั้งต้นเป็นเซอร์โคเนียมออกไซด์คลอไรด์ ($\text{ZrOCl}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$) ไททาเนียมเตตระคลอไรด์ (TiCl_4) และแบเรียมคลอไรด์ไดไฮเดรต ($\text{BaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) แล้วทำการผ่านคลื่นอัลตราโซนิกเพื่อให้เกิดผลึกเป็นเวลา 30 นาทีในสภาวะที่เป็นเบสสูง โดยใช้ความเข้มข้นของโซเดียมไฮดรอกไซด์ (NaOH) เป็น 15 หรือ 20 โมลาร์ ในระบบปิดที่มีการผ่านแก๊สอาร์กอนลงไปในการละลาย จากนั้นนำสารที่สังเคราะห์ได้ไปทำการตรวจพิสูจน์เอกลักษณ์ด้วยเทคนิคการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ (x-ray diffraction, XRD) อินฟราเรดสเปกโทรสโกปี (FT-IR) รามานสเปกโทรสโกปี (Raman spectroscopy) และตรวจสอบลักษณะทางกายภาพและโครงสร้างจุลภาคด้วยเทคนิคจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด (Scanning Electron Microscopy, SEM) เพื่อศึกษาถึงผลของสภาวะเบสที่ใช้ในการสังเคราะห์ที่มีต่อลักษณะทางกายภาพและโครงสร้างจุลภาคของผลึก โดยผลที่ได้จากเทคนิค XRD พบว่ารูปแบบการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ของผงผลึกที่สังเคราะห์ได้ด้วยวิธีโซโนเคมีโดยใช้ NaOH เข้มข้น 15 และ 20 โมลาร์ ตรงกับรูปแบบการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ของ BZT ที่มีโครงสร้างแบบเพอร์รอฟสไกต์ (JCPDS no.31-0174) แสดงให้เห็นว่าสามารถเตรียมผงผลึก BZT โดยตรงได้จากวิธีโซโนเคมีในสภาวะเบสที่ความเข้มข้นสูง (≥ 15 โมลาร์) จากรูปแบบการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ของผงผลึกที่สังเคราะห์ได้ยังพบพิคแปลกปลอมซึ่งตรงกับรูปแบบการเลี้ยวเบนของแบเรียมคาร์บอเนต (BaCO_3) จากนั้นนำสารที่สังเคราะห์ได้ไปทำการตรวจวิเคราะห์เพื่อยืนยันโครงสร้างโดยเทคนิค FT-IR และรามานสเปกโทรสโกปี จากเทคนิค FT-IR แสดงให้เห็นว่าสารที่สังเคราะห์ได้แสดงการช่วงดูดกลืนแสงอินฟราเรดที่เลขคลื่นเท่ากับ 540 cm^{-1} ซึ่งตรงกับช่วงการดูดกลืนแสงที่แสดงเอกลักษณ์ของโลหะออกไซด์ที่มีโครงสร้างแบบเพอร์รอฟสไกต์ (BO_6 octahedra, เมื่อ $B = \text{Ti or Zr}$) [17] และการช่วงดูดกลืนแสงของสารประกอบคาร์บอเนตที่ 1450 cm^{-1} [18] ส่วนการตรวจสอบเอกลักษณ์ด้วยเทคนิครามานสเปกโทรสโกปีพบว่าสารที่สังเคราะห์ได้แสดงรามานโหมด $A_1(\text{TO})$ ที่ตำแหน่ง 185 220 300 และ 512 cm^{-1} ซึ่งเกี่ยวข้องกับความไม่สมมาตรภายในโครงสร้างของออกตระฮีดรอล BO_6 เมื่อ B คือ Zr หรือ Ti (Asymmetry within the BO_6 octahedra) รามานโหมดในช่วง $600\text{--}800\text{ cm}^{-1}$ ซึ่งตรงกับการบิดเบี้ยวของออกตระฮีดรอล ZrO_6 (Locally distorted ZrO_6 octahedra) และแสดงเอกลักษณ์ของเฟโรอิเล็กทริกรีแลกเซอร์ (Ferroelectric relaxor phase) และรามานโหมดของ BaCO_3 ที่ตำแหน่ง 135 155 และ 694 cm^{-1} [18, 21] โดยช่วงการดูดกลืนแสงของ

โหมดเหล่านี้นี้ที่เกี่ยวข้องกับสารประกอบคาร์บอเนตจะมีความเข้มข้นลดลงในผงผลึก BZT ที่สังเคราะห์ได้จากสภาวะที่ใช้ NaOH เข้มข้น 20 โมลาร์ ซึ่งสอดคล้องกับผลที่ได้จากเทคนิค XRD ที่ความเข้มของพีค XRD ที่แสดงถึง BaCO_3 ลดลงในผงผลึก BZT ที่สังเคราะห์ได้จากสภาวะที่ใช้ NaOH เข้มข้น 20 โมลาร์ แสดงให้เห็นว่าการสังเคราะห์ผงผลึก BZT ในสภาวะเบสความเข้มข้น 20 โมลาร์ สามารถลดการเกิดสารประกอบคาร์บอเนต ซึ่งคาดว่าเป็นผลมาจากในสภาวะที่มีความเข้มข้นของไฮดรอกไซด์ไอออนสูง (OH^-) การเกิดสารประกอบ BZT จะเกิดขึ้นได้ดีกว่าการเกิดสารประกอบคาร์บอเนต [13] จากการตรวจสอบลักษณะพื้นฐานวิทยาโดยใช้เทคนิค SEM พบว่าของผงผลึก BZT มีลักษณะรูปร่างเป็นทรงกลมที่เกาะตัวกันเป็นกลุ่มก้อนและมีขนาดอนุภาคที่ใกล้เคียงกัน โดยมีขนาดอนุภาคเฉลี่ย 137 ± 14 nm และ 51 ± 6 nm สำหรับสารที่เตรียมได้จากการใช้สภาวะเบสที่มีความเข้มข้น 15 และ 20 โมลาร์ตามลำดับ ซึ่งอนุภาคที่เกิดขึ้นเกิดจากรวมตัวกันโดยการเติบโตในลักษณะแบบซ้อนทับกันขึ้นของผลึกขนาดเล็ก โดยพบว่าขนาดของอนุภาคที่ได้จากเทคนิค SEM สอดคล้องกับผลการวัดขนาดของผลึกที่ได้จากเทคนิค XRD ที่มีขนาด 13.9 ± 0.02 nm สำหรับ BZT ที่เตรียมได้จากการใช้สภาวะเบสที่มีความเข้มข้น 15 โมลาร์ และ 16.1 ± 0.02 nm สำหรับ BZT ที่เตรียมได้จากการใช้สภาวะเบสที่มีความเข้มข้น 20 โมลาร์ แสดงให้เห็นว่าอนุภาคของ BZT ที่เกิดจากการรวมตัวของผลึกขนาดเล็ก โดยยังพบอีกว่าผงผลึก BZT ที่เตรียมได้ในสภาวะเบสที่มีความเข้มข้น 20 โมลาร์ มีขนาดอนุภาคที่เล็กกว่าผงผลึกที่เตรียมได้ในสภาวะเบสที่มีความเข้มข้น 15 โมลาร์ ซึ่งสอดคล้องกับผลที่ได้จากเทคนิค XRD โดยการที่ BZT มีขนาดอนุภาคที่เล็กกว่าเมื่อใช้ความเข้มข้นของ NaOH เป็น 20 โมลาร์ นั้น เป็นผลเนื่องมาจากการที่เมื่อสารละลายยังมีความเข้มข้นของโลหะไฮดรอกไซด์สูง (Hydrolyzed metal species) จะทำให้สารละลายอยู่ในสภาวะอิ่มตัวยิ่งยวด (Supersaturated solution) และพร้อมที่จะเกิดการแยกตัวเป็นผลึกมากยิ่งขึ้น จึงทำให้กระบวนการเกิดผลึก (Nucleation) เกิดขึ้นได้ดีกว่ากระบวนการโตของผลึก (Grain growth)

5.2 ข้อเสนอแนะ

ในการสังเคราะห์สารควรทำในระบบปิดที่สมบูรณ์เพื่อป้องกันการเกิดสารปนเปื้อนคาร์บอเนต หรืออาจจะใช้วิธีการล้างผงผลึก BZT ที่สังเคราะห์ได้ด้วยกรดฟอสฟอริกเพื่อกำจัดสารปนเปื้อนคาร์บอเนต

เอกสารอ้างอิง

1. Rout, S.K., et al., Photoluminescence property of $\text{Ba}(\text{Zr}_{0.25}\text{Ti}_{0.75})\text{O}_3$ powders prepared by solid state reaction and polymeric precursor method. *Physica B*, 2009. 404: p. 3341-3347.
2. Phungjitt, N., et al., The structural phase and microstructure of perovskite $\text{Ba}(\text{Ti}_{1-x}\text{Zr}_x)\text{O}_3$ ceramics using the combustion route. *Functional Materials Letter*, 2009. 2: p. 169-174.
3. Cai, W., et al., Effect of Mn doping on the dielectric properties of $\text{BaZr}_{0.2}\text{Ti}_{0.8}\text{O}_3$ ceramics. *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*, 2009. 21(4): p. 317-325.
4. Dixit, A., et al., Dielectric and Tunable Properties of $\text{BaZr}_x\text{Ti}_{1-x}\text{O}_3$ Thin Films. *Ferroelectrics Letters*, 2005. Section 32 p. 131 - 137.
5. Yu, Z., R. Guo, and A.S. Bhalla, Dielectric behavior of $\text{Ba.Ti}_{1-x}\text{Zr}_x\text{O}_3$ single crystals. *Journal of Applied Physics*, 2000. 88(1): p. 415.
6. Maiti, T., R. Guo, and A.S. Bhalla, Electric field dependent dielectric properties and high tunability of $\text{BaZr}_x\text{Ti}_{1-x}\text{O}_3$ relaxor ferroelectrics. *Applied Physics Letters*, 2006. 86: p. 122909-3.
7. Maiti, T., R. Guo, and A.S. Bhalla, Enhanced electric field tunable dielectric properties of $\text{BaZr}_x\text{Ti}_{1-x}\text{O}_3$ relaxor ferroelectrics. *Applied Physics Letters*, 2007. 90: p. 182901-3.
8. Purohit, R.D. and A.K. Tyagi, Auto-ignition synthesis of nanocrystalline BaTi_4O_9 powder. *Journal of materials Chemistry*, 2002. 12: p. 312-316.
9. Aruna, S.T. and A.S. Mukasyan, Combustion synthesis and nanomaterials. *Current Opinion in Solid State and Materials Science*, 2008. 12(3-4): p. 44-50.
10. Sookchoo, P. and L. Pdungsap, The dielectric properties of Barium zirconate titanate ceramics prepared by auto-combustion method. M.Sc Thesis (Applied Analytical and Inorganic)-Chemistry Mahidol University, 2008.
11. Binhayeeniyi, N., et al., Physical and electromechanical properties of barium zirconium titanate synthesized at low-sintering temperature. *Materials Letters*. 64(3): p. 305-308.
12. Lee, B.W. and S.-B. Cho, Preparation of $\text{BaZr}_x\text{Ti}_{1-x}\text{O}_3$ by the hydrothermal process from peroxo-precursors. *Journal of the European Ceramic Society*, 2005. 25(12): p. 2009-2012.
13. Reddy, S.B., K.P. Rao, and M.S.R. Rao, Nanocrystalline barium zirconate titanate synthesized at low temperature by an aqueous co-precipitation technique. *Scripta Materialia*, 2007. 57(7): p. 591-594.

14. Gedanken, A., Using sonochemistry for the fabrication of nanomaterials. *Ultrasonics Sonochemistry*, 2004. 11(2): p. 47-55.
15. Xu, M., et al., Sonochemical synthesis of monosized spherical BaTiO₃ particles. *Powder Technology*, 2006. 161(3): p. 185-189.
16. Chen, K.-Y. and Y.-W. Chen, Preparation of barium titanate ultrafine particles from rutile titania by a hydrothermal conversion. *Powder Technology*, 2004. 141(1-2): p. 69-74.
17. Chakrabarti, N. and H.S. Maiti, Chemical synthesis of barium zirconate titanate powder by an autocombustion technique. *Journal of Materials Chemistry*, 1996. 6(7): p. 1169-1173.
18. Pasierb, P., et al., Structural properties of Li₂CO₃-BaCO₃ system derived from IR and Raman spectroscopy. *Journal of Molecular Structure*, 2001. 596(1-3): p. 151-156.
19. Dobal, P.S., et al., Micro-Raman scattering and dielectric investigations of phase transition behavior in the BaTiO₃-BaZrO₃ system. *J. Appl. Phys.*, 2001. 89(2001): p. 8085.
20. Dobal, P.S., et al., Phase transition behavior of BaZr_xTi_{1-x}O₃ ceramics. *Journal of Raman Spectroscopy*, 2001. 32(1): p. 69-71.
21. Maxim, F., et al., Kinetic Study of the Static Hydrothermal Synthesis of BaTiO₃ Using Titanate Nanotubes Precursors. *Crystal Growth & Design*. 11(8): p. 3358-3365.
22. Dang, F., et al., A new effect of ultrasonication on the formation of BaTiO₃ nanoparticles. *Ultrasonics Sonochemistry*, 2010. 17(2): p. 310-314.
23. Dang, F., et al., Growth of BaTiO₃ nanoparticles in ethanol-water mixture solvent under an ultrasound-assisted synthesis. *Chemical Engineering Journal*, 2011. 170(1): p. 333-337.
24. Boschini, F., et al., Rapid synthesis of submicron crystalline barium zirconate BaZrO₃ by precipitation in aqueous basic solution below 100°C. *Journal of the European Ceramic Society*, 2009. 29(8): p. 1457-1462.

ภาคผนวก

ภาคผนวก ก

การคำนวณปริมาตรสารที่ใช้ในการสังเคราะห์

1. สารเคมีที่ใช้

1. แบเรียมคลอไรด์ไดไฮเดรต (Barium chloride : $\text{BaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) : มวลโมเลกุล 244.2647, ความบริสุทธิ์ 99%
2. เซอร์โคเนียมออกซีคลอไรด์ ออกตาไฮเดรต (Zirconium oxychloride octahydrate: $\text{ZrOCl}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$) : มวลโมเลกุล 322.2525, ความบริสุทธิ์ 99.5%
3. ไททาเนียมคลอไรด์ (Titanium chloride: TiCl_4) : มวลโมเลกุล 189.6799, ความบริสุทธิ์ 99%
4. โซเดียมไฮดรอกไซด์ (Sodium hydroxide: NaOH) : มวลโมเลกุล 40, ความบริสุทธิ์ 97%
5. น้ำปราศจากไอออน (Deionised water)
6. กรดฟอร์มิก (Formic acid : HCOOH) : มวลโมเลกุล 46.0254, ความบริสุทธิ์ 85%

2. การเตรียมสารละลายตั้งต้น

สูตรที่ใช้ในการคำนวณ

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

โดยที่

g	คือ	น้ำหนักสารที่ต้องชั่ง	หน่วยเป็น กรัม
MW	คือ	มวลโมเลกุล	หน่วยเป็น กรัม/โมล
M	คือ	ความเข้มข้น	หน่วยเป็น โมล/ลิตร
v	คือ	ปริมาตร	หน่วยเป็น มิลลิลิตร
% purity	คือ	ความบริสุทธิ์ของสาร	หน่วยเป็น %wt

2.1 การเตรียมสารละลาย $\text{BaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ เข้มข้น 1 M ปริมาตร 100 ml

$$\frac{g \left(\frac{99}{100} \right)}{244.2647} = \frac{1(100)}{1000}$$

$$g = 24.6732 \text{ g}$$

ดังนั้นต้องชั่ง $\text{BaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ มา 24.6732 กรัม มาละลายในน้ำปราศจากไอออน แล้วปรับปริมาตรให้เป็น 100 ml

2.2 การเตรียมสารละลาย $\text{ZrOCl}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ เข้มข้น 1 M ปริมาตร 100 ml

$$\frac{g \left(\frac{99.5}{100} \right)}{32.2525} = \frac{1(100)}{1000}$$

$$g = 32.3872 \text{ g}$$

ดังนั้นต้องชั่ง $\text{ZrOCl}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ มา 32.3872 กรัม มาละลายในน้ำปราศจากไอออน แล้วปรับปริมาตรให้เป็น 100 ml

2.3 การเตรียม NaOH เข้มข้น 15 M ปริมาตร 100 ml

$$\frac{g \left(\frac{97}{100} \right)}{40} = \frac{15(100)}{1000}$$

$$g = 61.8558 \text{ g.}$$

ดังนั้นต้องชั่ง NaOH มา 61.8558 กรัม มาละลายในน้ำปราศจากไอออน แล้วปรับปริมาตรให้เป็น 100 ml

2.4 การเตรียม NaOH เข้มข้น 20 M ปริมาตร 100 ml

$$\frac{g \left(\frac{97}{100} \right)}{40} = \frac{20(100)}{1000}$$

$$g = 82.4742 \text{ g}$$

ดังนั้นต้องชั่ง NaOH มา 82.4742 กรัม มาละลายในน้ำปราศจากไอออน แล้วปรับปริมาตรให้เป็น 100 ml

2.5 การเตรียมสารละลาย TiCl_4 เข้มข้น 1 M ปริมาตร 20 ml

$$\frac{g \left(\frac{98}{100} \right)}{132.7759} = \frac{1(20)}{1000}$$

$$g = 2.6823 \text{ g}$$

จากสูตร

$$D = \frac{m}{v}$$

$$v = \frac{2.6832}{1.7260}$$

$$v = 1.55 \text{ mL}$$

ดังนั้นต้องปิเปต TiCl_4 มา 1.55 มิลลิลิตร หยดลงในน้ำปราศจากไอออนปริมาตร 20 ml ที่มีอุณหภูมิต่ำกว่า 5 องศาเซลเซียส แล้วทำการปั่นกวนให้เป็นเนื้อเดียวกัน

3. การสังเคราะห์ $\text{Ba}(\text{Zr}_{0.3}\text{Ti}_{0.7})\text{O}_3$ ด้วยวิธีโซโนเคมี

จากสมการ



ถ้าต้องการสังเคราะห์ $\text{Ba}(\text{Zr}_{0.3}\text{Ti}_{0.7})\text{O}_3$ จำนวนดังต่อไปนี้ 5 กรัม ดังนั้นใช้สารตั้งต้นเป็นปริมาณ

3.1 สารละลาย $\text{BaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ เข้มข้น 1 M

BZT 246.2002 กรัม ใช้ $\text{BaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 244.2647 กรัม

BZT 5 กรัม ใช้ $\text{BaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 4.9607 กรัม

จากสูตร

$$\frac{g}{MW} = \frac{Mv}{1000}$$

$$\frac{4.9607}{244.2647} = \frac{1(v)}{1000}$$

$$v = 20.31 \text{ mL}$$

ดังนั้นต้องปิเปต $\text{BaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ มา 20.31 มิลลิลิตร

3.2 สารละลาย $\text{ZrOCl}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ เข้มข้น 1 M

BZT 246.2002 กรัม ใช้ $\text{ZrOCl}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ 96.6758 กรัม

BZT 5 กรัม ใช้ $\text{ZrOCl}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ 1.9634 กรัม

จากสูตร

$$\frac{g}{Mw} = \frac{Mv}{1000}$$

$$\frac{1.9634}{322.2525} = \frac{1(v)}{1000}$$

$$v = 6.09 \text{ mL}$$

ดังนั้นต้องปิเปต $\text{ZrOCl}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ มา 6.09 มิลลิลิตร

3.3 สารละลาย TiCl_4 เข้มข้น 1 M

BZT 246.2002 กรัม ใช้ TiCl_4 132.7759 กรัม

BZT 5 กรัม ใช้ TiCl_4 2.6962 กรัม

จากสูตร

$$\frac{g}{Mw} = \frac{Mv}{1000}$$

$$\frac{2.6965}{189.6799} = \frac{1(v)}{1000}$$

$$v = 14.22 \text{ mL}$$

ดังนั้นต้องปิเปต TiCl_4 มา 14.22 มิลลิลิตร

ตารางแสดงปริมาณสารที่ใช้ในการเตรียมสารเคมี

แสดงปริมาณสารตั้งต้นที่ใช้ในการเตรียม $\text{BaZr}_{0.3}\text{Ti}_{0.7}\text{O}_3$ โดยวิธีโซโนเคมี

สารเคมี	เมื่อต้องการ BZT 1 g	เมื่อต้องการ BZT 5 g
	ปริมาตรที่ต้องใช้ (ml)	
1 M $\text{BaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	4.13	20.30
1 M $\text{ZrOCl}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$	1.22	6.09
1 M TiCl_4	2.84	14.22

ภาคผนวก ข

การคำนวณหาขนาดผลึกของแบเรียมเซอร์โคเนตไททาเนต

การคำนวณหาขนาดอนุภาคของแบเรียมเซอร์โคเนตไททาเนตจะใช้ในการคำนวณจากสมการของเดอบาย-ชีเยเลอร์ (Debye-Scherrer equation) ดังนี้

สูตร

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

โดยที่

D = ขนาดอนุภาค

k = ค่าคงที่ มีค่าเท่ากับ 0.9

λ = ค่าความยาวคลื่นของรังสีเอกซ์ มีค่าเท่ากับ 1.5406 อังสตรอม

β = ค่า FWHM ของพีคในมุมเรเดียที่ 2θ

θ = มุมของการเลี้ยวเบน

ประวัติย่อผู้วิจัย

ชื่อ (ภาษาไทย) : ดร. ปานไพลิน สีหาราช
 (ภาษาอังกฤษ) : Dr. Panpailin Seeharaj
 ตำแหน่งวิชาการ : อาจารย์

สถานที่ติดต่อ : ภาควิชาเคมี คณะวิทยาศาสตร์ สถาบันเทคโนโลยีพระจอมเกล้าเจ้าคุณทหารลาดกระบัง
 เลขที่ 1 ถนนฉลองกรุง เขตลาดกระบัง กรุงเทพฯ 10520

โทรศัพท์ : 02-329-8400 ต่อ 650

โทรสาร : 02-329-8428

E-mail : kspanpai@kmitl.ac.th

ประวัติการศึกษา :

ชื่อย่อปริญญา	สาขา	สถาบันที่จบ	ปีที่จบ
วทบ.	เคมีอุตสาหกรรม	สถาบันเทคโนโลยีพระจอมเกล้าพระนครเหนือ	2544
วทม.	วัสดุศาสตร์	สถาบันเทคโนโลยีพระจอมเกล้าพระนครเหนือ	2547
PhD	Materials (Engineering)	Imperial College London	2553

สาขาวิชาที่เชี่ยวชาญ: Energy materials, Composite materials, Solid state materials, Oxygen separation membranes, Solid oxide fuel cells, Gas sensor, Nanomaterials และ Electroceramics

ทุนการศึกษาและทุนวิจัยที่เคยได้รับ

ปี พ.ศ.	ทุนการศึกษาและทุนวิจัย	สถาบันที่ให้
2546-2547	ทุนการศึกษาในระดับปริญญาโท	สถาบันวิทยาศาสตร์และเทคโนโลยีแห่งชาติ
2549-2553	ทุนการศึกษาในระดับปริญญาเอก	กระทรวงวิทยาศาสตร์
2551, 2552	ทุนเพื่อเข้าร่วมงานสัมมนาวิชาการ	Institute of Materials and Metal, UK
2552	ทุนเพื่อเข้าร่วมงานสัมมนาวิชาการ	Imperial College trust
2554	ทุนพัฒนานักวิจัยใหม่	สำนักงานกองทุนสนับสนุนการวิจัย และ สถาบันเทคโนโลยีพระจอมเกล้าเจ้าคุณทหาร ลาดกระบัง
2554	ทุนส่งเสริมนักวิจัย	คณะวิทยาศาสตร์ สถาบันเทคโนโลยีพระจอม เกล้าเจ้าคุณทหารลาดกระบัง
2554	ทุนพัฒนานักวิจัยใหม่	สถาบันเทคโนโลยีพระจอมเกล้าเจ้าคุณทหาร ลาดกระบัง

ผลงานวิจัย ผลงานวิจัยที่ตีพิมพ์ในวารสารระดับนานาชาติ

1. S. Supothina, **P. Seeharaj**, S. Yoriya and M. Sriyudthsak. "Synthesis of tungsten oxide nanoparticles by acid precipitation method". *Ceramics International*. 2007 ;33: 931-936.
2. **P. Seeharaj**, A. Berenov, E. Raj, R. Rudkin and A Atkinson. "Mixed-conducting LSC/CGO composites for passive oxygen separation membranes". *Solid State Ionics*. 2011 ;192: 638-641.
3. **P. Seeharaj** and A. Atkinson. "Diffusion and conductivity of mixed-conducting Ag/CGO composites". *Solid State Ionics*. 2011 ;204-205: 46-52.
4. C. Nopsiri, R. Muanghlua, S. Niemcharoen, B. Boonchom, **P. Seeharaj** and N. Vittayakorn. "Non-isothermal kinetics of the thermal decomposition of sodium oxalate $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$ ". *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*. 2012 ;107: 1023 -1029.

5. **P. Seeharaj**, B. Boonchomb, P. Charoonsuk, P. Kim-Lohsoontorn and N. Vittayakorn. "Barium zirconate titanate nanoparticles synthesized by sonochemical method". *Ceramics International*. 2012. (Accepted to be published)
6. P. Kim-Lohsoontorn, **P. Seeharaj**, N. Laosiripojana. "Preliminary study of metal-supported solid oxide electrolysis cell exposed to extreme operating conditions". will be published in *TiChE International Conference 2012 proceeding*, Bangkok Thailand. Oct 2012.
7. **P. Seeharaj**, P. Charoonsuk, P. Kim-Lohsoontorn and N.Vittayakorn. "Combustion synthesis and characterization of barium zirconate titanate nanoparticles. The 8th Asian Meeting on Ferroelectrics (AMF-8), Dec 2012. Selected article will be published in *Ferroelectrics*.
8. **P. Seeharaj**, S. Wirunchit, P. Charoonsuk and N. Vittayakorn. "Phase formation of nanocrystalline $\text{Ba}(\text{Zr}_{0.3}\text{Ti}_{0.7})\text{O}_3$ prepared by co-precipitation in aqueous basic solution". The 8th Asian Meeting on Ferroelectrics (AMF-8), Dec 2012. Selected article will be published in *Ferroelectrics*.

ผลงานวิชาการอื่นๆ

1. **P. Seeharaj**, J. Muenduang, B. Chamma C. Boonpanaid and N. Pangwiwat "An investigation of Nickel in Solution by Flow Injection Analysis." BSc. Special Project, 2001 KMITNB, Thailand.
2. **P. Seeharaj** and S. Supothina "Phase Formation of Crystalline WO_3 Powder Prepared by Precipitation Method". *20th Congress in Electron microscope Societies of Thailand Proceeding*, Bangkok, Thailand, 2003.
3. S. Supothina, **P. Seeharaj** and S. Yoriya. "Synthesis of WO_3 Nanoparticles for Liquidfield Petroleum Gas Sensor". *2003 International: Advanced in Petrochemical and Polymer in the New Millennium Proceeding*, Bangkok, Thailand, 2003.
4. **P. Seeharaj**, S. Yoriya and S. Supothina. "Nanocrystalline WO_3 Thick film Sensor for iso-Butane Sensing". *5th international meeting of Pacific Rim Ceramic Societies Proceeding*, Nagoya, Japan, 2003.

5. **P. Seeharaj**, R. Rudkin and A. Atkinson. "Development of novel materials for passive oxygen separations membranes". *The 2nd International Congress on Ceramics*. Proceeding, Verona, Italy, 2008.