



รายงานวิจัยฉบับสมบูรณ์

โครงการ การพัฒนาเซรามิกส์หินไดออกไซด์เพื่อใช้ในอุปกรณ์วาริสเตอร์

โดย ผู้ช่วยศาสตราจารย์ ดร.นิตติ ยงวณิชย์

15 ธันวาคม 2556

รายงานวิจัยฉบับสมบูรณ์

โครงการ การพัฒนาเซรามิกส์หินไดออกไซด์เพื่อใช้ในอุปกรณ์วาริสเตอร์

ผู้วิจัย

ผู้ช่วยศาสตราจารย์ ดร.นิตติ ยงวณิชย์
มหาวิทยาลัยศิลปากร

สนับสนุนโดยสำนักงานคณะกรรมการการอุดมศึกษา สำนักงานกองทุนสนับสนุนการวิจัย
และมหาวิทยาลัยศิลปากร
(ความเห็นในรายงานนี้เป็นของผู้วิจัย สกอ. และ สกว. ไม่จำเป็นต้องเห็นด้วยเสมอไป)

บทคัดย่อ

รหัสโครงการ : MRG5480284

ชื่อโครงการ : การพัฒนาเซรามิกส์ทินไดออกไซด์เพื่อใช้ในอุปกรณ์วาริสเตอร์

ื่อนักวิจัย : ผู้ช่วยศาสตราจารย์ ดร.นิตติ ยงวนิชย์

อีเมลล์ : niti.yongvanich@gmail.com, niti@su.ac.th

ระยะเวลาโครงการ : 2 ปี

บทคัดย่อ :

เซรามิกส์วาริสเตอร์ทินไดออกไซด์ถูกพัฒนาขึ้นเพื่อปรับปรุงกระบวนการผลิตและสมบัติไฟฟ้า แนวทางการสังเคราะห์คือการตกตะกอนร่วมเชิงเคมีและใช้ระบบ $\text{SnO}_2\text{-CoO-Nb}_2\text{O}_5$ ในการศึกษา โดยวิธีสถานะของแข็งได้ถูกใช้ด้วยเพื่อการเปรียบเทียบ สารเจือที่ใช้ คือ Zn และ Bi ตะกอนที่ได้ถูกเผาที่ $800\text{ }^\circ\text{C}$ ซึ่งเป็นอุณหภูมิที่พิจารณาจากผลของ Thermogravimetric analysis (TGA) และ Fourier Transform Infrared Spectroscopy (FTIR) ระบบที่ถูกละลายด้วย Zn มีขนาดผลึกในช่วง $4 - 6$ นาโนเมตร X-ray diffraction (XRD) ไม่ตรวจพบเฟสทุติยภูมิ การวิเคราะห์แบบ Williamson-Hall ได้ถูกใช้ในการศึกษา Lattice strain ความสามารถในการเผาผลาญ และค่าความต่างศักย์พังทลายได้ถูกปรับปรุงขึ้นเมื่อมีการเจือถึงระดับ $2\text{ mol}\%$ ส่วนระบบที่มีการเจือด้วย Bi แสดงความแตกต่างเล็กน้อยทางด้านการโตของผลึก ซึ่ง Bi ส่งผลให้ขนาดผลึกใหญ่ขึ้น ชิ้นงานเซรามิกส์สามารถถูกเผาผลาญได้ความหนาแน่นสัมพัทธ์อย่างต่ำ 90% ที่ $1200\text{ }^\circ\text{C}$ ซึ่งต่ำกว่าอุณหภูมิที่ถูกรายงานในระบบวาริสเตอร์ประเภท SnO_2 ($1,300 - 1,400^\circ\text{C}$) ทั้งการโตของเกรนและสมบัติวาริสเตอร์ได้ถูกปรับปรุงดีขึ้น ค่าความต่างศักย์พังทลายที่ดีที่สุด คือ 8200 V/cm ผลการทดลองนี้สามารถถูกอธิบายจากแนวคิดของสารละลายของแข็ง รวมถึงการเกิดตำหนิในบริเวณใกล้เคียงกับขอบเกรน

คำหลัก :

วาริสเตอร์, ทินไดออกไซด์, อนุภาคนาโน, การตกตะกอน

Abstract

Project Code : MRG5480284

Project Title : Development of SnO₂-based Ceramics for Varistor Devices

Investigator : Assistant Professor Dr. Niti Yongvanich

E-mail Address : niti.yongvanich@gmail.com, niti@su.ac.th

Project Period : 2 years

Abstract :

SnO₂ varistor ceramics have been developed in order to enhance both processing and electrical properties. The synthesis route was chemical co-precipitation with a base system of SnO₂-CoO-Nb₂O₅. All samples were also prepared by solid-state reaction for comparison. Zn and Bi were selected as dopants. The obtained precipitates were calcined at 800°C as suggested by Thermogravimetric analysis (TGA) and Fourier Transform Infrared Spectroscopy (FTIR). The Zn-doped system yielded nanoparticles with crystallite sizes in the 4 – 6 nm range. No secondary phase was detected by X-ray diffraction (XRD). The Williamson-Hall analysis was also used to study lattice strain. Sinterability was improved whereas the breakdown voltage (E_b) was doubled (at 2 mol%). The Bi-doped system revealed slight differences in crystal growth; the calcined nanoparticles contained crystals which became larger with increasing content of Bi. The ceramics could be sintered up to 90% density at as low as 1,200°C (2 mol%) which is a lot lower than typical temperatures reported in the literature (1,300 – 1,400°C). Both grain growth and varistor properties were significantly enhanced. The E_b value was as high as 8,200 V/cm. These results were explained using concept of solid solution as well as defect formation in the vicinity of grain boundary.

Keywords :

Varistor, tin dioxide, nanoparticle, precipitation

บทสรุปผู้บริหาร (Executive Summary)

1. ความสำคัญและที่มาของปัญหา

วัสดุเซรามิกส์เชิงไฟฟ้า (electroceramics) จัดว่าเป็นกลุ่มวัสดุที่มีความสำคัญทางเทคโนโลยีเป็นอย่างมาก ด้วยความหลากหลายของธาตุต่างชนิดที่สามารถนำมาประกอบเข้าเป็นวัสดุเซรามิกส์ กอปรกับความแตกต่างด้านโครงสร้างในระดับจุลภาค (microstructure) ซึ่งส่งผลให้มีสมบัติทางไฟฟ้าที่หลากหลายขึ้นอยู่กับคุณลักษณะเชิงเคมี วัสดุเซรามิกส์สามารถมีสมบัติเป็นได้ทั้งตัวนำไฟฟ้า (conductor) กึ่งตัวนำไฟฟ้า (semiconductor) และตัวฉนวน (insulator) โดยความเป็นตัวกึ่งตัวนำไฟฟ้าของวัสดุเซรามิกส์เชิงไฟฟ้านี้ ได้รับความการศึกษาและวิจัยอย่างแพร่หลาย

หนึ่งในสมบัติกึ่งตัวนำไฟฟ้าที่สำคัญคือความสัมพันธ์ระหว่างกระแสไฟฟ้าและความต่างศักย์ (current-voltage or I-V) ที่ไม่เป็นแบบเชิงเส้น (non-linear) โดยความสัมพันธ์นี้ ได้รับความประยุกต์นำมาพัฒนาเป็นอุปกรณ์ป้องกันไฟกระชาก (varistor devices) ทั้งในด้านการป้องกันเครื่องมืออิเล็กทรอนิกส์จากการเปลี่ยนแปลงของความต่างศักย์แบบกะทันหัน (voltage transient or potential oscillation) และในด้านการกักเก็บความต่างศักย์ส่วนเกิน (surge arrestor or voltage pulse shock) ตัวแปรหลักสำคัญที่บ่งบอกถึงคุณสมบัติของระบบวาริสเตอร์ (varistor) คือความต่างศักย์วิกฤติ (critical or breakdown or threshold voltage, V_B) และค่าสัมประสิทธิ์ความไม่เป็นเชิงเส้น (non-linear coefficient, α) โดยความต่างศักย์วิกฤติเป็นสมบัติเฉพาะ (intrinsic property) ของวัสดุแต่ละชนิด ซึ่งก็คือความต่างศักย์ต่ำสุดที่ประจุสามารถไหลผ่านโครงสร้างจุลภาคของวัสดุวาริสเตอร์นั้น ส่วนค่าสัมประสิทธิ์ความไม่เป็นเชิงเส้น (α) เป็นตัวบ่งบอกถึงปริมาณของกระแสที่ไหลหนีได้ในระหว่างการเกิดความต่างศักย์ส่วนเกินในระบบ ซึ่งวัสดุวาริสเตอร์ที่มีประสิทธิภาพสูงจะมีค่า α และ V_B ที่สูงเพื่อลดการไหลหนีของกระแสส่วนเกิน รวมถึงเพื่อทนต่อการเพิ่มขึ้นอย่างยิ่งยวดของความต่างศักย์ในระบบ

Silicon carbide (SiC) และ germanium (Ge) เป็นวัสดุวาริสเตอร์ตัวแรกที่ถูกค้นพบ ตามด้วยวัสดุวาริสเตอร์ประเภท ZnO ซึ่งได้รับการพัฒนาและประยุกต์ใช้ในเชิงพาณิชย์อย่างต่อเนื่อง โดยมีค่าสัมประสิทธิ์ความไม่เป็นเชิงเส้น (α) อยู่ระหว่าง 50 – 200 อย่างไรก็ตาม ความซับซ้อนของโครงสร้างของ ZnO ส่งผลให้การควบคุมโครงสร้างและสมบัติเชิงไฟฟ้าของวัสดุวาริสเตอร์ประเภท ZnO นั้นเป็นสิ่งที่ค่อนข้างยาก รวมถึงยังไม่มีบทสรุปที่แน่นอนต่อสาเหตุของการเสื่อมสภาพของวัสดุวาริสเตอร์ประเภท ZnO อันเนื่องมาจากโครงสร้างที่มีหลายเฟส (phase) ดังนั้นจึงได้มีการศึกษาวิจัยเพื่อหาวัสดุวาริสเตอร์ตัวใหม่ โดยหนึ่งในวัสดุที่ได้รับความสนใจเป็นอย่างมากก็คือ tin dioxide (SnO_2) โดย SnO_2 เป็นวัสดุกึ่งตัวนำไฟฟ้าที่มีโครงสร้างอย่างง่ายแบบ rutile [5] ความไม่ซับซ้อนของโครงสร้างจุลภาคนี้ ได้รับความเสนอว่าอาจจะเป็นการง่ายต่อการควบคุมการผลิตและสมบัติเชิงไฟฟ้าของวาริสเตอร์ รวมถึงอาจจะสามารถเพิ่มอายุการใช้งานของอุปกรณ์วาริสเตอร์ได้

นอกจากการวิจัยและพัฒนาตัววัสดุที่เหมาะสมแล้ว ค่าความต่างศักย์วิกฤติ (breakdown voltage) ก็เป็นสมบัติที่สำคัญอย่างยิ่งยวดซึ่งเป็นตัวบ่งชี้ถึงความเป็นไปได้ในการนำไปประยุกต์ใช้ในเชิงพาณิชย์ โดยค่าความต่างศักย์วิกฤตินั้นขึ้นอยู่กับจำนวนของขอบเกรน (grain boundary) ที่ประพฤติตัวเป็นฉนวนไฟฟ้า (electrically insulating or potential barrier) สมบัติความเป็นฉนวนนี้ได้รับการอธิบายว่าเกิดจาก trap states ที่ถูกเหนี่ยวนำโดยธาตุหรือสารเจือ (additive element or compound) โดยธาตุหรือสารเจือที่ไม่สามารถเกิดสารละลายของแข็ง (solid solution) กับสารประกอบหลักในเนื้อเกรนได้ จะแยกตัว (segregate) ไปอยู่ในบริเวณขอบเกรน และก่อให้เกิดเป็นอุปสรรคในการนำไฟฟ้า ตัวอย่างของสารเจือ ได้แก่ CoO , MnO_2 , Nb_2O_5 ,

Ta₂O₅, CeO₂, Cr₂O₃, La₂O₃ และ TiO₂ ดังนั้นหากโครงสร้างของวัสดุมีปริมาณขอบเกรนมาก (หรือขนาดเล็ก) ก็จะมีแนวโน้มที่จะเกิด potential barrier มาก และส่งผลให้ค่าความต่างศักย์วิกฤติมีค่าเพิ่มขึ้นด้วย

การได้มาซึ่งขนาดเกรนที่มีขนาดเล็กนั้นเป็นสิ่งที่ยาก เนื่องจากวัสดุวาไรสเตอร์จำเป็นต้องผ่านการเผาผนึก (sintering) ที่อุณหภูมิสูง (> 1300°C) เพื่อเพิ่มความหนาแน่น (density) และกำจัดรูพรุน (porosity) ในชิ้นงาน โดยสารตั้งต้น (precursor) จะอยู่ในรูปของสารประกอบออกไซด์ซึ่งมีขนาดอนุภาค (particle size) ที่ค่อนข้างใหญ่ในระดับไมโครเมตร โดยสารตั้งต้นเหล่านี้จะผ่านวิธีการเตรียมแบบสถานะของแข็ง (solid state processing) อนุภาคจะชนกันรวมกันและเกิดการขยายของเกรน (grain growth) ระหว่างการเผาผนึก โดยขนาดของเกรนในชิ้นงานวาไรสเตอร์จะมีขนาดใหญ่กว่า 5 ไมครอนเป็นส่วนมาก ซึ่งขนาดเกรนที่ใหญ่จะมีปริมาณของขอบเกรนที่น้อย ซึ่งส่งผลโดยตรงต่อค่าความต่างศักย์วิกฤติของวัสดุนั้น

โครงการวิจัยนี้จะทำการเปลี่ยนชนิดของสารตั้งต้นเป็นแบบที่ไม่ใช่สารประกอบออกไซด์ของ tin (Sn) เพื่อศึกษาวิวัฒนาการของการขยายของเกรนหลังจากการเผาผนึก โดยวิธีการเตรียมจะต้องถูกปรับเปลี่ยนจากการเตรียมแบบสถานะของแข็งเป็นแบบเคมีเปียก (wet chemical processing) ซึ่งมีความซับซ้อนและยุ่งยากต่อการควบคุมมากกว่าวิธีการเตรียมแบบสถานะของแข็งที่ใช้กันทั่วไป ผู้วิจัยคาดว่า การเตรียมแบบเคมีเปียก ซึ่งเป็นวิธีที่ใช้ในการสังเคราะห์อนุภาคนาโนของวัสดุเซรามิกส์ จะส่งผลให้เกรนในชิ้นงานหลังการเผาผนึกมีขนาดเล็ก ซึ่งมีแนวโน้มที่จะปรับปรุงค่าความต่างศักย์วิกฤติได้

2. วัตถุประสงค์

2.1 เพื่อศึกษาความเป็นไปได้ในการสังเคราะห์ผงอนุภาคนาโนของ SnO₂ โดยวิธีการตกตะกอนทางเคมี (chemical precipitation)

2.2 เพื่อศึกษาพฤติกรรมของการเผาผนึก และสมบัติเชิงไฟฟ้าของบล็อกวาไรเตอร์ที่ทำจากผงอนุภาคนาโนของ SnO₂ ที่มีการเจือ Zn, Bi) และไม่มีเจือ

3. ระเบียบวิธีวิจัย

การสังเคราะห์ผงอนุภาคนาโนของ SnO₂

- ศึกษาเอกสารและงานวิจัยที่เกี่ยวข้องกับการสังเคราะห์ผงอนุภาคนาโนของ SnO₂ และวัสดุออกไซด์ที่คล้ายกัน เช่น ZnO โดยวิธีการตกตะกอนทางเคมี

การพิสูจน์เอกลักษณ์ผงอนุภาคนาโนของ SnO₂

- ตรวจสอบการเกิดเฟส ความเป็นผลึก (crystallinity) และความบริสุทธิ์ของเฟสโดย X-ray diffractometer (XRD)

- ตรวจสอบโครงสร้างจุลภาค (microstructure) และขนาดของผง SnO₂ โดยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด (scanning electron microscope, SEM) และกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องผ่าน (transmission electron microscope, TEM)

การเผาผนึก (Sintering)

- ขึ้นรูปอัดเม็ดเพื่อทำการเผาผนึก (sintering) ที่อุณหภูมิต่างๆ เพื่อให้ได้แนวโน้มของอัตราการเผาผนึกที่สมบูรณ์ โดยจะมีการเผาผนึกชิ้นงานที่ได้จากวิธี solid state processing เพื่อเป็นข้อมูลอ้างอิงและเปรียบเทียบกับ (รวมถึงมีการเจือด้วยสารประกอบออกไซด์ต่างๆดังที่ได้กล่าวไว้ข้างต้น) ขนาดของเม็ดหรือบล็อกชิ้นงานจะมีเส้นผ่านศูนย์กลางที่ประมาณ 8 มิลลิเมตร และความสูงประมาณ 3 มิลลิเมตร

การพิสูจน์เอกลักษณ์บล็อกควาวิสเตอร์ที่ผ่านการเผาผนึก

- วัดค่าความหนาแน่นทั้งแบบอาร์คิเมดิส และแบบ bulk density
- ตรวจสอบโครงสร้างจุลภาค (microstructure) และขนาดของเกรน โดยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด (scanning electron microscope, SEM)

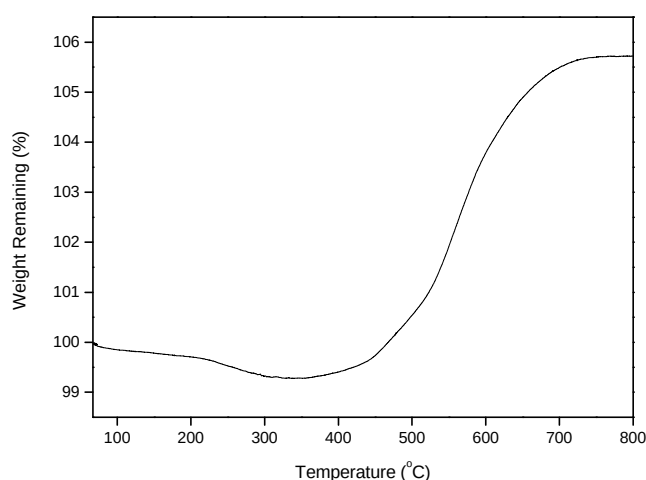
การทดสอบสมบัติเชิงไฟฟ้า

- วัดค่า I-V เพื่อคำนวณหาค่า breakdown voltage และ non-linear coefficient
- วิเคราะห์ผลที่ได้
- รวบรวมผลและจัดทำรายงานความก้าวหน้า

4. ผลการวิจัยและอภิปรายผล

4.1 การวิเคราะห์ผงสารที่ถูกสังเคราะห์โดยวิธีการตกตะกอนเชิงเคมี

อนุภาคนาโน SnO_2 ถูกสังเคราะห์โดยวิธีตกตะกอนเชิงเคมี การเกิดขึ้นของอนุภาคเป็นไปตามกระบวนการเกิดนิวเคลียส (nucleation) และการโตของอนุภาค (growth) โดยอาศัยปฏิกิริยาเชิงเคมีระหว่างสารตั้งต้น ทั้งนี้สารเจือปน (impurity) ที่มีอยู่ในระบบจะถูกดูดซับที่พื้นผิวของอนุภาค เมื่อผ่านกระบวนการเผาผนึกเกิดรูพรุนในปริมาณมาก ทำให้ความหนาแน่นของอนุภาคลดลง ซึ่งส่งผลต่อคุณสมบัติเชิงไฟฟ้า ดังนั้นจึงจำเป็นต้องทำการเผาไล่สารอินทรีย์ออกก่อนเพื่อลดปริมาณรูพรุน เทคนิค TGA จึงได้ถูกนำมาใช้วิเคราะห์พฤติกรรมการสลายตัวเชิงความร้อนที่อุณหภูมิต่างๆ เพื่อหาอุณหภูมิที่เหมาะสมต่อการเผาไล่สารอินทรีย์



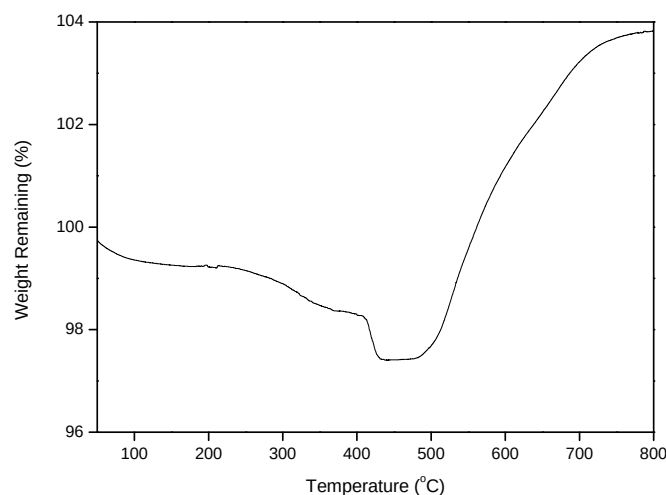
รูปที่ 4.1 กราฟ TGA ของผงสารที่ไม่มีการเติม citric acid ที่ถูกสังเคราะห์ด้วยวิธีตกตะกอนเชิงเคมี

จากรูปที่ 4.1 ความสัมพันธ์ของอุณหภูมิและน้ำหนักสารที่หายไประหว่างการสลายตัวเชิงความร้อนของผงสาร $x = 0$ พบการเปลี่ยนแปลงของน้ำหนักแบ่งเป็นสี่ช่วงดังแสดงค่าในตารางที่ 4.1 โดยช่วงแรกเริ่มมีการสูญเสียน้ำหนักตั้งแต่ 50°C ถึง 200°C ซึ่งเป็นผลจากการสลายตัวของโมเลกุลน้ำที่ดูดซับอยู่บนพื้นผิวอนุภาค ช่วงที่สอง ($200^\circ\text{C} - 350^\circ\text{C}$) เป็นการเผาไหม้สารอินทรีย์ในระบบที่มีหมู่ฟังก์ชันของ hydroxyl หรือ acetate จากนั้นช่วงสามน้ำหนักเพิ่มขึ้นซึ่งคาดว่าจะเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชันของ SnO เกิดเป็น SnO_2 ที่ 350°C ถึง 750°C และในช่วงสุดท้าย ($750^\circ\text{C} - 800^\circ\text{C}$) ไม่พบการเปลี่ยนแปลงของน้ำหนัก

ตารางที่ 4.1 ช่วงการเปลี่ยนแปลงน้ำหนักของผงสารระบบ $x = 0$ และ 0.5 จากการทดสอบ TGA

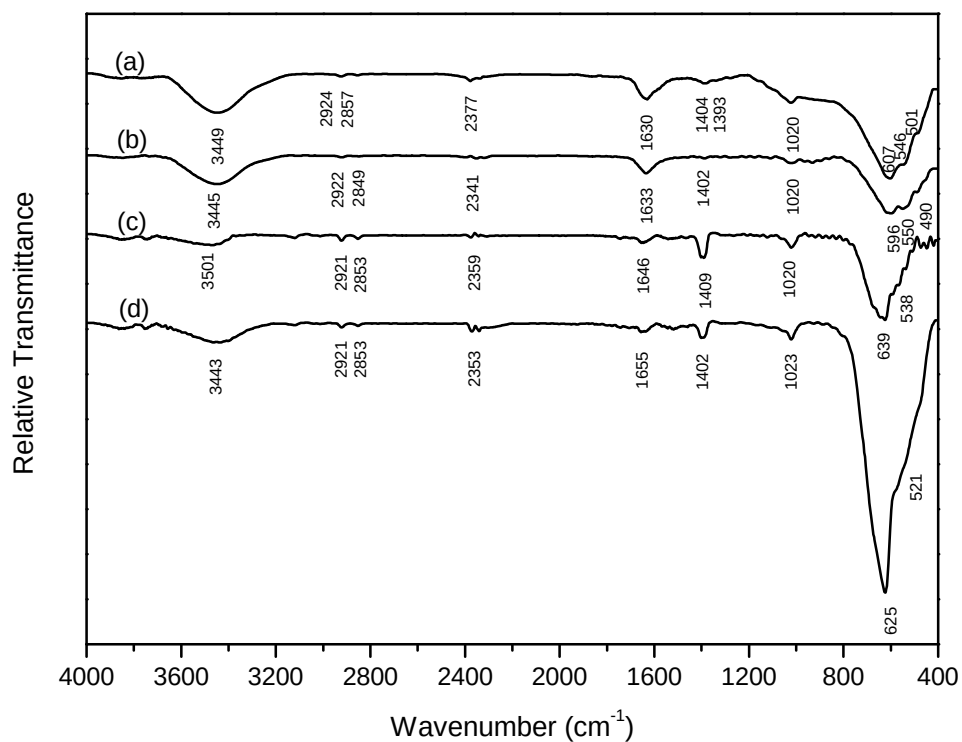
Range	$x = 0$	$x = 0.5$
1	50-200	50-200
2	200-350	200-480
3	350-750	480-780
4	750-800	780-800

กราฟ TGA ของผงสารที่เติม citric acid ถูกแสดงในรูปที่ 4.2 ซึ่งพบว่าผงสาร $x = 0.5$ มีการเปลี่ยนแปลงแบ่งเป็นสี่ช่วงเช่นเดียวกับ $x = 0$ ดังแสดงในตารางที่ 4.1 โดยช่วงแรกเป็นการสูญเสียน้ำหนักจากการสลายตัวของโมเลกุลน้ำที่ $50 - 200^{\circ}\text{C}$ เนื่องจากการมีอยู่ของ citric acid ในระบบ จากรายงานของ Uchiyama และคณะ[1] ที่รายงานว่า citric acid สลายตัวที่ $340 - 380^{\circ}\text{C}$ ดังนั้นการที่น้ำหนักลดลงในช่วง $200 - 480^{\circ}\text{C}$ ซึ่งมากกว่าเมื่อเทียบกับผงสาร $x = 0$ เป็นผลจากการสลายตัวของ citric acid เพิ่มขึ้นมาจาก hydroxyl หรือ acetate ในระบบ ที่อุณหภูมิ $480-750^{\circ}\text{C}$ พบการเพิ่มขึ้นของน้ำหนักเพราะการเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชันของ SnO เป็น SnO_2 และที่ 780°C น้ำหนักจึงเริ่มคงที่



รูปที่ 4.2 กราฟ TGA ของผงสารที่เติม citric acid ที่ถูกสังเคราะห์ด้วยวิธีตกตะกอนเชิงเคมี

จากผล TGA ในข้างต้น พบว่าน้ำหนักของผงสารทั้งสองระบบจะไม่เกิดการเปลี่ยนแปลงที่ 800°C จึงเลือกเป็นอุณหภูมิการเผาไล่สารอินทรีย์ ประกอบกับเมื่อพิจารณาเปรียบเทียบปริมาณสารอินทรีย์ที่มีอยู่ในระบบด้วยการทดสอบ FTIR ระหว่างผงสารที่ไม่ผ่านการเผา (uncalcined) และเผาที่ 800°C แสดงในรูปที่ 4.3



รูปที่ 4.3 FTIR ของผงสาร $x = 0$ และ 0.5 ที่ทำการเผาไล่สารอินทรีย์ที่อุณหภูมิต่างๆ โดย (a) $x = 0.5$ uncalcined, (b) $x = 0$ uncalcined, (c) $x = 0.5$ ที่ 800°C และ (d) $x = 0$ ที่ 800°C

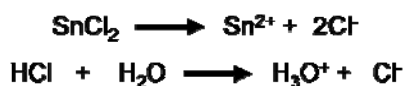
ตารางที่ 2.2 พันธะที่พบจากการสั่นในช่วงความยาวคลื่นต่างๆของผงสาร $x = 0$ และ 0.5 ที่ไม่ผ่านการเผาไล่สารอินทรีย์จากการทดสอบ FTIR

No.	Bond	Wavenumber (cm^{-1})		ref
		$x = 0$	$x = 0.5$	
1	O-H	3445	3449	[21]
2	O-H-O	1633	1630	[21]
3	C-H	2922, 2849	2924, 2857	[22]
4	O-C-O	2341	2377	[22]
5	Sn-OOC	-	1393	[21]
6	Metal-OH	1020	1020	[22]
7	O-Sn-O	596, 550	607, 546	[21]
8	Sn-O	490	501	[21]

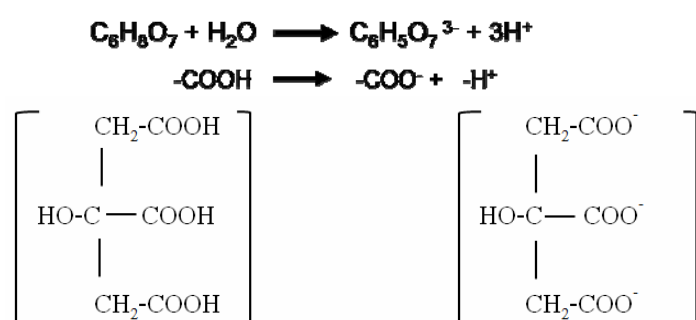
พีคที่พบถูกแสดงในตารางที่ 4.2 ทั้งนี้พบว่าผงสารที่เผา 800°C ตรวจพบการสั่นของพันธะ ที่สารอินทรีย์น้อยมากเมื่อเทียบกับผงสารที่ไม่ผ่านการเผา แสดงจากการเพิ่มขึ้นของ relative transmittance ที่

ความยาวคลื่น 3443, 1655 และ 1402 cm^{-1} ซึ่งเป็นการสั่นของพันธะ OH-stretching, OH-bending และ C-H ตามลำดับ

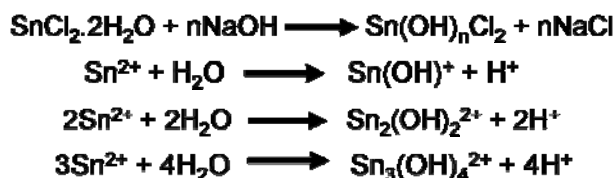
เมื่อพิจารณาจากกระบวนการการสังเคราะห์ ปฏิกริยาดำเนินไปตามกระบวนการ hydrolysis และ condensation ในระหว่างที่ทำการละลาย $\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ และ $(\text{CH}_3\text{COO})_2\text{Co} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ ใน HCl เกิดการแตกตัวของสารตั้งต้นเกิดเป็นไอออน Sn^{2+} , Cl^- , Co^{2+} , COO^- , H^+ และ OH^- ปรากฏอยู่ในสารละลาย



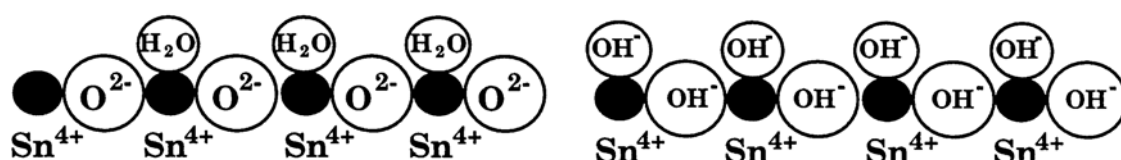
เนื่องจาก $\text{pH} = 1$ จึงไม่เกิดการตกตะกอน จึงเห็นเป็นสารละลายใสสีชมพูอ่อน จากนั้นทำการละลาย citric acid ในน้ำเกิดปฏิกิริยาตามสมการ [2]



เมื่อทำการผสมสารละลายของ Sn และ Co ใน HCl เข้ากับสารละลายของ citric acid และทำการปรับ pH โดยการเติม NaOH ที่สามารถแตกตัวให้ OH^- ซึ่งจะเข้าทำปฏิกิริยากับ tin-hydroxyl เกิดเป็นตะกอนตกลงมา ดังสมการ [3]

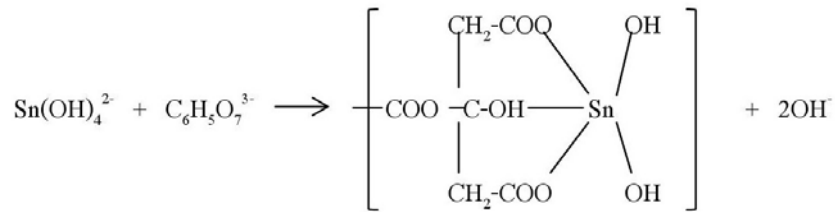


ทั้งนี้จากรายงานของ Berger และคณะ [4] มีการดูดซับของโมเลกุลน้ำบนพื้นผิวของ SnO_2 ดังแสดงในรูปที่ 4.4 (ซ้าย) และการเกิดของสปีชีส์ tin-hydroxyl นั้นเกิดจากการเคลื่อนย้ายของโปรตอนดังแสดงในรูปที่ 4.4 (ขวา)

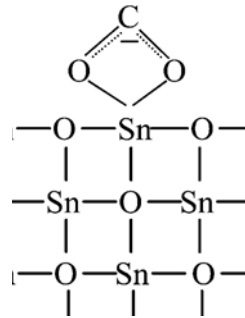


รูปที่ 4.4 กระบวนการ hydration ของพื้นผิว SnO_2 โดยที่ (a) คือการดูดซับของโมเลกุลน้ำ และ (b) คือการเคลื่อนย้ายของโปรตอน [4]

การทำปฏิกิริยาระหว่าง $\text{Sn}(\text{OH})_4^{2-}$ และ $\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7^{3-}$ เป็นผลให้เกิดสารประกอบเชิงซ้อนของ citric acid กับ 4 coordination site ของ Sn ตามสมการ [5]



ทั้งนี้จากงานวิจัยของ Emiroglu และคณะ [6] รายงานปฏิกิริยาที่เกิดขึ้นบนพื้นผิวของ SnO แสดงในรูปที่ 4.5

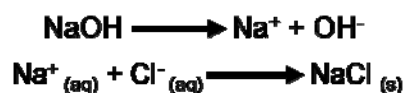


รูปที่ 4.5 ปฏิกิริยาของ $\text{Sn}(\text{OH})_4^{2-}$ และ $\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7^{3-}$ บนพื้นผิวของ SnO [6]

ที่ $\text{pH} > 2$ นั้น SnO ที่เกิดขึ้นจะถูกเปลี่ยนเป็น SnO_2 ตามสมการนี้ อย่างช้าๆ ที่สภาวะปกติ [3]



นอกจากนั้นการเติม NaOH ยังทำให้เกิดตกตะกอนของ NaCl ตามปฏิกิริยาด้านล่าง ซึ่งเป็นการรวมกันของ Na^+ รวมและ Cl^- จากสมการ



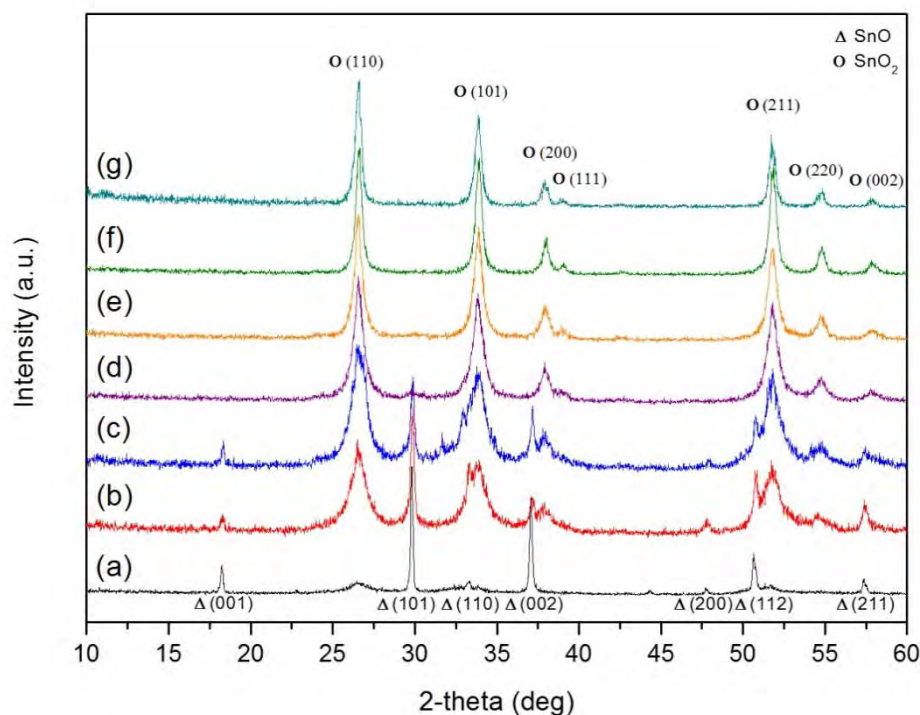
เมื่อผ่านกระบวนการอบแห้งที่ 120°C และทำการล้างตะกอน สปีชีของ Cl^- และ COO^- ถูกกำจัดออกไป ดังนั้นจึงเหลือ สปีชีของ hydroxyl group (OH^-), tin-hydrate (Sn-OH), tin oxide (SnO) และ tin dioxide (SnO_2) ซึ่งสอดคล้องกับการพบพีคที่ความยาวคลื่นต่างๆ ดังแสดงในตารางที่ 4.2

เมื่ออุณหภูมิเพิ่มขึ้น ทำให้ความเข้มของสัญญาณช่วงการสั่นของสารอินทรีย์ลดลง ดังแสดงในรูปที่ 4.3 จึงช่วยยืนยันกับผลของ TGA ถึงการสลายตัวของสารอินทรีย์ออกจากระบบ นอกจากนี้ยังพบการลดลงของพีคที่ 490 cm^{-1} ซึ่งสัมพันธ์กับการสั่นของพันธะ Sn-O แต่สัญญาณในช่วง 660 cm^{-1} (O-Sn-O) มีความแคบและความสูงเพิ่มขึ้น แสดงถึงการมีอยู่ของเฟส SnO_2 ในปริมาณที่มากขึ้นเมื่ออุณหภูมิสูงขึ้น ซึ่งสอดคล้องกับการเกิดออกซิเดชันของ SnO เป็น SnO_2 จากผล TGA

4.2 ผลของอุณหภูมิการเผาไล่สารอินทรีย์ต่อวิวัฒนาการของเฟส

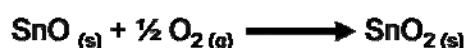
การเพิ่มขึ้นของน้ำหนักในผล TGA บ่งบอกถึงความเป็นไปได้ของการเปลี่ยนแปลงเฟสภายในผงสาร เนื่องจากเฟสแต่ละชนิดมีระดับความเสถียรต่อความร้อนแตกต่างกัน จึงเกิดแนวคิดในการนำเทคนิค XRD มาใช้ในการศึกษาวิวัฒนาการของเฟส (phase evolution) ในช่วงการเผาไล่สารอินทรีย์ต่างๆ และทำการเปรียบเทียบกับผลที่ได้จาก TGA และ FTIR

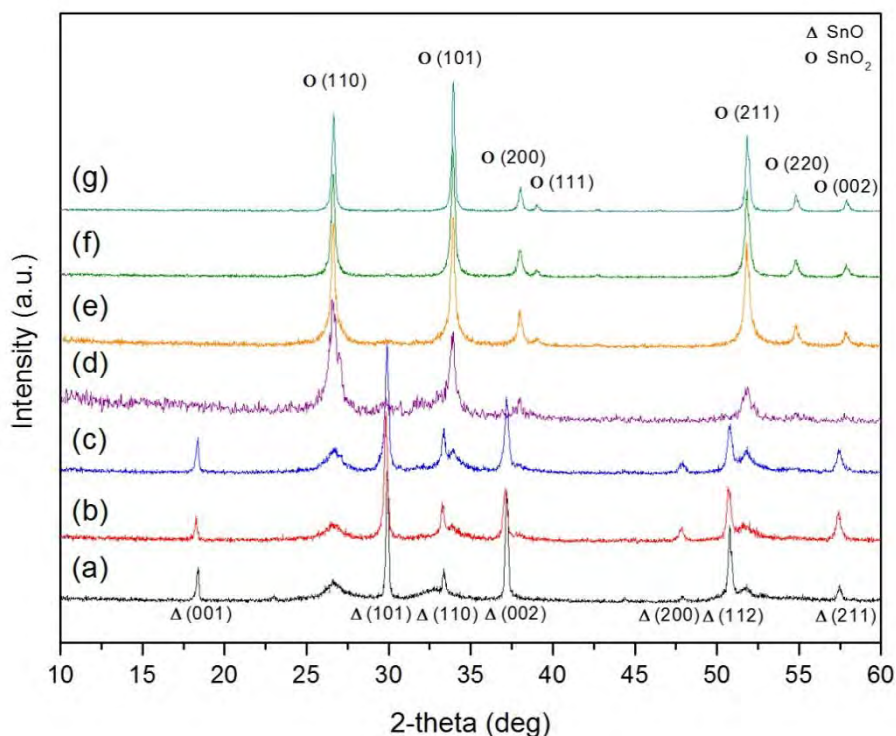
รูปที่ 2.6 แสดง XRD patterns ของผงสารที่ไม่มีการเติม citric acid ($x = 0$) พบว่าผงสารที่ไม่ผ่านการเผาไล่สารอินทรีย์ประกอบด้วยเฟสของ SnO (JCPDS # 06-0395) เป็นองค์ประกอบหลักและมี SnO₂ (JCPDS # 41-1445) เพียงเล็กน้อย โดยไม่พบเฟส CoO (JCPDS # 71-1178) ในทุกผงสารภายใต้ขีดจำกัดของ XRD ซึ่งสอดคล้องกับงานวิจัยของ Bueno และคณะ [7] ที่รายงานว่า การเติม CoO 1 mol% ไม่ทำให้เกิดเฟสทุติยภูมิ (secondary phase) เนื่องจากขนาดไอออน (ionic radius) มีค่าใกล้เคียงกัน ($\text{Sn}^{4+} = 0.071 \text{ nm}$ และ $\text{Co}^{2+} = 0.074 \text{ nm}$) จึงคาดว่าจะเกิดเป็นสารละลายของแข็ง (solid solution) ระหว่าง SnO₂ และ CoO



รูปที่ 4.6 XRD patterns ของผงสาร $x = 0$ ที่ผ่านการเผาไล่สารอินทรีย์ที่อุณหภูมิต่างๆเป็นเวลา 2 ชั่วโมง (a) uncalcined, (b) 200°C, (c) 400°C, (d) 500°C, (e) 600°C, (f) 800°C และ (g) 1000°C

เมื่อเพิ่มอุณหภูมิการเผาไล่สารอินทรีย์ พบว่าความเข้มของพีค SnO₂ มีค่ามากขึ้น ในขณะที่ SnO มีค่าลดลงและไม่ปรากฏใน XRD patterns ที่ทำการเผาตั้งแต่ 600°C ขึ้นไป โดยคาดว่าจะการเปลี่ยนแปลงของความเข้มพีคเกิดจากการแปลงเฟสของ SnO เป็น SnO₂ ซึ่งสอดคล้องกับผล TGA (รูปที่ 4.1) ที่พบการเพิ่มของน้ำหนักในช่วง 350-700°C และงานวิจัยของ Choi และคณะ [8] ที่รายงานว่า SnO จะเริ่มเปลี่ยนเฟสเป็น SnO₂ ที่ 300°C โดยปฏิกิริยาเกิดสมบูรณ์เมื่อเผาที่ 600°C เป็นเวลา 1 ชั่วโมง สำหรับการพบพีคของเฟส SnO₂ ในผงสาร $x = 0$ ที่เผات่ำกว่า 300°C คาดว่าเกิดจาก SnO ส่วนหนึ่งเกิดการแปลงเฟสเป็น SnO₂ ซึ่งสอดคล้องกับงานวิจัยของงานวิจัยของ Majumdar และคณะ [9] ที่รายงานว่า SnO₂ สามารถเกิดได้ที่อุณหภูมิห้อง โดยสารตั้งต้นประเภท Sn^{2+} ดังแสดงในสมการ

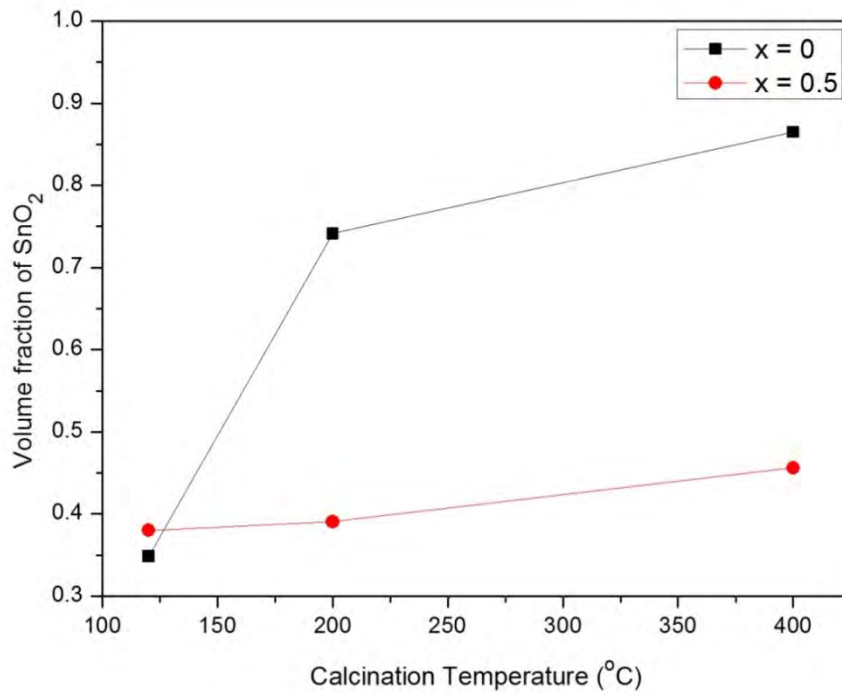




รูปที่ 4.7 XRD patterns ของผงสาร $x = 0.5$ ที่ผ่านการเผาไล่สารอินทรีย์ที่อุณหภูมิต่างๆ เป็นเวลา 2 ชั่วโมง (a) uncalcined, (b) 200°C, (c) 400°C, (d) 500°C, (e) 600°C, (f) 800°C และ (g) 1000°C

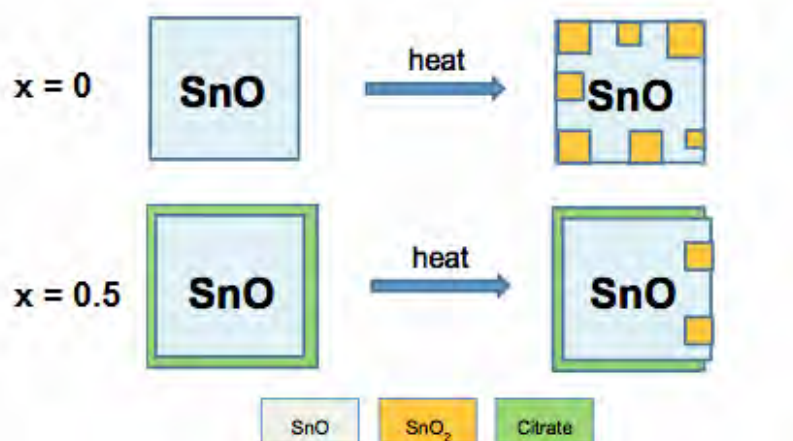
XRD patterns ของผงสารที่เติม citric acid ($x = 0.5$) ถูกแสดงในรูปที่ 4.7 โดยผงสารที่ไม่ผ่านการเผาไล่สารอินทรีย์ประกอบด้วยเฟส SnO และ SnO₂ ในลักษณะเดียวกันกับผงสารที่ไม่เติม citric acid แต่การเปลี่ยนแปลงความเข้มของเฟสทั้งสอง ในช่วงอุณหภูมิต่ำกว่า 500°C เกิดขึ้นเพียงเล็กน้อยเมื่อเทียบกับผงสาร $x = 0$ จากผล TGA ของผงสาร $x = 0.5$ (รูปที่ 4.2) พบว่า การเพิ่มขึ้นของน้ำหนักจะเริ่มที่ประมาณ 480°C ซึ่งมีค่าสูงกว่าผงสาร $x = 0$ (350°C) จึงคาดว่า citric acid จะไปยับยั้งการแปลงเฟสของ SnO โดยการดูดซับบนพื้นผิวของอนุภาค

ปริมาณเฟสสัมพัทธ์ของ SnO₂ สามารถคำนวณได้จากสัดส่วนของพื้นที่ใต้พีค โดยเลือกใช้ระนาบ SnO(101) และ SnO₂(110) รูปที่ 4.8 แสดงความสัมพันธ์ระหว่างปริมาณเฟสสัมพัทธ์ของ SnO₂ และ อุณหภูมิการเผาไล่สารอินทรีย์ โดยพบว่าในช่วง 120 – 400°C ผงสาร $x = 0$ จะมีการเพิ่มขึ้นของปริมาณเฟส SnO₂ สัมพัทธ์อย่างรวดเร็ว แต่ผงสาร $x = 0.5$ เกิดการเปลี่ยนแปลงเพียงเล็กน้อย ซึ่งสนับสนุนแนวคิดที่ว่า citric acid ไปยับยั้งการแปลงเฟสของ SnO ทำให้ปริมาณ SnO₂ สัมพัทธ์ของผงสาร $x = 0.5$ เพิ่มขึ้นเพียงเล็กน้อยเมื่ออุณหภูมิการเผาเพิ่มขึ้น



รูปที่ 4.8 ความสัมพันธ์ระหว่างอัตราส่วนปริมาณเฟส SnO₂ ต่อ SnO ที่อุณหภูมิการเผาไล่สารอินทรีย์ต่างๆ ของผงสาร x = 0 และ 0.5

กลไกยับยั้งการแปลงเฟสของ SnO เป็น SnO₂ ที่คาดว่าจะเกิดขึ้น คือ citric acid แตกตัวเป็น citrate และ ดูดซับอยู่บนพื้นผิวของอนุภาค SnO จึงขัดขวางไม่ให้เกิดปฏิกิริยากับออกซิเจนหรือเกิดได้เพียงเล็กน้อย ส่งผลให้ไม่เกิดการแปลงเฟสเป็น SnO₂ หรือเกิดขึ้นเพียงเล็กน้อย ซึ่งสอดคล้องกับการเปลี่ยนแปลงปริมาณสัมพัทธ์ของ SnO₂ ในรูปที่ 4.8 สำหรับอนุภาคที่ไม่มี citrate ดูดซับ เมื่ออุณหภูมิสูงเพียงพอจะทำให้ SnO แปลงเฟสได้ทันที ทำให้ปริมาณของ SnO₂ เพิ่มขึ้นอย่างรวดเร็วซึ่งสอดคล้องกับรูปที่ 4.8 โดยภาพจำลองลักษณะการแปลงเฟสของ SnO ถูกแสดงในรูปที่ 4.9

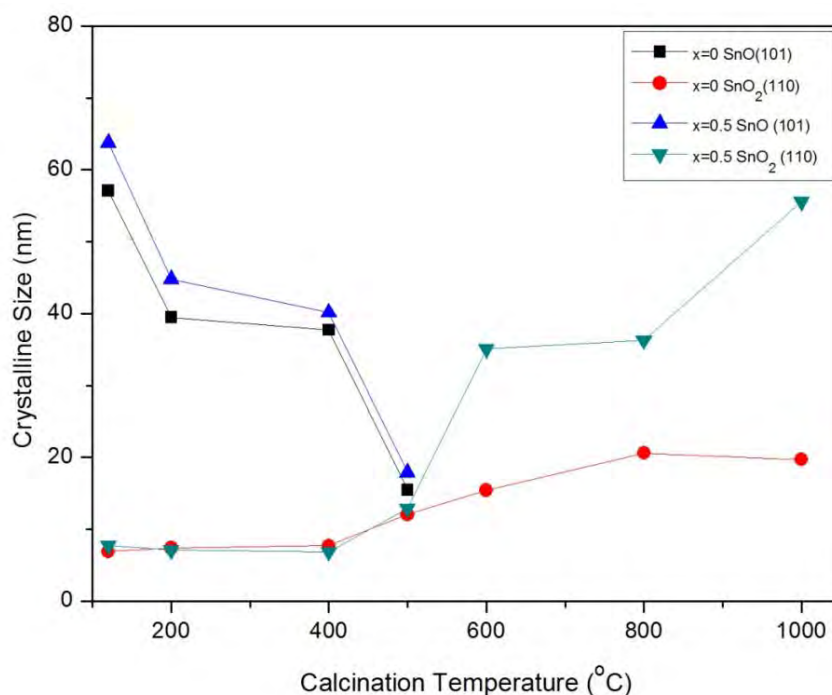


รูปที่ 4.9 ภาพจำลองลักษณะการแปลงเฟสของ SnO ในผงสาร x = 0 และ 0.5

ตารางที่ 4.3 ขนาดผลึกเฉลี่ย (nm) ที่สังเคราะห์โดยวิธีการตกตะกอนเชิงเคมีที่ผ่านการเผาไล่สารอินทรีย์อุณหภูมิต่างๆ

อุณหภูมิ (°C)	x = 0				x = 0.5			
	SnO(101)	SnO ₂ (110)	SnO ₂ (101)	SnO ₂ (200)	SnO(101)	SnO ₂ (110)	SnO ₂ (101)	SnO ₂ (200)
120	57.0	6.9			63.8	7.7		
200	39.5	7.4			44.8	7.1		
400	37.7	7.7			40.2	6.9		
500	15.5	12.1	11.4	14.0	17.7	12.7	26.0	34.9
600		15.4	13.8	13.8		35.1	35.9	34.1
800		20.6	19.8	19.4		36.3	38.4	30.6
1,000		19.7	17.9	14.0		55.6	61.1	45.8

การหาขนาดผลึกเฉลี่ยสามารถคำนวณได้จากสมการของ Scherrer โดยเลือกใช้ FWHM ของพีคที่ทำการศึกษาแล้วในระนาบ (101) ของ SnO และ (110), (101), (200) สำหรับ SnO₂ ดังแสดงค่าในตารางที่ 4.3 ความสัมพันธ์ระหว่างขนาดผลึกเฉลี่ยกับอุณหภูมิการเผาไล่สารอินทรีย์ถูกแสดงในรูปที่ 4.10 พบว่าในช่วง 120 – 500°C การเติม citric acid ไม่ส่งผลต่อขนาดผลึกของ SnO และ SnO₂ โดยขนาดผลึก SnO ของผงสาร x = 0 และ 0.5 จะมีค่าลดลงจนถึง 500°C ซึ่งคาดว่าเกิดจากการแปลงเฟส โดยการเกิดเริ่มจากบริเวณด้านนอกของอนุภาคเข้าสู่แกนด้านใน เนื่องจากปัจจัยเกี่ยวกับการแพร่ของ O₂ สอดคล้องกับวิจัยของ Kolmakov และคณะ [10] ที่รายงานว่า SnO จะแปลงเฟสเป็น SnO₂ โดยเริ่มจากบริเวณพื้นผิวเมื่ออุณหภูมิสูงเพียงพอ

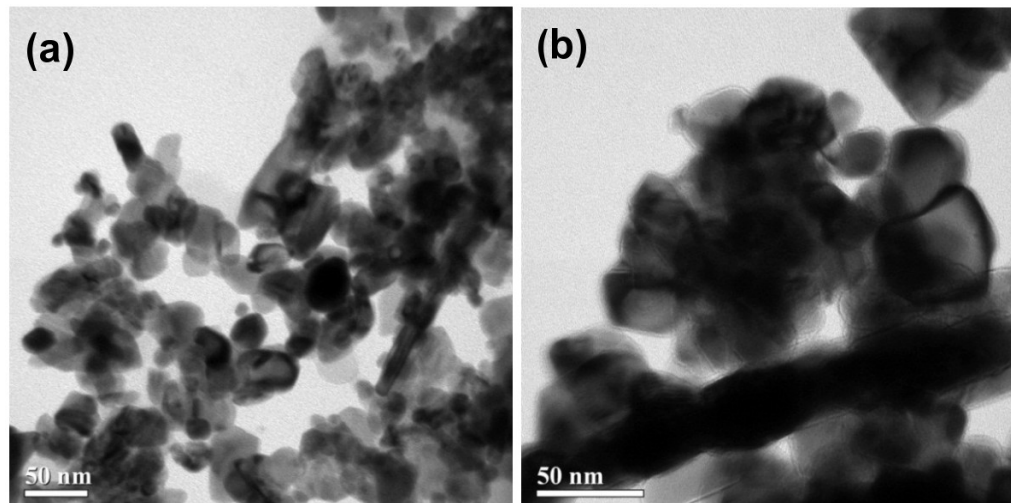


รูปที่ 4.10 ความสัมพันธ์ระหว่างอุณหภูมิการเผาไล่สารอินทรีย์และขนาดผลึกของผงสาร x = 0 และ 0.5 ที่คำนวณจากเฟส SnO และ SnO₂

จากรูปที่ 4.10 พบว่าขนาด SnO_2 เฉลี่ยของผงสารทั้ง 2 องค์ประกอบมีค่าใกล้เคียงกันและเกิดการเปลี่ยนแปลงเพียงเล็กน้อยจนถึง 500°C ซึ่งคาดว่าจะมีสาเหตุมาจากอุณหภูมิในการเผาไหม้สูงพอที่จะทำให้ผลึก SnO_2 โตขึ้นอย่างเห็นได้ชัด และมีการเฉลี่ยกับ SnO_2 ที่เกิดจากการแปลงเฟสของ SnO ซึ่งมีขนาดเล็ก ทำให้ขนาดผลึกเฉลี่ยเกิดการเปลี่ยนแปลงเพียงเล็กน้อย แต่สังเกตพบความแตกต่างของขนาดผลึก เนื่องจากการเติม citric acid ตั้งแต่ 600°C ขึ้นไป โดยขนาดผลึก SnO_2 ของผงสาร $x = 0$ จะมีค่าเพิ่มขึ้นเล็กน้อยจนถึง 1000°C แต่ผงสาร $x = 0.5$ จะมีค่าเพิ่มขึ้นอย่างรวดเร็ว ซึ่งคาดว่าจะเกิดจากการ combustion synthesis ของ citric acid ทำให้เกิดความร้อนและส่งเสริมการโตของ SnO_2 สอดคล้องกับงานวิจัยของ Uchiyama และคณะ [1] ที่รายงานว่า การเติม citric acid ทำให้ขนาดผลึกของ SnO_2 ในระนาบ (110) และ (002) มีค่ามากขึ้น เนื่องจากการเผาไหม้ของ citric acid

4.3 การศึกษาสัณฐานวิทยาของผงอนุภาคนาโนประเภท SnO_2

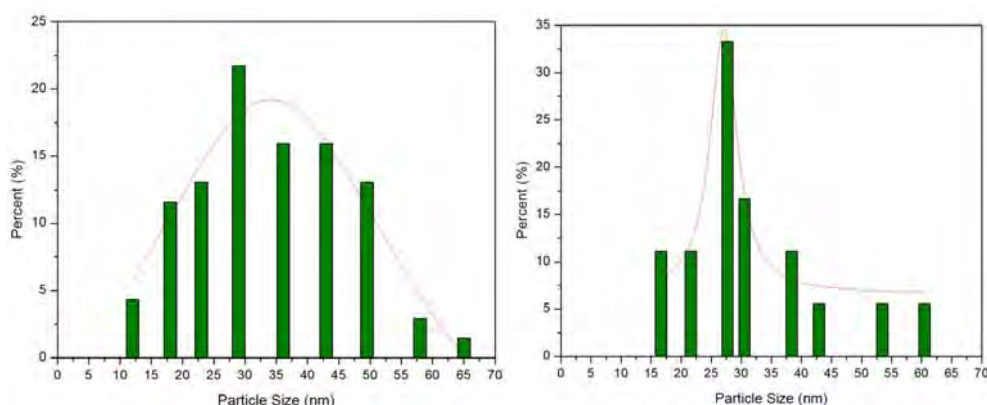
ผงสารทั้ง 2 องค์ประกอบ ($x = 0, 0.5$) ที่ผ่านการเผาไล่สารอินทรีย์ที่ 800°C เป็นเวลา 2 ชั่วโมง ถูกนำไปศึกษาสัณฐานวิทยาของอนุภาคด้วยเทคนิค TEM และทำการวัด characteristic length เพื่อคำนวณหาขนาดอนุภาคเฉลี่ยและเปรียบเทียบกับขนาดผลึกจาก XRD รูปที่ 2.11 แสดงภาพ TEM ของผงสาร $x = 0$ และ 0.5 ที่เผา 800°C เป็นเวลา 2 ชั่วโมง โดยพบว่าอนุภาคของทั้ง 2 องค์ประกอบมีขนาดอยู่ในระดับนาโนเมตรและมีลักษณะค่อนข้างเป็นทรงกลม (equiaxial) สังเกตพบการเกาะกลุ่ม (agglomeration) ของอนุภาค ซึ่งคาดว่าจะเกิดจากอนุภาค มีขนาดเล็ก จึงมีปริมาณพื้นที่ผิวมากกว่า ทำให้ระบบต้องการลดพลังงานเนื่องจากพื้นผิว (surface energy) ซึ่งสามารถทำได้โดยการเชื่อมต่อกันของอนุภาค รวมถึงอาจเกิดจาก partial sintering ระหว่างการเผา calcination ด้วย



รูปที่ 4.11 รูป TEM อนุภาคของผงสารที่ผ่านการเผาไล่สารอินทรีย์ที่ 800°C เป็นเวลา 2 ชั่วโมง (a) $x = 0$ และ (b) $x = 0.5$

การกระจายขนาดอนุภาคของผงสาร $x = 0$ มีค่าอยู่ในช่วง 17 - 60 nm ดังแสดงในรูปที่ 4.12 (ซ้าย) โดยค่าเฉลี่ยของขนาดอนุภาคที่ได้จาก Lorentz fit (จากแผนภูมิในรูปที่ 4.12) คือ 27 nm ค่าเบี่ยงเบนมาตรฐาน (S.D.) เท่ากับ 7 nm และการกระจายขนาดของผงสาร $x = 0.5$ ถูกแสดงในรูปที่ 4.12 (ขวา) โดยมีค่าอยู่ในช่วง 12 - 65 nm และขนาดเฉลี่ยเป็น 34 nm และ S.D. = 12 nm โดยพบว่าการเติม citric acid ทำ

ให้ขนาดอนุภาคเฉลี่ยมีค่ามากขึ้นและค่าการกระจายตัวของขนาดกว้างขึ้นเล็กน้อย ซึ่งสอดคล้องกับผลของขนาดผลึกจาก XRD (ตารางที่ 4.3) และงานวิจัยของ Uchiyama และคณะ [1]



รูปที่ 4.12 แผนภูมิการกระจายตัวของขนาดอนุภาคที่เผาไล่สารอินทรีย์ 800°C เป็นเวลา 2 ชั่วโมง ผงสาร $x = 0$ (ซ้าย) และ $x = 0.5$ (ขวา)

การกระจายตัวของขนาดในผงสาร $x = 0$ ที่แคบกว่าเมื่อเปรียบเทียบกับ $x = 0.5$ ในรูปที่ 4.12 คาดว่าเกิดจากการที่ SnO_2 สามารถแปลงเฟสได้ที่อุณหภูมิต่ำ (300°C) ทำให้ขนาดของ SnO_2 ที่เกิดขึ้นใหม่มีค่าใกล้เคียงกับอนุภาคที่มีอยู่ก่อน แต่ในกรณีของผงสาร $x = 0.5$ การแปลงเฟสของ SnO_2 คาดว่าเกิดขึ้นที่อุณหภูมิมากกว่า 400°C ทำให้อนุภาคของ SnO_2 ที่มีอยู่ก่อน เกิดการโตจนมีขนาดค่อนข้างใหญ่ แต่อนุภาค SnO_2 ที่เกิดขึ้นใหม่มีขนาดเล็ก ขนาดจึงมีความแตกต่างกันมาก ทำให้เมื่อการกระจายตัวของขนาดมีลักษณะที่กว้างกว่า เมื่อเปรียบเทียบกับ $x = 0$

4.4 การเปลี่ยนชนิดของสารเจือ

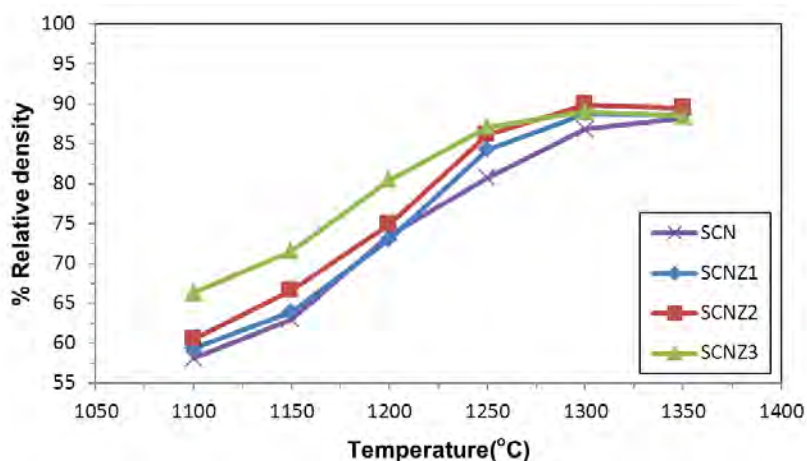
ผู้วิจัยได้มีการเปลี่ยนชนิดของสารเจือ (โดยได้แก่นักวิจัยที่ปรึกษาด้วยวาจา) จาก Ba และ Ti เป็น Zn ซึ่งสารเจือ ZnO ได้ถูกรายงานว่าสามารถปรับปรุงสมบัติของวาริสเตอร์ประเภท SnO_2 ได้ กอปรกับ ZnO มีราคาต่ำกว่า Ba และ Ti อีกทั้งสารตั้งต้นประเภท Ti สำหรับการสังเคราะห์ด้วยวิธีตกตะกอนเชิงเคมี จำเป็นต้องใช้สารประเภท alkoxide ซึ่งมีความว่องไวต่อความชื้น อันจะส่งผลต่อขั้นตอนการสังเคราะห์อนุภาคนาโนของ SnO_2 ที่ได้ศึกษามาก่อนหน้านี้ ส่วน Bi เอง ถึงแม้ว่าจะมีรายงานช่วยปรับปรุงสมบัติ ด้วยขนาดไอออนที่ใหญ่กว่า Sn มาก จึงไม่ควรถูกเรียกว่า “สารเจือ” ดังนั้น ผู้วิจัยจึงเลือกที่จะเจือวัสดุประเภท SnO_2 ด้วยสารทั้งสองนี้ (ZnO และ Bi_2O_3) โดยในทุกชิ้นงานจะมีการเจือ Co อยู่ในปริมาณ 1 mol% เนื่องจาก Co เป็นสปีชีส์ที่จำเป็นสำหรับพฤติกรรมความไม่เป็นเชิงเส้นสำหรับระบบ SnO_2

นอกจากนี้ ผู้วิจัยยังได้ตัดสินใจเติม Nb_2O_5 ในปริมาณ 0.5 mol% (atomic) เนื่องจากระบบที่มีการเติม Co เพียงอย่างเดียวไม่สามารถวัด I-V ได้ (จากข้อจำกัดของเครื่องมือที่ต้องการแรงดันไฟฟ้าที่สูงมาก) โดย Nb ได้ถูกผสมพร้อมกันในกระบวนการตกตะกอนเชิงเคมีในรูปของ Nb_2O_5 และมันจะเข้าเจือภายในผลึกของ SnO_2 ในระหว่างการเผา calcination ซึ่งปริมาณ 0.5 mol% (atomic) ที่เลือกนี้ ได้ถูกตัดสินใจจากการศึกษาปริมาณที่ต่างกัน และพบว่าที่ปริมาณเท่านี้ส่งผลให้ชิ้นงานในระบบ Sn-Co มีความหนาแน่นสูงที่สุด

4.5 ความสามารถในการเผาผนึก (Sinterability)

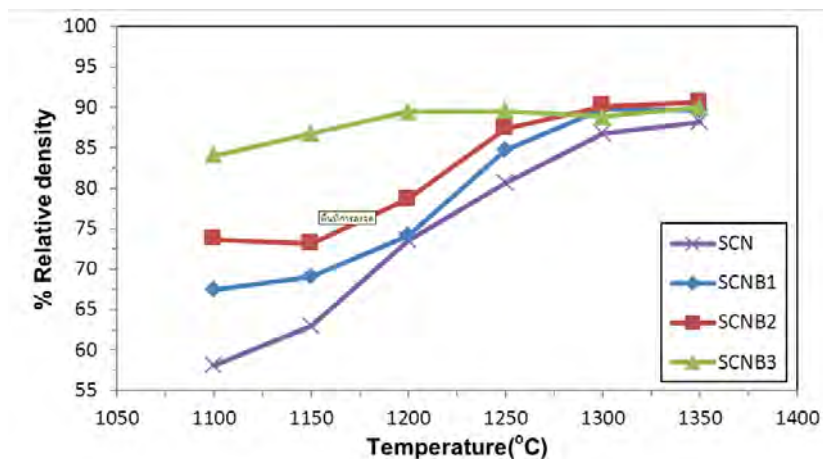
ผงสารที่ถูกเผาไล่สารอินทรีย์ที่ 800°C ได้ถูกนำมาขึ้นรูปอัดเม็ด (เส้นผ่านศูนย์กลาง 6 มม. และหนาประมาณ 2-3 มม.) นำไปเผาผนึกที่อุณหภูมิต่างๆ (เวลาคงที่ที่ 2 ชม.) ได้ผลความหนาแน่นสัมพัทธ์ดัง

แสดงในรูปที่ 4.13 และ 4.14 สำหรับระบบการเจือ Zn (รูปที่ 4.13) พบว่าความหนาแน่นเพิ่มขึ้นเล็กน้อยเมื่อเพิ่มปริมาณของ Zn จาก 0 เป็น 2 atomic% โดยระบบที่ไม่มีการเจือสามารถบรรลุความหนาแน่นสัมพัทธ์สูงสุดที่ 90% เหมือนกับสูตรที่มีการเจือที่ 1350°C แนวโน้มของความสามารถในการเผาผลาญที่สูงขึ้นนี้ก็เกิดขึ้นด้วยในระบบที่มีการเจือ Bi (ในที่นี้ขอใช้คำว่า “การเจือ” เพื่อให้มีความสอดคล้องกับระบบอื่น ถึงแม้ว่าในความเป็นจริง Bi มีขนาดรัศมีไอออนที่ใหญ่กว่า Zn มาก จึงไม่น่าที่จะเข้าไปแทนที่ในตำแหน่งแลตติสของ ZnO ได้ อย่างไรก็ตาม ก็ยังมีรายงานบางฉบับที่ระบุในทางตรงกันข้าม) แต่สิ่งที่โดดเด่นในระบบที่มีการเจือ Bi ก็คือความหนาแน่นสัมพัทธ์ยังคงสูงในระดับใกล้เคียง 90% ที่ 1200°C และยังอยู่ที่ >85% ที่ 1100°C



รูปที่ 4.13 ความหนาแน่นสัมพัทธ์ของชิ้นงาน Sn-Co-Nb-Zn (SCNZ) ที่ถูกเผาผลาญที่อุณหภูมิในช่วง 1100 – 1350°C เป็นเวลาครั้งที่ 2 ชั่วโมง

จากผลการทดลองที่ได้ สำหรับระบบที่มีการเจือ Zn มีความสอดคล้องกับบทความอื่นๆ (แต่องค์ประกอบอื่นๆไม่เหมือนกัน) แต่สำหรับระบบที่มีการเจือ Bi กลับช่วยปรับปรุงความสามารถในการเผาผลาญอย่างเห็นได้ชัด ซึ่งขัดแย้งกับรายงานอื่นๆที่ได้รับการตีพิมพ์ (สำหรับระบบ ZnO นั้น Bi_2O_3 ช่วยลดอุณหภูมิการเผาผลาญโดยการเกิดเฟสของเหลว แต่ในโครงการวิจัยนี้ วัสดุที่ใช้คือ SnO_2 ไม่ใช่ ZnO) โดยความหนาแน่นที่สูงขึ้นนี้ ยังสอดคล้องกับผล I-V ซึ่งมีการเพิ่มขึ้นของ Breakdown voltage อย่างเห็นได้ชัด (ในส่วนสมบัติความไม่เป็นเชิงเส้น (Non-linear Properties)) ดังนั้น ผู้วิจัยจึงตัดสินใจสังเคราะห์สูตรเพิ่มเติมคือ 4 atomic% ของทั้งสองระบบที่มีการเจือ Zn และ Bi รวมถึงจะมีการทดลองเผาผลาญที่อุณหภูมิต่ำกว่า 1100°C เพื่อทดสอบสมมุติฐานว่า ความสามารถในการเผาผลาญของระบบนี้เกิดจากการเกิดเฟสของเหลวประเภท Bi_2O_3 หรือไม่ อย่างไรก็ตาม ปริมาณการเจือจะถูกหยุดไว้ที่ 4 atomic% เนื่องจาก Bi_2O_3 สามารถระเหิด (Volatilization) ได้ที่อุณหภูมิสูง อันอาจเหนี่ยวนำให้เกิดรูพรุนหรือช่องว่างในโครงสร้างจุลภาค ซึ่งไม่เป็นผลดีต่อสมบัติวาริสเตอร์

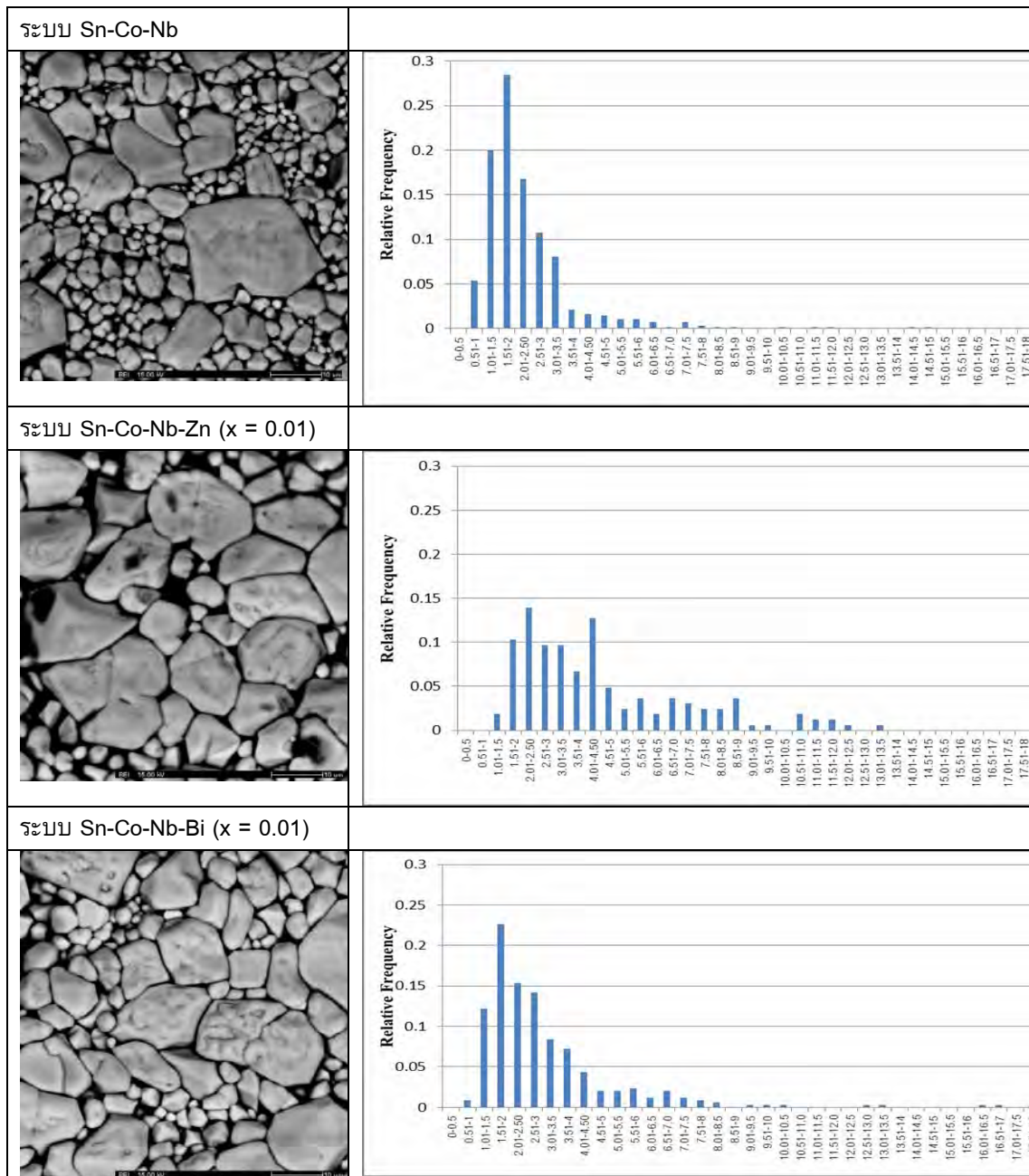


รูปที่ 4.14 ความหนาแน่นสัมพัทธ์ของชิ้นงาน Sn-Co-Nb-Bi (SCNB) ที่ถูกเผาผนึกที่อุณหภูมิในช่วง 1100 – 1350°C เป็นเวลาครั้งที่ 2 ชั่วโมง

4.6 โครงสร้างจุลภาค (Microstructure)

ผู้วิจัยได้พิสูจน์เอกลักษณ์ด้วย SEM สำหรับชิ้นงานทุกสูตร ($x = 0, 0.005, 0.01$ และ 0.02) ที่ถูกเผาผนึกที่ 1350°C เป็นเวลา 2 ชั่วโมง โดยวิเคราะห์ทั้งโหมด SEI และ BEI เพื่อตรวจสอบเฟสต่างๆ ปรากฏว่า SEM-BEI ไม่บ่งชี้ถึงเฟสที่สอง (Secondary phase) ในชิ้นงาน (แม้จะตรวจสอบอย่างละเอียดทั้งบริเวณพื้นผิวและภายในชิ้นงาน) การวิเคราะห์ด้วย EDX ก็ไม่ตรวจพบทั้ง Zn และ Bi ทั้งนี้ อาจเกิดจากปริมาณการเจือที่น้อยกว่าความสามารถในการตรวจวัดของเครื่อง ซึ่งผลดังกล่าวนี้ยังสอดคล้องกับผล XRD ในส่วนการเกิดเฟสอีกด้วย

ตัวอย่างของโครงสร้างจุลภาคของชิ้นงานได้ถูกแสดงในรูปที่ 4.15 โดยเลือกมาเฉพาะชิ้นงานที่ไม่มี การเจือ และที่มีการเจือที่ $x = 0.01$ เท่านั้น (ถูกเผาผนึกที่ 1350°C เป็นเวลา 2 ชั่วโมง) เนื่องจากชิ้นงานสูตรอื่นๆ กำลังอยู่ในระหว่างวิเคราะห์ขนาดเกรน จากรูปที่ 4.15 จะเห็นความแตกต่างอย่างชัดเจนสำหรับขนาดเกรน โดยการเจือทั้ง Zn และ Bi ส่งผลให้เกรนโดยรวมมีขนาดใหญ่ขึ้น บางเกรนมีขนาดถึง $19 \mu\text{m}$ การที่ลักษณะของขนาดเกรนมีการเปลี่ยนแปลงอย่างเห็นได้ชัดนี้อาจบ่งชี้ถึงสมมุติฐานเบื้องต้นในเรื่อง Liquid-phase sintering (จากผลส่วนความสามารถในการเผาผนึก) ซึ่ง Bi_2O_3 เองได้ถูกรายงานสำหรับระบบ ZnO เท่านั้น

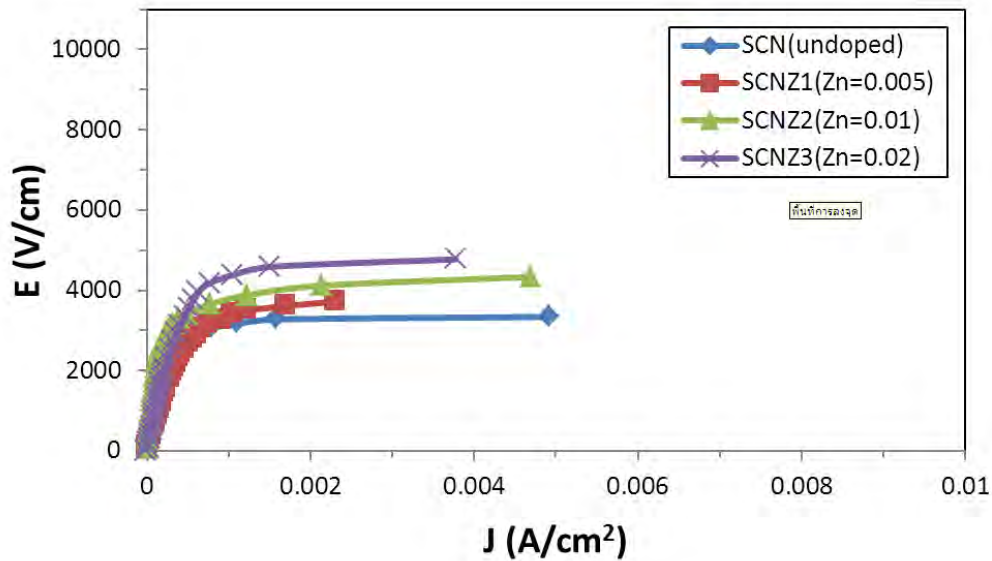


รูปที่ 4.15 โครงสร้างจุลภาค และการกระจายตัวของขนาดเกรน สำหรับชิ้นงานที่ไม่มีการเจือ (บน) มีการเจือ Zn ที่ 1 atomic% (กลาง) และมีการเจือ Bi ที่ 1 atomic% (ล่าง) โดยถูกเผาผืนที่ 1350°C เป็นเวลาครั้งที่ 2 ชั่วโมง

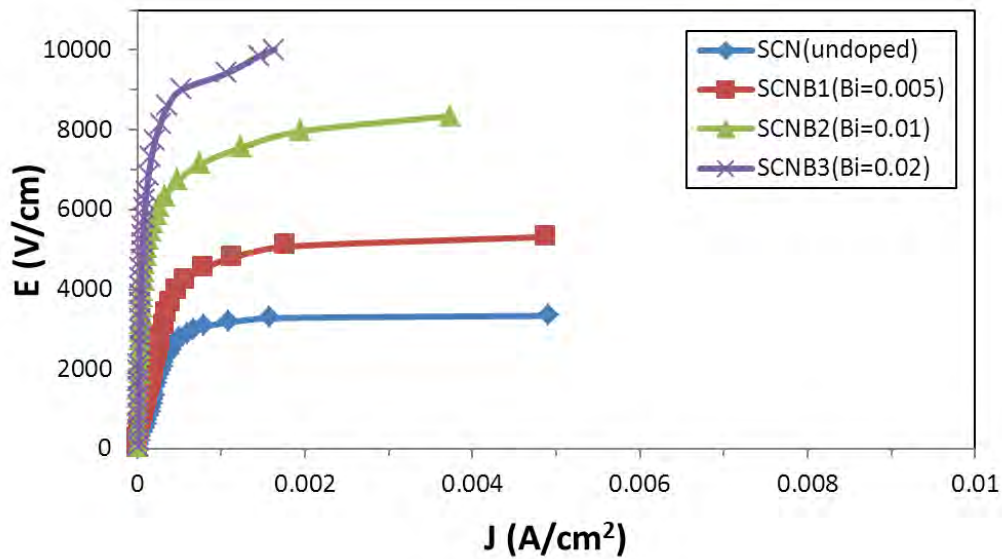
4.7 สมบัติความไม่เป็นเชิงเส้น (Non-linear Properties)

พฤติกรรมวาริสเตอร์ของชิ้นงานทุกสูตรที่ถูกเผาผืนที่ 1350°C ได้ถูกแสดงในรูปที่ 4.16 และ 4.17 ค่า Breakdown voltage (E_b) ที่ 1 mA/cm² ของสูตรการเจือ Zn มีช่วงอยู่ระหว่าง 3000 – 4500 V/cm โดยมีแนวโน้มเพิ่มขึ้นตามปริมาณการเจือ Zn สำหรับสูตรการเจือ Bi ก็มีแนวโน้มเช่นเดียวกัน แต่ค่า E_b เพิ่มขึ้นกว่าสามเท่า (ประมาณ 9500 V/cm ที่ x = 0.02) โดยการปรับปรุงสมบัติความไม่เป็นเชิงเส้นนี้ไม่น่าจะเกี่ยวข้องกับอิทธิพลของสัดส่วนรูพรุน เนื่องจากความหนาแน่นสัมพัทธ์มีค่าใกล้เคียงกันมากสำหรับทุกชิ้นงานที่ถูกวัด I-V ทางผู้วิจัยคาดว่าลักษณะของขนาดเกรนอาจเป็นตัวแปรสำคัญที่ส่งผลต่อพฤติกรรมความไม่เป็นเชิงเส้นโดยเฉพาะค่า E_b ซึ่งการขึ้นกับขนาดเกรน (Grain size dependence) นี้มักจะถูกรายงานในระบบวาริสเตอร์ประเภท ZnO เท่านั้น นอกจากนี้ หากสมมุติฐานของ Liquid-phase sintering เป็นจริง ก็อาจ

เป็นไปได้ว่าชั้นของเหลวบริเวณขอบเกรน (intergranular layer) อาจประพฤติตัวเป็น Schottky barrier ได้ ซึ่งส่งผลให้ค่า E_b เพิ่มขึ้นกว่าสามเท่าในระบบที่มีการเจือ Bi ชี้นงานจากอุณหภูมิการเผาผนึกอื่นๆจะถูกทดสอบ I-V เช่นกัน เพื่อยืนยันแนวโน้มการปรับปรุงสมบัติความไม่เป็นเชิงเส้นนี้



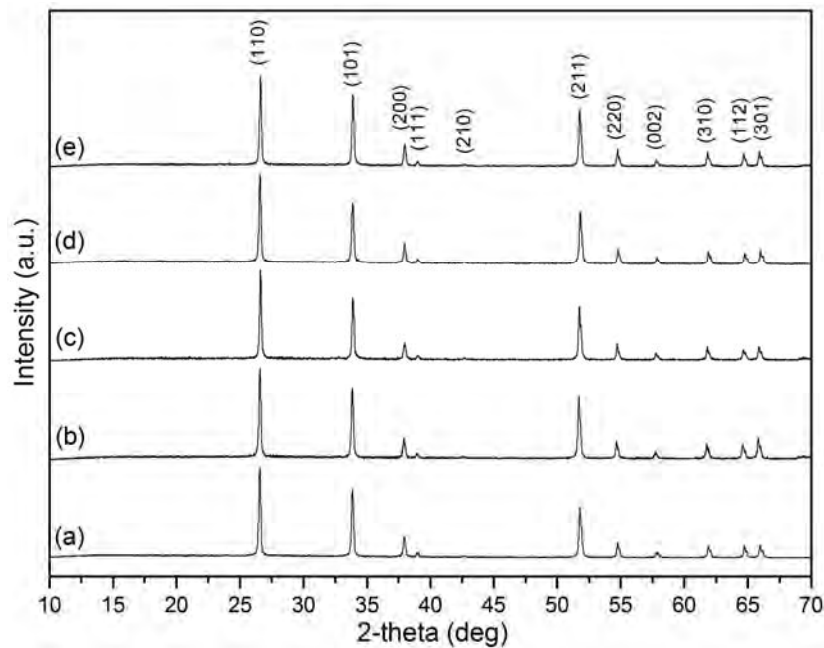
รูปที่ 4.16 พฤติกรรมวาริสเตอร์สำหรับชั้นงานที่มีการเจือ Zn โดยถูกเผาผนึกที่ 1350°C เป็นเวลาคงที่ที่ 2 ชั่วโมง



รูปที่ 4.17 พฤติกรรมวาริสเตอร์สำหรับชั้นงานที่มีการเจือBi โดยถูกเผาผนึกที่ 1350°C เป็นเวลาคงที่ที่ 2 ชั่วโมง

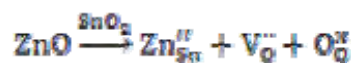
4.8 การเกิดเฟส (Phase formation)

XRD patterns ของชั้นงานในระบบที่มีการเติม ZnO ผ่านการเผาผนึกที่ 1350°C ดังแสดงในรูปที่ 4.18 ปรากฏเพียงพีคของเฟส SnO_2 และไม่พบเฟสที่สองเช่นเดียวกับผงสารที่ผ่านการเผาไล่สารอินทรีย์ โดยมีลักษณะพีคที่แหลมคมกว่า บ่งชี้ถึงระดับความเป็นผลึกที่สูงขึ้นจากการเติบโตของผลึก (เกรน) อย่างมากที่อุณหภูมิสูง



รูปที่ 4.18 XRD patterns ของชั้นงานระบบ SnO₂ ที่มีการเติม ZnO ผ่านการเผาผนึกที่ 1350°C เป็นเวลา 2 ชั่วโมง (a) SCN, (b) SCNZ1, (c) SCNZ2, (d) SCNZ3 และ (e) SCNZ4

ค่าความเครียดในแลตทิซ SnO₂ ที่มีการเติม ZnO อาจเกิดจากสองปัจจัยหลักคือการเปลี่ยนรูปของแลตทิซ (Lattice deformation) จากการปลอมปนด้วยอะตอมแปลกปลอมและความบกพร่องของผลึก (Crystal imperfection) [24,42] โดยผงสารก่อนการเผาผนึกมีขนาดผลึกเฉลี่ยในระดับนาโนซึ่งมีความบกพร่องของผลึกอย่างมาก จากการที่พื้นผิวของผลึกเต็มไปด้วยพันธะที่ไม่ถูกใช้ (Dangling bond) [43] เป็นผลให้เกิดการผ่อนคลาย (Relaxation) และการขยายตัวของแลตทิซหรือระยะห่างระหว่างระนาบของอะตอม อีกทั้งความบกพร่องแบบจุด (Point defect) ที่พื้นผิว เช่น vacancy, การแทรกที่ของสปีซีหลักในที่ว่างระหว่างอะตอม (Self-interstitial) และการหายไปของ Sn-O จากการกลายเป็นไอในระหว่างการเผา นำมาซึ่งความเครียดที่เกิดขึ้น ค่าความเครียดของผงสารในระบบที่มีการเติม ZnO ทุกสูตร มีแนวโน้มลดลงเมื่อเพิ่มปริมาณ ZnO ดังแสดงข้อมูลในตารางที่ 4.4 อาจเป็นผลมาจากการแทนที่ Sn⁴⁺ โดย Zn²⁺ ซึ่งมีขนาดใหญ่กว่าก่อให้เกิดความเครียดในแลตทิซแบบขยายออก (Tensile strain) ที่มีค่าเป็นบวก ในขณะที่เดียวกันการแทนที่ของ Zn²⁺ ก็ทำให้เกิด oxygen vacancy (O²⁻ = 1.40 Å) [40] ในโครงสร้าง SnO₂ ตามสมการที่ 4.4 นั่นคือระบบสามารถเกิดการผ่อนคลายความเครียดได้โดยการเลื่อนอะตอมเข้าหา oxygen vacancy และเกิดความเครียดแบบบีบอัด (Compressive stress) ที่มีค่าเป็นลบ [44-46] นำมาซึ่งค่าความเครียดแบบขยายออกที่ลดต่ำลงตามปริมาณการเติม ZnO



เมื่อทำการเผาผนึกชั้นงานทุกสูตรที่ 1350°C ปรากฏค่าความเครียดในแลตทิซที่แตกต่างกันอย่างมีนัยสำคัญ และมีค่าลดลงอย่างมากเมื่อเทียบกับผงสารก่อนการเผาผนึก เนื่องด้วยการเติบโตและชนกันของผลึก (เกรน) ในระหว่างการเผาผนึกเป็นผลให้เกิดความเครียดแบบบีบอัดที่บริเวณขอบเกรนและหักกลับกับความเครียดแบบขยายออกที่มีในระบบ ประกอบกับกลไกการลดพลังงานพื้นผิวจำเพาะ ส่งผลให้ความบกพร่องที่บริเวณพื้นผิวของผลึกหรือขอบเกรนลดลงอย่างมาก ค่าความเครียดโดยรวมของระบบจึงมีค่าต่ำลงภายหลังการเผาผนึก

ตารางที่ 4.4 ค่าความเครียดในแลตทิซจากการวิเคราะห์ Williamson-Hall ในระบบที่มีการเติม ZnO

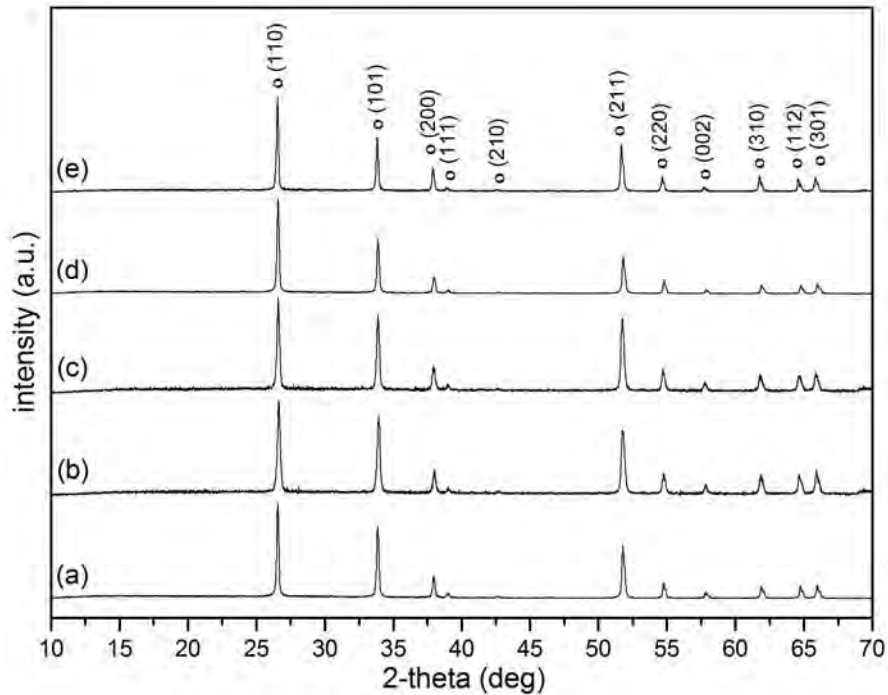
Sample	Lattice strain	
	Calcined 800°C	Sintered 1350°C
SCN (Undoped)	0.0558	0.0013
SCNZ1 (x = 0.005)	0.0439	0.0014
SCNZ2 (x = 0.01)	0.0442	0.0014
SCNZ3 (x = 0.02)	0.0433	0.0012
SCNZ4 (x = 0.04)	0.0394	0.0014

การมีอยู่ของ Zn^{2+} ในโครงสร้างของ SnO_2 สามารถพิจารณาได้จาก lattice constant refinement ด้วยซอฟต์แวร์ CELREF โดยชิ้นงาน SCNZ3 ผ่านการเผาผนึกที่ 1350°C ปรากฏขนาดของหน่วยเซลล์มีการขยายออกเล็กน้อย (0.14%) เมื่อเทียบกับชิ้นงาน SCN ดังแสดงข้อมูล lattice parameters ในตารางที่ 4.5 ซึ่งเป็นการยืนยันการแทนที่ Sn^{4+} (0.69 Å) โดย Zn^{2+} (0.74 Å) อย่างไรก็ตาม สัดส่วน a/c มีค่าคงเดิม นั่นคือไม่มีการเปลี่ยนแปลง tetragonality และ unit cell มีการขยายตัวออกในสัดส่วนคงที่

ตารางที่ 4.5 ค่า lattice parameter ของชิ้นงานระบบ SnO_2 ที่มีการเติม ZnO ผ่านการเผาผนึกที่ 1350°C เป็นเวลา 2 ชั่วโมง

Sample	a (Å)	c (Å)	a/c	Unit cell volume (Å) ³
SCN (Undoped)	4.7434	3.1890	1.4874	71.674
SCNZ3 (x = 0.02)	4.7448	3.1899	1.4874	71.714

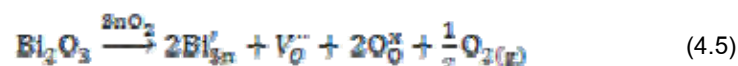
XRD patterns ของชิ้นงานในระบบที่มีการเติม Bi_2O_3 ผ่านการเผาผนึกที่ 1350°C ดังแสดงในรูปที่ 4.19 ปรากฏเพียงพีคของเฟส SnO_2 และไม่พบเฟสที่สองเช่นเดียวกับผงสารที่ผ่านการเผาไล่สารอินทรีย์ โดยมีลักษณะพีคที่แหลมคมกว่า บ่งชี้ถึงระดับความเป็นผลึกที่สูงขึ้นจากการเติบโตของผลึก (เกรน) อย่างมากที่อุณหภูมิสูง



รูปที่ 4.19 XRD patterns ของชิ้นงานระบบ SnO_2 ที่มีการเติม Bi_2O_3 ผ่านการเผาผนึกที่ 1350°C เป็นเวลา 2 ชั่วโมง (a) SCN, (b) SCNB1, (c) SCNB2, (d) SCNB3 และ (e) SCNB4

ปัจจัยสำคัญที่อาจก่อให้เกิดความเครียดในแลตทิซ SnO_2 ที่มีการเติม Bi_2O_3 คือค่าคงที่แลตทิซที่หลากหลายเนื่องจากความบกพร่องของผลึก (Crystal imperfection) [24] เนื่องจากที่พื้นผิวของผลึกในระดับนาโนเต็มไปด้วยจุดบกพร่อง (Defect) ของผลึก เช่น vacancy, การแทรกที่ของสปีชีส์หลักในที่ว่างระหว่างอะตอม (Self-interstitial) และการหายไปของ Sn-O จากการกลายเป็นไอในระหว่างการเผา และพันธะที่ไม่ถูกใช้ (Dangling bond) [43] นำมาซึ่งการขยายตัวของ unit cell หรือระยะห่างระหว่างระนาบของอะตอม (Relaxation) จึงมีความเป็นไปได้ที่ Bi^{3+} บางส่วนจะสามารถแทนที่ Sn^{4+} ในโครงสร้างผลึกที่พื้นผิวและก่อให้เกิดความเครียดแบบขยายออก (Tensile strain)

ค่าความเครียดของผงสารในระบบที่มีการเติม Bi_2O_3 ทุกสูตร มีค่าลดลงตามปริมาณการเติมที่มากขึ้นอาจเป็นผลมาจากการที่ในระบบมีเฟสของเหลวที่เพิ่มมากขึ้น ซึ่งสนับสนุนการแพร่ทำให้ผลึกมีขนาดและความสมบูรณ์เพิ่มขึ้น เมื่อทำการเผาผนึกชิ้นงานทุกสูตรที่ 1350°C ปรากฏค่าความเครียดที่มีค่าลดลงอย่างมากเมื่อเทียบกับผงสาร เนื่องด้วยความบกพร่องที่บริเวณพื้นผิวของผลึกหรือขอบเกรนที่ลดลง จากการเติบโตและเชื่อมตัวกันของผลึกโดยกลไกการลดพลังงานพื้นผิวจำเพาะในระหว่างการเผาผนึก ประกอบกับการชนกันของผลึก (เกรน) ในระหว่างการเผาผนึกเป็นผลให้เกิดความเครียดแบบบีบอัดที่บริเวณขอบเกรนและหักลบกับความเครียดแบบขยายออกที่มีในระบบ ค่าความเครียดมีแนวโน้มเพิ่มสูงขึ้นตามปริมาณการเติม Bi_2O_3 ซึ่งอาจเกิดจากสองปัจจัยคือการแทนที่ของ Bi^{3+} ส่วนน้อยในโครงสร้างผลึกที่พื้นผิว ซึ่งสอดคล้องกับรายงานของ Pianaro *et al.* [21] ที่กล่าวถึงการเกิดสารละลายของแข็ง $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-SnO}_2$ ดังแสดงในสมการ และความแตกต่างของปริมาตรแลตทิซ (Lattice misfit) ระหว่างเฟสหลักกับเฟสขนาดเล็กของสารประกอบประเภท Bi-Sn-O โดยไม่สามารถตรวจพบภายใต้ขีดจำกัดของเครื่อง XRD



ตารางที่ 4.6 ค่าความเครียดในแลตทิซจากการวิเคราะห์ Williamson-Hall ในระบบที่มีการเติม Bi₂O₃

Sample	Lattice strain	
	Calcined 800°C	Sintered 1350°C
SCN (Undoped)	0.0558	0.0013
SCNB1 (x = 0.005)	0.0405	0.00013
SCNB2 (x = 0.01)	0.0361	0.00036
SCNB3 (x = 0.02)	0.0345	0.00086
SCNB4 (x = 0.04)	0.0209	0.00094

Lattice parameters ของชิ้นงาน SCNB3 ที่ผ่านการเผาผนึกที่ 1350°C ดังแสดงข้อมูลในตารางที่ 4.7 ซึ่งให้เห็นถึงการเพิ่มขึ้นของปริมาตร unit cell เมื่อเทียบกับชิ้นงาน SCN ซึ่งอาจสามารถยืนยันการแทนที่ของ Bi³⁺ ในโครงสร้าง SnO₂ บริเวณพื้นผิวของผลึกซึ่งระนาบของอะตอมมีการผ่อนคลายและขยายออก (Relaxation) อีกทั้งสัดส่วนค่าคงที่แลตทิซ a/c (Tetragonality) มีค่าเพิ่มขึ้น นั่นคือ unit cell โดยรวมมีส่วนการขยายออกไปทางด้าน a

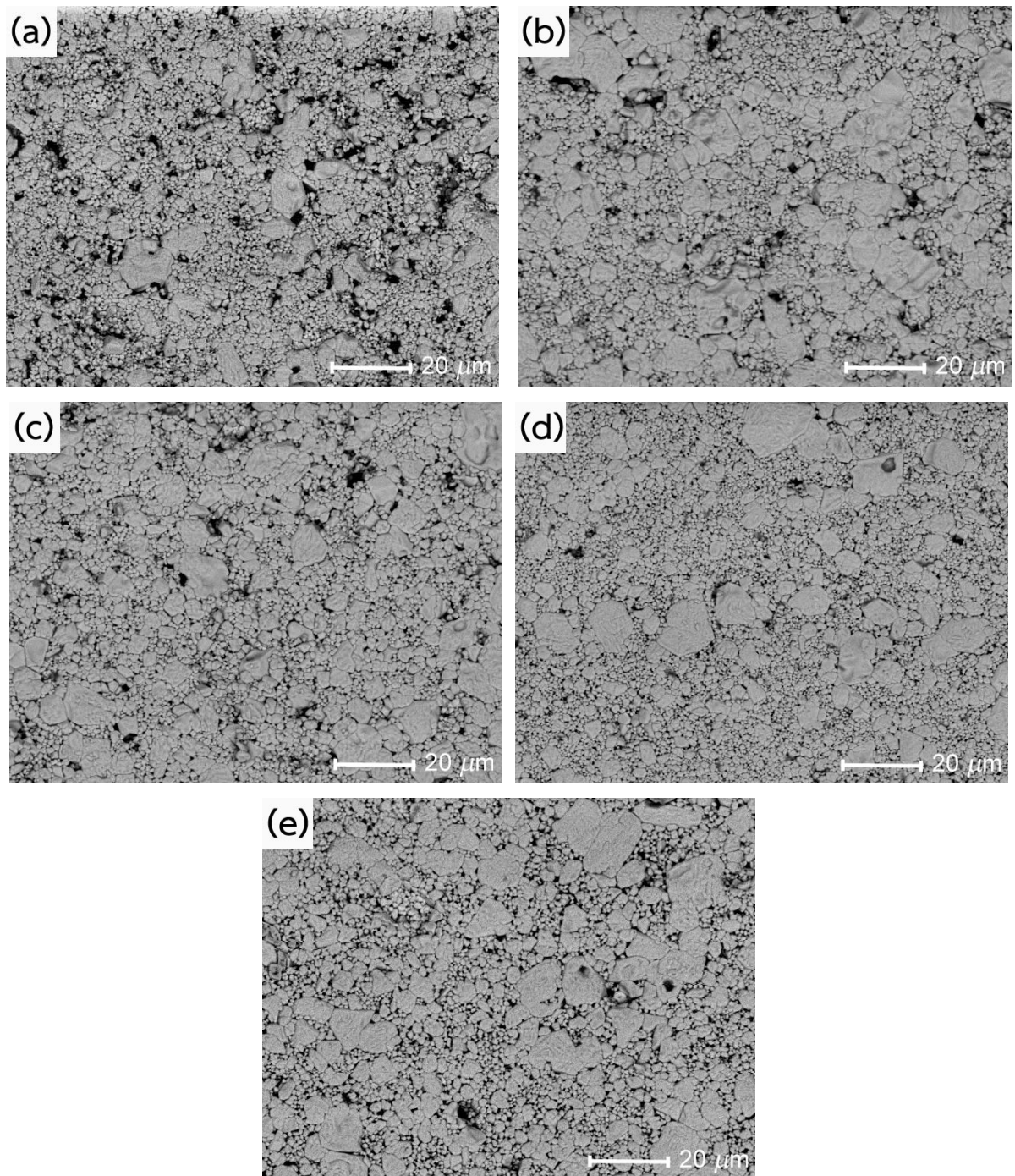
ตารางที่ 4.7 ค่า lattice parameters ของชิ้นงานระบบ SnO₂ ที่มีการเติม Bi₂O₃ ผ่านเผาผนึกที่ 1350°C เป็นเวลา 2 ชั่วโมง

Sample	a (Å)	c (Å)	a/c	Lattice volume (Å) ³
SCN (Undoped)	4.7434	3.1890	1.4874	71.674
SCNB3 (x = 0.02)	4.7451	3.1887	1.4881	71.693

4.9 โครงสร้างจุลภาค (เพิ่มเติม)

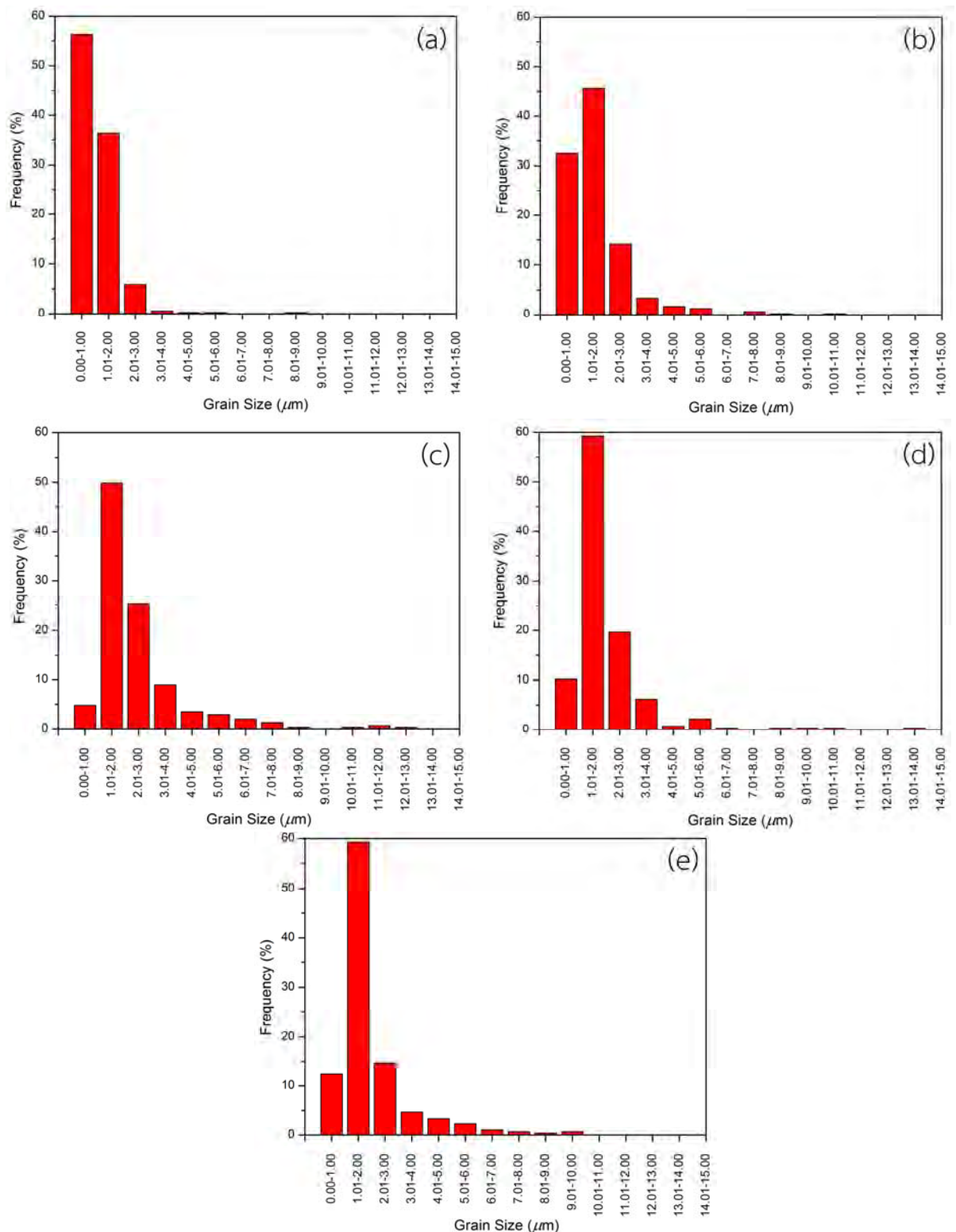
ผู้วิจัยได้ตรวจสอบโครงสร้างจุลภาคเพิ่มเติม โดยศึกษาผลของปริมาณสารเจือต่อลักษณะของเกรน โดยเฉพาะขนาดเกรนเฉลี่ยซึ่งได้ถูกรายงานว่าส่งผลต่อสมบัติการสแต็คเกอร์ นอกจากนี้ ยังได้มีการวิเคราะห์การกระจายตัวของขนาดเกรนเพื่อนำมาพิจารณาในเบื้องต้นถึงกลไกการเผาผนึกสำหรับระบบที่ศึกษานี้

โครงสร้างจุลภาคของชิ้นงานประเภท SnO₂ ที่มีการเติม ZnO ผ่านการเผาผนึกที่ 1250°C เป็นเวลา 2 ชั่วโมง ดังแสดงในรูปที่ 4.20 ปรากฏเกรนที่มีรูปร่างแบบ isotropic โดยมีลักษณะการกระจายตัวของเกรนขนาดเล็กล้อมรอบขนาดใหญ่ และมีลักษณะเป็น Bimodal อาจเกิดจากกระบวนการเกิดเฟสของเหลวในระหว่างกระบวนการเผาผนึกส่งผลต่อการแพร่ เป็นผลให้เกิดการโตอย่างรวดเร็วของเกรนโดยกระบวนการ Oswald ripening นอกจากนี้ชิ้นงาน SCN (รูปที่ 4.20(a)) แสดงความพรุนตัวอย่างมากเมื่อเทียบกับชิ้นงานอื่นๆ ที่เติม ZnO ซึ่งสอดคล้องกับผลความหนาแน่นสัมพัทธ์



รูปที่ 4.20 รูป SEM (BEI mode) ของชิ้นงานที่มีการเติม ZnO ที่ถูกเผาผนึกที่ 1250°C เป็นเวลา 2 ชั่วโมง (a) SCN, (b) SCNZ1, (c) SCNZ2, (d) SCNZ3 และ (e) SCNZ4

ในการศึกษาโครงสร้างจุลภาคของชิ้นงานที่ถูกเผาผนึกที่ 1250°C แสดงขนาดเกรนที่แตกต่างกัน ดังรูปที่ 4.20 ซึ่งสามารถศึกษาลักษณะการกระจายตัวของขนาดเกรน ดังรูปที่ 4.21 โดยทุกสูตรมีการกระจายตัวไม่เป็นแบบปกติ ซึ่งมีลักษณะกราฟเบ้ขวาเนื่องจากค่าเฉลี่ยมากกว่าค่ามัธยฐานและค่าฐานนิยม จากการคำนวณค่าเฉลี่ยจากกราฟพบว่าขนาดเกรนเฉลี่ยของชิ้นงานทุกสูตรอยู่ในช่วง $1.80 \pm 0.47 \mu\text{m}$ แต่อย่างไรก็ตามเมื่อเปรียบเทียบชิ้นงาน SCN กับชิ้นงานอื่น ๆ ที่มีการเติม ZnO ปรากฏลักษณะของขนาดเกรนที่ใหญ่ขึ้นตามปริมาณการเติม ZnO ซึ่งสอดคล้องกับรายงานของ He *et al.* [19] ที่กล่าวถึงการเกิด oxygen vacancies จากการแทนที่ของ Zn^{2+} ในแลตทิซ SnO_2 ช่วยส่งเสริมการแพร่และการเติบโตของเกรนที่สูงยิ่งขึ้น

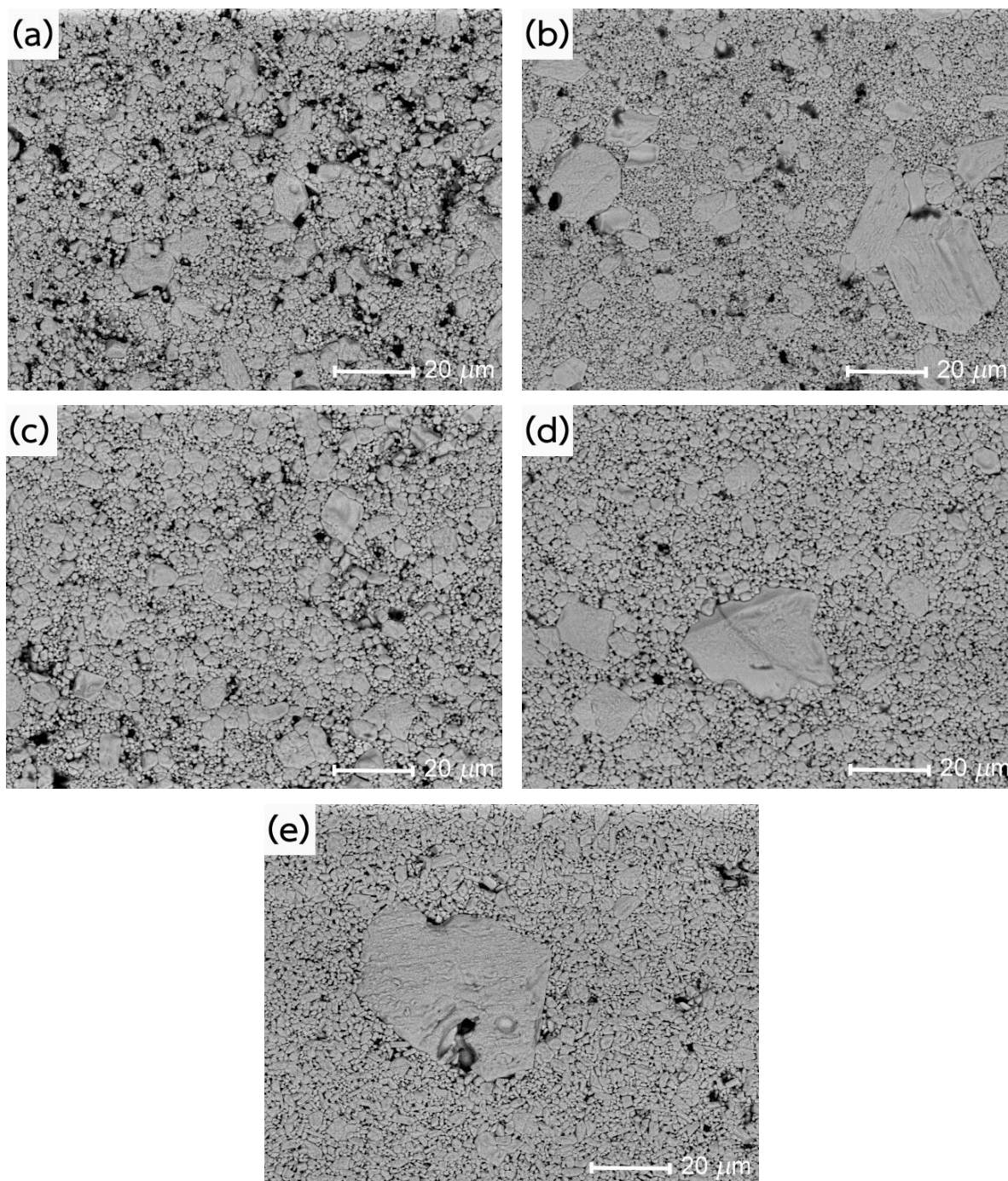


รูปที่ 4.21 การกระจายตัวของขนาดเกรนของชิ้นงานที่มีการเติม ZnO ที่ถูกเผาผนึกที่ 1250°C เป็นเวลา 2 ชั่วโมง (a) SCN, (b) SCNZ1, (c) SCNZ2, (d) SCNZ3 และ (e) SCNZ4

โครงสร้างจุลภาคของชิ้นงานประเภท SnO_2 ที่มีการเติม Bi_2O_3 ผ่านการเผาผนึกที่ 1250°C เป็นเวลา 2 ชั่วโมง ดังแสดงในรูปที่ 4.22 ปรากฏรูปร่างเกรนแบบ isotropic ในชิ้นงานทุกสูตร แต่อย่างไรก็ตามชิ้นงาน SCN4 แสดงลักษณะเกรนแบบแท่ง (Rod-like) ปะปนอยู่ ซึ่งอาจเกิดการมีอยู่ของเฟสของเหลว

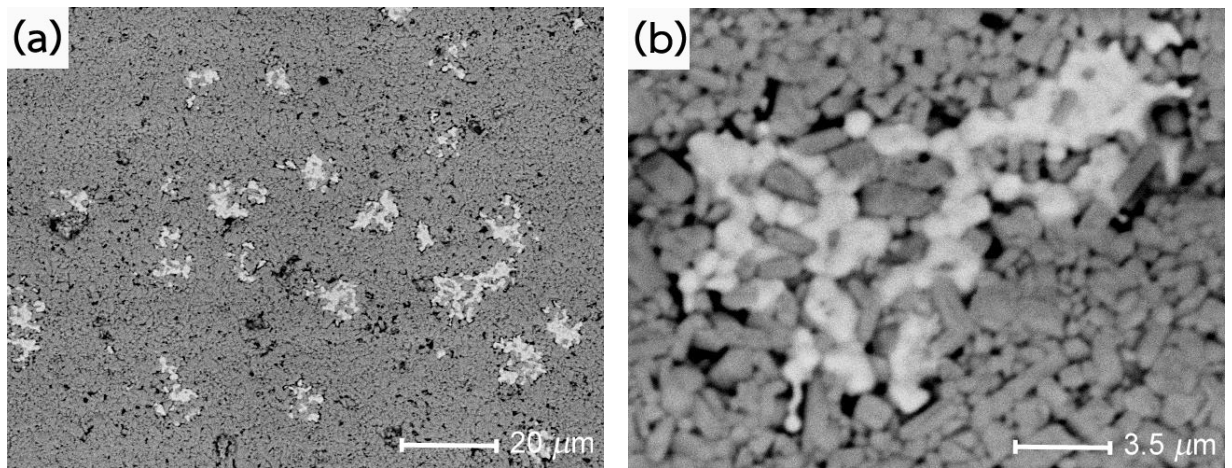
ประเภท Bi-O ที่ช่วยสนับสนุนการขนถ่ายมวลและการเติบโตของเกรนอย่างผิดปกติ (Abnormal grain growth) ทำให้มีความแตกต่างของขนาดเกรน ซึ่งมีลักษณะเป็น Bimodal อาจเป็นผลจากการโตอย่างรวดเร็วของเกรนโดยกระบวนการ Oswald ripening

เมื่อเปรียบเทียบชิ้นงาน SCN กับชิ้นงานที่มีการเติม Bi_2O_3 พบว่าการเพิ่มปริมาณ Bi_2O_3 ส่งผลต่อขนาดเกรนที่เพิ่มขึ้นและความพรุนตัวที่ต่ำลงเช่นเดียวกับ งานวิจัยของ Yongvanich *et al.*, Pianaro *et al.* และ Castro *et al.* [11,21,22] โดยรูพรุนที่พบในเกรนขนาดใหญ่อาจเกิดจากการระเหยของเฟสของเหลวในระหว่างการเผาผนึก



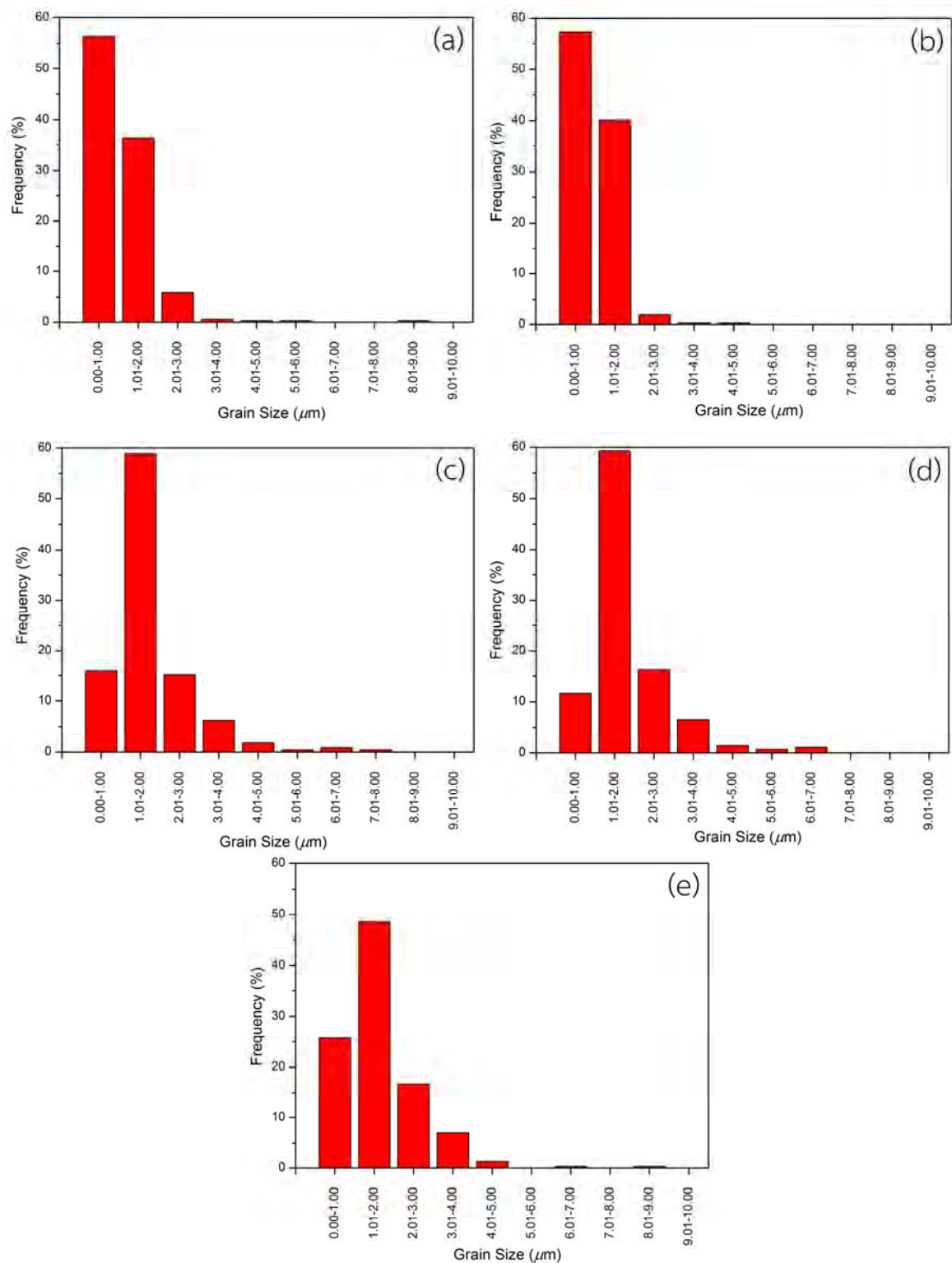
รูปที่ 4.22 รูป SEM (BEI mode) ของชิ้นงานที่มีการเติม Bi_2O_3 ที่ถูกเผาผนึกที่ 1250°C เป็นเวลา 2 ชั่วโมง (a) SCNB, (b) SCNB1, (c) SCNB2, (d) SCNB3 และ (e) SCNB4

โครงสร้างจุลภาคของชิ้นงาน SCNB4 ($x = 0.04$) ผ่านการเผาผนึกที่ 1150°C เป็นเวลา 2 ชั่วโมง ถูกแสดงในรูปที่ 4.23 ปรากฏกลุ่มก้อนของเฟสสีขาวอยู่ทั่วโครงสร้างจุลภาค ซึ่งคาดว่าเป็นสารประกอบประเภท Bi-O อย่างไรก็ตาม ไม่พบเฟสสีขาวในรูป SEM ของชิ้นงานเผาผนึกที่ 1250°C (รูปที่ 4.22) จึงมีความเป็นไปได้ที่เฟสดังกล่าวเกิดการระเหยในระหว่างการเผาผนึกและการกัดชิ้นงานด้วยความร้อน (Thermal etching)



รูปที่ 4.23 รูป SEM (BEI mode) ของชิ้นงาน SCNB4 ที่ถูกเผาผืนที่ 1150°C เป็นเวลา 2 ชั่วโมง (a) กำลังขยาย 1000 เท่า และ (b) บริเวณแฟลชีขาว กำลังขยาย 6000 เท่า

การกระจายตัวของขนาดเกรนของชิ้นงานที่มีการเติม Bi_2O_3 ผ่านการเผาผืนที่ 1250°C เป็นเวลา 2 ชั่วโมง ถูกแสดงในรูปที่ 4.24 ปรากฏลักษณะการกระจายตัวที่คล้ายคลึงกันในชิ้นงานทุกสูตร โดยไม่เป็นการกระจายแบบปกติ ซึ่งมีลักษณะกราฟเบ้ขวาเนื่องจากค่าเฉลี่ยมากกว่า ค่ามัธยฐานและค่าฐานนิยม จากการคำนวณค่าเฉลี่ยของขนาดเกรนจากกราฟพบว่า SCN และ SCNB1 มีค่าประมาณ $1\ \mu\text{m}$ แต่ชิ้นงาน SCNB2, SCNB3 และ SCNB4 มีค่าประมาณ $1.7\ \mu\text{m}$ อาจเนื่องจากปริมาณเฟสของเหลวที่เกิดขึ้นในชิ้นงาน SCNB1 มีเพียงเล็กน้อย และเมื่อปริมาณ Bi_2O_3 เพิ่มขึ้น ส่งผลต่อลักษณะการกระจายตัวที่กว้างขึ้นโดยมีแนวโน้มไปทางขนาดเกรนที่ใหญ่



รูปที่ 4.24 การกระจายตัวของขนาดเกรนของชิ้นงานที่มีการเติม Bi_2O_3 ที่ถูกเผาผนึกที่ 1250°C เป็นเวลา 2 ชั่วโมง (a) SCN, (b) SCNB1, (c) SCNB2, (d) SCNB3 และ (e) SCNB4

5. สรุปผล

การเติม Zn และ Bi ลงในวัสดุประเภท SnO_2 ที่ถูกเจือด้วย CoO และ Nb_2O_5 ซึ่งถูกสังเคราะห์ด้วยวิธีการตกตะกอนร่วมเชิงเคมี (ยกเว้น Nb_2O_5) สามารถปรับปรุงความสามารถในการเผาไหม้จากการเพิ่มการขนถ่ายมวลผ่านในกลไกการเผาไหม้ โดย oxygen vacancies ที่เกิดขึ้นจากการแทนที่ของ Zn^{2+} ในแลตทิซ SnO_2 และการเกิดเฟสของเหลวของสารประกอบประเภท Bi-O การเพิ่มปริมาณ Zn ส่งผลให้โครงสร้างจุลภาคมีลักษณะเป็น Bimodal และมีขนาดเกรนที่ใหญ่ขึ้น ชิ้นงานที่มีถูกเผาไหม้ที่ 1250°C พบปริมาณการเติมที่เหมาะสมสำหรับสมบัติไฟฟ้าที่ดีที่สุดในชิ้นงาน SCNZ3 ($\alpha = 18.9$, $E_b = 6083 \text{ V/cm}$ และ $I_f = 165 \mu\text{A/cm}^2$) ค่า α ที่สูงนี้สามารถอธิบายได้โดยตำหนิในโครงสร้างผลึกที่เกิดจากการแทนที่ของ Zn ซึ่งเกี่ยวข้องกับการก่อตัวของ Schottky barrier ที่บริเวณขอบเกรน ส่วนการเพิ่มปริมาณ Bi ทำให้เกิดการโตของเกรนแบบผิดปกติ เนื่องจากเฟสของเหลวที่เกิดขึ้น ปริมาณ Bi ที่เหมาะสมสำหรับชิ้นงานที่ถูกเผาไหม้ที่ 1250°C คือ SCNB3 ($\alpha = 10.5$, $E_b = 8182 \text{ V/cm}$ และ $I_f = 66 \mu\text{A/cm}^2$) ซึ่งอาจเกี่ยวกับความหนาของชั้นสารประกอบประเภท Bi-O ที่เย็นตัวลงบริเวณระหว่างเกรน

ภาคผนวก

ผลการวิจัยจากโครงการนี้ได้ถูกเผยแพร่ในงานประชุมวิชาการ และอยู่ในระหว่างการเตรียมตีพิมพ์ในวารสารต่างๆ (ISI) คือ

เรื่องที่ 1 Synthesis of Cobalt-Doped SnO_2 Nanoparticles by Chemical Precipitation with Chelation
ได้รับการตอบรับการตีพิมพ์ในวารสาร Integrated Ferroelectrics (ISI database) ตามเอกสารแนบ

เรื่องที่ 2 Enhancement of non-linear properties in SnO_2 varistors by ZnO doping
กำลังเตรียมจัดส่งไปที่วารสาร Ceramics International (ISI database)

เรื่องที่ 3 (ร่าง) Effect of Bi_2O_3 on the microstructure and varistor properties of SnO_2 -based ceramics
กำลังอยู่ในระหว่างการเขียน Manuscript

Synthesis of Cobalt-Doped SnO₂ Nanoparticles by Chemical Precipitation with Chelation

Shortened version: Synthesis of SnO₂ Nanoparticles

Niti Yongvanich^{1,a}, Santi Maensiri²

¹ Materials Science and Engineering, Faculty of Engineering and Industrial Technology, Silpakorn University, Nakornpathom 73000 Thailand

² Department of Physics, Faculty of Science
Suranaree University of Technology, Nakorn Ratchasima 30000 Thailand
niti.yongvanich@gmail.com (corresponding author)

Keywords: Nanoparticle, Tin dioxide, Precipitation, Chelation, Citric acid.

Abstract

The greenness of a chemical precipitation process was attempted in the synthesis of SnO₂ nanoparticles through the use of safe, environmental-benign citric acid as a chelating agent. Thermogravimetric Analysis (TGA) of the precipitates was used to study thermal decomposition. Presence of functional groups was examined by Fourier Transform Infrared Spectroscopy (FTIR). Negligible traces of functional groups were detected after calcination at 800 °C. Phase formation and the degree of crystallinity were probed by X-ray Diffraction (XRD). The process with chelation by citric acid resulted in larger crystallite sizes compared to those from the non-chelated system. The morphology of the nanoparticles was investigated by Transmission Electron Microscopy (TEM). Although the SnO₂ phase could not be obtained at ambient temperature due to oxidative constraint, chelation by citric acid did indeed reduce the calcination temperature required for the change in the oxidation number and thus emergence of the SnO₂ phase. Such results could be indicative of lessened energy requirement in the synthesis of SnO₂ nanoparticles.

Introduction

Tin dioxide (SnO₂) has a rutile-type crystalline structure with an n-type wide band gap of 3.5 – 3.8 eV [1-4]. Due to its physical, chemical, electronic and optical properties, it is of great interest for many applications [5-7]. Interesting properties have emerged when this oxide is in a nanoscale range. Synthesis of SnO₂ nanoparticles have been reported mostly on chemical routes, such as

liquid-mix technique [8], precipitation [1,2,5,7], hydrothermal [3,4] and sol-gel [6,9]. Among these methods, chemical precipitation is capable of yielding a large amount of powders at once and at a reasonable cost [5]. However, obtainment of powders with high surface area is complicated by the irregular particle morphology, large particle size distribution and the high tendency to agglomerate [1,5]. To overcome these problems, chemical surface modification has been reported to result in redispersible nanoscaled powders [9]. The adsorption of organic molecules on the surface of crystallites was stated to affect both nucleation and growth of crystals; such controlled mechanism holds promise for the synthesis of SnO_2 nanoparticles [4]. The degree of crystallinity was used to quantify the efficacy of this synthetic methodology. The starting precursor in this study was $\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ which is cheaper than other precursors. Citric acid was selected instead of other inorganic, toxic-prone substances for the complexation of the Sn species. In this paper, the synthesis of SnO_2 nanoparticles by using citric acid as a surface-modifying or chelating agent via chemical precipitation was reported.

Experimental

Reagent-grade $\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ and $(\text{CH}_3\text{COO})_2\text{Co} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ were mixed in a 1M aqueous solution in the mole ratio of 0.99:0.01. Citric acid was then added in different mole fractions relative to the atomic mole of cations ($x = 0 - 0.5$). Precipitation was induced by addition of 1M NaOH till the pH reached the value of 10. The system was stirred for 1 hour and dried at 120°C . The precipitates were washed with distilled water five times to remove unwanted chloride ions and other anions. AgNO_3 was added to the supernatant solution to test complete removal of Cl^- . The precipitates were then pelletized at 200 MPa and calcined in air at various temperatures for 2 hours. Thermal decomposition and removal of functional groups was examined by Thermogravimetric analysis (TGA) and Fourier transform infrared spectroscopy (FTIR). Phase formation was investigated by X-ray diffraction (XRD). The Scherrer's formula was used to calculate the average crystallite size. The morphology of the obtained nanoparticles was studied by Transmission electron microscopy (TEM).

Results and Discussion

The TGA curve of the precipitates ($x = 0$) is shown in Figure 1 (left). The chelated system possessed the same trend. The initial weight loss below 100 °C indicates the evaporation of H₂O whereas desorption of chemically adsorbed H₂O on the surface was observed between 100 and 200 °C. The intermediate range (200 – 350 °C) was caused by decomposition of organics such as acetates present in the precursor mixture [4]. The total weight loss of approximately 0.7% was immediately followed by a sharp increase in weight from 350 °C to 750 °C. This anomaly can be attributed to the phase transformation of SnO into SnO₂ via oxidation process [7]. Since no weight change was detected after 750 °C, calcination of the precipitates was carried out at 800 °C.

Thermal decomposition of organics was reconfirmed by FTIR in Figure 1 (right). Both uncalcined and calcined powders contained quite similar peak positions. OH-stretching and OH-bending at 3450 and 1630 cm⁻¹ were observed in all with decreasing intensity at higher calcination temperatures. This reduction in the OH species was also evidenced by gradual disappearance of the 1030 cm⁻¹ peak which belongs to Metal-OH (or Sn-OH) on the surface of the particles [1]. The sharp peaks at 630 cm⁻¹ and 570 cm⁻¹ could be attributed to symmetric stretching of O-Sn-O and Sn-O bonding [2-4].

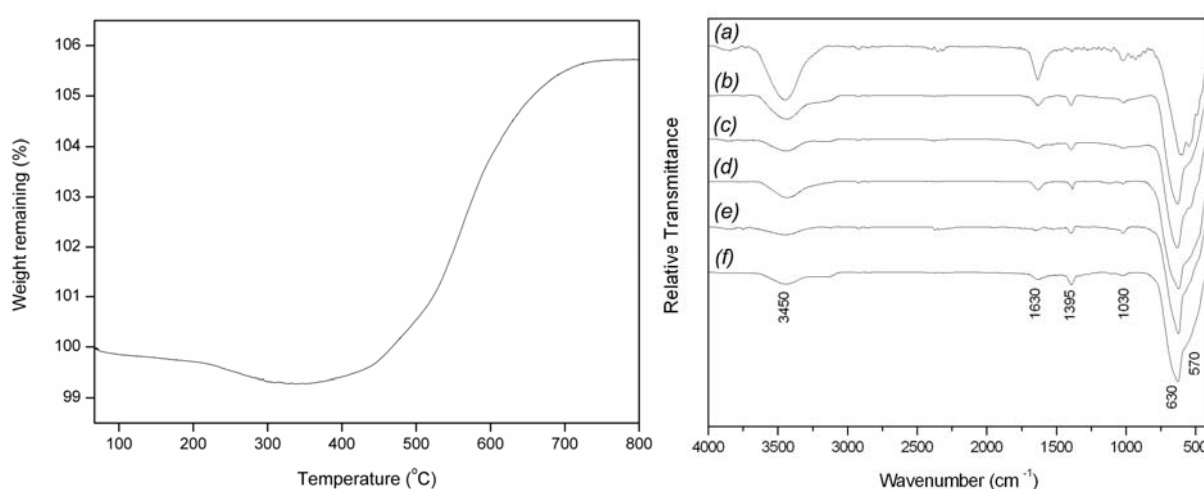


Fig. 1. Thermal decomposition profile (left) and FTIR spectra of the precipitates calcined at different temperatures for 2 hours. (a) Uncalcined, (b) 200°C, (c) 400°C, (d) 600°C, (e) 800°C, and (f) 1,000°C. The data were of the $x = 0$ composition.

Phase formation upon calcination of the powders was shown in Figure 2. Two main phases detected were SnO (JCPDS 06-0395) and SnO₂ (JCPDS 41-1445). No CoO reflections were observed within the limit of XRD. The uncalcined powders displays strong reflections of SnO with very broad reflections of SnO₂, indicating a different degree of stability among the two phases. At 500 - 600°C, SnO disappeared whereas the SnO₂ reflections became sharpened with increasing calcination temperatures. This phase transformation coincided with the highest rate of weight increase observed by TGA in the similar temperature range. Also, chelation by citric acid reduced the calcination temperature required for emergence of the SnO₂ phase, signifying lower energy requirement in the synthesis of SnO₂ nanoparticles.

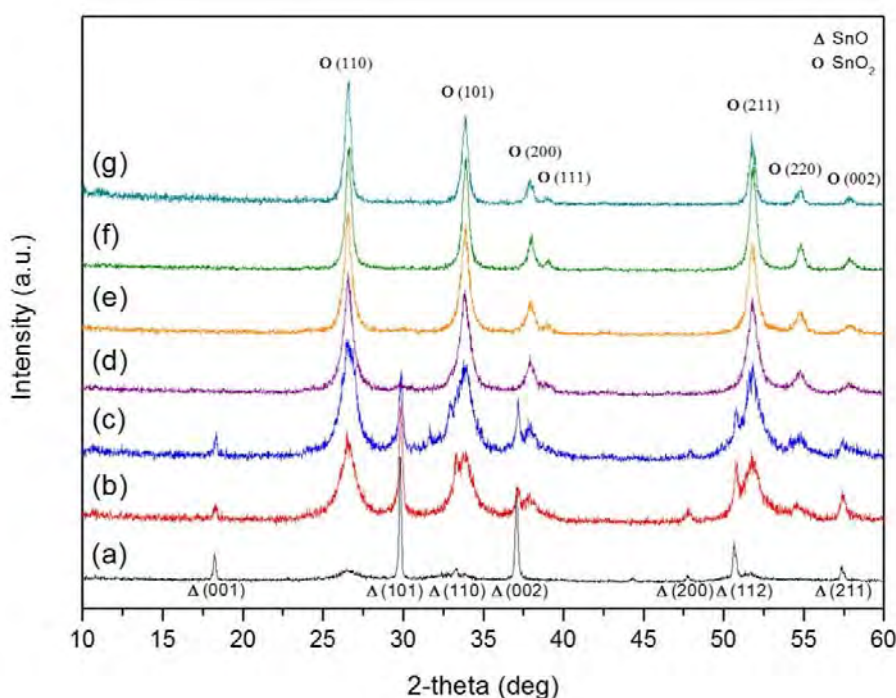


Fig. 2. X-ray diffraction (XRD) patterns of the precipitates calcined at different temperatures for 2 hours. (a) Uncalcined, (b) 200°C, (c) 400°C, (d) 500°C, (e) 600°C, (f) 800°C and (g) 1,000°C. The data were of the $x = 0$ composition. Disappearance of SnO reflections occurred between 500°C and 600°C.

To examine the effect of the amount of citric acid, the powders were calcined at 800°C for 2 hours. The XRD patterns (not shown) were similar to those in Figure 2 (e-g). No significant change in lattice parameter was observed. The average crystallite sizes of both (110) and (101) reflections with various amounts of citric acid were shown in Figure 3. Upon chelation, the sizes increased from 20 nm ($x = 0$) to almost 40 nm ($x = 0.5$) in both crystallographic directions. Such trend was

contradictory to what has been reported regarding the benefit of chelation which would yield smaller crystals due to retardation in the hydrolysis reaction [3]. It is believed that citric acid in this study might also act as an internal fuel, raising the temperature of the system similar to the combustion synthesis [8].

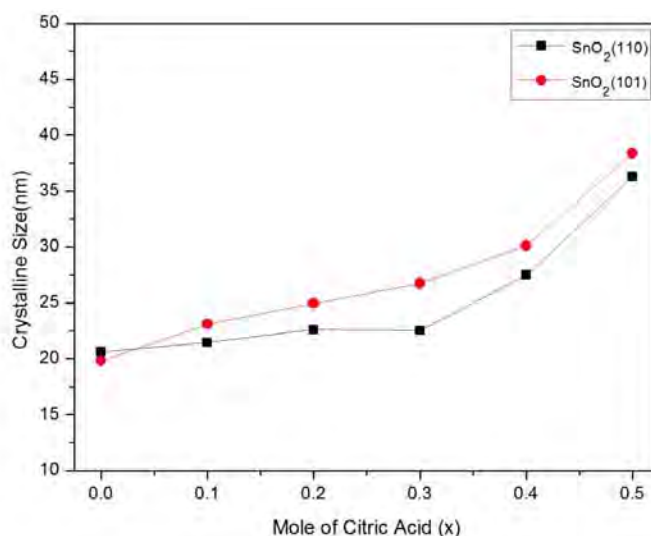


Fig. 3. The crystallite sizes calculated by Scherrer's formula from X-ray diffraction (XRD) patterns of the precipitates calcined at 800°C for 2 hours. The data shown were of various compositions with different amounts of citric acid. Two crystallographic directions ([110] and [101]) were also differentiated.

The morphology of the obtained nanoparticles was investigated by TEM. Figure 4 compares the particle systems of the $x = 0$ (non-chelated) and $x = 0.5$ (chelated) compositions. Both show agglomeration of particles likely caused by partial sintering during calcination at 800°C. The particle sizes, in good agreement with the crystallite sizes in Figure 3, were in the range of 20 nm and 40 nm for the non-chelated and chelated systems, respectively. The HRTEM revealed d-spacing of 0.3334 (Figure 4(c)) which is very close to the value reported for the (110) spacing in JCPDS database. No significant difference in this spacing was observed between the non-chelated and chelated systems.

Summary

Citric acid has been demonstrated to strongly influence formation of SnO₂ nanoparticles. TGA showed a sharp increase in weight starting from 400 °C which could be attributed to the phase transformation of SnO into SnO₂ via oxidation process, as also observed by XRD results. FTIR also

confirmed such formation through strengthening of symmetric stretching of O-Sn-O and Sn-O bonding. Upon chelated with citric acid, both crystallite and particle sizes were observed to enlarge. The size enhancement is believed to be caused by extra thermal energy emitted from combustion of fuel-behaving citric acid. Hence, this improved degree of crystallinity was testimonial to the efficacy of this chelation synthesis.

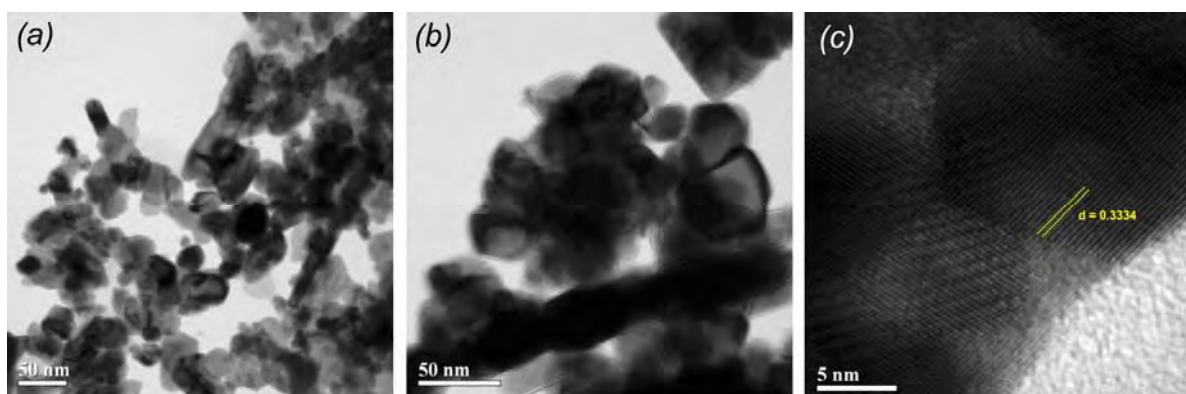


Fig. 4. TEM images of the nanoparticles calcined at 800°C for 2 hours. (a) $x = 0$ (non-chelated), (b) $x = 0.5$ (chelated), and (c) High-resolution image of the $x = 0$ composition.

Acknowledgement

This work was supported by the Thailand Research Fund (TRF), the Office of the Higher Education commission and the Department of Materials Science and Engineering, Faculty of Engineering and Industrial Technology, Silpakorn University.

References

- [1] C.A. Lbarguen, A. Mosquera, R. Parra, M.S. Castro and J.E. Rodriguez-Paez, Synthesis of SnO₂ nanoparticles through the controlled precipitation route. *Mater. Chem. Phys.*, 101 (2007) 433-440.
- [2] L. Xi, D. Qian, X. Tang, C. Chen, High surface area SnO₂ nanoparticles: Synthesis and gas sensing properties, *Mater. Chem. Phys.*, 108 (2008) 232-236.
- [3] J. Zhang and L. Gao, Synthesis and characterization of nanocrystalline tin oxide by sol-gel method. *J. Solid State Chem.*, 177 (2004) 1425-1430.
- [4] H. Uchiyama, Y. Shirai, and H. Kozuka, Formation of spherical SnO₂ particles consisting of nanocrystals from aqueous solution of SnCl₄ containing citric acid via hydrothermal process. *Journal of Cryst. Growth*, 319 (2011) 70-78.
- [5] O. Acarbas, E. Suvaci, A. Dogan, Preparation of nanosized tin oxide (SnO₂) powder by homogeneous precipitation. *Ceram. Inter.*, 33 (2007) 537-542.
- [6] G.X. Wang, J.S. Park, M.S. Park, X.L. Gou, Synthesis and high gas sensitivity of tin oxide nanotubes. *Sens. Actuator B*, 131 (2008) 313-317.
- [7] H.A. Avila, J.E. Rodriguez-Paez, Solvent effects in the synthesis process of tin oxide. *J. Non-cryst. Solids*, 355 (2009) 885-890.
- [8] M. Bhagwat, P. Shah, and V. Ramaswamy, Synthesis of nanocrystalline SnO₂ powder by amorphous citrate route. *Mater. Lett.*, 57 (2003) 1604-1611.
- [9] C.A. Kawaguti, C.V. Santilli, S.H. Pulcinelli, Effect of the surfactant nature on the thermostability of surface modified SnO₂ nanoparticles. *J. Non-cryst. Solids.*, 354 (2008) 4790-4794.