

**ผลของอุณหภูมิแคลไซน์ที่มีต่อโครงสร้างผลึกและสัณฐานวิทยาของผงผลึก  
แคลเซียมคอปเปอร์ไททาเนียมออกไซด์ที่เตรียมโดยวิธีมิกซ์ออกไซด์**  
ชมพูนุช พืชมาก

**Effect of calcinations temperature on crystal structure and morphology of  
calcium copper titanium oxide by mixed oxide method**

Chompoonuch Puchmark

ภาควิชาฟิสิกส์ คณะวิทยาศาสตร์ มหาวิทยาลัยนครสวรรค์ จังหวัดพิจิตร 65000

Corresponding author. E-mail: chompoonuchp@nu.ac.th

**บทคัดย่อ**

ในงานวิจัยนี้ ได้เตรียมผงผลึกแคลเซียมคอปเปอร์ไททาเนียมออกไซด์ ( $\text{CaCu}_{3.1}\text{Ti}_4\text{O}_{12.1}$ ): CCTO โดยวิธีมิกซ์ออกไซด์ ในสัดส่วนจำนวนโมลของ Ca:Cu:Ti เป็น 1:3.1:4 โดยใช้อุณหภูมิในการเผาแคลไซน์ระหว่าง 600 ถึง 900 °C และแปรค่าเวลาในการเผาแซ่ที่อุณหภูมิ 900 °C ศึกษาโครงสร้างของผลึกโดยใช้เทคนิคการเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์ (XRD) พบความบริสุทธิ์ของเฟสเมื่อใช้อุณหภูมิในการเผาแคลไซน์ 850 °C ขึ้นไปและเมื่อเพิ่มเวลาในการเผาแซ่ ทำการหาค่าแลตทิซพารามิเตอร์ “a” จะได้ว่าผงผลึกที่เผาแคลไซน์ที่อุณหภูมิ 900 °C เป็นเวลา 8 ชั่วโมง ด้วยอัตราการให้ความร้อน 5 °C/นาทึ มีค่าเป็น 7.391(2) Å ใกล้เคียงกับค่าแลตทิซพารามิเตอร์ของฐานข้อมูลมาตรฐานหมายเลข 75-2188 ศึกษาสัณฐานวิทยาของผงผลึกแคลเซียมคอปเปอร์ไททาเนียมออกไซด์ที่แปรอุณหภูมิการเผาแคลไซน์ และเวลาในการเผาแซ่โดยใช้กล้องจุลทรรศน์แบบส่องกราด (SEM) พบว่ามีลักษณะเกาะกันเป็นก้อน ขนาดของอนุภาคเฉลี่ยเพิ่มขึ้นเมื่ออุณหภูมิในการเผาแคลไซน์เพิ่มขึ้น

**คำสำคัญ:** แคลเซียมคอปเปอร์ไททาเนียมออกไซด์ การเผาแคลไซน์ สัณฐานวิทยา

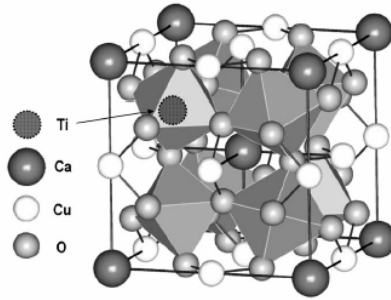
### Abstract

In this work, calcium copper titanium oxide ( $\text{CaCu}_{3.1}\text{Ti}_4\text{O}_{12.1}$ : CCTO) powders were prepared by mixed oxide method in Ca:Cu:Ti is 1:3.1:4 under various calcinations temperatures from 600 to 900 °C and various dwell times with calcinations temperature at 900 °C. Phase formation was examined by X-ray diffraction technique (XRD). The optimum condition for calcinations temperature, the formation of phase pure perovskite, was found about 850 °C. The calculation lattice parameter “a” with calcinations temperature at 900 °C, 8 hours with heating rate 5 °C/min was obtained 7.391(2) Å that closed to the lattice parameter in the basis of Joint Committee on Powder Diffraction Standard (JCPDS) data number 75-2188. The morphological evolution during calcinations temperature and dwell times were investigated by scanning electron microscopy (SEM). The results indicate that average particle size and degrees of agglomeration tend to increase with increasing calcinations temperatures.

*Key words:* calcium copper titanium oxide, calcinations, morphology

### บทนำ

แคลเซียมคอปเปอร์ไททาเนียมออกไซด์ (Calcium copper titanium oxide:  $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ ) หรือเรียกว่า ซีซีทีโอ (CCTO) เป็นวัสดุเซรามิกอีกตัวหนึ่งซึ่งกำลังมีการวิจัยกันอย่างกว้างขวางและจริงจังในปัจจุบัน เพราะมีค่าคงที่ไดอิเล็กทริก ( $\epsilon_r$ ) สูงมากถึง 11,700 ณ อุณหภูมิห้อง (Bender and Pan, 2005) มีโครงสร้างเป็นแบบคิวบิก มีแลตทิซพารามิเตอร์  $a = b = c = 7.391(1)$  Å (Powder Diffraction File, 2000) ทำให้เซรามิกชนิดนี้มีความเหมาะสมในการประยุกต์ทำเป็นตัวเก็บประจุ (capacitor) และตัวขับเคลื่อน (actuator) โครงสร้างผลึกของ CCTO เป็นแบบ body centered cubic เป็น perovskite-like compound (Manik and Pradhan, 2006) แสดงดังรูป 1 อยู่ในสเปซกรุป  $\text{Im}\bar{3}$  มีอะตอมของ Ti อยู่ตรงกลางของ octahedral  $\text{TiO}_6$  มีอะตอมของ Cu เชื่อมโยงกับอะตอมของ O และอะตอมใหญ่ Ca อยู่ที่มุมและตรงกลางของยูนิตเซลล์



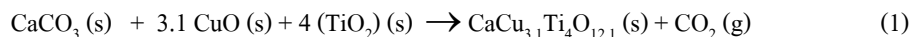
รูป 1 โครงสร้างผลึกแบบเพอโรฟสไกต์ของ  $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$

Fang และคณะ (2006) ได้ศึกษาผลของปริมาณคอปเปอร์ในสัดส่วน  $\text{Cu} = 2.9, 3.0$  และ  $3.1$  ที่มีต่อโครงสร้างจุลภาค และค่าไดอิเล็กทริกของเซรามิก  $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$  พบว่าเซรามิกที่มีปริมาณ  $\text{Cu} = 3.1$  มีความหนาแน่นมาก มีความต้านทานไฟฟ้าต่ำ โครงสร้างจุลภาคมีขนาดของเกรนใหญ่ขึ้น และมีรูพรุนน้อยลง มีค่าคงที่ไดอิเล็กทริกสูง เมื่อเทียบกับสัดส่วนที่มี  $\text{Cu} = 2.9$  และ  $3.0$

ประสิทธิภาพในการใช้งานด้านไฟฟ้าของเซรามิกในระบบต่างๆ นอกจากจะขึ้นกับชนิดคุณภาพของสารตั้งต้นแล้ว วิธีการเตรียม และกระบวนการผลิตก็มีอิทธิพลต่อสมบัติของเซรามิกที่เตรียมได้เป็นอย่างมาก (Vittayakorn *et al.*, 2004; Liou, 2004; Puchmark *et al.*, 2004) ดังนั้นในงานวิจัยนี้จึงเลือกใช้การเตรียมผงผลึก CCTO โดยใช้สัดส่วนจำนวนโมลของ  $\text{Cu}$  เป็น  $3.1$  ด้วยวิธีมิกซ์ออกไซด์ ศึกษาผลของอุณหภูมิเผาเคลือบที่มีต่อโครงสร้างผลึก เพื่อหาเงื่อนไขการเผาเคลือบที่เหมาะสม รวมทั้งศึกษาถึงโครงสร้างผลึกและสัณฐานวิทยาของผงผลึก CCTO ที่เตรียมได้

#### ระเบียบวิธีการวิจัย

เตรียมผงผลึก CCTO ด้วยวิธีมิกซ์ออกไซด์ โดยใช้สารตั้งต้นแคลเซียมคาร์บอเนต ( $\text{CaCO}_3$ ) คอปเปอร์ออกไซด์ ( $\text{CuO}$ ) และไททานเนียมไดออกไซด์ ( $\text{TiO}_2$ ) ตามสัดส่วนจำนวนโมล  $\text{Ca}:\text{Cu}:\text{Ti}$  เป็น  $1:3.1:4$  ดังสมการที่ (1)

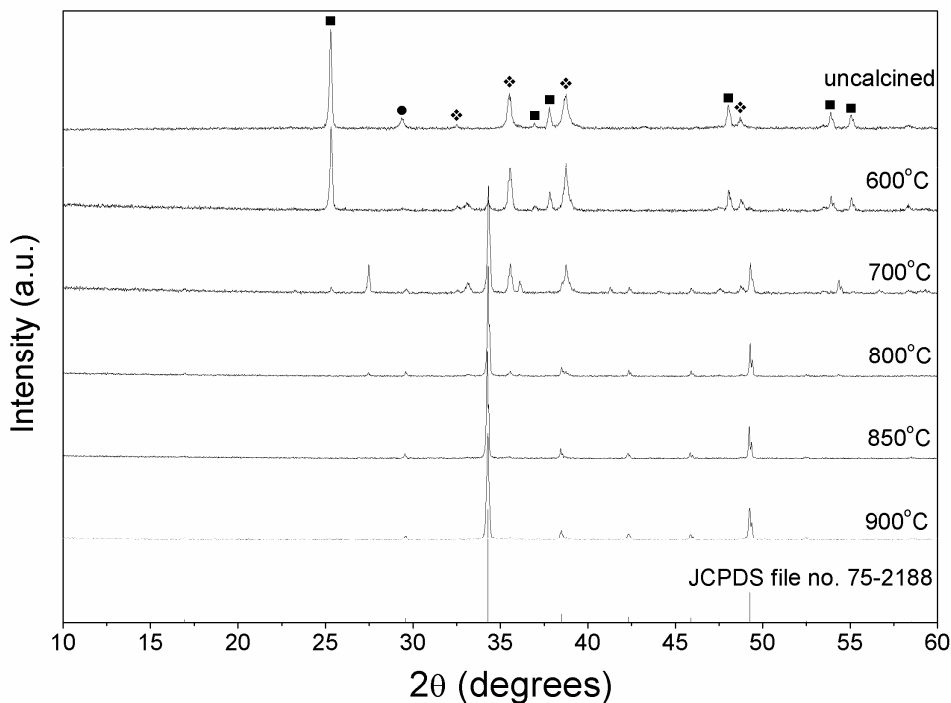


ทำการบดผสมเปียกเป็นเวลา 24 ชั่วโมง โดยใช้ลูกบดเซอร์โคเนียเป็นตัวบด และใช้เอทิลแอลกอฮอล์เป็นตัวช่วยกระจายตัวของอนุภาค ทำการอบให้แห้งและคัดขนาดของผสมที่ได้โดยผ่านตะแกรงร่อน แล้วเผาเคลือบที่อุณหภูมิ  $600 - 900^\circ\text{C}$  เป็นเวลา 4 ชั่วโมง และแปรค่าเวลาในการเผาแห้งที่อุณหภูมิ  $900^\circ\text{C}$  เป็นเวลา 4, 8, 12 และ 24 ชั่วโมง ด้วยอัตราการให้ความร้อน  $5^\circ\text{C}/\text{นาที}$  ทำการคัดขนาดอีกครั้ง ตรวจสอบความบริสุทธิ์ของเฟสของผงผลึกที่ได้โดยใช้เทคนิคการเลี้ยวเบนของรังสี

เอ็กซ์ (XRD) นำมาคำนวณหาแลตทิซพารามิเตอร์ด้วยโปรแกรมการวิเคราะห์ผงผลึก (Calligaris and Geremia) ศึกษาลักษณะพื้นฐานวิทยาของผงผลึกที่ได้ด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด (SEM) หาขนาดของอนุภาคเฉลี่ยจากภาพถ่าย SEM

**ผลการทดลองและการอภิปรายผล**

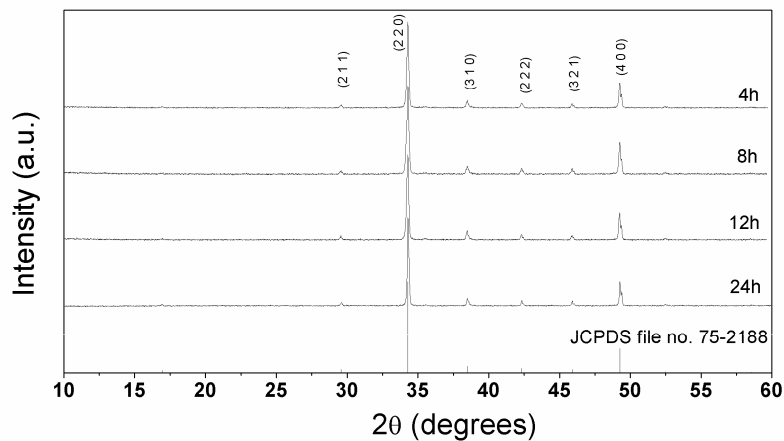
ผลการวิเคราะห์ด้วยเทคนิคการเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์ของผงผลึก CCTO ที่เผาแคลไซน์ที่อุณหภูมิ 600 ถึง 900 °C เป็นเวลา 4 ชั่วโมง ด้วยอัตราการให้ความร้อน 5 °C/นาที แสดงดังรูป 2 พบว่าผงผลึกของสารตัวอย่างที่เผาแคลไซน์ที่อุณหภูมิ 600 และ 700 °C ยังมีเฟสของสารตั้งต้นเหลืออยู่ และเริ่มฟอร์มตัวเป็นผงผลึก CCTO ที่อุณหภูมิแคลไซน์ตั้งแต่ 800 °C ขึ้นไป สามารถระบุได้ว่ามีโครงสร้างเป็นแบบคิวบิก สอดคล้องกับเฟสของ CCTO ในฐานข้อมูลมาตรฐานหมายเลข 75-2188 (Powder Diffraction File, 2000)



รูป 2 รูปแบบการเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์ของผงผลึก CCTO ที่เผาแคลไซน์ที่อุณหภูมิต่างๆ โดย (●) CaCO<sub>3</sub>, (✧) CuO และ (■) TiO<sub>2</sub>

เมื่อคำนวณหาแลตทิซพารามิเตอร์ด้วยโปรแกรมการวิเคราะห์ผงผลึก (Calligaris and Geremia) พบว่า ค่าแลตทิซพารามิเตอร์ “a” มีค่าเป็น 7.389(4), 7.397(5) และ 7.391(9) Å เมื่ออุณหภูมิในการเผาแคลไซน์เป็น 800, 850 และ 900 °C ตามลำดับ ในขณะที่ค่าแลตทิซพารามิเตอร์ “a” ในฐานข้อมูลมาตรฐานหมายเลข 75-2188  $\text{CaCu}_3\text{TiO}_4$  เป็น 7.391(1) Å ซึ่งใกล้เคียงกับค่าที่คำนวณได้เมื่อเผาแคลไซน์ที่อุณหภูมิ 900 °C

เมื่อแปรค่าเวลาในการเผาแซ่ที่อุณหภูมิ 900 °C เป็นเวลา 4, 8, 12 และ 24 ชั่วโมง นำผงผลึกที่ได้ไปทำการตรวจสอบความบริสุทธิ์ของเฟสด้วยเทคนิคการเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์อีกครั้งหนึ่งให้ผลดังรูป 3 ซึ่งจากกราฟจะเห็นว่าทุกเวลาในการเผาแซ่ที่อุณหภูมิ 900 °C นั้น ผงผลึกที่ได้เป็นเฟสบริสุทธิ์ทั้งหมด สอดคล้องกับเฟสของ CCTO ในฐานข้อมูลมาตรฐานหมายเลข 75-2188 (Powder Diffraction File, 2000) เช่นกัน

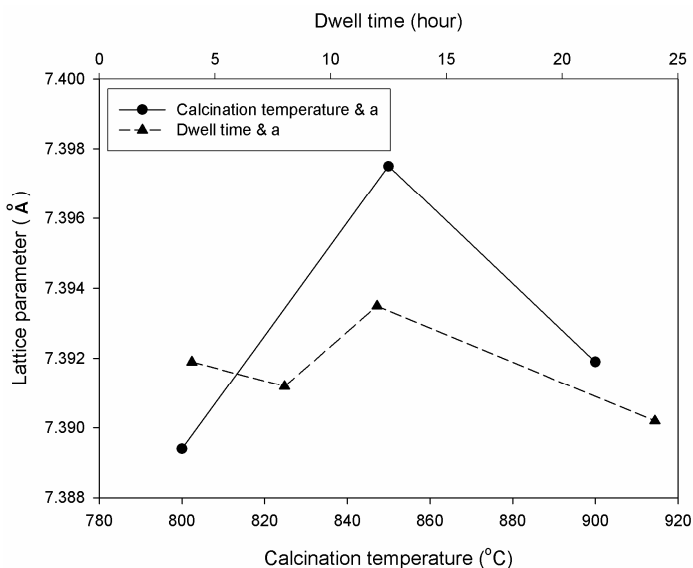


รูป 3 รูปแบบการเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์ของผงผลึก CCTO ที่เผาแคลไซน์ที่อุณหภูมิ 900 °C เป็นเวลา 4, 8, 12 และ 24 ชั่วโมง

เมื่อคำนวณหาแลตทิซพารามิเตอร์ พบว่าค่าแลตทิซพารามิเตอร์ “a” มีค่าเป็น 7.391(9), 7.391(2), 7.393(5) และ 7.390(2) Å เมื่อเวลาในการเผาแซ่เป็น 4, 8, 12 และ 24 ชั่วโมง ตามลำดับ ซึ่งผงผลึกที่มีค่าแลตทิซพารามิเตอร์ “a” ใกล้เคียงกับค่าแลตทิซพารามิเตอร์ของฐานข้อมูลหมายเลข 75-2188 คือผงผลึกที่เผาแคลไซน์ที่อุณหภูมิ 900 °C เป็นเวลา 8 ชั่วโมง ด้วยอัตราการให้ความร้อน 5 °C/นาที

นำค่าแลตทิซพารามิเตอร์ “a” ที่คำนวณได้มาเขียนเป็นกราฟได้ดังรูป 4 ซึ่งจะเห็นว่าที่อุณหภูมิเผาแคลไซน์ต่างกันค่าแลตทิซพารามิเตอร์ “a” จะมีค่าต่างกันค่อนข้างมาก ส่วนที่อุณหภูมิการเผาแคลไซน์เดียวกันแต่เวลาในการเผาแซ่แตกต่างกันก็มีทำให้ค่าแลตทิซพารามิเตอร์ “a” ของผงผลึก

เปลี่ยนไปได้ แต่ไม่ต่างกันมากนักเมื่อเทียบกับการแปรค่าอุณหภูมิในการเผาแคลไซน์ และพบว่า ปริมาตรของหน่วยเซลล์เฉลี่ยประมาณ  $404 \text{ \AA}^3$  ดังแสดงในตาราง 1



รูป 4 กราฟความสัมพันธ์ระหว่างแลตทิซพารามิเตอร์ “a” ของผงผลึก CCTO เมื่อแปรค่าอุณหภูมิการเผาแคลไซน์เป็นเวลา 4 ชั่วโมง และเมื่อแปรค่าเวลาในการเผาแซ่ที่อุณหภูมิ 900 °C

สำหรับร้อยละความบริสุทธิ์ของโครงสร้างแบบคิวบิกเพอโรฟสไกต์ของผงผลึก CCTO หาได้จาก การนำข้อมูลที่ได้จาก XRD มาคำนวณหาตามสมการ (2) (Swart and ShROUT, 1982)

$$\% \text{ perovskite phase} = \left( \frac{I_{\text{perov}}}{I_{\text{perov}} + I_{\text{CaCO}_3} + I_{\text{CuO}} + I_{\text{TiO}_2}} \right) \times 100 \quad (2)$$

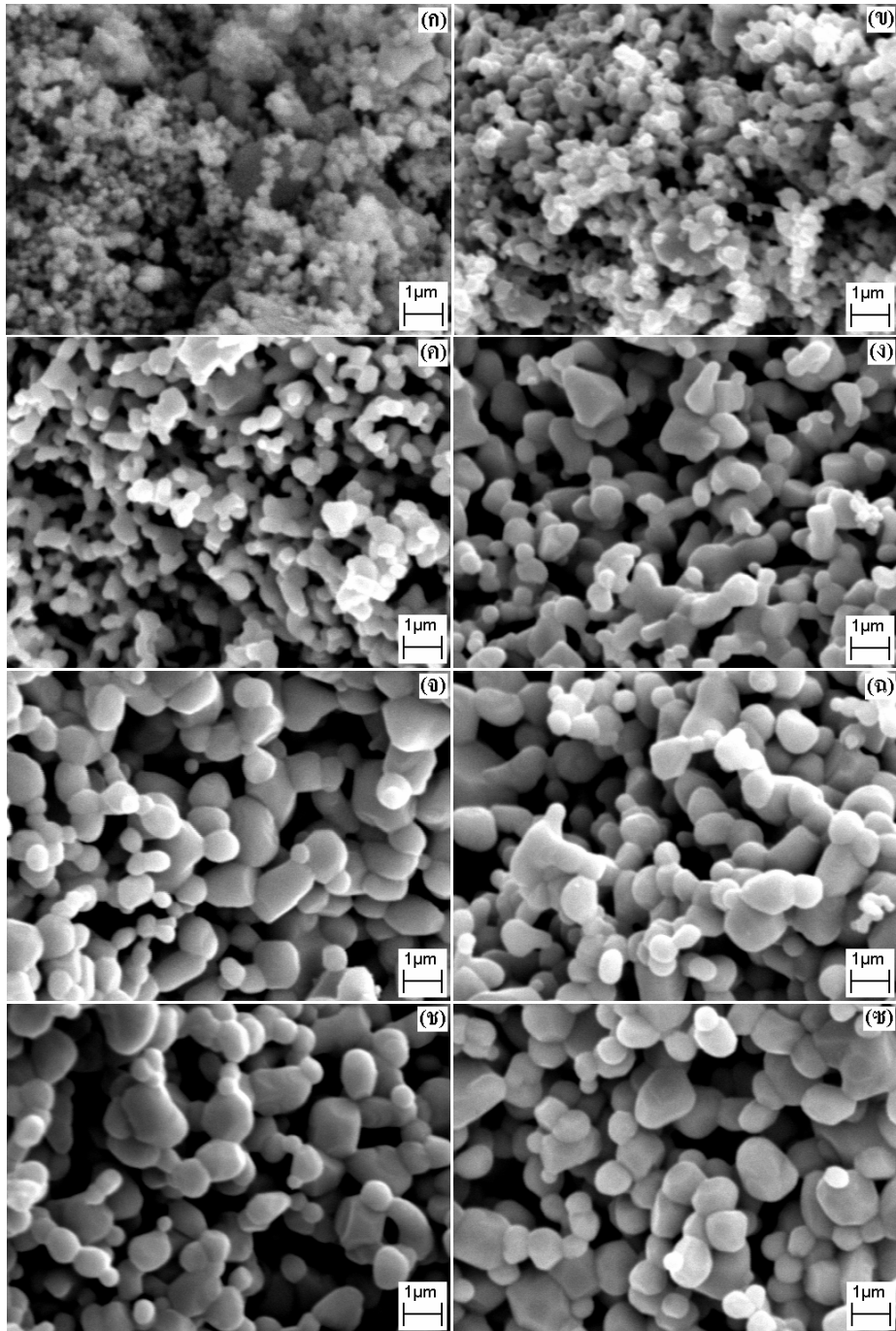
ซึ่งสมการ (2) นี้ นิยมนำมาใช้หาค่าความบริสุทธิ์ของสารที่มีโครงสร้างเป็นแบบเพอโรฟสไกต์เชิงซ้อน โดย  $I_{\text{perov}}$ ,  $I_{\text{CaCO}_3}$ ,  $I_{\text{CuO}}$  และ  $I_{\text{TiO}_2}$  เป็นความเข้มของพีค (220),  $\text{CaCO}_3$ ,  $\text{CuO}$  และ  $\text{TiO}_2$  ตามลำดับ

ตาราง 1 แสดงร้อยละเพอโรฟสไกต์เฟสของผงผลึก CCTO ที่เผาแคลไซน์ที่อุณหภูมิต่างๆ และที่เวลาเผาแซ่ต่างๆ กัน พบว่าเมื่ออุณหภูมิการเผาแคลไซน์สูงขึ้นค่าร้อยละความบริสุทธิ์ของเฟสเพอโรฟสไกต์มีค่ามากขึ้น โดยมีความบริสุทธิ์เป็นร้อยละ 100 เมื่อเผาแคลไซน์ที่อุณหภูมิ 850 °C ขึ้นไป และในทุกเวลาของการเผาแซ่ที่อุณหภูมิ 900 °C ก็มีความบริสุทธิ์เป็นร้อยละ 100 เช่นกัน

ตาราง 1 ร้อยละเพอร์ออฟสไกด์, แลตทิซพารามิเตอร์ “a” และปริมาตรหน่วยเซลล์ ของผลึก CCTO ที่เผาแคลไซน์ที่อุณหภูมิต่างๆ และที่เวลาเผาแซ่ต่างๆ กัน

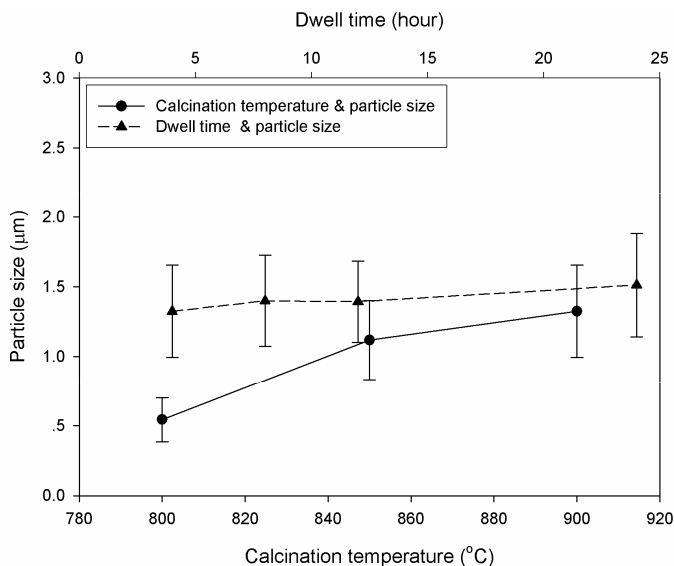
อุณหภูมิการเผา แคลไซน์ (°C)	เวลาใน การเผาแซ่ (ชั่วโมง)	ร้อยละความบริสุทธิ์ของ เพอร์ออฟสไกด์ (%)	แลตทิซพารามิเตอร์ “a” (Å)	ปริมาตรของหน่วยเซลล์ (Å <sup>3</sup> )
600	4	4.52	-	-
700	4	35.73	-	-
800	4	90.43	7.389(4)	403.5
850	4	100	7.397(5)	404.8
900	4	100	7.391(9)	403.9
900	8	100	7.391(2)	403.8
900	12	100	7.393(5)	404.2
900	24	100	7.390(2)	403.6

รูป 5 เป็นภาพถ่ายด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราดของผลึก CCTO จากภาพถ่ายสามารถวิเคราะห์พื้นฐานวิทยาของผลึก CCTO ที่ได้จากการเผาแคลไซน์ที่อุณหภูมิต่างๆ พบว่ามีลักษณะของอนุภาคค่อนข้างกลมเกาะกลุ่มกัน โดยที่อุณหภูมิการเผาแคลไซน์ที่อุณหภูมิ 600 และ 700 °C นั้น ยังเห็นเป็นแผ่นแบนผสมกับก้อนกลม เนื่องจากยังมีเฟสของสารตั้งต้นเหลืออยู่มาก เมื่ออุณหภูมิสูงมากกว่านี้จะเห็นว่าลักษณะของอนุภาคคล้ายคลึงกัน แต่มีขนาดใหญ่ขึ้น โดยขนาดอนุภาคเฉลี่ยมีค่าเพิ่มขึ้นเมื่ออุณหภูมิการเผาแคลไซน์สูงขึ้นดังกราฟในรูป 6 และเมื่อเพิ่มเวลาในการเผาแซ่จาก 4 ชั่วโมง เป็น 8, 12 และ 24 ชั่วโมง ขนาดของอนุภาคเฉลี่ยยังมีค่าค่อนข้างคงที่ในช่วง 1.32 ถึง 1.51  $\mu\text{m}$  ดังกราฟในรูป 6 ลักษณะของอนุภาคค่อนข้างกลมและเกาะกลุ่มกันเช่นเดิม เพียงแต่ค่าแลตทิซพารามิเตอร์ “a” เปลี่ยนแปลงไปดังตาราง 1



รูป 5 ภาพถ่ายจากกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราดของผงผลึก CCTO ที่เผาเคลือบที่อุณหภูมิ และเวลาในการเผาแตกต่างกัน : (ก) 600 °C, 4 ชั่วโมง (ข) 700 °C, 4 ชั่วโมง (ค) 800 °C, 4 ชั่วโมง (ง) 850 °C, 4 ชั่วโมง (จ) 900 °C, 4 ชั่วโมง (ฉ) 900 °C, 8 ชั่วโมง (ช) 900 °C, 12 ชั่วโมง และ (ซ) 900 °C, 24 ชั่วโมง





รูป 6 กราฟความสัมพันธ์ขนาดของอนุภาคเฉลี่ยของผงผลึก CCTO เมื่อแปรค่าอุณหภูมิของการเผาแคลไซน์เป็นเวลา 4 ชั่วโมง และเมื่อแปรค่าเวลาในการเผาแซ่ที่อุณหภูมิ 900 °C

### สรุปผลการทดลอง

ผลของอุณหภูมิแคลไซน์ต่อโครงสร้างผลึกและสัณฐานวิทยาของผงผลึกแคลเซียมคอปเปอร์ไททาเนียมออกไซด์ที่เตรียมโดยวิธีมิกซ์ออกไซด์นั้นพบว่า ร้อยละความบริสุทธิ์ของเฟสเพอรอพสไกต์มีค่าเพิ่มขึ้นเมื่อเพิ่มอุณหภูมิในการเผาแคลไซน์ และมีลักษณะของอนุภาคเกาะกันเป็นก้อนมีขนาดของอนุภาคเฉลี่ยใหญ่ขึ้นตามอุณหภูมิในการเผาแคลไซน์ เเงื่อนไขของอุณหภูมิในการเผาแคลไซน์ผงผลึก CCTO ที่ให้ค่าใกล้เคียงกับฐานข้อมูลมาตรฐานหมายเลข 75-2188 คือที่อุณหภูมิ 900 °C เป็นเวลา 8 ชั่วโมง ด้วยอัตราการให้ความร้อน 5 °C/นาที

### กิตติกรรมประกาศ

งานวิจัยนี้ได้รับการสนับสนุนทุนวิจัยจากสำนักงานคณะกรรมการการอุดมศึกษา (สกอ.) และสำนักงานกองทุนสนับสนุนการวิจัย (สกว.) ได้รับความสะดวกในการใช้เครื่องมือทดลอง ณ ภาควิชาฟิสิกส์ คณะวิทยาศาสตร์ มหาวิทยาลัยธนเรศวร และผู้วิจัยขอกราบขอบพระคุณศาสตราจารย์เกียรติคุณ ดร.ทวี ดันฉศิริ และรองศาสตราจารย์ ดร.กอบวุฒิ รุจจินากุล ที่อำนวยความสะดวกในการใช้เครื่องมือวัด ในห้องปฏิบัติการอิเล็กทรอนิกส์โทรเซรามิก คณะวิทยาศาสตร์ มหาวิทยาลัยเชียงใหม่

**เอกสารอ้างอิง**

- Bender, B.A. and Pan, M.-J. (2005). The effect of processing on the giant dielectric properties of  $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ . *Mat. Sci. Eng. B*, 117, 339-347.
- Calligaris, M. and Geremia, S. *X-ray powder program version 1.20A*, Department of Chemical Sciences, University of Trieste, Via Licio Giorgeri 1, 34100 Trieste, Italy
- Fang, T., Mei, L. and Ho, H. (2006). Effects of Cu stoichiometry on the microstructures, barrier-layer structure, electrical conduction, dielectric responses, and stability of  $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ . *Acta Materialia*, 54, 2867-2875.
- Liou, Y. (2004). Effect of Heating Rate on Properties of PFN Ceramics Produced by Simplified Wolsramite Route. *Ceramics International*, 30 (4), 567-569.
- Manik, S.K. and Pradhan, S.K. (2006). Microstructure characterization of ball-mill-prepared nanocrystalline  $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$  by Rietveld method. *Physica E*, 33, 160-168.
- Powder Diffraction File, Card No. 75-2188. (2000). Joint Committee for Powder Diffraction Standards (JCPDS) PDF-4. International Centre for Diffraction Data (ICDD).
- Puchmark, C., Sirisomboon, S., Rujijanagul, G. and Tunkasiri, T. (2004). Effect of Sintering Temperature on Phase Transition and Mechanical Properties of Lead Zirconate Ceramics. *Ferroelectrics Letters*, 31, 1-13.
- Swart, S.L. and Shrout, T.R. (1982). Fabrication of Perovskite Lead Magnesium Niobate. *Mater. Res. Bull.*, 17, 1245-1250
- Vittayakorn, N., Rujijanagul, G., Tunkasiri, T., Tan, X. and Cann, D.P. (2004). Influence of Processing Conditions on the Phase Transition and Ferroelectric Properties of PZN-PZT Ceramics. *Materials Science and Engineering B*, 108 (3), 258-265.