

<b>Thesis Title</b>	Synthesis and Characterization of Lead Iron Niobate Powders by Novel Oxalate Method	
<b>Author</b>	Mr. Pitak Youmee	
<b>Ph.D.</b>	Chemistry	
<b>Examining Committee</b>	Assoc.Prof.Dr. Sukon Phanichphant	Chairperson
	Assoc.Prof.Dr. Gobwute Rujijanagul	Member
	Dr. Supon Ananta	Member
	Assoc.Prof.Dr. Udom Sriyotha	Member
	Prof.Dr. Robert B. Heimann	Member

### ABSTRACT

Lead iron niobate ( $\text{Pb}(\text{Fe}_{1/2}\text{Nb}_{1/2})\text{O}_3$ , PFN) fine powders have been synthesized by the partial oxalate and the oxalate methods. The partial oxalate method has been developed for the synthesis of PFN powders by mixing iron niobate ( $\text{FeNbO}_4$ , FN) powders obtained by the oxalate method with  $\text{PbO}$  powders. A novel oxalate synthetic method has been developed for the synthesis of iron niobate powders. Chlorides of iron and niobium were used as the starting precursors. Diethyl oxalate was employed as a precipitating agent to yield iron niobyl oxalate. The formation mechanism of iron niobate was clarified using thermogravimetric and differential thermal analyses (TG/DTA) and a high temperature powder X-ray diffraction (XRD) technique. Iron niobate fine powders obtained from calcination of iron niobyl oxalate at  $900\text{ }^\circ\text{C}$  for 2 hours was orthorhombic phase at room

temperature. After quenching iron niobate sample from XRD measurement at 1100 °C to room temperature, phase transformation to monoclinic phase occurred. The morphology of the calcined powders of FN was determined by scanning electron microscopic (SEM) and particle size analyses. The formation of PFN phase synthesized by the partial oxalate was investigated as a function of calcination temperature and dwell time by TG/DTA and XRD techniques. A single pseudo-cubic phase of PFN powders was successfully obtained for a calcination temperature of 900 °C for 4 hours. The morphology of the calcined powders was determined by scanning electron microscopic and particle size analyses.

For the oxalate method, PFN fine powders were synthesized by precipitation reaction of the lead nitrate and iron chloride in aqueous solution and niobium chloride in hydrogen peroxide solution with oxalic acid using ammonia solution as the precipitant. The thermal decomposition of dried precipitate and its conversion to PFN was studied by TG/DTA techniques. PFN phase in the calcined powders has been investigated as a function of calcination temperature and time by XRD technique. A single cubic phase PFN powder was obtained at 800 °C for 3 hours.

The PFN powders from both the partial oxalate and the oxalate method were pressed and sintered to obtain the highest density. Using XRD and SEM techniques, the effect of sintering temperature on phase and microstructure of PFN have been investigated. Dielectric properties of PFN ceramics has been studied using dielectric measurement. The dielectric constant of PFN ceramics synthesized by the partial oxalate method was higher as compared to that of PFN ceramic synthesized by the oxalate method.

ชื่อเรื่องวิทยานิพนธ์	การสังเคราะห์และการหาลักษณะเฉพาะของผงเลดไอร์รอน ในโอเบตโดยวิธีออกซาเลตแบบใหม่	
ชื่อผู้เขียน	นายพิทักษ์ อยู่มี	
วิทยาศาสตร์คุณวุฒิบัณฑิต	สาขาวิชาเคมี	
คณะกรรมการสอบวิทยานิพนธ์	รศ.ดร. สุคนธ์ พานิชพันธ์	ประธานกรรมการ
	รศ.ดร. กอบวุฒิ รุจจินากุล	กรรมการ
	ดร. สุพล อนันตา	กรรมการ
	รศ.ดร. อุดม ศรีโยธา	กรรมการ
	ศ.ดร. โรเบิร์ต บี ไฮแมนน์	กรรมการ

### บทคัดย่อ

ผงละเอียดของเลดไอร์รอนในโอเบต ( $\text{Pb}(\text{Fe}_{1/2}\text{Nb}_{1/2})\text{O}_3$ , PFN) สามารถสังเคราะห์โดยวิธีพาร์เซี่ยลออกซาเลตและวิธีออกซาเลต วิธีพาร์เซี่ยลออกซาเลตได้จากการพัฒนากระบวนการเตรียมผงเลดไอร์รอนในโอเบตโดยใช้ผงไอร์รอนในโอเบต ( $\text{FeNbO}_4$ , FN) ที่ได้จากการเตรียมโดยวิธีออกซาเลตผสมกับผงเลดออกไซด์ วิธีออกซาเลตที่คิดขึ้นมาใหม่สำหรับการเตรียมไอร์รอนในโอเบตนี้ได้จากการผสมสารตั้งต้นคลอไรด์ของไอร์รอนและไนโอเบียม ใช้ไดเอทิลออกซาเลตเป็นตัวทำให้เกิดการตกตะกอนของไอร์รอนในโอเบตออกซาเลต จากนั้นทำการวิเคราะห์การสลายตัวทางความร้อนของกลไกการเกิดของไอร์รอนในโอเบตด้วยเทคนิคเทอร์โมกราวิเมตริกและดิฟเฟอเรนเชียลเทอร์มอลอะนาลิซิส (TG/DTA) และเทคนิคการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ (XRD) อุณหภูมิสูง พบว่าผงละเอียดของไอร์รอนในโอเบตที่ได้จากการแคลไซน์ไอร์รอนในโอเบตออกซาเลตที่  $900^\circ\text{C}$  เป็นเวลา 2 ชั่วโมงเป็นเฟสอโรธอมบิกที่อุณหภูมิห้อง หลังจากทำการเควนึ่งของไอร์รอนในโอเบตที่ทำการวัดด้วยเทคนิคการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ที่  $1,100^\circ\text{C}$  เข้าสู่อุณหภูมิห้องเฟสของไอร์รอนในโอเบตเปลี่ยนเป็นโมโนคลินิก รูปร่างลักษณะของผงไอร์รอนในโอเบตที่แคลไซน์จะใช้เทคนิคกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด (SEM) และการวิเคราะห์ขนาดอนุภาค ทำการตรวจสอบพฤติกรรมการเกิดเฟสของเลดไอร์รอนในโอเบตตามเงื่อนไขอุณหภูมิและเวลาโดยเทคนิค TG/DTA

และ XRD จะได้เฟสคิวบิกเทียมของผงเลดไอร์ออนในโอเบตแคลไซน์ที่ 900 °ซ เป็นเวลา 4 ชั่วโมง รูปร่างลักษณะของผงเลดไอร์ออนในโอเบตที่แคลไซน์จะใช้เทคนิคกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราดและการวิเคราะห์ขนาดอนุภาค

สำหรับวิธีออกซาเลต ผงละเอียดของเลดไอร์ออนในโอเบตเตรียมโดยปฏิบัติการตกตะกอนของสารละลายของเลดไนเตรตและไอร์ออนคลอไรด์และไนโอเบียมคลอไรด์ในสารละลายไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์ ในกรดออกซาลิกและใช้สารละลายแอมโมเนียเป็นตัวตกตะกอน จากนั้นทำการวิเคราะห์การสลายตัวทางความร้อนของตะกอนแห้งจนเป็นเลดไอร์ออนในโอเบตโดยเทคนิค TG/DTA ทำการศึกษาเฟสของเลดไอร์ออนในโอเบตจากผงที่ถูกแคลไซน์ตามเงื่อนไขของอุณหภูมิและเวลาโดยเทคนิคการเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์ ได้เฟสคิวบิกของผงเลดไอร์ออนในโอเบตที่ได้จากการแคลไซน์ที่ 800 °ซ เป็นเวลา 3 ชั่วโมง รูปร่างลักษณะของผงเลดไอร์ออนในโอเบตที่แคลไซน์โดยวิธีนี้จะใช้เทคนิคกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราดและการวิเคราะห์ขนาดอนุภาค

ผงเลดไอร์ออนในโอเบตที่ได้จากการสังเคราะห์โดยวิธีพาร์เซิลออกซาเลตและวิธีออกซาเลต หลังจากการนำไปขึ้นรูปและเผาซินเทอร์ให้มีความหนาแน่นสูงสุด และทำการศึกษาเซรามิกเลดไอร์ออนในโอเบตจากผลของอุณหภูมิการเผาซินเทอร์ที่มีผลต่อโครงร่างผลึกและโครงสร้างจุลภาคโดยเทคนิค XRD และSEM ศึกษาสมบัติไดอิเล็กทริกของเซรามิกเลดไอร์ออนในโอเบตจากการวัดค่าไดอิเล็กทริก เมื่อทำการเปรียบเทียบค่าไดอิเล็กทริกของเซรามิกเลดไอร์ออนในโอเบตที่สังเคราะห์โดยทั้งสองวิธีพบว่าวิธีพาร์เซิลออกซาเลตมีค่าไดอิเล็กทริกสูงกว่าที่สังเคราะห์โดยวิธีออกซาเลต