Thesis Title	Characterization of Modified Barium Titanate Powders Prepared by Catecholate Process	
Author	Miss Wongduan Maison	
Ph.D.	Chemistry	
Examining Committee	Assoc.Prof.Dr. Sukon Phanichphant	Chairperson
	Assoc.Prof.Dr. Prasak Thavornyutikarn	Member
	Prof.Dr. Tawee Tunkasiri	Member
	Assoc.Prof.Dr. Udom Sriyotha	Member
	Prof.Dr. Robert B. Heimann	Member

ABSTRACT

A Catecholate process has been developed for the synthesis of high purity barium titanate fine powders. The barium titanium-catechol complex, $Ba[Ti(C_6H_4O_2)_3]$ was prepared from $TiCl_4$, $C_6H_4(OH)_2$ and $BaCO_3$. The complex was freeze-dried and calcined for 3 hours at temperatures ranging from 600°C to 1100°C. Phase transformation and particle size of the calcined powders have been investigated as a function of calcination temperatures by X-ray diffraction (XRD) and scanning electron microscopy (SEM) techniques. It was found that $BaTiO_3$ transformed from the cubic to the tetragonal phase and increased in particle size with increasing calcination temperature. Higher temperatures clearly favoured particle growth and the formation of large and hard agglomerates.

The $BaTiO_3$ powders, produced by the Catecholate process, were pressed into pellet and sintered to high density at a temperature of 1350°C for 3 hours. Using a

combination of room-temperature XRD and SEM techniques, the effect of calcination temperature on phase and microstructure of $BaTiO_3$ ceramics were examined. It can be seen that the grain size increases with increasing calcination temperature of $BaTiO_3$ powders.

The ferroelectric to paraelectric phase transition of sintered $BaTiO_3$ was investigated from dielectric properties as dielectric constant (ε_r) and dielectric loss (tan δ) as a function of temperatures. From the result of dielectric measurement, it was found that the maximum dielectric constant (ε_r) at Curie temperature (T_c) was observed for a calcination temperature at 900°C.

The influence of dopants (Ti^{4+}, Mn^{2+}, Fe^{2+}, Zr^{4+}, Nb^{5+}, Sb^{5-} and Ce^{4+}) on the crystal structure, microstructure and dielectric properties of barium titanate were studied at room temperature using X-ray diffraction, scanning electron microscopy and dielectric measurements. Fine $BaTiO_3$ powders have been doped with 1 mol% of the foreign element and sintered for 3 hours at 1350°C. The room temperature structure of doped $BaTiO_3$ in all cases was tetragonal with c/a ratio lower than in the undoped perovskite, but microstructure and dielectric properties depend on the dopant nature and particle size. In 1 mol% Ti^{4+}-, Mn^{2+}-, Fe^{2+}-, and Zr^{4+}-doped $BaTiO_3$, grain growth developed, in contrast to Nb^{5+}-, Sb^{5+}-, and Ce^{4+}-doped $BaTiO_3$ in which grain growth during sintering was inhibited. The Curie temperature (T_c) shifts to lower values in Fe^{2+}-, and Sb^{5+}-doped $BaTiO_3$. The dielectric peaks are strong and sharp for Ti^{4+}-, Mn^{2+}-, Fe^{2+}-, and Zr^{4+}-doped $BaTiO_3$, whereas broad peaks were found for Nb^{5+}-, Sb^{5+}-, and Ce^{4+}-doped $BaTiO_3$. The highest dielectric constant (ε_r) at Curie temperature (T_c) was found for Mn^{2+}-doped $BaTiO_3$.

ชื่อเรื่องวิทยานิพนธ์	การหาลักษณะเฉพาะของผงแบเรียมติตาเนตดัดแปลงที่เตรียมโดยกระบวนการแคททีคอเลต
ชื่อผู้เขียน	นางสาววงเดือน ไม้สนธิ์
วิทยาศาสตรดุษฎีบัณฑิต	สาขาวิชาเคมี

คณะกรรมการสอบวิทยานิพนธ์	รศ.ดร. สุคนธ์ พานิชพันธ์	ประธานกรรมการ
	รศ.ดร. ประศักดิ์ ถาวรยุติการต์	กรรมการ
	ศ.ดร. ทวี ตันฑศิริ	กรรมการ
	รศ.ดร. อุดม ศรีโยธา	กรรมการ
	ศ.ดร. โรเบิร์ต บี ไฮแมนน์	กรรมการ

บทคัดย่อ

ผงแบเรียมติตาเนตที่มีความบริสุทธิ์สูงสามารถเตรียมได้โดยวิธีแคททีคอเลต สารประกอบเชิงซ้อนแบเรียมติตาเนียมแคททีคอเลตถูกเตรียมขึ้นจากการทำปฏิกิริยาระหว่างติตาเนียมเตตระคลอไรด์ แคททีคอล และแบเรียมคาร์บอเนต นำสารประกอบเชิงซ้อนที่ได้มาทำการฟรีซดรายและแคลไซน์ที่อุณหภูมิระหว่าง 600-1100°ซ เป็นเวลา 3 ชั่วโมง เทคนิคการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ (XRD) และกล้องจุลทรรศ์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด (SEM) ใช้ศึกษาการเปลี่ยนแปลงเฟสและขนาดอนุภาคของผงแบเรียมติตาเนตที่เตรียมได้ ผลการทดลองพบว่า เมื่อเพิ่มอุณหภูมิแคลไซน์มีการเปลี่ยนแปลงเฟสของผงแบเรียม ติตาเนตจาก cubic ไปเป็น tetragonal และมีการเพิ่มของขนาดอนุภาค โดยที่อนุภาคจะมีขนาดใหญ่ขึ้นและเกาะกันเป็นกลุ่มก้อน เมื่อเพิ่มอุณหภูมิแคลไซน์

ผงแบเรียมติตาเนตที่เตรียมได้ นำมาขึ้นรูปโดยอัดเป็นเม็ด แล้วทำการเผาซินเตอร์ พบว่าให้ค่าความหนาแน่นสูงสุดที่อุณหภูมิเผาซินเตอร์ 1350°ซ นาน 3 ชั่วโมง ผลของอุณหภูมิแคลไซน์ต่อการเปลี่ยนแปลงเฟส และโครงสร้างทางจุลภาคของแบเรียมติตาเนตเซรามิก สามารถตรวจสอบได้โดยใช้เทคนิค XRD และ SEM พบว่าเมื่อเพิ่มอุณหภูมิแคลไซน์แต่อุณหภูมิเผาซินเตอร์เดียวกัน ขนาดของเกรน มีลักษณะโตขึ้น

การเปลี่ยนแปลงเฟสของแบเรียมติตาเนตเซรามิกจากเฟอโรอิเล็กตริกไปเป็นพาราอิเล็กตริก ตรวจสอบได้จากสมบัติไดอิเล็กตริกได้แก่ ค่าคงที่ไดอิเล็กตริก (ε_r) และค่าการสูญเสียทางไดอิเล็กตริกเทียบกับอุณหภูมิ พบว่าที่อุณหภูมิแคลไซน์ 900°ซ ให้ค่าคงที่ไดอิเล็กตริกสูงสุด

ทำการตรวจสอบลักษณะโครงสร้างผลึก โครงสร้างทางจุลภาค และสมบัติไดอิเล็กตริกของแบเรียม ติตาเนตเซรามิก เมื่อมีการเติม 1 โมล% ของตัวโดป เช่น ติตาเนียม แมงกานีส เหล็ก เซอร์โคเนียม ไนโอเบียม แอนติโมนี และ ซีเรียม โดยทำการเผาซินเตอร์ที่อุณหภูมิ 1350°ซ นาน 3 ชั่วโมง พบว่า แบเรียมติตาเนตเซรามิกที่มีการเติมตัวโดป มีลักษณะโครงผลึกเป็นแบบ tetragonal โดยมีค่าอัตราส่วนระหว่าง c/a ต่ำกว่าแบเรียมติตาเนตเซรามิกก่อนที่มีการเติมตัวโดป ส่วนลักษณะโครงสร้างทางจุลภาค และสมบัติไดอิเล็กตริกขึ้นอยู่กับธรรมชาติและขนาดอนุภาคของสารที่ใช้ในการโดป แบเรียมติตาเนตที่มีการโดปด้วย ติตาเนียม แมงกานีส เหล็ก และ เซอร์โคเนียม จะทำให้ขนาดของเกรนโตขึ้น ในขณะที่การโดปด้วย ไนโอเบียม แอนติโมนี และ ซีเรียม จะไปยับยั้งการเจริญเติบโตของเกรน ส่วนสมบัติไดอิเล็กตริก พบว่า การโดปด้วย เหล็ก และ แอนติโมนี มีผลทำให้อุณหภูมิคูรี (T_c) เลื่อนต่ำลง พีกของค่าคงที่ไดอิเล็กตริกจะแคบเมื่อมีการโดปด้วย ติตาเนียม แมงกานีส เหล็ก และ เซอร์โคเนียม ในขณะที่พีกจะกว้างเมื่อโดปด้วย ไนโอเบียม แอนติโมนี และ ซีเรียม จากผลการทดลองที่ได้พบว่าแบเรียมติตาเนตที่มีการโดปแมงกานีส จะให้ค่าคงที่ไดอิเล็กตริก (ε_r) สูงสุดที่อุณหภูมิคูรี (T_c)