บทที่ 3

การเตรียมเลดแมกนีเซียมไนโอเบต

ในการทดลองเตรียมแมกนีเซียมไนโอเบตของงานวิจัยที่ผ่านมาจะเห็นว่าการเตรียมเลดแมกนีเซียมไนโอเบตให้ได้เฟสเดียวนั้นเตรียมได้ยาก จากการเตรียมสารประกอบแมกนีเซียมไนโอเบตทั้งวิธีคอรันดัมและวิธีคอลัมไบท์ปรากฏเฟสมากกว่าสองเฟสเสมอ ดังนั้นการคำนวณเบื้องต้นเพื่อใช้ในการเตรียมสารตั้งต้นของการเตรียมเผา แคลไซด์ครั้งที่สองจะเป็นสิ่งที่ยุ่งยากขึ้น เนื่องจากไม่ทราบปริมาณการใช้งานของตะกั่วออกไซด์ที่แท้จริง

3.1 ขั้นตอนการเตรียมสาร

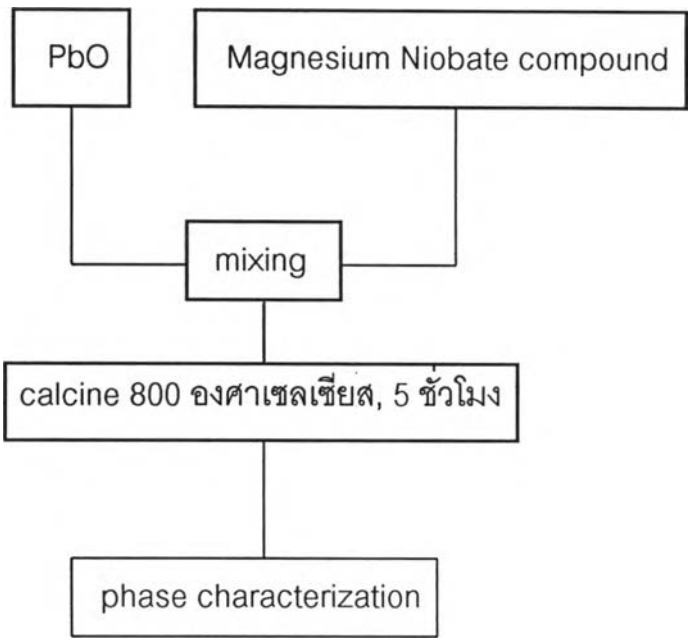
ในการเตรียมสารเลดแมกนีเซียมไนโอเบตมีขั้นตอนการเตรียมดังรูป 3.1 โดยการผสมสารประกอบแมกนีเซียมไนโอเบตที่ได้จากวิธีคอรันดัมหรือวิธีคอลัมไบท์มาบดผสมรวมกับตะกั่วออกไซด์ (reagent grade, Baker, assay 100.7%) นำไปเผาในอะลูมินาครูซิเบิลปิดฝาเพื่อลดการระเหยของตะกั่ว ที่อุณหภูมิ 800 องศาเซลเซียส นาน 5 ชั่วโมง สารที่ได้นำมาตรวจวิเคราะห์ด้วย XRD

ในขั้นตอนการผสมตะกั่วออกไซด์กับแมกนีเซียมออกไซด์ที่ได้จากบทที่ 2 เนื่องจากแมกนีเซียมออกไซด์ที่ได้มีหลายเฟสรวมกัน จึงมีวิธีทดลองการเตรียมผสม 3 วิธีที่แตกต่างกัน ดังนี้

1. การเตรียมสารเลดแมกนีเซียมไนโอเบตจากการพิจารณาการผสมตะกั่วออกไซด์กับเฟสผสมของแมกนีเซียมไนโอเบต โดยการคำนวณปริมาณการใช้ตะกั่วออกไซด์จากเฟสที่ทราบว่าเกิดเป็นเลดแมกนีเซียมไนโอเบตได้คือ จากเฟส $Mg_4Nb_2O_9$ หรือ $MgNb_2O_6$ ที่เป็นเฟสหลัก

2. การเตรียมสารเลดแมกนีเซียมไนโอเบตจากเฟสผสมของแมกนีเซียมไนโอเบต โดยให้เฟสทั้งหมดคือเฟสของ $MgNb_2O_6$ หรือ $Mg_4Nb_2O_9$ ทั้งหมด

3. การเตรียมสารเลดแมกนีเซียมไนโอเบตโดยใช้ปริมาณของตะกั่วออกไซด์ที่ได้จากการคำนวณจากเฟสของแมกนีเซียมไนโอเบตทุกเฟสที่เกิดขึ้น



รูป 3.1 ขั้นตอนวิธีการเตรียมสารเลดแมกนีเซียมไนโอเบต

3.2 ผลการวิเคราะห์การเกิดเลดแมกนีเซียมไนโอเบตด้วย X-ray diffraction

วิธีที่ 1 การเตรียมเลดแมกนีเซียมไนโอเบตจากการพิจารณาเฉพาะเฟส $MgNb_2O_6$ หรือ $Mg_4Nb_2O_9$

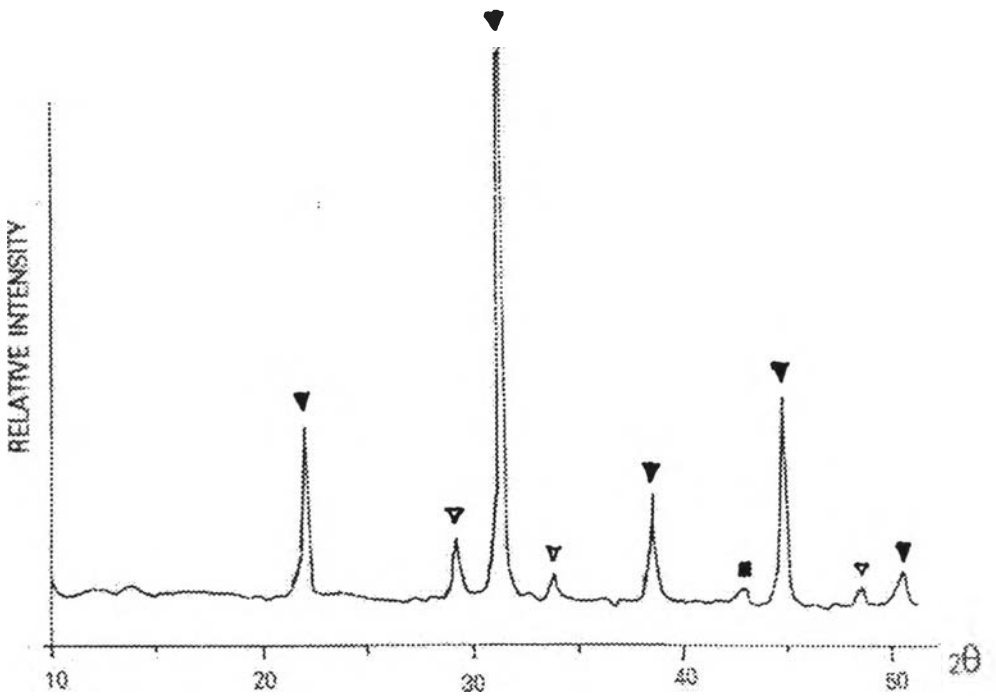
จากบทที่ 1 เป็นที่ทราบว่าเฟส $MgNb_2O_6$ และ $Mg_4Nb_2O_9$ สามารถใช้เตรียมเป็นสารเลดแมกนีเซียมไนโอเบตได้ ปฏิกิริยาของเฟส $MgNb_2O_6$ และ $Mg_4Nb_2O_9$ ที่ทำปฏิกิริยากับตะกั่วออกไซด์เพื่อเป็นสารเลดแมกนีเซียมไนโอเบต สมการมีดังนี้

$$3PbO + MgNb_2O_6 \longrightarrow 3Pb(Mg_{1/3}Nb_{2/3})O_3 \quad .....(3.1)^{(5,6)}$$

$$3PbO + Mg_4Nb_2O_9 \longrightarrow 3Pb(Mg_{1/3}Nb_{2/3})O_3 + 3MgO \quad .....(3.2)^{(7)}$$

จากปฏิกิริยา 3.1 และ 3.2 มีการใช้ตะกั่วออกไซด์ในปริมาณ 3 เท่าของแมกนีเซียมไนโอเบต จึงเกิดเป็นสารเลดแมกนีเซียมไนโอเบตได้ สามารถคำนวณปริมาณการใช้ของสารแมกนีเซียมไนโอเบตและตะกั่วออกไซด์ได้ ปริมาณการใช้ตะกั่วออกไซด์เมื่อทำปฏิกิริยากับเฟส $MgNb_2O_6$ เป็น 68.6% และทำปฏิกิริยากับเฟส $Mg_4Nb_2O_9$ เป็น 61.06% โดยน้ำหนัก

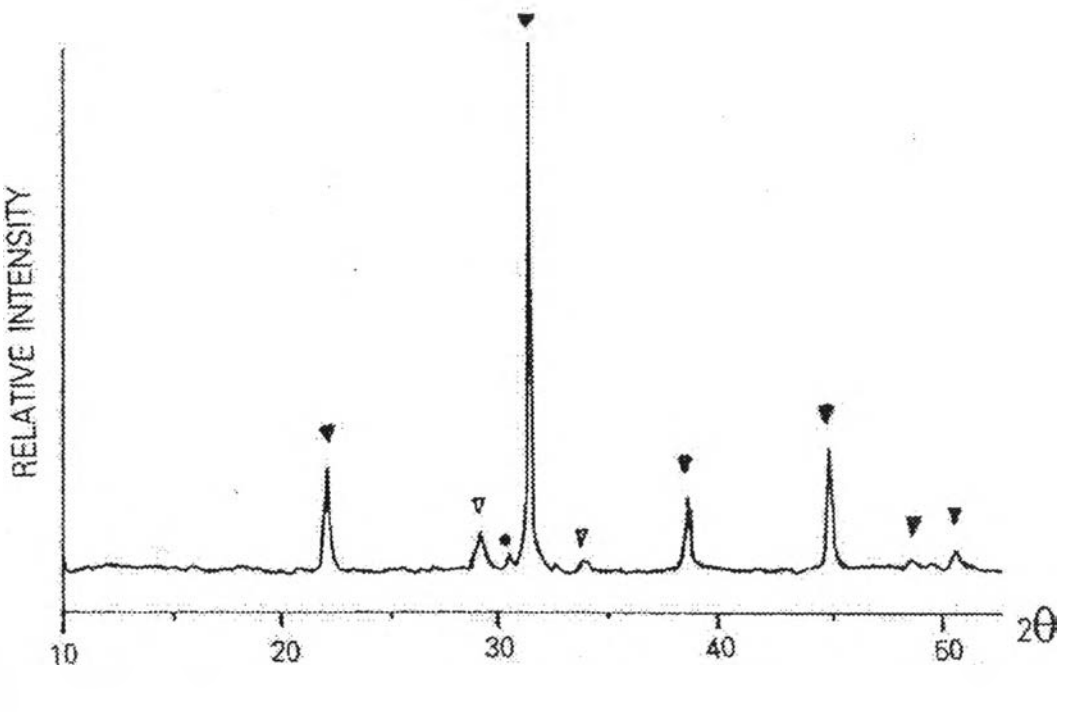
สำหรับแมกนีเซียมไนโอเบตจากการเตรียมด้วยวิธีคอรันดัม มีปริมาณเฟสต่างๆคือ $Mg_4Nb_2O_9$ 73% $Mg_5Nb_4O_{15}$ 22% และ $MgNb_2O_6$ 5% คำนวณปริมาณตะกั่วออกไซด์ที่ต้องใช้จากปริมาณเฟส $Mg_4Nb_2O_9$ เพียงเฟสเดียว โดยไม่นำเฟส $Mg_5Nb_4O_{15}$ และ $MgNb_2O_6$ มาพิจารณา พบว่าต้องใช้ตะกั่วออกไซด์ในปริมาณ 50% เมื่อเทียบกับปริมาณของสารตั้งต้นทั้งหมด เมื่อนำส่วนผสมไปเผาแล้วทดสอบด้วย XRD ได้ผลดังรูป 3.2



รูป 3.2 ผล XRD ของการเตรียมเลดแมกนีเซียมไนโอเบตด้วยการคิดจากเฟส $Mg_4Nb_2O_9$ เพียงอย่างเดียว ($Mg_4Nb_2O_9$ 73% $Mg_5Nb_4O_{15}$ 22% และ $MgNb_2O_6$ 5%) ▼ = PMN, ▽ = PY, ■ = MgO

จากรูป 3.2 ปริมาณเฟสเพอร์รอฟสไกต์ประมาณ 83% ปรากฏกราฟสูงสุดที่ตำแหน่ง 2θ เป็น 31.2 องศา เฟสไพโรคลอร์ 13% ที่ 29.2 องศา และเฟสของแมกนีเซียมออกไซด์เล็กน้อย 3% จากการที่ปรากฏเฟสแมกนีเซียมออกไซด์นี้เป็นสิ่งที่บอกให้ทราบว่าเฟส $Mg_4Nb_2O_9$ เกิดปฏิกิริยากับตะกั่วออกไซด์ตามปฏิกิริยา 3.2 เฟสของไพโรคลอร์ที่เกิดนี้อาจเกิดจากเฟส $Mg_5Nb_4O_{15}$ บางส่วนและบางส่วนเกิดเป็นเฟส $MgNb_2O_6$ และเฟส $Mg_4Nb_2O_9$ เนื่องจากมีการทำปฏิกิริยาที่อุณหภูมิต่ำกว่า 1200 องศาเซลเซียสทำให้มีผลของความเสถียรที่ลดลงของ $Mg_5Nb_4O_{15}$ ได้ และปริมาณของตะกั่วออกไซด์อาจไม่เพียงพอต่อการทำปฏิกิริยา

เมื่อใช้ปริมาณเฟส $MgNb_2O_6$ เป็นเฟสหลัก ในการการคำนวณปริมาณของตะกั่วออกไซด์โดยเลือกจากส่วนผสมที่เตรียมได้จากบทที่ 2 ซึ่งมีองค์ประกอบเป็น $Mg_5Nb_4O_{15}$ 9% $MgNb_2O_6$ 88% และไนโอเบียมออกไซด์ 2% คำนวณปริมาณของตะกั่วออกไซด์ที่ต้องใช้เป็น 63% เมื่อนำไปแคลไซด์ได้ผลแสดงดังรูป 3.3



รูป 3.3 ผล XRD ของสารเลดแมกนีเซียมไนโอเบตที่ได้จากการคิดจากเฟส $MgNb_2O_6$ เพียงอย่างเดียว ($Mg_5Nb_4O_{15}$ 9% $MgNb_2O_6$ 88% และ Nb_2O_5 2%) ▼ = PMN, ▽ = PY, ● = $MgNb_2O_6$

จากรูป 3.3 คำนวณปริมาณเฟสเพอร์รอฟสไกต์ได้ 91% เฟสไพโรคลอร์ 6% และยังปรากฏเฟสที่อาจเป็นเฟส $MgNb_2O_6$ เล็กน้อย 2% เนื่องจากมีตำแหน่งกราฟตรงกับที่ 100% ของความเข้มของเฟส $MgNb_2O_6$ การเกิดเฟสไพโรคลอร์ส่วนหนึ่งน่าจะเกิดจากการที่ยังคงมีไนโอเบียมออกไซด์อยู่ในสารตั้งต้น เมื่อพิจารณาจากปริมาณเฟสแล้วเฟส $Mg_5Nb_4O_{15}$ น่าจะกลายเป็นไพโรคลอร์จริง แต่ก็อาจเป็นผลจากการใช้

ปริมาณของตะกั่วออกไซด์ที่ไม่สมดุลได้ เนื่องจากยังไม่ทราบปริมาณของตะกั่วออกไซด์ที่ต้องใช้จริงหรือการระเหยของตะกั่วออกไซด์ทำให้ไม่เพียงพอต่อการเกิดเฟสเพอร์รอฟสไกต์

สรุปผลของปริมาณการใช้เฟสแมกนีเซียมไนโอเบตต่างๆ ตะกั่วออกไซด์ที่ใช้และปริมาณของเฟสต่างๆที่ได้ ได้ผลดังตาราง 3.1

ตาราง 3.1 ปริมาณเฟสที่เกิดจากองค์ประกอบแมกนีเซียมไนโอเบตที่ใช้ในการทำปฏิกิริยากับตะกั่วออกไซด์ตามปริมาณเฟส $Mg_4Nb_2O_9$ หรือ $MgNb_2O_6$ ที่เป็นเฟสหลัก

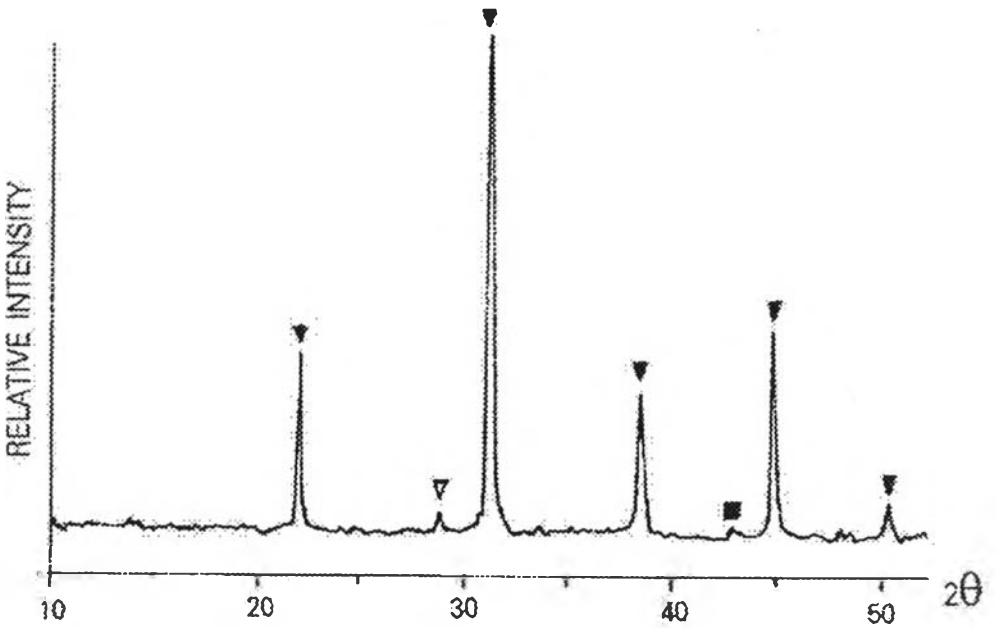
ปริมาณเฟสที่ใช้		ปริมาณเฟสที่เกิด (%)			
แมกนีเซียมไนโอเบต	PbO	PMN*	PY**	MgO	$MgNb_2O_6$
$Mg_4Nb_2O_9$ 73%, $Mg_5Nb_4O_{15}$ 22%, $MgNb_2O_6$ 5%	50%	83	13	3	-
$Mg_5Nb_4O_{15}$ 9%, $MgNb_2O_6$ 88%, Nb_2O_5 2%	63%	91	6	-	2

*PMN = $Pb(Mg_{1/3}Nb_{2/3})O_3$

**PY = Pyrochlore phase

วิธีที่ 2 การเตรียมสารเลดแมกนีเซียมไนโอเบตจากการสมมติให้เฟสผสมของแมกนีเซียมไนโอเบตทั้งหมดเป็นเฟสของ $MgNb_2O_6$ หรือ $Mg_4Nb_2O_9$

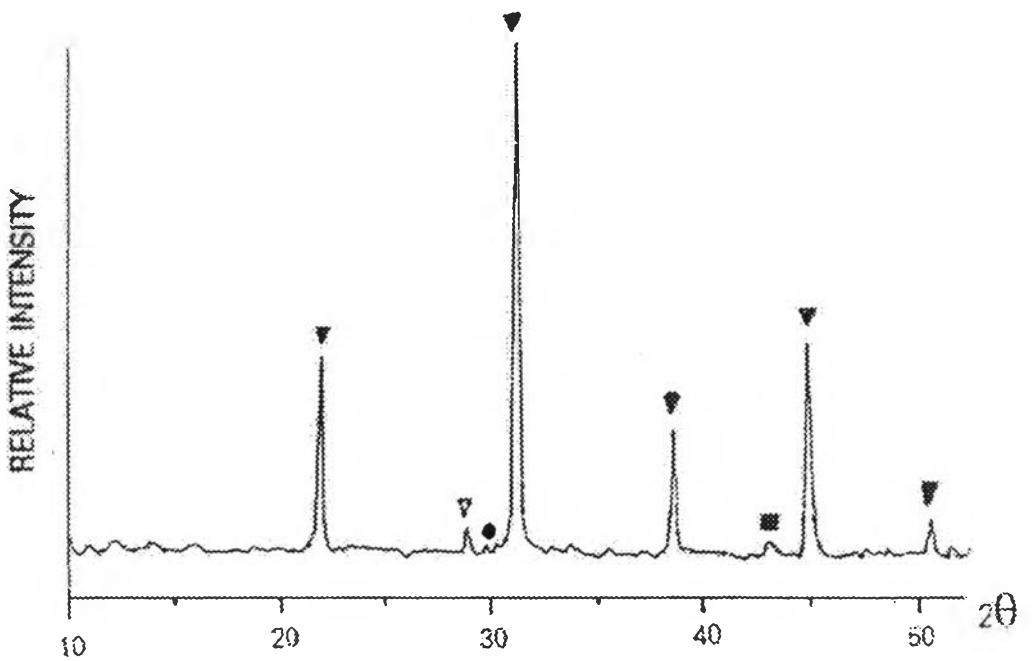
เริ่มจากการใช้แมกนีเซียมไนโอเบตจากวิธีคอรันดัมที่มีปริมาณเฟส $Mg_4Nb_2O_9$ 73% $Mg_5Nb_4O_{15}$ 22% และ $MgNb_2O_6$ 5% โดยพิจารณาเป็นสารตั้งต้น $Mg_4Nb_2O_9$ 100% พบว่าจะต้องใช้ตะกั่วออกไซด์ที่ควรทำปฏิกิริยาพอดีกับเฟส $Mg_4Nb_2O_9$ ทั้งหมดในปริมาณ 61% ผลการทดลองหลังการแคลไซด์แสดงดังรูป 3.4



รูป 3.4 ผล XRD ของการเตรียมเลดแมกนีเซียมไนโอเบตจากการสมมติว่าเป็นเฟส $Mg_4Nb_2O_9$ ทั้งหมด โดยที่มีสารตั้งต้นเป็น $Mg_4Nb_2O_9$ 73% $Mg_5Nb_4O_{15}$ 22% และ $MgNb_2O_6$ 5%, ▼ = PMN, ▽ = PY, ■ = MgO

จากรูป 3.4 ปรากฏเฟสเพอร์รอฟสไกต์ในปริมาณมากที่สุด 94% เกิดเป็นเฟสไพโรคลอร์ 4% และเฟสแมกนีเซียมออกไซด์ 2% เมื่อเทียบกับที่ใช้ปริมาณตะกั่วออกไซด์คิดจากเฟส $Mg_4Nb_2O_9$ อย่างเดียว (วิธีที่ 1) ปริมาณของตะกั่วออกไซด์ที่ใช้น้อยกว่าการคิดจากการสมมติให้เป็นเฟสของ $Mg_4Nb_2O_9$ ทั้งหมด (วิธีที่ 2) การเพิ่มปริมาณของตะกั่วทำให้เกิดปริมาณเฟสเพอร์รอฟสไกต์มากขึ้น ตะกั่วออกไซด์ที่มากขึ้นทำให้มีปริมาณที่เพียงพอที่จะเกิดเป็นเฟสเพอร์รอฟสไกต์ ดังนั้นการเติมตะกั่วออกไซด์โดยวิธีที่ 2 นี้จึงปรากฏปริมาณเฟสของเพอร์รอฟสไกต์มากกว่า แต่ก็ไม่สามารถที่จะกำจัดเฟสไพโรคลอร์ได้ ซึ่งสาเหตุที่แท้จริงยังไม่ทราบแน่ชัด

เมื่อใช้ปริมาณเฟส $Mg_4Nb_2O_9$ 13% $Mg_5Nb_4O_{15}$ 29% และ $MgNb_2O_6$ 58% ทั้งหมดคิดเป็นเฟส $MgNb_2O_6$ 100% ปริมาณของตะกั่วออกไซด์ที่ต้องใช้ทำปฏิกิริยากับเฟส $MgNb_2O_6$ ทั้งหมด คือ 69% ได้ผลการเผาแสดงดังรูป 3.5



รูป 3.5 ผล XRD ของการเตรียมเลดแมกนีเซียมไนโอเบตจากการสมมติว่าเป็นเฟส $MgNb_2O_6$ ทั้งหมด โดยที่มีสารตั้งต้นเป็น $Mg_4Nb_2O_9$ 13% $Mg_5Nb_4O_{15}$ 29% และ $MgNb_2O_6$ 58%, ▼ = PMN, ∇ = PY, ● = $MgNb_2O_6$

จากกราฟรูป 3.5 พบว่าได้ปริมาณเฟสเพอร์โรสไกท์เป็น 94% เฟสไพโรคลอร์ 5% และเฟสแมกนีเซียมออกไซด์ 1% ปริมาณของเฟสที่ได้ประมาณเท่ากับการทดลองที่ใช้เฟสผสมของ $Mg_4Nb_2O_9$ 73% $Mg_5Nb_4O_{15}$ 22% และ $MgNb_2O_6$ 5% อาจเกิดจากการที่มีปริมาณของตะกั่วออกไซด์ที่ไม่สมดุลกับความต้องการใช้จริง

สรุปผลของปริมาณการใช้สารที่ได้จากบทที่ 2 ปริมาณตะกั่วออกไซด์ที่ใช้และปริมาณของเฟสต่างๆที่ได้ โดยสมมติให้สารที่ได้จากบทที่ 2 คือเฟส $Mg_4Nb_2O_9$ และ $MgNb_2O_6$ ทั้งหมด ได้ผลดังตาราง 3.2

ตาราง 3.2 ปริมาณเฟสที่เกิดจากองค์ประกอบแมกนีเซียมไนโอเบตที่ใช้ในการทำปฏิกิริยากับตะกั่วออกไซด์ตามปริมาณเฟส $Mg_4Nb_2O_9$ หรือ $MgNb_2O_6$ ทั้งหมด

ปริมาณเฟสที่ใช้		ปริมาณเฟสที่เกิด (%)		
แมกนีเซียมไนโอเบต	PbO	PMN*	PY**	MgO
$Mg_4Nb_2O_9$ 73%, $Mg_5Nb_4O_{15}$ 22%, $MgNb_2O_6$ 5%	61%	94	4	2
$Mg_4Nb_2O_9$ 13%, $Mg_5Nb_4O_{15}$ 29%, $MgNb_2O_6$ 58%	69%	94	5	1

*PMN = $Pb(Mg_{1/3}Nb_{2/3})O_3$

**PY = Pyrochlore phase

วิธีที่ 3 การเตรียมเลดแมกนีเซียมไนโอเบตจากการใช้ตะกั่วออกไซด์ที่คำนวณจากเฟสทุกเฟสที่มีของแมกนีเซียมไนโอเบต

จากการทดลองเตรียมเลดแมกนีเซียมไนโอเบตจากปริมาณเฟส $Mg_5Nb_4O_{15}$ 9% $MgNb_2O_6$ 88% และ Nb_2O_5 2% ได้กล่าวไว้ว่าเฟส $Mg_5Nb_4O_{15}$ อาจเกิดปฏิกิริยากับตะกั่วออกไซด์ให้เป็น เลดแมกนีเซียมไนโอเบตได้ ดังนั้นจึงเขียนปฏิกิริยาที่น่าจะเป็นไปได้ดังสมการ 3.3

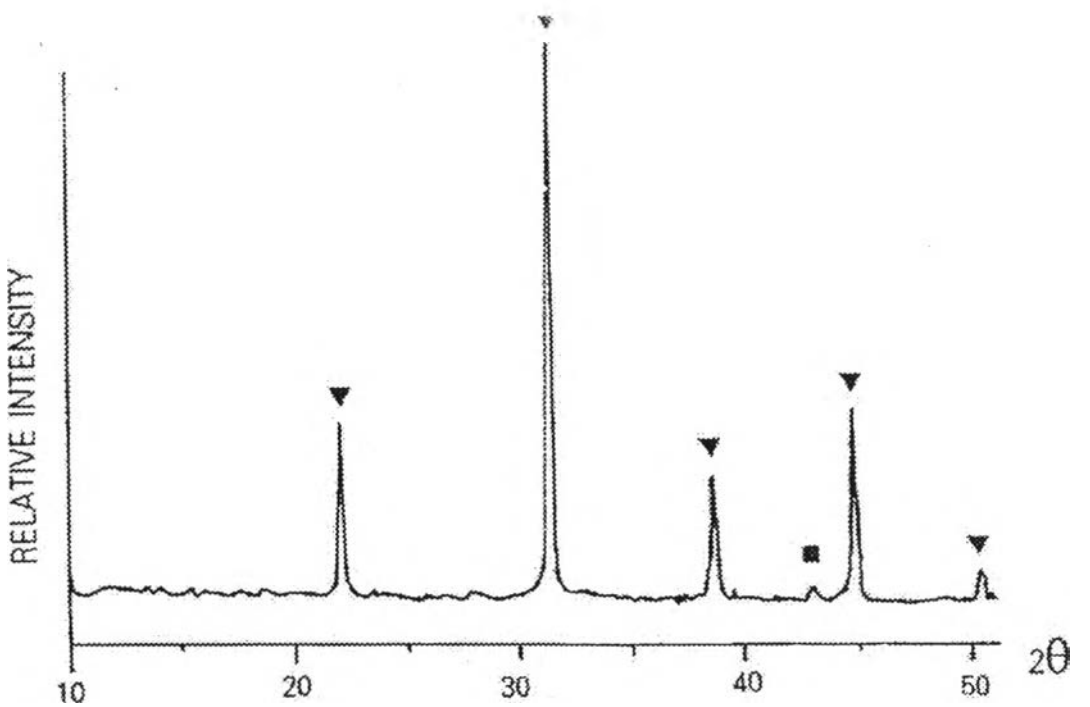
$$6PbO + Mg_5Nb_4O_{15} \longrightarrow 6Pb(Mg_{1/3}Nb_{2/3})O_3 + 3MgO \quad .....(3.3)$$

ปริมาณของตะกั่วออกไซด์เป็น 6 เท่าของเฟส $Mg_5Nb_4O_{15}$ จึงทำปฏิกิริยาพอดีกัน สามารถคำนวณปริมาณการใช้ตะกั่วออกไซด์จากทุกๆเฟสได้ โดยทำการทดลองกับสารที่มีปริมาณเฟส 1. $Mg_4Nb_2O_9$ 73% $Mg_5Nb_4O_{15}$ 22% และ $MgNb_2O_6$ 5%

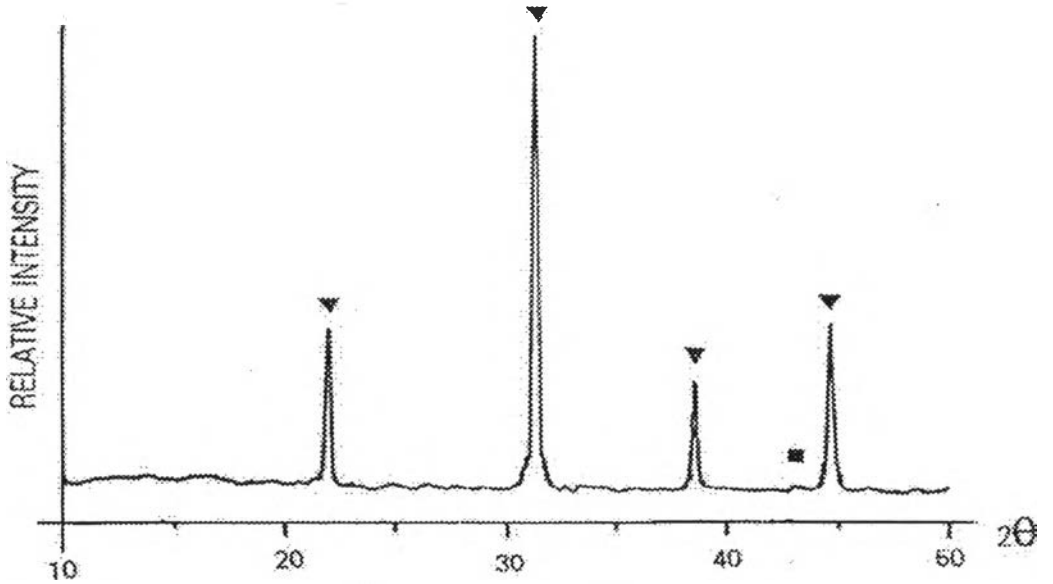
2. $Mg_4Nb_2O_9$ 13% $Mg_5Nb_4O_{15}$ 29% และ $MgNb_2O_6$ 58%

3. $Mg_5Nb_4O_{15}$ 9% $MgNb_2O_6$ 88% และ Nb_2O_5 2%

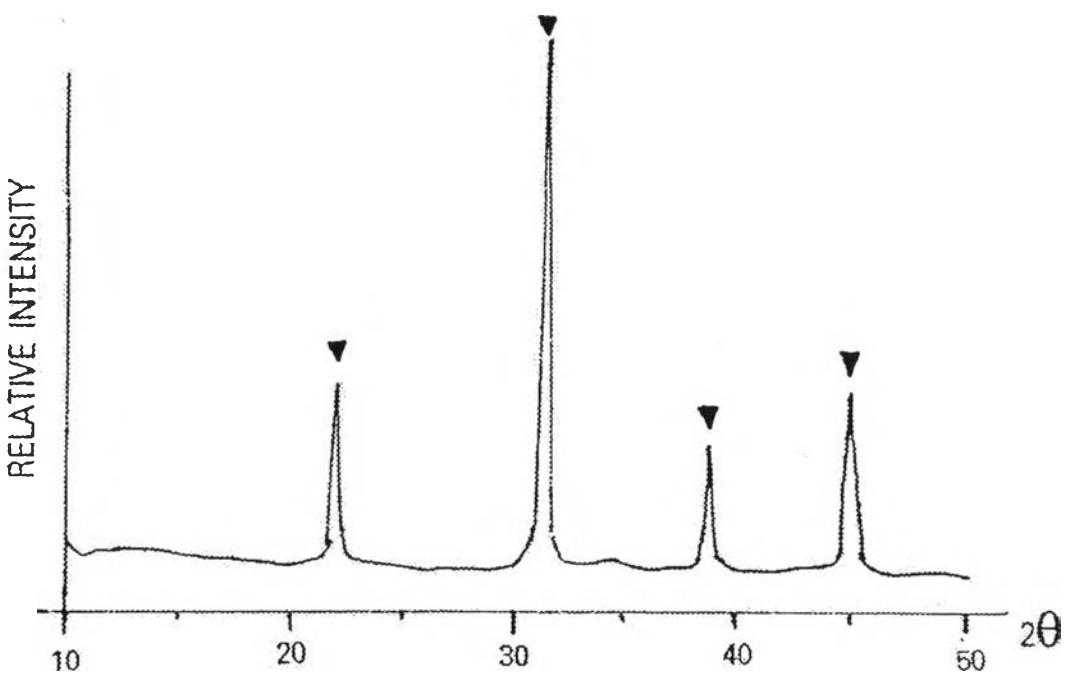
ปริมาณตะกั่วออกไซด์ที่คำนวณได้ของแต่ละส่วนผสม แสดงในตาราง 3.3 และผลของ XRD ที่ได้หลังจากการที่อุณหภูมิห้อง 800 องศาเซลเซียส แสดงในรูป 3.6-3.8 จะเห็นได้ว่า วิธีการคำนวณปริมาณของตะกั่วโดยพิจารณาจากทุกเฟสของ แมกนีเซียมและไนโอเบียมที่มีอยู่ สามารถได้เลดแมกนีเซียมไนโอเบตที่มีอยู่ สามารถได้เลดแมกนีเซียมไนโอเบตที่ปริมาณเฟสของเพอร์โรสไกท์ได้ทั้งหมด



รูป 3.6 ผล XRD ของสารเลดแมกนีเซียมไนโอเบตที่เตรียมจากเฟส $Mg_4Nb_2O_9$ 73% $Mg_5Nb_4O_{15}$ 22% และ $MgNb_2O_6$ 5% ด้วยวิธีที่ 3 ▼ = PMN, ■ = MgO



<u>รูป 3.7</u> ผล XRD ของสารเลดแมกนีเซียมไนโอเบตที่เตรียมจากเฟส $Mg_4Nb_2O_9$ 13% $Mg_5Nb_4O_{15}$ 29% และ $MgNb_2O_6$ 58% ด้วยวิธีที่ 3, ▼ = PMN, ■ = MgO



<u>รูป 3.8</u> ผล XRD ของสารเลดแมกนีเซียมไนโอเบตที่เตรียมจากเฟส $Mg_5Nb_4O_{15}$ 9% $MgNb_2O_6$ 88% และ Nb_2O_5 2% ด้วยวิธีที่ 3, ▼ = PMN

ตาราง 3.3 ปริมาณที่เตรียมจากบทที่ 2 ใช้ในการทำปฏิกิริยากับตะกั่วออกไซด์ตามปริมาณเฟส $Mg_4Nb_2O_9$ $Mg_5Nb_4O_{15}$ และ $MgNb_2O_6$ ทุกเฟส

ปริมาณเฟสจากบทที่ 2	ปริมาณการใช้ตะกั่วออกไซด์ (%)
$Mg_4Nb_2O_9$ 73% $Mg_5Nb_4O_{15}$ 22% และ $MgNb_2O_6$ 5%	63
$Mg_4Nb_2O_9$ 13% $Mg_5Nb_4O_{15}$ 29% และ $MgNb_2O_6$ 58%	66
$Mg_5Nb_4O_{15}$ 9% $MgNb_2O_6$ 88% และ Nb_2O_5 2%	68

จากผลการทดลองที่ได้จึงน่าที่จะสรุปได้ว่าปริมาณของตะกั่วออกไซด์ที่ใช้ต้องทำการคำนวณจากสารตั้งต้นของทุกเฟสที่ปรากฏ ซึ่งได้แก่ $MgNb_2O_6$ $Mg_4Nb_2O_9$ และ $Mg_5Nb_4O_{15}$ เมื่อทำการเขียนสรุปปริมาณการใช้ตะกั่วออกไซด์ทั้ง 3 วิธีการเตรียมแล้วแสดงผลดังตาราง 3.4

ตาราง 3.4 เปรียบเทียบปริมาณการใช้สารตะกั่วออกไซด์เพื่อเตรียมสารเลดแมกนีเซียมออกไซด์ ทั้ง 3 วิธี

ปริมาณเฟสที่ได้จากบทที่ 2 (%)				ปริมาณการใช้ตะกั่วออกไซด์ (%)		
$Mg_4Nb_2O_9$	$Mg_5Nb_4O_{15}$	$MgNb_2O_6$	Nb_2O_5	วิธีที่ 1	วิธีที่ 2	วิธีที่ 3
73	22	5	-	50	61	63
13	29	58	-	-	69	66
-	9	88	2	63	69	68

วิธีที่ 1 = จากการพิจารณาเฟส $MgNb_2O_6$ หรือ $Mg_4Nb_2O_9$ เพียงเฟสเดียวที่เป็นเฟสหลัก

วิธีที่ 2 = จากการคิดว่าเป็นเฟสของ $MgNb_2O_6$ หรือ $Mg_4Nb_2O_9$ ทั้งหมด 100%

วิธีที่ 3 = จากการพิจารณาทุกเฟสที่ปรากฏ

จากการรวบรวมผลปริมาณการใช้ตะกั่วออกไซด์ของทุกวิธี ถ้าพิจารณาว่า วิธีที่ 3 คือการพิจารณาถึงทุกๆเฟสของเฟสแมกนีเซียมไนโอเบต เป็นการใช้ปริมาณการใช้ที่แท้จริง เมื่อเปรียบเทียบกับวิธีที่ 1 ที่คำนวณการใช้ตะกั่วออกไซด์จากเฟส $Mg_4Nb_2O_9$ และ $MgNb_2O_6$ เพียงเฟสเดียวที่ปรากฏเป็นเฟสหลัก พบว่าวิธีที่ 1 นี้มี

ปริมาณการใช้ตะกั่วออกไซด์ที่น้อยกว่าที่จะเป็น ซึ่งเมื่อพิจารณาจากสูตรเคมีของเฟสเพอร์รอฟสไกต์ [$Pb(Mg_{1/3}Nb_{2/3})O_3$] และไพโรคลอร์ ($Pb_{1.83}Nb_{1.71}Mg_{0.29}O_{6.39}$) จะเห็นได้ว่าปริมาณของตะกั่วภายในสูตรเคมีของเฟสไพโรคลอร์มีปริมาณน้อยกว่าเฟสเพอร์โรฟสไกท์ ดังนั้นการที่เติมตะกั่วออกไซด์น้อยจึงทำให้มีการเกิดเป็นเฟสของไพโรคลอร์ได้มาก

เมื่อเปรียบเทียบการใช้ตะกั่วออกไซด์ของวิธีที่ 3 กับวิธีที่ 2 ได้ผลการใช้ปริมาณของตะกั่วออกไซด์ที่ใกล้เคียงกัน แต่ไม่สามารถที่จะระบุเหตุผลที่วิธีที่ 2 เกิดเฟสไพโรคลอร์ได้ เพียงแต่คาดว่าน่าจะเกิดจากปริมาณการใช้ตะกั่วออกไซด์ที่ต่างกัน แต่ความแตกต่างที่เกิดขึ้นมีเพียงเล็กน้อยเท่านั้น