



รายงานการวิจัยฉบับสมบูรณ์

การศึกษาสมบัติทางไฟฟ้าของวัสดุออกไซด์

The studying of electrical properties of oxide material

ดร. ประธาน บุรณศิริ

งานวิจัยนี้ได้รับทุนสนับสนุนงานวิจัยจาก เงินรายได้ ประจำปีงบประมาณ 2556

คณะวิทยาศาสตร์

สถาบันเทคโนโลยีพระจอมเกล้าเจ้าคุณทหารลาดกระบัง

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้



รายงานการวิจัยฉบับสมบูรณ์

การศึกษาสมบัติทางกายภาพของวัสดุออกไซด์

The studying of Physical properties of oxide material

ดร. ประธาน บุรณศิริ

เลขหมู่.....
เลขทะเบียน.....
วันเดือนปี.....

143541

17 ต.ค. 2559

b. 12794387
i.

งานวิจัยนี้ได้รับทุนสนับสนุนงานวิจัยจาก เงินรายได้ ประจำปีงบประมาณ 2556

คณะวิทยาศาสตร์

สถาบันเทคโนโลยีพระจอมเกล้าเจ้าคุณทหารลาดกระบัง

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

ชื่อโครงการ (ภาษาไทย) การศึกษาสมบัติทางกายภาพของวัสดุออกไซด์

แหล่งเงิน เงินรายได้ประเภทส่งเสริมนักวิจัย

ประจำปีงบประมาณ 2556 จำนวนเงินที่ได้รับการสนับสนุน 50,000 บาท

ระยะเวลาทำการวิจัย 1 ปี ตั้งแต่ ตุลาคม 2555 ถึง กันยายน 2556

ชื่อ - สกุล หัวหน้าโครงการ และผู้ร่วมโครงการวิจัย พร้อมระบุหน่วยงานต้นสังกัด

หัวหน้าโครงการ ดร.ประธาน บุรณศิริ

บทคัดย่อ

งานวิจัยนี้มีจุดประสงค์เพื่อสังเคราะห์และศึกษาสมบัติทางเทอร์โมอิเล็กทริกของสารแคลเซียมโคบอลต์ไทด์ (Calcium cobaltite; $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$ หรือ CCO) โดยจะถูกสังเคราะห์ขึ้นด้วยวิธีไมโครเวฟ-คอมบัสชันซึ่งเป็นวิธีที่รวดเร็ว และได้ผลึกในระดับนาโน ซึ่งใช้สารตั้งต้นเป็นแคลเซียมไนเตรตเตตระไฮเดรต ($\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$) กับโคบอลต์ไนเตรตเฮกซะไฮเดรต ($\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) และ วิธีการปฏิกิริยาของแข็ง (solid state reaction method) จากสารตั้งต้นแคลเซียมคาร์บอเนต (CaCO_3) กับโคบอลต์ออกไซด์ (Co_3O_4) และจะทำการเปรียบเทียบลักษณะทางกายภาพของสารที่สังเคราะห์ขึ้นโดยเทคนิคเทอร์โมกราวิเมตริก/ดิฟเฟอเรนเชียลเทอร์มัลอะนาไลซิส (TG/DTA), ผลการตรวจสอบเอกลักษณ์ของผลึกโดยใช้เครื่องอินฟราเรดสเปกโทรสโกปี (Fourier transform infrared spectrometer, FTIR) และเทคนิคการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ (XRD) ผลการวิเคราะห์พบว่าสามารถสังเคราะห์เฟสเดียวของผลึก $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$ โดยการเผาแคลไซน์ที่อุณหภูมิ 800°C หลังจากนั้นอัดขึ้นรูปด้วยวิธีอัดแกนเดี่ยว แล้วทำการเผาซินเตอร์อุณหภูมิ 850°C

คำสำคัญ: เทอร์โมอิเล็กทริก; แคลเซียมโคบอลต์, การแคลไซน์

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

Research Title: The studying of Physical properties of oxide material

Researcher: Prathan Buranasiri (Ph.D)

Faculty: Science Department: Physics

ABSTRACT

This research aims to synthesize and investigate thermoelectric property of Calcium cobaltite ($\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$:CCO). Which is synthesized rapidly and receive nanoscale crystals by combustion-microwave method. Using raw calcium nitrate tetrahydrate ($\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$) with cobalt nitrate hexahydrate ($\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) and solid state reaction method from procurer are calcium carbonate (CaCO_3) with cobalt oxide (Co_3O_4). And comparing the two methods which the physical properties of the samples were characterized by thermogravimetric/differential thermal analysis (TG/DTA), Fourier transform infrared spectrometer (FTIR) and x-ray diffraction (XRD). The single phase of $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$ compound was obtained at the calcined temperature of 750- 950 °C. The polycrystalline bulk samples were compacted by a uniaxial and then sintered.

Keywords: Thermoelectric; $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$; Calcine

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

กิตติกรรมประกาศ

การวิจัยครั้งนี้ได้รับการทำวิจัยจากแลป Advanced Material Research Unit ภาควิชาเคมี สถาบันเทคโนโลยีพระจอมเกล้าเจ้าคุณทหารลาดกระบัง นอกจากนี้ การวิจัยครั้งนี้ได้รับทุนสนับสนุนการวิจัยจากสถาบันเทคโนโลยีพระจอมเกล้าเจ้าคุณทหารลาดกระบัง จากแหล่งทุนเงินรายได้ประเภทส่งเสริมนักวิจัย ประจำปีงบประมาณ พ.ศ. 2556

ดร. ประธาน บุรณศิริ



เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

สารบัญ

หน้า

บทคัดย่อภาษาไทย.....	i
บทคัดย่อภาษาอังกฤษ.....	ii
กิตติกรรมประกาศ.....	iii
สารบัญ	iv
สารบัญภาพ.....	vii
สารบัญตาราง.....	viii
บทที่ 1 บทนำ.....	1
1.1 ความเป็นมาและความสำคัญ.....	1
1.2 วัตถุประสงค์ของการวิจัย.....	1
1.3 ขอบเขตของการวิจัย.....	2
1.4 วิธีดำเนินการวิจัย.....	2
1.5 ประโยชน์ที่คาดว่าจะได้รับ.....	3
บทที่ 2 ทฤษฎีและหลักการที่เกี่ยวข้อง.....	4
2.1 นิยามเทอร์โมอิเล็กทริก (Thermoelectric).....	4
2.2 หลักการของเทอร์โมอิเล็กทริก.....	5
2.3 ค่า Figure of merit ในเทอร์โมอิเล็กทริก.....	7
2.4 สมบัติของเทอร์โมอิเล็กทริก.....	8
2.4.1 ความสัมพันธ์ของสัมประสิทธิ์ซีเบค (Seebeck coefficient).....	8
2.4.2 ความสัมพันธ์ของการนำไฟฟ้า (Electrical conductivity).....	8
2.4.3 ความสัมพันธ์ของการความร้อน (Thermal conductivity).....	9

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

2.5	วัสดุเทอร์โมอิเล็กทริก (Thermoelectric oxide materials)	10
2.6	โครงสร้างของแคลเซียมโคบอลไทต์.....	10
2.7	งานวิจัยที่เกี่ยวข้องกับแคลเซียมโคบอลไทต์.....	11
2.8	กระบวนการเตรียมผงผลึกด้วยวิธีการเผาไหม้ (Combustion method)	16
2.9	กระบวนการเตรียมผงผลึกด้วยวิธีโซลิดสเตท(Solid state reaction method)	19
บทที่ 3	วิธีการดำเนินงานวิจัย.....	23
3.1	สารเคมีที่ใช้ในงานวิจัย.....	23
3.2	อุปกรณ์และเครื่องมือที่ใช้ในการทดลอง.....	23
3.3	กระบวนการสังเคราะห์ผงผลึกแคลเซียมโคบอลไทต์ด้วยวิธีการเผาไหม้.....	24
3.4	กระบวนการสังเคราะห์ผงผลึกแคลเซียมโคบอลไทต์ด้วยวิธีปฏิกิริยาสถานะของแข็ง.....	25
บทที่ 4	ผลการวิจัย.....	27
4.1	ผลการวิจัยสำหรับการสังเคราะห์แคลเซียมโคบอลไทต์ด้วยวิธีคอมบัสชัน.....	27
4.1.1	ผลการวิเคราะห์ทางความร้อน (วิธีคอมบัสชัน).....	27
4.1.2	ผลการตรวจสอบเอกลักษณ์ของผงผลึกเครื่องอินฟราเรดสเปกโทรสโกปี (วิธีคอมบัสชัน).....	28
4.3	ผลการวิเคราะห์การเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์(วิธีคอมบัสชัน)	32
4.2	ผลการวิจัยสำหรับการสังเคราะห์แคลเซียมโคบอลไทต์ด้วยวิธีปฏิกิริยาของแข็ง.....	36
4.2.1	ผลการวิเคราะห์ทางความร้อน (วิธีปฏิกิริยาของแข็ง)	36
4.2.2	ผลการตรวจสอบเอกลักษณ์ของผงผลึกโดยใช้เครื่องอินฟราเรดสเปกโทรสโกปี(วิธีปฏิกิริยาของแข็ง)	37
4.2.3	ผลการวิเคราะห์การเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ (วิธีปฏิกิริยาของแข็ง).....	38
4.3	ผลการตรวจวัดสมบัติทางเทอร์โมอิเล็กทริกส์.....	40
4.3.1	ผลการวัดสัมประสิทธิ์ซีเบค (Seeback coefficient).....	40
4.3.2	ผลการวัดการนำไฟฟ้า (Electical resistivity).....	41
4.3.3	ผลการวัดพาวเวอร์แฟกเตอร์ (power factor)	41

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

บทที่ 5 สรุปผลการวิจัย	42
5.1 สรุปผลการวิจัย.....	42
เอกสารอ้างอิง.....	43
ภาคผนวก.....	44
ภาคผนวก ก สรุปค่าใช้จ่ายการดำเนินโครงการวิจัย.....	45
ประวัตินักวิจัย.....	48



เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

สารบัญรูป

รูปที่	หน้า
2.1 ความต่างศักย์ซีเบคและการไหลของกระแสไฟฟ้า.....	5
2.2 ความร้อนที่ถูกดูดกลืนหรือลดลงของข้อต่อของ 2 วัสดุที่แตกต่างกัน.....	6
2.3 แสดงการไหลเวียนของความร้อน และกระแสไฟฟ้า.....	7
2.4 แสดงโครงสร้างผลึกของ (ก) NaCoO_2 (NCO) และ (ข) $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$ (CCO).....	11
2.5 แสดงรูปแบบการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ของผงผลึก $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$	12
2.6 กราฟแสดง FT-IR ของผงผลึก $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$	12
2.7 ภาพถ่าย EDS ของ $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$ ที่อุณหภูมิเผาแคลไซน์ 800°C / 20h.....	13
2.8 แสดงผลการตรวจสอบสมบัติทางแม่เหล็กของฟิล์มบาง $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$	14
2.9 แสดงภาพถ่าย SEM ของ $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$ เมื่อเผาซินเตอร์ 800°C องศาเซลเซียส ที่สัดส่วนโมล (ก) 0.2 (ข) 0.8 และ (ค) 1.0.....	15
2.10 แสดงผลของอุณหภูมิการเผาซินเตอร์ที่มีผลต่อ.....	15
2.11 เตาไมโครเวฟใช้สำหรับการสังเคราะห์ผลึก.....	19
2.12 แสดงลักษณะของอนุภาคของผงผลึก MgAl_2O_4 ที่ได้จากการสังเคราะห์ผ่านปฏิกิริยาการเผาไหม้(ก) CCS และ (ข) MWCS.....	19
4.1 แสดงผลการวิเคราะห์ทางความร้อนด้วยวิธีคอมบัสชัน.....	28
4.2 ภาพแสดงผล FTIR หลังการเตรียมที่อัตราส่วนต่างๆ.....	29
4.3 ภาพแสดงผล FTIR ที่อุณหภูมิ 100°C ที่อัตราส่วนต่างๆ.....	29
4.4 ภาพแสดงผล FTIR ที่อุณหภูมิ 300°C ที่อัตราส่วนต่างๆ.....	30
4.5 ภาพแสดงผล FTIR ที่อุณหภูมิ 500°C ที่อัตราส่วนต่างๆ.....	30
4.6 ภาพแสดงผล FTIR ที่อุณหภูมิ 700°C ที่อัตราส่วนต่างๆ.....	31
4.7 ภาพแสดงผล FTIR ที่อุณหภูมิ 700°C ที่อัตราส่วนต่างๆ.....	31
4.8 ภาพแสดงผล XRD หลังการเตรียมที่อัตราส่วนต่างๆ.....	32

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

4.9 ภาพแสดงผล XRD ที่อุณหภูมิ 100°C ที่อัตราส่วนต่างๆ.....	33
4.10 ภาพแสดงผล XRD ที่อุณหภูมิ 300°C ที่อัตราส่วนต่างๆ.....	33
4.11 ภาพแสดงผล XRD ที่อุณหภูมิ 500°C ที่อัตราส่วนต่างๆ.....	34
4.12 ภาพแสดงผล XRD ที่อุณหภูมิ 700°C ที่อัตราส่วนต่างๆ.....	34
4.13 ภาพแสดงผล XRD ที่อุณหภูมิ 900°C ที่อัตราส่วนต่างๆ.....	35
4.14 แสดงผลการวิเคราะห์ทางความร้อนด้วยวิธีปฏิกิริยาของแข็ง.....	36
4.15 ภาพแสดงผล FTIR ที่อุณหภูมิต่างๆ.....	37
4.16 ภาพแสดงผล XRD ที่อุณหภูมิต่างๆ (แคลไซน์).....	38
4.17 ภาพแสดงผล XRD ที่อุณหภูมิต่างๆ (ซินเตอร์).....	40
4.18 ภาพกราฟแสดงสัมประสิทธิ์ซีเบค.....	40
4.19 ภาพกราฟแสดงการวัดสภาพนำไฟฟ้า.....	41
4.20 ภาพกราฟแสดงการวัดพาวเวอร์แฟกเตอร์.....	41

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

สารบัญตาราง

ตารางที่	หน้า
2.1 แสดงตัวอย่างสารประกอบด้วยออกไซด์ที่สังเคราะห์โดยวิธีการเผาไหม้ระหว่างตัวออกไซด์กับสารเชื้อเพลิงชนิดต่างๆ.....	17
2.2 แสดงผลของสัดส่วนโมลของไกลซีนและไนเตรท (glycine to nitrate molar ratio) ต่อพื้นที่ผิวของ CeO_2	18
3.1 ตารางแสดงของไนเตรทต่อ ไกลซีน.....	24
3.2 จำนวนปริมาณสารที่ใช้ในการทดลองโดยวิธีปฏิกิริยาของแข็ง.....	25



เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้าไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

บทที่ 1

บทนำ

1.1 ความเป็นมาของงานวิจัย

ในยุควิกฤตพลังงาน และสภาวะโลกร้อน การแสวงหาเทคโนโลยีพลังงานทดแทนจึงเป็นสิ่งสำคัญมากต่อการพัฒนาประเทศ เทคโนโลยีพลังงานทดแทนในประเทศไทย ก็มีอยู่หลายประเภท เช่น เซลล์แสงอาทิตย์ที่เปลี่ยนแสงเป็นไฟฟ้า แต่ก็มีเทคโนโลยีพลังงานทดแทนชนิดหนึ่งที่สามารถเปลี่ยนความร้อนให้เป็น ไฟฟ้าได้เช่นกัน นั่นก็คือ เทคโนโลยีเทอร์โมอิเล็กทริกส์

วัสดุเทอร์โมอิเล็กทริกส์เป็นสารกึ่งตัวนำที่ผลิตพลังงานไฟฟ้าได้ เมื่อมีความแตกต่างของอุณหภูมิ จากหลักการดังกล่าว จึงนำวัสดุเทอร์โมอิเล็กทริกส์มาใช้เป็นวัสดุดีบุกในการผลิตอุปกรณ์สำหรับผันกลับความร้อนให้กลับมาเป็นกระแสไฟฟ้าใช้งานได้โดยไม่มีมลพิษ ในทางตรงกันข้ามยังพบว่า หากเมื่อผ่านกระแสไฟฟ้าเข้าไปในวัสดุดังกล่าวแล้ว ยังสามารถผันกลับให้เกิดความร้อนหรือความเย็นได้ด้วย จึงได้อุปกรณ์ทำความเย็นโดยไม่จำเป็นต้องใช้สารทำความเย็น (Chlorofluorocarbon; CFC) ซึ่งเป็นตัวการสำคัญที่มีปัญหาเกี่ยวกับสิ่งแวดล้อมไม่แพ้ก๊าซคาร์บอนไดออกไซด์ จึงนับได้ว่าวัสดุเทอร์โมอิเล็กทริกส์เป็นอีกแหล่งพลังงานทางเลือกใหม่ที่สะอาดและเป็นมิตรกับสิ่งแวดล้อม ซึ่งการประยุกต์ใช้ สามารถประยุกต์ใช้งานด้านต่างๆได้ เช่น เป็นเครื่องทำความเย็นขนาดพกพา หรือเครื่องระบายความร้อน CPU ของคอมพิวเตอร์ เป็นต้นสำหรับประเทศไทย เทคโนโลยีวัสดุเทอร์โมอิเล็กทริกส์ยังต้องมีการนำเข้ามาจากต่างประเทศ

ซึ่งเราจึงมีเราจึงมีความสนใจในงานสังเคราะห์วัสดุใหม่ๆที่มี โครงสร้างระดับนาโน และศึกษาสมบัติทางเทอร์โมอิเล็กทริกส์ กลุ่มวัสดุที่สนใจทำการศึกษาคือกลุ่มเทอร์โมอิเล็กทริกส์ออกไซด์เช่น โดยในงานวิจัยนี้ เราได้ทำการศึกษาผลึกแคลเซียมโคบอลต์ไทด์(Calcium cobaltite; $\text{Ca}_3\text{Co}_2\text{O}_9$ หรือ CCO) ด้วยวิธีการเผาไหม้ (Combustion method) ภายในเตาไมโครเวฟ และวิธีปฏิกิริยาสถานะของแข็ง โดยลักษณะทางโครงสร้างของวัสดุที่สังเคราะห์ได้จะถูกศึกษาและวิเคราะห์เปรียบ เทียบกับสมบัติทางเทอร์โมอิเล็กทริกส์ ซึ่งผลที่ได้คาดว่าจะทำให้มีความเข้าใจเกี่ยวกับปัจจัยที่มีผลต่อสมบัติทาง เทอร์โมอิเล็กทริกส์มากยิ่งขึ้นและนำไปสู่การพัฒนาวัสดุที่มีประสิทธิภาพสูง ต่อไป

1.2 วัตถุประสงค์

- 1.2.1 เพื่อศึกษากระบวนการสังเคราะห์โครงสร้างผลึกแคลเซียมโคบอลต์ไทด์โดยวิธีการเผาไหม้ (combustion method) และวิธีปฏิกิริยาสถานะของแข็ง(solid state reaction method)
- 1.2.2 เพื่อศึกษาและหาอัตราส่วนระหว่างตัวออกซิไดซ์ (Oxidizer) กับตัวรีดิวซ์หรือสารเชื้อเพลิง (Reducer or Fuel) ที่เหมาะสมในการเกิดปฏิกิริยาเผาไหม้ (Combustion reaction)

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

1.2.3 เพื่อศึกษาสมบัติทางกายภาพสัณฐานวิทยา และเอกลักษณ์ ของผงผลึกแคลเซียมโคบอลไทต์

1.3 ขอบเขตของงานวิจัย

- 1.3.1 ทำการสังเคราะห์สารแคลเซียมโคบอลไทต์จากสารตั้งต้นแคลเซียมไนเตรท (Calcium nitrate; $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$) ที่ได้จากแคลเซียมคาร์บอเนต กับ โคบอลต์ไนเตรท ($\text{Co}(\text{NO}_3)_2$) โดยวิธีการเผาไหม้ด้วยไมโครเวฟ (Microwave-combustion method) และวิธีปฏิกิริยาสถานะของแข็ง (solid state reaction method)
- 1.3.2 คำนวณหาอัตราส่วนระหว่างตัวออกซิไดซ์ (Oxidizer) กับตัวรีดิวซ์หรือสารเชื้อเพลิง (Reducer or Fuel) ที่เหมาะสมในการเกิดปฏิกิริยาเผาไหม้ (Combustion reaction)
- 1.3.3 ตรวจสอบเอกลักษณ์ สัณฐานวิทยา สมบัติทางกายภาพ เพื่อให้ได้สารแคลเซียมโคบอลไทต์ (Calcium cobaltite; $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$)
- 1.3.4 ทำการอัดเม็ดเซรามิกส์ และตรวจสอบสมบัติทางเทอร์โมอิเล็กทริกส์ของสารแคลเซียมโคบอลไทต์ (Calcium cobaltite; $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$)

1.4 ขั้นตอนการทำวิจัยและวิธีการดำเนินงาน

- 1.4.1 ศึกษาข้อมูลและงานวิจัยที่เกี่ยวข้อง
- 1.4.2 จัดซื้อวัสดุ อุปกรณ์ และสารเคมี
- 1.4.3 ทำการเตรียมสารตั้งต้นแคลเซียมไนเตรท (Calcium nitrate; $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$) ที่ได้จากแคลเซียมคาร์บอเนต กับ โคบอลต์ไนเตรท ($\text{Co}(\text{NO}_3)_2$) จากวิธีการเผาไหม้โดยไมโครเวฟและจากวิธีการปฏิกิริยาแบบแห้ง
- 1.4.4 ตรวจสอบเอกลักษณ์ด้วยเครื่องอินฟราเรดสเปกโทรสโกปี (Fourier Transform Infrared Spectrometer; FT-IR) ทั้งสองวิธี
- 1.4.5 ตรวจสอบโครงสร้างผลึกด้วยเทคนิคการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ (X-ray Diffraction; XRD) ทั้งจากวิธีการเผาไหม้โดยไมโครเวฟและจากวิธีการปฏิกิริยาแบบแห้ง
- 1.4.6 ตรวจสอบพฤติกรรมทางความร้อน (Thermogravimetric analysis; TGA) ทั้งจากวิธีการเผาไหม้โดยไมโครเวฟและจากวิธีการปฏิกิริยาแบบแห้ง
- 1.4.7 ทำการอัดขึ้นรูปเซรามิกส์ด้วยวิธีอัดแกนเดี่ยว แล้วเผาซินเตอร์ทั้งจากวิธีการเผาไหม้โดยไมโครเวฟและจากวิธีการปฏิกิริยาแบบแห้ง

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

1.5 ประโยชน์ที่คาดว่าจะได้รับจากงานวิจัย

- 1.5.1 มีความรู้ความเข้าใจหลักการและวิธีการสังเคราะห์ผลึกแคลเซียมโคบอลต์ด้วยวิธีการเผาไหม้ด้วยไมโครเวฟ และวิธีการปฏิกิริยาของแข็ง (solid state reaction method)
- 1.5.2 สามารถหาอัตราส่วนระหว่างตัวออกซิไดซ์ (Oxidizer) กับตัวรีดิวซ์หรือสารเชื้อเพลิง (Reducer or Fuel) ที่เหมาะสมในการเกิดปฏิกิริยาเผาไหม้ (Combustion reaction)
- 1.5.3 สามารถเปรียบเทียบสมบัติทางเทอร์โมอิเล็กทริกส์ของแคลเซียมโคบอลต์ที่เตรียมระหว่างวิธีการสังเคราะห์ผลึกแคลเซียมโคบอลต์ด้วยวิธีการเผาไหม้ด้วยไมโครเวฟ (Microwave-Combustion method) และวิธีการปฏิกิริยาของแข็ง (solid state reaction method)



เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

บทที่ 2

ทฤษฎีและหลักการที่เกี่ยวข้อง

ในบทนี้จะกล่าวถึง ผลของเทอร์โมอิเล็กทริกส์ และโครงสร้างของสารแคลเซียมโคบอลต์ไทด์ซึ่งในบทนี้จะประกอบด้วยหัวข้อของ :

- 2.1 นิยามเทอร์โมอิเล็กทริกส์ (Thermoelectric)
- 2.2 หลักการของเทอร์โมอิเล็กทริกส์
- 2.3 ค่า Figure of merit ในเทอร์โมอิเล็กทริกส์
- 2.4 สมบัติของเทอร์โมอิเล็กทริกส์
- 2.5 วัสดุเทอร์โมอิเล็กทริกส์ (Thermoelectric oxide materials)
- 2.6 โครงสร้างของแคลเซียมโคบอลต์ไทด์
- 2.7 งานวิจัยที่เกี่ยวข้องกับแคลเซียมโคบอลต์ไทด์
- 2.8 กระบวนการเตรียมผงผลึกด้วยวิธีการเผาไหม้ (Combustion method)
- 2.9 กระบวนการเตรียมผงผลึกด้วยวิธีโซลิดสเตต (Solid state reaction method)

2.1 นิยามเทอร์โมอิเล็กทริกส์ (Thermoelectric)

ปรากฏการณ์เทอร์โมอิเล็กทริกส์คือ ปรากฏการณ์ที่เกี่ยวข้องกับปรากฏการณ์ด้านความร้อนและด้านไฟฟ้าในเวลาเดียวกัน โดยมีพลังงานจลน์และระดับเฟอร์มิของอิเล็กตรอนเป็นตัวเชื่อมโยงความสัมพันธ์ ในวัสดุสารกึ่งตัวนำที่สำคัญมี 2 ปรากฏการณ์คือ ปรากฏการณ์ซีเบค และปรากฏการณ์เพลเทียร์

เทอร์โมอิเล็กทริกส์ คือ สมบัติเฉพาะของวัสดุที่สามารถผันพลังงานความร้อนเป็นพลังงานไฟฟ้า และสามารถผันไฟฟ้าเป็นความเย็น โดยอาศัยหลักการสั่นสะเทือนของโครงสร้างภายในของแข็งที่เป็นวัสดุเทอร์โมอิเล็กทริกส์ ในเชิงควอนตัมฟิสิกส์ เรียกว่า โฟนอน (Phonon) เมื่อวัสดุเทอร์โมอิเล็กทริกส์ได้รับอุณหภูมิที่แตกต่างกัน ที่อุณหภูมิสูงก็จะถ่ายเทไปยังที่มีอุณหภูมิต่ำกว่า นั่นคือมีอิเล็กตรอน (Electron) และ โฮล (Hole) เคลื่อนที่ ซึ่งจะได้ไฟฟ้าออกมา ซึ่งสามารถนำมาสร้างเครื่องกำเนิดไฟฟ้าและสร้างเครื่องทำความเย็นได้ โดยปรากฏการณ์ดังกล่าวจะอาศัยปรากฏการณ์ที่สำคัญคือ ซีเบค (Seebeck) และเพลเทียร์ (Peltier)

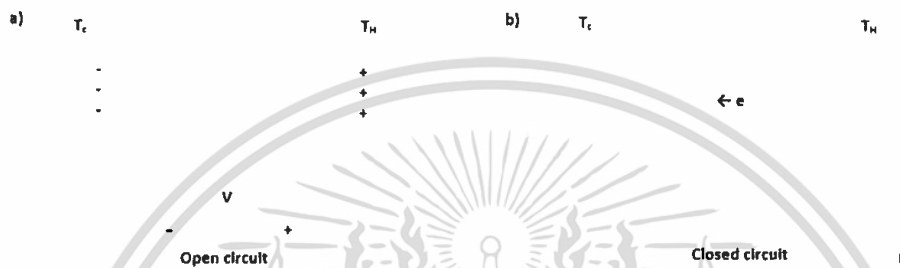
เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

2.2 หลักการของเทอร์โมอิเล็กทริกส์

จากที่กล่าวมาข้างต้นหลักการที่เกี่ยวข้องกับวัสดุเทอร์โมอิเล็กทริกส์ จะเกี่ยวกับปรากฏการณ์ที่สำคัญ 2 หลักการคือซีเบคสำหรับการผันความร้อนเป็นกระแสไฟฟ้า และเพลเทียร์สำหรับการผันไฟฟ้าเป็นความเย็น ซึ่งจะกล่าวในหัวข้อถัดไป

2.2.1 Seebeck Effect

คือ ปรากฏการณ์ที่เมื่อให้ความร้อนที่รอยต่อของตัวนำสองชนิดจะเกิดกระแสไฟฟ้าไหลในวงจรปิด



รูปที่ 2.1 ความต่างศักย์ซีเบคและการไหลของกระแสไฟฟ้า

จากรูปที่ 2.1 ปรากฏการณ์ซีเบคเป็นปรากฏการณ์ที่มีรากฐานอยู่ที่การผันความร้อนเป็นไฟฟ้า ความสำคัญทางกายภาพของมันสามารถเห็นได้โดยการพิจารณาปรากฏการณ์ของการบังคับเกรเดียนต์ของอุณหภูมิสม่ำเสมอให้ไหลไปตามตัวนำจำกัด ซึ่งในตอนเริ่มแรกตัวนำจะควบคุมการกระจายอย่างสม่ำเสมอของตัวพาหะประจุ แต่ภายใต้เกรเดียนต์อุณหภูมิหนึ่งพาหะอิสระต่าง ๆ ที่ปลายด้านร้อน (Hot end) จะมีพลังงานจลน์มากกว่าที่ปลายด้านเย็น (Cold end) และมีแนวโน้มที่จะแพร่ไปปลายด้านเย็น การเกิดขึ้นของประจุทำให้เกิดแรงเคลื่อนไฟฟ้ากลับ (Back electromotive force หรือ back e.m.f) ซึ่งตรงกันข้ามกับค่า ϵ ไหลของประจุ ความต่างศักย์วงจรถัดเมื่อไม่มีกระแสไหลที่เกิดขึ้น เรียกว่า ความต่างศักย์ซีเบค (Seebeck voltage)

สำหรับสมการของ Seebeck effect ถ้าเขียนในรูปของความต่างศักย์และค่าความแตกต่างระหว่าง

อุณหภูมิ จะได้ว่า

$$s = \frac{\Delta V}{\Delta T} \quad (2.1)$$

ซึ่งสมการ (1) สามารถที่จะเขียนให้อยู่ในรูปของสนามไฟฟ้าและ gradient ของอุณหภูมิได้ว่า

$$E = S \Delta T \quad (2.2)$$

V = ความต่างศักย์ไฟฟ้า, V

E = เวกเตอร์สนามไฟฟ้า, V/m

S = สัมประสิทธิ์ซีเบค, V/K

T = อุณหภูมิ, K

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

วัสดุที่มีค่าสัมประสิทธิ์ซีเบค (Seebeck coefficient) ไม่เท่ากับศูนย์จะเป็นวัสดุ thermoelectric และจะมีค่าสัมประสิทธิ์ซีเบคเป็นได้ทั้งบวกและลบ ขึ้นอยู่กับคุณสมบัติของวัสดุนั้นๆ เช่น ในกรณีของสารกึ่งตัวนำ N-type จะมี seebeck coefficient เป็นลบ แต่ P-type จะมี seebeck coefficient เป็นบวก เป็นต้น

2.2.2 ปรากฏการณ์เพลทีเยอร์ (Peltier effect)

ในปี 1834 ยีน เพลทีเยอร์ ชาร์เลส อะธานเนส (Jean Charles Athanase Peltier) นักฟิสิกส์ชาวฝรั่งเศส กล่าวว่า “ เมื่อมีกระแสไฟฟ้าไหลจะมีความร้อนเกิดขึ้นที่รอยต่อของตัวนำ ความร้อนจะเพิ่มขึ้นหรือลดลงขึ้นอยู่กับทิศการไหลของกระแสไฟฟ้า ”

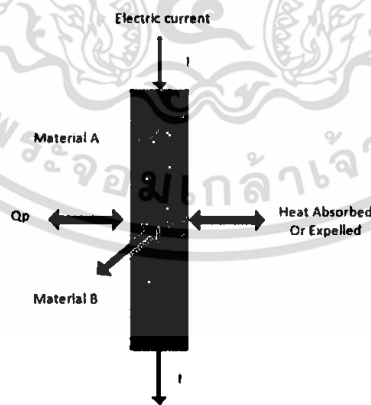
ปรากฏการณ์เพลทีเยอร์เป็นปรากฏการณ์หนึ่งซึ่งคู่กันกับปรากฏการณ์ซีเบค และถูกนำมาใช้ประโยชน์ในระบบหล่อเย็นจากการผันความร้อนจากไฟฟ้า (Thermoelectric refrigeration) ในที่นี้ อัตราของการดูดซับความร้อนแบบกลับได้ (Rate of reversible heat absorption, Q) ซึ่งส่งมาพร้อมกับการผ่านกระแสไฟฟ้า (I) ผ่านรอยต่อ คือ

$$Q = \Pi I \quad 2.3)$$

โดยที่ Π คือ สัมประสิทธิ์ของเพลทีเยอร์ของรอยต่อ หาได้จาก

$$\pi = ST \quad 2.4)$$

$\pi < 0$; ค่าสัมประสิทธิ์ เพลทีเยอร์เป็นลบ

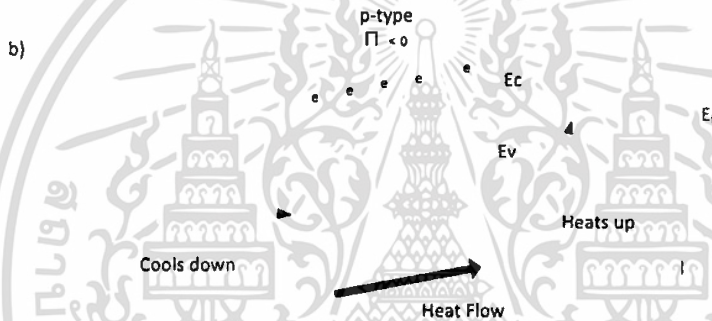
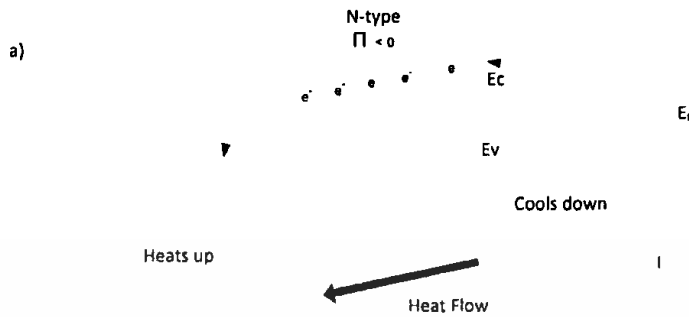


รูปที่ 2.2 ความร้อนที่ถูกดูดกลืนหรือลดลงของข้อต่อของ 2 วัสดุที่แตกต่างกัน

เมื่อกระแสอิเล็กทรอนิกส์ของอะตอมพลังงานสูงเคลื่อนย้ายจากขามาซ้าย การไหลเวียนของความร้อนและกระแสไฟฟ้ามักมีทิศทางตรงกันข้าม ดังแสดงในรูปที่ 2.3

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

$\Pi > 0$; ค่าสัมประสิทธิ์ เทลทีเยร์เป็นบวก



รูปที่ 2.3 แสดงการไหลเวียนของความร้อน และกระแสไฟฟ้า

2.3 ค่า Figure of merit ในเทอร์โมอิเล็กทริกส์

ในการศึกษาเรื่องเทอร์โมอิเล็กทริกส์ประสิทธิภาพของวัสดุ TE จะแสดงได้ด้วยค่า Z ที่เรียกว่า Figure of merit ซึ่งนิยามของมันคือ

$$Z = \frac{S^2 \sigma}{K} \quad (2.5)$$

โดยที่ S คือ สัมประสิทธิ์ของซีเบค (Seebeck coefficient)

σ คือ สภาพนำไฟฟ้า (electrical conductivity)

K คือ สภาพนำความร้อน (Thermal conductivity)

หรือพิจารณาได้จากผลคูณของค่า Z กับค่าอุณหภูมิเฉลี่ย (T) ขณะทำงาน คือ ZT เรียกว่า "Dimensionless figure of merit" ซึ่งเราสามารถนำค่า ZT ระดับค่าต่าง ๆ มาประยุกต์ใช้ได้

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

หรือถ้าไม่ทำการวัดสภาพนำความร้อน วัสดุเทอร์โมอิเล็กทริกส์สามารถแสดงได้ด้วยค่า พาวเวอร์แฟกเตอร์ (power factor)

$$P.F = s^2 \sigma \quad (2.6)$$

โดยในงานวิจัยจะมุ่งเน้นให้ได้วัสดุที่มีค่า ZT ที่สูง หรือมีประสิทธิภาพสูงซึ่งจะมีสมบัติอยู่ 2 ประการคือ

1. พลังงานความร้อนของวัสดุนั้นต้องถูกขนย้ายด้วยประจุไฟฟ้าให้มากที่สุด ซึ่งก็จะต้องมีค่าซีเบคที่ สูงนั่นเอง
2. วัสดุนั้นต้องมีแรงต้านไฟฟ้าที่ต่ำ ซึ่งก็คือเป็นสื่อนำไฟฟ้าที่ดี มีเช่นนั้นพลังงานกระแสไฟฟ้าก็จะ สูญเสียและเปลี่ยนกลับเป็นความร้อน

2.4. สมบัติของเทอร์โมอิเล็กทริกส์

สมบัติทางเทอร์โมอิเล็กทริกส์ จะประกอบด้วย สัมประสิทธิ์ซีเบค(Seebeck coefficient), สภาพนำไฟฟ้า(Electrical conductivity),สภาพนำความร้อน(Thermal conductivity), ซึ่งเป็นตัวแปรสำคัญในค่าFigure of merit (Z) ซึ่งจะลงรายละเอียดต่อไป

2.4.1 ความสัมพันธ์ของสัมประสิทธิ์ซีเบค (Seebeck coefficient)

สำหรับสมการของ Seebeck effect จากสมการที่ 2.1เขียนในรูปของความต่างศักย์และค่าความแตกต่างระหว่างอุณหภูมิ ดังสมการที่ 2.1 $s = \frac{\Delta V}{\Delta T}$ วัสดุที่มีค่าสัมประสิทธิ์ซีเบค (Seebeck coefficient) ไม่เท่ากับศูนย์จะเป็นวัสดุ thermoelectric และจะมีค่าสัมประสิทธิ์ซีเบคเป็นได้ทั้งบวกและลบ ขึ้นอยู่กับคุณสมบัติของวัสดุนั้นๆ เช่น ในกรณีของสารกึ่งตัวนำ N-type จะมี seebeck coefficient เป็นลบ แต่ P-type จะมี seebeck coefficient เป็นบวก เป็นต้น

2.4.2 ความสัมพันธ์ของการนำไฟฟ้า (Electrical conductivity)

การอธิบายในฟิสิกส์เชิงลึกจะเกี่ยวข้องกับการเคลื่อนที่ของพาหะในวัสดุสารกึ่งตัวนำ ความสัมพันธ์ของการนำไฟฟ้าของวัสดุ TE สามารถเขียนได้จากสมการ

$$\sigma = en\mu \quad (2.7)$$

เมื่อ e = ประจุอิเล็กตรอน 1.66×10^{-19} C

n = ความหนาแน่นของพาหะ

μ = การเคลื่อนที่ของพาหะ

สำหรับการส่งผ่านไฟฟ้าในวัสดุสารกึ่งตัวนำ พาหะประจุจะถูกกระตุ้น และเคลื่อนที่โดยการกระโดดข้ามชั้นพลังงาน สภาพการนำความไฟฟ้าสำหรับวัสดุสารกึ่งตัวนำ จึงเขียนได้เป็น :

$$\sigma = eN_T \exp\left(-\frac{E_F - E_v}{k_B T}\right) \mu_0 \exp\left(-\frac{E_\mu}{k_B T}\right) \quad (2.8)$$

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

- เมื่อ N_T = ประสิทธิภาพความหนาแน่นของสภาพของพาหะประจุ
 μ_0 = ค่าคงที่การเคลื่อนที่พาหะ
 E_μ = พลังงานที่ถูกกระตุ้นจากการที่พาหะเคลื่อนที่ (eV)
 k_B = Boltzmann's constant = $1.38 \times 10^{-23} \text{ JK}^{-1}$
 e = ประจุอิเล็กตรอน $1.66 \times 10^{-19} \text{ }^\circ\text{C}$
 E_v = พลังงานวาเลนซ์ (eV)
 E_f = พลังงานเฟอร์มิ (eV)
 T = อุณหภูมิสัมพัทธ์ ($^\circ\text{C}$)

2.4.3 ความสัมพันธ์ของการความร้อน (Thermal conductivity)

สำหรับการใช้งานของเทอร์โมอิเล็กทริกส์ในช่วงอุณหภูมิสูง จะเป็นความสัมพันธ์ระหว่าง แถบพลังงาน และ อุณหภูมิที่ให้อำนาจของวัสดุเทอร์โมอิเล็กทริกส์ที่ดีที่สุด จากความสัมพันธ์ซึ่งถูกเสนอไว้โดย Schartz et.al. คือ :

$$E_G = 4k_B T_h \quad (2.9)$$

- เมื่อ E_G = แถบพลังงานสูงสุด (eV)
 k_B = Boltzmann's constant = $1.38 \times 10^{-23} \text{ JK}^{-1}$
 T_h = อุณหภูมิขณะทำงาน ($^\circ\text{C}$)

สำหรับค่า ZT ที่ดีที่สุด โดย Schartz et.al. จะให้ความสัมพันธ์ของค่า T_h โดย T_m มีค่าเป็น :

$$T_h = 0.9T_m \quad (2.10)$$

- เมื่อ T_h = อุณหภูมิขณะทำงาน ($^\circ\text{C}$)
 T_m = อุณหภูมิที่วัสดุละลาย ($^\circ\text{C}$)

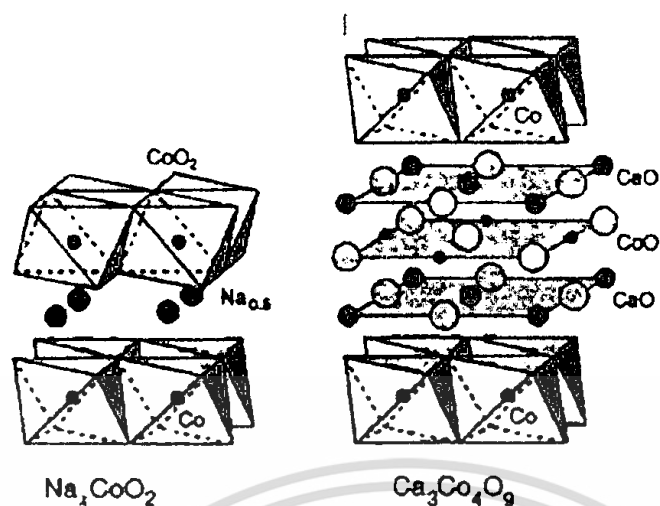
เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

2.5 วัสดุเทอร์โมอิเล็กทริก (Thermoelectric oxide materials)

จากสมบัติของวัสดุโดยทั่วไปจะมีค่าสภาพต้านทานไฟฟ้า (ρ) ที่แปรผกผันกับสภาพการนำความร้อน (k) หรืออาจกล่าวได้ว่าวัสดุที่ดีก็จะนำความร้อนได้ดีด้วย เช่น วัสดุในกลุ่มโลหะ แต่วัสดุจะต้องมีสมบัติที่เป็น TE ที่ดีจะต้องมีสภาพต้านทานไฟฟ้าและสภาพการนำความร้อนที่ต่ำพร้อมกัน จึงมีนักวิทยาศาสตร์หลายท่านให้ความสนใจที่จะศึกษาค้นคว้าหาวัสดุที่สามารถปรับค่าสภาพต้านทานไฟฟ้าและค่าสภาพการนำความร้อนให้มีค่าต่ำได้พร้อมกัน และพบว่าวัสดุที่แสดงสมบัติ TE ที่ดีนั้นเป็นวัสดุสารกึ่งตัวนำที่โลหะหนักเป็นส่วนประกอบ และยังสามารถให้ค่าสัมประสิทธิ์ซีเบค (S) ที่ค่อนข้างสูง (มากกว่า $100 \mu\text{V/K}$) อีกด้วย วัสดุเหล่านี้ได้แก่ Bi_2Te_3 และ PbTe เป็นต้น แต่วัสดุสารกึ่งตัวนำกลุ่มนี้จะแสดงสมบัติทาง TE ที่ดีที่สุด ณ อุณหภูมิห้องเท่านั้น (ค่า ZT ประมาณ 1.0) เมื่ออุณหภูมิสูงขึ้นประสิทธิภาพจะลดลง และถ้าอุณหภูมิสูงมากๆ วัสดุในกลุ่มนี้จะเกิดการสลายตัวเป็นสารพิษขึ้นได้ ดังนั้นจึงต้องมีการหาวัสดุชนิดใหม่เพื่อมาทดแทนการพัฒนาให้มีประสิทธิภาพใกล้เคียงกับวัสดุสารกึ่งตัวนำกลุ่มดังกล่าว และจากรายงานของ Teraski และคณะ ในปี ค.ศ.1999 [26] พบเป็นครั้งแรกว่าวัสดุสารประกอบออกไซด์ของโคบอลต์ คือ โซเดียมโคบอลไทต์ (NaCoO_2 ; NCO) ให้ค่า S สูงถึง $100 \mu\text{V/K}$ และมีค่า ZT ใกล้เคียง 1.0 ที่อุณหภูมิประมาณ 800K หลังจากนั้นจึงมีนักวิจัยหลายกลุ่มให้ความสนใจและศึกษาวัสดุเทอร์โมอิเล็กทริกส์ออกไซด์อย่างจริงจัง

2.6 โครงสร้างของแคลเซียมโคบอลไทต์

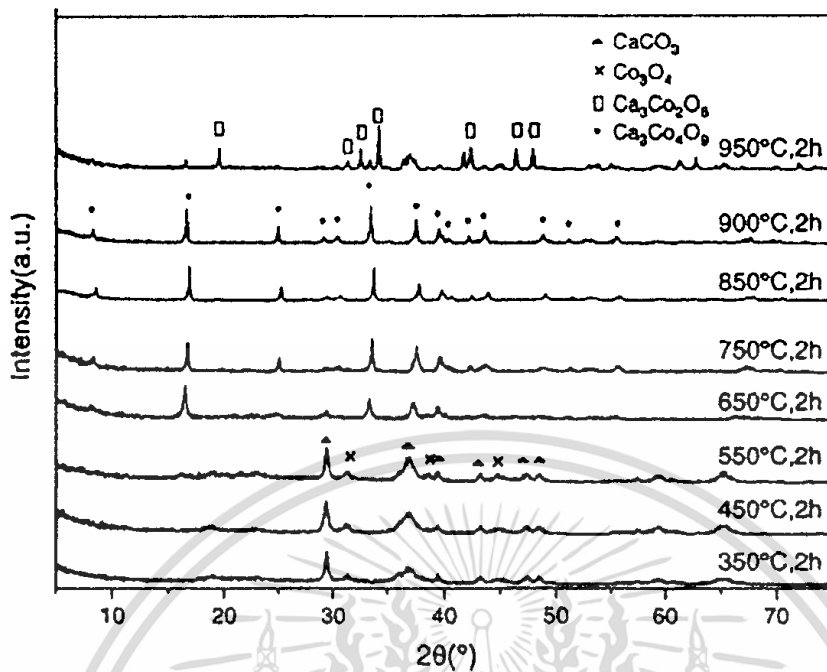
แคลเซียมโคบอลไทต์ (Calcium cobaltite; $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$ หรือ CCO) เป็นวัสดุเทอร์โมอิเล็กทริกส์ที่แสดงค่า ZT สูงถึง 0.87 ที่อุณหภูมิ 973 K เนื่องจากโครงสร้าง $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$ จะประกอบด้วยโครงสร้างที่คล้ายกับชั้น หินเกลือ NaCoO_2 (NCO) ต่างกันตรงที่โครงสร้างของ NCO เป็นแบบเฮกซะโกนอล ($a = b \neq c; \alpha = \beta = 90, \gamma \neq 120$) ดังแสดงในรูป 2.4(ก) แต่ CCO มีโครงสร้างแบบโมโนคลินิก ($a \neq b \neq c; \alpha = \beta = 90, \gamma \neq 120$) ดังแสดงในรูป 2.4(ข) ที่มีความบิดเบี้ยวในโครงสร้างโดยชั้นแรกเป็นชั้นของ CoO_2 ซึ่งอะตอมของ Co ถูกล้อมรอบด้วยอะตอมของ O จำนวน 6 อะตอม เป็นโครงสร้างแบบออกตะฮีดรอล (Octahedral configuration) สลับกับชั้นของ Ca, Co และ O ที่เป็นแบบ (Triple rock-salt, Ca_2CoO_3) ดังแสดงในรูป

(ก) NaCoO_2 (NCO)(ข) $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$ (CCO)รูปที่ 2.4 แสดงโครงสร้างผลึกของ (ก) NaCoO_2 (NCO) และ (ข) $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$ (CCO)

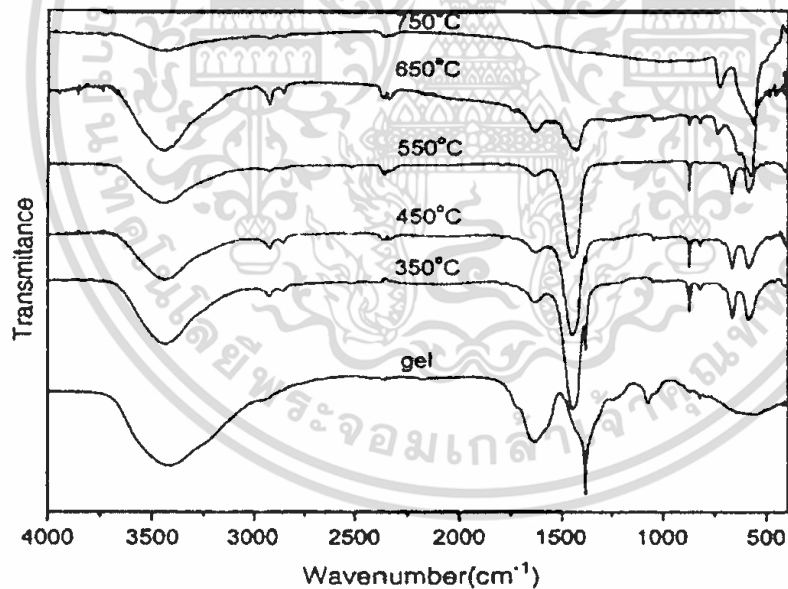
2.7 งานวิจัยที่เกี่ยวข้องกับแคลเซียมโคบอลต์ไทต์

จากการที่แคลเซียมโคบอลต์ไทต์เป็นสารที่แสดงสมบัติทางเทอร์โมอิเล็กทริกส์ที่ดีจึงทำให้นักวิทยาศาสตร์หลายท่านให้ความสนใจที่จะทำการศึกษาเกี่ยวกับกระบวนการ $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$ โดยในปี ค.ศ. 2006 Yan Feng Zhang และคณะ ได้ทำการสังเคราะห์และศึกษาลักษณะเฉพาะของ $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$ จากการทำปฏิกิริยากันระหว่าง $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ กับ $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$ โดยวิธีโซลเจล (Sol-Gel) และใช้กรดอะซิติกเป็น Complexing agent พบว่าที่อุณหภูมิการเผาแคลไซน์ $350\text{-}550^\circ\text{C}$ ยังคงมีผลึกของ CaCO_3 และ Co_3O_4 ปรากฏให้เห็นอยู่ แต่เมื่อเพิ่มอุณหภูมิในการเผาแคลไซน์ 650°C เริ่มเกิดผลึก $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$ แต่ไม่บริสุทธิ์ เนื่องจากยังคงเกิดผลึกของ CaCO_3 เล็กน้อย และเมื่อเพิ่มอุณหภูมิการเผาแคลไซน์ขึ้นเป็น $750\text{-}900^\circ\text{C}$ ได้ผลึกที่บริสุทธิ์ของ $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$ ดังแสดงในรูปที่ 2.5 เมื่อนำผงผลึกที่ได้ไปตรวจสอบเอกลักษณ์โดยใช้เครื่องอินฟราเรด สเปกโทรสโคปี พบว่าผงผลึกที่อุณหภูมิการเผาแคลไซน์ต่ำกว่า 750°C ปรากฏพีคของคาร์บอนที่ 1450°C และ 876°C และจะหายไปเมื่อเพิ่มอุณหภูมิการเผาแคลไซน์เป็น 750°C ดังแสดงในรูปที่ 2.6 จากงานวิจัยดังกล่าวสามารถสังเคราะห์ผงผลึกของ $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$ ขนาดอนุภาค $30\text{-}50$ nm และมีความบริสุทธิ์สูงภายใต้อุณหภูมิช่วง $750\text{-}900^\circ\text{C}$

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้



รูปที่ 2.5 แสดงรูปแบบการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ของผงผลึก $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$



รูปที่ 2.6 กราฟแสดง FT-IR ของผงผลึก $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$

ในปี ค.ศ. 2008 Pawel Smaczynski และคณะ ได้นำเสนองานวิจัยเกี่ยวกับการสังเคราะห์ $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$ ที่ใช้อุณหภูมิการสังเคราะห์ในช่วงอุณหภูมิ 700-900°C โดยอาศัยการเกิดปฏิกิริยาสถานะของแข็ง (Solid state reaction) ของ CaCO_3 และ Co_3O_4 ผ่านกระบวนการบดย่อยผสมด้วยลูกบด (Ball milling)

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

และที่อุณหภูมิเผาแคลไซน์ 800°C / 20h สามารถสังเคราะห์ผลึกของ $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$ ได้ แต่มีขนาดอนุภาคอยู่ในระดับไมโครเมตรจากภาพถ่าย (Energy Dispersive Spectroscopy (EDS)) ในรูปที่ 2.7 ยังพบอีกว่าภายในผลึก $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$ ที่สังเคราะห์ได้นั้นมีสัดส่วน Ca/Co เท่ากับ 3.00:3.95

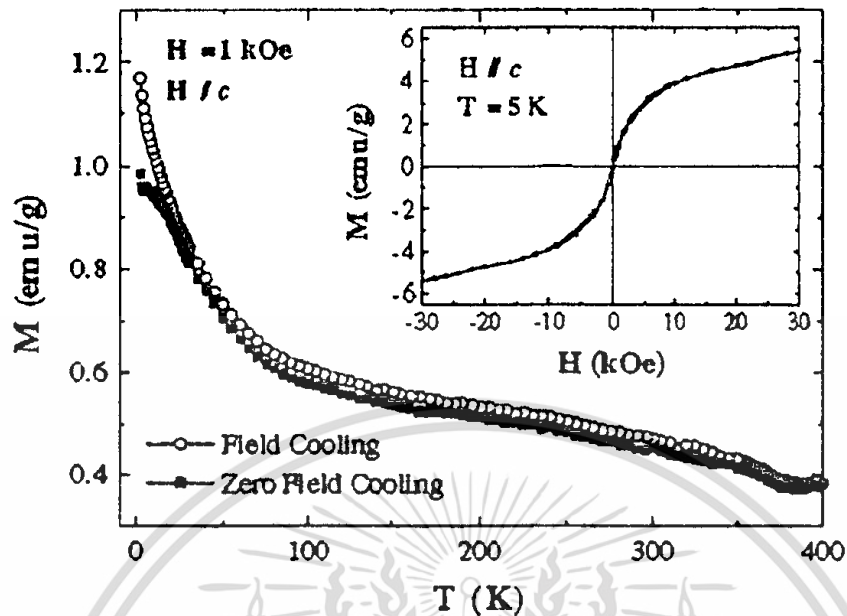


ปีถัดมา R.Moubah และคณะ ได้ศึกษาสมบัติความเป็นแม่เหล็ก (Magnetic properties) ของฟิล์มบาง $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$ เมื่อให้สนามแม่เหล็ก (Magnetic field; H) กับชั้นงานที่หนา 156 nm ไม่เกิน 3T ที่อุณหภูมิไม่เกิน 400K จากรูปที่ 2.8 พบว่าฟิล์มบาง $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$ แสดงสมบัติความเป็นแม่เหล็กเมื่อให้สนามแม่เหล็กตามแนวแกน (c-axis) ที่อุณหภูมิ 5K แสดงให้เห็นว่าฟิล์มบาง $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$ เสถียรภาพในสถานะแม่เหล็ก ซึ่งต่างจากผลึกที่เป็นแบบพอลิ (poly-) และโมนอ (mono-) ที่จะแสดงสมบัติเป็นแม่เหล็กให้เห็นเมื่อให้สนามแม่เหล็กสูงมาก เป็นผลมาจากโครงสร้างและการจัดเรียงตัวของผลึกดังกล่าวมีสมบัติการจัดเรียงตัวมากกว่า 1 ทิศทางตามแนวแกน (Anisotropy axes)



รูปที่ 2.7 ภาพถ่าย EDS ของ $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$ ที่อุณหภูมิเผาแคลไซน์ 800°C / 20h.

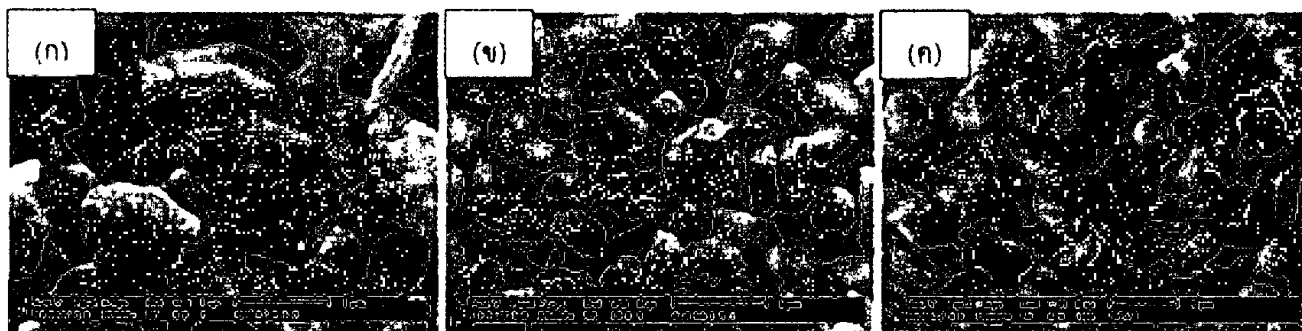
เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้



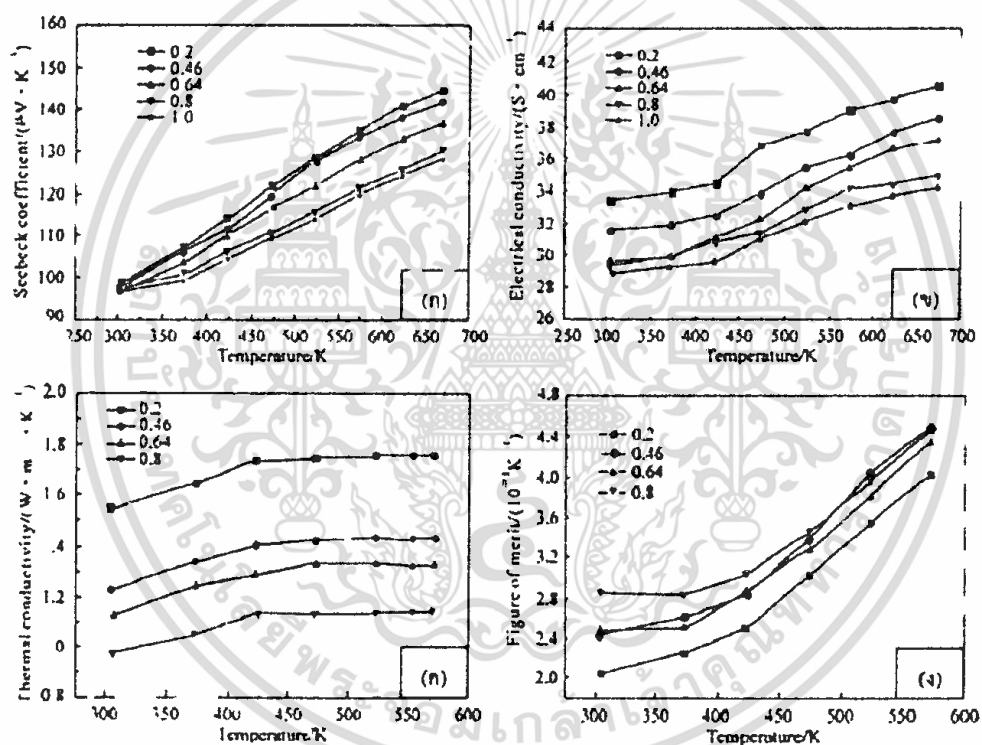
รูปที่ 2.8 แสดงผลการตรวจสอบสมบัติทางแม่เหล็กของฟิล์มบาง $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$

ต่อมาในปี ค.ศ. 2010 Qi Xiaoling และคณะได้ทำการทดลองเพื่อศึกษาอัตราส่วนโมล ของกรดชิเตรท จากภาพถ่าย SEM ตัวอย่างที่เตรียมได้เมื่อเผาซินเตอร์ที่อุณหภูมิ 800°C ที่สัดส่วนโมลของกรด 0.2, 0.8 และ 1.0 อนุภาคของ $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$ มีรูปร่างเป็นแผ่น แต่มีการจัดเรียงผลึกแบบสุ่ม (Randomly oriented grains) ไม่มีลักษณะที่แน่นอนและพบว่าผลึกที่ได้มีขนาดอนุภาค (Particle sizes) ลดลงจากระดับไมโครเมตรไปเป็นระดับนาโนเมตร เมื่อเพิ่มสัดส่วนโมลของกรดชิเตรท ดังแสดงในรูปที่ 2.9 แสดงให้เห็นว่า สัดส่วนโมลของสารตั้งต้นมีผลต่อขนาดของอนุภาค เมื่อศึกษาถึงผลของอุณหภูมิการเผาซินเตอร์ที่มีต่อสมบัติของ $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$ ในด้านความเป็นวัสดุเทอร์โมอิเล็กทริกส์ พบว่าค่า S, σ, k และ ค่า Z ขึ้นอยู่กับอุณหภูมิการเผาซินเตอร์ ดังแสดงในรูปที่ 2.10 เมื่อสัดส่วนโมลของกรดชิเตรท ($\eta_{c/n}$) เพิ่มขึ้นทำให้ขนาดอนุภาคลดลงพื้นที่ผิวสัมผัส (surfaces) และ grain boundaries มากขึ้นเป็นผลให้ค่า S, σ และ k มีแนวโน้มลดลง แต่ค่า Z จะมีค่าสูงสุด ($4.5 \times 10^{-5} \text{K}^{-1}$) ที่อุณหภูมิ 573°C เมื่อสัดส่วนโมลของกรดชิเตรท 0.64 แสดงให้เห็นว่าโครงสร้างในระดับไมโครเมตรของผงผลึก $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$ แสดงสมบัติทางเทอร์โมอิเล็กทริกส์

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้



รูปที่ 2.9 แสดงภาพถ่าย SEM ของ $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$ เมื่อเผาขึ้นเตอรื 800 องศาเซลเซียส ที่สัดส่วนโมล (ก) 0.2 (ข) 0.8 และ (ค) 1.0



รูปที่ 2.10 แสดงผลของอุณหภูมิการเผาขึ้นเตอรืที่มีผลต่อ

- (ก) สัมประสิทธิ์ซีเบค (Seebeck coefficient; S)
- (ข) สภาพการนำไฟฟ้า (Electrical conductivity; σ)
- (ค) สภาพการนำความร้อน (Thermal conductivity; K)
- (ง) Figure of merit; Z ของ $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$ ที่สัดส่วนโมลต่างๆ

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับกรใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

2.8 กระบวนการเตรียมผงผลึกด้วยวิธีการเผาไหม้ (Combustion method)

การเผาไหม้ (Combustion) เป็นกระบวนการออกซิเดชันของโมเลกุลจำพวกคาร์บอน ไฮโดรเจน หรือ สารประกอบไฮโดรคาร์บอนซึ่งเกิดขึ้นอย่างรวดเร็วภายใต้อุณหภูมิที่สูง ซึ่งจัดเป็นกระบวนการคายความร้อน (Exothermic process) และเมื่อพลังงานความร้อนที่ปลดปล่อยออกมามีค่ามากเพียงพอก็จะทำให้กระบวนการเผาไหม้ดำเนินต่อไปได้ด้วยตัวเอง (Self-sustaining) อย่างต่อเนื่อง พร้อมทั้งปลดปล่อยพลังงานความร้อนและแสงสว่างออกมา โดยการเผาไหม้จะเกิดขึ้นได้ต้องมีสภาวะที่เหมาะสม เช่น อัตราส่วนระหว่างเชื้อเพลิงกับตัวออกซิไดซ์ อุณหภูมิ และความดัน ซึ่งอัตราส่วนระหว่างตัวออกซิไดซ์ (สารประกอบโลหะไนเตรท) กับสารเชื้อเพลิงหรือตัวรีดิวซ์เป็นสิ่งสำคัญที่สุดในการสังเคราะห์ เนื่องจากถ้าสัดส่วนดังกล่าวไม่เหมาะสม การเผาไหม้นั้นอาจจะไม่เกิดขึ้น โดยเราสามารถหาอัตราส่วนที่เหมาะสมดังกล่าวได้จากผลรวมเลขออกซิเดชันของตัวออกซิไดซ์และตัวรีดิวซ์หรือสารเชื้อเพลิงที่ใช้ในปฏิกิริยา เพื่อให้ได้สารผลิตภัณฑ์มากที่สุด คือการที่พลังงานที่ปลดปล่อยออกมามีค่าใกล้เคียงกับพลังงานที่รับเข้าไปใช้ในการเกิดปฏิกิริยา ซึ่งกำหนดให้สัดส่วนระหว่างตัวออกซิไดซ์กับตัวรีดิวซ์หรือสารเชื้อเพลิงที่เหมาะสมเท่ากับ 1 และจากปฏิกิริยาการเผาไหม้ ผลิตภัณฑ์ส่วนใหญ่จะประกอบไปด้วยก๊าซคาร์บอนไดออกไซด์ (CO₂) ก๊าซไนโตรเจน (N₂) และน้ำ (H₂O) จึงให้เลขออกซิเดชันของคาร์บอน (C) และไฮโดรเจน (H) เท่ากับ +4 และ +1 ตามลำดับ ส่วนเลขออกซิเดชันของออกซิเดชัน (O) ซึ่งเป็นตัวรีดิวซ์มีค่าเท่ากับ -2 และไนโตรเจน (N) มีเลขออกซิเดชันเท่ากับ 0 ซึ่งแสดงดังสมการที่

Elemental Stoichimetric Coefficient

$$\Psi = n \left(\frac{\text{Fuel}}{\text{nitrate}} \right) \quad 2.11$$

เมื่อ Ψ คือ สัดส่วนระหว่างตัวออกซิไดซ์กับตัวรีดิวซ์ที่เหมาะสม (Equivalent ratio) ให้มีค่าเท่ากับ 1

n คือ จำนวนโมล

Fuel คือ ผลรวมเลขออกซิเดชันของตัวออกซิไดซ์ (Oxidizer)

nitrate คือ ผลรวมเลขออกซิเดชันของตัวรีดิวซ์หรือสารเชื้อเพลิง (Reducer or Fuel)

กระบวนการเผาไหม้อาจทำให้เกิดการระเบิด (Explosion) ได้ ถ้าอัตราการปลดปล่อยพลังงานความร้อนสูงกว่าอัตราการถ่ายโอนพลังงานความร้อนออกไป เพราะระบบจะมีอุณหภูมิสูงขึ้นเรื่อยๆ อัตราการเกิดปฏิกิริยายิ่งสูง ทำให้อัตราการปลดปล่อยพลังงานความร้อนยิ่งสูงขึ้นอย่างรวดเร็วจนเกิดการระเบิด การเผา

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

ใหม่แบบง่าย เช่น ปฏิกิริยาการเผาไหม้ของก๊าซมีเทน (Methane) ได้เป็นแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์และน้ำ ดังรูป

ข้อดีของการสังเคราะห์สารด้วยวิธีการเผาไหม้ คือ

1. เป็นเทคนิคที่ง่ายและสะดวก อีกทั้งยังประหยัดค่าใช้จ่าย และใช้เวลาสั้น
2. สามารถสังเคราะห์ผงผลึกขนาดเล็กที่เป็นเนื้อเดียวกัน
3. สามารถสังเคราะห์สารประกอบที่มีการเจือธาตุอื่นๆในปริมาณที่ต้องการลงไปได้

ด้วยข้อดีดังกล่าวทำให้นักวิทยาศาสตร์ หลายคนสนใจในการใช้สังเคราะห์สารด้วยวิธีการเผาไหม้ อาทิเช่น Andre Civera และคณะ อาศัยข้อดีของการสังเคราะห์สารด้วยวิธีการเผาไหม้ ในการสังเคราะห์ Al_2O_3 ที่อุณหภูมิ $600^\circ C$ ทำให้ได้ผงผลึก Al_2O_3 ในเวลาอันสั้น (ช่วงนาทีหรือวินาที) โดยแสดงลักษณะการเกิดปฏิกิริยาการเผาไหม้ในรูป และเนื่องจากการเกิดปฏิกิริยาการเผาไหม้จะเกิดสมบูรณ์ คือได้ผลิตภัณฑ์มากที่สุดนั้นขึ้นอยู่กับสภาวะต่างๆที่เหมาะสมดังที่กล่าวมาแล้วข้างต้น อัตราส่วนระหว่างตัวออกซิไดซ์กับตัวรีดิวซ์ เป็นส่วนที่สำคัญต่อการเกิดปฏิกิริยาการเผาไหม้และมีผลต่อสมบัติของสารที่สังเคราะห์ ซึ่งนิยมใช้ตัวออกซิไดซ์จำพวกที่เป็นโลหะไนเตรท เนื่องจากมีจุดหลอมเหลวต่ำและสามารถละลายน้ำได้สูง ทำให้เกิดการเข้ากันได้ และเป็นเนื้อเดียวกันของสารละลายขณะผสมได้เป็นอย่างดี ส่วนตัวรีดิวซ์หรือสารเชื้อเพลิงโดยทั่วไปจะเลือกใช้สารอินทรีย์ที่มีไนโตรเจนประกอบ (ไกลซีน) ซึ่งมีราคาถูก และสามารถนำมาใช้งานได้เลย

ตารางที่ 2.1 แสดงตัวอย่างสารประกอบด้วยออกไซด์ที่สังเคราะห์โดยวิธีการเผาไหม้ระหว่างตัวออกซิไดซ์กับสารเชื้อเพลิงชนิดต่างๆ

Material	Fuel	Crystallite size (nm)
Y_2SiO_5 ; Ce; Lu_2SiO_5 , Ce, Gd_2SiO_5 ; Ce	Hexamine	20-80
$SrAl_2O_4$; Eu^{2+} , Dy^{3+} , Tb^{3+}	Urea	50-80
Eu^{3+} activated $YAlO_3$ and $LaAlO_3$	Ammonium nitrate+urea	-
Gd_3PO_7 ; Eu^{3+}	Glycine	40
$CaWO_4$; Eu^{3+}	Citric acid, Ammonium nitrate	50-100(TEM)

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

MAl_2O_4 ; Eu^{3+} , R^{3+} (M = Sr, Ba, Ca,)	Urea	21-40
Pr^{3+} , Tm^{3+} doped $\text{Gd}_3\text{Ga}_5\text{O}_{12}$	Urea	30-00
Y_2O_3 ; Eu^{3+}	Sucrose	30-50
LaBO_3 B = Cr, Mn, Fe and Co	Urea	55-75(SEM)
Cu/CeO_2	Urea	-
Ni	Glycine	24
$\text{WO}_3\text{-ZrO}_2$	Urea	10-25 (TEM)
WO_3	Glycine ,urea ,thiourea	12-59
TiO_2	Glycine	8-12
MgO	Glycine	12-23

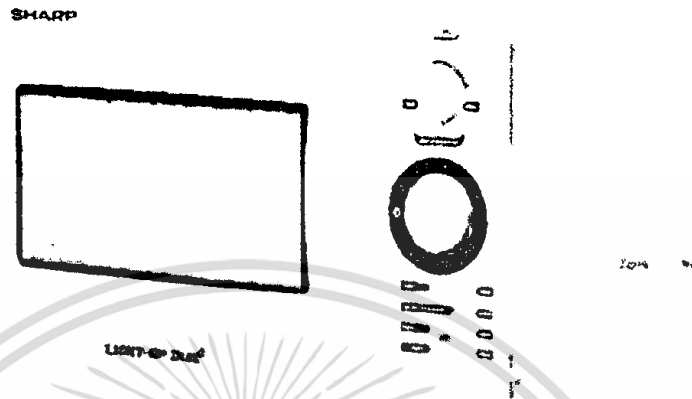
จากงานวิจัยของ R.D. Purohit และคณะ ถึงผลของสัดส่วนระหว่างโมลของ Glycine-nitrate ที่มีต่อขนาดอนุภาคของผงผลึก CeO_2 ที่สังเคราะห์ได้ จากตารางแสดงผลที่ 2.3 พบสัดส่วนโมลของ Glycine-nitrate ที่มากขึ้นมีผลทำให้ขนาดอนุภาคของผงผลึก CeO_2 ที่ได้เล็กลงหรือมีพื้นที่ผิวมากขึ้น แสดงให้เห็นว่าสัดส่วนโมลของตัวออกซิไดซ์ต่อตัวรีดิวซ์มีผลต่อขนาดอนุภาคผลึกที่สังเคราะห์ได้จากปฏิกิริยาการเผาไหม้

ต่อมาในปี ค.ศ.2005 I. Ganesh และคณะ พบว่าสามารถสังเคราะห์ผงผลึกของ MgAl_2O_4 ในระดับนาโนเมตรได้โดยผ่านปฏิกิริยาการเผาไหม้ภายในไมโครเวฟ (Microwave-assisted combustion synthesis; MWCS) รูปที่ 2.11 และได้เป็นผลึกเดี่ยวในปริมาณที่สูงที่มีความบริสุทธิ์ เมื่อนำผงผลึก MgAl_2O_4 ไปตรวจสอบสัณฐานวิทยาด้วยเทคนิค TEM พบว่าผงผลึกที่สังเคราะห์ได้นั้นมีขนาดของผลึกอยู่ในช่วง 20-50 นาโนเมตร ซึ่งมีขนาดผลึกที่เล็กกว่าผลึกที่ได้จากการสังเคราะห์ผ่านปฏิกิริยา Conventional combustion synthesis (CCS) ที่มีขนาดผลึกอยู่ในช่วง 100-250 นาโนเมตร เพราะผงผลึกที่ได้จากปฏิกิริยาแบบ CCS นั้นมักจะเกิดการรวมตัวกัน (aggregates) ของผลึก ดังแสดงในรูปที่ 2.12

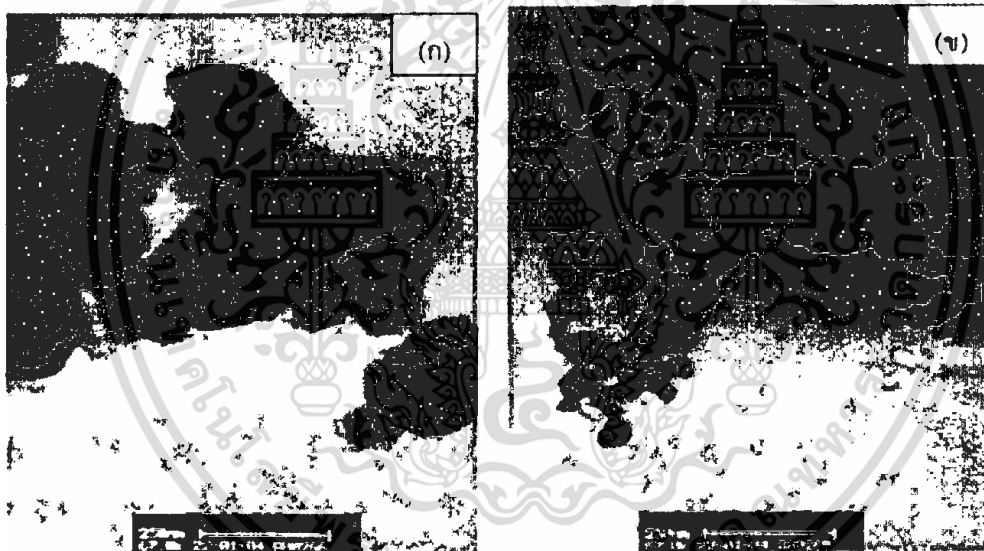
ตารางที่ 2.2 แสดงผลของสัดส่วนโมลของไกลซีนและไนเตรท (glycine to nitrate molar ratio) ต่อพื้นที่ผิวของ CeO_2

Glycine to nitrate molar ratio	Surface are (m^2/g)	D_{BE} (nm)
0.30	75	11
0.55	71	12
1.00	38	22

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้



รูปที่ 2.11 เต้าไมโครเวฟใช้สำหรับการสังเคราะห์ผลึก



รูปที่ 2.12 แสดงลักษณะของอนุภาคของผงผลึก $MgAl_2O_4$ ที่ได้จากการสังเคราะห์ผ่านปฏิกิริยาการเผาไหม้
(ก) CCS และ (ข) MWCS

2.9 วิธีการปฏิกิริยาสถานะของแข็ง(Solid-state reaction)

วิธีการนี้เป็นวิธีที่นิยมใช้กันมากที่สุด เนื่องจากเตรียมได้ง่าย โดยเริ่มจากการนำสารตั้งต้นที่อยู่สถานะของแข็งตามปริมาณที่ต้องการมาบดคลุกเคล้าจนเป็นเนื้อเดียวกัน ซึ่งอาจใช้เครื่องเขย่าหรือเครื่องบด จากนั้นนำไปอบให้แห้ง แล้วเผาที่อุณหภูมิและเวลาตามที่ต้องการ แต่วิธีการนี้มีข้อเสียคือ ผลผลิตที่ได้มักมีความบริสุทธิ์ต่ำ ได้สารเนื้อหยาบ ไม่เป็นเนื้อเดียวกัน และอาจมีสารประกอบรูปอื่นๆ เจือปนจากสารตั้งต้นหรือจากชุดอุปกรณ์ที่ใช้ในการบด เช่น อะลูมินา เป็นต้น สิ่งเจือปนจากสารตั้งต้นหรือจากชุดอุปกรณ์ที่ใช้ในการบด

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้าไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

เช่น อะลูมินา เป็นต้น สิ่งเจือปนเหล่านี้จะมีผลกระทบต่อสมบัติต่างๆ ของสารที่ต้องการเตรียม โดยเฉพาะสมบัติทางไฟฟ้า

การเตรียมผงจากปฏิกิริยาสถานะของแข็งมีค่าใช้จ่ายค่อนข้างน้อย แต่ผงที่สังเคราะห์ได้มักจะมีปัญหาเรื่องการเกาะกลุ่มกันเป็นก้อนโต ทำให้ต้องมีการบดย่อยลดขนาดอยู่เสมอ ถ้าการลดขนาดนั้นใช้ลูกบด ก็ยิ่งทำให้ผงที่ได้ถูกปนเปื้อนมากขึ้น นอกจากนั้นการบดย่อยลดขนาดที่จำเป็นต่อนำมาใช้ก็ทำให้ไม่สามารถควบคุมรูปร่างของอนุภาคที่เตรียมได้อีกต่อไป

2.10 สมบัติสารตัวอย่าง

ในการเตรียมตัวอย่างสมบัติที่จะถูกวิเคราะห์ คือ สมบัติทางการตรวจสอบสมบัติทางโครงสร้างผลึกของ สารแคลเซียมโคบอลต์ไทต์ ($\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$) สมบัติของสารตัวอย่างในที่จะถูกวิเคราะห์โดย :

- 2.10.1 การตรวจสอบเอกลักษณ์
- 2.10.2 การวิเคราะห์โดยการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์
- 2.10.3 การวิเคราะห์ทางความร้อน
- 2.10.4 การวิเคราะห์สัณฐานของผลึก

การตรวจสอบสมบัติทางกายภาพของสาร

2.10.1 การตรวจสอบเอกลักษณ์ของผงผลึกโดยใช้เครื่องอินฟราเรดสเปกโทรสโกปี (Fourier transform infrared spectrometer, FTIR)

หลักการทํางาน

การตรวจสอบเอกลักษณ์โดยใช้เครื่องอินฟราเรดสเปกโทรสโกปี (FTIR) โดยอาศัยหลักการกระเจิงของแสงของสเปกตรัม การแผ่รังสีแม่เหล็กไฟฟ้าในช่วงของอินฟราเรด แล้วทำการวัดค่าความเข้มแสงที่ความยาวคลื่นต่างๆ อย่างต่อเนื่องเปรียบเทียบกับเวลา (Time-domain spectrum) จากนั้นจะถูกเปลี่ยนให้เป็นสเปกตรัมของแสงต่อความยาวคลื่นหรือเลขคลื่นโดยการ Fourier transform ด้วยคอมพิวเตอร์ก็จะได้ออกมาเป็น Fourier transform spectrum ซึ่งเป็นเทคนิคที่ใช้หาหมู่ฟังก์ชันของโมเลกุล ซึ่งสัมพันธ์กับโครงสร้างทางเคมี โดยเริ่มจากการนำสารตัวอย่างมาบดรวมผสมให้กันกับโพแทสเซียมโบรไมด์ (KBr) ที่อบแห้งแล้ว จากนั้นใส่ลงในแม่พิมพ์ แล้วจึงนำเข้าเครื่องอัดเม็ด ภายใต้ความดัน 10^4 กิโลกรัมต่อตารางเมตร นาน 5 นาที แล้วจึงนำเม็ดโพแทสเซียมโบรไมด์ (KBr) ออกจากแม่พิมพ์ โดยนำเครื่องอัดเพื่อถอดออกจากแม่พิมพ์ จะได้เม็ดโพแทสเซียมโบรไมด์ (KBr) ที่โปร่งแสง จากนั้นนำไปตรวจสอบเอกลักษณ์โดยใช้เครื่องอินฟราเรดสเปกโทรสโกปี (FTIR)

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

2.10.2 การวิเคราะห์การเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ (X-ray Diffractometer (XRD))

หลักการทํางาน

เป็นเครื่องมือ ที่ใช้ในการวิเคราะห์สมบัติของวัสดุ โดยอาศัยหลักการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ โดยสามารถทำการวิเคราะห์ได้ทั้งสารประกอบที่มีอยู่ในสารตัวอย่าง และนำมาใช้ศึกษารายละเอียดเกี่ยวกับโครงสร้างผลึกของสารตัวอย่างได้อีกด้วย ในผลึกของตัวอย่างแต่ละชนิด จะมีขนาดของ Unit Cell ที่ไม่เท่ากัน ทำให้ Pattern ของการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ ที่ออกมาไม่เท่ากัน ทำให้เราสามารถหาความสัมพันธ์ของสารประกอบต่างๆ กับ Pattern การเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ได้ ซึ่งจะทำให้เราทราบว่า ในตัวอย่างนั้นๆ มีสารประกอบอะไรอยู่บ้าง

นอกจากนี้ ผลการวิเคราะห์ของ XRD จะสามารถหองค์ประกอบของตัวอย่างได้แล้วนั้น ยังสามารถคำนวณหา ปริมาณขององค์ประกอบต่างๆ ที่อยู่ในตัวอย่าง, คำนวณหาขนาดอนุภาคของแต่ละ Unit cell, ความเครียดของตัวอย่าง, ค่าความเป็นผลึกของตัวอย่างได้อีกด้วย นอกจากนี้ ยังสามารถทำการวิเคราะห์องค์ประกอบของฟิล์มบาง และคำนวณค่าความหนาของชั้นฟิล์มบาง ได้อีกด้วย

เครื่อง XRD เป็นเครื่องมือวิเคราะห์เลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ในผลึกของตัวอย่าง โดยอาศัยหลักการของ Bragg's law หรือ $2d \sin \Theta = n\lambda$ ในการคำนวณค่าการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ ที่ยิงผ่านชั้นผลึก ที่อยู่ในตัวอย่าง โดยจะใช้ Detector รับความเข้มของรังสีเอกซ์ ที่เกิดจากการเลี้ยวเบนในมุมต่างๆ

ข้อจำกัดของการวิเคราะห์ด้วยเทคนิค XRD ก็คือ ไม่สามารถทำการวิเคราะห์ตัวอย่าง เพื่อหาปริมาณหรือ หองค์ประกอบตัวอย่าง ที่เป็น Amorphous ได้ เนื่องจากสารตัวอย่างกลุ่มนี้ จะไม่เกิดการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ แต่เราอาจสามารถให้ XRD คำนวณหา ปริมาณของส่วนที่เป็น Amorphous ในตัวอย่าง ว่ามีสัดส่วนกี่เปอร์เซ็นต์ได้ โดยใช้การเปรียบเทียบกับปริมาณของสารมาตรฐานที่ทราบค่าแน่นอน

2.10.3.การวิเคราะห์ทางความร้อน (Thermo gravimetric ,TG and Differential Thermal Analysis ,DTA)

หลักการทํางาน

TGA เป็นเทคนิคที่ใช้วิเคราะห์ความเสถียรของวัสดุโดยเฉพาะพอลิเมอร์เมื่อได้รับความร้อนโดยการวัดน้ำหนักของวัสดุที่เปลี่ยนแปลงในแต่ละช่วงอุณหภูมิด้วยเครื่องชั่งที่มีความไวสูง เทคนิคนี้เหมาะสำหรับการวิเคราะห์การเปลี่ยนแปลงสภาพของวัสดุที่เกี่ยวข้องกับการดูดซับแก๊สหรือระเหยของน้ำ การตกผลึก (crystallization) อันเนื่องมาจากการเปลี่ยนเฟส การแตกตัวของวัสดุ (decomposition) ศึกษาการเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชันและรีดักชัน หรือ ปริมาณสารสัมพันธ์ (stoichiometry)

ในการวิเคราะห์ตัวอย่าง ตัวอย่างจะถูกวางบนจานขนาดเล็ก ซึ่งเชื่อมต่อกับเครื่องชั่งละเอียดที่มีความ

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

ไวต่อการเปลี่ยนแปลงสูง โดยที่ทั้งหมดจะอยู่ในเตาที่สามารถควบคุมอุณหภูมิและบรรยากาศได้ บรรยากาศภายในอาจจะเป็นแก๊สเฉื่อย เช่น ไนโตรเจน หรือแก๊สที่มีความว่องไว เช่น อากาศ หรือ ออกซิเจน โดยน้ำหนักของตัวอย่างที่เปลี่ยนแปลงจะเกิดขึ้นที่อุณหภูมิเฉพาะของสารแต่ละชนิด โดยน้ำหนักที่หายไปนั้นเกิดมาจากการระเหย การย่อยสลาย หรือการเกิดปฏิกิริยาต่างๆ

DTA เป็นการวิเคราะห์สมบัติทางความร้อนของวัสดุ เป็นกลุ่มเทคนิคที่จำเป็นสำหรับการวิเคราะห์ลักษณะเฉพาะของวัสดุต่าง ๆ เช่น โพลีเมอร์ สารอินทรีย์หรือสารอนินทรีย์ เซรามิกส์ โลหะ และวัสดุทั่วไปอื่น ๆ การวิเคราะห์สมบัติทางความร้อน เป็นการวิเคราะห์การเปลี่ยนแปลงสมบัติ ทางกายภาพหรือทางเคมีของวัสดุที่ขึ้นกับอุณหภูมิและเวลา ผลการวิเคราะห์จะให้ข้อมูลเกี่ยวกับ สมบัติทางความร้อน เสถียรภาพต่อความร้อน เสถียรภาพต่อการเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชัน และลักษณะการผ่านกระบวนการทางความร้อนของวัสดุ โดยทำการศึกษาน้ำหนักที่หายไปเมื่อมีการเปลี่ยนแปลงอุณหภูมิ ความร้อนที่วัสดุดูดหรือคาย เมื่อเกิดการเปลี่ยนแปลงอุณหภูมิหรือเวลา และการเปลี่ยนแปลงขนาดของวัสดุ ชิ้นงานภายใต้การเปลี่ยนแปลงอุณหภูมิหรือเวลา



เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

บทที่ 3

วิธีการดำเนินงานวิจัย

บทนี้จะกล่าวถึงขั้นตอนการดำเนินงานวิจัย ซึ่งจะเป็นขั้นตอนที่เริ่มจากการเตรียมผง ผล็กแคลเซียมโคบอลต์ไทด์ Calcium coboltite; $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$) ด้วยวิธีการเผาไหม้ (Microwave combustion method) กับ วิธีปฏิกิริยาสถานะของแข็ง (solid state reaction method) การตรวจสอบสัมพันธานวิทยา โดยมีรายละเอียดในการวิจัยต่อไปนี้ :

- 3.1 สารเคมีที่ใช้ในงานวิจัย
- 3.2 อุปกรณ์และเครื่องมือที่ใช้ในการทดลอง
- 3.3 กระบวนการสังเคราะห์ผงผลึกแคลเซียมโคบอลต์ไทด์ด้วยวิธีการเผาไหม้
- 3.4 กระบวนการสังเคราะห์ผงผลึกแคลเซียมโคบอลต์ไทด์ด้วยวิธีปฏิกิริยาสถานะของแข็ง

3.1 สารเคมีที่ใช้ในงานวิจัย

- 3.1.1 แคลเซียมไนเตรทเตตระไฮเดรท ($\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$) ความบริสุทธิ์ร้อยละ 98%
- 3.1.2 โคบอลต์ไนเตรทเฮกซะไฮเดรท ($\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) ความบริสุทธิ์ร้อยละ 98%
- 3.1.3 แคลเซียมคาร์บอเนต (CaCO_3) ความบริสุทธิ์ร้อยละ 99%
- 3.1.4 โคบอลต์ออกไซด์ (Co_3O_4) ความบริสุทธิ์ร้อยละ 99%
- 3.1.5 กรดไนตริก ($\text{NH}_2\text{CH}_2\text{COOH}$) ความบริสุทธิ์ร้อยละ 99%
- 3.1.6 กรดไฮโดรคลอริก (HCL)
- 3.1.7 น้ำปราศจากไอออน (Deionize water)

3.2 อุปกรณ์และเครื่องมือที่ใช้ในการทดลอง

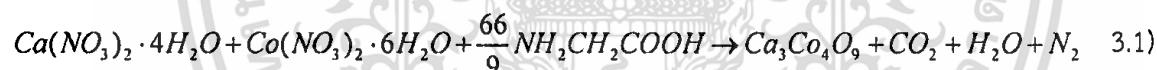
- 3.2.1 บีกเกอร์ขนาด 1000 มิลลิลิตร
- 3.2.2 แท่งแก้วคนสาร
- 3.2.3 ช้อนตักสารสแตนเลส
- 3.2.3 ช้อนตักสารพลาสติก
- 3.2.5 กระดาษหิซซู
- 3.2.6 แท่งแม่เหล็ก

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

- 3.2.7 เตาไมโครเวฟ
- 3.2.8 เครื่องชั่งดิจิตอลความละเอียด 0.0001 กรัม
- 3.2.9 เตาแผ่นให้ความร้อน พร้อมตัวผสมสารแบบแม่เหล็ก
- 3.2.10 เตาอบสาร
- 3.2.11 เครื่อง Thermogravimetric analyzer (TGA)
- 3.2.12 เครื่องอินฟราเรดสเปกโทรสโกปี (FTIR)
- 3.2.13 เครื่องตรวจสอบสารการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ (XRD)

3.3 กระบวนการสังเคราะห์ผงผลึกแคลเซียมโคบอลต์ไฮดรอกไซด์ (Calcium cobaltites; $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$) จากสารตั้งต้น แคลเซียมไนเตรทเตตระไฮเดรต ($\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$) กับโคบอลต์ไนเตรทเฮกซะไฮเดรต ($\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$)

3.3.1 การเตรียมผงผลึกแคลเซียมโคบอลต์ไฮดรอกไซด์ ($\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$) ด้วยวิธีการเผาไหม้ (Combustion method) จากการทำปฏิกิริยากันระหว่างแคลเซียมไนเตรทเตตระไฮเดรต กับ โคบอลต์ไนเตรทเฮกซะไฮเดรต โดยใช้ไกลซีนเป็นเชื้อเพลิง ($\text{NH}_2\text{CH}_2\text{COOH}$) ในอัตราส่วนไนเตรตต่อไกลซีนเป็น 1:1.0 ซึ่งจะแสดงการเกิดปฏิกิริยาดังสมการที่ 3.1 และสมการที่ 3.2



3.3.2. นำสารละลาย ผสมกับ ด้วยน้ำหนัก กรัม และ กรัม ตามลำดับและใช้ไกลซีนน้ำหนักตั้งตารางที่ 3.1 ผสมด้วยกันกับน้ำปราศจากไอออน ที่อุณหภูมิห้อง เป็นเวลา 15-20 นาที

อัตราส่วนโดย โมลของ ไนเตรตต่อ ไกลซีน	ปริมาณของ $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (กรัม)	ปริมาณของ $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (กรัม)	ปริมาณของ $\text{NH}_2\text{CH}_2\text{COOH}$ (กรัม)
1:6.00	7.0850	5.5053	2.2531
1:6.50	7.0850	5.5053	2.440
1:7.00	7.0850	5.5053	2.6287
1:7.33	7.0850	5.5053	2.7526
1:7.50	7.0850	5.5053	2.8164

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

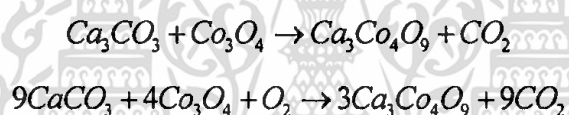
ตารางที่ 3.1 ตารางแสดงของไนเตรทต่อ โกลเซ็น

3.3.3 นำสารละลายเข้าเตาไมโครเวฟเป็นเวลา 10 นาที จนกระทั่งสารละลายเกิดการเผาไหม้ โดยสังเกตจากเปลวไฟที่ลุกไหม้สารผสม

3.3.4 นำสารไปแบ่งเผาตามอุณหภูมิ 300,400,500,600,700,800, และ 900 องศาเซลเซียสเพื่อดูว่าที่อุณหภูมิไหนมีความเป็นผงผลึกแคลเซียมโคบอลต์ไฮดรอกไซด์ที่สุดโดยการนำสารที่ได้จากการเผาไปตรวจสอบสมบัติทางเอกลักษณ์

3.4. กระบวนการสังเคราะห์ผงผลึกแคลเซียมโคบอลต์ไฮดรอกไซด์ (Calcium cobaltites; $Ca_3Co_4O_9$) โดยวิธีปฏิกิริยาของแข็ง (Solid state reaction method)

3.4.1 การเตรียมสารแคลเซียมโคบอลต์ไฮดรอกไซด์ ($Ca_3Co_4O_9$) โดยวิธีปฏิกิริยาของแข็ง เริ่มจากการคำนวณปฏิกิริยาระหว่าง แคลเซียมคาร์บอเนต ($CaCO_3$) กับโคบอลต์ออกไซด์ (Co_3O_4) ดังสมการต่อไปนี้



3.4.2 จากนั้นคำนวณจำนวนของสารที่ใช้ในการทดลองเป็นกรัม โดยให้ปริมาณผลิตภัณฑ์ 20 กรัม ดังตารางที่ 3.2

สูตรเคมี	$9CaCO_3$	$4Co_3O_4$	O_2	$3Ca_3Co_4O_9$	$9CO_2$
มวลโมเลกุล (MW)	100.0869	240.7972	31.9988	499.96138	44.0095
โมล (mol)	0.120009	0.053337	0.013334	0.0400031	0.120009
น้ำหนัก (g)	12.01136	12.84351	0.426684	20	5.281548
รวม	25.28148			25.28148	

ตารางที่ 3.2 จำนวนปริมาณสารที่ใช้ในการทดลองโดยวิธีปฏิกิริยาของแข็ง

3.4.3 นำกระดาษฟรอนด์ไปวางบนเครื่องชั่งดิจิตอลความละเอียด 0.0001 ชั่งสารเคมีที่ได้จากตารางที่ 3.1 โดยใช้สารตั้งต้นเป็นแคลเซียมคาร์บอเนต ($CaCO_3$) จำนวน 12.0114 กรัม

3.4.4 นำกระดาษฟรอนด์ไปวางบนเครื่องชั่งดิจิตอลความละเอียด 0.0001 ชั่งสารเคมีที่ได้จากตารางที่ 3.2 โดยใช้สารตั้งต้นเป็นโคบอลต์ออกไซด์ (Co_3O_4) จำนวน 12.8431 กรัม

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

- 3.4.5 จากนั้นเทกระดาษพรอยด์ทั้งสองลงในขวดพลาสติกและใช้เอทานอลฉีดไล่สารที่ติดกระดาษพรอยด์ให้หมด
- 3.4.6 ทำการบดย่อยสารผสมทั้งสองโดยใส่เม็บบอลลงไป (ball melt) แล้วใส่เอทานอลเพิ่มจนเกือบเต็มขวด จากนั้นทำการบดย่อยเป็นเวลา 18 ชั่วโมง
- 3.4.7 ล้างสาร
- 3.4.8 อบสาร 24 ชั่วโมง
- 3.4.9 นำสารไปแบ่งเผาตามอุณหภูมิ 300,400,500,600,700,800, และ 900 องศาเซลเซียสเพื่อดูว่าที่อุณหภูมิไหนมีความเป็นผงผลึกแคลเซียมโคบอลต์ไฮดรอกไซด์ที่สุดโดยการนำสารที่ได้จากการเผาไปตรวจสอบสมบัติทางเอกลักษณะ



เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้าไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

บทที่ 4

ผลการวิจัย

ในหัวข้อนี้จะกล่าวถึงการตรวจสอบสมบัติทางกายภาพของการสังเคราะห์แคลเซียมโคบอลต์ไทต์ด้วยวิธีคอมบัสชันและวิธีปฏิกิริยาของแข็งเพื่อตรวจสอบความเป็นผลึกเฟสเดียว $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$

4.1 ผลการวิจัยสำหรับการสังเคราะห์แคลเซียมโคบอลต์ไทต์ด้วยวิธีการวิเคราะห์ทางความร้อน

การตรวจสอบสมบัติทางกายภาพประกอบด้วย

4.1.1 ผลการวิเคราะห์ทางความร้อน (Thermogravimetric (TG) and Differential Thermal Analysis (DTA)

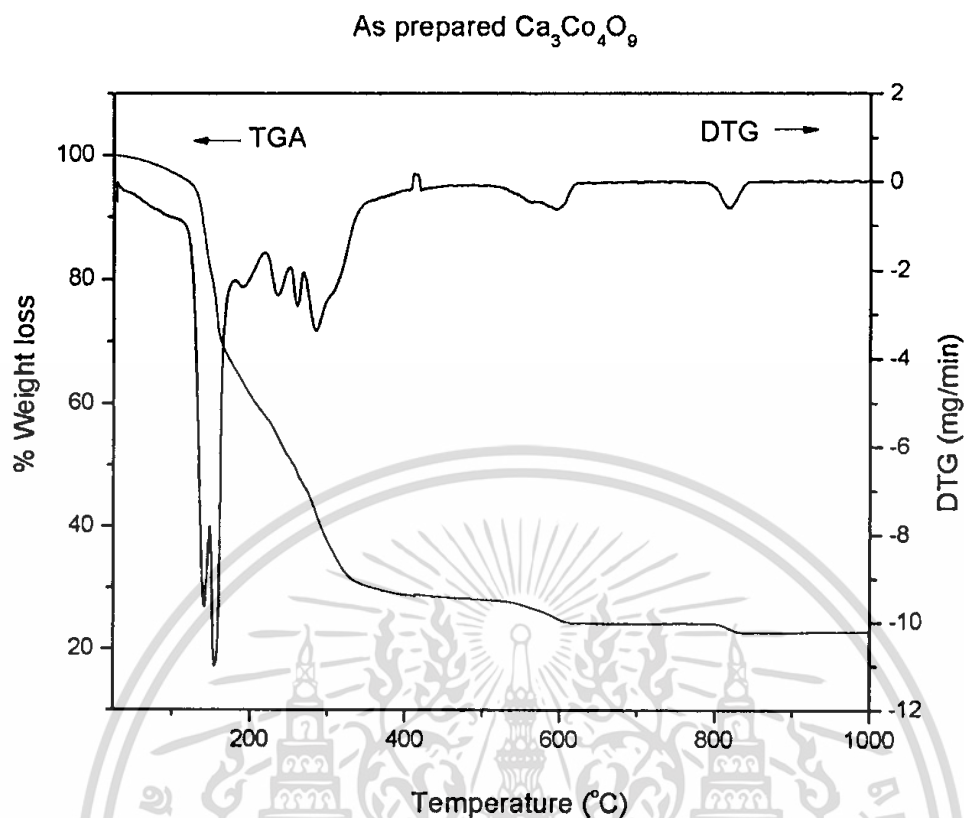
4.1.2 ผลการตรวจสอบเอกลักษณ์ของผลึกโดยใช้เครื่องอินฟราเรดสเปกโทรสโกปี (Fourier transform infrared spectrometer, FTIR)

4.3 ผลการวิเคราะห์การเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ (X-ray Diffractometer ,XRD)

4.1.1 ผลการวิเคราะห์ทางความร้อน (Thermo gravimetric ,TG and Differential Thermal Analysis ,DTA) วิธีคอมบัสชัน

จากกราฟของการสลายตัวทางความร้อน (TG/DTA) ของ ปฏิกิริยา พบว่าหลังจากเตรียมสารตั้งต้นในสัดส่วนโดยโมลในอัตราส่วนที่อัตราส่วน 1:7.33 แล้วปั้นก้อนผสมจนกระทั่งเป็นเนื้อเดียวกันเมื่อระเหยตัวทำละลายออกด้วยการให้ความร้อนจากเตาไมโครเวฟ จะได้ผงผสมของสารตั้งต้น จากนั้นนำผงผสมที่ได้ไปตรวจสอบพฤติกรรมทางความร้อนด้วยเทคนิค (TG/DTA) เพื่อกำหนดอุณหภูมิในการเผาแคลไซน์ที่ทำให้เกิดโครงสร้างที่สมบูรณ์ต่อไป โดยทำการศึกษาในช่วงอุณหภูมิ 25°C - 1000°C ด้วยอัตราการเพิ่มและลดอุณหภูมิ 10°C /นาที่แล้ว พบว่าในช่วงแรกน่าจะเป็นการสลายตัวของน้ำ ส่วนในช่วงอุณหภูมิประมาณ 200°C - 300°C น่าจะเกิดการสลายตัวของ ไนตริก และที่ช่วงอุณหภูมิประมาณ 500°C - 680°C น่าจะเกิดการสลายตัวของ CoO ที่ 593.99 องศาเซลเซียสเป็นพีคแบบดูดความร้อน exothermic ในช่วงสุดท้ายอุณหภูมิประมาณ 750°C – 850°C น่าจะเกิดการสลายตัวของ CaCO_3 ที่ 817.96°C เป็นพีคแบบดูดความร้อน จากกราฟการสลายตัวของ CCO อุณหภูมิในการก่อพันธะ CCO น่าจะอยู่ในช่วง 800°C เป็นต้น

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้



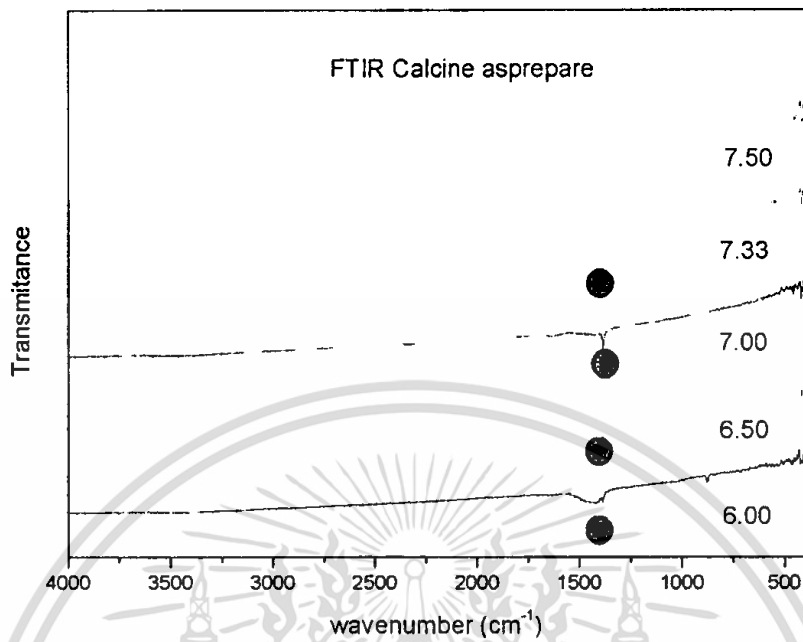
รูปที่ 4.1 แสดงผลการวิเคราะห์ทางความร้อนด้วยวิธีคอมบัสชัน

4.1.2 ผลการตรวจสอบเอกลักษณ์ของผงผลึกโดยใช้เครื่องอินฟราเรดสเปกโทรสโกปี (Fourier transform infrared spectrometer) วิธีคอมบัสชัน

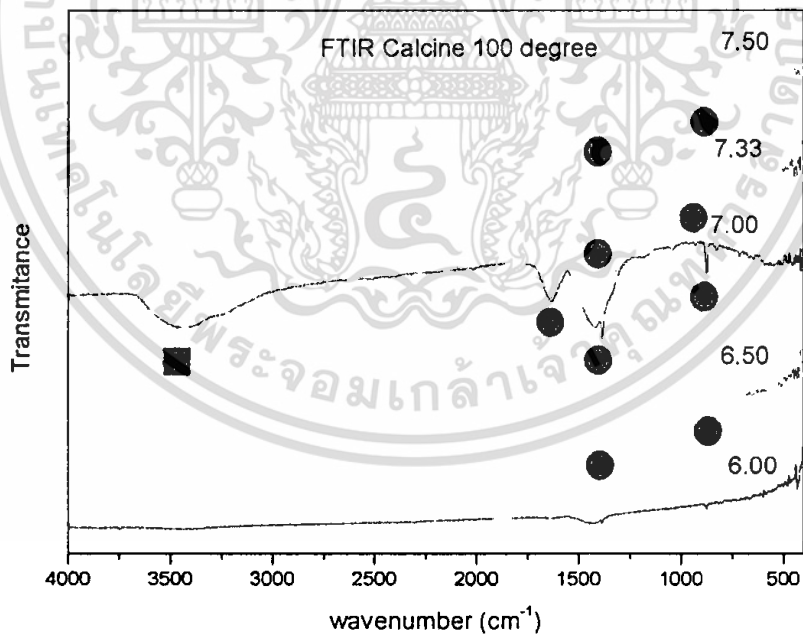
เมื่อเผาแคลไซน์ เพื่อให้เกิดเฟสหลักที่เราต้องการ ที่อัตราส่วน 1:6.0, 1:6.5, 1:7.0, 1:7.33 และ 1:7.50 โดยเผาไล่ อุณหภูมิ 100°C, 300°C, 500°C, 700°C และ 900°C จะมีกลุ่มของสารประกอบไฮดรอกไซด์และคาร์บอเนต และน้ำ เกิดขึ้น แต่เมื่อเผาไล่ สารกลุ่มพวกนี้จะน้อยลงและหายไปและพบว่าที่อุณหภูมิ 700°C มีการสั่นของพันธะ Co-O กับ Ca-O เด่นชัดที่สองอัตราส่วน คือ 1:6.5, 1:7.0 และ 1:7.33 ชัดเจนและมีการสั่นของ คาร์บอเนตเหลืออยู่ แต่เมื่อเผาอุณหภูมิสูงขึ้น เฟสของพันธะ Co-O กับ Ca-O กับลดลง

- หมายเหตุ ● CaCO_3
 ■ OH^-
 ▲ Co-O
 ▼ Ca-O

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

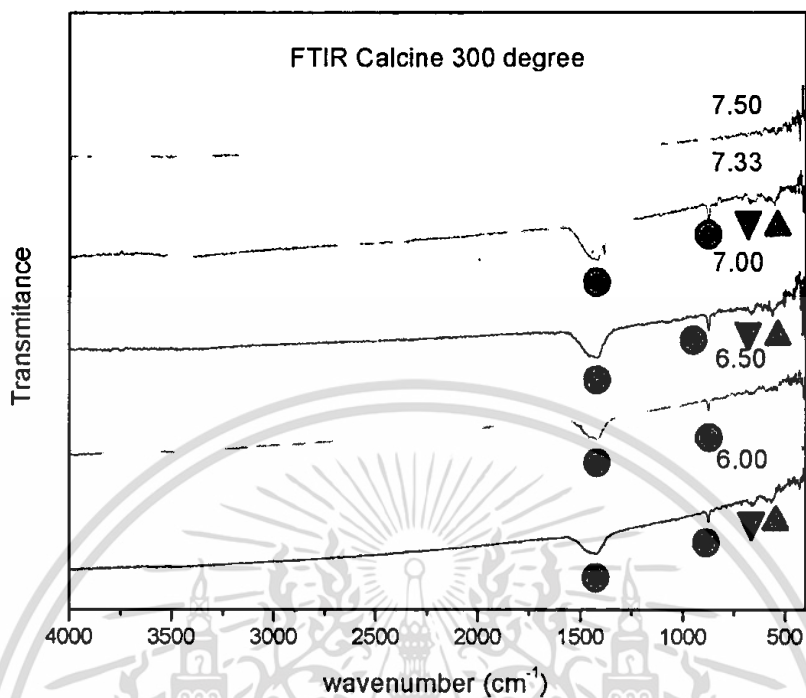


รูปที่ 4.2 ภาพแสดงผล FTIR หลังการเตรียมที่อัตราส่วนต่างๆ

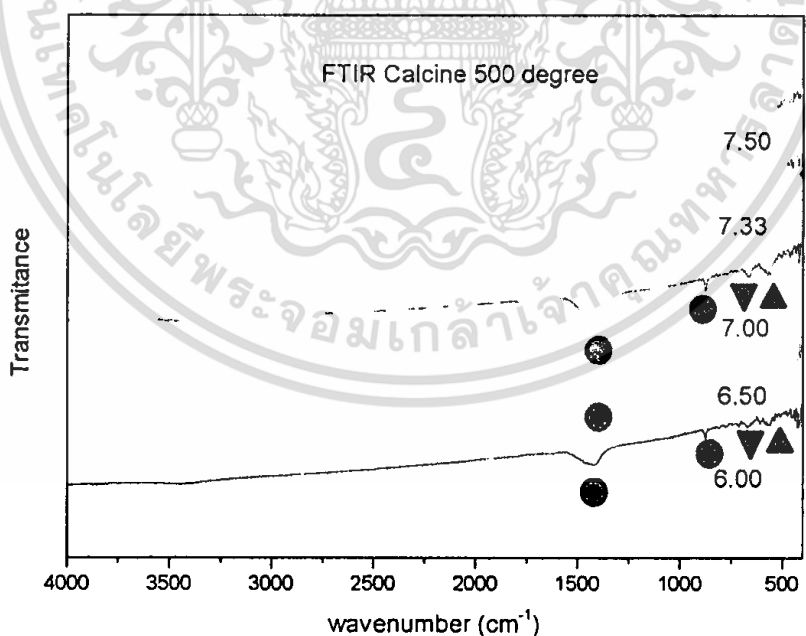


รูปที่ 4.3 ภาพแสดงผล FTIR ที่อุณหภูมิ 100°C ที่อัตราส่วนต่างๆ

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

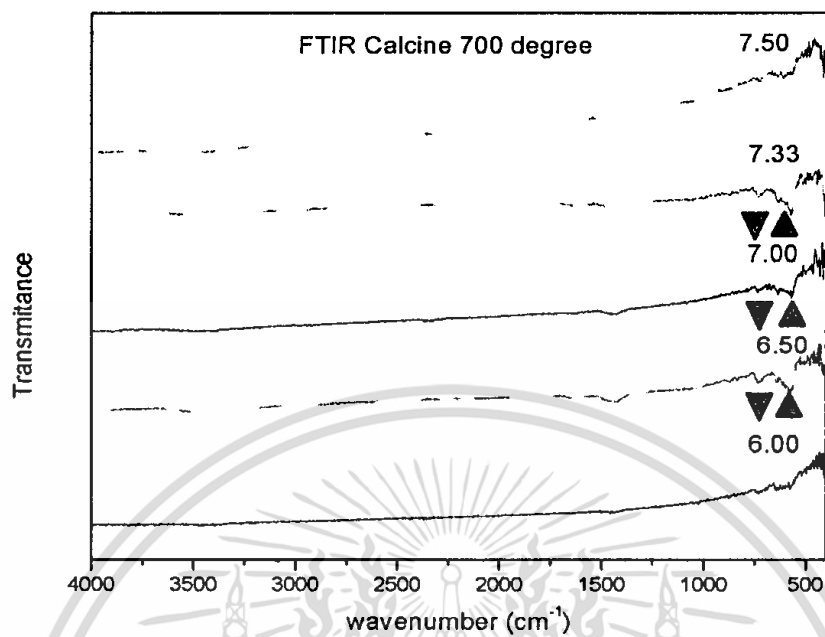


รูปที่ 4.4 ภาพแสดงผล FTIR ที่อุณหภูมิ 300°C ที่อัตราส่วนต่างๆ

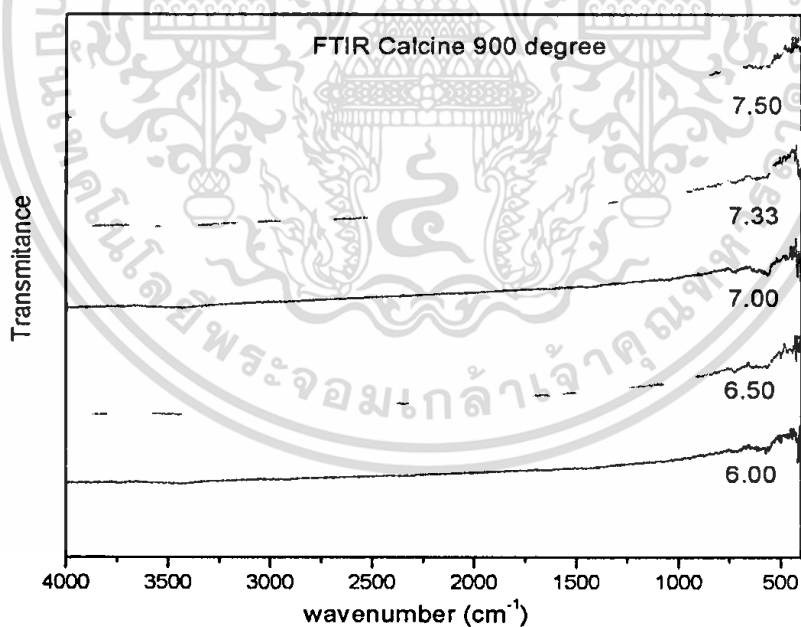


รูปที่ 4.5 ภาพแสดงผล FTIR ที่อุณหภูมิ 500°C ที่อัตราส่วนต่างๆ

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้



รูปที่ 4.6 ภาพแสดงผล FTIR ที่อุณหภูมิ 700°C ที่อัตราส่วนต่างๆ



รูปที่ 4.7 ภาพแสดงผล FTIR ที่อุณหภูมิ 900°C ที่อัตราส่วนต่างๆ

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

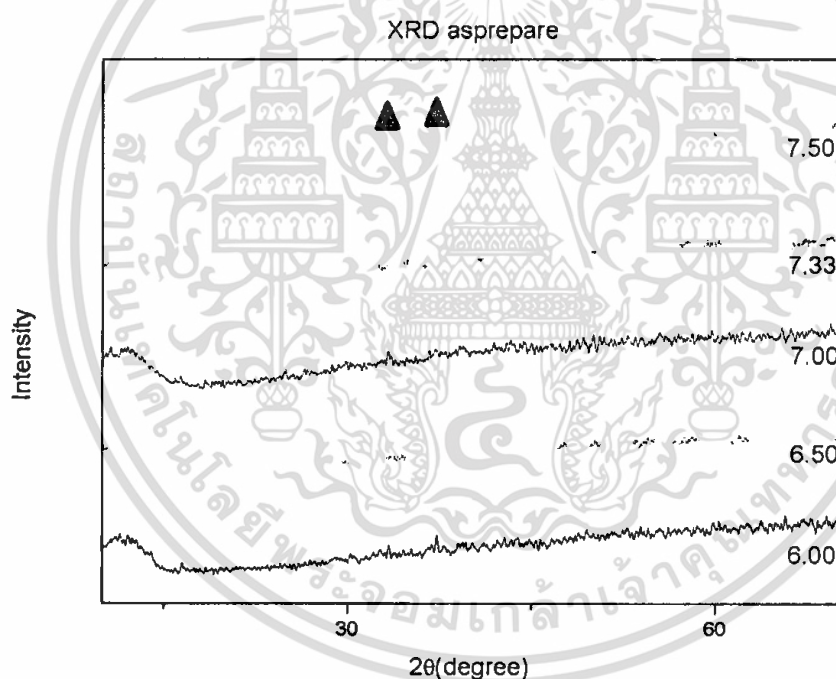
4.3 ผลการวิเคราะห์การเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ (X-ray Diffractometer , XRD)วิธีคอมบ์ซัน

พบว่าเมื่อทำการเทียบไฟล์ จากไฟล์มาตรฐาน จะสังเกตเห็นว่าทุกอัตราส่วนที่เตรียมนั้นมีความเป็นผลึกในระดับต่ำมาก โดยเทียบกับไฟล์มาตรฐาน JCPDS เลขที่ 23-0110 ที่เป็นไฟล์มาตรฐานของแคลเซียมโคบอลต์ไทต์ และตำแหน่งของพีค ยังไม่ตรงตามไฟล์ โดยจากผล FTIR ที่อัตราส่วน 1:6.5 ,1:7.0 และ 1:7.33 จะเห็นเฟสของ Co-O กับ Ca-O ชัด จึงลองนำสองอัตราส่วนนี้มา ดังนั้นจึงทำการเทียบไฟล์ แคลเซียมคาร์บอเนต JCPDS 86-2339 โคบอลต์ออกไซด์ JCPDS 42-1467 ซึ่งเป็นของสารตั้งต้น พบพีคส่วนใหญ่ตรงกับแคลเซียมคาร์บอเนต และ แคลเซียมคาร์บอเนต ยังไม่ตรงกับสารเรา

หมายเหตุ ● แสดง Ca_3NO_2

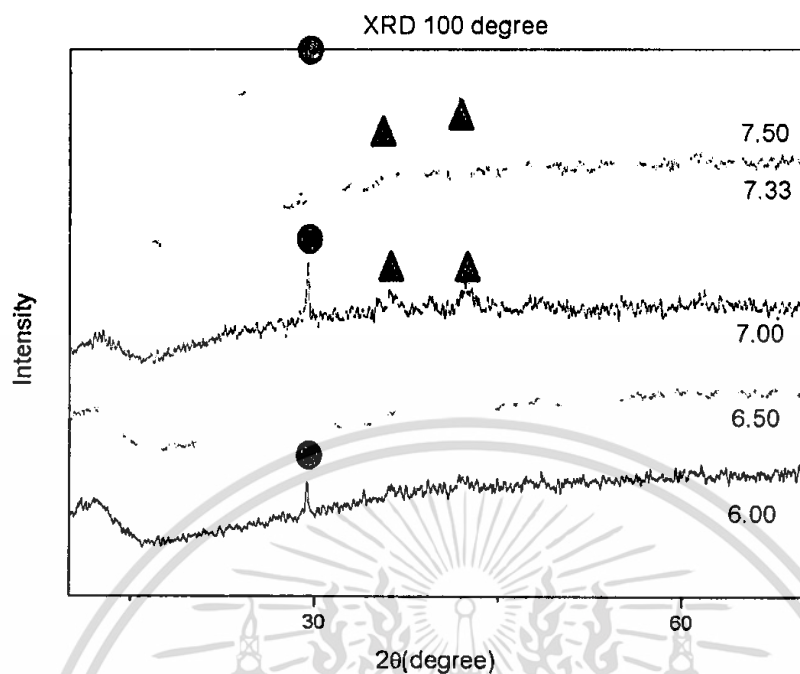
▲ แสดง CoO

■ แสดง $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$

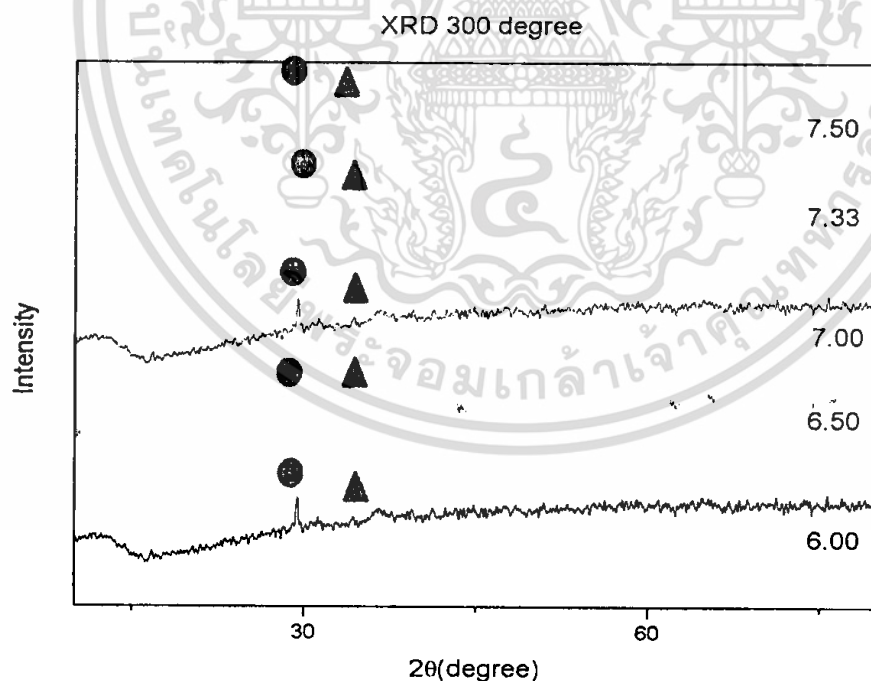


รูปที่ 4.8 ภาพแสดงผล XRD หลังการเตรียมที่อัตราส่วนต่างๆ

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้าไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

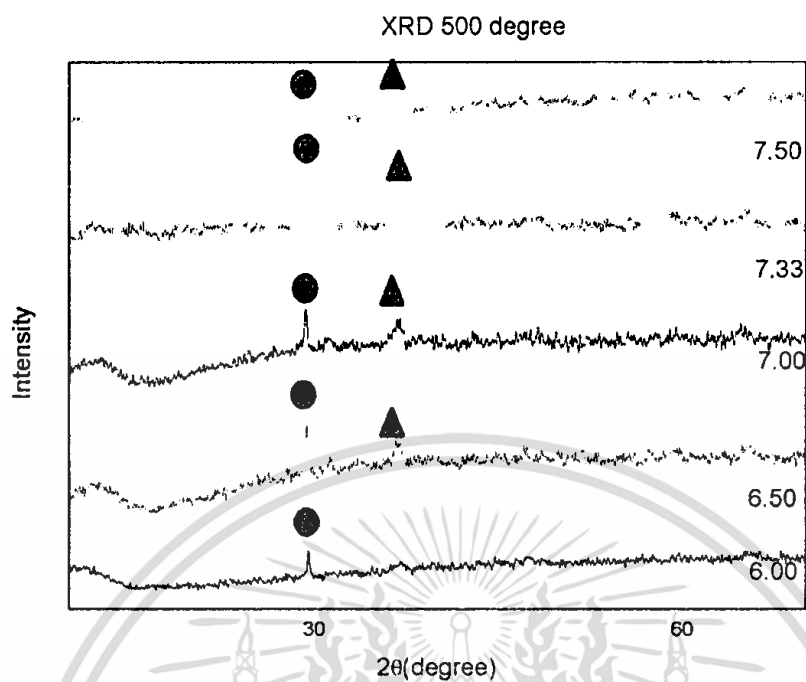


รูปที่ 4.9 ภาพแสดงผล XRD ที่อุณหภูมิ 100°C ที่อัตราส่วนต่างๆ

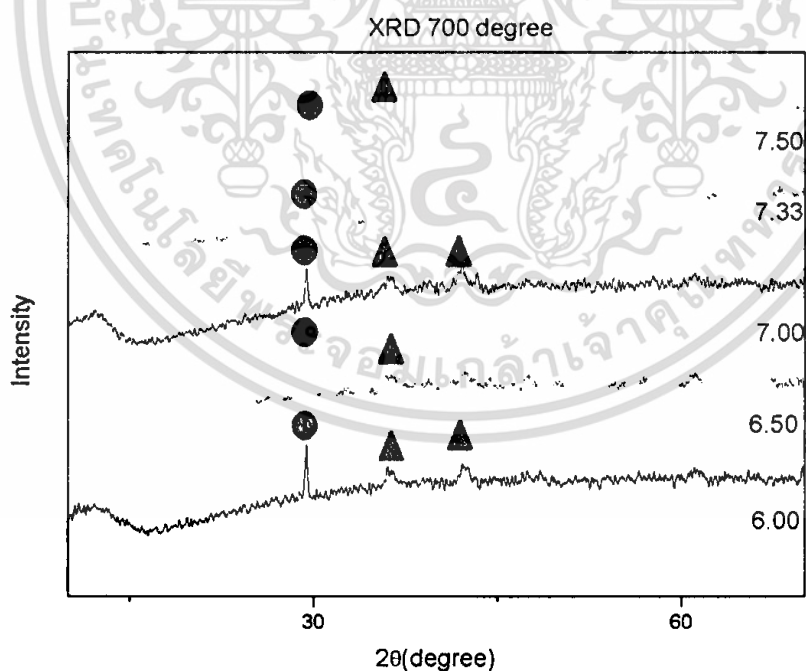


รูปที่ 4.10 ภาพแสดงผล XRD ที่อุณหภูมิ 300°C ที่อัตราส่วนต่างๆ

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้าไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

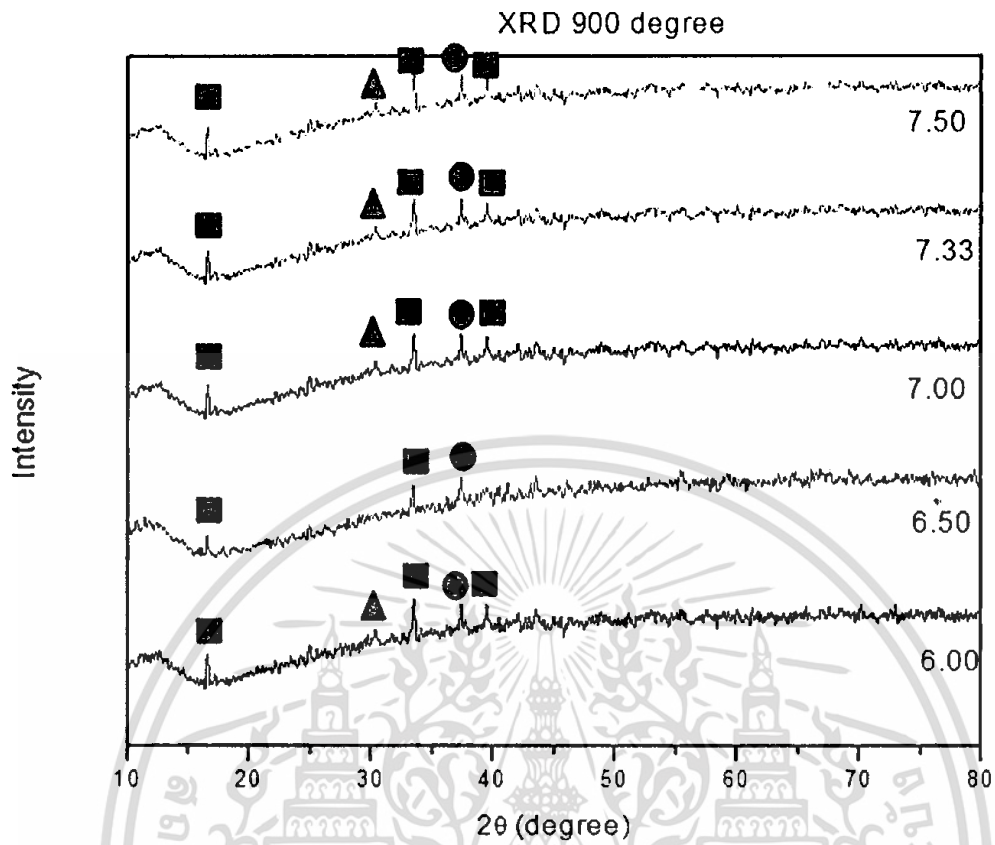


รูปที่ 4.11 ภาพแสดงผล XRD ที่อุณหภูมิ 500°C ที่อัตราส่วนต่างๆ



รูปที่ 4.12 ภาพแสดงผล XRD ที่อุณหภูมิ 700°C ที่อัตราส่วนต่างๆ

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้



รูปที่ 4.13 ภาพแสดงผล XRD ที่อุณหภูมิ 900°C ที่อัตราส่วนต่างๆ

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

4.2 ผลการวิจัยสำหรับการสังเคราะห์แคลเซียมโคบอลต์ไทด์ด้วยวิธีปฏิกิริยาของแข็ง

การตรวจสอบสมบัติทางกายภาพประกอบด้วย

4.2.1 ผลการวิเคราะห์ทางความร้อน (Thermogravimetric Analysis ,TGA)

4.2.2 ผลการตรวจสอบเอกลักษณ์ของผลึกโดยใช้เครื่องอินฟราเรดสเปกโทรสโกปี (Fourier transform infrared spectrometer,FTIR)

4.2.3 ผลการวิเคราะห์การเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ (X-ray Diffractometer (XRD)

4.3 ผลการตรวจวัดสมบัติทางเทอร์โมอิเล็กทริกส์

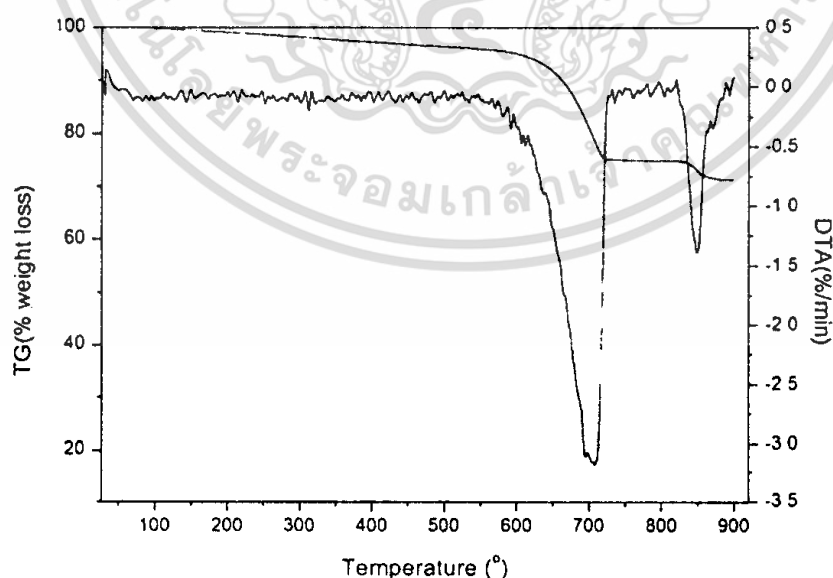
4.3.1 ผลการวัดสัมประสิทธิ์ซีเบค (Seeback coefficient)

4.3.2 ผลการวัดการนำไฟฟ้า (Electical resistivity)

4.3.3 ผลการวัดพาวเวอร์แฟกเตอร์ (power factor)

4.2.1 ผลการวิเคราะห์ทางความร้อน (Thermo gravimetric ,TG and Differential Thermal Analysis ,DTA) วิธีปฏิกิริยาของแข็ง

ผลการดำเนินงานวิจัยพบว่าพบพิกแบบดูดความร้อน (exothermic peak) 2 พิกตั้งแต่แรกจนถึง 900oc ซึ่งมีเปอร์เซ็นต์การสูญเสียความร้อนประมาณ 28.27% โดยในช่วง 619.1°C -719.9°C พบพิกแบบดูดความร้อนที่พิก 704.6°C ซึ่งเป็นการสลายตัวของ CaCO_3 และ CaO จากนั้นที่ 802.1°C -861.5°C พบพิกแบบดูดความร้อนที่ 849.5 ซึ่งเป็นปฏิกิริยาของ CaO และ Co_3O_4 เพื่อไปเป็น $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$ ดังนั้นเราควรเลือกควบคุมการเผาแคลไซน์ในช่วง 800°C -900°C

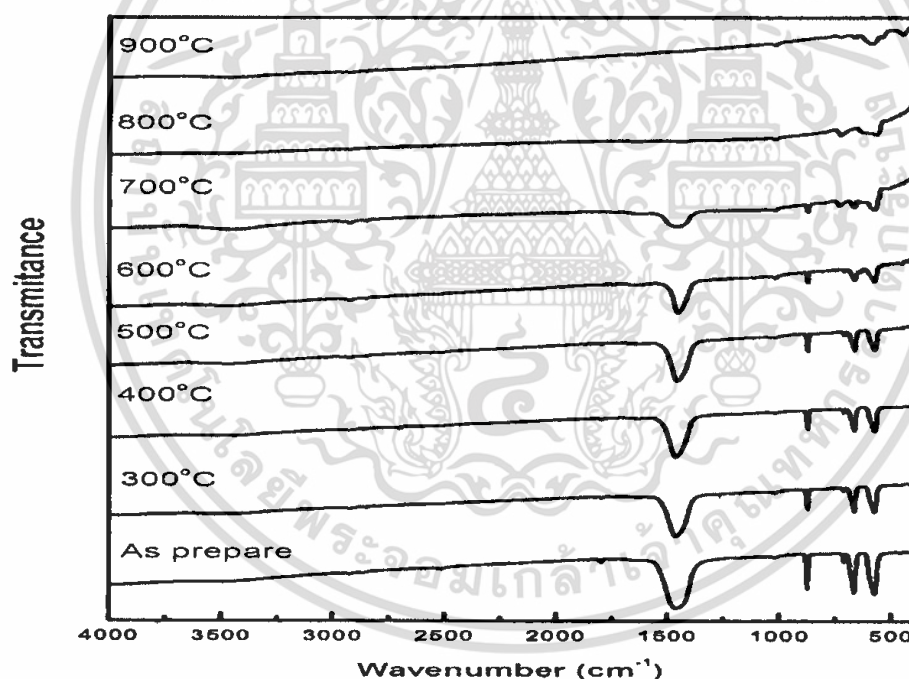


รูปที่ 4.14 แสดงผลการวิเคราะห์ทางความร้อนด้วยวิธีปฏิกิริยาของแข็ง

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

4.2.2 ผลการตรวจสอบเอกลักษณ์ของผงผลึกโดยใช้เครื่องอินฟราเรดสเปกโทรสโกปี (Fourier transform infrared spectrometer, FTIR) วิธีปฏิกิริยาของแข็ง

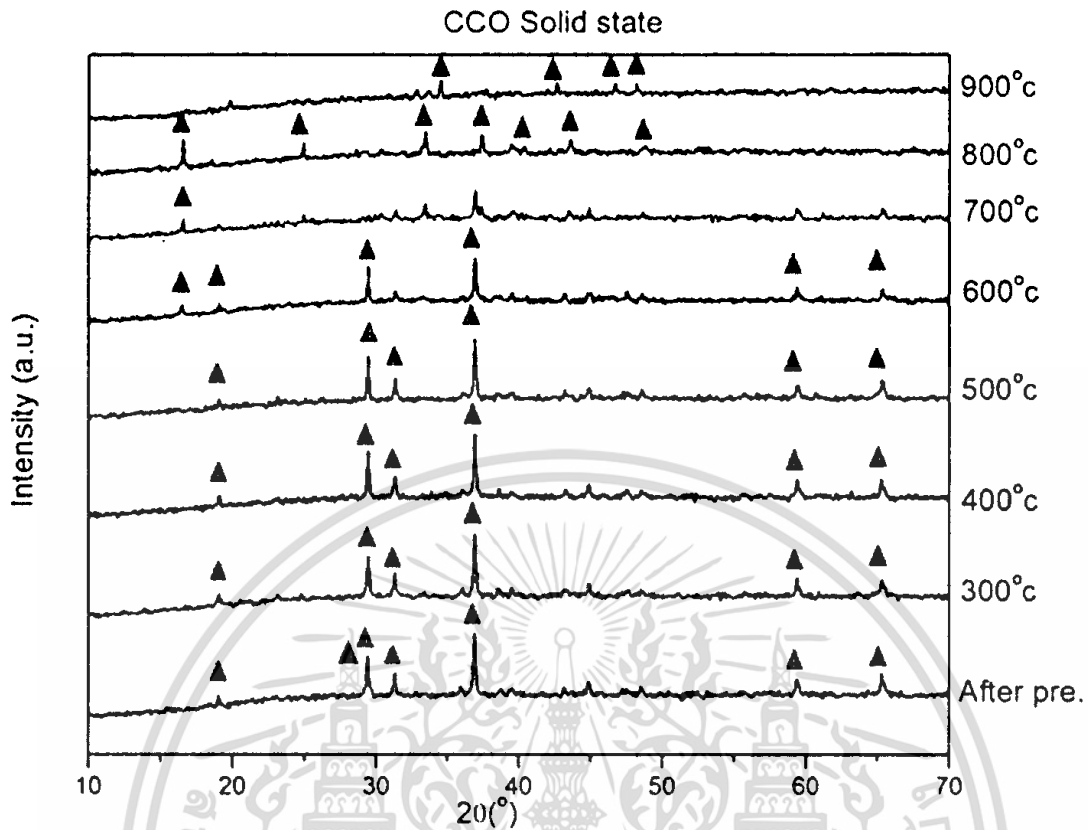
ผลการตรวจเอกลักษณ์โดยการดูดกลืนรังสีอินฟราเรดของผงผลึกแคลเซียมโคบอลต์ไทด์ จากการเตรียมโดยวิธีปฏิกิริยาของแข็งโดยวิเคราะห์ที่อุณหภูมิห้อง พบว่าเมื่อทำการเผาแคลไซน์ 300°C - 900°C พบว่า ตั้งแต่หลังจากการเตรียม จะเกิดสเปกตรัมที่เด่นชัด 4 ช่วง คือ $1451, 864$ จะเป็นคาร์บอนेट ที่ 670 และ 570 จะเป็น M-O stretching และ Co-O stretching ตามลำดับ จากนั้นเมื่อทำการเผาที่อุณหภูมิสูงขึ้น พบว่าพีคพวกนี้จะต่ำลง จนถึง 700°C จะเกิดสเปกตรัมที่ 727 ซึ่งเป็นพีคการสั่นของ Ca-O และที่ 800°C องศาจะปรากฏเพียง 2 สเปกตรัมคือ 570 และ 727 ซึ่งเป็น Co-O และ Ca-O ของ $\text{Ca}_3\text{Co}_2\text{O}_9$ ตามลำดับ ส่วนเมื่อเผาที่ 900°C องศาเซลเซียส จะปรากฏ 2 พีค คือ 601 กับ 465 ซึ่งเป็น Co-O และ Ca-O ตามลำดับ โดยเป็นของ $\text{Ca}_3\text{Co}_2\text{O}_6$



รูปที่ 4.15 ภาพแสดงผล FTIR ที่อุณหภูมิต่างๆ

4.2.3 ผลการวิเคราะห์การเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ (X-ray Diffractometer ,XRD)วิธีปฏิกิริยาของแข็ง

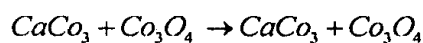
เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้



รูปที่ 4.16 ภาพแสดงผล XRD ที่อุณหภูมิต่างๆ (แคลไซน์)

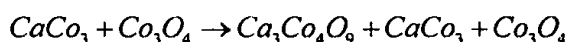
- ▲ แคลเซียมคาร์บอเนต
- ▲ โคบอลต์ออกไซด์
- ▲ $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$
- ▲ $\text{Ca}_3\text{Co}_2\text{O}_6$

จากรูปที่ ผลการวิเคราะห์ทางโครงสร้างผลึกจากการเลี้ยวเบนด้วยรังสีเอกซ์ (XRD) พบว่าที่อุณหภูมิการเผาแคลไซน์ 300°C -500°C องศาเซลเซียส/4 ชั่วโมงพบว่ามีพีคของแคลเซียมคาร์บอเนตและโคบอลต์ออกไซด์เกิดขึ้นอย่างชัดเจนซึ่งเป็นพีคของสารตั้งต้น ซึ่งสอดคล้องกับผลทางเอกลักษณ์จากเครื่อง FTIR ก็พบว่ามีพีคการสั่นของพันธะคาร์บอเนตและพันธะ Co-O เกิดขึ้นเช่นกัน โดยความสัมพันธ์เป็นดังสมการ

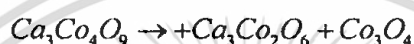


เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

จากนั้นเมื่อทำการเพิ่มอุณหภูมิการเผาแคลไซน์เป็น 600°C - 700°C องศาเซลเซียส/4 ชั่วโมง พบว่าความเข้มข้นของคาร์บอนและโคบอลต์ออกไซด์ลดลงได้จากพีคของทั้งสองต่ำลง และเริ่มเกิดพีคของ $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$ ขึ้นที่อุณหภูมิ 600°C - 70°C องศาเซลเซียส



และที่อุณหภูมิการเผาแคลไซน์ 800°C - 900°C องศาเซลเซียส/4 ชั่วโมง พบว่าที่อุณหภูมิ 800 องศาเซลเซียส ผลึกเฟสเดี่ยวของ $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$ เกิดขึ้นโดยสอดคล้องกับไฟล์มาตรฐาน JCPDS เลขที่ 23-0110 เป็นผลสำเร็จ และยังพบอีกว่าเมื่ออุณหภูมิ 900°C มีการสลายตัวของ $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$ เป็น $\text{Ca}_3\text{Co}_2\text{O}_6$ และ Co_2O_3 เกิดขึ้นอีกด้วย



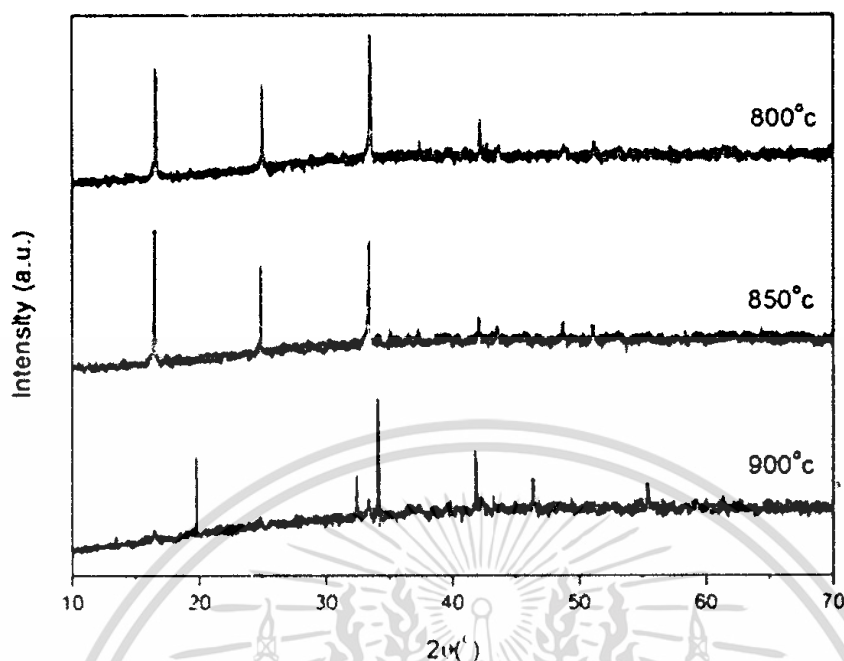
ซึ่งตามการรายงานของ Qi Xiaoling และคณะพบว่า $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$ ที่ได้จากการสังเคราะห์ด้วยกระบวนการ โซล-เจล จากการทำปฏิกิริยากันระหว่าง แคลเซียมไนเตรทเตตระไฮเดรต กับโคบอลต์ไนเตรทเฮกซะไฮเดรต โดยใช้กรดซิดริกเป็น complex agent สามารถสังเคราะห์ได้ผลึกเดี่ยวของ $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$ ที่อุณหภูมิการเผาแคลไซน์ 900°C /2 ชั่วโมง และมีการสลายตัวเป็น $\text{Ca}_3\text{Co}_2\text{O}_6$ และ Co_2O_3 ที่อุณหภูมิ 950°C เช่นกัน โดยที่อุณหภูมิการเผาแคลไซน์อาจสูงกว่าอาจมีผลมาจากเวลาที่ใช้ในการเผาแคลไซน์

หรือจากรายงานของ Yanfen Zhang และ Jiuxing-Zhang พบว่า $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$ ที่ได้จากการเตรียมได้จากวิธีการตกตะกอนร่วม โดยใช้แอมโมเนียมออกซาลेटเป็นตัวตกตะกอน โดยใช้แคลเซียมไนเตรทเตตระไฮเดรต กับโคบอลต์ไนเตรทเฮกซะไฮเดรต เป็นสารตั้งต้น สามารถสังเคราะห์ผลึกเดี่ยว $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$ ได้ที่ อุณหภูมิ 800°C /6 และ 8 ชั่วโมง

และจากการรายงานของ Y.C Liou และคณะที่ใช้วิธี regent-grad สังเคราะห์ $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$ จากปฏิกิริยาของ CaCo_3 กับ $\text{CoCO}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ ซึ่งพบว่าอุณหภูมิในการฟอร์มเฟสของ $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$ อยู่ที่ 850°C - 900°C /2 ชั่วโมง เช่นกัน

ดังนั้นเราจึงเลือกอุณหภูมิในการเผาซินเตอร์ที่อุณหภูมิในช่วง 800°C - 850°C พบว่าจากผลการเผาซินเตอร์พบว่า ทั้งสองอุณหภูมิมียุคความเป็นผลึกแคลเซียมโคบอลต์ไฮดรอกไซด์อยู่ แต่ที่อุณหภูมิ 850 องศาเซลเซียส นั้นจะพบว่ามีพีคความเข้มสูงกว่าที่ 800°C จึงสรุปได้ว่าที่ 850°C มีความเป็นผลึกเดี่ยวแคลเซียมโคบอลต์ไฮดรอกไซด์สมบูรณ์ และเมื่อเผาซินเตอร์ที่อุณหภูมิสูงขึ้นจะพบว่าสารจะเกิดการสลายตัวเป็น $\text{Ca}_3\text{Co}_2\text{O}_6$ (จากไฟล์มาตรฐาน จากกราฟด้านล่าง

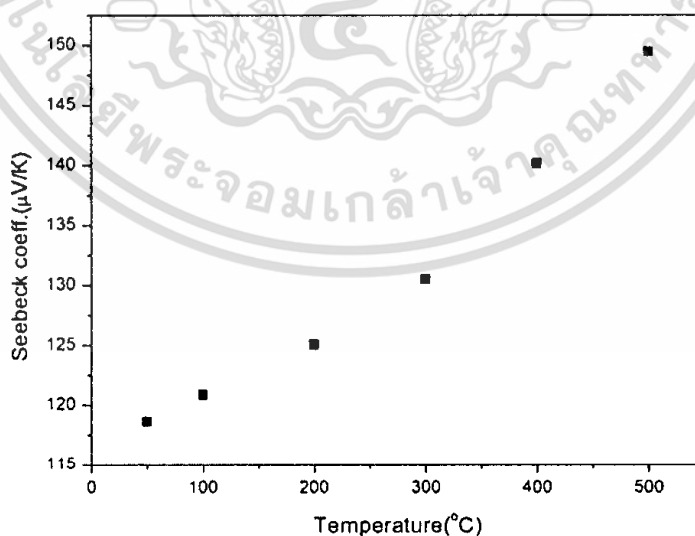
เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้



รูปที่ 4.17 ภาพแสดงผล XRD ที่อุณหภูมิต่างๆ (ซินเตอร์)

4.3 ผลการตรวจวัดสมบัติทางเทอร์โมอิเล็กทริกส์

4.3.1 ผลการวัดสัมประสิทธิ์ซีเบค (Seebeck coefficient) พบว่าเมื่ออุณหภูมิเพิ่มขึ้นค่าซีเบคก็สูงขึ้นเรื่อยๆ สอดคล้องกับสมบัติเทอร์โมอิเล็กทริกส์ที่ดีคือซีเบคต้องสูง

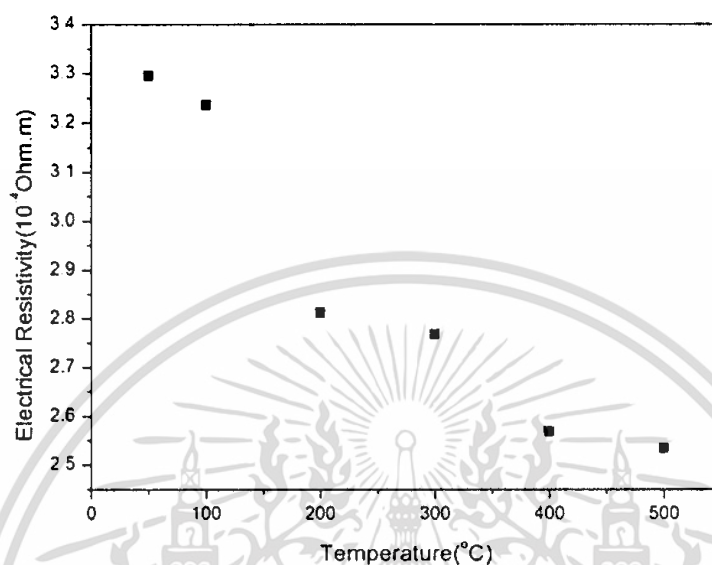


รูปที่ 4.18 ภาพกราฟแสดงสัมประสิทธิ์ซีเบค

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

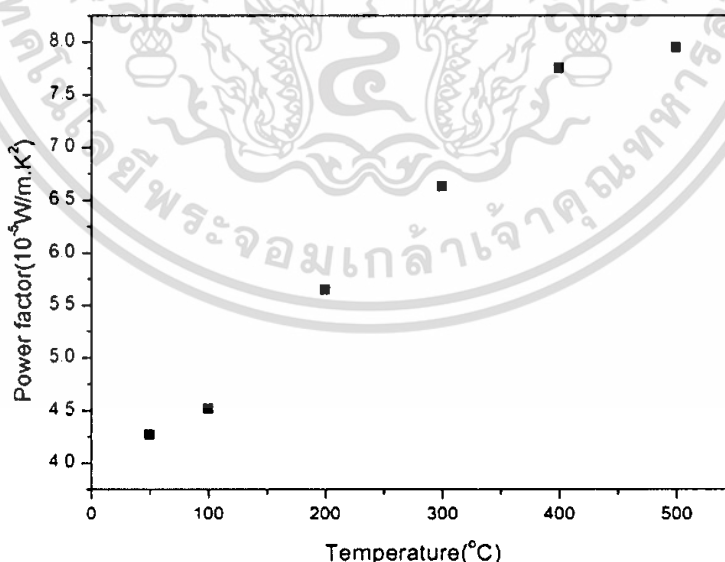
4.3.2 ผลการวัดการนำไฟฟ้า (Electical resicivity)

พบว่าเมื่ออุณหภูมิเพิ่มขึ้นค่าการนำไฟฟ้าจะลดลงเรื่อยๆสอดคล้องกับสมบัติเทอร์โมอิเล็กทริกที่ดี คือการนำความร้อนต้องต่ำ



รูปที่ 4.19 ภาพกราฟแสดงการวัดสภาพนำไฟฟ้า

4.3.3 ผลการวัดพาวเวอร์แฟกเตอร์ (power factor) ซึ่งจะจากการคำนวณระหว่าง สัมประสิทธิ์ซีเบคกำลังสองและสภาพการนำไฟฟ้า ($P.F = s^2 \sigma$) ซึ่งจะพบว่ามีค่าเพิ่มขึ้นเมื่ออุณหภูมิเพิ่มขึ้น



รูปที่ 4.20 ภาพกราฟแสดงการวัดพาวเวอร์แฟกเตอร์

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

บทที่ 5

สรุปผลการวิจัย

5.1 สรุปผลการวิจัย

จากผลการทดลองพบว่าไม่สามารถสังเคราะห์ผลึกแคลเซียมโคบอลต์ไทต์ ($\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$) ด้วยวิธีคอมบัสชันไม่ได้ เนื่องจากพบว่าเมื่อทำการเทียบไฟล์ จากไฟล์มาตรฐาน จะสังเกตเห็นว่าทุกอัตราส่วนที่เตรียมนั้นมีความเป็นผลึกในระดับต่ำมาก โดยเทียบกับไฟล์มาตรฐาน JCPDS เลขที่ 23-0110 ที่เป็นไฟล์มาตรฐานของแคลเซียมโคบอลต์ไทต์ และตำแหน่งของพีค ยังไม่ตรงตามไฟล์ โดยจากผล FTIR ที่อัตราส่วน 1:6.5, 1:7.0 และ 1:7.33 จะเห็นเฟสของ Co-O กับ Ca-O ชัด จึงลองนำสองอัตราส่วนนี้มา ดังนั้นจึงทำการเทียบไฟล์แคลเซียมคาร์บอเนต (JCPDS เลขที่ 86-2339) โคบอลต์ออกไซด์ (JCPDS เลขที่ 42-1467) ซึ่งเป็นของสารตั้งต้น พบพีคส่วนใหญ่ตรงกับแคลเซียมคาร์บอเนต และ แคลเซียมคาร์บอเนต ยังไม่ตรงกับสารเรา เป็นผลึกและไม่ได้ผลตามที่ต้องการ ดังนั้นในส่วนนี้จึงไม่มีการทำการอัดเม็ดเผาซินเตอร์ต่อ

ส่วนการสังเคราะห์ด้วยวิธีปฏิกิริยาของแข็งพบว่าสามารถสังเคราะห์ผลึกได้โดยการเผาแคลไซน์ที่พบพีคสารตั้งต้นจากทั้งของการวัดของ FTIR และ XRD คาร์บอเนตและโคบอลต์ออกไซด์ อยู่ในช่วงอุณหภูมิประมาณ 300°C - 700°C (ตามไฟล์มาตรฐาน JCPDS เลขที่ 86-2339 และ JCPDS เลขที่ 42-1467 ตามลำดับ) ดังนั้นจึงเรียกอุณหภูมิเผาแคลไซน์ในช่วง 800°C - 900°C ซึ่งสอดคล้องกับผล TG/DTA ซึ่งพบว่าที่ 800°C มีความเป็น $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$ จากนั้นทำการอัดเม็ดและเผาซินเตอร์ซึ่งเลือกช่วง 800°C - 900°C เพื่อดูความเสถียรของสาร ซึ่งพบว่าที่ 850°C มีความเป็นผลึกเดี่ยว (ตามไฟล์มาตรฐาน JCPDS เลขที่ 23-0110) $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$ มากที่สุด และยังพบอีกว่าที่ 900°C สารเกิดการสลายตัวเป็น $\text{Ca}_3\text{Co}_2\text{O}_6$ (ตามไฟล์มาตรฐาน JCPDS เลขที่ 86-0531) และเมื่อทำการตรวจวัดสมบัติทางเทอร์โมอิเล็กทริกส์จะพบว่าวัสดุที่มีสมบัติที่ดีจะต้องมีค่า ซีเบคที่สูงซึ่งสอดคล้องกับผลการทดสอบคือเมื่อเพิ่มอุณหภูมิสูงขึ้นค่าซีเบคก็จะสูงขึ้น และ วัสดุนั้นต้องมีแรงดันไฟฟ้าที่ต่ำ ซึ่งก็คือเป็นสื่อไฟฟ้าที่ดี มิเช่นนั้นพลังงานกระแสไฟฟ้าก็จะสูญเสียและเปลี่ยนกลับเป็นความร้อน ซึ่งก็สอดคล้องกับผลการทดสอบคือเมื่อเพิ่มอุณหภูมิค่าสภาพนำไฟฟ้าจะต่ำลง และทำให้ได้ค่าพาวเวอร์แฟกเตอร์สูงขึ้นเมื่ออุณหภูมิสูงขึ้น

เอกสารอ้างอิง

- [1] Qi Xiaolin, ZENG Lingke, WANG Hui, LIU Ping'an, LIU Yanchun, "Thermoelectric properties of $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$ Ceramic," Sci Ed. Vol. 25 No. 2. (2010) 287-290
- [2] Hiromichi Ohta, Kenji Sugiura, and Kunihito Koumoto, "Recent Progress in Oxide Thermoelectric Materials: p-Type $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$ and n-Type SrTiO_3 ," Inorg. Chem. 2008, 47, 8429-8436
- [3] T. Paulauskas and R.F. Klie, "Characterization of Thermoelectric $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$ Microstructure Using Transmission Electron Microscopy", Journal of Undergraduate Research 5, 1 (2011)
- [4] Y. C. LIU*, W. C. TSAI, W. Y. LIN and U. R. LEE, 'Synthesis of $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$ and CuAlO_2 Ceramics of the Thermoelectric Application Using A Reaction- Sintering Process', J. Aust. Ceram. Soc. 44 [1] (2008) 17-22
- [5] Yuheng Liu, Yuanhua Lin, Zhan Shi, and Ce-Wen Nan, 'Preparation of $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$ and Improvement of its Thermoelectric Properties by Spark Plasma Sintering', J. Am. Ceram. Soc., 88 [5] 1337-1340 (2005)
- [6] Kenji Sugiura¹, Hiromichi Ohta^{1;2}, Kenji Nomura³, Tomohiro Saito⁴, Yuichi Ikuhara⁵, Masahiro Hirano³, Hideo Hosono^{3;6} and Kunihito Koumoto^{1;2}, "Thermoelectric Properties of the Layered Cobaltite $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$ Epitaxial Films Fabricated by Topotactic Ion-Exchange Method", Materials Transactions, Vol. 48, No. 8 (2007) pp. 2104 to 2107
- [7] Yanfeng Zhang a,b, Jiuxing Zhang a,*, Qingmei Lua, 'Rapid synthesis of $\text{Ca}_2\text{Co}_2\text{O}_5$ textured ceramics by coprecipitation method and spark plasma sintering', Journal of Alloys and Compounds 399 (2005) 64-68

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้



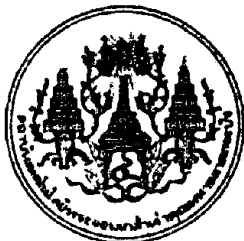
เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้



ภาคผนวก ก.

สรุปค่าใช้จ่ายการดำเนินงานโครงการวิจัย

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้



แบบรายงานการใช้จ่ายเงินโครงการวิจัย

สถาบันเทคโนโลยีพระจอมเกล้าเจ้าคุณทหารลาดกระบัง

รายงานความก้าวหน้า ครั้งที่ 3 รอบ 12 เดือน ประจำปีงบประมาณ 2556

แหล่งงบประมาณแผ่นดิน (แบบปกติ) แหล่งเงินรายได้

ชื่อโครงการ (ภาษาไทย) การศึกษาสมบัติทางไฟฟ้าของวัสดุออกไซด์

(ภาษาอังกฤษ) The studying of electrical properties of oxide material

ชื่อ-สกุลหัวหน้าโครงการวิจัยผู้รับทุน/ผู้วิจัย ดร. ประจวบ นุรณศิริ

รายงานในช่วงตั้งแต่วันที่ ตุลาคม 2555 ถึงวันที่ กันยายน 2556

ระยะเวลาดำเนินการ 1 ปี เดือน ตั้งแต่ วันที่ ตุลาคม 2555 ถึงวันที่ กันยายน 2556

ข้อมูลการรายงานค่าใช้จ่ายงบประมาณโครงการวิจัย

1. การเบิกจ่ายงบประมาณ (กรณีการจ่ายเงินค่าจ่ายงวดเดียวให้ลบบอกที่ไม่เกี่ยวข้องออก)
2. งวดที่ 1 50,000 บาท 100 % วันที่ได้รับอนุมัติให้เบิกจ่ายเงิน (ป/ต/ว)
2. สรุปงบประมาณค่าใช้จ่ายที่ใช้นับตั้งแต่เริ่มทำการวิจัยถึงปัจจุบัน (จำแนกตามหมวดค่าใช้จ่าย)

หมวดค่าใช้จ่าย	งบประมาณรวมทั้งโครงการ	ค่าใช้จ่าย (บาท)	คงเหลือ (หรือเกิน)
งบบุคลากร: ค่าจ้างชั่วคราว		5,000	
งบดำเนินงาน			
ค่าตอบแทน			
ค่าใช้สอย	3,000	3,000	0
ค่าวัสดุ	42,000	42,000	0
ค่าสาธารณูปโภค			
งบลงทุน: ค่าครุภัณฑ์			
รวม	50,000	50,000	50,000

.....
(.....)

ลงนามหัวหน้าโครงการวิจัยผู้รับทุน

...../...../.....

.....
(.....)

ลงนามเจ้าหน้าที่การเงิน/เจ้าหน้าที่ที่เกี่ยวข้อง

...../...../.....

หมายเหตุ : นักวิจัยหรือเจ้าหน้าที่การเงินสามารถปรับหรือเปลี่ยนแปลงเพิ่มเติมข้อความได้ตามความเหมาะสมและสอดคล้องกับการดำเนินงาน อาทิเช่น นักวิจัยอยู่ระหว่างการดำเนินการเคลียร์ด้านเอกสารทางการเงิน หรือข้อความอื่นๆ

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้



ข้อมูลประวัติผู้วิจัย

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

Prathan Buranasiri

Lecturer

Physics, Faculty of Science,
King Mongkut's Institute of Technology Ladkrabang
Bangkok, Thailand, 10520.

Mobile: 083-815-4829, 084-071-0279

Tel: 02-326-4339 ext. 324, 02-737-3000 ext 6202

Fax: 02-326-4413

Email: mayga1@gmail.com



EDUCATION

- Ph.D. Electrical and Computer Engineering, Major Electro-Optics, University of Dayton, Dayton, Ohio, U.S.A. 2006. Thesis: Optical Correlation Using Isotropic and Anisotropic Self-Diffraction in Photorefractive material. Advisor: Dr. Partha. P. Banerjee

- M.S. Physics, Major Optics, University of Alabama in Huntsville, Huntsville, Alabama, U.S.A. 2000. Thesis: Coherent and Incoherent Self Imaging Using Photorefractive Barium Titanate Crystal. Advisor: Dr. Partha. P. Banerjee

- B.S. Physics, Minor Mathematics, Ramkhamhaeng University, Bangkok, Thailand. 1993.

EXPERIENCE

03/06-present and 04/96-05/97

Lecturer, Applied Physics Department, King Mongkut's Institute of Technology Ladkrabang, Bangkok, Thailand.

- Research areas: Semiconductor Lasers, Nonlinear optics, Photonic Crystals, Optical Communication, Computational Electromagnetics, Optical tweezers Terahertz optics, Digital Holography

- Teaching areas: Fundamental Physics, Fundamental Physics Laboratory in Thai and English, Intermediate Physics Laboratory, Physical and Quantum Electronics, Lasers Physics, Physical Optics, Computational Fluid Dynamics, Polarized Light.

04/08-07/08

Visiting Scholar, Center for Biophotonics and Laser Science, Physics Department, School of Physical Sciences, University of Queensland, Brisbane, Qld 4072 Australia.

- Investigate an optical tweezers system for measurement some parameters transfer between the laser and the particle in liquids.

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

- Building a cheap optical tweezers system for using in undergraduate laboratory.

01/00-02/06

Research Assistant, Optical Information Processing Lab, University of Dayton,
Dayton, Ohio, U.S.A.

Built optical systems to study incoherent diffraction of acousto-optic cells

Built optical systems to study pattern formation by photorefractive crystals

Set up the experiments for undergraduate optic class and high school outreach program

04/95-03/96

Research Assistant, Energy Research Institute, Chulalongkorn University, Bangkok,
Thailand.

To be the secretary of nuclear energy and hydrogen energy projects.

To collect the data for electricity outage cost project.

AWARDS AND HONORS

- Thailand Research Fund for New Faculty Member (2008)
- Royal Thai Government Fellowship for Exchanging Faculty (2007)
- Quatman Scholarship (ECE Department, University of Dayton (Winter 2006)
- Research Excellent Award (SPIE Annual Meeting 2005)
- University of Dayton Summer Fellowship (2005)
- Royal Thai Government Scholarship (1997-2003)

PUBLICATIONS

- S. Suttirak, P. Buranasiri, P. P. Banerjee, N. Witthayakorn, W. Neeyakorn, "Photorefractive effect in Pb-based relaxor ferroelectric materials," Proc SPIE 6793 (2008).
- S. Suttirak, P. Buranasiri, P. Puttanarakul, N. Witthayakorn, "A study of photorefractive effect in Pb-based relaxor ferroelectric crystals using P-scantechinque," Thai Journal of Physics, 5, 325 (2009).
- S. Wicharn, P. Buranasiri, W. Yindeesuk, C. E. Sunny, A. M. Sarangan, and J.W. Haus, "Metallo-dielectric photonic band gap structure simulation using transfer matrix method and Bloch functions," Thai Journal of Physics, 5, 55(2009).

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

- S. Wicharn, P. Buranasiri, and J. W. Haus “The defect state of metallo-dielectric photonic band gap structure and its application in optoelectronic devices” Thai Journal of Physics, 6, (2010)
- S. Plaipichit, T Taengtung, S. Kamoldilok, and P. Buranasiri, “ Adjustable highvoltage direct current power supply for CO2 laser controlled by digital system,” Thai Journal of Physics, 6, (2010).
- P. Pacharavarangkool, S. Wicharn, P. Buranasiri, “Terahertz pulse generation in air using difference frequency generation,” Thai Journal of Physics, 7, (2011)
- S. Plaipichit, P. Buranasiri, R. Nuansri, W. Neeyakorn, “Multi high-order anisotropic self-diffraction in Cerium doped BaTiO₃ crystal,” Proc SPIE 8258, (2012).
- S. Wicharn; P. Buranasiri, “Parametric down conversion process in one-dimensional photonic band gap structure,” Proc SPIE 8240, (2012).



เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้