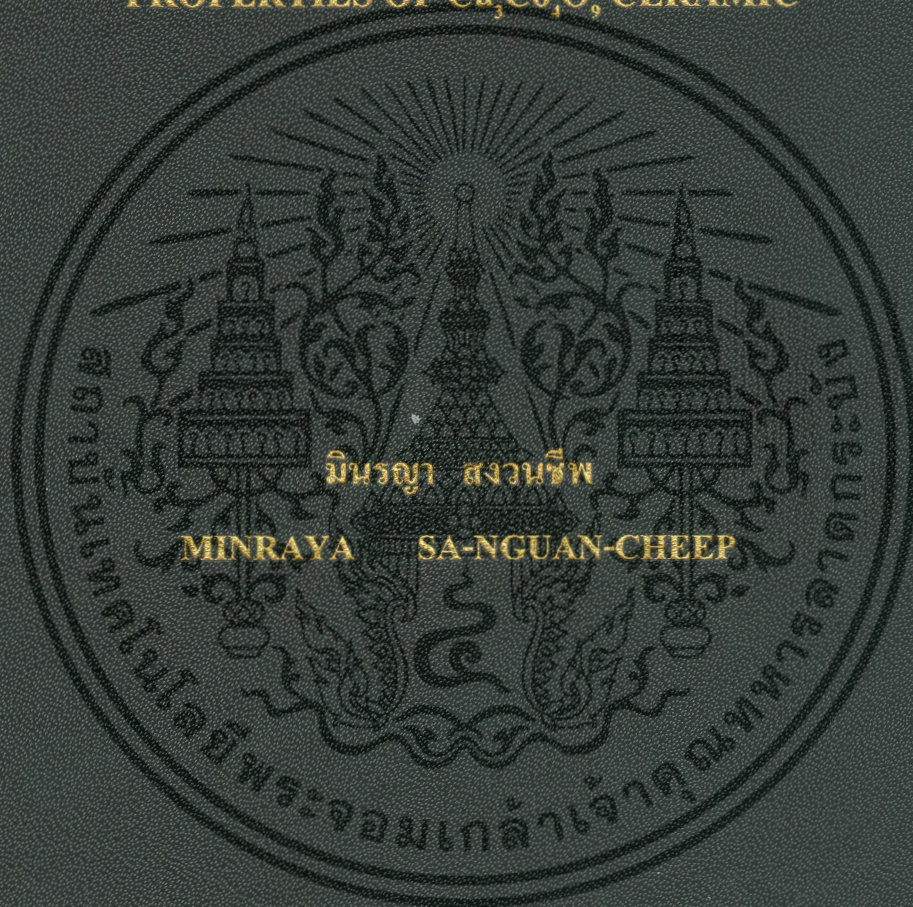


การประดิษฐ์และการหาสมบัติทางเทอร์โมอิเล็กทริกของ
เซรามิกส์แคลเซียมโคบอลไทต์

FABRICATION AND DETERMINATION OF THERMOELECTRIC
PROPERTIES OF $\text{Ca}_3\text{Co}_2\text{O}_7$ CERAMIC



วิทยานิพนธ์นี้เป็นส่วนหนึ่งของการศึกษาตามหลักสูตรปริญญาวิทยาศาสตรมหาบัณฑิต

สาขาฟิสิกส์ประยุกต์

คณะวิทยาศาสตร์

สถาบันเทคโนโลยีพระจอมเกล้าเจ้าคุณทหารลาดกระบัง

พ.ศ. 2558

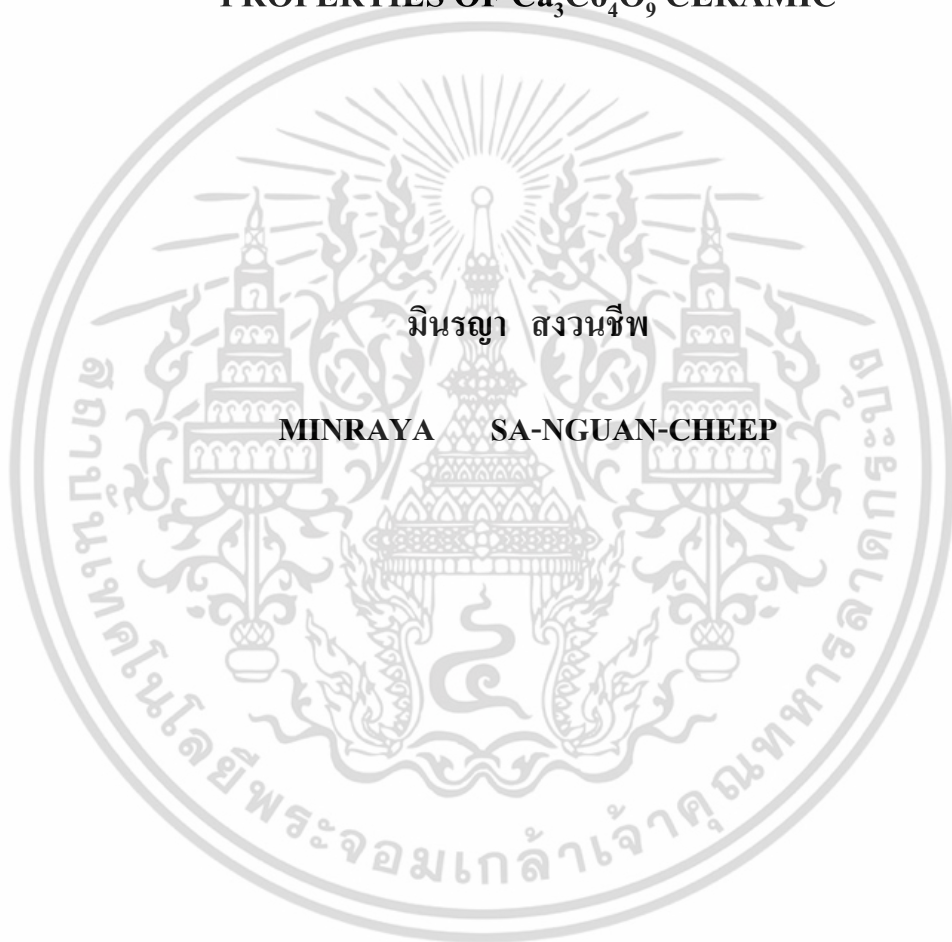
KMITL-2015-SC-M-030-003

การประดิษฐ์และการหาสมบัติทางเทอร์โมอิเล็กทริกของ

เซรามิกส์แคลเซียมโคบอลไทต์

FABRICATION AND DETERMINATION OF THERMOELECTRIC

PROPERTIES OF $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$ CERAMIC



วิทยานิพนธ์นี้เป็นส่วนหนึ่งของการศึกษาตามหลักสูตรปริญญาวิทยาศาสตรมหาบัณฑิต

สาขาฟิสิกส์ประยุกต์

คณะวิทยาศาสตร์

สถาบันเทคโนโลยีพระจอมเกล้าเจ้าคุณทหารลาดกระบัง

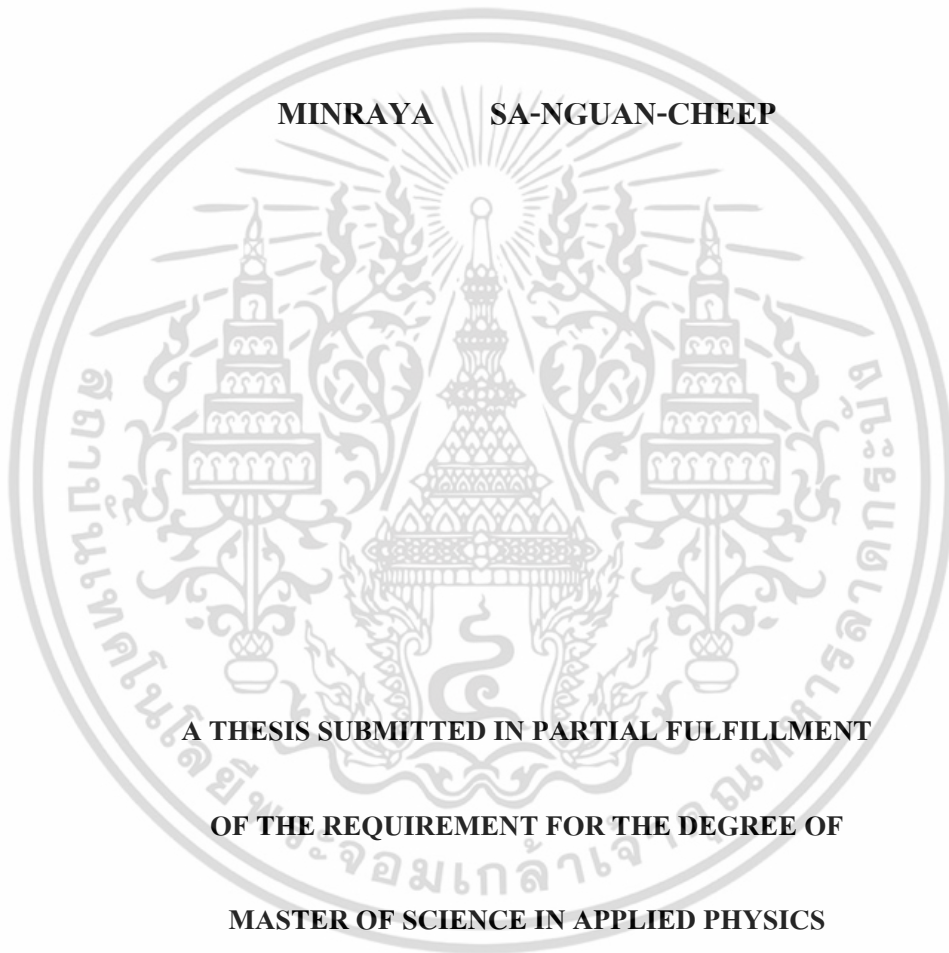
พ.ศ. 2558

KMITL-2015-SC-M-030-003

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

**FABRICATION AND DETERMINATION OF THERMOELECTRIC
PROPERTIES OF $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$ CERAMIC**

MINRAYA SA-NGUAN-CHEEP



A THESIS SUBMITTED IN PARTIAL FULFILLMENT

OF THE REQUIREMENT FOR THE DEGREE OF

MASTER OF SCIENCE IN APPLIED PHYSICS

FACULTY OF SCIENCE

KING MONGKUT'S INSTITUTE OF TECHNOLOGY LADKRABANG

2015

KMITL-2015-SC-M-030-003

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้



COPY RIGHT 2015

FACULTY OF SCIENCE

เอกสารนี้เป็นทรัพย์สินทางปัญญาของสถาบันเทคโนโลยีพระจอมเกล้าเจ้าคุณทหารลาดกระบัง
การใช้ประโยชน์ด้านการค้า
ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

คณะวิทยาศาสตร์
สถาบันเทคโนโลยีพระจอมเกล้าเจ้าคุณทหารลาดกระบัง
ใบรับรองวิทยานิพนธ์

หัวข้อวิทยานิพนธ์ การประดิษฐ์และการหาสมบัติของเทอร์โมอิเล็กทริกของเซรามิกส์
แคลเซียมโคบอลไทด์
FABRICATION AND DETERMINATION OF THERMOELECTRIC
PROPERTIES OF $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$ CERAMIC)

นักศึกษา นางสาวมินรญา สงวนชีพ
รหัสประจำตัว 54650609
ปริญญา วิทยาศาสตร์มหาบัณฑิต
สาขาวิชา ฟิสิกส์ประยุกต์
อาจารย์ที่ปรึกษาวิทยานิพนธ์ ดร.ประธาน บุรณศิริ
อาจารย์ที่ปรึกษาวิทยานิพนธ์ร่วม ผศ.ดร.นราธิป วิทยากร

คณะกรรมการสอบวิทยานิพนธ์		ลายมือชื่อ
ดร.วรการ	นียากร	
ดร.เชรชฐา	รัตนพันธ์	
ผศ.ดร.รัชภาคย์	จิตต์อารี	
ผศ.ดร.นราธิป	วิทยากร	
ดร.ประธาน	บุรณศิริ	

วัน / เดือน / ปี ที่สอบ 12 กุมภาพันธ์ พ.ศ. 2558 เวลา 10.00 - 13.00 น.
สถานที่สอบ ณ ห้อง 307 ชั้น 3 อาคารจุฬารามวลัยลักษณ์ 1

คณะวิทยาศาสตร์รับรองแล้ว



(รองศาสตราจารย์ ดร.ดุชนิ ธนะบริพัฒน์)
คณบดีคณะวิทยาศาสตร์

วันที่ 23 เดือน พฤษภาคม พ.ศ. 58

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

หัวข้อวิทยานิพนธ์ การประดิษฐ์และการหาสมบัติทางเทอร์โมอิเล็กทริกของ
 เซรามิกส์ส്ട์แคลเซียมโคบอลไทต์

นักศึกษา นางสาวมินรญา สงวนชีพ

รหัสประจำตัว 54650609

ปริญญา วิทยาศาสตรมหาบัณฑิต

สาขาวิชา ฟิสิกส์ประยุกต์

พ.ศ. 2558

อาจารย์ที่ปรึกษา ดร.ประธาน บุรณศิริ

อาจารย์ที่ปรึกษาร่วม ผศ.ดร.นราธิป วิทยากร

บทคัดย่อ

สารประกอบโคบอลไทต์ออกไซด์ $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$ ที่ถูกสังเคราะห์ด้วยวิธีปฏิกิริยาของแข็ง และวิธีตกตะกอนร่วม ได้ถูกตรวจสอบสมบัติเชิงโครงสร้างผลึกโดยเทคนิคการเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์ (XRD) เทคนิคฟูเรียรทรานส์ฟอร์ม อินฟราเรด สเปกโตรสโกปี (FTIR) และ ตรวจสอบสัณฐานวิทยาด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด (SEM) ผลการวิเคราะห์ XRD ยืนยันได้ว่าเป็นโครงสร้างโมโนคลินิกโดยเทียบกับพิกมาตรฐาน $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$ จาก JCPDS ไฟล์มาตรฐานหมายเลข 23-0110 โดย $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$ ถูกพบที่อุณหภูมิแคลไซน์ 800°C และ 850°C โดยวิธีการสังเคราะห์แบบปฏิกิริยาสถานะของแข็งและ วิธีตกตะกอนร่วมตามลำดับ จากผล FTIR พันธะหลักถูกพบที่อุณหภูมิดังกล่าวเช่นกัน หลังจากนั้นเซรามิกส์ทั้งสองวิธีถูกอัดเม็ด และซินเตอร์ที่อุณหภูมิ 850°C ซึ่งเป็นอุณหภูมิที่มีความเสถียรในผลึกเฟสเดี่ยว $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$ จากภาพถ่ายด้วย SEM พบว่าขนาดอนุภาคเฉลี่ยจากวิธีการสังเคราะห์แบบปฏิกิริยาสถานะของแข็ง และวิธีตกตะกอนร่วมคือ $1.60 \pm 0.38 \mu\text{m}$ และ $1.01 \pm 0.26 \mu\text{m}$ ตามลำดับ ซึ่งขนาดอนุภาคที่ต่างกัน ส่งผลให้สมบัติทางเทอร์โมอิเล็กทริกแตกต่างกันเล็กน้อย สำหรับวิธีการสังเคราะห์แบบปฏิกิริยาของแข็งที่ถูกวัดจากอุณหภูมิห้องถึง 500 K พบว่าค่าสภาพต้านทานไฟฟ้ามีค่า $2.68 \times 10^{-4} \Omega\text{m}^{-1}$ ส่วนค่าสัมประสิทธิ์ซีเบคพบว่ามีค่าเป็นบวก แสดงถึงความเป็นสารกึ่งตัวนำชนิด พี และมีค่ามากที่สุดคือ $149.54 \mu\text{V/K}$ และสภาพการนำความร้อนที่ 300 K ส่วนใหญ่ันั้นเกิดจากโฟนอนและมีค่าลดลงน้อยที่สุดคือ 1.16 W/mK ส่วนวิธีตกตะกอนที่ถูกวัดจากอุณหภูมิห้องถึง 500 K พบว่าค่าสภาพต้านทานไฟฟ้ามีค่า $2.53 \times 10^{-4} \Omega\text{m}^{-1}$ ส่วนค่าสัมประสิทธิ์ซีเบคเป็นชนิดพี มีค่ามากที่สุดถึง $156.13 \mu\text{V/K}$ และสภาพการนำความร้อนที่ 300 K ส่วนใหญ่ันั้นเกิดจากโฟนอนเช่นเดียวกันและมีค่าลดลงน้อยที่สุดคือ 0.91 W/mK จากผลทั้งหมดส่งผลให้ได้ค่า Dimensionless figure of merit: ZT ของการสังเคราะห์

แบบปฏิกิริยาสถานะของแข็งมีค่า 0.030 ส่วนวิธีตกตะกอนร่วมที่ 300K มีค่า 0.043 และทั้งสองวิธีมี
แนวโน้มมากขึ้นเมื่ออุณหภูมิสูงขึ้น ซึ่งมีความน่าสนใจที่จะนำไปใช้งานที่อุณหภูมิสูงได้

คำสำคัญ: $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$, เทอร์โมอิเล็กทริกออกไซด์, สมบัติทางเทอร์โมอิเล็กทริก



เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

Thesis Title	Fabrication and determination of thermoelectric properties of $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$ ceramic
Student	Minraya Sa-nguan-cheep
Student ID	54650609
Degree	Master of Science
Program	Applied Physics
Year	2015
Thesis Advisor	Dr. Prathan Buranasiri
Thesis co-advisor	Asst. Prof. Dr.Naratip Vittayakorn

ABSTRACT

The $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$ compounds were synthesized by solid state reaction method and Co-precipitation method. The crystal structure properties of samples were investigated by X-ray diffraction technique (XRD) and Fourier transform spectroscopy technique (FTIR). The morphology was studied by scanning electron microscopy (SEM). The XRD analysis results confirm that the structure is monoclinic structure by comparing with standard peak of $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$ from JCPDS file No 23-0110. $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$ was found that the calcination temperature at 800°C and 850°C by solid state reaction method and Co-precipitation method, respectively. From FTIR results, the main bonding was found at the same temperature. After that, ceramics from 2 methods were pelleted and sintered at 850°C that is the steady state temperature for single crystalline of $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$. From SEM result, it was found that the average particle size from solid state reaction and co-precipitation method are $1.60 \pm 0.38 \mu\text{m}$ and $1.01 \pm 0.26 \mu\text{m}$, respectively. The sizes of particles are different, so that the thermoelectric properties are slightly different. For solid state reaction method, a sample were measured during room temperature to 500 K, it was found that the electrical resistivity is $2.68 \times 10^{-4} \Omega\text{m}^{-1}$. The seebeck coefficient value is positive which is the p-type semiconductor with a maximum value is $149.5 \mu\text{V/K}$. The thermal conductivity at 300 K is mostly dues to phonons and the minimum value is 1.16 W / mK . Co-precipitation method was measured during a room temperature to 500 K. It was found that the electrical resistivity is

$2.68 \times 10^{-4} \Omega \text{m}^{-1}$. The seebeck coefficient is p-type semiconductor with maximum value is 149.5 $\mu\text{V} / \text{K}$ and the thermal conductivity at 300 K is mostly due to phonons and the minimum value is 1.16 W / mK. From all the results, the dimensionless figure of merit (ZT) value of solid state reaction method is 0.030 and co-precipitation method at 300K is 0.043. From two proposed methods show that the trend of ZT is increase when temperature is increase. It is interesting to be used at higher temperatures.

Keyword: $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$, Thermoelectric-oxide, Thermoelectric properties



เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

กิตติกรรมประกาศ

งานวิจัยฉบับนี้จะไม่สามารถเกิดขึ้นได้และสำเร็จลุล่วงไปด้วยดี ถ้าหากไม่ได้รับการสนับสนุนที่ดีจากหลายบุคคลและหลายๆฝ่าย โดยผู้ทำวิจัยใคร่ขอกราบขอบพระคุณทุกท่านที่มีส่วนเกี่ยวข้องในการช่วยเหลือ สนับสนุน หรือให้ความรู้สำหรับช่วยทำให้งานวิจัยนี้สำเร็จลุล่วงไปได้ด้วยดี

ผู้ทำวิจัยใคร่ขอกราบขอบพระคุณ ดร.ประธาน บุรณศิริ และ ผศ.ดร.นราธิป วิทยากร อาจารย์ที่ปรึกษาวิจัยร่วม ผู้ซึ่งมีบทบาทสำคัญที่ทำให้เกิดงานวิจัยนี้ขึ้น ขอขอบพระคุณสำหรับความกรุณาของอาจารย์ ในการให้คำแนะนำ คอยให้คำปรึกษา ให้ความรู้ ให้ข้อเสนอแนะ ติดตามความก้าวหน้าในการดำเนินการวิจัย และคอยให้คำสั่งสอนและแก้ไขข้อบกพร่องต่างๆจึงทำให้งานวิจัยนี้สำเร็จลุล่วงไปได้ด้วยดี ผู้วิจัยรู้สึกซาบซึ้งในความกรุณาของอาจารย์ทั้งสองท่านนี้เป็นอย่างยิ่งและขอกราบขอบพระคุณเป็นอย่างสูงไว้ ณ โอกาสนี้

ผู้ทำวิจัยขอกราบขอบพระคุณ ดร.เชรชฐา รัตนพันธ์ อาจารย์ประจำภาควิชาฟิสิกส์ คณะวิทยาศาสตร์สถาบันเทคโนโลยีพระจอมเกล้าเจ้าคุณทหารลาดกระบัง ที่ได้กรุณาให้ข้อเสนอแนะให้แนวคิด และคำสอนต่างๆที่เป็นประโยชน์แก่งานวิจัยส่งผลให้งานนี้ประสบผลสำเร็จ

ขอขอบพระคุณ ดร.วรการ นียากร ดร. และดร.รัชภักย์ จิตต์อารี ในความกรุณาเสียสละเวลามาเป็นกรรมการในการสอบวิทยานิพนธ์พร้อมทั้งช่วยให้คำแนะนำที่ดีและข้อเสนอแนะอันเป็นประโยชน์ต่อผู้วิจัยในการนำไปแก้ไขและปรับปรุงงานวิจัยให้ดียิ่งขึ้นต่อไปผู้ทำวิจัยใคร่ขอขอบคุณหน่วยงานต่างๆที่มีส่วนร่วมให้ความอนุเคราะห์ด้านการตรวจวิเคราะห์ตัวอย่าง โดยขอขอบคุณวิทยาลัยนาโนเทคโนโลยี สถาบันเทคโนโลยีพระจอมเกล้าเจ้าคุณทหารลาดกระบัง ที่ให้ความอนุเคราะห์สถานที่ในการทำวิจัย ขอขอบคุณศูนย์เครื่องมือคณะวิทยาศาสตร์สถาบันเทคโนโลยีพระจอมเกล้าเจ้าคุณทหารลาดกระบัง และภาควิชาฟิสิกส์ มหาวิทยาลัยเทคโนโลยีราชมงคลสุวรรณภูมิที่ให้การช่วยเหลือในด้านการวิเคราะห์ตัวอย่างจากงานวิจัยจนกระทั่งงานวิจัยนี้ประสบความสำเร็จ

ขอขอบคุณ นางสาวอุษา สุขขา นางสาวนพศิริ ไชยโย นางสาวปิยนุช จรรย์สุข นายสกุล ไทย คทาหัตต์ และสมาชิกในหน่วยวิจัยอิเล็กทรอนิกส์ทุกท่าน ผู้ซึ่งมีส่วนช่วยเหลือ ทั้งคอยให้คำแนะนำทั้งในเรื่องการทำงาน ให้คำปรึกษาในงานวิจัย และขอขอบคุณเพื่อนๆ ป.โท ภาควิชาฟิสิกส์ที่ให้ความช่วยเหลือในเรื่องต่างๆในงานวิจัย

และสุดท้ายนี้สิ่งที่สำคัญที่สุดที่จะขาดไม่ได้ คือ กราบขอบพระคุณครอบครัว สงวนชีพ ซึ่งประกอบไปด้วย นายอดิศักดิ์และนางอรรรณ สงวนชีพ ผู้ซึ่งเป็นพ่อและแม่ ขอบใจนายอธิป สงวนชีพ ผู้ซึ่งเป็นน้องชายบุคคล ซึ่งบุคคลทั้งสามมีความสำคัญมากที่สุดในชีวิตของผู้ทำวิจัย ผู้คอยให้คำปรึกษา ให้คำแนะนำ ในทุกๆเรื่อง คอยสนับสนุนในทุกๆด้านมาตลอดทั้งชีวิต ผู้ซึ่งคอยอยู่เคียงข้าง คอยให้กำลังใจมาจนตลอด จนผู้ทำงานวิจัยประสบความสำเร็จได้ในท้ายที่สุด

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
V
ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

ผู้วิจัยรู้สึกซาบซึ้งในความกรุณาและความปรารถนาดีของท่านเป็นอย่างยิ่ง จึงกราบ
ขอบพระคุณและขอบคุณไว้ในโอกาสนี้:

มินิรญา สวงนชีพ



เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

สารบัญ

	หน้า
บทคัดย่อภาษาไทย.....	I
บทคัดย่อภาษาอังกฤษ.....	III
กิตติกรรมประกาศ.....	V
สารบัญ.....	VII
สารบัญตาราง.....	X
สารบัญรูป.....	XI
บทที่ 1 บทนำ.....	1
1.1 ความเป็นมาของงานวิจัย.....	1
1.2 วัตถุประสงค์ของงานวิจัย.....	3
1.3 ขอบเขตการวิจัย.....	3
1.4 ขั้นตอนการทำวิจัยและวิธีการดำเนินงาน.....	3
1.5 ผลที่คาดว่าจะได้รับ.....	4
บทที่ 2 ทฤษฎีและหลักการ.....	5
2.1 นิยามของวัสดุเทอร์โมอิเล็กทริก.....	5
2.2 หลักการของวัสดุเทอร์โมอิเล็กทริก.....	5
2.2.1 ปรากฏการณ์ซีเบค (seebeck effect).....	5
2.2.2 ปรากฏการณ์เพลเทียร์ (peltier effect).....	8
2.3 ประสิทธิภาพของวัสดุเทอร์โมอิเล็กทริก.....	10
2.4 สมบัติของเทอร์โมอิเล็กทริก.....	13
2.4.1 ความสัมพันธ์ของสัมประสิทธิ์ซีเบค (Seebeck coefficient).....	13
2.4.2 ความสัมพันธ์ของสภาพการนำไฟฟ้า (Electrical conductivity).....	15
2.4.3 ความสัมพันธ์ของสภาพนำความร้อน (Thermal conductivity).....	17
2.5 ปัจจัยที่มีผลต่อสมบัติทางเทอร์โมอิเล็กทริก.....	19
2.5.1 ความสามารถในการเคลื่อนที่ของอิเล็กตรอน.....	19
2.5.2 ความจุความร้อนเนื่องจากการสั่น.....	20
2.6 กลุ่มของวัสดุเทอร์โมอิเล็กทริก.....	20
2.6.1 กลุ่มโลหะ.....	20
2.6.2 กลุ่มสารกึ่งตัวนำและฉนวน.....	20

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

สารบัญ(ต่อ)

หน้า

2.7 โครงสร้างของแคลเซียมโคบอลไทต์.....	23
2.8 การสังเคราะห์วัสดุเทอร์โมอิเล็กทริก.....	24
2.8.1 วิธีการปฏิกิริยาสถานะของแข็ง(Solid-state reaction).....	24
2.8.2 วิธีตกตะกอน (Precipitation method).....	26
2.9 ทบทวนวรรณกรรม.....	28
บทที่ 3 วิธีการดำเนินงานวิจัย.....	33
3.1 สารเคมีที่ใช้ในงานวิจัย.....	33
3.2 อุปกรณ์และเครื่องมือที่ใช้ในการทดลอง.....	34
3.3 กระบวนการสังเคราะห์ผงผลึกแคลเซียมโคบอลต์ไทด์ออกไซด์ ($\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$;CCO) โดยวิธีปฏิกิริยาของแข็ง (Solid state reaction method).....	35
3.4 กระบวนการสังเคราะห์ผงผลึกแคลเซียมโคบอลต์ไทด์ออกไซด์ ($\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$;CCO) โดยวิธีการตกตะกอน (Precipitation method).....	37
3.5. การขึ้นรูปเซรามิกส์.....	41
3.6 Thermogravimetric Analysis (TGA).....	42
3.7 การตรวจสอบเอกลักษณ์โดยเทคนิคการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ (XRD).....	42
3.8 การตรวจสอบเอกลักษณ์ด้วยเครื่องฟูเรียรทรานส์ฟอร์มอินฟราเรดสเปกโตรมิเตอร์ (Fourier transform infrared spectrometer,FTIR).....	44
3.9 การตรวจสอบสัณฐานวิทยาด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด (scanning electron microscope,SEM)	45
3.10 การวัดสมบัติซีเบคและสภาพต้านทานไฟฟ้า.....	46
3.10.1 หลักการทำงานของเครื่อง ZEM-3 ในการวัดสัมประสิทธิ์ซีเบค (Seebeck coefficient).....	46
3.10.2 หลักการทำงานของเครื่อง ZEM- 3 ในการวัดสภาพการนำไฟฟ้า.....	48
3.11 การวัดสภาพนำความร้อน.....	49
3.12 การวัดค่าความหนาแน่น.....	50
3.13 หลักการเครื่องฮอลล์เอฟเฟค (Hall effect).....	51
บทที่ 4 ผลการวิจัยและอภิปรายผล.....	53
4.1 การสังเคราะห์ผงผลึก $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$ ด้วยวิธีปฏิกิริยาสถานะของแข็ง.....	53
4.2 การสังเคราะห์ผงผลึก $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$ ด้วยวิธีตกตะกอน.....	67

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

สารบัญ(ต่อ)

หน้า

4.3 การวิเคราะห์สมบัติทางเทอร์โมอิเล็กทริกของ $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$ ด้วยวิธีปฏิบัติวิทยาศาสตร์ ของแข็ง และวิธีการตกตะกอน.....	77
4.3.1 ผลการตรวจวัดสัมประสิทธิ์ซีเบค.....	78
4.3.2.ผลการวัดค่าสภาพต้านทานไฟฟ้า.....	80
4.3.3 ผลการวัดสภาพการนำความร้อน.....	81
บทที่ 5 สรุปผลการวิจัย และข้อเสนอแนะ.....	87
5.1 สรุปผลการวิจัย.....	87
5.2 ข้อเสนอแนะ.....	88
เอกสารอ้างอิง.....	89
ภาคผนวก.....	94
ภาคผนวก ก. ผลงานวิจัยที่ได้รับการตีพิมพ์เผยแพร่.....	95
ประวัติผู้เขียน.....	96

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

สารบัญตาราง

ตารางที่	หน้า
2.1 แสดงการเปรียบเทียบสมบัติการผันไฟฟ้าจากความร้อนของโลหะ สารกึ่งตัวนำ และฉนวน ที่ 300 เคลวิน.....	22
2.2 ยูนิทเซลล์ตามแกนผลึก ของสารประกอบ $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$	23
3.1 จำนวนปริมาณสารที่ใช้ในการทดลองโดยวิธีปฏิกิริยาของแข็ง.....	35
3.2 จำนวนปริมาณสารที่ใช้ในการทดลองโดยวิธีปฏิกิริยาของแข็ง.....	38
4.1 การเปรียบเทียบอุณหภูมิในการสลายตัวของ $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$ กับงานวิจัยอื่น.....	55
4.2 ตารางการสั่นของพันธะในสารประกอบ $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$ ในงานวิจัยที่เกี่ยวข้อง.....	57
4.3 ตารางอุณหภูมิการเผาแคลไซต์และอุณหภูมิการอบผนึกของงานวิจัยอื่น.....	62
4.4 แสดงขนาดผลึก (crystalline size) เมื่อเทียบกับการเผาซินเตอร์ที่ 850 องศาเซลเซียส ที่เวลาการเผา 12 24 และ 48 ชั่วโมง.....	64
4.5 ค่าพารามิเตอร์ของ $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$ จากงานวิจัยต่างๆ.....	65
4.6 การเปรียบเทียบอุณหภูมิในการสลายตัวของ $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$ กับงานวิธีปฏิกิริยาสถานะของแข็ง.....	69
4.7 เปรียบเทียบพันธะด้วยเทคนิค FTIR โดยวิธีปฏิกิริยาสถานะของแข็งและวิธีตกตะกอนร่วม.....	71
4.8 แสดงขนาดผลึก (crystalline size) เมื่อเทียบกับการเผาซินเตอร์ที่ 850 องศาเซลเซียสที่ การเผาแซ่ที่เวลา 12 24 และ 48 ชั่วโมง.....	75
4.9 ค่าพารามิเตอร์ของ $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$ เทียบระหว่างวิธีปฏิกิริยาสถานะของแข็งและวิธีตกตะกอนร่วม.....	75
4.10 เปรียบเทียบการสังเคราะห์ $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$ จากวิธีการสังเคราะห์แบบปฏิกิริยาสถานะของแข็ง และวิธีตกตะกอนร่วม.....	77
4.11 ตารางการวัดสเปกตรัมของ $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$ จากการสังเคราะห์ด้วยวิธีปฏิกิริยาสถานะของแข็งและวิธีตกตะกอนร่วม.....	79
4.12 แสดงความหนาแน่นและความเป็นรูพรุนของสารประกอบ $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$ ที่สังเคราะห์ด้วยวิธีปฏิกิริยาสถานะของแข็งและวิธีตกตะกอนร่วม.....	84

สารบัญรูป

รูปที่	หน้า
2.1 วงจรการเกิดปรากฏการณ์ซีเบค.....	6
2.2 การเคลื่อนที่ของพาหะข้างมากในสารกึ่งตัวนำที่มีอุณหภูมิสองด้านไม่เท่ากัน.....	7
2.3 วงจรการเกิดปรากฏการณ์เพลเทียร์.....	8
2.4 การเกิดปรากฏการณ์เพลเทียร์กับสารกึ่งตัวนำชนิดเอ็น.....	9
2.5 การเกิดปรากฏการณ์เพลเทียร์กับสารกึ่งตัวนำชนิดพี.....	10
2.6 โมดูลเทอร์โมอิเล็กทริก.....	11
2.7 การเปลี่ยนแปลงของสัมประสิทธิ์ของซีเบค (α) สภาพนำไฟฟ้า (σ) และสภาพนำความร้อนแบบแลชทิก (K_L) และแบบอิเล็กโทรอนิก (K_E) ที่เป็นฟังก์ชันของความเข้มข้นของพาหะประจุอิสระ.....	21
2.8 โครงสร้างของ $Ca_3Co_4O_9$	24
2.9 กลไกการเกิดปฏิกิริยาสถานะของแข็ง โดย (ก) คือสถานะก่อนเกิดปฏิกิริยา ข) คือสถานะหลังเกิดปฏิกิริยาไปแล้วบางส่วน (ค) เมื่อปฏิกิริยาเกิดสมบูรณ์.....	25
2.10 ไดอะแกรมแสดงลำดับของกระบวนการเตรียมผงด้วยวิธีการ.....	27
2.11 รูปแบบการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ของผงผลึก $Ca_3Co_4O_9$	29
2.12 กราฟแสดง FT-IR ของผงผลึก $Ca_3Co_4O_9$	29
2.13 ภาพถ่าย EDS ของ $Ca_3Co_4O_9$ ที่อุณหภูมิเผาเคลือบ 800 องศาเซลเซียส/20 ชั่วโมง.....	30
2.14 ผลการตรวจสอบสมบัติทางแม่เหล็กของฟิล์มบาง $Ca_3Co_4O_9$	31
2.15 ภาพถ่าย SEM ของ $Ca_3Co_4O_9$ เมื่อเผาซินเตอร์ 800 องศาเซลเซียส ที่สัดส่วนโมล (a) 0.2 (b) 0.8 และ (c) 1.0.....	32
2.16 ผลของอุณหภูมิการเผาซินเตอร์ของ $Ca_3Co_4O_9$ ที่มีผลต่อสมบัติทางเทอร์โมอิเล็กทริก.....	32
3.1 แสดงการบดย่อยสาร $Ca_3Co_4O_9$	36
3.2 แผนผังแสดงการเตรียมผงผลึก $Ca_3Co_4O_9$ โดยวิธีการปฏิกิริยาของแข็ง.....	37
3.3 การจัดอุปกรณ์สำหรับวิธีตกตะกอนร่วม.....	39
3.4 แผนผังแสดงการเตรียมผงผลึก $Ca_3Co_4O_9$ โดยวิธีการตกตะกอน.....	40
3.5 การจัดเรียงตัวอย่างสำหรับกระบวนการเผาซินเตอร์.....	41
3.6 เครื่องชั่งความไวสูง TGA.....	42
3.7 การเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ในผลึก.....	43
3.8 การทำงานของเครื่อง FTIR.....	45
3.9 หลักการทำงานของเครื่อง SEM.....	46

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

สารบัญรูป(ต่อ)

รูปที่	หน้า
3.10 เครื่อง ZEM-3 ULVAC.....	46
3.11 ไดอะแกรมในการวัดค่าสัมประสิทธิ์ซีเบค.....	47
3.12 ไดอะแกรมการวัดค่าสภาพการนำไฟฟ้า.....	49
3.13 ไดอะแกรมการวัดค่าสภาพความร้อน.....	49
4.1 กราฟการสลายตัวทางความร้อน (TG/DTA) ของ ผงผลึก $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$ โดย วิธีปฏิบัติของแข็ง.....	54
4.2 รูปแบบการดูดกลืนรังสีอินฟราเรด (FT-IR spectrum) ของผงผลึก แคลเซียม โคบอลต์ไทด์ ที่ยังไม่ผ่านการแคลไซน์ (as-prepare) แลที่ผ่านการแคลไซน์ที่อุณหภูมิ 300-900 องศาเซลเซียส.....	56
4.3 รูปแบบการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ ที่ได้จากการสังเคราะห์จากวิธีปฏิบัติสถานะ ของแข็งที่ผ่านการแคลไซน์ (as-prepared) และผ่านการแคลไซน์ที่อุณหภูมิ ถึง 900 องศาเซลเซียส.....	58
4.4 รูปแบบการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ ที่ได้จากการสังเคราะห์จากวิธีปฏิบัติสถานะ ของแข็งของการแคลไซน์ที่อุณหภูมิ 800-900 องศาเซลเซียส.....	61
4.5 รูปแบบการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ ที่ได้จากการสังเคราะห์จากวิธีปฏิบัติสถานะ ของแข็ง ของการแคลไซน์ที่อุณหภูมิ 850 องศาเซลเซียส โดยใช้อุณหภูมิเผาเซเป็นเวลา 12 24 และ 48 ชั่วโมง.....	63
4.6 ภาพถ่าย SEM (ก)แสดงสัณฐานวิทยาของ ผงผลึก $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$ ที่อุณหภูมิแคลไซน์ 800 องศา เซลเซียส และ(ข)เม็ดเซรามิก $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$ ที่อุณหภูมิซินเตอร์ 850 องศาเซลเซียส ด้วยการ สังเคราะห์แบบปฏิบัติสถานะของแข็ง.....	66
4.7 กราฟการสลายตัวทางความร้อน (TG/DTA) ของแคลเซียมโคบอลต์ไทด์ โดยวิธีตกตะกอน.....	68
4.8 รูปแบบการดูดกลืนรังสีอินฟราเรด (FT-IR spectrum) ของผงผลึก $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$ ที่ยังไม่ผ่านการแคลไซน์ (as-prepare) แลที่ผ่านการแคลไซน์ที่อุณหภูมิ 800-850 องศาเซลเซียส.....	70
4.9 รูปแบบการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ของผงผลึก $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$ ที่สังเคราะห์ได้จากวิธีการตก ตะกอนร่วมที่ผ่านการเผาแคลไซน์ที่อุณหภูมิ 800-900 องศาเซลเซียส.....	72

สารบัญรูป(ต่อ)

รูปที่	หน้า
4.10	รูปแบบการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ ที่ได้จากการสังเคราะห์จากวิธีตกตะกอนร่วมของการแคลไซน์ที่อุณหภูมิ 850 องศาเซลเซียส โดยใช้อุณหภูมิเผาเซ้ 12, 24 และ 48 ชั่วโมงของเม็ดเซรามิก $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$74
4.11	ภาพถ่าย SEM แสดงสัณฐานวิทยาของ ผลึก $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$ ที่อุณหภูมิแคลไซน์ 850 องศาเซลเซียส และเม็ดเซรามิก $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$ ที่อุณหภูมิซินเตอร์ 850 องศาเซลเซียส ด้วยการสังเคราะห์แบบตกตะกอนร่วม.....76
4.12	กราฟการเปรียบเทียบความสัมพันธ์ของอุณหภูมิกับสัมประสิทธิ์ซีเบคของสารประกอบ $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$ ที่สังเคราะห์ได้จากวิธีปฏิกิริยาสถานะของแข็ง และวิธีตกตะกอนร่วม.....79
4.13	กราฟการเปรียบเทียบความสัมพันธ์ของอุณหภูมิกับค่าสภาพการนำไฟฟ้า ของสารประกอบ $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$ ที่สังเคราะห์ได้จากวิธีปฏิกิริยาสถานะของแข็ง และวิธีตกตะกอนร่วม.....81
4.14	กราฟแสดงความสัมพันธ์ของสภาพนำความร้อนของเทอมในการจำลองของแคลลาเวย์ (Callaway model) กับอุณหภูมิเคลวิน.....82
4.15	กราฟการเปรียบเทียบความสัมพันธ์ของอุณหภูมิกับค่าสภาพการนำความร้อนของสารประกอบ $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$ ที่สังเคราะห์ได้จากวิธีปฏิกิริยาสถานะของแข็ง และวิธีตกตะกอนร่วม.....83
4.16	กราฟการเปรียบเทียบความสัมพันธ์ของอุณหภูมิกับค่าไดเมนชันเลสฟิกเกอร์ออฟเมอร์ทของ สารประกอบ $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$ ที่สังเคราะห์ได้จากวิธีปฏิกิริยาสถานะของแข็ง และวิธีตกตะกอนร่วม.....85
4.17	กราฟแสดงการเปรียบเทียบค่า ZT จากงานวิจัยอื่น.....86

บทที่ 1

บทนำ

1.1 ความเป็นมาของงานวิจัย

วัสดุเทอร์โมอิเล็กทริก (Thermoelectric) เป็นวัสดุที่สามารถผันพลังงานไฟฟ้าเป็นพลังงานความร้อน หรือพลังงานความร้อนเป็นพลังงานไฟฟ้าได้เฉพาะภายในตัววัสดุนั้น โดยอาศัยหลักการสั้นสะท้อนของโครงสร้างภายในวัสดุ ซึ่งวัสดุเทอร์โมอิเล็กทริกมีอยู่สองชนิดคือวัสดุชนิดพี (P-type) เป็นวัสดุที่มีพาหะโฮลอิสระ มากหรือมีประจุเป็นบวกและวัสดุชนิดเอ็น (N-type) เป็นวัสดุที่มีพาหะอิเล็กตรอนอิสระมากหรือมีประจุเป็นลบ จากหลักการดังกล่าวจึงนำวัสดุเทอร์โมอิเล็กทริกมาประยุกต์ใช้ในการผลิตอุปกรณ์สำหรับเปลี่ยนความร้อนที่เหลือจำนวนมากจากภาคอุตสาหกรรมหรือแม้แต่ภายในครัวเรือน ให้กลับมาเป็นกระแสไฟฟ้าใช้งานได้โดยไม่มีมลพิษ ในทางตรงกันข้ามเมื่อผ่านกระแสไฟฟ้าเข้าไปในวัสดุยังสามารถเปลี่ยนให้เกิดความร้อนหรือความเย็นได้ด้วย ซึ่งปัจจุบันได้มีการประยุกต์นำเอาวัสดุเทอร์โมอิเล็กทริก ไปใช้งานหลากหลายประเภท อาทิ เช่น เซนเซอร์ ตัวควบคุมว่ อุปกรณ์เทอร์โมอิเล็กทริก การผลิตและพัฒนาวัสดุเทอร์โมอิเล็กทริกในต่างประเทศได้ทำมาเป็นเวลานาน

โดยเป้าหมายหลักคือการพัฒนาวัสดุเทอร์โมอิเล็กทริกที่มีค่า ไดเมนชันเลสฟิกเกอร์ออฟเมอริท (Dimensionless figure of merit; ZT) สูง [1-3] โดยนิยามไว้ว่า $ZT = (S^2 \sigma / K) T$ โดยที่ S คือสัมประสิทธิ์ซี-เบค (Seebeck coefficient) σ คือสภาพต้านทานไฟฟ้า (Electrical resistivity) K คือสภาพนำความร้อน (Thermal conductivity) และ T คืออุณหภูมิสัมบูรณ์ (Absolute temperature) โดยวัสดุที่มีค่าไดเมนชันเลสฟิกเกอร์ออฟเมอริท สูงจะมีประสิทธิภาพในการผันพลังงานความร้อนเป็นพลังงานไฟฟ้าได้สูงมากขึ้นตามไปด้วย ซึ่งวัสดุเทอร์โมอิเล็กทริกที่ดีจะต้องมี สภาพนำไฟฟ้าและซีเบคที่สูง ส่วนสภาพนำความร้อนต่ำ [4]

เนื่องจากมีเทคโนโลยีใหม่ๆ ในการพัฒนาวัสดุ ในสมัยก่อนนั้นจะเป็นในกลุ่มของ สารกึ่งตัวนำโลหะ [5-6] เป็นกลุ่มที่มีการพัฒนามายาวนานที่สุด มีค่าไดเมนชันเลสฟิกเกอร์ออฟเมอริทสูงสุดในปัจจุบันวัสดุในกลุ่มนี้เช่น Bi_2Te_3 , SiGe มีการพยายามเจือสารต่างๆ เข้าไปเพื่อพัฒนาให้ค่า ไดเมนชันเลสฟิกเกอร์ออฟเมอริท สูงขึ้น ข้อเสียของวัสดุในกลุ่มนี้ก็คือ วัสดุดิบซึ่งเป็นสารกึ่งตัวโลหะนำมาราคาค่อนข้างแพงและต้องการปกป้องผิวจากการกลายเป็นออกไซด์หรือกลายเป็นไอต้องใช้เทคโนโลยีขั้นสูงในอุตสาหกรรมเซมิคอนดักเตอร์ในการเตรียม ซึ่งไม่สามารถจัดซื้อได้ในห้องทดลองทั่วไป

ต่อมาในปี 2003 [6] ได้มีการพัฒนาวัสดุในกลุ่มสารประกอบออกไซด์ คือสาร NaCo_2O_4 ซึ่งให้ค่าเทอร์โมอิเล็กทริกที่สูงมาก แต่ข้อเสียของสารประกอบกลุ่มนี้คือความเสถียร เพราะถ้าทิ้งไว้เป็นระยะเวลาานจะทำให้เกิดเกลือของ Na ขึ้น ซึ่งทำให้องค์ประกอบทางเคมีภายในตัวสารรวมถึงโครงสร้างระดับนาโนผิดไปจากเดิม และทำให้ประสิทธิภาพในการใช้งานหรือมีค่า โดเมนชั้นเลสฟีกเกอร์ออฟเมอริท ลดลง อย่างไรก็ตามมีผู้วิจัยสารประกอบชนิดใหม่ซึ่งใกล้เคียงกันแต่มีความเสถียรภาพสูงกว่า สารประกอบนี้คือ แคลเซียมโคบอลไทต์ (Calcium cobaltite; $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$ หรือ CCO) ซึ่งเป็นวัสดุที่มีลักษณะโครงสร้างโมโนคลินิก (Monoclinic) [7] โดยจะแบ่งเป็นสองชั้นประกอบไปด้วยชั้นของ CoO_2 สลับกับชั้นของ Ca_2CoO_3 ซึ่งการที่ $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$ ประกอบไปด้วยสองชั้นย่อยนี้เองที่เป็นสาเหตุให้มีสมบัติทางเทอร์โมอิเล็กทริกที่สูง (คล้ายกันกับโครงสร้างของ NaCo_2O_4) ซึ่งเป็นที่กำลังได้รับความสนใจในช่วงห้าปีหลัง [8] มีข้อดีเหนือกว่า NaCo_2O_4 คือความเสถียรภาพสูงที่อุณหภูมิสูง มีความทนทานต่อสภาพแวดล้อม วัสดุในกลุ่ม $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$ ได้มีนักวิจัยทำการศึกษาการสังเคราะห์วัสดุเหล่านี้โดยสังเคราะห์ด้วยวิธีการต่างๆ อาทิ วิธีปฏิกิริยาสถานะของแข็ง (Solid state reaction method) [6] วิธีโซลเจล (Sol gel method) [1] วิธีตกตะกอน (Precipitation method) [9] วิธีสปาร์คพลาสมา (Spark plasma method) [10] เป็นต้น

ดังนั้นในงานวิจัยนี้ในงานวิจัยนี้ได้ทำการศึกษาวัสดุกึ่งตัวนำออกไซด์ $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$ ซึ่งมีสมบัติการผันไฟฟ้าเชิงความร้อนได้ดี มีเสถียรภาพต่อความร้อนสูง และศึกษาสมบัติทางกายภาพ ตรวจสอบพฤติกรรมทางความร้อน โครงสร้าง สัณฐานวิทยา และสมบัติทางเทอร์โมอิเล็กทริก ศึกษาอิทธิพลของอุณหภูมิการเผาแคลไซน์ที่มีต่อการเกิดเฟสของผลึก $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$ จากกระบวนการเตรียมที่แตกต่างกันระหว่างวิธีปฏิกิริยาสถานะของแข็ง (Solid state reaction method) และวิธีตกตะกอนร่วม (Cociprecipitation method) ซึ่งทั้งสองวิธีง่ายในการสังเคราะห์ อุปกรณ์ไม่ยุ่งยาก และ ค่าใช้จ่ายต่ำ

1.2 วัตถุประสงค์

- 1.2.1 ศึกษากระบวนการสังเคราะห์วัสดุเทอร์โมอิเล็กทริก $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$ โดยวิธีปฏิกิริยาของแข็ง (Solid state reaction method) และวิธีการตกตะกอนร่วม (Co-precipitation method)
- 1.2.2 ศึกษาการพฤติกรรมการเกิดเฟสของ $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$ ที่อุณหภูมิต่างๆ ในกระบวนการแคลไซน์ด้วยวิธีปฏิกิริยาสถานะของแข็งและวิธีตกตะกอนร่วม
- 1.2.3 ศึกษาอุณหภูมิที่เหมาะสมในการเกิดเฟสบริสุทธิ์ $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$ ของทั้ง 2 วิธี
- 1.2.4 วัดสมบัติทางเทอร์โมอิเล็กทริกของวัสดุที่สังเคราะห์ทั้ง 2 วิธีได้
- 1.2.5 ศึกษาเปรียบเทียบถึงปัจจัยทางโครงสร้าง และองค์ประกอบทางเคมี กับ สมบัติทางเทอร์โมอิเล็กทริกของเซรามิกส์ $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$ ทั้ง 2 วิธี

1.3 ขอบเขตของงานวิจัย

- 1.3.1 สังเคราะห์ผงผลึก $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$ โดยวิธีปฏิกิริยาของแข็งและวิธีตกตะกอนร่วม
- 1.3.2 ศึกษาผลของอุณหภูมิและเวลาในการเผาแคลไซน์ต่อการเกิดเฟสบริสุทธิ์ของ $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$ ทั้ง 2 วิธี
- 1.3.3 ศึกษาผลของอุณหภูมิในการเผาแคลไซน์จาก 300-900 องศาเซลเซียสต่อการเกิดเฟสบริสุทธิ์ของ $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$ โดยทำการเตรียมด้วยวิธีปฏิกิริยาสถานะของแข็ง
- 1.3.4 ศึกษาผลของอุณหภูมิซินเตอร์ต่อความหนาแน่นของเซรามิกส์
- 1.3.5 ตรวจสอบสมบัติทางกายภาพ สมบัติทางเทอร์โมอิเล็กทริก และพื้นฐานวิทยา ของผงผลึก $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$ ที่เตรียมได้จาก 2 วิธี
- 1.3.6 ทำการเปรียบเทียบผลจากวิธีการเตรียมทั้ง 2 วิธี

1.4 ขั้นตอนการทำวิจัยและวิธีการดำเนินงาน

- 1.4.1 ศึกษาข้อมูลและงานวิจัยที่เกี่ยวข้อง
- 1.4.2 จัดซื้อวัสดุ อุปกรณ์ และสารเคมี
- 1.4.3 ทำการสังเคราะห์ $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$ โดยวิธีปฏิกิริยาสถานะของแข็ง และวิธีตกตะกอนร่วม
- 1.4.4 ตรวจสอบพฤติกรรมทางความร้อน (Thermogravimetric analysis; TGA)
- 1.4.5 ตรวจสอบเอกลักษณ์ด้วยเครื่องอินฟราเรดสเปกโทรสโกปี (Fourier Transform Infrared Spectrometer; FTIR)
- 1.4.6 ตรวจสอบโครงสร้างผลึกด้วยเทคนิคการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ (X-ray Diffraction; XRD)

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้คัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

- 1.4.7 ตรวจสอบลักษณะทางสัณฐานวิทยาด้วยเทคนิคกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด (Scanning Electron Microscope; SEM)
- 1.4.8 ทำการอัดขึ้นรูปเซรามิกส์ด้วยวิธีอัดแกนเดี่ยว แล้วเผาซินเตอร์
- 1.4.9 จากนั้นทำการศึกษาสมบัติทางเทอร์โมอิเล็กทริกของเซรามิกส์ที่ประดิษฐ์ขึ้นซึ่งประกอบด้วยค่าสัมประสิทธิ์ซีเบค (S) สภาพต้านทานไฟฟ้า (σ) และศึกษาค่าสภาพนำความร้อน (K) โดยวิเคราะห์จากเครื่อง ZEM-3 และ เทคนิคเลเซอร์เฟลซ แล้วนำมาวิเคราะห์ค่า ไดเมนชันเลสฟิกเกอร์ออฟเมอริท ซึ่งคำนวณจาก $ZT = (S^2 \sigma / K)T$

1.5 ผลที่คาดว่าจะได้รับ

- 1.5.1 มีความรู้ความเข้าใจกระบวนการสังเคราะห์ผงผลึก $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$ ด้วยวิธีปฏิกิริยาของแข็งและวิธีตกตะกอน
- 1.5.2 สามารถอธิบายพฤติกรรมการเกิดเฟสของ $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$ ที่อุณหภูมิต่างๆในกระบวนการแคลไซน์ด้วยวิธีปฏิกิริยาของแข็งและวิธีตกตะกอนร่วมได้
- 1.5.3 สามารถสังเคราะห์ผงผลึกแคลเซียมโคบอลไทต์ที่มีความบริสุทธิ์
- 1.5.4 สามารถวัดสมบัติทางเทอร์โมอิเล็กทริกของวัสดุที่สังเคราะห์ทั้ง 2 วิธีได้
- 1.5.5 สามารถอธิบายเปรียบเทียบถึงปัจจัยทางโครงสร้าง และองค์ประกอบทางเคมี กับ สมบัติทางเทอร์โมอิเล็กทริกของเซรามิกส์ $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$ ทั้ง 2 วิธีได้

บทที่ 2

ทฤษฎีและหลักการ

2.1 นิยามของวัสดุเทอร์โมอิเล็กทริก

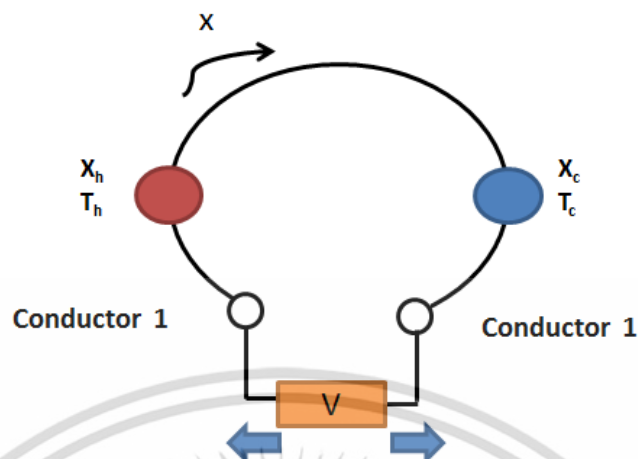
เทอร์โมอิเล็กทริก (Thermoelectric) มาจากคำ 2 คำคือ ความร้อน (Thermal) และ ไฟฟ้า (Electrical) ดังนั้นจึงเป็นปรากฏการณ์ที่เกี่ยวข้องกับความร้อนเป็นไฟฟ้า กล่าวคือ ปรากฏการณ์เทอร์โมอิเล็กทริกเป็นการผันความร้อนให้เป็นกระแสไฟฟ้าได้โดยตรง โดยผ่านวัสดุตัวกลางที่มีสมบัติทางเทอร์โมอิเล็กทริก เรียกว่าวัสดุเทอร์โมอิเล็กทริก (Thermoelectric materials) ซึ่งก็คือ สมบัติพิเศษของวัสดุที่สามารถผันความร้อนเป็นไฟฟ้า และสามารถผันไฟฟ้าเป็นความเย็น โดยอาศัยหลักการสั้นสะเทือนของโครงสร้างภายในของแข็งที่เป็นวัสดุเทอร์โมอิเล็กทริก ในเชิงควอนตัมฟิสิกส์ เรียกว่า โฟนอน (Phonon) เมื่อวัสดุเทอร์โมอิเล็กทริกได้รับอุณหภูมิที่แตกต่างกัน ที่อุณหภูมิสูงก็จะถ่ายเทไปยังที่ที่มีอุณหภูมิต่ำกว่า นั่นคือมีอิเล็กตรอน (Electron) และ โฮล (Hole) เคลื่อนที่ ซึ่งจะได้ไฟฟ้าออกมา โดยเรียกว่าปรากฏการณ์นี้ว่า ซีเบค (Seebeck) ในทางตรงกันข้ามเมื่อวัสดุเทอร์โมอิเล็กทริกมีความต่างศักย์ไฟฟ้า จะมีการถ่ายเทความต่างศักย์ไฟฟ้าจากความต่างศักย์สูงไปยังความต่างศักย์ไฟฟ้าต่ำจะได้ความเย็นออกมาเป็นไปตามกฎของเพลเทียร์ (Peltier)

2.2 หลักการของเทอร์โมอิเล็กทริก

หลักการที่เกี่ยวข้องกับเทอร์โมอิเล็กทริก จะเป็นหลักการเกี่ยวกับความร้อนและไฟฟ้าในเวลาเดียวกัน มีหลักการที่สำคัญ 2 ชนิด คือ ปรากฏการณ์ซีเบค และปรากฏการณ์เพลเทียร์ [11-12]

2.2.1 ปรากฏการณ์ซีเบค (Seebeck effect)

ในปี ค.ศ.1821 ค้นพบโดย โทมัส โจฮันน์ ซีเบค (Thomas Johnson Seebeck) เป็นปรากฏการณ์พื้นฐานสำหรับเทอร์โมอิเล็กทริก [13] ในเครื่องกำเนิดไฟฟ้านักฟิสิกส์ชาวเยอรมันค้นพบว่า เมื่อเกิดความแตกต่างของอุณหภูมิบริเวณรอยต่อของตัวนำ (conductor) สองชนิด จะเกิดแรงดันและเกิดกระแสไฟฟ้าไหลขึ้นภายในตัวนำเมื่อเป็นวงจรปิดซึ่งเรียกว่าปรากฏการณ์ซีเบค



รูปที่ 2.1 วงจรการเกิดปรากฏการณ์ซีเบค คัดแปลงจาก [11]

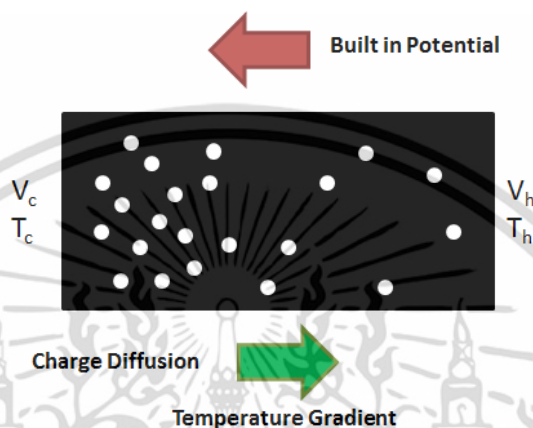
จากรูปที่ 2.1 เส้นลวดโลหะสองชนิด (Conductor 1 และ Conductor 2) ถูกเชื่อมต่อโดยจุดเชื่อมต่อ X_h ซึ่งมีอุณหภูมิสูง (T_h) และจุด X_c ซึ่งมีอุณหภูมิต่ำ (T_c) พาหะประจุไฟฟ้า (Carrier) ในตัวนำ จะมีทิศทางการแพร่ (Diffusion) ไปในทิศทางเดียวกันกับการถ่ายเทอุณหภูมิ ตามทิศทาง x ที่บริเวณฝั่งด้านร้อนพาหะจะมีพลังงานสูง จึงพยายามแพร่ไปหาด้านที่เย็นกว่าเพื่อลดพลังงานลงทำให้พาหะไฟฟ้าอยู่ในภาวะสมดุล เนื่องจากลวดตัวนำทั้งสองเป็น โลหะต่างชนิดกัน จึงมีค่าสัมประสิทธิ์การเหนี่ยวนำไฟฟ้าต่ออุณหภูมิ (S) ไม่เท่ากัน และทำให้เกิดแรงดันคร่อมจุดเชื่อมต่อทั้งสอง สมการ 2.1 แสดงความสัมพันธ์ระหว่างอุณหภูมิที่ต่างกันของจุดต่อทั้งสองกับแรงดันที่เกิดขึ้น

$$V = (S_2 - S_1)\Delta T \quad (2.1)$$

- เมื่อ V คือ แรงดันไฟฟ้าที่เกิดขึ้นระหว่างจุดต่อทั้งสองมี หน่วย โวลต์ (V)
- S คือ สัมประสิทธิ์ซีเบคหรือค่าการเหนี่ยวนำไฟฟ้าต่ออุณหภูมิของโลหะชนิดต่าง หน่วยโวลต์/เคลวิน (V/K)
- ΔT คือ ผลต่างของอุณหภูมิที่จุดต่อทั้งสอง หน่วย เคลวิน (K)

ค่า S จะขึ้นอยู่กับปัจจัยต่างๆ คือ อุณหภูมิ โครงสร้างอะตอม และชนิดของตัวนำ ซึ่งหากใช้ตัวนำต่างชนิดจะได้ค่า S ไม่เท่ากันทำให้ V ที่ได้จะมีค่าไม่เป็นศูนย์

อุปกรณ์เทอร์โมอิเล็กทรอนิกส์ในยุคปัจจุบันจะใช้สารกึ่งตัวนำ (Semiconductor) มาผ่านกระบวนการโด๊ป (Doping) เพื่อให้ได้เป็นสารกึ่งตัวนำชนิดเอ็น (N-type) คือสารกึ่งตัวนำที่มีอิเล็กตรอน (ประจุลบ) เป็นพาหะข้างมากและชนิดพี (P-type) คือสารกึ่งตัวนำที่มีโฮล (ประจุบวก) เป็นพาหะข้างมาก



รูปที่ 2.2 การเคลื่อนที่ของพาหะข้างมากในสารกึ่งตัวนำที่มีอุณหภูมิสองด้านไม่เท่ากัน
ดัดแปลงมาจาก [12]

พาหะข้างมากของสารกึ่งตัวนำทั้งสองชนิดจะมีทิศทางการแพร่เป็นไปตาม รูปที่ 2.2 คือพาหะมีการไหลตามทิศทางการถ่ายเทอุณหภูมิจากอุณหภูมิสูงไปยังอุณหภูมิต่ำการแพร่ของพาหะข้างมากก็จะเกิดการไหลของกระแส กรณีพาหะข้างมากเป็นอิเล็กตรอนกระแสก็จะไหลในทิศสวนทางกับการแพร่ [2] โดยไหลจากซ้ายไปขวา และถ้าหากพาหะข้างมากเป็น โฮลกระแสที่เกิดขึ้นจะไหลทิศทางเดียวกันกับการแพร่ ในภาพที่ 2.2 จะไหลจากขวาไปซ้าย และแรงดัน ที่เกิดขึ้นระหว่างด้านทั้งสองที่มีอุณหภูมิแตกต่างกันสามารถอธิบายเป็นความสัมพันธ์ได้ดังนี้

$$S = -\Delta V / \Delta T = -(V_h - V_c) / (T_h - T_c) \quad (2.2)$$

- เมื่อ S คือ สัมประสิทธิ์ซีเบค หน่วย โวลต์/เคลวิน (V/K)
 V_h คือ แรงดันไฟฟ้าที่วัดได้จากด้านร้อน หน่วย โวลต์ (V)
 V_c คือ แรงดันไฟฟ้าที่วัดได้จากด้านร้อน หน่วย โวลต์ (V)

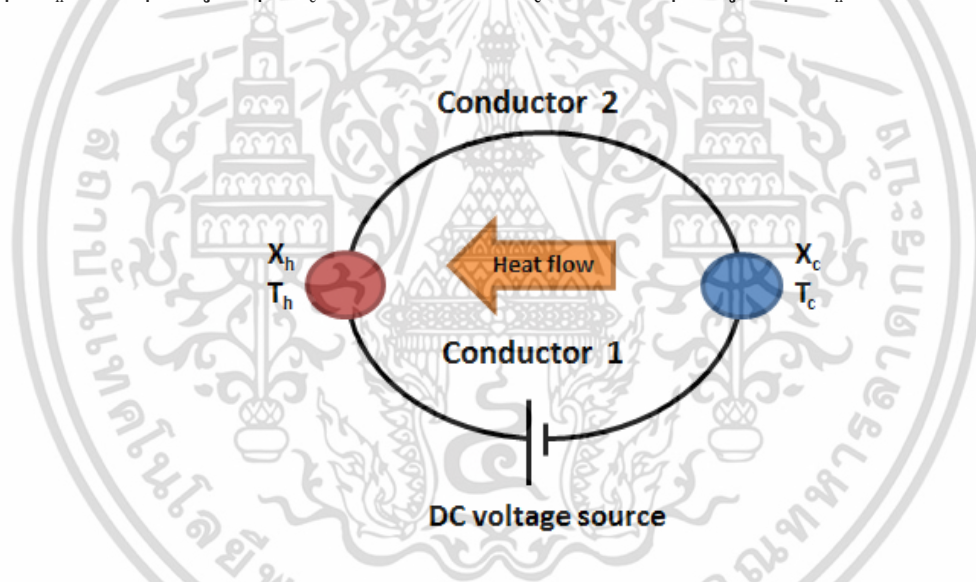
เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้าไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

T_h คือ อุณหภูมิด้านร้อน หน่วย เคลวิน (K)

T_c คือ อุณหภูมิด้านเย็น หน่วย เคลวิน (K)

2.2.2 ปรากฏการณ์เพลเทียร์ (Peltier effect)

ในปี ค.ศ.1834 ปรากฏการณ์เพลเทียร์ถูกค้นพบโดย นักวิทยาศาสตร์ชาวฝรั่งเศส 2 คือ เฟรนช์ วัตช์เมคเกอร์ (French Watchmaker) และยีน ชาร์เลส เอทานาสซี เพลเทียร์ (Jean Char Athanase Peltier) [14] เป็นปรากฏการณ์การแปลงพลังงานไฟฟ้าเป็นพลังงานความร้อน ซึ่งตรงกันข้ามกับปรากฏการณ์ซีเบค ปรากฏการณ์เพลเทียร์จะเกิดขึ้นเมื่อมีการจ่ายกระแสไฟฟ้ากระแสตรงให้กับตัวนำสองชนิดที่ทำการเชื่อมต่อทางไฟฟ้าโดยพาหะในตัวนำจะทำการเคลื่อนที่ซึ่งในขณะที่เดียวกันพาหะจะทำการแพร่ความร้อนไปด้วย ดังแสดงในรูปที่ 2.3 DC Voltage Source ทำให้เกิดการแพร่ของพาหะจากจุด X_c ไปยังจุด X_h ทำให้อุณหภูมิที่จุด X_c มีค่าลดลงเท่ากับ T_c และทำให้อุณหภูมิที่จุด X_h มีค่าเพิ่มขึ้นเท่ากับ T_h



รูปที่ 2.3 วงจรการเกิดปรากฏการณ์เพลเทียร์ ดัดแปลงมาจาก [11]

การเปลี่ยนแปลงของอุณหภูมิขึ้นอยู่กับทิศทางการไหลของกระแสซึ่งขึ้นอยู่กับชนิดของพาหะ สมการ 2.3 แสดงความสัมพันธ์ระหว่างความร้อนที่ดูดซึมทางด้านเย็นกับกระแสไฟฟ้าได้ดังนี้

$$Q_{\text{absorb}} = (\Pi_1 - \Pi_2) \times I \quad (2.3)$$

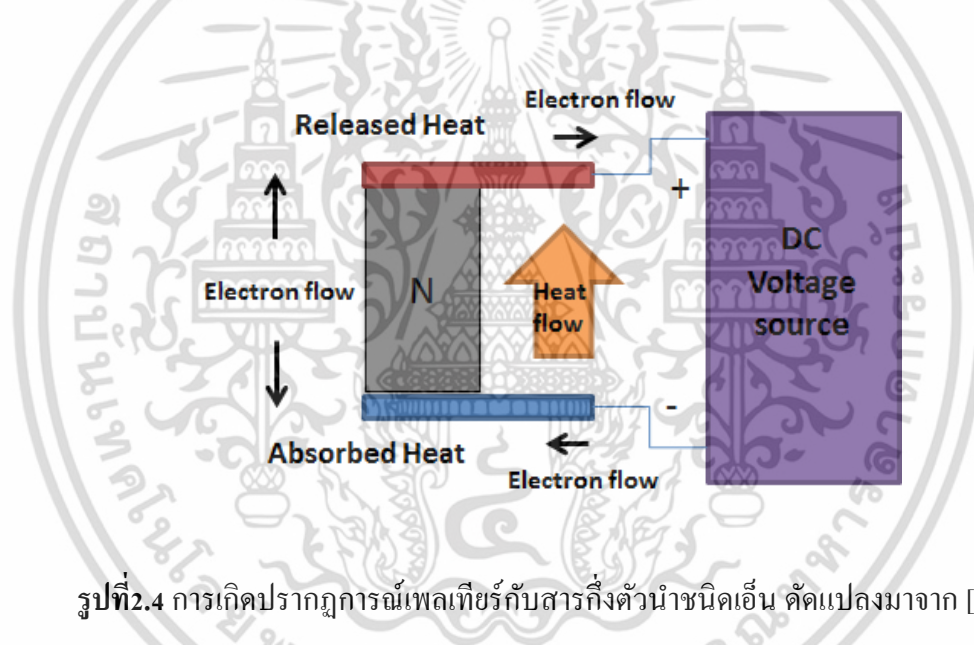
เมื่อ Q_{absorb} คือ ความร้อนที่พาหะตัวนำสามารถพาไปได้ หน่วย วัตต์ (W)

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

- II คือ ค่าสัมประสิทธิ์เพลเทียร์ (peltier coefficient) หรือพลังงานความร้อนที่ประจุ
หนึ่งประจุสามารถพาไปได้ หน่วย โวลต์ (V)
- I คือ กระแสที่ไหลอยู่ภายในตัวนำ หน่วย แอมแปร์ (A)

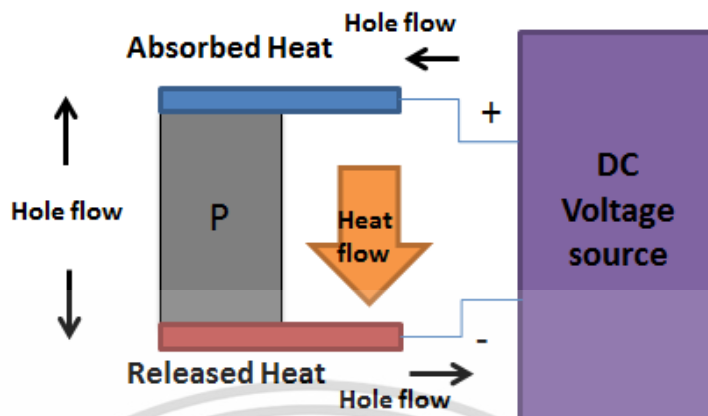
สำหรับสารกึ่งตัวนำนั้นชนิดเอ็นและชนิดพีจะมีทิศทางการเคลื่อนที่ความร้อนต่างกันดังนี้

สารกึ่งตัวนำชนิดเอ็นมีอิเล็กตรอนเป็นพาหะข้างมากมีประจุเป็นลบ จากรูปที่ 2.4 เมื่อต่อแหล่งจ่ายไฟฟ้ากระแสตรงขั้วลบซึ่งอยู่ด้านล่างเสมือนเป็นการเพิ่มพลังงานให้กับอิเล็กตรอนที่อยู่ด้านล่าง อิเล็กตรอนบริเวณนั้นมีพลังงานสูงและจะพยายามแพร่ไปด้านบนเพื่อให้อยู่ในสภาวะสมดุลระหว่างที่อิเล็กตรอนแพร่ขึ้นไปด้านบนนั้นก็จะนำเอาความร้อนที่ถูกดูดเข้ามาบริเวณด้านเย็นขึ้นไปปล่อยออกบริเวณด้านร้อน



รูปที่ 2.4 การเกิดปรากฏการณ์เพลเทียร์กับสารกึ่งตัวนำชนิดเอ็น ดัดแปลงมาจาก [14]

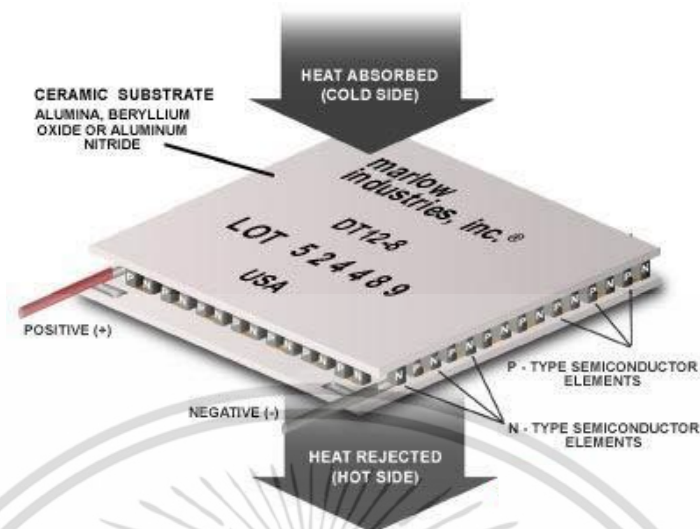
สารกึ่งตัวนำชนิดพีมีโฮลเป็นพาหะข้างมากมีประจุเป็นบวกจากรูปที่ 2.5 เมื่อต่อแหล่งจ่ายไฟฟ้ากระแสตรงขั้วบวกซึ่งจะอยู่ข้างบนเสมือนเป็นการเพิ่มพลังงานให้กับโฮลที่อยู่ด้านบน โฮลบริเวณนั้นจะมีพลังงานสูงและพยายามเคลื่อนที่ลงด้านล่างเพื่อให้อยู่ในสภาวะสมดุลพลังงานความร้อนที่ดูดซึมมาจากสิ่งแวดล้อมจะถูกโฮลพาไปปล่อยออกที่ด้านร้อน



รูปที่ 2.5 การเกิดปรากฏการณ์เพลเทียร์กับสารกึ่งตัวนำชนิดพี คัดแปลงมาจาก [14]

2.3 ประสิทธิภาพของเทอร์โมอิเล็กทริก

เทอร์โมอิเล็กทริกประกอบด้วยวัสดุสารกึ่งตัวนำชนิดเอ็น และชนิดพี ที่ต่อกันแบบอนุกรมด้วยตัวนำไฟฟ้า เช่น ทองแดง และมีชั้นนอกสุดเป็นฉนวน ดังรูปที่ 2.6 มีความสามารถในการผันพลังงานความร้อนเป็นพลังงานไฟฟ้าโดยเมื่อให้พลังงานความร้อนไปยังโมดูล [11 14] พาหะข้างมากของสารกึ่งตัวนำทั้งสองชนิดจะถูกกระตุ้นและเกิดการแพร่จากด้านร้อนที่มีพลังงานจลน์มากกว่าไปยังด้านเย็น จึงทำให้เกิดการไหลของกระแสไฟฟ้าภายใน โมดูลซึ่งสามารถอธิบายได้ด้วยปรากฏการณ์ซีเบคดังหัวข้อ 2.2.1 ในทางกลับกันก็สามารถผันพลังงานไฟฟ้าให้เป็นผลต่างของอุณหภูมิกล่าวคือเกิดอุณหภูมิด้านร้อนและอุณหภูมิด้านเย็น เมื่อให้ไฟฟ้ากระแสตรงไหลผ่านสารกึ่งตัวนำทั้งสองชนิด จะเกิดการดูดกลืนความร้อนจากสิ่งแวดล้อมทำให้พาหะข้างมากของสารกึ่งตัวนำทั้งสองชนิดถูกกระตุ้นและเกิดการแพร่ของพาหะที่ได้รับพลังงานความร้อนซึ่งสามารถอธิบายได้ด้วยปรากฏการณ์เพลเทียร์ดังหัวข้อที่ 2.2.2



รูปที่ 2.6 โมดูลเทอร์โมอิเล็กทริก [20]

ปรากฏการณ์เทอร์โมอิเล็กทริกข้างต้นสามารถนำไปประยุกต์ใช้งานได้หลายรูปแบบเช่น ตู้เย็น ระบบระบายความร้อน เทอร์โมคัปเปิล เป็นต้น ซึ่งการประยุกต์ที่น่าสนใจรูปแบบหนึ่งคือการนำไปผลิตพลังงานไฟฟ้า ปัจจุบันเทอร์โมอิเล็กทริกสามารถผันพลังงานความร้อนเป็นพลังงานไฟฟ้ายังคงมีประสิทธิภาพต่ำและต้นทุนสูง ดังนั้นจึงได้รับความสนใจในการพัฒนาประสิทธิภาพเทอร์โมอิเล็กทริกให้สูงขึ้นและต้นทุนต่ำลง โดยที่ประสิทธิภาพเทอร์โมอิเล็กทริกขึ้นอยู่กับผลต่างของอุณหภูมิทั้งสองด้านและ ZT ควรมีความมากเท่าที่เป็นไปได้และช่วงอุณหภูมิที่กว้างเท่าที่เป็นไปได้

สำหรับสมการประสิทธิภาพการผันความร้อนเป็นไฟฟ้าที่ได้จากการวิเคราะห์ความร้อนของปริมาณความร้อนจูลแลนซ์ จะได้ว่า [15]

$$\frac{j^2}{\sigma} l A = S^2 \sigma (\Delta T)^2 \frac{A}{l} \quad (2.4)$$

- เมื่อ j คือ ปริมาณความร้อนของจูลน์ หน่วย หน่วย จูลน์ (J)
- l คือ ความยาวของสารตัวอย่าง หน่วย เมตร (m)
- A คือ พื้นที่หน้าตัดของสารตัวอย่าง หน่วย ตารางเมตร (m^2)
- σ คือ สภาพนำไฟฟ้า หน่วย หนึ่งต่อโอห์ม-เซนติเมตร ($\Omega^{-1}cm^{-1}$)
- ΔT คือ ผลต่างอุณหภูมิ หน่วย เคลวิน (K)

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่นิยมนำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้คัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

โดย การนำพลศาสตร์ความร้อนคือ $K|\nabla T|_A = \frac{K\nabla T}{l}$ ต่อหน่วยเวลาในสมการความร้อน
 เพลเทียร์ $-STj = S^2\sigma T|\nabla T|$ ต่อหน่วยพื้นที่ต่อหน่วยเวลา สามารถเขียนสมการใหม่ได้เป็น

$$S^2\sigma T|\nabla T|_A = \frac{S^2\sigma T\nabla TA}{l} \quad (2.5)$$

เพราะฉะนั้นประสิทธิภาพการผันไฟฟ้าเขียนได้เป็น

$$\eta = \frac{\frac{j^2 l A}{\sigma}}{\frac{j^2 l A}{\sigma} + S^2\sigma T|\Delta T|_A + K|\Delta T|_A} \quad (2.6)$$

$$= \frac{\frac{S^2\sigma(\Delta T)}{l A}}{\frac{S^2\sigma(\Delta T)^2}{l A} + \frac{S^2\sigma(\Delta T)}{l A} + \frac{K\Delta T}{l A}} \quad (2.7)$$

$$= \frac{\Delta T}{\Delta T + T + \frac{K}{S^2\sigma} T} \quad (2.8)$$

$$= \frac{\eta_c}{\eta_c + \frac{1}{ZT}} \quad (2.9)$$

เมื่อ η_c คือ ประสิทธิภาพผลหารของเครื่องกลคาร์โนสมบูรณ์ (efficiency quotient of a perfect carnot emgine) ซึ่งประสิทธิภาพคาร์โนเขียนได้เป็น $\eta_c = \frac{\Delta T}{T}$ และโดเมนชั้นเลสฟิเกออร์ออฟเมอริท (dimensionless figure of merit, ZT) เขียนได้ดังสมการ

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
 ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

$$ZT = \frac{S^2 \sigma}{K} T \quad (2.10)$$

หรือฟิสิกเกอร์ออฟเมอริท (figure of merit)

$$Z = \frac{S^2 \sigma}{K} \quad (2.11)$$

ดังนั้นสรุปได้ว่าวัสดุที่จะนำมาเป็นวัสดุทางเทอร์โมอิเล็กทริกจำเป็นที่จะต้องมามีค่า ZT มาก โดยได้จากค่าสัมประสิทธิ์ซีเบค (S) และสภาพการนำไฟฟ้า (σ) มากเท่าที่เป็นไปได้ ส่วนสภาพการนำความร้อน (K) ควรจะมีค่าน้อย

2.4 สมบัติของเทอร์โมอิเล็กทริก

สมบัติทางเทอร์โมอิเล็กทริก จะประกอบด้วย สัมประสิทธิ์ซีเบค สภาพนำไฟฟ้า และสภาพนำความร้อน ซึ่งเป็นตัวแปรสำคัญในค่า โดเมนชั้นเลสฟิสิกเกอร์ออฟเมอริท ซึ่งจะลงรายละเอียดต่อไป

2.4.1 ความสัมพันธ์ของสัมประสิทธิ์ซีเบค (seebeck coefficient)

สัมประสิทธิ์ซีเบค เกิดขึ้นเนื่องจากมีความต่างของอุณหภูมิ ความต่างของอุณหภูมินั้นจะทำให้โฟนอนเคลื่อนที่จากบริเวณที่ร้อนกว่าสู่บริเวณที่เย็นกว่า แต่อิเล็กตรอนอิสระสามารถเคลื่อนที่ได้ทั้งสองทิศทาง โดยอิเล็กตรอนกลุ่มแรกจะเคลื่อนที่จากบริเวณที่ร้อนกว่าไปสู่บริเวณที่เย็นกว่า เนื่องจากถูกขับเคลื่อนโดยพลังงานความร้อนที่ได้รับ ต่อมาการสะสมของอิเล็กตรอนร้อนนี้ จะทำให้อุณหภูมิในเขตเย็นสูงขึ้น และก่อให้เกิดแรงดันไฟฟ้า (V) และค่าสัมประสิทธิ์ซีเบค [28,29] จึงถูกนิยามว่า เป็นอัตราส่วนของผลต่างของความต่างศักย์ (ΔV) กับผลต่างของอุณหภูมิ (ΔT) ดังสมการ 2.4 และ 2.5

สำหรับสมการของสัมประสิทธิ์ซีเบคจากสมการที่ 2.1 ถ้าเขียนในรูปของความต่างศักย์และค่าความแตกต่างระหว่างอุณหภูมิ

$$S = \frac{\Delta V}{\Delta T} \quad (2.12)$$

โดยที่ เครื่องหมายของ S ศักย์ไฟฟ้าของด้านเย็นกับด้านร้อน ถ้าอิเล็กตรอนแพร่จากด้านร้อนสู่ด้านเย็น จะทำให้ด้านเย็นเป็นลบเทียบกับด้านร้อน และจะให้สัมประสิทธิ์ซีเบคที่เป็นลบ ในเซมิคอนดักเตอร์ชนิดพี จะกลับกัน โฮลจะแพร่จากด้านร้อนไปยังด้านเย็น ด้านเย็นจะเป็นบวกเทียบกับด้านร้อน ซึ่งทำให้ สัมประสิทธิ์ซีเบคที่เป็นบวก ดังนั้นวัสดุที่มีค่าสัมประสิทธิ์ซีเบค ไม่เท่ากับศูนย์จะเป็นวัสดุเทอร์โมอิเล็กทริก และจะมีค่าสัมประสิทธิ์ซีเบคเป็นได้ทั้งบวกและลบ ขึ้นอยู่กับคุณสมบัติของวัสดุ นั้นๆ เช่น ในกรณีของสารกึ่งตัวนำชนิดเอ็น จะมีสัมประสิทธิ์ซีเบค เป็นลบแต่ถ้าชนิดพีจะมีสัมประสิทธิ์ซีเบค เป็นบวก จากสมการที่ 2.11 ความแตกต่างที่เกิดขึ้นได้จาก

$$\Delta V = \int_{T_0}^T SdT \quad (2.13)$$

ในการศึกษาสัมประสิทธิ์ซีเบคค่าสัมประสิทธิ์ซีเบคส่วนใหญ่จะอธิบายในเทอมของทั้งสองรูปแบบที่แตกต่างกัน โดยจะใช้ Mott formular การอธิบายสำหรับการนำในสารกึ่งตัวนำ

$$S = \frac{C_e}{n} + \frac{\Pi^2 k_B^2 T}{3e} \left. \frac{\partial \ln \mu(\mathcal{E})}{\partial \mathcal{E}} \right|_{\mathcal{E}=\mathcal{E}_f} \quad (2.14)$$

โดยที่ $\sigma = ne\mu$

$$S = \frac{\Pi^2 k_B^2 T}{3e} \left[\left. \frac{\partial \ln \sigma(\mathcal{E})}{\partial \mathcal{E}} \right]_{\mathcal{E}=\mathcal{E}_f} \quad (2.15)$$

- เมื่อ n คือ ความหนาแน่นของพาหะ หน่วย ลูกบาศก์เซนติเมตร (cm^{-3})
 C_e คือ ความจุความร้อนของอิเล็กตรอนจำเพาะ หน่วย แคลอรีต่อกรัม องศาเซลเซียส ($\text{cal/g}^\circ\text{C}$)
 $\sigma(\mathcal{E})$ คือ สภาพการนำไฟฟ้าของอิเล็กตรอน หน่วย หนึ่งต่อโอห์ม-เซนติเมตร ($\Omega^{-1} \text{cm}^{-1}$)
 $n(\mathcal{E})$ คือ ความหนาแน่นพาหะประจุ หน่วย ลูกบาศก์เซนติเมตร (cm^{-3})
 $\mu(\mathcal{E})$ คือ สภาพการเคลื่อนที่ได้ของพาหะสัมพันธ์กับพลังงาน (energy correlated carrier mobility) หน่วย หนึ่งต่อโวลต์-วินาที (Vs^{-1})

- k_B คือ ค่าคงที่โบลทซ์แมน (Boltzmann's constant) 1.38×10^{-23} หนึ่งต่อจูล์-เคลวิน (J.K)⁻¹
- e คือ ค่าคงที่ประจุอิเล็กตรอน 1.66×10^{-19} คุลอมป์ (C)
- \mathcal{E} คือ ระดับพลังงาน หน่วย อิเล็กตรอนโวลต์ (eV)
- \mathcal{E}_F คือ ระดับพลังงานเฟอร์มี (Fermi energy) หน่วย อิเล็กตรอนโวลต์ (eV)

ในการศึกษาของวัสดุออกไซด์จะเกี่ยวข้องกับความสัมพันธ์ของประจุพาหะ ซึ่งจะแสดงสัมประสิทธิ์ซีเบค โดยจะใช้สมการของ Heikes formular ในการหาค่าสัมประสิทธิ์ซีเบค [28,30]

$$S = -\frac{k_B}{e} \ln \left(\frac{g_3 x}{g_4 (1-x)} \right) \quad (2.16)$$

โดย g_3 และ g_4 คือ จำนวนลักษณะที่แตกต่างกันของการจัดเรียงตัวของอิเล็กตรอน (Number of configuration) ของ Co^{3+} และ Co^{4+} ส่วน x ($x=M/N_A$) คือ สัดส่วนของ Co^{4+} ที่ตำแหน่งของ Co โดยสมการของ Heikes' จะใช้ที่อุณหภูมิสูง ตัวอย่างเช่น ตามรายงานของ Meagawa [] ได้เสนอค่าสัมประสิทธิ์ซีเบคของสารประกอบ Na_xCoO_2 โดยอาศัยความสัมพันธ์ของ สปิน และ ออบิทัล ในไอออนของ Co^{3+} และ Co^{4+} ซึ่งได้ค่าสัมประสิทธิ์ซีเบคจากการคำนวณ $154 \mu\text{V/K}$

2.4.2 ความสัมพันธ์ของสภาพการนำไฟฟ้า (Electrical conductivity)

ความสัมพันธ์ระหว่างสภาพการนำไฟฟ้าและสภาพต้านทานไฟฟ้าเกี่ยวข้องกันคือ สภาพต้านทานไฟฟ้า คือ ส่วนกลับของสภาพนำไฟฟ้าสามารถอธิบายได้ในรูปของอิเล็กตรอน [12-15] วัสดุที่เป็นฉนวน เช่น ยาง แก้ว อิเล็กตรอนในอะตอมจะถูกยึดเหนี่ยวไว้ไม่ให้เคลื่อนที่ผ่าน ดังนั้นวัสดุฉนวนจึงมีความต้านทานสูง ส่วนอิเล็กตรอนในตัวนำจะถูกยึดเหนี่ยวไว้ภายในหลวมๆ จึงเคลื่อนที่ในตัวนำได้ แต่ไม่มีความเป็นระเบียบ เนื่องจากยังมีการชนกันอยู่บ้าง ความต้านทานของอิเล็กตรอนในตัวนำจึงเพิ่มขึ้นตามอุณหภูมิ เพราะความร้อนมีผลให้อิเล็กตรอนชนกันมากขึ้น [30-33] สำหรับในตัวนำที่มีสภาพนำยวดยิ่ง ไม่มีความต้านทานไฟฟ้าเหลืออยู่เลย เพราะอิเล็กตรอนเคลื่อนที่เป็นคู่ๆ โดยไม่มีการชนกัน จึงไม่เกิดพลังงานความร้อนในตัวนำยวดยิ่ง จากการที่ตัวนำยวดยิ่งมีความต้านทานเป็นศูนย์ ซึ่ง

จะพบในกลุ่มของสารตัวนำยวดยิ่ง แสดงถึงการนำไฟฟ้าได้ดี ถ้าให้ไฟฟ้ากระแสตรงแก่สารตัวนำยวดยิ่งที่ขดเป็นวงจรปิด (closed loop) กระแสย่อมไหลอยู่เช่นนั้นตลอดไป โดยไม่มีการสูญเสียไปเป็นพลังงานความร้อน โดยไม่จำเป็นต้องให้แรงเคลื่อนไฟฟ้าจากภายนอก หรืออีกนัยหนึ่งถ้าให้วงตัวนำยวดยิ่งมีความต้านทานที่วัดได้เป็นค่าจากค่าหนึ่งกระแสที่ไหลในวงนั้นจะค่อยๆ ลดลงจนเป็นศูนย์อย่างไรก็ตามวัสดุใดที่มีความต้านทานที่น้อย ยิ่งทำให้ค่าสัมประสิทธิ์ซีเบคมาก จะส่งผลให้ประสิทธิภาพการผันไฟฟ้าจากความร้อนสูงขึ้น ซึ่งถือว่าเป็นคุณสมบัติที่ต้องการมากของวัสดุเทอร์โมอิเล็กทริก

การอธิบายในฟิสิกส์เชิงลึกจะเกี่ยวข้องกับการเคลื่อนที่ของพาหะในวัสดุสารกึ่งตัวนำมีความสัมพันธ์ด้านของการนำไฟฟ้าของวัสดุ TE สามารถเขียนได้จากสมการ [31-33]

$$\sigma = en\mu \quad (2.17)$$

เมื่อ	e	คือ ประจุอิเล็กตรอน 1.66×10^{-19} คุลอมป์ (C)
	n	คือ ความหนาแน่นของพาหะ หน่วย ลูกบาศก์เซนติเมตร (cm^{-3})
	μ	คือ การเคลื่อนที่ของพาหะ หน่วย โวลต์ ⁻¹ วินาที ⁻¹ (Vs^{-1})

สำหรับการส่งผ่านไฟฟ้าในวัสดุสารกึ่งตัวนำ พาหะประจุจะถูกกระตุ้น และเคลื่อนที่โดยการกระโดดข้ามชั้นพลังงาน สภาพการนำความไฟฟ้าสำหรับวัสดุสารกึ่งตัวนำ จึงเขียนได้เป็น [28]:

$$\sigma = eN_T \exp\left(-\frac{E_F - E_v}{k_B T}\right) \mu \exp\left(-\frac{E_\mu}{k_B T}\right) \quad (2.18)$$

เมื่อ	N_T	คือ ประสิทธิภาพความหนาแน่นของสภาพของพาหะประจุ
	E_μ	คือ พลังงานที่ถูกกระตุ้นจากการที่พาหะเคลื่อนที่ หน่วย อิเล็กตรอนโวลต์ (eV)
	k_B	คือ ค่าคงที่โบลทซ์แมน 1.38×10^{-23} หน่วย จูล์ต่อเคลวิน (JK^{-1})
	E_v	คือ พลังงานวาเลนซ์ หน่วย อิเล็กตรอนโวลต์ (eV)
	E_F	คือ พลังงานเฟอร์มิ หน่วย อิเล็กตรอนโวลต์ (eV)
	T	คือ อุณหภูมิสัมพัทธ์ หน่วย เคลวิน (K)

2.4.3 ความสัมพันธ์ของสภาพนำความร้อน (Thermal conductivity)

สภาพนำความร้อน เป็นการถ่ายโอนความร้อนจากบริเวณที่มีอุณหภูมิสูงไปยังบริเวณที่มีอุณหภูมิต่ำกว่าภายในตัวกลางเดียวกัน หรือระหว่างตัวกลางต่างชนิดที่อยู่ติดกัน โดยอาศัยผลของการเคลื่อนที่ของโมเลกุลภายในตัวกลาง การนำความร้อนในของแข็ง เกิดจากการสั่นของโมเลกุลและการถ่ายโอนพลังงานเนื่องจากการเคลื่อนที่ของอิเล็กตรอนอิสระ การวัดสมบัติสภาพนำความร้อน จากการส่งผ่านความร้อนตัวกลาง ถ้าตัวกลางเป็นอากาศ ซึ่งสามารถส่งผ่านความร้อนได้ 3 แบบ คือ การนำความร้อน การพาความร้อน การแผ่รังสีความร้อน ในระบบสุญญากาศที่มีความดันต่ำกว่า 10 ทอร์[34]

สำหรับการใช้งานของเทอร์โมอิเล็กทริกที่ช่วงอุณหภูมิสูง จะเป็นความสัมพันธ์ระหว่างแถบพลังงาน และ อุณหภูมิที่ให้ค่าของวัสดุเทอร์โมอิเล็กทริกที่ดีที่สุด

ในเชิงฟิสิกส์ผลรวมของสภาพนำความร้อน (K) จะประกอบไปด้วยสองส่วนคือ เทอมแรกจะเป็นของอิเล็กตรอนอิสระ และ แลตทิซ ดังสมการ [1,34]

$$K = K_e + K_l \quad (2.19)$$

เมื่อ K_e, K_l คือค่าความนำความร้อนเนื่องจากการสั่นของผลึกและเนื่องจากอิเล็กตรอนอิสระตามลำดับ

โดยที่ในเทอมของอิเล็กตรอนอิสระ จะถูกอธิบายโดยกฎของไวด์แมนซ์ (Wiedemann-Franz law)

$$K_e = \left(\frac{\pi^2 k_B^2}{3e} \right) \sigma T = L_o \sigma T \quad (2.20)$$

เมื่อ L_o คือ ค่าคงที่ลอเรนซ์ (Lorenz constant) $2.45 \times 10^{-8} \text{ W-}\Omega/\text{K}^2$

T คือ อุณหภูมิสัมพัทธ์ หน่วย เคลวิน (K)

สภาพการนำความร้อนสามารถประมาณได้โดยใช้ทฤษฎีจลน์ของแก๊ส (Classical kinetic theory of gases) ความเร็วเฉลี่ยของโฟนอน \bar{v} และระยะทางเฉลี่ยปลอดการชน \bar{l} ในสมการที่ 2.8 พบว่าไม่ขึ้นอยู่กับอุณหภูมิและถูกกำหนดโดยการกระเจิงของโฟนอนกับโฟนอนหรือข้อบกพร่องของผลึกในวัสดุตามลำดับ [35]

$$K_l = \frac{1}{3} C_v \bar{l} \bar{v} \quad (2.21)$$

- เมื่อ C_v คือ ความร้อนจำเพาะที่ปริมาตรคงที่ หน่วย แคลอรีต่อกิโกลกรัม องศาเซลเซียส (cal/g°C)
- \bar{l} คือ ระยะทางเฉลี่ยตลอดการชน หน่วย เมตร (m)
- \bar{v} คือ ความเร็วเฉลี่ยเฉลี่ยในวัสดุ หน่วย เมตรต่อวินาที (m/s)

จากทฤษฎีเดอบายแสดงให้เห็นว่าค่า C_v ขึ้นอยู่กับอุณหภูมิและถูกกำหนดโดยอุณหภูมิเดอบาย (θ_D) ซึ่งเป็นสมบัติแต่ละวัสดุ ค่า θ_D สามารถประมาณได้จาก

$$\theta_D = \frac{h\nu_{max}}{k_B} \quad (2.22)$$

- เมื่อ $h\nu_{max}$ คือ พลังงานสูงสุดของโหนดการสั่น หน่วย จูลน์ (J)
- k_B คือ ค่าคงที่โบลท์ซมันน์ $1.38 \times 10^{-23} \text{ (J.K)}^{-1}$

พิจารณาที่อุณหภูมิต่ำมาก (< 10 เคลวิน) การกระเจิงระหว่างโฟนอนกับโฟนอนจะมีอิทธิพลน้อยมากเนื่องจากมีโฟนอนเพียงเล็กน้อย นอกจากนี้การกระเจิงโฟนอนกับข้อบกพร่องผลึกแบบจุดก็มีผลเพียงเล็กน้อยเช่นกันเนื่องจากที่อุณหภูมิต่ำโฟนอนที่ถูกกระตุ้นมีความยาวคลื่นมากซึ่งถูกกระเจิงอย่างไม่มีประสิทธิภาพกับข้อบกพร่องผลึกแบบจุดที่มีขนาดเล็กมาก ดังนั้นระยะทางตลอดการชนที่อุณหภูมิต่ำมากถูกจำกัดโดยขอบเขตของผลึกและความขรุขระของพื้นผิว โดยสภาพการนำความร้อนสำหรับการกระเจิงแพร่ผ่านขอบเขตของผลึกเป็นไปตามความร้อนจำเพาะที่แปรตาม T^3 พิจารณาที่อุณหภูมิสูงมากความร้อนจำเพาะต่อโมลถูกประมาณเป็นค่าคงที่และมีค่าเท่า $3R$ ซึ่ง R คือค่าคงที่แก๊ส สภาพการนำความร้อนถูกควบคุมโดยขึ้นอยู่กับอุณหภูมิของระยะทางตลอดการชน l โดยที่อุณหภูมิสูงระยะกระจัดระหว่างอะตอมมาก ก่อให้เกิดการคู่ควบแบบแอนฮาร์โมนิก (Anharmonic coupling) ระหว่างโฟนอนทำให้เกิดการกระเจิงระหว่างกัน เนื่องจากที่อุณหภูมิสูงจะมีจำนวนโฟนอนมาก ดังนั้นสภาพการนำความร้อนควรลดลงตาม $1/T$

2.5 ปัจจัยที่มีผลต่อสมบัติทางเทอร์โมอิเล็กทริก

นอกจากการวิเคราะห์สมบัติทางเทอร์โมอิเล็กทริกข้างต้นแล้ว นอกจากนั้นยังมีปัจจัยภายในที่ส่งผลต่อสมบัติทางเทอร์โมอิเล็กทริกด้วยได้แก่ [15]

2.5.1 ความสามารถในการเคลื่อนที่ของอิเล็กตรอน

เมื่อให้สนามไฟฟ้าแก่วัสดุ จะมีแรงกระทำต่ออิเล็กตรอนอิสระในวัสดุเป็นผลให้อิเล็กตรอนที่มีประจุลบเหล่านี้ถูกเร่งเคลื่อนไปในทิศทางตรงข้ามกับสนามไฟฟ้า หลักกลศาสตร์ควอนตัมกล่าวว่า จะไม่มีแรงกระทำระหว่างอิเล็กตรอนเหล่านี้กับอะตอมในโครงสร้างผลึกที่สมบูรณ์ ในกรณีเช่นนั้น อิเล็กตรอนอิสระจะเร่งอยู่ตลอดเวลาตราบใดที่มีสนามไฟฟ้าอยู่ กระแสไฟฟ้าจะเพิ่มขึ้นเรื่อยๆ อย่างไรก็ตามเราทราบว่ากระแสไฟฟ้ามีค่าคงที่แทบในทันทีที่วัสดุอยู่ภายใต้สนามไฟฟ้า ซึ่งบ่งชี้ว่าต้องมีแรงกระทำที่เปรียบเสมือนแรงเสียดทานที่ต่อต้านการเร่งเคลื่อนตัวของอิเล็กตรอน แรงเสียดทานนี้มีผลมาจากกระเจิงของอิเล็กตรอนโดยตำหนิต่างๆในโครงสร้างผลึก เช่น อะตอมของสารเจือปน ช่องว่าง อะตอมแทรก ดิสโลเคชัน และการสั่น โดยพลังงานความร้อน การกระเจิงเหล่านี้ทำให้อิเล็กตรอนสูญเสียพลังงานจลน์ และเปลี่ยนทิศทางเคลื่อนตัว อย่างไรก็ตามก็ยังมีผลการเคลื่อนที่ลัพธ์ในทิศทางตรงข้ามกับสนามไฟฟ้า ก่อให้เกิดกระแสไฟฟ้าขึ้น

ปรากฏการณ์กระเจิงของอิเล็กตรอนเป็นผลให้สัมประสิทธิ์ความต้านทานต่อกระแสไฟฟ้า มีตัวแปรหลายตัวที่ใช้อธิบายปรากฏการณ์กระเจิงนี้ เช่น ความเร็วลอยเลื่อน (drift velocity) คือความเร็วเฉลี่ยของอิเล็กตรอนในทิศทางของแรงที่เกิดจากสนามไฟฟ้า หรือสภาพเคลื่อนที่ของอิเล็กตรอน ความเร็วลอยเลื่อน (v_d) คือความเร็วเฉลี่ยของอิเล็กตรอนในทิศทางของแรงที่เกิดจากสนามไฟฟ้า ความเร็วลอยเลื่อนแปรผันตรงกับสนามไฟฟ้าดังสมการ

$$v_d = \mu_e \mathcal{E} \quad (2.23)$$

ค่าคงที่ μ_e เรียกว่าเป็นค่าสภาพเคลื่อนที่ของอิเล็กตรอน (Electron mobility) เป็นตัวบ่งชี้ความถี่ของการกระเจิง มีหน่วยเป็น โวลต์⁻¹วินาที⁻¹(Vs⁻¹)

ค่าสัมประสิทธิ์การนำไฟฟ้าของวัสดุส่วนใหญ่อาจเขียนได้เป็นตามสมการที่ 2.15 ดังนั้นสัมประสิทธิ์การนำไฟฟ้าจึงเป็นสัดส่วนโดยตรงกับทั้งจำนวนอิเล็กตรอนอิสระและค่าสภาพการเคลื่อนที่ของอิเล็กตรอน

2.5.2 ความจุความร้อนเนื่องจากการสั่น

ในของแข็งส่วนใหญ่กลไกหลักในการดูดซับพลังงานคือ การเพิ่มพลังงานการสั่นของอะตอม อะตอมในวัสดุแข็งสั่นอยู่ตลอดเวลาด้วยความถี่สูงมากแต่มีระยะการเคลื่อนตัวของอะตอมในการสั่นค่อนข้างน้อย การสั่นของอะตอมไม่เป็นไปอย่างอิสระ เกี่ยวข้องกับอะตอมข้างเคียงโดยผ่านทางพันธะระหว่างอะตอม การสั่นเหล่านี้ก่อให้เกิดคลื่นผลึกเคลื่อนที่ อาจคิดว่าเป็นคลื่นยืดหยุ่น (Elastic wave) หรือคลื่นเสียง มีความยาวคลื่นสั้นและความถี่สูงมากซึ่งเคลื่อนที่ผ่านผลึกด้วยความเร็วเสียง มีค่าพลังงานแน่นอน (กล่าวกันว่าพลังงานเป็นกลุ่มก้อนหรือควอนตัม) และหนึ่งควอนตัมของพลังงานสั่นเรียกว่า โฟนอนการกระเจิงของอิเล็กตรอนอิสระระหว่างการนำไฟฟ้า เกิดขึ้นจากคลื่นการสั่นนี้ และคลื่นยืดหยุ่นเหล่านี้มีส่วนเกี่ยวข้องในการถ่ายเทพลังงานระหว่างการนำความร้อน

2.6 กลุ่มของวัสดุเทอร์โมอิเล็กทริก

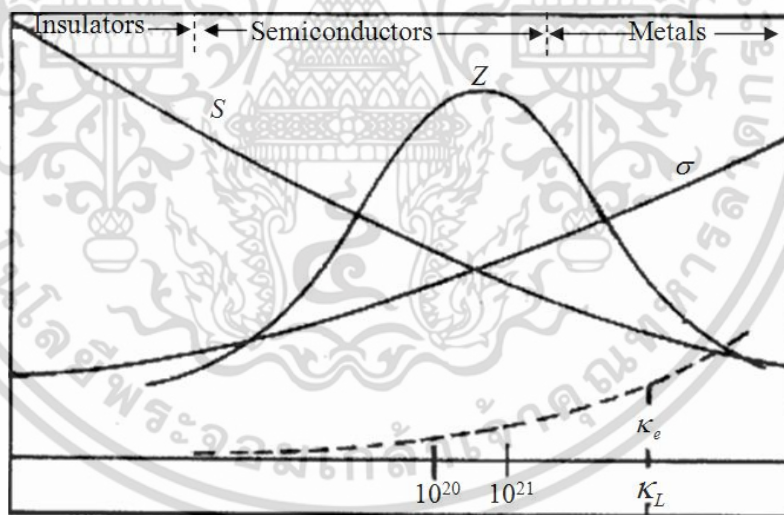
วัสดุเทอร์โมอิเล็กทริกส์จะสามารถแบ่งวัสดุออกเป็น 3 กลุ่มใหญ่ๆ ได้แก่ โลหะ สารกึ่งตัวนำ และฉนวน [16]

2.6.1 โลหะ

วัสดุเทอร์โมอิเล็กทริกกลุ่มโลหะมีเพียงสถานะใกล้เคียงระดับพลังงานสูงสุดของอิเล็กตรอนอิสระเรียกว่า ระดับพลังงานเฟอร์มิ (Fermi level, EF) เมื่ออะตอมของธาตุที่เป็นโลหะมารวมตัวอยู่เป็นก้อน อะตอมแต่ละตัวจะให้อิเล็กตรอนที่อยู่ชั้นนอกสุดของอะตอมออกมา ซึ่งเรียกว่า วาเลนซ์อิเล็กตรอนซึ่งวาเลนซ์อิเล็กตรอนที่หลุดออกมาไม่ได้ถูกจำกัดให้เคลื่อนที่อยู่เฉพาะใกล้ๆ กับอะตอมเท่านั้น แต่สามารถเคลื่อนที่ได้ทั้งก้อนทำให้บางครั้งเรียกอิเล็กตรอนเหล่านี้ว่า อิเล็กตรอนอิสระ ซึ่งในโลหะแถบวาเลนซ์ (valance band) และแถบการนำ (conduction band) มีลักษณะวางตัวซ้อนทับกันทำให้อิเล็กตรอนอิสระเคลื่อนที่ได้ทั่วทั้งก้อน ถ้ามีสนามไฟฟ้ามากระทำกับอิเล็กตรอนก็จะทำให้อิเล็กตรอนอิสระวิ่งได้ง่ายทำให้เกิดอิทธิพลต่อกระแส และสัมประสิทธิ์ซีเบคจะมีค่าต่ำ ที่อุณหภูมิ 300 เคลวิน จะได้ค่าฟิสิกเกอร์ออฟเมอริท เท่ากับ $3 \times 10^{-6} \text{K}^{-1}$ ดังนั้นโลหะจึงไม่ใช่วัสดุที่เหมาะสมที่สุดสำหรับนำมาใช้ในงานวัสดุเทอร์โมอิเล็กทริก

2.6.2. สารกึ่งตัวนำและฉนวน

สารกึ่งตัวนำและฉนวนมีค่าสัมประสิทธิ์ซีเบคสูงกว่าโลหะ กล่าวคือ แถบวาเลนซ์และแถบการนำอยู่ห่างกัน และไม่ซ้อนทับกันทำให้เกิดช่องว่างหวงห้าม (Forbidden gap) ส่งผลให้ระดับเฟอร์มิอยู่ในช่องว่างหวงห้าม ซึ่งจะเห็นได้ชัดเจนโดยการทำให้พลังงานเฟอร์มิมีค่าเพิ่มขึ้น ดังนั้นค่าจำกัดของสัมประสิทธิ์ซีเบคจะถูกจำกัดโดยค่าของช่องว่างพลังงาน ในขณะที่ระดับพลังงานเฟอร์มิในวัสดุสารกึ่งตัวนำชนิดเอ็น ใกล้กับกึ่งกลางของช่องว่าง การกระจายตัวของพลังงานต่างๆ ต่อสัมประสิทธิ์ซีเบคจะเกิดจากพาหะประจุ ได้แก่ พาหะประจุของอิเล็กตรอนและพาหะประจุของโฮลในแถบวาเลนซ์ ถ้ามีพาหะประจุของอิเล็กตรอนและโฮลเกิดขึ้นมาก ยิ่งส่งผลต่อค่าสัมประสิทธิ์ซีเบค ดังนั้น ค่าสัมประสิทธิ์ซีเบคที่สูงควรจะพบในวัสดุที่มีพลังงานกว้างๆ เช่น วัสดุจำพวกฉนวน ซึ่งสามารถมีค่าพลังงานเฟอร์มิมากๆ และนำไปสู่การมีค่าสัมประสิทธิ์ซีเบคในระดับ ~ 1 mV/K หรือสูงกว่าได้ อย่างไรก็ตามสภาพการนำไฟฟ้าสำหรับฉนวนค่อนข้างต่ำ ปรกคคืออยู่ในระดับ $10^{-12} \Omega^{-1} \text{cm}^{-1}$ หรือต่ำกว่า ดังนั้นอาจทำให้ค่าสัมประสิทธิ์ซีเบคมีค่าสูงหรือสูงกว่า สามารถพิจารณาจากตารางสามารถเห็นได้โดยพิจารณาจากรูปที่ 2.7 และตารางที่ 2.1 ซึ่งเป็นตารางที่เปรียบเทียบค่าฟิสิกเกอร์ออฟเมอริทสำหรับโลหะสารกึ่งตัวนำและฉนวนที่อุณหภูมิ 300 เคลวิน



รูปที่ 2.7 การเปลี่ยนแปลงของสัมประสิทธิ์ของซีเบค (\mathcal{A}) สภาพนำไฟฟ้า (σ) และสภาพนำความร้อนแบบแลตทิส (K) และแบบอิเล็กโทรนิค (K_e) ที่เป็นฟังก์ชันของความเข้มข้นของพาหะประจุอิสระ [16]

ตารางที่ 2.1 แสดงการเปรียบเทียบสมบัติการผันไฟฟ้าจากความร้อนของโลหะ สารกึ่งตัวนำและฉนวนที่ 300 เคลวิน [15]

สมบัติ	หน่วย	โลหะ	สารกึ่งตัวนำ	ฉนวน
S	μVK^{-1}	~ 5.0	~ 200.0	$\sim 1.0 \times 10^3$
σ	$\Omega^{-1}\text{cm}^{-1}$	10^6	$\sim 10^5$	$\sim 10^{12}$
K	$\text{Wm}^{-1}\text{K}^{-1}$	$\sim 7.3 \times 10^{-6}$	$\sim 4.4 \times 10$	$\sim 4.4 \times 10^{-6}$
Z	K^{-1}	$\sim 2.0 \times 10^{-6}$	$\sim 2.0 \times 10^{-3}$	$\sim 5.0 \times 10^{-17}$

จากที่ผ่านมามีพบว่าประสิทธิภาพของวัสดุผันไฟฟ้าจากความร้อน สามารถถูกประเมินค่าหรือเปรียบเทียบโดยพิจารณาจาก ค่าโดเมนชั้นเลสฟีกเกอร์ออฟเมทริก ดังสมการที่ 2.7 ซึ่งค่าสัมประสิทธิ์ซีเบค สภาพการนำไฟฟ้า และสภาพการนำความร้อน เป็นค่าสมบัติพื้นฐานของวัสดุซึ่งขึ้นแก่กันและเป็นฟังก์ชันของความเข้มข้นของตัวพาหะโดยทั่วไปแล้วสัมประสิทธิ์ซีเบคและสภาพการนำไฟฟ้าเปลี่ยนแปลงในทางกลับกัน ซึ่งทำให้การเพิ่มขึ้นของกำลังตัวแปร (Power factor; $P = S^2\sigma$) เป็นไปได้ยาก อย่างไรก็ตามทฤษฎีดั้งเดิมหลายทฤษฎีที่เกี่ยวข้องกับสารกึ่งตัวนำ เสนอว่า สภาพเคลื่อนที่ของพาหะที่มีค่าสูง สามารถทำให้ค่าสัมประสิทธิ์ซีเบค และสภาพนำไฟฟ้ามีค่าสูงได้[1-3]จากผลอันนี้ทำให้อัลลอยด์กึ่งตัวนำและสารประกอบกึ่งตัวนำซึ่งมีสภาพเคลื่อนที่ได้ของพาหะสูงถูกนำมาศึกษาอย่างกว้างขวางในฐานะที่เป็นวัสดุผันไฟฟ้าจากความร้อน ตัวอย่างของวัสดุเหล่านี้ได้แก่ Bi_2Te_3 , PbTe และอัลลอยด์ของ Si-Ge เป็นต้น อย่างไรก็ตามวัสดุที่กล่าวถึงข้างต้นยังมีปัญหาต่างๆสำหรับการนำไปประยุกต์ใช้งานจริงทั้งนี้เนื่องจากวัสดุเหล่านี้มีราคาแพงและต้องการการปกป้องผิวจากการกลายเป็นออกไซด์หรือการกลายเป็นไอวัสดุบางชนิดมีขีดจำกัดในเรื่องอุณหภูมิภายในทั้งนี้เนื่องจากการเปลี่ยนแปลงเฟสที่อุณหภูมิสูง เมื่อคำนึงถึงการทำงานที่อุณหภูมิสูงในอากาศแล้วพบว่า ออกไซด์โลหะที่อยู่ในสถานะที่มีออกไซด์อยู่แล้วมีความได้เปรียบเนื่องจากวัสดุเหล่านี้มีความเสถียรต่อความร้อนเป็นเลิศ นอกจากนี้แล้วยังมีวัสดุออกไซด์อีกหลายชนิดที่มีการรายงานว่ามีความนำไฟฟ้าสูง มีความเสถียรทางความร้อนสูงและมีความต้านทานต่อการกัดกร่อนได้ดีดังนั้นวัสดุกึ่งตัวนำออกไซด์โลหะ (Metal oxide semiconductor) จึงควรมีการนำมาศึกษาในแง่ของความเป็นไปได้ในการนำมาประยุกต์ใช้เป็นวัสดุผันไฟฟ้าจากความร้อนอุณหภูมิ ต่อไป

ในปัจจุบันนี้วัสดุกึ่งตัวนำออกไซด์ เช่น $(\text{Zn}_{1-x}\text{Al}_x)\text{O}_2$ BaSrPbO_3 $\text{Na}_x\text{Co}_2\text{O}_4$ $\text{CaCo}_{12}\text{O}_{28}$ $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$, $(\text{ZnO})_5\text{In}_2\text{O}_3$ Cd_3TeO_6 และอื่นๆ ได้ถูกศึกษาเพื่อหาความเป็นไปได้ในการนำมาใช้เป็นวัสดุพื้นไฟฟ้าจากความร้อน

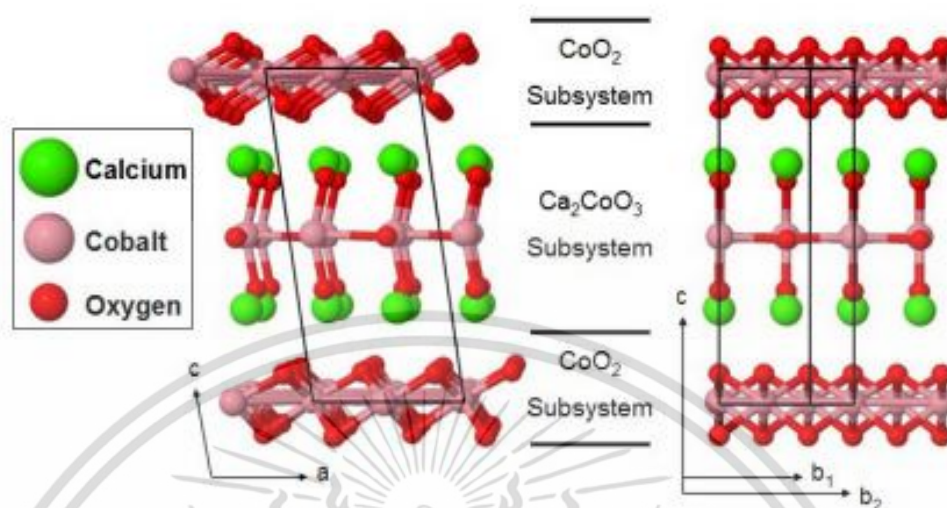
2.7 โครงสร้างของแคลเซียมโคบอลไทต์

มีการศึกษาถึงวัสดุ $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$ เป็นเวลาเกินกว่าสิบปี โดยมีการศึกษาถึงการสังเคราะห์ [6] โครงสร้างและสมบัติทางแม่เหล็ก รวมถึงการวัดสมบัติเชิงเทอร์โมอิเล็กทริก [17-20] วัสดุ แคลเซียมโคบอลไทต์ มีโครงสร้าง โมโนคลินิก (แกน $a \neq b \neq c$ มุมระหว่างแกน $\alpha = \gamma = 90^\circ \neq \beta$) โดยจะแบ่งเป็นสองชั้นประกอบไปด้วยชั้นของ CoO_2 สลับกับชั้นของ CaO-CoO ดังแสดงให้ดูในรูปที่ 2.8 การที่ $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$ ประกอบไปด้วยสองชั้นย่อยนี้เองที่เป็นสาเหตุให้มีสมบัติทางเทอร์โมอิเล็กทริกที่สูง (คล้ายกันกับโครงสร้างของ NaCo_2O_4) ที่มีความบิดเบี้ยวในโครงสร้าง โดยชั้นแรกเป็นชั้นของ CoO_2 ซึ่งอะตอมของ Co ถูกล้อมรอบด้วยอะตอมของ ออกซิเจน(O) จำนวน 6 อะตอม เป็นโครงสร้างแบบออกตรฮีดรอล (Octahedral configuration) สลับกับชั้นของ แคลเซียม(Ca) โคบอลต์(Co) และ ออกซิเจน ที่เป็นแบบโครงสร้างชั้นหินเกลือ (Triple rock-salt, Ca_2CoO_3) ซึ่งจะมีขนาดยูนิตเซลล์ตามแกนผลึกดังตารางที่ 2.2

ตารางที่ 2.2 ยูนิตเซลล์ตามแกนผลึก ของสารประกอบ $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$, [17]

ความยาวของด้านในหน่วยเซลล์(Unit cell)	หน่วยอังสตรอม (Angstrom; \AA)
มุม a	4.8376
มุม b1	4.5565
มุม b2	2.8189
มุม b รวม	36.479
มุม c	10.833
มุมเบต้า	98.06

โดย $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$ เป็นสารประกอบหนึ่งของ Co-ออกไซด์ซึ่งแสดงสมรรถภาพทางเทอร์โมอิเล็กทริกส์ ผลการดำเนินงานซึ่งประกอบด้วยสลับชั้น หินเกลือ Ca_2CoO_3 ชั้นเดียว CdI_2 CoO_2 ชั้นในทิศทางของแกนซี (C-axis) ประจุพาหะ เคลื่อนที่ในชั้นและชั้นด้านใน (Inter) และอินเตอร์เฟซของสองชั้นที่แตกต่างกันจะลดลงการนำความร้อนทำให้ได้รับความสนใจอย่างมาก [21]



รูปที่ 2.8 โครงสร้างของ $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_{10}$, [4]

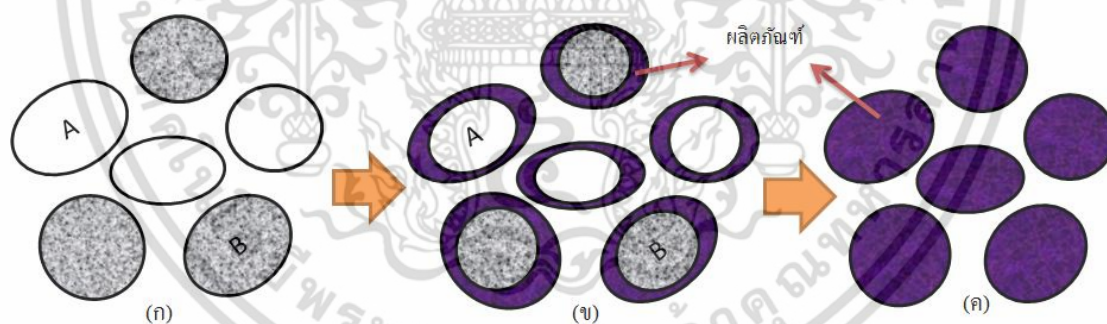
2.8 การสังเคราะห์วัสดุเทอร์โมอิเล็กทริก

การสังเคราะห์ผงผลึกนั้นถือเป็นขั้นตอนสำคัญก่อนการเตรียมเป็นเซรามิกส์เพื่อนำไปประยุกต์ใช้งานที่มีความเฉพาะเจาะจง เนื่องจากสมบัติต่างๆของเซรามิกส์นั้นล้วนแล้วแต่เป็นผลมาจากลักษณะผงผลึกที่เตรียมได้ในขั้นต้น ซึ่งวิธีการเตรียมผงผลึกที่ดีควรคำนึงถึงลักษณะสำคัญของผงผลึกที่จะได้รับจากวิธีนั้นๆ ได้แก่ องค์ประกอบทางเคมี โครงสร้างผลึก ขนาด และรูปร่าง ของอนุภาคของผลึก การเกิดการเกาะกลุ่มกันของอนุภาค (Agglomeration) และการกระจายตัวของขนาดอนุภาค (Distribution) ซึ่งลักษณะเหล่านี้จะส่งผลไปยังสมบัติเชิงกล สมบัติทางเคมี สมบัติทางเทอร์โมอิเล็กทริกที่ดีของเซรามิกส์ในการประยุกต์ใช้งานอย่างมีประสิทธิภาพต่อไป โดยในการสังเคราะห์วัสดุเทอร์โมอิเล็กทริกมีหลายวิธีแต่ในงานวิจัยนี้จะเป็นการสังเคราะห์ด้วยวิธีปฏิกิริยาของแข็ง และวิธีการตกตะกอนร่วม

2.8.1 วิธีการปฏิกิริยาสถานะของแข็ง (solid-state reaction)

วิธีการปฏิกิริยาสถานะของแข็ง [15,22] เป็นวิธีแบบดั้งเดิมที่ใช้ในการเตรียมแคลเซียมโคบอลไทต์ซึ่งอาศัยการเกิดปฏิกิริยาที่มีการสลายตัวของตัวทำปฏิกิริยาที่มีสถานะเป็นของแข็งด้วยความร้อนแล้วได้เป็นของแข็งชนิดใหม่กับแก๊ส หรือเกิดจากการผสมกันระหว่างของแข็งจำพวกออกไซด์ และคาร์บอเนต แล้วนำไปผ่านความร้อนจนกลายเป็นสารที่ต้องการ ซึ่งการให้ความร้อนแก่สารตั้งต้นที่มี

สถานะเป็นของแข็งเพื่อทำให้เกิดการสลายตัวลง หรือเกิดการทำปฏิกิริยากันระหว่างสารตั้งต้นต่างชนิดกันแล้วเกิดเป็นของแข็งชนิดใหม่ขึ้นมาโดยอาศัยกระบวนการบดย่อยผสมด้วยลูกบอล (Ball milling) ซึ่งเป็นกระบวนการที่ใช้ลดขนาดอนุภาคสารตั้งต้นทำให้อนุภาคของสารตั้งต้นที่มีลักษณะเกาะกันเป็นก้อนใหญ่แตกออก และมีขนาดสม่ำเสมอพร้อมทั้งช่วยทำการผสมสารตั้งต้นให้รวมเป็นเนื้อเดียว โดยจะมีลูกบอลขนาดเล็กทำหน้าที่บดผสมสาร มีการใส่สารตั้งต้นที่จะทำการสังเคราะห์พร้อมกับสารหล่อลื่นในอัตราส่วนที่เหมาะสม เมื่อทำการหมุนด้วยเครื่องบด ลูกบอลจะเคลื่อนที่ตามแรงเหวี่ยงและตกลงมากระทบกันกับวัสดุหรือสารผสมด้านล่างพร้อมกับเกิดการเสียดสีกันระหว่างลูกบอล สารตั้งต้น และผนังของหม้อบด ทำให้สารตั้งต้นเกิดการผสมเป็นเนื้อเดียวกันและมีขนาดเล็ก หลังจากนั้นจึงทำการให้ความร้อนในวงวิชาการด้านเซรามิกจะเรียกกระบวนการดังกล่าวว่าการแคลไซน์ (Calcination) โดยใช้ในการสลายตัวทางความร้อนขององค์ประกอบที่อยู่ในสารตั้งต้นเพื่อทำปฏิกิริยากันแล้วเกิดเป็นสารใหม่ที่ต้องการ ซึ่งกระบวนการแคลไซน์ คือกระบวนการทางความร้อนซึ่งเกิดในสภาวะที่เหมาะสมที่ทำให้สารตั้งต้นเกิดปฏิกิริยากันอย่างสมบูรณ์ โดยอาศัยเทคนิคการแพร่ของไอออนเกิดเป็นสารใหม่ซึ่งสภาวะที่เหมาะสมในการแคลไซน์ของสารแต่ละชนิด กลไกการเกิดปฏิกิริยาสถานะของแข็งเมื่อผ่านกระบวนการแคลไซน์แสดงได้ดังรูปที่ 2.9 โดยปัจจัยสำคัญที่มีผลต่อการสังเคราะห์ผงผลึก ได้แก่ ระยะเวลาในการบดย่อย อุณหภูมิในการแคลไซน์ และระยะเวลาในการแคลไซน์ เป็นต้น



รูปที่ 2.9 กลไกการเกิดปฏิกิริยาสถานะของแข็ง โดย (ก) คือสถานะก่อนเกิดปฏิกิริยา (ข) คือสถานะหลังเกิดปฏิกิริยาไปแล้วบางส่วน (ค) เมื่อปฏิกิริยาเกิดสมบูรณ์ [23]

ที่ผ่านมาได้มีหลายๆงานวิจัยได้ทำการเตรียม $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$ ด้วยวิธีปฏิกิริยาของแข็ง โดยการนำสารออกไซด์ที่เป็นสารตั้งต้นที่อยู่ในสถานะของแข็งมาทำปฏิกิริยากัน คือ แคลเซียมออกไซด์ (CaO) กับ โคบอลต์คาร์บอเนต (CaCO_3) หรือ $\text{CoCO}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ หลังจากนั้นจะใช้อุณหภูมิหรือความร้อนสูงเป็น

ตัวเร่งให้เกิดการทำปฏิกิริยากันระหว่างสารตั้งต้นจนกลายเป็นผลิตภัณฑ์ที่ต้องการ ในบางงานวิจัยได้มีการรายงานผลของอุณหภูมิที่ใช้ในการเผาแคลไซต์ที่สูงอยู่ที่ 800-900 องศาเซลเซียส [1-3]

โดยวิธีปฏิกิริยาสถานะของแข็งนี้เตรียมง่ายและมีค่าใช้จ่ายค่อนข้างน้อย แต่สิ่งที่สังเคราะห์ได้มักจะมีปัญหาเรื่องการเกาะกลุ่มกันเป็นก้อนโต สารตั้งต้นอาจทำปฏิกิริยากันไม่สมบูรณ์ ผลผลิตที่ได้ อาจไม่เป็นเนื้อเดียวกัน

2.8.2 วิธีตกตะกอน (Precipitation method)

วิธีการตกตะกอนเป็นหนึ่งในกระบวนการสังเคราะห์ทางเคมี [23,24]ซึ่งกระบวนการตกตะกอนจะเกิดขึ้นได้หากความเข้มข้น (Concentration) ของสารประกอบหรือสารละลายมากเกินไปกว่าความสามารถในการละลาย (Solubility) ตัวอย่างเช่น เมื่อสารผสมระหว่างตัวทำละลายและตัวถูกละลายหนึ่งถูกทิ้งไว้ในระยะเวลาหนึ่ง จะส่งผลให้ความสามารถในการละลายค่อยๆเพิ่มสูงขึ้นมากเพียงพอจะเกิดสารละลายอิ่มตัวแบบยิ่งยวด (Supersaturated solution) และเมื่อตัวถูกละลายมีความสามารถในการละลายลดลงจนถึงขีดสุดหลังสภาวะอิ่มตัวยิ่งยวดแล้ว จะก่อให้เกิดนิวเคลียส (Nuclei) ของสารใหม่จำนวนมากเกิดขึ้นในสารละลาย ซึ่งอนุภาคนิวเคลียสเหล่านี้เมื่อเกิดขึ้นแล้วจะเกิดการเติบโตอย่างรวดเร็ว และจับตัวกันเกิดเป็นของแข็งแยกออกมาจากสารละลายแล้วตกสู่ด้านล่างของภาชนะที่บรรจุสารละลายในที่สุด ซึ่งกลไกการเกิดที่สำคัญคือ การเกิดนิวเคลียส (Nucleation) และการเติบโต (Growth) โมเลกุลหรือไอออนของสารแปลกปลอมที่ปะปนอยู่ในสารละลายโดยการเกาะแนบอยู่กับพื้นผิวบางส่วนของอนุภาคอะตอมสามารถที่จะทำให้กลไกการเติบโตของระบบเปลี่ยนแปลงไปได้เสมอ นอกจากการเติบโตของตะกอนตามแนวแกนของผลึกด้วยอัตราการเติบโตที่แตกต่างกันก็ยังเป็นสาเหตุสำคัญที่ทำให้ตะกอนที่ได้มีรูปร่างเป็นแบบแอนไอโซทรอปี (Anisotropy) สารละลายที่มีระดับความอิ่มตัวแบบยิ่งยวดเพิ่มสูงขึ้นอาจจะมีอัตราการเกิดนิวเคลียสเพิ่มขึ้นด้วย ส่งผลทำให้ตะกอนที่ได้มีขนาดเล็กกลงหรืออาจจะทำให้ไอออนทั้งหมดเกิดการตกตะกอนอย่างรวดเร็ว การเติมตัวช่วยเร่งการตกตะกอนไปในสารละลายปริมาณที่มากเกินไปนั้นอาจจะทำให้ตะกอนที่เกิดขึ้นละลายกลับคืนสู่สารละลายได้อีกในขณะที่ทำการเติมตัวช่วยเร่งการตกตะกอนนั้นจะต้องคอยกวนสารละลายอย่างสม่ำเสมอเพื่อให้การตกตะกอนเป็นไปอย่างช้าๆ และทั่วถึงจึงจะทำให้ตะกอนที่ได้มีขนาดโตและง่ายต่อการกรอง แต่ถ้าการตกตะกอนเกิดเร็วจนเกินไปก็อาจจะทำให้โมเลกุลหรือไอออนของสารแปลกปลอมปะปนเข้าไปในเนื้อของตะกอนแบบถาวรได้ซึ่งจะทำให้ตะกอนที่ได้ไม่บริสุทธิ์ บางครั้งจึงจำเป็นต้องเพิ่มขั้นตอนการย่อยตะกอนเข้าไปอีก (Digestion) ซึ่งสามารถทำได้โดยการให้ความร้อนแก่สารละลาย

เพื่อให้ตะกอนที่มีขนาดเล็กละลายกลับคืนสู่สารละลายแล้วค่อยเกิดการตกตะกอนขึ้นมาใหม่ด้วยขนาดที่ใหญ่กว่าเดิมดังแสดงในรูป 2.10



รูปที่ 2.10 ไตอะแกรมแสดงลำดับของกระบวนการเตรียมผงด้วยวิธีการตกตะกอน [26]

ผงผลึกออกไซด์ที่ได้จากวิธีการตกตะกอนหรืออาศัยการตกตะกอนเป็นขั้นเริ่มกระบวนการก็ตามล้วนแล้วแต่ต้องการผงผลึกที่มีความบริสุทธิ์ มีคุณภาพ ดังนั้นการสังเคราะห์สารด้วยวิธีตกตะกอน

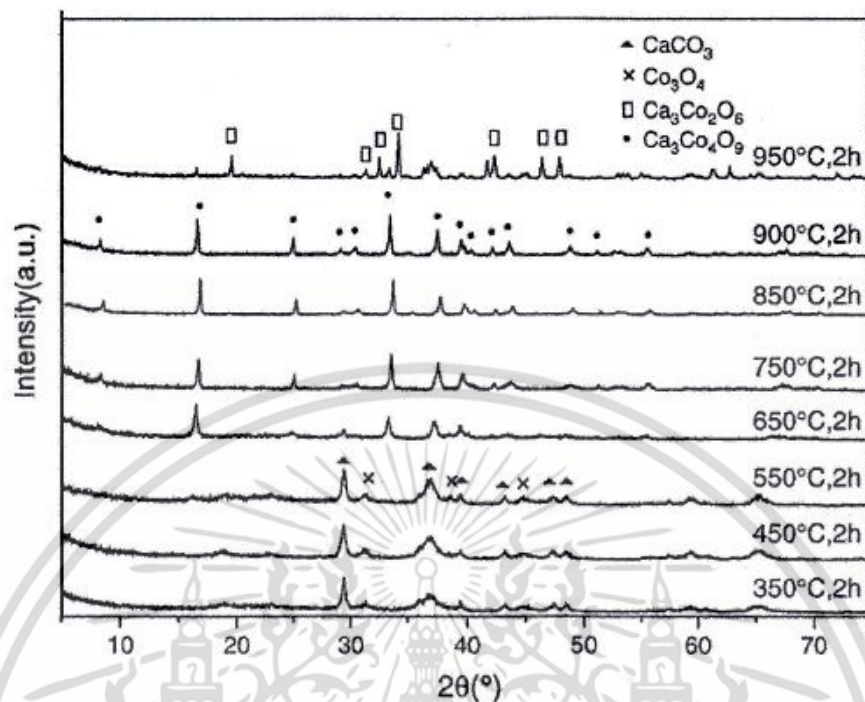
เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการทำงานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้าไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

จึงจำเป็นต้องควบคุมปัจจัยต่างๆ เพื่อให้สามารถควบคุมลักษณะของตะกอนที่เกิดขึ้นได้ โดยปัจจัยที่ต้องควบคุมคือ อัตราส่วนความเข้มข้นของตัวช่วยในการตกตะกอน(ในกรณีใส่ตัวช่วย) ต่อความเข้มข้นของสารตั้งต้น ค่าความเป็นกรด-เบส (pH) อุณหภูมิและระยะเวลาในการเกิดปฏิกิริยา เป็นต้น

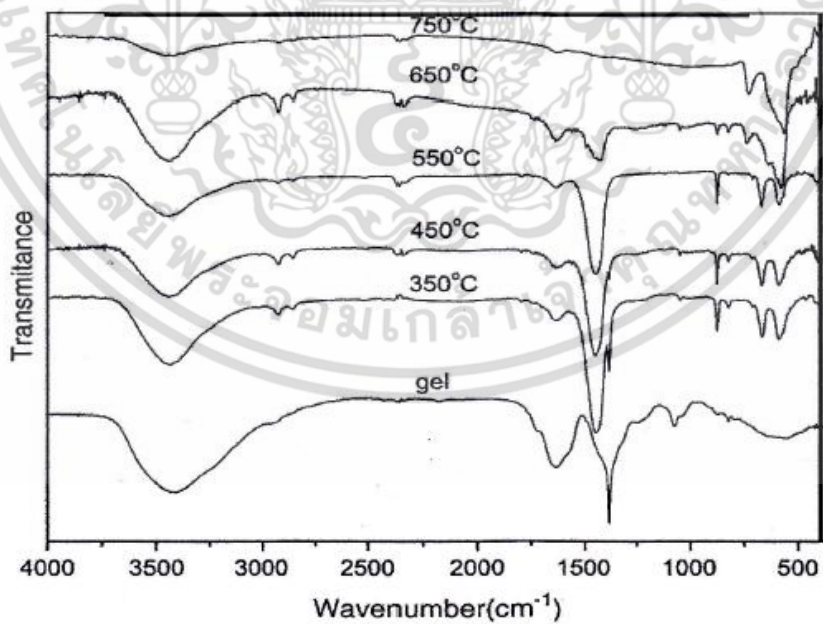
และสำหรับในงานวิจัยนี้ใช้สารตั้งต้น ดังนั้นวิธีการสังเคราะห์จึงเรียกว่า วิธีการตกตะกอนร่วม โดยจากงานวิจัย ได้ทำการสังเคราะห์ $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$ ด้วยวิธีการตกตะกอนร่วมโดยส่วนใหญ่จะใช้สารตั้งต้นเป็น ใช้โคบอลต์ไนเตรทเฮกซะไฮเดรต และแคลเซียมไนเตรทเตรไฮเดรตเป็นสารตั้งต้นและใช้แอมโมเนียมออกซาลेट เป็นสารช่วยตกตะกอน ซึ่งในงานของ Yanfeng Zhang [27] ได้ใช้สารตั้งต้นเป็น ไอออน 2 ชนิด และแอมโมเนียมออกซาลेटเป็นสารตกตะกอนสามารถแคลไซน์สารได้ที่อุณหภูมิ 800 องศาเซลเซียส

2.9 ทบทวนวรรณกรรม

เนื่องจากเซรามิกส์ $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$ เป็นสารที่แสดงสมบัติทางเทอร์โมอิเล็กทริกที่ดีจึงทำให้นักวิทยาศาสตร์หลายท่านให้ความสนใจที่จะทำการศึกษาเกี่ยวกับกระบวนการ $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$ โดยในปี ค.ศ.2006 Yan Feng Zhang และคณะ [49] ได้ทำการสังเคราะห์และศึกษาลักษณะเฉพาะของ แคลเซียมโคบอลไทต์จากการทำปฏิกิริยากันระหว่าง $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ กับ $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$ โดยวิธีโซลเจล และใช้กรดอะซิติกเป็นสารจับโลหะพบว่าที่อุณหภูมิการเผาแคลไซน์ 350-550 องศาเซลเซียส ยังคงมีผลึกของ CaCO_3 และ Co_3O_4 ปรากฏให้เห็นอยู่ แต่เมื่อเพิ่มอุณหภูมิในการการเผาแคลไซน์ 650 องศาเซลเซียส เริ่มเกิดผลึก $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$ แต่ไม่บริสุทธิ์ เนื่องจากยังคงเกิดผลึกของ CaCO_3 เล็กน้อย และเมื่อเพิ่มอุณหภูมิการเผาแคลไซน์ขึ้นเป็น 750-900 องศาเซลเซียส ได้ผลึกที่บริสุทธิ์ของ $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$ โทด์ ดังแสดงในรูปที่ 2.11 เมื่อนำผลึกที่ได้ไปตรวจสอบเอกลักษณ์โดยใช้เครื่องอินฟราเรด สเปกโทรสโกปี พบว่าผลึกที่อุณหภูมิการเผาแคลไซน์ต่ำกว่า 750 องศาเซลเซียส ปรากฏพีคของคาร์บอนตขึ้นที่ 1450 องศาเซลเซียส และ 876 องศาเซลเซียส และจะหายไปเมื่อเพิ่มอุณหภูมิการเผาแคลไซน์เป็น 750 องศาเซลเซียส ดังแสดงในรูปที่ 2.12 จากงานวิจัยดังกล่าวสามารถสังเคราะห์ผลึกของ $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$ ขนาดอนุภาค 30-50 นาโนเมตร และมีความบริสุทธิ์สูงภายใต้อุณหภูมิช่วง 750-900 องศาเซลเซียส



รูปที่ 2.11 รูปแบบการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ของผงผลึก $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$, [49]

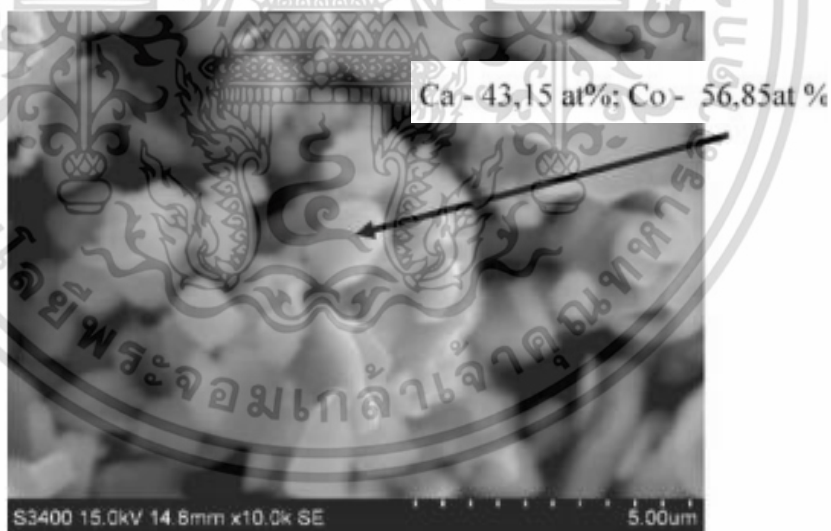


รูปที่ 2.12 กราฟแสดง FT-IR ของผงผลึก $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$, [49]

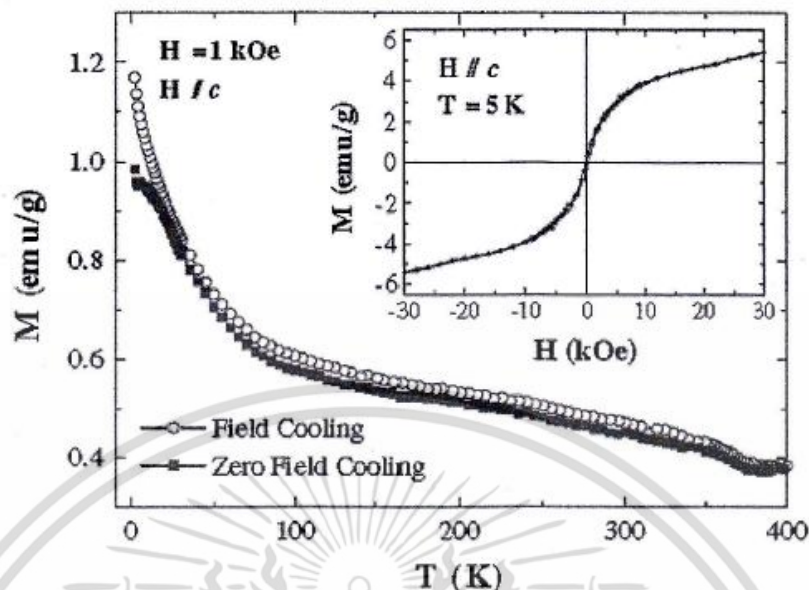
เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

ในปี ค.ศ. 2008 P. Smaczynski และคณะ[57] ได้นำเสนองานวิจัยเกี่ยวกับการสังเคราะห์ $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$ ที่ใช้อุณหภูมิการสังเคราะห์ในช่วงอุณหภูมิ 700-900 องศาเซลเซียส โดยอาศัยการเกิดปฏิกิริยาสถานะสถานะของแข็งของ CaCO_3 และ Co_3O_4 ผ่านกระบวนการบดย่อยผสมด้วยลูกบด (Ball milling) และที่อุณหภูมิเผาแคลไซน์ 800 องศาเซลเซียส/20 ชั่วโมง สามารถสังเคราะห์ผลึกของ $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$ ได้ แต่มีขนาดอนุภาคอยู่ในระดับไมโครเมตรจากภาพถ่าย (Energy Dispersive Spectroscopy (EDS)) ในรูปที่ 2.13 ยังพบอีกว่าภายในผลึกแคลเซียมโคบอลไทต์ ที่สังเคราะห์ได้นั้นมีสัดส่วน Ca/Co เท่ากับ 3.00:3.95

ปีถัดมา R.Moubah และคณะ [21] ได้ศึกษาสมบัติความเป็นแม่เหล็ก (Magnetic properties) ของฟิล์มบาง $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$ เมื่อให้สนามแม่เหล็ก (Magnetic field; H) กับชั้นงานที่หนา 156 nm ไม่เกิน 3T ที่อุณหภูมิไม่เกิน 400 เคลวิน จากรูปที่ 2.14 พบว่าฟิล์มบาง $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$ แสดงสมบัติความเป็นแม่เหล็กเมื่อให้สนามแม่เหล็กตามแนวแกนซี (C-axis) ที่อุณหภูมิ 5เคลวิน แสดงให้เห็นว่าฟิล์มบาง $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$ เสถียรภาพในสถานะแม่เหล็ก ซึ่งต่างจากผลึกที่เป็นแบบพอลิ (Poly-) และ โมโน (Mono-) ที่จะแสดงสมบัติเป็นแม่เหล็กให้เห็นเมื่อให้สนามแม่เหล็กสูงมาก เป็นผลมาจากโครงสร้างและการจัดเรียงตัวของผลึกดังกล่าวมีสมบัติการจัดเรียงตัวมากกว่าหนึ่งทิศทางตามแนวแกน (Anisotropy axes)

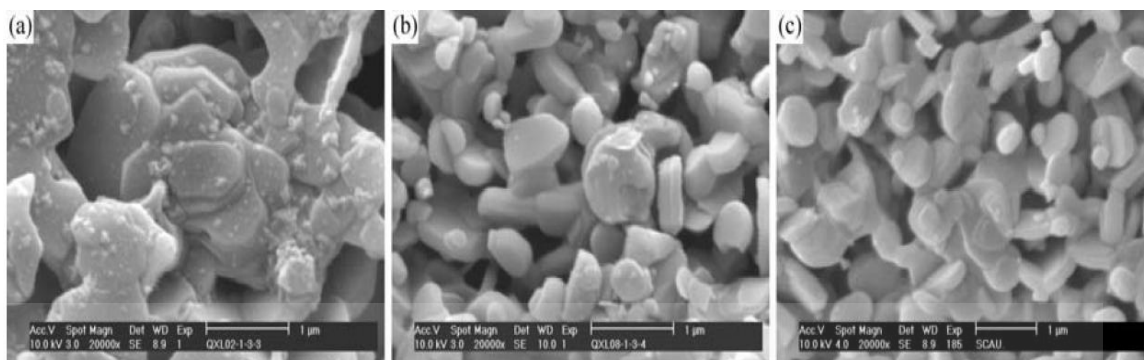


รูปที่ 2.13 ภาพถ่าย EDS ของ $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$ ที่อุณหภูมิเผาแคลไซน์ 800 องศาเซลเซียส/20 ชั่วโมง [57]

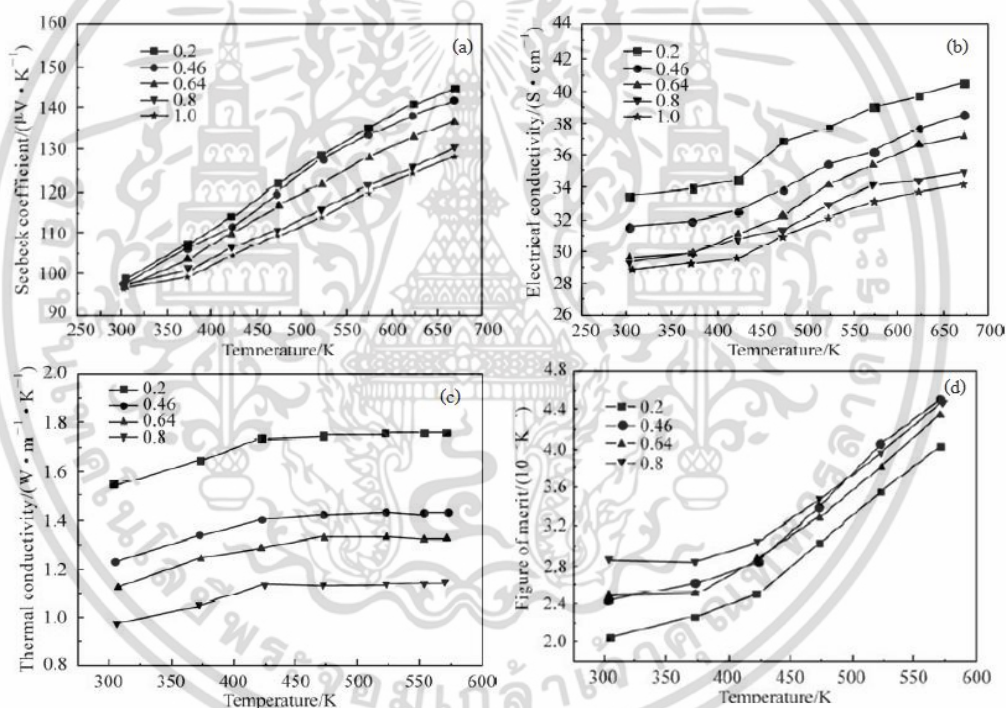


รูปที่ 2.14 ผลการตรวจสอบสมบัติทางแม่เหล็กของฟิล์มบาง $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$ [21]

ต่อมาในปี ค.ศ. 2010 QI Xiaoling และคณะ[1]ได้ทำการทดลองเพื่อศึกษาอัตราส่วนโมลของกรดซึเตรท จากภาพถ่าย SEM ตัวอย่างที่เตรียมได้เมื่อเผาซินเตอร์ที่อุณหภูมิ 800 องศาเซลเซียส ที่ สัดส่วนโมลของกรด 0.2, 0.8 และ 1.0 อนุภาคของ $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$ มีรูปร่างเป็นแผ่น แต่มีการจัดเรียงผลึกแบบสุ่ม ไม่มีลักษณะที่แน่นอนและพบว่าผลึกที่ได้มีขนาดอนุภาค ลดลงจากระดับไมโครเมตรไปเป็นระดับนาโนเมตร เมื่อเพิ่มสัดส่วนโมลของกรดซึเตรท ดังแสดงในรูปที่ 2.15 แสดงให้เห็นว่าสัดส่วนโมลของสารตั้งต้นมีผลต่อขนาดของอนุภาค เมื่อศึกษาถึงผลของอุณหภูมิการเผาซินเตอร์ที่มีต่อสมบัติของแคลเซียมโคบอลไทต์ในด้านความเป็นวัสดุเทอร์โมอิเล็กทริก พบว่าค่าสัมประสิทธิ์ซีเบค สภาพนำไฟฟ้า สภาพนำความร้อน และ ค่าฟิเกอร์ออฟเมอร์ิท ขึ้นอยู่กับอุณหภูมิการเผาซินเตอร์ ดังแสดงในรูปที่ 2.16 เมื่อสัดส่วนโมลของกรดซึเตรท (η_{cln}) เพิ่มขึ้นทำให้ขนาดอนุภาคลดลงพื้นที่ผิวสัมผัส และขอบเกรน (grain boundaries) มากขึ้นเป็นผลให้ค่าสัมประสิทธิ์ซีเบค สภาพนำไฟฟ้า สภาพนำความร้อนมีแนวโน้มลดลง แต่ค่าฟิเกอร์ออฟเมอร์ิท จะมีค่าสูงสุด ($4.5 \times 10^{-5} \text{K}^{-1}$) ที่อุณหภูมิ 573 องศาเซลเซียส เมื่อสัดส่วนโมลของกรดซึเตรท 0.64 แสดงให้เห็นว่าโครงสร้างในระดับไมโครเมตรของผลึก แคลเซียมโคบอลไทต์ แสดงสมบัติทางเทอร์โมอิเล็กทริก



รูปที่ 2.15 ภาพถ่าย SEM ของ $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$ เมื่อเผาซินเตอร์ 800 องศาเซลเซียส ที่สัดส่วนโมล (a) 0.2 (b) 0.8 และ (c) 1.0 [1]



รูปที่ 2.16 ผลของอุณหภูมิการเผาซินเตอร์ของ $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$ ที่มีผลต่อสมบัติทางเทอร์โมอิเล็กทริก [1]

- (a) สัมประสิทธิ์ซีเบค (seebeck coefficient;S)
- (b) สภาพการนำไฟฟ้า (electrical conductivity; σ)
- (c) สภาพการนำความร้อน (thermal conductivity;K)
- (d) ฟิกเกอร์ออฟเมริทของ แคลเซียมโคบอลไทด์ที่สัดส่วนโมลต่างๆ

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่นิยมนำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

บทที่ 3

วิธีการดำเนินงานวิจัย

บทนี้จะกล่าวถึงขั้นตอนการดำเนินงานวิจัย ซึ่งจะเป็นขั้นตอนที่เริ่มจากการเตรียมผง ผลึก แคลเซียมโคบอลไทต์ออกไซด์ ($\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$; CCO) ด้วยวิธีปฏิกิริยาของแข็ง (Solid state reaction method) และวิธีตกตะกอนร่วม (Co-precipitation method) รวมไปถึงการตรวจสอบลักษณะเฉพาะของ ผงผลึก $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$ ด้วยเทคนิคต่างๆ โดยจะเริ่มต้นอธิบายตั้งแต่สารเคมี เครื่องมือและอุปกรณ์ กระบวนการเตรียมผงผลึกด้วยวิธีสถานะปฏิกิริยาของแข็ง กระบวนการเตรียมด้วยวิธีตกตะกอนร่วม จากนั้นเป็นการตรวจสอบเอกลักษณ์ด้วยเทคนิคการเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์ (X-ray diffraction spectroscopy; XRD) เทคนิคการดูดกลืนรังสีอินฟราเรด (Fourier transform infrared spectroscopy; FTIR) การตรวจสอบลักษณะทางสัณฐานวิทยาของผงผลึกแคลเซียมโคบอลไทต์ออกไซด์ ด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด (Scanning electron microscope; SEM) และตรวจสอบสมบัติทางเทอร์โมอิเล็กทริกด้วยเครื่องมือ ZEM-3 และ Laser Flash พร้อมทั้งตรวจวัดค่าสภาพคล่องของพาหะ และความหนาแน่นพาหะ ด้วยเครื่องฮอลล์เอฟเฟค (Hall effect)

3.1 สารเคมีที่ใช้ในงานวิจัย

- 3.1.1 แคลเซียมคาร์บอเนต (CaCO_3) ความบริสุทธิ์ร้อยละ 99% ผลิตโดย Sigma-Aldrich ประเทศเยอรมัน
- 3.1.2 โคบอลต์ออกไซด์ (Co_3O_4) ความบริสุทธิ์ร้อยละ 99% ผลิตโดย Sigma-Aldrich ประเทศเยอรมัน
- 3.1.3 แคลเซียมไนเตรทเตตระไฮเดรต ($\text{Ca}_2(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$) ความบริสุทธิ์ร้อยละ 99.99 ผลิตโดย Sigma-Aldrich ประเทศเยอรมัน
- 3.1.4 โคบอลต์ไนเตรทเฮกซะไฮเดรต ($\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) ความบริสุทธิ์ร้อยละ 99.99 ผลิตโดย Sigma-Aldrich ประเทศเยอรมัน
- 3.1.5 กรดแอมโมเนียม 30% (w/v) ผลิตโดย Carlo erbla regenti
- 3.1.6 กรดออกซาลิก ผลิตโดย Sigma-Aldrich ประเทศเยอรมัน
- 3.1.7 น้ำปราศจากไอออน (Deionize water)
- 3.1.8 แอลกอฮอล์ความบริสุทธิ์ร้อยละ 95 เปอร์เซ็นต์

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

3.7.9 แอลกอฮอล์ความบริสุทธิ์ร้อยละ 100 เปอร์เซ็นต์

3.2 อุปกรณ์และเครื่องมือที่ใช้ในการทดลอง

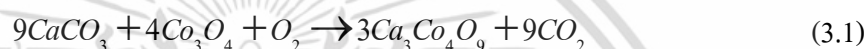
- 3.2.1 บีกเกอร์ขนาด 500 มิลลิลิตร
- 3.2.2 บีกเกอร์ขนาด 100 มิลลิลิตร
- 3.2.3 แท่งแก้วคนสาร
- 3.2.4 ซ้อนตักสารสเตนเลส
- 3.2.5 ซ้อนตักสารพลาสติก
- 3.2.6 กระจกยทึบ
- 3.2.7 กระจกฟรอยด์
- 3.2.8 กระจกยูนิเวอร์ซัลอินดิเคเตอร์
- 3.2.9 แท่งแม่เหล็ก (magnetic bar) ขนาด 2.5 mm
- 3.2.10 กระจกนาฬิกา
- 3.2.11 ปิเปต ขนาด 1 มิลลิลิตร
- 3.2.12 ปิเปต ขนาด 10 มิลลิลิตร
- 3.2.13 ขวดวัดปริมาตร ขนาด 500 มิลลิลิตร
- 3.3.14 ครกหยกสำหรับบดสารเคมี
- 3.2.15 เครื่องชั่งดิจิตอลความละเอียด 0.0001 กรัม ผลิตโดยบริษัท Sartorius
- 3.2.16 เตาแผ่นให้ความร้อน (Hot plate) ผลิตโดยบริษัท Fisher scientific
- 3.2.17 เครื่องปั่นเหวี่ยง (Centrifugal) รุ่น Varispeed ผลิตโดยบริษัท Labquip
- 3.2.18 ตู้อบสารอุณหภูมิ 200 องศาเซลเซียส ผลิตโดยบริษัท Fisher scientific
- 3.2.19 เตาอบสารอุณหภูมิสูงสุด 1200 องศาเซลเซียส ผลิตโดยบริษัท Vecstar
- 3.2.20 เครื่องอินฟราเรดสเปกโทรสโกปี (FT-IR spectrometer) รุ่น Spectrum GX ผลิตโดยบริษัท perkin elmer
- 3.2.21 เครื่องตรวจสอบสารการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ (XRD) รุ่น D8 advance ผลิตโดยบริษัท Siemens
- 3.2.22 กล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด (SEM) ผลิตโดยบริษัท EVO® HD
- 3.2.23 เครื่องตรวจสอบพฤติกรรมทางความร้อน (TGA) รุ่น Pyris ผลิตโดยบริษัท Perkin Elmer

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

- 3.2.24 เครื่อง Zem-3 ผลิตโดยบริษัท Ulvac riko
- 3.2.25 เครื่องวัดสภาพนำความร้อน (Thermal conductivity)
- 3.2.26 เครื่องฮอลล์เอฟเฟค (Hall effect)

3.3 กระบวนการสังเคราะห์ผงผลึก $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$ โดยวิธีปฏิกิริยาของแข็ง (Solid state reaction method)

- 3.3.1 การเตรียมสาร $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$ โดยวิธีปฏิกิริยาของแข็ง เริ่มจากการคำนวณปฏิกิริยาระหว่างแคลเซียมคาร์บอเนต (CaCO_3) กับ โคบอลต์ออกไซด์ (Co_3O_4) ดังสมการต่อไปนี้



- 3.3.2 จากนั้นคำนวณจำนวนของสารที่ใช้ในการทดลองเป็นกรัม โดยให้ปริมาณผลิตภัณฑ์ 20 กรัม ดังตารางที่ 3.1

ตารางที่ 3.1 จำนวนปริมาณสารที่ใช้ในการทดลองโดยวิธีปฏิกิริยาของแข็ง

สูตรเคมี	9CaCO_3	$4\text{Co}_3\text{O}_4$	O_2	$3\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$	9CO_2
มวล โมเลกุล (MW)	100.0869	240.7972	31.9988	499.96138	44.0095
โมล (mol)	0.1200	0.0533	0.0133	0.0400	0.1200
น้ำหนัก (g)	12.0113	12.8435	0.4266	20.0000	5.2815
รวม		25.2814		25.2814	

- 3.3.3 นำกระดาษฟรอยด์ไปวางบนเครื่องซึ่งจิจิตอลความละเอียด 0.0001 ซึ่งสารเคมีที่ได้จากตารางที่ 3.1 โดยใช้สารตั้งต้นเป็นแคลเซียมคาร์บอเนต จำนวน 12.0114 กรัม
- 3.3.4 นำกระดาษฟรอยด์ไปวางบนเครื่องซึ่งจิจิตอลความละเอียด 0.0001 ซึ่งสารเคมีที่ได้จากตารางที่ 3.1 โดยใช้สารตั้งต้นเป็นโคบอลต์ออกไซด์ จำนวน 12.8431 กรัม
- 3.3.5 จากนั้นเทกระดาษฟรอยด์ทั้งสองลงในขวดพลาสติกและใช้เอทานอลฉีดไล่สารที่ติดกระดาษฟรอยด์ให้หมด
- 3.3.6 ทำการบดย่อยสารผสมทั้งสองโดยใส่เม็ดบอลลงไปในบอลมิลแล้วใส่เอทานอลเพิ่มจนเกือบเต็มขวด จากนั้นทำการบดย่อยเป็นเวลา 18 ชั่วโมง ดังรูป

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้าไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้คัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

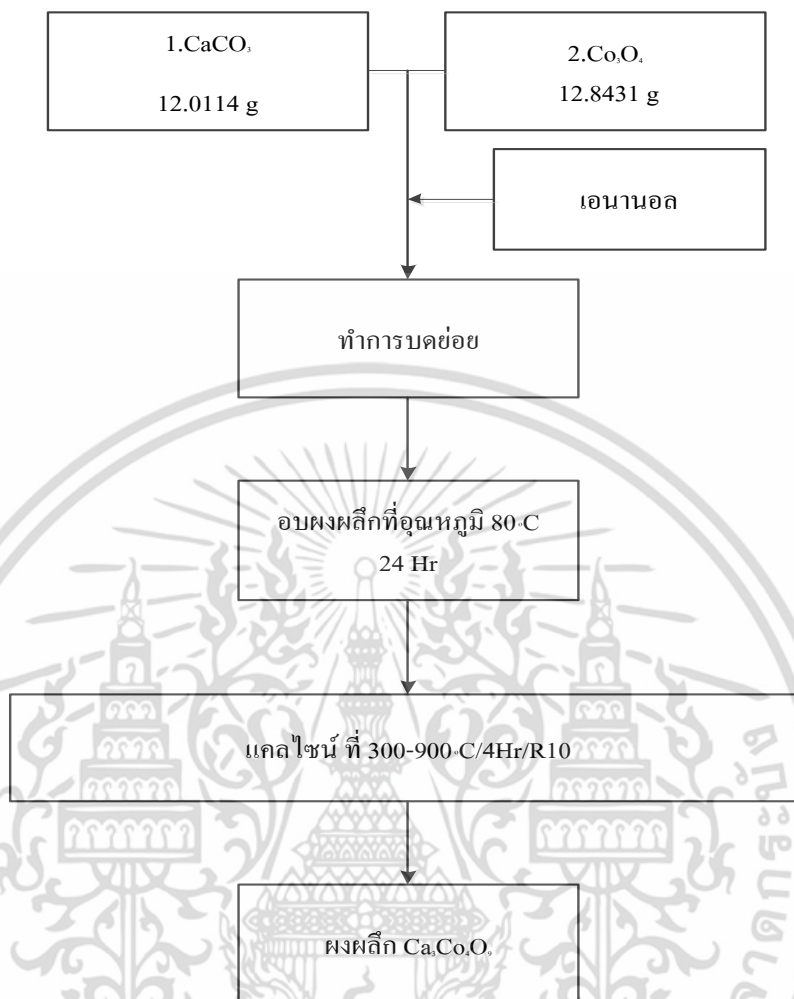


รูปที่ 3.1 แสดงการบดขยสาร $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$

3.3.7 อบสาร 24 ชั่วโมง

3.3.8 นำสาร ไปแบ่งเผาตามอุณหภูมิ 300-900 องศาเซลเซียสเพื่อดูว่าที่อุณหภูมิไหนมีความเป็นผลึก $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$ ที่สุดโดยการนำสารที่ได้จากการเผาไปตรวจสอบสมบัติทางเอกลักษณะ

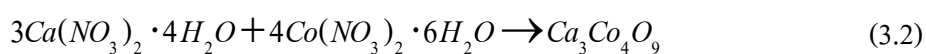
เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้าไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้



รูปที่ 3.2 แผนผังแสดงการเตรียมผงผลึก $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$, โดยวิธีการปฏิกิริยาของแข็ง

3.4 กระบวนการสังเคราะห์ผงผลึก $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$ โดยวิธีการตกตะกอนร่วม (Co-precipitation method)

3.4.1 การเตรียมสาร $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$ โดยวิธีตกตะกอน เริ่มจากการคำนวณปฏิกิริยาระหว่างแคลเซียมไนเตรทเตตระไฮเดรตกับโคบอลต์ไนเตรทเฮกซะไฮเดรตดังสมการต่อไปนี้



เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้าไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

- 3.4.2 จากนั้นคำนวณจำนวนของสารที่ใช้ในการทดลองเป็นกรัม โดยให้ปริมาณผลิตภัณฑ์ 5.0000 กรัม ดังตารางที่ 3.2

ตารางที่ 3.2 จำนวนปริมาณสารที่ใช้ในการทดลองโดยวิธีปฏิกิริยาของแข็ง

สูตรเคมี	$3(\text{Ca}_2(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O})$	$4(\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O})$	$\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$
มวลโมเลกุล	236.1489	291.0346	499.9614
โมล	0.0300	0.0400	0.0100
กรัม	7.0850	11.6422	5.0000

- 3.4.3 เตรียมสารละลายแคลเซียมไนเตรตเตรอะไฮเดรท ความเข้มข้น 0.5 โมล/ลิตร ตามขั้นตอนต่อไปนี้

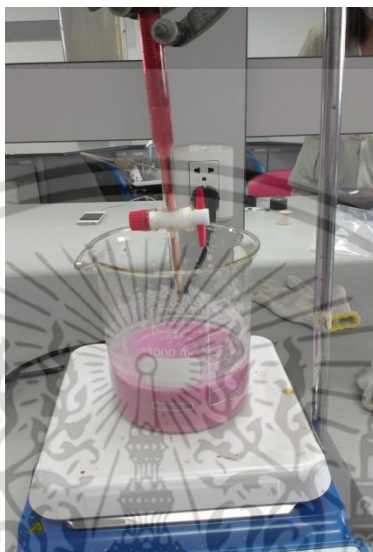
- (1) ทำการชั่งแคลเซียมไนเตรตเตรอะไฮเดรท ใส่บีกเกอร์ขนาด 100 มิลลิลิตร ที่แห้งสนิท ตามสัดส่วนที่คำนวณไว้ด้วย เครื่องชั่งดิจิตอลความละเอียด 0.0001
- (2) เทน้ำปราศจากไอออนปริมาตร 70 มิลลิลิตร ลงในบีกเกอร์ที่ชั่งสารไว้
- (3) นำไปปั่นจนจนสารละลายผสมเป็นเนื้อเดียวกันทั้งหมด

- 3.4.4 เตรียมสารละลายโคบอลต์ไนเตรตเฮกซะไฮเดรท ตามขั้นตอนในข้อ 3.4.3 (1)-(3) โดยเปลี่ยนจากแคลเซียมไนเตรตเตรอะไฮเดรทเป็นโคบอลต์ไนเตรตเฮกซะไฮเดรท

- 3.4.5 เตรียมแอมโมเนียมออกซาลेटความเข้มข้น 7.7 โมล/ลิตร ตามขั้นตอนต่อไปนี้

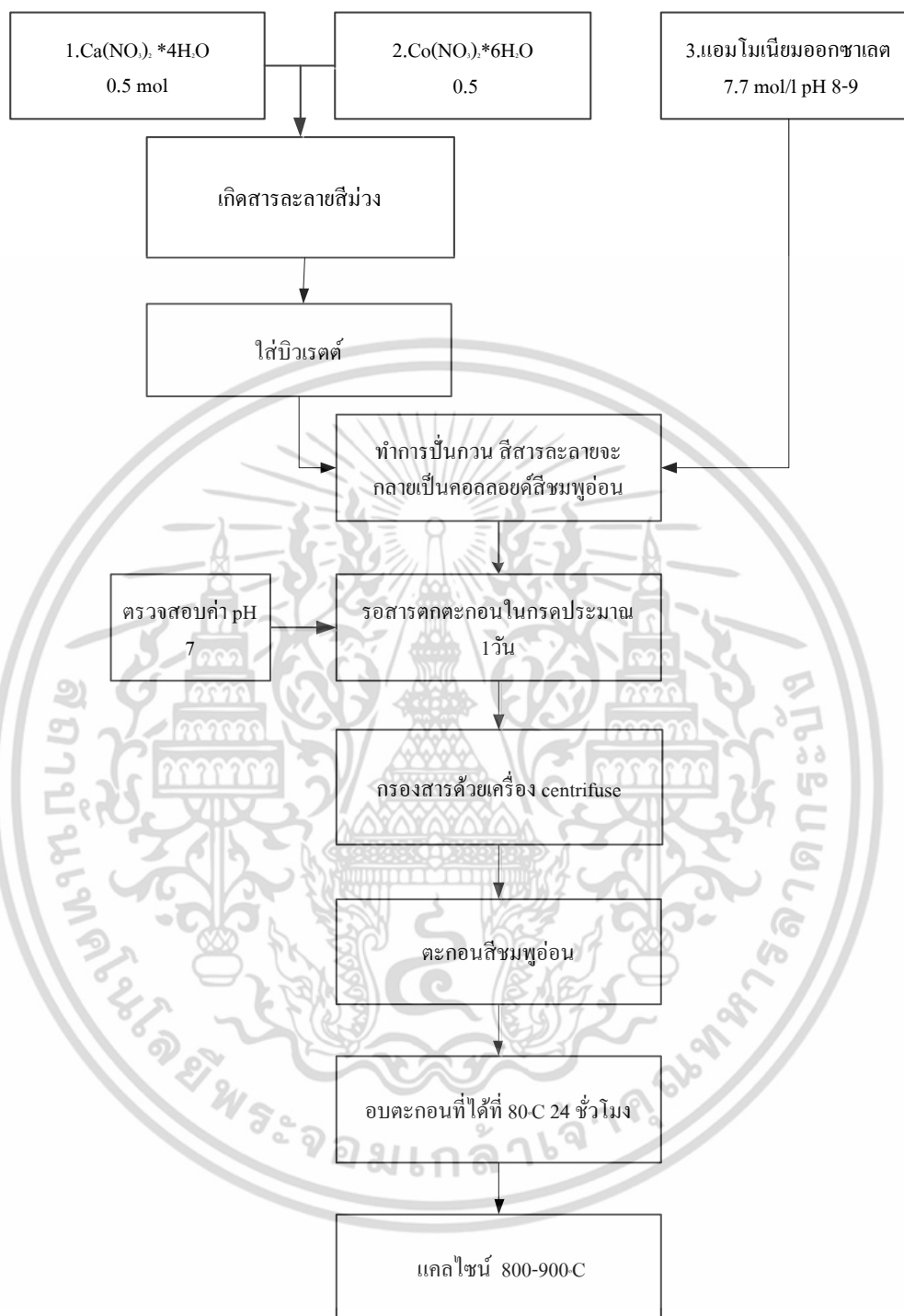
- (1) ทำการตวงแอมโมเนียมออกซาลेटใส่บีกเกอร์ขนาด 100 มิลลิลิตร ที่แห้งสนิท ตามสัดส่วนที่คำนวณไว้ด้วย
- (2) ทำการชั่ง กรดออกซาลิกความเข้มข้น 0.5 ใส่นบีกเกอร์ 100 มิลลิลิตร ที่แห้งสนิท ตามสัดส่วนที่คำนวณไว้ด้วย
- (3) ใส่แอลกอฮอล์บริสุทธิ์ลงไป 220 มิลลิลิตร พร้อมทั้งใส่ 1 และ 2 ลงในบีกเกอร์ 1000 มิลลิลิตรเพื่อเกิดเป็นแอมโมเนียมออกซาลेट ที่มีค่า pH 8-9

- 3.4.6 หลังจากที่ได้ย้อมแอมโมเนียมออกซาลेटแล้ว ทำการไตเตรทสาร โดยปล่อยให้บิวเรตต์ที่มีสารตั้งต้นอยู่หยดมาทีละหยดในบีกเกอร์ที่มีแอมโมเนียมออกซาลेटอยู่พร้อมทั้งปั่นกวนไปด้วย จนกว่าสารตั้งต้นที่อยู่ในบิวเรตต์จะหมด โดยการรจัดอุปกรณ์ดังรูปที่ 3.3



รูปที่ 3.3 การจัดอุปกรณ์สำหรับวิธีตกตะกอนร่วม

- 3.4.7 นำกระดาษฟรอยด์ปิดทิ้งไว้หนึ่งวันหลังจากนั้นจึงทำการปั่นเหวี่ยงด้วยเครื่องปั่นเหวี่ยงและทำการเอาสารออกใส่จานเพาะเชื้อ
- 3.4.8 จากนั้นนำไปอบแห้งรอการเผาไล่อุณหภูมิ 800 องศาเซลเซียส ถึง 900 องศาเซลเซียส และตรวจสอบสมบัติทางเคมี



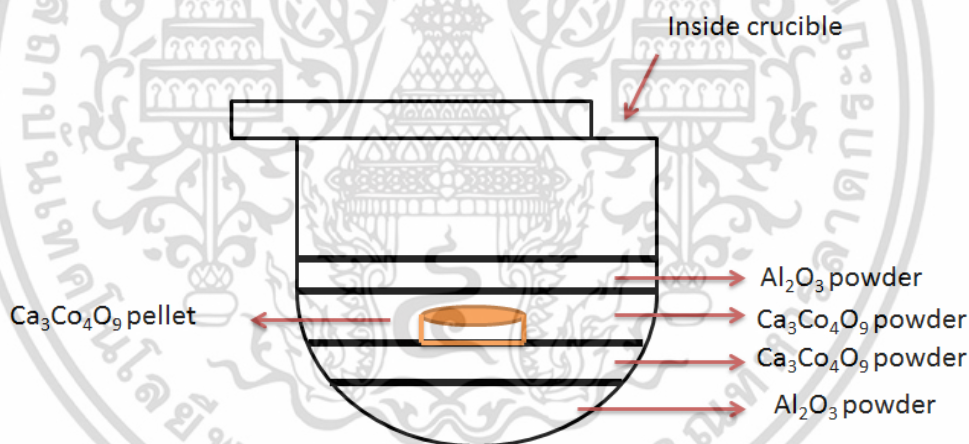
รูปที่ 3.4 แผนผังแสดงการเตรียมผงผลึก $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$ โดยวิธีการตกตะกอน

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

3.5. การขึ้นรูปเซรามิกส์

หลังจากการเตรียมผงผลึก $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$ โดยวิธีการเตรียมทั้งสองแล้วจะทำการอัดเม็ดเซรามิกส์ ดังนี้

- 3.5.1 เตรียมผงเซรามิกส์ $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$ ซึ่งประมาณ 1 กรัม
- 3.5.2 ทำผงผลึกที่ซั่งได้มาใส่ครกบด และหยด Polyvinyl alcohol 5 % (PVA) 1 หยดเพื่อช่วยในการกดอัดทำให้เม็ดเซรามิกส์แน่นขึ้น และทำการบดผสมกัน
- 3.5.3 เมื่อบดเสร็จแล้วนำมาใส่บดอัดขนาดเส้นผ่านศูนย์กลาง 12 mm และนำไปอัดด้วยแรงประมาณ 10 กิโลปาสคาล (Kpa)
- 3.5.4 นำเม็ดที่ได้ไปใส่คูซิเบิลเพื่อเตรียมเผา โดยภายในคูซิเบิลให้ใส่ผงอะลูมินาเป็นฐานรอง เพื่อให้ความร้อนกระจายทั่วถึงจากนั้นใส่ผง $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$ เพื่อให้กลบผงอะลูมินาจากนั้นวางเม็ดเซรามิกส์ลงไป และกลบด้วยผง $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$ และอะลูมินาตามลำดับดังแสดงในรูป แล้วจึงนำไปเผาซินเตอร์



รูปที่ 3.5 การจัดเรียงตัวอย่างสำหรับกระบวนการเผาซินเตอร์

หมายเหตุ การอัดแบบแท่งจะเปลี่ยนบล็อกเป็นแบบแท่งขนาด 3มิลลิเมตร X 5มิลลิเมตร และทำการเตรียมเหมือนกันแต่เปลี่ยนน้ำหนัก 1.2 กรัม แทน 1 กรัม

3.6 การวิเคราะห์การเปลี่ยนแปลงน้ำหนักของสารโดยอาศัยคุณสมบัติทางความร้อน (TGA)

TGA เป็นเทคนิคที่ใช้วิเคราะห์ความเสถียรของวัสดุ โดยเฉพาะพอลิเมอร์เมื่อได้รับความร้อน โดยการวัดน้ำหนักของวัสดุที่เปลี่ยนแปลงในแต่ละช่วงอุณหภูมิด้วยเครื่องชั่งที่มีความไวสูง [36,37] เทคนิคนี้เหมาะสำหรับการวิเคราะห์การเปลี่ยนแปลงสภาพของวัสดุที่เกี่ยวข้องกับการดูดซับแก๊สหรือระเหยของน้ำ การตกผลึก (Crystallization) อันเนื่องมาจากการเปลี่ยนเฟส การแตกตัวของวัสดุ (Decomposition) ศึกษาการเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชันและรีดักชัน หรือ ปริมาณสารสัมพันธ์ (Stoichiometry) ในการวิเคราะห์ตัวอย่างซึ่งจะใช้ $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$ ที่ได้จากการสังเคราะห์ทั้งสองวิธี โดยตัวอย่างที่เป็นผงหลังการเตรียม จะถูกวางบนจานขนาดเล็ก ดังรูปที่ 3.6 ซึ่งเชื่อมต่อกับเครื่องชั่งละเอียดที่มีความไวต่อการเปลี่ยนแปลงสูง โดยที่ทั้งหมดจะอยู่ในเตาที่สามารถควบคุมอุณหภูมิและบรรยากาศได้ บรรยากาศภายในอาจจะเป็นแก๊สเฉื่อย เช่น ไนโตรเจน หรือแก๊สที่มีความว่องไว เช่น อากาศ หรือ ออกซิเจน โดยน้ำหนักของตัวอย่างที่เปลี่ยนแปลงจะเกิดขึ้นที่อุณหภูมิเฉพาะของสารแต่ละชนิด โดยน้ำหนักที่หายไปนั้นเกิดมาจากการระเหย การย่อยสลาย หรือการเกิดปฏิกิริยาต่างๆ



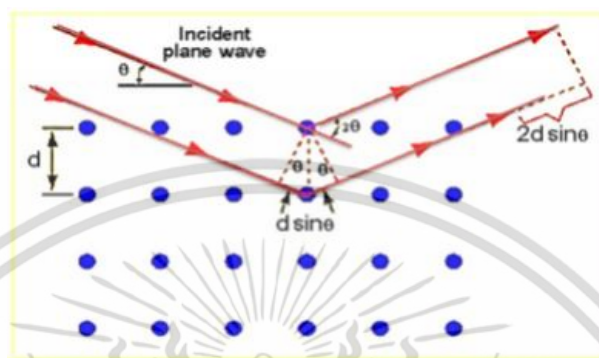
รูปที่ 3.6 เครื่องชั่งความไวสูง TGA [37]

3.7 การตรวจสอบเอกลักษณ์โดยเทคนิคการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ (XRD)

หลังจากนั้นนำแคลเซียมโคบอลไทต์ออกไซด์ที่ได้จากการสังเคราะห์ทั้งสองวิธีไปทำการศึกษาพฤติกรรมของการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ เป็นเทคนิคที่มีการใช้กันแพร่หลายในการวิเคราะห์วัสดุต่างๆ

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้คัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

โดยสามารถใช้ในการวิเคราะห์ทดสอบชนิดปริมาณคุณภาพของสารประกอบแบบผลึกต่างๆในชั้นงานได้โดยอาศัยหลักการเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์เมื่อลำรังสีตกกระทบวัตถุหรืออนุภาคจะเกิดการหักเหของลำรังสีสะท้อนออกมาทำมุมกับระนาบของอนุภาคเท่ากับมุมของลำรังสีตกกระทบดังรูปที่ 3.7



รูปที่ 3.7 การเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์ในผลึก [38]

จากรูปที่ 3.7 สามารถอธิบายความสัมพันธ์ได้จากสมการกฎของแบรกก์ (Bragg's Law) [38-39,47] คือ

$$2d_{hkl} \sin\theta = n\lambda \quad (3.3)$$

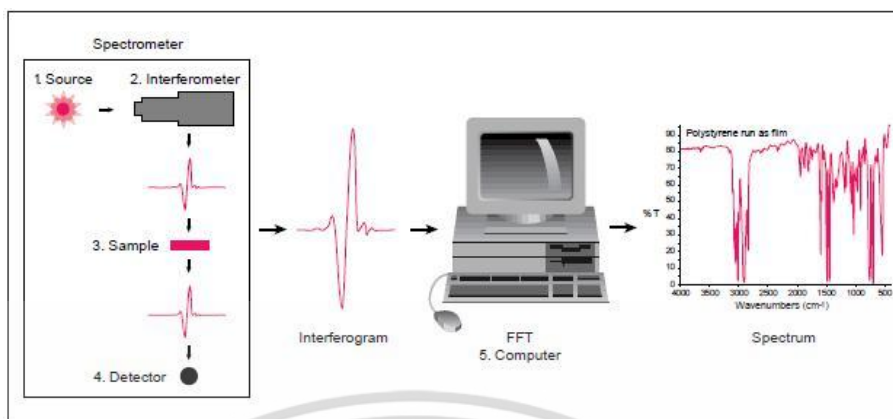
เมื่อ λ คือ ความยาวคลื่น หน่วย นาโนเมตร (nm)
 n คือ ลำดับการสะท้อน
 d_{hkl} คือ ระยะห่างระหว่างระนาบ หน่วย เมตร (m)

ในการวิเคราะห์โครงสร้างผลึกของสารประกอบและแร่สามารถแยกแยะประเภทและชนิดของวัสดุที่พบในธรรมชาติว่ามีรูปแบบโครงสร้างผลึกแบบใดหรือจำแนกได้ว่าวัสดุที่พบเห็นนั้นเป็นธาตุชนิดใดโดยทำการวัดค่าความเข้มของรังสีที่สะท้อนออกมาที่มุมต่างๆเปรียบเทียบกับข้อมูลมาตรฐานที่ทำการตรวจวัดโดยองค์กร JCPDs (Joint committee on powder diffraction standard) เนื่องจากสารประกอบแต่ละชนิดมีรูปแบบโครงสร้างผลึกแตกต่างกันและระยะห่างระหว่างระนาบของอะตอมที่จัดเรียงกันอย่างเป็นระเบียบก็แตกต่างกันไปขึ้นอยู่กับขนาดและประจุของอะตอมสารประกอบแต่ละชนิดจะมีรูปแบบ (XRD pattern) เฉพาะตัวเปรียบเช่นเดียวกับลายนิ้วมือของคนที่แตกต่างกันจากหลักการทำงานของเครื่องจะมีการนำมาใช้ประโยชน์ในการวิเคราะห์วัสดุที่มีสูตรโครงสร้างทางเคมี

เหมือนกันแต่มีโครงสร้างผลึกต่างกัน โดยในงานวิจัยนี้ทำการศึกษาผลการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ ในช่วงมุม 5-80 องศา และทำการวัดมุม 0.02 องศาต่อวินาที ที่อุณหภูมิ 25 องศาเซลเซียส

3.8 การตรวจสอบเอกลักษณ์ด้วยเครื่องฟูเรียทรานฟอร์มอินฟราเรดสเปกโตรมิเตอร์ (Fourier transform infrared spectrometer(FT-IR))

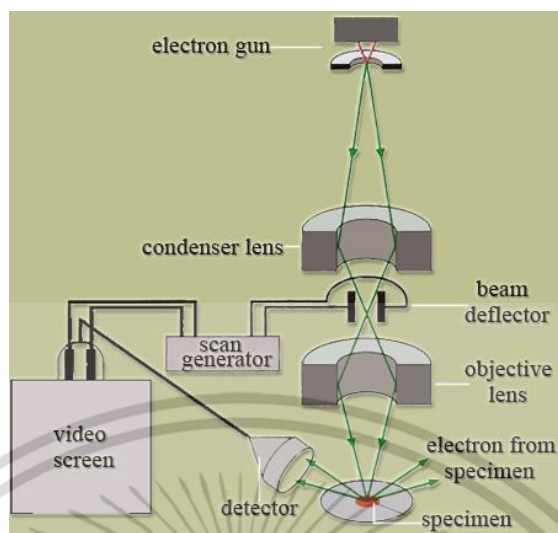
หลังจากเตรียมสารเสร็จก็จะนำผง $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$ ก็จะนำมาทำการตรวจวัดโดยเครื่อง FTIR ซึ่งเป็นเทคนิคหนึ่งที่ใช้ในการจำแนกประเภทของสารอินทรีย์ และพันธะเคมีใน โมเลกุล โดยทำการตรวจวัด การดูดกลืนรังสีอินฟราเรดของตัวอย่างที่ความถี่ต่างๆ ซึ่งเป็นลักษณะเฉพาะตัวของแต่ละพันธะ [40-41] เริ่มจากนำผงแคลเซียมโคบอลไทต์ มาบดรวมผสมให้กันกับโพแทสเซียมโบรไมด์ (KBr) ที่อบแห้งแล้ว จากนั้นใส่ลงในแม่พิมพ์ แล้วจึงนำเข้าเครื่องอัดเม็ด ภายใต้ความดัน 10^4 กิโลกรัมต่อตารางเมตร นาน 3 นาที แล้วจึงนำเม็ดโพแทสเซียมโบรไมด์ (KBr) ออกจากแม่พิมพ์ โดยนำเครื่องอัดเพื่อถอดออกจากแม่พิมพ์ จะได้เม็ดโพแทสเซียมโบรไมด์ที่โปร่งแสง จากนั้นนำไปตรวจสอบเอกลักษณ์โดยใช้เครื่องอินฟราเรดสเปกโตรสโกปี ช่วงของรังสีอินฟราเรดที่ใช้ประโยชน์ในการวิเคราะห์ทางเคมีได้แก่ อินฟราเรดช่วงกลาง (Middle IR) เนื่องจากรังสีอินฟราเรดมีพลังงานค่อนข้างต่ำ เมื่อโมเลกุลของสารดูดกลืนรังสีอินฟราเรดเข้าไปจะทำให้พันธะใน โมเลกุลเกิดการสั่นและการหมุน ทำให้เกิดการเปลี่ยนแปลง ของโมเลกุล การที่โมเลกุลจะดูดกลืนรังสีอินฟราเรดได้นั้นความถี่ของรังสีอินฟราเรดต้องเท่ากับความถี่การสั่นของโมเลกุลของสารนั้นๆ ซึ่งสารอินทรีย์แต่ละชนิดจะมีค่าความถี่ของการสั่นที่จำเพาะและแตกต่างกันไปทำให้สามารถนำเทคนิคนี้มาใช้ในการวิเคราะห์โครงสร้างและชนิดของสารอินทรีย์ได้ การแสดงผลที่ได้จากการวิเคราะห์ด้วยเทคนิคนี้แสดงเป็นความสัมพันธ์ระหว่างความยาวคลื่น (Wave number) กับการส่งผ่านของแสง (Transmittance) ซึ่งเรียกว่าอินฟราเรดสเปกตรัม (Infrared spectrum) ซึ่งจะทำการศึกษาในช่วงเลขคลื่น $4000-400 \text{ cm}^{-1}$ ที่จัดเป็นแสงอินฟราเรดช่วงกลาง ซึ่งมีความยาวคลื่น 2.5-50 ไมโครเมตร ซึ่งในช่วงนี้จะมีค่าตรงกับความถี่ของพันธะใน โมเลกุลทำให้เกิดการดูดกลืนแสงและเป็นช่วงที่แสดงเอกลักษณ์ (Finger print) ของโครงสร้างโมเลกุล โดยการทำงานจะแสดงในรูปแบบที่ 3.8



รูปที่ 3.8 การทำงานของเครื่อง FTIR [42]

3.9 การตรวจสอบสัณฐานวิทยาด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด (scanning electron microscope, SEM)

นำ $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$ ที่ได้จากการสังเคราะห์ทั้งสองวิธีไปทำการศึกษาสัณฐานวิทยาด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราดซึ่งจะใช้ทั้งแบบผงและแบบเม็ดไปวิเคราะห์หลักการการทำงานของเครื่องกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด จะประกอบด้วยแหล่งกำเนิดอิเล็กตรอนซึ่งทำหน้าที่ผลิตอิเล็กตรอนเพื่อป้อนให้กับระบบ โดยกลุ่มอิเล็กตรอนที่ได้จากแหล่งกำเนิดจะถูกเร่งด้วยสนามไฟฟ้า จากนั้นกลุ่มอิเล็กตรอนจะผ่านเลนส์รวบรวมรังสี (Condenser lens) เพื่อให้กลุ่มอิเล็กตรอนกลายเป็นลำอิเล็กตรอน ซึ่งสามารถปรับให้ขนาดของลำอิเล็กตรอนใหญ่หรือเล็กได้ตามต้องการ หากต้องการภาพที่มีความคมชัดจะปรับให้ลำอิเล็กตรอนมีขนาดเล็ก หลังจากนั้นลำอิเล็กตรอนจะถูกปรับระยะโฟกัสโดยเลนส์ใกล้วัตถุ (Objective lens) ลงไปบนผิวชิ้นงานที่ต้องการศึกษา [43-44] หลังจากลำอิเล็กตรอนถูกกราดลงบนชิ้นงานจะทำให้เกิดอิเล็กตรอนทุติยภูมิ (Secondary electron) ขึ้นซึ่งสัญญาณจากอิเล็กตรอนทุติยภูมินี้จะถูกบันทึก และแปลงไปเป็นสัญญาณทางอิเล็กทรอนิกส์ และถูกนำไปสร้างเป็นภาพบนจอโทรทัศน์ต่อไปและสามารถบันทึกภาพจากหน้าจอโทรทัศน์ได้เลย ดังแสดงในรูป 3.9



รูปที่ 3.9 หลักการทำงานของเครื่อง SEM [43]

3.10 การวัดสัมประสิทธิ์ซีเบคและสภาพต้านทานไฟฟ้า

นำผลึกที่ได้ไปทำการอัดเม็ดเป็นแท่งสี่เหลี่ยมและเผาซินเตอร์ ค่าสัมประสิทธิ์ซีเบค (S) และสภาพการต้านทานไฟฟ้า (r) จะถูกวัดโดยระบบ ZEM รุ่น 2 ของ ULVAC-RIKO ดังรูปที่ 3.10 โดยในการดำเนินการสามารถควบคุมอุณหภูมิได้จากช่วงอุณหภูมิห้องถึง 500 เคลวิน ภายในระบบบรรยากาศฮีเลียมที่ความดันต่ำ

3.10.1 หลักการทำงานของเครื่อง ZEM-3 ในการวัดสัมประสิทธิ์ซีเบค (Seebeck coefficient)



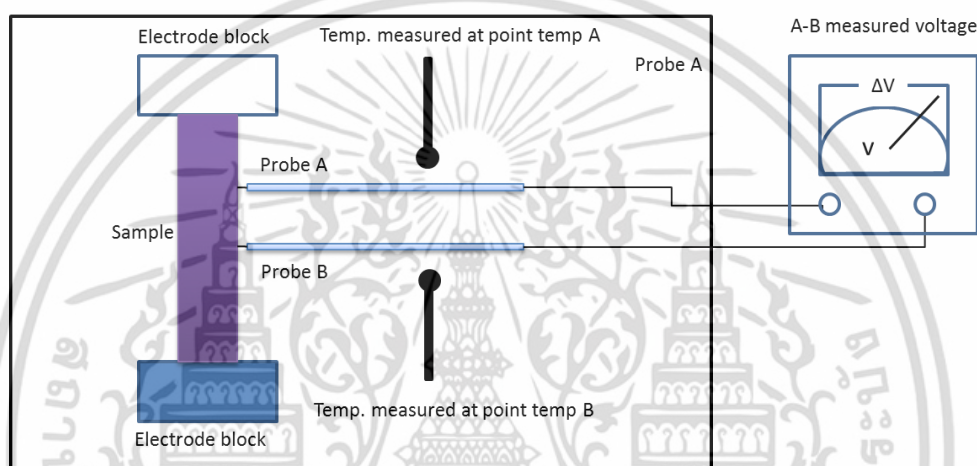
รูปที่ 3.10 เครื่อง ZEM-3 ULVAC [45]

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้าไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

สัมประสิทธิ์ซีเบค จะเป็นการวัดค่า แรงเคลื่อนไฟฟ้า โดยอาศัยความสัมพันธ์ [6,28]

$$\text{แรงเคลื่อนไฟฟ้า} = \frac{\Delta V}{\Delta T} \quad (3.4)$$

เมื่อ ΔV คือ ความต่างศักย์ไฟฟ้า หน่วย โวลต์ (V)
 ΔT คือ อุณหภูมิที่ต่างกันหน่วย เคลวิน (K)



รูปที่ 3.11 โค้ดแกรมในการวัดค่าสัมประสิทธิ์ซีเบค

โดยหลักการวัดเราจะนำสารตัวอย่างไปอัดเป็นแท่งสี่เหลี่ยมขนาด จากนั้นระบบจะจ่ายกระแสไฟที่ขั้วอิเล็กโทรดด้านหนึ่งเพื่อให้เกิดความแตกต่างระหว่างอุณหภูมิ จากนั้นระบบจะวัดค่าความต่างศักย์ออกมา ในรูปที่ 3.11 สัมประสิทธิ์ซีเบคจะถูกหาได้จากความสัมพันธ์

$$\text{แรงเคลื่อนไฟฟ้า} = \frac{\Delta V}{Temp.B - Temp.A} \quad (3.5)$$

สัมประสิทธิ์ซีเบคเป็นบวกและลบจะได้จากเครื่องหมายบวก และ ลบตามลำดับ โดยในการวัดอุณหภูมิจะได้มาจากความสัมพันธ์

$$\text{การวัดอุณหภูมิ} = \frac{Temp.B - Temp.A}{2} \quad (3.6)$$

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

ซึ่งจะใช้โปรแกรมในการคำนวณหาค่าซีเบคโดยอ้างอิงจากหลักการดังกล่าว

3.10.2 หลักการทำงานของเครื่อง ZEM- 3 ในการวัดสภาพต้านทานไฟฟ้า

ในระบบการวัดค่าสภาพต้านทานไฟฟ้า โดยหลักการวัดระบบจะวัดความต้านทานของตัวอย่าง ดังรูปที่ 3.12 โดยการป้อนกระแสเข้าไปแต่ละกระแสที่ป้อนเข้าไปจะวัดเทียบกับ ตัวต้านทานอ้างอิง และความต่างศักย์อ้างอิง ทำให้สามารถรู้ค่าความต้านทานของตัวอย่างได้ในความต้านทาน (R) ในรูปที่ 3.12 จะได้ความสัมพันธ์เป็น

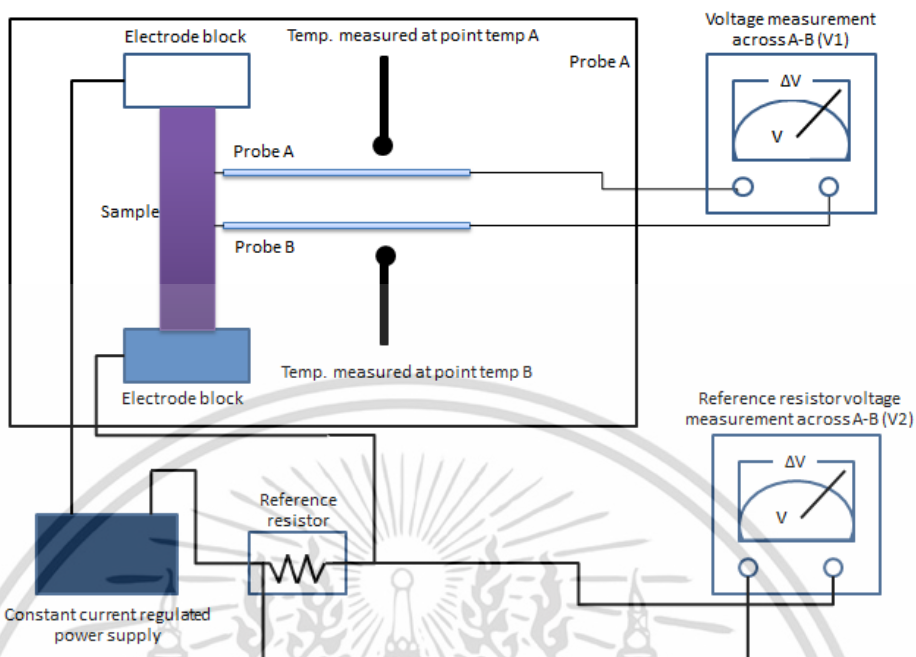
$$R = \frac{V(1)}{V(2)_{ref}} \times R_{ref} \quad (3.7)$$

เมื่อ $V(1)$ คือ การวัดโวลเตจผ่านโพรบ หน่วย โวลต์ (V)
 $V(2)$ คือ โวลเตจของตัวต้านทานอ้างอิง หน่วย โวลต์ (V)
 R_{ref} คือ สภาพต้านทานไฟฟ้า หน่วย โอห์ม เมตร ($\Omega.m$)

ดังนั้น ค่าสภาพความต้านทาน (r) จะได้จาก

$$R = \frac{r \times l_{probe}}{A_{sample}} \quad (3.8)$$

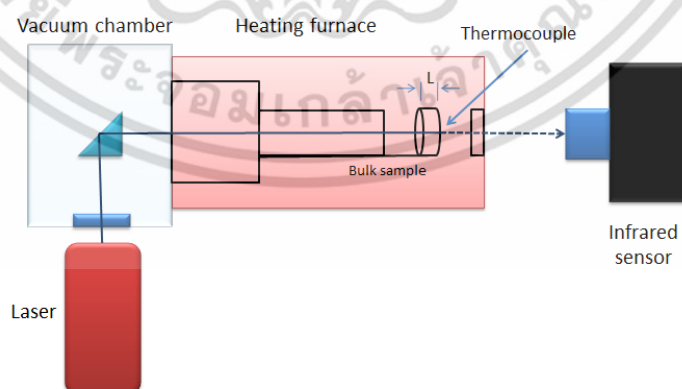
เมื่อ R คือ สภาพต้านทานไฟฟ้า หน่วย โอห์ม เมตร ($\Omega.m$)
 r คือ ความต้านทานของตัวอย่าง หน่วย โอห์ม (Ω)
 l คือ ระยะห่างระหว่างโพรบ หน่วย เมตร (m)
 A คือ พื้นที่หน้าตัดของตัวอย่างหน่วย ตารางเมตร (m^2)



รูปที่ 3.12 โดอะแกรมการวัดค่าสภาพการนำไฟฟ้า

3.11 การวัดสภาพนำความร้อน

การวัดสภาพนำความร้อนจะเป็นการนำเม็ดเซรามิกส์แบบกลมไปทำการวัดโดยใช้วิธีเลเซอร์แฟลช โดยใช้ เครื่อง ULVAC-RIKO, Inc, Yokohama, Japan มีการทำงานดังแสดงในรูปที่ 3.13 ซึ่งจะวัดได้ในช่วงอุณหภูมิ ซึ่งจะวัดที่อุณหภูมิ 50-300 องศาเซลเซียส โดยวิธีเลเซอร์แฟลชเป็นวิธีที่เหมาะสมสำหรับการวัดค่าการกระจายความร้อน (thermal diffusive, D) ของสารตัวอย่าง [45-46]



รูปที่ 3.13 โดอะแกรมการวัดค่าสภาพความร้อน

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้าไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

สามารถเขียนความสัมพันธ์ของการกระจายตัวทางความร้อนได้ดังสมการ

$$D = \frac{1.37d^2}{\pi^2 t_{1/2}} \quad (3.9)$$

เมื่อ d คือ ความหนาแน่นของสารตัวอย่าง หน่วย กรัม (g)
 $t_{1/2}$ คือ เวลาที่อุณหภูมิของสารตัวอย่างนี้ไปถึงครึ่งหนึ่งของอุณหภูมิที่ต้องการ หน่วย วินาที (s)

โดยค่าการกระจายความร้อนมีความสัมพันธ์เป็นไปตาม

$$D = \frac{K}{C_v} \quad (3.10)$$

เมื่อ K คือ สภาพนำความร้อน หน่วย วัตต์ต่อเมตร-เคลวิน ($\text{W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$)
 C_v คือ ความจุความร้อนจำเพาะของสาร ($\text{J}/\text{mol}\cdot\text{K}$)

โดย C_v จะสามารถหาได้พร้อมๆกับการวัด การกระจายความร้อน โดย การให้พัลส์เลเซอร์ที่ทราบกำลังและวัดค่าอุณหภูมิที่เปลี่ยนไปซึ่งจะใช้โปรแกรมคำนวณค่า K ออกมาซึ่งสัมพันธ์กับสมการข้างต้นในวิธีนี้เลเซอร์ที่มีพัลส์สั้น (<1 msec) จะถูกยิงเข้าด้านหนึ่งของวัสดุ หัววัดอินฟราเรดจะตรวจอุณหภูมิที่เพิ่มขึ้นที่ด้านตรงข้าม ซึ่ง การกระจายความร้อน (thermal diffusivity) สามารถคำนวณได้จากกราฟการเปลี่ยนอุณหภูมิตามได้

3.12 การวัดค่าความหนาแน่น

การวัดค่าความหนาแน่นของตัวอย่างจะใช้วิธีอาร์คิมิดีส (Archimedes' method) ซึ่งจะตัวอย่างที่เป็นเม็ดแบบแห้ง (w_1) วัดแบบหมาด (w_2) และแบบเปียก (w_3) โดยจะชั่งในหน่วยกรัมซึ่งสามารถคำนวณค่าความหนาแน่นได้ดังสมการ

$$\rho = \frac{w_1 \rho_w}{w_2 - (w_3 - w_1)} \quad (3.11)$$

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้าไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

เมื่อ ρ	คือ ความหนาแน่นของสารตัวอย่าง หน่วย กรัม(g/cm^3)
W_1	คือ น้ำหนักที่ชั่งแบบแห้ง หน่วย กรัม(g)
W_2	คือ น้ำหนักที่ชั่งแบบหมาด หน่วย กรัม(g)
W_3	คือ น้ำหนักที่ชั่งแบบเปียก หน่วย กรัม(g)
ρ_w	คือ ความหนาแน่นของน้ำหน่วย กรัมต่อลูกบาศก์เซนติเมตร (g/cm^3)

โดยที่ ความหนาแน่นของน้ำสามารถหาได้จาก

$$\rho_w = 1.0017 - 0.002315T \quad (3.12)$$

เมื่อ T คือ อุณหภูมิของน้ำใน หน่วย องศาเซลเซียส ($^{\circ}\text{C}$)

3.13 หลักการเครื่องฮอลล์เอฟเฟค (Hall Effect)

จะใช้เพื่อวัดค่าความหนาแน่นของพาหะประจุ และสภาพคล่องการเคลื่อนที่ โดยปรากฏการณ์ฮอลล์ (Hall Effect) หรือฮอลล์เอฟเฟค เป็นปรากฏการณ์ทางไฟฟ้าที่ค้นพบโดย เอ็ดวิน ฮอลล์ (Edwin Hall) ในปี พ.ศ. 2422 สิ่งที่น่าสนใจพบมีหลักการโดยสรุปดังนี้

แผ่นตัวนำที่มีกระแสไหลผ่านเมื่อมีฟลักซ์แม่เหล็ก (Magnetic Flux) มากกระทำในทิศทางตั้งฉากกับแผ่นตัวนำ จะทำให้เกิดสนามไฟฟ้าหรือแรงดันเรียกว่าแรงดันฮอลล์ (Hall Voltage) ขึ้นที่ตัวนำในทิศทางตั้งฉากกับกระแสและฟลักซ์แม่เหล็ก เมื่อจ่ายกระแสคงที่ให้แก่แผ่นตัวนำจะทำให้กระแสไหลผ่านแผ่นตัวนำอย่างคงที่ โดยอิเล็กตรอนจะเคลื่อนที่จากขั้วลบ ไปขั้วบวก

เมื่อมีฟลักซ์แม่เหล็กมากกระทำกับแผ่นตัวนำในทิศทางตั้งฉากจะทำให้ประจุพาหะ (Charge carrier) ของตัวนำเบี่ยงเบนไปด้านบนของตัวนำ จากรูป ประจุพาหะเป็นอิเล็กตรอนมีประจุเป็นประจุลบ ทำให้ด้านบนของแผ่นตัวนำมีขั้วไฟฟ้าเป็นลบ ส่วนด้านล่างของแผ่นตัวนำจะมีขั้วตรงข้ามกับด้านบน นั่นคือมีประจุบวก เมื่อวัดความต่างศักย์ระหว่างด้านบนกับด้านล่างทำให้ได้แรงดันไฟฟ้าออกมาเป็นแรงดันลบ โดยขนาดของแรงดันที่วัดได้จะขึ้นอยู่กับความหนาแน่นของฟลักซ์แม่เหล็กที่มากกระทำ หากความเข้มสนามแม่เหล็กมากก็จะทำให้เกิดแรงดันมาก และถ้าความเข้มสนามแม่เหล็กน้อย แรงดันก็จะน้อยตามไปด้วย

ส่วนกรณีที่มีการกลับขั้วแม่เหล็กจะทำให้แรงดันเอาต์พุตกลับขั้วกับกรณีที่กล่าวมา ตัวนำที่มีประจุพาหะเป็นอิเล็กตรอนได้แก่ ตัวนำไฟฟ้าทั่วไป สารกึ่งตัวนำชนิดเอ็นส่วนตัวนำที่มีประจุพาหะเป็น

ประกอบได้แก่ สารกึ่งตัวนำชนิดพีปัจจุบันสอลล์เอเฟลจะอยู่ในรูปของวงจรรวมหรือ ไอซี (Integrated circuit) ที่ทำมาจากสารกึ่งตัวนำ เนื่องจากสารกึ่งตัวนำจะให้แรงดันเอาต์พุตสูงกว่าตัวนำไฟฟ้าทั่วไป

ลักษณะการวัดชิ้นงาน ชิ้นงานจะถูกตัดเป็นสี่เหลี่ยมขนาด1x1 เซนติเมตร โดยเครื่องจะทำการปล่อยกระแสไปยังสี่มุม แล้ววัดความต่างศักย์ออกมา จากนั้นโปรแกรมก็จะทำการคำนวณค่า ความหนาแน่นประจุพาหะ ค่าสภาพคล่องการเคลื่อนที่ และค่าสภาพการนำไฟฟ้าได้



บทที่ 4

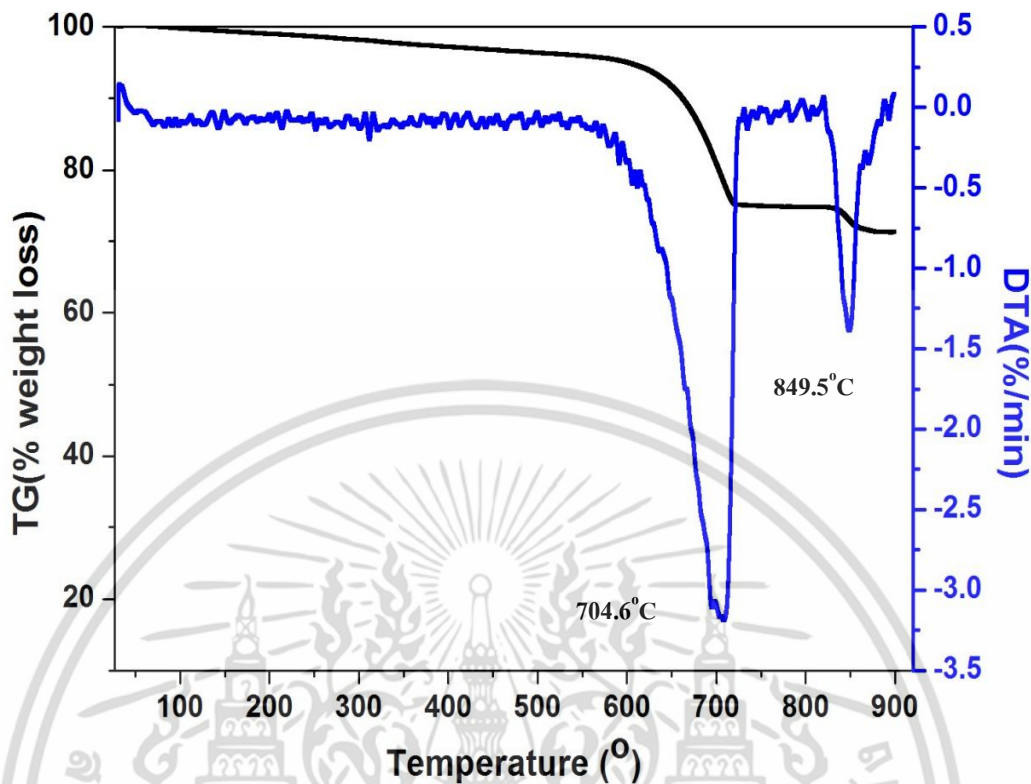
เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้าไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

ผลการวิจัยและอภิปรายผล

ในส่วนของบทที่ 4 จะกล่าวถึงผลการวิจัยและการอธิบายผลการวิจัยที่ได้ทำการศึกษการสังเคราะห์ผงผลึกแคลเซียมโคบอลไทต์ ($\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$; CCO) ด้วยวิธีปฏิกิริยาสถานะของแข็ง (Solid state reaction method) และวิธีตกตะกอนร่วม (Co-precipitation method) จากนั้นนำไปตรวจสอบพฤติกรรมทางความร้อนด้วยเทคนิคด้วยการวิเคราะห์เทอร์โมกราวิตริก (Thermogravimetric analysis ;TGA) ตรวจสอบเอกลักษณ์เฉพาะด้วยเทคนิคการเลี้ยวเบนด้วยรังสีเอกซ์ (x-ray diffraction technique; XRD) และเทคนิคการดูดกลืนรังสีอินฟราเรด (Fourier transform infrared spectroscopy; FTIR) เพื่อทำการศึกษาโครงสร้างผลึกและการเกิดเฟสของผงผลึกแคลเซียมโคบอลไทต์ รวมถึงศึกษาอิทธิพลของอุณหภูมิการเผาแคลไซน์ที่ได้จากวิธีปฏิกิริยาสถานะของแข็ง รวมทั้งศึกษาลักษณะทางสัณฐานวิทยาของอนุภาคแคลเซียมโคบอลไทต์ ที่เตรียมได้ด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องผ่าน (Scanning electron microscope; SEM) และท้ายที่สุดจะทำการศึกษาสมบัติทางเทอร์โมอิเล็กทริกของเซรามิกส์แคลเซียมโคบอลไทต์ โดยจะทำการตรวจวัดซีเบค (Seebeck) สมบัติทางไฟฟ้า (Electrical properties) สมบัติทางความร้อน (Thermal properties) เพื่อนำไปสู่การคำนวณหาค่าฟิกเกอร์ออฟเมอริท (Dimensionless figure of merit) ซึ่งจะทำให้การเปรียบเทียบสมบัติเหล่านี้จากระบบการสังเคราะห์ทั้งสองแบบ โดยในเนื้อหาของบทที่ 4 นั้นจะทำการรายงานผลการสังเคราะห์แคลเซียมโคบอลไทต์ ด้วยวิธีปฏิกิริยาสถานะของแข็ง และวิธีการตกตะกอนร่วม ตามลำดับ

4.1 การสังเคราะห์ผงผลึก $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$ ด้วยวิธีปฏิกิริยาสถานะของแข็ง

การสังเคราะห์ผงผลึก $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$ ทำได้โดยนำสารตั้งต้น CaCO_3 และ Co_2O_3 ทำมาบดขยบรวมกัน โดยใช้เอทานอลเป็นตัวทำละลาย โดยทำการบดขย 18 ชั่วโมง หลังจากนั้นจึงทำการอบสารด้วยอุณหภูมิ 80 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 24 ชั่วโมง จะได้สารตัวอย่างเป็นผงละเอียด สีเทา ซึ่งเรียกผงตัวอย่างที่สังเคราะห์ได้เมื่อยังไม่ผ่านกระบวนการแคลไซน์นี้ว่า ผงตัวอย่างก่อนการแคลไซน์ (as-prepared) ไปตรวจสอบพฤติกรรมทางความร้อน (TGA) เพื่อกำหนดช่วงอุณหภูมิในการเผาแคลไซน์ที่ทำให้เกิดโครงสร้างที่สมบูรณ์ต่อไป ซึ่งจะแสดงดังรูป 4.1



รูปที่ 4.1 กราฟการสลายตัวทางความร้อน (TG/DTA) ของ ผงผลึก $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$ โดยวิธีปฏิบัติการของแข็ง

จากรูปที่ 4.1 พบว่าเมื่อนำผงหลังเตรียมแบบวิธีปฏิบัติการของแข็งจะพบว่าการสูญเสียน้ำหนักมีในช่วงอุณหภูมิ 702.3-885.6 องศาเซลเซียส ซึ่งจากกราฟจะแบ่งการการสลายตัวทางความร้อน 2 ช่วง คือ 597.0-722.8 องศาเซลเซียส จะเป็นการสูญเสียของ CO_2 โดยในช่วงแรกมีการสลายตัวของน้ำหนักคิดเป็นร้อยละ 24.7% หรือ 7.7 โมลของ CO_2 และช่วงที่สองมีการสลายตัวของน้ำหนักของ CO_2 คิดเป็นร้อยละ 4.1% หรือ 1.3 โมลของ CO_2 โดยในกราฟ DTG จะเห็นว่า มีพีคปรากฏอยู่ 2 พีค คือ 704.6 องศาเซลเซียส และ 849.5 องศาเซลเซียส โดยผลรวมการสลายตัวของน้ำหนักทั้งหมดคิดเป็นร้อยละ 28.8% หรือ 9 โมลของ CO_2 ซึ่งพบว่ามีค่าใกล้เคียงกับทฤษฎีที่คำนวณได้จากสมการที่ 3.1

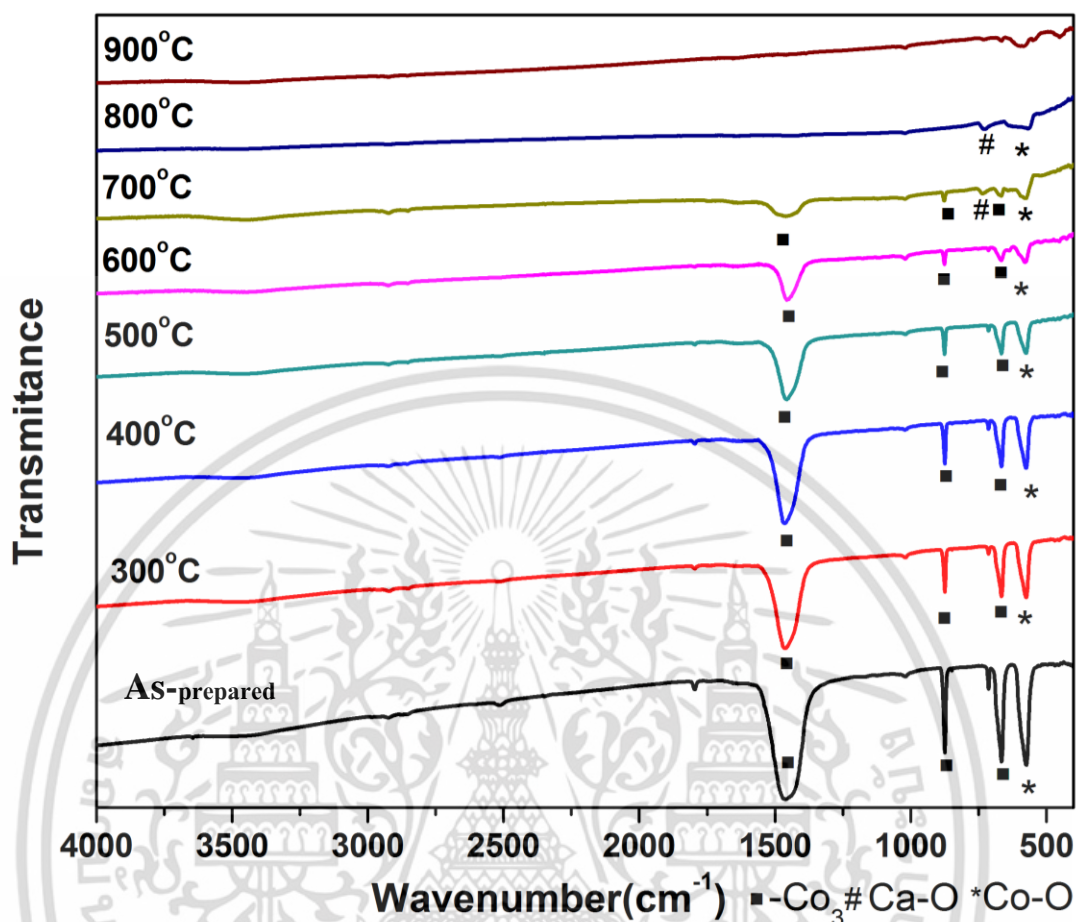
โดยพบว่าจากทฤษฎีมีการสูญเสียน้ำหนักทั้งหมดคิดเป็นร้อยละ 26.4% หรือ 9 โมลของ CO_2 ซึ่งมีค่าใกล้เคียงกับกราฟ โดยจากรายงานการวิจัยของ N. Prasetsopha [58] ก็ได้ทำการศึกษาการสลายตัวของ $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$ จากสารตั้งต้น CaCO_3 และ Co_3O_4 ซึ่งมีผลรวมการสลายตัวของน้ำหนักทั้งหมดคิดเป็นร้อยละ 25% โดยจากกราฟจะพบว่าจะเกิดการสิ้นสุดปฏิกิริยาในช่วง 800-900 องศาเซลเซียสจึง

สามารถเลือกช่วงควบคุมการเผาแคลไซน์ได้ที่อุณหภูมิระหว่าง 800-900 องศาเซลเซียส ซึ่งจะเป็นอุณหภูมิที่ทำให้ได้ผลึกเฟสเดี่ยว $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$ และจากงานวิจัยอื่นจะแสดงดังตารางที่ 4.1

ตารางที่ 4.1 การเปรียบเทียบอุณหภูมิในการสลายตัวของ $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$ กับงานวิจัยอื่น

วิธีการสังเคราะห์	สารตั้งต้น	อุณหภูมิการสลายตัวของสาร ของ $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$ (°C)
ไฮโดรเทอร์มัล [29]	$(\text{CH}_3\text{COO})_2\text{Ca} \cdot x\text{H}_2\text{O} + (\text{CH}_3\text{COO})_2\text{Co}$ $4\text{H}_2\text{O}$	599.8-899.8
โซลเจล [49]	$\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O} + \text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	800 -900
ปฏิกิริยาสถานะของแข็ง [53]	$\text{CaCO}_3 + \text{CoCO}_3 - x\text{H}_2\text{O}$	850-900
ปฏิกิริยาสถานะของแข็ง (งานวิจัย)	$\text{CaCO}_3 + \text{Co}_3\text{O}_4$	800-850

จากตารางที่ 4.1 พบว่าอุณหภูมิการสลายตัวของสารตั้งต้นมีค่าต่างกันเนื่องจาก ทั้งวิธีการสังเคราะห์ที่ต่างกัน วิธีจึงทำให้อุณหภูมิการสลายตัวต่างกันเล็กน้อย จากนั้นจึงนำผลึกที่สังเคราะห์ได้นี้มาทำการแคลไซน์ที่อุณหภูมิ 300-900 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 4 ชั่วโมงเพื่อศึกษาผลของอุณหภูมิต่อการแคลไซน์ โดยใช้อัตราการขึ้น-ลงของอุณหภูมิเท่ากับ 10 องศาเซลเซียส ต่อนาที ได้ผลึกซึ่งมีลักษณะทางภาพเป็นผงละเอียด มีสีดำ และมีการนำผลึกที่สังเคราะห์มาทำการตรวจสอบหมู่ฟังก์ชันต่างๆขององค์ประกอบที่เกิดขึ้นด้วยเทคนิคฟูเรียร์ ทรานสฟอร์ม อินฟราเรด สเปกโตรสโกปี (FT-IR spectroscopy) เพื่อเป็นการช่วยสนับสนุนการเกิดเฟสที่เกิดขึ้นในแต่ละอุณหภูมิการเผาแคลไซน์ โดยทำการนำผงตัวอย่างทั้งที่ยังไม่ผ่านการแคลไซน์ (as-prepare) และผ่านการแคลไซน์ที่อุณหภูมิ 300-900 องศาเซลเซียส มาทำการตรวจสอบเอกลักษณ์ด้วยเครื่องวัดการดูดกลืนรังสีอินฟราเรด (เตรียมตัวอย่างโดยใช้วิธีการบดกับ KBr) โดยทำการตรวจสอบที่บริเวณเลขคลื่น $4,000-400 \text{ cm}^{-1}$ ที่อุณหภูมิห้องได้รูปแบบการดูดกลืนรังสีอินฟราเรด (FT-IR spectrum) ดังแสดงในรูป 4.2



รูปที่ 4.2 รูปแบบการดูดกลืนรังสีอินฟราเรด (FT-IR spectrum) ของผงผลึก แคลเซียม โคบอลไทต์ ที่ยังไม่ผ่านการแคลไซน์ (as-prepare) และที่ผ่านการแคลไซน์ที่อุณหภูมิ 300-900 องศาเซลเซียส

จากรูปที่ 4.2 พบว่ารูปแบบการดูดกลืนรังสีอินฟราเรดพบว่าในช่วงก่อนการเผาแคลไซน์ และที่อุณหภูมิตั้งแต่ 300-600 องศาเซลเซียสปรากฏฟิสิกการสั่นของพันธะคาร์บอนेट [48-49] ปรากฏอยู่ 4 ตำแหน่งที่เลขคลื่น 1430 cm^{-1} , 864 cm^{-1} , 709 cm^{-1} และ 570 cm^{-1} โดยที่เลขคลื่น 570 cm^{-1} เป็นตำแหน่งการสั่นแบบงอของ Co-O (Co-OStretching mode) ซึ่งเป็นตำแหน่งพันธะหลักของ $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$ ส่วนอีกสามตำแหน่งได้แก่ 1430 cm^{-1} , 864 cm^{-1} , 709 cm^{-1} เป็นกลุ่มโมเลกุลของคาร์บอนेटที่เกิดขึ้นนั้นเป็นผลมาจากการหลงเหลืออยู่ของสารตั้งต้น CaCO_3 โดยฟิกลเหล่านี้จะลดลงเมื่ออุณหภูมิแคลไซน์สูงขึ้นเนื่องจากที่อุณหภูมิสูงขึ้นสารตั้งต้นเหล่านี้จะลดลงและเริ่มทำปฏิกิริยาจนเกิดสารใหม่ในอุณหภูมิแคลไซน์ที่เหมาะสม โดยเมื่อทำการแคลไซน์ที่ถึง 700 องศาเซลเซียส จะพบว่าเกิดฟิกลขึ้นอีกตำแหน่งเลขคลื่น 570

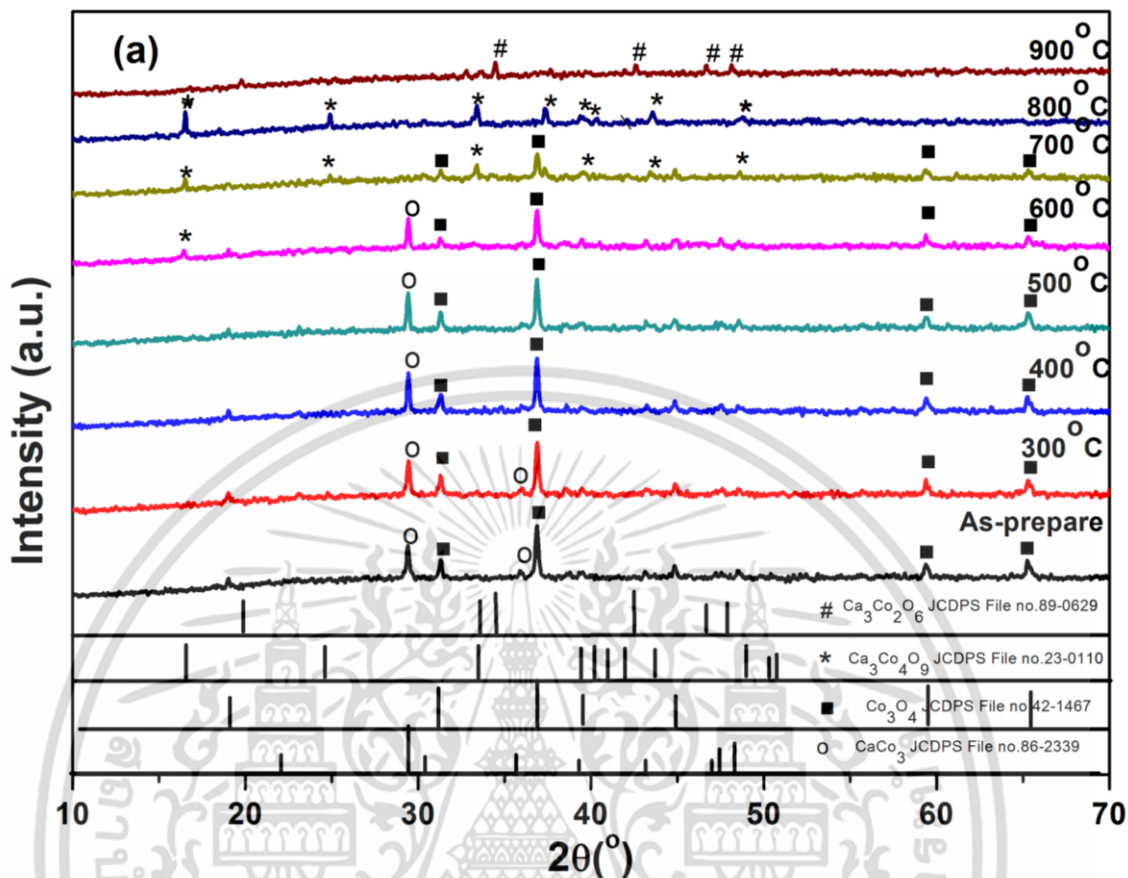
cm^{-1} และ 728 cm^{-1} ซึ่งเป็นสเปกตรัมของ Co-O กับ Ca-O ตามลำดับซึ่งเป็นพันธะหลักในการสังเคราะห์สารประกอบ โดยพีคของแปลกปลอมจะลดลงเมื่อการแคลไซน์เพิ่มขึ้นมีผลมาจากการฟอร์มตัวกันให้อยู่ได้สาร $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$ จนกระทั่งที่อุณหภูมิการแคลไซน์ 800 องศาเซลเซียส จะเกิดสองพันธะหลักเท่านั้นคือ Co-O กับ Ca-O ที่ตำแหน่ง 570 cm^{-1} และ 728 cm^{-1} ตามลำดับ โดยเมื่อทำการวิเคราะห์แล้วจะพบว่าจะเจอสารประกอบดังกล่าวที่คล้ายกับงานวิจัยที่เคยทำมาแล้วดังตารางที่ 4.2 และยังคงคล้องกับผลการวิเคราะห์ทางความร้อน (TG/DTG)

ตารางที่ 4.2 ตารางการสั่นของพันธะในสารประกอบ $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$ ในงานวิจัยที่เกี่ยวข้อง

วิธีการสังเคราะห์	OH-streching mode	Carbonate Group	No^{3-} Group	Co-O Stretching mode	Ca-O Stretching mode
อัตราส่วนค่าคงที่[48]	-	$875,712 \text{ cm}^{-1}$	-	-	-
โซลเจล [49]	$3440,1630 \text{ cm}^{-1}$	$1450,876 \text{ cm}^{-1}$	1384 cm^{-1}	589 cm^{-1}	735 cm^{-1}
โพริเมอร์ไรซ์ คอมเพล็กซ์ [53]	3480 cm^{-1}	1470 cm^{-1}	-	520 cm^{-1}	690 cm^{-1}
ปฏิกิริยาสถานะของแข็ง (งานวิจัย)	-	$1430,864,709 \text{ cm}^{-1}$	-	570 cm^{-1}	728 cm^{-1}

จากตารางที่ 4.2 จะพบว่าพันธะที่เกิดขึ้นมีตำแหน่งใกล้เคียงกับงานวิจัยของ Y.F Zhang [49] ซึ่งได้สังเคราะห์สารประกอบนี้ด้วยวิธีโซลเจลสามารถเกิดพันธะหลักได้ที่อุณหภูมิ 750 องศาเซลเซียส โดยมีพันธะ Co-O และ Ca-O เกิดขึ้นที่ 589 และ 735 cm^{-1} ตามลำดับ

จากนั้นจึงนำผงที่ได้จากการสังเคราะห์ได้ทั้งที่ยังไม่ผ่านการแคลไซน์และที่ผ่านการแคลไซน์ที่อุณหภูมิ 300-900 องศาเซลเซียส ไปทำการตรวจสอบโครงสร้างผลึกและการเกิดเฟส $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$ ด้วยเทคนิคการเลี้ยวเบนด้วยรังสีเอกซ์ (XRD) ซึ่งได้รูปแบบการเลี้ยวเบนดังรูปที่ 4.3



รูปที่ 4.3 รูปแบบการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ ที่ได้จากการสังเคราะห์จากวิธีปฏิบัติมาตรฐานของแข็ง ทั้งที่ไม่ผ่านการแคลไซน์ (as-prepared) และผ่านการแคลไซน์ที่อุณหภูมิถึง 900 องศาเซลเซียส

จากรูปที่ 4.3 พบว่าพบที่ผลึกก่อนการเผาแคลไซน์ (as-prepared) มีลักษณะรูปแบบการเลี้ยวเบนที่สอดคล้องกับ สารตั้งต้นซึ่งคือ CaCO_3 และ Co_2O_3 โดยที่ CaCO_3 มีระนาบเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ปรากฏ 2 พิกคือที่มุมเลี้ยวเบน 2θ เท่ากับ 29.3 องศา และ 36.0 องศา โดยพิคการเลี้ยวเบนตรงกับรูปแบบการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ที่ระบุในชุดข้อมูลมาตรฐาน JCPDS หมายเลข 86-2339 และพบการเลี้ยวเบนของ Co_2O_3 มีระนาบเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ปรากฏ 4 พิก คือที่มุมเลี้ยวเบน 2θ เท่ากับ 31.3 38.6 59.4 และ 65.3 องศา โดยพิคการเลี้ยวเบนตรงกับรูปแบบการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ที่ระบุในชุดข้อมูลมาตรฐาน JCPDS หมายเลข หมายเลข 42-1467 โดยแสดงว่าที่ผลึกก่อนการเผานี้ยังไม่มีการทำปฏิกิริยาระหว่างสารตั้งต้นทั้งสอง

และเมื่อเพิ่มอุณหภูมิแคลไซน์ 300-500 องศาเซลเซียส/4 ชั่วโมง ยังคงลักษณะสอดคล้องกับรูปแบบการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ของสารประกอบ CaCO_3 และ Co_2O_3 โดยมีรูปแบบการเลี้ยวเบนปรากฏ CaCO_3 2 พีค โดยมีระนาบมุมเลี้ยวเบน 2 θ เท่ากับ 29.3 องศา และมุม 36.0 องศา โดยเทียบจากรูปแบบการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ที่ระบุในชุดข้อมูลมาตรฐาน JCPDS หมายเลข 86-2339 และพบการเลี้ยวเบนของ Co_2O_3 อยู่ 4 พีค โดยมีระนาบมุมเลี้ยวเบน 2 θ เท่ากับ 31.3 38.6 59.4 และ 65.3 องศา โดยเทียบจากรูปแบบการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ที่ระบุในชุดข้อมูลมาตรฐาน JCPDS หมายเลข 42-1467 โดยเป็นมุมเดิมทั้งหมดที่พบในอุณหภูมิแคลไซน์ 300 องศาเซลเซียส ซึ่งแสดงว่าให้ความร้อนเท่านั้นยังไม่เพียงพอต่อการเกิดปฏิกิริยาของสารตั้งต้นให้เกิดเป็น $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$

ต่อมาที่เมื่อเพิ่มอุณหภูมิการแคลไซน์ 600 องศาเซลเซียส/4 ชั่วโมง มีการพบเฟสของทั้งของสารตั้งต้นซึ่งเป็นของ CaCO_3 โดยมีระนาบเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ปรากฏเพียงหนึ่งพีคคือที่มุมเลี้ยวเบน 2 θ เท่ากับที่มุม 29.3 องศา และ Co_2O_3 ซึ่งมีระนาบเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ปรากฏ 4 พีคคือที่มุมเลี้ยวเบน 2 θ เท่ากับ 31.3 38.6 59.4 และ 65.3 องศาเซลเซียส โดยจะพบว่าเฟสของสารตั้งต้นเริ่มหายไป และความเข้มของพีคเริ่มลดลง และพบรูปแบบการเลี้ยวเบนของ $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$ ปรากฏขึ้นที่มุม 16.5 และ 39.4 องศา โดยเทียบจากรูปแบบการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ที่ระบุในชุดข้อมูลมาตรฐาน JCPDS เลขที่ 23-0110 ซึ่งเป็นไฟล์รูปแบบการเลี้ยวเบนของ $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$ โดยจากรูปแบบการเลี้ยวเบนดังกล่าวแสดงว่าสารตั้งต้น CaCO_3 และ Co_2O_3 เริ่มทำปฏิกิริยากันเพื่อให้เกิดเป็น $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$ เพียงแต่ยังไม่สมบูรณ์พอจึงทำให้รูปแบบการเลี้ยวเบนของสารตั้งต้นทั้งสองคงอยู่

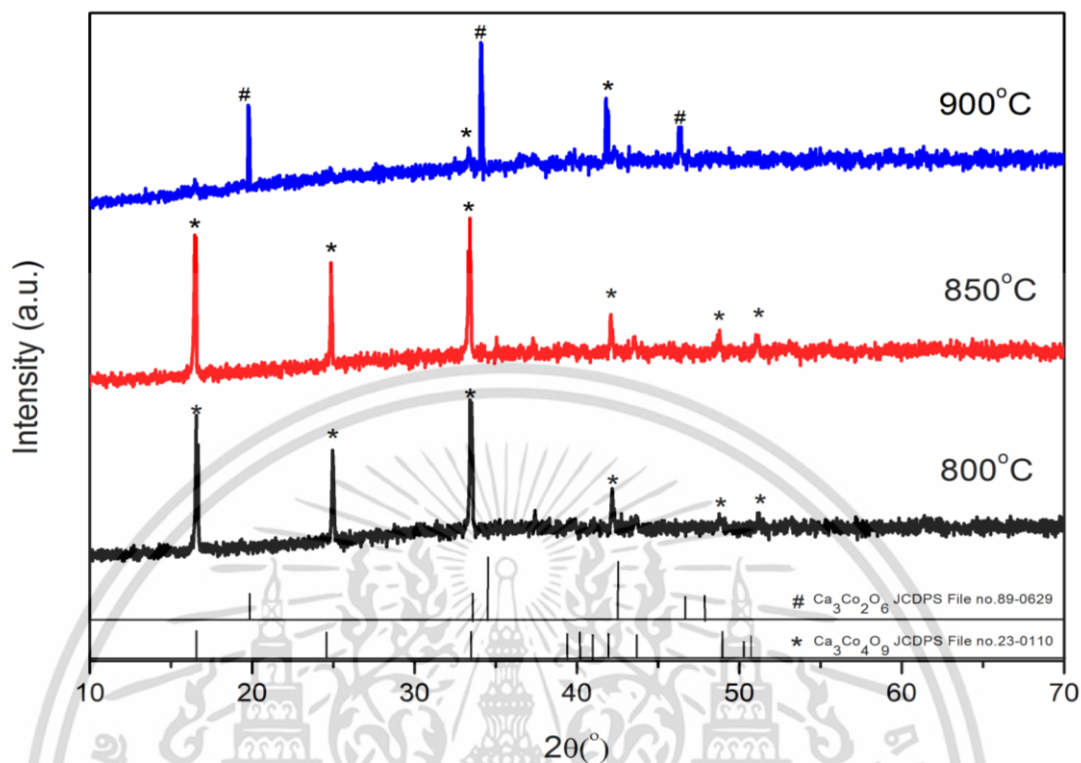
จากนั้นเมื่อเพิ่มอุณหภูมิแคลไซน์เป็น 700 องศาเซลเซียส/4 ชั่วโมง ยังคงพบเพียงแต่รูปแบบการเลี้ยวเบนของสาร Co_2O_3 อยู่ 4 พีคที่มุมเลี้ยวเบน 2 θ เท่ากับ 31.3 36.8 59.4 และ 65.3 โดยรูปแบบการเลี้ยวเบนของ $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$ เกิดมากขึ้นถึง 6 พีค ได้แก่มุมเลี้ยวเบน 2 θ เท่ากับ 16.5 24.9 33.3 39.4 43.6 และ 46.8 แสดงว่าที่ไม่พบ CaCO_3 อาจเป็นเพราะ CaCO_3 เกิดการสลายตัวเป็น CaO และทำปฏิกิริยากับ Co_2O_3 รูปแบบการเลี้ยวเบนของ CaCO_3 จึงหายไป และจากปฏิกิริยาระหว่าง CaO กับ Co_2O_3 เริ่มเกิดเป็น $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$ มากขึ้น

จนกระทั่งที่อุณหภูมิแคลไซน์ 800 องศาเซลเซียส/4 ชั่วโมง พบว่าที่อุณหภูมิ 800 องศาเซลเซียส ผลึกเฟสเดียวซึ่งเกิดการทำปฏิกิริยากับสารตั้งต้นอย่างสมบูรณ์ทำให้เกิดเฟสของ $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$ ซึ่งพีครูปแบบการเลี้ยวเบนตรงกับรูปแบบการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ที่ระบุในชุดข้อมูลมาตรฐาน JCPDS

เลขที่ 23-0110 เป็นผลสำเร็จ อุณหภูมิการเผาแคลไซน์ 800 องศาเซลเซียส/4 ชั่วโมง พบว่าที่อุณหภูมิ 800 องศาเซลเซียส ผลึกเฟสเดียวซึ่งเกิดการทำปฏิกิริยากับสารตั้งต้นอย่างสมบูรณ์ทำให้เกิดเฟสของ $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$ เกิดขึ้น 8 พีคปรากฏที่มุมเลี้ยวเบน 2θ ได้แก่มุม 16.5 24.9 33.3 37.4 39.4 40.2 43.6 และ 48.6 องศา ซึ่งพีครูปแบบการเลี้ยวเบนตรงกับรูปแบบการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ที่ระบุในชุดข้อมูลมาตรฐาน JCPDS เลขที่ 23-0110

จากนั้นเมื่อเผาแคลไซน์สูงขึ้นเป็น 900 องศาเซลเซียส/4 ชั่วโมง พบว่ามีการสลายตัวจาก $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$ เป็น $\text{Ca}_3\text{Co}_2\text{O}_6$ ซึ่งพบรูปแบบการเลี้ยวเบน 4 พีคขึ้นที่มุมเลี้ยวเบน 2θ เท่ากับ 34.4 37.4 46.6 และ 48.1 องศา โดยเทียบจากไฟล์จากรูปแบบการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ที่ระบุในชุดข้อมูลมาตรฐาน JCPDS เลขที่ 89-0629

โดยงานวิจัยนี้จะคล้ายกับงานวิจัยของของ QI Xiaoling และคณะ [1] พบว่า $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$ ที่ได้จากการสังเคราะห์ด้วยกระบวนการ โซล-เจล จากการทำปฏิกิริยาระหว่าง แคลเซียมไนเตรตเตรไฮเดรต กับ โคบอลต์ไนเตรตเฮกซะไฮเดรต โดยใช้กรดซัลฟิวริกสารจับโลหะ โดยจะใช้อุณหภูมิในการแคลไซน์ในช่วง 700-950 องศาเซลเซียส และสามารถสังเคราะห์ได้ผลึกเดี่ยวของ $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$ ที่อุณหภูมิการเผาแคลไซน์ 900 องศาเซลเซียส/2 ชั่วโมง และมีการสลายตัวเป็น $\text{Ca}_3\text{Co}_2\text{O}_6$ และ Co_2O_3 ที่อุณหภูมิ 950 องศาเซลเซียส ซึ่งพบว่าสามารถสลายตัวเป็น $\text{Ca}_3\text{Co}_2\text{O}_6$ เช่นเดียวกับงานวิจัยที่ทำ โดยที่อุณหภูมิการเผาแคลไซน์อาจสูงกว่าอาจมีผลมาจากวิธีทำการสังเคราะห์ สารตั้งต้นที่ใช้ รวมถึงเวลาที่ใช้ในการเผาแคลไซน์ หรือจากงานวิจัยของ N. Lerssongkram [58] ซึ่งก็ได้ทำการสังเคราะห์ $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$ ด้วยวิธีการโซลเจล โดยใช้สารตั้งต้นประเภทโลหะไนเตรตกับสาร โพลีไวนิลแอลกอฮอล์ (PVA) โดยสามารถสังเคราะห์ $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$ ได้ที่อุณหภูมิการแคลไซน์ 800 องศาเซลเซียส ดังนั้นขั้นต่อไปเราจึงเลือกอุณหภูมิในซินเตอร์ ซึ่งการซินเตอร์ คือ การทำให้อนุภาคของวัสดุเกิดการเคลื่อนย้ายมวล โดยของแข็งจะแน่นตัว เนื้อวัสดุที่ได้จะมีรูพรุนลดลง และความหนาแน่นมากขึ้น ซึ่งกระบวนการนี้จะทำเพื่อทำเซรามิกส์แคลเซียมโคบอลไทต์ และนำไปวิเคราะห์สมบัติทางเทอร์โมอิเล็กทริกต่อไป เพื่อให้ได้เซรามิกส์ $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$ จึงจำเป็นต้องเลือกช่วงการเผาซินเตอร์ที่เหมาะสมในการเกิดเป็น $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$ จะอ้างอิงอุณหภูมิจากการแคลไซน์ ซึ่งจะใช้เวลาอุณหภูมิในช่วง 800-900 องศาเซลเซียส เพราะเป็นช่วงที่เกิดผลึกเฟสเดี่ยวของ $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$ โดยผลแสดงการเลี้ยวเบนจะถูกรวบรวมขึ้นอีกครั้ง ดังแสดงในรูปที่ 4.4



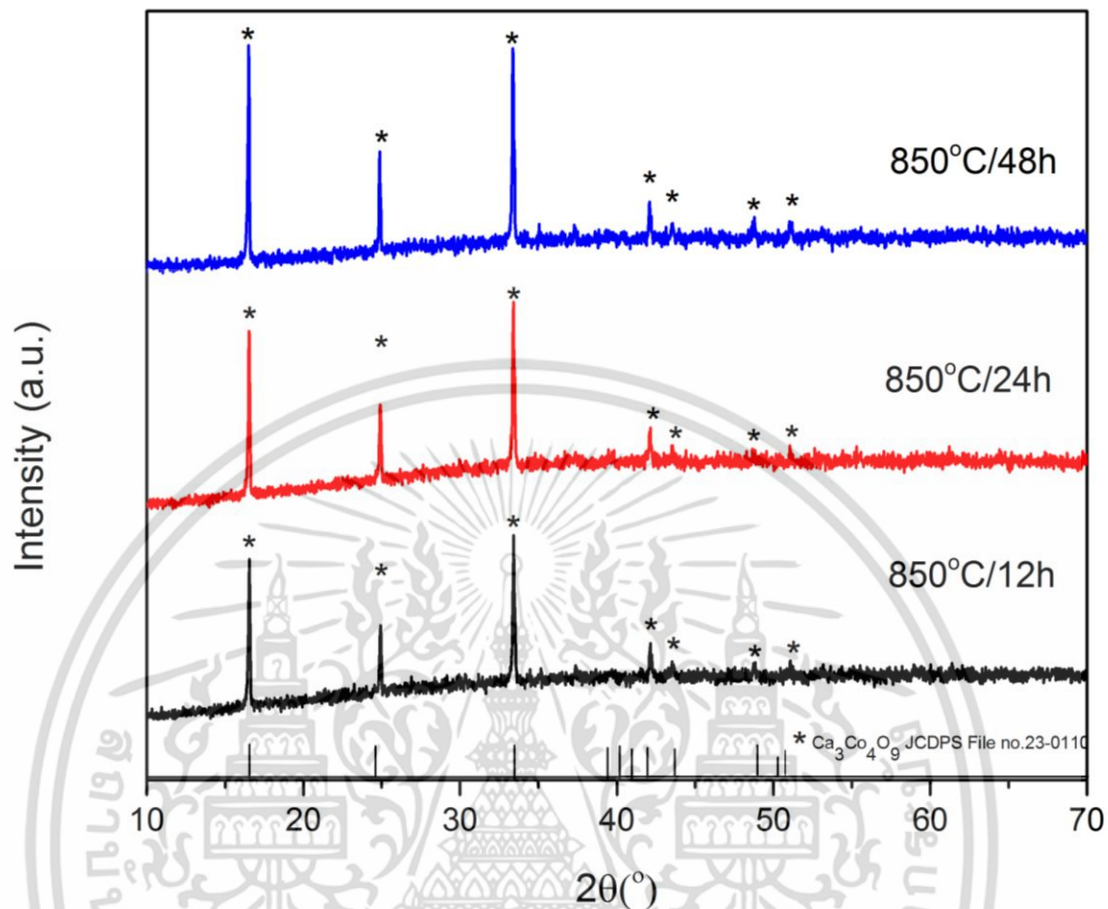
รูปที่ 4.4 รูปแบบการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ ที่ได้จากการสังเคราะห์จากวิธีปฏิกิริยาสถานะของแข็งของการแคลไซน์ที่อุณหภูมิ 800-900 องศาเซลเซียส

จากผลการซินเตอร์ดังรูปที่ 4.4 พบว่าที่อุณหภูมิ 800-900 องศาเซลเซียส มีรูปแบบการเลี้ยวเบนของผลึก $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$ แต่ที่อุณหภูมิ 850 องศาเซลเซียส นั้นจะพบว่าที่ 800 และ 850 องศาเซลเซียสมีความเป็นผลึกเฟสเดี่ยว $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$ ทั้งคู่ ดังนั้นจึงเลือกจากที่อุณหภูมิ 850 องศาเซลเซียสเพราะที่อุณหภูมิสูงกว่าอาจมีการฟอร์มโครงสร้างที่คิดว่าโดยไม่มีการสลายตัวเป็นโครงสร้างอื่นแปลว่า 850 องศาเซลเซียส น่าจะโครงสร้างผลึกที่เสถียรกว่า 800 องศาเซลเซียส และอีกทั้งที่ 850 องศาเซลเซียสมีพิคความเข้ม (Intensity) สูงกว่าที่ 800 องศาเซลเซียส จึงสรุปได้ว่าที่ 850 องศาเซลเซียสมีความเป็นผลึกเดี่ยว $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$ สมบูรณ์มากกว่า และยังพบที่ 900 องศาเซลเซียส มีการสลายตัวของแคลเซียมโคบอลไทต์ ไปเป็น $\text{Ca}_3\text{Co}_2\text{O}_6$ อย่างชัดเจนซึ่งสอดคล้องกับผลการแคลไซน์ โดยจากการรายงานอุณหภูมิการแคลไซน์และซินเตอร์ของงานวิจัยต่างที่เคยศึกษามาพบว่ามีใกล้เคียงกันดังตาราง 4.3

ตารางที่ 4.3 ตารางอุณหภูมิการเผาแคลไซน์และอุณหภูมิการอบผึ่งของงานวิจัยอื่น

วิธีการสังเคราะห์	อุณหภูมิในการเผาแคลไซน์	อุณหภูมิในการอบผึ่ง
ไฮโดรเทอร์มัล [29]	901.8 °C	901.8 °C
โซลเจล [49]	800 °C	800 °C
ปฏิกิริยาของแข็ง [53]	850 °C	900 °C
ปฏิกิริยาสถานะของแข็ง (งานวิจัย)	800 °C	850 °C

ดังนั้นเราจึงเลือกเซรามิกส์ที่ทำการซินเตอร์ที่อุณหภูมิ 850 องศาเซลเซียส ไปทำการศึกษา
เวลาว่ามีผลต่อการเปลี่ยนแปลงเฟสอย่างไรซึ่งผลแสดงในรูป 4.5



รูปที่ 4.5 รูปแบบการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ ที่ได้จากการสังเคราะห์จากวิธีปฏิกิริยาสถานะของแข็งของการเคลือบที่อุณหภูมิ 850 องศาเซลเซียส โดยใช้อุณหภูมิเผาแห้งเป็นเวลา 12 24 และ 48 ชั่วโมง

พบว่าทั้งเมื่อเราเพิ่มอุณหภูมิในการเผาแห้งซินเตอร์มากขึ้นไม่มีผลต่อการเปลี่ยนแปลงเฟสของสารประกอบ $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$, ซึ่งยังคงเป็นเฟสเดิมอยู่ และเมื่อมีการคำนวณโดยใช้สมการของ Scherrer' formula [17,58]

$$D_{hkl} = \frac{K\lambda}{\beta_{1/2} \cos\theta} \quad (4.1)$$

เมื่อ D คือ ขนาดของเม็ดผลึก

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้าไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

- K คือ ค่าคงที่ซึ่งขึ้นกับขนาดและรูปร่างของเม็ดผลึก
- λ คือ ค่าความยาวคลื่นของรังสีเอ็กซ์ หน่วย นาโนเมตร
- $\beta_{1/2}$ คือ ค่าครึ่งหนึ่งของความกว้างสูงสุดของยอดการเลี้ยวเบน (Full width at half maximum of the diffraction peak; FWHM)
- θ คือ มุมของการเลี้ยวเบน หน่วย องศา

จากการคำนวณจะได้ขนาดของผลึก ดังตารางที่ 4.4

ตารางที่ 4.4 แสดงขนาดผลึก (crystalline size) เมื่อเทียบกับการเผาซินเตอร์ที่ 850 องศาเซลเซียสที่เวลาการเผา 12 24 และ 48 ชั่วโมง

ระยะเวลาในการเผาแซ่ที่ 850°C	ขนาดผลึก (nm)
12 ชั่วโมง	60.97
24 ชั่วโมง	67.32
48 ชั่วโมง	101.36

จากตารางที่ 4.4 จะพบว่าเมื่อเราทำการเผาซินเตอร์ที่เวลาการเผาแซ่ต่างๆ จะเกิดการเปลี่ยนแปลงคือขนาดอนุภาคจะใหญ่ขึ้นนั่นหมายความว่า ยิ่งเราเผาแซ่นานขึ้นขนาดผลึกจะเกิดการขยายตัว ดังนั้นจึงได้เลือกเวลาที่ 12 ชั่วโมง ในการเตรียมสารเพื่อตรวจสอบสมบัติเทอร์โมอิเล็กทริกต่อไป เพราะในขณะที่อัดขึ้นขนาดอนุภาคเล็กมีความหนาแน่นที่ได้ก็จะสูงขึ้นส่งผลให้สมบัติเทอร์โมอิเล็กทริกดีขึ้นด้วย

และเมื่อทำการวิเคราะห์แลตทิซพารามิเตอร์จากระนาบการเลี้ยวเบนด้วยรังสีเอ็กซ์ที่การซินเตอร์ 850 องศาเซลเซียส/48 ชั่วโมง จะพบว่า จากการศึกษาโครงสร้าง $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$ มีโครงสร้างแบบโมนอคลินิก ซึ่งประกอบไปด้วย 2 โครงสร้างที่ต่างกันคือ Ca_2CoO_3 และ CoO_2 โดยทำการคำนวณแลตทิซพารามิเตอร์ (a b และ c) ซึ่งเป็นไปตามสูตรการคำนวณแลตทิซพารามิเตอร์ของโครงสร้างแบบโมนอคลินิก[17] ดังสมการที่ 4.2

$$\frac{1}{d^2} = \frac{1}{\sin^2 \beta} \left(\frac{h^2}{a^2} + \frac{k^2 \sin^2 \beta}{b^2} + \frac{l^2}{c^2} + \frac{2hl \cos \beta}{ac} \right) \quad (4.2)$$

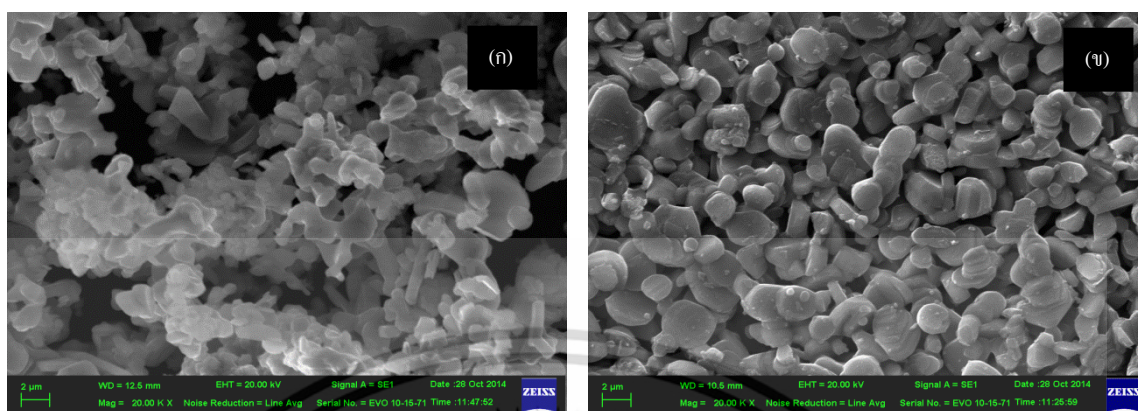
เมื่อ hkl คือ ระนาบการเลี้ยวเบนรังสีเอ็กซ์ (hkl) ที่ปรากฏในรูปแบบการเลี้ยวเบนรังสีเอ็กซ์
 abc คือ ความยาวของแกน a b และ c ในโครงสร้างผลึก รวมเรียกว่าแลตทิซพารามิเตอร์
 d คือ ระยะห่างระหว่างระนาบ

โดยเมื่อทำการการคำนวณค่าพารามิเตอร์จากโครงสร้างแบบโมโนคลินิกแล้วพบว่าค่าพารามิเตอร์แลตทิซพารามิเตอร์ใกล้เคียงกับงานวิจัยของผู้อื่นที่ทำ $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$, ดังตารางที่ 4.5

ตารางที่ 4.5 ค่าพารามิเตอร์ของ $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$, จากงานวิจัยต่างๆ

วิธีการสังเคราะห์	แลตทิซพารามิเตอร์			a (deg)
	a (nm)	b ₁ (nm)	c (nm)	
1.ปฏิกิริยาสถานะของแข็งแบบแห้ง[17]	0.4837	0.4556	1.083	96.08
2.โซลเจล[58]	0.4850	0.46568	1.088	98.21
3.ปฏิกิริยาสถานะของแข็ง	0.4780	0.4527	1.075	97.43

หลังจากทำการตรวจสอบด้วยเทคนิคการเลี้ยวเบนด้วยรังสีเอ็กซ์แล้วจึงได้จากนั้นจึงทำการตรวจวิเคราะห์ลักษณะทางสัณฐานวิทยาด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด (SEM) แสดงภาพถ่ายดังรูปที่ 4.6



รูปที่ 4.6 ภาพถ่าย SEM (ก)แสดงสัณฐานวิทยาของ ผงผลึก $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$ ที่อุณหภูมิแคลไซน์ 800 องศาเซลเซียส และ(ข)เม็ดเซรามิกส์ $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$ ที่อุณหภูมิซินเตอร์ 850 องศาเซลเซียส ด้วยการสังเคราะห์แบบปฏิกิริยาสถานะของแข็ง

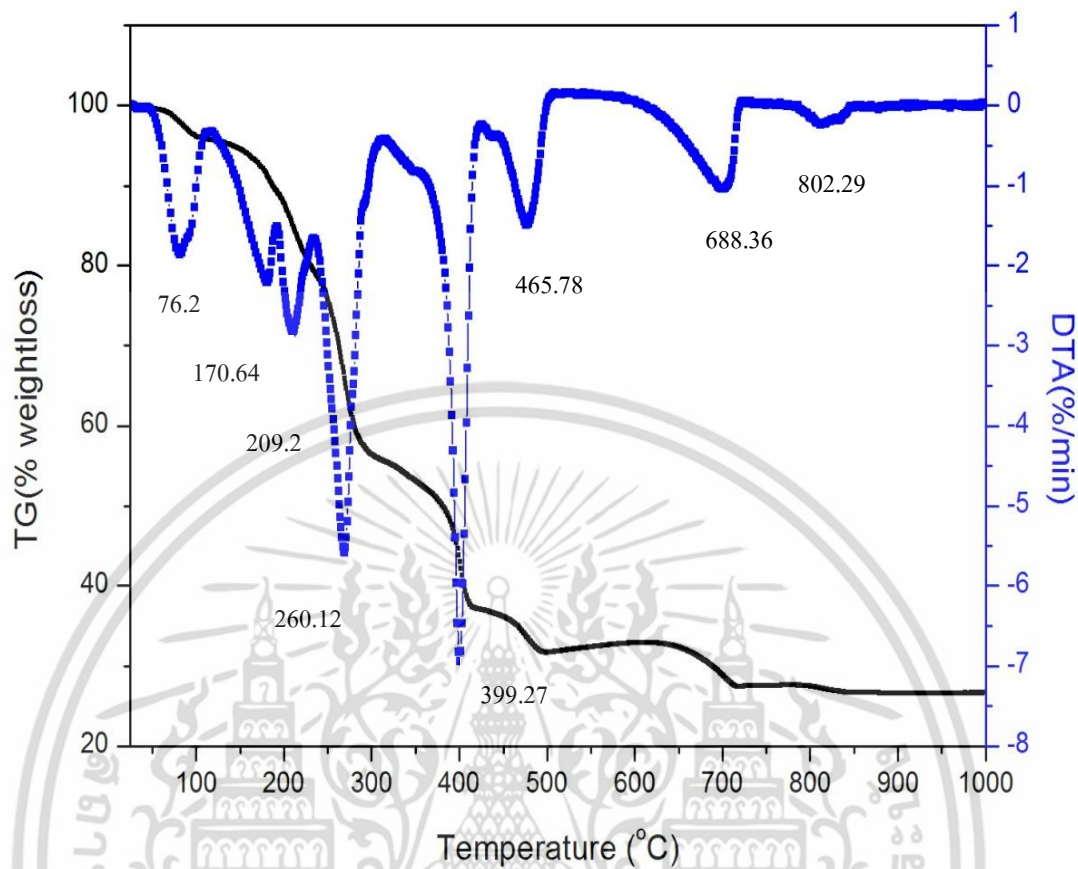
จากรูปที่ 4.6 พบว่าที่อุณหภูมิแคลไซน์ 800 องศาเซลเซียสรูปที่ 4.6(ก) สามารถสังเคราะห์ผงผลึกผสมระหว่างแคลเซียมคาร์บอเนตกับโคบอลต์ออกไซด์ จะมีลักษณะเกาะกันเป็นกลุ่มก้อน มีความเป็นรูพรุนกัน โดยมีขนาดอนุภาคเฉลี่ยอยู่ที่ 0.86 ± 0.42 ไมโครเมตร ส่วนในรูปที่ 4.6(ข) จะเป็นเม็ดเซรามิกส์ $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$ ที่ผ่านการเผาซินเตอร์ที่อุณหภูมิ 850 องศาเซลเซียสจะมีลักษณะโครงสร้างทางกายภาพมีความจะเป็นรูพรุนและมีการจัดเรียงตัวเป็นกลุ่มก้อน เนื่องจากความร้อนที่ได้รับส่งผลให้อนุภาคมีลักษณะขยายเชื่อมติดกันและมีขนาดอนุภาคใหญ่ขึ้นจากเดิม โดยมีขนาดอนุภาคเฉลี่ยที่ 1.60 ± 0.38 ไมโครเมตร

จากการสังเคราะห์ผงผลึก $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$ ด้วยวิธีปฏิกิริยาสถานะของแข็งนั้นแสดงให้เห็นว่า จากการตรวจสอบการสลายตัวทางความร้อนของผงผลึก $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$ สามารถสังเคราะห์ผงผลึก $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$ ได้ที่อุณหภูมิประมาณ 800 องศาเซลเซียส โดยมีการตรวจสอบการสั่นของโมเลกุลของโมเลกุลในพันธะ Ca-O และ Co-O ของโมเลกุลใน $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$ เกิดขึ้นที่ 570 และ 728 cm^{-1} ที่อุณหภูมิการแคลไซน์ 800 องศาและจากผลการวิเคราะห์การเลี้ยวเบนด้วยรังสีเอ็กซ์ จะพบว่าสามารถสังเคราะห์ผงผลึกเฟสเดียวได้ที่อุณหภูมิแคลไซน์ที่ 800 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 4 ชั่วโมง เพื่อให้เกิดเป็นเฟสเดียว $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$ ซึ่งผลทั้งหมดสอดคล้องกัน ส่วนอุณหภูมิในการซินเตอร์เพื่อให้เกิดเม็ดเซรามิกส์ $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$ มีความเป็นผลึกสูงสุดและขนาดอนุภาคเล็กสุดที่อุณหภูมิเท่ากับ 850 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 48 ชั่วโมง โดยผงผลึกที่สังเคราะห์ได้มีลักษณะทางสัณฐานวิทยาที่มีการจัดเรียงตัวกันเป็นกลุ่มก้อนอย่างไม่สม่ำเสมอ โดย

มีขนาดผลึก (average crystalline size) เท่ากับ 60.97 นาโนเมตร มีขนาดอนุภาคเฉลี่ยเท่ากับ 1.60 ± 0.38 ไมโครเมตร

4.2 การสังเคราะห์ผงผลึกแคลเซียมโคบอลไทต์ ด้วยวิธีตกตะกอนร่วม

การสังเคราะห์ผงผลึก $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$ ด้วยวิธีตกตะกอนร่วมนั้นทำได้โดยนำสารตั้งต้น แคลเซียมไนเตรทเตรตระไฮเดรท และ โคบอลต์ไนเตรทเฮกซะไฮเดรท พร้อมบีเปิดน้ำใส่ไปตามสัดส่วนที่คำนวณไว้นำมาใส่รวมกันในบีกเกอร์ 100 ml จะเกิดเป็นสารละลายสีม่วง มีลักษณะใส จากนั้นเตรียมกรดแอมมาเนียมออกซาลेटที่มีสีขาวุ่นเตรียมให้ได้ค่า pH เท่ากับ 3 (ตรวจสอบด้วยกระดาษยูนิเวอร์ซอล (universal indicator) จากนั้นทำการปั่นกวนจะได้สารที่มีสีชมพูอ่อนลักษณะขุ่นซึ่งมีค่า pH ประมาณ 7-8 และรอตกตะกอนทิ้งไว้ 24 ชั่วโมง จากนั้นทำไปปั่นเหวี่ยงด้วยเครื่อง Centrifuge และทำการเอาสารออกใส่จานเพาะเชื้อจากนั้นนำตัวอย่างที่ได้มา ทำการอบที่อุณหภูมิ 80 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 24 ชั่วโมงจะพบว่าสารมีสีม่วง จากนั้นนำสารตัวอย่างที่ยังไม่ผ่านการเผาแคลไซน์ (as-prepared) ไปตรวจสอบพฤติกรรมทางความร้อน (TGA) เพื่อกำหนดช่วงอุณหภูมิในการเผาแคลไซน์ที่ทำให้เกิดโครงสร้างที่สมบูรณ์ต่อไป ซึ่งจะแสดงดังรูปที่ 4.7



รูปที่ 4.7 กราฟการสลายตัวทางความร้อน (TG/DTA) ของแคลเซียมโคบอลไทต์ โดยวิธีตกตะกอน

จากรูปที่ 4.7 แสดงกราฟการสลายตัวทางความร้อน (TG/DTA) ของ $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$ เมื่อนำผงหลังเตรียม พบว่าเมื่อนำผงหลังเตรียมแบบวิธีตกตะกอนจะพบว่าการสูญเสียน้ำหนักมีในช่วงอุณหภูมิ ซึ่งจากกราฟจะแบ่งการการสลายตัวทางความร้อน 8 ช่วงคือ ช่วงที่ 1 อยู่ที่ 49.2-117.5 องศาเซลเซียส ช่วงที่ 2 อยู่ในช่วง 117.6-195.9 องศาเซลเซียส ช่วงที่ 3คือช่วง 196.0-225.6 องศาเซลเซียส ซึ่งจะพบว่าสามช่วงแรกน่าจะเป็นการสลายตัวของน้ำอยู่ที่พีค 76.2 องศาเซลเซียสมีการสลายตัวร้อยละ 4.5% ของน้ำหนัก ซึ่งอยู่ในช่วงแรกเพราะอุณหภูมิการสลายตัวของน้ำจะไม่เกิน 100 องศาเซลเซียส ส่วนในช่วง 2 และ 3 จะอยู่ในพีคที่ 170.6 และ 209.2 องศาเซลเซียส มีการสลายตัวร้อยละ 7.6% และ 8.4% ตามลำดับ โดยช่วงที่ 1-3 น่าจะเป็นการสลายตัวของน้ำผลึกของในสารตั้งต้น [49]

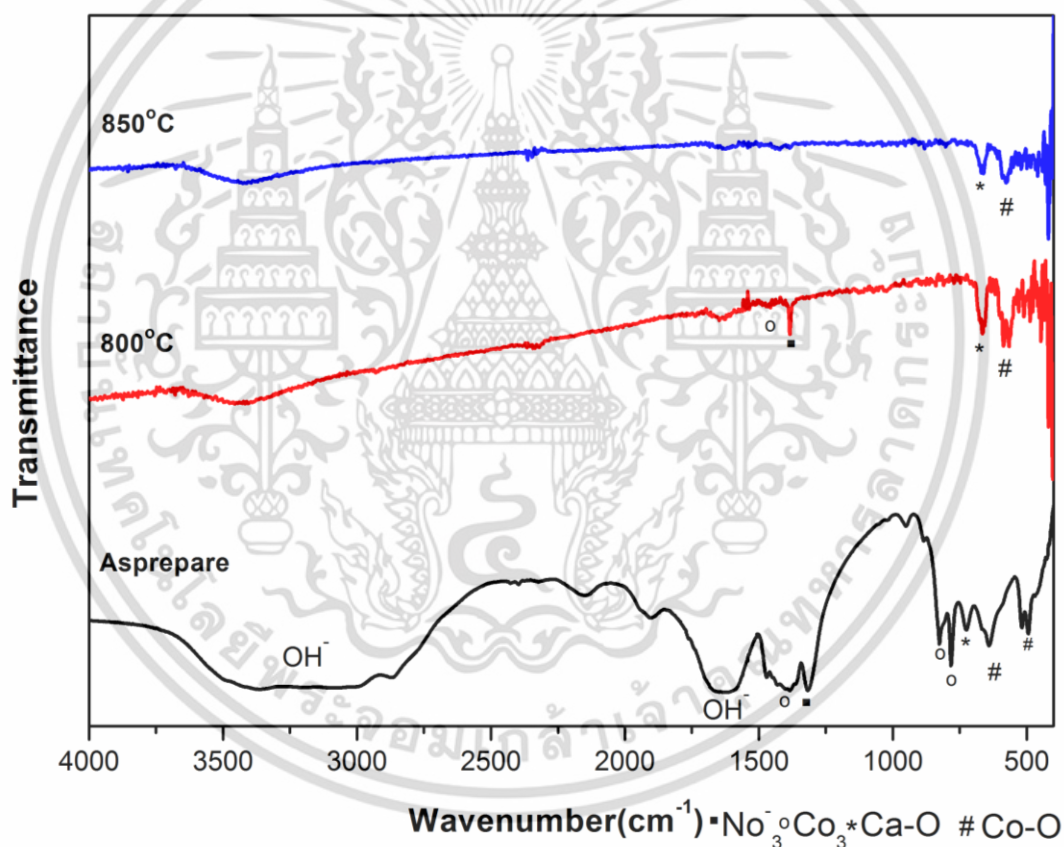
ช่วงที่ทำปฏิกิริยาจะเป็นช่วงที่ 4-8 โดยช่วงที่ 4 อยู่ในช่วง 225.6-292.8 องศาเซลเซียส อยู่ที่พีค 260.1 องศาเซลเซียส มีการสลายตัวร้อยละ 22.35% ของน้ำหนัก ช่วงที่ 5 อยู่ในช่วง 292.8-423.6 อยู่ที่พีค 399.0 องศาเซลเซียส มีการสลายตัวร้อยละ 20.1% ของน้ำหนัก ช่วงที่ 6 อยู่ในช่วง 423.6-500.4 อยู่ที่พีค 479.2 องศาเซลเซียส มีการสลายตัวร้อยละ 5.4% ของน้ำหนัก ช่วงที่ 7 อยู่ในช่วง 500.41-722.6 อยู่ที่พีค 697.4 องศาเซลเซียส มีการสลายตัวร้อยละ 4.3% ของน้ำหนัก และช่วงที่ 8 อยู่ในช่วง 722.6-850.6 อยู่ที่พีค 817.5 องศาเซลเซียส มีการสลายตัวร้อยละ 0.5% ของน้ำหนัก โดยช่วงที่ 4-8 น่าจะเกิดจากการรวมตัวของสารตั้งต้นและสารตกตะกอน กลายเป็นการทำปฏิกิริยากันของ แคลเซียมออกซาลेट กับ โคลบอลต์ออกซาลेट [27] โดยผลรวมการสลายตัวของน้ำหนักทั้งหมดคิดเป็นร้อยละ 73.4 % ดังนั้น อุณหภูมิที่เหมาะสมในการแคลไซน์จึงน่าจะเกิดในช่วง 850 องศาเซลเซียสขึ้นไป ซึ่งอาจจะมากกว่าวิธีปฏิกิริยาสถานะของแข็งดังตารางที่ 4.6 เนื่องจากสารตั้งต้นของวิธีตกตะกอนร่วมนั้นมีการเกิดปฏิกิริยากับตกตะกอนทำให้การสลายตัวเกิดหลายช่วงกว่าตามผล TGA/DTG

ตารางที่ 4.6 การเปรียบเทียบอุณหภูมิในการสลายตัวของ $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$ กับงานวิธีปฏิกิริยาสถานะของแข็ง

วิธีการสังเคราะห์	สารตั้งต้น	อุณหภูมิการสลายตัวของสารของ $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$
ปฏิกิริยาสถานะของแข็ง (งานวิจัย)	$\text{CaCO}_3 + \text{Co}_3\text{O}_4$	800°C ขึ้นไป
ตกตะกอนร่วม (งานวิจัย)	$\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O} + \text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	850°C ขึ้นไป

จากนั้นเมื่อได้ช่วงการเผาแคลไซน์จากผลการสลายตัวทางความร้อนแล้ว และจากการรายงานของ Y. Zhang และ J. Zhang [10] ซึ่งทำการเตรียมสารด้วยวิธีการตกตะกอนเหมือนกันและใช้แอมโมเนียมออกซาลेटเป็นตัวช่วยในการตกตะกอน ก็ได้กำหนดอุณหภูมิแคลไซน์ที่ 800 องศาเซลเซียส จากนั้นจึงทำผงที่ได้ไปเผาแคลไซน์ที่อุณหภูมิ 800-900 องศาเซลเซียส ที่เป็นเวลา 4 ชั่วโมง โดยกำหนดเพียงสามช่วงนั้นเพื่อเป็นการประหยัดเวลา และขั้นตอนในการสังเคราะห์ โดยใช้อัตราขึ้นลงของอุณหภูมิเท่ากับ 10 องศาเซลเซียส ต่อนาที ได้ผงผลึกของแต่ละอุณหภูมิซึ่งมีลักษณะเป็นผงสีดำ จากนั้น หลังจากทำการตรวจสอบด้วยเทคนิคการเลี้ยวเบนด้วยรังสีเอ็กซ์แล้ว ได้มีการนำผงผลึกที่

สังเคราะห์มาทำการตรวจสอบหมู่ฟังก์ชันต่างๆขององค์ประกอบที่เกิดขึ้นด้วยเทคนิคฟูเรียร์ ทรานสฟอร์ม อินฟราเรด สเปกโตรสโกปี (FT-IR spectroscopy) เพื่อเป็นการช่วยสนับสนุนการเกิดเฟสที่เกิดขึ้นในแต่ละอุณหภูมิการเผาแคลไซน์ โดยทำการนำผงตัวอย่างทั้งที่ยังไม่ผ่านการแคลไซน์ (as-prepare) และผ่านการแคลไซน์ที่อุณหภูมิ 800-850 องศาเซลเซียส มาทำการตรวจสอบเอกลักษณ์ด้วยเครื่องวัดการดูดกลืนรังสีอินฟราเรด (เตรียมตัวอย่างโดยใช้วิธีการบดกับ KBr) โดยทำการตรวจสอบที่บริเวณเลขคลื่น 4,000-400 cm^{-1} ที่อุณหภูมิห้องได้รูปแบบการดูดกลืนรังสีอินฟราเรด (FT-IR spectrum) ดังแสดงในรูป 4.8



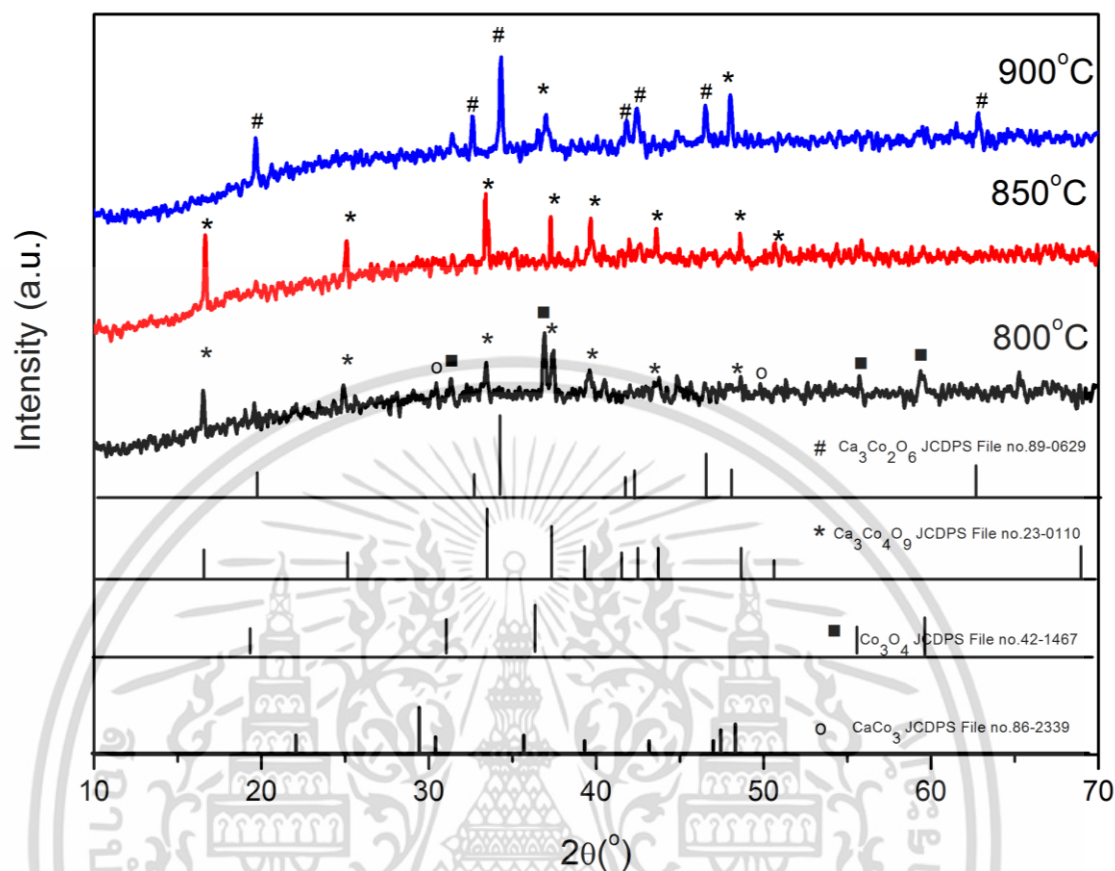
รูปที่ 4.8 รูปแบบการดูดกลืนรังสีอินฟราเรด (FT-IR spectrum) ของผงผลึก $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$ ที่ยังไม่ผ่านการแคลไซน์ (as-prepared) และที่ผ่านการแคลไซน์ที่อุณหภูมิ 800-850 องศาเซลเซียส

จากรูปที่ 4.8 กราฟสเปกตรัมของ FTIR อุณหภูมิก่อนการแคลไซน์ตั้งแต่ อุณหภูมิหลังการเตรียม-850°C พบว่ามีที่อุณหภูมิก่อนการแคลไซน์ จะมีสเปกตรัมการสั่นของทั้งหมด 9 ช่วงได้แก่ โมเลกุลของน้ำ 2 ช่วงคือ 3500-3100 cm^{-1} อีกช่วงคือ 1630 cm^{-1} กลุ่มคาร์บอเนต 3 ช่วงคือ อยู่ที่ 1418 cm^{-1} , 828 cm^{-1} และ 715 cm^{-1} กลุ่มไนเตรท 2 ช่วงคือ อยู่ที่ 1324 cm^{-1} และอีกหนึ่งสเปกตรัมที่ 567 cm^{-1} ซึ่งเป็นสเปกตรัมของ Co-O ซึ่งจะพบว่าจะมีสเปกตรัมแปลกปลอมอยู่หลายช่วงกว่าวิธีปฏิกิริยาของแข็งซึ่งมาจากสารตั้งต้นนั่นเอง และเมื่อเพิ่มอุณหภูมิแคลไซน์เพิ่มขึ้นเป็น 800 องศาเซลเซียส พบว่าสารประกอบคาร์บอเนตลดลงและปรากฏสเปกตรัมของ Co-O ที่ 567 cm^{-1} และ Ca-O ปรากฏที่ 684 cm^{-1} แต่ยังคงเหลือกลุ่มคาร์บอเนตหลงเหลืออีกเล็กน้อยและกลุ่มไนเตรทหลงเหลืออยู่ซึ่งจนกระทั่งที่ 850 องศาเซลเซียส พบเพียงการสั่นของ Co-O และ Ca-O ที่ 567 cm^{-1} และ 684 cm^{-1} [49,53] ตามลำดับ และจะพบว่ามีพันธะขององค์ประกอบของกลุ่มไฮดรอกไซด์ซึ่งเป็นองค์ประกอบของสารตั้งต้นอยู่มาก เมื่อเทียบกับวิธีปฏิกิริยาสถานะของแข็งดังตารางที่ 4.7 จะพบว่าการสั่นของพันธะหลักจะพบเมื่ออุณหภูมิการเผาแคลไซน์ 800 °C ในขณะที่วิธีตกตะกอนร่วมพบที่อุณหภูมิสูงกว่าเล็กน้อยเป็นเพราะสารตั้งต้นและวิธีการสังเคราะห์ ซึ่งใช้เวลาในการสลายตัวที่อุณหภูมิสูงกว่าซึ่งสอดคล้องกับผลการสลายตัวทางความร้อนซึ่งอุณหภูมิการสลายตัวต่างกันเล็กน้อย

ตารางที่ 4.7 เปรียบเทียบพันธะด้วยเทคนิค FTIR โดยวิธีปฏิกิริยาสถานะของแข็งและวิธีตกตะกอนร่วม

วิธีการสังเคราะห์	พันธะหลักที่พบ	อุณหภูมิที่พบพันธะหลัก
ปฏิกิริยาสถานะของแข็ง (งานวิจัย)	Co-O ที่เลขคลื่น 570 cm^{-1}	800°C
ตกตะกอนร่วม (งานวิจัย)	Ca-O ที่เลขคลื่น 728 cm^{-1}	
	Co-O ที่เลขคลื่น 567 cm^{-1}	850°C
	Ca-O ที่เลขคลื่น 684 cm^{-1}	

จากนั้นก็นำผลึกที่สังเคราะห์ได้ที่ผ่านการแคลไซน์ไปทำการตรวจสอบโครงสร้างผลึกด้วยเทคนิค XRD ได้รูปแบบการเลี้ยวเบนดังรูปที่ 4.9



รูปที่ 4.9 รูปแบบการเลี้ยวเบนรังสีเอ็กซ์ของผงผลึก $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$ ที่สังเคราะห์ได้จากวิธีการตกตะกอนร่วม ที่ผ่านการเผาแคลไซน์ที่อุณหภูมิ 800-900 องศาเซลเซียส

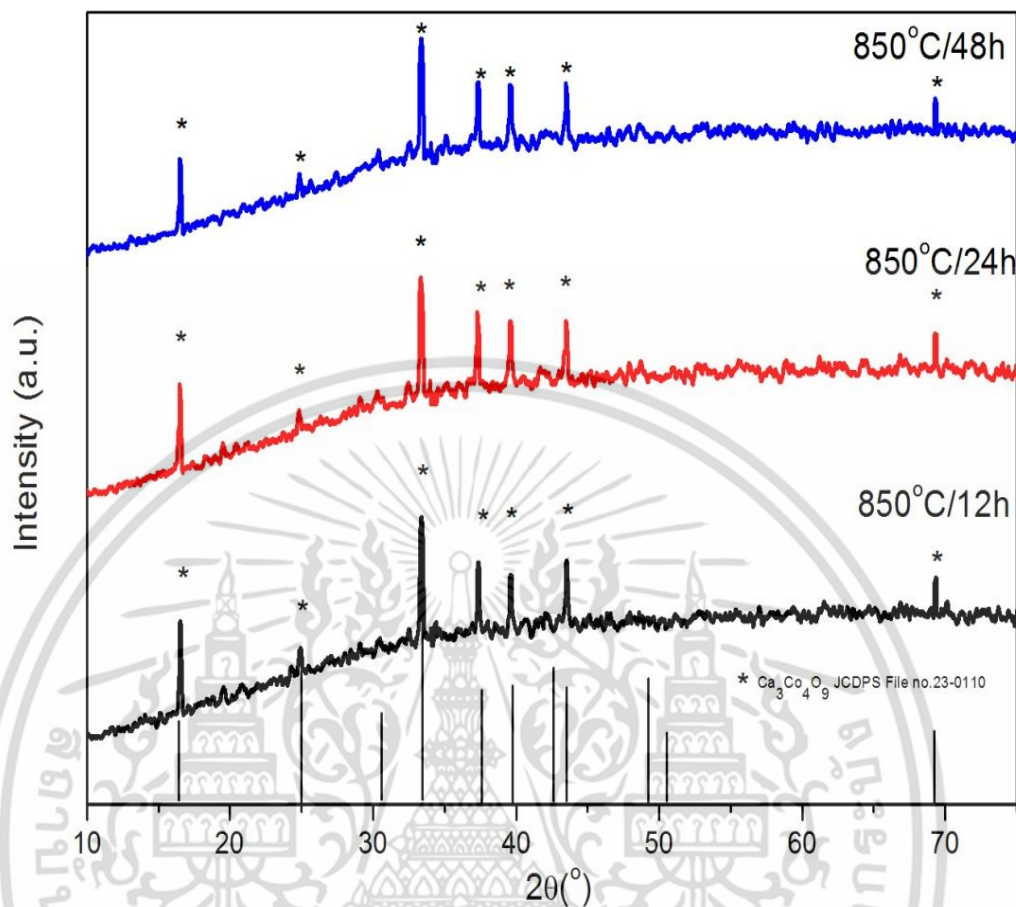
จากรูปที่ 4.9 จะเป็นการเผาแคลไซน์ที่อุณหภูมิระหว่าง 800-900 องศาเซลเซียส เพื่อให้ประหยัดเวลาในการสังเคราะห์ โดยที่อุณหภูมิแคลไซน์ 800 องศาเซลเซียส/4 ชั่วโมง พบว่าที่อุณหภูมิ 800 องศาเซลเซียส มีรูปแบบการเลี้ยวเบนของ CaCO_3 ปรากฏขึ้น 3 พีคได้แก่ที่มุมเลี้ยวเบน 2 θ เท่ากับ 27.8 39.9 องศา และ 49.6 และตรวจพบรูปแบบการเลี้ยวเบนของ Co_3O_4 ปรากฏขึ้น 4 พีคได้แก่ที่มุมเลี้ยวเบน 2 θ เท่ากับ เท่ากับ 29.1 36.8 54.3 และ 58.8 องศา ซึ่งน่าจะเกิดทำปฏิกิริยากับสารเร่งตกตะกอนกลายเป็นแคลเซียมออกซาลาเลต และโคบอลต์ออกซาลาเลต และจากสองตัวนี้เมื่อให้อุณหภูมิสูง (800 องศาเซลเซียส) จะกลายเป็น แคลเซียมคาร์บอเนต และ โคบอลต์ออกไซด์ [27] จากนั้นยังพบรูปแบบการเลี้ยวเบนของ $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$ อีก 6 พีคได้แก่ที่มุมเลี้ยวเบน 2 θ เท่ากับเท่ากับ 16.6 25.0 33.5 39.6 43.6 และ 48.2 องศา ระบุในชุดข้อมูลมาตรฐาน JCPDS เลขที่ 23-0110

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้คัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

โดยที่อุณหภูมิแคลไซน์ 850 องศาเซลเซียส/4 ชั่วโมง พบว่าที่อุณหภูมิ 850 องศาเซลเซียส ผลึกเฟสเดี่ยวซึ่งเกิดการทำปฏิกิริยากับสารตั้งต้นอย่างสมบูรณ์ทำให้เกิดเฟสของ $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$ ซึ่งพีครูปแบบการเลี้ยวเบนตรงกับรูปแบบการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ที่ระบุในชุดข้อมูลมาตรฐาน JCPDS เลขที่ 23-0110 เป็นผลสำเร็จ อุณหภูมิการเผาแคลไซน์ 850 องศาเซลเซียส/4 ชั่วโมง พบ ผลึกเฟสเดี่ยวซึ่งเกิดการทำปฏิกิริยากับสารตั้งต้นอย่างสมบูรณ์ทำให้เกิดเฟสของ $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$ ปรากฏที่มุม 16.6 25.0 33.5 37.4 39.6 43.6 48.2 และ 52.6 องศา ซึ่งพีครูปแบบการเลี้ยวเบนตรงกับรูปแบบการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ที่ระบุในชุดข้อมูลมาตรฐาน JCPDS เลขที่ 23-0110

จากนั้นเมื่อเผาแคลไซน์สูงขึ้นเป็น 900 องศาเซลเซียส/4 ชั่วโมง ซึ่งมีรูปแบบการเลี้ยวเบนของ $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$ ปนอยู่ 1 พีคที่รูปแบบการเลี้ยวเบนขึ้นที่มุมเลี้ยวเบน 20 เท่ากับ 48.2 องศา และจากนั้นทั้งหมดพบว่ามีสารละลายตัวจาก $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$ เป็นเป็น $\text{Ca}_3\text{Co}_2\text{O}_6$ ซึ่งพบรูปแบบการเลี้ยวเบนขึ้น 8 พีคที่มุมเลี้ยวเบน 20 เท่ากับ 19.6 32.6 34.3 37.0 41.7 42.4 48.0 และ 62.8 องศา โดยเทียบจากไฟล์จากรูปแบบการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ที่ระบุในชุดข้อมูลมาตรฐาน JCPDS เลขที่ 89.0629

ซึ่งสอดคล้องกับผลการสลายตัวทางความร้อนที่ได้กล่าวไว้ และจากการเปรียบเทียบกับวิธีปฏิกิริยาสถานะของแข็งจะพบว่าอุณหภูมิการแคลไซน์จะต่ำกว่าเนื่องจากสารตั้งต้นวิธีการปฏิกิริยาของแข็ง (CaCO_3 และ Co_3O_4) มีความซับซ้อนน้อยกว่าในวิธีตกตะกอนร่วมดังนั้นจึงทำให้มีเป็นเฟสแปลกปลอม (Pyrochlore phase) ที่ต้องกำจัดน้อยกว่าของวิธีตกตะกอนร่วมซึ่งมีสารตั้งต้นที่ซับซ้อน (complex) มากกว่าจึงทำให้มีเป็นเฟสแปลกปลอมซึ่งเมื่อดูจากการสลายตัวเมื่อได้รับความร้อนจากเทคนิค TGA ยิ่งชัดเจนเพราะเกิดการสลายตัวหลายช่วงมากจึงต้องอาศัยการแคลไซน์เพื่อจะกำจัดสารที่ไม่ต้องการนั้นออกไปเพื่อให้เกิดเป็นผลึกเฟสเดี่ยว $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$ ดังนั้นจึงใช้อุณหภูมิแคลไซน์ที่สูงกว่าและสอดคล้องกับผล FTIR ซึ่งจะปรากฏโมเลกุลการสั่นแบบงอของ Co-O และ Ca-O ในพันธะของ $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$ ที่อุณหภูมิ 850 องศาเซลเซียสเช่นกัน



รูปที่ 4.10 รูปแบบการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ ที่ได้จากการสังเคราะห์จากวิธีตกตะกอนร่วม ของการแคลไซน์ที่อุณหภูมิ 850 องศาเซลเซียส โดยใช้อุณหภูมิเผาแช่ 12, 24 และ 48 ชั่วโมงของเม็ดเซรามิกส์ $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$

จากนั้นเราจึงเลือกอุณหภูมิแคลไซน์ที่ 850 องศาเซลเซียส ในการซินเตอร์โดยจากรูปที่ 4.10 พบว่าจะทำการซินเตอร์ที่ 850 องศาเซลเซียส และทำการแช่ที่เวลา 12 24 และ 48 ชั่วโมง พบว่าเม็ดพบว่าทั้งเมื่อเราเพิ่มอุณหภูมิในการเผาแช่ซินเตอร์มากขึ้น ไม่มีผลต่อการเปลี่ยนแปลงเฟสของสารประกอบ $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$ ซึ่งยังคงเป็นเฟสเดิมอยู่ และเมื่อมีการคำนวณดังสมการที่ 4.3 จะพบขนาดของผลึก ดังตารางที่ 4.8

ตารางที่ 4.8 แสดงขนาดผลึก (crystalline size) เมื่อเทียบกับการเผาซินเตอร์ที่ 850 องศาเซลเซียสที่การเผาแซ่ที่เวลา 12 24 และ 48 ชั่วโมง

ระยะเวลาในการเผาแซ่ที่ 850°C	ขนาดผลึก (nm)
12 ชั่วโมง	36.70
24 ชั่วโมง	41.34
48 ชั่วโมง	70.06

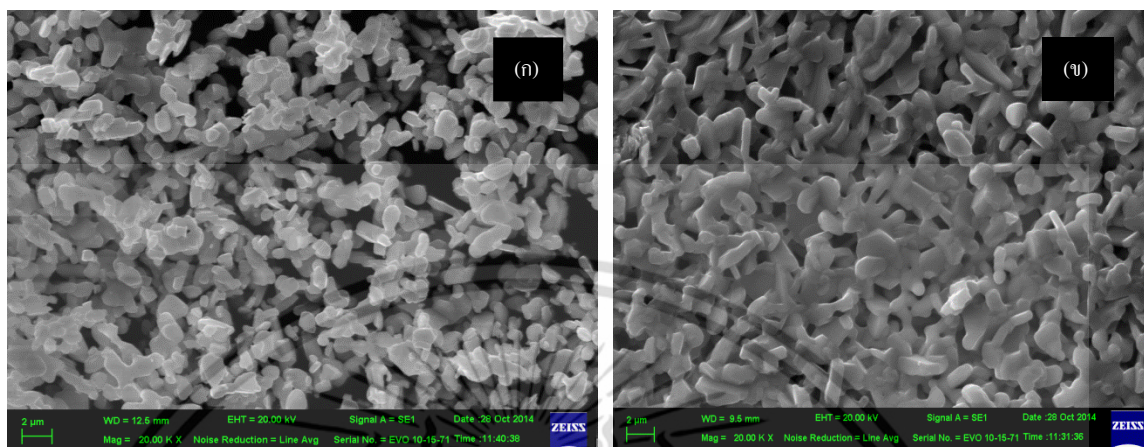
จากตารางที่ 4.8 จะพบว่าเวลาส่งผลให้ขนาดผลึกใหญ่ขึ้นเช่นกันเช่นเดียวกับวิธีปฏิกิริยาสถานะของแข็ง โดยขนาดผลึกที่ได้มีขนาดเล็กกว่าวิธีปฏิกิริยาของแข็งเล็กน้อย กล่าวคือ กรณีที่ระดับการอิมพัลส์ช่วงสูงจะส่งผลต่ออัตราการเกิดนิวเคลียสเพิ่มสูงขึ้น แต่อาจเกิดจากอัตราการเกิดนิวเคลียสนั้นเร็วมากจนเกินไป ก็ส่งผลให้อนุภาคอื่นๆอัดแน่นและเกิดตะกอนแยกออกมาปะปนกับอนุภาค ทำให้อนุภาคที่ได้มีขนาดใหญ่เช่นกัน จึงทำให้ขนาดผลึกที่ได้ไม่แตกต่างจากวิธีปฏิกิริยาสถานะของแข็ง

และเมื่อทำการวิเคราะห์แลตทิซพารามิเตอร์ดังสมการที่ 4.2 จากระนาบการเลี้ยวเบนด้วยรังสีเอ็กซ์จะพบว่า จากที่การซินเตอร์ 850 องศาเซลเซียส/48 ชั่วโมง พบว่าเป็นแลตทิซพารามิเตอร์ของ $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$ เช่นกันมีค่าใกล้เคียงกับวิธีสถานะปฏิกิริยาของแข็ง ซึ่งแตกต่างขึ้นอยู่กับมุม 2θ โดยมีค่าแลตทิซดังตารางที่ 4.9

ตารางที่ 4.9 ค่าพารามิเตอร์ของ $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$ เทียบระหว่างวิธีปฏิกิริยาสถานะของแข็งและวิธีตกตะกอนรวม

วิธีการสังเคราะห์	แลตทิซพารามิเตอร์			
	a (nm)	b_1 (nm)	c (nm)	a (deg)
1.ปฏิกิริยาสถานะของแข็ง	0.4780	0.4527	1.075	97.43
2.ตกตะกอนรวม	0.4779	0.4523	1.077	98.42

จากนั้นจึงทำการตรวจวิเคราะห์ลักษณะทางสัณฐานวิทยาด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด (SEM) แสดงภาพถ่ายดังรูปที่ 4.11



รูปที่ 4.11 ภาพถ่าย SEM แสดงสัณฐานวิทยาของ 4.11(ก) ผงผลึก $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$ ที่อุณหภูมิเคลไซน์ 850 องศาเซลเซียส และ 4.11(ข) เม็ดเซรามิกส์ $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$ ที่อุณหภูมิซินเตอร์ 850 องศาเซลเซียส ด้วยการสังเคราะห์แบบตกตะกอนร่วม

จากรูปที่ 4.11 พบว่าที่อุณหภูมิเผาเคลไซน์ 800 องศาเซลเซียส 4.11(ก) สามารถสังเคราะห์ผงผลึก $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$ โดยจะมีลักษณะการเกาะกลุ่มกันค่อนข้างมาก และรูปทรงจะแตกต่างจากวิธีปฏิบัติของแข็ง โดยที่อุณหภูมิเผาเคลไซน์ 850 องศาเซลเซียส นั้นมีขนาดอนุภาคเฉลี่ยอยู่ที่ 0.50 ± 0.18 ไมโครเมตร ส่วนในรูปที่ 4.11(ข) จะเป็นเม็ดเซรามิกส์ $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$ ที่ผ่านการเผาซินเตอร์ที่อุณหภูมิ 850 องศาเซลเซียส มีลักษณะโครงสร้างทางกายภาพมีความจัดเรียงตัวเป็นกลุ่มก้อน ชิดยิ่งขึ้น ขนาดอนุภาคใหญ่ขึ้นเนื่องจากความร้อน เกาะกลุ่มกันมากขึ้น โดยมีขนาดอนุภาคเฉลี่ยอยู่ที่ 1.01 ± 0.26 ไมโครเมตร

จากการสังเคราะห์ผงผลึก $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$ ด้วยวิธีปฏิบัติสถานะของแข็งนั้นแสดงให้เห็นว่า จากการตรวจสอบการสลายตัวทางความร้อนของผงผลึก $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$ สามารถสังเคราะห์ผงผลึก $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$ ได้ที่อุณหภูมิตั้งแต่ 850 องศาเซลเซียสขึ้น โดยมีการตรวจสอบการสั่นของโมเลกุลของโมเลกุลในพันธะ Ca-O และ Co-O ของโมเลกุลใน $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$ เกิดขึ้นที่ 567 และ 684 cm^{-1} ที่อุณหภูมิ 850 องศาเซลเซียส และจากผลการวิเคราะห์การเลี้ยวเบนด้วยรังสีเอ็กซ์ จะพบว่าสามารถสังเคราะห์ผงผลึกเฟสเดียวได้ที่อุณหภูมิเคลไซน์ที่ 850 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 4 ชั่วโมง เพื่อให้เกิดเป็นเฟสเดียว $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$ ซึ่งผลทั้งหมดสอดคล้องกัน ส่วนอุณหภูมิในการซินเตอร์เพื่อให้เกิดเม็ดเซรามิกส์ $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$ มีความเป็น

ผลึกสูงสุดและขนาดอนุภาคเล็กสุดที่อุณหภูมิเท่ากับ 850 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 48 ชั่วโมง โดยผงผลึกที่สังเคราะห์ได้มีลักษณะทางสัณฐานวิทยาที่มีการจัดเรียงตัวกันเป็นกลุ่มก้อนอย่างไม่สม่ำเสมอ โดยมีขนาดผลึกเฉลี่ยเท่ากับ 36.70 นาโนเมตร มีขนาดอนุภาคเฉลี่ยเท่ากับ 1.01 ± 0.26 ไมโครเมตร และเมื่อทำการเปรียบเทียบเกี่ยวกับวิธีปฏิกิริยาของแข็งจะแสดงได้ดังตารางที่ 4.10

ตารางที่ 4.10 เปรียบเทียบการสังเคราะห์ $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_{10}$ จากวิธีการสังเคราะห์แบบปฏิกิริยาสถานะของแข็งและวิธีตกตะกอนร่วม

การตรวจสอบ	วิธีปฏิกิริยาสถานะของแข็ง	วิธีตกตะกอนร่วม
TGA	ประมาณ 800 องศาเซลเซียส	ประมาณ 850 องศาเซลเซียส
FTIR	พบพันธะหลักที่ 800 องศาเซลเซียส	พบพันธะหลักที่ 850 องศาเซลเซียส
XRD (calcine)	800 องศาเซลเซียส	850 องศาเซลเซียส
XRD (sinter)	850 องศาเซลเซียส	850 องศาเซลเซียส
แลตทิซพารามิเตอร์	a=0.4780 b=0.4527 c=1.075 $\beta=97.43$	a=0.4779 b=0.4523 c=1.077 $\beta=98.42$
ขนาดอนุภาค	1.60 ± 0.38 ไมโครเมตร	1.01 ± 0.26 ไมโครเมตร
ขนาดผลึก	60.97 นาโนเมตร	36.70 นาโนเมตร

4.3 การวิเคราะห์สมบัติทางเทอร์โมอิเล็กทริกของ $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_{10}$ ด้วยวิธีปฏิกิริยาสถานะของแข็งและวิธีการตกตะกอน

ในส่วนนี้จะกล่าวถึงผลของการวัดสมบัติทางเทอร์โมอิเล็กทริกของวัสดุเซรามิกส์ได้จากกระบวนการเตรียมในระบบแคลเซียมโคบอลไทต์ ด้วยเทคนิควิธีการสังเคราะห์แบบปฏิกิริยาสถานะของแข็ง (Solid state reaction) โดยใช้เป็นแคลเซียมคาร์บอเนต (CaCO_3) และ โคบอลต์ออกไซด์ (Co_3O_4) เป็นสารตั้งต้น โดยใช้เอทานอลเป็นตัวทำละลาย และเทคนิควิธีการสังเคราะห์แบบตกตะกอนร่วมโดยใช้แคลเซียมไนเตรตเตตระไฮเดรต $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ กับโคบอลต์ไนเตรตเฮกซะไฮเดรต ($\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) เป็นสารตั้งต้น โดยใช้แอมโมเนียมออกซาลเลตเป็นตัวตกตะกอน จากนั้นนำผงที่เตรียมได้ไปทำการเผาแคลไซน์ที่อุณหภูมิ 850 องศาเซลเซียส และ 800 องศาเซลเซียส ตามลำดับมาจัดขึ้น

รูปแบบแกนเดี่ยว (Uniaxial pressing) ครั้งละประมาณ 0.7 กรัมสำหรับแผ่นกลม (Disk) และ 1 กรัมสำหรับแท่งที่เคลือบพื้นผิวโดยผสมสารละลายโพลีไวนิลแอลกอฮอล์ (Polyvinyl alcohol, PVA) ที่มีความเข้มข้นร้อยละ 5 โดยน้ำหนักลงไปด้วยประมาณ 1-2 หยด เพื่อเป็นตัวช่วยประสานให้ผงเกาะกันดีขึ้น โดยชิ้นงานที่ได้จะมีลักษณะเป็นแผ่นกลม (Disk) ที่มีเส้นผ่านศูนย์กลางประมาณ 10 มิลลิเมตรและแท่งสี่เหลี่ยมผืนผ้าขนาด กว้าง×ยาว×สูง ประมาณ 4มิลลิเมตร ×4มิลลิเมตร ×20มิลลิเมตรตามลำดับแล้วนำไปเผาซินเตอร์ที่อุณหภูมิต่างๆ 850 องศาเซลเซียส เป็นเวลานาน 18 ชั่วโมง โดยมีอัตราการขึ้น-ลงอุณหภูมิ 5องศาเซลเซียส เมื่อสังเคราะห์วัสดุ $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$ ที่ผ่านการเผาซินเตอร์เรียบร้อยแล้ว วัสดุเหล่านี้ จะถูกนำไปวัดสมบัติทางเทอร์โมอิเล็กทริกซึ่งประกอบไปด้วย ค่าสัมประสิทธิ์ซีเบค (S) ค่าสภาพต้านทานไฟฟ้า (R) และค่า สภาพนำความร้อน (K) เพื่อนำไปหาค่าโดเมนชั้นเลสฟีกเกอร์ออฟเมอริท (ZT) อันเป็นดัชนีชี้วัดความเป็นวัสดุเทอร์โมอิเล็กทริกที่ดี

4.3.1 ผลการตรวจวัดสัมประสิทธิ์ซีเบค

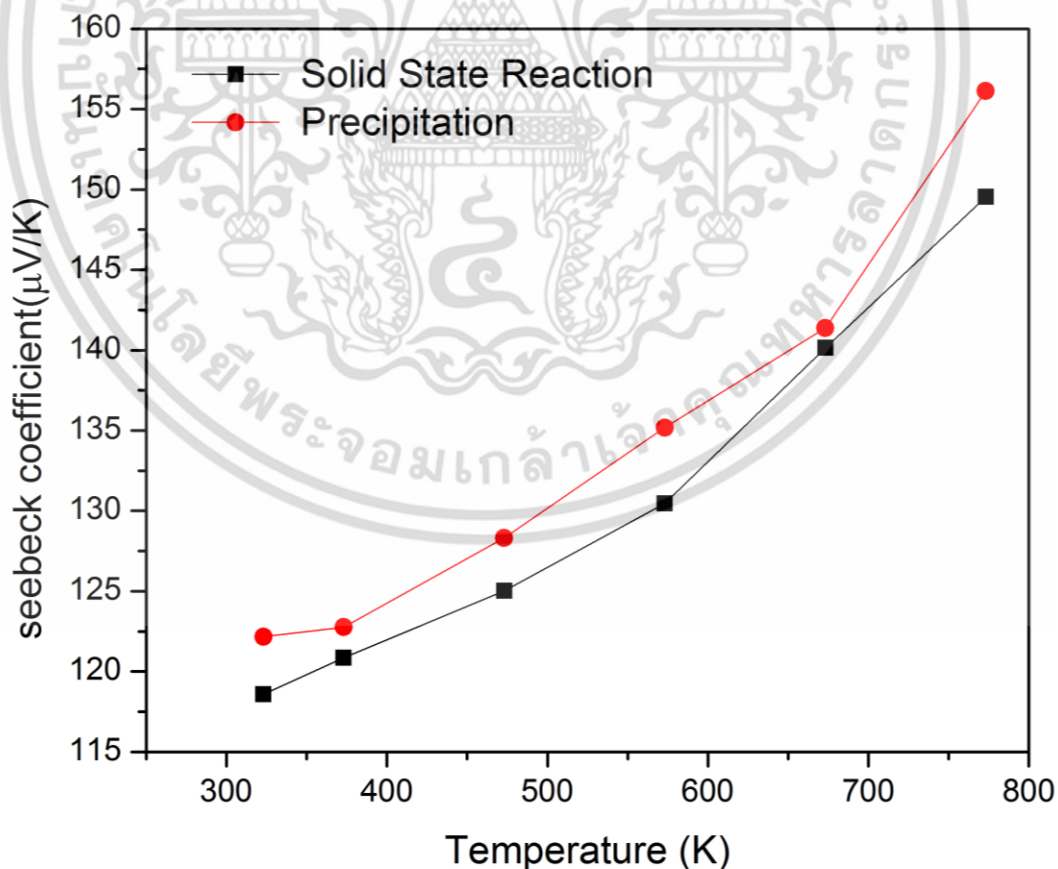
พบว่าเมื่อทำการอัดเม็ดเซรามิกส์ที่มีขนาดที่มีเส้นผ่านศูนย์กลางประมาณ 10 มิลลิเมตร และผ่านการซินเตอร์ที่อุณหภูมิ 850 องศาเซลเซียส ทั้งสองวิธีแล้วจะถูกตรวจวัดสมบัติซีเบคโดยเครื่อง ZEM-3 จะแสดงกราฟแสดงการเปรียบเทียบความสัมพันธ์ของอุณหภูมิกับสัมประสิทธิ์ซีเบค ดังรูปที่ 4.12 โดยจะพบว่าเมื่อพิจารณาผลจากการวัดความต่างศักย์ซีเบคพบว่า เครื่องหมายของความต่างศักย์ซีเบคเป็นบวก เนื่องจากความต่างศักย์ซีเบคที่วัดได้นั้นเป็นความต่างศักย์ไฟฟ้าระหว่างขั้วของวัสดุที่มีอุณหภูมิสูง(ขั้วร้อน) เปรียบเทียบกันขั้วของวัสดุที่มีอุณหภูมิต่ำ (ขั้วเย็น) ผลที่ได้แสดงให้เห็นว่า ศักย์ไฟฟ้าที่ขั้วเย็นสูงกว่าศักย์ไฟฟ้าที่ขั้วร้อน ซึ่งโดยทั่วไปนั้นเราทราบว่าพาหะนำไฟฟ้าจะแพร่จากบริเวณร้อนไปยังบริเวณเย็นเสมอ ดังนั้นการที่ศักย์ไฟฟ้าที่ขั้วเย็นสูงกว่าศักย์ไฟฟ้าที่ขั้วร้อนแสดงว่า มีการเคลื่อนย้ายประจุ (Hole) จากขั้วร้อนไปยังขั้วเย็น นั่น คือ สารตัวอย่างที่เตรียมได้แสดงพาหะนำไฟฟ้าเป็นชนิดพี และจากกราฟที่ 4.12 สามารถอธิบายได้จากสมการที่ 2.16 จะพบว่าค่าสัมประสิทธิ์ซีเบคจะแปรผันตรงกับอุณหภูมิ โดยเมื่ออุณหภูมิสูงขึ้นสัมประสิทธิ์ซีเบคก็จะมีค่าเพิ่มขึ้นด้วย

โดยจากการวัดฮอลล์เอฟเฟค ที่อุณหภูมิห้องจะพบว่า ค่าสภาพคล่องการเคลื่อนที่ในการสังเคราะห์แบบปฏิกิริยาสถานะของแข็งมีค่าเท่ากับ $27.55 \text{ cm}^2\text{V}^{-1}\text{S}^{-1}$ และค่าสภาพคล่องการเคลื่อนที่ของการสังเคราะห์แบบวิธีตกตะกอนร่วมมีค่าเท่ากับ $39.15 \text{ cm}^2\text{V}^{-1}\text{S}^{-1}$ แสดงว่ากราฟสัมประสิทธิ์ซีเบคของการสังเคราะห์แบบตกตะกอนร่วมมีค่าสูงกว่าแบบปฏิกิริยาสถานะของแข็งแสดงผลดังตารางที่ 4.1

ตารางที่ 4.11 ตารางการวัดฮอลล์เอฟเฟคของ $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$ จากการสังเคราะห์ด้วยวิธีปฏิกิริยาสถานะของแข็งและวิธีตกตะกอนร่วม

วิธีการสังเคราะห์	Bulk carrier (cm^{-3})	Mobility ($\text{cm}^2 \text{v}^{-1} \text{s}^{-1}$)
ปฏิกิริยาสถานะของแข็ง	241.72	27.65
วิธีตกตะกอนร่วม	141.04	39.15

จากตารางที่ 4.11 สามารถอธิบายได้ว่าในขณะที่วิธีปฏิกิริยาของแข็งนั้นมีอนุภาคที่ใหญ่กว่ากว่าวิธีตกตะกอน เล็กน้อยแต่ด้วยจำนวนประจุพาหะที่มากกว่าเช่นกันจึงทำให้สภาพคล่องการเคลื่อนที่ของพาหะของวิธีตกตะกอนร่วมสูงกว่า แตกต่างจากตกตะกอนร่วมมีขนาดเกรนที่น้อยกว่าแต่ประจุพาหะก็น้อยกว่าด้วยส่งผลให้สภาพคล่องการเคลื่อนที่ของประจุมีค่ามากกว่า จึงทำให้ซีเบคมีค่ามากกว่า และอาจเป็นเพราะความบริสุทธิ์ (Purity) [53,55] ที่ได้จากการสังเคราะห์จากวิธีตกตะกอนร่วม ซึ่งเป็นวิธีทางเคมี ทำให้มีจุดบกพร่อง (Defect) น้อยกว่าวิธีปฏิกิริยาสถานะของแข็ง ส่งผลให้สภาพคล่องการเคลื่อนที่เคลื่อนที่ได้ดีกว่า ค่า สัมประสิทธิ์ซีเบคจึงสูงกว่า

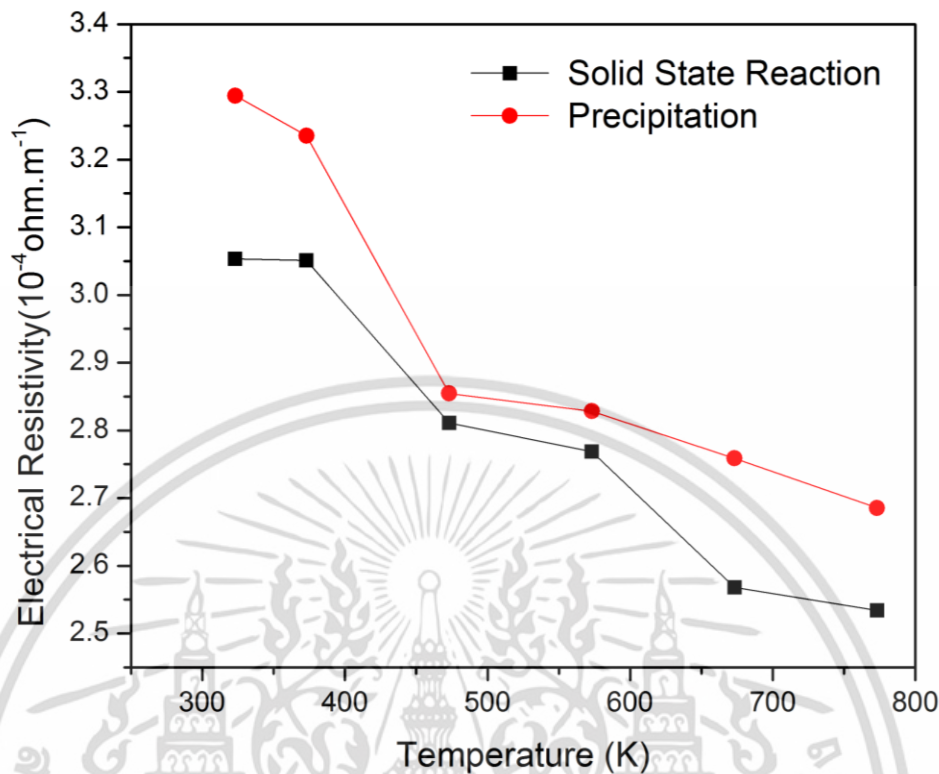


เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

รูปที่ 4.12 กราฟการเปรียบเทียบความสัมพันธ์ของอุณหภูมิกับสัมประสิทธิ์ซีเบคของสารประกอบ $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$ ที่สังเคราะห์ได้จากวิธีปฏิกิริยาสถานะของแข็ง และวิธีตกตะกอนร่วม

4.3.2. ผลการวัดค่าสภาพต้านทานไฟฟ้า

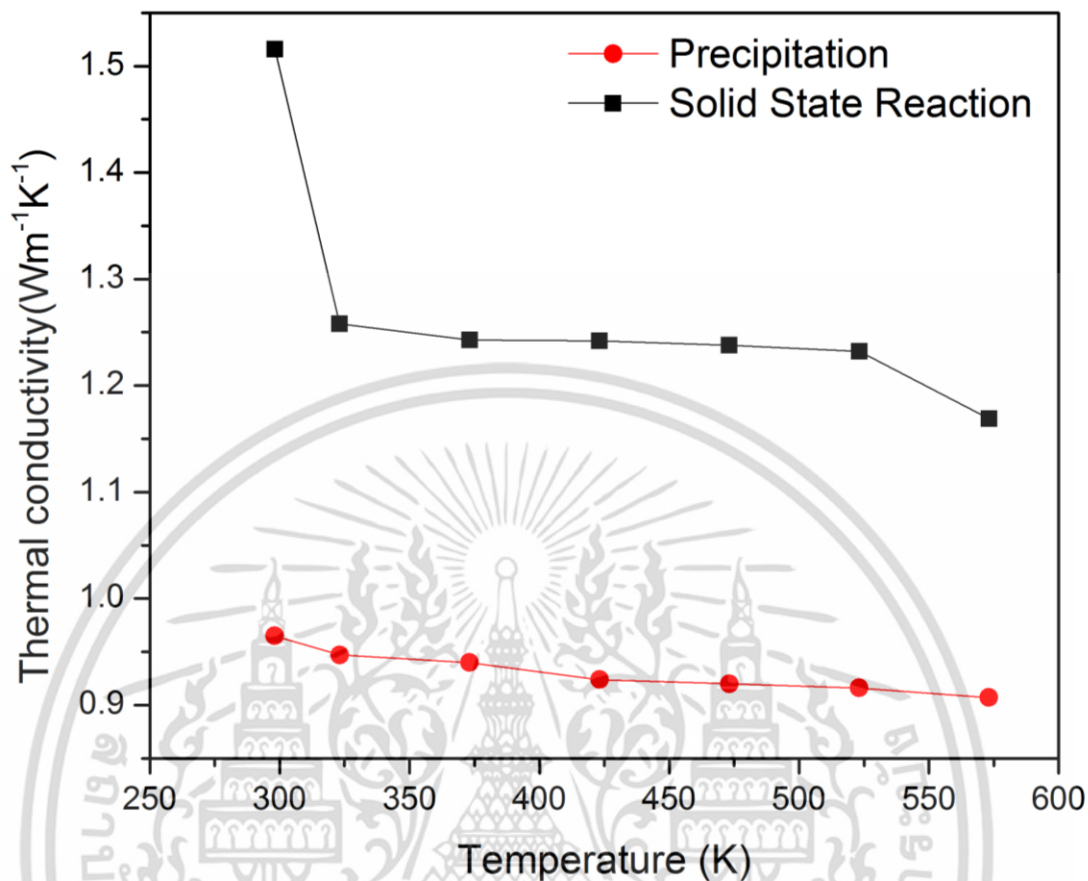
พบว่าสภาพต้านทานไฟฟ้าของตัวอย่างทั้งสองกระบวนการที่อุณหภูมิซินเตอร์ 850 องศาเซลเซียส ลดลงเมื่ออุณหภูมิสูงขึ้น ดังแสดงในรูปที่ 4.13 พบว่าค่าสภาพต้านทานไฟฟ้ามีค่าระหว่าง $3.05 \times 10^{-4} - 2.68 \times 10^{-4} \Omega\text{m}^{-1}$ สำหรับวิธีปฏิกิริยาของแข็ง และ $3.29 \times 10^{-4} - 2.56 \times 10^{-4} \Omega\text{m}^{-1}$ ในวิธีการตกตะกอนร่วม ที่อุณหภูมิตั้งแต่ 50-500 เคลวิน สังเกตเห็นได้ว่าเมื่ออุณหภูมิเพิ่มสูงขึ้นค่าสภาพต้านทานไฟฟ้านั้นจะมีค่าลดลงเป็นผลมาจาก เมื่ออุณหภูมิสูงขึ้น พาหะประจุจะมากขึ้น ส่งผลให้การนำไฟฟ้าสูงขึ้นด้วย ซึ่งถ้าพิจารณา ค่าสภาพต้านทานไฟฟ้าจะเป็นส่วนกลับของสภาพนำไฟฟ้า $\sigma = \frac{1}{r}$ จึงทำให้ที่อุณหภูมิสูงขึ้น สภาพต้านทานไฟฟ้าจะลดลงดังกราฟที่ 4.13 และพิจารณาจากสมการที่ 2.17 ซึ่งจะพิจารณาเทอมเฉพาะเทอม N เนื่องจากการนำไฟฟ้าจะขึ้นอยู่กับพาหะประจุ (carrier) จากตารางที่ 4.11 ค่าพาหะประจุของวิธีปฏิกิริยาของแข็งสูงกว่าวิธีตกตะกอนร่วม ซึ่งหมายความว่า ยังมีพาหะประจุมากสภาพการนำไฟฟ้าก็จะมากขึ้น ในทางกลับกันสภาพต้านทานไฟฟ้าก็จะลดลง ดังกราฟที่ 4.13



รูปที่ 4.13 กราฟการเปรียบเทียบความสัมพันธ์ของอุณหภูมิกับค่าสภาพต้านทานไฟฟ้าของสารประกอบ $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$ ที่สังเคราะห์ได้จากวิธีปฏิกิริยาสถานะของแข็ง และวิธีตกตะกอนร่วม

4.3.3 ผลการวัดสภาพการนำความร้อน

จากรูปที่ 4.14 ค่าสภาพการนำความร้อนของ $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$ ที่สังเคราะห์โดยวิธีปฏิกิริยาสถานะของแข็ง และวิธีตกตะกอนร่วมจะมีค่าอยู่ระหว่าง 1.51-1.16 W/mK และ 0.99-0.90 W/mK ตามลำดับ จากกราฟแสดงให้เห็นว่าค่าสภาพนำความร้อนของวัสดุเซรามิกส์ $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$ จะลดลงเมื่ออุณหภูมิเพิ่มขึ้น

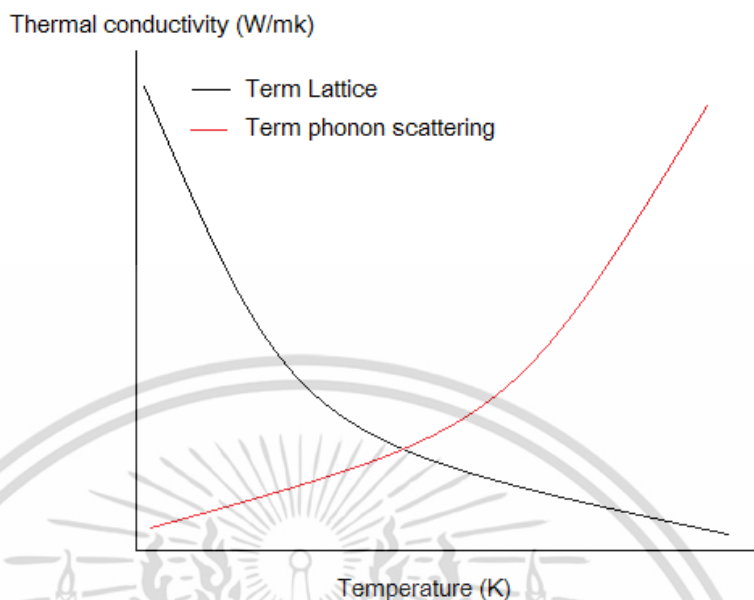


รูปที่ 4.14 กราฟการเปรียบเทียบความสัมพันธ์ของอุณหภูมิกับค่าสภาพการนำความร้อนของสารประกอบ $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$ ที่สังเคราะห์ได้จากวิธีปฏิบัติที่สถานะของแข็ง และวิธีตกตะกอนร่วม

โดยสภาพนำความร้อนตาม การจำลองของแคลลาเวย์ Callaway model [54] เป็นไปตามสมการ

$$K = \frac{k_B \omega_d^3}{2\pi^2 v} \left(\frac{T}{\theta} \right)^3 \int_0^{\theta/T} \frac{x^4 e^{-x}}{(e^x - 1)^2} \tau(\omega) dx \quad (4.3)$$

จากสมการจะพิจารณา $K\alpha T^3$ คือยิ่งอุณหภูมิสูงแลตทิซ (Lattice) ยิ่งสั่นแรงทำให้เกิดการนำความร้อนได้ดียิ่งขึ้นนี่คือส่วนแรก แต่พิจารณาอีกเทอมคือ เทอมของการกระเจิงของโฟนอน (phonon scattering) [55] ซึ่งคือตัวแปร $\tau(\omega)$ ยิ่งช่วงชีวิต (Lifetime) มากๆ ความร้อนยิ่งนำดี แต่ถ้าช่วงชีวิต สั้น ความร้อนจะนำไม่ดีดังรูปที่ 4.14



รูปที่ 4.15 กราฟแสดงความสัมพันธ์ของสภาพนำความร้อนของเทอมในการจำลองของแคลลาเวย์ (Callaway model) กับอุณหภูมิเคลวิน

ซึ่งถ้าเป็น $\tau^{-1}(\omega)$ จะได้ว่า คือ ความถี่ในการกระเจิงของโฟนอน (Phonon scattering frequency)

$$\tau^{-1} = \tau_N^{-1} + \tau_D^{-1} + \tau_B^{-1} + \tau_U^{-1} \quad (4.4)$$

โดยที่ τ_B^{-1} เป็น ขอบเขตการกระเจิง (Boundary scattering) คือ ขนาดเกรน (Grain size)

τ_D^{-1} เป็น จุดบกพร่องการกระเจิง (Point defect scattering) จากขนาดอะตอม (Atom size) ในโครงสร้างต่างกัน

$\tau_N^{-1} + \tau_U^{-1} = (B_1 + B_2)\omega^2 T^3$ คือ การกระเจิงตัวของโฟนอน-โฟนอน (Phonon-phonon scattering)

ซึ่งการกระเจิงตัวของโฟนอน-โฟนอน เป็นตัวสำคัญที่สามารถบอกได้ว่าที่อุณหภูมิสูงแล้วนำความร้อนลดลง เพราะยิ่งอุณหภูมิสูงก็ยิ่งเกิดการกระเจิง มากทำให้ โฟนอน เคลื่อนที่ได้ช้าลง (ดังรูป 4.15) โดยจากรูปที่ 4.16 จะพบว่าค่าสภาพการนำความร้อนจะลดลงเมื่ออุณหภูมิเพิ่มขึ้น ซึ่งนั่นแสดงให้เห็นว่า เทอมของการกระเจิงของโฟนอน เด่นกว่าเทอมการสั่นของแลตทิซ

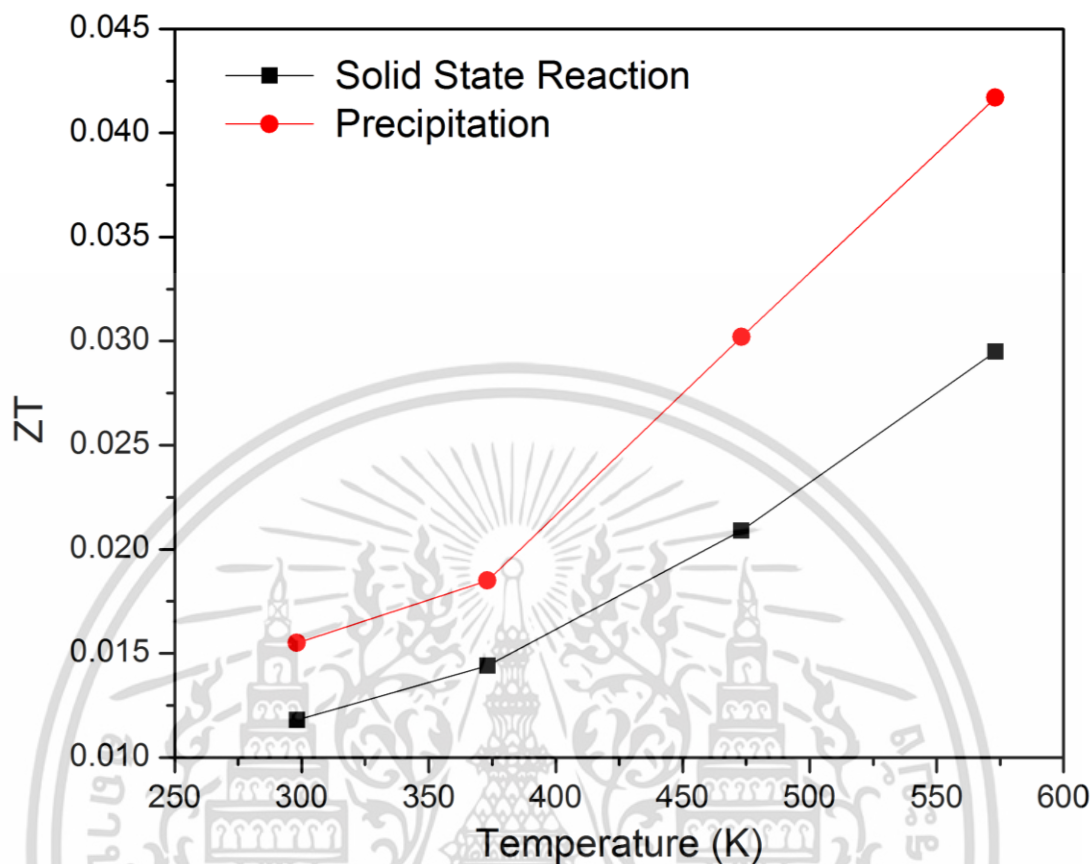
จากผลการทดลองพบว่าเมื่ออุณหภูมิมากขึ้นค่า κ มีแนวโน้มที่ดีคือมีค่าลดลงจากผลรวมของสภาพการนำความร้อน κ นั้นเกิดจากสององค์ประกอบหลักคือ การนำความร้อนเนื่องจากพาหะอิสระ κ_e และการนำความร้อนเนื่องจากการสั่นของแลตทิซ κ_l จาก Q.I. Xiaoling [1] พบว่ากลไกในการนำความร้อนส่วนมากนั้นเกิดจากการสั่นของแลตทิซหรือโฟนอนนั่นเองจะพบว่าค่า κ จะสอดคล้องกับค่าความหนาแน่นของสารตัวอย่าง ตามความสัมพันธ์กับความเป็นรูพรุนดังสมการ

$$P = 1 - \frac{d_{\text{bulk}}}{d_{\text{theory}}} \quad (4.5)$$

โดยค่า κ_l จะแปรผกผันกับค่า M และความหนาแน่น (d) ของสารตัวอย่างโดยแปรตรงกับค่า κ_l ปัจจัยทั้งสองนี้ได้แสดงไว้ในความสัมพันธ์ของสมการ Keyes [15] ซึ่งจากตารางที่ 4.12 จะเห็นว่าการสังเคราะห์ $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$ โดยวิธีปฏิกิริยาสถานะของแข็ง มีเปอร์เซ็นต์ความหนาแน่นน้อยกว่า และมีรูพรุนน้อยกว่าส่งผลให้สภาพนำความร้อนต่ำกว่าการสังเคราะห์ $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$ โดยวิธีการตกตะกอนร่วม

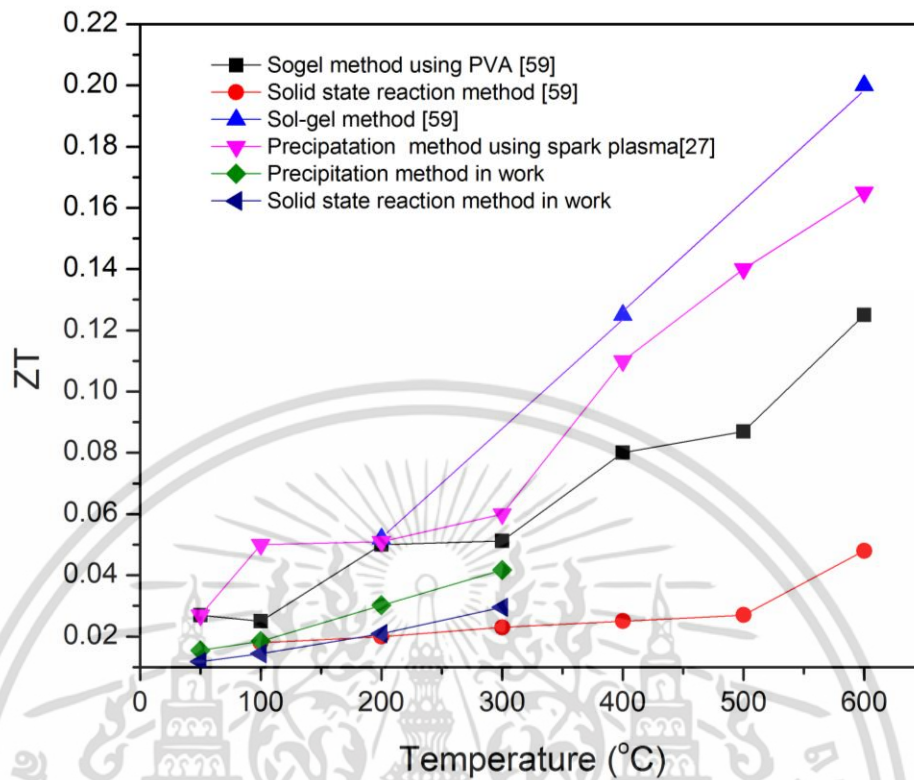
ตารางที่ 4.12 แสดงความหนาแน่นและความเป็นรูพรุนของสารประกอบ $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$ ที่สังเคราะห์ด้วยวิธีปฏิกิริยาสถานะของแข็งและวิธีตกตะกอนร่วม

$\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$	ความหนาแน่น: d (g/cm^3)	อัตราส่วน	รูพรุน (%)
		$d/d_{\text{ทฤษฎี}}$ (%)	
วิธีปฏิกิริยาสถานะของแข็ง	4.8957	95.6769	4.3231
วิธีตกตะกอนร่วม	4.8984	93.6390	6.3610



รูปที่ 4.16 กราฟการเปรียบเทียบความสัมพันธ์ของอุณหภูมิกับค่าโดเมนชั้นเลสฟีกเกอร์ออฟเมอริทของสารประกอบ $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$ ที่สังเคราะห์ได้จากวิธีปฏิกิริยาสถานะของแข็ง และวิธีตกตะกอนร่วม

จากกราฟที่ 4.16 ประสิทธิภาพของวัสดุเทอร์โมอิเล็กทริกสามารถบ่งบอกได้โดยพิจารณาพารามิเตอร์ชนิดไม่มีมิติคือค่า ZT สามารถคำนวณหาได้จากค่า S^2 , σ และ κ ในช่วงอุณหภูมิสูงตั้งแต่ 50- 300 เคลวิน สำหรับในงานวิจัยนี้พบว่าค่า ZT ที่ได้จะมากขึ้นตามอุณหภูมิที่มากขึ้นและจากกราฟจะพบว่าค่าสัมประสิทธิ์ซีเบคที่สังเคราะห์ได้จากวิธีตกตะกอนร่วมมีค่ามากกว่าวิธีปฏิกิริยาสถานะของแข็ง โดยมีค่ามากที่สุดที่ อุณหภูมิ 300 องศาเซลเซียส มีค่า ZT เท่ากับ 0.043 และ 0.036 ตามลำดับ โดยเมื่อเทียบจากงานวิจัยอื่นที่อุณหภูมิเดียวกันแล้วพบว่ามีค่าต่างกันเล็กน้อยดังรูปที่ 4.17 เนื่องจากปัจจัยหลายอย่างทั้งขนาดผลึก ความหนาแน่นของเม็ด หรือแม้แต่การควบคุมปัจจัยในการสังเคราะห์ $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$ เซรามิกส์ที่สมบูรณ์ที่สุด



รูปที่ 4.17 กราฟแสดงการเปรียบเทียบ ZT จากงานวิจัยอื่น

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

บทที่ 5

สรุปผลการวิจัยและข้อเสนอแนะ

5.1 สรุปผลการวิจัย

ในงานวิจัยนี้เป็นการศึกษาการสังเคราะห์ผงผลึกแคลเซียมโคบอลไทต์ ($\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$) จากกระบวนการเตรียมที่แตกต่างกันระหว่างเทคนิคปฏิกิริยาสถานะของแข็ง (solid state reaction) และวิธีการตกตะกอนร่วม (Co-Precipitation) โดยการใช้แคลเซียมคาร์บอเนตและโคบอลต์ออกไซด์เป็นสารตั้งต้นในการทดลอง สำหรับกระบวนการปฏิกิริยาของแข็ง ทำการศึกษาอิทธิพลของอุณหภูมิที่ใช้ในการเผาแคลไซน์และอุณหภูมิในการเผาซินเตอร์ต่อการเกิดเฟสของผงผลึก $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$ ที่สังเคราะห์ได้จากเทคนิคปฏิกิริยาสถานะของแข็ง เปรียบเทียบกับวิธีการตกตะกอนร่วม โดยทำการตรวจสอบโครงสร้างผลึกและยืนยันการเกิดเฟสของ แคลเซียมโคบอลไทต์ ที่เกิดขึ้นในแต่ละช่วงอุณหภูมิการเผาแคลไซน์ด้วยเทคนิคการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ (X-ray diffraction technique; XRD) เทคนิคการดูดกลืนรังสีอินฟราเรด (Fourier spectroscopy) จากนั้นทำการตรวจสอบลักษณะทางสัณฐานวิทยาของผงผลึกที่ได้จากทั้งสองวิธีด้วยกล้องจุลทรรศน์แบบส่องกราด (scanning electron microscope) และทำการตรวจสอบพฤติกรรมทางความร้อนด้วยเทคนิค (thermogravimetric analysis) ซึ่งในส่วนของเนื้อหาบทนี้ จะแบ่งการสรุปผลออกเป็นข้อๆ ดังนี้

5.1.1 ผงผลึก $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$ ขนาดอนุภาคไมโครเมตรสามารถสังเคราะห์ได้โดยใช้ปฏิกิริยาสถานะของแข็ง (solid state reaction) จากสารตั้งต้น แคลเซียมคาร์บอเนต (CaCO_3) กับโคบอลต์ออกไซด์ (Co_3O_4) พบว่าอุณหภูมิมีผลต่อการเปลี่ยนเฟสโดยที่ อุณหภูมิ 300-500 องศาเซลเซียส พบว่าเกิดเฟสของสารตั้งต้น ที่อุณหภูมิ 600- 700 องศาเซลเซียส พบว่าเริ่มเกิดเฟสของ $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$ และเฟสของสารตั้งต้นลดลง จนกระทั่งที่อุณหภูมิ 800 องศาเซลเซียส พบเฟสเดียวของ $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$ เป็นที่สำเร็จ และที่อุณหภูมิ 900 องศาเซลเซียส จะเกิดการสลายตัวของ $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$ เป็น $\text{Ca}_3\text{Co}_2\text{O}_6$

5.1.2 ผงผลึก $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$ ขนาดอนุภาคไมโครเมตรสามารถสังเคราะห์ได้โดยใช้วิธีการตกตะกอนร่วม (Co-Precipitation) จากสารตั้งต้นโดยใช้สารแคลเซียมไนเตรทเตรตระไฮเดรท $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ กับ $(\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O})$ โดยใช้แอมโมเนียมออกซาลेटเป็นตัวช่วยในการตกตะกอน โดยวิธีดังกล่าวนี้สามารถสังเคราะห์ผงผลึก $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$ ที่มีความบริสุทธิ์ ได้ที่อุณหภูมิการเผาแคลไซน์เท่ากับ 850 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 4 ชั่วโมง

- 5.1.3 จากการสังเคราะห์ผงผลึก $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$ จากทั้งสองวิธีพบว่าอุณหภูมิในการเผาซินเตอร์เพื่อทำให้เกิดเซรามิกส์ $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$ นั้นอยู่ที่อุณหภูมิ 850 องศาเซลเซียส หากอุณหภูมิสูงมากกว่านี้จะทำให้โครงสร้างของสารเปลี่ยนไปเป็น $\text{Ca}_3\text{Co}_2\text{O}_6$
- 5.1.4 ผงผลึก $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$ ที่สังเคราะห์ได้จากปฏิกิริยาสถานะของแข็งและวิธีตกตะกอนร่วมนั้นมีขนาดอนุภาคอยู่ในระดับไมโครเมตรแตกต่างกันเพียงเล็กน้อย
- 5.1.5 เวลาการเผาซินเตอร์ ที่เวลามากขึ้นมีผลทำให้ขนาดอนุภาคใหญ่ขึ้น ทั้งสองวิธี
- 5.1.6 สามารถเตรียมเซรามิกส์แคลเซียมโคบอลต์ออกไซด์ที่มีสมบัติเป็นวัสดุเทอร์โมอิเล็กทริกได้ โดยวัสดุเซรามิกส์ $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$ ที่เตรียมได้นั้นเป็นวัสดุนำไฟฟ้าชนิดพี (p-type) และมีค่าประสิทธิภาพของวัสดุเทอร์โมอิเล็กทริก (Dimensionless figure of merit; ZT) โดยคำนวณที่อุณหภูมิ 300 เคลวิน พบว่าค่า ZT มีค่าอยู่ที่ 0.043 ซึ่งเตรียมได้จากวิธีปฏิกิริยาสถานะของแข็งและวิธีตกตะกอนร่วม คำนวณที่อุณหภูมิ 300 เคลวิน พบว่าค่า ZT มีค่าอยู่ที่มาถ 0.030 ซึ่งมีค่าใกล้เคียงกันแตกต่างกันเล็กน้อย

5.2 ข้อเสนอแนะ

- 5.2.1 ในวิธีตกตะกอนร่วมควรมีการควบคุมปัจจัยที่ก่อให้เกิดการเกิดนิวเคลียส อาจจะเป็นความเข้มข้นของสารเร่งตกตะกอน เพื่อให้ผลที่เกิดจากการสังเคราะห์เป็นระดับนาโนเมตร ซึ่งจะทำให้ผลการเปรียบเทียบทางสมบัติเทอร์โมอิเล็กทริกชัดเจนยิ่งขึ้น
- 5.2.2. อาจนำการซินเตอร์ด้วยวิธีอื่น เช่น สปาร์กพลาสมาซินเตอร์ (Spark plasma sintering) การอัดแบบร้อน (Hot pressing sintering) เป็นต้น เพราะเป็นวิธีการเพิ่มความหนาแน่นให้เซรามิกส์มากขึ้น ส่งผลให้การนำไฟฟ้าดีขึ้น และค่า ZT ดีขึ้นด้วย

เอกสารอ้างอิง

- [1] Q.I. Xiaolinr, Z. Lingke, W. Hui, L. Ping and L. Yanchun, “Thermoelectric properties of $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$ Ceramic”, Sci Ed.Vol.25 No2.(2010)287-290
- [2] H. Ohta, K. Sugiura and K. Koumoto, “Recent Progress in Oxide Thermoelectric Materials: p-Type $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$ and n-Type SrTiO_3 ”, Ino Synthesis and characterization of $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$ nanoparticles by citrate sol-gel method. Chem. 2008, 47, 8429-8436
- [3] Y.C. Liou, 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
- [4] 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)
- [5] Y.Liu, Y.Lin, Z.Shi and C-W. 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] สุปรีย์ พิณสุนทร, “ผลของการเจือธาตุต่อสมบัติเทอร์โมอิเล็กทริกของแคลเซียมโคบอลไทต์”, ว. วิทย. มข. 39(2), 219-231, (2554).
- [7] J.Soret1 and M-B.Lepetit1, “Electronic structure of the $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$ compound from ab initio local interactions”, Physical Review B, vol. 85, Issue 16, id. 165145
- [8] Prof. Ph.Ghose, ”First-principles study of the electronic and thermoelectric properties of $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$ ”, Universitede lieg Faculte des Sciences.
- [9] C.S. Sanmathi , Y. Takahashi , D. Sawaki , Y. Klein b, R. Retoux , I. Terasaki, J.G. Noudem , Microstructure control on thermoelectric properties of $\text{Ca}_{0.96}\text{Sm}_{0.04}\text{MnO}_3$ synthesised by co-precipitation technique, Materials Research Bulletin 45 (2010) 558–563
- [10] Y.Zhang , J.Zhang a, Q. Lua, Rapid synthesis of $\text{Ca}_2\text{Co}_2\text{O}_5$ textured ceramics by co precipitation method and spark plasma sintering, Journal of Alloys and Compounds 399 (2005) 64–68 [11] ชัยรัช [11] ชูชัย, เครื่องกำเนิดไฟฟ้าเทอร์โมอิเล็กทริก, ภาควิชาวิศวกรรมไฟฟ้า คณะวิศวกรรมศาสตร์ มหาวิทยาลัยขอนแก่น พ.ศ.2555

- [12] สิริชัย สัจโสภณ, ผลของวิธีการสังเคราะห์ต่อสมบัติเทอร์โมอิเล็กทริกของเซรามิกส์โซเดียมโคบอลต์, สาขาวิชาเทคโนโลยีเซรามิกส์, ภาควิชาวัสดุศาสตร์ คณะวิทยาศาสตร์ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย
- [13] R. Robert and A. Weidenkaff, “Thermoelektrische stromerzeuger, Solid State Chemistry and Catalysis”, Empa-Swiss Federal Laboratories for Materials Testing and Research
- [14] [Http://archive.lib.cmu.ac.th/full/T/2555/mat30355np_ch2.pdf](http://archive.lib.cmu.ac.th/full/T/2555/mat30355np_ch2.pdf)
- [15] Sagulthai Kahatta, “Preparation of $\text{Ca}_3\text{Co}_2\text{O}_6$ ceramics with thermoelectric properties by microwave-assisted solution combustion synthesis and solid state reaction method” , Department of applied physics faculty of science king mongkut’s institute of technology ladkrabang 2014.
- [16] A.F Ioffe, Semiconductor thermoelements and thermoelectric cooling, London: Interscience (1957).
- [17] A.C. Masset, C. Michel, A. Maignan, M. Hervieu, O. Toulemonde, F. Studer, B. Raveau, J. Hejtmanek, “Misfit-layered cobaltite with an anisotropic giant magnetoresistance $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$ ”, Phys. Rev. B 62 (2000) 166.
- [18] W-S Seol, S. Lee, Y. Lee, M-H Lee, Y. Masuda and K. Koumoto, “High-resolution transmission electron microscopy study of $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$ ”, Journal of Electron Microscopy 53(4), 397–401 (2004)
- [19] K. Sugiura, H. Ohta, K. Nomura, T. Saito, Y. Ikuhara, M. Hirano, H. Hosono and K. Koumoto, “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
- [20] [Http://www.rmutphysics.com/charud/howstuffwork/howstuff2/refrigerator/refrigeratorthai6.htm](http://www.rmutphysics.com/charud/howstuffwork/howstuff2/refrigerator/refrigeratorthai6.htm)
- [21] R. Moubah, S. Colis, C. Ulhaq-Bouillet, G. Schmerber, N. Viart, M. Drillon, A. Dinia, D. Muller, ‘Structural and magnetic properties of layered $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$ ’, Eur. Phys. J. B 66, 315–319 (2008)
- [22] นายณรงค์เดช วงศ์พิสุทธิไพศาล, “การประยุกต์ใช้สารประกอบออกไซด์ระดับนาโนของคอปเปอร์และไททานเนียมที่เตรียมด้วยกระบวนการใช้คลื่นอัลตราโซนิกช่วย”, สาขาวิชานาโนวิทยาและนาโนเทคโนโลยี วิทยาลัยนาโนเทคโนโลยีพระจอมเกล้าเจ้าคุณทหารลาดกระบัง 2556.

- [23] ดร.รัตติกร ยี่มนิรัฐ และผ.ศ. ดร.สุพล อนันตา .electroceramics , ภาควิชาฟิสิกส์ คณะวิทยาศาสตร์ มหาวิทยาลัยเชียงใหม่, 2545.
- [24] ปิยนุช เจริญสุข, “การเกิดเฟสเพอโรฟสไกต์ของผงฟลิคานาโนเลตเซอร์โคเนต (PbZrO_3) สังเคราะห์โดยวิธีโซโนเคมีและวิธีการตกตะกอนรุ่ม, สาขาวิชานาโนวิทยาและนาโนเทคโนโลยี เทคโนโลยี วิทยาลัยนาโนเทคโนโลยีพระจอมเกล้าเจ้าคุณทหารลาดกระบัง, 2556.
- [25] [Http://e-book.ram.edu/e-book/c/CM334/CM334-1.pdf](http://e-book.ram.edu/e-book/c/CM334/CM334-1.pdf)
- [26] J.Wiley and sosn.”Chemical processing of advance materails”, New York.1992.
- [27] Y.Zhangb, J.Zhangb, Rapid reactive synthesis and sintering of textured $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$ ceramics by spark plasma sintering, journal of materials processing technology, (2008) 70–74.
- [28] C.Rattanapun, “Thermoelectric properties at high temperature of CuFeO_2 delafossite compound doped with Pt, Al and Pb”, Department of applied physicsfaculty of scienceking mongkut’s institute of technology ladkrabang , 2011.
- [29] S. Pinitsoontorn, N. Lerssongkram, N. Keawprak, V. Amornkitbamrung, “Thermoelectric properties of transition metals doped $\text{Ca}_3\text{Co}_{3.8}\text{M}_{0.2}\text{O}_9$ ”, J. Mater. Sci. Mater.Electron, Vol. 23, pp 1050-1056, (2012).
- [30]A. Maignan, D. Pelloquin, S. Hebert, Y. Klein and M. Hervieu, “Thermoelectric power in misfit cobaltites ceramics: optimization by chemical substitutions”, Bol. Soc. Esp. Ceram. V, 45 [3] 122-125 (2006)
- [31] P.Pichanusakorn, P.Bandaru,” Nanostructured thermoelectric”s, Materials Science and Engineering R 67, (2010) 19–63
- [32] [Http://archive.lib.cmu.ac.th/full/T/2551/mat0351ec_ch2.pdf](http://archive.lib.cmu.ac.th/full/T/2551/mat0351ec_ch2.pdf)
- [33] M. Schrade, H.Fjeld, G. Finstad, and T. Norby,”Electronic Transport Properties of $[\text{Ca}_2\text{CoO}_3-\delta]_q[\text{CoO}_2]$ ”, J. Phys. Chem. C 2014, 118, 2908– [34] M. Ihns, “Structural engineering of $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$ thermoelectric thin films”, Applied Physics Faculty of Science and Technology Materials Science.
- [35] เฉลิมพล รุจรดาวงศ์ ศึกษาสมบัติทางเทอร์โมอิเล็กทริกของสารประกอบดีลาฟอสไซท์ $\text{CuFe}_{1-x}\text{Sn}_x\text{O}_2$ ($x = 0.00 - 0.05$),ภาควิชาฟิสิกส์, คณะวิทยาศาสตร์, สถาบันเทคโนโลยีพระจอมเกล้าเจ้าคุณทหารลาดกระบัง, กรุงเทพฯ, 2557

- [36] www.mfu.ac.th/center/stic/index.php/thermal-analysis-instrument-thermogravimetric-analysis-tga.html
- [37] www.science.kmitl.ac.th/links/tools/index.php?page=tools TGApic
- [38] [Http://science.kmutt.ac.th/sic/index.php/physics/16-x-ray-driffraction](http://science.kmutt.ac.th/sic/index.php/physics/16-x-ray-driffraction)
- [39] www.science.kmutt.ac.th/sic/index.php/physics/16-x-ray-driffraction
- [40] www.mfu.ac.th/center/stic/index.php/chemical-analysis-instrument-menu/item/139-ftir-raman-spectrometer.html
- [41] Assoc.Prof.Dr.Jatuphorn Wootthikanokkhan, Polymer Spectroscopy, King Mongkut's University of Technology Thonburi, Thailand
- [42] [Http://www.slri.or.th/th/index.php?option=com_content&view=frontpage&limitstart=5](http://www.slri.or.th/th/index.php?option=com_content&view=frontpage&limitstart=5)
- [43] [Http://www.nano.kmitl.ac.th/index.php/tool/218-scanning-eletron-microscopysem-.html](http://www.nano.kmitl.ac.th/index.php/tool/218-scanning-eletron-microscopysem-.html)
- [44] [Http://www.elecnet.chandra.ac.th/courses/ELEC2101/termwork/sem/pong/4.html](http://www.elecnet.chandra.ac.th/courses/ELEC2101/termwork/sem/pong/4.html)
- [45] [Http://www.ccrprocessproducts.com/media/catalog/customfield/ZEM3_Product_Data_Sheet.pdf](http://www.ccrprocessproducts.com/media/catalog/customfield/ZEM3_Product_Data_Sheet.pdf)
- [46] www.kyoto-kem.com/en/learn/heat/heat03/
- [47] นราธิป วิทยากร. เทคนิคการเลี้ยวเบนรังสีเอ็กซ์. ภาควิชาเคมี, คณะวิทยาศาสตร์, สถาบันเทคโนโลยีพระจอมเกล้าเจ้าคุณทหารลาดกระบัง, กรุงเทพฯ, 2552
- [48] F. Bosch Reig, J.V. Gimeno Adelantado , M.C.M. Moya Moreno, "FTIR quantitative analysis of calcium carbonate (calcite) and silica (quartz) mixtures using the constant ratio method. Application to geological samples", F.B. Reig et al. Talanta 58 (2002) 811-821
- [49] Y. Feng Zhang, J-X Zhang and Q.Mei, "Synthesis and characterization of $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$ nanoparticles by citrate sol-gel method", Materials Letters 60, (2006) 2443–2446.
- [50] Y.Liu, Z.Shi, and C-W. Nanw, "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).
- [51] S. Yanagiya, N. Van Nong, J. Xu and N.Pryds, "The Effect of (Ag, Ni, Zn)-Addition on the Thermoelectric Properties of Copper Aluminate", Materials 2010, 3, 318-328.
- [52] K.Park, K.Y. Ko , J.-G. Kim, W-S.Cho, Microstructure and high-temperature thermoelectric properties of CuO and NiO co-substituted NaCo_2O_4 , Materials Science and Engineering B 129 (2006) ,200–206.

- [53] S.Katsuyama, Y.Takiguchi, and M.Ito, "Synthesis of $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$ Ceramics by Polymerized Complex and Hydrothermal Hot-Pressing Processes and Investigation of its Thermoelectric Properties", IEEE 2007 International Conference on Thermoelectrics.
- [54] Z.Xingliang and S. Zhaowei, Effects of vacancy structural defects on the thermal conductivity of silicon thin films, Vol. 32, No. 5 Journal of Semiconductors May, 2011.
- [55] C. Nawrath, "Possible enhancement of thermoelectric p-type oxides by creating superlattice structures with pulsed laser deposition", Faculty of Science and Technology Inorganic Materials Science.
- [56] Y. Oua, J. Penga, F. Lic, Z.X. Yuc, F.Y. Mab, S.H. Xiea, "The effects of dual doping on the thermoelectric properties of $\text{Ca}^{3-x}\text{MxCo}^{4-y}\text{CuyO}_9$ (M = Na, La)", Journal of Alloys and Compounds 526 (2012)139–144.
- [57] P.Smaczynski, M.Sopicka-Lizer, K.Kozłowska and J.Plewa, "Low temperature synthesis of calcium cobaltites in a solid state reaction", J Electroceram (2007) 255–2607
- [58] Dr.Sharon Mitchell, Prof. Javier Perez-Ramirez "X-ray diffraction." Surface science and methods in catalysis. 529-0611-00L, Advance catalysis engineering, Institute for chemical and bioengineering, Switzerland.
- [59] N. Lerssongkram, S. Pinitsoontorn, P. Keawprak "Synthesis and Thermoelectric Properties of $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$ Prepared by Sol-gel Method Using PVA" KKU Res J 16 (1) : January 2011



เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้



เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

บทความทางวิชาการระดับนานาชาติ (International Conference)

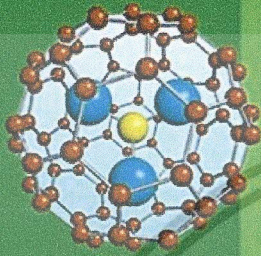
I. M.Sa-nguan-cheep, N. Vittayakorn and P. Buranasiri, "Fabrication Ceramic $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$ for Thermoelectric Application by the Solid State Reaction Method" ,GTSNN 2014 International Conference on "Safe and Sustainable Nanotechnology (in conjunction with 4th German-Thai Symposium on Nanoscience and Nanotechnology) ,14-17 October 2014, Phitsanulok, Thailand



เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้



NANOTEC
a member of NSTDA



GTSNN 2014

International Conference on
"Safe and Sustainable Nanotechnology"
in conjunction with 4th German-Thai Symposium
on Nanoscience and Nanotechnology

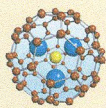
14 - 17 October 2014
Akafosarot Building, Naresuan University
Phitsanulok, Thailand

Sponsored By



สวทช.
NSTDA





Fabrication Ceramic $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$ for Thermoelectric Application by the Solid State Reaction Method

Minraya Sa-nguan-cheep^{1,a*}, Naratip Vittayakorn^{2,3,b}, and Prathan Buranasiri^{1,c}

¹Department of Physics, Faculty of Science, King Mongkut's Institute of Technology Ladkrabang, Bangkok
10520, Thailand

² Department of Chemistry, Faculty of Science, King Mongkut's Institute of Technology Ladkrabang,
Bangkok 10520, Thailand

³Advanced Material Research Unit, Department of Chemistry, Faculty of Science, King Mongkut's
Institute of Technology Ladkrabang, Bangkok 10520, THAILAND

^a min_o_ka@hotmail.com, ^b naratipcmu@yahoo.com, ^c mayga1@gmail.com

Keywords: Thermoelectric, $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$, solid state reaction, hexagonal structure

Abstract

This research studied the influence of temperature change on calcination and phase formation of $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$. The thermoelectric $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$ ceramic was fabricated by the solid state reaction method from CaCO_3 and Co_2O_3 . The thermal decomposition of $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$ powder was examined by thermo gravimetric/differential thermal analysis (TG/DTA). Its functional groups were analyzed by Fourier transform infrared spectroscopy (FT-IR) and Raman spectroscopy. The phase formation and crystal structure were characterized by X-ray diffraction (XRD). Furthermore, morphology of the sample was observed by scanning electron microscopy (SEM). The result of thermo gravimetric/differential thermal analysis (TG-DTA) showed that a temperature of 800°C (or higher) can decompose the precursor to become the product of $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$. The FT-IR analysis showed $-\text{CO}_3$ stretching of the precursor between 300 and 700°C , and Ca-O and Co-O stretching of $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$ was exhibited at 800°C . The XRD pattern showed that the phase of $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$ cannot be found between a temperature range of 300 - 600°C , but the precursor was found instead. While some of $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$ was found at 700°C , the entire precursor of CaCO_3 and Co_2O_3 reacted at 800°C to become $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$, which had a hexagonal structure according to JCPDs no 21-0110. Furthermore, $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$ can be decomposed at 900°C to become $\text{Ca}_2\text{Co}_4\text{O}_6$. All analytical results agree that there is a single phase of complete $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$ at 800°C . Maximum crystallinity was found in ceramic sintered at 850°C for 12 h, and the SEM image of $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$ was displayed as irregularly shaped on a micro scale.

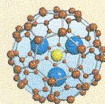
Introduction

Thermoelectric materials can be used to convert heat to electricity through the Seebeck effect (e.g., in thermocouples), or for cooling or refrigerating through the converse Peltier effect (e.g., for picnic coolers) [1,3]. The performance of thermoelectric materials can be evaluated by the figure of Merit,

International Conference on "Safe and Sustainable Nanotechnology

(in conjunction with 4th German-Thai Symposium on Nanoscience and Nanotechnology)

14 - 17 October 2014, Phitsanulok, Thailand



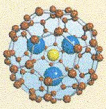
GTSNN2014-0029

defined as $ZT = S^2 \sigma T / K$, where S , T , σ , and K are the Seebeck coefficient, absolute temperature, and electrical and thermal conductivities, respectively. Thus, a good thermoelectric material should have high electrical conductivity, large Seebeck coefficient and low thermal conductivity to maximize the ZT value [4-6]. Recently, increasing attention has been given to oxides as high-temperature thermoelectric materials because of their high thermal stability, oxidation resistance and weak-toxicity (NaCo_2O_4 , $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$, $\text{Ca}_3\text{Co}_2\text{O}_6$, and $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Co}_2\text{O}_y$) [7-8]. $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$ is regarded as one of the most promising Co-based layered oxides, with good thermoelectric performance[9]. It has a layered structure, in which two different kinds of Co-O layers alternate in direction of the c -axis. The Co atom in one of the layers is surrounded by six O atoms in an octahedral configuration, and the octahedral is edge-shared (CoO₂ layers). Ca, Co and O in the other layers form triple rock salt ($\text{Ca}_2\text{CoO}_{3+}$) layers. Crystals with a layered structure can be considered as natural super lattices, which consist of conducting and insulating layers stacked alternately, and they should offer higher thermoelectric performance[10-12].

While the traditional synthesis method of Co-based oxides is solid-state reaction processing, it has not been researched for each change of temperature. Therefore, the purpose of this study was to perform a systematic investigating of the reaction between the starting CaCO_3 and Co_3O_4 precursors and to explore a simple conventional synthesis route for production of $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$ powders. The phase formation characteristic of the powder, calcined at various calcination temperatures, was also studied and will be discussed

Experimental Procedure

The $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$ powder was prepared by using the solid state reaction method from calcium carbonate (CaCO_3 99.99%, Sigma-Aldrich, Germany) and cobalt oxide (Co_3O_4 99.99% Sigma-Aldrich, Germany). A stoichiometric amount of material for $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$ was ball milled to granulate in ethanol, with a zirconia ball for 18 h. After that, it was dried at 100°C for 24 h and hand pulverized. Then, the material was calcined at 300°C-900°C for 6h, in order to remove organic compounds such as calcium carbonate and cobalt oxide, and observe the phase change at various changes in temperature. Finally, precursor powders in the crystal single phase of $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$ were mixed using 1 to 2 drops of 5 wt% of PVA (polyvinyl alcohol) as cling before being compressed to a block size of 12 mm under pressure and 5 Mpa, and sintered in a furnace at a temperature of between 800°C and 900°C for 24h. Thermal decomposition of the compound was examined by thermo gravimetric/differential thermal analysis (TG-DTA), which was carried out with a Perkin Elmer operated from room temperature to 1,000°C at a nitrogen rate of 10°C/min. The Functional group was analyzed by Fourier transform infrared spectroscopy (FT-IR). The analysis was carried out with a Spectrum GX, Perkin Elmer in order to obtain an infrared spectroscopy that was recorded from 400 to 4,000, by using the KBr pellet method. The Phase formation and crystal structure were characterized by X-ray diffraction (XRD) on a model AXSD 8, Bruker, using Ni-filtered $\text{CuK}\alpha$ radiation in the range of 10-70° and a rate of 0.02°/sec. The nanostructures of the sample were observed using SEM, EVO MA10.



Result and Discussion

Figure 1 shows the TG-DTA curve of the powder procedure for the decomposition of the precursor, and temperature for making $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$, occur. The curves indicate two exothermic peaks of up to 900°C , with a total weight loss of about 28.72%. The exothermic peak assigned to decompose CaCO_3 to CaO occurred at 704.6°C within the range of 619.1°C - 719.9°C , while that for the reaction of CaO and Co_3O_4 to $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$ occurred at 849.5°C within the range of 802.1°C - 861.5°C . Therefore, the calcination temperature can be controlled from 800°C to 900°C , which enables pure $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$ to be obtained [1, 5]. Figure 2 shows the result of FT-IR spectra from the precursor and calcination temperature at 300°C - 900°C . The precursor can depict 4 bands of the spectra, in which 3 are attributed to carbonates at $1,450\text{ cm}^{-1}$, 864 cm^{-1} and 670 cm^{-1} , respectively, and 1 can be assigned Co-O stretching at 570 cm^{-1} . When the calcined temperature was increased later, it was found that the carbonate compounds decreased to 700°C . The spectra, which are the vibration of Ca-O stretching, had a little carbonate remaining at 727 cm^{-1} .

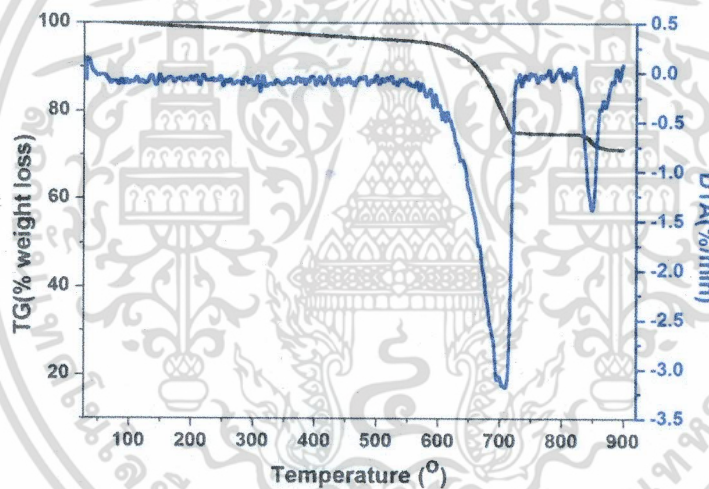


Figure. 1 TG-DTA curve of the powder before procedure

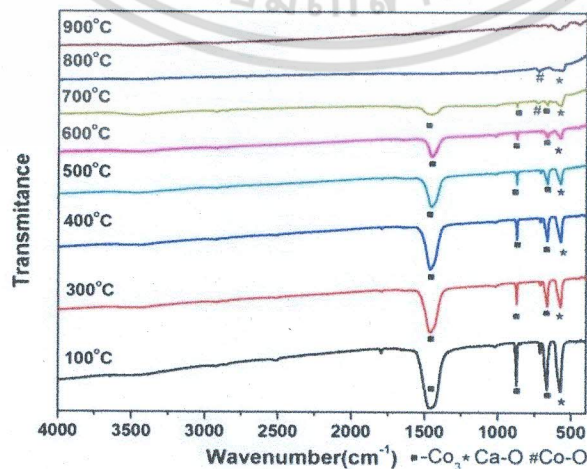
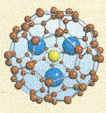
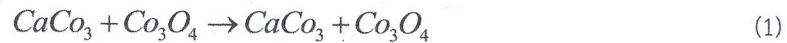


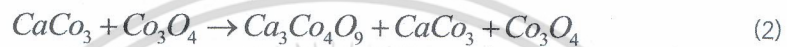
Figure. 2 FT-IR spectra from the procedure at the temperature change of calcination.



Two bands of 570 cm^{-1} and 731 cm^{-1} appeared at 800°C and can be assigned to Co-O and Ca-O, respectively, which is $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$. Furthermore, 2 spectra bands of 601 cm^{-1} and 465 cm^{-1} were found at 900°C and can be assigned to Co-O and Ca-O, respectively, which is $\text{Ca}_3\text{Co}_2\text{O}_6$. Figure 3 shows the XRD pattern of powders from the precursor and calcination at temperatures between 100°C and 900°C . The range of temperature between 300°C and 500°C found calcium carbonate (CaCO_3) and cobalt oxide (Co_3O_4), which are precursors. The result is consistent with FT-IR and related to the equation,



After that, calcination was increased to temperatures between 600°C and 700°C , which found intensity of CaCO_3 and Co_3O_4 , and both peaks were low when calcination was decreased. A small peak of $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$ was found as:



The calcination temperature of 800°C found a crystalline phase of $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$, which occurred in accordance with the standard file no.23-0110, and was successful as:



It also has been found that the temperature of 900°C was more a decomposition of $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$ to $\text{Ca}_3\text{Co}_2\text{O}_6$ according to standard file no. 86-0531, and Co_2O as:

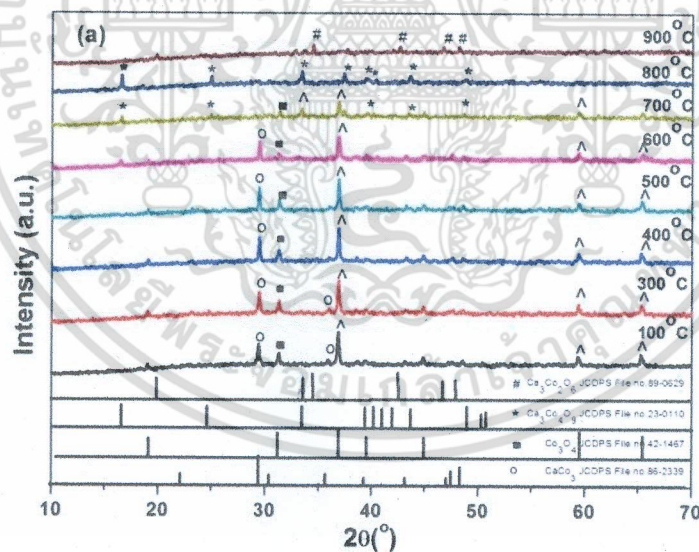


Figure3 XRD pattern of powders from calcination at temperatures between 100°C and 900°C

Figure 4 shows the sinter result when the temperature was increased at 800°C , 850°C and 900°C . Intensity was seen to be more at 850°C than at 800°C or 900°C , and $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$ decomposed to become $\text{Ca}_3\text{Co}_2\text{O}_6$. Figure 5 confirms the result of a single phase $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$, although soaking time was increased in a furnace.

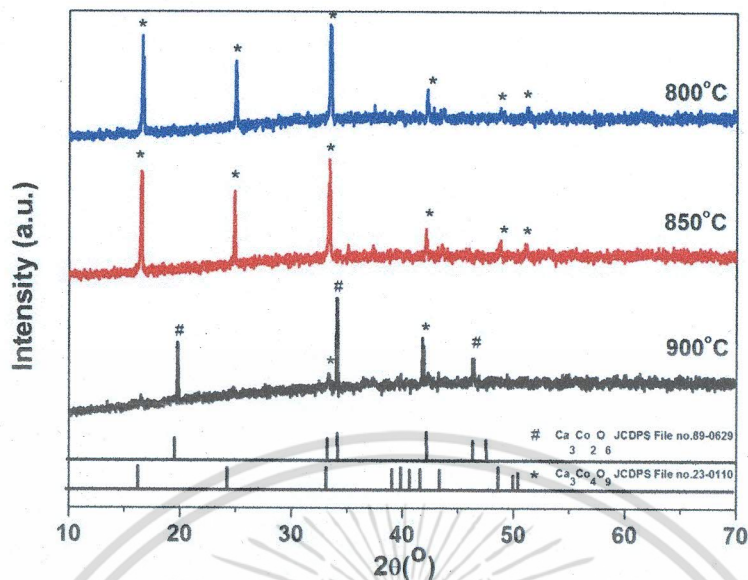
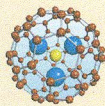


Figure 4 XRD pattern of Sintered ceramic at temperatures of 800°C, 850°C and 900°C

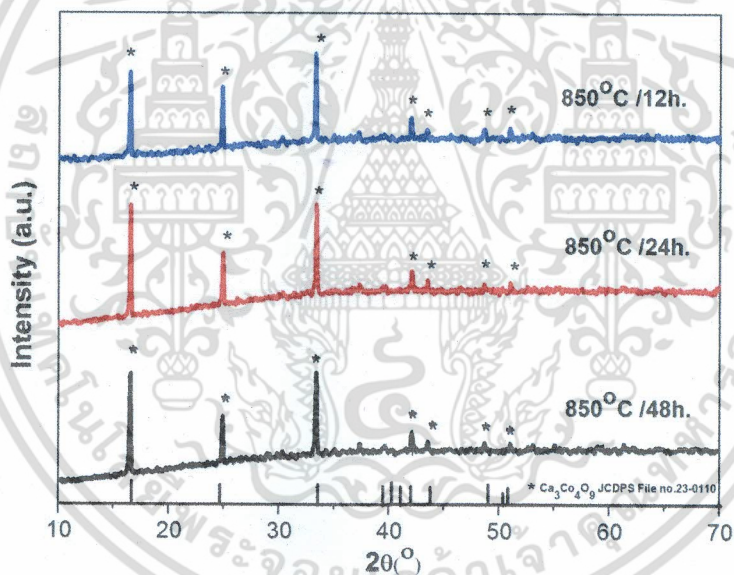


Figure 5 XRD pattern of Sintered ceramic at temperatures of 850°C for 12h/24h/48h

Figure 5 shows SEM images of the micro structure of $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$ powder calcined at 800°C and a pellet sintered at 850°C . The particle sizes of the pellet are arranged in a more orderly fashion than those in the powder. The SEM micrographs of $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$ have an irregularly shaped structure, but randomly grained with a layered structure and no distinct shape observed. Both of the $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$ ceramics have high porosity and are not dense, but the pellet has increased density, which is more than that of the powder. The size of the particles is in the range of 1–2 μm .

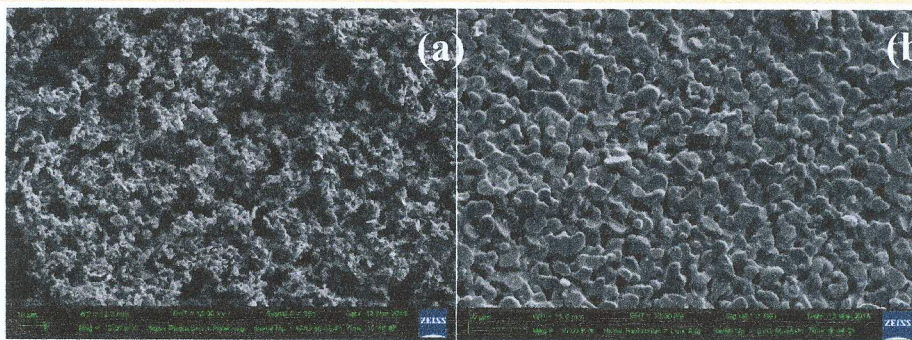
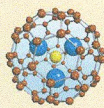


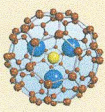
Figure 5 (a) SEM images of $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$ powder calcined at 800°C
(b) SEM images of $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$ powder sintered at 800°C .

Conclusion

$\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$ can be fabricated by the solid state reaction method. The temperature change of calcination involves the phase formation of $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$. Some minor phases such as CaCO_3 , Co_3O_4 , $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$ and $\text{Ca}_3\text{Co}_2\text{O}_6$ were found at the temperature change of calcination. Single phase $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$ formed the precursor at 800°C for 4 h. Maximum crystallinity was found for ceramic sintered at 850°C for 12 h, and an SEM image of $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$ was displayed as irregularly shaped on a micro scale.

Reference

- [1] Q.I. Xiaolin, Z. Lingke, W. Hui, L. Ping and L. Yanchun, Thermoelectric properties of $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$, Ceramic, Sci Ed. Vol.25 No2.(2010)287-290
- [2] H. Ohta, K. Sugiura and K. 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. Liou, 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] Y. Liu, Y. Lin, Z. Shi and C-W. 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] K. Sugiura, H. Ohta, K. Nomura, T. Saito, Y. Ikuhara, M. Hirano, H. Hosono and Kunihito Koumoto, 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] S. Katsuyama, Y. Takiguchi, and M. Ito, Synthesis of $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$ Ceramics by Polymerized Complex and Hydrothermal Hot-Pressing Processes and Investigation of its Thermoelectric Properties, IEEE 2008
- [8] Y. Ou, J. Penga, F. Li, Z.X. Yu, F.Y. Ma, S.H. Xie, J.-F. Li, J.Y. Li, The effects of dual doping on the thermoelectric properties of $\text{Ca}_{3-x}\text{M}_x\text{Co}_{4-y}\text{Cu}_y\text{O}_9$ (M = Na, La), Journal of Alloys and Compounds 526 (2012) 139- 144



- [9] Qi Xiaolin, Z. Lingke, W. Hui, L. Ping and L. Yanchun, Thermoelcctric properties of $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$ Ceramic, Sci Ed.Vol.25 No2.(2010)287-290
- [10] Y, Zhanga, J. Zhang, Rapid reactive synthesis and sintering of textured $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$ ceramics by spark plasma sintering, journal of materials processing technology 2 0 8 (2 0 0 8) 70-74
- [11]Y.F.Zhang, J.X.hanga, Q.M.Lua, Q.Y.Zhang, Synthesis and characterization of $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$ nanoparticles by citratesol-gel method, Materials Letters 60 (2006) 2443-2446
- [12] A. C. Masset, C. Michel, A. Maignan, M. Hervieu, O. Toulemonde, F. Studer, and B. Raveau, Misfit-layered cobaltite with an anisotropic giant magnetoresistance $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$, Physical Review B Volume 62, No.1, 1 JULY 2000-I



ประวัติผู้เขียน

ชื่อ-นามสกุล	นางสาวมินรญา สงวนชีพ
วัน เดือน ปีเกิด	28 มกราคม 2532 ที่ จ.อุตรดิตถ์
ที่อยู่	48 หมู่ที่ 22 ตำบลชุมเห็ด อ.เมืองบุรีรัมย์ จ.บุรีรัมย์
ประวัติการศึกษา	2554 คณะวิทยาศาสตร์ สาขาวิชาฟิสิกส์เครื่องมือวิทยาศาสตร์และอุตสาหกรรม สถาบันเทคโนโลยีพระจอมเกล้าเจ้าคุณทหารลาดกระบัง
ผลงานวิชาการ	M.Sa-nguan-cheep, N.Vittayakorn and P. Buranasiri, "Fabrication Ceramic $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$ for Thermoelectric Application by the Solid State Reaction Method", GTSNN 2014 International Conference on "Safe and Sustainable Nanotechnology (in conjunction with 4th German-Thai Symposium on Nanoscience and Nanotechnology) ,14-17 October 2014, Phitsanulok, Thailand

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้