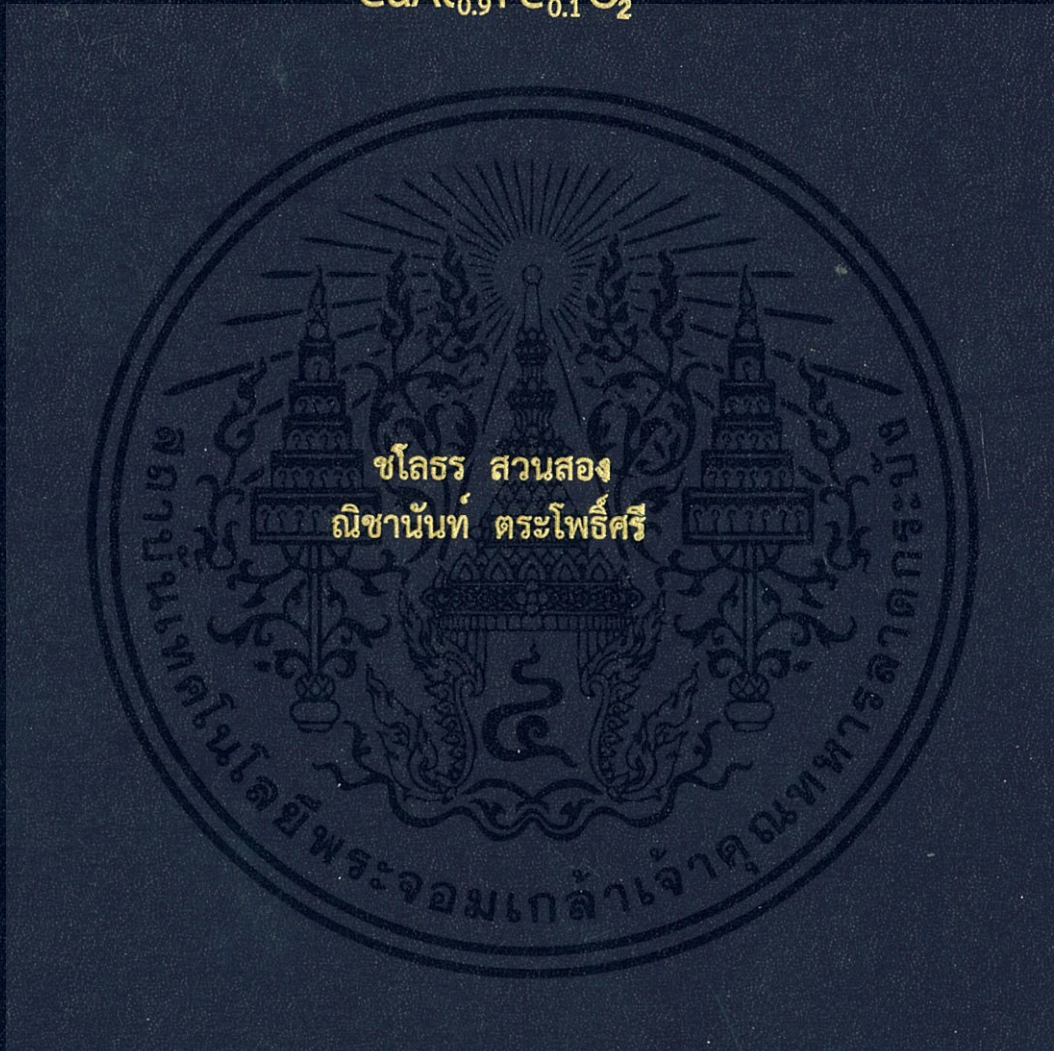


ผลของการเติมผงแป้งต่อสมบัติทางไฟฟ้าและความร้อน
ของดีลาฟอสไซด์ $\text{CuAl}_{0.9}\text{Fe}_{0.1}\text{O}_2$
STARCH-ADDITION EFFECT ON THERMAL AND
ELECTRICAL PROPERTIES OF DELAFOSSITE
 $\text{CuAl}_{0.9}\text{Fe}_{0.1}\text{O}_2$



โครงการพิเศษนี้เป็นส่วนหนึ่งของการศึกษาตามหลักสูตร
ปริญญาวิทยาศาสตรบัณฑิต (ฟิสิกส์ประยุกต์)
ภาควิชาฟิสิกส์ คณะวิทยาศาสตร์
สถาบันเทคโนโลยีพระจอมเกล้าเจ้าคุณทหารลาดกระบัง
ปีการศึกษา 2559

สำนักหอสมุดกลาง พระจอมเกล้าลาดกระบัง

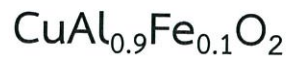
ผลของการเติมผงแป้งต่อสมบัติทางไฟฟ้าและความร้อน
ของดีลาฟอสไซด์ $\text{CuAl}_{0.9}\text{Fe}_{0.1}\text{O}_2$
STARCH-ADDITION EFFECT ON THERMAL AND
ELECTRICAL PROPERTIES OF DELAFOSSITE
 $\text{CuAl}_{0.9}\text{Fe}_{0.1}\text{O}_2$



โครงการพิเศษนี้เป็นส่วนหนึ่งของการศึกษาตามหลักสูตร
ปริญญาวิทยาศาสตรบัณฑิต (ฟิสิกส์ประยุกต์)
ภาควิชาฟิสิกส์ คณะวิทยาศาสตร์
สถาบันเทคโนโลยีพระจอมเกล้าเจ้าคุณทหารลาดกระบัง
ปีการศึกษา 2559

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

STARCH-ADDITION EFFECT ON THERMAL AND
ELECTRICAL PROPERTIES OF DELAFOSSITE



A SPECIAL PROJECT SUBMITTED IN PARTIAL FULFILLMENT OF
THE REQUIREMENT FOR
THE DEGREE OF BACHELOR OF SCIENCE IN APPLIED PHYSICS
DEPARTMENT OF PHYSICS, FACULTY OF SCIENCE
KING MONGKUT' S INSTITUTE OF TECHNOLOGY LADKRABANG

ACADEMIC YEAR 2016

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

หัวข้อโครงการพิเศษ

อิทธิพลของการเจือผงแป้งต่อสภาพการนำความร้อนของ
สารประกอบออกไซด์ $\text{CuAl}_{0.9}\text{Fe}_{0.1}\text{O}_2$ ที่มีโครงสร้างดีลาฟอสไซด์
Starch-Addition Effect on Thermal and Electrical
Properties of Delafossite $\text{CuAl}_{0.9}\text{Fe}_{0.1}\text{O}_2$

ชื่อนักศึกษา

ชโลธร สวนสอง รหัสประจำตัว 56051128
ณิชานันท์ ตระโพธิ์ศรี รหัสประจำตัว 56051140

ปริญญา

วิทยาศาสตรบัณฑิต (ฟิสิกส์ประยุกต์)

ภาควิชา

ฟิสิกส์

ปีการศึกษา

2559

อาจารย์ที่ปรึกษา

ผศ.ดร.อาภาภรณ์ สกุลการะเวก

คณะวิทยาศาสตร์ สถาบันเทคโนโลยีพระจอมเกล้าเจ้าคุณทหารลาดกระบัง (สจล.) อนุมัติให้
โครงการพิเศษนี้เป็นส่วนหนึ่งของการศึกษาตามหลักสูตรปริญญาวิทยาศาสตรบัณฑิต (ฟิสิกส์ประยุกต์)
ประจำปีการศึกษา 2559

คณะกรรมการสอบ	ลายมือชื่อ
ผศ.ดร. ภัทรียา ดำรงค์ศักดิ์ ประธานกรรมการ	ภัทรียา ดำรงค์ศักดิ์
ดร.พิศาล สุขวิสูตร กรรมการ	พิศาล สุขวิสูตร
ดร.กาญจนาพร สุวรรณสุข กรรมการ	ดร.กาญจนาพร สุวรรณสุข
ผศ.ดร.อาภาภรณ์ สกุลการะเวก กรรมการและอาจารย์ที่ปรึกษา	ผศ.ดร.อาภาภรณ์ สกุลการะเวก

ลิขสิทธิ์ของคณะวิทยาศาสตร์

สถาบันเทคโนโลยีพระจอมเกล้าเจ้าคุณทหารลาดกระบัง

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

หัวข้อโครงการพิเศษ	อิทธิพลของการเจือผงแบ่งต่อสภาพการนำความร้อนของ
ชื่อนักศึกษา	สารประกอบออกไซด์ $\text{CuAl}_{0.9}\text{Fe}_{0.1}\text{O}_2$ ที่มีโครงสร้างดีลาฟอสไซด์ ชโลธร สวนสอง รหัสประจำตัว 56051128 ณิชานันท์ ตระโพธิ์ศรี รหัสประจำตัว 56051140
ปริญญา	วิทยาศาสตร์บัณฑิต
ภาควิชา	ฟิสิกส์
คณะ	วิทยาศาสตร์
มหาวิทยาลัย	สถาบันเทคโนโลยีพระจอมเกล้าเจ้าคุณทหารลาดกระบัง (สจล.)
ปีการศึกษา	2559
อาจารย์ที่ปรึกษา	ผศ.ดร.อาภาภรณ์ สกกุลการะเวก

บทคัดย่อ

งานวิจัยนี้สนใจอิทธิพลของการเติมผงแบ่งในสารประกอบ $\text{CuAl}_{0.90}\text{Fe}_{0.10}\text{O}_2$ ที่มีผลต่อความพรุนตัว ค่าสภาพการนำความร้อน และสภาพการนำไฟฟ้า ซึ่งจะนำผง CuO_2 , AlO_2 , Fe_2 และผงแบ่งที่เปลี่ยนปริมาณการเจือตั้งแต่ 0% -3% มาผสมกันและเผาที่อุณหภูมิ 873K เผาต่อที่อุณหภูมิ 1473K ผลการวิจัยพบว่าจะเกิดโครงสร้าง CuAlO_2 โครงสร้างสปินเนล และโครงสร้าง CuO เมื่อเจือผงแบ่งเข้าไปความหนาแน่นจะลดลง ความพรุนตัวจะส่งผลต่อค่าสภาพการนำความร้อน โดยความพรุนตัวที่เจือผงแบ่ง 3% มีค่าความพรุนมากกว่าการเจือผงแบ่งที่ 0%-2% คือ 43.44% และความพรุนที่มีค่าน้อยที่สุดคือการเจือผงแบ่งที่ 0% มีค่าเท่ากับ 12.00% สภาพการนำความร้อนที่มีค่าต่ำสุดคือการเจือผงแบ่งที่ 0% วัดที่อุณหภูมิ 298K มีค่า $4.52 \text{ (Wm}^{-1}\text{K}^{-2}\text{)}$ และแนวโน้มของสภาพการนำไฟฟ้าที่มีค่ามากที่สุดคือการเจือผงแบ่งที่ 2% มีค่า $0.12 \text{ } \Omega^{-1}\text{cm}^{-1}$ ดังนั้นพบว่าการเจือผงแบ่งที่เหมาะสมที่สุดอยู่ที่ 1%-2%

คำสำคัญ : ดีลาฟอสไซด์ ผงแบ่ง สภาพนำความร้อน สภาพนำไฟฟ้า

Title	Starch Addition Effect on Thermal and Electrical Properties of Delafossite $\text{CuAl}_{0.9}\text{Fe}_{0.1}\text{O}_2$
Students	Chalotorn Suansong Student ID 56051128 Nichanan Traposri Student ID 56051140
Degree	Bachelor of Science
Department	Applied Physics
Faculty	Science
University	King Mongkut's Institute of Technology Ladkrabang (KMITL)
Academic Year	2016
Advisor	Assistant Professor Dr. Aparpon Sakulalavek

Abstract

This research studies the influence of starch powder on the porosity, thermal conductivity and electrical conductivity of the $\text{CuAl}_{0.9}\text{Fe}_{0.1}\text{O}_2$ compound. CuO_2 , FeO_2 and AlO_2 powders were mixed with the starch powder and varied 0 – 3 % the mixtures were heat at 873 K and 1473 K ,respectively. The research found that the structure and the national spin structure CuAlO_2 structure CuO powder into chaos when density is reduced. Porosity will affect the value of thermal conductivity. The porosity of the alloy powder 3% porosity than the dew-point powder at 0% -2% is 43.44%, and the porosity is less popular is the alloy powder at 0% is equal to 12.00%. Conductivity at a minimum, the alloy powder at 0%, measured at a temperature of 298K is $4.52 \text{ (Wm}^{-1}\text{K}^{-2}\text{)}$ and trends of conductivity with the most is the alloy powder at 2%.A $0.12 \text{ } \Omega^{-1}\text{cm}^{-1}$ so that the most appropriate alloy powder at 1% -2%.

Keywords: Delafossite, Starch, Thermal conductivity, Electrical conductivity

กิตติกรรมประกาศ

การจัดทำวิจัยฉบับนี้ สำเร็จลุล่วงเป็นอย่างดีเนื่องจากผู้จัดทำได้รับความร่วมมือและช่วยเหลือจากบุคคลผู้มีพระคุณหลายท่าน ผู้จัดทำขอขอบพระคุณมา ณ โอกาสนี้ด้วย โดยมีบุคคลดังต่อไปนี้

ผศ.ดร. อาภาภรณ์ สุกุลกระเวก ภาควิชาฟิสิกส์ สถาบันเทคโนโลยีพระจอมเกล้าเจ้าคุณทหารลาดกระบัง อาจารย์ที่ปรึกษาหลักโครงการพิเศษ ที่ให้คำแนะนำถ่ายทอดวิชาความรู้ด้านต่างๆ ทั้งด้านหลักการและทฤษฎี และชี้แนะแนวทางในการแก้ปัญหา รวมทั้งการตรวจแก้วิจัยเล่มนี้ให้มีความสมบูรณ์

ผศ.ดร.ราชศักดิ์ ศักดานุภาพ วิทยาลัยนวัตกรรมการผลิตขั้นสูง สถาบันเทคโนโลยีพระจอมเกล้าเจ้าคุณทหารลาดกระบัง ที่ให้ความอนุเคราะห์เครื่องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด

นางสาว รุ่งนภา ทองละมุน นักศึกษาภาควิชาฟิสิกส์ คณะวิทยาศาสตร์ สถาบันเทคโนโลยีพระจอมเกล้าเจ้าคุณทหารลาดกระบัง ผู้ให้คำปรึกษางานวิจัยที่ดี

นาย นพณัฐ เดชะภูคำ นักศึกษาภาควิชาฟิสิกส์ คณะวิทยาศาสตร์ สถาบันเทคโนโลยีพระจอมเกล้าเจ้าคุณทหารลาดกระบัง ผู้ให้คำปรึกษางานวิจัยที่ดี

ผู้จัดทำขอขอบคุณ ภาควิชาฟิสิกส์ประยุกต์ สถาบันเทคโนโลยีพระจอมเกล้าเจ้าคุณทหารลาดกระบัง ที่ให้ทุนสนับสนุนในการทำวิทยานิพนธ์เล่มนี้เป็นอย่างดีมาโดยตลอด

สุดท้ายนี้สำหรับคุณงามความดีอันใดที่เกิดจากงานวิจัยเล่มนี้ผู้จัดทำขอมอบให้บิดา มารดา อาจารย์ที่เคารพ ผู้ที่ให้การสนับสนุนทางการศึกษาเป็นอย่างดี ถ้าหากงานวิจัยเล่มนี้มีข้อบกพร่องประการใด ผู้จัดทำต้องขออภัยมา ณ ที่นี้ด้วย

ชโลธร สวนสอง
ณิชานันท์ ตระโพธิ์ศรี

สารบัญ

	หน้า
บทคัดย่อภาษาไทย	ก
บทคัดย่อภาษาอังกฤษ	ข
กิตติกรรมประกาศ	ค
สารบัญ	ง
สารบัญต่อ	จ
สารบัญตาราง	ฉ
สารบัญรูป	ช
สารบัญรูปต่อ	ซ
บทที่ 1 บทนำ	1
1.1 ความเป็นมาและความสำคัญของงานวิจัย	1
1.2 วัตถุประสงค์ของงานวิจัย	2
1.3 ขอบเขตของงานวิจัย	2
1.4 ขั้นตอนการวิจัยและวิธีดำเนินงาน	3
1.5 ประโยชน์ที่คาดว่าจะได้รับ	3
บทที่ 2 ทฤษฎีและงานวิจัยที่เกี่ยวข้อง	4
2.1 หลักการพื้นฐานของปรากฏการณ์เทอร์โมอิเล็กทริกส์	4
2.1.1 เทอร์โมอิเล็กทริกส์	4
2.1.2 ปรากฏการณ์ซีเบค (Seebeck Effect)	4
2.1.3 ปรากฏการณ์เพลทีเยอร์ (Peltier effect)	5
2.1.4 ปรากฏการณ์ทอมสัน (Thomson effect)	5
2.1.5 เทอร์โมอิเล็กทริกส์โมดูล (Thermoelectric Module)	6
2.2 สมบัติทางเทอร์โมอิเล็กทริกส์ (Thermoelectric properties)	8
2.2.1 สภาพการนำไฟฟ้า (Electrical conductivity; σ)	8
2.2.2 ค่าสัมประสิทธิ์ซีเบค (Seebeck coefficient; S)	8
2.2.3 ค่าสภาพการนำความร้อน (Thermal conductivity; k)	9
2.3 ประสิทธิภาพของวัสดุเทอร์โมอิเล็กทริกส์ (Thermoelectric materials)	9
2.3.1 ค่าไดเมนชันเลสฟิกเกอร์ออฟเมอริท (Dimensionless figure-of-merit)	9
2.4 สารประกอบดีลาฟอสไซด์	12
2.4.1 โครงสร้าง CuAlO_2	13

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

สารบัญ (ต่อ)

	หน้า
2.5 ทบทวนวรรณกรรม	14
2.6 ทฤษฎีและหลักการเครื่องมือวัด	15
2.6.1 เครื่อง XRD (X-ray Diffraction)	15
2.6.2 เครื่อง SEM (scanning Electron Microscope)	20
2.6.3 การวัดรูพรุนและการกระจายของรูพรุน (porosity and pore size - Distribution measurement)	23
2.6.4 เครื่องมือวัดสภาพการนำความร้อน TC 7000	25
2.6.5 เครื่องวัดสภาพการนำไฟฟ้าด้วยเทคนิคแวนเดอร์พาวด้วยเครื่อง hall measurement system hms-3000	27
บทที่ 3 การดำเนินงานวิจัย	29
3.1 อุปกรณ์การดำเนินงานวิจัย	29
3.1.1 เตาเผาที่อุณหภูมิสูง	29
3.1.2 เครื่องอัดไฮดรอลิก	31
3.1.3 ครกบดสาร	31
3.1.4 เครื่องชั่งน้ำหนัก (Sartorius - AZ Series)	32
3.1.5 แบบพิมพ์รูปวงกลม	33
3.2 วิธีการสังเคราะห์สารตัวอย่าง	35
บทที่ 4 ผลการวิจัยและการอภิปรายผล	38
4.1 ผลของอิทธิพลจากการเจือผงแป้งต่อสมบัติเชิงโครงสร้างของสารประกอบ CuAl _{0.90} Fe _{0.10} O ₂	38
4.1.1 การเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ (X-ray Diffraction)	38
4.1.2 ผลการวิเคราะห์ธาตุเชิงพลังงาน (EDS)	45
4.1.3 ผลของการเจือผงแป้งที่ส่งผลต่อขนาดของเกรนและความพรุนตัว	47
4.2 วิเคราะห์สมบัติทางเทอร์โมอิเล็กทริกส์ของ CuAl _{0.90} Fe _{0.10} O ₂	52
4.2.1 ผลการวัดและวิเคราะห์ค่าสภาพการนำไฟฟ้า	52
4.2.2 ผลการวัดและวิเคราะห์ค่าสภาพการนำความร้อน	54
บทที่ 5 สรุปผลการวิจัย และข้อเสนอแนะ	58
5.1 สรุปผลงานวิจัย	58
เอกสารอ้างอิง	60
ภาคผนวก	62

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

สารบัญตาราง

ตารางที่	หน้า
1.1 แผนการดำเนินงานวิจัย	3
3.1 แสดงคุณสมบัติของสารตั้งต้นในการวิจัย	34
4.1 แสดงค่าคงที่โครงสร้างผลึกของสารประกอบ $\text{CuAl}_{0.90}\text{Fe}_{0.10}\text{O}_2$ โดยการเจือผงแบ่ง 0%, 1%, 2% และ 3% โดยมวล	38
4.2 ค่า FWHM ที่มุมต่างๆของสารประกอบ $\text{CuAl}_{0.90}\text{Fe}_{0.10}\text{O}_2$ ที่การเจือผงแบ่ง 0%	41
4.3 ค่า FWHM ที่มุมต่างๆของสารประกอบ $\text{CuAl}_{0.90}\text{Fe}_{0.10}\text{O}_2$ ที่การเจือผงแบ่ง 1%	41
4.4 ค่า FWHM ที่มุมต่างๆของสารประกอบ $\text{CuAl}_{0.90}\text{Fe}_{0.10}\text{O}_2$ ที่การเจือผงแบ่ง 2%	42
4.5 ค่า FWHM ที่มุมต่างๆของสารประกอบ $\text{CuAl}_{0.90}\text{Fe}_{0.10}\text{O}_2$ ที่การเจือผงแบ่ง 3%	42
4.6 แสดงอัตราส่วน [Cu] : [Al] : [Fe] : [O] ของชิ้นงาน $\text{CuAl}_{0.90}\text{Fe}_{0.10}\text{O}_2$ โดยเจือผงแบ่งในปริมาณต่าง 0%-3% โดยมวล	47
4.7 เปรียบเทียบขนาดของเกรนของงานวิจัยต่างๆที่เผาที่อุณหภูมิ 1473 K	49
4.8 ขนาดของรูพรุนและความพรุนตัวของชิ้นงาน $\text{CuAl}_{0.90}\text{Fe}_{0.10}\text{O}_2$ โดยเจือผงแบ่งในปริมาณต่าง 0%-3% โดยมวล	52
4.9 ค่าสภาพการนำไฟฟ้าของสารประกอบ $\text{CuAl}_{0.90}\text{Fe}_{0.10}\text{O}_2$ ที่ทำการวัดที่อุณหภูมิห้อง	53
4.10 แสดงค่าสภาพการนำไฟฟ้ากับความพรุนตัวของสารประกอบ $\text{CuAl}_{0.90}\text{Fe}_{0.10}\text{O}_2$ โดยเจือผงแบ่งในปริมาณต่าง 0%-3% โดยมวล	53
4.11 ค่าสภาพการนำความร้อนของสารประกอบ $\text{CuAl}_{0.90}\text{Fe}_{0.10}\text{O}_2$ ที่ทำการวัดตั้งแต่อุณหภูมิห้องถึง 873 K	54

สารบัญรูป

รูปที่	หน้า	
2.1	ปรากฏการณ์ซีเบค	4
2.2	ปรากฏการณ์เพลทีเยอร์ (Peltier effect)	5
2.3	โครงสร้างภายในของเทอร์โมอิเล็กทริกโมดูล	6
2.4	โหมตผลิตกระแสไฟฟ้า	7
2.5	โหมตผลิตความเย็นด้วยไฟฟ้า	7
2.6	แสดงสมบัติต่างๆของวัสดุที่เป็นฉนวน สารกึ่งตัวนำ และโลหะ	10
2.7	กราฟความสัมพันธ์ของ Power Factor และ Seebeck Coefficient	11
2.8	ZT ของวัสดุเทอร์โมอิเล็กทริกชนิดต่างๆ	11
2.9	สารประกอบดีลาฟอสไซด์	12
2.10	โครงสร้าง CuAlO_2	13
2.11	X-ray Tube	16
2.12	แบบจำลองอะตอมของบอร์	17
2.13	กระบวนการเกิดรังสีเอกซ์ X-ray	18
2.14	เครื่องเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์	18
2.15	การเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์	19
2.16	ส่วนประกอบของเครื่อง SEM	20
2.17	ลักษณะของชิ้นงานที่ได้จากเครื่อง SEM ในโหมด Secondary Electron Image (SEI)	21
2.18	ลักษณะของชิ้นงานที่ได้จากเครื่อง SEM ในโหมด (BEI)	22
2.19	ลักษณะของชิ้นงานที่ได้จากเครื่อง SEM ในโหมด Energy Dispersive X-Ray Spectrometer	23
2.20	ลักษณะของ Mercury Pore seizer	24
2.21	ส่วนประกอบของเครื่องเลเซอร์แฟลช	25
2.22	หลักการเลเซอร์แฟลชและกราฟความสัมพันธ์ระหว่างเวลากับอุณหภูมิ	26
2.23	ตำแหน่งของข้อสัมผัสตามวิธีวัดด้วยขั้วปลายแหลมสี่ขั้วตามแนวเส้นตรง	27
3.1	เตาเผาหยีห้อ The5rmolyne รุ่น 47900	29
3.2	จอแสดงผลของเตาเผาที่อุณหภูมิสูง	30
3.3	แสดงจอของเทอร์โมคัปเปิลวัดอุณหภูมิและขดลวดความร้อนภายในช่องความร้อน	30
3.4	เครื่องอัดไฮดรอลิกแกนเดียว	31
3.5	Alumina mortar	31

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

สารบัญญรูป (ต่อ)

รูปที่	หน้า
3.6 เครื่องชั่งทศนิยม 4 ตำแหน่ง ยี่ห้อ Sartorius รุ่น AZ Series	32
3.7 หน้าจอแสดงผลและปุ่มการทำงานต่างๆ	32
3.8 อุปกรณ์อัดรูปวงกลม	33
3.9 แผนผังการเตรียมและวิเคราะห์สารตัวอย่าง	35
4.1 รูปแบบการเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์ของชิ้นงานที่เจือผงแบ่งเข้าไป ตั้งแต่ 0%-3% โดยมวล	39
4.2 ความสัมพันธ์ระหว่าง $\beta\cos\theta$ และ $4\sin\theta$ ของสารประกอบ $\text{CuAl}_{0.90}\text{Fe}_{0.10}\text{O}_2$ ที่เจือผงแบ่งตั้งแต่ 0%-3% โดยมวล	43
4.3 EDS ของสารประกอบ $\text{CuAl}_{0.90}\text{Fe}_{0.10}\text{O}_2$ เเผที่อุณหภูมิ 1473 K	45
4.4 SEM ของสารประกอบ $\text{CuAl}_{0.90}\text{Fe}_{0.10}\text{O}_2$ ที่เจือผงแบ่งตั้งแต่ 0%-3% โดยมวล	48
4.5 กราฟแสดงความสัมพันธ์ระหว่าง ขนาดของรูพรุน กับ $-dV/d(\log D)$ $\text{CuAl}_{0.90}\text{Fe}_{0.10}\text{O}_2$ โดยเผที่อุณหภูมิ (ก) 1333 K (ข) 1423 K และ (ค) 1473 K	50
4.6 ค่าสภาพนำความร้อนของสารประกอบ $\text{CuAl}_{0.90}\text{Fe}_{0.10}\text{O}_2$ ที่เจือผงแบ่งตั้งแต่ 0%-3% โดยมวล	55
4.7 ค่าสภาพการนำความร้อนเนื่องจากโฟนอนและโฟนอนของสารประกอบ $\text{CuAl}_{0.90}\text{Fe}_{0.10}\text{O}_2$ ที่เจือผงแบ่งตั้งแต่ 0%-3% โดยมวล	57

บทที่ 1

บทนำ

1.1 ความเป็นมาและความสำคัญของงานวิจัย

พลังงานเป็นปัจจัยพื้นฐานที่สำคัญในการดำรงชีวิตและตอบสนองความต้องการของมนุษย์ซึ่งมีความสำคัญในด้านอุตสาหกรรมการผลิตและอื่นๆ โดยพลังงานที่เราใช้อยู่ในขณะนี้วันยิ่งจะหมดไปและพลังงานที่ใช้อยู่ในปัจจุบันส่งผลต่อระบบนิเวศสิ่งแวดล้อม มนุษย์เราจึงได้คิดและพัฒนาพลังงานทางเลือกซึ่งเป็นพลังงานสะอาดขึ้นมา เช่น พลังงานลม พลังงานน้ำ พลังงานแสงอาทิตย์ และพลังงานความร้อน เป็นต้น

พลังงานความร้อนเป็นแหล่งพลังงานที่อยู่ใกล้ตัว ซึ่งพบได้ง่ายจากแหล่งความร้อนเหลือทิ้งทั้งในครัวเรือนและจากโรงงานอุตสาหกรรม เราจึงเล็งเห็นถึงการนำเอาพลังงานความร้อนมาใช้ให้เกิดประโยชน์มากที่สุด และเทคโนโลยีเทอร์โมอิเล็กทริกส์ก็ถือเป็นพลังงานทางเลือกที่กำลังได้รับความสนใจอยู่ในขณะนี้ วัสดุเทอร์โมอิเล็กทริกส์ (Thermoelectric material) คือ วัสดุที่สามารถเปลี่ยนพลังงานความร้อนเป็นพลังงานไฟฟ้าได้ โดยใช้ความแตกต่างระหว่างอุณหภูมิของจุดสองจุด โดยอิเล็กตรอนจะเดินทางจากจุดที่มีอุณหภูมิสูงไปยังจุดที่มีอุณหภูมิต่ำกว่าจนวัสดุ ทำให้เกิดขั้วไฟฟ้าและความต่างศักย์ ซึ่งสามารถนำพลังงานไฟฟ้าที่ได้มาใช้ประโยชน์ได้ประสิทธิภาพของวัสดุเทอร์โมอิเล็กทริกส์ ถูกกำหนดด้วยค่า ZT (Dimensionless figure of merit) ซึ่งหาได้จากสมการที่ (1)

$$ZT = \frac{S^2 \sigma}{K} T \quad (1)$$

โดยที่ S คือ ค่าสัมประสิทธิ์ซีเบค (Seebeck coefficient) ($\mu\text{V}/\text{K}$)

σ คือ สภาพนำไฟฟ้า (Electrical resistivity) ($\Omega^{-1}m^{-1}$)

K คือ สภาพนำความร้อน (Thermal conductivity) (W/mK)

T คือ อุณหภูมิ (Temperature) (K)

วัสดุเทอร์โมอิเล็กทริกส์ที่ถูกสังเคราะห์ขึ้นมาในปัจจุบันมีหลายชนิด เช่น Bi_2Te_3 , PbTe , SiC , Si-Ge เป็นต้น โดยวัสดุเหล่านี้มีข้อดีคือ ที่อุณหภูมิต่ำจะมีค่าฟิสิกเกอร์ออฟเมอร์ริตสูง แต่เมื่ออุณหภูมิสูงจะเป็นพิษต่อสิ่งแวดล้อม และเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชันได้ง่าย นอกจากนี้สารตั้งต้นยังมีราคาแพง CuAlO_2 เป็นสารประกอบออกไซด์ที่มีโครงสร้างเป็นดีลาฟอสไซด์ สามารถนำมาใช้ประยุกต์ใช้เป็นวัสดุเทอร์โมอิเล็กทริกส์ที่อุณหภูมิสูงได้ดี โดยไม่ก่อให้เกิดเป็นพิษต่อสิ่งแวดล้อมเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชัน

ยาก และมีความเสถียรในการนำมาใช้งาน จากงานวิจัยของ V.Siriwongrungsom และคณะ[1] ได้มีการนำสารประกอบ $\text{CuAl}_{0.90}\text{Fe}_{0.10}\text{O}_2$ ไปเผาที่อุณหภูมิ 1333K ,1423K และ 1473K ผลของการวิเคราะห์ทางไฟฟ้า พบว่าสารประกอบ $\text{CuAl}_{0.90}\text{Fe}_{0.10}\text{O}_2$ ที่เผาที่อุณหภูมิ 1473K มีค่าสภาพการนำไฟฟ้าและ ค่า Power Factor มากที่สุด (เนื่องจากมีขนาดของเกรนใหญ่ที่สุด) ค่าสภาพการนำความร้อน (Thermal conductivity) มีค่ามากที่สุดเนื่องจากมีความพรุนตัวน้อยที่สุด และพบว่าการเผาสารประกอบ $\text{CuAl}_{0.90}\text{Fe}_{0.10}\text{O}_2$ ที่อุณหภูมิ 1333K มีค่าซีเบคและความพรุนตัวน้อยที่สุด ส่งผลให้ค่า ZT (Dimensionless figure of merit) สูงที่สุด ทำให้ทราบว่าอุณหภูมิในการเผาส่งผลต่อความพรุนตัวของชิ้นงานเป็นอย่างมาก เมื่ออุณหภูมิสูงขึ้นจะทำให้ความพรุนตัวลดลงส่งผลให้ค่าสภาพการนำความร้อนเพิ่มขึ้น และเนื่องจากที่อุณหภูมิ 1473K มีค่าสภาพการนำไฟฟ้าและ ค่า Power Factor มากที่สุด แต่มีค่าสภาพนำความร้อน (K) มากที่สุด จึงส่งผลให้ค่า ZT น้อย จากงานวิจัยของ Sa.Li และคณะ[2] พบว่าวิธีการเติมผงแบง์เข้าไปในสารประกอบทำให้เกิดการขึ้นรูปของรูพรุนโดยส่งผลต่อคุณสมบัติรวมถึงสภาพการนำความร้อน

ดังนั้นในงานวิจัยนี้จึงต้องการปรับปรุงคุณสมบัติทางเทอร์โมอิเล็กทริกส์ของสารประกอบ $\text{CuAl}_{0.90}\text{Fe}_{0.10}\text{O}_2$ ที่อุณหภูมิ 1473K โดยการเพิ่มความพรุนตัวของชิ้นงานเพื่อลดสภาพการนำความร้อน ด้วยวิธีการเติมผงแบง์เข้าไปในสารประกอบ $\text{CuAl}_{0.90}\text{Fe}_{0.10}\text{O}_2$ ที่ปริมาณต่างๆ และวิเคราะห์อิทธิพลของการเติมผงแบง์ว่าส่งผลต่อรูพรุนและความพรุนตัว

1.2 วัตถุประสงค์ของงานวิจัย

ศึกษาอิทธิพลของการเติมผงแบง์ในสารประกอบ $\text{CuAl}_{0.90}\text{Fe}_{0.10}\text{O}_2$ ที่มีผลต่อความพรุนตัว ค่าสภาพการนำความร้อนและค่าสภาพการนำไฟฟ้า

1.3 ขอบเขตของงานวิจัย

- 1) เตรียมสารประกอบ $\text{CuAl}_{0.90}\text{Fe}_{0.10}\text{O}_2$ นำไปเผาที่อุณหภูมิ 1473K โดยเปลี่ยนแปลงปริมาณการเจือผงแบง์เป็น 0%, 1%, 2%, 3% โดยมวล
- 2) วิเคราะห์โครงสร้างด้วยเทคนิคการเลี้ยวเบนรังสีเอ็กซ์ XRD (X-ray Diffractometer)
- 3) วิเคราะห์ขนาดของเกรนและองค์ประกอบของสารตัวอย่างด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด SEM (Scanning Electron Microscope)
- 4) วิเคราะห์คุณสมบัติทางความร้อนด้วยเทคนิค laser flash (TC 9000)
- 5) วิเคราะห์ความพรุนตัวและความหนาแน่นของชิ้นงานด้วยหลักการ Mercury intrusion
- 6) วิเคราะห์สมบัติทางไฟฟ้าโดยเทคนิค four point probe measurement

1.4 ขั้นตอนการดำเนินงานวิจัย

- 1) ศึกษาทฤษฎีและทบทวนวรรณกรรมที่เกี่ยวข้องกับวัสดุเทอร์โมอิเล็กทริกส์
- 2) สังเคราะห์สารประกอบ $\text{CuAl}_{0.90}\text{Fe}_{0.10}\text{O}_2$ เตรียมโดยเผาที่อุณหภูมิ 1473 K โดยเปลี่ยนแปลงปริมาณการเจือเป็น 0%, 1%, 2%, 3% โดยมวล
- 3) ตรวจสอบและวิเคราะห์สมบัติเชิงโครงสร้าง (ความพรุนตัว)
- 4) ตรวจสอบและวิเคราะห์สมบัติเชิงไฟฟ้า
- 5) ตรวจสอบและวิเคราะห์สมบัติเชิงความร้อน
- 6) สรุปผลงานวิจัยและจัดทำรูปเล่มวิทยานิพนธ์

สรุปผลงานวิจัยและจัดทำรูปเล่มวิทยานิพนธ์ตารางที่ 1.1 แผนการดำเนินงาน

ตารางที่ 1.1 ขั้นตอนการดำเนินงาน

การดำเนินงาน									
	ส.ค.	ก.ย.	ต.ค.	พ.ย.	ธ.ค.	ม.ค.	ก.พ.	มี.ค.	เม.ย.
ขั้นตอนที่ 1									
ขั้นตอนที่ 2									
ขั้นตอนที่ 3									
ขั้นตอนที่ 4									
ขั้นตอนที่ 5									
ขั้นตอนที่ 6									

1.5 ประโยชน์ที่คาดว่าจะได้รับ

- 1) มีความรู้และเข้าใจในเรื่องเทคโนโลยีเทอร์โมอิเล็กทริกส์ สามารถนำความรู้ที่ได้มาปรับปรุงและพัฒนาประสิทธิภาพของวัสดุเทอร์โมอิเล็กทริกส์ให้ดีขึ้น
- 2) ฝึกทักษะการคิดวิเคราะห์คุณสมบัติในด้านต่างๆอย่างเป็นระบบ

บทที่ 2

ทฤษฎีและงานวิจัยที่เกี่ยวข้อง

บทที่ 2 อธิบายหลักการพื้นฐานและทฤษฎีต่างๆที่เกี่ยวข้องกับเทอร์โมอิเล็กทริกส์ ความหมาย และเครื่องมือที่ใช้ในการทำงานวิจัย ทบทวนงานวิจัยที่ผ่านมาเพื่อเป็นพื้นฐานให้งานวิจัย รายละเอียดต่างๆอธิบายได้ดังต่อไปนี้

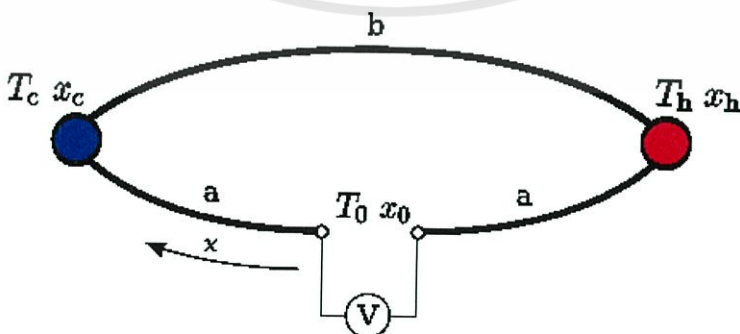
2.1 หลักการพื้นฐานของปรากฏการณ์เทอร์โมอิเล็กทริกส์

2.1.1 เทอร์โมอิเล็กทริกส์ (Thermoelectric)

เทอร์โมอิเล็กทริก (thermoelectric) เป็นคำที่เกิดจากการผสมกันระหว่างคำว่า เทอร์โม (thermo) ซึ่งมีความหมายว่าความร้อน และอิเล็กทริก (electric) ซึ่งมีความหมายว่าไฟฟ้า ดังนั้นจึงเป็นปรากฏการณ์ที่ เกี่ยวข้องกับความร้อนและไฟฟ้า กล่าวคือปรากฏการณ์ เทอร์โมอิเล็กทริกเป็นการเปลี่ยนความร้อนให้เป็นกระแส ไฟฟ้าได้โดยตรง ปรากฏการณ์เทอร์โมอิเล็กทริกส์ ประกอบด้วย 3 ปรากฏการณ์หลัก คือ 1.ปรากฏการณ์ซีเบค (Seebeck effect) และ 2.ปรากฏการณ์เพลเทียร์ (Peltie Effect) ทั้ง 2 ปรากฏการณ์นั้นสามารถผันกลับหากัน ได้คือ เมื่อเกิดการย้อนกลับของปรากฏการณ์ซีเบคจะเป็นปรากฏการณ์เพลเทียร์ และ 3. ปรากฏการณ์ทอมสัน

2.1.2 ปรากฏการณ์ซีเบค

ในปี ค.ศ. 1821 นักฟิสิกส์ชาวเอสโตเนียชื่อ Thomas Johann Seebeck ได้ค้นพบ โดยบังเอิญว่าถ้าให้ความร้อนที่รอยต่อของโลหะ 2 ชนิด จะทำให้เกิดความต่างศักย์ไฟฟ้าระหว่างปลาย โลหะทั้งสองด้าน ดังรูป 2.1 เนื่องจากกลุ่มอิเล็กตรอนในโลหะด้านร้อนจะมีพลังงานจลน์สูงกว่า โลหะด้านเย็น และเคลื่อนที่เร็วกว่าจึงทำให้เกิดความแตกต่างปริมาณของอิเล็กตรอนที่ปลายโลหะ ดังกล่าว Seebeck ได้สรุปว่าความแตกต่างอุณหภูมิมีผลทำให้เกิดกระแสไฟฟ้าในโลหะ เรียกปรากฏการณ์นี้ว่า Seebeck effect



รูปที่ 2.1 การทดลองของ Thomas Seebeck

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

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

เมื่อ S คือ ค่าสัมประสิทธิ์ซีเบค
 ΔV คือ ค่าความต่างศักย์ไฟฟ้า
 ΔT คือ ค่าความต่างอุณหภูมิ

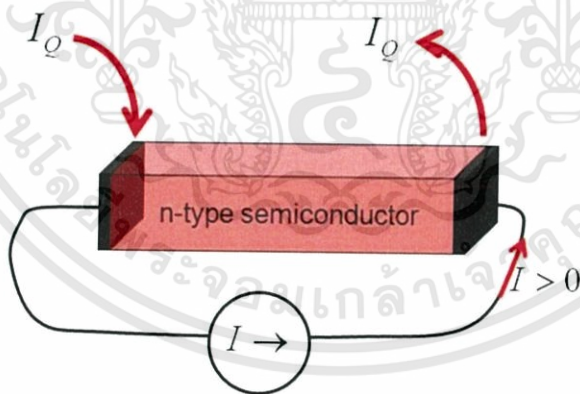
สำหรับค่าสัมประสิทธิ์ซีเบค(S)มีค่าเป็นโตทั้งค่าบวกและค่าลบขึ้นอยู่กับชนิดของวัสดุของเทอร์โมอิเล็กทริกส์เช่นสารกึ่งตัวนำชนิด p-type จะมีค่าเป็นบวกและสารกึ่งตัวนำชนิด n-type จะมีค่าเป็นลบ

2.1.3 ปรากฏการณ์เพลเทียร์

เป็นปรากฏการณ์ที่มีค่าคงที่เป็นสัดส่วนระหว่างความร้อนที่เกิดขึ้นในวัสดุกับกระแสไฟฟ้าที่ป้อนเข้าไปให้แก่วสดุ ถูกค้นพบโดย Jean Peltier มีสมการอธิบายความสัมพันธ์ดังสมการ (2.2)

$$Q = \Pi \cdot I \quad (2.2)$$

เมื่อ Q คือค่าความร้อน Π คือค่าสัมประสิทธิ์เพลเทียร์ และ I คือค่ากระแสไฟฟ้า



รูปที่ 2.2 ปรากฏการณ์เพลเทียร์ (Peltier effect)

2.1.4 ปรากฏการณ์ทอมสัน

ในปี 1954 วิลเลียม ทอมสัน (William Thomson) หรือ ลอร์ด เคลวิน (Lord Kelvin) นักฟิสิกส์ชาวสก็อต กล่าวว่า“เมื่อมีกระแสไฟฟ้าผ่านตัวนำไฟฟ้าสองจุดที่มีอุณหภูมิแตกต่างกัน ทิศทางความร้อนขึ้นอยู่กับการไหล ของกระแสไฟฟ้าจากจุดเย็นไปจุดร้อนหรือจากจุดร้อนไปจุด

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้าไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

เย็น ปรากฏการณ์ทอมสันเกี่ยวข้องกับอัตราการแพร่ของความร้อนแบบกลับได้ ซึ่งแสดงได้จากความสัมพันธ์ที่ (2.3)

$$\Delta Q = Q_h - Q_c \quad (2.3)$$

เมื่อ Q_h คือ ความร้อนที่จุดอุณหภูมิสูง
 Q_c คือ ความร้อนที่จุดอุณหภูมิต่ำ

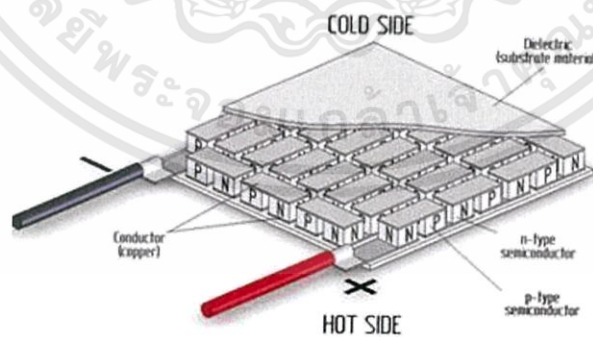
ซึ่งอัตราการแพร่ของความร้อนแบบกลับจะเกิดขึ้นมาเนื่องจากการผ่านของกระแสไฟฟ้าตามตัวนำเดี่ยวอันหนึ่ง เมื่อมีอุณหภูมิเกรเดียนต์ ซึ่งแสดงได้จากความสัมพันธ์ที่ (2.4)

$$\Delta T = T_h - T_c \quad (2.4)$$

เมื่อ T_c คือ อุณหภูมิด้านเย็น
 T_h คือ อุณหภูมิด้านร้อน

2.1.5 เทอร์โมอิเล็กทริกส์โมดูล

เซลล์เทอร์โมอิเล็กทริกประกอบไปด้วยวัสดุเทอร์โมอิเล็กทริกสองชนิด คือ ชนิด p และชนิด n ต่อกันเป็น ขั้ว p - n แบบอนุกรม มีหลักการทำงานอยู่สองลักษณะคือ เมื่อเซลล์เทอร์โมอิเล็กทริกได้รับความร้อนจะไป กระตุ้นให้เกิดการไหลของอิเล็กตรอนนั้นได้ไฟฟ้าออกมา เรียกว่า การผันความร้อนเป็นไฟฟ้า อีกลักษณะหนึ่ง คือ เมื่อเราให้กระแสไฟฟ้ากับเซลล์เทอร์โมอิเล็กทริก กระแสไฟฟ้าจะไปกระตุ้นให้อิเล็กตรอนนำความร้อนออกจาก เซลล์ทำให้เกิดความเย็น เรียกว่า การผันไฟฟ้าเป็นความเย็น



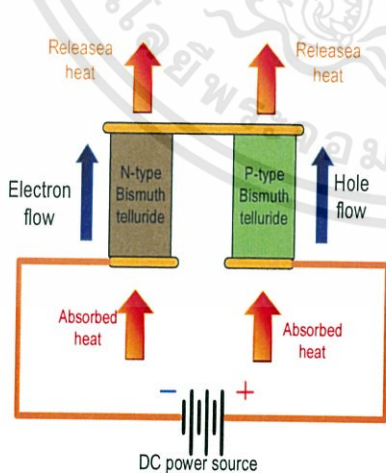
รูปที่ 2.3 โครงสร้างภายในของเทอร์โมอิเล็กทริกส์โมดูล

ลักษณะการทำงานของเทอร์โมอิเล็กทริกส์โมดูลนั้นสามารถแบ่งออกเป็น 2 โหมด ดังนี้ การทำงานของเทอร์โมอิเล็กทริกส์โมดูล แบ่งเป็น 2 โหมดดังนี้ โหมดแรก เรียกว่า “โหมดผลิตไฟฟ้า (Generator mode)” โดยให้ความต่างของอุณหภูมิตั้งบนแผ่นเซรามิคด้านบนและล่างทำให้

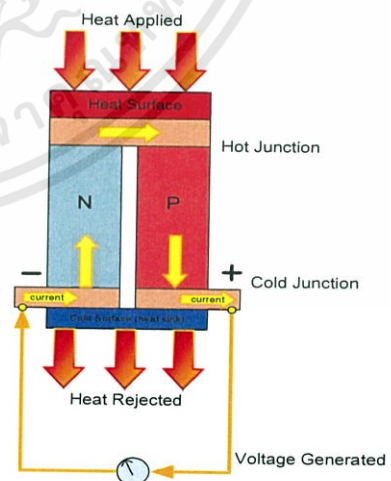
เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่นิยมนำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

เกิดกระแสไฟฟ้าไหลเนื่องจากพาหะเอ็นและพีในสารกึ่งตัวนำเหล่านั้นในสารกึ่งตัวนำชนิดเอ็นซึ่งมีพาหะข้างมากเป็นอิเล็กตรอน (Electron) หรือ ประจุลบ เมื่อมีความร้อนที่ผิวด้านบนมากกว่าด้านล่าง การไหลของความร้อนจะทำให้เกิดการไหลของพาหะ ข้างมากเหล่านั้น อิเล็กตรอนจะไหลจากผิวด้านบนไปสู่ด้านล่าง ส่วนในสารกึ่งตัวนำชนิดพี มีพาหะข้างมากเป็น โฮล (Hole) หรือประจุบวก เมื่อมีความร้อนที่ผิวด้านบนมากกว่าด้านล่าง โฮลก็จะไหลจากผิวด้านบนไปด้านล่าง เช่นเดียวกัน ดังนั้นทิศทางการไหลของกระแสไฟฟ้าในเทอร์โมอิเล็กทริกโมดูลจึงไหลตามกันไปทิศทางเดียวกันส่วนการทำงานอีกโหมดหนึ่งในทางกลับกัน เมื่อผ่านกระแสไฟฟ้าเข้าไปในเทอร์โมอิเล็กทริกโมดูลจะทำให้เกิดความร้อน และความเย็นเกิดขึ้นที่ผิวด้านบนและด้านล่างเรียกว่า “โหมดผลิตความเย็นด้วยไฟฟ้า (Refrigerator mode)”

เมื่อมีแหล่งจ่ายไฟฟ้าจากภายนอก เช่น แบตเตอรี่ จะทำให้เกิดความแตกต่างของความร้อนและความเย็นที่ผิว แต่ละด้าน เนื่องจากการกระแสไฟฟ้าทำให้เกิดการเคลื่อนที่ของพาหะข้างมากซึ่งเป็นตัวทำให้เกิด การนำความร้อนจากด้านหนึ่งไปอีกด้านหนึ่ง “เทอร์โมอิเล็กทริกโมดูล” ได้ถูกนำมาประยุกต์ใช้แล้วในต่างประเทศที่มีอากาศ หนาว เช่น โหมดการผลิตกระแสไฟฟ้าสามารถนำเทอร์โมอิเล็กทริกโมดูลด้านหนึ่งมาประกบเข้ากับแหล่งความร้อน ที่สูญเสียต่างๆ เช่น เครื่องจักร เครื่องยนต์ประเภทใช้ได้ทั้งไฟฟ้าและน้ำมัน (Hybrid) ท่อไอเสีย คอมเพรสเซอร์แอร์ เตาความร้อน หรือแม้แต่บนดาวเทียม ที่ผิวอีกด้านหนึ่งของเทอร์โมอิเล็กทริกโมดูล อากาศเย็นกว่า ก็จะเปลี่ยนรูปพลังงานความร้อนที่เหลือทิ้งนี้เป็นพลังงานไฟฟ้าได้ ส่วนโหมดผลิตเย็นด้วยไฟฟ้า มีบริษัทผู้ผลิตตู้เย็นเป็นมิตรกับสิ่งแวดล้อมที่ไม่ต้องใช้สารทำความเย็น ไม่ต้องใช้คอมเพรสเซอร์แอร์จึงสามารถ เพิ่มพื้นที่บรรจุของในตู้เย็นเพิ่มขึ้น อีกทั้งยังเงียบไม่มีเสียงดังในงานการติดต่อสารพันธุกรรม DNA ก็มีการใช้ เทอร์โมอิเล็กทริกโมดูลขนาดจิ๋วเป็นตัวกำหนดอุณหภูมิที่แน่นอนในการติดต่อได้อีกด้วย



รูปที่ 2.4 โหมดผลิตกระแสไฟฟ้า



รูปที่ 2.5 โหมดผลิตความเย็นด้วยไฟฟ้า

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

2.2 สมบัติทางเทอร์โมอิเล็กทริกส์

2.2.1 สภาพการนำไฟฟ้า (Electrical conductivity)

สมบัติทางไฟฟ้า หมายถึง ภาวะที่วัสดุยอมให้ประจุไฟฟ้าไหลผ่าน หรือถ่ายโอนประจุไฟฟ้าได้สมบัติการนำไฟฟ้าของสารกึ่งตัวนำจะขึ้นอยู่กับความหนาแน่นของพาหะ (Carrier concentration) และค่าสภาพคล่องตัวของพาหะอิสระ (Mobility) ดังสมการที่ (2.5)

$$\sigma = nq\mu \quad (2.5)$$

โดยที่ σ คือ สภาพนำไฟฟ้า

n คือ ความหนาแน่นของพาหะ

q คือ ชนิดของพาหะ

μ คือ สภาพคล่องของพาหะ

ค่าความหนาแน่นของพาหะนั้นจะขึ้นอยู่กับขนาดของช่องว่างของแถบพลังงานความหนาแน่นของอะตอมของสารเจือ และอุณหภูมิ ส่วนสภาพคล่องตัวของพาหะอิสระเกิดจากการชนกันของอะตอม ซึ่งมีอยู่ 2 ปัจจัยหลัก คือ การชนกันระหว่างอะตอมกับแลกทิสและการชนกันระหว่างสารเจือที่เติมเข้าไป

ค่าสภาพคล่องของพาหะจะขึ้นอยู่กับ การชนและการกระเจิงของพาหะ จึงนิยามการดริฟท์ว่า การเคลื่อนที่ของพาหะเนื่องจากได้รับแรงจากสนามไฟฟ้า เช่น อิเล็กตรอนซึ่งมีประจุไฟฟ้าลบ เมื่ออยู่ในสนามไฟฟ้าจะเกิดมีแรงกระทำต่ออิเล็กตรอน คือ $F = -qe$ แรงนี้จะกระทำอิเล็กตรอนเคลื่อนที่ด้วยความเร่ง (a) ไปในทิศตรงข้ามกับสนามไฟฟ้า และสำหรับโฮลมีประจุไฟฟ้าเป็นบวก แรงที่เกิดจากสนามไฟฟ้าคือ $F = +qe$ จะทำให้โฮลเคลื่อนที่ไปในทิศทางเดียวกับสนามไฟฟ้า ความเร็วที่เกิดขึ้นจะเรียกว่าเป็นความเร็วดริฟท์ (Drift velocity: V_D)

2.2.2 ค่าสัมประสิทธิ์ซีเบค (Seebeck coefficient)

ค่าสัมประสิทธิ์ซีเบคเกิดจากผลต่างของความต่างศักย์หารด้วยผลต่างของอุณหภูมิ บ่งบอกความสามารถในการเปลี่ยนพลังงานความร้อนเป็นพลังงานไฟฟ้า หรือ พลังงานไฟฟ้าเป็นความเย็น ซึ่งค่าสัมประสิทธิ์ซีเบคที่สูง (มีการขนย้ายประจุได้มาก) เป็นคุณสมบัติที่วัสดุเทอร์โมอิเล็กทริกส์ต้องการ ดังสมการ (2.6)

$$S = \frac{\Delta V}{\Delta T} \quad (2.6)$$

เมื่อ S คือ ค่าสัมประสิทธิ์ซีเบค

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

ΔV คือ ค่าความต่างศักย์ไฟฟ้า

ΔT คือ ค่าความต่างอุณหภูมิ

2.2.3 ค่าสภาพการนำความร้อน (Thermal conductivity)

การถ่ายเทความร้อนถูกถ่ายเทในวัสดุของแข็งโดยคลื่นการสั่นของผลึก) โฟนอน (และ อิเล็กตรอนอิสระ ซึ่งการนำความร้อนทั้งหมดเป็นผลรวมของค่าความนำความร้อนของกลไกทั้งสองซึ่ง แสดงดังสมการที่ (2.7)

$$k = k_l + k_e \quad (2.7)$$

เมื่อ k_l คือ ค่าความนำความร้อนเนื่องจากการสั่นของผลึก (โฟนอน)

k_e คือ ค่าความนำความร้อนเนื่องจากอิเล็กตรอนอิสระ

พลังงานความร้อนเนื่องจากการสั่นของโฟนอนถูกถ่ายเทในทิศทางเคลื่อนที่ของโฟนอนค่า k_l เป็นผล จากการเคลื่อนที่ของโฟนอนจากบริเวณอุณหภูมิสูงสู่บริเวณอุณหภูมิต่ำซึ่งมีการกระจายค่าอุณหภูมิเกิดขึ้นซึ่งจะเกิดกับวัสดุประเภทสารกึ่งตัวนำ ส่วนโลหะการถ่ายเทความร้อนเนื่องจากอิเล็กตรอนอิสระมีค่ามากกว่าการ ถ่ายเทความร้อนเนื่องจากการสั่นของโฟนอน การนำความร้อนในโลหะบริสุทธิ์ซึ่งเป็นไปตามความสัมพันธ์ของ กฎ Wiedemann-Franz ดังสมการที่ (2.8)

$$L = \frac{k}{\sigma T} \quad (2.8)$$

เมื่อ σ คือ ค่าความนำไฟฟ้า

T คือ ค่าอุณหภูมิสมบูรณ์

L คือ ค่าคงที่ของ Lorenz factor $2.43 \times 10^{-8} \text{ W}\cdot\Omega/\text{K}^2$

2.3 ประสิทธิภาพของวัสดุเทอร์โมอิเล็กทริกส์

2.3.1 ประสิทธิภาพของวัสดุเทอร์โมอิเล็กทริกส์จะแสดงด้วยค่าไดเมนชันเลสฟิกเกอร์ออฟ เมอริท ZT (Dimensionless figure-of-merit) ซึ่งสามารถหาได้จากสมการ (2.9)

$$ZT = \frac{S^2 \sigma}{k} T \quad (2.9)$$

โดยที่ S คือ สัมประสิทธิ์ซีเบค Seebeck coefficient (V/K)

σ คือ สภาพนำไฟฟ้า Electrical conductivity (Ωm)⁻¹

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

k คือ สภาพนำความร้อน Thermal conductivity (W/Km)

T คือ อุณหภูมิ Temperature (K)

จากสมการนี้จะเห็นได้ว่าวัสดุที่มีค่า ZT ที่สูง หรือมีประสิทธิภาพสูงนั้นต้องมีสมบัติ 3 ประการ

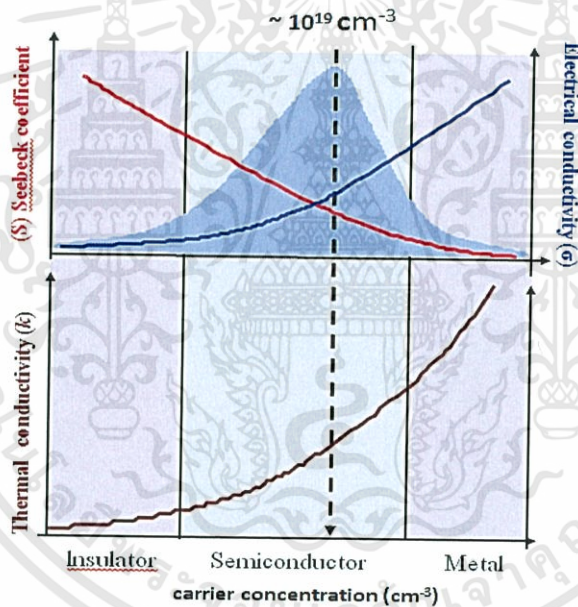
- 1) พลังงานความร้อนของวัสดุนั้นต้องถูกขนย้ายด้วยประจุไฟฟ้าให้มากที่สุดคือสามารถแปลงพลังงานความร้อนเป็นไฟฟ้าหรือพลังงานไฟฟ้าเป็นความเย็นได้มาก (มีค่าสัมประสิทธิ์ซีเบคที่สูง)
- 2) วัสดุต้องมีแรงต้านไฟฟ้าที่ต่ำคือสามารถให้สภาพนำไฟฟ้าที่สูง
- 3) วัสดุต้องมีสภาพนำความร้อนต่ำเพื่อป้องกันการนำความร้อนผ่านวัสดุ

ในกรณีที่ไม่มีการวัดสภาพการนำความร้อน (K) การหาค่า Power Factor (PF) ดังสมการ (2.10)

$PF = S^2 \sigma$ สามารถบ่งบอกถึงประสิทธิภาพของวัสดุเทอร์โมอิเล็กทริกส์ได้ในระดับหนึ่งเช่นเดียวกัน

$$PF = S^2 \sigma$$

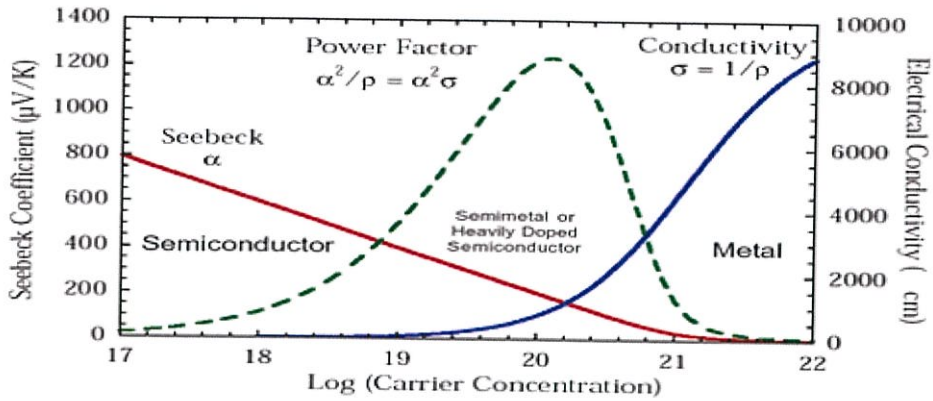
(2.10)



รูปที่ 2.6 แสดงสมบัติต่างๆของวัสดุที่เป็นฉนวน สารกึ่งตัวนำ และโลหะ

จากรูปแสดงการแบ่งวัสดุออกเป็น 3 กลุ่ม คือ ฉนวน สารกึ่งตัวนำ และโลหะ โดยค่าสภาพการนำความร้อนและสภาพการนำไฟฟ้ามีค่าต่ำสุดในกลุ่มที่เป็นฉนวนและมีค่าสูงสุดในกลุ่มที่เป็นโลหะ ค่าสัมประสิทธิ์ซีเบคจะมีค่าสูงสุดในกลุ่มที่เป็นฉนวนและมีค่าต่ำสุดในกลุ่มที่เป็นโลหะเมื่อนำคุณสมบัติทั้ง 3 ประการมาคำนวณหาค่าฟิสิกเกอร์ออฟเมอร์ริก พบว่า กลุ่มที่เป็นสารกึ่งตัวนำเป็นวัสดุเหมาะสมที่ใช้เป็นวัสดุเทอร์โมอิเล็กทริกส์มากที่สุด โดยมีค่าความหนาแน่นของพาหะประมาณ 10^{19} cm^{-3}

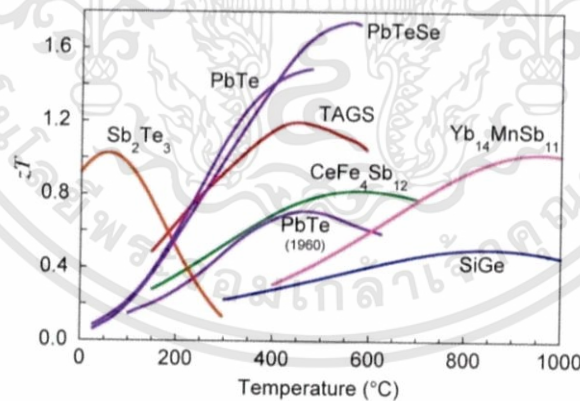
เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้าไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้



รูปที่ 2.7 กราฟความสัมพันธ์ของ Power Factor และ Seebeck Coefficient

จากกราฟเปรียบเทียบ Power Factor และสัมประสิทธิ์ซีเบคระหว่างโลหะกับสารกึ่งตัวนำ จะเห็นว่าสารกึ่งตัวนำให้ค่า Power Factor สูงกว่าโลหะ (metal) โดยสารกึ่งตัวนำส่วนใหญ่ที่ใช้ ได้แก่ Bi-Te , Bi-Sb , Pb-Te และ Si-Ge เป็นต้น ค่า Power Factor ที่สูงที่สุดถ้าวัสดุเป็น Semimetal (Metal alloys) หรือ Heavily doped semiconductor

วัสดุเทอร์โมอิเล็กทริกส์ที่มีการใช้กันอย่างแพร่หลายในขณะนี้ มีค่า ZT ประมาณ 1.0 แสดง ดังรูป ซึ่งจะเห็นได้ว่าวัสดุเทอร์โมอิเล็กทริกส์แต่ละชนิดสามารถนำมาใช้งานที่อุณหภูมิที่ต่างกัน เช่น Sb_2Te_3 นำมาใช้ได้ดีที่อุณหภูมิต่ำ PbTe , TAGS , PbTeSe , $\text{CeFe}_4\text{Sb}_{12}$ และ PbTe จะใช้งานได้ดี ที่อุณหภูมิกลางๆ ส่วน $\text{Yb}_{14}\text{MnSb}_{11}$ และ SiGe จะใช้งานที่อุณหภูมิสูงได้ดี



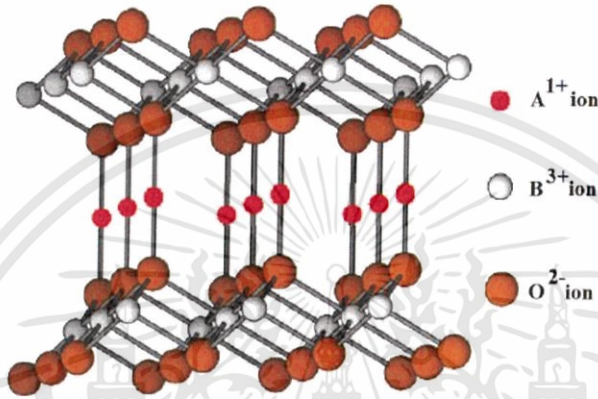
รูปที่ 2.8 ZT ของวัสดุเทอร์โมอิเล็กทริกส์ชนิดต่างๆ

ในช่วงแรกวัสดุเทอร์โมอิเล็กทริกส์ที่นิยมนำมาใช้กันอย่างแพร่หลายเป็นพวกกลุ่มโลหะผสม bismuth telluride (Bi_2Te_3) เนื่องจากมีค่า $ZT = 1$ แต่ไม่เหมาะสมที่จะนำมาใช้งานที่อุณหภูมิสูงๆ เนื่องจากเมื่ออุณหภูมิสูงค่า ZT จะต่ำลงและเป็นพิษต่อสิ่งแวดล้อม เกิดการสลายตัวและเกิดปฏิกิริยา ออกซิเดชันได้ยาก กลุ่ม silicon- germanium (Si-Ge) เหมาะกับการใช้งานที่อุณหภูมิสูงไม่เกิน

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

1300 K เกิดปฏิกิริยาออกซิเดชันได้ง่ายและสารตั้งต้นมีราคาแพง แต่ในปัจจุบันมีหลายงานวิจัย รายงานถึงสารประกอบประเภทออกไซด์ซึ่งเป็นที่สนใจสำหรับวัสดุเทอร์โมอิเล็กทริกส์ เนื่องจากเป็น วัสดุที่สามารถนำมาใช้งานที่อุณหภูมิสูงได้ดีไม่เป็นพิษต่อสิ่งแวดล้อมและเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชันได้ ยาก ในงานวิจัยนี้จึงเลือกสารประกอบออกไซด์มาเป็นวัสดุเทอร์โมอิเล็กทริกส์

2.4 สารประกอบดีลาฟอสไซด์



รูปที่ 2.9 สารประกอบดีลาฟอสไซด์

โครงสร้างของประกอบดีลาฟอสไซด์ที่ไว้ว่าเป็นสารประกอบประเภทออกไซด์ชนิดหนึ่ง มีสูตร ทัวไปคือ ABO_2 และมีสูตรทางเคมีคือ $A^+B^{3+}(O^{2-})_2$ เมื่อไอออน A ประกอบด้วยธาตุ Cu^+ , Ag^+ , Pt^+ และ Pd^+ ส่วนไอออน B^{3+} จำแนกได้เป็น 4 กลุ่มดังนี้ กลุ่ม1 เป็นธาตุ Trivalent Transition Metals ได้แก่ธาตุ Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Rh เป็นต้น กลุ่ม2 เป็นธาตุ Group III Metal Elements ได้แก่ธาตุ Sc, Y, La กลุ่ม3 เป็นธาตุ Group 13 Metal Elements ได้แก่ธาตุ B, Ga, Al, In, Tl และ กลุ่ม4 เป็นธาตุ Rare earth elements ได้แก่ธาตุ Pr, Nd, Sm, Eu เป็นต้น ตัวอย่างสารประกอบดีลาฟอส ซไซด์ เช่น $CuFeO_2$, $CuRhO_2$, $CuCrO_2$, $CuCoO_2$, $PdCoO_2$, และ $PtCoO_2$ เป็นต้น

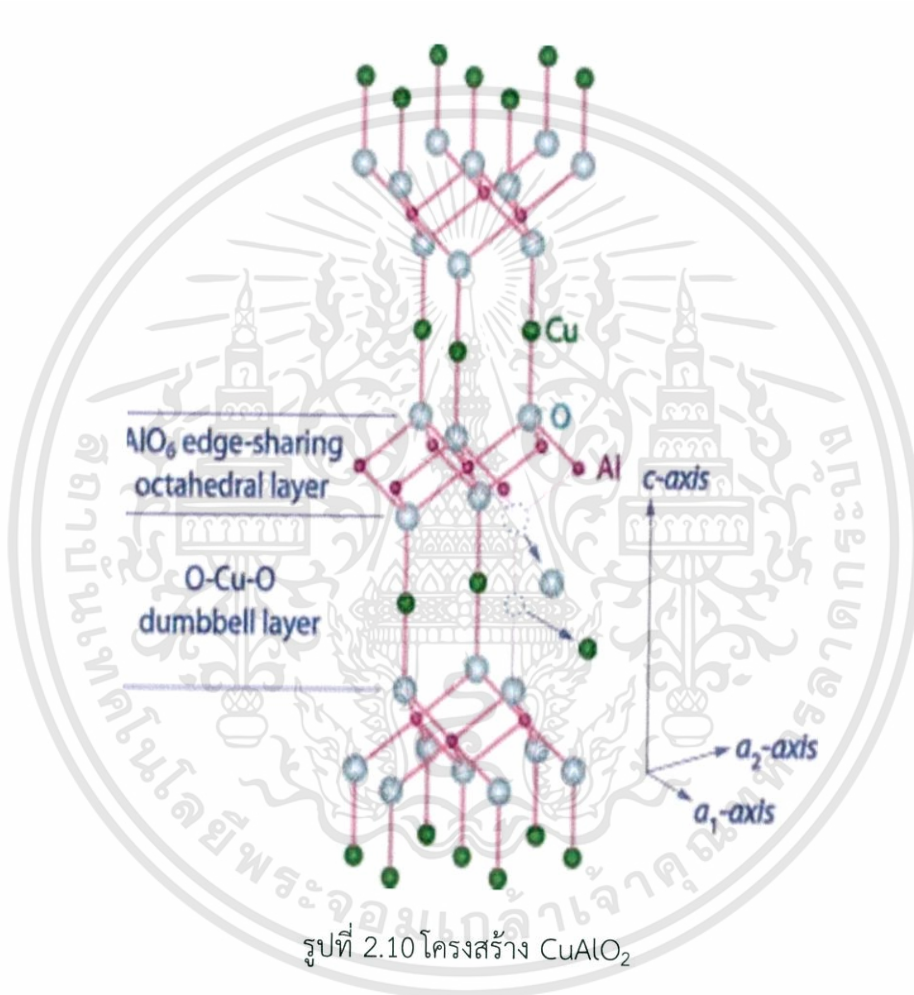
โครงสร้างผลึกของสารประกอบดีลาฟอสไซด์มี Unit Cell เป็นแบบ Hexagonal ใน Space Group $R3m$ มี Primitive Cell เป็นแบบ Rhombohedral โครงผลึกจะเรียงกันซ้ำในแนวแกน Z โดยมี ชั้น ของ O-A-O คล้ายดัมเบล สลับกับชั้นบล็อกทรงเหลี่ยมหกหน้าของ BO_6 โดยชั้น ของดัมเบลมีไอออน A ยึดเกาะกับไอออน O^{2-} จำนวน 2 ไอออน ในลักษณะเป็นเส้นตรง (Linear Coordination) เรียงในแนวแกน Z ส่วนชั้นบล็อกทรงเหลี่ยมหกหน้า BO_6 เกิดจากการแชร์กันหก หน้าของ $[BO_2]^{-1}$ ที่มี ไอออน B^{3+} อยู่ตรงกลางของบล็อกโดยที่ไอออน B จะยึดเกาะกับไอออน O^{2-} จำนวน 6 ไอออน มุมทั้งแปดของโครงสร้างทรงเหลี่ยมถูกยึดเกาะติดกับไอออน A ในแนวขนานกับ แกน Z สำหรับระนาบของไอออน A นั้นทำหน้าที่เชื่อมชั้นบล็อกทรงเหลี่ยมหกหน้าเข้าด้วยกันกับระนาบ

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

ของ O^{2-} ชั้นไอออน ขณะที่ไอออน O นั้นทำพันธะกับไอออน A จำนวน 1 ไอออน และทำพันธะกับไอออน B จำนวน 3 ไอออน ไอออน O จึงมีลักษณะเชื่อม 4 แขน (Tetrahedral Coordination)

โครงสร้างดีลาฟอสไซด์สามารถแบ่งสมบัติการนำไฟฟ้าได้เป็น 2 ประเภทด้วยกันคือ กลุ่มโลหะ และกลุ่มสารกึ่งตัวนำ สารประกอบจะแสดงสมบัติเป็นโลหะเมื่อตำแหน่ง A เป็นธาตุ Pt หรือ Pd เช่น $PdCoO_2$ หรือ $PtCoO_2$ และแสดงสมบัติเป็นสารกึ่งตัวนำเมื่อตำแหน่ง A เป็นธาตุ Cu หรือ Ag เช่น $CuFeO_2$ หรือ $AgCoO_2$

2.4.1 โครงสร้าง $CuAlO_2$



รูปที่ 2.10 โครงสร้าง $CuAlO_2$

สารประกอบ $CuAlO_2$ มีสมบัติทางไฟฟ้าเป็นสารกึ่งตัวนำ(Semiconductor) มีโครงสร้างเป็นแบบดีลาฟอสไซด์ มีสูตรทั่วไปเป็น $A^+B^{3+}(O^{2-})_2$ มี Unit Cell เป็นแบบ Hexagonal ใน Space Group $R3m$ มี Primitive Cell เป็นแบบ Rhombohedral มีระนาบ $a = b \neq c$ และ $a = 2.8571 \text{ \AA}$, $c = 16.94 \text{ \AA}$ เป็นสารประกอบประเภท P-type มีสภาพการนำไฟฟ้า $0.36 \Omega^{-1}cm^{-1}$ และมีสภาพคล่องของพาหะอยู่ที่ $0.1 - 0.4 cm^2/Vs$

สารประกอบ $CuAlO_2$ ประกอบไปด้วย Cu มีเลขออกซิเดชัน $1+$ และเลขโคออดิเนชันเท่ากับ 2 โดย Cu จะจับกับออกซิเจน 2 อะตอมอย่างเชิงเส้นเป็นรูปดัมเบล (O-Cu-O) Al มีเลขออกซิเดชัน

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

3+ และเลขโคออดิเนชันเท่ากับ 6 โดย Al จะจับกับออกซิเจน 6 อะตอมเป็นหกเหลี่ยมแปดหน้า และ O มีเลขออกซิเดชัน 2- และเลขโคออดิเนชันเท่ากับ 4 โดย O จับกับ Cu 1 อะตอม และ Fe 3 อะตอมเป็นรูปเตตระฮีดรัล

2.5 ทบทวนวรรณกรรม

จากที่ได้กล่าวมาแล้วว่าวัสดุเทอร์โมอิเล็กทริกส์ที่นำมาใช้ในปัจจุบันยังมีประสิทธิภาพในการในงานที่ต่ำ และวัสดุเทอร์โมอิเล็กทริกส์บางประเภทก็ยังมีข้อจำกัดในการนำมาประยุกต์ใช้งาน เช่น สารประกอบ NaCo_2O_4 เมื่อนำมาใช้งานที่อุณหภูมิ 1073 K โซเดียมจะกลายเป็นไอ และจะส่งผลทำให้เกิดพิษต่อสิ่งแวดล้อม ดังนั้นจึงเป็นที่น่าสนใจในการสังเคราะห์วัสดุเทอร์โมอิเล็กทริกส์ เพื่อที่จะนำมาใช้ในอุณหภูมิสูงๆ ได้ โครงสร้างดีลาฟอสไซด์ (Delafossite) เป็นสารประกอบออกไซด์ที่สามารถนำมาใช้งานที่อุณหภูมิสูงและเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชันยาก CuAlO_2 เป็นโครงสร้างดีลาฟอสไซด์ที่มีความเสถียรและสามารถทนความร้อนที่อุณหภูมิสูงได้ แต่ยังมีค่าสภาพการนำไฟฟ้าที่ต่ำ ดังนั้นได้มีนักวิจัยได้ปรับปรุงคุณสมบัติสารประกอบ CuAlO_2 โดยมีดังนี้

K.Park และคณะ[3] ได้เตรียมสารประกอบโครงสร้าง CuAlO_2 โดยการนำไปเผาที่อุณหภูมิ 1433 K และ 1473 K นาน 20 ชั่วโมง ซึ่งพบว่า สมบัติเทอร์โมอิเล็กทริกส์ของสารประกอบ CuAlO_2 จะขึ้นอยู่กับอุณหภูมิที่ใช้ในการเผา เมื่อเผาที่อุณหภูมิสูงขึ้นค่าเพาเวอร์แฟคเตอร์จะมีค่าสูงขึ้น พบว่ามีค่าเพาเวอร์สูงสุดที่อุณหภูมิ 1140 K คือ $4.98 \times 10^{-5} \text{ Wm}^{-1}\text{K}^{-2}$ และ $6.62 \times 10^{-5} \text{ Wm}^{-1}\text{K}^{-2}$ เมื่อนำชิ้นงานไปเผาที่อุณหภูมิ 1433 K และ 1473 K ตามลำดับ นอกจากนี้ยังพบว่าเมื่ออุณหภูมิที่ใช้ในการเผาเพิ่มขึ้นชิ้นงานจะมีรูพรุนลดลง

K. Park และคณะ[4] ได้ปรับปรุงสมบัติเทอร์โมอิเล็กทริกส์ของสารประกอบโครงสร้าง CuAlO_2 โดยการเจืออะตอมของ Fe ไปแทนที่อะตอมของ Al ซึ่งมีโครงสร้างเป็น $\text{CuAl}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_2$ โดยที่ $0 \leq x \leq 0.2$ ได้ทำการเตรียมชิ้นงานโดยการนำเผาที่อุณหภูมิ 1473 K นาน 20 ชั่วโมง พบว่าเมื่อเจือ Fe ในปริมาณมากทำให้ขนาดของเกรนใหญ่ขึ้นจาก 0.94 ถึง 2.73 และพบว่าเมื่อ $x = 0.1$ จะมีค่าเพาเวอร์แฟคเตอร์สูงที่สุดเป็น $1.1 \times 10^{-4} \text{ Wm}^{-1}\text{K}^{-2}$ ที่อุณหภูมิ 1140 K

V.Siriwongrungsom และคณะ[1] ได้รายงานว่าคุณสมบัติในการเผาที่มีผลต่อคุณสมบัติของเทอร์โมอิเล็กทริกส์ ในงานวิจัยนี้อุณหภูมิที่เหมาะสมในการสังเคราะห์สารประกอบที่มีคุณสมบัติเทอร์โมอิเล็กทริกส์ของโครงสร้างดีลาฟอสไซด์ $\text{CuAl}_{0.9}\text{Fe}_{0.1}\text{O}_2$ ทำได้โดยผสมผง CuO , Al_2O_3 , และ Fe_2O_3 เข้าด้วยกัน นำไปเผาที่อุณหภูมิ 1333 K, 1423 K และ 1473 K พบว่าอุณหภูมิที่ดีที่สุดในการเผาคือ 1333 K เนื่องจากที่เฟส CuAlO_2 มีค่า Dimensionless figure of merit สูงที่สุดเท่ากับ 0.014 วัดได้ที่อุณหภูมิ 873 K , CuAlO_2 มีจำนวนของ CuO , CuAl_2O_4 และพบ CuO ที่การเผาที่อุณหภูมิ 1423 และ 1473 K ตามลำดับ ค่าสัมประสิทธิ์ซีเบคที่สูงที่สุดและค่าสภาพการนำความร้อนพบที่การเผาที่อุณหภูมิ 1473 K ด้วยค่าสภาพการนำไฟฟ้าที่มากที่สุดและค่า Power Factor ที่วัดได้ที่อุณหภูมิ 873 K เท่ากับ $5.7 \Omega^{-1}\text{cm}^{-1}$ และ $9.81 \times 10^{-5} \text{ Wm}^{-1}\text{K}^{-2}$ ตามลำดับ

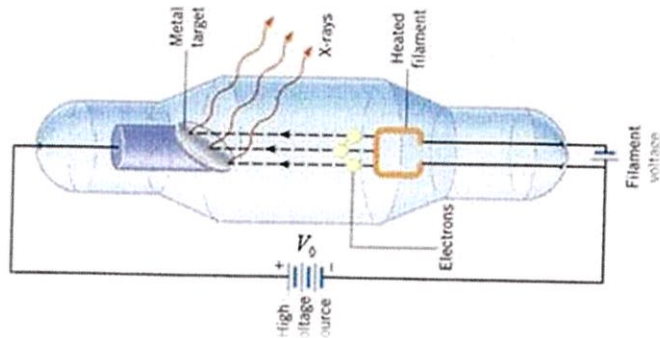
เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

S.Li, และคณะ[2] ได้รายงานว่าคุณสมบัติของเซรามิกที่มีความพรุนตัวสูง ถูกเตรียมโดยกระบวนการ gel-casting ด้วยเทคนิคการขึ้นรูป ความพรุนตัวและการกระจายตัวของรูพรุนจากการเผาโดยการเติมและไม่เติมผงแบงตามลำดับ โดยเฉพาะอย่างยิ่งอิทธิพลของการเติมผงแบงต่อคุณสมบัติ, รวมทั้งสภาพการนำความร้อนและการถูกอัดถูกนำมาศึกษา พบว่าการรวมตัวกันของผงแบงเพิ่มการลอยตัวและประสิทธิภาพการรวมกันของอนุภาค ความพรุนตัวเพิ่มขึ้นโดยการเพิ่มปริมาณผงแบงจาก 0 ถึง 30 vol% ซึ่งลดสภาพการนำความร้อน ในขณะที่การรวมตัวไม่ได้สลายตัว การเติมผงแบงเข้าไป 40% พบว่าทำให้ประสิทธิภาพเสื่อมลง นั้นแสดงว่าการเติมผงแบงที่เหมาะสมอยู่ที่ปริมาณต่ำกว่า 30% จึงทำให้เกิดการขึ้นรูปของรูพรุน และพบว่าการเติมปริมาณผงแบงที่มากเกินไปนั้นทำให้โครงสร้างของรูพรุนแย่งลง

2.6 ทฤษฎีและหลักการของระบบ

2.6.1 เครื่อง XRD (X-ray Diffractometer)

รังสีเอกซ์มิได้เกิดขึ้นโดยธรรมชาติ แต่เป็นรังสีที่มนุษย์สร้างขึ้น โดยใช้ปรากฏการณ์อันหนึ่งที่ภาษาเยอรมันเรียกว่า เบรมม์ชตราห์ลุง (bremmstrahlung) ซึ่งแปลว่า สก๊ตกัน หรือทำให้ช้าลงหรือทำให้หยุด (braking radiation) เพราะรังสีเอกซ์ส่วนใหญ่ เกิดขึ้นจากการที่อิเล็กตรอน ซึ่งเป็นวัสดุที่มีมวลและมีน้ำหนัก (อิเล็กตรอน 1 ตัวมีมวล 9.11×10^{-28} กรัม) วิ่งไปกระทบกับโลหะทั้งสแตน และถูกทั้งสแตนสก๊ตกันไว้ จนวิ่งช้าลงหรือจนหยุด ทำให้อิเล็กตรอนคายพลังงานจลน์ (kinetic energy) ของมันออกมา ตามกฎที่ว่าพลังงานย่อมไม่สูญหาย กล่าวคือ เมื่ออิเล็กตรอนกำลังวิ่ง มีพลังงาน 2 รูป คือ พลังงานศักย์ (potential energy) และพลังงานจลน์พอถูกทั้งสแตนหน่วงเหนี่ยวให้ หยุดจะเหลือแต่พลังงานศักย์ ส่วนพลังงานจลน์ไม่สูญหาย แต่เปลี่ยนรูปไปเป็น พลังงานใหม่อีก 2 รูป คือ ส่วนใหญ่ (มากกว่า 99%) เป็นความร้อน และ ส่วนน้อย (น้อยกว่า 1%) เป็นพลังงานในรูปของคลื่นแม่เหล็กไฟฟ้าที่เรียกว่า รังสีเอกซ์ รังสีเอกซ์ที่เกิดขึ้นนี้เป็นส่วนผสมของรังสีเอกซ์ที่มีความยาวคลื่นต่างๆ กัน ตั้งแต่ความยาวคลื่นสั้นที่สุดซึ่งมีพลังงานสูงสุดที่เกิดจากอิเล็กตรอนที่ถูกทำให้หยุด และความยาวคลื่นปานกลางขนาดต่าง ๆ ไปจนถึงความยาวคลื่นที่ยาวมาก ๆ ซึ่งเป็นรังสีเอกซ์ที่มีพลังงานต่ำ และยังมีพลังงานจลน์เหลืออยู่ ส่วนผสมของรังสีเอกซ์นี้เรียกว่า เอกซเรย์สเปกตรัม (X-ray spectrum) รังสีเอกซ์ที่มีคลื่นสั้นมีพลังงานสูง จึงมีอำนาจทะลุทะลวงสูงกว่ารังสีเอกซ์ที่มี คลื่นยาว รังสีเอกซ์ยังเกิดขึ้นได้อีกวิธีหนึ่ง คือ เมื่ออิเล็กตรอนหลายวงที่วิ่ง วนรอบนิวเคลียสของอะตอม กระโดดจากวงหนึ่งที่มีระดับพลังงานสูงกว่าไปสู่ วงอื่น ที่มีระดับพลังงานต่ำกว่า จะคายพลังงานออกมาในรูปของรังสีเอกซ์ ที่มีพลังงานเฉพาะและคงที่ สุดแล้วแต่ลักษณะอะตอมของธาตุหนึ่ง ๆ รังสี เอกซ์ที่ได้มาด้วยวิธีนี้ จึงเรียกว่า รังสีลักษณะเฉพาะ (characteristic radiation)



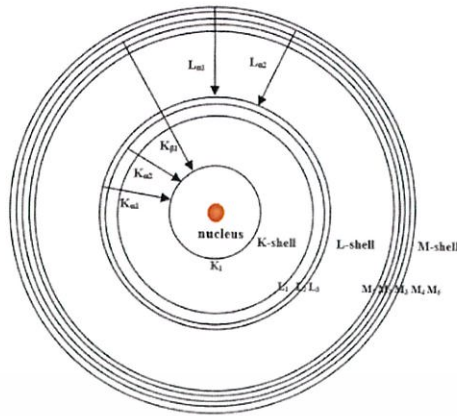
รูปที่ 2.11 X-ray Tube

รังสีเอกซ์ เป็นคลื่นแม่เหล็กไฟฟ้าที่มีความยาวคลื่นสั้นมาก มี 2 ประเภท ได้แก่

1) รังสีเอกซ์ต่อเนื่อง เกิดจากการที่อิเล็กตรอนในหลอดสุญญากาศดังรูปวิ่งไปชนอะตอมของโลหะที่เป็นเป้าแล้วสูญเสียพลังงาน โดยจะคายพลังงานนั้นออกมาในรูปคลื่นแม่เหล็กไฟฟ้าที่มีความยาวคลื่นต่าง ๆ กัน ขึ้นกับพลังงานจลน์ของอิเล็กตรอน ซึ่งค่าพลังงานจลน์สูงสุดของอิเล็กตรอน ได้มาจากการเร่งด้วยความต่างศักย์ V_0 จนให้รังสีเอกซ์ความยาวคลื่นต่ำสุดเป็นไปตามกฎการอนุรักษ์พลังงาน

2) รังสีเอกซ์เฉพาะตัว เกิดจากการเปลี่ยนระดับชั้นพลังงานของอะตอมของโลหะที่เป็นเป้า รังสีเอกซ์ที่เกิดขึ้นจะมีค่าความยาวคลื่นเป็นค่าเฉพาะ รังสีเอกซ์เฉพาะตัวที่เกิดขึ้นจะมีพลังงานเท่ากับผลต่างระหว่างระดับชั้นพลังงานที่อิเล็กตรอนเปลี่ยนวงโคจร การเกิดรังสีเอกซ์ที่มีความยาวคลื่นเฉพาะค่ายืนยันความถูกต้องของทฤษฎีอะตอมของโบร์ที่ว่า อะตอมมีระดับพลังงานเป็นชั้น ๆ

ปรากฏการณ์รังสีเอกซ์สามารถอธิบายได้ด้วยแบบจำลองอะตอมของบอร์ ที่กล่าวว่า นิวเคลียสของอะตอมถูกล้อมรอบด้วยระดับชั้นของอิเล็กตรอนหรือเชลล์ (shell) แต่ละเชลล์จะถูกตั้งชื่อเรียกสั้น ๆ ด้วยตัวอักษรภาษาอังกฤษพิมพ์ใหญ่ไล่ตั้งแต่ชั้นในสุดสู่ชั้นนอกคือ เค (K), แอล (L), เอ็ม (M), ไปเรื่อย ๆ ในเชลล์ต่าง ๆ ก็จะมีอิเล็กตรอนครอบครองอยู่ เช่น เชลล์เคจะถูกรครอบครองด้วยอิเล็กตรอนจำนวน 2 ตัว เชลล์แอลนั้นจะประกอบด้วยชั้นย่อย ๆ จำนวนสามชั้น จะถูกอิเล็กตรอนครอบครองรวมทั้งสิ้นจำนวน 8 ตัว เชลล์เอ็มประกอบด้วยชั้นย่อย ๆ จำนวน 5 ชั้น จะถูกอิเล็กตรอนครอบครองรวมทั้งสิ้นจำนวน 18 ตัว เป็นต้น



รูปที่ 2.12 แบบจำลองอะตอมของบอร์

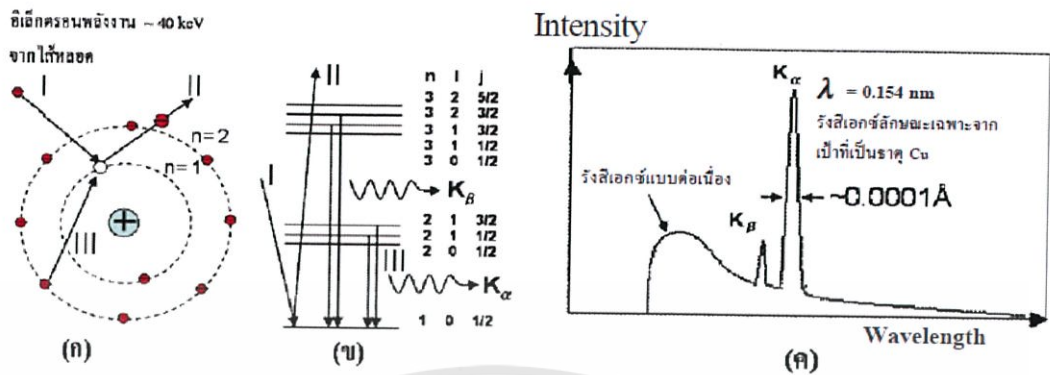
พลังงานของรังสีเอกซ์ขึ้นอยู่กับระดับพลังงานของชั้นที่เกี่ยวข้องในการเปลี่ยนระดับของอิเล็กตรอน เพื่อระบุว่ารังสีเอกซ์นั้นเกิดจากการเปลี่ยนระดับพลังงานของอิเล็กตรอนไปสู่ชั้นใด การแผ่รังสี (เอกซ์) ก็จะถูกตั้งชื่อตามระดับที่อิเล็กตรอนไปสิ้นสุดนั้น ๆ เช่น เค-เรดิเอชันหรือการแผ่รังสีเค (K-radiation) แอล-เรดิเอชันหรือการแผ่รังสีแอล (L-radiation) ซึ่งจะบ่งบอกว่าอิเล็กตรอนทำให้เกิดรังสีเอกซ์ด้วยการเปลี่ยนระดับชั้นพลังงานไปยังชั้นเค และชั้นแอล ตามลำดับ เป็นต้น และเพื่อให้ชัดเจนยิ่งขึ้นก็ได้มีการนำอักษรกรีก ได้แก่ แอลฟา เบตา แกมมา เป็นต้น และตัวเลขมาใช้ในการระบุเซลล์อันเป็นที่ครอบครองเดิมของอิเล็กตรอน เพื่อให้รู้ว่าอิเล็กตรอนดังกล่าวเคลื่อนที่มาจากระดับเซลล์ใด เช่น เค-แอลฟา 1 (K-alpha 1) ก็คืออิเล็กตรอนที่ทำให้เกิดรังสีเอกซ์นั้นได้เปลี่ยนระดับชั้นพลังงานจากระดับพลังงานย่อย แอล-3 (L-3) ไปสู่เซลล์เค หรือเค-แอลฟา 2 (K-alpha 2) ก็คืออิเล็กตรอนที่ทำให้เกิดรังสีเอกซ์นั้นได้เปลี่ยนระดับพลังงานจากระดับพลังงานย่อย แอล-2 ไปสู่เซลล์เค เป็นต้น

2.6.1.1 เทคนิคการกระเจิงรังสีเอกซ์ (X-ray diffraction, XRD)

อาศัยหลักการของแบรกก์ (Bragg's law) ที่ว่าเมื่อรังสีเอกซ์พลังงานเดี่ยวตกกระทบผลึกหรือโครงสร้างที่มีการจัดเรียงตัวเป็นระนาบของอะตอมอย่างมีระเบียบ จะเกิดการสะท้อนบนระนาบของผลึก และเกิดการแทรกสอด และเมื่อใดที่ผลต่างของระยะทางเดินของรังสีเอกซ์ มีค่าเท่ากับจำนวนเท่าของความยาวคลื่นของรังสีเอกซ์ จะทำให้เกิดรูปแบบการเลี้ยวเบนของรังสี ซึ่งรูปแบบดังกล่าว เรียกว่า Diffraction pattern ดังนั้นเมื่อเราทราบความยาวคลื่น และวัดมุมที่เกิดการเลี้ยวเบน เราก็สามารถคำนวณหา ค่าระยะระหว่างระนาบของผลึกได้

โดยแหล่งกำเนิดรังสีเอกซ์จะมาจาก X-ray Tube ที่มีขั้วแอโนดเป็นโลหะ เช่น Cu โดย เทคนิค XRD นี้ จะนิยมใช้เพื่อหา โครงสร้างของอะตอม หรือโมเลกุลในธาตุ หรือสารประกอบที่มีการเรียงตัวเป็นระเบียบซ้ำ ๆ กัน

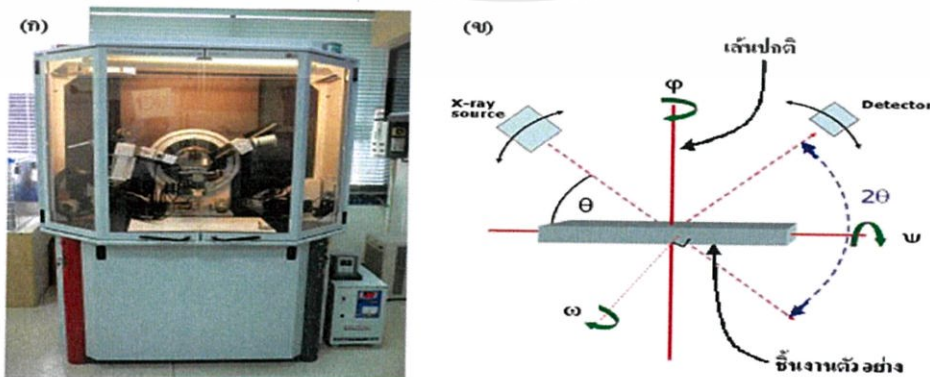
2.6.1.2 การเลี้ยวเบนของ X-ray (X-ray diffraction)



รูปที่ 2.13 กระบวนการเกิดรังสีเอกซ์ X-ray (X-ray diffraction)

ในงานวิจัยนี้ นำรังสีเอกซ์มาใช้ประโยชน์ในด้านผลึกวิทยาซึ่งแหล่งกำเนิดรังสีเอกซ์ มาจาก การใช้ความต่างศักย์สูงแรงให้อิเล็กตรอนอิสระของทองแดง จากรูปที่ 2.13 ภาพแสดงกระบวนการเกิดรังสีเอกซ์ลักษณะเฉพาะในหลอดผลิตรังสีเอกซ์ซึ่งประกอบด้วยขั้นตอนดังนี้ รูป (ก) การใช้ความต่างศักย์สูงแรงให้อิเล็กตรอนอิสระจากไส้หลอดให้มีพลังงานจลน์มากพอที่จะวิ่งเข้าชนอะตอมเป้าโลหะแล้วทำให้อิเล็กตรอนใน รูป (ข) ที่อยู่ในวงโคจรชั้นในสุดของอะตอมเป้าโลหะหลุดออกมา รูป (ค) อิเล็กตรอนในอะตอมเป้าที่ระดับพลังงานสูงกว่าเข้าไปแทนที่ช่องว่างอิเล็กตรอนในระดับพลังงาน $n = 1$ (ชั้น K) และปลดปล่อยรังสีเอกซ์โดยรังสีเอกซ์ที่เปล่งออกมาจากการแทนที่ในชั้นนี้เรียกว่า “รังสีเอกซ์ชั้น K” (K-shell X-ray) ซึ่งรังสีเอกซ์นี้เปล่งออกมาจากการลดระดับพลังงานของอิเล็กตรอนจากชั้น L ($n = 2$) หรือ M ($n = 3$) หรือ N ($n = 4$) ฯลฯ โดยกำหนดเรียกรังสีเอกซ์ชั้น K ที่เกิดจากการลดระดับพลังงานของอิเล็กตรอนจากชั้น L ว่ารังสีเอกซ์ชั้น K_α และกำหนดเรียกรังสีเอกซ์ชั้น K ที่เกิดจากการลดระดับพลังงานของอิเล็กตรอนจากชั้น M และ N ว่ารังสีเอกซ์ชั้น K_β และ K_γ ตามลำดับ

2.6.1.3 เครื่องเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์



รูปที่ 2.14 เครื่องเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์

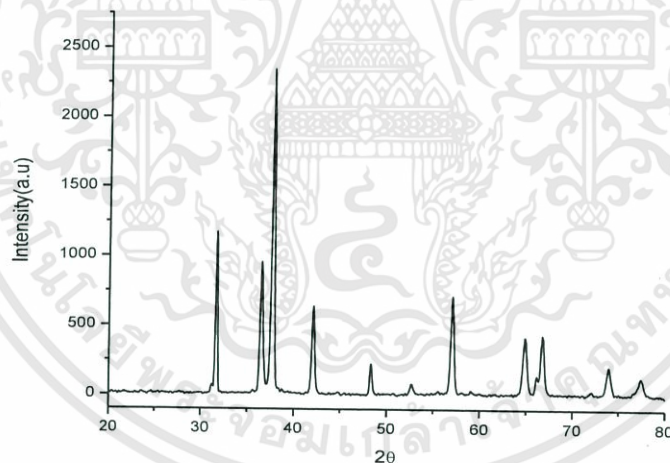
เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

รูปที่ 2.14 แสดงเครื่องเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์กำลังแยกสูง ซึ่งเครื่องมือนี้ประกอบด้วยส่วนที่สำคัญคือ แหล่งกำเนิดรังสีเอกซ์ ที่วางชิ้นงาน และ Detector หลักการทำงานของเครื่องเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ คือ ยิงรังสีเอกซ์ทำมุม θ กับชิ้นงานที่ไปวาง โดยชิ้นงานนั้นมีลักษณะแบบเป็นผลึก เป็นแบบผง หรือแบบฟิล์มบาง เมื่อรังสีเอกซ์ตกกระทบกับชิ้นงานจะเกิดการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ไปยัง Detector ถ้ารังสีเอกซ์ที่เลี้ยวเบนออกมาเกิดการแทรกสอดแล้วเป็นไปตามกฎของแบรกก์ (Bragg's law) ดังสมการที่ (2.11)

$$2d\sin\theta = n\lambda \quad (2.11)$$

- d คือ ระยะระหว่างระนาบของผลึก
 θ คือ มุมตกกระทบระหว่างรังสีเอกซ์และชิ้นงาน
 λ คือ ความยาวคลื่น รังสีเอกซ์
 n คือ 1,2,3...

เมื่อรังสีเอกซ์ที่สะท้อนเป็นไปตามกฎของแบรกก์จะทำให้สัญญาณที่ได้มีความเข้มสูงซึ่งแสดงได้ดังรูป 2.15



รูปที่ 2.15 การเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ แกน X คือมุม 2θ และแกน Y คือความเข้ม

จากเทคนิคการกระเจิงรังสีเอกซ์นั้นอาศัยหลักการของแบรกก์ดังนั้น เมื่อทราบความยาวคลื่นและวัดมุมที่เกิดการเลี้ยวเบน จะสามารถคำนวณหาค่าระยะระหว่างระนาบ (d-spacing, d) ของผลึกได้จากสมการที่ (2.11) ในกรณีที่สารตัวอย่างที่นำไปทดสอบมีโครงสร้างเป็นแบบเฮกซะโกนอลจะสามารถคำนวณหาค่าคงที่ของผลึก (lattice constant) ดังสมการที่ (2.12)

$$\frac{1}{d_{hkl}^2} = \frac{4}{3} \left[\frac{h^2 + hk + k^2}{a^2} \right] + \frac{l^2}{c^2} \quad (2.12)$$

โดยที่ a, c คือ ค่าคงที่โครงผลึก
 h, k, l คือ ดัชนีมิลเลอร์

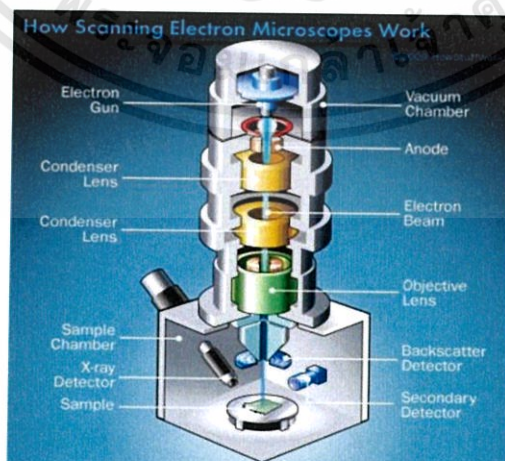
และนอกจากนี้สามารถคำนวณหาค่าขนาดของเกรน (Grain size) ได้จากสมการ Scherrer แสดงดังสมการที่ (2.13)

$$D = \frac{k\lambda}{\beta_{2\theta} \cos\theta} \quad (2.13)$$

เมื่อ D คือ ขนาดของเกรน
 λ คือ ความยาวคลื่น รังสีเอกซ์
 $\beta_{2\theta}$ คือ ระยะความกว้างของพีคที่ความเข้มที่ค่าเป็น 0.5 ของความเข้มสูงสุด (FWHM)

2.6.2 เครื่อง SEM (Scanning Electron Microscope)

เป็นกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนมีกำลังขยายสูงสุดถึง 10 นาโนเมตร หรือ มากกว่า 3000 เท่าถึงระดับ 100,000 เท่า เป็นเครื่องมือที่ใช้ศึกษาสัณฐานและรายละเอียดของลักษณะพื้นผิวของ ตัวอย่างและสามารถแจกแจงรายละเอียดของภาพ ซึ่งภาพที่ได้จากเครื่อง SEM นี้จะเป็นภาพลักษณะ เป็นแบบ 3 มิตินอกจากนี้ SEM ยังใช้ร่วมกับเทคนิคอื่น เช่น และ Wavelength Dispersive Spectrometry (WDS)



รูปที่ 2.16 ส่วนประกอบของเครื่อง SEM

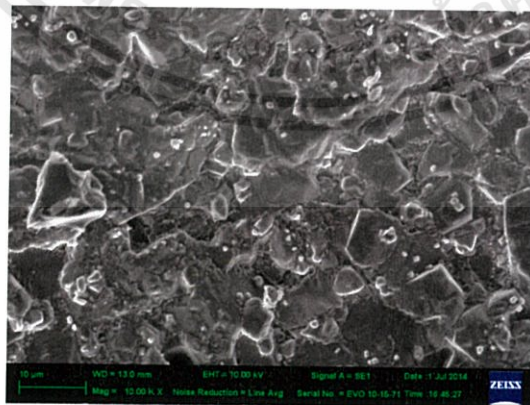
เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

2.6.2.1 หลักการทำงานของเครื่อง SEM (Scanning Electron Microscope)

จะประกอบด้วยแหล่งกำเนิดอิเล็กตรอนซึ่งทำหน้าที่ผลิตอิเล็กตรอนเพื่อป้อนให้กับระบบโดยกลุ่มอิเล็กตรอนที่ได้จากแหล่งกำเนิดจะถูกสร้างจากการจ่ายกระแสไฟฟ้าสูงให้ขดลวดที่สแตนท์ทำให้อิเล็กตรอน หลุดออกมาแล้วจะถูกเร่งให้เคลื่อนที่ลงมาตามลำกล้องซึ่งภายในลำกล้องต้องเป็นสภาพสุญญากาศเพื่อที่จะให้อิเล็กตรอนเคลื่อนโดยไม่สูญเสียพลังงาน จากนั้นกลุ่มอิเล็กตรอนจะผ่านเลนส์รวบรวมรังสี (condenser lens) เพื่อทำให้กลุ่มอิเล็กตรอนกลายเป็นลำอิเล็กตรอน ซึ่งสามารถปรับให้ขนาดของ ลำอิเล็กตรอนใหญ่หรือเล็กได้ตามต้องการ หากต้องการภาพที่มีความคมชัดจะปรับให้ลำอิเล็กตรอนมีขนาดเล็ก หลังจากนั้นลำอิเล็กตรอนจะถูก ปรับระยะโฟกัสโดยเลนส์ใกล้วัตถุ (objective lens) ลงไปบนผิว ชิ้นงาน หลังจากลำอิเล็กตรอนถูกกราดลงบนชิ้นงานจะทำให้เกิดอิเล็กตรอนทุติยภูมิ (secondary electron) ขึ้นซึ่งจะเกิดสัญญาณต่างๆ (Signal) ขึ้นหลายชนิดในเวลาเดียวกันและ SEM จะมีอุปกรณ์ตรวจจับสัญญาณ (Detector) และส่งไปประมวลเป็นภาพแสดงบนจอภาพต่อไป สัญญาณภาพที่ได้ แบ่งออกเป็น 2 ประเภท ตามลักษณะของภาพที่ได้จากหัววัดได้แก่

2.6.2.2 Secondary Electron Image (SEI)

เป็นสัญญาณภาพที่ได้จาก Secondary Electron Detector (SED) ที่รับเอาพลังงานจาก secondary electron เป็นอิเล็กตรอนที่หลุดออกจากแถบนำ (conduction band) หรือแถบพลังงานเวเลนซ์ (valance band) ของสารตัวอย่าง ซึ่งจะมีช่วงพลังงาน 10 ถึง 50eV อิเล็กตรอนที่หลุดออกมาจากพื้นผิวของชิ้นงานจะถูกประมวลผลภาพที่ได้แสดงให้เห็นลักษณะของพื้นผิวของตำแหน่งที่สนใจบนชิ้นงาน (Morphology) ศักย์เร่งอิเล็กตรอนปรับเปลี่ยนได้ในช่วง 0.5-30 kV ตามประเภทของชิ้นงาน สามารถเพิ่มกำลังขยายได้สูงถึงประมาณ 1,000,000 เท่า ภายใต้สภาวะการใช้งานที่เหมาะสม โดยทั่วไปการใช้งานปกติมักจะได้กำลังขยายถึงประมาณ 300,000 เท่า



รูปที่ 2.17 ลักษณะของชิ้นงานที่ได้จากเครื่อง SEM ในโหมด Secondary Electron Image (SEI)

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

2.6.2.3 Backscattered Electron Image (BEI)

Backscattered Electron คือ อิเล็กตรอนแบบกระเจิงกลับเกิดจากลำอิเล็กตรอนปฐมภูมิ ที่มาจากปืนอิเล็กตรอนวิ่งเข้าชนกับชิ้นงานโดยสูญเสียพลังงานให้กับอะตอม ของธาตุในชิ้นงานเพียง บางส่วนแล้วเกิดการกระเจิงกลับออกจากชิ้นงานค่าพลังงานต่างๆที่กระเจิงกลับ จะขึ้นกับเลขมวลอะตอม ของธาตุที่เป็นองค์ประกอบในชิ้นงานสัญญาณภาพที่ได้จาก Backscattered Electron Detector (BED) ที่รับเอาพลังงานจากการสะท้อนที่พื้นผิวของชิ้นงานมา ประมวลผลโดยสัญญาณที่ได้ในแต่ละบริเวณจะ แปรตามเลขอะตอม (atomic number, Z) ในเนื้อ สารบริเวณนั้นๆ ภาพที่ได้จึงมีความสว่าง เข้มหรือ อ่อนตามเลขอะตอมของธาตุที่เป็นส่วนประกอบ ของเนื้อสาร (atomic contrast) BEI จึงสามารถแสดง ภาพที่แยกแยะความแตกต่างของแต่ละ บริเวณที่มีธาตุหรือสารประกอบต่างชนิดกันได้ หัววัด BED เป็นแบบ retractable สั่งการให้เลื่อนเข้าไปยังตำแหน่งเหนือชิ้นงานในระหว่างใช้งานและเลื่อนออกเมื่อ ไม่ได้ใช้งานได้เพื่อความปลอดภัยของ หัววัด



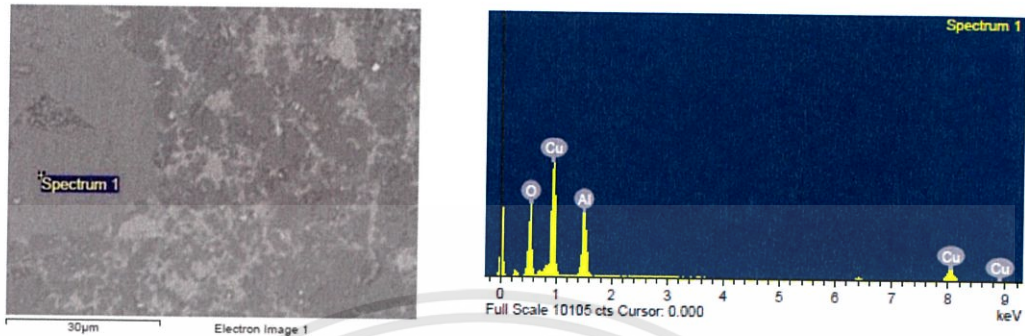
รูปที่ 2.18 ลักษณะของชิ้นงานที่ได้จากเครื่อง SEM ในโหมด BEI

2.6.2.4 Energy Dispersive X-Ray Spectrometer; EDS

เป็นการวิเคราะห์ธาตุเชิงพลังงานซึ่งอาศัยหลักการ Energy Dispersive X-Ray Spectroscopy ใช้การเร่งอิเล็กตรอนให้มีพลังงานสูงพอเหมาะพุ่งเข้าชนชิ้นงานซึ่งประกอบไปด้วยอะตอมของธาตุที่อยู่ในสถานะพื้นจนทำให้อิเล็กตรอนในระดับชั้นพลังงานวงในได้รับพลังงานจากการชนจนหลุดออกไปจากอะตอมแล้วอิเล็กตรอนจากวงนอกจึงคายพลังงานออกมาบางส่วนพร้อมกับเปลี่ยนชั้นพลังงานเข้ามาแทนที่อิเล็กตรอนที่หลุดออกไป พลังงานที่อิเล็กตรอนคายออกมานี้จะอยู่ในรูปรังสีเอกซ์และมีค่าเฉพาะตามธาตุนั้น เมื่อวัดค่าพลังงานรังสีเอกซ์นี้ด้วยEDSจะสามารถวิเคราะห์ได้ว่าชิ้นงานประกอบด้วยธาตุชนิดใดสามารถ ทำการวิเคราะห์ธาตุโดยกำหนดจุดหรือบริเวณที่สนใจบนชิ้นงานแล้วทำการวิเคราะห์ว่าจุดหรือบริเวณนั้นประกอบด้วยธาตุชนิดใดบ้างโดยแสดงผลเป็นสเปกตรัมพลังงานของธาตุต่างๆพร้อมกับระบุสัดส่วนปริมาณของแต่ละส่วนประกอบ สามารถสร้าง

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

แผนที่ระบุได้ว่าแต่ละธาตุอยู่ในบริเวณใดบ้าง (Mapping) นอกจากนี้ยังสามารถจำลองสเปกตรัมได้ (Spectrum Synthesis) ชุดอุปกรณ์วิเคราะห์ธาตุเชิงพลังงาน



รูปที่ 2.19 ลักษณะของชิ้นงานที่ได้จากเครื่อง SEM ในโหมด EDS

2.6.3 การวัดรูพรุนและการกระจายของรูพรุน (porosity and pore size Distribution measurement)

รูพรุนที่เกิดขึ้นในเซรามิกนั้นเกิดจากการนำผงไปขึ้นรูปและเผาอบผงในกระบวนการเผาอุณหภูมิของสารจะเกิดการเปลี่ยนแปลงรูปร่าง รูจะเป็นช่องว่างที่เชื่อมต่อกันไม่สนิทเป็นพื้นเดียวกัน ดังนั้นนิยามของรูพรุน คือ สัดส่วนของปริมาตรของรูต่อปริมาตรของวัสดุ เนื่องจากปริมาตรของแข็ง ประกอบด้วยรูหลายประเภท เช่น อนุภาคมีรูภายในที่สามารถเปิดสู่ผิววนอกเรียก รูพรุนเปิด (open pores) หรือหากไม่สามารถเปิดออกสู่ภายนอก เรียก รูพรุนปิด (Close pores) ดังนั้นจะถือได้ว่ารูพรุนและความพรุนเป็นสมบัติของเซรามิก เพราะสามารถทำให้ทราบว่าจะนำเยื่อเซรามิกใช้งานอย่างไรเพื่อก่อให้เกิดประโยชน์สูงสุด การวัดขนาดของรูพรุนทำได้หลายวิธี แต่เทคนิคแต่ละเทคนิคมีข้อดีและข้อเสียดังนี้

- 1) Mercury Porosimetry เทคนิคนี้สามารถวิเคราะห์รูพรุนได้อย่างแม่นยำมาก แต่ไม่สามารถวิเคราะห์รูพรุนแบบปิดได้ และสามารถวัดการกระจายรูพรุนได้ในช่วง $0.003 - 360 \mu\text{m}$
 - 2) Gas adsorption เทคนิคนี้ไม่เหมาะกับรูพรุนขนาดใหญ่แต่เหมาะสำหรับรูพรุนที่มีขนาดเล็กกว่า 100 นาโนเมตร และสามารถวัดการกระจายของรูพรุนได้ในช่วง $0.00035-0.5 \mu\text{m}$
 - 3) Image analysis เทคนิคนี้สามารถวิเคราะห์ได้เฉพาะรูพรุนเปิด รูพรุนปิดหลังจากการขัดเท่านั้น
 - 4) Helium pycnometry เทคนิคนี้สามารถวิเคราะห์ความพรุนตัวทั้งหมด คือ สามารถวิเคราะห์ได้ทั้งรูพรุนเปิดและรูพรุนปิด แต่ไม่สามารถทราบขนาดที่แน่นอนของรูพรุนได้
 - 5) Water adsorption เทคนิคที่ไม่สามารถให้ข้อมูลเกี่ยวกับรูพรุน เช่น ขนาดและการกระจายตัว
- จากงานวิจัยนี้ได้ทำการวัดรูพรุนด้วยเทคนิค Mercury Porosimetry เป็นการวัดความพรุนโดยใช้ปรอท วิธีนี้ถูกพัฒนาขึ้นในปี ค.ศ. 1945 ซึ่งปรอทเป็นของเหลวที่เหมาะสมในการวิเคราะห์เนื่องจากว่าปรอทมีความตึงผิวสูงและทำให้วัสดุเปียกน้อยลง แต่อย่างไรก็ตามปรอทไม่สามารถแทรก

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

เข้าไปอยู่ในรูพรุนได้ด้วยตัวเอง ดังนั้นพื้นฐานการตรวจวัดจึงเป็นไปตามสมการ Washburn equation ดังสมการที่ (2.83) ที่ความสัมพันธ์ของความดันในปรอทให้อยู่ภายในรูพรุน และช่องที่รูพรุนเชื่อมติดกัน แรงดัน (P) ขึ้นอยู่กับมุมสัมผัส (θ) และแรงตึงผิว (γ)

$$d_p = -\frac{4g\sigma}{p} \cos\theta \quad (2.14)$$

d_p คือ ขนาดเส้นผ่านศูนย์กลางของรูพรุน หน่วย เมตร

σ คือ แรงตึงผิวของปรอท หน่วย N/m

p คือ ความดันที่อัดปรอท หน่วย PSI

θ คือ มุมที่ปรอทตกกระทบกับชิ้นงาน หน่วย องศา

และสามารถหาความพรุนตัวของชิ้นงานได้ โดยหาค่าความหนาแน่นของชิ้นงานที่ยังไม่ได้อัดด้วยปรอท และความหนาแน่นของชิ้นงานที่ถูกด้วยอัดปรอท ซึ่งเมื่อทำการอัดปรอทไปยังชิ้นงานทำให้ปรอทไปแทนที่ในรูพรุนของชิ้นงาน และสามารถคำนวณหาค่าความพรุนตัวของชิ้นงานได้ดังสมการที่ (2.84)

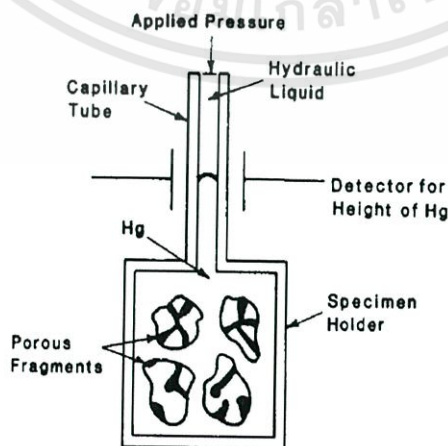
$$\varepsilon = \left(1 - \frac{\rho_b}{\rho_t}\right) \times 100 \quad (2.15)$$

เมื่อ ε คือ ความพรุนตัว

ρ_b คือ ความหนาแน่นรวม Kg/m^3

ρ_t คือ ความหนาแน่นจริง Kg/m^3

Washburn equation การคำนวณแรงขับปรอทออกจากรูเท่ากับความดันที่อัดปรอทเข้าไปในรู



รูปที่ 2.20 ลักษณะของ Mercury Pore seizer

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

2.6.4 เครื่องมือวัดสภาพการนำความร้อน

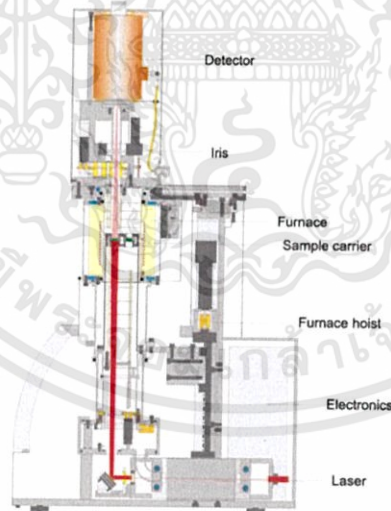
สภาพนำความร้อนเป็นการถ่ายโอนความร้อนจากบริเวณที่มีอุณหภูมิสูงสู่บริเวณที่มีอุณหภูมิต่ำภายในตัวกลางเดียวกันหรือระหว่างตัวกลางต่างชนิดที่อยู่ติดกันโดยอาศัยผลของการเคลื่อนที่ของโมเลกุลภายในตัวกลางในการวัดสภาพการนำความร้อนจากการส่งผ่านตัวกลางของแข็งสามารถหาได้จากสมการที่ (2.16)

$$k = DC_p d \quad (2.16)$$

- เมื่อ
- D คือ การแพร่ความร้อน (Thermal diffusivity)($\text{cm}^2 \text{sec}^{-1}$)
 - C_p คือ ความจุความร้อน (heat capacity) ($\text{J mol}^{-1} \text{K}^{-1}$)
 - d คือ ความหนาแน่น (density) (g cm^{-3})

2.6.4.1 การแพร่ความร้อน (Thermal diffusivity)

ซึ่งจากสมการที่ (2.16) การวัดสภาพการนำความร้อนต้องมีการวัดการแพร่ความร้อนซึ่งเป็นการวัดที่ สภาวะการถ่ายเทความร้อนโดยขึ้นกับเวลา การวัดการแพร่ความร้อนอาศัยการวัดผ่านวิธีเลเซอร์แฟลช (laser flash method) โดยเครื่อง TC-7000 H ของ ULVAC-RIKO เลเซอร์ Rb ซึ่งเป็นเครื่องมือที่อาศัย การปล่อยเลเซอร์ไปกระทบกับผิวของสาร

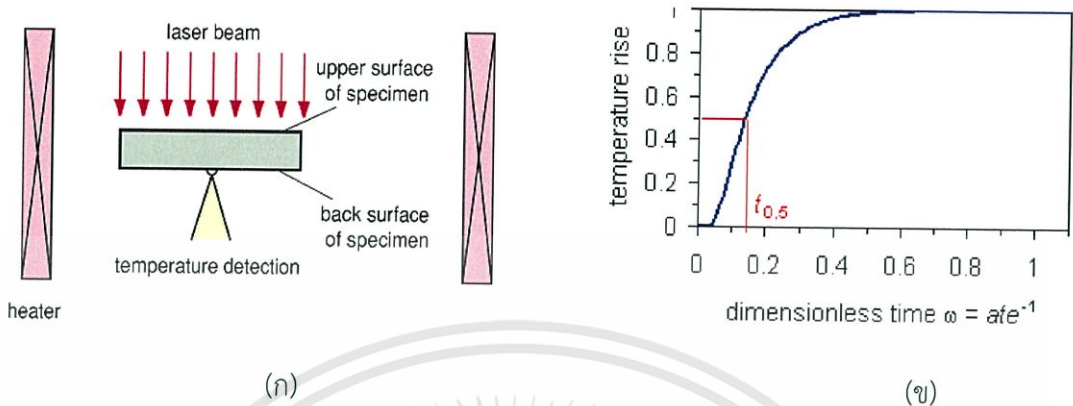


รูปที่ 2.21 ส่วนประกอบของเครื่องเลเซอร์แฟลช

จากรูปที่ 2.21 เมื่อทำการปล่อยเลเซอร์ไปยังเลนส์ เลเซอร์จากเลนส์จะวิ่งไปกระทบกับผิวสารตัวอย่าง ภายในที่ใส่สารตัวอย่างเป็นระบบสุญญากาศ และมีอินฟราเรดเทอร์โมมิเตอร์เป็นตัววัดอุณหภูมิ และจากรูปที่ 2.22 (ก) เมื่อพลังงานเลเซอร์ตกกระทบที่ผิวด้านหน้าของสารตัวอย่างจะเกิดพลังงานความร้อน แพร่ผ่านสารตัวอย่างไปอีกด้านหนึ่ง โดยที่ผิวด้านล่างของ

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

สารตัวอย่างจะถูกวัดอุณหภูมิโดยอินฟราเรด เทอร์โมมิเตอร์ จากนั้นจะบันทึกกราฟวัดออกมาเป็นอุณหภูมิและเวลาที่เกิดการแพร่ความร้อนไปอีกด้าน หนึ่งซึ่งแสดงดังรูปที่ 2.22 (ข)



รูปที่ 2.22 (ก) หลักการเลเซอร์แฟลช (ข) กราฟความสัมพันธ์ระหว่างเวลากับอุณหภูมิ

สามารถเขียนความสัมพันธ์ของการกระจายความร้อนได้ดังสมการที่ (2.17)

$$D = \frac{1.37d^2}{\pi^2 t_{1/2}} \quad (2.17)$$

เมื่อ d คือ ความหนาแน่นของสารตัวอย่าง

$t_{1/2}$ คือ เวลาของอุณหภูมิของสารตัวอย่างที่ขึ้นไปถึงครึ่งหนึ่งของอุณหภูมิสูงสุด

ดังนั้นเมื่อทราบค่าการแพร่ความร้อนสามารถหาค่าสภาพการนำความร้อนได้จากสมการที่ (2.16) โดยที่ค่าความจุความร้อนจำเพาะของสาร C_p จะถูกวัดด้วยเครื่องเลเซอร์แฟลชเช่นเดียวกับ การแพร่ความร้อน ค่าความจุความร้อนจำเพาะของสามารถแสดงความสัมพันธ์ดังสมการที่ (2.18)

$$C_p = \frac{Q}{\rho LAT} \quad (2.18)$$

เมื่อ Q คือ ปริมาณความร้อนที่ถูกดูดกลืน

ρ คือ ค่าความหนาแน่นของสารตัวอย่าง

L คือ ความยาวของสารตัวอย่าง

โดยปริมาณความร้อนที่ถูกดูดกลืนของสารตัวอย่างจะขึ้นอยู่กับสัมประสิทธิ์การแผ่ความร้อน (Emissivity ; ϵ) โดยการวัดอุณหภูมิที่เพิ่มขึ้นของสารตัวอย่างอ้างอิงที่ทราบค่าความจุความร้อนจำเพาะและกำหนด พลังงานที่ให้กับสารตัวอย่าง ดังนั้นจะได้ความสัมพันธ์ระหว่างอุณหภูมิที่เพิ่มขึ้นกับพลังงานที่ได้จาก เลเซอร์สามารถแสดงได้ดังสมการ (2.19)

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

$$0\varepsilon' = \rho'L'c'_p\Delta T' \quad (2.19)$$

สำหรับตัวอย่างที่ไม่ทราบค่าความจุความร้อนจะให้พลังงานเท่ากันสามารถแสดงได้ดังสมการที่ (2.20)

$$0\varepsilon = \rho Lc_p\Delta T \quad (2.20)$$

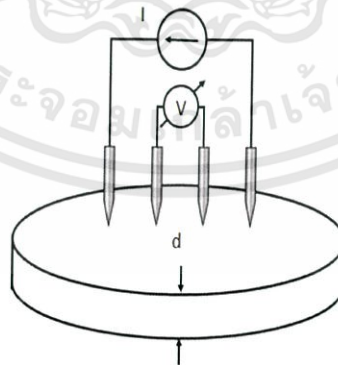
โดยที่ $\varepsilon = \varepsilon'$ ดังนั้นสมการที่ (2.19) เท่ากับสมการที่ (2.20) จะได้

$$\rho'L'c'_p\Delta T' = \rho Lc_p\Delta T \quad (2.21)$$

$$c_p = \frac{\rho'L'c'_p\Delta T'}{\rho L\Delta T} \quad (2.22)$$

2.6.5 วัดสภาพการนำไฟฟ้าด้วยวิธีวัดด้วยขั้วปลายแหลมสี่เส้นตามแนวเส้นตรง (linear four-point probe method)

วิธีวัดด้วยขั้วปลายแหลมสี่เส้นตามแนวเส้นตรง (linear four-point probe method) เป็นวิธีที่ใช้กันอย่างกว้างขวางมากในโรงงานอุตสาหกรรมวัสดุสารกึ่งตัวนำโดยใช้ขั้วสัมผัสสี่ขั้ววางเรียงกันอยู่เป็นแนวเส้นตรงเดียวกัน โดยให้กระแสไฟฟ้าไหลผ่านขั้วสัมผัสคู่นอก ส่วนคู่สัมผัสคู่ในเป็นคู่ที่วัดความต่างศักย์ไฟฟ้าที่เกิดขึ้นในรูป



รูปที่ 2.23 แสดงตำแหน่งของขั้วสัมผัสตามวิธีวัดด้วยขั้วปลายแหลมสี่ขั้วตามแนวเส้นตรง

ลักษณะของหัวโพรบเป็นเข็มเล็กๆที่ทำจากโลหะที่สปริงตัว 4 เข็มซึ่งเรียงอยู่ในแนวเดียวกันเป็นเส้นตรง ปกติระยะห่างระหว่างเข็มจะน้อยกว่า 1 mm เมื่อโพรบถูกกดให้ต่ำลงจนสัมผัส

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

กับผิวหน้าสารกึ่งตัวนำ เซมิคอนดักเตอร์ 2 เซมิ จะถูกใช้เพื่อผ่านกระแสค่าคงที่ไปยังสาร ในขณะที่เซมิคอนดักเตอร์ 2 เซมิ ใช้เป็นขั้ววัดความต่างศักย์ ในกรณีนี้ค่าความหนาแน่นกระแสจะไม่สม่ำเสมอ เว้นเสียแต่ถ้าป้อนกระแสจำนวนพอเหมาะให้ไหลผ่าน ปัญหาเรื่องสนามไฟฟ้าบนชิ้นงานก็จะหมดไป และได้มีการหามาแล้วว่า สำหรับการวัดแผ่นผลึกสารกึ่งตัวนำซึ่งมีความหนาเป็น d โดยที่ $d \gg s$ เมื่อ s คือ ระยะระหว่างเซมิแต่ละคู่ และการวัดกระทำห่างจากขอบของแวนผลึกเพียงพอ จะได้สภาพต้านทานไฟฟ้าเป็นไปตามสมการ

$$\rho = 2\pi s \frac{V}{I} d \quad (\Omega\text{-cm}) \quad \text{เมื่อ } s \ll d \quad (2.23)$$

ความหนาของแวนผลึก d หรือชั้นสารกึ่งตัวนำที่ต้องการวัดมีค่าน้อยกว่า s มาก ดังนั้น

$$\rho = \frac{\pi}{\ln 2} \frac{V}{I} d = 4.53 \frac{V}{I} d \quad (\Omega\text{-cm}) \quad \text{เมื่อ } s \gg d \quad (2.24)$$

และถ้าเงื่อนไขในการวัดอยู่ระหว่างข้อกำหนดทั้งสองข้างต้นจะต้องนำค่าแฟกเตอร์ความถูกต้อง (correction factor) เข้ามาคูณกับค่า ρ ที่วัดได้

วิธีโพรบ 4 เซมินี้มีประโยชน์มากต่อการวัดชั้นสารกึ่งตัวนำที่บาง อย่างเช่น ในกรณีเมื่ออะตอมสารเจือของสารชนิดหนึ่งถูกแพร่ซึมด้วยกระบวนการทางความร้อน (thermal diffusion process) ลงไปในชั้นสารกึ่งตัวนำชนิดที่มีสารเจือปนตรงข้าม หลังจากที่มีการแพร่ซึมประมาณ 1 ชั่วโมง ที่อุณหภูมิสูง (ประมาณ 800-1,000 °C) ชั้นบางๆบนผิวหน้าสารกึ่งตัวนำจะเปลี่ยนเป็นชนิดตรงข้ามกับในเนื้อสารนั้น ทั้งนี้เนื่องจากอะตอมสารเจือใหม่จะมีมากกว่าอะตอมสารเจือเดิมที่ผิวหน้า

บทที่ 3

การดำเนินงานวิจัย

ในบทนี้เป็นการนำเสนอวัสดุอุปกรณ์ที่ใช้ในการดำเนินการวิจัย วิธีการสังเคราะห์ และเทคนิคที่ใช้วิเคราะห์ สารประกอบ $\text{CuAl}_{0.90}\text{Fe}_{0.10}\text{O}_2$ เตรียมโดยเผาที่อุณหภูมิ 873 K และ 1473 K และเปลี่ยนแปลงปริมาณในการเจือผสมเป็น 0%, 1%, 2% และ 3% โดยมวล

3.1 อุปกรณ์การดำเนินงานวิจัย

3.1.1 เตาเผาที่อุณหภูมิสูง



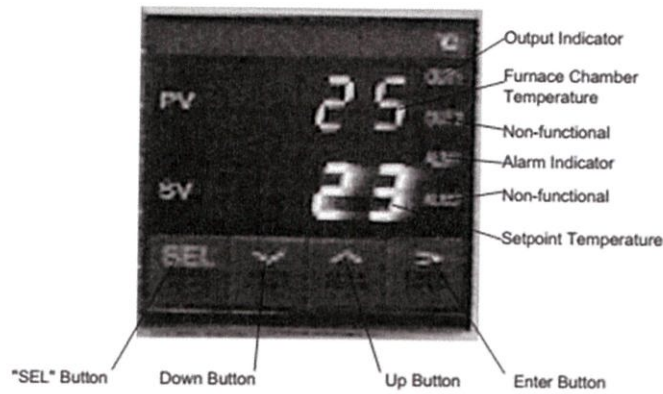
รูปที่ 3.1 เตาเผายี่ห้อ Thermolyne รุ่น 47900 Furnace

- (1) สวิตช์เปิด/ปิด
- (2) ปุ่มปรับลดอุณหภูมิ
- (3) ปุ่มปรับเพิ่มอุณหภูมิ
- (4) แสดงอุณหภูมิที่ต้องการใช้งาน
- (5) แสดงอุณหภูมิเตาเผา

การตั้งค่าอุณหภูมิของเตาเผา

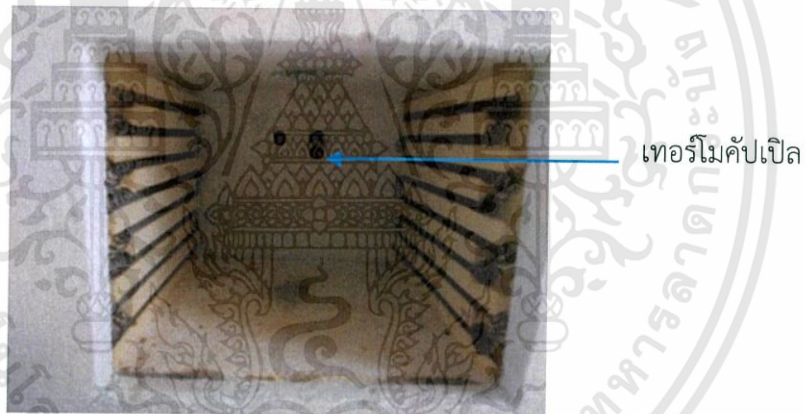
การควบคุมอุณหภูมิที่เหมาะสมแก่การใช้งานทำได้โดยการกดปุ่ม Up Button และ Down Button เพื่อกำหนดอุณหภูมิที่ต้องการ โดยอุณหภูมิที่ถูกตั้งไว้จะปรากฏออกมาที่จอแสดงผลด้านล่างดังรูปที่ 3.2

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้



รูปที่ 3.2 จอแสดงผลของเตาเผาที่อุณหภูมิสูง

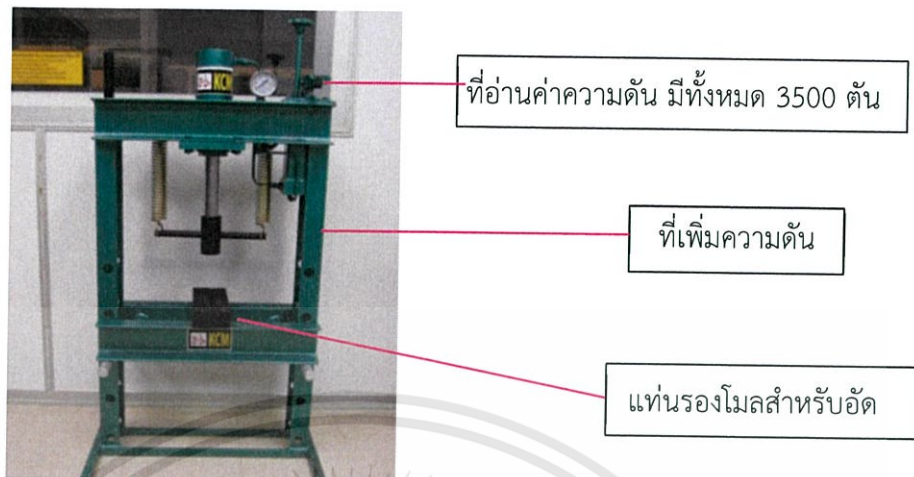
หากต้องการเปลี่ยนแปลงอุณหภูมิที่ตั้งไว้ให้กดปุ่ม Up Button หรือ Down Button จนกระทั่งอุณหภูมิที่ต้องการแสดงบนจอแสดงผลจึงหยุดกดในตอนนี้จะเริ่มให้ความร้อนแก่เตาเผา หากอุณหภูมิที่ตั้งใหม่สูงกว่าอุณหภูมิห้องในปัจจุบันอุณหภูมิของเตาเผาจะถูกวัดโดยเทอร์โมคัปเปิลที่ตั้งแสดงในรูปที่ 3.3



รูปที่ 3.3 แสดงจุดของเทอร์โมคัปเปิลที่วัดอุณหภูมิ และขดลวดความร้อน ภายในช่องความร้อน

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

3.1.2 เครื่องอัดไฮดรอลิกแกนเดียว



รูปที่ 3.4 เครื่องอัดไฮดรอลิกแกนเดียว

3.1.3 ครกบดสาร (Alumina mortar)

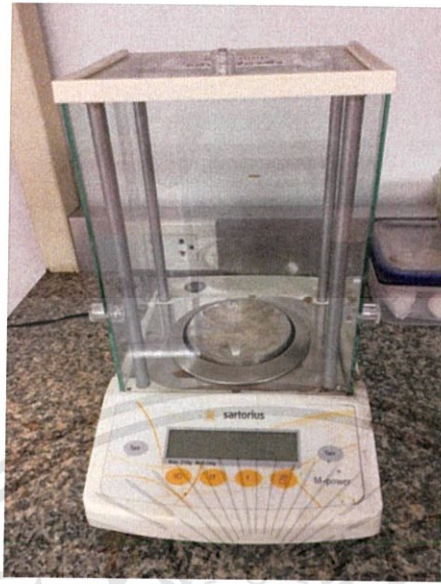


รูปที่ 3.5 Alumina mortar

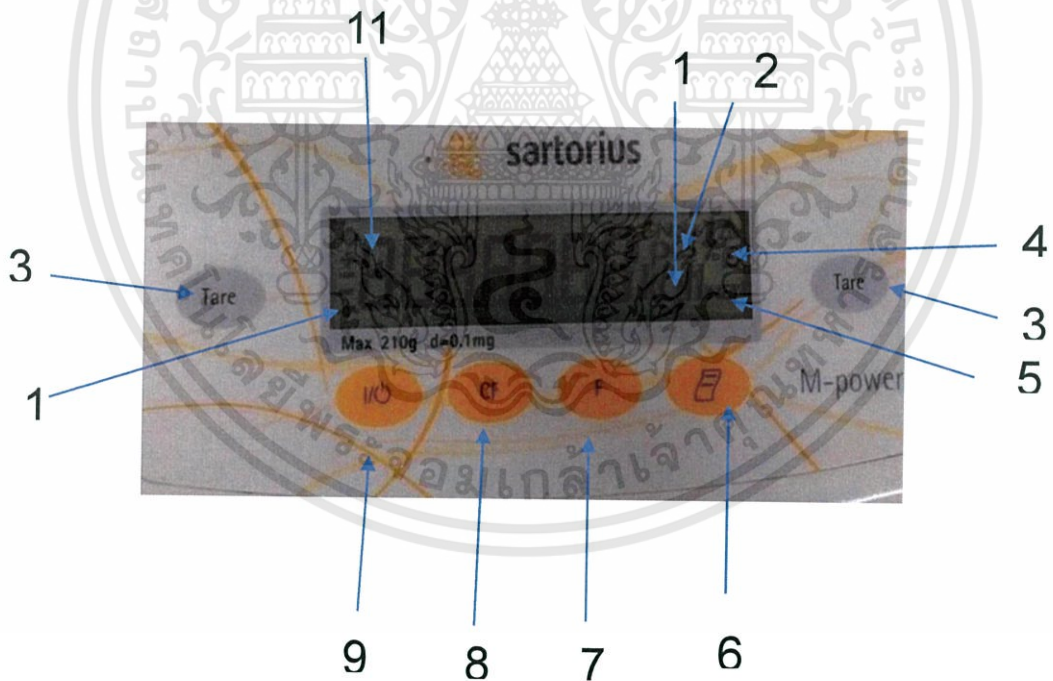
อะลูมินา(Alumina) มีชื่อเรียกทางเคมีว่า อะลูมิเนียมออกไซด์ มีสูตรทางเคมี คือ Al_2O_3 โดยปกติจะมีสีขาว หรือไม่มีสี ได้ถูกนำมาเป็นวัสดุที่ใช้ในการทำครกบดสาร(Alumina mortar) เนื่องจาก โครงสร้างของอะลูมินา ประกอบด้วยพันธะระหว่างอะลูมิเนียมกับออกซิเจนที่มีความแข็งแรงมาก และอะลูมินายังทนความร้อนและการกัด กร่อนจากสารเคมีชนิดต่างๆ ได้เป็นอย่างดี [32]ครกบดสารที่ใช้ในการทดลองนี้ ประกอบด้วยอะลูมินา 99.5% มีความจุทั้งหมด 15 มิลลิลิตร มีเส้นผ่านศูนย์กลาง 65 มิลลิเมตร สูง 31 มิลลิเมตร

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

3.1.4 เครื่องชั่งทศนิยม 4 ตำแหน่ง



รูปที่ 3.6 เครื่องชั่งทศนิยม 4 ตำแหน่ง ยี่ห้อ Sartorius รุ่น AZ Series



รูปที่ 3.7 หน้าจอแสดงผลและปุ่มการทำงานต่างๆ ของเครื่องชั่งน้ำหนักรุ่น Sartorius- AZ Series

- 1) หน่วยของน้ำหนัก
- 2) ตัวบ่งชี้การคำนวณค่า (ไม่ใช่ค่าน้ำหนัก)
- 3) หักค่าน้ำหนักของภาชนะ

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้





- 4) สัญลักษณ์โหมดการใช้งาน
 - 5) สัญลักษณ์มวลรวม หรือค่าสุทธิ
 - 6) การส่งออกข้อมูล ปุ่มนี้เพื่อส่งค่าที่อ่านได้ไปในตัวเชื่อมต่อข้อมูล
 - 7) เริ่มการใช้งานโปรแกรมอื่นๆ
 - 8) ปุ่มลบ(ลบการทำงาน)ปุ่มนี้โดยทั่วไปใช้ในการยกเลิกการทำงาน
 - ออกจากโปรแกรม
 - ออกจากเมนูปฏิบัติการ
 - 9) ปุ่ม เปิด/ปิด
 - 10) สัญลักษณ์สำหรับช่วงศูนย์
 - 11) แสดงค่าน้ำหนักในหน่วยน้ำหนักที่เลือก
 - ขั้นตอนการใช้งานเบื้องต้น
 1. เปิดเครื่องชั่ง โดยกดปุ่ม
 2. ทำการหักค่าน้ำหนักของของภาชนะให้สู่สมดุล โดยกดปุ่ม
 3. ปิดเครื่องชั่ง โดยกดปุ่ม
- 3.1.5 อุปกรณ์อัดรูปวงกลม



รูปที่ 3.8 อุปกรณ์อัดเม็ดทำจากสแตนเลส

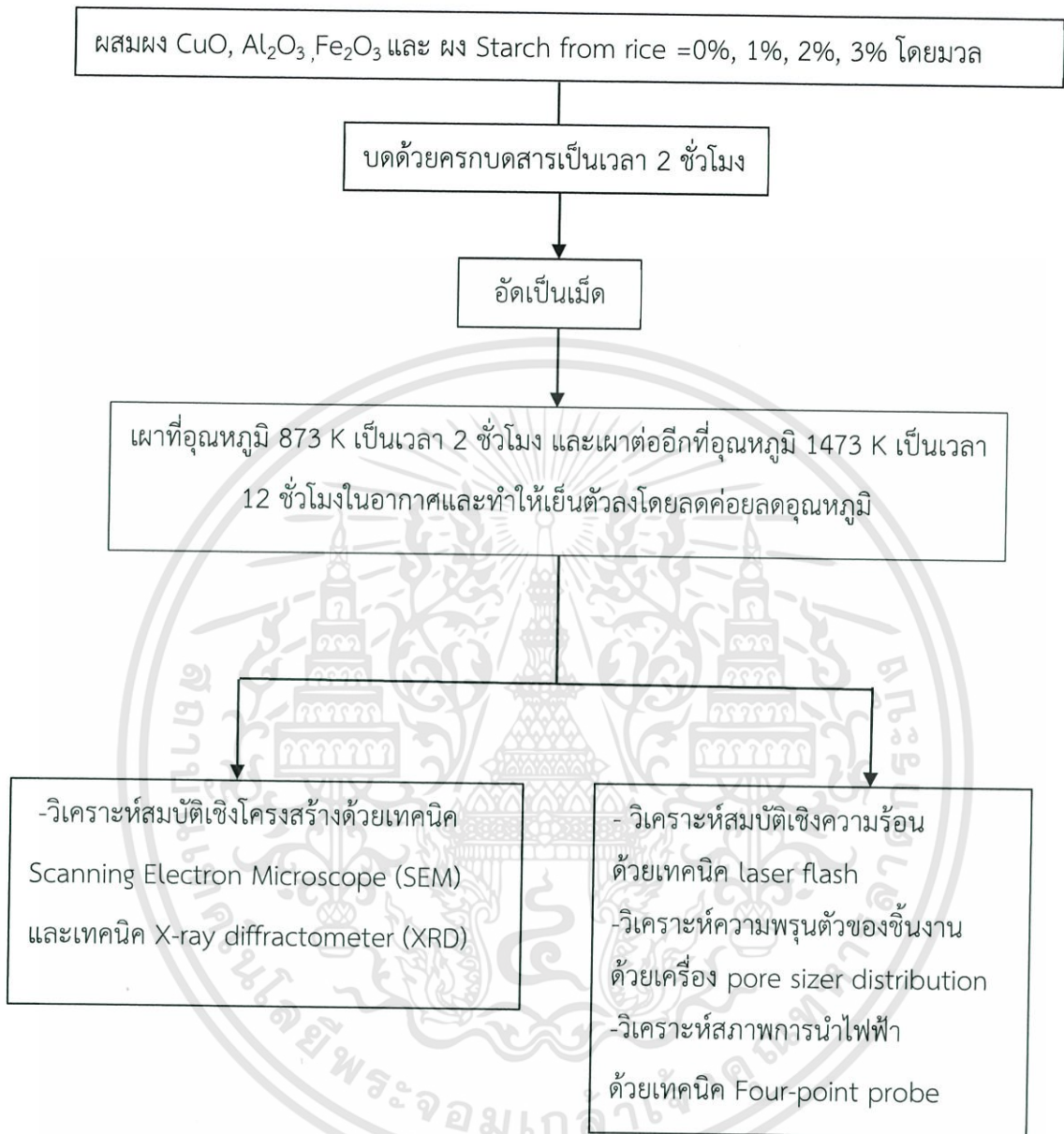
เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

ตารางที่ 3.1 แสดงคุณสมบัติของสารตั้งต้นในการวิจัย

สารตั้งต้น	ชื่อสาร	ความบริสุทธิ์	บริษัทที่ผลิต
 รูปที่ 3.8 ผง Fe ₂ O ₃	ผง Fe ₂ O ₃ Iron Oxide	99.0 %	Sigma-Aldrich
 รูปที่ 3.9 ผง CuO	ผง CuO Copper Oxide	≥98 %	Sigma-Aldrich
 รูปที่ 3.10 ผง Al ₂ O ₃	ผง Al ₂ O ₃ Aluminum Oxide	≥99 %	Sigma-Aldrich
 รูปที่ 3.11 ผง Starch from rice	ผง Starch from rice	-	Sigma-Aldrich

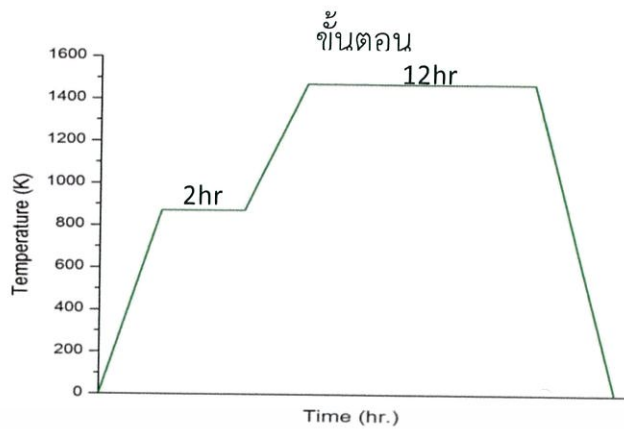
เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

3.2 วิธีการสังเคราะห์สารตัวอย่าง



รูปที่ 3.9 แผนผังการเตรียมและวิเคราะห์สารตัวอย่าง

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้



รูปที่ 3.10 ขั้นตอนการเผาของชิ้นงาน

วิธีการสังเคราะห์สารตัวอย่างโดยใช้วิธีปฏิกิริยาของแข็ง (Classical solid state reaction) มีขั้นตอนดังนี้

- 1) ผสมผงของสารเคมีตั้งต้น CuO , Al_2O_3 , Fe_2O_3 และผง Starch from rice ถูกชั่งตามอัตราส่วนที่คำนวณดังนี้



$$2\text{CuO} = 2 \times (69.546 + 15.999) = 159.096 \text{ @ } 1.0000 \text{ g}$$

$$0.90\text{Al}_2\text{O}_3 = 0.90 \times ((26.981 \times 2) + (15.999 \times 3)) \text{ @ } \frac{91.7631}{159.0960} = 0.5767 \text{ g}$$

$$0.10\text{Fe}_2\text{O}_3 = 0.10 \times ((55.845 \times 2) + (15.999 \times 3)) \text{ @ } \frac{15.9687}{159.0960} = 0.1003 \text{ g}$$

Starch from rice เปลี่ยนแปลงสารในการเจือเป็น 0%, 1%, 2%, 3%, 4% โดยมวล

$$0\% \text{ จะได้ } 1.6770 \times 0.00 = 0 \text{ g}$$

$$1\% \text{ จะได้ } 1.6770 \times 0.01 = 0.01677 \text{ g}$$

$$2\% \text{ จะได้ } 1.6770 \times 0.02 = 0.03354 \text{ g}$$

$$3\% \text{ จะได้ } 1.6770 \times 0.03 = 0.05031 \text{ g}$$

แล้วนำมาบดผสมกันโดยใช้ครกบดสาร (Alumina mortar) เป็นเวลา 2 ชั่วโมง

- 2) นำผงสารตัวอย่างที่ถูกเตรียมในข้อที่ 1 ไปอัดในเป็นเม็ดวงกลมมีขนาดเส้นผ่านศูนย์กลางประมาณ 11.90 มิลลิเมตร หนาประมาณ 2.20 มิลลิเมตร และเป็นแท่งสี่เหลี่ยม 4.90 มิลลิเมตร \times 3.20 มิลลิเมตร และความยาวประมาณ 19.60 มิลลิเมตร ด้วยเครื่องอัดไฮดรอลิกโดยใช้แรงอัดที่ 1000 ตัน

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

- 3) นำสารตัวอย่างที่ได้ในเตาไฟฟ้าไปเผาที่อุณหภูมิ 873 K เป็นเวลา 2 ชั่วโมงในอากาศและนำไปเผาอีก 1473K
- 4) เป็นเวลา 12 ชั่วโมง และค่อยลดอุณหภูมิลง
- 5) นำสารตัวอย่างที่เผาแล้วมาวิเคราะห์สมบัติต่างๆดังนี้
 - วัดสมบัติเชิงโครงสร้างโดยเครื่อง(Scanning Electron Microscope)SEM โดยใช้โหมด backscattered electrons, วิเคราะห์ธาตุเชิงพลังงาน (EDS) และเทคนิคการเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์ X-ray diffractometer (XRD)
 - วัดหาขนาดของรูพรุนและการกระจายตัวของรูพรุนด้วยเครื่อง Pore sizer distribution
 - โดยใช้ปรอทอัดเข้าไปที่รูพรุนของสารตัวอย่าง
 - วัดค่าสภาพการนำความร้อนโดยเครื่อง Laser flash (TC-7000)
 - วัดคุณสมบัติทางไฟฟ้า (Electrical Transport Option, ETO)



เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

บทที่ 4

ผลการวิจัยและอภิปรายผล

ในบทนี้จะเป็นการนำเสนอผลการวิจัยและการอภิปรายผลของการสังเคราะห์สารประกอบ $\text{CuAl}_{0.90}\text{Fe}_{0.10}\text{O}_2$ ถูกสังเคราะห์โดยการเผาที่อุณหภูมิ 1473 K เพื่อศึกษาอิทธิพลของการเติมผงแบ่งในสารประกอบ $\text{CuAl}_{0.90}\text{Fe}_{0.10}\text{O}_2$ ที่มีผลต่อความพรุนตัวและค่าสภาพการนำความร้อนโดยเปลี่ยนแปลงปริมาณการเจือผงแบ่งเป็น 0%, 1%, 2% และ 3% โดยมวล โดยผลการวิเคราะห์ต่างๆ แสดงดังต่อไปนี้

4.1 ผลของอิทธิพลจากการเจือผงแบ่ง 0%, 1%, 2% และ 3% โดยมวล ต่อสมบัติเชิงโครงสร้างของสารประกอบ $\text{CuAl}_{0.90}\text{Fe}_{0.10}\text{O}_2$

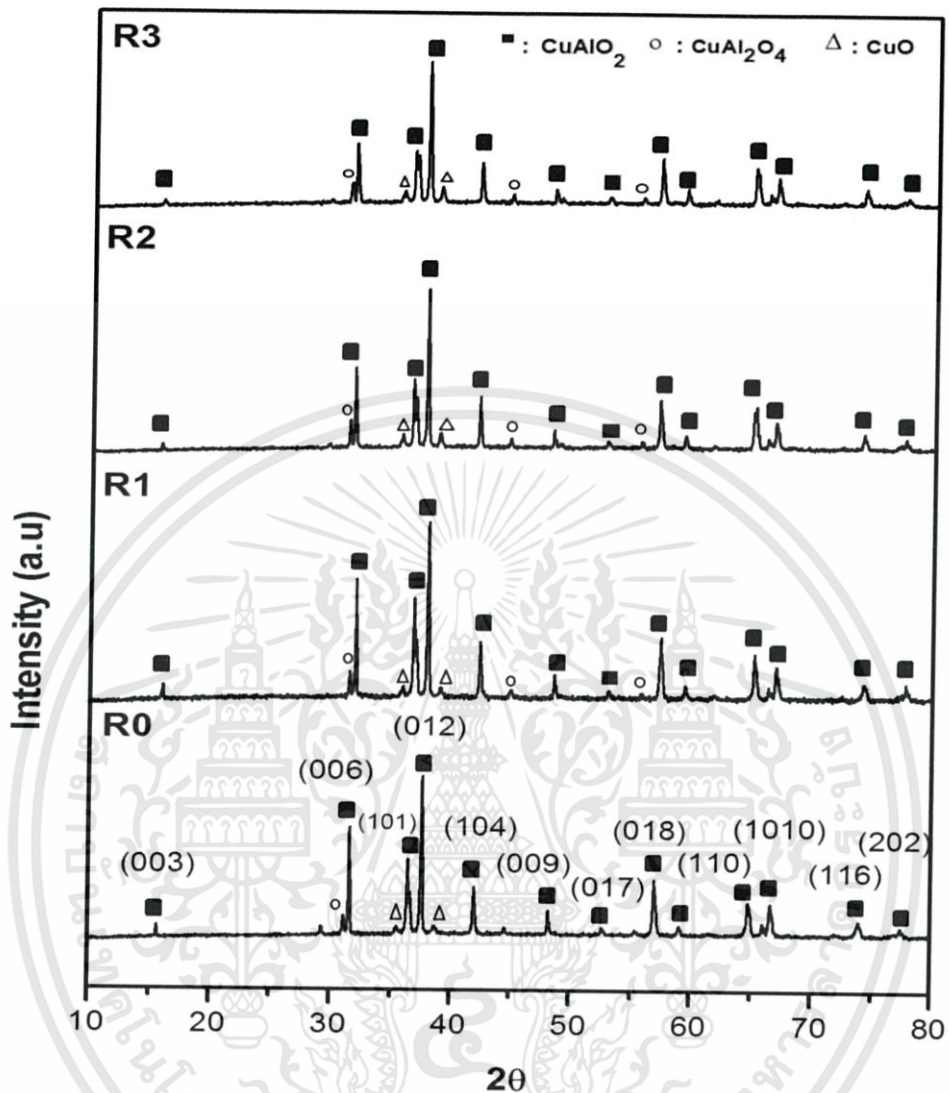
4.1.1 รูปแบบการเลี้ยวเบนรังสีเอ็กซ์ของสารประกอบ $\text{CuAl}_{0.90}\text{Fe}_{0.10}\text{O}_2$ โดยการเจือผงแบ่ง 0%, 1%, 2% และ 3% โดยมวล

การสังเคราะห์สารประกอบ $\text{CuAl}_{0.90}\text{Fe}_{0.10}\text{O}_2$ ได้ทำการวิเคราะห์โครงสร้างและองค์ประกอบของสารประกอบด้วยเทคนิคการเลี้ยวเบนด้วยรังสีเอ็กซ์ ซึ่งทำการวัดตั้งแต่มุม $2\theta = 10 - 80$ องศา อัตราการเพิ่มของมุม 0.02 องศาต่อวินาที รูปที่ 4.1 แสดงรูปแบบการเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์ของชิ้นงานที่เผาอุณหภูมิ 1473 K โดยเจือผงแบ่งเข้าไปตั้งแต่ 0%, 1%, 2% และ 3% โดยมวล พบว่าโครงสร้างหลักที่พบส่วนใหญ่เป็นโครงสร้างดีลาฟอสไซด์ โดยเทียบกับฐานข้อมูลมาตรฐาน JCPDS 75-2359 มียูนิทเซลล์เป็นแบบเฮกซะโกนอล ชิ้นงานที่เจือผงแบ่งเกิดโครงสร้างดีลาฟอสไซด์เป็นหลัก และเกิดโครงสร้าง CuO เพียงเล็กน้อย เมื่อเทียบกับฐานข้อมูลมาตรฐาน JCPDS 74-1021 และเกิดโครงสร้าง CuAl_2O_4 เล็กน้อย เมื่อเทียบกับฐานข้อมูลมาตรฐาน JCPDS 73-1958 และจากผล XRD คำนวณค่าคงที่โครงสร้างผลึกของชิ้นงานที่เจือผงแบ่งตั้งแต่ 0%, 1%, 2% และ 3% ดังตารางที่ 4.1

ตารางที่ 4.1 แสดงค่าคงที่โครงสร้างผลึกของสารประกอบ $\text{CuAl}_{0.90}\text{Fe}_{0.10}\text{O}_2$ โดยการเจือผงแบ่ง 0%, 1%, 2% และ 3% โดยมวล

ปริมาณการเจือผงแบ่ง	a (Å)	c (Å)
0%	2.8717	16.9661
1%	2.8611	16.8270
2%	2.8688	16.9561
3%	2.8717	16.9902

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้าไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้



รูปที่ 4.1 รูปแบบการเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์ของชิ้นงานที่เจือผงแบ่งตั้งแต่ 0%, 1%, 2% และ 3% โดยมวล เทียบกับฐานข้อมูลมาตรฐาน JCPDS 75 - 2359

จากผล XRD สามารถคำนวณค่าความกว้างที่ความสูงเป็น 0.5 เท่าของความสูงสูงสุด (Full width at half-maximum ; FWHM) ซึ่งค่าดังกล่าวสามารถหาค่าความเครียด (Strain) ซึ่งแสดงความสัมพันธ์ได้ดังสมการที่ (4.1)

$$\beta_{hkl} = \frac{K\lambda}{D\cos\theta} + 4\epsilon\tan\theta \quad (4.1)$$

เมื่อ β_{hkl} คือ ระยะเวลาความกว้างของพีคที่ความเข้มมีค่าเป็น 0.5 ของความเข้มสูงสุด
 K คือ ค่าคงที่ (0.8-1)

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

- λ คือ ค่าความยาวคลื่นของรังสีเอ็กซ์เรย์ชั้น CuK_α มีค่า 0.154 nm
 D คือ ขนาดของผลึก (Crystal size)
 ε คือ ค่าความเครียด (Strain)

โดยที่ค่าความเครียด (Strain) สามารถแสดงความสัมพันธ์ดังสมการที่ (4.2)

$$\varepsilon = \frac{\beta_{hkl}}{4 \tan \theta} \quad (4.2)$$

และขนาดของผลึก (Crystal size) สามารถคำนวณได้จากความสัมพันธ์ดังสมการที่ (4.3)

$$D = \frac{K\lambda}{\beta_{hkl} \cos \theta} \quad (4.3)$$

จากสมการที่ (4.1) จัดให้อยู่รูปแบบสมการที่ (4.4)

$$\beta_{hkl} \cos \theta = \frac{K\lambda}{D} + 4\varepsilon \sin \theta \quad (4.4)$$

และจากสมการที่ (4.4) สามารถนำมาหาค่า ความเครียด (ε) ได้จากความสัมพันธ์ระหว่าง $\beta_{hkl} \cos \theta$ และ $4 \sin \theta$ ที่แสดงดังตารางที่ 4.2 - 4.5 และรูป 4.2

ตารางที่ 4.2 ค่า FWHM ที่มุมต่างๆของสารประกอบ $\text{CuAl}_{0.90}\text{Fe}_{0.10}\text{O}_2$ ที่การเจือผงแป้ง 0%

ลำดับที่	2θ (องศา)	FWHM (β_{hkl}) (rad)	$4\sin\theta$	$\beta_{hkl}\cos\theta$
1	15.64	0.114	0.544	0.113
2	31.60	0.148	1.089	0.143
3	37.62	0.197	1.289	0.187
4	42.04	0.230	1.435	0.215
5	57.01	0.292	1.909	0.257
6	64.88	0.344	2.146	0.290
7	73.95	0.428	2.405	0.342

ตารางที่ 4.3 ค่า FWHM ที่มุมต่างๆของสารประกอบ $\text{CuAl}_{0.90}\text{Fe}_{0.10}\text{O}_2$ ที่การเจือผงแป้ง 1%

ลำดับที่	2θ (องศา)	FWHM (β_{hkl}) (rad)	$4\sin\theta$	$\beta_{hkl}\cos\theta$
1	15.93	0.122	0.544	0.121
2	31.91	0.149	1.089	0.144
3	37.93	0.197	1.289	0.186
4	42.36	0.234	1.435	0.218
5	57.32	0.284	1.909	0.249
6	65.17	0.321	2.146	0.270
7	74.23	0.423	2.405	0.338

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

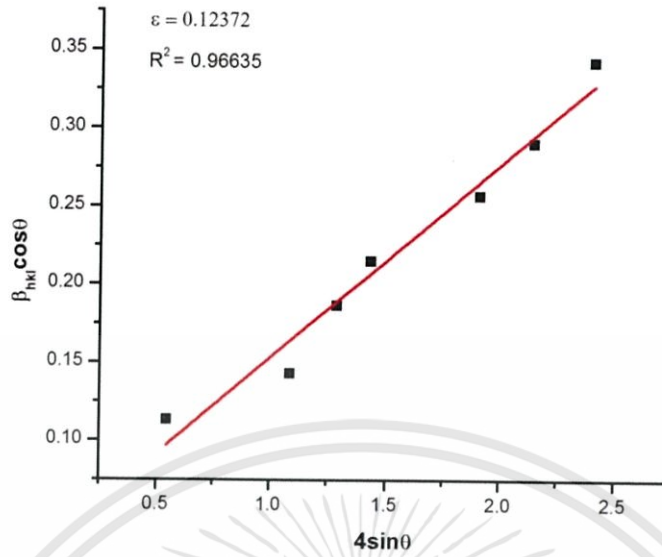
ตารางที่ 4.4 ค่า FWHM ที่มุมต่างๆของสารประกอบ $\text{CuAl}_{0.90}\text{Fe}_{0.10}\text{O}_2$ ที่การเจือผงแบ่ง 2%

ลำดับที่	2θ (องศา)	FWHM (β_{hkl}) (rad)	$4\sin\theta$	$\beta_{hkl}\cos\theta$
1	15.65	0.129	0.544	0.128
2	31.64	0.139	1.089	0.134
3	37.66	0.189	1.289	0.179
4	42.08	0.211	1.435	0.197
5	57.06	0.288	1.909	0.254
6	64.97	0.366	2.146	0.309
7	73.99	0.351	2.405	0.280

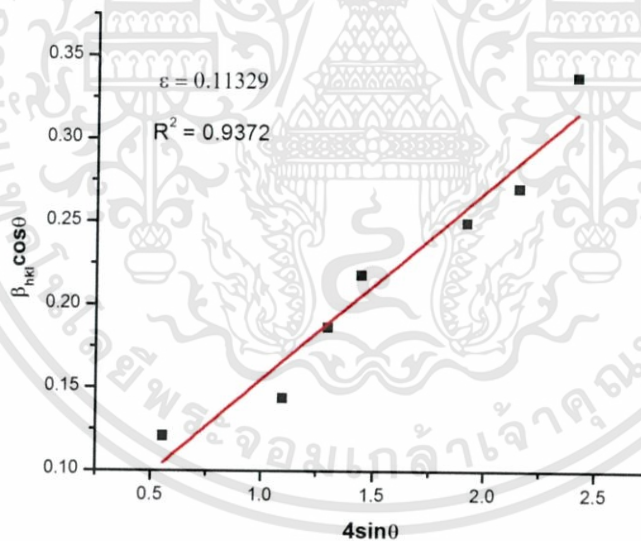
ตารางที่ 4.5 ค่า FWHM ที่มุมต่างๆของสารประกอบ $\text{CuAl}_{0.90}\text{Fe}_{0.10}\text{O}_2$ ที่การเจือผงแบ่ง 3%

ลำดับที่	2θ (องศา)	FWHM (β_{hkl}) (rad)	$4\sin\theta$	$\beta_{hkl}\cos\theta$
1	15.58	0.251	0.544	0.249
2	31.55	0.190	1.089	0.183
3	37.58	0.210	1.289	0.199
4	42.01	0.236	1.435	0.221
5	56.98	0.289	1.909	0.254
6	64.88	0.358	2.146	0.302
7	73.93	0.355	2.405	0.284

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้



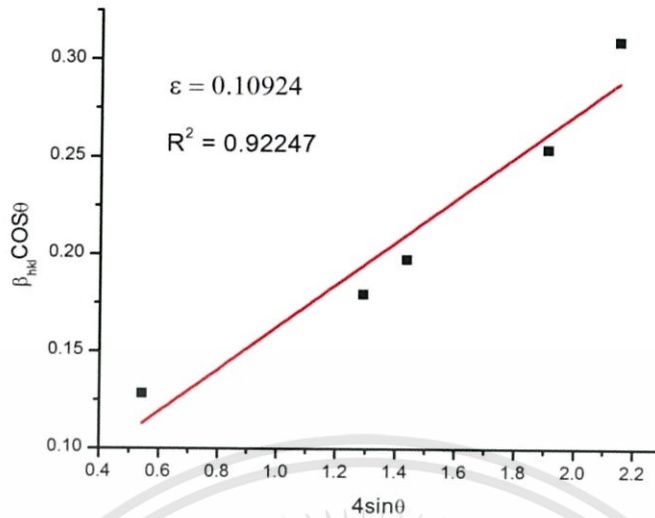
(ก) $\text{CuAl}_{0.90}\text{Fe}_{0.10}\text{O}_2$ ที่การเจือผงแบริ่ง 0% (R0)



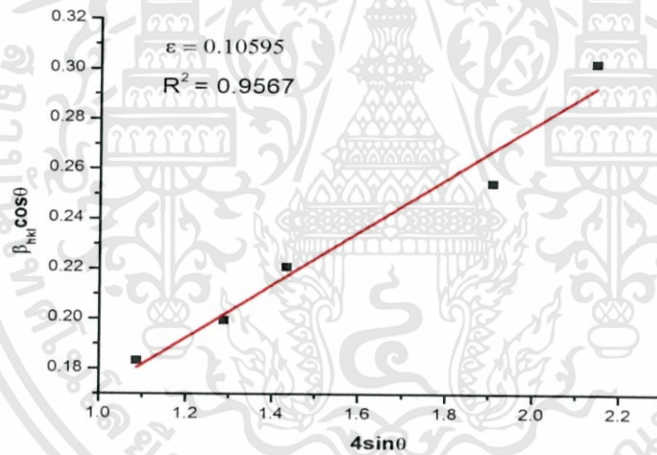
(ข) $\text{CuAl}_{0.90}\text{Fe}_{0.10}\text{O}_2$ ที่การเจือผงแบริ่ง 1% (R1)

รูปที่ 4.2 ความสัมพันธ์ระหว่าง $\beta \cos \theta$ และ $4 \sin \theta$ ของสารประกอบ $\text{CuAl}_{0.90}\text{Fe}_{0.10}\text{O}_2$ โดยเจือผงแบริ่งตั้งแต่ 0%, 1%, 2% และ 3% โดยมวล

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้



(ค) $\text{CuAl}_{0.90}\text{Fe}_{0.10}\text{O}_2$ ที่การเจือผงแป้ง 2% (R2)



(ง) $\text{CuAl}_{0.90}\text{Fe}_{0.10}\text{O}_2$ ที่การเจือผงแป้ง 3% (R3)

รูปที่ 4.2 (ต่อ) ความสัมพันธ์ระหว่าง $\beta\cos\theta$ และ $4\sin\theta$ ของสารประกอบ

$\text{CuAl}_{0.90}\text{Fe}_{0.10}\text{O}_2$ โดยเจือผงแป้งตั้งแต่ 0%, 1%, 2% และ 3% โดยมวล

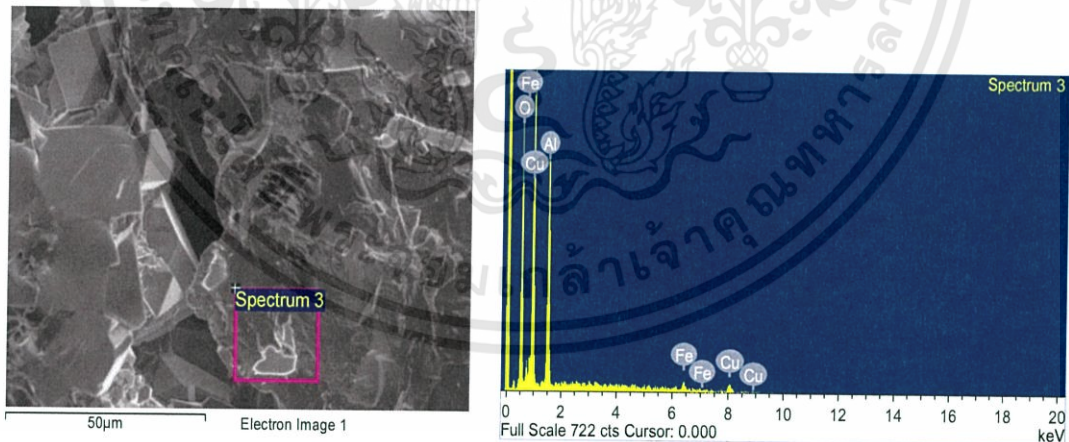
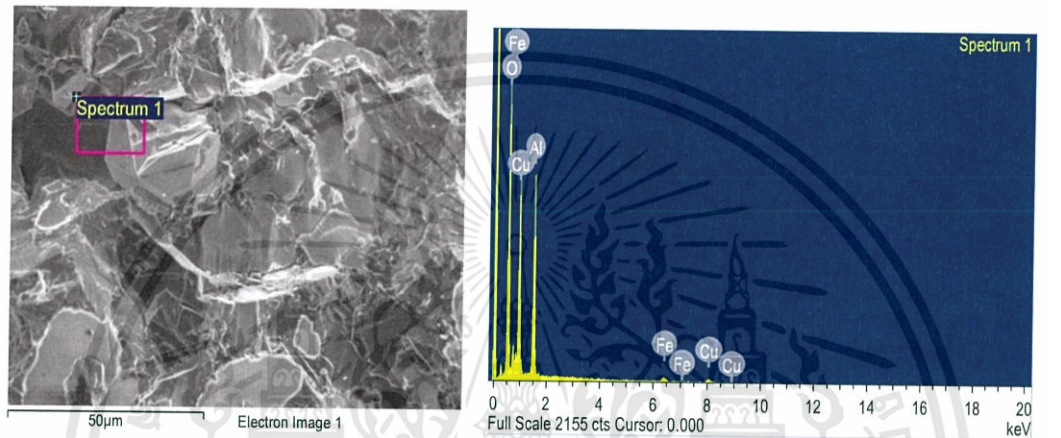
โดยรูปที่ 4.2 แสดงความสัมพันธ์ระหว่าง $\beta\cos\theta$ และ $4\sin\theta$ ของสารประกอบ $\text{CuAl}_{0.90}\text{Fe}_{0.10}\text{O}_2$ เจือผงแป้งตั้งแต่ 0%, 1%, 2% และ 3% โดยมวล มีค่าความเครียดเป็น 0.12372 0.11329 0.10924 และ 0.10595 ตามลำดับ จากผลค่าความเครียดพบว่า สารประกอบ $\text{CuAl}_{0.90}\text{Fe}_{0.10}\text{O}_2$ ที่เจือผงแป้งเข้าไปตั้งแต่ 0% ถึง 3% มีค่าความเครียดที่ใกล้เคียงกัน ดังนั้นใน

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

งานวิจัยนี้อาจกล่าวได้ว่า การเจือผงแบ่งในสารประกอบ $\text{CuAl}_{0.90}\text{Fe}_{0.10}\text{O}_2$ ไม่ส่งผลกับค่าความเครียดของชิ้นงาน

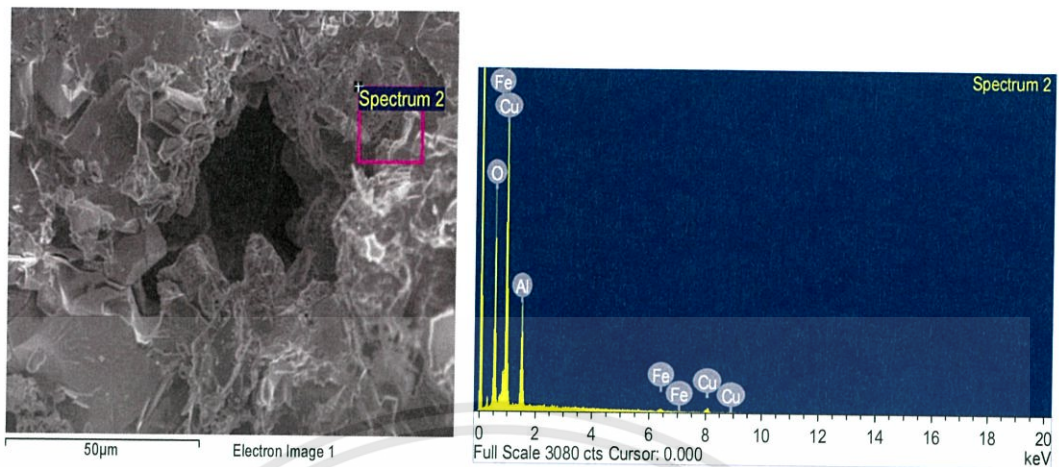
4.1.2 ผลการวิเคราะห์ธาตุเชิงพลังงาน (Energy dispersive x-ray spectroscopy , EDS) ของสารประกอบ $\text{CuAl}_{0.90}\text{Fe}_{0.10}\text{O}_2$

การสังเคราะห์สารประกอบ $\text{CuAl}_{0.90}\text{Fe}_{0.10}\text{O}_2$ สามารถตรวจสอบองค์ประกอบของสารตัวอย่างจากการวิเคราะห์โดยเครื่องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด(SEM) ในโหมด backscattered electrons ร่วมกับการวิเคราะห์ธาตุเชิงพลังงาน (EDS) ได้ผลแสดงดังรูป 4.3

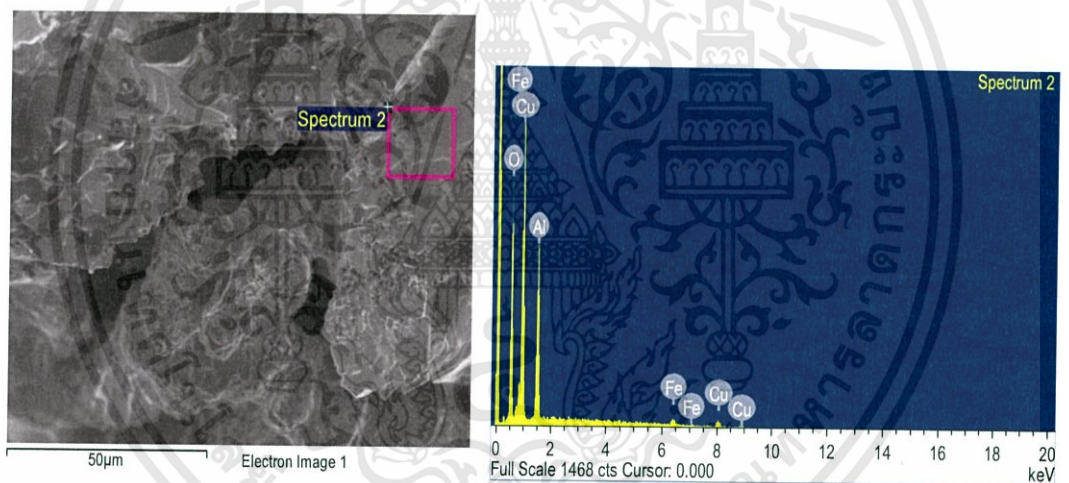


รูปที่ 4.3 EDS ของสารประกอบ $\text{CuAl}_{0.90}\text{Fe}_{0.10}\text{O}_2$ เผาที่อุณหภูมิ 1473 K ที่เจือผงแบ่งในปริมาณต่างๆตั้งแต่ 0%-3% โดยมวล

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้



(ค) R2



(ง) R3

รูปที่ 4.3 (ต่อ) EDS ของสารประกอบ $\text{CuAl}_{0.90}\text{Fe}_{0.10}\text{O}_2$ เเผาที่อุณหภูมิ 1473 K ที่เจือผสมในปริมาณต่างๆตั้งแต่ 0%-3% โดยมวล

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

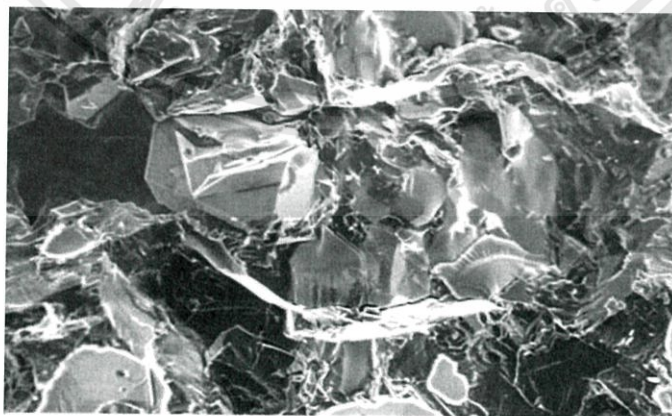
ตารางที่ 4.6 แสดงอัตราส่วน [Cu] : [Al] : [Fe] : [O] ของชิ้นงาน $\text{CuAl}_{0.90}\text{Fe}_{0.10}\text{O}_2$ เผาที่อุณหภูมิ 1473 K ที่เจือผงแบ่งในปริมาณต่างๆตั้งแต่ R0-R3

รูป	Atomic			
	Cu	Al	Fe	O
R0	15.25	18.79	7.42	58.54
R1	24.09	22.45	6.24	47.27
R2	31.97	14.07	2.94	51.01
R3	27.55	19.49	3.36	49.6

จากตาราง 4.6 เป็นการยืนยันว่าจะต่อมของผงแบ่งที่เจือในสารตัวอย่างไปวิเคราะห์ได้ทำให้เกิดโครงสร้างสลายไปในกระบวนการสังเคราะห์ คือ ไม่พบธาตุ C และธาตุ H หรือ organic phases จากการเจือผงแบ่งเข้าไปเนื่องจากการเผาชิ้นงานที่อุณหภูมิ 873K เป็นเวลา 2 ชั่วโมง จากผลดังกล่าวสอดคล้องกับงานวิจัยของ S.Li, และคณะ²ซึ่งได้ศึกษา [ความพรุนตัวและการกระจายตัวของรูพรุนจากการเผาของเซรามิกโดยการเติมและไม่เติม พบว่าการเติมผงแบ่งจะทำให้มี organic phases และการเผาชิ้นงานที่อุณหภูมิ 873K เป็นเวลา 2 ชั่วโมงทำให้ organic phases สลายตัวจนหมด

4.1.3 ผลของการเจือผงแบ่งที่ส่งผลต่อขนาดของเกรนและความพรุนตัว

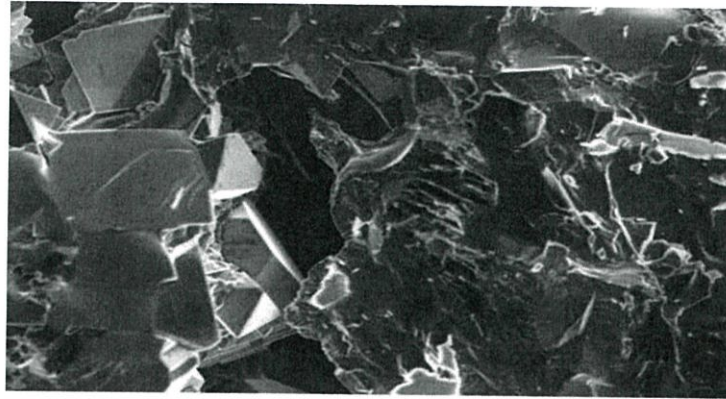
การสังเคราะห์สารประกอบ $\text{CuAl}_{0.90}\text{Fe}_{0.10}\text{O}_2$ สามารถตรวจสอบลักษณะพื้นผิวและขนาดของเกรนสารตัวอย่าง ด้วยเครื่องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด (SEM) โดยวิเคราะห์ในโหมดอิเล็กตรอนทุติยภูมิ (Secondary electron) แสดงดังรูปที่ 4.4



— 5 μm R0

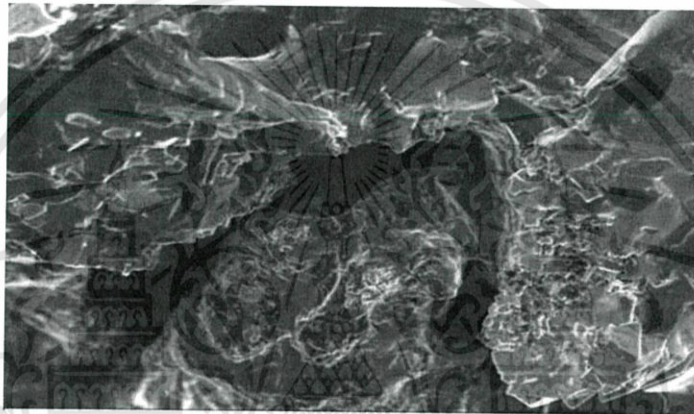
(ก)

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้



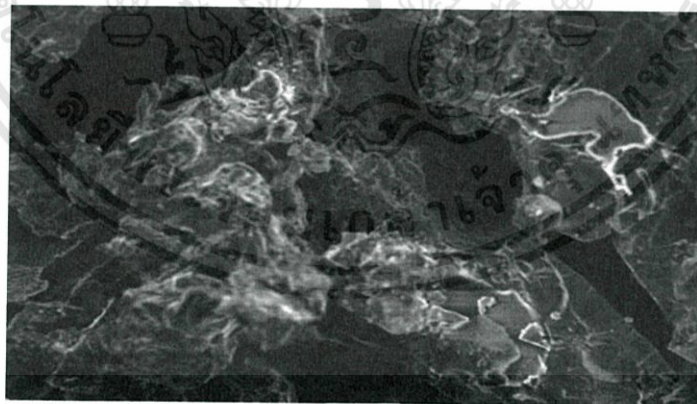
— 5 μm R1

(ข)



— 5 μm R2

(ค)



— 5 μm R3

(ง)

รูปที่ 4.4 ภาพ SEI ของสารประกอบ $\text{CuAl}_{0.90}\text{Fe}_{0.10}\text{O}_2$ ที่เจือผงแป้งในปริมาณต่างๆตั้งแต่

(ก) Starch from rice 0% R0, (ข) Starch from rice 1% R1, (ค) Starch from rice 2%

R2, (ง) Starch from rice 3% R3

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

รูปที่ 4.4 แสดงภาพ บอกลักษณะขนาดของเกรนของสารประกอบ sem สารประกอบ $\text{CuAl}_{0.90}\text{Fe}_{0.10}\text{O}_2$ ที่เจือผงแป้งในปริมาณต่างๆตั้งแต่ (ก) R0, (ข) R1, (ค) R2, (ง) R มีขนาดเกรนดังนี้ $7.42 \mu\text{m}$, $5.15 \mu\text{m}$, $2.38 \mu\text{m}$ และ $2.07 \mu\text{m}$ ตามลำดับพบว่า การเจือผงแป้งในชั้นงานส่งผลต่อขนาดของเกรน เมื่อมีการเจือผงแป้งขนาดเกรนจะเล็กลง เมื่อเทียบกับชั้นงานที่ไม่เจือผงแป้งหรือ R0 ขนาดเกรนจะมีขนาดใหญ่เป็น 3 เท่าและหนาแน่นกว่า เทียบกับชั้นงานที่มีการเจือผงแป้งไป 3% และขนาดเกรนลดลงอย่างชัดเจนการเจือผงแป้งที่ R2 และ R3 เนื่องจากเมื่อความพรุนเยอะขึ้นขนาดของเกรนจะเล็กลง

จากผลดังกล่าวสอดคล้องกับงานวิจัยของ S.Li, และคณะ[2]ซึ่งได้ศึกษา ความพรุนตัวและการกระจายตัวของรูพรุนจากการเผาของเซรามิกโดยการเติมและไม่เติมพบว่าเมื่อเติมผงแป้งที่ 40% และเมื่อเทียบกับงานวิจัยอื่น ๆ ขนาดของเกรนที่ทำการเผาที่อุณหภูมิ 1473 K แสดงดังตารางที่ 4.7

ตารางที่ 4.7 เปรียบเทียบขนาดของเกรนของงานวิจัยต่างๆที่เผาที่อุณหภูมิ 1473 K

งานวิจัย	สารประกอบ	ขนาดของเกรน (μm)
K.Park และ คณะ [4]	$\text{CuAl}_{0.90}\text{Fe}_{0.10}\text{O}_2$	2.08
RUNGNAPA THONGLAMUL	$\text{CuAl}_{0.90}\text{Fe}_{0.10}\text{O}_2$	ใหญ่กว่า 4.00

การสังเคราะห์สารประกอบ $\text{CuAl}_{0.90}\text{Fe}_{0.10}\text{O}_2$ ที่เจือผงแป้งในปริมาณต่างๆตั้งแต่ 0%-3% โดยมวลสามารถตรวจสอบ ความพรุนตัวและขนาดรูพรุน ด้วยเทคนิค mercury intrusion โดยการอัดปรอทโดยใช้ความดันตั้งแต่ 1.451 - 29746 psi บนชั้นงาน ที่ปรอทไปแทรกบริเวณรูพรุนของชั้นงาน โดยเทคนิคดังกล่าว สามารถหาขนาดของรูพรุนได้จากสมการที่ (4.10)

$$d_p = -\frac{4 \times \sigma}{p} \cos \theta \quad (4.10)$$

p คือ ความดันที่อัดปรอท ใช้ความดันตั้งแต่ 1.451 - 29746 psi

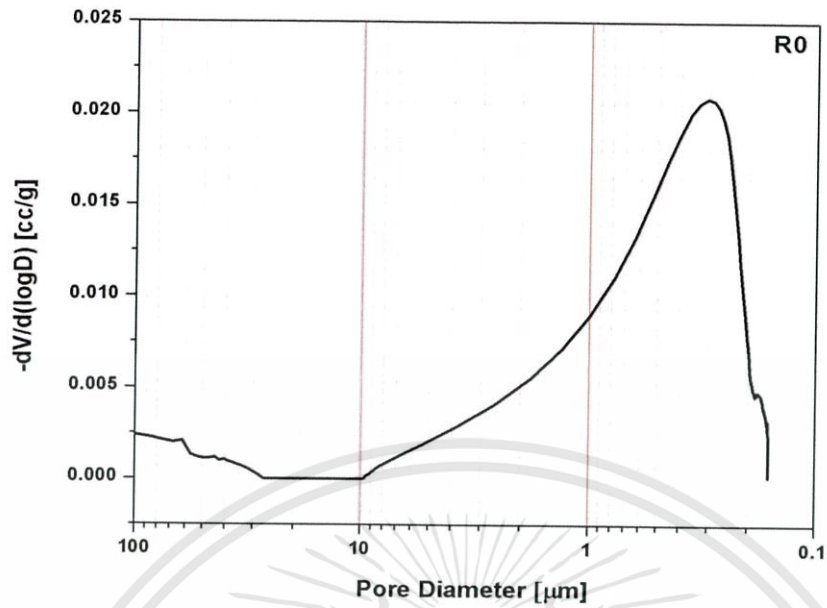
d_p คือ ขนาดเส้นผ่านศูนย์กลางของรูพรุน หน่วย เมตร

σ คือ แรงตึงผิวของปรอท ซึ่งมีค่า 480 erg/cm^2

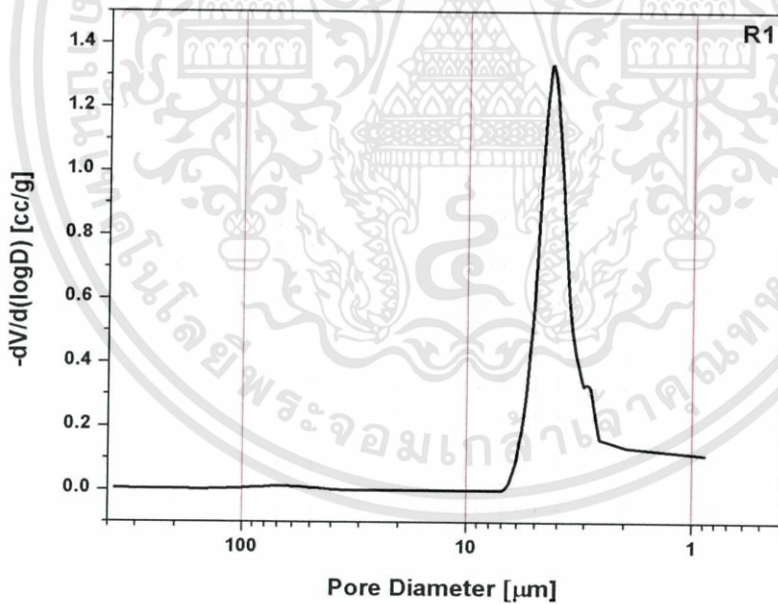
θ คือ มุมที่ปรอทตกกระทบกับชั้นงาน

การแจกแจงรูพรุนของชั้นงานสามารถหาค่าขนาดของรูพรุนได้จากความสัมพันธ์ระหว่างขนาดของรูพรุน กับ $-dV/d(\log D)$ จากตารางที่ 4.8 ชั้นงานที่เจือผงแป้งในปริมาณต่างๆ (ก) Starch from rice 0% (ข) Starch from rice 1% (ค) Starch from rice 2% และ (ง) Starch from rice 3% พบว่าเมื่อ $-dV/d(\log D)$ ที่ค่าสูงสุด จะมีขนาดของรูพรุน คือ $0.30 \mu\text{m}$, $4.29 \mu\text{m}$, $4.34 \mu\text{m}$, $4.97 \mu\text{m}$ ตามลำดับ

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้าไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้



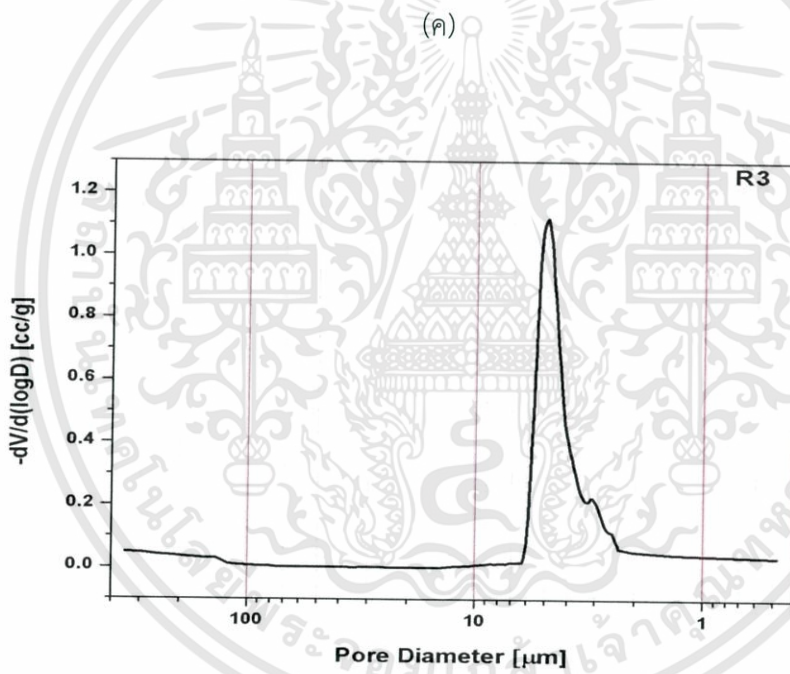
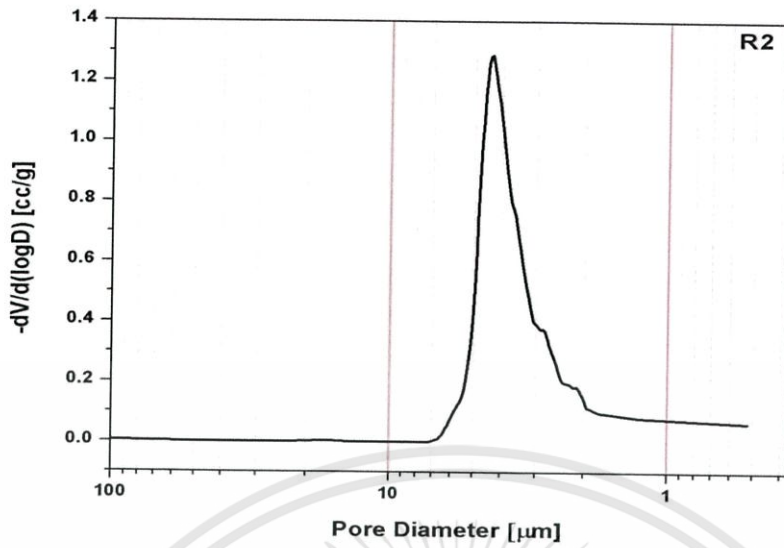
(ก)



(ข)

รูปที่ 4.5 กราฟแสดงความสัมพันธ์ระหว่างขนาดของรูพรุน กับ $-dV/d(\log D)$ (ก) R0, (ข) R1, (ค) R2, (ง) R3

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้



(ง)

รูปที่ 4.5 (ต่อ) กราฟแสดงความสัมพันธ์ระหว่างขนาดของรูพรุน กับ $-dV/d(\log D)$ (ก) R0, (ข) R1, (ค) R2, (ง) R3

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

การแจกแจงรูพรุนของชิ้นงานสามารถหาค่าขนาดของรูพรุนได้จากความสัมพันธ์ระหว่างขนาดของรูพรุน กับ $-dV/d(\log D)$ จะเห็นได้ว่าที่ R0 จะมีฐานที่กว้างบ่งบอกว่าชิ้นงานที่ยังไม่ได้มีการเจือผงแป้งเข้าไปมีขนาดของรูพรุนที่พบมีหลากหลายขนาด ซึ่งอยู่ในช่วงตั้งแต่ 0.2-1 ไมโครเมตร แต่ขนาดของรูพรุนที่พบเยอะมากที่สุดคือ 0.3 ไมโครเมตร ซึ่งแตกต่างจากฐานของ R1 R2 และ R3 จะเห็นได้ว่า 3 กราฟนี้มีฐานแคบใกล้เคียงกัน ซึ่งบ่งบอกได้ว่าขนาดของรูพรุนส่วนใหญ่ที่พบจะอยู่ในช่วง 2-6 ไมโครเมตร และขนาดของรูพรุนที่พบมากที่สุดจะอยู่ที่ประมาณ 4 ไมโครเมตร

ตารางที่ 4.8 ขนาดของรูพรุนและความพรุนตัวของชิ้นงาน $\text{CuAl}_{0.90}\text{Fe}_{0.10}\text{O}_2$

ที่เจือผงแป้งในปริมาณต่างๆตั้งแต่ R0 R1 R2 และ R3

ตัวอย่าง	Porosity (%)	เส้นผ่านศูนย์กลาง (μm)
Starch from rice 0%	12.00	0.30
Starch from rice 1%	29.65	4.29
Starch from rice 2%	35.52	4.34
Starch from rice 3%	43.44	4.97

ตารางที่ 4.8 พบว่าเมื่อทำการเจือผงข้าวในปริมาณที่เพิ่มขึ้นขนาดรูพรุนและความพรุนตัวก็จะมีค่าเพิ่มขึ้นด้วยสามารถอ้างอิงได้จากงานวิจัยของ S.Li, และคณะ[20] ทำจะเห็นว่าปริมาณการเจือผงแป้งมีผลกับความพรุนตัวและขนาดรูพรุน เมื่อเจือผงแป้งเข้าไปในปริมาณที่มากขึ้นจะทำให้เปอร์เซ็นต์ความพรุนตัวและขนาดรูพรุนมากขึ้น ซึ่งขนาดเส้นผ่านศูนย์กลางของรูพรุนมีค่าประมาณ 4 ไมโครเมตร ซึ่งสอดคล้องกับขนาดเส้นผ่านศูนย์กลางของผงแป้ง

4.2 การวิเคราะห์สมบัติทางเทอร์โมอิเล็กทริกส์ของสารประกอบ $\text{CuAl}_{0.90}\text{Fe}_{0.10}\text{O}_2$ โดยการเจือผงแป้ง 0%, 1%, 2% และ 3% โดยมีมวล

4.2.1 ผลการวัดและวิเคราะห์ค่าสภาพการนำไฟฟ้า

ค่าสภาพการนำไฟฟ้าของสารประกอบ $\text{CuAl}_{0.90}\text{Fe}_{0.10}\text{O}_2$ ที่เจือผงแป้งเข้าไป ปริมาณ 0% ถึง 3% โดยทำการวัดค่าสภาพการนำไฟฟ้าที่อุณหภูมิห้อง 300 K ด้วยวิธีการวัดแบบ four-point-probeพบว่าค่าสภาพการนำไฟฟ้าลดลงเมื่อเจือปริมาณผงแป้งเข้าไปมากขึ้น สามารถอธิบายได้ว่า การเจือผงแป้งเข้าไปในปริมาณที่มากขึ้นทำให้เกิดความพรุนตัวมากขึ้น จึงส่งผลทำให้ขนาดของเกรนเล็กลงเนื่องจากพาหะอิสระเกิดการเคลื่อนที่ได้ในระยะทางที่น้อยลง จึงทำให้ค่าสภาพการนำไฟฟ้าต่ำ จากผลดังกล่าวสอดคล้องกับงานวิจัย V.Siriwongrungsom และคณะ [3] คือ ค่าสภาพการนำไฟฟ้าขึ้นอยู่กับขนาดของเกรนและความพรุนตัว ขนาดของเกรนที่ใหญ่ความพรุนตัวจะลดลง ค่าสภาพนำไฟฟ้าทั้งหมดแสดงได้ดังตารางที่ 4.9

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

ตารางที่ 4.9 ค่าสภาพการนำไฟฟ้าของสารประกอบ $\text{CuAl}_{0.90}\text{Fe}_{0.10}\text{O}_2$
โดยเจือผงแบ่งตั้งแต่ 0%, 1%, 2% และ 3% โดยมวล

ปริมาณการเจือผงแบ่ง	สภาพการนำไฟฟ้า ($\Omega^{-1}\text{cm}^{-1}$)
0%	0.315
1%	0.235
2%	0.162
3%	0.079

4.2.1.1 สภาพการนำไฟฟ้ากับความพรุนตัว (Porosity)

พบว่าเมื่อเจือผงแบ่งในปริมาณที่เพิ่มขึ้นค่าสภาพการนำไฟฟ้ามีค่าลดลงดังตารางที่ 1 โดยค่าสภาพนำไฟฟ้าจะขึ้นอยู่กับความพรุนตัวของชิ้นงานจากผลดังกล่าวสามารถอธิบายได้ดังสมการที่ (4.11)

$$\sigma = \sigma_0 \left(1 - \frac{3}{2}p\right) \quad (4.11)$$

เมื่อ σ คือสภาพนำไฟฟ้าของวัสดุที่ไม่มีรูพรุน
 p คือความพรุนตัว (Porosity)

ตารางที่ 4.10 ค่าสภาพการนำไฟฟ้ากับความพรุนตัวของสารประกอบ $\text{CuAl}_{0.90}\text{Fe}_{0.10}\text{O}_2$
โดยเจือผงแบ่งตั้งแต่ 0%, 1%, 2% และ 3% โดยมวล

ปริมาณการเจือผงแบ่ง	ความพรุนตัว (Porosity)	สภาพการนำไฟฟ้า ($\Omega^{-1}\text{cm}^{-1}$)
0%	0.1200	0.2583
1%	0.2965	0.1305
2%	0.3554	0.0757
3%	0.4334	0.0275

จากตารางที่ 4.10 จะเห็นได้ว่าความพรุนตัวมีอิทธิพลต่อสภาพนำไฟฟ้าของสารประกอบ $\text{CuAl}_{0.90}\text{Fe}_{0.10}\text{O}_2$ โดยชิ้นงานที่มีร้อยละความพรุนตัวมากจะมีค่าสภาพการนำไฟฟ้าที่ต่ำ นั่นคือสภาพการนำไฟฟ้าแปรผกผันกับร้อยละความพรุนตัว โดยสารประกอบ $\text{CuAl}_{0.90}\text{Fe}_{0.10}\text{O}_2$ ที่มีการเจือผงแบ่งเข้าไปในปริมาณที่มากที่สุดคือ 3% จะมีค่าสภาพการนำไฟฟ้าต่ำที่สุดคือ $0.0275 (\Omega^{-1}\text{cm}^{-1})$ เมื่อเทียบกับชิ้นงานที่เจือผงแบ่ง 0%, 1% และ 2% โดยมวล

4.2.2 สภาพการนำความร้อน (Thermal conductivity)

สารประกอบ $\text{CuAl}_{0.90}\text{Fe}_{0.10}\text{O}_2$ เหมาะจะนำไปใช้งานในช่วงอุณหภูมิสูง โดยวิเคราะห์ค่าสภาพการนำความร้อนด้วยเทคนิค laser flash (TC 9000) โดยจะยิงเลเซอร์ เข้าด้านบนของชิ้นงานอุณหภูมิจะค่อยๆ แพร่จากด้านบนสู่ด้านล่างและ ด้านล่างจะ วัดอุณหภูมิแล้วส่งไปยังดีเทคเตอร์ สามารถถูกวัดในช่วงอุณหภูมิสูงได้คือ ทำการวัดตั้งแต่อุณหภูมิห้องถึงอุณหภูมิ 523K จากผลการทดลองพบว่าเมื่ออุณหภูมิที่ทำการวัดสูงขึ้นค่าสภาพนำความร้อนมีแนวโน้มที่ดีขึ้นคือค่าสภาพการนำความร้อนมีค่าลดลง เมื่ออุณหภูมิที่ทำการวัดสูงขึ้นในทุกปริมาณการเจือผสม แบ่ง ตั้งแต่ร้อยละ 0 ถึง 3 โดยมีผล ดังตารางที่ 4.11

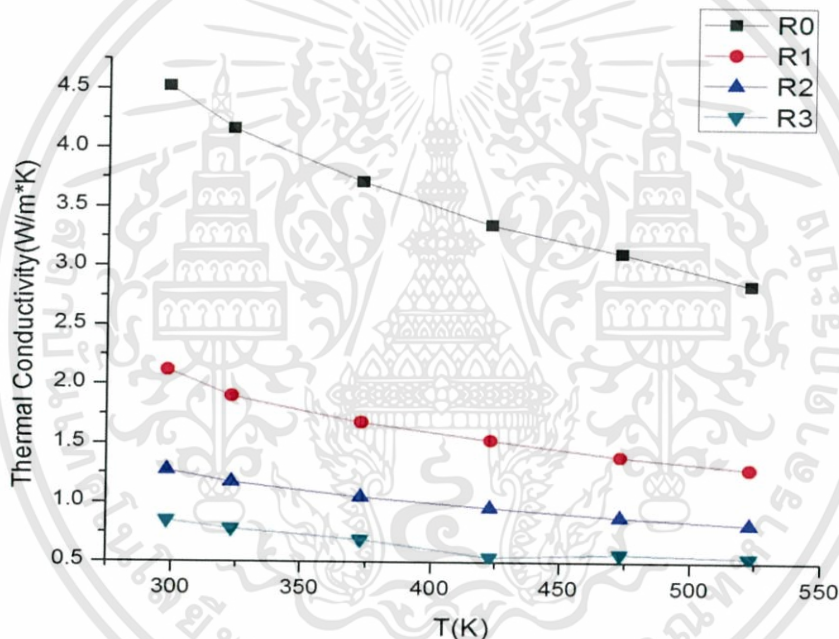
ตารางที่ 4.11 ค่าสภาพการนำความร้อนของสารประกอบ $\text{CuAl}_{0.90}\text{Fe}_{0.10}\text{O}_2$ ที่ทำการวัดตั้งแต่อุณหภูมิ ห้องถึง 873 K

สารตัวอย่าง	อุณหภูมิ (K)	สภาพการนำความร้อน (W/m*K)
R=0	298	4.52
	323	4.16
	373	3.71
	423	3.35
	473	3.11
	523	2.84
R=1	298	2.12
	323	1.9
	373	1.68
	423	1.53
	473	1.39
	523	1.29
R=2	298	1.27
	323	1.17
	373	1.05
	423	0.96
	473	0.88

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้าไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

ตารางที่ 4.11 ค่าสภาพการนำความร้อนของสารประกอบ $\text{CuAl}_{0.90}\text{Fe}_{0.10}\text{O}_2$ ที่ทำการวัดตั้งแต่ อุณหภูมิ ห้องถึง 873 K

	523	0.82
R=3	298	0.85
	323	0.78
	373	0.69
	423	0.54
	473	0.57
	523	0.54



รูปที่ 4.6 ค่าสภาพนำความร้อนของสารประกอบ $\text{CuAl}_{0.90}\text{Fe}_{0.10}\text{O}_2$ ที่เจือผงแบ่งในปริมาณต่างๆ ตั้งแต่ R0 R1 R2 และ R3

จากรูปที่ 4.6 พบว่าที่ R1, R และ 23 มีค่า น้อยกว่าเมื่อเทียบกับชิ้นงานที่ไม่เจือผงแบ่ง K R ที่น้อยที่สุดคือ K และค่า 3 มีค่าเท่ากับ 0.54 W/m*K ที่อุณหภูมิ 523 K ค่า K น้อยกว่าขณะที่ไม่เจือผงแบ่งที่อุณหภูมิเดียวกันถึง 5.25 เท่า คือเมื่อเจือผงแบ่งในปริมาณที่เพิ่มขึ้นค่าสภาพการนำความร้อนมีค่าลดลงจาก ผลดังกล่าวสามารถอธิบายได้ดังสมการที่ (4.12)

$$K = K_0(1 - P) \quad (4.12)$$

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

เมื่อ K คือ สภาพการนำความร้อน ($\text{Wm}^{-1}\text{K}^{-2}$)

P คือ ขนาดของรูพรุน

K_0 คือ ค่าสภาพการนำความร้อนโดยไม่คิดปัจจัยของรูพรุน

จากสมการที่ (4.12) พบว่าค่าสภาพการนำความร้อนจะขึ้นอยู่กับความพรุนตัวของชิ้นงาน นั่นคือ ชิ้นงานที่มีรูพรุนมากค่าสภาพการนำความร้อนมีค่าน้อยลง และจากงานวิจัยพบว่าชิ้นงานที่เจือ ผงแบ่งในปริมาณที่เพิ่มขึ้นความพรุนตัวของชิ้นงานจะมีค่ามากขึ้นด้วยทำให้ค่าสภาพการนำความร้อน ลดลง จากผลดังกล่าวสามารถอ้างอิงได้จาก งานวิจัยของ S.Li, และคณะ[2]

4.2.2.1 อิทธิพลของอุณหภูมิที่วัดต่อค่า k

โดยทั่วไปสภาพนำความร้อน (k) เกิดจากผลรวมทั้งหมดของสภาพการนำ ความร้อนเนื่อง จากโฟนอน(k_f)และ สภาพการนำความร้อนเนื่องจากอิเล็กตรอน (k_e) จากกฎของ Wiedemann-Franz ซึ่งหาได้จากความสัมพันธ์ดังสมการที่ (4.13) จากรูปที่ 4.7 แสดงให้เห็นว่า กลไกในการนำความร้อนส่วนมากนั้นเกิดจากการสั่นของแลตทิซหรือ โฟนอนนั่นเอง

$$k = k_f + k_e \quad (4.13)$$

เมื่อ k_f คือ ค่าสภาพการนำความร้อนเนื่องจากโฟนอน

k_e คือ สภาพการนำความร้อนเนื่องจากอิเล็กตรอน

โดยค่าสภาพการนำความร้อนเนื่องจากโฟนอน สามารถแสดงดังสมการที่ (4.14)

$$k_f = L_0 T \sigma \quad (4.14)$$

เมื่อ L_0 คือ ค่า Lorenz factor ($2.43 \times 10^{-8} \text{ W}\Omega/\text{K}^2$)

T คือ อุณหภูมิ (K)

σ คือ ค่าสภาพการนำไฟฟ้า

จากรูปที่ 4.7 พบว่าเมื่อทำการวัดชิ้นงานที่อุณหภูมิสูงขึ้นค่าสภาพการนำ ความร้อนมีค่าเพิ่มขึ้น เนื่องจากที่อุณหภูมิสูงทำให้โฟนอนเกิดการเคลื่อนที่และชนกันระหว่างโฟนอน กับโฟนอนมากขึ้น จากลักษณะดังกล่าวเป็นการชนกันแบบอัมแคป (Umklapp phonon) สามารถ แสดงความสัมพันธ์ดังสมการที่ (4.15)

$$K_U = \delta \left[(T_m)^{3/2} M^{(-7/6)} \rho^{2/3} \right] T_0^{(-1)} \quad (4.15)$$

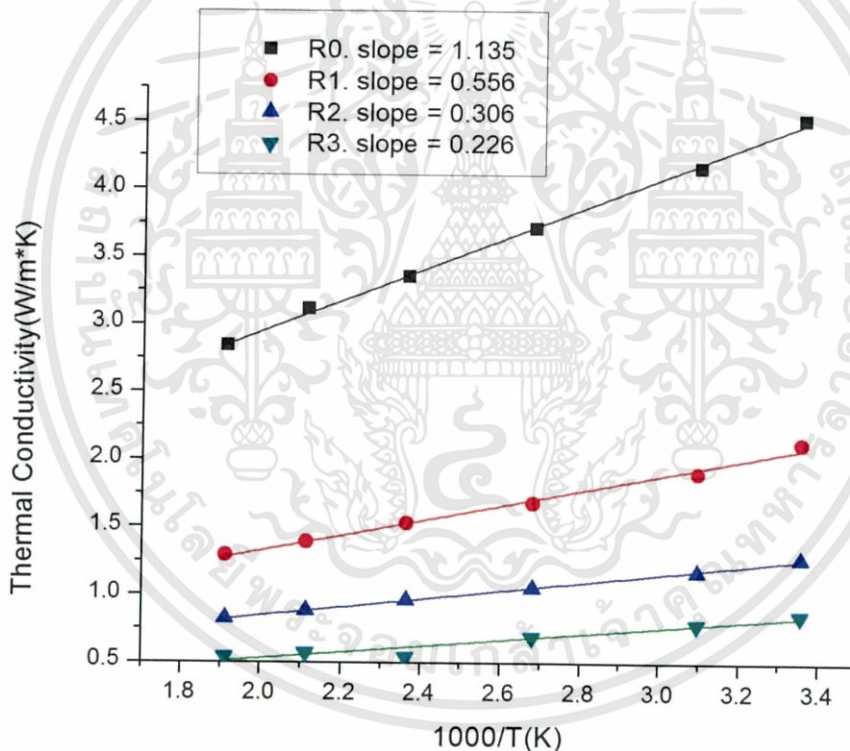
เมื่อ K_U คือ Umklapp phonon

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

δ	คือ	ค่าคงที่
T_m	คือ	อุณหภูมิหลอมเหลว
M	คือ	มวลของตอม
ρ	คือ	ค่าความหนาแน่นของชิ้นงาน
T_0	คือ	อุณหภูมิที่ทำการวัด

จากรูปที่ 4.7 เห็นว่าที่ R1 ,R2 และ R3 มีค่า slope น้อยกว่าเมื่อเทียบกับ R0 และค่า slope ที่น้อยที่สุดคือ R3 มีค่าเท่ากับ 1.135 ค่า slope น้อยกว่า R0 ถึง 5.022 เท่า

พบว่า R0 มีค่า slope มากกว่าชิ้นงานที่เจือผงแบ่งเนื่องจากได้รับอิทธิพลจากการชนกันระหว่างโฟนอนกับโฟนอนมาก แต่เมื่อเจือมีการผงแบ่งเข้าไปใน slop มีค่าน้อยลงและเมื่อเทียบกับ R3 slop แถบจะเป็นเส้นตรงตั้งนั้นที่ R1 ,R2 และ R3 มีค่าสภาพการนำความร้อนน้อยกว่า R0 ไม่ได้เกิดจากที่ใช้ในการอุณหภูมิของการเผาแต่เกิดจากการเจือผงแบ่งเข้าไปในชิ้นงาน



รูปที่ 4.7 แสดงค่าอิทธิพลจากการชนกันระหว่างโฟนอนกับโฟนอนของสารประกอบ

$\text{CuAl}_{0.90}\text{Fe}_{0.10}\text{O}_2$ ที่เจือผงแบ่งในปริมาณต่างๆตั้งแต่ R0 R1 R2 และ R3

สรุปผลการวิจัยและขอเสนอแนะ

5.1 สรุปผลการวิจัย

งานวิจัยนี้ได้ทำการศึกษาอิทธิพลของการเติมผงแบงต์ตั้งแต่ 0%, 1%, 2% และ 3% โดยมวลในสารประกอบ $\text{CuAl}_{0.90}\text{Fe}_{0.1}\text{O}_2$ ที่มีผลต่อความพรุนตัวและค่าสภาพการนำความร้อนโดยชิ้นงานดังกล่าวจะถูกตรวจสอบและวิเคราะห์โดยการวัดสมบัติทางเทอร์โมอิเล็กทริกส์ซึ่งมีผลการตรวจสอบและการวิเคราะห์ดังต่อไปนี้

ผลการวิเคราะห์ XRD พบว่าสารประกอบ $\text{CuAl}_{0.90}\text{Fe}_{0.1}\text{O}_2$ ที่เจือผงแบงต์ตั้งแต่ 0%, 1%, 2% และ 3% โดยมวล เกิดโครงสร้างดีลาฟอสไซด์เป็นหลัก และเกิดโครงสร้าง CuO และ CuAlO_2 เพียงเล็กน้อย ซึ่งทั้งสองโครงสร้างนี้จะเกิดขึ้นเมื่อสารประกอบ $\text{CuAl}_{0.90}\text{Fe}_{0.1}\text{O}_2$ ถูกเผาที่อุณหภูมิ 1423 K ขึ้นไป และยังสรุปได้ว่าปริมาณการเจือผงข้าวที่มากขึ้นไม่มีผลต่อค่าความเครียด

ผลวิเคราะห์ขนาดของเกรนด้วยเทคนิค SEM ของสารประกอบ $\text{CuAl}_{0.90}\text{Fe}_{0.1}\text{O}_2$ พบว่าการที่ไม่เจือผงแบงต์ ความหนาแน่นของความพรุนตัวจะมีค่าค่อนข้างมากและมีขนาดของเกรน 5 μm และองค์ประกอบของสารตัวอย่างด้วย EDS ยืนยันว่าไม่เกิดโครงสร้าง organic phases จากการเจือผงแบงต์

สภาพการนำไฟฟ้าสารประกอบ $\text{CuAl}_{0.90}\text{Fe}_{0.1}\text{O}_2$ ที่เจือผงแบงต์ตั้งแต่ 0%, 1%, 2% และ 3% โดยมวลมีค่า $0.315 (\Omega^{-1} \text{cm}^{-1})$, $0.235 (\Omega^{-1} \text{cm}^{-1})$, $0.162 (\Omega^{-1} \text{cm}^{-1})$, และ $0.079 (\Omega^{-1} \text{cm}^{-1})$ ตามลำดับ ค่าสภาพการนำไฟฟ้าลดลงเมื่อเจือปริมาณผงแบงต์เข้าไปมากขึ้น เนื่องจากเกิดความพรุนตัวมากขึ้น จึงส่งผลทำให้ขนาดของเกรนเล็กลงเนื่องจากพาหะอิสระเกิดการเคลื่อนที่ได้ในระยะทางที่น้อยลง จึงทำให้ค่าสภาพการนำไฟฟ้าต่ำ

ความพรุนตัวของชิ้นงานส่งผลต่อค่าสภาพการนำความร้อนของสารประกอบ $\text{CuAl}_{0.90}\text{Fe}_{0.1}\text{O}_2$ ที่เจือผงแบงต์ตั้งแต่ 0%, 1%, 2% และ 3% โดยมวล คือ 12.00%, 29.65%, 35.52% และ 43.44% ตามลำดับ เมื่อเจือผงข้าวในปริมาณที่เพิ่มขึ้นขนาดรูพรุนและความพรุนตัวก็จะมีค่าเพิ่มขึ้นส่งผลให้ค่าสภาพการนำความร้อนลดลง

ผลวิเคราะห์คุณสมบัติทางความร้อนด้วยเทคนิค laser flash พบว่าอุณหภูมิส่งผลต่อความพรุนตัวยิ่งเผาที่อุณหภูมิสูงส่งผลให้ความพรุนตัวลดทำให้มีค่าสภาพการนำความร้อนสูงแต่เมื่อเจือผงแบงต์ ผงแบงต์จะไปเพ่งความพรุนตัว โดยการเจือผงแบงต์ที่ 3% มีค่าสภาพการนำความร้อนต่ำสุดคือ $0.54 \text{ W/m}^2\text{K}$ ที่อุณหภูมิ 523 K

เนื่องจากค่า ZT เป็นค่าที่บ่งบอกถึงประสิทธิภาพของวัสดุเทอร์โมอิเล็กทริกส์ ในงานวิจัยนี้เราไม่ได้มีการวัดค่า ZT แต่สามารถประเมินได้จากสัดส่วนระหว่างค่าสภาพนำไฟฟ้าและค่าสภาพนำความร้อนของ R0, R1, R2 และ R3 ซึ่งมีค่า 0.0697, 0.1108, 0.1276 และ 0.0929 ตามลำดับ

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

พบว่าสัดส่วนที่ R1 และ R2 มีค่าที่เหมาะสมซึ่งอาจส่งผลให้ค่า ZT มีแนวโน้มที่มากขึ้น ดังนั้นการเจือ ผงแบ่ที่ 1% และ 2% มีความเป็นไปได้ที่จะช่วยเพิ่มสมบัติทางเทอร์โมอิเล็กทริกส์ของชิ้นงาน



เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

เอกสารอ้างอิง

- [1] จิรโรจน์ ตเทียนประเสริฐ.. 2557. “ทฤษฎีสถานะของแข็ง” ภาควิชาฟิสิกส์ คณะวิทยาศาสตร์, มหาวิทยาลัยเกษตรศาสตร์.
- [2] ดุสิต เครื่องงาม. 2521. “โซลิตสเททฟิสิกส์” วิศวกรรมศาสตรบัณฑิต ภาควิชาวิศวกรรมไฟฟ้า คณะวิศวกรรมศาสตร์, มหาวิทยาลัยขอนแก่น.
- [3] สุวันชัย พงษ์สุกิจวัฒน์ กอบบุญ หล่อทองคำ เอกสิทธิ์ นิสารัตนพร ธาชาย เหลืองวรานันท์ มาวิน สุประดิษฐ์ ณ ออยุธยา และ ปฐมา วิสุทธิพิทักษ์กุล. 2005. “วัสดุศาสตร์และวิศวกรรม วัสดุพื้นฐาน.” กรุงเทพมหานคร : สำนักพิมพ์ท็อป จำกัด.
- [4] C. M. Bhandari and D.M. Rowe. Thermal Conduction in semiconductors. Wiley Eastern Limited : New Delhi. 1988.
- [5] Hiroshi Julian Goldsmid “Porous Theroelectric Materials”. Materials 2009
- [6] C. T. Prewitt, R. D. Shannon and D. B. Rogers. “Chemistry of Noble Metal Oxides. II.Crystal Structures of PtCoO₂, CuFeO₂, and AgFeO₂” Inorganic Chemistry. Vol. 10. 1971. Pp.719-723.
- [7] H.F. Jiang, H.C. Lei, X.B. Zhu, G. Li., Z.R. Yang, W.H. Song, J.M. Dai, Y.P. Sun and Y.K. Fu. (2009). “Effects of citric acid on properties of single phase CuAlO₂ thin films derived by chemical solution deposition”.Journal of Alloys and Compounds. Vol. 487. 2009. pp. 404-408.
- [8] Ishida Akihiro and others. 2011. “Seebeck Effects and Electronic Thermal Conductivity of IV-VI Materials.” Japanese Journal of Applied Physics. Vol. 3. 2011. pp. 031302-1-031302-5.
- [9] K. Park, K. Y. Ko, H.-C. Kwon and S. Nahm. 2007. “Improvement in thermoelectric properties of CuAlO₂ by adding Fe₂O₃” Journal of Alloys and Compounds. Vol. 437. 2007. pp.1-6.
- [10] K. Park, K.Y. Ko and W.-S. Seo. 2006. “Thermoelectric properties of CuAlO₂.” Journal of the European Ceramic Society. Vol. 25. 2006. pp. 2219-2222.
- [11] K. Park, K.Y. Ko and W.-S. Seo. 2006. “Effect of partial substitution of Ca for Al on the microstructure and high-temperature thermoelectric properties of CuAlO₂.” Journal Materials Science and Engineering. Vol. 129. 2006. pp. 1-7

- [12] Marquardt M. A., Ashmore N. A. and Cann D.P. "Crystal chemistry and electrical properties of the delafossite structure." *Thin Solid Films*. Vol. 496. 2006. pp. 146-156.
- [13] R. D. Shannon, D. B. Rogers, C.T. Prewitt and J. L. Gillson. 1971. "Chemistry of Noble Metal Oxides. Electrical Transport Properties and Crystal Chemistry of ABO_2 Compounds with the Delafossite Structures." *Inorganic Chemistry*. Vol. 10. 1971. pp. 723-727
- [14] Sa Li, Chang-An Wang, Jun Zhou. "Effect of starch addition on microstructure and properties of highly porous alumina ceramics". *Ceramics international* 39 (2013)
- [15] S. P. Pavunny, A. Kumar and R. S. Katiyar. "Raman Spectroscopy and Field Emission Characterization of Delafossite $CuFeO_2$ " *Journal of Applied Physics*. Vol. 107. 2010. pp.013522.
- [16] T. M. Tritt and M. A. Subramanian. "Thermoelectric Materials, Phenomena, and Applications: A Bird's Eye View." [online]. www.mrs.org/bulletin. 2006.
- [17] Tritt, T. M., and Subramanian, M.A. 2006. "Thermoelectric Materials Phenomena Applications A Bird's Eye View" *MRS Bulletin*. Vol. 31. 2006. pp. 189-229.
- [18] Vilailuck, Aparporn and Rachsak. "Optimum sintering temperature for thermoelectric properties of low-cost $CuAl_{0.90}Fe_{0.10}O_2$ material". *J mater Sci : Mater Electron* (2016)
- [19] Yi-Cheng Liou, Li-Shin Chang, Yang-Ming Lu, Hong-Chou Tsai, Uang-Ru Lee. 2012. "Effects of mechanical on preparation and properties of $CuAl_{1-x}Fe_xO_2$ thermoelectric ceramics." *Ceramics International*. Vol. 38. 2012. pp. 3619-3624.
- [20] Yi-Cheng Lion and Uang-Ru Lee. 2009. "Non-calcining process for $CuAlO_2$ and $CuAl_{0.9}Ca_{0.1}O_2$ ceramics." *Journal of Alloys and Compound*. Vol. 467. 2009. pp. 496-500.
- [21] Yun Lu, Kazunari Maeda, Katahiro Sagera, Liang Hao and Yingrong Jin. (2013). "Improvement of Thermoelectric Properties of $CuAlO_2$ by Excess Oxygen Doping in Annealing." *Materials Science Forum* Vol. 750. 2013. pp 134-137.



เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

Effect of Particle Size of Different Crop Starches and Their Flours on Pasting Properties

Md. Sharif HOSEN^{1,2}, Itaru SOTOME¹, Makiko TAKENAKA¹, Seiichiro ISOBE^{1,2}, Mitsutoshi NAKAJIMA^{1,2}, and Hiroshi OKADOME^{1,†}

¹National Food Research Institute, National Agriculture and Food Research Organization, Tsukuba, Ibaraki 305-8642, Japan
²Graduate school of Life and Environmental Sciences, University of Tsukuba, Tsukuba, Ibaraki 305-8572, Japan

The effect of particle size reduction on the pasting properties of rice, wheat, corn (maize), potato, sweet potato, and cassava starches was elucidated. Before pulverizing, the mean particle size and the pasting properties of the starches differed by crop. With increased pulverizing, the mean particle size decreased in all flours (to <math><10 \mu\text{m}</math>) and the pasting properties converged. Commercial flours containing the larger starch granules have the higher starch damage after pulverization.

Key words: Starch, Pulverization, Particle size, Pasting property, Starch damage

1. Introduction

Rice, wheat, and corn (maize) are the three major sources of starch around the world, and their flours are extensively used for making bread, crackers, flakes and other foods. Potato, sweet potato, and cassava are also made into flours for food manufacture. Root and tuber starches such as these exhibit high viscosity [1]. Potato starch has the highest swelling power and the highest viscosity among all commercial starches [2]. Cassava starch reportedly has a unique, very high single-stage swelling property and peak viscosity [3]. Starches obtained from such crops have different particle sizes, and mixing one starch with another changes the pasting properties [4,5]. The particle size of rice flour affects the pasting properties, starch damage [6], and flowability [7]. Mechanically damaged starch during milling [8] is of considerable importance to the baking industry since damaged starch both absorbs more water and is more susceptible to enzyme degradation than intact starch at dough-forming temperatures [9]. However, no study has reported the effects of pulverization of different starches on their physiochemical properties. A better understanding would extend the use of various flours.

The main objective of this study was to find out the effects of particle size reduction and starch damage by pulverization among different flours on pasting properties.

2. Materials and Methods

2.1 Materials

Commercial starches were purchased: rice starch (Sigma: S7260), potato starch (Sigma: S4251); wheat starch, sweet potato starch, cassava starch (Cuoca Planning Co., Ltd., Tokushima Japan); and corn starch (Noguti Food Industry, Japan).

2.2 Experimental and analytical methods

2.2.1 Pulverization of samples

All flours were pulverized three times in a Co-Jet mill (Co-jet system- α MK III, Seishin Enterprise Co. Ltd., Japan). The nozzle pressure was 0.6 to 0.7 MPa. Samples were slammed against the impact plate of the mill with high velocity air and were pulverized. Figure 1 shows the schematic diagram of the Co-jet mill. A cone shaped ceramic impact plate was used with the diameter of 51 mm and pinnacle of 14 mm.

2.2.2 Particle size distribution

The mean size distribution of the flour samples was analyzed by laser diffraction particle size analyzer (SALD-2100; Shimadzu Co., Kyoto, Japan). Deionized water was used as the medium for wet size measurement of flours. Sonic measurements were performed to avoid the aggregation of flours.

2.2.3 Moisture content of starches

The moisture contents of different samples were measured by oven dry method [10]. Samples (2-3 g) were placed in a pre-weighed aluminum container and

(Received 3 Nov. 2010; accepted 18 Jan. 2011)

† Fax: +81-29-838-8122, E-mail: okadome@affrc.go.jp

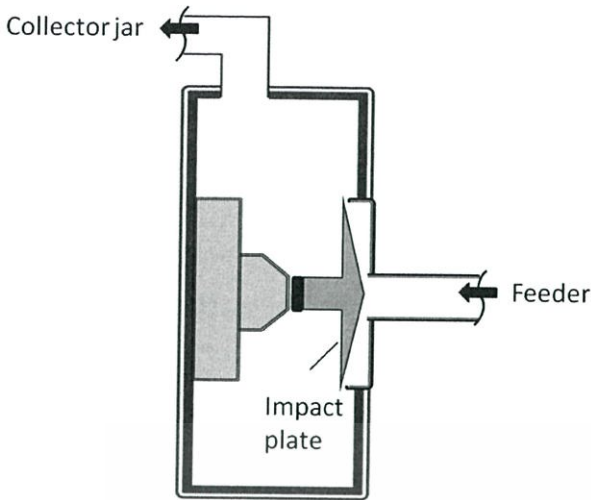


Fig. 1 Schematic diagram of Co-Jet mill grinding chamber.

weighed. The samples were then dried in an oven at 135°C for 1 h, cooled in airtight desiccators containing silica gel, and reweighed.

2.2.4 Starch damage

Starch damage was determined according to AACC method 76-31 [11] with a starch damage assay kit (Megazyme International Ireland, Ltd., Bray, Ireland). Damaged starch granules were hydrated and hydrolyzed to maltosaccharides plus α -limit dextrans by careful treatment with purified fungal α -amylase, which gives near-complete solubilization of damaged granules with minimum breakdown of undamaged granules. The reaction was terminated by the addition of dilute sulfuric

acid. Aliquots were treated with excess purified amyloglucosidase to completely degrade starch-derived dextrans to glucose. The glucose was measured with a high-purity glucose oxidase peroxidase (GOPOD) reagent mixture. Values are presented as damaged starch as a percentage of flour weight on an as-is basis.

Starch flour and starch control (supplied with the assay kit), 100 mg each, were placed in two thick-walled glass centrifuge tubes and incubated with 1 mL fungal α -amylase at 40°C for 10.0 min. Then 8.0 mL of diluted sulfuric acid solution was added (0.2% v/v). The tubes were centrifuged at 3000 rpm for 5 min. Supernatant (0.1 mL) was transferred to the bottom of two test tubes, 0.1 mL amyloglucosidase solution (2 U) was added to each tube, and the tubes were incubated at 40°C for 10 min. GOPOD (4.0 mL, supplied with the assay kit) reagent solution was added to each tube (including glucose standards and reagent blank tubes), and the tubes were incubated at 40°C for 20 min. The absorbance of all solutions was measured at 510 nm against a reagent blank in duplicate.

2.2.5 Pasting properties

The pasting properties of the samples were measured with a Rapid Visco Analyser (RVA-4; Newport Scientific, Warriewood, NSW, Australia) [12]. Flour (3.5 g, 14% moisture basis) was transferred into a canister and 25 ± 0.1 mL of deionized water was added (with correction for moisture content). Figure 2 describes measurement procedure and definition of RVA parameters. The slurry was stirred at 960 rpm for 10 s for thorough dispersion and

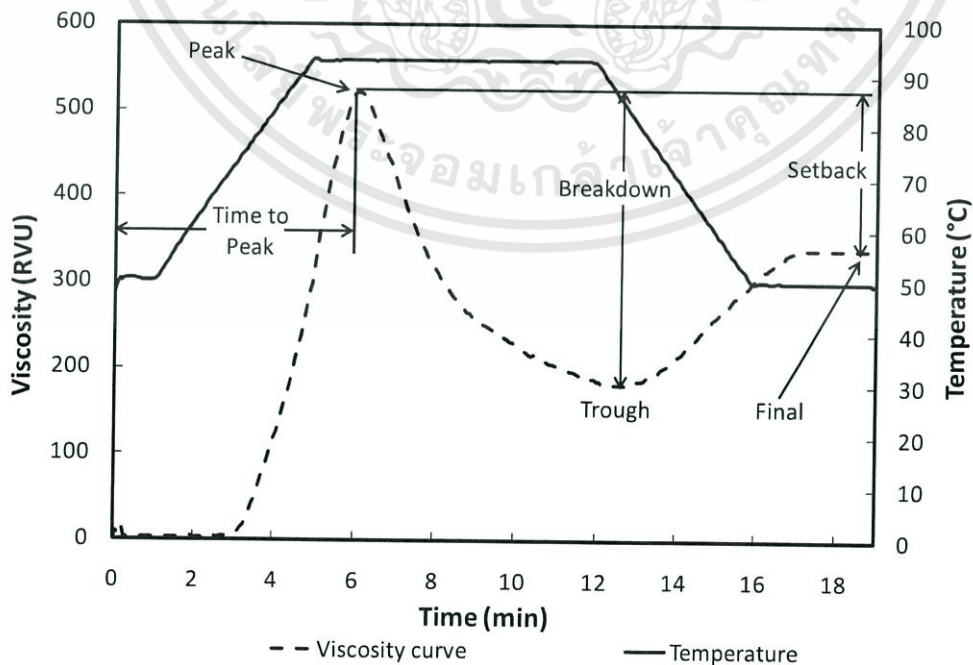


Fig. 2 Measurement procedure and definition of RVA parameters.

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

then stirred at 160 rpm. The slurry was held at 50°C for 1 min, heated to 93°C over 4 min and held there for 7 min, and then cooled to 50°C over 4 min and held there for 3 min. The pasting temperature (at which viscosity first increases by at least 25 cP), peak viscosity, peak time (when peak viscosity occurs), trough viscosity (minimum viscosity), final viscosity (viscosity after cooling), breakdown (peak viscosity–trough viscosity), and set-back (final viscosity–peak viscosity) were calculated from the pasting curve with ThermoLine v. 2.2 software (Newport Scientific). Analyses were performed on duplicate samples.

3. Results and Discussion

3.1 Pulverization and moisture content of flours

Table 1 shows particle sizes and moisture contents of different flours with pulverization. The mean size of the

commercial flours ranged from approximately 5 to 50 μm before pulverization, and was reduced to <10 μm in all samples after three pulverizations. The mean size reduced gradually with pulverization, and the moisture content reduced. Particles with smaller size had greater surface area exposed to the environment and removal of moisture occurred. Besides high velocity of air inside of the co-jet mill takes away moisture from flours and reduces their moisture contents.

3.2 Particle size distributions of commercial and pulverized samples

Figure 3 describes the particle size of commercial and pulverized starches. Among the commercial samples, the particle size of rice starch was relatively small; those of corn, cassava (both narrow distributions), sweet potato, and wheat starches were medium; and that of potato was large and wide distribution.

After three times pulverizations, the mean size of rice

Table 1 Particle sizes and moisture contents of different flours with pulverization.

Flour	Commercial		1st pulverization		2nd pulverization		3rd pulverization	
	Size (μm)	MC (%)	Size (μm)	MC (%)	Size (μm)	MC (%)	Size (μm)	MC (%)
Rice	4.4	11.7	4.4	5.3	4.3	5.3	3.9	5.0
Wheat	19.4	12.6	11.9	5.9	8.5	5.1	7.1	5.1
Corn	16.9	12.1	12.5	6.3	7.9	4.9	7.9	4.7
Potato	50.4	12.5	30.9	8.0	12.9	6.0	8.1	4.8
Sweet potato	15.5	16.1	11.2	7.2	7.6	6.6	6.6	5.2
Cassava	16.3	12.3	9.7	6.2	7.1	5.6	5.6	5.3

MC=moisture content.

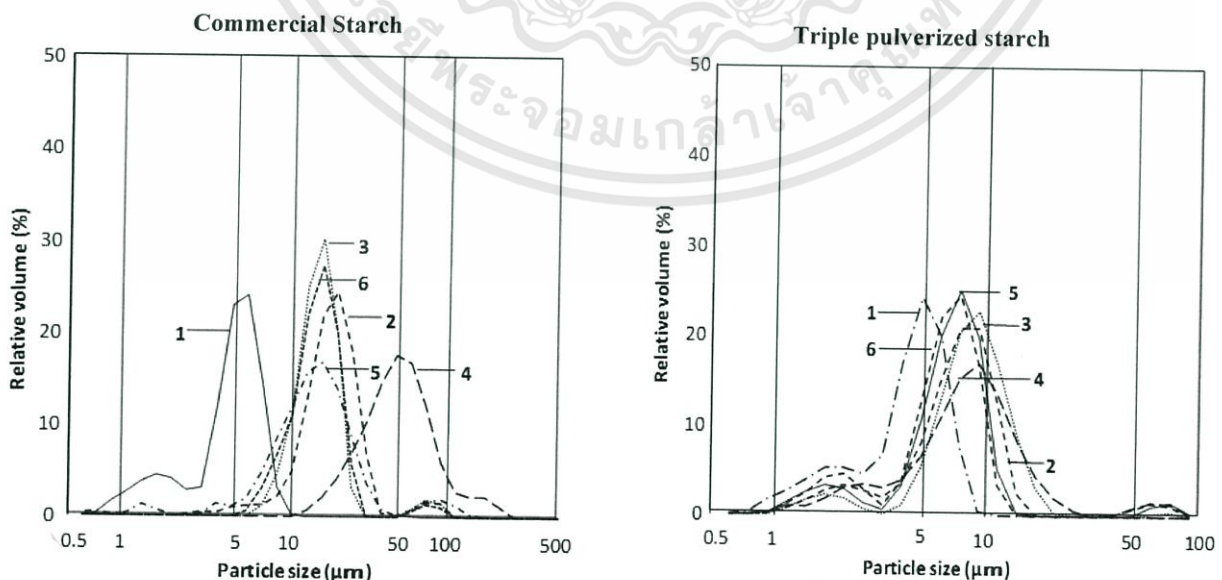


Fig. 3 Particle size distribution of commercial and triple-pulverized starches (1, rice; 2, wheat; 3, corn; 4, potato; 5, sweet potato; 6, cassava).

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

starch was slightly reduced and the relative volume of the shoulder near $2 \mu\text{m}$ increased slightly. All other flours developed a similar shoulder near $2 \mu\text{m}$, and wheat, potato, sweet potato, and cassava developed another tiny shoulder near $70 \mu\text{m}$. The dissimilar size distribution curves before pulverization became similar after pulverization.

3.3 Pasting properties of flours

Figure 4 illustrated RVA pasting curves for commercial and triple-pulverized starches. Among commercial samples, potato showed the highest peak viscosity, followed by cassava, rice and corn showed the lowest values. Cassava and wheat showed the highest final viscosities, and thus had the highest ability to form a gel after cooking and cooling [13].

On the other hand, after pulverization, the peak, trough, and final viscosities of all flours were decreased. The decreased peak viscosity shows that smaller particles are more resistant to swelling [14], and that particle size affects the RVA measurement [15]. Table 2 shows RVA pasting properties of starches with different pulverization. After pulverization, the peak viscosity was highest for rice starch, followed by cassava.

These results show that the potato, cassava, and sweet potato starches became more resistant to swelling or lost their swelling competence after pulverization. Pulverization to tiny particle decreased the ability of all samples to form a gel after heating and cooling. The ability of wheat, corn, potato, and sweet potato starches to

form a gel became similar after pulverization, as shown by their almost identical final viscosities. Rice and cassava starches had a slightly higher ability to form a gel. The commercial potato starch showed a very high peak of around 1000 RVU, but after pulverization the peak and curve dropped drastically. Commercial potato, sweet potato, and cassava starches had higher peak viscosities than final viscosities, but pulverization reversed this order.

Figure 5 shows the effect of particle size on peak and final viscosities. Peak and final viscosities decreased with particle size in all flours. Thus, particle size profoundly affects both. After pulverization, the pasting properties became more similar among different flours.

Figure 6(A) shows the effect of particle size on starch damage. Starch damage was minimal in all commercial flours (0.3%–6%) but increased after pulverization, as indicated by the smaller mean particle size (15%–40%). The potato starch showed the highest damage at $8 \mu\text{m}$ mean size. Cassava, corn, wheat, and sweet potato starches showed a similar trend of increased damage with mean size reduction. The results indicate that in these starches, particles of the similar size have similar level of damaged starch. Commercial rice flour had higher starch damage than the other flours before pulverization and a smaller mean size reduction but a lofty increase of starch damage after pulverization.

Figure 6(B) shows the effect of starch damage on peak viscosity. The correlations between starch damage and peak viscosity were similar among wheat, corn, sweet

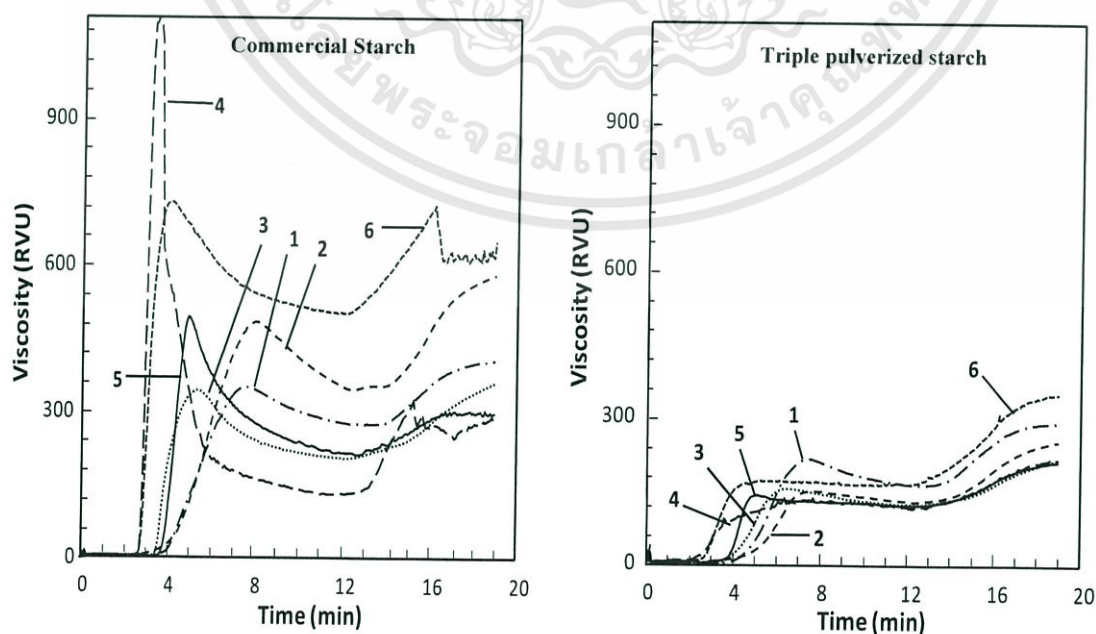


Fig. 4 RVA pasting curves for commercial and triple-pulverized starches (1, rice; 2, wheat; 3, corn; 4, potato; 5, sweet potato; 6, cassava).

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

Table 2 RVA pasting properties of starches with different pulverization.

Sample name	Starch state	Peak viscosity (RVU)	Trough viscosity (RVU)	Breakdown (RVU)	Final viscosity (RVU)	Setback (RVU)
Rice	Commercial	330	274	56	402	72
	1st pulverization	260	211	49	337	77
	2nd pulverization	226	182	45	306	80
	3rd pulverization	209	165	45	290	81
Wheat	Commercial	424	348	76	579	155
	1st pulverization	210	215	5	388	178
	2nd pulverization	157	155	2	300	143
	3rd pulverization	136	131	5	253	117
Corn	Commercial	345	209	136	362	17
	1st pulverization	242	172	70	298	56
	2nd pulverization	172	136	36	231	59
	3rd pulverization	157	125	32	215	58
Potato	Commercial	1087	131	956	345	-742
	1st pulverization	572	216	356	323	-249
	2nd pulverization	328	205	123	311	-17
	3rd pulverization	139	126	13	220	81
Sweet potato	Commercial	496	215	281	302	-194
	1st pulverization	318	186	132	307	-11
	2nd pulverization	192	145	47	256	64
	3rd pulverization	149	124	25	217	68
Cassava	Commercial	727	500	227	636	-32
	1st pulverization	438	331	107	590	152
	2nd pulverization	236	205	31	425	189
	3rd pulverization	182	171	11	363	181

RVU=Rapid visco units. 1RVU=12 Centipoise

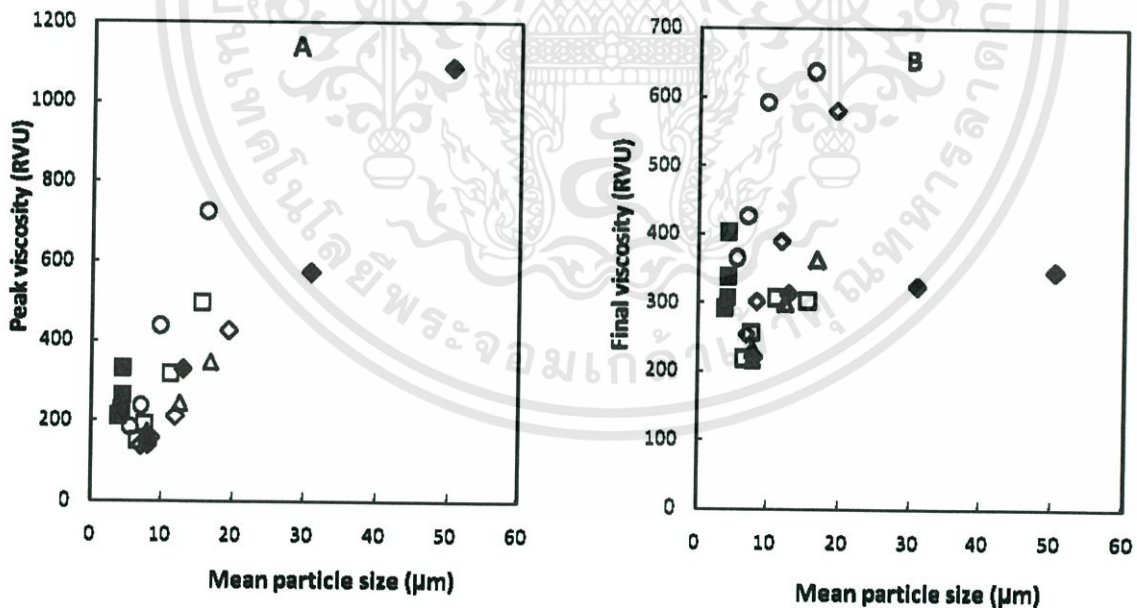


Fig. 5 Effect of particle size on (A) peak and (B) final viscosities (■ rice, ◇ wheat, △ corn, ◆ potato, □ sweet potato, ○ cassava).

potato, and cassava starches. Rice and potato starches showed different trends. The peak viscosity of each sample decreased linearly with increasing starch damage. The characteristics of individual starch granules might

be altered by the damage. As damaged starch has less ability to swell, the more-damaged starches showed lower peak viscosity. Pores or cracks in damaged granules may act as sites for amylolytic action and water

เอ็กสารเป็นเอ็กสารที่สงวนไว้สำหรับการแข่งขันเพื่อการค้าเท่านั้น ไม่แนะนำให้ใช้ในเชิงพาณิชย์
ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

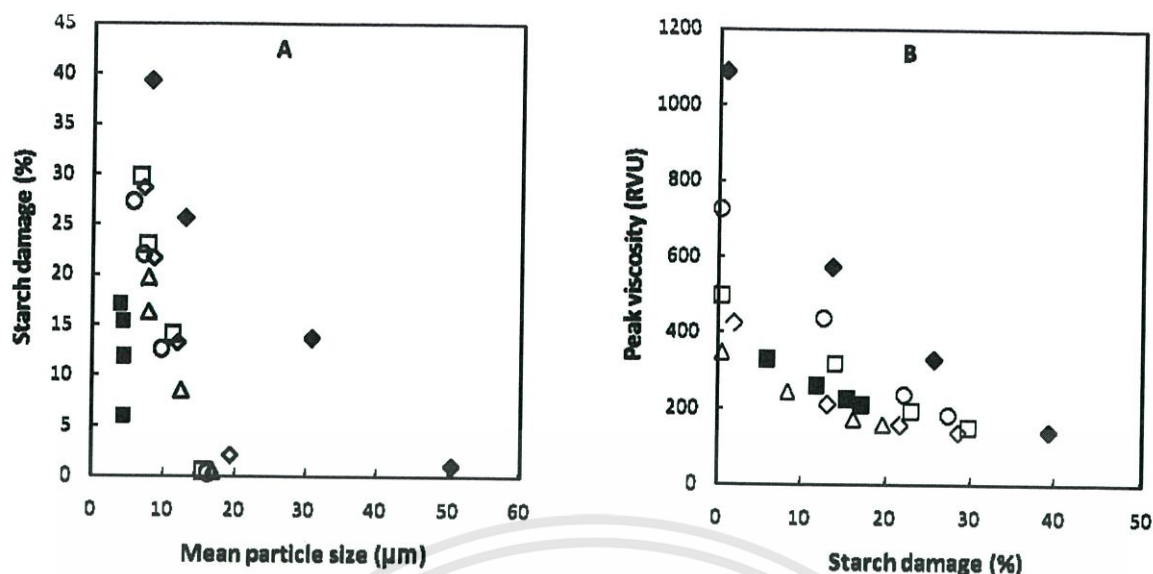


Fig. 6 (A) Effect of particle size on starch damage. (B) Effect of starch damage on peak viscosities (■ rice, ◇ wheat, △ corn, ◆ potato, □ sweet potato, ○ cassava).

absorption [16].

4. Conclusions

In the commercial flours, the mean particle size and pasting properties varied with the crop. As pulverization increased, the mean particle size decreased in all flours (to $<10 \mu\text{m}$) and the pasting properties converged. Thus, particle size reduction made the pasting properties similar. Pulverization also increased starch damage, which affects the pasting properties. Level of starch damage by pulverization may affect the dough mixing. Commercial starches have lower level of damaged starch and thus have less ability to absorb water for forming dough. Altering the level of starch damage by pulverization may alter the dough mixing ability of different starches. Results of this research may become useful as basic data in controlling water absorption and rheological property of pulverized starch flours during processing.

5. Acknowledgements

This study was supported by the Food Nanotechnology Project of the Ministry of Agriculture, Forestry and Fisheries of Japan. The authors are thankful to S. Ohshima for her technical assistance.

References

- 1) S. A. S. Craig, C. C. Maingat, P. A. Seib, R. C. Hosney;

Starch paste clarity. *Cereal Chem.*, **66**, 173–182 (1989).

- 2) E. L. Mitch; Potato starch: Production and uses. In R. L. Whistler, J. N. BeMiller, E. F. Paschall (eds.), *Starch: Chemistry and Technology*. New York: Academic Press. 1984 pp. 479–490.
- 3) A. L. Charles, Y. H. Chang, W. C. Ko, K. Sriroth, T. C. Huang; Some physical and chemical properties of starch isolates of cassava genotypes. *Starch/Stärke*, **56**, 413–418 (2004).
- 4) S. Pancha-Arnon, W. Pathipanawat, C. Puttanek, V. Runsardthong, D. Uttapap; Effects of relative granule size and gelatinization on paste and gel properties of starch blends. *Food Research International*, **4**, 552–561 (2008).
- 5) I. S. M. Zaidul, N. A. Nik Norulaini, A. K. Mohd. Omar, H. Yamauchi, T. Noda; RVA analysis of mixtures of wheat flour and potato, sweet potato, yam and cassava starches. *Carbohydrate Polymers*, **69**, 784–791 (2007).
- 6) Md. S. Hossen, I. Sotome, M. Takenaka, S. Isobe, M. Nakajima, H. Okadome; Starch damage and pasting properties of rice flours produced by dry jet grinding. *Cereal Chemistry*. **88**, 6–11 (2011)
- 7) I. Sotome, M. Tsuda, M. Okabe, S. Oshima, Md. S. Hossen, M. Itakura, M. Takenaka, H. Okadome, S. Isobe; Effect of milling methods and particle size on Carr's flowability and floodability indices of rice flour. *Japan Journal of Food Engineering*, **10**, 95–106 (2009).
- 8) J. Lelievre; Starch Damage. *Starch/Stärke* **26**, 85–88 (1974)
- 9) K. H. Tipples; The relation of starch damage to the baking performance of flour. *Baker's Digest*, **42**, 28 (1969).
- 10) Official Methods of the AACC; 8th ed. Method 44–15A, (1992).

- 11) T. W. Gibson, C. J. Kaldor, B. V. McCleary; Collaborative evaluation of an enzymatic starch damage assay kit and comparison with other methods. *Cereal Chemistry*, **70**, 47-51 (1993).
- 12) H. Toyoshima, H. Okadome, K. Ohtsubo, M. Suto, N. Horisue, O. Inatsu, Narizuka, M. Aizaki, T. Okawa, N. Inouchi, E. Fuwa; Cooperative test on the small-scale method for the gelatinization properties test of rice flours with a Rapid Visco Analyzer (RVA). *Nippon Shokuhin Kagaku Kogaku Kaishi*, **44**, 579-584. (1997).
- 13) C. J. Bergman, K. R. Bhattacharya, K. Ohtsubo; Rice Chemistry and Technology, 3rd Ed. AACC: 433-434 (2004).
- 14) A. Noomhorn, N. Kongseree, N. Apintapong; Effect of ageing on the quality of glutinous rice crackers. *Cereal Chemistry*, **74**, 12-15 (1997).
- 15) R. J. Bryant, R. S. Kadan, E. T. Champagne, B. T. Vinyard, D. Boykin; Functional and digestive characteristics of extruded rice flour. *Cereal Chemistry*, **78**, 131-137 (2001).
- 16) J. R Stark, X. S. Yin; A new approach to examination of polysaccharide modification in commercial wet milled barley and malt grists. *Process Biochemistry*, **21**, 118-121 (1986).



เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

◇◇◇◇ 和文要約 ◇◇◇◇

異なる作物デンプンの微粉碎が糊化特性に与える影響

Md. シェリフ ホッセン^{1,2}, 五月女格¹, 竹中真紀子¹, 中嶋光敏^{1,2},
五十部誠一郎^{1,2}, 岡留博司^{1,†}

¹筑波大学大学院生命環境科学研究科

²独立行政法人 農業・食品産業技術総合研究機構 食品総合研究所

本研究では微粉碎が米, 小麦, トウモロコシ, 甘藷およびキャッサバなどデンプンの糊化特性に与える影響を明らかにした。微粉碎前では粒子の平均粒径やデンプンの糊化特性は作物によって異なった。しかし, 微粉碎回

数の増加とともに粉末の平均粒径は全ての作物で減少し(10 μm 未満), それらの粉末は類似の糊化特性を示した。また大きいデンプン粒を含む市販の粉末ほど微粉碎後では損傷デンプンの割合が高かった。



(受付 2010 年 11 月 13 日, 受理 2011 年 1 月 18 日)

1 〒305-8642 茨城県つくば市観音台2-1-12

2 〒305-8572 茨城県つくば市天王台1-1-1

† Fax: +81-29-838-8122, E-mail: okadome@affrc.go.jp

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้



Effect of starch addition on microstructure and properties of highly porous alumina ceramics

Sa Li, Chang-An Wang*, Jun Zhou

State Key Lab of New Ceramics and Fine Processing, School of Materials Science and Engineering, Tsinghua University, Beijing 100084, PR China

Received 11 April 2013; received in revised form 12 April 2013; accepted 22 April 2013

Available online 30 April 2013

Abstract

Porous alumina ceramics with ultra-high porosity were prepared through combining the gel-casting process with the pore-forming agent technique. Porosity and pore size distribution of the sintered bulks were evaluated with and without adding starch, respectively. In particular, the influences of starch addition on the properties, including thermal conductivity and compressive strength were studied. It was found that the incorporation of starch increased the nominal solid loading in the suspension and subsequently promoted the particle packing efficiency. The porosity is raised with increasing starch content from 0 to 30 vol%, which brings the decrease in thermal conductivity, whereas the compressive strength isn't seriously degraded. The further higher starch addition (40 vol%), however, would deteriorate the performance of the alumina porous ceramics. It is believed that the appropriate starch amount (lower than 30 vol%), working as a pore-forming agent, suppresses the driving force of densification without affecting the connections of neighboring grains while excessive starch amount would lead to the collapse of the porous structure.

© 2013 The Authors. Published by Elsevier Ltd. Open access under [CC BY-NC-ND license](http://creativecommons.org/licenses/by-nc-nd/3.0/).

Keywords: B. Porosity; C. Mechanical properties; C. Thermal conductivity; D. Al_2O_3 ; Gel casting

1. Introduction

Porous ceramics have attracted increasing interest due to their applications as separation media for molten metal, hot gases, a variety of liquid filtration processes and as catalyst supports, bone scaffolds, and electrodes in fuel cells [1–4]. A number of techniques have been developed to fabricate porous ceramics, including the direct foaming method, the sacrificial template method and the gel-casting method [5–10]. Each of these methods has its own merits and drawbacks. For example, reticulated porous ceramics produced by the polymer foam replication method can have ultra-high porosity with large interconnections; however, these materials often have poor mechanical properties because of the defects generated during the pyrolysis of the polymer foam. In addition, this

method is only suitable for generating ceramics with relatively large pores with a size of several hundreds of microns, or even millimeter scale. Tape casting with pore-forming fugitive phases is also a commonly used method, owing to its simple processability, yet it is difficult to optimize the pore structure using this method. Since each technique has its own inherent advantages and disadvantages, many attempts have been made to combine those methods to fabricate samples with some mechanical and structural properties that cannot be attained by either method. Ramay et al. prepared porous hydroxyapatite scaffolds by combination of the gel-casting and polymer sponge methods, which provided a better control over the microstructure of scaffolds and enhanced their mechanical properties [11]. Mao and co-workers produced porous ceramics with tri-modal pores by foaming and starch consolidation [12]. The resulting materials consisted of a hierarchical structure with large-sized cells, moderate-sized pores in cell wall and small-sized voids among grains. However, the integration of gel-casting and pore former agents is rarely reported.

For more than decades, preparation of porous ceramics using starch as pore-forming agent is attracting more and more attention because of its chemical purity and easy burnout without any residue as well as good body-forming ability

*Corresponding author. Tel./fax: +86 10 62785488.

E-mail addresses: wangca@tsinghua.edu.cn,
wangca@mail.tsinghua.edu.cn (C.-A. Wang).

[13–15]. Lyckfeldt and Ferreirab reported starch consolidation casting as a new shaping technique that utilized the ability of starch to swell and gelatinize in water at high temperature [16]. Starch worked as pore-forming and body-forming agents simultaneously in the starch consolidation casting process. However, starch granules generally change their size as well as the shape due to its swelling in the aqueous suspension, and therefore it becomes difficult to determine the characteristics of the pores of the final porous ceramics. In this study, we report a novel technique that integrates gel-casting with pore-forming agents by adding starch into alumina/TBA slurries. Microstructure including pore morphology, and pore size distribution was characterized. Thermal and mechanical properties were also investigated. An explanation was given to clarify the mechanism of starch addition working in the processing as well.

2. Experimental procedure

As starting materials, Al_2O_3 powder (about 1 μm average diameter, Shanghai Chemical Regent Co., China) was used. Tert-butyl alcohol (TBA, Beijing Yili Chemical Co., Beijing, China) was used as shaping solvent and pore forming agent in the gel-casting process. Commercially available wheat starch was used as pore former agent and binder. Experiments were carried out using the as-received starch, without any subsequent processing. The average size of the spherical granule of starch was approximately 10 μm . A premix solution of monomers and cross linker was prepared in TBA with a concentration of 14.5 wt% of acrylamide (AM, $\text{C}_2\text{H}_3\text{CONH}_2$) and 0.5 wt% N,N'-methylenebisacrylamide (MBAM, $(\text{C}_2\text{H}_3\text{CONH})_2\text{CH}_2$). Initiator and catalyst for gelation reaction were ammonium persulfate (APS) and N,N,N,N-tetramethylethylenediamine (TEMED), respectively. All chemicals used in this study are of analytical grade. The TBA-based gel-casting technique typically consists of preparing a liquid suspension (slurry), molding, drying, binder removal and sintering. Different amounts of starch added to the stabilized Al_2O_3 suspension were measured as a volume fraction of ceramic powders, ranging from 0% to 40%. Slurries with 15 vol% solid loading, including Al_2O_3 powders, starch, TBA, and acrylamide (AM) were prepared by ball milling for 5 h. To adjust the suspension to a proper flow ability during casting, selected citric acid solution was added into the slurries. After ball milling, initiator and catalyst were mixed into the slurry. The slurries were poured into molds and dried at 52 °C in nitrogen atmosphere. During the drying procedure, the polymerization of AM took place and the TBA gradually volatilized. Green bodies were then produced and finally sintered at 1450 °C for 2 h.

Thermal gravimetric-differential scanning calorimetry (TG-DSC) analysis was performed using SDT Q600 (TA-Instruments) with air flow at a heating rate of 10 °C/min from room temperature to 1450 °C. Microstructure was observed using scanning electron microscope (SEM, JSM 6700 F, JEOL, Tokyo, Japan). Pore size distribution was analyzed by mercury intrusion porosimetry (AutoPore-IV9510, Micromeritics Instrument Corp., United States). Porosity was obtained from the ratio of the bulk density,

measured from the samples' mass and dimensions, to the theoretical one of this Al_2O_3 material (3.98 g/cm³). Three samples were examined to determine the average porosity. Linear shrinkage was obtained through recording the image changes on a sintering point testing device with screen display machine (SJY, Xiangtan Instrument and Meter Factory). A cubic sample with a dimension of 1 × 1 × 1 mm³ was heat treated from 50 to 1450 °C and the heating schedule was the same with the green body. Then we measured the size change and calculated the linear shrinkage based on a series of images got at a interval of 30 s during the sintering process. Thermal conductivity at room temperature was measured on 5 × 5 × 3 mm³ machined specimens, using Thermal Transport Option (TTO) of Physical Properties Measurement System (PPMS, Model 6000, Quantum Design, USA). For the compressive strength measurements, samples with 6 mm diameter and 12 mm height were loaded with a cross head speed of 0.05 mm/min (Instron 3369, Instron Corp.). Five specimens were used to obtain average values and standard deviations.

3. Results and discussion

In order to produce the desired porous ceramics without generating any defects, the organic phases (the starch and polymer) must be completely removed before sintering the alumina green bodies. To establish a heating schedule, TG/DSC analysis was carried out and the result is shown in Fig. 1(a). As revealed, the green body would go through weight reduction at two stages: a remarkable loss of about 30 vol% occurred at about 380 °C, and a following decrease continued at about 520 °C. The organic components were completely degraded at a temperature of < 600 °C. This result is confirmed by the DSC curve. A negligible amount of organic phases remained after the heat treatment. Based on this result, the optimized heating schedule for the sintering could be determined in Fig. 1(b). Samples were heated from 120 to 600 °C at a rate of 0.5 °C/min and maintained at this temperature for 2 h to remove the organic phases completely. Thereafter, the samples were sintered at 1450 °C for 2 h, followed by furnace cooling.

Fig. 2(a) and (b) respectively represents the SEM micrographs of the green bodies and the sintered compacts without adding any starch. Interconnected pores, which arise from the detachment of the solvent TBA during the drying process, are observed in the green body and amorphous materials exist between the spherical particles, which are polymer binders. Fig. S1(a, b and c) shows SEM micrographs of the original wheat starch granules, the wheat starch milled in TBA and water for 5 h, respectively. The mean granular size was approximately 10 μm before milling. When dissolved in water, starch would absorb water and generate fibrous structure (Fig. S1(c)). Such phenomenon has been applied in the starch consolidation, in which starch works as a body-forming agent to connect the ceramic powders together. However, after ball milling in TBA, the original large starch granules turn to regular small spherical particles with a diameter of about 2 μm . Fig. 1S(d) represents the micrograph of the mixture of alumina particles and starch granules after milled in the TBA for 5 h.

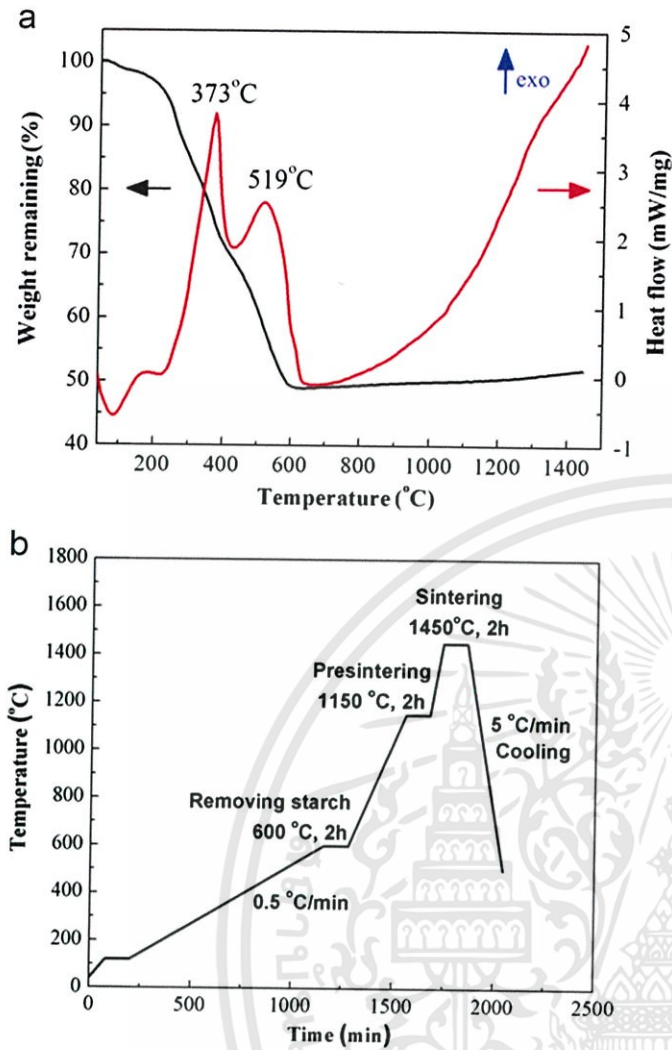


Fig. 1. (a) TG/DSC curves for thermal behavior of dried body in air and (b) the optimized thermal schedule.

As can be seen, these two kinds of solid particles are well mixed. After sintering at 1450 °C for 2 h, the amorphous materials disappear and the grains are connected to form a strong skeleton. When different amounts of starch were added into the slurry, although roughly identical grain connections also can be found in the sintered compacts, as revealed in Fig. 2(c)–(f), the pores dispersed in the alumina matrix are quite unlike in samples with various starch additions. Obviously, the most homogenous pore distribution is observed when the starch addition is 30 vol% while the pore size is not so uniform and larger pores as well as agglomerated particles occur in other cases. The mercury intrusion method was further used to verify the above observation of pore size distribution in the porous alumina ceramics with different starch additions. In Fig. 3, the curve of 30 vol% starch addition exhibits a sharpest increase from 0 to a stable value of cumulative volume, indicating monomodal and uniform pore size distribution. On the contrast, for the samples with higher or lower starch addition than 30 vol%, the upward trend seems to be sluggish and the total cumulative volume is lower, which indicates the

broadening pore size distribution and the reduced pore volume. Despite the slight larger pores after adding starch, the total pore volume is significantly promoted and therefore higher porosity is expected in samples with adding starch.

Fig. 4a shows the relationship of the relative densities of both the green and the sintered compacts versus starch addition. A similar trend in relation to starch amount for both compacts is clearly illustrated. A linear decrease in density of green body with different starch contents was observed; however, for the sintered compacts, the density declined to a minimum value in the beginning, i.e. 0.75 g/cm³, at 30 vol% starch addition, and rose to 0.89 g/cm³ as the starch addition further increased to 40 vol%, which may result from pore collapse caused by starch removing. Furthermore, the variation of liner shrinkage of the porous alumina ceramics is investigated as a function of starch addition in Fig. 4b. As can be seen, the liner shrinkage of the samples firstly remained a similar level, about 19%, as the starch addition increased from 0 to 30 vol% and then went up rapidly to 26% at 40 vol% starch addition. It was believed that the sintering shrinkage is determined solely by the intergranular matrix porosity and the large pores resulting from starch burnout as well as the TBA eliminating process does not actively contribute to shrinkage [17]. From the porosity changes as a function of starch content in Fig. 4b, it can be seen that the porosity is raised with increasing starch content from 0 to 30 vol%. However, when the starch fraction exceeds 30 vol%, samples are incompletely sintered and therefore prone to crack, which means that there is an upper limit for starch content. Further adding of starch would lead to samples' cracking when the starch fraction exceeds the upper limit. As for samples without adding any starch, the porous structure is formed when TBA and polymer were eliminated at high temperature, approximately 600 °C, and then the two components traveled along numerous irregular channels from inside the ceramic to the surface. Once an appropriate amount of starch (lower than 30 vol%) was added into the suspension, it suppresses the driving force of densification without affecting the connections of neighboring grains. In this case, the porosity is increased with increasing starch addition while the linear shrinkage remains a similar level. On the contrary, excessive starch (i.e. 40 vol%) would lead to the collapse of the porous structure and therefore the opposite tendency of porosity and linear shrinkage is observed. In order to provide further evidence to support the above assumption, we investigate the relationship between linear shrinkage and the volume fraction at different heated stages before and after adding starch. As indicated in Fig. 5, the shrinkage rate starts later after adding starch, which is probably because of the larger average distance between alumina particles due to the interposition of starch granules in the green body

The above results demonstrate the microstructural development with adding starch and the subsequent changes in thermal and mechanical properties were investigated then. Fig. 6 shows the room-temperature thermal conductivity of porous alumina ceramics, together with the predicted values from the Maxwell–Eucken model and the EMT equation. On the basis of the

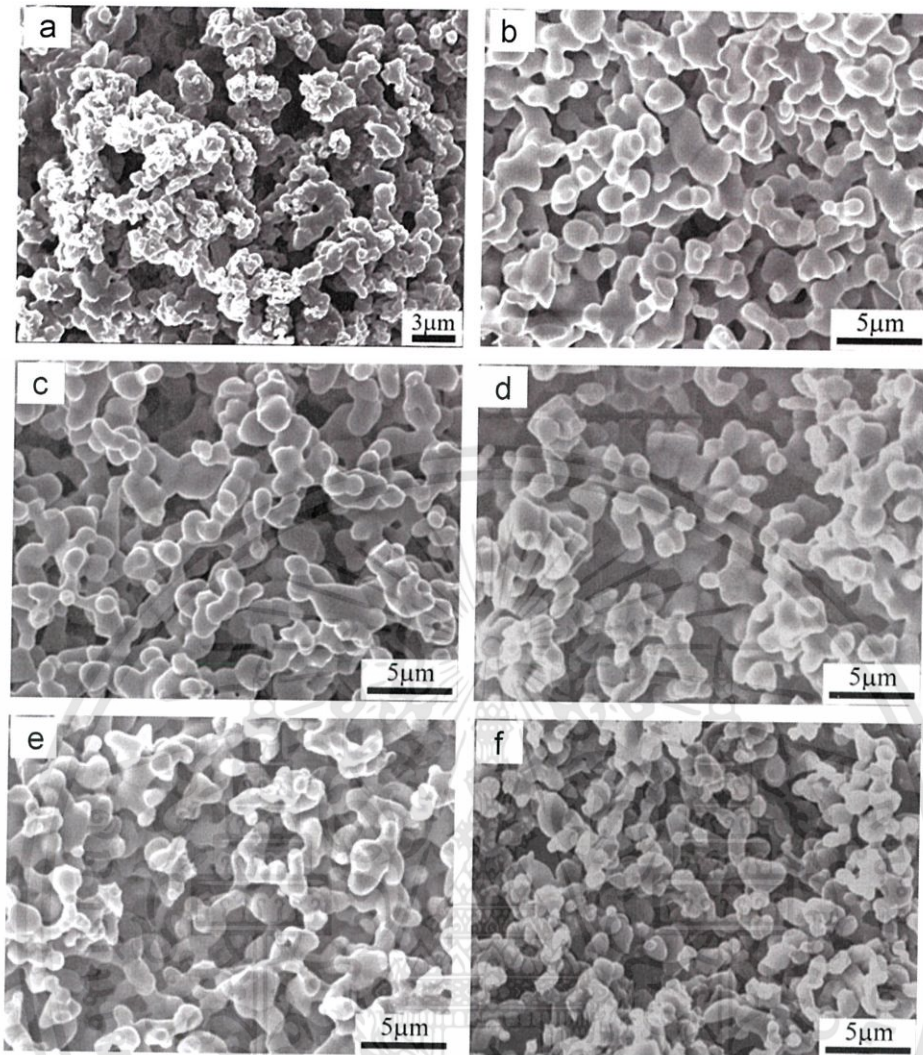


Fig. 2. SEM micrographs: (a) green body without starch and (b) sintered bulks with different starch additions (b) 0%, (c) 10%, (d) 20%, (e) 30%, and (f) 40%.

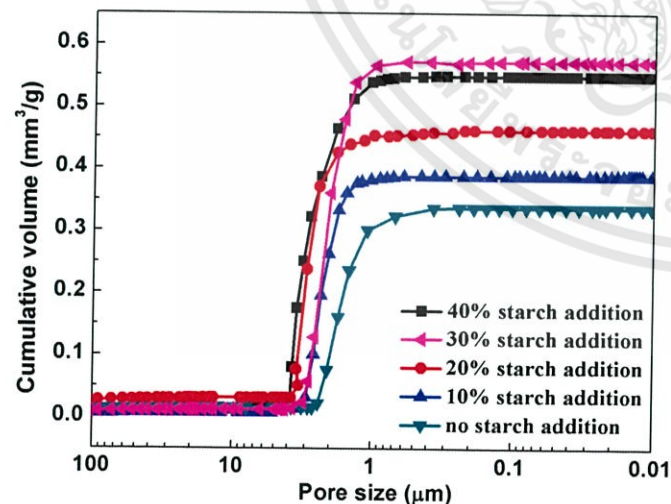


Fig. 3. Pore size distribution for porous alumina ceramics before and after adding starch.

component volume fractions and conductivities, Hashin and Shtrikman [18] derived effective conductivity bounds that were the best (i.e. narrowest) possible bounds for

macroscopically homogeneous, isotropic, two-phase materials. Those bounds were mathematically equivalent to the two forms of the well-known Maxwell–Eucken model.

Maxwell–Eucken 1:

$$k_e = k_1 \frac{2k_1 + k_2 - 2(k_1 - k_2)v_2}{2k_1 + k_2 + (k_1 - k_2)v_2} \quad (1)$$

Maxwell–Eucken 2:

$$k_e = k_2 \frac{2k_2 + k_1 - 2(k_2 - k_1)(1 - v_2)}{2k_2 + k_1 + (k_2 - k_1)(1 - v_2)} \quad (2)$$

where k and v are thermal conductivity and volume fraction. Subscripts of e , 1 and 2 represent the two-component material, component 1 and component 2, respectively. The thermal conductivity of air and dense alumina ceramics were chosen to be 0.026 and 33 W/m K from literature values [19,20].

For a heterogeneous material structure in which the two components are distributed connectively, either component may form continuous heat conduction pathways, depending on the relative amounts of the components. James et al. [21] pointed out that the effective conductivity of this type of

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

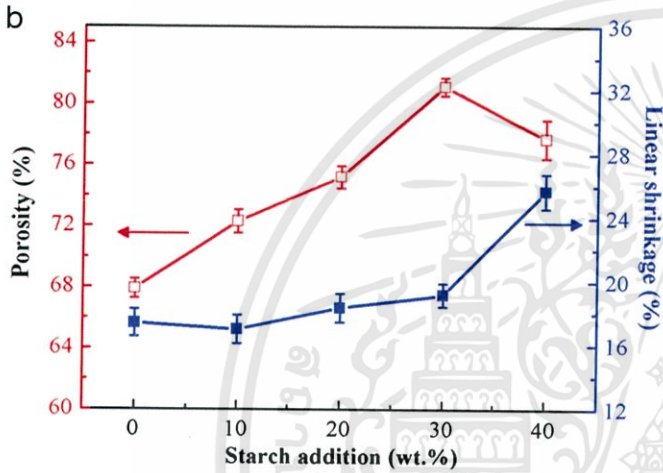
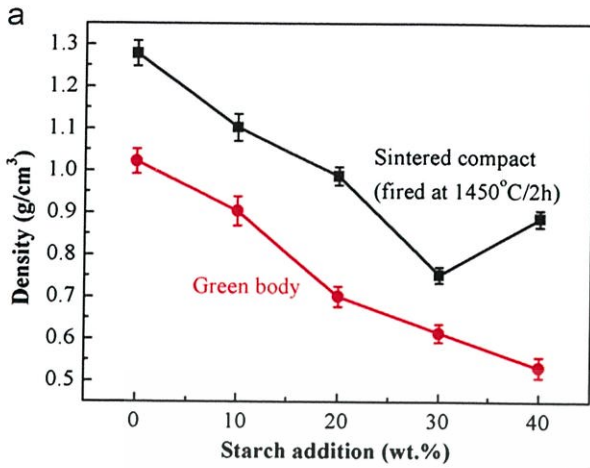


Fig. 4. (a) Relative density of the green body and sintered compacts vs. the starch addition and (b) porosity and linear shrinkage changes as a function of starch content.

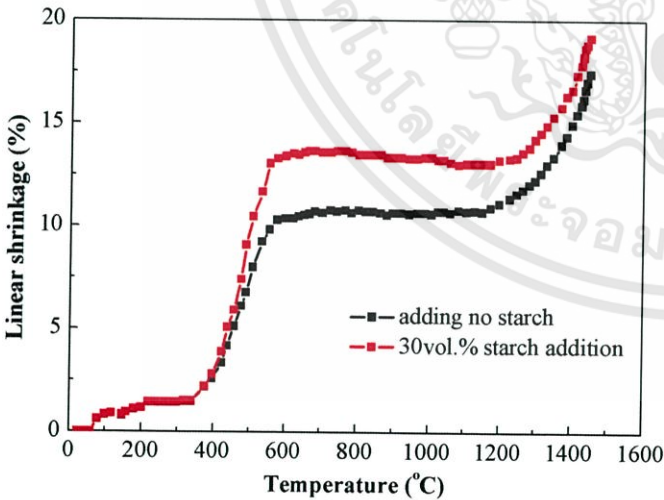


Fig. 5. The relationship between linear shrinkage for samples without adding starch and with 30 vol% starch addition.

structure could be modeled well by the EMT equation.

$$(1-v_2) \frac{k_1-k_e}{k_1+2k_e} + v_2 \frac{k_2-k_e}{k_2+2k_e} = 0 \quad (3)$$

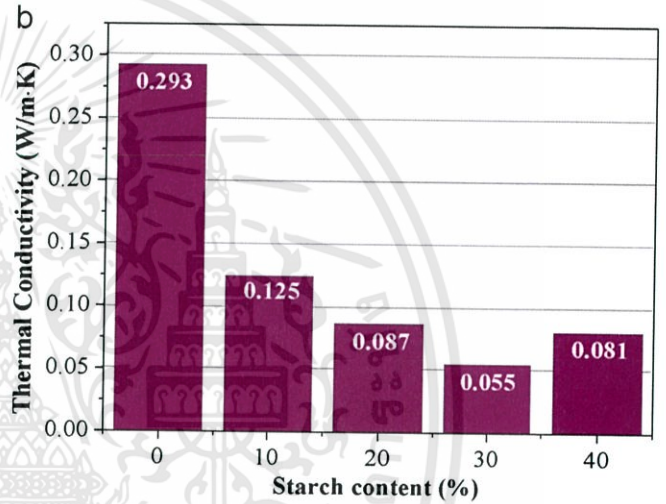
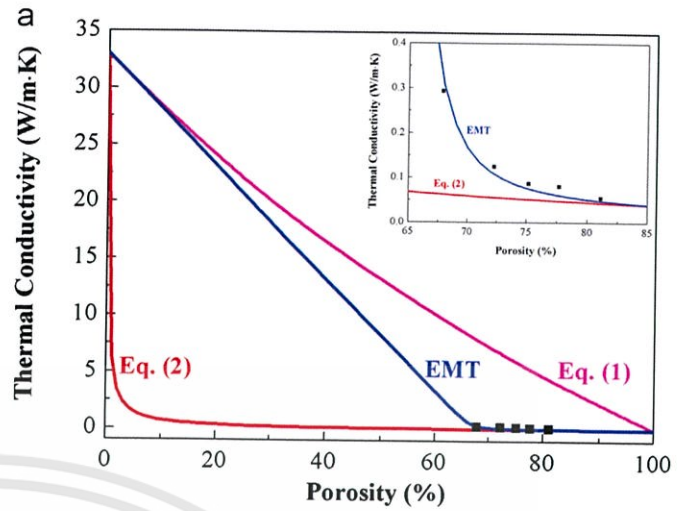


Fig. 6. (a) Comparison of experimental thermal conductivities and theoretical thermal conductivities based on the Maxwell–Eucken model and the EMT equation and (b) comparison of thermal conductivities of porous alumina ceramics with different starch contents.

The experimental thermal conductivities fit well with the values computed from the EMT equation, which gave values located between the bounds derived from the Maxwell–Eucken model. The initial thermal conductivity of fully dense alumina ceramics was about 33 W/m K [20]. In contrast, the thermal conductivity of porous alumina ceramic declined with increasing porosity, reaching a low value of 0.055 W/m K for the sample that had a porosity of 81.1%. The good agreement between the experiment data and EMT-calculated values may derive from the “interconnected” structure of porous alumina ceramics: pores and ceramic grains were distributed randomly, with neither component necessarily continuous or dispersed. Each component may form heat conduction pathways, depending on the volume fraction of the components. The effective conductivity of such an “interconnected” type of structure can be modeled well by the EMT equation, as established previously [22]. The observed decline in thermal conductivity with increasing starch addition could be explained by the microstructures developed within the porous alumina ceramics: the large number of pores trapped air, which is a better thermal

insulator (i.e., lower thermal conductivity) than alumina, and these air-filled pores constituted obstacles against the through-thickness heat transfer propagation; meanwhile, the large number of pores and micro-sized interfaces provided significant phonon and photon scatterings.

Fig. 7(a) shows the variation of compressive strength of porous Al_2O_3 ceramics with starch content. The increasing starch addition brought the higher porosity, but no apparent deterioration in compressive strength was found, indicating that no obvious change in the size of the effective or critical load-bearing area within the specimen. Generally, a number of expressions can be used to describe the compressive strength–porosity behavior of porous ceramics. One of the simplest methods was firstly proposed by Ryshkewitch [23] and Duckworth [24], and developed to be the Rice equation [25]:

$$\sigma = \sigma_0 \exp(-bP) \quad (4)$$

where σ_0 is the strength of a dense material, and σ is the strength of the porous material with a porosity of P , and b is a parameter depending on the structure and material composition.

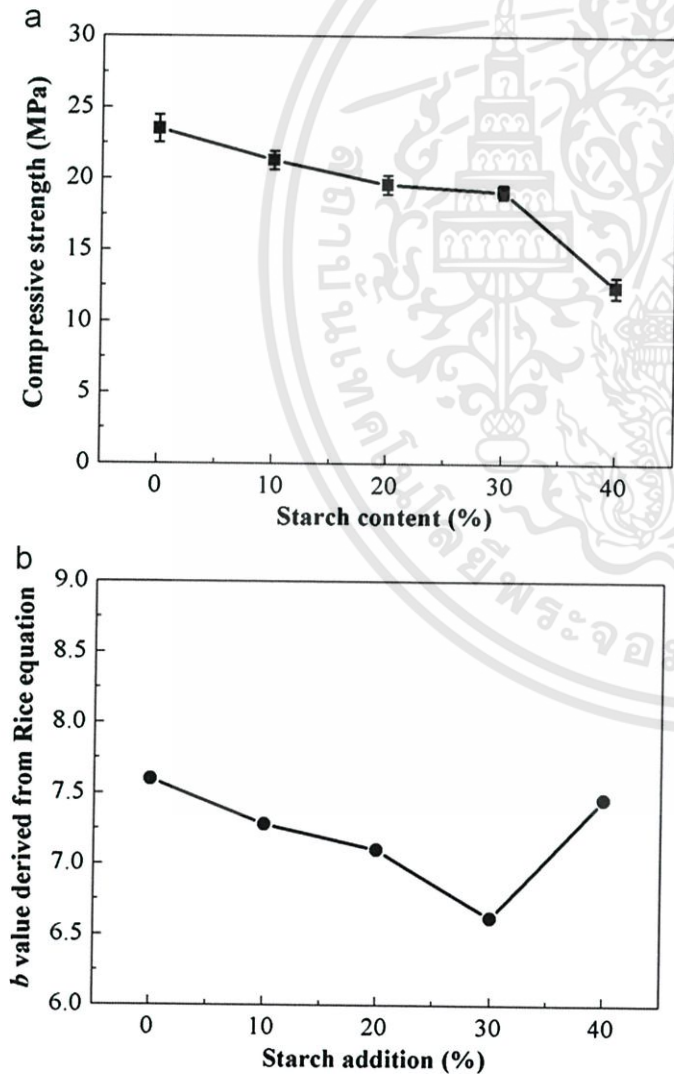


Fig. 7. Variation of compressive strength (a) and value of parameter b derived from the Rice equation (b) with different starch additions.

The value of the parameter b represents the susceptibility of strength on porosity, i.e. the larger b value, the more susceptibility of strength on porosity.

Attention has to be placed on the exponent parameter b because it indicates the susceptibility of strength on porosity. Fig. 7(b) shows the variation of the value of parameter b derived from the Rice equation (i.e. Eq. (4)). σ and P are the measured compressive strength and measured porosity of porous alumina ceramics. σ_0 is the compressive strength of dense alumina ceramics, which is taken as 4100 MPa for this Al_2O_3 material [26]. A slight decreasing trend of the value of parameter b with higher starch content was observed except for the sample added 40 vol% starch with an unexpected high value of parameter b , further verifying that similar grain interconnection is formed when the starch addition does not exceed 30 vol% while the skeleton becomes weak once the starch content reaches 40 vol%. The value of parameter b (6.6–7.6) calculated from Eq. (4) indicated a moderate porosity-dependent compressive strength of porous YSZ ceramics, by comparing to the corresponding values of some other porous ceramics (i.e. hydroxyapatite, $b=9.2$ – 10.8 [27]; YSZ, $b=7$ [24]; and mullite, $b=5.6$ – 6.2 [28]).

4. Conclusion

Porous alumina ceramics with ultra-high porosity were prepared through combining the gel-casting process with the pore-forming agent technique. It was found that the incorporation of starch increased the nominal solid loading in the suspension and subsequently promoted the particle packing efficiency. The porosity was raised with increasing starch content from 0 to 30 vol%, which caused the decrease in thermal conductivity, whereas the compressive strength was maintained at a relatively high value. The further higher starch addition (40 vol%), however, would deteriorate the performance of the alumina porous ceramics. It is believed that the appropriate starch (lower than 30 vol%), working as a pore-forming agent, suppresses the driving force of densification without affecting the connections of neighboring grains while excessive starch would lead to the collapse of the porous structure. This porous structure with ultra-high porosity is considered potentially useful in many applications such as heat-insulating structure, electrode in fuel cells and catalyst support.

Acknowledgments

The authors would like to thank the financial support from the National Natural Science Foundation of China (NSFC-Nos. 51172119 and 51102140).

Appendix A. Supporting information

Supplementary data associated with this article can be found in the online version at <http://dx.doi.org/10.1016/j.ceramint.2013.04.072>.

References

- [1] L.J. Gauckler, M.M. Waeber, C. Conti, M. Jacobduliere, Ceramic foam for molten-metal filtration, *Journal of Metals* 37 (1985) 47–50.
- [2] J. Coronas, J. Santamaría, Catalytic reactors based on porous ceramic membranes, *Catalysis Today* 51 (1999) 377–389.
- [3] R. Faure, F. Rossignol, T. Chartier, C. Bonhomme, A. Maître, G. Etchegoyen, P.D. Gallo, D. Gary, Alumina foam catalyst supports for industrial steam reforming processes, *Journal of the European Ceramic Society* 31 (2011) 303–312.
- [4] N.Q. Minh, Ceramic fuel cells, *Journal of the American Ceramic Society* 76 (1993) 563–588.
- [5] A.R. Studart, U.T. Gonzenbach, E. Tervoort, L.J. Gauckler, Processing routes to macroporous ceramics: a review, *Journal of the American Ceramic Society* 89 (2006) 1771–1789.
- [6] P. Sepulveda, Gelcasting foams for porous ceramics, *American Ceramic Society Bulletin* 76 (1997) 61–65.
- [7] J. Saggio-Woyansky, C.E. Scott, W.P. Minnear, Processing of porous ceramics, *American Ceramic Society Bulletin* 71 (1992) 1674–1682.
- [8] H.T. Wang, X.Q. Liu, G.Y. Meng, Porous α - Al_2O_3 Ceramics prepared by gelcasting, *Material Research Bulletin* 32 (1997) 1705–1712.
- [9] J.L. Yang, J.L. Yu, Y. Huang, Recent developments in gelcasting of ceramics, *Journal of the European Ceramic Society* 31 (2011) 2569–2591.
- [10] I.K. Jun, Y.H. Koh, J.H. Song, S.H. Lee, H.E. Kim, Improved compressive strength of reticulated porous zirconia using carbon coated polymeric sponge as novel template, *Materials Letters* 60 (2006) 2507–2510.
- [11] H.R. Ramay, M.Q. Zhang, Preparation of porous hydroxyapatite scaffolds by combination of the gel-casting and polymer sponge methods, *Biomaterials* 24 (2003) 3293–3302.
- [12] X.J. Mao, S.W. Wang, S.Z. Shimai, Porous ceramics with tri-modal pores prepared by foaming and starch consolidation, *Ceramics International* 34 (2008) 107–112.
- [13] E. Gregorová, W. Pabst, I. Boháčenko, Characterization of different starch types for their application in ceramic processing, *Journal of the European Ceramic Society* 26 (2006) 1301–1309.
- [14] E. Gregorová, W. Pabst, Porosity and pore size control in starch consolidation casting of oxide ceramics—achievements and problems, *Journal of the European Ceramic Society* 27 (2007) 669–672.
- [15] E. Gregorová, W. Pabst, Z. Zivcová, I. Sedlářová, S. Holfková, Porous alumina ceramics prepared with wheat flour, *Journal of the European Ceramic Society* 30 (2010) 2871–2880.
- [16] O. Lyckfeldt, J.M.F. Ferreira, Processing of porous ceramics by starch consolidation, *Journal of the European Ceramic Society* 18 (1998) 131–140.
- [17] E. Gregorová, W. Pabst, Process control and optimized preparation of porous alumina ceramics by starch consolidation casting, *Journal of the European Ceramic Society* 31 (2011) 2073–2081.
- [18] Z. Hashin, S. Shtrikman, A variational approach to the theory of the effective magnetic permeability of multiphase materials, *Journal of Applied Physics* 33 (1962) 3125–3131.
- [19] X.Q. Cao, R. Vasseh, D. Stoeber, Ceramic materials for thermal barrier coatings, *Journal of the European Ceramic Society* 24 (2004) 1–10.
- [20] W. Pabst, E. Gregorová, Effective thermal and thermoelastic properties of alumina, zirconia and alumina–zirconia composite ceramics, in: B.M. Caruta (Ed.), *New Developments in Materials Science Research*, Nova Science Publishers, New York, 2007, pp. 77–137.
- [21] K.C. James, J.L. Simon, J.T. David, C.C. Andrew, Thermal conductivity bounds for isotropic, porous materials, *International Journal of Heat and Mass Transfer* 48 (2005) 2150–2158.
- [22] B. Nait-Ali, K. Haberko, H. Vesteghem, J. Absi, D.S. Smith, Thermal conductivity of highly porous zirconia, *Journal of the European Ceramic Society* 26 (2006) 3567–3574.
- [23] R. Ryshkewitch, Compression strength of porous sintered alumina and zirconia, *Journal of the American Ceramic Society* 36 (1953) 65–68.
- [24] W. Duckworth, Discussion of Ryshkewitch paper by Winston Duckworth, *Journal of the American Ceramic Society* 36 (1953) 68.
- [25] R.W. Rice, Comparison of stress concentration versus minimum solid area based mechanical property-porosity relations, *Journal of Material Science* 28 (1993) 2187–2190.
- [26] C. Barleanu, Aspects concerning the ceramic surface accuracy in plane lapping, *Mechanical Engineering* 1 (1997) 433–438.
- [27] D.M. Liu, Influence of porosity and pore size on the compressive strength of porous hydroxyapatite ceramics, *Ceramics International* 23 (1997) 135–139.
- [28] A. Hattiangadi, A. Bandyopadhyay, Strength degradation of nonrandom porous ceramic structures under uniaxial compressive loading, *Journal of the American Ceramic Society* 83 (2000) 2730–2736.

Optimum sintering temperature for thermoelectric properties of low-cost $\text{CuAl}_{0.90}\text{Fe}_{0.10}\text{O}_2$ material

Vilailuck Siriwongrungsorn¹  · Aparporn Sakulalavek² · Rachsak Sakdanuphab¹

Received: 1 April 2016 / Accepted: 20 June 2016 / Published online: 27 June 2016
© Springer Science+Business Media New York 2016

Abstract Sintering temperature is a key parameter that affects thermoelectric properties. In this study, a suitable temperature to synthesize thermoelectric properties of low-cost delafossite $\text{CuAl}_{0.90}\text{Fe}_{0.10}\text{O}_2$ was investigated through the sintering of CuO , Al_2O_3 and Fe_2O_3 mixed powder at 1333, 1423 and 1473 K. The optimum sintering temperature is at 1333 K, where the single-phase CuAlO_2 and the highest dimensionless figure of merit of 0.014 at the measured temperature of 873 K were observed. CuAlO_2 with trace amounts of CuO , and CuAl_2O_4 and CuO were found at the sintering temperature of 1423 and 1473 K, respectively. The highest Seebeck coefficient and thermal conductivity was at the sintering temperature of 1473 K, with the maximum electrical conductivity and power factor at the measured temperature of 873 K of $5.7 \Omega^{-1} \text{cm}^{-1}$ and $9.81 \times 10^{-5} \text{Wm}^{-1} \text{K}^{-2}$, respectively.

1 Introduction

Thermoelectric materials with high thermal energy conversion efficiency are crucial for thermoelectric power generation, the refrigeration of electronic devices, combustion engines, concentrated solar radiation sources and furnaces. In general, the performance or properties of

thermoelectric materials depends on the temperature gradient (ΔT) and the figure of merit (Z) and is described by the dimensionless parameter (ZT) and power factor (PF) [1–8]. The PF is the relationship between the Seebeck coefficient and the electrical conductivity, which can be written as $PF = S^2\sigma$, where S is the Seebeck coefficient and σ is the electrical conductivity. When PF is divided by the thermal conductivity, k , the result is Z . The product of Z and absolute temperature (T) is ZT . High electrical conductivity, high Seebeck coefficient and low thermal conductivity result in high Z , which indicates good thermoelectric performance, as the Seebeck coefficient, electrical conductivity and thermal conductivity are interrelated [5–7]. The improvement of the thermoelectric performance requires the compromising of these thermoelectric properties. Yet according to the dimensionless parameter ZT , thermoelectric performance can also be improved by increasing the temperature gradients.

Due to poor chemical and physical stability under high temperature in air and a relatively high level of toxicity of thermoelectric materials in the chalcogenides group, thermoelectric oxide materials, including CuAlO_2 , have been investigated as optional thermoelectric materials [4–6, 9–15]. Although thermal and chemical stability at high temperature in air is high, with a low manufacturing cost, the thermoelectric performance is lower than that of semiconductor alloys [4–6, 8].

To date, delafossite CuAlO_2 has been studied by many researchers. Its thermoelectric properties were first studied in 2001 [16]. Conventional processes, such as solid-state reaction and a sintering process at temperatures in the range of 1323–1623 K, were applied to synthesize the delafossite structure of CuAlO_2 with a low cost [2, 5, 17–19]. An approach to increase thermoelectric

✉ Vilailuck Siriwongrungsorn
vilailuck.si@kmit.ac.th

¹ College of Advanced Manufacturing Innovation, King Mongkut's Institute of Technology Ladkrabang, Chalokkrung Road, Ladkrabang, Bangkok 10520, Thailand

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

properties using a conventional process is the substitution of Ca [2, 5], Fe [6, 18] and Ni [19] in Al-sites. Park et al. substituted 10 % of Al with Fe in the sintering of CuAlO_2 at 1473 K for 20 h. The highest PF for $\text{CuAl}_{0.90}\text{Fe}_{0.10}\text{O}_2$ of $1.1 \times 10^{-4} \text{ Wm}^{-1} \text{ K}^{-2}$ was observed at a measured temperature of 1140 K and a sintering temperature of 1473 K [6]. The sintering temperature plays a major role on the microstructure, such as phase, grain size and porosity, which affects the thermoelectric properties. Therefore, this study seeks an optimum temperature to synthesize good thermoelectric properties $\text{CuAl}_{0.90}\text{Fe}_{0.10}\text{O}_2$ using a low-cost sintering process.

2 Experimental

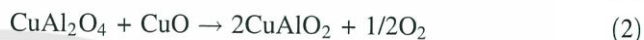
Delafossite CuAlO_2 with 10 % Fe substituted in Al-sites were prepared from a mixed powder of CuO (Sigma-Aldrich, 99.99 %), Al_2O_3 (Sigma-Aldrich, ≥ 98 %) and Fe_2O_3 (Sigma-Aldrich, 99.99 %) sintered at 1333, 1423 and 1473 K, respectively. The mixed powder was ground for 6 h using an alumina mortar. The ground samples, after phase transformation analysis, were pressed into a rectangular bar and sintered in air at various sintering temperatures for 12 h. After that, they were rapidly cooled to room temperature by quenching in air. The sintered samples were then ground, pressed and sintered again twice in order to obtain homogeneous samples and reduce the sintering time. The sintering temperatures were chosen according to the preliminary information of the phase transformation of CuO, Al_2O_3 and Fe_2O_3 mixed powder, using Differential Scanning Calorimetry/Thermogravimetric Analysis (DSC/TGA, Mettler Toledo) in air at the rate of 5 K per minute. The crystal structure, phase segregation and grain size of the sintered sample was analyzed by X-ray Diffraction (XRD) (D8 ADVANCE, Bruker) and Scanning Electron Microscope (SEM) (EVO MA10, Zeiss). The Seebeck coefficient and electrical conductivity were measured at the temperature from 300 to 873 K using the DC four-terminal method (ZEM-3, Ulvac-Riko, Inc.). Thermal conductivity was examined using the laser flash method (TC-7000, Ulvac-Riko, Inc.). The porosity of the sintered sample was quantified using the mercury intrusion porosimetry method (PoreMaster 33, Quantachrome).

3 Results and discussion

3.1 Delafossite structure of synthesized $\text{CuAl}_{0.90}\text{Fe}_{0.10}\text{O}_2$

The analysis of the weight change and suitable synthesis temperature of the delafossite structure of $\text{CuAl}_{0.90}\text{Fe}_{0.10}\text{O}_2$

using DSC/TGA is shown in Fig. 1. Three sintering temperatures of 1333, 1423 and 1473 K correspond to: at phase transition, after phase transition, and for comparison with other research. At the temperature of 1343 K, the weight loss is 3.19 %, whereas the endothermic reaction occurred between temperatures of 1333 and 1353 K. The temperature range of the endothermic reaction is close to to the study of Park et al. on the synthesis of $\text{CuAl}_{0.80}\text{Fe}_{0.20}\text{O}_2$ from CuO, Al_2O_3 and Fe_2O_3 at the temperature range of 1324–1359 K [6]. The weight loss and the endothermic reaction is due to the solid-state reactions of the mixture that formed CuAlO_2 as follows [1, 5–7, 20]:



In addition, the exothermic reaction was observed to occur in the temperature range of 1353–1373 K. Further analysis using XRD was conducted to understand this exothermic reaction.

XRD patterns of the sintered powder mixture of CuO, Al_2O_3 and Fe_2O_3 at 1333, 1423 and 1473 K is shown in Fig. 2. At 1333 K, only the delafossite structure CuAlO_2 , according to the matches with those in the JCPDF 75-2539 standard, was observed. At 1423 K, CuAlO_2 was detected with trace amounts of CuO and at 1473 K, CuAlO_2 , CuAl_2O_4 and CuO were found. Reaction products at the sintering temperature of 1473 K complied with the study of Park et al. and Liou et al. [3, 6]. Please be advised that the minor shift of CuAlO_2 peaks from the standard is caused by the ionic radius difference between Al^{3+} and Fe^{3+} , which are 0.53 and 0.65 Å [21], respectively. The ionic radius of Fe^{3+} is larger than Al^{3+} ; hence the XRD pattern of CuAlO_2 peaks shifted slightly to the left, toward lower 2θ .

According to the analysis from both the DSC/TGA and the XRD patterns, it could be implied that the exothermic reaction is due to the change in delafossite CuAlO_2 to CuO

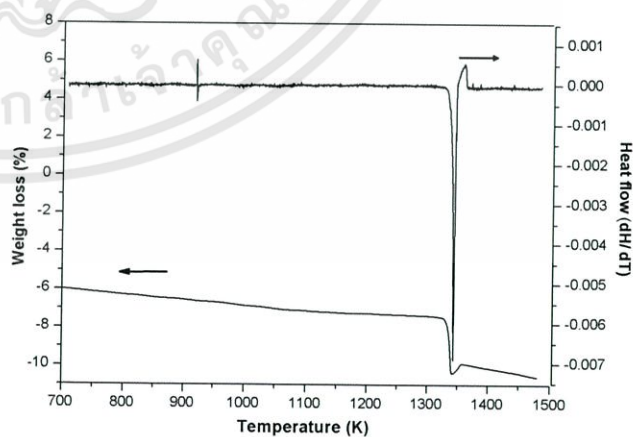


Fig. 1 DSC/TGA measurement of CuO, Al_2O_3 and Fe_2O_3 mixed powder

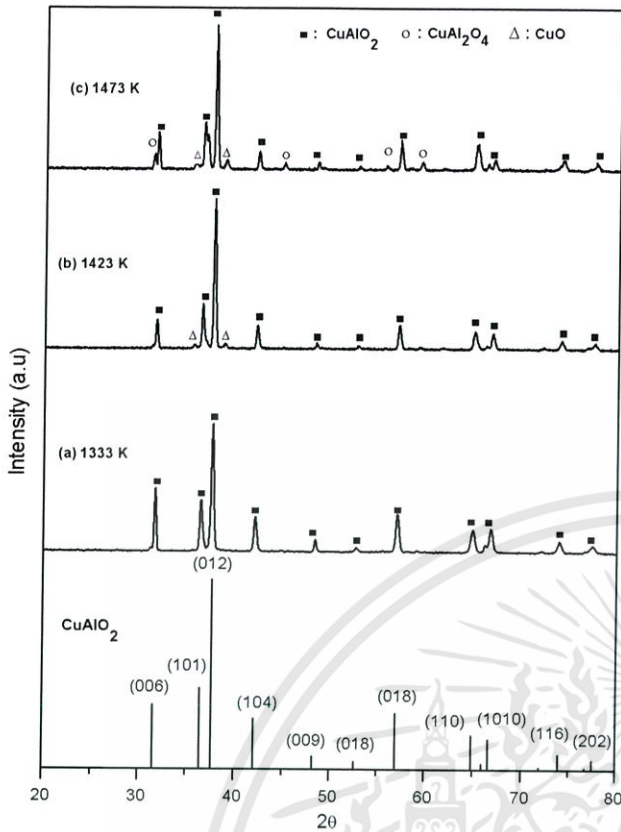
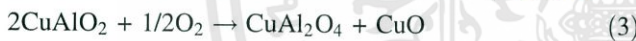


Fig. 2 XRD patterns of the sintered CuO, Al₂O₃ and Fe₂O₃ mixed powder at **a** 1333 K, **b** 1423 K, and **c** 1473 K

and CuAl₂O₄. This change of delafossite CuAlO₂ is the reversed solid-state reaction as written in Eq. (2) [22].



Single phase CuAlO₂ will occur when the sintering temperature is lower than 1353 K. In this study the sintering temperatures where an exothermic reaction occurred are at 1423 and 1473 K yet they depend on the influence of the sintering temperature on the microstructure and thermoelectric properties of sintered CuAl_{0.90}Fe_{0.10}O₂.

3.2 Effects of sintering temperature on grain size and porosity

The SEM images shown the grain size of synthesized CuAl_{0.90}Fe_{0.10}O₂ at various sintering temperatures is illustrated in Fig. 3. The grain size and porosity as a percentage of sintered CuAl_{0.90}Fe_{0.10}O₂ at 1333, 1423 and 1437 K are summarized in Table 1. It can be seen that the grain size increased with the sintering temperature, which agrees with the study of Ashlyn Kirupa et al. [23]. As the grain size increased, the density of the samples increased; hence the porosity decreased. This is because most pores were located at the grain boundaries [1].

3.3 Thermoelectric properties of synthesized CuAl_{0.90}Fe_{0.10}O₂

Considering the Seebeck coefficient of sintered CuAl_{0.90}Fe_{0.10}O₂ samples at 1333, 1423 and 1473 K as shown in Fig. 4a, the Seebeck coefficient of sintered CuAl_{0.90}Fe_{0.10}O₂ as a function of measured temperature decreased from room temperature up to 475 K then started to increase at 873 K. The decrease of the Seebeck coefficient is due to the increase of carrier density while the increase of the Seebeck coefficient is because of the decrease in density of the carrier [1]. The decrease of carrier density is caused by the collision between the carrier and the dopant atom at a higher temperature, in this case at more than 873 K. The changes in the Seebeck coefficient as a function of measured temperature are in accordance with conventional semiconductor theory [24] and the change in the Seebeck coefficient is a function of carrier concentration and scattering factor as reported by Park et al. as follows [1]:

$$S \approx r - \ln n_c \quad (4)$$

where r is the scattering factor and n_c is the carrier concentration.

The Seebeck coefficient as a function of sintering temperature was found to increase with the sintering temperature. The increase in the Seebeck coefficient is due to the insulating properties of CuO and spinel CuAl₂O₄, which are well-known insulators. The CuO phase lowers the carrier concentration by hindering the transportation of the carrier [25, 26]; hence the Seebeck coefficient is higher, as shown in Eq. (4).

The change in the Seebeck coefficient with the sintering temperature does not affect the pore phase or bulk density. The effective medium theory (EMT) can quantitatively explain the effect of pore phase on the Seebeck coefficient in terms of thermal and electrical conductivities. This EMT of the Seebeck coefficient of a two-phase composite system for the porous Bi₂Te₃ bulk has been recently described by Zhao et al. as follows [27]:

$$S = \frac{6k \langle S_i D_i \rangle}{1 - 3 \langle k_i D_i \rangle} \quad (5)$$

$$\text{with } D_i = \frac{\sigma_i}{(k_i + 2k)(\sigma_i + 2\sigma)}$$

The effective thermal and electrical conductivities of the two-phase composite system can be estimated by the EMT as $\langle \frac{k_i - k}{k_i + 2k} \rangle = 0$ and $\langle \frac{\sigma_i - \sigma}{\sigma_i + 2\sigma} \rangle = 0$, where the subscript i and $\langle \rangle$ denote the i th phase and volume average of the property parameters, respectively. Both the thermal and electrical conductivities of the pore phase are considered to be zero. Therefore, it could be implied from Eq. (5) that the pore phase has little or no influence on the Seebeck coefficient compared with the carrier density.

Fig. 3 SEM images of CuAl_{0.90}Fe_{0.10}O₂ samples sintered at **a** 1333 K, **b** 1423 K and **c** 1473 K

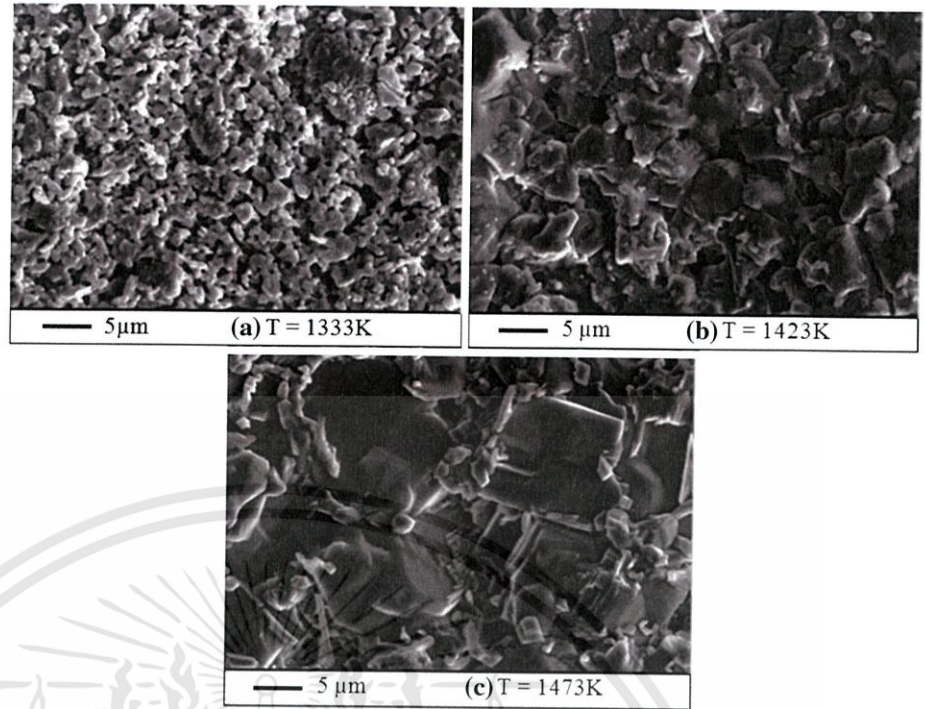


Table 1 Grain size and percent porosity of CuAl_{0.90}Fe_{0.10}O₂ samples sintered at 1333, 1423 and 1473 K

Sintering temperature (K)	Grain size (μm)	Porosity (%)
1333	1–2	12.41
1423	4–5	9.53
1473	More than 5	2.14

The electrical conductivity of the CuAl_{0.90}Fe_{0.10}O₂ samples sintered at various temperatures—1333, 1423 and 1473 K—is as shown in Fig. 4b. The electrical conductivity tended to increase from the measured temperature at room temperature to 873 K, which is a characteristic of the semiconductor [7]. The relationship between the electrical conductivity, carrier density and carrier mobility can be written as in Eq. (6) below.

$$\sigma = nq\mu \tag{6}$$

where n is the carrier density, q is the electric charge (C) and μ is the carrier mobility (cm² V⁻¹ s⁻¹).

Electrical conductivity is influenced by grain size and porosity, as this affects the carrier mobility [28]. The larger the grain size, the greater the electrical conductivity. The largest grain size was at 1473 K; hence the electrical conductivity at 1473 K was the highest of the three sintering temperatures. The electrical conductivity reached the maximum of 5.70 Ω⁻¹ cm⁻¹ at the maximum

measured temperature range of 873 K. Porosity varies inversely with grain size. The high porosity at the sintering temperature of 1333 K, compared to the other two sintering temperatures, caused a significant decrease in electrical conductivity and also thermal conductivity [21], as can be seen from Fig. 4b.

In general, charge carriers must be excited from bound charges to free charges followed by the mobility mechanism in order to generate electronic transport in thermoelectric materials. The variation of electrical conductivity with the sintering temperature can then be explained through the overall activation energy for conduction (E_{σ}), which is equal to the summation of activation energy for carrier mobility (E_{μ}) and activation energy for the production of free carriers (E_S) [29, 30]. The relationship of these activation energies can be written as in Eq. (7), as follows:

$$E_{\sigma} = E_{\mu} + E_S \tag{7}$$

E_S , E_{σ} and E_{μ} can be obtained from various relationships summarized as follows: The relationship of the Seebeck coefficient for a semiconductor is written as Eq. (8).

$$S = \frac{k_B}{e} \left[\frac{E_F - E_V}{k_B T} \right] \tag{8}$$

where k_B is Boltzmann’s constant, e is the electronic charge constant, E_F is the energy at Fermi level, E_V is the energy of the valance-band edge and T is the absolute temperature. E_S is defined as the difference between E_F and E_V ,

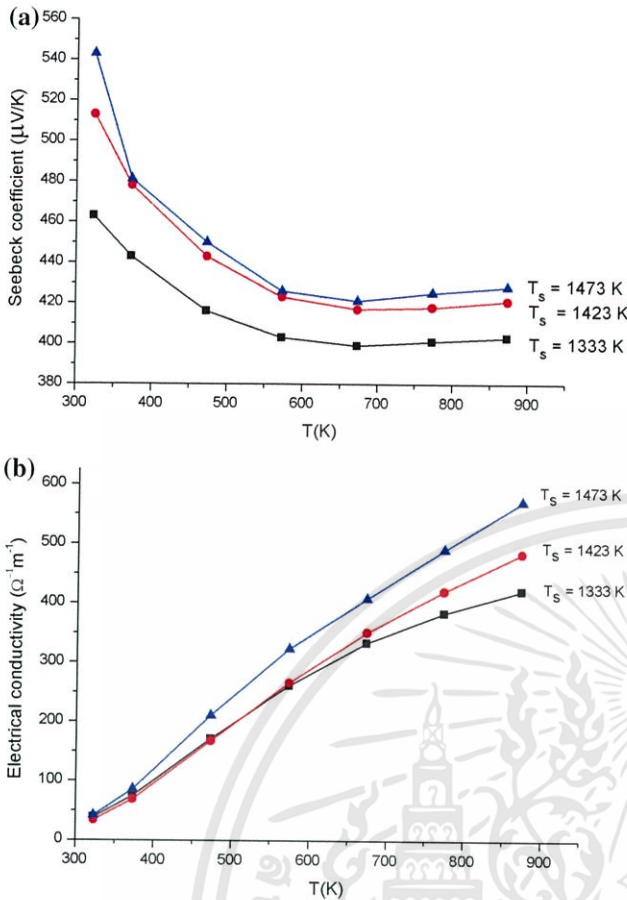


Fig. 4 **a** Seebeck coefficient of CuAl_{0.90}Fe_{0.10}O₂ samples sintered at various temperatures—1333, 1423 and 1473 K, **b** Electrical conductivity of CuAl_{0.90}Fe_{0.10}O₂ samples sintered at various temperatures—1333, 1423 and 1473 K

$E_S = E_F - E_V$. Therefore, Eq. (8) can be written as in Eq. (9) below.

$$S = \frac{k_B}{e} \left[\frac{E_S}{k_B T} \right] \tag{9}$$

E_S for one electronic charge constant is the slope of the plot of the Seebeck coefficient as a function of $1000/T$ as shown in Fig. 5a. The E_S is depending on the sintering temperature, which implies that free charge carriers are easier to ionize for the conduction mechanism at a lower sintering temperature, in this case at 1333 K.

Electrical conductivity, which is known to be as Eq. (10)

$$\sigma = \sigma_0 \exp\left(\frac{-E_\sigma}{k_B T}\right) \tag{10}$$

with the Arrhenius plot, E_σ can be determined as the slope of the $\ln\sigma$ and $1000/T$ as shown in Fig. 5b. The activation energy for conduction at the three sintering temperatures is in the same range, with an average of 109.43 meV.

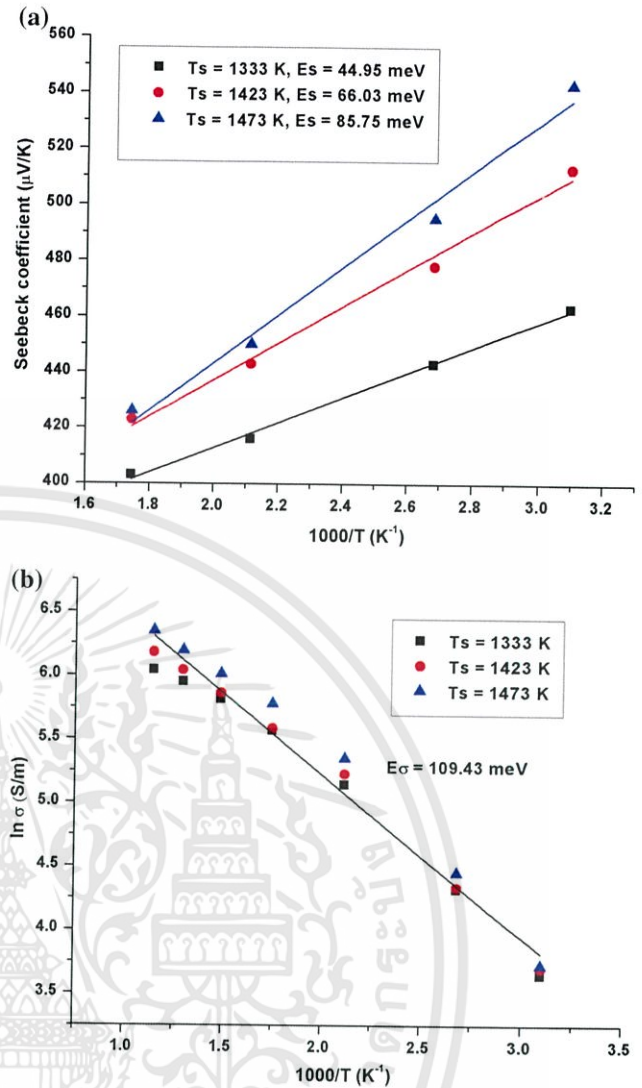


Fig. 5 **a** Activation energy for the production of free carriers (E_S) at various sintering temperatures of 1333, 1423 and 1473 K, **b** Activation energy for conduction (E_σ), at various sintering temperatures of 1333, 1423 and 1473 K, shows the average E_σ of 109.43 meV

According to Eq. (7), E_μ can be calculated using the known E_S and E_σ estimated from the slopes of the Seebeck coefficient and $\ln\sigma$ versus $1000/T$. The relationship between E_μ and μ can be written as in Eq. (11) as follows [29, 30]:

$$\mu = A \exp\left(\frac{-E_\mu}{k_B T}\right) \tag{11}$$

where A is a constant.

It can be implied that E_μ is mainly influenced by E_S , rather than E_σ . E_μ tended to decrease with increasing sintering temperatures in the range studied. As E_μ decreased, carrier mobility, μ , increased; hence the electrical

conductivity increased with the measured and sintering temperatures, and grain size in the range studied.

When considering the Seebeck coefficient together with electrical conductivity in terms of the power factor of the $\text{CuAl}_{0.90}\text{Fe}_{0.10}\text{O}_2$ samples sintered at various temperatures as shown in Fig. 6, the power factor increased as the sintering temperature increased. The highest power factor of $9.81 \times 10^{-5} \text{ W m}^{-1} \text{ K}^{-2}$ at a measured temperature of 873 K is obtained from the synthesis at the sintering temperature of 1473 K. This is the highest power factor when compared with the power factor estimated at a similar measured temperature of 873 K at the same sintering temperature of 1473 K from the previous study of Park et al. which is approximately $7.9 \times 10^{-5} \text{ W m}^{-1} \text{ K}^{-2}$ [6].

To investigate the dimensionless figure of merit, the thermal conductivity of the $\text{CuAl}_{0.90}\text{Fe}_{0.10}\text{O}_2$ samples sintered at various temperatures 1333, 1423 and 1473 K was measured. In general, thermal conductivity occurs from the movement of phonons and electrons according to the $k = k_1 + k_e$, where $k_e = L_0 T \sigma$, where L_0 is the Lorenz factor ($2.45 \times 10^{-8} \text{ W}\Omega\text{K}^{-2}$) according to the Wiedemann-Franz law [7, 31]. When measuring thermal conductivity from room temperature to 873 K, the thermal conductivity from electrons is very low compared to the thermal conductivity from phonons as illustrated in Fig. 7a. Therefore thermal conductivity is mainly influenced by phonons. As the measured temperature increased, thermal conductivity decreased, due to the scattering of phonons [24].

The contribution of phonons to thermal conductivity can be explained through the relationship of Umklapp phonons, thermal conductivity and measured temperature as written in Eq. (12) as follows [32]:

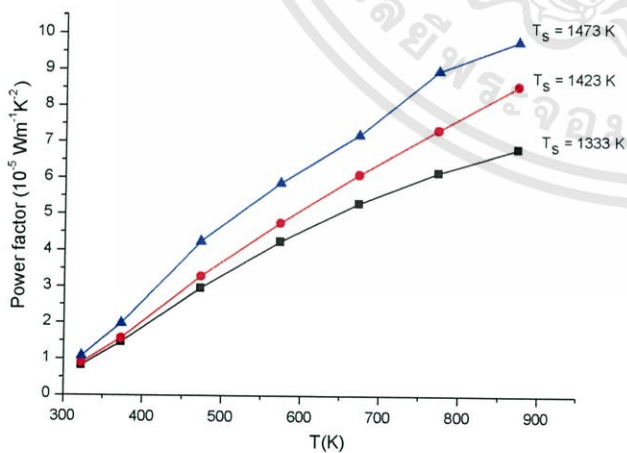


Fig. 6 Power factor of $\text{CuAl}_{0.90}\text{Fe}_{0.10}\text{O}_2$ samples sintered at various temperatures—1333, 1423 and 1473 K

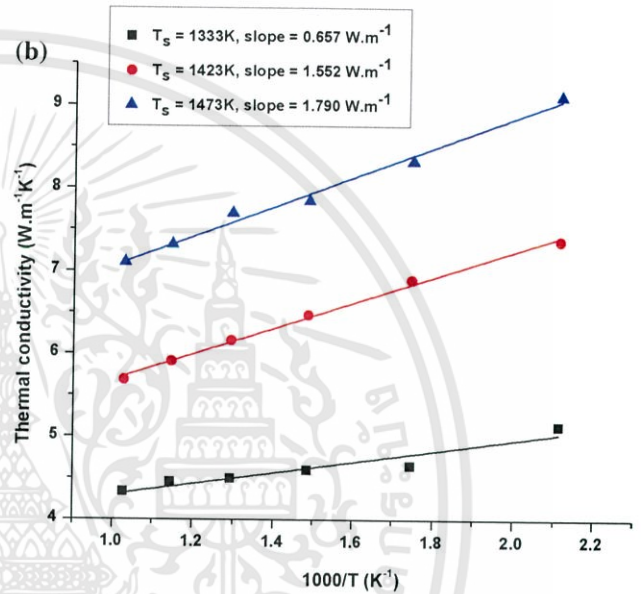
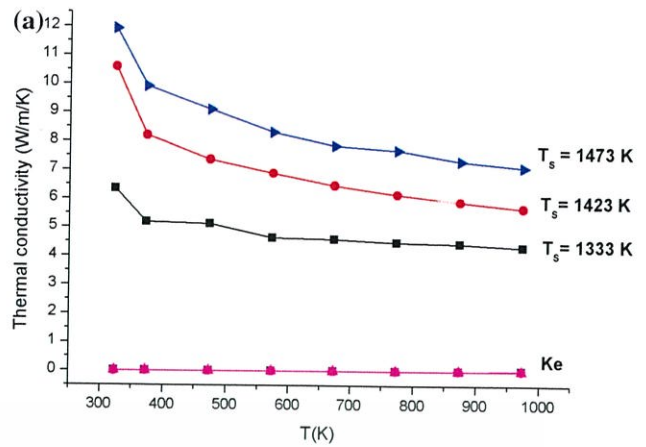


Fig. 7 a Thermal conductivity from phonons and electrons of $\text{CuAl}_{0.90}\text{Fe}_{0.10}\text{O}_2$ samples sintered at various temperatures—1333, 1423 and 1473 K, b Linear relationship of thermal conductivity versus $1000/T$ at the sintering temperature of 1333, 1423 and 1473 K

$$k_U = \delta \left[(T_m)^{3/2} M^{(-7/6)} \rho^{2/3} \right] T_o^{(-1)} \tag{12}$$

where k_U is the Umklapp phonon, δ is the proportionality constant, T_m is the melting temperature, M is the average atomic mass, ρ is the density and T_o is the measured temperature. The Umklapp phonon is inversely proportional to the measured temperature. When plotting thermal conductivity versus $1000/T$, as shown in Fig. 7b, a linear relationship is observed. This implies that thermal conductivity is influenced by the movement of phonons. In addition, the declination of the slope of the plot is relative to the density in the sample, as written in Eq. (12). The slope of thermal conductivity versus $1000/T$ tends to increase with the sintering temperature; hence increasing the density of the synthesized $\text{CuAl}_{0.90}\text{Fe}_{0.10}\text{O}_2$ relative to the sintering temperature. This tendency of density agrees

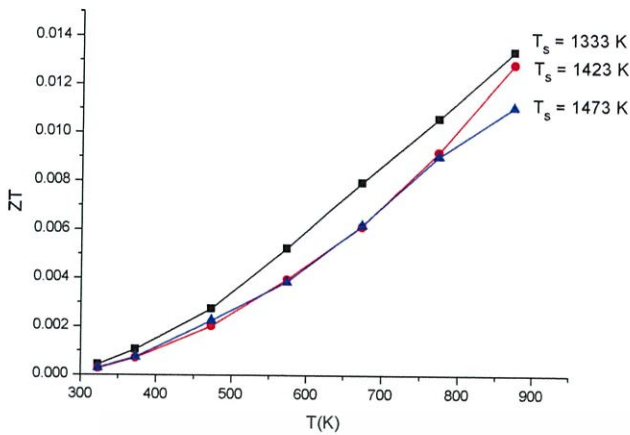


Fig. 8 Dimensionless figure of merit (ZT) of $\text{CuAl}_{0.90}\text{Fe}_{0.10}\text{O}_2$ samples sintered at various temperatures—1333, 1423 and 1473 K

with the study of Park et al. that the density of sintered CuAlO_2 at 1473 K is higher than that sintered at 1433 K [1].

Porosity, which is a function of sintering temperature, also contributes to thermal conductivity. The relationship of thermal conductivity with porosity can be written as in Eq. (13) below [33]:

$$k = k_0(1 - P) \quad (13)$$

where k_0 is the thermal conductivity at the theoretical density and P is the porosity. The porosity varies inversely with the sintering temperature. Therefore at a higher sintering temperature, thermal conductivity is higher than at a lower sintering temperature. In this study, the sintered sample at 1473 K is observed to have higher thermal conductivity than those at 1423 and 1333 K.

The highest dimensionless figure of merit of 0.014 is at 1333 K, while the lowest dimensionless figure of merit of 0.011 is at 1473 K, as shown in Fig. 8. The dimensionless figure of merit is the multiplication of the figure of merit by the absolute temperature and varies directly with its power factor and inversely with thermal conductivity. Although the highest power factor is at 1473 K, thermal conductivity is also the highest at 1473 K at the measured temperature of 873 K. Consequently, the calculated dimensionless figure of merit increases with decreased sintering temperature. Therefore the optimum synthesized temperature for $\text{CuAl}_{0.90}\text{Fe}_{0.10}\text{O}_2$ according to this study is 1333 K.

4 Conclusion

An optimum sintering temperature for delafossite $\text{CuAl}_{0.90}\text{Fe}_{0.10}\text{O}_2$ with good thermoelectric properties at low cost turned out to be 1333 K. Three sintering temperatures of 1333, 1423 and 1473 K were chosen according

to the DSC/TGA analysis. The endothermic reaction occurred due to the solid-state reaction that formed CuAlO_2 . The exothermic reaction, which is the reversed solid-state reaction that was observed, changed the delafossite CuAlO_2 to CuO and CuAl_2O_4 . The grain size of sintered $\text{CuAl}_{0.90}\text{Fe}_{0.10}\text{O}_2$ increased while the porosity decreased with the sintering temperature. Thermal conductivity reached its maximum at the sintering temperature of 1473 K and measured temperature of 873 K, as the porosity is the lowest for the sintering temperatures in the range studied. The Seebeck coefficient was found to increase as the sintering temperature increased. The Seebeck coefficient increased with the sintering temperature because of the insulating properties of CuO and spinel CuAl_2O_4 from an exothermic reaction at higher sintering temperatures in the range studied. Electrical conductivity and power factors reached the maximum of $5.7 \Omega^{-1} \text{cm}^{-1}$ and $9.81 \times 10^{-5} \text{Wm}^{-1} \text{K}^{-2}$, respectively, at the sintering temperature of 1473 K and the measured temperature of 873 K. The highest dimensionless figure of merit was estimated to be 0.014 at 1333 K.

Acknowledgments The authors gratefully acknowledge financial support from the Faculty of Science, King Mongkut's Institute of Technology Ladkrabang. We also appreciate the access to SEM imaging at the College of Advanced Manufacturing Innovation, King Mongkut's Institute of Technology Ladkrabang and the DC four-terminal method at the Faculty of Science and Technology, Rajamangala University of Technology Suvarnabhumi.

References

1. K. Park, K.Y. Ko, W.-S. Seo, J. Eur. Ceram. Soc. **25**, 2219 (2005)
2. Y.-C. Liou, U.-R. Lee, J. Alloy. Compd. **467**, 496 (2009)
3. Y.-C. Liou, L.-S. Chang, Y.-M. Lu, H.-C. Tsai, U.-R. Lee, Ceram. Int. **38**, 3619 (2012)
4. K. Park, K.Y. Ko, J.K. Seong, S. Nahm, J. Eur. Ceram. Soc. **27**, 3735 (2007)
5. K. Park, K.Y. Ko, W.-S. Seo, Mater. Sci. Eng. B **129**, 1 (2006)
6. K. Park, K.Y. Ko, H.-C. Kwon, S. Nahm, J. Alloy. Compd. **437**, 1 (2007)
7. S. Yanagiya, N. van Nong, J. Xu, N. Pryds, Materials **3**, 318 (2010)
8. T. Stöcker, J. Exner, M. Schubert, M. Streibl, R. Moos, Materials **9**, 227 (2016)
9. I. Terasaki, Y. Sasago, K. Uchinokura, Phys. Rev. B **56**, R12685 (1997)
10. A.C. Masset, C. Michel, A. Maignan, M. Hervieu, O. Toulemonde, F. Studer, B. Raveau, J. Hejtmanek, Phys. Rev. B **62**, 166 (2000)
11. M. Ohtaki, T. Tsubota, K. Eguchi, H. Arai, J. Appl. Phys. **79**, 1816 (1996)
12. S. Ohta, H. Ohta, K. Koumoto, J. Ceram. Soc. Jpn. **114**, 102 (2006)
13. I. Terasaki, Phys. B **328**, 63 (2003)
14. K. Fujita, T. Mochida, K. Nakamura, J. Appl. Phys. **40**, 4644 (2001)
15. Y. Ando, N. Miyamoto, K. Segawa, T. Kawata, I. Terasaki, Phys. Rev. B **60**, 10580 (1999)

16. K. Koumoto, H. Koduka, W.-S. Seo, J. Mater. Chem. **11**, 251 (2001)
17. K. Park, K.Y. Ko, W.-S. Seo, J. Eur. Ceram. Soc. **25**, 2219 (2005)
18. Y.-C. Liou, L.-S. Chang, Y.-M. Lu, H.-C. Tsai, U.-R. Lee, Ceram. Int. **38**, 3619 (2012)
19. N. Wongcharoen, T. Gaewdang, Phys. Procedia **2**, 101 (2009)
20. K. Tonooka, K. Shimokawa, O. Nishimura, Thin Solid Films **441**, 129 (2002)
21. W.D. Kingery, H.K. Bowen, D.R. Uhlmann, *Introduction to Ceramics*, 2nd edn. (John Wiley & Sons, New York, 1976), p. 519
22. Y. Lu, T. Nozue, N. Feng, K. Sagara, H. Yoshida, Y. Jin, J. Alloy. Compd. **650**, 558 (2015)
23. E.A. Kirupa, A.M.E. Raj, C. Ravidhas, J. Mater. Sci. Mater. Electron. (2016). doi:10.1007/s10854-016-4930-6
24. X. Zhang, H. Hao, Q. He, X. Hu, Phys. B **394**, 118 (2007)
25. H.F. Jiang, H.C. Lei, X.B. Zhu, G. Li, Z.R. Yang, W.H. Song, J.M. Dai, Y.P. Sun, Y.K. Fu, J. Alloys Compd. **487**, 404 (2009)
26. S.-J. Liu, H. Wang, J.-W. Xu, M.-F. Ren, L. Yang, J.-H. Ju, J. Mater. Sci. Mater. Electron **22**, 666 (2011)
27. L.D. Zhao, B.-P. Zhang, W.S. Liu, H.L. Zhang, J.-F. Li, J. Alloys Compd. **467**, 91 (2009)
28. H.J. Goldsmid, Materials **2**, 903 (2009)
29. C. Ruttanapun, A. Wichainchai, W. Prachamon, A. Yangthaisong, A. Charoenphakdee, T. Seetawan, J. Alloys Compd. **509**, 4588 (2011)
30. P.A. Cox, *Transition Metal Oxides An introduction to their Electronic Structure and Properties* (Oxford University Press, Oxford, 1992), pp. 163–165
31. A.F. Ioffe, *Semiconductor Thermoelements and Thermoelectric Cooling* (Infosearch Limited, London, 1957)
32. N. Schwartz, W. Tantraporn, W.J. van der Grinten, *Advanced Energy Conversion* (Pergamon Press, Great Britain, 1963)
33. T. Nozaki, K. Hayashi, T. Kajitani, J. Electron. Mater. **39**, 1798 (2010)

