

การศึกษาและสังเคราะห์สารประกอบ  $\text{Ca}_{12}\text{Al}_{14}\text{O}_{33}$  เจือด้วย  
 $\text{AlF}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{CaC}_2$  และ  $\text{Ca}_3\text{N}_2$   
STUDY AND FABRICATION  $\text{AlF}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{CaC}_2$  AND  
 $\text{Ca}_3\text{N}_2$  DOPED BY  $\text{Ca}_{12}\text{Al}_{14}\text{O}_{33}$



โครงการพิเศษนี้เป็นส่วนหนึ่งของการศึกษาตามหลักสูตร  
ปริญญาวิทยาศาสตรบัณฑิต (ฟิสิกส์ประยุกต์)  
ภาควิชาฟิสิกส์ คณะวิทยาศาสตร์  
สถาบันเทคโนโลยีพระจอมเกล้าเจ้าคุณทหารลาดกระบัง  
ปีการศึกษา 2558

การศึกษาและสังเคราะห์สารประกอบ  $\text{Ca}_{12}\text{Al}_{14}\text{O}_{33}$  เจือด้วย  
 $\text{AlF}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{CaC}_2$  และ  $\text{Ca}_3\text{N}_2$   
STUDY AND FABRICATION  $\text{AlF}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{CaC}_2$  AND  
 $\text{Ca}_3\text{N}_2$  DOPED BY  $\text{Ca}_{12}\text{Al}_{14}\text{O}_{33}$



T149427



สิทธิชัย ชัยถาวรทรัพย์  
สิริ รัชตารมย์  
อรสุชา ลาวณิชย์วงศ์วัฒน์

b. 12884339  
i.

เลขหมู่.....  
เลขทะเบียน 149427  
วันเดือนปี... 8 อ.พ. 2561

โครงการพิเศษนี้เป็นส่วนหนึ่งของการศึกษาตาม  
หลักสูตรปริญญาวิทยาศาสตรบัณฑิต(ฟิสิกส์ประยุกต์)  
ภาควิชาฟิสิกส์ คณะวิทยาศาสตร์

สถาบันเทคโนโลยีพระจอมเกล้าเจ้าคุณทหารลาดกระบัง

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น, ไม่อนุญาตให้นำไปเผยแพร่โดยไม่ได้รับอนุญาต  
ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้  
ปี 2558

STUDY AND FABRICATION  $\text{AlF}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{CaC}_2$  AND  $\text{Ca}_3\text{N}_2$   
DOPED BY  $\text{Ca}_{12}\text{Al}_{14}\text{O}_{33}$



A SPECIAL PROJECT SUBMITTED IN  
PARTIAL FULFILLMENT OF THE REQUIREMENT FOR  
THE DEGREE OF BACHELOR OF SCIENCE (APPLIED PHYSICS)  
DEPARTMENT OF PHYSICS, FACULTY OF SCIENCE

KING MONGKUT'S INSTITUTE OF TECHNOLOGY LADKRABANG

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น เมื่อผู้ใช้ได้เห็นใบเซิปรหัสขึ้นที่หน้าการค้ำ  
ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงชื่อของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

ACADEMIC YEAR 2015

หัวข้อโครงการพิเศษ

การศึกษาและสังเคราะห์สารประกอบ  $Ca_{12}Al_{14}O_{33}$  เจือด้วย  $AlF_3 \cdot 3H_2O$ ,  $CaC_2$  และ  $Ca_3N_2$   
Study and Fabrication  $AlF_3 \cdot 3H_2O$ ,  $CaC_2$  and  $Ca_3N_2$   
Doped by  $Ca_{12}Al_{14}O_{33}$

ชื่อนักศึกษา

นายสิทธิชัย ชัยถาวรทรัพย์ รหัสนักศึกษา 55051639  
นางสาวสิริ รัชตารมย์ รหัสนักศึกษา 55051641  
นางสาวอรุษา ลาวัลย์วงศ์วนิช รหัสนักศึกษา 55051673

ปริญญา

วิทยาศาสตร์บัณฑิต(ฟิสิกส์ประยุกต์)

ภาควิชา

ฟิสิกส์

ปีการศึกษา

2558

อาจารย์ที่ปรึกษา

ผศ.ดร.เชรชฐา รัตนพันธ์

คณะวิทยาศาสตร์ สถาบันเทคโนโลยีพระจอมเกล้าเจ้าคุณทหารลาดกระบัง อนุมัติให้  
โครงการพิเศษนี้เป็นส่วนหนึ่งของการศึกษาตามหลักสูตรปริญญาวิทยาศาสตรบัณฑิต (ฟิสิกส์ประยุกต์)  
ประจำปีการศึกษา 2558

คณะกรรมการสอบ	ลายมือชื่อ
ดร.วิฑูรย์ ยินดีสุข ประธานกรรมการ	
อ.ธรรมรัตน์ แต่งตั้ง กรรมการ	
อ.ภูมินทร์ จินดาจิธาวัฒน์ กรรมการ	
ผศ.ดร.เชรชฐา รัตนพันธ์ กรรมการและอาจารย์ที่ปรึกษา	

หัวข้อโครงการพิเศษ	การศึกษาและสังเคราะห์สารประกอบ $\text{Ca}_{12}\text{Al}_{14}\text{O}_{33}$ เจือด้วย $\text{AlF}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ , $\text{CaC}_2$ และ $\text{Ca}_3\text{N}_2$	
ชื่อนักศึกษา	นายสิทธิชัย ชัยถาวรทรัพย์	รหัสนักศึกษา 55051639
	นางสาวสิริ รัชตารมย์	รหัสนักศึกษา 55051641
	นางสาวอรุษา ลาวัณย์วงศ์วนิช	รหัสนักศึกษา 55051673
ปริญญา	วิทยาศาสตร์บัณฑิต(ฟิสิกส์ประยุกต์)	
ภาควิชา	ฟิสิกส์	
คณะ	วิทยาศาสตร์	
มหาวิทยาลัย	สถาบันเทคโนโลยีพระจอมเกล้าเจ้าคุณทหารลาดกระบัง(สจล.)	
ปีการศึกษา	2558	
อาจารย์ที่ปรึกษา	ผศ.ดร.เชษฐา รัตนพันธ์	

### บทคัดย่อ

ในการศึกษานี้ได้ทำการสังเคราะห์สารประกอบ  $\text{Ca}_{12}\text{Al}_{14}\text{O}_{33}$  และเจือด้วย  $\text{AlF}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{CaC}_2$  และ  $\text{Ca}_3\text{N}_2$  ในสารประกอบ  $\text{Ca}_{12}\text{Al}_{14}\text{O}_{33}$  เพื่อศึกษาสมบัติของเทอร์โมอิเล็กทริกในการสังเคราะห์สารประกอบใช้วิธีของปฏิกิริยาสถานะของแข็ง โดยใช้  $\text{AlF}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  เจือในสารประกอบด้วยปริมาณ  $x = 0.14, 0.7$  และ  $1.4$   $\text{CaC}_2$  เจือในสารประกอบด้วยปริมาณ  $x = 0.12, 0.6$  และ  $1.2$  และ  $\text{Ca}_3\text{N}_2$  เจือในสารประกอบด้วยปริมาณ  $x = 0.04, 0.2$  และ  $0.4$  ในการตรวจสอบเอกลักษณ์ของสารประกอบได้ใช้วิธี XRD, SEM, FT-IR, UV/VIS, Raman และสมบัติการเป็นวัสดุเทอร์โมอิเล็กทริกสูงกว่าค่า Seebeck coefficient ผลจาก XRD ยืนยันว่าสามารถสังเคราะห์ สารประกอบ  $\text{Ca}_{12}\text{Al}_{14}\text{O}_{33}$  ได้จริง และยืนยันว่าการโด๊ปด้วย  $\text{AlF}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{CaC}_2$  และ  $\text{Ca}_3\text{N}_2$  ลงในสารประกอบสามารถเกิดเฟสของ  $\text{Ca}_{12}\text{Al}_{14}\text{O}_{33}$  ได้ โดยเทียบกับพีคมาตรฐานของ JCPDS No.48-1882 สำหรับการโด๊ปด้วย  $\text{AlF}_3$  ที่  $x=0.7$  ผล XRD แสดงการมีพบเฟสของ  $\text{CaO}$  และ  $\text{CaCO}_3$  เจือปนและที่  $x = 1.4$  พบเฟสของ  $\text{CaAl}_4\text{O}_7$  และ  $\text{CaAl}_2\text{O}_4$  เจือปน ส่วนการโด๊ปด้วย  $\text{CaC}_2$  และ  $\text{Ca}_3\text{N}_2$  ไม่พบเฟสแปลกปลอม ส่วนผลจาก SEM สารประกอบ  $\text{Ca}_{12}\text{Al}_{14}\text{O}_{33}$  และที่เจือด้วยเจือ  $\text{AlF}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{CaC}_2$  และ  $\text{Ca}_3\text{N}_2$  พบลักษณะโครงสร้างทางกายภาพมีความเป็นรูพรุนและมีการจัดเรียงตัวเป็นกลุ่มก้อน ในการตรวจสอบด้วย FT-IR ทั้งการเจือด้วยเจือ  $\text{AlF}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{CaC}_2$  และ  $\text{Ca}_3\text{N}_2$  พบมีการดูดกลืนในแต่ช่วงบริเวณของพลังงานที่ต่างกัน ในการตรวจสอบด้วย UV/VIS พบว่าค่า  $E_g$  มีค่าเท่ากันคือ  $3.875$  สำหรับการตรวจสอบด้วย Raman พบการเกิด Raman Shift บริเวณตำแหน่งพีคที่  $1085 \text{ cm}^{-1}$  ซึ่งแสดงให้เห็นถึงการสั่นของอ็อกซิเจน  $\text{O}^{2-}$  และการตรวจสอบด้วย Seebeck coefficient พบว่าสารประกอบ  $\text{Ca}_{12}\text{Al}_{14}\text{O}_{33}$  และสารที่ถูกเจือด้วย  $\text{AlF}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{CaC}_2$ ,  $\text{Ca}_3\text{N}_2$  แสดงพฤติกรรมของสารกึ่งตัวนำชนิด P พาหะอิสระข้างมากเป็นโฮลในสารที่เจือด้วย  $\text{AlF}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  พบค่าสูงที่สุดที่  $x = 1.4$  ในสารที่เจือด้วย  $\text{CaC}_2$  พบค่าสูงที่สุดที่  $x = 0.6$  และในสารที่เจือสารด้วย  $\text{Ca}_3\text{N}_2$  ที่  $x = 0.04, 0.2$  และ  $0.4$  แสดงค่าสัมประสิทธิ์ซีเบคตีในช่วง 30 ถึง 50 องศา

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

เซลล์ซีลิ่งนี้ยืนยันว่าสารประกอบ  $\text{Ca}_{12}\text{Al}_{14}\text{O}_{33}$  และเจือด้วย  $\text{AlF}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{CaC}_2$  และ  $\text{Ca}_3\text{N}_2$  ในสารประกอบ  $\text{Ca}_{12}\text{Al}_{14}\text{O}_{33}$  แสดงการเป็นวัสดุเทอร์โมอิเล็กทริก

คำสำคัญ : เทอร์โมอิเล็กทริก



Title	Study and Fabrication $AlF_3 \cdot 3H_2O$ , $CaC_2$ and $Ca_3N_2$ Doped by $Ca_{12}Al_{14}O_{33}$	
Students	Mr. SITTICHAJ CHAITHAVORNSUB	Student ID 55051639
	MISS SIREE RATCHATAROM	Student ID 55051641
	MISS ORNSUCHA LAWANWONGWANICH	Student ID 55051673
Degree	Bachelor of Science (Applied Physics)	
Department	Physics	
Faculty	Science	
University	King Mongkut's Institute of Technology Ladkrabang(KMITL)	
Academic Year	2015	
Advisor	Assist.Prof.Dr.Chesta Ruttanapun	

### Abstract

This work aims to synthesis  $Ca_{12}Al_{14}O_{33}$  compound and  $AlF_3 \cdot 3H_2O$ ,  $CaC_2$  and  $Ca_3N_2$ -doped  $Ca_{12}Al_{14}O_{33}$  compounds for studying thermoelectric property. by using solid state reaction. The compounds were doped in the  $x = 0.14$ ,  $0.7$  and  $1.4$  for  $AlF_3 \cdot 3H_2O$ , in the  $x = 0.12$ ,  $0.6$  and  $1.2$  for  $CaC_2$  and in the  $x = 0.04$ ,  $0.2$  and  $0.4$  for  $Ca_3N_2$ . The prepared compounds were characterized by XRD, SEM, FT-IR, UV/VIS, Raman spectroscopy techniques and the thermoelectric property was measured in Seebeck coefficient. The XRD results confirmed the  $Ca_{12}Al_{14}O_{33}$  compound and doped compound formed the phase of  $Ca_{12}Al_{14}O_{33}$  by compared with JCPDS No.48-1882. The  $AlF_3$ -doped compound displayed impurity phase of  $CaO$  and  $CaCO_3$  for at  $x = 0.7$  and impurity phase of  $CaAl_4O_7$  and  $CaAl_2O_4$  for  $x = 1.4$ ., while the  $CaC_2$  and  $Ca_3N_2$  -doped compounds shoed the single phase of  $Ca_{12}Al_{14}O_{33}$ . The SEM images illustrated the physical structure of  $Ca_{12}Al_{14}O_{33}$  and  $AlF_3 \cdot 3H_2O$ ,  $CaC_2$  and  $Ca_3N_2$ -doped compounds in porosity and arranged as a cluster. The FT-IR displayed the energy absorption of the  $AlF_3 \cdot 3H_2O$ ,  $CaC_2$  and  $Ca_3N_2$ -doped compounds in different area. The UV/VIS showed energy gap in  $3.875$  for all compounds. The results of Raman spectroscopy reported the peaks for Raman Shift around at the  $1085 \text{ cm}^{-1}$ . The results of Seebeck coefficient. The highest Seebeck for dopant  $AlF_3 \cdot 3H_2O$  was appeared at  $X = 1.4$  for dopant  $CaC_2$  was appeared at  $x = 0.6$ . The dopant  $Ca_3N_2$  showed all components high Seebeck at the temperature of  $30$  to  $50 \text{ }^\circ\text{C}$ . This summary that the  $Ca_{12}Al_{14}O_{33}$  compound and  $AlF_3 \cdot 3H_2O$ ,  $CaC_2$  and  $Ca_3N_2$ -doped  $Ca_{12}Al_{14}O_{33}$  compounds displayed the thermoelectric materials.

**Keywords :** Thermoelectric

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า  
ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

## กิตติกรรมประกาศ

โครงการพิเศษของกลุ่มข้าพเจ้าได้สำเร็จลุล่วงไปได้ด้วยดีโดยได้รับการสนับสนุนจากหลายๆ ฝ่าย ซึ่งกลุ่มข้าพเจ้าขอขอบพระคุณทุกท่านที่มีส่วนเกี่ยวข้องในการช่วยเหลือ สนับสนุน และให้คำแนะนำ ตลอดทั้งการให้ความรู้ในการทำโครงการพิเศษครั้งนี้

กลุ่มข้าพเจ้าขอขอบพระคุณ ผศ.ดร.เชษฐา รัตนพันธ์ ซึ่งเป็นอาจารย์ที่ปรึกษาในการทำโครงการพิเศษครั้งนี้ เป็นผู้ที่มีบทบาทสำคัญในการช่วยเหลือ สนับสนุน ให้คำแนะนำติดตามความก้าวหน้าในการทำงานอยู่เสมอและยังคอยให้ความรู้ ให้คำสั่งสอนคอยแก้ไขข้อบกพร่องต่างๆจนทำให้โครงการพิเศษนี้สำเร็จลุล่วงไปได้ด้วยดี

กลุ่มข้าพเจ้าขอขอบพระคุณ ดร.วิฑูรย์ ยินดีสุข, อ.ธรรมรัตน์ แต่งตั้ง และ อ.ภูมินทร์ จินดาจิธาวัฒน์ ในความกรุณาเสียสละเวลาอันมีค่ามาเป็นกรรมการในการคุมสอบกลุ่มข้าพเจ้า

ขอขอบคุณ นายเฉลิมพล รุจรวางศ์ นักศึกษาปริญญาเอก คณะวิทยาศาสตร์ ภาควิชาฟิสิกส์ประยุกต์ ผู้ซึ่งมีส่วนช่วยเหลือ ให้คำแนะนำและให้คำปรึกษาในการทำโครงการพิเศษนี้ และเพื่อนๆ ปริญญาตรีในห้องวิจัยเทอร์โมอิเล็กทรอนิกส์ ที่คอยให้กำลังใจเสมอมา

ขอขอบคุณ ห้องวิจัยเทอร์โมอิเล็กทรอนิกส์ ภาควิชาฟิสิกส์ประยุกต์ คณะวิทยาศาสตร์ สถาบันเทคโนโลยีพระจอมเกล้าเจ้าคุณทหารลาดกระบัง ที่เอื้อเฟื้อสถานที่ในการทำทดลองนี้

ขอขอบคุณ คณะวิศวกรรมศาสตร์ สาขาเคมี, ศูนย์เครื่องมือคณะวิทยาศาสตร์, วิทยาลัยนวัตกรรมการจัดการข้อมูล สถาบันเทคโนโลยีพระจอมเกล้าเจ้าคุณทหารลาดกระบังที่มีความอนุเคราะห์ในด้าน การตรวจวัดวิเคราะห์สารตัวอย่าง

ขอขอบคุณศูนย์วิจัยเทอร์โมอิเล็กทรอนิกส์ มหาวิทยาลัยราชภัฏสกลนคร, ภาควิชาเคมี คณะวิทยาศาสตร์ มหาวิทยาลัยขอนแก่น, สถาบันวิจัยแสงซินโครตรอน (องค์การมหาชน) มีความอนุเคราะห์ในด้าน การตรวจวัดวิเคราะห์สารตัวอย่าง

และสุดท้ายนี้ที่สำคัญที่สุดที่จะขาดไม่ได้ คือ ขอขอบพระคุณครอบครัวของกลุ่มข้าพเจ้าที่คอยช่วยเหลือ ให้คำปรึกษา และทั้งให้ความสนับสนุน เป็นผู้ซึ่งคอยให้กำลังใจอยู่เคียงข้างกลุ่มข้าพเจ้าเสมอมาจนทำโครงการพิเศษในครั้งนี้สำเร็จลุล่วงไปได้ด้วยดี

กลุ่มข้าพเจ้ารู้สึกซาบซึ้งในความกรุณาและความปรารถนาดีของทุกท่านเป็นอย่างยิ่ง จึงขอกราบขอบพระคุณและขอบคุณเป็นอย่างสูงไว้ ณ โอกาสนี้

สิทธิชัย ชัยถาวรทรัพย์

สิริ รัชตารมย์

อรสุชา ลาวัญย์วงศ์วัฒน์

# สารบัญ

	หน้า
บทคัดย่อภาษาไทย	ก
บทคัดย่อภาษาอังกฤษ	ค
กิตติกรรมประกาศ	ง
สารบัญ	จ
สารบัญตาราง	ช
สารบัญรูป	ฉ
บทที่ 1 บทนำ	1
1.1 ความเป็นมาและความสำคัญของงานวิจัย	1
1.2 วัตถุประสงค์ของงานวิจัย	1
1.3 ขอบเขตของงานวิจัย	2
1.4 ขั้นตอนการวิจัยและวิธีดำเนินการ	2
1.5 ประโยชน์ที่คาดว่าจะได้รับ	2
บทที่ 2 ทฤษฎีและงานวิจัยที่เกี่ยวข้อง	3
2.1 นิยามของวัสดุเทอร์โมอิเล็กทริก	3
2.2 หลักการของเทอร์โมอิเล็กทริก	3
2.2.1 ปรากฏการณ์ซีเบ็ค (Seebeck Effect)	3
2.2.2 ปรากฏการณ์เพลเทียร์ (Peltier Effect)	4
2.3 สมบัติทางเทอร์โมอิเล็กทริกส์	7
2.3.1 สัมประสิทธิ์ซีเบค	7
2.4 โครงสร้างโครงสร้างผลึกของ $\text{Ca}_{12}\text{Al}_{14}\text{O}_{33}$	8
2.5 การสังเคราะห์วัสดุเทอร์โมอิเล็กทริก	9
บทที่ 3 วิธีการดำเนินงานวิจัย	10
3.1 สารเคมีที่ใช้ในการวิจัย	10
3.2 อุปกรณ์ที่ใช้ในงานวิจัย	12
3.3 เครื่องมือที่ใช้ในงานวิจัย	16
3.4 ขั้นตอนการทดลอง	20
3.5 สมบัติเชิงโครงสร้าง	32
3.5.1 การเลี้ยวเบนรังสีเอ็กซ์ (X-ray Diffraction)	32
3.5.2 กล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด (Scanning electron microscope)	33
3.5.3 การกระตุ่นสารด้วยพลังงานแสงช่วงแสงอินฟราเรด (FT-IR)	35
3.5.4 การส่งผ่านและการดูดกลืนทางแสงของฟิล์มบาง	35
3.5.5 เทคนิครามานสเปกโตรสโกปี (Raman Spectroscopy)	36
3.6 สมบัติเชิงเทอร์โมอิเล็กทริก (Thermoelectric properties)	37
3.6.1 สัมประสิทธิ์ซีเบค (Seebeck coefficient)	37

## สารบัญ(ต่อ)

	หน้า
บทที่ 4 ผลการทดลองและการอภิปรายผล	38
4.1 สมบัติเชิงโครงสร้าง (Structure properties)	38
4.1.1 การตรวจสอบโครงสร้างผลึกด้วยเทคนิคการเลี้ยวเบนด้วยรังสีเอ็กซ์(XRD)	38
4.1.2 การวิเคราะห์ลักษณะทางสัณฐานวิทยาด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด (Scanning electron microscope)	42
4.1.3 การตรวจสอบเทคนิคการกระตุ้นสารด้วยพลังงานแสงช่วงแสงอินฟราเรด (FT-IR)	46
4.1.4 การตรวจวิเคราะห์การส่งผ่านและการดูดกลืนทางแสงของฟิล์มบาง (UV/VIS Spectrophotometer)	49
4.1.5 การตรวจวิเคราะห์เทคนิครามานสเปกโตรสโคปี (Raman Spectroscopy)	52
4.2 สมบัติเชิงเทอร์โมอิเล็กทริก(Thermoelectric properties)	55
4.2.1 สัมประสิทธิ์ซีเบค (Seebeck coefficient)	55
บทที่ 5 สรุปผลการวิจัยและข้อเสนอแนะ	59
5.1 สรุปผลการวิจัย	59
5.2 ข้อเสนอแนะ	62
เอกสารอ้างอิง	
ภาคผนวก	

## สารบัญตาราง

ตารางที่	หน้า
1.1 ตารางขั้นตอนการวิจัยและวิธีดำเนินการ	2
3.1 ปริมาณสารที่ใช้ในการสังเคราะห์ $\text{Ca}_{12}\text{Al}_{14}\text{O}_{33}$	20
3.2 ปริมาณสารที่ใช้สังเคราะห์ $\text{Ca}_{12}\text{Al}_{14}\text{O}_{33-3x}\text{F}_{6x}$	22
3.3 ปริมาณสารที่ใช้สังเคราะห์ $\text{Ca}_{(12-x)}\text{Ca}_{(x)}\text{Al}_{14}\text{O}_{(12-x)+21}(\text{C}_{2x})$	24
3.4 ปริมาณสารที่ใช้สังเคราะห์ $\text{Ca}_{12}\text{Al}_{14}\text{O}_{(12-x)+21} : (x/3)\text{N}_2$	26
4.1 แสดงค่าคงที่โครงสร้าง $a$ ของสารประกอบ $\text{Ca}_{12}\text{Al}_{14}\text{O}_{33-3x}\text{F}_{6x}$ ที่สังเคราะห์ด้วยวิธีปฏิกิริยาของแข็ง	39
4.2 แสดงค่าคงที่โครงสร้าง $a$ ของสารประกอบ $\text{Ca}_{(12-x)}\text{Ca}_{(x)}\text{Al}_{14}\text{O}_{(12-x)+21}(\text{C}_{2x})$ ที่สังเคราะห์ด้วยวิธีปฏิกิริยาของแข็ง	41
4.3 แสดงค่าคงที่โครงสร้าง $a$ ของสารประกอบ $\text{Ca}_{12}\text{Al}_{14}\text{O}_{(12-x)+21} : ((x/3)\text{N}_2)$ ที่สังเคราะห์ด้วยวิธีปฏิกิริยาของแข็ง	42
4.4 แสดงขนาดผลึกและขนาดอนุภาคของสารประกอบ $\text{Ca}_{12}\text{Al}_{14}\text{O}_{33}$ ที่สังเคราะห์ด้วยวิธีปฏิกิริยาสถานะของแข็ง	43
4.5 แสดงขนาดผลึกและขนาดอนุภาคของสารประกอบ $\text{Ca}_{12}\text{Al}_{14}\text{O}_{33-3x}\text{F}_{6x}$ ที่สังเคราะห์ด้วยวิธีปฏิกิริยาสถานะของแข็ง	44
4.6 แสดงขนาดผลึกและขนาดอนุภาคของสารประกอบ $\text{Ca}_{(12-x)}\text{Ca}_{(x)}\text{Al}_{14}\text{O}_{(12-x)+21}$ ที่สังเคราะห์ด้วยวิธีปฏิกิริยาสถานะของแข็ง	45
4.7 แสดงขนาดผลึกและขนาดอนุภาคของสารประกอบ $\text{Ca}_{12}\text{Al}_{14}\text{O}_{(12-x)+21} : ((x/3)\text{N}_2)$ ที่สังเคราะห์ด้วยวิธีปฏิกิริยาสถานะของแข็ง	46
4.8 ลักษณะช่วงการดูดกลืน 4 ตำแหน่งของ $\text{Ca}_{12}\text{Al}_{14}\text{O}_{33-3x}\text{F}_{6x}$	47
4.9 ลักษณะช่วงการดูดกลืน 4 ตำแหน่งของ $\text{Ca}_{(12-x)}\text{Ca}_{(x)}\text{Al}_{14}\text{O}_{(12-x)+21}(\text{C}_{2x})$	48
4.10 ลักษณะช่วงการดูดกลืน 4 ตำแหน่งของ $\text{Ca}_{12}\text{Al}_{14}\text{O}_{(12-x)+21} : (x/3)\text{N}_2$	49
4.11 ค่า $E_g$ ที่ได้จากจุดตัดแกน X ในโครงสร้างของ $\text{Ca}_{12}\text{Al}_{14}\text{O}_{33-3x}\text{F}_{6x}$	50
4.12 ค่า $E_g$ ที่ได้จากจุดตัดแกน X ในโครงสร้างของ $\text{Ca}_{(12-x)}\text{Ca}_{(x)}\text{Al}_{14}\text{O}_{(12-x)+21}(\text{C}_{2x})$	51
4.13 ค่า $E_g$ ที่ได้จากจุดตัดแกน X ในโครงสร้างของ $\text{Ca}_{12}\text{Al}_{14}\text{O}_{(12-x)+21} : ((x/3)\text{N}_2)$	52

# สารบัญรูป

รูปที่	หน้า
2.1 Thomas Johann Seebeck	3
2.2 แสดงความแตกต่างอุณหภูมิมีผลทำให้เกิดกระแสไฟฟ้าในโลหะ	4
2.3 Jean Charles Athanase Peltier	5
2.4 แสดงปรากฏการณ์เพลเทียร์ที่รอยต่อของโลหะเมื่อมีกระแสไฟฟ้าตรง	5
2.5 การไหลเวียนของความร้อนและกระแสไฟฟ้าโลหะชนิด n	5
2.6 แสดงการไหลเวียนของความร้อนและกระแสไฟฟ้าโลหะชนิด p	6
2.7 แสดงค่าโวลต์เตจที่เกิดขึ้นเมื่อมีความแตกต่างของอุณหภูมิของสารกึ่งตัวนำทั้ง 2 ชนิด	6
2.8 แสดงค่าอุณหภูมิที่เกิดขึ้นที่ปลายทั้งสองด้านเมื่อมีการบ่อนกระแสไฟฟ้าตรงเข้าไปในสารกึ่งตัวนำทั้ง 2 ชนิด	7
2.9 พันธะของ $\text{Ca}_{12}\text{Al}_{14}\text{O}_{33}$	8
2.10 โครงสร้างผลึกของ $\text{Ca}_{12}\text{Al}_{14}\text{O}_{33}$	8
3.1 แผนผังขั้นตอนการดำเนินงานการเตรียมสาร $\text{Ca}_{12}\text{Al}_{14}\text{O}_{33}$	21
3.2 แผนผังขั้นตอนการดำเนินงานการเตรียม $\text{Ca}_{12}\text{Al}_{14}\text{O}_{33-3x}\text{F}_{6x}$	23
3.3 แผนผังขั้นตอนการดำเนินงานการเตรียม $\text{Ca}_{(12-x)}\text{Ca}_x\text{Al}_{14}\text{O}_{(12-x)+21}(\text{C}_{2x})$	25
3.4 แผนผังขั้นตอนการดำเนินงานการเตรียม $\text{Ca}_{12}\text{Al}_{14}\text{O}_{(12-x)+21} : (\text{x}/3)\text{N}_2$	27
3.5 ซังสารเคมีตามที่คำนวณไว้	28
3.6 นำสารที่ซังแล้วเทลงในขวดพลาสติก	28
3.7 การบอสมิลล์	29
3.8 นำสารละลายที่ได้มาเทลงในปิกเกอร์	29
3.9 นำสารละลายที่กรองเสร็จแล้วเข้าอบในตู้อบสาร	30
3.10 นำผงสารที่ได้ไปบดให้ละเอียด แล้วใส่ในถ้วยเซรามิก	31
3.11 นำผงใส่ในบล็อคอัดสาร	31
3.12 เม็ดเซรามิกและแท่งเซรามิกที่ของแต่ละสารที่ 1%, 5% และ 10%	32
3.13 การเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์	33
3.14 หลักการทำงานของเครื่อง SEM	34
3.15 Michelson interferometer ใน FT-IR	35
3.16 แสดงการกระเจิงแสงที่ตกกระทบวัตถุ	36
3.17 เปรียบเทียบพลังงานที่เกิดจากการการกระเจิงและการสั่นของพันธะในโมเลกุล	36
4.1 รูปแบบการเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์ของ $\text{AlF}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ ที่ได้จากการสังเคราะห์จากวิธีปฏิกิริยาสถานะของแข็งที่ผ่านการแคลไซน์ที่อุณหภูมิ 1200 องศาเซลเซียส	39
4.2 รูปแบบการเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์ของ $\text{CaC}_2$ ที่ได้จากการสังเคราะห์จากวิธีปฏิกิริยาสถานะของแข็งที่ผ่านการแคลไซน์ที่อุณหภูมิ 1200 องศาเซลเซียส	40
4.3 รูปแบบการเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์ของ $\text{Ca}_3\text{N}_2$ ที่ได้จากการสังเคราะห์จากวิธีปฏิกิริยาสถานะของแข็งที่ผ่านการแคลไซน์ที่อุณหภูมิ 1200 องศาเซลเซียส	41

## สารบัญรูป(ต่อ)

รูปที่	หน้า
4.3	41
4.4	42
4.5	43
4.6	44
4.7	45
4.8	46
4.9	47
4.10	48
4.11	50
4.12	51
4.13	52
4.14	53
4.15	54
4.16	55
4.17	56
4.18	57

## สารบัญรูป(ต่อ)

รูปที่

หน้า

4.19 กราฟแสดงความสัมพันธ์ระหว่างSeebeck coefficient ( $\mu\text{V/K}$ ) กับ Temperature ( $^{\circ}\text{C}$ )  
เจือด้วย  $\text{Ca}_3\text{N}_2$  ในโครงสร้างของ  $\text{Ca}_{12}\text{Al}_{14}\text{O}(12\text{-X})+21 : (\text{x}/3) \text{N}_2$

58



# บทที่ 1

## บทนำ

### 1.1 ความเป็นมาและความสำคัญของงานวิจัย

ในปัจจุบันประเทศไทยมีความต้องการด้านพลังงานไฟฟ้า ถือเป็นปัญหาใหญ่ของประเทศ และนับวันจะมีผลกระทบรุนแรงต่อการพัฒนาของประเทศไทยมากขึ้น เชื้อเพลิงต่างๆ ที่นำมาใช้ผลิตกระแสไฟฟ้า เช่น น้ำมัน ก๊าซธรรมชาติ ถ่านหิน เป็นต้น นับวันจะมีปริมาณน้อยลงทุกที และมีแนวโน้มหมดไปในอนาคต “พลังงานทางเลือก” จึงมีบทบาทสำคัญที่จะเข้ามาทดแทน และ “เทอร์โมอิเล็กทริก (Thermoelectrics)” เป็นหนึ่งทางเลือกที่สามารถนำมาแก้ไขปัญหานี้ในด้านพลังงาน และได้รับความสนใจและศึกษาอย่างกว้างขวางจากนักวิทยาศาสตร์ทั่วโลก โดยเทอร์โมอิเล็กทริกเป็นวัสดุที่สามารถเปลี่ยนพลังงานความร้อนเป็นพลังงานไฟฟ้าได้ โดยใช้ความแตกต่างระหว่างอุณหภูมิของจุดสองจุด โดยอิเล็กตรอนจะเดินทางจากจุดที่มีอุณหภูมิสูงไปยังจุดที่มีอุณหภูมิต่ำกว่าบนวัสดุ ทำให้เกิดความต่างศักย์ซึ่งสามารถนำพลังงานไฟฟ้าที่ได้มาใช้ประโยชน์ได้ ปัจจุบันวัสดุเทอร์โมอิเล็กทริกในประเทศไทยยังต้องอาศัยการนำเข้าจากต่างประเทศ และมีการประยุกต์ใช้อยู่ในวงแคบๆ เนื่องจากยังขาดความรู้ ความเข้าใจในหลักการทำงานของวัสดุชิ้นนี้ หากเราศึกษาจนสามารถปรับปรุงและพัฒนาประสิทธิภาพของวัสดุเทอร์โมอิเล็กทริกนี้ จะสามารถนำไปประยุกต์ใช้ได้หลากหลายอัน นำไปสู่การเพิ่มแหล่งพลังงานทางเลือกในอนาคตอีกทางยังสามารถต่อยอดทางสิ่งประดิษฐ์ที่คิดใหม่ๆ ได้อีกด้วย เช่น ตู้เย็นพกพา การชาร์จแบตเตอรี่สมาร์ตโฟน โดยอาศัยการเคลื่อนไหวของร่างกาย พัดลม เป็นต้น

ในการศึกษางานวิจัยครั้งนี้ผู้ทำวิจัยได้สนใจในการสังเคราะห์สาร  $\text{Ca}_{12}\text{Al}_{14}\text{O}_{33}$  ที่เจือด้วย  $\text{AlF}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  (1%, 5% และ 10%),  $\text{CaC}_2$  (1%, 5% และ 10%) และ  $\text{Ca}_3\text{N}_2$  (1%, 5% และ 10%) เพื่อนำมาเป็นวัสดุในการทำเทอร์โมอิเล็กทริกโมดูล ซึ่งสารประกอบทั้งหมดเป็นสารประกอบที่เตรียมได้ง่าย มีราคาถูก สามารถนำมาใช้ได้ที่อุณหภูมิห้อง และไม่เป็พิษต่อสิ่งแวดล้อม

### 1.2 วัตถุประสงค์ของงานวิจัย

- 1) เพื่อสังเคราะห์สารประกอบ  $\text{Ca}_{12}\text{Al}_{14}\text{O}_{33}$  ที่เจือด้วย  $\text{AlF}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  (1%, 5% และ 10%),  $\text{CaC}_2$  (1%, 5% และ 10%) และ  $\text{Ca}_3\text{N}_2$  (1%, 5% และ 10%)
- 2) เพื่อศึกษาสมบัติเชิงโครงสร้างของสารประกอบ  $\text{Ca}_{12}\text{Al}_{14}\text{O}_{33}$  ที่เจือด้วย  $\text{AlF}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  (1%, 5% และ 10%),  $\text{CaC}_2$  (1%, 5% และ 10%) และ  $\text{Ca}_3\text{N}_2$  (1%, 5% และ 10%)
- 3) เพื่อศึกษาสมบัติเชิงเทอร์โมอิเล็กทริกของสารประกอบ  $\text{Ca}_{12}\text{Al}_{14}\text{O}_{33}$  ที่เจือด้วย  $\text{AlF}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  (1%, 5% และ 10%),  $\text{CaC}_2$  (1%, 5% และ 10%) และ  $\text{Ca}_3\text{N}_2$  (1%, 5% และ 10%)

### 1.3 ขอบเขตงานวิจัย

- 1) ทำการสังเคราะห์สารประกอบ  $\text{Ca}_{12}\text{Al}_{14}\text{O}_{33}$  ที่เจือด้วย  $\text{AlF}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  (1%, 5% และ 10%),  $\text{CaC}_2$  (1%, 5% และ 10%) และ  $\text{Ca}_3\text{N}_2$  (1%, 5% และ 10%)
- 2) ตรวจสอบสมบัติเชิงโครงสร้างของผลึกด้วยเครื่อง XRD, SEM, FT-IR, UV/VIS Spectrophotometer และ Raman Spectroscopy
- 3) ตรวจสอบสมบัติเชิงไฟฟ้าโดยสัมประสิทธิ์ซีเบค

### 1.4 ขั้นตอนการวิจัยและวิธีดำเนินการ

- 1) ศึกษาหลักการของปรากฏการณ์เทอร์โมอิเล็กทริก
- 2) ศึกษาสารประกอบที่ใช้สังเคราะห์เป็นวัสดุเทอร์โมอิเล็กทริก
- 3) สังเคราะห์สารประกอบ
- 4) ตรวจสอบสมบัติสมบัติเชิงโครงสร้างผลึกและสมบัติทางเทอร์โมอิเล็กทริก
- 5) ศึกษาและวิเคราะห์ผลการทดลอง
- 6) เตรียมนำเสนอและรูปเล่ม

ตารางที่ 1.1 ตารางขั้นตอนการวิจัยและวิธีดำเนินการ

ขั้นตอน	ระยะเวลา								
	ก.ย.	ต.ค.	พ.ย.	ธ.ค.	ม.ค.	ก.พ.	มี.ค.	เม.ย.	พ.ค.
1									
2									
3									
4									
5									
6									

### 1.5 ประโยชน์ที่คาดว่าจะได้รับ

- 1) ความรู้ความเข้าใจของสมบัติเทอร์โมอิเล็กทริกของสารประกอบ  $\text{Ca}_{12}\text{Al}_{14}\text{O}_{33}$  ที่เจือด้วย  $\text{AlF}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{CaC}_2$  และ  $\text{Ca}_3\text{N}_2$
- 2) สามารถนำไปพัฒนาและปรับปรุงทางด้านวัสดุเทอร์โมอิเล็กทริกให้มีประสิทธิภาพสูงขึ้น
- 3) สามารถนำความรู้ที่ได้ไปใช้พัฒนางานวิจัยในด้านอื่นๆได้

## บทที่ 2

# ทฤษฎีและงานวิจัยที่เกี่ยวข้อง

ในบทที่ 2 จะกล่าวถึงทฤษฎีที่เกี่ยวข้องกับวัสดุเทอร์โมอิเล็กทริก และกระบวนการสังเคราะห์สาร และงานวิจัยที่เกี่ยวข้องกับ Mayenite ( $\text{Ca}_{12}\text{Al}_{14}\text{O}_{33}$ ) โดยแสดงรายละเอียดดังนี้

### 2.1 นิยามของวัสดุเทอร์โมอิเล็กทริก

วัสดุที่สามารถผันความร้อนเป็นไฟฟ้าได้โดยตรงทันทีในตัวเองเรียกว่า วัสดุเทอร์โมอิเล็กทริก โดยปรากฏการณ์เทอร์โมอิเล็กทริกนั้นเกิดขึ้นในวัสดุที่สามารถเปลี่ยนความแตกต่างของอุณหภูมิบนวัสดุให้เป็นพลังงานไฟฟ้าได้ทันทีในตัวเอง และยังสร้างปรากฏการณ์ผันกลับได้ ซึ่งสามารถประยุกต์เป็นตัวกำเนิดไฟฟ้าจากความร้อนได้และยังประยุกต์เป็นตัวสร้างความเย็นจากพลังงานไฟฟ้าได้ดังนั้น วัสดุเทอร์โมอิเล็กทริกจึงเป็นวัสดุที่น่าสนใจสำหรับการนำมาผันความร้อนสูญเสียเปล่าให้เป็นพลังงานไฟฟ้า

### 2.2 หลักการของเทอร์โมอิเล็กทริก

ปรากฏการณ์เทอร์โมอิเล็กทริกประกอบด้วย 2 ปรากฏการณ์หลักคือ ปรากฏการณ์ซีเบค (Seebeck effect) และ ปรากฏการณ์เพลเทียร์ (Peltier Effect) ทั้ง 2 ปรากฏการณ์นั้นสามารถผันกลับหากกลับกันได้

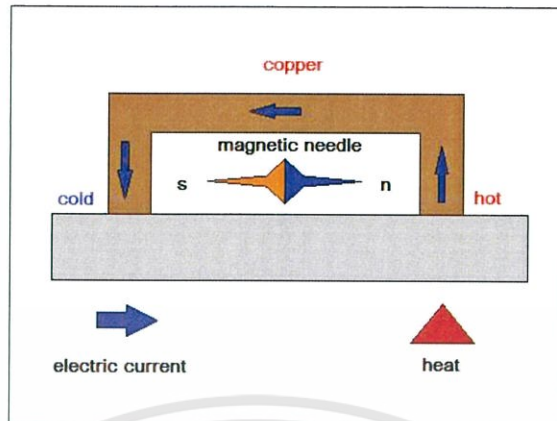
#### 2.2.1 ปรากฏการณ์ซีเบค (Seebeck effect)

ในปี ค.ศ. 1821 นักฟิสิกส์ชาวเอสโตเนีย ชื่อ Thomas Johann Seebeck ได้ค้นพบโดยบังเอิญว่า ถ้าให้ความร้อนที่รอยต่อของโลหะ 2 ชนิด จะทำให้เกิดความต่างศักย์ไฟฟ้าระหว่างปลายโลหะทั้งสองดังรูปที่ 2.1 เนื่องจากกลุ่มอิเล็กตรอนในโลหะด้านร้อนจะมีพลังงานจลน์สูงกว่าโลหะด้านเย็นและเคลื่อนที่เร็วกว่า จึงทำให้เกิดความแตกต่างของปริมาณอิเล็กตรอนที่ปลายโลหะดังกล่าว Seebeck ได้สรุปว่าความแตกต่างอุณหภูมิมีผลทำให้เกิดกระแสไฟฟ้าในโลหะเรียกปรากฏการณ์นี้ว่า Seebeck effect



รูปที่ 2.1 Thomas Johann Seebeck

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้



รูปที่ 2.2 แสดงความแตกต่างอุณหภูมิมีผลทำให้เกิดกระแสไฟฟ้าในโลหะ

สมการของ Seebeck effect ถ้าเขียนในรูปของความต่างศักย์และค่าความแตกต่างระหว่างอุณหภูมิจะได้ว่า

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

โดยที่  $S$  คือ ค่าสัมประสิทธิ์ซีเบค ( $\mu\text{v}/\text{k}$ )

$\Delta V$  คือ ค่าความต่างศักย์ไฟฟ้า ( $\text{v}$ )

$\Delta T$  คือ ค่าความต่างอุณหภูมิ ( $\text{k}$ )

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

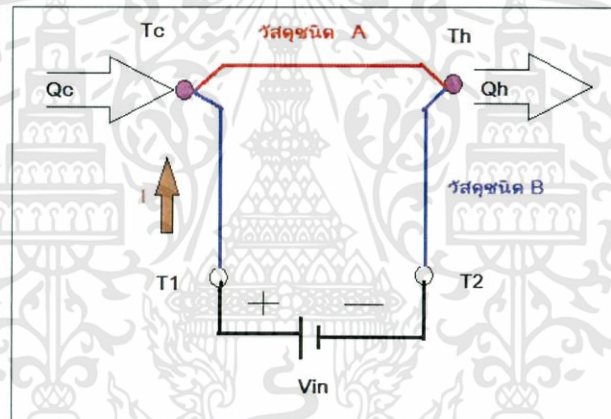
### 2.2.2 ปรากฏการณ์เพลเทียร์ (Peltier effect)

ในปี ค.ศ. 1834 นักฟิสิกส์ชาวฝรั่งเศสชื่อ Jean Charles Athanase Peltier



รูปที่ 2.3 Jean Charles Athanase Peltier

เพลเทียร์ได้กล่าวว่า “เมื่อมีกระแสไฟฟ้าไหลในตัวนำ 2 ชนิดจะมีความร้อนเกิดขึ้นที่รอยต่อของตัวนำความร้อนจะเพิ่มขึ้นหรือลดลงขึ้นอยู่กับทิศทางไหลของกระแสไฟฟ้า” ดังรูปที่ 2.4

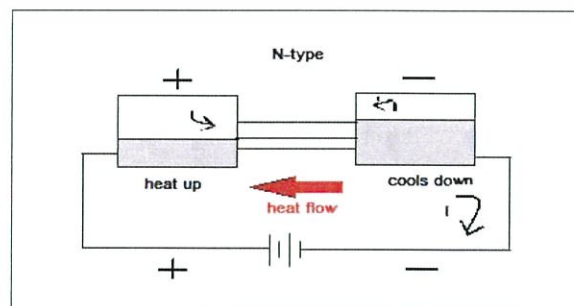


รูปที่ 2.4 แสดงปรากฏการณ์เพลเทียร์ที่รอยต่อของโลหะเมื่อมีกระแสไฟฟ้าตรง

และสามารถอธิบายได้ 2 แบบดังนี้

1.  $P < 0$  ; ค่าสัมประสิทธิ์เพลเทียร์เป็นลบ

เมื่ออิเล็กตรอนของอะตอมได้รับพลังงานสูงจะมีการเคลื่อนย้ายจากขวาไปซ้ายการไหลเวียนของความร้อนและกระแสไฟฟ้าจะมีทิศทางตรงกันข้ามกันดังรูปที่ 2.5

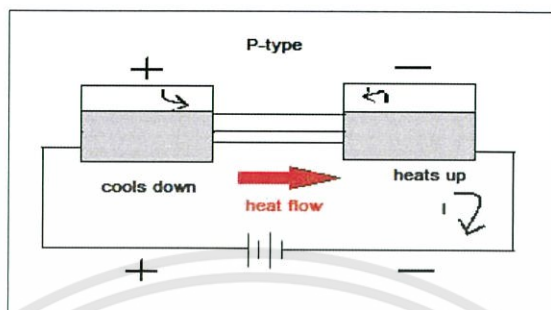


รูปที่ 2.5 การไหลเวียนของความร้อนและกระแสไฟฟ้าโลหะชนิด n

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

2.  $P > 0$  ; ค่าสัมประสิทธิ์เพลเทียร์เป็นบวก

โวลต์พลังงานสูงเคลื่อนย้ายจากซ้ายไปขวาการไหลเวียนของความร้อนและกระแสไฟฟ้าจะมีทิศทางเดียวกันดังรูปที่ 2.6



รูปที่ 2.6 แสดงการไหลเวียนของความร้อนและกระแสไฟฟ้าโลหะชนิด p

ปรากฏการณ์เพลเทียร์เป็นปรากฏการณ์ที่คู่กับปรากฏการณ์ซีเบคและถูกนำมาใช้ประโยชน์ในการทำระบบหล่อเย็นจากการผันไฟฟ้าเป็นความเย็น (thermoelectric refrigeration) ในที่นี้อัตราของการดูดซับความร้อนแบบกลับได้ (rate of reversible heat absorption :  $q$ ) ซึ่งส่งมาพร้อมกับการผ่านกระแสไฟฟ้า ( $I$ ) ผ่านรอยต่อคือ

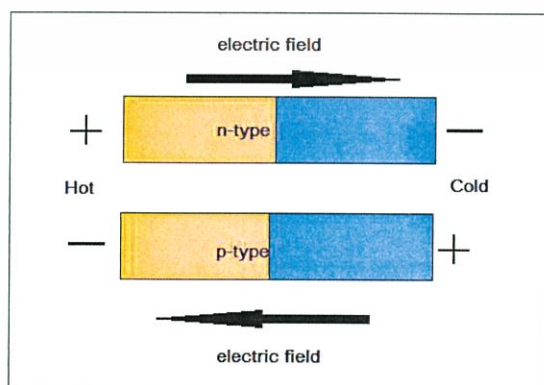
$$Q = PI \quad (2.2)$$

โดยที่  $Q$  คือ ฟลักซ์ของความร้อน ( $W/m^2$ )

$P$  คือ สัมประสิทธิ์ของ Peltier (V)

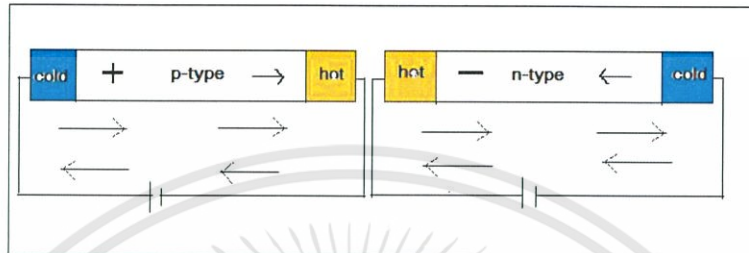
$I$  คือ กระแสไฟฟ้า (A)

ในปัจจุบันเทคโนโลยีด้านอิเล็กทรอนิกส์มีความก้าวหน้าไปอย่างมากอันเนื่องมาจากได้มีการพัฒนาวัสดุที่เป็นสารกึ่งตัวนำ (Semiconductor) โดยหลักแล้ววัสดุที่เป็นสารกึ่งตัวนำจะมี 2 ชนิดคือ ชนิด P-type (มีพาหะประจุคือโฮล) มีสภาพทางไฟฟ้าเป็นบวกและชนิด N-type (มีพาหะประจุคืออิเล็กตรอน) มีสภาพทางไฟฟ้าเป็นลบเมื่อพิจารณาถึงปรากฏการณ์ซีเบคในวัสดุทั้ง 2 ชนิดนี้ที่มีความแตกต่างระหว่างอุณหภูมิทั้ง 2 ด้านดังรูปที่ 2.7



รูปที่ 2.7 แสดงค่าโวลต์เจคท์ที่เกิดขึ้นเมื่อมีความแตกต่างของอุณหภูมิของสารกึ่งตัวนำทั้ง 2 ชนิด เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

เราจะพบว่าที่ปลายของวัสดุทั้ง 2 จะมีค่าความต่างศักย์ที่ตรงข้ามกันอันเนื่องมาจากพาหะประจุคนละชนิดกันจะส่งผลให้การวัดค่าสัมประสิทธิ์ของซีเบคในสารกึ่งตัวนำชนิด P-type มีค่าเป็นบวกและชนิด N-type มีค่าเป็นลบนอกจากนี้ถ้าเราพิจารณาปรากฏการณ์ของเพลเทียร์โดยการป้อนไฟฟ้ากระแสตรงเข้าไปในวัสดุทั้ง 2 ชนิดนี้จะเกิดความแตกต่างของอุณหภูมิขึ้นที่ปลายทั้งสองดังรูปที่ 2.8



รูปที่ 2.8 แสดงค่าอุณหภูมิที่เกิดขึ้นที่ปลายทั้งสองด้านเมื่อมีการป้อนกระแสไฟฟ้าตรงเข้าไปในสารกึ่งตัวนำทั้ง 2 ชนิด

จากรูปที่ 2.8 เราจะพบว่าที่ปลายของวัสดุทั้ง 2 จะมีค่าความแตกต่างอุณหภูมิที่ตรงข้ามกันอันเนื่องมาจากพาหะประจุคนละชนิดกันจะส่งผลให้การวัดค่าสัมประสิทธิ์ของเพลเทียร์ในสารกึ่งตัวนำชนิด P-type และ N-type มีค่าเช่นเดียวกันกับในกรณีของการวัดค่าสัมประสิทธิ์ซีเบค

## 2.3 สมบัติทางเทอร์โมอิเล็กทริกส์

### 2.3.1 สัมประสิทธิ์ซีเบค

สัมประสิทธิ์ซีเบค (Seebeck coefficient;  $S$ ) เกิดขึ้นเนื่องจากมีความต่างของอุณหภูมิความต่างของอุณหภูมินั้นจะทำให้โฟนอนเคลื่อนที่จากบริเวณที่ร้อนกว่าสู่บริเวณที่เย็นกว่า แต่อิเล็กตรอนอิสระสามารถเคลื่อนที่ได้ทั้งสองทิศทาง โดยอิเล็กตรอนกลุ่มแรกจะเคลื่อนที่จากบริเวณที่ร้อนกว่าไปสู่บริเวณที่เย็นกว่า เนื่องจากถูกขับเคลื่อนโดยพลังงานความร้อนที่ได้รับ ต่อมาการสะสมของอิเล็กตรอนร้อนนี้ จะทำให้อุณหภูมิในเขตเย็นสูงขึ้น และก่อให้เกิดแรงดันไฟฟ้า ( $V$ ) และค่าสัมประสิทธิ์ซีเบคจึงถูกนิยามว่า เป็นอัตราส่วนของผลต่างของความต่างศักย์ ( $\Delta V$ ) กับผลต่างของอุณหภูมิ ( $\Delta T$ ) ดังสมการที่ 2.3 และ 2.4

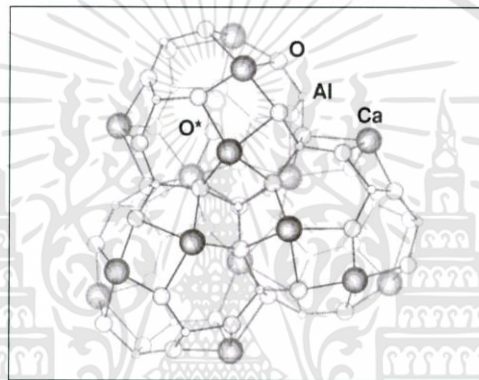
$$S = \frac{\Delta V}{\Delta T} \quad (2.3)$$

$$S = \frac{V_2 - V_1}{T_2 - T_1} \quad (2.4)$$

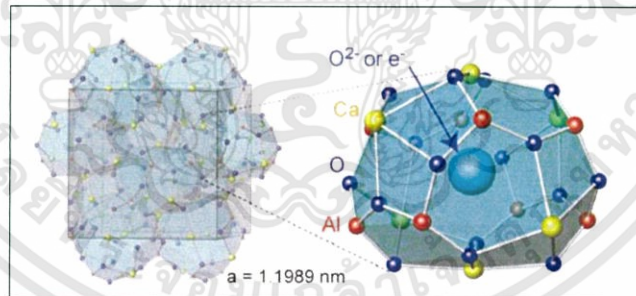
## 2.4 โครงสร้างโครงผลึกของ $\text{Ca}_{12}\text{Al}_{14}\text{O}_{33}$

$\text{Ca}_{12}\text{Al}_{14}\text{O}_{33}$  หรือ Mayenite เป็นสารประกอบที่มีส่วนผสมเดิมอยู่แม้จะถูกหลอมเหลว (congruently melting compound) สามารถสร้างผลึกเดี่ยวได้โดยตรงจากการหลอมละลาย  $\text{Ca}_{12}\text{Al}_{14}\text{O}_{33}$  เป็นวัสดุที่มีความเสถียรภาพทางความร้อนที่มีจุดหลอมเหลวสูงอยู่ที่อุณหภูมิ 1390 – 1400 องศาเซลเซียส

จากรูปที่ 2.9 โครงสร้างของ  $\text{Ca}_{12}\text{Al}_{14}\text{O}_{33}$  ในกรอบสี่เหลี่ยมถึงเซลล์หน่วยลูกบาศก์และมี lattice constant (a) มีค่า 1.199 nm. โครงสร้างพันธะของ mayenite มี 12 cage ต่อหนึ่งหน่วยเซลล์ โดย 1 Cage มีเส้นผ่านศูนย์กลางประมาณ 5 Å และช่องระหว่าง cage ห่าง 3.5 Å และเชื่อว่าช่องว่างนี้ควบคุมการขนส่งมวลสาร (Mass transport) ระหว่าง cage ภายในและภายนอก โดยที่แลตทิซแสดงความเป็นกลางของประจุเนื่องจากไอออนอิสระของออกซิเจนในแลตทิซ



รูปที่ 2.9 พันธะของ  $\text{Ca}_{12}\text{Al}_{14}\text{O}_{33}$



รูปที่ 2.10 โครงสร้างผลึกของ  $\text{Ca}_{12}\text{Al}_{14}\text{O}_{33}$

โดยเฉลี่ยแต่ละ cage มีประจุยังผลเฉลี่ย (mean effective charge)  $+1/3$  ดังนั้นประจุลบของออกซิเจนอิสระชดเชยประจุบวกและถูกจับกับไอออนบวก 6  $\text{Ca}^{2+}$  สร้างผนัง cage พร้อมกับไอออนบวก  $\text{Al}^{3+}$  ออกซิเจนไอออนสร้างพันธะแบบหลวมๆ กับโครงร่าง เพราะช่องว่างระหว่างออกซิเจนกับ  $\text{Ca}^{2+}$  ที่ใกล้ที่สุดประมาณ 1.5 เท่า ซึ่งมีขนาดใหญ่กว่าผลรวมรัศมีของอะตอมทั้งสอง ความหนาแน่น cage อยู่ที่  $7.0 - 1021 \text{ cm}^3$  จึงให้ความยืดหยุ่นสำหรับการแทนที่ไอออนอิสระของ  $\text{O}^{2-}$  กับประจุลบอื่นๆ เช่น ฟลูออไรด์, คลอไรด์, ไฮดรอกไซด์หรือไฮไดรด์ ตลอดจนอิเล็กตรอน

## 2.5 การสังเคราะห์วัสดุเทอร์โมอิเล็กทริก

ในงานวิจัยนี้ได้สังเคราะห์วัสดุเทอร์โมอิเล็กทริกด้วยวิธีปฏิกิริยาของแข็ง (Solid state reaction)

วิธีปฏิกิริยาของแข็ง (Solid state reaction) เป็นวิธีการสังเคราะห์ที่ได้รับความนิยมเป็นอย่างมากเพราะเป็นวิธีการบดผสมแบบง่าย ๆ ของของแข็งของสารตัวอย่างตั้งแต่ 2 ชนิดขึ้นไป โดยมี 2 แบบ คือ แบบแห้ง และ แบบเปียก ซึ่งใช้การบดผสมแบบลูกบอล (Ball milling) และหลังจากบดแล้วนำสารตัวอย่างไปเผาไล่สิ่งเจือปน (Calcination)

วิธีนี้เตรียมง่ายโดยการนำสารตั้งต้นที่เป็นของแข็งมาชั่งน้ำหนักให้ได้สัดส่วนตามที่ต้องการแล้วนำมาบดผสมจนเป็นเนื้อเดียวกัน แล้วนำไปเผาที่อุณหภูมิที่ต้องการ วิธีนี้มีค่าใช้จ่ายน้อย แต่มีข้อเสียคือ ผลผลิตที่ได้มักมีความบริสุทธิ์ต่ำ ได้สารหยาบ ไม่เป็นเนื้อเดียวกัน ขนาดของอนุภาคมีขนาดใหญ่และอาจมีสารประกอบรูปอื่น ๆ เจือปนอยู่ เจือปนจากสารตั้งต้นหรือจากชุดอุปกรณ์ในการบด สิ่งเจือปนเหล่านี้จะมีผลกระทบต่อสมบัติต่างๆของสารที่ต้องการเตรียม โดยเฉพาะสมบัติทางไฟฟ้า



## บทที่ 3

# วิธีการดำเนินงานวิจัย

ในบทนี้จะกล่าวถึงขั้นตอนการดำเนินงานวิจัย อธิบายเกี่ยวกับสารเคมีเริ่มต้นที่ใช้ในการทดลอง, อุปกรณ์ที่ใช้ในการทดลอง และวิธีการเตรียมสารประกอบ  $\text{Ca}_{12}\text{Al}_{14}\text{O}_{33}$  ถูกเจือด้วย  $\text{AlF}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  (1%, 5% และ 10%),  $\text{CaC}_2$  (1%, 5% และ 10%) และ  $\text{Ca}_3\text{N}_2$  (1%, 5% และ 10%) และด้วยวิธีปฏิกิริยาของของแข็งโดยมีรายละเอียดดังนี้

### 3.1 สารเคมีที่ใช้ในการวิจัย

#### 3.1.1 แคลเซียมคาร์บอเนต ( $\text{CaCO}_3$ )



#### 3.1.2 อะลูมิเนียมออกไซด์ ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ )



เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

### 3.1.3 แคลเซียมไนไตร ( $\text{Ca}_3\text{N}_2$ )



### 3.1.4 แคลเซียมคาร์ไบด์ ( $\text{CaC}_2$ )



### 3.1.5 อะลูมิเนียมฟลูออไรด์ ( $\text{AlF}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ )



เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

### 3.1.6 เอทานอล (ethanol)

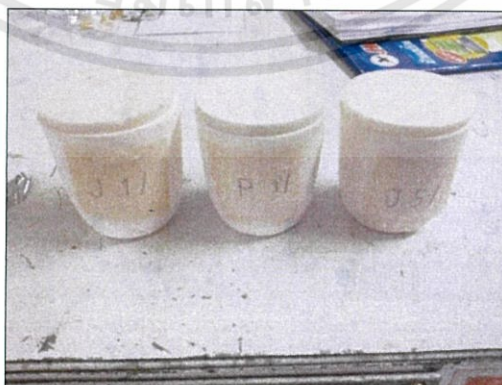


## 3.2 อุปกรณ์ที่ใช้ในงานวิจัย

### 3.2.1 บีกเกอร์ขนาด 500 มิลลิลิตร



### 3.2.2 ถ้วยอะลูมิเนียมพร้อมฝาปิด

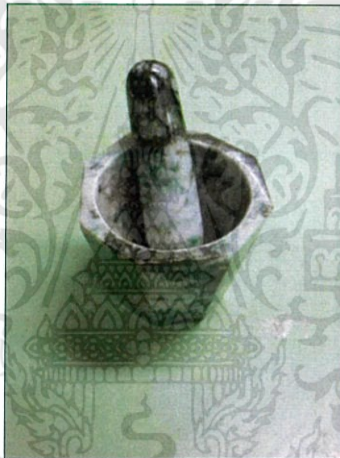


เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

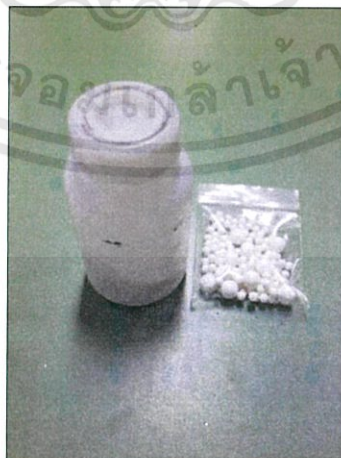
### 3.2.3 ซ้อนตักสารและตะแกรงกรอง



### 3.2.4 ครกหยก

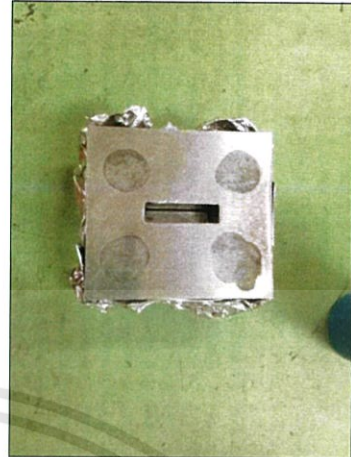


### 3.2.5 ขวดพลาสติกและเม็ดเซอร์โคเนีย



เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

### 3.2.6 บล็อกอัดสารแบบเม็ดและแบบแท่ง



### 3.2.7 กระดาษ Foil



### 3.2.8 กระดาษทิชชู



เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

### 3.2.9 ถุงซิปล็อค



### 3.2.10 ถุงมือ และ ผ้าปิดปาก

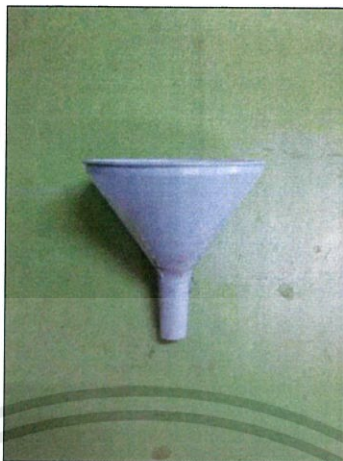


### 3.2.11 เทปกาว



เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

## 3.2.12 กรวย



## 3.3 เครื่องมือที่ใช้ในงานวิจัย

## 3.3.1 เครื่องชั่งดิจิตอลความละเอียด 0.0001 กรัม



## 3.3.2 เครื่องบดละเอียด

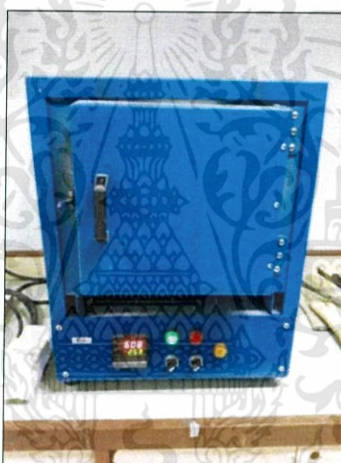


เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

### 3.3.3 ตู้อบสาร



### 3.3.4 เต้าเผาไฟฟ้า

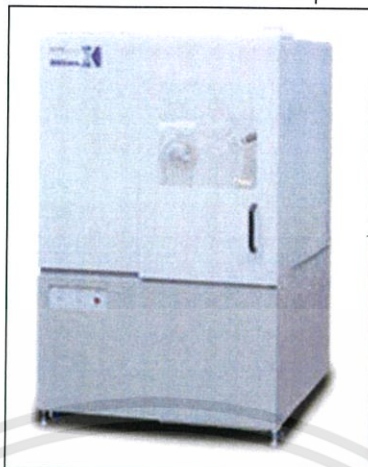


### 3.3.5 เครื่องอัดไฮดรอลิก



เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

3.3.6 X-ray diffractometer ยี่ห้อ SHIMADZU/Japan รุ่น XRD-6100



3.3.7 Scanning Electron Microscope ยี่ห้อ Zeiss รุ่น EVO MA10

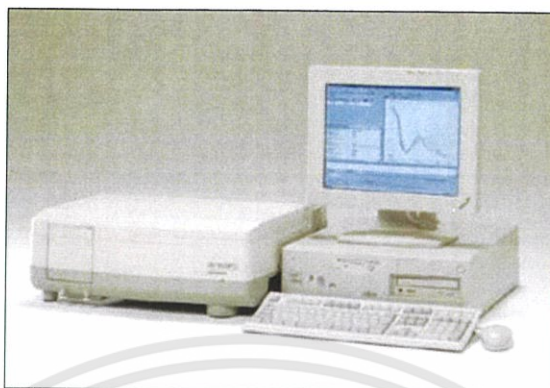


3.3.8 Fourier Transform Infrared Spectrometer ( FT-IR ) ยี่ห้อ Thermo scientific รุ่น NICOLET 6700

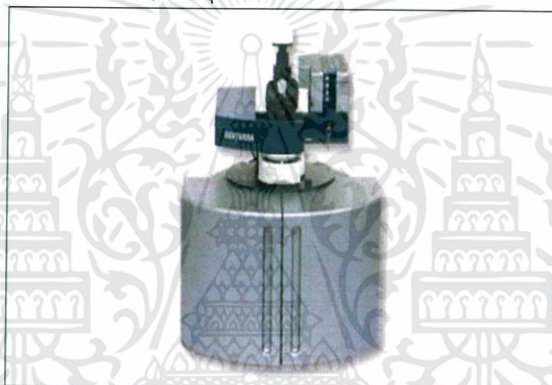


เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

3.3.9 UV/VIS Spectrophotometer ยี่ห้อ Shimadzu Europe รุ่น Shimadzu UV  
3101 pc



3.3.10 Raman Spectroscopy รุ่น SENTERRA



3.3.11 เครื่อง TRC - ZEM 2



เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า  
ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

### 3.4. ขั้นตอนการทดลอง

#### 3.4.1 การเตรียมผง $\text{Ca}_{12}\text{Al}_{14}\text{O}_{33}$

เตรียมผง  $\text{Ca}_{12}\text{Al}_{14}\text{O}_{33}$  จากสารตั้งต้น  $\text{CaCO}_3$  และ  $\text{Al}_2\text{O}_3$  เพื่อให้เกิดการทำปฏิกิริยากัน ดังสมการที่ (3.1)

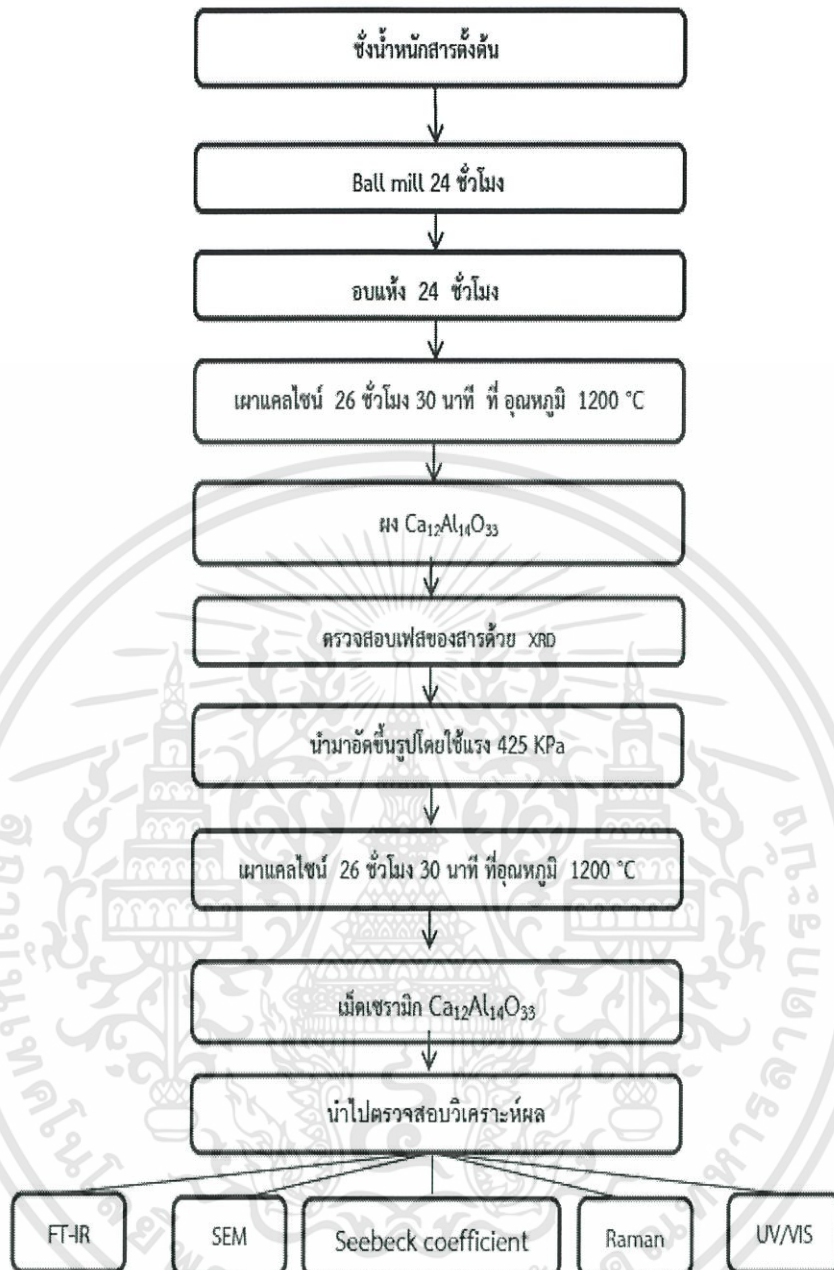


โดยทำการเตรียมสารตัวอย่าง 30 กรัม ปริมาณของสารแสดงดังตารางที่ 3.1

ตารางที่ 3.1 ปริมาณสารที่ใช้ในการสังเคราะห์  $\text{Ca}_{12}\text{Al}_{14}\text{O}_{33}$

สารตั้งต้น	ปริมาณสารที่ต้องใช้ (กรัม)
$\text{CaCO}_3$	25.9842
$\text{Al}_2\text{O}_3$	15.4412

ในงานวิจัยนี้ได้แบ่งขั้นตอนการทดลองออกเป็นขั้นตอนต่างๆ ดังแสดงในแผนผังขั้นตอนการดำเนินงานรูปที่ 3.1 ซึ่งมีรายละเอียดดังนี้



รูปที่ 3.1 แผนผังขั้นตอนการดำเนินการเตรียมสาร  $\text{Ca}_{12}\text{Al}_{14}\text{O}_{33}$

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

### 3.4.2 การเตรียมผง $\text{Ca}_{12}\text{Al}_{14}\text{O}_{33-3x}\text{F}_{6x}$

เตรียมผง  $\text{Ca}_{12}\text{Al}_{14}\text{O}_{33}$  จากสารตั้งต้น  $\text{CaCO}_3$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{AlF}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  เพื่อให้เกิดการทำปฏิกิริยากัน ดังสมการที่ 3.2

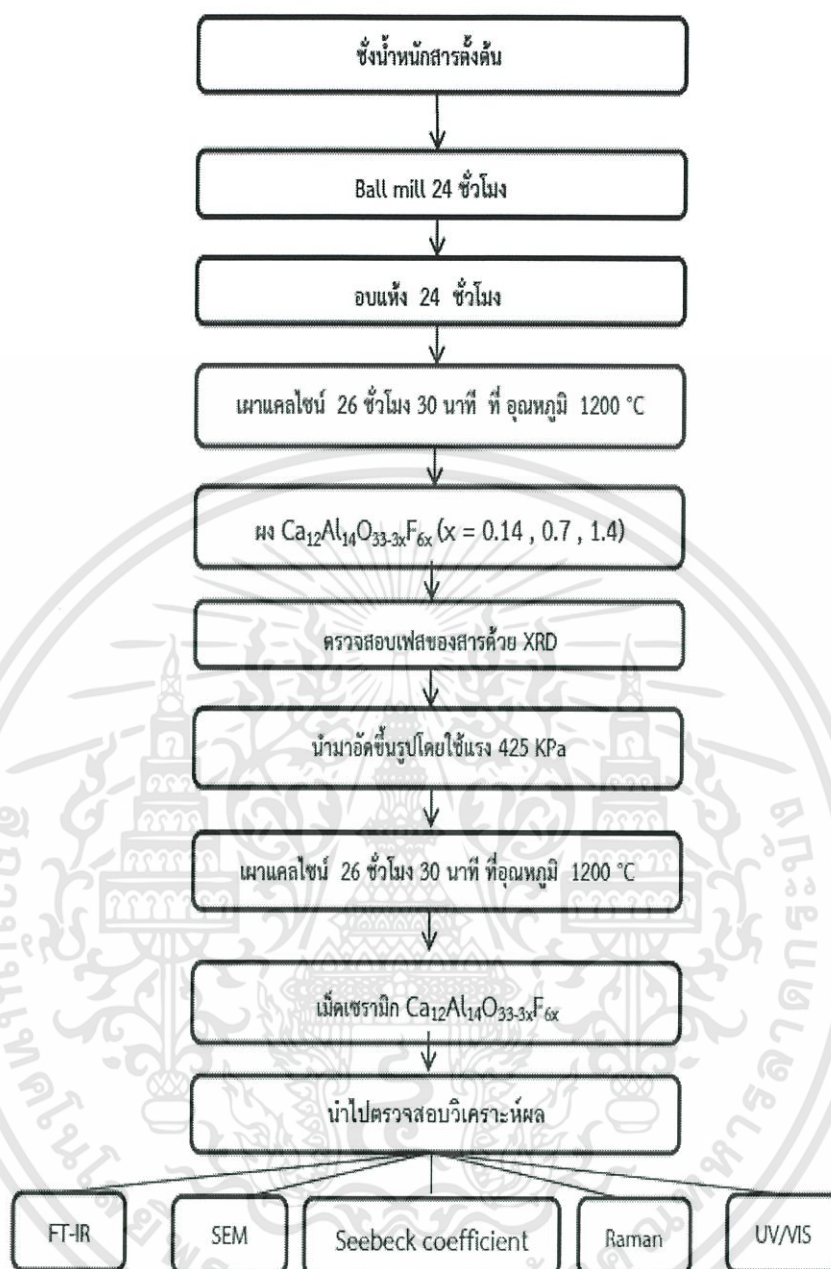


เมื่อ  $x = 0.14, 0.7, 1.4$  โดยทำการเตรียมสารตัวอย่าง 30 กรัม ปริมาณของสารแสดงดังตารางที่ 3.2

ตารางที่ 3.2 ปริมาณสารที่ใช้สังเคราะห์  $\text{Ca}_{12}\text{Al}_{14}\text{O}_{33-3x}\text{F}_{6x}$

สารตั้งต้น	ปริมาณสารที่ต้องใช้ (กรัม)		
	x=0.01	x=0.05	x=0.10
$\text{CaCO}_3$	25.9608	24.6835	23.4041
$\text{Al}_2\text{O}_3$	15.1880	13.2014	11.1264
$\text{AlF}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$	0.8305	3.9712	7.5307

ในงานวิจัยนี้ได้แบ่งขั้นตอนการทดลองออกเป็นขั้นตอนต่างๆ ดังแสดงในแผนผังขั้นตอนการดำเนินงานรูปที่ 3.2 ซึ่งมีรายละเอียดดังนี้



รูปที่ 3.2 แผนผังขั้นตอนการดำเนินงานการเตรียม  $\text{Ca}_{12}\text{Al}_{14}\text{O}_{33-3x}\text{F}_{6x}$

### 3.4.3 การเตรียมผง $\text{Ca}_{(12-x)}\text{Ca}_x\text{Al}_{14}\text{O}_{(12-x)+21}(\text{C}_2)_x$

เตรียมผง  $\text{Ca}_{12}\text{Al}_{14}\text{O}_{33}$  จากสารตั้งต้น  $\text{CaCO}_3$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$  และ  $\text{CaC}_2$  เพื่อให้เกิดการทำปฏิกิริยากัน ดังสมการที่ 3.3

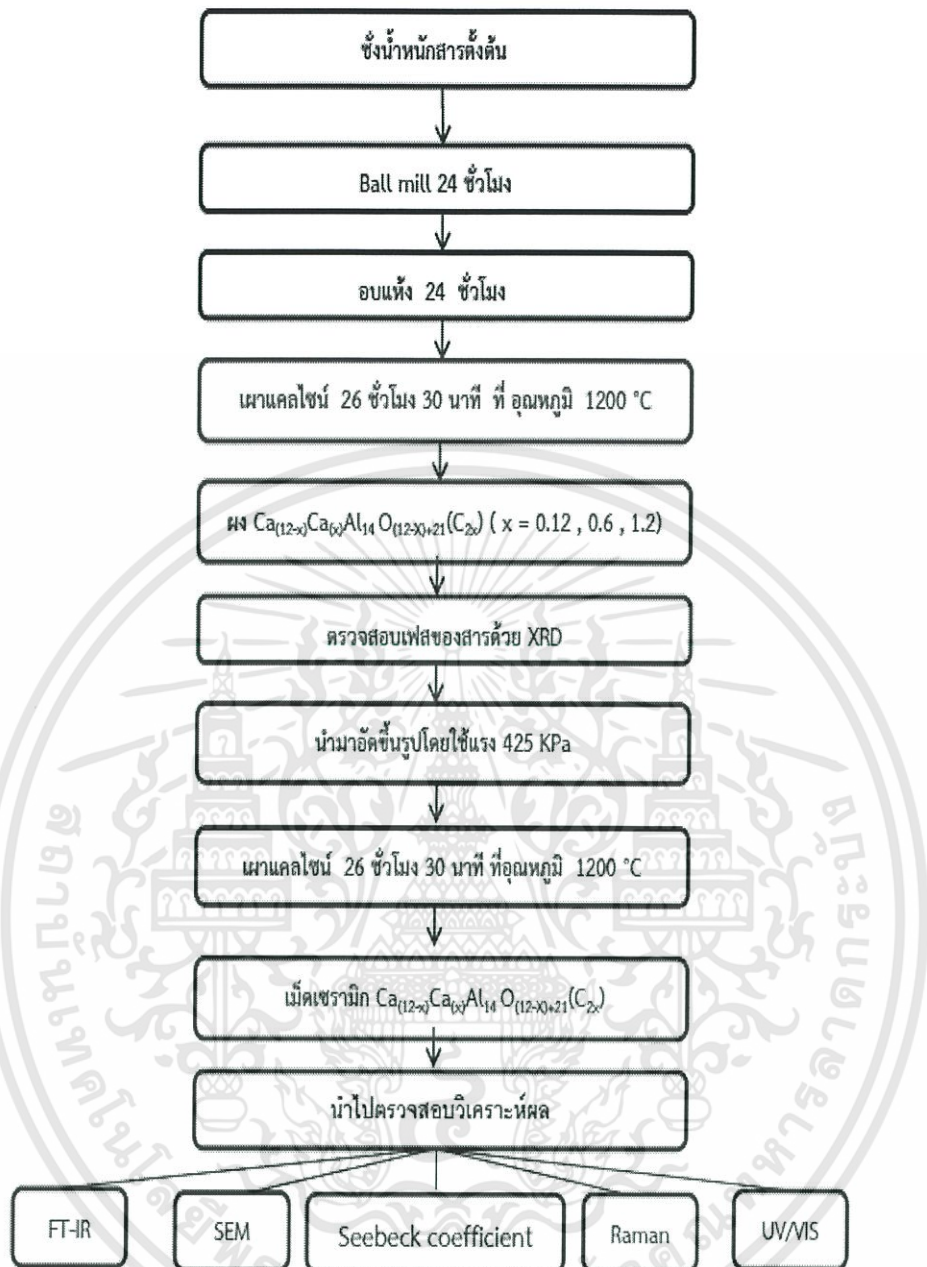


เมื่อ  $x = 0.12, 0.6, 1.2$  โดยทำการเตรียมสารตัวอย่าง 30 กรัม ปริมาณของสารแสดงดังตารางที่ 3.3

ตารางที่ 3.3 ปริมาณสารที่ใช้สังเคราะห์  $\text{Ca}_{(12-x)}\text{Ca}_x\text{Al}_{14}\text{O}_{(12-x)+21}(\text{C}_2)_x$

สารตั้งต้น	ปริมาณสารที่ต้องใช้ (กรัม)		
	x=0.01	x=0.05	x=0.10
$\text{CaCO}_3$	25.7067	24.5994	23.2245
$\text{Al}_2\text{O}_3$	15.4305	15.3876	15.3348
$\text{CaC}_2$	0.1662	0.8289	1.6524

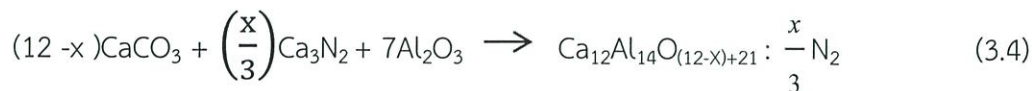
ในงานวิจัยนี้ได้แบ่งขั้นตอนการทดลองออกเป็นขั้นตอนต่างๆ ดังแสดงในแผนผังขั้นตอนการดำเนินงานรูปที่ 3.3 ซึ่งมีรายละเอียดดังนี้



รูปที่ 3.3 แผนผังขั้นตอนการดำเนินงานการเตรียม  $\text{Ca}_{(12-x)}\text{Ca}_x\text{Al}_{14}\text{O}_{(12-x)+21}(\text{C}_{2x})$

3.4.4 การเตรียมผง  $\text{Ca}_{12}\text{Al}_{14}\text{O}_{(12-x)+21} : (x/3)\text{N}_2$ 

เตรียมผง  $\text{Ca}_{12}\text{Al}_{14}\text{O}_{33}$  จากสารตั้งต้น  $\text{CaCO}_3$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$  และ  $\text{Ca}_3\text{N}_2$  เพื่อให้เกิดการทำปฏิกิริยากัน ดังสมการที่ 3.4

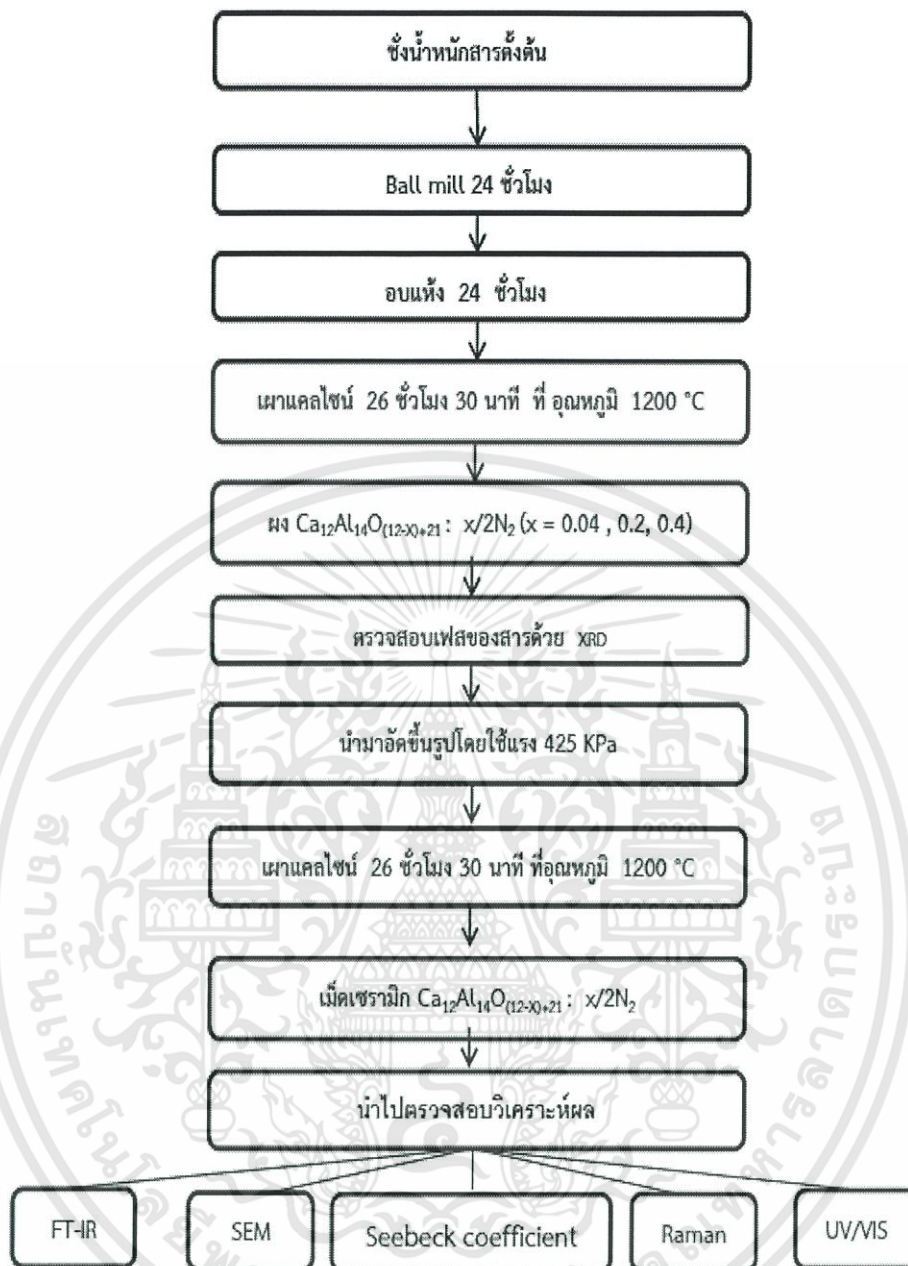


เมื่อ  $x = 0.04, 0.2, 0.4$  โดยทำการเตรียมสารตัวอย่าง 30 กรัม ปริมาณของสารแสดงดังตารางที่ 3.4

ตารางที่ 3.4 ปริมาณสารที่ใช้สังเคราะห์  $\text{Ca}_{12}\text{Al}_{14}\text{O}_{(12-x)+21} : (x/3)\text{N}_2$

สารตั้งต้น	ปริมาณสารที่ต้องใช้ (กรัม)		
	$x=0.01$	$x=0.05$	$x=0.10$
$\text{CaCO}_3$	25.7385	24.7564	23.5214
$\text{Al}_2\text{O}_3$	15.4503	15.4859	15.5308
$\text{Ca}_3\text{N}_2$	0.1284	0.6433	1.2903

ในงานวิจัยนี้ได้แบ่งขั้นตอนการทดลองออกเป็นขั้นตอนต่างๆ ดังแสดงในแผนผังขั้นตอนการดำเนินงานรูปที่ 3.4 ซึ่งมีรายละเอียดดังนี้



รูปที่ 3.4 แผนผังขั้นตอนการดำเนินงานการเตรียม  $\text{Ca}_{12}\text{Al}_{14}\text{O}_{(12-x)+21} : (x/3)\text{N}_2$

3.4.5 ชั่งน้ำหนักของสารที่ต้องการตามปริมาณอัตราส่วนที่คำนวณไว้ด้วยเครื่องชั่งดิจิทัล ความละเอียด 0.0001 กรัม



รูปที่ 3.5 ชั่งสารเคมีตามที่คำนวณไว้

3.4.6 นำสารที่ชั่งแล้ว เทลงในขวดพลาสติกที่ภายในบรรจุด้วยเม็ดเซอร์โคเนีย โดยใช้กรวยรองเพื่อช่วยให้สารไม่หกกระจาย และใช้เอทานอลฉีดไล่สารที่ติดกับกระดาษ Foil และกรวยแล้วใส่เอทานอลเพิ่มจนเกือบเต็มขวด



a

b

c

รูปที่ 3.6 a. นำสารที่ชั่งแล้วเทลงในขวดพลาสติกโดยใช้กรวยรองเพื่อช่วยให้สารไม่หกกระจาย  
b. ใส่เอทานอลเพิ่มจนเกือบเต็มขวด  
c. ขวดที่พร้อมนำไปบอลลมิลล์โดยพันเทปดำที่ปากขวดเพื่อป้องกันสารไหลออกมา ขณะบอลลมิลล์

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

3.4.7 ทำการผสมสารด้วยวิธีการหมุน หรือเรียกว่า การบอลมิลล์ ในเครื่องบดละเอียดเป็นเวลา 24 ชั่วโมง



รูปที่ 3.7 การบอลมิลล์

3.4.8 หลังจากบอลมิลล์ครบ 24 ชั่วโมง นำสารละลายที่ได้มาเทลงในปิอกเกอร์โดยใช้ตะแกรงกรองเพื่อทำการแยกเม็ดเซอร์โคเนียออกจากสาร แล้วทำการล้างสารที่เกาะตามเม็ดเซอร์โคเนียด้วยการฉีดเอทานอลและนำสารละลายที่กรองเสร็จแล้วนำมาปิดด้วย Foil เจาะรูเล็กน้อยก่อนนำเข้าตู้อบสาร



a.



b.



c.

รูปที่ 3.8 a. นำสารละลายที่ได้มาเทลงในปิอกเกอร์โดยใช้ตะแกรงกรองเพื่อทำการแยกเม็ดเซอร์โคเนียออกจากสาร  
 b. ทำการล้างสารที่เกาะตามเม็ดเซอร์โคเนียด้วยการฉีดเอทานอล  
 c. นำสารละลายที่กรองเสร็จแล้วนำมาปิดด้วยฟอยล์เจาะรูเล็กน้อย

3.4.9 นำสารละลายที่กรองเสร็จแล้วเข้าอบในตู้อบสารที่อุณหภูมิ 100 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 24 ชั่วโมง เพื่อทำการระเหยเอทานอล เมื่อครบ 24 ชั่วโมงจะได้สารออกมาเป็นผง



a.

b.

รูปที่ 3.9 a. นำสารละลายที่กรองเสร็จแล้วเข้าอบในตู้อบสาร

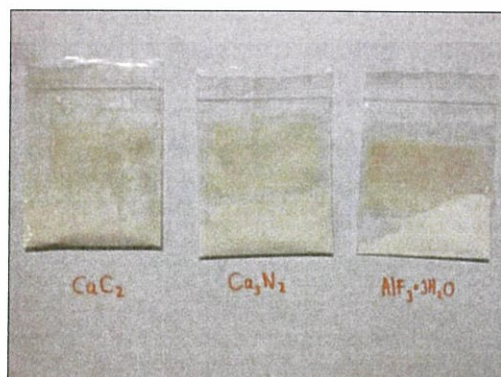
b. สารที่ได้เมื่ออบเสร็จ

3.4.10 นำผงสารที่ได้ไปบดให้ละเอียด แล้วใส่ในถ้วยเซรามิก นำไปเผาในเตาเผาไฟฟ้าที่อุณหภูมิ 1200 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 26 ชั่วโมง 30 นาที จากนั้นนำสารที่ได้ไปตรวจสอบเฟสองค์ประกอบที่เกิดขึ้นด้วยเทคนิคการเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์



a.

b.



เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษายเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

- รูปที่ 3.10 a. นำผงสารที่ได้ไปบดให้ละเอียด แล้วใส่ในถ้วยเซรามิก  
 b. นำไปเผาในเตาเผาไฟฟ้าที่อุณหภูมิ 1200 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 26 ชั่วโมง 30 นาที  
 c. นำสารที่ได้ไปตรวจสอบเฟสองค์ประกอบที่เกิดขึ้นด้วยเทคนิคการเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์

#### 3.4.11 การเตรียมสารตัวอย่าง แบ่งเป็น 3 แบบ

แบบที่ 1 แบบผง โดยส่งตรวจด้วยเครื่อง FT-IR และ UV

แบบที่ 2 แบบเม็ดเซรามิก โดยส่งตรวจด้วยเครื่อง SEM และ Raman

แบบที่ 3 แบบแท่งเซรามิก โดยส่งตรวจด้วยเครื่อง เครื่อง TRC - ZEM2

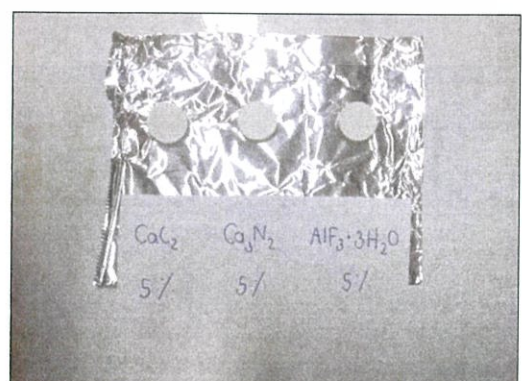
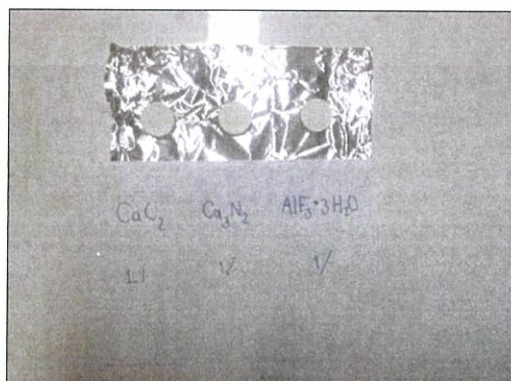
3.4.12 ทำการเตรียมสารแบบเม็ดเซรามิกและแบบแท่งเซรามิกโดยใช้บล็อกอัดสารแบบเม็ดและแท่งนำไปอัดด้วยเครื่องอัดไฮดรอลิกและนำไปเผาในเตาเผาไฟฟ้าที่อุณหภูมิ 1200 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 26 ชั่วโมง 30 นาที



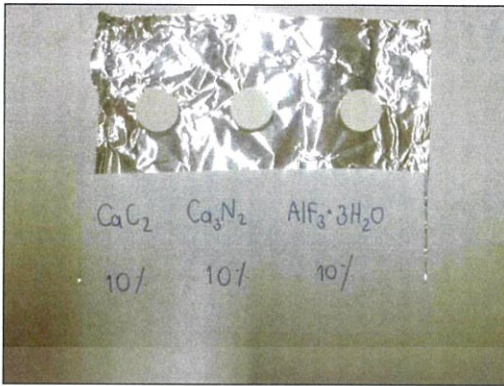
รูปที่ 3.11 a. นำผงใส่ในบล็อกอัดสาร

b. นำบล็อกอัดสารไปอัดด้วยเครื่องอัดไฮดรอลิก

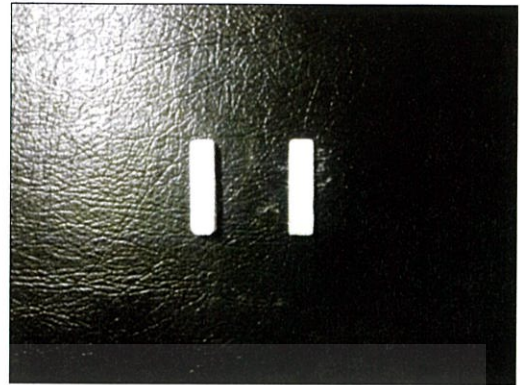
#### 3.4.13 สารตัวอย่างที่ได้และนำส่งตรวจวิเคราะห์ผล



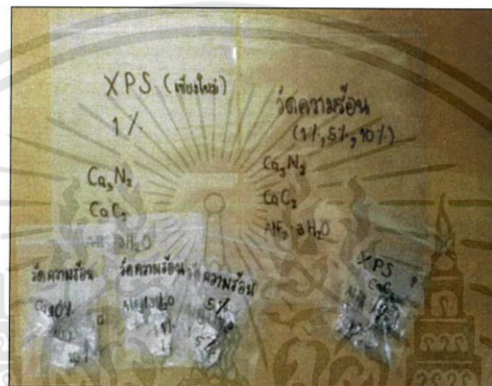
เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า  
 ไม่ว่าจะกรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้



c.



d.



e.

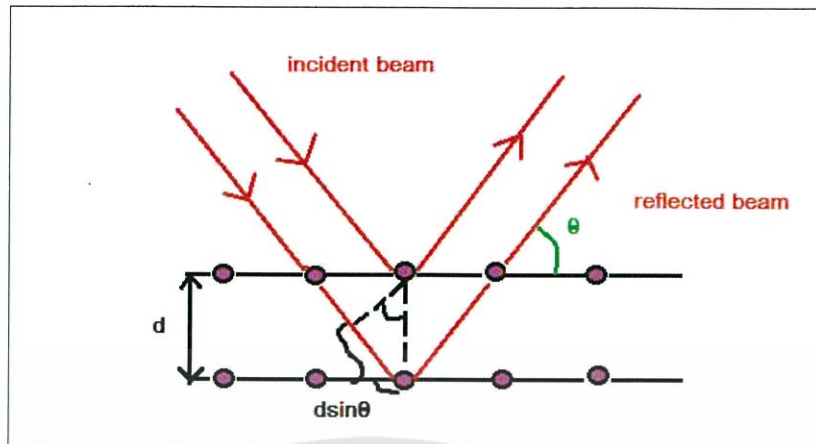
รูปที่ 3.12 a, b, c และ d เม็ดเซรามิกและแท่งเซรามิกที่ของแต่ละสารที่ 1%, 5% และ 10%  
e. นำสารที่ได้ส่งตรวจวิเคราะห์ผลตามทีต่างๆ

### 3.5 สมบัติเชิงโครงสร้าง

#### 3.5.1 การเลี้ยวเบนรังสีเอ็กซ์ (X-ray Diffraction)

งานวิจัยนี้ใช้เทคนิคการเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์ในการตรวจสอบองค์ประกอบทางเคมีและชนิดของเฟสที่เกิดขึ้น

การเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์ (XRD) อาศัยหลักการเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์เมื่อลำรังสีตกกระทบวัตถุหรืออนุภาคจะเกิดการหักเหของลำรังสีสะท้อนออกมาทำมุมกับระนาบของอนุภาคเท่ากับมุมของรังสีตกกระทบดังรูปที่ 3.13



รูปที่ 3.13 การเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์

จากรูปที่ 3.13 สามารถอธิบายความสัมพันธ์ได้จากสมการของเบรกก ( Bragg's Law ) คือ

$$2d \sin \theta = n \lambda \quad (3.5)$$

โดยที่  $n$  คือ ลำดับการสะท้อน ( $n = 1, 2, 3 \dots$ )

$d$  คือ ระยะห่างระหว่างระนาบ ( m )

$\lambda$  คือ ความยาวคลื่น (nm)

$\theta$  คือ มุมเลี้ยวเบน

เนื่องจากสารแต่ละชนิดมีรูปแบบของการเลี้ยวเบนลักษณะที่เฉพาะแตกต่างกัน จึงสามารถนำรูปแบบการเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์ที่ตรวจสอบได้มาเทียบกับข้อมูลของสารชนิดต่างๆที่มีอยู่ในองค์กร JCPDs (Joint Committee on Power Diffraction Standard) เพื่อตรวจสอบเฟสที่เกิดขึ้น จากกราฟ XRD เราสามารถคำนวณหาขนาดของอนุภาคโดยใช้ Scherrer's equation

$$d = \frac{K\lambda}{B \cos \theta} \quad (3.6)$$

โดยที่  $d$  คือ ขนาดความหนาของระนาบ

$\lambda$  คือ ความยาวคลื่นของรังสีที่หักเห สำหรับ Cu  $K\alpha$   $\lambda = 1.5418$  อังสตรอม

$\theta$  คือ ตำแหน่งมุมหักเหของพีค (กราฟ XRD จะให้ค่ามุมเป็น  $2\theta$ )

$K$  คือ Shape factor

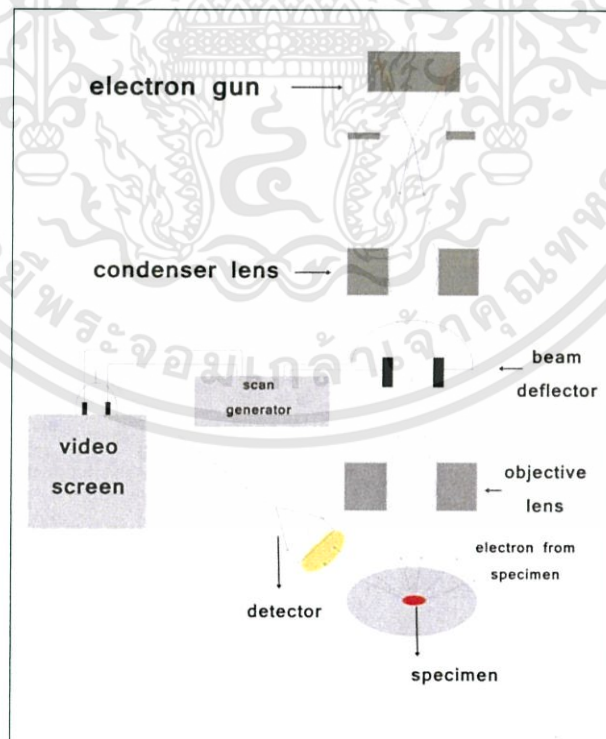
$B$  คือ ความกว้างของพีคที่ตำแหน่งครึ่งหนึ่งของความสูง (เรเดียน)

### 3.5.2 กล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด (Scanning electron microscope)

กล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราดเป็นกล้องจุลทรรศน์ที่ใช้ electron เป็นแหล่งกำเนิดแสง เป็นเครื่องมือที่ใช้ศึกษาลักษณะพื้นฐานของวัสดุในระดับจุลภาค และเนื่องจากข้อจำกัดของกล้องจุลทรรศน์แบบแสงที่มีความยาวคลื่นแสงขนาดใหญ่กว่าลักษณะพื้นฐานบางชนิดที่เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่นิยมนำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

ต้องการศึกษา และกำลังความสามารถในการแยกชัดของกล้องจุลทรรศน์แบบแสงธรรมดา มีค่าต่ำ ใช้ควัตถุเล็กสุดประมาณ 0.2 ไมโครเมตร และให้กำลังขยายสูงสุดไม่เกิน 3000 เท่า ซึ่งไม่สามารถตรวจสอบรายละเอียดของวัตถุที่มีขนาดเล็กมากๆ ได้ จึงมีความจำเป็นอย่างยิ่งที่จะต้องใช้กล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนที่มีกำลังขยายสูง มีความสามารถในการแยกชัดดี เนื่องจากมีความยาวคลื่นสั้น เพื่อช่วยในการวิเคราะห์ลักษณะสัณฐานของวัสดุ โดยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราดมีกำลังขยายมากกว่า 3000 เท่า จนถึงระดับมากกว่า 10000 เท่า และสามารถแจกแจงรายละเอียดของภาพ ซึ่งขึ้นกับลักษณะตัวอย่างได้ตั้งแต่ 3 ถึง 100 นาโนเมตร

หลักการการทำงานของเครื่อง SEM ประกอบด้วยแหล่งกำเนิดอิเล็กตรอนซึ่งทำหน้าที่ผลิตอิเล็กตรอนเพื่อป้อนให้กับระบบ โดยที่กลุ่มอิเล็กตรอนที่ได้จากแหล่งกำเนิดจะถูกเร่งโดยสนามไฟฟ้า จากนั้นกลุ่มอิเล็กตรอนจะผ่านเลนส์รวบรวมรังสี (condenser lens) เพื่อทำให้กลุ่มอิเล็กตรอนกลายเป็นลำอิเล็กตรอน ซึ่งสามารถปรับให้ขนาดของลำอิเล็กตรอนใหญ่หรือเล็กได้ตามต้องการ หากต้องการภาพที่มีความคมชัดจะปรับให้ลำอิเล็กตรอนมีขนาดเล็ก หลังจากนั้นลำอิเล็กตรอนจะถูกปรับระยะโฟกัสโดยเลนส์ใกล้วัตถุ (objective lens) ลงไปบนผิวชิ้นงานที่ต้องการศึกษา หลังจากลำอิเล็กตรอนถูกกราดลงบนชิ้นงานจะทำให้เกิดอิเล็กตรอนทุติยภูมิ (secondary electron) ขึ้นซึ่งสัญญาณจากอิเล็กตรอนทุติยภูมินี้จะถูกบันทึก และแปลงไปเป็นสัญญาณทางอิเล็กทรอนิกส์และถูกนำไปสร้างเป็นภาพบนจอโทรทัศน์ต่อไปและสามารถบันทึกภาพจากหน้าจอโทรทัศน์ได้เลย ดังรูปที่ 3.14

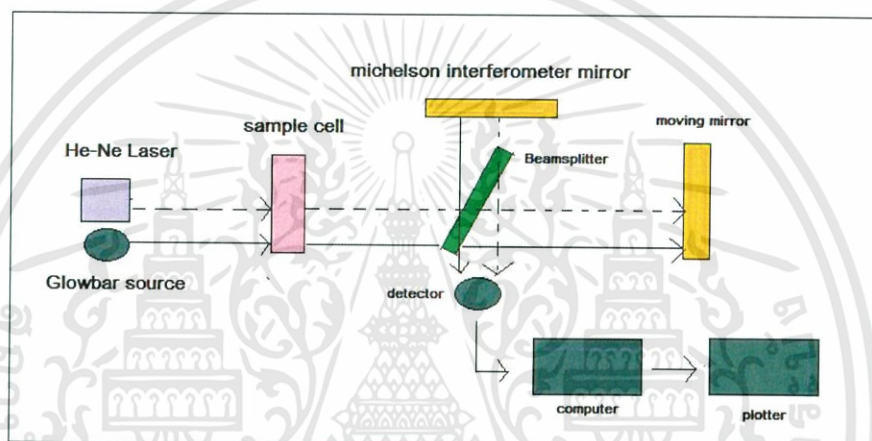


รูปที่ 3.14 หลักการทำงานของเครื่อง SEM

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

### 3.5.3 การกระตุ้นสารด้วยพลังงานแสงช่วงแสงอินฟราเรด (FT-IR)

Fourier Transform Infrared Spectroscopy (FT-IR) เป็นเทคนิคการกระตุ้นสารด้วยพลังงานแสงช่วงแสงอินฟราเรด (infrared light) ที่ความยาวคลื่นต่างๆ FT-IR เป็น Michelson interferometer ดังแสดงในรูปที่ 3.15 ใน FT-IR สเปกโตรมิเตอร์ (รูปที่ 3.15) รังสี IR จากแหล่งกำเนิด Globar ผ่านสารตัวอย่าง และ ต่อกับ beam splitter (อุปกรณ์แยกลำรังสี) ซึ่งจะแยกลำรังสีที่ผ่านสารตัวอย่างแล้วกึ่งหนึ่งไปยังกระจกที่หมุนได้ (moving mirror) และสะท้อนลำรังสีอีกกึ่งหนึ่งไปยังกระจกที่ยึดกับที่ ทั้งลำรังสีที่สะท้อนและที่ผ่านสารตัวอย่าง (Transmitted beam) จะถูกสะท้อนกลับไปที่ beam splitter



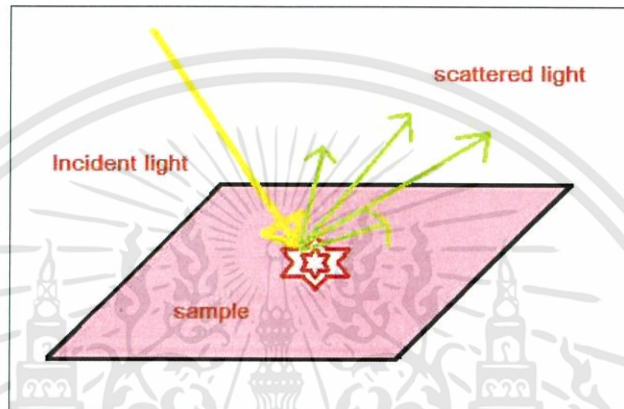
รูปที่ 3.15 Michelson interferometer ใน FT-IR

### 3.5.4 การส่งผ่านและการดูดกลืนทางแสงของฟิล์มบาง

เครื่อง UV-Vis Spectrophotometer เป็นเครื่องมือที่นำเทคนิค UV-Vis spectroscopy ไปใช้งาน เครื่องมือตัวนี้ทำหน้าที่ในการตรวจวัด ความเข้มแสงที่ผ่านหรือสะท้อนจากตัวอย่าง เปรียบเทียบกับความเข้มแสงจากแหล่งกำเนิด เครื่อง UV-Vis spectrophotometer โดยทั่วไปแล้ว จะมีส่วนประกอบหลักๆ ที่เหมือนกัน ได้แก่ แหล่งกำเนิดแสง เกรตติ้ง หรือ โมโนโครเมเตอร์ เซลล์ที่บรรจุ สารตัวอย่าง และเครื่องตรวจ วัดแหล่งกำเนิดแสง จะต้องให้แสงที่คงที่อย่างต่อเนื่อง ตัวที่นิยมใช้ คือ หลอดทังสเตนฮาโลเจน ซึ่งให้แสงที่มีความยาวคลื่นในช่วง 320 - 2500 นาโนเมตร สำหรับ แหล่งกำเนิดแสงในช่วงรังสียูวีนั้นจะใช้หลอดไฮโดรเจนหรือหลอดดิวทีเรียมซึ่งให้แสงในช่วงความยาวคลื่น 160-375 นาโนเมตร แต่แสงที่ได้จาก แหล่งกำเนิดนั้นจะมีความยาวคลื่นต่างๆ ดังนั้นจึงต้องใช้ โมโนโครเมเตอร์ เป็นตัวกระจายแสงออกเพื่อให้แสงที่จะผ่านไปยังตัวอย่างมีความยาวคลื่นค่า เดียว ตาม ที่ต้องการหลังจากนั้นแสงความยาวคลื่นค่าเดียวจะผ่านไปยังเซลล์ที่ บรรจุสารตัวอย่าง และ สาร เปรียบเทียบ (cuvettes) ซึ่งมีรูปร่างต่างๆ กัน ออกไป

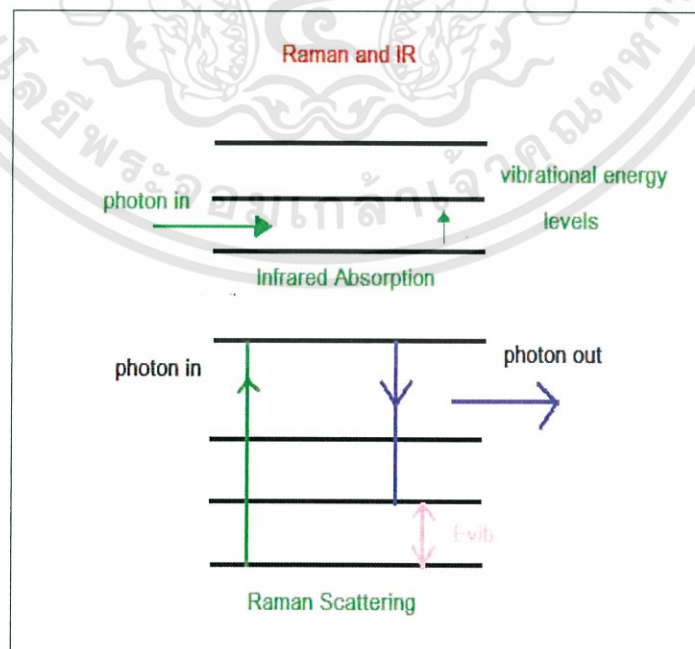
### 3.5.5 เทคนิครามานสเปกโตรสโคปี (Raman Spectroscopy)

รามานเป็นปรากฏการณ์ในการกระเจิงของแสงรูปแบบหนึ่ง ที่เกิดจากการที่แสงตกกระทบวัตถุและส่งผลทำให้โมเลกุลของสารถูกกระตุ้นให้อยู่ในสถานะเร้า (หากพิจารณาให้ลึกซึ่งเข้าไปในระดับโมเลกุล ก็คือการทำพันธะระหว่างอะตอมในโมเลกุลถูกชักนำให้มีสภาพขั้วหรือ polarizability เปลี่ยนแปลงไป) และเมื่อโมเลกุลที่ถูกกระตุ้นพยายามที่จะกลับคืนสู่สถานะปกติซึ่งมีพลังงานต่ำกว่า (และไม่มี dipole moment ในพันธะเคมี) ก็จะทำให้เกิดการกระเจิงแสง (scattered light) ออกมา (รูปที่ 3.16)



รูปที่ 3.16 แสดงการกระเจิงแสงที่ตกกระทบวัตถุ

การกระเจิงแบบรามาน ก็คือการทำผลต่างของพลังงาน (หรือความถี่) ของแสงที่ตกกระทบกับพลังงานแสงที่กระเจิง (เรียกว่า Raman shift) จะมีค่าตรงกันกับพลังงาน (หรือความถี่) ของพันธะในการสั่นของโมเลกุลที่วัดได้จากเทคนิคอินฟราเรด (รูปที่ 3.17)



รูปที่ 3.17 เปรียบเทียบพลังงานที่เกิดจากการการกระเจิงและการสั่นของพันธะในโมเลกุล

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

### 3.6 สมบัติเชิงเทอร์โมอิเล็กทริก (Thermoelectric properties)

#### 3.6.1 สัมประสิทธิ์ซีเบค (Seebeck coefficient)

สัมประสิทธิ์ซีเบคสามารถวัดได้จากแรงเคลื่อนไฟฟ้าเนื่องจากความร้อนสามารถแสดงความสัมพันธ์ได้ดังนี้

$$S = \frac{\Delta V}{\Delta T} \quad (3.7)$$

โดยที่  $\Delta V$  คือ ความต่างศักย์ไฟฟ้า

$\Delta T$  คือ ความต่างอุณหภูมิ



## บทที่ 4

### ผลการทดลองและการอภิปรายผล

ในส่วนของบทที่ 4 จะกล่าวถึงผลการทดลองและการอภิปรายผลที่ได้จากการสังเคราะห์สารประกอบ  $\text{Ca}_{12}\text{Al}_{14}\text{O}_{33}$ , เจือด้วย  $\text{AlF}_3$ ,  $\text{CaC}_2$  และ  $\text{Ca}_3\text{N}_2$  ในอัตราส่วนทุกสารเจือที่ 1%, 5% และ 10% ในอัตราส่วนเปอร์เซ็นต์น้ำหนัก โดยมีหัวข้อที่จะนำเสนอ ดังนี้

#### 4.1 สมบัติเชิงโครงสร้าง (Structure properties)

4.1.1 การตรวจสอบโครงสร้างผลึกด้วยเทคนิคการเลี้ยวเบนด้วยรังสีเอ็กซ์ (XRD)

4.1.2 การวิเคราะห์ลักษณะทางสัณฐานวิทยาด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด (Scanning electron microscope)

4.1.3 การตรวจสอบเทคนิคการกระตุ้นสารด้วยพลังงานแสงช่วงแสงอินฟราเรด (FT-IR)

4.1.4 การตรวจวิเคราะห์การส่งผ่านและการดูดกลืนทางแสงของฟิล์มบาง (UV/VIS Spectrophotometer)

4.1.5 การตรวจวิเคราะห์เทคนิครามานสเปกโตรสโคปี (Raman Spectroscopy)

#### 4.2 สมบัติเชิงเทอร์โมอิเล็กทริก (Thermoelectric properties)

4.2.1 สัมประสิทธิ์ซีเบค (Seebeck coefficient)

โดยหัวข้อทั้งหมดจะนำเสนอสามารถแสดงรายละเอียดได้ตามหัวข้อตั้งต้นดังต่อไปนี้

#### 4.1 สมบัติเชิงโครงสร้าง (Structure properties)

4.1.1 การตรวจสอบโครงสร้างผลึกด้วยเทคนิคการเลี้ยวเบนด้วยรังสีเอ็กซ์ (XRD)

เมื่อทำการเผาแคลไซน์สารตัวอย่างทั้งหมด ที่อุณหภูมิ 1200 องศาเซลเซียส และนำไปวิเคราะห์โครงสร้างผลึกจากเครื่อง XRD ซึ่งพบว่าผลึกมีลักษณะรูปแบบการเลี้ยวเบนที่สอดคล้องกับ  $\text{Ca}_{12}\text{Al}_{14}\text{O}_{33}$  ปรากฏขึ้นที่มุมเลี้ยวเบน  $2\theta = 18.08, 27.76, 29.74, 33.34, 36.64, 41.14, 46.58, 55.10, 57.38$  และ  $66.96$  องศาโดยพีคการเลี้ยวเบนทั้งหมดมีการเลี้ยวเบนรังสีเอ็กซ์ที่ระบุในชุดข้อมูลมาตรฐาน JCPDS หมายเลข 48-1882 สามารถอธิบายรายละเอียดได้ดังนี้

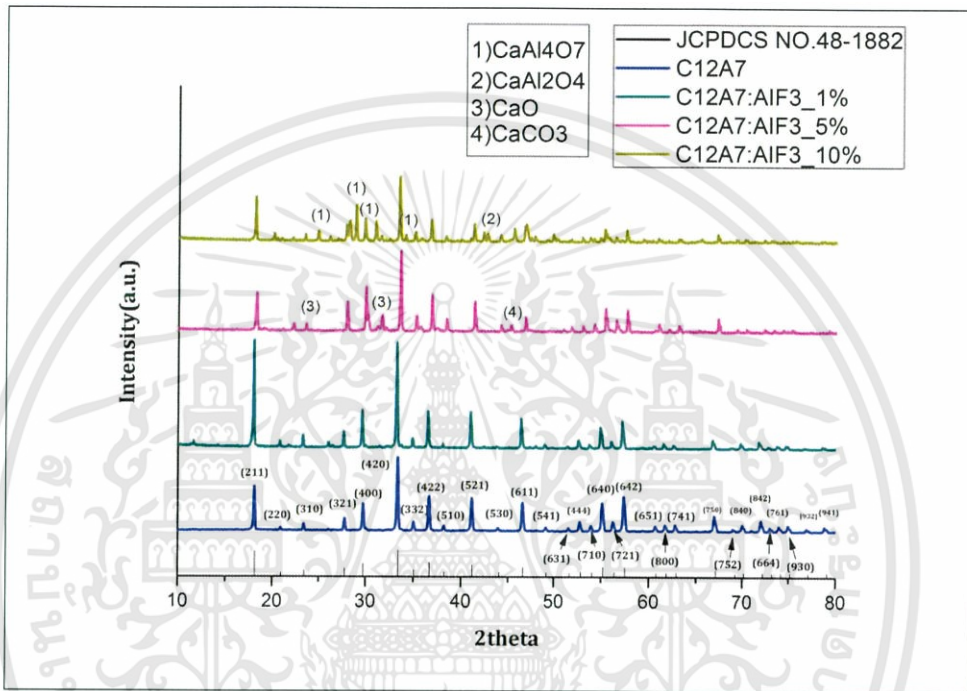
4.1.1.1 การเลี้ยวเบนรังสีเอ็กซ์ของสารประกอบ  $\text{Ca}_{12}\text{Al}_{14}\text{O}_{33}$  ที่เจือด้วย  $\text{AlF}_3$  (1%, 5% และ 10%)

เมื่อทำการเจือสาร  $\text{AlF}_3$  ในโครงสร้างของ  $\text{Ca}_{12}\text{Al}_{14}\text{O}_{33}$  ในปริมาณ 1%, 5% และ 10% พบว่าผลึกมีลักษณะรูปแบบการเลี้ยวเบนที่สอดคล้องกับรูปแบบการเลี้ยวเบนมาตรฐาน (JCPDS NO.48-1882) ดังรูปที่ 4.1

แต่สารที่ถูกเจือปริมาณ 5% พบเฟสเกินมาเนื่องจากโดยการทำปฏิกิริยาไม่สมบูรณ์เพราะเกิดจากการใช้อุณหภูมิที่จุดหลอมเหลวที่สูงโดยสารตั้งต้นคือ  $\text{Ca}_{12}\text{Al}_{14}\text{O}_{33}$  ได้มาจากการ  $\text{CaCO}_3 + \text{Al}_2\text{O}_3$  โดยสารประกอบของ  $\text{CaCO}_3$  ได้มีการเผาจุดหลอมเหลวที่สูงทำให้เกิดก๊าซคาย  $\text{CO}_2$  จะทำให้เกิดปฏิกิริยากลายเป็น  $\text{CaO}$  ซึ่งจะปรากฏในกราฟ XRD

และที่เฟสของสารที่ถูกเจือปริมาณ 10% เมื่อสารเจือ  $AlF_3$  ถ้าใส่ปริมาณที่เหมาะสมทำให้จุดหลอมเหลวของ  $Ca_{12}Al_{14}O_{33}$  สูงขึ้น ยิ่ง  $AlF_3$  มาก การเกิดของ สาร  $Ca_{12}Al_{14}O_{33}$  ก็จะยากมากขึ้นซึ่งเป็นการเกิดการทำปฏิกิริยากันไม่สมบูรณ์ของ  $Ca_{12}Al_{14}O_{33}$  จึงทำให้เกิด  $Ca_{12}Al_{14}O_{33}$  และเกิดเฟสแปลกปลอม

จากสารที่ถูกเจือปริมาณ 5% สังเกตเห็นว่าจะมีสาร  $CaO$  อยู่และที่ 10% เกิดเฟสเป็น  $CaAl_4O_7$  จากสัดส่วน  $CaO$  และ  $2Al_2O_3$  กันอยู่ 1:2



รูปที่ 4.1 รูปแบบการเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์ของ  $AlF_3 \cdot 3H_2O$  ที่ได้จากการสังเคราะห์จากวิธีปฏิกิริยาสถานะของแข็งที่ผ่านการแคลไซน์ที่อุณหภูมิ 1200 องศาเซลเซียส

และยังพบว่า เมื่อทำการเจือสารเพิ่มขึ้นจะมีการเปลี่ยนแปลงคือ ขนาดอนุภาคจะเล็กลงเนื่องจากเกิดการหดตัวของผลึก ดังแสดงดังตารางที่ 4.1

ตารางที่ 4.1 แสดงค่าคงที่โครงผลึก  $a$  ของสารประกอบ  $Ca_{12}Al_{14}O_{33-3x}F_{6x}$  ที่สังเคราะห์ด้วยวิธีปฏิกิริยาของแข็ง

$Ca_{12}Al_{14}O_{33-3x}F_{6x}$	ค่าคงที่โครงผลึก $a$ (Å)
$x=0.00$	11.9854
$x=0.14$	12.0480
$x=0.7$	11.9328
$x=1.4$	11.9408

จากตารางที่ 4.1 จากการศึกษาโครงสร้าง  $Ca_{12}Al_{14}O_{33}$  มีโครงสร้างแบบคิวบิก โดยการคำนวณแลตทิซพารามิเตอร์ ( $a$ ) ซึ่งเป็นไปตามสูตรการคำนวณแลตทิซพารามิเตอร์ของโครงสร้างแบบเอกสารนี้ คิวบิกดังสมการที่ 4.1 สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

$$\frac{1}{d^2} = \frac{h^2 + k^2 + l^2}{a^2} \quad (4.1)$$

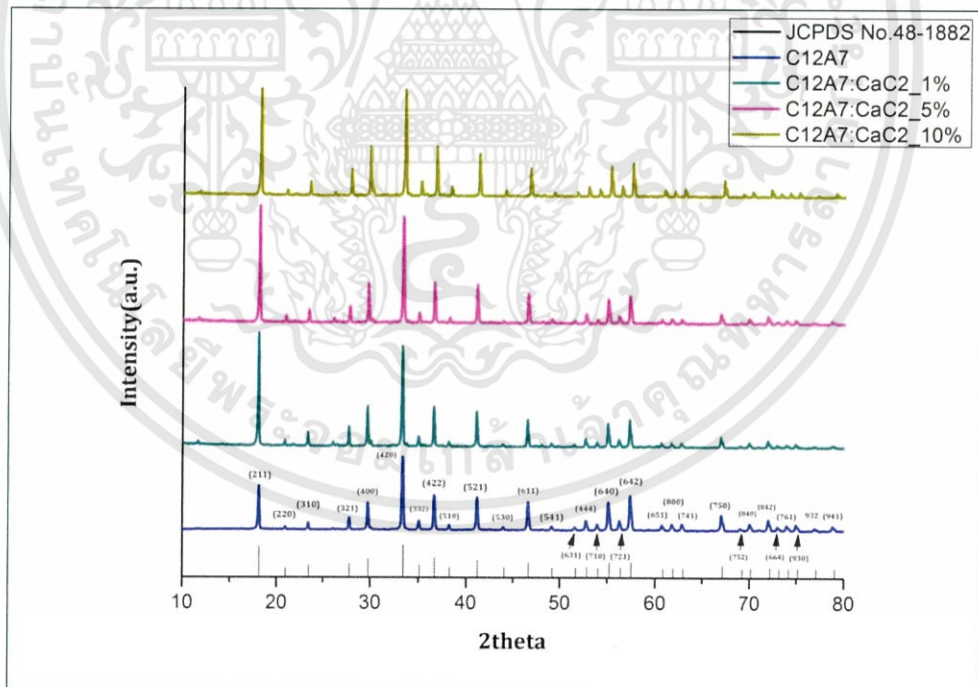
โดยที่  $h, k, l$  คือ ระนาบการเลี้ยวเบนรังสีเอ็กซ์ ( $h, k, l$ ) ที่ปรากฏในรูปแบบการเลี้ยวเบนรังสีเอ็กซ์

A คือ แลตทิซพารามิเตอร์

d คือ ระยะห่างระหว่างระนาบ

#### 4.1.1.2 การเลี้ยวเบนรังสีเอ็กซ์ของสารประกอบ $\text{Ca}_{12}\text{Al}_{14}\text{O}_{33}$ ที่เจือด้วย $\text{CaC}_2$ (1%, 5% และ 10%)

ผลลี่ยังคงมีลักษณะรูปแบบการเลี้ยวเบนที่สอดคล้องกับ  $\text{Ca}_{12}\text{Al}_{14}\text{O}_{33}$  โดยพีคการเลี้ยวเบนตรงกับรูปแบบการเลี้ยวเบนรังสีเอ็กซ์ที่ระบุในชุดข้อมูลมาตรฐาน JCPDS หมายเลข 48-1882 ดังรูปที่ 4.2 พบว่าการเจือ  $\text{CaC}_2$  ไม่ทำให้โครงสร้างของ  $\text{Ca}_{12}\text{Al}_{14}\text{O}_{33}$  เปลี่ยนเฟสและไม่พบเฟสแปลกปลอมแต่อย่างใดแสดงให้เห็นว่ามีการทำปฏิกิริยากันอย่างดี ระหว่างสารตั้งต้นและสารเจือ นอกจากนี้ยังพบอีกว่าค่าคงที่โครงสร้าง  $a$  มีแนวโน้มเพิ่มขึ้นเมื่อมีการเจือ  $\text{CaC}_2$  เนื่องจากอะตอมของ C มีขนาดใหญ่กว่าอะตอมของ O ซึ่งสามารถสันนิษฐานได้ว่าการเข้าไปแทนที่ของ C ในตำแหน่ง O ได้ดังแสดงในตารางที่ 4.2



รูปที่ 4.2 รูปแบบการเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์ของ  $\text{CaC}_2$  ที่ได้จากการสังเคราะห์จากวิธีปฏิกิริยาสถานะของแข็งที่ผ่านการแคลไซน์ที่อุณหภูมิ 1200 องศาเซลเซียส

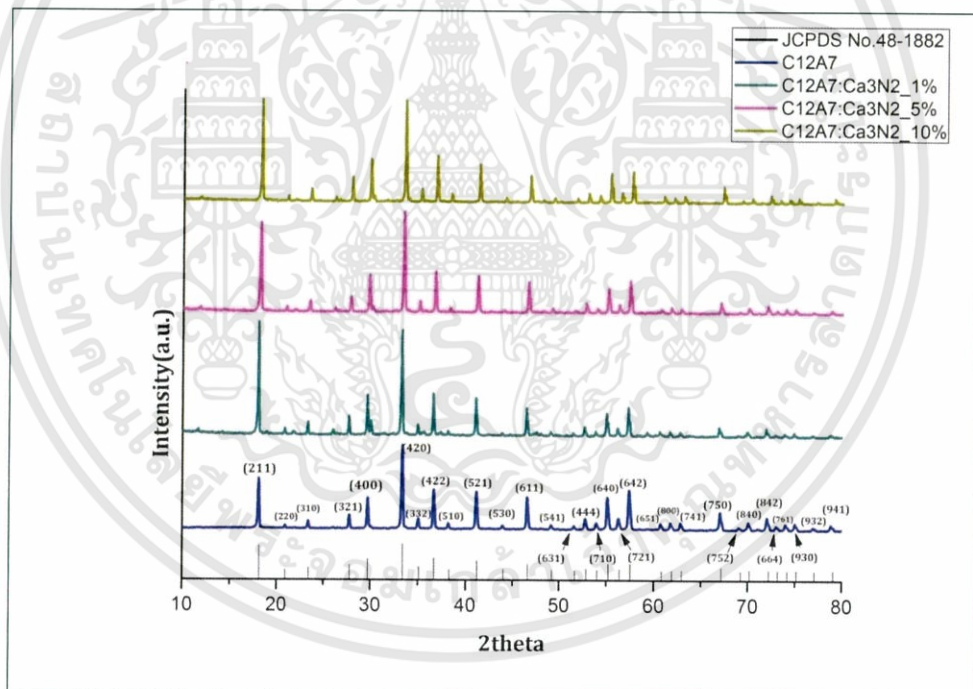
และยังพบอีกว่า เมื่อทำการเจือสารเพิ่มขึ้น จะมีเกิดการเปลี่ยนแปลงคือ ขนาดอนุภาคจะใหญ่ขึ้น เนื่องจากเกิดการขยายตัวของผลึก ดังแสดงดังตารางที่ 4.2

ตารางที่ 4.2 แสดงค่าคงที่โครงผลึก a ของสารประกอบ  $\text{Ca}_{(12-x)}\text{Ca}_x\text{Al}_{14}\text{O}_{(12-x)+21}(\text{C}_{2x})$  ที่สังเคราะห์ด้วยวิธีปฏิกิริยาของแข็ง

$\text{Ca}_{(12-x)}\text{Ca}_x\text{Al}_{14}\text{O}_{(12-x)+21}(\text{C}_{2x})$	ค่าคงที่โครงผลึก a (Å)
x=0.00	11.9854
x=0.12	12.0195
x=0.6	12.0224
x=1.2	11.9722

#### 4.1.1.3 การเลี้ยวเบนรังสีเอ็กซ์ของสารประกอบ $\text{Ca}_{12}\text{Al}_{14}\text{O}_{33}$ ที่เจือด้วย $\text{Ca}_3\text{N}_2$ (1%, 5% และ 10%)

ผลึกยังคงมีลักษณะรูปแบบการเลี้ยวเบนที่สอดคล้องกับ  $\text{Ca}_{12}\text{Al}_{14}\text{O}_{33}$  ดังรูปที่ 4.3 ผลที่ได้จากการเจือ  $\text{Ca}_3\text{N}_2$  พบว่ามีการเกิดเฟส  $\text{Ca}_{12}\text{Al}_{14}\text{O}_{33}$  อย่างสมบูรณ์ เช่นเดียวกับการเจือ  $\text{CaC}_2$  นี้แล้ว ในหัวข้อ 4.1.1.2 ซึ่งค่าคงที่โครงผลึก a มีแนวโน้มลดลงเมื่อทำการเจือ  $\text{Ca}_3\text{N}_2$  ที่เพิ่มขึ้น ดังแสดงในตารางที่ 4.3



รูปที่ 4.3 รูปแบบการเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์ของ  $\text{Ca}_3\text{N}_2$  ที่ได้จากการสังเคราะห์จากวิธีปฏิกิริยาสถานะของแข็งที่ผ่านการแคลไซน์ที่อุณหภูมิ 1200 องศาเซลเซียส

และยังพบอีกว่า เมื่อทำการเจือสารเพิ่มขึ้น จะมีเกิดการเปลี่ยนแปลงคือ ขนาดอนุภาคจะใหญ่ขึ้น เนื่องจากเกิดการขยายตัวของผลึก ดังแสดงดังตารางที่ 4.3

ตารางที่ 4.3 แสดงค่าคงที่โครงผลึก  $a$  ของสารประกอบ  $\text{Ca}_{12}\text{Al}_{14}\text{O}_{(12-x)+21} : (x/3)\text{N}_2$  ที่สังเคราะห์ด้วยวิธีปฏิกิริยาของแข็ง

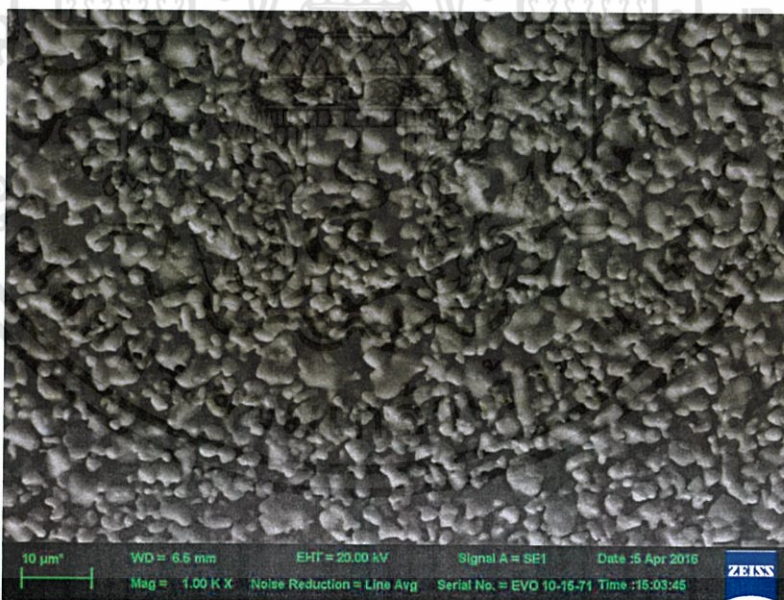
$\text{Ca}_{12}\text{Al}_{14}\text{O}_{(12-x)+21} : (x/3)\text{N}_2$	ค่าคงที่โครงผลึก $a$ (Å)
$x=0.00$	11.9854
$x=0.04$	12.0251
$x=0.2$	11.9837
$x=0.4$	11.9420

โดยผลจากการคำนวณพบว่า ค่าคงที่โครงผลึกของ  $\text{Ca}_{12}\text{Al}_{14}\text{O}_{33}$  ที่ได้จากการทดลองมีค่าใกล้เคียงกันและเมื่อเจือสารด้วยอัตราส่วนที่เพิ่มขึ้นค่าคงที่โครงผลึกก็จะเพิ่มขึ้นเล็กน้อย

#### 4.1.2 การวิเคราะห์ลักษณะทางสัณฐานวิทยาด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด (Scanning electron microscope)

จากการวิเคราะห์ด้วย SEM จากภาพถ่ายแบบเม็ดหลังจากการเผาซินเตอร์สารที่อุณหภูมิ 1200 องศาเซลเซียสพบว่ามีการจัดเรียงตัวกันของผลึกเป็นกลุ่มก้อนและมีลักษณะมีความเป็นรูพรุน โดยขนาดผลึกเฉลี่ยประมาณ  $4.6 \mu\text{m}$

##### 4.1.2.1 โครงสร้างของ $\text{Ca}_{12}\text{Al}_{14}\text{O}_{33}$

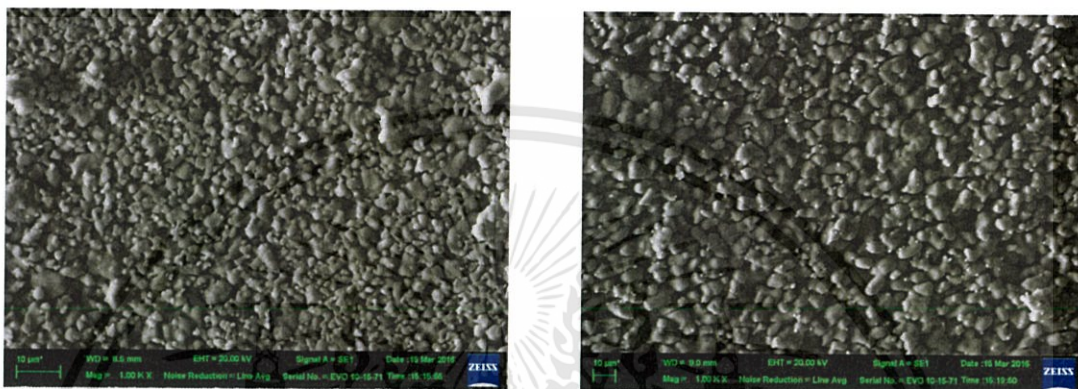


รูปที่ 4.4 ภาพถ่าย SEM แสดงสัณฐานวิทยาของเม็ดสารประกอบ  $\text{Ca}_{12}\text{Al}_{14}\text{O}_{33}$  แสดงเม็ดเซรามิก  $\text{Ca}_{12}\text{Al}_{14}\text{O}_{33}$  ที่สังเคราะห์ด้วยวิธีปฏิกิริยาสถานะของแข็ง

ตารางที่ 4.4 แสดงขนาดผลึกและขนาดอนุภาคของสารประกอบ  $\text{Ca}_{12}\text{Al}_{14}\text{O}_{33}$  ที่สังเคราะห์ด้วยวิธีปฏิกิริยาสถานะของแข็ง

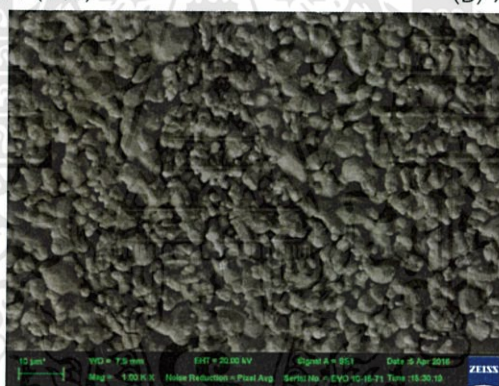
	ขนาดผลึก ( $\mu\text{m}$ )	ขนาดอนุภาค (nm)
$\text{Ca}_{12}\text{Al}_{14}\text{O}_{33}$	4.5733	0.809

#### 4.1.2.2 เจือสาร $\text{AlF}_3$ ในโครงสร้างของ $\text{Ca}_{12}\text{Al}_{14}\text{O}_{33-3x}(\text{F}_{6x})$



(A)  $X = 0.14$  (1%)

(B)  $X = 0.7$  (5%)



(C)  $X = 1.4$  (10%)

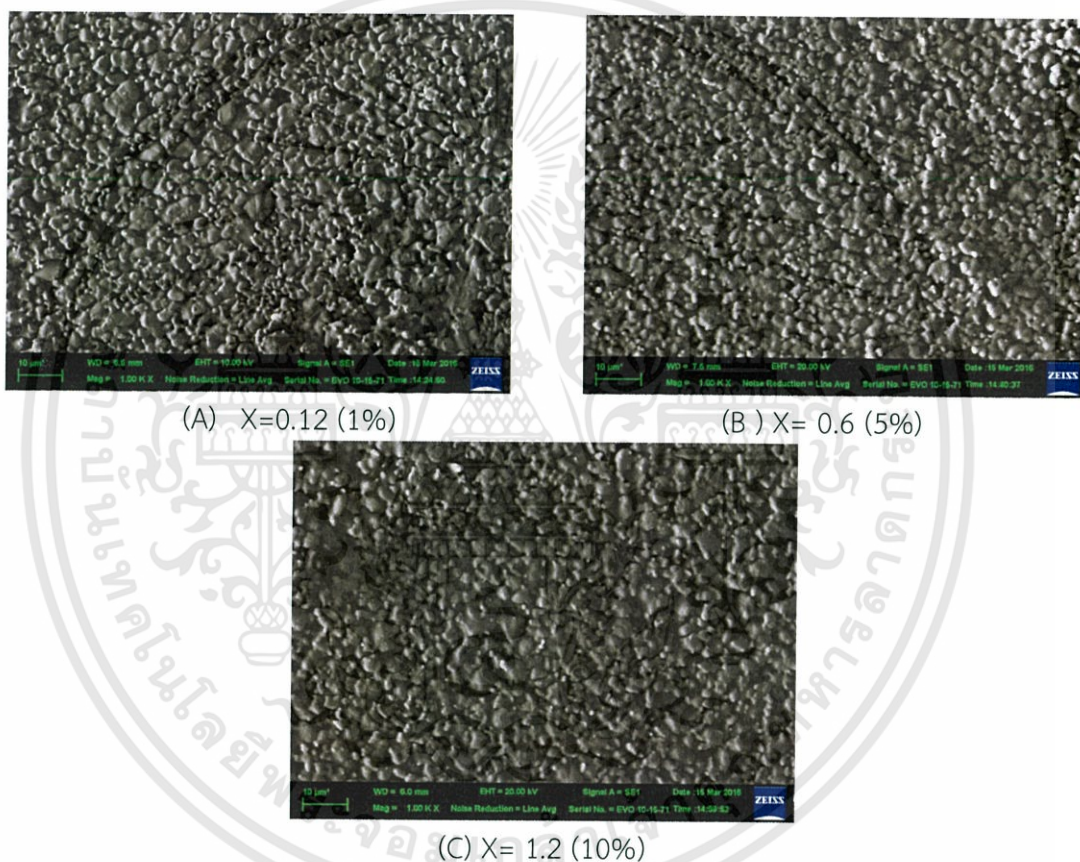
รูปที่ 4.5 ภาพถ่าย SEM (A), (B) และ (C) แสดงสัณฐานวิทยาของเม็ดสารประกอบ  $\text{Ca}_{12}\text{Al}_{14}\text{O}_{33-3x}(\text{F}_{6x})$  แสดงเม็ดเซรามิก  $\text{Ca}_{12}\text{Al}_{14}\text{O}_{33-3x}(\text{F}_{6x})$  ที่สังเคราะห์ด้วยวิธีปฏิกิริยาสถานะของแข็ง

จากรูปที่ 4.5 (A), (B) และ (C) พบว่าผงผลึกของ  $\text{Ca}_{12}\text{Al}_{14}\text{O}_{33-3x}(\text{F}_{6x})$  ที่ได้จากเม็ดเซรามิกส์ที่ได้จากการเผาซินเตอร์ มีลักษณะเกาะกันเป็นกลุ่มก้อน โดยมีขนาดอนุภาคเฉลี่ยอยู่ที่ 0.443 นาโนเมตร เป็น โครงสร้างทางกายภาพมีความเป็นรูพรุนและมีการจัดเรียงตัวเป็นกลุ่มก้อน และขนาดผลึกและขนาดอนุภาคของสารประกอบ  $\text{Ca}_{12}\text{Al}_{14}\text{O}_{33-3x}(\text{F}_{6x})$  แสดงดังตารางที่ 4.5

ตารางที่ 4.5 แสดงขนาดผลึกและขนาดอนุภาคของสารประกอบ  $\text{Ca}_{12}\text{Al}_{14}\text{O}_{33-3x}\text{F}_{6x}$  ที่สังเคราะห์ด้วยวิธีปฏิกิริยาสถานะของแข็ง

$\text{Ca}_{12}\text{Al}_{14}\text{O}_{33-3x}(\text{F}_{6x})$	ขนาดผลึก ( $\mu\text{m}$ )	ขนาดอนุภาค (nm)
X=0 (0%)	4.5733	0.809
x=0.14 (1%)	3.9500	0.163
x=0.7 (5%)	5.6800	0.090
x=1.4 (10%)	9.1333	1.077

#### 4.1.2.3 เจือสาร $\text{CaC}_2$ ในโครงสร้างของ $\text{Ca}_{(12-x)}\text{Ca}_x\text{Al}_{14}\text{O}_{(12-x)+21}(\text{C}_{2x})$



รูปที่ 4.6 ภาพถ่าย SEM (A), (B) และ (C) แสดงสัณฐานวิทยาของเม็ดสารประกอบ  $\text{Ca}_{(12-x)}\text{Ca}_x\text{Al}_{14}\text{O}_{(12-x)+21}(\text{C}_{2x})$  แสดงเม็ดเซรามิก  $\text{Ca}_{(12-x)}\text{Ca}_x\text{Al}_{14}\text{O}_{(12-x)+21}(\text{C}_{2x})$  ที่สังเคราะห์ด้วยวิธีปฏิกิริยาสถานะของแข็ง

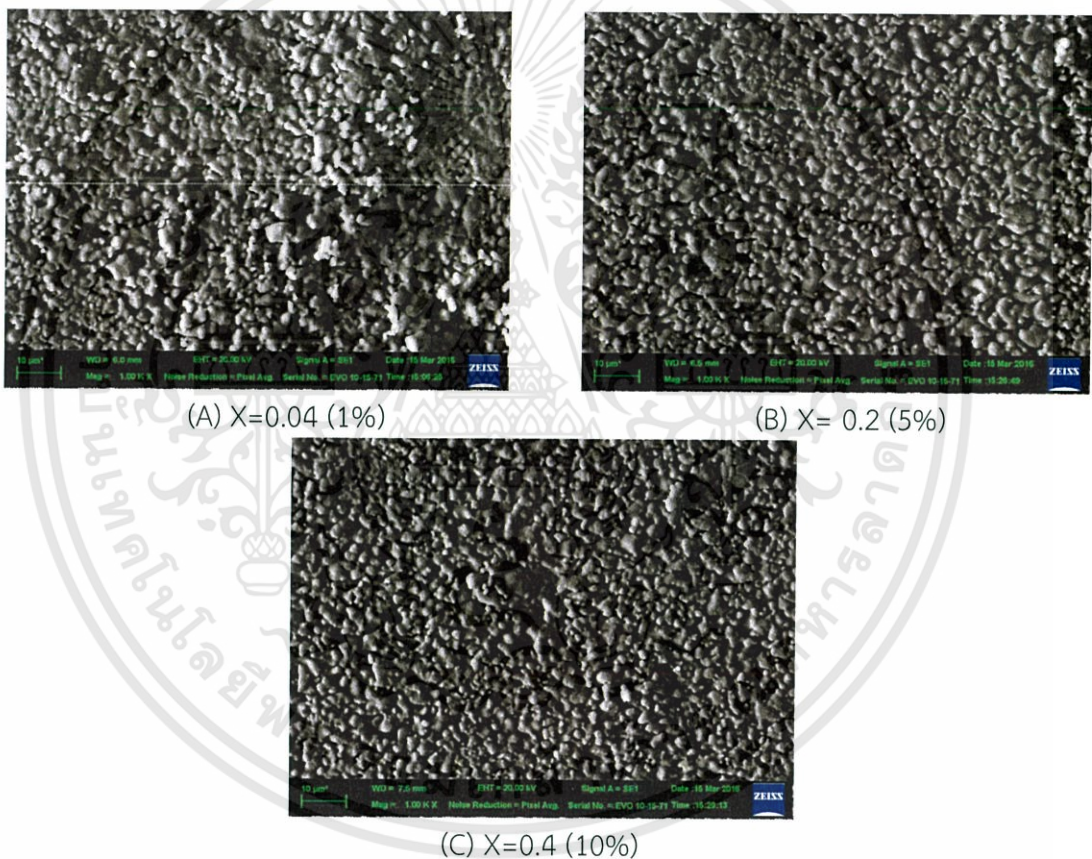
จากรูปที่ 4.6 (A), (B) และ (C) พบว่าผงผลึกของ  $\text{Ca}_{(12-x)}\text{Ca}_x\text{Al}_{14}\text{O}_{(12-x)+21}(\text{C}_{2x})$  ที่ได้จากเม็ดเซรามิกที่ได้จากการเผาซินเตอร์ มีลักษณะเกาะกันเป็นกลุ่มก้อน โดยมีขนาดอนุภาคเฉลี่ยอยู่ที่ 0.687 นาโนเมตร เป็นโครงสร้างทางกายภาพมีความเป็นรูพรุนและมีการจัดเรียงตัวเป็นกลุ่มก้อน และขนาดผลึกและขนาดอนุภาคของสารประกอบ  $\text{Ca}_{(12-x)}\text{Ca}_x\text{Al}_{14}\text{O}_{(12-x)+21}(\text{C}_{2x})$  แสดงดังตารางที่ 4.6

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

ตารางที่ 4.6 แสดงขนาดผลึกและขนาดอนุภาคของสารประกอบ  $\text{Ca}_{(12-x)}\text{Ca}_x\text{Al}_{14}\text{O}_{(12-x)+21}$  สังเคราะห์ด้วยวิธีปฏิกิริยาสถานะของแข็ง

$\text{Ca}_{(12-x)}\text{Ca}_x\text{Al}_{14}\text{O}_{(12-x)+21}(\text{C}_{2x})$	ขนาดผลึก ( $\mu\text{m}$ )	ขนาดอนุภาค (nm)
X=0 (0%)	4.5733	0.809
x=0.12 (1%)	4.1511	0.989
x=0.6 (5%)	3.8490	0.970
x=1.2 (10%)	4.9274	0.102

#### 4.1.1.2 เจือสาร $\text{Ca}_3\text{N}_2$ ในโครงสร้างของ $\text{Ca}_{12}\text{Al}_{14}\text{O}_{(12-x)+21} : ((x/3)\text{N}_2)$



รูปที่ 4.7 ภาพถ่าย SEM (A), (B) และ (C) แสดงสัณฐานวิทยาของเม็ดสารประกอบ  $\text{Ca}_{12}\text{Al}_{14}\text{O}_{(12-x)+21} : ((x/3)\text{N}_2)$  แสดงเม็ดเซรามิก  $\text{Ca}_{12}\text{Al}_{14}\text{O}_{(12-x)+21} : ((x/3)\text{N}_2)$  ที่สังเคราะห์ด้วยวิธีปฏิกิริยาสถานะของแข็ง

จากรูปที่ 4.7 (A), (B) และ (C) พบว่าผงผลึกของ  $\text{Ca}_{12}\text{Al}_{14}\text{O}_{(12-x)+21} : ((x/3)\text{N}_2)$  ที่ได้จากเม็ดเซรามิกที่ได้จากการเผาซินเตอร์ มีลักษณะเกาะกันเป็นกลุ่มก้อน โดยมีขนาดอนุภาคเฉลี่ยอยู่ที่ 0.896 นาโนเมตร เป็นโครงสร้างทางกายภาพมีความเป็นรูพรุนและมีการจัดเรียงตัวเป็นกลุ่มก้อน และขนาดผลึกและขนาดอนุภาคของสารประกอบ  $\text{Ca}_{12}\text{Al}_{14}\text{O}_{(12-x)+21} : ((x/3)\text{N}_2)$  แสดงดังตารางที่ 4.7

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

ตารางที่ 4.7 แสดงขนาดผลึกและขนาดอนุภาคของสารประกอบ  $\text{Ca}_{12}\text{Al}_{14}\text{O}_{(12-x)+21} : ((x/3)\text{N}_2)$  ที่สังเคราะห์ด้วยวิธีปฏิกิริยาสถานะของแข็ง

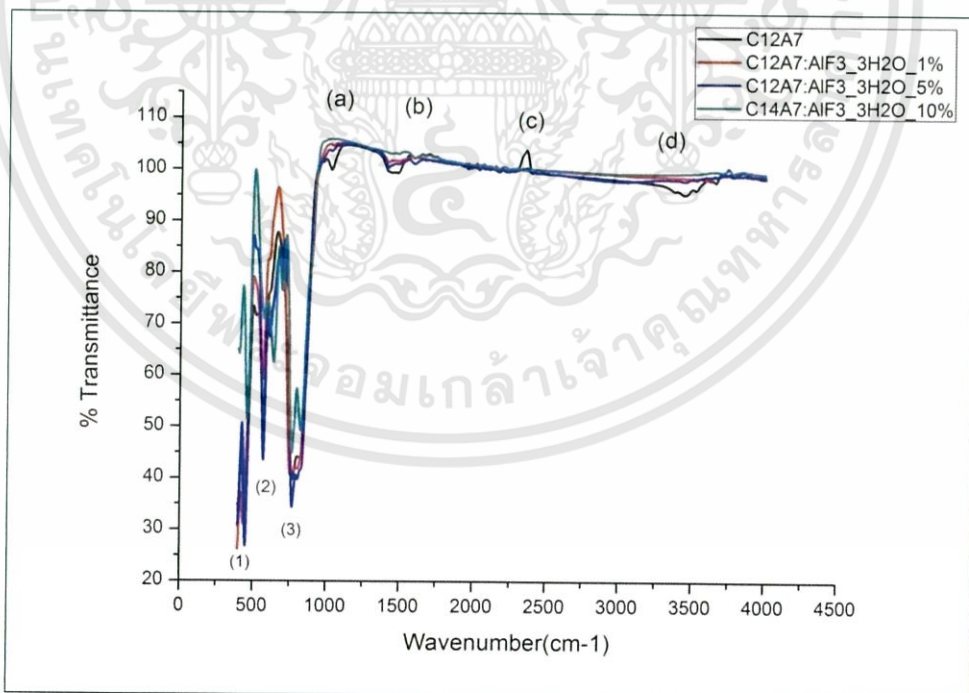
$\text{Ca}_{12}\text{Al}_{14}\text{O}_{(12-x)+21} : ((x/3)\text{N}_2)$	ขนาดผลึก ( $\mu\text{m}$ )	ขนาดอนุภาค (nm)
x=0 (0%)	4.5733	0.809
x=0.04 (1%)	7.8960	0.731
x=0.2 (5%)	4.9680	0.991
x=0.4 (10%)	4.2960	0.966

#### 4.1.3 การตรวจสอบเทคนิคการกระตุ้นสารด้วยพลังงานแสงช่วงแสงอินฟราเรด (FT-IR)

จากการศึกษาการสังเคราะห์สารประกอบ  $\text{Ca}_{12}\text{Al}_{14}\text{O}_{33}$ , ที่เจือด้วย  $\text{AlF}_3$ ,  $\text{CaC}_2$  และ  $\text{Ca}_3\text{N}_2$  ที่ปริมาณการเจือ 1%, 5% และ 10% ทุกสารเจือโดยการเผาแคลไซน์สาร  $\text{Ca}_{12}\text{Al}_{14}\text{O}_{33}$  ที่อุณหภูมิ 1200 องศาเซลเซียส และนำตัวอย่างมาวิเคราะห์ด้วยเทคนิคการกระตุ้นสารด้วยพลังงานแสงช่วงแสงอินฟราเรด (FT-IR) ในช่วงเลขคลื่น 400 – 4000  $\text{cm}^{-1}$

##### 4.1.3.1 เจือสาร $\text{AlF}_3$ ในโครงสร้างของ $\text{Ca}_{12}\text{Al}_{14}\text{O}_{33} \cdot 3x(\text{F}_{6x})$

จากการศึกษาการสังเคราะห์สารประกอบ  $\text{Ca}_{12}\text{Al}_{14}\text{O}_{33}$  ( $\text{AlF}_3$  1% , 5% และ 10%) โดยทำการเผาแคลไซน์สารที่อุณหภูมิ 1200 องศาเซลเซียส และนำตัวอย่างมาวิเคราะห์ด้วยเทคนิคการกระตุ้นสารด้วยพลังงานแสงช่วงแสงอินฟราเรด (FT-IR) ดังรูปที่ 4.8



รูปที่ 4.8 กราฟแสดงความสัมพันธ์ที่ระหว่างค่า % Transmittance และ ค่า Wavenumber เจือด้วยสาร  $\text{AlF}_3$  ในโครงสร้างของ  $\text{Ca}_{12}\text{Al}_{14}\text{O}_{33} \cdot 3x(\text{F}_{6x})$

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

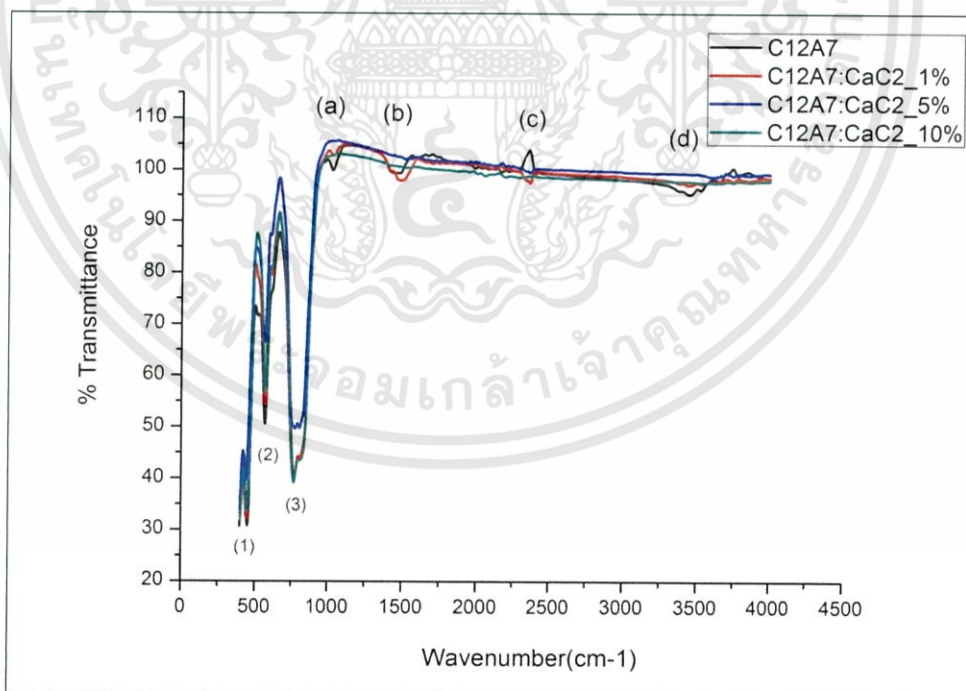
จากรูปที่ 4.8 ช่วงที่ 1 ช่วงที่ 1 ขอบแสดงให้เห็นว่าเกิดการดูดกลืนพลังงานที่เลขคลื่น 1, 2 และ 3  $\text{cm}^{-1}$  เป็นการดูดกลืนของ  $\text{Ca}_{12}\text{Al}_{14}\text{O}_{33}$  ส่วนช่วงที่ 2 (a), (b), (c) และ (d) แสดงถึงหมู่ฟังก์ชันต่างๆพบลักษณะช่วงการดูดกลืน 4 ตำแหน่ง แสดงดังตารางที่ 4.8

ตารางที่ 4.8 ลักษณะช่วงการดูดกลืน 4 ตำแหน่งของ  $\text{Ca}_{12}\text{Al}_{14}\text{O}_{33}$  นี้เจือด้วย  $\text{AlF}_3$

ตำแหน่ง	ลักษณะการดูดกลืน	หมู่ฟังก์ชัน
a	บริเวณ (a) ขณะไม่เจือพบการดูดกลืนพลังงาน แต่เมื่อเจือสารพบการดูดกลืนน้อยลงและพบการดูดกลืนพลังงานหายไปเมื่อเจือ 10 %	OH
b	บริเวณ (b) พบการดูดกลืนพลังงานลดลงเมื่อมีการเจือมากขึ้น	$\text{CO}_2$
c	บริเวณ (c) ทั้งสารตั้งต้นและสารที่ถูกเจือ ( $x = 0.14, 0.4$ และ $1.4$ ) จะไม่พบการดูดกลืนพลังงานทุกบริเวณ	C-C
d	บริเวณ (d) สารขณะไม่เจือจะพบการดูดกลืนพลังงาน แต่เมื่อเจือสารจะไม่เกิดการดูดกลืนพลังงาน	OH

#### 4.1.3.2 เจือสาร $\text{CaC}_2$ ในโครงสร้างของ $\text{Ca}_{(12-x)}\text{Ca}_x\text{Al}_{14}\text{O}_{(12-x)+21}(\text{C}_{2x})$

จากการศึกษาการสังเคราะห์สารประกอบ  $\text{Ca}_{(12-x)}\text{Ca}_x\text{Al}_{14}\text{O}_{(12-x)+21}(\text{C}_{2x})$  ( $x = 0.12, 0.6$  และ  $1.2$ ) โดยทำการเผาแคลไซน์สารที่อุณหภูมิ 1200 องศาเซลเซียส และนำตัวอย่างมาวิเคราะห์ด้วยเทคนิคการกระตุ้นสารด้วยพลังงานแสงช่วงแสงอินฟราเรด (FT-IR) ดังรูปที่ 4.9



รูปที่ 4.9 กราฟแสดงความสัมพันธ์ที่ระหว่างค่า % Transmittance และ ค่า Wavenumber เจือสารด้วย  $\text{CaC}_2$  ในโครงสร้างของ  $\text{Ca}_{(12-x)}\text{Ca}_x\text{Al}_{14}\text{O}_{(12-x)+21}(\text{C}_{2x})$

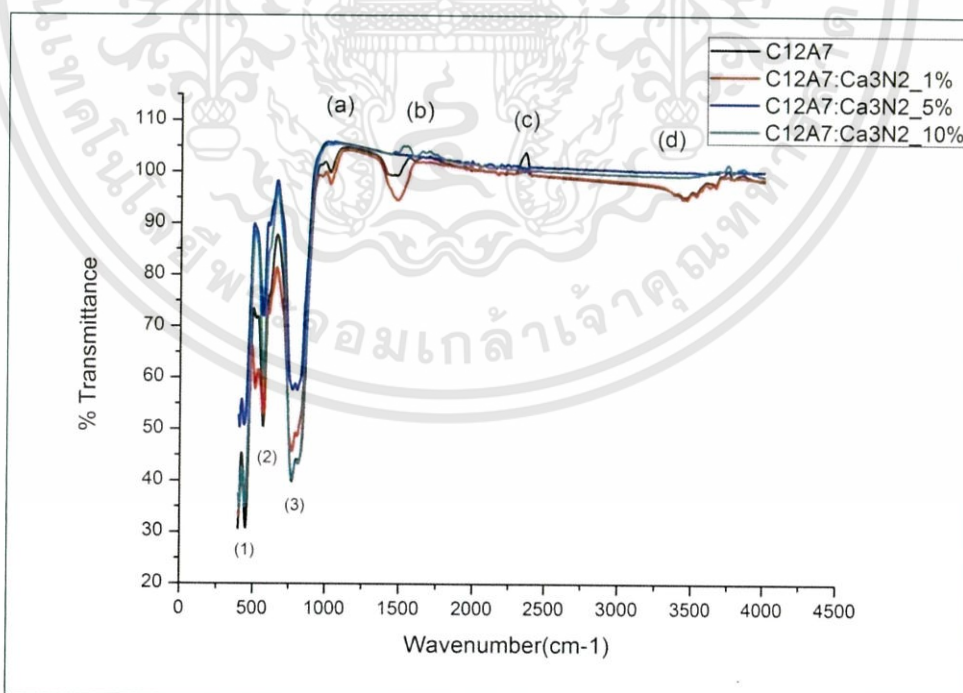
จากรูปที่ 4.9 ช่วงที่ 1 ขอบแสดงให้เห็นว่าเกิดการดูดกลืนพลังงานที่เลขคลื่น 1, 2 และ  $3\text{cm}^{-1}$  เป็นการดูดกลืนของ  $\text{Ca}_{12}\text{Al}_{14}\text{O}_{33}$  ส่วนช่วงที่ 2 (a), (b), (c) และ (d) แสดงถึงหมู่ฟังก์ชันต่างๆพบ ลักษณะช่วงการดูดกลืน 4 ตำแหน่ง แสดงดังตารางที่ 4.9

ตารางที่ 4.9 ลักษณะช่วงการดูดกลืน 4 ตำแหน่งของ  $\text{Ca}_{(12-x)}\text{Ca}_x\text{Al}_{14}\text{O}_{(12-x)+21}(\text{C}_2\text{x})$

ตำแหน่ง	ลักษณะการดูดกลืน	หมู่ฟังก์ชัน
a	บริเวณ (a) สารขณะไม่เจือพบการดูดกลืนพลังงาน แต่เมื่อเจือสารพบการดูดกลืนน้อยลงและพบการดูดกลืนพลังงานหายไปเมื่อเจือ 10 %	OH
b	บริเวณ (b) สารขณะไม่เจือและสารที่ถูกเจือ ( $x=1\%$ ) จะพบการดูดกลืนพลังงานแต่บริเวณสารที่ถูกเจือ ( $x=5\%, 1\%$ ) จะไม่พบการดูดกลืนพลังงาน	$\text{CO}_2$
c	บริเวณ (c) สารที่ถูกเจือ ( $x=1\%$ ) จะพบการดูดกลืนพลังงาน	C-C
d	บริเวณ (d) สารขณะไม่เจือจะพบการดูดกลืนพลังงาน แต่เมื่อเจือสารจะไม่เกิดการดูดกลืนพลังงาน	OH

#### 4.1.3.3 เจือสาร $\text{Ca}_3\text{N}_2$ ในโครงสร้างของ $\text{Ca}_{12}\text{Al}_{14}\text{O}_{(12-x)+21} : (x/3)\text{N}_2$

จากการศึกษาการสังเคราะห์สารประกอบ  $\text{Ca}_{12}\text{Al}_{14}\text{O}_{(12-x)+21} : (x/3)\text{N}_2$  ( $x = 0.04, 0.2$  และ  $0.4$ ) โดยทำการเผาแคลไซต์ที่อุณหภูมิ 1200 องศาเซลเซียส และนำตัวอย่างมาวิเคราะห์ด้วยเทคนิคการกระตุ้นสารด้วยพลังงานแสงช่วงแสงอินฟราเรด (FT-IR) ดังรูปที่ 4.10



รูปที่ 4.10 กราฟแสดงความสัมพันธ์ที่ระหว่างค่า % Transmittance และ ค่า Wavenumber เจือด้วยสาร  $\text{Ca}_3\text{N}_2$  ในโครงสร้างของ  $\text{Ca}_{12}\text{Al}_{14}\text{O}_{(12-x)+21} : (x/3)\text{N}_2$

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

จากรูปที่ 4.10 ช่วงที่ 1 ขอแสดงให้เห็นว่าเกิดการดูดกลืนพลังงานที่เลขคลื่น 1, 2 และ 3  $\text{cm}^{-1}$  เป็นการดูดกลืนของ  $\text{Ca}_{12}\text{Al}_{14}\text{O}_{33}$  ส่วนช่วงที่ 2 (a), (b), (c) และ (d) แสดงถึงหมู่ฟังก์ชันต่างๆ พบลักษณะช่วงการดูดกลืน 4 ตำแหน่ง แสดงดังตารางที่ 4.10

ตารางที่ 4.10 ลักษณะช่วงการดูดกลืน 4 ตำแหน่งของ  $\text{Ca}_{12}\text{Al}_{14}\text{O}_{(12-x)+21} : (x/3) \text{N}_2$

ตำแหน่ง	ลักษณะการดูดกลืน	หมู่ฟังก์ชัน
a	บริเวณ (a) สารตั้งต้นและสารที่ถูกเจือ ( $x = 0.04$ ) จะพบการดูดกลืนพลังงาน แต่เมื่อเจือสาร ( $x = 0.2$ และ $0.4$ ) จะไม่พบการดูดกลืนพลังงาน	OH
b	บริเวณ (b) สารตั้งต้นและสารที่ถูกเจือ ( $x = 0.04$ ) จะพบการดูดกลืนพลังงาน แต่เมื่อเจือสาร ( $x = 0.2$ และ $0.4$ ) จะไม่พบการดูดกลืนพลังงาน	$\text{CO}_2$
c	บริเวณ (c) สารตั้งต้นและสารที่ถูกเจือไม่พบการดูดกลืนพลังงาน	C-C
d	บริเวณ (d) สารตั้งต้นและสารที่ถูกเจือ ( $x = 0.04$ ) จะพบการดูดกลืนพลังงาน แต่เมื่อเจือสาร ( $x = 0.2$ และ $0.4$ ) จะไม่พบการดูดกลืนพลังงาน	OH

ช่วงการดูดกลืนที่สำคัญของอินฟราเรดสเปกตรัมที่ให้ข้อมูลเบื้องต้นเกี่ยวกับหมู่ฟังก์ชันได้ มีอยู่ 2 ช่วงคือ ช่วง  $1300\text{-}4000 \text{ cm}^{-1}$  ซึ่งเรียกว่าเป็นบริเวณหมู่ฟังก์ชัน (functional group region) ในช่วง functional group region นั้นจะมีพีคการดูดกลืนของหมู่ฟังก์ชันสำคัญๆ อยู่หลายหมู่ เช่น Ar-H, C-O เป็นต้น นอกจากนี้ ช่วงการดูดกลืนช่วงกลางของสเปกตรัม ตั้งแต่  $900\text{-}1300 \text{ cm}^{-1}$  ซึ่งมักเรียกกันว่าเป็นบริเวณลายนิ้วมือ (fingerprint region) จะเป็นช่วงสเปกตรัมที่ดูดซับซ่อน

#### 4.1.4 การตรวจวิเคราะห์การส่งผ่านและการดูดกลืนทางแสงของฟิล์มบาง (UV/VIS-Spectrophotometer)

จากการศึกษาการสังเคราะห์สารประกอบ  $\text{Ca}_{12}\text{Al}_{14}\text{O}_{33}$  ที่เจือด้วย  $\text{AlF}_3$ ,  $\text{CaC}_2$  และ  $\text{Ca}_3\text{N}_2$  ที่ปริมาณการเจือ 1%, 5% และ 10% ทุกสารเจือโดยทำการเผาแคลไซน์สาร  $\text{Ca}_{12}\text{Al}_{14}\text{O}_{33}$  ที่อุณหภูมิ 1200 องศาเซลเซียส และนำตัวอย่างมาวิเคราะห์ด้วยเทคนิคการส่งผ่านและการดูดกลืนทางแสงของฟิล์มบาง (UV/VIS -Spectrophotometer) จากการวัดช่วงพลังงานการดูดกลืนแสงในช่วง UV-VIS-NIR นี้ที่ความยาวคลื่นจาก 190-2600 nm. พบว่ามีการดูดกลืนพลังงานในช่วงความยาวคลื่น 336-320 nm. ทุกสารตัวอย่าง จากข้อมูลสามารถนำมาหาช่องว่างแถบพลังงาน ( $E_g$ ) ของสารตัวอย่างได้จากความสัมพันธ์ของ Jan Tauc ดังสมการที่ 4.2

$$\alpha hv = A(hv - E_g)^n \quad (4.2)$$

โดยที่  $\alpha$  คือ สัมประสิทธิ์การดูดกลืน

$hv$  คือ พลังงานโฟตอน

$A$  คือ ค่าคงที่

$E_g$  คือ ช่องว่างแถบพลังงาน

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

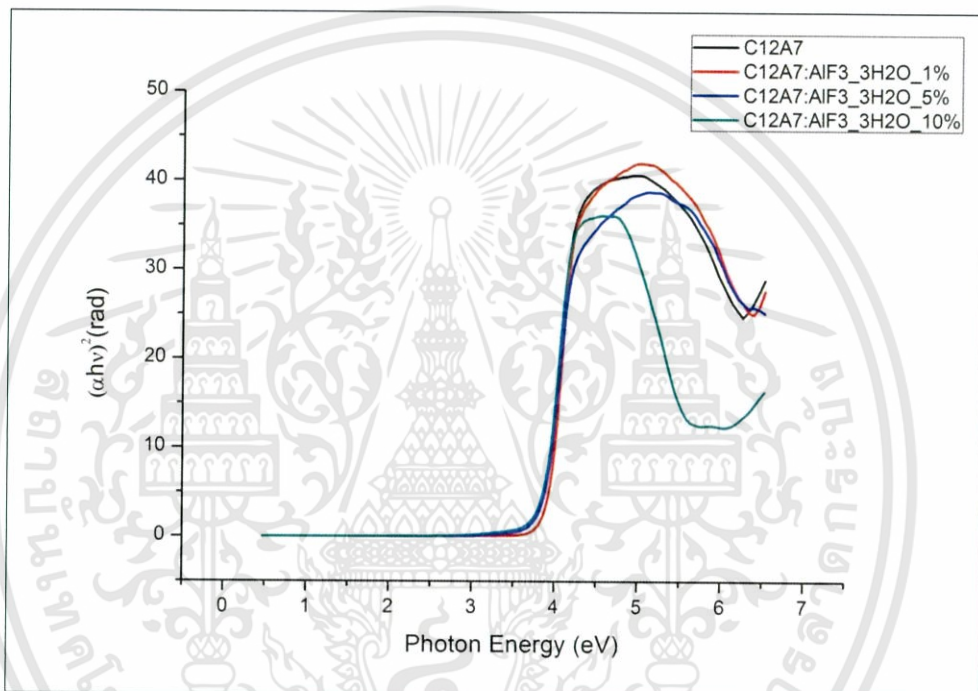
n คือ เลขชี้กำลังที่ขึ้นอยู่กับลักษณะของกระบวนการการดูดกลืน

n คือ 0.5 ช่องว่างแถบพลังงานแบบตรง

n คือ 2 ช่องว่างแถบพลังงานแบบอ้อม

#### 4.1.4.1 เจือสาร $\text{AlF}_3$ ในโครงสร้างของ $\text{Ca}_{12}\text{Al}_{14}\text{O}_{33}\cdot 3x(\text{F}_{6x})$

จากการศึกษาการสังเคราะห์สารประกอบ  $\text{Ca}_{12}\text{Al}_{14}\text{O}_{33}$  ( $\text{AlF}_3$  1% , 5% และ 10%) โดยทำการเผาแคลไซต์ที่อุณหภูมิ 1200 องศาเซลเซียส และนำตัวอย่างมาวิเคราะห์ด้วยเทคนิค UV/VIS-Spectrophotometer



รูปที่ 4.11 กราฟแสดงความสัมพันธ์ระหว่าง  $(\alpha hv)^2$  กับค่า Photon Energy เจือด้วยสาร  $\text{AlF}_3$  ในโครงสร้างของ  $\text{Ca}_{12}\text{Al}_{14}\text{O}_{33}\cdot 3x(\text{F}_{6x})$

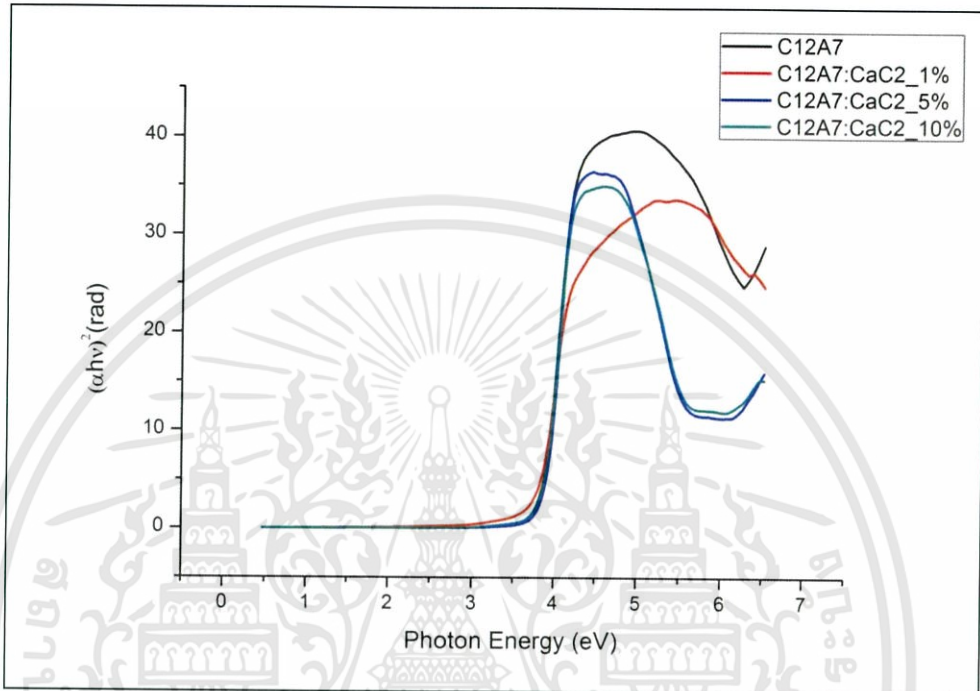
จากสมการ 4.2 สามารถหาค่า  $E_g$  ได้จากกราฟความสัมพันธ์ระหว่าง  $(\alpha hv)^2$  กับค่า  $hv$  ดังภาพที่ 4.11 และค่า  $E_g$  ได้จากจุดตัดแกน X ดังตารางที่ 4.11

ตารางที่ 4.11 ค่า  $E_g$  ที่ได้จากจุดตัดแกน X ในโครงสร้างของ  $\text{Ca}_{12}\text{Al}_{14}\text{O}_{33}\cdot 3x(\text{F}_{6x})$

$\text{Ca}_{12}\text{Al}_{14}\text{O}_{33}\cdot 3x(\text{F}_{6x})$	ค่า $E_g$ (eV)
x = 0	3.812
x = 0.14 (1%)	3.875
x = 0.7 (5%)	3.870
x = 1.4 (10%)	3.815

#### 4.1.4.2 เจือสาร $\text{CaC}_2$ ในโครงสร้างของ $\text{Ca}_{(12-x)}\text{Ca}_x\text{Al}_{14}\text{O}_{(12-x)+21}(\text{C}_{2x})$

จากการศึกษาการสังเคราะห์สารประกอบ  $\text{Ca}_{12}\text{Al}_{14}\text{O}_{33}$  ( $\text{CaC}_2$  1% , 5% และ 10%) โดยทำการเผาแคลไซน์สารที่อุณหภูมิ 1200 องศาเซลเซียส และนำตัวอย่างมาวิเคราะห์ด้วยเทคนิค UV/VIS-Spectrophotometer



รูปที่ 4.12 กราฟแสดงความสัมพันธ์ระหว่าง  $(\alpha hv)^2$  กับค่า Photon Energy เจือด้วยสาร  $\text{CaC}_2$  ในโครงสร้างของ  $\text{Ca}_{(12-x)}\text{Ca}_x\text{Al}_{14}\text{O}_{(12-x)+21}(\text{C}_{2x})$

จากสมการ 4.2 สามารถหาค่า  $E_g$  ได้จากกราฟความสัมพันธ์ระหว่าง  $(\alpha hv)^2$  กับค่า  $hv$  ดังภาพที่ 4.12 และค่า  $E_g$  ได้จากจุดตัดแกน X ดังตารางที่ 4.12

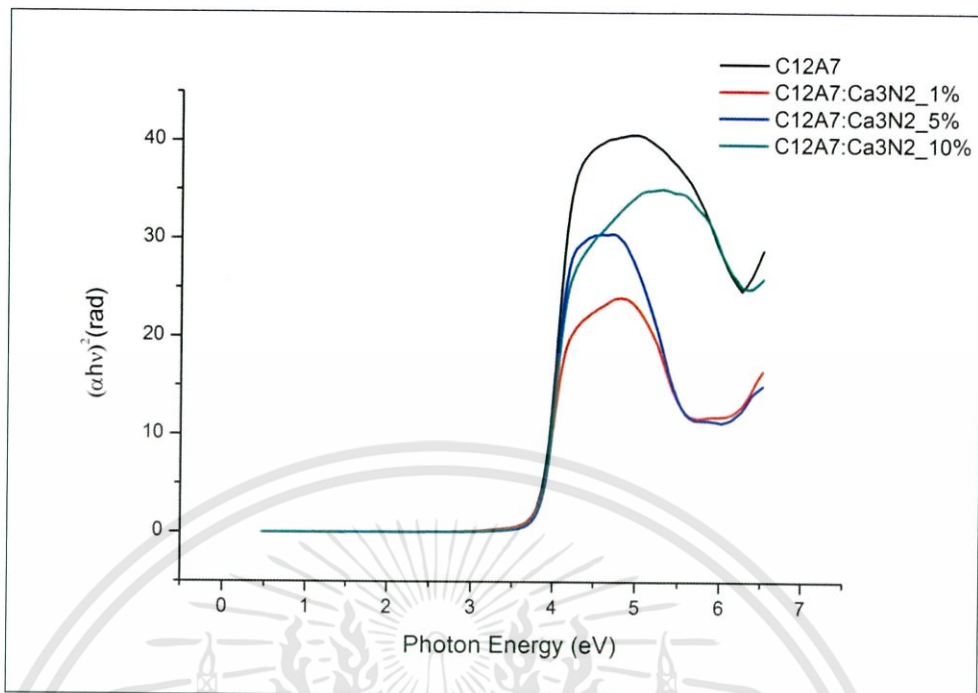
ตารางที่ 4.12 ค่า  $E_g$  ที่ได้จากจุดตัดแกน X ในโครงสร้างของ  $\text{Ca}_{(12-x)}\text{Ca}_x\text{Al}_{14}\text{O}_{(12-x)+21}(\text{C}_{2x})$

$\text{Ca}_{(12-x)}\text{Ca}_x\text{Al}_{14}\text{O}_{(12-x)+21}(\text{C}_{2x})$	ค่า $E_g$ (eV)
$x=0$	3.812
$x=0.12$ (1%)	3.687
$x=0.6$ (5%)	3.875
$x=1.2$ (10%)	3.812

#### 4.1.4.3 เจือสาร $\text{AlF}_3$ ในโครงสร้างของ $\text{Ca}_{12}\text{Al}_{14}\text{O}_{(12-x)+21} : (x/3) \text{N}_2$

จากการศึกษาการสังเคราะห์สารประกอบ  $\text{Ca}_{12}\text{Al}_{14}\text{O}_{(12-x)+21} : (x/3) \text{N}_2$  ( $\text{Ca}_3\text{N}_2$  1% , 5% และ 10%) โดยทำการเผาแคลไซน์สารที่อุณหภูมิ 1200 องศาเซลเซียส และนำตัวอย่างมาวิเคราะห์ด้วยเทคนิค UV/VIS-Spectrophotometer

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้



รูปที่ 4.13 กราฟแสดงความสัมพันธ์ระหว่าง  $(\alpha hv)^2$  กับค่า Photon Energy เจือด้วยสาร  $\text{AlF}_3$  ในโครงสร้างของ  $\text{Ca}_{12}\text{Al}_{14}\text{O}_{(12-x)+21} : (x/3) \text{N}_2$

จากสมการ 4.2 สามารถหาค่า  $E_g$  ได้จากกราฟความสัมพันธ์ระหว่าง  $(\alpha hv)^2$  กับค่า  $hv$  ดังภาพที่ 4.13 และค่า  $E_g$  ได้จากจุดตัดแกน X ดังตารางที่ 4.13

ตารางที่ 4.13 ค่า  $E_g$  ที่ได้จากจุดตัดแกน X ในโครงสร้างของ  $\text{Ca}_{12}\text{Al}_{14}\text{O}_{(12-x)+21} : ((x/3) \text{N}_2)$

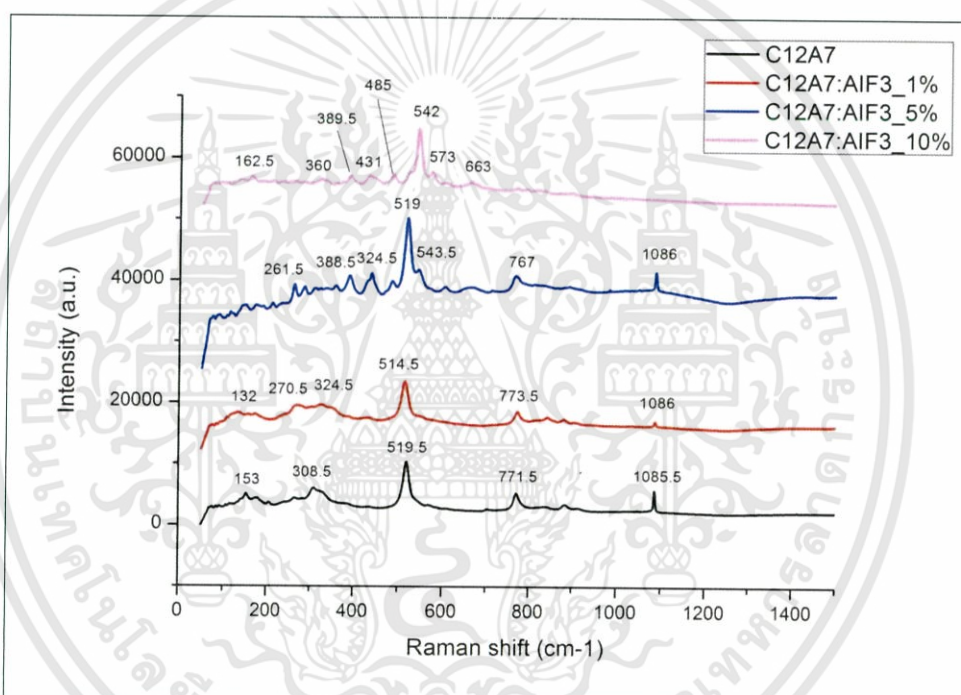
$\text{Ca}_{12}\text{Al}_{14}\text{O}_{(12-x)+21} : \frac{x}{3} \text{N}_2$	ค่า $E_g$ (eV)
$x = 0$	3.812
$x = 0.04$ (1%)	3.750
$x = 0.2$ (5%)	3.875
$x = 0.4$ (10%)	3.750

#### 4.1.5 การตรวจวิเคราะห์เทคนิครามานสเปกโตรสโคปี (Raman Spectroscopy)

จากการศึกษาการสังเคราะห์สารประกอบ  $\text{Ca}_{12}\text{Al}_{14}\text{O}_{33}$ , ที่เจือด้วย  $\text{AlF}_3$ ,  $\text{CaC}_2$  และ  $\text{Ca}_3\text{N}_2$  ที่ปริมาณการเจือ 1%, 5% และ 10% ทุกสารเจือโดยทำการเผาแคลไซน์สาร  $\text{Ca}_{12}\text{Al}_{14}\text{O}_{33}$  ที่อุณหภูมิ 1200 องศาเซลเซียส และนำตัวอย่างมาวิเคราะห์ด้วยเทคนิครามานสเปกโตรสโคปี (Raman Spectroscopy)

#### 4.1.5.1 เจือสาร $\text{AlF}_3$ ในโครงสร้างของ $\text{Ca}_{12}\text{Al}_{14}\text{O}_{33}\cdot 3x(\text{F}_{6x})$

จากการวิเคราะห์เทคนิครามานสเปกโตรสโคปี (Raman Spectroscopy) พบว่าขณะนี้ยังไม่ทำการเจือ  $\text{AlF}_3$  พบการเกิด Raman Shift ที่ตำแหน่งประมาณ 150, 308, 519, 771 และ 1085  $\text{cm}^{-1}$  สามารถอธิบายได้ว่า พีค Raman Shift 150-883  $\text{cm}^{-1}$  แสดงถึงการสั่นยืดและหดของพันธะระหว่าง Al และ O ในโครงผลึก ส่วนที่ตำแหน่งพีค 1085  $\text{cm}^{-1}$  แสดงให้เห็นว่ามีการสั่นของ  $\text{O}^{2-}$  พิเศษที่บริเวณกลางกรง เมื่อพิจารณาจากรูปที่ 4.14 เมื่อทำการเจือ  $\text{AlF}_3$  ในปริมาณ 1% พบว่ารูปแบบการเกิดพีคมีการเปลี่ยนแปลงเพียงเล็กน้อย โดยพบความเข้มของพีค 1085  $\text{cm}^{-1}$  ลดลงอย่างเห็นได้ชัด เมื่อทำการเจือที่ปริมาณ 5% และ 10% พบรูปแบบการเกิดพีคเปลี่ยนแปลงไปอย่างเห็นได้ชัดเนื่องจากพบเฟสของ  $\text{CaAl}_4\text{O}_7$  และ  $\text{CaAl}_2\text{O}_4$  เกิดขึ้นแทรกดังแสดงไว้ในหัวข้อที่ 4.1.1.1 กล่าวได้ว่าสารเจือนี้มีผลต่อโครงสร้าง  $\text{Ca}_{12}\text{Al}_{14}\text{O}_{33}$  เมื่อทำการเจือในปริมาณมากกว่า 5%

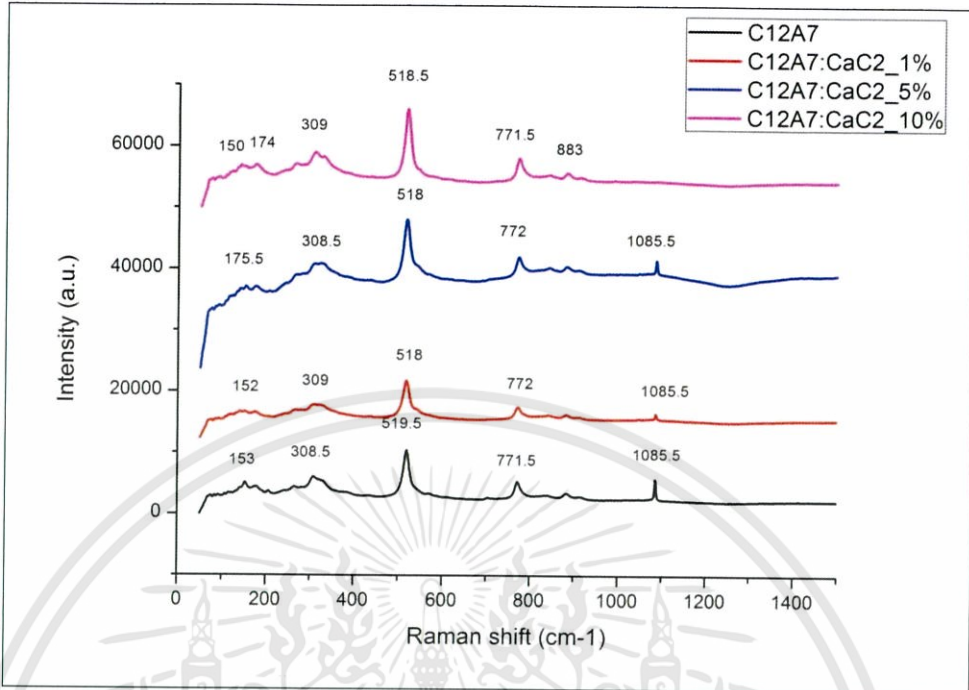


รูปที่ 4.14 กราฟแสดงความสัมพันธ์ระหว่างค่า Raman Shift และ Intensity เจือด้วยสาร  $\text{AlF}_3$  ในโครงสร้างของ  $\text{Ca}_{12}\text{Al}_{14}\text{O}_{33}\cdot 3x(\text{F}_{6x})$

#### 4.1.5.2 เจือสาร $\text{CaC}_2$ ในโครงสร้างของ $\text{Ca}_{(12-x)}\text{Ca}_x\text{Al}_{14}\text{O}_{(12-x)+21}(\text{C}_{2x})$

จากการวิเคราะห์เทคนิครามานสเปกโตรสโคปี (Raman Spectroscopy) พบการเกิด Raman Shift ที่ตำแหน่ง 150, 308, 518, 772 และ 1085  $\text{cm}^{-1}$  สามารถอธิบายได้ว่า พีค Raman Shift 150-883  $\text{cm}^{-1}$  แสดงถึงการสั่นยืดและหดของพันธะระหว่าง Al และ O ในโครงผลึก ส่วนที่ตำแหน่งพีค 1085  $\text{cm}^{-1}$  แสดงให้เห็นว่ามีการสั่นของ  $\text{O}^{2-}$  พิเศษที่บริเวณกลางกรง เมื่อพิจารณาจากรูปที่ 4.15 เมื่อทำการเจือ  $\text{CaC}_2$  ในปริมาณ 1, 5, และ 10% สังเกตเห็นได้ว่าที่ตำแหน่งพีค Raman Shift ตั้งแต่ 150-883  $\text{cm}^{-1}$  มีการเปลี่ยนแปลงเพียงเล็กน้อยมากหรือแทบจะไม่เปลี่ยนแปลง กล่าวได้ว่าสารเจือนี้ไม่มีผลต่อโครงสร้างระหว่างพันธะ Al และ O แต่กลับส่งผลต่อ  $\text{O}^{2-}$  พิเศษที่บริเวณกลางกรง สังเกตได้ว่าเมื่อทำการเจือ  $\text{CaC}_2$  ในปริมาณที่มากขึ้น ความเข้มมีแนวโน้มลดลงและเห็นได้ชัดที่ปริมาณการเจือที่ 10% ความเข้มของพีค 1085  $\text{cm}^{-1}$  หายไป

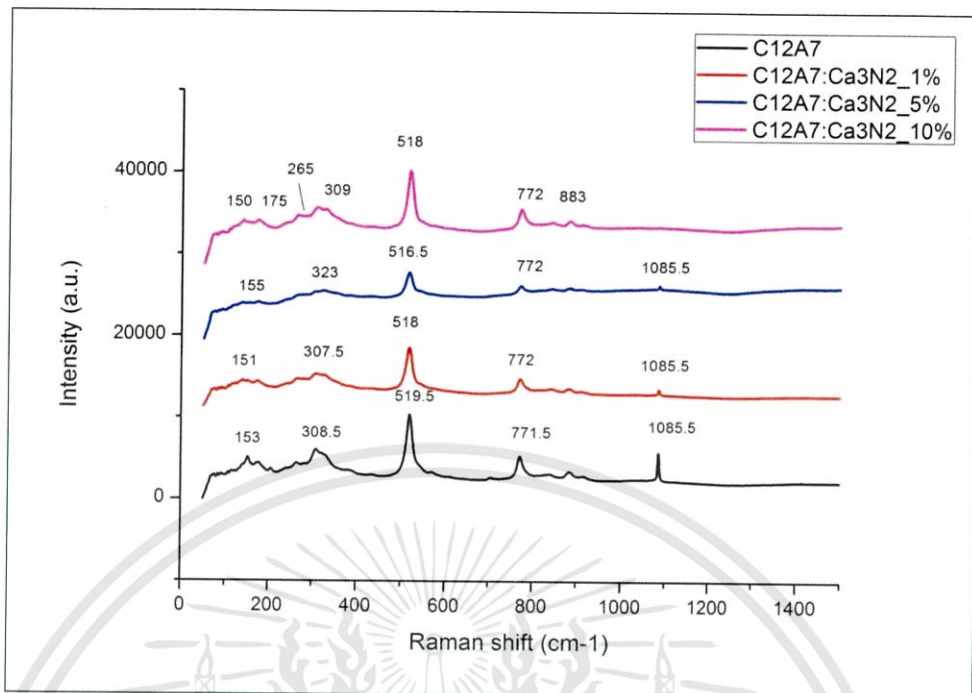
เอกสารนี้เป็นลิขสิทธิ์ของสถาบันวิจัยและพัฒนาเทคโนโลยีวัสดุแห่งชาติ กรมวิทยาศาสตร์และเทคโนโลยี กระทรวงอุตสาหกรรม  
ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้



รูปที่ 4.15 กราฟแสดงความสัมพันธ์ระหว่างค่า Raman Shift และ Intensity เจือด้วยสาร  $\text{CaC}_2$  ในโครงสร้างของ  $\text{Ca}_{(12-x)}\text{Ca}_x\text{Al}_{14}\text{O}_{(12-x)+21}(\text{C}_2)_x$

#### 4.1.5.3 เจือสาร $\text{Ca}_3\text{N}_2$ ในโครงสร้างของ $\text{Ca}_{12}\text{Al}_{14}\text{O}_{(12-x)+21}(x/3)\text{N}_2$

จากการวิเคราะห์เทคนิครามานสเปคโตรสโคปี (Raman Spectroscopy) พบว่ามีรูปแบบการสั่นของพันธะเหมือนกับในหัวข้อที่ 4.1.5.2 คือ พบการเกิด Raman Shift ที่ตำแหน่ง 150, 308, 518, 772 และ 1085  $\text{cm}^{-1}$  สามารถอธิบายได้ว่า พิกัด Raman Shift 150-883  $\text{cm}^{-1}$  แสดงถึงการสั่นยืดและหดของพันธะระหว่าง Al และ O ในโครงผลึก ส่วนที่ตำแหน่งพิกัด 1085  $\text{cm}^{-1}$  แสดงให้เห็นว่าการสั่นของ  $\text{O}^{2-}$  พิเศษที่บริเวณกลางกรง เมื่อพิจารณาจากรูปที่ 4.16 เมื่อทำการเจือ  $\text{Ca}_3\text{N}_2$  ในปริมาณ 1, 5, และ 10% สังเกตเห็นได้ว่าที่ตำแหน่งพิกัด Raman Shift ตั้งแต่ 150-883  $\text{cm}^{-1}$  มีการเปลี่ยนแปลงเพียงเล็กน้อยยกเว้นได้ว่าสารเจือนี้ไม่มีผลต่อโครงสร้างระหว่างพันธะ Al และ O ส่วนที่ตำแหน่งพิกัด 1085  $\text{cm}^{-1}$  สังเกตได้ว่าเมื่อทำการเจือ  $\text{Ca}_3\text{N}_2$  ในปริมาณที่มากขึ้น ความเข้มมีแนวโน้มลดลงจนกระทั่งหายไปที่ปริมาณการเจือที่ 10%



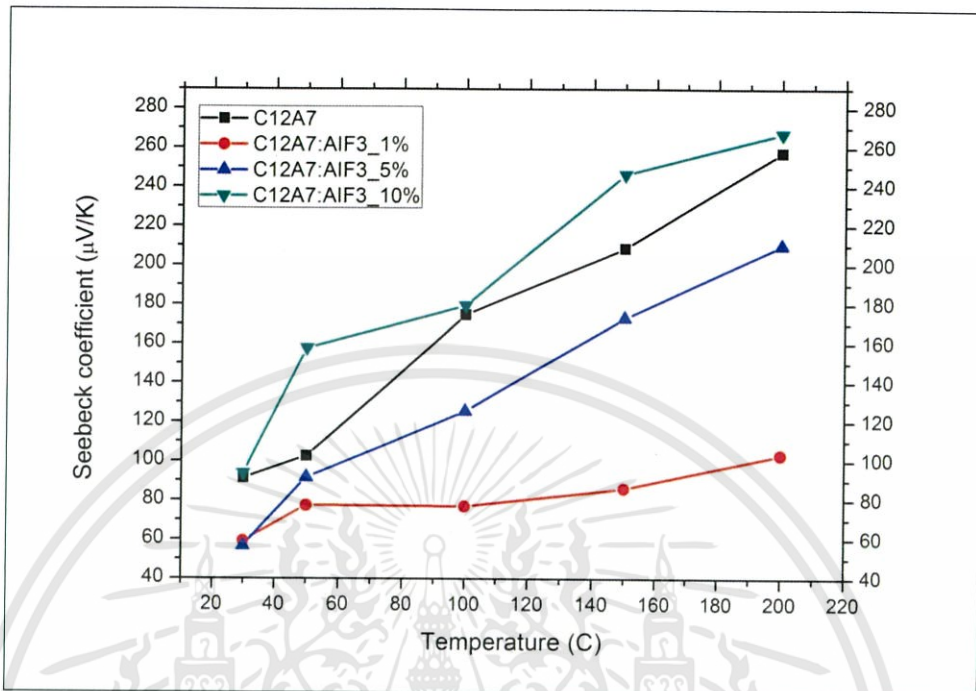
รูปที่ 4.16 กราฟแสดงความสัมพันธ์ระหว่างค่า Raman Shift และ Intensity เจือด้วยสาร  $\text{AlF}_3$  ในโครงสร้างของ  $\text{Ca}_{12}\text{Al}_{14}\text{O}_{(12-x)+21} : (x/3) \text{N}_2$

## 4.2 สมบัติเชิงเทอร์โมอิเล็กทริก (Thermoelectric properties)

### 4.2.1 สัมประสิทธิ์ซีเบค (Seebeck coefficient)

จากการศึกษาการสังเคราะห์สารประกอบ  $\text{Ca}_{12}\text{Al}_{14}\text{O}_{33}$  ที่เจือด้วย  $\text{AlF}_3$ ,  $\text{CaC}_2$  และ  $\text{Ca}_3\text{N}_2$  ที่ปริมาณการเจือ 1%, 5% และ 10% ทำให้เราได้ทราบถึงสมบัติเชิงโครงสร้างด้วยเทคนิคต่างๆที่ได้กล่าวมาข้างต้น ต่อมาเมื่อนำสารประกอบ  $\text{Ca}_{12}\text{Al}_{14}\text{O}_{33}$  ที่เจือด้วย  $\text{AlF}_3$ ,  $\text{CaC}_2$  และ  $\text{Ca}_3\text{N}_2$  ที่ปริมาณการเจือ 1%, 5% และ 10% มาวิเคราะห์สมบัติเชิงเทอร์โมอิเล็กทริกด้วยการวัดค่าสัมประสิทธิ์ซีเบคที่อุณหภูมิห้องจนถึง  $200^\circ\text{C}$  ทำให้ทราบความสัมพันธ์ของค่าสัมประสิทธิ์ซีเบคที่เปลี่ยนแปลงกับอุณหภูมิ เราจะเรียกวัดค่าซีเบคไม่เท่ากับศูนย์ว่าเป็นวัสดุเทอร์โมอิเล็กทริกหรือ TE materials ทั้งนี้ วัสดุเทอร์โมอิเล็กทริกที่ดีจะต้องมีค่าสัมประสิทธิ์ซีเบคมาก โดยงานวิจัยนี้พบค่าสัมประสิทธิ์ซีเบคอยู่ในช่วงระหว่าง  $50\text{-}270 \mu\text{V/K}$

#### 4.2.1.1 เจือสาร $\text{AlF}_3$ ในโครงสร้างของ $\text{Ca}_{12}\text{Al}_{14}\text{O}_{33}\cdot 3\text{F}_{6x}$



รูปที่ 4.17 กราฟแสดงความสัมพันธ์ระหว่าง Seebeck coefficient ( $\mu\text{V/K}$ ) กับ Temperature ( $^{\circ}\text{C}$ ) เจือด้วย  $\text{AlF}_3$  ในโครงสร้างของ  $\text{Ca}_{12}\text{Al}_{14}\text{O}_{33}\cdot 3\text{F}_{6x}$

จากรูปที่ 4.17 แสดงให้เห็นว่า สัมประสิทธิ์ซีเบคของสารประกอบ  $\text{Ca}_{12}\text{Al}_{14}\text{O}_{33}$  ที่เจือด้วย  $\text{AlF}_3$  ทุกปริมาณการเจือและทุกช่วงอุณหภูมิแสดงค่าบวก ซึ่งแสดงพฤติกรรมของสารกึ่งตัวนำชนิด P โดยมีพาหะอิสระส่วนมากเป็นโฮล โดยพบว่าที่ปริมาณการเจือ 1 และ 5% มีค่าสัมประสิทธิ์ซีเบคน้อยกว่าขณะยังไม่เจือ และเมื่อเจือสารปริมาณมากขึ้นกลับพบว่ามีค่าสัมประสิทธิ์ซีเบคมากขึ้น การลดลงของค่าสัมประสิทธิ์ซีเบคเมื่อเจือ  $\text{AlF}_3$  เนื่องจาก การเข้าไปแทนที่ของ  $\text{F}^{3-}$  ตำแหน่งของ  $\text{O}^{2-}$  จึงทำให้เกิดระดับชั้นพลังงานผู้รับ เมื่อมีพลังงานภายนอกเข้ามากระตุ้นส่งผลให้เกิดพาหะโฮลขึ้นจากชั้นพลังงานวาเลนซ์ไปยังชั้นพลังงานผู้รับ จากเหตุผลดังกล่าวจึงทำให้เกิดโฮลมากขึ้นเมื่อทำการเจือ  $\text{AlF}_3$  ซึ่งค่าสัมประสิทธิ์ซีเบคจะแปรผกผันกับพาหะอิสระตามสมการทั่วไปของ Heikes ดังสมการที่ 4.3

$$S = \frac{Kb}{e} \frac{\Delta E_f}{kT} = \frac{Kb}{e} \ln \left( \frac{N_o}{n} \right) \quad (4.3)$$

โดยที่  $Kb$  คือ ค่าคงที่โบลทซ์มันน์ ( $8.62 \times 10^{-5}$  eV/K)

$e$  คือ ประจุพาหะ ( $1.60 \times 10^{-19}$  C)

$T$  คือ อุณหภูมิ (องศาเซลเซียส)

$\Delta E_f$  คือ ผลต่างพลังงานระหว่างระดับชั้นพลังงานเฟอร์มิกับระดับชั้นพลังงานของแถบนำ (หรือแถบวาเลนซ์)

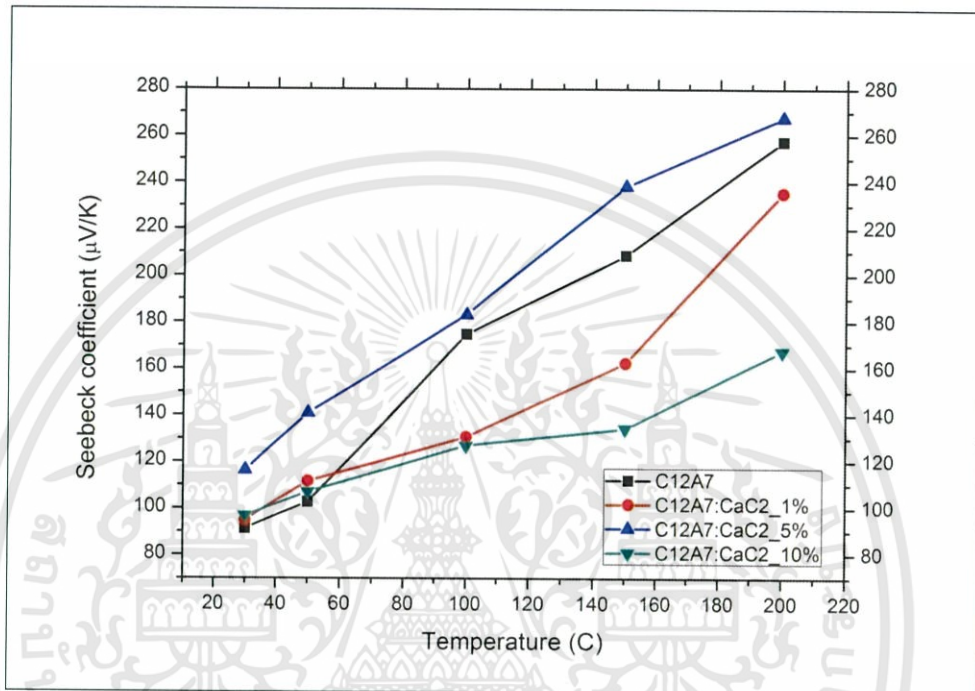
$N_o$  คือ ความหนาแน่นของพาหะที่ยังไม่ถูกกระตุ้น

$n$  คือ ความหนาแน่นของพาหะอิสระ

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับใช้ภายในเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

แต่เมื่อทำการเจือที่ปริมาณ 10% พบว่าค่าสัมประสิทธิ์ซีเบคมีค่ามากกว่าขณะยังไม่เจือ พฤติกรรมดังกล่าวอาจเกิดจากเฟสแปลกปลอมของ  $\text{CaAl}_4\text{O}_7$  และ  $\text{CaAl}_2\text{O}_4$  นอกจากนี้เมื่ออุณหภูมิมากขึ้นมีผลให้สัมประสิทธิ์ซีเบคเพิ่มมากขึ้น

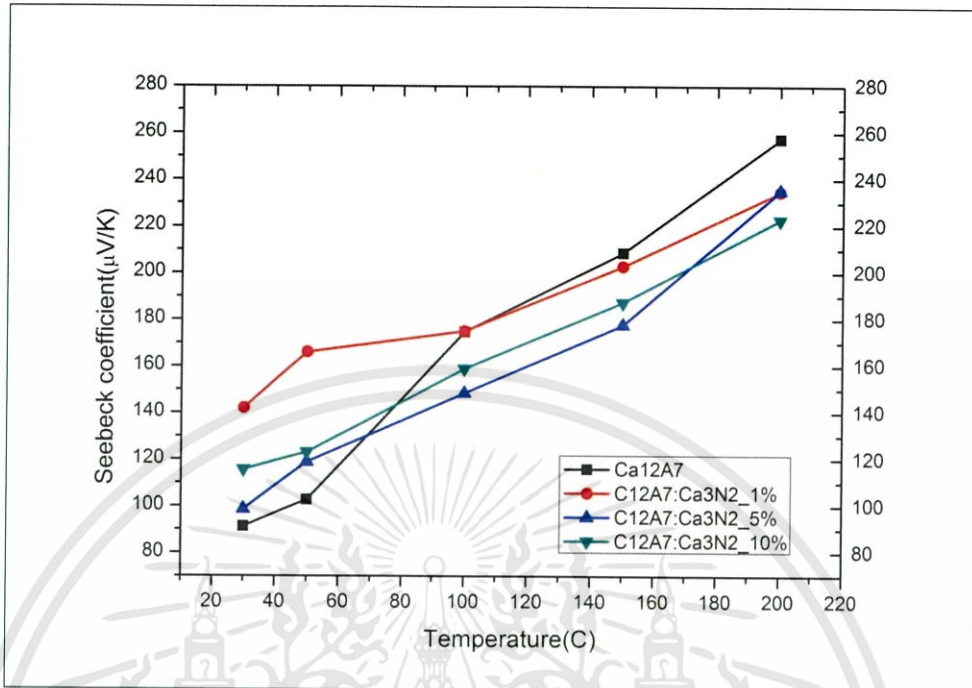
#### 4.2.1.2 เจือสาร $\text{CaC}_2$ ในโครงสร้างของ $\text{Ca}_{(12-x)}\text{Ca}_x\text{Al}_{14}\text{O}_{(12-x)+21}(\text{C}_{2x})$



รูปที่ 4.18 กราฟแสดงความสัมพันธ์ระหว่าง Seebeck coefficient ( $\mu\text{V/K}$ ) กับ Temperature ( $^{\circ}\text{C}$ ) เจือด้วย  $\text{CaC}_2$  ในโครงสร้างของ  $\text{Ca}_{(12-x)}\text{Ca}_x\text{Al}_{14}\text{O}_{(12-x)+21}(\text{C}_{2x})$

จากรูปที่ 4.18 ค่าสัมประสิทธิ์ซีเบคของสารประกอบ  $\text{Ca}_{12}\text{Al}_{14}\text{O}_{33}$  ที่เจือด้วย  $\text{CaC}_2$  ทุกปริมาณการเจือและทุกช่วงอุณหภูมิแสดงพฤติกรรมของสารกึ่งตัวนำชนิด P และค่าสัมประสิทธิ์ซีเบคมีค่าเพิ่มขึ้นเมื่ออุณหภูมิสูงขึ้น เช่นเดียวกับในหัวข้อที่ 4.2.1.1 โดยพบว่าค่าสัมประสิทธิ์ซีเบค มีแนวโน้มลดลงเมื่อเพิ่มปริมาณการเจือ เนื่องจากการเข้าไปแทนที่ของ  $\text{C}^{2-}$  ในตำแหน่ง  $\text{O}^{2-}$  ซึ่งมีอิทธิพลต่อการเพิ่มขึ้นของพาหะอิสระ ยกเว้นเมื่อทำการเจือที่ 5% มีค่าสัมประสิทธิ์ซีเบคมากกว่าขณะไม่เจือและมากที่สุด ค่าสัมประสิทธิ์ซีเบค =  $270 \mu\text{V/K}$  ที่อุณหภูมิ  $200^{\circ}\text{C}$  แสดงให้เห็นว่าปริมาณการเจือที่ 5% นี้มีค่าสัมประสิทธิ์ซีเบคที่ดี

#### 4.2.1.3 เจือสาร $\text{Ca}_3\text{N}_2$ ในโครงสร้างของ $\text{Ca}_{12}\text{Al}_{14}\text{O}_{(12-x)+21} : (x/3) \text{N}_2$



รูปที่ 4.19 กราฟแสดงความสัมพันธ์ระหว่าง Seebeck coefficient ( $\mu\text{V/K}$ ) กับ Temperature ( $^{\circ}\text{C}$ ) เจือด้วย  $\text{Ca}_3\text{N}_2$  ในโครงสร้างของ  $\text{Ca}_{12}\text{Al}_{14}\text{O}_{(12-x)+21} : (x/3) \text{N}_2$

สัมประสิทธิ์ซีเบคของสารประกอบ  $\text{Ca}_{12}\text{Al}_{14}\text{O}_{33}$  ที่เจือด้วย  $\text{Ca}_3\text{N}_2$  ทุกปริมาณการเจือและทุกช่วงอุณหภูมิแสดงค่าบวก ซึ่งแสดงพฤติกรรมของสารกึ่งตัวนำชนิด P โดยมีพาหะอิสระส่วนมากเป็นโฮล โดยพบว่าที่ปริมาณการเจือ 1%, 5% และ 10% ในช่วงอุณหภูมิ 30 ถึง 50 องศาเซลเซียส มีค่าสัมประสิทธิ์ซีเบค มากกว่าขณะยังไม่เจือ และมีค่าสัมประสิทธิ์ซีเบคน้อยกว่าขณะยังไม่เจือในช่วงอุณหภูมิ 50-200 องศาเซลเซียส แสดงให้เห็นว่า  $\text{N}^{3-}$  มีโอกาสเข้าไปแทนที่ยังตำแหน่งของ  $\text{O}^{2-}$  และสามารถเกิดระดับชั้นพลังงานผู้รับเช่นเดียวกับการเจือในหัวข้อที่ 4.2.1.1 โดยแสดงให้เห็นว่าปริมาณการเจือที่ 1%, 5% และ 10% มีค่าสัมประสิทธิ์ซีเบคที่ดีในช่วงอุณหภูมิ 30 ถึง 50 องศาเซลเซียส

## สรุปผลการวิจัยและข้อเสนอแนะ

### 5.1 สรุปผลการวิจัย

งานวิจัยนี้ได้ทำการศึกษาสมบัติเชิงวัสดุเทอร์โมอิเล็กทริกของสารประกอบ  $\text{Ca}_{12}\text{Al}_{14}\text{O}_{33}$ , เจือด้วย  $\text{AlF}_3, \text{CaC}_2$  และ  $\text{Ca}_3\text{N}_2$  ในอัตราส่วนทุกสารเจือที่ 1%, 5% และ 10% ในอัตราส่วนเปอร์เซ็นต์น้ำหนักที่สังเคราะห์ด้วยวิธีปฏิกิริยาของแข็ง โดยให้ความร้อนที่อุณหภูมิ  $1200^\circ\text{C}$  สารตัวอย่างทั้งหมดถูกตรวจสอบและวิเคราะห์โดยการวัดสมบัติเชิงโครงสร้างผลึก และสมบัติทางเทอร์โมอิเล็กทริก พร้อมด้วยข้อเสนอแนะเพื่อเป็นแนวทางในการพัฒนาต่อไป โดยผลการตรวจสอบมีดังนี้

#### 5.1.1 สมบัติเชิงโครงสร้างผลึก

##### 5.1.1.1 การตรวจสอบโครงสร้างผลึกด้วยเทคนิคการเลี้ยวเบนด้วยรังสีเอกซ์ (XRD)

ได้แก่ สารประกอบ  $\text{Ca}_{12}\text{Al}_{14}\text{O}_{33}$ , เจือด้วย  $\text{AlF}_3, \text{CaC}_2$  และ  $\text{Ca}_3\text{N}_2$  ในอัตราส่วนทุกสารเจือที่ 1%, 5% และ 10% ในอัตราส่วนเปอร์เซ็นต์น้ำหนัก

ซึ่งพบว่า เมื่อทำการเจือสาร  $\text{AlF}_3$  ในโครงสร้างของ  $\text{Ca}_{12}\text{Al}_{14}\text{O}_{33}$  ในปริมาณ 1%, 5% และ 10% พบว่าผลึกมีลักษณะรูปแบบการเลี้ยวเบนที่สอดคล้องกับรูปแบบการเลี้ยวเบนมาตรฐาน (JCPDS NO.48-1882)

แต่สารที่ถูกเจือปริมาณ 5% พบเฟสเกินมาเนื่องจากโดยการทำปฏิกิริยาไม่สมบูรณ์เพราะเกิดจากการใช้อุณหภูมิที่จุดหลอมเหลวที่สูงโดยสารตั้งต้นคือ  $\text{Ca}_{12}\text{Al}_{14}\text{O}_{33}$  ได้มาจากการ  $\text{CaCO}_3 + \text{Al}_2\text{O}_3$  โดยสารประกอบของ  $\text{CaCO}_3$  ได้มีการเผาจุดหลอมเหลวที่สูง ทำให้ก๊าซได้คาย  $\text{CO}_2$  จะทำให้เกิดปฏิกิริยากลายเป็น  $\text{CaO}$  ซึ่งจะปรากฏในกราฟ XRD

และที่เฟสของสารที่ถูกเจือปริมาณ 10% เมื่อสารเจือ  $\text{AlF}_3$  ถ้าใส่ปริมาณที่เหมาะสมทำให้จุดหลอมเหลวของ  $\text{Ca}_{12}\text{Al}_{14}\text{O}_{33}$  สูงขึ้น ยิ่ง  $\text{AlF}_3$  มาก การเกิดของ สาร  $\text{Ca}_{12}\text{Al}_{14}\text{O}_{33}$  ก็จะยากมากขึ้น ซึ่งเป็นการเกิดการทำให้ปฏิกิริยากันไม่สมบูรณ์ของ  $\text{Ca}_{12}\text{Al}_{14}\text{O}_{33}$  จึงทำให้เกิด  $\text{Ca}_{12}\text{Al}_{14}\text{O}_{33}$  และเกิดเฟสแปลกปลอม

จากสารที่ถูกเจือปริมาณ 5% สังเกตเห็นว่าจะมีสาร  $\text{CaO}$  อยู่ และที่ 10% เกิดเฟสเป็น  $\text{CaAl}_4\text{O}_7$  จากสัดส่วน  $\text{CaO}$  และ  $2\text{Al}_2\text{O}_3$  กันอยู่ 1:2

ต่อมาเมื่อทำการเจือสาร  $\text{CaC}_2$  ไม่ทำให้โครงสร้างของ  $\text{Ca}_{12}\text{Al}_{14}\text{O}_{33}$  เปลี่ยนเฟสและไม่พบเฟสแปลกปลอมแต่อย่างใดแสดงให้เห็นว่ามีการทำปฏิกิริยากันอย่างดี ระหว่างสารตั้งต้นและสารเจือ นอกจากนี้ยังพบอีกว่าค่าคงที่โครงสร้างผลึก  $a$  มีแนวโน้มเพิ่มขึ้นเมื่อมีการเจือ  $\text{CaC}_2$  เนื่องจากอะตอมของ C มีขนาดใหญ่กว่าอะตอมของ O ซึ่งสามารถสันนิษฐานได้ว่าเกิดการเข้าไปแทนที่ของ C ในตำแหน่ง O

พบว่า เมื่อทำการเจือสารเพิ่มขึ้น จะมีเกิดการเปลี่ยนแปลงคือ ขนาดอนุภาคจะใหญ่ขึ้น เนื่องจากเกิดการขยายตัวของผลึก

และเมื่อทำการเจือสาร  $\text{Ca}_3\text{N}_2$  พบว่ามีการเกิดเฟส  $\text{Ca}_{12}\text{Al}_{14}\text{O}_{33}$  อย่างสมบูรณ์ เช่นเดียวกับการเจือ  $\text{CaC}_2$  ซึ่งค่าคงที่โครงสร้างผลึก  $a$  มีแนวโน้มลดลงเมื่อทำการเจือ  $\text{Ca}_3\text{N}_2$  ที่เพิ่มขึ้น จากผล

และเมื่อทำการเจือสาร  $\text{Ca}_3\text{N}_2$  พบว่ามีการเกิดเฟส  $\text{Ca}_{12}\text{Al}_{14}\text{O}_{33}$  อย่างสมบูรณ์ เช่นเดียวกับการเจือ  $\text{CaC}_2$  ซึ่งค่าคงที่โครงสร้าง  $a$  มีแนวโน้มลดลงเมื่อทำการเจือ  $\text{Ca}_3\text{N}_2$  ที่เพิ่มขึ้น จากผลดังกล่าวสามารถสันนิษฐานได้ว่า N อาจไม่ได้เข้าไปแทนที่ของตำแหน่งออกซิเจนในโครงสร้างจากผล XRD นี้ อาจแสดงให้เห็นได้ไม่ชัดเจน

ยังพบอีกว่า เมื่อทำการเจือสารเพิ่มขึ้น จะมีเกิดการเปลี่ยนแปลงคือ ขนาดอนุภาคจะใหญ่ขึ้น เนื่องจากเกิดการขยายตัวของผลึก

### 5.1.1.2 การวิเคราะห์ลักษณะทางสัณฐานวิทยาด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด (Scanning electron microscope)

เซลเซียสพบว่าการจัดเรียงตัวกันของผลึกเป็นกลุ่มก้อนและมีลักษณะมีความเป็นรูพรุน โดยขนาดผลึกเฉลี่ยประมาณ  $4.6 \mu\text{m}$

เมื่อเจือสาร  $\text{AlF}_3$  พบว่าผลึกที่ได้ มีลักษณะเกาะกันเป็นกลุ่มก้อน โดยมีขนาดอนุภาคเฉลี่ยอยู่ที่  $0.443$  นาโนเมตร เป็นโครงสร้างทางกายภาพมีความเป็นรูพรุนและมีการจัดเรียงตัวเป็นกลุ่มก้อน

ต่อมาเมื่อเจือสาร  $\text{CaC}_2$  พบว่าผลึกที่ได้มีลักษณะเกาะกันเป็นกลุ่มก้อน โดยมีขนาดอนุภาคเฉลี่ยอยู่ที่  $0.687$  นาโนเมตร เป็นโครงสร้างทางกายภาพมีความเป็นรูพรุนและมีการจัดเรียงตัวเป็นกลุ่มก้อน

และเมื่อเจือสารพบว่า  $\text{Ca}_3\text{N}_2$  ผลึกที่ได้มีลักษณะเกาะกันเป็นกลุ่มก้อน โดยมีขนาดอนุภาคเฉลี่ยอยู่ที่  $0.896$  นาโนเมตร เป็นโครงสร้างทางกายภาพมีความเป็นรูพรุนและมีการจัดเรียงตัวเป็นกลุ่มก้อน

สรุปรวมได้ว่ายิ่งทำการเจือสารมากขึ้นจะทำให้ขนาดผลึกเล็กลงแต่ขนาดของอนุภาคจะใหญ่ขึ้น

### 5.1.1.3 การตรวจสอบเทคนิคการกระตุ้นสารด้วยพลังงานแสงช่วงแสงอินฟราเรด (FT-IR)

จากการศึกษาการสังเคราะห์สารประกอบ  $\text{Ca}_{12}\text{Al}_{14}\text{O}_{33}$  ที่เจือด้วย  $\text{AlF}_3$ ,  $\text{CaC}_2$  และ  $\text{Ca}_3\text{N}_2$  ที่ปริมาณการเจือ 1%, 5% และ 10% ทุกสารเจือโดยทำการเผาแคลไซน์สาร  $\text{Ca}_{12}\text{Al}_{14}\text{O}_{33}$  ที่อุณหภูมิ  $1200$  องศาเซลเซียส และนำตัวอย่างมาวิเคราะห์ด้วยเทคนิคการกระตุ้นสารด้วยพลังงานแสงช่วงแสงอินฟราเรด (FT-IR) ในช่วงเลขคลื่น  $400 - 4000 \text{ cm}^{-1}$

จากผลการทดลองพบว่าสาร  $\text{Ca}_{12}\text{Al}_{14}\text{O}_{33}$  ที่เจือด้วย  $\text{AlF}_3$  1, 5 และ 10% จากรูปที่ 4.8 ช่วงที่ 1 ของ แสดงให้เห็นว่าการดูดกลืนพลังงานที่เลขคลื่น  $1,2$  และ  $3 \text{ cm}^{-1}$  เป็นการดูดกลืนของ  $\text{Ca}_{12}\text{Al}_{14}\text{O}_{33}$  ส่วนช่วงที่ 2 ของ FT-IR แสดงถึงหมู่ฟังก์ชันต่างๆพบลักษณะช่วงการดูดกลืน 4 ตำแหน่ง ดังนี้

บริเวณ (a) แสดงถึงหมู่ฟังก์ชัน OH, บริเวณ (b) แสดงถึงหมู่ฟังก์ชัน  $\text{CO}_2$ , บริเวณ (c) แสดงถึงหมู่ฟังก์ชัน C-C และ บริเวณ (d) แสดงถึงหมู่ฟังก์ชัน OH

ต่อมาพบว่าสาร  $\text{Ca}_{12}\text{Al}_{14}\text{O}_{33}$  ที่เจือด้วย  $\text{CaC}_2$  1, 5 และ 10% จากรูปที่ 4.9 พบลักษณะช่วงการดูดกลืน 4 ตำแหน่ง ดังนี้

บริเวณ (a) แสดงถึงหมู่ฟังก์ชัน OH, บริเวณ (b) แสดงถึงหมู่ฟังก์ชัน  $\text{CO}_2$ , บริเวณ (c) แสดงถึงหมู่ฟังก์ชัน C-C และ บริเวณ (d) แสดงถึงหมู่ฟังก์ชัน OH

และพบว่าของ  $\text{Ca}_{12}\text{Al}_{14}\text{O}_{33}$  ที่เจือด้วย  $\text{Ca}_3\text{N}_2$  1, 5 และ 10% จากรูปที่ 4.10 พบลักษณะช่วงการดูดกลืน 4 ตำแหน่ง ดังนี้

บริเวณ (a) แสดงถึงหมู่ฟังก์ชัน OH, บริเวณ (b) แสดงถึงหมู่ฟังก์ชัน  $\text{CO}_2$ , บริเวณ (c) แสดงถึงหมู่ฟังก์ชัน C-C และ บริเวณ (d) แสดงถึงหมู่ฟังก์ชัน OH

#### 5.1.1.4 การตรวจวิเคราะห์การส่งผ่านและการดูดกลืนทางแสงของฟิล์มบาง (UV/VIS-Spectrophotometer)

จากการศึกษาการสังเคราะห์สารประกอบ  $\text{Ca}_{12}\text{Al}_{14}\text{O}_{33}$  ที่เจือด้วย  $\text{AlF}_3$ ,  $\text{CaC}_2$  และ  $\text{Ca}_3\text{N}_2$  ที่ปริมาณการเจือ 1%, 5% และ 10% ทุกสารเจือโดยทำการเผาแคลไซน์สาร  $\text{Ca}_{12}\text{Al}_{14}\text{O}_{33}$  ที่อุณหภูมิ 1200 องศาเซลเซียส และนำตัวอย่างมาวิเคราะห์ด้วยเทคนิคการส่งผ่านและการดูดกลืนทางแสงของฟิล์มบาง (UV/VIS -Spectrophotometer) สามารถหาค่า  $E_g$  ได้จากกราฟความสัมพันธ์ระหว่าง  $(\propto hv)^2$  กับค่า  $hv$  และค่า  $E_g$  ได้จากจุดตัดแกน X

ขณะนี้ยังไม่ทำการเจือสาร ได้ค่า  $E_g$  เท่ากับ 3.812 eV

เมื่อเจือสาร  $\text{AlF}_3$  ได้ค่า  $E_g$  เท่ากับ 3.875 eV เมื่อสารถูกเจือที่  $x = 0.14$  (1%)

เมื่อเจือสาร  $\text{CaC}_2$  ได้ค่า  $E_g$  เท่ากับ 3.875 eV เมื่อสารถูกเจือที่  $x = 0.6$  (5%)

เมื่อเจือสาร  $\text{CaN}_2$  ได้ค่า  $E_g$  เท่ากับ 3.875 eV เมื่อสารถูกเจือที่  $x = 0.2$  (5%)

#### 5.1.1.5 การตรวจวิเคราะห์เทคนิครามานสเปกโตรสโคปี (Raman Spectroscopy)

จากการศึกษาการสังเคราะห์สารประกอบ  $\text{Ca}_{12}\text{Al}_{14}\text{O}_{33}$  ที่เจือด้วย  $\text{AlF}_3$ ,  $\text{CaC}_2$  และ  $\text{Ca}_3\text{N}_2$  ที่ปริมาณการเจือ 1%, 5% และ 10% ทุกสารเจือโดยทำการเผาแคลไซน์สาร  $\text{Ca}_{12}\text{Al}_{14}\text{O}_{33}$  ที่อุณหภูมิ 1200 องศาเซลเซียส และนำตัวอย่างมาวิเคราะห์ด้วยเทคนิครามานสเปกโตรสโคปี (Raman Spectroscopy)

ขณะนี้ยังไม่ทำการเจือสาร พบการเกิด พิค Raman Shift  $150\text{-}883\text{ cm}^{-1}$  แสดงถึงการสั่นยืดและหดของพันธะระหว่าง Al และ O ในโครงผลึก ส่วนที่ตำแหน่งพิก  $1085\text{ cm}^{-1}$  แสดงให้เห็นว่าการสั่นของ  $\text{O}^{2-}$  เมื่อเจือสาร  $\text{AlF}_3$  ในปริมาณ 1% รูปแบบการเกิดพิกมีการเปลี่ยนแปลงเพียงเล็กน้อย ส่วนปริมาณ 5% และ 10% พบรูปแบบการเกิดพิกเปลี่ยนแปลงไปอย่างเห็นได้ชัดเนื่องจากพบเฟสของ  $\text{CaAl}_4\text{O}_7$  และ  $\text{CaAl}_2\text{O}_4$

เมื่อเจือสาร  $\text{CaC}_2$  ในปริมาณ 1, 5, และ 10% สังเกตเห็นได้ว่าที่ตำแหน่งพิก Raman Shift ตั้งแต่  $150\text{-}883\text{ cm}^{-1}$  มีการเปลี่ยนแปลงเพียงเล็กน้อยมากหรือแทบจะไม่เปลี่ยนแปลง

เมื่อเจือสาร  $\text{Ca}_3\text{N}_2$  ในปริมาณ 1, 5, และ 10% สังเกตเห็นได้ว่าที่ตำแหน่งพิก Raman Shift ตั้งแต่  $150\text{-}883\text{ cm}^{-1}$  มีการเปลี่ยนแปลงเพียงเล็กน้อย

### 5.2.1 สมบัติเชิงเทอร์โมอิเล็กทริก (Thermoelectric properties)

#### 5.2.1.1 สัมประสิทธิ์ซีเบค (Seebeck coefficient)

เมื่อนำสารประกอบ  $\text{Ca}_{12}\text{Al}_{14}\text{O}_{33}$  ที่เจือด้วย  $\text{AlF}_3$ ,  $\text{CaC}_2$  และ  $\text{Ca}_3\text{N}_2$  ที่ปริมาณการเจือ 1%, 5% และ 10% มาวิเคราะห์สมบัติเชิงเทอร์โมอิเล็กทริกด้วยการวัดค่าสัมประสิทธิ์ซีเบค ที่อุณหภูมิห้องจนถึง  $200\text{ }^\circ\text{C}$  ทำให้ทราบความสัมพันธ์ของค่าสัมประสิทธิ์ซีเบคที่เปลี่ยนแปลงกับอุณหภูมิ เราจะเรียกวัดค่าซีเบคไม่เท่ากับศูนย์ว่าเป็นวัสดุเทอร์โมอิเล็กทริกหรือ TE materials

เมื่อเจือสาร  $\text{AlF}_3$  ปริมาณการเจือ 1 และ 5% มีค่าสัมประสิทธิ์ซีเบคน้อยกว่าขณะที่ไม่เจือและเมื่อเจือสารปริมาณมากขึ้นกลับพบว่าค่าสัมประสิทธิ์ซีเบคมากขึ้น

เมื่อเจือสาร  $\text{CaC}_2$  ทุกปริมาณการเจือ ค่าสัมประสิทธิ์ซีเบคมีค่าเพิ่มขึ้นเมื่ออุณหภูมิสูงขึ้น ยกเว้นเมื่อทำการเจือที่ 5% มีค่าสัมประสิทธิ์ซีเบคมากกว่าขณะไม่เจือและมากที่สุด

เจือด้วยสาร  $\text{Ca}_3\text{N}_2$  ที่ปริมาณการเจือ 1%, 5% และ 10% ในช่วงอุณหภูมิ 30 ถึง 50 องศาเซลเซียส มีค่าสัมประสิทธิ์ซีเบค มากกว่าขณะยังไม่เจือ และมีค่าสัมประสิทธิ์ซีเบคน้อยกว่าขณะยังไม่เจือในช่วงอุณหภูมิ 50-200 องศาเซลเซียส

## 5.2 ข้อเสนอแนะ

จากผลการวิจัยพบว่าสารที่น่าจะเหมาะสมในการไปทำวิจัยเทอร์โมอิเล็กทริกควรเป็นสารที่เจือด้วย  $\text{CaC}_2$  ที่การเจือ 5% เพราะมีค่าสัมประสิทธิ์ซีเบคดีที่สุด ส่วนสารที่เจือด้วย  $\text{AlF}_3$  ที่การเจือ 10% มีค่าสัมประสิทธิ์ซีเบคสูง แต่มีการพบเฟสแปลกปลอม ส่วนสารที่เจือด้วย  $\text{Ca}_3\text{N}_2$  ไม่เหมาะสม เพราะเมื่อเจือสารแล้วกลับพบว่า มีค่าสัมประสิทธิ์ซีเบคน้อยกว่ายังไม่เจือ



## เอกสารอ้างอิง

- [1] ทิพย์อาภา พิสุทธ์อาภากร, นางสาวเบญจพร นครพันธ์, นางสาวภัทรารวรรณ โลราช . การสังเคราะห์และศึกษาวัสดุเทอร์โมอิเล็กทริกชนิดสารประกอบ  $\text{Ca}_{12}\text{Al}_{14}\text{O}_{33}$  เจือด้วย  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  และ  $\text{SiO}_2$  (ปีการศึกษา 2557). กรุงเทพมหานคร : วิทยานิพนธ์วิทยาศาสตร์บัณฑิต สาขาฟิสิกส์ประยุกต์, สถาบันเทคโนโลยีพระจอมเกล้าเจ้าคุณทหารลาดกระบัง 2557.
- [2] เฉลิมพล รุจรดาวงค์. ศึกษาสมบัติทางเทอร์โมอิเล็กทริกของสารประกอบดีลาฟอสเฟต  $\text{CuFe}_{1-x}\text{Sn}_x\text{O}_2$  ( $x=0.00-0.05$ ) (ปีการศึกษา 2557). กรุงเทพมหานคร : วิทยานิพนธ์วิทยาศาสตรมหาบัณฑิต สาขาฟิสิกส์ประยุกต์, สถาบันเทคโนโลยีพระจอมเกล้าเจ้าคุณทหารลาดกระบัง 2557.
- [3] ทศวรรษ สีตะวัน. เทคโนโลยีเทอร์โมอิเล็กทริก. พิมพ์ครั้งที่ 2. สกลนคร : คณะวิทยาศาสตร์และเทคโนโลยี มหาวิทยาลัยราชภัฏสกลนคร 2556.
- [4] Sabina Nwamaka Ude. The Synthesis and Crystal Chemistry of  $\text{Ca}_{12}\text{Al}_{14}\text{O}_{33}$  doped with  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ . Master of science, The University of Tennessee, Knoxville. 2010.
- [5] Carlos Felipe Linares\* Pablo Brettoa, Ruth Álvarez, Freddy Ocantoa, Carolina Coraoa, Paulino Betancourt b, Joaquín Luis Britoc. Evaluation of Calcined Hydrocalumite-type Materials as Supports of CoMo and NiMo for Thiophene Hydrodesulfuration Reaction. 2014.
- [6] K.S. Madhana Kumar a, L. John Berchmans. Combustion synthesis of  $\text{Ca}_{1-x}\text{Cu}_x\text{Al}_2\text{O}_4$  ( $x = 0.0, 0.4$  and  $0.8$ ) copper doped calcium aluminate. Ceramics International 35. 2009.
- [7] วิทยาลัยนาโนเทคโนโลยีพระจอมเกล้าลาดกระบัง. สถาบันเทคโนโลยีพระจอมเกล้าเจ้าคุณทหารลาดกระบัง. Scanning Electron Microscopy (SEM) 2015. [online]. <http://www.nano.kmitl.ac.th/index.php/tool/218-scanning-eletron-microscopysem.html>
- [8] Materials Innovation Center (MIC), Kasetsart University. FOURIER TRANSFORM INFRARED SPECTROSCOPY (FTIR) 2012. [online]. [http://www.mic.eng.ku.ac.th/facilities.php?id\\_sub=41](http://www.mic.eng.ku.ac.th/facilities.php?id_sub=41).
- [9] เครื่องวิเคราะห์ผิววัสดุ XPS. 2015. [online]. [http://thepcenter.org/src/machine\\_xps.php](http://thepcenter.org/src/machine_xps.php).
- [10] ศูนย์นาโนเทคโนโลยีแห่งชาติ. UV/VIS Spectroscopy. 2015. [online]. [http://www.nanotec.or.th/th/?page\\_id=575](http://www.nanotec.or.th/th/?page_id=575).
- [11] เอกสารประกอบการสอนวิชา MTT656 Polymer Characterization and Analysis. เทคนิคอินฟราเรดสเปกโตรสโกปี (Infrared spectroscopy). 2015. [online]. <http://www.seem.kmutt.ac.th/research/pentec/download/MTT656-Chapter%20%20Polymer%20Spectroscopy.pdf>
- [12] พรณทิพย์ ตั้งปรียารักษ์. เครื่องตรวจวัดสารด้วยการดูดกลืนแสง. 2015. [online]. <http://www.mwit.ac.th/~sarawoot/chem40235.htm>



เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า  
ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้



# Thermal conductivity and Seebeck coefficient of $12\text{CaO}\cdot 7\text{Al}_2\text{O}_3$ electride with a cage structure

Sung Wng Kim,<sup>1,\*</sup> Ryuichi Tarumi,<sup>2</sup> Hideo Iwasaki,<sup>3</sup> Hiromichi Ohta,<sup>4</sup> Masahiro Hirano,<sup>1</sup> and Hideo Hosono<sup>1,5</sup>

<sup>1</sup>Frontier Research Center, Tokyo Institute of Technology, Mail Box S2-13, 4259 Nagatsuta, Midori-ku, Yokohama 226-8503, Japan

<sup>2</sup>Department of Mechanical Engineering, Graduate School of Engineering, Osaka University, 2-1 Yamadaoka, Suita, Osaka 565-0871, Japan

<sup>3</sup>School of Materials Science, JAIST, 1-1 Asahidai, Nomi, Ishikawa 923-1292, Japan

<sup>4</sup>Graduate School of Engineering, Nagoya University, Furo-cho, Chikusa, Nagoya 464-8603, Japan

<sup>5</sup>Materials and Structures Laboratory, Tokyo Institute of Technology, Mail Box R3-4, 4259 Nagatsuta, Midori-ku, Yokohama 226-8503, Japan

(Received 1 May 2009; published 4 August 2009)

Thermal conductivity ( $\kappa$ ) and Seebeck coefficient ( $\alpha$ ) of electron-doped light-metal oxide  $12\text{CaO}\cdot 7\text{Al}_2\text{O}_3$  (C12A7 electride) with a subnanometer-sized cage structure are reported on single crystals with various electron concentrations ( $N_e$ ). The semiconducting C12A7 electride exhibits  $n$ -type conduction with the highest  $\alpha$  value of  $-100 \mu\text{V K}^{-1}$  at 300 K. The  $\kappa$  exhibits an amorphouslike  $T^2$  dependence at low temperatures and varies between 2.3 and 4.5  $\text{Wm}^{-1} \text{K}^{-1}$  at 300 K. This is an order-of-magnitude lower than that of the constituents, CaO (15  $\text{Wm}^{-1} \text{K}^{-1}$ ) and  $\text{Al}_2\text{O}_3$  (30  $\text{Wm}^{-1} \text{K}^{-1}$ ). These properties are attributed to the cage structure, suggesting that the semiconducting electride should be regarded as a phonon glass and electron crystal material. The thermoelectric performance of electrides evaluated by a dimensionless figure of merit ( $ZT$ ) shows an optimized value of  $2 \times 10^{-3}$  at 300 K for the semiconducting electride with  $N_e$  of  $5 \times 10^{20} \text{ cm}^{-3}$ .

DOI: 10.1103/PhysRevB.80.075201

PACS number(s): 72.20.Pa, 62.65.+k, 66.70.-f

## I. INTRODUCTION

The phonon glass and electron crystal (PGEC) (Ref. 1) concept proposed by Slack has significantly improved the strategy of material design in thermoelectrics. This class of materials possesses good electrical properties associated with regular atomic configurations and a low thermal conductivity associated with amorphous nature, leading to a high dimensionless figure of merit  $ZT = \alpha^2 \sigma / \kappa$ , where  $\alpha$  is the Seebeck coefficient,  $\sigma$  is the electrical conductivity, and  $\kappa$  is the thermal conductivity, of approximately unity.<sup>2</sup> PGEC semiconductors such as skutterudites<sup>3</sup> and Ge clathrates<sup>4</sup> have a common feature in their crystal structure—a nanocage with a large unit cell composed of heavy metal elements—which is a prerequisite for low lattice thermal conductivity ( $\kappa_{\text{lat}}$ ).<sup>5</sup>

The discovery of the layer-structured cobalt oxide  $\text{Na}_x\text{CoO}_2$  as a promising candidate for  $p$ -type thermoelectric material<sup>6</sup> has evoked renewed interest in oxides because of their potential advantages over heavy metal-based materials such as  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$ , especially in high-temperature operation, nontoxicity, high oxidation resistance, and high thermal stability. Thus, intensive efforts have been devoted to exploring oxides with a large  $ZT$ . These efforts led to the discovery of  $n$ -type thermoelectric oxides: a  $\text{SrTiO}_3$  perovskite<sup>7,8</sup> and its derivatives with a natural superlattice structure.<sup>9,10</sup> In particular, two-dimensional electron-gas (2DEG) systems using  $\text{SrTiO}_3$  and  $\text{TiO}_2$  showed a high potential with a  $ZT$  of 2.4 at room temperature.<sup>11</sup> However, although light-metal oxides are environmentally benign and naturally abundant, few efforts have been devoted to this oxide group due to its electrical insulating property and high thermal conductivity. These undesirable properties arise from the low mass of constituent atoms and the high vibration frequency of chemical bonds associated with  $\text{O}^{2-}$  ions.

$12\text{CaO}\cdot 7\text{Al}_2\text{O}_3$  (C12A7),<sup>12</sup> which is composed of only light-metal elements, can be regarded as a clathrate com-

pound due to its three dimensionally connected subnanometer-sized cage structure (Fig. 1). Furthermore, electrical conductivity can be imparted to C12A7 by replacing “free oxygen ions” trapped in the cages with electrons as counter anions. From a chemical viewpoint, the electron-doped C12A7 ( $\text{C12A7:e}^-$ ) is considered as an “electride”<sup>13</sup> in which electrons behave as anions, forming the ionic bonds with the molecular framework. The  $\text{C12A7:e}^-$  electride undergoes a persistent insulator-semiconductor, metal-insulator, and metal-superconductor transitions as electron concentration ( $N_e$ ) is increased.<sup>14–16</sup> Because of controllability in the electrical conductivity ( $\sigma$ ) and a unique cage structure, which has a potential to show a low  $\kappa_{\text{lat}}$  value, one may expect the light-metal oxide C12A7 electride to be a PGEC material and a good candidate for thermoelectric material.

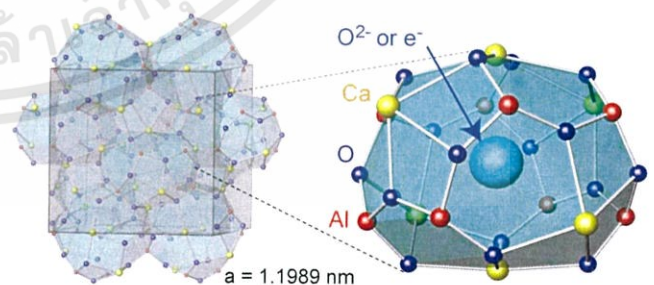


FIG. 1. (Color online) The crystal structure of  $12\text{CaO}\cdot 7\text{Al}_2\text{O}_3$ . The gray frame indicates a cubic unit cell with the lattice constant of 1.199 nm. The lattice framework,  $[\text{Ca}_{24}\text{Al}_{28}\text{O}_{64}]^{4+}$ , are positively charged and are composed of 12 cages. Each cage has a free space with  $\sim 0.4$  nm inner diameter. Two free oxygen ions ( $2\text{O}^{2-}$ ) are incorporated as counter anions in two of the 12 cages for maintaining charge neutrality in a unit cell. When each free oxygen ion is replaced by two electrons, electron occupancy in the cage is 4/12.

In this work, we examine the intrinsic thermoelectric transport properties including  $\alpha$  and  $\kappa$  of single-crystal C12A7: $e^-$  electrides with various  $N_e$ . We find that thermal conductivity at low temperatures is amorphouslike and  $ZT$  values reach an optimum value of  $2 \times 10^{-3}$  at  $N_e$  of  $5 \times 10^{20} \text{ cm}^{-3}$ .

## II. EXPERIMENTAL DETAILS

Single crystalline C12A7: $e^-$  electrides were prepared by chemical reduction treatments. The details of the synthetic processes were described in an earlier paper.<sup>15</sup> The  $N_e$  values of the single-crystal electrides were estimated from optical reflectance spectra in the infrared to ultraviolet region ( $450\text{--}40000 \text{ cm}^{-1}$ ), measured at 300 K.<sup>17</sup> The transport parameters were measured in the temperature range from 2 to 300 K using a physical property measurement system (Quantum Design). The electrical conductivity ( $\sigma$ ) was measured by the four-probe method using Pt electrodes. Seebeck coefficients ( $\alpha$ ) were measured by alternately heating each end of the sample to create a temperature difference below 1 K. The voltage induced in the sample by the temperature gradient was measured with Chromel/Au-0.07%Fe thermocouples (Nilaco Co.) attached at both ends of sample with a correction for the  $\alpha$  of Chromel. The thermal conductivity ( $\kappa$ ) was measured by a conventional steady-state method. The acoustic properties were investigated by ultrasound spectroscopy measurement as described in Ref. 18.

## III. RESULTS AND DISCUSSION

### A. Electrical conductivity and Seebeck coefficient

Figure 2(a) shows the temperature dependence of  $\sigma$  for single-crystal C12A7: $e^-$  electrides in the log-log scale with various  $N_e$ . The  $\sigma$ - $T$  curves are classified into three types according to their conducting mechanisms: (i) nondegenerated semiconducting (A and B) with  $N_e \sim 10^{20} \text{ cm}^{-3}$ , (ii) degenerated semiconducting (C and D) with  $5 \times 10^{20} < N_e < 1 \times 10^{21} \text{ cm}^{-3}$ , and (iii) metallic (E and F) with  $N_e > 1 \times 10^{21} \text{ cm}^{-3}$ . Electronic transport properties with various  $N_e$  are summarized in Table I. In samples A and B, the  $\sigma$  values increase with temperature (positive gradient) in the whole temperature range, showing a thermally activated conduction with  $T^{-1/4}$  dependence, presumably via the variable-range-hopping (VRH). The  $\sigma$  values of degenerated semiconductors show a small positive temperature dependence at around RT and are almost constant at low temperatures. Such a behavior is attributed to the coexistence of localization and delocalization of encaged electrons.<sup>17</sup> With a further increase in  $N_e$ , the slopes become negative, indicating that the conduction becomes metallic.

Figure 3(a) shows the temperature dependence of  $\alpha$  for single-crystal C12A7: $e^-$  electrides with various  $N_e$ . The  $\alpha$  values of the semiconducting samples (A–D) are negative in a wide temperature range from 20 to 300 K. The highest value of  $|\alpha|$  was  $\sim 100 \mu\text{V K}^{-1}$  at 300 K for sample A with  $N_e$  of  $1 \times 10^{20} \text{ cm}^{-3}$  and the value of  $|\alpha|$  at 300 K decreases with an increase in  $N_e$ . For a VRH semiconductor,  $\alpha$  obeys a  $T^{1/2}$  dependence.<sup>19</sup> The observed  $T^{-1/4}$  dependence of  $\sigma(T)$

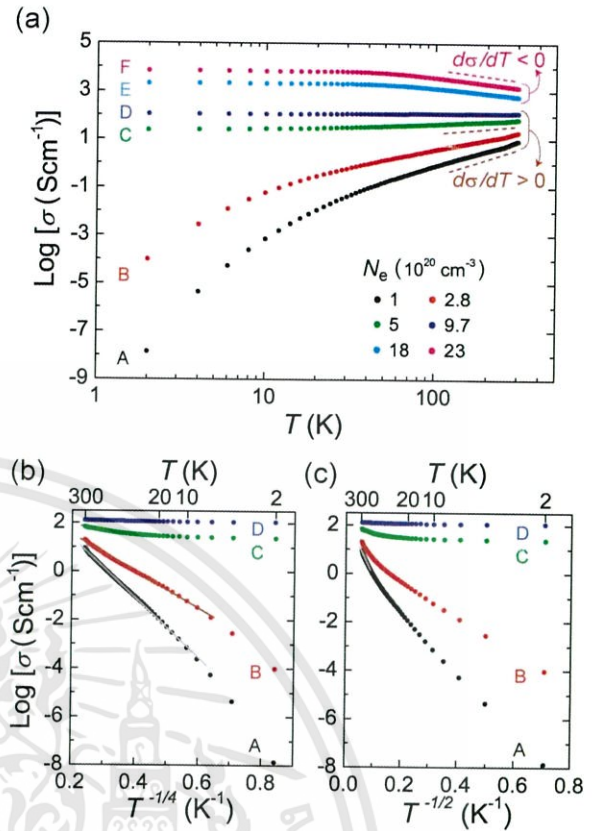


FIG. 2. (Color online) (a) Temperature dependence of electrical conductivity ( $\sigma$ ) for single-crystal C12A7: $e^-$  electrides in the log-log scale with various  $N_e$ . Samples A–D are semiconducting with  $d\sigma/dT > 0$ , and samples E and F are metallic conducting with  $d\sigma/dT < 0$ . The metal-insulator transition occurs at  $N_e \sim 1 \times 10^{21} \text{ cm}^{-3}$  just above the  $N_e$  in sample D. (b) and (c) show that  $\log \sigma$  is proportional not to  $1/T^{1/2}$  but to  $1/T^{1/4}$  over a wide temperature range, implying that conduction is controlled via a three-dimensional variable-range-hopping mechanism without electron-electron interactions.

and the  $T^{1/2}$  dependence of  $\alpha(T)$  in samples A and B shown in Fig. 3(b) confirms the VRH conduction in these samples.

As  $N_e$  increases, the temperature dependence of  $\alpha$  becomes closer to a straight line and finally  $\alpha$  of sample D in

TABLE I. Electronic transport properties for single-crystal C12A7: $e^-$  electrides at room temperature. Electrical conductivity ( $\sigma$ ), Seebeck coefficient ( $\alpha$ ), mobility ( $\mu$ ), and carrier effective mass ( $m^*$ ).

Sample	$N_e$ ( $10^{20} \text{ cm}^{-3}$ )	$\sigma$ ( $\text{S cm}^{-1}$ )	$\alpha$ ( $\mu\text{V K}^{-1}$ )	$\mu$ ( $\text{cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$ )	$m^*$ ( $m_0$ )
A	1	9	-90	0.41	
B	2.8	20	-70	0.43	
C	5	68	-50	0.81	1.5
D	9.7	127	-23	0.82	1.1
E	18	613	8	2.13	
F	23	1486	10	4.11	0.82 <sup>a</sup>

<sup>a</sup>The value obtained through reflectance-spectra analysis (Ref. 17).

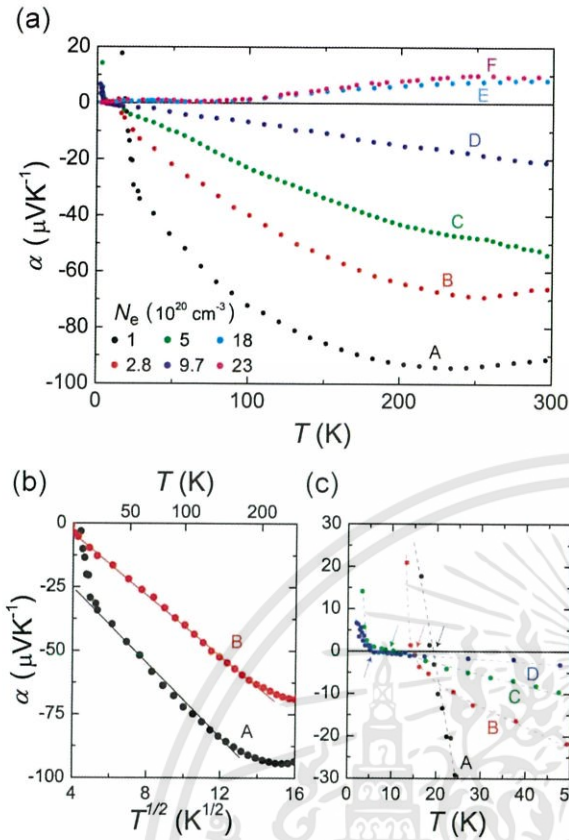


FIG. 3. (Color online) (a) Temperature dependence of Seebeck coefficient ( $\alpha$ ) for single-crystal C12A7:e<sup>-</sup> electrides with various  $N_e$ . The sign of  $\alpha$  changes from negative on the semiconducting side to positive on the metallic side. (b) The  $T^{1/2}$  dependence of  $\alpha$  demonstrates that the conduction is controlled via a variable-range-hopping mechanism. (c) Enlarged low temperature regime for samples A–D. Lines are drawn as a guide for the eyes.

the vicinity of metal-insulator transition (MIT) shows an almost linear behavior, which is typical of a metal. If there are two components which affect  $\alpha(T)$ , i.e., semiconducting (localized states) and metallic (delocalized states) contributions,  $\alpha(T)$  should be dominated by the metallic contribution. This is due to the exponential decrease in conductance of semiconducting components with decreasing temperature. Thus, the linear temperature dependence of  $\alpha$  in samples C and D originates from the occurrence of the electron delocalization below the MIT in sample C with  $N_e$  of  $5 \times 10^{20} \text{ cm}^{-3}$ . This consideration is compatible with the result obtained through reflectance-spectra analysis,<sup>17</sup> which clarified the coexistence of localized and delocalized electrons for the same  $N_e$ . In addition, the metallic conducting samples E and F exhibit positive  $\alpha$  values below  $10 \mu\text{V K}^{-1}$  in the whole temperature range.

Degenerated semiconducting samples C and D show rather lower  $\alpha$  values than that ( $\sim 300 \mu\text{V K}^{-1}$ ) of heavily Nd-doped SrTiO<sub>3</sub> single-crystal (degenerated semiconducting).<sup>20</sup> The reason for this observation may be understood as follows: The  $\alpha$  of degenerated semiconductors can be expressed by Eqs. (1) and (2)

$$\alpha = \pm \frac{k_B}{e} \left[ \frac{2F_1(\eta^*)}{F_0(\eta^*)} - \eta^* \right], \quad (1)$$

$$F_n = \int_0^\infty \frac{x^n}{1 + \exp(x - \eta^*)} dx, \quad (2)$$

where  $\eta^*$  is the reduced Fermi level,  $k_B$  is the Boltzmann constant, and  $F_n$  is the Fermi-Dirac integral of order  $x$ . These equations are based on the assumption of one parabolic conduction-band model with acoustic phonon scattering as a dominant carrier-scattering mechanism.<sup>21</sup>

Then, the  $N_e$  is given by

$$N_e = 4\pi \left( \frac{2m^*k_B T}{h^2} \right)^{3/2} F_{1/2}(\eta^*), \quad (3)$$

where  $h$ ,  $T$ , and  $m^*$  are the Planck constant, absolute temperature, and density-of-states effective mass, respectively. Using the  $\eta^*$  calculated by Eq. (1) from the measured value of  $\alpha$ , we evaluated the  $m^*$  from Eq. (3) for degenerated semiconducting samples C and D. The results are summarized in Table I. The value of  $m^*$  ( $1.1$ – $1.5m_0$ ) for the degenerated C12A7:e<sup>-</sup> is rather lower than that ( $m^* = 7.3$ – $7.7m_0$ ) (Ref. 20) of the Nd-doped SrTiO<sub>3</sub>. This difference originates from the nature of conduction-band bottom between them. The former has  $s$ -band nature leading to a wide bandwidth while the latter has  $d$ -band nature leading to a narrow band.

The value of  $\alpha$  in all semiconducting C12A7:e<sup>-</sup> samples changes from negative to positive as temperature decreases as shown in Fig. 3(c). The temperature intercept at zero  $\alpha$  ( $T_{\alpha=0}$ ) decreases with an increase in  $N_e$ . This sign change in  $\alpha(T)$  is a common feature of uncompensated semiconductors, such as phosphorus-doped Si, at low temperatures where impurity band conduction is predominant.<sup>22–24</sup> Monotonically increasing  $\alpha$  without a maximum below  $T_{\alpha=0}$  probably arises from the activation of carriers with a  $T^{-1}$  dependence.<sup>23</sup>

## B. Thermal conductivity and dimensionless figure of merit, $ZT$

Figure 4 shows the temperature dependence of thermal conductivity ( $\kappa$ ) of single-crystal C12A7:O<sup>2-</sup> (insulating) and C12A7:e<sup>-</sup> electride (metallic sample F) in the log-log scale. The single-crystal  $\kappa$  value is  $2.3 \text{ Wm}^{-1} \text{ K}^{-1}$  for C12A7:O<sup>2-</sup> and  $4.5 \text{ Wm}^{-1} \text{ K}^{-1}$  for C12A7:e<sup>-</sup> at 300 K. These values are an order-of-magnitude lower than those of the constituent oxides, CaO ( $15 \text{ Wm}^{-1} \text{ K}^{-1}$ ) and Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ( $30 \text{ Wm}^{-1} \text{ K}^{-1}$ ). Moreover, these values are lower than those of thermoelectric oxides such as the single-crystal SrTiO<sub>3</sub> ( $\sim 11 \text{ Wm}^{-1} \text{ K}^{-1}$ ) (Ref. 7) and Na<sub>x</sub>CoO<sub>2</sub> ( $10$ – $20 \text{ Wm}^{-1} \text{ K}^{-1}$ ).<sup>25,26</sup>

The lattice thermal conductivity ( $\kappa_{\text{lat}}$ ) of the C12A7:e<sup>-</sup> electride is calculated as follows. The total thermal conductivity ( $\kappa_{\text{tot}}$ ) is the sum of an electronic contribution ( $\kappa_{\text{ele}}$ ) and a lattice contribution ( $\kappa_{\text{lat}}$ ). The  $\kappa_{\text{ele}}$  can be calculated using the Wiedemann-Franz relation

$$\kappa_{\text{ele}} = L_0 \cdot \sigma \cdot T, \quad (4)$$

where  $L_0$  is Lorentz number,  $\sigma$  is electrical conductivity, and  $T$  is absolute temperature. For metallic C12A7:e<sup>-</sup> (samples

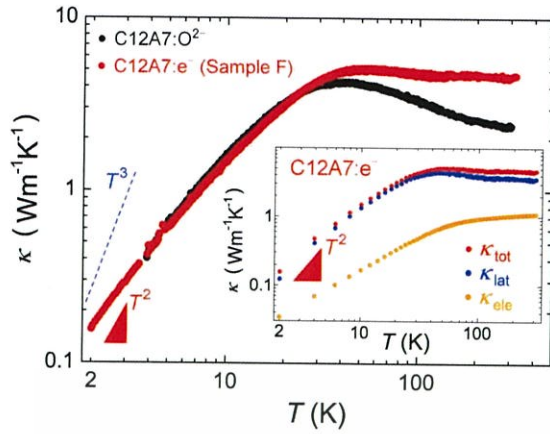


FIG. 4. (Color online) Temperature dependence of thermal conductivity ( $\kappa$ ) for single-crystal C12A7:O $^{2-}$  insulator and C12A7:e $^{-}$  electride metal (Sample F) in the log-log scale. The dashed line at low temperature is  $T^3$ , which is typical for crystalline materials. Data for C12A7 follow a  $T^2$  dependence observed in amorphous materials, indicating amorphouslike nature of thermal conduction in a single crystalline C12A7 irrespective of engaged species. Inset shows the electronic and lattice contribution of thermal conductivity of the C12A7:e $^{-}$  electride in the log-log scale.

E and F), we used a universal Lorentz number of  $2.45 \times 10^{-8} \text{ V}^2 \text{ K}^{-2}$  ( $=\pi^2 k_B^2 / 3e^2$ ). On the other hand, the Lorentz number for degenerated semiconducting C12A7:e $^{-}$  (samples C and D) can be expressed by Eq. (5) (Ref. 20),

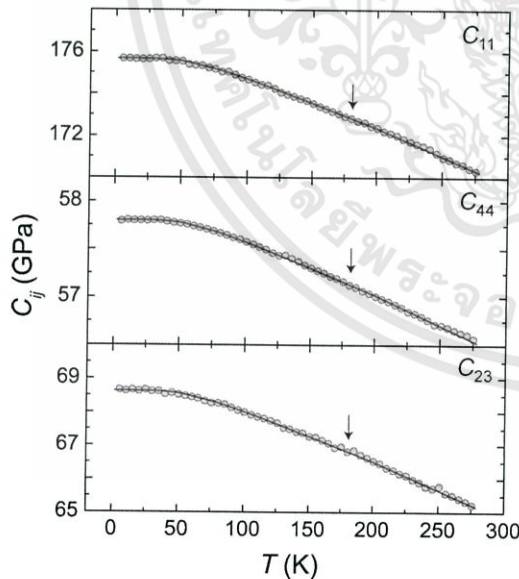


FIG. 5. Temperature dependence of elastic constants ( $C_{ij}$ ) for single-crystal C12A7:O $^{2-}$ . Open circles are numerically calculated values using observed vibration resonance spectra; solid lines are the least-squares fit using Varshni's function. Arrows show the Einstein temperature,  $\Theta_E \sim 180$  K. The same  $\Theta_E$  in all  $C_{ij}$  indicates the phonon modes are isotopic in all crystallographic directions, confirming amorphouslike thermal conductivity of C12A7.

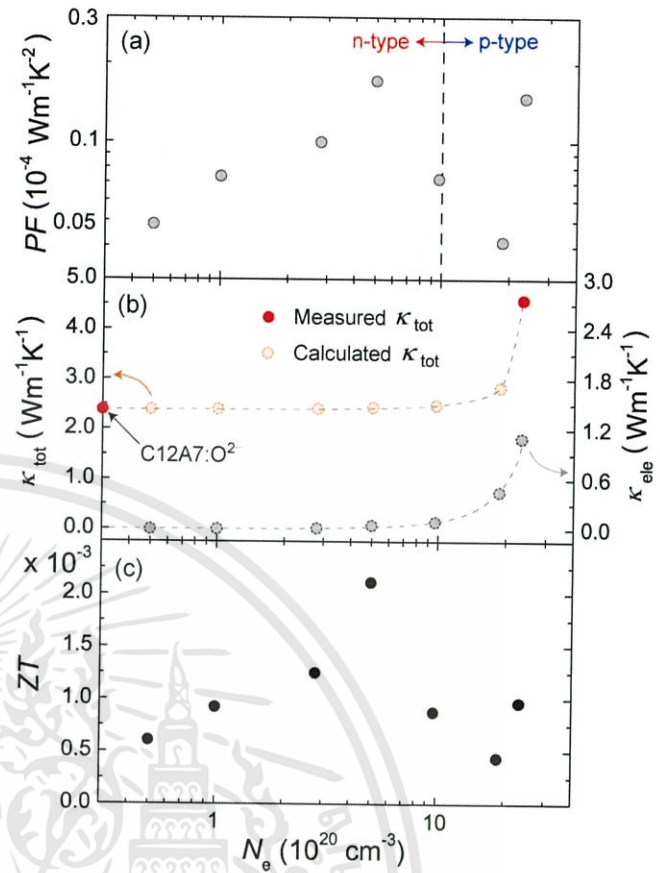


FIG. 6. (Color online)  $N_e$  dependence of thermoelectric transport properties for single-crystal C12A7:e $^{-}$  electrides at 300 K. The X axis is in logarithmic scale for clarity. (a) PF in the log-log scale. (b) Thermal conductivity. Red and gray circles show the measured thermal conductivity and the calculated electronic thermal conductivity, respectively. The electronic thermal conductivity ( $\kappa_{\text{ele}}$ ) is calculated using Wiedemann-Franz relation with a universal Lorentz number for metallic C12A7:e $^{-}$  (samples E and F) and Lorentz numbers calculated for degenerated semiconducting C12A7:e $^{-}$  (samples C and D) using Eq. (5). The  $\kappa_{\text{ele}}$  of semiconducting C12A7:e $^{-}$  showing a VRH-type conduction (samples A and B) is also calculated using Eqs. (1)–(5) for simplicity and the calculated values were negligibly small ( $<0.5\%$ ) compared to the  $\kappa_{\text{tot}}$  of C12A7:O $^{2-}$  insulator. Orange circles show the calculated  $\kappa_{\text{tot}}$ , on the assumption that the  $\kappa_{\text{lat}}$  of C12A7:e $^{-}$  electrides is the same as that of the C12A7:O $^{2-}$  insulator. (c) The dimensionless figure of merit,  $ZT$ , reveals that the optimum  $N_e$  for the thermoelectric properties is  $5 \times 10^{20} \text{ cm}^{-3}$  of a degenerated semiconductor.

$$L_0 = \frac{k_B^2 3F_0(\eta^*) \cdot F_2(\eta^*) - 4F_1^2(\eta^*)}{e^2 F_0^2(\eta^*)}. \quad (5)$$

Here,  $\eta^*$  can be calculated from observed values of  $\alpha$  using Eqs. (1) and (2).

Inset of Fig. 4 shows calculated  $\kappa_{\text{lat}}$  for metallic C12A7:e $^{-}$  (sample F) as a function of temperature in the log-log scale. Since the calculated value of low temperature  $\kappa_{\text{ele}}(T)$  of metallic C12A7:e $^{-}$  (sample F) is negligibly small, indicating that the thermal conduction is mainly due to lattice phonons, it is noted that the low temperature  $\kappa(T)$  of

C12A7:e<sup>-</sup> electricle is almost the same as the low temperature  $\kappa_{\text{lat}}(T)$ . Thus, we may conclude that the low temperature  $\kappa_{\text{lat}}(T)$  of the metallic C12A7:e<sup>-</sup> electricle is basically the same as the low temperature  $\kappa(T)$  of insulating C12A7:O<sup>2-</sup>. However, the difference in  $\kappa$  values around 300 K may be attributed to the difference in cage geometry since each cage in the electricle is equivalent due to the delocalization of electrons while the insulator has two types of O<sup>2-</sup> accommodating and O<sup>2-</sup>-free cages.

It is worth noting that  $\kappa(T)$  for both samples at low temperatures is very close to  $T^2$  dependence, which is typical for amorphous materials and is well described by the broad distribution of phonon scattering in two-level systems.<sup>27</sup> This temperature dependence is distinctly distinguishable from that of conventional crystalline materials with  $T^3$  dependence. Therefore, the observed small  $\kappa$  values and the amorphouslike  $T^2$  dependence may be explained by a model of two-level system. In other words, the subnanometer cage structure of C12A7 plays a dominant role in the thermal transport. This result is consistent with the observation that both insulating and metallic C12A7 show the same amorphouslike  $T^2$  dependence irrespective of their engaged species—localized O<sup>2-</sup> ions and delocalized electrons. This underscores that the vibrational properties of cage skeletons in C12A7 are crucial. Consequently, the amorphouslike  $T^2$  dependence of  $\kappa(T)$  together with the semiconducting electrical properties suggest that C12A7:e<sup>-</sup> is a PGEC material.

The amorphouslike thermal transport of C12A7 is also supported by a resonant ultrasound spectroscopy (RUS) measurement. RUS is an ultrasonic technique to determine the complete set of elastic constants ( $C_{ij}$ ) of a solid by measuring the free-body resonances of the sample. From the numerical calculation of  $C_{ij}$  using measured resonance spectra<sup>28</sup> for a single-crystal C12A7:O<sup>2-</sup> insulator, the acoustic Debye temperature ( $\Theta_D$ ) was obtained to be 602 K, which is in good agreement with that determined from a heat-capacity measurement (604 K).<sup>29</sup> Fig. 5 shows the temperature dependence of elastic constants ( $C_{ij}$ ) for a single-crystal C12A7:O<sup>2-</sup> insulator. The analysis of the  $C_{ij}$ - $T$  curve gives information about the Einstein temperature ( $\Theta_E$ ) for respective phonon modes. The  $C_{ij}(T)$  can be expressed in the following equation, the so-called Varshni's function, which is an empirical expression to describe the elastic constant of a material.<sup>30</sup>

$$C_{ij} = C_{ij}(0) - s/(e^{\Theta_E/T} - 1), \quad (6)$$

where  $C_{ij}(0)$  is the elastic constant at 0 K and  $s$  is an adjustable fitting parameter representing anharmonicity. The solid lines in Fig. 5 represent least-squares fitting results to experi-

mental data (open circles) by Eq. (6). The obtained  $\Theta_E$  values are nearly the same ( $\sim 180$  K) for the respective  $C_{ij}$ , indicating that the phonon vibration modes are isotropic over all crystallographic directions as for glass states. The value of the phonon mean free path ( $l_{\text{ph}}$ ) obtained from  $\kappa_{\text{lat}} = (1/3) \cdot C_v \cdot v_{\text{ph}} \times l_{\text{ph}}$  is 0.7 nm at 300 K. This value is obtained by using the average group velocities ( $v_{\text{ph}}$ ), which is calculated with the measured values of  $C_{11}$  and  $C_{44}$  using relations of  $v_L = (C_{11}/\rho)^{1/2}$  and  $v_T = (C_{44}/\rho)^{1/2}$ ,<sup>31</sup> and specific-heat data<sup>32</sup> for the C12A7:O<sup>2-</sup> insulator. This small  $l_{\text{ph}}$  value is close to the separation of neighboring cages, indicating that the phonon migration without scattering is limited to a separation between the nearest neighbor cages. Therefore, the low  $\kappa$  value of C12A7 is attributable to the inherent cage structure.

Finally, we evaluated the thermoelectric performance of C12A7:e<sup>-</sup> electricles, the power factor (PF= $\alpha^2\sigma$ ), and  $ZT$  as a function of doped  $N_e$  in the logarithmic scale. Figure 6 shows that the optimum  $N_e$  for electrical properties is located around  $5 \times 10^{20} \text{ cm}^{-3}$ . The highest power factor (PF) value ( $\sim 2 \times 10^{-5} \text{ Wm}^{-1} \text{ K}^{-2}$ ) is lower than that ( $\sim 2 \times 10^{-3} \text{ Wm}^{-1} \text{ K}^{-2}$ ) of heavily Nd-doped SrTiO<sub>3</sub> single crystal.<sup>7,20</sup> This difference is mainly attributed to the low  $\alpha$  value originating from the rather low  $m^*$  value of the present system. From the calculation of  $\kappa_{\text{tot}}$  for all the electricle samples, on the assumption that the  $\kappa_{\text{lat}}$  is equivalent to  $\kappa$  of insulating C12A7:O<sup>2-</sup>, the highest  $ZT$  of  $2 \times 10^{-3}$  at 300 K was obtained for sample C with  $N_e$  of  $5 \times 10^{20} \text{ cm}^{-3}$ .

#### IV. CONCLUSION

We have investigated  $\alpha$  and  $\kappa$  of single-crystal C12A7:e<sup>-</sup> electricles with various  $N_e$ , as well as their thermoelectric performance. The semiconducting C12A7:e<sup>-</sup> electricle exhibits  $n$ -type conduction with the highest  $\alpha$  value of  $-100 \mu\text{V K}^{-1}$  at 300 K. The  $\kappa(T)$  of single-crystal C12A7:O<sup>2-</sup> and C12A7:e<sup>-</sup> electricle shows the amorphouslike  $T^2$  dependence at low temperatures and a small  $\kappa$  values of 2.3–4.5  $\text{Wm}^{-1} \text{ K}^{-1}$  at 300 K. These thermal properties originate from the isotropic phonon mode of C12A7 framework. Thus, the amorphouslike behavior of  $\kappa(T)$  together with the semiconducting electrical transport properties suggests that C12A7:e<sup>-</sup> electricle is a PGEC material. The optimum  $ZT$  value is of  $2 \times 10^{-3}$  at 300 K, which is an order-of-magnitude lower than those of SrTiO<sub>3</sub> (0.03) and Na<sub>x</sub>CoO<sub>2</sub> (0.07). However, we anticipate that  $ZT$  can be enhanced if lower  $\kappa_{\text{lat}}$  and higher  $\alpha$  and  $\sigma$  are obtained by modifying the lattice framework with heavy-mass elements and engaged species.

\*Corresponding author; sw-kim@lucid.msl.titech.ac.jp

<sup>1</sup>G. A. Slack, in *CRC Handbook of Thermoelectrics*, edited by D. M. Rowe (CRC, Boca Raton, FL, 1995), p. 407.

<sup>2</sup>G. J. Snyder and E. S. Toberer, *Nature Mater.* **7**, 105 (2008).

<sup>3</sup>V. Keppens, D. Mandrus, B. C. Sales, B. C. Chakoumakos, P. Dai, R. Coldea, M. B. Maple, D. A. Gajewski, E. J. Freeman, and S. Bennington, *Nature (London)* **395**, 876 (1998).

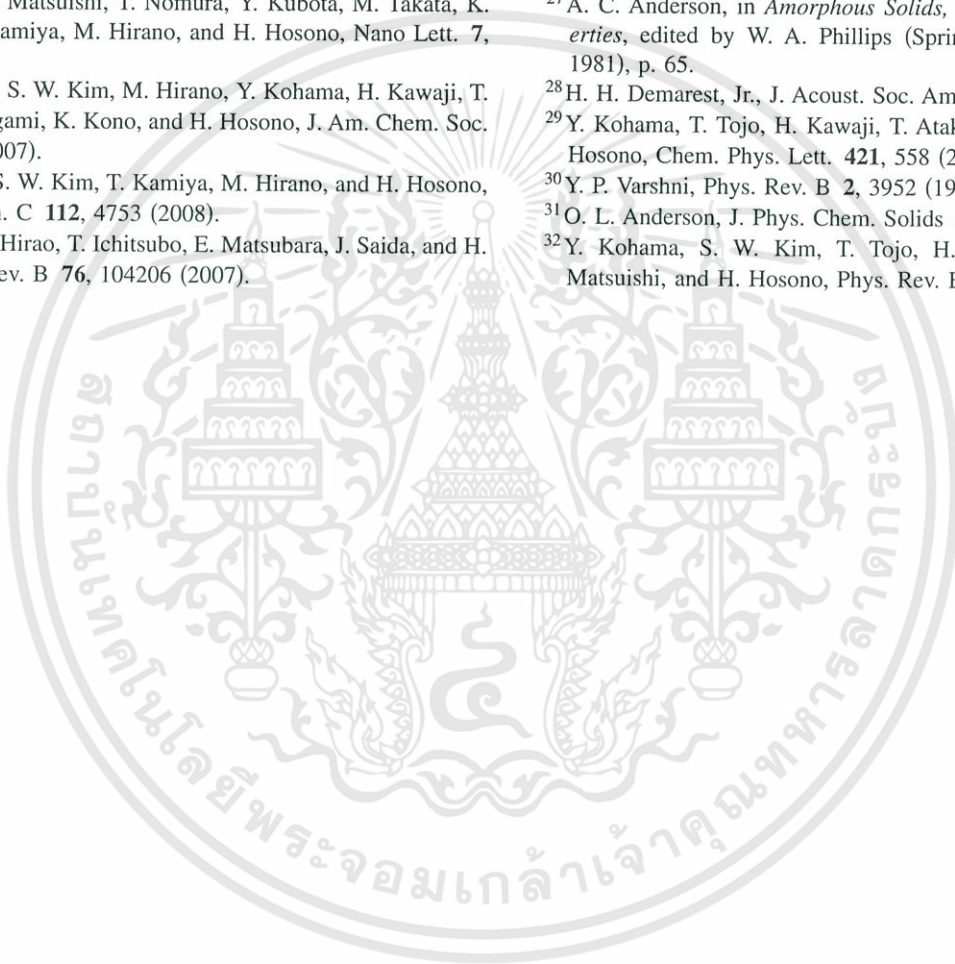
<sup>4</sup>G. S. Nolas, J. L. Cohn, G. A. Slack, and S. B. Schujman, *Appl. Phys. Lett.* **73**, 178 (1998).

<sup>5</sup>C. B. Vining, *Nature Mater.* **7**, 765 (2008), and references therein.

<sup>6</sup>I. Terasaki, Y. Sasago, and K. Uchinokura, *Phys. Rev. B* **56**, R12685 (1997).

<sup>7</sup>S. Ohta, T. Nomura, H. Ohta, M. Hirano, H. Hosono, and K.

- Koumoto, Appl. Phys. Lett. **87**, 092108 (2005).
- <sup>8</sup>H. Ohta, K. Sugiura, and K. Koumoto, Inorg. Chem. **47**, 8429 (2008).
- <sup>9</sup>K. H. Lee, S. W. Kim, H. Ohta, and K. Koumoto, J. Appl. Phys. **100**, 063717 (2006).
- <sup>10</sup>K. H. Lee, S. W. Kim, H. Ohta, and K. Koumoto, J. Appl. Phys. **101**, 083707 (2007).
- <sup>11</sup>H. Ohta, S. W. Kim, Y. Mune, T. Mizoguchi, K. Nomura, S. Ohta, T. Nomura, Y. Nakanishi, Y. Ikuhara, M. Hirano, H. Hosono, and K. Koumoto, Nature Mater. **6**, 129 (2007).
- <sup>12</sup>K. Hayashi, S. Matsuishi, T. Kamiya, M. Hirano, and H. Hosono, Nature (London) **419**, 462 (2002).
- <sup>13</sup>J. L. Dye, Science **301**, 607 (2003).
- <sup>14</sup>S. Matsuishi, Y. Toda, M. Miyakawa, K. Hayashi, T. Kamiya, M. Hirano, I. Tanaka, and H. Hosono, Science **301**, 626 (2003).
- <sup>15</sup>S. W. Kim, S. Matsuishi, T. Nomura, Y. Kubota, M. Takata, K. Hayashi, T. Kamiya, M. Hirano, and H. Hosono, Nano Lett. **7**, 1138 (2007).
- <sup>16</sup>M. Miyakawa, S. W. Kim, M. Hirano, Y. Kohama, H. Kawaji, T. Atake, H. Ikegami, K. Kono, and H. Hosono, J. Am. Chem. Soc. **129**, 7270 (2007).
- <sup>17</sup>S. Matsuishi, S. W. Kim, T. Kamiya, M. Hirano, and H. Hosono, J. Phys. Chem. C **112**, 4753 (2008).
- <sup>18</sup>R. Tarumi, M. Hirao, T. Ichitsubo, E. Matsubara, J. Saida, and H. Kato, Phys. Rev. B **76**, 104206 (2007).
- <sup>19</sup>M. J. Burns and P. M. Chaikin, J. Phys. C **18**, L743 (1985).
- <sup>20</sup>S. Ohta, T. Nomura, H. Ohta, and K. Koumoto, J. Appl. Phys. **97**, 034106 (2005).
- <sup>21</sup>V. L. Fistul, *Heavily Doped Semiconductors* (Plenum, New York, 1969).
- <sup>22</sup>T. H. Geballe and G. W. Hull, Phys. Rev. **98**, 940 (1955).
- <sup>23</sup>N. F. Mott and E. A. Davis, *Electronic Process in Non-Crystalline Materials* (Clarendon Press, Oxford, 1971), p. 164.
- <sup>24</sup>X. Liu, A. Sidorenko, S. Wagner, P. Ziegler, and H. v. Löhneysen, Phys. Rev. Lett. **77**, 3395 (1996).
- <sup>25</sup>K. Fujita, T. Mochida, and K. Nakamura, Jpn. J. Appl. Phys., Part 1 **40**, 4644 (2001).
- <sup>26</sup>M. Lee, L. Viciu, L. Li, Y. Wang, M. L. Foo, S. Watauchi, R. A. Pascal, Jr., R. J. Cava, and N. P. Ong, Nature Mater. **5**, 537 (2006).
- <sup>27</sup>A. C. Anderson, in *Amorphous Solids, Low-Temperature Properties*, edited by W. A. Phillips (Springer-Verlag, New York, 1981), p. 65.
- <sup>28</sup>H. H. Demarest, Jr., J. Acoust. Soc. Am. **49**, 768 (1971).
- <sup>29</sup>Y. Kohama, T. Tojo, H. Kawaji, T. Atake, S. Matsuishi, and H. Hosono, Chem. Phys. Lett. **421**, 558 (2006).
- <sup>30</sup>Y. P. Varshni, Phys. Rev. B **2**, 3952 (1970).
- <sup>31</sup>O. L. Anderson, J. Phys. Chem. Solids **24**, 909 (1963).
- <sup>32</sup>Y. Kohama, S. W. Kim, T. Tojo, H. Kawaji, T. Atake, S. Matsuishi, and H. Hosono, Phys. Rev. B **77**, 092505 (2008).



## Evaluation of Calcined Hydrocalumite-type Materials as Supports of CoMo and NiMo for Thiophene Hydrodesulfuration Reaction

Carlos Felipe Linares<sup>a\*</sup>, Pablo Bretto<sup>a</sup>, Ruth Álvarez<sup>a</sup>, Freddy Ocanto<sup>a</sup>,

Carolina Corao<sup>a</sup>, Paulino Betancourt<sup>b</sup>, Joaquín Luis Brito<sup>c</sup>

<sup>a</sup>Departamento de Química, Facultad de Ciencias y Tecnología, Unidad de Síntesis de Materiales y Metales de Transición, Universidad de Carabobo, Valencia. Edo. Carabobo, Venezuela

<sup>b</sup>Laboratorio de Tratamiento Catalítico de Efluentes, Centro de Catálisis, Petróleo y Petroquímica, Universidad Central de Venezuela. Caracas, Venezuela

<sup>c</sup>Laboratorio de Fisicoquímica de Superficies, Centro de Química, Instituto Venezolano de Investigaciones Científicas, IVIC. Apartado 20632, Caracas 1020-A, Venezuela

Received: August 28, 2013; Revised: January 28, 2014

A hydrocalumite-type material (HC) was synthesized by the co-precipitation method, mixing Ca and Al nitrate solutions in a NaOH solution (pH  $\cong$  11). This solid was characterized by using different physico-chemical techniques such as: Fourier-transform infrared spectroscopy (FT-IR), X-ray diffraction (XRD), temperature programmed reduction (TPR) and BET surface area measurements. Then, a portion of as-synthesized solid was calcined at 420 °C (HC 420). Both calcined and pristine solids were impregnated with Mo (15% w/w as MoO<sub>3</sub>). Ni or Co was also impregnated on Mo/HC or Mo/HC 420 in 1(Co or Ni):3 (Mo) atomic ratios to get catalytic precursors. These solids were also characterized by the above mentioned techniques. Catalytic precursors were tested in the thiophene hydrodesulfuration reaction at 280 °C and atmospheric pressure. Cobalt promoted catalysts were more active than those promoted with Ni. However, thiophene conversions were lower than that of a conventional CoMo/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalyst.

**Keywords:** hydrocalumite, hydrotreatment, thiophene, CoMo, NiMo

### 1. Introduction

Hydrotreatment (HDT) is often used for reducing heteroatoms and aromatics contents from fossil fuels. Therefore, HDT catalysts play a very important role, both in refining technology and for environment protection. Effectiveness of these catalysts minimizes costs of production of clean combustibles<sup>1,2</sup>.

New legislations have been advanced in order to impose minimum sulfur contents in fossil fuels. A possibility to produce better catalysts is the use of new supports which should render more active and cheaper catalysts than those currently employed<sup>3</sup>.

In this way, hydrotalcite-type materials, whose structure is similar to hydrocalumite-types, have been studied as HDT catalyst supports, especially, those synthesized with Al and Mg<sup>4,5</sup>; however, Ca-Al hydrocalumite-type solids have not been documented for this purpose. Hydrotalcites and hydrocalumite are two minerals closely related, belonging to the layered double hydroxide family. Both structures are based on positive brucite-like layers alternating with layers containing anions and water molecules. Hydrotalcites-like materials are far more common, while hydrocalumite structure type is rare and less broad in composition<sup>4,5</sup>.

Vieille et al.<sup>6</sup>, studied the phases obtained upon dehydration and decomposition of hydrocalumites by using

different techniques such as *in situ* (high temperature) XRD and TGA. TGA analysis showed that this type of solid undergoes to three-step decomposition on heating: dehydration, dehydroxylation, and anion expulsion, respectively, over the following temperature ranges: 25-250, 250-400, and >400 °C. Sharp phase transitions were observed as a result of the ordered distribution of Ca and Al atoms in the hydroxide layer and the well-ordered interlayer structure.

On the other hand, López-Salinas et al.<sup>7</sup>, studied hydrocalumites in the isomerization reaction of 1-butene. This solid was characterized by XRD, surface area and pore size and CO<sub>2</sub> TPD. The layered structure of HC collapses above 250°C yielding an amorphous material at 323°C, which upon calcination at 600-700°C transforms into a mixture of CaO and mayenite (calcium aluminium oxide of cubic symmetry, Ca<sub>12</sub>Al<sub>14</sub>O<sub>33</sub>). The calcination temperature has a marked effect in the formation of basic sites. Thus for example, HC calcined at 800°C shows 90% of strong basic sites while they are absent in HC calcined at 600-700°C.

This paper explores the hydrocalumite as support of CoMo or NiMo oxides for use in the HDS reaction of thiophene. Results were compared to a commercial CoMo/alumina catalyst.

\*e-mail: clinares@uc.edu.ve

## 2. Experimental

### 2.1. Synthesis of Hydrocalumite (HC)

Hydrocalumite was synthesized by the co-precipitation method previously reported by López-Salinas et al.<sup>7</sup>. A Ca/Al solution was prepared dissolving  $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$  (11.90 g) and  $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  (14.90g) in distilled water. This solution was added dropwise to 25 mL of a NaOH solution (25 g), and kept under stirring in an inert atmosphere. The resultant mixture was refluxed by using a glycerin bath at 80 °C for 12 h under constant agitation, inert atmosphere and  $\text{pH} \approx 11$ . Then, a white solid was filtered from the mixture, washed up with abundant distilled water and dried at 100°C for 18 h.

The solid was divided in two portions. One of them (identified as HC 420) was calcined by using a muffle at 420°C for 4h by using a heating ramp of 5°C/min from room temperature. Another portion (HC) was not calcined.

### 2.2. Impregnation of hydrocalumite.

Both portions of hydrocalumite, before and after calcination, were impregnated with Mo as active phase, and Co and Ni as promoters. The impregnation was carried out by using the incipient wetness method. Mo was impregnated from an ammonium heptamolybdate solution, its content was 15% w/w as  $\text{MoO}_3$ ; Co or Ni were impregnated from the nitrate salts in a 1:3 Co(Ni):Mo atomic ratio. Impregnated solids were dried at room temperature for 24 h, and calcined up to 420°C for 4 h by using a heating rate of 5 °C/min.

### 2.3. Characterization of solids

As-synthesized hydrocalumite and catalytic precursors were characterized by powder X-ray diffraction (Phillips PW3710  $\text{CuK}(\alpha)$ : 1,542). Fourier-transform infrared spectroscopy (FT-IR) (Shimadzu 8400s FT-IR) by using KBr as pellet forming agent. Spectra were recorded between 4000-500  $\text{cm}^{-1}$ . BET surface area measurements were carried out by using a Micromeritics ASAP 2010 instrument and  $\text{N}_2$  gas as adsorbent molecule at a temperature -196°C by using a 90/10 v/v ratio  $\text{He}/\text{N}_2$ . Approximately, 50-100 mg samples were placed in a tube and heated to 250°C for degassed under vacuum for 4 h. After outgassing, samples were weighed to determine the actual sample weight. Temperature programmed reduction (TPR), were carried out in a Chemisorb Analyzer 2900 from Micromeritics. The samples were heated up to 1000°C under flowing  $\text{H}_2/\text{Ar}$  (10/90 v/v). A heating rate of 10°C/min and 20 mg of samples were used during TPR experiments.

### 2.4. Catalytic activity

Co(Ni)/hydrocalumite catalytic precursors were tested in thiophene HDS reaction, and compared to a commercial  $\text{CoMo}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  catalyst (HR-306, 195  $\text{m}^2/\text{g}$ ). Thiophene HDS was carried out in a continuous flow reactor working at atmospheric pressure. All catalysts were presulfided prior to catalytic tests using a  $\text{CS}_2$  (10 v/v %, 10  $\text{mL}\cdot\text{h}^{-1}$ )/heptane solution under  $\text{H}_2$  stream (100  $\text{mL}\cdot\text{min}^{-1}$ ) and kept at these conditions at 400°C for 3 h. Samples were heated from room temperature until 400° by using a heating rate of 10°C/min. Then, the reaction took place on 200 mg samples of catalyst

using a liquid feed ( $2.7 \cdot 10^{-4} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$ ) composed of 10 p/p % of thiophene in n-heptane mixed with a  $\text{H}_2$  stream ( $0.25 \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$ ) at 280 °C. The inlet lines were covered with a heating mantle (150 °C) in order to avoid any condensation of the reactants and reaction products. Reaction products and unreacted feed were analyzed with a Varian 3800 (AutoSystem XL) gas chromatograph equipped with a flame ionization detector.

## 3. Results and Discussion

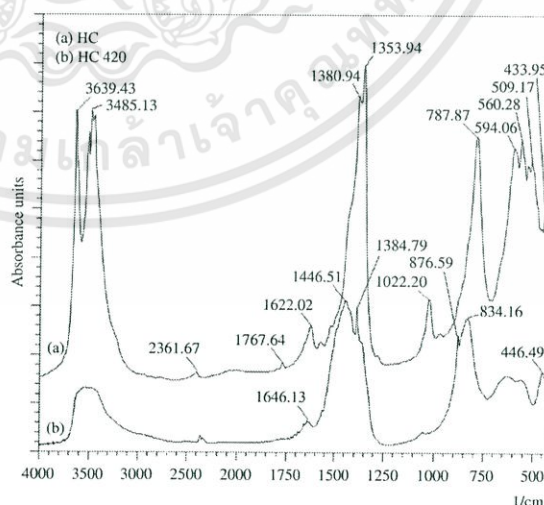
### 3.1. Characterization of hydrocalumite

Hydrocalumite (HC) was characterized by FT-IR (Figure 1). According to Kok et al.<sup>8</sup>,  $\text{NO}_3^-$  ion exhibits three characteristic bands:  $\nu_1$  in  $\sim 1380 \text{ cm}^{-1}$ ,  $\nu_2$  in  $\sim 830 \text{ cm}^{-1}$  and  $\nu_3$  in 720-750  $\text{cm}^{-1}$  range, the last two bands showing low intensity. Indeed, a band at 1381  $\text{cm}^{-1}$  can be observed but  $\nu_2$  and  $\nu_3$  vibrational modes were not detected due to their low intensity.

Bands at 3500-3700  $\text{cm}^{-1}$  were attributed to  $\text{OH}^-$  groups. Bands at 3639 and 3485  $\text{cm}^{-1}$  can be associated to surface  $\text{OH}^-$  groups of  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  present in the hydrocalumite-type material<sup>9</sup>. The wide band in 3500-3600  $\text{cm}^{-1}$  can be also associated  $\text{OH}^-$  groups and/or to the  $\nu(\text{OH})$  mode ascribed to interlayer water molecules located in the hydrocalumite interlaminal region<sup>10</sup>. A band at 1622  $\text{cm}^{-1}$  confirmed the water presence; while the band at 1022  $\text{cm}^{-1}$  has been assigned to  $\text{OH}^-$  groups of  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ , this band is more pronounced when it is determined by Raman spectroscopy<sup>9</sup>.

Between 788-509  $\text{cm}^{-1}$ , Al-O vibrations of the hydrocalumite structure were observed. A band at 1354  $\text{cm}^{-1}$  is characteristic of O-C-O vibrations of  $\text{CO}_3^{2-}$  anions adsorbed on the hydrocalumite<sup>11</sup>.

When the hydrocalumite is calcined (HT 420), the FT-IR spectrum is changed. Bands at: 3639, 3485 and 1022  $\text{cm}^{-1}$  corresponding to  $\text{OH}^-$  groups from  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  and observed in HC, disappeared during the calcination procedure (HC 420). This is product of dehydration of hydrocalumite<sup>9</sup>.



**Figure 1.** FT-IR spectra of as-synthesized hydrocalumite (a) and hydrocalumite calcined at 420°C (HT 420) (b).

On the other hand, a wide band placed between 3500 and 3600  $\text{cm}^{-1}$  and a low band at 1646  $\text{cm}^{-1}$  observed in HC 420 correspond to water molecules physisorbed on the HC 420 surface.

A broad band placed around 1446  $\text{cm}^{-1}$  is due to carbonate species which should be different from those existing in hydrocalumite<sup>9</sup>. These carbonate species could be associated to formation of surface  $\text{CaCO}_3$  due to exposure to an air atmosphere (atmospheric  $\text{CO}_2$  and humidity) and basicity of solid<sup>11</sup>. A main band at 834  $\text{cm}^{-1}$ , absent in the spectrum of hydrocalumite, and a broad band around 550  $\text{cm}^{-1}$ , are due to the major changes originated by the phase transformations during the calcination process. They are due to metal-oxygen bonds<sup>9</sup>.

By examining the results of Vieille et al.<sup>6</sup>, López-Salinas et al.<sup>7</sup> and Campos-Molina et al.<sup>12</sup>, it can be concluded that the transformation of hydrocalumite during the calcination occurs in three steps: in the first one (25–200°C), the physisorbed water is lost from the hydrocalumite structure. The second (200–400°C) and third steps (400–800°C) correspond to dehydroxylation and expulsion of anions. An exact sequence has not been established, however, it was reported that the material still losses water from dehydroxylation at temperatures above 600°C<sup>12</sup>. This could explain water molecule bands of the material observed on HC 420 (Figure 1b).

A clear identification of hydrocalumite phases was done by using XRD. Figure 2 shows the XRD pattern of HC and HC 420.

Characteristic intense peaks at 10, 20 and 29 degrees (2 $\theta$ ), and also other less intense bands belonging to HC<sup>6</sup> were found in the corresponding sample; moreover, a small amount  $\text{CaCO}_3$  phase (JCPDS: 85-1108) could be also identified. The basic conditions of synthesis of hydrocalumite, permitted the formation  $\text{CaCO}_3$  due to absorption of atmospheric  $\text{CO}_2$ .

The calcination of HC produced the formation of different phases such as: CaO (JCPDS: 17-0912),  $\text{Ca}_{12}\text{Al}_{14}\text{O}_{33}$  mayenite (JCPDS: 48-1882) and  $\text{CaCO}_3$  (JCPDS: 85-1108) (Figure 2). According to López-Salinas et al.<sup>7</sup>, the calcination of HC at 500°C produces CaO, while calcination at higher temperatures (upon 600°C) produces CaO and  $\text{Ca}_{12}\text{Al}_{14}\text{O}_{33}$ .

BET surface area measurements were also carried out. One can see that for HC 420 (17  $\text{m}^2/\text{g}$ ), the surface area is diminished in 23% in comparison with that of HC (22  $\text{m}^2/\text{g}$ ). This could be associated to the higher size of crystallites. López-Salinas et al.<sup>7</sup>, showed that calcination of HC between 400–500°C produced surface areas between 34–26  $\text{m}^2/\text{g}$ , in agreement with the lower crystallinity of their solids.

Figure 3 shows the XRD patterns of CoMo/(HC or HC 420) catalytic precursors. Several oxidic phases such as  $\text{MoO}_3$  (JCPDS: 85-2405), scheelite  $\text{CaMoO}_4$  (JCPDS: 85-1267), CaO (JCPDS: 17-0912), mayenite  $\text{Ca}_{12}\text{Al}_{14}\text{O}_{33}$  (JCPDS: 48-1882) and  $\text{CaCO}_3$  (JCPDS: 85-1108) were identified.

$\text{MoO}_3$  is produced by oxidation of the impregnated molybdenum precursor. Phases containing Co oxides were not detected for CoMo/(HC or HC 420). This result could be due to the low Co concentration or to Co oxide crystals

being amorphous. Similar results were obtained for NiMo/(HC or HC 420). (Figure 4)

XRD patterns of CoMo and NiMo supported on HC or HC 420 were quite similar. Therefore, from this technique point of view there are not differences due to the additional calcination procedure.

Table 1 shows the BET surface areas measurements of studied catalytic precursors. An increase of BET surface area from 38 to 43  $\text{m}^2/\text{g}$  was observed when comparing CoMo/HC with CoMo/HC 420. In similar way, for NiMo/HC 420 was observed an increase of 37 % with respect to NiMo/HC.

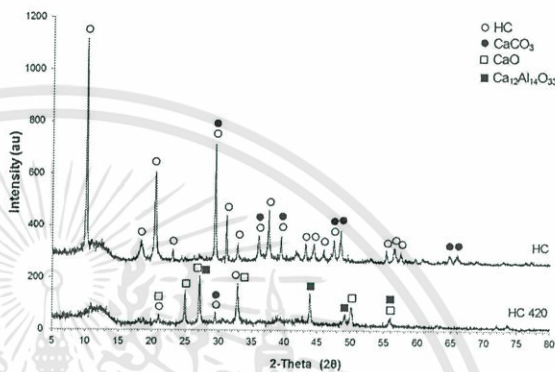


Figure 2. Powder XRD patterns of HC and HC 420.

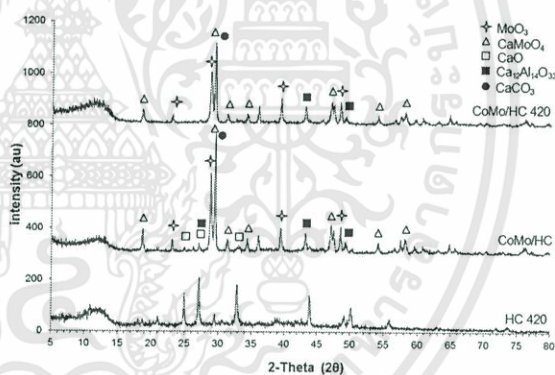


Figure 3. Powder XRD patterns of CoMo catalytic precursors supported on HC and HC 420.

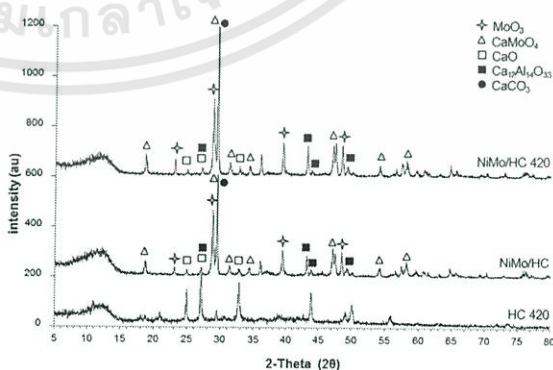


Figure 4. Powder XRD patterns of NiMo catalytic precursors supported on HC and HC 420.

It could be speculated that micropores could be obtained in the supported oxide phases (see below).

Comparing the BET surface area of solids, HC and HC 420, and those reported on Table 1, we can observe that the BET surface area of HC is decreased when the support is calcined. The decrease in surface area of HC upon increasing calcination temperature (below 300°C) is opposite to the behavior of hydrotalcite<sup>13,14</sup>. According to López-Salinas et al.<sup>7</sup>, mesopore diameter of HC is increased as the calcination temperature increases which could decrease the BET surface area. Moreover, the expulsion of anions and water from HC and the formation of a dense phase could also decrease the BET surface area in these solids.

On the contrary, the surface area of supported oxides is increased when these are calcined. Impregnated oxides (CoMoO<sub>x</sub> and NiMoO<sub>x</sub>) or mixed phases formed with the hydrocalumite components (CaMoO<sub>4</sub>) could produce a microporous surface structure on the HC phase.

The nature of molybdenum and cobalt species on HC and HC 420 was determined from the TPR profiles. For CoMo/HC catalyst (Figure 5) it was observed a complex pattern consisting of three peaks. The first one, of low intensity and located between 300 and 400°C, could be ascribed to partial reduction of a small amount of octahedral polymeric molybdenum species whose reducibility is increased by the promoter as compared to unpromoted polymolybdates<sup>15-17</sup>. This TPR peak has been correlated to the catalytic activity displayed by promoted, molybdena-based catalysts<sup>16,17</sup>. An intermediate temperature signal between 450 and 700°C

could include further reduction of the above species plus the partial reduction of additional unpromoted octahedral supported phases, and of tetrahedral Mo species from CaMoO<sub>4</sub>. It is worth mentioning that TPR peaks of alkali and alkali-earth metal molybdates appear at higher temperatures (usually above 700°C), and that they have been found to be incompletely reduced under the dynamic conditions of TPR at temperatures well in excess of 1000°C<sup>18-21</sup>. However, the presence of Ni and Co helps in attaining higher rates (TPR peaks at lower temperatures) and extents of reduction (more intense peaks) of these phases<sup>22,23</sup>. Finally, a wide signal between 800 and 1000°C could be a combination of the further reduction up to Mo metal of all molybdena containing phases plus that of the spinel-like phases of the promoters Co (and Ni) associated to the support. It is possible, however, that the reduction is not completed at the highest temperature of the present experiments.

Likewise, CoMo/HC 420 showed also three reduction zones (Figure 5), the main difference being that the first one corresponding to promoted octahedral polymeric molybdenum species was less pronounced than CoMo/HC and slightly shifted to higher temperatures, suggesting decreased reducibility, which could be due to loss of the promoter from the surface by reaction with the support during calcination. The rest of reduction zones were quite similar to CoMo/HC.

Previous studies have shown that the lower temperature peaks of unsupported NiMoO<sub>4</sub><sup>22</sup> as well as Ni promoted Mo-based catalysts supported on alumina<sup>15</sup>, silica<sup>16</sup> or silica-alumina<sup>22</sup>, among other materials, appear always at lower temperatures than the corresponding Co containing solids. Thus, it is striking that the catalysts prepared in the present study show the opposite behavior, i.e., the intensities of the first signal assigned to promoted polymolybdates are lower and the peak temperatures of the same signals are higher for Ni promoted samples (Figure 5). For the second peak there is also decreased intensity of the Ni containing catalysts at the lower temperature side of the peaks. This could be interpreted as due to Ni ions being interacting strongly with calcium oxides from the support, and thus being less available to increase the reducibility of supported polymolybdates. As in the case of the CoMo samples, the second and third peaks of the reductograms do not show significant differences between NiMo/HC and NiMo/HC 420.

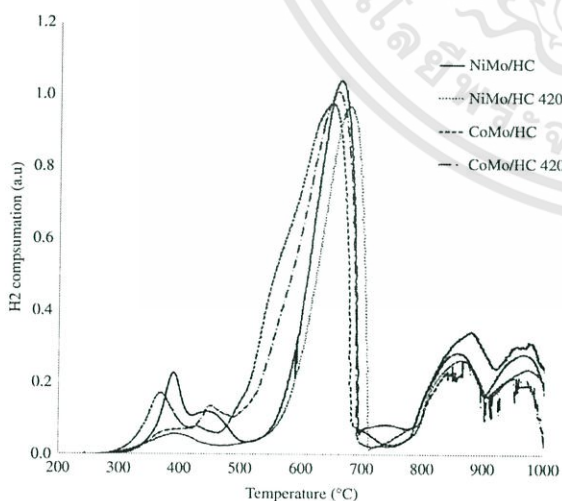
Figure 6 shows the catalytic behavior of CoMo and NiMo supported on HC or HC 420. A CoMo commercial catalyst was tested for comparison. As can be seen, the commercial catalyst was more active than CoMo and NiMo supported on HC and HC 420.

Initially (15-30 min of time on stream) the CoMo/HC conversion was 40 %. Then, this value dropped down to a 2.5 % conversion at 85 min of reaction time and kept essentially constant up to 240 min. On the other hand, CoMo/HC 420 showed a very low conversion (~0.9 %) during the full range of reaction time.

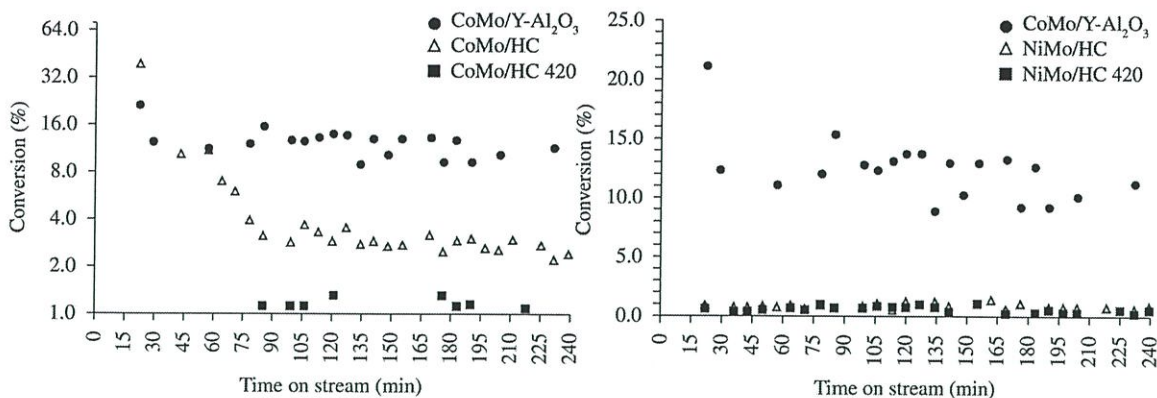
In order to better compare the activities of the samples, it was calculated the catalytic activity of catalysts determined as: converted thiophene moles/(time\*surface area) (Table 2). It can be seen that the CoMo/HC catalysts

**Table 1.** BET surface area of catalytic precursors.

Samples	BET surface area (m <sup>2</sup> /g)
CoMo/HC	38
CoMo/HC 420	43
NiMo/HC	43
NiMo/HC 420	59



**Figure 5.** TPR profile of CoMo and NiMo supported on HC or HC 420.



**Figure 6.** Thiophene conversion on a commercial CoMo/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalyst and NiMo (a) or CoMo (b) supported on HC and HC 420.

**Table 2.** Catalytic activity of the thiophene HDS reaction in presence of synthesized Co(Ni)Mo/(HC or HC420) catalysts.

Samples	Activity x 10 <sup>-10</sup> (Converted thiophene moles/(s.m <sup>2</sup> ))
CoMo/ $\gamma$ -alumina	6.57
CoMo/HC	7.22
CoMo/HC 420	1.80
NiMo/HC	2.10
NiMo/HC 420	0.92

shows a higher activity than the commercial catalyst. This result demonstrates that the intrinsic activity of the active sites of the CoMo/HC supported sample are quite similar or even higher than that of sites of the commercial catalyst.

Figure 6 shows the catalytic behavior of NiMo/HC and NiMo/HC 420. Both catalysts showed a very small thiophene conversion during the whole reaction time (~0.9 % and ~0.7 % respectively). Their activity calculated in terms of the surface area (Table 2) is also lower for NiMo samples than for the CoMo ones, which again could be the result of the higher interaction of Ni promoter with the HC support as compared with Co.

Calcination effect (after and before impregnation) did not show a marked effect on the thiophene conversion for most of these catalysts, although in both cases the activity of phases supported on HC is higher than on HC-420. As the active phases of both promoted and unpromoted Mo catalysts consist of sulfides of the metals, mainly Mo, it can be assumed that the interaction with HC and the other phases observed (e.g., scheelite), render the Mo-containing phases very difficult to be sulfided, as was confirmed in TPR profiles. In particular, alkali and alkaline-earth metal molybdates have been shown to be much less reducible (and thus, probably less sulfidable) than MoO<sub>3</sub> and/or mixed Co- and Ni-molybdates<sup>18-21</sup>. However, for CoMo catalyst supported on non calcined HC the conversion was very high at the start of reaction and kept higher at the end than that on the calcined support. Probably in this instance, the interaction between the supported phases and the HC

support was lower, allowing the initial formation of the active sulfides, which suffer a slow reorganization with time, leading to the final observed conversion. Likewise, TPR profiles confirmed that CoMo/HC catalysts should be more active than those CoMo/HC-420 catalysts because they showed a higher presence of octahedral, promoted Mo species.

BET surface area did not play an important role between synthesized catalysts. The catalytic activity was quite similar among catalytic precursors of similar composition (Table 2). However, CoMo/HC catalysts, whose surface area was lower than CoMo/HC-420, 38 vs 43 m<sup>2</sup>/g, showed a higher activity. This result could be associated again to a less strong interaction between the metal promoter and support in the case of the uncalcined support.

Thus, the low observed conversions in Figure 6 could be associated to the low surface area shown by these catalysts. Moreover, hydrocalumites have showed a basic behavior, where basic sites strength increases with the calcination temperature<sup>7</sup> and which could influence the activity for the HDS reaction.

#### 4. Conclusions

Hydrocalumite was synthesized and characterized by different techniques such as FT-IR and XRD. These analyses showed the formation of CaCO<sub>3</sub> as a collateral phase. When hydrocalumite was calcined, different phases such as CaO and mayenite (Ca<sub>12</sub>Al<sub>14</sub>O<sub>33</sub>) were obtained. CoMo and NiMo supported on HC, before and after calcination, showed a conversion generally negligible in thiophene HDS reaction. These results could be associated to strong interaction of the supported Mo and Co/Ni oxides with the HC and/or Ca oxides phases, to the low surface area or to the strong basicity showed by these catalysts.

#### Acknowledgements

We are grateful to Fonacit (PAE-FONACIT N° 2011000797) for funding the research carried out in this work.

## References

- Rana M, Sámano V, Ancheyta J and Díaz JAI. A review of recent advances on process technologies for upgrading of heavy oils and residua. *Fuel*. 2007; 86(9):1216-1231. <http://dx.doi.org/10.1016/j.fuel.2006.08.004>
- Kibby CL and Swift HE. Study of catalysts for cyclohexane-thiophene transfer reaction. *Journal of Catalysis*. 1976; 45(2):231-241. [http://dx.doi.org/10.1016/0021-9517\(76\)90137-8](http://dx.doi.org/10.1016/0021-9517(76)90137-8)
- Marcilly C. Evolution of refining and petrochemicals. What is the place of zeolites. *Studies in Surface Science and Catalysis*. 2001; 135:37-60. [http://dx.doi.org/10.1016/S0167-2991\(01\)81185-X](http://dx.doi.org/10.1016/S0167-2991(01)81185-X)
- Caloch B, Rana S and Ancheyta J. Improved hydrogenolysis (C-S, C-M) function with basic supported hydrodesulfurization catalysts. *Catalysis Today*. 2004; 98(1-2):91-98. <http://dx.doi.org/10.1016/j.cattod.2004.07.023>
- Álvarez R, Tóffolo A, Pérez V and Linares CF. Synthesis and characterization of CoMo/Zn-Al mixed oxide catalysts for hydrodesulfurization of thiophene. *Catalysis Letters*. 2010; 137(3-4):150-155. <http://dx.doi.org/10.1007/s10562-010-0337-9>
- Vieille L, Rousselot I, Leroux F, Besse JP and Taviot-Guého C. Hydrocalumite and its polymer derivatives. I. Reversible thermal behavior of Friedel's salt: a direct observation by means of high-temperature in situ powder X-ray diffraction. *Chemistry of Materials*. 2003; 15(23):4361-4368. <http://dx.doi.org/10.1021/cm031069j>
- López-Salinas E, Llanos ME, Cortés MA and Schifter I. Characterization of synthetic hydrocalumite  $[\text{Ca}_2\text{Al}(\text{OH})_6]\text{NO}_3 \cdot m\text{H}_2\text{O}$ : effect of the calcination temperature. *Journal of Porous Materials*. 1995; 2(4):291-297. <http://dx.doi.org/10.1007/BF00489810>
- Kok K-H, Lim T-T and Dong Z. Application of layered double hydroxides for removal of oxyanions: a review. *Water Research*. 2008; 42(6-7):1343-1368. PMID:18061644. <http://dx.doi.org/10.1016/j.watres.2007.10.043>
- Palmer SJ, Frost RL and Nguyen T. Hydrotalcites and their role in coordination of anions in Bayer liquors: anion binding in layered double hydroxides. *Coordination Chemistry Reviews*. 2009; 253(1-2):250-267.
- Reis MJ, Silveiro F, Tronto J and Valim JB. Effects of pH, temperature, and ionic strength on adsorption of sodium dodecylbenzenesulfonate into Mg-Al-CO<sub>3</sub> layered double hydroxides. *Journal of Physics and Chemistry of Solids*. 2004; 65(2-3):487-492.
- Domínguez M, Pérez-Bernal ME, Ruano-Casero RJ, Barriga C, Ferreira R, Carlos LD et al. Multiwavelength luminescence in lanthanide-doped hydrocalumite and mayenite. *Chemistry of Materials*. 2011; 23(7):1993-2004. <http://dx.doi.org/10.1021/cm200408x>
- Campos-Molina M, Santamaría-González J, Mérida-Robles J, Moreno-Tost R, Alburquerque M, Bruque-Gómez S et al. Base catalysts derived from hydrocalumite for the transesterification of Sunflower oil. *Energy Fuels*. 2009; 24(2):979-984. <http://dx.doi.org/10.1021/ef9009394>
- Reichle WT, Kang SY and Everhardt DS. The nature of the thermal decomposition of a catalytically active anionic clay mineral. *Journal of Catalysis*. 1986; 101(2):352-359. [http://dx.doi.org/10.1016/0021-9517\(86\)90262-9](http://dx.doi.org/10.1016/0021-9517(86)90262-9)
- Schaper H, Berg-Slot JJ and Stork WHJ. Stabilized magnesia: a novel catalyst (support) material. *Applied Catalysis*. 1989; 54(1):79-90. [http://dx.doi.org/10.1016/S0166-9834\(00\)82356-8](http://dx.doi.org/10.1016/S0166-9834(00)82356-8)
- Brito JL and Laine J. Reducibility of Ni-Mo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalysis: a TPR study. *Journal of Catalysis*. 1993; 139(2):540-550. <http://dx.doi.org/10.1006/jcat.1993.1047>
- Laine J, Brito JL and Severino F. Structure and activity of NiCoMo/SiO<sub>2</sub> hydrodesulfurization catalysts. *Journal of Catalysis*. 1991; 131(2):385-393. [http://dx.doi.org/10.1016/0021-9517\(91\)90273-7](http://dx.doi.org/10.1016/0021-9517(91)90273-7)
- Burch R and Collins A. Temperature-programmed reduction of Ni/Mo hydrotreating catalysts. *Applied Catalysis*. 1985; 18(2):389-400. [http://dx.doi.org/10.1016/S0166-9834\(00\)84015-4](http://dx.doi.org/10.1016/S0166-9834(00)84015-4)
- Zhang YJ, Rodríguez-Ramos I and Guerrero-Ruiz A. Oxidative dehydrogenation of isobutane over magnesium molybdate catalysts. *Catalysis Today*. 2000; 61(1-4):377-382. [http://dx.doi.org/10.1016/S0920-5861\(00\)00398-9](http://dx.doi.org/10.1016/S0920-5861(00)00398-9)
- Driscoll SA, Gardner DK and Ozkan US. Characterization, activity, and adsorption/desorption behavior alkali-promoted molybdate catalysts for the oxidative coupling of methane. *Journal of Catalysis*. 1994; 147(2):379-392. <http://dx.doi.org/10.1006/jcat.1994.1156>
- Erdöhelyi A, Maté F and Solymosi F. Partial oxidation of ethane over silica-supported alkali metal molybdate catalysts. *Journal of Catalysis*. 1992; 135(2):563-575. [http://dx.doi.org/10.1016/0021-9517\(92\)90054-L](http://dx.doi.org/10.1016/0021-9517(92)90054-L)
- Koc SN, Gurdag G, Geissler S and Muhler M. Effect of nickel, lanthanum, and Yttrium addition to magnesium molybdate catalysts on the catalytic activity for oxidative dehydrogenation. *Industrial & Engineering Chemistry Research*. 2004; 43(6):2376-2381. <http://dx.doi.org/10.1021/ie030741j>
- Brito JL, Laine J and Pratt KC. Temperature-programmed reduction of Ni-Mo oxide. *Journal of Materials Science*. 1989; 24(2):425-431. <http://dx.doi.org/10.1007/BF01107422>
- Brito J and Laine J. Characterization of supported MoO<sub>3</sub> by temperature-programmed reduction. *Polyhedron*. 1986; 5(1-2):179-182. [http://dx.doi.org/10.1016/S0277-5387\(00\)84904-9](http://dx.doi.org/10.1016/S0277-5387(00)84904-9)

Short communication

# Combustion synthesis of $\text{Ca}_{1-x}\text{Cu}_x\text{Al}_2\text{O}_4$ ( $x = 0.0, 0.4$ and $0.8$ ) copper doped calcium aluminate

K.S. Madhana Kumar<sup>a</sup>, L. John Berchmans<sup>b,\*</sup>

<sup>a</sup>Department of Materials Science, Madurai Kamaraj University, Palkalai Nagar, Madurai 625 021, India

<sup>b</sup>Electroprometallurgy Division, Central Electrochemical Research Institute, Karaikudi 630 006, India

Received 18 January 2008; received in revised form 19 February 2008; accepted 9 April 2008

Available online 16 July 2008

## Abstract

We report the effect of  $\text{Cu}^{2+}$  ion on  $\text{CaAl}_2\text{O}_4$  with different molar concentrations of 0.0, 0.4 and 0.8 M prepared by simple combustion method. The materials have been characterized by X-ray diffraction (XRD), Fourier transform infrared spectra (FT-IR) and scanning electron microscopy (SEM). DC electrical conductivity has also been measured to study the electrical behavior of the materials. The XRD patterns confirm the formation of single-phase  $\text{CaAl}_2\text{O}_4$  along with some impurity phases like  $\text{CaAl}_4\text{O}_7$ ,  $\text{CaAl}_{12}\text{O}_{19}$  and  $\text{Ca}_{12}\text{Al}_{14}\text{O}_{33}$ . The FT-IR spectra show the stretching and bending vibrations of the synthesized compounds. DC electrical conductivity of the  $\text{Ca}_{1-x}\text{Cu}_x\text{Al}_2\text{O}_4$  is found to vary from  $26.46 \times 10^{-4}$  to  $515.68 \times 10^{-4} \text{ S cm}^{-1}$  for  $x = 0.0$  to  $x = 0.8$  at the measuring temperature of  $1000^\circ\text{C}$ . SEM images show the morphological features of the compounds.

© 2008 Elsevier Ltd and Techna Group S.r.l. All rights reserved.

**Keywords:** Calcium aluminate; Electrical properties; X-ray diffraction; FT-IR; SEM

## 1. Introduction

Monocalcium aluminate,  $\text{CaAl}_2\text{O}_4$ , finds potential applications as refractory castables, high strength polymer modified cement based materials, optical and structural ceramics [1]. Recently, a number of investigations are striking about the applications of calcium aluminate as luminescent host materials for  $\text{Eu}^{2+}$  and  $\text{Nd}^{3+}$  as emission centre and auxiliary activator [2–4]. It is reported that the monocalcium aluminate prepared through solid-state reaction requires intermediate grinding and prolonged calcination at elevated temperatures. It shows poor sinterability with some impurity phases [1,5]. Wet chemical methods are preferred for ceramic materials preparation since they show high sinterability, high surface area with required stoichiometry. Wet chemical methods have been tried to synthesis  $\text{CaAl}_2\text{O}_4$  using combustion synthesis [4,6] co-precipitation [7], sol–gel [8] and Pechini process [9].

The primary aluminium is produced by Hall–Heroult process by the electro decomposition of alumina in cryolite melt at  $960^\circ\text{C}$ , using consumable carbon anodes. During

electrolysis, aluminium metal is deposited at the cathode with the evolution of  $\text{CO}_2$  and  $\text{CO}$  at the anode. Recently, ferrites and aluminates have been tried as alternate anode materials for aluminium production [10]. These anodes produce environmentally friendly  $\text{O}_2$  gas during electrolysis instead of greenhouse gases. In this context, we have already reported  $\text{Ce}^{4+}$  substituted  $\text{NiAl}_2\text{O}_4$  [11],  $\text{Mg}^{2+}$  substituted  $\text{NiFe}_2\text{O}_4$  [10] and  $\text{Sn}^{4+}$  substituted  $\text{NiFe}_2\text{O}_4$  [12]. In continuation of our studies, we have prepared copper substituted  $\text{CaAl}_2\text{O}_4$  using combustion method. The structural properties of the materials are characterized using X-ray diffraction (XRD) and Fourier transform infrared spectra (FT-IR) technique. The electrical properties have been studied by four-probe method from room temperature to  $1000^\circ\text{C}$ . The morphological features of the crystals have been examined using scanning electron microscopy (SEM). The results obtained from the above studies are discussed in this letter.

## 2. Experimental procedure

Copper substituted calcium aluminates were prepared from stoichiometric quantities of calcium nitrate tetrahydrate ( $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ ), copper nitrate trihydrate ( $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ )

\* Corresponding author. Tel.: +91 4565 227550; fax: +91 4565 227713.

E-mail address: [ljberchmans@yahoo.com](mailto:ljberchmans@yahoo.com) (L. John Berchmans).

3H<sub>2</sub>O) and aluminium nitrate nonahydrate (Al(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>·9H<sub>2</sub>O) as cation sources. Citric acid monohydrate (C<sub>6</sub>H<sub>8</sub>O<sub>7</sub>·H<sub>2</sub>O) was used as the fuel. The metal nitrate salts and citric acid were dissolved in triple distilled water and heated in a quartz container around 300 °C. Initially the solution boiled and underwent dehydration followed by decomposition with the evolution of copious amounts of heat and gases. The mixture was then frothed and swelled forming foam, which then ruptured with a flame. The foamy powders were then heated in an electrical furnace at 1000 °C for 5 h. After sintering the powders showed colors ranging from white to pale brown depending upon the concentration of copper.

The powder X-ray patterns of the products were obtained using JEOL 8030 X-ray diffractometer with Cu K $\alpha$  irradiation ( $\lambda = 1.541 \text{ \AA}$ ). FT-IR spectra of the samples were recorded in a FT-IR, PerkinElmer UK Paragon-500 spectrometer. DC electrical conductivity was measured as a function of temperature using a four-probe setup from room temperature to 1000 °C [13]. The morphological features of the powders were examined using a scanning electron microscope JEOL (JSM-3.5 CF) Japan-make.

### 3. Results and discussion

The powder diffraction patterns of the sintered CaAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> and substituted compounds Ca<sub>1-x</sub>Cu<sub>x</sub>Al<sub>2</sub>O<sub>4</sub> are shown in Fig. 1.

The XRD patterns show well-defined peaks, which indicate the crystallinity and phase formation of the synthesized compounds. In addition to CaAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>, some impurity phases like CaAl<sub>4</sub>O<sub>7</sub>, CaAl<sub>12</sub>O<sub>19</sub> and Ca<sub>12</sub>Al<sub>14</sub>O<sub>33</sub> are also seen as secondary phases. This behavior is attributed to the fact that citric acid is a weak acid with low calorific value [9,14]. So, the heat needed to form the single-phase monocalcium aluminate is very low at the end of combustion process. Even after sintering at 1000 °C, some secondary phases are seen due to the slow conversion of these phases to form single-phase CaAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> [3]. The lattice constant values, X-ray density and crystallite size of the synthesized compounds are calculated and presented in Table 1.

The lattice constant values are found to decrease with increase in Cu<sup>2+</sup> ions. This may be due to the difference between the ionic radii of calcium (0.099 nm) and copper ions (0.072 nm). The calculated lattice constant values are in good agreement with the

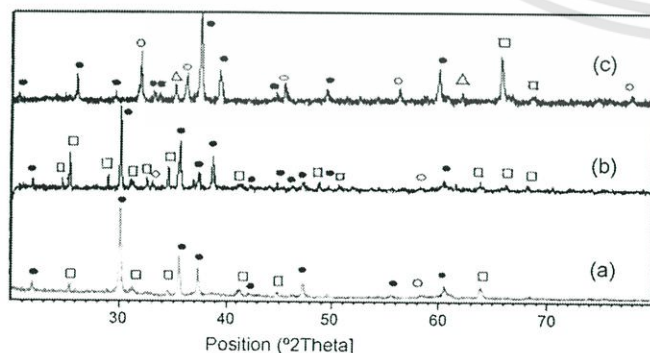


Fig. 1. XRD pattern of Ca<sub>1-x</sub>Cu<sub>x</sub>Al<sub>2</sub>O<sub>4</sub>. (a)  $x = 0$ , (b)  $x = 0.4$  and (c)  $x = 0.8$ . (●) CaAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>, (□) CaAl<sub>4</sub>O<sub>7</sub>, (○) CaAl<sub>12</sub>O<sub>19</sub>, (△) Ca<sub>12</sub>Al<sub>14</sub>O<sub>33</sub>.

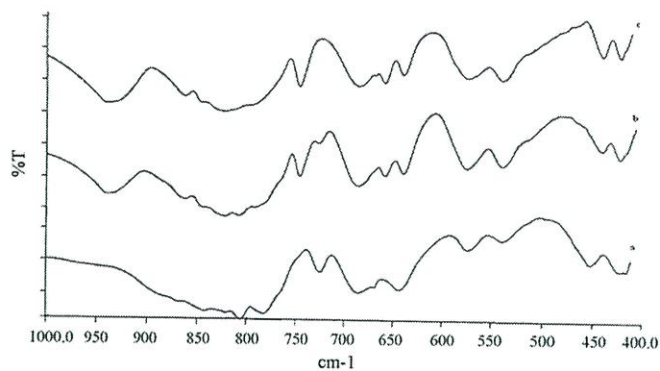


Fig. 2. FT-IR spectra of Ca<sub>1-x</sub>Cu<sub>x</sub>Al<sub>2</sub>O<sub>4</sub>. (a)  $x = 0$ , (b)  $x = 0.4$  and (c)  $x = 0.8$ .

reported values (JCPDS file No. 70-0134). X-ray density is calculated using the formula  $D_{hkl} = 8 M / Na^3$ . Due to higher density of copper than calcium, the X-ray density of the products increases with substitution. The crystallite size has been calculated using Debye–Scherrer formula  $0.9\lambda / \beta \cos \theta$ . The values are found to decrease from 65.26 to 29.71 nm as the concentration of Cu<sup>2+</sup> ion increases from 0.0 to 0.8 M.

The FT-IR spectra of the samples are shown in Fig. 2.

The absorption bands at 685, 459 and 422 cm<sup>-1</sup> are attributed to the stretching vibration of Ca–O bond [15]. The band at 639 cm<sup>-1</sup> is due to spinel phase [16]. The bands at 575 and 538 cm<sup>-1</sup> are indicating the stretching vibration of Al–O for octahedrally coordinated aluminium ions [11,17]. The high frequency band is  $\nu_1$ , shifts in the range 728–749 cm<sup>-1</sup> due to the preference of Cu<sup>2+</sup> ion towards octahedral sites [18]. A new band appears at 942 cm<sup>-1</sup> in the case of substituted compounds is found to be broaden with the increase in concentration of Cu<sup>2+</sup> ions. In addition to the predominant bands, some weak bands are appeared in all the spectra, which represent the presence of secondary phases.

The temperature dependence behavior of the DC electrical conductivity of Ca<sub>1-x</sub>Cu<sub>x</sub>Al<sub>2</sub>O<sub>4</sub> is shown in Fig. 3.

It can be seen that the conductivity increases with increase in temperature. It is noticed that parent CaAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> does not show any appreciable change in conductivity with respect to temperature. It shows a conductivity value of  $26.46 \times 10^{-4} \text{ S cm}^{-1}$  at 1000 °C. A highest value of  $515.68 \times 10^{-4} \text{ S cm}^{-1}$  is observed for the compound with 0.8 M of copper addition. The increase in conductivity with temperature is due to the mobility of the charge

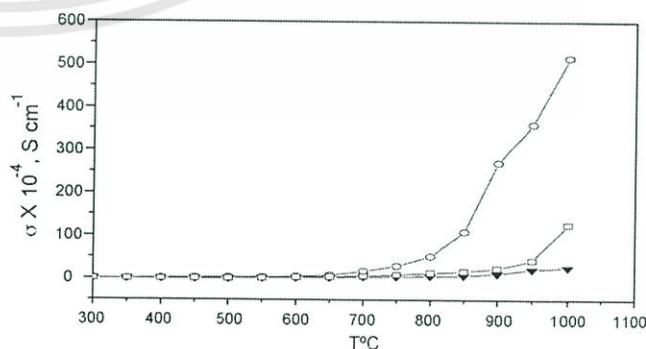


Fig. 3. Plot of DC electrical conductivity vs. temperature of Ca<sub>1-x</sub>Cu<sub>x</sub>Al<sub>2</sub>O<sub>4</sub>. (▼)  $x = 0$ , (□)  $x = 0.4$  and (○)  $x = 0.8$ .

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า  
ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

Table 1  
XRD data of the samples prepared by combustion synthesis

Compound	Lattice constants			XRD density (g/cm <sup>3</sup> )	Crystallite size (nm)
	<i>a</i> (Å)	<i>b</i> (Å)	<i>c</i> (Å)		
CaAl <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	8.706	8.117	15.164	1.959	65.26
CaAl <sub>2</sub> O <sub>4</sub> (Cu = 0.4)	8.655	8.085	15.119	2.102	40.90
CaAl <sub>2</sub> O <sub>4</sub> (Cu = 0.8)	8.609	8.046	14.895	2.277	29.71

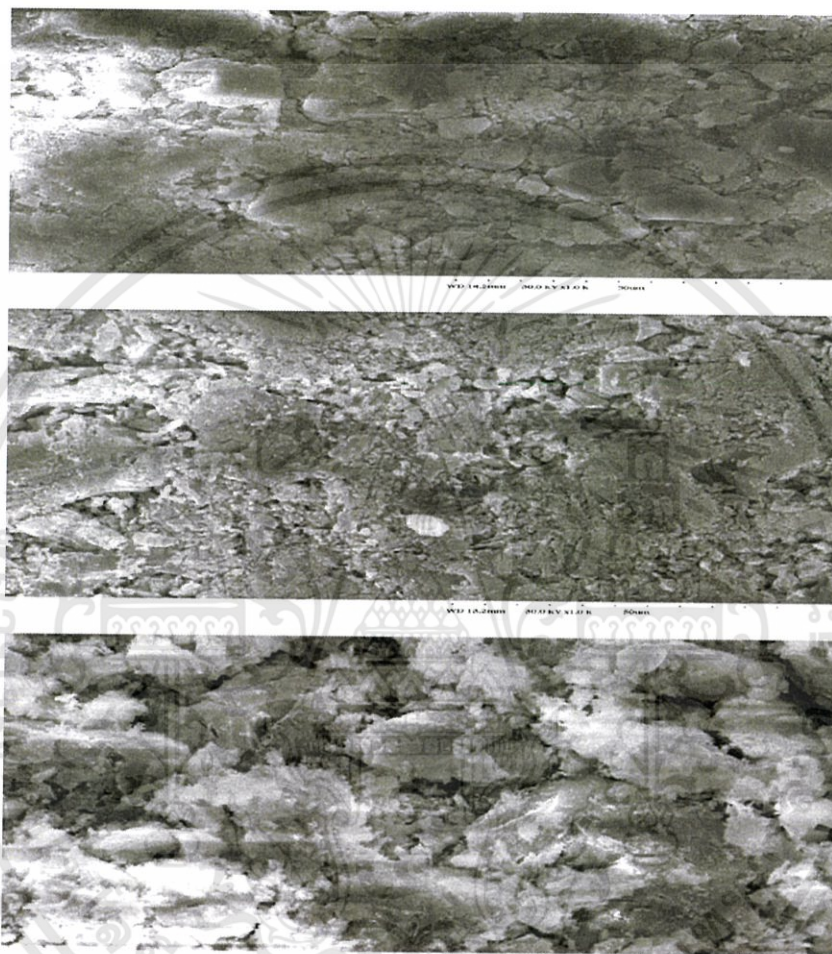
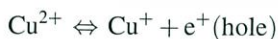


Fig. 4. SEM photos Ca<sub>1-x</sub>Cu<sub>x</sub>Al<sub>2</sub>O<sub>4</sub>. (a) *x* = 0, (b) *x* = 0,4 and (c) *x* = 0,8.

carriers as well as the migration of metallic Cu<sup>+</sup> ions [19]. The Cu<sup>+</sup> ions are made available by the reduction of Cu<sup>2+</sup> ions, which in turn makes excess holes according to the following mechanism [20]:



The conductivity of the compound Ca<sub>0.2</sub>Cu<sub>0.8</sub>Al<sub>2</sub>O<sub>4</sub> increases steadily up to 800 °C, after which a surge is observed due to large hopping of polarons. Generally, aluminates are poor conductors than ferrite materials, hence the conductivity of these ceramics are lying in the range of insulator–semiconductor.

The SEM micrographs of Ca<sub>1-x</sub>Cu<sub>x</sub>Al<sub>2</sub>O<sub>4</sub> (*x* = 0.0, 0.4 and 0.8) after sintering at 1000 °C are shown in Fig. 4

The micrographs are selected to be the representative of the size and texture of the grains. Fig. 4a and b consists of polygonal-shaped grains with small incrustations on the surface. The presence of these incrustations is probably due to the influence of secondary phases. As the substitution of Cu<sup>2+</sup> ion increases, the morphology has been modified and the grains are larger in size.

#### 4. Conclusions

The combustion synthesis is found to be a simple method for the preparation of aluminates. XRD patterns show the phase formation of CaAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> with some impure phases. FT-IR spectra exhibit the stretching and bending vibration of spinel aluminates. DC electrical conductivity studies reveal that the

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า  
ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

synthesized compounds exhibit semi-conducting behavior at high temperatures. The maximum conductivity of  $515.68 \times 10^{-4} \text{ S cm}^{-1}$  is observed for the compound with the substitution of  $\text{Cu}^{2+}$  at 0.8.

### Acknowledgements

The authors are very much thankful to the Director, CECRI and all the staff members of Electroprometallurgy Division for their help to do this work.

### References

- [1] B.M. Mohamed, J.H. Sharp, Kinetics and mechanism of formation of monocalcium aluminate,  $\text{CaAl}_2\text{O}_4$ , *J. Mater. Chem.* 7 (1997) 1595–1599.
- [2] W. Jia, H. Yuan, H. Lu, Liu., W.M. Yen, Crystal growth and characterization of  $\text{Eu}^{2+}$ ,  $\text{Dy}^{3+}$ : $\text{SrAl}_2\text{O}_4$  and  $\text{Eu}^{2+}$ ,  $\text{Nd}^{3+}$ : $\text{CaAl}_2\text{O}_4$  by the LHPG method, *J. Cryst. Growth* 200 (1999) 179–184.
- [3] S. Tanaka, I. Ozaki, T. Kunimoto, K. Ohmi, H. Kobayashi, Blue emitting  $\text{CaAl}_2\text{O}_4$ : $\text{Eu}^{2+}$ , phosphorus for PDF application, *J. Lumin.* 87–89 (2000) 1250–1253.
- [4] J. Stanislava, S. Linda, R. Guillaume, F. Yaroslav, B. Damien, B. Philippe, Preparation and structural investigations of sol–gel derived  $\text{Eu}^{3+}$ -doped  $\text{CaAl}_2\text{O}_4$ , *J. Phys. Chem. Solids* 68s (2007) 1147–1151.
- [5] C. Zhao, D. Chen, Synthesis of  $\text{CaAl}_2\text{O}_4$ :Eu, Nd long persistent phosphor by combustion processes and its optical properties, *Mater. Lett.* 61 (2007) 3673–3675.
- [6] D.A. Fumo, M.R. Morelli, A.M. Segadaes, Combustion synthesis of calcium aluminates, *Mater. Res. Bull.* 31 (1996) 1243–1255.
- [7] Y.H. Lin, Z.T. Zhang, F. Zhang, Z.L. Tang, Q.M. Chen, Preparation of the ultrafine  $\text{SrAl}_2\text{O}_4$ :Eu, Dy needle-like phosphor and its optical properties, *Mater. Chem. Phys.* 65 (2000) 103–106.
- [8] T. Aitasalo, J. Holsa, H. Jungner, M. Lastusaari, J. Niittykoski, Sol–gel processed  $\text{Eu}^{2+}$ -doped alkaline earth aluminates, *J. Alloys Compd.* 341 (2002) 76–78.
- [9] A. Gaki, Th. Perraki, G. Kakali, Wet chemical synthesis of monocalcium aluminate, *J. Eur. Ceram. Soc.* 27 (2007) 1785–1789.
- [10] L. John Berchmans, K. Kalai Selvan, C.O. Augustin, Evaluation of  $\text{Mg}^{2+}$ -substituted  $\text{NiFe}_2\text{O}_4$  as a green anode material, *Mater. Lett.* 58 (2004) 1928–1933.
- [11] C.O. Augustin, K. Hema, R. Kalai Selvan, L. John Berchmans, R. Saraswathy, Effect of  $\text{Ce}^{4+}$  substitution on the structural, electrical and dielectric properties of  $\text{NiAl}_2\text{O}_4$  spinel, *Phys. Stat. Sol. A* 202 (2005) 1017–1024.
- [12] S. Balaji, R. Kalai Selvan, L. John Berchmans, S. Angappan, K. Subramanian, C.O. Augustin, Combustion synthesis and characterization of  $\text{Sn}^{4+}$  substituted nanocrystalline  $\text{NiFe}_2\text{O}_4$ , *Mater. Sci. Eng. B* 119 (2005) 119–124.
- [13] R. Kalaiselvan, C.O. Augustin, L. John Berchmans, R. Saraswathy, Combustion synthesis of  $\text{CuFe}_2\text{O}_4$ , *Mater. Res. Bull.* 38 (2003) 41–54.
- [14] P.N.M. Dos Anjos, E.C. Pereira, Y.G. Gobato, Study of the structure and optical properties of rare-earth-doped aluminate particles prepared by an amorphous citrate sol–gel process, *J. Alloys Compd.* 391 (2005) 277–283.
- [15] L. Shuzhi, Z. Bangwei, S. Xiaolin, O. Yifang Haowen, X. Zhongyu, The structure and infrared spectra of nanostructured  $\text{MgO-Al}_2\text{O}_3$  solid solution powders prepared by the chemical method, *J. Mater. Technol.* 89–90 (1999) 405–409.
- [16] S. Janakova, L. Salavcova, G. Renaudin, Y. Filinchuk, D. Boyer, P. Boutinaud, Preparation and structural investigations of sol–gel derived  $\text{Eu}^{3+}$ -doped  $\text{CaAl}_2\text{O}_4$ , *J. Phys. Chem. Solids* 68 (2007) 1147–1151.
- [17] P. Jeevanandam, Yu. Kotypin, A. Gedanken, Preparation of nanosized nickel aluminate spinel by a sonochemical method, *Mater. Sci. Eng. B* 90 (2002) 125–132.
- [18] C.O. Arean, J.S. Diez Vinuela, J.M. Rubio Gonzalez, A. Mata Arjona, Crystal chemistry of  $\text{Cu}_x\text{Zn}_{1-x}\text{Al}_2\text{O}_4$  spinels, *Mater. Chem.* 6 (1981) 165–173.
- [19] L. John Berchmans, R. Kalai Selvan, P.N. Selva Kumar, C.O. Augustin, Structural and electrical properties of  $\text{Ni}_{1-x}\text{Mg}_x\text{Fe}_2\text{O}_4$  synthesized by citrate gel process, *J. Magn. Magn. Mater.* 279 (2004) 103–110.
- [20] R. Kalai Selvan, C.O. Augustin, L. John Berchmans, R. Saraswathy, Combustion synthesis of  $\text{CuFe}_2\text{O}_4$ , *Mater. Res. Bull.* 38 (2003) 41–54.