

ผลของวิธีการสังเคราะห์ต่อสมบัติเทอร์โมอิเล็กทริกของเซรามิกโซเดียมโคบอลเตต

นายสิริชัย สัจโสภณ

วิทยานิพนธ์นี้เป็นส่วนหนึ่งของการศึกษาตามหลักสูตรปริญญาวิทยาศาสตรมหาบัณฑิต  
สาขาวิชาเทคโนโลยีเซรามิก ภาควิชาวัสดุศาสตร์  
คณะวิทยาศาสตร์ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย  
ปีการศึกษา 2554  
ลิขสิทธิ์ของจุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

บทคัดย่อและแฟ้มข้อมูลฉบับเต็มของวิทยานิพนธ์ตั้งแต่ปีการศึกษา 2554 ที่ให้บริการในคลังปัญญาจุฬาฯ (CUIR)  
เป็นแฟ้มข้อมูลของนิสิตเจ้าของวิทยานิพนธ์ที่ส่งผ่านทางบัณฑิตวิทยาลัย

The abstract and full text of theses from the academic year 2011 in Chulalongkorn University Intellectual Repository (CUIR)  
are the thesis authors' files submitted through the Graduate School.

EFFECTS OF SYNTHESIS METHODS ON THERMOELECTRIC PROPERTIES  
OF NaCo<sub>2</sub>O<sub>4</sub> CERAMIC

Mr. Sirichai Sajjasophon

A Thesis Submitted in Partial Fulfillment of the Requirements  
for the Degree of Master of Science Program in Ceramic Technology

Department of Materials Science

Faculty of Science

Chulalongkorn University

Academic Year 2011

Copyright of Chulalongkorn University

หัวข้อวิทยานิพนธ์	ผลของวิธีการสังเคราะห์ต่อสมบัติเทอร์โมอิเล็กทรอนิกส์ของ เซรามิกโซเดียมโคบอลเตต
โดย	นายสิริชัย สัจจโสภณ
สาขาวิชา	เทคโนโลยีเซรามิก
อาจารย์ที่ปรึกษาวิทยานิพนธ์หลัก	ผู้ช่วยศาสตราจารย์ ดร.ชนากร วาสนาเพชรพงศ์
อาจารย์ที่ปรึกษาวิทยานิพนธ์ร่วม	ดร.นิตยา แก้วแพรง

---

คณะวิทยาศาสตร์ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย อนุมัติให้บัณฑิตวิทยาลัยรับนี้เป็นส่วน  
หนึ่งของการศึกษาตามหลักสูตรปริญญาวิทยาศาสตรบัณฑิต

..... คณบดีคณะวิทยาศาสตร์  
(ศาสตราจารย์ ดร.สุพจน์ หารหนองบัว)

คณะกรรมการสอบวิทยานิพนธ์

..... ประธานกรรมการ  
(ผู้ช่วยศาสตราจารย์ ดร.ศิริชนันว์ เจียมศิริเลิศ)

..... อาจารย์ที่ปรึกษาวิทยานิพนธ์หลัก  
(ผู้ช่วยศาสตราจารย์ ดร.ชนากร วาสนาเพชรพงศ์)

..... อาจารย์ที่ปรึกษาวิทยานิพนธ์ร่วม  
(ดร.นิตยา แก้วแพรง)

..... กรรมการ  
(อาจารย์ ดร.กานต์ เสรีวัลย์สถิตย์)

..... กรรมการภายนอกมหาวิทยาลัย  
(ดร.ปิยาลักษณ์ เงินชุกกลิ่น)

สิริชัย สัจโสภณ : ผลของวิธีการสังเคราะห์ต่อสมบัติเทอร์โมอิเล็กทริกของเซรามิก  
โซเดียมโคบอลเตด (EFFECTS OF SYNTHESIS METHODS ON  
THERMOELECTRIC PROPERTIES OF  $\text{NaCo}_2\text{O}_4$  CERAMIC)

อ. ที่ปรึกษาวิทยานิพนธ์หลัก : ผศ. ดร.ธนากร วาสนาเพียรพงศ์,

อ. ที่ปรึกษาวิทยานิพนธ์ร่วม : ดร.นิตยา แก้วแพรง, 113 หน้า.

อุปกรณ์เทอร์โมอิเล็กทริก หรือเรียกว่าอุปกรณ์ผันไฟฟ้าจากความร้อน ประกอบด้วยวัสดุที่มีสมบัติในการเปลี่ยนพลังงานความร้อนเป็นพลังงานไฟฟ้าและในทางกลับกันก็สามารถที่จะเปลี่ยนพลังงานไฟฟ้าเป็นพลังงานความร้อนได้ วัสดุเทอร์โมอิเล็กทริกจึงเป็นวัสดุที่สามารถนำความร้อนที่เหลือทิ้งกลับมาใช้ใหม่อย่างคุ้มค่าได้ อีกทั้งยังเป็นพลังงานสะอาดอีกด้วย งานวิจัยนี้มีจุดประสงค์เพื่อที่จะพัฒนาประสิทธิภาพของวัสดุเทอร์โมอิเล็กทริกประเภทออกไซด์เซรามิก โดยศึกษาผลของวิธีการสังเคราะห์วัสดุเซรามิกโซเดียมโคบอลเตดที่ต่างกัน 2 วิธี คือ วิธีผสมผงแบบดั้งเดิมหรือวิธีการเกิดปฏิกิริยาที่สถานะของแข็ง โดยใช้โซเดียมคาร์บอเนตผสมกับโคบอลต์ออกไซด์ และ วิธีโซลเจลที่ใช้โซเดียมไนเตรด โคบอลต์ไนเตรด กรดซिटริกและเอธิลีนไกลคอลเป็นสารตั้งต้น โดยพิจารณาตัวแปรที่มีอิทธิพลต่อประสิทธิภาพทางเทอร์โมอิเล็กทริกได้แก่ อุณหภูมิเผาแคลไซน์ ขนาดอนุภาค อุณหภูมิเผาผนึก องค์กรประกอบเฟส ความหนาแน่นและความพรุนตัว นำชิ้นงานทั้งหมดมาทดสอบสมบัติทางเทอร์โมอิเล็กทริกอันได้แก่ วัดค่าสภาพต้านทานไฟฟ้าและสัมประสิทธิ์ซีเบ็คด้วยเครื่อง ZEM-2 และวัดสภาพนำความร้อนด้วยเทคนิค Laser flash ในช่วงอุณหภูมิห้องจนถึง  $700\text{ }^{\circ}\text{C}$  เพื่อเปรียบเทียบสมบัติทางเทอร์โมอิเล็กทริกของวัสดุ จากการศึกษาทดลองพบว่าการเตรียมสารด้วยวิธีผสมผงแบบดั้งเดิม ใช้อุณหภูมิเผาแคลไซน์  $850\text{ }^{\circ}\text{C}$  เป็นเวลา 12 ชั่วโมง บดมือด้วยโกร่งอะเกตแล้วเผาผนึกที่อุณหภูมิ  $910\text{ }^{\circ}\text{C}$  ให้ค่าทางเทอร์โมอิเล็กทริก ZT สูงสุดเท่ากับ 0.239 ที่อุณหภูมิทดสอบ  $700\text{ }^{\circ}\text{C}$  และการสังเคราะห์ด้วยวิธีโซลเจลใช้อุณหภูมิเผาแคลไซน์  $850\text{ }^{\circ}\text{C}$  เป็นเวลา 12 ชั่วโมง เผาผนึกที่อุณหภูมิ  $890\text{ }^{\circ}\text{C}$  ให้ค่าทางเทอร์โมอิเล็กทริกสูงสุดในตัวอย่างทั้งหมดที่สังเคราะห์ด้วยวิธีโซลเจลโดยมีค่า ZT สูงสุดเท่ากับ 0.132 ที่อุณหภูมิทดสอบ  $600\text{ }^{\circ}\text{C}$

ภาควิชา วัสดุศาสตร์.....

สาขาวิชา เทคโนโลยีเซรามิก.....

ปีการศึกษา 2554.....

ลายมือชื่อนิสิต.....

ลายมือชื่อ อ.ที่ปรึกษาวิทยานิพนธ์หลัก.....

ลายมือชื่อ อ.ที่ปรึกษาวิทยานิพนธ์ร่วม.....

## 527272223 : MAJOR CERAMIC TECHNOLOGY

KEYWORDS : THERMOELECTRIC / SOL-GEL / SOLID STATE REACTION

SIRICHAJ SAJJASOPHON : EFFECTS OF SYNTHESIS METHODS ON  
THERMOELECTRIC PROPERTIES OF NaCo<sub>2</sub>O<sub>4</sub> CERAMIC.

ADVISOR : ASST. PROF. THANAKORN WASANAPIARNPONG, D.Eng., CO-  
ADVISOR : NITTAYA KEAWPRAK, Ph.D., 113 pp.

Thermoelectric device is the direct conversion of temperature differences to electric voltage and vice-versa. The thermoelectric device composed of a material which is able to create a voltage when there is a different temperature on each side. In this study, polycrystalline Na<sub>x</sub>Co<sub>2</sub>O<sub>4</sub> ceramic samples were prepared by conventional powder mixing or solid state reaction method using Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> and Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> as starting raw materials. Compared with sol-gel method, NaNO<sub>3</sub>, Co(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>·6H<sub>2</sub>O, citric acid and ethylene glycol were used in various on starting chemical. Phase analysis and physical properties of NaCo<sub>2</sub>O<sub>4</sub> specimens were characterized and compared. The thermoelectric properties were measured in the temperature range of room temperature to 700 °C The thermal conductivity was calculated from heat capacity, bulk density and thermal diffusivity measured by a laser flash method using (TC7000). Seebeck coefficient and resistivity were measured simultaneously using Seebeck measurement instrument (ZEM-2) in He atmosphere. The Na<sub>x</sub>Co<sub>2</sub>O<sub>4</sub> samples were compacted with varied sintering temperature of 870 890 910 and 930 °C. The results showed that the preparation by mixing the powder with calcined temperature at 850 °C for 12 hours ground by hand with agate mortar then sintered at 910 °C show highest ZT as 0.239 at 700 °C. Synthesis by sol-gel with calcined temperature at 850 °C for 12 hours sintering at 890 °C showed highest ZT value of 0.132 at 600 °C.

Department : <u>Materials Science</u> .....	Student's Signature .....
Field of Study : <u>Ceramic Technology</u> .....	Advisor's Signature .....
Academic Year : <u>2011</u> .....	Co-advisor's Signature .....

## กิตติกรรมประกาศ

วิทยานิพนธ์เล่มนี้สำเร็จลุล่วงได้ดี เนื่องจากได้รับความอนุเคราะห์ การสนับสนุนและความช่วยเหลือทั้งในด้านวิชาการ และการดำเนินการวิจัย จากท่านทั้งหลายและหน่วยงานต่างๆ ที่เกี่ยวข้อง ดังนี้

ผู้ช่วยศาสตราจารย์ ดร.ชนากร วาสนาเพชรพงศ์ อาจารย์ที่ปรึกษาวิทยานิพนธ์ และ ดร.นิตยา แก้วแพรง อาจารย์ที่ปรึกษาวิทยานิพนธ์ร่วม ที่กรุณาให้ความรู้ คำแนะนำ ความช่วยเหลือ และการแก้ไขปัญหาตลอดระยะเวลาในการทำวิจัย

คณะกรรมการสอบวิทยานิพนธ์ และคณาจารย์ทุกท่าน ที่กรุณาเสียสละเวลาอันมีค่า มาให้ความรู้ คำชี้แนะเกี่ยวกับแนวทางในงานวิจัย และแก้ไขข้อบกพร่องของรูปเล่มวิทยานิพนธ์ให้ถูกต้องและสมบูรณ์มากยิ่งขึ้น

สถาบันวิจัยวิทยาศาสตร์และเทคโนโลยีแห่งประเทศไทย (วว.) ที่ให้การอนุเคราะห์เงินทุนสนับสนุนงานวิจัย เครื่องมือและอุปกรณ์ดำเนินงานวิจัย

หน่วยปฏิบัติการวิจัยเซรามิกขั้นสูง ภาควิชาวัสดุศาสตร์ คณะวิทยาศาสตร์ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

โครงการสร้างภาคีในการผลิตบัณฑิต ระดับปริญญาโท-เอก ระหว่างสถาบันวิจัยวิทยาศาสตร์และเทคโนโลยีแห่งประเทศไทย (วว.) กับสถาบันศึกษา ที่สนับสนุนทุนวิจัย

โครงการวิจัยนี้ได้รับการสนับสนุนทุนบางส่วนจาก ทุนพัฒนาอาจารย์ใหม่/นักวิจัยใหม่ กองทุนรัชดาภิเษกสมโภช จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

สุดท้ายขอขอบพระคุณคุณพ่อ คุณแม่ ที่ให้การสนับสนุน และกำลังใจที่ดีในการศึกษาตลอดมา

## สารบัญ

	หน้า
บทคัดย่อภาษาไทย.....	ง
บทคัดย่อภาษาอังกฤษ.....	จ
กิตติกรรมประกาศ.....	ฉ
สารบัญ.....	ช
สารบัญตาราง.....	ฅ
สารบัญรูป.....	ฉ
บทที่ 1 บทนำ.....	1
1.1 ความเป็นมาและความสำคัญของปัญหา.....	1
1.2 วัตถุประสงค์ของการวิจัย.....	2
1.3 ขอบเขตของการวิจัย.....	2
1.4 ประโยชน์ที่คาดว่าจะได้รับ.....	2
บทที่ 2 ทัศนั้วรรณกรรม.....	3
2.1 ปรากฏการณ์เทอร์โมอิเล็กทริก (Thermoelectric phenomena).....	4
2.1.1 ปรากฏการณ์ซีเบ็ค (Seebeck Effect).....	5
2.1.2 ปรากฏการณ์เพลเทียร์ (Peltier effect).....	6
2.1.3 เทอร์โมอิเล็กทริกโมดูล (Thermoelectric module).....	8
2.2 ประสิทธิภาพของวัสดุเทอร์โมอิเล็กทริก (Thermoelectric Efficiency).....	9
2.2.1 มีสัมประสิทธิ์ซีเบ็คสูง.....	10
2.2.2 มีสภาพต้านไฟฟ้าต่ำ.....	11
2.2.3 มีสภาพนำความร้อนต่ำ.....	12
2.3 การทดสอบสมบัติทางเทอร์โมอิเล็กทริก.....	14
2.3.1 การทดสอบสภาพต้านทานไฟฟ้า (Electrical resistivity, $\rho$ ).....	14
2.3.2 การทดสอบสัมประสิทธิ์ซีเบ็ค (Seebeck coefficient).....	16
2.3.3 สภาพนำความร้อน (Thermal conductivity, $K$ ).....	18
2.4 วัสดุเทอร์โมอิเล็กทริกชนิด โซเดียม โคบอลเตต ( $\text{NaCo}_2\text{O}_4$ ).....	20
2.4.1 โครงสร้างของสาร โซเดียม โคบอลเตต.....	21
2.4.2 การสังเคราะห์สาร โซเดียม โคบอลเตต.....	23

2.5 งานวิจัยที่เกี่ยวข้อง .....	24
2.6 สมบัติทางเทอร์โมอิเล็กทริกของสารโซเดียมโคบอลต์กับสารเทอร์โมอิเล็กทริกชนิดอื่น .....	25
บทที่ 3 วิธีดำเนินการวิจัย.....	28
3.1 การสังเคราะห์พหุผลึก $\text{NaCo}_2\text{O}_4$ ด้วยวิธีเกิดปฏิกิริยาที่สถานะของแข็ง .....	28
3.2 การสังเคราะห์พหุผลึก $\text{NaCo}_2\text{O}_4$ ด้วยวิธี โซลเจล.....	32
3.3 หลักการของเครื่องมือและเทคนิคที่ใช้ในการศึกษาโครงสร้างและสมบัติของสาร $\text{NaCo}_2\text{O}_4$ .....	34
3.3.1 เทคนิค Thermogravimetric/differential thermal analysis (TG/DTA).....	34
3.3.2 การศึกษาองค์ประกอบเฟสด้วยเทคนิค XRD .....	35
3.3.3 ศึกษาโครงสร้างจุลภาค.....	35
3.3.4 ศึกษาองค์ประกอบทางเคมีด้วยเทคนิค Energy Dispersive X-Ray Spectrometer (EDS).....	36
3.3.5 ศึกษาการกระจายตัวของขนาดอนุภาค .....	37
3.4 การศึกษาผลของอุณหภูมิต่อสมบัติเทอร์โมอิเล็กทริกของ โซเดียมโคบอลต์.....	38
3.4.1 การวัดสภาพนำความร้อนด้วยเครื่อง TC-7000.....	38
3.4.2 การวัดสภาพต้านทานไฟฟ้าและสัมประสิทธิ์ซีเบ็คด้วยเครื่อง ULVAC model ZEM-2.....	45
บทที่ 4 ผลการทดลองและวิจารณ์ผลการทดลอง.....	48
4.1 ผลการสังเคราะห์สารเทอร์โมอิเล็กทริกโซเดียมโคบอลต์ด้วยวิธีปฏิกิริยาที่สถานะของแข็งในอัตราส่วนโดยโมล Na ต่อ Co เท่ากับ 1 ต่อ 2.....	48
4.1.1 ผลการศึกษาอัตราส่วนโดยโมลของสารภายใน $\text{NaCo}_2\text{O}_4$ โดยวิธี EDS .....	48
4.1.2 ผลการศึกษาเฟสที่เกิดขึ้นด้วยเทคนิค XRD.....	49
4.2 ผลการสังเคราะห์สารเทอร์โมอิเล็กทริกโซเดียมโคบอลต์ด้วยวิธีปฏิกิริยาที่สถานะของแข็งในอัตราส่วนโดยโมล Na ต่อ Co เท่ากับ 1.33 ต่อ 2.....	50
4.2.1 ผลการศึกษาอัตราส่วนโดยโมลของสารภายใน $\text{NaCo}_2\text{O}_4$ โดยวิธี EDS .....	50
4.2.2 ผลการศึกษากการเปลี่ยนแปลงทางโครงสร้างเมื่อได้รับพลังงานความร้อนโดยเทคนิค TG/DTA.....	51
4.2.3 ผลการหาอุณหภูมิเฟสแคลไซน์ที่เหมาะสม.....	52
4.2.4 ผลการศึกษาเฟสที่เกิดขึ้นด้วยเทคนิค XRD.....	53



4.2.5	ผลของอุณหภูมิเผาผนึกต่อสมบัติทางเทอร์โมอิเล็กทริก .....	53
4.2.6	ผลการศึกษาโครงสร้างจุลภาคด้วยเทคนิค SEM .....	53
4.2.7	ผลวิเคราะห์สมบัติทางเทอร์โมอิเล็กทริก.....	56
4.2.8	ผลของวิธีการบดและเวลาการบดต่อสมบัติทางเทอร์โมอิเล็กทริก .....	59
4.2.9	ผลการกระจายตัวของขนาดอนุภาคจากการบด .....	59
4.2.10	ผลการศึกษาโครงสร้างจุลภาคด้วยเทคนิค SEM .....	60
4.2.11	ผลวิเคราะห์สมบัติทางเทอร์โมอิเล็กทริก.....	62
4.3	ผลการสังเคราะห์สารเทอร์โมอิเล็กทริกโซเดียมโคบอลเตดด้วยวิธีปฏิกิริยาโซลเจล .....	66
4.3.1	ผลการศึกษาอัตราส่วนโดยโมลของสารภายใน $\text{NaCo}_2\text{O}_4$ โดยวิธี EDS .....	66
4.3.2	ผลการศึกษาการเปลี่ยนแปลงทางโครงสร้างเมื่อได้รับพลังงานความร้อนโดยเทคนิค TG/DTA.....	67
4.3.3	ผลการศึกษาเฟสที่เกิดขึ้นด้วยเทคนิค XRD .....	68
4.3.4	ผลการเปรียบเทียบขนาดอนุภาคที่สังเคราะห์ด้วยวิธีโซลเจลหลังเผาแคลไซน์ที่อุณหภูมิต่างๆ.....	70
4.3.5	ผลการศึกษาโครงสร้างจุลภาคด้วยเทคนิค SEM .....	71
4.3.6	ผลวิเคราะห์สมบัติทางเทอร์โมอิเล็กทริกของโซเดียมโคบอลเตดที่เตรียมด้วยวิธีโซลเจลในตัวอย่างที่เผาแคลไซน์ที่อุณหภูมิ 850 °C คงอุณหภูมิไว้ 2 ชั่วโมง.....	74
4.3.7	ผลการศึกษาการเปลี่ยนแปลงเวลาเผาแคลไซน์ต่อสมบัติทางเทอร์โมอิเล็กทริก .....	77
4.3.8	ผลการเปรียบเทียบขนาดอนุภาคที่สังเคราะห์ด้วยวิธีโซลเจลหลังเผาแคลไซน์ที่อุณหภูมิต่างๆ.....	77
4.3.9	ผลการศึกษาโครงสร้างจุลภาคด้วยเทคนิค SEM .....	78
4.3.10	ผลวิเคราะห์สมบัติทางเทอร์โมอิเล็กทริกของโซเดียมโคบอลเตดที่เตรียมด้วยวิธีโซลเจลในตัวอย่างที่อุณหภูมิเผาแคลไซน์ 850 °C และเพิ่มเวลาการคงที่อุณหภูมิเผาแคลไซน์จาก 2 ชั่วโมงเป็น 12 ชั่วโมง .....	80
บทที่ 5 สรุปผลการวิจัย และข้อเสนอแนะ .....		84
5.1	สรุปผลการวิจัย .....	84
5.2	ข้อเสนอแนะ .....	85
รายการอ้างอิง .....		86
ภาคผนวก .....		89
ภาคผนวก ก การกระจายตัวของขนาดอนุภาคจากเครื่อง Particle size analyzer PSD .....		90

ญ

หน้า

ภาคผนวก ข ผลการศึกษาอัตราส่วนของสารภายใน $\text{NaCO}_2\text{O}_4$ โดยวิธี EDS .....	98
ภาคผนวก ค สมบัติทางเทอร์โมอิเลกทริกของสารโซเดียมโคบอลเตด .....	109
ประวัติผู้เขียนวิทยานิพนธ์ .....	113

## สารบัญตาราง

	หน้า
ตารางที่ 2.1 สมบัติเทอร์โมอิเล็กทริกของโลหะ สารกึ่งตัวนำ และฉนวนที่ 300 K.....	12
ตารางที่ 2.2 เปรียบเทียบสมบัติทางเทอร์โมอิเล็กทริก .....	26
ตารางที่ 4.1 เปรียบเทียบอัตราส่วน โดยโมล Na และ Co ที่สังเคราะห์ด้วยวิธีปฏิกิริยาที่สถานะ ของแข็งในอัตราส่วน Na ต่อ Co เท่ากับ 1 ต่อ 2 .....	49
ตารางที่ 4.2 เปรียบเทียบอัตราส่วน โดยโมล Na และ Co ที่สังเคราะห์ด้วยวิธีปฏิกิริยาที่สถานะ ของแข็งในอัตราส่วน Na ต่อ Co เท่ากับ 1.33 ต่อ 2 .....	51
ตารางที่ 4.3 ค่าความหนาแน่นของชิ้นงานหลังเผาเคลไซน์.....	52
ตารางที่ 4.4 เปรียบเทียบขนาดอนุภาคที่สังเคราะห์ด้วยวิธีปฏิกิริยาที่สถานะของแข็งใน อัตราส่วน โดยโมล Na ต่อ Co เท่ากับ 1.33 ต่อ 2 หลังเผาเคลไซน์บดที่ด้วยเวลาต่างๆ	59
ตารางที่ 4.6 เปรียบเทียบอัตราส่วน โดยโมล Na ต่อ Co ที่สังเคราะห์ด้วยวิธีโซลเจลใน อัตราส่วน Na ต่อ Co เท่ากับ 1 ต่อ 2 .....	67

## สารบัญรูป

หน้า

รูปที่ 2.1 Thomas Johann Seebeck Undated engraving, Deutsches Museum, Munich .....	4
รูปที่ 2.2 (ก) ปราบกฎการณ์ซีเบ็คใน โลหะตัวนำที่ต่างกันสองชนิด (ข) การผลิตไฟฟ้าจาก ความร้อน .....	6
รูปที่ 2.3 Jean Charles Athanase Peltier .....	6
รูปที่ 2.4 (ก) ปราบกฎการณ์เพลเทียร์ใน โลหะตัวนำที่ต่างกันสองชนิด (ข) วงจรเพลเทียร์.....	7
รูปที่ 2.5 การไหลเวียนของความร้อน และกระแสไฟฟ้าเมื่อค่าสัมประสิทธิ์เพลเทียร์เป็นลบ .....	8
รูปที่ 2.6 การไหลเวียนของความร้อน และกระแสไฟฟ้าเมื่อค่าสัมประสิทธิ์เพลเทียร์เป็นบวก .....	8
รูปที่ 2.7 เทอร์โมอิเล็กทริกโมดูล .....	9
รูปที่ 2.8 สัมประสิทธิ์ซีเบ็คตามอุณหภูมิของโลหะ สารกึ่งตัวนำ และสารกึ่งตัวนำที่มีช่องว่าง แถบพลังงานที่แคบ .....	11
รูปที่ 2.10 แบบจำลองวงจรการวัดสภาพต้านไฟฟ้าในเทอร์โมอิเล็กทริกที่ใช้อุปกรณ์ DC Potentiometer ร่วมกับอุปกรณ์ mechanical chopper .....	15
รูปที่ 2.11 กระแสและความต่างศักย์สำหรับการวัดสภาพต้านไฟฟ้าเทียบกับเวลา .....	15
รูปที่ 2.12 (ก) การวางตำแหน่งหัววัดแบบสี่ขั้วเรียงกันเป็นเส้นตรง (ข) การวางตำแหน่งเรียงกัน เป็นสี่เหลี่ยม .....	16
รูปที่ 2.14 แบบจำลองการวัดค่าสัมประสิทธิ์ซีเบ็คโดยการใช้ขั้วความร้อน ออกแบบโดย Cowles และ Dauncey .....	18
รูปที่ 2.15 แบบจำลองการวัดสภาพนำความร้อนด้วยวิธี Ioffe.....	19
รูปที่ 2.16 การวัดสภาพนำความร้อนด้วยเทคนิคเลเซอร์เฟลซ .....	20
รูปที่ 2.17 โครงสร้างผลึกของ $\text{NaCo}_2\text{O}_4$ (ครึ่งหนึ่งของ Na จะเรียงตัวแบบสลับ).....	21
รูปที่ 2.18 เปรียบเทียบสัมประสิทธิ์ความร้อนของอิเล็กตรอน, $\gamma$ กับ อัตราการเป็นแม่เหล็ก, $\chi$ ในสารต่างๆ.....	22
รูปที่ 2.19 เฟสไดอะแกรม (Phase diagram) ของ $\text{Na}_x\text{CoO}_2$ .....	23
รูปที่ 2.20 เปรียบเทียบค่า ZT ของสารเทอร์โมอิเล็กทริกชนิด n.....	27
รูปที่ 2.21 เปรียบเทียบค่า ZT ของสารเทอร์โมอิเล็กทริกชนิด p.....	27
รูปที่ 3.1 (ก) สารตั้งต้นผสมหลังเกิดกระบวนการเผาไหม้ (ข) โกร่งอะเกต .....	29
รูปที่ 3.2 (ก) เตาเผาชิ้นงาน (ข) เครื่องบดรางคู่กับ ball mill .....	29

รูปที่ 3.3 (ก) เครื่องอัดไฮดรอลิก (ข) แม่แบบสำหรับอัดชิ้นงาน .....	30
รูปที่ 3.4 (ก) หม้อบดทั้งสแตนคาร์ไบด์ (ข) เครื่องบด Planetary mill.....	30
รูปที่ 3.5 แผนภาพแสดงขั้นตอนการสังเคราะห์สาร $\text{NaCo}_2\text{O}_4$ ด้วยวิธีเกิดปฏิกิริยาที่สถานะ ของแข็ง .....	31
รูปที่ 3.6 แผนภาพแสดงขั้นตอนการสังเคราะห์สาร $\text{NaCo}_2\text{O}_4$ ด้วยวิธีโซลเจล.....	33
รูปที่ 3.7 เครื่อง TGA/DTA.....	34
รูปที่ 3.8 เครื่อง X-Ray Diffractometer.....	35
รูปที่ 3.9 กล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด (ผลิตโดยบริษัท JEOL รุ่น JSM-6340F) .....	36
รูปที่ 3.11 การวัดค่าการแพร่ความร้อนในเนื้อวัสดุ.....	38
รูปที่ 3.12 ความสัมพันธ์ระหว่าง $V$ และ $\omega$ .....	40
รูปที่ 3.13 การเตรียมตัวอย่างเพื่อวัดค่าความร้อนสัมพัทธ์ .....	41
รูปที่ 3.14 (ก) Carbon spray (ข) สารยึดติดตัวอย่างชนิดอะลูมินา และ (ค) Silicone grease .....	41
รูปที่ 3.15 (ก) ตัวอย่างมาตรฐาน Sapphire (ข) Glassy carbon.....	42
รูปที่ 3.16 การหาค่า $\theta_m$ .....	43
รูปที่ 3.17 การเตรียมตัวอย่างเพื่อวัดความร้อนจำเพาะอ้างอิง .....	44
รูปที่ 3.18 เครื่อง Laser flash TC-7000 .....	45
รูปที่ 3.19 เครื่องวัดสัมประสิทธิ์ซีเบ็ค ZEM-2 .....	46
รูปที่ 3.20 ไดอะแกรมการทำงานของเครื่องวัดสัมประสิทธิ์ซีเบ็ค ZEM-2 .....	47
รูปที่ 4.1 การเตรียมตัวอย่างเพื่อเข้าเครื่อง EDS .....	49
รูปที่ 4.2 กราฟ XRD ของสาร โซเดียมโคบอลเตดที่เผาเคลไชน์ที่อุณหภูมิ 800 850 และ 900 °C.....	50
รูปที่ 4.6 โครงสร้างจุลภาคของโซเดียมโคบอลเตดที่อัดด้วยความดัน 20 MPa เผาผนึกที่ อุณหภูมิ (ก) 870 (ข) 890 (ค) 910 (ง) 930 และ (จ) 950 °C.....	55
รูปที่ 4.9 สภาพนำความร้อนของสาร โซเดียมโคบอลเตดกับอุณหภูมิ สังเคราะห์ด้วยวิธีเกิด ปฏิกิริยาที่สถานะของแข็ง เผาผนึกที่อุณหภูมิต่างๆ.....	58
รูปที่ 4.10 ค่า $ZT$ ของสาร โซเดียมโคบอลเตดสังเคราะห์ด้วยวิธี เกิดปฏิกิริยาที่สถานะของแข็ง เผาผนึกที่อุณหภูมิต่างๆ .....	58
รูปที่ 4.11 กราฟเปรียบเทียบการกระจายตัวของอนุภาคเมื่อใช้วิธีการและเวลาบดแบบต่างๆ .....	59

รูปที่ 4.12 โครงสร้างจุลภาคของโซเดียมโคบอลเตดบดด้วย (ก) planetary mill 6 ชั่วโมง (ข) 12 ชั่วโมง (ค) 48 ชั่วโมง และ (ง) บดด้วยโกร่งอะเกต หลังเผาแคลไซน์ที่ อุณหภูมิ 850 °C .....	60
รูปที่ 4.13 โครงสร้างจุลภาคของโซเดียมโคบอลเตดที่บดด้วย (ก) planetary mill 6 ชั่วโมง (ข) 12 ชั่วโมง (ค) 48 ชั่วโมง และ (ง) บดด้วยโกร่งอะเกต ซึ่งอัดด้วยแรง 60 MPa เผาผนึกที่อุณหภูมิ 910 °C.....	61
รูปที่ 4.15 สัมประสิทธิ์ซีเบ็คของสารโซเดียมโคบอลเตดกับอุณหภูมิสังเคราะห์ด้วยวิธี เกิดปฏิกิริยาที่สถานะของแข็ง บดด้วยวิธีต่างๆ เผาผนึกที่อุณหภูมิ 910 °C.....	63
รูปที่ 4.17 ZT ของสารโซเดียมโคบอลเตดกับอุณหภูมิสังเคราะห์ด้วยวิธี เกิดปฏิกิริยาที่สถานะ ของแข็งโดยบดด้วยวิธีต่างๆ เผาผนึกที่อุณหภูมิ 910 °C .....	65
รูปที่ 4.18 (ก) สารตั้งต้นก่อนเกิดการเผาไหม้ด้วยตัวเอง (ข) หลังเกิดการเผาไหม้ด้วยตัวเอง .....	66
รูปที่ 4.19 กราฟ TG/DTA ของสารโซเดียมโคบอลเตดที่เตรียมโดยวิธีโซลเจล.....	68
รูปที่ 4.21 กราฟ XRD ของสารโซเดียมโคบอลเตดที่เผาแคลไซน์ที่อุณหภูมิ 500 600 700 800 850 และ 900 °C โดยคงที่อุณหภูมิไว้ 12 ชั่วโมง .....	70
รูปที่ 4.22 การกระจายตัวของอนุภาคหลังเผาแคลไซน์ที่อุณหภูมิต่างๆ .....	71
รูปที่ 4.23 โครงสร้างจุลภาคของสาร (ก) หลังเกิด self ignited (ข) หลังแคลไซน์ที่อุณหภูมิ 850 °C คงอุณหภูมิไว้ 2 ชม. และ (ค) หลังแคลไซน์ที่อุณหภูมิ 850 °C คงอุณหภูมิไว้ 12 ชม. ....	72
รูปที่ 4.24 โครงสร้างจุลภาคของโซเดียมโคบอลเตดที่เผาผนึกที่อุณหภูมิ (ก) 870 (ข) 890 (ค) 910 และ (ง) 930°C คงอุณหภูมิไว้ 2 ชั่วโมง .....	73
รูปที่ 4.25 ความหนาแน่นของชิ้นงานโซเดียมโคบอลเตดที่สังเคราะห์ด้วยวิธีโซลเจล อัดด้วยความดัน 60 MPa แล้วเผาผนึกที่อุณหภูมิ 870 890 910 และ 930 °C.....	73
รูปที่ 4.26 สภาพนำไฟฟ้าของสารโซเดียมโคบอลเตดกับอุณหภูมิที่เตรียมด้วยวิธีโซลเจล เผาผนึกที่อุณหภูมิต่างๆ คงอุณหภูมิไว้ 2 ชั่วโมง.....	75
รูปที่ 4.27 สภาพนำความร้อนของสารโซเดียมโคบอลเตดกับอุณหภูมิที่เตรียมด้วยวิธีโซลเจล เผาผนึกที่อุณหภูมิต่างๆ คงอุณหภูมิไว้ 2 ชั่วโมง.....	75
รูปที่ 4.28 สัมประสิทธิ์ซีเบ็คของสารโซเดียมโคบอลเตดกับอุณหภูมิที่เตรียมด้วยวิธีโซลเจล เผาผนึกที่อุณหภูมิต่างๆ คงอุณหภูมิไว้ 2 ชั่วโมง.....	76
รูปที่ 4.29 ZT ของสารโซเดียมโคบอลเตดกับอุณหภูมิที่เตรียมด้วยวิธีโซลเจล เผาผนึกที่อุณหภูมิ ต่างๆ คงอุณหภูมิไว้ 2 ชั่วโมง.....	76

รูปที่ 4.30 การกระจายตัวของอนุภาคหลังเผาแคลไซต์ที่อุณหภูมิต่างๆ .....	78
รูปที่ 4.32 ความหนาแน่นของชิ้นงานสังเคราะห์ด้วยวิธีโซลเจล อัดด้วยความดัน 60 MPa เผาผนึกด้วยอุณหภูมิต่างๆ .....	79
รูปที่ 4.33 สภาพนำไฟฟ้าของสารโซเดียมโคบอลเตดกับอุณหภูมิที่เตรียมด้วยวิธีโซลเจล เผาผนึกที่อุณหภูมิต่างๆ คงอุณหภูมิไว้ 2 ชั่วโมง .....	81
รูปที่ 4.34 สภาพนำความร้อนของสารโซเดียมโคบอลเตดกับอุณหภูมิที่เตรียมด้วยวิธีโซลเจล เผาผนึกที่อุณหภูมิต่างๆ คงอุณหภูมิไว้ 2 ชั่วโมง .....	82
รูปที่ 4.35 สัมประสิทธิ์ซีบีคของสารโซเดียมโคบอลเตดกับอุณหภูมิที่เตรียมด้วยวิธีโซลเจล เผาผนึกที่อุณหภูมิต่างๆ คงอุณหภูมิไว้ 2 ชั่วโมง .....	82
รูปที่ 4.36 ZT ของสารโซเดียมโคบอลเตดกับอุณหภูมิที่เตรียมด้วยวิธีโซลเจล เผาผนึกที่ อุณหภูมิต่างๆ คงอุณหภูมิไว้ 2 ชั่วโมง .....	83

# บทที่ 1

## บทนำ

### 1.1 ความเป็นมาและความสำคัญของปัญหา

อุปกรณ์เทอร์โมอิเล็กทริกหรืออุปกรณ์ผันไฟฟ้าจากความร้อน ได้รับความสนใจเนื่องจากในสภาวะปัจจุบันมีความต้องการใช้พลังงานในปริมาณเพิ่มขึ้นทุกขณะ จนอาจส่งผลต่อปัญหาขาดแคลนพลังงานและปัญหามลพิษตกค้างกระทบต่อสิ่งแวดล้อม การใช้พลังงานสะอาดและใช้อย่างคุ้มค่าก็เป็นอีกวิธีหนึ่งที่จะช่วยลดวิกฤตการณ์ด้านพลังงานและปัญหาสิ่งแวดล้อมลงได้ อุปกรณ์เทอร์โมอิเล็กทริกจึงเป็นอีกทางเลือกหนึ่งในการนำพลังงานความร้อนมาใช้อย่างคุ้มค่าและไม่เป็นพิษต่อสิ่งแวดล้อม ดังเช่นการนำไปใช้ในการผลิตไฟฟ้าจากความร้อนเหลือทิ้งในโรงงานอุตสาหกรรม และโรงงานไฟฟ้า [3] หากแบ่งวัสดุที่ประกอบเป็นอุปกรณ์เทอร์โมอิเล็กทริกตามอุณหภูมิใช้งาน จะสามารถแบ่งได้เป็นวัสดุเทอร์โมอิเล็กทริกที่ใช้ในอุณหภูมิสูงและสำหรับใช้งานในอุณหภูมิต่ำ วัสดุเทอร์โมอิเล็กทริกที่เป็นโลหะผสมหรืออัลลอยด์เช่น  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  เหมาะกับการใช้งานในอุณหภูมิต่ำถึง  $200\text{ }^\circ\text{C}$  เนื่องจากอัลลอยด์ชนิดนี้มีประสิทธิภาพต่ำเมื่อใช้งานที่อุณหภูมิสูง [4] วัสดุเทอร์โมอิเล็กทริกอีกชนิดหนึ่งคือวัสดุเทอร์โมอิเล็กทริกประเภทออกไซด์เซรามิกที่สามารถใช้งานได้ที่อุณหภูมิสูงด้วยประสิทธิภาพที่ใกล้เคียงกับพวกโลหะอัลลอยด์ เช่น แคลเซียมโคบอลเตต และ โซเดียมโคบอลเตต ประกอบกับกระบวนการผลิตวัสดุเทอร์โมอิเล็กทริกออกไซด์ ไม่ยุ่งยากซับซ้อน ราคาต้นทุนในการผลิตต่ำ และไม่ก่อให้เกิดมลพิษ [5] จึงมีงานวิจัยที่เกี่ยวข้องกับการพัฒนาประสิทธิภาพของวัสดุเทอร์โมอิเล็กทริกจำนวนมากขึ้นอย่างกว้างขวาง

โดยทั่วไปวัสดุเทอร์โมอิเล็กทริกควรมีสมบัติที่เสถียรที่อุณหภูมิใช้งาน และจะต้องมีประสิทธิภาพที่ดีควบคู่กันไปด้วย [6] โซเดียมโคบอลเตตเป็นวัสดุเทอร์โมอิเล็กทริกประเภทออกไซด์ชนิดหนึ่งที่มีค่าสภาพนำไฟฟ้าที่ดีและมีสภาพนำความร้อนต่ำอันเป็นสมบัติที่สำคัญนำไปสู่ประสิทธิภาพทางเทอร์โมอิเล็กทริกที่ดี และแม้ว่าจะมีงานวิจัยพบว่าในวัสดุชนิดเดียวกันวัสดุเทอร์โมอิเล็กทริกชนิดผลึกเดี่ยวมีประสิทธิภาพทางเทอร์โมอิเล็กทริกที่สูงกว่าวัสดุเทอร์โมอิเล็กทริกชนิดพหุผลึก แต่การผลิตวัสดุเทอร์โมอิเล็กทริกชนิดผลึกเดียวนั้นมีต้นทุนสูงและมีความซับซ้อนกว่าวัสดุเทอร์โมอิเล็กทริกชนิดพหุผลึกอยู่มาก [7] วัสดุเทอร์โมอิเล็กทริกชนิดพหุผลึกจึงได้รับความสนใจในการพัฒนาปรับปรุงประสิทธิภาพมากขึ้น โดยปัจจัยดังนี้คือ การเตรียมสารตั้งต้น กระบวนการผลิต อุณหภูมิเผาแคลไซน์ อุณหภูมิเผาผนึก และการใช้สารตัวเติม [8] จากงานวิจัยที่ผ่านมาพบว่า  $\text{Na}_x\text{Co}_2\text{O}_4$  ที่เตรียมในรูปแบบผงจากส่วนผสมระหว่าง  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  กับ  $\text{Co}_3\text{O}_4$  อัคขึ้นรูปด้วยความดันแล้วเผาผนึกให้เกิดปฏิกิริยาที่สถานะของแข็งหรือแบบ Solid-state reaction (SSR) นั้น



ให้อนุภาคที่ละเอียดสม่ำเสมอได้ นอกจากนี้วิธีการเตรียมโดยใช้กระบวนการทางเคมีแบบโซลเจลเช่น citric acid complex (CAC) หรือ polymerized complex (PC) ก็เป็นวิธีหนึ่งที่ทำให้สารตั้งต้นผสมเข้าเป็นเนื้อเดียวกันและทำให้ผงอนุภาคมีความละเอียดสม่ำเสมอ ทำให้เวลาการผลิตสั้นและลดอุณหภูมิเผาแคลไซน์ลง [4] อีกทั้งหลังกระบวนการเผาผิวยังพบว่าสามารถลดเฟสเจือปนอื่นๆ ได้ [5]

จากการศึกษาสืบค้นข้อมูลงานวิจัยพบว่ากระบวนการเตรียมสารตั้งต้นเพื่อผลิตวัสดุเทอร์โมอิเล็กทริกนั้นมีความสำคัญและละเอียดอ่อนเป็นอย่างมาก และจากงานวิจัยดังที่กล่าวมาข้างต้นวิธีการสังเคราะห์ ขนาดของอนุภาค อุณหภูมิเผาแคลไซน์ และอุณหภูมิเผาผิวก่อผลต่อสมบัติของวัสดุเทอร์โมอิเล็กทริกเป็นอย่างมาก แต่งานวิจัยส่วนใหญ่ไม่ได้มีการศึกษาผลของขนาดอนุภาคและอุณหภูมิการเผาผิวก่อนที่ผสมมากนัก จึงยังคงมีความจำเป็นที่จะต้องทำการศึกษาต่อไป งานวิจัยนี้จึงมุ่งทำการศึกษาอิทธิพลของวิธีการสังเคราะห์ อุณหภูมิเผาแคลไซน์และอุณหภูมิในการเผาผิวก่อนที่มัดเฟสและสมบัติเทอร์โมอิเล็กทริกของวัสดุเซรามิกโซเดียมโคบอลเตต เพื่อเป็นแนวทางในการผลิตและพัฒนาอุปกรณ์เทอร์โมอิเล็กทริกต่อไปในอนาคต

## 1.2 วัตถุประสงค์ของการวิจัย

เพื่อศึกษาอิทธิพลของวิธีการสังเคราะห์ของเซรามิกโซเดียมโคบอลเตต กระบวนการสังเคราะห์ด้วยวิธีการเตรียมผงแบบดั้งเดิม และการเตรียมด้วยวิธีการโซลเจล ต่อสมบัติทางเทอร์โมอิเล็กทริกของเซรามิกโซเดียมโคบอลเตต

## 1.3 ขอบเขตของการวิจัย

1. ศึกษาผลของอุณหภูมิเผาแคลไซน์ของโซเดียมโคบอลเตตต่อเฟสของชิ้นงานหลังเผา
2. ศึกษาผลอุณหภูมิที่เหมาะสมในการเผาผิวก่อนของชิ้นงานเซรามิกโซเดียมโคบอลเตต
3. ศึกษาผลของวิธีการสังเคราะห์ระหว่างวิธีการเตรียมผงแบบดั้งเดิมกับการเตรียมผงด้วยวิธีการโซลเจล
4. ศึกษาสมบัติทางเทอร์โมอิเล็กทริกของชิ้นงานที่เตรียมได้

## 1.4 ประโยชน์ที่คาดว่าจะได้รับ

ได้วัสดุเซรามิกโซเดียมโคบอลเตตที่มีสมบัติเทอร์โมอิเล็กทริกสำหรับใช้ในการผลิตกระแสไฟฟ้าจากพลังงานความร้อน

## บทที่ 2

### ปริทัศน์วรรณกรรม

การใช้ประโยชน์จากอุปกรณ์เทอร์โมอิเล็กทริกในปัจจุบันได้รับความนิยมเพิ่มมากขึ้น เนื่องจากปรากฏการณ์ปัญหาผลกระทบต่อสิ่งแวดล้อมจากการใช้พลังงาน อุปกรณ์เทอร์โมอิเล็กทริกจึงเป็นทางเลือกหนึ่งในการใช้พลังงานอย่างคุ้มค่าอีกทั้งยังเป็นพลังงานสะอาดอีกด้วย [9] นอกจากนี้มีการใช้วัสดุเซรามิกเทอร์โมอิเล็กทริกในการผลิตไฟฟ้าจากพลังงานความร้อนกับพื้นที่ชนบทอันห่างไกลในต่างชาติ และใช้ผลิตไฟฟ้าจากพลังงานความร้อนเหลือทิ้งในอุตสาหกรรมอย่างแพร่หลาย แม้จะเป็นที่ทราบกันดีในขณะนี้ว่าวัสดุเทอร์โมอิเล็กทริกที่ใช้งานได้ดีที่สุดคือสารเทอร์โมอิเล็กทริกประเภทโลหะผสมหรืออัลลอยด์เช่น บิสมัทเทลลูไรด์ (bismuth telluride) แต่ไม่สามารถใช้งานในอุณหภูมิสูงได้ เนื่องจากความไม่เสถียร สารเทอร์โมอิเล็กทริกประเภทออกไซด์จึงได้รับความสนใจพัฒนาเพื่อเลือกใช้งานในอุณหภูมิสูง [7] จากที่มีการรายงานว่าสารโซเดียมโคบอลต์ทมิสมบัตเทอร์โมอิเล็กทริกที่ดี และมีงานวิจัยที่ได้ศึกษาพัฒนาสมบัติทางไฟฟ้าของสารนี้อย่างแพร่หลาย [10] Kurosaki และคณะ [9] ได้ศึกษาสารพหุผลึกของ  $\text{NaCo}_2\text{O}_4$  โดยใช้การเตรียมจากผง  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  และ  $\text{Co}_3\text{O}_4$  นำมาบดและเผาแคลไซน์ ใช้แรงอัดด้วยเครื่อง hot press ที่ความดัน 8 MPa ที่อุณหภูมิ 700 °C เป็นเวลา 2 ชั่วโมง เผาผนึกที่อุณหภูมิ 900 °C เป็นเวลา 10 ชั่วโมงและนำไปทดสอบสมบัติทางเทอร์โมอิเล็กทริกพบว่าได้ค่า  $ZT = 0.018$  ที่อุณหภูมิ 450 °C

Wang และคณะ [4] ได้ศึกษาเกี่ยวกับความหนาแน่นของ  $\text{Na}_x\text{Co}_2\text{O}_4$  โดยการเตรียมด้วยวิธีการโซลเจล โดยเตรียมจาก  $\text{NaNO}_3$ ,  $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$  และ Citric acid และใช้วิธีทำให้อนุภาคแตกตัวออกจากกันโดยการให้แรงดัน หรือ shatter process พบว่าขนาดอนุภาคของสารที่ได้เฉลี่ยอยู่ที่ประมาณ 2  $\mu\text{m}$  และมีการกระจายตัวของขนาดอนุภาคที่แคบทำให้ชิ้นงานมีการจัดเรียงตัวได้ดีขึ้น ทำให้ชิ้นงานมีความหนาแน่นสูงขึ้น ซึ่งมีแนวโน้มให้สมบัติทางเทอร์โมอิเล็กทริกดีขึ้น

Ito และคณะ [5] ได้ศึกษาการสังเคราะห์  $\text{Na}_x\text{Co}_2\text{O}_4$  โดยใช้วิธีการเตรียมผงตั้งต้นที่แตกต่างกัน 3 วิธีคือ Solid-state reaction (SSR) จากผง  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  กับ  $\text{Co}_3\text{O}_4$  นำมาเผาแคลไซน์ที่อุณหภูมิ 880 °C แล้วจึงเผาผนึกที่อุณหภูมิ 920 °C กับ การเตรียมด้วยวิธี Polymerized complex (PC) โดยใช้  $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{NaNO}_3$  และ Citric acid เป็นสารตั้งต้น นำมาเผาแคลไซน์ที่อุณหภูมิ 800 °C แล้วเผาผนึกที่อุณหภูมิ 880 °C และการเตรียมด้วยวิธี Citric acid complex (CAC) โดยใช้  $(\text{CH}_3\text{COO})_2\text{Co} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{CH}_3\text{COONa}$  และ Citric acid เป็นสารตั้งต้นจากนั้นจึงนำมาเผาแคลไซน์และเผาผนึกที่อุณหภูมิเดียวกันกับวิธี PC พบว่าค่าสัมประสิทธิ์ซีบีคสูงขึ้น เมื่อขนาดอนุภาคตั้งต้นมี

ขนาดเล็กกลง และค่าสัมประสิทธิ์ซีเบ็คของวิธี PC มีค่าสูงสุด รองลงมาคือวิธี CAC และ SSR ตามลำดับ

การศึกษาผลของวิธีการสังเคราะห์กับสมบัติทางเทอร์โมอิเล็กทริกของโซเดียมโคบอลเตด โดยการศึกษาขนาดอนุภาคเปรียบเทียบระหว่างการสังเคราะห์ผสมผงแบบดั้งเดิมกับการสังเคราะห์ด้วยวิธีโซลเจล และทำการศึกษาอิทธิพลของสภาวะการเผาที่ต่อโครงสร้างจุลภาคและสมบัติทางเทอร์โมอิเล็กทริกของชิ้นงานหลังเผา จึงเป็นส่วนหนึ่งในการพัฒนาประสิทธิภาพทางเทอร์โมอิเล็กทริกให้เหมาะสมกับการผลิตไฟฟ้าจากพลังงานความร้อนที่อุณหภูมิสูงได้

## 2.1 ปรากฏการณ์เทอร์โมอิเล็กทริก (Thermoelectric phenomena)

ปรากฏการณ์เทอร์โมอิเล็กทริกค้นพบเป็นครั้งแรกในปี ค.ศ. 1821 โดยโทมัส โจแฮนน์ ซีเบ็ค (Thomas Johann Seebeck) นักฟิสิกส์ชาวเยอรมัน ได้ค้นพบว่าเมื่อมีความแตกต่างของอุณหภูมิระหว่างรอยต่อของวัสดุ 2 ชนิด จะเกิดกระแสไฟฟ้าไหลในวงจรปิด ซึ่งปรากฏการณ์นี้ต่อมาเรียกว่า ปรากฏการณ์ซีเบ็ค (Seebeck effect) หลักการนี้มีการนำไปใช้เป็นเครื่องมือวัดอุณหภูมิที่รู้จักกันดีคือเทอร์โมคัปเปิล (thermocouple) [9] ต่อมาในปี ค.ศ. 1834 ชิน ชาร์เลส อะธานเนส เพลเทียร์ (Jean Charle Athanase Peltier) นักฟิสิกส์ชาวฝรั่งเศส ได้ค้นพบว่า เมื่อมีกระแสไฟฟ้าไหลผ่านตัวนำสองชนิด ความร้อนจะเพิ่มขึ้นหรือลดลงขึ้นอยู่กับทิศทางการไหลของกระแสไฟฟ้า ซึ่งปรากฏการณ์นี้ถูกเรียกว่า ปรากฏการณ์เพลเทียร์ (Peltier effect) จากการค้นพบปรากฏการณ์ทั้งสอง ได้ถูกนำมาพัฒนาจนกระทั่งได้ชิ้นส่วนอุปกรณ์อิเล็กทรอนิกส์ที่ประกอบด้วยตัวนำสองชนิดที่ต่อกันแบบอนุกรมทางไฟฟ้า และขนานกันทางความร้อน อุปกรณ์ชนิดนี้ถูกเรียกต่อมาว่า เทอร์โมอิเล็กทริก [11]



รูปที่ 2.1 Thomas Johann Seebeck Undated engraving, Deutsches Museum, Munich [1]

ปรากฏการณ์เทอร์โมอิเล็กทริกมีปรากฏการณ์ที่เกี่ยวข้อง 3 ปรากฏการณ์คือ ปรากฏการณ์ซีเบ็ค (Seebeck effect) ปรากฏการณ์เพลเทียร์ (Peltier effect) และปรากฏการณ์ทอมสัน (Thomson effect) โดยเรียกวัดคู่ที่มีสมบัติเหล่านี้ว่า วัสดุเทอร์โมอิเล็กทริก

### 2.1.1 ปรากฏการณ์ซีเบ็ค (Seebeck Effect)

เมื่อมีวัสดุ 2 ชนิดคือ A และ B ต่อกันโดยที่จุดต่อทั้งสองมีอุณหภูมิ  $T_1$  และ  $T_2$  ตามลำดับดังรูปที่ 2.2(ก) ถ้ากำหนดให้มีความแตกต่างอุณหภูมิเกิดขึ้นโดย  $T_2$  มีอุณหภูมิสูงกว่า  $T_1$  แล้ว จะมีตัวพาหะหรือ carrier เคลื่อนที่พาความร้อนจากฝั่งที่ร้อนมายังอีกฝั่งที่เย็นกว่า และถ้าสมมติให้ A และ B เป็นโลหะตัวนำแล้ว A และ B จะมีอิเล็กตรอนเป็นตัวพาหะ ดังนั้นอิเล็กตรอนจะเคลื่อนที่มาสะสมกันที่ฝั่งเย็น สถานการณ์เช่นนี้จะเกิดขึ้นจนกระทั่งเกิดสนามไฟฟ้าขึ้นระหว่างไอออนบวกที่ด้านร้อน ทำให้ฝั่งเย็นมีอิเล็กตรอนมากกว่าฝั่งร้อน จึงเกิดความต่างศักย์ขึ้นระหว่างปลายด้านร้อนและปลายด้านเย็น ความต่างศักย์ที่เกิดขึ้นในวงจรปิดเมื่อไม่มีกระแสไฟฟ้าไหลเรียกว่าความต่างศักย์ซีเบ็ค (Seebeck voltage) สามารถเขียนความสัมพันธ์ได้ว่า

$$S_{ab} = -\frac{\Delta V}{\Delta T}$$

สมการที่ 2.1

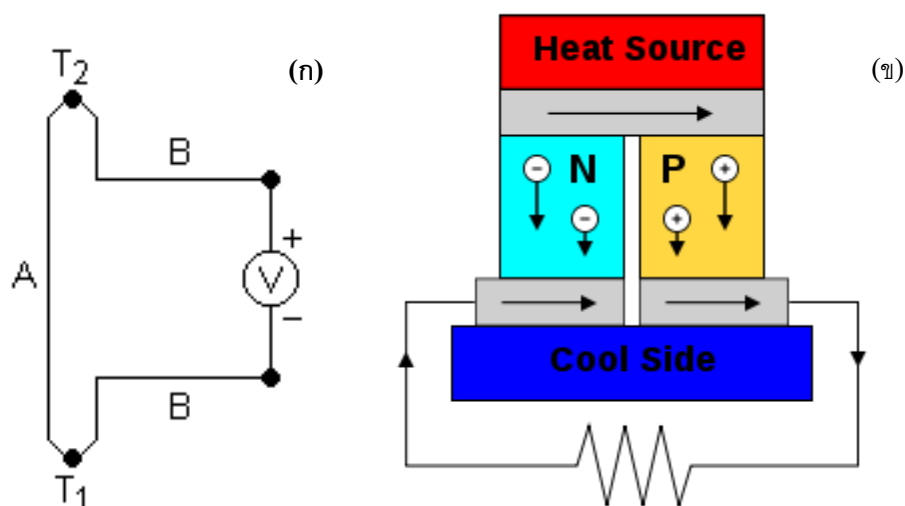
ค่า  $S_{ab}$  คือสัมประสิทธิ์ซีเบ็ค (seebeck coefficient) ของรอยต่อระหว่างวัสดุ A และ B ซึ่งมีค่าเท่ากับความแตกต่างของสัมประสิทธิ์ซีเบ็คสมบูรณ์ (Absolute seebeck coefficient,  $S$ ) ของวัสดุทั้งสองดังสมการที่ 2.2

$$S_{ab} = S_a - S_b$$

สมการที่ 2.2

อันเป็นสมการศักย์ไฟฟ้าด้านเย็นเทียบกับด้านร้อน ค่าสัมประสิทธิ์ซีเบ็คเป็นได้ทั้งบวกและลบ ขึ้นอยู่กับวัสดุนั้นมีพาหะส่วนใหญ่ของวัสดุนั้น กล่าวคือถ้าอิเล็กตรอนเคลื่อนที่จากปลายด้านร้อนไปยังปลายด้านเย็น ด้านเย็นจะมีศักย์ไฟฟ้าเป็นลบเมื่อเทียบกับด้านร้อน ทำให้ได้ค่าสัมประสิทธิ์ซีเบ็คเป็นลบ เรียกสารกึ่งตัวนำที่มีพาหะส่วนใหญ่เป็นอิเล็กตรอนว่า สารกึ่งตัวนำชนิดเอ็น (n-type) และหากมีโฮลเป็นพาหะส่วนใหญ่ โดยโฮลจะเคลื่อนที่จากปลายด้านร้อนไปยังปลายด้านเย็นทำให้ด้านเย็นมีศักย์ไฟฟ้าเป็นบวก เมื่อเทียบกับด้านร้อนสัมประสิทธิ์ซีเบ็คจึงมีค่าเป็นบวก เรียกสารกึ่งตัวนำประเภทนี้ว่า สารกึ่งตัวนำชนิดพี (p-type) จากปรากฏการณ์ซีเบ็คนี้สามารถนำมาใช้ประโยชน์ในการผลิตไฟฟ้าจากความร้อน (Thermoelectric generator) [2] ได้โดยนำวัสดุสองชนิดที่ขึ้นหนึ่งมีค่าสัมประสิทธิ์ซีเบ็คเป็นบวก และอีกชนิดที่มีค่าเป็นลบต่างกันมากๆ นำมาวางข้างๆ กันแต่

ไม่ติดกัน โดยติดตัวนำไฟฟ้า และให้ขั้วหนึ่งของทั้งสองฝั่งอยู่ในอุณหภูมิสูง และอีกขั้วอยู่ในอุณหภูมิต่ำกว่าดังอธิบายได้ตามรูปที่ 2.2(ข) เมื่อให้ความร้อนกับด้านบน และความเย็นกับด้านล่าง สารกึ่งตัวนำชนิดเอ็นจะปล่อยอิเล็กตรอนให้วิ่งลงมา ส่วนสารกึ่งตัวนำชนิดพีจะปล่อยโฮลวิ่งลง เมื่อมีตัวนำไฟฟ้าเป็นตัวกลางจะเกิดวงจรไฟฟ้าขึ้น



รูปที่ 2.2 (ก) ปรากฏการณ์ซีเบ็คในโลหะตัวนำที่ต่างกันสองชนิด

(ข) การผลิตไฟฟ้าจากความร้อน [2]

### 2.1.2 ปรากฏการณ์เพลเทียร์ (Peltier effect)

ในปี ค.ศ. 1834 ยีน ชาร์ลส อะธานส เพลเทียร์ (Jean Charles Athanase Peltier) นักฟิสิกส์ชาวฝรั่งเศส พบว่าเมื่อมีกระแสไฟฟ้าไหลจะมีความร้อนเกิดขึ้นที่รอยต่อของตัวนำ ความร้อนจะเพิ่มขึ้นหรือลดลงขึ้นอยู่กับทิศทางไหลของกระแสไฟฟ้า



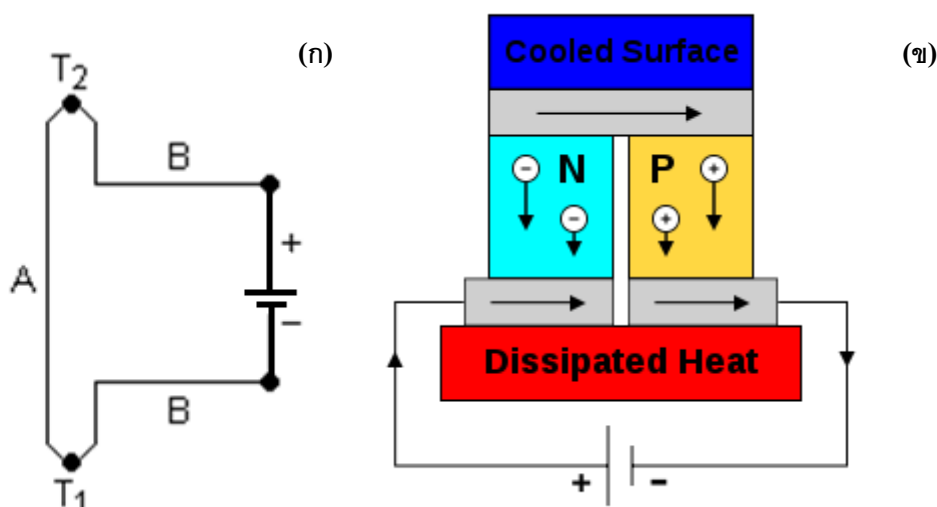
รูปที่ 2.3 Jean Charles Athanase Peltier [1]

ปรากฏการณ์เพลเทียร์เป็นการผันกลับของความร้อนเนื่องจากการที่มีกระแสไหลผ่านที่บริเวณรอยต่อระหว่างตัวนำที่ต่างกันสองชนิดดังแสดงในรูปที่ 2.4(ก) [12] กล่าวคือเมื่อมีกระแสไฟฟ้าไหลในวงจร สารกึ่งตัวนำชนิดอื่น อิเล็กตรอนจะเคลื่อนที่จากศักย์ไฟฟ้าต่ำหรือขั้วลบไปยังศักย์ไฟฟ้าสูงหรือขั้วบวก โดยในขณะที่อิเล็กตรอนเคลื่อนที่จะนำเอาความร้อนไปด้วยส่งผลให้บริเวณศักย์ไฟฟ้าสูงมีอุณหภูมิสูงกว่าด้านศักย์ไฟฟ้าต่ำ เช่นเดียวกันในสารกึ่งตัวนำชนิดพี โสลจะเคลื่อนที่จากศักย์ไฟฟ้าสูงไปยังศักย์ไฟฟ้าต่ำและนำความร้อนไปด้วย ส่งผลให้บริเวณที่มีศักย์ไฟฟ้าต่ำมีอุณหภูมิสูงกว่าด้านศักย์ไฟฟ้าสูง ซึ่งปรากฏการณ์นี้จะเกิดขึ้นเสมอภายใต้รอยต่อของสารที่ต่างชนิดกัน หรือ ภายในสารตัวนำที่ไม่มีความสม่ำเสมอ (Non-homogeneous) ในที่นี้ อัตราของการดูดซับความร้อนแบบกลับได้ (Rate of reversible heat absorption,  $Q$ ) จะส่งมาพร้อมกับการผ่านกระแสไฟฟ้า ( $I$ ) ผ่านรอยต่อดังสมการ

$$Q = \pi_{ab}I$$

สมการที่ 2.3

โดยที่  $\pi_{ab}$  คือสัมประสิทธิ์เพลเทียร์ของรอยต่อ



รูปที่ 2.4 (ก) ปรากฏการณ์เพลเทียร์ในโลหะตัวนำที่ต่างกันสองชนิด (ข) วงจรเพลเทียร์

สัมประสิทธิ์เพลเทียร์ของรอยต่อ,  $\pi_{ab}$  สามารถหาได้จาก

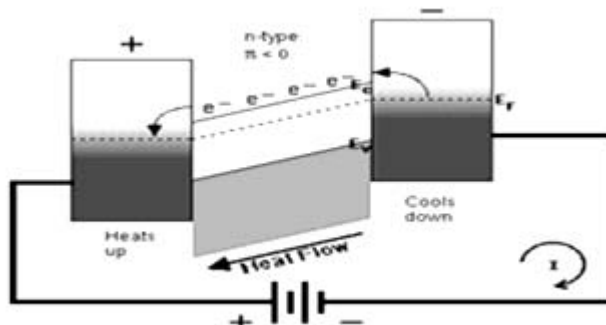
$$\pi_{ab} = \pi_a - \pi_b$$

สมการที่ 2.4

โดย  $\pi = \alpha T$ ,  $\alpha$  = สัมประสิทธิ์ซีเบ็คของรอยต่อ

เมื่อ  $\pi < 0$ ; ค่าสัมประสิทธิ์เพลเทียร์เป็นลบ

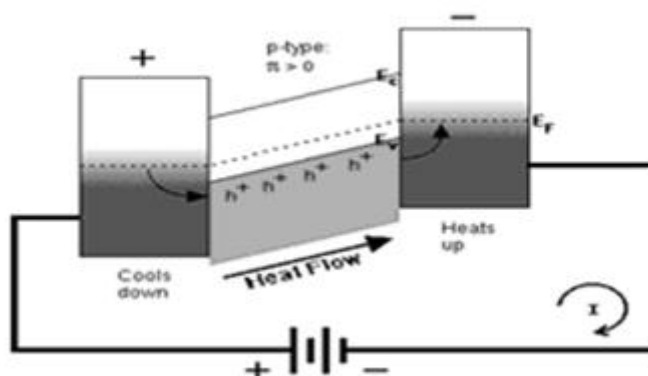
อิเล็กตรอนของอะตอมพลังงานสูงเคลื่อนที่ย้ายจากขั้วมาซ้าย การไหลเวียนของความร้อนและกระแสไฟฟ้ามีทิศทางตรงกันข้าม ดังแสดงในรูปที่ 2.5



รูปที่ 2.5 การไหลเวียนของความร้อน และกระแสไฟฟ้าเมื่อค่าสัมประสิทธิ์เพลเทียร์เป็นลบ [2]

เมื่อ  $\pi > 0$  ; ค่าสัมประสิทธิ์เพลเทียร์เป็นบวก

หลุมพลังงานสูงเคลื่อนที่ย้ายจากซ้ายมาขวา การไหลเวียนของความร้อนและกระแสไฟฟ้ามีทิศทางเดียวกัน ดังแสดงในรูปที่ 2.6



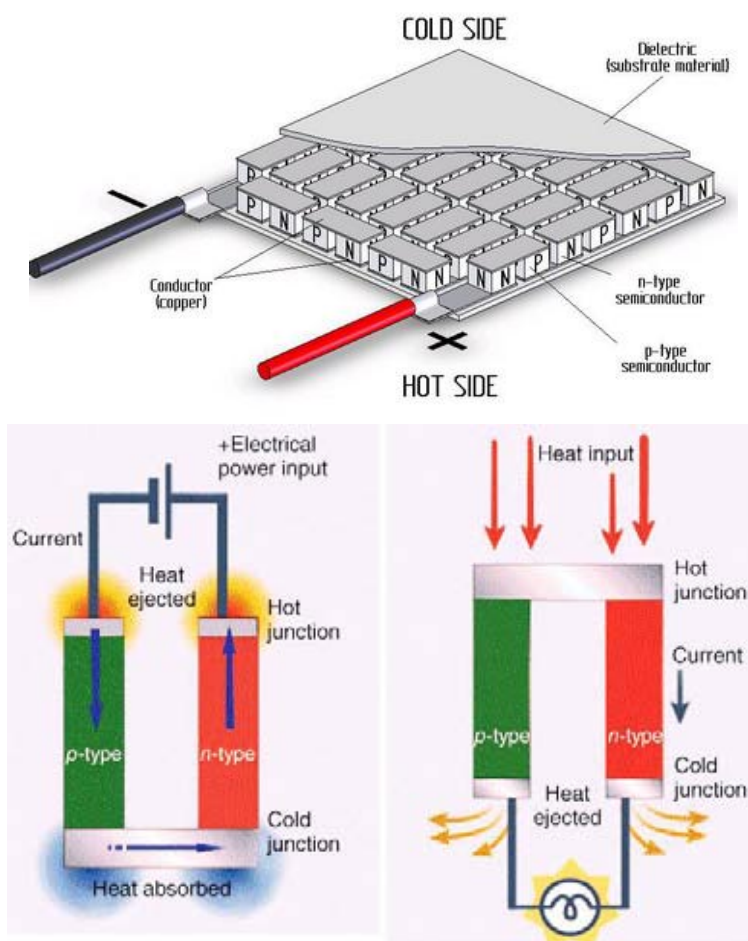
รูปที่ 2.6 การไหลเวียนของความร้อน และกระแสไฟฟ้าเมื่อค่าสัมประสิทธิ์เพลเทียร์เป็นบวก [2]

ปรากฏการณ์เพลเทียร์ที่มีการประยุกต์ใช้งานอย่างแพร่หลายในปัจจุบันเช่น อุปกรณ์ทำความเย็นในชิปคอมพิวเตอร์และอุปกรณ์อุ่นเครื่องดื่มบนโต๊ะทำงาน เป็นต้น

### 2.1.3 เทอร์โมอิเล็กทริกโมดูล (Thermoelectric module)

เมื่อป้อนความร้อนทางด้านร้อนของเทอร์โมอิเล็กทริกและควบคุมอุณหภูมิด้านเย็นของเทอร์โมอิเล็กทริกให้มีค่าต่ำกว่า หรือเกิดความแตกต่างของอุณหภูมิ จะเกิดการเปลี่ยนพลังงานความร้อนให้เป็นพลังงานไฟฟ้าขึ้น เมื่อนำไหลทิศทางไฟฟ้ามาต่อกับเทอร์โมอิเล็กทริก จะเกิดกระแสไฟฟ้าไหลจากสารกึ่งตัวนำชนิด p-type ไปยังสารกึ่งตัวนำชนิด n-type ลักษณะการเชื่อมต่อ

ของสารกึ่งตัวนำชนิด n-type และ p-type จะต่อเป็นคู่ๆ ได้ทั้งแบบอนุกรมและขนาน เพื่อให้ได้พลังงานไฟฟ้าเหมาะสมกับความต้องการ นอกจากการผลิตไฟฟ้าแล้วเทอร์โมอิเล็กทริกโมดูลยังสามารถทำให้เกิดความแตกต่างของอุณหภูมิระหว่างแต่ละด้านได้ โดยการป้อนไฟฟ้าเข้าไปในโมดูลดังรูปที่ 2.7



รูปที่ 2.7 เทอร์โมอิเล็กทริกโมดูล [12]

2.2 ประสิทธิภาพของวัสดุเทอร์โมอิเล็กทริก (Thermoelectric Efficiency)

วัสดุเทอร์โมอิเล็กทริกในปัจจุบันมีการนำไปใช้อย่างแพร่หลาย โดยทั่วไปแล้ว ประสิทธิภาพของสารเทอร์โมอิเล็กทริกจะวัดด้วยค่าคุณลักษณะ (Figure of merit,  $Z$ ) ตามสมการที่ 2.5

$$Z = \frac{S^2}{\rho\kappa}$$

สมการที่ 2.5



เมื่อ  $S, \rho, \kappa$  และ  $T$  คือ สัมประสิทธิ์ซีเบ็ค สภาพต้านทานไฟฟ้า สภาพนำความร้อน และอุณหภูมิสัมบูรณ์เป็นเคลวิน ตามลำดับ [8] และเนื่องจากค่า  $Z$  มีการเปลี่ยนตามอุณหภูมิ ดังนั้นจึงนิยมใช้ค่าคุณลักษณะไร้มิติ (Dimensionless figure of merit) หรือค่า  $ZT$  โดยนิยามว่า

$$ZT = \frac{S^2 T}{\rho \kappa}$$

สมการที่ 2.6

ฉะนั้นวัสดุเทอร์โมอิเล็กทริกที่มีประสิทธิภาพสูง จะต้องสมบัติทั้ง 3 ประการดังนี้ [13]

### 2.2.1 มีสัมประสิทธิ์ซีเบ็คสูง

เพื่อให้เกิดความแตกต่างของอุณหภูมิภายในสารและมีค่าความต่างศักย์ไฟฟ้าสูง พลังงานความร้อนจะต้องถูกขนย้ายโดยประจุไฟฟ้าในปริมาณมากๆ เป็นค่าความต่างศักย์ไฟฟ้าหารด้วยความแตกต่างของอุณหภูมิ ดังค่าสัมประสิทธิ์ซีเบ็คนั้นเป็นสมบัติเฉพาะของแต่ละวัสดุซึ่งขึ้นอยู่กับโครงสร้างผลึกของสารและโครงสร้างอิเล็กทรอนิกส์ของสารนั้น [14-16] ทำให้ในโลหะและสารกึ่งตัวนำมีสัมประสิทธิ์ซีเบ็คต่างกัน

#### 2.2.1.1 โลหะ (Metal)

เนื่องจากโลหะไม่มีช่องว่างพลังงาน (energy gap,  $E_g$ ) ทำให้สัมประสิทธิ์ซีเบ็คลดลงเมื่ออุณหภูมิลดลง มีความสัมพันธ์ดังสมการ

$$S \approx \left( \frac{k_B^2 T}{e E_F} \right)$$

สมการที่ 2.7

เมื่อ  $e$  คือ ประจุของพาหะ,  $E_F$  คือ ระดับพลังงานเฟอร์มิและ  $k_B$  คือ ค่าคงที่โบลทซ์มานน์ ค่า  $S$  ของโลหะมีค่าน้อยกว่า  $87 \mu\text{V/K}$  ซึ่งถือว่ามีค่าที่น้อยมาก และถึงแม้ว่าสารพวกโลหะจะมีค่าการนำไฟฟ้าที่สูง แต่ก็มีสภาพนำความร้อนที่สูงด้วย ส่งผลให้ค่า  $ZT$  ที่ต่ำไม่เหมาะในการใช้งานทางด้านเทอร์โมอิเล็กทริก

#### 2.2.1.2 สารกึ่งตัวนำ (Semiconductor)

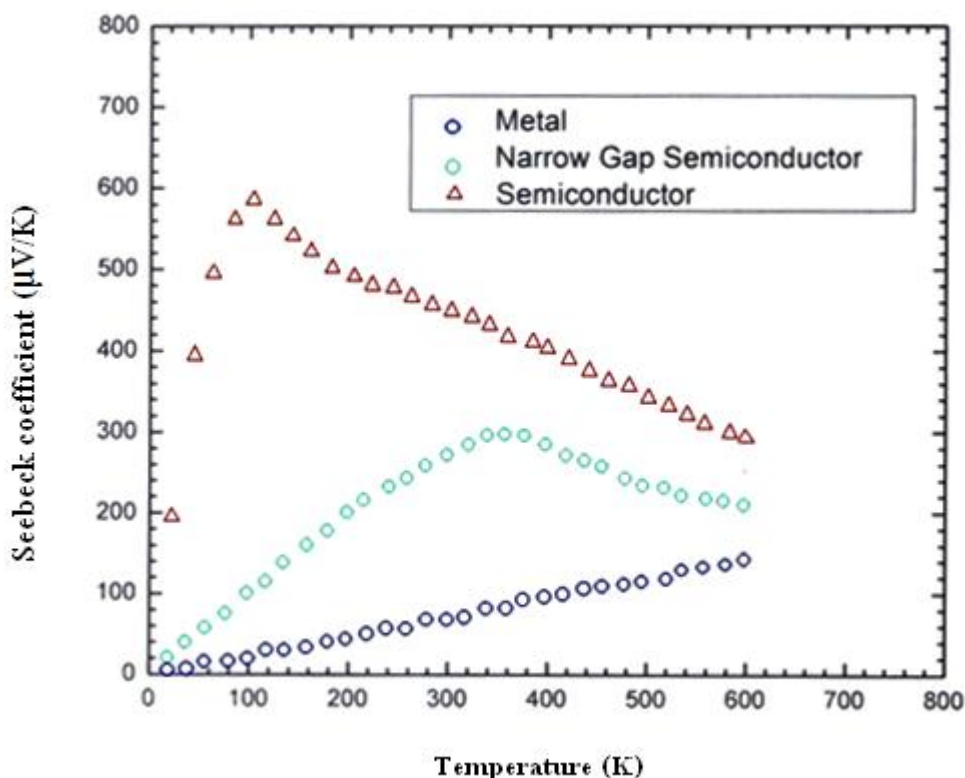
สารกึ่งตัวนำเป็นสารที่มีช่องว่างพลังงาน,  $E_g$  ที่แคบเมื่อได้รับพลังงานกระตุ้นมากพอ อิเล็กตรอนก็จะสามารถข้ามช่องว่างพลังงานนี้ได้ทำให้เกิดการนำไฟฟ้า สารกึ่งตัวนำจะมีค่าสัมประสิทธิ์ซีเบ็คที่มีพฤติกรรมตรงข้ามกับโลหะ กล่าวคือในกรณีอุณหภูมิสูงมากกว่า 100 K ค่าสัมประสิทธิ์ซีเบ็คจะเพิ่มขึ้นเมื่ออุณหภูมิลดลง เมื่อพาหะนำไฟฟ้าเพียง

ชนิดเดียว เมื่อมีพาหะนำไฟฟ้าเพียงชนิดเดียวแล้วค่าสัมประสิทธิ์ซีเบ็คของสารกึ่งตัวนำมีค่าตามสมการ

$$S \approx \left( \frac{\frac{E_g}{2}}{eT} \right) \approx \left( \frac{k_B}{e} \right) \left( \frac{E_g}{2k_B T} \right)$$

สมการที่ 2.8

จากสมการจะเห็นว่าสัมประสิทธิ์ซีเบ็คของสารกึ่งตัวนำมีค่าที่ลดลงเมื่ออุณหภูมิสูงขึ้น แต่สำหรับสารกึ่งตัวนำที่มีช่องว่างแถบพลังงานที่แคบมาก ๆ ค่าสัมประสิทธิ์ซีเบ็คของของสารกึ่งตัวนำประเภทนี้จะแสดงสมบัติเหมือนทั้งโลหะและสารกึ่งตัวนำ



รูปที่ 2.8 สัมประสิทธิ์ซีเบ็คตามอุณหภูมิของโลหะ สารกึ่งตัวนำ และสารกึ่งตัวนำที่มีช่องว่างแถบพลังงานที่แคบ [2]

### 2.2.2 มีสภาพต้านไฟฟ้าต่ำ

หรือเป็นตัวนำไฟฟ้าที่ดี เพื่อลดการสูญเสียพลังงานกระแสไฟฟ้าที่จะเปลี่ยนไปเป็นพลังงานความร้อน สภาพต้านทานไฟฟ้า (Resistivity,  $\rho$ ) เป็นสมบัติเฉพาะของสารแต่ละชนิด มีความสัมพันธ์ดังสมการ

$$\rho = \frac{RA}{l}$$

สมการที่ 2.9

เมื่อ  $R, l$  และ  $A$  คือ ความต้านทานไฟฟ้า ความยาวของวัสดุและ พื้นที่ตามลำดับ ซึ่งค่าสภาพนำไฟฟ้า (Conductivity,  $\sigma$ ) จะเป็นส่วนกลับของสภาพต้านทานไฟฟ้า ค่าสภาพต้านทานไฟฟ้าสำหรับสารกึ่งตัวนำมีความสัมพันธ์ดังสมการ [2]

$$\sigma = \frac{1}{\rho} = ne\mu_0$$

สมการที่ 2.10

เมื่อ  $\mu_0$  คือ ค่าสภาพเคลื่อนที่ได้ของพาหะ (Mobility) และ  $n$  คือความเข้มข้นพาหะ

ในการนำวัสดุเทอร์โมอิเล็กทริกไปใช้งานควรมีค่า  $ZT \geq 1$  ดังนั้นแล้วเมื่อพิจารณาค่า  $ZT$  ดังความสัมพันธ์ตามสมการที่ 2.6 พบว่า  $ZT$  เป็นสัดส่วนโดยตรงกับสัมประสิทธิ์ซีเบ็ค,  $S$  และเป็นสัดส่วนผกผันกับสภาพต้านทานไฟฟ้า,  $\rho$  และสภาพนำความร้อน,  $\kappa$  ดังนั้นจึงจำเป็นต้องหาค่าที่เหมาะสมที่สุดเพื่อให้ทั้งค่า  $S$ ,  $\rho$  และ  $\kappa$  มีค่าที่ทำให้ค่า  $ZT$  สูงที่สุด เป็นที่ทราบกันดีว่า โลหะมีคุณสมบัตินำไฟฟ้าได้ดี ( $\sim 10^6 \Omega^{-1} \text{cm}^{-1}$ ) แต่โลหะกลับมีสัมประสิทธิ์ซีเบ็คที่ต่ำมาก ( $\sim 5 \mu\text{VK}^{-1}$ ) และมีสภาพนำความร้อนสูง โลหะจึงไม่ใช่วัสดุเทอร์โมอิเล็กทริกที่ดี ส่วนในฉนวนนั้นมีช่องว่างแถบพลังงานที่กว้าง มีค่าสัมประสิทธิ์ซีเบ็คสูง ( $\sim 1000 \mu\text{VK}^{-1}$ ) แต่มีสภาพนำไฟฟ้าที่ต่ำมาก ( $\sim 10^{-12} \Omega^{-1} \text{cm}^{-1}$ ) ทำให้มีค่า  $Z$  ( $\sim 5 \times 10^{-17} \text{K}^{-1}$ ) ที่ต่ำมากเมื่อเทียบกับโลหะ ( $\sim 3 \times 10^{-6} \text{K}^{-1}$ ) เมื่อพิจารณาสารกึ่งตัวนำที่มีช่องว่างพลังงานที่แคบ จะมีสมบัติอยู่ระหว่างสารกึ่งตัวนำและโลหะจึงเหมาะสมต่อการเป็นวัสดุเทอร์โมอิเล็กทริก

ตารางที่ 2.1 สมบัติเทอร์โมอิเล็กทริกของโลหะ สารกึ่งตัวนำ และฉนวนที่ 300 K [16]

สมบัติ	โลหะ	สารกึ่งตัวนำ	ฉนวน
$S$ ( $\mu\text{V.K}^{-1}$ )	$\sim 5$	$\sim 200$	$\sim 1000$
$\sigma$ ( $\Omega^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ )	$\sim 10^6$	$\sim 10^3$	$\sim 10^{-12}$
$Z$ ( $\text{K}^{-1}$ )	$\sim 3 \times 10^{-6}$	$\sim 2 \times 10^{-3}$	$\sim 5 \times 10^{-17}$

### 2.2.3 มีสภาพนำความร้อนต่ำ

เพื่อให้เกิดความแตกต่างของอุณหภูมิระหว่างสองด้านของวัสดุที่สูง ความสามารถในการถ่ายเทความร้อนในเนื้อวัสดุ ในวัสดุเทอร์โมอิเล็กทริกสภาพนำความร้อนจะประกอบด้วย การสั่น

ของโครงสร้างผลึกหรือโฟนอน (Lattice thermal conductivity,  $\kappa_l$ ) และความร้อนที่เกิดจากประจุ  
นำไฟฟ้าภายในวัสดุ (Electronic thermal conductivity,  $\kappa_e$ ) ดังสมการ

$$\kappa = \kappa_l + \kappa_e$$

สมการที่ 2.11

### 2.2.3.1 ค่าสภาพนำความร้อนเนื่องจากการสั่นของผลึก (Lattice thermal conductivity, $\kappa_l$ )

ในโลหะความร้อนภายในโลหะส่วนใหญ่เกิดจากการเคลื่อนที่ของพาหะ ค่า  $\kappa_l$  จึงมีค่าน้อยมากเมื่อเทียบกับ  $\kappa_e$  แต่สำหรับสารกึ่งตัวนำและฉนวนความร้อนจากการสั่นของผลึกจะมีผลอย่างมาก [2]

$$\kappa_l = \frac{1}{3} c_V v l_t$$

สมการที่ 2.12

เมื่อ  $c_V$  คือค่าความร้อนจำเพาะต่อหน่วยปริมาตร (Specific heat per unit volume)  $l_t$  คือ ค่าเฉลี่ยตลอดการชนของโฟนอน (Mean free path) และ  $v$  คือ ค่าความเร็วเสียง (Sound velocity) สภาพนำความร้อนเนื่องจากการสั่นของผลึกสามารถลดลงได้โดยการเพิ่มการกระเจิงดังวิธีต่อไปนี้

การกระเจิงของโฟนอนเนื่องจากความผิดปกติ (Disorder) เมื่อภายในวัสดุประกอบด้วยธาตุที่มีมวลต่างกันจะทำให้เกิดการผิดรูปของโครงสร้างผลึก ทำให้ขัดขวางการเคลื่อนที่ของโฟนอนจึงเกิดการกระเจิงของโฟนอนเนื่องจากการชนกันของโฟนอนข้างเคียง ทำให้ค่าระยะเฉลี่ยตลอดการชนของโฟนอนลดลงส่งผลให้ค่า  $\kappa_l$  ลดลง

การกระเจิงเนื่องจากพาหะนำไฟฟ้า (Scattering by charge carriers) เมื่อมีการเจือด้วยธาตุหนัก ธาตุหนักจะทำหน้าที่เป็นศูนย์กลางการกระเจิงของโฟนอน

การกระเจิงเนื่องจากขอบเกรน (Scattering by grain boundary) เนื่องจากระยะเฉลี่ยตลอดการชนของโฟนอนจะถูกจำกัดด้วยขนาดของผลึก โดยส่วนมากการกระเจิงเนื่องจากขอบเกรนจะเกิดขึ้นที่อุณหภูมิต่ำ สำหรับสารที่มีโครงสร้างที่ผิดปกติอย่างมาก การกระเจิงของขอบเกรนจะมีผลมากที่อุณหภูมิสูง

### 2.2.3.2 สภาพนำความร้อนเนื่องจากพาหะนำไฟฟ้า (Electronic thermal conductivity, $\kappa_e$ )

มีความสัมพันธ์กับสภาพนำไฟฟ้าและอุณหภูมิดังสมการ

$$\kappa_e = L\sigma T$$

สมการที่ 2.13

เมื่อ  $\sigma$  คือ สภาพนำไฟฟ้า และ  $L$  คือ Lorenz number มีค่าเท่ากับ  $2.44 \times 10^{-8} \text{ W}\Omega/\text{K}^2$

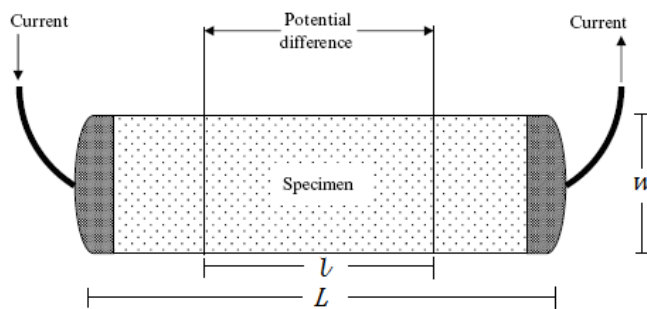
## 2.3 การทดสอบสมบัติทางเทอร์โมอิเล็กทริก

การเปรียบเทียบสมบัติทางเทอร์โมอิเล็กทริกของวัสดุ เพื่อพิจารณาได้โดยง่ายจึงมีการระบุประสิทธิภาพทางเทอร์โมอิเล็กทริกของวัสดุนั้นๆ เป็นจำนวนเชิงปริมาณ โดยทั่วไปแล้วการทดสอบประสิทธิภาพทางเทอร์โมอิเล็กทริกจะทดสอบเป็นฟังก์ชันในแต่ละช่วงอุณหภูมิ [2] ประสิทธิภาพของวัสดุเทอร์โมอิเล็กทริกขึ้นอยู่กับค่า  $Z$  ดังนั้นจึงมักระบุเป็นค่า  $ZT$  ตามสมการที่ 2.6 จากสมการพบว่าค่า  $Z$  มีสมบัติที่เกี่ยวข้อง 3 ประการคือ

### 2.3.1 การทดสอบสภาพต้านทานไฟฟ้า (Electrical resistivity, $\rho$ )

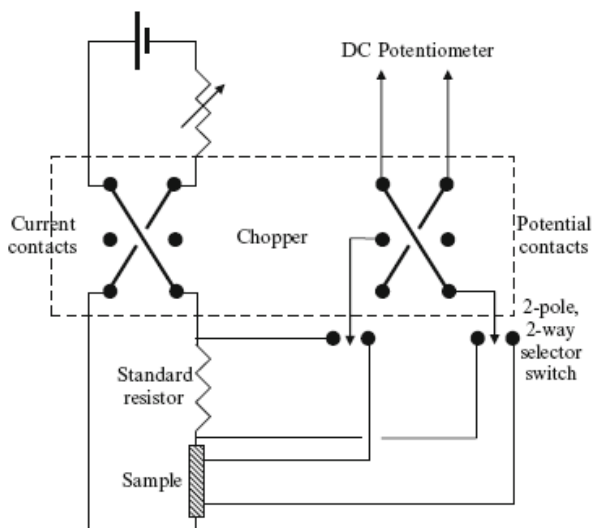
ในวัสดุทั่วไปนั้นมีการวัดสมบัติสภาพต้านทานไฟฟ้ามานาน แต่ในการวัดสภาพต้านทานไฟฟ้าของวัสดุเทอร์โมอิเล็กทริกจำเป็นต้องใช้วิธีการเป็นการเฉพาะ เนื่องจากเมื่อผ่านกระแสไฟฟ้าในวัสดุเทอร์โมอิเล็กทริกจะทำให้เกิดปรากฏการณ์เพลเทียร์และเกิดความแตกต่างของอุณหภูมิขึ้น จึงทำให้ค่าความต่างศักย์ไฟฟ้าที่วัดได้เป็นความต่างศักย์ที่เกิดขึ้นเนื่องจากความต้านทานของสารเองและรวมกับความต่างศักย์ที่เกิดจากปรากฏการณ์เทอร์โมอิเล็กทริก เมื่อไม่นำผลจากปรากฏการณ์เทอร์โมอิเล็กทริกมาพิจารณา ค่าสภาพต้านทานไฟฟ้าสามารถหาได้จากความต้านทานไฟฟ้า (resistance,  $R$ ) ในตัวนำที่มีความยาว  $L$  ที่มีพื้นที่หน้าตัดสม่ำเสมอ  $A$  ดังสมการ 2.9 โดยไม่พิจารณาความต้านทานที่ตำแหน่งเชื่อมต่ออุปกรณ์วัดความต้านทานกับวัสดุ ดังนั้นในการทดสอบจุดเชื่อมต่อต้องมีการสัมผัสกับชิ้นงานทดสอบเป็นอย่างดีเพื่อให้ความต้านทานที่จุดเชื่อมต่อมีน้อยที่สุด

เทคนิคที่ใช้ในการวัดสภาพต้านทานไฟฟ้าในเทอร์โมอิเล็กทริกจึงนิยมใช้วิธีการวัดแบบ 4 ขั้ว (Four contact technique) ดังรูปที่ 2.12 ขั้นตอนการวัดเริ่มต้นจากให้กระแสไฟฟ้า  $I$  กับชิ้นงานทดสอบที่มีพื้นที่หน้าตัด  $A$  ความยาว  $l$  โดยที่  $L - l > 2w$  เมื่อ  $w$  คือความกว้างของชิ้นงานทดสอบ จากนั้นคำนวณความต้านทานได้จากสมการ  $R = \frac{V}{I}$  แล้วนำค่าที่ได้มาคำนวณหาสภาพต้านทานไฟฟ้าจากสมการที่ 2.9 และเพื่อเป็นการลดความคลาดเคลื่อนจากปรากฏการณ์เทอร์โมอิเล็กทริกดังที่กล่าวมาแล้วข้างต้น ในการทดสอบจึงใช้การสลับทิศทางการปล่อยกระแสเพื่อวัดค่าความต่างศักย์เฉลี่ยดังแสดงในรูปที่ 2.11

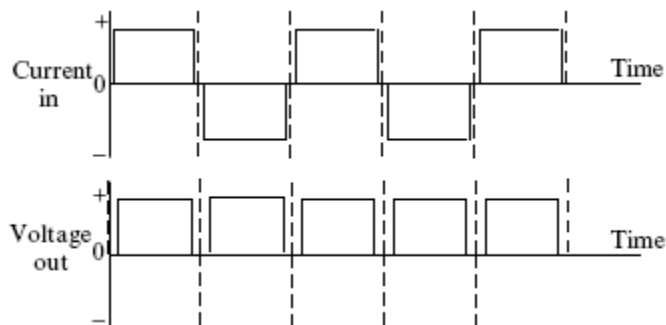


รูปที่ 2.9 การวัดสภาพต้านทานไฟฟ้าในเทอร์โมอิเล็กทริก [2]

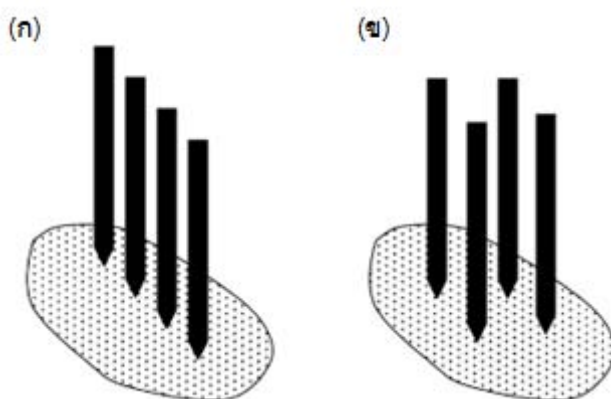
สำหรับการต่อวงจรเพื่อวัดสภาพต้านไฟฟ้าในเทอร์โมอิเล็กทริกสามารถเขียนแบบจำลองได้ดังรูปที่ 2.10



รูปที่ 2.10 แบบจำลองวงจรการวัดสภาพต้านไฟฟ้าในเทอร์โมอิเล็กทริกที่ใช้อุปกรณ์ DC Potentiometer ร่วมกับอุปกรณ์ mechanical chopper [2]



รูปที่ 2.11 กระแสและความต่างศักย์สำหรับการวัดสภาพต้านไฟฟ้าเทียบกับเวลา [2]



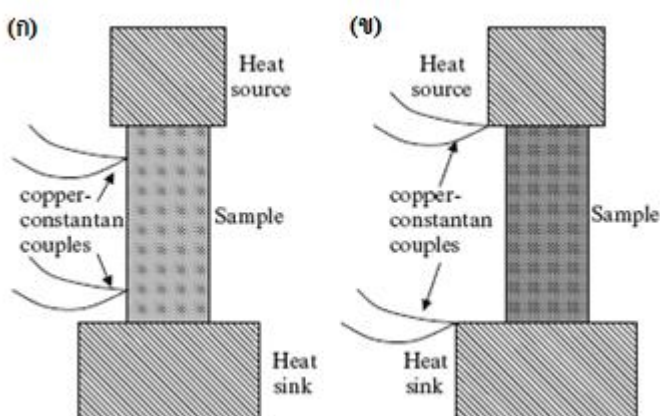
รูปที่ 2.12 (ก) การวางตำแหน่งหัววัดแบบสี่ขั้วเรียงกันเป็นเส้นตรง  
(ข) การวางตำแหน่งเรียงกันเป็นสี่เหลี่ยม [2]

### 2.3.2 การทดสอบสัมประสิทธิ์ซีเบ็ค (Seebeck coefficient)

ค่าสัมประสิทธิ์ซีเบ็คเป็นค่าที่สามารถวัดได้ง่ายและสามารถทำได้หลายวิธี เนื่องจากสัมประสิทธิ์ซีเบ็คเป็นอัตราส่วนของผลต่างของผลต่างศักย์ไฟฟ้าวงจรเปิดกับผลต่างของอุณหภูมิ

#### 2.3.2.1 วิธีการวัดค่าสัมประสิทธิ์ซีเบ็คด้วย Copper-constantan thermocouples

วิธีนี้เป็นการให้ความร้อนหรืออุณหภูมิที่ทราบค่าที่ต่างกันระหว่างทั้งสองด้านของชิ้นงานทดสอบเพื่อบันทึกค่าความต่างศักย์ที่เกิดขึ้นดังในรูปที่ 2.13



รูปที่ 2.13 (ก) การติดเทอร์โมคัปเปิลกับชิ้นงาน  
(ข) การติดเทอร์โมคัปเปิลที่แหล่งให้ความร้อนและอุปกรณ์ระบายความร้อน [2]

การติดเทอร์โมคัปเปิลสามารถจัดเรียงได้ 2 ลักษณะคือ ติดกับชิ้นงานและติดที่แหล่งให้ความร้อน (Heat source) กับอุปกรณ์ระบายความร้อน (Heat sink) โดยในรูปจะใช้เทอร์โมคัปเปิลที่ทำจากทองแดงกับคอนสแตนแตน (Copper-constantan thermocouples) นอกจากนี้จะใช้วัดอุณหภูมิแล้วยังทำการวัดความต่างศักย์อีกด้วย การติดตั้งอุปกรณ์ทั้งสองแบบส่วนทำให้การวัดสามารถเกิดความคลาดเคลื่อนได้เช่นเดียวกัน หากเป็นกรณีต่อเทอร์โมคัปเปิลกับชิ้นงานโดยตรงนั้นอาจทำให้เกิดความร้อนภายในเส้นเทอร์โมคัปเปิล ส่งผลให้ที่บริเวณจุดสัมผัสกับชิ้นงานอุณหภูมิเปลี่ยนแปลง เพื่อลดความคลาดเคลื่อนนี้ ในการทดสอบจึงควรใช้เทอร์โมคัปเปิลขนาดเล็ก นอกจากนี้ในกรณีที่สารทดสอบมีค่าสภาพนำความร้อนน้อยความคลาดเคลื่อนก็จะมีค่ามากขึ้น ส่วนในวิธีการต่อเทอร์โมคัปเปิลกับแหล่งกำเนิดความร้อนและอุปกรณ์ระบายความร้อนนั้นแม้ไม่เกิดความคลาดเคลื่อนที่บริเวณจุดสัมผัสเช่นเดียวกับวิธีแรก แต่การต่อเทอร์โมคัปเปิลกับแหล่งกำเนิดความร้อนและอุปกรณ์ระบายความร้อนโดยตรงจะทำให้ค่าที่วัดได้เป็นค่าความต่างศักย์และความต่างของอุณหภูมิภายในเนื้อสารทดสอบ ทั้งที่จริงแล้วความต่างของอุณหภูมิจะมีค่ามากที่สุดที่บริเวณผิวรอยต่อระหว่างสารทดสอบกับด้านแหล่งกำเนิดความร้อนและด้านระบายความร้อน ทำให้ค่าที่วัดได้เป็นความแตกต่างของอุณหภูมิที่เกิดขึ้นด้านนอกของสารทดสอบ สำหรับวิธีนี้สามารถหาความสัมพันธ์ของสัมประสิทธิ์ซีเบ็คได้ด้วยสมการดังนี้

$$S = \frac{dV_{AC}}{d(\Delta T)} \approx \frac{V_{AC}}{\Delta T}$$

สมการที่ 2.14

### 2.3.2.2 วิธีการวัดค่าสัมประสิทธิ์ซีเบ็คโดยการใช้ขั้วความร้อน (Hot probe)

วิธีนี้ออกแบบโดย Cowles และ Dauncey จะใช้ขั้วความร้อนปลายแหลมที่เชื่อมต่อกับเทอร์โมคัปเปิลที่ทำด้วยโครเมิลกับอะลูเมล (chromel-alumel) ต่อสัมผัสกับสารทดสอบ และใช้เทอร์โมคัปเปิลอีกตัวหนึ่งวัดสารทดสอบอีกตำแหน่งหนึ่งที่ห่างออกไป และทำการวัดค่าความต่างศักย์  $R_1$  และ  $R_2$  ดังแสดงในรูปที่ 2.14 ทำให้สามารถหาสัมประสิทธิ์ซีเบ็คได้โดยไม่จำเป็นต้องทราบค่าความแตกต่างของอุณหภูมิดังสมการ

$$IR_1 = S_0 \Delta T$$

เมื่อ  $S_0$  คือความแตกต่างของสัมประสิทธิ์ซีเบ็คของโคโลเมลกับอะลูเมล

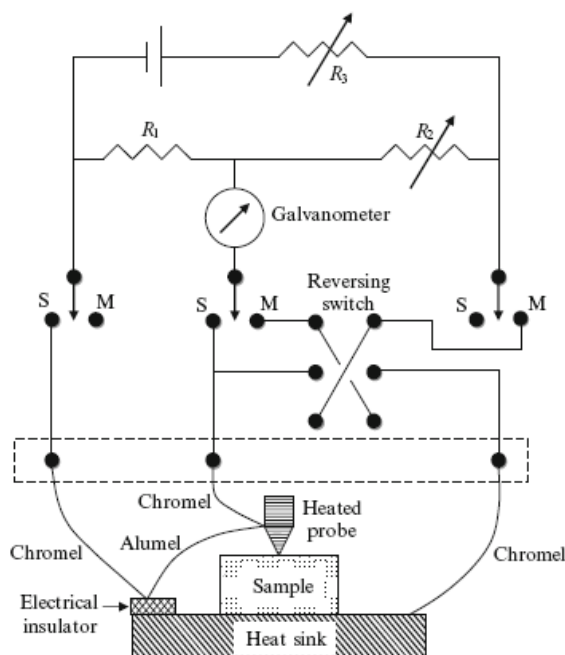
$$IR_2 = S \Delta T$$

เมื่อ  $S$  คือความแตกต่างของสัมประสิทธิ์ซีเบ็คระหว่างสารทดสอบกับโคโลเมลทำให้เขียนความสัมพันธ์จากสมการทั้งสองได้ดังสมการ

$$S = S_0 \frac{R_2}{R_1}$$

สมการที่ 2.15





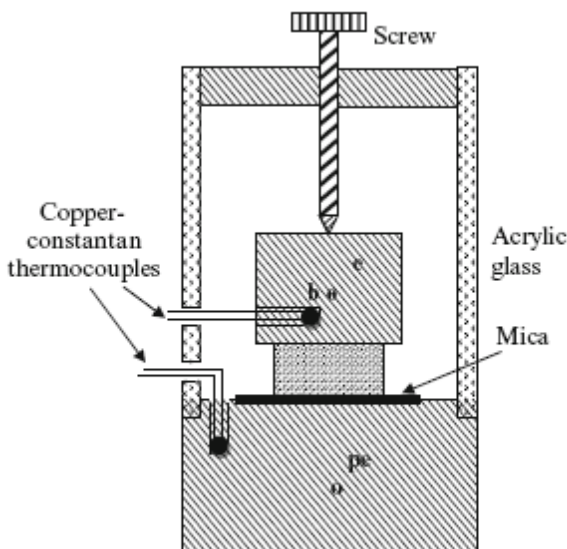
รูปที่ 2.14 แบบจำลองการวัดค่าสัมประสิทธิ์ซีเบ็คโดยใช้ความร้อน  
ออกแบบโดย Cowles และ Dauncey [2]

### 2.3.3 สภาพนำความร้อน (Thermal conductivity, $K$ )

เป็นที่ยอมรับกันดีว่าการวัดสภาพนำความร้อนทำได้ยากกว่าสภาพนำไฟฟ้าหรือสภาพต้านไฟฟ้า เนื่องจากมีปัญหาเกี่ยวกับการสูญเสียความร้อน ด้วยเหตุนี้จึงจำเป็นต้องแยกสารทดสอบออกจากสิ่งแวดล้อมเพื่อลดการสูญเสียความร้อน เช่นการใช้ระบบสุญญากาศเพื่อป้องกันการนำความร้อนโดยการถ่ายเทความร้อน แต่ก็ยังคงเกิดการสูญเสียความร้อนจากการแผ่รังสีของวัสดุได้อยู่

#### 2.3.3.1 เทคนิคการวัดสภาพนำความร้อนแบบ Ioffe (Ioffe Technique)

เทคนิคนี้สามารถวัดสภาพนำความร้อนที่อุณหภูมิต่ำได้ การเตรียมตัวอย่างจะใช้สารตัวอย่างที่มีลักษณะเป็นแท่งที่มีพื้นที่หน้าตัดสม่ำเสมอ และเนื่องจากวัสดุเทอร์โมอิเล็กทริกที่ดีจะนำความร้อนได้ดีการเตรียมสารทดสอบจึงควรมีความยาวน้อยมากที่สุดเท่าที่จะทำได้ สารทดสอบจะถูกประกบด้วยทองแดงและไขให้แน่นด้วยสกรู จากนั้นจะใช้แผ่นกาลีเซอรินเพื่อเพิ่มความแข็งแรงที่จุดเชื่อมต่อ ใช้แผ่นไมคาบางๆ ที่จุดสัมผัสของชิ้นงานกับเทอร์โมคัปเปิล และหุ้มระบบทั้งหมดด้วยกระจกอะคริลิก โดยทั่วไประบบนี้จะไม่ทำเป็นสุญญากาศจึงมีความบกพร่องจากการสูญเสียความร้อนที่จุดเชื่อมต่อและกับสิ่งแวดล้อม



รูปที่ 2.15 แบบจำลองการวัดสภาพนำความร้อนด้วยวิธี Ioffe [2]

วิธีการวัดจะใช้การบันทึกการเปลี่ยนแปลงของอุณหภูมิเทียบกับเวลาที่จุดเชื่อมต่อเทอร์โมคัปเปิลทั้งสอง เมื่อกำหนดให้  $C_2$  เป็นความจุความร้อนของแผ่นยึดด้านบน (จุด b) แล้ว จะสามารถคำนวณความร้อนสูญเสียที่เกิดขึ้นเมื่อผ่านชิ้นงานได้ตามสมการ

$$-C_2 \frac{dT_2}{dt} = \kappa(T_2 - T_1) \frac{A}{L}$$

สมการที่ 2.16

เมื่อ  $A/L$  คืออัตราส่วนพื้นที่ตัดขวางของสารทดสอบ อย่างไรก็ตามเมื่อมีความร้อนเกิดขึ้นในบริเวณจุดยึดด้านล่าง การคำนวณมีการเพิ่มความจุความร้อนของจุดยึดนั้น,  $C$  ด้วย ทำให้ได้สมการ

$$\kappa = \frac{C_2 + C/3}{T_2 - T_1} \frac{dT_2}{dt}$$

สมการที่ 2.17

แต่ในสมัยก่อนนั้นโดยทั่วไป  $C_2$  จะมีค่าสูงกว่า  $C$  มาก จึงมีการใช้ค่า  $C$  เพิ่มขึ้นมาในการคำนวณในภายหลัง

### 2.3.3.2 เทคนิคการวัดสภาพนำความร้อนด้วยเลเซอร์แฟลช (Laser flash method)

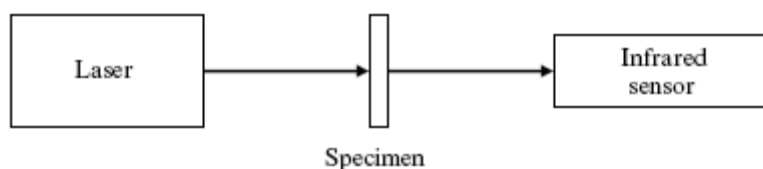
เทคนิคการวัดสภาพนำความร้อนด้วยวิธีเลเซอร์แฟลชเป็นเทคนิควัดการแพร่ความร้อนของสารประเภทก้อน (Bulk) ที่นำมาใช้อย่างแพร่หลายมากในปัจจุบัน วิธีนี้จะใช้สารทดสอบขนาดเล็กลักษณะบางและให้ความร้อนด้วยเลเซอร์ดังแสดงในรูปที่ 2.16 ในการวัดสภาพนำความร้อนที่

อุณหภูมิสูง อุณหภูมิแวดล้อมสารทดสอบจะเพิ่มขึ้นจนถึงค่าที่กำหนดไว้ ด้านหนึ่งของสารทดสอบจะถูกฉายด้วยแสงเลเซอร์ทีละครั้งแล้วตรวจวัดอุณหภูมิที่เปลี่ยนไปที่ด้านตรงข้ามของสารทดสอบด้วยเซนเซอร์วัดอุณหภูมิแบบอินฟราเรด (Infrared sensor) แล้วสามารถหาการแพร่ความร้อน (Thermal diffusivity,  $D$ ) และค่าความจุความร้อนจำเพาะ (Specific heat capacity,  $C_p$ ) ของสารทดสอบได้ดังสมการ 2.18 และ 2.19 ตามลำดับ [17]

$$D = \frac{1.37h^2}{\pi^2 t_{1/2}}$$

สมการที่ 2.18

เมื่อ  $t_{1/2}$  คือเวลาที่อุณหภูมิของสารตัวอย่างขึ้นไปถึงครึ่งหนึ่งของอุณหภูมิที่วัดได้สูงสุด และ  $h$  คือความหนาของสารตัวอย่าง



รูปที่ 2.16 การวัดสภาพนำความร้อนด้วยเทคนิคเลเซอร์แฟลช [2]

$$C_p = \frac{Q}{dL\Delta T}$$

สมการที่ 2.19

เมื่อ  $d$  คือ ความหนาแน่นของตัวอย่าง,  $L$  คือความยาวของตัวอย่าง และ  $Q$  คือพลังงานที่ใช้ จากนั้นนำค่าการแพร่ความร้อนและค่าความจุความร้อนจำเพาะมาคำนวณสภาพนำความร้อน โดยคูณกับความหนาแน่นของตัวอย่าง,  $d$  ดังสมการที่ 2.20

$$= DC_p d$$

สมการที่ 2.20

เมื่อ  $C_p$  คือความร้อนจำเพาะต่อหนึ่งหน่วยปริมาตร (specific heat capacity)

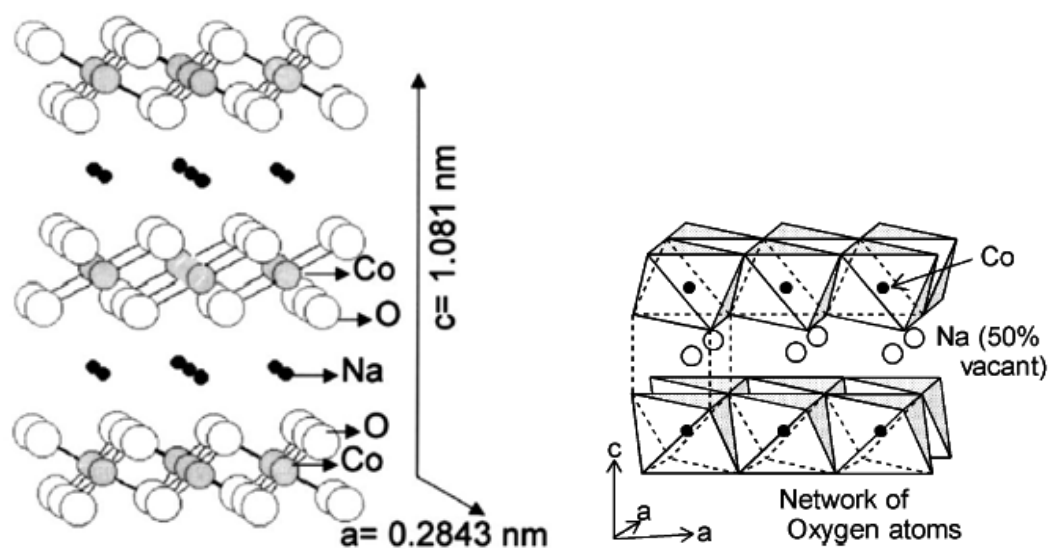
#### 2.4 วัสดุเทอร์โมอิเล็กทริกชนิดโซเดียมโคบอลเตต ( $\text{NaCo}_2\text{O}_4$ )

แม้จะเป็นที่ทราบกันดีว่าวัสดุเทอร์โมอิเล็กทริกเช่น  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$ ,  $\text{PbTe}$  มีค่า  $ZT > 1$  เป็นสารประสิทธิภาพสูง แต่วัสดุเหล่านี้เป็นสารเทอร์โมอิเล็กทริกชนิดโลหะหรืออัลลอยซึ่งไม่สามารถใช้งานในอุณหภูมิสูงได้เนื่องจากความไม่เสถียรและมีประสิทธิภาพต่ำ วัสดุเทอร์โมอิเล็กทริกชนิดโซเดียมโคบอลเตตจัดเป็นสารเทอร์โมอิเล็กทริกประเภทออกไซด์ชนิดหนึ่ง ที่มีการรายงานว่ามีประสิทธิภาพสูง เหมาะแก่การพัฒนาเพื่อนำไปใช้ในอุณหภูมิสูง ที่อุณหภูมิประมาณ 700-900 °C [10]

ในงานวิจัยนี้จึงมีความสนใจศึกษาสารเทอร์โมอิเล็กทริกชนิดโซเดียมโคบอลเตต ( $\text{NaCo}_2\text{O}_4$ ) ซึ่งต่อไปนี้จะกล่าวถึงโครงสร้างและการสังเคราะห์ของวัสดุโซเดียมโคบอลเตต

#### 2.4.1 โครงสร้างของสารโซเดียมโคบอลเตต

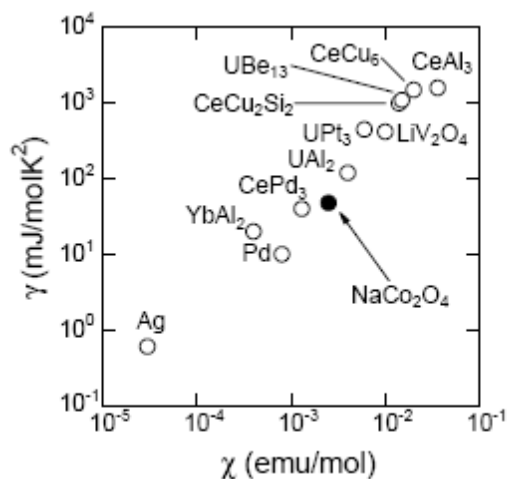
โครงสร้างผลึกของโซเดียมโคบอลเตตหรือ  $\text{NaCo}_2\text{O}_4$  ได้มีการระบุครั้งแรกโดย Jensen และ Hoppe [18] มีโครงสร้างแบบเฮกซะโกนอล (Hexagonal) แบบมีขอบร่วม (Edge-sharing) Space group แบบ  $\text{P6}_3\text{33}$  แลตทิซพารามิเตอร์ (Lattice parameter)  $a = 0.2843$  และ  $c = 1.081$  nm. ซึ่งจุดศูนย์กลางของโครงสร้างที่ให้ค่าเทอร์โมอิเล็กทริกสูงนั้นยังไม่มีการระบุได้แน่ชัด แต่การเปลี่ยนแปลงเลขออกซิเดชันของโคบอลไอออน (Co) นั้นมีความสำคัญมากต่อการเกิดสปีนในโครงสร้าง ซึ่งใน  $\text{NaCo}_2\text{O}_4$  สำหรับโคบอลไอออนควรมีแวลเลนซ์เท่ากับ 3.5+ เมื่ออยู่ในโครงสร้างและประกอบด้วยชั้นที่เป็นแผ่นของ  $\text{CoO}_6$  เรียงตัวกันแบบออกตะฮีดรา (Octahedra) และมีโซเดียมไอออน ( $\text{Na}^+$ ) แทรกอยู่ 50% แบบสุ่มระหว่างชั้นของ Co-O อิเล็กตรอนในชั้น  $\text{CoO}_2$  จะถูกจำกัดขอบเขตให้อยู่ภายในชั้น เนื่องจากผลของอิเล็กตรอนนี้เองทำให้มีสภาพต้านไฟฟ้าแบบโลหะต่ำ และมีสภาพนำไฟฟ้าสูง



รูปที่ 2.17 โครงสร้างผลึกของ  $\text{NaCo}_2\text{O}_4$  (ครึ่งหนึ่งของ Na จะเรียงตัวแบบสุ่ม) [19]

ส่วนชั้น Na จะมีพฤติกรรมเหมือนแหล่งสะสมประจุและให้อิเล็กตรอนกับไอออน Co ที่มีความไม่เป็นระเบียบคล้ายของแข็งอสัณฐาน อะตอม Na จะเรียงตัวแบบสุ่มในโครงสร้างจะทำให้เกิดความบกพร่องของโครงสร้างแบบ phonon-point defect (Na vacancies) กระจายทั่วโครงสร้างทำให้แนวโน้มของสภาพนำความร้อนลดลง เฟสของโซเดียมโคบอลเตตสามารถเกิดขึ้นได้ 4 เฟสด้วยกัน ทั้งนี้ขึ้นอยู่กับอัตราส่วนของ Na/Co ซึ่งจะส่งผลต่อการเรียงตัวของออกซิเจนในโครงสร้าง

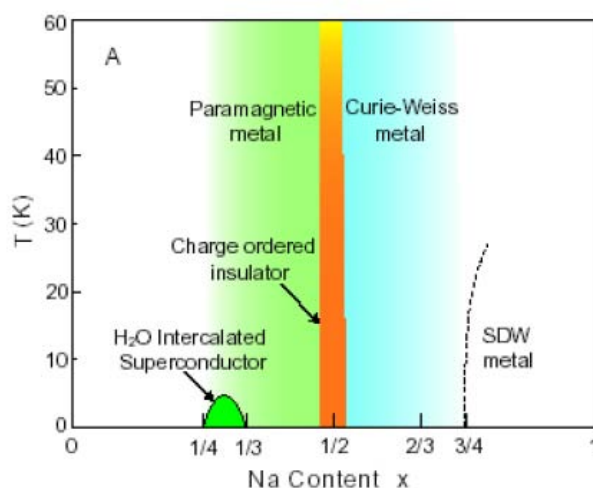
เสกชะ โคนอลดังนี้  $\alpha$ - $\text{Na}_x\text{CoO}_2$  ( $0.9 \leq x \leq 1$ , เฟส O3),  $\alpha$ - $\text{Na}_{0.75}\text{CoO}_2$  (เฟส O'3),  $\beta$ - $\text{Na}_x\text{CoO}_2$  ( $0.55 \leq x \leq 0.6$ , เฟส P3) และ  $\gamma$ - $\text{Na}_x\text{Co}_y\text{O}_2$  ( $0.55 \leq x/y \leq 0.74$ , เฟส P2) [20] สัมประสิทธิ์ความร้อนของอิเล็กตรอน (electron specific heat coefficient,  $\gamma$ ) หาค่าได้จาก  $C/T$  เมื่อ  $T \rightarrow 0$  ค่า  $C/T$  จะมีค่าเข้าใกล้  $35\text{-}50 \text{ mJ/C}^\circ \text{ mol K}^2$  ซึ่งจะมีค่ามากกว่าโลหะทั่วไป ปริมาณค่าสัมประสิทธิ์ความร้อนของอิเล็กตรอนและอัตราการเป็นแม่เหล็ก (Magnetic susceptibility,  $\chi$ ) นี้จะแสดงถึงความหนาแน่นของสถานะ (density of states) และมวลยังผล (effective mass) ที่มีค่าเพิ่มขึ้นในสาร  $\text{NaCo}_2\text{O}_4$  ดังรูปที่ 2.18 ไดอะแกรมแสดงการเปรียบเทียบสัมประสิทธิ์ความร้อนของอิเล็กตรอน,  $\gamma$  กับ อัตราการเป็นแม่เหล็กแม่เหล็ก,  $\chi$  ในสารต่างๆ ซึ่งตรงกันกับทฤษฎีของโบทซ์มันน์ที่กล่าวถึงการแพร่ในพจน์ของพลังงานความร้อน (thermopower) ในโลหะการนำความร้อนขึ้นอยู่กับ การขนส่งของเอนโทรปี (Transport entropy) ต่อจำนวนพาหะ (carrier) หมายความว่าปริมาณมวลยังผลที่มากจะชักนำให้มีพลังงานความร้อนที่สูง ดังภาพที่ 2.18 ที่ชี้ให้เห็นว่ามวลยังผลของ  $\text{NaCo}_2\text{O}_4$  มีขนาดมากกว่ามวลอิเล็กตรอนปกติถึง 10 เท่า ซึ่งปริมาณมวลยังผลนี้จะกระตุ้นให้เกิดการสะท้อนและมีความสำคัญในการเกิดปรากฏการณ์ฮอลล์ (Hall effect) [19]



รูปที่ 2.18 เปรียบเทียบสัมประสิทธิ์ความร้อนของอิเล็กตรอน,  $\gamma$  กับ อัตราการเป็นแม่เหล็ก,  $\chi$  ในสารต่างๆ [19]

ในปี ค.ศ. 2004 Foo และคณะได้รายงานแผนภาพเฟส (Phase diagrams) ของ  $\text{Na}_x\text{CoO}_2$  ที่แสดงถึงการเปลี่ยนแปลงของปริมาณ Na ต่ออัตราการเป็นแม่เหล็ก (Magnetic susceptibility) และความต้านทานในระนาบ (in-plane resistivity) ดังรูปที่ 2.19 เมื่อ  $x$  เพิ่มขึ้นเป็น 0.3 สารจะเปลี่ยนจากสถานะพื้น (ground state) เป็น Pauli paramagnetic metal ที่  $x$  เท่ากับ 0.5 จะเปลี่ยนเป็น

charge-ordered insulator และจะเปลี่ยนเป็น Curie-Weiss metal เมื่อ  $x \sim 0.65-0.75$  สุดท้ายจะเปลี่ยนเป็นแม่เหล็กอ่อนๆ SDW (spin-density-wave) ที่  $x > 0.75$  [20]



รูปที่ 2.19 เฟสไดอะแกรม (Phase diagram) ของ Na<sub>x</sub>CoO<sub>2</sub> [20]

## 2.4.2 การสังเคราะห์สารโซเดียมโคบอลเตต

ดังที่ได้กล่าวไปข้างต้นแล้วว่าสารเทอร์โมอิเล็กทริกโซเดียมโคบอลเตตแบ่งเป็นชนิดผลึกเดี่ยวและชนิดพหุผลึก ต่อไปนี้จะกล่าวถึงตัวอย่างการสังเคราะห์สารโซเดียมโคบอลเตตทั้งสองแบบ

### 2.4.2.1 การสังเคราะห์โซเดียมโคบอลเตตชนิดผลึกเดี่ยว

โดยทั่วไปแล้ว Na<sub>x</sub>CoO<sub>2</sub> ชนิดผลึกเดี่ยวสังเคราะห์ขึ้นด้วยวิธี flux method จากการใช้ฟลักซ์ของ NaCl โดยใช้ Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> และ Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> เป็นสารตั้งต้น แล้วเผาที่อุณหภูมิ 1050 °C จากนั้นลดอุณหภูมิลงด้วยอัตรา 0.5~5 °C/h จะได้ผลึกที่มีขนาดประมาณ 1-2 mm แต่หากต้องการผลึกขนาดใหญ่กว่านี้จะได้ยากขึ้นอีก

ถึงแม้ว่าประสิทธิภาพทางเทอร์โมอิเล็กทริกของสารชนิดผลึกเดี่ยวจะสูงก็ตาม แต่กระบวนการสังเคราะห์มีความซับซ้อนและใช้ต้นทุนสูง จึงไม่ได้รับความนิยมมากนัก

### 2.4.2.2 การสังเคราะห์โซเดียมโคบอลเตตชนิดพหุผลึก

การสังเคราะห์โซเดียมโคบอลเตตชนิดพหุผลึกแบ่งออกได้เป็น 2 วิธีหลักคือ

- **วิธีเกิดปฏิกิริยาที่สถานะของแข็ง (Solid State Reaction: SSR)** เป็นกระบวนการสังเคราะห์ที่นิยมใช้เป็นอย่างมาก (เช่น Seetawan et al., 2010 [14]; Park et al., 2006 [21]; Yamakawa et al., 2010 [22]) วิธีเกิดปฏิกิริยาที่สถานะของแข็งนั้นสังเคราะห์ได้ง่ายและสามารถสังเคราะห์สารได้ในปริมาณมาก แต่มีข้อเสียคือ ผงหลังสังเคราะห์มีขนาดอนุภาคใหญ่ เกรนของ

สารหลังเผามีขนาดใหญ่ และมีความเป็นเนื้อเดียวกันของสารต่ำ ทำให้ประสิทธิภาพทางเทอร์โมอิเล็กทริกลดลง [4,5]

● **วิธีโซลเจล (Sol-gel)** เป็นกระบวนการสังเคราะห์เชิงเคมีประเภทหนึ่งที่ใช้เวลาการสังเคราะห์สั้น ได้อนุภาคผงสารตั้งต้นที่มีขนาดเล็กมีความละเอียดสูงซึ่งจะทำให้สมบัติทางเทอร์โมอิเล็กทริกดีขึ้น [23] (เช่น Nan et al., 2003 [24]; Ito et al., 2005 [25]; Wang et al., 2009 [7]) ในการเตรียมสาร  $\text{NaCo}_2\text{O}_4$  ด้วยวิธีการโซลเจล มีการใช้สารตั้งต้นหลายแบบด้วยกันเช่น สารตั้งต้นที่ประกอบด้วยโลหะไนเตรดและน้ำ  $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  กับ  $\text{NaNO}_3$  (Ito et al., 2003 [23]) หรือใช้สารตั้งต้นประเภทไม่มีน้ำเป็นส่วนประกอบ  $\text{NaNO}_3$  และ  $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$  (Nan et al., 2003 [24]) อีกทั้งยังมีการใช้สารตั้งต้นประเภทโลหะอะซิเตรด  $\text{CH}_3\text{COONa}$  และ  $(\text{CH}_3\text{COO})_2\text{Co} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  (Katsuyama et al., 2006 [26]) ละลายในกรดซัลฟิวริก กวนและให้ความร้อนจนกระทั่งเป็นเนื้อเดียวกันและเกิดเป็นเจล แล้วให้ความร้อนต่อไปจนขึ้นมากขึ้นและเกิดเผาไหม้ด้วยตัวเอง (Self ignited) ได้ผงสารที่แห้งมีสีดำ เรียกผงนี้ว่าพรีเคอร์เซอร์ (Precursor) จากนั้นนำไปเผาแคลไซน์เพื่อกำจัดสารประกอบอินทรีย์อื่นๆ ที่ไม่ต้องการ แล้วนำไปบดอัดเม็ดและเผาผนึกต่อไป

## 2.5 งานวิจัยที่เกี่ยวข้อง

Ito และคณะ [27] ได้ศึกษาถึงผลของการบดและการกระจายตัวของ Ag ต่อประสิทธิภาพทางเทอร์โมอิเล็กทริกของ  $\text{Na}_x\text{Co}_2\text{O}_4$  เนื่องจากการบดจะทำให้ขนาดอนุภาคเปลี่ยนแปลงส่งผลต่อค่าสภาพนำไฟฟ้าและสภาพนำความร้อนของ  $\text{Na}_x\text{Co}_2\text{O}_4$  โดยใช้สารตั้งต้นคือ  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  และ  $\text{Co}_3\text{O}_4$  ผสมในสูตร  $\text{Na}_{1.2}\text{Co}_2\text{O}_4$  อัดเป็นเม็ดด้วยแรง  $5.6 \times 10^2$  MPa แล้วนำไปเผาแคลไซน์ที่อุณหภูมิ  $880^\circ\text{C}$  คงอุณหภูมิไว้ 20 ชั่วโมง จากนั้นนำมาบดด้วยเครื่อง planetary mill โดยใช้หม้อบดและลูกบดโลหะเคลือบผิวด้วยไนลอน-66 นำมาอัดเม็ดอีกครั้งด้วยแรงอัดเท่าเดิม นำไปเผาผนึกที่อุณหภูมิ  $920^\circ\text{C}$  คงอุณหภูมิไว้ 20 ชั่วโมง และมีการเพิ่ม  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  อีก 20% ในผงที่ได้หลังจากการเผาแคลไซน์เนื่องจากมีแนวโน้มว่าโซเดียมจะระเหยไปในขั้นตอนการให้ความร้อน ผลที่ได้คือค่าสัมประสิทธิ์ซีบีเอมีค่าเพิ่มขึ้นและขนาดอนุภาคของชิ้นงานหลังเผาผนึกมีขนาดเล็กลง แต่กลับพบว่าการบดหรือการใส่ Ag เข้าไปในสารโซเดียมโคบอลเตดไม่ได้ทำให้ค่า ZT เพิ่มขึ้นเลย เนื่องจากขนาดอนุภาคของ Ag ที่มีขนาดประมาณ  $10 \mu\text{m}$  ซึ่งแทรกตัวอยู่ในชั้นเมตริกซ์ของ  $\text{Na}_x\text{Co}_2\text{O}_4$  ไปเพิ่มค่าสภาพนำความร้อนของชิ้นงานทดสอบ โดยค่า ZT สูงสุดที่ 0.51 ที่อุณหภูมิ  $730^\circ\text{C}$  ในชิ้นงานที่ใส่ Ag ในปริมาณ 10%

ศรีตะวันและคณะ[8] ได้ศึกษาอุณหภูมิเผาผนึกกับคุณสมบัติทางเทอร์โมอิเล็กทริกของ  $\text{Na}_x\text{Co}_2\text{O}_4$  ใช้สารตั้งต้นคือ  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  และ  $\text{Co}_3\text{O}_4$  ผสมในอัตราส่วนโดยมวล Na:Co เท่ากับ 1:2 อัดเม็ดด้วยแรงอัด 200 MPa แล้วศึกษาช่วงอุณหภูมิเผาผนึกที่แตกต่างกัน พบว่าค่าสภาพนำไฟฟ้า

สัมประสิทธิ์ซีเบ็คและสภาพนำความร้อนล้วนเพิ่มขึ้นเมื่อเพิ่มอุณหภูมิเผาผลาญ ส่วนค่า  $ZT$  จะลดลงเมื่ออุณหภูมิเผาผลาญเพิ่มขึ้นโดยชิ้นงานที่มีอุณหภูมิเผาผลาญที่  $900\text{ }^{\circ}\text{C}$  มีค่า  $ZT$  สูงสุดเท่ากับ 0.11 ที่อุณหภูมิทดสอบ  $700\text{ }^{\circ}\text{C}$

Yamakawa และคณะ[28] ได้ศึกษาความสัมพันธ์ของการพัฒนาสารเทอร์โมอิเล็กทริก  $\text{Na}_{1-x}\text{Co}_2\text{O}_4$  โดยการเตรียมด้วยวิธีเกิดปฏิกิริยาที่สถานะของแข็ง ใช้โดย  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  และ  $\text{Co}_3\text{O}_4$  เป็นสารตั้งต้น และมีการเพิ่ม  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  จำนวน 10 โมล% ในผงที่ได้หลังเผาแคลไซน์ มีการคัดกรองขนาดที่ 200 เมช จากนั้นนำมาเข้าเครื่อง Cold isostatic pressure, CIP ที่แรงอัด 200 MPa แล้วเผาผลาญที่อุณหภูมิต่างๆ กันตั้งแต่อุณหภูมิ 900 ถึง  $990\text{ }^{\circ}\text{C}$  พบว่าผลที่ได้จากข้อมูล DTA มีปริมาณ Na ระบายไปประมาณ 10% โดยน้ำหนักในช่วงอุณหภูมิระหว่าง 630 ถึง  $900\text{ }^{\circ}\text{C}$  และความหนาแน่นของชิ้นงานสามารถปรับปรุงเพิ่มขึ้นได้จากกระบวนการบดผงอนุภาคหลังเผาแคลไซน์ก่อนนำไปอัดเม็ดเพื่อเผาผลาญ และพบว่าชิ้นงานที่เผาผลาญที่อุณหภูมิ  $930\text{ }^{\circ}\text{C}$  มีค่าประสิทธิภาพทางเทอร์โมอิเล็กทริกดีที่สุดในกลุ่มตัวอย่างทั้งหมด

Ito และคณะ[5,23] ได้ศึกษาเปรียบเทียบการสังเคราะห์สาร  $\text{Na}_x\text{Co}_2\text{O}_4$  ด้วยวิธีการเกิดปฏิกิริยาที่สถานะของแข็งกับวิธีโซลเจลแบบ polymerized complex (PC) และ citric acid complex (CAC) โดยใช้สารตั้งต้นในวิธีเกิดปฏิกิริยาที่สถานะของแข็งคือ  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  และ  $\text{Co}_3\text{O}_4$  ผสมในอัตราส่วนโดยโมลดังสูตร  $\text{Na}_{1.2}\text{Co}_2\text{O}_4$  แล้วอัดเม็ดด้วยหลังจากนั้น เผาแคลไซน์ที่อุณหภูมิ  $880\text{ }^{\circ}\text{C}$  แล้วนำไปเผาผลาญที่อุณหภูมิ  $920\text{ }^{\circ}\text{C}$  การเตรียมด้วยวิธี polymerized complex (PC) โดยใช้  $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{NaNO}_3$  และ Citric acid เป็นสารตั้งต้น นำมาเผาแคลไซน์ที่อุณหภูมิ  $800\text{ }^{\circ}\text{C}$  แล้วเผาผลาญที่อุณหภูมิ  $880\text{ }^{\circ}\text{C}$  และการเตรียมด้วยวิธี citric acid complex (CAC) โดยใช้  $(\text{CH}_3\text{COO})_2\text{Co} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{CH}_3\text{COONa}$  และ Citric acid เป็นสารตั้งต้นจากนั้นจึงนำมาเผาแคลไซน์และเผาผลาญที่อุณหภูมิเดียวกันกับวิธี PC พบว่าค่าสัมประสิทธิ์ซีเบ็คสูงขึ้นเมื่อขนาดอนุภาคตั้งต้นมีขนาดเล็กลง และค่าสัมประสิทธิ์ซีเบ็คของวิธี PC มีค่าสูงรองลงมาก็วิธี CAC และ SSR ตามลำดับ และวิธี PC ทำให้ชิ้นงานมีความหนาแน่นสูงและผสมเป็นเนื้อเดียวกันได้ดี อีกทั้งยังมีเกรนที่เล็ก

## 2.6 สมบัติทางเทอร์โมอิเล็กทริกของสารโซเดียมโคบอลเตตกับสารเทอร์โมอิเล็กทริกชนิดอื่น

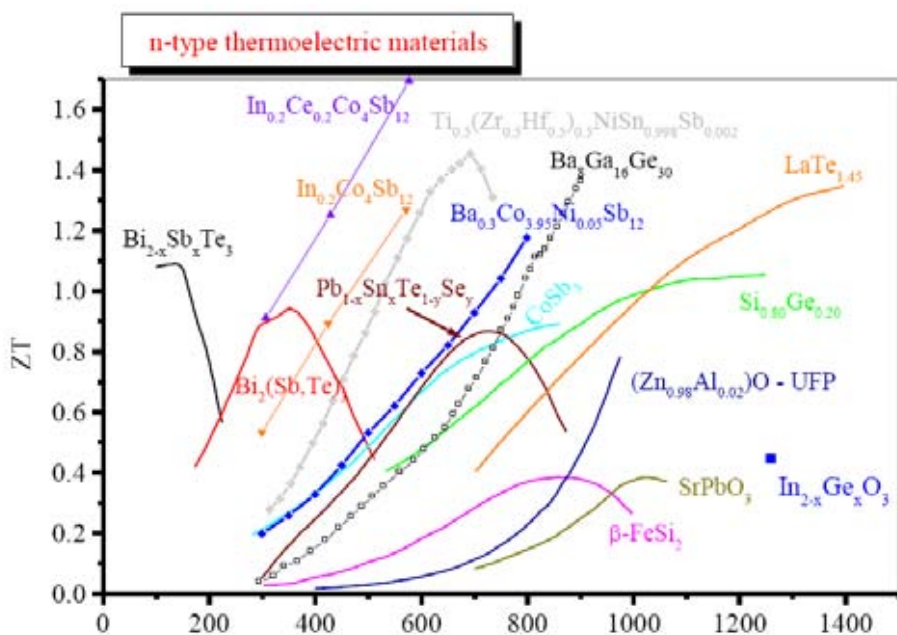
สารโซเดียมโคบอลเตตแบบพหุผลึก สามารถพัฒนาสมบัติทางเทอร์โมอิเล็กทริกนั้นทำได้หลากหลายวิธีดังที่ได้กล่าวมาแล้วข้างต้น ในดั่งในงานวิจัยที่แสดงดังตารางที่ 2.2 ที่ใช้วิธีการเติมสารเจือเพื่อปรับปรุงสมบัติทางเทอร์โมอิเล็กทริก



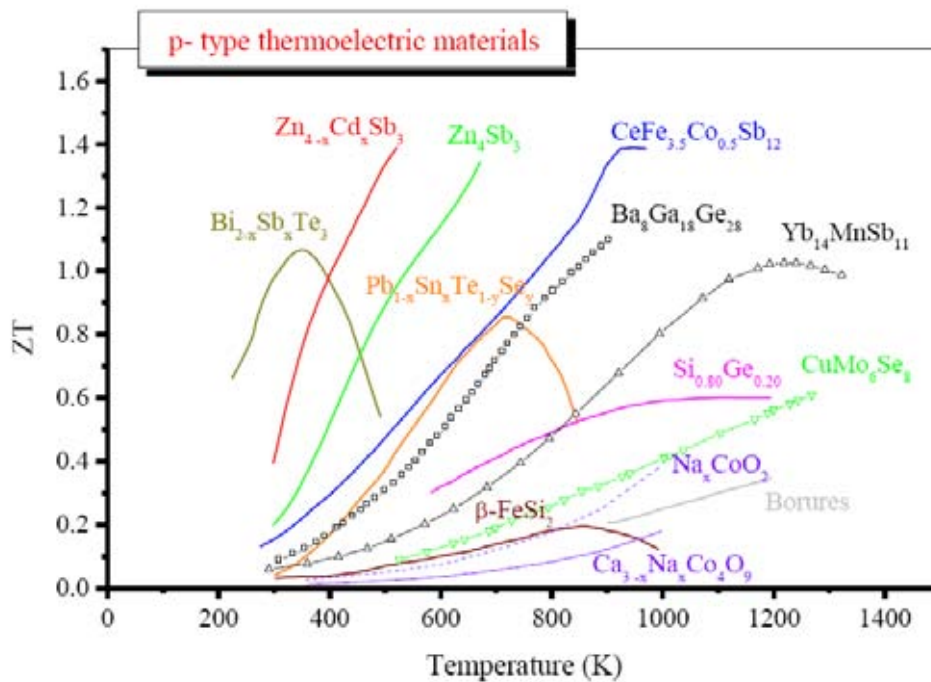
ตารางที่ 2.2 เปรียบเทียบสมบัติทางเทอร์โมอิเล็กทริก [28]

ชื่อสาร	$S(\mu V/K)$	$\rho(\Omega cm)$	$K(W/mK)$	$P.F.=S^2/\rho$ ( $\mu W/cm K^2$ )	$ZT$	Temperature (K)
Single crystal $NaCo_2O_4$	100	0.0002	-	50.0	-	300
$NaCo_2O_4$	138	0.031	3	0.61	0.0175	955
	114	0.028	3.2	0.046	0.009	500
$NaCo_2O_4$	212	0.019	2.2	2.4	0.11	973
	96	0.04	3	0.2	0.004	500
$Na_xCoO_4$	177	0.0074	-	4.3	-	850
	100	0.0063	-	1.6	-	500
Textured $Na_xCoO_{2\delta}$	137	0.0054	-	3.5	-	800
	100	0.0042	-	2.4	-	500
$Ca_3Co_4O_9$ [29]	200.5	0.0132	-	3.06		1000

และเพื่อเป็นการสะดวกต่อการเปรียบเทียบประสิทธิภาพทางเทอร์โมอิเล็กทริกของสารต่างๆ จึงได้มีการระบุเป็นค่า  $ZT$  ซึ่งจะสามารถแบ่งการเปรียบเทียบประสิทธิภาพของสารตามอุณหภูมิต่างๆ ดังรูปที่ 2.20 แสดงการเปรียบเทียบค่า  $ZT$  ของสารเทอร์โมอิเล็กทริกชนิด n และรูปที่ 2.21 แสดงการเปรียบเทียบค่า  $ZT$  ของสารเทอร์โมอิเล็กทริกชนิด p



รูปที่ 2.20 เปรียบเทียบค่า ZT ของสารเทอร์โมอิเล็กทริกชนิด n [9]



รูปที่ 2.21 เปรียบเทียบค่า ZT ของสารเทอร์โมอิเล็กทริกชนิด p [9]

### บทที่ 3

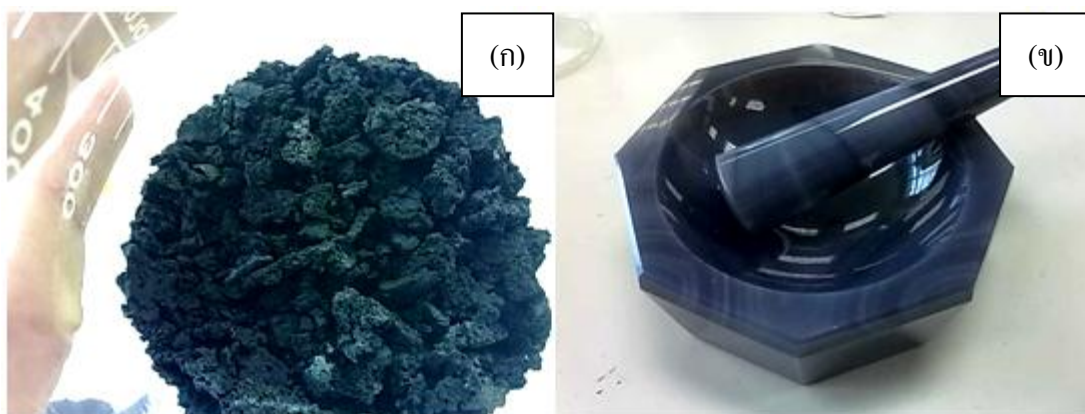
#### วิธีดำเนินการวิจัย

งานวิจัยนี้จะศึกษาความแตกต่างของวิธีการสังเคราะห์ต่อสมบัติเทอร์โมอิเล็กทริกของโซเดียมโคบอลเตตได้แบ่งการวิจัยออกเป็นสองส่วน ส่วนแรกเป็นการสังเคราะห์สารเทอร์โมอิเล็กทริก  $\text{NaCo}_2\text{O}_4$  ด้วยวิธีเกิดปฏิกิริยาที่สถานะของแข็ง ในส่วนที่สองเป็นการสังเคราะห์โดยวิธีโซลเจล จากนั้นนำสารที่สังเคราะห์ขึ้นมาศึกษาสมบัติพื้นฐานต่างๆ โดยใช้เทคนิค Thermogravimetric/differential thermal analysis (TG/DTA) เทคนิคการเลี้ยวเบนรังสีเอ็กซ์ (XRD) การถ่ายภาพด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด (SEM) การหาขนาดอนุภาค (Particle size distribution) เพื่อศึกษาเงื่อนไขในการเผาแคลไซน์ที่เหมาะสมและส่วนประกอบของสารที่สังเคราะห์ขึ้น จากนั้นศึกษาสมบัติเทอร์โมอิเล็กทริกที่เปลี่ยนไปตามอุณหภูมิโดยวัดค่าสภาพการนำไฟฟ้าและสัมประสิทธิ์ซีเบค ด้วยเครื่อง ZEM-2 และ Laser flash TC-7000 โดยทำการศึกษาในช่วงอุณหภูมิห้องจนถึง  $700\text{ }^\circ\text{C}$

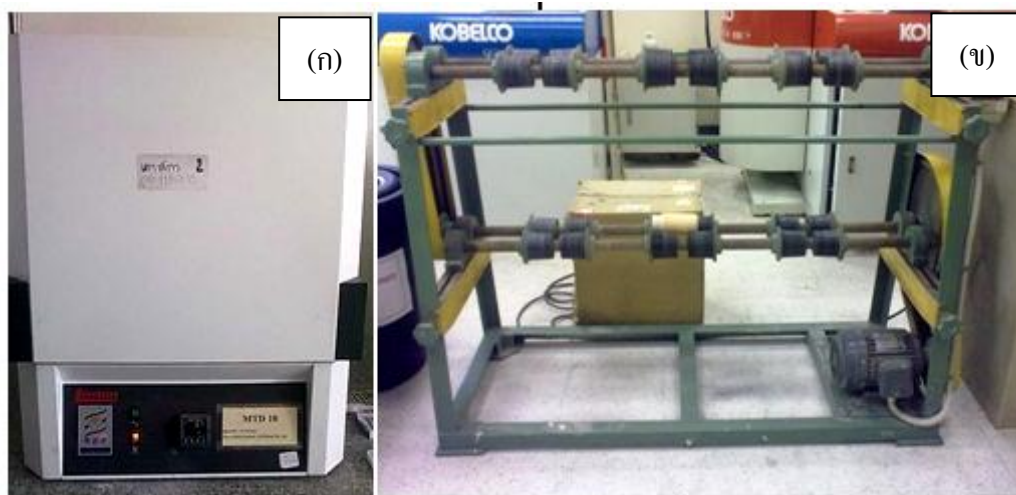
#### 3.1 การสังเคราะห์พหุผลึก $\text{NaCo}_2\text{O}_4$ ด้วยวิธีเกิดปฏิกิริยาที่สถานะของแข็ง

การสังเคราะห์สารเทอร์โมอิเล็กทริก  $\text{NaCo}_2\text{O}_4$  ด้วยวิธีการเกิดปฏิกิริยาที่สถานะของแข็งทำการเตรียมสารครั้งละ 70 กรัม โดยใช้  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  ความบริสุทธิ์ 99.95% จาก Kanto chemical co.,Inc ประเทศญี่ปุ่นและ  $\text{Co}_3\text{O}_4$  ความบริสุทธิ์ 99.5% จาก Sigma-Aldrich ประเทศเยอรมันเป็นสารตั้งต้นโดยใช้สารตัวกลาง Ethyl alcohol แล้วบดต่อเนื่อง 48 ชั่วโมงโดยใช้เครื่องบดคังรูปที่ 3.2(ข) จากนั้นคัดแยกลูกบดออกจากเนื้อสาร นำมาอบแห้งที่  $100\text{ }^\circ\text{C}$  เป็นเวลา 48 ชั่วโมง เรียกสารตั้งต้นผสมนี้ว่า สารตั้งต้น (Precursor) ซึ่งจะนำไปตรวจสอบการเปลี่ยนแปลงทางโครงสร้างเมื่อได้รับความร้อน เพื่อใช้ทำนายอุณหภูมิการเกิดเฟสที่ต้องการด้วยเทคนิค TG/DTA ผลที่ได้จะใช้ในการประมาณค่าอุณหภูมิในการเผาแคลไซน์ ซึ่งอุณหภูมิในการเผาแคลไซน์จะครอบคลุมในช่วงที่น้ำหนักสารเริ่มคงที่จากผลการวิเคราะห์ของ TG เพื่อให้เกิดสารประกอบ  $\text{NaCo}_2\text{O}_4$  นำฟริเคอร์เซอร์มาบดอีกครั้งด้วยโกร่งอะเกต (agate mortar) คังรูป 3.1(ข) และอัดเม็ดโดยใช้แม่แบบขนาด 25 mm สำหรับอัดชิ้นงานคังรูป 3.3(ข) และอัดด้วยเครื่องอัดไฮดรอลิกคังรูป 3.3(ก) ที่ความดัน 20 MPa จากนั้นนำไปเผาแคลไซน์โดยใช้เตาฮีท Lanton ดังแสดงในรูปที่ 3.2(ก) ที่อุณหภูมิตั้งแต่ 850 870 890 และ  $910\text{ }^\circ\text{C}$  เพื่อหาอุณหภูมิเหมาะสมที่เกิดเป็น  $\text{NaCo}_2\text{O}_4$  ผงที่ได้จากการเผาแคลไซน์จะถูกนำไปตรวจสอบเฟสที่ได้ด้วยเทคนิค XRD เมื่อได้เงื่อนไขในการเผาแคลไซน์ที่เหมาะสมแล้ว นำผงเผาแคลไซน์ที่เกิดเฟสสมบูรณ์ไปบดโดยใช้หม้อบดทั้งสแตนคาร์ไบด์คังรูป 3.4(ก) ในเครื่องบด

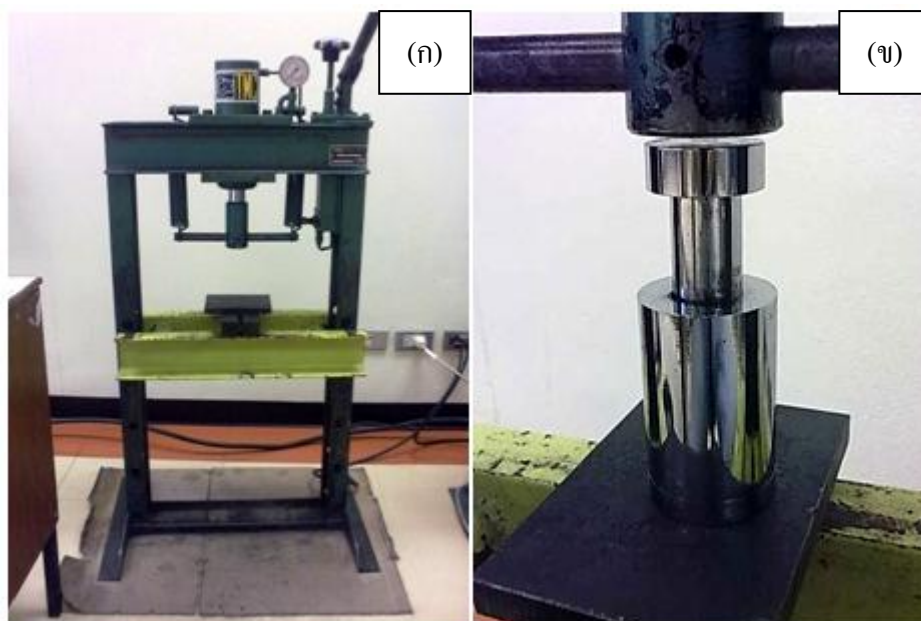
Planetary mill ดังรูป 3.4(ข) ด้วยความเร็ว 300 รอบต่อนาที จากนั้นนำไปอัดเม็ดทรงกลมโดยใช้แม่แบบสำหรับอัดชิ้นงานดังรูป 3.3(ข) อีกครั้ง โดยใช้ความดัน 20 MPa แล้วเผาผลึกที่อุณหภูมิต่างๆเพื่อหาค่าอุณหภูมิเผาผลึกที่เหมาะสม จากนั้นนำตัวอย่างที่ได้ไปศึกษาเฟสด้วยเทคนิค XRD และศึกษาโครงสร้างจุลภาค (Microstructure) ด้วย SEM และวิเคราะห์ปริมาณธาตุด้วยเทคนิค EDS และนำไปวัดสมบัติทางเทอร์โมอิเล็กทริกต่อไป แผนภาพการเตรียมสาร  $\text{NaCo}_2\text{O}_4$  ด้วยวิธีเกิดปฏิกิริยาที่สถานะของแข็งแสดงดังรูปที่ 3.5



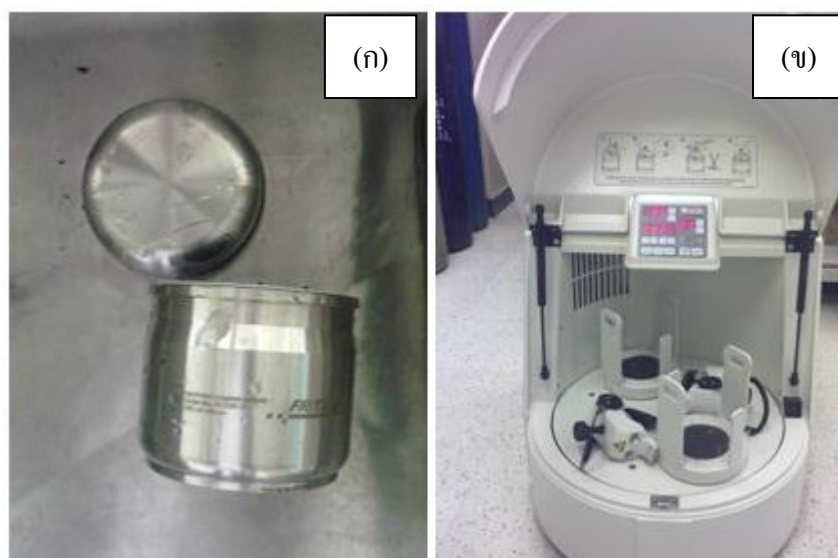
รูปที่ 3.1 (ก) สารตั้งต้นผสมหลังเกิดกระบวนการเผาไหม้ (ข) โกร่งอะเกต



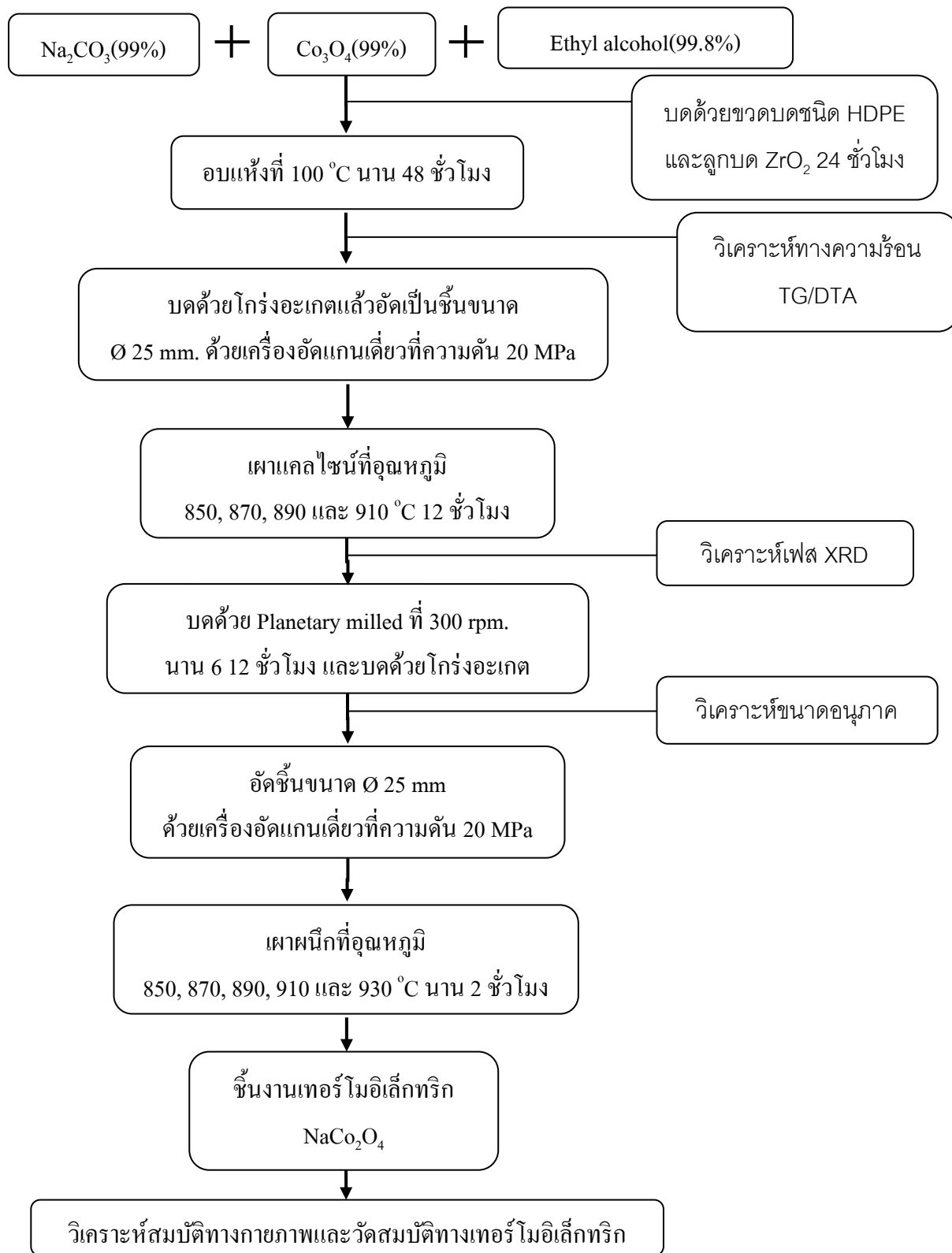
รูปที่ 3.2 (ก) เตาเผาชิ้นงาน (ข) เครื่องบดรางคู่กับ ball mill



รูปที่ 3.3 (ก) เครื่องอัลตราโซนิก (ข) แม่แบบสำหรับอัดชิ้นงาน



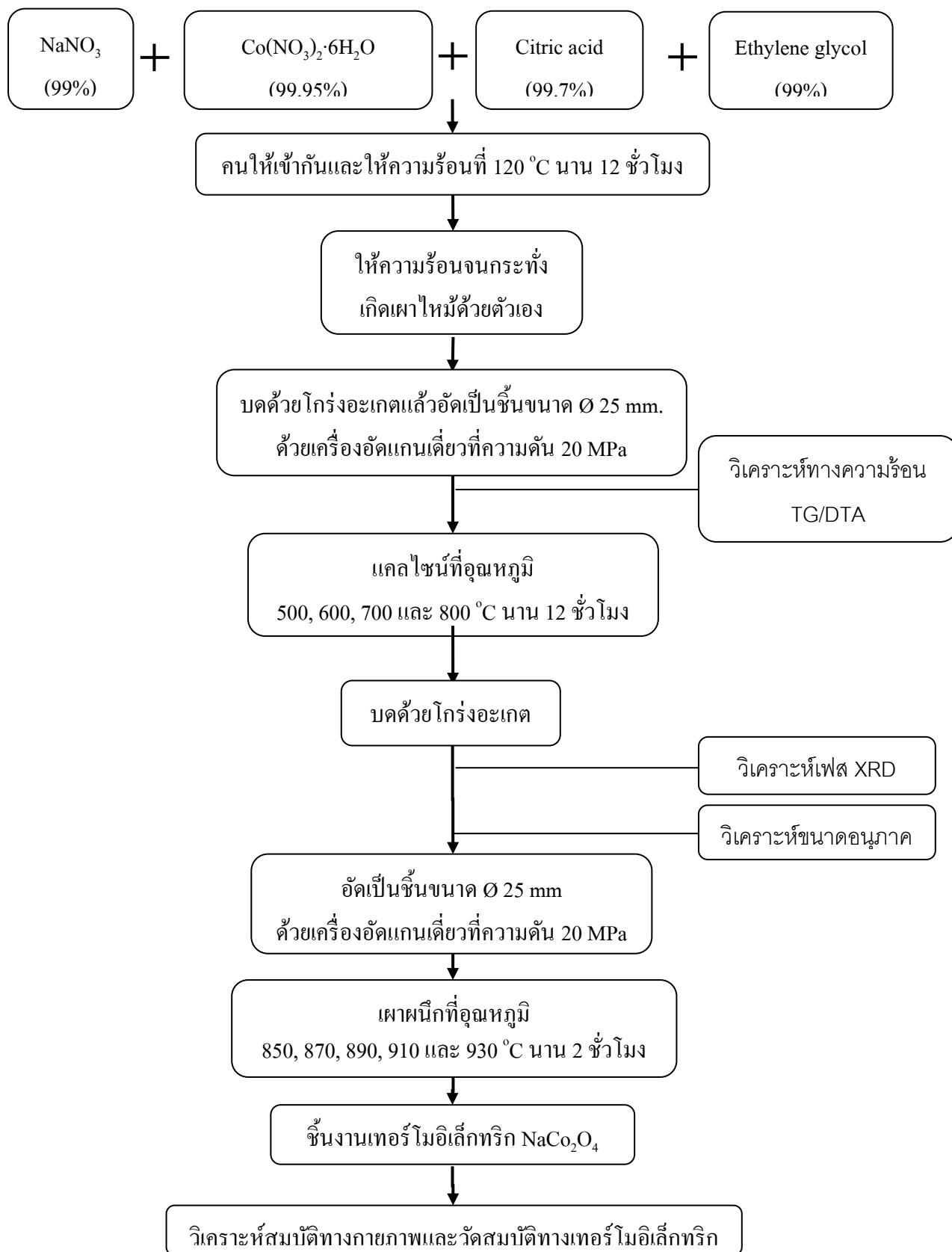
รูปที่ 3.4 (ก) หม้ออบแห้งสุญญากาศ (ข) เครื่องบด Planetary mill



รูปที่ 3.5 แผนภาพแสดงขั้นตอนการสังเคราะห์สาร NaCo<sub>2</sub>O<sub>4</sub> ด้วยวิธีเกิดปฏิกิริยาที่สถานะของแข็ง

### 3.2 การสังเคราะห์พหุผลึก $\text{NaCo}_2\text{O}_4$ ด้วยวิธีโซลเจล

สังเคราะห์สารเทอร์โมอิเล็กทริก  $\text{NaCo}_2\text{O}_4$  ด้วยวิธีการโซลเจลนี้ทำการเตรียมสารครั้งละ 40 กรัมโดยใช้สารตั้งต้นประเภทไนเตรต ประกอบด้วย  $\text{NaNO}_3$  ความบริสุทธิ์ 99% จากบริษัท Carlo Erba น้ำหนัก 16.763 กรัม และ  $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  ความบริสุทธิ์ 98% จากบริษัท Sigma-Aldrich ประเทศสหรัฐอเมริกา น้ำหนัก 115.974 กรัม โดยใช้สารตั้งต้นเป็นไปตามสูตรโครงสร้าง  $\text{NaCo}_2\text{O}_4$  นำกรดซัลฟิวริกความบริสุทธิ์ 99% จากบริษัท Sigma-Aldrich ประเทศสหรัฐอเมริกา น้ำหนัก 154.700 กรัม ละลายใน Ethylene glycol ความบริสุทธิ์ 99.5% จากบริษัท Fluka ประเทศเบลเยียม น้ำหนัก 1827.130 กรัม กวนสารอย่างต่อเนื่องโดยใช้อุณหภูมิ  $120\text{ }^\circ\text{C}$  จนกระทั่งละลายเป็นเนื้อเดียวกัน หลังจากนั้นเทสารตั้งต้นที่เตรียมไว้ผสม และคนอย่างต่อเนื่องจะได้สารละลายสีแดงเข้ม เมื่อคนต่อเนื่องทิ้งไว้เรื่อยๆ ประมาณ 12 ชั่วโมงสารละลายจะเริ่มหนืดและแข็งตัวแห้งจนเป็นสีแดงเข้ม เมื่อสารละลายแห้งจนไม่สามารถคนได้แล้ว ให้หยุดคนแล้วปล่อยให้แห้งทิ้งไว้ชั่วครู่จะเริ่มเกิดกระบวนการเผาไหม้ โดยกระบวนการเผาไหม้นี้จะเกิดประมาณ 5-10 นาที ทำให้ได้ผงสีดำที่มีลักษณะร่วนและมีรูพรุนสูงดังรูปที่ 3.1(ก) นำผงที่ได้ไปบดให้เป็นผงเพื่อลดการเกาะของอนุภาค ด้วยโกร่งอะเกตดังรูป 3.1(ข) จะได้สารตั้งต้นผสมเรียกว่าฟริเคอเซอร์ ซึ่งจะนำไปทดสอบการเปลี่ยนแปลงทางโครงสร้างเมื่อได้รับความร้อน เพื่อใช้วิเคราะห์อุณหภูมิการสลายตัวของสารอินทรีย์และการเกิดเฟสที่ต้องการด้วยเทคนิค TG/DTA ผลที่ได้จะนำไปใช้ในการประมาณค่าอุณหภูมิการเผาแคลไซน์ เพื่อให้เกิดสารประกอบของ  $\text{NaCo}_2\text{O}_4$  ผงที่ได้จากการเผาแคลไซน์จะนำไปตรวจสอบเฟสที่ได้ด้วยเทคนิค XRD และเมื่อได้เงื่อนไขในการเผาแคลไซน์ที่เหมาะสมแล้ว นำผงเผาแคลไซน์ที่ได้เฟสตามต้องการไปบดและอัดเม็ดทรงกลม แล้วเผาด้วยอุณหภูมิเผาผืนิกต่างกันเพื่อศึกษาเฟส โครงสร้างจุลภาคและวิเคราะห์ปริมาณธาตุด้วยเทคนิค XRD และ SEM ตามลำดับ แล้วนำไปวัดสมบัติทางเทอร์โมอิเล็กทริกต่อไป แผนภาพการเตรียมสาร  $\text{NaCo}_2\text{O}_4$  ด้วยวิธีโซลเจลแสดงดังรูปที่ 3.6



รูปที่ 3.6 แผนภาพแสดงขั้นตอนการสังเคราะห์สาร NaCo<sub>2</sub>O<sub>4</sub> ด้วยวิธีโซลเจล



### 3.3 หลักการของเครื่องมือและเทคนิคที่ใช้ในการศึกษาโครงสร้างและสมบัติของสาร $\text{NaCo}_2\text{O}_4$

#### 3.3.1 เทคนิค Thermogravimetric/differential thermal analysis (TG/DTA)

เทคนิค TG/DTA นี้เป็นเทคนิคที่ใช้สำหรับวิเคราะห์การเปลี่ยนแปลงสมบัติของสารทั้งทางกายภาพและทางเคมีเมื่อได้รับความร้อน โดยข้อมูลที่ได้จะนำไปใช้ประมาณค่าอุณหภูมิในการเผาแคลไซน์และเผาผนึกของสารตัวอย่างเพื่อให้เกิดเฟสตามต้องการ และศึกษาการเปลี่ยนแปลงที่อุณหภูมิต่างๆ ในการวิเคราะห์จะใช้เทคนิคทั้งสองควบคู่กัน เทคนิคแรกคือ TG เป็นการตรวจสอบมวลของสารตัวอย่างเทียบกับเวลาหรืออุณหภูมิ มักเรียกว่าการวิเคราะห์โดยวิธีชั่งน้ำหนักเชิงความร้อน (Thermogravimetric analysis, TGA) ข้อมูลที่ได้จะนำมาเขียนกราฟความสัมพันธ์ระหว่างอัตราการสูญเสียมวลเทียบกับเวลาซึ่งเรียกเทคนิคนี้ว่า DTG (Derivative thermogravimetric analysis) ส่วนเทคนิคที่สองคือ DTA เทคนิคนี้ใช้การวัดปริมาณความร้อนของสารตัวอย่างและสารอ้างอิงเทียบกับเวลาและอุณหภูมิ สารอ้างอิงที่ใช้ต้องเป็นสารที่เสถียร ไม่เปลี่ยนรูป ไม่ดูดความร้อน (Endothermic) หรือคายความร้อน (Exothermic) ทำให้ทราบความแตกต่างของอุณหภูมิที่วัดได้เกิดขึ้นจากสารตัวอย่างเทียบกับสารอ้างอิง มีการดูดความร้อนหรือคายความร้อน ส่วนมากแล้วการคายความร้อนของสารตัวอย่างเป็นผลมาจากการเผาไหม้ของสารอินทรีย์ และการสร้างพันธะเคมีเกิดเป็นสารใหม่ ส่วนการดูดความร้อนเกิดขึ้นจากการสลายพันธะเคมี

ในงานวิจัยนี้ใช้เทคนิค TG/DTA ในการศึกษาการเปลี่ยนแปลงสมบัติเชิงความร้อนในงานวิจัยนี้ใช้เครื่องยี่ห้อ NETZSCH รุ่น STA449F3 ดังรูปที่ 3.7 ใช้สารอ้างอิงแอลฟาอะลูมินา ( $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ ) เพิ่มอุณหภูมิระบบด้วยอัตรา  $10\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$  วัดในช่วงอุณหภูมิห้องถึง  $1000\text{ }^\circ\text{C}$  ในบรรยากาศ  $\text{N}_2$

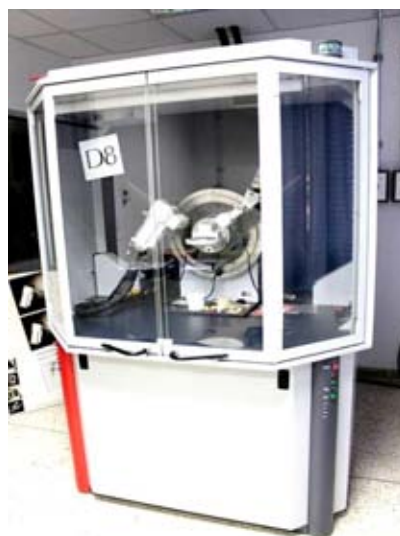


รูปที่ 3.7 เครื่อง TGA/DTA

### 3.3.2 การศึกษาองค์ประกอบเฟสด้วยเทคนิค XRD

เทคนิคการเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์ เป็นเทคนิคที่สามารถใช้ ศึกษาโครงสร้างผลึก การจัดเรียงของอะตอมหรือโมเลกุลของสารประกอบโดยใช้กฎของแบรกก์ การทำงานจะเริ่มต้นที่แหล่งกำเนิดรังสีเอ็กซ์ได้รับกระแสไฟฟ้าเข้าที่ขั้วแคโทดและปล่อยอิเล็กตรอนออกมา วิ่งชนเป้าที่ขั้วแอโนดโดยมีความต่างศักย์ระหว่างขั้วแคโทดและขั้วแอโนดเป็นตัวเร่งอิเล็กตรอน ทำให้เกิดการปล่อยรังสีเอ็กซ์ออกมาจนสารตัวอย่าง หลังจากเกิดการชนรังสีเอ็กซ์บางส่วนที่เกิดการเลี้ยวเบนออกจากสารตัวอย่างจะถูกตรวจจับด้วยอุปกรณ์ตรวจจับรังสีเอ็กซ์หรือ Detector

งานวิจัยนี้ใช้เครื่อง XRD ดังรูปที่ 3.8 ตั้งอยู่ที่ภาควิชาวัสดุศาสตร์ คณะวิทยาศาสตร์ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย ผลิตโดยบริษัท Bruker โดยแหล่งกำเนิดรังสีเอ็กซ์ใช้เป้าทองแดง Cu - K $\alpha$  radiation ที่ scanning speed 2.4 องศาต่อวินาที ในช่วงมุม 2 $\theta$  ตั้งแต่ 10 ถึง 70 องศา ดังแสดงในรูปที่ 3.8 โดยทำการศึกษาเฟสหลังแคลไซน์และหลังเผาผนึกเปรียบเทียบกันในแต่ละวิธีการสังเคราะห์ เวลาการแคลไซน์ อุณหภูมิแคลไซน์และอุณหภูมิเผาผนึก โดยเตรียมตัวอย่างทดสอบโดยใช้ตัวอย่างบดให้อยู่ในลักษณะผง



รูปที่ 3.8 เครื่อง X-Ray Diffractometer

### 3.3.3 ศึกษาโครงสร้างจุลภาค

ศึกษาลักษณะผลึก การจัดเรียงตัว ลักษณะอนุภาค รูปร่างและรูพรุนหลังเผาผนึกของโซเดียมโคบอลเตต โดยเทคนิคการถ่ายภาพด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด (Scanning electron microscope, SEM) หลักการทำงานของเครื่อง SEM ประกอบด้วยแหล่งกำเนิดอิเล็กตรอนให้กำเนิดอิเล็กตรอน หลังจากนั้นกลุ่มอิเล็กตรอนจากแหล่งกำเนิดจะถูกเร่งด้วย

สนามไฟฟ้าและเดินทางผ่านเลนส์รวมรังสี (Condenser lens) อิเล็กตรอนเหล่านี้จะเปลี่ยนเป็นลำอิเล็กตรอนไปที่ผิวชิ้นงานที่ต้องการศึกษา การปรับระยะโฟกัสลำอิเล็กตรอนจะใช้เลนส์ใกล้วัตถุ (Objective lens) เมื่อลำอิเล็กตรอนถูกกราดลงบนผิวชิ้นงานแล้วจะทำให้เกิดอิเล็กตรอนทุติยภูมิ (Secondary electron) โดยสัญญาณจากอิเล็กตรอนทุติยภูมินี้จะถูกบันทึกด้วย detector แปลงไปเป็นสัญญาณทางอิเล็กทรอนิกส์เพื่อนำไปสร้างเป็นภาพต่อไป ในงานวิจัยนี้ใช้เครื่อง SEM ผลิตโดยบริษัท JEOL รุ่น JSM-6340F ดังแสดงในรูปที่ 3.9 โดยในตัวอย่างที่เป็นผงจะใช้การหยดด้วยเอทิลแอลกอฮอล์เพื่อให้เกิดการกระจายตัวบนเทปคาร์บอน ส่วนสำหรับตัวอย่างที่เป็นชิ้นงานจะเตรียมตัวอย่างโดยการขัดแบบไมใช้น้ำจนถึงกระดาษทรายเบอร์ 2000 แล้วนำมาสับด้วยเครื่องอัลตราโซนิกโดยวางชิ้นงานภายในบีกเกอร์ที่บรรจุด้วยเอทิลแอลกอฮอล์จากนั้นจึงนำชิ้นงานมาติดด้วยเทปคาร์บอน



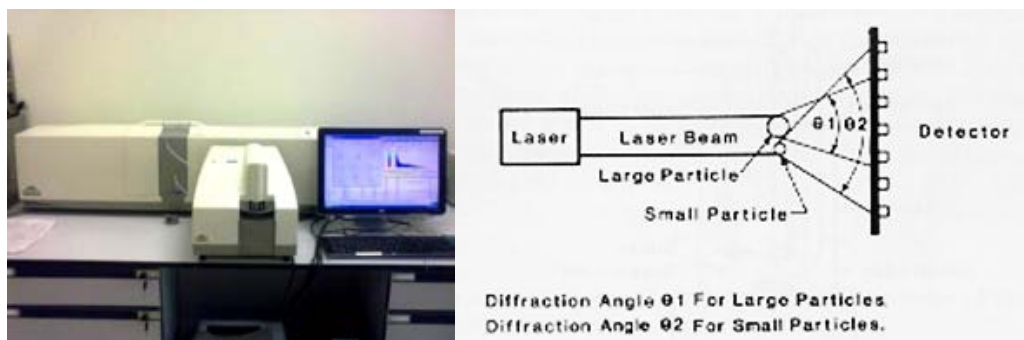
รูปที่ 3.9 กล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด (ผลิตโดยบริษัท JEOL รุ่น JSM-6340F)

### 3.3.4 ศึกษาองค์ประกอบทางเคมีด้วยเทคนิค Energy Dispersive X-Ray Spectrometer (EDS)

EDS เป็นวิธีการที่ใช้วิเคราะห์หาปริมาณของธาตุที่อยู่ในสารตัวอย่าง โดยนำข้อมูลโฟตอนรังสีเอ็กซ์ของตัวอย่างที่ถูกวัดจากหัววัด ในหน่วยของจำนวนนับต่อวินาทีที่ระดับพลังงานต่างๆ มาทำการคำนวณหาพื้นที่ใต้กราฟ โดยพื้นที่ใต้กราฟที่ได้นั้นคือปริมาณธาตุที่มีอยู่ในตัวอย่าง ซึ่งจะนำมาคำนวณเทียบเป็นสัดส่วนร้อยละของธาตุที่เป็นองค์ประกอบภายในโครงสร้างของสารโซเดียมโคบอลเตดที่เตรียมได้ โดยในงานวิจัยนี้ใช้ EDS ที่อยู่ในเครื่อง SEM ผลิตโดยบริษัท OXFORD รุ่น Inca ประเทศอังกฤษ ใช้กำลังไฟ 15 kV วิเคราะห์ที่กำลังขยาย 20 เท่า

### 3.3.5 ศึกษาการกระจายตัวของขนาดอนุภาค

วิเคราะห์ขนาดและการกระจายตัวของขนาดอนุภาควัดด้วยเทคนิค Laser light scattering ด้วยเครื่อง Particle size analyzer PSD ในงานวิจัยนี้ใช้เครื่อง Particle size analyzer PSD ผลิตโดยบริษัท Malvern รุ่น Mastersizer 2000 ดังแสดงในรูปที่ 3.10(ก) เทคนิคนี้อาศัยหลักการของการเลี้ยวเบนของแสง (แหล่งกำเนิดเลเซอร์ที่นิยมใช้กันอย่างแพร่หลาย คือ เลเซอร์ชนิดแก๊สฮีเลียม-นีออน (He-Ne gas laser) ซึ่งมีความยาวคลื่นประมาณ 0.63 ไมครอน) เมื่อมีอนุภาคที่กระจายตัวอยู่ในตัวกลางผ่านลำแสงชั่วระยะเวลาหนึ่ง โดยการใช้สมมติฐานของฟรอนโฮเฟอร์ (Fraunhofer approximation) ความเข้มของแสงที่เกิดการเลี้ยวเบนมีความสัมพันธ์กับปริมาณของอนุภาคในแต่ละขนาดดังรูปที่ 3.10(ข) แต่มุมเลี้ยวเบนกลับเป็นส่วนผกผันกับขนาดของอนุภาค การใช้ตัวกรองแสง เลนส์ และตัวตรวจจับทางแสง ร่วมกับคอมพิวเตอร์ ช่วยให้สามารถประมวลผลจากข้อมูลการเลี้ยวเบนเป็นการกระจายตัวของขนาดอนุภาคได้ เทคนิคนี้ไม่จำเป็นต้องทราบความหนาแน่นของวัสดุและอนุภาคที่มีขนาดเล็กเกินช่วงความสามารถของเครื่องตรวจจับจะไม่ได้รับการบันทึก



รูปที่ 3.10 (ก) เครื่อง Particle size analyzer (Mastersizer 2000 Ver 2.19, Malvern)

(ข) การเลี้ยวเบนแบบฟรอนโฮเฟอร์ (Fraunhofer diffraction) [30]

ข้อจำกัดของสมมติฐานของฟรอนโฮเฟอร์คืออนุภาคต้องมีขนาดใหญ่กว่าความยาวคลื่นของแสงที่ใช้วัดเช่นหากใช้เลเซอร์ชนิดแก๊สฮีเลียม-นีออน อนุภาคควรมีขนาดใหญ่กว่า 25 ไมครอน อนุภาคต้องทึบแสง และอนุภาคทุกขนาดต้องกระเจิงแสงออกไปอย่างมีประสิทธิภาพเท่ากัน ทำให้เกิดความคลาดเคลื่อนในการวัดอนุภาคที่มีขนาดเล็กใกล้ความยาวคลื่นของแสง ปัจจุบันได้มีการใช้ทฤษฎีของมี (Mie Theory) เพื่อให้สามารถวัดขนาดของอนุภาคในช่วง 0.1-2000 ไมครอน ได้อย่างถูกต้อง แต่มีข้อจำกัดที่ต้องรู้ค่าดัชนีหักเห (refractive index) ของวัสดุที่นำมาทดสอบและตัวกลาง รวมทั้งค่าดูดซับแสง (absorption) ของทั้งสองชนิดด้วย

### 3.4 การศึกษาผลของอุณหภูมิต่อสมบัติเทอร์โมอิเล็กทริกของโซเดียมโคบอลเตด

การทดสอบสมบัติเทอร์โมอิเล็กทริกนี้จะแยกเป็นสองส่วนคือ การวัดสภาพนำความร้อนด้วยเครื่อง ULVAC-7000 ดังรูป 3.18 โดยใช้เทคนิคเลเซอร์แฟลช และการวัดสภาพต้านทานไฟฟ้าและสัมประสิทธิ์ซีบีคด้วยเครื่อง ZEM-2 ดังรูป 3.19

#### 3.4.1 การวัดสภาพนำความร้อนด้วยเครื่อง TC-7000

การวัดสภาพนำความร้อนโดยใช้เทคนิคเลเซอร์แฟลชด้วยเครื่อง TC-7000 เทคนิคนี้เป็น การวัดค่าความร้อนจำเพาะ ( $C_p$ ) ของสารตัวอย่างเทียบกับสารอ้างอิง และค่าการแพร่ความร้อน ( $D$ ) แล้วนำมาใช้คำนวณหาสภาพนำความร้อนจากความสัมพันธ์ดังสมการที่ 3.1

$$\kappa = DC_p d$$

สมการที่ 3.1

เมื่อ  $d$  คือค่าความหนาแน่นของสาร การวัดค่าสภาพนำความร้อนมีหลักการและขั้นตอนดังนี้

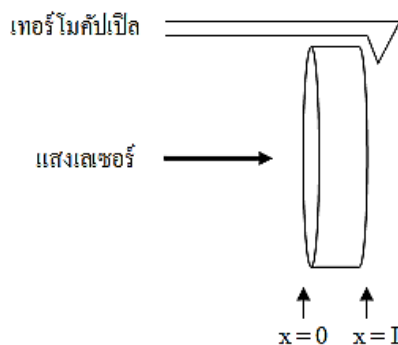
##### 3.4.1.1 การวัดค่าการแพร่ความร้อน ( $D$ )

สำหรับการวัดค่าการแพร่ความร้อนของวัสดุทำได้โดยให้ความร้อนอย่างรวดเร็วที่ด้านหนึ่งของวัสดุทดสอบ ความร้อนจะเดินทางผ่านสารตัวอย่างจากด้านหนึ่งไปยังอีกด้านหนึ่ง เมื่อวัดอุณหภูมิที่เปลี่ยนแปลงไปตามเวลาที่เกิดขึ้น ทำให้สามารถนำมาเป็นอุณหภูมิเริ่มต้นตามเงื่อนไขระบบ Adiabatic นั่นคือไม่มีการรับหรือสูญเสียความร้อนให้กับสิ่งแวดล้อมดังสมการ

$$T(x, t) = \frac{1}{L} \int_0^L T(x, 0) dx + \frac{2}{L} \sum_{n=1}^{\infty} \exp\left(\frac{-n\pi^2 D t^2}{L^2}\right) \times \cos\frac{n\pi x}{L} \int_0^L T(x, 0) \cos\frac{n\pi x}{L} dx$$

สมการที่ 3.2

เมื่อ  $D$  คือ การแพร่ความร้อน มีหน่วยเป็น ตารางเซนติเมตรต่อวินาที ( $\text{cm}^2/\text{s}$ )



รูปที่ 3.11 การวัดค่าการแพร่ความร้อนในเนื้อวัสดุ [2]

เมื่อให้เลเซอร์ไปยังสารตัวอย่าง อย่างรวดเร็วด้วยความร้อนปริมาณ  $Q$  (จุดต่อตารางเมตร) ความร้อนที่ส่งไปยังผิวหน้าที่มีความสม่ำเสมอของสารตัวอย่างจะถูกดูดกลืนไปในเนื้อสารด้วยความลึกน้อยมากๆแล้ว จะได้ความสัมพันธ์ของค่า  $h$  โดยมีเงื่อนไขการแพร่ความร้อนภายในเนื้อสารขณะเวลา  $t = 0$  ดังสมการ

$$0 < x \leq h \rightarrow T(x, 0) = Q/dCh$$

$$h < x \leq L \rightarrow T(x, 0) = 0$$

และสามารถหาความสัมพันธ์ของการแพร่ความร้อนภายในเนื้อสารเมื่อเวลาผ่านไป  $t$  ดังนี้

$$T(x, t) = \frac{Q}{dCL} \left[ 1 + 2 \sum_{n=1}^{\infty} \cos \frac{n\pi x}{L} \frac{\sin(n\pi h/L)}{n\pi h/L} \times \exp\left(\frac{-n^2\pi^2 Dt}{L^2}\right) \right]$$

เมื่อ  $d$  คือความหนาแน่นของสาร (กรัมต่อลูกบาศก์เซนติเมตร,  $g/cm^3$ ) และ  $C$  คือ Specific heat (Joule/g·K) ผลบวกของทั้งหมด  $n$  ค่าในสมการที่ 3.4 สามารถพิจารณาได้ว่า เมื่อเป็นการฉายรังสีของแสง (Light irradiation) ค่า  $h$  มีค่าที่น้อยมาก จนประมาณได้ว่า  $\sin(n\pi h/L) \approx n\pi h/L$  ดังนั้น อุณหภูมิที่เปลี่ยนไป ณ ตำแหน่ง  $x = L$  สามารถประมาณค่าได้ดังสมการที่ 3.3

$$T(L, t) = \frac{Q}{dCL} \left[ 1 + 2 \sum_{n=1}^{\infty} (-1)^n \exp\left(\frac{-n^2\pi^2 Dt}{L^2}\right) \right]$$

สมการที่ 3.3

ค่าอุณหภูมิที่เพิ่มขึ้นสูงสุดที่วัดได้บนผิวหน้าของวัสดุตัวอย่าง,  $T_M$  มีค่าดังสมการ

$$T_M = \frac{Q}{dCL}$$

โดยกำหนดให้

$$V(L, t) = \frac{T(L, t)}{T_M}$$

$$\omega = \frac{\pi^2 Dt}{L^2}$$

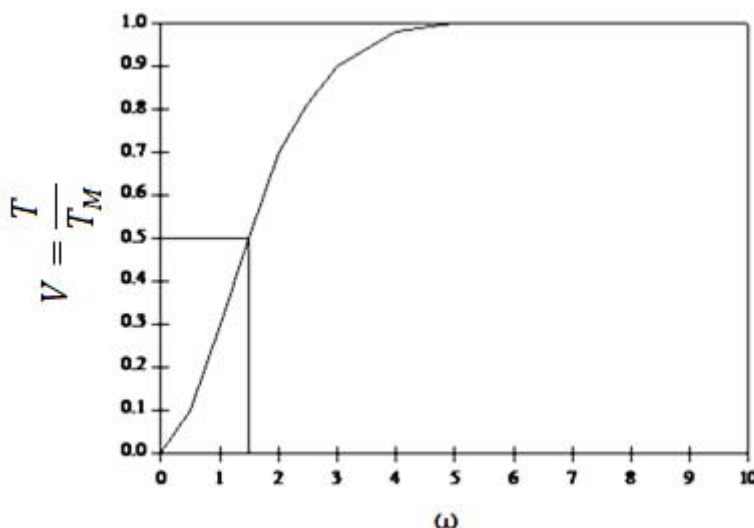
สมการที่ 3.4

แทนค่าตัวแปรในสมการที่ 3.3 ได้ดังนี้

$$V(L, t) = 1 + 2 \sum_{n=1}^{\infty} (-1)^n \exp(-n^2 \omega)$$

สมการที่ 3.5

การเปลี่ยนแปลงของอุณหภูมิบริเวณด้านหลังของวัสดุเมื่อฉายรังสีความร้อนลงบนผิวหน้าของวัสดุสามารถแสดงความสัมพันธ์ได้ดังรูปที่ 3.12 กราฟระหว่าง  $V(L, t)$  และ  $\omega$



รูปที่ 3.12 ความสัมพันธ์ระหว่าง  $V$  และ  $\omega$  [2]

ความร้อนจะถูกดูดกลืนผ่านเข้าไปในเนื้อสารอย่างสม่ำเสมอโดยไม่มีการสูญเสียความร้อนเนื่องจากวัสดุตัวอย่าง จากกราฟ ค่า  $V(L, t) = 0.5$  เมื่อ  $\omega = 1.37$  เมื่อแทนค่าเหล่านี้ในสมการที่ 3.4 จะสามารถคำนวณค่าการแพร่ความร้อนได้ดังสมการ

$$D = 1.37 \frac{L^2}{\pi^2 t_{1/2}}$$

สมการที่ 3.6

เมื่อ  $t_{1/2}$  คือ เวลาที่อุณหภูมิมีค่าเป็นครึ่งหนึ่งของอุณหภูมิสูงสุดที่วัดได้ที่บริเวณด้านตรงข้ามกับด้านที่ฉายรังสีความร้อนลงไป โดยเห็นได้จากสมการที่ 3.4 ว่าในการหาค่า  $D$  ไม่จำเป็นต้องทราบค่าความร้อน  $Q$

### 3.4.1.2 การวัดค่าความร้อนจำเพาะ ( $C_v$ )

ค่าความร้อนจำเพาะสามารถคำนวณได้ดังสมการ

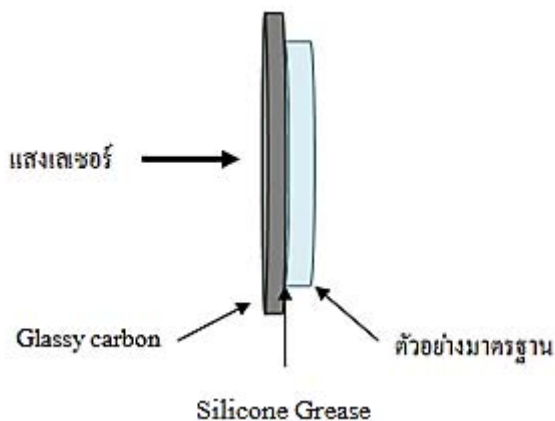
$$C_v = \frac{Q}{M \cdot \Delta T_{max}}$$

สมการที่ 3.7

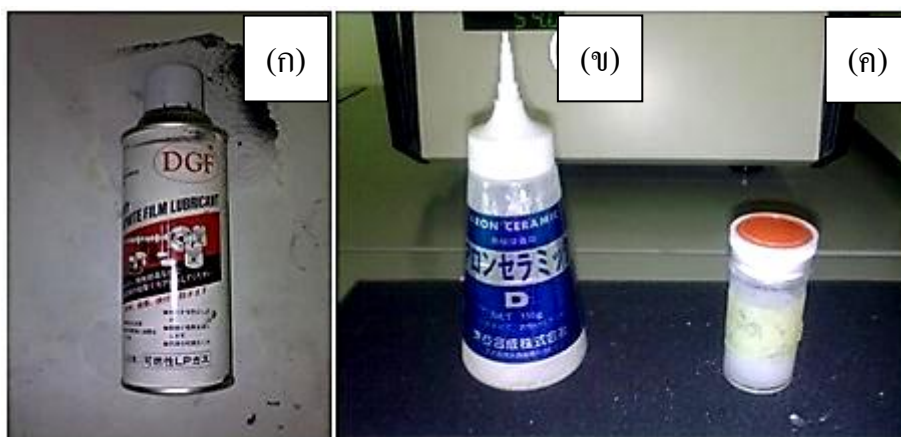
เมื่อค่า  $C_p$  คือ ความร้อนจำเพาะ ( $J/g \cdot K$ ),  $Q$  คือ ความร้อนที่ทราบค่าซึ่งถูกดูดกลืนโดยผิวหน้าของวัสดุตัวอย่างหลังจากที่ฉายรังสีเลเซอร์,  $M$  คือ มวลของตัวอย่าง และ  $\Delta T_{max}$  คือ อุณหภูมิสูงสุดของสารตัวอย่างเมื่อถูกฉายรังสีเลเซอร์

เนื่องจากเทคนิคเลเซอร์แฟลชไม่สามารถวัดค่าความร้อนจำเพาะของตัวอย่างได้โดยตรง แต่ต้องใช้การวัดเทียบกับสารอ้างอิง โดยจะเรียกว่าความร้อนจำเพาะสัมพัทธ์ (Relative specific heat) อันมีขั้นตอนในการวัดดังนี้

ขั้นตอนที่ 1 วัดค่าความร้อนจำเพาะของสารอ้างอิง ในขั้นตอนนี้จะเริ่มจากการติด Glassy carbon ดังรูป 3.15(ข) กับวัสดุตัวอย่างมาตรฐานที่เป็น Sapphire ดังรูป 3.15(ก) ซึ่งทราบค่าความร้อนจำเพาะด้วยสารยึดติด (Adhesive) ที่เป็นชนิด Silicone grease ดังรูป 3.15(ค) เพื่อวัดค่าการดูดกลืนความร้อน (Absorption heat) ดังแสดงในรูปที่ 3.13

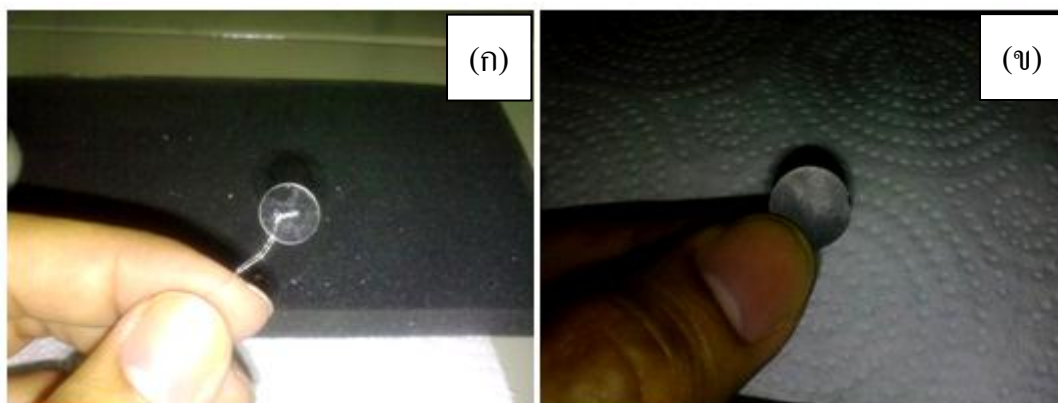


รูปที่ 3.13 การเตรียมตัวอย่างเพื่อวัดค่าความร้อนสัมพัทธ์



รูปที่ 3.14 (ก) Carbon spray (ข) สารยึดติดตัวอย่างชนิดอะลูมินา และ (ค) Silicone grease





รูปที่ 3.15 (ก) ตัวอย่างมาตรฐาน Sapphire (ข) Glassy carbon

เมื่อสมมุติให้ความร้อนที่ถูกดูดกลืน  $Q$  และทำให้อุณหภูมิเพิ่มขึ้น  $\theta_m$  แล้วสามารถกระจาย  $Q$  ได้ดังสมการ

$$Q = \theta_m \{ (M_s C_s) + (M_r C_r) + (M_a C_a) \} \quad \text{สมการที่ 3.8}$$

เมื่อ  $M$  คือมวล  $C_p$  คือความร้อนจำเพาะ ส่วนตัวห้อย  $s, r$  และ  $a$  หมายถึง วัสดุตัวอย่างมาตรฐาน, แผ่นรองรับ และสารยึดติด ตามลำดับ

ขั้นตอนที่ 2 วัดค่าความร้อนจำเพาะของวัสดุทดสอบ ในขั้นตอนนี้จะนำวัสดุตัวอย่างที่ไม่ทราบค่าความร้อนจำเพาะมาติดกับ Glassy carbon ด้วย Silicon grease โดยสมมุติให้วัสดุทดสอบมีการดูดกลืนความร้อนเท่ากับสมการที่ 3.8 แต่มีค่า  $\theta_m, M_s, M_a$  และ  $C_s$  เปลี่ยนเป็น  $\theta'_m, M_u, M'_a$  และ  $C_u$  ตามลำดับ ทำให้สามารถหาความร้อนจำเพาะ ของวัสดุที่ไม่ทราบค่า ( $C_u$ ) ได้จากสมการที่ 3.9

$$C_u = \{ (Q/\theta'_m) - (M_r C_r) - (M'_a C_a) \} / M_u \quad \text{สมการที่ 3.9}$$

และเนื่องจาก  $M_s$  และ  $M_u$  มีค่าสูงเมื่อเทียบกับ  $M_a$  ทำให้สามารถประมาณได้ว่า  $M_a = M'_a = 0$  แต่ถ้า  $M_s$  และ  $M_u$  มีค่าใกล้เคียงกับ  $M_a$  ก็ควรพิจารณาถึงขนาดของ  $M_a$  ด้วย

ขั้นตอนที่ 3 วัดค่าความร้อนจำเพาะสัมพัทธ์ การวัดความร้อนจำเพาะสัมพัทธ์จะไม่ทำการติดแผ่น Glassy Carbon กับตัวอย่างแต่จะพันด้วยสเปรย์คาร์บอนดังรูปที่ 3.14(ก) บนตัวอย่างด้านที่รับแสงเลเซอร์เพื่อให้แสงที่ตกกระทบตัวอย่างไม่เกิดการสะท้อนกลับ ความสัมพันธ์ระหว่างค่าการดูดกลืนความร้อน  $Q$  และความร้อนจำเพาะที่อุณหภูมิ  $T, C_T$  เป็นไปดังสมการ

$$C_T = \frac{Q}{M \theta_m^T}$$

สมการ 3.10

เมื่อ  $\theta_m^T$  คือ ความกว้างของอุณหภูมิที่เพิ่มขึ้น การวัดความร้อนจำเพาะสัมพัทธ์,  $C_T$  ของตัวอย่างนั้น สามารถหาค่าได้โดยการเปรียบเทียบกับตัวอย่างนั้นๆ ที่อุณหภูมิ  $T_0$  (นิยมใช้อุณหภูมิห้อง) ซึ่งเป็นจุดที่ทราบค่าความร้อนจำเพาะ โดยสมการในการหาค่าความร้อนจำเพาะที่อุณหภูมิ  $T_0$ ,  $C_{T_0}$  แสดงดังสมการที่ 3.11

$$C_{T_0} = \frac{Q}{M\theta_m^{T_0}}$$

สมการ 3.11

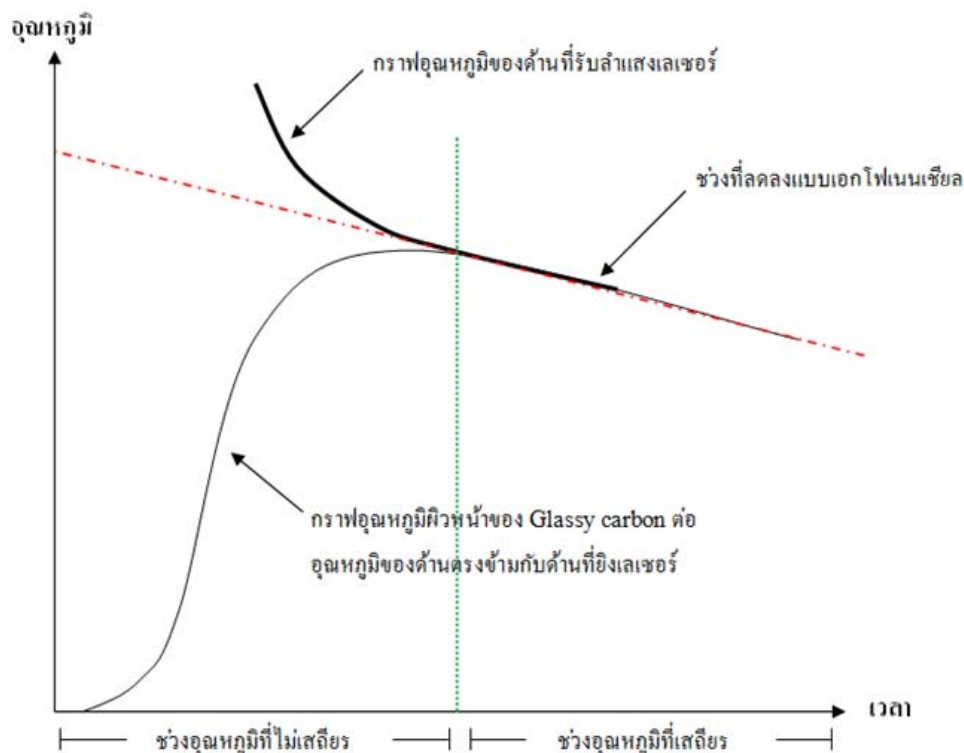
จากความสัมพันธ์ดังสมการที่ 3.10 และ 3.11 จะได้ว่า

$$C_T = C_{T_0} \frac{\theta_m^{T_0}}{\theta_m^T}$$

สมการ 3.12

ค่า  $C_u$  ในสมการที่ 3.9 นำมาเป็นค่า  $C_{T_0}$  ในสมการที่ 3.11 โดยค่า  $C_T$  ในสมการ 3.12 ก็คือค่า  $C_p$  ของสารตัวอย่างที่ทำกรวัด

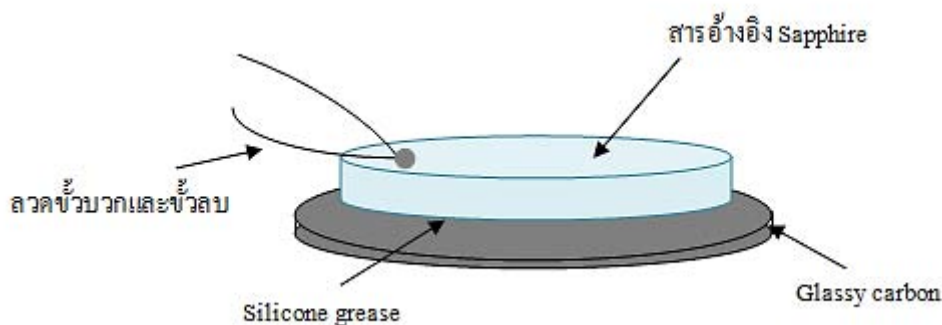
ขั้นตอนที่ 4 การวัดค่าปริมาณอุณหภูมิที่เพิ่มขึ้น,  $\theta_m$  โดยค่า  $\theta_m$  ที่ ณ เวลานั้นๆ จะสอดคล้องกับค่า  $Q$  เป็นแบบเอกโพเนนเชียล(Exponentially) ดังรูปที่ 3.16 เมื่อวัสดุตัวอย่างอยู่ในเงื่อนไขที่เสถียร ทำให้สามารถหาค่า  $\theta_m$  ที่สอดคล้องกับค่าการดูดกลืนความร้อน  $Q$  ได้



รูปที่ 3.16 การหาค่า  $\theta_m$  [2]

สรุปขั้นตอนในการเตรียมตัวอย่างเพื่อวัดค่าสภาพนำความร้อนด้วยเทคนิค Laser flash โดยใช้เครื่อง ULVAC-7000

- เตรียมตัวอย่างโดยตัดและขัดให้เป็นทรงกลมขนาดเส้นผ่านศูนย์กลางประมาณ 10 mm หนา 1 mm จากนั้นชั่งน้ำหนักและวัดความหนาเพื่อกำหนดความหนาแน่น
- ตัดลวดขั้วบวกและลบเข้ากับตัวอย่างที่ใกล้กับมุมใดมุมหนึ่งของตัวอย่างโดยใช้อะลูมินา ( $Al_2O_3$ ) เป็นสารยึดติด แล้วนำไปทำให้แห้งโดยใช้ Hot plate
- ติด Glassy carbon กับตัวอย่างมาตรฐาน Sapphire ที่ตัดลวดขั้วบวกและลบเตรียมไว้แล้ว โดยใช้ Silicone grease แล้วนำไปวัดค่าการดูดกลืนความร้อนซึ่งค่าที่ได้จะนำไปใช้ในการหาค่าความร้อนจำเพาะสัมพัทธ์ที่อุณหภูมิห้อง
- หลังจากวัดค่าความร้อนจำเพาะสัมพัทธ์แล้ว ให้นำ Glassy carbon ออกจากตัวอย่างมาตรฐาน Sapphire แล้วเปลี่ยนเป็นสารตัวอย่างที่เตรียมไว้แทน จากนั้นนำไปวัดค่าความร้อนจำเพาะสัมพัทธ์ที่อุณหภูมิห้อง
- นำ Glassy carbon ออกจากสารตัวอย่าง แล้วเช็ด Silicone grease ที่ติดอยู่ออก แล้วใช้ Graphite Spray พ่นด้านที่ต้องรับแสงเลเซอร์ แล้วนำไปวัดค่าการแพร่ความร้อนและความร้อนจำเพาะสัมพัทธ์ที่อุณหภูมิต่างๆ



รูปที่ 3.17 การเตรียมตัวอย่างเพื่อวัดความร้อนจำเพาะอ้างอิง



รูปที่ 3.18 เครื่อง Laser flash TC-7000

### 3.4.2 การวัดสภาพต้านทานไฟฟ้าและสัมประสิทธิ์ซีเบ็คด้วยเครื่อง ULVAC model ZEM-2

เครื่อง ZEM-2 เป็นเครื่องที่สามารถวัดสภาพต้านทานไฟฟ้าและสัมประสิทธิ์ซีเบ็คได้ในเวลาเดียวกัน ทำการวัดในบรรยากาศก๊าซฮีเลียม การเตรียมชิ้นงานจะเตรียมตัวอย่างขนาดกว้างประมาณ 3x3x15mm จัดปรับผิวหน้าให้เรียบด้วยกระดาษทราย และวัดขนาดชิ้นงาน หลักการทำงานของเครื่อง ZEM-2 ประกอบด้วยแท่นโลหะ 2 ชั้น แท่นโลหะส่วนล่างสำหรับวางตัวอย่างและแท่นโลหะส่วนบนสำหรับกกดตัวอย่างให้ยึดติดกับแท่นทดสอบ อีกส่วนหนึ่งคือแท่ง Probe A และ Probe B ที่มีหน้าที่สำหรับวัดความแตกต่างของอุณหภูมิระหว่าง Probe ทั้งสอง การทำงานเริ่มต้นขึ้นเมื่อจ่ายกระแสไฟฟ้าเข้าไปยังแท่นโลหะ จะเกิดความแตกต่างของอุณหภูมิขึ้น โดยชิ้นงานทดสอบด้านบนจะมีอุณหภูมิต่ำกว่าด้านล่างทำให้เกิดปรากฏการณ์ซีเบ็คขึ้น ทำการวัดความแตกต่างของอุณหภูมิ ( $\Delta T$ ) และวัดความต่างศักย์ ( $\Delta V$ ) ที่เกิดขึ้นภายในเนื้อสารที่ตำแหน่ง A และตำแหน่ง B โดยกำหนดให้เป็นค่า  $V_1$  แล้วนำไปคำนวณหาค่าสัมประสิทธิ์ซีเบ็คจากความสัมพันธ์  $S = V_1/\Delta T$  สำหรับการวัดค่าสภาพต้านทานไฟฟ้าภายในเนื้อสารทำได้โดยป้อนไฟฟ้ากระแสตรงไปแล้วกลับโดยสลับขั้วไฟฟ้า และวัดความต้านทาน( $R$ ) ในสารตัวอย่างจะได้ว่า

$$R = \frac{V_1}{I} = \frac{V_1 R_0}{V_2}$$

สมการที่ 3.13

เมื่อ  $R_0$  คือตัวต้านทานอ้างอิงที่ทราบค่า ซึ่งนำมาต่ออนุกรมกับสารตัวอย่าง และ  $V_2$  คือความต่างศักย์ที่ตกคร่อม  $R_0$  และ  $I$  คือกระแสไฟฟ้าที่ไหลผ่านสารตัวอย่าง สามารถหาได้จากความสัมพันธ์

$$I = V_2/R_0$$

สมการที่ 3.14

จากนั้นสามารถหาค่าสภาพต้านทานไฟฟ้าได้จากความสัมพันธ์

$$\rho = R \frac{A}{l}$$

สมการ 3.15

เมื่อ  $A$  คือพื้นที่หน้าตัด  $l$  คือความยาวของสารตัวอย่าง ฉะนั้นแทนสมการ 3.13 ในสมการที่ 3.15 จะได้สมการ

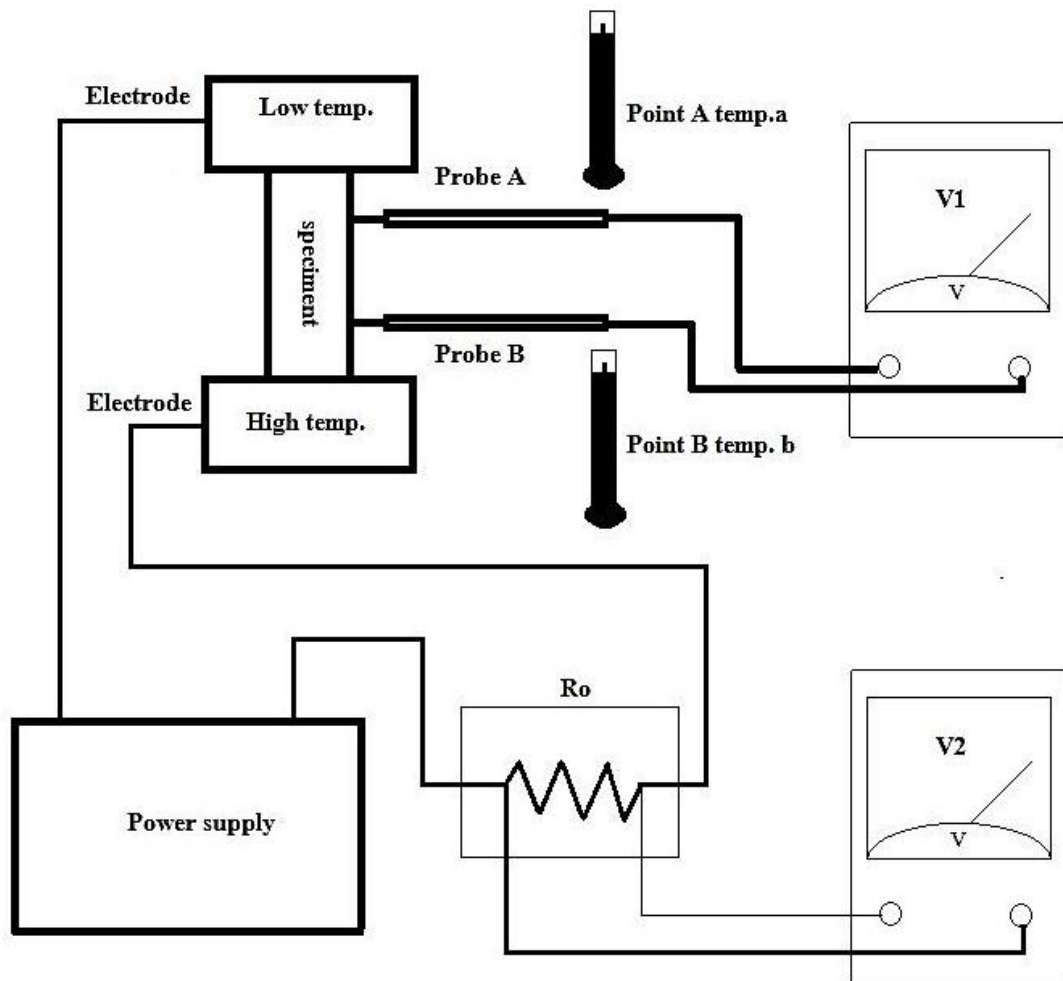
$$\rho = \frac{V_1 R_0 A}{V_2 l}$$

สมการ 3.16

การวัดค่าสัมประสิทธิ์ซีเบ็คและสภาพต้านทานไฟฟ้าด้วยเครื่อง ZEM-2 ได้ดำเนินการวัดภายใต้บรรยากาศก๊าซฮีเลียม โดยเริ่มทดสอบวัดตั้งแต่อุณหภูมิห้องจนถึง 700 °C ซึ่งในแต่ละอุณหภูมิจะวัดค่าสัมประสิทธิ์ซีเบ็คและสภาพต้านทานไฟฟ้า 3 ชุดข้อมูลตามความแตกต่างของอุณหภูมิลittle โทรคด้านอุณหภูมิสูง และอุณหภูมิต่ำที่เท่ากับ 5, 10 และ 15 °C จากนั้นนำข้อมูลที่ได้อามาหาค่าเฉลี่ยของสภาพต้านทานไฟฟ้า ส่วนค่าสัมประสิทธิ์ซีเบ็คคำนวณได้จากความชันของกราฟระหว่างความต่างศักย์ไฟฟ้าที่วัดได้,  $V_1$  กับความแตกต่างอุณหภูมิ,  $\Delta T$  ระหว่าง Probe A และ Probe B เมื่อ  $S = V_1/\Delta T$  ในงานวิจัยนี้ใช้เครื่อง ZEM-2



รูปที่ 3.19 เครื่องวัดสัมประสิทธิ์ซีเบ็ค ZEM-2



รูปที่ 3.20 ไดอะแกรมการทำงานของเครื่องวัดสัมประสิทธิ์ซีเบ็ค ZEM-2 [31]

## บทที่ 4

### ผลการทดลองและวิจารณ์ผลการทดลอง

จากการสังเคราะห์เทอร์โมอิเล็กทริกเซรามิกทั้ง 2 วิธีดังที่กล่าวไว้ในบทที่ 3 ได้เตรียมสารด้วยวิธีปฏิกิริยาที่สถานะของแข็งและวิธีโซลเจลโดยการหาอุณหภูมิแคลไซน์และอุณหภูมิเผาผนึกที่เหมาะสม และได้สารเทอร์โมอิเล็กทริกที่มีประสิทธิภาพดี โดยทำการเปรียบเทียบผลทั้งสองวิธีดังต่อไปนี้

#### 4.1 ผลการสังเคราะห์สารเทอร์โมอิเล็กทริกโซเดียมโคบอลเตตด้วยวิธีปฏิกิริยาที่สถานะของแข็งในอัตราส่วนโดยโมล Na ต่อ Co เท่ากับ 1 ต่อ 2

การสังเคราะห์สารเทอร์โมอิเล็กทริกโซเดียมโคบอลเตตโดยใช้สารตั้งต้นผง  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  กับ  $\text{Co}_3\text{O}_4$  ในอัตราส่วนโดยโมล Na ต่อ Co เท่ากับ 1 ต่อ 2 โดยเติม Ethyl alcohol เป็นตัวกลางใช้ลูกบิด  $\text{ZrO}_2$  แล้วบดเปียกในขวด HDPE ความจุ  $250 \text{ cm}^3$  เป็นเวลา 48 ชั่วโมง พบว่าสารตั้งต้นที่ได้ผสมเข้ากันได้ดีมีความเป็นเนื้อเดียวกัน จากนั้นนำไปอบที่อุณหภูมิ  $100^\circ\text{C}$  เป็นเวลา 48 ชั่วโมงเพื่อให้แน่ใจว่าได้สารตั้งต้นที่แห้งพร้อมที่จะนำไปบดแห้งด้วยโกรงอะเกต (agate mortar) แล้วนำไปเผาแคลไซน์ที่อุณหภูมิ  $800, 850$  และ  $900^\circ\text{C}$  จากนั้นนำมาวิเคราะห์ปริมาณธาตุโดยใช้ EDS

##### 4.1.1 ผลการศึกษาอัตราส่วนโดยโมลของสารภายใน $\text{NaCo}_2\text{O}_4$ โดยวิธี EDS

นำผงตัวอย่างโซเดียมโคบอลเตตที่ได้จากการแคลไซน์มาศึกษาด้วยวิธี EDS เตรียมสารตัวอย่างบดด้วยโกรงอะเกตแล้วอัดเม็ดดังรูปที่ 4.1 โดยวิเคราะห์แบบพื้นที่ พบว่าเมื่อใช้อุณหภูมิแคลไซน์สูงขึ้น ปริมาณ Na ในอัตราส่วนโดยโมลของ Na ต่อ Co ของสารโซเดียมโคบอลเตตจะลดลง และเมื่อนำผงของสารตัวอย่างที่แคลไซน์ที่อุณหภูมิ  $850^\circ\text{C}$  นำไปเผาผนึกที่อุณหภูมิ  $890^\circ\text{C}$  นาน 2 ชั่วโมง ซึ่งเป็นอุณหภูมิเปรียบเทียบ พบว่ามีอัตราส่วนโดยโมลของ Na ต่อ Co เท่ากับ 0.37 ต่อ 2 เท่านั้นดังตารางที่ 4.1 ซึ่งเป็นปริมาณที่น้อยมาก อันแสดงถึงว่ามี Na ระบายออกไปจากสารโซเดียมโคบอลเตต



รูปที่ 4.1 การเตรียมตัวอย่างเพื่อเข้าเครื่อง EDS

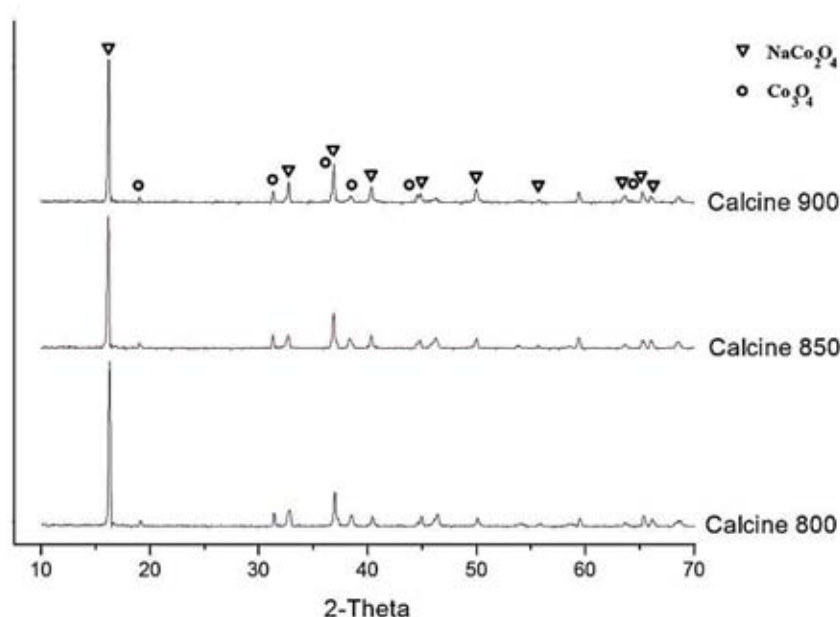
ตารางที่ 4.1 เปรียบเทียบอัตราส่วนโดยโมล Na และ Co ที่สังเคราะห์ด้วยวิธีปฏิกิริยาที่สถานะของแข็งในอัตราส่วน Na ต่อ Co เท่ากับ 1 ต่อ 2

อุณหภูมิ (°C)	อัตราส่วนโดยโมล	
	Na	Co
แคลไซน์ 800	0.82	2.00
แคลไซน์ 850	0.78	2.00
แคลไซน์ 900	0.69	2.00
อุณหภูมิเผาผนึก 890	0.37	2.00

#### 4.1.2 ผลการศึกษาเฟสที่เกิดขึ้นด้วยเทคนิค XRD

การศึกษากการเปลี่ยนแปลงเฟสและเฟสที่เกิดขึ้นของวัสดุผงเผาแคลไซน์ที่ได้จากการเผาที่อุณหภูมิ 800 850 และ 900 °C คงที่อุณหภูมิไว้ 12 ชั่วโมง พบว่าตัวอย่างทดสอบทั้งหมดล้วนพบเฟสของ  $\text{NaCo}_2\text{O}_4$  เทียบกับ JCPDS no 73-0133 และพบเฟสของ  $\text{Co}_3\text{O}_4$  เทียบกับ JCPDS no 42-1467 ทำให้ทราบว่า การสังเคราะห์วัสดุเทอร์โมอิเล็กทริกโซเดียมโคบอลเตดด้วยวิธีปฏิกิริยาที่สถานะของแข็งที่เตรียมสารตั้งต้นด้วยอัตราส่วนโดยโมลโซเดียมต่อโคบอลเท่ากับ 1 ต่อ 2 นั้นไม่สามารถทำให้เกิดเฟสเดี่ยวของโซเดียมโคบอลเตดได้ดังรูปที่ 4.2 เนื่องจากการเกิดปฏิกิริยาระหว่างสารตั้งต้นเกิดขึ้นได้ยากเมื่อสังเคราะห์ด้วยวิธีปฏิกิริยาที่สถานะของแข็ง อาจเนื่องจากอนุภาคของสารตั้งต้น  $\text{Co}_3\text{O}_4$  มีขนาดใหญ่ โดยมีขนาดอนุภาคเฉลี่ยเท่ากับ 18.127  $\mu\text{m}$ .





รูปที่ 4.2 กราฟ XRD ของสารโซเดียมโคบอลเตตที่เผาแคลไซน์ที่อุณหภูมิ 800 850 และ 900 °C

#### 4.2 ผลการสังเคราะห์สารเทอร์โมอิเล็กทริกโซเดียมโคบอลเตตด้วยวิธีปฏิกิริยาที่สถานะของแข็งในอัตราส่วนโดยโมล Na ต่อ Co เท่ากับ 1.33 ต่อ 2

การสังเคราะห์สารเทอร์โมอิเล็กทริกโซเดียมโคบอลเตตโดยใช้สารตั้งต้นผง  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  กับ  $\text{Co}_3\text{O}_4$  ในอัตราส่วนโดยโมล Na ต่อ Co เท่ากับ 1.33 ต่อ 2 โดยเติม Ethyl alcohol เป็นตัวกลางใช้ลูกบิดเซอร์โคเนีย แล้วบดเปียกในขวด HDPE ความจุ  $250 \text{ cm}^3$  เป็นเวลา 48 ชั่วโมง พบว่าสารตั้งต้นที่ได้ผสมเข้ากันได้ดีมีความเป็นเนื้อเดียวกัน จากนั้นนำไปอบที่อุณหภูมิ  $100 \text{ }^\circ\text{C}$  เป็นเวลา 48 ชั่วโมงเพื่อให้แน่ใจว่าได้สารตั้งต้นที่แห้งพร้อมที่จะนำไปบดแห้งด้วยโกร่งอะเกต (agate mortar) แล้วนำไปเผาแคลไซน์ที่อุณหภูมิ 800, 850 และ  $900 \text{ }^\circ\text{C}$  จากนั้นนำมาวิเคราะห์ปริมาณธาตุโดยใช้ EDS

##### 4.2.1 ผลการศึกษาอัตราส่วนโดยโมลของสารภายใน $\text{NaCo}_2\text{O}_4$ โดยวิธี EDS

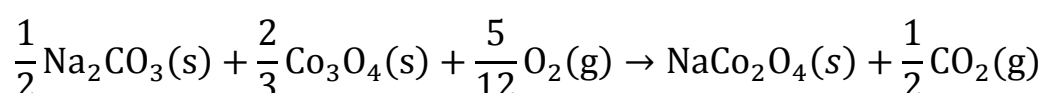
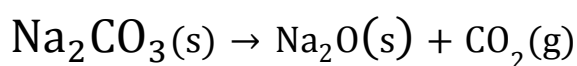
จากการศึกษาด้วยวิธี EDS ของสารตัวอย่างโซเดียมโคบอลเตต โดยการเตรียมสารตัวอย่างบดด้วยโกร่งอะเกตแล้วอัดเม็ด โดยวิเคราะห์แบบพื้นที่ พบว่าเมื่อใช้อุณหภูมิเผาแคลไซน์สูงขึ้นอัตราส่วนโดยโมลของ Na ต่อ Co ของสารโซเดียมโคบอลเตตจะมีปริมาณ Na ลดลง เมื่ออุณหภูมิเผาเพิ่มขึ้นแต่มีปริมาณของโซเดียมที่มากกว่า 1 ในทุกๆ อุณหภูมิเผาแคลไซน์ แต่เมื่อนำผงของสารตัวอย่างที่เผาแคลไซน์ที่อุณหภูมิ  $850 \text{ }^\circ\text{C}$  บดด้วยโกร่งอะเกตอีกครั้งแล้วนำไปเผาที่อุณหภูมิ  $890 \text{ }^\circ\text{C}$  คงอุณหภูมิไว้ 2 ชั่วโมง พบว่ามีอัตราส่วนโดยโมล Na เท่ากับ 0.86 ดังตารางที่ 4.2

ตารางที่ 4.2 เปรียบเทียบอัตราส่วนโดยโมล Na และ Co ที่สังเคราะห์ด้วยวิธีปฏิกิริยาที่สถานะของแข็งในอัตราส่วน Na ต่อ Co เท่ากับ 1.33 ต่อ 2

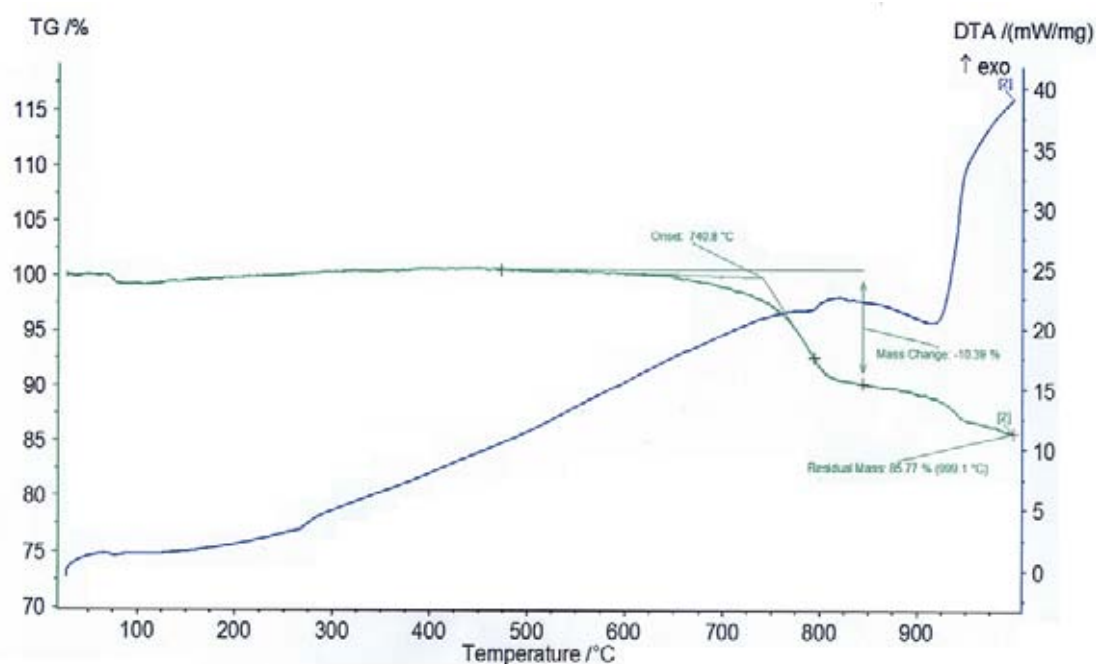
อุณหภูมิ (°C)	อัตราส่วนโดยโมล	
	Na	Co
แคลไซน์ 800	1.23	2.00
แคลไซน์ 850	1.12	2.00
แคลไซน์ 900	1.12	2.00
อุณหภูมิเผาผนึก 890	0.86	2.00

#### 4.2.2 ผลการศึกษาการเปลี่ยนแปลงทางโครงสร้างเมื่อได้รับพลังงานความร้อนโดยเทคนิค TG/DTA

จากการศึกษาการเปลี่ยนแปลงทางโครงสร้างเมื่อได้รับความร้อนด้วยเทคนิค TG/DTA (Thermogravimetric/differential thermal analysis) ของสารตัวอย่างโซเดียมโคบอลเตด โดยใช้สารตัวอย่างอบแห้งหลังการบดผสมในการทดสอบเทียบกับสารอ้างอิง  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  ซึ่งผลที่ได้จากการศึกษาด้วยเทคนิคนี้จะนำไปประมาณค่าอุณหภูมิในการเผาแคลไซน์ของสารตัวอย่างเพื่อให้เกิดเฟสตามต้องการ จากรูปที่ 4.3 สามารถแบ่งกราฟ TG ออกเป็นสามช่วง ช่วงแรกที่อุณหภูมิประมาณ  $100\text{ }^{\circ}\text{C}$  มีการสูญเสียมวลเล็กน้อย เกิดจากการระเหยของน้ำ เนื่องจากสารโซเดียมคาร์บอเนตมีความไวต่อความชื้น ในช่วงที่สองตั้งแต่  $650\text{-}800\text{ }^{\circ}\text{C}$  มีการเปลี่ยนแปลงมวลถึง 10.39% เป็นผลจากการสลายตัวของ  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  ได้ก๊าซ  $\text{CO}_2$  จากนั้นเกิดปฏิกิริยาที่สถานะของแข็ง [21] ของสารประกอบ  $\text{Na}_2\text{O}$  ทำปฏิกิริยากับ  $\text{Co}_3\text{O}_4$  สร้างเป็นสารประกอบ  $\text{NaCo}_2\text{O}_4$  ดังสมการ



ในช่วงที่สามตั้งแต่  $850\text{-}910\text{ }^{\circ}\text{C}$  มีการเปลี่ยนแปลงมวลเล็กน้อย เนื่องจากเริ่มมีการระเหยของโซเดียมจนในช่วงสุดท้ายที่อุณหภูมิสูงกว่า  $930\text{ }^{\circ}\text{C}$  มวลลดลงอาจเนื่องมาจากการสูญเสียน้ำที่ระเหยได้ง่าย ดังนั้นในการเลือกอุณหภูมิเผาผนึกจึงไม่ควรที่จะสูงกว่า  $930\text{ }^{\circ}\text{C}$



รูปที่ 4.3 กราฟ TG/DTA ของสารตั้งต้นของสาร โซเดียม โคบอลเตด  
ที่เตรียม โดยวิธีปฏิกิริยาที่สถานะของแข็ง

#### 4.2.3 ผลการหาอุณหภูมิเผาแคลไซน์ที่เหมาะสม

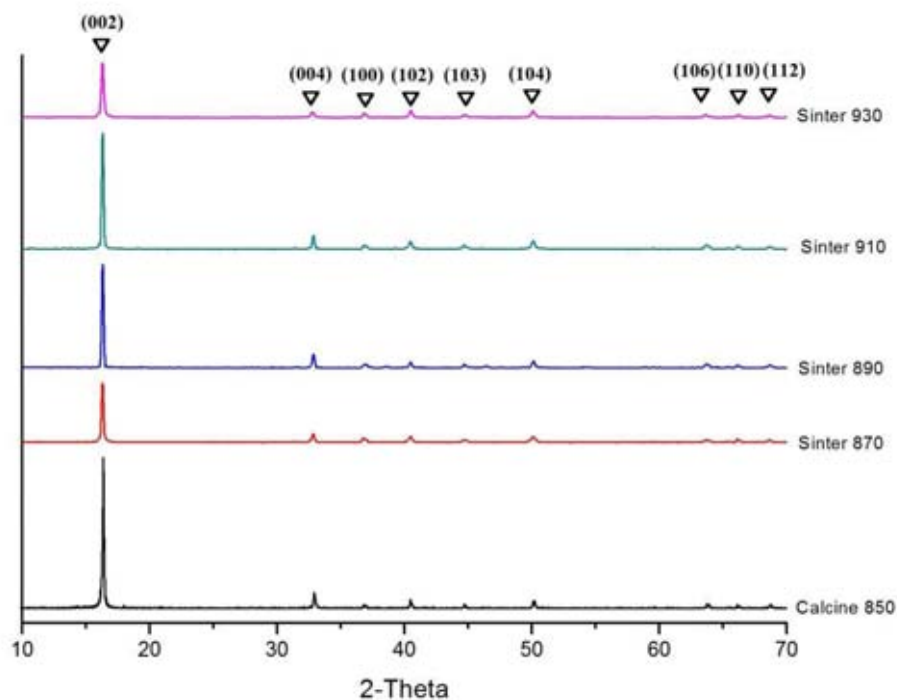
หลังจากหาปริมาณสารที่ระเหยของโซเดียมแล้ว จึงใช้การเติมโซเดียมที่มากเกินไปในสัดส่วนโมล 1.33 แล้วนำไปแคลไซน์ที่อุณหภูมิต่าง ๆ 850, 870 และ 900 °C นาน 12 ชั่วโมงและนำทุกตัวอย่างอัดขึ้นรูปโดยใช้ความดัน 1 MPa จากนั้นเผาผนึกที่อุณหภูมิ 850 °C โดยคงที่อุณหภูมิไว้ 2 ชั่วโมง เพื่อต้องการเปรียบเทียบความหนาแน่นของชิ้นงานหลังเผาผนึกดังตารางที่ 4.3 ซึ่งจะเห็นว่าที่อุณหภูมิแคลไซน์ที่ 850 °C ได้ชิ้นงานที่มีความหนาแน่นสูงที่สุด อาจเนื่องมาจากการกระจายตัวของขนาดอนุภาคที่ทำให้มีการจัดเรียงตัวของอนุภาคได้น้อยสารแน่นที่สุด จึงได้เลือกอุณหภูมิแคลไซน์ที่ 850 °C เป็นอุณหภูมิที่เหมาะสมต่อการแคลไซน์ชิ้นงานทดสอบ

ตารางที่ 4.3 ค่าความหนาแน่นของชิ้นงานหลังเผาแคลไซน์

อุณหภูมิเผาผนึก (°C)	อุณหภูมิเผาแคลไซน์ (°C)	ความหนาแน่น (g/cm <sup>3</sup> )
850	850	3.725
	870	3.411
	900	3.249

#### 4.2.4 ผลการศึกษาเฟสที่เกิดขึ้นด้วยเทคนิค XRD

การศึกษการเปลี่ยนแปลงเฟสและเฟสที่เกิดขึ้นของวัสดุผงเผาแคลไซต์ที่ได้จากการเผาที่อุณหภูมิ 850 °C คงที่อุณหภูมิไว้ 12 ชั่วโมง แล้วนำไปเผาผืนึกที่อุณหภูมิต่างๆพบว่าทุกตัวอย่างล้วนได้เฟสเดียวของ  $\text{NaCo}_2\text{O}_4$  เทียบกับ JCPDSNumber 73-0133



รูปที่ 4.4 กราฟ XRD ของสารโซเดียมโคบอลเตตที่เผาแคลไซต์ที่อุณหภูมิ 850 °C และเผาผืนึกที่อุณหภูมิ 870, 890, 910 และ 930 °C

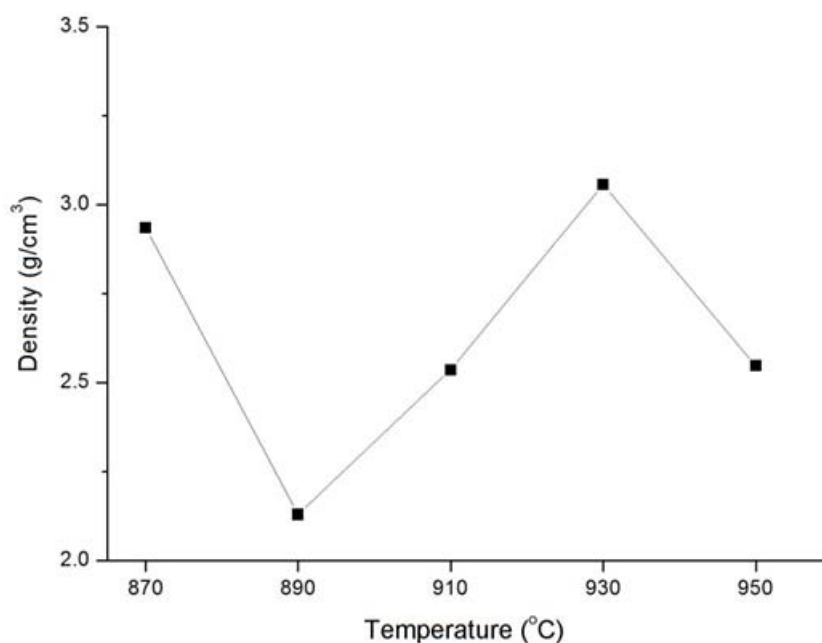
#### 4.2.5 ผลของอุณหภูมิเผาผืนึกต่อสมบัติทางเทอร์โมอิเล็กทริก

ในการทดสอบนี้ได้เตรียมตัวอย่างโซเดียมโคบอลเตตที่สังเคราะห์ด้วยวิธีการเกิดปฏิกิริยาที่สถานะของแข็ง นำมาอัดเม็ดด้วยความดัน 20 MPa แคลไซต์ที่อุณหภูมิ 850 °C คงที่อุณหภูมิไว้ 12 ชั่วโมง จากนั้นนำมาบดด้วยโกร่งอะเกตแล้วนำไปอัดเม็ดด้วยแรง 20 MPa อีกครั้งก่อนนำไปเผาผืนึกที่อุณหภูมิต่างๆ ตั้งแต่ 870, 890, 910, 930 และ 950 °C เพื่อหาอุณหภูมิเผาผืนึกที่เหมาะสม

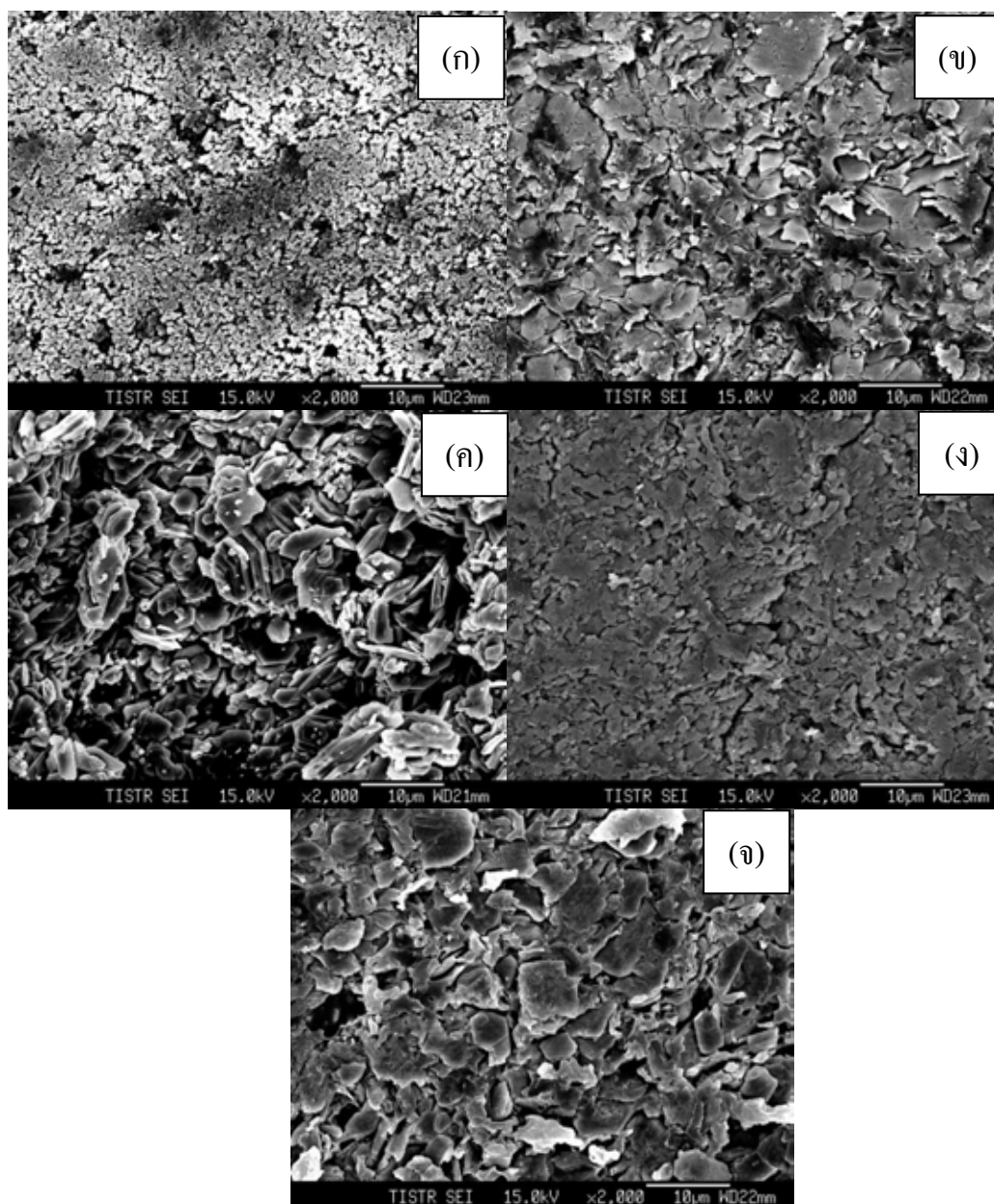
#### 4.2.6 ผลการศึกษาโครงสร้างจุลภาคด้วยเทคนิค SEM

ผลการศึกษาโครงสร้างจุลภาคด้วยเทคนิค SEM ของชิ้นงานโซเดียมโคบอลเตตที่เผาผืนึกที่อุณหภูมิ 870, 890, 910, 930 และ 950 °C นาน 2 ชั่วโมง ดังรูปที่ 4.6 สังเกตได้อย่างชัดเจนว่าชิ้นงานทั้งหมดมีรูพรุนสูงและพบรูปร่างผลึกแบบแผ่นสังเกตได้ชัดในตัวอย่างที่เผาผืนึกที่อุณหภูมิ

910 °C ส่วนในตัวอย่างที่เผาผนึกที่อุณหภูมิ 930 °C พบรูพรุนน้อยที่สุดเนื่องจากการเกาะตัวของอนุภาคในขั้นตอนเผาผนึกได้ดี แต่ในตัวอย่างที่เผาผนึกที่อุณหภูมิ 950 °C พบว่ามีรูพรุนสูงขึ้นเนื่องจากที่อุณหภูมิเกินกว่า 930 °C จะมีการระเหยของโซเดียมในปริมาณที่เพิ่มมากขึ้น และเมื่อพิจารณาความหนาแน่นของชิ้นงานดังรูปที่ 4.5 ประกอบกับกราฟ TG/DTA ดังรูปที่ 4.3 พบว่าที่อุณหภูมิสูงเกิน 930 °C นั้นอาจจะมีการระเหยของโซเดียมออกจากโครงสร้าง  $\text{NaCo}_2\text{O}_4$  จึงทำให้ความหนาแน่นของชิ้นงานที่เผาผนึกที่อุณหภูมิ 930 °C มีค่าสูงสุดคือ  $3.056 \text{ g/cm}^3$  ต่อมาจึงพิจารณาทดสอบโดยเพิ่มความดันชิ้นงานเป็น 60 MPa เพื่อเปรียบเทียบความแตกต่างของสมบัติเทอร์โมอิเล็กทริก



รูปที่ 4.5 ความหนาแน่นของชิ้นงานโซเดียมโคบอลเตต ที่เผาเคลือบด้วยอุณหภูมิ 850 °C แล้วเผาผนึกที่อุณหภูมิ 870 890 910 930 และ 950 °C

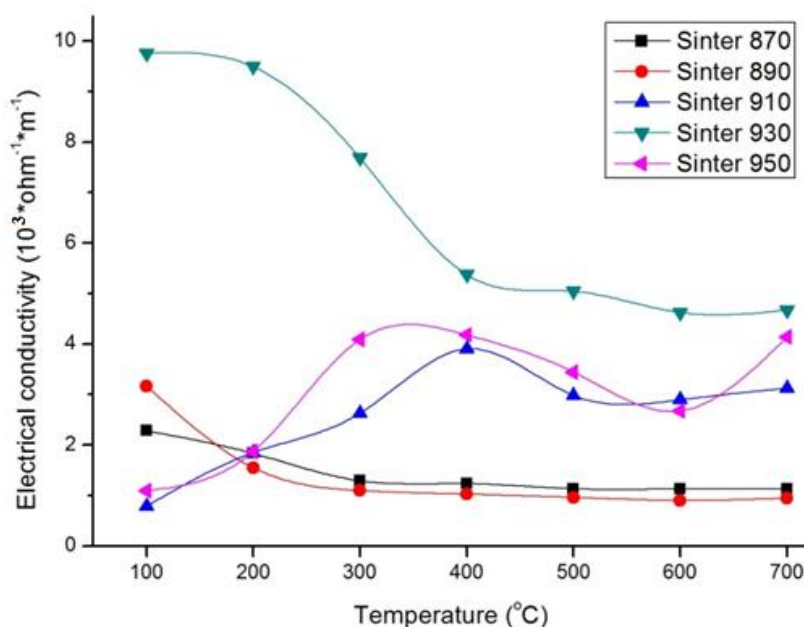


รูปที่ 4.6 โครงสร้างจุลภาคของโซเดียมโคบอลเตดที่อัดด้วยความดัน 20 MPa  
 เฝื่อนที่อุณหภูมิ (ก) 870 (ข) 890 (ค) 910 (ง) 930 และ (จ) 950 °C

#### 4.2.7 ผลวิเคราะห์สมบัติทางเทอร์โมอิเล็กทริก

- ผลการวัดค่าสภาพนำไฟฟ้า ( $\sigma$ )

พบว่าสภาพนำไฟฟ้าของตัวอย่างที่เผาผนึกที่อุณหภูมิ 870, 890 และ 930 °C ลดลงเมื่ออุณหภูมิเพิ่มขึ้นดังแสดงในรูปที่ 4.7 อันแสดงถึงสมบัติการนำไฟฟ้าแบบโลหะเช่นเดียวกับในงานวิจัยของ Park [21] และตัวอย่างที่เผาผนึกที่อุณหภูมิ 910 และ 950 °C มีสภาพนำไฟฟ้าลดลงที่อุณหภูมิต่ำและเพิ่มขึ้นเล็กน้อยเมื่ออุณหภูมิเพิ่มขึ้นแสดงพฤติกรรมการนำที่แตกต่างไปเช่นเดียวกับงานวิจัยของ Wang [7] ค่าสภาพนำไฟฟ้าสูงสุดอยู่ที่ตัวอย่างที่เผาผนึกที่อุณหภูมิ 930 °C ที่อุณหภูมิห้อง ประมาณ  $1 \times 10^3 \Omega^{-1} \text{m}^{-1}$  ทั้งนี้อาจเนื่องมาจากตัวอย่างมีความหนาแน่นที่สูงที่สุด



รูปที่ 4.7 สภาพนำไฟฟ้าของสาร โซเดียม โคบอลเตดสังเคราะห์โดยวิธีเกิดปฏิกิริยาที่สถานะของแข็งเผาผนึกที่อุณหภูมิต่างๆ

- ผลการวัดค่าสัมประสิทธิ์ซีเบค (S)

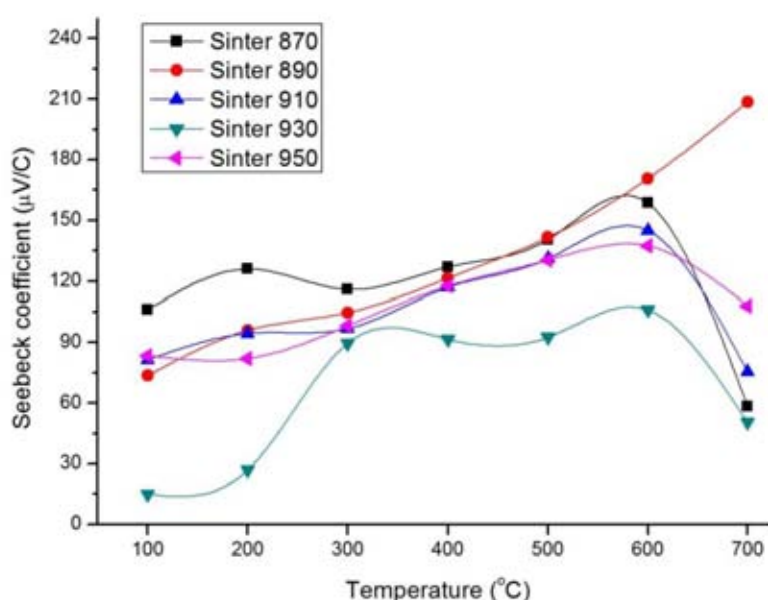
ค่าสัมประสิทธิ์ซีเบคของโซเดียม โคบอลเตดที่เตรียมโดยวิธีการเกิดปฏิกิริยาที่สถานะของแข็ง มีค่าเพิ่มขึ้นเมื่อมีอุณหภูมิเพิ่มขึ้นแสดงถึงสมบัติแบบสารกึ่งตัวนำและแสดงค่าเป็นบวกแสดงถึงการเป็นสารกึ่งตัวนำชนิดพี (P-type) ดังรูปที่ 4.8 สัมประสิทธิ์ซีเบคของตัวอย่างที่เผาผนึกที่อุณหภูมิ 890 °C มีค่าสูงสุดที่  $220 \mu\text{VK}^{-1}$  ที่อุณหภูมิ 700°C

- ผลการวัดค่าสภาพนำความร้อน( $K$ )

สภาพนำความร้อนของทุกตัวอย่างเพิ่มขึ้นเล็กน้อยเมื่ออุณหภูมิเพิ่มสูงขึ้นมีความสัมพันธ์กับอุณหภูมิเผาผนึกดังรูปที่ 4.9 โดยเมื่ออุณหภูมิเผาผนึกเพิ่มขึ้นสภาพนำความร้อนจะเพิ่มขึ้นโดยพบว่าชิ้นงานที่เผาผนึกที่อุณหภูมิ 930 °C มีค่าสภาพนำความร้อนสูงที่สุด และสอดคล้องกับค่าความหนาแน่นที่สูงกว่าชิ้นงานอื่น รองลงมาคือชิ้นงานที่เผาผนึกที่อุณหภูมิ 910 °C ซึ่งมีค่าความหนาแน่นต่ำกว่า

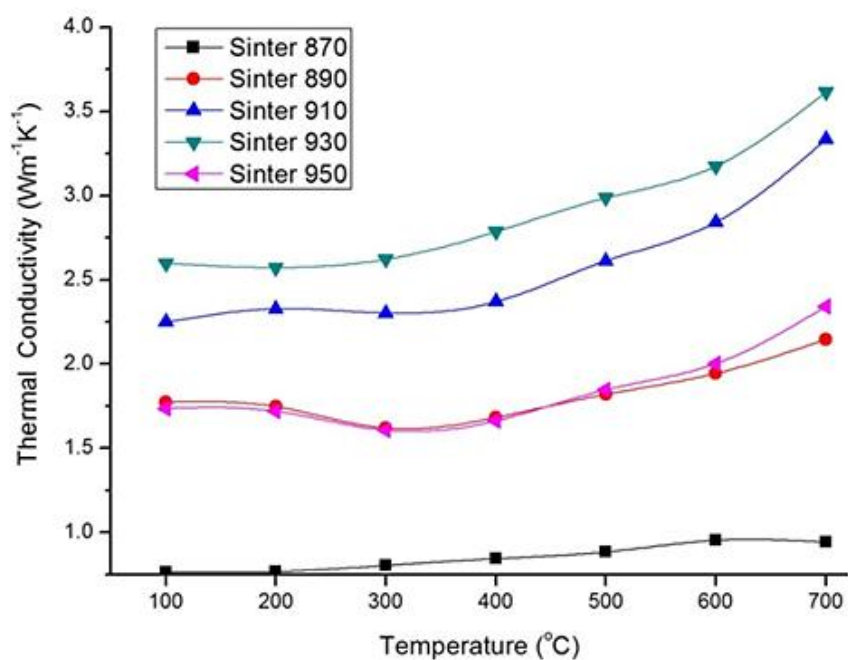
- ผล  $ZT$  เทียบกับอุณหภูมิที่เปลี่ยนไป

ค่า  $ZT$  คือความสัมพันธ์ของสภาพต้านทานไฟฟ้า สัมประสิทธิ์ซีเบ็คและสภาพนำความร้อนดังสมการที่ 2.8 พบว่าค่า  $ZT$  เพิ่มขึ้นตามอุณหภูมิโดยจะลดลงเมื่ออุณหภูมิสูงกว่า 600 °C โดยชิ้นงานที่เผาผนึกที่อุณหภูมิ 910 °C มีค่า  $ZT$  สูงสุดที่ 0.032 ที่อุณหภูมิ 600 °C แม้ชิ้นงานที่เผาผนึกที่อุณหภูมิ 930 °C มีความหนาแน่นสูง ทำให้ค่าสภาพนำไฟฟ้าสูง แต่ทำให้มีสภาพนำความร้อนสูง จึงทำให้ค่า  $ZT$  น้อยกว่าชิ้นงานที่เผาผนึกที่อุณหภูมิ 910 °C ดังแสดงในรูปที่ 4.10 และผู้วิจัยได้พิจารณาจากงานวิจัยที่ผ่านมาพบว่าการใช้แรงอัดที่สูงขึ้นมีผลให้ค่า  $ZT$  ที่สูงขึ้นด้วย จึงทำการศึกษาเปรียบเทียบการใช้แรงอัดสารเพิ่มขึ้นเป็น 60 MPa ขณะเดียวกันศึกษาการเปลี่ยนแปลงการกระจายขนาดอนุภาคเนื่องจากการบด เพื่อเปรียบเทียบความแตกต่างของสมบัติเทอร์โมอิเล็กทริก

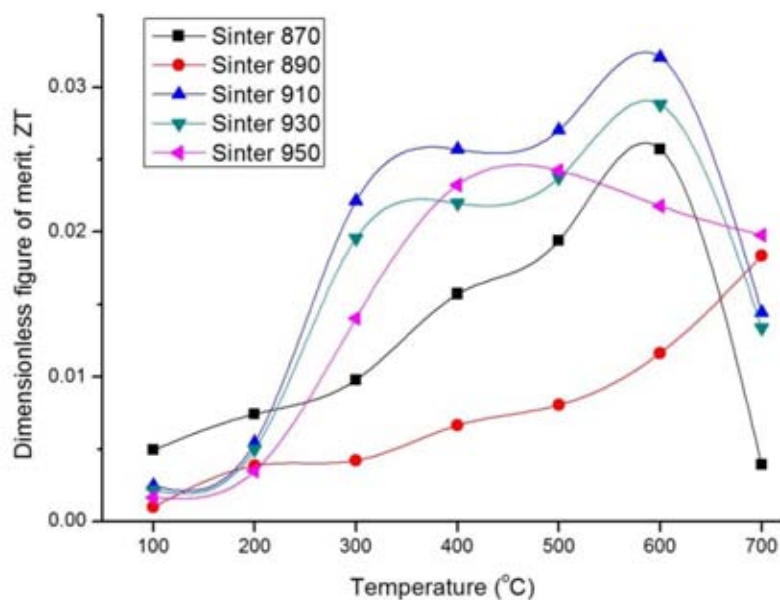


รูปที่ 4.8 สัมประสิทธิ์ซีเบ็คของสาร โซเดียม โคบอลเตดกับอุณหภูมิสังเคราะห์โดยวิธีเกิดปฏิกิริยาที่สถานะของแข็ง เผาผนึกที่อุณหภูมิต่างๆ





รูปที่ 4.9 สภาพนำความร้อนของสารโซเดียมโคบอลต์กับอุณหภูมิสังเคราะห์ด้วยวิธีเกิดปฏิกิริยาที่สถานะของแข็ง เพลอณิกที่อุณหภูมิต่างๆ



รูปที่ 4.10 ค่า ZT ของสารโซเดียมโคบอลต์สังเคราะห์ด้วยวิธีเกิดปฏิกิริยาที่สถานะของแข็ง เพลอณิกที่อุณหภูมิต่างๆ

#### 4.2.8 ผลของวิธีการบดและเวลาการบดต่อสมบัติทางเทอร์โมอิเล็กทริก

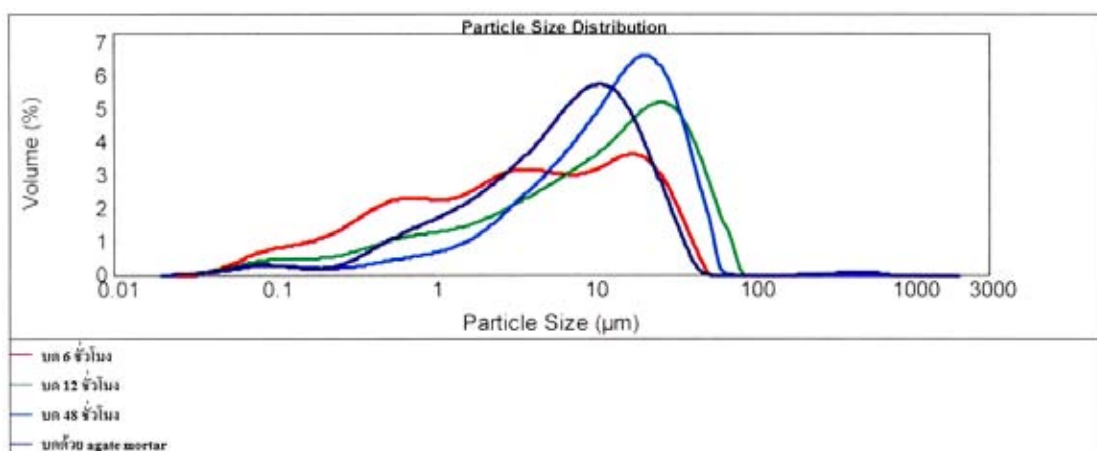
หลังจากที่ทราบว่าการเผาผนึกที่อุณหภูมิ 910 °C นั้นทำให้สารโซเดียมโคบอลต์ออกไซด์ที่มีสมบัติที่ดีในการทดสอบข้างต้น ผู้วิจัยจึงได้ศึกษาผลของวิธีการบดสารหลังแคลไซน์ต่อสมบัติทางเทอร์โมอิเล็กทริกโดยใช้วิธีการบด 2 วิธีคือ บดมือด้วยโม่กระโถนและการบดด้วยเครื่องอัตโนมัติ โดยใช้เวลาการบดต่างกันตั้งแต่ 6 12 และ 48 ชั่วโมง แล้วนำมาอัดเม็ดด้วยความดัน 60 MPa จากนั้นมาเผาผนึกที่อุณหภูมิเดียวกันที่ 910 °C

#### 4.2.9 ผลการกระจายตัวของขนาดอนุภาคจากการบด

หลังจากเผาแคลไซน์สารตั้งต้นแล้วจะนำสารที่ได้มาบดมือด้วย โม่กระโถน และบดด้วยเครื่องบด planetary mill ทดสอบโดยใช้เวลาการบดที่ต่างกันคือ 6 12 และ 48 ชั่วโมง เพื่อศึกษาความสัมพันธ์ของขนาดอนุภาคและการกระจายตัวของอนุภาคตั้งสรุปไว้ในตารางที่ 4.4 ดังนี้

ตารางที่ 4.4 เปรียบเทียบขนาดอนุภาคที่สังเคราะห์ด้วยวิธีปฏิกิริยาที่สถานะของแข็งในอัตราส่วนโดยโมล Na ต่อ Co เท่ากับ 1.33 ต่อ 2 หลังเผาแคลไซน์ที่บดด้วยเวลาต่างๆ

เวลาการบด	d(0.1)	d(0.5)	d(0.9)	Specific Surface Area	Surface Weight Mean
บดมือ	0.864 $\mu\text{m}$	6.852 $\mu\text{m}$	21.619 $\mu\text{m}$	4.09 $\text{m}^2/\text{g}$	1.467 $\mu\text{m}$
6 ชั่วโมง	0.284 $\mu\text{m}$	3.624 $\mu\text{m}$	23.274 $\mu\text{m}$	8.22 $\text{m}^2/\text{g}$	0.730 $\mu\text{m}$
12 ชั่วโมง	0.643 $\mu\text{m}$	11.583 $\mu\text{m}$	42.515 $\mu\text{m}$	4.82 $\text{m}^2/\text{g}$	1.244 $\mu\text{m}$
48 ชั่วโมง	1.882 $\mu\text{m}$	13.280 $\mu\text{m}$	35.828 $\mu\text{m}$	3.03 $\text{m}^2/\text{g}$	1.977 $\mu\text{m}$



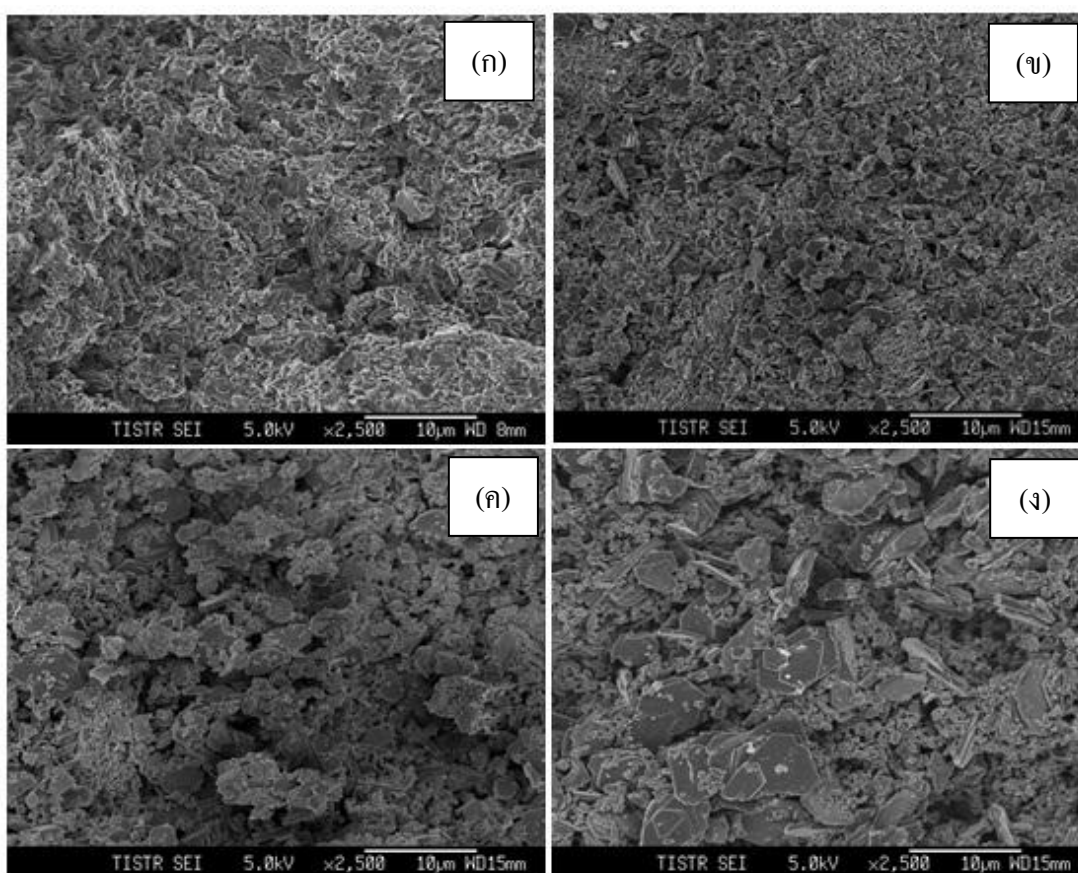
\*หมายเหตุ : เนื่องจากการวัดค่าการกระจายตัวของขนาดอนุภาคใช้น้ำเป็นตัวกลางในการวัด (ข้อจำกัดการใช้งานของเครื่องมือ) อาจทำให้ได้ผลวิเคราะห์คลาดเคลื่อน เพราะความสามารถในการละลายบางส่วนของโซเดียมโคบอลต์

รูปที่ 4.11 กราฟเปรียบเทียบการกระจายตัวของอนุภาคเมื่อใช้วิธีการและเวลาบดแบบต่างๆ

จากผลการวัดขนาดอนุภาคพบว่าเวลาในการบดโดย planetary mill นาน 6 ชั่วโมงมีการกระจายตัวของขนาดอนุภาคที่สูงที่สุด และมีขนาดอนุภาคเฉลี่ยที่ 50% โดยปริมาตรเท่ากับ  $3.624 \mu\text{m}$  รองลงมาคือการบดโดยใช้โกร่งอะเกต ขณะที่การบดด้วย planetary mill นาน 12 ชม. ทำให้ได้อนุภาคที่มีขนาดใหญ่ที่สุดที่ 90% โดยปริมาตรที่อนุภาค  $42.515 \mu\text{m}$

#### 4.2.10 ผลการศึกษาโครงสร้างจุลภาคด้วยเทคนิค SEM

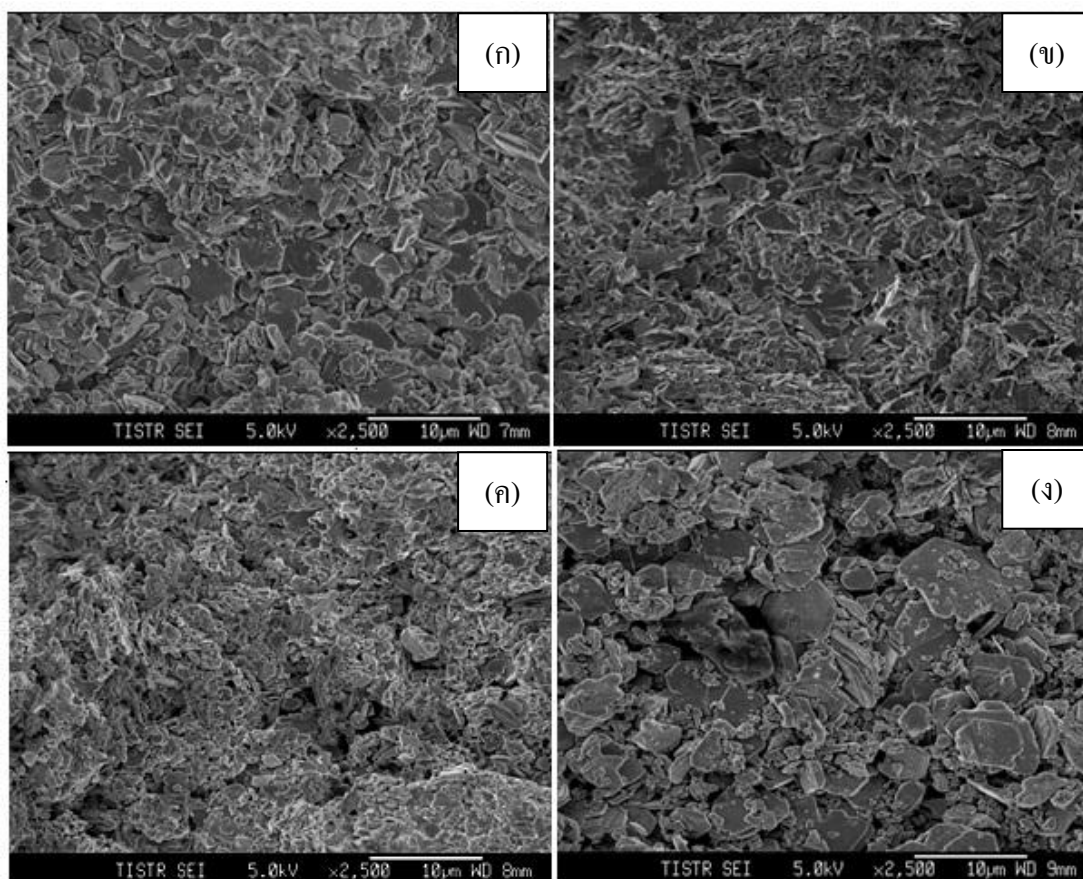
##### 4.2.10.1 ผลการศึกษาโครงสร้างจุลภาคด้วยเทคนิค SEM ของผงโซเดียมโคบอลเตตก่อนเผาผืนึก



รูปที่ 4.12 โครงสร้างจุลภาคของโซเดียมโคบอลเตตบดด้วย (ก) planetary mill 6 ชั่วโมง (ข) 12 ชั่วโมง (ค) 48 ชั่วโมง และ (ง) บดด้วยโกร่งอะเกต หลังเผาแคลไซน์ที่อุณหภูมิ  $850^{\circ}\text{C}$

การศึกษาลักษณะโครงสร้างจุลภาคด้วยเทคนิค SEM ของตัวอย่างโซเดียมโคบอลเตตหลังเผาแคลไซน์ที่อุณหภูมิ  $850^{\circ}\text{C}$  พบว่าชิ้นงานที่บดด้วยโกร่งอะเกต มีลักษณะเกรนที่เป็นแผ่นหกเหลี่ยมซ้อนกันเป็นชั้นๆ และมีขนาดเกรนที่ใหญ่ดังแสดงในรูปที่ 4.12(ง) และพบว่าเกรนของตัวอย่างที่บดด้วย planetary มีส่วนความละเอียดและเกาะกันเป็นกลุ่มใหญ่มีขนาดประมาณ  $2-5 \mu\text{m}$

#### 4.2.10.2 ผลการศึกษาโครงสร้างจุลภาคด้วยเทคนิค SEM ของชิ้นงานหลังเผาผนึก



รูปที่ 4.13 โครงสร้างจุลภาคของโซเดียมโคบอลต์ที่บดด้วย (ก) planetary mill 6 ชั่วโมง (ข) 12 ชั่วโมง (ค) 48 ชั่วโมง และ (ง) บดด้วยโกร่งอะเกต ซึ่งอัดด้วยแรง 60 MPa เผาผนึกที่อุณหภูมิ 910 °C

การศึกษาลักษณะโครงสร้างจุลภาคด้วยเทคนิค SEM ของตัวอย่างโซเดียมโคบอลต์หลังเผาผนึกที่บดด้วยเครื่อง planetary mill โดยใช้เวลาที่แตกต่างกันและการใช้โกร่งอะเกตบดด้วยมือ จากนั้นนำมาอัดด้วยความดัน 60 MPa แล้วเผาผนึกที่อุณหภูมิ 910 °C นาน 2 ชั่วโมงพบว่าทุกตัวอย่างมีการเกาะกันของโซเดียมโคบอลต์เป็นกลุ่มใหญ่ โดยสังเกตได้ว่าในชิ้นงานที่บดด้วยโกร่งอะเกต มีลักษณะเกรนที่เป็นแผ่นหกเหลี่ยมซ้อนกันเป็นชั้นๆ และมีขนาดเกรนที่ใหญ่ประมาณ 5-10  $\mu\text{m}$  ดังแสดงในรูปที่ 4.13(ง) และพบว่าเกรนของตัวอย่างที่บดด้วย planetary มีรูปร่างไม่แน่นอน ประกอบด้วยเกรนมีขนาดเล็กกว่าเกาะกันเป็นกลุ่มที่และพบขนาดเกรนที่เล็กที่สุดที่ผ่านการบดด้วย planetary 48 ชั่วโมง เมื่อพิจารณาค่าความหนาแน่นของชิ้นงานดังตารางที่ 4.6 พบว่าชิ้นงานที่มีความหนาแน่นมากที่สุดคือชิ้นงานที่บดด้วยเครื่องอัตโนมัติ เป็นเวลา 6 ชั่วโมงที่ค่าเท่ากับ 3.60  $\text{g}/\text{cm}^3$  อาจเป็นเพราะการกระจายตัวของขนาดอนุภาคสูงกว่าตัวอย่างอื่น ส่วนชิ้นงานที่

มีความหนาแน่นน้อยที่สุดคือชิ้นงานที่บดด้วยโกร่งอะเกต มีความหนาแน่น  $2.64 \text{ g/cm}^3$  แต่เมื่อเทียบกับการบดที่ 20 MPa ความหนาแน่นที่ 60 MPa ที่อุณหภูมิ  $910^\circ\text{C}$  จะสูงกว่าเล็กน้อย

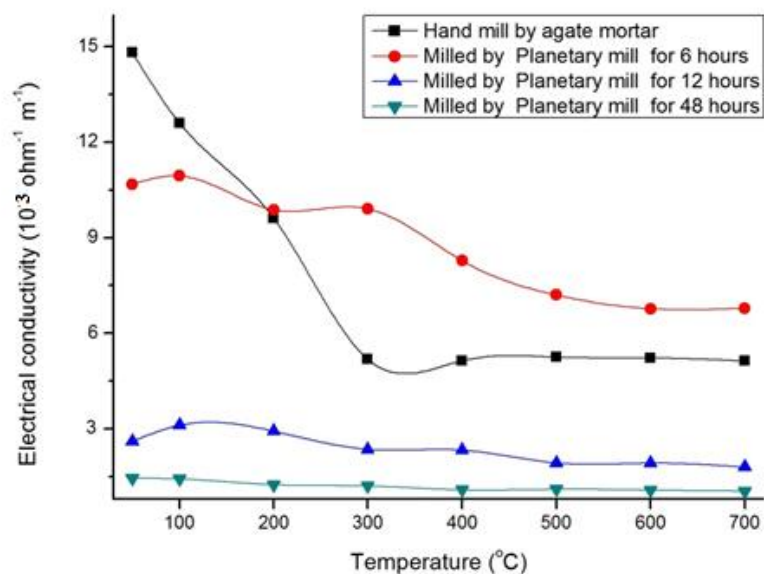
ตารางที่ 4.5 ความหนาแน่นของชิ้นงานที่สังเคราะห์ด้วยวิธีปฏิกิริยาที่สถานะของแข็งในอัตราส่วนโดยโมล Na ต่อ Co เท่ากับ 1.33 ต่อ 2 เมื่อบดด้วยวิธีต่างๆที่อัดด้วยความดัน 60 MPa แล้วเผาผนึกที่อุณหภูมิ  $910^\circ\text{C}$  คงอุณหภูมิไว้ 2 ชั่วโมง

วิธีการบด	Planetary mill 48 ชั่วโมง	Planetary mill 12 ชั่วโมง	Planetary mill 6 ชั่วโมง	บดด้วย โกร่งอะเกต
ความหนาแน่น ( $\text{g/cm}^3$ )	3.492	3.572	3.601	2.644

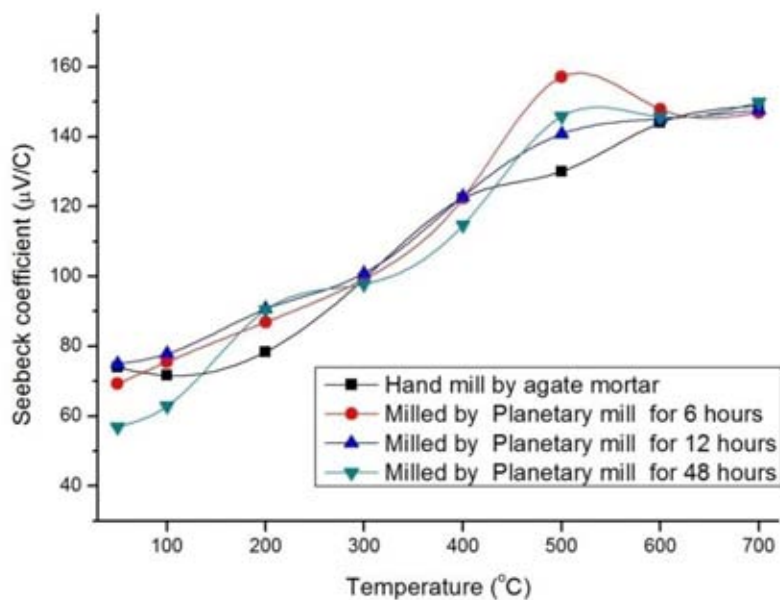
#### 4.2.11 ผลวิเคราะห์สมบัติทางเทอร์โมอิเล็กทริก

- ผลการวัดค่าสภาพนำไฟฟ้า ( $\sigma$ )

จากรูปที่ 4.14 พบว่าค่าสภาพนำไฟฟ้าของตัวอย่างที่บดด้วยเครื่อง planetary mill เป็นเวลา 6 ชั่วโมงมีค่าสูงที่สุด เนื่องจากเมื่อพิจารณาจากโครงสร้างจุลภาคดังรูปที่ 4.13(ก) พบว่ามีรูพรุนอยู่น้อยอีกทั้งยังมีความหนาแน่นสูงเมื่อเปรียบเทียบกับชิ้นงานอื่นดังตารางที่ 4.5 ซึ่งตัวอย่างที่บดด้วย planetary mill เป็นเวลา 48 ชั่วโมงมีค่าสภาพนำไฟฟ้าต่ำที่สุดเมื่อพิจารณาจากโครงสร้างจุลภาคก่อนการเผาผนึก พบว่ามีอนุภาคเล็กเกาะตัวกัน (agglomerate) อันเนื่องมาจากความร้อนที่เกิดขึ้นระหว่างกระบวนการบด จนทำให้การจัดเรียงตัวอนุภาคก่อนการเผาผนึกเกิดช่องว่างขึ้น ทำให้กระบวนการเผาผนึกมีความหนาแน่นต่ำกว่าเมื่อเปรียบเทียบกับชิ้นงานที่บดด้วยเครื่อง planetary mill อื่นๆ โดยทุกตัวอย่างมีค่าสภาพนำไฟฟ้าลดลงเรื่อยๆ เมื่ออุณหภูมิเพิ่มสูงขึ้น และในตัวอย่างที่บดด้วย planetary mill เป็นเวลา 12 และ 48 ชั่วโมงค่าสภาพนำไฟฟ้าลดลงเพียงเล็กน้อยเมื่ออุณหภูมิสูงขึ้นที่อุณหภูมิทดสอบ  $700^\circ\text{C}$  ในชิ้นงานที่บดด้วยเครื่อง planetary mill เป็นเวลา 6 ชั่วโมงมีค่าสภาพนำไฟฟ้าสูงสุด เท่ากับ  $6.78 \times 10^3 \Omega^{-1} \text{m}^{-1}$  และในชิ้นงานที่บดด้วยเครื่อง planetary mill เป็นเวลา 48 ชั่วโมงมีค่าสภาพนำไฟฟ้าต่ำสุด เท่ากับ  $1.04 \times 10^3 \Omega^{-1} \text{m}^{-1}$  ที่อุณหภูมิทดสอบ  $700^\circ\text{C}$



รูปที่ 4.14 สภาพนำไฟฟ้าของสารโซเดียม โคบอลเตดกับอนุกรมสังเคราะห์ด้วยวิธี  
เกิดปฏิกิริยาที่สถานะของแข็ง บดด้วยวิธีต่างๆ เหนืออุณหภูมิ 910 °C



รูปที่ 4.15 สัมประสิทธิ์ซีเบ็คของสารโซเดียม โคบอลเตดกับอนุกรมสังเคราะห์ด้วยวิธี  
เกิดปฏิกิริยาที่สถานะของแข็ง บดด้วยวิธีต่างๆ เหนืออุณหภูมิ 910 °C

- ผลการวัดค่าสัมประสิทธิ์ซีเบ็ค ( $S$ )

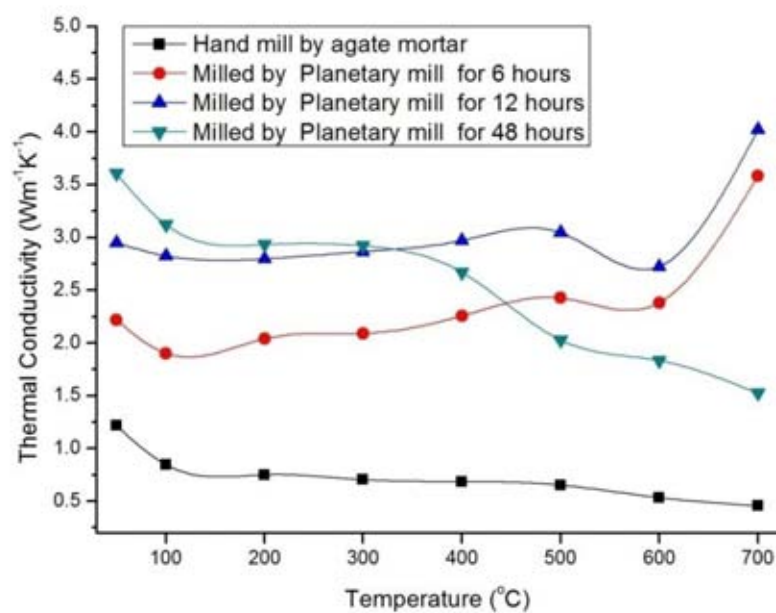
ค่าสัมประสิทธิ์ซีเบ็คของโซเดียมโคบอลเตดที่เตรียมโดยวิธีการเกิดปฏิกิริยาที่สถานะของแข็งทุกตัวอย่าง พบว่ามีค่าเพิ่มขึ้นเมื่อมีอุณหภูมิเพิ่มขึ้นแสดงถึงสมบัติแบบสารกึ่งตัวนำและค่าสัมประสิทธิ์ซีเบ็คเป็นบวกแสดงว่าเป็นสารกึ่งตัวนำชนิดพี (P-type) ดังรูปที่ 4.15 โดยสัมประสิทธิ์ซีเบ็คของตัวอย่างที่บดด้วยเครื่องอัดโนมิตเป็นเวลา 6 ชั่วโมง มีค่าสูงสุดที่  $157 \mu\text{VK}^{-1}$  ที่อุณหภูมิ  $500 \text{ }^{\circ}\text{C}$  และสรุปได้ว่าการกระจายตัวขนาดของอนุภาคแบบต่าง ๆ ไม่มีผลทำให้ค่าสัมประสิทธิ์ซีเบ็คแตกต่างกันอย่างมีนัยสำคัญ

- ผลการวัดค่าสภาพนำความร้อน ( $K$ )

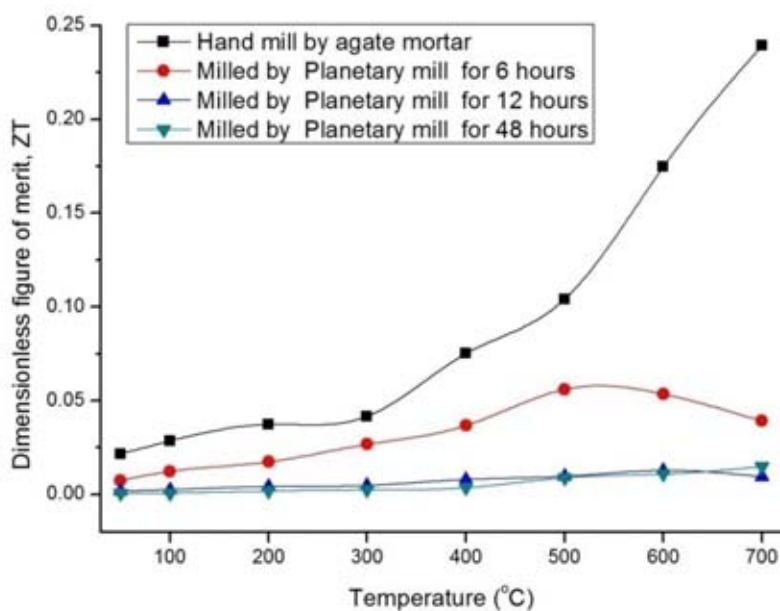
สภาพนำความร้อนของเกือบทุกตัวอย่างเพิ่มขึ้นเล็กน้อยเมื่ออุณหภูมิเพิ่มสูงขึ้น ยกเว้นในตัวอย่างที่บดด้วย Planetary mill เป็นเวลา 48 ชั่วโมง ที่มีค่าสภาพนำความร้อนลดลงเมื่ออุณหภูมิสูงขึ้น โดยตัวอย่างที่ใช้โกร่งอะเกตบดด้วยมือ มีค่าสภาพนำความร้อนต่ำที่สุดในทุกตัวอย่างดังรูปที่ 4.16 เนื่องจากเมื่อพิจารณาโครงสร้างจุลภากดังรูปที่ 4.13(ง) แล้วพบว่า มีรูพรุนสูงและมีความหนาแน่นของชิ้นงานต่ำที่สุดจากตัวอย่างทั้งหมดดังแสดงในตารางที่ 4.5 ในชิ้นงานที่บดด้วยเครื่อง planetary mill เป็นเวลา 12 ชั่วโมงมีค่าสภาพนำความร้อนสูงที่สุด ที่อุณหภูมิทดสอบ  $700 \text{ }^{\circ}\text{C}$  มีค่าเท่ากับ  $4.0 \text{ Wm}^{-1}\text{K}^{-1}$  โดยมีค่าใกล้เคียงกับชิ้นงานที่บดด้วยเครื่อง planetary mill เป็นเวลา 6 ชั่วโมง ส่วนชิ้นงานที่บดด้วยโกร่งอะเกต มีค่าสภาพนำความร้อนต่ำที่สุด โดยที่อุณหภูมิทดสอบ  $700 \text{ }^{\circ}\text{C}$  มีค่าสภาพนำความร้อนเท่ากับ  $0.456 \text{ Wm}^{-1}\text{K}^{-1}$

- ผล  $ZT$  เทียบกับอุณหภูมิที่เปลี่ยนไป

เมื่อพิจารณาค่า  $ZT$  ดังรูปที่ 4.17 พบว่าตัวอย่างที่ใช้โกร่งอะเกตบดด้วยมือ มีค่า  $ZT$  สูงที่สุดเนื่องจากมีค่าสภาพนำความร้อนต่ำเมื่อเทียบกับชิ้นงานอื่น โดยมีค่า  $ZT$  เท่ากับ 0.239 ที่อุณหภูมิ  $700 \text{ }^{\circ}\text{C}$  ซึ่งมีค่าสูงกว่าเมื่อเปรียบเทียบกับในงานวิจัยของศรีตะวัน[8] ที่สังเคราะห์ด้วยวิธีการเดียวกัน โดยค่า  $ZT$  เท่ากับ 0.11 ที่อุณหภูมิทดสอบ  $700 \text{ }^{\circ}\text{C}$



รูปที่ 4.16 สภาพนำความร้อนของสาร โซเดียม โคบอลเตตกับอนุกรมสังเคราะห์ด้วยวิธี เกิดปฏิกิริยาที่สถานะของแข็ง บดด้วยวิธีต่างๆ เพลื่อนที่อุณหภูมิ 910 °C

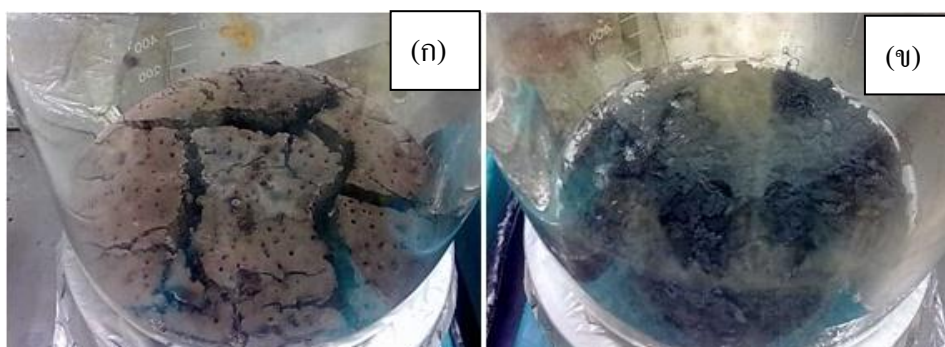


รูปที่ 4.17 ZT ของสาร โซเดียม โคบอลเตตกับอนุกรมสังเคราะห์ด้วยวิธี เกิดปฏิกิริยาที่สถานะของแข็งโดยบดด้วยวิธีต่างๆ เพลื่อนที่อุณหภูมิ 910 °C



### 4.3 ผลการสังเคราะห์สารเทอร์โมอิเล็กทริกโซเดียมโคบอลต์ด้วยวิธีปฏิกิริยาโซลเจล

การสังเคราะห์สารเทอร์โมอิเล็กทริกด้วยวิธีการโซลเจลโดยใช้สารตั้งต้นคือ  $\text{NaNO}_3$  และ  $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  ในอัตราส่วน Na ต่อ Co เท่ากับ 1 ต่อ 2 ผสมกับ Citric acid และ Ethylene glycol พบว่าระหว่างกระบวนการสังเคราะห์สารตั้งต้นเมื่อผสมกันจะเป็นของเหลวสีแดงเข้ม เมื่อคนและให้ความร้อนจะมีความเข้มข้นเพิ่มขึ้นเรื่อยๆ จนมีสีน้ำตาล และเมื่อสิ้นสุดกระบวนการสังเคราะห์หลังเกิดการเผาไหม้ด้วยตัวเอง (Self-ignition) จะได้ผงสีดำมีความละเอียดสูง ลักษณะเบา แต่เมื่อปล่อยทิ้งไว้ผงจะมีการดูดความชื้นในอากาศได้ โดยสมบัติดูดความชื้นจะลดน้อยลงเมื่อผ่านกระบวนการเผาแคลไซน์ ในงานวิจัยนี้ได้ศึกษาอุณหภูมิเผาแคลไซน์ที่ 500 600 700 และ 800 °C เพื่อหาอุณหภูมิแคลไซน์ที่เหมาะสมให้ได้สาร  $\text{NaCo}_2\text{O}_4$  ที่เป็นเฟสเดียว โดยนำผลการศึกษาจากเทคนิค TG/DTA และเทคนิค XRD มาพิจารณาประกอบการหาอุณหภูมิเผาแคลไซน์



รูปที่ 4.18 (ก) สารตั้งต้นก่อนเกิดการเผาไหม้ด้วยตัวเอง (ข) หลังเกิดการเผาไหม้ด้วยตัวเอง

#### 4.3.1 ผลการศึกษาอัตราส่วนโดยโมลของสารภายใน $\text{NaCo}_2\text{O}_4$ โดยวิธี EDS

จากการศึกษาด้วยวิธี EDS ของสารตัวอย่างโซเดียมโคบอลต์สังเคราะห์สารตัวอย่างด้วยวิธีปฏิกิริยาโซลเจลในอัตราส่วนโดยโมล Na ต่อ Co เท่ากับ 1 ต่อ 2 นำมาเผาแคลไซน์ที่อุณหภูมิต่างๆ แล้ววัดด้วยโพรบอะเกต จากนั้นอัดเม็ดตัวอย่างดังรูปที่ 4.1 โดยทำการวิเคราะห์ปริมาณสารแบบพื้นที่ พบว่าเมื่อใช้อุณหภูมิเผาแคลไซน์สูงขึ้น ปริมาณ Na ของสารโซเดียมโคบอลต์จะลดลง และเมื่อนำผงของสารตัวอย่างที่เผาแคลไซน์ที่อุณหภูมิ 850 °C คงอุณหภูมิไว้ 12 ชั่วโมง วัดด้วยโพรบอะเกตอีกครั้งแล้วนำไปเผาผลึกที่อุณหภูมิ 890 °C คงอุณหภูมิไว้ 2 ชั่วโมง พบว่ามีอัตราส่วนโดยโมล Na ต่อ Co เท่ากับ 0.94 ต่อ 2 ดังตารางที่ 4.7 เมื่อนำมาเปรียบเทียบกับวิธีการสังเคราะห์ด้วยวิธีเกิดปฏิกิริยาที่สถานะของแข็งพบว่าวิธีโซลเจลมีการลดลงของ Na น้อยกว่าที่อุณหภูมิเผาแคลไซน์ 800 °C และที่อุณหภูมิเผาผลึกยังมีอัตราส่วนที่ใกล้เคียงกับตามความต้องการ ในงานวิจัยนี้ทำให้ในวิธีการโซลเจลไม่จำเป็นต้องเพิ่มปริมาณ Na ในสารตั้งต้น ทั้งนี้การศึกษาด้วยวิธี EDS ที่อุณหภูมิ 850 และ 890 ในวิธีการนี้ที่มีค่า Na ลดลงถึง 0.67 และ 0.61 ตามลำดับ แต่

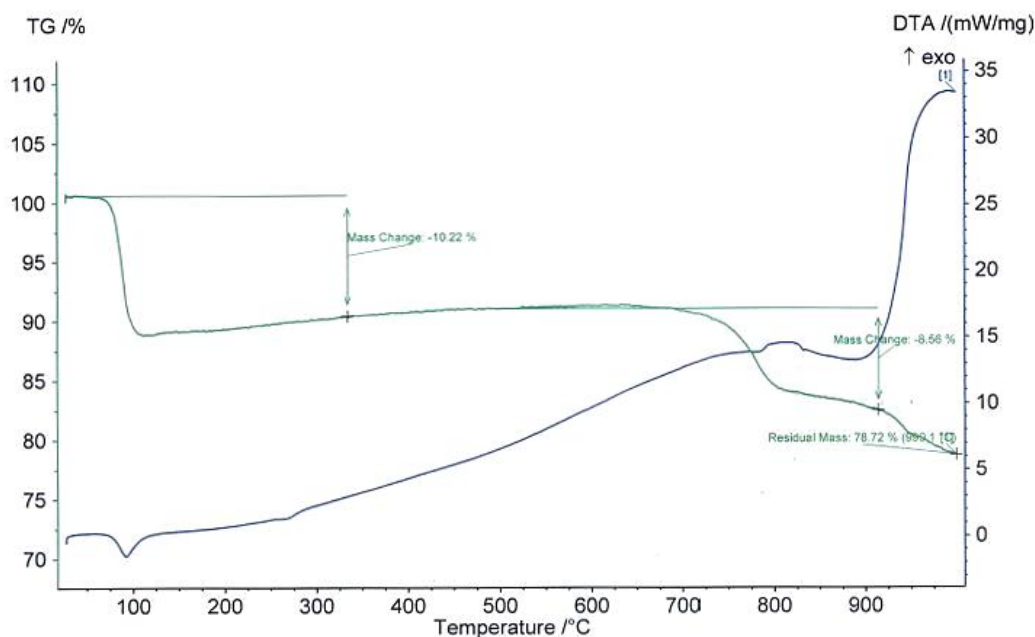
ชิ้นงานตัวอย่างที่เผาผนึกกลับมี Na ที่มากกว่าชิ้นงานทดสอบทั้งสองดังกล่าว น่าจะเกิดจากความผิดพลาดของการทดสอบ

ตารางที่ 4.6 เปรียบเทียบอัตราส่วน โดยโมล Na ต่อ Co ที่สังเคราะห์ด้วยวิธี โซลเจล ในอัตราส่วน Na ต่อ Co เท่ากับ 1 ต่อ 2

อุณหภูมิ(°C)	อัตราส่วนโดยโมล	
	Na	Co
แคลไซน์ 800	0.97	2.00
แคลไซน์ 850	0.67	2.00
แคลไซน์ 900	0.61	2.00
อุณหภูมิเผาผนึก890	0.94	2.00

#### 4.3.2 ผลการศึกษาการเปลี่ยนแปลงทางโครงสร้างเมื่อได้รับพลังงานความร้อนโดยเทคนิค TG/DTA

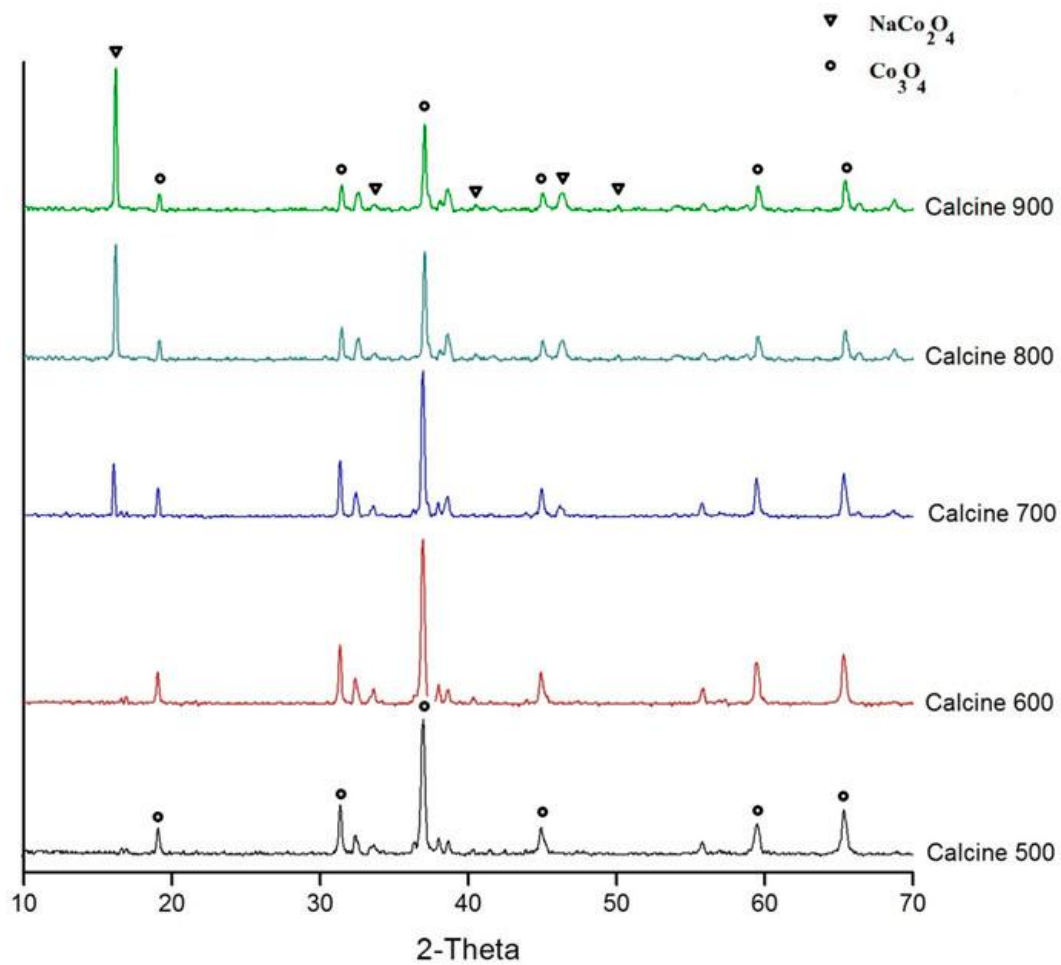
การศึกษากการเปลี่ยนแปลงลักษณะทางโครงสร้างเมื่อได้รับความร้อนด้วยเทคนิค TG/DTA (Thermogravimetric/differential thermal analysis) ของสารตัวอย่างซึ่งผลที่ได้จากการศึกษาด้วยเทคนิคนี้จะนำไปใช้ในการประมาณค่าอุณหภูมิในการเผาแคลไซน์เพื่อให้เกิดเฟส  $\text{NaCo}_2\text{O}_4$  ตามต้องการต่อไป จากรูปที่ 4.19 กราฟ TG มีการสูญเสียมวลออกแบ่งเป็นสามช่วง ช่วงแรกที่อุณหภูมิห้องถึง 100 °C มีการสูญเสียมวลประมาณ 10.22 % เกิดจากการสลายตัวของน้ำออกจากสารตัวอย่าง ในช่วงที่สองที่ระหว่างอุณหภูมิ 700-800°C เกิดการสลายของสารประกอบ  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  เป็น  $\text{Na}_2\text{O}$  และ  $\text{CO}_2$  ซึ่งช่วงนี้ทำให้เกิดการเผาไหม้เนื่องจากการสลายพันธะของ  $\text{Na}_2\text{O}$  และคายความร้อนเกิดขึ้นเนื่องจากการสร้างพันธะระหว่าง  $\text{Na}_2\text{O}$  กับ  $\text{Co}_3\text{O}_4$  สร้างเป็นสารประกอบ  $\text{NaCo}_2\text{O}_4$  ซึ่งจะเห็นว่ามวลมีค่าคงที่ และที่อุณหภูมิสูงกว่า 910 °C เกิดการคายความร้อนเนื่องจาก  $\text{NaCo}_2\text{O}_4$  เกิดการสลายตัวเป็นเฟสอื่น ดังนั้นในการเลือกอุณหภูมิในการเผาผนึกจึงไม่ควรสูงกว่า 910°C



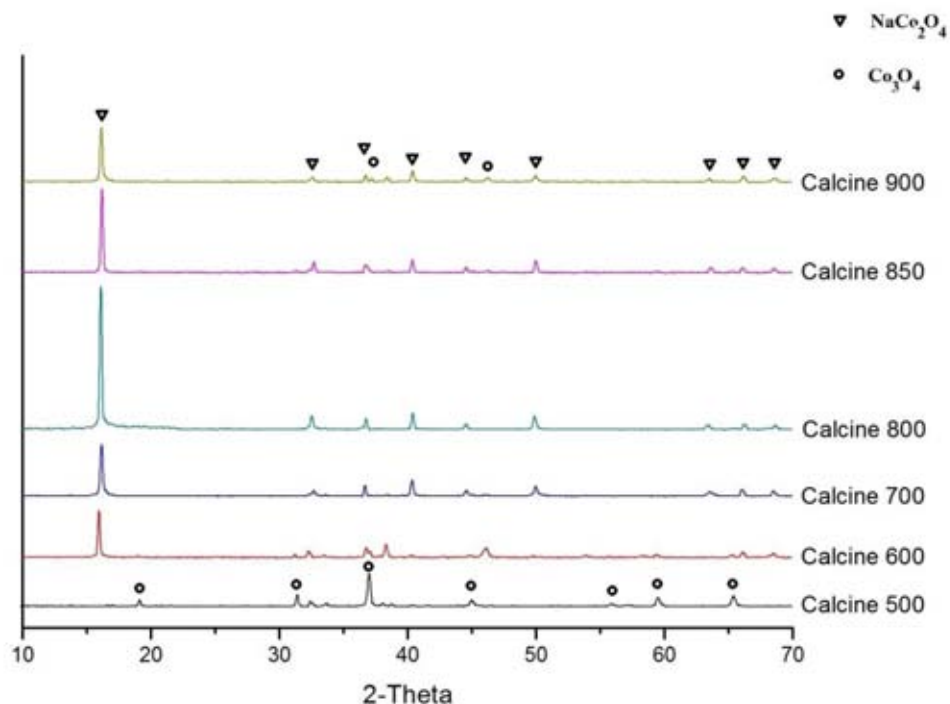
รูปที่ 4.19 กราฟ TG/DTA ของสาร โซเดียม โคบอลเตดที่เตรียมโดยวิธี โซลเจล

#### 4.3.3 ผลการศึกษาเฟสที่เกิดขึ้นด้วยเทคนิค XRD

การศึกษการเปลี่ยนแปลงเฟสและเฟสที่เกิดขึ้นของวัสดุผงที่ได้จากการเผาแคลไซน์ที่อุณหภูมิ 500 600 700 800 และ 900 °C เป็นเวลา 2 ชั่วโมง ด้วยเทคนิค XRD ในช่วงมุม  $2\theta$  ระหว่าง 10-70 องศา ดังรูปที่ 4.20 ผลการทดสอบพบว่า ในวัสดุผงที่ผ่านการเผาแคลไซน์ที่อุณหภูมิ 500 °C ยังไม่พบเฟสของ  $\text{NaCo}_2\text{O}_4$  พบเพียงเฟสของ Thermonatrite  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  และ Cobalt Oxide  $\text{Co}_3\text{O}_4$  อันเป็นไปตามผลที่ได้จากกราฟ TG/DTA ที่อุณหภูมิ 600 °C เริ่มพบเฟสของโซเดียมโคบอลออกไซด์ แต่พบว่าไม่มีเฟส  $\text{Co}_3\text{O}_4$  เจือปนอยู่ และไม่พบเฟส  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  อีก ที่อุณหภูมิเผาแคลไซน์ 700 และ 800 °C ก็ยังคงพบเฟส  $\text{Co}_3\text{O}_4$  เจือปนอยู่เช่นเดียวกัน แต่เฟสเจือปนจะมีปริมาณลดลงเรื่อยๆ จนสังเกตเห็นได้ชัดที่อุณหภูมิเผาผลึกที่ 900 °C ว่าแม้มีเฟสเจือปนลดน้อยลงมากแต่ยังคงไม่ได้เฟสเดี่ยวของ  $\text{NaCo}_2\text{O}_4$  ต่อมาจึงได้ทดสอบโดยการเพิ่มเวลาการเผาแคลไซน์เป็น 12 ชั่วโมง เพื่อเพิ่มระยะเวลาในการเกิดปฏิกิริยามากขึ้นดัง XRD ที่แสดงในรูปที่ 4.21 พบว่าที่อุณหภูมิ 500 °C พบเฟสของ  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  กับ  $\text{Co}_3\text{O}_4$  และยังไม่พบเฟส  $\text{NaCo}_2\text{O}_4$  เช่นเดิม ที่อุณหภูมิ 600 °C เริ่มพบเฟสของโซเดียมโคบอลออกไซด์ แต่พบว่าไม่มีเฟส  $\text{Co}_3\text{O}_4$  เจือปนอยู่ และไม่พบเฟส  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  แต่ปริมาณเฟส  $\text{Co}_3\text{O}_4$  ที่เจือปนอยู่ลดลงอย่างชัดเจนเมื่อเทียบกับการเผาแคลไซน์โดยคงอุณหภูมิไว้ 2 ชั่วโมง จนกระทั่งที่อุณหภูมิเผาแคลไซน์ 700 °C พบเฟส  $\text{Co}_3\text{O}_4$  เจือปนอยู่เพียงเล็กน้อยเท่านั้น และพบว่าความเข้มของกราฟ XRD ที่เฟส  $\text{NaCo}_2\text{O}_4$  จะเพิ่มขึ้นเมื่อเพิ่มอุณหภูมิ ต่อมาที่อุณหภูมิเผาแคลไซน์ 800 °C มีเฟส  $\text{NaCo}_2\text{O}_4$  เพียงเฟสเดียว



รูปที่ 4.20 กราฟ XRD ของสารโซเดียมโคบอลต์เตตระคาร์บอกไซด์ที่เผาแคลไซน์ที่อุณหภูมิ 500 600 700 800 และ 900°C โดยคงที่อุณหภูมิไว้ 2 ชั่วโมง



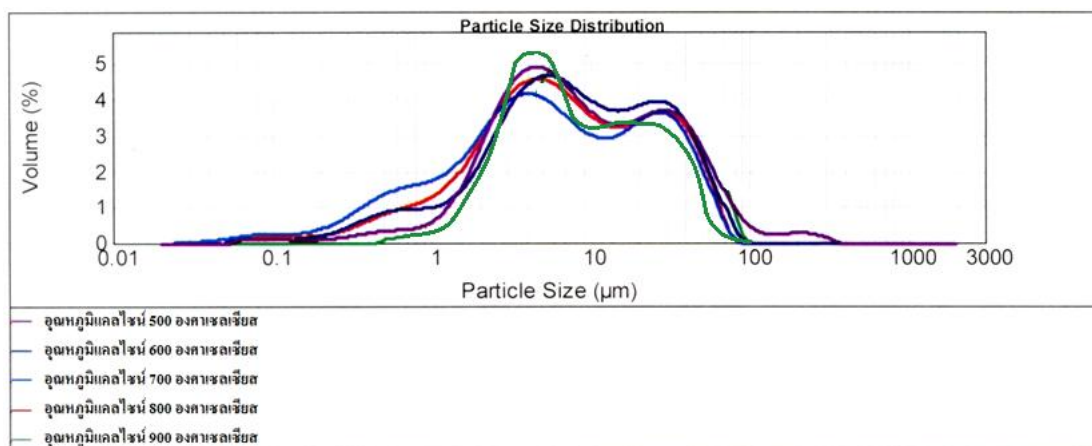
รูปที่ 4.21 กราฟ XRD ของสาร โซเดียม โคบอลเตดที่เผาแคลไซน์ที่อุณหภูมิ 500 600 700 800 850 และ 900 °C โดยคงที่อุณหภูมิไว้ 12 ชั่วโมง

#### 4.3.4 ผลการเปรียบเทียบขนาดอนุภาคที่สังเคราะห์ด้วยวิธีโซลเจลหลังเผาแคลไซน์ที่อุณหภูมิต่างๆ

พบว่าที่อุณหภูมิเผาแคลไซน์ 700 °C มีขนาดอนุภาคใหญ่ที่สุด ซึ่งแสดงให้เห็นว่าสารบางส่วนได้เริ่มจับตัวกันเป็นก้อนอนุภาคขนาดใหญ่จนกระจายตัวออกจากกันได้ยากเมื่อวิเคราะห์ด้วยเครื่องมือวัด และการจัดเรียงอนุภาคเช่นนี้อาจทำให้ขัดขวางการเรียงตัวของอนุภาคจนไปลดความหนาแน่นของชั้นงานหลังเผาผนึก ที่อุณหภูมิ 800 และ 900 °C มีขนาดอนุภาคที่ลดลงตามลำดับเนื่องจากเมื่ออุณหภูมิสูงขึ้นอนุภาคจึงเริ่มจับตัวกันเป็นกลุ่มก้อนขนาดใหญ่ขึ้น เมื่อวิเคราะห์ด้วยเครื่องมือทดสอบจึงสามารถทำให้อนุภาคแยกออกจากกันได้ง่าย ในการทดสอบจึงพบว่าได้ค่าขนาดอนุภาคที่มีขนาดเล็กลง ช่วงอุณหภูมิ 800-900 °C ถึงได้ถูกเลือกมาเพื่อเป็นอุณหภูมิที่เหมาะสมในการเผาแคลไซน์

ตารางที่ 4.7 เปรียบเทียบขนาดอนุภาคที่สังเคราะห์ด้วยวิธีโซลเจลในอัตราส่วนโดยโมล Na ต่อ Co เท่ากับ 1 ต่อ 2 หลังเผาแคลไซน์อนุภาคต่างๆ โดยคงที่อุณหภูมิเผาแคลไซน์ไว้ 2 ชั่วโมง

อุณหภูมิเผา แคลไซน์	d(0.1)	d(0.5)	d(0.9)	Specific Surface Area	Surface Weight Mean
500 °C	0.491 $\mu\text{m}$	12.254 $\mu\text{m}$	46.233 $\mu\text{m}$	4.51 $\text{m}^2/\text{g}$	1.330 $\mu\text{m}$
600 °C	1.889 $\mu\text{m}$	16.614 $\mu\text{m}$	57.153 $\mu\text{m}$	1.61 $\text{m}^2/\text{g}$	3.734 $\mu\text{m}$
700 °C	5.075 $\mu\text{m}$	25.276 $\mu\text{m}$	72.257 $\mu\text{m}$	0.497 $\text{m}^2/\text{g}$	12.073 $\mu\text{m}$
800 °C	5.243 $\mu\text{m}$	14.127 $\mu\text{m}$	39.846 $\mu\text{m}$	0.574 $\text{m}^2/\text{g}$	10.459 $\mu\text{m}$
900 °C	2.932 $\mu\text{m}$	9.546 $\mu\text{m}$	38.757 $\mu\text{m}$	0.958 $\text{m}^2/\text{g}$	6.263 $\mu\text{m}$

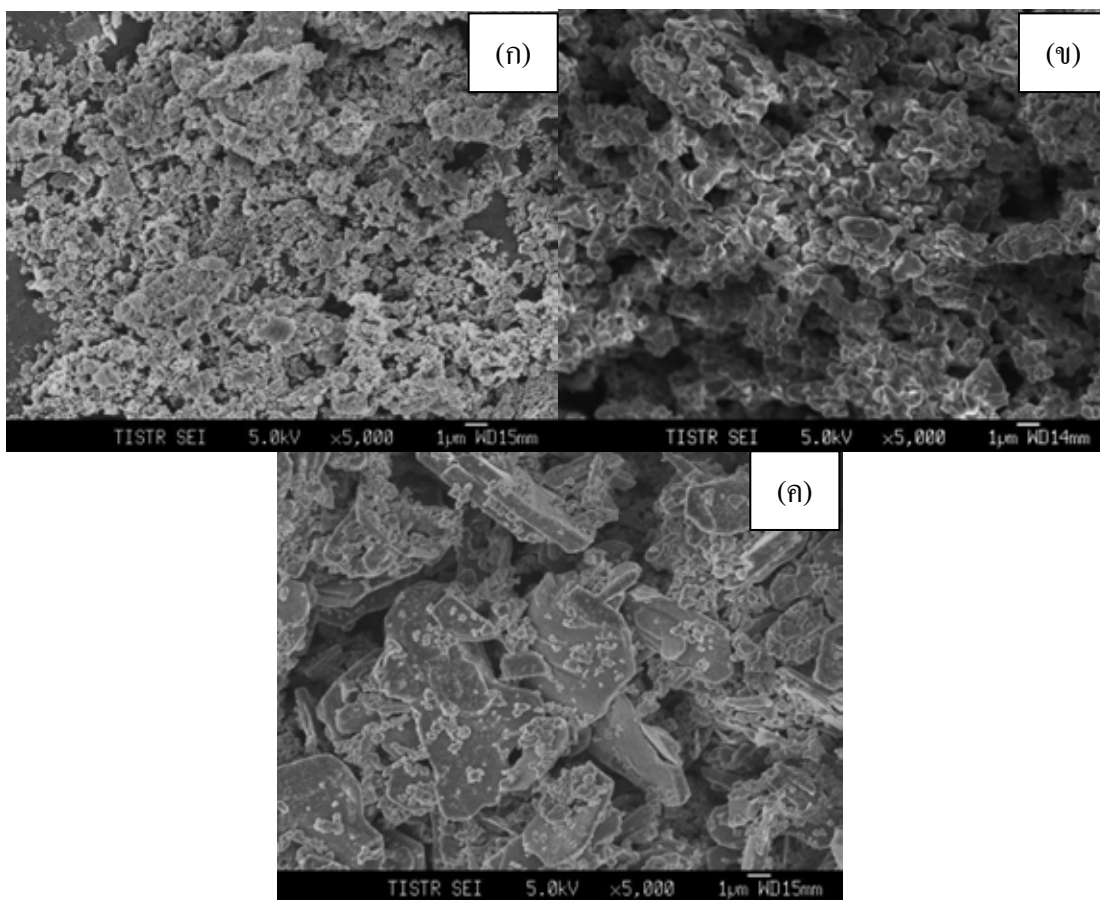


รูปที่ 4.22 การกระจายตัวของอนุภาคหลังเผาแคลไซน์ที่อุณหภูมิต่างๆ

### 4.3.5 ผลการศึกษาโครงสร้างจุลภาคด้วยเทคนิค SEM

#### 4.3.5.1 ลักษณะโครงสร้างจุลภาคของผงสารหลังเกิด self ignited และผงหลังเผาแคลไซน์

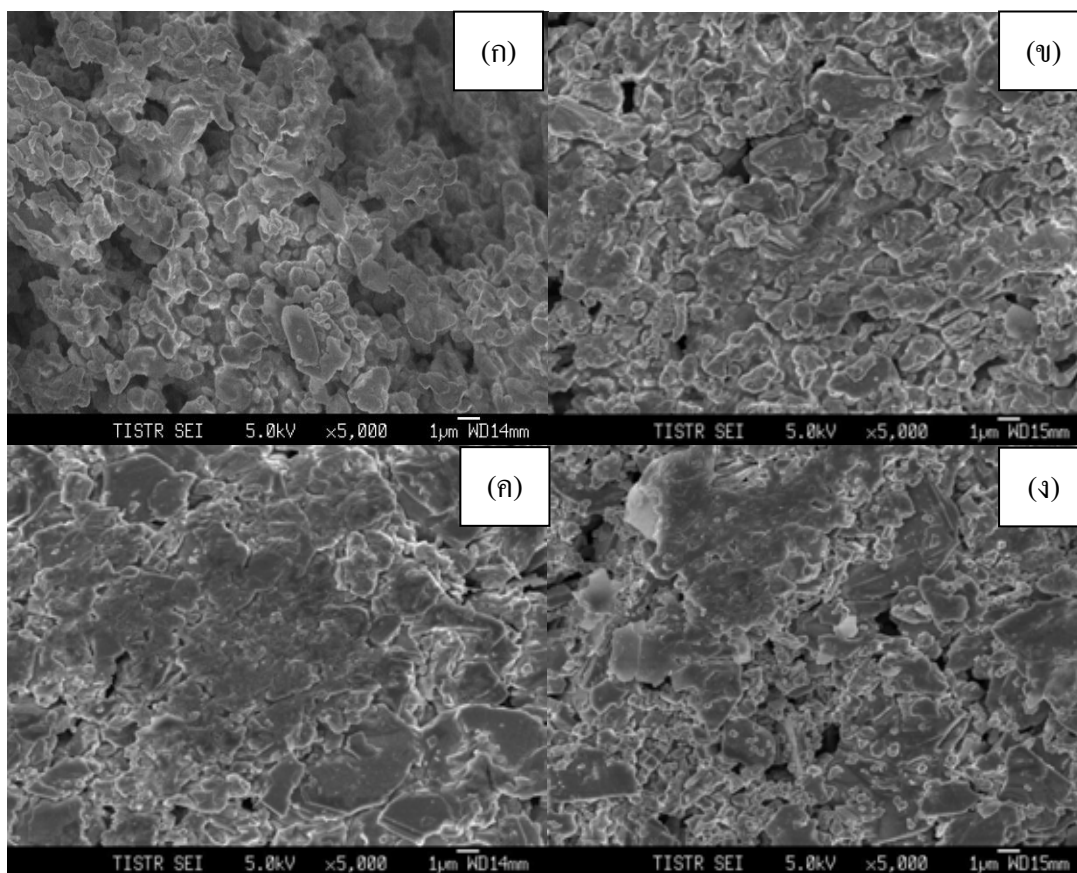
จากการวิเคราะห์โครงสร้างจุลภาคด้วยเทคนิค SEM พบว่าผงสารหลังเกิด self ignited ก่อนเผาแคลไซน์มีความร่วนและละเอียดสูงดังรูปที่ 4.23(ก) หลังนำผงนี้ไปอัดเม็ดด้วยความดัน 60 MPa แล้วเผาแคลไซน์ที่อุณหภูมิ 850 °C คงอุณหภูมิไว้ 12 ชั่วโมง จากนั้นนำมาบดด้วยโกรงอะเกต พบว่าผงที่ได้มีลักษณะจับตัวเป็นอนุภาคที่มีลักษณะเป็นแผ่นซ้อนกันเป็นชั้นๆ ดังรูปที่ 4.23(ข) ส่วนการแคลไซน์ที่อุณหภูมิ 850 °C คงอุณหภูมิไว้ 2 ชั่วโมงพบว่าอนุภาคจับตัวเป็นก้อนแต่ยังไม่เกิดเป็นชั้นซ้อนกันดังเช่นชิ้นงานที่คงอุณหภูมิไว้ 12 ชั่วโมง



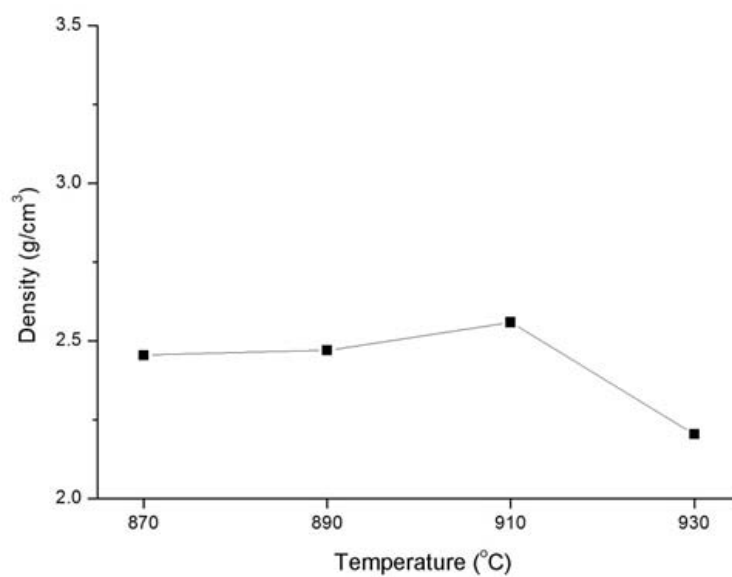
รูปที่ 4.23 โครงสร้างจุลภาคของสาร (ก) หลังเกิด self ignited  
(ข) หลังแคลไซน์ที่อุณหภูมิ 850 °C คงอุณหภูมิไว้ 2 ชม. และ  
(ค) หลังแคลไซน์ที่อุณหภูมิ 850 °C คงอุณหภูมิไว้ 12 ชม.

#### 4.3.5.2 โครงสร้างจุลภาคของเม็ดสาร $\text{NaCo}_2\text{O}_4$ ที่อัดด้วยความดัน 60 MPa

ลักษณะโครงสร้างจุลภาคของเม็ดสาร  $\text{NaCo}_2\text{O}_4$  ที่อัดด้วยความดัน 60 MPa แล้วเผาผืนิกที่อุณหภูมิ 870 890 910 และ 930 °C ดังรูปที่ 4.24 พบว่ารูพรุนของชิ้นงานลดลงเมื่อเพิ่มอุณหภูมิเผาผืนิก จนกระทั่งที่อุณหภูมิ 930 °C ชิ้นงานมีความหนาแน่นลดลง ซึ่งสอดคล้องกับผลการศึกษาการเปลี่ยนแปลงทางโครงสร้างเมื่อได้รับพลังงานความร้อนโดยเทคนิค TG/DTA ที่แสดงถึงการระเหยของโซเดียมทำให้เกิดการเปลี่ยนแปลงทางน้ำหนักเมื่ออุณหภูมิสูงกว่า 900°C จนเฟสที่ได้ไม่เป็นเฟสของโซเดียม โคบอลเตตเพียงเฟสเดียว แต่อาจเกิดเฟสของ โคบอลออกไซด์ขึ้นด้วยดังเช่นในงานวิจัยของศรีตะวันและคณะ[8] ความหนาแน่นของชิ้นงานที่วัดเปรียบเทียบก่อนเผาและหลังเผาผืนิกดังแสดงในรูปที่ 4.25 โดยชิ้นงานที่เผาผืนิกที่อุณหภูมิ 910 °C มีความหนาแน่นสูงสุดเท่ากับ 2.559 g/cm<sup>3</sup>



รูปที่ 4.24 โครงสร้างจุลภาคของโซเดียม โคบอลเตดที่เผาที่อุณหภูมิ (ก) 870 (ข) 890 (ค) 910 และ (ง) 930°C คงอุณหภูมิไว้ 2 ชั่วโมง



รูปที่ 4.25 ความหนาแน่นของชิ้นงานโซเดียม โคบอลเตดที่สังเคราะห์ด้วยวิธีโซลเจลอัดด้วยความดัน 60 MPa แล้วเผาที่อุณหภูมิ 870 890 910 และ 930 °C



#### 4.3.6 ผลวิเคราะห์สมบัติทางเทอร์โมอิเล็กทริกของโซเดียมโคบอลเตตที่เตรียมด้วยวิธีโซลเจลในตัวอย่างที่เผาแคลไซน์ที่อุณหภูมิ 850 °C คงอุณหภูมิไว้ 2 ชั่วโมง

- ผลการวัดค่าสภาพนำไฟฟ้า ( $\sigma$ )

สภาพนำไฟฟ้าของชิ้นงานมีแนวโน้มลดลงเมื่อเพิ่มอุณหภูมิดังรูปที่ 4.26 โดยชิ้นงานที่เผาผนึกที่อุณหภูมิ 910 °C มีสภาพนำไฟฟ้าสูงที่สุดเนื่องจากมีความหนาแน่นสูงสุดในกลุ่มตัวอย่างทั้งหมด โดยมีค่าสภาพนำไฟฟ้าสูงที่สุดที่อุณหภูมิห้อง ในชิ้นงานที่เผาผนึกที่อุณหภูมิ 910 °C เท่ากับ  $3 \times 10^3 \Omega^{-1} \text{m}^{-1}$  และชิ้นงานที่เผาผนึกที่อุณหภูมิ 930 °C มีค่าสภาพนำไฟฟ้าต่ำที่สุดเนื่องจากชิ้นงานมีความหนาแน่นต่ำเมื่อเปรียบเทียบกับชิ้นงานที่เผาผนึกที่อุณหภูมิต่างๆ โดยที่อุณหภูมิห้อง มีค่าสภาพนำไฟฟ้าเท่ากับ  $0.7 \times 10^3 \Omega^{-1} \text{m}^{-1}$

- ผลจากการวัดค่าสภาพนำความร้อน ( $K$ )

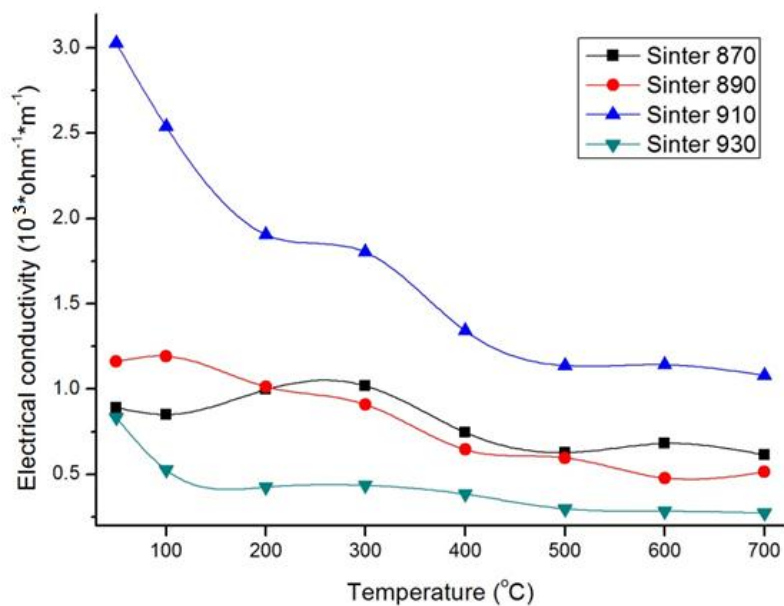
สภาพนำไฟฟ้าของชิ้นงานที่เผาผนึกที่อุณหภูมิ 870 890 และ 910 °C และคงที่อุณหภูมิไว้ 2 ชั่วโมงมีแนวโน้มลดลงเล็กน้อยเมื่อเพิ่มอุณหภูมิ โดยอุณหภูมิเผาผนึกที่สูงขึ้นจะทำให้มีค่าสภาพนำความร้อนสูงขึ้นดังแสดงในรูปที่ 4.27 ในชิ้นงานที่เผาผนึกที่อุณหภูมิ 900-930 °C มีค่าสภาพนำความร้อนสูงสุดที่ประมาณ  $1.2-1.8 \text{ Wm}^{-1}\text{K}^{-1}$  และในชิ้นงานที่เผาผนึกที่อุณหภูมิ 870 °C มีค่าสภาพนำความร้อนต่ำที่สุดเมื่อพิจารณาโครงสร้างจุลภาคดังรูปที่ 4.24(ก) พบว่ามีช่องว่างระหว่างอนุภาคสูงเมื่อเปรียบเทียบกับชิ้นงานที่เผาผนึกที่อุณหภูมิต่างๆ ค่าสภาพนำความร้อนอยู่ที่ประมาณ  $0.3 \text{ Wm}^{-1}\text{K}^{-1}$

- ผลการวัดค่าสัมประสิทธิ์ซีเบ็ค ( $S$ )

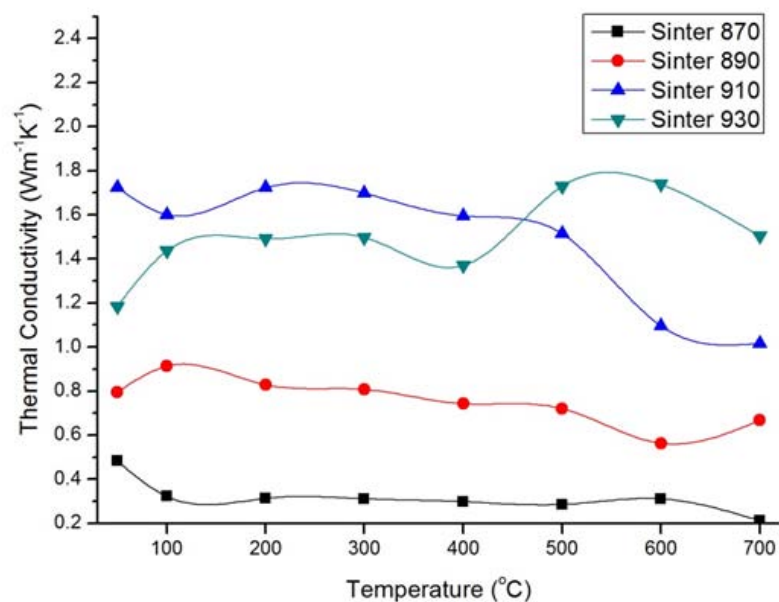
พบว่ามีค่าสัมประสิทธิ์ซีเบ็คเพิ่มขึ้นเมื่ออุณหภูมิสูงขึ้น ดังแสดงในรูป 4.28 และมีค่าสัมประสิทธิ์ซีเบ็คสูงกว่าการเตรียมด้วยวิธีการเกิดปฏิกิริยาที่สถานะของแข็งทั้งนี้ยังพบว่าค่าสัมประสิทธิ์ซีเบ็คของทุกตัวอย่างมีค่าใกล้เคียงกัน โดยชิ้นงานที่เผาผนึกที่อุณหภูมิ 890 °C มีค่าสัมประสิทธิ์ซีเบ็คมากที่สุดเท่ากับ  $270 \mu\text{V}/\text{C}$  ที่อุณหภูมิ 700 °C

- ผล  $ZT$  เทียบกับอุณหภูมิที่เปลี่ยนไป

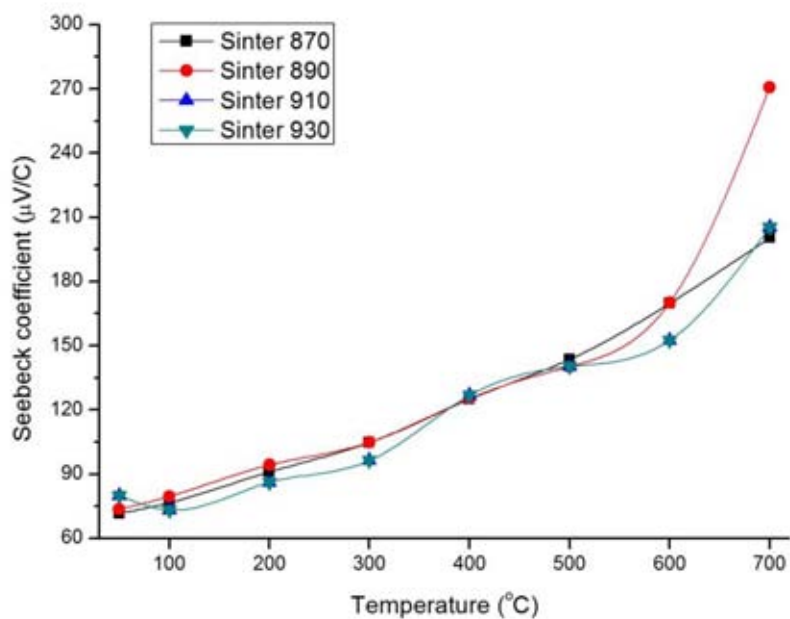
ได้จากการวัดค่าสภาพต้านทานไฟฟ้า สัมประสิทธิ์ซีเบ็คและสภาพนำความร้อนแล้วแทนลงในสมการหาค่า  $ZT$  ดังที่กล่าวมาแล้วข้างต้น ดังแสดงในรูปที่ 4.29 พบว่าค่า  $ZT$  มีค่าที่เพิ่มขึ้นตามอุณหภูมิ โดยมีค่าสูงสุดที่อุณหภูมิเผาผนึก 870 °C มีค่า  $ZT$  สูงสุดเนื่องจากมีค่าสภาพนำความร้อนต่ำกว่าชิ้นงานที่เผาผนึกที่อุณหภูมิต่างๆ โดยมีค่า  $ZT$  เท่ากับ 0.111 ที่อุณหภูมิ 700 °C



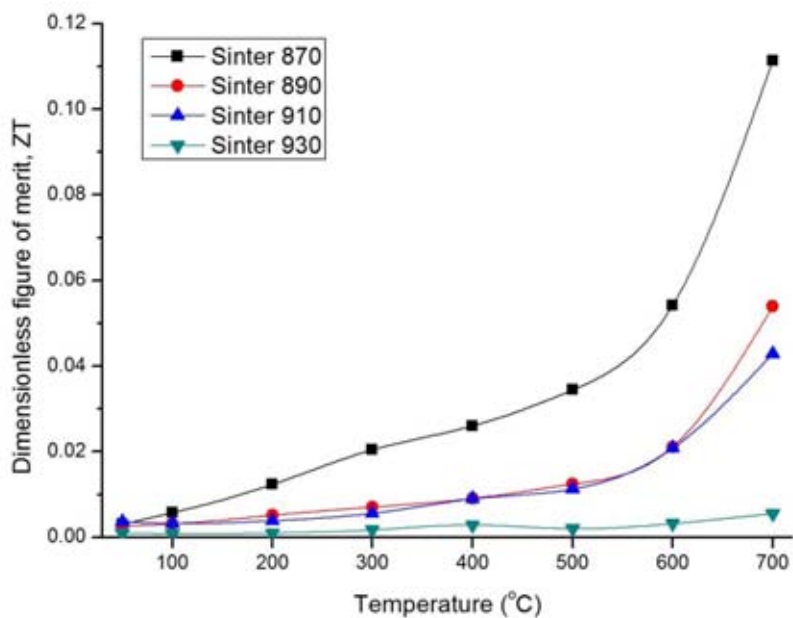
รูปที่ 4.26 สภาพนำไฟฟ้าของสาร โซเดียม โคบอลเตดกับอนุภาคนิกที่เตรียมด้วยวิธี โซลเจล  
เผาที่อุณหภูมิต่างๆ คงอุณหภูมิไว้ 2 ชั่วโมง



รูปที่ 4.27 สภาพนำความร้อนของสาร โซเดียม โคบอลเตดกับอนุภาคนิกที่เตรียมด้วยวิธี โซลเจล  
เผาที่อุณหภูมิต่างๆ คงอุณหภูมิไว้ 2 ชั่วโมง



รูปที่ 4.28 สัมประสิทธิ์ซีเบ็คของสารโซเดียมโคบอลต์กับอุณหภูมิที่เตรียมด้วยวิธีโซลเจล  
เผาที่อุณหภูมิต่างๆ คงอุณหภูมิไว้ 2 ชั่วโมง



รูปที่ 4.29  $ZT$  ของสารโซเดียมโคบอลต์กับอุณหภูมิที่เตรียมด้วยวิธีโซลเจล  
เผาที่อุณหภูมิต่างๆ คงอุณหภูมิไว้ 2 ชั่วโมง

#### 4.3.7 ผลการศึกษาการเปลี่ยนแปลงเวลาเผาแคลไซน์ต่อสมบัติทางเทอร์โมอิเล็กทริก

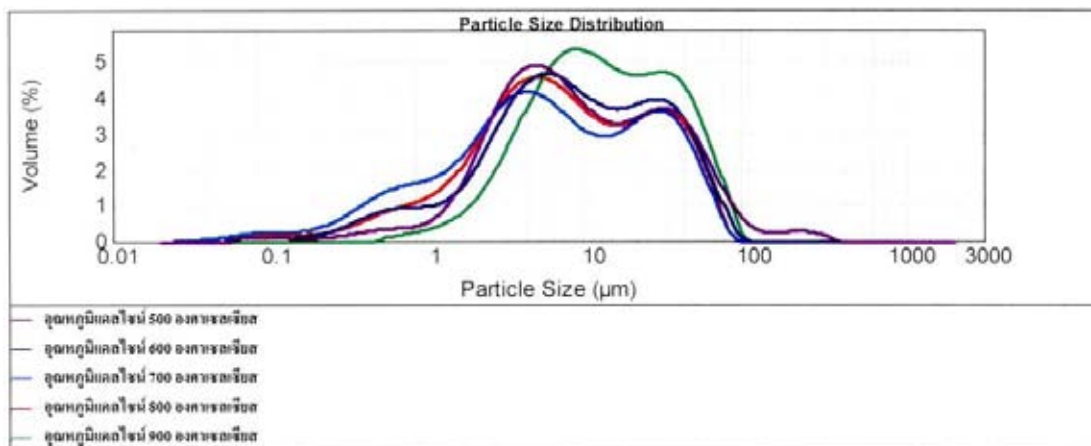
จากผล XRD ดังแสดงในรูปที่ 4.20 และ 4.21 พบว่าช่วงอุณหภูมิเผาแคลไซน์ที่เหมาะสมอยู่ในช่วงอุณหภูมิ 800-900 °C จึงได้ทดสอบที่อุณหภูมิเผาแคลไซน์ 850 °C โดยเพิ่มเวลาที่อุณหภูมิจาก 2 ชั่วโมงเป็น 12 ชั่วโมง เพื่อให้มีเวลาการทำปฏิกิริยาเพียงพอที่จะได้สาร  $\text{NaCo}_2\text{O}_4$  ที่เป็นเฟสเดียว จึงได้เลือกอุณหภูมิและเวลาเผาแคลไซน์ดังกล่าวเป็นสภาวะที่เหมาะสมในการเผาแคลไซน์สารโซเดียมโคบอลเตต โดยทำการทดสอบที่อุณหภูมิเผานี้ที่ 879 890 910 และ 930 °C เพื่อเปรียบเทียบสมบัติทางเทอร์โมอิเล็กทริกกับเวลาการเผาแคลไซน์ 2 ชั่วโมง

#### 4.3.8 ผลการเปรียบเทียบขนาดอนุภาคที่สังเคราะห์ด้วยวิธีโซลเจลหลังเผาแคลไซน์ที่อุณหภูมิต่างๆ

พบว่าที่อุณหภูมิเผาแคลไซน์ 900 °C เป็นอุณหภูมิที่มีขนาดอนุภาคใหญ่ที่สุด ซึ่งแสดงให้เห็นว่าสารบางส่วนได้จับตัวกันเป็นก้อนอนุภาคขนาดใหญ่เนื่องจากอุณหภูมิสูง ส่วนที่อุณหภูมิ 500-800 °C มีขนาดอนุภาคที่ใกล้เคียงกันดังแสดงในรูป 4.30

ตารางที่ 4.8 เปรียบเทียบขนาดอนุภาคที่สังเคราะห์ด้วยวิธีโซลเจลในอัตราส่วนโดยโมล Na ต่อ Co เท่ากับ 1 ต่อ 2 หลังเผาแคลไซน์อุณหภูมิต่างๆ โดยคงที่อุณหภูมิเผาแคลไซน์ไว้ 12 ชั่วโมง

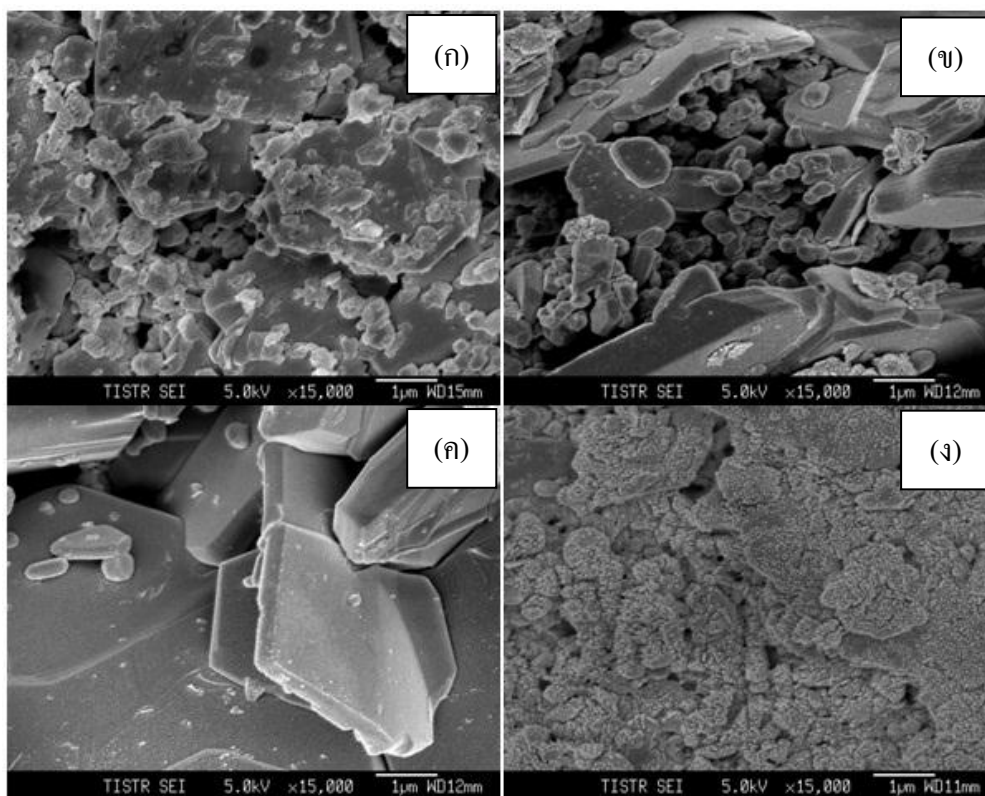
อุณหภูมิเผา แคลไซน์	d(0.1)	d(0.5)	d(0.9)	Specific Surface Area	Surface Weight Mean
500 °C	1.963 $\mu\text{m}$	8.163 $\mu\text{m}$	46.651 $\mu\text{m}$	1.9 $\text{m}^2/\text{g}$	3.156 $\mu\text{m}$
600 °C	1.303 $\mu\text{m}$	7.832 $\mu\text{m}$	38.300 $\mu\text{m}$	2.4 $\text{m}^2/\text{g}$	2.500 $\mu\text{m}$
700 °C	0.658 $\mu\text{m}$	5.517 $\mu\text{m}$	34.836 $\mu\text{m}$	4.31 $\text{m}^2/\text{g}$	1.391 $\mu\text{m}$
800 °C	1.070 $\mu\text{m}$	6.551 $\mu\text{m}$	36.567 $\mu\text{m}$	3.46 $\text{m}^2/\text{g}$	1.735 $\mu\text{m}$
900 °C	3.176 $\mu\text{m}$	11.914 $\mu\text{m}$	44.584 $\mu\text{m}$	0.859 $\text{m}^2/\text{g}$	6.984 $\mu\text{m}$



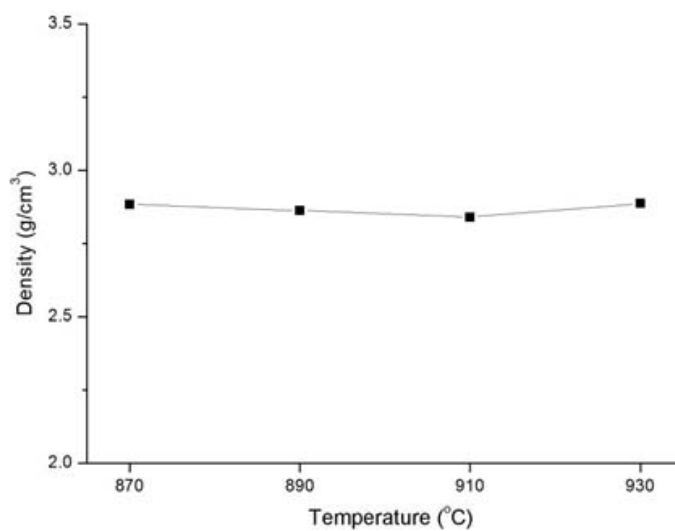
รูปที่ 4.30 การกระจายตัวของอนุภาคหลังเผาเคลือบที่อุณหภูมิต่างๆ

#### 4.3.9 ผลการศึกษาโครงสร้างจุลภาคด้วยเทคนิค SEM

ลักษณะ โครงสร้างจุลภาคของชิ้นงาน โซเดียมโคบอลเตดสังเคราะห์ด้วยวิธี โซลเจลที่เผาเคลือบที่อุณหภูมิ 850 °C คงที่อุณหภูมิไว้ 12 ชั่วโมง แล้วเผาผนึก ที่อุณหภูมิ 870 890 910 และ 930 °C คงที่อุณหภูมิไว้ 2 ชั่วโมงดังแสดงในรูปที่ 4.31 พบว่าที่อุณหภูมิเผาผนึก 870 °C และ 890 °C ลักษณะเกรนมีรูปร่างเป็นชั้นหกเหลี่ยมขนาดใหญ่เรียงเป็นแผ่นซ้อนๆกันดังแสดงในรูป 4.31(ก) และ 4.31(ข) ตามลำดับ และมีอนุภาคนาขนาดเล็กแทรกอยู่ที่ช่องว่างระหว่างชั้น ขณะที่อุณหภูมิเผาผนึก 910 °C พบว่าเกรนมีรูปร่างเป็นชั้นหกเหลี่ยมเช่นเดียวกันแต่ช่องว่างระหว่างเกรนมีขนาดเล็กกว่าและมีอนุภาคนาขนาดเล็กแทรกตัวอยู่น้อย สำหรับที่อุณหภูมิเผาผนึก 930 °C สังเกตได้ว่าลักษณะอนุภาคเกาะกันเป็นแผ่นใหญ่ และตัวอย่างเกิดปฏิกิริยาระหว่าง โซเดียมกับบรรยากาศภายนอกจนเกิดเป็นตุ่มฝ้าขาวของเกลือบนชิ้นงาน เมื่อพิจารณาความหนาแน่นของชิ้นงานดังรูปที่ 4.31 พบว่าชิ้นงานมีความหนาแน่นใกล้เคียงกันประมาณ 2.887 g/cm<sup>3</sup>



รูปที่ 4.31 โครงสร้างจุลภาคของโซเดียมโคบอลเตตที่เผาแคลไซน์ที่อุณหภูมิ 850 °C 12 ชั่วโมง เผาผนึก ที่อุณหภูมิ (ก) 870 (ข) 890 (ค) 910 และ (ง) 930 °C



รูปที่ 4.32 ความหนาแน่นของชิ้นงานตั้งคราะห์ด้วยวิธีโซลเจล  
อัดด้วยความดัน 60 MPa เผาผนึกด้วยอุณหภูมิต่างๆ

4.3.10 ผลวิเคราะห์สมบัติทางเทอร์โมอิเล็กทริกของโซเดียมโคบอลเตตที่เตรียมด้วยวิธีโซลเจลในตัวอย่างที่อุณหภูมิเผาแคลไซน์ 850 °C และเพิ่มเวลาการคงที่อุณหภูมิเผาแคลไซน์จาก 2 ชั่วโมงเป็น 12 ชั่วโมง

- ผลการวัดค่าสภาพนำไฟฟ้า ( $\sigma$ )

สภาพนำไฟฟ้าของชิ้นงานมีค่าใกล้เคียงกันและแนวโน้มลดลงเมื่อเพิ่มอุณหภูมิ ดังแสดงในรูปที่ 4.33 โดยชิ้นงานที่เผาผืนที่อุณหภูมิ 890 °C มีสภาพนำไฟฟ้าสูงที่สุดในกลุ่มตัวอย่างทั้งหมดที่ 662  $\Omega^{-1}m^{-1}$  ที่อุณหภูมิทดสอบ 700 °C ซึ่งมีค่าสูงกว่างานวิจัยของ Zhang และคณะ[32] ที่สังเคราะห์ด้วยวิธีการโซลเจลโดยใช้ PEG400 ที่มีค่าสภาพนำไฟฟ้าที่อุณหภูมิ 600 °C เท่ากับ 1.84  $\Omega^{-1}m^{-1}$  ที่อุณหภูมิทดสอบ 627 °C แตกต่างจากลักษณะชิ้นงานที่เผาผืนที่อุณหภูมิ 870 °C ที่มีค่าสภาพนำไฟฟ้าต่ำที่สุด ส่วนชิ้นงานที่เผาผืนที่อุณหภูมิ 910 °C และ 930 °C นั้นมีค่าสภาพนำไฟฟ้าที่ใกล้เคียงกันเมื่อพิจารณาจากโครงสร้างจุลภาคดังรูปที่ 4.31(ค) และ 4.31(ง) พบว่ามีความหนาแน่นของอนุภาคที่ใกล้เคียงกันแต่มีลักษณะของอนุภาคที่ต่างกัน

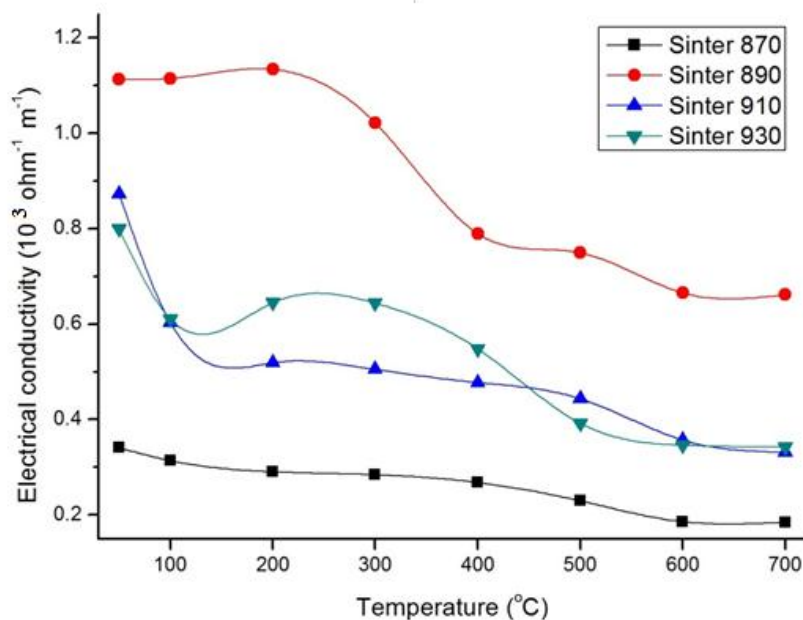
- ผลการวัดค่าสภาพนำความร้อน ( $\kappa$ )

สภาพนำความร้อนของชิ้นงานมีแนวโน้มลดลงเมื่อเพิ่มอุณหภูมิ โดยอุณหภูมิเผาผืนที่ 870 °C มีค่าสภาพนำความร้อนสูงที่สุดดังแสดงในรูปที่ 4.34 ที่อุณหภูมิ 890 910 และ 930 °C มีค่าสภาพนำความร้อนใกล้เคียงกัน โดยชิ้นงานที่เผาผืนที่อุณหภูมิ 890 และ 910 °C มีค่าสภาพนำความร้อนที่มีแนวโน้มไปในทางเดียวกันและใกล้เคียงกัน ส่วนชิ้นงานที่เผาผืนที่อุณหภูมิ 930 °C แสดงค่าสภาพนำความร้อนอยู่ในช่วงกึ่งกลางของสภาพนำความร้อนของชิ้นงานที่เผาผืนที่อุณหภูมิ 890 และ 910 °C เนื่องมาจากการเริ่มมีการเปลี่ยนแปลงเฟสอันเนื่องจากการระเหยของโซเดียมเกิดมากขึ้นที่อุณหภูมิสูงกว่า 930 °C โดยค่าสภาพนำความร้อนสูงสุดที่อุณหภูมิทดสอบ 700 °C ในชิ้นงานที่เผาผืนที่อุณหภูมิ 870 °C เท่ากับ 1.54  $Wm^{-1}K^{-1}$  และต่ำสุดที่อุณหภูมิทดสอบ 700 °C ในชิ้นงานที่เผาผืนที่อุณหภูมิ 910 °C เท่ากับ 0.85  $Wm^{-1}K^{-1}$  ซึ่งมีค่าใกล้เคียงกับงานวิจัยของ Ito และคณะ[23] ที่มีค่าสภาพนำความร้อนที่อุณหภูมิทดสอบ 682 °C เท่ากับ 1.6  $Wm^{-1}K^{-1}$

- ผลการวัดค่าสัมประสิทธิ์ซีเบ็ค ( $S$ )

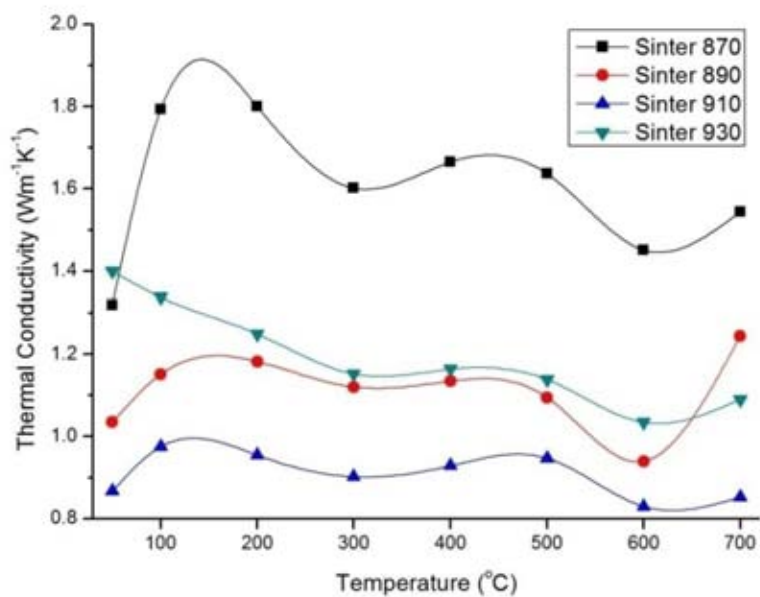
พบว่าการเปลี่ยนแปลงเพิ่มขึ้นอย่างเห็นได้ชัดเมื่ออุณหภูมิสูงขึ้นสังเกตได้ที่อุณหภูมิ 890 910 และ 930 °C ดังแสดงในรูป 4. 35 และมีค่าสัมประสิทธิ์ซีเบ็คสูงกว่าการเตรียมด้วยวิธีการเกิดปฏิกิริยาที่สถานะของแข็งทั้งนี้ยังพบว่าค่าสัมประสิทธิ์ซีเบ็คของตัวอย่างที่เผาผืนที่อุณหภูมิ 930 °C มีค่าสูงที่สุดที่ 199  $\mu V/C$  ที่อุณหภูมิทดสอบ 700 °C

และมีค่า  $150 \mu\text{V}/\text{C}$  ที่อุณหภูมิทดสอบ  $600 \text{ }^{\circ}\text{C}$  ซึ่งมีค่าใกล้เคียงกันเมื่อเปรียบเทียบกับงานวิจัยของ Zhang และคณะ [32] ที่สังเคราะห์ด้วยวิธีการเดียวกันแต่ใช้อุณหภูมิเผาแคลไซน์  $800 \text{ }^{\circ}\text{C}$  และเผาผนึกด้วยวิธี Spark plasma sintering, SPS ที่อุณหภูมิ  $800 \text{ }^{\circ}\text{C}$  มีค่าสัมประสิทธิ์ซีbeck สูงสุดเท่ากับ  $164 \mu\text{V}/\text{C}$  ที่อุณหภูมิ  $627 \text{ }^{\circ}\text{C}$  แต่น้อยกว่างานวิจัยของ Katsuyama [33] ที่สังเคราะห์ด้วยวิธี Citric acid complex, CAC ซึ่งเป็นวิธีการโซลเจลประเภทหนึ่ง แล้วเผาผนึกโดยใช้เทคนิค hydrothermal hot-pressing, HHP มีสัมประสิทธิ์ซีbeck เท่ากับ  $238 \mu\text{V}/\text{C}$  ที่อุณหภูมิทดสอบ  $727 \text{ }^{\circ}\text{C}$

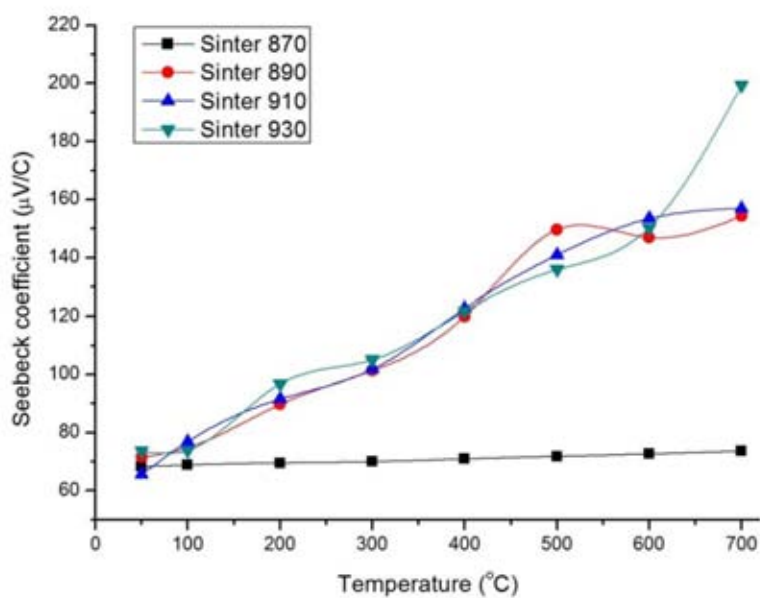


รูปที่ 4.33 สภาพนำไฟฟ้าของสารโซเดียมโคบอลต์กับอุณหภูมิที่เตรียมด้วยวิธีโซลเจล  
เผาผนึกที่อุณหภูมิต่างๆ คงอุณหภูมิไว้ 2 ชั่วโมง

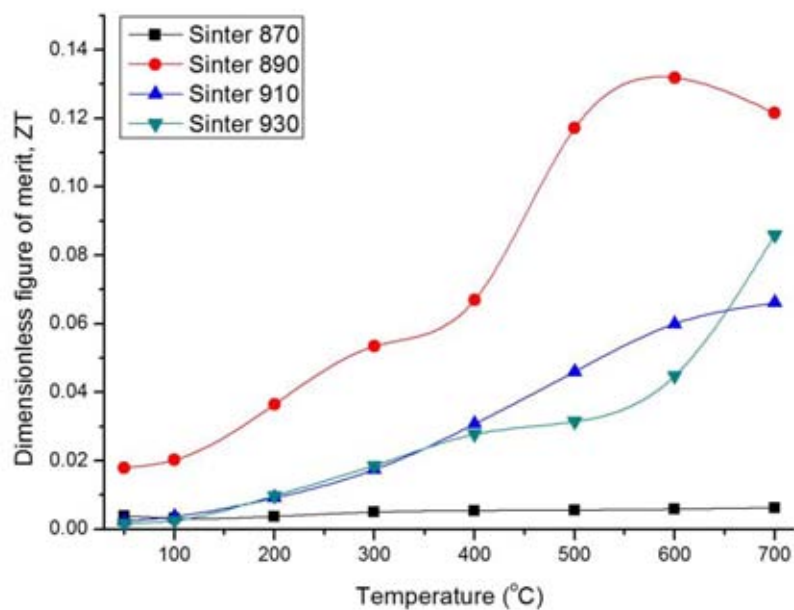




รูปที่ 4.34 สภาพนำความร้อนของสาร โซเดียม โคลบอลเทคกับอนุภาคนิกที่เตรียมด้วยวิธี โซลเจล  
เผาที่อุณหภูมิต่างๆ คงอุณหภูมิไว้ 2 ชั่วโมง



รูปที่ 4.35 สัมประสิทธิ์ซีเบ็คของสาร โซเดียม โคลบอลเทคกับอนุภาคนิกที่เตรียมด้วยวิธี โซลเจล  
เผาที่อุณหภูมิต่างๆ คงอุณหภูมิไว้ 2 ชั่วโมง



รูปที่ 4.36  $ZT$  ของสารโซเดียมโคบอลต์กับอุณหภูมิที่เตรียมด้วยวิธีโซลเจล  
เผาที่อุณหภูมิต่างๆ คงอุณหภูมิไว้ 2 ชั่วโมง

- ผล  $ZT$  เทียบกับอุณหภูมิที่เปลี่ยนไป

พบว่า ค่า  $ZT$  มีค่าที่เพิ่มขึ้นตามอุณหภูมิ โดยที่ตัวอย่างที่เผาที่อุณหภูมิ 910 และ 930 °C มีค่าใกล้เคียงกัน และที่อุณหภูมิเผาที่ 890 °C มีค่า  $ZT$  สูงสุดเท่ากับ 0.132 ที่อุณหภูมิ 600 °C ดังรูปที่ 4.36 เนื่องจากในชิ้นงานนี้มีค่าสภาพนำไฟฟ้าสูงเมื่อเทียบกับชิ้นงานที่เผาที่อุณหภูมิต่ำกว่า

## บทที่ 5

### สรุปผลการวิจัย และข้อเสนอแนะ

#### 5.1 สรุปผลการวิจัย

จากการทดสอบสมบัติทางเทอร์โมอิเล็กทริกของโซเดียมโคบอลเตตที่สังเคราะห์จากกระบวนการที่ต่างกันคือ วิธีเกิดปฏิกิริยาที่สถานะของแข็งและ วิธีการโซลเจล โดยใช้อุณหภูมิเผาแคลไซน์เดียวกันที่  $850\text{ }^{\circ}\text{C}$  คงที่อุณหภูมิไว้ 12 ชั่วโมง และศึกษาผลของการบดอนุภาคด้วยวิธีต่างๆ แล้วนำไปเผาผลึกที่อุณหภูมิที่แตกต่างกัน จากนั้นนำไปวิเคราะห์สมบัติต่างๆ ทางเทอร์โมอิเล็กทริก สามารถสรุปผลการทดลองได้ดังต่อไปนี้

1. ในการสังเคราะห์วัสดุเทอร์โมอิเล็กทริกโซเดียมโคบอลเตต เนื่องจาก โซเดียมออกไซด์ระเหยได้ที่อุณหภูมิตั้งแต่  $800\text{ }^{\circ}\text{C}$  ขึ้นไป จึงต้องมีการเติมปริมาณโซเดียมในสารตั้งต้นเพื่อให้วัสดุเทอร์โมอิเล็กทริกโซเดียมโคบอลเตตมีอัตราส่วนทางเคมีตามต้องการดังแสดงในการสังเคราะห์ด้วยวิธีการเกิดปฏิกิริยาที่สถานะของแข็ง แต่กรณีการสังเคราะห์โซเดียมโคบอลเตตวิธีโซลเจลมีการลดลงของโซเดียมน้อยมากจึงไม่ต้องเพิ่มปริมาณโซเดียมในสารตั้งต้น ก็เกิดปฏิกิริยาเป็นโซเดียมโคบอลเตตเฟสเดี่ยวอย่างสมบูรณ์ ซึ่งเป็นข้อดีที่เห็นได้ชัดของวิธีการสังเคราะห์แบบโซลเจล
2. วิธีและระยะเวลาการบดมีผลต่อขนาดอนุภาค ความหนาแน่นและสมบัติทางเทอร์โมอิเล็กทริกดังจะเห็นได้จากการทดสอบผลของวิธีการบดต่อสมบัติทางเทอร์โมอิเล็กทริกในตัวอย่างที่สังเคราะห์ด้วยวิธีเกิดปฏิกิริยาที่สถานะของแข็งในหัวข้อที่ 4.2.9 โดยพบว่าค่า  $ZT$  ของชิ้นงานที่บดมือด้วยโกร่งอะเกตมีค่าสูงกว่าการบดด้วยเครื่อง planetary mill โดยมีค่าเท่ากับ 0.239 ที่อุณหภูมิ  $700\text{ }^{\circ}\text{C}$
3. ระยะเวลาการเผาแคลไซน์มีผลต่อการเกิดปฏิกิริยา และส่งผลต่อเนื้อยังสมบัติทางเทอร์โมอิเล็กทริก ดังแสดงในการศึกษาเฟสที่เกิดขึ้นด้วยเทคนิค XRD ของวิธีการสังเคราะห์ด้วยการเกิดปฏิกิริยาแบบโซลเจลที่เผาแคลไซน์โดยคงที่อุณหภูมิไว้ 2 ชั่วโมง เปรียบเทียบกับการคงที่อุณหภูมิไว้ 12 ชั่วโมง พบว่าการเผาแคลไซน์โดยคงที่อุณหภูมิไว้ 2 ชั่วโมงนั้นไม่เพียงพอต่อการเกิดเป็นเฟสเดี่ยวของโซเดียมโคบอลเตต ซึ่งส่งผลให้ค่า  $ZT$  ของชิ้นงานที่เผาแคลไซน์โดยคงที่อุณหภูมิไว้ 2 ชั่วโมง มีค่า  $ZT$  สูงสุดเท่ากับ 0.111 ที่อุณหภูมิ  $700\text{ }^{\circ}\text{C}$  ในชิ้นงานที่ใช้อุณหภูมิเผาผลึก  $870\text{ }^{\circ}\text{C}$  และ  $ZT$  ของชิ้นงานที่เผาแคลไซน์โดยคงที่อุณหภูมิไว้ 12 ชั่วโมง มีค่า  $ZT$  สูงสุดเท่ากับ 0.132 ที่อุณหภูมิ  $600\text{ }^{\circ}\text{C}$  ในชิ้นงานที่ใช้อุณหภูมิเผาผลึก  $890\text{ }^{\circ}\text{C}$

4. ความดันอัดขึ้นรูปชิ้นงานก่อนการเผาผลาญมีผลต่อสมบัติทางเทอร์โมอิเล็กทริกและความหนาแน่นของชิ้นงาน ดังแสดงในชิ้นงานที่สังเคราะห์ด้วยวิธีการเกิดปฏิกิริยาที่สถานะของแข็งในการเผาแคลไซน์ แล้วบดด้วยโกร่งอะเกต จากนั้นอัดด้วยความดัน 20 MPa ก่อนนำไปเผาผลาญ เปรียบเทียบกับชิ้นงานที่อัดด้วยความดัน 60 MPa ก่อนนำไปเผาผลาญ มีค่า  $ZT$  เท่ากับ 0.032 ที่อุณหภูมิ 600 °C และ 0.239 ที่อุณหภูมิ 700 °C ตามลำดับ ซึ่งแสดงว่าความหนาแน่นของชิ้นงานที่เพิ่มขึ้นส่งผลให้ประสิทธิภาพทางเทอร์โมอิเล็กทริกมีแนวโน้มเพิ่มขึ้น
5. อุณหภูมิเผาผลาญส่งผลต่อความหนาแน่นของชิ้นงาน และประสิทธิภาพทางเทอร์โมอิเล็กทริก โดยพบว่าอุณหภูมิที่เหมาะสมในการเผาผลาญโซเดียมโคบอลเตดที่สังเคราะห์ด้วยวิธีปฏิกิริยาที่สถานะของแข็งคือที่อุณหภูมิ 910 °C จะทำให้ได้ค่า  $ZT$  ที่เท่ากับ 0.032 ที่อุณหภูมิตดสอบ 600 °C
6. สมบัติทางเทอร์โมอิเล็กทริกของโซเดียมโคบอลเตดขึ้นอยู่กับปัจจัยดังนี้ สารตั้งต้น วิธีการสังเคราะห์ อุณหภูมิและระยะเวลาเผาแคลไซน์ ขนาดอนุภาคก่อนเผาผลาญ ปริมาณแรงอัดชิ้นงานก่อนเผาผลาญ และอุณหภูมิการเผาผลาญ

จากผลการวิเคราะห์ประสิทธิภาพทางเทอร์โมอิเล็กทริกของชิ้นงานทั้งหมดพบว่า การสังเคราะห์ด้วยวิธีการเกิดปฏิกิริยาที่สถานะของแข็ง เคาแคลไซน์ที่อุณหภูมิ 850 °C คงที่อุณหภูมิไว้ 12 ชั่วโมง แล้วบดมือด้วยโกร่งอะเกตจากนั้นนำไปเผาผลาญที่อุณหภูมิ 910 °C คงที่อุณหภูมิไว้ 2 ชั่วโมง ได้ประสิทธิภาพทางเทอร์โมอิเล็กทริกสูงสุดในกลุ่มตัวอย่างทั้งหมด เนื่องจากวิธีการสังเคราะห์ด้วยการเกิดปฏิกิริยาแบบโซลเจลมีการลดลงของปริมาณโซเดียมน้อยกว่าวิธีการสังเคราะห์แบบการเกิดปฏิกิริยาที่สถานะของแข็ง ทำให้การกำหนดอัตราส่วนของสารตั้งต้นให้ใกล้เคียงกับความต้องการทำได้ง่าย อีกทั้งยังแสดงถึงว่าวิธีการโซลเจลทำให้เกิดความเข้ากันได้ดีของส่วนผสมได้ดีกว่า

## 5.2 ข้อเสนอแนะ

ควรทำการศึกษาผลของแรงอัดก่อนเผาผลาญ โดยเพิ่มแรงอัดชิ้นงานมากขึ้น เช่นการใช้วิธี Cold isostatic pressing, CIP

## รายการอ้างอิง

- [1] Custom Thermoelectric. History of Thermoelectrics [online]. Available from: <http://www.customthermoelectric.com/History.html> [2012, 20 July]
- [2] Goldsmid, H. J. Introduction to Thermoelectricity. Springer, New York, 2009.
- [3] Kurosaki, K. et al. Thermoelectric properties of  $\text{NaCo}_2\text{O}_4$ . Journal of Alloys and Compounds, Vol. 315(1-2) (2001): 234-236.
- [4] Wang, W. et al. Auto-ignition route to thermoelectric oxide  $\text{Na}_x\text{Co}_2\text{O}_4$  powder with high compactibility. Powder Technology, Vol. 184(1) (2008): 25-30.
- [5] Ito, M. et al. Synthesis of  $\text{Na}_x\text{Co}_2\text{O}_4$  thermoelectric oxide with crystallographic anisotropy by chemical solution process. Science and Technology of Advanced Materials, Vol. 5(1-2) (2004): 125.
- [6] Maensiri, S. and Nuansing, W. Thermoelectric oxide  $\text{NaCo}_2\text{O}_4$  nanofibers fabricated by electrospinning. Materials Chemistry and Physics, Vol. 99(1) (2006): 104-108.
- [7] Wang, L., Wang, M. and Zhao, D. Thermoelectric properties of c-axis oriented Ni-substituted  $\text{NaCoO}_2$  thermoelectric oxide by the citric acid complex method. Journal of Alloys and Compounds, Vol. 471(1-2) (2009): 519-523.
- [8] Seetawan, T. et al. Effect of sintering temperature on the thermoelectric properties of  $\text{Na}_x\text{Co}_2\text{O}_4$ . Journal of Alloys and Compounds, Vol. 416(1-2) (2006): 291-295.
- [9] Godart, C. et al. Role of Structures on Thermal Conductivity in Thermoelectric Materials *Properties and Applications of Thermoelectric Materials*. Springer, Netherlands, 2009.
- [10] Tang, X. et al. Single-crystal growth of  $\text{Na}_x\text{Co}_2\text{O}_4$  via a novel low-temperature flux method. Journal of Crystal Growth, Vol. 310(3) (2008): 665-670.
- [11] สมชาย เขียวจิตต์สวัสดิ์. เทอร์โมอิเล็กทริก เทคโนโลยีแห่งวันวานที่กำลังถูกจับตา. วารสารส่งเสริมเทคโนโลยี, Vol. 214 (2011): 62-65.
- [12] Rowe, D. M. Thermoelectrics Handbook macro to nano. CRC Press, 2005.
- [13] Nolas, G., Sharp, J. and Goldsmid, H. J. Thermoelectric Basic Principles and New Materials Development. Springer, New York, 2001.
- [14] Seetawan, T. et al. Evaluating Seebeck coefficient of  $\text{Na}_x\text{CoO}_2$  from molecular orbital calculations. Computational Materials Science, Vol. 49(4) (2010): 225-230.

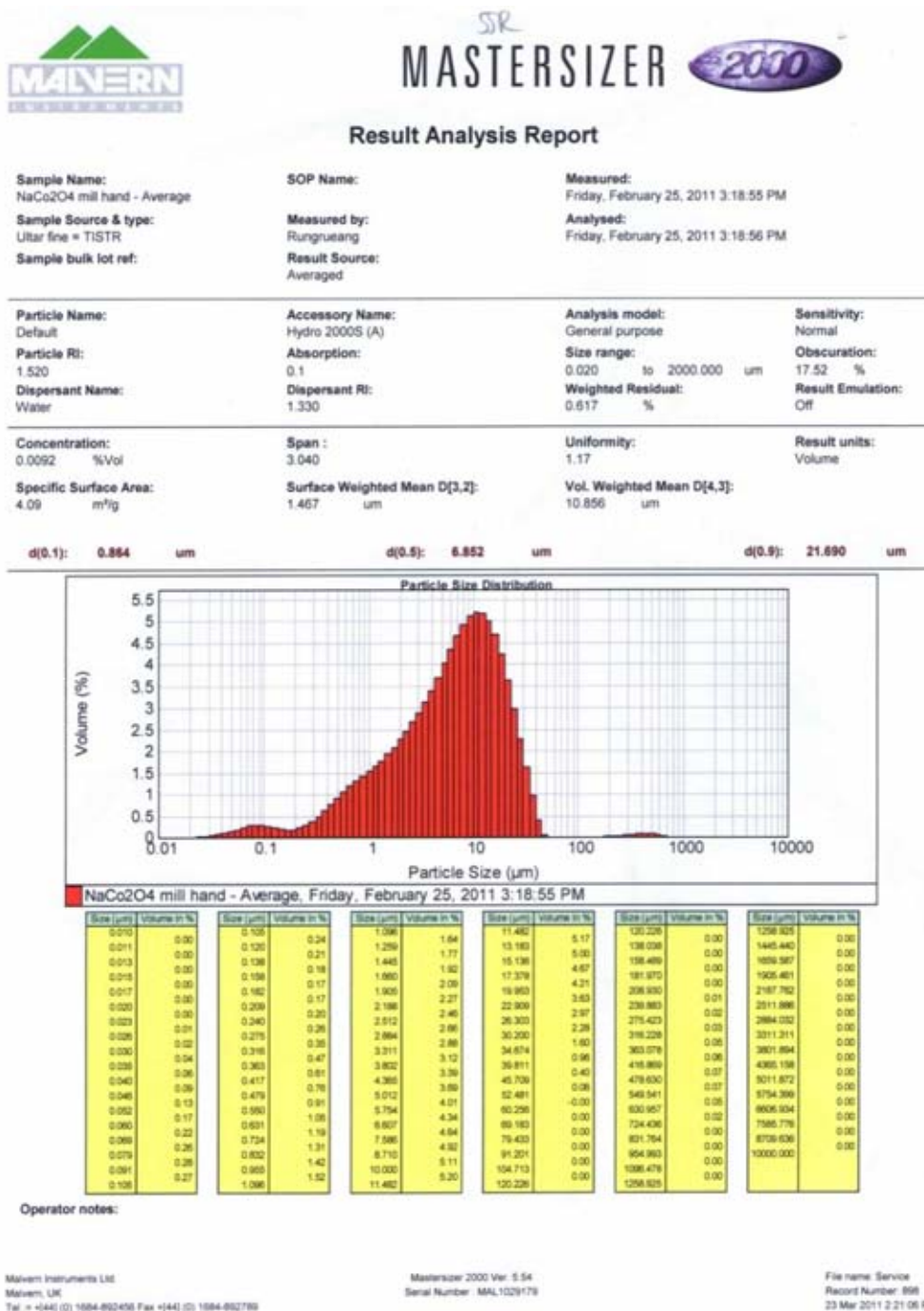
- [15] Moffat, R. J. Notes on Using Thermocouples [online]. Available from: <http://www.electronics-cooling.com/1997/01/notes-on-using-thermocouples/> [2012, 20 July]
- [16] Zheng, J.-C. Recent advances on thermoelectric materials. Frontiers of Physics in China, Vol. 3(3) (2011): 269-279.
- [17] Xue, J. and Taylor, R. An evaluation of specific heat measurement methods using the laser flash technique. International Journal of Thermophysics, Vol. 14(2) (1993): 313-320.
- [18] Shin, W. and Murayama, N. Electronic structure of  $\text{NaCo}_2\text{O}_4$ . Materials Letters, Vol. 49(5) (2001): 262-266.
- [19] Terasaki, I. Transport properties and electronic states of the thermoelectric oxide  $\text{NaCo}_2\text{O}_4$ . Physica B: Condensed Matter, Vol. 328(1-2) (2003): 63-67.
- [20] Tang, X. and Tritt, T. M. Overview of thermoelectric sodium cobaltite:  $\text{Na}_x\text{Co}_2\text{O}_4$ . Journal of the South Carolina Academy of Science, Vol. 6(2) (2008): 10-13.
- [21] Park, K. et al. Influence of partial substitution of Cu for Co on the thermoelectric properties of  $\text{NaCo}_2\text{O}_4$ . Journal of Alloys and Compounds, Vol. 419(1-2) (2006): 213-219.
- [22] Yamakawa, H. et al. Property-processing relations in developing thermoelectric ceramics:  $\text{Na}_{1-x}\text{Co}_2\text{O}_4$ . Journal of Material Science, Vol. 46(7) (2011): 2064-2070.
- [23] Ito, M. et al. Synthesis of  $\text{Na}_x\text{Co}_2\text{O}_4$  thermoelectric oxides by the polymerized complex method. Scripta Materialia, Vol. 48(4) (2003): 403-408.
- [24] Nan, J. et al. Synthesis and thermoelectric properties of  $(\text{Na}_x\text{Ca}_{1-x})_3\text{Co}_4\text{O}_9$  ceramics. Journal of the European Ceramic Society, Vol. 23(6) (2003): 859-863.
- [25] Ito, M., Nagira, T. and Hara, S. Thermoelectric properties of  $\text{Na}_x\text{Co}_2\text{O}_4$  with rare-earth metals doping prepared by polymerized complex method. Journal of Alloys and Compounds, Vol. 408-412(0) (2006): 1217-1221.
- [26] Katsuyama, S., Kishida, A. and Ito, M. Synthesis of  $\text{Na}_x\text{Co}_2\text{O}_4$  by the hydrothermal hot-pressing and its thermoelectric properties. Journal of Alloys and Compounds, Vol. 414(1-2) (2006): 215-220.
- [27] Ito, M. and Furumoto, D. Effects of mechanical milling and Ag addition on thermoelectric properties of  $\text{Na}_x\text{Co}_2\text{O}_4$ . Scripta Materialia, Vol. 55(6) (2006): 533-536.
- [28] Yamakawa, H. et al. Property-processing relations in developing thermoelectric ceramics:  $\text{Na}_{1-x}\text{Co}_2\text{O}_4$ . Journal of Materials Science, Vol. 46(7) (2011): 2064-2070.

- [29] Wang, Y. et al. Comparison of the high temperature thermoelectric properties for Ag-doped and Ag-added  $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$ . Journal of Alloys and Compounds, Vol. 477(1-2) (2009): 817-821.
- [30] Prasad, S. E. A review of: "INTRODUCTION TO THE PRINCIPLES OF CERAMIC PROCESSING" James S. Reed John Wiley & Sons, New York, NY 485 pages, 1988. Taylor & Francis, 1990.
- [31] Ulvac-Riko, I. Y., Japan Model ZEM-2 Seebeck Coefficient Measuring System Instruction Manual.
- [32] Zhang, L., Tang, X. and Gao, W. Synthesis and Electrical Properties of  $\gamma\text{-Na}_x\text{Co}_2\text{O}_4$  via a Citrate Sol-Gel Method with Polyethylene Glycol 400. Journal of ELECTRONIC MATERIALS, Vol. 39(9) (2010): 1429-1432.
- [33] Katsuyama, S., Kishida, A. and Ito, M. Synthesis of  $\text{Na}_x\text{Co}_2\text{O}_4$  by the hydrothermal hot-pressing and its thermoelectric properties. Journal of Alloys and Compounds, Vol. 414(1-2) (2006): 215-220.

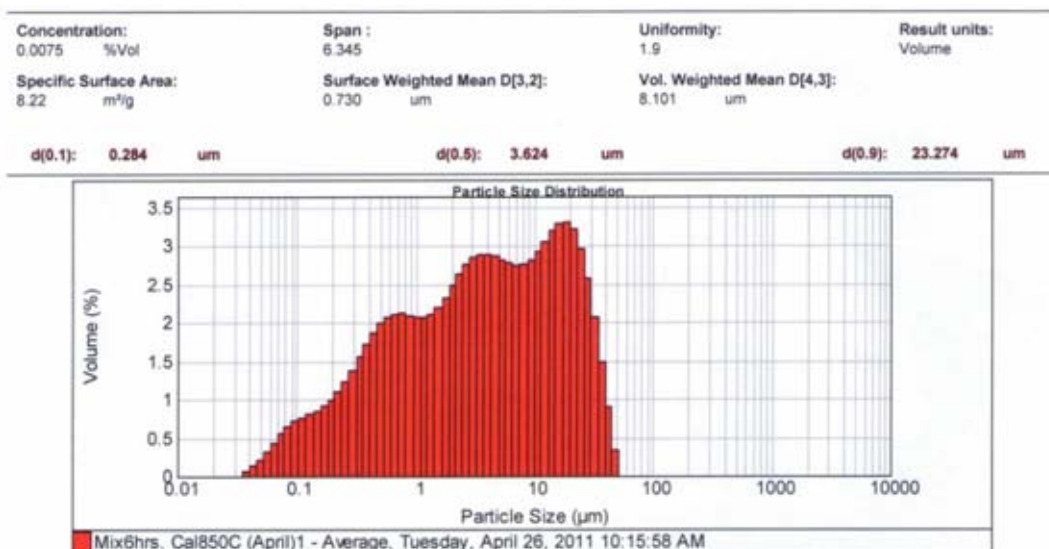
ภาคผนวก



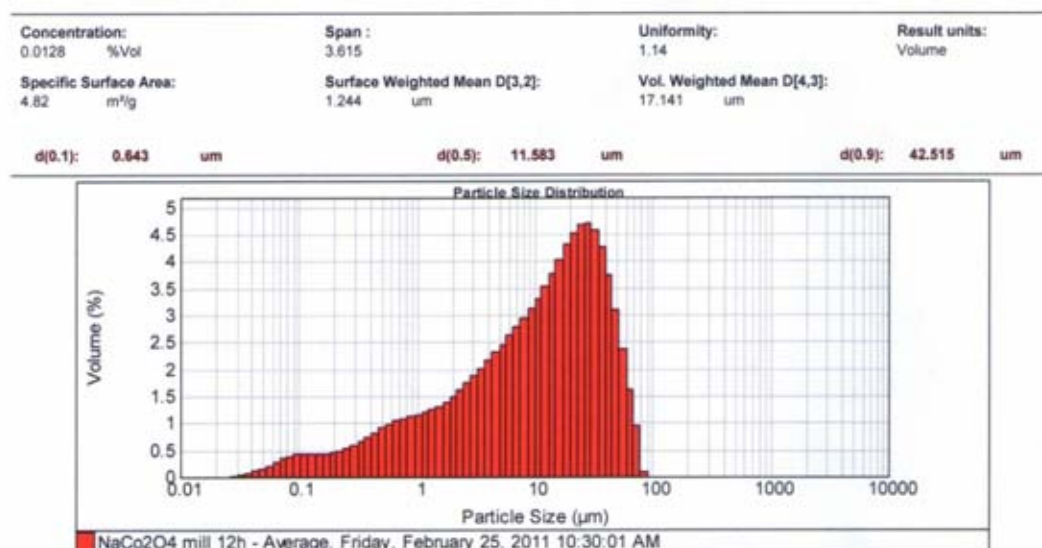
ภาคผนวก ก  
 การกระจายตัวของขนาดอนุภาคจากเครื่อง Particle size analyzer PSD



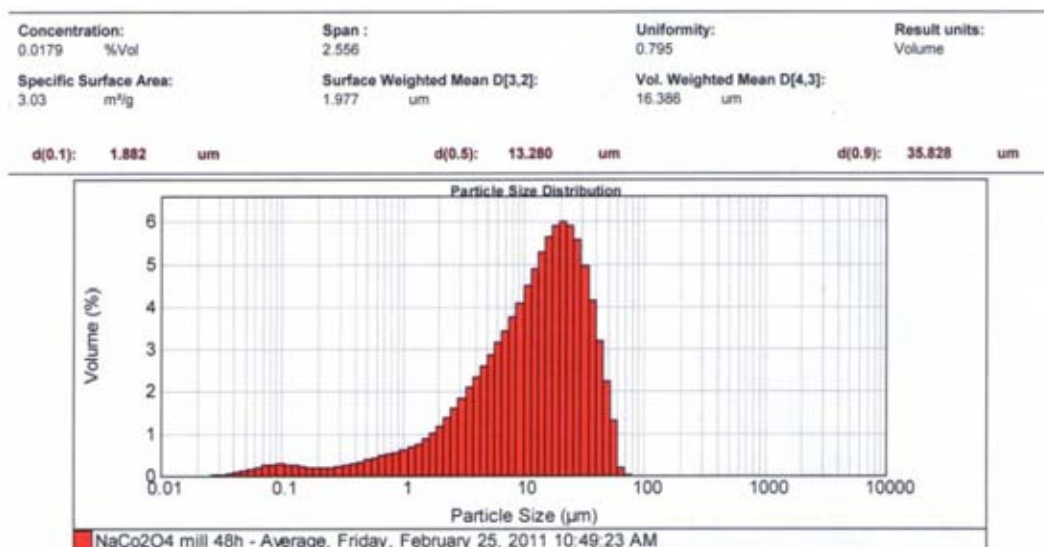
รูปที่ ก 1 การกระจายตัวของขนาดอนุภาคของโซเดียม โคบอลเตดที่สังเคราะห์ด้วยวิธีการเกิดปฏิกิริยา  
 ที่สถานะของแข็งหลังผ่านการเผาแคลไซน์ที่อุณหภูมิ 850 °C แล้วบดมือด้วยโกร่งอะเกต



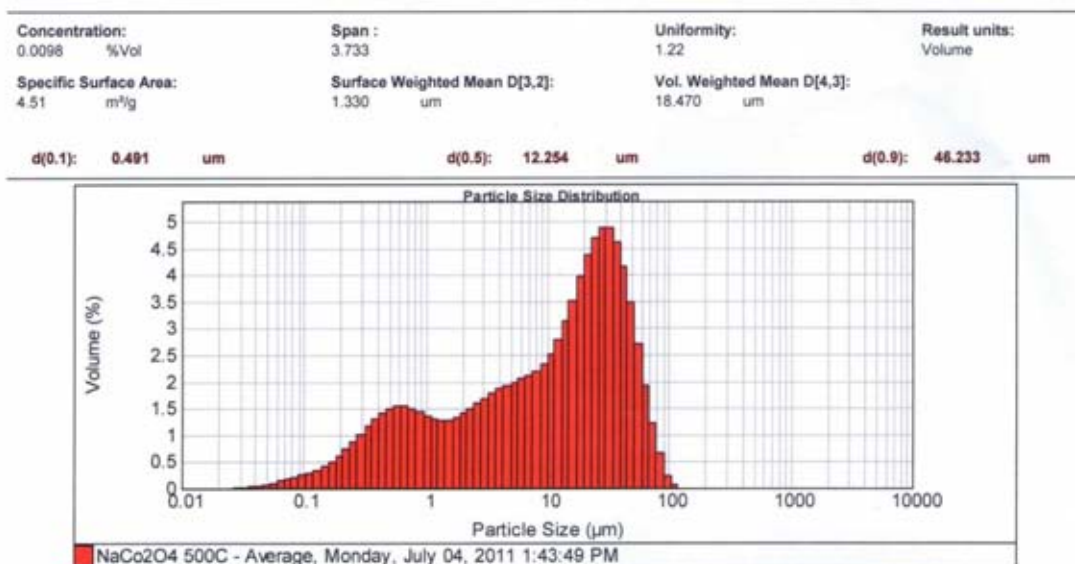
รูปที่ ก 2 การกระจายตัวของขนาดอนุภาคของโซเดียมโคบอลเตตที่สังเคราะห์ด้วยวิธีการเกิดปฏิกิริยาที่สถานะของแข็งหลังผ่านการเผาแคลไซน์ที่อุณหภูมิ 850 °C แล้วบดด้วยเครื่อง planetary mill 6 ชั่วโมง



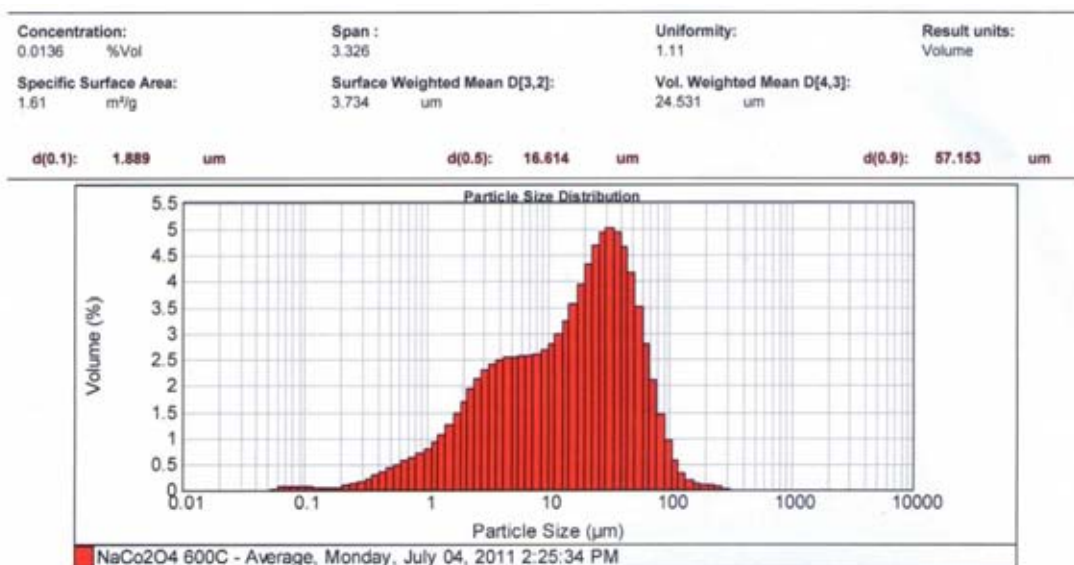
รูปที่ ก 3 การกระจายตัวของขนาดอนุภาคของโซเดียมโคบอลเตตที่สังเคราะห์ด้วยวิธีการเกิดปฏิกิริยาที่สถานะของแข็งหลังผ่านการเผาแคลไซน์ที่อุณหภูมิ 850 °C แล้วบดด้วยเครื่อง planetary mill 12 ชั่วโมง



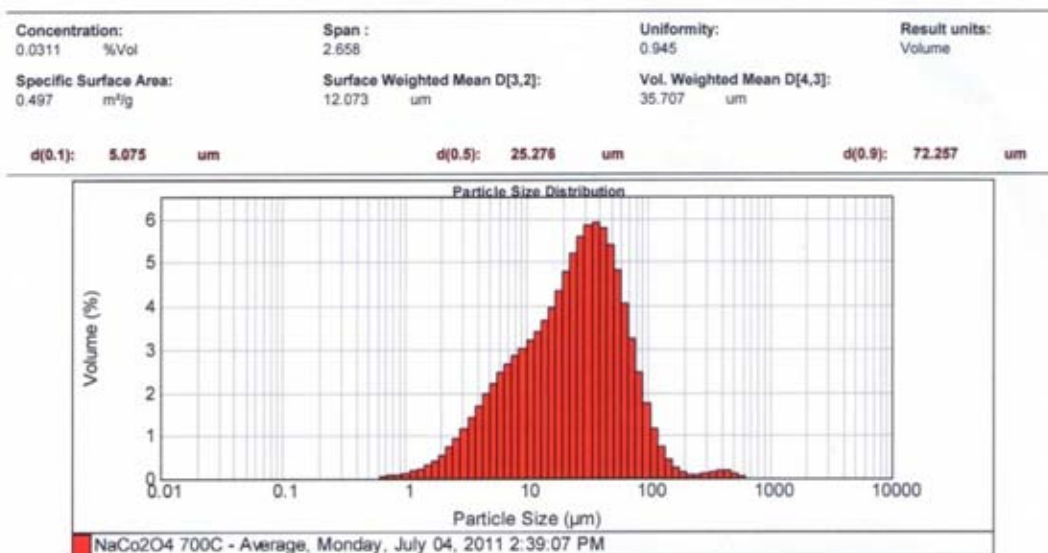
รูปที่ ก 4 การกระจายตัวของขนาดอนุภาคของโซเดียมโคบอลเตตที่สังเคราะห์ด้วยวิธีการเกิดปฏิกิริยาที่สถานะของแข็งผ่านการเผาแคลไซน์ที่อุณหภูมิ 850 °C แล้วบดด้วยเครื่อง planetary mill 48 ชั่วโมง



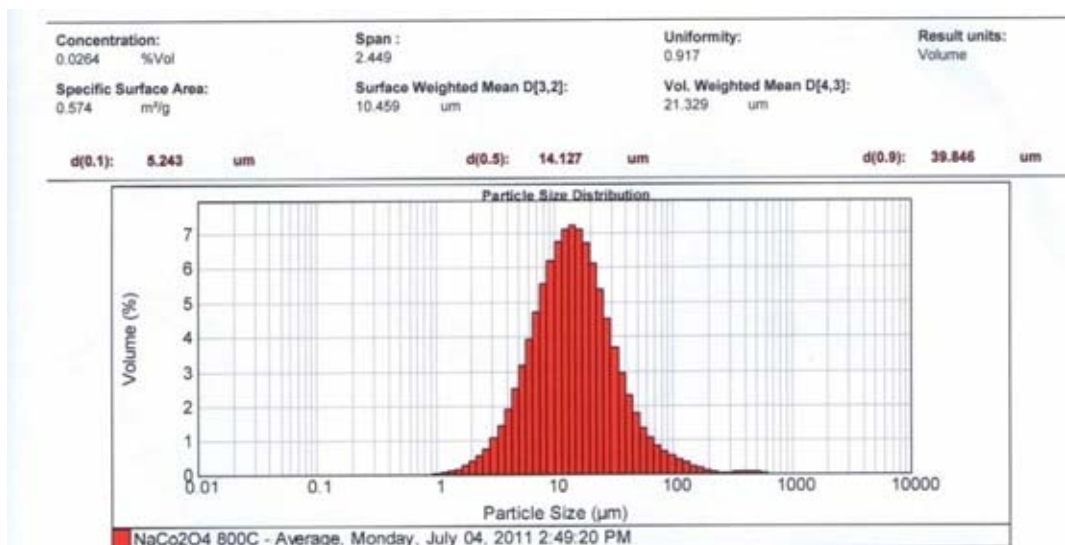
รูปที่ ก 5 การกระจายตัวของขนาดอนุภาคของโซเดียมโคบอลเตตที่สังเคราะห์ด้วยวิธีการโซลเจล หลังผ่านการเผาแคลไซน์ที่อุณหภูมิ 500 °C ลงอุณหภูมิไว้ 2 ชั่วโมงแล้วบดด้วยโกร่งอะเกต



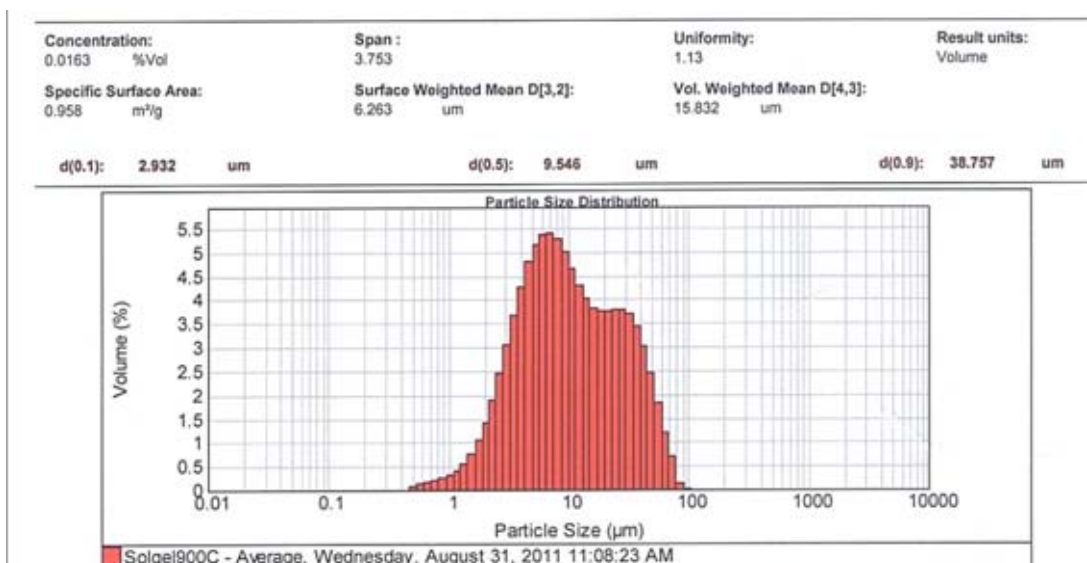
รูปที่ ก 6 การกระจายตัวของขนาดอนุภาคของโซเดียมโคบอลเตดที่สังเคราะห์ด้วยวิธีการโซลเจล หลังผ่านการเผาแคลไซน์ที่อุณหภูมิ 600 °C คงอุณหภูมิไว้ 2 ชั่วโมงแล้วบดด้วยโกร่งอะเกต



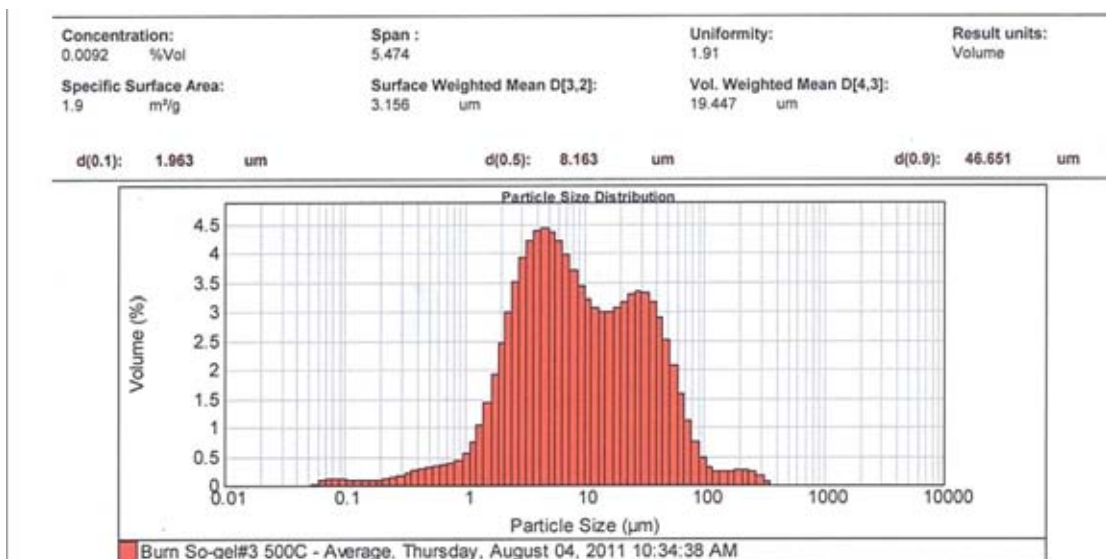
รูปที่ ก 7 การกระจายตัวของขนาดอนุภาคของโซเดียมโคบอลเตดที่สังเคราะห์ด้วยวิธีการโซลเจล หลังผ่านการเผาแคลไซน์ที่อุณหภูมิ 700 °C คงอุณหภูมิไว้ 2 ชั่วโมงแล้วบดด้วยโกร่งอะเกต



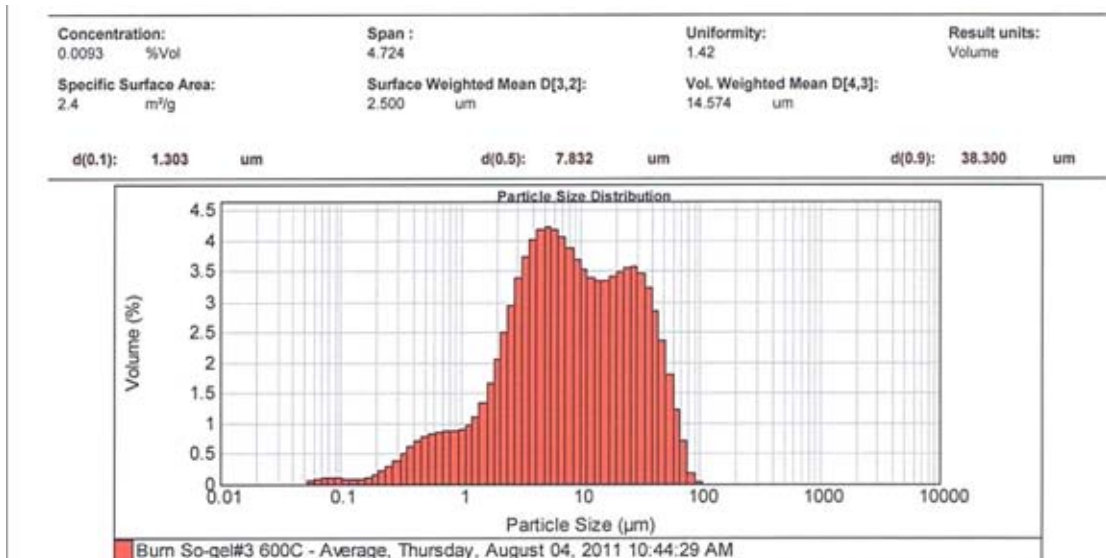
รูปที่ ก 8 การกระจายตัวของขนาดอนุภาคของโซเดียมโคบอลเตตที่สังเคราะห์ด้วยวิธีการโซลเจล  
หลังผ่านการเผาแคลไซน์ที่อุณหภูมิ 800 °C คงอุณหภูมิไว้ 2 ชั่วโมงแล้วบดด้วยโกร่งอะเกต



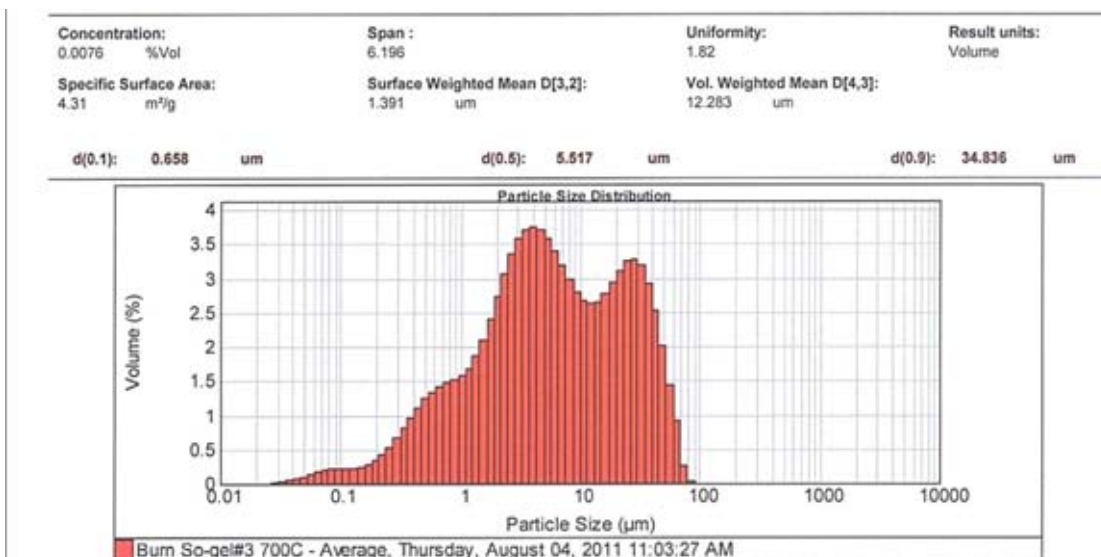
รูปที่ ก 9 การกระจายตัวของขนาดอนุภาคของโซเดียมโคบอลเตตที่สังเคราะห์ด้วยวิธีการโซลเจล  
หลังผ่านการเผาแคลไซน์ที่อุณหภูมิ 900 °C คงอุณหภูมิไว้ 2 ชั่วโมงแล้วบดด้วยโกร่งอะเกต



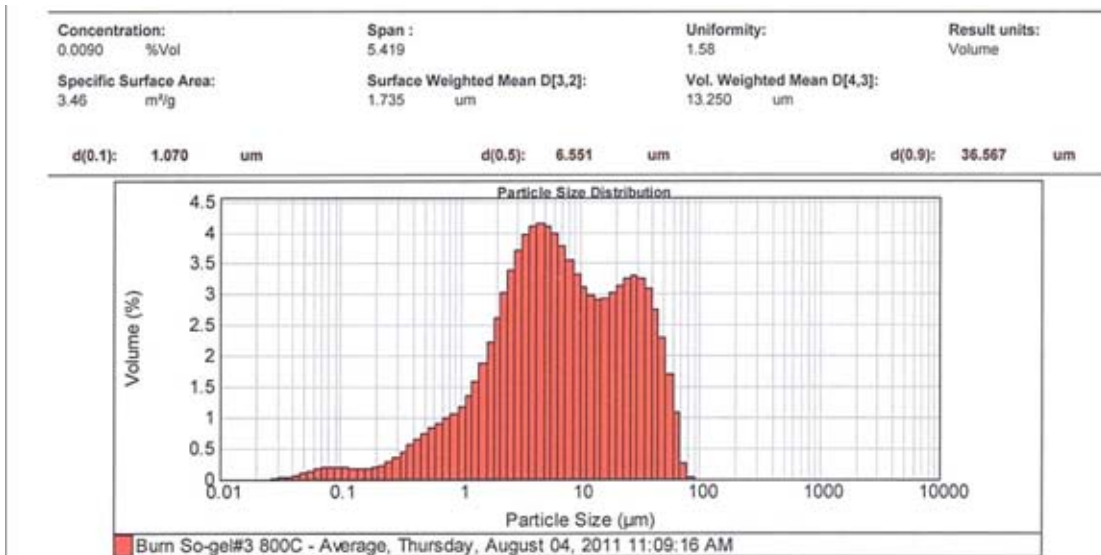
รูปที่ ก 10 การกระจายตัวของขนาดอนุภาคของโซเดียม โคบอลเตดที่สังเคราะห์ด้วยวิธีการโซลเจล  
 หลังผ่านการเผาแคลไซน์ที่อุณหภูมิ 500 °C คงอุณหภูมิไว้ 12 ชั่วโมงแล้ววัดด้วยโกร่งอะเกต



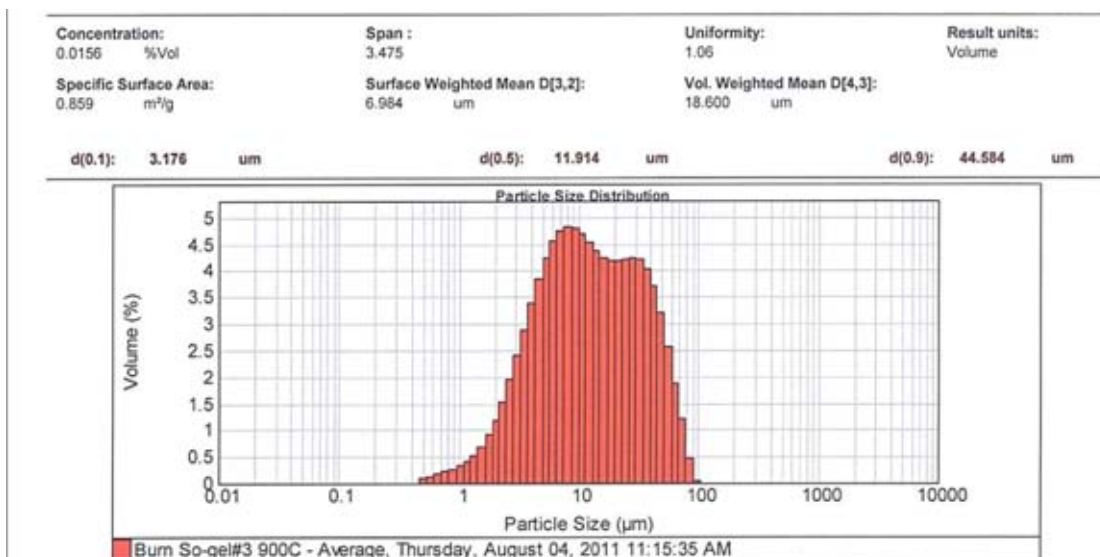
รูปที่ ก 11 การกระจายตัวของขนาดอนุภาคของโซเดียม โคบอลเตดที่สังเคราะห์ด้วยวิธีการโซลเจล  
 หลังผ่านการเผาแคลไซน์ที่อุณหภูมิ 600 °C คงอุณหภูมิไว้ 12 ชั่วโมงแล้ววัดด้วยโกร่งอะเกต



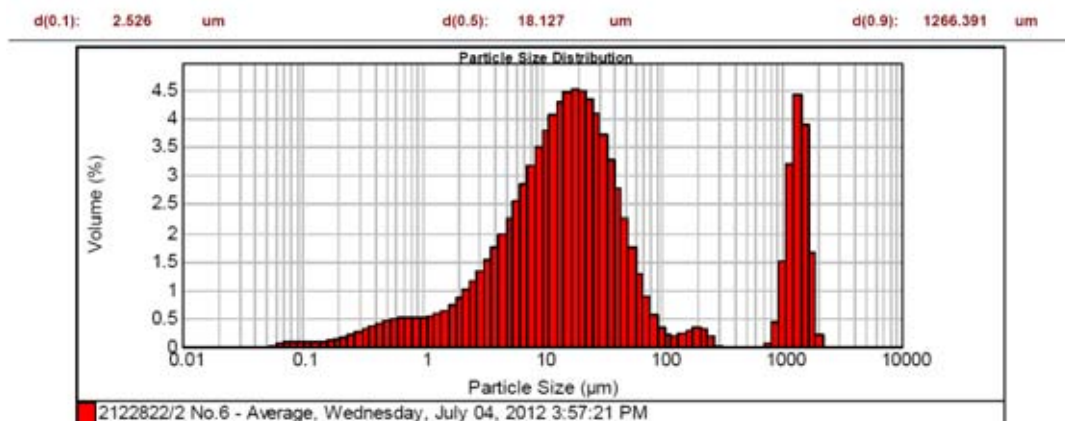
รูปที่ ก 12 การกระจายตัวของขนาดอนุภาคของโซเดียม โคลบอลเทคที่สังเคราะห์ด้วยวิธีการโซลเจล  
 หลังผ่านการเผาแคลไซน์ที่อุณหภูมิ 700 °C คงอุณหภูมิไว้ 12 ชั่วโมงแล้ววัดด้วยโกร่งอะเกต



รูปที่ ก 13 การกระจายตัวของขนาดอนุภาคของโซเดียม โคลบอลเทคที่สังเคราะห์ด้วยวิธีการโซลเจล  
 หลังผ่านการเผาแคลไซน์ที่อุณหภูมิ 800 °C คงอุณหภูมิไว้ 12 ชั่วโมงแล้ววัดด้วยโกร่งอะเกต



รูปที่ ก 14 การกระจายตัวของขนาดอนุภาคของโซเดียมโคบอลเตดที่สังเคราะห์ด้วยวิธีการโซลเจล หลังผ่านการเผาแคลไซน์ที่อุณหภูมิ 900 °C คงอุณหภูมิไว้ 12 ชั่วโมงแล้วบดด้วยโกรังอะเกต



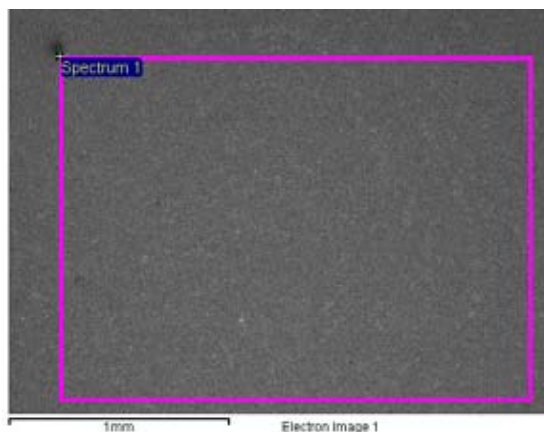
รูปที่ ก 15 การกระจายตัวของขนาดอนุภาค  $\text{Co}_3\text{O}_4$  ที่ใช้เป็นสารตั้งต้นของโซเดียมโคบอลเตดที่สังเคราะห์ด้วยวิธีการเกิดปฏิกิริยาที่สถานะของแข็ง



## ภาคผนวก ข

ผลการศึกษาอัตราส่วนของสารภายใน  $\text{NaCo}_2\text{O}_4$  โดยวิธี EDS

Sample: Solid State Solution Na:Co = 1:2 Calcine 800 °C



Processing option : Oxygen by stoichiometry (Normalised)  
 Number of ions calculation based on 8.00 anions per formula  
 Number of iterations = 3

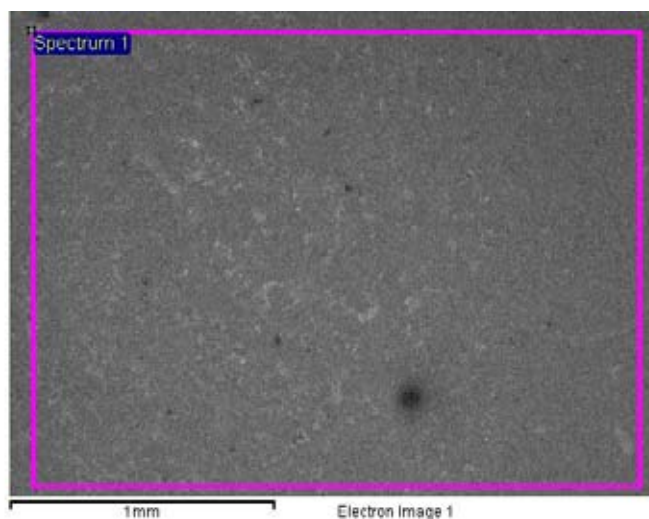
Standard :

Na Albite 1-Jun-1999 12:00 AM

Co Co 1-Jun-1999 12:00 AM

Element	App Conc.	Intensity Corrn.	Weight%	Weight% Sigma	Atomic%	Compd%	Formula	Number of ions
Na K	3.14	0.3917	10.74	0.90	15.66	14.48	Na <sub>2</sub> O	2.72
Co K	46.16	0.9191	67.26	1.24	38.26	85.52	CoO	6.64
O			22.00	1.07	46.09			8.00
Totals			100.00				Cation sum	9.36

Sample: Solid State Solution Na:Co = 1:2 Calcine 850 °C



Processing option : Oxygen by stoichiometry (Normalised)  
 Number of ions calculation based on 8.00 anions per formula  
 Number of iterations = 3

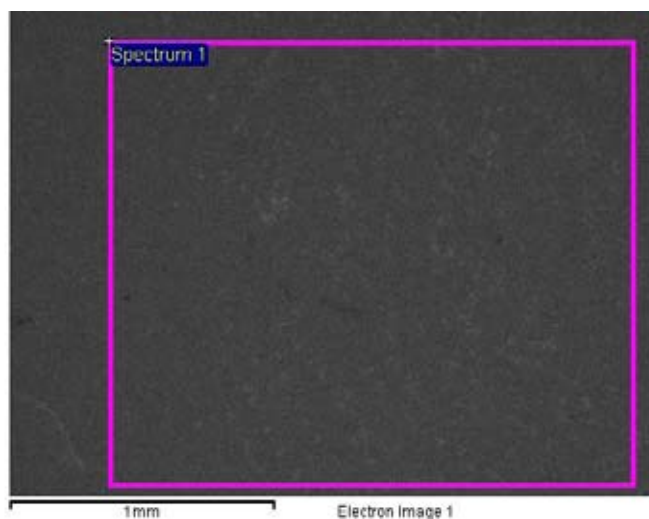
Standard :

Na Albite 1-Jun-1999 12:00 AM

Co Co 1-Jun-1999 12:00 AM

Element	App Conc.	Intensity Corn.	Weight%	Weight% Sigma	Atomic%	Compd%	Formula	Number of ions
Na K	3.33	0.3900	10.36	0.88	15.16	13.96	Na <sub>2</sub> O	2.62
Co K	51.31	0.9198	67.67	1.21	38.63	86.04	CoO	6.69
O			21.97	1.05	46.21			8.00
Totals			100.00				Cation sum	9.31

Sample: Solid State Solution Na:Co = 1:2 Calcine 900 °C



Processing option : Oxygen by stoichiometry (Normalised)  
 Number of ions calculation based on 8.00 anions per formula  
 Number of iterations = 3

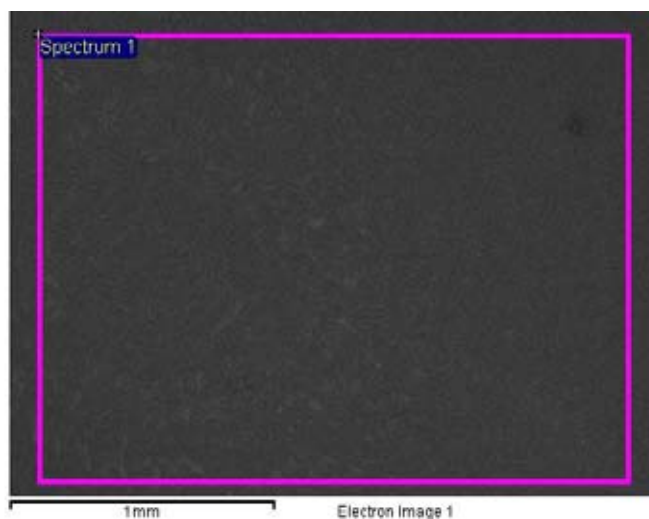
Standard :

Na Albite 1-Jun-1999 12:00 AM

Co Co 1-Jun-1999 12:00 AM

Element	App Conc.	Intensity Corrn.	Weight%	Weight% Sigma	Atomic%	Compd%	Formula	Number of ions
Na K	1.88	0.3850	9.21	1.00	13.63	12.41	Na <sub>2</sub> O	2.34
Co K	33.63	0.9220	68.89	1.45	39.78	87.59	CoO	6.83
O			21.91	1.26	46.59			8.00
Totals			100.00				Cation sum	9.17

Sample: Solid State Solution Na:Co = 1.33:2 Calcine 800 °C



Processing option : Oxygen by stoichiometry (Normalised)  
 Number of ions calculation based on 8.00 anions per formula  
 Number of iterations = 3

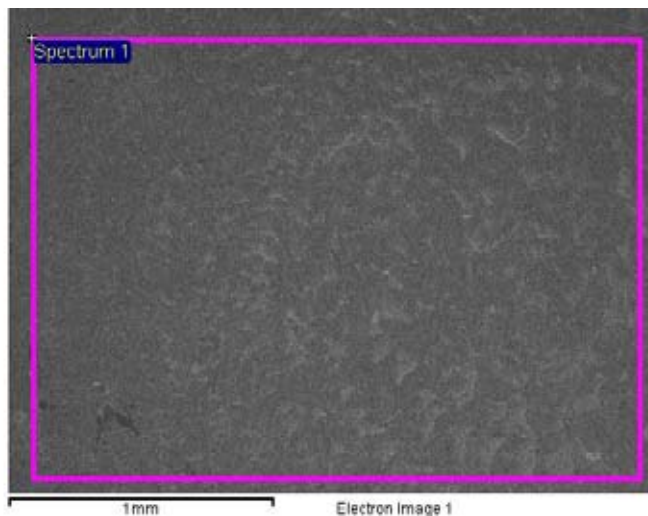
Standard :

Na Albite 1-Jun-1999 12:00 AM

Co Co 1-Jun-1999 12:00 AM

Element	App Conc.	Intensity Corn.	Weight%	Weight% Sigma	Atomic%	Compd%	Formula	Number of ions
Na K	2.97	0.4124	15.09	1.19	21.10	20.34	Na <sub>2</sub> O	3.77
Co K	27.24	0.9112	62.65	1.57	34.18	79.66	CoO	6.11
O			22.26	1.34	44.73			8.00
Totals			100.00				Cation sum	9.89

Sample: Solid State Solution Na:Co = 1.33:2 Calcine 850 °C



Processing option : Oxygen by stoichiometry (Normalised)  
 Number of ions calculation based on 8.00 anions per formula  
 Number of iterations = 3

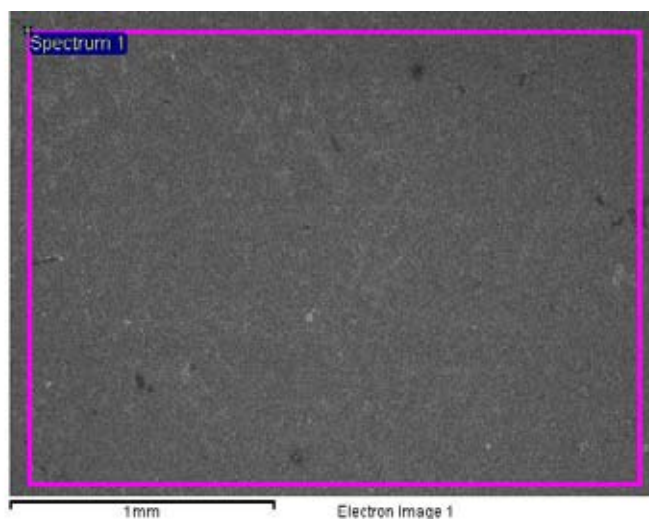
Standard :

Na Albite 1-Jun-1999 12:00 AM

Co Co 1-Jun-1999 12:00 AM

Element	App Conc.	Intensity Corrn.	Weight%	Weight% Sigma	Atomic%	Compd%	Formula	Number of ions
Na K	4.78	0.4069	13.98	0.89	19.75	18.84	Na <sub>2</sub> O	3.51
Co K	48.98	0.9132	63.83	1.19	35.19	81.16	CoO	6.25
O			22.19	1.02	45.06			8.00
Totals			100.00				Cation sum	9.75

Sample: Solid State Solution Na:Co = 1.33:2 Calcine 900 °C



Processing option : Oxygen by stoichiometry (Normalised)  
 Number of ions calculation based on 8.00 anions per formula  
 Number of iterations = 3

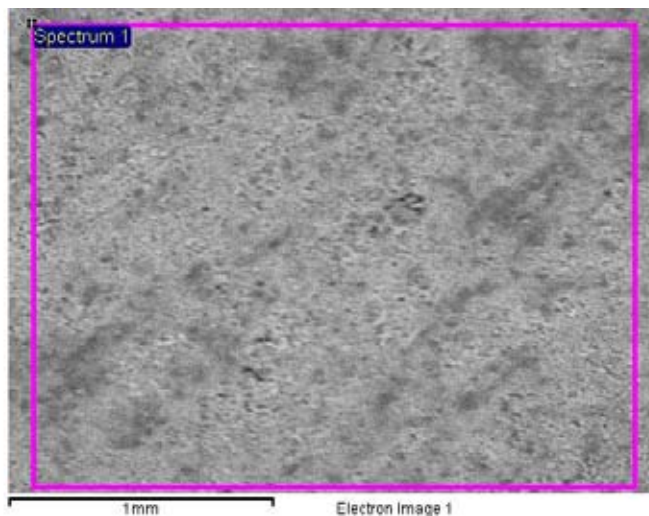
Standard :

Na Albite 1-Jun-1999 12:00 AM

Co Co 1-Jun-1999 12:00 AM

Element	App Conc.	Intensity Corrn.	Weight%	Weight% Sigma	Atomic%	Compd%	Formula	Number of ions
Na K	4.27	0.4070	13.99	0.95	19.77	18.86	Na <sub>2</sub> O	3.51
Co K	43.69	0.9132	63.82	1.25	35.18	81.14	CoO	6.25
O			22.19	1.07	45.06			8.00
Totals			100.00				Cation sum	9.75

Sample: Solid State Solution Na:Co = 1.33:2 Sinter 890 °C



Processing option : Oxygen by stoichiometry (Normalised)  
 Number of ions calculation based on 8.00 anions per formula  
 Number of iterations = 3

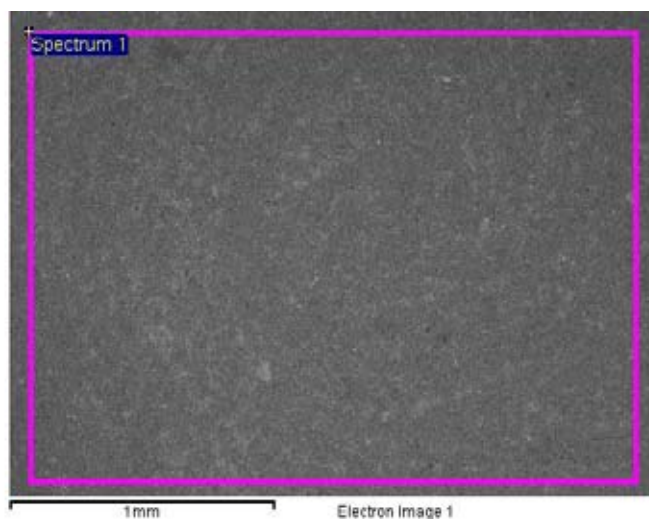
Standard :

Na Albite 1-Jun-1999 12:00 AM

Co Co 1-Jun-1999 12:00 AM

Element	App Conc.	Intensity Corn.	Weight%	Weight% Sigma	Atomic%	Compd%	Formula	Number of ions
Na K	1.42	0.3940	11.24	1.55	16.31	15.15	Na <sub>2</sub> O	2.84
Co K	19.69	0.9182	66.73	2.05	37.77	84.85	CoO	6.58
O			22.03	1.75	45.92			8.00
Totals			100.00				Cation sum	9.42

Sample: Sol-gel Na:Co = 1:2 Calcine 800 °C



Processing option : Oxygen by stoichiometry (Normalised)  
 Number of ions calculation based on 8.00 anions per formula  
 Number of iterations = 3

Standard :

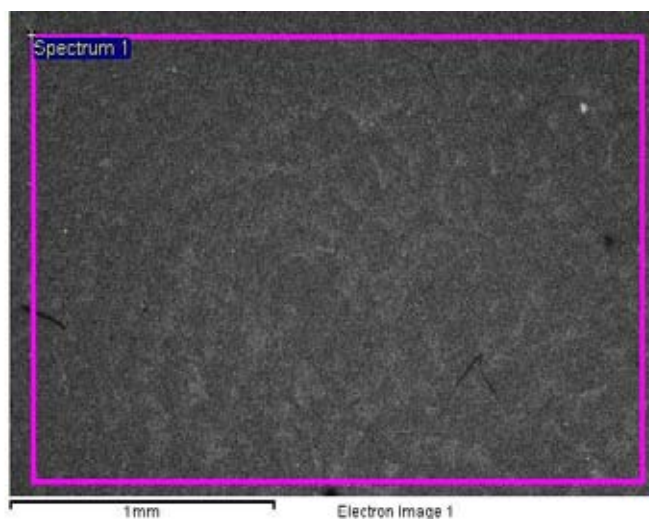
Na Albite 1-Jun-1999 12:00 AM

Co Co 1-Jun-1999 12:00 AM

Element	App Conc.	Intensity Corrn.	Weight%	Weight% Sigma	Atomic%	Compd%	Formula	Number of ions
Na K	4.43	0.3991	12.35	0.84	17.72	16.64	Na <sub>2</sub> O	3.11
Co K	53.97	0.9162	65.56	1.15	36.71	83.36	CoO	6.44
O			22.09	0.99	45.57			8.00
Totals			100.00				Cation sum	9.56



Sample: Sol-gel Na:Co = 1:2 Calcine 800 °C



Processing option : Oxygen by stoichiometry (Normalised)  
 Number of ions calculation based on 8.00 anions per formula  
 Number of iterations = 3

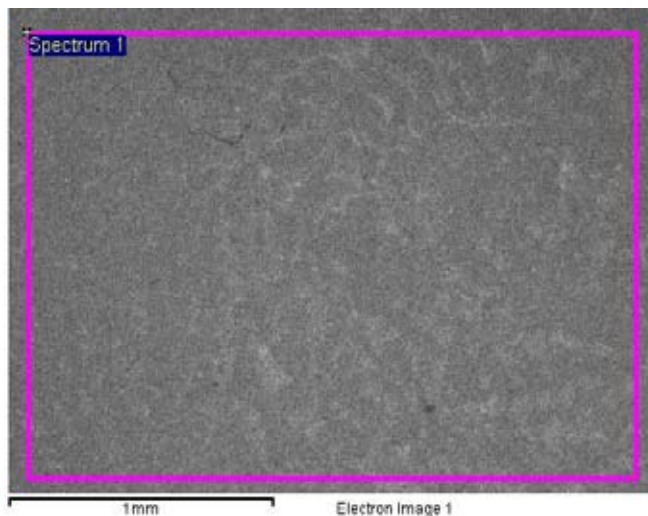
Standard :

Na Albite 1-Jun-1999 12:00 AM

Co Co 1-Jun-1999 12:00 AM

Element	App Conc.	Intensity Corrn.	Weight%	Weight% Sigma	Atomic%	Compd%	Formula	Number of ions
Na K	2.13	0.3851	9.23	0.96	13.66	12.44	Na <sub>2</sub> O	2.35
Co K	38.09	0.9219	68.87	1.38	39.76	87.56	CoO	6.83
O			21.91	1.20	46.59			8.00
Totals			100.00				Cation sum	9.17

Sample: Sol-gel Na:Co = 1:2 Calcine 900 °C



Processing option : Oxygen by stoichiometry (Normalised)  
 Number of ions calculation based on 8.00 anions per formula  
 Number of iterations = 3

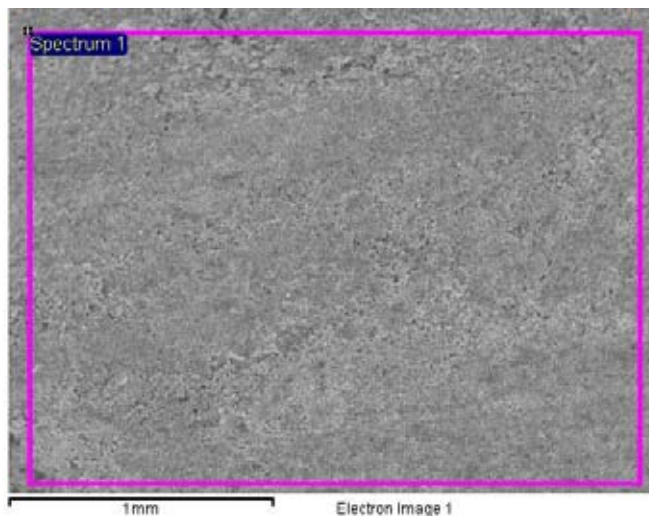
Standard :

Na Albite 1-Jun-1999 12:00 AM

Co Co 1-Jun-1999 12:00 AM

Element	App Conc.	Intensity Corn.	Weight%	Weight% Sigma	Atomic%	Compd%	Formula	Number of ions
Na K	2.70	0.3813	8.35	0.80	12.46	11.25	Na <sub>2</sub> O	2.13
Co K	54.77	0.9236	69.80	1.16	40.65	88.75	CoO	6.94
O			21.85	1.01	46.88			8.00
Totals			100.00				Cation sum	9.06

Sample: Sol-gel Na:Co = 1:2 Sinter 890 °C



Processing option : Oxygen by stoichiometry (Normalised)  
 Number of ions calculation based on 8.00 anions per formula  
 Number of iterations = 3

Standard :

Na Albite 1-Jun-1999 12:00 AM

Co Co 1-Jun-1999 12:00 AM

Element	App Conc.	Intensity Corn.	Weight%	Weight% Sigma	Atomic%	Compd%	Formula	Number of ions
Na K	1.07	0.3977	12.03	2.22	17.32	16.22	Na <sub>2</sub> O	3.03
Co K	13.45	0.9168	65.89	2.72	37.01	83.78	CoO	6.48
O			22.08	2.26	45.67			8.00
Totals			100.00				Cation sum	9.52

ภาคผนวก ค

สมบัติทางเทอร์โมอิเล็กทริกของสารโซเดียมโคบอลเตต

ตารางที่ ค 1 สมบัติทางเทอร์โมอิเล็กทริกของโซเดียมโคบอลเตตที่สังเคราะห์ด้วยวิธีการเกิดปฏิกิริยาที่สถานะของแข็ง เพาเคล ไซน์ที่อุณหภูมิ 850 °C คงที่ อุณหภูมิไว้ 12 ชั่วโมง อัดด้วยแรง 20 MPa แล้วเผาผนึกที่อุณหภูมิต่างๆกัน โดยคงที่อุณหภูมิไว้ 2 ชั่วโมง

Temperature °C	Electrical conductivity					Seebeck coefficient					Thermal Conductivity					Dimensionless figure of merit, ZT				
	10 <sup>4</sup> ohm <sup>-1</sup> m <sup>-1</sup>					µV/K					Wm <sup>-1</sup> K <sup>-1</sup>									
	Sinter 870	Sinter 890	Sinter 910	Sinter 930	Sinter 950	Sinter 870	Sinter 890	Sinter 910	Sinter 930	Sinter 950	Sinter 870	Sinter 890	Sinter 910	Sinter 930	Sinter 950	Sinter 870	Sinter 890	Sinter 910	Sinter 930	Sinter 950
100	2.2822	3.1680	0.7911	9.7545	1.0981	106.0229	73.6452	81.4202	14.8358	83.3625	0.7655	1.7718	2.2498	2.5981	1.7354	0.0049	0.0010	0.0025	0.0021	0.0016
200	1.8336	1.5532	1.8536	9.4931	1.8768	125.9209	95.9381	94.3347	26.9200	82.0519	0.7664	1.7477	2.3275	2.5716	1.7196	0.0074	0.0039	0.0055	0.0050	0.0035
300	1.2935	1.0946	2.6318	7.6872	4.0948	115.9191	104.5842	96.7116	89.5779	98.1879	0.8036	1.6196	2.3014	2.6222	1.6061	0.0098	0.0042	0.0221	0.0195	0.0141
400	1.2331	1.0246	3.9024	5.3744	4.1838	127.0305	121.4227	116.9657	91.5270	117.5674	0.8438	1.6823	2.3690	2.7862	1.6624	0.0157	0.0066	0.0257	0.0220	0.0232
500	1.1354	0.9503	2.9850	5.0454	3.4475	140.5121	141.5813	131.0181	92.5912	130.3182	0.8833	1.8200	2.6115	2.9859	1.8480	0.0194	0.0081	0.0270	0.0237	0.0242
600	1.1307	0.9046	2.8951	4.6226	2.6769	158.5117	170.5004	144.9852	106.0066	137.4150	0.9519	1.9439	2.8424	3.1755	2.0024	0.0257	0.0117	0.0321	0.0288	0.0218
700	1.1330	0.9443	3.1238	4.6739	4.1409	58.3341	208.5849	75.5182	50.3611	107.9184	0.9424	2.1471	3.3337	3.6145	2.3417	0.0039	0.0183	0.0145	0.0134	0.0198

ตารางที่ ค 2 สมบัติทางเทอร์โมอิเล็กทริกของโซเดียมโคบอลเตตที่สังเคราะห์ด้วยวิธีการเกิดปฏิกิริยาที่สถานะของแข็ง เเผแคลไซต์ที่อุณหภูมิ 850 °C คงที่ อุณหภูมิไว้ 12 ชั่วโมง บดด้วยวิธีต่างๆกัน อัดด้วยแรง 60 MPa แล้วเผาผนึกที่อุณหภูมิ 910 °C โดยคงที่อุณหภูมิไว้ 2 ชั่วโมง

Temperature °C	Electrical conductivity 10 <sup>3</sup> ohm <sup>-1</sup> m <sup>-1</sup>				Seebeck coefficient μV/C				Thermal Conductivity Wm <sup>-1</sup> K <sup>-1</sup>				Dimensionless figure of merit, ZT			
	Hand mill by agate mortar	Milled by Planetary mill for 6 hours	Milled by Planetary mill for 12 hours	Milled by Planetary mill for 48 hours	Hand mill by agate mortar	Milled by Planetary mill for 6 hours	Milled by Planetary mill for 12 hours	Milled by Planetary mill for 48 hours	Hand mill by agate mortar	Milled by Planetary mill for 6 hours	Milled by Planetary mill for 12 hours	Milled by Planetary mill for 48 hours	Hand mill by agate mortar	Milled by Planetary mill for 6 hours	Milled by Planetary mill for 12 hours	Milled by Planetary mill for 48 hours
50	0.0148	0.0107	0.0026	0.0014	73.9009	69.2948	74.9043	56.7850	1.2178	2.2158	2.9478	3.6050	0.0216	0.0075	0.0016	0.0004
100	0.0126	0.0109	0.0031	0.0014	71.6101	75.5242	77.7775	62.8448	0.8468	1.9024	2.8264	3.1193	0.0286	0.0123	0.0025	0.0007
200	0.0096	0.0099	0.0029	0.0012	78.4140	86.9338	90.6500	90.3968	0.7500	2.0411	2.7957	2.9328	0.0374	0.0174	0.0041	0.0016
300	0.0052	0.0099	0.0024	0.0012	99.3281	99.2658	100.8820	97.7410	0.7032	2.0897	2.8645	2.9215	0.0416	0.0267	0.0048	0.0022
400	0.0051	0.0083	0.0023	0.0011	122.3572	122.3582	122.9034	114.6256	0.6850	2.2584	2.9725	2.6699	0.0751	0.0367	0.0079	0.0035
500	0.0052	0.0072	0.0019	0.0011	130.0560	157.0543	140.7803	145.8293	0.6525	2.4266	3.0447	2.0280	0.1040	0.0560	0.0096	0.0088
600	0.0052	0.0068	0.0019	0.0011	143.9819	147.8399	145.0426	145.6391	0.5349	2.3807	2.7246	1.8330	0.1746	0.0536	0.0128	0.0107
700	0.0051	0.0068	0.0018	0.0010	148.8077	146.8721	147.6167	149.9113	0.4557	3.5846	4.0198	1.5228	0.2393	0.0392	0.0094	0.0147

ตารางที่ ค 3 สมบัติทางเทอร์โมอิเล็กทริกของโซเดียมโคบอลเตตที่สังเคราะห์ด้วยวิธีโซลเจล เเผแคลไซต์ที่อุณหภูมิ 850 °C คงที่อุณหภูมิไว้ 2 ชั่วโมง บดด้วย โกร่งอะเกต อัดด้วยแรง 60 MPa แล้วเผาผนึกที่อุณหภูมิต่างๆ โดยคงที่อุณหภูมิไว้ 2 ชั่วโมง

Temperature °C	Electrical conductivity				Seebeck coefficient				Thermal conductivity				Dimensionless figure of merit, ZT			
	10 <sup>4</sup> ohm <sup>-1</sup> m <sup>-1</sup>				μV/K				Wm <sup>-1</sup> K <sup>-1</sup>							
	Sinter 870	Sinter 890	Sinter 910	Sinter 930	Sinter 870	Sinter 890	Sinter 910	Sinter 930	Sinter 870	Sinter 890	Sinter 910	Sinter 930	Sinter 870	Sinter 890	Sinter 910	Sinter 930
50	0.8904	1.1601	3.0287	0.8338	71.5340	73.6507	79.8957	79.8957	0.4832	0.7957	1.7244	1.1852	0.0031	0.0026	0.0036	0.0010
100	0.8499	1.1927	2.5377	0.5249	76.6304	79.6152	73.2036	73.2036	0.3227	0.9127	1.6007	1.4370	0.0058	0.0031	0.0032	0.0008
200	0.9975	1.0136	1.9056	0.4245	91.0681	94.2113	86.1284	86.1284	0.3143	0.8287	1.7230	1.4908	0.0124	0.0051	0.0039	0.0009
300	1.0185	0.9102	1.8027	0.4351	104.7928	104.7025	96.3299	96.3299	0.3109	0.8072	1.6989	1.4977	0.0204	0.0070	0.0056	0.0017
400	0.7458	0.8446	1.3404	0.3835	124.9753	125.2737	126.6831	126.6831	0.2976	0.7431	1.5948	1.3698	0.0260	0.0091	0.0090	0.0029
500	0.6259	0.5955	1.1367	0.2974	143.5454	140.2546	140.1785	140.1785	0.2850	0.7211	1.5138	1.7294	0.0345	0.0124	0.0112	0.0020
600	0.6810	0.4779	1.1414	0.2823	169.6961	170.1393	152.5390	152.5390	0.3113	0.5634	1.0959	1.7386	0.0542	0.0211	0.0208	0.0032
700	0.6147	0.5132	1.0804	0.2727	200.4258	270.7156	205.3895	205.3895	0.2124	0.6681	1.0161	1.5042	0.1113	0.0539	0.0429	0.0055

ตารางที่ ค 4 สมบัติทางเทอร์โมอิเล็กทริกของโซเดียมโคบอลเตตที่สังเคราะห์ด้วยวิธีโซลเจล เพาเคลสไนท์ที่อุณหภูมิ 850 °C คงที่อุณหภูมิไว้ 12 ชั่วโมง บดด้วยโกร่งอะเกต อัดด้วยแรง 60 MPa แล้วเผาผนึกที่อุณหภูมิต่างๆ โดยคงที่อุณหภูมิไว้ 2 ชั่วโมง

Temperature °C	Electrical conductivity					Seebeck coefficient					Thermal conductivity					Dimensionless figure of merit, ZT				
	10 <sup>4</sup> ohm <sup>-1</sup> m <sup>-1</sup>					μV/C					Wm <sup>-1</sup> K <sup>-1</sup>									
	Sinter 870	Sinter 890	Sinter 910	Sinter 930	Sinter 950	Sinter 870	Sinter 890	Sinter 910	Sinter 930	Sinter 950	Sinter 870	Sinter 890	Sinter 910	Sinter 930	Sinter 950	Sinter 870	Sinter 890	Sinter 910	Sinter 930	Sinter 950
100	2.2822	3.1680	0.7911	9.7545	1.0981	106.0229	73.6452	81.4202	14.8358	83.3625	0.7655	1.7718	2.2498	2.5981	1.7354	0.0049	0.0010	0.0025	0.0021	0.0016
200	1.8336	1.5532	1.8536	9.4931	1.8768	125.9209	95.9381	94.3347	26.9200	82.0519	0.7664	1.7477	2.3275	2.5716	1.7196	0.0074	0.0039	0.0055	0.0050	0.0035
300	1.2935	1.0946	2.6318	7.6672	4.0948	115.9191	104.5842	96.7116	89.5779	98.1879	0.8036	1.6196	2.3014	2.6222	1.6061	0.0098	0.0042	0.0221	0.0195	0.0141
400	1.2331	1.0248	3.9024	5.3744	4.1838	127.0305	121.4227	116.9657	91.5270	117.5674	0.8438	1.6823	2.3690	2.7862	1.6624	0.0157	0.0066	0.0257	0.0220	0.0232
500	1.1354	0.9603	2.9850	5.0454	3.4475	140.5121	141.5813	131.0181	92.5912	130.3182	0.8833	1.8200	2.6115	2.9859	1.8480	0.0194	0.0081	0.0270	0.0237	0.0242
600	1.1307	0.9046	2.8951	4.6226	2.6769	158.5117	170.5804	144.9852	106.0066	137.4150	0.9519	1.9439	2.8424	3.1755	2.0024	0.0257	0.0117	0.0321	0.0288	0.0218
700	1.1330	0.9443	3.1238	4.6739	4.1409	58.3341	208.5849	75.5182	50.3611	107.9184	0.9424	2.1471	3.3337	3.6145	2.3417	0.0039	0.0183	0.0145	0.0134	0.0198

## ประวัติผู้เขียนวิทยานิพนธ์

นาย สิริชัย สัจจโสภณ เกิดวันที่ 24 กรกฎาคม พ.ศ. 2529 ที่จังหวัดกรุงเทพมหานคร สำเร็จการศึกษามัธยมศึกษาตอนปลายจากโรงเรียนอัสสัมชัญธนบุรี สำเร็จการศึกษาระดับปริญญาตรี หลักสูตรวิทยาศาสตร์บัณฑิต สาขาวัสดุศาสตร์ ภาควิชาฟิสิกส์ คณะวิทยาศาสตร์และเทคโนโลยี มหาวิทยาลัยธรรมศาสตร์ เดือน พฤศจิกายน พ.ศ.2552 และเข้าศึกษาต่อในหลักสูตรวิทยาศาสตรมหาบัณฑิต สาขาเทคโนโลยีเซรามิก ภาควิชาวัสดุศาสตร์ คณะวิทยาศาสตร์ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย และสำเร็จการศึกษาเดือนพฤษภาคม พ.ศ. 2555

การนำเสนอผลงานทางวิชาการระดับนานาชาติแบบ Poster presentation เรื่อง **“Effects of sintering temperature on thermoelectric properties of  $\text{NaCo}_2\text{O}_4$  ceramic”** ในงานประชุมทางวิชาการ *The 2<sup>nd</sup> Research Symposium on Petroleum, Petrochemicals, and Advanced Materials and The 17<sup>th</sup> PPC Symposium on Petroleum, Petrochemicals, and Polymers* วันที่ 26 เมษายน พ.ศ. 2554 จัดโดย วิทยาลัยปิโตรเลียมและปิโตรเคมี จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย ณ ศูนย์การประชุมแห่งชาติสิริกิติ์ กรุงเทพมหานคร และได้รับการตีพิมพ์ผลงานแบบ Proceeding

การนำเสนอผลงานทางวิชาการระดับนานาชาติแบบ Poster presentation เรื่อง **“Thermoelectric properties of  $\text{NaCo}_2\text{O}_4$  synthesis by sol-gel method”** ในการประชุมทางวิชาการ *Pure and Applied Chemistry International Conference (PACCON2012)* วันที่ 11-13 มกราคม พ.ศ. 2555 จัดโดย ภาควิชาเคมี คณะวิทยาศาสตร์ มหาวิทยาลัยเชียงใหม่ และสมาคมเคมีแห่งประเทศไทย ณ โรงแรมดิเอ็มเพรส เชียงใหม่ และได้รับการตีพิมพ์ผลงานแบบ Proceeding