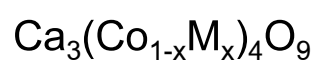




รายงานวิจัยฉบับสมบูรณ์

โครงการการสังเคราะห์และสมบัติทางเทอร์โมอิเล็กทริกส์ของ



โดย อ.ดร. สุปรีย์ พิณสุนทร

พฤษภาคม พ.ศ. 2555

รายงานวิจัยฉบับสมบูรณ์

โครงการการสังเคราะห์และสมบัติทางเทอร์โมอิเล็กทริกส์ของ
 $\text{Ca}_3(\text{Co}_{1-x}\text{M}_x)_4\text{O}_9$

ผู้วิจัย อ.ดร. สุปรีย์ พิณสุนทร

สังกัด ภาควิชาฟิสิกส์ คณะวิทยาศาสตร์ มหาวิทยาลัยขอนแก่น

สนับสนุนโดยสำนักงานกองทุนสนับสนุนการวิจัย

(ความเห็นในรายงานนี้เป็นของผู้วิจัย สกว.ไม่จำเป็นต้องเห็นด้วยเสมอไป)

บทคัดย่อ

รหัสโครงการ: MRG5380060

ชื่อโครงการ: การสังเคราะห์และสมบัติทางเทอร์โมอิเล็กทริกส์ของ $\text{Ca}_3(\text{Co}_{1-x}\text{M}_x)_4\text{O}_9$

ชื่อนักวิจัย: อ.ดร. สุปรีย์ พิณสุนทร มหาวิทยาลัยขอนแก่น

อีเมล : psupree@kku.ac.th

ระยะเวลาโครงการ: 2 ปี

โครงการวิจัยนี้ได้ทำการสังเคราะห์ผลึกนาโน $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$, โดยใช้วิธีการสลายตัวทางความร้อนโดยใช้น้ำ ซึ่งยังไม่เคยมีรายงานผลมาก่อน เทคนิคการสลายตัวทางความร้อนโดยใช้น้ำ เป็นที่รู้จักกันดีในการผลิตวัสดุเพื่อให้ได้อนุภาคนาโนที่ละเอียด มีการกระจายตัวของขนาดอนุภาคต่ำ และมีสารเจือปนในปริมาณที่น้อย วัสดุที่สังเคราะห์ได้จะนำไปใช้ในอุปกรณ์เทอร์โมอิเล็กทริกส์ สาร $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$ ที่สังเคราะห์ได้โดยวิธีนี้แสดงสมบัติทางเทอร์โมอิเล็กทริกส์ที่ดีกว่าวัสดุที่สังเคราะห์โดยวิธีอื่นๆ โครงการวิจัยนี้สามารถแบ่งเป็นสองส่วนหลักคือ

ในส่วนแรก ได้ทำการสังเคราะห์สาร $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$ บริสุทธิ์โดยกระบวนการสลายตัวทางความร้อนโดยใช้น้ำ สารตั้งต้นในรูปของเกลือโลหะของแคลเซียมและโคบอลต์จะถูกนำมาผสมให้เข้ากัน จากนั้นจะเพิ่มอุณหภูมิให้อยู่ในช่วง 600 ถึง 900 °C โดยให้เวลาต่างกันตั้งแต่ 3 ถึง 6 ชั่วโมง เพื่อให้ได้ผงผลึกนาโนของ $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$ ผงที่ได้ถูกวิเคราะห์ด้วยเทคนิค TG-DTA, XRD, SEM-EDX และ TEM. จากนั้น ผงถูกอัดด้วยความดันสูงเพื่อขึ้นรูปให้ได้เป็นรูปทรงที่ต้องการ และนำไปเผาผนึก อุณหภูมิที่ใช้ในการเผาผนึกพิจารณาจากผลการวิเคราะห์ TG-DTA โครงสร้างจุลภาคของก้อนวัสดุ $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$ ถูกวิเคราะห์อีกครั้งหนึ่งด้วย XRD, SEM-EDX และ Raman spectroscopy เพื่อยืนยันเฟสและโครงสร้างของวัสดุ ได้ทำการวัดสมบัติทางเทอร์โมอิเล็กทริกส์ของชิ้นงานด้วยเครื่อง ZEM-2 และเทคนิค laser flash ตั้งแต่อุณหภูมิห้องถึงอุณหภูมิ 1000 °C จากนั้นวิเคราะห์หาความสัมพันธ์ระหว่างโครงสร้างจุลภาค องค์ประกอบทางเคมี และสมบัติทางเทอร์โมอิเล็กทริกส์ของวัสดุ

ในส่วนที่สอง ได้ทำการเจือธาตุโลหะทรานสิชัน (Cr, Fe,) เข้าไปแทนที่บางส่วนของอะตอม Co เพื่อศึกษาผลของการเจือ วัสดุซึ่งมีสูตรทางเคมีเป็น $\text{Ca}_3(\text{Co}_{1-x}\text{M}_x)_4\text{O}_9$ และถูกสังเคราะห์ด้วยวิธีการสลายตัวทางความร้อนโดยใช้น้ำ และวิเคราะห์ด้วยเทคนิคอื่นๆ เหมือนกับชิ้นงานที่ไม่มีการเจือ นอกจากนี้ ได้ทำการศึกษาสมบัติทางเทอร์โมอิเล็กทริกส์เพื่อเปรียบเทียบผลที่ได้กับวัสดุที่ไม่มีการเจือโลหะทรานสิชัน

คำหลัก: เทอร์โมอิเล็กทริก, $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$, การสังเคราะห์, ค่าฟิสิกเกอร์ออฟเมอริต

Abstract

Project Code: MRG5380060

Project Title: Synthesis and thermoelectric properties of $\text{Ca}_3(\text{Co}_{1-x}\text{M}_x)_4\text{O}_9$

Investigator: Dr. Supree Pinitsoontorn Khon Kaen University

E-mail Address: psupree@kku.ac.th

Project Period: 2 years

In this project, nanocrystalline $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$, was synthesized, using a novel thermal hydro-decomposition method for the first time. The thermal hydro-decomposition technique is well known for producing fine nanoparticles, with a very narrow size distribution and relatively low impurities. The synthesized materials were used for thermoelectric applications, and the synthesized $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$ exhibited superior thermoelectric properties than the materials synthesized by other methods. The project can be divided mainly into two parts.

In the first part of this project, the undoped $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$ will be synthesized by a thermal hydro-decomposition technique. The starting materials were the metal salts of calcium and cobalt, thoroughly mixed. The mixture was heated in the range of 600–900 °C with different durations from 3 h to 6 h to obtain nanocrystalline powder of $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$. The thermal hydro-decomposition prepared $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$ powders were then characterized by TG-DTA, XRD, SEM-EDX and TEM. The powder was hydraulically pressed into a desired shape and then sintered. The sintering temperature was determined from the TG-DTA results. The microstructure of the bulk $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$ was characterized again by XRD, SEM-EDX and Raman spectroscopy to confirm phases and microstructures. Thermoelectric properties of the bulk samples were investigated using ZEM-2 and Laser Flash techniques over the temperature range from room temperature to 1000 °C. The thermoelectric properties were related to the microstructure and the chemical components of the samples.

In the second part, the transition metals (Cr, Fe, Ni, and Zn) were partially substituted in the place of Co in order to investigate the effects of doping. The $\text{Ca}_3(\text{Co}_{1-x}\text{M}_x)_4\text{O}_9$ was again thermal hydro-decomposition synthesized and characterized using the same techniques carried out for the undoped samples. The thermoelectric properties of the doped samples was also investigated, and the results were compared with the undoped samples.

Keywords : thermoelectric, $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$, synthesis, figure-of-merit

สารบัญ

เรื่อง	หน้า
บทคัดย่อ	
Executive Summary	
บทที่ 1 บทนำ	4
1.1 หลักการและเหตุผล	4
1.2 ผลงานที่มีมาก่อน	7
1.3 วัตถุประสงค์	9
1.4 ขอบเขตงานวิจัย	10
1.5 ประโยชน์ที่จะได้จากโครงการ	10
บทที่ 2 วิธีการทดลอง	11
2.1 ระเบียบวิธีวิจัย	11
2.2 วิธีการสังเคราะห์และขึ้นรูปวัสดุ	14
2.3 เทคนิคการวิเคราะห์เชิงโครงสร้างและสัณฐาน	15
2.4 การวัดสมบัติทางเทอร์โมอิเล็กทริกส์	17
2.5 อุปกรณ์ที่ใช้	18
บทที่ 3 ผลการทดลองและการอภิปรายผล	20
3.1 $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$ บริสุทธิ์	20
3.2 3.2 สารประกอบ $\text{Ca}_3(\text{Co}_{1-x}\text{M}_x)_4\text{O}_9$	26
บทที่ 4 สรุปผลการทดลอง	33
เอกสารอ้างอิง	34
Output ที่ได้จากโครงการ	36
ภาคผนวก	37

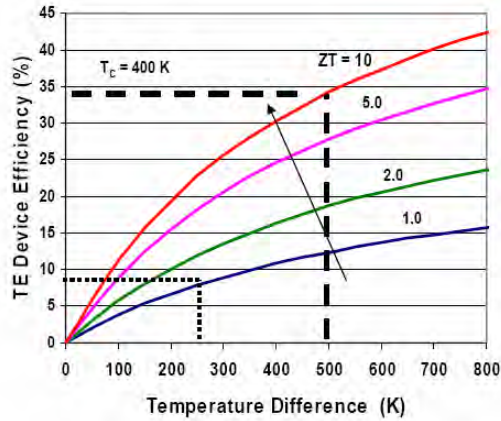
Executive Summary

1. ความสำคัญและที่มาของปัญหา

เนื่องจากการใช้พลังงานในประเทศไทยโดยส่วนใหญ่ยังขึ้นอยู่กับพลังงานจากปิโตรเลียม เช่น น้ำมันและก๊าซธรรมชาติ ซึ่งแหล่งที่มาของพลังงานเหล่านี้ส่วนใหญ่ต้องนำเข้าจากต่างประเทศ ทำให้ประเทศไทยไม่สามารถพึ่งตนเองได้ในเรื่องของพลังงาน ในปัจจุบันมีปัญหาเรื่องราคาน้ำมันแปรปรวนตามภาวะเศรษฐกิจ ทำให้ภาคธุรกิจและอุตสาหกรรมรวมทั้งประชาชนโดยทั่วไปได้รับผลกระทบอย่างมหาศาล โดยที่ผู้ใช้ไม่มีส่วนกำหนดราคาได้เลย นอกจากนี้การใช้น้ำมันเป็นแหล่งพลังงานหลักยังก่อให้เกิดการปล่อยสารที่เป็นมลพิษสู่สภาวะแวดล้อม ส่งผลกระทบต่อสุขภาพของประชาชน และยังเป็นต้นเหตุของสภาวะเรือนกระจกที่ทำให้โลกร้อนขึ้นทุกๆปี

ประเทศไทยตั้งอยู่ในเขตร้อน มีแสงอาทิตย์ส่องตลอดทั้งปี อุณหภูมิในตอนกลางวันสูงกว่า 30 องศาเซลเซียสเกือบตลอดทั้งปี จึงเหมาะอย่างยิ่งกับการนำพลังงานจากแสงอาทิตย์มาใช้เพราะจะลดต้นทุนและได้พลังงานที่สะอาดไม่มีมลพิษ พลังงานแสงอาทิตย์นอกจากจะสามารถนำมาใช้ได้ในรูปแบบของเซลล์สุริยะ (solar cell) ยังสามารถนำมาผลิตไฟฟ้าได้ในรูปของโมดูลเทอร์โมอิเล็กทริก (thermoelectric module) [1, 2] โดยเป็นการเปลี่ยนพลังงานในรูปแบบของความร้อนเป็นพลังงานไฟฟ้า วัสดุเทอร์โมอิเล็กทริกส์นอกจากจะสามารถผลิตกระแสไฟฟ้าโดยใช้พลังงานความร้อนจากแสงอาทิตย์ยังสามารถใช้แหล่งกำเนิดความร้อนอื่นๆ เช่น ความร้อนที่สูญเสียจากกระบวนการผลิตในโรงงานอุตสาหกรรม ความร้อนที่เกิดขึ้นจากเครื่องยนต์ต่างๆ หรือความร้อนจากการผลิตกระแสไฟฟ้า

การผลิตและพัฒนาวัสดุเทอร์โมอิเล็กทริกส์ในต่างประเทศได้ทำมาเป็นเวลานาน โดยเป้าหมายหลักคือการพัฒนาวัสดุเทอร์โมอิเล็กทริกส์ที่มีค่า Figure of Merit ZT สูงๆ [3] ZT นิยามไว้ว่า $ZT = \frac{S^2 T}{\rho \kappa}$ (S คือ Seebeck coefficient (สัมประสิทธิ์ซีเบค), ρ คือ Electrical resistivity (สภาพต้านทานไฟฟ้า), κ คือ Thermal conductivity (สภาพนำความร้อน) และ T คืออุณหภูมิสัมบูรณ์) วัสดุที่มีค่า ZT สูงๆจะมีประสิทธิภาพในการผันพลังงานความร้อนเป็นพลังงานไฟฟ้าได้สูงมากขึ้นตามไปด้วย รูปที่ 1 แสดงกราฟความสัมพันธ์ของประสิทธิภาพอุปกรณ์เทอร์โมอิเล็กทริกส์กับอุณหภูมิ โดยจะเห็นได้จากรูปว่าเมื่ออุณหภูมิสูงขึ้นประสิทธิภาพของอุปกรณ์เทอร์โมอิเล็กทริกส์ก็จะสูงตามไปด้วย นอกไปจากนั้นถ้าค่า ZT เพิ่มขึ้น เช่นจากในรูป ZT เพิ่มขึ้นจาก 1.0 ถึง 10 ประสิทธิภาพของอุปกรณ์เทอร์โมอิเล็กทริกส์ก็จะกระโดดจากประมาณ 12% ไปเป็น 34% ที่ 500 K วัสดุเทอร์โมอิเล็กทริกส์ในปัจจุบันที่มีการใช้อย่างแพร่หลายเช่น ใช้ใน Thermocouple, Thermoelectric power generator module หรือ Thermoelectric cooler มีค่า ZT ประมาณ 1.0 [4] การพัฒนาค่า ZT ในช่วงค.ศ. 1950 ถึง 1990 เป็นไปได้ช้ามากๆ โดยค่า ZT สูงที่สุดอยู่ที่ประมาณ 0.5 แต่ในช่วงเกือบสองทศวรรษที่ผ่านมา มีการพัฒนาอย่างก้าวกระโดด ปัจจุบันค่า ZT สูงสุดมีค่าประมาณ 2.0 ทั้งสำหรับ bulk [5] และสำหรับฟิล์มบาง [6]



รูปที่ 1 ค่าประสิทธิภาพของอุปกรณ์เทอร์โมอิเล็กทริกส์ตามอุณหภูมิ ค่า Figure of Merit ZT จาก 1.0 ถึง 10 (แหล่งที่มา: <http://edge.rit.edu/content/P07440/public/TEeff.png>)

สาเหตุหลักที่ทำให้ค่า ZT พัฒนาไปได้ก็เนื่องจากมีเทคโนโลยีใหม่ๆ ในการพัฒนาวัสดุ ซึ่งสามารถแบ่งหลักๆ ออกได้เป็น 3 กลุ่ม [7, 8] คือ 1. กลุ่ม Semiconductor alloy เป็นกลุ่มที่มีการพัฒนามายาวนานที่สุด มีค่า ZT สูงสุดในปัจจุบัน วัสดุในกลุ่มนี้เช่น Bi_2Te_3 , SiGe , มีการพยายามเจือสารต่างๆ เข้าไปเพื่อพัฒนาให้ค่า ZT สูงขึ้น ข้อเสียของวัสดุในกลุ่มนี้ก็คือ วัสดุดิบซึ่งเป็นสารกึ่งตัวนำมีราคาค่อนข้างแพง ต้องใช้เทคโนโลยีขั้นสูงในอุตสาหกรรมเซมิคอนดักเตอร์ ซึ่งไม่สามารถจัดซื้อได้ในห้องทดลองทั่วไป และเหตุที่มีการศึกษาอย่างแพร่หลาย มีการจดสิทธิบัตรเอาไว้อย่างมากมาย จึงเป็นการยากที่จะมีงานวิจัยวัสดุใหม่ๆ ออกมาอีก

วัสดุในกลุ่มที่สอง [3, 7] คือ การพัฒนาที่ไม่ใช่ของประกอบทางเคมี หากแต่ใช้เทคโนโลยีขั้นสูง เพื่อเปลี่ยนขนาดและรูปร่างของวัสดุ เพื่อให้สมบัติทางเทอร์โมอิเล็กทริกส์เปลี่ยนไป ตัวอย่างเช่น SrTiO_3 ถ้าอยู่ในรูปวัตถุที่มีขนาดใหญ่จะไม่แสดงสมบัติทางเทอร์โมอิเล็กทริกส์ แต่ถ้าทำให้อยู่ในรูปฟิล์มบาง จะกลายเป็นวัสดุเทอร์โมอิเล็กทริกส์ที่ดี [6] หรือ เช่น Si nanowire สามารถแสดงสมบัติเทอร์โมอิเล็กทริกส์ที่ดีมากกว่า Si ที่มีขนาดใหญ่ [9] สมบัติเทอร์โมอิเล็กทริกส์ที่ดีขึ้นของวัสดุในกลุ่มนี้ เกิดจากเมื่อขนาดของสารลดลงจนถึงระดับนาโนหรือเล็กกว่า สมบัติทางอิเล็กทรอนิกส์ของสารจะเปลี่ยนไปมีผลจากปรากฏการณ์ควอนตัม อย่างไรก็ตามวัสดุในกลุ่มนี้ก็ยังไม่เป็นที่นิยมเนื่องจากข้อจำกัดเรื่องการนำวัสดุที่ได้ไปใช้งานในเซลล์ผลิตไฟฟ้าจากความร้อน เนื่องจากเป็นวัสดุที่มีขนาดเล็ก มีความไม่สะดวกในการเอาไปประยุกต์ใช้งาน นอกจากนั้นขั้นตอนการเตรียมฟิล์มบาง หรือ nanowire มีความยุ่งยากซับซ้อนมาก

วัสดุในกลุ่มที่สามซึ่งพัฒนาในระยะเกือบสิบปีหลัง คือ สารกลุ่มออกไซด์ [10] โดยเฉพาะอย่างยิ่งสารในกลุ่มของเฟอร์ไรต์ – Fe_2O_3 หรือ โคบอลต์ออกไซด์ – CoO_2 ข้อดีของวัสดุในกลุ่มนี้ก็คือ เตรียมสารได้ง่าย ไม่ต้องใช้เครื่องมือที่ต้องการเทคโนโลยีขั้นสูง ห้องทดลองส่วนมากมีความพร้อมที่จะสังเคราะห์วัสดุชนิดนี้ได้ ราคาวัตถุดิบตั้งต้นมีราคาถูกกว่าวัสดุนิคม semiconductor เมื่อสังเคราะห์วัสดุได้ สามารถนำไปประยุกต์ใช้งานได้ทันที สารในกลุ่มออกไซด์ ได้แก่ – Fe_2O_3 , – CoO_2 , – ZnO , – NiO , และ – MnO_3 เป็นต้น

ในปี 2003 ได้มีการพัฒนาวัสดุในกลุ่มสารประกอบออกไซด์เชิงซ้อน คือ สาร NaCo_2O_4 [11] ซึ่งให้ค่าเทอร์โมอิเล็กทริกส์ที่สูงมาก แต่ข้อเสียของสารประกอบกลุ่มนี้คือความเสถียร เพราะถ้าทิ้งไว้เป็นเวลานานจะทำให้เกิดเกลือของ Na ขึ้น ซึ่งทำให้องค์ประกอบทางเคมีภายในตัวสารรวมถึงโครงสร้างระดับนาโนผิดไปจากเดิม และทำให้ประสิทธิภาพในการใช้งานหรือมีค่า ZT ลดลง อย่างไรก็ตามมีผู้วิจัยสารประกอบชนิดใหม่ซึ่งใกล้เคียงกันแต่มีความเสถียรภาพสูงกว่า สารประกอบนี้คือ $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$ ซึ่งเป็นวัสดุที่กำลังได้รับความสนใจในช่วงห้าปีหลัง [12, 13] มีข้อดีเหนือกว่า NaCo_2O_4 คือ

ความมีเสถียรภาพสูงที่อุณหภูมิสูง มีความทนทานต่อสภาพแวดล้อม วัสดุในกลุ่ม $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$ ได้มีนักวิจัยทำการศึกษามาพอสมควรแต่การสังเคราะห์วัสดุเหล่านี้ส่วนใหญ่จะใช้วิธีแบบดั้งเดิมคือวิธี solid state reaction [12, 14, 15] วิธีนี้จะทำให้ได้วัสดุที่มีอนุภาคย่อยข้างใหญ่และมีความบริสุทธิ์ของเฟสที่ต้องการไม่สูงมากนัก เพื่อปรับปรุงคุณภาพของวัสดุที่ต้องการ จึงมีคณะวิจัยหลายกลุ่มทดลองสังเคราะห์วัสดุ $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$ ด้วยวิธีต่างๆ เช่น sol-gel [13, 16] หรือ spark plasma [17] รวมทั้งกระบวนการขึ้นรูปแบบ hot-pressing การสังเคราะห์ด้วยเทคนิคใหม่ๆ เหล่านี้สาเหตุก็เพื่อต้องการให้อนุภาคของวัสดุที่ได้มีขนาดเล็กในระดับนาโน และมีเฟสที่บริสุทธิ์

ตามทฤษฎีทางเทอร์โมอิเล็กทริกส์เพื่อให้ได้ค่า ZT สูงๆ จะต้องทำให้วัสดุนำไฟฟ้าได้ดีแต่นำความร้อนได้น้อย [8] ซึ่งทำได้หลายวิธี หนึ่งในนั้นก็คือทำให้วัสดุเป็นลักษณะ phonon-glass electron-crystal [18] กล่าวคือให้อิเล็กตรอนนำไฟฟ้าได้ดี แต่การนำความร้อนจากโฟนอนลดลงดังเช่นในแก้ว กระบวนการนี้สามารถทำได้โดยลดขนาดของอนุภาคลงควบคุมความสม่ำเสมอของขนาด และยังต้องทำให้เป็นเฟสบริสุทธิ์ ในกระบวนการสังเคราะห์สารแบบ solid state reaction ตามที่ได้กล่าวไปแล้วจะทำให้ให้อนุภาคขนาดใหญ่และความบริสุทธิ์ต่ำจึงไม่เหมาะที่จะนำมาเป็นกระบวนการในการสังเคราะห์กระบวนการอื่นเช่น sol-gel หรือ spark plasma ถึงแม้จะทำให้สารบริสุทธิ์สูงและมีอนุภาคขนาดเล็กได้ แต่ก็ยังต้องการอุณหภูมิในการเผาผนึกผงอนุภาคที่สูงอยู่ ในทำนองกลับกัน การสังเคราะห์สารด้วยวิธีการสลายตัวทางความร้อนที่จะทำในการวิจัยนี้ โดยทั่วไปแล้วจะให้ผงวัสดุที่มีขนาดเล็กมากในระดับนาโน มีความสม่ำเสมอของขนาดอนุภาคสูงมาก และทำให้สามารถลดอุณหภูมิที่ใช้ในการเผาผนึก จึงคาดว่าจะทำให้วัสดุ $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$ ที่สังเคราะห์ได้จะมีค่าเทอร์โมอิเล็กทริกส์ที่สูงขึ้นได้ นอกไปจากการสังเคราะห์วัสดุ $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$ ด้วยวิธีวิธีการสลายตัวทางความร้อนยังไม่มีรายงานมาก่อน จึงเป็นส่วนสำคัญที่จะต้องความรู้ใหม่ และมีโอกาสที่จะตีพิมพ์ผลงานในระดับนานาชาติได้

อีกส่วนหนึ่งของงานวิจัยจะทำการเจือโลหะทรานซิชันเข้าไปแทนที่ Co เพื่อศึกษาถึงความเปลี่ยนแปลงของสมบัติทางเทอร์โมอิเล็กทริกส์ และพยายามหาทางที่จะปรับปรุงประสิทธิภาพค่า ZT ให้สูงขึ้นด้วย การเจือด้วยโลหะทรานซิชันจากการเตรียมสารด้วยวิธีวิธีการสลายตัวทางความร้อนก็ยังไม่เคยมีการรายงานมาก่อน จึงมีโอกาที่จะสร้างผลงานตีพิมพ์ในระดับนานาชาติได้

2. วัตถุประสงค์

- (1) สังเคราะห์วัสดุเทอร์โมอิเล็กทริกส์ $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$ โดยวิธีการสลายตัวทางความร้อน
- (2) ศึกษาโครงสร้าง microstructure และองค์ประกอบทางเคมีของวัสดุที่สังเคราะห์ได้
- (3) วัดสมบัติทางเทอร์โมอิเล็กทริกส์ของวัสดุที่สังเคราะห์ได้
- (4) ศึกษาเปรียบเทียบถึงปัจจัยทางโครงสร้าง microstructure และองค์ประกอบทางเคมี กับสมบัติทางเทอร์โมอิเล็กทริกส์
- (5) สังเคราะห์วัสดุเทอร์โมอิเล็กทริกส์ $\text{Ca}_3(\text{Co}_{1-x}\text{M}_x)_4\text{O}_9$ โดยวิธีวิธีการสลายตัวทางความร้อนโดยแทนที่ Co บางส่วนด้วยโลหะทรานซิชันชนิดอื่น (เช่น Cr, Fe, Ni, และ Zn)
- (6) ศึกษาผลของการแทนที่ Co บางส่วนด้วยโลหะทรานซิชันชนิดอื่น ต่อสมบัติทางเทอร์โมอิเล็กทริกส์

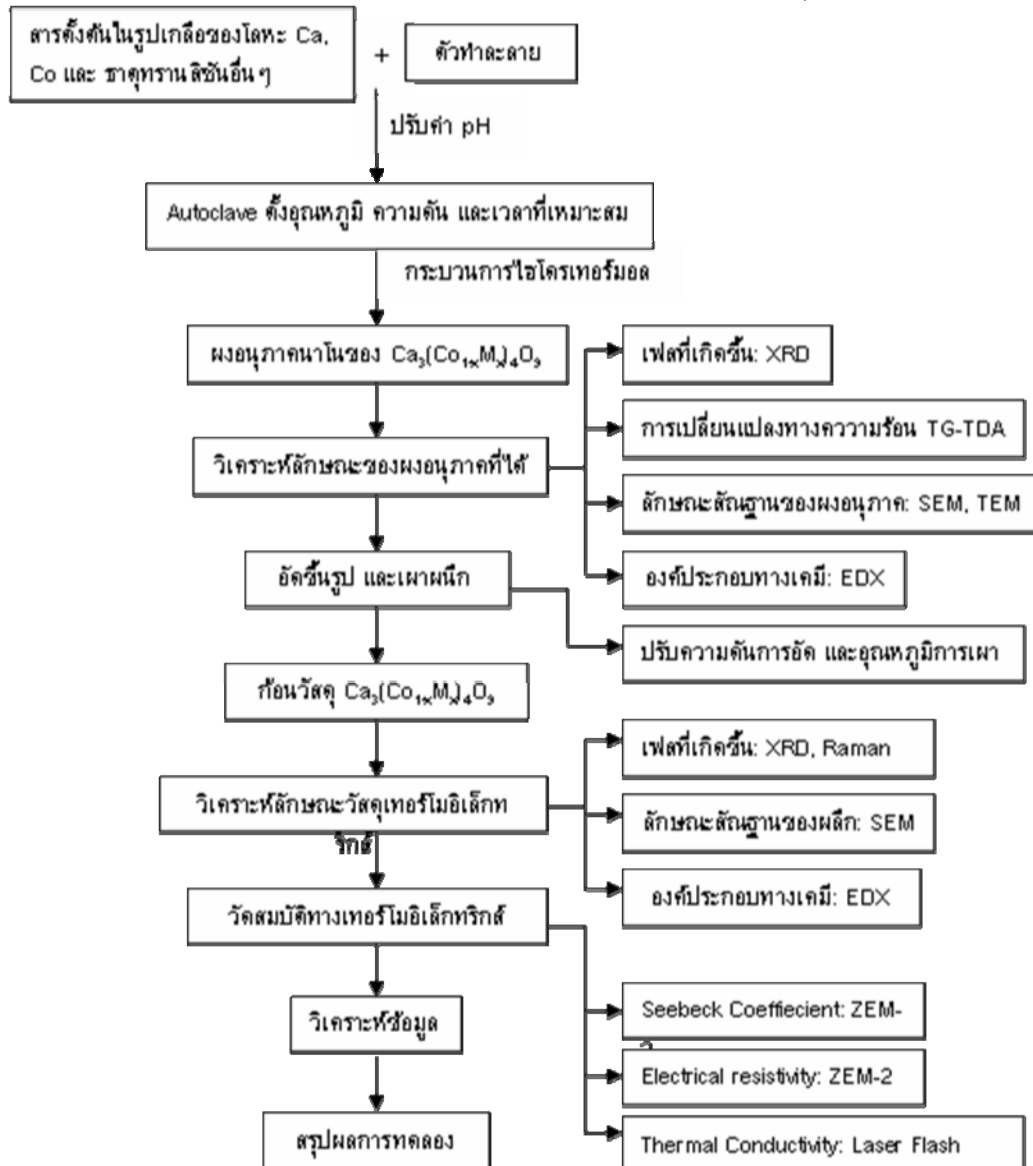
3. ระเบียบวิธีวิจัย

ในโครงการวิจัยนี้ได้วางแผนการวิจัยแบ่งเป็นสองส่วนหลักๆ ได้แก่

1. การสังเคราะห์และวัดสมบัติทางเทอร์โมอิเล็กทริกส์ของ $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$

2. การสังเคราะห์และวัดสมบัติทางเทอร์โมอิเล็กทริกของ $\text{Ca}_3(\text{Co}_{1-x}\text{M}_x)_4\text{O}_9$ ที่เจือด้วยธาตุโลหะทรานสิชันเช่น Cr, Fe, Ni, และ Zn ลงไปแทนที่บางส่วนของ Co

ในแต่ละส่วนหลักนี้จะต้องประกอบไปด้วยการสังเคราะห์ผงอนุภาคนาโนด้วยเทคนิควิธีการสลายตัวทางความร้อน การศึกษาวิเคราะห์ลักษณะของผงอนุภาค องค์ประกอบทางเคมี เฟส การเปลี่ยนแปลงทางความร้อน จากนั้นผงที่ได้จะถูกนำไปอัดเม็ดขึ้นรูปและทำการเผาผนึก วัสดุที่ได้จะถูกนำไปตรวจสอบอีกครั้งเพื่อให้แน่ใจว่าลักษณะผลึก เฟส และองค์ประกอบทางเคมีของวัสดุที่ได้เป็นไปตามลักษณะที่ต้องการ ก่อนจะนำไปทดสอบวัดสมบัติทางเทอร์โมอิเล็กทริก และวิเคราะห์หาความเหมือน ความแตกต่าง ของวัสดุที่เจือและไม่ได้เจือโลหะทรานสิชัน รวมทั้งวิเคราะห์ถึงสาเหตุหรือแนวโน้มที่ทำให้สมบัติทางเทอร์โมอิเล็กทริกส์เปลี่ยนไป ลำดับขั้นตอนการวิจัยทั้งหมดสามารถสรุปได้ดังแผนภาพข้างล่าง



4. แผนการดำเนินงานวิจัยตลอดโครงการ

กิจกรรม	ปีที่ 1				ปีที่ 2				ผลที่คาดว่าจะได้รับ
	1	2	3	4	1	2	3	4	
1. จัดซื้อวัสดุและอุปกรณ์สำหรับการทดลอง	↔								ได้สารเคมีและอุปกรณ์ที่พร้อมสำหรับการทดลอง
2. สังเคราะห์อนุภาคนาโนของสาร $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$ ด้วยวิธีการสลายตัวทางความร้อน	↔	↔							ได้ผงของสาร $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$ ที่มีความบริสุทธิ์สูงและมีขนาดของอนุภาคในระดับนาโน
3. ศึกษาลักษณะของอนุภาค $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$ ด้วยเทคนิค TG-TDA, XRD, SEM-EDX, TEM		↔	↔						ทราบถึงการเปลี่ยนแปลงทางความร้อน, เฟส, องค์ประกอบทางเคมีและลักษณะสัณฐานของอนุภาคที่
4. รายงานความก้าวหน้าในรอบ 6 เดือนแรก			↔						ได้รายงานความก้าวหน้าฉบับ 6 เดือนแรก
5. อัดขึ้นรูปและทำการเผาผนึกวัสดุ $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$			↔						ได้วัสดุเทอร์โมอิเล็กทริกส์ $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$ เพื่อนำไปศึกษาโครงสร้างและสมบัติต่อไป
6. ศึกษาลักษณะของวัสดุ bulk $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$ ด้วยเทคนิค XRD, SEM-EDX, Raman			↔	↔					ทราบถึงเฟส, องค์ประกอบทางเคมีและลักษณะสัณฐานของวัสดุที่สังเคราะห์ได้
7. ศึกษาสมบัติทางเทอร์โมอิเล็กทริกส์ของวัสดุ $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$ ที่เตรียมได้				↔					ทราบสมบัติทางเทอร์โมอิเล็กทริกส์: Seebeck, resistivity และ thermal conductivity
8. วิเคราะห์หาความสัมพันธ์ระหว่างโครงสร้างองค์ประกอบทางเคมี กับสมบัติทางเทอร์โมอิเล็กทริกส์ของวัสดุ $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$				↔					ทราบความสัมพันธ์ระหว่างโครงสร้าง องค์ประกอบทางเคมี กับสมบัติทางเทอร์โมอิเล็กทริกส์ของวัสดุ $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$
9. รายงานความก้าวหน้าในรอบ 12 เดือน				↔					ได้รายงานความก้าวหน้าฉบับ 12 เดือน
10. เตรียมบทความที่จะตีพิมพ์ลงในวารสาร Electronic Materials Letters				↔					ได้ manuscript เพื่อส่งไปลงตีพิมพ์ยังวารสาร Electronic Materials Letters
11. สังเคราะห์อนุภาคนาโนของสาร $\text{Ca}_3(\text{Co}_{1-x}\text{M}_x)_4\text{O}_9$ ที่เจือด้วยโลหะทรานสิชัน ด้วยวิธีการ				↔					ได้ผงของสาร $\text{Ca}_3(\text{Co}_{1-x}\text{M}_x)_4\text{O}_9$ ที่เจือด้วยโลหะทรานสิชัน ที่มีความบริสุทธิ์สูงและมีขนาดของอนุภาคใน
12. ศึกษาลักษณะของอนุภาค $\text{Ca}_3(\text{Co}_{1-x}\text{M}_x)_4\text{O}_9$ ด้วยเทคนิค TG-TDA, XRD, SEM-EDX, TEM				↔					ทราบถึงการเปลี่ยนแปลงทางความร้อน, เฟส, องค์ประกอบทางเคมีและลักษณะสัณฐานของอนุภาคที่
13. วิเคราะห์ผลการศึกษาลักษณะอนุภาคที่เจือด้วยโลหะทรานสิชันเทียบกับที่ยังไม่เจือ						↔			ทราบความเหมือนและความแตกต่างของเฟส, องค์ประกอบทางเคมีและลักษณะสัณฐานของอนุภาคที่
14. รายงานความก้าวหน้าในรอบ 18 เดือน						↔			ได้รายงานความก้าวหน้าฉบับ 18 เดือน
15. อัดขึ้นรูปและทำการเผาผนึกวัสดุ $\text{Ca}_3(\text{Co}_{1-x}\text{M}_x)_4\text{O}_9$						↔			ได้วัสดุเทอร์โมอิเล็กทริกส์ $\text{Ca}_3(\text{Co}_{1-x}\text{M}_x)_4\text{O}_9$ ที่เจือด้วยโลหะทรานสิชัน
16. ศึกษาสมบัติทางเทอร์โมอิเล็กทริกส์ของวัสดุ $\text{Ca}_3(\text{Co}_{1-x}\text{M}_x)_4\text{O}_9$ ที่เตรียมได้							↔		ทราบสมบัติทางเทอร์โมอิเล็กทริกส์: Seebeck, resistivity และ thermal conductivity
17. วิเคราะห์หาผลของการเจือโลหะทรานสิชันใน $\text{Ca}_3(\text{Co}_{1-x}\text{M}_x)_4\text{O}_9$ ต่อสมบัติทางเทอร์โมอิเล็กทริกส์							↔		ทราบความสัมพันธ์ของผลการเจือโลหะทรานสิชัน กับสมบัติเทอร์โมอิเล็กทริกส์
18. เขียนรายงานฉบับสมบูรณ์								↔	ได้รายงานฉบับสมบูรณ์
19. เตรียมบทความที่จะตีพิมพ์ลงในวารสาร Journal of Materials Science								↔	ได้ manuscript เพื่อส่งไปลงตีพิมพ์ยังวารสาร Journal of Compounds and Alloys

5. ผลงาน/หัวข้อเรื่องที่คาดว่าจะตีพิมพ์ในวารสารวิชาการระดับนานาชาติในแต่ละปี

ปีที่ 1: **Synthesis and Thermoelectric Properties of $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$ Prepared by a Simple Thermal Hydro-Decomposition Method** คาดว่าจะลงตีพิมพ์ในวารสาร: Electronic Materials Letters (impact factor: 1.594)

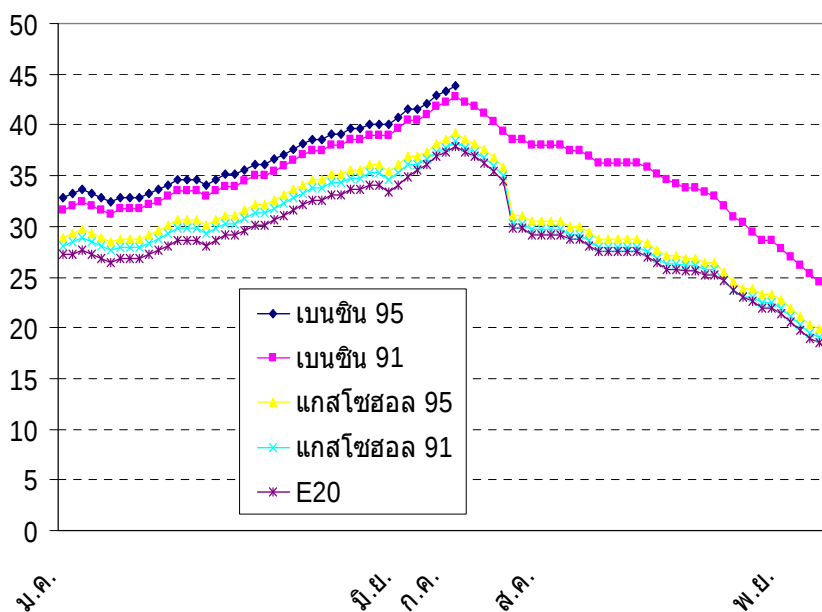
ปีที่ 2: **Thermoelectric properties of transition metals doped $\text{Ca}_3\text{Co}_{3.8}\text{M}_{0.2}\text{O}_{9+\delta}$** คาดว่าจะลงตีพิมพ์ในวารสาร: Journal of Materials Science: Materials in Electronic (impact factor: 0.927)

บทที่ 1

บทนำ

1.1 หลักการและเหตุผล

เนื่องจากการใช้พลังงานในประเทศไทยโดยส่วนใหญ่ยังขึ้นอยู่กับพลังงานจากปิโตรเลียม เช่น น้ำมัน และก๊าซธรรมชาติ ซึ่งแหล่งที่มาของพลังงานเหล่านี้ส่วนใหญ่ต้องนำเข้าจากต่างประเทศ ทำให้ประเทศไทยไม่สามารถพึ่งตนเองได้ในเรื่องของพลังงาน ในปัจจุบันมีปัญหาราคาน้ำมันแปรปรวนตามภาวะเศรษฐกิจ ทำให้ภาคธุรกิจและอุตสาหกรรมรวมทั้งประชาชนโดยทั่วไปได้รับผลกระทบอย่างมหาศาล รูปที่ 1.1 แสดงความผันผวนของราคาน้ำมันในปี 2551 ในขณะที่ราคาน้ำมันสูงอาจขึ้นไปถึงระดับ 40 บาทต่อลิตรได้ โดยที่ผู้ใช้ไม่มีส่วนกำหนดราคาได้เลย นอกจากนี้การใช้น้ำมันเป็นแหล่งพลังงานหลักยังก่อให้เกิดการปล่อยสารที่เป็นมลพิษสู่สภาวะแวดล้อม ส่งผลกระทบต่อสุขภาพของประชาชน และยังเป็นต้นเหตุของสภาวะเรือนกระจกที่ทำให้โลกร้อนขึ้นทุกปี



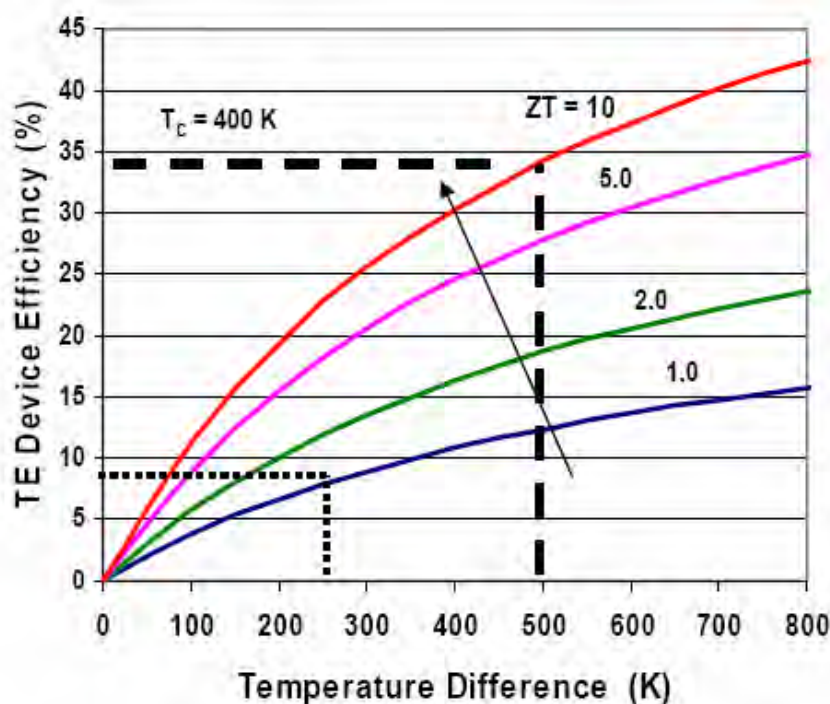
รูปที่ 1.1 ความผันผวนของราคาน้ำมันชนิดต่างๆในรอบปี 2551 (ข้อมูลจาก ปตท.)

http://www.pttplc.com/TH/nc_oi.aspx

ประเทศไทยตั้งอยู่ในเขตร้อน มีแสงอาทิตย์ส่องตลอดทั้งปี อุณหภูมิในตอนกลางวันสูงกว่า 30 องศาเซลเซียสเกือบตลอดทั้งปี จึงเหมาะอย่างยิ่งกับการนำพลังงานจากแสงอาทิตย์มาใช้เพราะจะลดต้นทุนและได้พลังงานที่สะอาดไม่มีมลพิษ พลังงานแสงอาทิตย์นอกจากจะสามารถนำมาใช้ได้ในรูปแบบของเซลล์สุริยะ (solar cell) ยังสามารถนำมาผลิตไฟฟ้าได้ในรูปของโมดูลเทอร์โมอิเล็กทริก (thermoelectric module) [1, 2] โดยเป็นการเปลี่ยนพลังงานในรูปแบบของความร้อนเป็นพลังงานไฟฟ้า วัสดุเทอร์โมอิเล็กทริกส์นอกจากจะสามารถผลิตกระแสไฟฟ้าโดยใช้พลังงานความร้อนจากแสงอาทิตย์ยังสามารถใช้แหล่งกำเนิดความร้อนอื่นๆ เช่น ความร้อน

ที่สูญเสียจากกระบวนการผลิตในโรงงานอุตสาหกรรม ความร้อนที่เกิดขึ้นจากเครื่องยนต์ต่างๆ หรือความร้อนจากการผลิตกระแสไฟฟ้า

การผลิตและพัฒนาวัสดุเทอร์โมอิเล็กทริกส์ในต่างประเทศได้ทำมาเป็นเวลานาน โดยเป้าหมายหลักคือการพัฒนาวัสดุเทอร์โมอิเล็กทริกส์ที่มีค่า Figure of Merit ZT สูงๆ [3] ZT นิยามไว้ว่า $ZT = \frac{S^2 T}{\rho \kappa}$ (S คือ Seebeck coefficient (สัมประสิทธิ์ซีเบค), ρ คือ Electrical resistivity (สภาพต้านทานไฟฟ้า), κ คือ Thermal conductivity (สภาพนำความร้อน) และ T คืออุณหภูมิสัมบูรณ์) วัสดุที่มีค่า ZT สูงๆจะมีประสิทธิภาพในการผันพลังงานความร้อนเป็นพลังงานไฟฟ้าได้สูงมากขึ้นตามไปด้วย รูปที่ 1.2 แสดงกราฟความสัมพันธ์ของประสิทธิภาพอุปกรณ์เทอร์โมอิเล็กทริกส์กับอุณหภูมิ โดยจะเห็นได้จากรูปว่าเมื่ออุณหภูมิสูงขึ้นประสิทธิภาพของอุปกรณ์เทอร์โมอิเล็กทริกส์ก็จะสูงตามไปด้วย นอกไปจากนั้นถ้าค่า ZT เพิ่มขึ้น เช่นจากในรูป ZT เพิ่มขึ้นจาก 1.0 ถึง 10 ประสิทธิภาพของอุปกรณ์เทอร์โมอิเล็กทริกส์ก็จะกระโดดจากประมาณ 12% ไปเป็น 34% ที่ 500 K วัสดุเทอร์โมอิเล็กทริกส์ในปัจจุบันที่มีการใช้อย่างแพร่หลายเช่น ใช้ใน Thermocouple, Thermoelectric power generator module หรือ Thermoelectric cooler มีค่า ZT ประมาณ 1.0 [4] การพัฒนา ZT ในช่วง ค.ศ. 1950 ถึง 1990 เป็นไปได้ช้ามากๆ โดยค่า ZT สูงที่สุดอยู่ที่ประมาณ 0.5 แต่ในช่วงเกือบสองทศวรรษที่ผ่านมา มีการพัฒนาอย่างก้าวกระโดด ปัจจุบันค่า ZT สูงสุดมีค่าประมาณ 2.0 ทั้งสำหรับ bulk [5] และสำหรับฟิล์มบาง [6]



รูปที่ 1.2 ค่าประสิทธิภาพของอุปกรณ์เทอร์โมอิเล็กทริกส์ตามอุณหภูมิ ค่า Figure of Merit ZT จาก 1.0 ถึง 10 (แหล่งที่มา: <http://edge.rit.edu/content/P07440/public/TEeff.png>)

สาเหตุหลักที่ทำให้ค่า ZT พัฒนาไปได้ก็เนื่องจากมีเทคโนโลยีใหม่ๆในการพัฒนาวัสดุ ซึ่งสามารถแบ่งหลักๆออกได้เป็น 3 กลุ่ม [7, 8] คือ 1. กลุ่ม Semiconductor alloy เป็นกลุ่มที่มีการพัฒนามายาวนานที่สุด มีค่า ZT สูงสุดในปัจจุบัน วัสดุในกลุ่มนี้เช่น Bi_2Te_3 , SiGe , มีการพยายามเจือสารต่างๆเข้าไปเพื่อพัฒนาให้ค่า

ZT สูงขึ้น ข้อเสียของวัสดุในกลุ่มนี้ก็คือ วัสดุซึ่งเป็นสารกึ่งตัวนำมีราคาค่อนข้างแพง ต้องใช้เทคโนโลยีขั้นสูง ในอุตสาหกรรมเซมิคอนดักเตอร์ ซึ่งไม่สามารถจัดซื้อได้ในห้องทดลองทั่วไป และเหตุที่มีการศึกษาอย่างแพร่หลาย มีการจดสิทธิบัตรเอาไว้อย่างมากมาย จึงเป็นการยากที่จะมีงานวิจัยวัสดุใหม่ๆออกมาอีก

วัสดุในกลุ่มที่สอง[3, 7] คือ การพัฒนาที่ไม่ใช่องค์ประกอบทางเคมี หากแต่ใช้เทคโนโลยีขั้นสูง เพื่อเปลี่ยนขนาดและรูปร่างของวัสดุ เพื่อให้สมบัติทางเทอร์โมอิเล็กทริกส์เปลี่ยนไป ตัวอย่างเช่น SrTiO_3 ถ้าอยู่ในรูปวัตถุที่มีขนาดใหญ่จะไม่แสดงสมบัติทางเทอร์โมอิเล็กทริกส์ แต่ถ้าทำให้อยู่ในรูปฟิล์มบาง จะกลายเป็นวัสดุเทอร์โมอิเล็กทริกส์ที่ดี [6] หรือ เช่น Si nanowire สามารถแสดงสมบัติเทอร์โมอิเล็กทริกส์ที่ดีมากกว่า Si ที่มีขนาดใหญ่ [9] สมบัติเทอร์โมอิเล็กทริกส์ที่ดีขึ้นของวัสดุในกลุ่มนี้ เกิดจากเมื่อขนาดของสารลดลงจนถึงระดับนาโนหรือเล็กกว่า สมบัติทางอิเล็กทรอนิกส์ของสารจะเปลี่ยนไปมีผลจากปรากฏการณ์ควอนตัม อย่างไรก็ตาม วัสดุในกลุ่มนี้ก็ยังไม่เป็นที่ยอมรับเนื่องจากข้อจำกัดเรื่องการนำวัสดุที่ได้ไปใช้งานในเซลล์ผลิตไฟฟ้าจากความร้อน เนื่องจากเป็นวัสดุที่มีขนาดเล็ก มีความไม่สะดวกในการเอาไปประยุกต์ใช้งาน นอกจากนี้ขั้นตอนการเตรียมฟิล์มบาง หรือ nanowire มีความยุ่งยากซับซ้อนมาก

วัสดุในกลุ่มที่สามซึ่งพัฒนาในระยะเกือบสิบปีหลัง คือสารกลุ่มออกไซด์ [10] โดยเฉพาะอย่างยิ่งสารในกลุ่มของเฟอร์ไรต์ - Fe_2O_3 หรือ โคบอลต์ออกไซด์ - CoO_2 ข้อดีของวัสดุในกลุ่มนี้ก็คือ เตรียมสารได้ง่าย ไม่ต้องใช้เครื่องมือที่ต้องการเทคโนโลยีขั้นสูง ห้องทดลองส่วนมากมีความพร้อมที่จะสังเคราะห์วัสดุชนิดนี้ได้ ราคาวัตถุดิบตั้งต้นมีราคาถูกกว่าวัสดุชนิด semiconductor เมื่อสังเคราะห์วัสดุได้ สามารถนำไปประยุกต์ใช้งานได้ทันที สารในกลุ่มออกไซด์ได้แก่ - Fe_2O_3 , - CoO_2 , - ZnO , - NiO , และ - MnO_3 เป็นต้น

ในปี 2003 ได้มีการพัฒนาวัสดุในกลุ่มสารประกอบออกไซด์เชิงซ้อน คือสาร NaCo_2O_4 [11] ซึ่งให้ค่าเทอร์โมอิเล็กทริกส์ที่สูงมาก แต่ข้อเสียของสารประกอบกลุ่มนี้คือความเสถียร เพราะถ้าทิ้งไว้เป็นเวลานานจะทำให้เกิดเกลือของ Na ขึ้น ซึ่งทำให้องค์ประกอบทางเคมีภายในตัวสารรวมถึงโครงสร้างระดับนาโนผิดไปจากเดิม และทำให้ประสิทธิภาพในการใช้งานหรือมีค่า ZT ลดลง อย่างไรก็ตามมีผู้วิจัยสารประกอบชนิดใหม่ซึ่งใกล้เคียงกันแต่มีความเสถียรภาพสูงกว่า สารประกอบนี้คือ $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$ ซึ่งเป็นวัสดุที่กำลังได้รับความสนใจในช่วงห้าปีหลัง [12, 13] มีข้อดีเหนือกว่า NaCo_2O_4 คือความมีเสถียรภาพสูงที่อุณหภูมิสูง มีความทนทานต่อสภาพแวดล้อม วัสดุในกลุ่ม $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$ ได้มีนักวิจัยทำการศึกษามาพอสมควรแต่การสังเคราะห์วัสดุเหล่านี้ส่วนใหญ่จะใช้วิธีแบบดั้งเดิมคือวิธี solid state reaction [12, 14, 15] วิธีนี้จะทำให้ได้วัสดุที่มีอนุภาคค่อนข้างใหญ่ และมีความบริสุทธิ์ของเฟสที่ต้องการไม่สูงมากนัก เพื่อปรับปรุงคุณภาพของวัสดุที่ต้องการ จึงมีคณะวิจัยหลายกลุ่มทดลองสังเคราะห์วัสดุ $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$ ด้วยวิธีต่างๆ เช่น sol-gel [13, 16] หรือ spark plasma [17] รวมทั้งกระบวนการขึ้นรูปแบบ hot-pressing การสังเคราะห์ด้วยเทคนิคใหม่ๆเหล่านี้สาเหตุก็เพื่อต้องการให้อนุภาคของวัสดุผงที่ได้มีขนาดเล็กในระดับนาโน และมีเฟสที่บริสุทธิ์

ตามทฤษฎีทางเทอร์โมอิเล็กทริกส์เพื่อให้ได้ค่า ZT สูงๆ จะต้องทำให้วัสดุนำไฟฟ้าได้ดีแต่นำความร้อนได้น้อย [8] ซึ่งทำได้หลายวิธี หนึ่งในนั้นก็คือทำให้วัสดุเป็นลักษณะ phonon-glass electron-crystal [18] กล่าวคือให้อิเล็กตรอนนำไฟฟ้าได้ดี แต่การนำความร้อนจากโฟนอนลดลงดังเช่นในแก้ว กระบวนการนี้สามารถทำได้โดยลดขนาดของอนุภาคลง ควบคุมความสม่ำเสมอของขนาด และยังต้องทำให้เป็นเฟสบริสุทธิ์ ในกระบวนการสังเคราะห์สารแบบ solid state reaction ตามที่ได้กล่าวไปแล้วจะทำให้อนุภาคขนาดใหญ่และความบริสุทธิ์ต่ำจึงไม่เหมาะที่จะนำมาเป็นกระบวนการในการสังเคราะห์ กระบวนการอื่นเช่น sol-gel หรือ spark plasma ถึงแม้จะทำให้สารบริสุทธิ์สูงและมีอนุภาคขนาดเล็กได้ แต่ก็ยังต้องการอุณหภูมิในการเผาไหม้ของอนุภาคที่สูงอยู่ ในทำนองกลับกัน การสังเคราะห์สารด้วยวิธีการสลายตัวทางความร้อนโดยใช้น้ำที่จะทำใน

การวิจัยนี้ โดยทั่วไปแล้วจะให้ผงวัสดุที่มีขนาดเล็กมากในระดับนาโน มีความสม่ำเสมอของขนาดอนุภาคสูงมาก และทำให้สามารถลดอุณหภูมิที่ใช้ในการเผาผนึก จึงคาดว่าจะทำให้วัสดุ $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$ ที่สังเคราะห์ได้จะมีค่าเทอร์โมอิเล็กทริกที่สูงขึ้นได้ นอกจากนี้การสังเคราะห์วัสดุ $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$ ด้วยวิธีการสลายตัวทางความร้อนโดยใช้น้ำยังไม่มีรายงานมาก่อน จึงเป็นส่วนสำคัญที่จะต้องความรู้ใหม่ และทำให้ได้จะผลงานตีพิมพ์ระดับนานาชาติตามที่แนบข้างท้ายของรายงาน

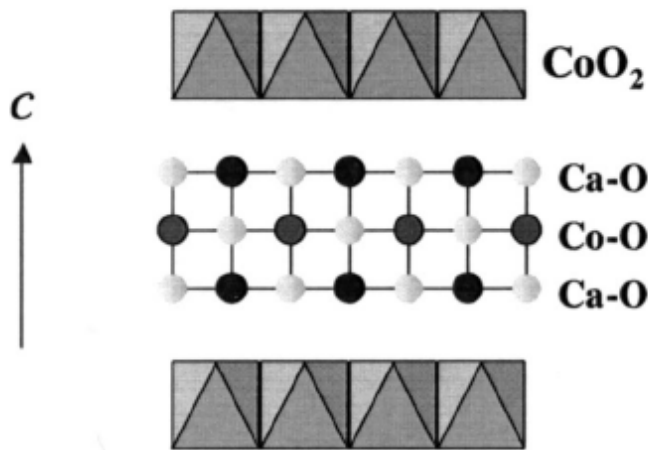
อีกส่วนหนึ่งของงานวิจัยจะทำการเจือโลหะทรานซิชันเข้าไปแทนที่ Co เพื่อศึกษาถึงความเปลี่ยนแปลงของสมบัติทางเทอร์โมอิเล็กทริก และพยายามหาทางที่จะปรับปรุงประสิทธิภาพค่า ZT ให้สูงขึ้นด้วย การเจือด้วยโลหะทรานซิชันจากการเตรียมสารด้วยวิธีการสลายตัวทางความร้อนโดยใช้น้ำก็ยังไม่เคยมีการรายงานมาก่อน จึงเป็นองค์ความรู้ใหม่และสามารถตีพิมพ์ผลงานในระดับนานาชาติได้

1.2 ผลงานที่มีมาก่อน

ในงานวิจัยนี้จะทำการสังเคราะห์วัสดุ $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$ ด้วยเทคนิควิธีการสลายตัวทางความร้อนโดยใช้น้ำ ซึ่งยังไม่เคยมีรายงานมาก่อน แต่มีรายงานการสังเคราะห์วัสดุ $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$ ด้วยวิธีอื่น รวมถึงการเจือด้วยธาตุต่างๆเพื่อปรับปรุงสมบัติทางเทอร์โมอิเล็กทริก และมีรายงานการสังเคราะห์วัสดุเทอร์โมอิเล็กทริกชนิดอื่นด้วยวิธีการสลายตัวทางความร้อนโดยใช้น้ำในหัวข้อนี้จึงจะแบ่งผลงานวิจัยที่เกี่ยวข้องออกเป็นสองส่วนด้วยกัน คือ งานวิจัยที่เกี่ยวกับวัสดุ $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$ และการสังเคราะห์วัสดุด้วยเทคนิคการสลายตัวทางความร้อนโดยใช้น้ำ

1.2.1 วัสดุ $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$

มีการศึกษาถึงวัสดุ $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$ เป็นเวลาเกินกว่าสิบปี โดยมีการศึกษาถึงการสังเคราะห์ [19] โครงสร้างและสมบัติทางแม่เหล็ก [20] รวมถึงการวัดสมบัติเชิงเทอร์โมอิเล็กทริก [21, 22] วัสดุ $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$ มีลักษณะโครงสร้าง monoclinic แบบ misfit-layered โดยจะแบ่งเป็นสองชั้นประกอบไปด้วยชั้นของ CoO_2 สลับกับชั้นของ CaO-CoO ดังแสดงให้ดูในรูปที่ 1.3 การที่ $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$ ประกอบไปด้วยสองชั้นย่อยนี้เองที่เป็นสาเหตุให้มีสมบัติทางเทอร์โมอิเล็กทริกที่สูง (คล้ายกันกับโครงสร้างของ NaCo_2O_4) และยังเป็นเหตุให้สมบัติเทอร์โมอิเล็กทริกที่วัดได้ขึ้นกับทิศทางการวัดหรือเป็นวัสดุ anisotropic [10]



รูปที่ 1.3 ภาพจำลองโครงสร้างของ $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$ [23]

วัสดุ $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$ มาได้รับความนิยมเป็นวัสดุเทอร์โมอิเล็กทริกในช่วงหลังจากการค้นพบวัสดุ NaCo_2O_4 [24] ที่ให้ค่า ZT สูง จากนั้นมีการเจือสาร Ca เข้าไปแทนที่ Na แล้วพบว่าสมบัติทางเทอร์โมอิเล็กทริกส์มีค่าดีขึ้น [25] จึงมีการเริ่มวิจัยในสาร $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$ สำหรับการประยุกต์ใช้งานเป็นวัสดุเทอร์โมอิเล็กทริกส์กันอย่างจริงจัง

การเตรียมผง $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$ มีกระบวนการเตรียมอยู่หลายวิธี แต่ละวิธีมีความแตกต่างกัน โดยวิธีหลักๆที่นิยมใช้ในการเตรียมวัสดุเทอร์โมอิเล็กทริกส์ $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$ ได้แก่ วิธี solid state reaction [26] ในวิธีนี้สารตั้งต้นได้แก่ผงของ CaCO_3 และ Co_3O_4 ตามอัตราส่วนโมลจะถูกบดผสมให้เข้ากันโดยกระบวนการ ball milling โดยอาจเติมน้ำหรือเอทานอลเพื่อช่วยในการผสม ในกรณีที่ต้องการเจือสารเข้าไปแทนที่ Ca หรือ Co สารที่ต้องการเจือก็จะถูกเติมเข้าไปในตอนนี ซึ่งจะอยู่ในรูปของออกไซด์เช่น Bi_2O_3 หรือ CuO_2 [15] สารที่ได้จะถูกนำไปเผาแคลไซน์ที่อุณหภูมิ $> 800^\circ\text{C}$ เพื่อไล่สารเจือปนให้ระเหยออกไป ทำให้เกิดปฏิกิริยาเคมีที่สมบูรณ์และเกิดเป็นเฟสของ $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$ จากนั้นผงที่ได้จะถูกบดอีกครั้งโดยละเอียดก่อนนำไปอัดขึ้นรูปให้ได้ขนาดตามต้องการ วัสดุที่ถูกอัดขึ้นรูปแล้วจะถูกเผาอีกครั้ง เรียกเผาผนึกหรือ sintering เพื่อให้เม็ดอนุภาคของวัสดุรวมตัวกันเป็นก้อน มีเฟสที่บริสุทธิ์ และปรับปรุงสมบัติทางเทอร์โมอิเล็กทริกส์ มีรายงานจากหลายกลุ่มวิจัยที่ผลิตวัสดุ $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$ ด้วยวิธีนี้ตัวอย่างเช่น [15, 25, 27-29]

วิธีการสังเคราะห์วัสดุ $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$ ที่เริ่มจะได้รับความนิยมมากขึ้นได้แก่การเตรียมด้วยวิธี Sol-gel เพราะได้วัสดุที่มีความบริสุทธิ์สูง และผงที่ได้มีขนาดเล็กกว่าการเตรียมแบบดั้งเดิม [30] การเตรียมด้วยวิธีนี้ [13, 16] จะเริ่มจากสารตั้งต้นประเภทเกลือของโลหะเช่นเกลือไนเตรด $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ และ $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$ ในอัตราส่วนโมลที่ต้องการ นำไปละลายในกรดซัลฟิวริกหรือตัวทำละลายอื่นๆ เติมโพลิเมอร์เช่น Polyethylene Glycol (PEG) และให้ความร้อนพร้อมคนอย่างต่อเนื่องจนได้สารละลายที่เป็นเนื้อเดียวกัน ในกรณีที่ต้องการจะเจือด้วยธาตุอื่นลงไปแทนที่ Ca หรือ Co ก็ให้เริ่มด้วยเกลือของโลหะของธาตุนั้นๆ เช่น $\text{Mn}(\text{NO}_3)_2$ [16] จากนั้นให้ความร้อนต่อไปจนกระทั่งสารละลายเริ่มระเหยออกไปก็จะได้เจล นำเจลที่ได้ไปอบให้เป็นผงก่อนนำไปเผาแคลไซน์ซึ่งก็จะทำให้ได้ผงของ $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$ ตามที่ต้องการ ผงที่ได้จะไปผ่านกระบวนการอัดขึ้นรูปและเผาผนึกเช่นเดียวกับการเตรียมด้วยวิธี solid state reaction มีรายงานวิจัยจากหลายกลุ่มที่ผลิตวัสดุ $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$ ด้วยวิธี sol-gel [13, 15, 16, 31]

การเจือสารลงในวัสดุเทอร์โมอิเล็กทริกนั้นเพื่อปรับปรุงคุณสมบัติของวัสดุ ไม่ว่าจะเป็น Seebeck coefficient, Electrical resistivity, Thermal conductivity เพื่อให้ได้ค่าประสิทธิภาพของเทอร์โมอิเล็กทริกส์ (Figure of merit, ZT) สูง จากงานวิจัยหลายกลุ่มได้ศึกษาการเจือธาตุหลายกลุ่ม มีทั้งการเจือด้วยธาตุเดี่ยว และเจือหลายธาตุ ดังนั้นจึงมีคณะวิจัยที่ได้ทำการศึกษาการเจือสารในกลุ่ม rare earth ได้แก่ Pr, Nd, Eu, Dy และ Yb ลงไปแทนที่ตำแหน่งของแคลเซียม $\text{Ca}_{2-x}\text{RE}_x\text{Co}_4\text{O}_9$ เมื่อ RE คือ ธาตุ rare earth ซึ่งผลการเจือธาตุนี้ ทำให้สภาพนำไฟฟ้าเพิ่มขึ้น [32-34] นอกจากนี้ยังมีการเจือด้วย ธาตุกลุ่มทรานซิชัน เพื่อไปแทนที่แคลเซียม ได้แก่ Ag [28], Bi และ Cu [15], Ni [35], และ Gd [36] และมีการเจือด้วยธาตุหมู่ อัลคาไลน์ เอิร์ท Sr [21] ซึ่งล้วนแต่เป็นการเจือเพื่อปรับปรุงค่าสภาพนำไฟฟ้าให้ดีขึ้น นอกจากนี้ยังมีการศึกษาการเจือแบบสองธาตุพร้อมกันจากรายงานการวิจัยของ Liu และคณะ [36] ที่ทำการเจือธาตุ Gd และ Y ที่อัตราส่วนต่างๆพบว่า $\text{Ca}_{2.7}\text{Gd}_{0.15}\text{Y}_{0.15}\text{Co}_4\text{O}_{9+\delta}$ ทำให้ค่าสภาพนำไฟฟ้าเพิ่มขึ้นเพราะมีจำนวนพาหะจากการเจือที่มากขึ้น และยังช่วยให้ค่าสภาพนำความร้อนลดลงเนื่องจากผลของการกระเจิงจากธาตุที่เจือเข้าไป นอกจากนี้ก็กล่าวมาแล้วซึ่งเป็นการเจือสารเพื่อเข้าไปแทนที่ตำแหน่งของแคลเซียม Ca ยังมีรายงานการวิจัยที่ศึกษาโดยการเจือเพื่อเข้าไปแทนที่ตำแหน่งของ Co ด้วยโดยการเจือสารเช่น การเจือ Mn [16] และ Ir, Rh [37]

1.2.2 การสังเคราะห์วัสดุด้วยเทคนิคการสลายตัวทางความร้อนโดยใช้น้ำ

วิธีการสลายตัวทางความร้อนโดยใช้น้ำเป็นเทคนิคที่สำคัญในการกระบวนการสังเคราะห์วัสดุ ไม่ว่าจะเป็น อนุภาคนาโนออกไซด์ หรือสารประกอบที่มีโครงสร้างแบบนาโน หลักการของเทคนิคการสลายตัวทางความร้อนโดยใช้น้ำคือการทำให้สารตั้งต้นเกิดปฏิกิริยาเคมีในสารละลาย ภายใต้อุณหภูมิและเวลาที่กำหนด ได้มีการใช้เทคนิคนี้ในการสังเคราะห์อนุภาคนาโนของ $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3$ [38] โดยเริ่มต้นจากการผสมเกลืออะซิเตตของสารตั้งต้น La, Sr และ Mn ในน้ำ จากนั้นให้ความร้อนที่อุณหภูมิตั้งแต่ 600-900 °C เป็นเวลา 6 ชั่วโมง ได้วัสดุผงนาโนของ $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3$ ที่มีความบริสุทธิ์สูง และมีขนาดอนุภาคตั้งแต่ 20-90 nm สมบัติต่างๆของวัสดุที่สังเคราะห์ได้นี้ได้มีการศึกษา และพบว่าสมบัติที่ได้มีค่าใกล้เคียงกับการสังเคราะห์วัสดุนี้ด้วยวิธีอื่นๆ

ในโครงการนี้ได้ทำการสังเคราะห์ $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$ ด้วยวิธีการสลายตัวทางความร้อน ตามการศึกษาการสลายตัวทางความร้อนของ $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3$ ได้วัสดุที่มีเฟสเดียว มีความเป็นผลึกสูง และมีการกระจายตัวของขนาดอนุภาคที่สม่ำเสมอ

1.3 วัตถุประสงค์

1. สังเคราะห์วัสดุเทอร์โมอิเล็กทริกส์ $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$ โดยวิธีการสลายตัวทางความร้อนโดยใช้น้ำ
2. ศึกษาโครงสร้าง microstructure และองค์ประกอบทางเคมีของวัสดุที่สังเคราะห์ได้
3. วัดสมบัติทางเทอร์โมอิเล็กทริกส์ของวัสดุที่สังเคราะห์ได้
4. ศึกษาเปรียบเทียบถึงปัจจัยทางโครงสร้าง microstructure และองค์ประกอบทางเคมี กับสมบัติทางเทอร์โมอิเล็กทริกส์
5. สังเคราะห์วัสดุเทอร์โมอิเล็กทริกส์ $\text{Ca}_3(\text{Co}_{1-x}\text{M}_x)_4\text{O}_9$ โดยวิธีการสลายตัวทางความร้อนโดยใช้น้ำ โดยแทนที่ Co บางส่วนด้วยโลหะทรานซิชันชนิดอื่น (เช่น Cr, Fe, Ni, และ Zn)

6. ศึกษาผลของการแทนที่ Co บางส่วนด้วยโลหะทรานซิชันชนิดอื่น ต่อสมบัติทางเทอร์โมอิเล็กทริกส์

1.4 ขอบเขตของการวิจัย

ในช่วงแรกของงานวิจัย จะทำการสังเคราะห์วัสดุเทอร์โมอิเล็กทริกส์ $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$ ด้วยเทคนิคที่ยังไม่เคยมีการรายงานมาก่อน คือวิธีการสลายตัวทางความร้อนโดยใช้น้ำซึ่งจะได้ผงของวัสดุ $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$ ที่มีขนาดอนุภาคในระดับนาโน ผงที่ได้จะนำไปศึกษาการเปลี่ยนแปลงทางความร้อน เฟส องค์ประกอบทางเคมี และลักษณะสัณฐาน ด้วยเทคนิค TG-TDA, XRD, SEM-EDX, และ TEM จากนั้นวัสดุผงที่เตรียมได้จะถูกนำไปอัดขึ้นรูปด้วยเครื่องอัดระบบไฮโดรลิก และทำการเผาผนึก (sintering) เพื่อให้ได้ก้อนวัสดุเทอร์โมอิเล็กทริกส์ ก้อนวัสดุนี้จะถูกนำไปศึกษาถึงเฟส องค์ประกอบทางเคมี และลักษณะสัณฐานอีกครั้งหนึ่งด้วยเทคนิค XRD, SEM-EDX และ Raman spectroscopy จากนั้นจะถูกนำไปทดสอบเพื่อวัดสมบัติทางเทอร์โมอิเล็กทริกส์ซึ่งได้แก่ ค่า Seebeck coefficient และ ค่า Electrical resistivity ด้วยเครื่อง ZEM-2 และค่า Thermal conductivity ด้วยเทคนิค Laser Flash สมบัติทางเทอร์โมอิเล็กทริกส์กับลักษณะทางโครงสร้างของวัสดุจะถูกเชื่อมโยงเข้าหากัน

ในช่วงที่สองของงานวิจัย วัสดุเทอร์โมอิเล็กทริกส์ $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$ จะถูกสังเคราะห์ขึ้นด้วยวิธีการสลายตัวทางความร้อนโดยใช้น้ำเช่นเดิม แต่ Co ส่วนหนึ่งจะถูกแทนที่ด้วยโลหะทรานซิชันบางตัว ทำให้เขียนสูตรได้เป็น $\text{Ca}_3(\text{Co}_{1-x}\text{M}_x)_4\text{O}_9$ โดยที่ M คือ Cr, Fe จากนั้นจะนำวัสดุผงที่เตรียมได้ไปศึกษาลักษณะและสมบัติต่างๆ ตามที่กล่าวไปแล้วตอนต้น ก่อนที่จะถูกนำไปอัดขึ้นรูปและเผาผนึกเพื่อให้เป็นก้อนวัสดุเทอร์โมอิเล็กทริกส์ จากนั้น คณะผู้วิจัยจะทำการศึกษาเฟส องค์ประกอบทางเคมี และลักษณะสัณฐานอีกครั้งนี้ตามวิธีที่กล่าวไปข้างต้น ในขั้นตอนสุดท้ายจะนำวัสดุเทอร์โมอิเล็กทริกส์ $\text{Ca}_3(\text{Co}_{1-x}\text{M}_x)_4\text{O}_9$ ที่ได้ไปวัดสมบัติหาค่า Seebeck coefficient ค่า Electrical resistivity และค่า Thermal conductivity สมบัติทางเทอร์โมอิเล็กทริกส์ที่ได้จะถูกนำไปเปรียบเทียบกับวัสดุที่ไม่ได้เจือธาตุโลหะทรานซิชัน เพื่อหาสาเหตุหรือแนวโน้มจะสมบัติเทอร์โมอิเล็กทริกส์ที่อาจเปลี่ยนไป

1.5 ประโยชน์ที่จะได้รับจากโครงการ

ผู้ที่ได้รับประโยชน์จากโครงการคือ วงการวิชาการที่ศึกษาเกี่ยวกับวัสดุศาสตร์ ฟิสิกส์ เคมี พลังงาน หรือวิศวกรรม อาจารย์และนักศึกษาของสถาบันการศึกษาต่างๆ นักวิจัยของหน่วยงานต่างๆ คณะผู้วิจัยคาดว่าเมื่อสิ้นสุดโครงการ จะได้องค์ความรู้ใหม่ในเรื่องการสังเคราะห์วัสดุเทอร์โมอิเล็กทริกส์ชนิด $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$ โดยเทคนิคการสลายตัวทางความร้อนโดยใช้น้ำ และยังคงคาดหวังว่าวัสดุที่สังเคราะห์ได้นี้จะมีสมบัติทางเทอร์โมอิเล็กทริกส์ที่ดีกว่าวัสดุที่สังเคราะห์ได้โดยวิธีอื่นๆที่มีรายงานมาก่อน เพราะสามารถได้อนุภาคขนาดเล็กในระดับนาโน และมีการกระจายตัวของอนุภาคที่ดี สามารถลดอุณหภูมิในการเผาผนึกลงได้ การที่ได้วัสดุเทอร์โมอิเล็กทริกส์ชนิด $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$ ที่มีสมบัติดีกว่าเดิม จะนำไปสู่การพัฒนาวัสดุชนิดอื่นต่อไป

นอกจากนี้ คณะผู้วิจัยคาดว่าจะได้องค์ความรู้ใหม่ในเรื่องการแทนที่ Co ในสาร $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$ ด้วยโลหะทรานสิชันตัวอื่นๆเช่น Fe, Cr ทราบถึงสมบัติทางเทอร์โมอิเล็กทริกส์เมื่อเจือโลหะทรานสิชัน และยังทราบถึงสาเหตุหรือแนวโน้มที่ทำให้สมบัติทางเทอร์โมอิเล็กทริกส์เปลี่ยนไปจากเดิมได้

คณะผู้วิจัยคาดว่าจะภายในสองปีที่ได้รับทุนจะสามารถทำผลงานให้ประสบความสำเร็จตามเป้าหมายได้ และจะสามารถลงตีพิมพ์ในวารสารระดับนานาชาติได้ 2 เรื่อง โดยหัวข้อที่คาดว่าจะตีพิมพ์ คือ

1. **Thermoelectric properties of transition metals doped $\text{Ca}_3\text{Co}_{3.8}\text{M}_{0.2}\text{O}_{9.8}$** , (ตีพิมพ์แล้วในวารสาร J. Mater. Sci. - Mater. Electron., impact factor 0.927).
2. **Synthesis and Thermoelectric Properties of $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$ Prepared by a Simple Thermal Hydro-Decomposition Method** (ตีพิมพ์แล้วในวารสาร Electronic Materials Letters, impact factor: 1.594)

นอกจากนี้ งานวิจัยนี้เกี่ยวข้องกับวัสดุเทอร์โมอิเล็กทริกส์ ซึ่งเป็นวัสดุเพื่อพลังงานทดแทนได้ ผู้ที่จะรับประโยชน์จากโครงการอาจเป็นหน่วยงานภาครัฐหรือกลุ่มอุตสาหกรรมที่อยากลงทุนเกี่ยวกับพลังงานทดแทน เพื่อนำมาใช้ประโยชน์ในการผลิตกระแสไฟฟ้าจากความร้อนทิ้ง ดังนั้นโครงการนี้จึงมีความเป็นไปได้ว่าในอนาคต ที่อาจนำไปสู่การพัฒนาในระดับอุตสาหกรรมได้

บทที่ 2

วิธีการทดลอง

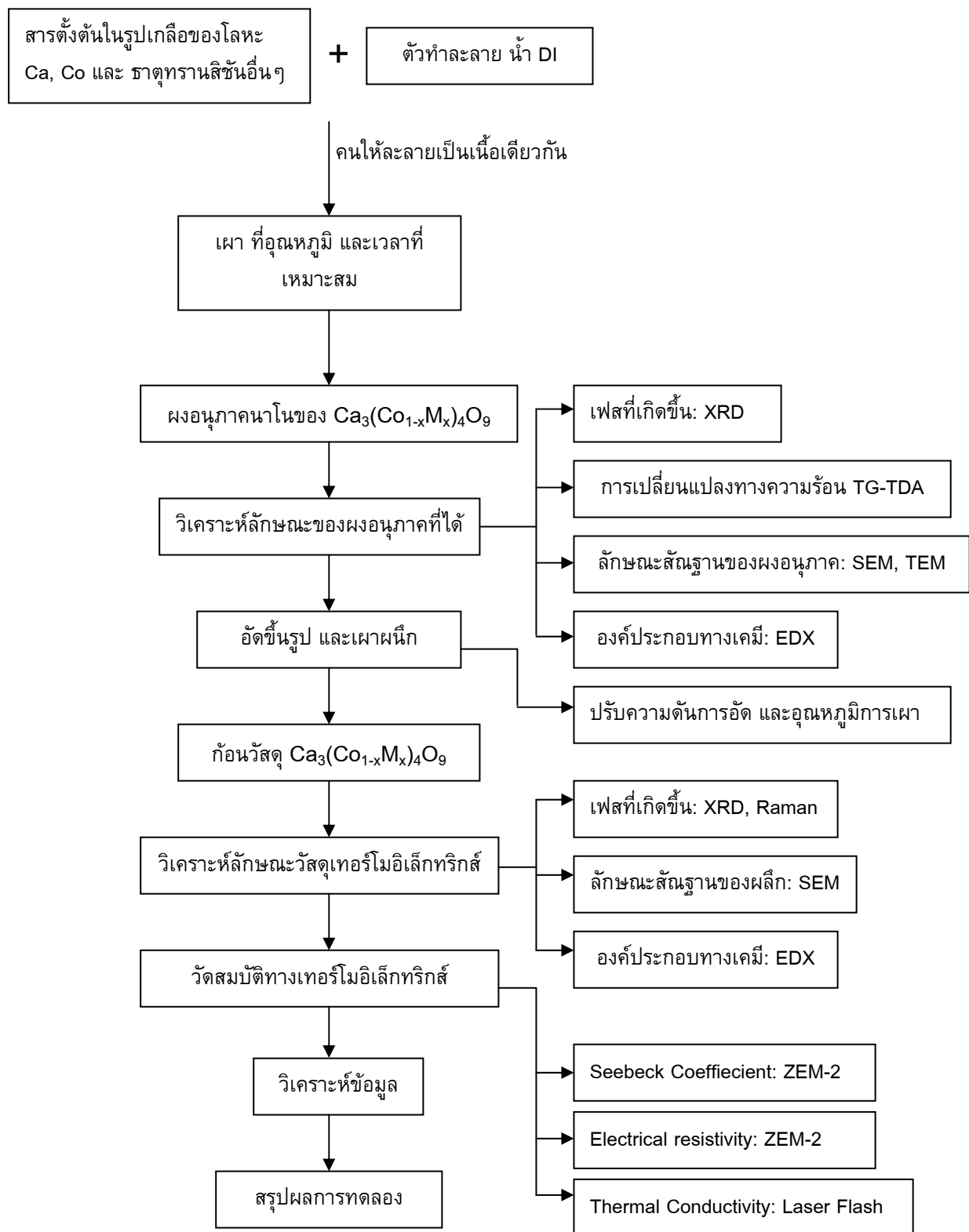
2.1 ระเบียบวิธีวิจัย

ในโครงการวิจัยนี้ได้วางแผนการวิจัยแบ่งเป็นสองส่วนหลักๆ ได้แก่

1. การสังเคราะห์และวัดสมบัติทางเทอร์โมอิเล็กทริกส์ของ $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$
2. การสังเคราะห์และวัดสมบัติทางเทอร์โมอิเล็กทริกส์ของ $\text{Ca}_3(\text{Co}_{1-x}\text{M}_x)_4\text{O}_9$ ที่เจือด้วยธาตุโลหะทรานสิชันเช่น Cr, Fe ลงไปแทนที่บางส่วนของ Co

ในแต่ละส่วนหลักนี้จะต้องประกอบไปด้วยการสังเคราะห์ผงอนุภาคนาโนด้วยเทคนิคการสลายตัวทางความร้อนโดยใช้น้ำ การศึกษาวิเคราะห์ลักษณะของผงอนุภาค องค์ประกอบทางเคมี เฟส การเปลี่ยนแปลงทางความร้อน จากนั้นผงที่ได้จะถูกนำไปอัดเม็ดขึ้นรูปและทำการเผาผนึก วัสดุที่ได้จะถูกนำไปตรวจสอบอีกครั้งเพื่อให้แน่ใจว่าลักษณะผลึก เฟส และองค์ประกอบทางเคมีของวัสดุที่ได้เป็นไปตามลักษณะที่ต้องการ ก่อนจะนำไปทดสอบวัดสมบัติทางเทอร์โมอิเล็กทริกส์ และวิเคราะห์หาความเหมือน ความแตกต่าง ของวัสดุที่เจือและไม่ได้เจือโลหะทรานสิชัน รวมทั้งวิเคราะห์ถึงสาเหตุหรือแนวโน้มที่ทำให้สมบัติทางเทอร์โมอิเล็กทริกส์เปลี่ยนไป ลำดับขั้นตอนการวิจัยทั้งหมดสามารถสรุปได้ดังแผนภาพข้างล่าง

แผนภาพแสดงลำดับขั้นตอนการวิจัย



2.2 วิธีการสังเคราะห์และขึ้นรูปวัสดุ

รายละเอียดของแผนการวิจัยในแต่ละขั้นตอนมีดังต่อไปนี้

2.2.1 การสังเคราะห์อนุภาคนาโนด้วยเทคนิคการสลายตัวทางความร้อนโดยใช้น้ำ

เกลือของโลหะที่เป็นสารตั้งต้นเช่น เกลืออะซิเตต หรือเกลือไนเตรตของ Ca และ Co ในอัตราส่วนโมลเพื่อให้ได้ $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$ จะถูกละลายคนให้เข้ากันในตัวทำละลายเช่น น้ำ DI ในกรณีที่เจือธาตุโลหะทรานสิชันอื่นๆ ก็ให้เพิ่มเกลืออะซิเตตหรือเกลือไนเตรตของธาตุโลหะนั้นในอัตราส่วนโมลที่ต้องการ แล้วคนให้ละลายให้เข้ากัน จากนั้น สารละลายที่ได้จะถูกเทลงในครุชีเบลแล้วนำเข้าเตาเผา และปรับตั้งอุณหภูมิให้อยู่ในช่วงตั้งแต่ 600°C - 900°C และเวลาที่ใช้ในการทำปฏิกิริยาเคมีของสารตั้งต้นตั้งแต่ 3-4 ชั่วโมง เมื่อครบเวลาที่กำหนด สารที่สังเคราะห์ได้จะอยู่ในรูปของผงที่มีอนุภาคเล็กระดับนาโนของ $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$ ซึ่งจะไปวิเคราะห์ด้วยเทคนิคอื่นๆตามที่ได้กล่าวต่อไป

2.2.2 การอัดขึ้นรูป

วัสดุผง $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$ ที่ผ่านการวิเคราะห์โครงสร้าง microstructure แล้วจะถูกนำมาอัดขึ้นรูป โดยใช้ปั๊มอัด stainless steel ทรงกระบอกเส้นผ่านศูนย์กลางประมาณ 10.0 mm การอัดจะใช้เครื่องอัดระบบไฮดรอลิก โดยให้ความดันอยู่ในช่วง 50-200 MPa

2.2.3 การเผาผนึก (Sintering)

ก้อนวัสดุ $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$ ที่ผ่านการอัดขึ้นรูปจะต้องผ่านการเผาผนึกเพื่ออนุภาคของ $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$ แต่ละอนุภาคเกิดการจับตัวกันเกิดเป็นก้อนวัสดุ $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$ ที่จะสามารถนำไปวิเคราะห์โครงสร้าง microstructure และองค์ประกอบทางเคมี หรือวัดสมบัติทางเทอร์โมอิเล็กทริกส์ได้ตามที่ได้กล่าวในรายละเอียดต่อไป ตามปกติแล้วถ้าเป็นการสังเคราะห์ด้วยวิธีแบบดั้งเดิมคือ conventional solid state reaction หรือวิธี sol-gel อุณหภูมิที่จะต้องใช้ในการเผาผนึกต้องมีค่าสูงกว่า 900°C เป็นเวลามากกว่า 20 ชั่วโมง อย่างไรก็ตามโดยทั่วไปในการสังเคราะห์สารด้วยวิธีการสลายตัวทางความร้อนโดยใช้น้ำ จะทำให้ได้ผงที่มีขนาดอนุภาคเล็ก การกระจายของขนาดอนุภาคต่ำ เช่นการสังเคราะห์ LiBO_3 หรือ LaPO_4 อนุภาคที่ได้มีขนาดเล็กกว่าการสังเคราะห์แบบดั้งเดิมทำให้อุณหภูมิในการเผาผนึกต่ำลงกว่าวิธีแบบดั้งเดิมด้วย ในทำนองเดียวกัน ในงานวิจัยนี้ การสังเคราะห์ $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$ ด้วยวิธีการสลายตัวทางความร้อนใช้น้ำก็ทำให้ได้อนุภาคนาโนขนาดเล็กและการกระจายตัวของอนุภาคดีขึ้น ดังนั้นอุณหภูมิในการเผาผนึกจึงมีค่าต่ำลงหรือใช้เวลาน้อยลงด้วย

2.3 เทคนิคการวิเคราะห์เชิงโครงสร้างและสัณฐาน

การวิเคราะห์โครงสร้าง microstructure ของอนุภาคและวัสดุก้อน $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$ ด้วยเทคนิคต่างๆมีรายละเอียดดังนี้

2.3.1 TG-DTA

การวิเคราะห์การเปลี่ยนแปลงทางความร้อนของวัสดุ $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$ ด้วยเทคนิค Thermogravimetry หรือ TG จะทำให้ทราบการเปลี่ยนแปลงมวลของวัสดุที่สังเคราะห์ได้เมื่อค่อยๆเพิ่มอุณหภูมิให้สูงขึ้น เมื่อใช้ประกอบกับเทคนิค Differential Thermal Analysis หรือ DTA จะทำให้ทราบถึงปฏิกิริยาเคมีการคายหรือดูดความร้อน ผลที่ได้จากเทคนิค TG-DTA จะทำให้สามารถประมาณได้ว่าองค์ประกอบธาตุของสารที่สังเคราะห์ได้มีอะไรบ้างอย่างคร่าวๆ และเปลี่ยนแปลงอย่างไรเมื่อให้ความร้อน ทำให้รับตั้งค่าอุณหภูมิที่ใช้ในการทำวิธีการสลายตัวทางความร้อนโดยใช้น้ำได้เหมาะสม รวมทั้งสามารถกำหนดอุณหภูมิสำหรับการเผาผนึกได้ด้วย

2.3.2 XRD

ผงหรือวัสดุที่ผ่านการเผาผนึกแล้วจะถูกนำมาตรวจสอบการเกิดเฟสของสาร $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$ โดยใช้หลักการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ XRD เมื่อตรวจสอบแล้วจะได้กราฟความสัมพันธ์ระหว่างความเข้มของรังสีเอกซ์กับมุมแบรกก์ 2θ นำกราฟที่ได้มาวิเคราะห์หาค่าระยะห่างระนาบ d_{hkl} ของแต่ละฟีกที่เป็นไปตามกฎของแบรกก์ คำนวณหาค่า d_{hkl} โดยอาศัยกฎของแบรกก์ เมื่อทราบความยาวคลื่นของรังสีเอกซ์ที่ใช้ในการทดลอง จากกฎของแบรกก์ หาค่า d_{hkl} ได้จากสมการ

$$d_{hkl} = \frac{\lambda}{2 \sin \theta} \text{ Å}$$

เมื่อคำนวณหาค่า d_{hkl} ได้แล้วนำค่า d_{hkl} ที่ได้ไปเทียบกับฐานข้อมูลจาก ASTM (the American Society for Testing Material) ของสารประกอบหรือธาตุแต่ละธาตุ

นอกจากนี้เทคนิค XRD ยังสามารถใช้คำนวณหาขนาดอนุภาคและความเครียดของอนุภาค โดยอาศัยความกว้างของฟีกและใช้สมการ เซอร์เรอร์ (Scherrer Equation) ในการคำนวณ ซึ่งมีความสัมพันธ์ดังสมการ

$$B_{\text{crystalline}} = \frac{k\lambda}{L \cos \theta}$$

โดยที่ $B_{\text{crystalline}}$ คือ full width at half maximum (FWHM) เนื่องจากขนาดของฟีก (radian)

λ คือ ความยาวคลื่นของรังสีเอกซ์ที่ใช้ในการทดลอง

L คือ ขนาดของอนุภาค (nm)

θ คือ มุมที่สอดคล้องกับกฎของแบรกก์

k คือ ค่าคงที่ซึ่งขึ้นกับขนาดและรูปร่างของเม็ดผลึกในทางทฤษฎีอาจพิสูจน์ได้ว่า $0.89 < k <$

1.39 แต่ในทางปฏิบัติอาจใช้ค่าประมาณ $k \cong 1$

ความกว้างของฟีกยังมีผลมาจากความเครียดของอนุภาค ซึ่งหาได้จาก

$$B_{\text{strian}} = \eta \tan \theta$$

โดยที่ B_{strian} คือ FWHM เนื่องจากความเครียดของผลึก
 η คือ ความเครียดของอนุภาค

2.3.4 Raman Spectroscopy

เทคนิคการกระเจิงรามาน (Raman scattering) ใช้ในการตรวจสอบโครงสร้างโมเลกุลและองค์ประกอบของสารอินทรีย์และอนินทรีย์ซึ่งอาศัยความเข้มแสงความถี่เดียวตกกระทบผิววัสดุและเกิดการกระเจิงที่ความถี่เปลี่ยนไปเมื่อเทียบกับความถี่เริ่มต้น ผลที่ได้จาก Raman Spectroscopy จะเป็นตัวยืนยันผลเกี่ยวกับเฟสและองค์ประกอบทางเคมีอีกครั้งหนึ่ง

2.3.5 SEM

การถ่ายภาพด้วย Scanning Electron Microscope หรือ SEM จะทำให้ทราบลักษณะสัณฐานและขนาดของอนุภาคหรือเกรนของวัสดุ ลักษณะสัณฐานจะบ่งบอกได้ว่าวัสดุควรมีสมบัติเป็นแบบ isotropic หรือ anisotropic ขึ้นกับทิศทางใด นอกจากนี้ขนาดของอนุภาคหรือเกรนที่วัดได้ สามารถนำไปหาค่าขนาดอนุภาคเฉลี่ยหรือขนาดเกรนเฉลี่ย และทำการเปรียบเทียบความแตกต่างเมื่อมีการปรับตัวแปรต่างๆ เช่น อุณหภูมิหรือความดันหรือเวลาที่ใช้ในการสังเคราะห์สาร หรือเปรียบเทียบระหว่างสารที่เจือกับสารที่ยังไม่ได้เจือธาตุโลหะทรานซิชัน นอกจากนี้ SEM ยังสามารถใช้ร่วมกับเทคนิค Energy dispersive X-ray หรือ EDX เพื่อหาองค์ประกอบทางเคมีของวัสดุที่สังเคราะห์ได้ โดยมีข้อดีกว่าเทคนิคการวิเคราะห์ธาตุอื่นๆคือ สามารถวิเคราะห์ได้ในบริเวณที่ต้องการมี spatial resolution สูง

2.3.4 TEM

ในกรณีที่พบอนุภาคที่มีการรวมตัวเกาะกลุ่มกันเป็นก้อน (agglomeration) การถ่ายภาพด้วย SEM ก็จะทำให้เห็นอนุภาคเป็นกลุ่มก้อนขนาดใหญ่กว่าความเป็นจริงทำให้การวิเคราะห์หาค่าขนาดอาจเกิดความคลาดเคลื่อนได้ กล้องจุลทรรศน์ transmission electron microscope หรือ TEM สามารถส่องทะลุผ่านแต่ละอนุภาคได้ทำให้ได้ขนาดอนุภาคใกล้เคียงกับค่าจริงมากยิ่งขึ้น ยิ่งไปกว่านั้น TEM ยังมี mode electron diffraction เพื่อตรวจสอบการเลี้ยวของอิเล็กตรอนผ่านวัสดุ สามารถบอกเฟส และทิศทางการเรียงตัวของผลึกได้ TEM ยังมี mode EDX คล้ายๆกับ SEM เพื่อแยกองค์ประกอบทางเคมีของวัสดุที่สังเคราะห์ได้

2.4 การวัดสมบัติทางเทอร์โมอิเล็กทริกส์

เมื่อสังเคราะห์วัสดุก้อน $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$ ที่ผ่านการเผาผนึกเรียบร้อยแล้ว วัสดุเหล่านี้จะถูกนำไปวัดสมบัติทางเทอร์โมอิเล็กทริกส์ซึ่งประกอบไปด้วย ค่า Seebeck Coefficient (α), ค่า Electrical resistivity (ρ) และค่า Thermal Conductivity (K) เพื่อนำไปหาค่า Figure of Merit (Z) อันเป็นดัชนีชี้วัดความเป็นวัสดุเทอร์โมอิเล็กทริกส์ที่ดี ในเบื้องต้นการวัดค่า α และ ρ ที่อุณหภูมิห้องสามารถทำได้ในห้องปฏิบัติการภาควิชาฟิสิกส์ คณะวิทยาศาสตร์ มหาวิทยาลัยขอนแก่น ด้วยเทคนิค Four-point probe เพื่อหาค่าสมบัติเทอร์โมอิเล็กทริกส์อย่างคร่าวๆ อย่างไรก็ตามการจะวัดหาค่า α และ ρ ที่อุณหภูมิต่ำๆไม่สามารถกระทำได้นี้ รวมทั้งการวัดค่า K ด้วย ดังนั้นการวัดสมบัติเทอร์โมอิเล็กทริกส์ ผู้วิจัยจะไปวัดที่ ห้องปฏิบัติการ สถาบันวิจัยวิทยาศาสตร์และเทคโนโลยีแห่งประเทศไทย (วว.)

2.4.1 การวัดค่า Seebeck Coefficient (α)

มีหลักการคือการให้ความแตกต่างของอุณหภูมิของทั้งสองขั้วของวัสดุ แล้ววัดค่าความต่างศักย์ที่เกิดขึ้น โดยค่า α นิยามไว้ว่าคือ $\alpha = \Delta V / \Delta T$ ถ้าค่า α เป็นบวกแสดงว่าวัสดุที่ได้เป็นสารกึ่งตัวนำชนิด p แต่ถ้าเป็นลบแสดงว่าเป็นสารกึ่งตัวนำชนิด n

2.4.2 การวัดค่า Electrical resistivity (ρ)

จะใช้เทคนิค Four-point probe โดยที่สองขั้วไฟฟ้านำกระแสผ่านเข้าไประหว่างปลายทั้งสองด้านของวัสดุ ส่วนอีกสองขั้วไฟฟ้าจะวัดความต่างศักย์ตกคร่อม และเมื่อนำไปเขียนกราฟระหว่างกระแส (I) กับความต่างศักย์ตกคร่อม (ΔV) จะสามารถหาค่าความต้านทาน (R) ได้ เมื่อรวมแฟคเตอร์ของขนาดและรูปร่างของวัสดุเข้าไปด้วยค่า Electrical resistivity จะสามารถคำนวณออกมาได้

2.4.3 การวัดค่า Thermal Conductivity (K)

สามารถทำได้หลายวิธี แต่วิธีที่นิยมคือวิธี Steady-State และวิธี Laser flash thermal diffusivity ในวิธี Steady-State เราจะให้ความร้อน(ที่ทราบค่ากำลัง)เข้าไปที่ปลายด้านหนึ่งของวัสดุ แล้วทำการวัดค่าความแตกต่างของอุณหภูมิสองจุดบนก้อนวัสดุ ค่า K จะสามารถคำนวณได้จากสมการ

$$K = \dot{Q}L / A\Delta T$$

โดยที่ $\dot{Q}$ คือกำลังความร้อนที่ให้เข้าไป

L คือระยะห่างของจุดสองจุดที่วัดอุณหภูมิ

A คือพื้นที่หน้าตัดของวัสดุ

ΔT คือความแตกต่างของอุณหภูมิระหว่างสองจุดที่วัด

สำหรับวิธี Laser flash thermal diffusivity การวัดค่า K จะเป็นการวัดโดยอ้อม ค่า K จะสามารถคำนวณได้จากสมการ

$$\kappa = dDC_v$$

โดยที่ d คือ thermal diffusivity

D คือความหนาแน่นของวัสดุ

C_v คือความจุความร้อนจำเพาะ

ในวิธีนี้เลเซอร์ที่มีพัลส์สั้น (<1 msec) จะถูกยิงเข้าด้านหนึ่งของวัสดุ หัววัดอินฟราเรดจะตรวจอุณหภูมิที่เพิ่มขึ้นที่ด้านตรงข้าม ซึ่ง thermal diffusivity สามารถคำนวณได้จากกราฟการเปลี่ยนอุณหภูมิตามเวลา ตามสมการ

$$d = 0.1388(L^2 / t_{1/2})$$

โดยที่ L คือความยาวของวัสดุ

t_{1/2} คือเวลาที่อุณหภูมิเพิ่มขึ้นถึงครึ่งหนึ่งของอุณหภูมิสูงสุด

ส่วนค่าความจุความร้อนจำเพาะ C_v จะสามารถหาได้พร้อมๆกับการวัด thermal diffusivity โดยการให้พัลส์เลเซอร์ที่ทราบกำลังและวัดค่าอุณหภูมิที่เปลี่ยนไป

2.5 อุปกรณ์ที่ใช้

-ภาควิชาฟิสิกส์ คณะวิทยาศาสตร์ มหาวิทยาลัยขอนแก่น

1. Carbolite furnace (box/ maximum temperature operation at 1200 °C)
2. Standard hot plate with magnetic stirrer
3. เครื่องอัดระบบ Hydraulics
4. Sputter Coater
5. Milli-Q Water Purification System
6. Autoclave สำหรับ Hydrothermal
7. X-ray diffractometer
8. Transmission Electron Microscope (อยู่ระหว่างการจัดซื้อ คาดว่าจะได้ประมาณปลายปี 2552)
9. Raman spectroscopy

-สารเคมี

1. สารตั้งต้นในรูปของเกลือของโลหะ
2. ตัวทำละลายเช่น Ethanol, Acetone

-อุปกรณ์ในห้องทดลอง

1. เครื่องแก้วสำหรับใช้ในห้องปฏิบัติการ
2. ถ้วยอะลูมินาพร้อมฝาปิด
3. อุปกรณ์อื่นๆที่ใช้ในห้องปฏิบัติการเช่น ช้อนตักสาร, forceps, magnetic bar

-ภาควิชาเคมี คณะวิทยาศาสตร์ มหาวิทยาลัยขอนแก่น

1. Thermogravimetric-Differential Analysis (TG-DTA)

-ภาควิชาชีววิทยา คณะวิทยาศาสตร์ มหาวิทยาลัยขอนแก่น

1. Scanning electron microscope (SEM)

-สถาบันวิจัยวิทยาศาสตร์และเทคโนโลยีแห่งประเทศไทย เครื่องมือวัดสมบัติเทอร์โมอิเล็กทริกส์

1. ZEM-2

2. Laser Flash

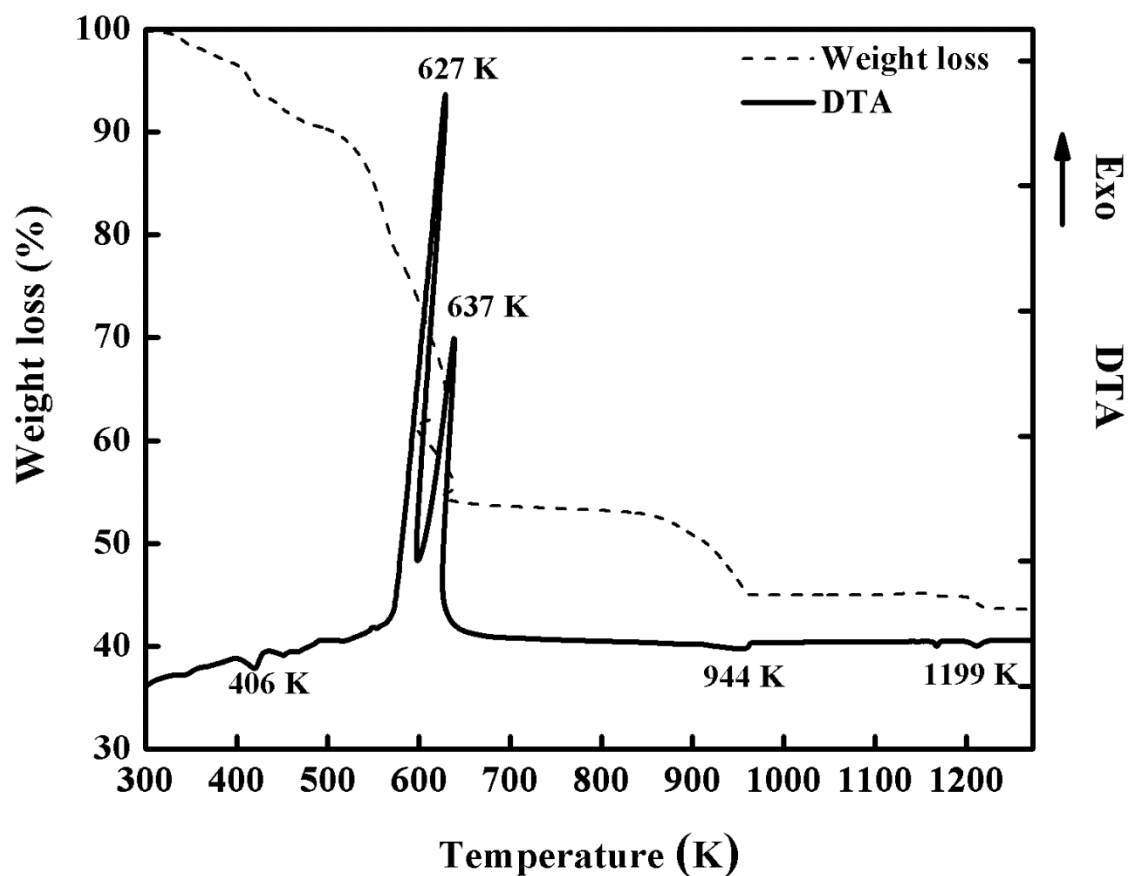
บทที่ 3

ผลการทดลองและการอภิปรายผล

ในบทนี้ ผลการทดลองจะแบ่งออกเป็น 2 ส่วน คือส่วนที่เตรียมวัสดุ $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$ บริสุทธิ์โดยวิธีการสลายตัวทางความร้อนโดยใช้น้ำ และศึกษาโครงสร้าง ลักษณะเฉพาะ รวมถึงสมบัติทางเทอร์โมอิเล็กทริกส์ และอีกส่วนคือผลของการเจือโลหะทรานซิชันอื่นเข้าไปแทนที่ Co เพื่อให้ได้สารประกอบ $\text{Ca}_3(\text{Co}_{1-x}\text{M}_x)_4\text{O}_9$ โดย M คือ Fe หรือ Cr

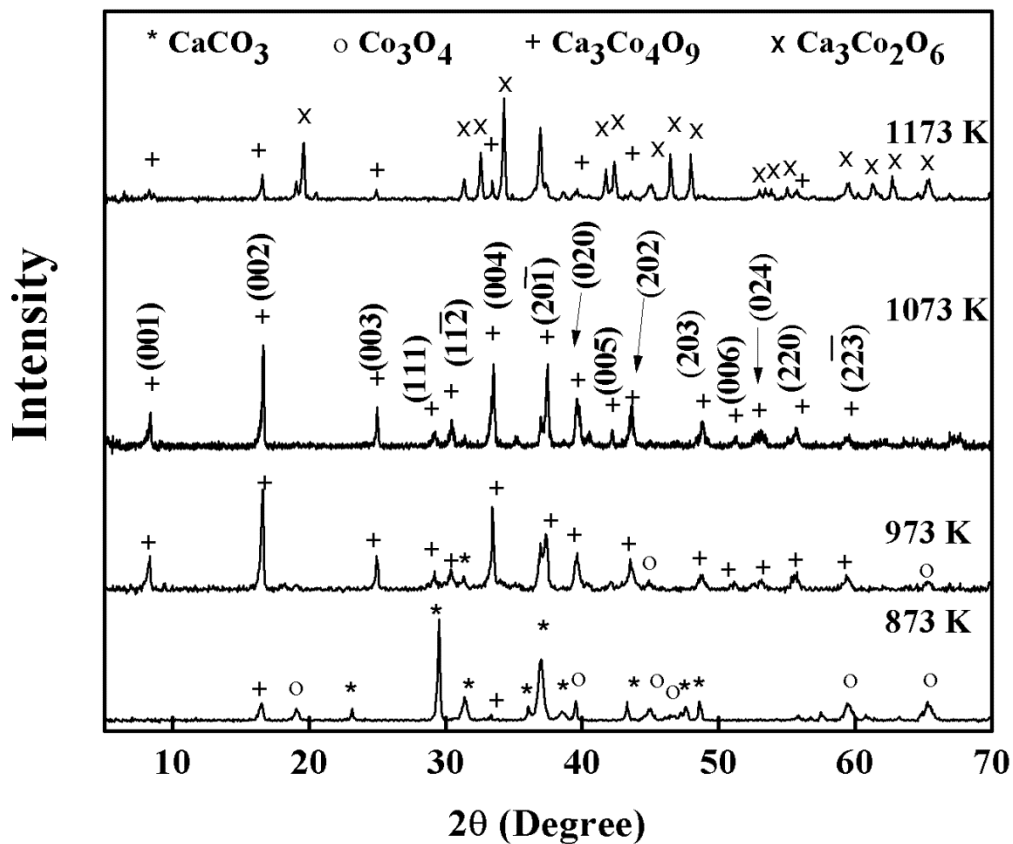
3.1 $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$ บริสุทธิ์

เมื่อผสมเกลือของโลหะสารตั้งต้นในน้ำ DI ให้ละลายเข้ากันแล้วนำไปทำให้แห้ง จากนั้นนำไปวิเคราะห์การเปลี่ยนแปลงทางความร้อนด้วยเทคนิค TG/TDA ผลที่ได้แสดงดังรูปที่ 3.1 จากรูปจะเห็นได้ว่า เกิดการสูญเสียน้ำหนักเล็กน้อยของสารขึ้นที่อุณหภูมิ 323 – 473 K ซึ่งคาดว่าจะเป็นการสลายตัวขององค์ประกอบของอะซิเตดไฮเดรตของสารตั้งต้นของ Ca และ Co [39] ต่อมาเห็นการสูญเสียน้ำหนักที่ชัดเจนประมาณ 25 % ที่อุณหภูมิ 627 K ซึ่งตรงกับยอดกราฟการคายความร้อนสูงสุดของ TDA และมีการสูญเสียน้ำหนักประมาณ 12 % ซึ่งตรงกับยอดกราฟการคายความร้อนสูงเป็นอันดับสองที่อุณหภูมิ 637 K ซึ่งทั้งสองตำแหน่งนี้คาดว่าจะเกิดจากการสลายตัวของสารประกอบออร์แกนิกเพื่อให้เกิดสาร CaCO_3 และ Co_3O_4 การสูญเสียน้ำหนักที่สามารถสังเกตเห็นได้อีก คือการเสียน้ำหนักประมาณ 9 % ตรงกับพีคการดูดความร้อนที่ 944 K ซึ่งน่าจะเป็นการทำปฏิกิริยาของ CaCO_3 กับ Co_3O_4 เพื่อให้เกิดเฟส $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$ [40] ที่อุณหภูมิตั้งแต่ 973 K กราฟของ TG เป็นเส้นตรงราบขนานกับแกน x แสดงว่าไม่มีการเปลี่ยนแปลงน้ำหนักของสาร ซึ่งน่าจะเป็นการยืนยันช่วงอุณหภูมิในการเกิดเฟสบริสุทธิ์ของ $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$ บริเวณนี้สัมพันธ์กับลักษณะของผล XRD ในรูปที่ 2 เมื่ออุณหภูมิสูงกว่า 1199 K สามารถสังเกตเห็นการสูญเสียน้ำหนักอีกเล็กน้อย ซึ่งเป็นผลมาจากการเปลี่ยนเฟสจาก $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$ เป็นเฟส $\text{Ca}_3\text{Co}_2\text{O}_6$ [41].



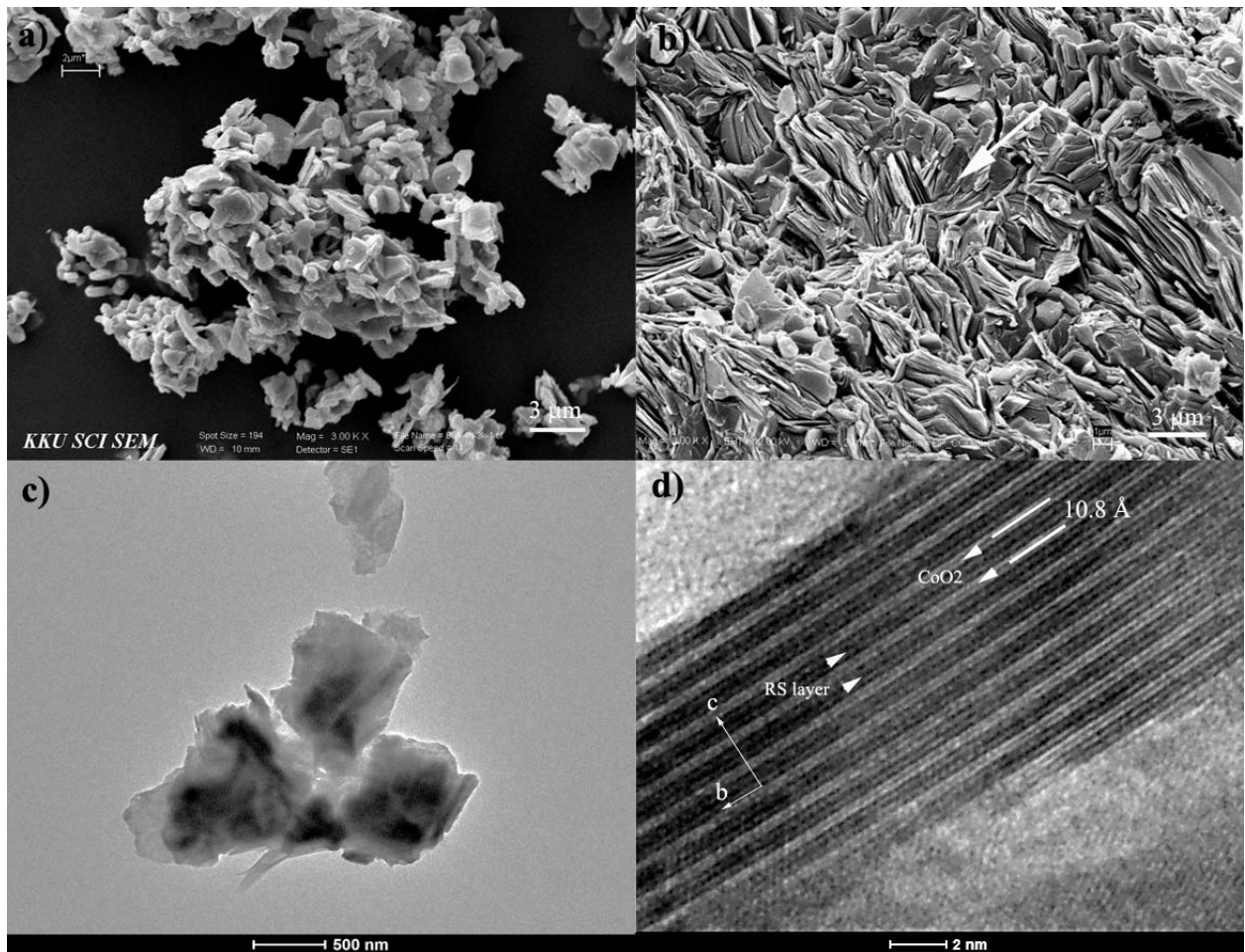
รูปที่ 3.1 กราฟ TG-DTA ของผงของสารตั้งต้นที่ทำให้แห้งแล้ว

รูปร่างพีก XRD ของผงที่เผาแล้วที่อุณหภูมิ 873 ถึง 1173 K เป็นเวลา 4 ชั่วโมง แสดงได้ดังรูปที่ 3.2 จากรูปจะเห็นได้ว่าเฟสส่วนใหญ่ที่พบหลังจากเผาที่อุณหภูมิ 873 K คือ CaCO_3 และ Co_3O_4 เมื่อเพิ่มอุณหภูมิการเผาเป็น 973 K จึงเริ่มจะเกิดเป็นเฟส $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$ ตามที่ต้องการแต่ก็ยังมียุสของ CaCO_3 กับ Co_3O_4 หลงเหลืออยู่ ที่อุณหภูมิ 1073 K ปฏิกิริยาระหว่าง CaCO_3 กับ Co_3O_4 เกิดได้อย่างสมบูรณ์ ดังนั้นจึงจากกราฟ XRD จึงสังเกตเห็นเพียงเฟสบริสุทธิ์ของ $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$ ซึ่งตรงกับลักษณะกราฟมาตรฐานตาม JCPDS การ์ด (21-139) และแต่ละพีกในรูปสามารถระบุดัชนีมิลเลอร์ได้ตาม Masset และคณะ [20]. นอกจากนี้ องค์ประกอบทางเคมีซึ่งวัดโดยเทคนิค EDX และ PIXE แสดงอัตราส่วนอะตอมของ Ca:Co เป็น 3:4 โดยอัตราส่วนของออกซิเจนต่างจากอัตราส่วนตั้งต้นเพียงเล็กน้อย ซึ่งเป็นการยืนยันการเกิดผลึกของ $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$ เมื่ออุณหภูมิการเผาสูงถึง 1173 K ถึงแม้จะยังมีเฟส $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$ เป็นหลัก แต่ก็สามารถจะสังเกตเห็นการเปลี่ยนเป็นเฟส $\text{Ca}_3\text{Co}_2\text{O}_6$ [41].



รูปที่ 3.2 รูปร่างฟีด XRD ของผง $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$ ที่เผาที่อุณหภูมิต่างๆ

ลักษณะสัณฐานของผง $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$ แสดงได้ในรูป SEM ในรูปที่ 3.3a ผงที่สังเคราะห์ได้มีลักษณะเป็นแผ่นที่มีเส้นผ่านศูนย์กลางประมาณ 1.0 ไมโครเมตร แต่มีการกระจุกตัวกันเป็นอันมาก รูปจาก TEM ในรูปที่ 3.3c แสดงลักษณะการกระจุกตัวกันของอนุภาค ดังจะสังเกตได้จากรูปเป็นลักษณะของการซ้อนทับกันของแผ่นผลึกหลายๆแผ่น รายงานก่อนหน้านี้ในการสังเคราะห์ผง $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$ ด้วยเทคนิคโซล-เจล ไม่พบลักษณะของอนุภาคที่เป็นแผ่น แต่กลับเป็นอนุภาคที่ไม่มีรูปร่างที่แน่นอน [13, 42] รวมถึงการสังเคราะห์ด้วยวิธีปฏิกิริยาของแข็งแบบดั้งเดิมก็ไม่พบอนุภาคที่มีลักษณะเป็นแผ่น [43] อนุภาคที่มีลักษณะเป็นแผ่นตามระนาบ ab เป็นที่รู้กันดีว่าจะสามารถเพิ่มความไม่สมมาตรในสมบัติทางเทอร์โมอิเล็กทริกส์ที่ขึ้นกับทิศทางได้ ดังนั้นค่า Figure of Merit ZT ที่มีค่าค่อนข้างสูงที่พบในงานวิจัยนี้อาจมีสาเหตุมาจากอนุภาคที่มีลักษณะเป็นแผ่น รูป 3.3d แสดงรูป TEM ที่มีความละเอียดสูง ซึ่งแสดงริ้วของแลตทิซในระนาบที่ตั้งฉากกับทิศทาง [100] ลูกศรในรูปแสดงถึงชั้นเกล็ดหินของ CaO-CoO-CaO สลับกับชั้นของ CoO_2 ค่าคงที่แลตทิซตามแนวแกน c วัดได้มีค่าเป็น 10.8 อังสตรอม ซึ่งสอดคล้องกับงานวิจัยที่ผ่านมา [20] รูป SEM ของชิ้นงานที่ถูกขึ้นรูปด้วยวิธี hot-press แสดงได้ดังรูปที่ 3.3b ถึงแม้ว่าผงจะถูกอัดในทิศทางแบบสุ่ม แต่ชิ้นงานก็มีความหนาแน่นสูง และแสดงค่าการเรียงตัวของเกรนในทิศทางที่ถูกอัด (ตามแนวลูกศร)

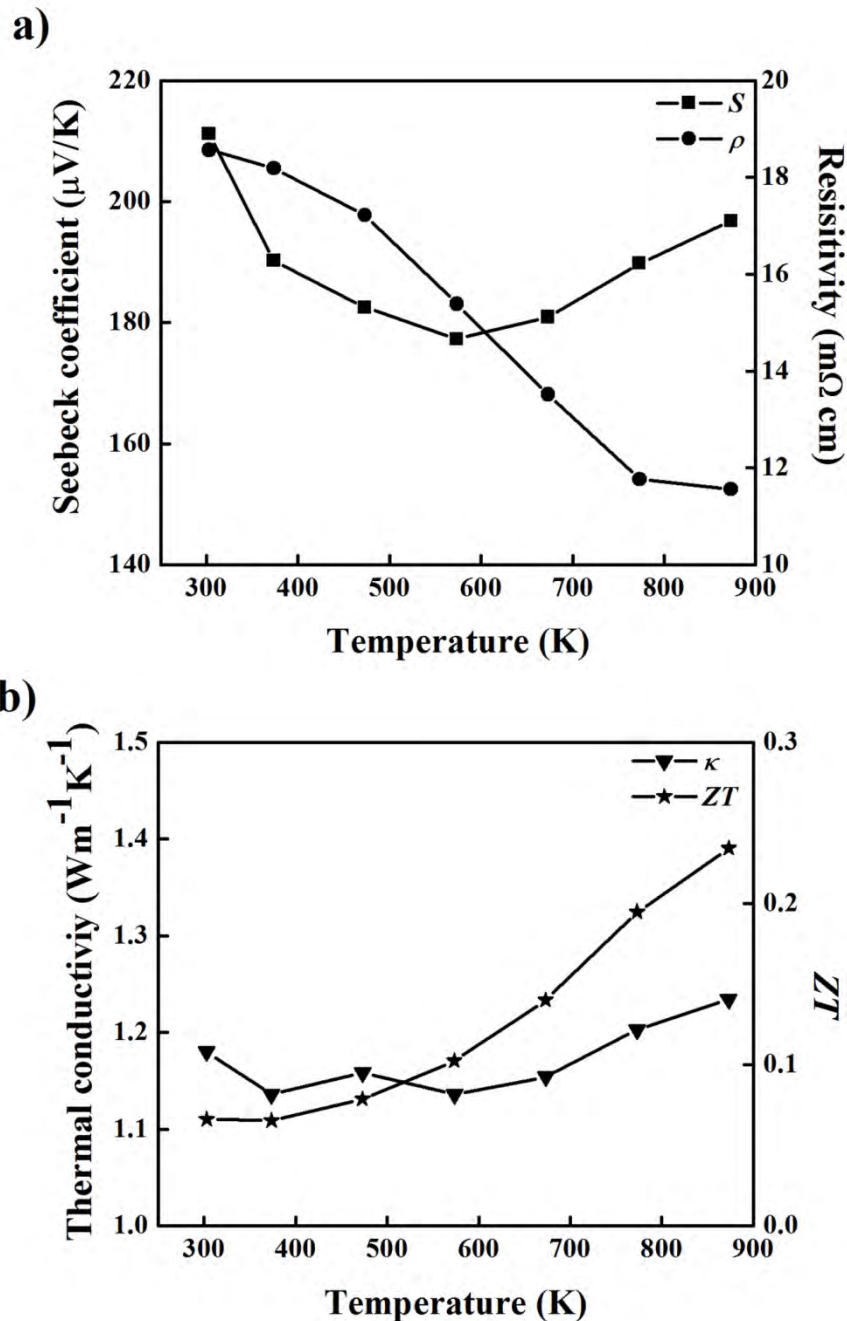


รูปที่ 3.3 รูปถ่าย SEM ของ a) ผง $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$, และ b) ผีวรอยหักของเซรามิกส์ $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$ ที่ขึ้นรูปด้วยวิธี hot press, c) รูปถ่าย TEM ของผง $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$, และ d) รูปถ่าย TEM รายละเอียดสูงในทิศทาง [100] แสดงชั้นเกลือหินของ CaO-CoO-CaO rocksalt สลับกับชั้นของ CoO_2

สมบัติทางเทอร์โมอิเล็กทริกของเซรามิกส์ $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$ ที่ทำการขึ้นรูปด้วยวิธี hot press แสดงได้ดังรูปที่ 3.4 ค่าสภาพความต้านทานไฟฟ้ามีค่าลดลงเมื่ออุณหภูมิเพิ่มขึ้น แสดงว่าวัสดุประพฤติตัวแบบสารกึ่งตัวนำกลไกการนำไฟฟ้าของวัสดุในงานวิจัยนี้ เหมือนกันที่เคยมีการรายงานมาก่อน [44] คือการนำไฟฟ้านำจะเกิด

จากการกระโดดของโพลารอน ซึ่งเมื่อทำการพลอตกราฟระหว่าง $\ln(\sigma T)$ กับ $\frac{1}{T}$ จะสามารถคำนวณหาค่าพลังงานกระตุ้นได้เป็น 0.103 eV ที่อุณหภูมิสูงกว่า 570 K ค่าสัมประสิทธิ์ซีเบคที่อุณหภูมิห้องมีค่าประมาณ 217 $\mu\text{V/K}$ และเมื่ออุณหภูมิเพิ่มขึ้น สัมประสิทธิ์ซีเบคมีค่าลดลงโดยมีค่าต่ำสุดที่ประมาณ 180 $\mu\text{V/K}$ ที่ 570 K แต่เพิ่มขึ้นอีกครั้งจนมีค่าประมาณ 200 $\mu\text{V/K}$ ที่ 880 K ค่าสภาพนำความร้อนไม่แสดงการเปลี่ยนแปลงตามอุณหภูมิมากนักตลอดช่วงที่ทำการวัด ค่าเฉลี่ยของสภาพนำความร้อนมีค่าประมาณ 1.2 $\text{Wm}^{-1}\text{K}^{-1}$ ซึ่งนับว่าเป็นค่าต่ำเมื่อเทียบกับงานวิจัยที่ผ่านมา [45-47] การที่สภาพนำความร้อนไม่เปลี่ยนแปลงตามอุณหภูมิ น่าจะ

เป็นสาเหตุมาจากจุดบกพร่องในชิ้นงานเช่น ที่ว่าง โพรง หรือ ขอบเกรน เมื่อนำสมบัติเทอร์โมอิเล็กทริกส์ที่วัดได้ทั้งหมดมาคำนวณหา ZT จะได้ค่าดังรูปที่ 3.4b ค่า ZT สูงสุดมีค่าเป็น 0.23 ที่อุณหภูมิ 880 K ซึ่งค่านี้ นับเป็นค่า ZT ที่สูงสุดเท่าที่เคยมีรายงานมาสำหรับวัสดุ $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$ ที่ไม่มีการโด๊ป ที่อุณหภูมิเดียวกัน [45-47]



รูปที่ 3.4 สมบัติทางเทอร์โมอิเล็กทริกส์ที่ขึ้นกับอุณหภูมิของเซรามิกส์ $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$: a) สัมประสิทธิ์ซีเบคกับสภาพต้านทานไฟฟ้า และ b) สภาพนำความร้อน และ ZT

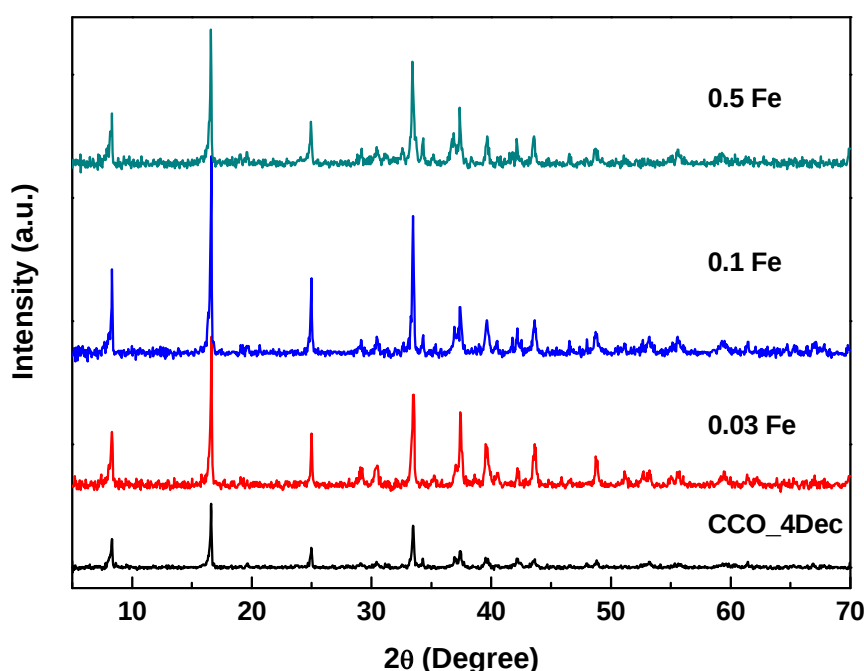
3.2 สารประกอบ $\text{Ca}_3(\text{Co}_{1-x}\text{M}_x)_4\text{O}_9$

การเจือโลหะทรานซิชันอื่นเข้าไปแทนที่ Co เพื่อให้ได้สารประกอบ $\text{Ca}_3(\text{Co}_{1-x}\text{M}_x)_4\text{O}_9$ จะแบ่งเป็น 2 ส่วน ด้วยกัน คือ การเจือด้วย Fe และการเจือด้วย Cr

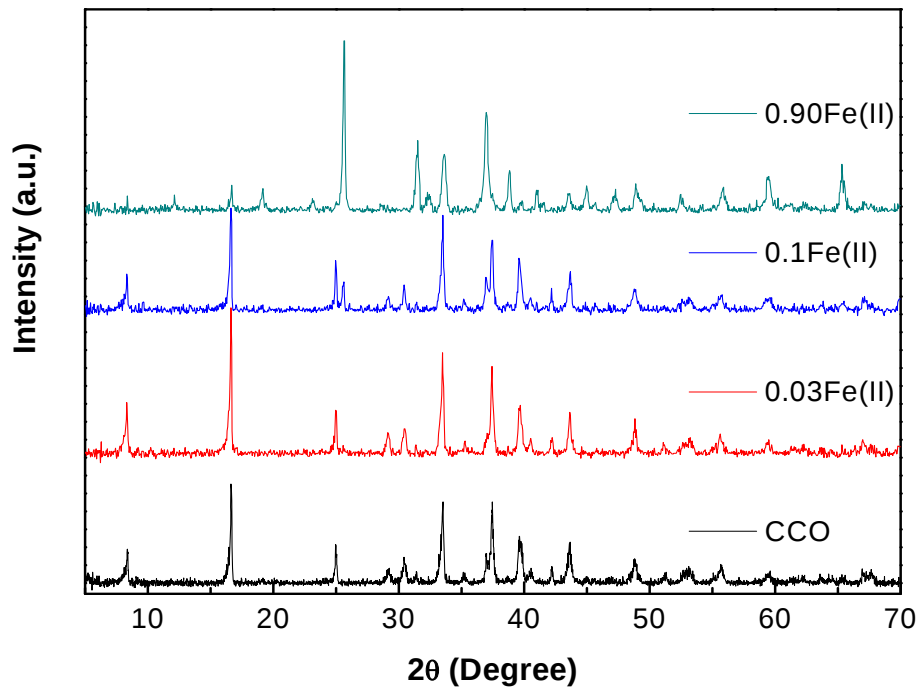
3.2.1 ผลของการเจือด้วย Fe

เมื่อทำการเจือปนสาร (Doping) เข้าไปที่ตำแหน่งของโคบอลต์ (Co-site) ซึ่งสามารถเขียนสูตรทั่วไปได้เป็น $\text{Ca}_3\text{Co}_{4-x}\text{M}_x\text{O}_9$ เมื่อ $\text{M} = \text{Fe}^{2+}, \text{Fe}^{3+}, \text{Mn}^{2+}$ ที่ปริมาณของสารเจือปน $x = 0.03, 0.10$ และ 0.90 สำหรับ Fe^{2+} จากไอรอน (II) อะซีเตต ลโดยเลือกอุณหภูมิในการเผาเท่ากับ 800°C เนื่องจากผลการเผาที่อุณหภูมิต่างๆ ที่อุณหภูมินี้มีโครงสร้างเป็น $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$ และไม่พบเฟสเจือปน ใช้เวลาในการเผาเท่ากับ 4 ชั่วโมง เนื่องจากพิจารณาจาก XRD พบว่า ความเป็นผลึกเพิ่มขึ้นเมื่อเวลาที่ใช้ในการเตรียมมากขึ้น และขนาดของผลึกไม่แตกต่างกันมากเมื่อเผาที่เวลาต่างกัน จึงเลือกเผาที่อุณหภูมิ 800°C เป็นเวลา 4 ชั่วโมง ลักษณะของ XRD pattern แสดงดังรูปที่ 3.5

เมื่อทำการเจือปนสารประกอบ $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$ ด้วย Fe(II) จากสารตั้งต้น $(\text{NH}_4)_2\text{Fe}(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ลักษณะของ XRD pattern แสดงดังรูปที่ 3.6 เมื่อทำการเจือปนด้วย Fe(II) ปริมาณ $x = 0.03$ โครงสร้างผลึกของสารประกอบ $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$ คล้ายกับไม่มีการเปลี่ยนแปลง และเมื่อเพิ่มปริมาณ Fe(II) เป็น $x = 0.1$ โครงสร้างผลึกมีการเปลี่ยนแปลงเล็กน้อยโดยยังคงเฟสหลักเหมือนเดิมและสังเกตเห็นเฟสเจือปนได้บางส่วน สำหรับโครงสร้างผลึกของสารประกอบ $\text{Ca}_3\text{Co}_{4-x}\text{Fe}_x\text{O}_9$ เมื่อเพิ่มปริมาณ Fe(II) เป็น $x = 0.9$ โครงสร้างผลึกมีการเปลี่ยนแปลงอย่างเห็นได้ชัดเจน

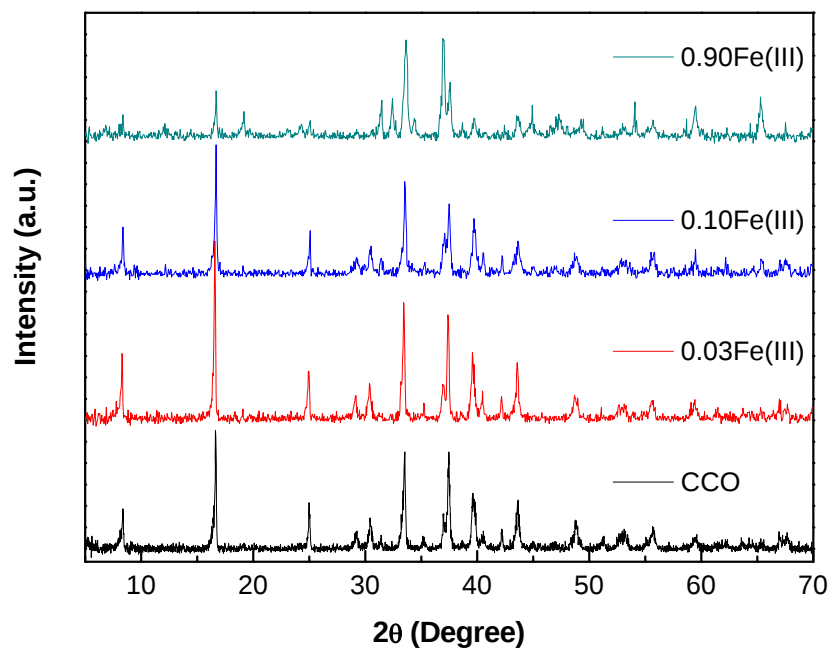


รูปที่ 3.5 XRD pattern แสดงการเจือปนสารประกอบ $\text{Ca}_3\text{Co}_{4-x}\text{Fe}_x\text{O}_9$ ด้วย Fe(II) จาก iron acetate



รูปที่ 3.6 XRD pattern แสดงการเจือปนสารประกอบ $\text{Ca}_3\text{Co}_{4-x}\text{Fe}_x\text{O}_9$ ด้วย Fe(II) จาก $(\text{NH}_4)_2\text{Fe}(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$

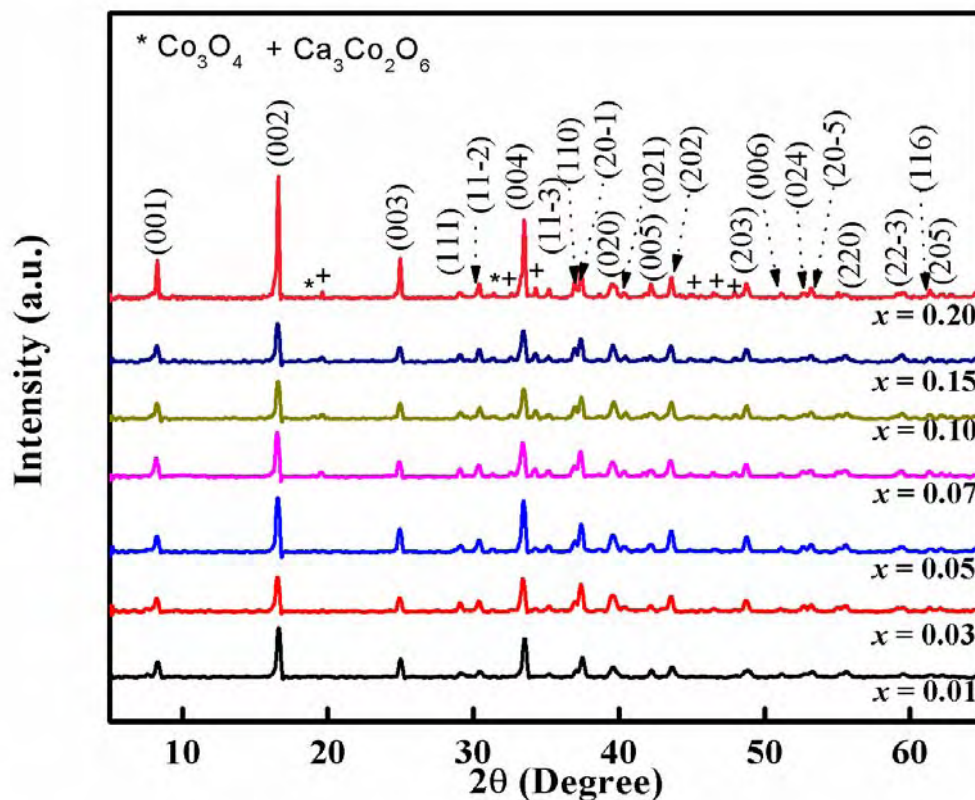
เมื่อทำการเจือปนสารประกอบ $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$ ด้วย Fe(III) จากสารตั้งต้น $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ ลักษณะของ XRD pattern แสดงดังรูป 3.7 ซึ่งให้ผลการเปลี่ยนแปลงไปในทางเดียวกันกับการเจือปนด้วย Fe(II) แต่ลักษณะของเฟสมีลักษณะแตกต่างกัน



รูปที่ 3.7 XRD pattern แสดงการเจือปนสารประกอบ $\text{Ca}_3\text{Co}_{4-x}\text{Fe}_x\text{O}_9$ ด้วย Fe(III) จาก $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$

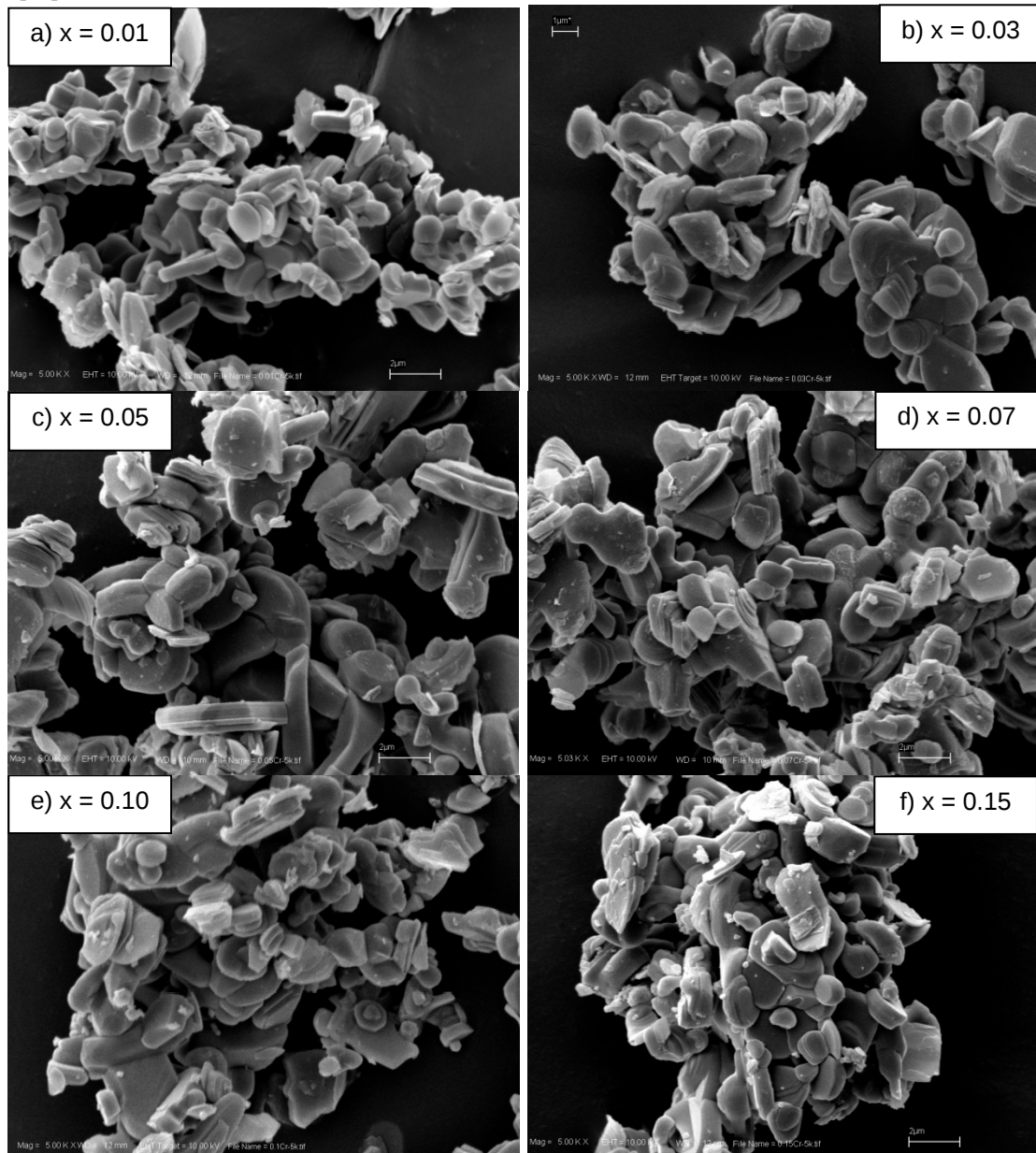
3.2.2 ผลของการเจือด้วย Cr

รูปที่ 3.8 แสดงลักษณะของ XRD pattern ของผง $\text{Ca}_3\text{Co}_{4-x}\text{Cr}_x\text{O}_9$ ที่เตรียมโดยวิธีการสลายตัวทางความร้อนโดยใช้ไน้ ฟีดการเลี้ยวเบนทั้งหมดสามารถระบุได้เป็นเฟสหลักคือ $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$ ตามการวัดมาตรฐาน (PDF 21-0139) และยังสอดคล้องกับผลการศึกษาก่อนหน้านี้ [48] อย่างไรก็ตาม รูปแบบการด้วยเบนของ $\text{Ca}_3\text{Co}_{4-x}\text{Cr}_x\text{O}_9$ ที่ $0.05 \leq x \leq 0.2$ ยังแสดงเฟสอื่น เช่น Co_3O_4 $\text{Ca}_3\text{Co}_2\text{O}_6$ นอกจากนี้ การได้ป Cr ยังทำให้ฟีดการเลี้ยวเบนเลื่อนไปยังมุมที่ต่ำลง ซึ่งเป็นสาเหตุมาจากการที่รัศมีไอออนของ Co และ Cr ต่างกัน รัศมีไอออนที่โคออร์ดิเนชันหกของ Cr^{2+} และ Cr^{3+} (0.87 Å, สถานะสปินต่ำ 0.755 Å) มีค่าใกล้เคียงกับรัศมีไอออนของ Co^{2+} (0.745 Å, สถานะสปินสูง) และ ขนาดของ Cr^{4+} (0.69 Å) มีค่าประมาณรัศมีไอออนของ $\text{Co}^{3+}/\text{Co}^{4+}$ (0.545 Å, LS/0.53 Å, HS) [49, 50]. ยิ่งไปกว่านั้น องค์ประกอบทางเคมีของชิ้นงานซึ่งวัดโดยเทคนิค EDS และ PIXE แสดงอัตราส่วนอะตอมของ Ca, Co และ Cr ในอัตราส่วนที่ต้องการ โดยมีการผันผวนของปริมาณออกซิเจนเพียงเล็กน้อย

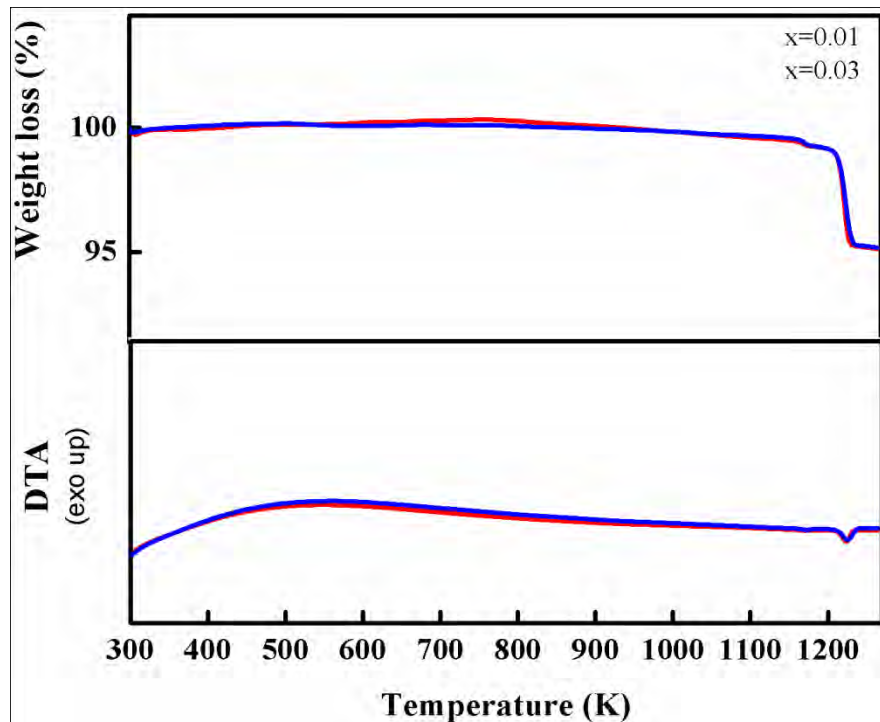


รูปที่ 3.8 XRD patterns ของผง $\text{Ca}_3\text{Co}_{4-x}\text{Cr}_x\text{O}_9$ ที่ $0 < x \leq 0.2$.

รูปที่ 3.9 แสดงรูปถ่าย SEM ของผง $\text{Ca}_3\text{Co}_{4-x}\text{Cr}_x\text{O}_9$ ที่ปริมาณ x ต่าง ๆ กัน จะเห็นได้ว่ารูปร่างของผงมีลักษณะเป็นแผ่นและมีการกระจายของขนาดที่ต่างกันในช่วง 1-2 μm แต่ผงก็มีการกระจุกตัวกันเป็นกลุ่ม (รูปที่ 3.9 a-f) จากกราฟ TG-TDA ในรูปที่ 3.10 ผง $\text{Ca}_3\text{Co}_{4-x}\text{Cr}_x\text{O}_9$ ที่ถูกเผาแล้วทั้งหมดไม่แสดงการเปลี่ยนแปลงน้ำหนักที่อุณหภูมิต่ำกว่า 1200 K ดังนั้นเราสามารถนำวัสดุเหล่านี้สำหรับการประยุกต์ใช้งานเชิงเทอร์โมอิเล็กทริกส์ที่อุณหภูมิสูงได้ แต่ที่อุณหภูมิสูงกว่า 1200 K สามารถสังเกตเห็นการสูญเสียน้ำหนัก ซึ่งน่าจะเกิดจากการเปลี่ยนเฟส มีงานวิจัยหลายฉบับได้รายงานว่าเฟส $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$ จะเปลี่ยนเป็นเฟส $\text{Ca}_3\text{Co}_2\text{O}_6$ เมื่ออุณหภูมิสูงกว่า 1200 K



รูปที่ 3.9 รูปถ่าย SEM ของ: ผง $\text{Ca}_3\text{Co}_{4-x}\text{Cr}_x\text{O}_9$ เมื่อ a) $x=0.01$, b) $x=0.03$, c) $x=0.05$, d) $x=0.07$, e) $x=0.10$, f) $x=0.15$

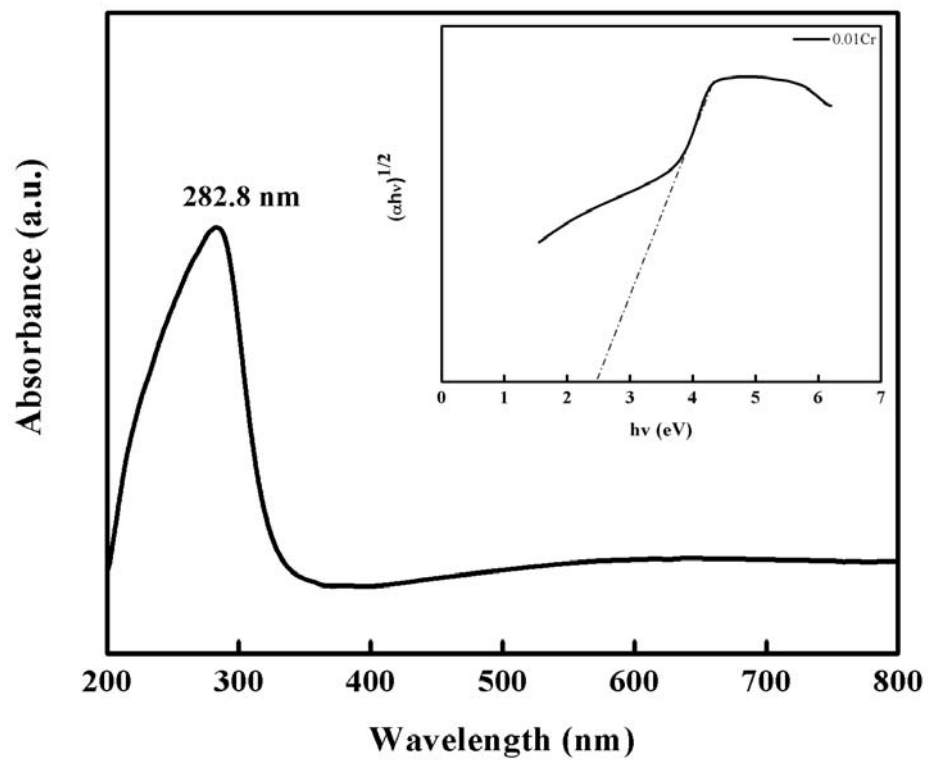


รูปที่ 3.10 กราฟ TG-DTA ของผง $\text{Ca}_3\text{Co}_{4-x}\text{Cr}_x\text{O}_9$ เมื่อ $0 \leq x \leq 0.2$

สเปกตรัมการดูดกลืนแสงในย่านยูวีและแสงที่ตามองเห็นของผง $\text{Ca}_3\text{Co}_{3.99}\text{Cr}_{0.01}\text{O}_9$ แสดงให้ดูดังรูปที่ 3.11 วัสดุผงดูดกลืนแสงในช่วงความยาวคลื่นอัลตราไวโอเล็ต ซึ่งตีความได้ว่าอิเล็กตรอนถูกกระตุ้นจากระดับพลังงานต่ำในแถบวาเลนซ์ขึ้นไปยังแถบตัวนำ พิกัดการดูดกลืนแสงสูงสุดอยู่ในช่วงความยาวคลื่น 282-283 nm (หรือ 4.4-4.3 eV) ค่าการดูดกลืนแสงสามารถเปลี่ยนให้เป็นช่องว่างแถบพลังงานแบบไม่ตรงโดยสมการ

$$\alpha h\nu = E_g (h\nu - E_g)^2 \quad (1)$$

โดย α คือสัมประสิทธิ์การดูดกลืนแสง, $h\nu$ คือพลังงานโฟตอน, E_g คือค่าคงที่ และ E_g คือช่องว่างแถบพลังงาน รูปเล็กในรูปที่ 3.11 แสดงตัวอย่างการหา E_g ของผง $\text{Ca}_3\text{Co}_{3.99}\text{Cr}_{0.01}\text{O}_9$ ซึ่งคำนวณได้จากการหาจุดตัดแกน x ของความชันของกราฟ ค่า E_g ของผง $\text{Ca}_3\text{Co}_{4-x}\text{Cr}_x\text{O}_9$ ขึ้นกับปริมาณการได้ป Cr โดยอยู่ในช่วง 2.03-2.51 eV ซึ่งสอดคล้องกับการศึกษาโดยเทคนิค โฟโตมิชชัน สเปกโตรสโกปี ที่ได้แถบมีความแคบประมาณ <2 eV



រូប 3.11 UV-Visible absorption spectra of calcined $\text{Ca}_3\text{Co}_{3.99}\text{Cr}_{0.01}\text{O}_9$ powder. The insert picture is an example calculated E_g of $\text{Ca}_3\text{Co}_{3.99}\text{Cr}_{0.01}\text{O}_9$.

บทที่ 4

สรุปผลการทดลองและข้อเสนอแนะ

เราได้ใช้วิธีการสลายตัวทางความร้อนโดยใช้น้ำเป็นตัวกลางในการเตรียมวัสดุผงบริสุทธิ์ของ $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$, $\text{Ca}_3\text{Co}_{4-x}\text{Fe}_x\text{O}_9$ and $\text{Ca}_3\text{Co}_{4-x}\text{Cr}_x\text{O}_9$ ซึ่งได้ทำการตรวจสอบด้วยเทคนิค TG-DTA, XRD และ การวิเคราะห์ห้องค์ประกอบทางเคมี ลักษณะของผงโดยมากมีลักษณะเป็นแผ่น และเมื่อทำการอัดเม็ดขึ้นรูป เกรนที่ได้เป็นแผ่นมีการอัดเรียงตัวกันตามทิศทางการอัด ลักษณะของสารกึ่งตัวนำของเซรามิกส์ $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$ สามารถสังเกตเห็นได้จากการวัดสภาพต้านทานไฟฟ้า สมประสิทธิ์ซีเบคมีค่าประมาณ $170 - 220 \mu\text{V/K}$ และมีค่าสภาพนำความร้อนค่อนข้างคงที่ที่ $\sim 1.2 \text{ Wm}^{-1}\text{K}^{-1}$ เมื่อคำนวณค่า ZT ได้ค่า ZT สูงสุดที่อุณหภูมิ 880 K ซึ่งถือว่าเป็นค่า ZT ที่สูงที่สุดสำหรับวัสดุ $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$ ที่ไม่มีการโด๊ป ถ้าหากเราทำการโด๊ปตามงานวิจัยของ Linderoth [3] ด้วยวิธีการสังเคราะห์นี้ น่าจะให้ผลที่ดี และให้ค่าประสิทธิภาพของวัสดุเทอร์โมอิเล็กทริกส์ที่สูงขึ้นไปอีก

ข้อเสนอแนะสำหรับโครงการวิจัยในอนาคต คือควรศึกษาตำแหน่งของการโด๊ปโลหะทรานสิชัน เนื่องจากในโครงสร้างของ $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$ มีตำแหน่งในการแทนที่โลหะทรานสิชันได้มากกว่า 1 ตำแหน่ง และแต่ละตำแหน่งอาจส่งผลให้สมบัติทางเทอร์โมอิเล็กทริกที่ต่างกันได้ จึงควรศึกษาว่าตำแหน่งใดที่โลหะทรานสิชันเข้าไปแทนที่จริง เทคนิคที่ใช้ในการศึกษาได้แก่ X-ray Absorption Spectroscopy (XAS) ที่ศูนย์วิจัยแสงซินโครตรอน นอกจากนี้ยังควรทดลองเปลี่ยนปริมาณการโด๊ปที่ความเข้มข้นต่าง ๆ กัน เพื่อให้เห็นถึงค่าสมบัติทางเทอร์โมอิเล็กทริกที่อาจเปลี่ยนไป

เอกสารอ้างอิง

1. Noudem, J.G., et al., *Thermoelectric ceramics for generators*. Journal of the European Ceramic Society, 2008. **28**(1): p. 41-48.
2. Weidenkaff, A., et al., *Development of thermoelectric oxides for renewable energy conversion technologies*. Renewable Energy, 2008. **33**(2): p. 342-347.
3. Tritt, T.M. and M.A. Subramanian, *Thermoelectric materials, phenomena, and applications: A bird's eye view*. MRS Bulletin, 2006. **31**(3): p. 188-194.
4. Bell, L.E., *Cooling, heating, generating power, and recovering waste heat with thermoelectric systems*. Science, 2008. **321**(5895): p. 1457-1461.
5. Nolas, G.S., J. Poon, and M. Kanatzidis, *Recent developments in bulk thermoelectric materials*. Mrs Bulletin, 2006. **31**(3): p. 199-205.
6. Ohta, H., *Thermoelectrics based on strontium titanate*. Materials Today, 2007. **10**(10): p. 44-49.
7. Snyder, G.J. and E.S. Toberer, *Complex thermoelectric materials*. Nature Materials, 2008. **7**(2): p. 105-114.
8. Rowe, D.M., ed. *Thermoelectrics Handbook: Macro to Nano*. 2006, CRC Press: Boca Raton.
9. Boukai, A.I., et al., *Silicon nanowires as efficient thermoelectric materials*. Nature, 2008. **451**(7175): p. 168-171.
10. Koumoto, K., I. Terasaki, and R. Funahashi, *Complex oxide materials for potential thermoelectric applications*. MRS Bulletin, 2006. **31**(3): p. 206-210.
11. Ito, M., et al., *Synthesis of $\text{Na}_x\text{Co}_2\text{O}_4$ thermoelectric oxides by the polymerized complex method*. Scripta Materialia, 2003. **48**(4): p. 403-408.
12. Mikami, M. and R. Funahashi, *The effect of element substitution on high-temperature thermoelectric properties of $\text{Ca}_3\text{Co}_2\text{O}_6$ compounds*. Journal of Solid State Chemistry, 2005. **178**(5): p. 1670-1674.
13. Zhang, Y.F., et al., *Synthesis and characterization of $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$ nanoparticles by citrate sol-gel method*. Materials Letters, 2006. **60**(20): p. 2443-2446.
14. Xu, G.Y., et al., *Thermoelectric properties of p-type Bi-Sb-Te compositionally graded thermoelectric materials with different barriers*. Journal of University of Science and Technology Beijing, 2002. **9**(5): p. 386-388.
15. Iwasaki, K., et al., *Influences of Bi and Cu substitutions on the power factor of $\text{Ca}_3\text{Co}_2\text{O}_6$* . Journal of Physics and Chemistry of Solids, 2005. **66**(2-4): p. 303-307.
16. Li, D., et al., *The effect of Mn substitution on thermoelectric properties of $\text{Ca}_3\text{Mn}_x\text{Co}_{4-x}\text{O}_9$ at low temperatures*. Solid State Communications, 2005. **134**(4): p. 235-238.
17. Liu, Y.H., et al., *Preparation of $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$ and improvement of its thermoelectric properties by spark plasma sintering*. Journal of the American Ceramic Society, 2005. **88**(5): p. 1337-1340.
18. Rowe, D.M., *CRC handbook of thermoelectrics* 1995, Boca Raton ; London: CRC Press. 701.

19. Funahashi, R. and I. Matsubara, *Thermoelectric properties of Pb- and Ca-doped (Bi₂Sr₂O₄)(x)CoO₂ whiskers*. Applied Physics Letters, 2001. **79**(3): p. 362-364.
20. Masset, A.C., et al., *Misfit-layered cobaltite with an anisotropic giant magnetoresistance: Ca₃Co₄O₉*. Physical Review B, 2000. **62**(1): p. 166-175.
21. Li, S., et al., *Synthesis and thermoelectric properties of the new oxide ceramics Ca_{3-x}Sr_xCo₄O_{9+delta} (x=0.0-1.0)*. Ceramics International, 2001. **27**(3): p. 321-324.
22. Li, S.W., et al., *Magnetic and thermoelectric properties of NaCo_{2-x}M_xO₄ (M = Mn, Ru)*. Materials Research Bulletin, 2000. **35**(14-15): p. 2371-2378.
23. Zhou, Y.Q., et al., *Thermoelectric properties of highly grain-aligned and densified Co-based oxide ceramics*. Journal of Applied Physics, 2003. **93**(5): p. 2653-2658.
24. Terasaki, I., Y. Sasago, and K. Uchinokura, *Large thermopower in a layered oxide NaCo₂O₄*. Physical Review B, 1997. **56**(20): p. R12685-R12687.
25. Ono, Y., et al., *Transport Properties of Ca-doped gamma-Na_xCoO₂*. Journal of the Ceramic Society of Japan, 2004. **112**(5): p. S626-S628.
26. Rahaman, M.N., *Ceramic processing* 2007, Boca Raton, Fla. ; London: CRC/Taylor & Francis. 473.
27. Xu, G.J., et al., *Thermoelectric properties of the Bi- and Na- substituted Ca₃Co₄O₉ system*. Applied Physics Letters, 2002. **80**(20): p. 3760-3762.
28. Xiang, P.H., et al., *Fabrication and thermoelectric properties of Ca₃Co₄O₉/Ag composites*. Journal of Alloys and Compounds, 2008. **454**(1-2): p. 364-369.
29. Prevel, M., et al., *Textured Ca₃Co₄O₉ thermoelectric oxides by thermoforging process*. Journal of Applied Physics, 2005. **98**(9): p. 093706.
30. Wright, J.D. and N.A.J.M. Sommerdijk, *Sol-gel materials : chemistry and applications*. Advanced chemistry texts ; 4.2001, Amsterdam: Gordon and Breach Science Publishers. x, 125.
31. Sopicka-Lizer, M., et al., *Preparation and characterization of calcium cobaltite for thermoelectric application*. Journal of the European Ceramic Society, 2005. **25**(12): p. 1997-2001.
32. Wang, Y., et al., *High temperature transport and thermoelectric properties of Ag-substituted Ca₃Co₄O_{9+delta} system*. Journal of Alloys and Compounds, 2008. **448**(1-2): p. 1-5.
33. Prevel, M., O. Perez, and J.G. Noudem, *Bulk textured Ca-2.5(RE)(0.5)Co₄O₉ (RE: Pr, Nd, Eu, Dy and Yb) thermoelectric oxides by sinter-forging*. Solid State Sciences, 2007. **9**(3-4): p. 231-235.
34. Prevel, M., et al., *Thermoelectric properties of sintered and textured Nd-substituted Ca₃Co₄O₉ ceramics*. Japanese Journal of Applied Physics Part 1-Regular Papers Brief Communications & Review Papers, 2007. **46**(10A): p. 6533-6538.
35. Fujishiro, Y., et al., *Synthesis and thermoelectric characterization of polycrystalline Ni_{1-x}CaxCo₂O₄ (x=0-0.05) spinel materials*. Journal of Materials Science-Materials in Electronics, 2004. **15**(12): p. 769-773.
36. Liu, H.Q., et al., *Effect of Gd-doping on thermoelectric properties of Ca₃Co₄O_{9+delta} ceramics*. Journal of Materials Science, 2008. **43**(21): p. 6933-6937.

37. Maignan, A., et al., *One dimensional compounds with large thermoelectric power: $\text{Ca}_3\text{Co}_2\text{O}_6$ and Ca_3CoMO_6 with $M = \text{Ir}^{4+}$ and Rh^{4+}* . Materials Science and Engineering B-Solid State Materials for Advanced Technology, 2003. **104**(3): p. 121-125.
38. Daengsakul, S., et al., *Magnetic and Cytotoxicity Properties of $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ (0 < x < 0.5) Nanoparticles Prepared by a Simple Thermal Hydro-Decomposition*. Nanoscale Research Letters, 2009. **4**(8): p. 839-845.
39. Daengsakul, S., et al., *A simple thermal decomposition synthesis, magnetic properties, and cytotoxicity of $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3$ nanoparticles*. Applied Physics a-Materials Science & Processing, 2009. **96**(3): p. 691-699.
40. Pinitsoontorn, S., et al., *Synthesis, mechanical and magnetic properties of transition metals-doped $\text{Ca}_3\text{Co}_{3.8}\text{M}_{0.2}\text{O}_9$* . Journal of Alloys and Compounds, 2010. **503**(2): p. 431-435.
41. Nong, N.V. and M. Ohtaki, *Power factors of late rare earth-doped $\text{Ca}_3\text{Co}_2\text{O}_6$ oxides*. Solid State Communications, 2006. **139**(5): p. 232-234.
42. Nan, J., et al., *Synthesis and thermoelectric properties of $(\text{Na}_x\text{Ca}_{1-x})\text{Co}_4\text{O}_9$ ceramics*. Journal of the European Ceramic Society, 2003. **23**(6): p. 859-863.
43. Mikami, M., N. Ando, and R. Funahashi, *The effect of Ag addition on electrical properties of the thermoelectric compound $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$* . Journal of Solid State Chemistry, 2005. **178**(7): p. 2186-2190.
44. Lin, Y.H., et al., *High-temperature electrical transport behaviors in textured $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$ -based polycrystalline ceramics*. Applied Physics Letters, 2009. **94**(7): p. 072107.
45. Nong, N.V., C.J. Liu, and M. Ohtaki, *High-temperature thermoelectric properties of late rare earth-doped $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9+\delta$* . Journal of Alloys and Compounds, 2011. **509**: p. 977-981.
46. Wang, Y., et al., *Enhanced high temperature thermoelectric characteristics of transition metals doped $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9+\delta$ by cold high-pressure fabrication*. Journal of Applied Physics, 2010. **107**: p. 033708.
47. Zhang, F.P., et al., *Texture and high temperature transport properties of $\text{Ag}_x\text{Ca}_{3-x}\text{Co}_4\text{O}_9$ (0 <= x <= 0.6) compounds*. journal of Alloys and Compounds, 2009. **477**(1-2): p. 543-546.
48. Masset, A.C., et al., *Misfit-layered cobaltite with an anisotropic giant magnetoresistance: $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$* . **Physical Review B**, 2000. **62**: p. 166-175.
49. Xu, L., F. Li, and Y. Wang, *High-temperature transport and thermoelectric properties of $\text{Ca}_3\text{Co}_{4-x}\text{Ti}_x\text{O}_9$* . **Journal of Alloys and Compounds**, 2010. **501**: p. 115–119.
50. Wang, Y., et al., *Enhanced high temperature thermoelectric characteristics of transition metals doped $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_{9+\delta}$ by cold high-pressure fabrication*. **Journal of Applied Physics** 2010. **107**: p. 033708.
51. Liou, Y.C., et al., *Synthesis of $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$ and CuAlO_2 Ceramics of the Thermoelectric Application Using A Reaction- Sintering Process*. **Journal of the Australian Ceramic Society**, 2008. **41**(1): p. 17-22.
52. Zhang, Y.F., et al., *Synthesis and characterization of $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$ nanoparticles by citrate sol-gel method*. **Materials Letters**, 2006. **60**: p. 2443–2446.

53. Xiaoling, Q., et al., *Thermoelectric Properties of $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$ Ceramics*. **Journal of Wuhan University of Technology-Materials Science Edition**, 2010. **25**(2): p. 287-290.
54. Barakat, N.A.M., et al., *Surface Plasmon Resonances, Optical Properties, and Electrical Conductivity Thermal Hysteresis of Silver Nanofibers Produced by the Electrospinning Technique*. **Langmuir**, 2008. **24**: p. 11982-11987.
55. Takeuchi, T., et al., *Electronic Structure and Large Thermoelectric Power in $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$* . **Journal of Electron Spectroscopy and Related Phenomena**, 2004. **137–140**: p. 595–599.
56. Tritt, T.M. and M. Subramanian, *Thermoelectric materials, phenomena, and applications: a bird's eye view*. **MRS Bulletin**, 2006. **31**: p. 188-198.

Output จากโครงการวิจัย

1. ผลงานตีพิมพ์ในวารสารวิชาการนานาชาติ (ระบุชื่อผู้แต่ง ชื่อเรื่อง ชื่อวารสาร ปี เล่มที่ เลขที่ และหน้า) หรือผลงานตามที่คาดไว้ในสัญญาโครงการ ประกอบไปด้วย

Natkrita Prasetsopha, Supree Pinitsoontorn*, Vittaya Amornkitbamrung, "Synthesis and Thermoelectric Properties of $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$ Prepared by a Simple Thermal Hydro-Decomposition Method", Electron. Mater. Lett. (In Press)

S. Pinitsoontorn*, N. Lerssongkram, N. Keawprak, V. Amornkitbamrung, "Thermoelectric properties of transition metals doped $\text{Ca}_3\text{Co}_{3.8}\text{M}_{0.2}\text{O}_{9+\delta}$ ", J. Mater. Sci. - Mater. Electron., Vol. 23, pp 1050-1056, (2012).

2. ผลงานตีพิมพ์ในวารสารวิชาการในประเทศ ได้แก่

สุปรีย์ พินิจสุนทร, "ผลของการเจือธาตุต่อสมบัติเทอร์โมอิเล็กทริกส์ของแคลเซียมโคบอลต์ไทต์", ว. วิทย. มข. 39(2), 219-231, (2554).

ภาคผนวก

Reprint ของผลงานตีพิมพ์ทั้ง 3 ฉบับ

Natkrita Prasetsopha, Supree Pinitsoontorn*, Vittaya Amornkitbamrung, "Synthesis and Thermoelectric Properties of $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$ Prepared by a Simple Thermal Hydro-Decomposition Method", Electron. Mater. Lett. (In Press)

S. Pinitsoontorn*, N. Lerssongkram, N. Keawprak, V. Amornkitbamrung, "Thermoelectric properties of transition metals doped $\text{Ca}_3\text{Co}_{3.8}\text{M}_{0.2}\text{O}_{9+\delta}$ ", J. Mater. Sci. - Mater. Electron., Vol. 23, pp 1050-1056, (2012).

สุปรีย์ พินิจสุนทร, "ผลของการเจือธาตุต่อสมบัติเทอร์โมอิเล็กทริกส์ของแคลเซียมโคบอลต์ไทต์", ว. วิทย. มข. 39(2), 219-231, (2554).

Synthesis and Thermoelectric Properties of $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$ Prepared by a Simple Thermal Hydro-Decomposition Method

Natkrita Prasoetsopha¹, Supree Pinitsoontorn^{2,*}, and Vittaya Amornkitbamrung²

¹Materials Science and Nanotechnology Program, Faculty of Science, Khon Kaen University, Khon Kaen 40002, Thailand

²Department of Physics, Faculty of Science, Khon Kaen University, Khon Kaen 40002, Thailand

(received date: 21 December 2011 / accepted date: 6 January 2012)

Thermoelectric $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$ powders were synthesized by a simple thermal hydro-decomposition method, which is novel, simple and cost effective for preparing such materials. The stoichiometric ratio of the acetate salts was mixed in de-ionized water and heated at 1073 K to obtain a single phase of $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$, which was confirmed by TG-DTA, XRD and chemical analysis. The electron micrograph showed plate-like particles with a diameter of $\sim 1 \mu\text{m}$. The hot-pressed powders show the electrical resistivity of $11.6 \text{ m}\Omega\text{cm}$, the Seebeck coefficient of $200 \mu\text{V/K}$, and the thermal conductivity of $1.2 \text{ Wm}^{-1}\text{K}^{-1}$ at 880 K, which corresponds to a dimensionless figure-of-merit ZT of 0.23.

Keywords: $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$, thermoelectric oxide, synthesis, figure-of-merit

1. INTRODUCTION

In recent years, thermoelectric oxides have attracted much attention from a number of research groups due to the potential for thermoelectric power generation at high temperature. Among various thermoelectric oxides, the misfit layered calcium cobaltite ($\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$) is a strong candidate due to its high dimensionless figure-of-merit, close to unity in a single crystal form.^[1] The dimensionless figure-of-merit is defined as $ZT = S^2T/\rho\kappa$, where S , ρ , κ , T are the Seebeck coefficient, the electrical resistivity, the thermal conductivity and absolute temperature, respectively.

Although the single crystal $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$ shows excellent thermoelectric properties, it cannot be fabricated in a large quantity for any real application. The polycrystalline phase of $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$ can be produced in a large amount but such polycrystals show a relatively low figure-of-merit.^[2] However, Linderoth *et al.*^[3] have recently synthesized the heavily doped polycrystalline $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$ and reported the recorded dimensionless figure-of-merit of 0.65, approaching the value of single crystal. Moreover, they reported performance stability at 1200 K in normal atmosphere up to 280 h.^[3] This opens up the potential for using the polycrystalline $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$ for practical applications.

A conventional method to prepare $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$ powder is a

solid state reaction starting from a mixture of calcium carbonate and cobalt oxide.^[2-5] The starting materials need to go through several hours of mixing with intermediate grinding, followed by a heating process at high temperature for more than 20 h.^[2-5] Several tens of hours of mixing and high temperature result in a high cost for the process. Alternatively, sol-gel routes have been employed to synthesize the compound.^[6-8] In this process, the starting metallic salts were dissolved thoroughly in an acid. With continual stirring, an appropriate polymer was added into the solution and then heated up to obtain a gel. The gel was further heated to obtain a powder precursor which was subsequently calcined at high temperature for a few hours to obtain powder. Although the calcined time of the sol-gel method is greatly reduced, the process is relatively more complex; and several parameters need to be controlled precisely and chronologically. On the other hand, the simple chemical solution method has been derived for depositing $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$ films onto Si substrates.^[9] However, this method cannot be expanded for fabricating bulk samples.

In this letter, we report a simple and cost effective method to synthesize $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$ powders by thermal hydro-decomposition, which was successfully employed for synthesizing another oxide material.^[10] We have shown a great reduction in time, cost and complexity; plus, the prices of the starting materials are comparable to the starting materials for the other mentioned methods. To the best of our knowledge, there have been no reports on this synthesis method for the

*Corresponding author: psupree@kku.ac.th
©KIM and Springer

$\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$ powders. The synthesized compound exhibits a single phase of $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$ and possesses a relatively large ZT of 0.23 at 880 K.

2. EXPERIMENTAL

The $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$ samples were prepared by a simple thermal hydro-decomposition method starting with the acetate salts of calcium and cobalt. The acetate salts in stoichiometric ratio were dissolved in de-ionized (DI) water with a ratio of 5:1 (volume/weight) of the DI water to the total acetate salts. The mixed solution was stirred for 10 min at room temperature. After being completely dissolved, the solution was heated up to high temperature with a heating rate of 5 K/min and held at that temperature for 4 h in a furnace under normal atmosphere. To understand the decomposition process, thermogravimetry (TG) and differential thermal analysis (DTA) of the dried solution was carried out from room temperature to 1273 K. To study the effect of synthesis temperature, the solutions were calcined at different temperature ranging from 873–1173 K. The phase and the crystal structure of the synthesized powders was characterized by X-ray diffraction (XRD) using an X-ray diffractometer with $\text{Cu K}\alpha$ radiation (Phillips, PW3020). The morphology of the samples was analyzed by a scanning electron microscope (SEM: LEO, 1450VP) and a transmission electron microscope (TEM: Technai G2-T20). The chemical composition was determined using an energy dispersive X-ray (EDX) technique and confirmed with a proton induced x-ray emission (PIXE) using a 2.0 MeV proton beam. For thermoelectric measurement, the $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$ powder was ground and hot-pressed at 1163 K for 2 h using a pressure of ~ 90 MPa to form pellets with the density $>90\%$ of the theoretical density. The resistivity and the Seebeck coefficient were measured by ZEM-2 (Ulvac-Riko) in a temperature range of 300–900 K. Thermal conductivity was determined from the thermal diffusivity and the specific heat capacity measured by a laser flash technique. The density of the sample was measured using the Archimedes method.

3. RESULTS AND DISCUSSION

Fig. 1 shows the results of TG/DTA analysis of the dried mixture. A small weight loss between 323–473 K is assigned to the thermal dehydration of Ca and Co acetate hydrates.^[10] The first significant weight loss of 25% corresponding to the largest exothermic peak at 627 K, and the second weight loss of 12% corresponding to the second largest exothermic peak at 637 K, are attributed to the decomposition of organic compounds to form CaCO_3 and Co_3O_4 , respectively.^[8] Another weight loss of 9% with respect to an endothermic peak at 944 K is associated with the reaction of CaCO_3 and Co_3O_4 to form the $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$ phase.^[11] The plateau in the TG curve

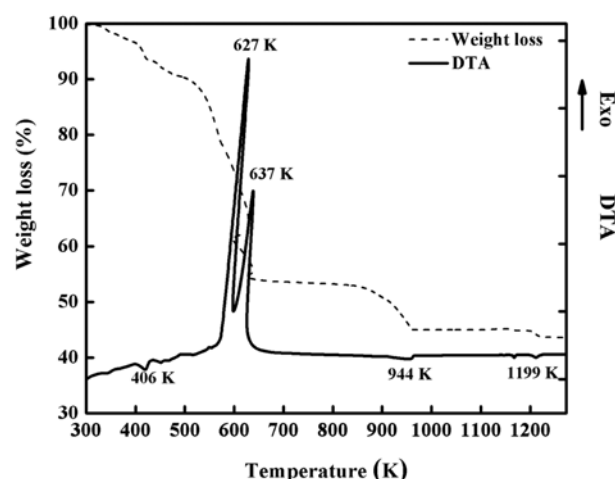


Fig. 1. TG-DTA curves of the dried mixture of raw materials.

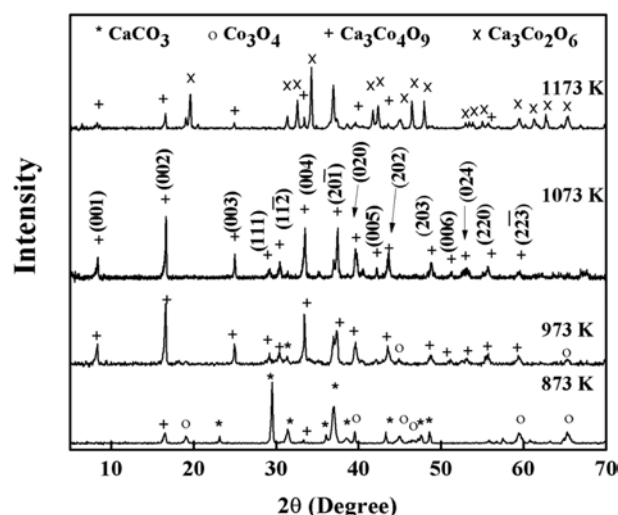


Fig. 2. Powder XRD patterns of $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$ powders at different calcined temperatures.

clearly observed at the temperature over 973 K also confirms the formation of the $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$ single phase, which is in good agreement with the XRD pattern in Fig. 2. Above 1199 K, another small weight loss is observed which is probably due to a transformation of the $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$ to the $\text{Ca}_3\text{Co}_2\text{O}_6$ phase.^[12]

The XRD patterns of the powders calcined at temperatures between 873 to 1173 K for 4 h are shown in Fig. 2. It can be clearly seen that most phases after calcining at 873 K are CaCO_3 and Co_3O_4 . Increasing the calcined temperature to 973 K, the $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$ phase starts to form but the second phases of CaCO_3 and Co_3O_4 still remain. At 1073 K, the reaction of CaCO_3 and Co_3O_4 has been completed, and only the single phase $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$ is found at this calcined temperature, for which the XRD pattern is matched with the standard JCPDS card (21-139), and the peaks can be identified according to Masset *et al.*^[13] In addition, the composition of the samples measured by the EDX as well as the PIXE tech-

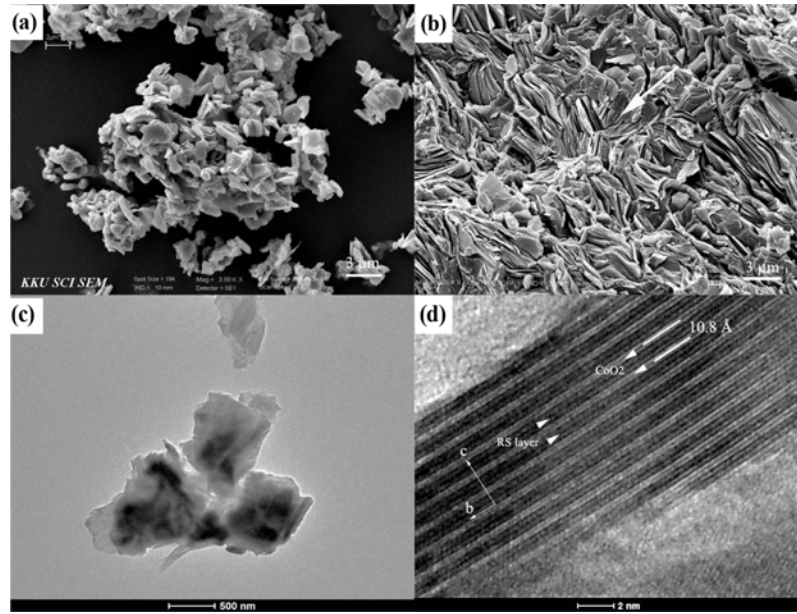


Fig. 3. SEM micrographs of (a) the calcined $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$ powder, and (b) the fracture surface of the hot-pressed $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$ ceramic, (c) TEM micrograph of the calcined $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$ powder, and (d) the high resolution TEM image in [100] direction showing alternative layers of the CaO-CoO-CaO rocksalt (RS) layers and the CoO_2 layers.

niques show the atomic ratio of Ca:Co as 3:4, with a slight variation of the oxygen content, confirming the formation of the $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$ crystals. When the calcined temperature reaches 1173 K, despite the $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$ majority phase, a trace of the transformation to the $\text{Ca}_3\text{Co}_2\text{O}_6$ phase can be observed.^[12]

The morphology of the $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$ powder is shown in the SEM image in Fig. 3(a). The powders have a plate-like shape with a diameter of an order of $\sim 1.0 \mu\text{m}$, and are highly agglomerated. The TEM image in Fig. 3(c) also shows the agglomeration and the observed particles are a stack of several plate-like crystals. The previous reports on $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$ powder synthesis by the sol-gel method did not observe plate-like particles, but obtained unspecific shape particles.^[8,14] Neither did the conventional solid state reaction produce such shapes.^[15] The plate-like particles along the ab plane are well known to enhance the anisotropic thermoelectric properties. Thus, the large thermoelectric figure-of-merit obtained in the present work may be attributed to the anisotropic particles. The high resolution TEM image in Fig. 3(d) shows the lattice fringes in the [100] direction. The arrows indicate the alternative stacking of the CaO-CoO-CaO rocksalt (RS) layers and the CoO_2 layers. The lattice constant along the c-axis was measured to be $10.8 \text{ \AA}$, which is in good agreement with the literature.^[13] The SEM image of the hot-pressed sample is shown in Fig. 3(b). Although the powders are loosely packed in a random orientation, the bulk sample is very dense and shows some grain alignments in the pressed direction (arrow).

The thermoelectric properties of the hot-pressed $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$

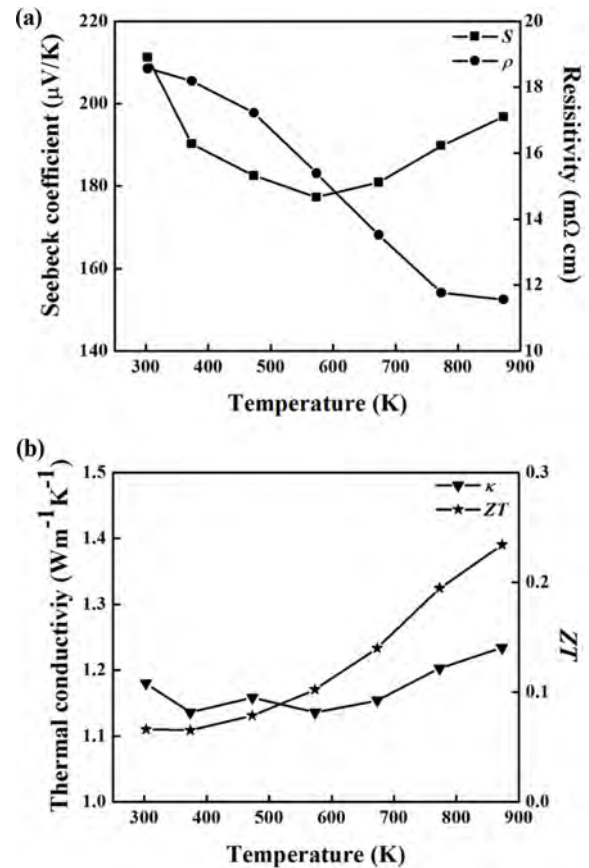


Fig. 4. Temperature dependence of thermoelectric properties of $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$ ceramics: (a) Seebeck coefficient and resistivity and (b) thermal conductivity and dimensionless figure-of-merit.

ceramics are illustrated in Fig. 4. The electrical resistivity shows a reduction with increasing temperature which suggests a semiconductor-like behaviour. Similar to a previous report,^[16] the electrical conduction mechanism is likely to be due to polaron hopping, and by plotting between $\ln(\sigma T)$ and $1/T$, the activation energy was calculated to be 0.103 eV above 570 K. The Seebeck coefficient at room temperature was found to be $\sim 217 \mu\text{V/K}$. As the temperature increases, the Seebeck coefficient shows a drop with a minimum of $\sim 180 \mu\text{V/K}$ at 570 K but rises again with a value of nearly $200 \mu\text{V/K}$ at 880 K. The thermal conductivity does not change significantly throughout the measurement temperature range. The measured values are constant at $\sim 1.2 \text{ W m}^{-1} \text{ K}^{-1}$ which is relatively low in comparison to the previous report on such materials.^[4,5,17] The temperature invariance may be attributed to defects in the samples, such as vacancies, pores, or grain boundaries. When combining the thermoelectric properties, the ZT is plotted in Fig. 4(b). The highest ZT was found to be 0.23 at 880 K, which is so far the highest ZT for the non-doped $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$ at the same temperature in comparison to other reports.^[4,5,17]

4. CONCLUSIONS

We have exploited the thermal hydro-decomposition method to prepare the single phase of $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$ powders which were verified by TG-DTA, XRD and chemical analysis techniques. The powder shapes are mostly plate-like, and when forming a pellet, the plate-like grains were aligned along the compaction direction. The semiconductor-like behaviour of the $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$ ceramics was observed from the electrical resistivity measurement with Seebeck coefficients between 170–220 $\mu\text{V/K}$. With a relatively constant thermal conductivity of $\sim 1.2 \text{ W m}^{-1} \text{ K}^{-1}$, the ZT was calculated to have a maximum of 0.23 at the temperature of 880 K, which is the highest ZT for the non-doped $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$ at the same temperature. With the doping effect explained by Linderth,^[3] our method is thus a promising method for the synthesis of doped- $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$ powders for higher thermoelectric performance.

ACKNOWLEDGMENTS

The authors would like to acknowledge the Thailand Research Fund in cooperation with the Commission on Higher Education (Grant No. MRG5380060), and the Thai-

land Toray Science Foundation (Science and Technology Research Grant). This work was also supported by the Higher Education Research Promotion and National Research University Project of Thailand, Office of the Higher Education Commission, through the Advanced Functional Materials Cluster of Khon Kaen University.

REFERENCES

1. M. Shikano and R. Funahashi, *Appl. Phys. Lett.* **82**, 1851 (2003).
2. N. V. Nong, C.-J. Liu, and M. Ohtaki, *J. Alloys Compd.* **491**, 53 (2010).
3. S. Linderth, N. V. Nong, N. Pryds, and M. Ohtaki, *Adv. Mater.* **23**, 2484 (2011).
4. N. V. Nong, C. J. Liu, and M. Ohtaki, *J. Alloys Compd.* **509**, 977 (2011).
5. Y. Wang, Y. Sui, X. Wang, W. Sui, and X. Liu, *J. Appl. Phys.* **107**, 033708 (2010).
6. S. Katsuyama, Y. Takiguchi, and M. Ito, *J. Mater. Sci.* **43**, 3553 (2008).
7. H. Q. Liu, Y. Song, S. N. Zhang, X. B. Zhao, and F. R. Wang, *J. Phys. Chem. Solids*. **70**, 600 (2009).
8. Y. F. Zhang, J. X. Zhang, Q. M. Lu, and Q. Y. Zhang, *Mater. Lett.* **60**, 2443 (2006).
9. L. Zhang, G. H. Liu, Y. B. Li, J. R. Xu, X. B. Zhu, and Y. P. Sun, *Mater. Lett.* **62**, 1322 (2008).
10. S. Daengsakul, C. Mongkolkachit, C. Thomas, S. Siri, I. Thomas, V. Amornkitbamrung, and S. Maensiri, *Appl. Phys. A*. **96**, 691 (2009).
11. S. Pinitsoontorn, N. Lerssongkram, A. Harnwungmong, K. Kurosaki, and S. Yamanaka, *J. Alloys Compd.* **503**, 431 (2010).
12. N. V. Nong and M. Ohtaki, *Solid State Commun.* **139**, 232 (2006).
13. A. C. Masset, C. Michel, A. Maignan, M. Hervieu, O. Toulemonde, F. Studer, and B. Raveau, *Phys. Rev. B*. **62**, 166 (2000).
14. J. Nan, J. Wu, Y. Deng, and C. W. Nan, *J. Eur. Ceram. Soc.* **23**, 859 (2003).
15. M. Mikami, N. Ando, and R. Funahashi, *J. Solid State Chem.* **178**, 2186 (2005).
16. Y. H. Lin, J. Lan, Z. J. Shen, Y. H. Liu, C. W. Nan, and J. F. Li, *Appl. Phys. Lett.* **94**, 072107 (2009).
17. F. P. Zhang, Q. M. Lu, J. X. Zhang, and X. Zhang, *J. Alloys Compd.* **477**, 543 (2009).

Thermoelectric properties of transition metals-doped $\text{Ca}_3\text{Co}_{3.8}\text{M}_{0.2}\text{O}_{9+\delta}$ (M = Co, Cr, Fe, Ni, Cu and Zn)

S. Pinitsoontorn · N. Lerssongkram ·
N. Keawprak · V. Amornkitbamrung

Received: 8 July 2011 / Accepted: 10 October 2011 / Published online: 20 October 2011
© Springer Science+Business Media, LLC 2011

Abstract The thermoelectric properties of the $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_{9+\delta}$ and the transition metals-doped $\text{Ca}_3\text{Co}_{3.8}\text{M}_{0.2}\text{O}_{9+\delta}$ (where M = Cr, Fe, Ni, Cu and Zn) ceramics were reported. $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_{9+\delta}$ single phase was checked by using X-ray diffraction analysis performed for the $\text{Ca}_3\text{Co}_{3.8}\text{M}_{0.2}\text{O}_{9+\delta}$ samples. The scanning electron micrographs showed some degrees of grains alignment in the compacted direction. The resistivity of the samples measured from 100 up to 700 °C varies in magnitude for different transition metals substitution. The variation of resistivity was explained by a change of carrier concentration induced by the doped ions. The thermopower increased with increasing temperature but showed no obvious change for any transition metals doping. The thermal conductivities changed for the doped samples but were relatively independent of temperature. The ZT was calculated to be the highest for the Fe substitution for the whole measurement temperature with the maximum value of 0.12 at 700 °C.

1 Introduction

Thermoelectric modules have a potential for generating power from any source of waste heat. A module consists of a number of interconnecting n-type and p-type thermoelectric materials to produce output power. A good

thermoelectric material must be a good electrical conductor, a good thermal insulator and must have a high thermopower, since the energy conversion efficiency of any particular material is defined by its dimensionless figure-of-merit, $ZT = S^2T/\rho\kappa$, where S is the Seebeck coefficient, ρ the electrical resistivity and κ the thermal conductivity. For any real practical use in power generator, the ZT should be higher than 1 [1].

Thermoelectric materials are conventionally made of metallic compounds such as Bi_2Te_3 or PbTe [1], due to their good efficiency at room temperature. However, such compounds are not reliable and chemically instable at high temperature. In general, oxides materials are chemically stable at high temperature and, thus, can be used at the temperature of several hundred °C [2]. $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_{9+\delta}$ is one of the potential candidates for thermoelectric applications due to its interesting ZT close to 1 in a form of single crystals [3] or thin films [4]. Such performances are believed to be a result of $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_{9+\delta}$ crystallographic structure, consisting of two misfit layers: the CaO-CoO-CaO rocksalt-type layer and the CdI_2 -type CoO_2 layer [5]. $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_{9+\delta}$ polycrystals, on the other hand, still exhibits lower performances, with $ZT < 0.3$ [6–10]. This has to be improved before it can be implemented for any real applications.

One way to improve the thermoelectric properties of the polycrystalline $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_{9+\delta}$ is to partially substitute some elements into $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_{9+\delta}$ in order to reduce the electrical resistivity and the thermal conductivity, and to improve the thermopower simultaneously. The substitution can take place either at the Ca-site or at the Co-site. There have been a number of reports on partially substituted elements at Ca-site, for instance, Na [11–14], Y [8], Ag [15–18], Bi [12, 19], Ba [18], Nd [14], Gd [20], Yb [21], and other rare

S. Pinitsoontorn (✉) · N. Lerssongkram · V. Amornkitbamrung
Department of Physics, Faculty of Science, Khon Kaen
University, Khon Kaen 40002, Thailand
e-mail: psupree@kku.ac.th

N. Keawprak
Thailand Institute of Scientific and Technological Research,
35 Mu 3 Tambon Khlong Ha, Amphoe Khlong Luang,
Pathum Thani 12120, Thailand

earth elements [22–24]. The effect of partial substitution at the Ca-site is mainly to change the charge carrier concentration which results in a change in resistivity. However, elemental doping at the Co-site may have more influential effect on thermoelectric properties since the charge carrier transport of $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_{9+\delta}$ is restricted mostly to the CdI_2 -type CoO_2 layer [25], and also the Fermi level lies at the top of the valence band of the CoO_2 [26]. There have been a few experimental studies on partial substitution at the Co-site [6, 9, 24, 27–32], but very few studies reported a complete set of thermoelectric properties (resistivity, thermopower, and thermal conductivity) and the figure-of-merit at high temperature [9, 24, 30]. Thus, in this paper, following our previous work on synthesis, mechanical and magnetic properties [33], we focused on the thermoelectric properties of $\text{Ca}_3\text{Co}_{4-x}\text{M}_x\text{O}_{9+\delta}$ (where M is Cr, Fe, Ni, Zn, and Cu). The concentration of the doped transition metals was maintained at $x = 0.2$ to study the effect of different elemental substitution on the thermoelectric properties. The effects of the partial substituted transition metals on the resistivity, thermopower and thermal conductivity were discussed.

2 Experimental details

Nitrate salts of calcium, cobalt, chromium, iron, nickel, and zinc, and the CuO powders were used as a starting materials in the sol–gel synthesis of the $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_{9+\delta}$ (CCO349) and $\text{Ca}_3\text{Co}_{3.8}\text{M}_{0.2}\text{O}_{9+\delta}$ (CCO–M) powders, where M = Cr, Fe, Ni, Cu, Zn. The starting batch were mixed in the stoichiometric ratio and dissolved in the citric acid solution. Polyvinyl alcohol (PVA) was added as a dispersant agent. The solution were then heated at 80–100 °C and subsequently calcined at 800 °C for 4 h in air to obtain powders. The powders were ground, uniaxially compacted at 400 MPa to form pellets and then sintered at 890 °C for 4 h in air. The sample densities were about 70–80% of the theoretical density. The pore volume fraction of the undoped sample was 31.2% while those of the samples doped with Cr, Fe, Ni, Cu, Zn were 26.5, 24.6, 25.9, 19.7 and 26.5%, respectively.

The bulk samples were investigated using the X-ray diffraction (XRD) analysis to verify the phase identification by using the XRD diffractometer with $\text{Cu-K}\alpha$ radiation. Morphology of the samples was characterized using a scanning electron microscope (SEM). The powder samples were investigated under an ultraviolet–visible (UV–Vis) spectroscopy to obtain the absorption spectrum. For thermoelectric properties, the Seebeck coefficient and the electrical resistivity were simultaneously measured perpendicular to the pressed direction by using ZEM-2, Ulvac-Riko from 100 to 700 °C. The seebeck coefficient was

calculated from the measured voltage difference in the temperature gradient while the electrical resistivity was measured by a DC 4 terminal method using Ni electrodes. The thermal conductivity was calculated from the specific heat capacity and the diffusivity measured parallel to the pressed direction using a laser flash method (TC-7000, Ulvac-Riko) from 100 to 700 °C.

3 Results and discussions

The XRD patterns of the CCO349 and all CCO–M samples can be matched with the standard JCPDS card (21-139) of $\text{Ca}_9\text{Co}_{12}\text{O}_{28}$, without any visible peak of a secondary phase, indicating that the single phase of the transition metals-doped CCO–M was formed. The intensities of the (00 l) peaks for the bulk samples are much stronger compared with the other (hkl) peaks, indicating some grain alignments along the (00 l) plane of the CCO349 and CCO–M pellets.

The cross-section SEM images of the sintered CCO349 and CCO–M samples are shown in Fig. 1. The grain size for all cases can be estimated to be in the range of 1–5 μm . It can be seen from Fig. 1 that sheet-like or plate-like grains are observed in every sample. This suggested some grain alignments along the (00 l) plane, as reported for the case of the textured CCO349 [34, 35]. The observation is in agreement with the XRD result for the high intensity of the (00 l) planes. However, as compared to the SEM images of the recently published paper [36], our samples show a much lower degree of texture. The stronger texture in the present samples can be induced by utilizing other sintering conditions, such as hot-pressing [9, 36], spark plasma sintering [37] or thermoforging [34], for an improvement of the thermoelectric properties of CCO349.

The electrical resistivity of the samples is shown in Fig. 2. The resistivity of every sample does not vary significantly throughout the measurement temperature range. The lowest electrical resistivity belongs to the CCO–Cu with $\rho \sim 10 \text{ m}\Omega \text{ cm}$ throughout the measured temperature. From 200 to 400 °C, every sample show a semiconductor type characteristic (a decrease in resistivity with temperature), for which the charge transport process is the hopping of a hole from Co^{4+} to Co^{3+} in these compounds [37]. On the other hand, over 400 °C all samples, except CCO–Cr, exhibit a slight increase in resistivity with temperature, suggesting metal type behaviour; the charge carriers are transported in the valence or conduction band. It is well known that CCO349 is highly anisotropic with a metallic-like behavior in the a–b plane and a semiconducting behavior along the c-axis [5]. Therefore, the observed resistivity curves in Fig. 2 may be contributed from the mixture of these two types of behavior in different

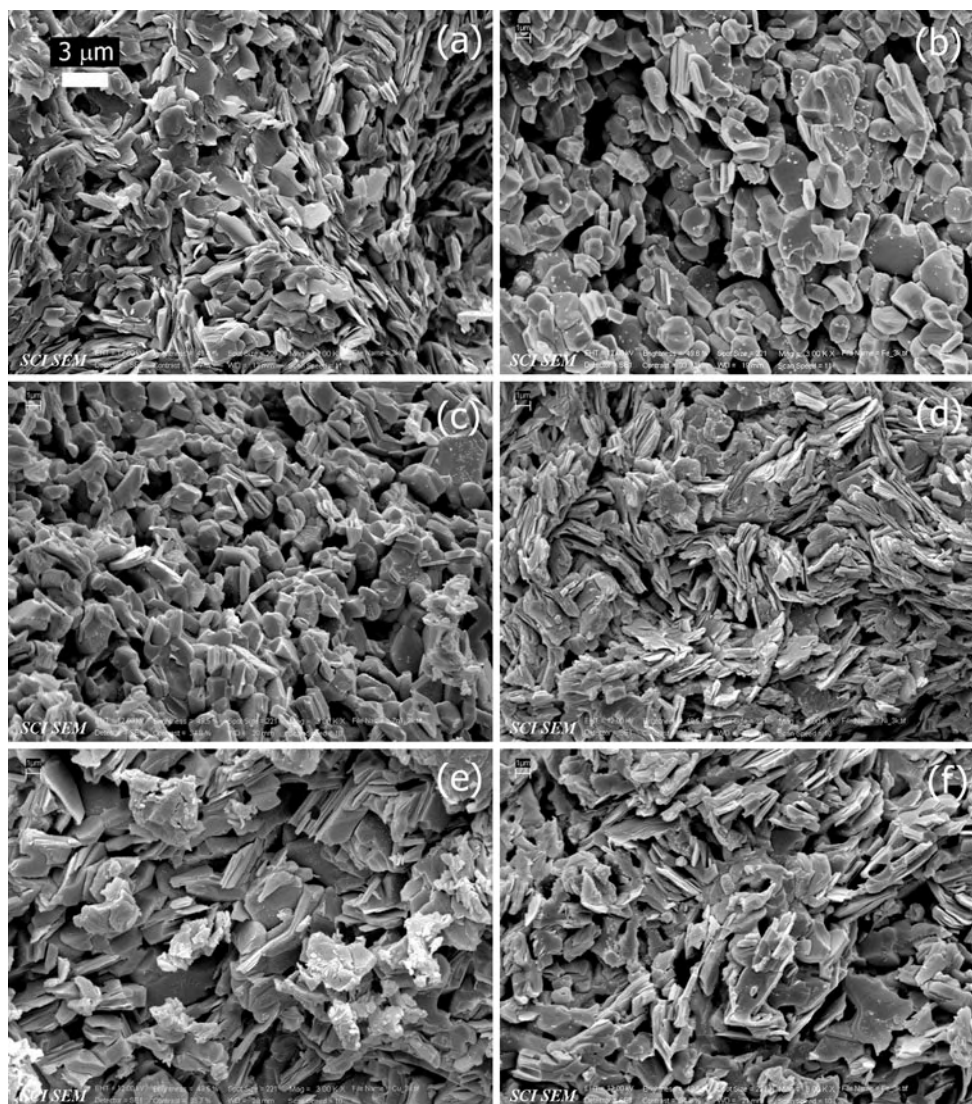


Fig. 1 SEM micrographs of the sintered samples of **a** CCO349, **b** CCO–Cr, **c** CCO–Fe, **d** CCO–Ni, **e** CCO–Cu, **f** CCO–Zn

proportion. The general equation for electrical conductivity (σ) of two carrier types is

$$\sigma = e(\mu_p p + \mu_n n) \quad (1)$$

where e is the charge of an electron, p the hole concentration, μ_p the mobility of hole, n the electron concentration, and μ_n the mobility of electron. It was found from the Hall measurement that the hole carrier concentration in the polycrystalline doped CCO349 system is in the range of $2\text{--}4 \times 10^{20} \text{ cm}^{-3}$ [9, 24, 29], and the mobility of hole is $\sim 1.0 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ [24]. Putting in these values into Eq. 1, the electrical conductivity from the hole conduction is approximately 30–60 S/cm, which is in the same order of magnitude with the present measurement. Thus, it can be concluded that the majority carrier is hole and the Eq. 1 can be simplified to a single charge carrier as

$$\sigma = e\mu_p p \quad (2)$$

Compared to the previous results on the single crystal CCO349, the measured resistivity in the present work is about an order of magnitude larger than the single crystal CCO349 [3]. An increase in the resistivity is partly due to a relatively large amount of porosities as seen in the SEM images. However, if we use a simplified Landauer model for the electrical conductivity analysis by assuming zero conductivity of pores, the conductivity of the solid phase can be calculated according to the equation [38]

$$\sigma_m = \sigma_s \left(\frac{3V_f - 1}{2} \right) \quad (3)$$

where σ_m , σ_s and V_f are the measured conductivity, the conductivity of the solid phase, and the volume fraction of the solid phase, respectively. From this model, the

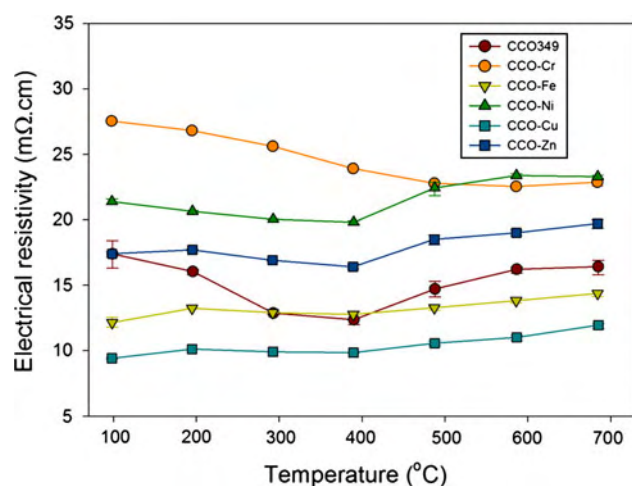


Fig. 2 Temperature dependence of resistivity for CCO349 and CCO-M

resistivity of the CCO phase alone would be roughly halved, which still does not account for an order of magnitude difference with the single crystal. The effect of grain boundaries need to be included since they can scatter charge carrier effectively causing higher resistivity. In addition, Prevel et al. [34] showed that the highly textured polycrystal exhibits much lower resistance (approaching the value for single crystal) than the randomly oriented CCO349. The present samples do not show high degree of texture and that will contribute to a larger electrical resistance.

Substitution of the transition metals for Co does change the magnitude of the resistivity for a maximum of three-fold. Partially replacing Co with Fe or Cu reduces the resistivity whereas Cr, Ni and Zn doping results in a higher resistivity. The possible explanations for the observation are as follows. As mentioned prior that the major charge carrier of CCO349 was hole, and assuming the mobility of the carrier does not change significantly by doping, the conductivity is directly proportional to the carrier concentration. Previous studies have shown that the ionic state of the Co ions in the CCO349 structure can be +2, +3 and +4, with the average valence between +3 and +4 [5, 27, 29]. The usual valence states of Fe and Cu ions are $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$ and Cu^{2+} , respectively [10, 39], which have the lower charge than the average of Co ions. Therefore, partially replacing Co ions with Fe or Cu ions increases the hole concentration, and results in a reduction of the resistivity. The lower resistivity of Cu-doping compared to Fe-doping was accounted for the higher concentration of hole doping. On the other hand, doping Cr at the Co site, increases the resistivity. Consider the common valence state of Cr ion, it can be +2, +3, and +4 [39]. If it is Cr^{2+} or Cr^{3+} substituted for Co ions, it should result in a decrease in the

resistivity in the similar manner as in the case for Fe or Cu substitution. The opposite effect was observed, hence, we are inclined to believe that Cr^{4+} should be dominant, which would result in a reduction in hole concentration, and higher resistivity. The effect for Zn or Ni substitution on the change in resistivity is more complicated to be explained. In the case of Zn, the only allowed valence state is Zn^{2+} [39, 40]. Then, Zn doping should enhance the hole concentration of the system and result in the lower resistivity. The contrary was observed and can be explained if we look at the location of the Co-site for the Zn substitution. It is well known that there are two Co-sites in the CCO349 structure: the CdI_2 -type layer $[\text{CoO}_2]$, and the rocksalt-like structure $[\text{Ca}_2\text{CoO}_3]$ [5]. The Co cation in the CoO_2 layers are the mixture of Co^{3+} and Co^{4+} and their ionic radii in six-coordination are 0.545 and 0.53 Å, respectively, whereas the Co cation in the rocksalt structure is Co^{2+} with the ionic radius in six-coordination of 0.745 Å [24]. The six-coordinated ionic radius of Zn^{2+} is 0.74 Å [39] closer to Co^{2+} than $\text{Co}^{3+}/\text{Co}^{4+}$. It is, thus, more likely that Zn was substituted at the Co-site in the rocksalt structure. The theoretical study [26] and the recent experimental works [10, 25] showed that the conducting carrier is a contribution from the CoO_2 layer. Therefore, the Zn ions substituted in the rocksalt structure probably do not disturb the carrier concentration of the system. The substitution might instead increase scattering sites and result in a larger resistivity as previously reported [21]. Lastly, for the case of Ni doping, the usual valence state of Ni are +2 and +3, with the ionic radii in six-coordination of 0.69 and 0.56 Å [39]. Ni^{3+} ions, thus, have the tendency to stay at Co-site in the CoO_2 due to the same ionic size. If that is the case, from the above argument we would expect a reduction in resistivity due to hole doping. On the other hand, if Ni^{2+} is the substitutional cation, the effect of the mismatch of the ionic radii would affect the crystal distortion, produce more scattering sites and result in the larger resistivity, as observed in the present work and similar to the previous report [31].

The plot of the Seebeck coefficient (S) versus the temperature is shown in Fig. 3. The thermopower of every sample increases with the measured temperature. The thermopower is at maximum at 700 °C for all samples with S in the range of 170–200 $\mu\text{V/K}$. The values observed in the present work are in the same order as the previous studies on other doping at the Co-site for the similar temperature range [9, 21, 24, 31]. The Seebeck coefficients in Fig. 3 appear to be independent of different transition metals doping. This point is different from previous studies where they showed a dependence of the S on elemental substitution [8, 10, 12–14, 17, 18, 20, 22, 24, 26, 30, 41]. However, the previous studies did not show any consistency of the S dependence and different methods were used

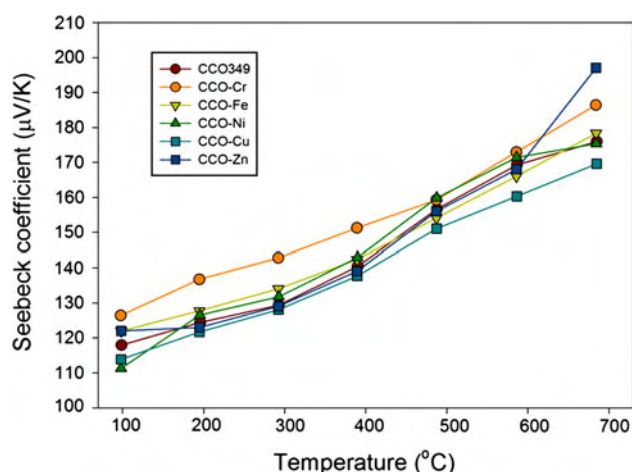


Fig. 3 Temperature dependence of Seebeck coefficient for CCO349 and CCO-M

to interpret different results. The first way is to use the model based on the modified Heikes formula [17, 18, 20, 22, 26, 41]

$$S = -\frac{\kappa_B}{e} \left(\ln \frac{g_3}{g_4} \frac{x}{1-x} \right) \quad (4)$$

where g_3 and g_4 are the number of configuration of the Co^{3+} and Co^{4+} ions, respectively, and x the concentration of Co^{4+} ions. With the low spin state of Co^{3+} (t_{2g}^6) and Co^{4+} (t_{2g}^5) [27, 28], yielding $g_3 = 1$ and $g_4 = 6$, and the thermopower depends on the fraction of Co^{4+} . On the other hand, some papers chose to explain their results on the basis of the Mott formula [8, 10, 12–14, 24, 30]

$$S = \frac{c_e}{n} + \frac{\pi^2 k_B^2 T}{3e} \left[\frac{\partial \ln \mu(\varepsilon)}{\partial \varepsilon} \right]_{\varepsilon=\varepsilon_F} \quad (5)$$

where c_e and $\mu(\varepsilon)$ are electronic specific heat and energy correlated carrier mobility, respectively. If S increases with decreasing n , it was usually interpreted as the predominance of the first term in Eq. 3. If the opposite effect was found, the second term, which is closely related to the electronic structure, was responsible for the dependence of S . The equations above assume that the change in the thermopower is a result of significant modification in the electronic structure of the CCO349, particularly at near the Fermi level. However, in our case, there is no obvious change in the thermopower with different elemental doping. We can infer that the electronic structure near the Fermi level was not disturbed significantly. The UV-Vis absorption spectrums shown in Fig. 4 also provide the evidence of our inference. The absorption peaks of every sample are at the same wavelength of ~ 284 nm. The peak widths are very similar though the peak intensity may vary slightly. The similarity of the UV-Vis absorption spectrum

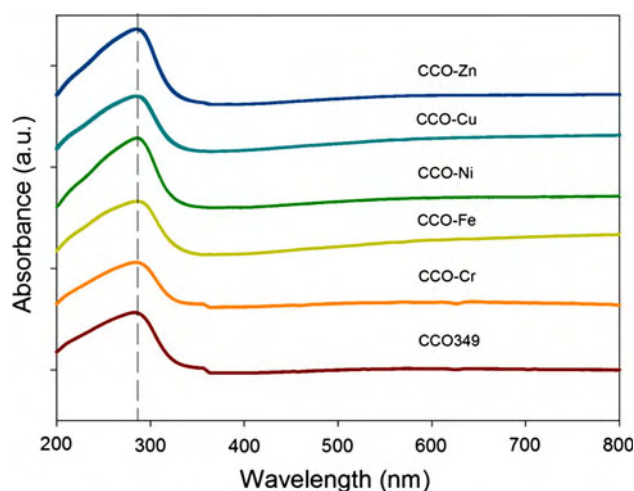


Fig. 4 UV-Vis absorption spectrum for CCO349 and CCO-M

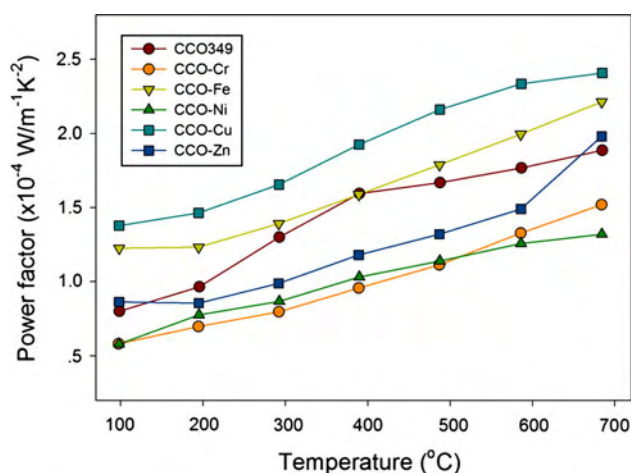


Fig. 5 Temperature dependence of power factor for CCO349 and CCO-M

implies that the electronic structure near the Fermi level of all samples is not significantly different.

Combining the electrical resistivity and the Seebeck coefficient, one can calculate the power factor (S^2/ρ) as shown in Fig. 5. Due to the insignificant variation of the resistivity with temperature, the power factor, thus, follows the same trend of the thermopower. The highest power factor belongs to CCO-Cu for the whole measurement temperature, and has the maximum value of $\sim 2.4 \times 10^{-4} \text{ W/mK}^2$ at 700 °C.

The measured thermal conductivities are shown in Fig. 6. Increasing temperature does not show much influential effect on the thermal conductivity. The undoped CCO349 has the thermal conductivity of $\sim 2.5 \text{ W/mK}$ for most measurement temperature, which is the same order of magnitude as the published data [8, 30]. In general, the total thermal conductivity (κ) is a result from two

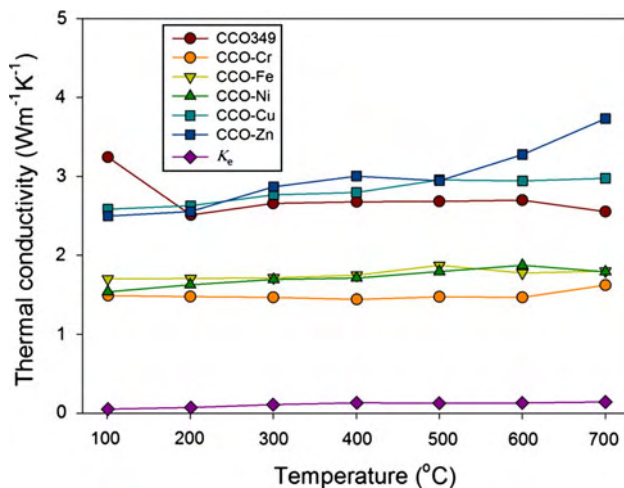


Fig. 6 Temperature dependence of thermal conductivity for CCO349 and CCO-M

contributions: the lattice thermal conductivity (κ_l) and the electronic thermal conductivity (κ_e) according to the equation

$$\kappa = \kappa_l + \kappa_e \quad (6)$$

From the Wiedemann–Franz’s law, κ_e is related to the electrical conductivity by the equation

$$\kappa_e = L\sigma T \quad (7)$$

where L is Lorenz factor, $2.44 \times 10^{-8} \text{ W}\Omega\text{K}^{-2}$. Temperature dependence κ_e of CCO349 is also plotted in Fig. 6. The magnitudes of κ_e for other samples are nearly the same. It can be seen obviously from Fig. 6 that the electronic thermal conductivity does not have much influence on the total conductivity, and the main contribution must come from the lattice vibration. Usually, by substituting other elements to a lattice causes a distortion which would lead to a larger phonon scattering, i.e. smaller κ_l . The result in Fig. 6 will be more pronounced if we consider the effect of porosity and use the simplified Maxwell-Eucken model to calculate thermal conductivity of the solid phase (by assuming zero thermal conductivity of pores) according to the equation [42]

$$\kappa_m = \kappa_s \left(\frac{1 - V_p}{1 + V_p/2} \right) \quad (8)$$

where κ_m , κ_s and V_p are the measured thermal conductivity, the thermal conductivity of the solid phase, and the pore volume fraction, respectively. Putting the pore volume fraction in this model, the thermal conductivities of the solid phase in all doped samples are lower than the undoped one. This, hence, supports the idea of lattice distortion by substituting other elements. However, porosity cannot explain the difference in thermal conductivity for the doped samples since there is no correlation

between thermal conductivity and pore volume fractions. Other effects such as texture or defects should be considered. From Fig. 6 it can be seen that doping Cu and Zn raised the thermal conductivity but doping Cr, Fe and Ni showed a decrease. The SEM micrographs in Fig. 1 show that the grain shape for CCO–Cr and CCO–Fe is less plate-like (lower texture) compared to other samples. It was found that a larger number of plate-like grains (higher texture) exhibit higher thermal conductivity than the random shape grains [43]; thus, the reduced thermal conductivity in CCO–Cr and CCO–Fe is possibly contributed from the texture effect. In addition, the thermal conductivity of every sample shows nearly a temperature independent behaviour. The absence of a decrease in thermal conductivity with temperature implies that lattice disorder (defects) has a strong effect compared to phonon–phonon interactions; and thus the defects in samples may be the main contribution to the difference in thermal conductivity of the doped samples.

Figure 7 shows the temperature dependence of the dimensionless figure-of-merit ZT . Although the power factor was the highest for CCO–Cu, its large thermal conductivity contributed to the reduction in ZT , according to $ZT = S^2T/\rho\kappa$. On the other hand, CCO–Fe showed a combination of the relatively high power factor and the low thermal conductivity, resulting in the highest ZT for the whole temperature range for the CCO–M series. The ZT of CCO–Fe at 700 °C is ~ 0.12 which is approximately 70% higher than the CCO349 at the same temperature. It may be noted that the ZT in the present work is lower than some reported data [9, 24, 30], but the sintering methods were different. Most papers reported on the hot-press or the spark plasma sintering methods used to obtain a very dense sample [8, 9]. Thus, by optimizing the sintering methods, the ZT in the present work can be larger.

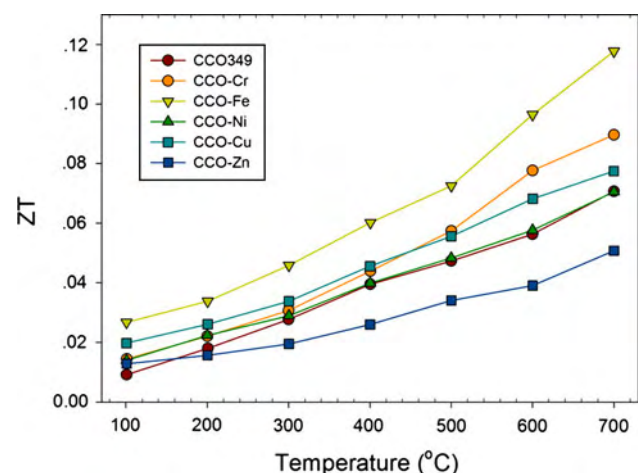


Fig. 7 Temperature dependence of ZT for CCO349 and CCO-M

4 Conclusions

The $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_{9+\delta}$ and the transition metals-doped $\text{Ca}_3\text{Co}_{3.8}\text{M}_{0.2}\text{O}_{9+\delta}$ series (where $\text{M} = \text{Cr}, \text{Fe}, \text{Ni}, \text{Cu}$ and Zn) were successfully synthesized by using a sol–gel method using PVA as a dispersing agent. Some grains alignment along the c -axis was observed from the SEM images, as a result of the uniaxial pressure. Doping transition metals at the Co-site showed an interesting effect on the resistivity, which was explained by the charge and radius of the doped ions. The thermopower, on the other hand, showed no obvious change with doping. This might suggest no significant change of the electronic structure as can be seen from the similar position of the UV–Vis absorption peaks. Partial substitution also played an important role in a change in the thermal conductivities. The sample with partial Fe substitution showed the highest ZT of 0.12 at 700 °C, and can be improved by optimizing the sintering method.

Acknowledgments This project was financially supported by Thailand Center of Excellence in Physics, CHE, Ministry of Education, Bangkok 10400, Thailand, and Thailand Research Fund in cooperation with the Commission on Higher Education (Grant No. MRG5380060).

References

1. T.M. Tritt, M.A. Subramanian, *MRS Bull.* **31**, 188 (2006)
2. K. Koumoto, I. Terasaki, R. Funahashi, *MRS Bull.* **31**, 206 (2006)
3. M. Shikano, R. Funahashi, *Appl. Phys. Lett.* **82**, 1851 (2003)
4. H. Ohta, K. Sugiura, K. Koumoto, *Inorg. Chem.* **47**, 8429 (2008)
5. A.C. Masset, C. Michel, A. Maignan, M. Hervieu, O. Toulemonde, F. Studer, B. Raveau, *Phys. Rev. B* **62**, 166 (2000)
6. D. Li, X.Y. Qin, Y.J. Gu, J. Zhang, *Solid State Commun.* **134**, 235 (2005)
7. S. Li, R. Funahashi, I. Matsubara, H. Yamada, K. Ueno, S. Sodeoka, *Ceram. Int.* **27**, 321 (2001)
8. H.Q. Liu, Y. Song, S.N. Zhang, X.B. Zhao, F.R. Wang, *J. Phys. Chem. Solids* **70**, 600 (2009)
9. N.V. Nong, C.-J. Liu, M. Ohtaki, *J. Alloys Compd.* **491**, 53 (2010)
10. Y. Wang, Y. Sui, P. Ren, L. Wang, X.J. Wang, W.H. Su, H.J. Fan, *Chem. Mater.* **22**, 1155 (2010)
11. J. Nan, J. Wu, Y. Deng, C.W. Nan, *J. Eur. Ceram. Soc.* **23**, 859 (2003)
12. G.J. Xu, R. Funahashi, M. Shikano, I. Matsubara, Y.Q. Zhou, *Appl. Phys. Lett.* **80**, 3760 (2002)
13. G.J. Xu, R. Funahashi, M. Shikano, Q.R. Pu, B. Liu, *Solid State Commun.* **124**, 73 (2002)
14. J. Pei, G. Chen, D.Q. Lu, P.S. Liu, N. Zhou, *Solid State Commun.* **146**, 283 (2008)
15. Y. Wang, Y. Sui, J. Cheng, X.J. Wang, J.P. Miao, Z.G. Liu, Z.N. Qian, W.H. Su, *J. Alloys Compd.* **448**, 1 (2008)
16. Y. Wang, Y. Sui, J.G. Cheng, X.J. Wang, W.H. Su, *J. Alloys Compd.* **477**, 817 (2009)
17. F.P. Zhang, Q.M. Lu, J.X. Zhang, X. Zhang, *J. Alloys Compd.* **477**, 543 (2009)
18. F.P. Zhang, Q.M. Lu, J.X. Zhang, *J. Alloys Compd.* **484**, 550 (2009)
19. Y. Song, Q. Sun, L.R. Zhao, F.P. Wang, Z.H. Jiang, *Mater. Chem. Phys.* **113**, 645 (2009)
20. H.Q. Liu, X.B. Zhao, F. Liu, Y. Song, Q. Sun, T.J. Zhu, F.P. Wang, *J. Mater. Sci.* **43**, 6933 (2008)
21. J. Xu, C.P. Wei, K. Jia, *J. Alloys Compd.* **500**, 227 (2010)
22. N.V. Nong, C.J. Liu, M. Ohtaki, *J. Alloys Compd.* **509**, 977 (2011)
23. M. Prevel, O. Perez, J.G. Noudem, *Solid State Sci.* **9**, 231 (2007)
24. Y. Wang, Y. Sui, X. Wang, W. Sui, X. Liu, *J. Appl. Phys.* **107**, 033708 (2010)
25. T. Takeuchi, T. Kondo, T. Takami, H. Takahashi, H. Ikuta, U. Mizutani, K. Soda, R. Funahashi, M. Shikano, M. Mikami, S. Tsuda, T. Yokoya, S. Shin, T. Muro, *Phys. Rev. B* **69**, 125410 (2004)
26. R. Asahi, J. Sugiyama, T. Tani, *Phys. Rev. B* **66**, 155103 (2002)
27. J.L. Chen, Y.S. Liu, C.J. Liu, L.C. Huang, C.L. Dong, S.S. Chen, C.L. Chang, *J. Phys. D Appl. Phys.* **42**, 135418 (2009)
28. C.J. Liu, J.L. Chen, L.C. Huang, Z.R. Lin, C.L. Chang, *J. Appl. Phys.* **102**, 014908 (2007)
29. C.J. Liu, L.C. Huang, J.S. Wang, *Appl. Phys. Lett.* **89**, 204102 (2006)
30. L.X. Xu, F. Li, Y. Wang, *J. Alloys Compd.* **501**, 115 (2010)
31. Q. Yao, D.L. Wang, L.D. Chen, X. Shi, M. Zhou, *J. Appl. Phys.* **97**, 103905 (2005)
32. Y. Miyazaki, Y. Suzuki, T. Miura, Y. Ono, T. Kajitani, The 22nd international conference on thermoelectrics (2003), p. 203
33. S. Pinitsoontorn, N. Lerssongkram, A. Harnwungmoung, K. Kurosaki, S. Yamanaka, *J. Alloys Compd.* **503**, 431 (2010)
34. M. Prevel, S. Lemonnier, Y. Klein, S. Hebert, D. Chateigner, B. Ouladdiaf, J.G. Noudem, *J. Appl. Phys.* **98**, 093706 (2005)
35. Y.Q. Zhou, I. Matsubara, S. Horii, T. Takeuchi, R. Funahashi, M. Shikano, J. Shimoyama, K. Kishio, W. Shin, N. Izu, N. Murayama, *J. Appl. Phys.* **93**, 2653 (2003)
36. D. Kenfaui, D. Chateigner, M. Gomina, J.G. Noudem, *Int. J. Appl. Ceram. Tech.* **8**, 214 (2011)
37. Y.H. Lin, J. Lan, Z.J. Shen, Y.H. Liu, C.W. Nan, J.F. Li, *Appl. Phys. Lett.* **94**, 072107 (2009)
38. E. Barbier, F. Thevenot, *J. Mater. Sci.* **27**, 2383 (1992)
39. D.R. Lide, *CRC Handbook of Chemistry and Physics* (CRC Press, Boca Raton, 2003), p. 12
40. I.S. Grigoriev, *Handbook of Physical Quantities* (CRC Press, Boca Raton, 1997), p. 44
41. W. Koshibae, K. Tsutsui, S. Maekawa, *Phys. Rev. B* **62**, 6869 (2000)
42. F.L. Levy, *Int. J. Refrig.* **4**, 223 (1981)
43. Y. Chen, C. Chen, X. Li, International Conference on Electrical and Control Engineering (2010)



ผลของการเจือธาตุต่อสมบัติเทอร์โมอิเล็กทริกส์ ของแคลเซียมโคบอลต์ไทต์

Effect of Elemental Doping on the Thermoelectric Properties of Calcium Cobaltite

สุปรีย์ พินิจสุนทร¹

บทนำ

วิกฤตพลังงานขาดแคลนและปัญหามลภาวะต่อสิ่งแวดล้อมเป็นปัญหาใหญ่ในปัจจุบัน อีกทั้งภาวะราคาน้ำมันผันผวน เป็นสาเหตุหลักให้มีการหาแหล่งพลังงานทดแทนอย่างอื่น ๆ เพื่อทดแทนน้ำมันเช่น ไบโอดีเซล หรือเอทานอล นอกจากนี้แหล่งพลังงานสะอาดอย่างอื่น ๆ จากธรรมชาติก็มีการค้นคว้าวิจัยกันอย่างมากมาย เช่น พลังงานแสงอาทิตย์ พลังงานลม พลังงานน้ำ พลังงานความร้อน ฯลฯ ในบรรดาพลังงานเหล่านี้ พลังงานความร้อนเป็นแหล่งพลังงานที่น่าสนใจ ไม่ใช่แค่พลังงานความร้อนจากได้พิภพแต่รวมถึงพลังงานความร้อนที่สูญเสียไปจากเครื่องยนต์ที่ขับเคลื่อนด้วยพลังงานในรูปแบบอื่น ๆ ไม่ว่าจะเป็นพลังงานไฟฟ้า (มอเตอร์) พลังงานเคมี (แบตเตอรี่) หรือ พลังงานกลจากการจุดระเบิดของเครื่องยนต์ พลังงานทั้งหลายเหล่านี้ก่อให้เกิดความร้อนที่สูญเสียเปล่า (waste heat) ซึ่งต้องระบายความร้อนออกโดยไม่ก่อให้เกิดประโยชน์ใดๆ ทั้งสิ้น แม้กระทั่งเครื่องยนต์ในอุดมคติก็ยังไม่สามารถทำงานได้ประสิทธิภาพร้อยละ 100 หากแต่ต้องสูญเสียพลังงานในรูปความร้อนทั้งสิ้น ถ้าเราสามารถนำความร้อนที่สูญเสียเปล่านี้กลับมาใช้ใหม่ ก็จะทำให้เกิดการใช้พลังงานอย่างมีประสิทธิภาพมากยิ่งขึ้นและเกิดประโยชน์สูงสุด

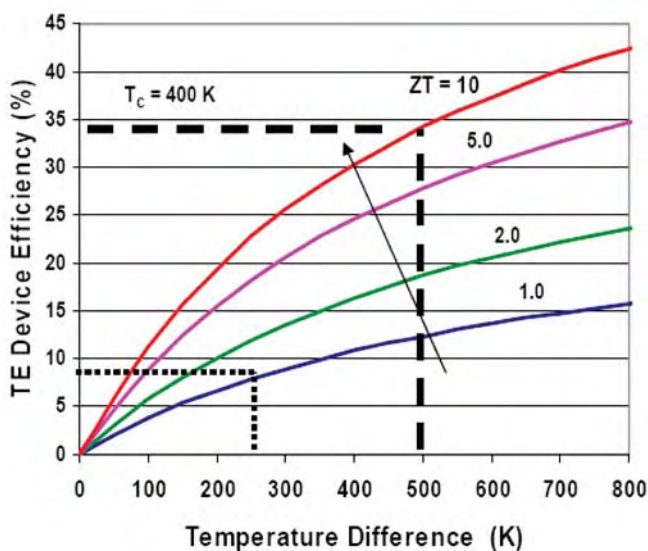
วัสดุเทอร์โมอิเล็กทริก (Thermoelectric materials)

วัสดุเทอร์โมอิเล็กทริก (thermoelectric: TE) เป็นวัสดุที่สามารถเปลี่ยนพลังงานความร้อนให้กลับเป็นพลังงานไฟฟ้าได้ ดังนั้น ด้วยวัสดุนี้ความร้อนที่สูญเสียเปล่าจึงสามารถนำกลับมาแปลงเป็นพลังงานไฟฟ้าและนำกลับ

¹ ภาควิชาฟิสิกส์ คณะวิทยาศาสตร์ มหาวิทยาลัยขอนแก่น อ.เมือง จ.ขอนแก่น 40002

มาใช้ได้ใหม่ วัสดุ TE ได้ถูกค้นพบเป็นเวลานานแล้วตั้งแต่ปี 1821 โดย Thomas Johann Seebeck (Rowe, 2006) แต่ก็ยังมีการนำมาใช้เพื่อผันความร้อนเป็นไฟฟ้าน้อยอยู่ สาเหตุหลักก็คือประสิทธิภาพการผันความร้อนเป็นไฟฟ้ายังต่ำอยู่ ประสิทธิภาพของวัสดุ TE ขึ้นกับค่า Figure-of-merit (Z) ของแต่ละวัสดุโดยนิยามไว้ว่า $Z = \frac{S^2}{\rho\kappa}$ โดย S คือ สัมประสิทธิ์ซีเบคส์ (seebeck coefficient) วัดจากค่าความต่างศักย์ที่เกิดขึ้นเมื่อให้อุณหภูมิของสองขั้วของวัสดุแตกต่างกัน 1 เคลวิน ρ คือ สภาพต้านทานไฟฟ้า (electrical resistivity) และ κ คือ สภาพนำความร้อน (thermal conductivity) จากนิยามของค่า Z ถ้าเราต้องการวัสดุที่มีค่า Z สูงเราต้องการวัสดุที่มี S สูง มี ρ และ κ ต่ำ อย่างไรก็ตามสำหรับวัสดุโดยทั่วไป สภาพต้านทานไฟฟ้าจะแปรผกผันกับสภาพนำความร้อน กล่าวคือ วัสดุที่นำไฟฟ้าดีจะนำความร้อนดีด้วย เช่น วัสดุในกลุ่มโลหะ และในทางกลับกันวัสดุที่เป็นฉนวนไฟฟ้าก็จะเป็นฉนวนความร้อนด้วย ทำให้ ρ และ κ ไม่สามารถมีค่าต่ำพร้อมกันได้ ค่า Z จึงมีค่าต่ำในโลหะตัวนำ หรือในวัสดุที่เป็นฉนวนไฟฟ้า แม้กระนั้น ก็ยังมีการค้นพบว่าในวัสดุสารกึ่งตัวนำบางชนิดที่มีโลหะหนักเป็นส่วนประกอบและมีความเข้มข้นของพาหะประมาณ 10^{19} – 10^{21} ต่อลูกบาศก์เซนติเมตร (Snyder and Toberer, 2008) มีความสามารถในการปรับค่า ρ และ κ ให้มีค่าน้อยพร้อมๆกันได้ และยังสามารถมีค่า S ที่ค่อนข้างสูง ($>100 \mu\text{V/K}$) จึงทำให้มีค่า Z ที่ค่อนข้างสูงได้ วัสดุเหล่านี้ได้แก่ Bi_2Te_3 , PbTe , ฯลฯ

ค่า Figure-of-merit (Z) ของแต่ละวัสดุขึ้นกับอุณหภูมิที่ใช้งาน และยังมีหน่วยเป็นส่วนกลับของเคลวิน (K^{-1}) ทำให้ในงานวิจัยส่วนใหญ่จึงนิยามคูณ Z ด้วยอุณหภูมิเพื่อให้ได้ Figure-of-merit ที่ไม่มีหน่วย (Dimensionless Figure-of-merit) $ZT = \frac{S^2}{\rho\kappa}T$ ค่า ZT สำหรับวัสดุที่ใช้งานในปัจจุบันมีค่า ≥ 1.0 และยังมีความต้องการเพิ่มค่า ZT ของวัสดุ TE ขึ้นไปเรื่อยๆ เพราะประสิทธิภาพของการผันความร้อนเป็นไฟฟ้าขึ้นกับค่า ZT ตามรูปที่ 1 ถ้าสามารถเพิ่มค่า ZT จาก 1.0 เป็น 10 ประสิทธิภาพของวัสดุ TE จะสามารถก้าวกระโดดจากประมาณร้อยละ 12 ไปเป็นร้อยละ 34 ที่อุณหภูมิแตกต่างกัน 500 องศาเคลวิน ได้



รูปที่ 1 ค่าประสิทธิภาพของวัสดุเทอร์โมอิเล็กทริกส์ตามอุณหภูมิที่แตกต่างกัน สำหรับค่า Figure-of-merit ZT จาก 1.0 ถึง 10 (ที่มา: <http://edge.rit.edu/content/P07440/public/TEeff.png>)

วัสดุเทอร์โมอิเล็กทริกส์ออกไซด์ (Thermoelectric oxide materials)

สารกึ่งตัวนำ Bi_2Te_3 เป็นวัสดุเทอร์โมอิเล็กทริกส์ที่ดีที่สุดที่อุณหภูมิห้องด้วยค่า $ZT \approx 1.0$ แต่วัสดุเหล่านี้จะมีประสิทธิภาพลดลงเมื่ออุณหภูมิสูงขึ้น นอกจากนี้ที่อุณหภูมิสูงมากๆ (หลายร้อยองศาเซลเซียส) วัสดุในกลุ่ม Bi_2Te_3 หรือ PbTe จะเกิดการสลายตัวเกิดเป็นสารพิษขึ้นได้ วัสดุในกลุ่มนี้จึงไม่เหมาะในการใช้งานที่สิ่งแวดล้อมที่มีอุณหภูมิสูงๆ เช่น การผันความร้อนจากเครื่องยนต์ หรือในโรงงานไฟฟ้า ซึ่งอุณหภูมิอาจสูงถึงหลายร้อยองศา หรือพันองศาเซลเซียส ดังนั้นจึงต้องมีการหาวัสดุชนิดใหม่เพื่อมาทดแทน และพัฒนาให้มีประสิทธิภาพใกล้เคียงกับ Bi_2Te_3 แต่สามารถใช้งานที่อุณหภูมิสูงได้ ในปี 1997 Teraski และคณะได้รายงานวัสดุสารประกอบออกไซด์ของโคบอลต์คือ โซเดียมโคบอลต์ไทต์ (NaCoO_2 : NCO) สามารถให้ค่า S ได้สูงถึง $100 \mu\text{V/K}$ และมีค่า ZT ใกล้เคียง 1.0 ที่อุณหภูมิประมาณ 800 เคลวิน (Terasaki et al., 1997) เป็นครั้งแรกที่มีการรายงานเกี่ยวกับวัสดุออกไซด์ ซึ่งที่จริงน่าจะเป็นฉนวนทางไฟฟ้า กลับให้สมบัติ TE ที่สูงใกล้เคียงกับสารกึ่งตัวนำได้ หลังจากการรายงานในครั้งนั้น จึงเริ่มมีนักวิจัยหลายกลุ่มให้ความสนใจและศึกษาวัสดุ TE ออกไซด์กันอย่างจริงจัง

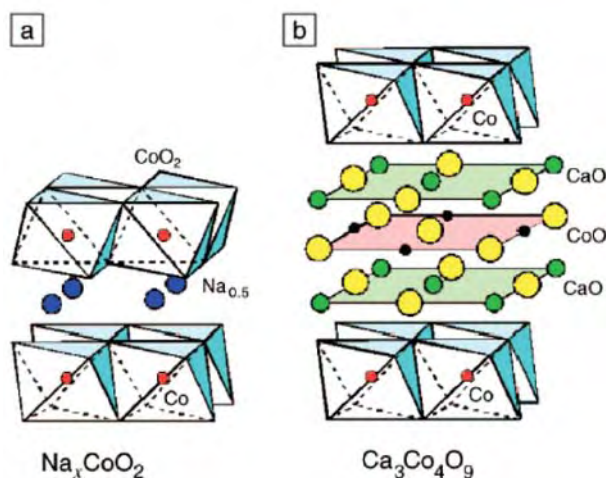
แคลเซียมโคบอลต์ไทต์ (calcium cobaltite)

NaCoO_2 (NCO) เป็นวัสดุ TE ที่ดีเนื่องจากมีโครงสร้างแบบเฮกซะโกนอลแบบสองชั้น (รูปที่ 2a) ประกอบไปด้วยชั้นของ CoO_2 ซึ่งทำให้การนำไฟฟ้าและค่าซีเบคส์มีค่าสูง ส่วนชั้นของโซเดียมเป็นฉนวนจึงจำกัดการนำความร้อนของวัสดุ เมื่อรวมสมบัติที่ดีของแต่ละชั้นเข้าด้วยกันทำให้สมบัติ TE โดยรวมมีค่าที่สูง อย่างไรก็ตามถึงแม้ว่าวัสดุ NCO จะเป็นวัสดุ TE ที่ดีที่อุณหภูมิสูง และมีราคาถูกกว่าเมื่อเทียบกับ Bi_2Te_3 แล้ว แต่ก็ยัง

ประสบปัญหาเรื่องความเสถียรเมื่อทิ้งไว้เป็นเวลานานๆ ทั้งนี้เนื่องจากโซเดียม (Na) ในวัสดุจะแยกตัวออกมาเป็นเกลือสีขาวอยู่ที่ผิววัสดุ ทำให้โครงสร้างของวัสดุเปลี่ยนไป เมื่อเวลาผ่านไปประสิทธิภาพทาง TE จึงมีค่าลดลง ทางออกของปัญหานี้คือการหาวัสดุโคบอลต์ออกไซด์ตัวอื่นที่มีโครงสร้างใกล้เคียงกัน ซึ่งในปี 2003 Shikano และ Funahashi ได้รายงานว่าวัสดุแคลเซียมโคบอลไทต์ ($\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$, CCO) แสดงค่า ZT ที่สูงถึง 0.87 ที่อุณหภูมิ 973 เคลวิน (Shikano and Funahashi, 2003) มีประสิทธิภาพใกล้เคียงกับวัสดุ NCO แต่ไม่มีปัญหาเรื่องความเสถียรเนื่องจาก Ca ไม่มีการตกผลึกเป็นเกลือที่ผิว ทำให้แม้ว่าจะทิ้งไว้เป็นเวลานานๆ สมบัติทาง TE ก็ยังไม่เปลี่ยนไป โครงสร้างของ CCO คล้ายกับ NCO คือเป็นโครงสร้างแบบสองชั้นเหมือนกัน ต่างกันตรงที่ NCO เป็นโครงสร้างแบบเฮกซะโกนอล แต่ CCO เป็นโครงสร้างแบบโมโนคลินิกที่มีความบิดเบี้ยวในโครงสร้างด้วยความบิดเบี้ยวที่เกิดขึ้นนี้จะยิ่งช่วยลดการนำความร้อนของวัสดุเนื่องจากการเพิ่มการกระเจิงของโฟนอน (phonon scattering) ตามสมการที่ (1)

$$\kappa = \frac{1}{3} C_v^l v l \quad (1)$$

โดย C_v^l , v และ l คือ ความจุความร้อนของโฟนอน, ความเร็วของโฟนอน และ mean free path ของโฟนอน ตามลำดับ นอกจากนั้นในชั้นที่เคยเป็น Na ใน NCO ก็จะถูกแทนที่ด้วย Ca_2CoO_3 ซึ่งมีโครงสร้างแบบ เกลือหิน (rock-salt) ชั้นนี้เป็นฉนวนไฟฟ้า ซึ่งจะจำกัดการเคลื่อนที่ของพาหะให้อยู่ในชั้นของ CoO_2 เท่านั้น



รูปที่ 2 โครงสร้างผลึกของ (a) NaCoO_2 (NCO) และ (b) $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$ (CCO) ประกอบไปด้วยโครงสร้างย่อยแบบสองชั้น (Koumoto et al., 2006)

ในครั้งแรกที่ Shikano and Funahashi ทำการสังเคราะห์วัสดุ CCO ขึ้นมา วัสดุอยู่ในรูปของผลึกเดี่ยว (single crystal) มีขนาดใหญ่มากได้เพียง $5 \times 10 \times 0.05$ มิลลิเมตร³ (Shikano and Funahashi, 2003) แม้ว่าวัสดุ CCO ในรูปผลึกเดี่ยวจะมีประสิทธิภาพสูง แต่ด้วยขนาดที่จำกัดทำให้นำไปใช้งานให้เกิดประโยชน์สูงสุดในทางปฏิบัติ

ได้ยาก เพราะในการผลิตพลังงานไฟฟ้าจากความร้อน จำเป็นจะต้องมีวัสดุที่มีขนาดใหญ่เพียงพอเพื่อสามารถรองรับความร้อนได้ในปริมาณมากๆ และการที่จะสังเคราะห์วัสดุผลึกเดี่ยวให้มีขนาดใหญ่สำหรับใช้งานได้ก็แทบจะเป็นไปไม่ได้ในทางปฏิบัติ ดังนั้นทางออกคือการที่จะต้องสังเคราะห์วัสดุให้มีลักษณะเป็นพหุผลึก (polycrystals) เพื่อจะสามารถได้วัสดุปริมาณมากๆ เหมาะสมกับการใช้งานในทางปฏิบัติ อย่างไรก็ตาม เมื่อวัสดุ CCO เปลี่ยนรูปจากผลึกเดี่ยวไปเป็นพหุผลึก ค่า ZT กลับลดลงหลายเท่า โดยค่า ZT สำหรับวัสดุพหุผลึกของ CCO บริสุทธิ์มีค่าสูงสุดประมาณ 0.2 เท่านั้นที่อุณหภูมิ 1050 เคลวิน (Nong et al., 2010) นักวิจัยหลายๆกลุ่มได้มีความพยายามที่จะพัฒนาวัสดุพหุผลึกของ CCO ให้มีค่า ZT ที่สูงขึ้น ด้วยการพยายามปรับปรุงวิธีสังเคราะห์วัสดุซึ่งสามารถทำได้หลายวิธีเช่น วิธีปฏิกิริยาของแข็ง (solid state reaction) (Masset et al., 2000) วิธีปฏิกิริยาทางเคมี (chemical reaction) (Pinitsoontorn et al., 2010) ฯลฯ หรือปรับปรุงวิธีการอัดขึ้นรูปและเผาผลึกจากผงของ CCO ให้เป็นก้อน CCO ที่มีความหนาแน่นสูง โดยวิธีอัดด้วยความร้อน (hot press, HP) (Xu et al., 2002) หรือวิธีเผาผลึกโดยการใช้พลาสมา (spark plasma sintering, SPS) (Liu et al., 2005) นอกจากนั้นยังมีการวิจัยที่ได้จัดเรียงทิศทางของผลึก CCO ให้ได้ทิศทางที่ต้องการ (texture) โดยใช้การกดอัดเย็น (cold press, CP) ด้วยความดันสูง (Wang et al., 2010b) หรือการบีบอัดร้อน (thermoforming) (Prevel et al., 2005) หรือใช้สนามแม่เหล็กเข้าช่วย (Zhou et al., 2003) วิธีดังกล่าวนี้ช่วยให้วัสดุ CCO มีความหนาแน่นสูงขึ้นเข้าใกล้ความหนาแน่นทางทฤษฎี และมีทิศทางของผลึกในทางเดียว ทำให้ช่วยปรับปรุงสมบัติ TE ให้ดียิ่งขึ้น ในบทความนี้จะไม่ลงรายละเอียดของแต่ละวิธีที่กล่าวมา ผู้ที่สนใจสามารถอ่านเพิ่มเติมได้ตามเอกสารที่อ้างอิง

การปรับปรุงสมบัติเทอร์โมอิเล็กทริกส์ของแคลเซียมโคบอลไทต์

การปรับปรุงสมบัติ TE ของ CCO นอกจากจะทำได้โดยวิธีที่กล่าวมาแล้ว ได้มีความพยายามจากนักวิจัยในหลายกลุ่มรวมทั้งตัวผู้เขียนเอง เพื่อที่จะลดสภาพต้านทานไฟฟ้าและสภาพนำความร้อนไปพร้อมๆ กันโดยการเจือธาตุอื่นๆเข้าไปในโครงสร้าง การเจือธาตุอื่นๆเข้าไปในโครงสร้าง ธาตุบางชนิดในรูปของไอออนจะมีประจุที่แตกต่างกับสารเดิมในโครงสร้าง จึงทำให้เกิดการเปลี่ยนแปลงความหนาแน่นของพาหะขึ้น (ซึ่งในกรณีของ CCO เป็นสารกึ่งตัวนำชนิดพี มีพาหะเป็นโฮล (hole)) ทำให้ ρ เกิดการเปลี่ยนแปลง นอกจากนี้ธาตุที่ถูกเจือเข้าไปอาจทำให้โครงสร้างผลึกบิดเบี้ยวมากขึ้น หรือการเจือธาตุโลหะหนักทำให้การสั่นของโฟนอนทำได้ยากขึ้น สาเหตุเหล่านี้ทำให้ κ ลดลง นอกจากนี้การเจือธาตุอื่นๆ ใน CCO อาจทำให้โครงสร้างอิเล็กทรอนิกส์ของสารเกิดการเปลี่ยนแปลง ไม่ว่าจะเป็นระดับเฟอร์มี (Fermi level) ความหนาแน่นของสถานะ (density of state, DOS) หรือมวลยังผล (effective mass) ซึ่งจะส่งผลให้ค่า S เปลี่ยนไปด้วย การเจือธาตุอื่นๆเข้าไปในวัสดุ CCO อาจแบ่งออกได้เป็น 3 กลุ่มใหญ่ คือ การเจือเพื่อแทนที่ Ca บางส่วน การเจือเพื่อแทนที่ Co บางส่วน และการเจือเพื่อสร้างสารประกอบคอมโพสิต (composite)

การเจือธาตุเพื่อแทนที่แคลเซียม

การเจือธาตุอื่นๆ เพื่อแทนที่ Ca บางส่วนในวัสดุ CCO พบบ่อยที่สุด โดยในช่วงแรกๆ มีการแทนที่ Ca บางส่วนด้วย Na (Xu et al. 2002) ซึ่งผลก็คือ ρ มีค่าลดลงเนื่องจาก Na^+ มีประจุน้อยกว่า Ca^{2+} ระบบจึงต้องมีจำนวนโฮลมากขึ้น เพื่อที่จะทำให้ประจุไฟฟ้าสมดุล ทำให้นาไฟฟ้าได้ดีขึ้น ส่วนค่า S มีค่าเพิ่มขึ้น ทั้งนี้ Xu et al. (2002) อ้างว่าอาจเป็นผลมาจากการที่สภาพเคลื่อนที่ได้ (mobility, μ) ของพาหะมีค่าเพิ่มขึ้น แต่ค่า κ ก็เพิ่มขึ้นด้วยเพราะไอออนของ Na^+ มีมวลมากกว่า Ca^{2+} ค่า ZT สูงสุดเพิ่มขึ้นจาก 0.12 เมื่อไม่เจือเป็น 0.18 สำหรับ $\text{Ca}_{2.5}\text{Na}_{0.5}\text{Co}_4\text{O}_9$ ที่อุณหภูมิ 1000 เคลวิน นอกจากการเติม Na เพียงอย่างเดียว ยังมีการเจือ Nd เพิ่มเข้าไปแทนที่ Ca ด้วย มีสูตรทางเคมีคือ $\text{Ca}_{3.0-x-y}\text{Nd}_x\text{Na}_y\text{Co}_4\text{O}_9$ (Pei et al., 2008) ผลที่ได้คือ Nd^{3+} ทำให้ความเข้มข้นพาหะลดลง ρ จึงเพิ่มขึ้น แต่ก็ทำให้ S เพิ่มขึ้นด้วย จากเทอมแรกตามสมการของ Mott (Rowe, 2006)

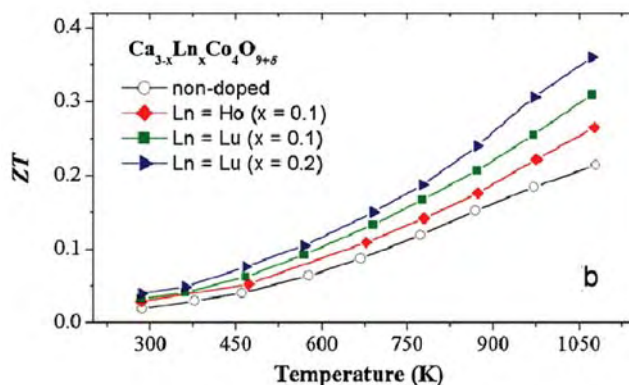
$$S = \frac{c_e}{n} + \frac{\pi^2 k_B^2}{3e} \left(\frac{\partial \ln \mu(\varepsilon)}{\varepsilon} \right)_{\varepsilon=\varepsilon_F} \quad (2)$$

โดย $n, \mu(\varepsilon), c_e, k_B$ คือ ความเข้มข้นของพาหะ, สภาพการเคลื่อนที่ได้ของพาหะสัมพันธ์กับพลังงาน (energy correlated carrier mobility), ความจุความร้อนจำเพาะ และค่าคงที่ของโบลต์ซมานน์ ตามลำดับ ผลการเจือ Nd^{3+} ยังทำให้ κ มีค่าลดลงเนื่องจาก Nd^{3+} หนักกว่า Ca^{2+} ทำให้ได้ค่า ZT สูงสุดเท่ากับ 0.28 ที่ 1100 เคลวิน ในปี 2007 Prevel และคณะ รายงานว่าการเจือ CCO ที่ตำแหน่ง Ca ด้วยธาตุโลหะหายาก (rare earth, RE) ด้วยอัตราส่วนโมล $\text{Ca}_{2.5}(\text{RE})_{0.5}\text{Co}_4\text{O}_9$ โดย RE คือ Pr, Nd, Eu, Dy และ Nb จะทำให้มีค่า ρ เพิ่มขึ้นเพราะจำนวนพาหะในโครงสร้างลดลง แต่ก็ทำให้ค่า S เพิ่มขึ้นด้วย ซึ่งอธิบายได้จากสมการของ Mott (Prevel et al., 2007) Wang และคณะ ได้รายงานผลคล้ายๆ กันโดยการเจือธาตุโลหะหายากที่ตำแหน่ง Ca แต่อธิบายเพิ่มเติมว่าการที่ S เพิ่มขึ้น อาจไม่ใช่ผลของความเข้มข้นพาหะเพียงอย่างเดียว แต่มีความสัมพันธ์กับรัศมีไอออนของธาตุที่เจือเข้าไปด้วย ซึ่งจะไปมีผลให้ความกว้างของแถบพลังงานและรูปร่างของ DOS เปลี่ยนไป (Wang et al., 2010c) Nong และคณะ ได้ทำการเตรียมวัสดุ CCO และเจือธาตุโลหะหายาก คือ Dy, Er, Ho และ Lu แทนที่ Ca บางส่วน (Nong et al., 2011) และได้สมบัติ TE ที่ดีขึ้น โดยมีค่า ZT สูงถึง 0.35 เมื่อเจือด้วย Lu ที่อัตราส่วนโมล $\text{Ca}_{2.8}\text{Lu}_{0.2}\text{Co}_4\text{O}_9$ (รูปที่ 3) ทั้งนี้การที่ได้ค่า ZT สูงเป็นผลมาจากค่า S ที่สูงขึ้น Nong และคณะ อธิบายว่าค่า S ขึ้นกับสูตรของ Heikes

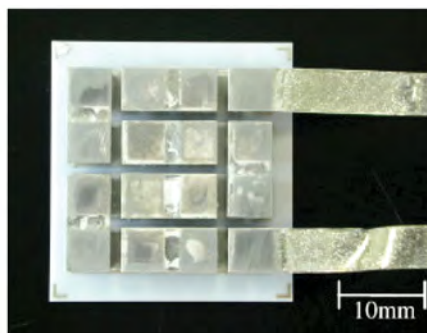
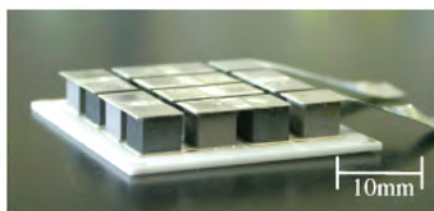
$$S = -\frac{k_B}{e} \ln \left(\frac{g_3}{g_4} \frac{x}{1-x} \right) \quad (3)$$

โดย g_3 และ g_4 คือจำนวนลักษณะที่แตกต่างกันของการจัดเรียงตัวของอิเล็กตรอน (number of configuration) ของ Co^{3+} และ Co^{4+} และ x คือสัดส่วนของ Co^{4+} ที่ตำแหน่งของ Co เมื่อแทนที่ Ca^{2+} ด้วย Lu^{3+} ระบบต้องทำให้ประจุไฟฟ้าอยู่ในภาวะสมดุล ดังนั้นจึงต้องเพิ่มจำนวน Co^{4+} และจากสมการที่ (3) จึงทำให้ค่า S สูงขึ้นเมื่อปริมาณ Lu^{3+} มีมากขึ้น (Nong et al. 2011) การเจือธาตุโลหะหายากยังมีงานวิจัยของ Liu และคณะ

ซึ่งได้ทำการเจือ Gd (Liu et al., 2008) และงานวิจัยของ Xu และคณะ ซึ่งทำการเจือ Yb (Xu et al. 2010a) ผลที่ได้คือการปรับปรุงสมบัติ TE และได้ค่า สูงถึง 0.25 สำหรับ $\text{Ca}_{2.7}\text{Gd}_{0.3}\text{Co}_4\text{O}_9$ และ 0.17 สำหรับ $\text{Ca}_{2.8}\text{Yb}_{0.2}\text{Co}_4\text{O}_9$ นอกเหนือจากที่กล่าวมาทั้งหมดนี้ Urata และคณะ ได้เจือ Bi ใน CCO และทำการประกอบโมดูล TE เพื่อเปลี่ยนความร้อนเป็นพลังงานไฟฟ้า (Urata et al., 2007) โมดูลประกอบไปด้วย $\text{Ca}_{2.7}\text{Bi}_{0.3}\text{Co}_4\text{O}_9$ เป็นขั้วพี และมี $\text{CaMn}_{0.98}\text{Mo}_{0.02}\text{O}_3$ เป็นขั้วเอ็นดังรูปที่ 4 โมดูลสามารถผลิตพลังงานไฟฟ้าได้ความต่างศักย์สูงสุด 1.0 โวลต์ และได้กำลังไฟฟ้าสูงสุด 0.17 วัตต์ ที่อุณหภูมิ 1273 เคลวิน



รูปที่ 3 กราฟระหว่าง ZT กับอุณหภูมิ ของ $\text{Ca}_{3-x}\text{Ln}_x\text{Co}_4\text{O}_9$ (Nong et al., 2011)



รูปที่ 4 โมดูลเทอร์โมอิเล็กทริกส์ที่ประกอบไปด้วย $\text{Ca}_{2.7}\text{Bi}_{0.3}\text{Co}_4\text{O}_9$ เป็นขั้วพี และมี $\text{CaMn}_{0.98}\text{Mo}_{0.02}\text{O}_3$ เป็นขั้วเอ็น (Urata et al., 2007)

การเจือธาตุเพื่อแทนที่โคบอลต์

ในกลุ่มที่สองคือการเจือธาตุอื่นๆ เพื่อแทนที่ Co บางส่วนในวัสดุ CCO ธาตุที่ถูกนำมาแทนที่ส่วนใหญ่ได้แก่โลหะทรานสิชันอื่นๆ เนื่องจากมีขนาดของรัศมีไอออนใกล้เคียงกัน งานวิจัยแรกในกลุ่มนี้คืองานของ Yao และคณะ ที่ทำการเจือ Ni, Fe, Mn และ Cu แทนที่ Co บางส่วน (Yao et al., 2005) เมื่อทำการวัดสมบัติ TE พบว่า

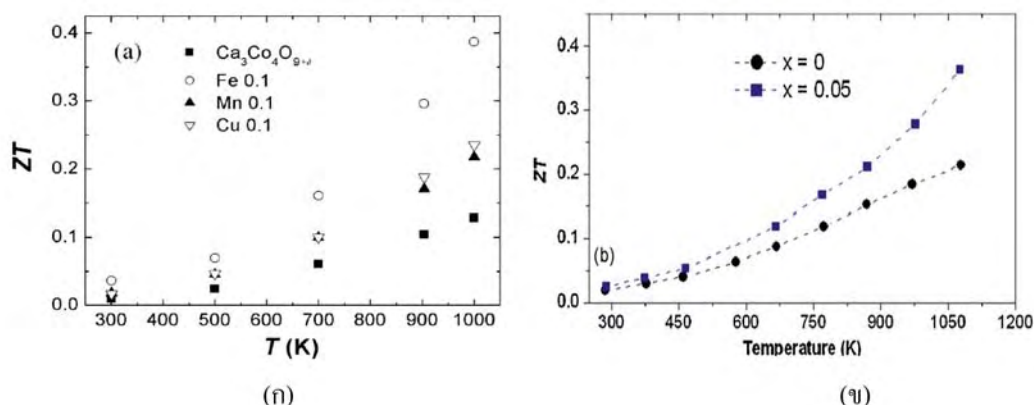
การเปลี่ยนแปลง ρ และ S มีแนวโน้มไปทิศทางเดียวกัน กล่าวคือสำหรับการเจือ Ni, Fe และ Mn ทั้ง ρ และ S มีค่าเพิ่มขึ้นทั้งคู่ แต่สำหรับการเจือ Cu ทั้ง ρ และ S มีค่าลดลง Wang และคณะ ได้ทำการทดลองคล้ายๆ กันและอธิบายผลดังกล่าวไว้ว่า สำหรับการเจือด้วย Fe และ Mn ไอออนของโลหะเข้าไปแทนที่ Co ในชั้นของ CoO_2 เพราะรัศมีของไอออนใกล้เคียงกัน แต่สำหรับกรณีของการเจือด้วย Cu ไอออนของ Cu เข้าไปแทนที่ Co ในชั้น Ca_2CoO_3 (Wang et al., 2010a) ข้อแตกต่างของงานของ (Yao et al. 2005); (Wang et al., 2010a) คือ กรณีของการเจือ Fe Wang และคณะ พบว่าไอออนของ Fe อยู่ในรูป Fe^{2+} หรือ Fe^{3+} ซึ่งมีประจุบวกน้อยกว่าของ Co ที่อยู่ในรูป Co^{3+} หรือ Co^{4+} จึงทำให้เมื่อเจือ Fe ความเข้มข้นของโฮลจะมีความมากขึ้น ส่งผลให้ ρ มีค่าลดลง แต่ S ยังมีค่าสูงขึ้นเหมือนเดิมเนื่องจากไอออนของ Fe ไปทำให้โครงสร้างอิเล็กทรอนิกส์และศักย์เคมีลดทอน (reduced chemical potential, ζ_F) เปลี่ยนไปและส่งผลให้ S เปลี่ยนไปตามสมการ

$$S = \frac{k_B}{e} \left[\frac{(r+5/2)F_r + 3/2(\zeta_F)}{(r+3/2)F_r + 1/2(\zeta_F)} \right] - \zeta_F \quad (4)$$

โดย r และ F_r คือพารามิเตอร์การกระเจิง (scattering parameter) และ อินทิกรัลเฟอร์มี (Fermi integral) Wang และคณะ อ้างว่า แม้ว่า S อาจลดลงเนื่องจากการเพิ่มขึ้นของพาหะตามทอมแรกของสมการที่ (2) แต่การเพิ่ม S จากการเปลี่ยนโครงสร้างอิเล็กทรอนิกส์ของวัสดุมีผลมากกว่า จึงทำให้เมื่อเจือ Fe เข้าไปได้สมบัติ TE ที่ดีขึ้น ยิ่งไปกว่านั้น ไอออนของ Fe ยังไปลด κ ทำให้ค่า ZT เพิ่มขึ้นจากวัสดุที่ไม่เจือหลายเท่า (Wang et al., 2010a) งานวิจัยชิ้นถัดมาของ Wang และคณะ แสดงค่า ZT ของ CCO ที่เจือด้วย Fe ที่อัตราส่วน $\text{Ca}_3\text{Co}_{3.9}\text{Fe}_{0.1}\text{O}_9$ มีค่าสูงถึงเกือบ 0.4 ที่ 1000 เคลวิน (รูปที่ 5ก) นับเป็นค่า ที่สูงที่สุดสำหรับพหุผลึกของ CCO (Wang et al., 2010b) อย่างไรก็ตามถ้าปริมาณของ Fe มากเกิน 0.1 โมลก็อาจทำให้สมบัติ TE แย่ลงได้จากรายงานของ (Liu et al., 2006) นอกจากนั้น Liu และคณะยังได้ใช้เทคนิค X-ray absorption spectroscopy (XAS) เพื่อศึกษาโครงสร้างอิเล็กทรอนิกส์เมื่อเจือ Fe ใน CCO (Liu et al., 2007) พบว่าการเจือเหล็กเข้าไปปริมาณน้อยๆ (≤ 0.15 อัตราส่วน โมล) จะทำให้ความหนาแน่นอิเล็กตรอนของ Co ในออร์บิทัล 3d มีสถานะที่ไม่ถูกจับจอง (unoccupied state) ลดลง แต่จะทำให้ความหนาแน่นอิเล็กตรอนของ O ในออร์บิทัล 2p มีสถานะไม่ถูกจับจองเพิ่มขึ้นซึ่งเป็นส่วนสำคัญที่ทำให้จำนวนโฮลเพิ่มขึ้น และส่งผลให้ ρ ลดลง (Liu et al., 2007) ในงานวิจัยอีกฉบับที่เผยแพร่ Liu และคณะ ยังได้ศึกษาการเจือ Mn แทนที่ Co ด้วยเทคนิค XAS ซึ่งได้ผลสอดคล้องกับงานวิจัยที่เจือด้วย Fe (Chen et al., 2009) ในปี 2010 Xu และคณะ ได้รายงานสมบัติ TE ของ CCO ที่ถูกเจือด้วย Ti แทนที่ Co บางส่วน พบว่าทั้ง ρ และ S มีค่าสูงขึ้น เนื่องจากวาเลนซ์อิเล็กตรอนของ Ti ไอออนมีมากกว่า Co จึงไปลดจำนวนโฮล ส่วนสาเหตุที่ S สูงขึ้น Xu และคณะ เชื่อว่าเป็นสาเหตุจากการที่ความเข้มข้นพาหะลดลงตามสมการของ Mott (Xu et al., 2010b) นอกจากโลหะทรานซิชันแล้ว Nong และคณะ ได้ทำการเจือ Ga แทนที่ Co บางส่วน ทำให้ค่า ρ ลดลงและ S เพิ่มขึ้น (Nong et al., 2010) การเพิ่มขึ้นของ S Nong และคณะ อธิบายว่าค่าการนำไฟฟ้าของ CCO ประกอบไปด้วยสองส่วนคือจากชั้น CoO_2 และชั้น Ca_2CoO_3 ดังนั้นค่า S ของ CCO จึงควรอธิบายได้ตามสมการ

$$S = \frac{\sigma_{Ca_2CoO_3}}{\sigma_{Ca_2CoO_3} + \sigma_{CoO_2}} S_{Ca_2CoO_3} + \frac{\sigma_{CoO_2}}{\sigma_{Ca_2CoO_3} + \sigma_{CoO_2}} S_{CoO_2} \quad (5)$$

โดย σ_{CoO_2} และ $\sigma_{Ca_2CoO_3}$ คือสภาพนำไฟฟ้าของชั้น CoO_2 และชั้น Ca_2CoO_3 ตามลำดับ การแทนที่ Co ด้วย Ga ในชั้น CoO_2 ทำให้ S_{CoO_2} มีค่าเพิ่มขึ้น และยังทำให้การนำไฟฟ้าโดยรวมเพิ่มขึ้นด้วย ในงานวิจัยนี้ Nong และคณะ รายงานค่า ZT สูงถึง 0.35 ที่อุณหภูมิ 1050 เคลวิน (รูป 5ข)



รูปที่ 5 กราฟระหว่าง ZT กับอุณหภูมิของ (ก) $Ca_3M_xCo_{4-x}O_9$ (Wang et al., 2010b) และ (ข) $Ca_3Ga_xCo_{4-x}O_9$ (Nong et al., 2010)

การเจือธาตุเพื่อสร้างสารประกอบคอมโพสิต

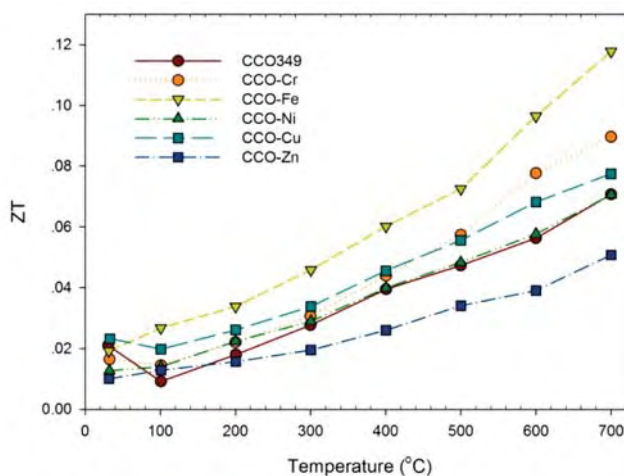
ในกลุ่มสุดท้ายคือการเจือเพื่อสร้างสารประกอบคอมโพสิต ธาตุที่ถูกนำมาเจือได้แก่ Ag ทั้งนี้เนื่องจาก Ag เป็นสารที่นำไฟฟ้าได้ดี จึงถูกนำมาเจือใน CCO เพื่อลด ρ มีรายงานว่าถ้าปริมาณของ Ag ที่เจือไม่มาก Ag จะสามารถอยู่ในโครงสร้างของ CCO และแสดงสมบัติเป็นเฟสเดี่ยว (single phase) แต่ถ้าปริมาณ Ag มากเกิน 20 wt% (Mikami et al., 2005) หรือ 5.0 vol% (Xiang et al., 2008) หรือ 0.4 โมล (Zhang et al., 2009) Ag จะแยกตัวออกมาเป็นเฟสที่สอง (second phase) และวัสดุจะกลายเป็นสารประกอบคอมโพสิต จากการศึกษาสมบัติทาง TE พบว่า ρ จะลดลงตามปริมาณของ Ag ที่เจือ แต่ S ก็จะลดลงตามไปด้วย ทำให้ค่าสมบัติ TE ของวัสดุ CCO ที่เจือ Ag ดีที่สุดเมื่อเจือ Ag ในปริมาณที่เหมาะสม คือประมาณ 10 wt% (Mikami et al., 2005) หรือ 7.5 vol% (Xiang et al., 2008) หรือ 0.3 โมล (Zhang et al., 2009)

สรุป

บทความนี้ได้รวบรวมงานวิจัยที่เกี่ยวข้องกับการปรับปรุงสมบัติ TE ของวัสดุ CCO โดยการเจือธาตุอื่นๆ เข้าไปในโครงสร้าง การเจือแบ่งออกได้เป็น 3 กลุ่มคือการเจือเพื่อแทนที่ตำแหน่ง Ca การเจือเพื่อแทนที่

ตำแหน่ง Co และการเจือเพื่อสร้างสารประกอบคอมโพสิต จากงานวิจัยที่ได้รวบรวมมา การเจือธาตุบางชนิดจะทำให้สมบัติ TE ดีขึ้นได้ ได้แก่ การเจือ Na การเจือธาตุในกลุ่มโลหะหายาก (Pr, Nd, Eu, Gd, Dy, Ho, Er, Yb, Lu) โลหะหนัก (Bi) โลหะทรานสิชัน (Fe, Y, Nb) หรือสารกึ่งตัวนำ (Ga) อย่างไรก็ตามการเจือธาตุบางอย่างอาจไม่ได้ช่วยให้สมบัติ TE ดีขึ้นเนื่องจากไม่สามารถเพิ่มค่า S และลด ρ กับ K ได้ในเวลาพร้อมๆกันเช่น การเจือ Mn ทำให้ทั้ง ρ และ S มีค่าเพิ่มขึ้น ส่วนการเจือ Cu หรือ Ag ทั้ง ρ และ S กลับมีค่าลดลง ผู้เขียนเองก็ได้ทำการทดลองเจือธาตุโลหะทรานสิชันลงในตำแหน่งของ Co ($\text{Ca}_3\text{Co}_{3.8}\text{M}_{0.2}\text{O}_9$) โดย M คือ Cr, Fe, Mn, Cu, Zn ผลที่ได้แสดงดังรูปที่ 6 ค่า ZT ของการเจือด้วย Cr, Fe และ Cu มีค่าสูงขึ้นกว่า CCO ที่ไม่ถูกเจือ การเจือด้วย Ni ค่า ZT แทบจะไม่เปลี่ยนแปลง ส่วนการเจือด้วย Zn ทำให้ค่า ZT ลดลง

ในการที่จะอธิบายว่าทำไมการเจือบางธาตุเข้าไปแล้วสามารถปรับปรุงสมบัติ TE ได้ ยังเป็นที่ถกเถียงกัน ในทางทฤษฎี ยกตัวอย่างเช่น การจะอธิบายค่า S ของวัสดุ CCO สามารถอธิบายโดยใช้สมการที่ (2) – (5) ซึ่งนักวิจัยแต่ละกลุ่มต่างเลือกเฉพาะทฤษฎีที่สามารถอธิบายผลของตนเองได้ แต่อาจไม่สอดคล้องกับนักวิจัยในกลุ่มอื่น อีกประเด็นที่ยังเป็นที่ถกเถียงก็คือความสามารถในการวัดผล TE ซ้ำ (repeatable result) ว่าต่างกลุ่มวิจัยแม้จะทำการเจือสารเดียวกัน ผลก็อาจต่างกันได้ ดังนั้น ในความคิดของผู้เขียนเห็นว่า ถึงแม้จะมีรายงานวิจัยเรื่องการเจือธาตุเพื่อปรับปรุงสมบัติ TE ของ CCO ออกมามากพอสมควร แต่ก็ยังมีช่องว่างอีกมากสำหรับงานวิจัยอื่นที่เกี่ยวข้อง เพื่อที่จะสามารถเพิ่มขึ้นส่วนที่ขาดหายไปทางทฤษฎีและสามารถอธิบายความไม่สอดคล้องกันของงานวิจัยแต่ละชิ้นได้ ผู้เขียนหวังว่าถ้ามีองค์ความรู้เพิ่มเติมในจุดนี้ เราจะสามารถพัฒนาวัสดุ CCO ให้มีสมบัติ TE ที่ดีขึ้น และมีค่า ZT ใกล้เคียงหรือมากกว่า 1.0 เพื่อสามารถผลิตออกมาใช้งานผลิตพลังงานไฟฟ้าจากความร้อนได้ในทางปฏิบัติ และสามารถนำเอาความร้อนที่สูญเสียเปล่ากลับมาใช้ประโยชน์ได้อย่างคุ้มค่าที่สุด



รูปที่ 6 กราฟระหว่าง ZT กับอุณหภูมิของ $\text{Ca}_3\text{Co}_{3.8}\text{M}_{0.2}\text{O}_9$

กิตติกรรมประกาศ

ผู้เขียนขอขอบคุณ สำนักงานกองทุนสนับสนุนการวิจัย (สกว.) และศูนย์วิจัยนาโนเทคโนโลยีบูรณาการ มหาวิทยาลัยขอนแก่น สำหรับการสนับสนุนในการเขียนบทความนี้

เอกสารอ้างอิง

- Chen, J. L., Liu, Y. S., Liu, C. J., Huang, L. C., Dong, C. L., Chen, S. S. and Chang, C. L. (2009). Effect of Mn doping on the physical properties of misfit-layered $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_{9+\delta}$. J. Phys. D: Appl. Phys. 42(13): 135418.
- Koumoto, K., Terasaki, I. and Funahashi, R. (2006). Complex oxide materials for potential thermoelectric applications. MRS Bull. 31(3): 206-210.
- Liu, C. J., Chen, J. L., Huang, L. C., Lin, Z. R. and Chang, C. L. (2007). X-ray absorption spectroscopy studies of Fe-doped misfit-layered $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_{9+\delta}$ (x=0, 0.05, 0.1, and 0.15). J. Appl. Phys. 102(1): 014908.
- Liu, C. J., Huang, L. C. and Wang, J. S. (2006). Improvement of the thermoelectric characteristics of Fe-doped misfit-layered $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_{9+\delta}$ (x=0, 0.05, 0.1, and 0.2). Appl. Phys. Lett. 89(20): 204102.
- Liu, H. Q., Zhao, X. B., Liu, F., Song, Y., Sun, Q., Zhu, T. J. and Wang, F. P. (2008). Effect of Gd-doping on thermoelectric properties of $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_{9+\delta}$ ceramics. J Mater Sci. 43(21): 6933-6937.
- Liu, Y. H., Lin, Y. H., Shi, Z., Nan, C. W. and Shen, Z. J. (2005). Preparation of $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$ and improvement of its thermoelectric properties by spark plasma sintering. J. Am. Ceram. Soc. 88(5): 1337-1340.
- Masset, A. C., Michel, C., Maignan, A., Hervieu, M., Toulemonde, O., Studer, F. and Raveau, B. (2000). Misfit-layered cobaltite with an anisotropic giant magnetoresistance: $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$. Phys Rev B. 62(1): 166-175.
- Mikami, M., Ando, N. and Funahashi, R. (2005). The effect of Ag addition on electrical properties of the thermoelectric compound $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$. J. Solid State Chem. 178(7): 2186-2190.
- Nong, N. V., Liu, C.-J. and Ohtaki, M. (2010). Improvement on the high temperature thermoelectric performance of Ga-doped misfit-layered $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_{9+\delta}$ (x=0, 0.05, 0.1, and 0.2). J. Alloys Compd. 491: 53-56.
- Nong, N. V., Liu, C. J. and Ohtaki, M. (2011). High-temperature thermoelectric properties of late rare earth-doped $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_{9+\delta}$. J. Alloys Compd. 509: 977-981.
- Pei, J., Chen, G., Lu, D. Q., Liu, P. S. and Zhou, N. (2008). Synthesis and high temperature thermoelectric properties of $\text{Ca}_{3.0-x-y}\text{Nd}_x\text{Na}_y\text{Co}_4\text{O}_{9+\delta}$. Solid State Commun. 146(7-8): 283-286.
- Pinitsoontorn, S., Lerssongkram, N., Harnwunggmoung, A., Kurosaki, K. and Yamanaka, S. (2010). Synthesis, mechanical and magnetic properties of transition metals-doped $\text{Ca}_3\text{Co}_{3.8}\text{M}_{0.2}\text{O}_9$. J. Alloys Compd. 503(2): 431-435.
- Prevel, M., Lemonnier, S., Klein, Y., Hebert, S., Chateigner, D., Ouladdiaf, B. and Noudem,

- J. G. (2005). Textured $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$ thermoelectric oxides by thermoforging process. *J. Appl. Phys.* 98(9): 093706.
- Prevel, M., Perez, O. and Noudem, J. G. (2007). Bulk textured $\text{Ca-2.5(RE)(0.5)Co}_4\text{O}_9$ (RE: Pr, Nd, Eu, Dy and Yb) thermoelectric oxides by sinter-forging. *Solid State Sci.* 9(3-4): 231-235.
- Rowe, D. M., Ed. (2006). *Thermoelectrics Handbook: Macro to Nano*. Boca Raton, CRC Press.
- Shikano, M. and Funahashi, R. (2003). Electrical and thermal properties of single-crystalline $(\text{Ca}_2\text{CoO}_3)(0.7)\text{CoO}_2$ with a $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$ structure. *Appl. Phys. Lett.* 82(12): 1851-1853.
- Snyder, G. J. and Toberer, E. S. (2008). Complex thermoelectric materials. *Nat Mater* 7(2): 105-114.
- Terasaki, I., Sasago, Y. and Uchinokura, K. (1997). Large thermopower in a layered oxide NaCo_2O_4 . *Phys Rev B* 56(20): R12685-R12687.
- Urata, S., Funahashi, R., Mihara, T., Kosuga, A., Sodeoka, S. and Tanaka, T. (2007). Power generation of a p-type $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_{9/n\text{-type}}$ CaMnO_3 module. *Int J Appl Ceram Tec.* 4(6): 535-540.
- Wang, Y., Sui, Y., Ren, P., Wang, L., Wang, X. J., Su, W. H. and Fan, H. J. (2010a). Strongly Correlated Properties and Enhanced Thermoelectric Response in $\text{Ca}_3\text{CO}_{4-x}\text{M}_x\text{O}_9$ (M = Fe, Mn, and Cu). *Chem. Mater.* 22(3): 1155-1163.
- Wang, Y., Sui, Y., Wang, X., Sui, W. and Liu, X. (2010b). Enhanced high temperature thermoelectric characteristics of transition metals doped $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_{9+\delta}$ by cold high-pressure fabrication. *J. Appl. Phys.* 107: 033708.
- Wang, Y., Xu, L. X., Sui, Y., Wang, X. J., Cheng, J. G. and Su, W. H. (2010c). Enhanced electron correlation in rare-earth doped $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$. *Appl. Phys. Lett.* 97(6).
- Xiang, P. H., Kinernuchi, Y., Kaga, H. and Watari, K. (2008). Fabrication and thermoelectric properties of $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_{9/\text{Ag}}$ composites. *J. Alloys Compd.* 454(1-2): 364-369.
- Xu, G. J., Funahashi, R., Shikano, M., Pu, Q. R. and Liu, B. (2002). High temperature transport properties of $\text{Ca}_{3-x}\text{Na}_x\text{Co}_4\text{O}_9$ system. *Solid State Commun.* 124(3): 73-76.
- Xu, J., Wei, C. P. and Jia, K. (2010a). Thermoelectric performance of textured $\text{Ca}_{3-x}\text{Yb}_x\text{Co}_4\text{O}_{9-\delta}$ ceramics. *J. Alloys Compd.* 500(2): 227-230.
- Xu, L. X., Li, F. and Wang, Y. (2010b). High-temperature transport and thermoelectric properties of $\text{Ca}_{a3}\text{Co}_{4-x}\text{Ti}_x\text{O}_9$. *J. Alloys Compd.* 501(1): 115-119.
- Yao, Q., Wang, D. L., Chen, L. D., Shi, X. and Zhou, M. (2005). Effects of partial substitution of transition metals for cobalt on the high-temperature thermoelectric properties of $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_{9+\delta}$. *J. Appl. Phys.* 97(10): 103905.
- Zhang, F. P., Lu, Q. M., Zhang, J. X. and Zhang, X. (2009). Texture and high temperature transport properties of $\text{Ag}_x\text{Ca}_{3-x}\text{Co}_4\text{O}_9$ ($0 \leq x \leq 0.6$) compounds. *J. Alloys Compd.* 477(1-2): 543-546.

Zhou, Y. Q., Matsubara, I., Horii, S., Takeuchi, T.,
Funahashi, R., Shikano, M., Shimoyama, J.,
Kishio, K., Shin, W., Izu, N. and Murayama,

N. (2003). Thermoelectric properties of highly
grain-aligned and densified Co-based oxide
ceramics. J. Appl. Phys. 93(5): 2653-2658.

