

การปรับปรุงสมบัติทางเทอร์โมอิเล็กทริกของ  $\text{CuAlO}_2$  ดีลาฟอสไซด์  
โดยวิธี Liquid Phase Sintering  
Improvement the Thermoelectric Properties of Delafossite  $\text{CuAlO}_2$   
by Liquid Phase Sintering Method

กนกพร ศรีกุล<sup>1,2\*</sup> อภาภรณ์ สกุลการะเวก<sup>2</sup> และ ราชศักดิ์ สักดานุภาพ<sup>2</sup>

<sup>1</sup>\*ภาควิชาฟิสิกส์ คณะวิทยาศาสตร์ สถาบันเทคโนโลยีพระจอมเกล้าเจ้าคุณทหารลาดกระบัง

<sup>2</sup>วิทยาลัยนวัตกรรมการจัดการข้อมูล สถาบันเทคโนโลยีพระจอมเกล้าเจ้าคุณทหารลาดกระบัง

Email : \*kanokporn.kmitl@gmail.com



บทคัดย่อ

บทความนี้ได้ศึกษาการปรับปรุงสมบัติทางเทอร์โมอิเล็กทริกของ  $\text{CuAlO}_2$  โดยการเติม  $\text{Ag}_2\text{O}$  ปริมาณในช่วง 0.0–6.0% โดยน้ำหนัก โดยใช้เทคนิค Solid State Reaction จากการผสมผง  $\text{Cu}_2\text{O}$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$  และ  $\text{Ag}_2\text{O}$  เข้าด้วยกัน และอัดเป็นแท่งสี่เหลี่ยม สารตัวอย่างก่อนการเผาถูกนำไปวิเคราะห์สมบัติเชิงความร้อนด้วยเทคนิค Differential Scanning Calorimeters (DSC) พบว่า ผลการเติม  $\text{Ag}_2\text{O}$  เข้าไปในสารตัวอย่างจะเกิดการหลอมเหลวของโลหะ Ag ในช่วงอุณหภูมิ 1203–1233 K ตามด้วยการเกิดโครงสร้าง ดีลาฟอสไซด์  $\text{CuAlO}_2$  ที่ช่วงอุณหภูมิ 1300–1325 K จากนั้นสารตัวอย่างถูกนำไปเผาที่อุณหภูมิ 1373 K ในอากาศจากการวิเคราะห์สมบัติเชิงโครงสร้างด้วยเทคนิค X-ray diffraction (XRD) และ Scanning Electron Microscope (SEM) พบว่า สารตัวอย่างมีโครงสร้างหลักเป็นโครงสร้างดีลาฟอสไซด์  $\text{CuAlO}_2$  และผลการเติม  $\text{Ag}_2\text{O}$  จะพบโครงสร้างของ Ag แยกออกจากโครงสร้าง  $\text{CuAlO}_2$  โดยสารตัวอย่างที่เติม  $\text{Ag}_2\text{O}$  จะมีขนาดเกรนใหญ่กว่าสารตัวอย่างที่ไม่ได้เติม  $\text{Ag}_2\text{O}$  ซึ่งกลไกของการเกิดปฏิกิริยาสามารถอธิบายได้ด้วยปรากฏการณ์ Liquid Phase Sintering จากการวิเคราะห์สมบัติเทอร์โมอิเล็กทริกพบว่า สารตัวอย่างที่เติม  $\text{Ag}_2\text{O}$  มีค่าการนำไฟฟ้าสูงขึ้น และมีค่าสัมประสิทธิ์ซีเบคต่ำกว่าสารตัวอย่างที่ไม่ได้เติม  $\text{Ag}_2\text{O}$  โดยสารตัวอย่างมีค่าเพาเวอร์แฟคเตอร์ (PF) มากที่สุด เท่ากับ  $8.03 \times 10^{-5} \text{ Wm}^{-1}\text{K}^{-2}$  ที่อุณหภูมิ 873 K

คำสำคัญ: ▶▶▶

วัสดุเทอร์โมอิเล็กทริก โครงสร้างดีลาฟอสไซด์  $\text{CuAlO}_2$  ปรากฏการณ์ Liquid Phase Sintering

 Abstract

In this research, thermoelectric properties of  $\text{CuAlO}_2$  compounds were developed by addition of  $\text{Ag}_2\text{O}$  in the range of 0.0–0.6 %wt., using solid state reaction technique. The compounds were

prepared from mixtures of  $\text{Cu}_2\text{O}$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$  and  $\text{Ag}_2\text{O}_3$  powders which were ground and then pressed into rectangular bar samples. Thermal properties of the  $\text{Ag}_2\text{O}$  additional samples were analyzed by Differential Scanning Calorimeters (DSC). Two reaction temperatures were found from DSC, i.e. Ag melted reaction in 1203–1233 K and  $\text{CuAlO}_2$  delafossite formation in 1300–1325 K. After that the samples were sintered in the atmosphere at 1373 K. The crystalline structure of the samples were analyzed by X-ray diffraction (XRD) and Scanning Electron Microscope (SEM). The main structure of the samples were  $\text{CuAlO}_2$  delafossite and the samples were found the segregation of Ag surround  $\text{CuAlO}_2$  structure. The samples with addition of  $\text{Ag}_2\text{O}$  show a larger grain size compared with that of the sample without addition of  $\text{Ag}_2\text{O}$ . The grain growth mechanism of the sample can be explained by liquid phase sintering phenomena. Thermoelectric properties of the samples were then performed. The samples with addition of  $\text{Ag}_2\text{O}$  yield the higher electrical conductivity and the lower seebeck coefficient than that of the sample without addition of  $\text{Ag}_2\text{O}$ . The highest power factor (PF) of the sample was  $8.03 \times 10^{-5} \text{ Wm}^{-1}\text{K}^{-2}$  at measuring temperature of 873 K.

### Keywords:

thermoelectric material,  $\text{CuAlO}_2$  delafossite, liquid phase sintering phenomena

## 1. บทนำ

วัสดุเทอร์โมอิเล็กทริกเป็นวัสดุที่ตัวนำที่ผลิตพลังงานไฟฟ้าได้เมื่อมีความแตกต่างของอุณหภูมิ จากหลักการดังกล่าวจึงนำวัสดุเทอร์โมอิเล็กทริกมาใช้เป็นวัสดุตัวนำในการผลิตอุปกรณ์สำหรับผันกลับความร้อนที่เหลือทิ้งจากภาคอุตสาหกรรม หรือแม้แต่ภายในครัวเรือนให้กลับมาเป็นพลังงานไฟฟ้าได้โดยไม่มีมลพิษ จึงนับได้ว่าวัสดุเทอร์โมอิเล็กทริกเป็นแหล่งพลังงานทางเลือกใหม่ที่สะอาด และเป็นมิตรกับสิ่งแวดล้อม

วัสดุเทอร์โมอิเล็กทริกที่ถูกสังเคราะห์ขึ้นมาในปัจจุบันนี้มีหลายชนิด เช่น  $\text{PbTe}$ ,  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  มีข้อดีคือ มีประสิทธิภาพสูงที่อุณหภูมิต่ำ ข้อเสียคือ เมื่ออุณหภูมิสูงจะเป็นพิษต่อสิ่งแวดล้อมเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชันได้ง่ายและมีราคาแพง [1] เพื่อแก้ปัญหาข้างต้นจึงได้มีการนำ

วัสดุที่เป็นสารประกอบออกไซด์ที่มีโครงสร้างดีลาฟอสไซด์มาประยุกต์ใช้เป็นวัสดุเทอร์โมอิเล็กทริก เช่น  $\text{CuFeO}_2$  [2] และ  $\text{CuAlO}_2$  [3–6] ซึ่งเป็นวัสดุที่มีความเสถียรสามารถทนความร้อนที่อุณหภูมิสูงได้ สารตั้งต้นมีราคาถูกสามารถเตรียมได้ในบรรยากาศปกติ และเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชันได้ยาก [7, 8] ประสิทธิภาพของวัสดุเทอร์โมอิเล็กทริกถูกกำหนดโดยตัวแปรพื้นฐานคือ เพาเวอร์แฟคเตอร์ (PF) นิยามดังสมการ (1)

$$PF = S^2 \sigma$$

โดยที่ S คือสัมประสิทธิ์ซีเบค (Seebeck coefficient) ซึ่งจะมีค่าสูงในกรณีที่วัสดุเป็นฉนวนและมีค่าต่ำในกรณีที่ เป็นโลหะ  $\sigma$  คือสภาพนำไฟฟ้า (Electrical conductivity) จะพบว่า วัสดุเทอร์โมอิเล็กทริกที่มีประสิทธิภาพดีควร มีค่าสัมประสิทธิ์ซีเบค และค่าสภาพนำไฟฟ้าที่สูง



งานวิจัยที่มีการศึกษาสมบัติทางเทอร์โม-อิเล็กทริกของ  $\text{CuAlO}_2$  คือ Park K. และคณะ [3] ได้ศึกษาสมบัติทางเทอร์โมอิเล็กทริกของ  $\text{CuAlO}_2$  โดยเผาที่อุณหภูมิต่างกัน คือ 1433 K และ 1473 K พบว่าสารตัวอย่างเผาที่อุณหภูมิ 1473 K มีการนำไฟฟ้า และค่า PF สูงกว่าสารตัวอย่างที่เผาที่อุณหภูมิ 1433 K Park K. และคณะ [4] ปรับปรุงสมบัติทางไฟฟ้าของ  $\text{CuAlO}_2$  โดยการเจือ  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  แทนที่ Al เผาที่อุณหภูมิ 1473 K ได้สารประกอบ  $\text{CuAl}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_2$  ( $0 \leq x \leq 0.2$ ) พบว่าสารตัวอย่าง  $\text{CuAl}_{0.9}\text{Fe}_{0.1}\text{O}_2$  มีค่าการนำไฟฟ้า และค่า PF สูงสุดที่อุณหภูมิ 1140 K คือ  $4.8 \Omega^{-1}\text{cm}^{-1}$  และ  $1.1 \times 10^{-4} \text{ Wm}^{-1}\text{K}^{-2}$  ตามลำดับ Park K. และคณะ [5] ปรับปรุงสมบัติทางไฟฟ้าของ  $\text{CuAlO}_2$  โดยการเจือ Mg แทนที่ Al เผาที่อุณหภูมิ 1473 K ได้สารประกอบ  $\text{CuAl}_{1-x}\text{Mg}_x\text{O}_2$  ( $0 \leq x \leq 0.2$ ) พบว่า สารตัวอย่าง  $\text{CuAl}_{0.88}\text{Mg}_{0.12}\text{O}_2$  จะมีการนำไฟฟ้าและค่า PF สูงสุดที่อุณหภูมิ 1073 K คือ  $1.3 \Omega^{-1}\text{cm}^{-1}$  และ  $3.47 \times 10^{-5} \text{ Wm}^{-1}\text{K}^{-2}$  ตามลำดับ T. Kurotori และคณะ [6] ได้ศึกษาสมบัติทางเทอร์โมอิเล็กทริกของ  $\text{CuAl}_{1-x}\text{M}_x\text{O}_2$  โดยที่ M คือ Zn และ Ca พบว่า สารตัวอย่าง  $\text{CuAl}_{0.999}\text{Ca}_{0.001}\text{O}_2$  เผาที่อุณหภูมิ 1473 K มีค่าการนำไฟฟ้าสูงที่สุด คือ  $1.72 \Omega^{-1}\text{cm}^{-1}$  และมีค่า PF สูงสุดที่อุณหภูมิ 850 K คือ  $7.4 \times 10^{-5} \text{ Wm}^{-1}\text{K}^{-2}$

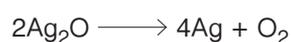
จากงานวิจัยที่กล่าวมาในข้างต้นพบว่าการเติมสารเจือที่เหมาะสมเพื่อแทนที่อะตอมของ Al จะทำให้การนำไฟฟ้าของ  $\text{CuAlO}_2$  เพิ่มขึ้น และส่งผลทำให้ค่า PF สูงขึ้น อย่างไรก็ตาม พบว่าอุณหภูมิที่ใช้ในการสังเคราะห์  $\text{CuAlO}_2$  คือ 1473 K ซึ่งเป็นอุณหภูมิที่ค่อนข้างสูง ทำให้สิ้นเปลืองพลังงาน จุดประสงค์ของงานวิจัยนี้ คือ ใช้กระบวนการ Liquid Phase Sintering เพื่อลดอุณหภูมิในการสังเคราะห์ และปรับปรุงสมบัติทางเทอร์โมอิเล็กทริกของ  $\text{CuAlO}_2$

## 2. วิธีการวิจัย

เตรียมสารตัวอย่าง  $\text{CuAlO}_2 + (x\% \text{ mass})\text{Ag}_2\text{O}$ ;  $x = 0.0, 2.0, 4.0$  และ  $6.0$  โดยปฏิกิริยาของแข็ง โดยนำผงของ  $\text{Cu}_2\text{O}$  (99.0%),  $\text{Al}_2\text{O}_3$  (99.99%) และ  $\text{Ag}_2\text{O}$  (99.0%) ผสมให้เข้ากันตามอัตราส่วน แล้วบดด้วยครกบดสารเป็นเวลา 2 ชั่วโมง จากนั้นแบ่งเป็น 2 ส่วน ส่วนที่หนึ่งนำผงของสารตัวอย่างไปวิเคราะห์สมบัติเชิงความร้อนด้วยเทคนิค Differential Scanning Calorimeters (DSC, Mettler Toledo Model TGA/DSC1) ส่วนที่สองนำผงสารตัวอย่างอัดเป็นแท่งสี่เหลี่ยมขนาดความกว้าง 5 มิลลิเมตร ความยาว 20 มิลลิเมตร ความหนา 5 มิลลิเมตร นำสารตัวอย่างที่อัดแล้วเผาที่อุณหภูมิ 1373 K เป็นเวลา 24 ชั่วโมงในอากาศ บดและเผาซ้ำอีกครั้ง นำสารตัวอย่างที่ได้ไปวัดสมบัติเชิงโครงสร้าง โดยใช้เทคนิค Scanning Electron Microscope (SEM, EVO-MA10) และเทคนิค X-ray diffractometer (XRD, Bruker D8 Advance) วัดค่าความหนาแน่นด้วยเทคนิคอาร์คิมิดีส (ASTM C373-88) วัดค่าสัมประสิทธิ์ซีเบค และสภาพนำไฟฟ้า ตั้งแต่ 300 K ถึง 873 K ด้วยเทคนิค DC four-terminal method, (ZEM-3, Ulvac, Inc.) จากนั้นคำนวณค่า PF

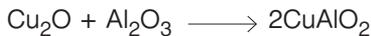
## 3. ผลการวิจัยและวิเคราะห์ผล

ภาพที่ 1 แสดงผลการวิเคราะห์ DSC ในบรรยากาศของสารประกอบ  $\text{Ag}_2\text{O}$  และ  $\text{CuAlO}_2 + (6\% \text{ mass})\text{Ag}_2\text{O}$  โดยกำหนดอัตราการเพิ่มขึ้นของอุณหภูมิเท่ากับ  $5^\circ\text{C}/\text{min}$  ภาพที่ 1(a) แสดงกราฟ DSC ของสารประกอบ  $\text{Ag}_2\text{O}$  พบว่า เกิดปฏิกิริยาคายความร้อนในช่วงอุณหภูมิ 623-663 K โดยจากงานวิจัยของ Roy R. และคณะ [9] ช่วงอุณหภูมิดังกล่าวจะเกิดปฏิกิริยา



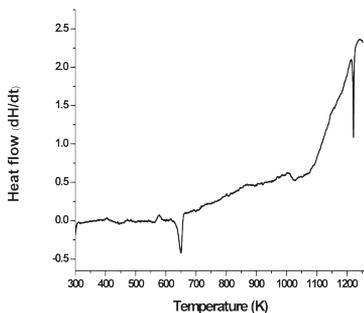
และในช่วงอุณหภูมิ 1203–1233 K จะเกิดปฏิกิริยาคายความร้อนอีกครั้ง ซึ่งเป็นช่วงอุณหภูมิที่ Ag เกิดการหลอมเหลว [10]

ภาพที่ 1(b) แสดงกราฟ DSC ของสารประกอบ  $\text{CuAlO}_2 + (6\% \text{mass}) \text{Ag}_2\text{O}$  พบว่า เกิดปฏิกิริยาคายความร้อนในช่วงอุณหภูมิ 1223–1263 K จากภาพที่ 1(a) พบว่า เป็นช่วงอุณหภูมิที่ Ag เกิดการหลอมเหลว และเกิดปฏิกิริยาคายความร้อนในช่วงอุณหภูมิ 1300–1325 K จากงานวิจัยของ Park K. และคณะ [3] พบว่า ช่วงอุณหภูมิดังกล่าวจะเกิดปฏิกิริยาของแข็งด้วยความสัมพันธ์

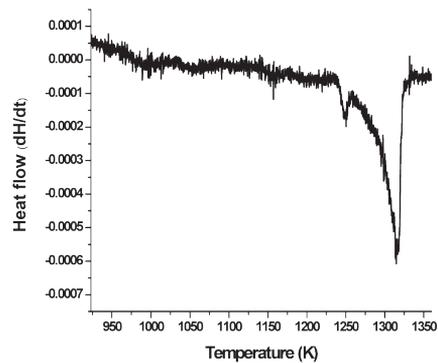


จากการวิเคราะห์กราฟ DSC ของสารประกอบ  $\text{Ag}_2\text{O}$  และ  $\text{CuAlO}_2 + (6\% \text{mass}) \text{Ag}_2\text{O}$  สรุปได้ว่าการเติม  $\text{Ag}_2\text{O}$  เข้าไปใน  $\text{CuAlO}_2$  จะเกิดการหลอมเหลวของ Ag ตามด้วยการเกิดโครงสร้าง ดีลาฟอสไซด์  $\text{CuAlO}_2$

จากการวิเคราะห์ด้วยเทคนิค XRD ของสารประกอบ  $\text{CuAlO}_2 + (x\% \text{mass}) \text{Ag}_2\text{O}$ ;  $x = 0.0, 2.0, 4.0$  และ  $6.0$  เเผที่อุณหภูมิ 1373 K ดังแสดงในภาพที่ 2 ซึ่งวัดที่มุม  $2\theta$  ตั้งแต่ 20–80 องศา เทียบกับฐานข้อมูลมาตรฐาน JCPDS 35–1401 พบว่า สารตัวอย่างทั้งหมดมีโครงสร้างหลักเป็นโครงสร้างดีลาฟอสไซด์ ( $\text{CuAlO}_2$ ) และเกิดโครงสร้างของ CuO เล็กน้อย ที่อัตราส่วนการเจือ  $x = 4.0$  จะพบโครงสร้างของ Ag และพบมากขึ้นเมื่อ  $x = 6.0$  ในกรณีของ  $x = 2.0$  ไม่พบโครงสร้างของ Ag อาจเนื่องจากข้อจำกัดของการวิเคราะห์ด้วย XRD

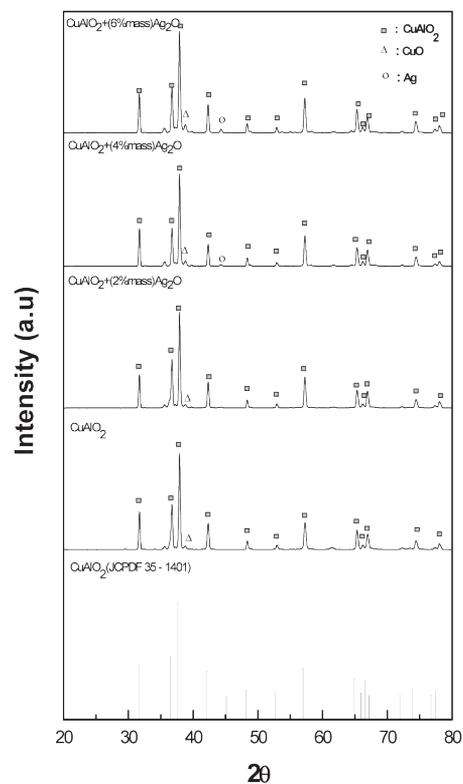


(a)



(b)

ภาพที่ 1 กราฟ DSC ของสารประกอบ (a)  $\text{Ag}_2\text{O}$  และ (b)  $\text{CuAlO}_2 + (6\% \text{mass}) \text{Ag}_2\text{O}$

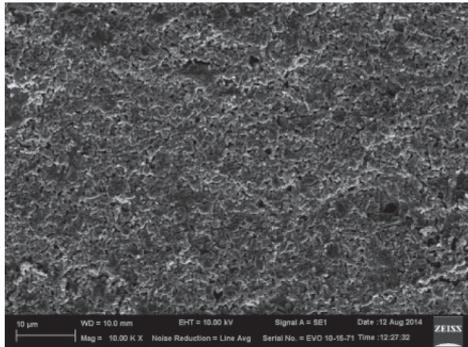


ภาพที่ 2 รูปแบบการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ของสารประกอบ  $\text{CuAlO}_2 + (x\% \text{mass}) \text{Ag}_2\text{O}$ ;  $x = 0.0, 2.0, 4.0$  และ  $6.0$

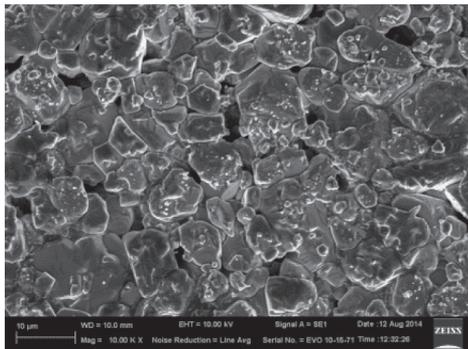
ภาพที่ 3 แสดงภาพ SEM ของสารตัวอย่าง  $\text{CuAlO}_2 + (x\% \text{mass}) \text{Ag}_2\text{O}$ ;  $x = 0.0, 2.0, 4.0$  และ  $6.0$  เเผที่อุณหภูมิ 1373 K จากภาพที่ 3 (a) พบว่า



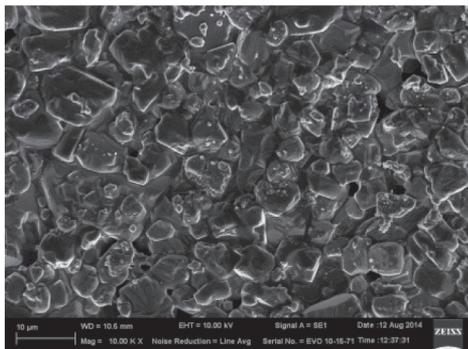
สารประกอบ  $\text{CuAlO}_2$  มีขนาดเกรนเล็กกว่า 2  $\mu\text{m}$  และเมื่อเติมสาร  $\text{Ag}_2\text{O}$  ทำให้เกรนของสารตัวอย่างมีขนาดใหญ่ขึ้น สามารถอธิบายโดยใช้หลักการของการเกิด Liquid Phase Sintering ดังแสดงในภาพที่ 4



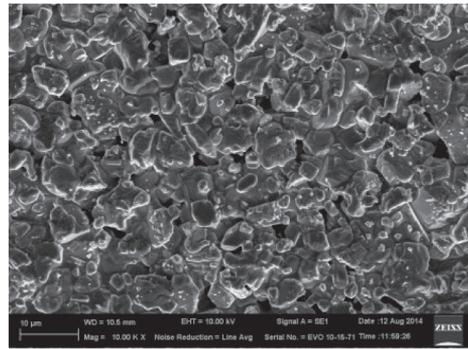
(a)



(b)

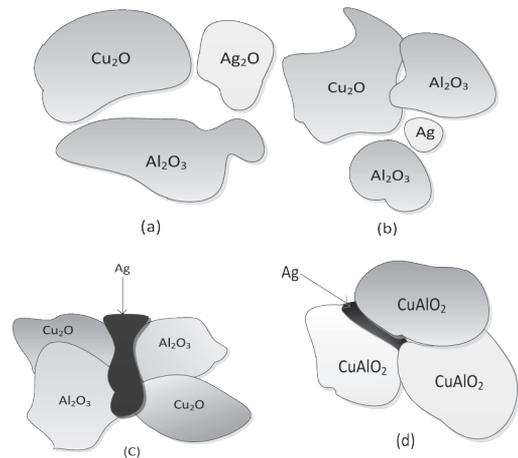


(c)



(d)

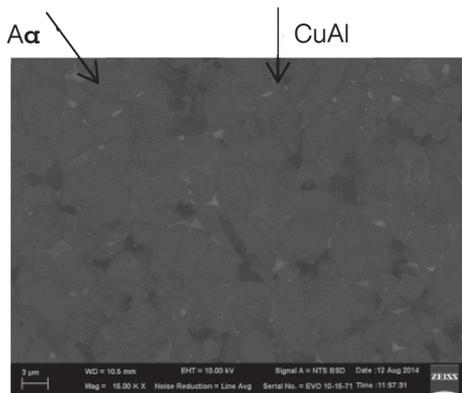
ภาพที่ 3 ภาพถ่าย SEM ของสารประกอบ  $\text{CuAlO}_2 + (x\% \text{ mass})\text{Ag}_2\text{O}$  (a)  $x = 0.0$ , (b)  $x = 2.0$ , (c)  $x = 4.0$  และ (d)  $x = 6.0$



ภาพที่ 4 แบบจำลองแสดงการเกิดปฏิกิริยาของสารประกอบ  $\text{CuAlO}_2 + (x\% \text{ mass})\text{Ag}_2\text{O}$  ;  $x = 0.0, 2.0, 4.0$  และ  $6.0$  แต่ในช่วงอุณหภูมิ (a) อุณหภูมิห้อง, (b) ช่วงอุณหภูมิ 623–633 K, (c) ช่วงอุณหภูมิ 1203–1233 K และ (d) ช่วงอุณหภูมิ 1273–1355 K

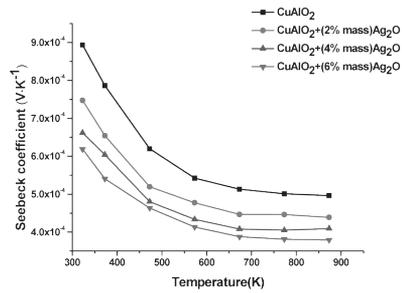
Liquid Phase Sintering เป็นวิธีที่มีการเติมสารบางชนิดเข้าไปในสารตัวอย่าง และเมื่อให้ความร้อนถึงจุดที่สารที่เติมเข้าไปเกิดการหลอมเหลว ของเหลวที่เกิดขึ้นจะดึงให้สารตัวอย่างที่ต้องการสังเคราะห์เข้าใกล้กัน ทำให้เกิดเกรนขนาดใหญ่ขึ้น ความหนาแน่น

มากขึ้น และรูพรุนน้อยลง [11] จากภาพที่ 4 (a) เป็นการผสมผงของสาร  $\text{Cu}_2\text{O}$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$  และสารที่เติมเข้าไปคือ  $\text{Ag}_2\text{O}$  ภาพที่ 4 (b) ที่ช่วงอุณหภูมิ 623–633 K จะเกิดปฏิกิริยา  $2\text{Ag}_2\text{O} \rightarrow 4\text{Ag} + \text{O}_2$  และที่ช่วงอุณหภูมิ 1203–1233 K  $\text{Ag}$  จะเกิดการหลอมเหลว ดังแสดงในภาพที่ 4 (c) ของเหลวที่เกิดขึ้นจะดึงให้ชิ้นงานใกล้กัน ทำให้รูพรุนมีขนาดเล็กลง และเกรนมีขนาดใหญ่ขึ้น ความหนาแน่นมากขึ้น ดังแสดงในภาพที่ 4 (d) การวัดความหนาแน่นของสารตัวอย่างโดยหลักการของอาร์คิมิดีส โดยที่สารตัวอย่าง  $\text{CuAlO}_2$  มีความหนาแน่นน้อยที่สุด คือ  $0.98\text{g/cm}^3$  และสารตัวอย่างที่เติม  $\text{Ag}_2\text{O}$  ในอัตราส่วน  $x = 2.0, 4.0, 6.0$  มีความหนาแน่น  $4.44, 4.41$  และ  $3.89\text{ g/cm}^3$  ตามลำดับ



ภาพที่ 5 ภาพ SEM ในโหมด Back scattered electron ของสารประกอบ  $\text{CuAlO}_2 + (x\% \text{mass})\text{Ag}_2\text{O}$ ;  $x = 0.0, 2.0, 4.0$  และ  $6.0$

ภาพที่ 5 แสดงภาพ SEM ของสารตัวอย่างในโหมด Back scattered electron จากภาพจะพบบริเวณส่วนใหญ่เป็นสีเทา มีสีขาวกระจายอยู่ทั่วไปจากการวิเคราะห์ด้วย EDS พบว่า บริเวณสีเทามีอัตราส่วนของ  $\text{Cu}:\text{Al}:\text{O}$  เท่ากับ 1:1:2 ซึ่งตรงกับ  $\text{CuAlO}_2$  บริเวณสีขาวพบเฉพาะอะตอมของ  $\text{Ag}$  เท่านั้น



ภาพที่ 6 ค่าสัมประสิทธิ์-ซีเบคตั้งแต่อุณหภูมิห้องถึง 873 K ของ  $\text{CuAlO}_2 + (x\% \text{mass})\text{Ag}_2\text{O}$ ;  $x = 0.0, 2.0, 4.0$  และ  $6.0$

ภาพที่ 6 แสดงค่าสัมประสิทธิ์-ซีเบคของสารประกอบ  $\text{CuAlO}_2 + (x\% \text{mass})\text{Ag}_2\text{O}$ ;  $x = 0.0, 2.0, 4.0$  และ  $6.0$  วัดตั้งแต่อุณหภูมิ 300 K ถึง 873 K พบว่า ทุกปริมาณการเติม และทุกช่วงอุณหภูมิค่าสัมประสิทธิ์-ซีเบคแสดงค่าเป็นบวก ซึ่งแสดงพฤติกรรมของสารกึ่งตัวนำชนิดพี โดยมีพาหะอิสระส่วนมากเป็นโฮล ค่าสัมประสิทธิ์ซีเบคจะลดลงเมื่ออุณหภูมิสูงขึ้น ซึ่งสามารถอธิบายได้จากสมการที่ (2)

$$s(T) = \frac{c_e}{n} + \frac{\pi^2 k_B^2 T}{3e} \left[ \frac{\partial \ln \mu(E)}{\partial E} \right]_{E=E_f} \quad (2)$$

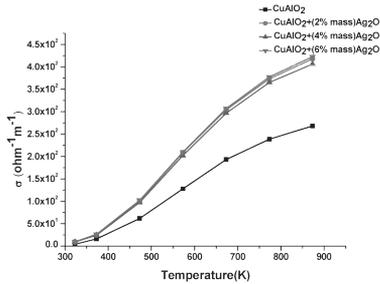
โดยที่ 
$$c_e = \left( \frac{\pi^2 k_B^2 T}{3e} \right) N(E)$$

- $N$  คือ ความหนาแน่นของพาหะ
- $c_e$  คือ ค่าความจุความร้อนจำเพาะ
- $k_B$  คือ ค่าคงที่ของโบลทซ์มันน์
- $N(E)$  คือ ค่าความหนาแน่นของสถานะ

จากสมการ (2) แสดงให้เห็นว่า ค่าสัมประสิทธิ์-ซีเบคจะแปรผกผันกับค่าความหนาแน่นของพาหะ (เทอมที่ 1) และแปรผันตรงกับอุณหภูมิ (เทอมที่ 2) ในงานวิจัยนี้อาจกล่าวได้ว่าในช่วงอุณหภูมิที่พิจารณา อิทธิพลความหนาแน่นของพาหะมีผลโดดเด่นกว่าอิทธิพลของอุณหภูมิ ทำให้อุณหภูมิเพิ่มค่าสัมประสิทธิ์-ซีเบคลดลง เนื่องจากความหนาแน่นของพาหะมากขึ้น



นอกจากนี้จากภาพที่ 6 ยังพบว่า ค่าสัมประสิทธิ์ซีเบคจะลดลงเมื่อปริมาณของ  $\text{Ag}_2\text{O}$  เพิ่มขึ้น เนื่องจากการเกิดโครงสร้างของ Ag กระจายในโครงสร้างของ  $\text{CuAlO}_2$  (ภาพที่ 1 และภาพที่ 5) ซึ่ง Ag มีสมบัติเป็นโลหะจะมีค่าสัมประสิทธิ์ซีเบคที่ต่ำเมื่อเทียบกับสารกึ่งตัวนำและฉนวน

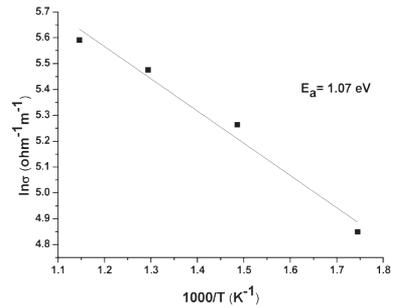


ภาพที่ 7 สภาพนำไฟฟ้าตั้งแต่อุณหภูมิห้องถึง 873 K ของ  $\text{CuAlO}_2 + (x\% \text{ mass})\text{Ag}_2\text{O}$  ;  $x = 0.0, 2.0, 4.0$  และ  $6.0$

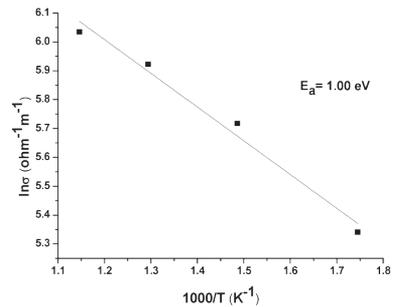
ภาพที่ 7 แสดงสภาพการนำไฟฟ้าที่เปลี่ยนแปลงกับอุณหภูมิตั้งแต่ 300–873 K พบว่าเมื่ออุณหภูมิเพิ่มขึ้นสภาพการนำไฟฟ้าเพิ่มขึ้นซึ่งแสดงลักษณะของสารกึ่งตัวนำ สภาพการนำไฟฟ้าของชิ้นงานเมื่อเติมสาร  $\text{Ag}_2\text{O}$  เข้าไปในสารประกอบ  $\text{CuAlO}_2$  ที่ปริมาณ  $x = 2.0, 4.0, 6.0$  มีค่าสภาพการนำไฟฟ้าใกล้เคียงกัน และสูงกว่าขณะยังไม่เติมในทุกช่วงของอุณหภูมิ และที่ปริมาณการเติม  $x = 6.0$  มีค่าสภาพการนำไฟฟ้าสูงที่สุดถึง  $4.23 \Omega^{-1}\text{cm}^{-1}$  ที่อุณหภูมิ 873 K จากภาพที่ 7 สามารถนำมาหาค่าพลังงานกระตุ้น ( $E_\sigma$ ) ได้จากสมการที่ (3)

$$\sigma = \sigma_0 \exp \frac{-E_\sigma}{kT} \quad (3)$$

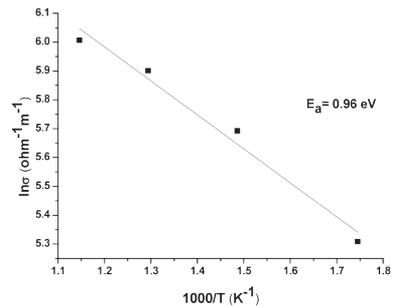
จากกราฟ  $\ln \sigma$  กับ  $1000/T$  ดังแสดงในภาพที่ 8 พบว่า พลังงานกระตุ้นในการนำไฟฟ้าของสารประกอบ  $\text{CuAlO}_2 + (x\% \text{ mass})\text{Ag}_2\text{O}$  ;  $x = 0.0, 2.0, 4.0$  และ  $6.0$  คือ 1.07, 1.00, 0.96 และ 0.97 eV ตามลำดับ แสดงให้เห็นว่าเมื่อเติม  $\text{Ag}_2\text{O}$  พวหะต้องใช้พลังงานในการกระตุ้นน้อยกว่าสารที่ยังไม่เติม



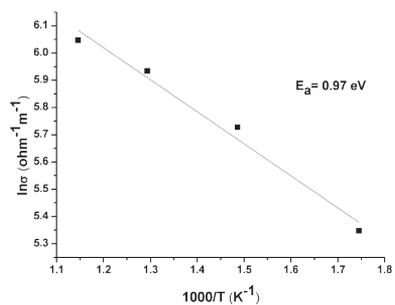
(a)



(b)



(c)

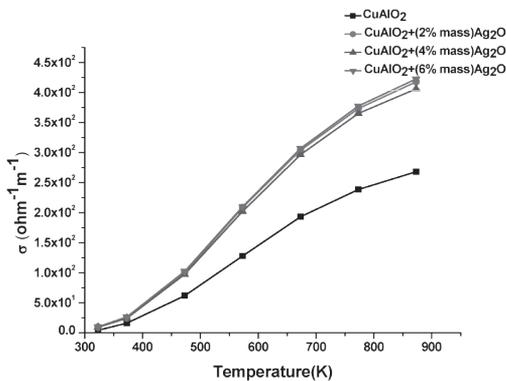


(d)

ภาพที่ 8 แสดงความสัมพันธ์ระหว่าง  $\ln \sigma$  กับ  $1000/T$  ของสาร

ตัวอย่าง  $\text{CuAlO}_2 + (x\% \text{ mass})\text{Ag}_2\text{O}$  (a)  $x = 0.0$ ,  
(b)  $x = 2.0$ , (c)  $x = 4.0$  และ (d)  $x = 6.0$

ค่า PF คำนวณได้จากสมการที่ (1) จากภาพที่ 9 จะพบว่า ค่า PF ของทุกปริมาณการเติมจะเพิ่มขึ้นที่อุณหภูมิสูงขึ้น ซึ่งปริมาณการเติม  $\text{Ag}_2\text{O}$  ที่  $x = 2.0$  พบว่ามีค่า PF มากที่สุด คือ  $8.03 \times 10^{-5} \text{ Wm}^{-1}\text{K}^{-2}$  ที่อุณหภูมิ 873 K



ภาพที่ 9 ค่า PF ตั้งแต่อุณหภูมิห้องถึง 873 K ของ  $\text{CuAlO}_2 + (x\% \text{ mass})\text{Ag}_2\text{O}$ ;  $x = 0.0, 2.0, 4.0$  และ  $6.0$

ตารางที่ 1 การเปรียบเทียบค่าสภาพนำไฟฟ้า และค่าเพาเวอร์แฟคเตอร์ที่อุณหภูมิ 873 K ของ งานวิจัยนี้ และงานวิจัยที่เกี่ยวข้อง

งานวิจัย	ค่าสัมประสิทธิ์ซีเบค (VK <sup>-1</sup> )	ค่าสภาพการนำไฟฟ้า ( $\Omega^{-1} \text{ cm}^{-1}$ )	ค่า PF ( $\text{Wm}^{-1} \text{ K}^{-2}$ )
$\text{CuAl}_{0.9}\text{Fe}_{0.1}\text{O}_2$ K. Park และคณะ [4]	$4.24 \times 10^{-4}$	4.30	$7.80 \times 10^{-5}$
$\text{CuAl}_{0.88}\text{Mg}_{0.12}\text{O}_2$ K. Park และคณะ [5]	$5.09 \times 10^{-4}$	0.85	$2.25 \times 10^{-5}$
$\text{CuAl}_{0.999}\text{Ca}_{0.001}\text{O}_2$ T. Kurotori และคณะ [6]	$4.50 \times 10^{-4}$	1.72	$7.40 \times 10^{-5}$
$\text{CuAlO}_2 + (2.0\% \text{ mass}) \text{Ag}_2\text{O}$ (งานวิจัย)	$4.38 \times 10^{-4}$	4.18	$8.03 \times 10^{-5}$

จากตารางที่ 1 พบว่า งานวิจัยที่ 4-6 ใช้อุณหภูมิในการสังเคราะห์  $\text{CuAlO}_2$  คือ 1473 K ได้ค่า PF สูงสุด  $7.80 \times 10^{-5} \text{ Wm}^{-1}\text{K}^{-2}$  ในขณะที่งานวิจัยนี้ใช้อุณหภูมิในการสังเคราะห์ 1373 K ได้ค่า PF สูงสุด  $8.03 \times 10^{-5} \text{ Wm}^{-1}\text{K}^{-2}$  แสดงให้เห็นว่าการสังเคราะห์  $\text{CuAlO}_2$  โดยการเติม  $\text{Ag}_2\text{O}$  เพื่อทำให้เกิดปรากฏการณ์ Liquid Phase Sintering สามารถลดอุณหภูมิที่ใช้ในการสังเคราะห์ และปรับปรุงสมบัติทางเทอร์โมอิเล็กทริกของ  $\text{CuAlO}_2$  ได้



#### 4. สรุปผลการวิจัย

จากการสังเคราะห์สารตัวอย่าง  $\text{CuAlO}_2 + (x\% \text{ mass})\text{Ag}_2\text{O}$ ;  $x = 0.0, 2.0, 4.0$  และ  $6.0$  โดยปฏิกิริยาของแข็งที่อุณหภูมิ  $1373 \text{ K}$  ผลการวิเคราะห์พบว่า เกิดโครงสร้างของ  $\text{CuAlO}_2$  และ  $\text{Ag}$  โดยที่การเติม  $\text{Ag}_2\text{O}$  ที่  $x = 2.0, 4.0$  และ  $6.0$  สารตัวอย่างจะมีขนาดเกรนใหญ่กว่าสารตัวอย่างที่ไม่ได้เติม  $\text{Ag}_2\text{O}$  อธิบายได้โดยใช้หลักการ Liquid Phase Sintering สารตัวอย่างที่เติม  $\text{Ag}_2\text{O}$  มีค่าการนำไฟฟ้าสูง และมีค่าสัมประสิทธิ์ซีเบคต่ำกว่าสารตัวอย่างที่ไม่ได้เติม  $\text{Ag}_2\text{O}$  สารตัวอย่างที่เติม  $\text{Ag}_2\text{O}$  ที่  $x = 2.0$  มีค่า PF สูงที่สุด คือ  $8.03 \times 10^{-5} \text{ Wm}^{-1}\text{K}^{-2}$  ที่อุณหภูมิ  $873 \text{ K}$

#### 5. เอกสารอ้างอิง

[1] Bhandari C. M. and. Rowe D. M. (1995). CRC handbook of thermoelectrics, Taylor & Francies, Boca Raton.

[2] Rudradawong C., Wichainchai A., Sakulkalavek A., Hongaromkid Y. and Ruttanpun C. (2014). Method of high active preparation and electrical properties of  $\text{CuFeO}_2$ , Advanced Materials Research, vol. 979, Jun 2014, pp. 302–306.

[3] Park K., Ko K.Y. and Seo W.–S. (2005). Thermoelectric properties of  $\text{CuAlO}_2$ , Journal of the European Ceramic Society, vol. 25, March 2005, pp. 2219–222.

[4] Park K., Ko K.Y., Kwon H.–C. and Nahm S. (2006). Improvement in thermoelectric properties of  $\text{CuAlO}_2$  by adding  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ , Journal of Alloys and Compounds, vol. 437, September 2006, pp. 1–6.

[5] Park K., Ko K.Y., Seong J.K and Nahm S. (2007). Microstructure and high–temperature thermoelectric properties of polycrystalline  $\text{CuAl}_{1-x}\text{Mg}_x\text{O}_2$  ceramics, Journal of the European Ceramic Society, vol. 27, March 2007, pp. 3735–3738.

[6] Kurotori T. and Sugihara S.. (2005). Thermoelectric Properties of  $\text{CuAl}_{1-x}\text{M}_x\text{O}_2$  ( $\text{M}=\text{Zn}, \text{Ca}$ ). Materials Transactions, vol. 46, July 2005, pp.1462–1465.

[7] Ito M., Seo W.–S. and Koumoto K.. (1999). Thermoelectric properties of  $\text{PbTe}$  thin films prepared by gas evaporation method, Journal and Materials Research, vol.14, pp. 209–212.

[8] Fujita K., Mochida T. and Nakamura K. (2001). High–temperature thermoelectric properties of  $\text{Na}_x\text{CoO}_{2-y}$  single crystals, Japanese Journal of Applied Physics, vol. 40, pp. 4644–4647.

[9] Roy R., Hoover M.R., Bhalla A.S., Slaweck T., Dey S., Cao W., Li J. and Bhaskar S., (2007). Ultradilute  $\text{Ag}$ –aquisols with extraordinary bactericidal properties: role of the system  $\text{Ag}–\text{O}–\text{H}_2\text{O}$ , Materials Research Innovations, vol. 11, March 2007, pp. 3–18.

[10] Bentor Y. (2015). Periodic Table: Silver, Chemical Elements.com, MLA's Website, URL: <http://www.chemicalelements.com/elements/ag.html>, access on 06/03/2015.

[11] Randall M. G., Pavan S. and Seong J.P. (2008). Review: Liquid Phase Sintering, Journal of Materials Science, vol. 44, December 2008, pp. 1-39.