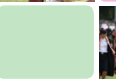


การทำนายกำลังการผันไฟฟ้า
ของ $\text{Ag-NaCo}_2\text{O}_4$ ด้วยวิธี DV-X α
(Thermoelectric power of $\text{Ag-NaCo}_2\text{O}_4$
Predicted by DV-X α Method)

- อาธารณ์ วรอัค
- ดร.ทศวรรษ สีตะวัน
- ผศ.สุวิทย์ จักขุจินดา
- ชัญชนา ธนชยานนท์
- วิทยา อมรกิจบำรุง



การทำนายกำลังการผันไฟฟ้า ของ $\text{Ag-NaCo}_2\text{O}_4$ ด้วยวิธี DV-X α (Thermoelectric power of $\text{Ag-NaCo}_2\text{O}_4$ Predicted by DV-X α Method)

● อารณวรวิทย์¹, ดร.ทศวรรษ สีตะวัน¹, ผศ.สุวิทย์ จักบุญจินดา¹, ชัยชนะา ธนชยานนท์², วิทยา อมรกิจบำรุง³

บทคัดย่อ

งานวิจัยนำเสนอการประยุกต์ใช้วิธี DV-X α คำนวณกำลังการผันไฟฟ้าของ $\text{Ag-NaCo}_2\text{O}_4$ โดยใช้คลัสเตอร์ของ $\text{Na}_7\text{Co}_{14}\text{O}_{28}$, $\text{Na}_7\text{AgCo}_{13}\text{O}_{28}$ และ $\text{Na}_7\text{Ag}_2\text{Co}_{12}\text{O}_{28}$ แทนสารประกอบของ NaCo_2O_4 , $\text{NaAg}_{0.1}\text{Co}_{1.9}\text{O}_4$ และ $\text{NaAg}_{0.2}\text{Co}_{1.8}\text{O}_4$ ตามลำดับแล้วคำนวณระดับพลังงานและความหนาแน่นสถานะเพื่อหาค่าพลังงานเฟอร์มีของคลัสเตอร์นี้ กำลังการผันไฟฟ้าจากความร้อนคำนวณจากค่าพลังงานเฟอร์มี ผลการคำนวณพบว่า พลังงานเฟอร์มีมีค่าเพิ่มขึ้นเมื่อเติม Ag ในคลัสเตอร์ของ $\text{Na}_7\text{Co}_{14}\text{O}_{28}$ จำนวน 1 และ 2 อะตอม จาก -0.097 เป็น -0.057 และ -0.068 eV ส่งผลให้ค่ากำลังการผันไฟฟ้าจากความร้อนเพิ่มขึ้นจาก $70.17 \mu\text{VK}^{-1}$ เป็น $118.5 \mu\text{VK}^{-1}$ และ $100.65 \mu\text{VK}^{-1}$ ที่อุณหภูมิ 300 K

Abstract

The DV-X α method was used to calculate the thermoelectric power of $\text{Ag-NaCo}_2\text{O}_4$. The calculated clusters of $\text{Na}_7\text{Co}_{14}\text{O}_{28}$, $\text{Na}_7\text{AgCo}_{13}\text{O}_{28}$ and $\text{Na}_7\text{Ag}_2\text{Co}_{12}\text{O}_{28}$ were the representative of NaCo_2O_4 , $\text{NaAg}_{0.1}\text{Co}_{1.9}\text{O}_4$ and $\text{NaAg}_{0.2}\text{Co}_{1.8}\text{O}_4$ compounds, respectively. The energy level and density of state were obtained from the calculation to evaluate the Fermi energy of the clusters. The thermoelectric power was calculated from the Fermi energy value. The calculated results showed the Fermi energy increased with Ag one and two atoms added in $\text{Na}_7\text{Co}_{14}\text{O}_{28}$ cluster of -0.097 eV to -0.057 and -0.068 eV. The thermoelectric power was increased from $70.17 \mu\text{VK}^{-1}$ to $118.5 \mu\text{VK}^{-1}$ and $100.65 \mu\text{VK}^{-1}$ at temperature 300 K.

¹ ศูนย์วิจัยเทอร์โมอิเล็กทริก คณะวิทยาศาสตร์และเทคโนโลยี มหาวิทยาลัยราชภัฏสกลนคร

² ศูนย์เทคโนโลยีโลหะและวัสดุแห่งชาติ สำนักงานพัฒนาวิทยาศาสตร์และเทคโนโลยีแห่งชาติ

³ ศูนย์วิจัยนาโนเทคโนโลยีบูรณาการ มหาวิทยาลัยขอนแก่น



บทนำ

โซเดียมโคบอลต์ออกไซด์ NaCo_2O_4 มีโครงสร้างแบบ hexagonal space group ($P6_322$) มี lattice parameter $a = 2.843$ และ $c = 10.81$ Å (Teraski, I., Sasago, Y. and Uchinokura, K. 1997: 685-687) ถูกสังเคราะห์ขึ้นครั้งแรกใน ค.ศ. 1974 โดย Jansen, V. M. and Hoppe, R (1974: 104-109) ให้คุณสมบัติทางเทอร์โมอิเล็กทริกเป็นชนิด p-type มีค่ากำลังการผันไฟฟ้าหรือค่าซีเบคประมาณ $100-150 \mu\text{VK}^{-1}$ และค่าประสิทธิภาพการผันไฟฟ้า (Dimensionless figure of merit; ZT) ประมาณ 0.03-0.05 เมื่อมีการเจือปนสารอื่นๆ ดังสูตร $\text{NaCo}_{2-x}\text{T}_x\text{O}_4$ โดยที่ ($\text{T} = \text{Mn, Ru, Pb, Cu, Pd, Rh}$ และ $x = 0, 0.1, 0.2, \dots$) Kurosaki K., Muta, H., Uno, M. and Yamanaka S. (2001: 234-236), Terasaki, I., Tsukada, I. and Iguchi, Y. (2002: 195106-195112), Cheng, J., Sui, Y., Fu, H., Lu, Z., Wei, B., Qian, Z., Miao, J., Liu, Z., Huang, X., Zhu, R., Wang, X. and Su W. (2006: 299-303) นอกจากการเตรียมสารแล้วก็ยังมีการออกแบบและคำนวณด้วยคอมพิวเตอร์ Singh, D. J. (2000: 13397-13402) ได้ทำการออกแบบคลัสเตอร์ของ NaCo_2O_4 เป็น $\text{Na}_7\text{Co}_{14}\text{O}_{48}$ ด้วยโปรแกรม DV-X α เพื่อศึกษาโครงสร้างอิเล็กทรอนิกส์ของ NaCo_2O_4 และ Sihin, W. and Murayama, N. (2001: 262-266) ได้รายงานพลังงานเฟอร์มีของ NaCo_2O_4 อยู่ที่ตำแหน่งใกล้ 0 หรือใกล้ระดับเฟอร์มี จึงทำให้คณะผู้วิจัยสนใจพลังงานเฟอร์มีดังกล่าว เพราะค่าพลังงานงานเฟอร์มีสามารถนำมาทำนายกำลังการผันไฟฟ้าของ NaCo_2O_4 ได้และยังไปกว่านั้นคณะผู้วิจัยได้เจือปนสารอื่นเข้าไป โดยเลือก Ag บรรจุเข้าไปแทนที่ Co ในโครงสร้างผลึกของ NaCo_2O_4 เป็น $\text{Ag}-\text{NaCo}_2\text{O}_4$ ในการศึกษาครั้งนี้ คณะผู้วิจัยจึงได้คำนวณ $\text{Ag}-\text{NaCo}_2\text{O}_4$ ด้วยโปรแกรม DV-X α เพื่อทำนายกำลังการผันไฟฟ้าของ NaCo_2O_4 และศึกษาผลของการบรรจุ Ag เข้าไปแทนที่ Co ใน NaCo_2O_4 ที่มีผลต่อกำลังการผันไฟฟ้าและสมบัติเทอร์โมอิเล็กทริกของ NaCo_2O_4

วิธีดำเนินการ

ศึกษาข้อมูลเกี่ยวกับโครงสร้างผลึกระบบ Na-Co-O ได้แก่ Space group, lattice parameter และ position อะตอม ของ NaCo_2O_4 จากนั้นนำ Space group, lattice parameter และ position อะตอม ของ NaCo_2O_4 มาออกแบบคลัสเตอร์โมเดลอะตอมเป็นหนึ่งยูนิตเซลล์ด้วยโปรแกรม DV-X α ซึ่ง NaCo_2O_4 มี space group number : 182 (hexagonal), lattice parameter $a, c : 2.84, 10.811$ Å และ Position (x,y,z) : Co ; (0,0,0), Na ; (0,0,0.25), O ; (0.3333, 0.6667, 0.0906) จะได้ไฟล์นามสกุล .ut, .xyz, .cb, .sym, F01 และ F03 ตรวจสอบและคำนวณความสมมาตรของคลัสเตอร์โมเดลอะตอมที่ออกแบบได้ด้วยโปรแกรม Mathematica จากไฟล์นามสกุล .sym เป็นไฟล์ F25 แล้วคำนวณโครงสร้างอิเล็กทรอนิกส์ วิเคราะห์หาช่องว่างพลังงาน (Energy gap) และพลังงานเฟอร์มี (Fermi energy) ของคลัสเตอร์อะตอม NaCo_2O_4 ทำการแทนที่อะตอม Co ด้วย Ag 1 และ 2 อะตอม ได้คลัสเตอร์อะตอมเป็น 3 คลัสเตอร์ คำนวณโครงสร้างอิเล็กทรอนิกส์ วิเคราะห์หาช่องว่างพลังงาน และพลังงานเฟอร์มีของทั้ง 3 คลัสเตอร์อะตอมเพื่อนำมาทำนายค่ากำลังการผันไฟฟ้าด้วยสมการของ Mott (Mott equation) คือ



$$S \approx \frac{\pi^2 k_B^2 T}{3eE_F}$$

เมื่อ	S	คือ กำลังการผันไฟฟ้า (μVK^{-1})
	E_F	คือ พลังงานเฟอร์มี (eV)
	k_B	คือ ค่าคงที่ Boltzmann ($1.38 \times 10^{-23} \text{ JK}^{-1}$)
	e	คือ ประจุของอิเล็กตรอน ($1.66 \times 10^{-19} \text{ C}$)
	T	คือ อุณหภูมิ (K)

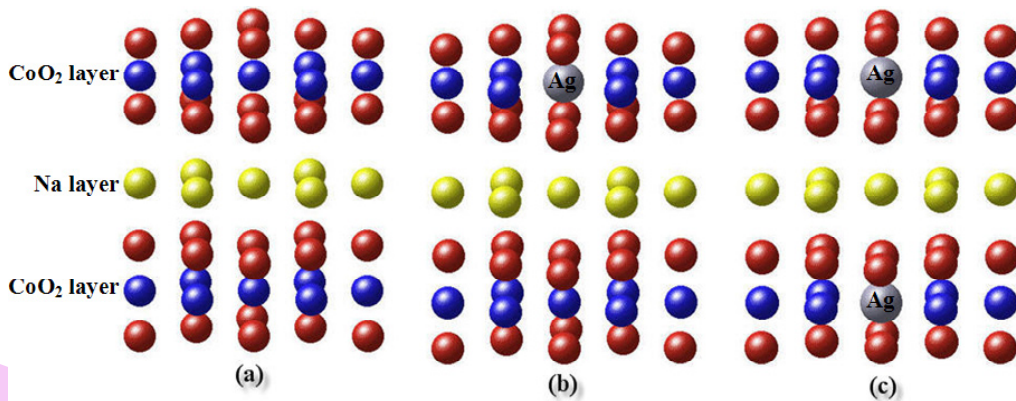
ค่าสัมประสิทธิ์ซีเบคที่ทำนายได้จากสมการของ Mott นำมาหาค่าประสิทธิภาพการผันไฟฟ้า (ZT) จากการประยุกต์ใช้กฎของ Wiedemann-Franz law ดังสมการที่ 2

$$ZT \approx \frac{S^2}{L}$$

เมื่อ L คือ ค่าคงที่ Lorentz ($2.45 \times 10^{-8} \text{ V}^2\text{K}^{-2}$)

ผลการวิจัยและการวิเคราะห์

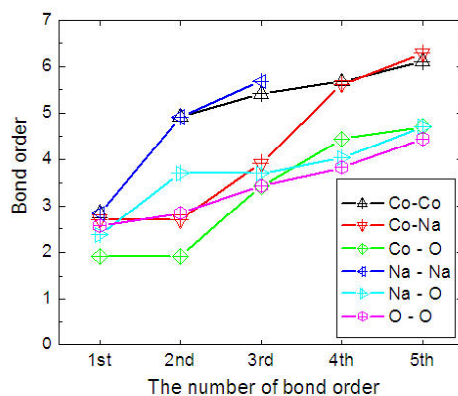
คลัสเตอร์อะตอมที่ออกแบบได้เป็น 3 คลัสเตอร์ ได้แก่ $\text{Na}_7\text{Co}_{14}\text{O}_{28}$, $\text{Na}_7\text{Co}_{13}\text{AgO}_{28}$ และ $\text{Na}_7\text{Co}_{12}\text{Ag}_2\text{O}_{28}$ แสดงดังภาพที่ 1 โดยภาพที่ 1 (a) เป็นคลัสเตอร์อะตอมของ $\text{Na}_7\text{Co}_{14}\text{O}_{28}$ ประกอบไปด้วย Na 7 อะตอม Co 14 อะตอม O 28 อะตอม แทนที่ Co ด้วย Ag 1 และ 2 อะตอม ทำให้ได้คลัสเตอร์โมเดลเพิ่ม 2 คลัสเตอร์เป็นดังภาพที่ 1 (b) และ (c) ตามลำดับ



ภาพที่ 1 คลัสเตอร์โมเดลของ (a) $\text{Na}_7\text{Co}_{14}\text{O}_{28}$, (b) $\text{Na}_7\text{Co}_{13}\text{AgO}_{28}$, (c) $\text{Na}_7\text{Co}_{12}\text{Ag}_2\text{O}_{28}$

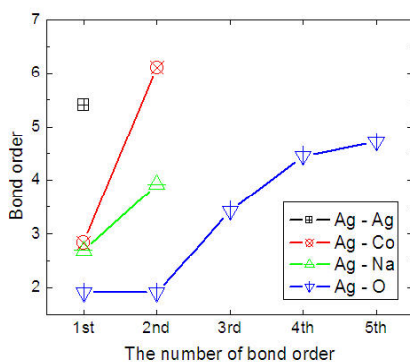


จากคลัสเตอร์ที่ออกแบบได้ ผู้วิจัยได้ทำการวิเคราะห์พันธะระหว่างอะตอมในคลัสเตอร์ซึ่งผลที่ได้มีความสอดคล้องกับค่า lattice parameter ของโครงสร้างอะตอมของ NaCo_2O_4 ระยะห่างระหว่างอะตอมของ Co-Co, Co-O, Co-Na, Na-Na, Na-O และ O-O เป็นดังภาพที่ 2



ภาพที่ 2 ระยะห่างระหว่างอะตอมของ Co-Co, Co-Na, Co-O, Na-Na, Na-O และ O-O

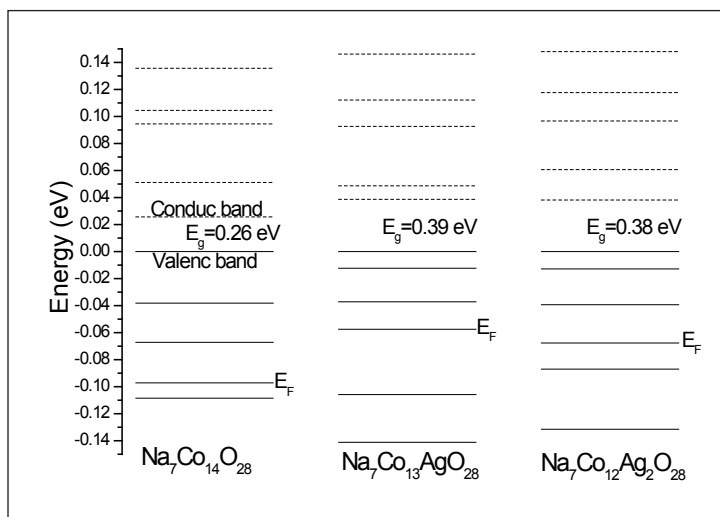
หลังจากแทนที่อะตอม Co ด้วย Ag จึงได้ระยะห่างระหว่างอะตอม Co-Ag, Na-Ag, O-Ag และ Ag-Ag ดังภาพที่ 3



ภาพที่ 3 ระยะห่างระหว่างอะตอม Ag-Ag, Ag-Co, Ag-Na และ Ag-O



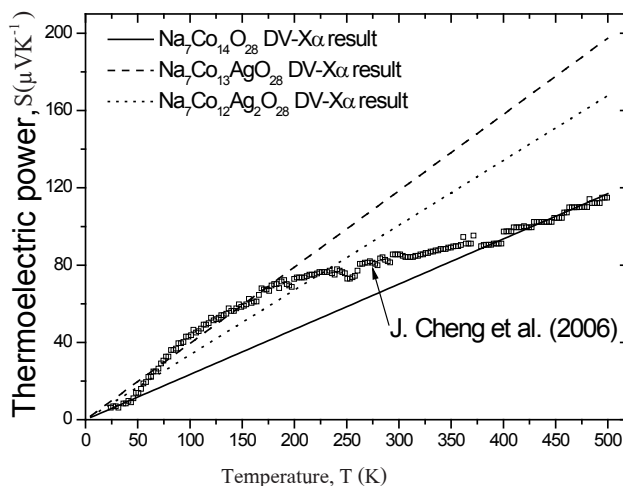
ระดับพลังงานของแต่ละคลัสเตอร์ของออร์บิทัลต่าง ๆ ภายในโครงสร้าง มีการจัดเรียงออร์บิทัลตามทฤษฎีแถบพลังงาน ซึ่งระดับพลังงานสูงสุดของคลัสเตอร์ $\text{Na}_7\text{Co}_{14}\text{O}_{28}$, $\text{Na}_7\text{Co}_{13}\text{AgO}_{28}$ และ $\text{Na}_7\text{Co}_{12}\text{Ag}_2\text{O}_{28}$ แสดงดังภาพที่ 4 จะเห็นว่าระดับพลังงานสูงสุดของแต่ละคลัสเตอร์ ประกอบด้วย แถบนำ (Conduction band) และแถบเต็ม (Valence band) โดยช่องว่างระหว่างแถบนำ-แถบเต็ม คือช่องว่างพลังงาน (E_g) ซึ่งคลัสเตอร์ $\text{Na}_7\text{Co}_{14}\text{O}_{28}$, $\text{Na}_7\text{Co}_{13}\text{AgO}_{28}$ และ $\text{Na}_7\text{Co}_{12}\text{Ag}_2\text{O}_{28}$ มีช่องว่างพลังงานเป็น 0.026, 0.039 และ 0.038 eV และพลังงานเฟอร์มี (E_F) เป็น -0.097, -0.057 และ -0.068 eV ตามลำดับ



ภาพที่ 4 ระดับพลังงาน แสดงตำแหน่งช่องว่างพลังงานและพลังงานเฟอร์มีของคลัสเตอร์

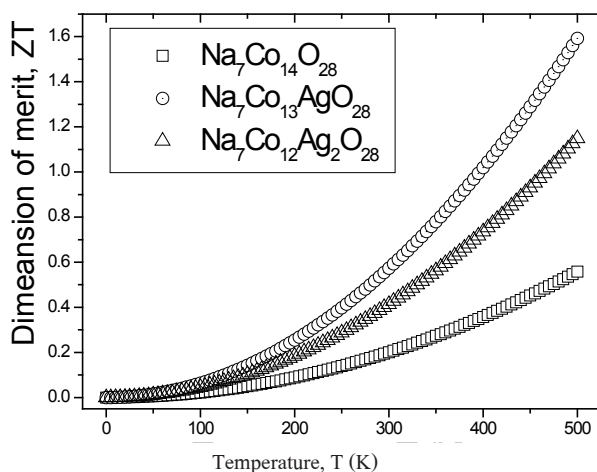
$\text{Na}_7\text{Co}_{14}\text{O}_{28}$, $\text{Na}_7\text{Co}_{13}\text{AgO}_{28}$ และ $\text{Na}_7\text{Co}_{12}\text{Ag}_2\text{O}_{28}$

จากสมการของ Mott สมการที่ 1 ได้แทนค่าพลังงานเฟอร์มีของคลัสเตอร์ต่างๆ เพื่อทำนายกำลังการผันไฟฟ้าดังภาพที่ 4 จากภาพที่ 4 แสดงผลการทำนายกำลังการผันไฟฟ้าของคลัสเตอร์ $\text{Na}_7\text{Co}_{14}\text{O}_{28}$, $\text{Na}_7\text{Co}_{13}\text{AgO}_{28}$ และ $\text{Na}_7\text{Co}_{12}\text{Ag}_2\text{O}_{28}$ มีค่า 70.17, 118.5 และ 100.65 μVK^{-1} ที่อุณหภูมิ 300 K และมีค่าสูงขึ้นเมื่ออุณหภูมิสูงขึ้น ซึ่งกำลังการผันไฟฟ้าของคลัสเตอร์ $\text{Na}_7\text{Co}_{14}\text{O}_{28}$ สอดคล้องกับการรายงานของ Cheng, J., Sui, Y., Fu, H., Lu, Z., Wei, B., Qian, Z., Miao, J., Liu, Z., Huang, X., Zhu, R., Wang, X. and Su W. (2006: 299-303) ที่ได้รายงานกำลังการผันไฟฟ้าของสาร NaCo_2O_4 ไว้

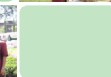
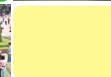


ภาพที่ 4 กำลังการผันไฟฟ้าของ $\text{Na}_7\text{Co}_{14}\text{O}_{28}$, $\text{Na}_7\text{Co}_{13}\text{AgO}_{28}$ และ $\text{Na}_7\text{Co}_{12}\text{Ag}_2\text{O}_{28}$

ประสิทธิภาพการผันไฟฟ้าทำนายได้จากกำลังการผันไฟฟ้าดังภาพที่ 5 ซึ่งแสดงผลการทำนาย ประสิทธิภาพการผันไฟฟ้าของคลัสเตอร์ $\text{Na}_7\text{Co}_{14}\text{O}_{28}$, $\text{Na}_7\text{Co}_{13}\text{AgO}_{28}$ และ $\text{Na}_7\text{Co}_{12}\text{Ag}_2\text{O}_{28}$ มีค่า 0.2, 0.57 และ 0.41 ที่อุณหภูมิ 300 K และมีค่าสูงขึ้นเมื่ออุณหภูมิสูงขึ้น



ภาพที่ 5 ประสิทธิภาพการผันไฟฟ้าของ $\text{Na}_7\text{Co}_{14}\text{O}_{28}$, $\text{Na}_7\text{Co}_{13}\text{AgO}_{28}$ และ $\text{Na}_7\text{Co}_{12}\text{Ag}_2\text{O}_{28}$



สรุปผลการวิจัย

จากการศึกษาโครงสร้างอิเล็กทรอนิกส์ของ NaCo_2O_4 ด้วยวิธี DV-X α ได้ค่าช่องว่างพลังงานและพลังงานเฟอร์มีของคลัสเตอร์ $\text{Na}_7\text{Co}_{14}\text{O}_{28}$, $\text{Na}_7\text{Co}_{13}\text{AgO}_{28}$ และ $\text{Na}_7\text{Co}_{12}\text{Ag}_2\text{O}_{28}$ มีช่องว่างพลังงานเป็น 0.026, 0.039 และ 0.038 eV และพลังงานเฟอร์มีเป็น -0.097, -0.057 และ -0.068 eV ตามลำดับ และได้ผลการทำนายสัมประสิทธิ์ซีเบคของคลัสเตอร์ $\text{Na}_7\text{Co}_{14}\text{O}_{28}$, $\text{Na}_7\text{Co}_{13}\text{AgO}_{28}$ และ $\text{Na}_7\text{Co}_{12}\text{Ag}_2\text{O}_{28}$ เป็น 70.17, 118.5 และ 100.65 μVK^{-1} และทำนายประสิทธิภาพการผันไฟฟ้าเป็น 0.2, 0.57 และ 0.41 ตามลำดับที่อุณหภูมิห้อง



เอกสารอ้างอิง

- Cheng, J., Sui, Y., Fu, H., Lu, Z., Wei, B., Qian, Z., Miao, J., Liu, Z., Huang, X., Zhu, R., Wang, X. and Su W. (2006). Fabrication and thermoelectric properties of highly textured ceramic NaCo_2O_4 . **Journal of Alloys and Compounds**. 407, 1-2, 299-303.
- Jansen, M., Hoppe, R. (1974). Notiz zur Kennmic der Oxocoblrate des Natriums. **Zeitschrift fur Anorganische und Allgemeine Chemie**. 408, 104-106.
- Kurosaki, K., Muta, H., Uno, M. and Samanaka, S. (2001). Thermoelectric Properties of NaCo_2O_4 . **Journal of Alloys and Compounds**. 315, 234-236.
- Sihin, W. and Murayama, N. (2001). Electronic Structure of NaCo_2O_4 . **Materials letter**. 49, 262-266.
- Singh, D. J. (2000). Electronic Structure of NaCo_2O_4 . **Physical Review**. B 61, 13397-13402.
- Terasaki, I., Sasago, Y., Uchinokura, K. (1997). Large thermoelectric power in NaCo_2O_4 single crystals. **Physical Review**. B 56, 12685-12687.
- Terasaki, I. Tsukada, I. and Iguchi, Y. (2002). Impurity-induced transition and impurity-enhanced thermopower in the thermoelectric oxide $\text{NaCo}_{2-x}\text{Cu}_x\text{O}_4$. **Physical Review**. B 65, 195106-195112.