



รายงานการวิจัย

โครงสร้างและสมบัติทางเทอร์โมอิเล็กทริกของออกไซด์ของโคบอลต์  
ที่มีโครงสร้างแบบ perovskite  
(Structure and thermoelectric properties of cobalt-based oxides with  
perovskite -related structure)

มหาวิทยาลัยเทคโนโลยีสุรนารี

ได้รับทุนอุดหนุนการวิจัยจาก  
มหาวิทยาลัยเทคโนโลยีสุรนารี

ผลงานวิจัยเป็นความรับผิดชอบของหัวหน้าโครงการวิจัยแต่เพียงผู้เดียว



รายงานการวิจัย

โครงสร้างและสมบัติทางเทอร์โมอิเล็กทริกของออกไซด์ของโคบอลต์  
ที่มีโครงสร้างแบบ perovskite  
(Structure and thermoelectric properties of cobalt-based oxides with  
perovskite -related structure)

คณะผู้วิจัย

หัวหน้าโครงการ

อาจารย์ ดร. ชีรนนท์ สิริตานนท์

สาขาวิชาเคมี

สำนักวิชาวิทยาศาสตร์

มหาวิทยาลัยเทคโนโลยีสุรนารี

ผู้ร่วมวิจัย

นางสาวอารีรัตน์ เขียมประเสริฐบุญ

ได้รับทุนอุดหนุนการวิจัยจากมหาวิทยาลัยเทคโนโลยีสุรนารี ปีงบประมาณ 2555

ผลงานวิจัยเป็นความรับผิดชอบของหัวหน้าโครงการวิจัยแต่เพียงผู้เดียว

มีนาคม 2558

## กิตติกรรมประกาศ

ผู้วิจัยขอขอบพระคุณ ดร. Yoshihiko Okamoto, ดร. Zenji Hiroi และ Institute for Solid State Physics, University of Tokyo, Kashiwa, Chiba 277-8581, Japan ที่ให้ความอนุเคราะห์เครื่องมือการวัดสมบัติทางเทอร์โมอิเล็กทริกของสาร

การวิจัยครั้งนี้ได้รับทุนอุดหนุนการวิจัยจากมหาวิทยาลัยเทคโนโลยีสุรนารี ปีงบประมาณ 2555

ธีรนนท์ ศิริदानนท์

มีนาคม 2558



## บทคัดย่อภาษาไทย

เทคโนโลยีเทอร์โมอิเล็กทริกเป็นเทคโนโลยีที่ทำให้สามารถเปลี่ยนกลับไปกลับมาระหว่างพลังงานความร้อนและพลังงานไฟฟ้าได้ รวมทั้งเป็นเทคโนโลยีที่สะอาด จึงเป็นทางเลือกที่น่าสนใจต่อการแก้ปัญหาด้านพลังงานและสิ่งแวดล้อมในปัจจุบัน วัสดุประเภทออกไซด์หลายชนิดแสดงสมบัติเป็นวัสดุเทอร์โมอิเล็กทริกที่ดี โดยเฉพาะกลุ่มโคบอลต์ออกไซด์ งานวิจัยนี้จึงมุ่งศึกษาและพัฒนาสมบัติทางเทอร์โมอิเล็กทริกของ  $\text{LaCoO}_3$  โดยการแทนที่ไอออน La ด้วย Sr และ/หรือ แทนที่ Co ด้วย Mg โดยสังเคราะห์สารตัวอย่างที่มีสูตรเป็น  $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Co}_{1-x}\text{Mg}_x\text{O}_3$  ( $x = 0, 0.025, 0.05, 0.1$ ) ด้วยวิธีโซล-เจล และวิเคราะห์เอกลักษณ์ทางโครงสร้างและองค์ประกอบทางเคมี ตลอดจนวิเคราะห์สมบัติที่เกี่ยวข้องกับเทอร์โมอิเล็กทริกของสารที่สังเคราะห์ จากผลการวิเคราะห์พบว่า การแทนที่ La ด้วย Sr มีผลทำให้ความนำไฟฟ้าของสารเพิ่มขึ้นอย่างมาก ในขณะที่การแทนที่ Co ด้วย Mg ทำให้สัมประสิทธิ์ซีเบคเพิ่มขึ้นอย่างมาก และเมื่อแทนที่ไอออนทั้งสองในโครงสร้างพร้อมๆกัน ผลจากไอออนทั้งสองทำให้ทั้งค่าความนำไฟฟ้าและสัมประสิทธิ์ซีเบคของสารดีขึ้นเมื่อเทียบกับ  $\text{LaCoO}_3$  บริสุทธิ์และ  $\text{LaCoO}_3$  ที่ถูกแทนที่ด้วยไอออนเพียงชนิดเดียว โดยสารที่ให้ค่า Power factor ดีที่สุดได้แก่  $\text{La}_{0.975}\text{Sr}_{0.025}\text{Co}_{0.975}\text{Mg}_{0.025}\text{O}_3$  ซึ่งมี Power factor เท่ากับ  $0.02048 \text{ WK}^{-2} \text{ m}^{-1}$



## Abstract

Thermoelectric is a technology that allows the conversion between heat and electricity. As a very clean technology, it draws attention as an interesting alternative solution to the major energy and environmental related problems we are facing nowadays. Several oxides exhibit potentials to be good thermoelectric materials especially cobalt oxides. This research aims to study and improve thermoelectric properties of  $\text{LaCoO}_3$  by substituting La with Sr and/or Co with Mg. Series of samples with formula  $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Co}_{1-x}\text{Mg}_x\text{O}_3$  ( $x = 0, 0.025, 0.05, 0.1$ ) have been synthesized by sol-gel method. Structure, composition, and thermoelectric-related properties have been investigated. The results showed that substituting La with Sr result in a significant increase of electrical conductivity while substituting Co with Mg increase Seebeck coefficient of the samples. When both ions were used in substitution, the effects from both ions result in an improvement of both electrical conductivity and Seebeck coefficient comparing to  $\text{LaCoO}_3$  and singly-substituted  $\text{LaCoO}_3$ . The best Power factor obtained in this work is  $0.02048 \text{ WK}^{-2}\text{m}^{-1}$  in  $\text{La}_{0.975}\text{Sr}_{0.025}\text{Co}_{0.0975}\text{Mg}_{0.025}\text{O}_3$ .

## สารบัญ

	หน้า
กิตติกรรมประกาศ	ก
บทคัดย่อภาษาไทย	ข
บทคัดย่อภาษาอังกฤษ	ค
สารบัญ	ง
สารบัญตาราง	จ
สารบัญรูปภาพ	ฉ
บทที่ 1 บทนำ	
ความสำคัญและที่มาของปัญหาการวิจัย	1
วัตถุประสงค์ของโครงการวิจัย	3
ขอบเขตของการวิจัย	3
ประโยชน์ที่ได้รับจากงานวิจัย	3
บทที่ 2 วิธีดำเนินการวิจัย	
การสังเคราะห์	4
การวิเคราะห์	5
บทที่ 3 ผลการวิเคราะห์ข้อมูล	
การสังเคราะห์	6
โครงสร้างและองค์ประกอบของสารตัวอย่าง	8
สมบัติทางเทอร์โมอิเล็กทริก	12
บทที่ 4 บทสรุป	
สรุปผลการวิจัย	18
ข้อเสนอแนะ	18
บรรณานุกรม	19
ภาคผนวก	21
ประวัติผู้วิจัย	23

## สารบัญตาราง

	หน้า
ตาราง 1 อุณหภูมิในการเผาเจลของสารตัวอย่างต่างๆ	4
ตาราง 2 สูตรการเปลี่ยนแปลงของเจลจากการวิเคราะห์ด้วยเทคนิค TG/DTA	6
ตาราง 3 ขนาดของหน่วยเซลล์ของสารที่เตรียมได้	11
ตาราง 4 องค์ประกอบของไอออนโลหะต่างๆในสารตัวอย่าง	12
ตาราง 5 พลังงานกระตุ้นของการนำไฟฟ้า	15



## สารบัญรูปภาพ

	หน้า
รูป 1 ความสัมพันธ์ระหว่างความหนาแน่นของตัวนำ (carrier density, n) และสมบัติที่เกี่ยวข้องกับ เทอร์โมอิเล็กทริกของสาร ได้แก่ ความนำไฟฟ้า ( $\sigma$ ), ค่าคงที่ของซีเบค ( $\alpha$ ) และความนำความร้อน ( $K$ )	2
รูป 2 ผลการวิเคราะห์ทางความร้อนของเจลที่เตรียมได้ด้วยเทคนิค TG/DTA	6
รูป 3 FT-IR spectra ของกรดซिटริก, เจล, สารที่เผา calcine และสารที่เผา sinter	7
รูป 4 X-ray diffraction patterns ของสารตัวอย่าง $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CoO}_3$ เมื่อ $x = 0-0.2$	9
รูป 5 X-ray diffraction patterns ของสารตัวอย่าง $\text{LaCo}_{1-x}\text{Mg}_x\text{O}_3$ เมื่อ $x = 0-0.2$	9
รูป 6 X-ray diffraction patterns ของสารตัวอย่าง $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Co}_{1-y}\text{Mg}_y\text{O}_3$ เมื่อ $x = 0-0.1$	10
รูป 7 โครงสร้าง perovskite (ก) และ $\text{LaCoO}_3$ (ข)	10
รูป 8 ความต้านทานไฟฟ้าของสารตัวอย่าง	13
รูป 9 Arrhenius plot ของสารตัวอย่าง	14
รูป 10 สัมประสิทธิ์ซีเบคของสารตัวอย่าง	16
รูป 11 Power factor ของสารตัวอย่าง	17



# บทที่ 1

## บทนำ

### 1. ความสำคัญและที่มาของปัญหาการวิจัย

เทคโนโลยีในปัจจุบันทำให้มีความต้องการใช้พลังงานมากขึ้นตลอดเวลา ดังนั้นปัญหาเรื่องการขาดแคลนพลังงานรวมถึงมลพิษจากการผลิตหรือใช้พลังงานนั้นจึงเป็นปัญหาสำคัญประการหนึ่ง นอกจากความต้องการใช้พลังงานเพื่อตอบสนองเทคโนโลยีต่างๆจะมีสูงแล้ว ยังมีรายงานว่าพลังงานที่ถูกใช้ไปทุกวันนี้ มากกว่าครึ่งหนึ่งสูญหายไปโดยเปล่าประโยชน์ในรูปของความร้อน (waste heat) ดังนั้นการนำความร้อนที่สูญหายไปส่วนนี้กลับมาใช้จึงเป็นแนวทางสำคัญอีกแนวทางหนึ่งที่จะช่วยเพิ่มประสิทธิภาพการใช้พลังงานโดยรวม (efficiency of energy utilization) ของโลกได้ เทคโนโลยีสำคัญที่ถูกพัฒนาขึ้นเพื่อแก้ปัญหาคือเทคโนโลยีเทอร์โมอิเล็กทริก (thermoelectrics) ซึ่งอาศัยปรากฏการณ์เทอร์โมอิเล็กทริกอันได้แก่การเปลี่ยนกลับไปมาระหว่างพลังงานความร้อนและพลังงานไฟฟ้า วัสดุเทอร์โมอิเล็กทริกเป็นองค์ประกอบที่สำคัญในการพัฒนาเทคโนโลยีนี้ ในปัจจุบันได้มีการค้นพบและศึกษาวัสดุเทอร์โมอิเล็กทริกหลายประเภท อย่างไรก็ตามในบรรดาวัสดุดังกล่าววัสดุเทอร์โมอิเล็กทริกประเภทออกไซด์มีข้อดีอยู่หลายประการเนื่องจากสามารถเตรียมได้ง่ายกว่า มักมีความเป็นพิษน้อยต่อสิ่งแวดล้อมและมีความเสถียรมากกว่าทำให้ง่ายต่อการนำไปประยุกต์ใช้จริง

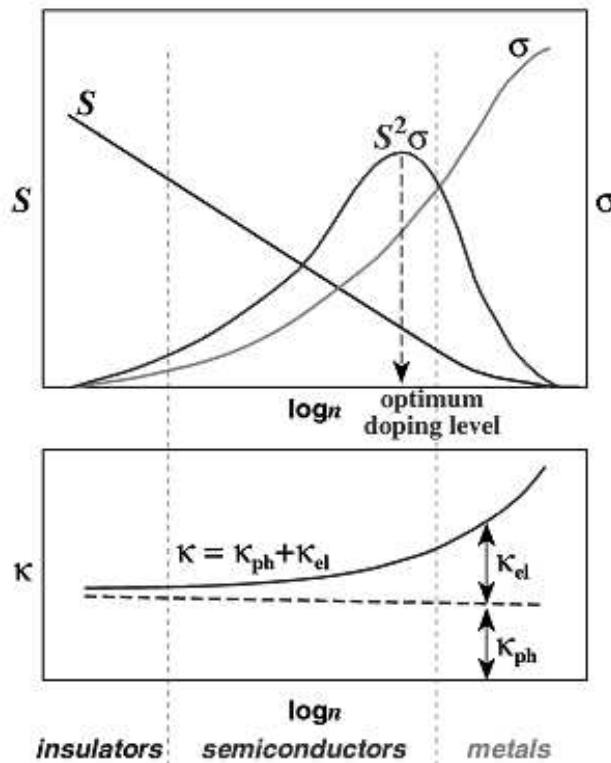
ประสิทธิภาพทางเทอร์โมอิเล็กทริกของวัสดุสามารถวัดได้ในรูปของค่า Figure of merit หรือ ZT ซึ่งมีความสัมพันธ์กับอุณหภูมิ (T) สัมประสิทธิ์ของซีเบค (Seebeck coefficient,  $\alpha$ ) ความนำไฟฟ้า (Electrical conductivity,  $\sigma$ ) และความนำความร้อน (Thermal conductivity,  $\kappa$ ) ของสารดังนี้

$$ZT = \frac{\alpha^2 \sigma T}{\kappa}$$

ดังนั้นวัสดุเทอร์โมอิเล็กทริกที่ดีควรมีความนำไฟฟ้าและค่าคงที่ของซีเบคสูงแต่มีความนำความร้อนที่ต่ำ ซึ่งการจะควบคุมค่าสมบัติเหล่านี้ในสารนั้นเป็นเรื่องยากเนื่องจากค่าทุกค่ามีความเกี่ยวข้องกันอย่างมากและสารที่มีความนำไฟฟ้าสูงมักจะมีมีความนำความร้อนสูงแต่มีค่าคงที่ของซีเบคต่ำไปด้วย รูป 1 แสดงความสัมพันธ์ระหว่างความหนาแน่นของตัวพาประจุ (carrier density,  $n$ ) และสมบัติที่เกี่ยวข้องกับเทอร์โมอิเล็กทริกของสาร

อย่างไรก็ตามมีรายงานว่าสารประกอบออกไซด์ของโคบอลต์หลายชนิดมีค่า ZT ที่ค่อนข้างสูง เช่น  $\text{NaCo}_2\text{O}_4$  (Terasaki และคณะ, 1997),  $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$  (Funahashi และคณะ, 2000)

เป็นต้น โดยมีการอธิบายถึงค่า ZT ที่สูงของสารประกอบออกไซด์นี้ว่าเป็นผลมาจากค่าคงที่ของซีเบคซึ่งมีค่าสูงเป็นพิเศษเนื่องจากค่าองศาเสรี (degree of freedom) ของสปินของอิเล็กตรอนและออปิทัล มีค่าสูงเพราะมีทั้ง  $\text{Co}^{3+}$  และ  $\text{Co}^{4+}$  ในโครงสร้าง (Koumoto และคณะ, 2006; Berggold และคณะ, 2005; Koshibae และคณะ, 2000)



**รูป 1** ความสัมพันธ์ระหว่างความหนาแน่นของตัวนำ (carrier density,  $n$ ) และสมบัติที่เกี่ยวข้องกับเทอร์โมอิเล็กทริกของสาร ได้แก่ การนำไฟฟ้า ( $\sigma$ ), ค่าคงที่ของซีเบค ( $\alpha$ ) และความร้อน ( $K$ ) (Ohtaki, 2011)

โครงการวิจัยนี้ศึกษาการสังเคราะห์สารประกอบออกไซด์ที่มีสมบัติทางเทอร์โมอิเล็กทริกที่ดี โดยจะมุ่งเน้นไปที่สารประกอบออกไซด์ของโคบอลต์เนื่องจากมีการศึกษาพบว่าโคบอลต์เป็นองค์ประกอบที่สำคัญที่ทำให้ประสิทธิภาพทางเทอร์โมอิเล็กทริกของออกไซด์ดีขึ้น โดยศึกษาโครงสร้างของสารประกอบที่สังเคราะห์ได้รวมถึงองค์ประกอบทางเคมี และสมบัติที่เกี่ยวข้องกับเทอร์โมอิเล็กทริก ตลอดจนพยายามอธิบายความสัมพันธ์ระหว่างโครงสร้างและองค์ประกอบของสารกับสมบัติต่างๆของสารที่ได้เพื่อเป็นแนวทางในการศึกษาและสังเคราะห์สารเทอร์โมอิเล็กทริกชนิดใหม่อื่นๆต่อไป

## 2. วัตถุประสงค์ของโครงการวิจัย

1. เพื่อสังเคราะห์สารประกอบออกไซด์ที่มีโคบอลต์เป็นองค์ประกอบ
2. เพื่อศึกษาโครงสร้างและองค์ประกอบทางเคมีของสารที่เตรียมได้
3. เพื่อศึกษาสมบัติทางเทอร์โมอิเล็กทริกของสารที่เตรียมได้
4. เพื่ออธิบายความสัมพันธ์ระหว่างโครงสร้างและองค์ประกอบของสารกับสมบัติของสาร

## 3. ขอบเขตของการวิจัย

1. ศึกษาสารประกอบออกไซด์ที่มีสูตรทั่วไป  $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Co}_{1-x}\text{Mg}_x\text{O}_3$
2. ศึกษาวิธีการสังเคราะห์สารแบบโซล-เจล (sol-gel)
3. ศึกษาลักษณะเฉพาะทางโครงสร้างและองค์ประกอบของสารที่เตรียม
4. ศึกษาสมบัติทางเทอร์โมอิเล็กทริกที่อุณหภูมิห้องของสารที่เตรียม

## 4. ประโยชน์ที่ได้รับจากงานวิจัย

โครงการวิจัยนี้ได้ศึกษาโครงสร้าง องค์ประกอบ และสมบัติทางเทอร์โมอิเล็กทริกของสารตัวอย่างในกลุ่ม  $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Co}_{1-x}\text{Mg}_x\text{O}_3$  ซึ่งเตรียมด้วยวิธีโซล-เจล โดยพบว่าสามารถเตรียมสารด้วยวิธีโซล-เจลได้ที่อุณหภูมิต่ำกว่าวิธีปฏิกิริยาสถานะของแข็ง นอกจากนี้ยังพบว่า Sr และ Mg มีผลต่อโครงสร้างและสมบัติเทอร์โมอิเล็กทริกของวัสดุ คือทำให้วัสดุมีสมบัติที่ดีขึ้น ความสัมพันธ์ระหว่างลักษณะเฉพาะของสารและสมบัติของสารนี้จะเป็นแนวทางในการศึกษาและพัฒนาวัสดุสำหรับเทคโนโลยีทางเทอร์โมอิเล็กทริกต่อไป นอกจากนี้ผลของงานวิจัยได้ถูกเผยแพร่ในการประชุมวิชาการระดับนานาชาติ Pure and Applied Chemistry International Conference 2014 หรือ PACCON2014 ในระหว่างวันที่ 8-10 มกราคม 2557 ภายใต้หัวข้อ “Moving Towards Innovation in Chemistry” ณ จังหวัดขอนแก่น

วัสดุที่สังเคราะห์ได้อาจใช้ประกอบเป็นส่วน p-type ซึ่งเป็นองค์ประกอบหนึ่งของโมดูลเทอร์โมอิเล็กทริกสำหรับการใช้งานจริงต่อไป ทั้งนี้ในช่วงอุณหภูมิที่ทำการศึกษาพบว่าวัสดุมีสมบัติดีที่สุดที่อุณหภูมิห้อง ดังนั้น โมดูลที่ประกอบขึ้นจึงเหมาะสำหรับใช้งานที่อุณหภูมิห้องและใกล้เคียง อย่างไรก็ตามสารตัวอย่างที่เตรียมมีความเสถียรที่อุณหภูมิสูง (ผ่านการเผาที่อุณหภูมิสูงถึง  $1000^\circ\text{C}$ ) จึงอาจทำการศึกษาเกี่ยวกับสมบัติที่อุณหภูมิสูงต่อไปได้ด้วย โดยการศึกษาเพิ่มเติมนี้จะเพิ่มช่วงอุณหภูมิที่ทำงาน (operating temperature) ให้กับวัสดุและโมดูลที่ประกอบขึ้นได้อีก

## บทที่ 2

### วิธีดำเนินการวิจัย

#### 1. การสังเคราะห์

เตรียมสารตัวอย่าง  $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CoO}_3$ ,  $\text{LaCo}_{1-y}\text{Mg}_y\text{O}_3$ , และ  $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Co}_{1-y}\text{Mg}_y\text{O}_3$  ด้วยวิธีโซล-เจล โดยเตรียมสารละลายผสมของโลหะไนเตรท [ $\text{La}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  (Acros organic 99.999%),  $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  (Acros organic 99+%),  $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$  (Acros organic 99+%), and  $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  (Qrec 99.5%)] ด้วยอัตราส่วนที่เหมาะสมตามสูตรเคมีที่ต้องการในสารละลายกรดซिटริกความเข้มข้น 1 M และให้ความร้อนแก่สารละลายนี้ที่  $80^\circ\text{C}$  เป็นเวลา 2 ชั่วโมงเพื่อเตรียมเจล เจลที่ได้จะถูกอบให้แห้งที่  $110^\circ\text{C}$  และนำไปศึกษาสมบัติการสลายตัวด้วยความร้อนด้วยเทคนิค TGA (ข้อ 2)

จากนั้นจึงเผาเจลที่เตรียมได้ในอากาศที่อุณหภูมิต่างๆดังแสดงในตาราง 1 จนได้สารบริสุทธิ์ จากนั้นจึงเผาอัดเม็ดสาร (sinter) ที่อุณหภูมิ  $1000^\circ\text{C}$  เป็นเวลา 24 ชั่วโมง เพื่อเตรียมเม็ดสารสำหรับการวิเคราะห์สมบัติ

ตาราง 1 อุณหภูมิในการเผาเจลของสารตัวอย่างต่างๆ

สารตัวอย่าง	อุณหภูมิที่ใช้เพื่อให้ได้สารบริสุทธิ์ ( $^\circ\text{C}$ )	เวลาที่เผาสาร (ชั่วโมง)
$\text{LaCoO}_3$	750	8
$\text{La}_{0.98}\text{Sr}_{0.02}\text{CoO}_3$	800	12
$\text{La}_{0.95}\text{Sr}_{0.05}\text{CoO}_3$	800	12
$\text{La}_{0.9}\text{Sr}_{0.1}\text{CoO}_3$	800	12
$\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{CoO}_3$	800	12
$\text{LaCo}_{0.98}\text{Mg}_{0.02}\text{O}_3$	800	8
$\text{LaCo}_{0.95}\text{Mg}_{0.05}\text{O}_3$	750	8
$\text{LaCo}_{0.9}\text{Mg}_{0.1}\text{O}_3$	750	8
$\text{LaCo}_{0.8}\text{Mg}_{0.2}\text{O}_3$	750	8
$\text{La}_{0.975}\text{Sr}_{0.025}\text{Co}_{0.975}\text{Mg}_{0.025}\text{O}_3$	750	8
$\text{La}_{0.95}\text{Sr}_{0.05}\text{Co}_{0.95}\text{Mg}_{0.05}\text{O}_3$	800	12
$\text{La}_{0.9}\text{Sr}_{0.1}\text{Co}_{0.9}\text{Mg}_{0.1}\text{O}_3$	800	12

## 2 การวิเคราะห์

1) การวิเคราะห์ทางความร้อนด้วยเทคนิค Thermogravimetric analysis/differential thermal analysis (TG/DTA)

เพื่อศึกษาการสลายตัวของเจลที่เตรียมได้ในขั้นตอนการสังเคราะห์สารจึงวิเคราะห์และติดตามการสลายตัวของเจลดังกล่าวโดยอาศัยเทคนิค TG/DTA ด้วยเครื่อง NETZSCH STA449 F3 Simultaneous Thermal Analyzer instrument (STA) ในช่วงอุณหภูมิ 30-1000°C โดยให้ความร้อนแก่เจลด้วยอัตรา 10 K/min ภายใต้บรรยากาศผสมของ O<sub>2</sub> และ N<sub>2</sub> ในอัตราส่วน O<sub>2</sub> : N<sub>2</sub> = 20:80

2) Fourier Transform Infrared Spectrophotometer (FT-IR)

เพื่อศึกษาการเกิดสารเชิงซ้อนและ/หรืออันตรกิริยาระหว่างสารอินทรีย์ที่เป็นส่วนประกอบในการเตรียมกับไอออนของโลหะในสารตั้งต้น ในเจลและสารตัวอย่างที่เผาแล้ว จึงใช้เทคนิค FT-IR ในการตรวจวิเคราะห์หมู่ฟังก์ชันของสาร โดยใช้เครื่อง GX Perkin-Elmer IR spectrometer ทั้งนี้สารตัวอย่างจะถูกผสมกับ KBr และอัดเป็นเม็ดเพื่อทำการวัด

3) X-ray diffraction (XRD)

XRD เป็นเทคนิคหลักที่ใช้วิเคราะห์โครงสร้างของสาร ในที่นี้ใช้เครื่อง powder diffractometer (Bruker, D2 Phaser) ที่ใช้ความยาวคลื่นของ Cu K $\alpha$  ( $\lambda = 1.5406 \text{ \AA}$ ) ขนาดของหน่วยเซลล์ถูกวิเคราะห์จากผล XRD ที่ได้ด้วยโปรแกรม TOPAS

4) Energy Dispersive Spectroscopy (EDS)

EDS เป็นเทคนิคที่ใช้วิเคราะห์ชนิดและอัตราส่วนของธาตุองค์ประกอบในสารตัวอย่าง

5) การวิเคราะห์สมบัติทางเทอร์โมอิเล็กทริก

ความต้านทานไฟฟ้าและสัมประสิทธิ์ซีเบคของสารในรูปเม็ดที่เผาแล้วถูกวัดพร้อมกันด้วยเครื่อง Quantum Design Physical Properties Measurement System (PPMS) ที่อุณหภูมิห้อง

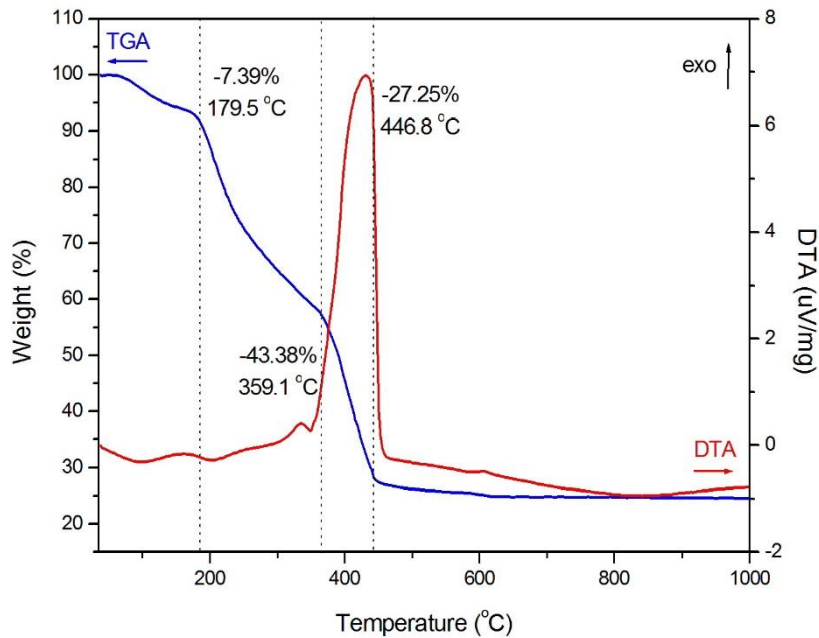
### บทที่ 3

#### ผลการวิเคราะห์ข้อมูล

##### 1. การสังเคราะห์

###### 1.1 การสลายตัวของเจล

รูป 2 แสดงผล TG/DTA ของเจลที่เตรียม จากผลการทดลองพบว่าเจลมีการสลายตัวทางความร้อนเป็น 3 ขั้นตอนใหญ่ๆ โดยมีการเปลี่ยนแปลงมวลต่างๆกันดังสรุปในตาราง 2



รูป 2 ผลการวิเคราะห์ทางความร้อนของเจลที่เตรียมได้ด้วยเทคนิค TG/DTA

ตาราง 2 สรุปการเปลี่ยนแปลงของเจลจากการวิเคราะห์ด้วยเทคนิค TG/DTA

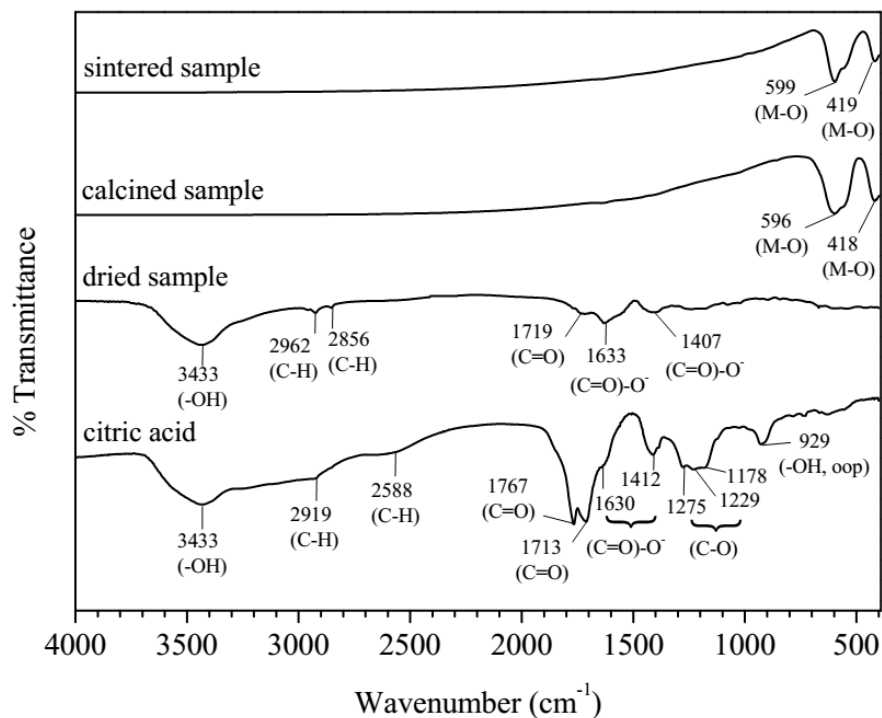
ขั้นที่	การเปลี่ยนแปลง	การเปลี่ยนแปลงมวล (%)
1	การสูญเสียน้ำ	-7.39
2	การสลายตัวของซิเตรต	-43.38
3	การเผาไหม้ของสารอินทรีย์	-27.25

โดยขั้นแรกเป็นการสูญเสียน้ำที่อยู่ในสารตัวอย่างจึงเกิดที่อุณหภูมิต่ำและเป็นการเปลี่ยนแปลงแบบดูดความร้อน ขั้นที่สองเป็นการสลายตัวของซิเตรตซึ่งใช้ในการเตรียมเจล การเปลี่ยนแปลงในขั้นที่สามซึ่งเป็นการเปลี่ยนแปลงแบบคายความร้อนเป็นการเผาไหม้ของสารอินทรีย์

ที่ยังเหลืออยู่ในสารตัวอย่าง ทั้งนี้บรรยากาศที่ใช้ทำการทดลองมีออกซิเจนเป็นองค์ประกอบ ดังนั้นจึงเกิดปฏิกิริยาเผาไหม้และคายความร้อนออกมาในขั้นตอนนี้ จากรูป 2 จะเห็นว่าสารอินทรีย์ในเจลสลายตัวหมดที่อุณหภูมิประมาณ  $450^{\circ}\text{C}$  รวมแล้วมีการสูญเสียมวลจากเจลทั้งสิ้นคิดเป็น 78.02% อย่างไรก็ตามผลการวิเคราะห์ด้วยเทคนิค XRD แสดงว่าแม้จะไม่มีการเปลี่ยนแปลงมวลที่อุณหภูมิสูงกว่า  $450^{\circ}\text{C}$  แต่สารตัวอย่างยังไม่เกิดเฟสบริสุทธิ์ ดังนั้นจึงอาจกล่าวได้ว่าหลังจากสารอินทรีย์สลายตัวหมดแล้ว ของแข็งที่เหลือยังคงทำปฏิกิริยาต่อไปเพื่อเกิดเป็นสารประกอบ เพียงแต่เป็นปฏิกิริยาที่ไม่มีการเปลี่ยนแปลงมวลรวม จึงไม่เห็นการเปลี่ยนแปลงในผล TG ดังนั้นจึงอาจกล่าวได้ว่าการเปลี่ยนแปลงในขั้นสุดท้ายนี้เหมือนการเกิดปฏิกิริยาในสถานะของแข็ง (solid state reaction) ทั่วไปที่ปล่อยให้สารตั้งต้นในสถานะของแข็งทำปฏิกิริยากันที่อุณหภูมิสูง แต่ในที่นี้สารตั้งต้นที่เหลือในสารตัวอย่างเป็นผลจากการสลายตัวของเจลจึงมีขนาดอนุภาคเล็กและไม่เกาะกันเป็นกลุ่ม ทำให้มีการผสมกันอย่างทั่วถึง มีพื้นผิวสัมผัสให้เกิดปฏิกิริยามากและเกิดปฏิกิริยาได้อย่างรวดเร็ว เมื่อเปรียบเทียบกับเตรียมสารในกลุ่มเดียวกันด้วยวิธีปฏิกิริยาสถานะของแข็ง (Petrov และคณะ, 1990) จึงเกิดปฏิกิริยาที่อุณหภูมิต่ำกว่าได้

### 1.2 FT-IR spectra

รูป 3 แสดง FT-IR spectra ของ  $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{CoO}_3$  ซึ่งในที่นี้ใช้เป็นตัวแทนของสารตัวอย่างอื่น เนื่องจากสารตัวอย่างทั้งหมดในกลุ่มถูกเตรียมด้วยวิธีเดียวกัน



รูป 3 FT-IR spectra ของกรดซิตริก, เจล, สารที่เผา calcine และสารที่เผา sinter

จากผลการทดลองจะเห็นว่า Dried sample ซึ่งได้แก่เจลที่เตรียมได้ มีสารอินทรีย์เป็นองค์ประกอบอยู่เป็นจำนวนมาก ตำแหน่งของพีคส่วนใหญ่คล้ายคลึงกับพีคของกรดซิตริกซึ่งใช้ในขั้นตอนการเตรียมสาร แต่ตำแหน่งของ C=O และ (C=O)-O<sup>-</sup> stretching มีการเปลี่ยนแปลงเมื่อเทียบกับกรดซิตริก การเปลี่ยนแปลงนี้แสดงว่าเกิดอันตรกิริยาระหว่าง carboxylic group ของกรดซิตริกและไอออนของโลหะ (Predoana และคณะ, 2009) เมื่อเผาเจลที่อุณหภูมิตามแสดงในตาราง 1 (บทที่ 2) พบว่าสารอินทรีย์สลายตัวหมดจึงไม่เห็นพีคที่เกี่ยวข้องอีกต่อไปใน calcined sample และ sintered sample แต่เกิดพีคที่เป็นเอกลักษณ์ของ M-O เมื่อ M คือ โลหะใดๆ ขึ้น ซึ่งแสดงถึงการเกิดสารประกอบที่ต้องการ (Couzi และคณะ, (1974); Merino และคณะ, 2005)

## 2. โครงสร้างและองค์ประกอบของสารตัวอย่าง

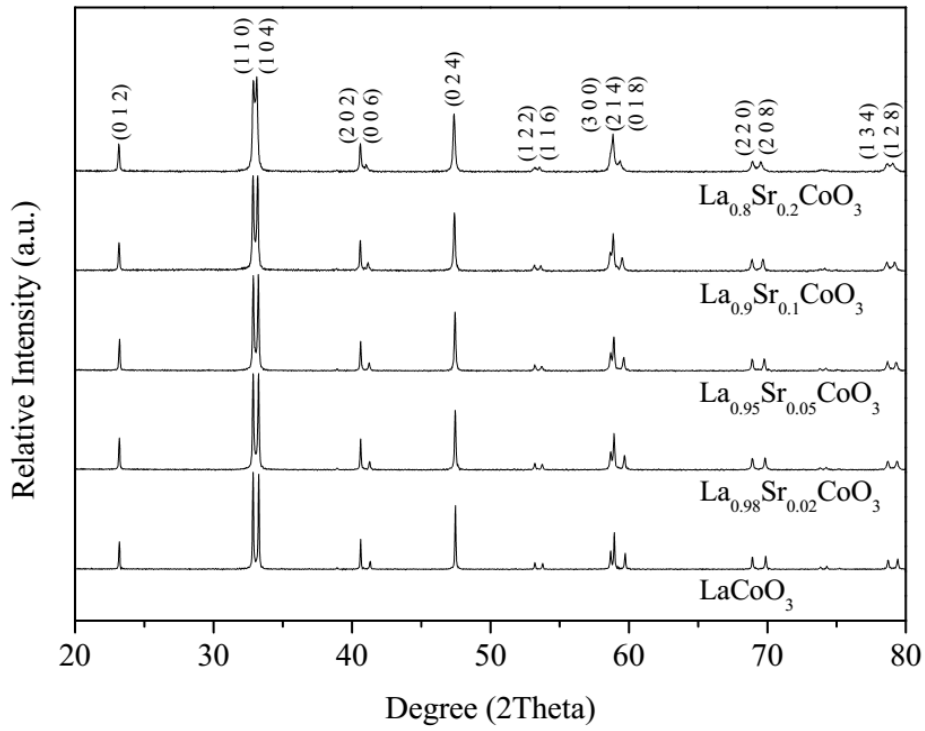
### 2.1 การวิเคราะห์โครงสร้างของสารตัวอย่าง

รูป 4-6 แสดง diffraction pattern ของสารตัวอย่าง ตำแหน่ง diffraction peaks ทุกตำแหน่งเป็นลักษณะเฉพาะของสารที่ต้องการ ดังนั้นจึงสรุปได้ว่าสารที่สังเคราะห์ทุกตัวเป็นสารบริสุทธิ์ไม่มีเฟสเจือปน โครงสร้างของ LaCoO<sub>3</sub> มีลักษณะคล้ายกับโครงสร้าง perovskite ซึ่งมีสูตรทั่วไปเป็น ABO<sub>3</sub> (รูป 7) แต่มีการบิดเบี้ยว (distort) การบิดเบี้ยวนี้ขึ้นอยู่กับค่า tolerance factor ซึ่งคืออัตราส่วนที่เกี่ยวข้องกับรัศมีของไอออนในตำแหน่ง A และ B หรือในที่นี้คือไอออน La/Sr และ Co/Mg นั้นเอง โดยสามารถคำนวณได้ตามสมการ

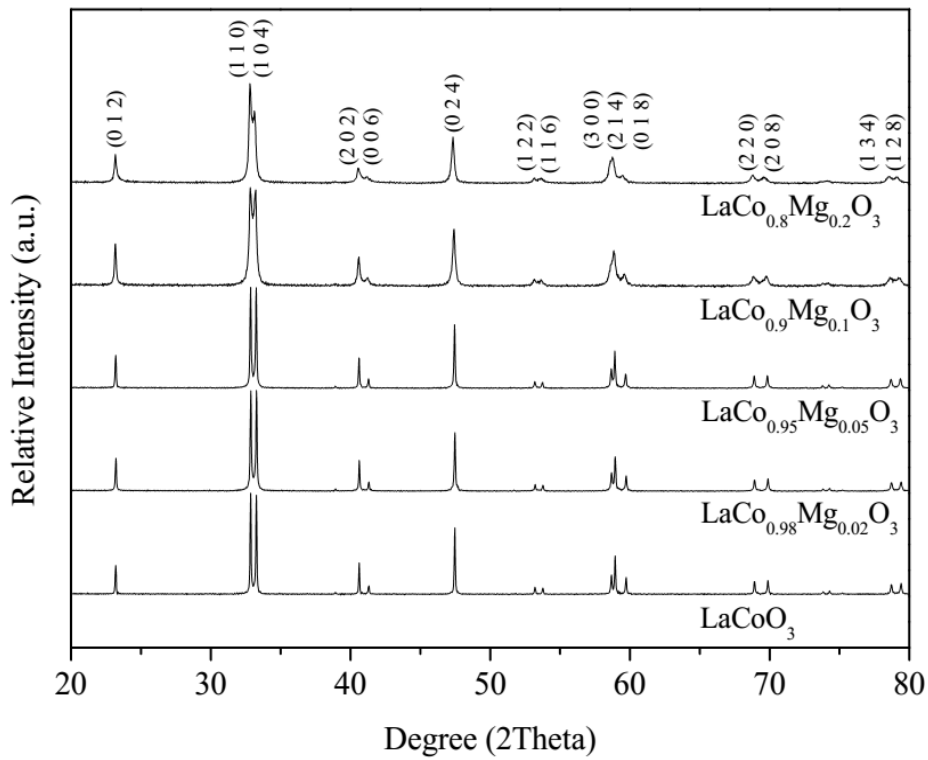
$$t = (r_A + r_O) / (r_B + r_O) \quad (1)$$

โครงสร้างจะเป็นลูกบาศก์ (cubic) เมื่อค่า t เท่ากับ 1 แต่เนื่องจาก LaCoO<sub>3</sub> มี  $t < 1$  จึงเกิดการบิดเบี้ยวขึ้น อย่างไรก็ตามเมื่อแทนที่ La บางส่วนด้วย Sr และ/หรือ Co บางส่วนด้วย Mg แล้วพบว่าค่า t มีค่ามากขึ้นและเข้าใกล้หนึ่ง ดังนั้นโครงสร้างจึงมีการบิดเบี้ยวน้อยลง การเปลี่ยนแปลงเชิงโครงสร้างนี้สังเกตได้จาก diffraction pattern โดยเฉพาะที่มุมประมาณ 33° ซึ่งพีคสองพีคค่อยๆ ขยับเข้าใกล้กันและรวมกันเมื่อปริมาณของ Sr และ/หรือ Mg เพิ่มขึ้น ซึ่งเป็นลักษณะของการเปลี่ยนแปลงสมมาตร (symmetry) ของโครงสร้างนั่นเอง (Oygarden และคณะ, 2012)

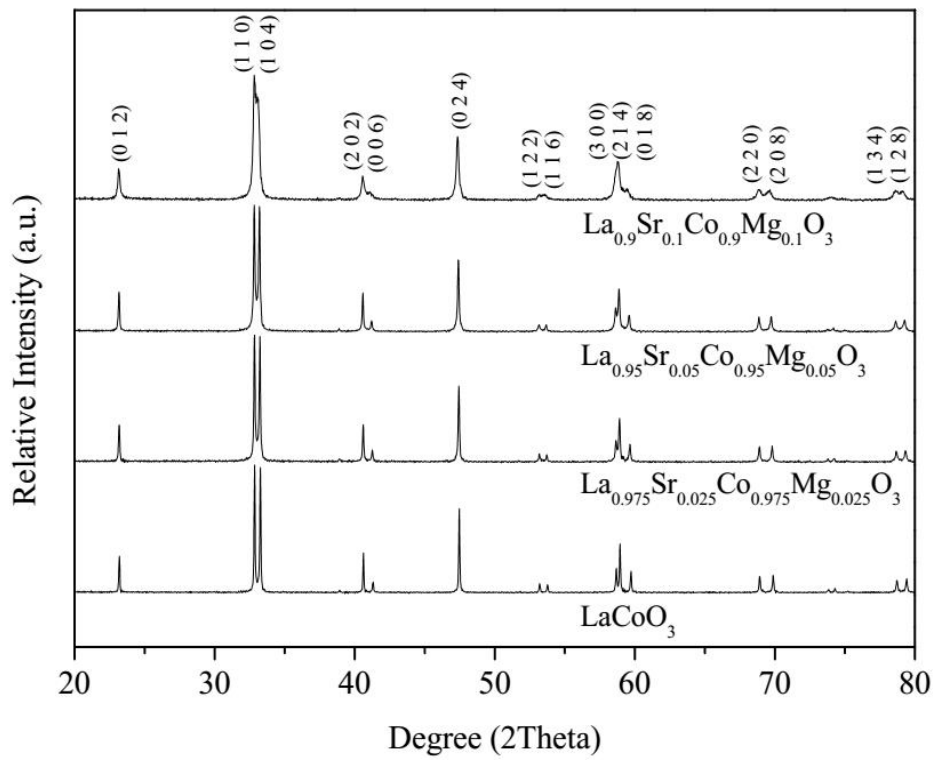




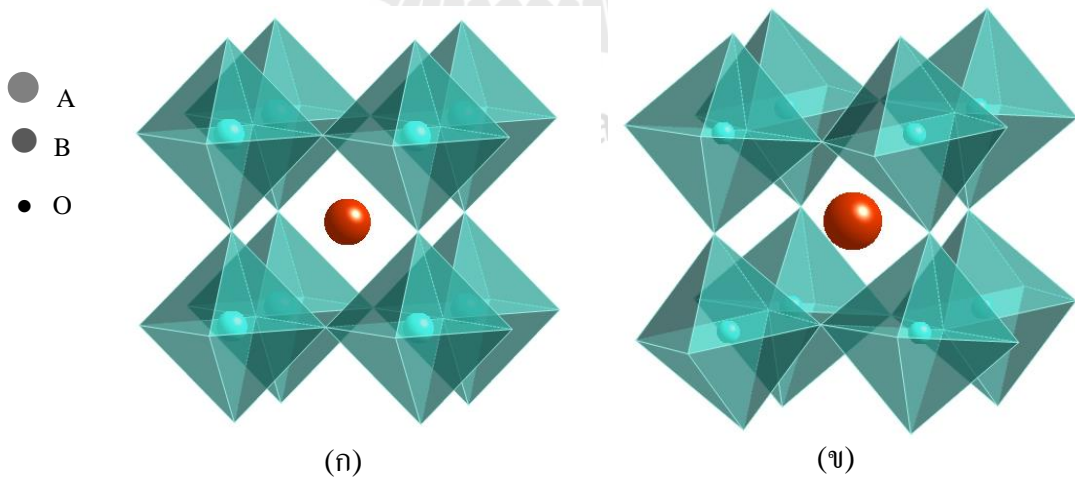
รูป 4 X-ray diffraction patterns ของสารตัวอย่าง  $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CoO}_3$  เมื่อ  $x = 0-0.2$



รูป 5 X-ray diffraction patterns ของสารตัวอย่าง  $\text{LaCo}_{1-x}\text{Mg}_x\text{O}_3$  เมื่อ  $x = 0-0.2$



รูป 6 X-ray diffraction patterns ของสารตัวอย่าง  $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Co}_{1-y}\text{Mg}_y\text{O}_3$  เมื่อ  $x = 0-0.1$



รูป 7 โครงสร้าง perovskite (ก) และ  $\text{LaCoO}_3$  (ข)

เมื่อคำนวณขนาดของหน่วยเซลล์จาก diffraction patterns ของสารพบว่าได้ค่าดังแสดงในตาราง 3 เมื่อพิจารณาขนาดของไอออนต่างๆที่เกี่ยวข้องดังต่อไปนี้ (Shannon, 1976)

$\text{La}^{3+} = 1.032 \text{ \AA}$ ,  $\text{Sr}^{2+} = 1.18 \text{ \AA}$ ,  $\text{Co}^{3+} = 0.545 \text{ \AA}$  และ  $1.61 \text{ \AA}$  สำหรับ high spin และ low spin ตามลำดับ,  $\text{Mg}^{2+} = 0.72 \text{ \AA}$

จะเห็นว่า  $\text{Sr}^{2+}$  มีขนาดใหญ่กว่า  $\text{La}^{3+}$  และ  $\text{Mg}^{2+}$  มีขนาดใหญ่กว่า  $\text{Co}^{3+}$  ดังนั้นการแทนที่ทั้งสองตำแหน่งจะส่งผลให้ขนาดของหน่วยเซลล์ของสารใหญ่ขึ้นตามที่สังเกตได้จากการทดลอง อย่างไรก็ตามการพิจารณาตามนี้เป็นเพียงการพิจารณาโดยทั่วไปเท่านั้น เนื่องจากเมื่อแทนที่ไอออนที่มีสถานะออกซิเดชันต่างกันเช่นในกรณีนี้ สถานะออกซิเดชันของ Co ก็จะเปลี่ยนแปลงด้วยเพื่อทำให้ประจุรวมของสารเป็นกลาง Co ที่มีสถานะออกซิเดชันต่างกันจะมีขนาดไม่เท่ากัน นอกจากนี้สปีนของ Co ยังอาจมีได้หลายลักษณะทั้ง low spin, high spin และ intermediate spin หรือทั้งสามแบบปนกัน (Li และคณะ, 2010) แต่ละลักษณะทำให้ขนาดของ Co เปลี่ยนแปลงด้วย

ตาราง 3 ขนาดของหน่วยเซลล์ของสารที่เตรียมได้

สารตัวอย่าง	$a$ (Å)	$c$ (Å)
$\text{LaCoO}_3$	5.4425	13.0940
$\text{La}_{0.98}\text{Sr}_{0.02}\text{CoO}_3$	5.4448	13.1085
$\text{La}_{0.95}\text{Sr}_{0.05}\text{CoO}_3$	5.4460	13.1238
$\text{La}_{0.9}\text{Sr}_{0.1}\text{CoO}_3$	5.4462	13.1508
$\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{CoO}_3$	5.4429	13.1887
$\text{LaCo}_{0.98}\text{Mg}_{0.02}\text{O}_3$	5.4445	13.0996
$\text{LaCo}_{0.95}\text{Mg}_{0.05}\text{O}_3$	5.4463	13.1057
$\text{LaCo}_{0.9}\text{Mg}_{0.1}\text{O}_3$	5.4475	13.1377
$\text{LaCo}_{0.8}\text{Mg}_{0.2}\text{O}_3$	5.4541	13.1746
$\text{La}_{0.975}\text{Sr}_{0.025}\text{Co}_{0.0975}\text{Mg}_{0.025}\text{O}_3$	5.4445	13.1072
$\text{La}_{0.95}\text{Sr}_{0.05}\text{Co}_{0.95}\text{Mg}_{0.05}\text{O}_3$	5.4436	13.1337
$\text{La}_{0.9}\text{Sr}_{0.1}\text{Co}_{0.9}\text{Mg}_{0.1}\text{O}_3$	5.4456	13.1754

## 2.2 องค์ประกอบของสารตัวอย่าง

ตาราง 4 แสดงองค์ประกอบของไอออนโลหะต่างๆในสารตัวอย่างซึ่งได้จากการวิเคราะห์สารตัวอย่างด้วยเทคนิค EDS จะเห็นว่าผลการวิเคราะห์ใกล้เคียงกับสูตรที่ต้องการสังเคราะห์

ตาราง 4 องค์ประกอบของไอออนโลหะต่างๆในสารตัวอย่าง

Samples	Cationic compositions			
	La	Sr	Co	Mg
LaCoO <sub>3</sub>	0.98	-	0.98	-
La <sub>0.98</sub> Sr <sub>0.02</sub> CoO <sub>3</sub>	0.98	0.02	0.96	-
La <sub>0.95</sub> Sr <sub>0.05</sub> CoO <sub>3</sub>	0.95	0.05	0.98	-
La <sub>0.9</sub> Sr <sub>0.1</sub> CoO <sub>3</sub>	0.96	0.10	1.00	-
La <sub>0.8</sub> Sr <sub>0.2</sub> CoO <sub>3</sub>	0.83	0.24	1.00	-
LaCo <sub>0.98</sub> Mg <sub>0.02</sub> O <sub>3</sub>	1.00	-	0.91	0.02
LaCo <sub>0.95</sub> Mg <sub>0.05</sub> O <sub>3</sub>	1.00	-	0.90	0.05
LaCo <sub>0.9</sub> Mg <sub>0.1</sub> O <sub>3</sub>	1.00	-	0.87	0.11
LaCo <sub>0.8</sub> Mg <sub>0.2</sub> O <sub>3</sub>	1.00	-	0.78	0.23
La <sub>0.975</sub> Sr <sub>0.025</sub> Co <sub>0.0975</sub> Mg <sub>0.025</sub> O <sub>3</sub>	0.975	0.0185	0.931	0.029
La <sub>0.95</sub> Sr <sub>0.05</sub> Co <sub>0.95</sub> Mg <sub>0.05</sub> O <sub>3</sub>	0.95	0.039	0.91	0.082
La <sub>0.9</sub> Sr <sub>0.1</sub> Co <sub>0.9</sub> Mg <sub>0.1</sub> O <sub>3</sub>	0.90	0.13	0.90	0.12

### 3. สมบัติทางเทอร์โมอิเล็กทริก

#### 3.1 ความนำไฟฟ้า

รูป 8 แสดงความต้านทานไฟฟ้า ( $\rho$ ) ของสารตัวอย่างที่อุณหภูมิห้อง จะเห็นว่าโดยทั่วไปการแทนที่ Sr และ Mg ในโครงสร้างทำให้สารตัวอย่างมีความต้านทานไฟฟ้าลดลง (มีความสามารถในการนำไฟฟ้าเพิ่มขึ้น) ซึ่งเป็นสมบัติที่พึงประสงค์ของวัสดุเทอร์โมอิเล็กทริกที่ดี ทั้งนี้ความนำไฟฟ้า (คือส่วนกลับของความต้านทานไฟฟ้า) ( $\sigma$ ) สัมพันธ์กับความหนาแน่นของตัวพา (carrier density) ( $n$ ) และ ความสามารถในการเคลื่อนที่ของตัวพา (carrier mobility) ( $\mu$ ) ตามสมการ

$$\sigma = 1/\rho = ne\mu \quad (2)$$

เมื่อ  $e$  คือประจุของอิเล็กตรอน (ค่าคงที่) ดังนั้นจึงอาจแยกพิจารณาเป็นสองตัวแปรคือ

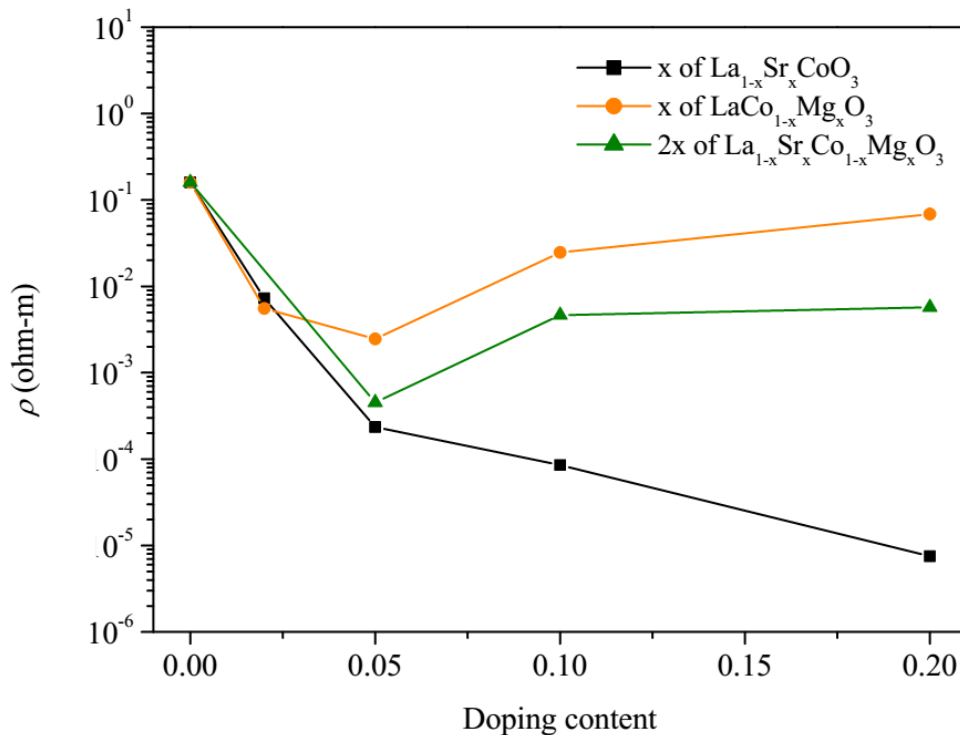
- ตัว  $n$  ในสมการ 2 หรือความหนาแน่นของตัวพาประจุ

เมื่อ Sr<sup>2+</sup> และ/หรือ Mg<sup>2+</sup> ถูกใช้ในการแทนที่ La<sup>3+</sup> และ/หรือ Co<sup>3+</sup> ประจุที่ต่างกันทำให้สารประกอบต้องมีกลไกในการชดเชยประจุ ซึ่งในที่นี้ธาตุเดียวที่สามารถเปลี่ยนสถานะออกซิเดชัน

ได้ในสิ่งแวดล้อมนี้คือ  $\text{Co}^{3+}$  ดังนั้น  $\text{Co}^{3+}$  บางส่วนจึงถูกออกซิไดซ์เป็น  $\text{Co}^{4+}$  ทำให้มีจำนวน hole เพิ่มขึ้น hole เหล่านี้เป็นตัวพาประจุในระบบ หรืออาจกล่าวได้ว่า สารตัวอย่างเป็นสารกึ่งตัวนำประเภทพี (p-type semiconductor) นั่นเอง ดังนั้นเมื่อเปรียบเทียบกับที่สภาวะและอุณหภูมิเดียวกัน สารที่มี Sr และ Mg มากกว่า จึงมีความหนาแน่นของตัวพา (n) สูงกว่า

- ตัว  $\mu$  ในสมการ 2 หรือความสามารถในการเคลื่อนที่ของตัวพาประจุ

จากที่กล่าวข้างต้นว่าตัวพาประจุหลักในที่นี้คือ hole ที่ถูกสร้างขึ้นเมื่อ  $\text{Co}^{3+}$  ถูกออกซิไดซ์เป็น  $\text{Co}^{4+}$  การเคลื่อนที่ของ hole (แท้จริงแล้วคือการเคลื่อนที่ของอิเล็กตรอนมาแทนที่ hole) อาจกล่าวได้ว่าเคลื่อนที่จาก  $\text{Co}^{4+}$  ไป  $\text{Co}^{3+}$  (หรืออิเล็กตรอนเคลื่อนจาก  $\text{Co}^{3+}$  มา  $\text{Co}^{4+}$ ) ดังนั้นเส้นทางการเคลื่อนที่นี้ถูกรบกวนเมื่อมี Mg มาแทนที่ Co บางตัวในระบบ การแทนที่ Mg จึงทำให้ความสามารถในการเคลื่อนที่ของตัวพาประจุ ( $\mu$ ) ลดลง อย่างไรก็ตามเมื่อพิจารณากรณีของ Sr ซึ่งแทนที่ในตำแหน่งของ La ซึ่งไม่เกี่ยวข้องกับเส้นทางการเคลื่อนที่ระหว่าง Co ในโครงสร้าง ดังนั้นการแทนที่ Sr ในระบบจึงไม่มีผลในลักษณะเดียวกัน

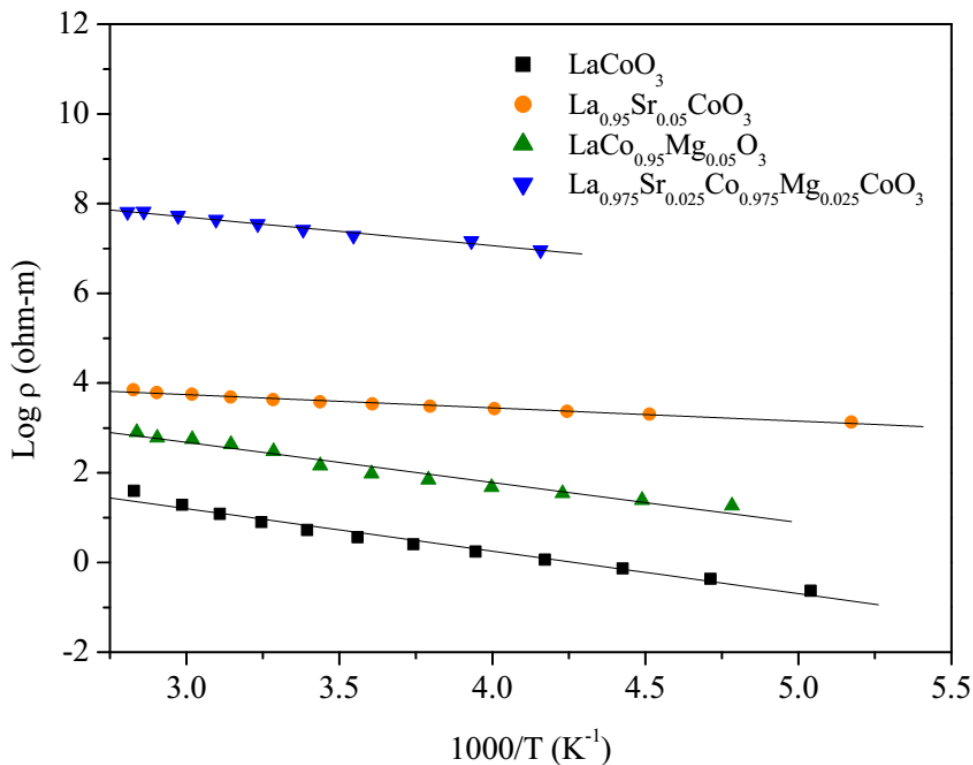


รูป 8 ความต้านทานไฟฟ้าของสารตัวอย่าง

รูป 9 แสดง Arrhenius plot ของการเปลี่ยนแปลงความต้านทานไฟฟ้าเมื่ออุณหภูมิเปลี่ยนแปลงของสารตัวอย่างที่ถูกแทนที่ด้วย Sr, Mg และ ทั้ง Sr และ Mg อาศัย Arrhenius law:

$$\sigma = A \exp(-E_a/kT) \quad (3)$$

เมื่อ  $E_a$  คือพลังงานกระตุ้น,  $k_B$  คือค่าคงที่ของ Boltzman,  $T$  คืออุณหภูมิสัมบูรณ์ และ  $A$  คือ pre-exponential factor จะสามารถคำนวณพลังงานกระตุ้นสำหรับการนำไฟฟ้า (activation energy,  $E_a$ ) ได้ดังแสดงในตาราง 5 จากตาราง 5 พลังงานกระตุ้นในการนำไฟฟ้าของสารที่มี Mg และ Sr มีค่าต่ำกว่า  $\text{LaCoO}_3$  บริสุทธิ์ ทั้งนี้เนื่องจาก  $\text{Co}^{4+}$  ที่เกิดขึ้นทำให้พันธะระหว่าง Co-O แข็งแรงขึ้นและทำให้แถบพลังงานกว้างขึ้น จึงทำให้อิเล็กตรอนสามารถเคลื่อนที่ได้ดีขึ้น (N. Ramadass และคณะ, 1979)



รูป 9 Arrhenius plot ของสารตัวอย่าง

เมื่อสรุปผลจากการเปลี่ยนแปลง  $n$  และ  $\mu$  แล้วจะเห็นว่า

- 1) สำหรับสารกลุ่ม  $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CoO}_3$  ค่าความต้านทานไฟฟ้าลดลง (การนำไฟฟ้าเพิ่มขึ้น) เมื่อ Sr มีปริมาณมากขึ้น ซึ่งเป็นผลมาจากการเพิ่มของ  $n$  ตามที่กล่าวข้างต้น

- 2) สำหรับสารกลุ่ม  $\text{LaCo}_{1-x}\text{Mg}_x\text{O}_3$  ค่าความต้านทานไฟฟ้าลดลงในช่วงแรกแต่เริ่มเพิ่มขึ้นเมื่อ  $x$  มีค่ามากกว่าหรือเท่ากับ 0.1 ทั้งนี้เนื่องจากในช่วงแรกผลของการเพิ่ม  $n$  มีมากกว่าในขณะที่ในช่วงหลังผลของการลดลงของ  $\mu$  มีความชัดเจนขึ้น
- 3) สำหรับสารกลุ่ม  $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Co}_{1-x}\text{Mg}_x\text{O}_3$  ความต้านทานไฟฟ้ามีค่าอยู่ระหว่างความต้านทานไฟฟ้าของสองกลุ่มแรก

ตาราง 5 พลังงานกระตุ้นของการนำไฟฟ้า

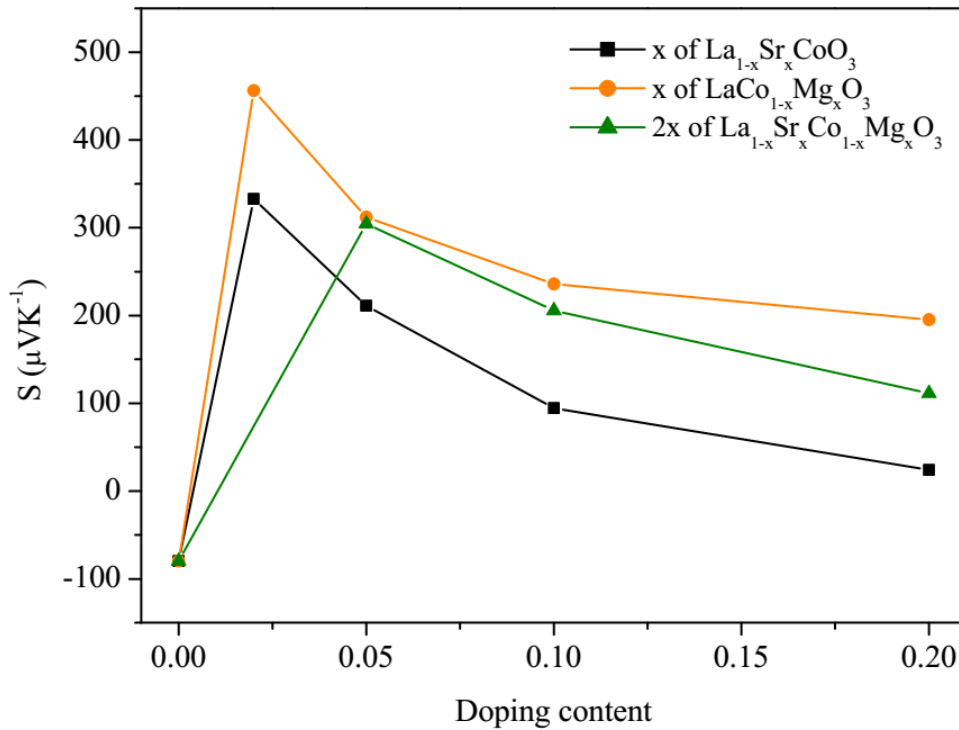
Samples	$E_a$ (eV)
$\text{LaCoO}_3$	0.08116
$\text{La}_{0.95}\text{Sr}_{0.05}\text{CoO}_3$	0.02546
$\text{LaCo}_{0.95}\text{Mg}_{0.05}\text{O}_3$	0.07700
$\text{La}_{0.975}\text{Sr}_{0.025}\text{Co}_{0.0975}\text{Mg}_{0.025}\text{O}_3$	0.05491

### 3.2 สัมประสิทธิ์ซีเบค

รูป 10 แสดงสัมประสิทธิ์ซีเบคของสารตัวอย่างที่เตรียมได้ จะเห็นว่านอกจาก  $\text{LaCoO}_3$  แล้วสัมประสิทธิ์ซีเบคของสารตัวอย่างทั้งหมดมีค่าเป็นบวก แสดงว่าสารตัวอย่างมีตัวพาประจุหลักเป็น hole ซึ่งตรงกับที่อภิปรายเกี่ยวกับกลไกการนำไฟฟ้าของสารในหัวข้อ ความนำไฟฟ้า ข้างต้น สัมประสิทธิ์ซีเบคของ  $\text{LaCoO}_3$  ซึ่งเป็นลบในที่นี้ ตรงกับที่รายงานในงานวิจัยหลายชิ้น (Sehlin และ Anderson, 1995; Ohtani และคณะ, 2000) อย่างไรก็ตามพบว่า ในบางกรณีสัมประสิทธิ์ซีเบคของ  $\text{LaCoO}_3$  อาจเป็นบวกได้ การเปลี่ยนแปลงของเครื่องหมายของสัมประสิทธิ์ซีเบคนี้คาดว่ามีความมาจากการเกิดช่องว่างของออกซิเจน (oxygen vacancy) ซึ่งเป็นความไม่สมบูรณ์ของผลึก (crystal defect) ที่พบได้ในสารประกอบหลายชนิด (Vulchev และคณะ, 2012; Berggold และคณะ, 2005) ค่าที่มีความสำคัญต่อสมบัติเทอร์โมอิเล็กทริกของสารคือค่าสัมบูรณ์ของสัมประสิทธิ์ซีเบค ในที่นี้จะเห็นว่า การแทนที่  $\text{LaCoO}_3$  ด้วยทั้ง Sr และ Mg ทำให้สัมประสิทธิ์ซีเบคมากขึ้นได้ ทั้งนี้โดยทั่วไปสัมประสิทธิ์ซีเบค (ค่าสัมบูรณ์) จะแปรผกผันกับความนำไฟฟ้าหรือแปรผันตามความต้านทานไฟฟ้า ดังนั้นถึงแม้ว่าความนำไฟฟ้าของสารจะเพิ่มขึ้นเมื่อปริมาณ Sr และ/หรือ Mg เพิ่มขึ้น แต่สัมประสิทธิ์ซีเบคจะลดลง ทั้งนี้ค่าที่แท้จริงว่าจะลดลงเป็นเท่าไรนั้นขึ้นกับปริมาณและสถานะสปีนของ  $\text{Co}^{3+}$  และ  $\text{Co}^{4+}$  ตามความสัมพันธ์

$$S = -k_B/e[\ln(g_3/g_4)(x/1-x)] \quad (3)$$

เมื่อ  $S$  คือสัมประสิทธิ์ซีเบค,  $k_B$  คือค่าคงที่ของ Boltzman,  $g_3$  และ  $g_4$  คือจำนวนการจัดตัวที่เป็นไปได้ (possible configuration) ของ  $\text{Co}^{3+}$  และ  $\text{Co}^{4+}$  ตามลำดับ และ  $x$  คือปริมาณของ  $\text{Co}^{4+}$  จากผลการทดลองจะเห็นว่าเมื่อแทนที่ La และ/หรือ Co ด้วย Sr และ Mg ตามลำดับเป็นปริมาณน้อยๆแล้ว จะให้สารตัวอย่างที่มีสัมประสิทธิ์ซีเบคเหมาะสมที่สุด



รูป 10 สัมประสิทธิ์ซีเบคของสารตัวอย่าง

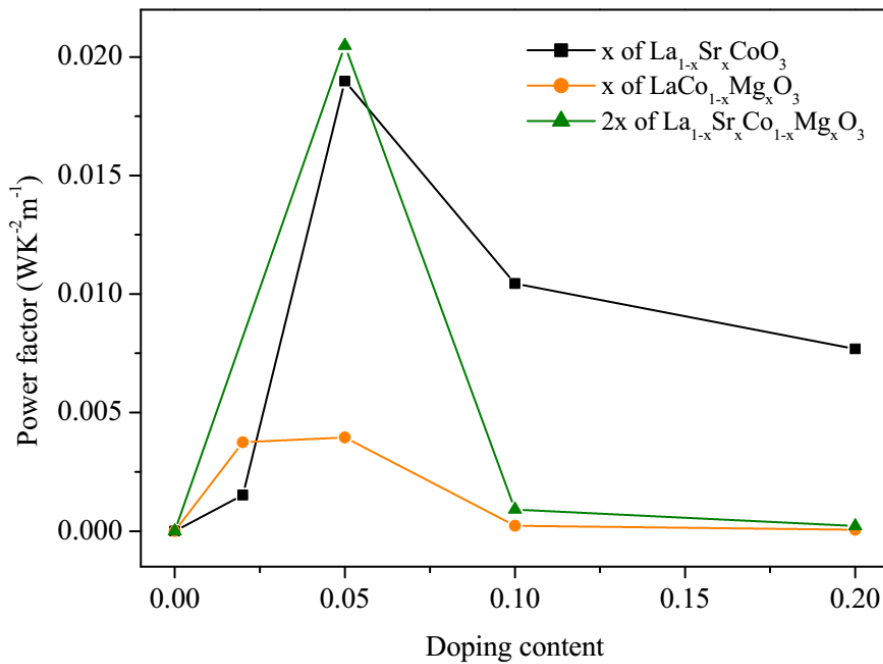
### 3.3 Power factor

เนื่องจากวัสดุเทอร์โมอิเล็กทริกที่ดีต้องมีทั้งความนำไฟฟ้าและค่าคงที่ของซีเบคสูง ดังนั้นการเปรียบเทียบสมบัติเพียงอย่างเดียวในข้อ 3.1-3.2 ข้างต้นจึงไม่สามารถบอกได้ว่าสารที่สังเคราะห์มีสมบัติเทอร์โมอิเล็กทริกเป็นอย่างไร

ค่า Power factor เท่ากับ  $(1/\rho)S^2$  ซึ่งเป็นตัวเศษ (numerator) ในสมการค่า ZT (ค่าที่นิยมใช้บอกประสิทธิภาพการเป็นวัสดุเทอร์โมอิเล็กทริกของวัสดุ เมื่อหาร Power factor ด้วยความนำความร้อนจะได้ค่า ZT) ดังนั้นวัสดุเทอร์โมอิเล็กทริกที่ดีจึงควรมีค่า Power factor ที่สูง รูป 11 แสดง Power factor ของสารตัวอย่างที่เตรียมในงานวิจัยนี้ จากผลการทดลองจะเห็นว่า  $\text{LaCoO}_3$  ที่ถูกแทนที่ด้วย Sr และ Mg ได้แก่  $\text{La}_{0.975}\text{Sr}_{0.025}\text{Co}_{0.975}\text{Mg}_{0.025}\text{O}_3$  ให้ค่า Power factor ที่ดีที่สุด โดยค่า Power factor ที่สูงนี้เป็นผลมาจากค่าความนำไฟฟ้าและสัมประสิทธิ์ซีเบคที่เหมาะสม ทั้งนี้สารกลุ่ม  $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CoO}_3$  ซึ่งถูก



แทนที่ด้วย Sr เพียงอย่างเดียวจะมีข้อเด่นที่ความนำไฟฟ้า ซึ่งสามารถทำให้ความนำไฟฟ้าของ  $\text{LaCoO}_3$  เพิ่มขึ้น (ความต้านทานลดลง) ได้ถึง  $10^4$  เท่าเมื่อแทนที่ La ด้วย Sr 20% แต่สัมประสิทธิ์ซีเบคจะต่ำลง ในขณะที่สารกลุ่ม  $\text{LaCo}_{1-x}\text{Mg}_x\text{O}_3$  ซึ่งถูกแทนที่ด้วย Mg อย่างเดียวมีข้อเด่นที่สัมประสิทธิ์ซีเบคซึ่งสูงขึ้นและสูงกว่ากลุ่มแรก แต่สารกลุ่มนี้มีค่าความนำไฟฟ้าที่ต่ำกว่า จึงอาจกล่าวได้ว่า Sr และ Mg มีผลในการพัฒนาสมบัติเทอร์โมอิเล็กทริกของสารตัวอย่าง โดยให้ผลที่แตกต่างกันคือ Sr ลดความต้านทานไฟฟ้าในขณะที่ Mg เพิ่มสัมประสิทธิ์ซีเบค เมื่อใช้ทั้ง Sr และ Mg ในการแทนที่ La และ Co พร้อมๆกัน ผลจากไอออนทั้งสองรวมกันจึงทำให้ได้ค่า Power factor ที่สูงกว่าการแทนที่ด้วยไอออนเดี่ยวและทำให้วัสดุมีสมบัติเทอร์โมอิเล็กทริกที่ดีขึ้นนั่นเอง



รูป 11 Power factor ของสารตัวอย่าง

## บทที่ 4

### บทสรุป

#### 1. สรุปผลการวิจัย

ในการศึกษาครั้งนี้พบว่าสามารถสังเคราะห์สารตัวอย่าง  $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Co}_{1-x}\text{Mg}_x\text{O}_3$  ( $x = 0, 0.025, 0.05, 0.1$ ) ด้วยวิธีโซล-เจลได้ โดยสารตัวอย่างมีความบริสุทธิ์และมีองค์ประกอบตามที่ต้องการ เมื่อวิเคราะห์โครงสร้างของสารพบว่าการแทนที่ด้วย Sr และ Mg ทำให้สารมีสมมาตรเปลี่ยนแปลงและมีขนาดหน่วยเซลล์ใหญ่ขึ้น ทั้งนี้การแทนที่ La ด้วย Sr จะทำให้ความนำไฟฟ้าของสารเพิ่มขึ้นมากในขณะที่การแทนที่ Co ด้วย Mg ทำให้สารมีสัมประสิทธิ์ซีเบคสูงสุด เมื่อแทนที่ไอออนทั้งสองในโครงสร้างพร้อมๆกัน ผลจากไอออนทั้งสองทำให้ทั้งความนำไฟฟ้าและสัมประสิทธิ์ซีเบคของสารตัวอย่างดีขึ้นเมื่อเทียบกับ  $\text{LaCoO}_3$  และเมื่อเทียบกับ  $\text{LaCoO}_3$  ที่ถูกแทนที่ด้วยไอออนเพียงชนิดเดียว ทั้งนี้สารตัวอย่างที่ให้สมบัติเทอร์โมอิเล็กทริกดีที่สุดคือ  $\text{La}_{0.975}\text{Sr}_{0.025}\text{Co}_{0.975}\text{Mg}_{0.025}\text{O}_3$  ซึ่งให้ค่า Power factor เท่ากับ  $0.02048 \text{ WK}^{-2} \text{ m}^{-1}$

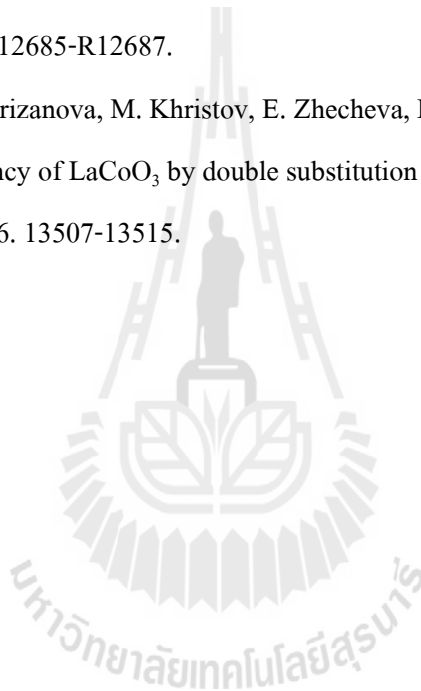
#### 2. ข้อเสนอแนะ

1. เพื่อให้สามารถศึกษาสมบัติเทอร์โมอิเล็กทริกได้สมบูรณ์มากขึ้นควรศึกษาสมบัติความนำความร้อนของสารเพิ่มเติมด้วย
2. ควรมีการศึกษาผลของโครงสร้างจุลภาค (microstructure), ขนาดของ grain และความหนาแน่นของวัสดุด้วยเพราะปัจจัยเหล่านี้ส่งผลต่อสมบัติการนำไฟฟ้าและการนำความร้อนของสาร
3. การวัดสมบัติทางแม่เหล็กอาจสามารถให้ข้อมูลเพิ่มเติมเกี่ยวกับสถานะออกซิเดชันและสถานะสปินของโคบอลต์ได้

## บรรณานุกรม

- K. Berggold, M. Kriener, C. Zobel, A. Reichl, M. Reuther, R. Müller, A. Freimuth, T. Lorenz. (2005). Thermal conductivity, thermopower, and figure of merit of  $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CoO}_3$ . Physical Review B. 72. 155116 1-7.
- M. Couzi, P.V. Huong. (1974). A comparative study on perovskite-type mixed oxide catalysts for  $\text{NH}_3$  oxidation. Annali di Chimica. 9. 19.
- R. Funahashi, I. Matsubara, H. Ikuta, T. Takeuchi, U. Mizutani, A. Sodeoka. (2000). An oxide single crystal with high thermoelectric performance in air. Japanese Journal of Applied Physics. 39. L1127-1129.
- W. Koshibae, K. Tsutsui, S. Maekawa. (2000). Thermopower in cobalt oxides. Physical Review B. 62. 6869-6872.
- K. Koumoto, I. Terasaki, R. Funahashi. (2006). Complex oxide materials for potential thermoelectric applications. MRS Bulletin. 31. 206-210.
- J. Li, A.E. Smith, K-S. Kwong, C. Powell, A.W. Sleight, M.A. Subramanian. (2010). Lattice crossover and mixed valency in the  $\text{LaCo}_{1-x}\text{Rh}_x\text{O}_3$  solid solution. Journal of Solid State Chemistry. 183. 1388-1393.
- N.A. Merino, B.P. Barbero, P. Grange, L.E. Cadus. (2005).  $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{CoO}_3$  perovskite-type oxides: preparation, characterization stability, and catalytic potentially for the total oxidation of propane. Journal of Catalysis. 231. 232-244.
- M. Ohtaki, (2011). Recent aspects of oxide thermoelectric materials for power generation from mid-to-high temperature heat source. Journal of the Ceramic Society of Japan. 119. 770-775.
- T. Ohtani, K. Kuroda, K. Matsugami, D. Katoh. (2000). Electrical resistivity and thermopower of  $(\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x)\text{MnO}_3$  and  $(\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x)\text{CoO}_3$  at elevated temperatures. Journal of the European Ceramic Society. 20. 2721-2726.
- V. Øygarden, H.L. Lein, T. Grande. (2012). Structure, thermal expansion and electrical conductivity of Nb-substituted  $\text{LaCoO}_3$ . Journal of Solid State Chemistry. 192. 246-254.
- A. N. Petrov, V. A. Cherepanov, O. F. Kononchuk, L. Ya. Gavrilova. (1990). Oxygen Nonstoichiometry of  $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CoO}_{3-\delta}$ . Journal of Solid State Chemistry. 87. 69-76.

- L. Predoana, B. Malic, M. Zaharescu. (2009). LaCoO<sub>3</sub> formation from precursors obtained by water-based sol-gel method with citric acid. Journal of Thermal Analysis and Calorimetry. 98. 361-366.
- N. Ramadass, J. Gopalakrishnan, M. V. C. Sastri. (1979). Studies on magnesium- and titanium-substituted LaCoO<sub>3</sub>. Journal of the Less Common Metals. 65. 129-138.
- S. R. Sehlin, H.U. Anderson, D.M. Sparlin. (1995). Semiempirical model for the electrical properties of La<sub>1-x</sub>Ca<sub>x</sub>CoO<sub>3</sub>. Physical Review B. 52. 11681-11689.
- R.D. Shannon. (1976). Revised effective ionic radii and systematic studies of interatomic distances in halides and chalcogenides. Acta Crystallographica Section A. 32. 751-767.
- I. Terasaki, Y. Sasago, K. Uchinokura. (1997). Large thermoelectric power in NaCo<sub>2</sub>O<sub>4</sub> single crystals. Physical Review B. 56. R12685-R12687.
- V. Vulchev, L. Vassilev, S. Harizanova, M. Khristov, E. Zhecheva, R. Stoyanova. (2012) Improving of the thermoelectric efficiency of LaCoO<sub>3</sub> by double substitution with nickel and iron. Journal of Physical Chemistry C. 116. 13507-13515.



ภาคผนวก



Time	Code	Title	Presenter
14.00–14.15	MSN-OR-05	Graphene/Polyaniline Nanocomposite-based Biosensor for Cholesterol Determination	Chayada Saengsookwaow
14.15–14.30	MSN-OR-06	Urchin-Like Gold Micro/Nanostructures (ULGMNSs) with Exceptionally High SERS	Apichat Pangdam
Chairperson: Teerakiat Kerdcharoen		Co-Chairperson: Sumrit Wacharasindhu	
14.50–15.20	MSN-INV-10	Decoration of Magnetic Nanoparticle Surface with Multifunctional Smart Polymers and Their Bioconjugation	Metha Rutnakornpituk
15.20–15.35	MSN-OR-07	Bacterial Cellulose/Hydroxyapatite Nanocomposites Loaded with Bone Morphogenetic Protein-2 for Bone Formation Applications	Sawinee Ngermpimai
15.35–15.50	MSN-OR-08	Enhanced Mechanical, Thermal and Electrical Properties of Highly Filled Graphene-Polybenzoxazine Composites	Ratcha Plengudomkit
15.50–16.05	MSN-OR-09	The Study of Pd-Ni-Sn Electrocatalytic Compositions for Use in Direct Ethanol Fuel Cells	Sompoch Jongsomjit
16.05–16.20	MSN-OR-10	Nanotechnology Assuring Food Safety and Security in the Global Food Supply Chain	Hermann Gruenwald
<b>MSN: Materials Science and Nanotechnology</b> <i>Friday, January 10, 2014 (Ratchaphruek 1)</i>			
Chairperson: Seong-Ju Hwang		Co-Chairperson: Nadnudda Rodthongkum	
10.00–10.30	MSN-INV-11	Fabrication of Functional Quantum Dots and their Biosensing applications	Jun-Jie Zhu
10.30–11.00	MSN-INV-12	Control over Photophysical Properties of Conjugated Polymers: From Isolated Chains to Aggregates	Rakchart Traiphol
11.00–11.15	MSN-OR-11	Synthesis and Characterization of SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> /ZrO <sub>2</sub> -La <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Asama Temrak
11.15–11.30	MSN-OR-12	Thermoelectric Properties of Double Substituted LaCoO <sub>3</sub>	Theeranun Siritanon
<b>PPC: Polymer and Petroleum Chemistry</b> <i>Wednesday, January 8, 2014 (Ratchaphruek 2)</i>			
Chairperson: Sitaraman Krishnan		Co-Chairperson: Sittipong Amnuaypanich	
13.30–14.00	PPC-INV-01	Preparation of Temperature- and pH-sensitive Mushroom-like Polymer Particles Using Surface-Initiated Controlled/Living Radical Polymerization in Aqueous Dispersed Systems and its Application as Particulate Surfactants for Pickering Emulsion	Masayoshi Okubo
14.00–14.30	PPC-INV-02	Highly Charged Hollow Latex Particles Functionalized with Chitosan for the Removal of Formaldehyde from Indoor Air	Pramuan Tangboriboonrat

## ประวัติผู้วิจัย

ชื่อ ดร. ธีรนันท์ ศิริตานนท์  
ตำแหน่ง อาจารย์ประจำสาขาวิชาเคมี สำนักวิชาวิทยาศาสตร์ มหาวิทยาลัยเทคโนโลยีสุรนารี  
สถานที่ทำงาน สาขาวิชาเคมี สำนักวิชาวิทยาศาสตร์ มหาวิทยาลัยเทคโนโลยีสุรนารี ตำบลสุรนารี  
อ.เมือง จ.นครราชสีมา 30000  
โทร 044-224665 Email Address: theeranun@sut.ac.th  
การศึกษา ปริญญาตรี สาขาวิชาเคมี มหาวิทยาลัยเชียงใหม่ ปีที่สำเร็จการศึกษา 2551  
ปริญญาเอก สาขาวิชา Inorganic Chemistry, Oregon State University, USA ปีที่  
สำเร็จการศึกษา 2554  
ผลงานวิจัยย้อนหลัง 5 ปี

1. Siritanon\*, T., Jiamprasertboon, A., Yong, N. 2015. Structure and optical properties of  $Ni_{1-x}Co_xWO_4$  solid solutions. Materials Letters Article. 145: 316-320.
2. Jiamprasertboon, A., Okamoto, Y., Hiroi, Z., Siritanon\*, T. 2014. Thermoelectric properties of Sr and Mg double-substituted  $LaCoO_3$  at room temperature. Ceramics International. 40:12729-12735.
3. Siritanon\*, T., Chathirat, N., Masingboon, C., Yamwong, T., Maensiri, S. 2014. Synthesis, characterization, and dielectric properties of  $Y_2NiMnO_6$  ceramics prepared by a simple thermal decomposition route. Journal of Materials Science: Materials in Electronics. 25: 361-1368.
4. Medenbach, O., Siritanon, T., Subramanian, M. A., Shannon, R. D., Fischer, R. X., Rossman, G. R. 2013. Refractive index and optical dispersion of  $In_2O_3$ ,  $InBO_3$  and gahnite. Materials Research Bulletin. 48: 2240-2243.
5. Siritanon, T., Sleight, A. W., and Subramanian, M. A. 2011. Compositionally Controlled Rhombohedral to Cubic Phase Transition in  $CsTe_{2-x}W_xO_6$  Related to Pyrochlore Structure. Materials Research Bulletin. 46(12): 2494-2496.
6. Siritanon, T., Biswas, K., Sleight, A. W., and Subramanian, M. A. 2011. Synthesis, Magnetic, and Thermoelectric Properties of  $Rh_2MO_6$  (M = Mo, Te, and W) with Rutile-Related Structure. Materials Research Bulletin. 46(11): 2016-2020.

7. Siritanon, T., Li, J., Stalick, J. K., Macaluso, R. T., Sleight, A. W., and Subramanian, M. A. 2011. CsTe<sub>2</sub>O<sub>6-x</sub>: Novel Mixed-Valence Tellurium Oxides with Framework-Deficient Pyrochlore-Related Structure. Inorganic Chemistry. 50(17): 8494-8501.
8. Li, J., Siritanon, T., Stalick, J. K., Sleight, A. W., and Subramanian, M. A. 2011. Structural Studies and Electrical Properties of Cs/Al/Te/O Phases with the Pyrochlore Structure. Inorganic Chemistry. 50(12): 5747-5754.
9. Siritanon, T., Sleight, A. W., and Subramanian, M. A. 2011. Single crystal growth and structural determination of CsM<sub>x</sub>Te<sub>1-x</sub>O<sub>6</sub> Pyrochlores. Materials Research Bulletin. 46(6): 820-822 (cover).
10. Siritanon, T., Sleight, A. W., and Subramanian, M. A. 2011. Compositionally Controlled Metal-Insulator Transition in Tl<sub>2-x</sub>In<sub>x</sub>TeO<sub>6</sub>. Journal of Solid State Chemistry. 184(4): 877-880 (cover).

