ทัชกฤษ แจ่มปรีชา : การประดิษฐ์ สภาพการทำงาน และคุณสมบัติทางเทอร์โมอิเล็กทริกของอุปกรณ์โมดูลกำเนิดไฟฟ้า โมโนลิทิก บีต้า–ซิงก์แอนติโมนายด์/ซิงค์ออกไซด์ (FABRICATION, PERFORMANCE AND THERMOELECTRIC PROPERTIES OF MONOLITHIC β–Zn_4Sb_3/ZnO THERMOELECTRIC GENERATOR MODULES)
อาจารย์ที่ปรึกษา : ศาสตราจารย์ ดร.สันติ แม้นศิริ, 117 หน้า.

คำสำคัญ: โทเมอร์อิเล็กทริก, โมโนลิทิก, โมดูลกำเนิดไฟฟ้าเทอร์โมอิเล็กทริก, บีต้า–ซิงก์แอนติโมนายด์

งานวิจัยนี้ได้ศึกษาคุณสมบัติทางเทอร์โมอิเล็กทริกของวัสดุเทอร์โมอิเล็กทริกบีต้า–ซิงก์แอนติโมนายด์ (β–Zn_4Sb_3) รวมถึงได้ทำการสร้างโมดูลกำเนิดไฟฟ้าแบบโมโนลิท บีต้า–ซิงก์แอนติโมนายด์ (β–Zn_4Sb_3)/ซิงค์ออกไซด์ (ZnO) จากวัสดุ β–Zn_4Sb_3 ที่สังเคราะห์ขึ้นมาเอง อีกทั้งได้ทำการทดสอบสภาพการทำงานของโมดูลที่วัดโดยใช้เครื่องวัด IV และพาวเวอร์เอาต์พุตที่พัฒนาขึ้นมาเอง ซึ่งกระบวนการสังเคราะห์ การวิเคราะห์ การประดิษฐ์และการประเมินผลการทำงานของวัสดุบีต้า–ซิงก์แอนติโมนายด์และโมดูลกำเนิดไฟฟ้าเทอร์โมอิเล็กทริก ได้อธิบายโดยลำดับดังนี้

วัสดุ β–Zn_4Sb_3 ถูกสังเคราะห์ขึ้นโดยการสังเคราะห์แบบปฏิกิริยาในสถานะของแข็ง “จากวัสดุตั้งต้นคือผงสังกะสีและผงพลวงในอัตราส่วน 4:3 และเพิ่มผงสังกะสีส่วนเกินเพื่อชดเชยในส่วนที่จะพร่องไปเนื่องจากการระเหิดของผงสังกะสีอันเกิดขึ้นโดยธรรมชาติที่สภาวะอุณหภูมิสูง ค่าการชดเชยที่ดีที่สุดคือ 12 at.% Zn หลังจากนั้นสารผสมตั้งต้นจะถูกนำไปเผาที่ 400 °C เป็นเวลา 3 ชั่วโมง ภายใต้ระบบแก๊สอาร์กอนเพื่อป้องกันไม่ให้เกิดโครงสร้างทางออกไซด์ในสารสังเคราะห์ หลังจากทำการสังเคราะห์เสร็จสิ้นแล้ว วัสดุ β–Zn_4Sb_3 ที่สังเคราะห์ขึ้นถูกนำไปตรวจสอบโครงสร้างทางผลึกโดยเทคนิคการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ จากการตรวจสอบพบว่าวัสดุ β–Zn_4Sb_3 ที่สังเคราะห์ขึ้นนั้นมีรูปแบบการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์สอดคล้องกับฐานข้อมูลและโมเดลผลึก β–Zn_4Sb_3 ของ Mozharivskyj และมีความบริสุทธิ์ค่อนข้างสูงแต่ก็มีโครงสร้างของ ZnSb, Zn, Sb เจือปนอยู่เล็กน้อย เพราะอุณหภูมิที่ใช้ในการเผามีการกวัดแกว่งเนื่องจากการพาความร้อนของแก๊สอาร์กอนที่ไหลผ่านระบบตลอดเวลา นอกจากนี้ วัสดุ β–Zn_4Sb_3 ที่สังเคราะห์ขึ้นยังถูกนำไปตรวจสอบด้วยเทคนิคการดูดกลืนรังสีเอกซ์ที่ขอบเขตการดูดกลืนระดับพลังงานใกล้เคียงกับระดับพลังงานไอออไนเซชันของอิเล็กตรอนในชั้นพลังงานระดับลึกในโครงสร้างของอะตอมธาตุหลัก ผลการตรวจสอบพบว่าวัสดุ β–Zn_4Sb_3 ที่สังเคราะห์ขึ้นมานั้นมีการดูดกลืนพลังงานของไอออไนเซชันของอิเล็กตรอนในชั้นพลังงานระดับ (Normalized XANES) K ของอะตอมธาตุ Zn มีการดูดกลืนพลังงานหลักที่ 9,659 eV โดยยืนยันการดูดกลืนพลังงานหลักด้วยกราฟผลต่างการดูดกลืนค่าพลังงาน (Derivation of normalized XANES) ส่วนผล Normalized XANES ของชั้นพลังงานระดับ L3 L2 และ L1 ของอะตอมธาตุ Sb มีการดูดกลืนพลังงานหลักที่ 4,132 eV, 4,380 eV และ 4,698 eV ตามลำดับโดยยืนยันการดูดกลืนพลังงานหลักด้วยกราฟผลต่างการดูดกลืนค่าพลังงาน จากผลการตรวจสอบการดูดกลืนค่าพลังงานจากรังสีเอกซ์สามารถวิเคราะห์ได้ว่าสถานะไอออไนเซชันของอิเล็กตรอนในชั้นพลังงานระดับลึกของระดับพลังงาน K ของอะตอมธาตุ Zn และ ระดับพลังงาน L1, L2 และ L3 ของอะตอมธาตุ Sb มีสถานะ

ออกซิเดชันเป็น Zn^0 และ Sb^0 หลังการตรวจสอบโครงสร้างทางผลึกวัสดุ β–Zn_4Sb_3 ที่สังเคราะห์ขึ้นได้ถูกนำไปอัดเม็ดที่ความดัน 700 MPa และเผาหลอมผลึกที่อุณหภูมิ 500 °C เป็นเวลา 6 ชั่วโมง ภายใต้ระบบแก๊สอาร์กอนเพื่อป้องกันไม่ให้เกิดโครงสร้างทางออกไซด์ที่ผิวของเม็ดเซรามิค หลังจากทำการเผาหลอมผลึกเสร็จแล้วเม็ดเซรามิค β–Zn_4Sb_3 ได้ถูกนำไปทดสอบวัดคุณสมบัติทางเทอร์โมอิเล็กทริก ผลการทดสอบพบว่าเม็ดเซรามิค β–Zn_4Sb_3 มีค่าสัมประสิทธิ์ซีเบคที่สูงอย่างเด่นชัดที่ 255 μV/°C ที่อุณหภูมิทดสอบ 320 °C อีกทั้งยังมีค่าความต้านทานไฟฟ้าที่ต่ำและเสถียรที่ $8x10^{-5}$ Ω.m ระหว่างช่วงอุณหภูมิทดสอบ 250–400 °C ค่าสัมประสิทธิ์ซีเบคที่สูงและค่าความต้านทานไฟฟ้าที่ต่ำบ่งบอกถึงการเป็นวัสดุเทอร์โมอิเล็กทริกที่ดีตามนิยามของสัมประสิทธิฟิกเกอร์ออฟเมอร์ริท (ZT) ในขณะที่ค่าเพาเวอร์แฟคเตอร์ที่บ่งบอกถึงสภาพการทำงานที่ดีตามกำลังไฟฟ้ามีค่าสูงที่ ~ 0.56 mW/m°C^2 ที่อุณหภูมิทดสอบ 220–240 °C จากผลการทดสอบคุณสมบัติทางเทอร์โมอิเล็กทริกของเม็ดเซรามิค β–Zn_4Sb_3 นั้นมีคุณสมบัติที่ดีพอสำหรับการประดิษฐ์อุปกรณ์โมดูลกำเนิดไฟฟ้าเทอร์โมอิเล็กทริก

อุปกรณ์โมดูลกำเนิดไฟฟ้าแบบโมโนลิก β–Zn_4Sb_3/ZnO ถูกสร้างขึ้นตามกระบวนการดังนี้ เริ่มต้นนำผง β–Zn_4Sb_3 และ ZnO มาทำการอัดแบบเบาสลับกันโดยแม่พิมพ์โมลสี่เหลี่ยมขนาด 1×1 cm ที่ความดัน 100 MPa จากนั้นนำไปทำการอัดรวมเม็ดหลายชั้นด้วยความดัน 700 MPa เป็นเวลา 15 นาที นำเม็ด β–Zn_4Sb_3/ZnO ที่ได้ไปเผาหลอมผลึกที่อุณหภูมิ 500 °C เป็นเวลา 6 ชั่วโมง ภายใต้ระบบแก๊สอาร์กอน จากนั้นนำเม็ดเซรามิค β–Zn_4Sb_3/ZnO ทำการเชื่อมขั้วบวกและขั้วลบ อุปกรณ์โมดูลกำเนิดไฟฟ้าแบบโมโนลิก β–Zn_4Sb_3/ZnO ถูกทำขึ้นสำเร็จแล้ว จากนั้นนำโมลดูลที่ทำได้ไปทำการทดสอบวัด IV และพาวเวอร์เอาต์พุต ด้วยอุปกรณ์ควบคุมอุณหภูมิร้อน/เย็นที่พัฒนาขึ้นเองโดยกำหนดให้อุณหภูมิการทำงาน (T_h) 100 °C, 200 °C และ 300 °C กับเกรเดียนต์ของอุณหภูมิ (ΔT) 50 °C และ 100 °C จากการทดสอบพบว่ากราฟ IV มีลักษณะเป็นเส้นตรงแบบขาลงซึ่งตรงตามผลการทดสอบที่ถูกรายงานไว้ในวารสารวิชาการ โดยค่าความต่างศักย์เริ่มต้นหรือแรงดันไฟฟ้าวงจรเปิด (Open–circuit voltage ; V_{oc}) มีค่าเพิ่มขึ้นเมื่ออุณหภูมิการทำงานและเกรเดียนต์ของอุณหภูมิเพิ่มขึ้นโดยเงื่อนไขที่ทำให้ได้ค่า V_{oc} สูงที่สุดที่ 73.1 mV และค่าพาวเวอร์เอาต์พุตสูงสุดที่ประมาณ 550 μW ที่อุณหภูมิการทำงานที่ T_h=300 °C และ ΔT=100 °C ตามลำดับ อย่างไรก็ตามการทำงานที่อุณหภูมิการทำงาน T_h=200 °C กับ ΔT=50 °C และ ΔT=100 °C ของโมดูลนั้นเหมาะสมกว่าเพราะกราฟพาวเวอร์เอาต์พุต curves ที่กว้างและมีลักษณะคล้ายคลึงกันซึ่งสามารถอธิบายได้ด้วยค่าเพาเวอร์แฟคเตอร์ที่บ่งบอกถึงการทำงานที่ดีของโมดูล

สาขาวิชาฟิสิกส์ ลายมือชื่อนักศึกษา _____

ปีการศึกษา 2566 ลายมือชื่ออาจารย์ที่ปรึกษา _____

TACHGISS JAMPREECHA : FABRICATION, PERFORMANCE AND THERMOELECTRIC PROPERTIES OF MONOLITHIC β–Zn_4Sb_3/ZnO THERMOELECTIC GENERTOR MODULES. THESIS ADVISOR : PROF. SANTI MAENSIRI, D. Phil. 117 PP.

Keyword: THERMOELECTRIC, MOLOLITHIC, THERMOELECTRIC GENERATOR MODULE (TEGs), ZINC ANTIMONIDE

In this research, the processes synthesis and thermoelectric properties of thermoelectric materials of zinc antimony alloy beta phase (β–Zn_4Sb_3) powders were studied before the β–Zn_4Sb_3 powder before using these powders to fabricate monolithic β–Zn_4Sb_3/ZnO thermoelectric generator module (TEG). The performance of the monolithic β–Zn_4Sb_3/ZnO TEG modules were evaluated using self–made heating/cooling system with IV measurement capabilities. The characterization of processes, structural analysis, fabrication processes and performance evaluation were described in a detailed, step by step.

Initially, β–Zn_4Sb_3 powders were synthesized through solid state reaction process. Zn and Sb powder were combined in a stoichiometric ratio 4:3, with additional Zn added to compensate for evaporation during high temperature calcination. The optimal amount of added Zn was 12 at.% Zn. The precursor mixture of of Zn–Sb powders was calcined at 450 °C for 3 hours under Ar gas flow. The synthesized β–Zn_4Sb_3 powders were analyzed using X–ray diffraction (XRD) technique. The XRD pattern results showed dominant crystalline structure pure phase of β–Zn_4Sb_3 and correspondingly Mozharivskyj's model. However, slight diffraction pattern of secondary phase of ZnSb, Zn, and Sb, were also observed due to temperature stability limitations during calcination under Ar gas flow. Additionally, the synthesized β–Zn_4Sb_3 powders were also investigated ionization energy of exciting core electrons at Zn K–edge and Sb L–edges using normalized X–ray absorption near edge spectroscopy (XANES) and derivative of normalized XANES. The normalized XANES spectrum result of Zn K–edge revealed main absorption edge at 9,659 eV. The main absorption edge of Zn K–edge was confirmed by derivation of normalized XANES spectrum result. For Sb L3, L2 and L1–edges, the main absorption edges were observed at 4,132 eV, 4,380 eV and 4,698 eV, respectively, also confirmed by the derivative. The normalized XANES spectra and derivation of normalized XANES spectra results of Zn K–edge and Sb L–edges, indicate that the ionization energy of exciting core electrons corresponds to the oxidation state of Zn^0 and Sb^0. The synthesized β–Zn_4Sb_3 powders were pressed into ceramic pellets using circular compression mold. The powders were pressed at 700 MPa. Then the pressed β–Zn_4Sb_3 pellets were sintered under Ar gas flow at

500 °C, and held for 6 hours. Afterwards, thermoelectric properties of the ceramic pellets were investigated. The measurement of the ceramic β–Zn_4Sb_3 pellets revealed a notable Seebeck coefficient of approximately 255 μV/°C at 320 °C. Moreover, the electrical resistivity of the ceramic pellets remained consistently poor across the temperature range of 250–400 °C, with a value about $8x10^{-5}$ Ω.m. The high Seebeck coefficient and poor electrical resistivity suggest that the sintered β–Zn_4Sb_3 pellets have excellent thermoelectric properties, as indicated by the figure of merit (ZT). Additionally, the maximum power factor of the ceramic pellets about 0.56 mW/m°C^2 was observed at the optimal performance temperature range of 220–240 °C. Fortunately, the good thermoelectric properties of the synthesized β–Zn_4Sb_3 powders are preferable for fabrication of monolithic TEG modules.

The monolithic β–Zn_4Sb_3/ZO TEGs were fabricated using cyclical compression process. The synthesized β–Zn_4Sb_3 powders were first filled into a square compression mold size 1×1 cm, and softly pressed at 100 MPa for a while. Next, the commercial ZO powders also were filled into the same compression mold, and softly pressed. The soft compression was performed cyclically. Multi–stack of β–Zn_4Sb_3/ZnO pellets were firmly hard pressed at 700 MPa for 15 minutes. The pressed multi–stacks pellets were sintered under Ar gas flow at 500 °C for 6 hours. The β–Zn_4Sb_3 components of the multi–stacks pellet was connected in series with positive and negative terminal. The monolithic β–Zn_4Sb_3/ZnO TEGs were evaluated IV–curves and electrical output power curves using custom-built heating/cooling system with IV measurement capabilities. The measurement temperatures were conducted at operating temperature (T_h) of 100 °C, 200 °C and 300 °C, with gradient temperature (ΔT) of 50 °C and 100 °C. The results revealed an increase in open–circuit voltage (V_{oc}) with higher T_h and ΔT. The highest maximum electrical power output of 550 μW, and the highest V_{oc} of 73.1 mV were achieved at T_h=300 °C with ΔT=100 °C. However, the optimal operating conditions for the monolithic β–Zn_4Sb_3/ZnO TEG was found to be T_h=200 °C with ΔT=50 °C and ΔT=100 °C, as these conditions demonstrate a wide and prominent electrical power output curves, indicating good performance of the module.

School of Physics
Academic Year 2023

Student's Signature _____
Advisor's Signature _____