

พรรณิ หล่ออุดมพันธ์ : ผลของสภาวะออกซิเดชันของไอออนบวกต่อการนำไฟฟ้าของ
อิเล็กโทรไลต์ชนิด CeO_2 ที่โด๊ปด้วย Sm_2O_3 สำหรับเซลล์เชื้อเพลิงออกไซด์ของแข็ง
(EFFECT OF OXIDATION STATE OF CATIONS ON THE ELECTRICAL
CONDUCTIVITY OF Sm_2O_3 -DOPED CeO_2 ELECTROLYTE FOR SOLID OXIDE
FUEL CELL) อาจารย์ที่ปรึกษา: รองศาสตราจารย์ ดร.สุทิน คุณหาเรีองรอง, 152 หน้า.

CeO_2 เป็นวัสดุชนิดหนึ่งที่ใช้เป็นอิเล็กโทรไลต์ในเซลล์เชื้อเพลิงออกไซด์ของแข็ง ซึ่งค่า
การนำไฟฟ้าของวัสดุนี้จะสูงขึ้นเมื่อโด๊ปด้วย Gd หรือ Sm เนื่องจากทำให้เกิดช่องว่างออกซิเจนขึ้น
การศึกษาในครั้งนี้มีจุดประสงค์ เพื่อศึกษาผลของสภาวะออกซิเดชันของไอออนบวกต่อการนำ
ไฟฟ้าของอิเล็กโทรไลต์ชนิด CeO_2 ที่โด๊ปด้วย Sm_2O_3 สำหรับเซลล์เชื้อเพลิงออกไซด์ของแข็ง โดย
สังเคราะห์ $\text{Ce}_{1-x}\text{Sm}_x\text{O}_{2-\delta}$ ($x = 0.1-0.3$) ด้วยวิธีการตกตะกอนร่วมจากไนเตรทเฮกซะไฮเดรท การ
ทดลองแบ่งออกเป็น 2 ตอน คือ การทดลองตอนที่ 1 เป็นการศึกษาผลของสารที่ช่วยให้ตกตะกอน
ชนิดแอมโมเนียมคาร์บอเนต แอมโมเนียมไฮโดรเจนคาร์บอเนตและเฮกซะเมทิลลีนเตตระมีน รวม
ไปถึงสภาวะในการสังเคราะห์ต่อรูปร่างและขนาดของอนุภาคที่สังเคราะห์ได้ วัตถุประสงค์ของสาร และ
ขนาดเกรนของวัสดุหลังจากเผาผนึก ส่วนการทดลองตอนที่ 2 เป็นการศึกษาเลขออกซิเดชันของ
ไอออน Ce และ Sm รวมทั้งเลขโคออร์ดิเนตและระยะห่างระหว่างอะตอมซึ่งส่งผลต่อค่าการนำ
ไฟฟ้าของวัสดุ

ผลการทดลองตอนที่ 1 พบว่าสารที่ช่วยให้ตกตะกอนที่เหมาะสมที่สุดในการศึกษาครั้งนี้
คือ แอมโมเนียมคาร์บอเนต โดยใช้อัตราส่วนจำนวนโมลระหว่างไอออนบวกต่อแอมโมเนียม
คาร์บอเนตเท่ากับ 0.15:1.5 โมลาร์ และอุณหภูมิในการเกิดปฏิกิริยาที่ 70°C และแช่ทิ้งไว้ 1 ชั่วโมง
ซึ่งสารที่สังเคราะห์ได้มีรูปร่างเป็นเม็ดกลมที่มีขนาด 20-25 นาโนเมตร โดยวัสดุหลังจากเผาผนึกที่
อุณหภูมิ 1300°C เป็นเวลา 2 ชั่วโมงมีความหนาแน่นและมีเกรนขนาดเล็กเมื่อเทียบกับวัสดุที่
สังเคราะห์สารจากสารที่ช่วยให้ตกตะกอนอีก 2 ชนิดและใช้สภาวะในการสังเคราะห์อื่น ๆ ค่าการ
นำไฟฟ้าของวัสดุหลังจากเผาผนึก พบว่าวัสดุมีค่าการนำไฟฟ้าสูงขึ้นเมื่อเพิ่มปริมาณ Sm มากขึ้น
และมีค่าการนำไฟฟ้าสูงที่สุดเมื่อใช้ปริมาณ Sm 20% โดยอะตอม โดยมีค่าการนำไฟฟ้าที่อุณหภูมิ
 500°C เท่ากับ 9.42×10^{-3} S/cm แต่เมื่อใช้ปริมาณในการโด๊ปสูงขึ้นเป็น 30% โดยอะตอม ทำให้ค่า
การนำไฟฟ้าของวัสดุลดลง

ผลการทดลองในตอนที่ 2 จากการศึกษาเลขออกซิเดชันด้วยเทคนิค XANES พบว่าเลข
ออกซิเดชันของไอออน Ce และ Sm ในสารสังเคราะห์ทั้งหมดเป็น +4 และ +3 ตามลำดับ ในขณะที่
จากการศึกษาด้วยเทคนิค XPS เลขออกซิเดชันของไอออน Ce มีทั้ง +4 และ +3 อยู่ร่วมกัน ส่วนเลข
ออกซิเดชันของไอออน Sm มีทั้ง +3 และ +2 อยู่ร่วมกัน ผลการทดลองจากเทคนิค XPS ที่มีความ

แตกต่างจากเทคนิค XANES อาจเนื่องมาจากสภาวะการทดลองภายใน XPS chamber ที่มีสภาพเป็นสุญญากาศและการฉายรังสีเอ็กซ์ลงบนสารตัวอย่างทำให้สารตัวอย่างเกิดการรีดิวซ์ขึ้น แอมพลิจูดของ shell Ce-O ที่ได้จากสเปกตรัม EXAFS หลังจากแปลงแบบฟูเรียร์ของสาร $Ce_{0.8}Sm_{0.2}O_{2-\delta}$ มีค่าต่ำที่สุด ซึ่งเป็นผลมาจากจำนวนของอะตอม O ที่อยู่ล้อมรอบอะตอม Ce ลดลง หรืออาจกล่าวได้ว่าสารนี้มีปริมาณช่องว่างออกซิเจนเกิดขึ้นมากที่สุด จึงส่งผลให้มีค่าการนำไฟฟ้าสูงกว่า เมื่อเปรียบเทียบกับสาร $Ce_{0.9}Sm_{0.1}O_{2-\alpha}$ และ $Ce_{0.7}Sm_{0.3}O_{2-\beta}$ แต่อย่างไรก็ตาม ไม่สามารถระบุเลขโคออร์ดิเนตและจำนวนช่องว่างออกซิเจนที่เกิดขึ้นจากการฟิตกราฟด้วยโปรแกรม EXAFSPAK ได้ อย่างชัดเจน

PANNEE LAWUDOMPHAN : EFFECT OF OXIDATION STATE OF
CATIONS ON THE ELECTRICAL CONDUCTIVITY OF Sm₂O₃-DOPED
CeO₂ ELECTROLYTE FOR SOLID OXIDE FUEL CELL. THESIS
ADVISOR : ASSOC. PROF. SUTIN KUHARUANGRONG, Ph.D., 152 PP.

SOLID OXIDE FUEL CELL/COPRECIPITATION/OXIDATION STATE/XANES/
XPS/EXAFS

CeO₂ is a candidate material for SOFC electrolyte. With Gd or Sm ion dopants, its electrical conductivity increases, suggesting an increase of oxygen vacancy. The purpose of this investigation is to study the effect of oxidation state of cations on the electrical conductivity of Sm₂O₃-doped CeO₂ electrolyte. Ce_{1-x}Sm_xO_{2-δ} (x = 0.1-0.3) were synthesized via coprecipitation method from nitrate hexahydrate. The experiments were separated into two parts. The first one was conducted to study effects of various precipitants, ammonium carbonate, ammonium hydrogen carbonate and hexamethylenetetramine, including synthesis condition on morphology and size of precipitated particle, phase and grain size of sintered specimens. The second part was concentrated on the oxidation number of Ce and Sm ions including coordination number and interatomic distance attributing to the electrical conductivity of these compositions.

The results of the first part show that the best precipitant for this work is ammonium carbonate with a molar ratio of cation to ammonium carbonate at 0.15:1.5 M and the suitable synthesis temperature at 70°C with an aging time of 1 h. The synthesized powder is spherical particle in a range of 20-25 nm. The dense sintered

sample with small grains is obtained after sintering at 1300°C with a soaking time of 2 h as compared to other precipitants and synthesis conditions. The electrical conductivity of sintered samples increases with increasing Sm substitution and reaches maximum for 20 at% Sm with the conductivity value of 9.42×10^{-3} S/cm at 500°C. However, with an increasing Sm dopant to 30 at%, the electrical conductivity of CeO₂ decreases.

For the second part results, the oxidation states of Ce and Sm for all compositions characterized by XANES are tetravalent and trivalent, respectively. In contrast, the results from XPS show mixed tetravalent - trivalent and mixed trivalent - divalent for Ce and Sm ions, respectively. The different results from XANES and XPS are possibly due to the experimental condition within the UHV chamber of XPS and the X-ray radiation may cause gradual reduction of their valency. The amplitude of first shell Ce-O obtained from Fourier transform of EXAFS spectra is minimum for Ce_{0.8}Sm_{0.2}O_{2-δ}, corresponding to lower coordination numbers of O around Ce. In other word, the highest amount of oxygen vacancy in this composition results in higher conductivity as compared to Ce_{0.9}Sm_{0.1}O_{2-α} and Ce_{0.7}Sm_{0.3}O_{2-β}. However, the coordination number and oxygen vacancy obtained from EXAFSPAK fitting data are not clearly specified.

School of Ceramic Engineering

Academic Year 2008

Student's Signature _____

Advisor's Signature _____